



Online-SPE-LC-MS/MS zur Bestimmung saurer PSM

Eine Zusammenarbeit

von **Spark** und



Zweckverband
Landeswasserversorgung

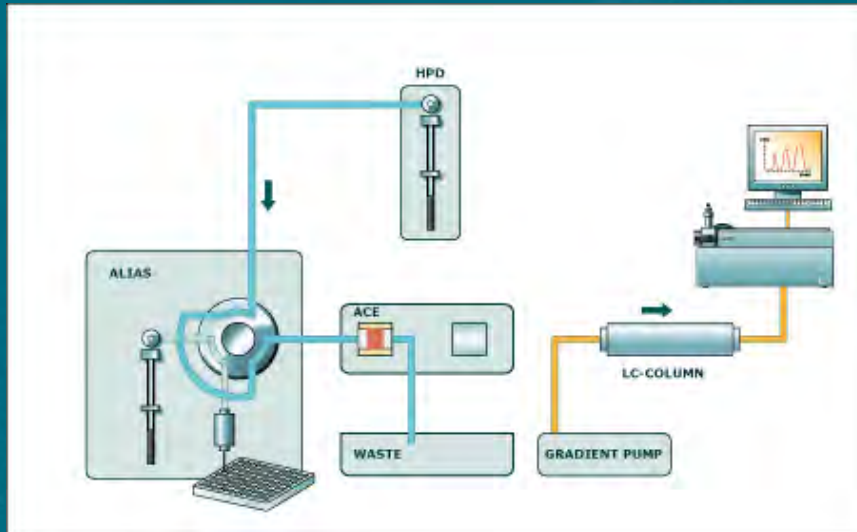


Symbiosis Pico System



In Kombination
mit Applied Biosystems
API 4000 Triple Quad MS
und Steuerung durch
Analyst Software
im Labor in Betrieb
zu sehen!

Funktionsweise online-SPE-LC-MS/MS



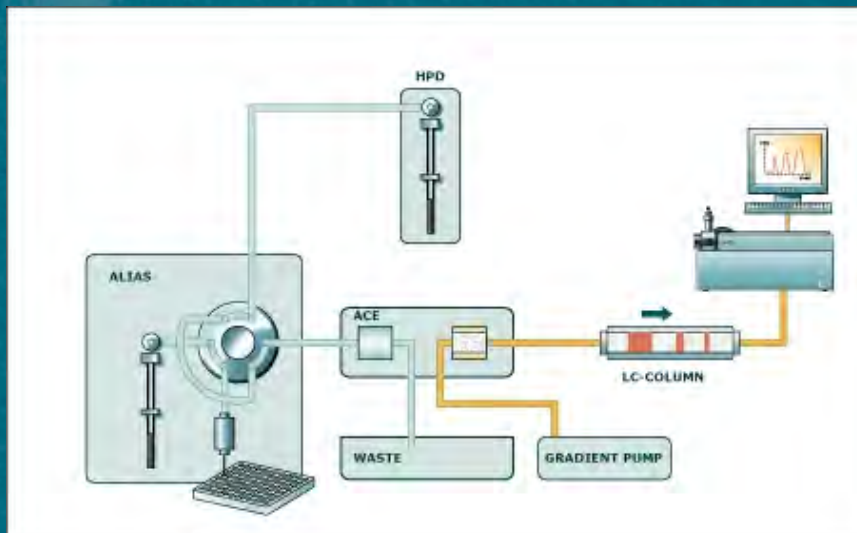
Konditionierung der Kartusche
Aufbringen der Probe
Anreicherung oder
Entfernung der Matrix



Kartuschentransfer
Einsatz einer neuen Kartusche



Elution der Kartusche
HPLC-MS-Analyse





Bisherige Vorgehensweise (seit 1.9.2008):

- Sorbenstest mit Methodenentwicklungskit
- ESI(+) und ESI(-) mit Gradientenelution
- Variation des Elutionsvolumens im neg. Modus (200-1500 μ L MeOH)
- pH-Wert Test (2,5 – neutral)
- Gradientenelution vs. Focusing
- Nachweisgrenzen

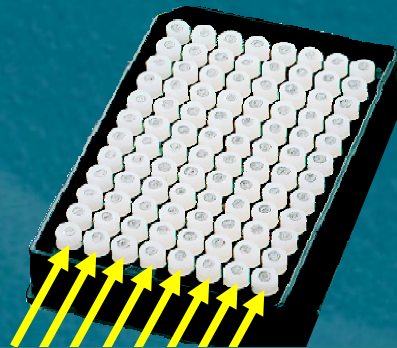


Sorbenstest mit Methodenentwicklungskit

ESI (+)

ESI (+) 100 µL Inj.	Fluroxypyr	Haloxyfop	Mesotrion	Nicosulfuron	Quinmerac	Sulcotrion
CN-SE	91%	89%	89%	12%	23%	91%
C2-SE	78%	93%	86%	98%	1%	97%
C8-EC-SE	92%	94%	87%	98%	44%	95%
C18 HD	96%	94%	90%	100%	91%	96%
Resin GP *	97%	81%	45%	96%	89%	84%

*sehr breite Peaks



8 Sorbentien, je 12 Kartuschen, ME-Software



Sorbenstest mit Methodenentwicklungskit

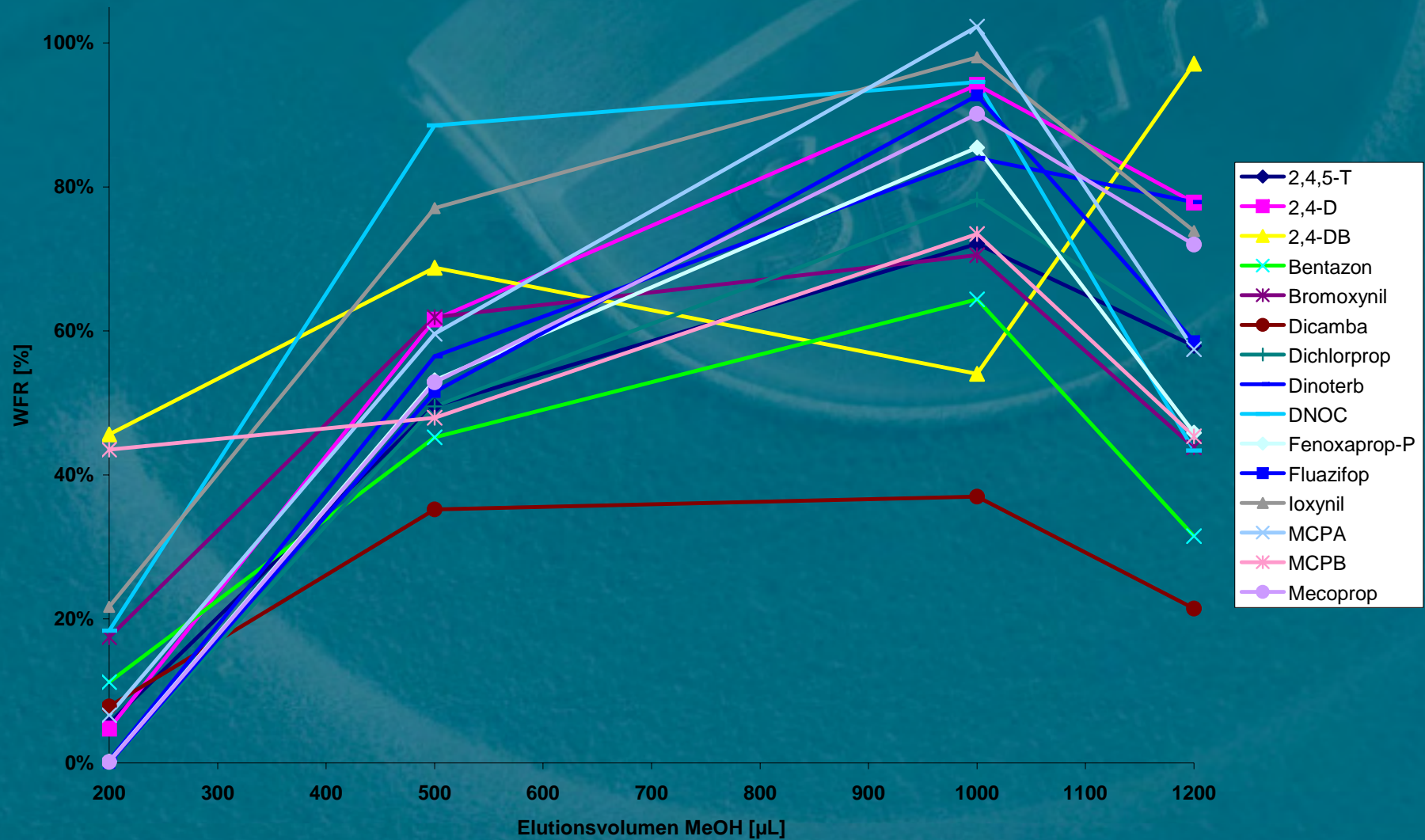
ESI (-)

ESI (-) Inj. 100 µL	2,4,5-T	2,4-D	2,4-DB	Bentazon	Bromoxynil	Clopyralid	Dicamba	Dichlorprop
CN-SE	106%	113%	145%	107%	105%	34%	89%	114%
C2-SE	102%	114%	57%	87%	106%	0%	0%	100%
C8-EC-SE	99%	111%	63%	87%	103%	0%	37%	93%
C18 HD	102%	104%	48%	81%	103%	0%	78%	97%
Resin GP	114%	119%	53%	193%	227%	214%	34%	103%

	Dinoterb	DNOC	Fenoxaprop-P	Fluazifop	Ioxynil	MCPA	MCPB	Mecoprop
CN-SE	95%	97%	99%	105%	90%	116%	199%	103%
C2-SE	95%	78%	94%	94%	95%	105%	95%	92%
C8-EC-SE	95%	98%	97%	98%	93%	107%	95%	91%
C18 HD	97%	108%	99%	103%	88%	106%	102%	93%
Resin GP	1%	256%	2%	128%	234%	146%	107%	92%

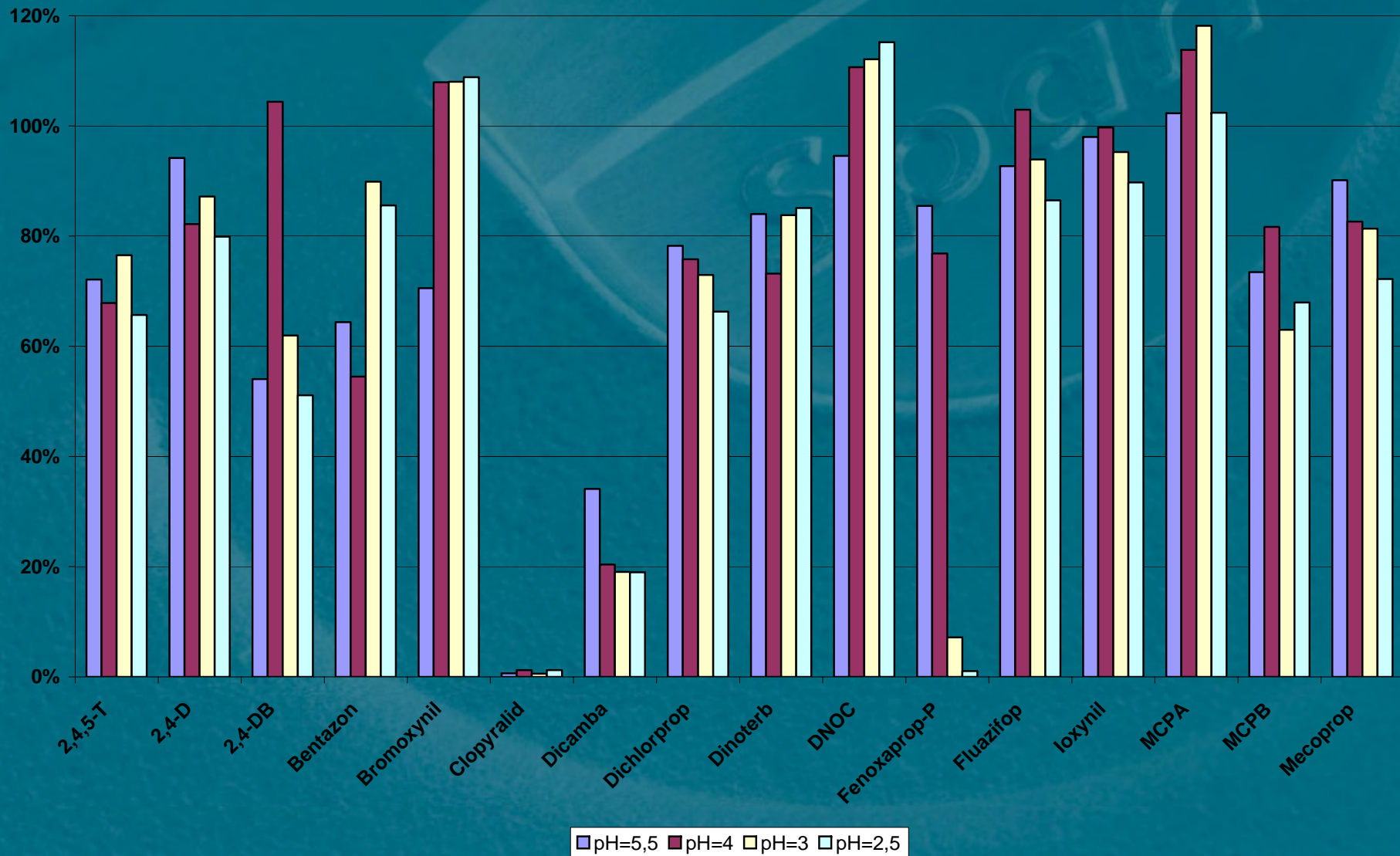


Focusing C18 HD bei pH=7





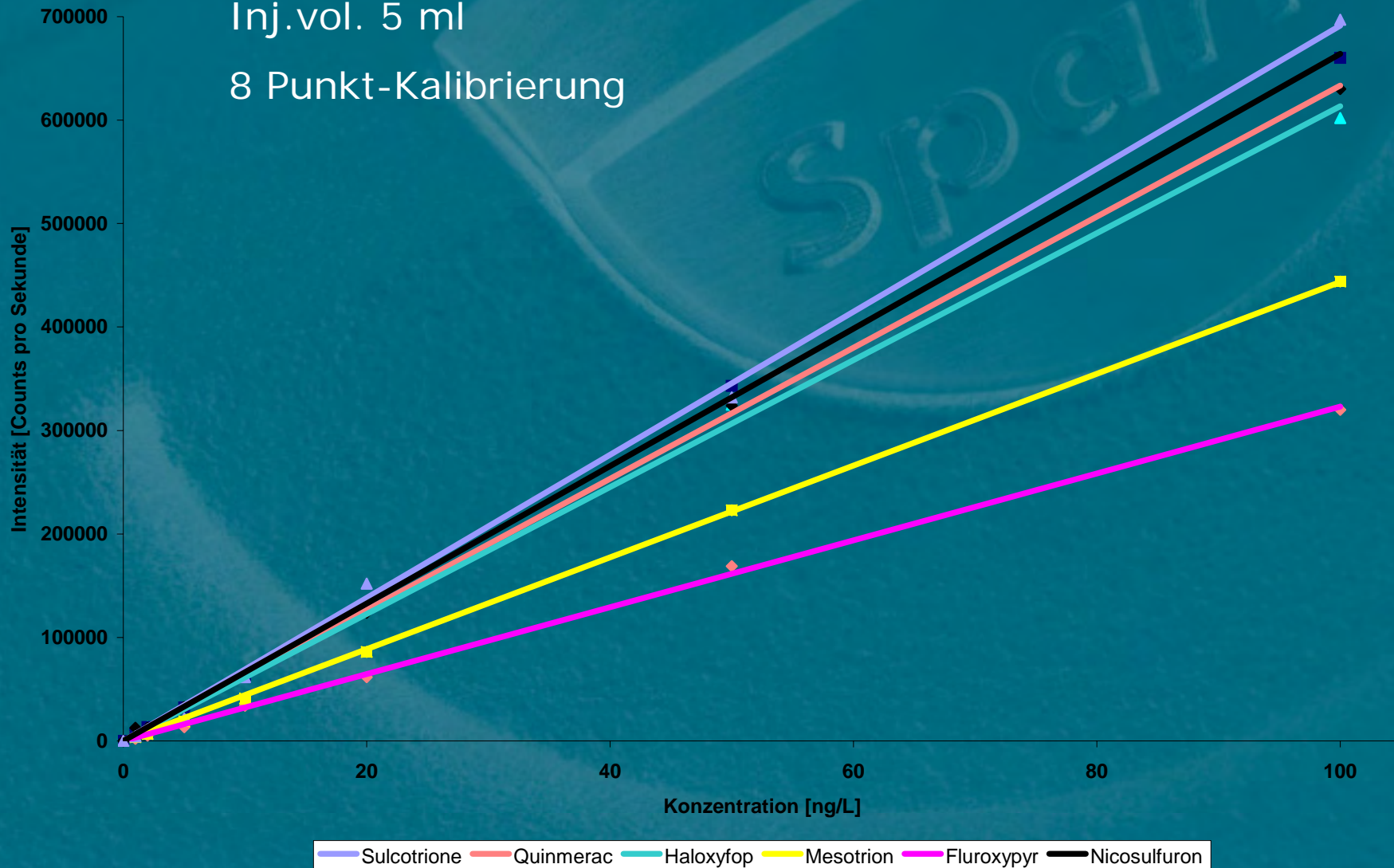
Abhängigkeit vom pH-Wert der Probe mit C18 HD bei 1000 μ L MeOH





Kalibrierung 100 – 1 ng/L, ESI (+)

Inj.vol. 5 ml
8 Punkt-Kalibrierung

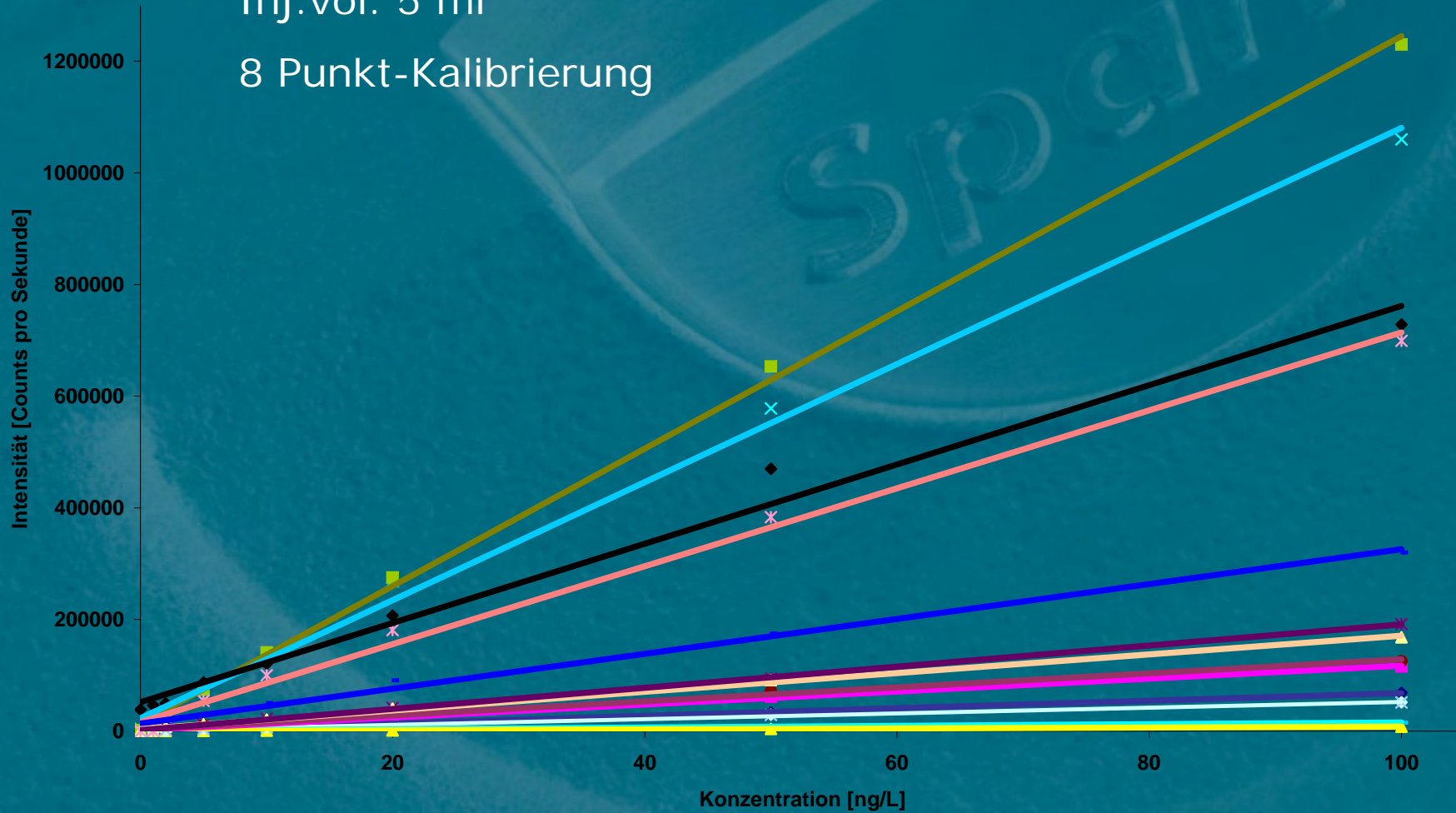




Kalibrierung 100 – 1 ng/L, ESI (-)

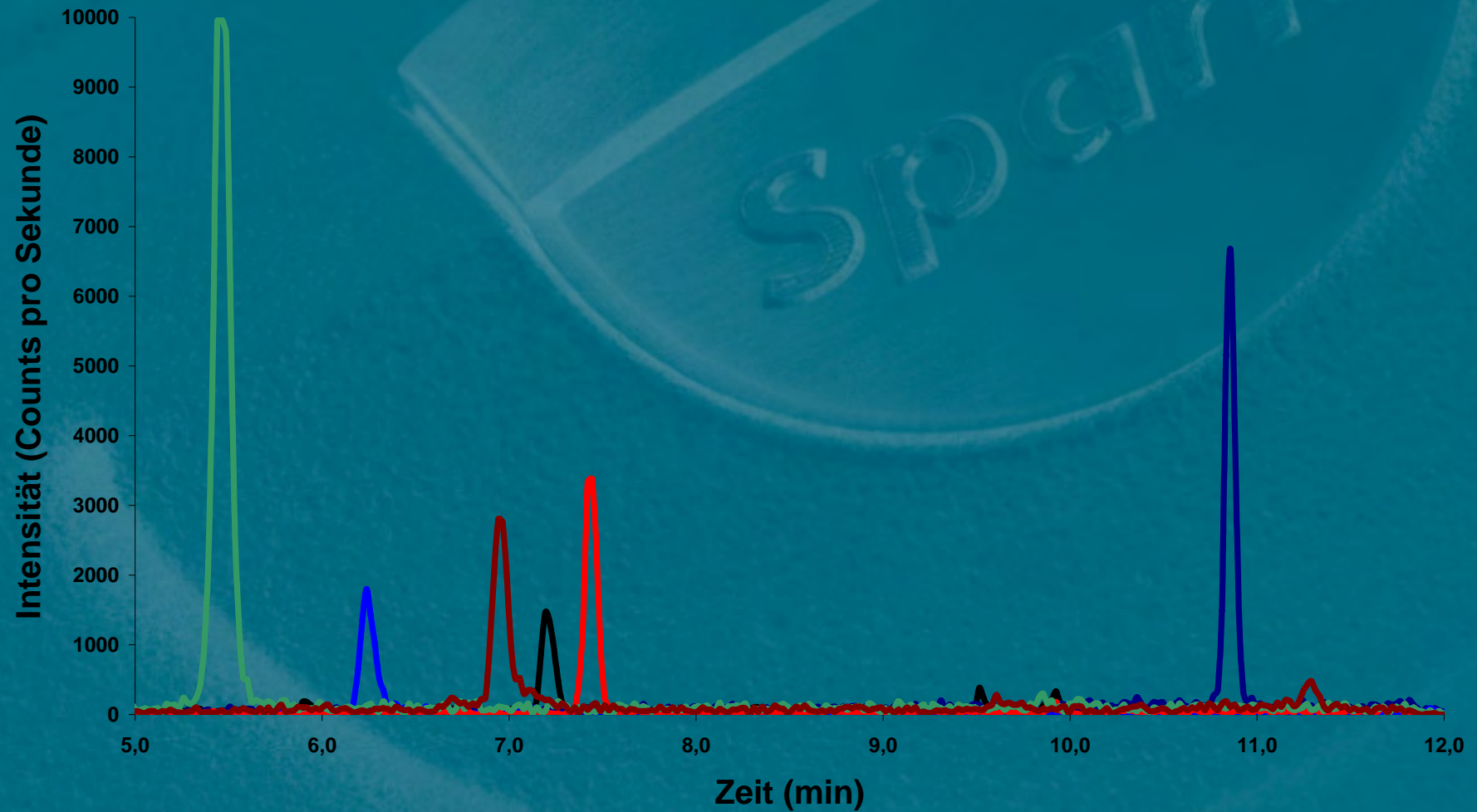
Inj.vol. 5 ml

8 Punkt-Kalibrierung





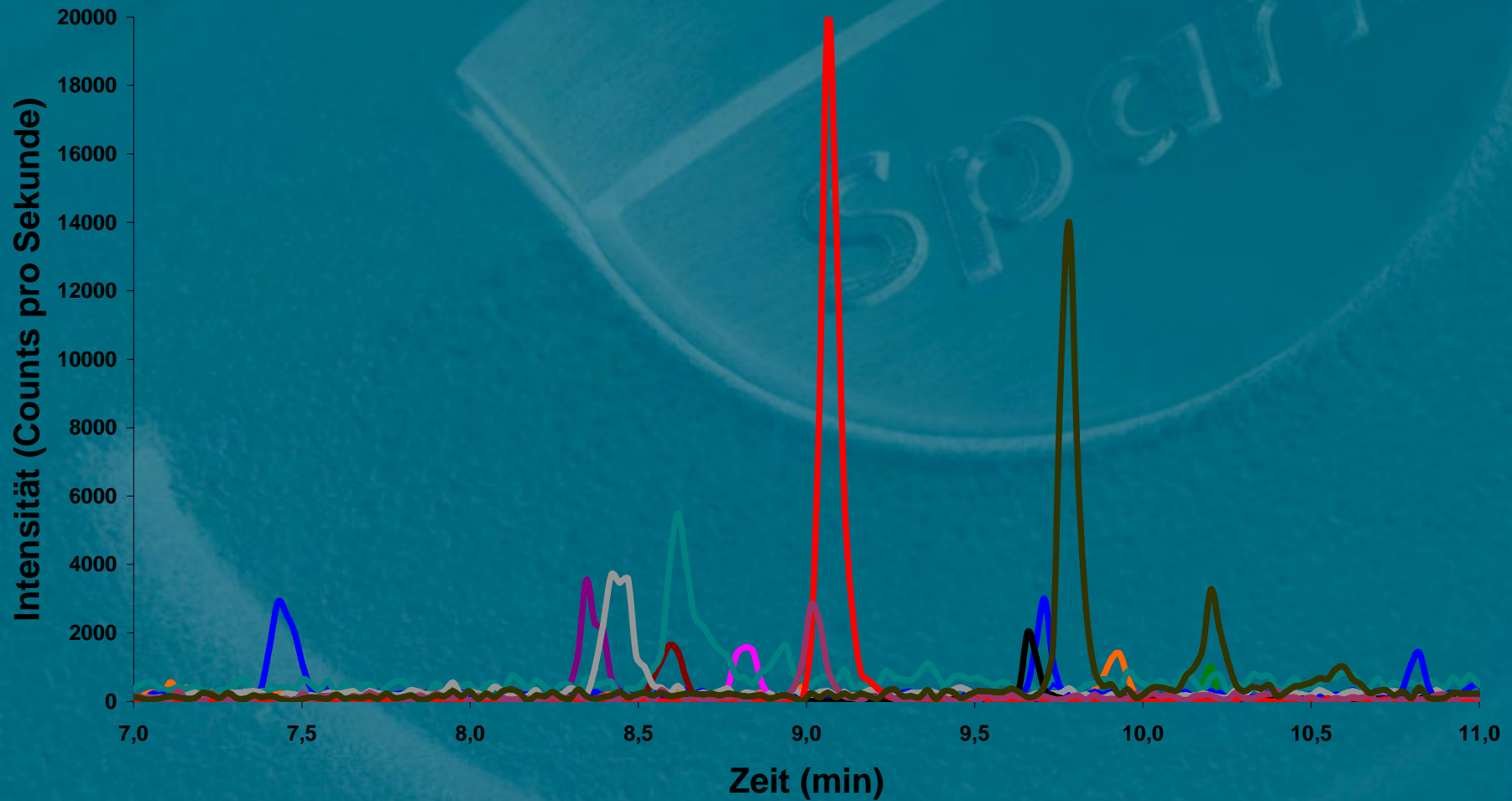
10 ng/L Std. 5 mL Inj.vol. ESI (+)



— Fluoroxypyr 254,8 / 208,8 — Haloxyfop 362 / 315,9 — Mesotrion 33,9 / 227,9
— Nicosulfuron 411,1 / 182,1 — Quinmerac 222 / 204 — Sulcotrione 329 / 139,1



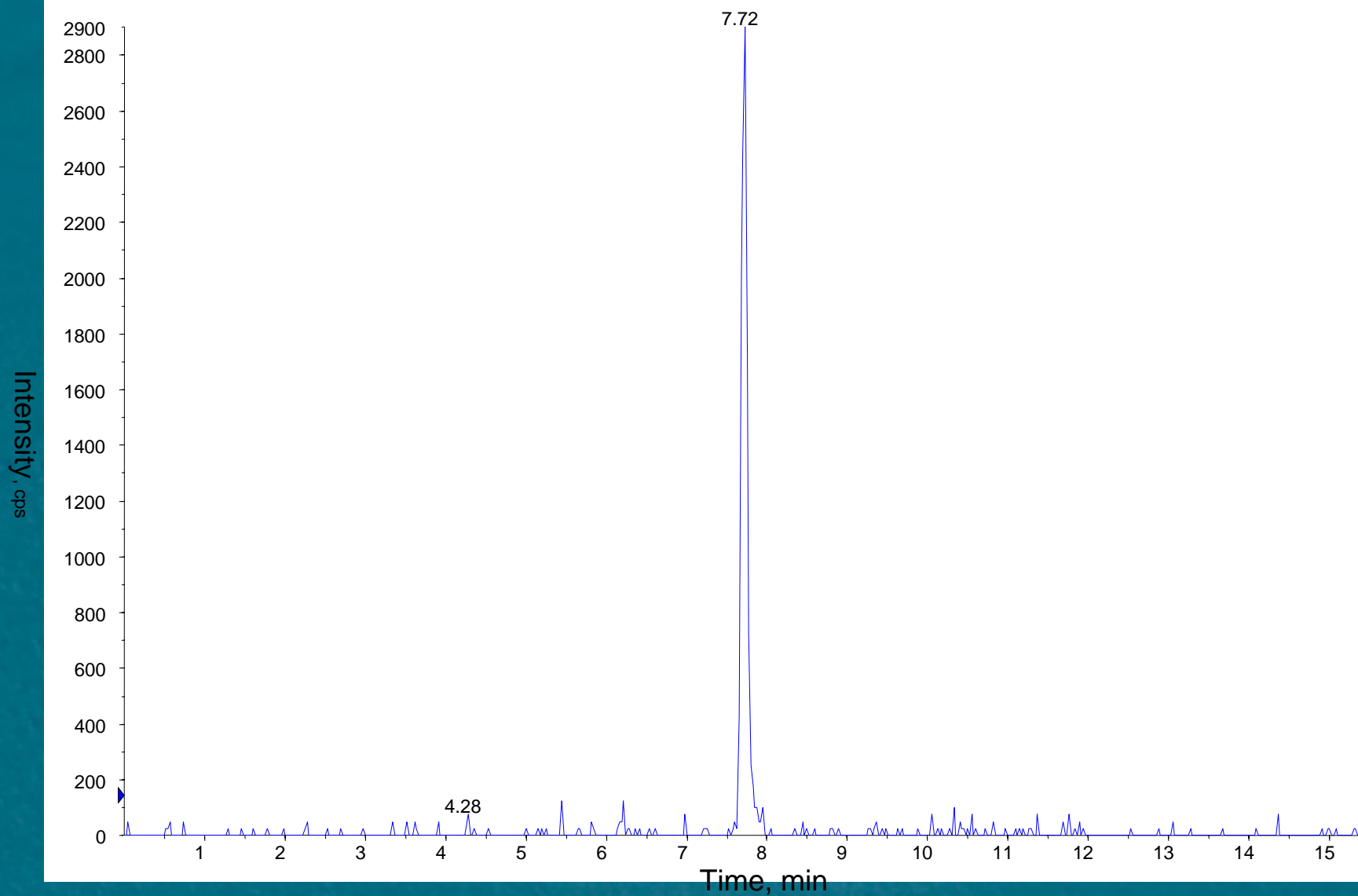
10 ng/L Std. 5 mL Inj.vol. ESI (-)



2,4,5-T 253 / 195	2,4-D 219 / 161	2,4-DB 247 / 161	Bentazon 239 / 132	Bromoxynil 276 / 79
Clopyralid 189,8 / 145,7	Dicamba 221 / 177	Dichlorprop 233 / 161	DNOC 197 / 137	Fenoxaprop 332 / 260
Fluazifop 326 / 254	loxynil 370 / 127	MCPA 199 / 141	Mecoprop 213 / 141	

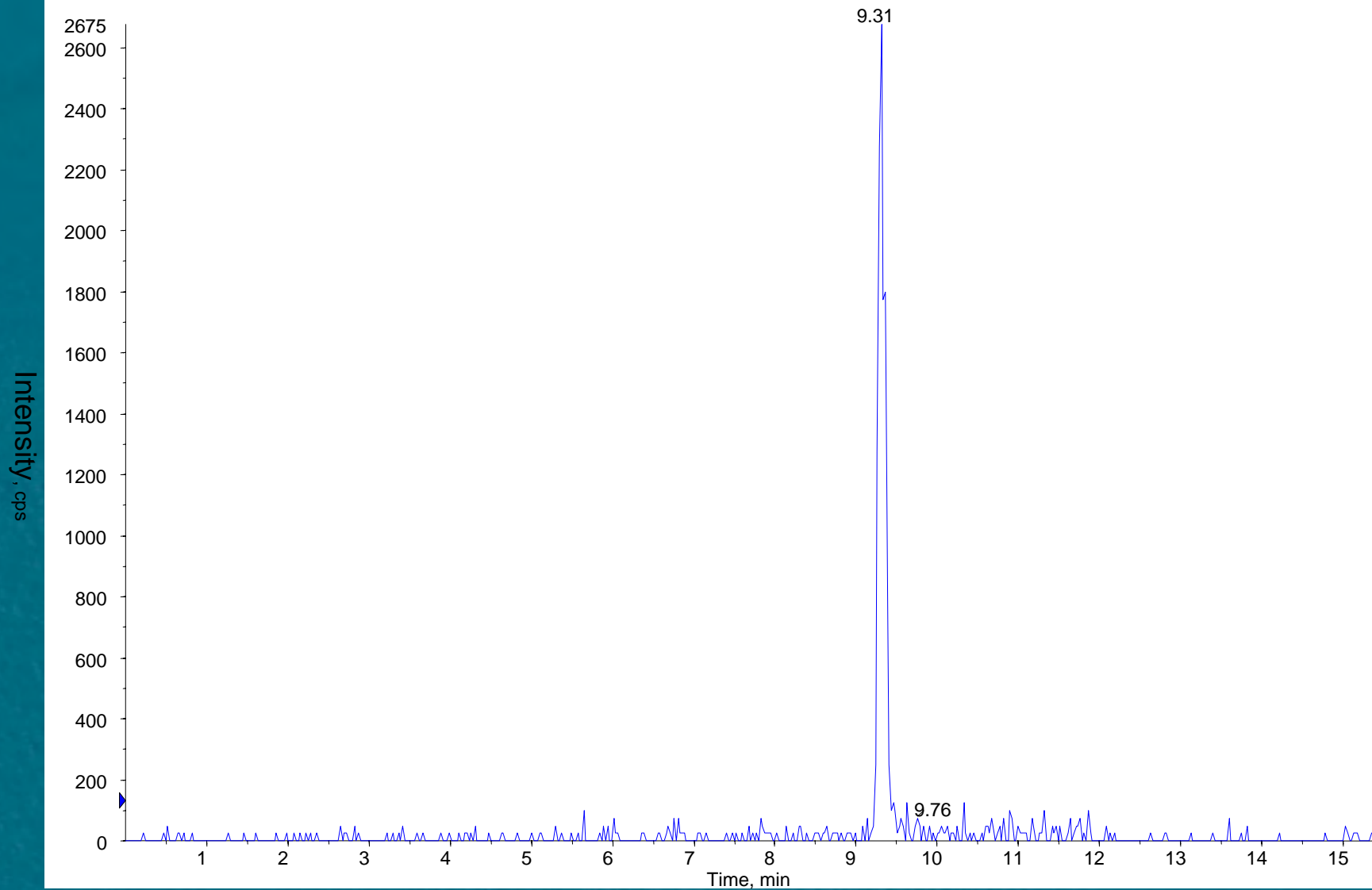


1 ng/L ESI (-) Bentazon 239/132



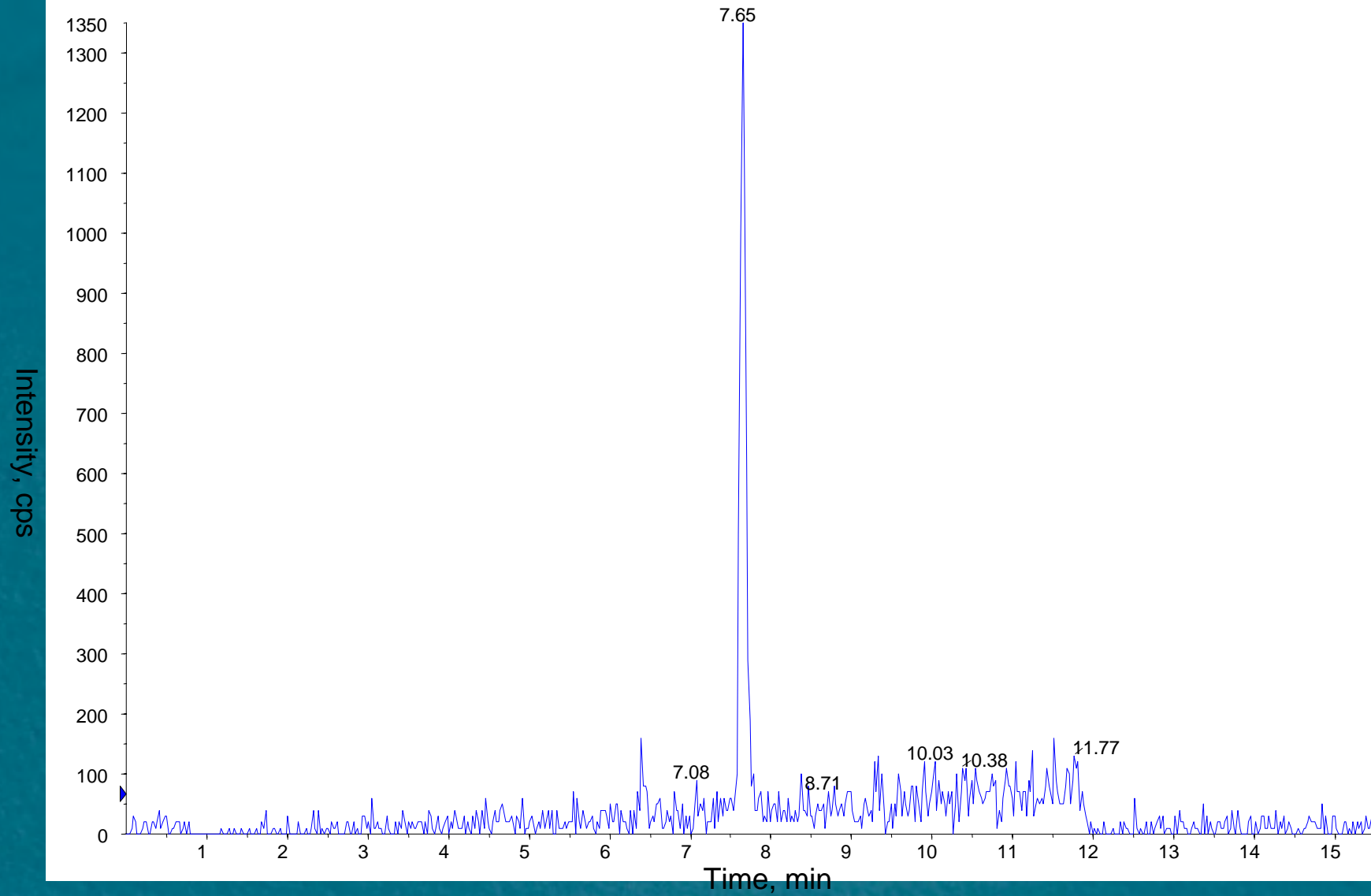


1 ng/L ESI (-) Ioxynil 370/127





1 ng/L ESI (+) Nicosulfuron 411,1/182.1





Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Kalibrierbereich: 20 - 1 ng/L

Massenübergang	NWG [ng/L]*	BG [ng/L]*
Bentazon 239/132	0,4	1,6
Ioxynil 370/127	0,3	1,0
Nicosulfuron 411/182	0,4	1,3

* VB=95% und k=3 ermittelt
mit SQS