

Die Analyse von 16 EPA PAHs mithilfe von GC/MS-Systemen unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas.

Mark Wilkinson (mark.wilkinson@parker.com), James Heseltine (james.heseltine@parker.com)

Parker Hannifin Ltd

ZIEL

Das Ziel dieses technischen Dokuments ist die Optimierung und Erstellung einer robusten und reproduzierbaren Methode für die Analyse von 16 EPA PAHs mithilfe von GC/MS-Systemen unter Verwendung von erzeugtem Wasserstoff als Trägergas (anstelle von Helium). Dies führt zu einer erheblich verbesserten analytischen Leistung mit verkürzten Durchlaufzeiten, wobei Gefahren im Labor umgangen werden, die mit der Verwendung, Lagerung und Handhabung von Hochdruckbehältern in Zusammenhang stehen.

Einleitung

Wasserstoff wird für zahlreiche Anwendungen als Trägergas ausgewählt, da verkürzte Analysezeiten (im Vergleich zu Stickstoff und Helium) ohne verringerte Auflösung garantiert sind. In der Tat wird die Auflösung normalerweise optimiert. Die Verwendung von Wasserstoff als GC/MS-Trägergas wurde jedoch lange vermieden. Reaktionen in der Ionenquelle, fehlendes Förderverhalten und laute Hintergrundgeräusche wurden als Gründe genannt, warum Wasserstoff nicht als Trägergas verwendet wird. Durch die moderne Technik konnten einige dieser Bedenken zerstreut werden, jedoch wird Helium immer noch für zahlreiche etablierte Verfahren verwendet. Erzeugter Wasserstoff ist eine analytisch bessere, kostengünstige und sichere Lösung im Vergleich zu Helium aus Flaschen.

Eine der gängigsten analytischen Untersuchungen, die in vielen Umweltlaboren durchgeführt werden, ist die Analyse von polynuklearen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs). PAHs sind eine Gruppe von Verbindungen, die aus mehr als einem Benzolring bestehen und in fossilen Brennstoffen, Teer und verschiedenen Ölen vorhanden sind. Sie werden auch durch die unvollständige Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen wie beispielsweise Holz, Kohle und Diesel gebildet, um nur einige wenige zu nennen.

Die Environment Protection Agency (EPA, amerik. Umweltbehörde) bezeichnet 16 PAHs als primäre Schadstoffe. Die Bestimmung und Quantifizierung dieser Verbindungen, insbesondere im Wasser und in Böden, ist für die menschliche Gesundheit und die Umwelt von immenser Bedeutung, da diese Verbindungen schädlich und krebserregend sind.

Parker domnick hunter stellt verschiedene Wasserstoffgeneratoren her, die ultrahochreines Wasserstoffgas zur Verfügung stellen. Sicherheitsbedenken, die mit Hochdruckzylindern in Zusammenhang stehen, entfallen bei der Verwendung von Wasserstoffgeneratoren. Diese Generatoren optimieren die analytische Leistung, verkürzen Durchlaufzeiten und steigern die Produktivität.

Analytische Betrachtungen

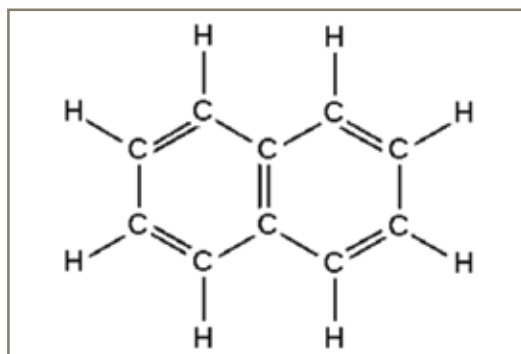
Die Analyse der 16 EPA PAHs wird in der Regel mit GC-FID- oder GC/MS-Systemen durchgeführt, wobei verschiedene Nachweisgrenzen je nach betreffendem Medium und angewandter Analysetechnik verwendet werden. GC/MS-Systeme sind vorteilhaft, da sie nicht erforderliche Peaks entfernen können und nur analytische Informationen übrig bleiben, die von Interesse sind. Dabei wird der Modus „Single Ion Monitoring“ (SIM) verwendet. Dies ist insbesondere in komplexen Matrizen wichtig, bei denen Peaks mit ähnlicher Zusammensetzung zu Fehlinterpretationen führen können.

In allen modernen analytischen Laboratorien, bei denen Zeit bares Geld ist, sind Probendurchsatz und Produktivität von größter Bedeutung.

Die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas bei GC-FID-Arbeitsabläufen ist weitverbreitet, da auf diese Weise eine optimierte Chromatographie und verkürzte Durchlaufzeiten erzielt werden. Obwohl die Verwendung von Wasserstoff bei GC/MS-Arbeitsabläufen weniger verbreitet ist, können unter den korrekten Bedingungen außergewöhnliche Leistungsvorteile im Vergleich zu Helium erzielt werden, wobei gleichzeitig die Sicherheit optimiert und Kosten gesenkt werden.

Bei typischen GC/MS-Analysen wird Helium verwendet, dessen Angebot schwankend ist und das zu erhöhten Preisen erhältlich ist. Darüber hinaus sind sperrige und schwere Hochdruckzylinder (bis zu 200 bar g) erforderlich, die regelmäßig ausgetauscht werden müssen.

Ein Wasserstoffgenerator von Parker Balston erzeugt ultrahochreines Trägergas bei konstantem Druck und konstanter Durchflussrate. Weiterhin ist ein minimales Volumen vorhanden, wodurch Risiken im Labor vermieden werden, die mit Hochdruckbehältern (z. B. Flaschen) in Zusammenhang stehen.



Naphthalen

Experimentell

Die Analyse wurde mithilfe eines Shimadzu QP2010s unter Verwendung des SIM-Modus und Splitlos-Injektors durchgeführt (www.shimadzu.com).

Die Versorgung mit Wasserstoff erfolgte über einen Generator von Parker Balston (www.parker.com/pag).

Die Säule wurde von Phenomenex zur Verfügung gestellt - Zebron ZB5MS 0,25 mm x 0,25 µm (www.phenomemex.com).

Injektor - 300 °C
Schnittstelle - 320 °C
Ionenquelle - 250 °C
Durchflussrate - 3 ml/min (H₂)
Injektionsvolumen - 1 µl

Ofenprogramm:-

40 °C (1 Minute)
100 °C @ 15 °C/min (10 Minuten)
225 °C @ 5 °C/min (0 Minuten)
320 °C @ 15 °C/min (2 Minuten)

Gesamtlaufzeit = 48,33 Minuten

Prüfdauer - 1 Minute

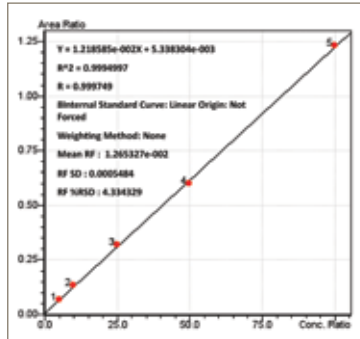
Steuermodus - Lineargeschwindigkeit

Ergebnisse

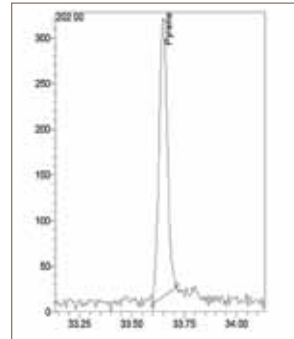
Nachweisgrenzen von 1ppb wurden leicht mit hervorragender Basislinienauflösung erzielt. 10 Wiederholungen wurden auf diesem Niveau mit typischen RSAs von <0,1 und Signal-Rausch-Verhältnissen zwischen 5 und 20 (normalerweise <10) durchgeführt.

Vergleichsproben wurden in Dichlormethan in einem Bereich von 5 bis 100 ppb vorbereitet. Die Kalibrierung in diesem Bereich zeigte eine ausgezeichnete Linearität bei allen Verbindungen > 0,995.

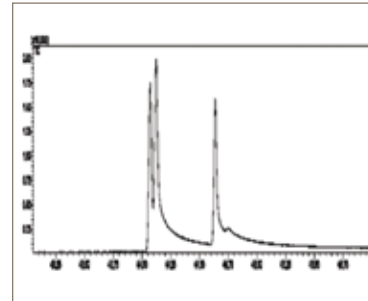
Benzo[ghi]perylene



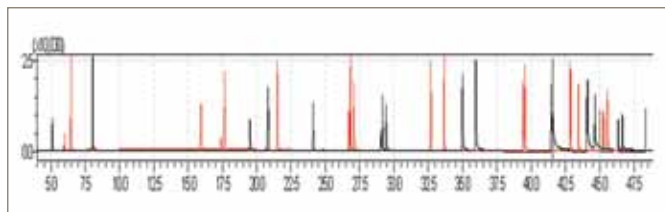
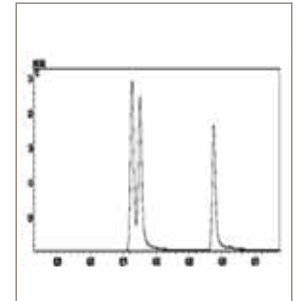
1 ppb Pyren



Spätes Tailing von Bestandteilen - Helium



Vermeiden von Peak-Tailing - Wasserstoff



In der Regel neigen spät eluierende PAHs zu Abweichungen, die manchmal recht stark ausfallen können. Somit ist die Integration schwierig und die Peakasymmetrie unzureichend. Im obigen Beispiel ist eindeutig erkennbar, dass die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas das Tailing verringert und dadurch die Integration einfacher ist.

Wie Sie anhand des Vergleichs der beiden Chromatogramme auf der linken Seite feststellen können, verfügt Wasserstoff im Gegensatz zu Helium über zahlreiche Vorteile im Bereich der chromatographischen Leistung:

- **Kürzere Durchlaufzeiten, in diesem Fall eine Zeitersparnis von über 5 Minuten**
- **Steigerung der Sensitivität, was für Analysen im Spurenbereich wichtig ist**
- **Verringertes Peak-Tailing von späteren Verbindungen, was für die Peak-Integration wichtig ist**
- **Beinahe Basislinienauflösung von späteren koeluierenden Peaks**

Schlussfolgerung

Das durch einen Generator von Parker Balston erzeugte Wasserstoff-Trägergas erfüllt sämtliche Anforderungen, die zur Analyse von polynuklearen aromatischen Kohlenwasserstoffen in geringen Mengen durch GC/MS erforderlich sind. Die zahlreichen entscheidenden Vorteile im Vergleich zu Helium als Trägergas liegen auf der Hand.

Neben den analytischen Vorteilen werden auch Sicherheitsfragen berücksichtigt, da Behälter und die Handhabung von schweren Hochdruckbehältern nicht mehr erforderlich sind. Darüber hinaus besteht keine Gefahr mehr, dass das Gas unerwartet aussteht. Ausfallzeiten des Geräts durch Gasverlust und weitere Beschädigung der Säule sowie Vakuumverlust innerhalb des GC/MS-System sind äußerst unerwünschte Ergebnisse. Darüber hinaus ist das Volumen von gespeichertem Gas in einem Wasserstoffgenerator sehr klein. Im Falle eines Lecks sorgen integrierte Sicherheitseinrichtungen dafür, dass die Wasserstoffversorgung unterbrochen wird. Auf diese Weise wird die Gefahr beseitigt, dass die untere Explosionsgrenze erreicht wird.

Da der Preis für Helium immer weiter steigt und das Angebot schwankt, ist ultrahochreiner Wasserstoff ideal als GC/MS-Trägergas geeignet. Für viele analytische Laboratorien ist die maximierte Geräteverfügbarkeit von größter Bedeutung. Die Verwendung von Wasserstoff ist außerdem eine praktikable und sichere Alternative zu Helium.

In diesem Dokument wurde eine robuste, reproduzierbare und zuverlässige Methode zur Verwendung von Wasserstoff als Trägergas erläutert, mit der Peak-Tailing und Nachweisgrenzen verringert werden. Darüber hinaus wird eine bessere Basislinienauflösung der koeluierenden Verbindungen mit hervorragenden Kalibrierungskoeffizienten und viel kürzere Durchlaufzeiten für die Analyse erzielt.

Danksagung

Besonderer Dank gebührt Alan Northage/Sarah Caldwell von Shimadzu UK (www.shimadzu.com) und Louise Earley von Phenomenex (www.phenomenex.com).

©2011 Parker Hannifin Corporation Alle Rechte vorbehalten.

Parker | **Balston**

Parker Hannifin Manufacturing Limited
Filtration and Separation Division
Dukesway, Team Valley Trading Estate
Gateshead, Tyne and Wear
England NE11 0PZ
Tel: +44 (0)191 402 9000
Fax: +44 (0)191 482 6296
www.parker.com/dhFNS