HPLC-DART-TOF-MS:
Eine neue gekoppelte Methode

Christian W. Klampfl, Forum Analytik 15.02.2011

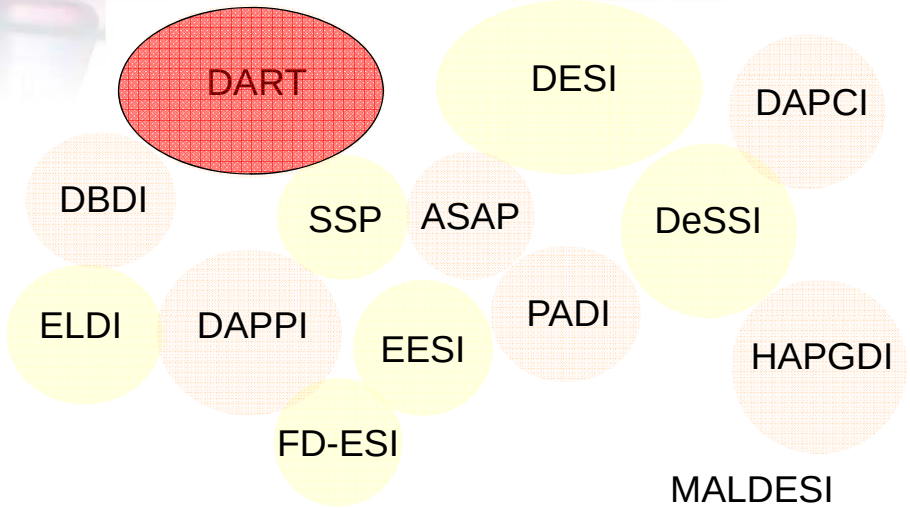
Solo oder im Duett?

DART-TOF-MS: Anwendungen mit und ohne HPLC

Übersicht

- **Solo**
  - DART-TOF-MS
    - Funktionsprinzipien
    - Schnelle Analytik mittels DART-TOF-MS
- **Im Duett mit den Trenntechniken**
  - Die Entwicklung von HPLC-DART-TOF-MS
  - „Ion-Suppression“??
    - Analytik in schwierigen Matrizes

Ambient Mass Spectrometry



Direct Analysis in Real Time

Anal. Chem. **2005**, *77*, 2297–2302

Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions

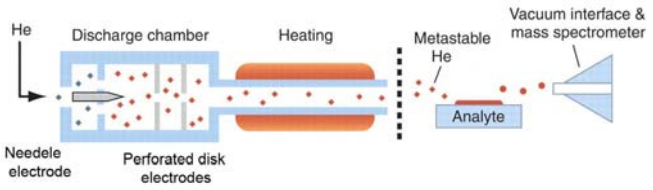
Robert B. Cody,*,† James A. Laramée,‡ and H. Dupont Durst§

A new ion source has been developed for rapid, noncontact analysis of materials at ambient pressure and at ground potential. The new source, termed DART (for "Direct Analysis in Real Time"), is based on the reactions of electronic or vibronic excited-state species with reagent molecules and polar or nonpolar analytes. DART has been installed on a high-resolution time-of-flight mass spec-

and to develop a safe alternative to the radioactive materials, such as nickel-63 or americium-241, used in chemical agent monitors (CAM) and toxic industrial chemical sensors.

Several designs were discussed and their ion optics modeled. One of the earliest concepts made use of atmospheric-pressure electrical discharges in nitrogen and helium as a source of electrons. Following initial experiments with a prototype discharge

Direct Analysis in Real Time

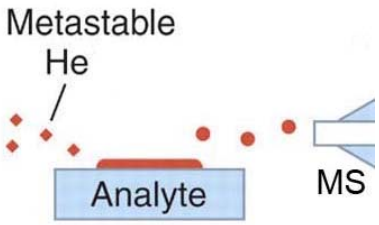


$$He\ (2^3S) + nH_2O \longrightarrow [(H_2O_{n-1})H]^+ + OH^- + He\ (1^1S)$$

…was Sie sehen

…und was Sie nicht sehen

Direct Analysis in Real Time
Funktionsprinzip



$He(^2 3S) + H_2O \rightarrow H_2O^{+\cdot} + He(^1 1S) + e^-$

$H_2O^{+\cdot} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\cdot$

$H_3O^+ + nH_2O \rightarrow [nH_2O)nH]^+$

$[nH_2O)nH]^+ + M \rightarrow MH^+ + nH_2O$

Direct Analysis in Real Time

Solo

Schnelle Analytik mittels

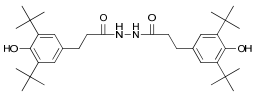
Direct Analysis in Real Time (DART)

Direct Analysis in Real Time

Polyolefin Stabilisatoren

Antioxidantien
(Irganox-Gruppe)

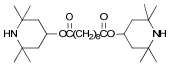
z.B.



1024

UV-Stabilisatoren

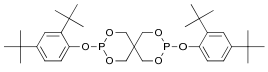
z.B.



Tinuvin 770

Prozess-Stabilisatoren

z.B.



Irgafos 126

Analytik von Polyolefin Stabilisatoren

Lösen des Polymer

↓

Fällen

↓

Zentrifugation

↓

Lösemittel abdampfen

↓

Auflösen in HPLC kompatiblem LM

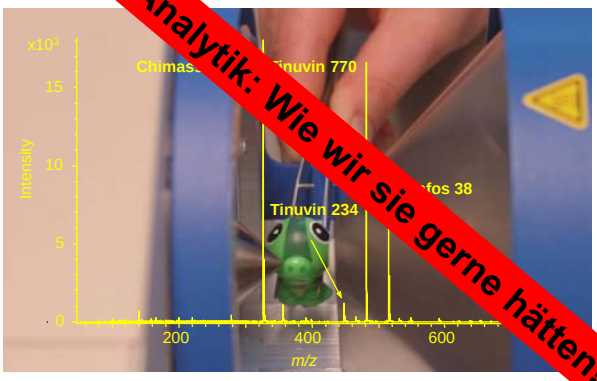
↓

HPLC Analytik

- Zeit- und Arbeitsaufwändig
- A…e können während der Aufa…ung verloren oder zersetz…den
- Quantifizierun…glich

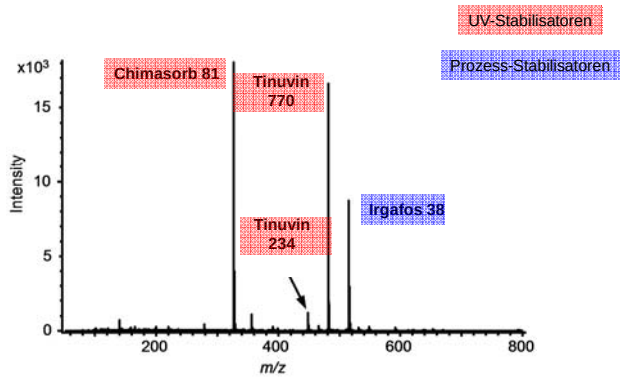
Bedarf nach schnellerer Methode für Screening

Analytik von Polyolefin Stabilisatoren mit DART



Stabilisator Analytik: Wie wir sie gerne hätten!

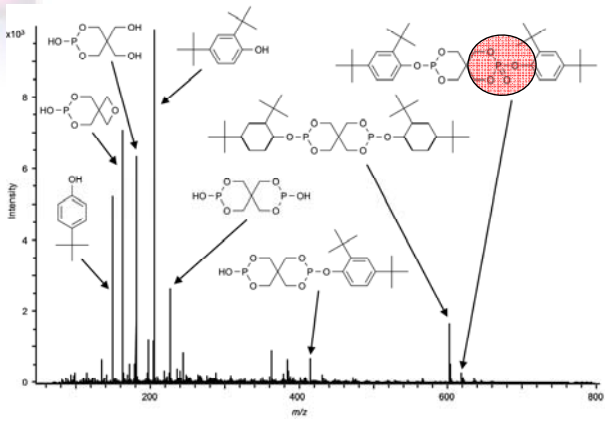
Analytik von Polyolefin Stabilisatoren mit DART



DART MS Spektrum einer PP Probe

M. Haunschmidt, C.W. Klampfl, W. Buchberger, R. Hertsens, Analyst, 135 (2010) 80.

Analytik von Polyolefin Stabilisatoren mit DART



Abbauprodukte aus Irgafos 126 (nach kompoundieren @ 190 °C)

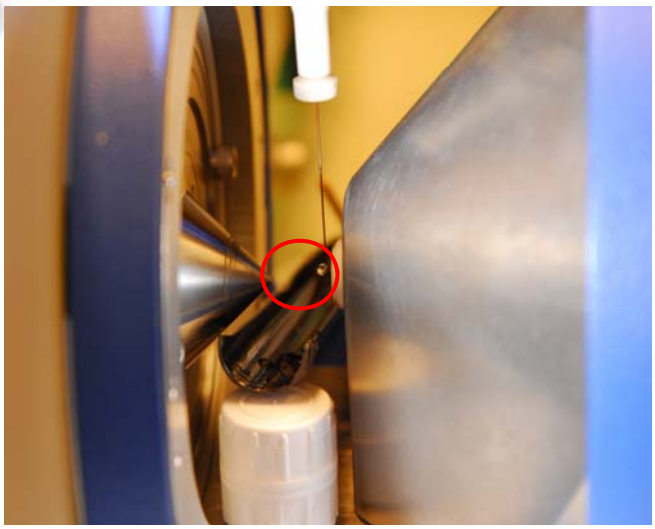
M. Haunschmidt, C.W. Klampfl, W. Buchberger, R. Hertsens, Analyst, 135 (2010) 80.

Direct Analysis in Real Time

Im Duett

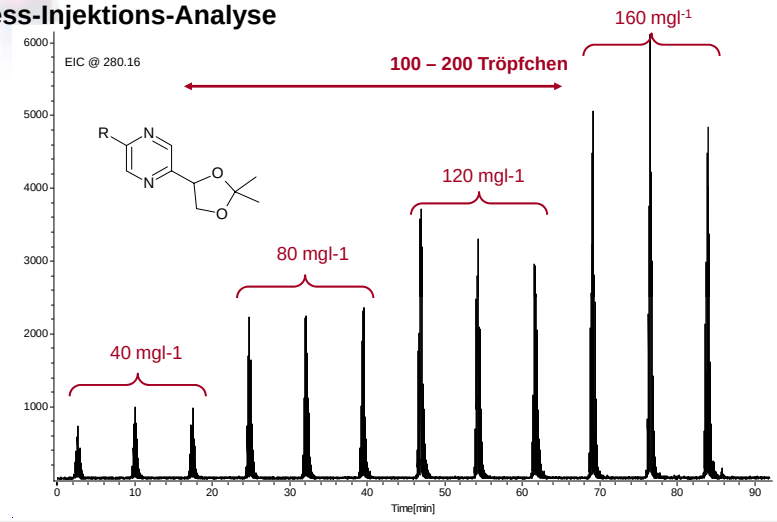
Die Entwicklung von
HPLC-DART-TOF-MS

HPLC-DART-MS
Der „Tröpfchen“-Ansatz

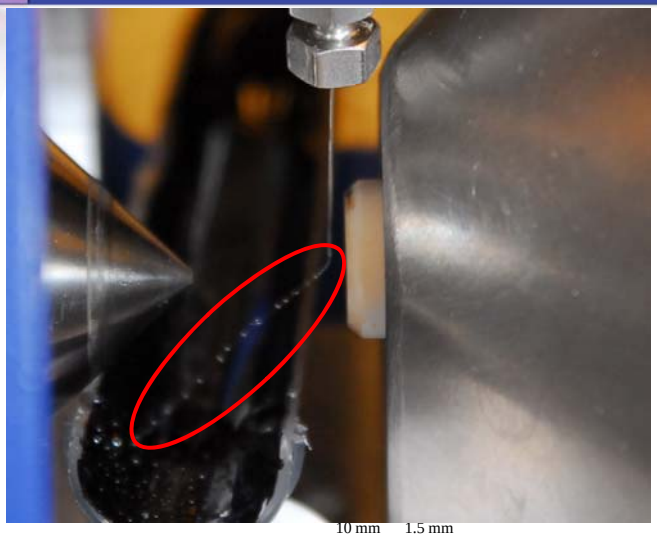


HPLC-DART-MS
Der „Tröpfchen“-Ansatz

Fliess-Injektions-Analyse



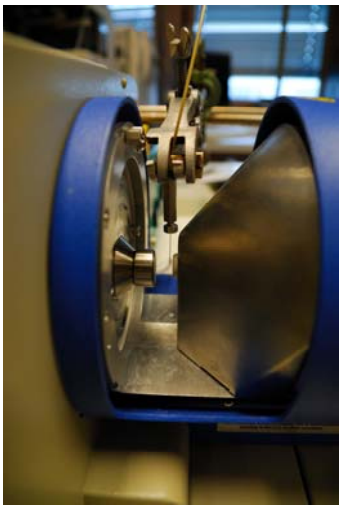
HPLC-DART-MS
Kontinuierlicher Fluss



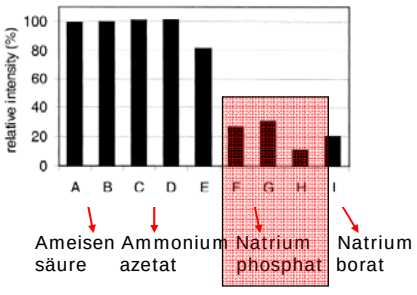
HPLC-DART-MS
Kontinuierlicher Fluss

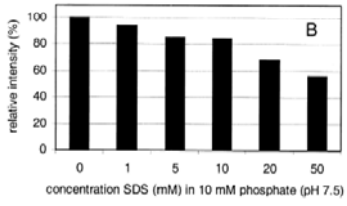
Warum DART?

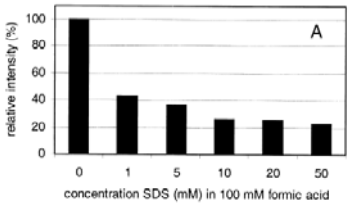
Notwendigkeit der Identifizierung neuer „Unbekannter“ bei ESI-inkompatiblen, validierten und oft „registrierten“ Methoden (z.B. in der Pharmaindustrie)



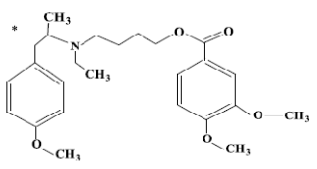
HPLC-DART-MS
Das Problem Suppression





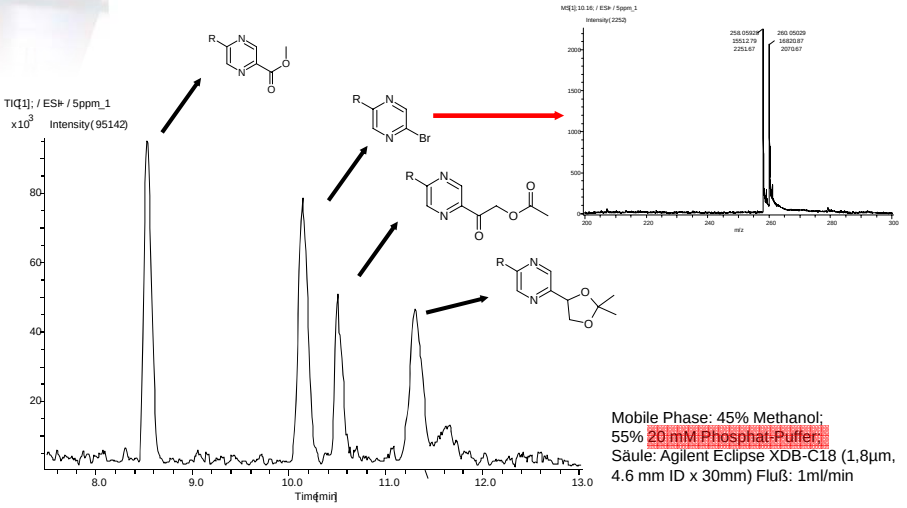


Signal für 1 ug/L Mebeverin @ m/z 430



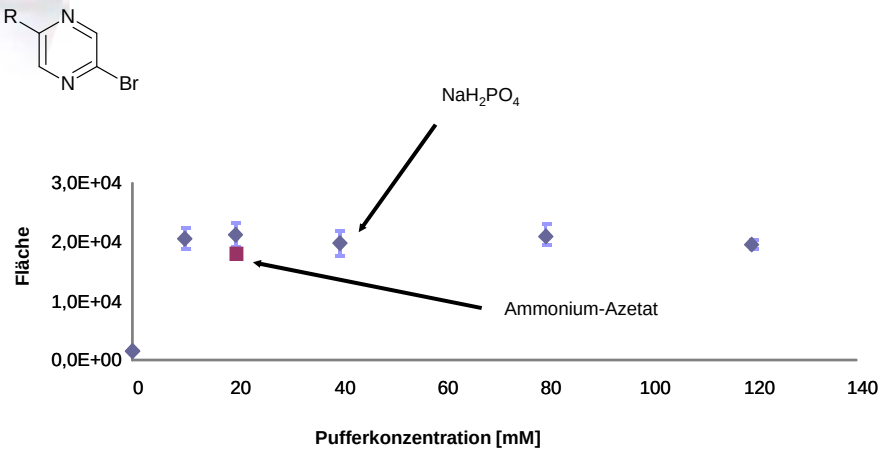
aus G.W. Somsen et al., J. Chromatogr. A, 1000 (2003) 953.

HPLC-DART-MS
Das Problem Suppression



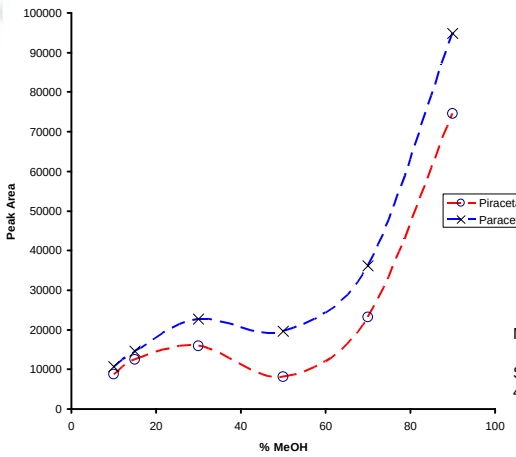
Mobile Phase: 45% Methanol;
55% 20 mM Phosphat-Puffer;
Säule: Agilent Eclipse XDB-C18 (1,8µm, 4.6 mm ID x 30mm) Fluß: 1ml/min

HPLC-DART-MS
Das Problem Suppression



Mobile Phase: 45% Methanol; 55% Phosphat-Puffer; Säule: Agilent Eclipse XDB-C18 (1,8µm, 4.6 mm ID x 30mm) Fluß: 1ml/min

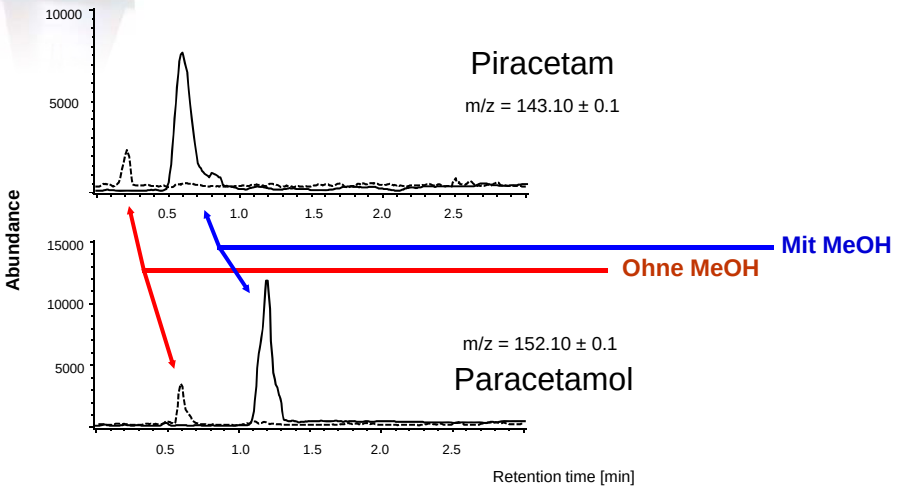
HPLC-DART-MS
Einfluss des Gradienten



Mobile Phase: Methanol;
20 mM Phosphat-Puffer;
Säule: Agilent Eclipse XDB-C18 (1,8µm, 4.6 mm ID x 30mm) Fluß: 1ml/min

Emfindlichkeitssteigerung durch post-column Zuspeisung organischer Lösemittel!

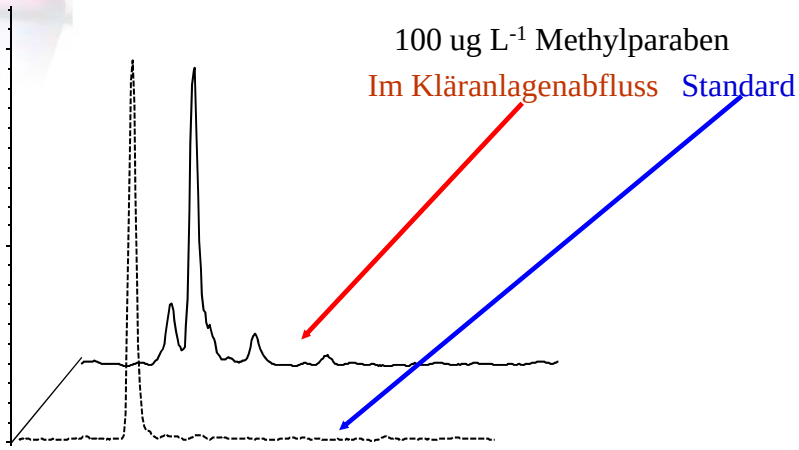
HPLC-DART-MS
Einfluss des Gradienten



HPLC-DART-MS
Analytik in schwierigen Matrizes

- Donauwasser bzw. Kläranlagenabfluss mittels SPE 1:1000 angereichert
- gespiked mit:
  - Parabenen @ 100 ppb (= 100 ppt im Wasser)
  - Arzneimittel @ 250 – 500 ppb (= 250 – 500 ppt im Wasser)

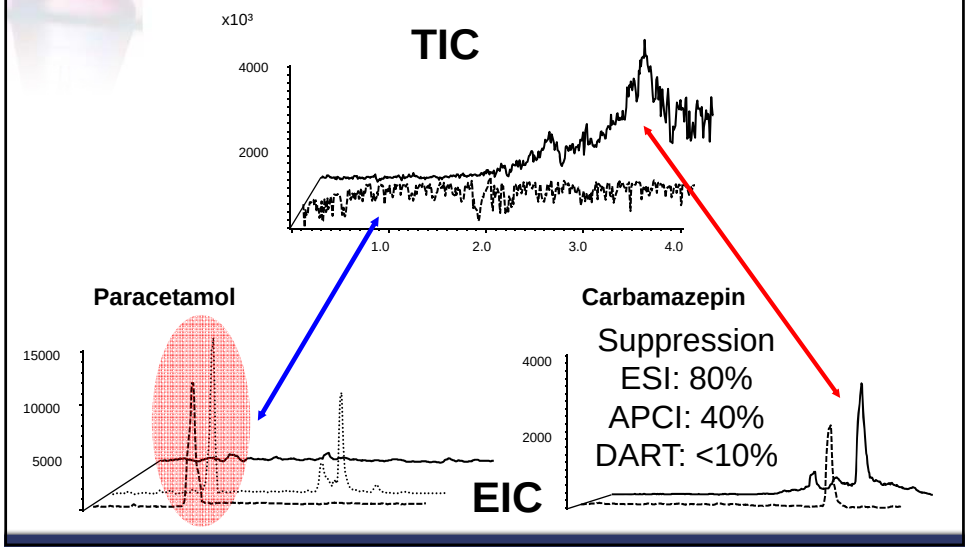
HPLC-DART-MS
Analytik in schwierigen Matrizes



Keine messbare Suppression!

HPLC-DART-MS

Analytik in schwierigen Matrizes



Zusammenfassung

- DART bietet sehr interessante Möglichkeiten bei der MS-Analytik von Feststoffen
- DART-MS kann auch als on-line HPLC-Detektor verwendet werden
- DART zeigt erfreulich wenig Beeinflussung durch Suppression bei der Ionisierung auch wenn nicht flüchtige Puffer oder sehr komplexe Matrizes vorliegen
- Es gibt noch sehr viel zu tun….

Dank an:

An Sie für Ihre Aufmerksamkeit

Bob Hertsens
(JEOL)

Susanne
Beißmann