

Anreicherung von polaren PSM-Metaboliten mittels SPE

Langenauer Wasserforum 2008

Dr. Ute Beyer
Varian Deutschland GmbH
Technical Helpdesk Consumable Products

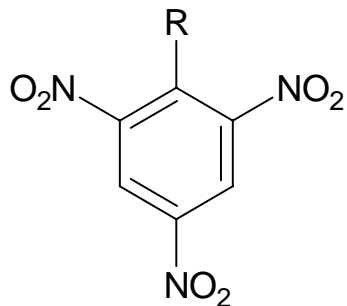
Tel. 06151-703-273
ute.beyer@varianinc.com

Analyten: je 2 µg/L

- Tetryl
- 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol
- 2,6-Dinitrotoluol
- 2-Nitrotoluol
- 3-Nitrotoluol
- 4-Nitrotoluol

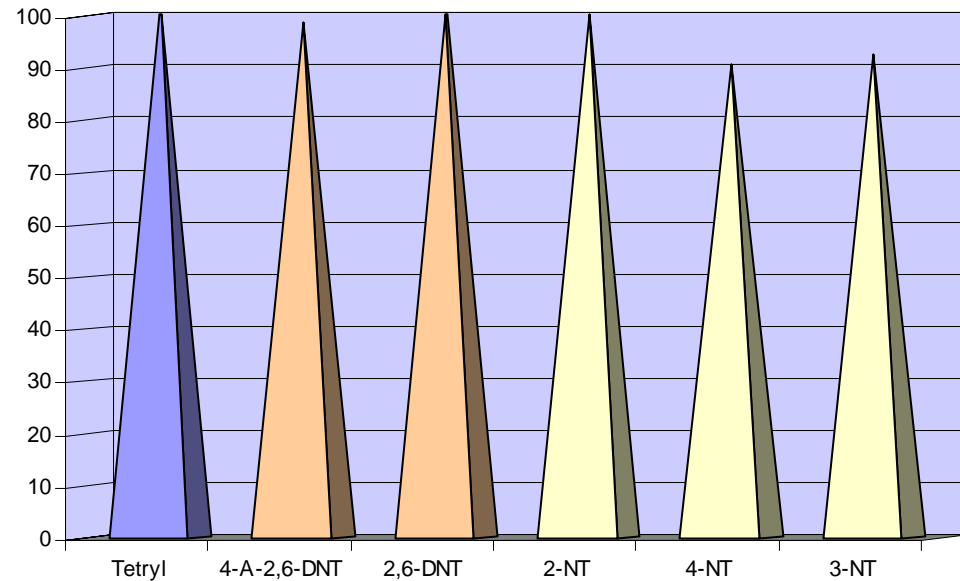
SPE mit **Bond Elut Plexa** 200mg 3mL

- Konditionierung
 - 3 mL Methanol, 3 mL Wasser
- Probenaufgabe
 - 1 L Wasser (ca. 2 h)
- Elution
 - 4 x 0,5 mL Methanol/Acetonitril 1:1



R = CH₃ : 2,4,6-Trinitrotoluol
 R = N(CH₃)NO₂ : Tetryl

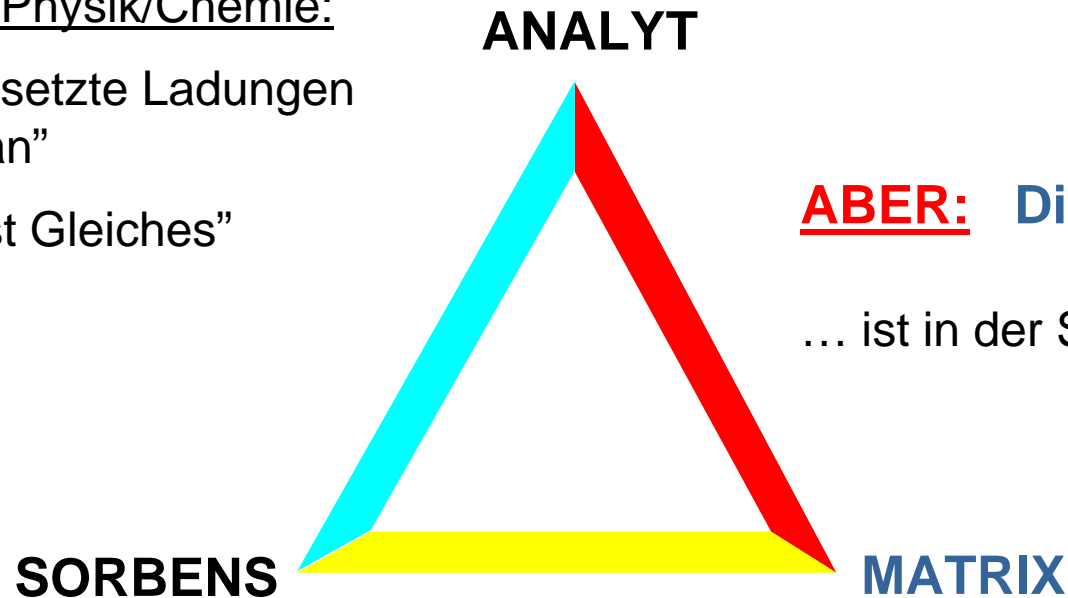
Wiederfindung [%]



Prinzipien in Physik/Chemie:

“Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich an”

“Gleiches löst Gleiches”



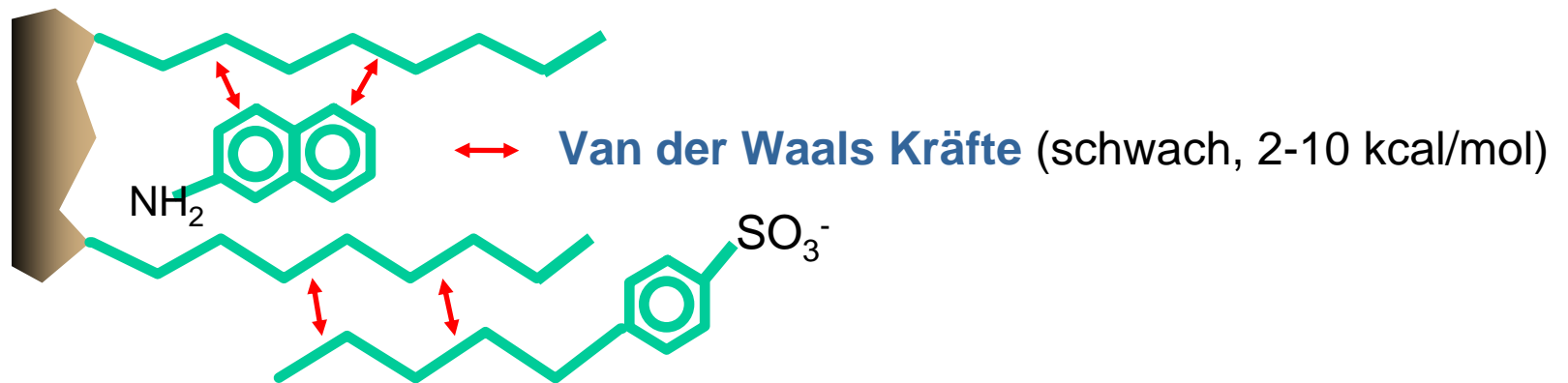
ABER: Die MATRIX ...

... ist in der SPE entscheidend !

Matrix **Wasser**: prinzipiell nur zwei mögliche Mechanismen zur Anreicherung bzw. Extraktion

- unpolarer Mechanismus
- Ionenaustausch

Basis: unpolare Wechselwirkungen (van der Waals, Dispersion) zwischen Analyt und SPE-Sorbens (C18, Polymer, Kohlenstoff)



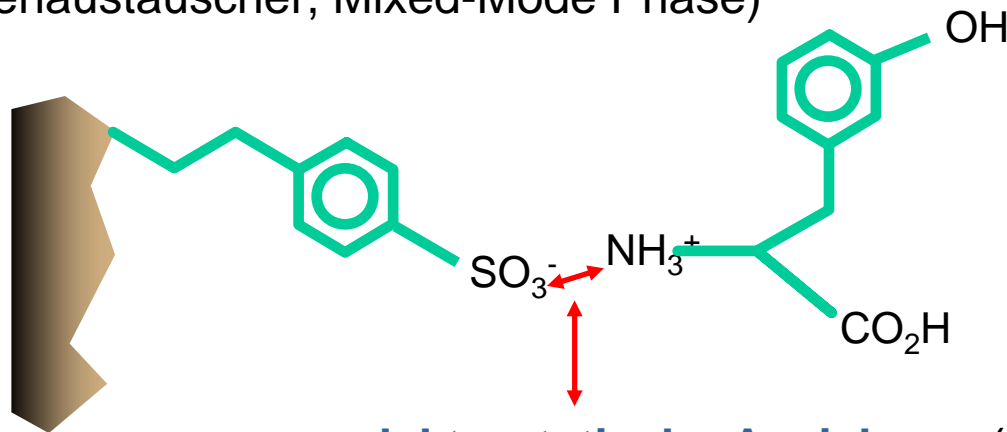
Problematisch bei polaren Analyten:

- wenig unpolare Wechselwirkungen, d.h. geringe Kapazität
- Konkurrenz durch unpolarere Begleitstoffe

Optimierungsmöglichkeiten:

- pH-Wert so einstellen, dass der Analyt ungeladen vorliegt
- größere Sorbensmenge nehmen
- Aussalzen

Basis: elektrostatische Anziehung zwischen Analyt und SPE-Sorbens (Ionenaustauscher, Mixed-Mode Phase)



elektrostatische Anziehung (stark, 50-200 kcal/mol)

Kritische Faktoren:

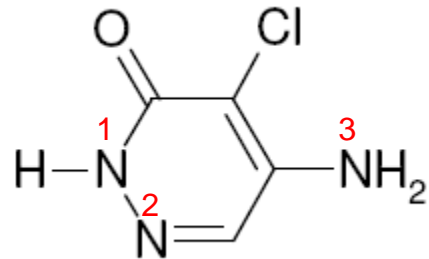
- langsame Kinetik
- Konkurrenz durch ionische Begleitstoffe (Salze, Huminstoffe)
- pH-Wert

Optimierungsparameter:

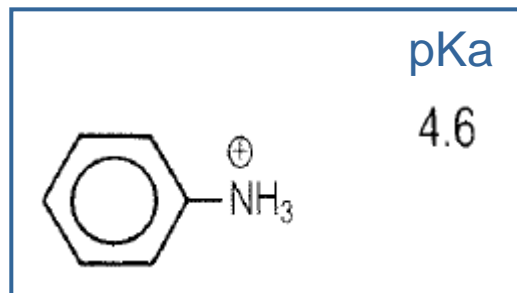
- langsamer Durchfluss
- hohe Sorbensmenge
- strenge Kontrolle von pH-Wert und Ionenstärke

Ist das Molekül ionisierbar oder nicht?

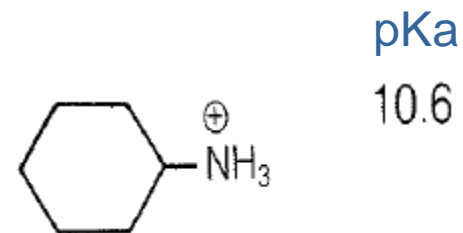
- Desphenylchloridazon (Chloridazon Metabolit B)



Es könnte evtl. protonierbar sein am Stickstoff 3



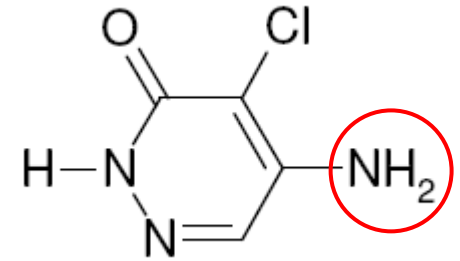
???



Möglichkeiten für die SPE

unpolarer Mechanismus:

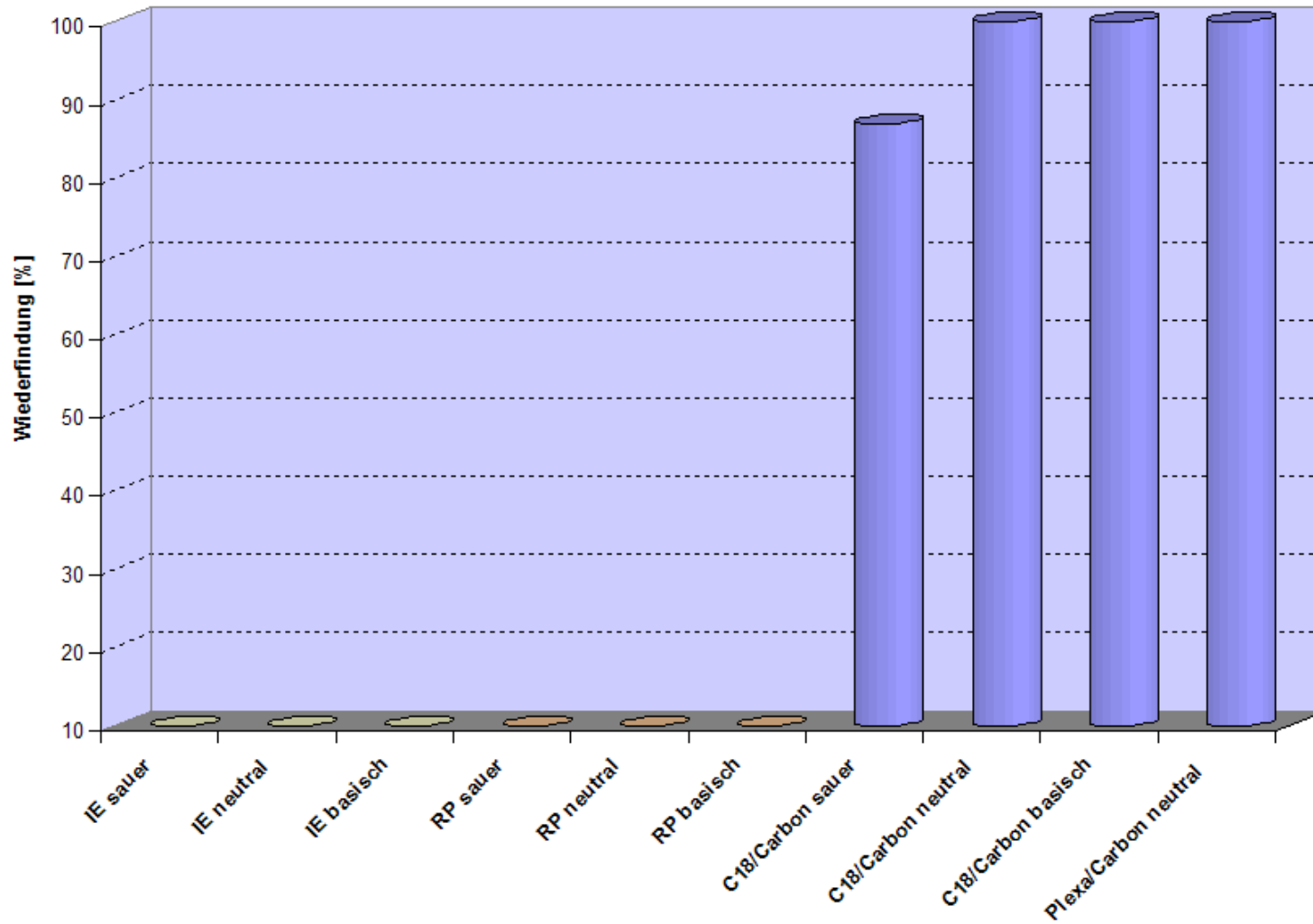
- pH-Wert so einstellen, dass das Molekül ungeladen ist
 - $\text{pH} > \text{pKs} + 2 \Rightarrow 6,6$ oder 12,6



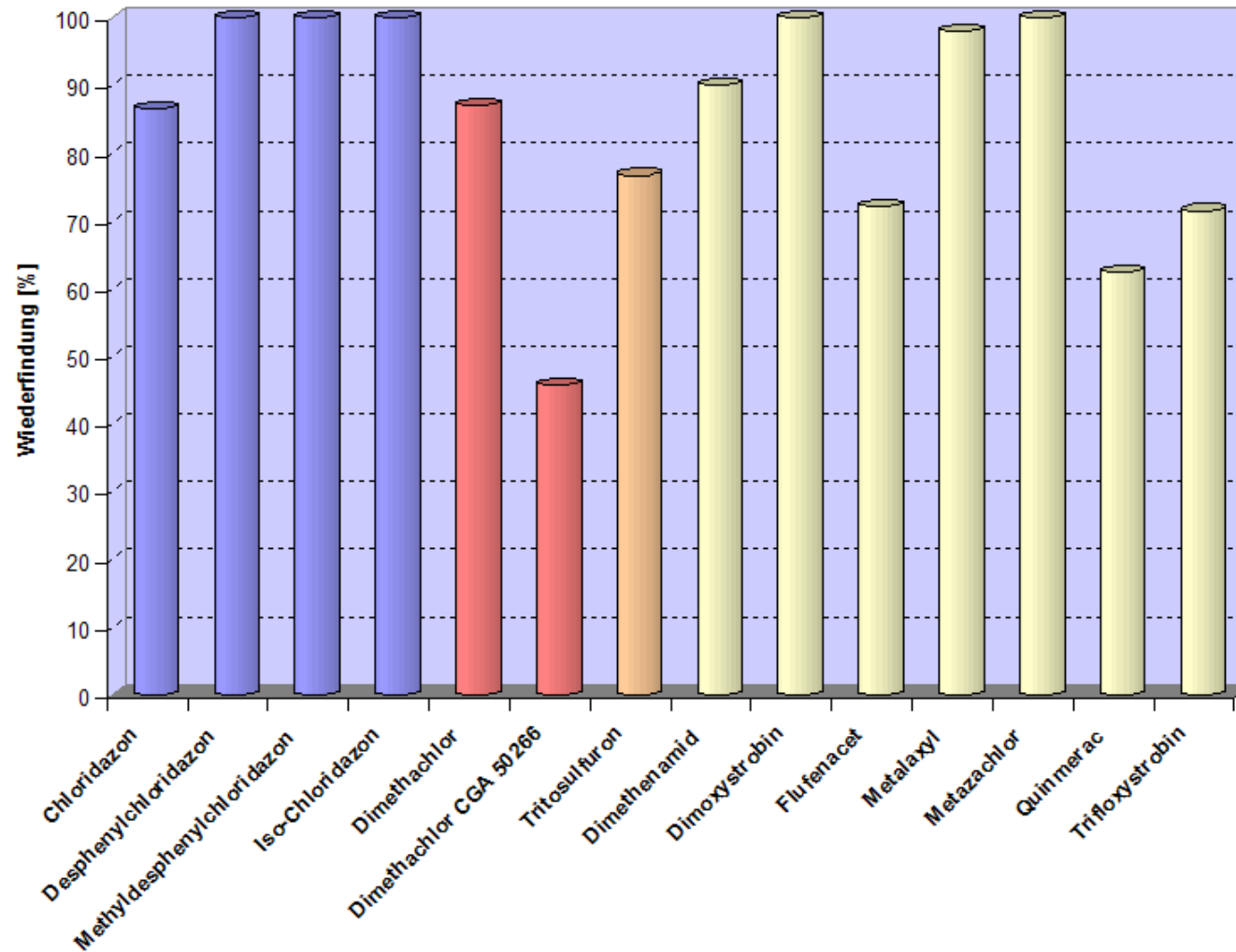
Kationenaustausch:

- pH-Wert so einstellen, dass das Molekül positiv geladen ist
 - $\text{pH} < \text{pKs} - 2 \Rightarrow 8,6$ oder $< 2,6$ (besser **1,5**)

Bond Elut Carbon !



Bond Elut Plexa + Bond Elut Carbon

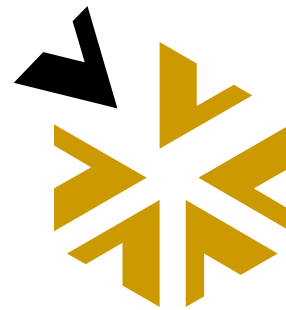


Ionenaustausch-Mechanismus:

- erste Versuche nicht erfolgreich
 - zu überprüfen:
 - keine Retention? Durchbruch wegen Huminstoff-“Konkurrenz“?
 - » Analyse des Durchlaufs
 - oder doch zu starke Retention?
 - » Test stärkerer Elutionsmittel

RP-Mechanismus:

- erste Versuche mit Bond Elut Carbon erfolgreich
- zu überprüfen:
 - Reproduzierbarkeit mit verschiedenen Chargen
 - Optimierung der Bedingungen hinsichtlich optimaler Wiederfindung für weitere relevante PSM und ihre Metaboliten
 - z.B. pH der Probe, Polymermaterial vorschalten oder nicht, welches Polymermaterial, Sorbensmengen etc.



VARIAN

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !