

Analyse polychlorierter Biphenyle (PCB) in Umweltproben mittels GC/MS

Leitfaden für die Bestellung von Verbrauchsmaterialien für den Arbeitsablauf



Analyse polychlorierter Biphenyle (PCB) in Umweltproben mittels GC/MS

PCB wurden über viele Jahre hinweg in großem Umfang als Dielektrikum in elektrischen Geräten und Kühlflüssigkeiten eingesetzt. Seit jedoch ihr umwelttoxisches Potenzial bekannt ist, sind PCB als persistente organische Schadstoffe eingestuft. So ist ihre Herstellung seit Anfang der 1970er Jahre weltweit verboten. Trotz ihres jahrzehntelangen Verbots sind sie immer noch in Böden, Oberflächengewässern und Sedimenten nachweisbar, da sie sich in wässrigen Umweltmatrices über viele Jahre hinweg anreichern können und dort verbleiben.

Zur Überwachung von PCB in Umweltmatrices wurden zahlreiche Richtlinien erlassen.

Richtlinien in den USA

[EPA 525.1](#) (Trink- und Rohwasserquellen), [EPA 8082A](#) (Feststoffe, Gewebeproben und wässrige Matrices), [EPA 1628](#) (Wasser, Böden, Sedimente, Biofeststoffe und Gewebe).

EPA 1628 und EPA 525.1 empfehlen eine 30 m x 0,25 mm ID Fused Silica-Kapillarsäule, die mit einem 0,25 µm dicken Film aus Polyphenylmethylsiloxan (J&W DB-5 oder gleichwertig) beschichtet ist.

Die Methode EPA 8082A beschreibt Verfahren sowohl für die Analyse mit einer als auch mit zwei Säulen, und zwar unter Verwendung einer DB-5-Säule (oder gleichwertig) bzw. einer DB-5- und einer Fused Silica-Kapillarsäule mit 14 % chemisch gebundenem Cyanopropylmethylpolysiloxan (DB-1701 oder gleichwertig). Bei der Methode mit zwei Säulen erfolgt im Allgemeinen eine einzelne Injektion, die auf zwei in einem einzigen Gaschromatographen installierte Säulen gesplittet wird.

EU-Verordnungen

In der Europäischen Union (EU) ist die Messung von PCB in Sedimenten und Biota als kostengünstiges Verfahren zur Überwachung der Wasserqualität anerkannt. Es ermöglicht die Bestimmung des allgemeinen Kontaminationsstatus, liefert Referenzwerte für die lokale und regionale Überwachung und zeigt besorgniserregende Bereiche auf, in denen zusätzliche Überwachungsmaßnahmen erforderlich sind.¹⁻³ Die Analyse von PCB in Böden erfolgt in der Regel nach Flüssigextraktion und Aufreinigung. Die Methodik und der analytische Aufbau können sich zwar von Land zu Land unterscheiden, die Bedeutung der sieben EU-PCB (PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 und PCB180) für die Überwachung ist jedoch klar und unmissverständlich. Diese PCB wurden nicht aufgrund ihrer spezifischen Toxizität ausgewählt, sondern sollen einen Hinweis auf die Verteilung der Kongenere nach Chlorsubstitutionsgrad geben. Störende PCB, die in der Nähe eluieren oder koeluieren, können die Quantifizierung beeinträchtigen. Dies gilt insbesondere für das Paar 28/31, für das in Methoden wie EN 17322 eine Mindestauflösung von 0,5 festgelegt ist. Bei dieser Methode handelt es

sich um eine GC/MS-Analyse mit einer Säule und einer 5 % Phenylmethyl-Flüssigphase (DB-5ms) oder einer gleichwertigen Phase. Für die mit zwei Säulen arbeitende GC/ECD-Methode wird für die Bestätigungssäule eine 14 % Cyanopropylmethylpolysiloxanphase (DB-1701, VF-1701ms) empfohlen. In einigen Fällen wird DB-XLB aufgrund ihrer Trennleistung für 28/31 verwendet.

Richtlinien in China

HJ 743-2015 (Böden und Sedimente), HJ 715-2014 (Wasserqualität), HJ 891-2017 Feststoffabfälle). Die chinesische HJ-Methode dient zur Analyse von 18 kritischen PCB in der Umwelt. Von den 18 PCB-Zielkongeneren handelt es sich bei sechs Kongeneren um Indikator-PCB und bei 12 um koplanare PCB. Koplanare PCB sind dioxinähnliche PCB mit einer hohen Umwelttoxizität.

Während für PCB-Analysen sowohl der GC-Elektroneneinfangdetektor (ECD) als auch der massenselektive GC-Detektor (MSD) verwendet wurden, ermöglicht die GC/MSD-Methode die Identifizierung der Kongenere auf der Grundlage der Retentionszeit (RT) und der charakteristischen Ionen der einzelnen PCB. Die selektive Messung von Zielionen sorgt bei MSD dafür, dass es im Vergleich zur GC-ECD-Analyse vergleichsweise wenig falschpositive Identifizierungen gibt, insbesondere bei starken Matrixstörungen.



Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD/7650A.

HJ 743-2015 empfiehlt für die Analyse von 18 PCB eine stationäre Phase mit 5 % Phenyl- / 95 % Dimethylpolysiloxan. Die Agilent HP-5ms Säule ist mit einem solchen Polymer beschichtet. Die Agilent DB-5ms Säule ist dagegen mit 5 % Phenyl- / 95 % Dimethylarylsiloxan beschichtet und weist eine ähnliche Selektivität wie die HP-5ms-Säule auf. Sowohl HP-5ms- als auch DB-5ms-Säulen wurden auf ihre Auflösung der Zielanalyten untersucht (siehe Methodenparameter in Tabelle 1b). Die Chromatogramme der 18 PCB-Kalibrierungsstandards zeigten auf der DB-5ms-Säule eine bessere Auflösung für PCB123 und PCB118 (Abbildung 1).⁴ Agilent J&W DB-XLB zeichnet sich durch außergewöhnlich geringes Säulenbluten und eine niedrige Polarität aus und ermöglicht eine gute Trennung des EU-PCB-Paares 28/31. Aus Zeit- und Produktivitätsgründen könnten Labore sich zunächst für eine Analyse mit DB-5ms entscheiden, der eine Bestätigung mit DB-XLB nachgeschaltet ist, wenn die Konzentrationen nahe an vorgeschriebenen Grenzwerten liegen oder diese überschreiten.

Tabelle 1a. Geräte-Verbrauchsmaterialien.

Verbrauchsmaterialien für die Entwicklung von Anwendungen	
Säule	Agilent DB-5ms, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm (Best.-Nr. 122-5532)
Liner	Agilent Ultra Inert, Splitless-Liner mit Glaswolle (5190-2293)
Septum	Agilent, nicht klebende 11-mm-Septa, bezüglich Bluten optimiert (Best.-Nr. 5183-4757)
Spritze	Agilent ALS-Spritze, 10 µl, konisch, feste Nadel (Best.-Nr. 5181-3354)
Probenflaschen	Agilent A-Line zertifizierte braune Schraubverschluss-Probenflaschen, 2 ml (Best.-Nr. 5182-0716)
Ver-	Agilent Schraubverschluss, blau, zertifiziert,
schluss-	PTFE/Silikon/PTFE-Septa (Best.-Nr. 5182-0723)
kappen	

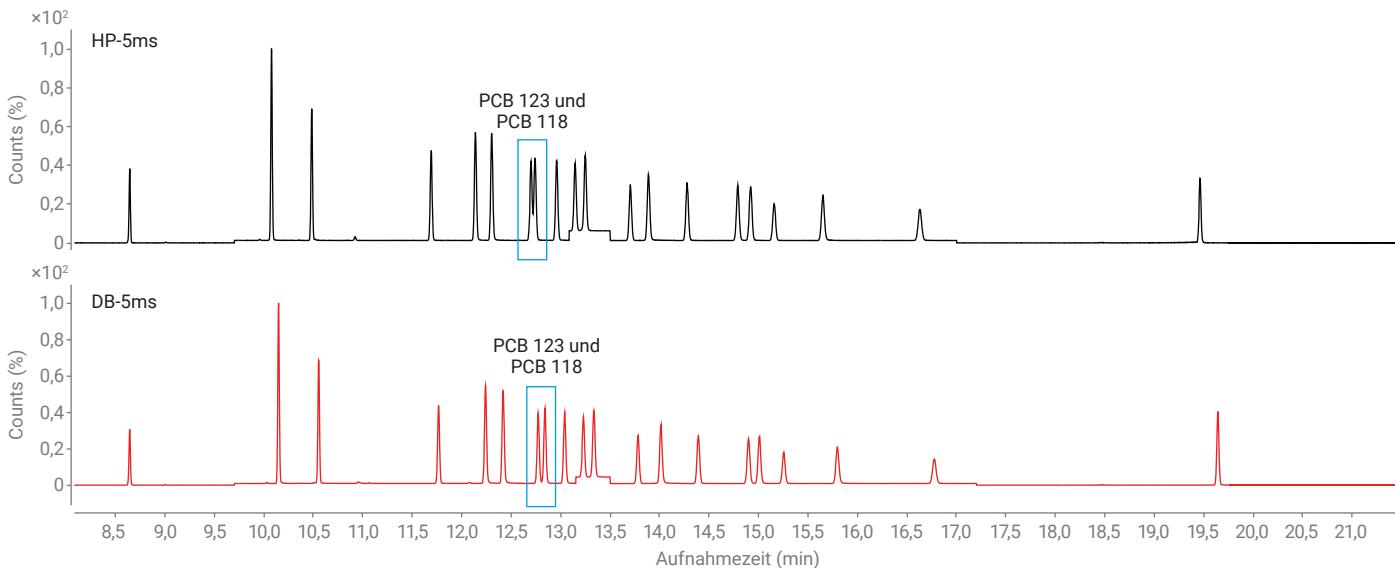


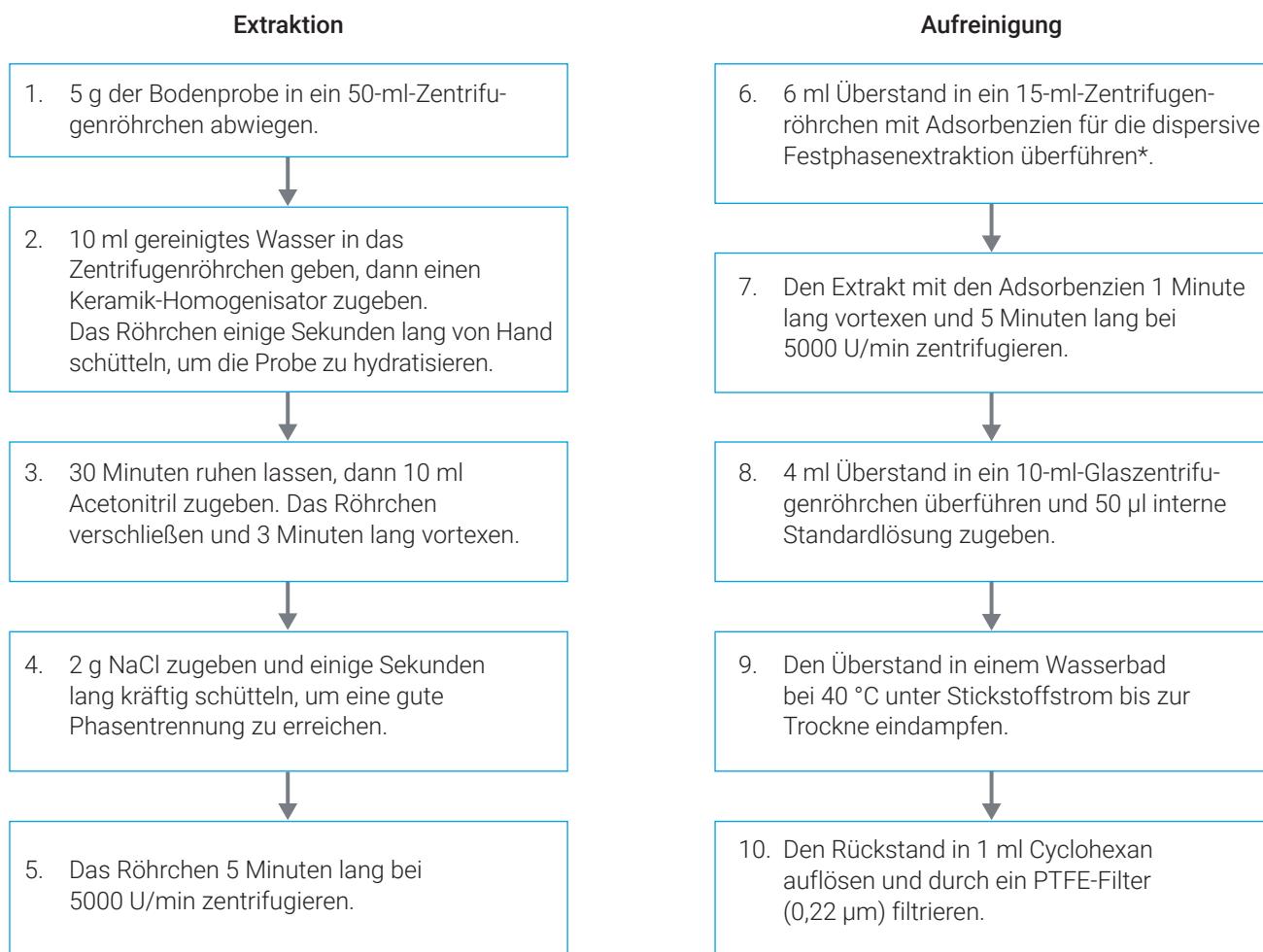
Abbildung 1. Die Chromatogramme von 18 PCB, die mit Agilent HP-5ms- und DB-5ms-Säulen analysiert wurden, zeigten eine bessere Auflösung von PCB123 und PCB118 mit der DB-5ms-Säule. Gerätekonfiguration, Verbrauchsmaterialien und analytische Parameter sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1b. Gerätekonfiguration und analytische Parameter.

Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD-Geräteparameter	
Automatischer Probengeber	Agilent 7650A Automatischer Flüssigprobengeber
Split/Splitless-Einlassmodus	Splitless
Einlasstemperatur	280 °C
Purge-Fluss	60 ml/min
Purge-Zeit	0,75 min
Trägergas	Helium
Säulenflussrate	1,2 ml/min, konstanter Fluss
Ofentemperatur-Anstiegsprogramm	40 °C, 0 min halten, mit 20 °C/min auf 230 °C, 0 min halten, mit 5 °C/min auf 260 °C, 1,5 min halten, mit 20 °C/min auf 310 °C, 2 min halten
Transferleitungstemperatur	300 °C
Temperatur der Extraktor-Ionenquelle	250 °C
MS Quad-Temperatur	150 °C
Aufnahmetyp	SIM
EMV-Modus	Gain-Faktor
Gain-Faktor	0,5

Vorbereitung von Bodenproben für die PCB-Analyse

Für Extraktion und Aufreinigung von PCB in Bodenproben sind im Allgemeinen eine beschleunigte Lösemittelextraktion und Festphasenextraktion erforderlich. Dabei handelt es sich um umständliche und zeitaufwendige Verfahren. Ein von Agilent optimiertes Extraktions- und Aufreinigungsverfahren basiert auf QuEChERS Dispersionskits, die für die Analyse von PCB in Bodenproben vorgesehen sind.⁵



* Adsorbenzien-Kits für die dispersive Festphasenextraktion für Bodenproben (Best.-Nr. 5982-5156).

Abbildung 2. Optimierte Extraktions- und Aufreinigungsverfahren.

Literaturhinweise

1. Guidance for sediment and biota monitoring under the common implementation strategy for the water framework directive. Trends in Analytical Chemistry, Vol 36, 2012.
2. ISO 13876:2013; Soil quality - Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC/MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD).
3. EN17322:2020; Environmental Solid Matrices - Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography - mass selective detection (GC/MS) or electron-capture detection (GC-ECD).
4. Analysis of Polychlorinated Biphenyls on the Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD by Following the China HJ 743-2015 Method [5994-1464EN](#).
5. Determination of Selected Polychlorinated Biphenyls in Soil Using QuEChERS-based Method and Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry [5991-6980EN](#).

Informationen für eine einfache Auswahl und Bestellung

Um in den folgenden Tabellen aufgeführte Artikel aus dem Agilent Online Store zu bestellen, klicken Sie in der Spaltenüberschrift auf den MeineListe-Link, um die betreffenden Artikel in die Liste „Produktfavoriten“ aufzunehmen. Dann geben Sie die gewünschte Menge ein, wählen die Option „In den Warenkorb“ und gehen zur Kasse. Ihre Liste bleibt unter „Produktfavoriten“ für Sie zur Verwendung bei künftigen Bestellungen erhalten.

Wenn Sie „Produktfavoriten“ zum ersten Mal benutzen, werden Sie zur Eingabe Ihrer E-Mail-Adresse aufgefordert, um das Kundenkonto zu bestätigen. Wenn Sie bereits über ein Agilent Konto verfügen, können Sie sich einfach anmelden. Wenn Sie noch kein Agilent Konto eingerichtet haben, müssen Sie sich für eines registrieren. Diese Funktion ist nur in Regionen verfügbar, in denen E-Commerce möglich ist. Außerdem können alle Artikel online durch Klicken auf die jeweiligen Bestellnummern oder über die normalen Verkaufs- und Vertriebswege bestellt werden.

Beschreibung	Best.-Nr.
MeineListe 1: GC-Säulen für die PCB-Analytik	
Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert, 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm (empfohlen)*	122-5532UI
Agilent J&W DB-1701, 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm (für die Methode EPA 8082A mit zwei Säulen)	122-0731
Agilent J&W VF-1701 ms, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm (Bestätigungsäulen für EN17322 und ISO 13876)	CP9151
Agilent J&W DB-XLB GC-Säule, 30 m, 0,25 mm, 0,50 µm, 7-Zoll-Korb (Bestätigungsäule für das 28/31-Paar)	122-1236
MeineListe 2: GC-Zubehör	
Agilent Ultra Inert, Splitless-Liner mit Glaswolle, 1 St.	5190-2293
Einlass-Septa, Advanced Green, nicht klebend, 1 mm, 50 St.	5183-4759
Agilent nicht klebende 11-mm-Septa, optimiert bezüglich Bluten und Temperatur, 50 St.	5183-4757
Ferrulen, 15 % Graphit / 85 % Vespel, 0,4 mm ID, 10 St.	5181-3323
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
Ersatz-Schraubfixierung für selbstsichernde Mutter	G3440-81012
Agilent ALS-Spritze, 10 µl, konisch, feste Nadel	5181-3354
MeineListe 3: Probenflaschen und Verschlüsse	
Agilent A-Line zertifizierte braune Schraubverschluss-Probenflaschen, 2 ml, 100 St.	5182-0716
2-ml- Schraubverschluss-Probenflasche, braun mit Beschriftungsfeld, deaktiviert, zertifiziert, 100 St.	5183-2072
Schraubverschlüsse, blau, zertifiziert, Septa aus PTFE/Silikon/PTFE, 100 St.	5182-0723

Beschreibung	Best.-Nr.
MeineListe 4: Probenvorbereitung (Bodenproben)	
QuEChERS Kit für die dispersive Festphasenextraktion, 50 St.	5982-5156
QuEChERS Kit für die dispersive Festphasenextraktion, 50 St.	5982-5156CH
MeineListe 5: Standards	
7 Analyten, PCB-Kalibrierungsstandard, 10 µg/ml, Isooctan, 1 ml	RPCM-200-1
14 Analyten, PCB-Kalibrierungsstandard, 10 µg/ml, Isooctan, 1 ml	RPCM-210-1
12 Analyten, WHO-Standard, 10 µg/ml, Isooctan, 1 ml	RPCM-220-1
18 Analyten, ISS-PCB-Standard, 10 µg/ml, Isooctan, 1 ml	RPCM-230-1
32 Analyten, PCB-Kalibrierungsmischung der WHO/ISS, 10 µg/ml, Isooctan, 1 ml	RPCM-240-1
19 Analyten, PCB-Kongener-Standard für EPA-Methode 8082, 100 µg/ml, Isooctan	RPCM-8082-1
20 Analyten, Kalibrierungsprüfung PCB-Kongenere, mit je 0,2 µg/ml, 0,2 µg/ml, Isooctan	RPC-EPA-1
20 Analyten, PCB-Kongenere, Kalibrierungsprüfungen mit je 100 µg/ml, 100 µg/ml, Aceton	RPC-EPA2-1
41 Analyten, PCB-Kongener-Mischung, verschiedene Konzentrationen, Isooctan	RPCM-245-1
Aroclor 1260, 100 µg/ml, Hexan	PP-361-1
Aroclor 1254, 100 µg/ml, Hexan	PP-351-1
Aroclor 1242, 100 µg/ml, Hexan	PP-311-1
Aroclor 1248, 100 µg/ml, Hexan	PP-341-1
Aroclor 1016, 100 µg/ml, Hexan	PP-281-1
Aroclor 1232, 100 µg/ml, Hexan	PP-301-1
Aroclor 1221, 100 µg/ml, Hexan	PP-291-1
Aroclor 1262, 100 µg/ml, Hexan	PP-371-1
Aroclor 1268, 100 µg/ml, Hexan	PP-381-1
9 Analyten, Konzentrationskalibrierung, verschiedene Konzentrationen, Hexan	CB-681MN-1
2 Analyten, Kalibrierungsmischung für Methode 8082A, 1000 µg/ml, Isooctan	PPM-8082-1
8 Analyten, PCB-Mischung für Methode 525.1, 500 µg/ml, Aceton	RPCM-525A-1
8 Analyten, PCB-Mischung für Methode 525.1, 100 µg/ml, Aceton	RPCM-525-1
Einzelsubstanzen, 100 µg/ml, Isooctan	RPC-(Präfix)**
Interne und Ersatzstandards	
Decachlorbiphenyl, 1000 µg/ml, Toluen	PPS-150-1
2,4,5,6-Tetrachlor-m-xylol, 2000 µg/ml, Aceton	IST-440-1

* Die Ultra Inert Säule ist der Säule DB-5 (122-5032) oder DB-5ms (122-5532) vorzuziehen, weil sie bessere analytische Ergebnisse liefert. Die Oberflächeninertheit verhindert die Zersetzung der Analyten, Response-Verluste und Verzerrungen der Peakform und sorgt so für hervorragende Konsistenz, Stabilität und Haltbarkeit über viele Probenaufgaben hinweg.

** Besuchen Sie www.agilent.com/en/product/chemical-standards und suchen Sie nach RPC.

Agilent CrossLab: Echte Erkenntnisse, echte Ergebnisse

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

DE63043848

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Veröffentlicht in den USA, 21. März 2022
5994-4710DEE