



Application Note AN-M-016

Risoluzione degli acidi aloacetici in acqua

Maggiore sensibilità grazie all'accoppiamento IC con un rilevatore MS

Durante la disinfezione dell'acqua potabile con cloro, clorammina od ozono si possono formare sottoprodotti alogenati potenzialmente tossici. I disinfettanti possono reagire con il bromuro e/o la materia organica presenti in natura nell'acqua di sorgente e formare uno dei sottoprodotti di disinfezione più comuni (DBP): gli acidi aloacetici (HAA).

Gli HAA sono composti idrosolubili altamente tossici. Gli acidi acetici da mono a tri-alogenati contengono

principalmente bromo e/o cloro. Per proteggere la salute umana, sono regolamentati i livelli massimi tollerabili nelle acque potabili. Attualmente l'EPA stabilisce un livello massimo di contaminazione di 60 µg/L per l'acqua potabile (EPA 816-F-09-004) per cinque HAA («HAA5»): acido dicloroacetico (0 mg/L), acido tricloroacetico (20 µg/L), acido monocloroacetico (70 µg/L), con acido bromoacetico e acido dibromoacetico senza livelli di contaminazione definiti.

Il metodo EPA 557 specifica l'analisi degli HAA mediante cromatografia ionica accoppiata alla spettroscopia di massa (IC-MS) con LOD variabili da 0,02 a 0,11 µg/L. In questo modo, gli HAA possono essere separati e determinati ai bassi livelli richiesti a

causa di una maggiore sensibilità mediante rilevamento di massa. Anche con un singolo MS, si ottiene un'elevata sensibilità per determinare gli MCL attuali con una precisione adeguata.

CAMPIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE

Vengono misurati campioni di acqua minerale addizionata e non addizionata per simulare fonti d'acqua contaminate. Ai campioni vengono aggiunti i seguenti componenti in concentrazioni variabili: bromato, clorito, acido monocloroacetico (MCAA), acido monobromoacetico (MBAA), acido bromocloroacetico (BCAA), acido

bromodichloroacetico (BDCAA), acido dibromoacetico (DBAA), acido dicloroacetico (DCAA), acido tribromoacetico (TBAA), acido clorodibromoacetico (CDBAA) e acido tricloroacetico (TCAA). I recuperi vengono calcolati confrontando gli equivalenti del campione con e senza. Tutti i campioni sono stabilizzati con cloruro di ammonio.

ANALISI

Le misurazioni sono condotte con un circuito integrato dotato di una pompa a gradiente accoppiata a uno spettrometro di massa (MS) (Waters SQ Detector 2) (Fig. 1). La separazione dei singoli componenti viene eseguita con una colonna Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 in abbinamento ad un copricolonna Metrosep A Supp 10. La colonna di 2 mm di diametro consente un flusso di eluente basso, che consente una misurazione diretta con il successivo MS senza alcun separatore di flusso

aggiuntivo. Il gradiente di alta pressione della fase mobile (composta da una miscela di idrossido di potassio, carbonato di sodio e acetonitrile) è stato ottimizzato per separare i singoli componenti.

Il controllo dello strumento e la valutazione dei dati vengono eseguiti con Empower™. Il driver Metrohm 2.1 per Empower™ promuove le analisi con questo potente software e, naturalmente, la gestione delle tecniche con trattino come una soluzione software unica.

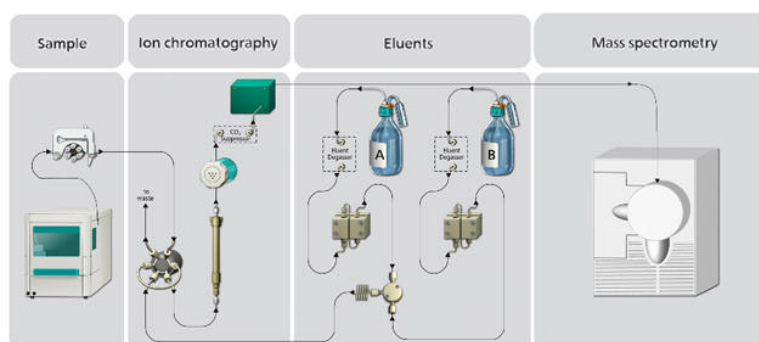


Figura 1. Percorso di flusso per la sillabazione della cromatografia ionica con spettrometria di massa. L'applicazione richiede un cromatografo ionico con pompe a gradiente e soppressione sequenziale. La soppressione è necessaria in modo che l'eluente non interferisca con le prestazioni di spruzzatura ionica dell'MS. Un autocampionatore con funzione di raffreddamento garantisce la stabilità del campione limitando il decadimento degli HAA nel tempo. Oltre al rilevamento della massa, si verifica simultaneamente il rilevamento della conducibilità.

RISULTATI

La separazione di nove HAA viene eseguita in meno di 40 minuti. **figura 2** mostra la separazione dei cinque HAA rilevanti per l'EPA 816-F-09-004, spesso denominati «HAA5». I test di spiking mostrano recuperi accettabili entro un intervallo del 74–124%. I limiti di rilevamento stimati rientrano ampiamente nei requisiti EPA per il metodo EPA 557 per quanto riguarda MCAA e MBAA (rispettivamente 0,2 e 0,064 µg/L). Per ottenere una maggiore sensibilità per gli altri composti, la sillabazione con un MS a triplo

quadrupolo è obbligatoria e può essere utilizzata per soddisfare interamente EPA 557. Tuttavia, i recenti livelli massimi di contaminazione per l'acqua potabile (EPA 816-F-09-004) per i cinque HAA (DCAA, TCAA, MCAA, MBAC e DBAA) sono in totale 60 µg/L. Rispetto ai LOD stimati (**Tabella 1**), si tratta di due ordini di grandezza inferiori, a dimostrazione dell'idoneità dell'attuale metodo IC-MS a quadrupolo singolo per le misurazioni della qualità dell'acqua potabile.

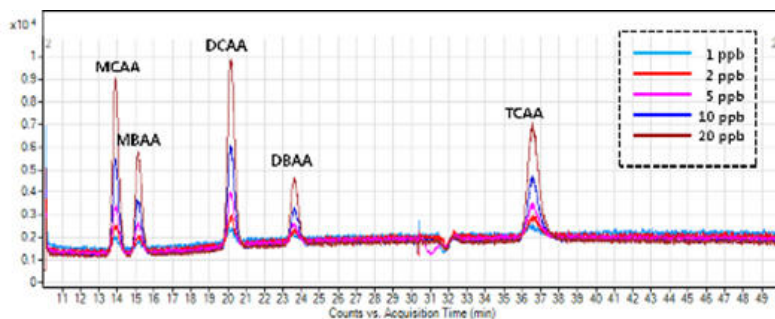


Figura 2. Sovrapposizione di più canali di massa di 25 µg/L HAAs in acqua ultrapura (volume di iniezione 100 µL). Il rilevamento del segnale specifico della massa migliora la specificità per i singoli HAA, evitando sovrapposizioni di picchi e aumentando la sensibilità per i singoli composti.

Tabella 1. Limiti di rivelazione stimati (LOD) per gli acidi aloacetici basati su tre volte il rapporto segnale/rumore.

Analita	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

CONCLUSIONE

L'accoppiamento di cromatografia ionica e spettroscopia di massa è una combinazione ideale per ottenere bassi limiti di rivelazione e aumentare la specificità delle analisi. L'esclusivo modulo soppressore Metrohm offre una maggiore flessibilità per la scelta dell'eluente, poiché il solvente viene

modificato dalla soppressione post-colonna per renderlo adatto allo spray ionico e alle specifiche MS. Per molte applicazioni diverse, specialmente nel settore ambientale, questa combinazione può fornire una visione più dettagliata rispetto ad altre tecniche e amplia notevolmente il campo di applicazione.

Internal reference: AW IC FR6-0120-062019

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG

Il 940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG è l'intelligente strumento IC con **soppressione chimica**, **pompa peristaltica** per la rigenerazione del soppressore e **gradiente binario ad alta pressione**. Con i 942 Extension Module può essere espanso fino a un sistema gradiente quaternario. Lo strumento può essere impiegato con qualsiasi metodo di separazione e di rilevamento.

Campi d'impiego tipici:

- Applicazioni di gradienti per la determinazione di anioni con soppressione chimica



Metrosep A Supp 5 - 250/2,0

La Metrosep A Supp 5 - 250/2,0 è la colonna di separazione microbore ad alta prestazione con cui possono essere risolti in modo facile e riproducibile anche complessi problemi di separazione. Il campo di applicazione di questa colonna supera di gran lunga l'individuazione degli anioni standard. La Metrosep A Supp 5 - 250/2,0 viene sempre utilizzata laddove occorre combinare la massima efficienza di separazione ai limiti di rilevazione più bassi e al minor consumo di eluente.

Grazie alla ridotta portata di eluente, questa colonna è particolarmente adatta per l'accoppiamento IC-MS.



889 IC Sample Center – cool

L'889 IC Sample Center – cool è la soluzione di automazione idonea quando disponete solo di una quantità molto ridotta di campione. Rispetto all'889 IC Sample Center dispone inoltre di una funzione di raffreddamento e pertanto è il campionatore ideale per campioni rilevanti dal punto di vista biochimico o per campioni termicamente instabili.



Rotore MSM A

Rotore del soppressore per tutti gli strumenti IC con MSM



Remote Box

Per collegare un lettore di codici a barre ed una tastiera del PC al KF Coulometer e ai Titrino