

Sechsmal schneller als herkömmliche Verfahren: Dual-Twister-Fast-GC/MS zum gleichzeitigen Nachweis polarer und apolarer Pestizide

Nimm zwei!

Durch den Einsatz von zwei GERSTEL-Twistern haben japanische Applikateure den Nachweis polarer Pestizide mit niedrigem $K_{o/w}$ und apolarer Pestizide mit hohem $K_{o/w}$ für sehr niedrige Bereiche (sub- $\mu\text{g/L}$) in wässrigen Proben in einem GC-Lauf verbessert. Die Doppel-SBSE-Analyse wurde in Kombination mit einem schnellen MACH-GC/MS-System ausgeführt, um einen maximalen Probendurchsatz zu ermöglichen. Der folgende Beitrag demonstriert Prinzip und Potenzial der Methode. Die Bestimmung der Pestizide erfolgte unter anderem in Flusswasser und aufgebühtem grünen Tee.

In den vergangenen Jahren wurde die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) [1] mit dem GERSTEL-Twister, einem mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichteten Rührstäbchen für Magnetrührer, erfolgreich zur Spurenanalyse organischer Komponenten aus Proben unterschiedlichster Art angewendet, zum Beispiel Wasser, Boden, Nahrungsmittel, Getränke und biologische Matrices [2-4]. Die SBSE ermöglicht eine hohe Wiederfindung und extrem niedrige Detektionsgrenzen (LOD) im sub- ng/L -Bereich, vor allem für hydrophobe Verbindungen [2-4].

Größere Bandbreite durch doppelten Twister-Einsatz

Indem man die SBSE auf zwei Aliquote derselben Probe anwendet, wobei die Extraktionsbedingungen zwischen beiden Aliquoten variieren, lässt sich ein erheblich breiteres Spektrum unterschiedlicher Verbindungen nachweisen, als vermesse man nur ein Aliquot der Probe – wie es üblich ist. Mit ande-

ren Worten: Im Fall wässriger Proben [6] und hydrophiler Analyten erfolgt eine Optimierung der Extraktion durch Zugabe von Salz [7, 8], für hydrophobe Lösungsprodukte durch organische Lösemittel, wie Methanol [9]. Anschließend werden beide Twister entnommen, trockengeputzt, mit der TwisterDesorptionUnit TDU temperaturprogrammiert desorbiert und die freigesetzten Komponenten werden auf die GC-Säule gegeben.

Da die chemische Struktur gängiger Pestizidwirkstoffe sehr stark variiert, wurde kürzlich vorgeschlagen, die doppelte SBSE zum Screening von multiplen Pestizidrückständen in Nahrungsmitteln wie Gemüse, Obst und grünem Tee anzuwenden [5].

MACH für eine beschleunigte GC-Trennung

Der Einsatz der SBSE beziehungsweise des Twisters bietet dem Anwender

eine Vielzahl von Vorteilen. Dazu gehören auch die effiziente Vorbereitung einer größeren Anzahl von Proben (Extraktion von bis zu 60 Proben parallel auf einer Rührplatte, Regeldauer von maximal einer Stunde) sowie die sequentielle Analyse, sprich: Trennung und Detektion. Der



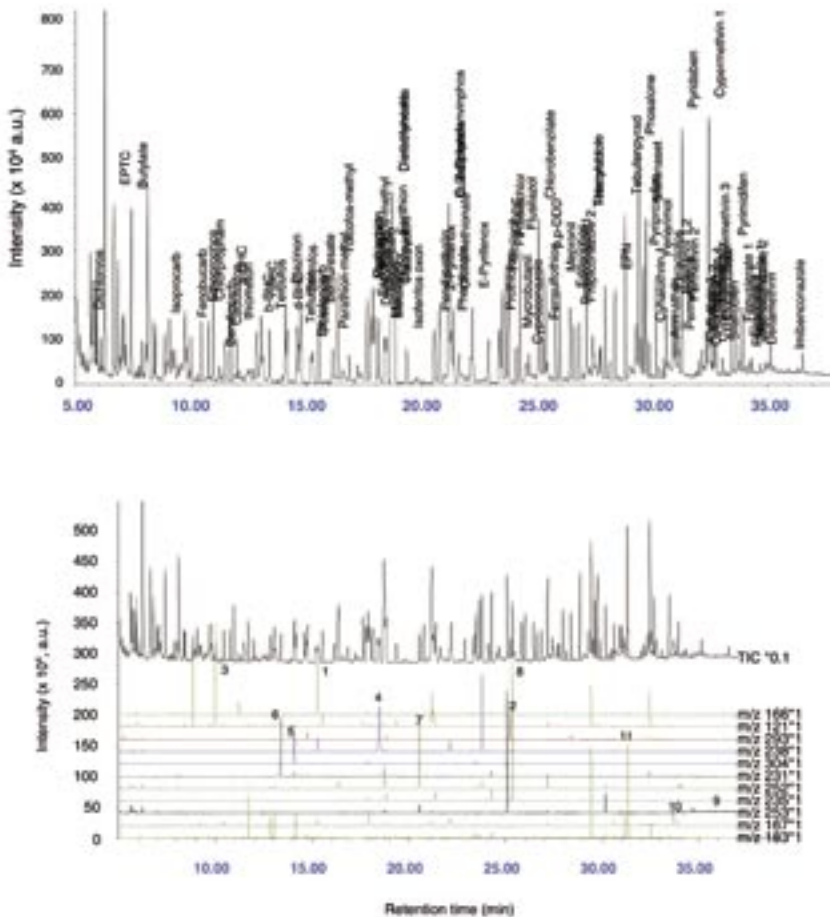
Der Autor

Nobuo Ochiai, Ph.D.
GERSTEL K.K., 2-13-18 Nakane,
Meguro-ku, Tokyo, 152-0031 Japan
nobuo_ochiai@gerstel.co.jp

Probendurchsatz hängt allerdings unmittelbar mit der Chromatographie zusammen, weshalb SBSE-Methoden immer dann einen hohen Probendurchsatz gewährleisten, wenn sich der GC-Lauf beschleunigen lässt.

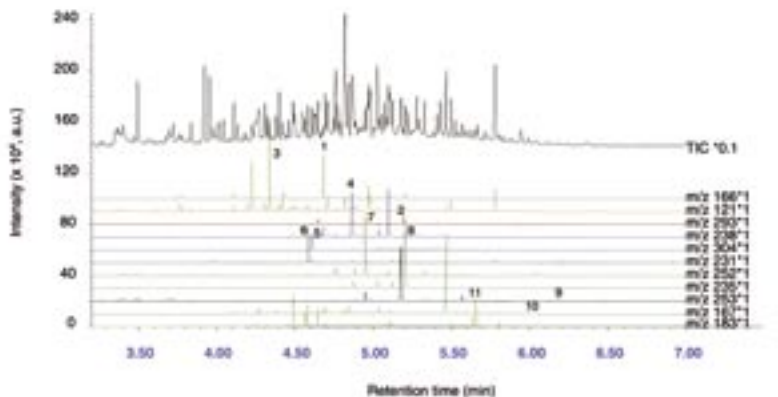
GERSTEL bietet seinen Kunden ein GC-System, das eine Beschleunigung des GC-Laufs möglich macht. Der Geschwindigkeitszuwachs beruht auf dem

Total-Ionen-Chromatogramme, erstellt mittels der Dual-SBSE-TD-RTL-GC/MS von Flusswasser. Die Proben waren gespiked mit 82 unterschiedlichen Pestiziden in einer Konzentration von 500 ng/L.



- 1. Pirimicarb ($\log K_{ow} = 1.70$); 2. Fensulfthion ($\log K_{ow} = 2.35$); 3. Fenobucarb ($\log K_{ow} = 2.79$); 4. Metolachlor ($\log K_{ow} = 3.24$);
- 5. Diazinon ($\log K_{ow} = 3.86$); 6. Terbufos ($\log K_{ow} = 4.24$); 7. Pendimethalin ($\log K_{ow} = 5.18$); 8. p,p-DDD ($\log K_{ow} = 5.87$);
- 9. Deltamethrin ($\log K_{ow} = 6.18$); 10. Cyhalothrin 1,2 ($\log K_{ow} = 6.85$); 11. Permethrin 1,2 ($\log K_{ow} = 7.43$);

Total-Ionen-Chromatogramm und einige repräsentative Massenchromatogramme, erstellt mit der Dual-SBSE-TD-MACH-GC/MS von Flusswasser. Die Proben waren gespiked mit 82 unterschiedlichen Pestiziden in einer Konzentration von 500 ng/L.



- 1. Pirimicarb ($\log K_{ow} = 1.70$); 2. Fensulfthion ($\log K_{ow} = 2.35$); 3. Fenobucarb ($\log K_{ow} = 2.79$); 4. Metolachlor ($\log K_{ow} = 3.24$);
- 5. Diazinon ($\log K_{ow} = 3.86$); 6. Terbufos ($\log K_{ow} = 4.24$); 7. Pendimethalin ($\log K_{ow} = 5.18$); 8. p,p-DDD ($\log K_{ow} = 5.87$);
- 9. Deltamethrin ($\log K_{ow} = 6.18$); 10. Cyhalothrin 1,2 ($\log K_{ow} = 6.85$); 11. Permethrin 1,2 ($\log K_{ow} = 7.43$);



GERSTEL-ModularAcceleratedColumn-Heater MACH, einem speziellen Heizmodul für Standardkapillarsäulen ([10], siehe auch GERSTEL Aktuell 33, Seite 2/3). MACH bietet schnelle programmierbare Aufheizraten in Kombination mit schnellen Abkühl- und kurzen Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung für kürzestmögliche Zykluszeiten.

Mit dem MACH-GC/MS-System lässt sich eine max. Aufheizrate von 30 °C/s erreichen. Die Abkühlung von 400 °C auf 100 °C dauert weniger als eine Minute [10]. Das MACH-System lässt sich direkt in einen 6890 GC von Agilent Technologies integrieren und erlaubt die volle Nutzung konventioneller Injektoren, Detektoren sowie von Systemen zur Probenahme und der Software.

Doppel-Twister-Einsatz zum Nachweis apolarer und polarer Pestizide: Detailbetrachtung der Versuchsbedingungen

Zwei 20-mL-Aliquote einer Probe, die 30 % NaCl beziehungsweise bis zu 20 % Methanol enthalten, wurden in zwei 20-mL-Vials



überführt. In jedes Vial wurde ein Twister gegeben, der jeweils 60 Minuten lang gerührt wurde. Die Desorption beider Twister erfolgte anschließend simultan mit der TwisterDesorptionUnit TDU: splitlos und temperaturprogrammiert von 40 °C (1 min) mit 720 °C/min auf 285 °C (5 min).

Die desorbierten Komponenten wurden im KAS 4 bei -100 °C cryofokussiert. Das splitlos betriebene KAS 4 wurde mit 720 °C/min auf 280 °C aufgeheizt (5 min) und die Analyten wurden auf die Kapillarsäule überführt. Die Trennung erfolgte auf einer DB-5-Säule (10 m x 0,18 mm ID, 0,18 µm Filmdicke, Agilent Technologies), die im MACH-Säulenmodul (breites Format, 5-Inch-Modul) aufgespult und dicht gepackt war zusammen mit einem Heizdraht, einem Sensor und Keramikfasern (siehe auch GERSTEL Aktuell 33, Seite 2/3).

Die Kapillarsäule war mit einer 1 m langen desaktivierten Fused-Silica-Säule von 0,32 mm Innendurchmesser am GC-Eingang und mit einer 1 m langen desaktivierten Fused-Silica-Säule von 0,18 mm Innendurchmesser an den MSD angeschlos-

sen; auf beiden Seiten wurden Press-Fit-Verbinder verwendet. Die Temperatursteigerung war wie folgt programmiert: 40 °C (2 min) mit 75 °C/min auf 300 °C (2 min). Als Trägergas diente Helium mit einem Druck, der von 82 kPa (2 min) mit 36 kPa/min auf 207 kPa (2 min) programmiert gesteigert wurde; der Fluss betrug konstante 1,1 mL/min.

Die Temperatur des GC-Ofens (GC 6890 Agilent Technologies) und des MSD-Interface betrug 250 °C. Das Massenspektrometer (MSD 5975 Agilent Technologies) wurde im Scan-Modus mit Elektronenstoß-Ionisierung betrieben (Elektronen-Beschleunigungsspannung 70 V), der Scan-Bereich lag zwischen m/z 58 bis 510; die Scan-Rate („sampling rate“) betrug 10,83 Scans/s.

Eindeutig bestimmt werden konnten 82 Pestizide, darunter Organochlor, Carbamat, Organophosphor, Pyrethroid, zugesetzt in Konzentrationen von 500 ng/L. Die Methode zeigte eine gute Linearität über den Bereich von 25 bis 1000 ng/L ($r^2 > 0,9900$) und eine niedrige Detektionsgrenze (< 10 ng/L; Verhält-

Dual-SBSE-GC/MS

Indem man gleichzeitig zwei Twister auf zwei unterschiedlich aufbereitete Aliquote derselben Probe anwendet, lässt sich ein erheblich breiteres Spektrum unterschiedlicher Verbindungen nachweisen.

nis Signal zu Rauschen = 3:1) für die meisten der Zielpestizide.

82 Pestizide in 6,5 Minuten

Die erste beziehungsweise die zuletzt eluierende Komponente mit der Dual-SBSE-MACH-GC/MS-Methode war Dichlorvos (2,2-Dichlorvinylidimethylphosphat) mit einer Retentionszeit von 3,722 min beziehungsweise Imibenconazol mit 6,519 min. Zum Vergleich: Der Nachweis derselben Komponenten erfolgte bei der konventionellen Dual-SBSE-GC/MS-Analyse mit Retention-Time-Locking (RTL) nach 5,829 min (Dichlorvos) beziehungsweise 35,930 min (Imibenconazol).

Dank MACH lässt sich die Dauer der Methode um den Faktor 5,5 (Imibenc onazol) gegenüber der konventionellen RTL-Methode beschleunigen. Die Methode überzeugte in puncto Genauigkeit und hohen Probendurchsatz. Außerdem erlaubt die Methode die Bestimmung von Pestiziden im ng/L-Bereich in Proben von Flusswasser und aufgebrühtem grünen Tee mit sehr niedriger relativer Standardabweichung von 7,8 bis 12 %.

Literatur

- [1] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. A. Cramers, *J. Microcol. Sep.*, 11 (1999) 737.
- [2] E. Baltussen, C. A. Cramers, P. J. F. Sandra, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 3.
- [3] F. David, B. Tienpont, P. Sandra, *LC GC N AM*, 21 (2003) 108.
- [4] M. Kawaguchi, R. Ito, K. Saito, H. Nakazawa, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, in press
- [5] N. Ochiai, K. Sasamoto, H. Kanda, T. Yamagami, F. David, B. Tienpont, P. Sandra, *J. Sep. Sci.*, 28 (2005) 1083.
- [6] N. Ochiai, K. Sasamoto, H. Kanda, S. Nakamura, in preparation.
- [7] V. M. Leon, B. Alvarez, M. A. Cobollo, S. Munoz, I. Valor, *J. Chromatogr. A*, 999 (2003) 91.
- [8] S. Nakamura, S. Daishima, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 99.
- [9] T. Benijts, J. Vercammen, R. Dams, H. P. Tuan, W. Lambert, P. Sandra, *J. Chromatogr. B*, 755 (2001) 137.
- [10] J. C. Luong, R. L. Gras, H. J. Cortes, R. M. Mustacich, in: *Proceedings of 27th ISCC*, Riva del Garda, Italy, 2004, I.O.P.M.S., Kortrijk, Belgium, 2004, CD-ROM paper PL11.