Application Note AN-M-016

测定水中的卤乙酸 - 由于将 IC 与 MS 检测器耦合,提高了灵敏度

Increased sensitivity thanks to coupling IC with a MS detector

在用氯、氯胺或臭氧消毒饮用水过程中,可能会形成潜在有毒的卤化副产物。消毒剂可与水源中天然存在的溴化物和/或有机物发生反应,形成非常常见的消毒副产物 (DBP) 之一:卤代乙酸 (HAAs)。

HAA 是剧毒的水溶性化合物。一卤至三卤乙酸主要含有溴和/或氯。为了保护人类健康,对它们在饮用水中的最大耐受水平进行了规定。目前 EPA 规定,五种 HAA («HAA5») 饮用水的最大污染水平为 60 µg/L (EPA 816-F-09-004):二氯乙酸 (0 mg/L)、三氯乙酸 (20 µg/ L),一氯乙酸 (70 µg/L),溴乙酸和二溴乙酸都没有明确的污染水平。

EPA 方法 557 规定通过离子色谱与质谱联用 (IC-MS) 分析 HAA,LOD 范围为 0.02–0.11 µg/L。以这种方式,由于通过质量检测提高了灵敏度,HAA 可以被分离并确定在所需的低水平。即使使用单个 MS,也可以实现高灵敏度以在足够准确的范围内确定当前的 MCL。

样品和样品制备

测量加标和未加标的矿泉水样品以模拟受污染的水源。样品中添加了不同浓度的以下组分:溴酸盐、亚氯酸盐、一氯乙酸 (MCAA)、一溴乙酸 (MBAA)、溴氯乙酸（BCAA)、溴二氯乙酸（BDCAA)、二溴乙酸 (DBAA)、二氯乙酸 (DCAA))、三溴乙酸 (TBAA)、氯二溴乙酸 (CDBAA) 和三氯乙酸 (TCAA)。通过比较加标和未加标的样品当量来计算回收率。所有样品都用氯化铵稳定。

实验

使用配备梯度泵的 IC 进行测量,该梯度泵与质谱仪 (MS)(Waters SQ 检测器 2)耦合(**图。1**)。使用 Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 色谱柱与 Metrosep A Supp 10 色谱柱保护装置进行单独组分的分离。直径为 2 mm 的色谱柱允许较低的洗脱液流量,无需任何额外的分流器即可使用后续 MS 进行直接测量。流动相的高压梯度(由氢氧化钾、碳酸钠和乙腈的混合物组成)经过优化,可以分离各个组分。

使用 Empower 执行仪器控制和数据评估TM值. 用于 Empower 的 Metrohm Driver 2.1TM值 使用这个强大的软件来促进分析,当然还有将连字符技术作为单一软件解决方案来处理。

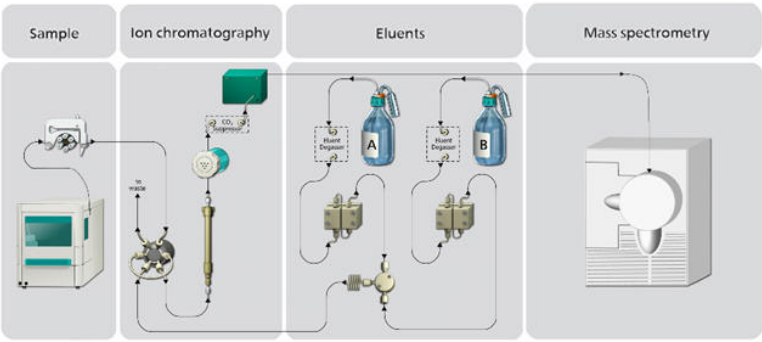

Figure 1. 离子色谱与质谱联用的流路。该应用需要带有梯度泵和顺序抑制的离子色谱仪。需要进行抑制，以使洗脱液不会干扰 MS 的离子喷雾性能。具有冷却功能的自动进样器通过限制 HAA 随时间的衰减来保证样品的稳定性。除了质量检测，电导检测同时进行。

结果

九个 HAA 的分离在 40 分钟内完成。**图 2** 显示了 EPA 816-F-09-004 的五种相关 HAA 的分离,通常称为 «HAA5»。加标测试显示可接受的回收率在 74-124% 范围内。估计的检测限完全符合 EPA 方法 557 关于 MCAA 和 MBAA 的 EPA 要求(分别为 0.2 和 0.064 µg/L)。为了对其他化合物实现更高的灵敏度,必须使用三重四极杆 MS 进行断字连接,并且可以完全满足 EPA 557 的要求。然而,近五种 HAA(DCAA、TCAA、MCAA、MBAC 和 DBAA)的饮用水更高污染水平(EPA 816-F-09-004)为 60 µg/L。与估计的 LOD 相比 (**表格1**),这两个数量级低两个数量级,表明目前的单四极杆 IC-MS 方法适用于饮用水质量测量。

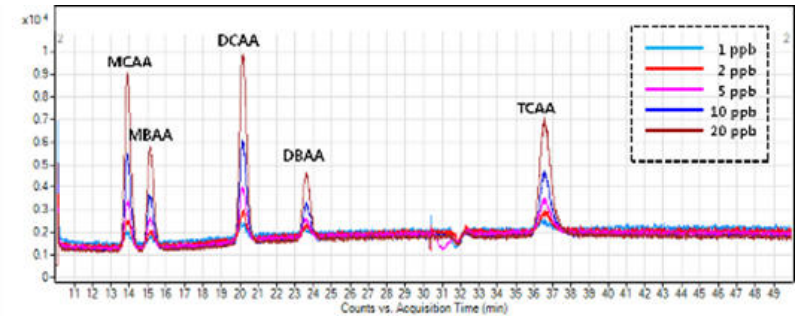

Figure 2. 超纯水中 25 µg/L HAA 的多个质量通道叠加（进样量 100 µL）。质量特异性信号检测增强了对单个 HAA 的特异性，避免了峰重叠并提高了单个化合物的灵敏度。

表格1。 基于三倍信噪比的卤代乙酸的估计检测限 (LOD)。

待检验物质	检测限(微克/升)
MCAA	0.045
工商管理硕士	0.045
DCAA	0.45
支链氨基酸	0.60
DBAA	0.15
三氯乙酸	1.5
BDCAA	1.5
CDBAA	1.5
待定	1.5

结论

离子色谱和质谱的结合是实现低检测限和提高分析特异性的理想组合。独特的瑞士万通抑制器模块为洗脱液的选择提供了更高的灵活性,因为溶剂通过柱后抑制进行了改性,以使其适合离子喷雾和 MS 规格。对于许多不同的应用,特别是在环境领域,这种组合可以提供比其他技术更详细的洞察力,并显着扩展应用领域。

Internal reference: AW IC FR6-0120-062019

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
開封街二段 46 號 5 樓
108 台北市
info@metrohm.com.tw

配置

940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG

940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG 是智能型 IC 仪器,带有**化学抑制**、**蠕动泵**用于抑制器再生,以及**二元高压梯度**。 可使用 942 Extension Modul 将其扩展至四元梯度系统。 该仪器可使用各种分离和检测方法。

典型的应用范围:

- 梯度应用,用于阴离子测定,带化学抑制

Metrosep A Supp 5 - 250/2.0

即使复杂的分离问题,也可使用高效微径分离柱 Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 轻松解决,且其解决方法可重现。此柱的使用范围远不止用来测定标准阴离子。Metrosep A Supp 5 - 250/2.0 总是用在要求最高分离效率与最低指示极限和较低淋洗液消耗的应用中。

因淋洗液流速较小,该柱特别适用于 IC-MS 联用。

889 IC Sample Center – cool

889 IC Sample Center – cool 这种自动化解决方案也适用于样品量极少的情况。与 889 IC Sample Center 相比,它还具有冷却功能,因此是用于生物化学相关领域或热稳定性差的样品的最佳自动进样器。

MSM A

抑制器转子,用于所有带MSM的IC仪器。

用于将一台条形码扫描仪和一个计算机键盘连接到 KF Coulometer 及 Titrino 上