

## 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 ( $\text{Br}^-$ ) 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  $\text{Br}^-$  转化成溴酸盐离子 ( $\text{BrO}_3^-$ )，一种致癌物。因此，需要

测定饮用水中  $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$ ，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  $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$ ，ICP-MS 检测形态<sup>1</sup>。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BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>，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 <sub>4</sub> OH + 3mM HNO <sub>3</sub> |
| 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 <sub>4</sub> OH + 6mM HNO <sub>3</sub> , pH =7.3  |
| 溶剂B    | 18 mM NH <sub>4</sub> OH + 3mM HNO <sub>3</sub> , pH =10.2 |
| 梯度步骤   | 2min 100%A<br>转成100%B<br>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<sup>+</sup>在m/z 79处。同时, 采用反应模式监测BrO<sup>+</sup>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- <sup>79</sup> Br <sup>+</sup><br>反应模式- <sup>79</sup> BrO <sup>+</sup> , <sup>81</sup> BrO <sup>+</sup> |
| 反应气  | 标准模式-无<br>反应模式-N <sub>2</sub> O=0.5  |
| RPq  | 标准模式-0.25<br>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 $\text{BrO}^+$ 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 $\text{N}_2\text{O}$ 气体将 $\text{Br}^+$ 氧化成 $\text{BrO}^+$



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

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 $\text{BrO}^+$ 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 ( $\text{Br}^+$  79) 匹配，因此可确认额外峰位含溴化合物而非干扰。

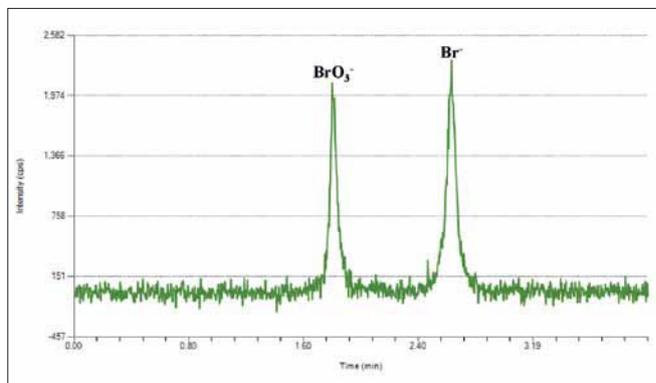


图1. 10ppb的溴化物和溴酸盐混合标准溶液谱图（等度LC方法）。

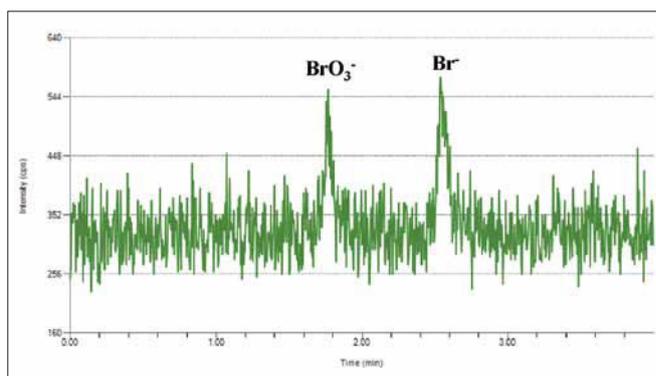


图2. 110ppb的溴化物和溴酸盐混合标准溶液谱图（等度LC方法）。

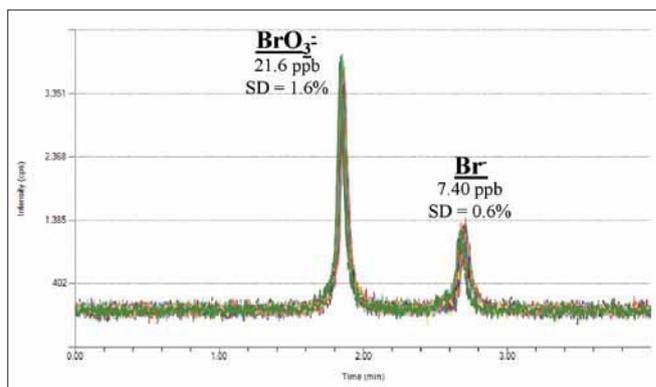


图3. 一个水样连续注射24次叠加峰（等度LC方法）。给出了每种形态的平均浓度和标准偏差。

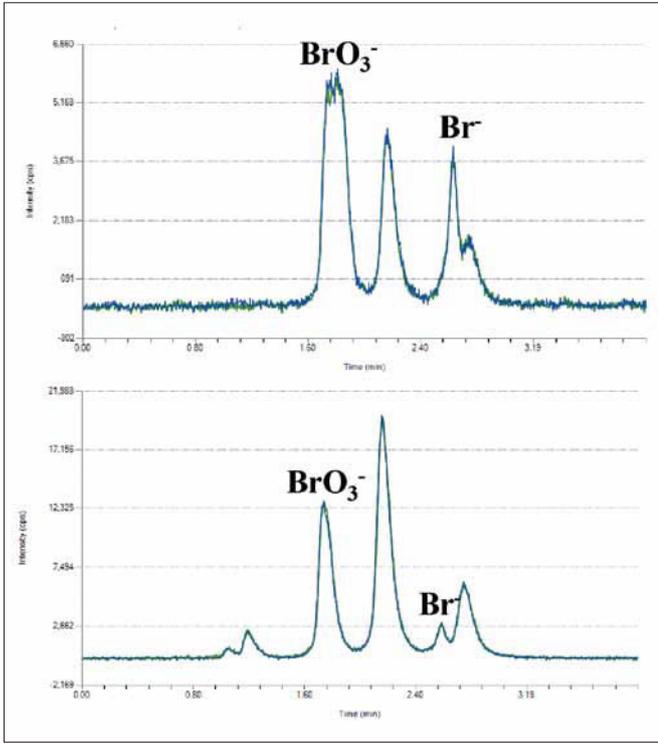


图4. 一个水样含多个峰谱图 (等度LC方法): 溴化物, 溴酸盐和未知形态。

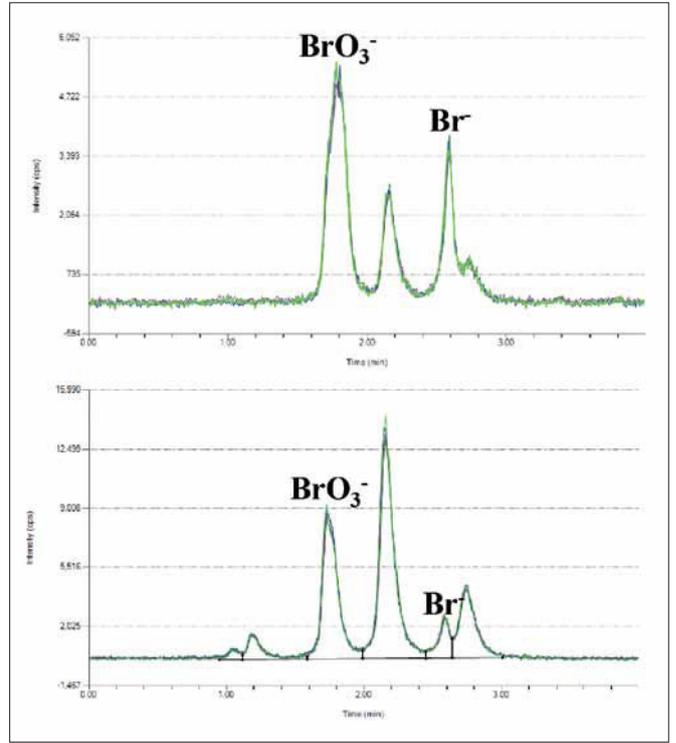


图5. 显示与图4中相同样品采用反应模式下的谱图 (等度LC方法)。每个样品两个谱图叠加:  $\text{BrO}^+$ 在 $m/z$  95和 $m/z$  97。

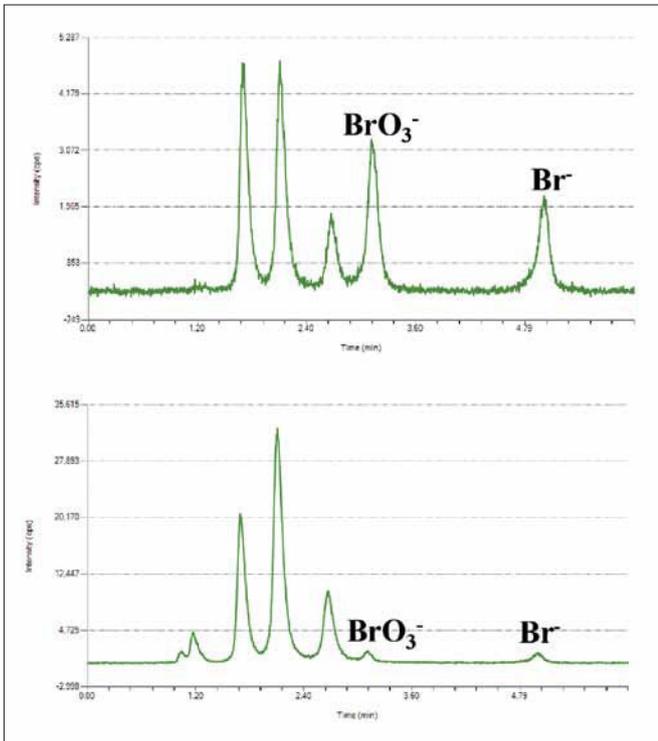


图6. 采用梯度LC方法获得图4中样品的谱图。

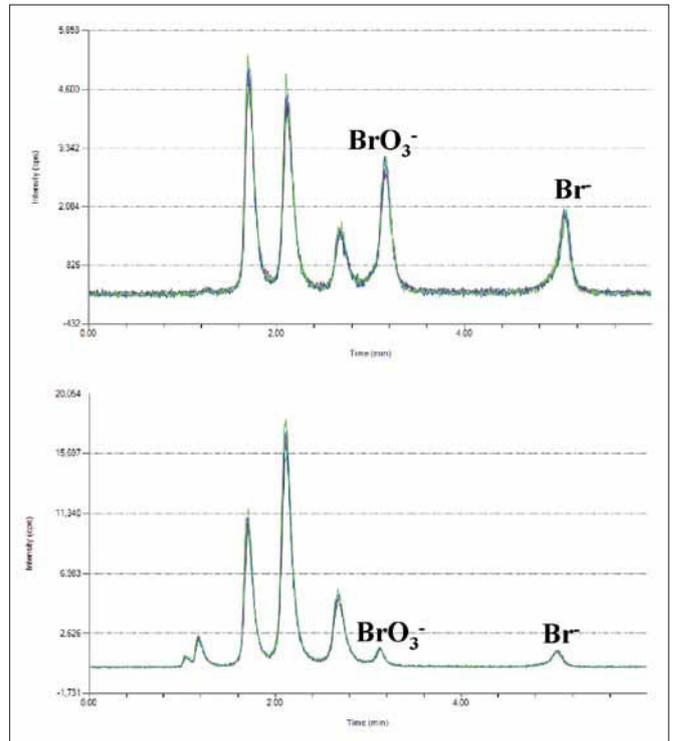


图7. 采用梯度LC方法DRC模式获得图6中样品的谱图。

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 <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> |
| 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 <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> |
|------|-------------------------------|-----------------|
| 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](http://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。