



Application Note AN-M-016

Detección de los ácidos haloacéticos en el agua: aumento de la sensibilidad gracias al acoplamiento de IC con un detector de MS

Mayor sensibilidad gracias al acoplamiento de IC con un detector de MS

Durante la desinfección del agua potable con cloro, cloramina u ozono, se pueden formar subproductos halogenados potencialmente tóxicos. Los desinfectantes pueden reaccionar con el bromuro natural y/o la materia orgánica en la fuente de agua y formar uno de los subproductos de desinfección (DBP) más comunes: los ácidos haloacéticos (HAA).

Los HAA son compuestos solubles en agua altamente tóxicos. Los ácidos acéticos monohalogenados o trihalogenados contienen principalmente bromo y/o cloro. Para proteger la salud humana, se regulan sus niveles máximos tolerables en las aguas de consumo. Actualmente la EPA establece un nivel máximo de contaminación de 60 µg/L para agua potable (EPA

816-F-09-004) para cinco HAA («HAA5»): ácido dicloroacético (0 mg/L), ácido tricloroacético (20 µg/L), ácido monoclorigoacético (70 µg/L), con ácido bromoacético y dibromoacético sin niveles de contaminación definidos.

El Método 557 de la EPA especifica el análisis de HAA mediante cromatografía iónica acoplada a espectroscopia de masas (IC-MS) con LOD que varían de 0,02 a 0,11 µg/L. De esta manera, los HAA pueden separarse y determinarse en los niveles bajos requeridos debido a una mayor sensibilidad por detección de masas. Incluso con un solo MS, se logra una alta sensibilidad para determinar los MCL actuales con una precisión adecuada.

MUESTRAS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras de agua mineral enriquecidas y no enriquecidas se miden para simular fuentes de agua contaminada. Las muestras están enriquecidas con los siguientes componentes en concentraciones variables: bromato, clorito, ácido monoclorigoacético (MCAA), ácido monobromoacético (MBAA), ácido bromocloroacético (BCAA), ácido bromodicloroacético (BDCAA), ácido dibromoacético

(DBAA), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tribromoacético (TBAA), ácido clorodibromoacético (CDBAA) y ácido tricloroacético (TCAA). Las recuperaciones se calculan comparando los equivalentes de muestras enriquecidas y no enriquecidas. Todas las muestras se estabilizan con cloruro de amonio.

EXPERIMENTO

Las medidas se realizan con un IC equipado con una bomba de gradiente acoplada a un espectrómetro de masas (MS) (Waters SQ Detector 2) (**Figura 1**). La separación de los componentes individuales se realiza con una columna Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 en combinación con un protector de columna Metrosep A Supp 10. La columna de 2 mm de diámetro permite un flujo de eluyente bajo, lo que permite una medición directa con el MS subsiguiente sin ningún divisor de flujo adicional. El gradiente de alta presión

de la fase móvil (compuesta por una mezcla de hidróxido de potasio, carbonato de sodio y acetonitrilo) se optimizó para separar los componentes individuales.

El control de instrumentos y la evaluación de datos se realizan con EmpowerTM. El controlador Metrohm 2.1 para EmpowerTM promueve los análisis con este poderoso software y, por supuesto, el manejo de técnicas con guión como una solución de software único.

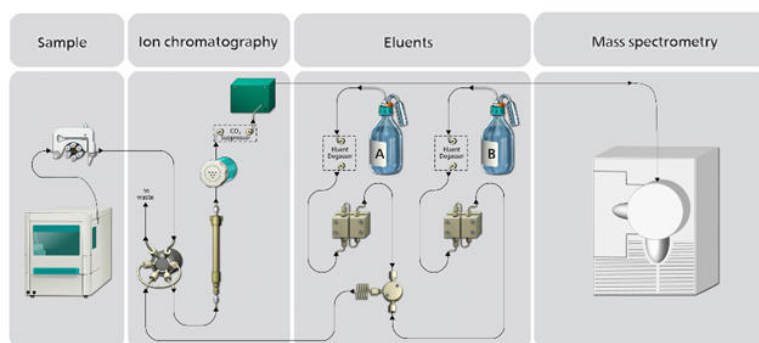


Figure 1. Ruta de flujo para la partición de cromatografía iónica con espectrometría de masas. La aplicación requiere un cromatógrafo iónico con bombas de gradiente y supresión secuencial. La supresión es necesaria para que el eluyente no interfiera con el rendimiento de la pulverización iónica del MS. Un muestreador automático con función de enfriamiento garantiza la estabilidad de la muestra al limitar la descomposición de los HAA con el tiempo. Además de la detección de masa, la detección de conductividad ocurre simultáneamente.

RESULTADOS

La separación de nueve HAA se realiza en menos de 40 minutos. **Figura 2** muestra la separación de las cinco HAA relevantes para EPA 816-F-09-004, a menudo denominadas «HAA5». Las pruebas de adición exhiben recuperaciones aceptables dentro de un rango de 74 a 124%. Los límites de detección estimados se encuentran dentro de los requisitos de la EPA para el método 557 de la EPA con respecto a MCAA y MBAA (0.2 y 0.064 µg/L, respectivamente). Para lograr una mayor sensibilidad para los otros compuestos, la separación de palabras con un MS de

triple cuadrupolo es obligatoria y se puede usar para cumplir completamente con EPA 557. Sin embargo, los niveles máximos de contaminación recientes para el agua potable (EPA 816-F-09-004) para las cinco HAA (DCAA, TCAA, MCAA, MBAC y DBAA) son en total 60 µg/L. En comparación con los LOD estimados (**tabla 1**), estos son dos órdenes de magnitud más bajos, lo que demuestra la idoneidad del actual método IC-MS de cuadrupolo único para medir la calidad del agua potable.

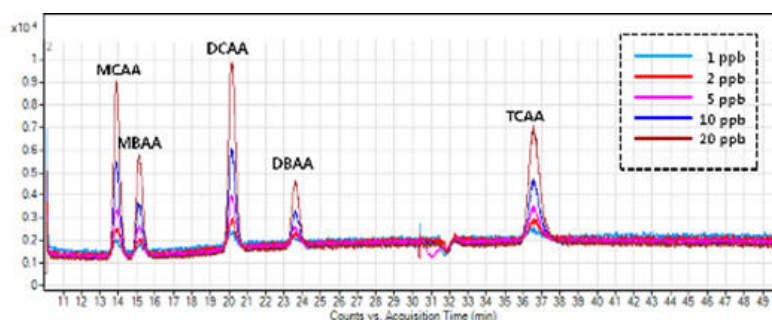


Figure 2. Superposición de múltiples canales de masa de 25 µg/L de HAA en agua ultrapura (volumen de inyección de 100 µL). La detección de señales de masa específica mejora la especificidad de los HAA individuales, evitando superposiciones de picos y aumentando la sensibilidad de los compuestos individuales.

Table 1. Límites estimados de detección (LOD) para los ácidos haloacéticos basados en tres veces la relación señal-ruido.

Analito	LOD (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

CONCLUSIÓN

El acoplamiento de la cromatografía iónica y la espectroscopia de masas es una combinación ideal para lograr límites de detección bajos y aumentar la especificidad de los análisis. El exclusivo módulo supresor de Metrohm proporciona una mayor flexibilidad para la elección del eluyente, ya que el disolvente se modifica mediante la supresión

posterior a la columna para que sea adecuado para las especificaciones de pulverización de iones y MS. Para muchas aplicaciones diferentes, especialmente en el sector medioambiental, esta combinación puede proporcionar una visión más detallada que otras técnicas y amplía significativamente el campo de aplicaciones.

Internal reference: AW IC FR6-0120-062019

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG

El 940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG es un aparato inteligente CI con **supresión química**, una **bomba peristáltica** para la regeneración de supresores y **gradiente de alta presión binario**. Con el 942 Extension Module se puede ampliar hasta un sistema de gradiente cuaternario. El aparato se puede emplear con cualquier método de separación o de detección.

Ámbitos típicos de aplicación:

- Aplicaciones de gradiente para la determinación de aniones con supresión química



Metrosep A Supp 5 - 250/2,0

La Metrosep A Supp 5 - 250/2,0 es la columna Microbore de altas prestaciones que permite resolver hasta los problemas de separación más complejos de modo sencillo y reproducible. La gama de aplicaciones de esta columna va más allá de la detección de los aniones estándar. La Metrosep A Supp 5 - 250/2,0 se emplea siempre que se deban combinar la máxima eficacia de separación con los límites de detección más bajos y un bajo consumo de eluyentes.

Debido a su reducido flujo de eluyente, es especialmente apropiada para el acoplamiento IC-MS.



889 IC Sample Center – cool

El 889 IC Sample Center - cool es la solución de automatización perfecta para cuando se dispone de muy poca cantidad de muestra. A diferencia del 889 IC Sample Center, también dispone de una función de refrigeración que lo convierte en el cambiador de muestras ideal para muestras inestables térmicamente o bioquímicamente relevantes.



Rotor MSM A

Rotor de supresor para todos los aparatos CI con MSM (Módulo Supresor Metrohm)



Remote Box

Para conexión de código de barras y teclado de PC a Coulómetro KF y a Titrino