

**GIT**  
SPEZIAL

# CHROMATOGRAPHIE

GERÄTE UND REAGENZIEN IN METHODE UND ANWENDUNG

© GIT VERLAG GMBH  
RÖSSLERSTRASSE 90  
64293 DARMSTADT  
Labor-Medizin  
15 (1995) 29-31

S O N D E R D R U C K

**R. CUIPE,  
J. SPANGENBERG,  
T. MEYER, G. WILD**

**Simultandetektion mit  
FD-ECD-MSD zur  
GC-Bestimmung  
halogenhaltiger  
Komponenten in Altöl-  
destillation und in  
biologischen Flüssig-  
keiten (Doping)**

# Simultandetektion mit FID-ECD-MSD

## zur GC-Bestimmung halogenhaltiger Komponenten in Altödestillaten und in biologischen Flüssigkeiten (Doping)

Simultan Detection with FID-ECD-MSD for GC Determination of Halogenated Compound in Oil and Biological Samples (Doping)

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

**Key words:** FID-ECD-MS Kopplung, Pneumatische Schaltung, Altödestillat, Halogenhaltige Komponenten, Doping, Steroidhormone

FID-ECD-MS, pneumatic switching, used oil samples, halogenated compound

### Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel beschreibt die parallele Kopplung von drei Detektoren (ECD, FID/ITD) an einer Kapillarsäule. Realisiert wurde diese Detektorkopplung über ein pneumatisches Schaltsystem aus einem mit multidimensionaler Gaschromatographie ausgerüsteten PE 8000 Gaschromatographen.

Das System wurde zur Bestimmung von organischen halogenierten Komponenten in Altödestillaten und Dopingmitteln im Urin verwendet.

### Summary

The GC multidimensional chromatography pneumatic switching component was used to joint the capillary separation column to an arrangement of three parallel Detectors (ECD-FID/ITD). Determination of halogenated compound in used oil samples and urin has been performed.

### Einleitung

Die Herkunft und Zusammensetzung einer Probe und die analytische Aufgabenstellung bestimmen den technischen und ap-

parativen Einsatz zur Durchführung von Umweltanalytik. Der Bedarf an der individuellen Lösung von Meßaufgaben führt zum einen zu immer leistungsfähigeren Großgeräten. Zum anderen werden die Applikationsspezialisten zur schnellen Entwicklung neuer oder der Probenbeschaffenheit angepaßter Analysenverfahren gezwungen. Der von der Gesetzgebung geforderte Nachweis von immer niedrigeren Stoffkonzentrationen führt ebenfalls zum Bedarf an neuen Technologien.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, geht der Trend heutzutage zur „Hyphenation“, d. h. zur Verknüpfung von Systemkomponenten untereinander und deren Abstimmung zueinander. Dies führt zur Erhöhung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse, fordert aber auch ein erhöhtes Maß an Können und Erfahrung der Mitarbeiter sowie eine gute Ausstattung der Geräte an Soft- und Hardware.

Nach G. Schomburgs Meinung: „...Nie werden wir uns in die Abhängigkeit von Herstellern begeben...“ und darauf folgender allgemeiner Ansicht: „Kauf oder stirb“ sind wir der Auffassung: „Kauf und optimiere“.

Für die Trennung sehr komplexer Stoffgemische wie Mineralöle haben sich die „hyphenated“ Techniken besonders bewährt. Die simultane Detektion d. h. „Hyphenation“ hinter der GC-Säule nutzt die unterschiedlichen Eigenschaften der Detektoren wie die Universalität des FID, die Spezifität des ECD und die Selektivität des ITD zur zweifelsfreien und schnellen Detektion bestimmter Komponenten.

Die Bestimmung von BTXE und LCKW in Wasser sowie von PAK in Wasser und im Boden durch Simultandetektion mit programmierbaren pneumatischen Schaltern wurde bereits kürzlich erläutert [1–3].

Im folgenden wird in diesem Zusammenhang eine technische Lösung zur Bestimmung halogenierter Komponenten in destilliertem Mineralöl sowie die Trennung der natürlich vorkommenden Androgenhormone und deren Begleitsubstanzen von Dopingmitteln in biologischen Flüssigkeiten vorgestellt. Die Analysen derartiger Proben ergeben sehr komplexe Chromatogramme, die durch Peaküberlagerungen und Querempfindlichkeiten häufig schwer zu bewerten sind. Um diese Problematik zu minimieren oder ggfs. auszuschließen, wurden mit Hilfe eines programmierbaren pneumatischen Schalters interaktiv drei Detektoren (FID, ECD, ITD) am Ausgang der Kapillarsäule gekoppelt.

Die Detektoren wirken universell (FID), selektiv (ITD) und spezifisch (ECD), liefern gleichzeitig drei Sätze von Retentionsdaten. Damit gewinnt der Analytiker Zeit und ein höheres Maß an Sicherheit für die qualitativen und quantitativen Aussagen zur Analyse.

### Die Verbindung von drei parallel gekoppelten Detektoren an einer Kapillartrennsäule (mehrdimensionale Detektion)

Zur Verbindung der Detektoren (FID, ECD, MSD) diente ein programmierbarer pneumatischer Schalter und ein T-Stück. Dieses System erlaubt die Betriebsarten „monitoring“ und „cut“. In der Betriebsart „monitoring“ wird der Eluatstrom über den pneumatischen programmierbaren Schalter (Abb. 1) in zwei Teile aufgespalten. Ein Teil des Eluates wird in den Monitordetektor geleitet, der andere Teil wird über ein T-Stück in einem konstanten Verhältnis geteilt und zu zwei weiteren Detektoren geführt.

\* Dr. Romano Ciupe, Dr. Jochen Spangenberg, Dipl.-Ing. Thomas Meyer, Dipl.-Chem. Gudrun Wild, HALAB-Hanseatisches Labor für Mineralöl- und Umweltanalytik GmbH, Halskestr. 42, 22113 Hamburg

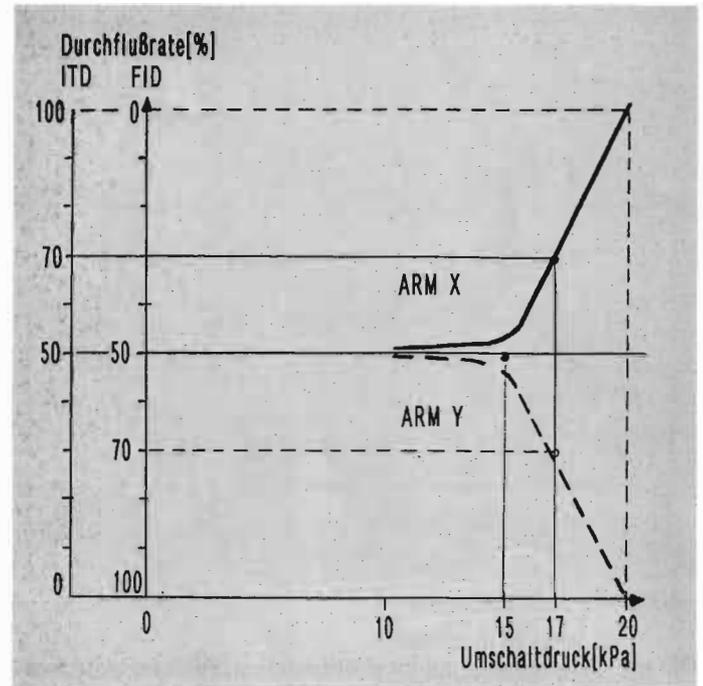
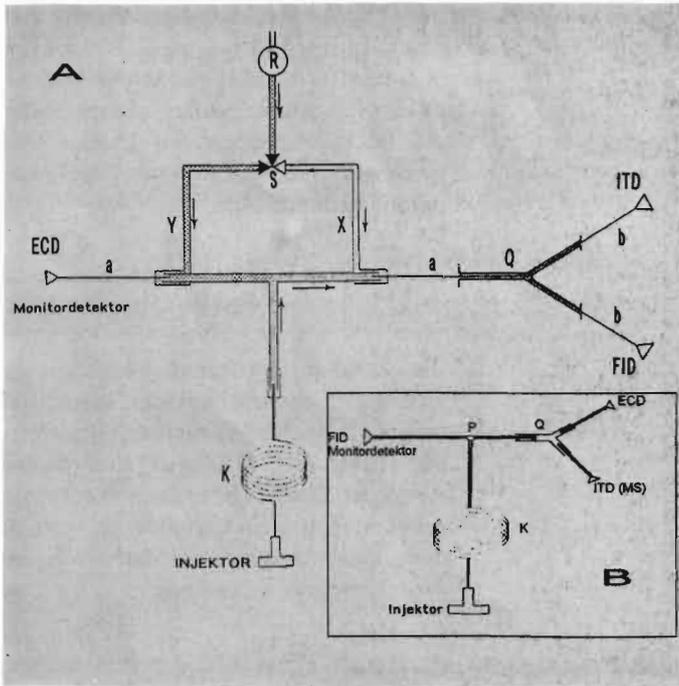


Abb. 1: Schematische Darstellung einer pneumatischen Schalt- und Regleinrichtung: A = ECD als Monitor-detektor, B = FID als Monitor-detektor, R = Schaltdruckregler, S = X-Y Schalter, a, b = Transferkapillaren, K = GC-Kapillartrennsäule

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

Hieraus ergeben sich drei theoretische „monitoring“-Möglichkeiten. In der Praxis werden nur der FID und der ECD angewendet.

In der Betriebsart „cut“ oder „Ausschnitt bzw. Transfertechnik“ wird über das programmierbare pneumatische Schaltersystem P ein Sperrdruck (18 kPa) eingestellt (alles oder nichts). Dieser wirkt richtungsweisend für den Eluatstrom und ermöglicht damit das gezielte Ausblenden (Knopfdruck oder zeitprogrammiert) bestimmter Komponenten aus den „Monitorchromatogrammen“. Ausgewählte Peaks oder Peakgruppen werden durch Knopfdruck oder zeitprogrammiert zu den Meßdetektoren geleitet (transferiert). Die Maße der Transferkapillaren (45 cm Länge, 0,2 mm ID, a, b) bestimmen in diesem System das optimale Anpassungsvermögen der Eluatteilströme zu den Detektoren (Abb. 2). Der Schalter S (Abb. 1) ermöglicht eine X-Y Umschaltung d. h. einen Monitor-detektorwechsel.

## Experimentelles

### 1. Geräte und Meßbedingungen

Gaschromatograph PE8700, PTV-Injektor und Multidimensionale Gaschromatographie  
Ausrüstung: Heart-Cut.

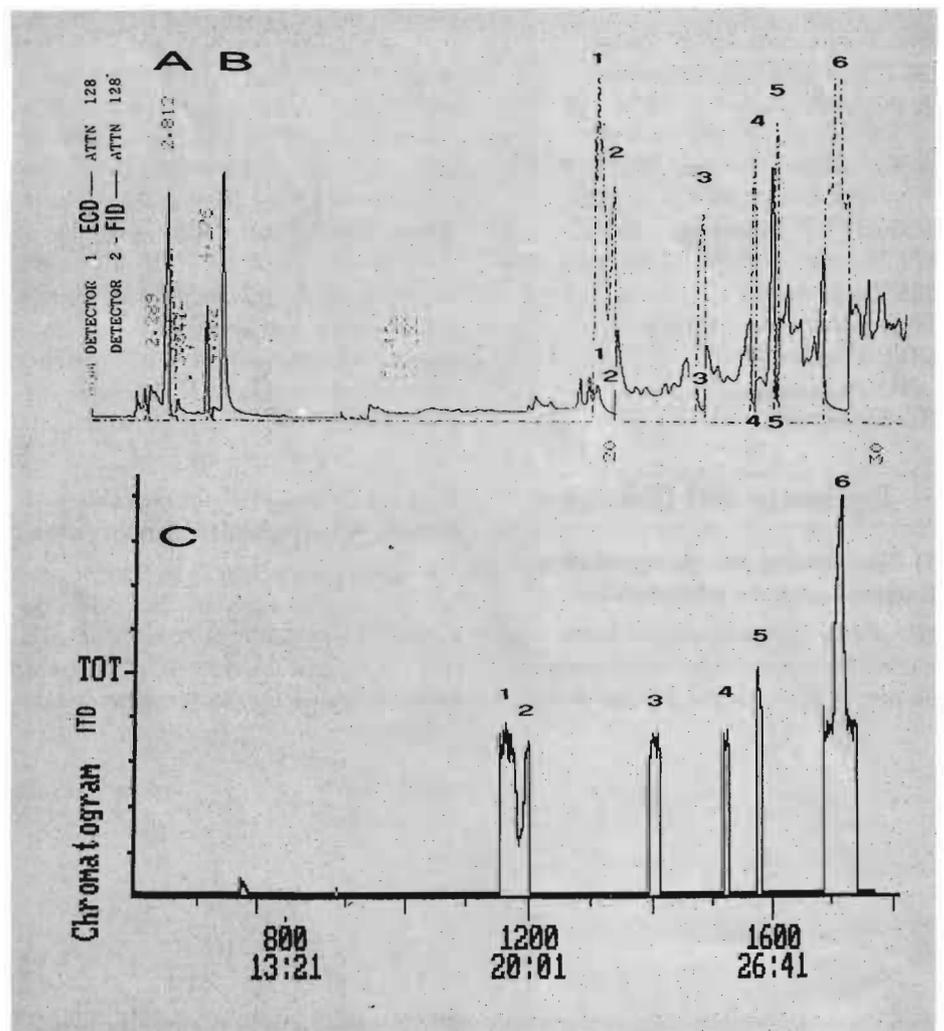


Abb. 3: Parallel-Chromatogramme ECD-FID/ITD einer Mineralölprobe in der „Ausschnitt“ Betriebsart  
1...6 verschiedene halogenhaltige Komponenten (Chlortoluol, Chlormethylheptan u.a.)

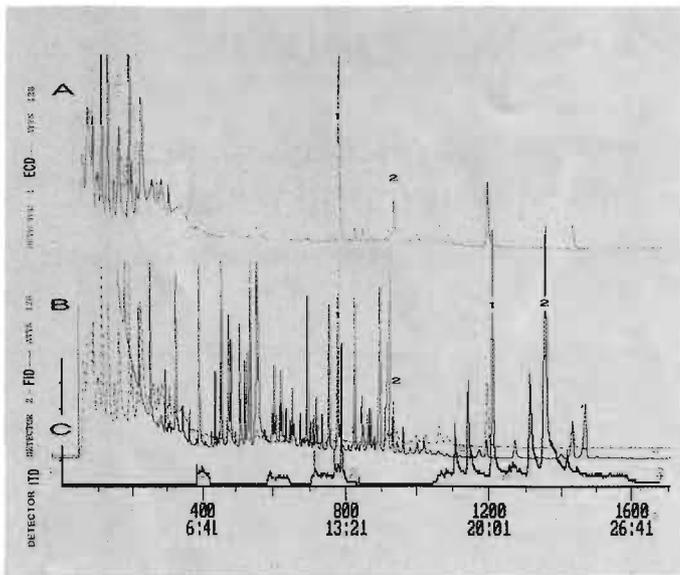


Abb. 4: Parallel-Chromatogramme einer dopingmittelhaltigen Urinprobe: A, B = „monitor-“, C = „ausschnitt“ Betriebsart

einer Urinprobe zu identifizieren, hat durch Einsatz der parallel gekoppelten ECD-FID/ITD mit ECD als Monitor-detektor zu einer Substanz geführt, die eindeutig auf ECD-Chromatogramm gezeigt war und mittels ITD als Oratestin (Fluoxymesteron) bestätigt (Abb. 4).

## Fazit

Die Multidetektionstechnik führt zu einer größeren Sicherheit bei der Identifizierung einzelner Komponenten und zur Verbesserung der Richtigkeit analytischer Aussagen. Deshalb ist in Zukunft mit einer verstärkten und umfassenderen Anwendung dieser „hyphenated“-Technik in der Routineanalytik zu rechnen.

ITD Ion Trap Detektor mit Elektronenstoß-Ionisationsmodus und Massenbereich von 10 bis 650 amu. Alle Geräte Perkin-Elmer.

Trennkapillare: 50 m. QC3BPX5 0,25 von SGE

Press-Tight Connector „Y“ Restek

GC-Ofen-Temperaturprogramm:

- Für Altölanalytik: 35 °C (8 min)
- 8 °C/min – 320 °C (4 min)
- Für Dopinganalytik: 130 °C (1 min)
- 12 °C/min – 280 °C (20 min)

ECD und FID Temperatur: 300 °C

PTV Temperatur: 350 °C (3 min) bzw. 285 °C (4 min)

Trägergas: Helium 180 KPa

ITD-Transferline 250 °C

Injektion: 0,5 bzw. 0,8 µl

ITD-Betriebsparameter

Altöl sehr gering. Der hohe Wertverlust des Altöls durch Vorhandensein organischer halogenhaltiger Verbindungen sowie teure Methoden zu dessen Entfernung rechtfertigen das Interesse an einer zuverlässigen Analytik. Das Dreidetektorensystem ermöglicht durch zweimaliges Einspritzen von 0,5 µl Altöl und Hexan im Verhältnis 1:3 die vollständige Analyse. Die Analyse erfolgt im ersten Schritt mit dem ECD als „Monitor-detektor“ (S auf ECD-Arm und R auf 18 kPa). Die zweite Injektion wird im „cut“-Modus gefahren (S auf ECD-Arm und R auf 10 kPa). Das Monitorchromatogramm zeigt die für die Programmierung des Schalters S notwendigen Retentionszeiten. Die FID-MSD-Chromatogramme zeigen die ausgeschnittenen (transferierten) Peaks (Abb. 3).

## Literatur

- [1] CIUPE, R.; J. SPANGENBERG, J. WOELKE, G. WILD, T. MEYER: GIT Spezial-Chromatographie, **13**, 60–62 (1993)
- [2] CIUPE, R.; J. SPANGENBERG, J. WOELKE, G. WILD, T. MEYER: GIT Spezial-Chromatographie, **14**, 34–37 (1994)
- [3] CIUPE, R.; J. SPANGENBERG, T. MEYER, G. WILD: GIT Fachz. Lab. **38**, 825–829 (1994)

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Bestimmung der halogenhaltigen Komponenten im Altöldestillat

Der mittels GC bestimmbare Anteil organischer halogenhaltiger Verbindungen ist im Vergleich zum anorganischen Anteil im

### 2. Bestimmung der Dopingkomponenten in biologischen Flüssigkeiten

Die unterschiedlichen Substanzgruppen der Dopingpräparate sind besonders geeignet für eine Bestimmung mit „hyphenated“-Detektionstechniken. Die Aufgabe, eine Dopingsubstanz in kürzester Zeit aus