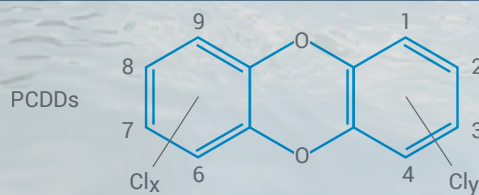
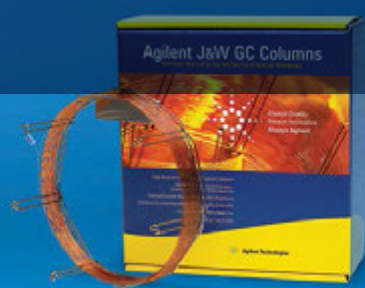


Analyse von Dioxinen in Umweltproben mittels GC/MS

Leitfaden für die Bestellung von Verbrauchsmaterialien
für den Arbeitsablauf



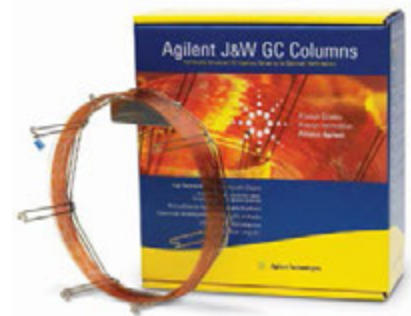
Bestimmung von 2,3,7,8-substituierten tetra- bis octa-chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen

Dioxine und Furane sind Umweltschadstoffe, die zum sogenannten „dreckigen Dutzend“ gehören, einer Gruppe von Chemikalien, die als persistente organische Schadstoffe (POP, Persistent Organic Pollutants) bezeichnet werden. Sie werden durch natürliche Prozesse sowie durch industrielle Prozesse bei hohen Temperaturen in die Umwelt eingetragen. Dioxine sind besorgniserregend, da sie die Umwelt und die Nahrungskette kontaminieren und sich mit der Zeit in Fettgewebe anreichern können.

Nach der Unterzeichnung der [Stockholm-Konvention](#) zur weltweiten Beendigung der Verwendung bestimmter POP, wurden Dioxine von weltweit führenden Regierungs- und Nicht-Regierungsinstitutionen in die Gruppe der POP eingestuft und es wurden Richtlinien mit zugelassenen Grenzwerten für Dioxine erlassen. Die Dioxinanalytik gilt als besonders hoch spezialisiert, da sie eine sehr hohe Empfindlichkeit, eine extreme Robustheit und Präzision erfordert. In der Vergangenheit hat die US-amerikanische Umweltbehörde EPA Methoden zur Analyse von Dioxinen und Furanen in unterschiedlichen Umweltmatrices entwickelt, die weltweit zum Einsatz kommen, beispielsweise:

- EPA 1613B¹ – Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS (Tetra- bis octa-chlorierte Dioxine und Furane mittels Isotopenverdünnung und HRGC/HRMS).
- EPA 8280B² – wird für den Nachweis und die Quantifizierung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) mittels hochauflösender Gaschromatographie/niedrigauflösender Massenspektrometrie (HRGC/LRMS) verwendet.
- EPA-Methode 8290A³ – beschreibt Verfahren zum Nachweis und zur Quantifizierung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) mittels hochauflösender Gaschromatographie/hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS).
- EPA-Methode 23⁴ – kann für die Bestimmung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen aus stationären Quellen eingesetzt werden.

Alle Methoden verwenden die gleichen Säulen und das gleiche Zubehör.



EPA-Methode 1613B und SGS AxyS-Methode 16130⁵

Die Methode 1613B wurde vom United States Environmental Protection Agency's Office of Science and Technology für die isomerenspezifische Bestimmung von tetra- bis octa-chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen in wässrigen und anderen Matrices durch Isotopenverdünnung, hochauflösende Kapillarsäulen-Gaschromatographie (HRGC)/hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) entwickelt.

In ihrer ursprünglichen Fassung erfordert die Methode 1613B eine hohe Massenauflösung von $\geq 10\,000$, was mangels besserer Alternativen nur mittels GC/HRMS erzielt werden konnte. Diese Geräte sind teuer in der Wartung und erfordern für ihren Einsatz eine Reihe von hoch spezialisierten Fähigkeiten.

Die MS/MS-Technologie bietet viele Vorteile in Bezug auf Spezifität und Empfindlichkeit der HRMS-Methoden, ohne dass eine hohe Massenauflösung oder die Kosten und die Komplexität von HRMS-Geräten erforderlich ist. Eine Methode, die die GC/MS/MS (GC/TQ) zur Bestimmung von Dioxinen und Furanen verwendet, hat das Potential die Laborkosten zu senken.

Tabelle 1: GC/TQ-Parameter für die SGS AxyS-Methode 16130⁵

Parameter	Wert
Gaschromatograph	
Modell	Agilent 7890B Gaschromatograph
Säule	Agilent DB-5, 60 m × 0,25 mm, 0,1 µm (Best.-Nr. 122-5061)
Säulengas	Konstanter Fluss, Trägergas: He
Injektionsmodus	Splitless
Injektorliner	Einlass-Liner, beidseitig konischer Splitless-Liner, deaktiviert (Best.-Nr. 5181-3315)
Injektionsvolumen	1,0 µl
Injektortemperatur	290 °C
Flussrate	0,93 ml/min
Temperaturprogramm	90 °C für 2 min, 22 °C/min auf 200 °C, 1 °C/min auf 215 °C, Verweilzeit 10 min, 5,2 °C/min auf 300 °C, Verweilzeit 2,7 min
Gesamtlaufzeit	51,05 min
Äquilibrierungszeit	0,1 min
Massenspektrometer	
Modell	Agilent 7010B Triple Quadrupol-GC/MS
Ionisationsmodus	EI, 70 eV
Datenerfassungsmodus	MRM
Stromstärke am Filament	100 µA
Kollisionsgas	N ₂ mit 1,5 ml/min
Quenchgas	He mit 2,25 ml/min
GC-Interface-Temperatur	290 °C
Ionenquellentemperatur	290 °C
Temperatur von Quadrupol 1	150 °C
Temperatur von Quadrupol 2	150 °C



Agilent hat in Zusammenarbeit mit der SGS AXYS Analytical Services Ltd. die SGS Axys-Methode 16130⁵ entwickelt, die einen Agilent 7890B Gaschromatographen mit einem Agilent 7010B Triple Quadrupol-GC/MS verwendet. Diese Methode erfüllt die Anforderungen der Qualitätssicherung/Qualitätskontrolle und die Leistungsspezifikationen in Methode 1613B für die Analyse polychlorierter Dioxine und Furane (PCDD/PCDF) in Umweltmatrices und ist von der US EPA als alternatives Prüfprotokoll für die Analyse der Dioxine in EPA-Methode 1613B zugelassen.

Der Vergleich der mittels GC/HRMS und GC/TQ bestimmten PCDD- und PCDF-Konzentrationen in realen Proben (Abbildung 1) zeigt, dass die Ergebnisse der beiden Techniken vergleichbar sind.

Die EPA-Methode 1613B erfordert, dass die Höhe des Tals zwischen den in unmittelbarer Nachbarschaft eluierenden Isomeren und den 2,3,7,8-substituierten TCDD- und TCDF-Isomeren < 25 % betragen muss, um genauere Werte für die toxische Äquivalenz (TEQ) zu erhalten.¹ Mit der GC/TQ SGS Axys-Methode 16130⁵ lagen die Werte für die Auflösung von vorderer und hinterer Talhöhe zur Peakhöhe bei 20,4 bzw. 7,8 (Abbildung 2) und somit nicht über dem Schwellenwert von 25 %.



Abbildung 1: Vergleich der PCDD/PCDF-Konzentrationen für eine reale Biofeststoffprobe, die mittels GC/TQ (blaue Balken) und GC/HRMS (rote Balken) analysiert wurde

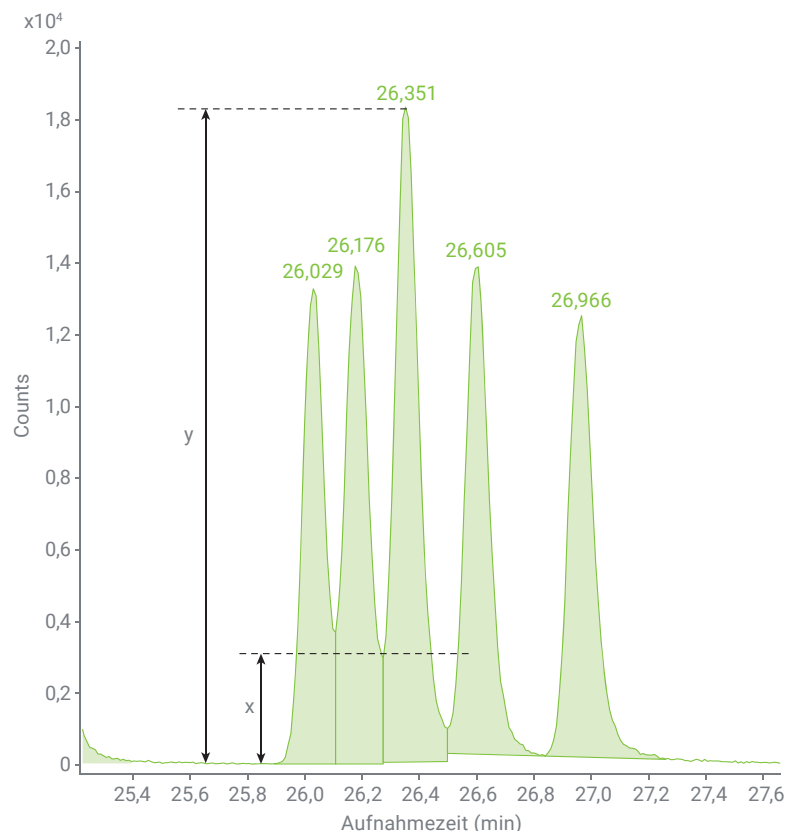


Abbildung 2: 2,3,7,8-TCDD und die in unmittelbarer Nachbarschaft eluierenden Verbindungen auf einem GC/TQ mittels SGS Axys-Methode 16130⁵

Weitere in der Dioxinanalytik verwendete GC-Säulen

In einer anderen Methode⁶ mittels GC/TQ wurde eine J&W DB-5ms Ultra Inert GC-Säule (Best.-Nr. 122-5562UI) eingesetzt und die in Abbildung 3 aufgeführte Konfiguration und die angegebenen Bedingungen wurden verwendet. Die herausragende Inertheit dieser Säule lieferte symmetrische Peaks und erfüllte für die Trennung von nicht-toxischen und toxischen 2,3,7,8-TCDF-Isomeren auch das Kriterium für ein Tal zwischen zwei Peaks von < 25 % der Peakhöhe. Allerdings muss angemerkt werden, dass mit der DB-5ms UI-Säule die Elutionsreihenfolge für 2,3,7,8-TCDD und 1,2,3,9-TCDD im Vergleich zur DB-5-Säule vertauscht ist.

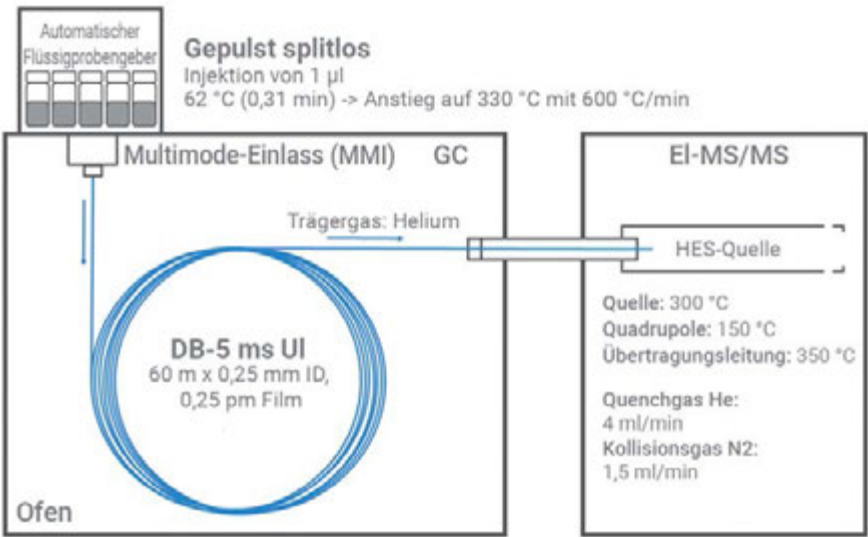


Abbildung 3: GC/TQ-Konfiguration und Bedingungen bei der Verwendung einer Agilent J&W DB-5ms UI-Säule⁶

Tabelle 2: GC-Säulen, die üblicherweise für die Analyse von Dioxinen in der Umweltanalytik verwendet werden

Agilent J & W GC-Säule	Merkmal	Ergebnis
DB-5, analytische Säule ⁵	Geringes Säulenbluten	Kostengünstig, von der EPA zugelassen
DB-5ms Ultra Inert, analytische Säule ⁶	– Außergewöhnlich geringes Säulenbluten – Ultra Inert	– Genaue Quantifizierung – Hervorragende Datenqualität – Trennung nicht-toxischer und toxischer 2,3,7,8-TCDF-Isomere
DB-225-Bestätigungssäule ¹ (falls erforderlich)	Geringes Säulenbluten	Kostengünstig, von der EPA zugelassen
VF-Xms, analytische Säule ⁷	– Stark mit Arylen modifizierte Phase mit einzigartiger Selektivität für chlorierte Verbindungen – Polarere Alternative zu DB-5-Phasen	– Basislinientrennung von 2,3,7,8-TCDF von anderen Isomeren, die in unmittelbarer Nachbarschaft eluieren – Keine Bestätigungssäule erforderlich

Literatur

1. www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/SOP_HWSS_25_revision_3.pdf
2. www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8280b.pdf
3. www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/sw846method8290a.pdf
4. method_23.pdf (epa.gov)
5. An Alternate Testing Protocol for EPA 1613B using Agilent Triple Quadrupole GC/MS, Determination of 2,3,7,8-substituted tetra- through octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans - [5994-3029EN](#)
6. Tetra- Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans Analysis in Water by Isotope Dilution GC/MS/MS - [5994-0677EN](#)
7. Analysis of all 136 tetra- through octa- polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using an Agilent J&W FactorFour VF-Xms GC column - [SI-02196](#)

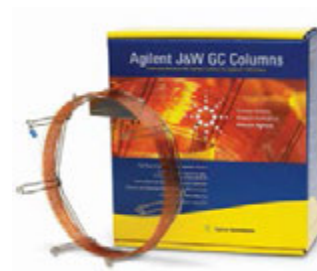
Bestellinformationen für Säulen und Zubehör für die Dioxinanalytik

Die folgende Tabelle enthält Empfehlungen für Agilent Produkte, die in dieser Analyse verwendet wurden, sodass Sie schnell finden, wonach Sie suchen. Klicken Sie auf die Links MeineListe* im folgenden Tabellenkopf, um Artikel der Tabelle Ihrer Liste „Produktfavoriten“ im Agilent Online Store hinzuzufügen. Geben Sie dann die Menge der benötigten Produkte ein. Ihre Liste bleibt unter „Produktfavoriten“ für Sie zur Verwendung bei künftigen Bestellungen erhalten.

MeineListe aller in dieser Tabelle aufgeführten Verbrauchsmaterialien für die Dioxinanalytik.

Beschreibung	Best.-Nr.
MeineListe für chemische Standards	
Mischung chlorierter Dibenzo-p-dioxine, 10 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-065M-1
Mischung chlorierter Dibenzofurane, 10 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-045M-1
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin, 50 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-029S-1
Octachlordibenzo-p-dioxin, 50 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-017S-1
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran, 50 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-037S-1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran, 50 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-042S-1
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran, 50 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-043S-1
Octachlordibenzofuran, 50 µg/ml, Toluol, 1 ml	RPE-019S-1
MeineListe für GC-Säulen – primäre analytische Säulen	
DB-5, 60 m x 0,25 mm, 0,1 µm (SGS Axys-Methode 16130 ⁵)	122-5061
DB-5ms UI, 60 m x 0,25 mm, 0,25 µm	122-5562UI
GC-Säulen – Bestätigungssäule (falls erforderlich)	
DB-225, 30 m x 0,32 mm, 0,25 µm	123-2232
MeineListe für GC-Zubehör	
Einlass-Liner, beidseitig konischer Splitless-Liner, deaktiviert	5181-3315
BTO-Einlass-Septa (Bleed and Temperature Optimized), nicht klebend, 11 mm, 50 St.	5183-4757
Ultra Inert-Golddichtung mit Unterlegscheibe, 1 St.	5190-6144
Ultra Inert-Golddichtung mit Unterlegscheibe, 10 St.	5190-6145
Selbstsichernde Säulenmutter, mit Schraubfixierung, Einlass	G3440-81011
Selbstsichernde Säulenmutter, mit Schraubfixierung, MSD	G3440-81013
15 % Graphit / 85 % Vespel-Ferrulen, 0,4 mm ID, 10 St.	5181-3323
Meine Liste für Probenflaschen und Verschlüsse	
Probenflasche, Schraubverschluss, braun, silanisiert, mit Beschriftungsfeld, zertifiziert, 2 ml, 100 St.	5183-2072
Schraubverschlusskappe, blau, Septen aus PTFE/Silikon/PTFE, 100 St. Deckelgröße: 12 mm	5182-0723
Probenflascheneinsatz, 250 µl, Glas mit konischen Polymerfüßen, deaktiviert, 100 St., Einsatzgröße: 5,6 x 30 mm	5181-8872
Meine Liste für MS-Zubehör	
EI-Filament (für 7000A/B/C/D, 5977B Inert Plus, 5977A Extraktor, inert oder Edelstahl und 5975 Systeme)	G7005-60061
HES-Filament für Agilent 7010 Triple Quadrupol GC/MS	G7002-60001
Meine Liste für Gasfilter	
Gas Clean Trägergas-Kit für Agilent 7890	CP17988
Gas Clean Trägergas-Kit für Agilent 8890 und 8860	CP179880
Gas Clean Ersatzkartusche für Trägergas-Gasreiniger	CP17973

*Wenn Sie den Agilent Online Store zum ersten Mal benutzen, werden Sie zur Eingabe Ihrer E-Mail-Adresse aufgefordert, um das Kundenkonto zu bestätigen. Sollten Sie kein Konto bei Agilent registriert haben, müssen Sie dies zunächst unter www.agilent.com/en/promotions/onlinestore-videos tun. Diese Funktion ist nur in Regionen verfügbar, in denen E-Commerce möglich ist. Alle Artikel können auch über die üblichen Verkaufs- und Vertriebskanäle bestellt werden.



Agilent CrossLab: Echte Erkenntnisse, echte Ergebnisse

Agilent CrossLab geht über die Geräte hinaus und bietet Ihnen Services, Verbrauchsmaterialien und laborweites Ressourcenmanagement. Damit kann Ihr Labor die Effizienz steigern, den Betrieb optimieren, die Betriebszeit der Geräte erhöhen, die Anwenderfähigkeiten verbessern und mehr.

Erfahren Sie mehr über Agilent CrossLab und sehen Sie sich an, wie Erkenntnisse zu optimalen Ergebnissen führen: www.agilent.com/crosslab

Deutschland

0800-603 1000

CustomerCare_Germany@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

Asien und Pazifik

inquiry_lsca@agilent.com