

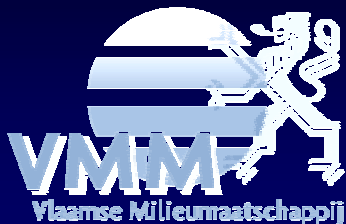


# Vlaamse Milieumaatschappij

## Perspectieven in de Organische Milieuanalyse.

**In-lijn LCMS-analyse van  
herbiciden in oppervlaktewater.**

Grobbendonk 14 okt. 2005

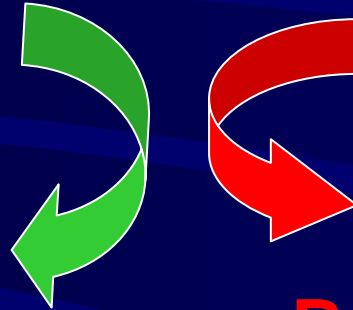


Eric De Wulf  
VMM Labo Gent  
Krijgslaan 281 S2  
9000 Gent



# Verspreiding van pesticiden

## GESPOTEN



### Plaats van bestemming

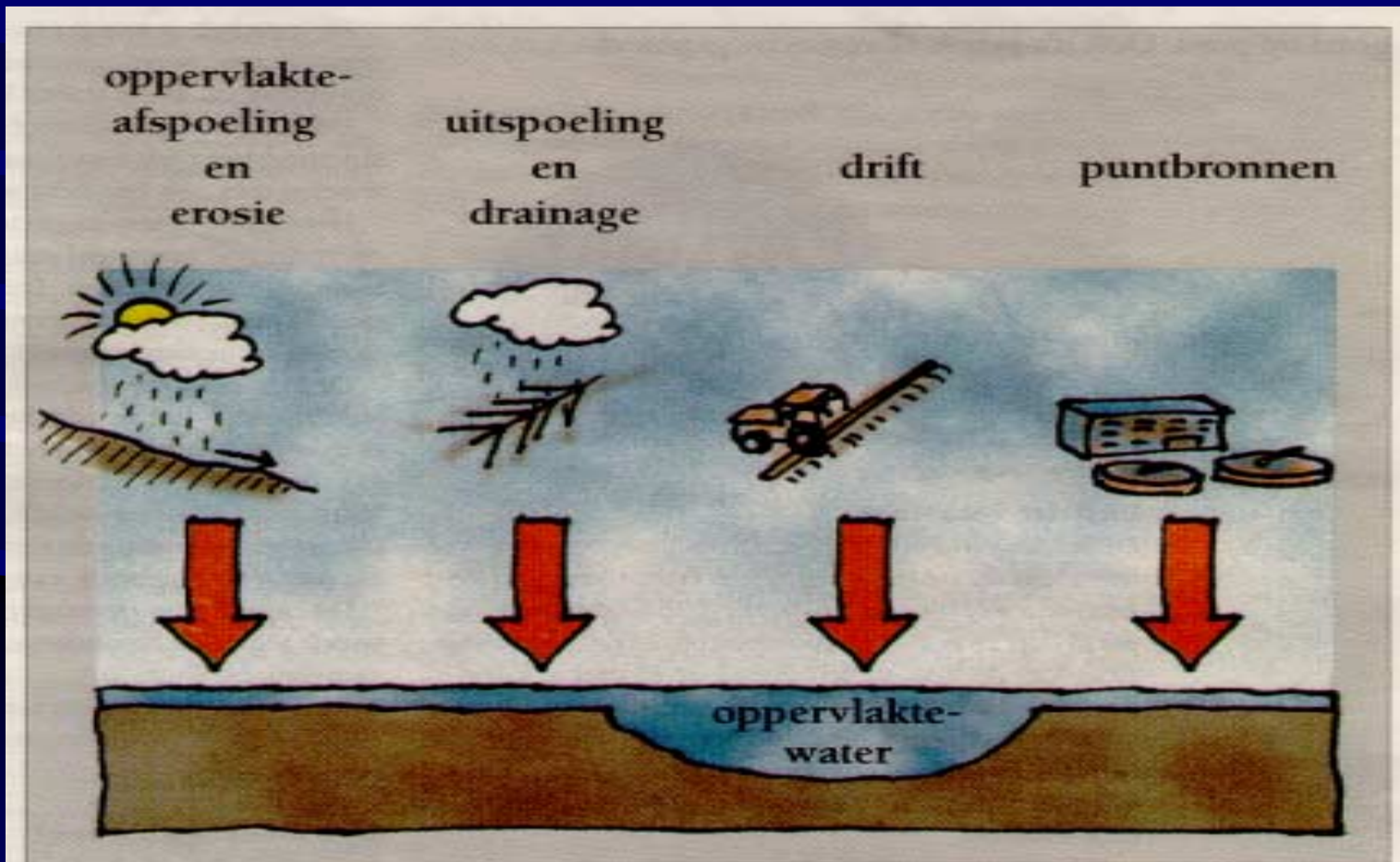
- onkruid
- insecten
- schimmels

### Belangrijk deel wordt

- meegevoerd met de wind
- sijpelt in de bodem
- spoelt af naar waterlopen



# Verspreiding van pesticiden



Figuur 1. Oorzaken van verontreiniging van oppervlaktewater



# Monsterneming

- **VMM-monsternemers treden in actie!**

- **Bemonsterd voor**

- **Organochloorpesticiden/PCB's.( 1 liter )**
- **Organofosforpesticiden.( 1 liter )**
- **Organostikstofpesticiden.( 100 ML )**
- **Zure herbiciden.( 100 ML )**
- **Glyfosaat.( 100 ML )**

➔ **1 L**

➔ **1 L**

➔ **5 ML**

➔ **0,4 ML**

➔ **0,5 ML**

- **Monsters worden binnengebracht.**
- **Monsters worden geregistreerd.**
- **Koelkamer bewaard tot analyse.**



# Organostikstofpesticiden

## Organostikstofpesticiden.

Zoals triazines, triazinemetabolieten, fenylureum-verbindingen, anilinederivaten, pirimicarb, chlorpropham, carbendazim and chloridazon worden geanalyseerd d.m.v. in-lijn-SPE-LC-MSD-ESI + mode.

5 ml watermonster wordt geïnjecteerd op een aanrijkings-SPE-kolom LiChrospher 60 RP-18 10  $\mu\text{m}$ , 2.1mm x 10mm .

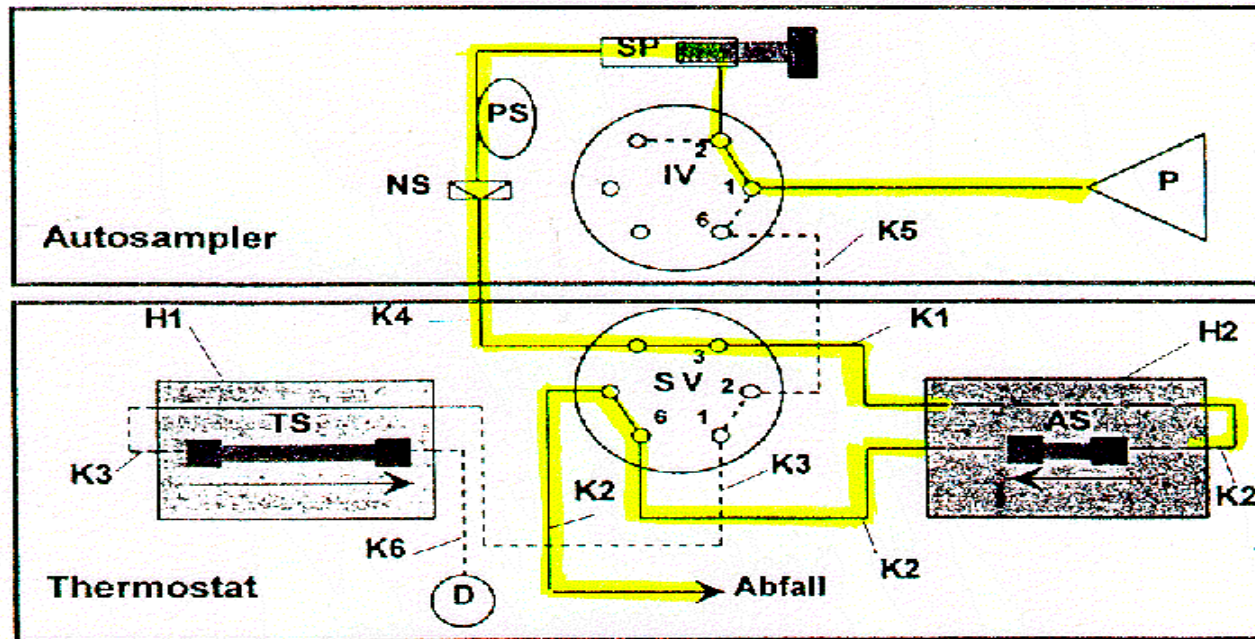
De componenten worden na kolomschakeling afgeëluëerd en gescheiden op een Hypersil ODS 3  $\mu\text{m}$ , 2.1mm x 125mm, geïdentificeerd en gekwantificeerd bij middel van MSD-ESI in de + mode.



# Organostikstofpesticiden



# Organostikstofpesticiden

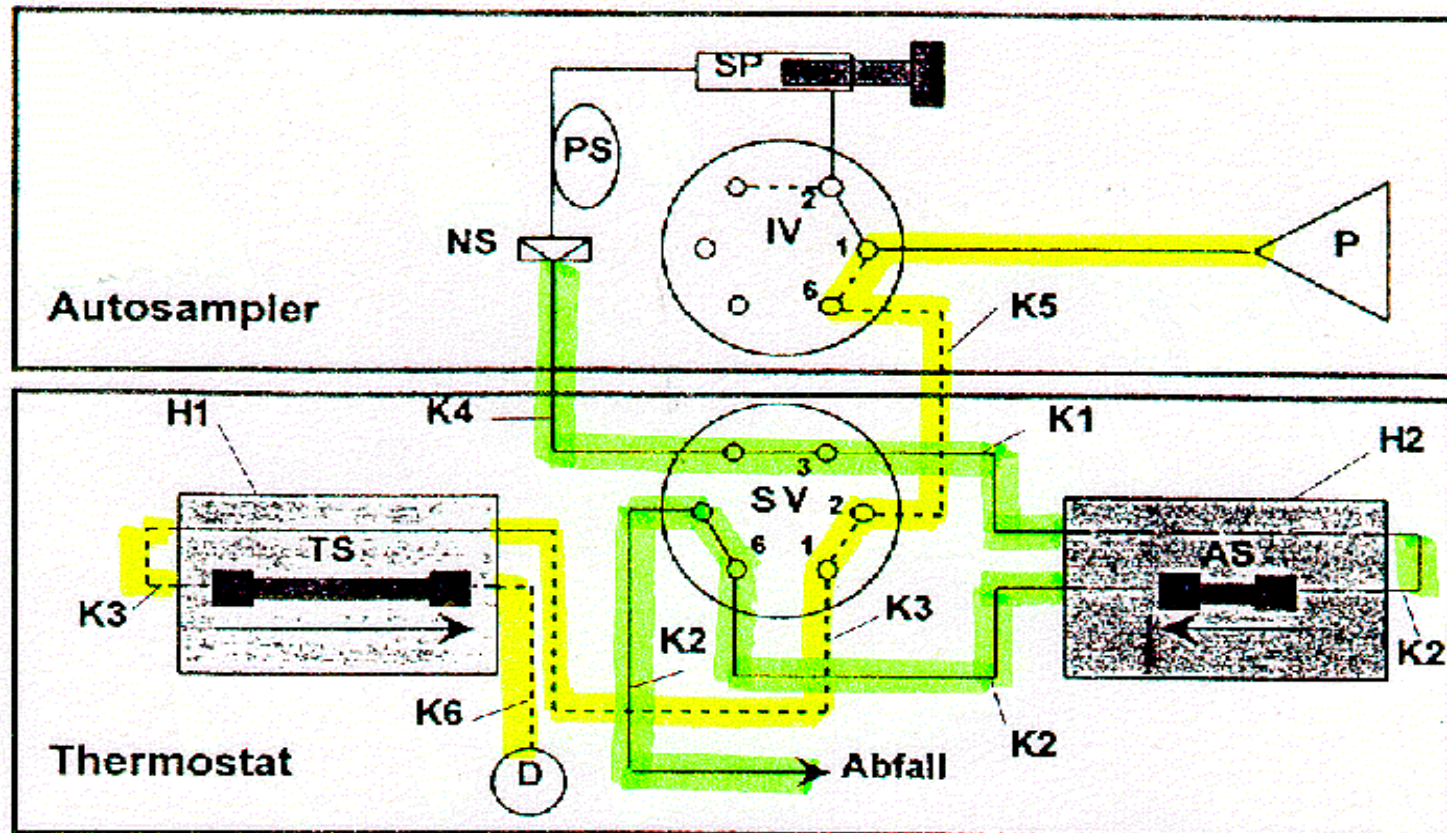


-2 min conditioneren met 2,5ml/min ACN  
-2 min conditioneren met 2,5 ml/min 100% Ammoniumacetaat (1mmol)

**P:** binaire gradiënt-pomp  
**PS:** loop 100 µl  
**NS:** injectiedichting  
**SV:** kolomschakeling  
**TS:** analytische kolom  
**H2:** verwarmingselement  
**K1-K6:** verbindings-capillair

**SP:** Injector 900µl  
**IN:** injectienaald  
**IV:** injectieschakeling  
**AS:** SPE-kolom (cartridge)  
**H1:** verwarmingselement  
**D:** Diode Array Detector

# Organostikstofpesticiden



- 5ml monster over SPE-kolom met een debiet van 1,0ml/min.
- 0,05 ml/min 100% Ammoniumacetaat (1mmol) over anal. kolom.



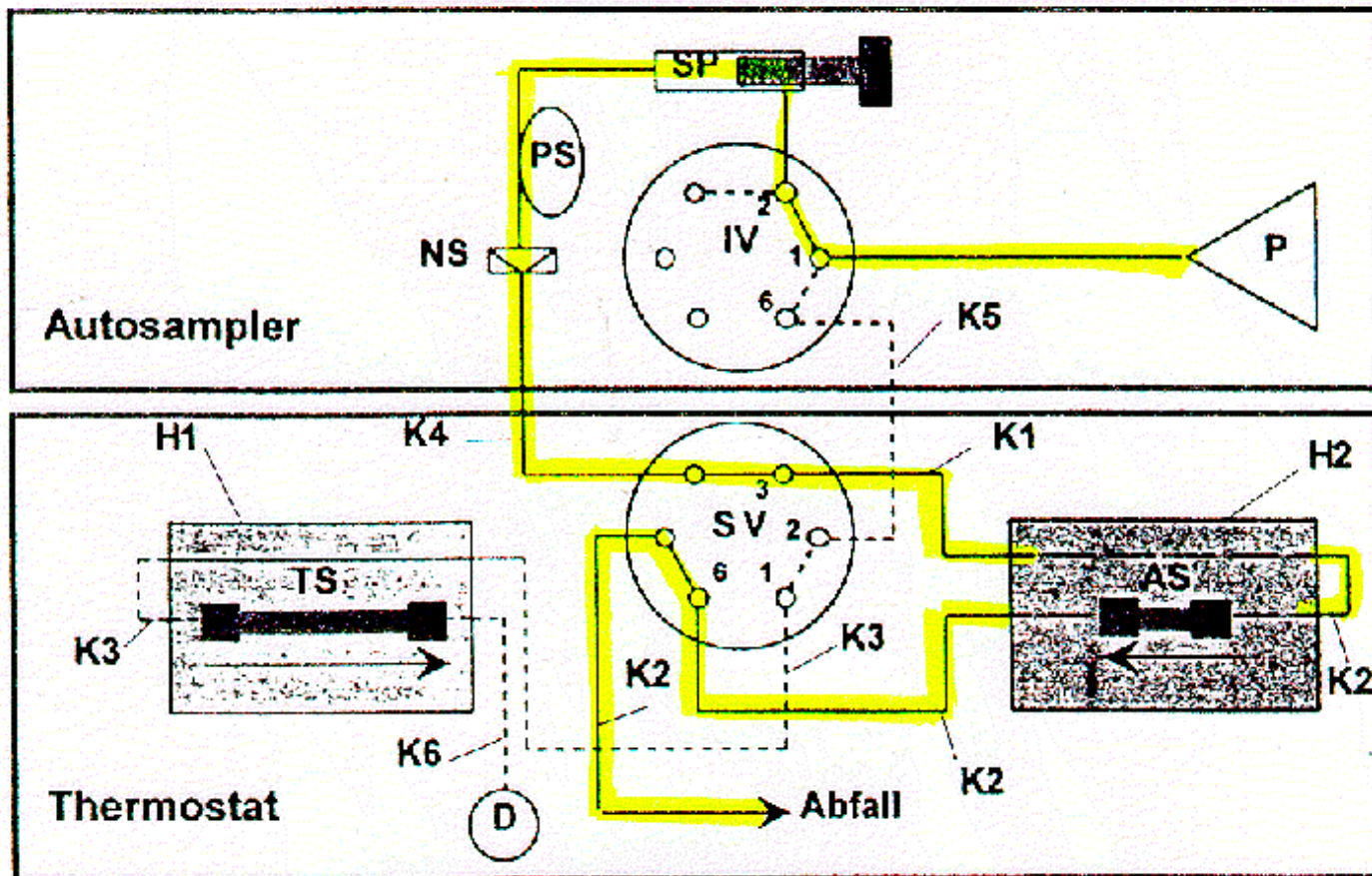


# Organostikstofpesticiden





# Organostikstofpesticiden



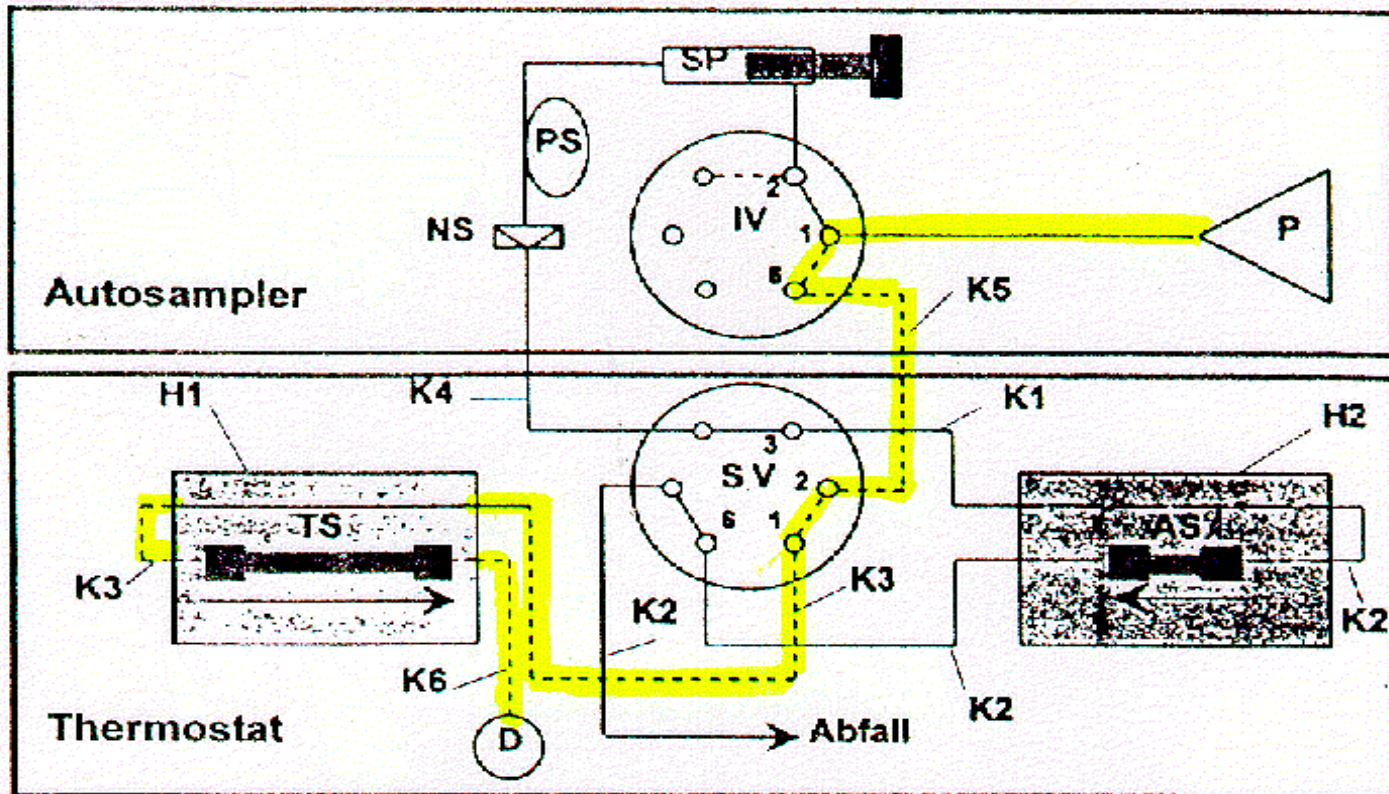
SPE-kolom 2 min wassen met 1,0 ml /min 100% Ammoniumacetaat (1mmol)



# Organostikstofpesticiden



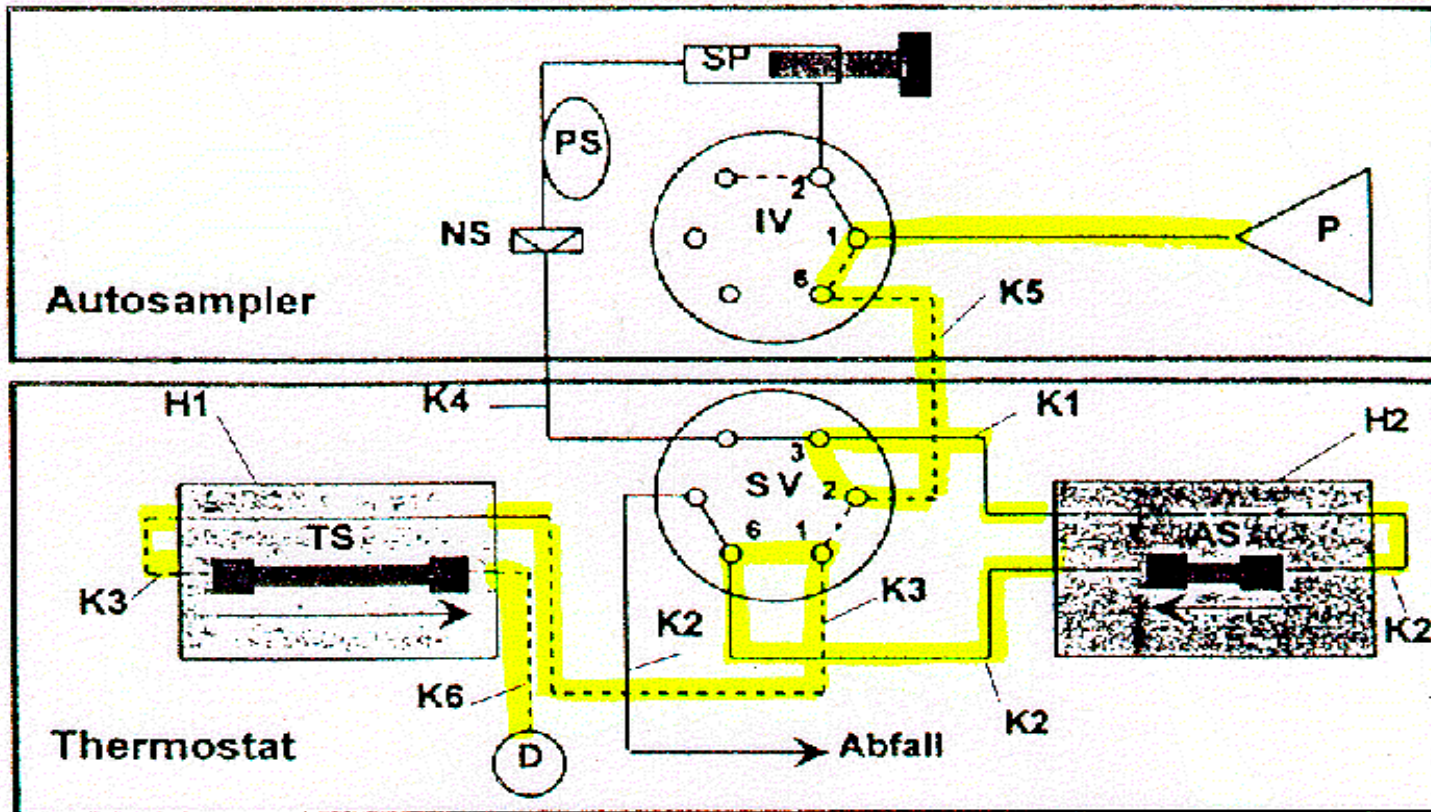
# Organostikstofpesticiden



-Anal. kolom( 38°C) 5 min. cond. aan 0,5ml/min met 95% ACN / 5% ammoniumacetaat (1mmol), daarna 10 min. aan 0,3ml/min met 100% ammoniumacetaat (1mmol) + SPE-kolom v. 25°C nr. 40°C.



# Organostikstofpesticiden



Componenten elueren van de SPE-kolom (40°C)-->anal. kolom (38°C);  
0,2 ml/min van 12% ACN / 88% ammoniumacetaat (1mmol) -->55% / 45% .



# Organostikstofpesticiden

	Component	int. std.	Ret. Time	Fragm. voltage	Tgt (quantification)	AG (ng/L)	BG (ng/L)
1	desisopropylatrazine	1	9.60	100 V	174.1	8	25
	<b>desethylatrazine-d6</b>	<b>1</b>	13.00	110V	194.1		
2	desethylatrazine	1	13.40	110 V	188.1	3	10
	<b>Carbendazim-d3</b>	<b>2</b>	13.40	110V	195.1		
3	Carbendazim	2	13.50	110 V	192.1	16	52
4	chloridazon	1	13.00	130 V	222.1	3	10
5	2-hydroxy-atrazine	1	14.00	120 V	198.2	11	35
6	metoxuron	2	18.60	110 V	229.1	3	10
7	hexazinon	2	19.90	120 V	253.2	3	10
8	simazine	2	20.30	120V	202.1	3	10
9	cyanazine	2	21.50	130V	241.1	3	10
10	methabenzthiazuron	3	25.60	110 V	222.1	3	10
11	pirimicarb	3	26.00	110 V	239.1	3	10
12	chloortoluron	3	25.80	110 V	213.1	3	10
	<b>atrazine-d5</b>	<b>3</b>	26.50	130 V	221.1		
13	atrazine	3	26.50	130 V	216.2	3	10
14	monolinuron	3	27.20	110 V	215.0	6	20



# Organostikstofpesticiden

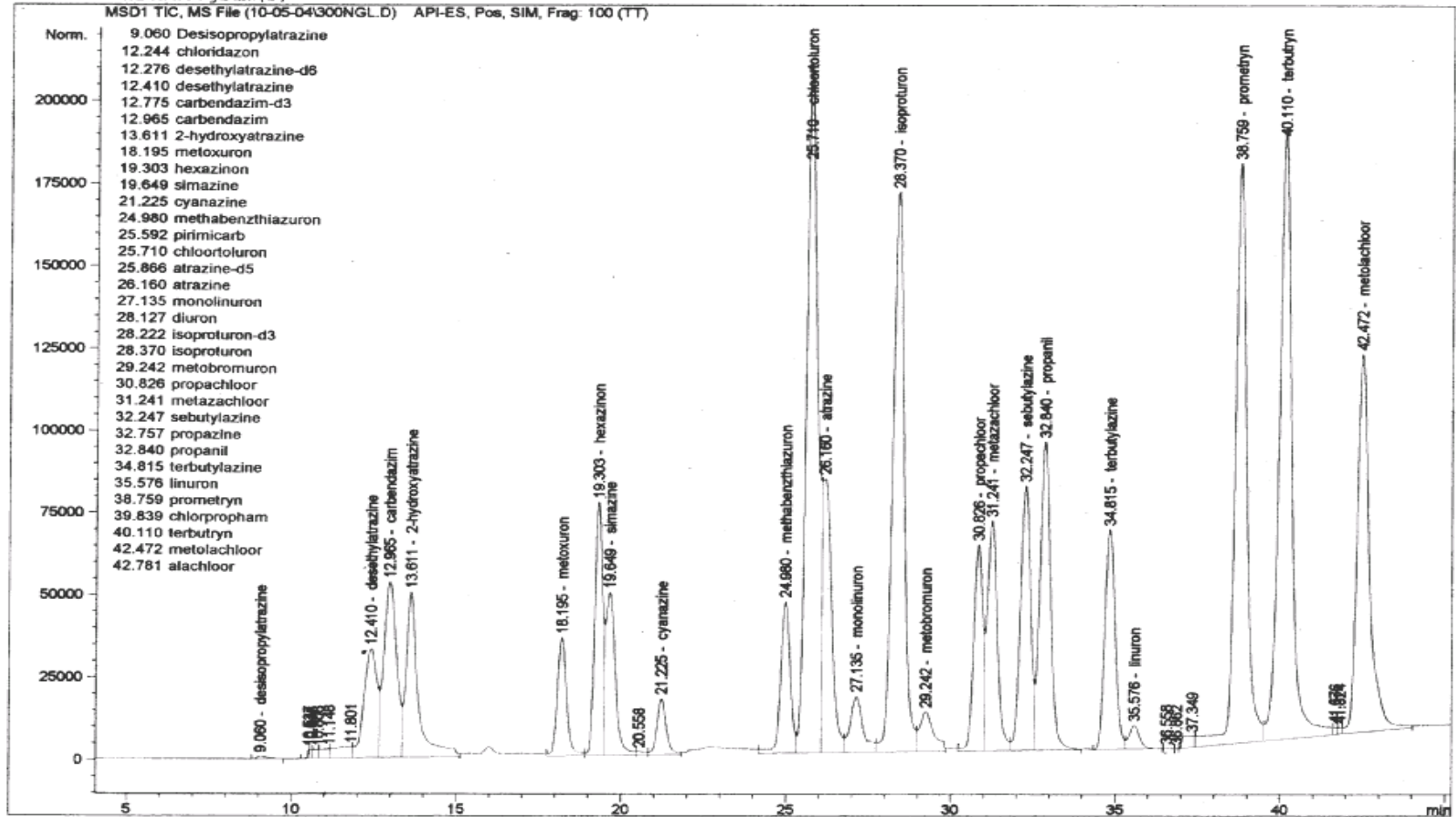
Component	int. std.	Ret. Time	Fragm. voltage	Tgt (quantification)	AG (ng/L)	BG (ng/L)
15 diuron	4	27.80	110 V	233.0	6	20
<b>isoproturon-d3</b>	<b>4</b>	28.00	120V	210.2		
16 isoproturon	4	28.00	120 V	207.2	3	10
17 metobromuron	4	29.00	110 V	259.0	3	10
18 propachloor	4	31.00	100 V	212.1	3	10
19 metazachloor	4	31.20	100 V	278.1	3	10
20 sebutylazine	4	32.20	130 V	230.1	3	10
21 propanil	4	32.00	120 V	218.0	6	20
22 propazine	4	33.00	130 V	230.1	3	10
23 terbutylazine	4	34.80	130 V	230.1	3	10
24 linuron	4	35.50	120 V	249.0	6	20
25 prometryn	4	38.80	120 V	242.1	3	10
26 chlorpropham	4	39.50	110 V	172.1	30	100
27 terbutryn	4	40.00	120 V	242.1	3	10
28 metolachloor	4	42.30	110 V	284.1	3	10
29 alachloor	4	42.50	100 V	270.2	6	20



# Organostikstofpesticiden

Current Chromatogram(s)

MSD1 TIC, MS File (10-05-04\300NGL.D) API-ES, Pos, SIM, Frag: 100 (TT)







# Zure herbiciden

## Zure herbiciden.

Zoals fenoxycarbonzuren esters, fenolderivaten and bentazon worden geanalyseerd d.m.v. in-lijn-LC-MS-MS -ESI - mode.

Rechtstreekse injectie van 400  $\mu$ l watermonster (pH~1,8 -2,0) op een Hypersil ODS 3  $\mu$ m, 2.1mm x 125mm kolom.

Scheiding d.m.v. water/methanol-gradiënt (2mmol mierzuur); na pH bijsturing identificeren en kwantificeren door middel van MS-MS -ESI in de - mode.



# Zure herbiciden



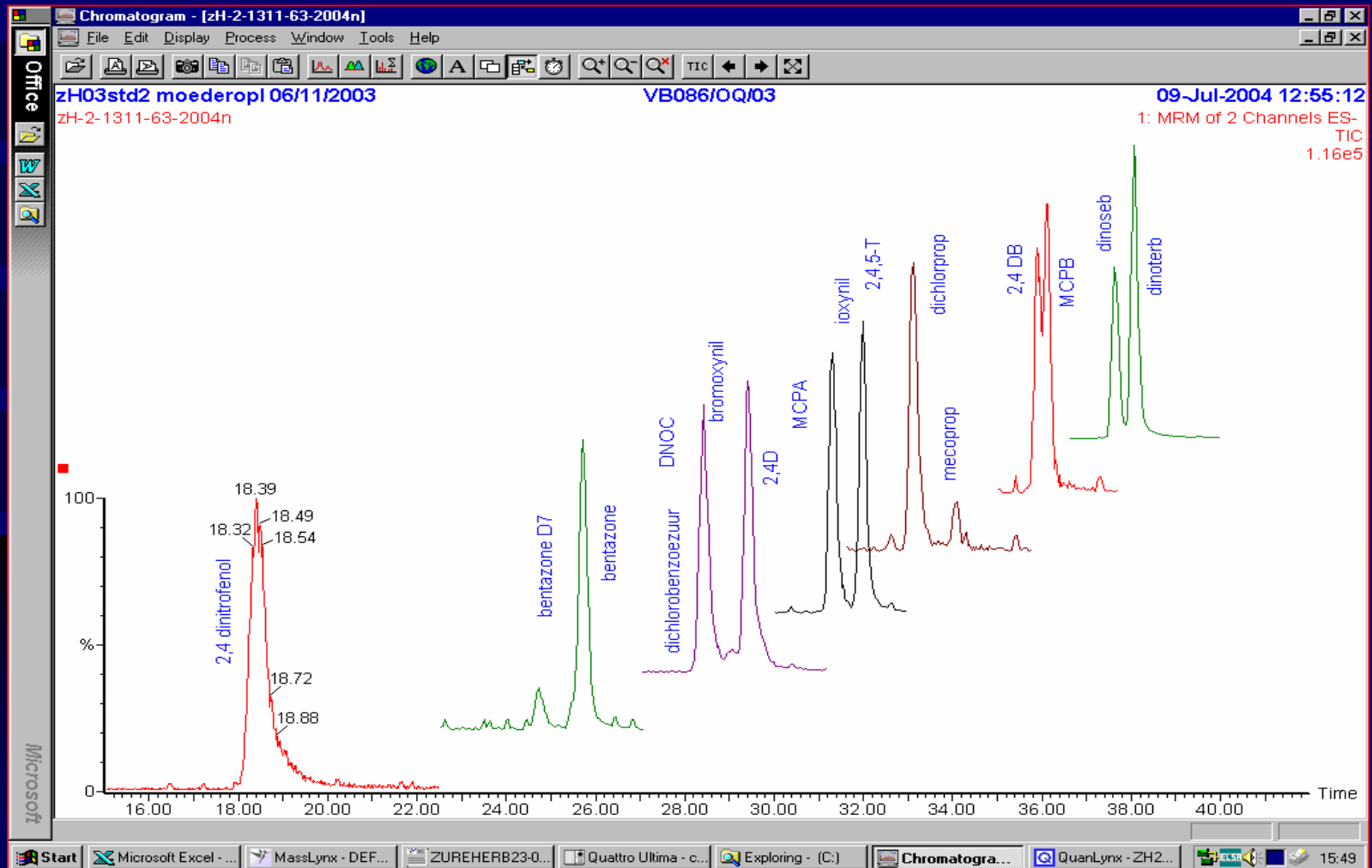


# Zure herbiciden

MRM	LC-MS-MS (ESI)	MG	(M-H)-	Fr. 1	Fr.2	Fr.3	Coll(eV)	Cone(V)	MRM parent/daughter		AG ng/L	BG ng/L
1	2,4-DINITROFENOL	184.1	182.8	109.0	137	123	23	50	182.8>109	182.8>182.8	4	10
2	BENTAZONE	240	239.1	132.1	197	175	26	50	239.1>132.1	239.1>197.0	6	20
	<i>BENTAZONE-D7(IS)</i>	247	245.8	182.0					245.8>245.79	245.8>182.0		
3	DNOC	198.1	196.8	137.0	109.1	167	22	50	196.8>196.79		7	20
	<i>DICHLOROBENZOIC ACID (IS)</i>		188.7	145.0			9	40	188.7>188.69			
	BROMOXYNIL	276.9	275.8	79.0	81		20	50	275.8>275.79		5	20
	2,4-D	221	218.8	161.0	125		22	50	218.8>218.79	218.8>161.0	10	30
4	MCPA	200.6	198.9	141.0			12	25	198.9>198.89	198.9>141.0	7	20
	IOXYNIL	370.9	369.9	127.0	214.9		28	50	369.9>369.89	369.9>127.0	4	10
5	2,4,5-T	255	252.8	194.8			15	25	252.8>194.8	252.8>252.79	10	40
	2,4-DP (dichlorprop)	235.1	233.9	161.9	144		13	50	233.9>161.9	233.9>233.89	10	30
	MCPD (mecoprop)	214.6	214.0	142.0	141		12	50	214>142.0	214>213.99	10	40
6	2,4 DB	249.1	246.9	160.9	179		10	20	246.9>160.9	246.9>246.89	7	20
	MCPB	228.7	226.8	141.0	181		16	50	226.8>141.0	226.8>226.79	5	15
7	DINOSEB	240	239	194.0	163.1		26	50	239.0>194.0	239.0>238.99	15	50
	DINOTERB	240.3	238.9	207.0	177	151	28	50	238.9>207.0	238.9>238.89	10	30



# Zure herbiciden





# Glyfosaat

## Glyphosate / Ampa

In-lijn SPE-HPLC analyse na pre-kolomderivatisatie met FMOOC - Cl (9-fluorenylmethyl chloroformate).

500  $\mu$ l watermonster wordt gemengd met 60  $\mu$ l borate buffer (pH>7,2), waarna 240  $\mu$ l FMOOC reagens wordt toegevoegd.

Na 20 min reactietijd en conditioneren van de HySphere-Glyphosate SPE-aanrijkingskolom, wordt 500  $\mu$ l van het gederivatiseerd mengsel opgebracht.

Na opzuivering, wordt de SPE-aanrijkingskolom in-lijn met de HPLC geschakeld, de componenten afgeëluëerd en d.m.v. FL-detectie gekwantificeerd.



# Glyfosaat

## **SPE aanrijningskolom:**

HySphere – Glyphosate , code Y03F, partnr. 0794.603 (Spark).

## **Analytische kolom:**

LiChroCART 125 – 4 , 150 x 4,6 mm (Merck 1.50824.0001)

Mobiele fase: Acetonitrile / 0,2 v/v% fosforzuur (75/25 v/v%)

Debiet: 1,0 ml/min. Kolomtemperatuur: 30°C

## **Fluorescentie detectie:**

Ex. golflengte: 265 nm, Em. golflengte: 312 nm.

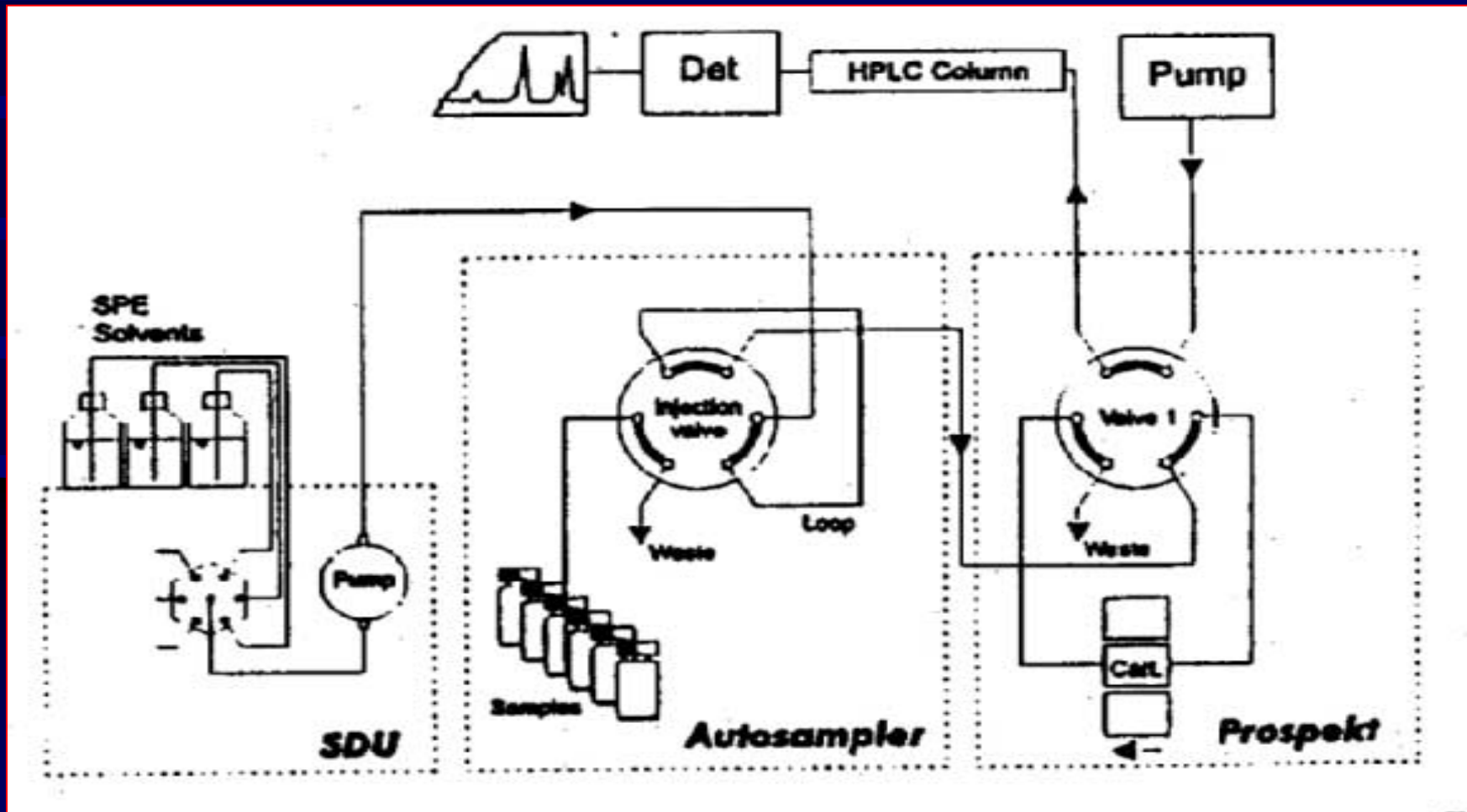


# Glyfosaat





# Glyfosaat





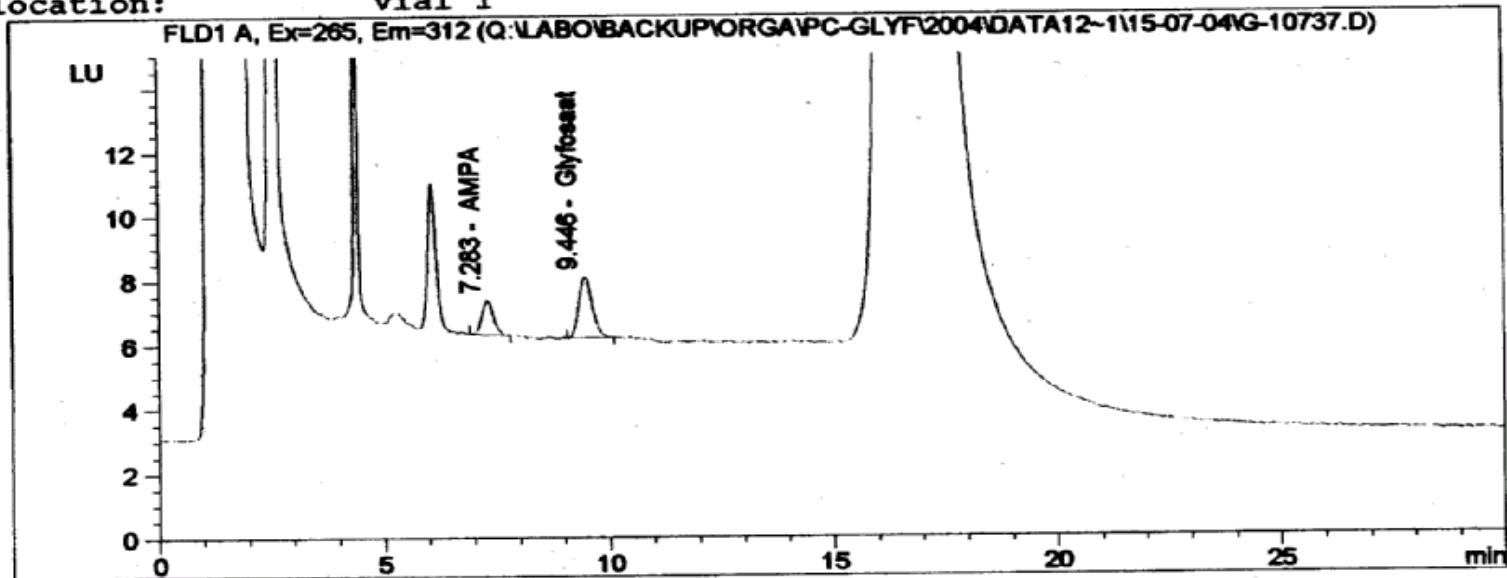


# Glyfosaat

## Glyfosaat-bepaling

Q:\LABO\BACKUP\ORGA\PC-GLYF\2004\DATA12~1\15-07-04\G-10737.D  
D:\HPCHEM\3\METHODS\KAL10ZIS.M  
data acquired by: Annick Debbaut  
on: 16/07/04  
location: Vial 1

446

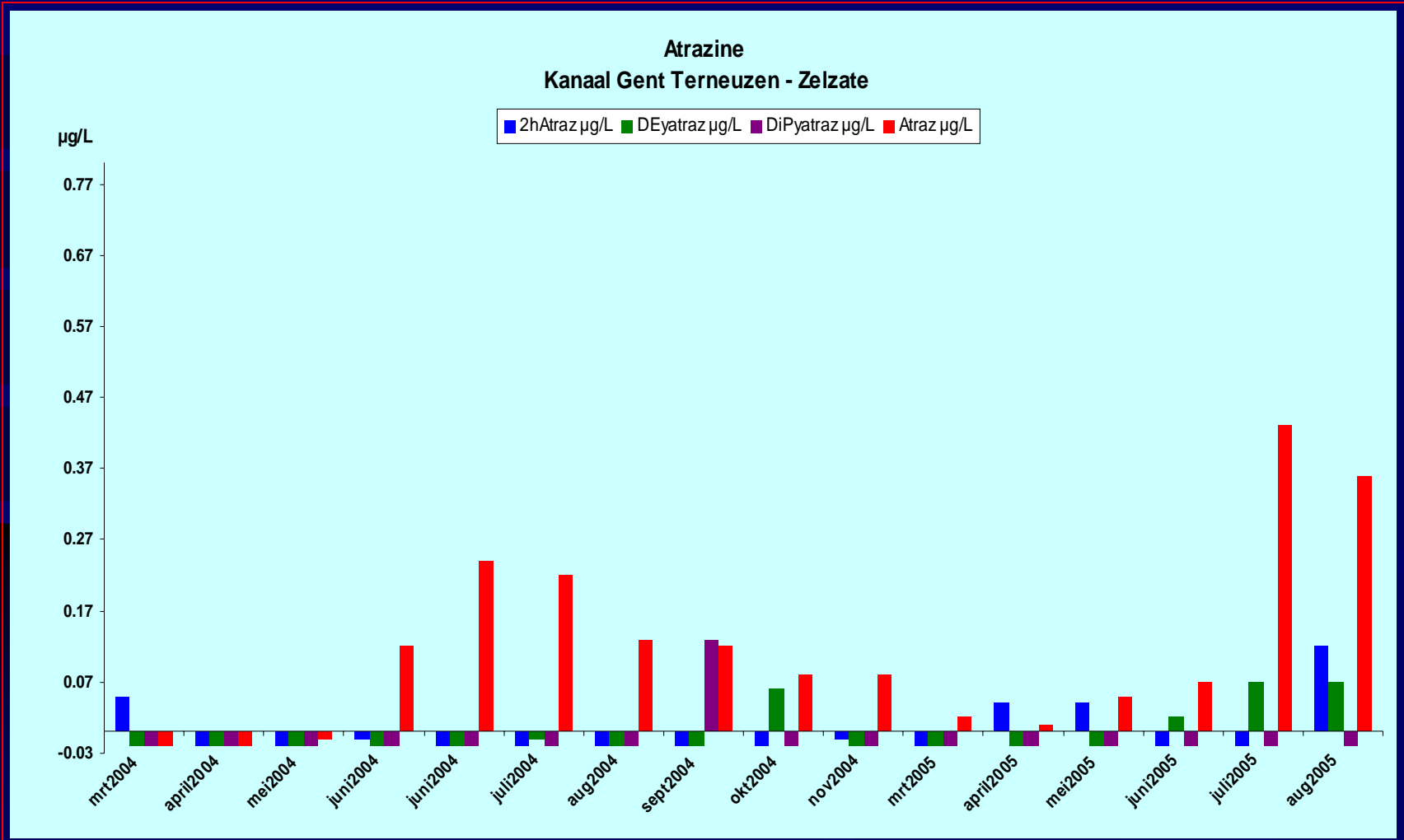


start -> 37.230bar

#	Meas. R	Component naam	Conc. µg/L	Area
1	7.283	AMPA	0.383	19.259
2	9.446	Glyfosaat	0.308	40.695



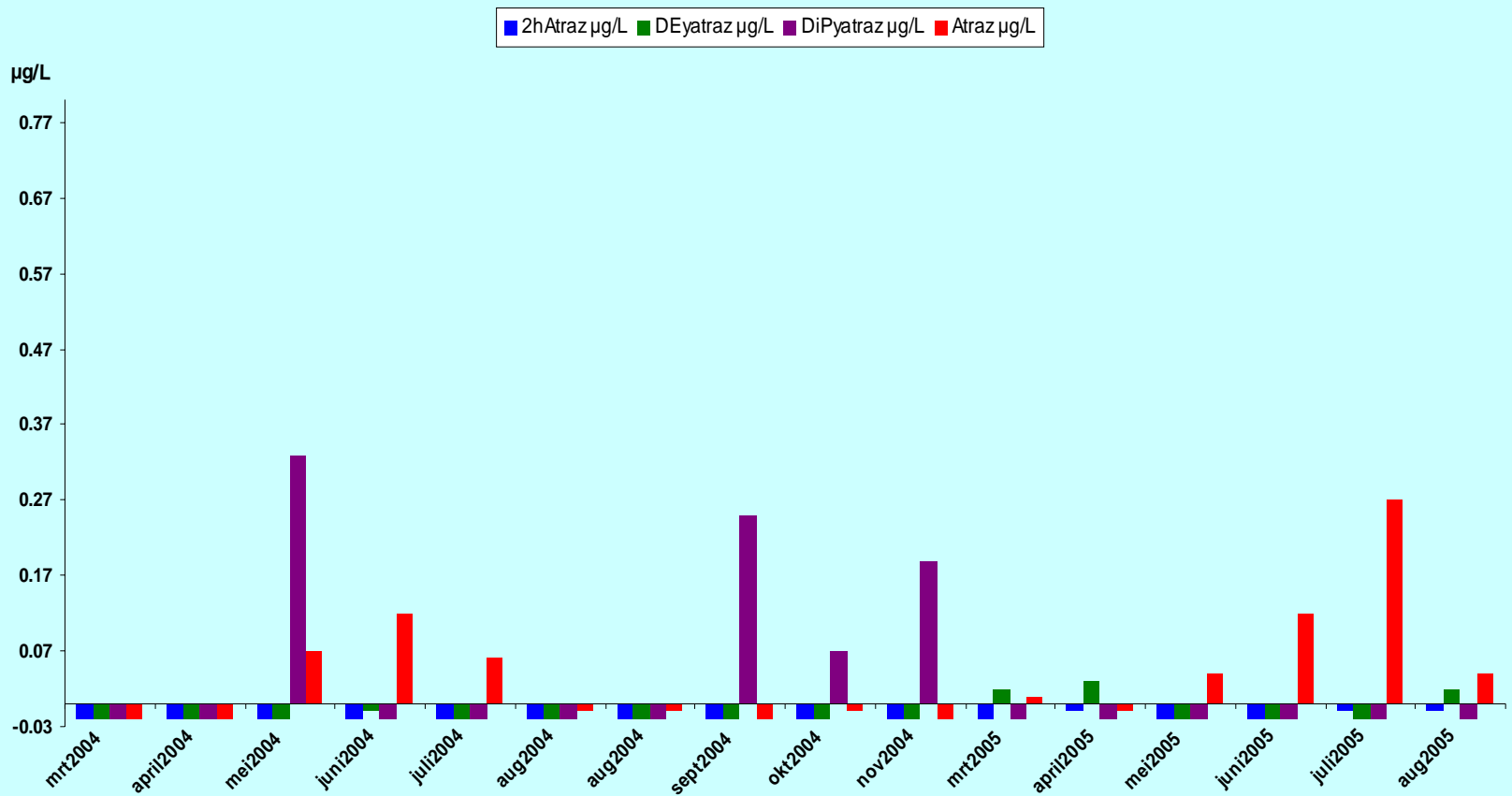
# Oppervlaktewater





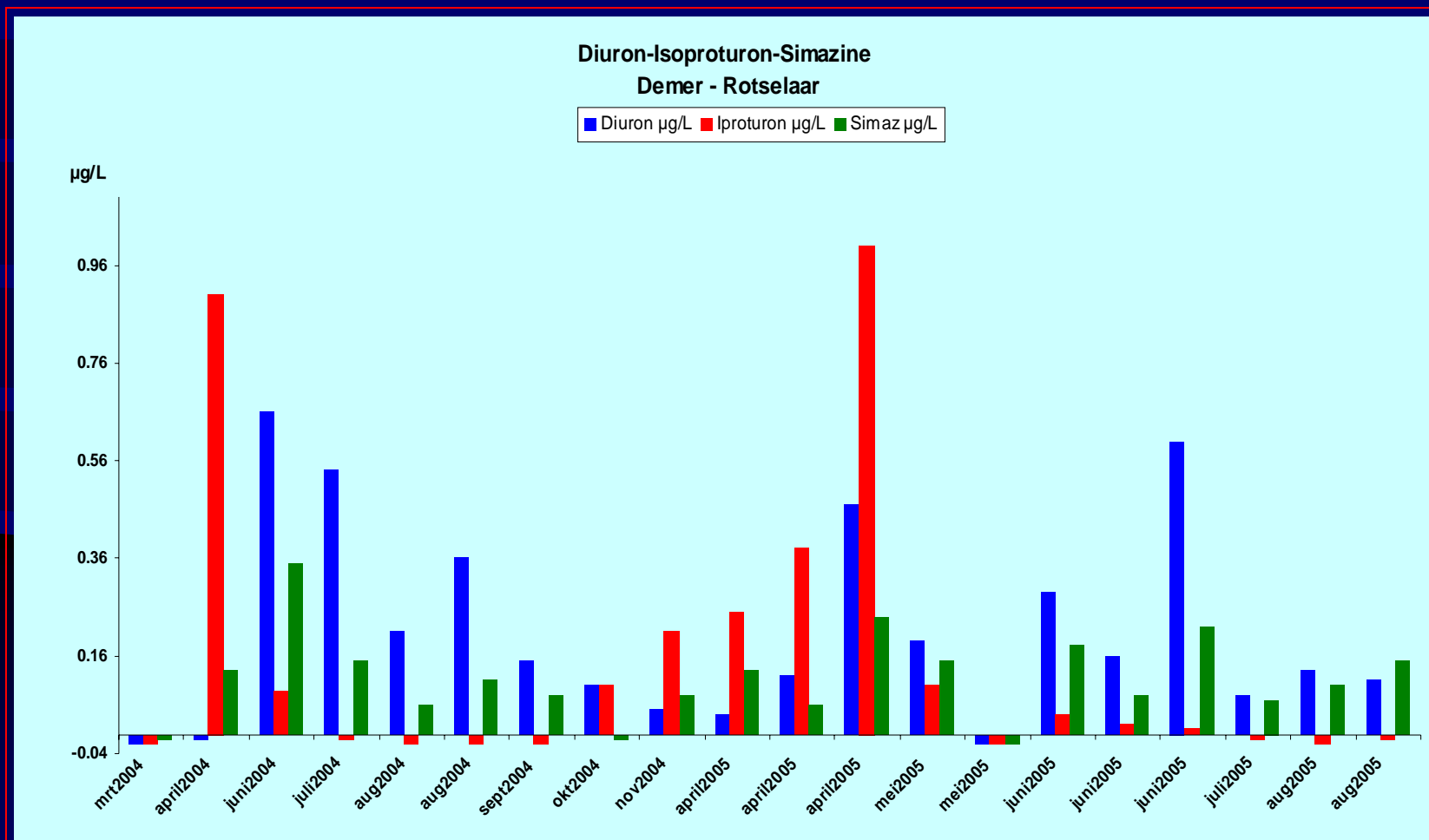
# Oppervlaktewater

Atrazine  
Maas - Kinrooi



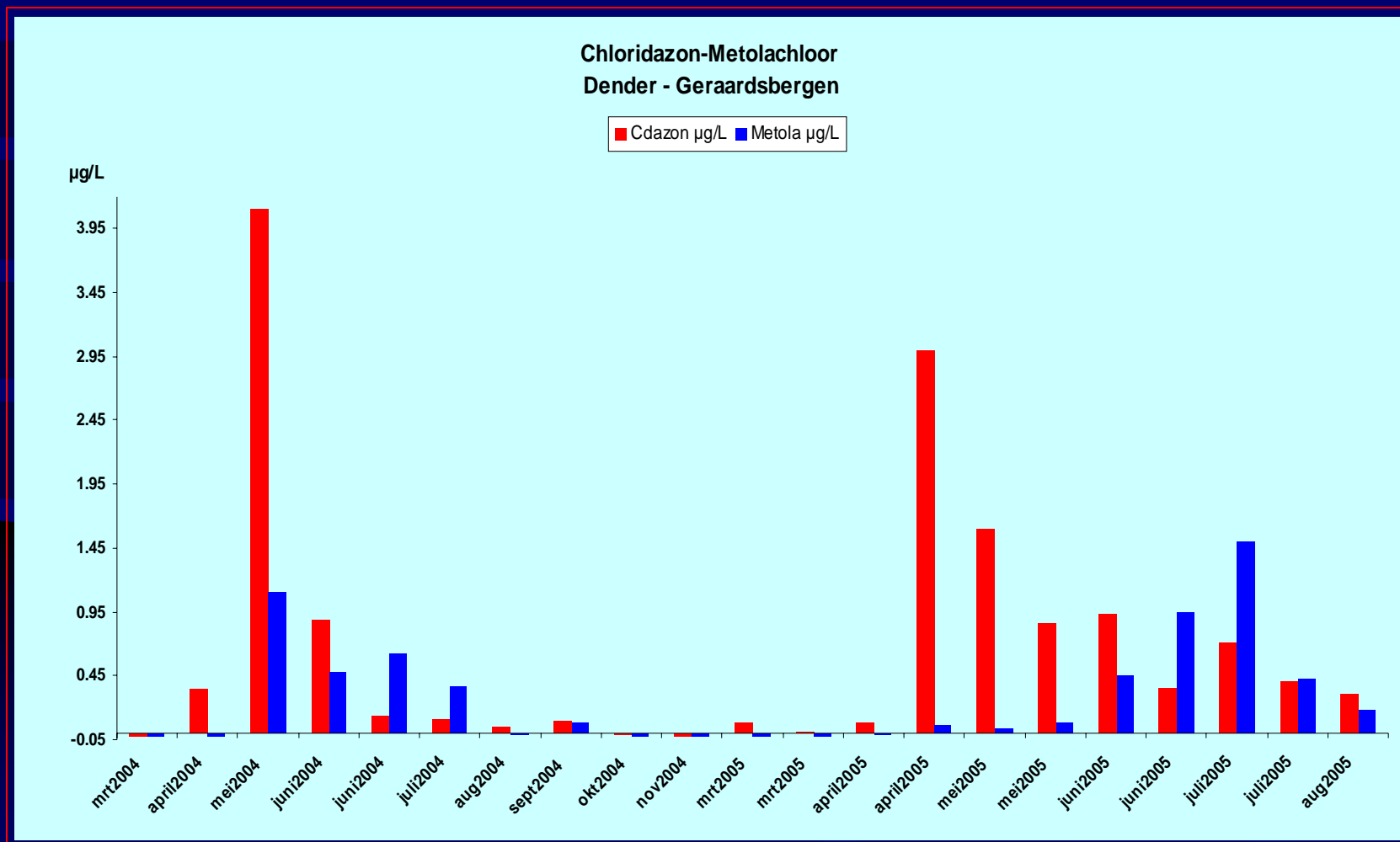


# Oppervlaktewater



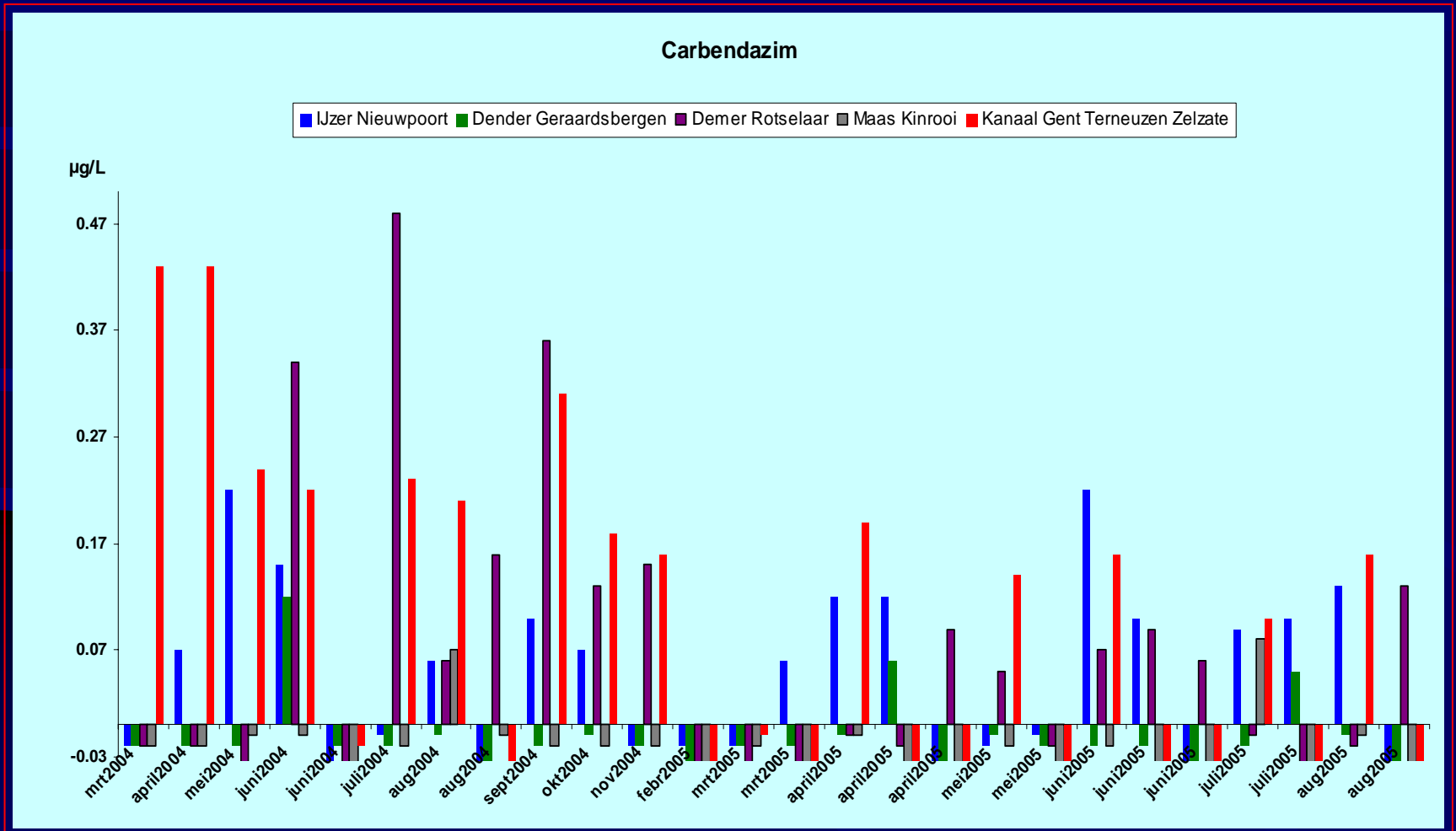


# Oppervlaktewater



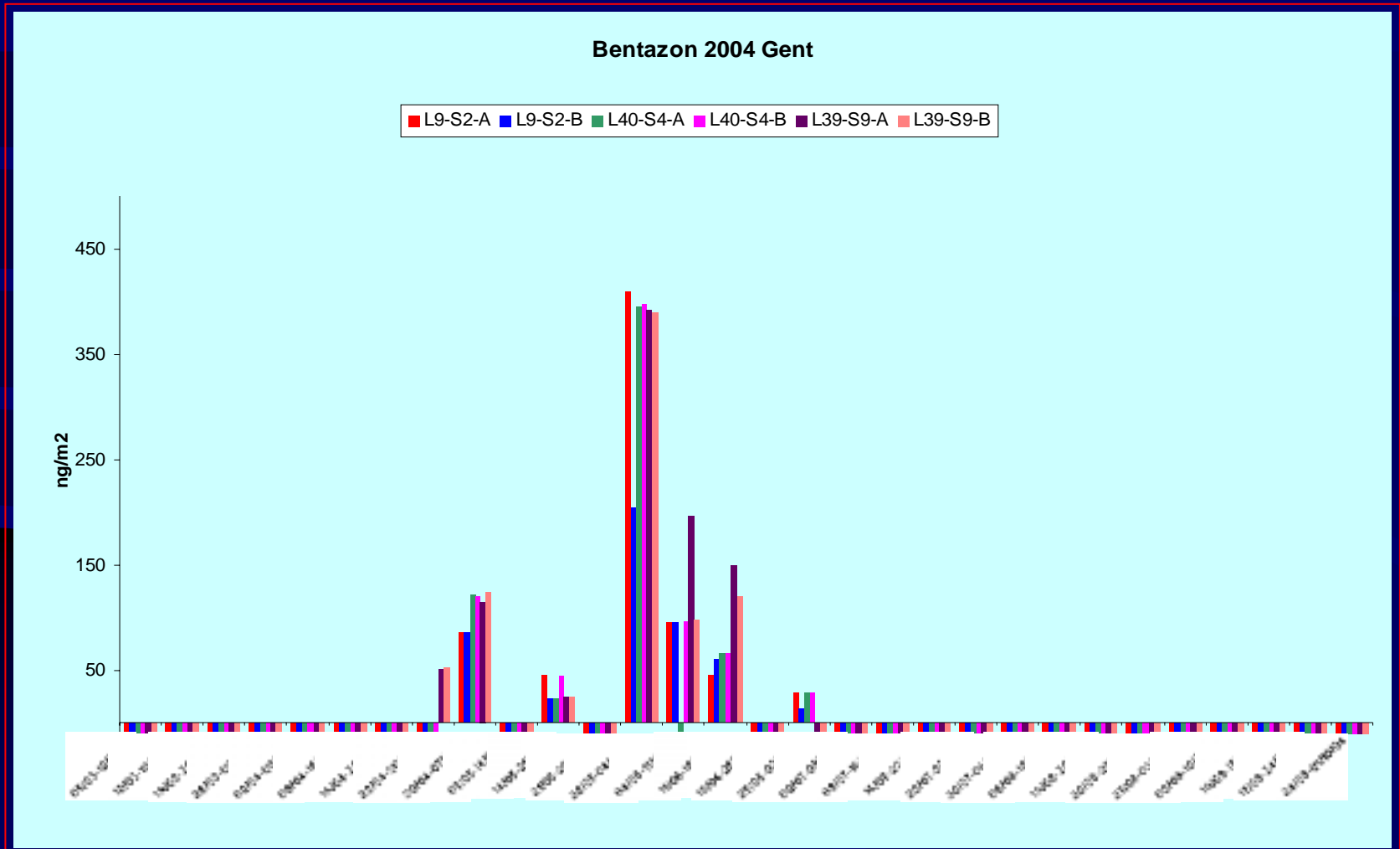


# Oppervlaktewater



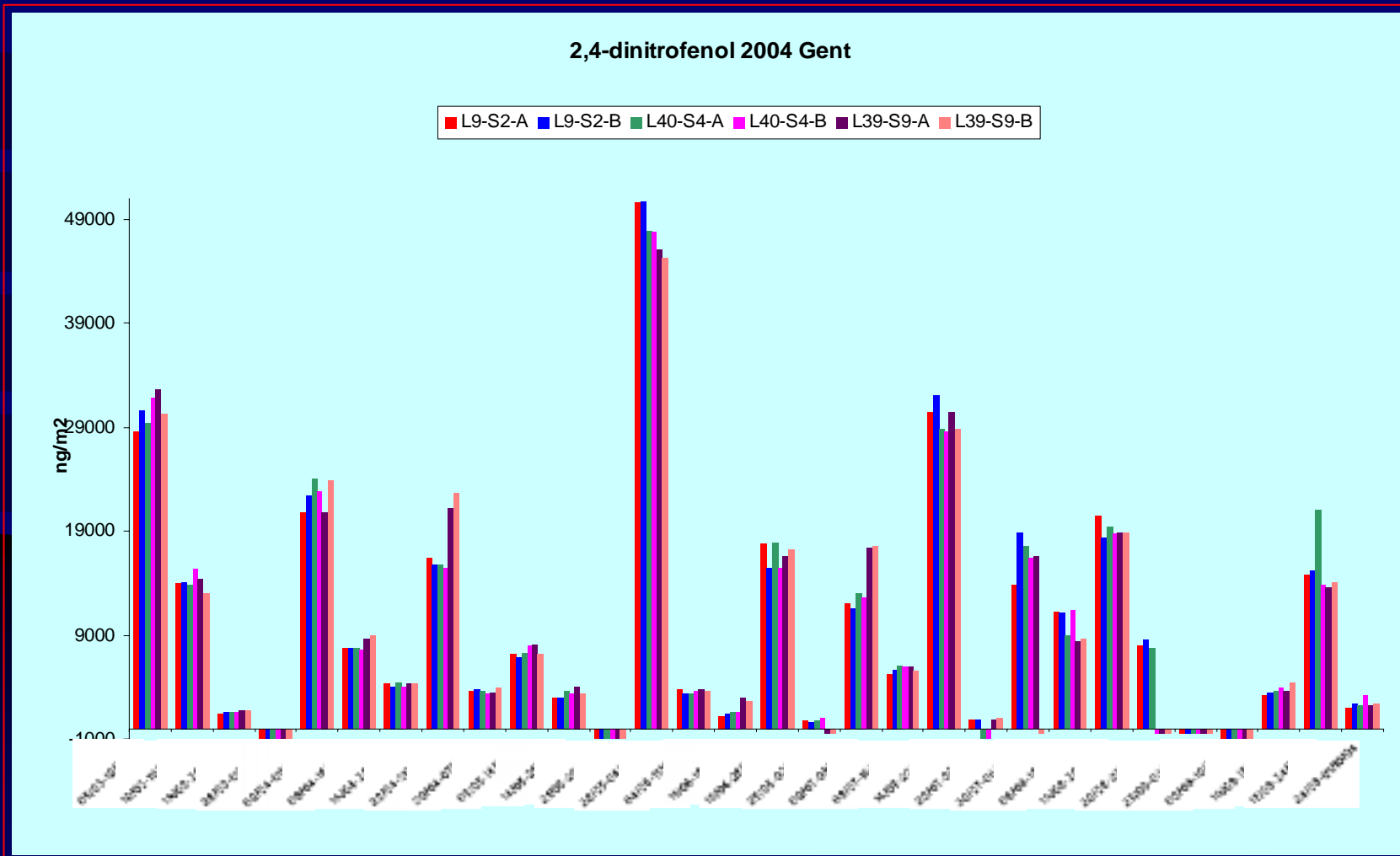


# Regenwater





# Regenwater

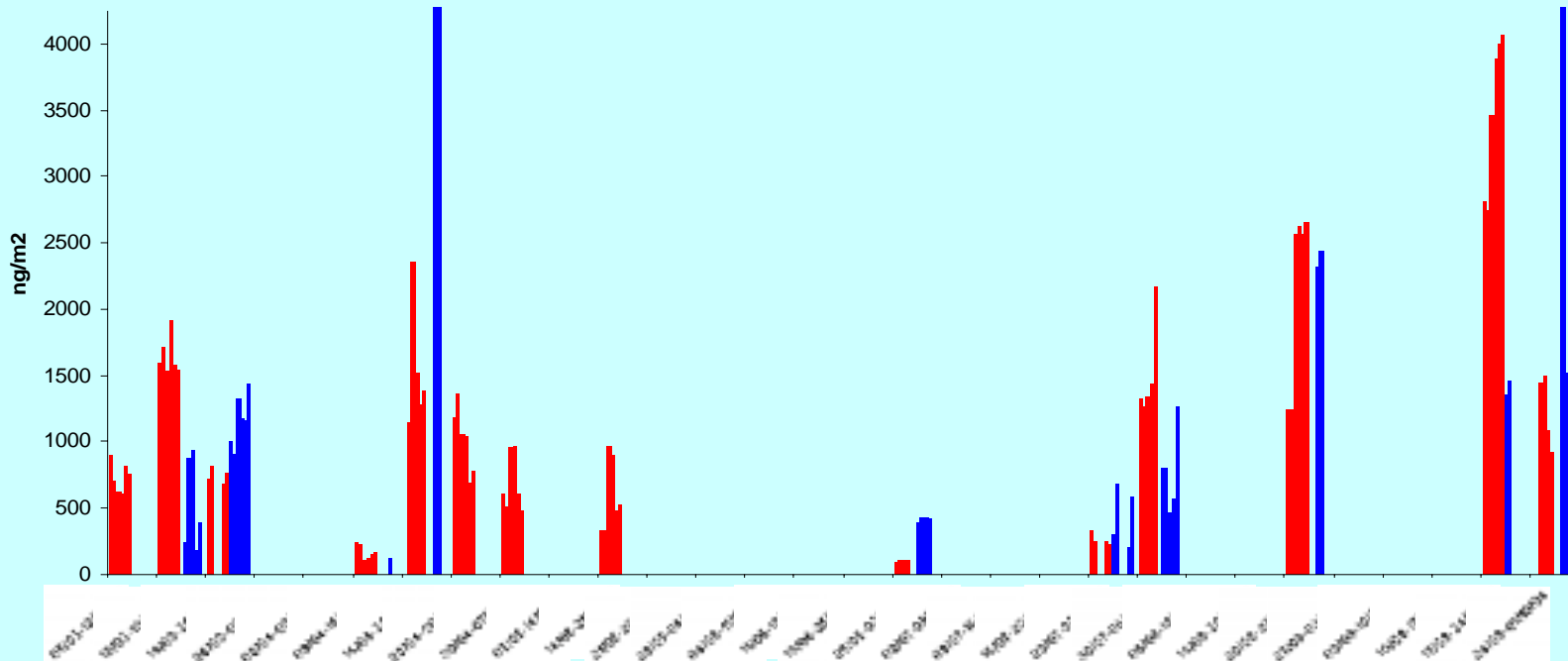






# Regenwater

Glyfosaat/ampa 2004 Gent





# Voordelen

## **SPE / LLE**

Minder verbruik van oplosmiddelen.

Minder arbeidsintensief.

## **Off-line / On-line**

Enkele handmatige monsterbewerkingsstappen (pipetteren, mengen, verrijking, ...) geautomatiseerd uitvoeren.

Hogere reproduceerbaarheid.

Hoger aantal monsters per etmaal verwerken (automatisch, overnacht, betrouwbaar, ...)

Verschillende soorten SPE-fasen beschikbaar.

Grote flexibiliteit bij methode-ontwikkeling.

Kolomschakeltechnieken inlassen zodat matrix-invloeden kunnen worden geëlimineerd.

Eenmaal ontwikkeld beschikt men over een robuuste methode.



**Dank U voor uw aandacht !**

**Zijn er vragen ?**

**VMM Labo Gent  
Krijgslaan 281 S2  
9000 Gent**



## Met dank aan alle medewerkers.

Patrick Elaut, Leona Raman, Lieve D'hont, Annick Debbaut, Nina Plancke, Inge Van de Vreken, Sofie Verstraete, Geert Vangampelaere, Peter Boudengen, Jaimé Campos, Christa Van Stiegel, Katlijn Vanden Broeck, Ertan Ergül.

