

HPLC/ICP-MS

作者

Kenneth R. Neubauer

Pamela A. Perrone

Wilhad M. Reuter

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

溴形态的液相色谱-等离子体质谱 先进方法

引言

溴是水体中自然存在一种物质，通常以溴离子 (Br^-) 形式存在。人们一般采用臭氧杀死饮用水细菌。臭氧分解副产物将 Br^- 转化成溴酸盐离子 (BrO_3^-)，一种致癌物。因此，需要

测定饮用水中 Br^- 和 BrO_3^- ，而非总溴含量。

我们前期工作主要通过阴离子交换柱 HPLC 分离 Br^- 和 BrO_3^- ，ICP-MS 检测形态¹。该法已被证明是可靠的，但分析每个样品需要 8 分钟。本工作聚焦于大大减少分析时间，同时探索分离几个实际水样中其它几种含溴化合物。

实验

HPLC 条件

分析采用一个珀金埃尔默的 200 型 HPLC 系统，包含一个四元泵，自动进样器（带聚丙烯瓶），真空脱气机和半导体柱温箱。分离使用一个阴离子交换柱（ZirChrom-SAX；ZirChrom 分离，Anoka, MN USA）。

分别探索了等度和梯度HPLC方法。对于样品中只含Br和BrO₃⁻，等度比梯度具有更高的样品出率；而含其它溴化物的样品，使用梯度方法。两种方法的详细条件列于表1和表2。移动相无需进行pH调节，所使用pH是指最终混合移动相。

表1. HPLC 等度方法参数

HPLC系统	珀金埃尔默200系列, 四元泵, 自动进样器, 真空脱气机, 半导体柱温箱
色谱柱	ZirChrom-SAX (3μm, 100*4.6 mm)
移动相	18mM NH ₄ OH + 3mM HNO ₃
pH	10.2
pH调节	None
流速	1.5 mL/min
柱温	50°C
注射体积	50 μL
运行时间	4分钟
总分析时间	4分钟

表2. HPLC 梯度方法参数

HPLC系统	珀金埃尔默200系列, 四元泵, 自动进样器, 真空脱气机, 半导体柱温箱
色谱柱	ZirChrom-SAX (3μm, 100*4.6 mm)
溶剂A	14 mM NH ₄ OH + 6mM HNO ₃ , pH =7.3
溶剂B	18 mM NH ₄ OH + 3mM HNO ₃ , pH =10.2
梯度步骤	2min 100%A 转成100%B 4min 100%B
重新稳定时间	5min
pH调节	None
流速	1.5 mL/min
柱温	50°C
注射体积	50 μL
运行时间	6分钟
总分析时间	11分钟

ICP-MS条件

采用ELAN DRC-2 ICP-MS (珀金埃尔默公司, 谢尔顿CT) 检测HPLC流出物。仪器条件列于表3。所有分析在标准模式下 (非反应模式) 监测Br⁺在m/z 79处。同时, 采用反应模式监测BrO⁺在m/z 95和97处。反应模式下溴的两个同位素具有相同峰位置, 表明另外峰为其它含溴化合物, 而非干扰。

标准和样品

溴离子和溴酸盐标准需每天配制, 采用18兆欧母去离子水稀释1000 mg/L储备液 (高纯标准, Charleton, SC)。

实际样品, 购于当地商店各个国家的瓶装水和直接采集自来水。除含有明显可见颗粒样品需要过滤外, 无需任何样品前处理或稀释。

软件

所有仪器控制、数据处理和分析均采用Chromera软件 (珀金埃尔默公司, 谢尔顿CT)。定量测定采用峰面积积分和外标曲线校正。校准标准溶液使用18兆欧纯水配制, 标准点浓度涵盖实际样品中形态范围, 个别样品浓度可能高于最高标准点。

表3. ICP-MS条件

仪器	珀金埃尔默ELAN DRC-2
雾化器	石英同心
雾化室	石英旋流
停留时间	250ms
分析物	标准模式- ⁷⁹ Br ⁺ 反应模式- ⁷⁹ BrO ⁺ , ⁸¹ BrO ⁺
反应气	标准模式-无 反应模式-N ₂ O=0.5
RPq	标准模式-0.25 反应模式-0.5

结果与讨论

图1给出了一个10ppb的溴酸盐和溴离子混合标准溶液谱图。两种形态完全分离，三分钟即可回到基线。图2显示了110ppb的溴酸盐和溴离子混合标准溶液的谱图。峰强度是基线两倍以上，说明低浓度也可倍检出。尽管更大的进样体积可以检测出更低浓度，但高浓度可能超过柱容量。

在建立标准溶液分离方法后，该法用于测定实际饮用水样品。为检查该法可行性，分别在四天内重复测定样品，结果列于表4。结果的变化较小说明本法强健可靠。另外，一个样品在3.75小时内分析了49次。图3显示了该结果叠加图，还给出了平均浓度和标准偏差。两个峰保留时间的相对标准偏差分别0.5和0.4。上述测试表明本方法可靠和重复性强。

图4显示除含溴酸盐和溴离子外的两个样品谱图。为证实这些峰是其它溴化合物形态而非干扰峰，这些样品同时在DRC模式下分析。研究中同时监测 BrO^+ 在 m/z 95和 m/z 97，分别代表溴的两个同位素。根据下述气相化学反应公式，在反应池中 N_2O 气体将 Br^+ 氧化成 BrO^+



$$K = 2.80 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

相对高的反应速率常数 k 表明反应发生迅速，说明其在反应池中很容易进行。

图5 显示了图4中两个样品中 BrO^+ 在 m/z 95和 m/z 97处叠加谱图。由于反应模式下两个溴同位素谱图一致，且与标准模式下 (Br^+ 79) 匹配，因此可确认额外峰位含溴化合物而非干扰。

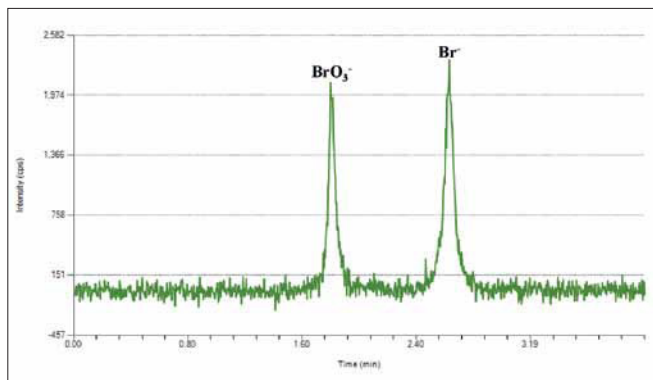


图1. 10ppb的溴化物和溴酸盐混合标准溶液谱图（等度LC方法）。

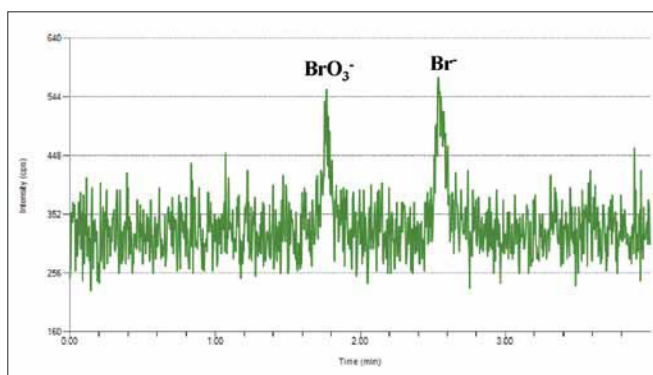


图2. 110ppb的溴化物和溴酸盐混合标准溶液谱图（等度LC方法）。

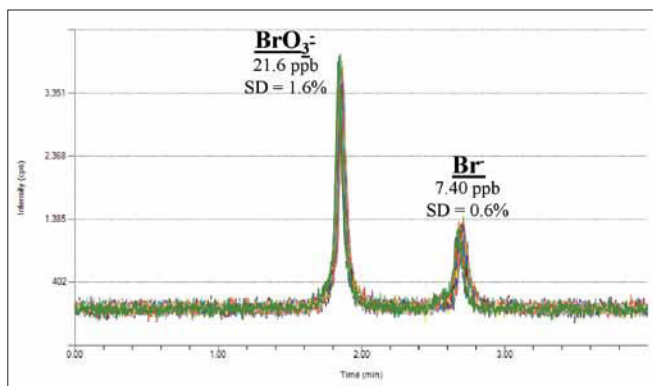


图3. 一个水样连续注射24次叠加峰（等度LC方法）。给出了每种形态的平均浓度和标准偏差。

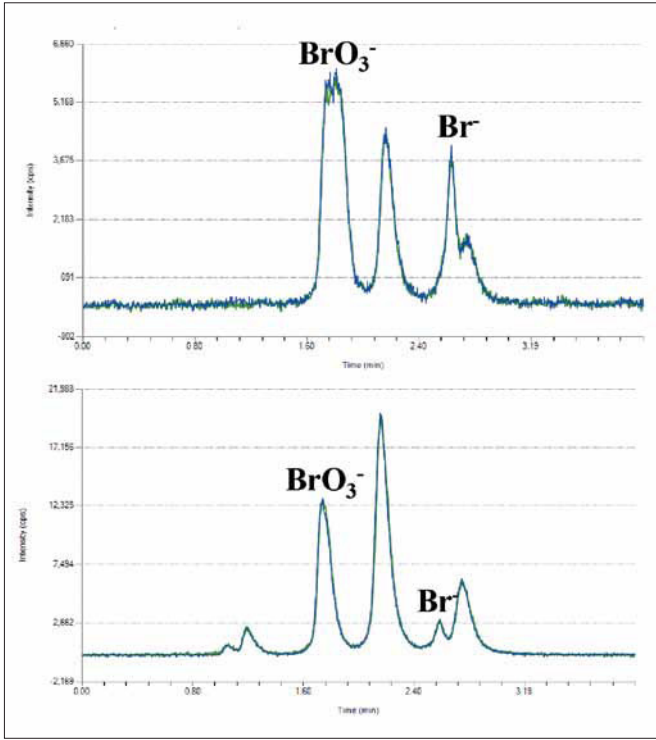


图4. 一个水样含多个峰谱图 (等度LC方法): 溴化物, 溴酸盐和未知形态。

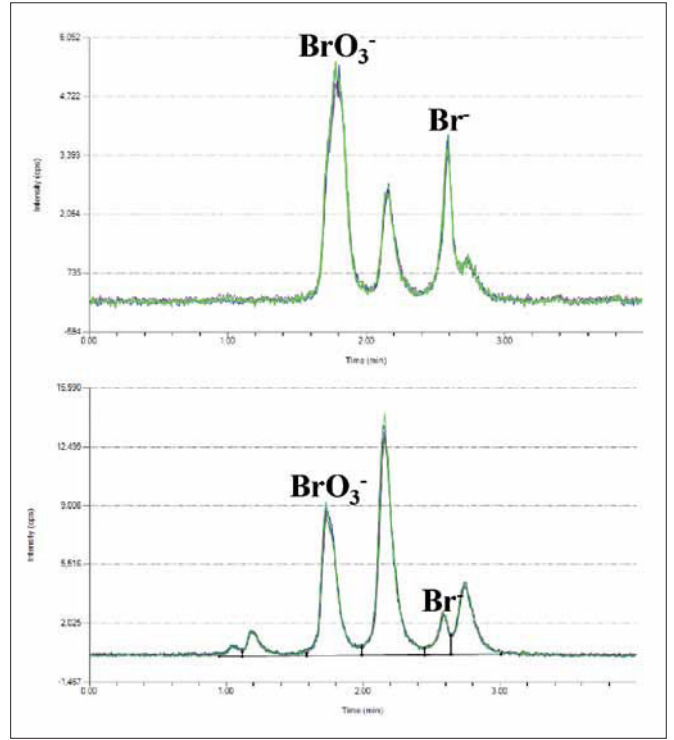


图5. 显示与图4中相同样品采用反应模式下的谱图 (等度LC方法)。每个样品两个谱图叠加: BrO_3^- 在 m/z 95和 m/z 97。

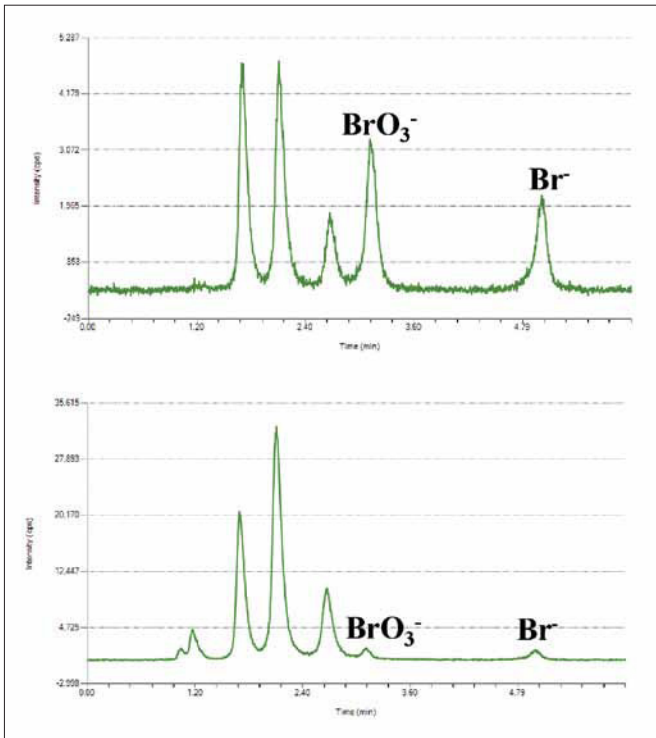


图6. 采用梯度LC方法获得图4中样品的谱图。

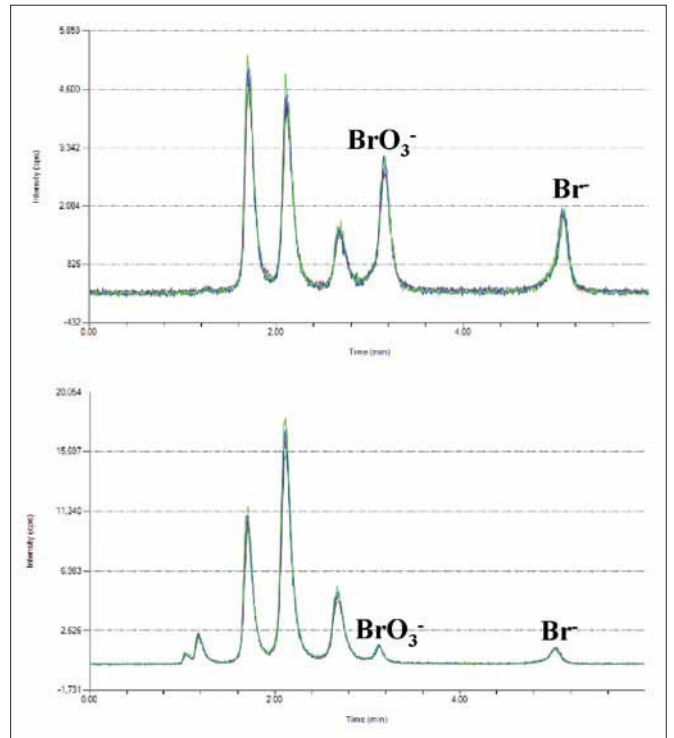


图7. 采用梯度LC方法DRC模式获得图6中样品的谱图。

一个梯度HPLC分离系统用于分离其它形态,图6显示采用HPLC梯度方法分析图4中两个水样的谱图。图6中额外峰(对比图4)正是存在其它溴化物形态,需要其它梯度分离获得实际溴酸盐浓度。进一步证实列于表7,为图6中的样品在DRC模式下梯度分离峰。表5显示了采用梯度方法水样品中溴酸盐和溴化物的定量分析结果。

当将表4等度与表5梯度的结果相比较时,发现部分水样等度方法具有更高溴酸盐浓度(泰国1和2,中国3和4)。上述原因可能是等度方法时,不完全分离未知形态与溴酸盐同时流出。尽管不完全分离导致偏高的结果,但可将等度和梯度方法结果结合,等度方法用于快速筛选,梯度方法用于溴酸盐偏高的样品。因此,两种方法采用相同柱子和移动相,相互切换简单方便。

应该指出的是,目前无更好的方法用于确定额外的溴形态。本工作通过HPLC/ICP-MS分析其它已知溴化物,并与未知溴化物的保留时间相比较。另外一种方法使用LC/MS,通过检查化合物的碎片离子进行推导。然而,相比于HPLC/ICP-MS,灵敏度低是LC/MS主要问题。

表4. 四天分别测定一个水样中溴化物和溴酸盐样品(单位ppb)

样品	第一天		第二天		第三天		第四天	
	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ⁻
澳大利亚	—	39.9	—	40.8	—	40.4	—	42.6
巴西	—	6.91	—	6.53	—	7.02	—	7.40
西班牙	—	23.0	—	22.7	—	22.4	—	22.6
泰国-1	75.2	12.5	82.9	11.3	82.3	9.74	24.4	8.35
泰国-2	83.6	—	81.1	—	78.1	—	79.3	—
泰国-3	39.5	10.2	42.8	9.21	42.1	8.79	44.3	8.43
美国-1	—	10.7	—	10.0	—	10.1	—	8.36
美国-2	—	233	—	237	—	228	—	231
中国-1	20.0	6.72	22.9	7.23	22.0	5.14	19.8	6.13
中国-2	17.2	12.4	17.2	12.6	17.0	13.4	15.0	12.8
中国-3	14.2	416	23.0	422	23.0	400	26.1	421
中国-4	99.2	13.9	124	15.4	120	43.4	113	41.5
中国-5	—	68.1	—	67.1	—	66.5	—	66.9

除中国-3和中国-5为自来水外,其它样品均为瓶装水

表5. 采用梯度HPLC法,测定水样中溴化物和溴酸盐样品(单位ppb)

样品	BrO ₃ ⁻	Br ⁻
澳大利亚	—	38.1
巴西	—	7.94
西班牙	—	23.5
泰国-1	37.4	17.3
泰国-2	76.0	—
泰国-3	3.03	9.36
美国-1	—	8.79
美国-2	—	224
中国-1	20.8	7.41
中国-2	16.1	11.9
中国-3	—	380
中国-4	14.0	11.8
中国-5	—	64.6

除中国-3和中国-5为自来水外,其它样品均为瓶装水

结论

本工作显示了一个快速、可靠方法，用于分离和测定饮用水中溴离子和溴酸盐。该法不到三分钟即可完成分离，数天内重复性良好。对于那些含有额外溴形态的水样，建立了一个梯度HPLC的方法。综上所述，等度分离步骤可作为一个快速筛选方法；然后对于一些含有额外溴形态样品采用一个长时间的梯度方法。如果测量低浓度样品，可用液相色谱自动进样器增加样品注入量。

参考文献

1. Perrone, P.A., Reuter, W.M., Neubauer, K.R., Bosnak, C.P., Hall, G.A., Grosser, Z.A, *Bromine Speciation by HPLC/ ICP-MS* (Application Note), 2005, PerkinElmer, Inc.
2. Anicich, V.G. *An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*, 2003, National Aeronautics and Space Administration.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。