

# Application News

## No. C152

LC/MS

### 三重四极杆质谱 LC/MS/MS 用于 自来水中的溴酸根分析 (2)

溴酸是在净水工艺中使用臭氧净化后副产物。IARC(1999)认为溴酸钾可能会导致人类癌症,将其分类为B2,2004年被厚生劳动省设置为了水质监测标准项目。将离子色谱-柱后衍生吸光度法定为了溴酸盐的标准方法。(2003年厚生劳动省告示261号“基于水质标准的部级法令”附表第18号)

2016年12月由厚生劳动省实施了与同一方法部分修订案相关的意见征集,在溴酸盐的新检测方法(草案)中提案了质谱分析法作为附表18的2液相色谱质谱分析法。

“应用新闻C144”参考该新检测方法(草案),对使用阴离子交换柱的分析法的研究进行了介绍。在本报告中,作为新的LC分离模式,将对使用了混合模式色谱柱(多模式色谱柱)的LC/MS/MS分析的研究结果进行介绍。

M.Tanaka, H.Horiike

#### EDXIR-Holder 的概述

溴酸为极性化合物,因此,难以在反相LC条件下保留,无法用于LC/MS/MS分析。本报告使用混合模式色谱柱,参考新检测方法(草案)对流动相条件等进行优化,并建立了分析条件(表1)。混合模式色谱柱指具有多个不同分离模式和功能的分离柱。除反相外,我们还使用了具有阴离子交换和阳离子交换功能的分离柱。

图1显示了0.001 mg/L标准溶液(水质标准值的1/10)的色谱图。在该分析条件下,溴酸盐于2.7min时出峰,保留和峰形良好。

图2显示浓度范围0.0005~0.01 mg/L内的6点校正曲线线性相关系数 $R = 0.9995$ 、线性相关系数的平方 $R^2 = 0.9990$ 。

表1 分析条件

Column	: Imtakt Scherzo SS-C18 (150 mm L. $\times$ 2.0 mm I.D., 3 $\mu$ m)
Mobile phases	: A) 200 mmol/L ammonium acetate - water containing 0.5 % acetic acid B) acetonitrile
Time programs	: B conc. 90 % (0 - 7 min) - 5 % (7.01 - 12 min) - 90 % (12.01 - 17min)
Flow rate	: 0.3mL/min
Column temp.	: 40°C
Injection Volume	: 10 $\mu$ L
Probe Voltage	: -1kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100°C
Block Heater temp.	: 300°Cw
Interface temp.	: 300°C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10L/min
Heating gas flow	: 10L/min
MRM transition	: Bromate ion $m/z$ 129.00>112.95

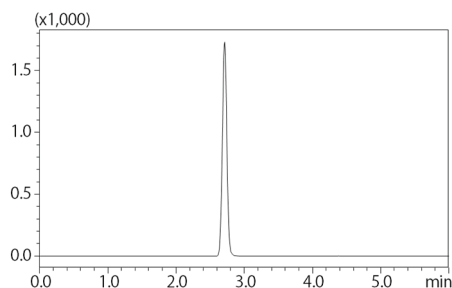


图1. 溴酸根 0.001 mg/L 标准溶液的色谱图

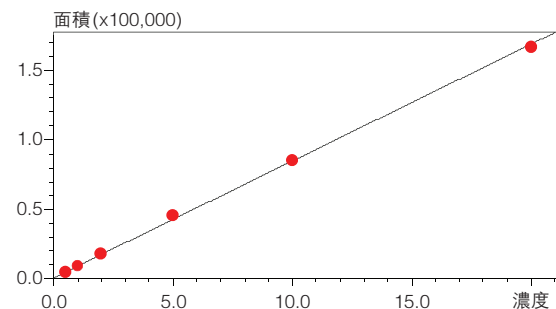


图2. 溴酸根的校正曲线 (0.0005 ~ 0.01 mg/L)

## ■与自来水中的阴离子的分离

通过 LC/MS/MS 进行 MRM 测量，能选择性的检测自来水中的溴酸根得到了符合（2012 年 9 月通知）标准的良好结果。一方面，自来水样本中有硫酸离子等的阴离子共存，通过色谱上分离，可提高自来水分析的定量精度。上述内容也可通过本次液相色谱质谱分析法（草案）中“测定用水中含有高浓度的硫酸离子时，设定从色谱柱中洗脱的分析条件”的描述。

添加了溴酸盐的自来水样本（神奈川县），其与夹杂阴离子一同测定的色谱图如图 3 所示。结果显示自来水中的硫酸根离子、氯离子、硝酸根离子、氯酸盐离子也同样得到了保留和洗脱，与溴酸盐得到良好分离。

本分析条件下，使用了混合模式色谱柱，与新检测法（草案）的示例一样，使用含 200 mmol/L 乙酸铵的水作为流动相，让硫酸根离子等从色谱柱中分离。一般情况下，将含高浓度盐的流动相导入 MS 时，仪器的保养频率可能要比正常情况下更高。因此，针对本分析条件中水系流动相的比例较高的 7~15 分钟的区间，设置为色谱柱之后的流路从 MS 侧切换为废液侧。由此排除含有高浓度盐的流动相，从维护层面上提升了耐用性。

在本报告的使用混合模式色谱柱进行的分析法研究中，与“应用新闻 C144”介绍的使用阴离子交换柱的分析法相同，无需对自来水样品预处理对限量值 1/10 浓度—0.001 mg/L 以下进行定量。

该分析法不像现行的离子色谱柱后衍生吸光光度法那样需要制备反应试剂，因此可以提升水质检查的效率并降低成本负担。

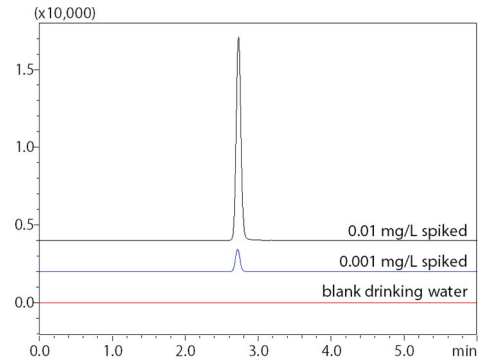


图 4. 空白自来水和添加了标准品的自来水的色谱图

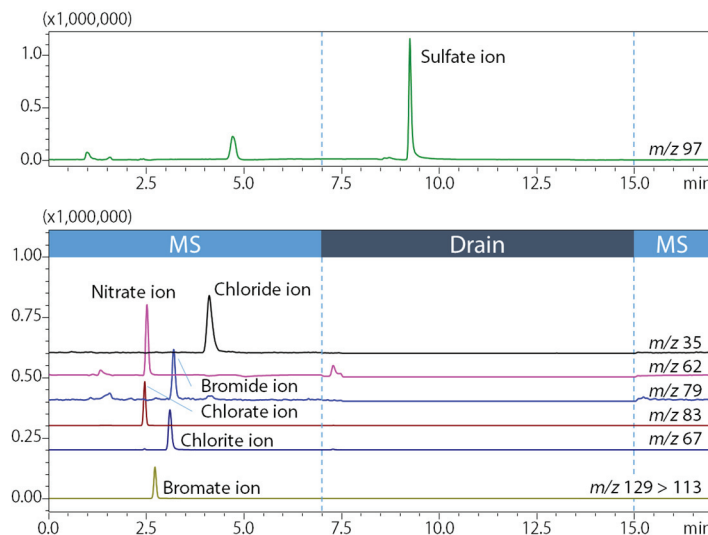


图 3. 自来水中的夹杂阴离子和溴酸根的色谱图

## ■自来水的添加回收试验

使用自来水（神奈川县）进行了溴酸盐的添加回收试验。向自来水中分别添加浓度为水质标准值的 0.01 mg/L 以及与其 1/10 浓度相当的 0.001 mg/L 的溴酸盐，进行了测量。在色谱图上未发现自来水中杂质的显著干扰（图 4）。此外，根据上述样本的分析结果计算的准确度和精密度如表 2 所示。所有的添加浓度均符合方法学评价指南要求

表 2 溴酸盐的添加回收试验结果 (n=5)

Spiked Conc. mg/L	Accuracy %	Precision %RSD
0.01	92.4	2.0
0.001	86.5	5.5



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2017 年 1 月