



Application Note AN-M-016

Trennung von Halogenessigsäuren in Wasser

Erhöhte Empfindlichkeit dank der Kopplung von IC mit einem MS-Detektor

Bei der Trinkwasserdesinfektion mit Chlor, Chloramin oder Ozon können potenziell giftige halogenierte Nebenprodukte entstehen. Die Desinfektionsmittel können mit natürlich vorkommendem Bromid und/oder organischem Material im Quellwasser reagieren und eines der häufigsten Desinfektionsnebenprodukte (DBP) bilden: Halogenessigsäuren (HAA). HAAs sind hochgiftige wasserlösliche Verbindungen. Die mono- bis trihalogenierte Essigsäuren enthalten hauptsächlich Brom und/oder Chlor. Um die menschliche Gesundheit zu schützen, sind die maximal zulässigen Werte dieser Verbindungen im Trinkwasser festgelegt. Derzeit gibt die EPA einen Höchstwert von 60 µg/L für Trinkwasser (EPA 816-F-09-004) für fünf

HAA ("HAA5") vor: Dichloressigsäure (0 mg/L), Trichloressigsäure (20 µg/L), Monochloressigsäure (70 µg/L), für Bromessigsäure als auch für Dibromessigsäure gibt es keine Grenzwerte. Zur Analyse von HAA, wird in der EPA-Methode 557 die Ionenchromatographie mit Massenspektroskopie gekoppelt (IC-MS) bei Nachweisgrenzen von 0,02-0,11 µg/L. Diese Methode ermöglicht es, die HAA in den erforderlichen niedrigen Konzentrationen zu detektieren und quantifizieren. Die hohe Empfindlichkeit der Massendetektion ist dabei entscheidend. Selbst ein einzelnes MS ist empfindlich genug, um die aktuellen maximalen Kontaminationslevel (MCL) präzise zu bestimmen.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Um kontaminierte Wasserquellen zu simulieren, werden dotierte und nicht dotierte Mineralwasserproben gemessen. Die Proben werden mit den folgenden Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert: Bromat, Chlorit, Monochloressigsäure (MCAA), Monobromessigsäure (MBAA), Bromchloressigsäure (BCAA), Bromdichloressigsäure (BDCAA), Dibromessigsäure

(DBAA), Dichloressigsäure (DCAA), Tribromessigsäure (TBAA), Chlordibromessigsäure (CDBAA) und Trichloressigsäure (TCAA). Die Wiederfindungsraten werden ermittelt, indem die Äquivalente von aufgestockten und nicht aufgestockten Proben miteinander verglichen werden. Alle Proben werden mit Ammoniumchlorid stabilisiert.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Messungen werden mit einem IC-Hochdruckgradientensystem, der mit einem Massenspektrometer (MS) (Waters SQ Detector 2) gekoppelt ist, durchgeführt (Abb. 1). Die Trennung der einzelnen Komponenten erfolgt mit einer Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 Säule in Kombination mit einem Metrosep A Supp 10 Guard. Die Säule mit einem Durchmesser von 2 mm erlaubt einen niedrigen Eluentenfluss, der eine direkte Messung mit dem nachgeschalteten MS ohne zusätzlichen Flow

Splitter ermöglicht. Der Hochdruckgradient der mobilen Phase (bestehend aus einem Gemisch aus Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat und Acetonitril) wurde für die Trennung der einzelnen Komponenten optimiert. Die Steuerung des Geräts und die Auswertung der Daten werden mit EmpowerTM durchgeführt. Der Metrohm Driver 2.1 for EmpowerTM erleichtert die Analysen mit dieser effizienten Software und unterstützt die Handhabung von Kopplungstechniken als Single-Software-Lösung.

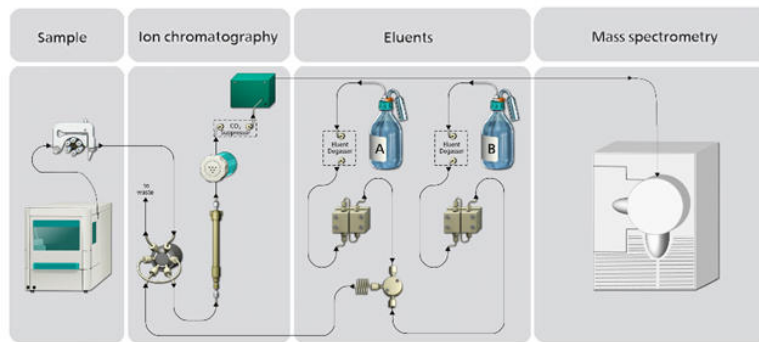


Abbildung 1 Fließweg für die Kopplung von Ionenchromatographie und Massenspektrometrie. Die Anwendung erfordert einen Ionenchromatographen mit Gradientenpumpen und sequentieller Suppression. Die Suppression ist erforderlich, damit der Eluent die Leistung des Ionensprays des MS nicht beeinträchtigt. Ein Autosampler mit Kühlfunktion gewährleistet die Stabilität der Proben, indem er den zeitlichen Abbau der HAAs minimiert. Zusätzlich zur Massendetektion erfolgt auch eine Leitfähigkeitsdetektion.

ERGEBNISSE

Die Trennung von neun HAAs wird in weniger als 40 Minuten erreicht. In **Abbildung 2** ist die Trennung der fünf relevanten HAAs für EPA 816-F-09-004, oft als "HAA5" bezeichnet, dargestellt. Die Aufstockungstests weisen akzeptable Wiederfindungsraten in einem Bereich von 74-124 % auf. Die geschätzten Nachweisgrenzen für MCAA und MBAA liegen deutlich unter den Anforderungen der EPA-Methode 557 (0,2 bzw. 0,064 µg/L). Um eine höhere Empfindlichkeit für die anderen Verbindungen zu erreichen, ist die Verwendung eines Triple-

Quadrupol-MS notwendig und kann zur vollständigen Erfüllung der EPA 557 eingesetzt werden. Die jüngsten Höchstwerte für die Kontamination von Trinkwasser (EPA 816-F-09-004) für die fünf HAA (DCAA, TCAA, MCAA, MBAC und DBAA) liegen jedoch bei insgesamt 60 µg/L. Im Vergleich zu den geschätzten NWG (**Tabelle 1**) liegen diese um zwei Größenordnungen niedriger, was die Eignung der vorliegenden Einzelquadrupol-ICS-MS-Methode für die Messung der Trinkwasserqualität bestätigt.

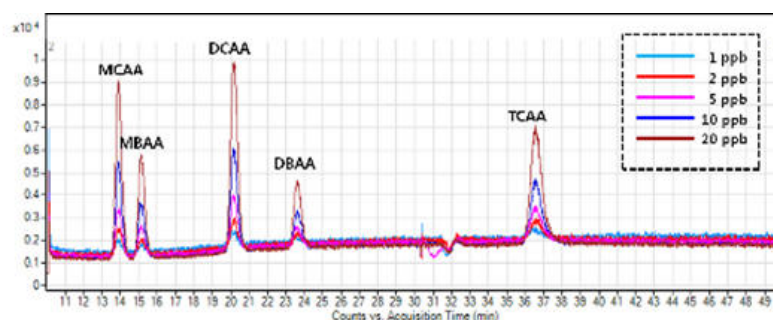


Abbildung 2. Überlagerung mehrerer Massenkanäle von 25 µg/L HAAs in Reinstwasser (Injektionsvolumen 100 µL). Die massenspezifische Signaldetektion verbessert die Spezifität für die einzelnen HAAs, vermeidet Peaküberlappungen und erhöht die Empfindlichkeit für die einzelnen Verbindungen.

Tabelle 1. Geschätzte Nachweisgrenzen (NWG) für die Halogenessigsäuren auf der Grundlage des dreifachen Signal-Rausch-Verhältnisses.

Analyt	NWG (µg/L)
MCAA	0.045
MBAA	0.045
DCAA	0.45
BCAA	0.60
DBAA	0.15
TCAA	1.5
BDCAA	1.5
CDBAA	1.5
TBAA	1.5

FAZIT

Die Kopplung von Ionenchromatographie und Massenspektroskopie ist eine optimale Lösung, um niedrige Nachweisgrenzen zu erzielen und die Genauigkeit der Analysen zu erhöhen. Das einzigartige Metrohm-Suppressor-Modul bietet mehr Flexibilität bei der Wahl des Eluenten, da die mobile Phase durch die Nachsäulensuppression so angepasst

wird, dass es für das Ionenspray und die MS-Spezifikationen geeignet ist. Diese Methode kann für viele verschiedene Anwendungen, insbesondere im Umweltbereich, tiefere Einblicke bieten als andere Verfahren und erweitert den Anwendungsbereich erheblich..

Interne Referenz: AW IC FR6-0120-062019

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

GERÄTEKONFIGURATION



940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG

Der 940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG ist das intelligente IC-Gerät mit **chemischer Suppression**, **Peristaltikpumpe** zur Suppressorregeneration und **binärem Hochdruckgradient**. Es kann mit 942 Extension Modulen bis zu einem quaternären Gradientensystem ausgebaut werden. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Gradientenanwendungen zur Anionenbestimmungen mit chemischer Suppression



Metrosep A Supp 5 - 250/2.0

Die Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 ist die Microbore-Hochleistungstrennsäule mit der sich selbst komplexe Trennprobleme einfach und reproduzierbar lösen lassen. Das Anwendungsspektrum für diese Säule geht weit über den Nachweis der Standardanionen hinaus. Die Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 wird immer dort eingesetzt, wo höchste Trennleistung mit tiefsten Nachweisgrenzen und tiefem Eluentverbrauch kombiniert werden müssen.

Durch den geringen Eluentenfluss eignet sich diese Säule besonders für die IC-MS-Kopplung.



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.



MSM Rotor A

Suppressor-Rotor für alle IC-Geräte mit MSM
(Metrohm Suppressor Modul)



Remote Box

Für den Anschluss von Barcodeleser und PC-Tastatur
ans KF-Coulometer und an Titrinos