



Application Note AN-M-015

Spurenbestimmung von Halogenessigsäuren, Dalapon und Bromat in Trinkwasser

Robuste Analyse mit IC-MS/MS gemäß US EPA 557

Das Chlorieren von Trinkwasser trägt zur Reduzierung von Krankheitserregern bei, kann aber auch potenziell krebserregende Nebenprodukte bilden, z.B. Halogenessigsäuren (HAAs), Dalapon und Bromat [1,2]. Die US-amerikanische Umweltschutzbehörde (EPA) und die EU haben einen maximalen Kontaminationsgrenzwert für die Summe von fünf HAAs (HAA5: MCAA, MBAA, DCAA, DBAA, TCAA) von 60 Teilen pro Milliarde (60 µg/L) festgelegt [3]. Die EPA-Methode 557 beschreibt deren Quantifizierung im µg/L-Bereich in einer Vielzahl von Wassertypen [4]. Hier wird die Analyse mit einem Metrohm-Ionenchromatographen (IC) durchgeführt, der mit

einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (MS) von Agilent gekoppelt ist. Diese empfindliche Methode erfordert keine Probenextraktion, und das Metrohm Suppressor Module eliminiert jegliche Störungen des Eluenten. Die Analyten werden mit der Metrosep A Supp 19-Säule gut von den Matrixkomponenten getrennt. Die Wiederfindungsrate für 1 µg/l aller Analyten lag selbst in stark belasteten Wasserproben zwischen 65 und 115 %. Die Mindestnachweisgrenzen (engl. Minimum Reporting Levels, kurz MRL) betrugen 0,025-0,25 µg/L. Die vorgestellte IC-MS/MS-Methode erfüllt alle Anforderungen der EPA-Methode 557.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Zu den Wasserproben gehörten Leitungswasser (aus der Ostschweiz) und Mineralwasser (Evian mit $c(\text{Hydrogencarbonat}) = 360 \text{ mg/L}$, $c(\text{Sulfat}) = 14 \text{ mg/L}$, $c(\text{Chlorid}) = 10 \text{ mg/L}$ und $c(\text{Nitrat}) = 3,8 \text{ mg/L}$). Zusätzlich wurde die synthetische Laborprobenmatrix (LSSM) nach EPA 557 ($c(\text{Ammoniumchlorid}) = 100$

mg/L , $c(\text{Nitrat}) = 20 \text{ mg/L}$, $c(\text{Hydrogencarbonat}) = 150 \text{ mg/L}$, $c(\text{Chlorid}) = 250 \text{ mg/L}$ und $c(\text{Sulfat}) = 250 \text{ mg/L}$) analysiert. Die Proben wurden mit 0,1 % Methanol (v/v) stabilisiert und auf 4 °C abgekühlt. Interne Standards wurden in einer Konzentration von 4 µg/L zugegeben (hier: MCAA- ^{13}C und MBA- ^{13}C).

DURCHFÜHRUNG

Die Kombination von HPLC mit Massenspektrometrie hat sich im Allgemeinen auf die Untersuchung organischer Moleküle konzentriert. Durch die Kopplung der Ionenchromatographie (IC) mit Massenspektrometrie (MS) wird es möglich, ionische und polare Substanzen hochempfindlich zu analysieren. Der Einsatz des 889 IC Sample Center – cool garantiert eine stabile und reproduzierbare Probenverarbeitung bei 4 °C (Abbildung 1), indem es den Zerfall der degradationsempfindlichen HAAs verhindert.



Abbildung 1. Instrumenteller Aufbau zur Messung von Halogenessigsäuren, Dalapon und Bromat, einschließlich eines 889 IC Sample Center – cool (Metrohm), 940 Professional IC Vario (Metrohm) und 6475 Triple Quadrupole LC/MS mit Jet Stream Technology Ion Source (Agilent). Ein Dosino wurde zur direkten Infusion in die MS während der Methodenoptimierung verwendet.

Der metallfreie Mikrobore-Ionenchromatograph 940 Professional IC Vario mit einer Metrosep A Supp 19-Säule, sequenzieller Suppression und einem IC-Leitfähigkeitsdetektor MB ermöglichte eine chromatographische Trennung ohne Störungen und ein reduziertes Totvolumen. Die empfindliche und selektive Detektion von Halogenessigsäuren wurde mit einem Agilent 6475 Triple Quadrupol LC/MS durchgeführt, das mit einer Agilent Jet Stream Technology Ion Source ausgestattet war und im dynamischen Multiple Reaction Monitoring (dMRM) Erfassungsmodus betrieben wurde. Die Leitfähigkeitsdetektion kann verwendet werden, um die Standardanionen wie Fluorid, Chlorid, Nitrat oder Sulfat parallel zu quantifizieren. Ein zusätzlicher Dosino ermöglicht die direkte Infusion von Standardlösungen in das MS zur Methodenoptimierung, d.h. zur Bestimmung der optimalen MS-Parametern zur Detektion der interessierenden Analyten.

Das 948 Continuous IC Module, CEP, erzeugt präzise einen Kaliumhydroxid-Eluenten in Konzentrationen von 15-100 mmol/l Kaliumhydroxid (KOH) (**Abbildung 2**). Der IC wurde mit der Software MagIC Net gesteuert, während das MS mit der Software MassHunter betrieben wurde. Die Synchronisation beider Geräte wurde über ein Remote-Kabel gesteuert. **Tabelle 1** listet die wichtigsten Geräteeinstellungen auf.



Abbildung 2. Das 948 Continuous IC Module, CEP, produziert automatisch den KOH-Eluent aus Reinstwasser und einem KOH-Konzentrat. Die elektrochemische Eluentenherstellung erfolgt an einer Membran im Eluenten-Produzenten-Kartusche.

Tabelle 1. In dieser Tabelle sind die wichtigsten Methodenparameter für die Bestimmung von Halogenessigsäure mit IC-MS/MS aufgeführt.

IC Säule	Metrosep A Supp 19 - 150/4.0
Eluent / Gradient	15–100 mmol/L KOH + 10% Methanol
Fluss	0.5 mL/min
Säulentemperatur	15 °C
Injektionsvolumen	100 µL
Suppression	sequenziell
Polarität der Ionen	negativ
Gasfluss	12 L/min
Mantelgasfluss	12 L/min
Gastemperatur	150 °C
Temperatur des Mantelgases	245 °C
Detektion	dMRM (dynamic Multiple Reaction Monitoring)

ERGEBNISSE

Das vorgestellte Verfahren ist in der Lage, alle relevanten Halogenessigsäuren, Bromat und Dalapon im Trinkwasser gemäß EPA 557 zu bestimmen (Tabelle 2). Die Trennung auf der Säule Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 mit einem Hydroxid-Eluenten war robust und reproduzierbar. Diese Kombination ermöglichte eine ausreichende Auflösung zwischen hochkonzentrierten Matrixpeaks (d. h. Chlorid, Nitrat, Bicarbonat und Sulfat) und den Analyten (Abbildung 3). Die Matrix wurde in den Abfall umgeleitet, um eine Ionensuppression im MS zu vermeiden. Ein weiterer Vorteil dieses Aufbaus ist der lösemittelstabile Suppressor. Die Verwendung von 10 % Methanol im Eluenten hilft beim Übergang von der

wässrigen in die gasförmige Phase und hat keinen Einfluss auf den Suppressor. Somit war keine weitere Nachsäulenzugabe von organischen Lösungsmitteln mit einer Sekundärpumpe erforderlich, um die Verdampfung von Analyten im MS zu verbessern.

Die Kalibrierung im Bereich von 0,1 bis 40 µg/l mit quadratischer Auswertung ergab R^2 -Werte im Bereich von 0,996 bis 0,999. Die Bestimmung der niedrigsten Konzentration der Mindestnachweisgrenze (LCMRL) erfolgte gemäß EPA 557, Kapitel 9.2.4 (Tabelle 2). Sieben Wiederholungen wurden erfolgreich auf die obere und untere PIR-Grenze (Vorhersageintervall der Ergebnisse) (akzeptabler Bereich 50–150%) analysiert.

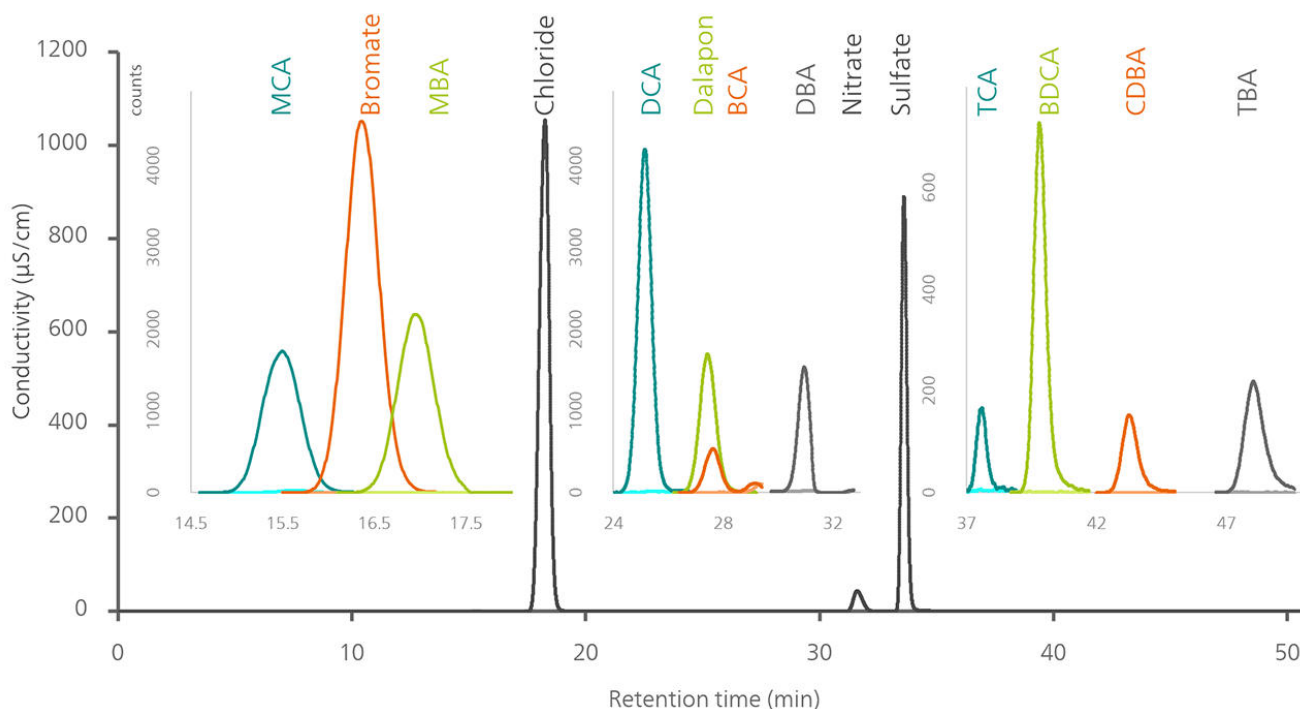


Abbildung 3. Überlagerung eines Chromatogramms einer synthetischen Laborprobenmatrix (LSSM) nach EPA 557 mit $c(\text{Ammoniumchlorid}) = 100 \text{ mg/L}$, $c(\text{Nitrat}) = 20 \text{ mg/L}$, $c(\text{Hydrogencarbonat}) = 150 \text{ mg/L}$, $c(\text{Chlorid}) = 250 \text{ mg/L}$ und $c(\text{Sulfat}) = 250 \text{ mg/L}$ (helle Linien) und von LSSM mit 1 µg/L aller Analyten (intensiv gefärbte Linien). Das Injektionsvolumen betrug 100 µL .

Die Wasserproben wurden direkt analysiert (keine Verdünnung erforderlich). **Tabelle 3** zeigt, dass die Wiederfindungen der Aufstockungen von 1 µg/L im Bereich von 65-115 % (für LSSM), 46-112 % (für Leitungswasser) und 87-150 % (für Evian-Wasser) lagen. Die Replikate für Leitungswasser ($n = 7$) lagen im Bereich von 0,7-6,8 % RSD (relative Standardabweichung). Für Mineralwasser (Evian) ($n = 6$) und für LSSM ($n = 7$) lagen die RSD-Werte im Bereich von 1,6-6,3 % bzw. 1,0-36,5 %. Die meisten Werte lagen bei $\leq 5\%$, mit Ausnahme von TCAA (das nahe an Sulfat eluiert). Kritische Paarungen waren DBA/Nitrat und TCAA/Sulfat. Die Umlenkfenster müssen genau

eingestellt werden, um vollständige Daten für die Analyten DBAA und TCAA zu erfassen und sowohl Nitrat als auch Sulfat in den Abfall abzuleiten. Die Degradation der Probe bei Raumtemperatur war nach einem Tag sichtbar und nach vier bis fünf Tagen trat eine beträchtliche Degradation auf. Die Proben müssen zeitnah gemessen werden oder es muss ein Probengeber mit Kühlfunktion verwendet werden (z. B. 889 IC Sample Center – cool). In diesem Setup wurde ein Metrohm CO_2 -Suppressor (MCS) verwendet, da er die Hintergrundleitfähigkeit reduziert und somit die Anzahl der störenden Ionen in der MS minimiert.

Tabelle 2. Die Bestimmung der niedrigsten Konzentrationen der Mindestnachweisgrenze (LCMRL) erfolgte gemäß EPA 557, Kapitel 9.2.4 Bestätigung der Mindestnachweisgrenze (MRL). Sieben Replikate wurden auf die obere und untere PIR-Grenze (Vorhersageintervall der Ergebnisse) (akzeptabler Bereich 50-150%) analysiert. *Konzentrationen unter 0,025 µg/l wurden nicht getestet, aber das Signal-Rausch-Verhältnis betrug >10 und zeigte, dass der Mindestgrenzwert nicht erreicht wurde.

Analyt	Abkürzung	Retentionszeit [min]	Vorlauf m/z	Produkt m/z	Konzentration für den Mindestmeldewert [µg/L]	PIR-Grenzwerte[%]
Monochloressigsäure	MCAA	15,8	93	3,9	0,025*	91–109
Monobromessigsäure	MBAA	17,2	137	79	0,025*	88–112
Bromat	BrO ₃	16,7	127	111	0,025*	84–116
Dichloressigsäure	DCAA	25,6	127	83	0,025	84–116
Dalapon	DAL	28,0	141	97	0,025	74–126
Bromchloroessigsäure	BCAA	28,0	173	81	0,05	74–126
Dibromessigsäure	DBAA	31,4	217	173	0,025	75–125
Trichloressigsäure	TCAA	37,9	161	117	0,25	62–131
Bromdichloressigsäure	BDCAA	40,2	163	81	0,025	79–121
Chlorodibromessigsäure	CDBAA	43,5	207	79	0,025	52–148
Tribromessigsäure	TBAA	49,1	251	79	0,025	62–138

Tabelle 3. Drei Arten von Wasserproben wurden mit 1 µg/L aller aufgeführten Analyten dotiert und mit IC-MS/MS bestimmt. Die Analyten wurden in den ursprünglichen nicht dotierten Proben nicht untersucht. Sie wurden entweder nicht nachgewiesen oder lagen unter 0,1 µg/L. Die Konzentrationswerte werden über mindestens sechs Replikate gemittelt.

Analyt	Konzentration [µg/L] in den Proben, die mit 1 µg/L aller Analyten aufgestockt wurden		
	Leitungswasser (Ost-Schweiz)	Mineralwasser (Evian)	LSSM (EPA 557)
MCAA	1,12	1,41	1,15
MBAA	1,00	0,97	0,87
BrO ₃ ⁻	0,88	0,86	0,84
DCAA	0,88	1,03	0,80
DAL	0,88	0,93	0,76
BCAA	0,87	0,87	0,71
DBAA	0,88	1,22	0,79
TCAA	0,46	1,50	0,65
BDCAA	0,89	0,91	0,87
CDBAA	0,88	1,00	0,88
TBAA	0,88	1,43	0,84

FAZIT

Die vorgestellte Methode erfüllt alle analytischen Anforderungen der US EPA 557 [4]. Der robuste Aufbau von Metrohm IC und Agilent MS garantiert höchste Empfindlichkeit und Selektivität für alle relevanten Halogenessigsäuren, Dalapon und Bromat, auch in komplexen Trinkwassermatrizen. Die fünf repräsentativen Substanzen (Mono-, Di- und

Trichloressigsäure sowie Mono- und Dibromessigsäure) wurden präzise im unteren µg/L-Konzentrationsbereich für verschiedene Wasserproben quantifiziert. Die Anforderungen der EPA 557 [4] und der EU-Richtlinie [5] werden mit dieser Methode erfüllt.

REFERENZEN

1. Zhao, H.; Yang, L.; Li, Y.; et al. Environmental Occurrence and Risk Assessment of Haloacetic Acids in Swimming Pool Water and Drinking Water. *RSC Adv* 10 (47), 28267–28276. DOI:10.1039/d0ra02389b
2. Sinha, R.; Gupta, A. K.; Ghosal, P. S. A Review on Trihalomethanes and Haloacetic Acids in Drinking Water: Global Status, Health Impact, Insights of Control and Removal Technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9 (6), 106511. DOI:10.1016/j.jece.2021.106511
3. US EPA, O. *National Primary Drinking Water Regulations*. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (accessed 2022-09-19).
4. United States Environmental Protection Agency. Method 557: Determination of Haloacetic Acids, Bromate, and Dalapon in Drinking Water by Ion Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (IC-ESI-MS/MS). *EPA Document No. 815-B-09-012* 2009.
5. Directive - 2020/2184 - EN - EUR-Lex. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> (accessed 2024-03-11).

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



940 Professional IC Vario TWO/SeS/PP/MB

Der 940 Professional IC Vario TWO/SeS/PP ist das intelligente **Zwei-Kanal**-IC-Gerät mit **sequenzieller Suppression** (ein Kanal) und einer **Peristaltikpumpe** zur Suppressorregeneration. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Standardgerät für parallele Anionen- und Kationenbestimmungen
- Spurenanalytik für Anionen und Kationen
- Online-Monitoring für Anionen und Kationen
- Optimiert für Microbore (2mm) Applikationen, ideal geeignet für Kupplungstechniken (IC-MS or IC-ICP/MS)

Unterstützt mit MagIC Net 4.1 und höher

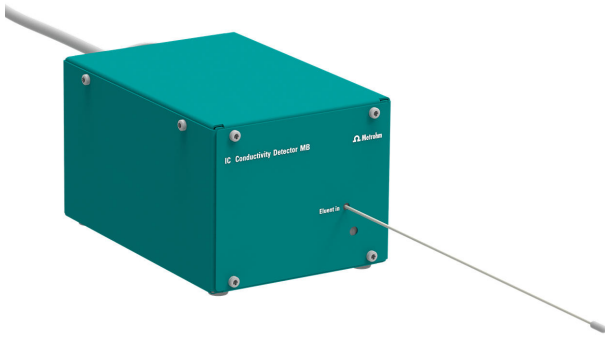


Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Überragende Trenneigenschaften und hochkapazitiv – damit sticht die Metrosep A Supp 19 Produktfamilie deutlich aus dem Säulenportfolio hervor. Sie zeichnet sich durch beste Peaksymmetrien und Selektivitäten sowie einer hohen thermischen, mechanischen und chemischen Stabilität aus, was sie extrem robust und stabil gegenüber höheren Flussraten und Drücken macht.

Die 150-mm Variante gilt als die Standardsäule für die Anionenchromatographie, da sie den grössten Anteil an Applikationen sicher löst und sehr vielseitig einsetzbar ist. Aufgrund ihrer hohen Kapazität ist die Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 Trennsäule selbst für komplexe Applikationen mit anspruchsvollen Matrices besonders gut geeignet. Das Einsatzgebiet der Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 ist durch ihre hervorragenden Trenneigenschaften sehr vielfältig und umfasst z. B. die folgenden Applikationen:

- Bestimmung von Standardanionen (Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat) in unterschiedlichsten Wasserproben;
- Bestimmung von Standardanionen und organische Säuren in komplexen Probenmatrices, wie z. B. Umwelt- oder Lebensmittelproben;
- Bestimmung von Standardanionen und organischen Säuren in Kesselspeisewasser, um den sicheren Betrieb von Kraftwerken zu gewährleisten;
- Bestimmung von Standardanionen in pharmazeutischen Proben.



IC Conductivity Detector MB

Kompakter und intelligenter Hochleistungs-Leitfähigkeits-Detektor zu den intelligenten IC Geräten. Optimiert für Microboresäulen. Hervorragende Temperaturkonstanz, die gesamte Signalverarbeitung innerhalb des geschützten Detektorblocks und DSP – Digital Signal Processing – der letzten Generation garantieren höchste Präzision der Messung. Dank dem dynamischen Arbeitsbereich sind keine (auch nicht automatische) Bereichswechsel notwendig.

Typische Anwendungsgebiete:

- Anionen- oder Kationenbestimmungen mit chemischer Suppression, sequenzieller Suppression oder ohne Suppression und Leitfähigkeitsdetektion
- Optimierte für Microbore (2mm) Applikationen, ideal geeignet für Kupplungstechniken (IC-MS or IC-ICP/MS)

Spezifikation auf einen Blick:

- 0 ... 15000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ohne Bereichsumschaltung
- Zellvolumen: 0.3 μL
- Ringförmige Elektroden aus Edelstahl X2CrNiMo17-12-2 (316 L), kompatibel mit MSA
- Maximaler Betriebsdruck: 10.0 MPa (100 bar)
- Zelltemperatur: 20 ... 50 °C in Schritten von 5 °C
- Temperaturstabilität: 0.001 °C
- Basislinienrauschen: 0.2 nS/cm typisch für sequenzielle Suppression
- Kapillaren: ID 0.18 mm

Unterstützt mit MagIC Net 4.1 und höher



889 IC Sample Center – cool

Das 889 IC Sample Center – cool ist die geeignete Automationslösung, wenn Sie nur über sehr wenig Probe verfügen. Er verfügt gegenüber dem 889 IC Sample Center zusätzlich über eine Kühlfunktion und ist damit der ideale Probenwechsler für biochemisch relevante oder thermisch instabile Proben.