

三重四极杆快速检测水中的尿素

LCMSMS-026

摘要： 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测水中尿素的方法。尿素在 18.5 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数在 0.999 以上；对 200 $\mu\text{g/L}$ 的尿素标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.0337% 和 3.148%，系统精密度良好。该方法可用于水中尿素的快速检测。

关键词： 水质污染 尿素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

半导体制造使用的纯水中经常发现较低含量的尿素。尿素的存在会改变晶片上光致抗蚀剂的光化学性质，对蚀刻过程产生干扰。因此，需对纯水中的尿素进行监测。目前报道的尿素检测方法以液相色谱法为主，此种方法灵敏度不足 (ppm 水平的检测)，无法满足低含量尿素的检测需求。本文使用高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪，建立快速检测纯水中低含量尿素的方法。

分析仪器：LCMS-8030
离子源：ESI(+)
离子源接口电压：4.5 kV
雾化气：氮气 3.0 L/min
干燥气：氮气 15 L/min
碰撞气：氩气
脱溶剂管温度：250°C
加热模块温度：400°C
扫描模式：多反应监测 (MRM)
驻留时间：100 ms
延迟时间：3 ms
MRM 参数：见表 1

实验部分

1.1 仪器

LC-30A 系统，包括 LC-30AD \times 2(输液泵)，SIL-30AC (自动进样器)，CTO-30A (柱温箱)，CBM-20A(系统控制器)，DGU-20A₃(在线脱气机)，LCMS-8030 (三重四极杆质谱) 和 LabSolutions(工作站)。

1.2 实验条件

液相色谱条件

色谱柱：Inertsil HILIC

(2.1 mm I.D. \times 150 mm L., 3 μm)

流动相：A - 0.2% 甲酸水；B - 甲醇

流速：0.2 mL/min

进样体积：5 μL

柱温：40°C

洗脱方式：等度洗脱 A:B=30:70

质谱条件

表1 尿素的MRM检测参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	尿素	61.10	43.90*	-10.0	-20.0	-17.0
			18.05	-10.0	-10.0	-18.0

*为定量离子

1.3 标准溶液制备

用甲醇配制浓度为 1850 $\mu\text{g/L}$ 的标准储备液，使用甲醇稀释为 18.5, 185, 370 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。

结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

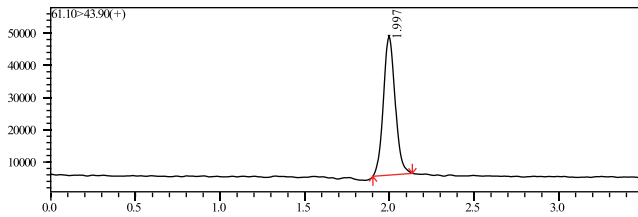
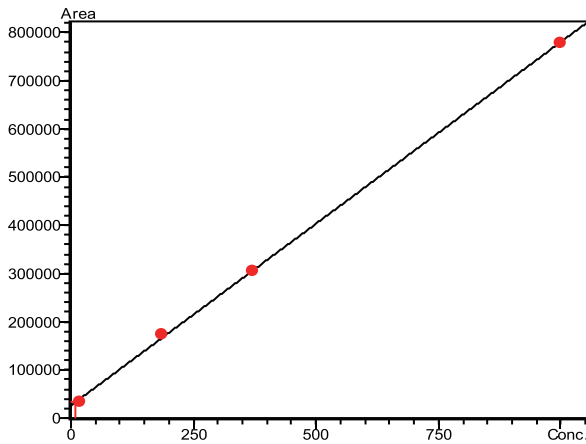


图1 尿素的MRM色谱图

2.2 线性关系

将浓度为分别 18.5, 185, 370 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如下图所示; 所得校准曲线线性关系良好, 线性方程及相关系数如图 2 所示。


 图2 尿素校准曲线视图、线性方程及相关系数
 $Y = (754.930)X + (26037.0); R^2=0.9996$

2.3 精密度实验

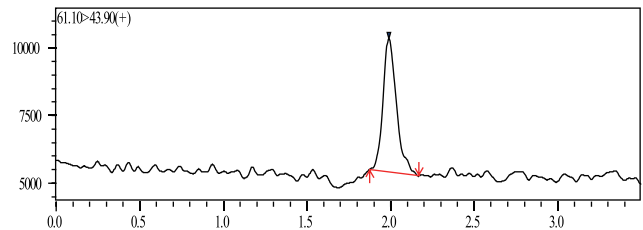
对 200 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液连续测定 6 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 2 所示。结果显示: 200 $\mu\text{g/L}$ 标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 0.0337% 和 3.148% 之间, 仪器精密度良好。

 表2 1000 $\mu\text{g/L}$ 尿素标准溶液保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

#	Ret. Time	Area
1	1.997	208,158
2	1.997	204,383
3	1.997	216,622
4	1.999	222,879
5	1.998	217,364
6	1.997	216,033
Average	1.997	214,240
%RSD	0.0337	3.148

2.4 空白基质加标实验

在空白水样中添加尿素标样, 配制 50 $\mu\text{g/L}$ 的样品。通过 LabSolutions 软件计算信噪比、水中尿素 (50 $\mu\text{g/L}$) 的信噪比为 40.2。


 图3 空白水样加标(50 $\mu\text{g/L}$)MRM色谱图

结论

建立了使用超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定水中尿素的方法。该方法分析速度快, 精密度良好, 可应用于水中低含量尿素的检测。