



## Analytik und Vorkommen von kurzkettigen und polaren Spurenstoffen im Wasser

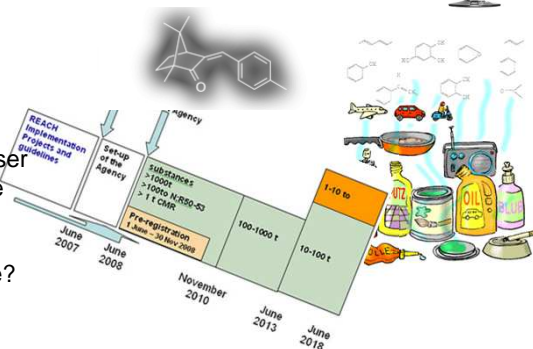
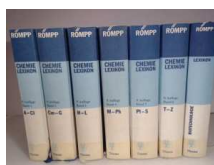
### - Beispiel Trifluoracetat (TFA) -

Dr. Claus Schlett  
Westfälische Wasser – und Umweltanalytik,  
Gelsenkirchen

## Ursachen und Einträge von Spurenstoffen

(Quellen: energie-umwelt/CH, Google-Bilder)

- Vielzahl von Spurenstoffen
- Einträge aus Industrie, Landwirtschaft, Haushalten, etc.
- CAS: ca. 150 Mio Substanzen registriert
- Täglich ca. 15.000 neu
- Abschätzung: im Gewässer ca. 5.000 – 10.000 Stoffe
- Ausgangsstoff -> > 10 Transformationsprodukte?



### Typische Beispiele polarer Stoffe (Quelle: Wikipedia)

Westfälische Wasser- und Umweltanalytik

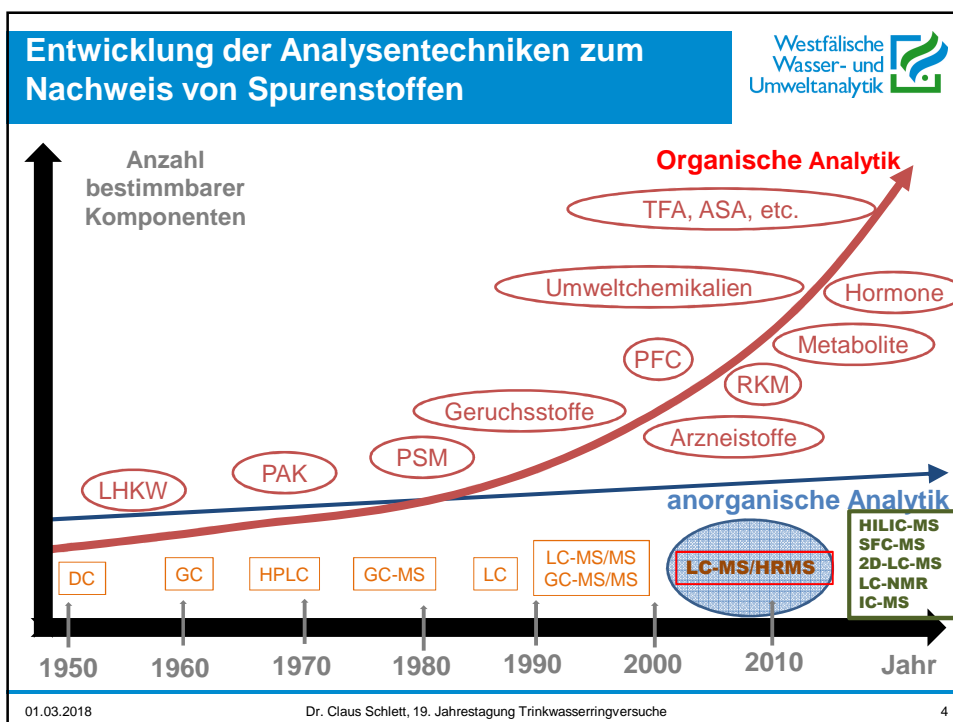
F3C(=O)[O-].[Na+]  
F3C(=O)OR  
 TFA  
 Trifluoracetat

Glyphosat

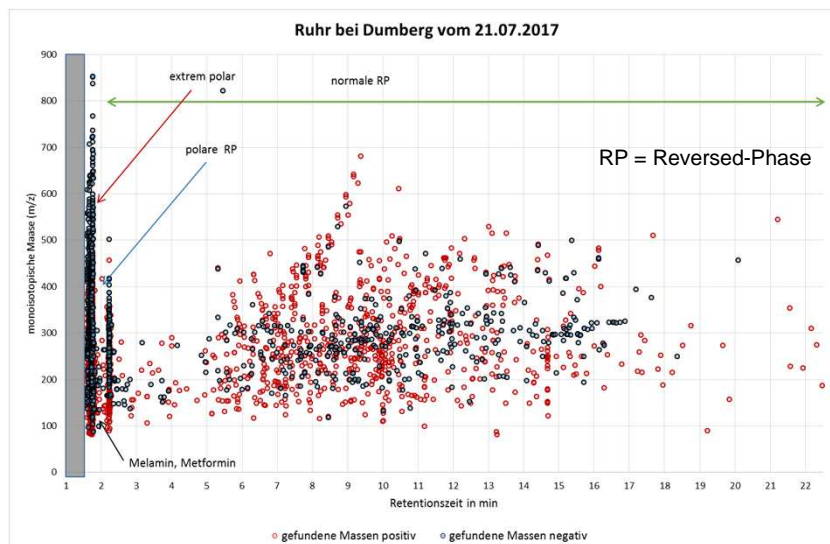
Amidosulfonsäure

NS(=O)(=O)O

01.03.2018 Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche 3



## Fragmentmassen in einer Oberflächenwasserprobe mit Polaritätsabschätzung

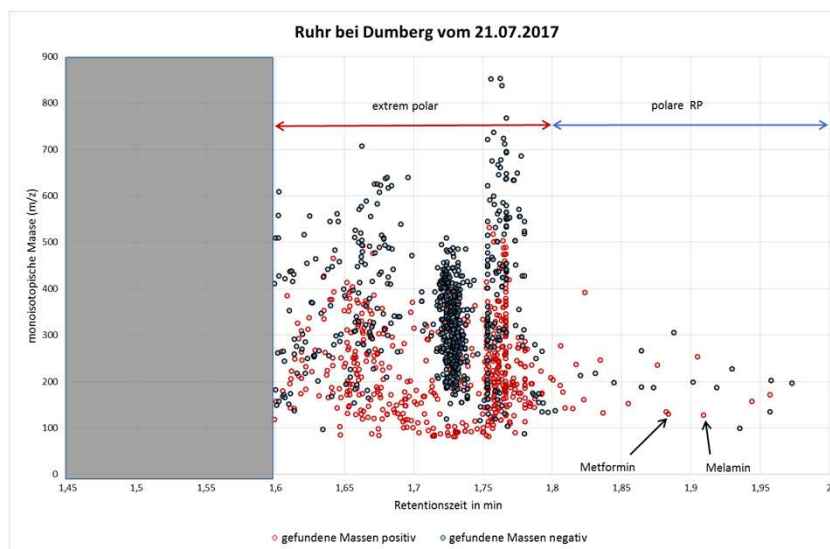


01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

5

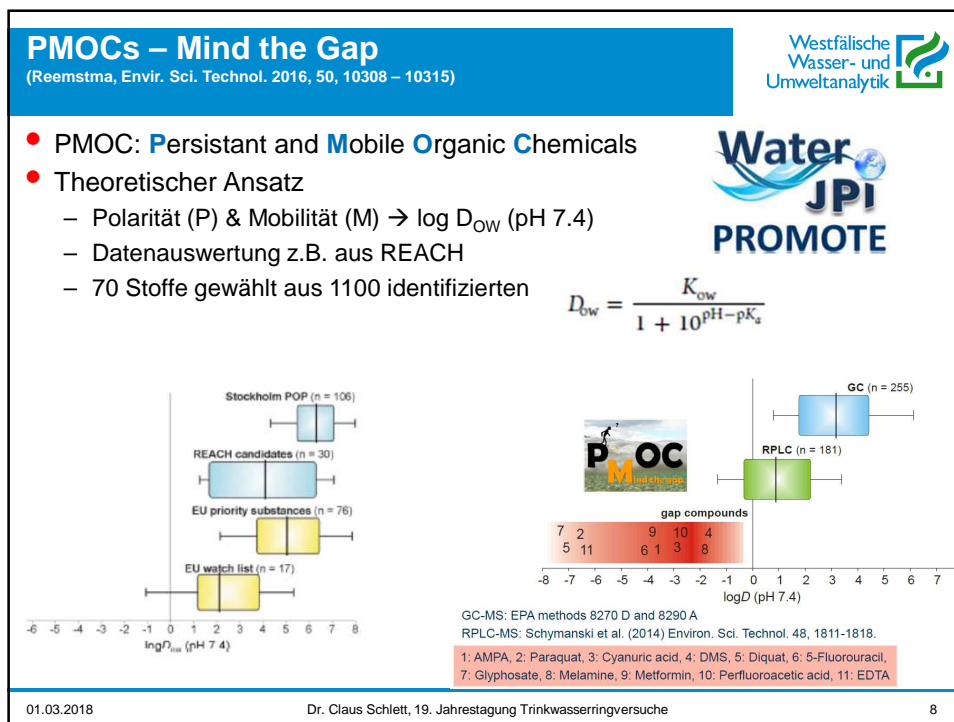
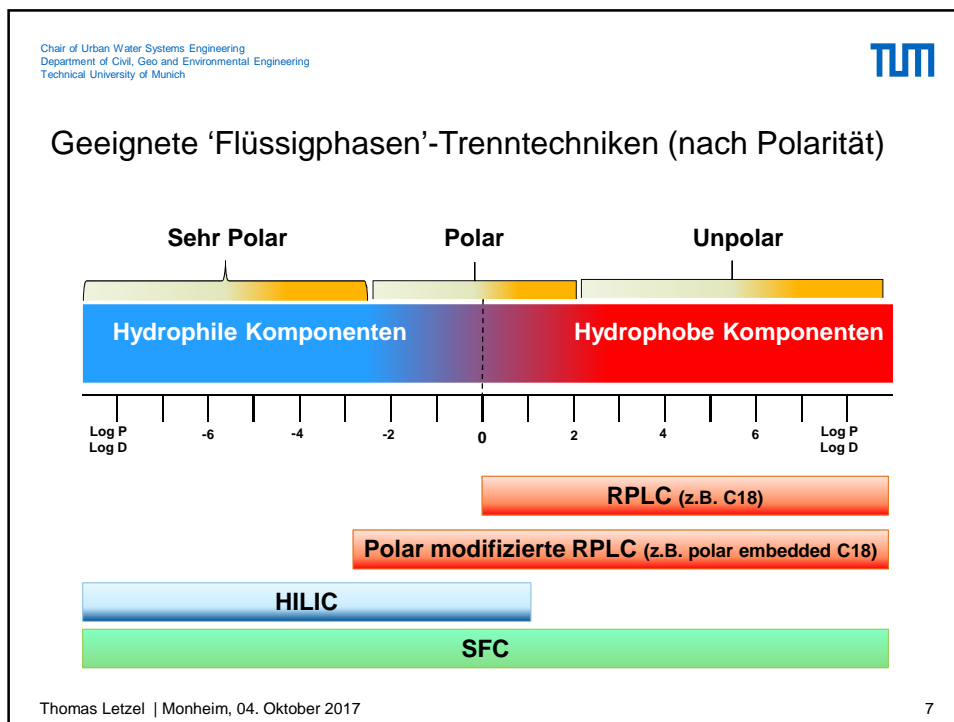
## Fragmentmassen und Chromatografiebereiche



01.03.2018


Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

6



## PMOCs – Mind the Gap

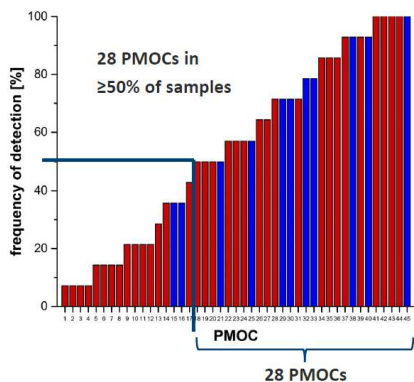
(www.promote-water.eu)



- PMOC: **P**ersistent and **M**obile **O**rganic **C**hemicals
- Analytik & Monitoring
  - 45 / 70 in 14 Proben gefunden
  - 28 in > 50 % der Proben
  - zumeist „neue“ PMOC (rot in Grafik)
    - Industriestoffe (Reifen, Vulkanisierung etc.)
    - Wasch- & Reinigungsmittel & Desinfektion
    - Wasseraufbereitung
    - Düngemittel, Textilindustrie etc.

Separation (chromatography) and detection (mass spectrometry)

- RPLC-MS/MS
  - C<sub>18</sub> and porous graphitic carbon column, detection in MRM mode
- Supercritical Fluid Chromatography (SFC)-HRMS
  - Hybrid and normal phase column, CO<sub>2</sub> – MeOH/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>OH gradient, detection by qTOF-HRMS
- Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC)-MS/MS
  - Hybrid HILIC column, detection in MRM mode
- Mixed Mode Liquid Chromatography (MMLC)-HRMS
  - Reversed phase/anion exchange/cation exchange column, detection by qTOF-HRMS



frequency of detection [%]


28 PMOCs in  
≥50% of samples

PMOC

28 PMOCs

01.03.2018
Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche
9

## Trenntechniken als Ergänzung zu RP-Phasen



- HILIC-Phasen = Hydrophilic Interaction Chromatography
- Mixed-Mode Separation (MMLC) mit Anionen-/Kationen-Austauschern
- Bufferless Ion Separation (BLIS)
- Pi-Pi-Interaction
- Direkt-Plasma-Chromatografie
- Komplex-Interaktion
- Überkritische Fluid-Chromatografie (SFC)

01.03.2018
Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche
10

## Trenntechniken für polare Spurenstoffe

**Existing column stationary phases technology**

Significant number of LC applications can be covered with a few types of stationary phases. Reversed-phase and ion-exchange mechanism are two dominant processes for small molecule separations.

**Reversed-phase columns**

**Ion-exchange columns**

**Normal-phase columns**

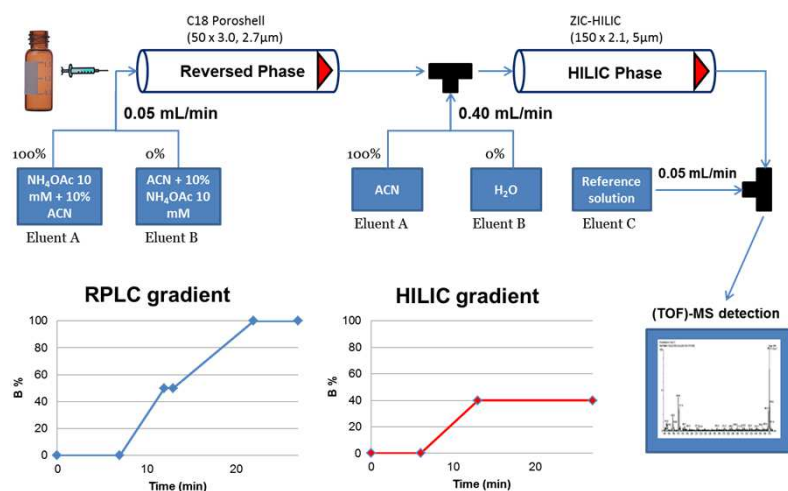
Copyright SIELC 2003-2018

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

11

## Serielle Kopplung von RPLC und HILIC



Thomas Letzel | Monheim, 04. Oktober 2017

Greco, G., et al., 2013. J. Sep. Sci. 36, 1379–1388.  
Greco, G., et al., 2014. Am. J. Mod. Chromatogr. 1, 12–25.  
Bieber, S., et al., 2017. Anal. Chem. 89, 7907–7914.

12

## Informationen zu TFA-Analysenverfahren (in Wasserproben) - Start



- LC-MS nach Festphasenanreicherung (HILIC, Lange/TZW 2015)
- Ionenchromatografie-MS (IC-MS, TZW)
- LC-MS (Mix-Mode, CVUA Stuttgart; EU-RL-SRM – Meth. 7)
- LC-MS (HILIC, Bayer Crop Science)
- Kapillar-Elektrophorese (CE, Bayer CropScience)
- GC-MS nach Festphasenanreicherung (z. B. EPA 552.3, EN ISO 23631:2006)

(HILIC = Hydrophilic interaction chromatography)

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

13

## HILIC/MMLC-Trennsäulen - Qual der Wahl (Auswahl)



zicHILIC (Merck)	Kinetex Hilic (Phenomenex)
Hypersil Gold HILIC (Thermo)	Aquity BEH HILIC (Waters)
iHILIC-Fusion(+) (HILICON)	Acclaim Trinity P1 (Thermo)
Acclaim Trinity P2 (Thermo)	Polar RP (Phenomenex)
Zorbax HILIC Plus (Agilent)	TCI DUAL ODS CX15 (di2chrom)
TCI DUAL ODS SAX Super (di2chrom)	

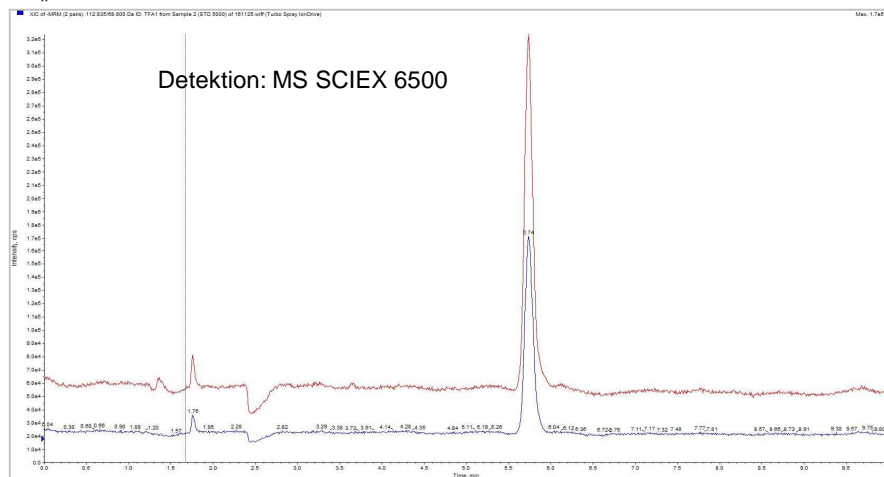
01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

14

## Am Anfang

### 1. „Schuss“ mit reinem Standard – Prima! Läuft!



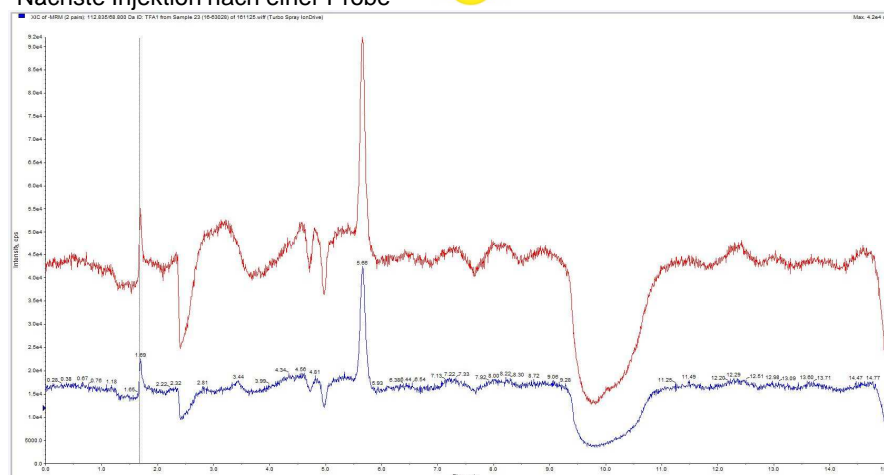
01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

15

## Ernüchterung folgt

### Nächste Injektion nach einer Probe -



01.03.2018

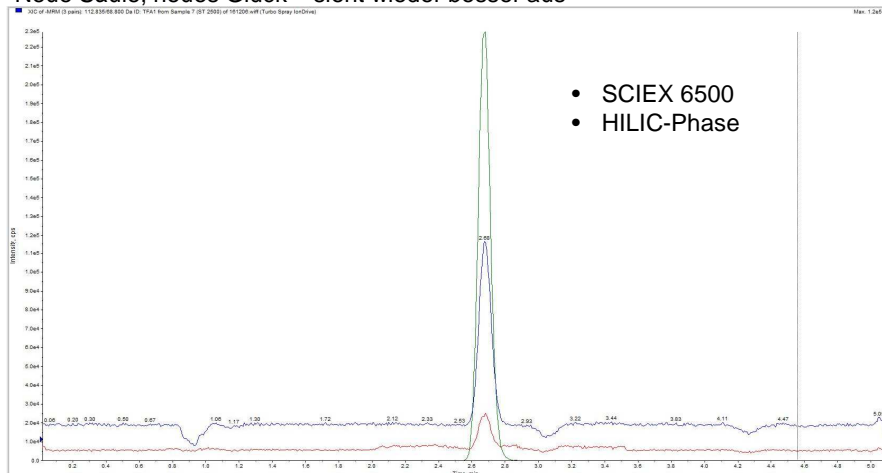
Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

16



## Nächster Versuch

### Neue Säule, neues Glück – sieht wieder besser aus



01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

17

## Methoden-Evaluierung

Untersuchungsergebnisse aus verschiedenen Trennsystemen wurden abgesichert durch den Vergleich identischer Proben:

- Ionenchromatografie-Massenspektrometrie (IC-MS-Technik)
- Kapillar-Elektrophorese
- HILIC-MS (Säulen in anderen Labors)
- Untersuchungen in verschiedenen Labors

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

18

## Vergleichsanalyse TFA 2017

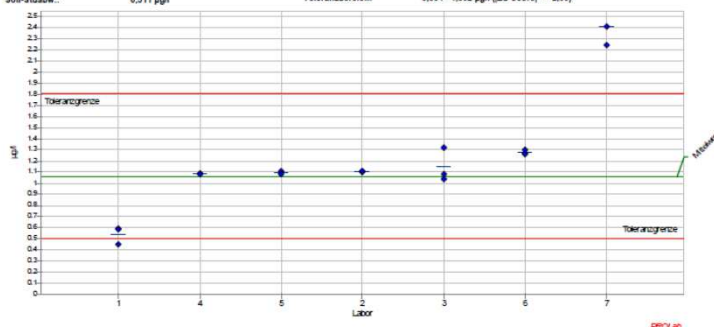
### Trinkwasser gespiked (Veranstalter: HWW)

Vergleichsunteruntersuchung: Trifluoracetat

Einzeldarstellung

Probe: Probe 4 Trinkwasser gespiked  
Merkmal: Trifluoressigsäure  
Methode: DIN 38402 A45  
Anzahl Labore in Berechnung: 7  
zugewiesener Wert: 1,058 µg/l (empirischer Wert)  
Soll-Stdabw.: 0,311 µg/l

Rel. Soll-Stdabw.: 29,38%  
Rel. Vergleich-Stdabw. (VR): 29,38%  
Vergleich-Stdabw. (SR): 0,311 µg/l  
Wiederhol-Stdabw. (SR): 0,033 µg/l  
Rel. Wiederhol-Stdabw. (VR): 3,13%  
Toleranzbereich: 0,504 - 1,892 µg/l (Zu-Score) <= 2,00



Landesamt für Natur,  
Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen



PROLAB

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

19

## Vergleichsanalyse TFA 2017

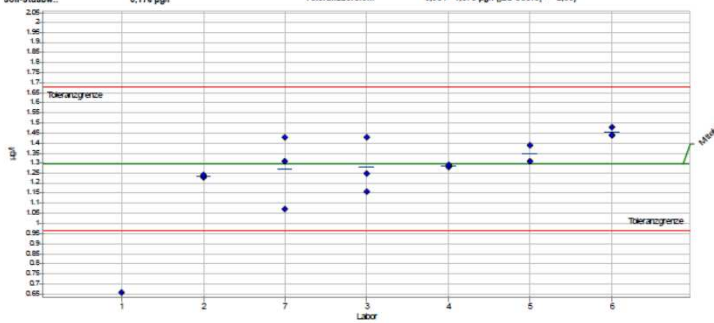
### Grundwasser

Vergleichsunteruntersuchung: Trifluoracetat

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1 Grundwasser natürlich  
Merkmal: Trifluoressigsäure  
Methode: DIN 38402 A45  
Anzahl Labore in Berechnung: 7  
zugewiesener Wert: 1,296 µg/l (empirischer Wert)  
Soll-Stdabw.: 0,176 µg/l

Rel. Soll-Stdabw.: 13,61%  
Rel. Vergleich-Stdabw. (VR): 13,61%  
Vergleich-Stdabw. (SR): 0,176 µg/l  
Wiederhol-Stdabw. (SR): 0,074 µg/l  
Rel. Wiederhol-Stdabw. (VR): 5,70%  
Toleranzbereich: 0,564 - 1,676 µg/l (Zu-Score) <= 2,00



Landesamt für Natur,  
Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen



PROLAB

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

20

## Besonderheiten der Analytik mit HILIC- bzw. mit Mixed-Mode-Phasen



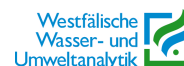
- Lange Einspülphasen und lange Konditionierungszeiten
- Stabilität der Trennung ist sehr stark von pH-Wert, Wasser- und Puffer-/Salzgehalt abhängig
- Keine Möglichkeit von Large-Volume-Injektionen von Wasserproben (z. B. 100 µg/L bei Direktinjektion)
- Oft nicht oder nur beschränkt im Gradienten-Modus möglich
- Stabilität der Säulen verlangt eine gute „Pflege“
- Dringende Empfehlung eines Internen Standards und von Doppelansätzen
- Blindwertprobleme bei TFA

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

21

## Fazit

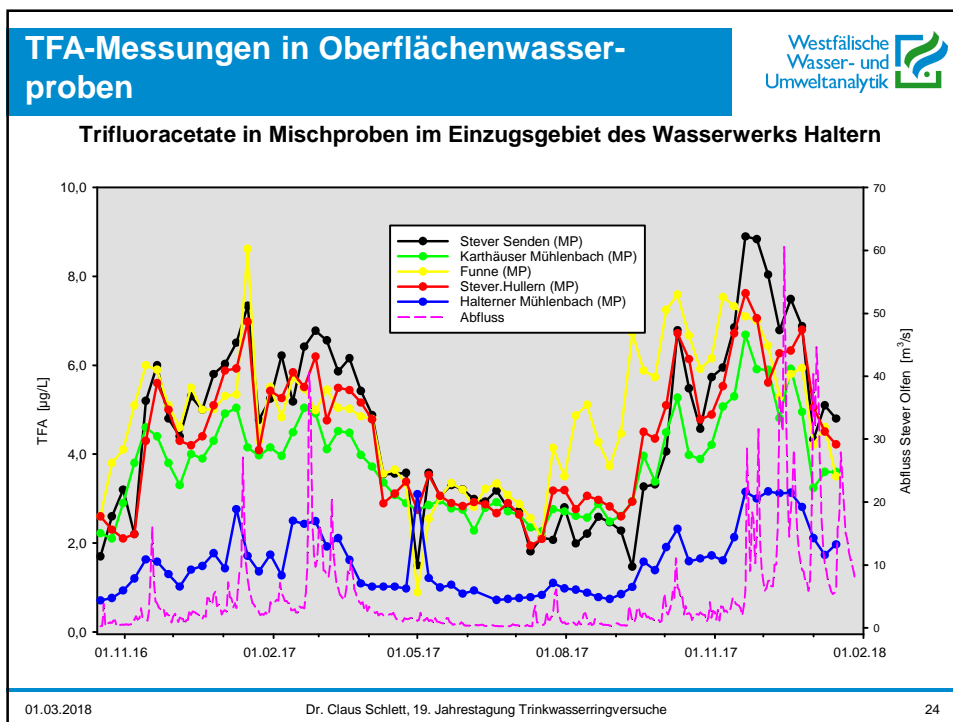
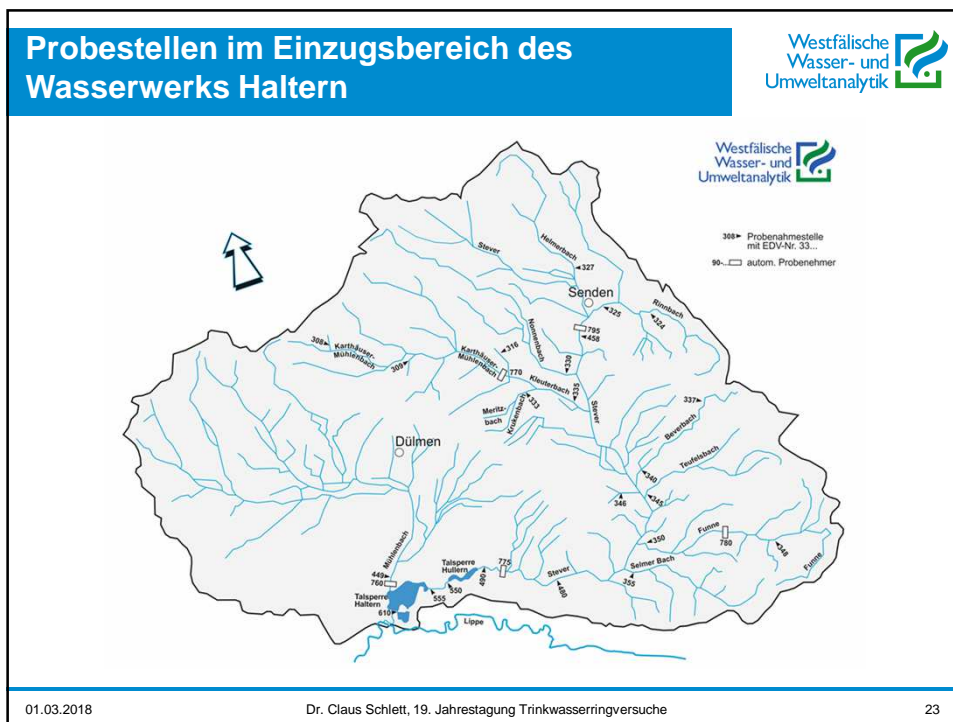


- Die kurzketigen und polaren Komponenten spielen eine immer wichtigere Rolle
- Der Einsatz universeller Trennsäulen (wie z. B. RP-C18) reicht nicht mehr aus
- Zur Erfassung dieser Komponenten müssen neue Wege gegangen werden
- Trenntechniken mit z. B. HILIC oder Mixed-Mode-Phasen bedürfen einer weit höheren Optimierung und Betreuung des Analysensystems
- Es werden verstärkt alternative (zu RP-LC) Trenntechniken zum Einsatz kommen, wie z. B. HILIC, MMLC, IC-MS oder Kombination RP-HILIC
- Multi-Komponenten-Analytik???

01.03.2018

Dr. Claus Schlett, 19. Jahrestagung Trinkwasserringversuche

22





**Danke für Ihr Interesse!**

**Fragen?**

**Mail: [claus.schlett@wwu-labor.de](mailto:claus.schlett@wwu-labor.de)**