

Analyse von Umwelt-Proben

Qualitative und quantitative Analysen von PCBs und PBDEs

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, www.shimadzu.eu

Die Comprehensive GCxGC mit thermischer Modulation zeichnet sich durch ein hohes Trennvermögen für komplexe Substanzgemische aus [1]. Bei dieser Technik werden die zu analysierenden Stoffe fortlaufend zwischen zwei Säulen moduliert (refokussiert) und als schmale Peak-Pakete auf die zweite Säule übertragen. Hier wurde eine RTX-1 (30 m, 0,25 mm, 0,25 mm) mit einer BPX-50 (1 m, 0,15 mm, 0,15 mm) und einer dazwischen liegenden „loop“ von 1,6 m gekoppelt, womit eine zweistufige thermische Modulation durch jeweils einen kalten und heißen Gasstrom (Düsen) erreicht wird. Der neue ZOEX ZX2-Modulator wurde verwendet (ZOEX corporation, USA), der das Gas für den kalten Gasjet mithilfe einer elektronischen Kühleinheit abkühlt, so dass der Einsatz von flüssigem Stickstoff überflüssig wird. Die spezifische Ausführung dieses Modulators ermöglicht eine Modulation ab C7 (C2 für ZX1 mit flüssigem Stickstoff). Als MS-Detektor wurde das Hochgeschwindigkeits-GCMS-QP2010 Plus eingesetzt (50 Spektren/Sek., 10.000 amu/Sek. über 148 amu).

Die negative chemische Ionisation (NCI) zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber PCBs und PBDEs. Zusätzlich erweist sich dieser Modus als weit weniger empfindlich gegenüber Matrixsignalen, woraus übersichtlichere Daten bezüglich der Zielsubstanzen resultieren [2]. Allerdings ist bei der NCI der Ionisationsprozess für PCBs unterschiedlich, je nach Chlorierungsgrad und Reaktandgas. PCBs mit einem geringen Chlorierungsgrad wie beispielsweise Trichlorbiphenyl zeigen nur ein 35-([CL]⁻, dissoziativer Elektroneneinfang = dissociative electron capture) Fragment, wohingegen Penta- bis Decachlorbiphenyle sowohl das 35er als auch molekulare Response aufweisen (resonanter Elektroneneinfang = Resonant Electron Capture).

Die relative Intensität des molekularen Massensignals ist am höchsten bei der Verwendung von Ammoniak als Reaktandgas. Außerdem übt auch die Temperatur der Ionenquelle einen Einfluss aus. Hier wurden 150 °C gewählt. Abbildung 1 zeigt die NCI-Spektren für Chlorbiphenyl, Tri-, Tetra- und Hexachlorbiphenyl mit NH₃ als Reaktandgas. Während bei Chlorbiphenyl ein m/z = 35 (MW 188) dominiert, zeigen PCBs mit einem höheren Chlorierungsgrad eine isotope Verteilung des resonanten Elektroneneinfangs (Resonant Electron Capture). Die Intensität des Letzteren hängt vom Reaktandgasdruck in der Ionenquelle ab und wird in einer nachfolgenden Arbeit untersucht.

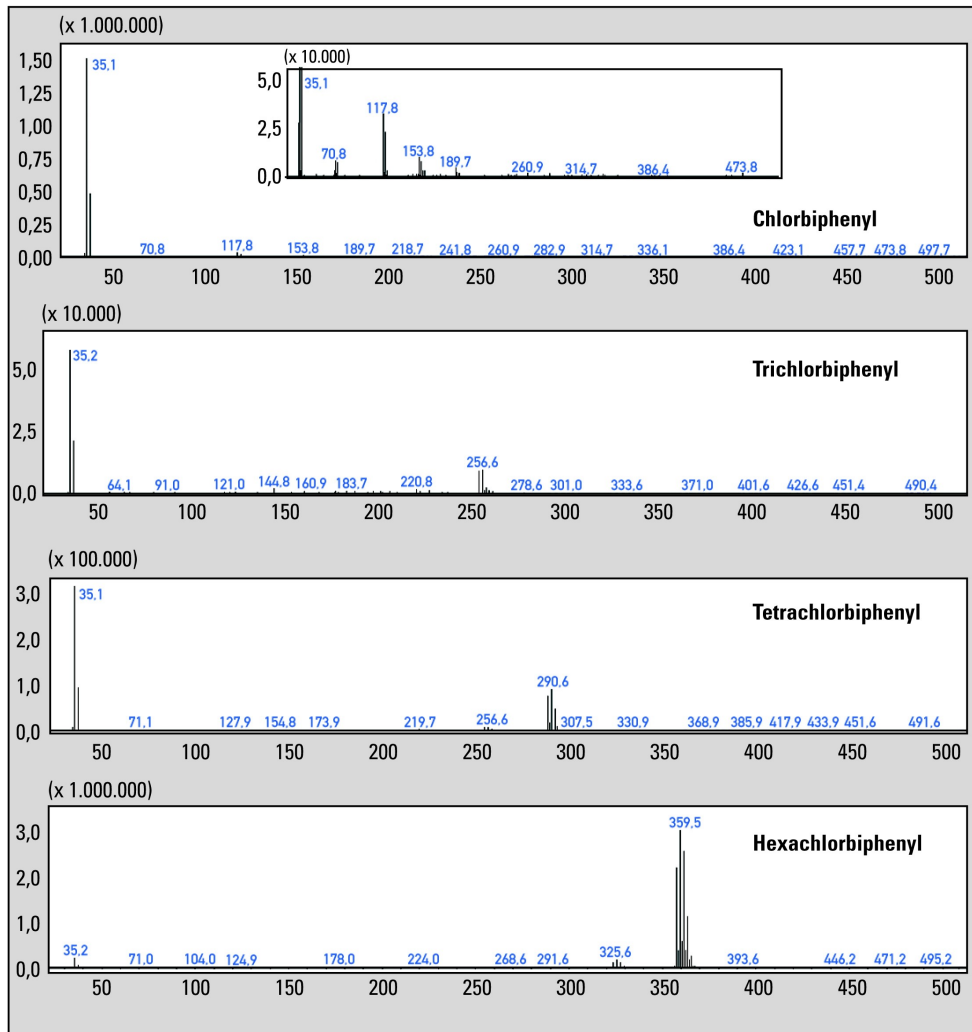


Abbildung 1: NCI-Spektren für Chlor-, Trichlor-, Tetrachlor- und Hexachlorbiphenyl mit Ammoniak als Reaktandgas

Analysiert wurde ein Wasser-Probenextrakt aus der Westerschelde in den Niederlanden, der Kontaminationen durch PCB- und PBDE (Polybromierte Diphenylether) aufweist. Letztere werden seit Jahrzehnten als Flammenschutzmittel eingesetzt, tauchten dann als Kontaminationen in der Umwelt und anschließend auch in der Nahrungskette auf. Die Analyse dieser Substanzen in Umweltproben ist kürzlich durch die EU geregelt worden. PBDE-Spektren im NCI-Modus zeigen hauptsächlich Dissoziationsfragmente bei 79 und 81 als $[\text{Br}]^-$ Signale (und weniger intensiver $2[\text{Br}]^-$ Signale), und zwar mehr oder weniger unabhängig vom Reaktandgas. Die TIC-Daten und die extrahierten Ionen für 35 (Cl), 79 (Br) und 497,3 (Deca-CB) aus der Probe sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Bedingt durch die zuvor erwähnten Fragmentierungscharakteristiken wurde ein Massenbereich von 34 bis 500 amu zur Analyse ausgewählt. Das GC-Programm begann bei 100 °C mit einer Rampe von 2,5 °C/min auf 280 °C, die für 20 Minuten gehalten wurden. Die Modulationsfrequenz wurde auf 8 Sekunden festgelegt, woraus mindestens drei Peaks pro Substanz resultierten. Mehr

als 10 Full-Scan-Spektren wurden für jeden modulierten Peak erfasst, was eine quantitative Bestimmung der Kontaminationen erlaubt. Um dies umzusetzen, wurde eine Standardprobe injiziert. Das Injektionsvolumen betrug 1 ml (Splitlos) in den SPL-2010-Injektor (280 °C).

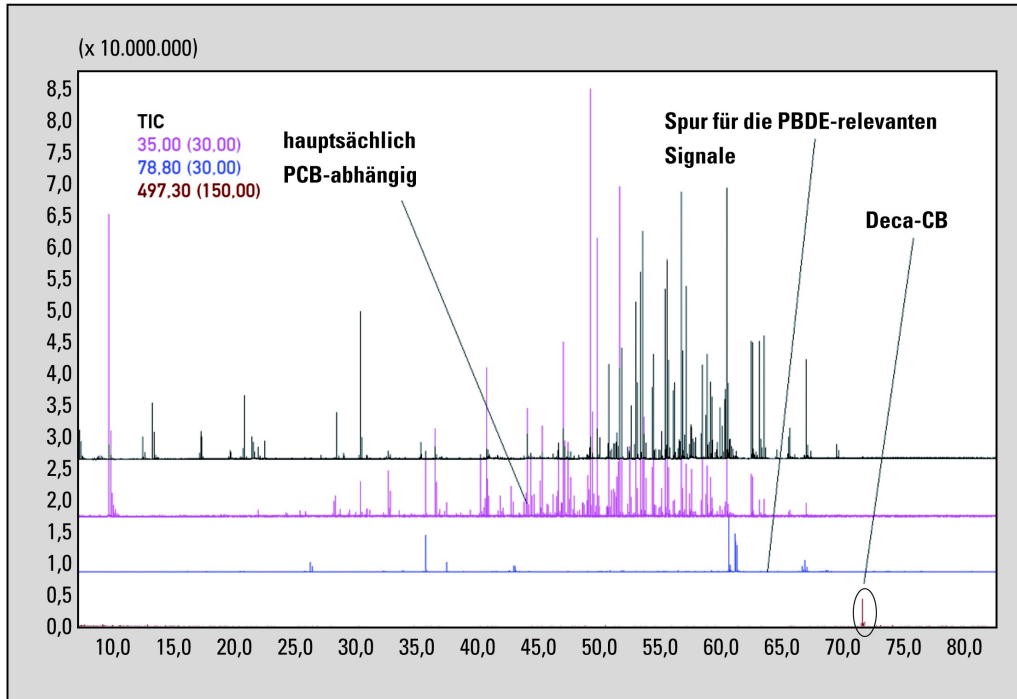


Abbildung 2: TIC-Daten zusammen mit den extrahierten Ionenchromatogrammen eines Wasserproben-extrakts, gezogen aus der Westerschelde, Niederlande. Vom TIC werden auch die extrahierten Ionen von 35, 79 und 497,3 gezeigt.

Die extrahierten Ionenabbilder für 35 und 79, erzeugt aus den Comprehensive TIC-Daten, sind als 3-D-Plot in Abbildung 3 dargestellt. Aufgrund der hohen Selektivität der negativen chemischen Ionisation erscheint die bildliche Wiedergabe verhältnismäßig matrixfrei und wird durch PCB- und PBDE-bezogene Signale dominiert. Der bestimmte Kontaminationsbereich für PCBs bewegt sich zwischen 20 und 200 ng/ml Extrakt. Primär gefundene PBDEs waren BDE 28, 49, 47, 58, 100, 99, 154 und 153 in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 20 ng/ml Extrakt.

Um die höchste Empfindlichkeit für PBDEs zu erreichen, wurde ein SIM-Experiment im NCI-Modus mit 35, 79 und 81 amu durchgeführt. Das Signal-Rausch-Verhältnis für BDE 105 lässt sich mit 15.100:1 (79) für eine Konzentration von 20 ng/ml Extrakt berechnen. Das Signal ist in Abbildung 4 dargestellt. Aus diesem lässt sich eine Quantifizierungsgrenze abschätzen, die im ppt-Bereich liegt, was den verordneten Grenzwerten mehr als gerecht wird.

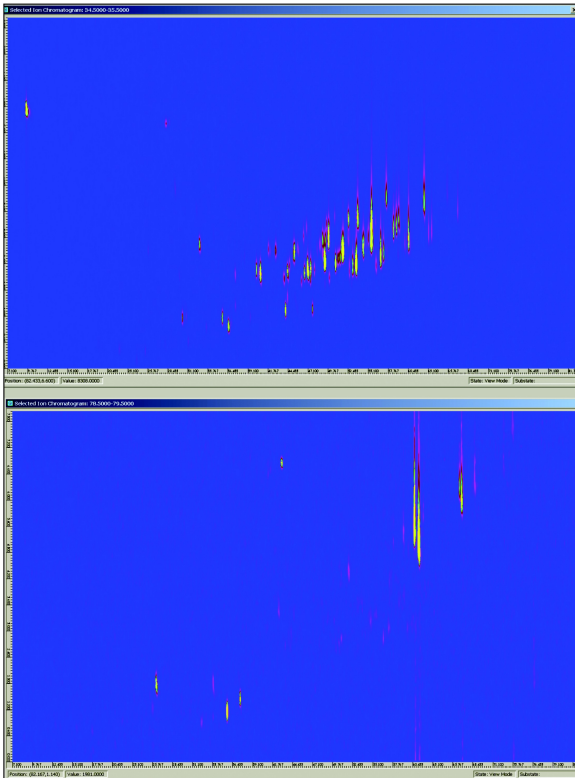


Abbildung 3: Extrahierte Ionenbilder von 35 (oben) und 79 (unten)

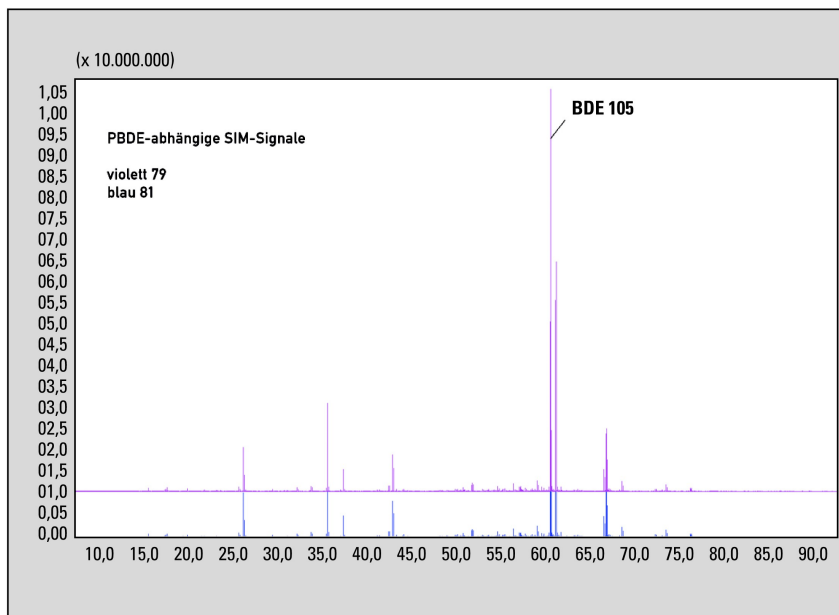


Abbildung 4: SIM-Daten von PBDE-Signalen. Das Signal-Rausch-Verhältnis für BDE 105 beträgt 15.100:1 RMS für einen 20 ng/ml Extrakt

Referenzen:

- [1] **(a)** John B. Phillips und Zaiyou Liu. "Chromatographic Technique and Apparatus", U.S. Patent No. 5,135,549; August 4, 1992. **(b)** John B. Phillips und Zaiyou Liu. "Apparatus and Method for Multi-dimensional Chemical Separation," U.S. Patent No. 5,196,039
- [2] J.-F. Focant et al., LCGC The Application book, March 2009