

Stanovení alkoxyoctových kyselin v moči metodou GC-MS s využitím technik „head- space“ a SPME

V.Stránský, I.Šperlingová, L. Dabrowská, Š.Dušková, M.Tvrdíková
sperling@szu.cz

Oddělení pro hodnocení expozice chemickým látkám na pracovišti

Státní zdravotní ústav

Alkoxyoctové kyseliny jsou metabolity glykoetherů na bázi ethylenglykolu

Ethylenglykol



Ethylenglykolmonomethylether, EGME



2-methoxyethanol,

Ethylenglykolmonomethyletheracetát, EGMEAc



2-methoxyethylacetát

Ethylenglykolmonoethylether, EGEE



2-ethoxyethanol

Ethylenglykolmonoethyletheracetát, EGEEAc



2-ethoxyethylacetát

Ethylenglykolmonobutylether, EGEE



2-butoxyethanol

Ethylenglykolmonobutyletheracetát, EGBEAc



2-butoxyethylacetát

Tvorba alkoxykarboxylových kyselin

EGBE je oxidován alkoholdehydrogenasou a aldehyddehydrogenasou:



Využití stanovení koncentrace alkoxyoctových kyselin v moči

Stanovení koncentrace alkoxyoctových kyselin v moči se využívá **k biologickému monitorování expozice glykoetherům** (EGME, EGEE a EGBE) na pracovišti, protože odráží celkovou expozici vzhledem k průniku glykoetherů do organismu nejen plícemi, ale i pokožkou.

Stanovení koncentrace alkoxyoctových kyselin v moči

Pro **biologické monitorování** je moč odebírána jednorázově z konce směny dle Vyhlášky 432/2003 Sb.

Metody plynové chromatografie s FID a MS detekcí

A) předčištění vzorku extrací do kapalného rozpouštědla - „LLE“

kyselina butoxyoctová uvolněna z konjugátů kyselou hydrolyzou, extrahována ethylacetátem,

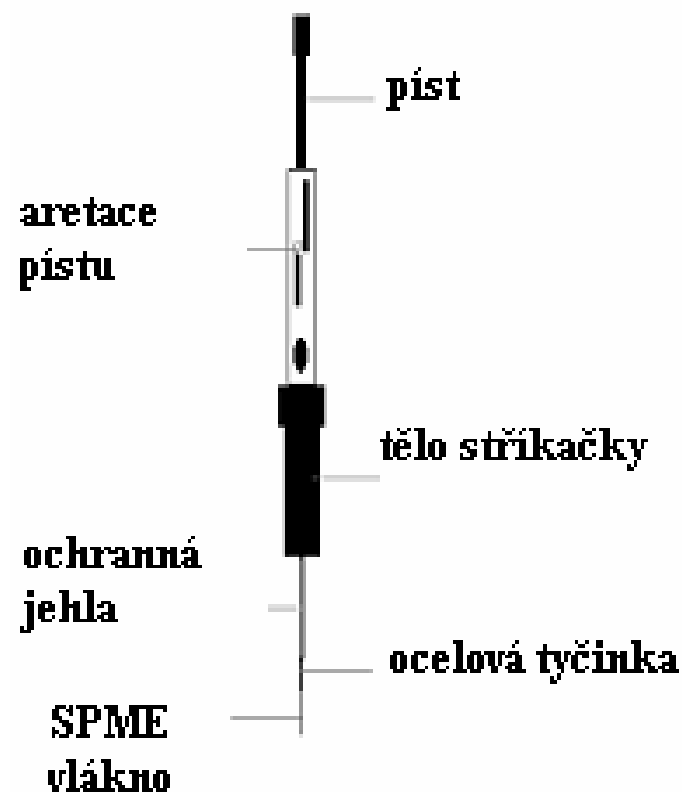
derivatizována *N-tert.*-butyldimethylsilyl-*N*-methyltrifluoro- acetamidem (MTBSTFA),

detekce MS (Goën T, Bader M (2006): *Biomonitoring Methods 10*, WILEY-VCH Verlag GmbH & CoKGaA, Weinheim, 61-80)

B) předčištění vzorku využívající techniku „head space“ solid phase microextraction (HS-SPME)

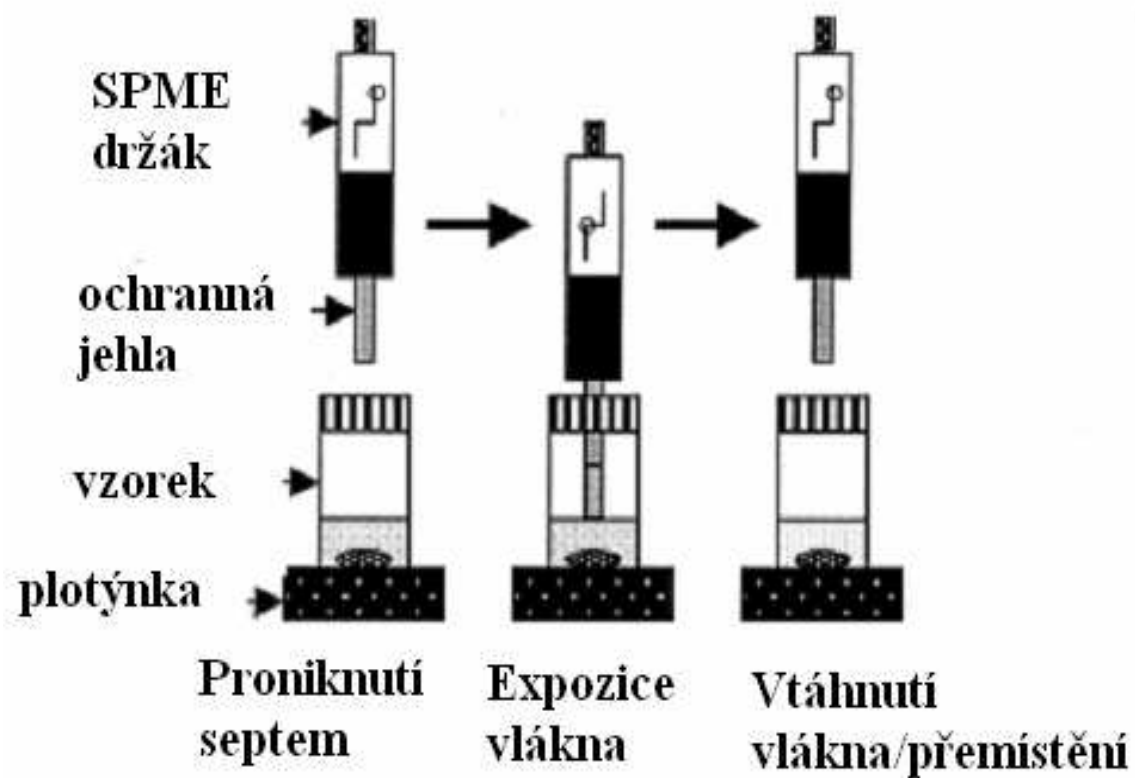
SPME (HS) „head space“ - Supelco

- Křemenné vlákno s chemicky modifikovaným povrchem (stacionární fáze)
- Délka vlákna: cca 1 cm
- Vnitřní průměr: 0,05 – 1 mm



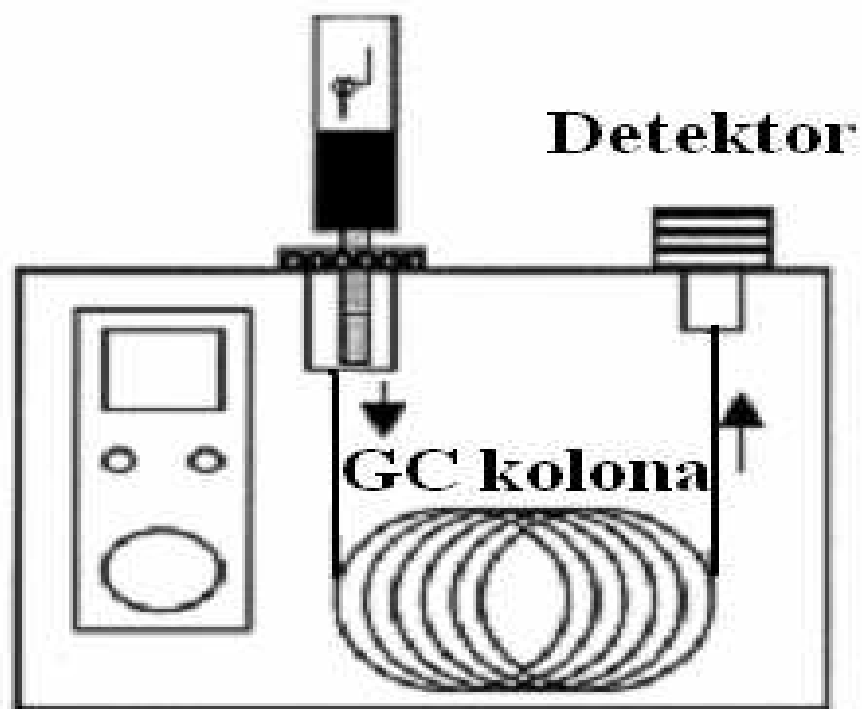
Head-space (HS) SPME- sorpce

Extrakční postup při HS-SPME



Head-space (HS) SPME- desorpce

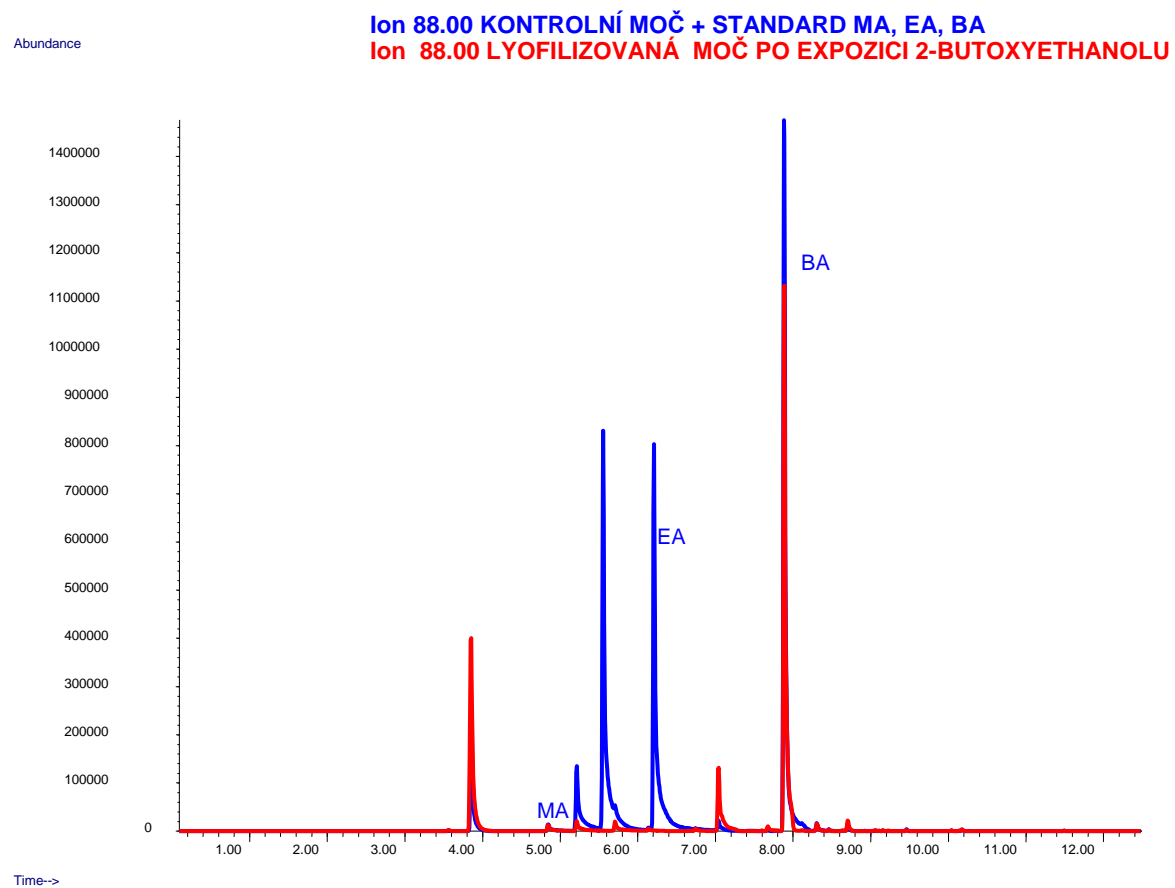
Injekční prostor pro GC



Stanovení alkoxyoctových kyselin v moči metodou GC-MS s využitím technik „head- space“ a SPME

hydrolýza + derivatizace	absorpce na vlákno	desorpce	GC-MS (Agilent 7890, 5975 C inert XL EI/CI MSD)
1 ml moče	Carboxen 75 μ m (Fused Silica/SS)	320 °C	kolona
0,3 ml konc.H ₂ SO ₄		1 minuta	30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m DB 5 MS
0,3 ml ethanolu			60°C (5 min)
			80°C to 300°C (20°C/min)
98°C	30°C		držet 5 min
60 minut	10 minut		nosný plyn: Helium 1.5 ml/min
			EI, 70 eV
			SIM
			m/z =88

Příklad stanovení alkoxykyselin v moči



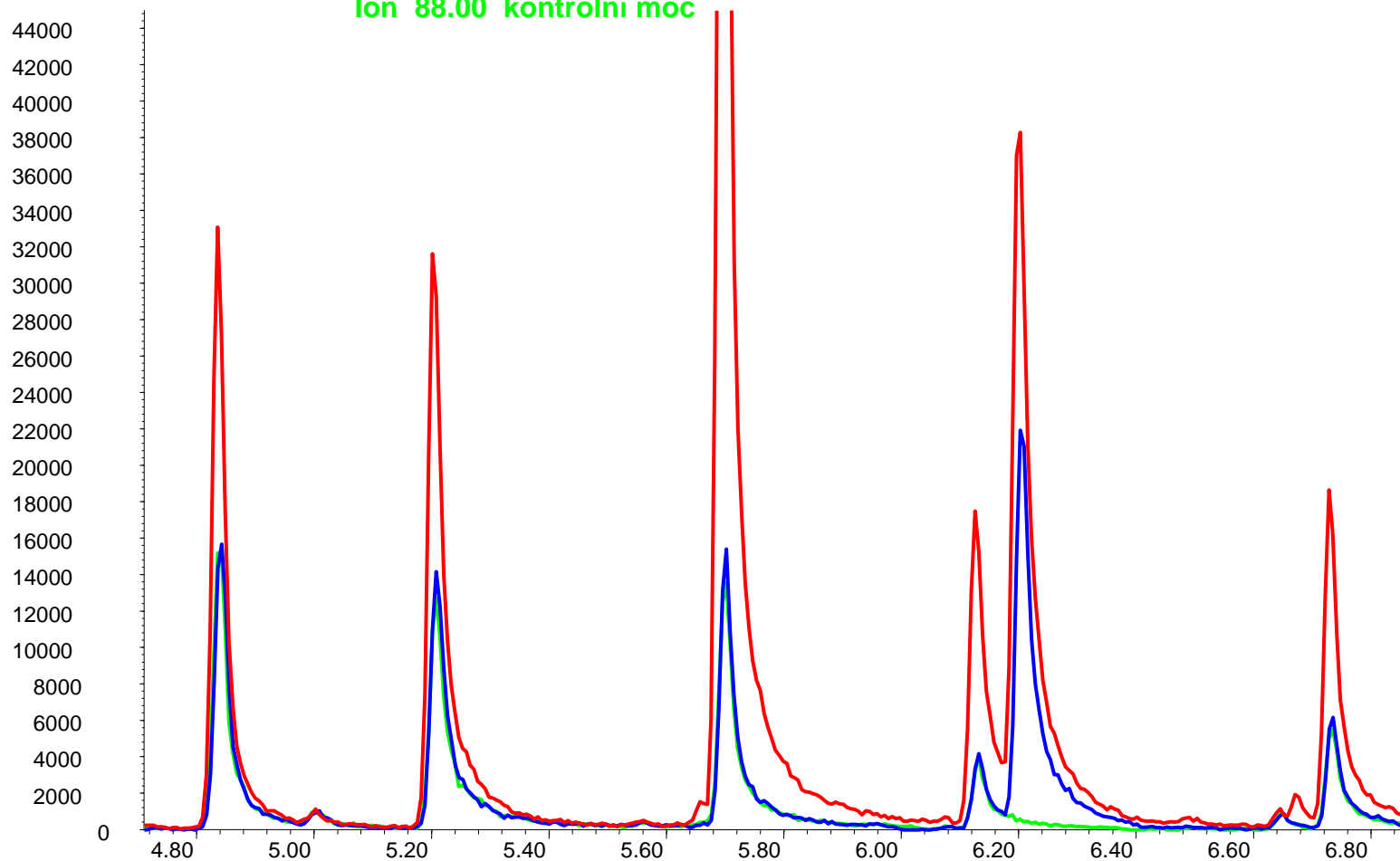
Příklad stanovení alkoxykyselin v moči

Abundance

Ion 88.00 kontrolní moč + standard EO

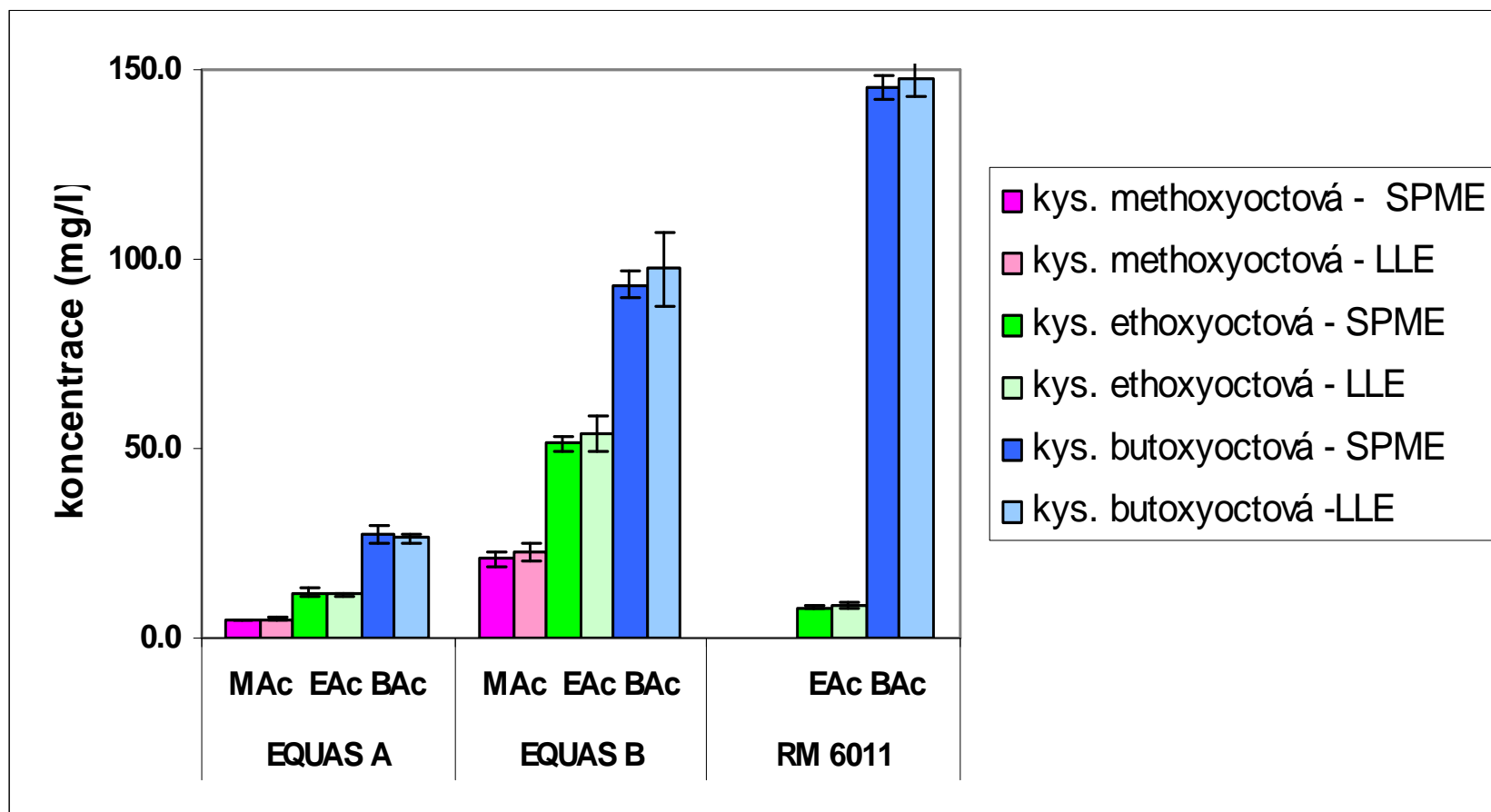
Ion 88.00 lyofilizovaná moč po expozici 2-ethoxyethanolu

Ion 88.00 kontrolní moč



Time-->

Porovnání koncentrace alkoxyoctových kyselin v moči stanovených metodou GC-MS s využitím technik LLE a „head- space“ SPME



Závěr

Výhody stanovení koncentrace alkoxyoctových kyselin metodou GC/MS HS-SPME:

Časová nenáročnost

- a) odpadá složitá úprava vzorku, před i po derivatizaci
- b) krok hydrolýzy a derivatizace probíhá současně

Šetrná technika

- a) Šetrná derivatizace neničí přístroj
- b) na kolonu a do detektoru jde malé množství velice čistého vzorku - odpadá čištění přístroje

Ekonomické důvody

- a) odpadá použití rozpouštědel pro extrakci
- b) levná derivatizace (esterifikace)

Kontakty: NRL pro biologické monitorování expozice chemickým látkám na pracovišti,
Centrum hygieny práce a pracovního lékařství, SZÚ Praha

RNDr. Jaroslav Mráz, CSc.
Ing. Vladimír Stránský, CSc.
RNDr. Ilona Šperlingová, CSc.

jmraz@szu.cz
vstransky@szu.cz
sperling@szu.cz

telefon: 267082666
telefon: 267082679
telefon: 267082675