

**GIT**  
SPEZIAL

# CHROMATOGRAPHIE

GERÄTE UND REAGENZIEN IN METHODE UND ANWENDUNG

© GIT VERLAG GMBH  
RÖSSLERSTRASSE 90  
64293 DARMSTADT  
GIT CHROMATOGRAPHIE  
13 (1993) 60-62

S O N D E R D R U C K

**R. CIUPE,  
J. SPANGENBERG,  
J. WOELKE,  
G. WILD, T. MEYER**  
**Gaschromatographische  
Simultanbestimmung  
flüchtiger aromatischer  
und halogener  
Kohlenwasserstoffe mit  
ECD und FID**

# Gaschromatographische Simultanbestimmung flüchtiger aromatischer und halogenierter Kohlenwasserstoffe mit ECD und FID

Simultane Determination of Volatile Aromatic and Halogenated Hydrocarbons by ECD and FID

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

**Key words:** Pneumatische Schaltung, ECD-FID-Kopplung, LCKW, BTX, Head-Space, Boden-Wasseranalyse

Pneumatic switch, ECD-FID joint, VCH, BTX, Head-Space, Soil-Water Analysis

## Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel beschreibt den Einsatz eines pneumatischen Schaltsystems aus einem mit multidimensionaler Chromatographie ausgerüsteten PE-8000 Gaschromatographen, zur parallelen Kopplung zweier Detektoren (ECD und FID) an der Kapillartrennsäule.

Das System wurde an der getrennten Detektion von BTXen und LCKWs in Wasser- und Bodenproben überprüft.

## Summary

The PE-8000 GC multidimensional chromatography pneumatic switching component was used to joint the capillary separation column to two parallel Detectors (ECD and FID) arrangement. With the appropriate choice of mid-point switching pressure in order to get the best out of the two detectors, a simultan determination of volatile aromatic and chlorinated compound from water and soil samples has been performed.

## 1. Einleitung

Der Trend zur High-Tech Umweltanalytik hält in Wechselwirkung zu den gesetzlichen Regelungen zum Schutz unserer Umwelt und zur Freude der Gerätehersteller ungebrochen an. Das Angebot an leistungsfähigen Geräten und Anlagen ist groß und paßt sich den ständig steigenden Ansprüchen der Spurenanalytik an. Aufgrund seiner hervorragenden Leistungsmerkmale ist dem sogenannten pneumatischen Säulenschaltssystem zweifellos eine Vorrangstellung einzuräumen.

Die Untersuchung auf *BTX-Aromaten: Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol* etc. und *LCKWs: Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen* etc. gehört zum Standarduntersuchungsprogramm von Altlasten [1] und ist auch als Summenparameter aussagekräftig. Chlorierte Kohlenwasserstoffe sind im Umfeld von bis zu 10% der Deponien (teilweise mit hohem Anteil) nachgewiesen worden. Als Bestandteil von Mineralölprodukten findet man die BTXen häufig in stark kontaminierten Umweltproben im Bereich von Tankstellen. Aus der Analyse derartiger Proben ergeben sich sehr komplexe Chromatogramme. Um ein Auftreten von Peaküberlagerungen zu vermeiden, ist es für die Routineanalytik sinnvoll, die Stoffgruppen mit ausgeprägtem Schädlichkeitspotential (z. B. LCKWs) aus einem komplexen Stoffgemisch abzutrennen. Die Simultanteilung über zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität weist auf eine Überlagerung hin, ohne zu einer Entlastung der Chromatogramme zu führen. Eine Anordnung zweier zum ECD und FID parallel gekoppelter Säulen, war von KREBS, SCHNEIDER und SCHUMANN [2] zur Bestimmung von BTXen und LCKWs aus Bodenluft eingesetzt worden. Das Pro-

blem der schweren Zuordnung der Peaks bei parallel gekoppelten Trennsäulen [3] führte zum Lösungsansatz. Zur simultanen Bestimmung der BTXen und LCKWs wurde eine hochauflösende Kapillarsäule mit parallel gekoppeltem ECD und FID eingesetzt. Die Kopplung der Trennsäule mittels multidimensionalem GC-Säulenschalter zu den Detektoren ermöglichte die Optimierung des Eluatstromes entsprechend der ECD- und FID-Linearitätseigenschaften.

## 2. Die pneumatische Schaltungsverbindung von Kapillartrennsäulen an FID und ECD

Zur regelbaren Kopplung der Kapillarsäule mit den Detektoren wurde der programmierbare pneumatische Schalter verwendet, der herkömmlich in der multidimensionalen gaschromatographischen Analyse eingesetzt wird (Abb. 1).

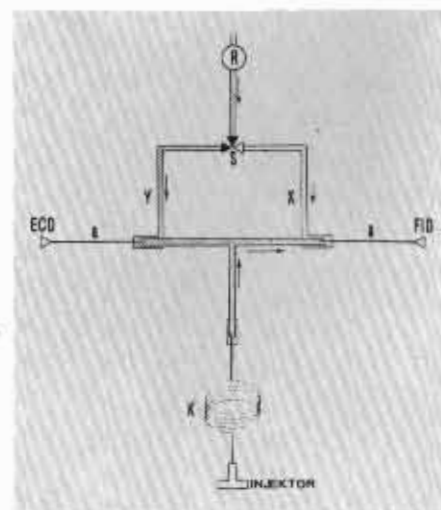


Abb. 1: Schematische Darstellung einer pneumatischen Schalt- und Regeleinrichtung  
R = Schalldruckregler  
S = X-Y Schalter  
a = Transferkapillare  
K = GC-Kapillartrennsäule

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

Die 20 cm Länge und der 0,2 mm Durchmesser der beiden Transferkapillaren sind den Maßen der Trennkapillare angepaßt. Beim beschriebenen System bewirkte ein Druck von 17 kPa ein Trägergasströmungsverhältnis von ECD zu FID von 1 zu 10. Die Änderung des Schalldruckes mittels R zwischen 0 und 20 kPa ermöglichte eine Anpassung der Strömungsverhältnisse zwischen ECD und FID (Abb. 2). Bei einem Schalldruck von 0 kPa wirkt die Kopplung als einfaches T-Stück. Eine Schaltung auf Arm X „nur durch Knopfdruck“ hat auf das vorher eingestellte Verhältnis eine umgekehrte Wirkung. Daraus läßt sich schließen, daß der totale Sperrzustand „Transfer“ oder „Cut“ als single Detektor (ECD oder FID) wirkt.

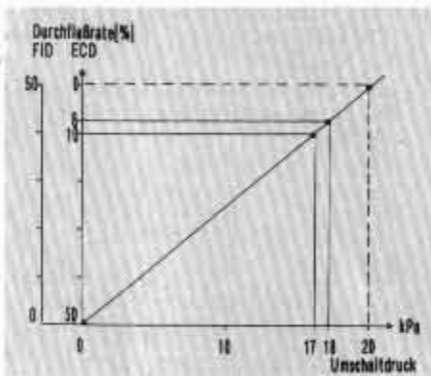


Abb. 2: Verhältnis Schalldruck-Durchflußrate (Schaltung auf Arm Y)

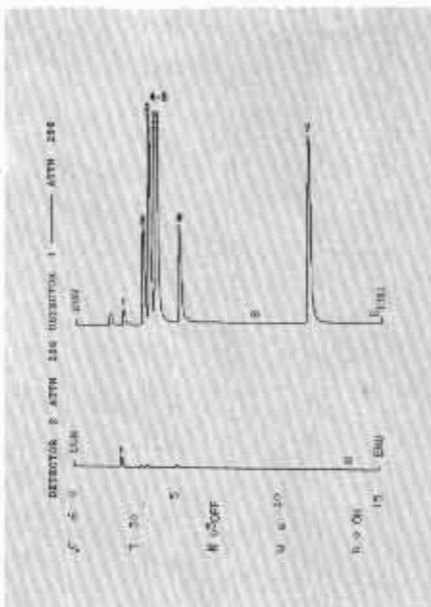


Abb. 3: Parallel-Chromatogramme einer Testmischung von LCKWs

1. Dichlormethan
2. Trichlormethan
3. 1,1,1-Trichlorethan
- 4.-5. Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan
6. Trichlorethylen
7. Tetrachlorethylen

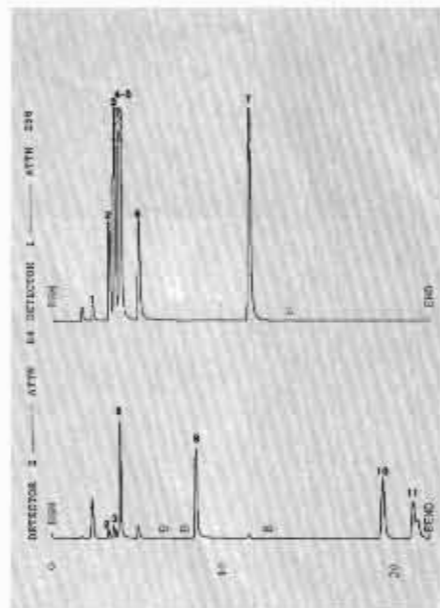


Abb. 4: Parallel-Chromatogramme einer Testmischung von LCKWs und BTXen

8. Benzol
9. Toluol
10. Ethylbenzol
11. Xylole

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Geräte und Meßbedingungen

Gaschromatograph PE 8700, PTV-Injektor und Multidimensionale-Gaschromatographie Ausrüstung: Heart-Cut. Head-Space Thermostat TCS Labor Technik BARKEY  
50 ml Glasampullen mit Bördelkappe  
Säule: 50 m QC3BPX5.025  
ECD-Temperatur: 300 °C  
FID-Temperatur: 300 °C  
ECD/FID-Kopplung: parallel  
Säulentemperatur: isotherm 25 °C

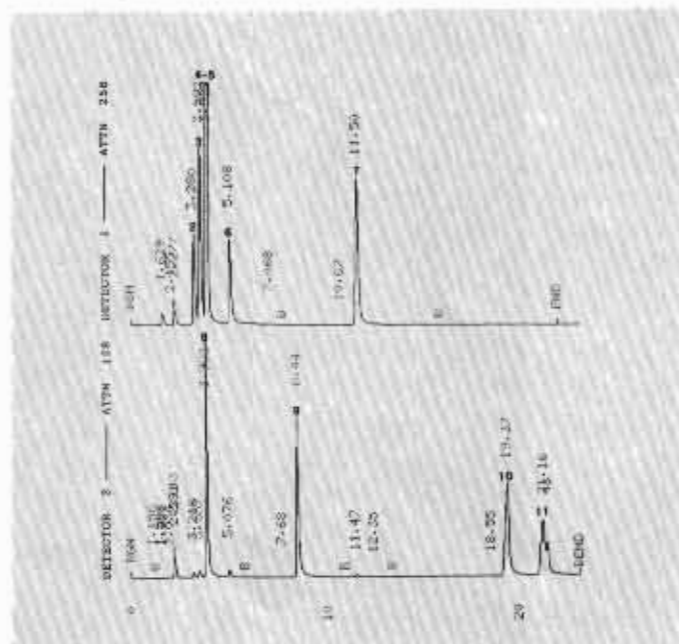


Abb. 5: Parallel-Chromatogramme einer Testmischung von LCKWs und BTXen mit modifiziertem FID-ECD-Durchflußverhältnis von ca. 8/1

Temperaturprogramm: 25 °C (7 min); mit 20 °C/min auf 200 °C (1 min)  
Trägergas: Helium (180 kPa), 35 cm/s  
Schalldruck: 17 bzw. 18 kPa  
Injektion: 200 µl Dampfphase  
Head-Space Temperierung: 70 °C; 15 min

#### 3.2 Probenvorbereitung

Es wurden Wasserproben mit einem Gehalt von 200 ppb BTX und 10 ppb LCKW eingesetzt. Für weitere Untersuchungen wurde eine 2200 ppm Mineralöl enthaltende Probe mit 20 ppb LCKW dotiert. Die statische Head-Space Technik [4-9], die eine dominierende Rolle bei der Untersuchung flüchtiger Komponenten aus der flüssigen bzw. festen Matrix spielt, wurde zur Phasentrennung benutzt. Die Probe wurde mit einer gasdichten vorbeheizten 500 µl-Hamilton 1750 LTN-Spritze eingegeben.

### 4. Ergebnisse und Diskussion

Es wurden Wasserproben mit unterschiedlichen Inhalten an BTXen und LCKWs untersucht. Die Konzentration von 20 ppb LCKW ohne Zugabe von BTXen zeigte im ECD-Chromatogramm eine gute Trennung. Vom FID wurden außer DCM keine weiteren Komponenten detektiert (Abb. 3). Eine Wasserprobe mit BTXen und LCKWs im Verhältnis 20/1 dotiert, erzeugt auf beiden Detektoren entsprechende Peaks (Abb. 4). Das Durchflußverhältnis in ECD und FID von ca. 1/10 ist zur Anpassung des Detektionsignals geeignet und wird durch 17 kPa Schalldruck erzeugt. Ein Schalldruck von 18 kPa verursacht ein 1/8 Verhältnis des ECD/FID-

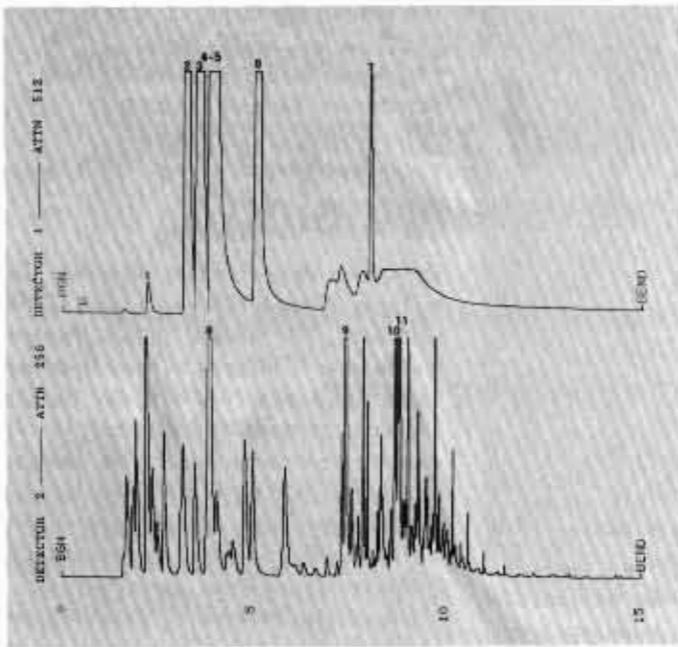


Abb. 6: Parallel-Chromatogramme einer mit Erdölprodukten belasteten Bodenprobe, zusätzlich mit 20 ppb LCKWs aufgestockt (temperaturprogrammiert).

Durchflusses und damit spürbar höhere FID-Peaks (Abb. 5). Dieses Verhältnis bzw. kleinere Verhältnisse sind bei niedrigeren Konzentrationen an LCKWs empfehlenswert. Abbildung 6 verdeutlicht die Vorteile einer gleichzeitigen Trennung von BTXen und LCKWs aus einer stark mineralölverunreinigten Probe.

#### Literatur

- [1] PUDILL, R., H. W. MÜLLER, U. ZÖLLNER: *Git Fachz. Umwelt-Technologie* **1**, 19–37 (1991)
- [2] KREBS, G., E. SCHNEIDER, A. SCHUMANN: *GIT Fachz. Lab.* **1**, 19–22 (1991)
- [3] THORSTEN, M., E. WERNER: *Chromatographie-Spektroskopie* 46–52 (1991)
- [4] GÜNTER, W.: *GIT Spezial-Chromatographie* **2**, 77–84
- [5] KOLB, B., H. KRAUSS, M. AUER: *Angewandte Chromatographie* **21**, 1–4 (1978) (Herausgeber: Perkin-Elmer)
- [6] KOLB, B.: *GIT Suppl.* **3**, 44–49 (1986)
- [7] SCHLEGELMILCH, F.: *LaborPraxis* **9**, 862–865 (1992)
- [8] CIUPE, R., C. SZANTO, S. BUGNARIU: *Rev. Roumaine de Chimie* **30**, 1053–1058 (1985)