

GIT
SPEZIAL

CHROMATOGRAPHIE

GERÄTE UND REAGENZIEN IN METHODE UND ANWENDUNG

© GIT VERLAG GMBH
RÖSSLERSTRASSE 90
64293 DARMSTADT
GIT CHROMATOGRAPHIE
14 (1994) 34-37

S O N D E R D R U C K

**R. CIUPE,
J. SPANGENBERG,
G. WILD, J. WOELKE,
T. MEYER**

**Gaschromatographische
Simultanbestimmung von
PAK's mit FID und ITD
in Boden- und
Mineralölproben**

Gaschromatographische Simultanbestimmung von PAKs mit FID und ITD in Boden- und Mineralölproben

Simultan Determination of PAHs by FID and ITD in Soil and Oil Samples

R. CIUPE, J. SPANGENBERG, G. WILD, J. WOELKE, T. MEYER, Hamburg*

Key words: Pneumatische Schaltung, FID-ITD Kopplung, PAK, Boden- und Mineralöl-analyse, Festphasenextraktion.

Pneumatic switch, FID-ITD joint, PAH, Soil, Oil analysis, SPE.

Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel beschreibt den Einsatz eines pneumatischen Schaltsystems an einem mit multidimensionaler Chromatographie ausgerüsteten Gaschromatographen, zur parallelen Kopplung zweier Detektoren (FID und ITD) an der Kapillartrennsäule.

Das System wurde für die Analyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Boden- und Mineralölproben angewendet. Die entsprechenden Methoden und praktischen Anwendungen werden dargestellt.

Summary

The GC multidimensional chromatography pneumatic switching component was used to joint the capillary separation column to an arrangement of two parallel Detectors (FID and ITD). A simultan determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil and oil samples has been performed.

The methods are reported and practical applications are presented.

* Dr. Romano Ciupe, Dr. Jochen Spangenberg, Gudrun Wild, Jürgen Woelke, Thomas Meyer, HALAB-Hanseatisches Labor für Mineralöl- und Umweltanalytik GmbH, Halskestraße 42, 22113 Hamburg

Einleitung

Analysenmethoden für organische Einzelstoffe aus komplexen Umweltproben beruhen überwiegend auf leistungsfähigen chromatographischen Trennverfahren bzw. auf der Gaschromatographie (GC). Der massenselektive Detektor bietet entscheidende Vorteile.

Die parallele Einsatzmöglichkeit eines Flammenionisationsdetektors (FID) und eines massenselektiven Detektors (ITD Ion Trap Detektor) verbindet die universellen Eigenschaften mit einer zweifelsfreien Identifizierung über Retentionszeitvergleich und Massenspektrum. Eine pneumatische Schalteinrichtung der zwei Detektoren, die ihren Ursprung in der multidimensionalen GC-Säulenschalttechnik hat, funktioniert als druckgeregelte, programmierbare Schaltung. Die regelbare Kopplung der Detektoren ermöglicht die Auswahl zweier Arbeitsweisen: Die geregelte Strömungsspaltung zu beiden Detektoren und die damit entstehenden zwei quantifizierbaren Chromatogramme oder das „Ausschneiden“ wichtiger Peaks (über Retentionszeiten programmierbar) und dessen Überführung zum ITD. Somit wird der ITD vor Verschmutzung durch Begleit-substanzen verschont. Die Funktionsweise dieser Schaltung wurde kürzlich erläutert [1].

Als Bestandteil von Mineralölprodukten findet man die PAKs häufig in stark kontaminierten Bodenproben im Bereich von Tankstellen und Altlasten. Bei der Analytik derartiger Proben ergeben sich sehr komplexe Chromatogramme. Allein in einer relativ sauberen Naphthaprobe konnte man 236 Komponenten identifizieren [2]. Um ein Auftreten von Peaküberlagerungen mit störenden Begleitsubstanzen zu verhindern und die Einzelkomponenten

quantitativ bestimmen zu können, ist es für die Routineanalytik sinnvoll, die interessierenden Stoffgruppen aus der belasteten Boden- bzw. Mineralölprobe zu isolieren. Eine Vorreinigung bzw. Vortrennung der Probenextrakte, zur Abtrennung gesättigter Kohlenwasserstoffe sowie polarer und hexanunlöslicher Substanzen, erfolgt über einstufige Festphasenextraktion für wenig belastete Bodenproben und zweistufige für Ölproben und ölkontaminierte Böden. Ähnliche Verfahren waren von Kicinski; Adamek und Ketrup [3] beschrieben worden.

Im folgenden wurden die von der US-EPA festgelegten 16 PAK untersucht: Naphthalin/N; Acenaphthylen/AY; Acenaphthen/AE; Fluoren/F; Phenanthren/PHE; Anthracen/A; Fluoranthren/FL; Pyren/P; Benz(a)anthracen/BA; Chrysen/C; Benzo(b)fluoranthren/BBF; Benzo(k)fluoranthren/BKF; Benzo(a)pyren/BP; Dibenz(a,h)anthracen/DBA; Benzo(g,h,i)perylen/BGP; Indeno(1,2,3-cd)pyren/IP. Die Komponenten wurden über Spektren und Retentionszeiten identifiziert. Die Empfindlichkeit wird durch die Verwendung des SIM (MID) Mode gesteigert [4].

Die pneumatische Schaltungs- verbindung von Kapillartrennsäulen an FID und ITD

Das in der multidimensionalen gaschromatographischen Analyse zur Kopplung zweier Kapillarsäulen eingesetzte Schaltsystem wurde hier zur regelbaren Kopplung der Trennsäule mit zwei Detektoren verwendet (Abb. 1)

Die beiden Transferkapillaren sind den Maßen der Trennkapillare angepaßt (20 cm Länge; 0,2 mm ID). Beim beschriebenen

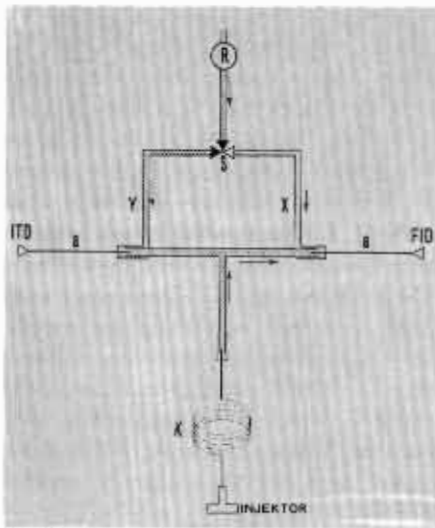


Abb. 1: Schematische Darstellung einer pneumatischen Schalt- und Regeleinrichtung
R = Schaltdruckregler; S = X-Y Schalter;
a = Transferkapillare; K = GC- Kapillartrennsäule

nen System bewirkte ein Druck von 17 kPa ein Trägergasströmungsverhältnis von FID zu ITD wie 1 zu 3. Die Änderung des Schaltdruckes mittels R zwischen 10 und 20 kPa ermöglichte eine Anpassung der Strömungsverhältnisse zwischen FID und ITD (Abb. 2). Bei einem Schaltdruck unter 10 kPa wirkt die Kopplung als einfaches T-Stück. Eine Umschaltung auf Arm X hat auf das vorher eingestellte Verhältnis eine umgekehrte Wirkung.

Experimentelles

Geräte und Meßbedingungen

Gaschromatograph PE 8700, PTV-Injektor und Multidimensionale-Gaschromatographie Ausrüstung: Heart-Cut.
ITD Ion Trap Detektor mit Elektronenstoß-Ionisierungsmodus und Massenbereich

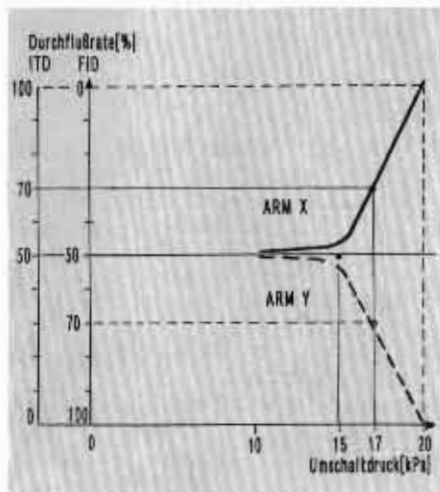


Abb. 2: Verhältnis Schaltdruck-Durchflußrate (Schaltung auf Arm Y)

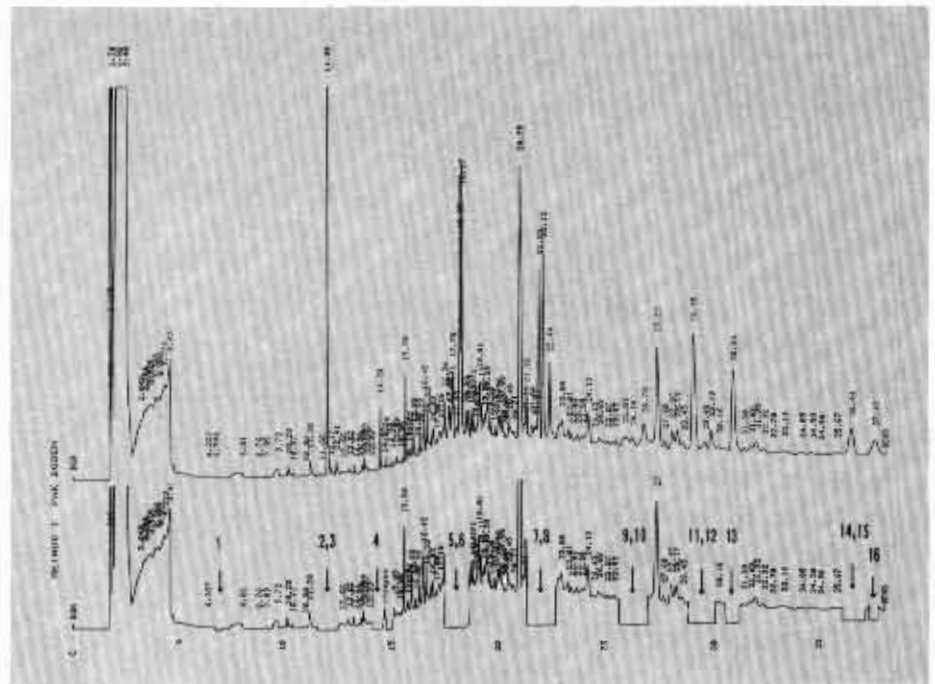


Abb. 3: FID-Chromatogramm einer realen Bodenprobe (A) und die Strömungsausschnitte für die ITD-Identifizierung (FID-Ausschnittchromatogramm) (B)

von 10 bis 650 amu. Alle Geräte von Perkin-Elmer.

Trennkapillare: QC3BPX5 0,25 von SGE

GC-Ofen-Temperaturprogramm: 110 °C (3 min)-8 °C/min-200 °C (2 min)-300 °C (23 min)

PTV Temperatur 380 °C (3 min); splitlos (3 min)

ITD Transferline 250 °C

Trägergas: Helium; 200 kPa

MID-Modus Signifikante Ionen: N 128; AY,AE 152-154; F 165-167; PHE,A 176-179; FL,P 202; BA,C 226-229; BBF,BKF,BP 252-253; DBA 276-279; IP 276-277 (amu)

Schaltdruck FID-ITD: 14 bzw. 17 kPa

Injektion: 0,5 µl

Solid Phase Extraktionssystem Baker-10

Chromabond Silica 1 g, 6 ml und 500 mg, 3 ml Einmaltrennsäulen von Macherey-Nagel

Glasextraktionssäule (Vakuum Flash-Chromatographie): Rohrlänge 20 cm und 0,4 cm ID, mit 2 g, 40 µm Kieselgel Baker-70245 gefüllt.

Ultraschallbad

Probenvorbereitung

Es wurden sowohl Boden - bzw. Mineralölproben mit unterschiedlichen zugegebenen PAK-Mengen als auch reale Pro-

ben untersucht. 10 g der mit wasserfreiem Natriumsulfat verriebenen Bodenprobe werden zunächst unter Ultraschall-Einsatz 15 min mit Hexan extrahiert, die Lösung dann filtriert, eingengt und die PAKs schließlich mit einer 500 mg Silicagel Einmaltrennsäule abgetrennt.

Das zweistufige festphasenextraktive Trennsystem für die Vorabtrennung der PAKs von störenden Begleitsubstanzen aus Mineralölproben besteht aus einer 1 g Silicagel Einmaltrennsäule und zusätzlich aus einer Mehrweg Vakuum Flash Glassäule. Die mit 0,4 ml Hexan im Ultraschallbad homogenisierte 0,1 g Mineralölprobe oder die entsprechende ölverschmutzte Bodenmenge (ca. 1 g) wird durch die beiden Extraktionsverfahren geführt. Die Vorgehensweise läßt sich wie folgt beschreiben: Benetzung der Trennsäulen mit Toluol (3 bzw. 5 ml); Aufbringen des Hexan-Extraktes (0,5 ml); Waschen (3 ml Hexan bzw. 6 ml Hexan und 2 ml Benzol); Elution der PAKs mit 3 bzw. 2,5 ml Benzol; Einengen und der GC-MS-Analyse unterziehen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Versuche ergaben, daß eine Vorreinigung ohne Diskriminierung der Komponenten nicht möglich ist. Allerdings sind die Substanzverluste reproduzierbar, wenn alle Parameter exakt eingehalten werden und die Lichtempfindlichkeit der PAKs berücksichtigt wird.

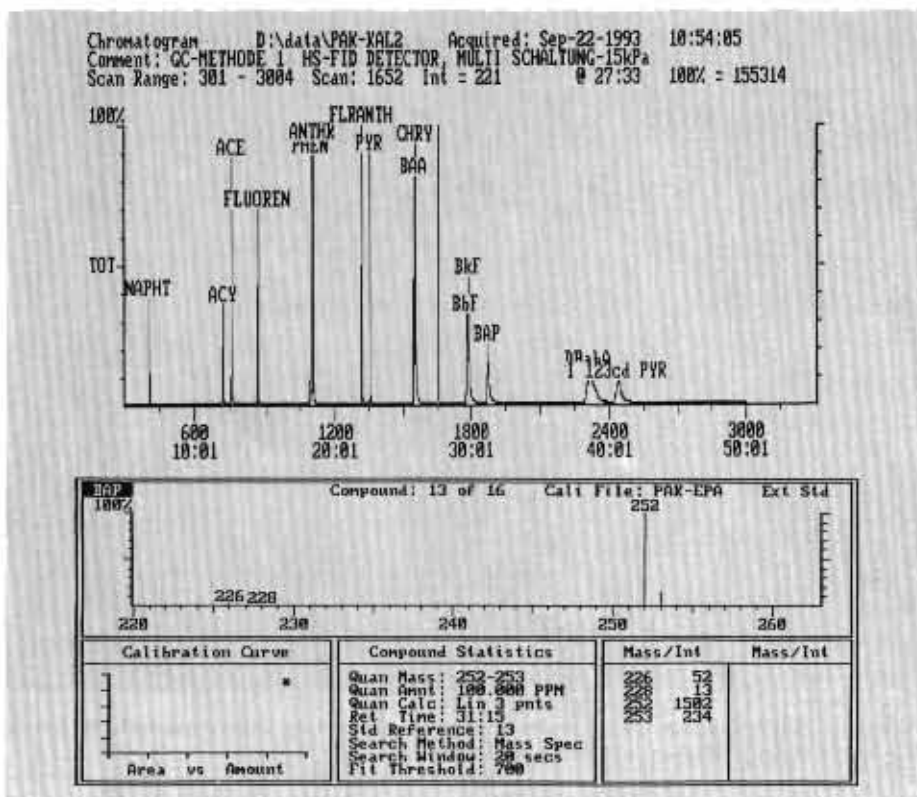


Abb. 4: Totalionenstromchromatogramm des PAK-Standards (A) und der NBS-Bibliothek Identifizierungsbericht des BP-Peaks

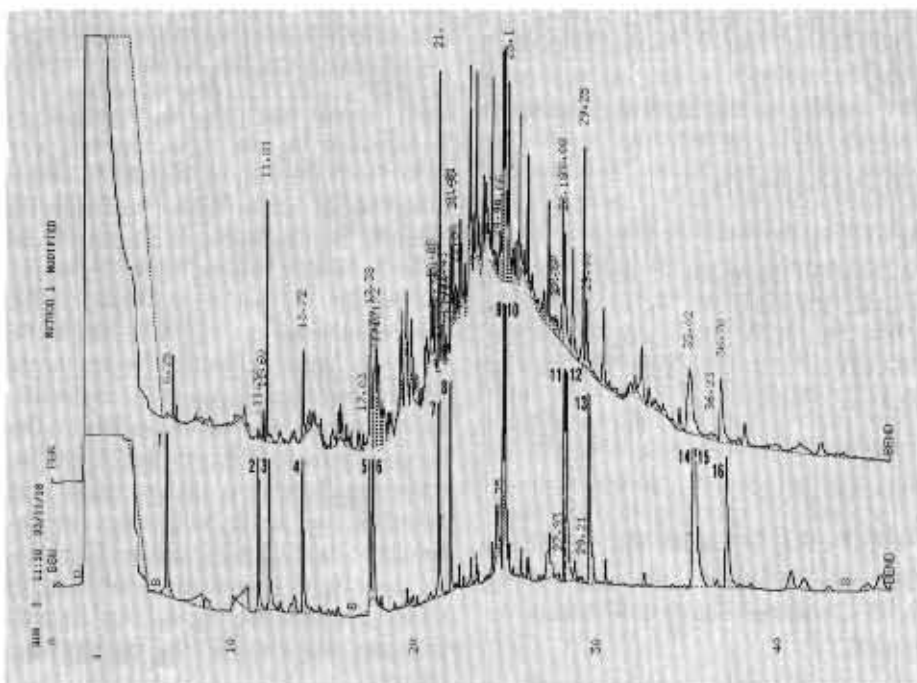


Abb. 5: FID-Chromatogramm einer realen Mineralölprobe und einer PAK-Standardmischung
Peak Identifizierung: 1 = N; 2 = AY; 3 = AE; 4 = F; 5 = F; 6 = A; 7 = FL; 8 = P; 9 = BA; 10 = C; 11 = BbF; 12 = BKF; 13 = BP; 14 = DBA; 15 = BGP; 16 = IP

Die Detektionslimits des GC-MS-Systems wurden für zwei Komponenten ermittelt. Sie liegen in Übereinstimmung mit der zitierten Literatur bei 1 bzw. 3 pg für Benzo(g,h,i)perylen bzw. Benzo(a)pyren.

Der Massenbereich wurde von 100 bis 449 Dalton gewählt. Ein typisches PAK-FID Chromatogramm sowie ein entsprechendes „Ausschnittchromatogramm“ einer Bodenprobe wurden innerhalb von 40

Minuten aufgenommen (Abb. 3). Das Totalionenstrom-Chromatogramm (TOT) der mittels pneumatischer Schaltung ausgeschnittenen Bereiche ergibt eine akkurate Darstellung der PAK-Moleküle, ohne daß größere Mengen an Begleitstoffen in den Ion Trap Detektor eindringen (Abb. 4). Ein Spektrenbibliothek-Suchverfahrenbericht des Benzo(a)pyren-Peaks (RT=31,15) aus dem TOT-Chromatogramm ist in derselben Abbildung dargestellt. Das FID-Chromatogramm einer Mineralölprobe (MDO) parallel zu einem PAK-Standard-FID-Chromatogramm zeigt das deutliche Vortreten einiger PAK-Komponenten nach der Vorreinigungsprozedur (Abb. 5).

Das MS-Identifizierungsverfahren kann entweder durch „Ausschneiden“ der entsprechenden Peaks aus der FID-Strömung oder durch eine Teilung der Strömung zwischen den beiden Detektoren erfolgen. Durch die Druckregelung des pneumatischen Schalters sind zwei Varianten leicht einzustellen. Die „Ausschnitt-Technik“ ist besser für verschmutzte Proben geeignet und erzeugt leicht identifizierbare Peaks. Eine Automation des Analysenprozesses ist für den Routinebetrieb ohne zusätzliche Softwareeinrichtungen durch Zeitprogrammierung möglich. Altöledestillate weisen im Gegensatz zu Rohölen [5] kein typisches Komponentenprofil bezüglich der Anzahl, Art und Menge der PAKs auf, liegen aber durch gleiche technische Behandlung immer im gleichen Bereich.

Die Methode ist auch für die Analyse von Rohölen oder vegetarischen Ölen anwendbar.

Literatur

- [1] CIUPE, R., J. SPANGENBERG, J. WOELKE, G. WILD, T. MEYER,.: GIT Spezial-Chromatographie **13**, 60–62 (1993)
- [2] SCHULZ, J., C. SCHLETT: Application Brief, Hewlett-Packard (1992)
- [3] KICINSKI, H.G., A. ADAMEK, A. KETRUP: GIT Fachz. Lab. **12**, 1225–1228 (1989)
- [4] GERHARDS, P.: Labor Praxis **16**, 1218–1222 (1992)
- [5] GRIMMER G., H. BÖHNKE, H.: Chromatographia **9** (1), 30–40 (1976)