

## SPE-Workshop

---

# Selektive Anreicherung der Totalherbizide Glyphosat, Glufosinat und AMPA aus Wasserproben

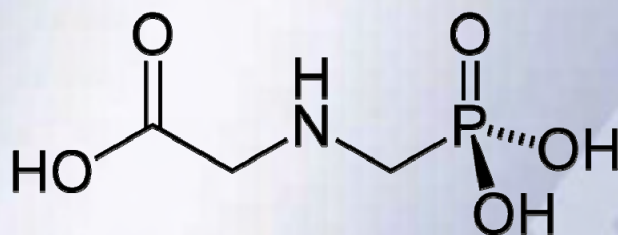
von

Harald Molitor

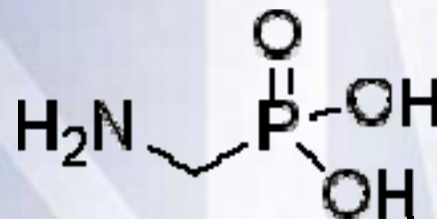
Fa. Macherey-Nagel, Düren

# SPE-Workshop

- Bedeutende Totalherbizide, z.B. RoundUP® von Monsanto 1971 eingeführtes nicht-selektives Blatt-Herbizid, das in Form seines Isopropylamin-Salzes zur totalen und semitotalen Bekämpfung von Ungräsern u. Unkräutern verwendet wird (z.B. Anwendung von der DB auf Gleisanlagen)

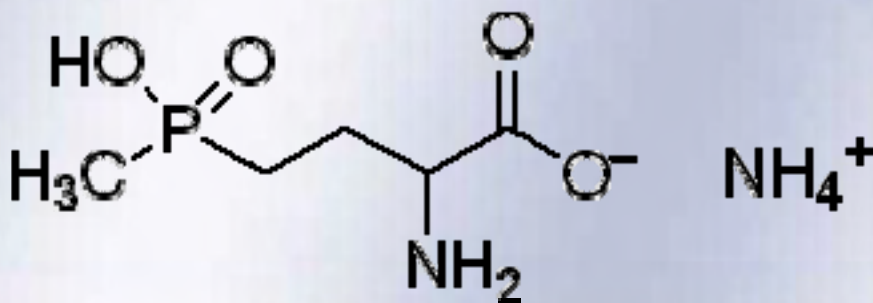


**Glyphosat**



**AMPA**

Abbauprodukt von  
Glyphosat



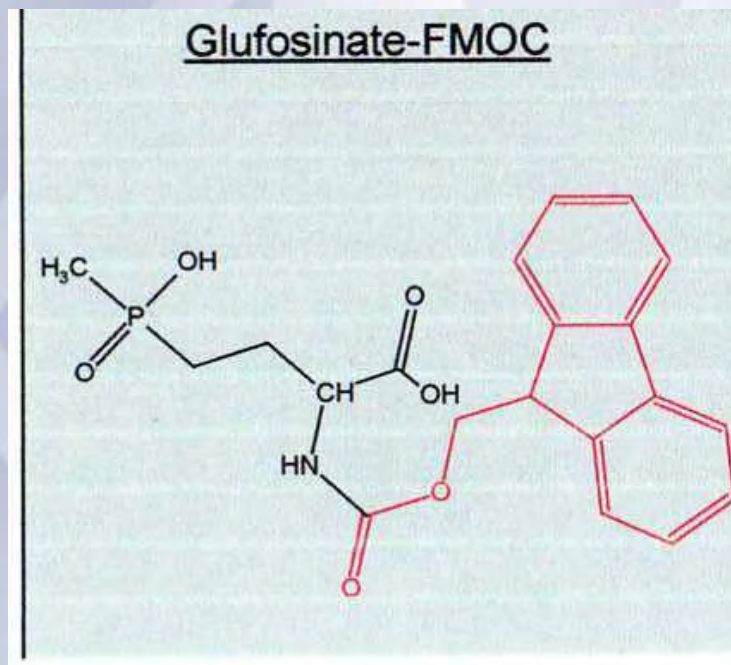
**Glufosinat-Ammonium**

von Hoechst entwickelt  
Markenname: BASTA®

# Mögliche Analytik der Phosphonsäurederivate

1. HPLC mit Fluoreszenz-Detektor als FMOC-Derivat mittels Vorsäulenderivatisierung

**FMOC:**  
9-Fluorenylmethoxy-carbonylchloride



2. Direkte Analytik mittels LC-MS/MS (Triple-Quad)

3. HPLC mit Nachsäulenderivatisierung

# Anreicherung der Analyten

## Verwendete Festphasenkartuschen:

1. SPE-Kartuschen 6 ml Vol. gefüllt mit 500 mg Kationentauscher  
**CHROMABOND® PS-H<sup>+</sup> (Art.-Nr: 730377)**
  2. SPE-Kartuschen 6 ml Vol. gefüllt mit 500 mg Anionentauscher z.B.  
**CHROMABOND® PS-OH<sup>-</sup> (Art.-Nr: 730378)**  
oder DOWEX®-Harz 100 G1\*8 100-200 mesh
- Alle Standards sind von der Fa. Ehrenstorfer, Augsburg
  - FMOC (9-Fluorenylmethoxycarbonylchloride) von FLUKA

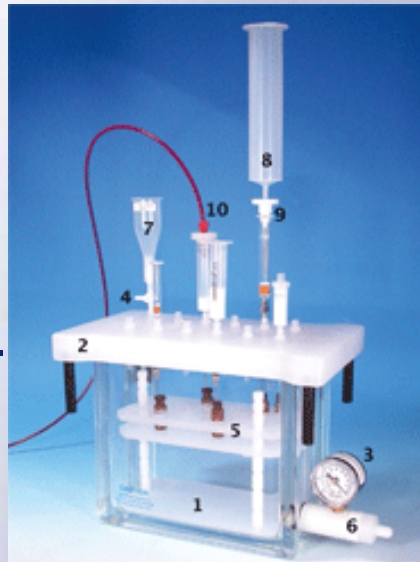
# SPE-Methode Teil 1: Konditionieren und Probenaufgabe

## Konditionieren des Kationentauschers:

- 2x 2ml Wasser

## Konditionieren des Anionentauschers:

- 2x 2 ml Wasser
- 2x 2 ml 1mol NaHCO<sub>3</sub>-Lsg
- 2x 2ml Wasser



## Probenaufgabe

- Kationentauschersäule mittels Adapter auf den Anionentauscher aufstecken
- Probe (max. 500 ml) mittels Vakuum durchsaugen
- Kationentauscher verwerfen
- Anionentauscher noch von Restwasser mittels Durchsaugen von Luft befreien

## Methode Teil 2

### Elution:

- 2x 1 ml 1 mol-KCl –Lösung

### Derivatisierung

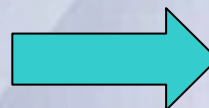
- Zugabe von 0,1 ml Boratpuffer pH 9,5 und 1 ml FMOCCl 2,5 mmol in Acetonitril
- 60 min Derivatisieren

### Flüssig-Flüssig-Extraktion:

- Zugabe von 3 ml Ethylacetat und 1min kräftig schütteln
- 1 ml der wässrigen Phase in einer Messflasche mit 3 Tropfen 30 % HCl 10 min im Ultraschall mischen

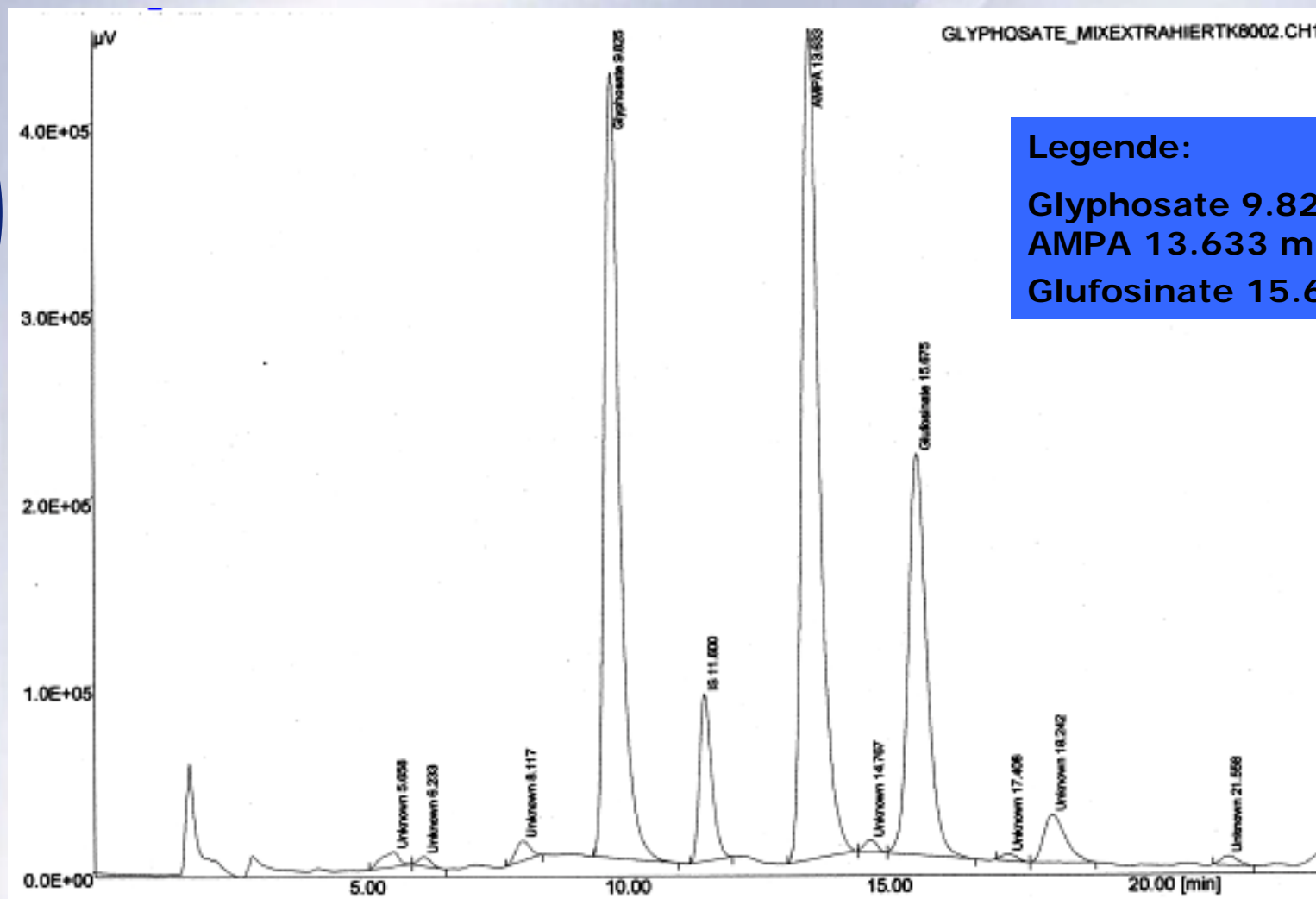
# HPLC-Fluoreszenz-Methode

- HPLC-Säule von MN:  
NUCLEODUR® C 18 Gravity 5  
µm 250 mm Länge 3 mm ID
- Eluent: ACN/Wasser mit  
Phosphorsäure pH 1,2 als  
Gradient
- Temperatur 30 °C
- Wellenlängen:  
Ex: 263 nm; Em: 317 nm
- Flussrate : 0,5 ml/min
- Injektionsvolumen je nach  
Empfindlichkeit von 10-100 µl  
variierbar
- Kalibrierung erfolgt über das  
Gesamtverfahren mit  
Standards, ebenso auch  
Blindwert-Messung



Zeit (min)	A (%)	B (%)
0	30	70
27	35	65
30	90	10
36	90	10
38	30	70
45	30	70

# HPLC-Chromatogramm



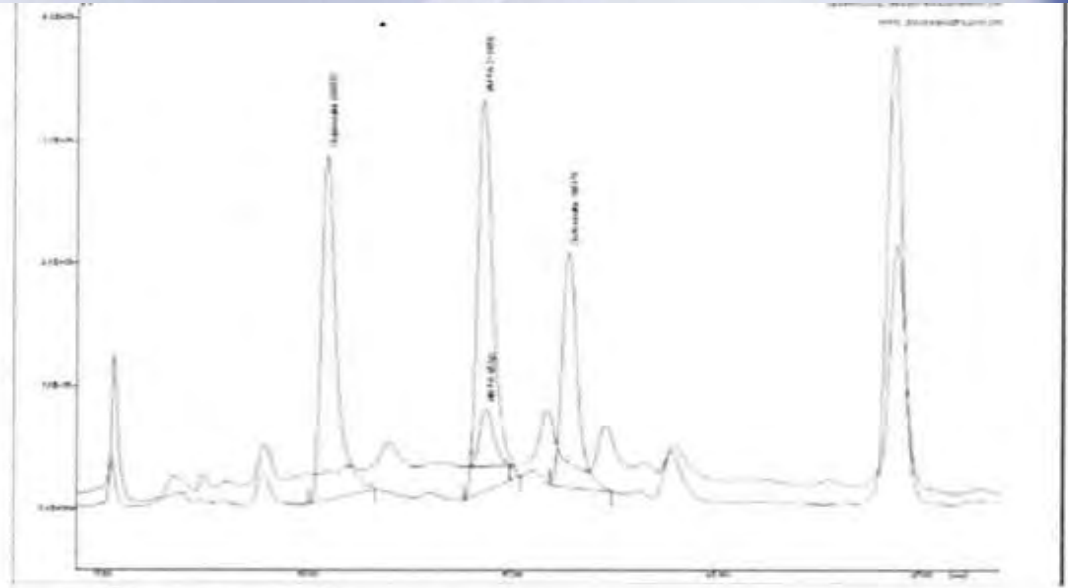
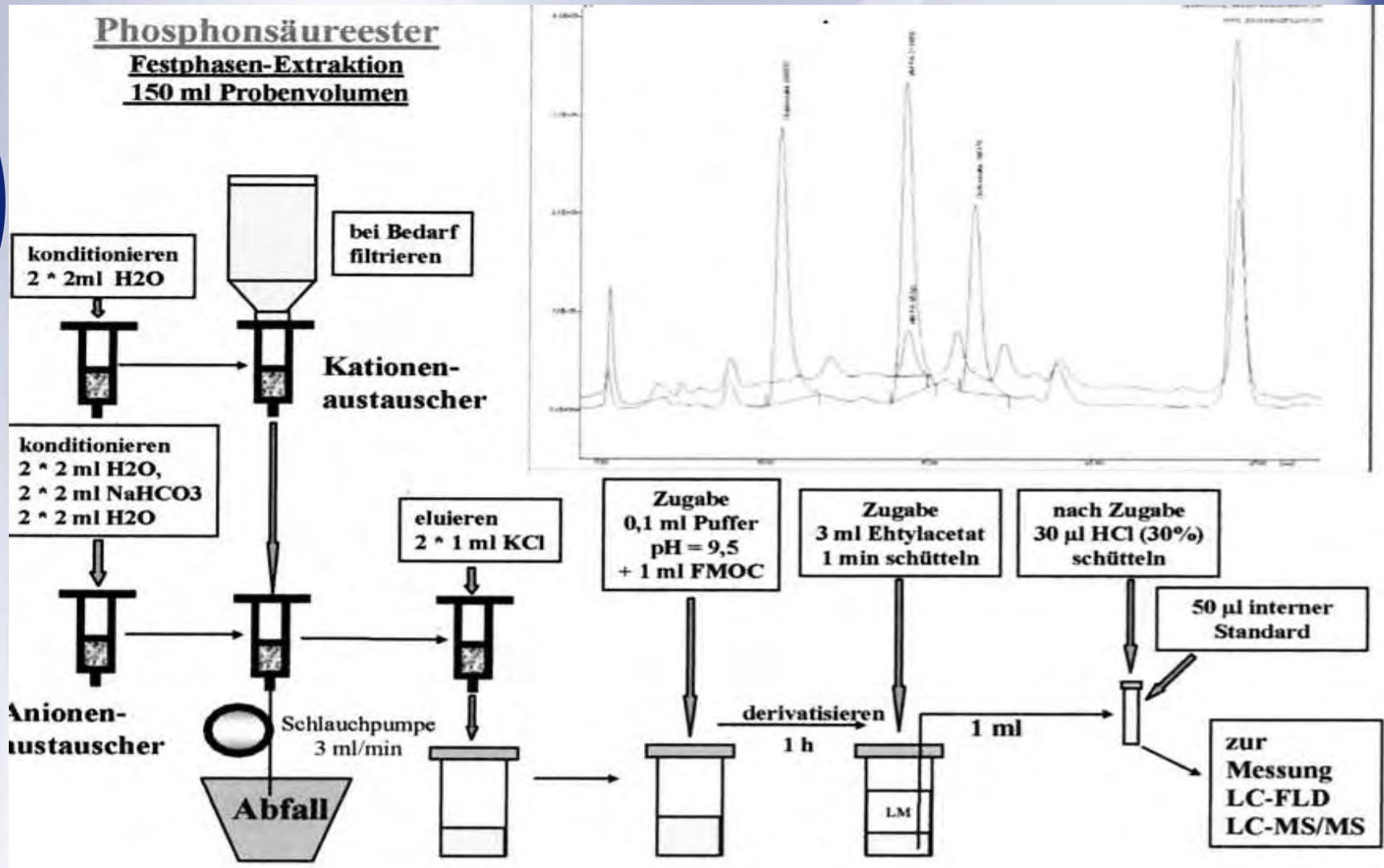
## Legende:

Glyphosate 9.825 min

AMPA 13.633 min

Glufosinate 15.675 min

# Gesamtmethode-Überblick



# Weitere Applikationen zu diesen Analyten

Method	Titel	Applikationsnummer im Internet	Verwendete Phase
HPLC	<b>Determination of Glyphosate, AMPA and Glufosinate with FMOG Derivatisation</b>	<b>120490</b>	<b>NUCLEODUR® C18 Gravity, 5 µm</b>
HPLC	<b>Determination of Glyphosate and Aminomethyl Phosphonic Acid (AMPA) in Water by HPLC, Pre Column Derivatisation and Fluorescence Detection</b>	<b>121030</b>	<b>NUCLEOSIL 100-3 C18 HD</b>
HPLC	<b>Determination of Glyphosate with LC-MS/MS</b>	<b>120730</b>	<b>NUCLEODUR 100-5 CN-RP</b>



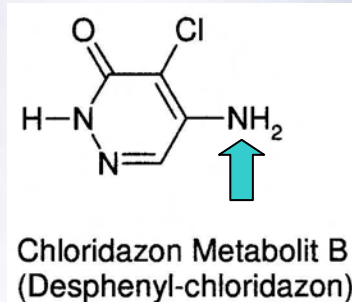
---

Danksagung für die Bereitstellung der  
chromatographischen Daten:

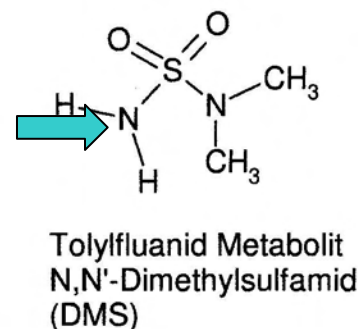
Fr. Mikler, Hr. Schüssler vom  
Bayerischen Landesamt für Umwelt, München

**Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit**

# Workshop



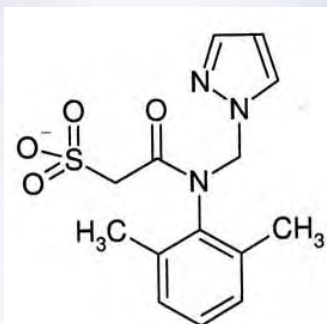
Basen



## SPE-Anreicherungsmethode:

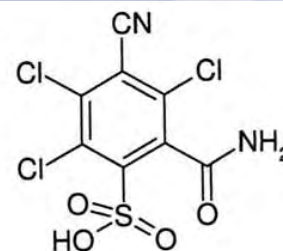
- Phase: **Chromabond HR-XC (Mixed-Mode-Kationentauscher)**  
3ml Volumen 200 mg Füllmenge (Art.-Nr.: 730952)
- Konditionieren: 5 ml Methanol; 5 ml Wasser
- Wasserprobe (angesäuert mit z. B. HCl) langsam durchsaugen
- Waschen mit 2 ml 0,1N HCL in Wasser
- Elution: nach Trocknung 5 ml Methanol mit 5 % Ammoniak

# Workshop



Metazachlor Metabolit BH 479-8  
(Metazachlor-sulfonat)

Sulfon-  
Säuren



Chlorthalonil Metabolit R 417888  
(Chlorthalonil-amido-sulfonat)

## SPE-Anreicherungsmethode:

- Phase: **Chromabond HR-XA (Mixed-Mode-Anionentauscher)**  
3ml Volumen 200 mg Füllmenge (Art.-Nr.: 730951)
- Konditionieren: 5 ml Methanol; 5 ml Wasser
- Wasserprobe basisch auf pH 10 mit NaOH einstellen und langsam durch die SPE-Kartusche saugen
- Waschen mit 2 ml Wasser pH 10
- Elution: nach Trocknung 5 ml Methanol mit 5 % Ameisen- oder Essigsäure