

Polymerphasen für die Festphasen-Extraktion von organischen Spurenverbindungen aus Wasser

Dr. Andrea Junker-Buchheit
AJB Consulting, Bad König
Langenau, 03.-04.11.2008

Warum Probenvorbereitung in der Wasseranalytik ?

- Konzentrierung
- Abtrennung störender Matrixkomponenten
 - Säulenstandzeit verlängern
 - Wartung MS verringern
 - Ionensuppression/Ionenverstärkung

Möglichkeiten der Probenvorbereitung

- Flüssig-Flüssig-Extraktion
- Festphasen-Mikroextraktion (SPME)
- **Festphasen-Extraktion (SPE)**
 - Säulenschaltung (on-line SPE)

Welches Ziel wird verfolgt?

- **Einfache und verlässliche Methoden** zur Extraktion von Pestiziden, organischen Kontaminanten, Endocrine Disrupting Compounds (EDC), Arzneistoffen aus Wasserproben
- Einsatz von C18-Sorbentien mit z.T. erweiterter Selektivität
- Einsatz von polymeren Sorbentien
- ◆ Einsatz von polymeren Mixed-Mode Phasen

Unpolare SPE an C8/C18

- Für hydrophobe Analyten aus wässriger Matrix
- Nicht selektives Verfahren (Screening)
- Durchbruchsvolumen für polare Analyten niedrig
- Freie Silanolgruppen für Wasserstoffbrücken-Bindungen und ionische Wechselwirkungen verantwortlich



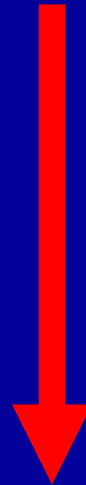
Auswahl Kieselgel-Phasen

Unpolare Phasen

C18 (e)	Octadecyl
C2	Ethyl
CH	Cyclohexyl
PH	Phenyl

Spezialphasen

NH₂/C18
CN/SiOH
Na₂SO₄/Florisil



Zunehmende Polarität

Polare Phasen

CN	Cyanopropyl
2OH	Diol
NH ₂	Aminopropyl
Si	Silica

Ionenaustausch-Phasen

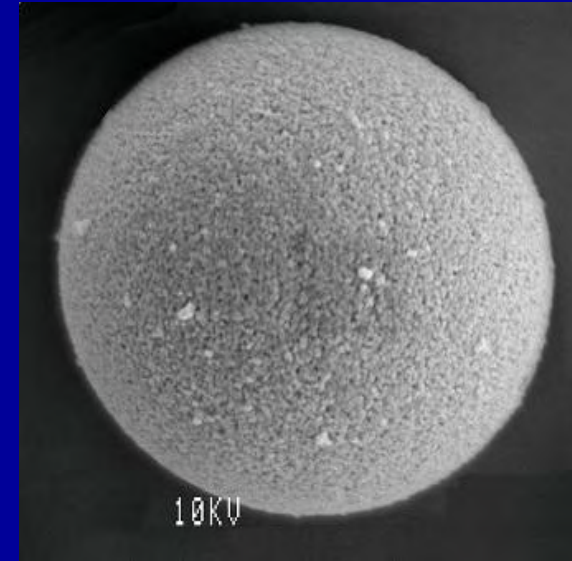
SCX	Starker KAT
WCX	Schwacher KAT
SAX	Starker AAT
WAX	Schwacher AAT

SPE von organischen Kontaminanten in Grund- und Trinkwasser (DIN 38407-16, -17)

- Anilin-Derivate und Nitroaromaten
- Probenvorbehandlung (pH-Wert-Einstellung, Aussalzen)
- Schwebstoffproblematik; ggf. Zugabe von 10 mL 2-Propanol zu 1 L-Probe und dekantieren oder zentrifugieren
- SPE über konditionierte C18-Sorbentien (bis zu 3 g wegen Durchbruch polarer Analyten; auf Endcapping und non-Endcapping achten)
- Trockenschritt (mit Stickstoff 30 min; Trocknungsverluste)
- Elution mit 3 x 2 mL EtOAc oder Toluol
- Trocknen mit Natriumsulfat oder Trocknungskartusche
- Eindampfen bis zu 1 mL (Eindampfverluste)

Anforderungen an polymere Sorbentien

- Hoch vernetzte PS-DVB-Polymere
- Geringes Quellen
- Enge(re) Partikelgrößenverteilung
- Kontrolliertes Porenvolumen und Porengröße
- Sphärische Partikel
- Hohe Kapazität
- Gute Benetzung



Beispiel:

30-70 μm Partikelgröße

50 % DVB als Vernetzer

100 Å Porenweite

Vorteile von Polymerphasen (I)

- Keine Einschränkung des pH-Wert-Arbeitsbereiches
 - PS-DVB-Phasen: pH 0 - 14
 - pH-Stabilität im **Alkalischen** wichtig bei Extraktion basischer basischer Verbindungen, z.B. Anilinverbindungen (DIN 38407-16)

Vorteile von Polymerphasen (II)

- **Unpolare oder Mixed-Mode-Ionenaustausch-Retentionsmechanismen**
 - keine Wechselwirkung mit Silanolgruppen
 - kein Vorhandensein von Metallionen
 - Methodenentwicklung ist schneller und robuster
- **Hohe spezifische Oberfläche im Vergleich zu C18: höhere Kapazität**
 - wichtig für Extraktion polarer Verbindungen aus wässrigen Matrices
 - aber: Interferenzen werden oftmals auch stärker adsorbiert
 - Möglichkeiten der Miniaturisierung

Vorteile von Polymerphasen (III)

- **Einsparung von Lösemittel**
 - weniger Sorbens reduziert den Lösemittelverbrauch beim Konditionieren / Eluieren
- **Zeitersparnis**
 - weniger Sorbens: schnelleres Trocknen des Kartuschenbettes
- **Robustere Methoden**
 - Kartuschen dürfen trockenlaufen während der Konditionierung ohne wesentlichen Einfluss auf Wiederfindungen

Polymerphasen in der Wasseranalytik

Charakterisierung



Gruppe 1: Hoch vernetzte PS-DVB Copolymere

- **LiChrolut EN (Merck-VWR)**
- **Chromabond HR-P (Macherey-Nagel)**
- **Isolute ENV+ (Biotage/Argonaut)**
- **Bakerbond SDB (Baker-Mallinkrodt)**
- Supelclean ENVI-Chrom-P (Sigma-Aldrich / Supelco)
- PLRP-S (Polymer Laboratories-Varian)

LiChrolut EN

- Charakterisierung

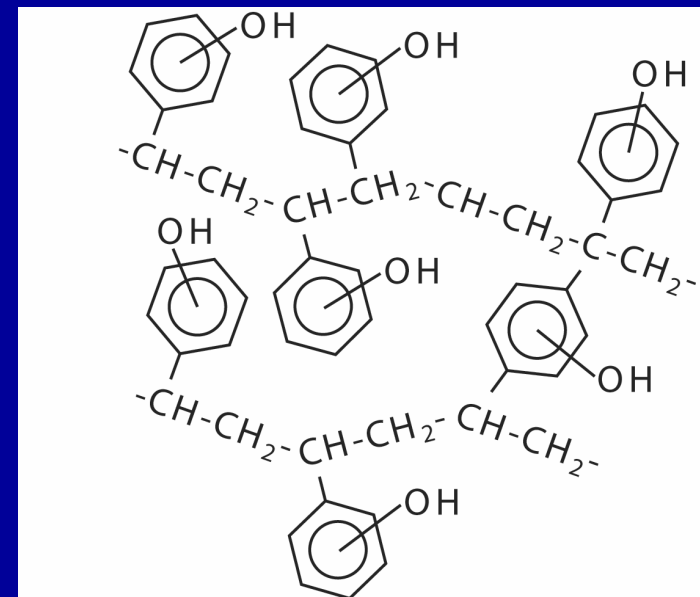
- benetzbares, makroporöses, hoch vernetztes Ethylvinylbenzol-DVB-Copolymer
- spezifische Oberfläche ca. 1200 m²/g
- Partikelgrößenverteilung 40-120 µm, auch kleinere Partikelgrößen verfügbar für die on-line SPE
- irregulär
- Anwendungsbeispiele:
 - Pestizide aus Wasser
 - Nitroaromaten aus Wasser
 - Aniline aus Wasser
 - Phenole aus Wasser

Retentionsmechanismus: π - π -Wechselwirkungen
neben Van der Waals-Wechselwirkungen

Isolute ENV+

- Charakterisierung

- Phenolisches, makroporöses PS-DVB Copolymer
- spez. Oberfläche >1000 m²/g
- sphärisch
- Mittlere Partikelgröße 90 µm
- Mit Wasser benetzbar
- Hohe Analytkapazität
- Anwendungsbeispiele:
 - polare Arzneimittel und Metaboliten
 - Pestizide aus Wasser



π - π -Wechselwirkungen neben Van der Waals-Wechselwirkungen

Chromabond HR-P

- Charakterisierung

- makroporös, hoch vernetzt
- spez. Oberfläche 1200 m²/g
- Partikelgrößenverteilung 50 – 100 µm
- sehr hohe Bindungskapazität
- Anwendungen:
 - Aromaten aus Wasser
 - Phenole aus Wasser
 - Nitroaromaten aus Wasser
 - Pestizide aus Wasser
 - PAH aus Öl



Retentionsmechanismus: π - π -Wechselwirkungen
neben Van der Waals-Wechselwirkungen

Bakerbond SDB 1/2

- Charakterisierung

- spez. Oberfläche zwischen 915 m²/g(1) und 1151 m²/g (2)
- Porenvolumen 1 (0,77 mL/g) / 2 (1,03 mL/g) unterschiedlich
- Partikelgrößenverteilung 40-50 µm
- hohe Analyt-Bindungskapazität
- Anwendungen:
 - Carbamate aus Wasser
 - Phenole aus Wasser
 - Explosivstoffe aus Wasser
 - Pestizide aus Wasser
 - Pestizide aus Urin und Boden



Retentionsmechanismus: π - π -Wechselwirkungen
neben Van der Waals-Wechselwirkungen

SPE organischer Spurenverbindungen aus Wasser mit Polymeren der Gruppe 1

Substanzen (Auswahl)

- Endokrin wirksame Stoffe
- Nitro- und Chlornitroaromaten
- Aromatische Amine
- Phosphorsäureester
- Phenole, Nitrophenole
- Triazine, Phenylharnstoffe, Benzthiazolylharnstoffe
- Chloracetanilide, Pyrimidine, Carbamate, Uracile, Pyridazine
- Arzneistoffe aus Urin und Abwasser

Makrolide, best. Pestizide aus Wasser: LiChrolut EN/C18

Methoden:

z.B. LiChrolut EN 200 mg/3 mL

- **Konditionierung:**
3 mL org. Lm (Acetonitril)
3 mL Wasser oder Puffer
- **Probenaufgabe**
- **Waschen:** 3 mL Wasser
- **Trocknen**
- **Elution:** Screening
- 2 x 3 mL Hexan/DCM (3:1)
- 2 x 3 mL MeOH/Aceton/EtOAc (2:2:1, 0.1 % HCOOH)
- 2 x 3 mL MeOH/Aceton (1:1)
- 2 x 3 mL MeOH/Acetonitril (1:1)

- Eindampfen bei 40 °C unter Stickstoff

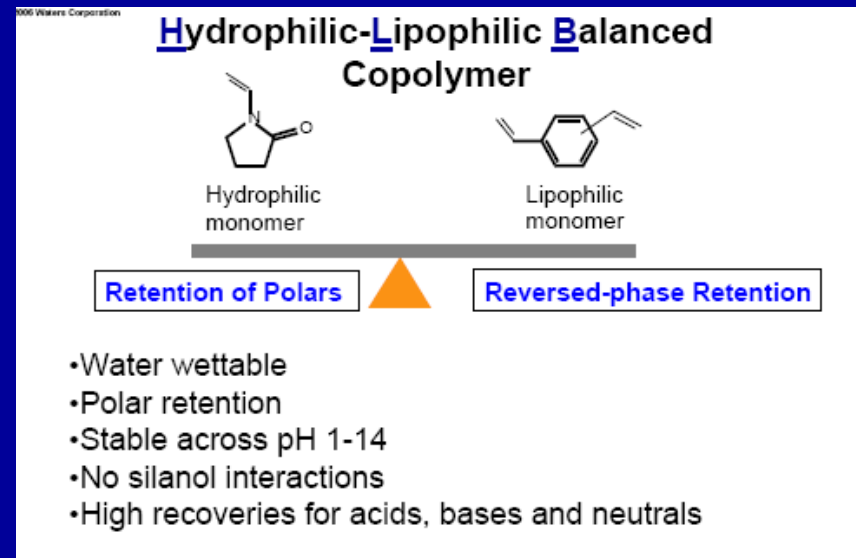
Gruppe 2: Moderne, z.T. hydrophilierte Polymere

- **Unpolare „RP-Phasen auf Polymerbasis“:**
 - Oasis HLB (Waters)
 - Absolut Nexus (Varian)
 - Bond Elut Plexa (Varian)
 - strata-X (Phenomenex)
 - Chromabond HR-X (Macherey-Nagel)
 - Evolute ABN (Biotage)
- **Und die entsprechenden Mixed-Mode-Phasen:**
 - strata X-C/CW/AW
 - Oasis MCX/MAX
 - Plexa PCX
 - Chromabond HR-XC

Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit!

Oasis HLB

- Hydrophilic-Lipophilic Balanced Sorbens
- Typische RP-Anwendungen aus Wasser
 - Spez. Oberfläche: 810 m²/g
 - Mittlere Porenweite: 80 Å
 - Mittlere Partikelgrößen: 30, 60 µm



Basispolymer = Poly(divinylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon)

Probenvolumen: 200-500 mL für 200 mg Kartusche

Abselet NEXUS

- PS-DVB / Methacrylat Copolymer
- Ohne Konditionierung einsetzbar
- Hohe spezifische Oberfläche (ca. 600 m²/g)
- Bimodale Porenweitenverteilung (100 / 450 Å)
- Optimierte Partikelgröße (63-70 µm)
- Hohe Bindungskapazität



**Non-conditioned
Extraction
Universal Sorbent:
acidic basic screen Elut
NEXUS**

On-site SPE von synthetischen Duftstoffen in Wasserproben

- Duftstoffe aus Hygieneprodukten in Wasserproben
- GC-MS
- WFR nach SPE und GPC
~ 80-97 % in Abwasser,
87-107% in Wasser
 - Osemwengie, L.I. et al., J. Chromatogr. A 932 (2001), 107-118
- 45-85 L-Probe (on-site) mit 6 g NEXUS extrahieren
- Flußrate: 267 +/- 10 mL
- Trocknen: 2 min
- Elution mit 20 mL n-Hexan und 20 mL Ethylacetat
- Eluat über Na₂SO₄-Kartusche trocknen
- Einengen und in DCM aufnehmen; nachfolgend GPC und Clean-up über Kieselgel-SPE

strata-X und strata-XL

- Strata-X

- Oberflächenmodifiziertes PS-DVB
- makroporös, sphärisch, 33 μm mittlere Partikelgrösse
- 85 Å Porenweite
- Spezifische Oberfläche 800 m^2/g

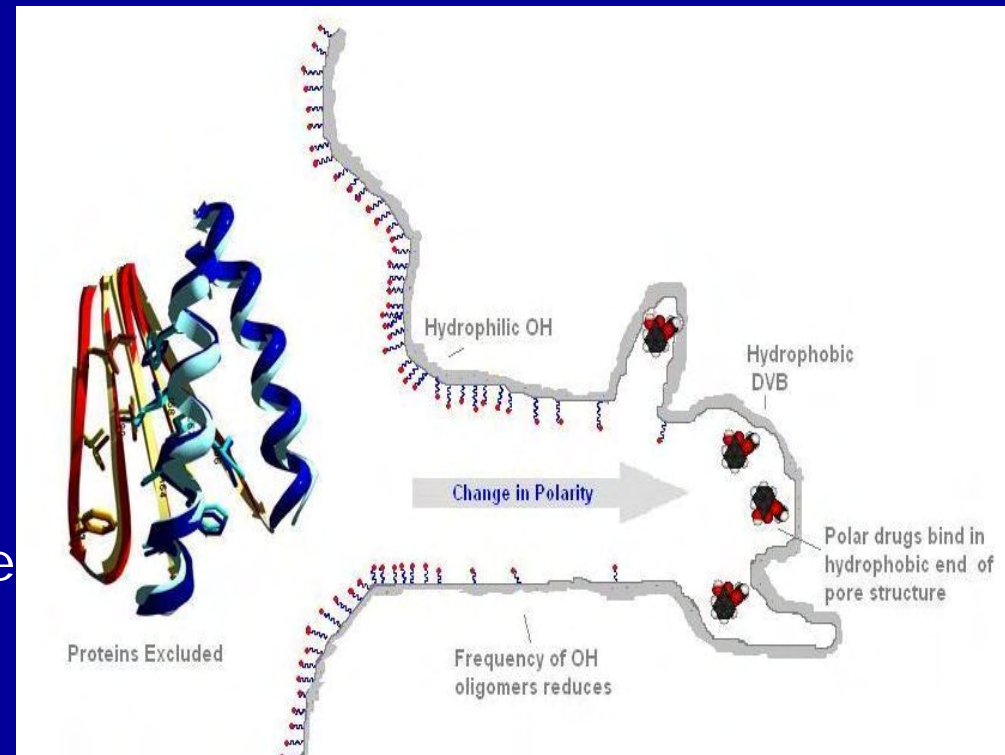


- Strata-XL

- Oberflächenmodifiziertes PS-DVB
- benötigt keine Konditionierung
- 100 μm mittlere Partikelgrösse
- 300 Å Porenweite
- Spezifische Oberfläche 500 m^2/g

Bond Elut Plexa

- Partikelgrösse: 45 μm
- Monodisperse Partikel
- Porenweite: 120 \AA
- Spezifische Oberfläche: 550 m^2/g
- Retentionskapazität: ca. 10 % der Sorbensbettmasse
- Hydrophilie-Gradient in der Pore: hervorragende Wasserbenetzbarkeit, Verminderung der Ionensuppression



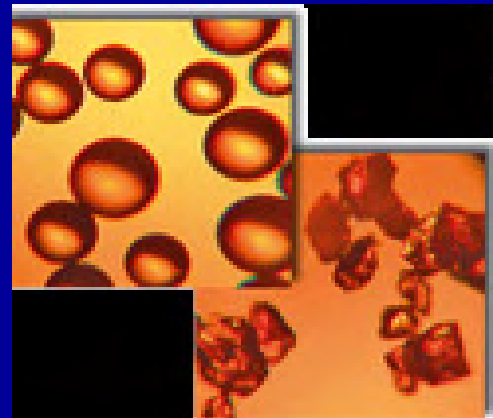
Chromabond HR-X

- **Charakterisierung**

- hydrophobes PS-DVB Copolymer
- sphärisch, 85 μm mittlere Partikelgrösse
- 55-60 \AA Porenweite
- Spezifische Oberfläche 1000 m^2/g
- Kapazität: Coffein 390 mg/g

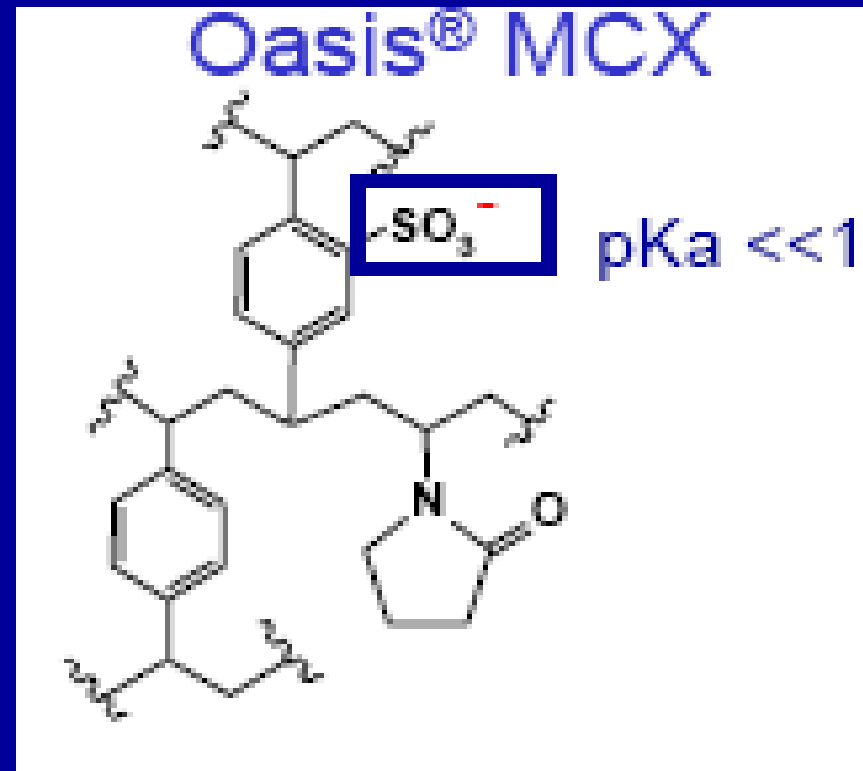
- **Anwendungen**

- Bioanalytik
- Wirkstoffanalytik
- Pestizide, Phenole aus Wasser
- PAH und PCB aus Wasser



Oasis MCX, Plexa PCX, Chromabond HR-XC, strata-XC und XLC

- Mixed-Mode-Phasen mit starkem Benzolsulfonsäure-Kationenaustauscher
- hohe Selektivität für schwache Basen
- Geeignet für Tandem SPE mit unpolarem Polymer



Probenvolumen für 60 mg-Kartusche: bis zu 200 mL Wasserprobe

Verminderung der Ionensuppression

- SPE sollte "orthogonal" zur LC sein, d.h. idealerweise einen anderen Retentionsmechanismus heranziehen.
 - z.B. RP-LC und Ionenaustausch-SPE
 - **Beispiel:** Basische Komponenten werden fraktioniert eluiert - nach Abtrennung der neutralen und sauren Verbindungen.

Pharmazeutika und Triazine aus Grund- und Flusswasser

pH Einstellung auf pH-Wert 3 mit 6 mol/L HCl

- Konditionierung mit MeOH, Wasser
- 1 L Wasserprobe
- 2 min trocknen
- 5 mL 5 % NH₃ in MeOH

Oasis MCX, 2 x 150 mg, 60 µm

Zusammenfassung

- Der Einsatz von Festphasen zur Extraktion von organischen Spurenverunreinigungen aus Wasser ist aus der Praxis nicht mehr wegzudenken.
- RP-Phasen sind zwar immer noch in vielen DIN-Vorschriften enthalten, aber der Trend geht hin zu Polymeren unterschiedlicher spezifischer Oberfläche und Hydrophilie.
- Unabhängig von den einzelnen Eigenschaften weisen Polymere eine Gemeinsamkeit auf: sie sind robuster im Handling und "verzeihen" daher Fehler des Anwenders.
- Polymere mit Ionenaustauschfunktion sind sehr selektiv und ermöglichen eine Fraktionierung in neutrale und saure (Fraktion 1) sowie basische Analyten (Fraktion 2).

The background of the image is a dense, repeating pattern of yellow smiley faces. Each smiley face is a simple cartoon character with a round yellow body, two black dots for eyes, and a wide, curved black line for a smiling mouth. The smiley faces are arranged in a slightly overlapping, grid-like pattern, creating a bright and cheerful visual texture.

**Viel Erfolg und
Danke für's
Zuhören!**