



LC-MS im Laboralltag

Dr. Jürgen Zipfel



Neue Anforderungen im Auftragslabor

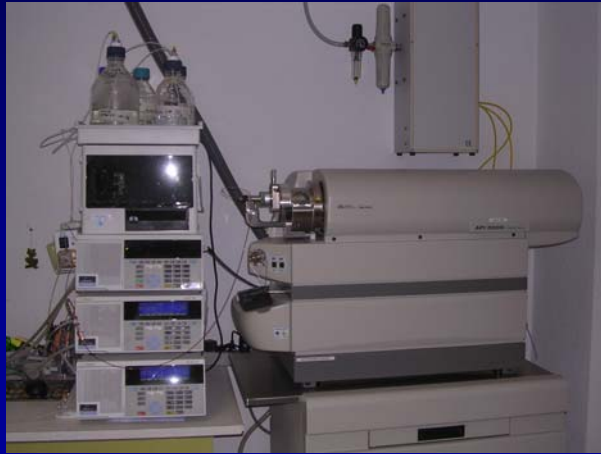
Matrix Trinkwasser: Spurenanalytik
mit BG von PBSM 10 ng/l (Grenzwert TrinkwVO:
0,0001 mg/L=100 ng/l)

- neuere Wirkstoffe sind vermehrt polar und nicht mehr mit GC bestimmbar. LC mit herkömmlichen Detektoren (DAAD, UV, Fluoreszenz) erlauben keine eindeutige Identifizierung
- herkömmliche apparative Ausstattung:
GC-FID, GC-ECD, GC-MS, HPLC-DAAD, UVD, FLUOD
- Neu: LC/MS(/MS), GC-MS-MS



Die apparativen Grundlagen

LC/MS/MS



15.03.2007

Chemisches Untersuchungslabor Dr. Zipfel



3 von 28

Massenspektrometer API 2000



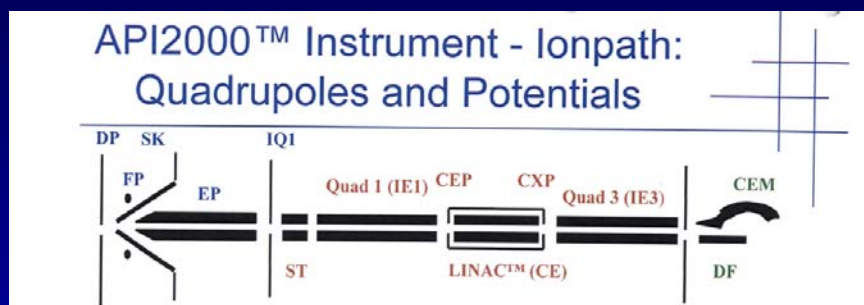
15.03.2007

Chemisches Untersuchungslabor Dr. Zipfel

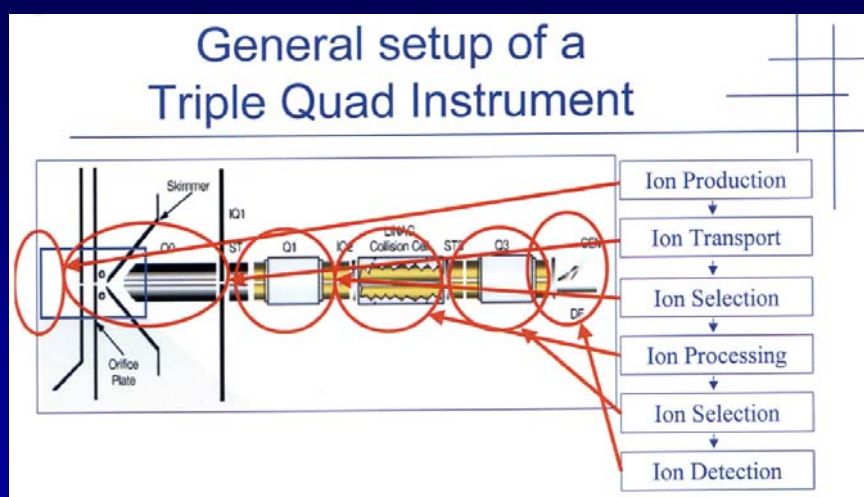


4 von 28

Prinzip MS/MS I



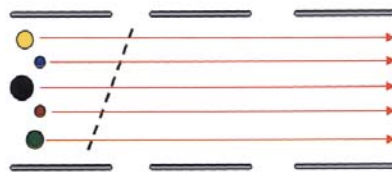
Prinzip MS/MS II



Prinzip MS/MS III

Single MS
Q1 Scan or Q3 Scan

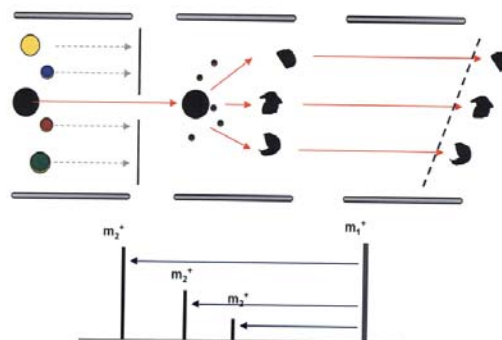
Which ions are present?



AB Applied Biosystems

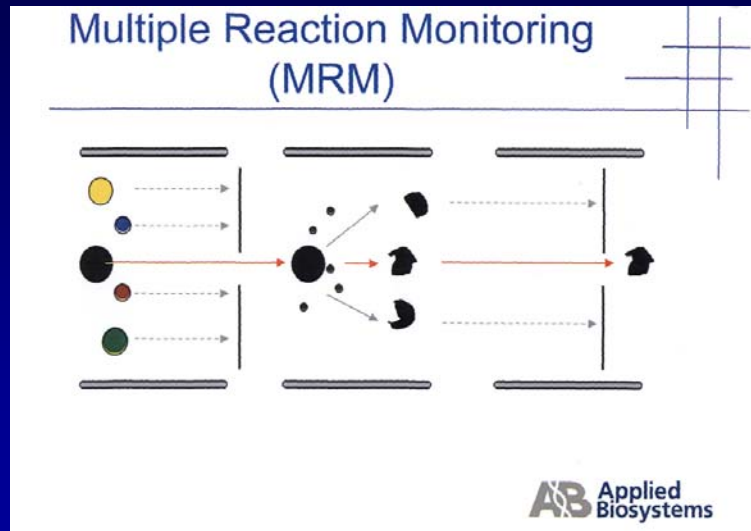
Prinzip MS/MS IV

Product Ion Scan



AB Applied Biosystems

Prinzip MS/MS V



Ionisierungsquellen

ESI



APCI



Anwendungsbeispiele und Grenzen der LC/MS/MS

- Aminotriazol
- weitere ausgewählte Wirkstoffe
- Multipestizid-Methode in der Lebensmittelanalytik



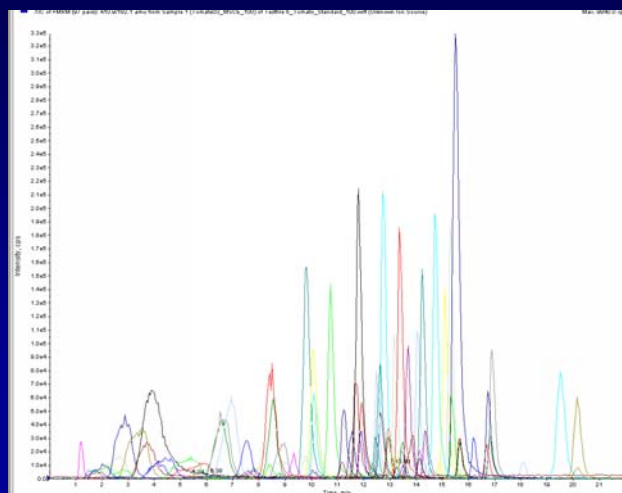
Multipestizidmethode

Applikation vom Hersteller:

API 2000

97 Übergänge

Matrix: Tomate



Multipestizidmethode

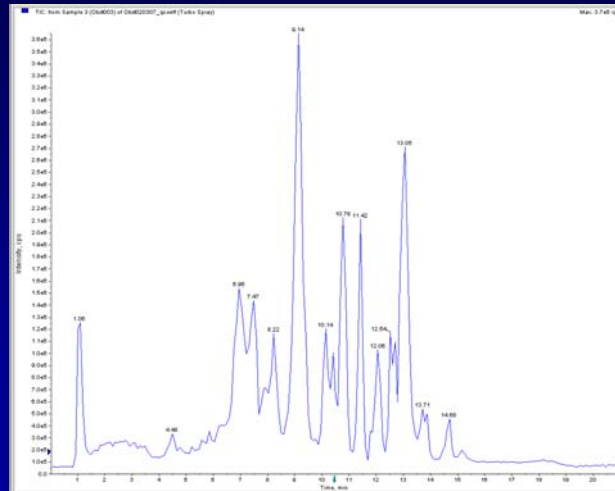
In der Praxis:

API 2000

Übergänge:

134 positiv
29 negativ

Matrix: Erdbeeren



In der Praxis

- Große Anzahl von Wirkstoffen, dadurch sinkt die Anzahl der Punkte pro Peak.
- Beim Umschalten der Polarität werden 2 x 700 ms pro Scan benötigt.
- Die Signalhöhe ist abhängig von der dwell-time.



Dwell time

Abhängigkeit der Signalfäche von der dwell time:

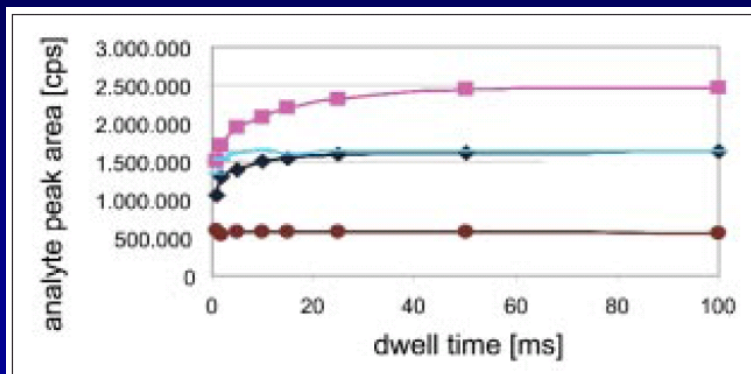


Figure 3: Dependence of peak area (in counts per sec) on dwell time (analytes: ethiofencarb-sulfone, ethiofencarb-sulfoxide, pymetrozin and thiofanox-sulfoxide)

Die Probenvorbereitung Wasser

- Konservierung nur in Ausnahmefällen
- Adsorption an Festphase (XAD-2)
- Herstellung der Messlösung



Die Probenvorbereitung Wasser

- Qualitätsmanagement und -sicherung
- Allgemeine Verfahrensgrundsätze



15.03.2007

Chemisches Untersuchungslabor Dr. Zipfel



17 von 28

Kalibrierung und Auswertung

Qualitätssicherung bei der Messung



15.03.2007

Chemisches Untersuchungslabor Dr. Zipfel

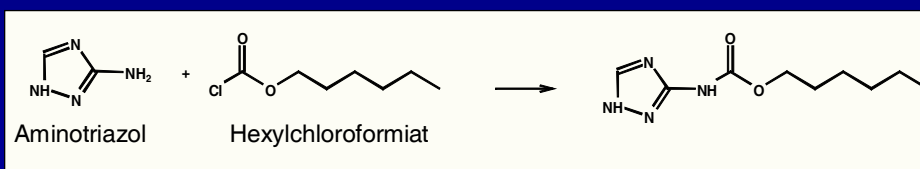


18 von 28

Bestimmung von Aminotriazol

Spezielle Probenvorbereitung

- In-situ-Derivatisierung bei pH 9
- Anreicherung an XAD-2, Elution
- Aufnahmen des Rückstandes im Eluent der HPLC LC/MS/MS



15.03.2007

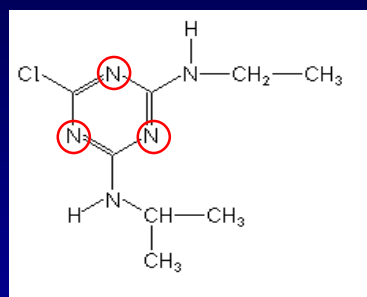
Chemisches Untersuchungslabor Dr. Zipfel



19 von 28

Kalibrierung und Auswertung

- Auswertung über internen Standard, „Kalibrierung über das Gesamtverfahren“
- Isotopenmarkierte Substanzen



¹⁵N-markierte Atome

15.03.2007

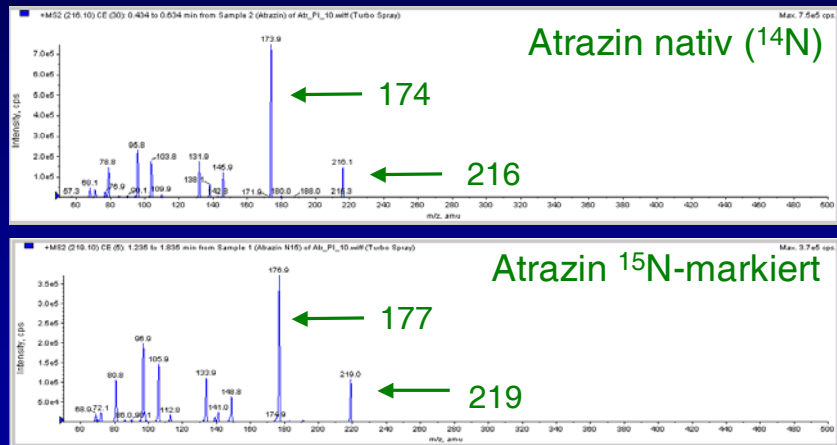
Chemisches Untersuchungslabor Dr. Zipfel



20 von 28

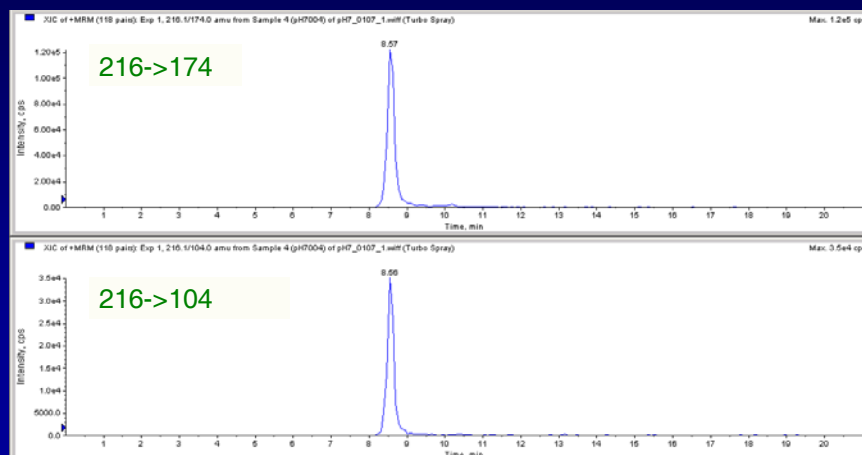
Kalibrierung und Auswertung

Produktionenspektren



Kalibrierung und Auswertung

2 Massenübergänge von Atrazin



Problematische Stoffe

PBSM, die nicht mit API 2000 analysierbar sind:

- unter den gegebenen Bedingungen nicht oder sehr schwer fragmentierbare Stoffe
- Fragmente die nicht ionisierbar sind
- Chlorpestizide z.B. Aldrin, Endosulfan, HCH
- Phtalimide (Captan, Folpet)



Typische Stoffgruppen für API 2000

- Harnstoffe (Diuron, Linuron, Monuron ...)
 - Triazine (Atrazin, Simazin ...)
 - Phenoxy Säuren (2.4-D, Mecoprop ...)
 - Carbamate (Aldicarb, Oxamyl ...)
 - Benzimidazole (Carbendazim ...)
- etc.



PBSM die routinemäßig mit LC/MS/MS analysiert werden

Beispiele:

- Aldicarb
- Clopyralid
- Carbendazim
- Carbetamid
- 2-Hydroxy-Atrazin
- Imidacloprid, Ioxynil
- Mesotrion, Sulcotrion
- Iodosulfuron-methyl, Mesosulfuron-methyl
- Phenmedipham



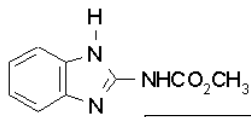
Ergebnisse Oberflächenwasser 2006

	Anzahl Proben	davon Positivfunde
2-Hydroxy-Atrazin	740	45
Aldicarb	740	0
Aminotriazol	740	164
Carbendazim	740	9
Carbetamid	740	20
Clopyralid	740	0
Imidacloprid	740	60
Iodosulfuron-methyl	740	0
Ioxynil	740	5
Mesotrion/Sulcotrion	740	0
Phenmedipham	200	0
Thiodicarb	740	0
Thiofanox	740	0

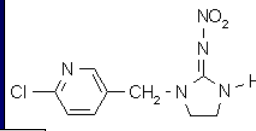


Strukturformeln

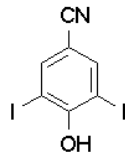
Carbendazim



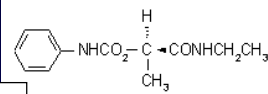
Imidacloprid



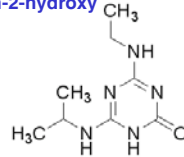
Ioxynil



Carbetamide



Atrazin-2-hydroxy



Schlusswort

