

# UYGULAMA NOTU

Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometre

M014

## LC-MSMS ile Sularda (İçme / Kullanma ve Doğal Mineralli Sular) Bromat İyonu Tayini

### HAZIRLAYAN

Dr. Engin BAYRAM  
Ant Teknik Cihazlar Ltd. Şti.

**KONU:**

İçme, kullanma ve doğal kaynak (mineralli) sularında Bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ) iyonunun LCMSMS sistemi ile tayini.

**ÇALIŞMANIN AMACI:**

İçme ve kullanma sularında Bromat iyonu analizi, iyon kromatografi yöntemi ile normal şartlar altında sorunsuz olarak gerçekleştirilmektedir. Ancak yüksek oranda mineral içeren doğal mineralli sularda özellikle Klorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) ve klorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) iyonlarına ait pikler bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ) anyonuna ait piki interfere etmekte ve tayinini olanaksız kılmaktadır.

LC-MSMS ise, yöntemin doğasına bağlı olarak sahip olduğu yüksek seçicilik ve hassasiyet sayesinde bu interferanslardan bağımsız olarak ilgili anyonun nicel analizini mümkün kılmaktadır.

**METOD ve MATERYALLER:**

Çalışma Shimadzu marka LCMS-8040 model LC-MSMS sistemi ile yapılmıştır.

**Kullanılan Standart Türleri:**

Analitik saflıkta  $\text{BrO}_3^-$  anyon standardı kullanılmıştır.

**Ekstraksiyon Yöntemi:**

Standard ve su numuneler asetonitril (HPLC Grade) ile seyreltilir (1/10, v/v), şırınga ucu filtereden (0.22µm PTFE) süzülerek sisteme enjekte edilir.

**Hesaplama:** Numune değerlendirmesi ilk olarak kalitatif (kütle spektrumları ve standard alıkonma zamanları referans alınır) olarak, ardından dış standart metoduyla (seyrelme ve numune miktarı dikkate alınarak) kantitatif olarak tayini gerçekleştirilir.

**ANALİTİK KOŞULLAR:**

---

Mobil Faz A	Asetonitril (100%)
Mobil Faz B	Su (50mM Amonyum Format içeren)
Gradient Modu	İzokratik (MPA:MPB, 85:15, v/v)
Kolon	HILIC mode, 150X3.0mm, 3µm

---

---

Cihaz	: Shimadzu LCMS-8040	Akış Hızı(1.D)	: 0,3 mL/dk
Kolon Fırın Sıcaklığı	: 40 °C	Süre	: 8,0 dk
Enjeksiyon Hacmi	: 50 µL		

---

## MS Koşulları :

Instrument Parameters View  Normal  Advanced End Time: 8.00 min

MS Interface Data Acquisition LC Time Prog. Pump Column Oven Controller Autosampler AutoPurge

Positive  Negative End Time: 8,000 min  MS Program Edit Valve and MS Program...

MRM(-) Product Ion Scan(-) Precursor Ion Scan(-) Neutral Loss Scan(-) SIM(-) Scan(-)

CID Gas CID Gas... Attenuation... Loop Time...

Type	Event#	+/-	Compound Name	m/z	Time (0,000 min - 8,000 min)
MRM	1	-	BrO3(mrm-)	129,10>129,10	

Instrument Parameters View  Normal  Advanced End Time: 8.00 min

MS Interface Data Acquisition LC Time Prog. Pump Column Oven Controller Autosampler AutoPurge

MRM Acq. Time: 0 - 8 min Compound Name: BrO3(mrm-)

Ch	Precursor m/z	Product m/z	Dwell Time (msec)	Q1 Pre Bias(V)	CE	Q3 Pre Bias(V)
Ch1	129,10	129,10	497,0	13,0	17,0	23,0
Ch2						
Ch3						
Ch4						

Event Time: 0,500 sec Q1 Resolution: High Q3 Resolution: High Advanced Settings...

## SONUÇLAR ve GÖRÜŞLER

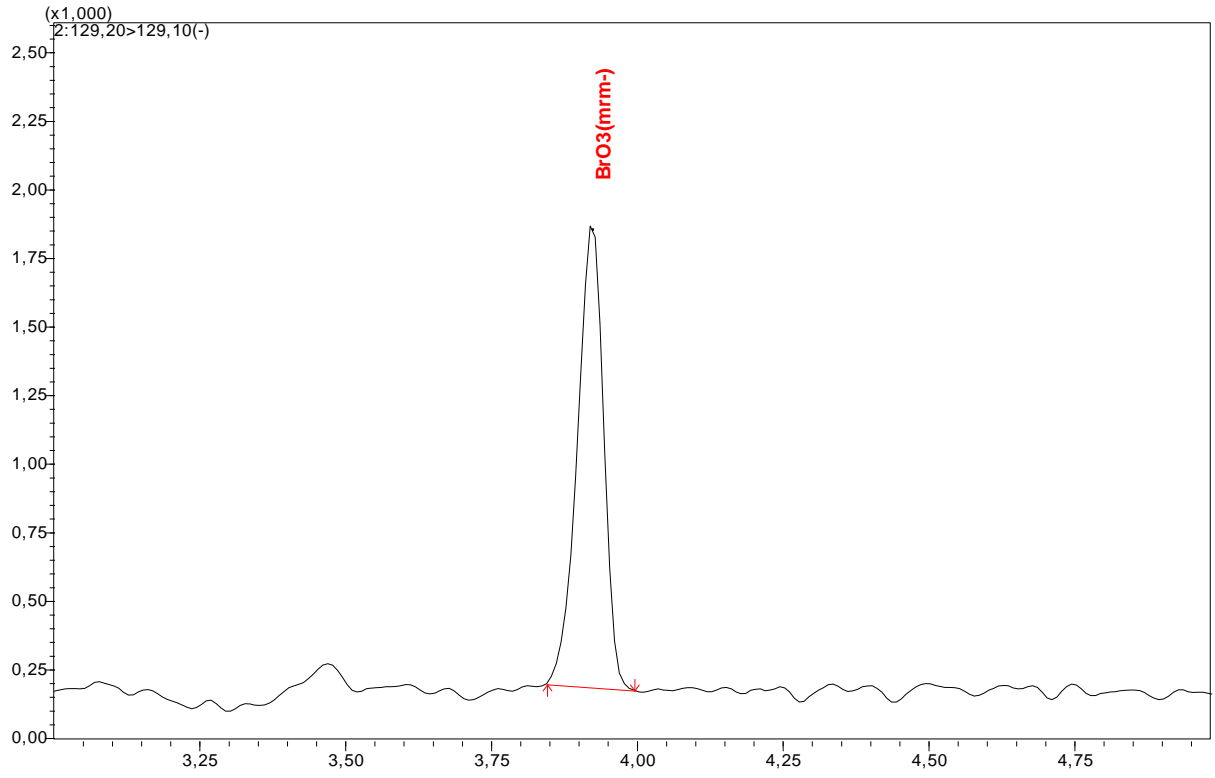
Bromat iyonunun klasik ters faz kolonlarında analizi mümkün olmamakla beraber (tekrarlanabilir bir alıkonma sağlanamamaktadır) HILIC modda çalışmayı gerçekleştirerek bu sorunu aşmak mümkündür.

Bromat iyonunun, normal şartlarda, CID (Collision Induced Dissociation) yöntemi ile herhangi bir ürün iyonu (fragment/product ion) elde edilemez.

Bu çalışmada MRM (Multiple Reaction Monitoring) modunda Çarpışma Hücresi (CID Cell) ve Q3 kullanılarak zemin gürültüsünün (Background/Baseline) düşmesi sağlanmış, buna bağlı olarak artan hassasiyet sayesinde, düşük derişimlerdeki ( $\leq 0,2\mu\text{g/L}$ ) Bromat anyonunun analizi mümkün olmuştur.

## Kromatogramlar

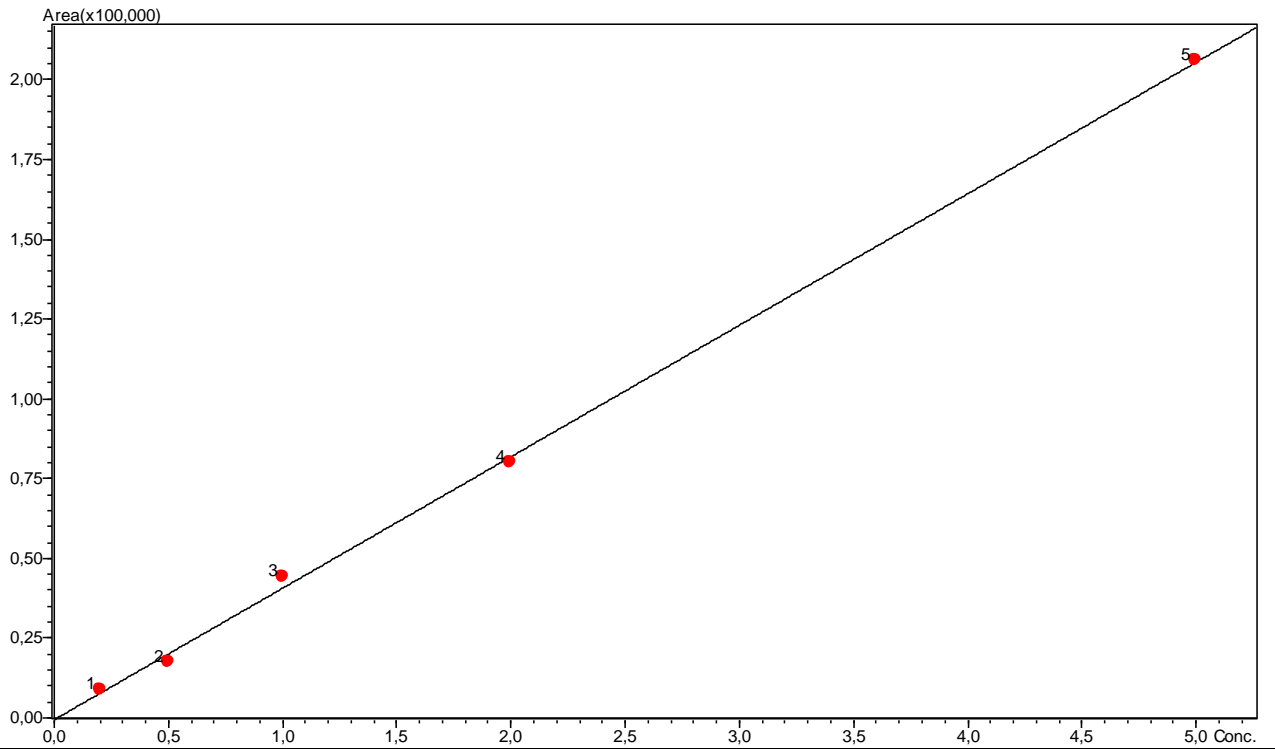
### 1. BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> Standardı LC-MSMS kromatogramı (0,2ug/L)



### 2. Kalibrasyon Eğrisi

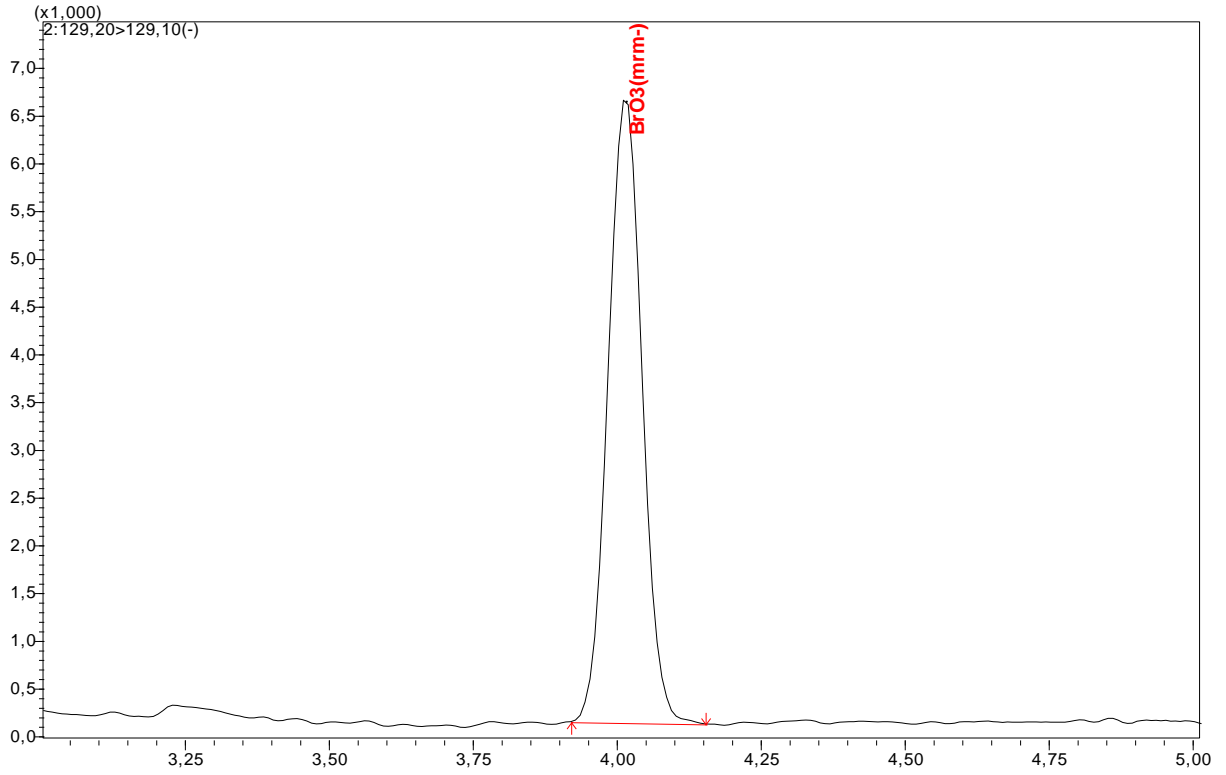
BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MRM Trans.: 129.1>129.1

$r^2=0.999$

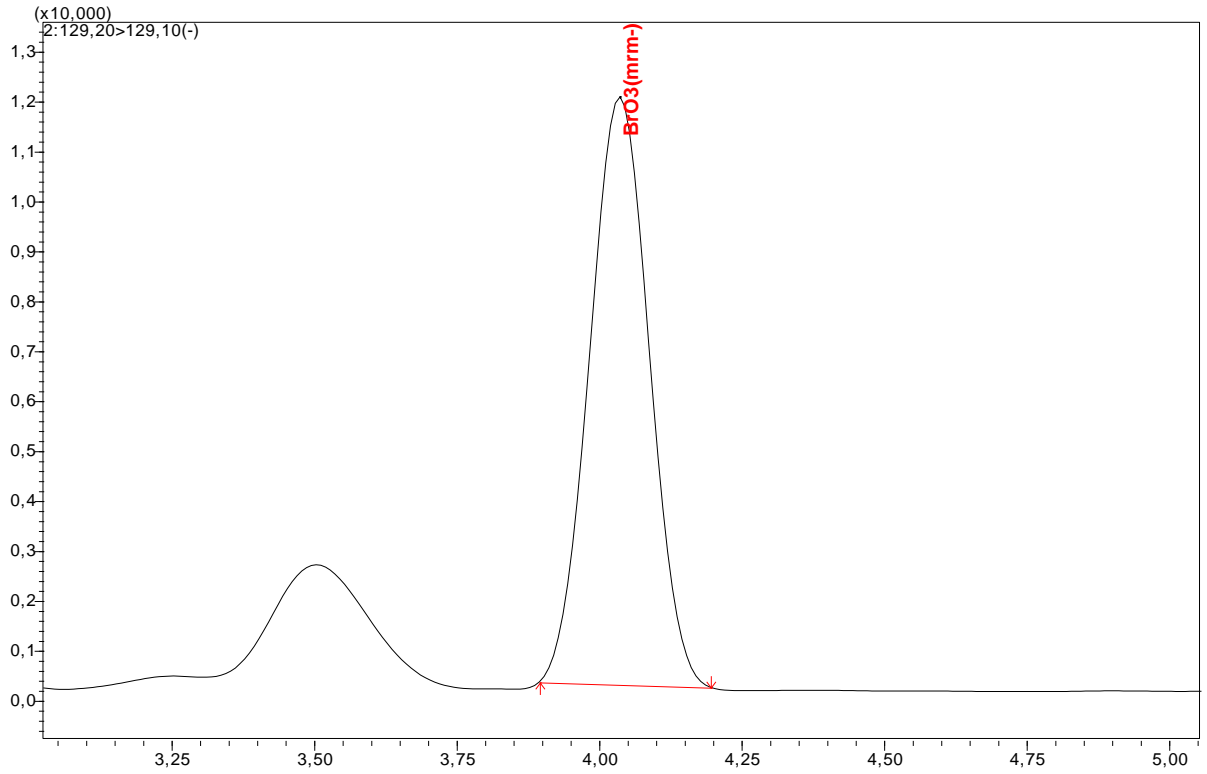


### 3. Gerçek numune kromatogramları

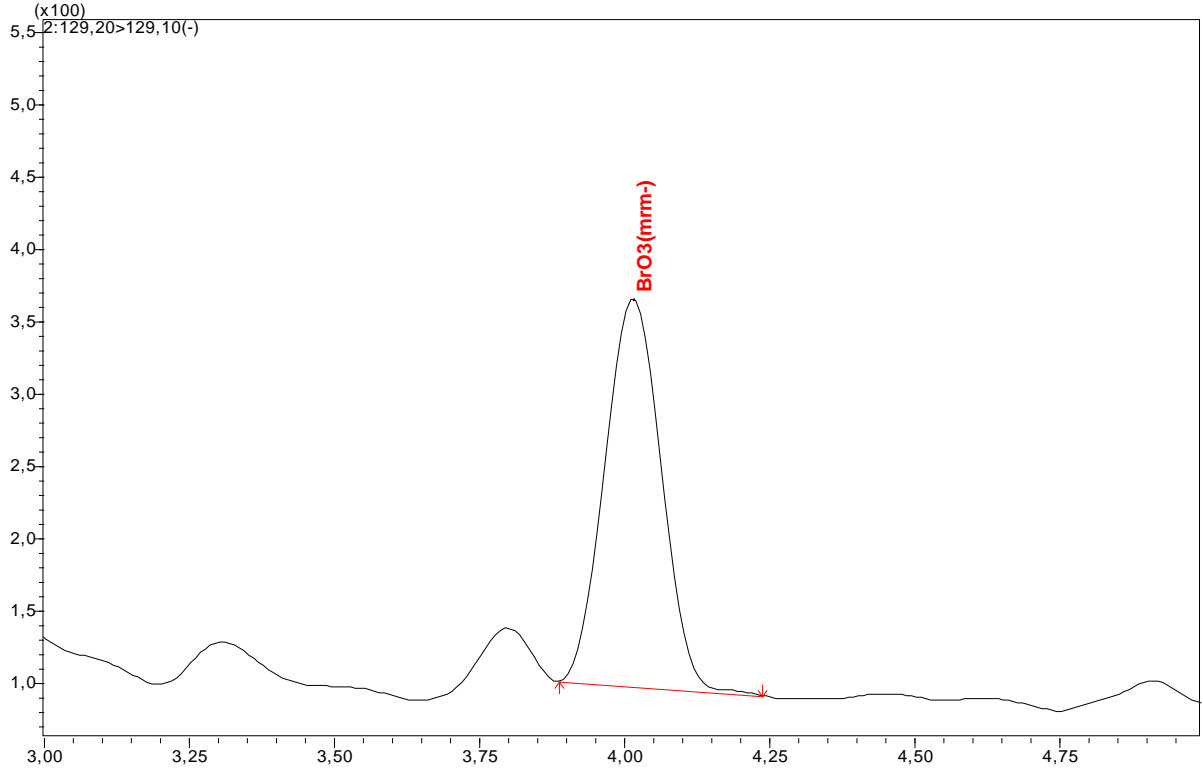
#### 3.1. Doğal Mineralli Su-1 (0,946ug/L $\text{BrO}_3^-$ içeren) Numunesi



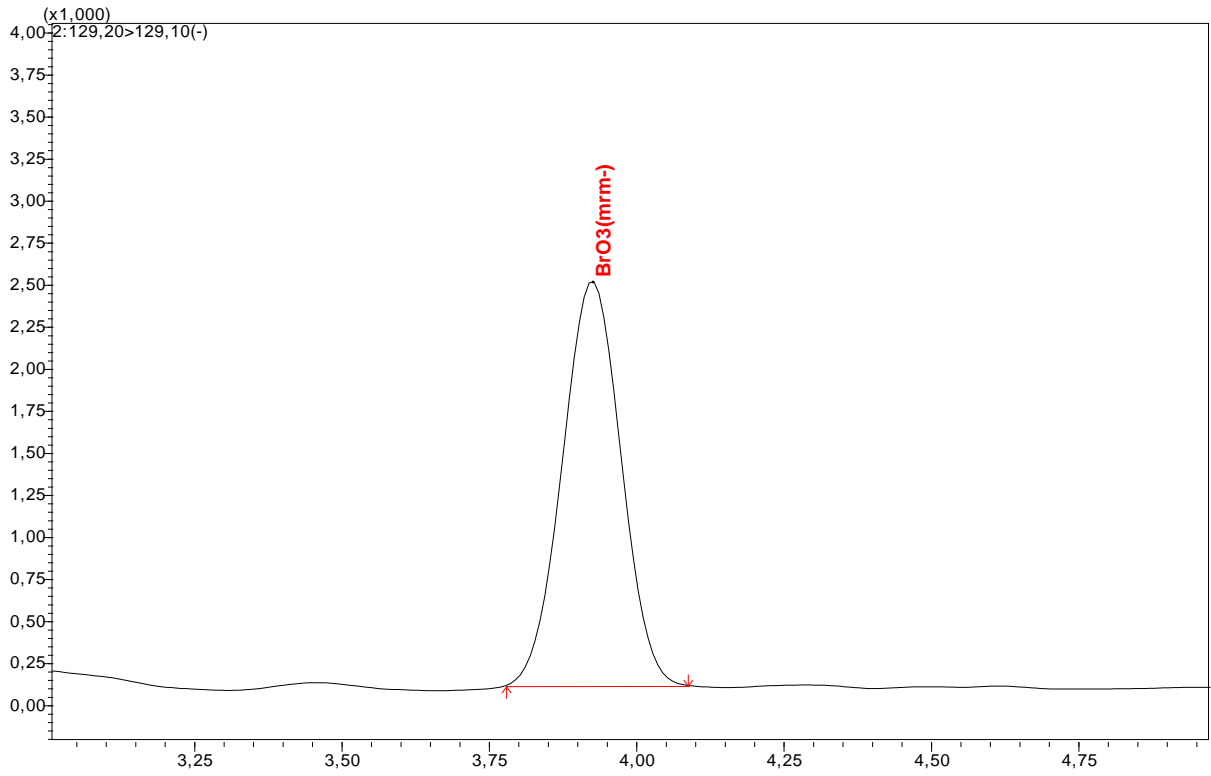
#### 3.2. Doğal Mineralli Su-2 (3,0ug/L $\text{BrO}_3^-$ içeren) numunesi



#### 3.3. İçme suyu (0,1ug/L $\text{BrO}_3^-$ içeren) numunesi



#### 3.4. Dış Kalite Kontrol (Aqua Check; 6,4ug/L) numunesi



Bu Aplikasyon Notu uygulamanın gerçekleştirildiği tarihe ait bilgiler ışığında oluşturulmuştur.  
Bu yayında yer alan bilgilerin referans gösterilerek başka bir yerde kullanılması Ant Teknik'in iznine tabidir.  
Aplikasyon Notu Ant Teknik tarafından önceden bildirilmeksizin değiştirilebilir.