

Headspace-Analyse mit Kryofocus

Schnelle GCMS-Analyse von VOCs in Wasser

Hans-Ulrich Baier, Panos Meletis und Stephan Schröder

Shimadzu Europa GmbH

Eine Analyse flüchtiger organischer Substanzen in Trink- und Abwasser gemäß EPA624 wird üblicherweise mit der Headspace- oder der Purge- und Trap-Technik durchgeführt, bei der eine so genannte 624-Phase von 30 m, 0,25 mm und 1,4 µm eingesetzt wird. Die Analysezeit zu reduzieren (schnelle GC) und gleichzeitig die chromatographische Auflösung zu erhalten, wurde in verschiedenen Bereichen erfolgreich durch Einsatz geringer Säuleninnendurchmesser erreicht. Allerdings beruhen die Ergebnisberichte hauptsächlich auf Flüssiginjektionstechniken.

Bei einer Headspace-Analyse ist der Probentransfer vom Insert auf die Säule relativ langsam, da zugunsten der Empfindlichkeit normalerweise kleine Splitverhältnisse gewählt werden. Die räumliche Verteilung der Analytmoleküle im Glasinsert kann daher nicht auf der Säule refokussiert werden, und schnelle GC-Verfahren sind schwierig.

Daher wurde eine Kühlfalle (Kryofocus, ATASGL, Niederlande) um den Säulenanfang unmittelbar unter dem Injektor montiert. Sie kühlte den ersten Teil der Säule, was zu einer Refokussierung jener flüchtigen Substanzen führte, die während der Passage durch den Injektorliner üblicherweise ein breites Band zeigen. Die Kühlung erfolgte durch Transport von flüssigem Stickstoff in die Falle.

Bei dem eingesetzten Gerät handelte es sich um ein Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra mit einem AOC-5000 Plus Headspace-Probengeber. Da die Säule vom direkt gekühlten Kryofocus umgeben ist, findet eine Refokussierung innerhalb der Säule statt. In dieser Studie betrug der Innendurchmesser der ausgewählten Säule 0,18 mm bei einer Länge von 20 m und einer Schichtdicke von 1 µm. Das Splitverhältnis betrug 5 : 1, und die mittlere Lineargeschwindigkeit des Trägergases wurde auf 45 cm/s eingestellt. Der Temperaturverlauf des GC-Ofens begann bei 40 °C für 5 min und stieg dann mit 50 °C/min auf 120 °C, mit 30 °C/min auf 170 °C und mit 60 °C/min auf 220 °C. Das Injektionsvolumen umfasste 1 ml Headspace-Dampf aus 20 ml Fläschchen gefüllt mit 5 ml Wassermatrix. Unterschiedliche Kryofocus-Temperaturen wurden eingestellt. Das Massenspektrometer wurde im Scan- und Einzelmassenregistrierungs-Modus (SIM) für eine hochempfindliche Analyse betrieben.

Scharfe Peaks bei 50 °C/s

Abbildung 1 (links) zeigt die Spur m/z 62 von Vinylchlorid bei verschiedenen Kryofocus-Temperaturen. Der größte Refokussierungseffekt, der im Detektor des Massenspektrometers durch Messung der Peakform am Säulenende gemessen wurde, konnte bei einer Kryofocus-Temperatur von -140 °C und einem

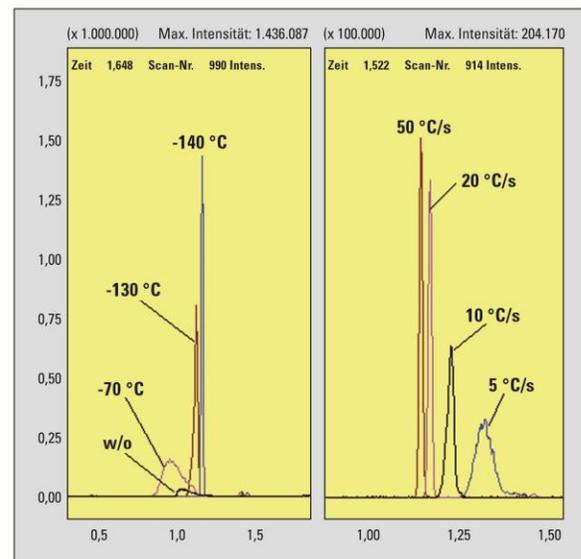


Abb. 1 Links: m/z-Peak = 62 (Vinylchlorid) für unterschiedliche Kryofocus-Temperaturen (ohne Kryofocus, -70 °C, -130 °C und -140 °C); Rechts: m/z-Peak = 62 für unterschiedliche Heizraten des Kryofocus nach Refokussierung

nachfolgenden Aufheizen auf 250 °C mit einer Anstiegsrate von 50 °C/s beobachtet werden. In Abbildung 1 (rechts) ist der Einfluss unterschiedlicher Heizraten für Vinylchlorid zu sehen. Wie ersichtlich ist, stellen 50 °C/s sicher, dass der Freigabeprozess schnell genug erfolgt, um scharfe Peaks zu erhalten. Die Peakbreite bei halbem Maximum (FWHM) beträgt 8 sec und 0,5 sec für Kryofocus-Temperaturen von 0 °C beziehungsweise -140 °C. Die Peakhöhe wird drastisch gesteigert, was zu einer beträchtlichen Verbesserung der Nachweisgrenze (LOD = Limit of Detection) führt. Ein vollständiges Chromatogramm ist in Abbildung 2 dargestellt, und die Substanzen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

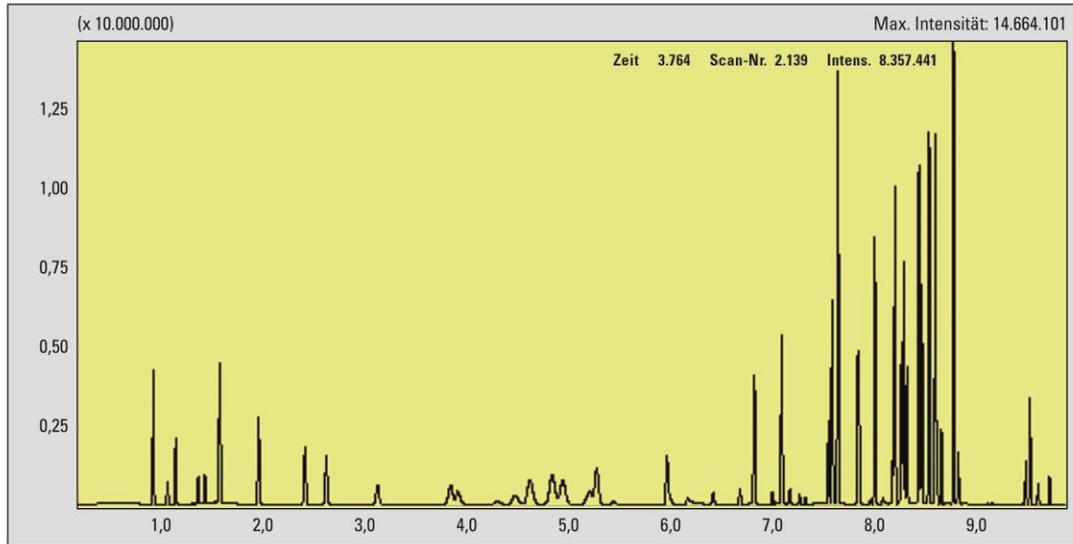


Abb. 2 Full-Scan-Chromatogramm (TIC) von 60 flüchtigen Substanzen

ID#	Name	Ret. Time	ID#	Name	Ret. Time
1	Dichlorodifluoromethane	0.945	30	Dibromochloromethane	7.260
2	Chloromethane	1.077	31	1,2-Dibromoethane	7.319
3	Vinyl chloride	1.156	32	Chlorobenzene	7.547
4	Bromomethane	1.375	33	Ethylbenzene	7.582
5	Chloroethane	1.443	34	1,1,1,2-Tetrachloroethane	7.586
6	Trichlorofluoromethane	1.587	35	p-Xylene	7.639
7	1,1-Dichloroethane	1.970	36	m-Xylene	7.639
8	Methylene chloride	2.432	37	o-Xylene	7.835
9	trans-1,2-Dichloroethene	2.645	38	Styrene	7.849
10	1,1-Dichloroethane	3.163	39	Tribromomethane	7.957
11	2,2-Dichloropropane	3.890	40	Isopropylbenzene	8.002
12	cis-1,2-Dichlorethen	3.967	41	Bromobenzene	8.177
13	Bromochloromethane	4.346	42	1,1,2,2-Tetrachloroethane	8.186
14	Trichloromethane	4.521	43	1,2,3-Trichloropropane	8.216
15	1,1,1-Trichloroethane	4.683	44	n-Propylbenzene	8.200
16	Tetrachloromethane	4.900	45	2-Chlorotoluene	8.262
17	1,1-Dichloropropene	5.005	46	1,3,5-Trimethylbenzene	8.286
18	Benzene	5.313	47	4-Chlorotoluene	8.319
19	1,2-Dichlorethan	5.475	48	tert-Butylbenzene	8.438
20	Trichloroethene	6.000	49	1,2,4-Trimethylbenzene	8.466
21	1,2-Dichloropropane	6.197	50	sec-Butylbenzen	8.538
22	Dibromomethane	6.284	51	4-Isopropyltoluene	8.599
23	Bromodichloromethane	6.414	52	1,3-Dichlorobenzene	8.616
24	cis-1,3-Dichloropropene	6.675	53	1,4-Dichlorobenzene	8.658
25	Toluene	6.813	54	n-Butylbenzene	8.780
26	trans-1,3-Dichloropropene	6.992	55	1,2-Dichlorobenzene	8.825
27	Tetrachloroethene	7.084	56	1,2-Dibromo-3-chloropropane	9.159
28	1,1,2-Trichloroethane	7.084	57	1,2,4-Trichlorobenzene	9.489
29	1,3-Dichloropropane	7.165	58	1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-b	9.532
30	Dibromochloromethane	7.260	59	Naphthalene	9.612
			60	1,2,3-tichlorobenzene	9.724

Tabelle 1 Liste der flüchtigen Substanzen und ihre Retentionszeiten in Minuten

Analyse in zehn Minuten

Die Analysenzeit für 60 flüchtige Substanzen betrug weniger als zehn Minuten. Die Kalibrierung erfolgte zwischen den Grenzen von 0,001 und 1 µg/l. Der Regressionskoeffizient R ergab für alle Substanzen Werte besser als 0,998 – ein Zeichen für die große Genauigkeit der Methode. Zwei Kurven sind in Abbildung 3 dargestellt.

Die Nachweisgrenze (LOD) für Benzol und Vinylchlorid wurde zu 0,005 µg/l beziehungsweise 0,001 µg/l bestimmt. In Abbildung 4 sind die Einzelmassenspuren für Tetrachlorethen und 1,1,2-Trichloroethan einer realen Probe (Wasser des Rheins) wiedergegeben. Beide Konzentrationen wurden zu 0,02 µg/l ermittelt.

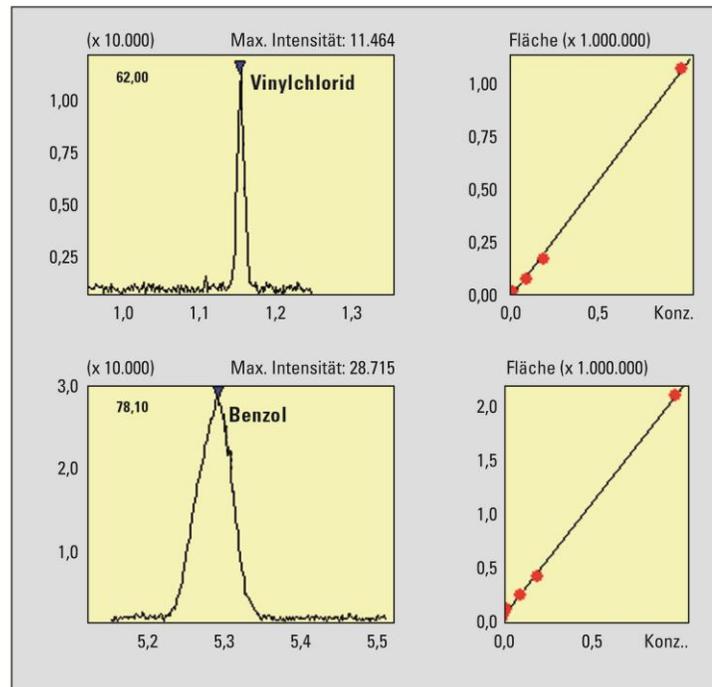


Abb. 3 Eichkurven für Benzol und Vinylchlorid

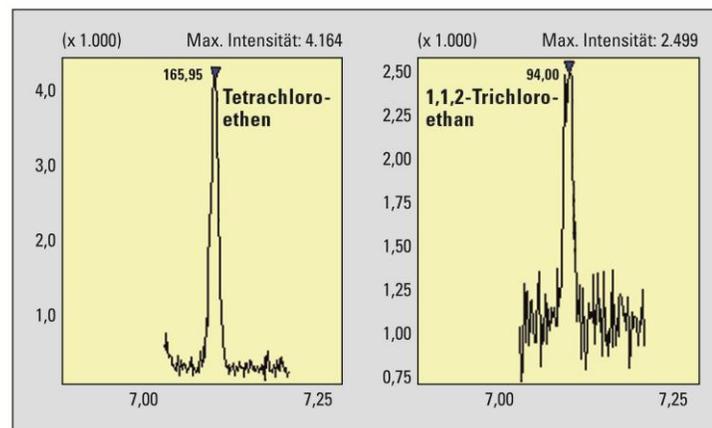


Abb.4: Tetrachloroethen- und 1,1,2-Trichloroethan-Peaks gemessen in einer Wasserprobe aus dem Rhein