

LHKW-Analytik in Wasserproben mittels Headspace-GC/MS - Optimierung in mehreren Ausbaustufen

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, kurz LHKW, gehören zu einer Gruppe organischer Verbindungen, welche außer Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen noch Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Iod) aufweisen.

Durch die Verwendung dieser Substanzen über Jahrzehnte hinweg, sowie der weitestgehend sorglose Umgang mit LHKW-haltigen Abfällen sowie deren Deponierung resultieren in ihrer ubiquitären Verbreitung in den Kompartimenten Luft, Wasser und Boden.

Dabei ist eine Gefährdung der Umwelt insbesondere aufgrund ihrer teilweise extrem hohen Persistenz, der Akkumulation in der Biosphäre, und der Mobilität gegeben.

Bedingt durch diesen Sachverhalt werden die meisten LHKW in Deutschland in die höchste Wassergefährdungsklasse 3 eingestuft.

Durch Abbauvorgänge in Boden und Grundwasser erfolgt zudem die Bildung von zum Teil sehr kritischen Sekundärprodukten wie zum Beispiel Vinylchlorid, welches ein starke Kanzerogen darstellt. Über die zum Teil kanzerogene Wirkung hinaus, bewirkt die chronische Exposition einiger dieser LHKW Nierenfunktionsstörungen, sowie Beeinträchtigungen des zentralen Nervensystems (ZNS).

„Klassische Headspace“

Die Analytik von LHKW in Wasser- und Bodenproben erfolgt dabei klassischer Weise mittels der Headspace-GC/MS. Dabei wird die Probe in ein Headspace-Vial eingebracht, welches mit gasdichtem Septum verschlossen anschliessend temperiert und geschüttelt bzw. gerührt wird. Dieses dient hierbei der schnellen Einstellung eines Gleichgewichts (Equilibrium) zwischen den zu analysierenden LHKW in flüssiger bzw. fester Probenphase und dem im Vial darüber befindlichen Dampfraum (Headspace).

In der Vergangenheit wurden viele Anstrengungen unternommen, um die optimalen Parameter für dieses Headspace-Bestimmungsverfahren zu optimieren. Sowohl der Zusatz von Salzen zu den Meßlösungen („Aussalzeffekt“) sowie die Einstellung eines idealen pH-Wertes führen dabei stellenweise zu Verbesserungen der Nachweisempfindlichkeit für einige LHKW.

Letztlich sind dieser Headspace-Technik aber Grenzen gesetzt, so daß eine signifikante Verbesserung der Nachweisgrenze für alle, insbesondere aber für die sehr leichtflüchtigen Komponenten wie Vinylchlorid, etc. nur mit dem hier beschriebenen Einsatz von elektrischer Kühlfalle (Chromtech eTrap Plus) möglich ist.

„Splitless Headspace“

Als großen Vorteil der elektrischen Kühlfalle erweist sich zum einen die Möglichkeit der splitlosen Injektion der gasförmigen Probe. Im Unterschied zur „klassischen“ Headspace-Probenaufgabe, welche naturgemäß immer im Split-Modus betrieben wird (typisch sind hierbei Splitverhältnisse von 1:5 bis 1:10), kann bei Verwendung der eTrap Plus das gesamte Probenvolumen (typisch 1.0 - 2.5 mL) aufgegeben werden, was die Nachweisempfindlichkeit weiter steigert.

Nachfolgend ein Chromatogramm eines EPA-VOC-Standards, einmal mit einem Split von 1:10, einmal als splitlose Aufgabe von jeweils 1000µL Headspace-Volumen unter Verwendung der Chromtech eTrapPlus:

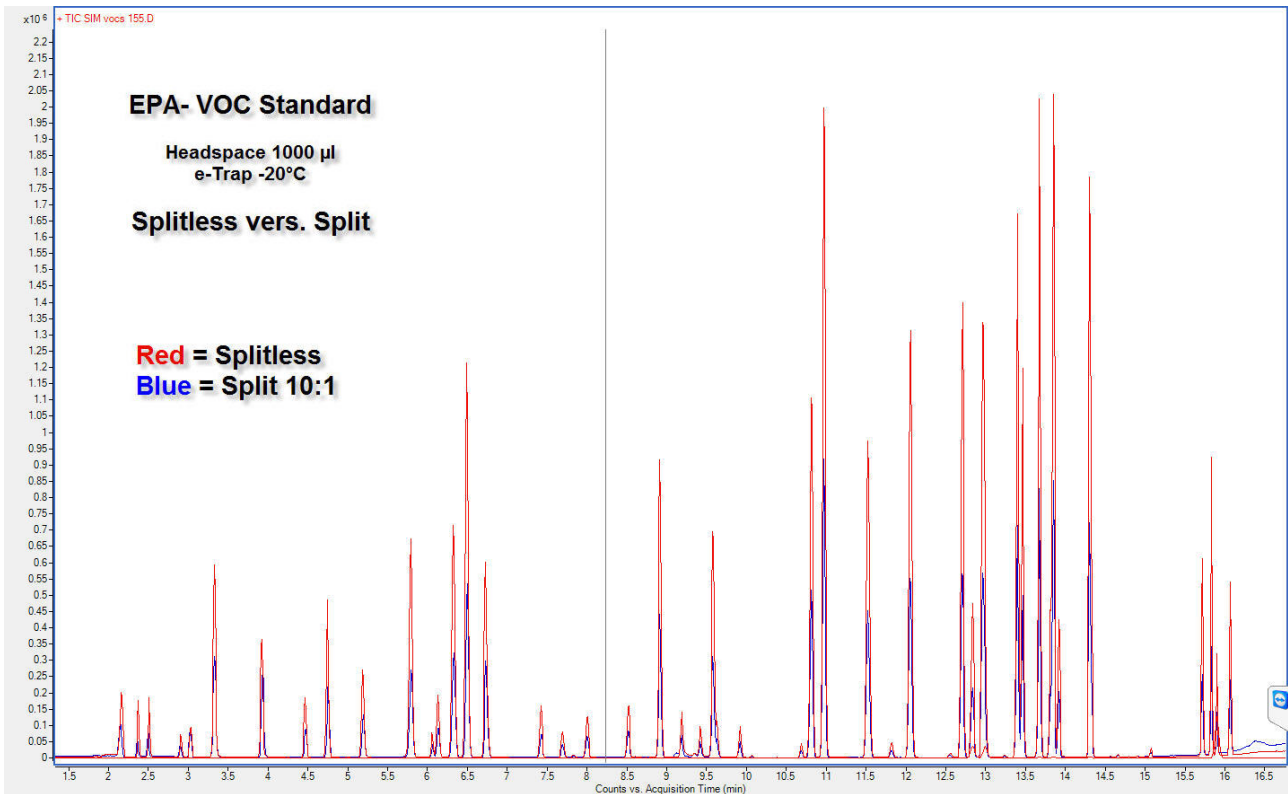


Bild 1: EPA-VOC Standard, TIC, Unterschied von Split- (1:10) zu Splitlos-Injektion von jeweils 1000µL Headspace-Volumen mit Chromtech eTrapPlus (-20°C)

Die nachfolgenden Bilder verdeutlichen anhand einiger ausgewählter Analyte den Gewinn an Empfindlichkeit mit jeweils steigendem Headspace-Volumen bei Verwendung der Chromtech eTrap Plus:

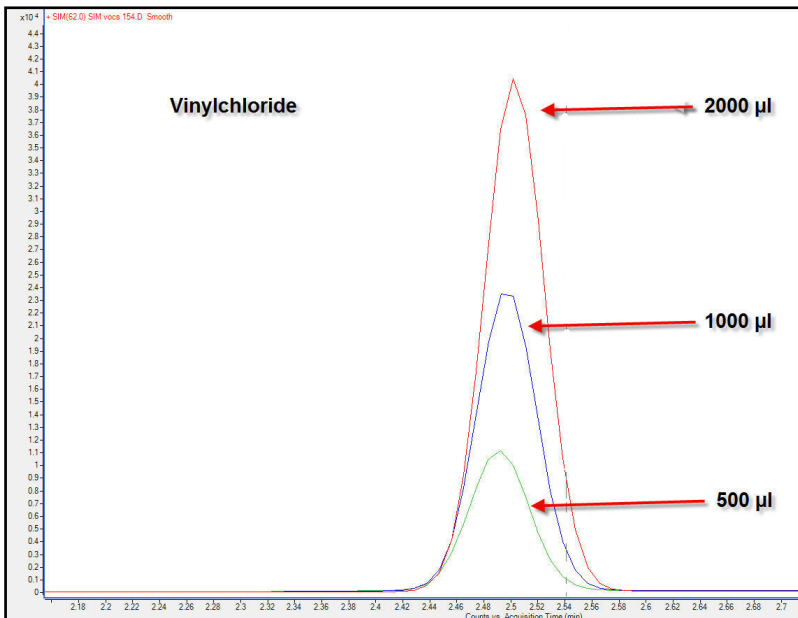


Bild 2: Vinylchlorid, m/z 62, Aufgabe unterschiedlicher Headspace-Probenvolumina von 500µL, 1000µL und 2000 µL.

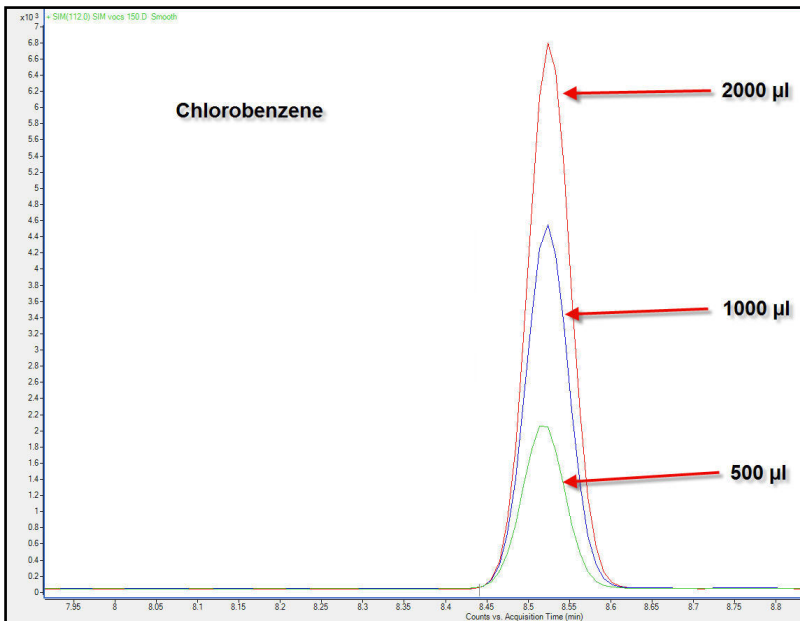


Bild 3: Chlorbenzol, m/z 112, Aufgabe unterschiedlicher Headspace-Probenvolumina von 500µL, 1000µL und 2000 µL.

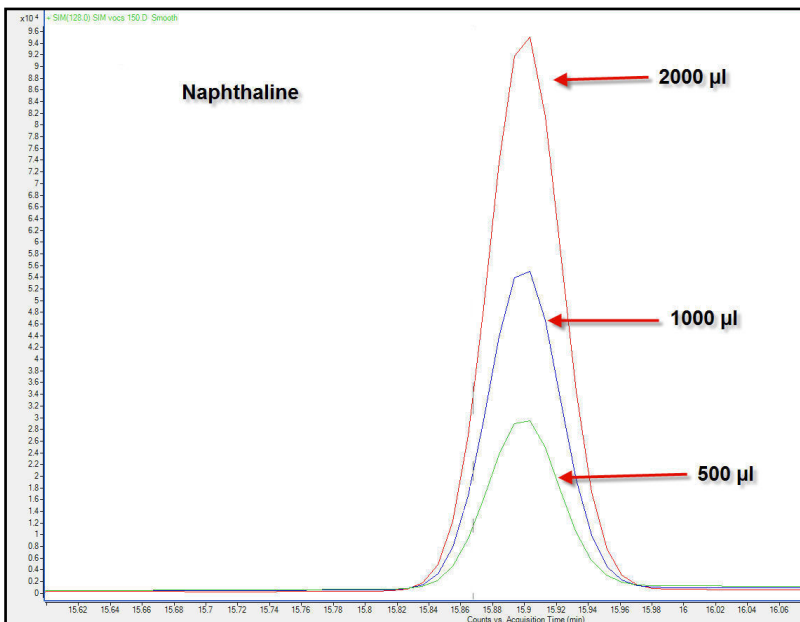


Bild 4: Naphthalin, m/z 128, Aufgabe unterschiedlicher Headspace-Probenvolumina von 500µL, 1000µL und 2000 µ

„Kryofokussierung“

Der Einbau der elektrischen Kühlfalle bewirkt letztlich eine Kryofokussierung der sehr leichtflüchtigen Komponenten. Die üblicherweise für diese Methode benutzten GC-Kapillarsäulen mit einem dicken Trennfilm (z.B. DB-624, 1.4µm Film) erzielen keine ausreichende Fokussierung der extrem volatilen Substanzen, was sich in oftmals in einer unschönen Peakverbreiterung bemerkbar macht, welche die Quantifizierung erschwert und vor allem einen negativen Einfluß auf die Nachweisempfindlichkeit hat.

Das folgende Chromatogramm (Bild 1) vergleicht die „klassische“ Headspace-Injektion (Injektionsvolumen 1000µL, Split 10:1) ohne Fokussierung mit der Kryofokussierung durch die Chromtech eTrapPlus. Der zu erzielende Gewinn an Empfindlichkeit ist deutlich sichtbar.

Die eTrap sorgt für extrem schmale Peaks und damit einhergehend eine extreme Empfindlichkeitssteigerung gerade für die sehr leicht flüchtigen, früh eluierenden Komponenten.

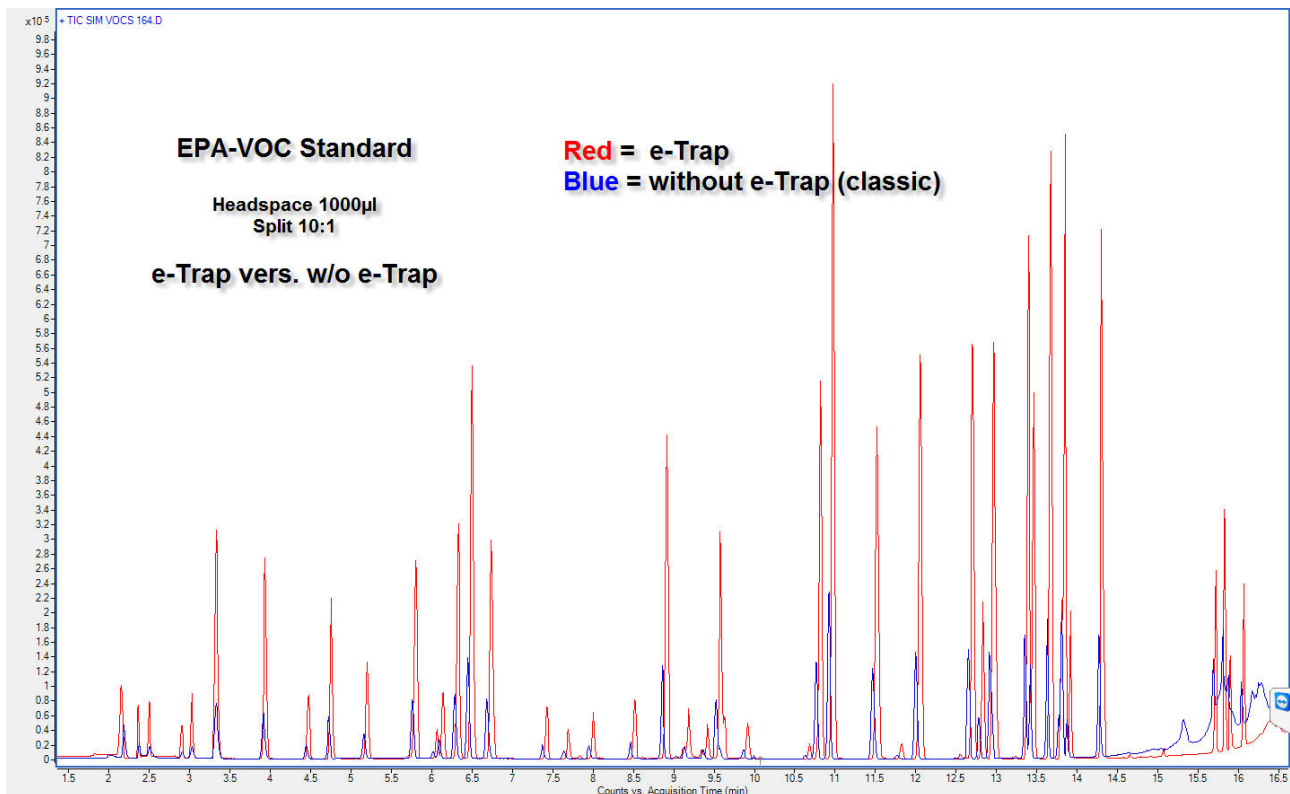


Bild 5: EPA-VOC Standard, TIC, 1000µL Headspace-Volumen, Ohne eTrap Plus (blaue Spur), mit Chromtech eTrapPlus (rote Spur)

„SPDE“

Eine weitere, deutliche Verbesserung ist durch den Einsatz der SPDE (Solid phase dynamic extraction)-Technologie möglich, d.h. die „klassische“ Headspace-Injektion wird durch ein lösemittelfreies Mikroextraktionsverfahren ersetzt, bei der eine Anreicherung der Analyte auf einer innen belegten Spritzenkanüle stattfindet. Anschließend erfolgt thermische Desorption im heißen S/SL-Injektor sowie der Probentransfer auf die analytische GC-Trennsäule. Der Unterschied wird im folgenden Chromatogramm (Bild 2) deutlich

Durch Austausch der Headspace-Spritze gegen eine Chromtech SPDE-Spritze, welche eine innen mit Trennfilm belegte Spritzenkanüle aufweist, ist eine echte Anreicherung der LHKW-Analyte gegeben. Im Gegensatz zur statischen Headspace-Analytik, stellt die SPDE-Technik ein dynamisches Extraktionsverfahren dar, bei dem durch kontinuierliche, automatische Pumpbewegung des Spritzenkolbens immer ein Aliquot des Dampfraums durch die Spritzenkanüle gezogen wird. Dabei kommt es analog zur verwandten SPME-Technik zu Lösungsvorgängen der Analyte in der SPDE-Phase, einhergehend mit einer Anreicherung dieser Komponenten. Bedingt durch die Tatsache, daß die SPDE-Spritzenkanüle aus robustem Edelstahl gefertigt ist, lässt sich diese in einem weiteren Ausbauschnitt (SPDE Extraction Cooler, <https://tinyurl.com/y5qsnmwt>) mittels Peltier-Kühler auf bis zu -20°C kühlen, wie das folgende Bild zeigt:

Diese zusätzliche Form der Immobilisierung durch die niedrige Temperatur führt schliesslich zu der extremen Verbesserung der Nachweisgrenze für insbesondere die leichtflüchtigen LHKW wie Vinylchlorid, Dichlorfluorethen, etc.

In den nachfolgenden Chromatogrammen wird der Einfluß von sowohl der eTrap Plus in der ersten Ausbaustufe sowie nachfolgend die Extraktion mittels SPDE-Kanüle dargestellt:

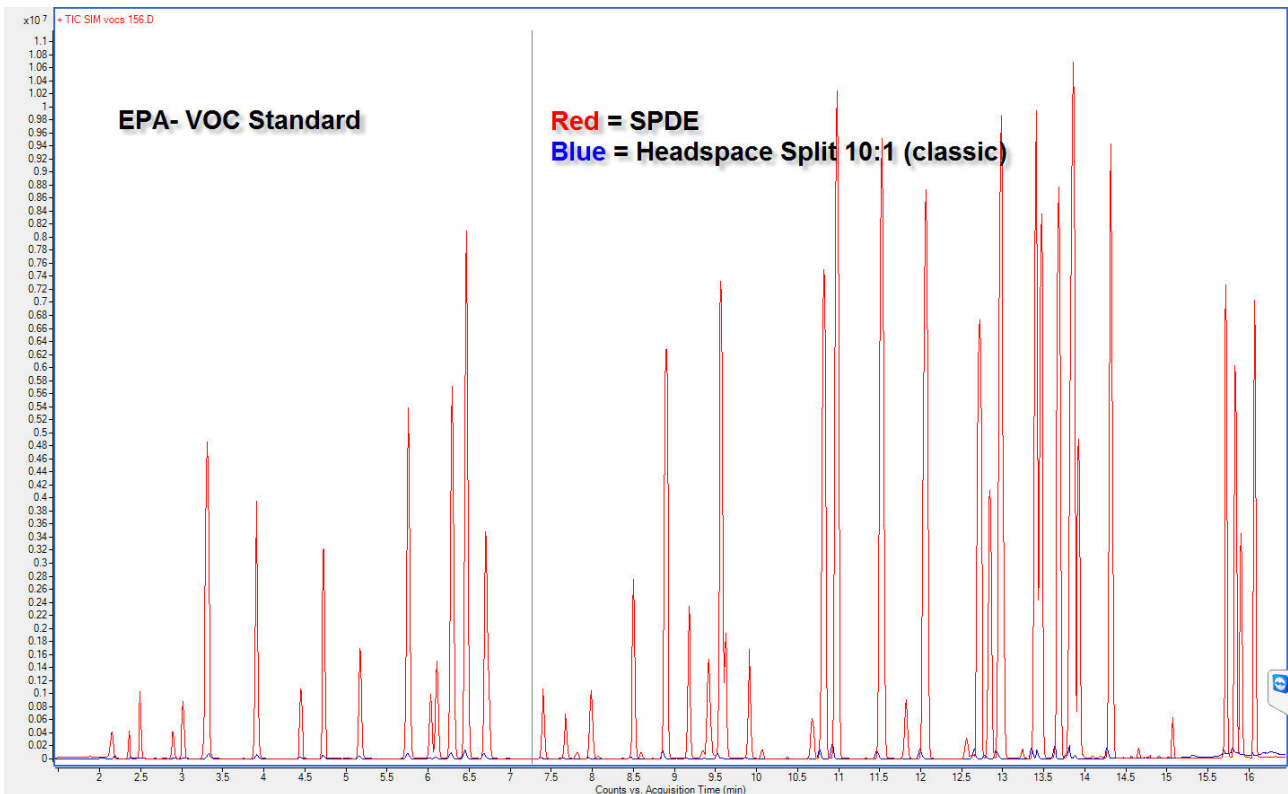


Bild 6: EPA-VOC Standard, TIC, Vergleich „klassische“ Headspace-Injektion, Split 1:10 (blaue Spur) mit SPDE-Injektion (rote Spur)

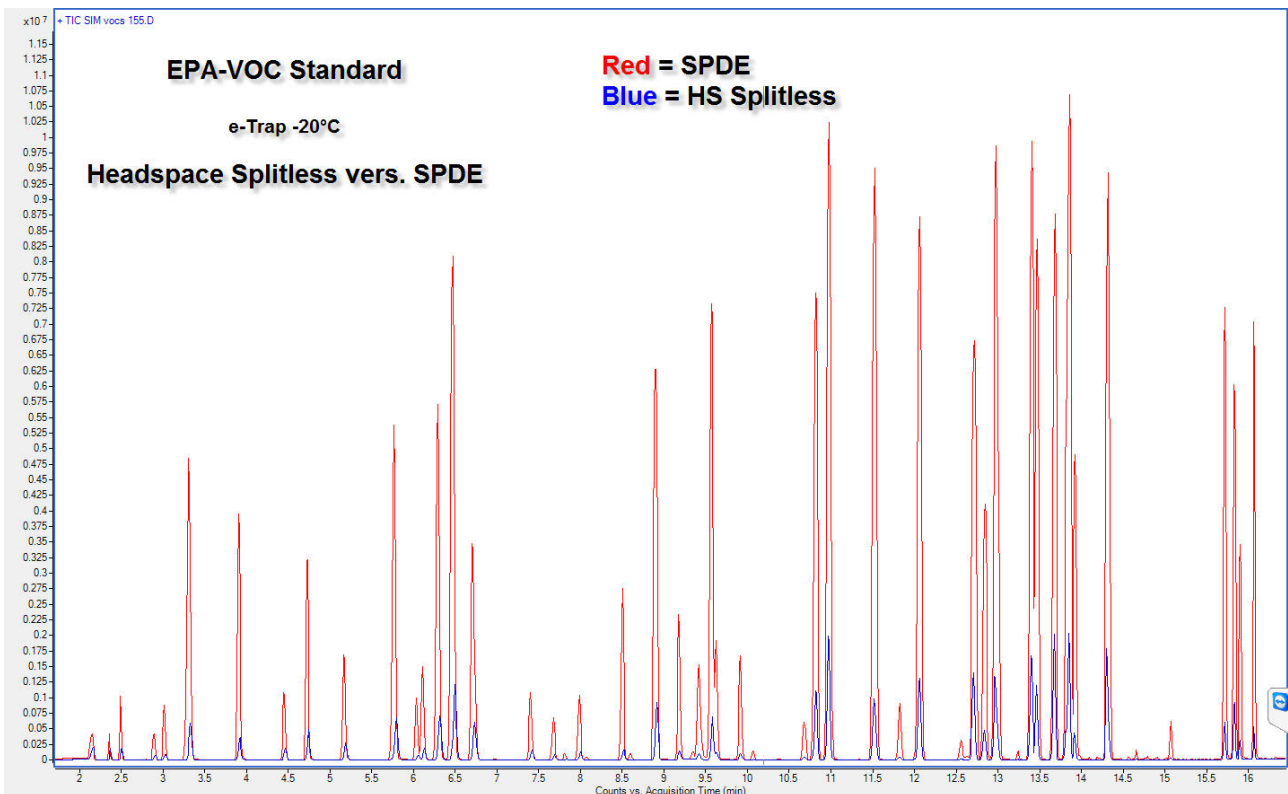


Bild 7: EPA-VOC Standard, TIC, Vergleich „klassische“ Headspace-Injektion, Splitlos (blaue Spur) mit SPDE-Injektion (rote Spur)

FAZIT

Die oben gezeigten Beispiele machen deutlich, daß durch gezielten Einsatz der Chromtech eTrap Plus, sowie die zusätzliche Umstellung der „klassischen“ Headspace-Analytik auf die SPDE-Technik, im Idealfall noch ergänzt um den SPDE Extraction Cooler, jeweils mit jedem Ausbauschritt eine enorme Empfindlichkeitssteigerung, speziell für die sehr leichtflüchtigen Substanzen im Rahmen der LHKW-Analytik einhergeht.

Der Einbau der eTrap Plus macht dabei keinerlei Änderung an der bestehenden Headspace-Methode nötig, der Vorteil der deutlich gesteigerten Empfindlichkeit und Verbesserung der Peakform für die extrem leichtflüchtigen Komponenten ist jedoch unmittelbar vorhanden. Durch Umstellung von der Headspace-Injektion auf die SPDE-Technologie und der damit verbundenen Möglichkeit der gekühlten Kanüle wird das Anwendungsspektrum erweitert und die Empfindlichkeit noch weiter gesteigert.



Chromtech shall not be liable for errors contained herein or for incidental or consequential damages in connection with the furnishing, performance, or use of this material.

Information, descriptions, and specifications in this publication are subject to change without notice.

© Chromtech - Analytical Instruments GmbH, 2019