Application Note AN-M-016

# Phân tích các axit haloacetic trong nước

## Độ nhạy được nâng cao nhờ kết hợp sắc ký ion với đầu dò khối phổ

Trong quá trình khử trùng nước uống bằng clo, chloramine hoặc ozone, các sản phẩm phụ có chứa halogen độc hại tiềm ẩn có thể được hình thành. Các chất khử trùng có thể phản ứng với bromide tự nhiên và/hoặc chất hữu cơ trong nước nguồn để tạo thành một trong những sản phẩm phụ khử trùng phổ biến nhất: các axit haloacetic (HAA).

HAAs là các hợp chất tan trong nước có độc tính cao. Các axit acetic chứa từ một đến ba nguyên tử halogen, chủ yếu chứa brom và/hoặc clo. Để bảo vệ sức khỏe con người, giới hạn tối đa cho phép của chúng trong nước uống đã được quy định. Hiện nay, EPA quy định mức ô nhiễm tối đa là 60 µg/L cho nước uống (EPA 816-F-09-004) đối với năm loại HAA («HAA5»): axit dichloroacetic (0 mg/L), axit trichloroacetic (20 µg/L), axit monochloroacetic (70 µg/L), trong khi axit bromoacetic và axit dibromoacetic chưa có mức giới hạn cụ thể.

Phương pháp 557 của EPA quy định phân tích các HAA bằng sắc ký ion kết hợp với khối phổ (IC-MS) với giới hạn phát hiện (LOD) dao động từ 0,02–0,11 µg/L. Nhờ đầu dò khối phổ có độ nhạy cao, các HAA có thể được tách và xác định ở nồng độ thấp theo yêu cầu. Ngay cả với thiết bị MS đơn, độ nhạy cao vẫn đạt được để xác định chính xác các giới hạn ô nhiễm hiện hành.

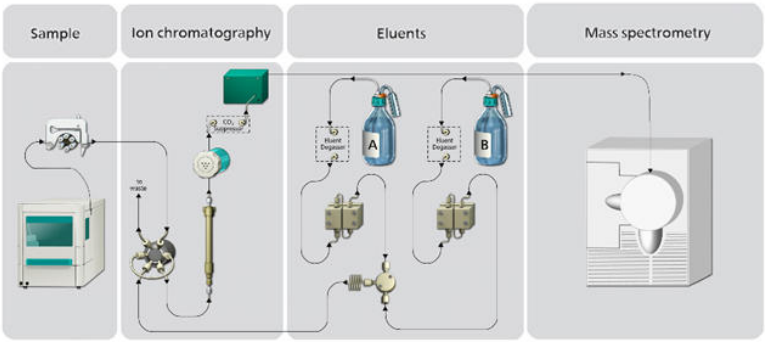
## MẪU VÀ CHUẨN BỊ MẪU

Các mẫu nước khoáng có và không thêm chuẩn được phân tích để mô phỏng các nguồn nước bị ô nhiễm. Các mẫu được bổ sung các chất sau với nồng độ khác nhau: bromate, chlorite, axit monochloroacetic (MCAA), axit monobromoacetic (MBAA), axit bromochloroacetic (BCAA), axit bromodichloroacetic (BDCAA), axit dibromoacetic (DBAA), axit dichloroacetic (DCAA), axit tribromoacetic (TBAA), axit chlorodibromoacetic (CDBAA) và axit trichloroacetic (TCAA). Hiệu suất thu hồi được tính bằng cách so sánh mẫu có và không thêm chuẩn. Tất cả các mẫu được ổn định bằng ammonium chloride.

## THỰC NGHIỆM

Các phép đo được thực hiện bằng hệ thống sắc ký ion (IC) trang bị bơm gradient và kết nối với máy khối phổ (MS) (Waters SQ Detector 2) (Hình 1). Quá trình tách các thành phần riêng biệt được thực hiện bằng cột Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 kết hợp với cột bảo vệ Metrosep A Supp 10. Cột có đường kính 2 mm cho phép lưu lượng pha động nhỏ, từ đó có thể kết nối trực tiếp với MS mà không cần bộ chia dòng. Gradient áp suất cao của pha động (gồm hỗn hợp potassium hydroxide, sodium carbonate và acetonitrile) đã được tối ưu hóa để tách các thành phần riêng biệt.

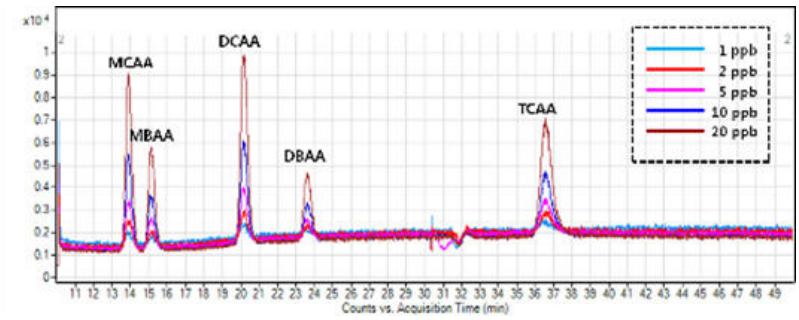
Việc điều khiển thiết bị và đánh giá dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm Empower™. Trình điều khiển Metrohm Driver 2.1 dành cho Empower™ hỗ trợ thực hiện phân tích bằng phần mềm mạnh mẽ này và tích hợp xử lý các kỹ thuật kết hợp trong cùng một giải pháp phần mềm.




**Hình 1.** Sơ đồ của hệ thống kết hợp sắc ký ion với khối phổ. Ứng dụng này yêu cầu máy sắc ký ion có bơm gradient và bộ khử nhiễu nền. Việc khử nhiễu nền là cần thiết để pha động không ảnh hưởng đến hiệu suất phun ion của MS. Bộ lấy mẫu tự động có chức năng làm lạnh giúp đảm bảo độ ổn định của mẫu bằng cách hạn chế sự phân hủy của các HAA theo thời gian. Bên cạnh đầu dò khối phổ, đầu dò độ dẫn cũng được thực hiện đồng thời.

## KẾT QUẢ

Việc tách chín hợp chất HAA được thực hiện trong chưa đầy 40 phút. Hình 2 cho thấy sự phân tách của năm hợp chất HAA liên quan theo EPA 816-F-09-004, thường được gọi là «HAA5». Các thử nghiệm thêm chuẩn cho thấy hiệu suất thu hồi chấp nhận được trong khoảng từ 74–124%. Giới hạn phát hiện ước tính hoàn toàn đáp ứng yêu cầu của EPA theo phương pháp 557 đối với MCAA và MBAA (lần lượt là 0,2 và 0,064 µg/L). Để đạt được độ nhạy cao hơn với các hợp chất khác, việc kết hợp với máy khối phổ ba tứ cực (triple quadrupole MS) là cần thiết và có thể đáp ứng đầy đủ yêu cầu của EPA 557. Tuy nhiên, giới hạn ô nhiễm tối đa gần đây trong nước uống (EPA 816-F-09-004) đối với năm hợp chất HAA (DCAA, TCAA, MCAA, MBAC và DBAA) tổng cộng là 60 µg/L. So với các giới hạn phát hiện ước tính (Bảng 1), mức này thấp hơn, cho thấy phương pháp IC-MS với khối phổ đơn hiện tại hoàn toàn phù hợp cho các phép đo chất lượng nước uống.




**Hình 2.** Chồng phổ các kênh khối phổ của dung dịch HAA 25 µg/L trong nước siêu tinh khiết (thể tích tiêm 100 µL). Việc phát hiện tín hiệu theo khối lượng giúp tăng độ đặc hiệu cho từng HAA, tránh hiện tượng chồng peak và nâng cao độ nhạy cho từng hợp chất.

**Bảng 1.** Giới hạn phát hiện (LOD) ước tính cho các axit haloacetic dựa trên tỷ lệ S/N gấp ba lần.

| Analyte | 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 |

## KẾT LUẬN

Việc kết hợp giữa sắc ký ion và khối phổ là một tổ hợp lý tưởng để đạt được giới hạn phát hiện thấp và nâng cao độ đặc hiệu của các phép phân tích. Module khử nhiễu nền độc quyền của Metrohm cung cấp sự linh hoạt cao hơn trong việc lựa chọn pha động, vì dung môi sẽ được xử lý bằng phương pháp triệt sau cột để phù hợp với phun ion và các yêu cầu kỹ thuật của thiết bị khối phổ. Đối với nhiều ứng dụng khác nhau, đặc biệt trong lĩnh vực môi trường, sự kết hợp này có thể cung cấp góc nhìn chi tiết hơn so với các kỹ thuật khác và mở rộng đáng kể phạm vi ứng dụng.

Internal reference: AW IC FR6-0120-062019

## CONTACT

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM
Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh
info@metrohm.vn

## CẤU HÌNH

940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG

The 940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG is the intelligent IC instrument with **chemical suppression**, a **peristaltic pump** for suppressor regeneration and **binary high-pressure gradient**. It can be extended with the 942 Extension Modules to up to a quaternary gradient system. The instrument can be used with any separation and detection methods.

Typical areas of application:

- Gradient applications for anion determinations with chemical suppression

### Metrosep A Supp 5 - 250/2.0

The Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 is the microbore high-performance separation column with which even complex separation problems can be solved easily and reproducibly. The range of applications possible with this column far exceeds the detection of standard anions. The Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 is used wherever maximum separating efficiency must be combined with both the lowest of detection limits and low eluent consumption.
With its low eluent flow, this column is particularly suitable for IC-MS coupling.

### 889 IC Sample Center – cool

The 889 IC Sample Center – cool is the appropriate automation solution when you have only a very small amount of sample. In comparison with the 889 IC Sample Center, it possesses in addition a cooling function and is thus the ideal sample changer for biochemically relevant or thermally unstable samples.

### MSM Rotor A

Suppressor rotor for all IC instruments with MSM (Metrohm Suppressor Module)

### Remote Box

For connection of a barcode reader and a PC keyboard to the KF Coulometer and to Titrinos