

Anreicherungsfreie Bestimmung von Glykolethern und Polyethylenglykolen in Wasser mittels HPLC-MS

Joana Flottmann^{1,2}, Wolfram Seitz¹, Thomas Lucke¹, Wolfgang Schulz¹ und Walter H. Weber¹

¹ Zweckverband Landeswasserversorgung (LW) ² Fachhochschule Münster

Hintergrund

- Hinweise zum Vorkommen von Polyethylenglykolen (PEG) in Donauwasser anhand des Non-Target-Screenings mittels HPLC-QTOF/MS
 - Verwendung der Substanzen in der Pharmazie und der Kosmetikindustrie
- Vorkommen von verhältnismäßig hohen Konzentrationen (bis 6 µg/L) der als Lösemittel eingesetzten Glykolether Diglyme und Triglyme im Rhein
 - Wasserlöslichkeit: 940 g/l bzw. > 1000 g/l
 - Produktionsmenge (REACH): 10 bis 1000 t/a

Fazit und Ausblick

- Entwicklung einer anreicherungsfreien Methode zur Bestimmung von Diglyme und Triglyme in Wasser mittels HPLC-MS/MS (Bestimmungsgrenze: 25 ng/L)
 - Keine Befunde bei Untersuchung der LW-Rohwässer (Donauwasser sowie Grund- und Quellwasser)
- Anreicherungsfreie Bestimmung der PEG durch den Einsatz der HPLC-QTOF/MS zur Erfassung der verschiedenen Oligomere
 - Quantitative Analyse über die summarische Erfassung von [M+H]⁺- und [M+NH₄]⁺-Addukten
 - Schwankende Blindwerte

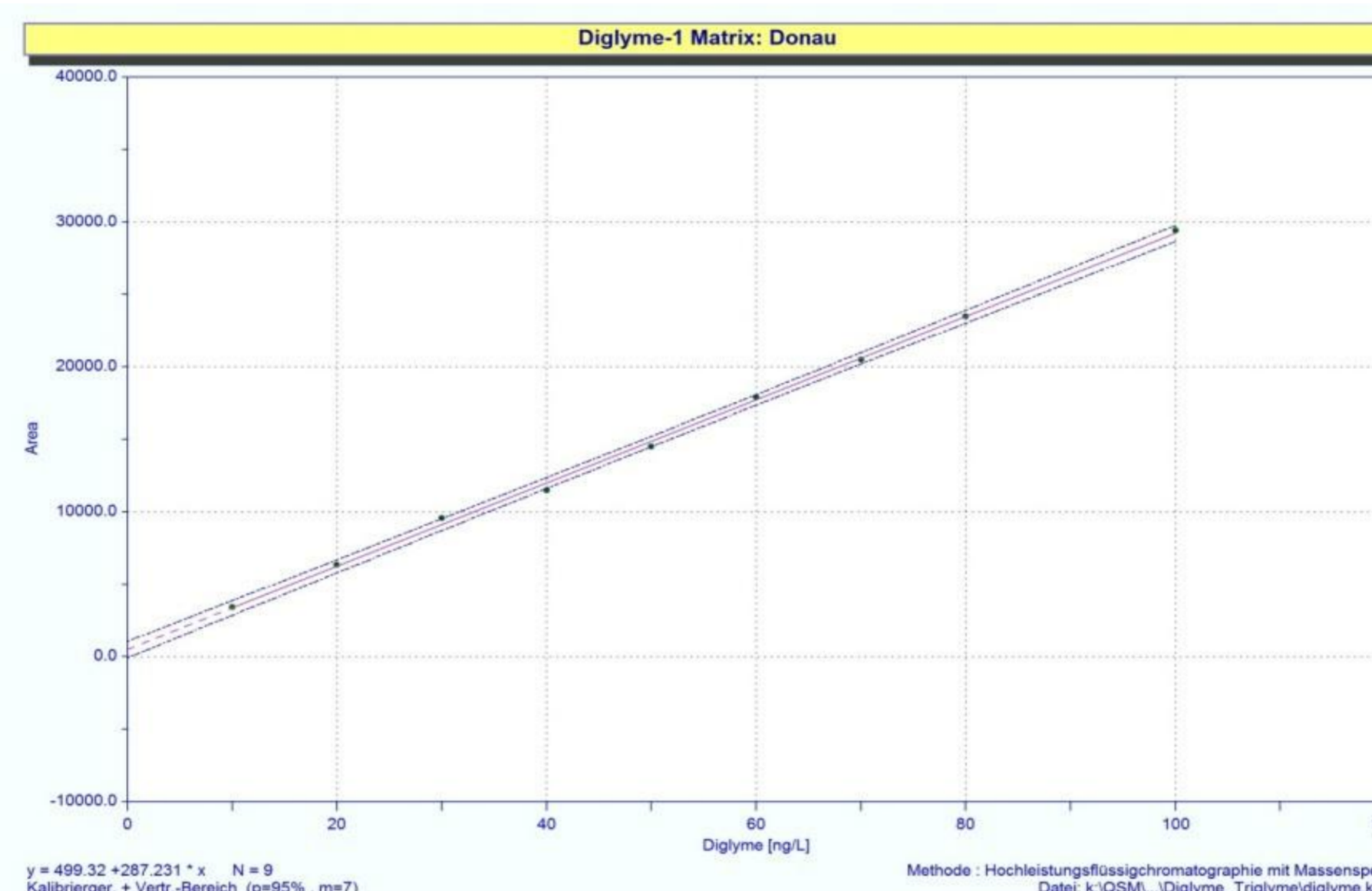
Methodik

Glykolether		XO[CH ₂ CH ₂ O] _n X	Polyethylenglykole	
Diglyme (n = 2) und Triglyme (n = 3) X = CH ₃		Referenzstandards	PEG-400-Standard (n = 5 bis 16) X = H	
Trennsäule:	Restek Ultra Aqueous, C18, 250 x 4,6 mm, 5 µm	Trennung	Trennsäule:	Restek Ultra Aqueous C18, 250 x 4,6 mm, 5 µm
Flussrate:	0,5 mL/min		Flussrate:	0,6 mL/min
Eluent A:	Reinstwasser + 1 mL/L HCOOH (98 %)		Eluent A:	Reinstwasser + 1 mL/L HCOOH (98 %)
Eluent B:	Methanol + 1 mL/L HCOOH (98 %)		Eluent B:	Methanol + 1 mL/L HCOOH (98 %)
Elution:	Gradientenelution		Elution:	Isokratisch
Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (MS/MS)		Detektion	Quadrupol-Time-of-Flight-Massenspektrometer (QTOF/MS)	

Untersuchungsergebnisse

Glykolether

- Anreicherungsfreie HPLC-MS/MS-Bestimmung mit einem Injektionsvolumen von 100 µL
- Retentionszeiten: 7,0 min für Diglyme bzw. 7,7 min für Triglyme
- Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach dem Kalibrierverfahren gemäß DIN 32645 (k = 2, P = 95 %) für die Matrices Laborreinst-, Grund- und Oberflächenwasser:
 - Bestimmungsgrenzen für Diglyme und Triglyme in Oberflächenwasser: 25 ng/L



- Überprüfung auf Matrixeffekte anhand der Steigungen der Kalibriergeraden für Laborreinst-, Grund- und Oberflächenwasser (Donau):
 - Wiederfindungsraten: 85 – 100 %
- Anwendung der Bestimmungsmethode:
 - Alle Konzentrationen kleiner als 25 ng/L in Donauwasser sowie LW-Grund- und Quellwasser

Bild 1: Kalibriergerade mit Vertrauensbereich zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Diglyme in Oberflächenwasser (Donau) im Bereich 10 bis 100 ng/L

Polyethylenglykole

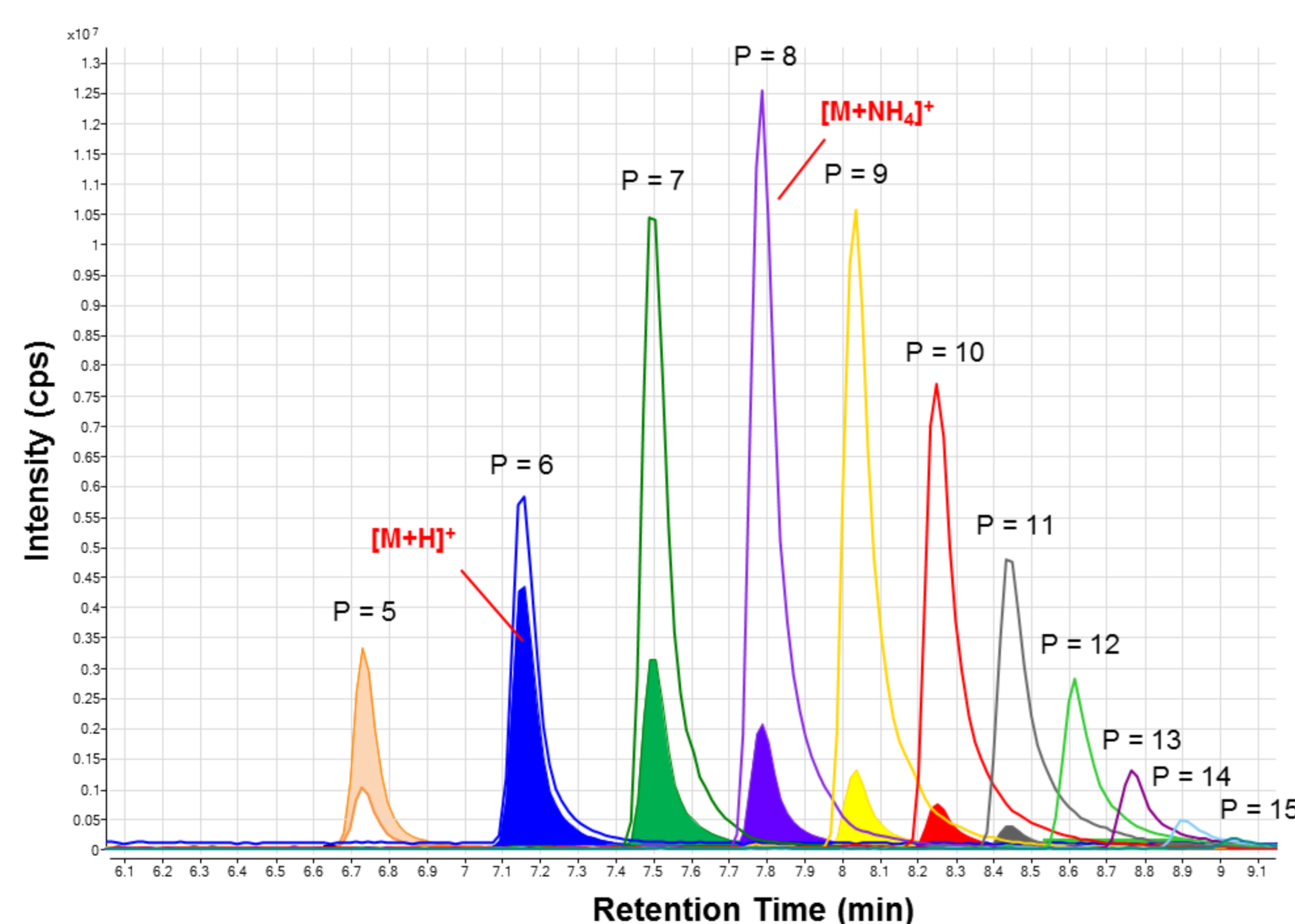


Bild 2: Verteilung der Oligomere des PEG-400-Standards mit [M+H]⁺- und [M+NH₄]⁺-Addukten

- Gute chromatographische Trennung der einzelnen Oligomere (P = 5 bis 16)
- Beschreibung der Oligomerenverteilung über Binomialverteilung
- Beobachtung von Systemblindwerten
 - mögliche Kontaminationsquellen: Eluenten, Ionisationshilfsmittel, Spüllösungen, Probennahmegefäße etc.
 - Verminderung von Systemblindwerten durch Umstellung auf isokratische Elution

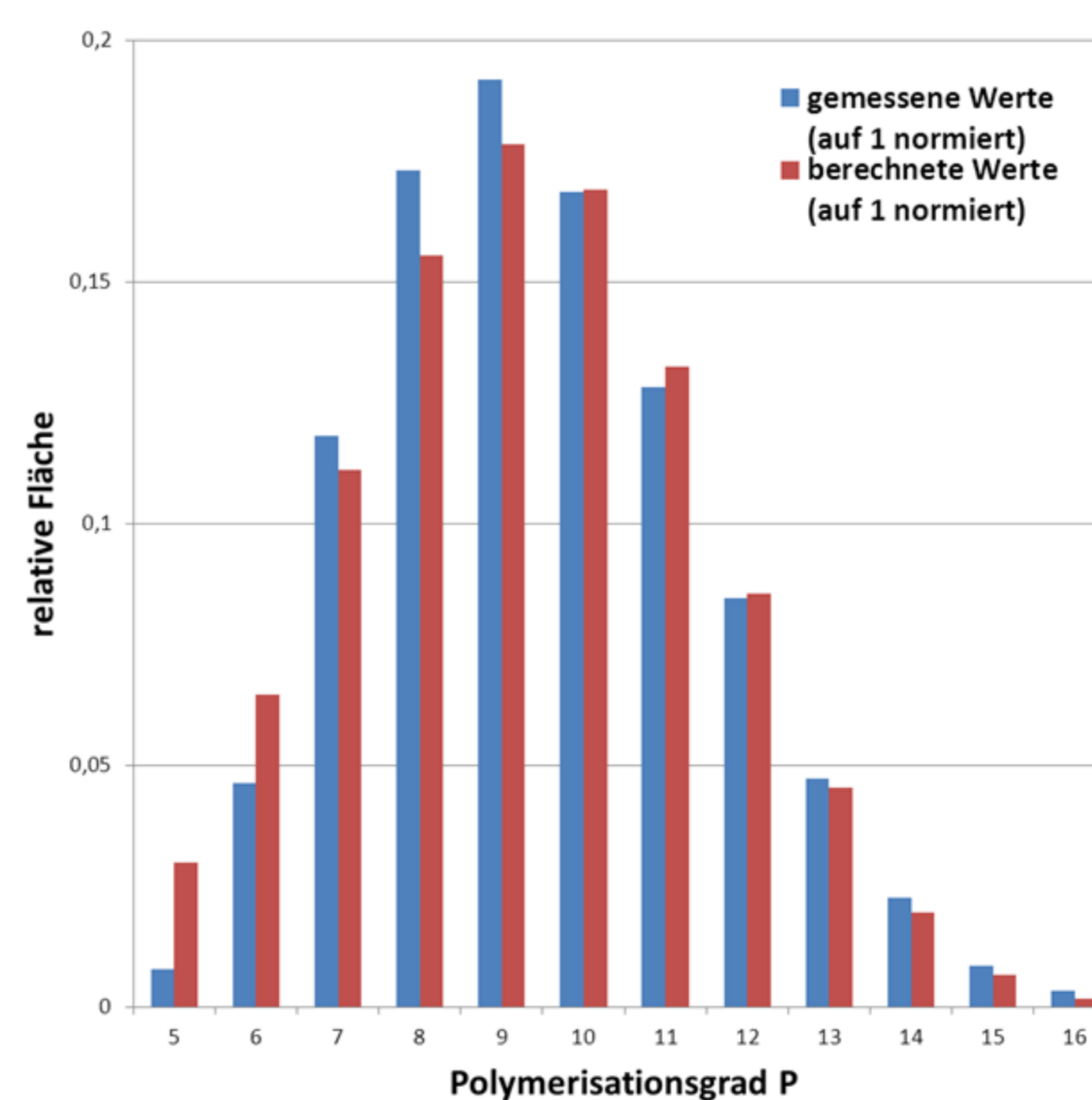


Bild 3: Binomialverteilung des PEG-400-Standards

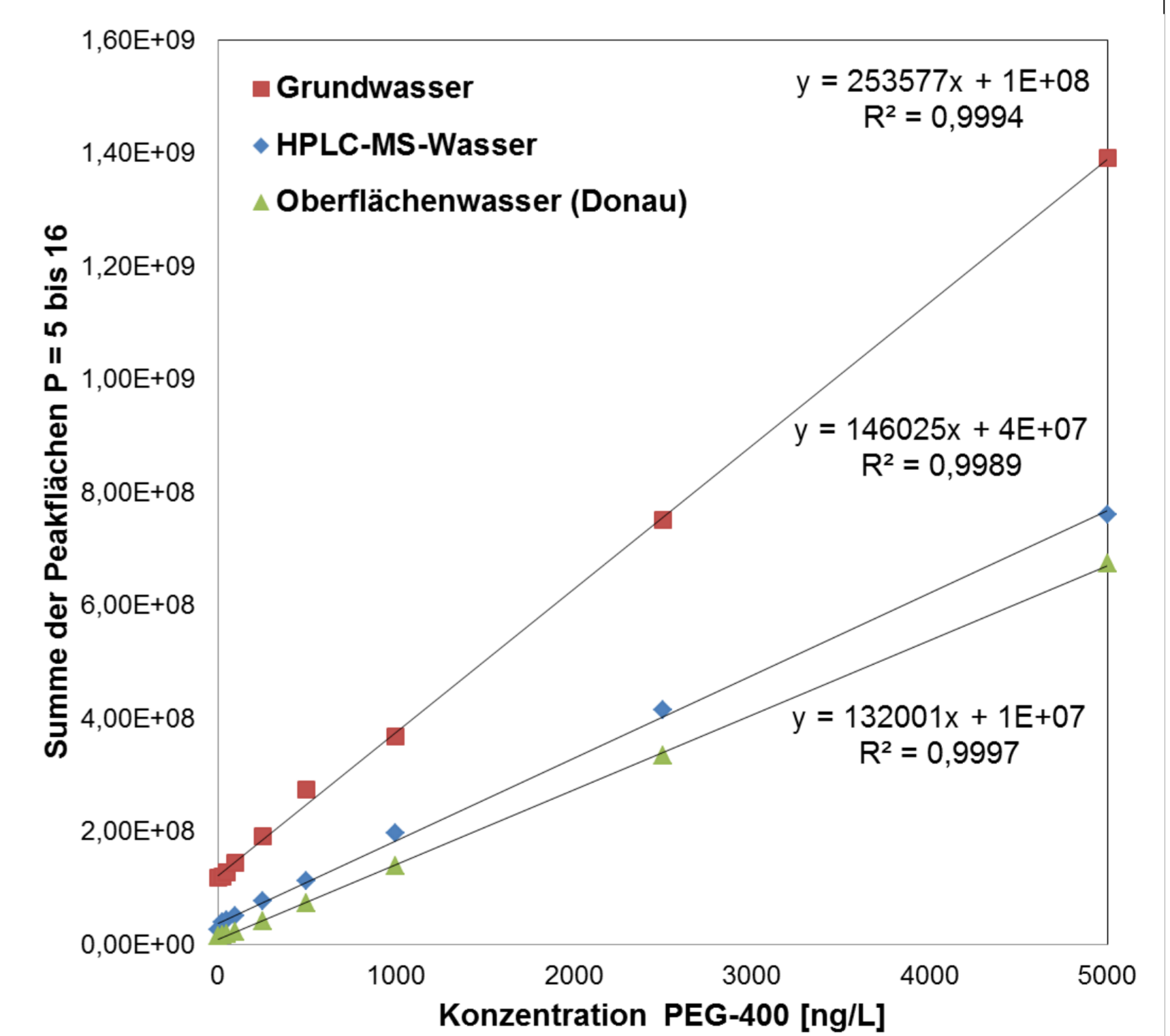


Bild 4: Kalibriergeraden des PEG-400-Standards für verschiedene Matrices

Quantitative Bestimmung:

- Bildung von [M+H]⁺- und [M+NH₄]⁺-Addukten mit unterschiedlicher Signalstärke je nach Polymerisationsgrad
 - Quantitative Analyse über die summarische Erfassung der Addukte
- Nutzung einer PEG-400-Mischung als Referenzstandard
- Überprüfung auf Matrixeffekte anhand von Kalibrierungen in HPLC-MS-Wasser, Grund- und Oberflächenwasser
 - Kontrolle und ggf. Korrektur über Standardaddition (Blindwertproblem)
- Bestimmungsgrenze derzeit bei 200 ng/L infolge von Blindwertschwankungen