

IC-MS/MS 法测定饮用水中高氯酸盐、溴酸盐含量

LCMS-047

摘要: 本文使用岛津离子色谱串联三重四极杆质谱建立了饮用水中高氯酸盐、溴酸盐的检测方法。实验结果表明,在 0.2-100 ng/mL 浓度范围内,方法线性良好,校准曲线相关系数大于 0.999,各校准点准确度在 93.0-106.4% 之间。0.5 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次,峰面积的相对标准偏差小于 2.74%,方法精密度良好。0.5 ng/mL、50 ng/mL 不同浓度加标回收率在 94.3~103.6% 之间,相对标准偏差 < 1.39%。该方法简单、方便、准确,适用于饮用水中的高氯酸盐、溴酸盐的检测。

关键词: IC-MS/MS 饮用水 高氯酸盐 溴酸盐

技术特点:

- ❖ 离子色谱 - 质谱联用定性定量准确,可降低基质干扰,排除假阳性结果。
- ❖ 离子色谱 - 质谱联用灵敏度高,溴酸根,高氯酸根定量限低至 0.1 ng/mL。

溴酸根 (BrO_3^-) 是饮用水经臭氧消毒产生的一类副产物。研究表明当饮用水中 BrO_3^-

的质量浓度大于 0.05 $\mu\text{g/L}$ 时对人体有潜在的致癌作用。高氯酸盐 (ClO_4^-) 是环境中的主要无机污染物之一,广泛存在于地表水中,主要来源于军事、农业和工业,目前饮用水源地地表水占了较大的比例。高氯酸根随饮用水进入人体,对人体甲状腺的分泌有较大的影响,会导致成人新陈代谢功能紊乱、影响胎儿和婴儿神经中枢的正常生长和发育,因此,有必要建立可靠的分析方法,开展饮用水中高氯酸盐、溴酸盐的监测。

目前高氯酸盐、溴酸盐的测定方法检测方法主要

有比色法、离子色谱法、液相色谱柱后衍生法、液相色谱串联质谱法和离子色谱串联质谱法等。但目前液相色谱法的检出限不理想;离子色谱法的局限在于对测定的目标物只能依靠保留时间定性,且高含量的其他共存离子干扰测定结果;离子色谱 - 串联质谱法是近年来一种较为理想的检测方法。

本文采用离子色谱仪 HIC-ESP 串联 LCMS-8060NX 特色系统建立了饮用水中高氯酸盐、溴酸盐含量测定的方法,本方法灵敏度高、重现性好,适用于饮用水中高氯酸盐、溴酸盐的快速检测。

实验部分

1.1 仪器硬件连接及仪器配置

本实验使用离子色谱仪 HIC-ESP 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用系统,具体配置为:

系统控制器 :	CBM-20A	脱气机 :	DGU-20A ₃
输液泵 :	LC-20AD _{SP} , LC-30AD	自动进样器 :	SIL-20AC _{XR}
再生液补偿泵 :	LC-30AD	有机相补偿泵 :	LC-30AD
检测器 :	CDD-10A vp	抑制器 :	盛瀚 SHY-A-6
柱温箱 :	CTO-20AC	色谱工作站 :	LabSolutions Ver. 5.118

1.2 分析条件

离子色谱条件:

色谱柱 :	Dionex IonPac™ AS19 (250 mm × 2.0 mm I.D.)		
流动相 :	A: 去离子水 B: 100 mmol/L 氢氧化钠 C: 乙腈 D: 再生液 - 去离子水		
抑制电流 :	72 mA	有机相补偿泵流速 (泵 C) :	0.25 mL/min
再生液补偿泵流速 :	0.25 mL/min	流速 (泵 A + B) :	0.25 mL/min
柱温 :	35°C	进样量 :	10 μL
洗脱方式 :	梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 时间程序见表 1。		

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
7.00	泵	B.Conc	40
10.01	泵	B.Conc	80
18.00	泵	B.Conc	80
18.01	泵	B.Conc	20
28.00	控制器	Stop	

质谱条件:

质谱仪: LCMS-8060NX

脱溶剂管温度: 250°C

离子源: ESI, 负离子模

加热模块温度: 400°C

雾化气: 氮气 2.5 L/min

接口温度: 200°C

干燥气: 氮气 10 L/min

扫描模式: MRM

加热气: 空气 10 L/min

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	ClO ₄ ⁻	7601-90-3	98.90	82.85*	10.0	37.0	10.0
				66.95	11.0	54.0	15.0
2	BrO ₃ ⁻	7758-01-2	126.90	111.00*	22.0	22.0	20.0
				113.00	10.0	23.0	20.0

注: * 表示定量离子; 4.0-8.5 min、17.5-21.0 进质谱, 其余时间切废液

1.3 标准品溶液制备

精密量取 ClO₄⁻, BrO₃⁻ 标准品适量, 用纯化水逐级稀释, 配制成浓度均为 0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 的混标标准工作溶液。

1.4 样品前处理

取水样, 经 0.22 μm 滤膜过滤, 上机测定。

■ 结果与讨论

2.1 MRM 色谱图

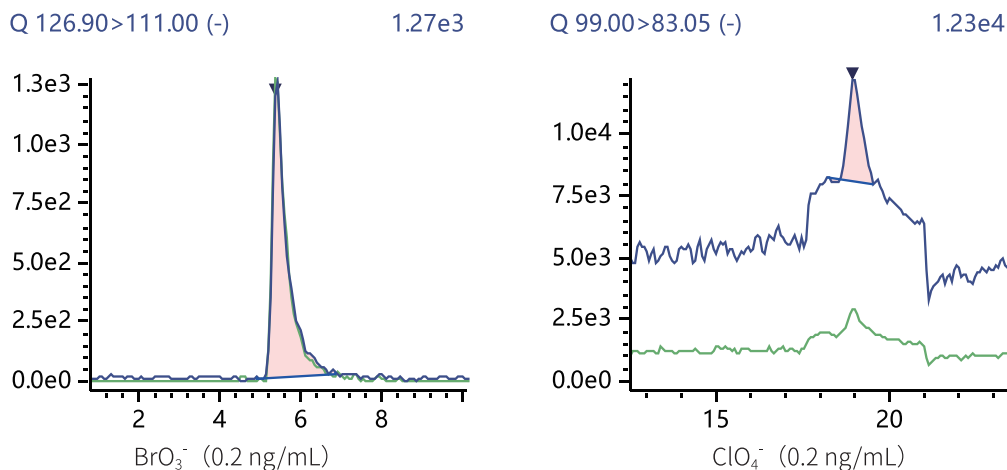


图 1 标准溶液 MRM 色谱图

2.2 校准曲线、检出限及定量限

按“1.2 分析条件”进行测定，使用外标法定量。校准曲线如图 2 所示。所得校准曲线相关系数大于 0.999，各校准点准确度在 93.0-106.4% 之间，Labsolutions 软件依据信噪比自动计算检出限 (S/N=3) 及定量限 (S/N=10)。线性方程、检出限及定量限结果见表 3。

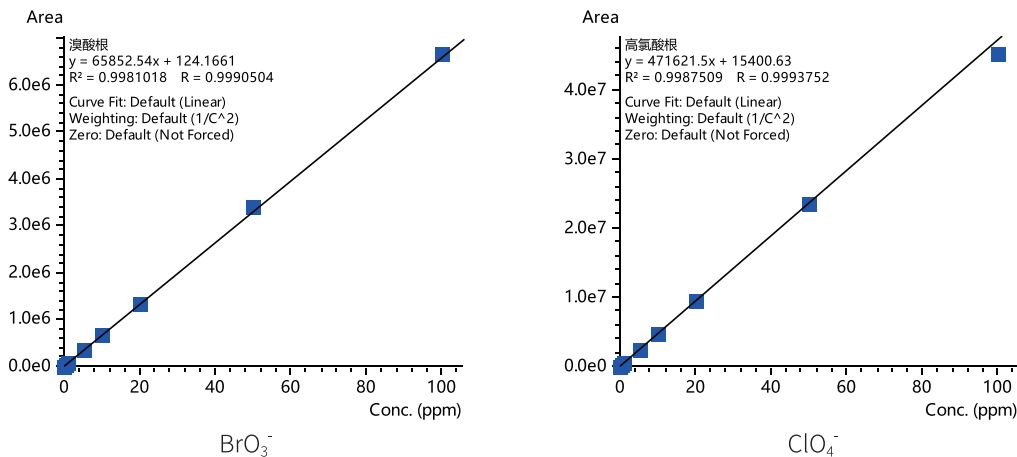


图 2 BrO₃⁻、ClO₄⁻ 校准曲线信息

表 3 线性方程、检出限及定量限

目标物	校准曲线	相关系数 R	准确度 %	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
BrO ₃ ⁻	Y = (65852.5)X + (124.166)	0.999	93.0-103.9	0.03	0.10
ClO ₄ ⁻	Y = (471622)X + (15400.6)	0.999	95.5-106.4	0.03	0.10

2.3 重复性考察

0.5 ng/mL 的标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，测定结果见表 4。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

目标物	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
BrO ₃ ⁻	0.29	2.74
ClO ₄ ⁻	0.07	1.55

2.4 实际样品测定及回收率考察

取自来水样 1 mL，按照“1.4 样品前处理”方法处理及“1.2 分析条件”进行测定。取样品，加入低、高浓度的 ClO₄⁻、BrO₃⁻ 标准储备液，每个浓度平行三份。按照“1.4 样品前处理”方法处理上机分析，并计算回收率，不同加标浓度下，ClO₄⁻ 的加标回收率在 100.9-102.7% 之间，BrO₃⁻ 的加标回收率在 94.3~103.6% 之间。

表 5 样品测定结果及加标回收率结果 (n=3)

目标物	样品浓度 (ng/mL)	加标浓度 (ng/mL)	加标回收率 (%)	加标回收率 RSD (%)
BrO ₃ ⁻	0.280	0.2	100.9	1.32
		50	102.7	0.68
ClO ₄ ⁻	1.598	0.2	103.6	1.39
		50	94.3	0.73

■ 结论

本文采用离子色谱仪 HIC-ESP 串联 LCMS-8060NX 系统建立了饮用水中高氯酸盐、溴酸盐含量测定的方法，实验结果表明，在 0.2-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，校准曲线相关系数大于 0.999，各校准点准确度在 93.0-106.4% 之间。0.5 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次，峰面积的相对标准偏差小于 2.74%，方法精密度良好。0.5 ng/mL、50 ng/mL 不同浓度加标回收率在 94.3~103.6% 之间，相对标准偏差 < 1.39%。该方法灵敏，准确，抗假阳性能力强，可为饮用水中溴酸盐、高氯酸盐的测定提供参考。