

Explosivstoffrückstände in Wasser - Einsatz der Triple-Quadrupol- und Time-of-Flight-Massenspektrometrie

Dr. Jean-Daniel Berset¹ und Dr. Wolfram Seitz²

¹ Gewässer- und Bodenschutzlabor, Bern

² Zweckverband Landeswasserversorgung

**Explosivstoffrückstände in Wasser
- Einsatz der Triple-Quadrupol- und
Time-of-Flight-Massenspektrometrie**

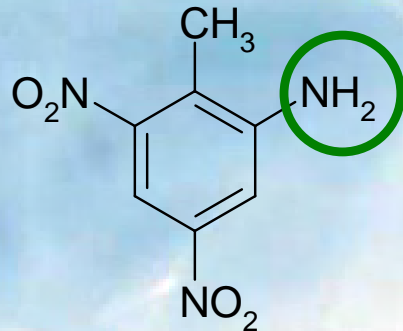
– Teil 2 –

Dr. Wolfram Seitz

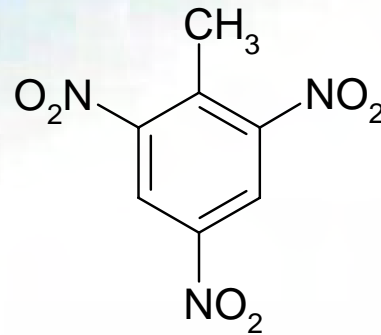
Zweckverband Landeswasserversorgung

- **Aufgabenstellung**
- **Methodik**
- **Screening nach Transformationsprodukten
mittels TOF-MS**
- **Zusammenfassung**

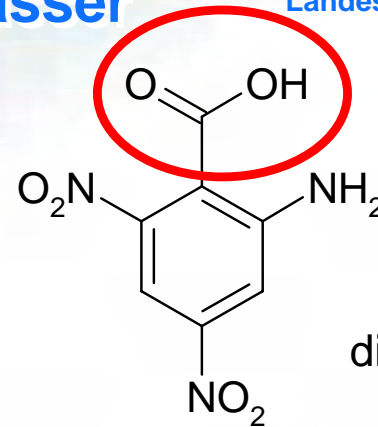
Aufgabenstellung: Screening nach TNT-Transformationsprodukten in Wasser



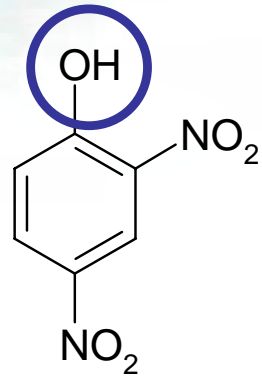
2-Amino-4,6-dinitrotoluol



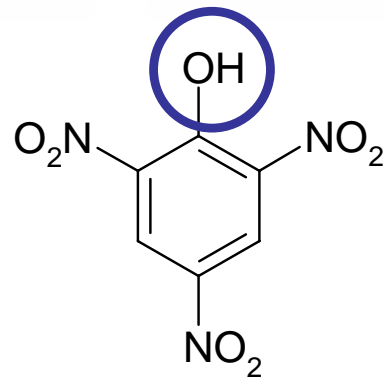
2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)



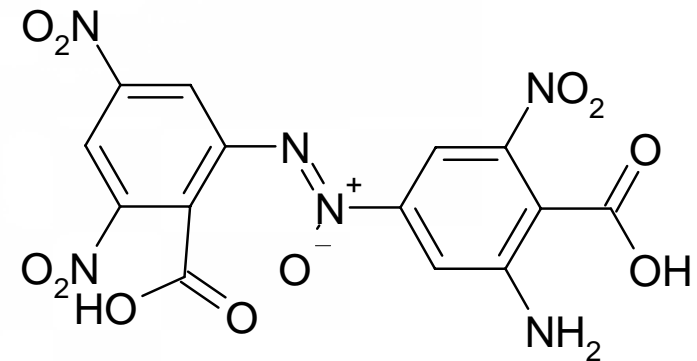
2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid



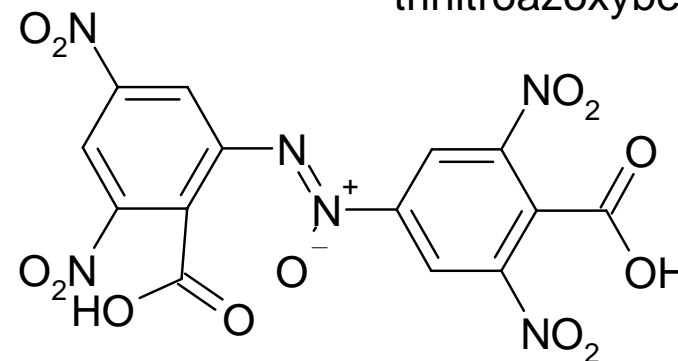
2,4-Dinitrophenol



2,4,6-Trinitrophenol (Picric acid)



5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol



2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol

1. Zusammenstellung der Screening-Analyten
2. Auswahl der Messmethode und Messbedingungen
 - Nano-Chip-LC/QTOF-MS
 - negativer Elektrospray-Modus
 - Berechnung von exakten Massen (lokale Datenbank)
3. Durchführung der Analyse
4. Auswertung der Ionenspuren
5. Verifikation der Ergebnisse
 - mittels **absolutem Score**
 - mittels MS/MS

Zusammenstellung der Screening-Analyten - Target-Substanzen

Nr.	Substanz	[M-H] ⁻
	1,3,5-Trinitrobenzol	211.99491
	1,3-Dinitrobenzol	167.00983
	2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)	226.01056
	2,4-Dinitrotoluol	181.02548
	Nitrobenzol	122.02475
	p-Nitrotoluol	136.04040
1	2,4-Diamino-6-nitrotoluol	166.06220
2	2-Amino-4,6-dinitrotoluol	196.03638
3	Diphenylamin	168.08187
4	HMX	295.03923
5	Nitroglycerin	225.99530
6	N-Nitrosodiphenylamin	197.07204
7	PETN	315.00660
8	RDX	221.02761
9	Tetryl	286.00654

Nicht mit ESI
ionisierbar

Zusammenstellung der Screening-Analyten - „Non-Target“-Substanzen

Zweckverband
Landeswasserversorgung

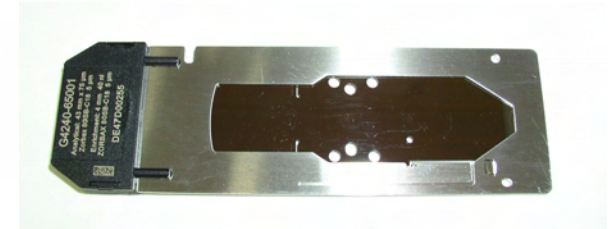


10	2,4,6-Trinitrobenzoesäure	255.98474
11	2,4,6-Trinitrophenol	227.98982
12	2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	464.99201
13	2,4-Dihydroxy-1,3,5-trinitrobenzol	243.98474
14	2,4-Dinitrobenzoesäure	210.99966
15	2,4-Dinitrophenol	183.00474
16	2,4-Dinitrotoluol-3-sulfonsäure	260.98229
17	2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure	226.01056
18	2-Hydroxy-4,6-dinitrobenzotrinitril	207.99999
19	2-Methyl-4-nitrophenol	152.03532
20	2-Nitro-4-aminotoluol	151.05130
21	4-Carboxy-2'-methyl-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	435.01783
22	4-Carboxy-5-hydroxylamino-2'-methyl-3,3',5'-trinitroazoxybenzol	421.03856
23	4-Methyl-3,5-dinitrophenol	197.02039
24	5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol	435.01783
25	MNX	205.03269
26	Mononitroso-HMX	279.04432
27	Nitrophenol	138.01967
28	o-Nitrobenzoesäure	166.01458
29	SEX	292.06472
30	Trimer	644.02510

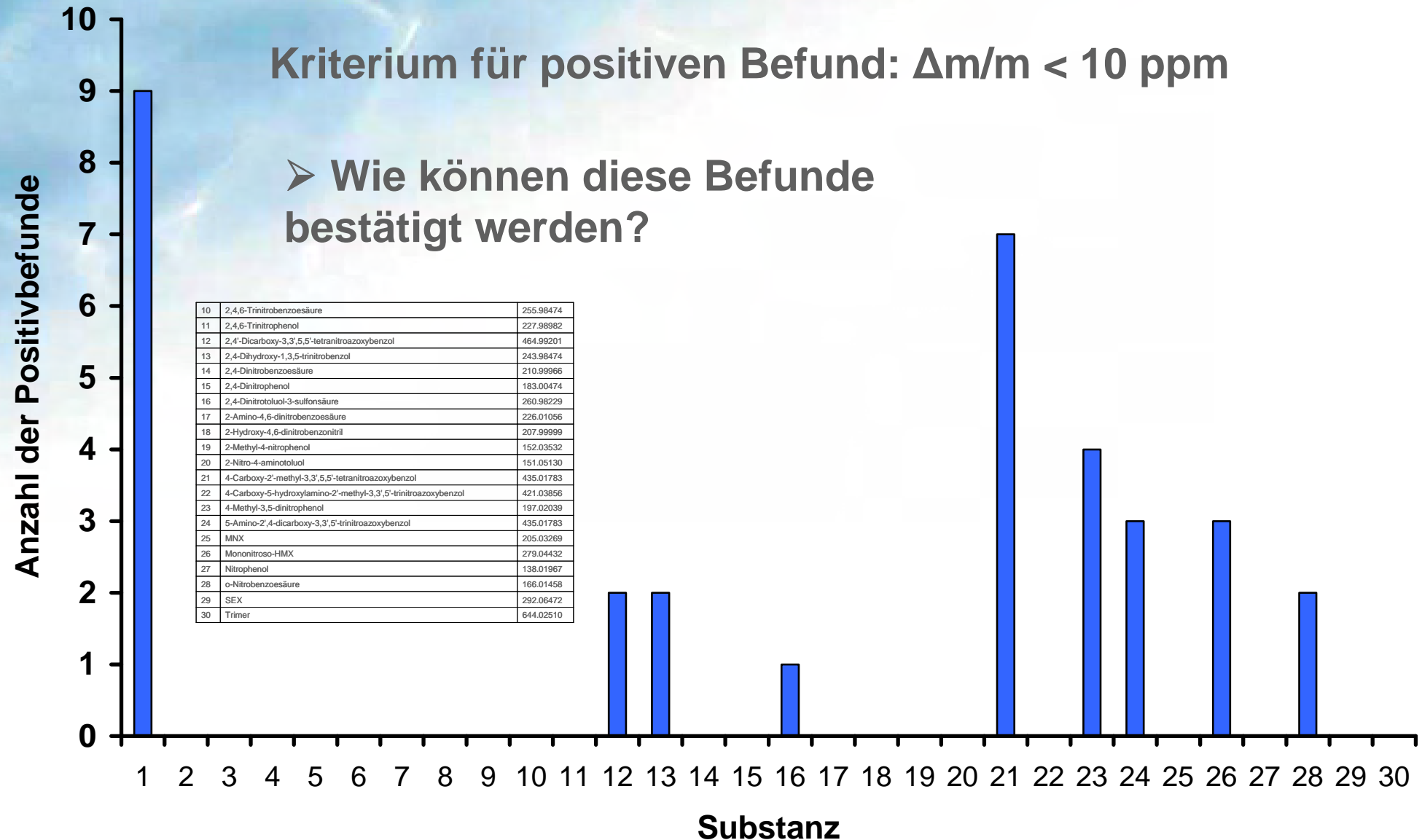
➤ Lokale Datenbank

Einsatz der Quadrupol-Time-of-Flight-Massenspektrometrie (QTOF-MS) nach Nano-Flüssigkeitschromatographie (Nano-Chip-LC)

- Trennsäule: C18, 5 μm , 75 x 50 μm , 43 mm Länge
- Eluent A: Wasser, 5 mM Ammoniumacetat
- Eluent B: Methanol, 5 mM Ammoniumacetat
- Ionenquelle: Elektrospray
- Modus: negativ
- Scan: MS-only (Resolution 10.000 bei m/z 100)
- Bereich: 50 – 1000 m/z

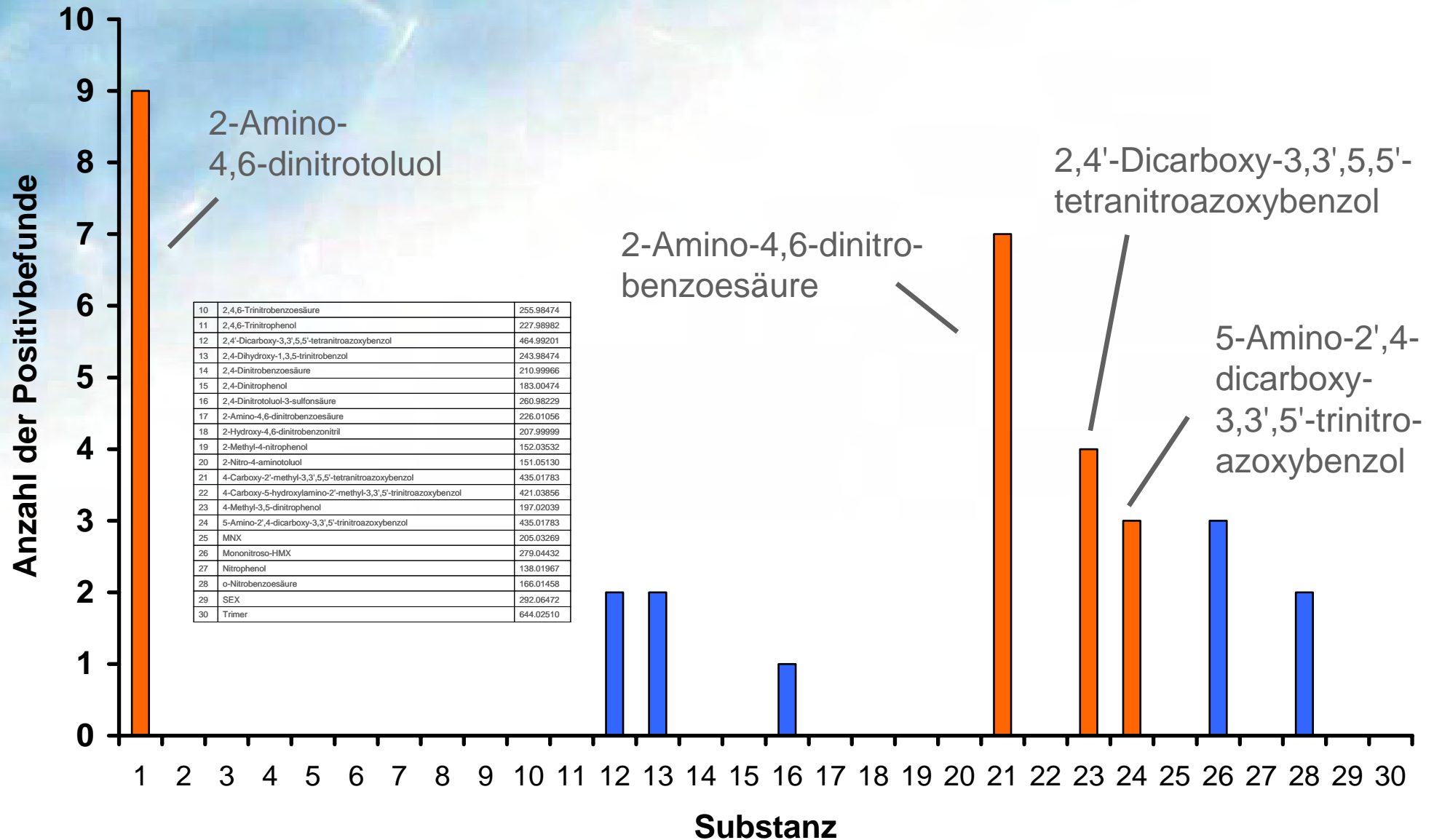


Analyse von Extrakten ausgewählter Wasserproben* (N = 18) mittels TOF-MS



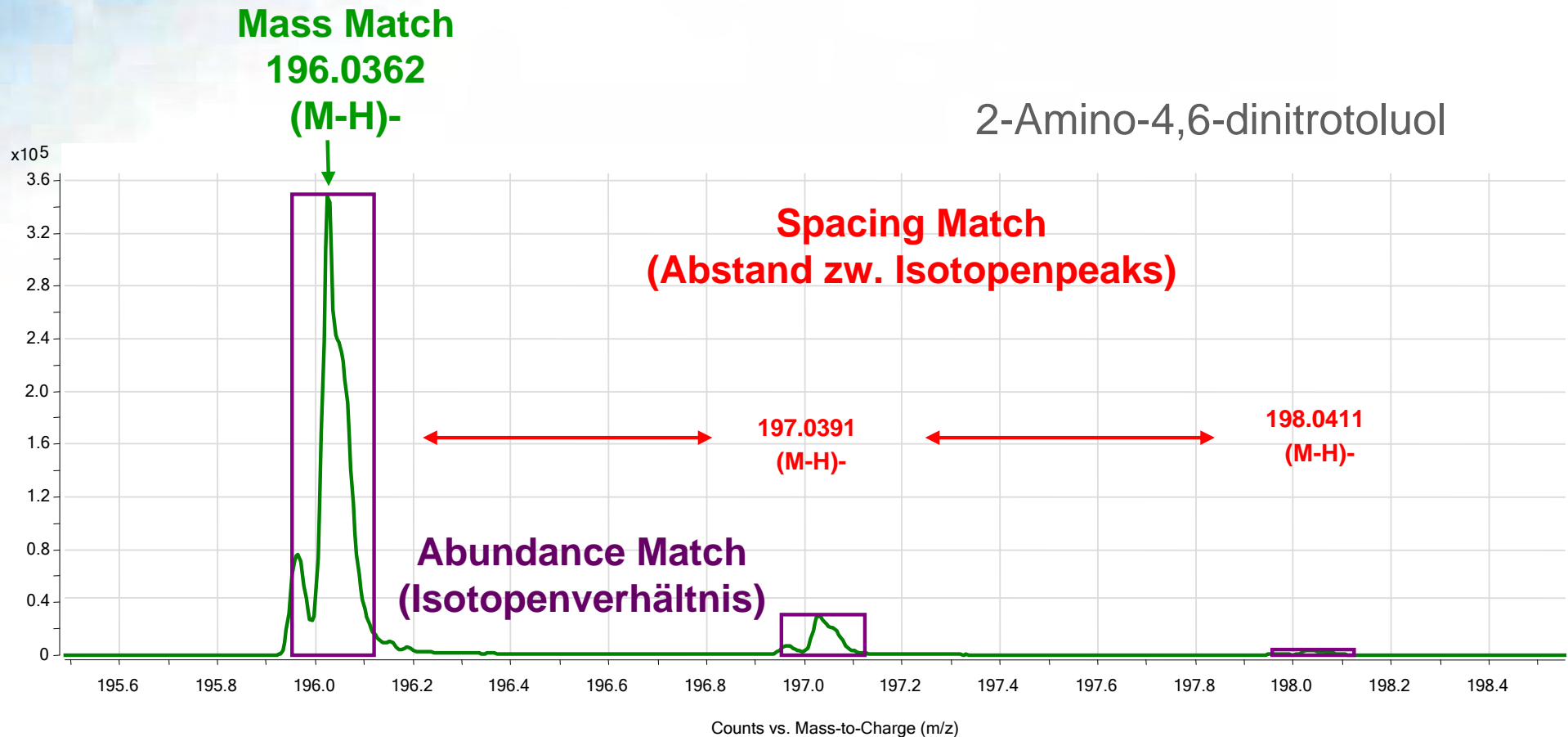
* zur Verfügung gestellt vom GBL, Bern

Bewertung mit Hilfe des absoluten Scores



Absoluter Score

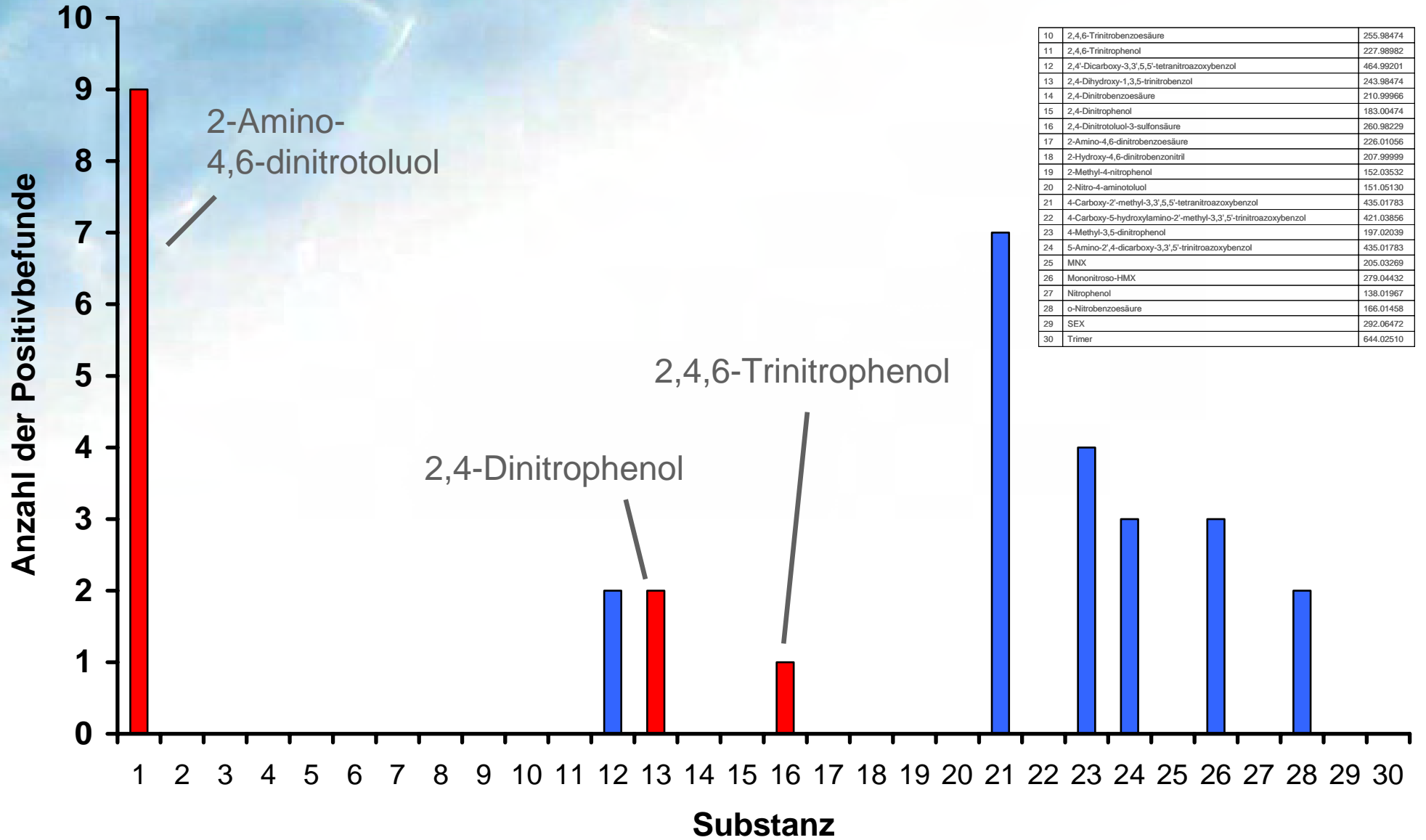
- Mass Match
 - Abundance Match
 - Spacing Match
- maximaler Score ist 100



Bestätigung mittels absolutem Score

Substanz	2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure	2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	5-Amino-2',4 dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol
Masse [u]	197,0437	227,0178	465,9993	436,0251
Masse [u] (gemessen)	197,0435	227,0176	465,9994	436,0280
Δm [ppm]	0,82	1,13	-0,27	-6,6
Score exakte Masse	99,73	99,38	99,92	65,64
Score Isotopenmuster	99,85	72,42	96,92	82,12
Score Spacing	99,94	31,22	89,73	15,01
Absoluter Score	99,82	75,45	96,64	58.29

Einsatz von Referenzsubstanzen



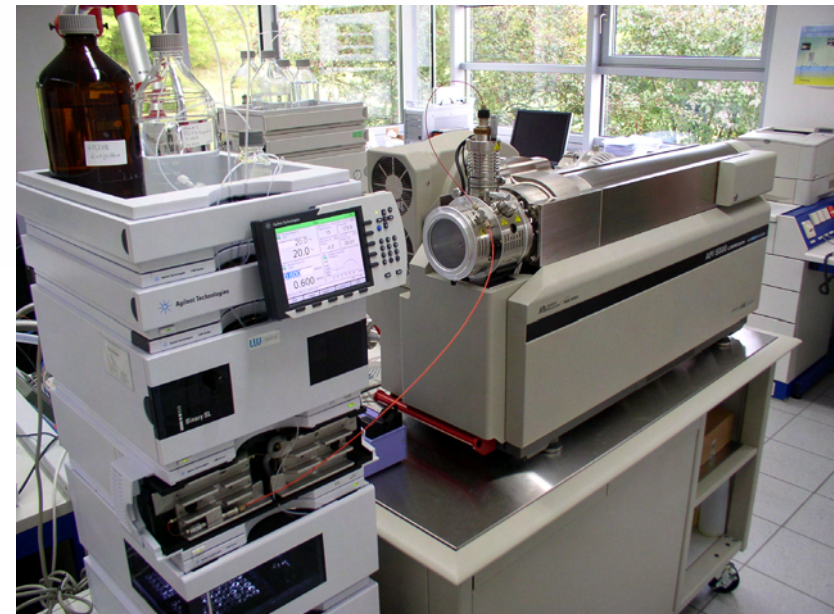
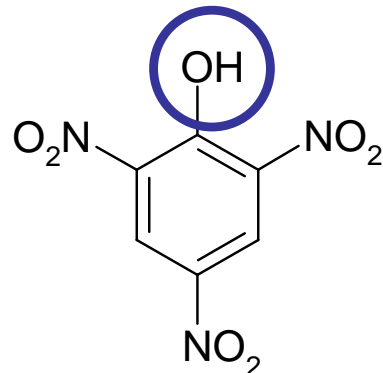
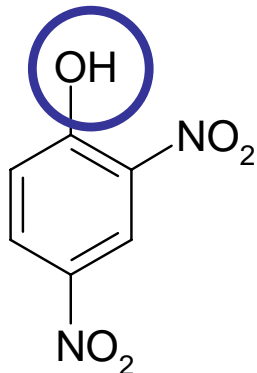
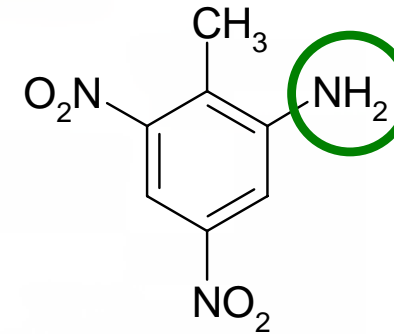
10	2,4,6-Trinitrobenzoesäure	255.98474
11	2,4,6-Trinitrophenol	227.98982
12	2,4-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	464.99201
13	2,4-Dihydroxy-1,3,5-trinitrobenzol	243.98474
14	2,4-Dinitrobenzoesäure	210.99966
15	2,4-Dinitrophenol	183.00474
16	2,4-Dinitrotoluol-3-sulfonsäure	260.98229
17	2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure	226.01056
18	2-Hydroxy-4,6-dinitrobenzonnitril	207.99999
19	2-Methyl-4-nitrophenol	152.03532
20	2-Nitro-4-aminotoluol	151.05130
21	4-Carboxy-2'-methyl-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	435.01783
22	4-Carboxy-5-hydroxylamino-2'-methyl-3,3',5'-trinitroazoxybenzol	421.03856
23	4-Methyl-3,5-dinitrophenol	197.02039
24	5-Amino-2,4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol	435.01783
25	MNX	205.03269
26	Mononitroso-HMX	279.04432
27	Nitrophenol	138.01967
28	o-Nitrobenzoesäure	166.01458
29	SEX	292.06472
30	Trimer	644.02510

Nachweis mittels Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie

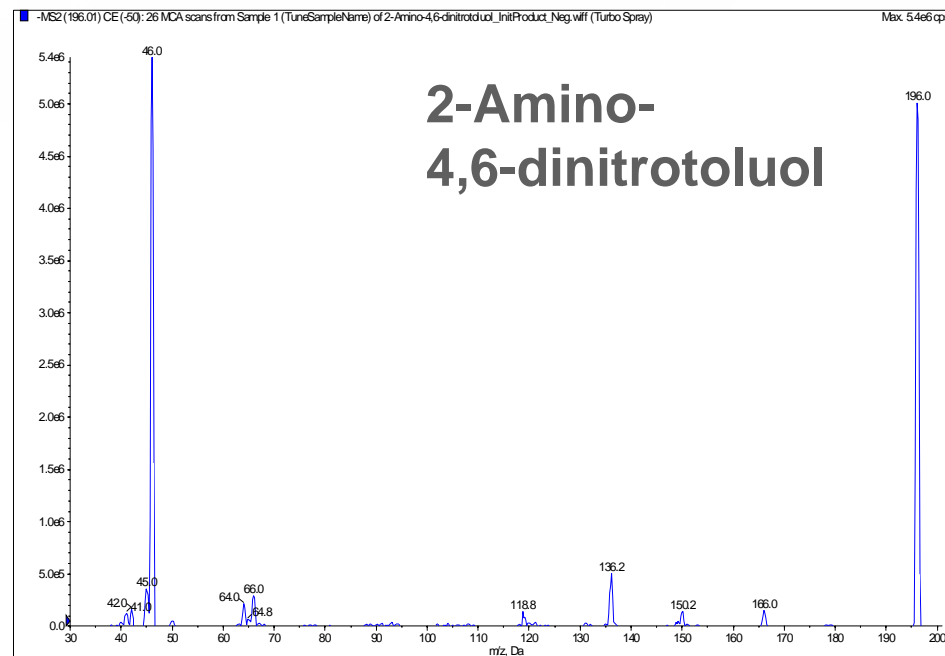
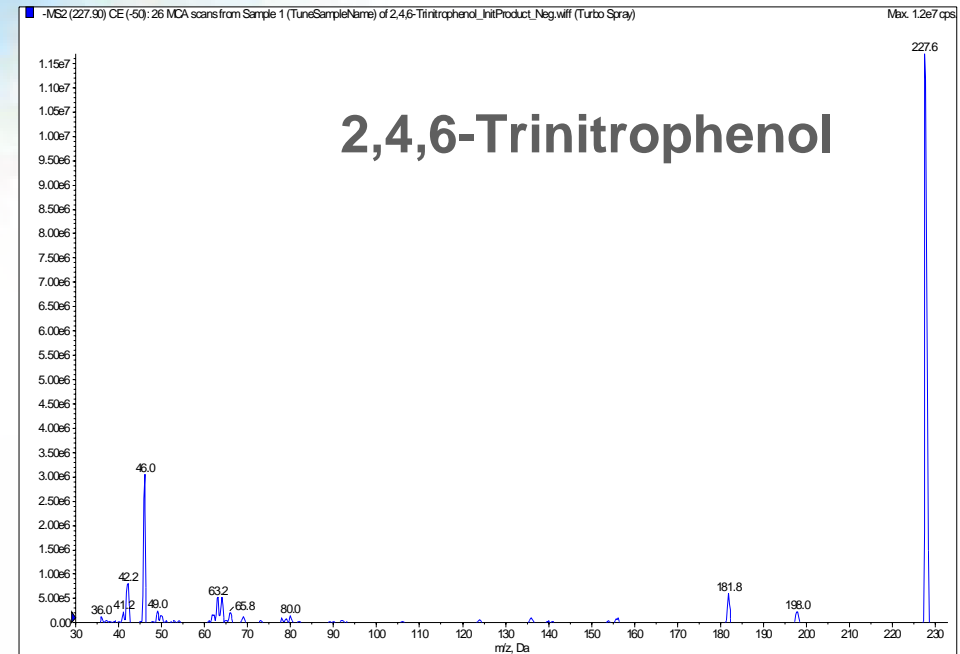
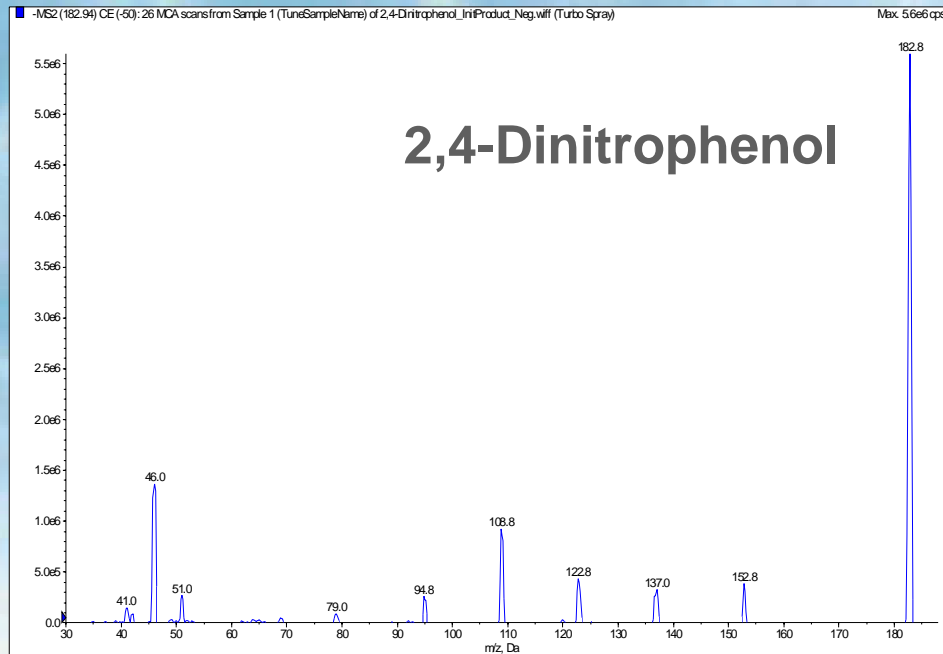
Messbedingungen:

HPLC: Agilent 1200 Series
MS: Applied Biosystems API 5000
Quelle: Elektrospray, **negativer** Modus

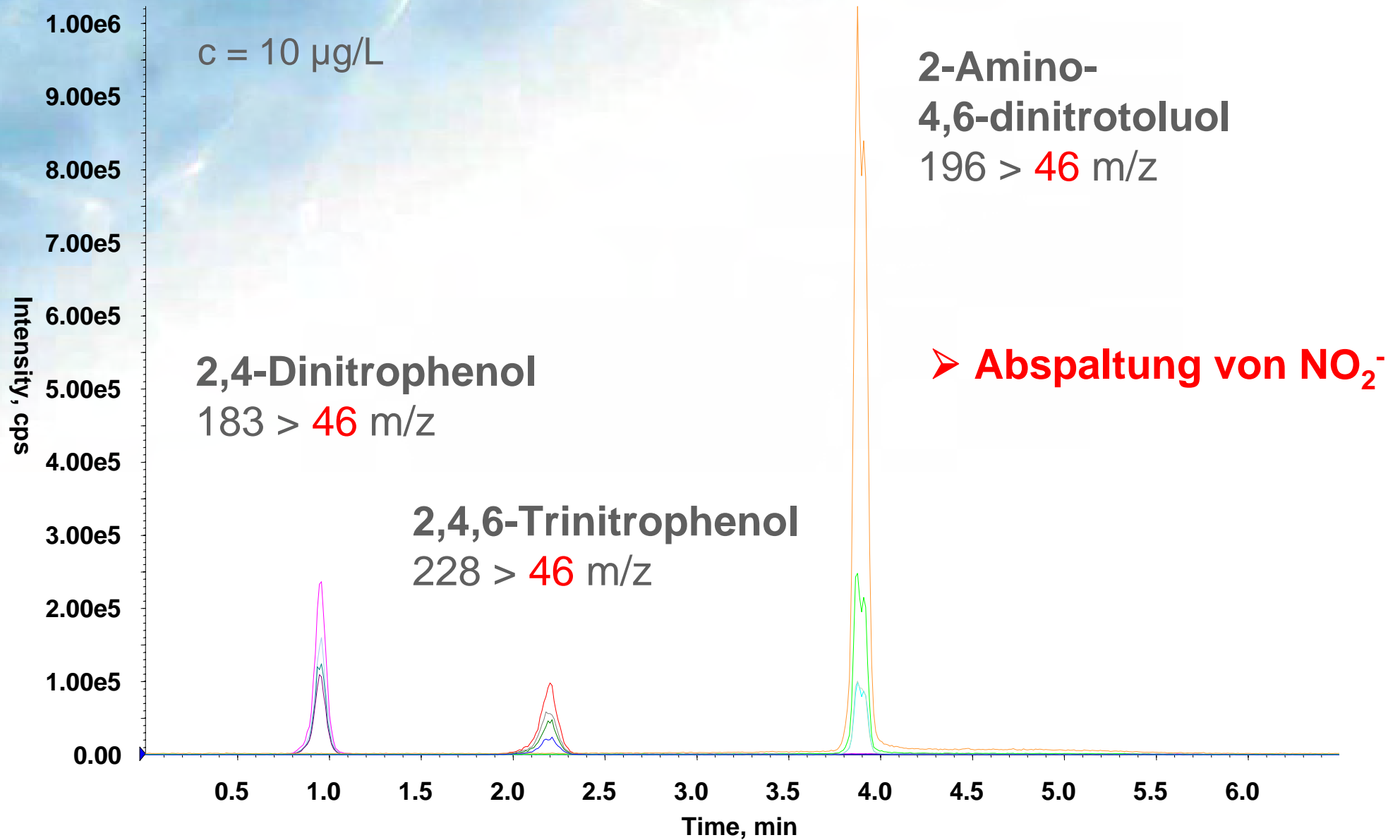
Eluent A: Wasser, 2,5 mM NH₄acetat
Eluent B: Methanol, 2,5 mM NH₄acetat
Säule: Phenomenex Synergi Fusion
50 x 2 mm, 4 μm



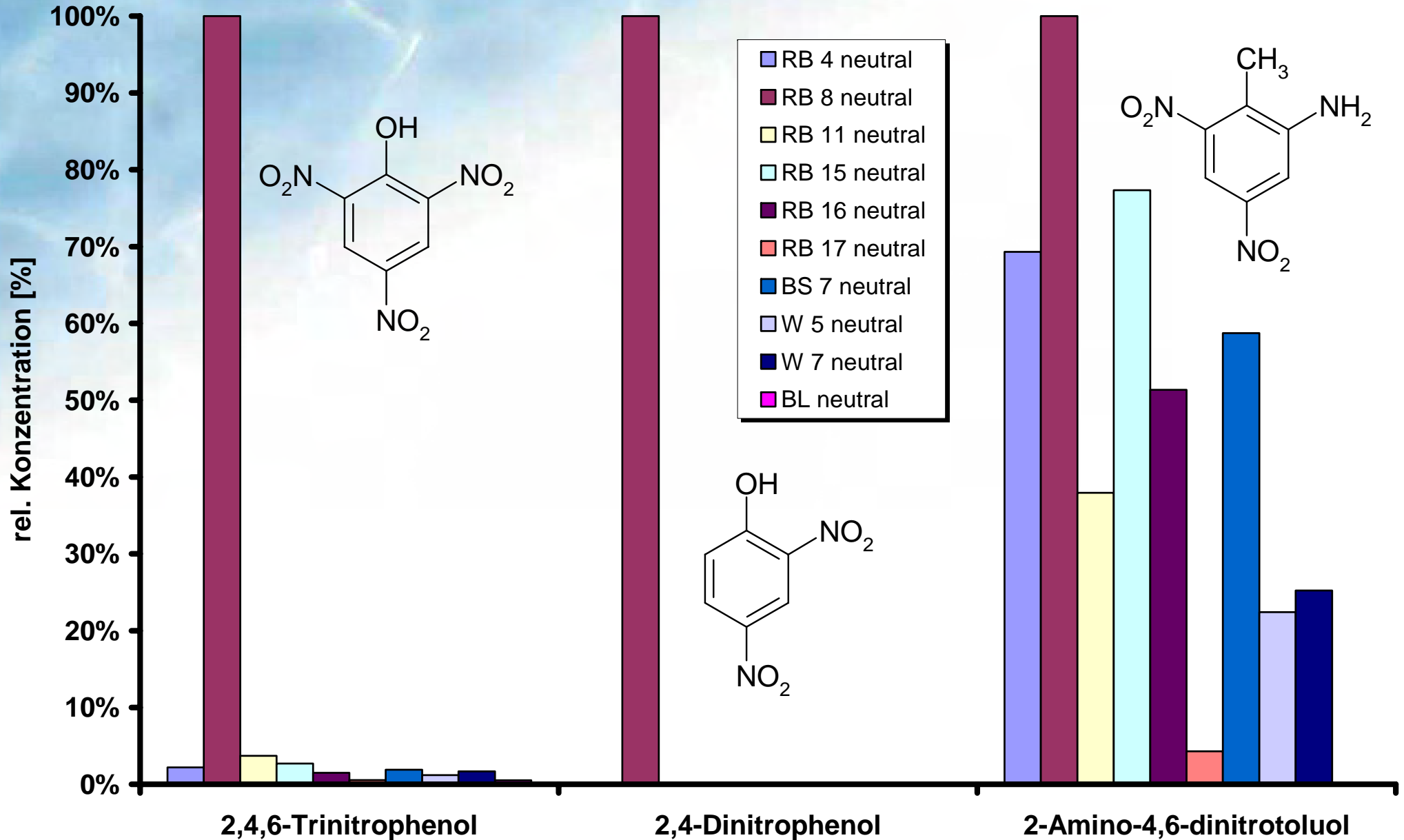
Produktionenspektren



Analyse im negativen Elektrospray-Modus mit MS/MS-Detektion



Verifizierung der Identität mittels MS/MS-Detektion unter Verwendung von Referenzsubstanzen



- Einsatz der Time-of-Flight-Massenspektrometrie nach Nano-Flüssigkeitschromatographie
 - Screening nach TNT-Transformationsprodukten
- Verifikation der Ergebnisse
 - mittels **absolutem Score**
 - mittels MS/MS
- Literatur:
 - Müller et al. (2008), GIT Labor-Fachzeitschrift 10, 899-902

Dank

Angelina Taichrib

Alexander Müller

Wolfgang Schulz

Walter Weber

**Mitarbeiter des Betriebs- und Forschungslabors
der Landeswasserversorgung**

Jean-Daniel Berset

**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit!**

