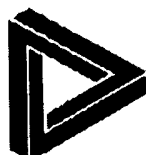


(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 502 778 A1 2007-05-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer:

A 1498/2005

(22) Anmeldetag:

12.09.2005

(43) Veröffentlicht am:

15.05.2007

(51) Int. Cl.⁸: **B01J 20/00** (2006.01),
B01D 35/28 (2006.01),
B01D 53/28 (2006.01)

(73) Patentanmelder:

ERBER AKTIENGESELLSCHAFT
A-3130 HERZOGENBURG (AT)

(72) Erfinder:

FREUDENSCHUSS MARTIN DR.
YBBS (AT)
JAUNECKER GÜNTHER ING.
TULLN (AT)
KRSKA RUDOLF DR.
TULLN (AT)
BINDER EVA M. DR.
UNTERWART (AT)

(54) **SÄULENFÜLLMATERIAL ZUM TROCKNEN UND/ODER REINIGEN VON GELÖSTEN, ORGANISCHEN BZW. BIOLOGISCHEN ANALYTEN SOWIE ADSORPTIONSSÄULE UND VERWENDUNG DERSELBEN**

(57) Ein Säulenfüllmaterial zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., enthaltend wenigstens ein Trockenmittel, enthält wenigstens ein Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einen natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit, Siliziumdioxid oder dgl. Weiters bezieht sich die Erfindung auf eine damit gepackte Adsorptionssäule und deren Verwendung.

AT 502 778 A1 2007-05-15

Z u s a m m e n f a s s u n g

Ein Säulenfüllmaterial zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., enthaltend wenigstens ein Trockenmittel, enthält wenigstens ein Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einen natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit, Siliziumdioxid oder dgl. Weiters bezieht sich die Erfindung auf eine damit gepackte Adsorptionssäule und deren Verwendung.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Säulenfüllmaterial zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., enthaltend wenigstens ein Trocknungsmittel, eine damit befüllte Adsorptionssäule sowie eine Verwendung desselben.

In der organischen bzw. analytischen Chemie besteht häufig das Problem, daß sehr kleine Substanzmengen für weitere Untersuchungen bzw. Nachweisverfahren vor ihrem Einsatz in dem Nachweisverfahren einer Trocknung und/oder Reinigung oder auch Derivatisierung unterzogen werden müssen, um die nachfolgenden Verfahrensschritte nicht zu stören bzw. um nicht übermäßige Mengen an Verunreinigungen und/oder Wasser in die nachfolgenden Verfahren einzubringen, wodurch diese Verfahren einerseits gestört werden können bzw. die damit erzielbaren Ergebnisse in keiner Weise mehr repräsentativ sind.

Zur Reinigung von kleinen, gelösten Substanzmengen wurde beispielsweise in der US-A 4,895,808 bzw. US-A 5,110,558 ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Adsorption und Detektion von Adsorbentien oder Analyten vorgeschlagen, wobei diesen Verfahren eine spezielle Vorrichtung, bestehend aus einer Kombination von Röhrchen, zugrunde liegt, in welcher in einem Außenröhrchen der gelöste Analyten eingebracht ist, in welches Außenröhrchen unter Reibung ein mit einer Fritte versehenes, zweites Röhrchen eingeschoben wird, in welchem zweiten Röhrchen Reinigungs- bzw. Trocknungsmaterialien gegebenenfalls geschichtet enthalten sind. Mit einer derartigen Vorrichtung sollte die Reinigung und/oder Trocknung von organischen bzw. biologischen Analyten bis zu einem gewissen Ausmaß gelingen, wobei eine derart vorgereinigte Substanz nachfolgend in bezug auf die Anwesenheit von speziellen Analyten untersucht werden sollte. Die Vorrichtung und das Verfahren, wie sie der US-A 4,895,808 bzw. US-A 5,110,558 beschrieben sind, weisen jedoch den Nachteil auf, daß zwar mit dieser Vorrichtung eine teilweise Reinigung der Analyten erzielbar ist, jedoch eine

Trocknung und/oder Reinigung der zu untersuchenden Probenlösungen nicht gelingen kann, da ein effizienter Einsatz von Trockenmittel in derartigen Säulen nicht möglich ist, da diese Säulen bei Kontaktieren von wasserhaltigen Flüssigkeiten sofort verlegen bzw. schlecht durchlässig sind und keinerlei sinnvolle Aufreinigung und insbesondere eine nachfolgend häufig erforderliche Derivatisierung der zu untersuchenden Analytenlösung mehr möglich scheint.

Auch bei herkömmlichen säulenchromatografischen Analyseverfahren, bei welchen Analyten auf eine konditionierte Säule aufgebracht werden und mit einem Elutionsmittel aus dieser Säule wiederum mit oder ohne Anwendung von Druck ausgewaschen bzw. ausgebracht werden, existieren ähnliche Probleme, daß derartige Säulen zwar mit entsprechenden Reinigungsmaterialien gepackt werden können, daß jedoch eine sinnvolle Reinigung und/oder Trocknung insbesondere durch Vorsehen eines Trockenmittels in derartigen Analysensäulen sinnvoll nicht möglich erscheint, da auch hier die Säulen sofort bei Aufbringen von wasserhaltigen Lösungen verpacken und eine weitere Auftrennung bzw. sinnvolle Elutionsgeschwindigkeit der zu untersuchenden Substanzen nicht mehr möglich scheint.

Es wurde daher in der Vergangenheit die Verfahrensführung so gewählt, daß zu untersuchende Analytenlösungen in einem ersten Schritt über spezielle Reinigungsmaterialien entweder in Mikrosäulen gemäß der US-A 4,895,808 bzw. US-A 5,110,558 bzw. über herkömmliche HPLC-, LC- oder sonstige präparative bzw. analytische Säulen geleitet werden und die aus diesen Säulen abgezogenen, gereinigten Analytenlösungen bzw. aufgetrennten Analytenlösungen nachfolgend einer herkömmlichen Trocknung entweder durch Abdampfen der Lösungsmittel oder Zusatz von Überschußmengen an Trockenmittel zu der organischen Lösung getrocknet werden, worauf für eine weitere Analyse der Substanz diese entweder wieder aus dem Trockenmittel ausgewaschen werden muß oder mit einem wasserfreien Lösungsmittel aufgenommen werden muß, um sie einem nachfolgenden Analyseverfahren zuzuführen. Diese Verfahrensführung, welche eine sinnvoll gereinigte und/oder getrocknete Probe zur Verfügung

stellt, ist extrem zeitaufwendig, was in der modernen Analytik, welche Schnellanalysen bzw. Schnelltests auf gefährliche Substanzen durchführen soll bzw. muß, einen unnötigen Verfahrens- und Zeitaufwand darstellt, welcher in keinem Verhältnis zu der geforderten Geschwindigkeit bzw. Reinheit von gewünschten Proben steht.

Die vorliegende Erfindung zielt daher darauf ab, ein Säulenfüllmaterial zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik, daß in einer einstufigen Reaktion eine Trocknung und/oder Reinigung durchgeführt werden kann, vermeidet und andererseits ein Verlegen der Säule durch in den Lösungsmitteln enthaltene Feuchtigkeit bzw. enthaltenes Wasser mit Sicherheit hintangehalten ist.

Weiters zielt die Erfindung auf das Bereitstellen einer Adsorptionssäule ab, mit welcher überaus rasch eine gleichzeitige Trocknung und/oder Reinigung von in organischen, wäßrigen Lösungsmitteln gelösten Analyten möglich ist, ohne daß die eingesetzte Adsorptionssäule durch in dem Lösungsmittel enthaltene Feuchtigkeit verlegt wird bzw. die in dem Lösungsmittel enthaltene Feuchtigkeit auch in die zu analysierende Probe ausgetragen wird und daß eine nachfolgende Derivatisierung der zu untersuchenden Analyten ohne Störung und zusätzliche Reinigungsschritte möglich ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das erfindungsgemäße Säulenfüllmaterial im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens ein Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einen natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit, Siliziumdioxid oder dgl., enthält. Indem als Säulenfüllmaterial eine Mischung aus wenigstens

einem Trockenmittel, bevorzugter wenigstens zwei Trockenmitteln, sowie einem natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche eingesetzt wird, gelingt es, die Trockenkapazität des Trockenmittels durch Verteilung des Trockenmittels auf dem natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche derart zu gestalten, daß die gesamte Oberfläche des Trockenmittels für die Reaktion mit der in der Lösung enthaltenen Feuchtigkeit zur Verfügung gestellt wird und nicht, wie dies im Stand der Technik üblich ist, die Oberfläche des Trockenmittels reagiert und das restliche Trockenmittel von der Feuchtigkeit in der Lösung nicht erreicht werden kann, da die Oberfläche bereits eine dichte, mit Feuchtigkeit umgesetzte Schicht ausbildet und das restliche Trockenmittel nicht zur Reaktion gelangen kann. Darüber hinaus wirkt der natürlich vorkommende oder synthetische Träger mit großer, innerer Oberfläche als Adsorbens für die verschiedensten, in der den organischen bzw. biologischen Analyten enthaltenen Lösung, so daß neben der Trocknung, welche bereits eine Reinigung der Lösung darstellt, auch eine darüber hinaus gehende Reinigung durch Entfernung von an den Träger mit großer, innerer Oberfläche angelagerten, schädlichen Substanzen erzielbar ist.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist das Säulenfüllmaterial so ausgebildet, daß es 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, insbesondere 5 - 70 Gew.-%, Träger enthält. Durch Einsatz eines breiten Spektrums des Trägers mit großer, innerer Oberfläche kann das Trocknungs- bzw. Reinigungsverhalten des Säulenfüllmaterials entsprechend gesteuert werden, wobei Säulenfüllmaterialien, welche hohe Mengen an Träger mit großer, innerer Oberfläche enthalten, eine deutlich verbesserte Reinigungswirkung neben der Trockenwirkung zeigen, und Säulenfüllmaterialien, welche nur geringe Anteile an Träger mit großer, innerer Oberfläche zeigen, insbesondere eine stark verbesserte Trockenwirkung gegenüber dem Einsatz des reinen Trockenmittels allein zeigen, was wiederum dem zuvor beschriebenen Auflockerungseffekt des Trockenmittels zugeschrieben wird.

Für eine besonders effiziente Trocknung bzw. Reinigung von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten ist das Säulenfüllmaterial erfindungsgemäß dahingehend weitergebildet, daß es aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Magnesiumsulfat und wenigstens einem weiteren Trockenmittel besteht. Bei Einsatz eines Säulenfüllmaterials, welches neben einem Träger ein Gemisch aus verschiedenen Trockenmitteln enthält, wird eine besonders effiziente Trocknung der gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten zur Verfügung gestellt und gleichzeitig kann mit einem derartigen Säulenfüllmaterial insbesondere dann, wenn höhere Mengen an natürlichem bzw. synthetischem Träger mit großer, innerer Oberfläche enthalten sind, beispielsweise auch eine Aufschlammung aufgereinigt werden, da an dem Träger mit großer, innerer Oberfläche feste Partikel, welche in dieser Aufschlammung enthalten sind, mit Sicherheit zurückgehalten werden können.

Eine besonders effiziente Trocknung bei gleichzeitiger Aufreinigung der gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten wird mit einem Säulenfüllmaterial erreicht, welches aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, 20 bis 60 Gew.-% Magnesiumsulfat, 20 bis 60 Gew.-% Kaliumcarbonat und 10 bis 35 Gew.-% Calciumchlorid besteht. Mit einem derartigen Säulenfüllmaterial können gelöste, organische bzw. biologische Analyten getrocknet und gereinigt werden, welche auch höhere Wassergehalte, wie beispielsweise 20 bis 30 % H_2O , in der Lösung enthalten, getrocknet werden, ohne daß ein Verpacken bzw. Verlegen der Säule durch mit Wasser umgesetztes, verklumptes Trockenmittel bewirkt wird.

Um eine noch vollständigere Trocknung und/oder Reinigung der gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten zu erzielen und insbesondere eine nachfolgende Derivatisierung des Analyten ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung zu ermöglichen, ist das erfindungsgemäße Säulenfüllmaterial dahingehend weitergebildet, daß das Säulenfüllmaterial zusätzlich wenigstens ein Adsorbens bzw. Reinigungsmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend zyklische, geradkettige oder verzweigte, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Me-

thyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierte C_8 - oder C_{18} -Kohlenwasserstoffe; neutrales, saures oder basisches Aluminiumoxid, Ionentauscher, Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, enthält.

Indem das Säulenfüllmaterial zusätzlich wenigstens ein Adsorbens bzw. Reinigungsmittel enthält, kann die gelöste, organische bzw. biologische Probe bzw. der Analyten neben einer effizienten Trocknung bzw. Adsorption von Verunreinigungen auch chemisch gereinigt werden, wodurch durch Einsatz eines einzigen Säulenfüllmaterials sämtliche, einen nachfolgenden Nachweis bzw. eine Analyse störende Substanzen gleichzeitig entfernt werden können und ein Säulenfüllmaterial zur Verfügung gestellt wird, welches eine insbesondere rasche und effiziente Reinigung und/oder Trocknung oder auch Derivatisierung für einen nachfolgenden Nachweis des gelösten Analyten ermöglicht.

Für einen besonders effizienten Einsatz der einzelnen, in dem Säulenfüllmaterial enthaltenen Substanzen wird gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung das Säulenfüllmaterial in Form von Schichten eingesetzt. Bei einem derartigen Einsatz in Form von Schichten kann beispielsweise in einer Säule zuerst eine Trocknungsmittelschicht und dann eine Adsorbens- bzw. Reinigungsmittelschicht vorliegen und umgekehrt. Mit einer derartigen Verfahrensführung kann auf die einzelnen, in den jeweiligen Schichten enthaltenen Substanzen Rücksicht genommen werden, um beispielsweise bei Substanzen in einer reinigungsmittelhaltigen Schicht, welche OH-Gruppen bzw. geringe Mengen an Wasser für eine effiziente Wirkung erfordern, einen in einem organischen Lösungsmittel gelösten Analyten durchzuleiten, wobei das Lösungsmittel auch wasserhaltig ist, und erst nachfolgend eine Trocknung hintanzusetzen, und andererseits bei Substanzen, welche für ihre Wirkung keinerlei Wasser benötigen, zuerst eine Trocknung des organischen Lösungsmittels, in welchem der Analyten gelöst ist, vorzunehmen und dann erst eine weitere Aufreinigung von störenden Substanzen vorgenommen wird.

Mit einem derartigen Säulenfüllmaterial kann eine insbesondere effiziente und vollständige Reinigung bzw. Trocknung des in einem organischen Lösungsmittel gelösten Analyten bzw. der biologischen Substanz erzielt werden, wodurch eine nachfolgende Derivatisierung mit wasserempfindlichen Reagenzien ohne weitere Aufreinigung möglich ist.

Gemäß einer Weiterbildung der vorliegenden Erfindung ist das Säulenfüllmaterial derart ausgebildet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens eine Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, bestehend aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, gegebenenfalls Kieselgel und wenigstens einem zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxyat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituiertem C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoff, sowie wenigstens eine Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und Rest Trockenmittel, enthält. Durch Einsatz von Säulenfüllmaterialien in Schichtform, welche unter anderem C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoffe, substituiert oder unsubstituiert, enthalten, sogenannte "Reversed Phase" Materialien sowie einen Träger, bestehend aus einer synthetischen bzw. natürlich vorkommenden Substanz mit großer, innerer Oberfläche, sowie einer weiteren Schicht, welche einen identen bzw. analogen Träger aus einer synthetischen bzw. natürlichen Substanz mit großer, innerer Oberfläche sowie ein Trockenmittel enthält, gelingt eine effiziente, vollständige Aufreinigung und Trocknung von in organischen Lösungsmitteln gelösten Analyten. Insbesondere durch Einsatz der sogenannten Reversed Phase Materialien kann, wie dies an sich bekannt ist, eine Abtrennung von schädlichen bzw. eine Analyse störenden Substanzen gut und effizient erzielt werden, wobei weitere Substanzen, wie insbesondere Feststoffpartikel, an dem Träger angelagert werden und in der Folge sämtliches Wasser, welches in dem organischen Lösungsmittel enthalten ist, durch Durchleiten der Lösung über die Trockenmittelschicht, welche ebenfalls einen Träger enthält, ent-

fernt werden kann. Nach Durchleiten einer Probe über ein derartiges Säulenfüllmaterial gelingt es, einen gereinigten Analyten zu erhalten, welcher unmittelbar einem Nachweis bzw. einer Analyse unterworfen werden kann.

Gemäß einer Weiterbildung ist das Säulenfüllmaterial derart gestaltet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens eine Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, bestehend aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 87 Gew.-% Träger, insbesondere eine Diatomeenerde, 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% Aluminiumoxid, 2 bis 70 Gew.-%, insbesondere 8 bis 35 Gew.-% Ionentauscher, 10 bis 95 Gew.-%, insbesondere 12 bis 70 Gew.-% Aktivkohle sowie 3 bis 65 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% von wenigstens einem zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierten C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoff, sowie wenigstens eine Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und Rest Trockenmittel, enthält. Mit einem derartigen Säulenfüllmaterial gelingt nicht nur eine vollständige Reinigung und Trocknung des gelösten Analyten bzw. der biologischen Substanz in einer extrem kurzen Zeit, da sämtliche, in den Schichten des Säulenfüllmaterials enthaltene Substanzen zur Reinigung bzw. Trocknung beitragen und gleichzeitig bzw. nebeneinander wirken, so daß eine besonders rasche und effiziente Reinigung und/oder Trocknung erzielt werden kann.

Des weiteren ist ein derartiges Säulenfüllmaterial nicht nur für eine Aufreinigung und Trocknung des eingesetzten Analyten möglich, sondern es kann beispielsweise auch für eine Derivatisierung der Proben mit wasserempfindlichen Reagenzien vor der Analyse verwendet werden, insbesondere für sämtliche biologischen Proben, wie Nahrungsmittel, Tierfuttermittel, Körner, biologische Proben, wie Blut, Urin, Gewebe, Pflanzenmaterialien, und die schädlichen Sub-

stanzen können beispielsweise direkt mit GC/MS oder GC/ECD nachgewiesen bzw. quantifiziert werden.

Auch für chemische Schnelltests kann das Säulenfüllmaterial angewandt werden, da, wie bereits ausgeführt, feste Verunreinigungen auf dem Säulenfüllmaterial zuverlässig abgeschieden bzw. abgetrennt werden.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung wird zusätzlich eine Adsorptionssäule zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten organischen bzw. biologischen Analyten zur Verfügung gestellt, wobei die Säule derart ausgestaltet ist, daß sie mit wenigstens einem Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einem natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit, Siliziumdioxid oder dgl., gepackt ist. Mit einer derartig gepackten Säule gelingt es, eine Adsorption von Schwebstoffen zu erzielen bzw. auch adsorbierbare, gelöste Verunreinigungen an dem Träger abzutrennen und gleichzeitig das in dem Lösungsmittel enthaltene Wasser vollständig zu entfernen, wodurch der Analyten gleich und unmittelbar einer Analyse, in welcher insbesondere Wasser stören würde, zugeführt werden kann.

Gemäß einer Weiterbildung ist die Adsorptionssäule mit 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, insbesondere 5 bis 70 Gew.-% Träger gepackt, wodurch auf die speziellen Gegebenheiten einer Probe, insbesondere den Wassergehalt der Probe bzw. den Verunreinigungsgehalt der Probe, gezielt Rücksicht genommen werden kann.

Indem, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, die Säule mit wenigstens zwei Schichten gepackt ist, kann die Adsorptionssäule entweder verschiedene Trockenstufen aufweisen, enthaltend beispielsweise mehr oder weniger Träger mit großer, innerer Oberfläche bzw. mehr oder weniger Trockenmittel bzw. Schich-

ten, enthaltend unterschiedliche Trockenmittel bzw. unterschiedliche Träger, aber auch als Adsorptionssäule, welche neben einem Trockenmittel auch ein zusätzliches Reinigungs- bzw. Adsorptionsmittel enthält, eingesetzt werden.

Um sicherzustellen, daß die Säule nicht durch die durch die Säule gedrückte Probe, insbesondere die flüssige Probe, enthaltend den Analyten bzw. die biologische Substanz, inhomogen wird bzw. einzelne Schichten voneinander getrennt werden bzw. Löcher in der gepackten Säule entstehen, ist die Erfindung dahingehend weitergebildet, daß die Säule am Zulauf, Auslauf und gegebenenfalls zwischen den Schichten mit jeweils einer Filterschicht, gewählt aus einer Fritte, Filterpapier, einer Membran oder einem Diaphragma, versehen ist. Durch eine derartige Adsorptionssäule kann weiters die Abtrennung von groben, festen Verunreinigungen bzw. nicht gelösten Substanzpartikeln vor Einlauf der zu untersuchenden Analytenprobe in die Adsorptionssäule erzielt werden und gleichzeitig auch der Austrag von mitgerissenen Reinigungs- bzw. Trockenmittelpartikeln in die zu untersuchende Probe verhindert werden, wodurch eine besonders sauber und effizient arbeitende Adsorptionssäule zur Verfügung gestellt werden kann.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist die Adsorptionssäule dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Schichten eine trockenmittelhaltige Schicht ist und wenigstens eine der Schichten eine reinigungsmittel- bzw. adsorbenshaltige Schicht ist, wobei das Reinigungsmittel bzw. Adsorbens aus der Gruppe, bestehend aus zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierten C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoffen; neutralem, saurem oder basischem Aluminiumoxid, einem Ionentauscher, Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, gewählt ist. Indem, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, die Adsorptionssäule mit wenigstens einer trockenmittelhaltigen Schicht und einer adsorbenshaltigen

Schicht gepackt ist, gelingt, wie dies bereits ausgeführt wurde, eine besonders effiziente und rasche Auftrennung, Trocknung und Reinigung der zu analysierenden Probe, wodurch eine derartige Adsorptionssäule für eine One-Step-Reinigung und insbesondere für eine Derivatisierung und/oder Schnellanalyse von zu untersuchenden Analyten bzw. biologischen Substanzen geeignet ist.

Indem, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, die Adsorptionssäule vom Zulauf zum Auslauf mit einer ersten Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Kieselgel sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid und/oder einen Ionentauscher, einer ersten Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Magnesiumsulfat sowie ein oder mehrere weitere Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe Aluminiumoxid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Molekularsieb, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, einer zweiten Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, sowie wenigstens einen zyklischen, geradkettigen oder verzweigten substituierten C_8 oder C_{18} Kohlenwasserstoff, sowie gegebenenfalls Aktivkohle, und einer zweiten Trockenmittelschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und ein Trockenmittel, gewählt aus Calciumchlorid, Kaliumcarbonat, Magnesiumsulfat sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, gepackt ist, kann auf spezielle, besondere Eigenheiten von zu untersuchenden Analyten bzw. die besonderen Reaktionsfähigkeiten der einzelnen, in einer derartigen Säule enthaltenen Substanzen Rücksicht genommen werden, wodurch eine noch effizientere und raschere Reinigung und Trocknung der Probe ohne zusätzlichen Zeitaufwand erzielt werden kann.

Indem, wie dies mit einer derartigen Adsorptionssäule ausgeführt wird, die Probe erst über ein Reinigungsmittel geleitet

wird, welches für seine Reinigung einen Wassergehalt benötigt, anschließend eine erste Trocknung vorgenommen wird, dann eine weitere Reinigung mit einem Reinigungsmittel, welches für seine Wirkungsweise nicht unbedingt eine wasserhaltige Lösung des Analyten benötigt, und dann mit einem extrem effizienten Trockenmittel zur Abtrennung von Restfeuchtigkeit umgesetzt wird, können in einer sogenannten One-Step-Umsetzung sämtliche störenden Verunreinigungen sowie eine Analyse störende Substanzen sowie das Wasser in einem Schritt entfernt werden, wobei auch, wie dies bereits ausgeführt wurde, Aufschlämmungen und dgl. eingesetzt werden können, ohne daß das Säulenmaterial verpackt bzw. verlegt wird und unmittelbar anschließend Derivatisierungen mit extrem wasserempfindlichen Reagenzien ohne weitere vorherige Reinigung und/oder Trocknung durchgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung zielt schließlich auch auf die Verwendung eines Säulenfüllmaterials bzw. einer Adsorptionssäule zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., ab, wobei für eine derartige Verwendung das Säulenfüllmaterial bzw. die Säule zum Trocknen und/oder Reinigen einer wäßrigen, organischen Lösung mit einem Wassergehalt von bis zu 30 Gew.-% der organischen bzw. biologischen Analyten, eingesetzt wird. Mit einem derartigen Säulenfüllmaterial, insbesondere mit einer derartigen Verwendung, gelingt es, extrem hohe Wassergehalte aus organischen Lösungsmitteln sicher und zuverlässig abzutrennen, so daß nachfolgende Analyseschritte, wie GC, MS, GC/MS, GC/ECD und dgl., sicher und zuverlässig ohne störende Substanzen, wie Wasser und dgl., unmittelbar nach der Reinigung und/oder Trocknung der zu untersuchenden Analytenlösung durchgeführt werden können.

Eine besonders effiziente Verwendung eines Säulenfüllmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Verhältnis von Säulenfüllmaterial zu zu behandelnder Analytenlösung wenigstens 2 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 2,5, beträgt. Indem ein

Verhältnis von Säulenfüllmaterial zu zu behandelnder Analytenlösung wenigstens 2 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 2,5, beträgt, wird immer eine verhältnismäßig große Menge an Säulenfüllmaterial in bezug auf die zu behandelnde Analytenlösung zur Verfügung gestellt, wodurch ausreichend reaktionsfähige Oberflächen bzw. auch Trockenmittel bzw. Reinigungsmittel zur Verfügung gestellt wird, so daß eine extrem rasche Aufreinigung der zu behandelnden Analytenlösung und auch eine extrem rasche Trocknung derselben möglich ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels weiter erläutert.

In diesem Beispiel wurde eine Mehrzahl von unterschiedlichen Mischungen aus Trockenmittel und Träger mit großer, innerer Oberfläche sowie auch eine Mehrzahl von Mischungen, bestehend aus Reinigungs- bzw. Adsorptionsmittel und einem Träger, sowie damit befüllte Säulchen hergestellt, welche nachfolgend zum Aufreinigen von verschiedensten, organischen bzw. biologischen Mitteln bzw. Mykotoxinen eingesetzt wurden. Als Vergleich wurden dieselben Mykotoxine bzw. biologischen Proben einer herkömmlichen Aufreinigung unterzogen und eine nachfolgende Derivatisierung bzw. Analytik wurde sowohl an Proben als auch Vergleichsproben vorgenommen, um die Ergebnisse des Säulenfüllmaterials bzw. der Adsorptions-säulchen, welche mit dem Säulenfüllmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung befüllt sind, mit dem Stand der Technik zu vergleichen.

Trockenmittelmischung 1: 300 mg Diatomeenerde mit großer, innerer Oberfläche, welche von Cornay unter dem Handelsnamen Celite[®] verkauft wird, 500 mg Zeolith, 300 mg Calciumchlorid

Trockenmittelmischung 2: 300 mg Celite[®], 500 mg Magnesiumsulfat, 500 mg Calciumcarbonat, 300 mg Calciumchlorid

Trockenmittelmischung 3: 1000 mg Celite[®], 500 mg Kieselgel, 500 mg Molekularsieb, 100 mg Kaliumhydrid, 100 mg Kaliumcarbonat

Trockenmittelmischung 4: 500 mg Celite[®], 100 mg Schwefelsäure auf Silikat, 300 mg Aluminiumoxid, 300 mg Kieselgel, 500 mg Molekularsieb, 100 mg Calciumsulfat

Reinigungsmittelmischung 1: 500 mg Diatomeenerde mit großer, innerer Oberfläche, welche von Cornay unter dem Handelsnamen Celite[®] verkauft wird, 50 mg Aluminiumoxid, 300 mg Cyclohexyloctadecan

Reinigungsmittelmischung 2: 300 mg 1,3,5-Triethyloctadecan, 80 mg eines basischen Ionentauschers, 100 mg Aktivkohle, 500 mg Diatomeenerde, 500 mg einer Mischung von verschiedenen, natürlich vorkommenden Zeolithen

Reinigungsmittelmischung 3: 300 mg 1,3,5-Triethyloctadecan, 80 mg eines basischen Ionentauschers, 500 mg Diatomeenerde, 500 mg einer Mischung von verschiedenen, natürlich vorkommenden Zeolithen

Es wurden jeweils Säulen befüllt, die 1,5 g von einer der vier Trockenmittelmischungen enthalten, eine weitere Säule wurde mit 1,5 g Trockenmittelmischung 1 und 1,5 g Trockenmittelmischung 3 befüllt. Weiters wurden fünf Säulchen mit jeweils 1,5 g Reinigungsmittelmischung 1 und 1,5 g von Trockenmittelmischung 1, 1,5 g Reinigungsmittelmischung 2 und 1,5 g von Trockenmittelmischung 2 befüllt, 1,5 g Reinigungsmittelmischung 3 und 1,5 g von Trockenmittelmischung 3, 1,5 g Reinigungsmittelmischung 1 und 1,5 g von Trockenmittelmischung 4 sowie 1,5 g Reinigungsmittelmischung 3 und 1,5 g von Trockenmittelmischung 2. Schließlich wurde ein Röhrchen mit 1 g Reinigungsmittelmischung 1, 1 g Trockenmittelmischung 2, 1 g Reinigungsmittelmischung 2 und 1 g Trockenmittelmischung 3 befüllt.

Mittels dieser Röhrchen wurden jeweils 5 ml einer einen B-Trichothecen enthaltenden, organischen Lösung gereinigt bzw. getrocknet und diese Lösung wurde nachfolgend mittels GC-ECD (Gaschromatografie) mit einem Electron-Capture-Detektor untersucht. Das eingesetzte Eluat wurde durch Extraktion von 25 g eines gemahlenden Getreides mit 100 ml Acetonitril/Wasser und nachfolgende Filtration durch einen Faltenfilter gewonnen. 5 ml dieses Eluats werden in ein Reinigungs- bzw. Adsorptionsröhrchen gemäß der US-A 4,895,808 gefüllt und ein zweites Innenröhrchen, gefüllt mit den wie oben angegebenen Reinigungs- bzw. Trockenmitteln, wurde in

jede Probe unter Druck eingeschoben, so daß in dem inneren Röhrchen, enthaltend das Reinigungs- bzw. Trockenmittel, 3 ml gereinigtes Eluat gewonnen wurden.

Aus diesem Eluat werden Stammlösungen der entsprechenden Referenzsubstanzen mit einer Konzentration von etwa 2,5 µg/ml mit der kommerziell erhältlichen Referenzsubstanz (in reinem Acetonitril) in 20 ml Meßkolben hergestellt. Die Stammlösungen der Referenzsubstanzen wurden auf eine Konzentration von 0,5 µg/ml verdünnt und dazu wurde jeweils 1 ml der entsprechenden Standardlösung in ein 10 ml Schraubkappenventil pipettiert und mit 4 ml Acetonitril aufgefüllt. Die Phiolen wurden verschlossen und vor Gebrauch gut durchmischt. In Folge wurden zwei Standardverdünnungsreihen der zu untersuchenden Standard- bzw. Probenlösungen hergestellt und die Proben wurden mit Tri-Sil TBT Derivatisierungsreagenz (Tri-Sil TBT ist eine Mischung aus N-Trimethylsilylimidazol-N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid und Trimethylsilylchlorid) sowie TMS versetzt und verschlossen. Die Reaktionslösungen wurden vermischt. Die Phiolen wurden für 15 min bei 40 °C im Trockenschrank inkubiert und mit Isooktan und einer Pufferlösung aufgenommen. Nach Aufnahme der organischen Phase mit Isooktan werden die Proben in einem HP 5890 Serie 2 Gaschromatograf, der mit einem Autoinjektor und angeschlossenen Electron Capture Detektor (ECD) ausgerüstet wurde, untersucht. Sowohl die Probe als auch die Vergleichsprobe zeigten in der GC-Analyse eine Substanz mit der charakteristischen Retentionszeit des verwendeten DON-Derivats und es wurden keine Störungen der vorhandenen Probe mit Verunreinigungen oder Wasser detektiert. Die Retentionszeiten der Hauptbestandteile waren wie folgt: DON: 24,72 min; 3-AcDON: 31,21 min; 15-AcDON: 33,84 min; Fuseranon X: 34,87 min und Nivalenol: 37,43 min.

Die Verwendung der einzelnen gemischten Röhrchen für die Analytik von B-Trichothecen zeigten folgendes Ergebnis:

Trockenmittelmischung 1: Es wurde kein störender Wasserpeak gefunden, jedoch Verunreinigungen in der GC-Analyse

Trockenmittelmischung 2: Es wurde kein störender Wasserpeak gefunden, jedoch Verunreinigungen in der GC-Analyse

Trockenmittelmischung 3: Es wurde kein störender Wasserpeak gefunden, jedoch Verunreinigungen in der GC-Analyse

Röhrchen, enthaltend zwei Trockenmittel: Es wurde kein störender Wasserpeak gefunden, jedoch geringe Verunreinigungen in der GC-Analyse, wobei die nachgewiesene Menge der Verunreinigungen gegenüber dem Einsatz von nur einem Trockenmittel deutlich abgesunken ist, was auf das erhöhte Vorhandensein der Diatomeenerde zurückgeführt wird

Röhrchen, enthaltend Trockenmittelmischung 1 und Trockenmittelmischung 3: Es wurde kein störendes Wasser und kaum störende Verunreinigungen gefunden

Röhrchen, enthaltend Reinigungsmittelmischung 1 und Trockenmittelmischung 1: Es wurde kein störendes Wasser und auch keine störenden Verunreinigungen gefunden

Röhrchen, enthaltend Reinigungsmittelmischung 2 und Trockenmittelmischung 2: Es wurde kein störendes Wasser und kaum störende Verunreinigungen gefunden

Röhrchen, enthaltend Reinigungsmittelmischung 3 und Trockenmittelmischung 3: Es wurde kein störendes Wasser und auch keine störenden Verunreinigungen gefunden

Röhrchen, enthaltend Reinigungsmittelmischung 1 und Trockenmittelmischung 2: Es wurde kein störendes Wasser und auch kaum störende Verunreinigungen gefunden

Röhrchen, enthaltend Reinigungsmittelmischung 3 und Trockenmittelmischung 2: Es wurde kein störendes Wasser und auch keine störenden Verunreinigungen gefunden

Röhrchen, enthaltend Reinigungsmittelmischung 1, Trockenmittelmischung 2, Reinigungsmittelmischung 2 und Trockenmittelmischung 3: Es wurde kein störendes Wasser und auch keine störenden Verunreinigungen gefunden, sondern es war lediglich der Substanzpeak im GC deutlich erkenntlich

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß insbesondere Säulenfüllmaterialien, bestehend aus mehreren Schichten, wobei wenigstens eine ein Reinigungsmittel bzw. Adsorptionsmittel enthaltende Schicht und eine ein Trockenmittel enthaltende Schicht eingesetzt werden, überragende Ergebnisse bei der nachfolgenden GC-Analyse eines derivatisierten Produkts zeigen.

Zum Vergleich wurde eine analoge Probe, enthaltend B-Trichothecen, gereinigt und nachfolgend wie oben beschrieben derivatisiert. Die Aufreinigung der das Mykotoxin enthaltenden Probe wird wie folgt durchgeführt. Eine wäßrige Lösung des Mykotoxins wird mit Schwefelsäure angesäuert, 5 ml davon mit Acetonitril und Hexan extrahiert und anschließend zentrifugiert. Die Hexanphase wird abgetrennt. Die Acetonitrilphase wird im Stickstoffstrom konzentriert, das Konzentrat wird in Wasser aufgenommen und der pH auf 8,5 eingestellt und auf eine Oasisssäule, die vorher mit 2 ml Methanol und 2 ml Wasser äquilibriert wurde, aufgegeben. Die Säule wird gewaschen, die Mykotoxine mit Methanol extrahiert, der Extrakt eingetrocknet und der Rest gelöst und verdünnt und dann weiter wie oben beschrieben derivatisiert. Mit einer derartigen Aufarbeitung gemäß dem Stand der Technik wird im Vergleich zu dem oben beschriebenen Säulenfüllmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung die 10- bis 20-fache Zeit für die Aufarbeitung der Mykotoxine benötigt und darüberhinaus kein so reines Produkt wie mit dem Vorliegenden Säulenfüllmaterialien erhalten.

In der Folge wurden die erfindungsgemäßen Säulenfüllmaterialien, insbesondere die Säulenfüllmaterialien, enthaltend zwei unterschiedliche Trockenmittel, bzw. Säulenfüllmaterialien, enthaltend eine Schicht eines Reinigungs- bzw. Adsorptionsmittels und eine Schicht eines Trockenmittels, sowie eine mehrere Schichten aufweisende Säulen eingesetzt für:

a) die Analytik von Nitrofuranantibiotika in Fisch- und Fleischprodukten

Die Aufreinigung von 5 ml der extrahierten Probe wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung durchgeführt.

3 ml gereinigte Probe wurden entsprechend der Analytik von B-Trichothecen aufgearbeitet und in der Folge mit 2-Nitrobenzaldehyd für die HPLC-Analytik derivatisiert und auf einer HPLC-Säule untersucht. Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

b) die Analytik von Fluoroquinolonantibiotika in Fleischrückständen

Die Aufreinigung wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung, an 5 ml einer den Analyten enthaltenden extrahierten Probe durchgeführt.

2 ml gereinigte Probe wurden in der Folge direkt mittels HPLC auf einer HPLC Agilent 1100 analysiert, wobei Zorbax Eclipse XDB-C8 Säule verwendet wurde und wurde nachfolgend mittels Fluoreszenzdetektor quantifiziert. Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

c) die Analytik von Nitrofuranmetaboliten in Fisch- und Fleischprodukten

Die Aufreinigung wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung, an 5 ml Analyten enthaltender Lösung durchgeführt.

2 ml gereinigte Probe wurden mit 2-Nitrobenzaldehyd für die HPLC-Analytik derivatisiert und auf einer HPLC Agilent 1100 analysiert. Die Trennsäule war eine Zorbax Eclipse XDB C18, 3,5 μ m Säule und der Detektor ein MSD Ion Trap Detektor (im positiven Ionenmodus). Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

d) die Analytik von Paraben-Derivaten

Die Aufreinigung wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung, an 5 ml Analyten enthaltender Lösung durchgeführt.

2 ml gereinigte Probe wurden anschließend direkt auf einer HPLC Agilent 1100 mit UV-Detektion untersucht. Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

e) die Analytik von Sulfonamiden in Fleisch

Die Aufreinigung wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung, an 5 ml Analyten enthaltender Lösung durchgeführt.

2 ml gereinigte Probe wurden direkt auf einer HPLC Agilent 1100 analysiert, d.h. mittels einer Zorbax Eclipse XDB C8, 5 μ m Säule aufgetrennt und mit APCI (atmospheric pressure chemical ionization) MS detektiert. Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

f) die Analytik von Salbutamol in Harn

Die Aufreinigung wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung, an 5 ml Analyten enthaltender Lösung durchgeführt.

1 ml gereinigte Probe wurden N-Methyl-N-trimethylsilyltri-fluoracetamid derivatisiert und mittels GC/MS analysiert. Dabei wurde eine Kapillarsäule (30m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 μ m Schichtdicke) zur Auftrennung verwendet. Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

g) die Analytik von Dopingmitteln in Harn

Die Urinprobe wurde neutralisiert und mit β -Glucoronidase (2 h, 50 °C) behandelt und in der Folge 1:4 mit Acetonitril verdünnt. Die Aufreinigung wurde mit einem Röhrchen, enthaltend 1,5 g

Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung, an 5 ml Analyten enthaltender Lösung durchgeführt. Die analytische Bestimmung wurde mittels 1100 HPLC MS (Elektrospray Modus) durchgeführt, wobei als Trennsäule eine Agilent Zorbax Eclipse XDB C18, 3,5 μ m verwendet wurde. Die Ergebnisse zeigen wiederum unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

h) Analytik von Pestiziden aus Obst, Gemüse oder Fruchtsaft

Ein wäßriger Extrakt bzw. ein Extraktgemisch der Probe mit Acetonitril/Wasser wird mit einem Röhrchen enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung und 1,5 g Trockenmittelmischung aufgereinigt.

Die gereinigte Probe wird direkt in eine LVI-GC MS (Large Volume Injection Gas Chromatograph mit Massendetektor): Agilent 6890 GC mit Quadrupol Massendetektor, Autoinjektor und chromatographischer Auftrennung mittels DB-5MS Säule eingespritzt. Die Ergebnisse zeigen der Analyse zeigen unmittelbar einen Substanzpeak und einen Peak des Vergleichsmaterials, jedoch keine störenden Wassermengen bzw. Verunreinigungen.

Mit diesem Verfahren sind folgende Pestizide nachweisbar: 2-Phenylphenol, Amitraz, Bifenthrin, Bromopropylat, Bromopropylat, Buprofezin, Carbaryl, Chlorpropham, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos, Chlozolate, Cyfluthrin sum, DDD, DDE, DDT, Deltamethrin, Diazinon, Dichlobenil, Dichlofluanid, Dicofol, Dieldrin, Diphenylamine, Endosulfan, Endosulfansulfat, Ethion, Ethofumesat, Etrimfos, Flucythrinate, Furalaxyl, HCB, HCH-beta, HCH-gamma, Heptachlorepoxid (trans), Methylnesoxim, Malaoxon, Malathion, Mecarbam, Metalaxyl, Methidathion, Metoxuron, Myclobutanil, Oxadixyl, Oxychlorane, Paclobutrazol, Parathionethyl, Parathionmethyl, Penconazole, Pendimethalin, Pentachlorothioanisole, Permethrin, Phosmet, Pirimiphosmethyl, Prochloraz, Procymidone, Profenofos, Prometryn, Propargit, Propham, Propyzamid, Quinalphos, Quintozen, Simazin, Tecnazene, Terbutylazin, Tetradifon, Tetradifon, Vinclozolin.

Mit den Säulenfüllmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung gelingt es auch, Fluoreszenz-derivatisiertes FQ-Deoxynivalenol in Weizen nachzuweisen. Hiefür wird gemahlener Weizen mit 100 ml wäßrigem Acetonitril vermischt und der Extrakt filtriert. Zum Reinigen werden 5 ml des filtrierten Extrakts in ein Analyseröhrchen gemäß der US-A 4,895,808 eingefüllt und die Reinigung bzw. Trocknung der Probe erfolgt mit einem Säulenfüllmaterial, enthaltend 1,5 g Reinigungsmittelmischung 2 und 1,5 g Trockenmittelmischung 1 sowie eine Glasfritte über und unter den zwei Schichten, bestehend aus Reinigungsmittel und Trockenmittel. Die Probe wird durch das mit dem Säulenfüllmaterial gefüllte Säulchen durchgedrückt und 1 ml gereinigter, getrockneter Extrakt wird in eine Meßphiole gefüllt und es werden 1,2-Diaminomethan in Methanol und ZrO-Nitrat in Methanol zur Derivatisierung hinzugefügt. Die verschlossene Phiole wird bei 70 °C für 8 min erhitzt. Nach einem Abschrecken wird die Fluoreszenz der Probe auf einem Perkin-Elmer-Fluorometer gemessen. Auch bei dieser Probe zeigt es sich, daß es keine störenden Verunreinigungen in der mit dem Röhrchen gemäß der vorliegenden Erfindung aufgereinigten Proben mehr gibt und daß die Derivatisierung unmittelbar nach der Reinigung ohne weitere, vorhergehende Aufreinigung bzw. Vorbereitung durchgeführt werden konnte.

Zusammenfassend ist allen Verfahren, in welchen die erfindungsgemäßen Säulenfüllmaterialien eingesetzt sind, gemeinsam, daß sie einen extremen Zeitgewinn gegenüber den Verfahren gemäß dem Stand der Technik zeigen, insbesondere ist für das Reinigen und Trocknen der jeweiligen Proben ein Zeitaufwand von maximal 1,5 bis 2 min erforderlich, was um ein Vielfaches kürzer als die herkömmlichen Verfahren gemäß dem Stand der Technik ist und gleichzeitig extrem reine und trockene Produkte liefern.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Säulenfüllmaterial zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., enthaltend wenigstens ein Trockenmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens ein Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einen natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit, Siliziumdioxid oder dgl., enthält.

2. Säulenfüllmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, insbesondere 5 - 70 Gew.-%, Träger enthält.

3. Säulenfüllmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Magnesiumsulfat und wenigstens einem weiteren Trockenmittel besteht.

4. Säulenfüllmaterial nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, 20 bis 60 Gew.-% Magnesiumsulfat, 20 bis 60 Gew.-% Kaliumcarbonat und 10 bis 35 Gew.-% Calciumchlorid besteht.

5. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial zusätzlich wenigstens ein Adsorbens bzw. Reinigungsmittel, gewählt aus der Gruppe,

enthaltend zyklische, geradkettige oder verzweigte, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierte C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoffe; neutrales, saures oder basisches Aluminiumoxid, Ionentauscher, Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, enthält.

6. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial in Form von Schichten eingesetzt ist.

7. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens eine Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, bestehend aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, gegebenenfalls Kieselgel und wenigstens einem zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituiertem C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoff, sowie wenigstens eine Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und Rest Trockenmittel, enthält.

8. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens eine Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, bestehend aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 87 Gew.-% Träger, insbesondere eine Diatomeenerde, 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% Aluminiumoxid, 2 bis 70 Gew.-%, insbesondere 8 bis 35 Gew.-% Ionentauscher, 10 bis 95 Gew.-%, insbesondere 12 bis 70 Gew.-% Aktivkohle sowie 3 bis 65 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% von wenigstens einem zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierten C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoff, sowie wenigstens eine

4. Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und
5. Rest Trockenmittel, enthält.

9. Adsorptionssäule zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl., enthaltend wenigstens ein Trockenmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule mit wenigstens einem Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einem natürlich vorkommenden oder synthetischen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit, Siliziumdioxid oder dgl., gepackt ist.

10. Adsorptionssäule nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule mit 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, insbesondere 5 bis 70 Gew.-% Träger gepackt ist.

11. Adsorptionssäule nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule mit wenigstens zwei Schichten gepackt ist.

12. Adsorptionssäule nach Anspruch 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule am Zulauf, Auslauf und gegebenenfalls zwischen den Schichten mit jeweils einer Filterschicht, gewählt aus einer Fritte, Filterpapier, einer Membran oder einem Diaphragma, versehen ist.

13. Adsorptionssäule nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Schichten eine trockenmittelhaltige Schicht ist und wenigstens eine der Schichten einereinigungsmittel- bzw. adsorbenshaltige Schicht ist, wobei das Reinigungsmittel bzw. Adsorbens aus der Gruppe, bestehend aus zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierten C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoffen; neutralem, saurem oder basischem Aluminiumoxid,

einem Ionentauscher, Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, gewählt ist.

14. Adsorptionssäule nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule vom Zulauf zum Auslauf mit einer ersten Reinigungs- bzw. Adsorbensschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Kieselgel sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid und/oder einen Ionentauscher, einer ersten Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Magnesiumsulfat sowie ein oder mehrere weitere Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe Aluminiumoxid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Molekularsieb, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, einer zweiten Reinigungs- bzw. Adsorbensschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, sowie wenigstens einen zyklischen, geradkettigen oder verzweigten substituierten C₈ oder C₁₈ Kohlenwasserstoff, sowie gegebenenfalls Aktivkohle, und einer zweiten Trockenmittelschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und ein Trockenmittel, gewählt aus Calciumchlorid, Kaliumcarbonat, Magnesiumsulfat sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, gepackt ist.

15. Verwendung eines Säulenfüllmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Adsorptionssäule nach einem der Ansprüche 9 bis 14 zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen, Pestiziden und dgl. dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial bzw. die Säule zum Trocknen und/oder Reinigen einer wäßrigen, organischen Lösung mit einem Wassergehalt von bis zu 30 Gew.-% der organischen bzw. biologischen Analyten, eingesetzt wird.

16. Verwendung eines Säulenfüllmaterials nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verhältnis von Säulenfüllmaterial

010913

- 26 -

zu zu behandelnder Analytenlösung wenigstens 2 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 2,5, beträgt.

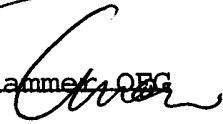
~~Wien, 12 September 2005~~

~~Erber Aktiengesellschaft~~

durch:

Patentanwälte

~~Miksovsky & Pollhammer OEG~~

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'C. Erber', is written over the crossed-out text of the patent attorneys.

re: ~~Österreichische Patentanmeldung A 1498/2005~~
~~Erber Aktiengesellschaft in Herzogenburg (AT)~~

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Säulenfüllmaterial zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen und/oder Pestiziden, enthaltend wenigstens ein Trockenmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens ein Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einen Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit oder Siliziumdioxid, enthält.

2. Säulenfüllmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, insbesondere 5 - 70 Gew.-%, Träger enthält.

3. Säulenfüllmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Magnesiumsulfat und wenigstens einem weiteren Trockenmittel besteht.

4. Säulenfüllmaterial nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, 20 bis 60 Gew.-% Magnesiumsulfat, 20 bis 60 Gew.-% Kaliumcarbonat und 10 bis 35 Gew.-% Calciumchlorid besteht.

5. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial zusätzlich wenigstens ein Adsorbens bzw. Reinigungsmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend zyklische, geradkettige oder verzweigte, mit Phenyl,

Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierte C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoffe; neutrales, saures oder basisches Aluminiumoxid, Ionentauscher, Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, enthält.

6. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial in Form von Schichten eingesetzt ist.

7. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens eine Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, bestehend aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, gegebenenfalls Kieselgel und wenigstens einem zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituiertem C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoff, sowie wenigstens eine Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und Rest Trockenmittel, enthält.

8. Säulenfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial wenigstens eine Reinigungs- bzw. Adsorbenschicht, bestehend aus einem Gemisch aus 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 87 Gew.-% Träger, insbesondere eine Diatomeenerde, 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% Aluminiumoxid, 2 bis 70 Gew.-%, insbesondere 8 bis 35 Gew.-% Ionentauscher, 10 bis 95 Gew.-%, insbesondere 12 bis 70 Gew.-% Aktivkohle sowie 3 bis 65 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% von wenigstens einem zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierten C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoff, sowie wenigstens eine

Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und Rest Trockenmittel, enthält.

9. Adsorptionssäule zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen und/oder Pestiziden, enthaltend wenigstens ein Trockenmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule mit wenigstens einem Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Aluminiumoxid, Calciumchlorid, Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Magnesiumsulfat, Molekularsiebe, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, sowie einem Träger mit großer, innerer Oberfläche, wie Zeolithe, Diatomeenerden, Bentonit oder Siliziumdioxid, gepackt ist.

10. Adsorptionssäule nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule mit 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, insbesondere 5 bis 70 Gew.-% Träger gepackt ist.

11. Adsorptionssäule nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule mit wenigstens zwei Schichten gepackt ist.

12. Adsorptionssäule nach Anspruch 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule am Zulauf, Auslauf und gegebenenfalls zwischen den Schichten mit jeweils einer Filterschicht, gewählt aus einer Fritte, Filterpapier, einer Membran oder einem Diaphragma, versehen ist.

13. Adsorptionssäule nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Schichten eine trockenmittelhaltige Schicht ist und wenigstens eine der Schichten einereinigungsmittel- bzw. adsorbenshaltige Schicht ist, wobei das Reinigungsmittel bzw. Adsorbens aus der Gruppe, bestehend aus zyklischen, geradkettigen oder verzweigten, mit Phenyl, Cyclohexyl, Butyl, Ethyl, Methyl, Cyanopropyl, Diol, Carboxylat, Benzolsulfoxylat, Aminopropyl, primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminoresten oder Diethylamin substituierten C₈- oder C₁₈-Kohlenwasserstoffen; neutralem, saurem oder basischem Aluminiumoxid,

einem Ionentauscher, Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, gewählt ist.

14. Adsorptionssäule nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Säule vom Zulauf zum Auslauf mit einer ersten Reinigungs- bzw. Adsorbensschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Kieselgel sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid und/oder einen Ionentauscher, einer ersten Trockenmittelschicht, bestehend aus 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, Magnesiumsulfat sowie ein oder mehrere weitere Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe Aluminiumoxid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Kupfersulfat, Magnesiumoxid, Molekularsieb, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, einer zweiten Reinigungs- bzw. Adsorbensschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger, sowie wenigstens einen zyklischen, geradkettigen oder verzweigten substituierten C_8 oder C_{18} Kohlenwasserstoff, sowie gegebenenfalls Aktivkohle, und einer zweiten Trockenmittelschicht, enthaltend 0,5 bis 90 Gew.-% Träger und ein Trockenmittel, gewählt aus Calciumchlorid, Kaliumcarbonat, Magnesiumsulfat sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Trockenmittel, gewählt aus der Gruppe, enthaltend Calciumhydrid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumhydrid, Kieselgel, Magnesiumoxid, Magnesiumperchlorat, Natriumhydroxid, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure auf Silikat, Phosphorpentoxid auf Silikat, gepackt ist.

15. Verwendung eines Säulenfüllmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Adsorptionssäule nach einem der Ansprüche 9 bis 14 zum Trocknen und/oder Reinigen von gelösten, organischen bzw. biologischen Analyten, wie Toxinen, Antibiotika, Vitaminen, Hormonen und/oder Pestiziden, dadurch gekennzeichnet, daß das Säulenfüllmaterial bzw. die Säule zum Trocknen und/oder Reinigen einer wäßrigen, organischen Lösung mit einem Wassergehalt von bis zu 30 Gew.-% der organischen bzw. biologischen Analyten, eingesetzt wird.

16. Verwendung eines Säulenfüllmaterials nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verhältnis von Säulenfüllmaterial

000501
- 5 -

zu zu behandelnder Analytenlösung wenigstens 2 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 2,5, beträgt.

~~Wien, 16. Jänner 2007~~

~~Erber Aktiengesellschaft~~

durch:

Patentanwälte

~~Miksovsky & Pollhammer OEG~~



NACHGEREICHT



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : B01J 20/00 (2006.01); B01D 35/28 (2006.01); B01D 53/28 (2006.01)					
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): B 01 D, B 01 J					
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, PAJ					
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 12. September 2005 eingereichten Ansprüchen 1-16 erstellt.					
Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch			
X	JP 62-007416 A (NGK INSULATORS LTD) 14. Jänner 1987 (14.01.1987) (Zusammenfassung). [online] [aufgefunden am 2006-05-02]. Aufgefunden durch: PAJ Datenbank	1,2,6, 9-12,15,16.			
	--				
X	JP 08-259344 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 8. Oktober 1996 (08.10.1996) <i>Ansprüche 1,2&5.</i>	1,2,5-10, 13,15,16.			
	--				
X	DE 3406097 A1 (KRAUSE W.) 29. August 1985 (29.08.1985) <i>Anspruch 1.</i>	1,6,9,11,12.			
	--				
X	SU 1243808 A (LENGD RAIL TRANSP) 15. Juli 1986 (15.07.1986) (Zusammenfassung) World Patent Index [online]. London, U.K.: Derwent Publication, Ltd. [aufgefunden am 2006-05-02]. Aufgefunden durch Questel/Orbit, France. DW 8710, Zusammenfassungsnr.: 87-071036[10].	1,2,9,10.			

<table border="0"> <tr> <td>Datum der Beendigung der Recherche: 2. Mai 2006</td> <td>☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt</td> <td>Prüfer(in): Dr. PUSTERER</td> </tr> </table>			Datum der Beendigung der Recherche: 2. Mai 2006	☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): Dr. PUSTERER
Datum der Beendigung der Recherche: 2. Mai 2006	☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): Dr. PUSTERER			
⁷ Kategorien der angeführten Dokumente: <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. </td> <td style="vertical-align: top;"> A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist. </td> </tr> </table>			X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.	
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.				