

Direktanalyse von organischen Phosphorsäuretriestern mittels APCI-Single-Quadrupole MS



Universität Trier

Klaus Fischer, Susanne Höfler und Axel Meyer
Analytische und Ökologische Chemie, FB VI - Raum- und Umweltwissenschaften,
Universität Trier, Campus II, Behringstraße 21, D-54296 Trier

SWT

1. Einleitung

Phosphorsäuretriester (PTE) finden u.a. Einsatz als Kunststoffweichmacher und Flammschutzmittel. In Abwässern werden sie häufig als Spurenverunreinigungen angetroffen. Um einen möglichen Abbau dieser Substanzen durch Belebtschlamm erfassen zu können, war ein einfaches massenspektrometrisches Analyseverfahren zu entwickeln.

2. Experimentelles

Analyte: Phosphorsäuretriester mit den Estergruppen Ethyl (TEP), Butyl (TBP), 2-Butoxyethyl (TBEP), 2-Chlorethyl (TCEP), 2-Chlorisopropyl- (TCPP) und 1,3-Dichlorisopropyl (TDCPP)

Analysensystem: MSQ ELMO Single Quadrupole MS-Detektor (Thermo Scientific), positiver APCI-Mode; Probenzufuhr wahlweise über Spritzenpumpe (LA 30, Landgraf Laborsysteme) oder über Fließinjektionsverfahren mittels HPLC-Autosampler (Injektionsvolumen: 10 µl) in Kombination mit aktiv gefördertem Fließmedium (Methanol/Ameisensäure 99,8/0,2 Vol.-%). SIM-Scan quantitative Analyse mit $\Delta 2$ amu.

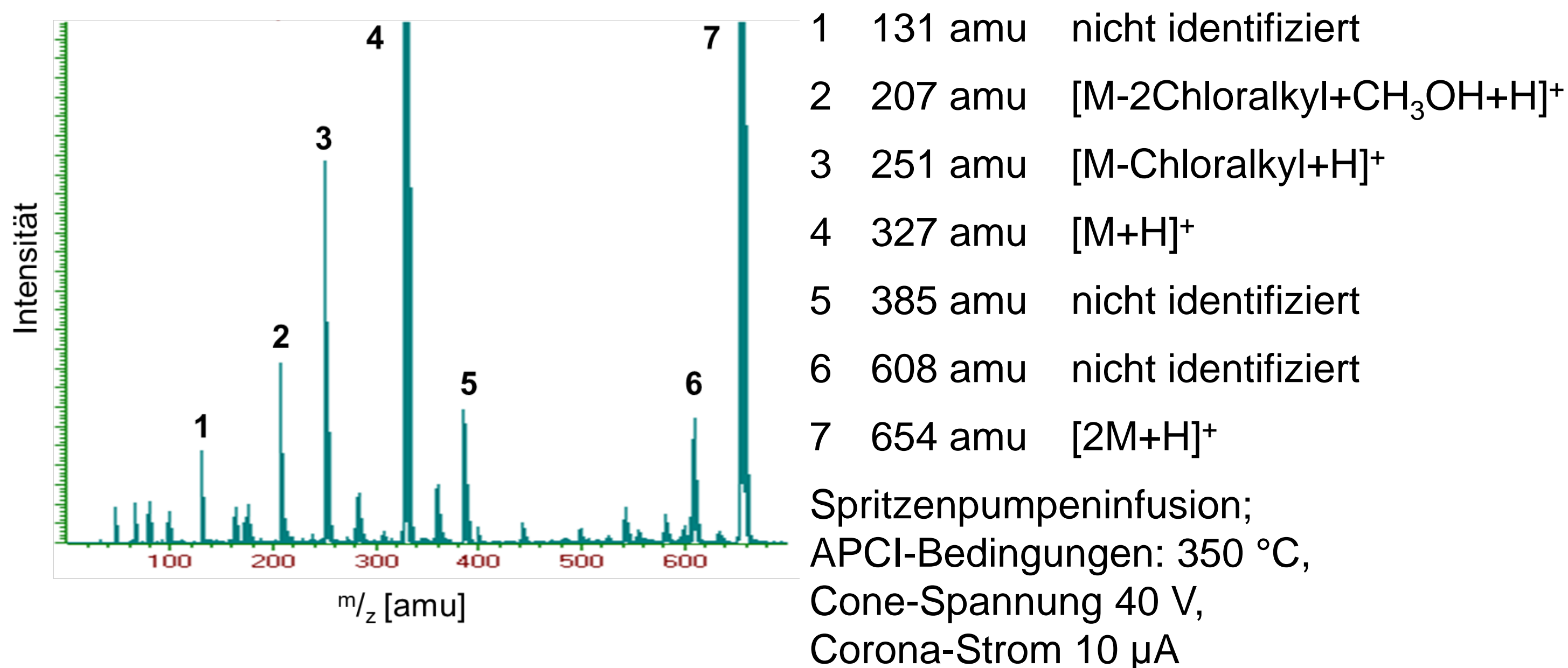
Festphasenextraktion: 500 bzw. 30 mg – SPE Kartusche Strata X (Phenomenex), Konditionierung mit Methanol, Extraktion von 1 L (50 ml) Probe, Waschen mit Methanol/Wasser (10/90 v/v), 4x Analytelution mit je 2 ml (0,5 ml) Methanol.

3. Ergebnisse

3.1. Fragmentierung, Dimerisierung und Adduktbildung

Die Analytfragmentierung wurde über Permanentinfusion mittels Spritzenpumpe bestimmt. Das Ausmaß der Fragmentierung, insbesondere der chlorierten Verbindungen, nimmt mit der Cone-Spannung zu, während Corona-Strom und Temperatur keinen bedeutenden Einfluss ausüben. Bei allen Analyten waren das $[M+H]^+$ - und das $[2M+H]^+$ -Signal nachweisbar, daneben bei jeweils 5 Analyten die Ionen $[M-Alkyl+H]^+$ (nicht TDCPP), $[M-2Alkyl+H]^+$ (nicht TCEP) und $[M+CH_3OH+H]^+$ (nicht TBEP).

Abb. 1: Massenspektrum von TCPP (100 µg/ml)



3.2. Identitätsabsicherung über Chlorisotopenmuster

Zusätzlich zum Gesamtspektrum (TCPP, Abb. 1) kann ein Scan in einem kleinen m/z -Intervall, der die Chlorisotopensignatur des Analyten hervortreten lässt, zur Identitätsabsicherung beitragen. Abb. 2 gibt das Isotopenmuster einer dreifach chlorierten Verbindung wieder $[TCPP+H]^+$, Abb. 3 das einer sechsfach chlorierten Verbindung $[2xTCPP+H]^+$.

Abb. 2: Chlorisotopenmuster von TCPP

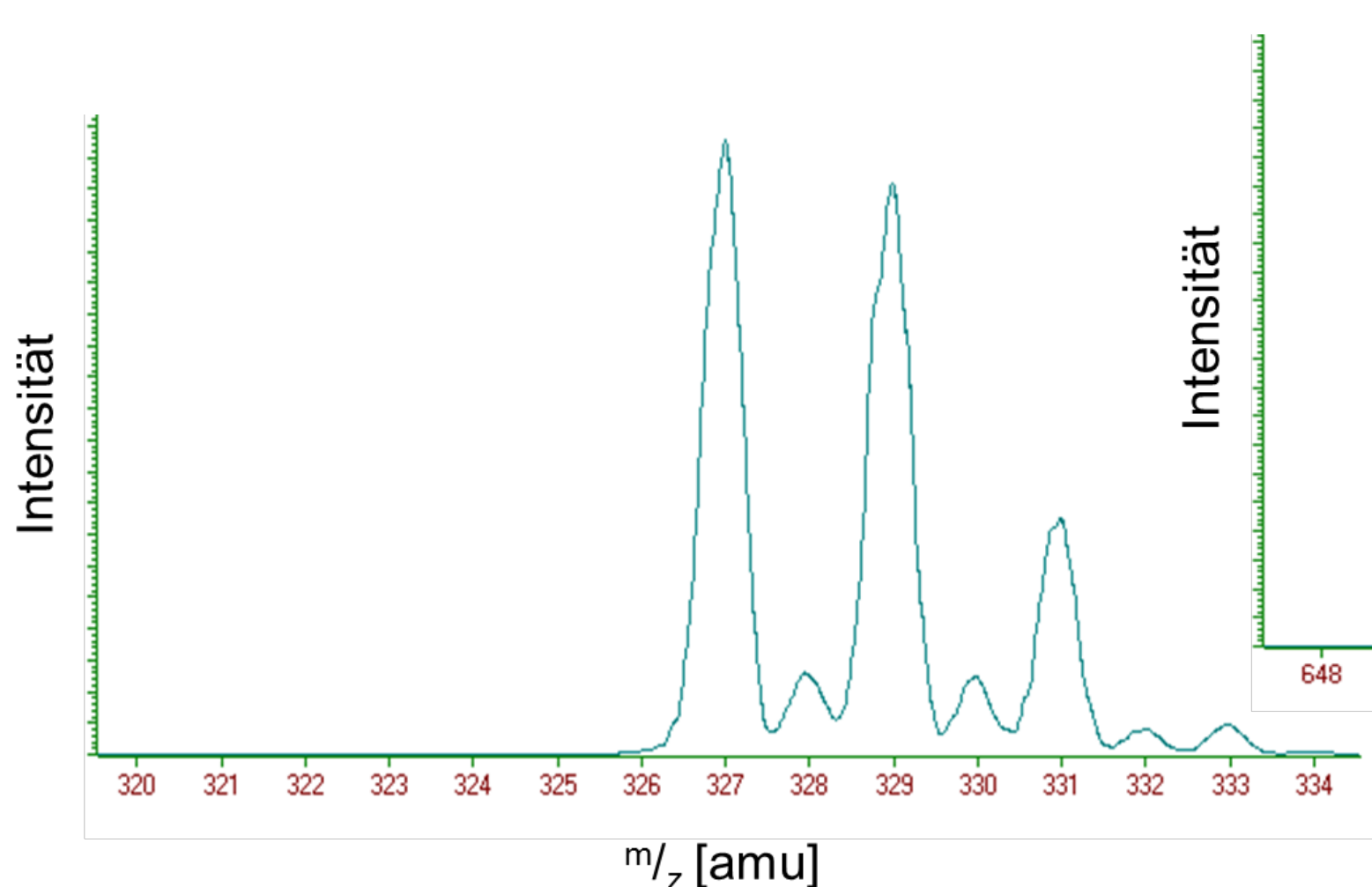


Abb. 3: Chlorisotopenmuster des TCPP-Dimeren

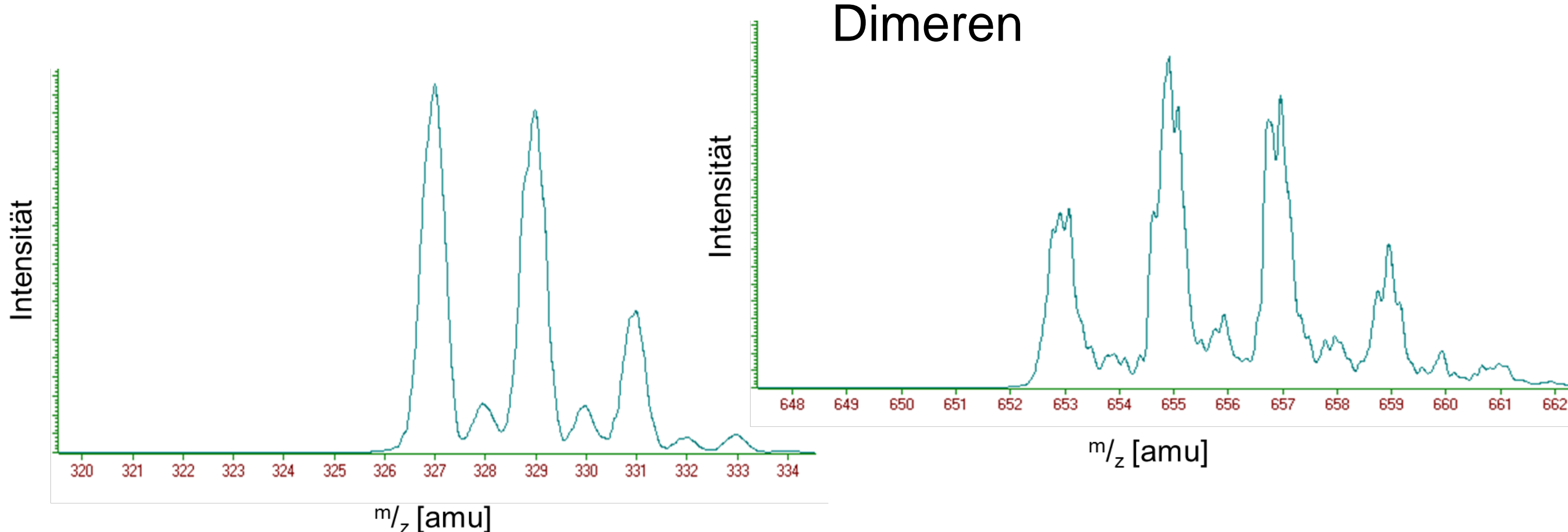


Abb. 2 und 3: Spritzenpumpeninfusion;
APCI-Bedingungen: 350 °C, Cone-Spannung 40 V, Corona-Strom 10 µA.

3.3. Optimierung der Interface-Einstellungen im Fließinjektionsverfahren

Mittels FIA-Technik wurden für 6 Analyte folgende optimale APCI-Bedingungen ermittelt:

Tab. 1: Optimale APCI-Einstellungen

Ester	Cone-Spannung [V]	Corona-Strom [µA]	Temperatur [°C]
TEP	30 (50)	5 (10)	250 (350)
TBP	40	5	250
TBEP	50	5	250
TCEP	50 (80)	25 (25)	250 (250)
TCPP	40 (40)	25 (10)	250 (600)
TDCPP	40	10	600

Vergleich der optimalen MS-Bedingungen mittels Injektion über Autosampler (Direktinjektion über Schlauchpumpe in Klammern; 100 µg/ml)
Die Messempfindlichkeit wird hauptsächlich durch die Cone-Spannung beeinflusst.

3.4. Analytische Kenndaten der Direktbestimmung ohne Anreicherung

Basierend auf einer Reihe von 10 Konzentrationen (von 0,01 bis 100 µg/ml) wurden Kalibriergeraden für 5 Verbindungen, gelöst in filtriertem Abwasser bzw. in Methanol, ermittelt und hieraus Nachweis- (NG) und Bestimmungs- (BG) Grenzen nach DIN abgeleitet. Zusätzlich wurden diese analytischen Kenndaten durch Schwellenwertbildung des Signal/Rauschverhältnisses (NG: 3 x S/N, BG: 6 x S/N) berechnet. Bei Bezugnahme auf letztere ergeben sich Nachweisgrenzen für die Matrix „Abwasser“ zwischen 0,08 und 0,54 µg/ml.

Tab. 2: Analytische Kenndaten der Direktbestimmung

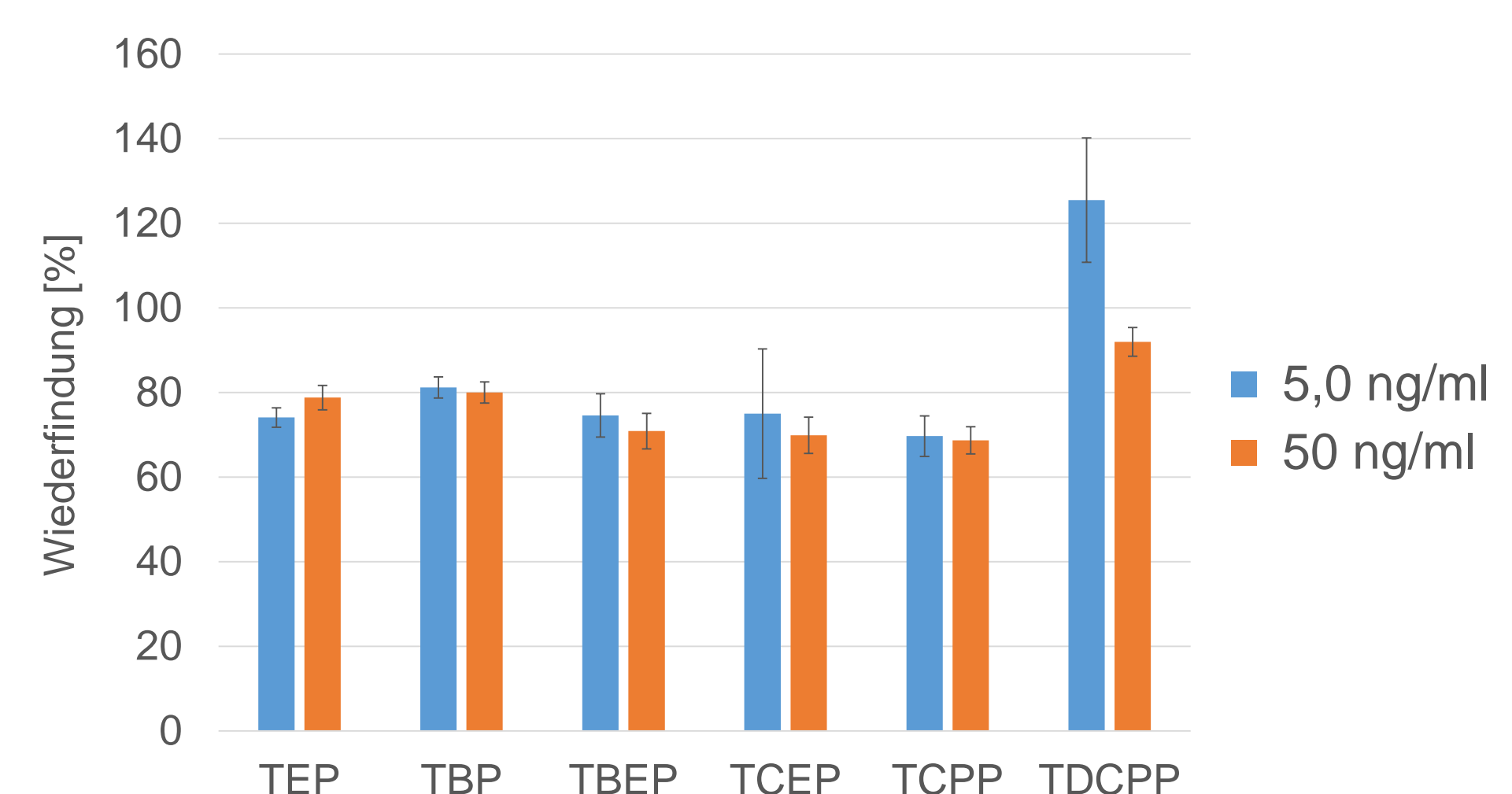
Substanz	m/z [amu] SIM-Scan	Matrix	NG (DIN) [µg/ml]	BG (DIN) [µg/ml]	NG (S/N) [µg/ml]	BG (S/N) [µg/ml]	Std.Abw. [%] 1 µg/ml (30 µg/ml) n=6
TBP	267	A*	2,68	6,1	0,08	0,15	6,60 (9,23)
		M+	1,9	4,51	0,04	0,08	1,36 (1,06)
TEP	183	A	0,5	1,15	0,06	0,14	1,03 (2,37)
		M	2,8	6,61	0,1	0,31	1,81 (5,66)
TBEP	399	A	7,82	17,7	0,54	0,63	7,42 (2,45)
		M	3,23	7,62	0,52	0,97	4,12 (4,50)
TCEP	287	A	2	4,57	0,1	0,56	3,29 (1,06)
		M	0,81	1,93	0,09	0,21	1,91 (2,21)
TCPP	329	A	1,04	2,5	0,15	0,34	3,84 (1,85)
		M	0,29	0,69	0,03	0,14	2,05 (9,90)

10 Konzentrationen von 0,01 bis 100 µg/ml; n=3; m/z – Span: 2 amu
* Abwasser + Methanol

3.5. Aufkonzentrierung mittels Festphasenextraktion

Jeweils 1 L filtriertes Rohabwasser des Hauptklärwerks Trier wurde mit PTE-Stamm-lösungen auf PTE-Konzentrationen zwischen 5,0 ng/ml und 100 ng/ml eingestellt und festphasenextrahiert. Das Eluat, aufgefüllt auf 10 ml (Anreicherungsverhältnis 1:100), wurde unter folgenden Bedingungen analysiert: Cone-Spannung 40 V, Transfer-temperatur 250 °C, Corona-Strom 10 µA.

Abb. 4: Wiederfindungsraten incl. Standardabweichungen der Wiederholungsmessungen (n=4) eines Gemischs von 6 PTE in Rohabwasser (c = 5,0 und 50,0 ng/ml)



Tab. 3:

Nachweis- [NG] und Bestimmungs- [BG] Grenzen für abwasser-gelöstes PTE-Gemisch nach SPE (Bezug: S/N-Verhältnis)

Substanz	NG [ng/ml]	BG [ng/ml]
TEP	3,55	7,11
TBP	4,67	9,33
TBEP	2,09	4,17
TCEP	7,84	15,68
TCPP	5,13	10,27
TDCPP	8,79	17,59

4. Schlussfolgerung

Die entwickelte Kombination aus Festphasenanreicherung und FIA-MS erlaubt es, ohne chromatographische Auftrennung Abbau- und Eliminationsprozesse von PTE in Abwässern bis in den unteren ng/ml-Bereich mittels eines Single-Quadrupole-MS-Detektors zu verfolgen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland-Pfalz sowie den Stadtwerken Trier (SWT) für die Projektförderung.