

LC/MS/MS 法分析自来水中的溴酸盐

Analysis of Bromic acid in tap water by LC/MS/MS

溴酸盐是自来水的消毒副产物之一，因其具有致癌性，在日本已被指定为水质标准检测项目（检测限：10 µg/L）。根据日本厚生劳动省公告第 261 号附表第 18 条，溴酸盐的检测方法采用“离子色谱-柱后吸光光度法”，但是，该方法被指出存在需要使用高浓度硫酸、装置结构复杂、检测灵敏度低等问题。2016 年 12 月，日本厚生劳动省在公告中追加了附表第 18 条方法 2，把“液相色谱-质谱联用法”指定为溴酸盐的分析方法（2017 年 4 月 1 日起开始适用）。

中国相关的标准是 2007 年 7 月 1 日开始执行的《GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》。采用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中的溴酸盐。

本报告中，采用了一种兼具离子交换作用和亲水性相互作用的分离模式，对溴酸盐以及同为自来水消毒副产物的氯酸（检测限：600 µg/L）、氯乙酸（MCAA、检测限：20 µg/L）、二氯乙酸（DCAA、检测限：30 µg/L）以及三氯乙酸（TCAA、检测限：30 µg/L）进行同时分析的实例进行介绍。

分析条件如表 1 所示。分析柱使用了强阴离子交换柱。洗脱液使用乙酸铵水溶液/乙腈混合溶剂，通过盐浓度以及有机溶剂梯度洗脱对各种分析物进行分离。在 SRM 模式下检测出含氧酸和卤乙酸，在 SIM 模式下检测出自来水中的杂质成分——4 种无机离子。

各标准物质的色图谱如图 1 所示。自来水中含有的高浓度氯离子和硫酸根，洗脱时间长，因此不易引起对分析对象的离子抑制效应。此外，溴离子在氯乙酸附近洗脱，在自来水中的浓度较低，故认为其对氯乙酸定量的影响较小。

表 2 所示为校准曲线的浓度范围、重现性以及 IDL。经确认，所有分析物在 0.1~10 µg/L 的浓度范围内，呈良好的线性关系，相关系数为 $r^2=0.996$ 以上，即使浓度低于检测限的 1/100 也可被检出。

表 1 分析条件

Column : TSKgel SuperIC-Anion HS (2.0 mmI.D. × 100 mm, 3.5 µm)				
Eluent : A : 200 mmol/L CH ₃ COONH ₄				
B : CH ₃ CN				
Gradient : B conc.(0 min) 95 % → (10-11 min) 60 % → (11.1-20 min) 95 %				
Flow rate : 0.3 mL/min				
Column temp. : 40 °C				
Injection volume : 2 µL				
Instrument : TripleTOF5600+ (SCIEX)				
Ionization : ESI				
Polarity : Negative				
Temperature : 500 °C				
m/z :	BrO ₃	127 / 111	Cl	35
	ClO ₃	83 / 67	SO ₄	96
	MCAA	93 / 35	NO ₃	62
	DCAA	127 / 83	Br	79
	TCAA	161 / 117		

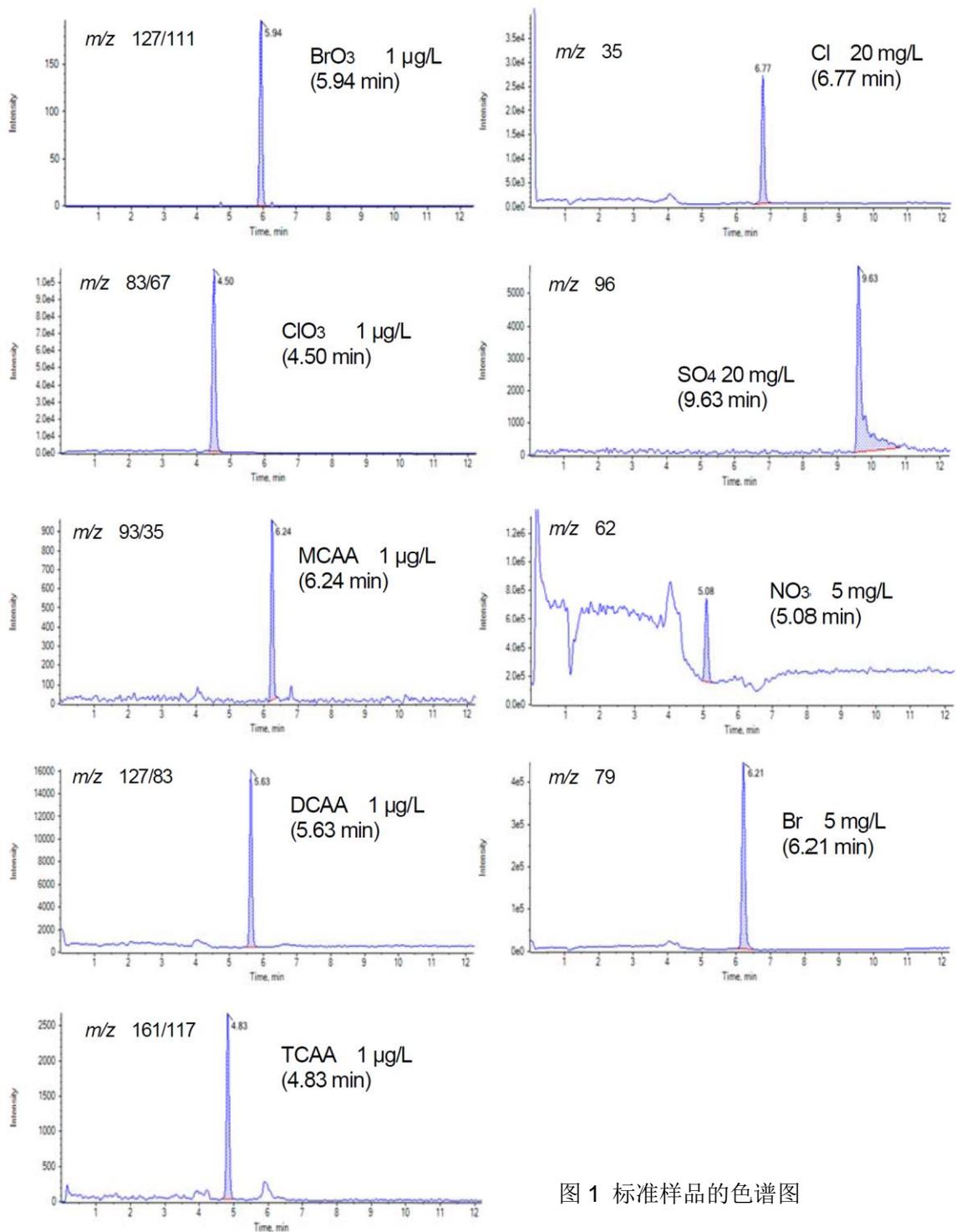


图 1 标准样品的色谱图

表 2 校准曲线的浓度范围、重现性以及装置检测下限

Analytes	Calibration curve		0.5 µg/L	IDL (µg/L)
	Range (µg/L)	r^2	RSD (n=5)	
BrO ₃	0.1-10	0.996	1.7	0.003
ClO ₃	0.1-10	0.998	1.2	0.008
MCAA	0.1-10	0.998	2.5	0.03
DCAA	0.1-10	0.997	2.4	0.01
TCAA	0.1-10	0.998	2.2	0.01

自来水的分析谱图如图 2 所示。在 1L 自来水中加入 1mL 乙二胺制得的水溶液作为检测样品，然后在氯酸测定中用纯水稀释 100 倍后再进行测定。对加标的自来水样品进行测定（添加浓度：溴酸盐 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、氯酸 50 $\mu\text{g/L}$ ）考察回收率和重现性，其结果如表 3 所示。

在此次测定的自来水中，检测到溴酸盐 0.37 $\mu\text{g/L}$ 、氯酸 50.5 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率为 97~105%，变异系数（RSD、n=5）均在 3.0% 以下，杂质离子（氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子）未对其产生影响。

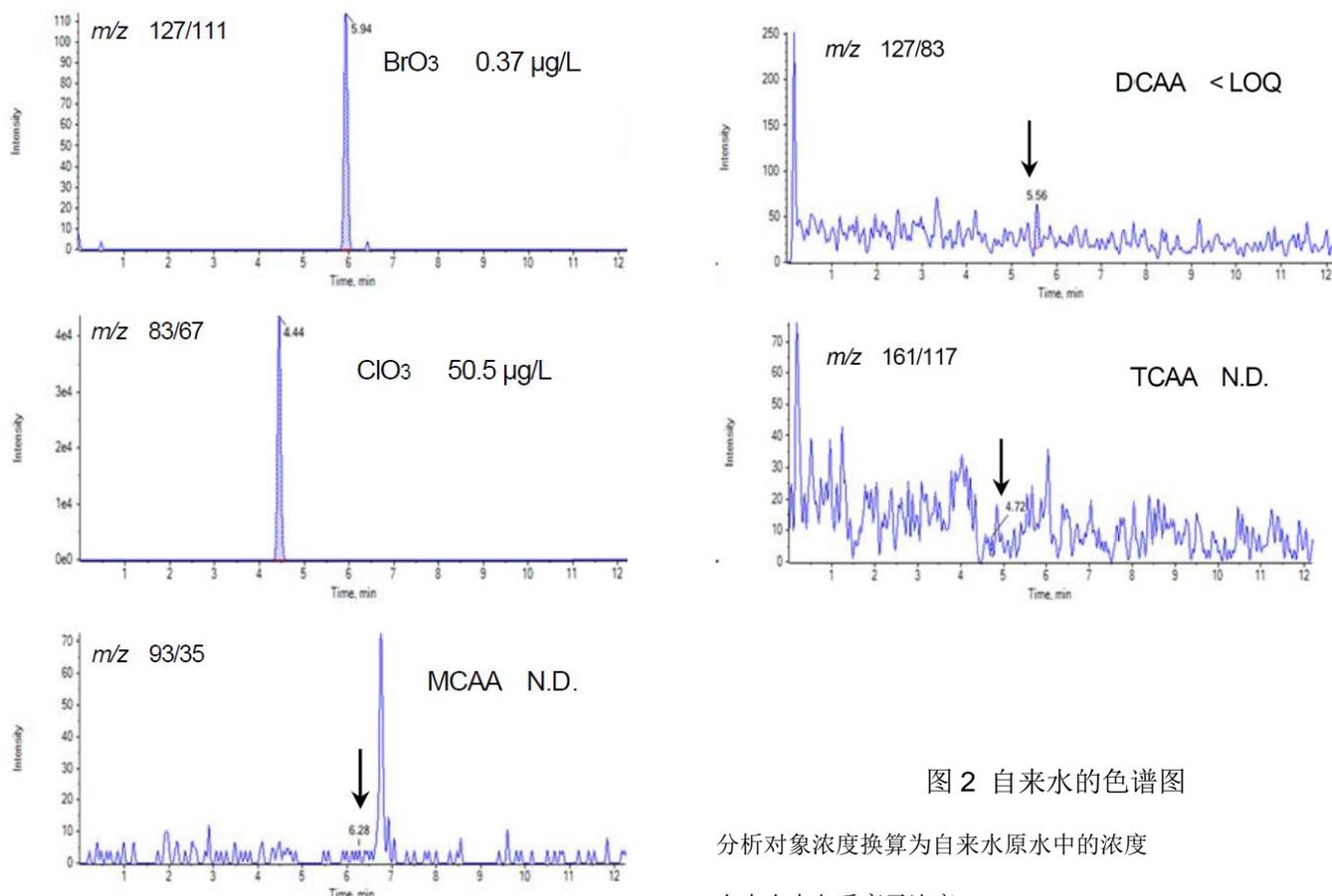


图 2 自来水的色谱图

分析对象浓度换算为自来水原水中的浓度

自来水中杂质离子浓度：

氯离子 11.0 mg/L 硫酸根离子 12.7 mg/L 硝酸离子 1.5 mg/L

表 3 自来水的加标试验结果

Analytes	Tap water ($\mu\text{g/L}$)	Concentration spiked in tap water ($\mu\text{g/L}$)	Tap water spiked analytes ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)	RSD (% , n=5)
BrO ₃	0.37	1	1.38	101	2.1
ClO ₃	50.5	50	103	105	1.4
MCAA	N.D	1	0.99	99	2.7
DCAA	N.D	1	1.02	102	2.5
TCAA	N.D	1	0.97	97	2.3