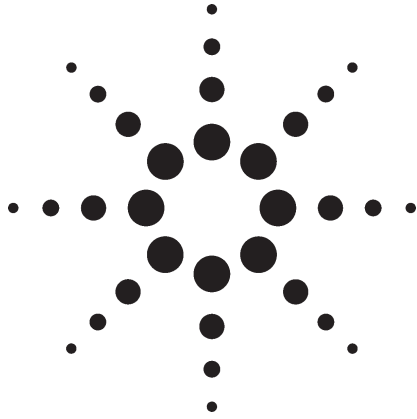


# 离子色谱 / 质谱联用分析高氯酸盐



环境分析

## 作者

Johnson Mathew\*  
US EPA Region 6  
Houston Laboratory  
10625 Fallstone Road  
Houston, TX 77099

Jay Gandhi  
Metrohm-Peak, Inc.  
12521 Gulf Freeway  
Houston, TX 77034

Joe Hedrick  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Rd.  
Wilmington, DE 19808

## 摘要

本文报道了用离子色谱 / 质谱联用 (IC/MS) 测定低 ppb 水平高氯酸阴离子的方法。IC/MS 方法是根据 EPA 方法 314 开发出来的，原方法用 IC 分离电导检测，检测范围为 1 个 ppb。IC/MS 方法在整个测定范围内不受方法 314 所述高氯酸盐回收率干扰基质的影响。在人造饮料和废水中 0.5 和 1 ppb 水平的测定回收率为 90%-105%，方法检测限 (DML) 低于 100 ppt。

## 引言

高氯酸盐常用作火箭和导弹固体燃料推进剂的氧化剂。最近，在与克罗拉多河 (CA) 相关的水源中发现有高氯酸污染物。虽然其它地方也有发现，但到目前为止加利福尼亚、内华达、亚利桑那存在广泛的污染问题。在用污染水源灌溉的谷物中也测出了高氯酸盐。

IC 用电导检测能够测定饮水和废水中高氯酸根的含量 (见 EPA 方法 314)。这个方法在饮水中 1-5 ppb 范围内是可靠的，但随着基质复杂性的增加 (如地表水和废水)，其灵敏度明显降低。由于基质和非特异性电导检测共流出物的影响，可能出现错误的阴性和阳性结果。EPA 和国家环境署希望能检测到 1-2 ppb 水平的高氯酸盐，因而需要更低的检测限 (DL)。复杂基质样品测定的可靠性也同样重要。

用质谱作为高氯酸的检测器可以达到更低的检测限 (50-100 ppt)，但却存在特殊基质对电喷雾 (ESI) 信号的抑制问题。关键是要减少抑制，确保分析物与高浓度基质完全分离，并使后者不同时进入离子源和接口。



Agilent Technologies

除了离子源内的离子抑制,对高氯酸阴离子  $m/z$  (99和101) 形成干扰的还有同重元素,可能存在少量硫酸盐同位素,它们来自离子色谱柱的有机物。因此,选择分离柱和抑制剂是减少样品流失,有效地分离高浓度干扰离子,特别是硫酸盐的关键。

### 离子 IC/MS 的特殊注意事项

使用 ESI 或任何大气压电离 (API) 技术时,通常要避免用不挥发缓冲液系统。某些 IC 流动相试剂(如强无机酸)不适合直接进入 API 离子源。操作者还必须确保不使用与质谱仪不锈钢部件不兼容的流动相。为了避免形成无机盐,IC 技术一般采用抑制剂。抑制剂在分离柱后去除洗脱液流中的阳离子,并把它们转换成质子。消除了流动相盐在 API 源中的积聚和样品中固体物质的溶解。在系统平衡过程中,抑制剂加入流路之前,IC 洗脱液经 1100 MSD (质量选择检测器) integral 阀转移,而不是直接进入 ESI 源。从而在抑制系统正在平衡或关闭时消除了任何氢氧化钠或其它流动相成分进入离子源的可能性。污染溶液进入离子源后,MS 系统应使其排出,并沉积在玻璃毛细管表面,毛细管可被清洗。这样做将避免由于 NaOH 进入带来的性能损失。

### 仪器和操作参数

分析系统由一台离子色谱仪 (Metrohm-Peak 公司) 和 1100 MSD SL 四极质谱 (安捷伦科技公司) 组成。采用标准的电喷雾接口。在色谱自动进样器和质谱仪之间通过接触开关使两个系统协同运行。表 1 列出了全部仪器参数,表 2 是 Metrohm-Peak 离子色谱参数。

表 1. 操作参数

Metrohm 高级 IC	
进样定量管	100 $\mu$ L
色谱柱	MetroSep ASUPP-5 (4 mm x 100 mm)
洗脱液	3/7 v/v MeOH/30 mm NaOH
流速	0.8 mL/min
Agilent 1100 MSD	
调谐模式	负离子模式 “自动调谐”
$V_{cap}$	1400 V
干燥气体流量与温度	9 L/min @ 320 °C
喷雾器压力	20 psig
裂解器	140 V
Dwell 时间 $m/z$ 99	1 s
Dwell 时间 $m/z$ 101	1 s

表 2. Metrohm-Peak 离子色谱仪参数与设置

硬件	
Metrohm 高级离子色谱仪,包括 Metrohm 788 自动进样器、带 ICNet 2.3 软件的 830 接口、833 抑制器组件、819 高级 IC 检测器、820 IC 分离中心、818 IC 串联双活塞泵	
设置	
色谱柱	Metrohm ASUPP-5 – 100 (4 mm x 100 mm) 部件号 6.1006.510
洗脱液	3/7 v/v 甲醇 /30 mM NaOH
再生溶液	5/95 v/v 甲醇 /60 mM HNO <sub>3</sub>
冲洗溶液	5/95 v/v 甲醇 /H <sub>2</sub> O
流速	0.8 mL/min
抑制器再生和 冲洗流速	0.5 mL/min
通过 MSD-com 端口和 820 IC 分离中心的 events 同步启动 MSD 和 IC。	

高氯酸根 IC/MS 分析的仪器参数首先选择降低或消除因基质与分析离子共洗脱造成的抑制,并降低电喷雾接口中基质的有效浓度。用这种方法选择操作条件提高了系统的可靠性和稳定性,但也将损失灵敏度。

用 4-mm 内径色谱柱代替 2-mm 内径柱,以减少基质抑制。柱内径增大,将通过稀释效应降低系统中基质的有效浓度。较大的柱内径还可以进样 100- $\mu$ L,如本工作中所采用的,较大的进样体积也很容易适应。

柱容量也比小内径的柱子大得多，将有助于改善任何基质或高浓度物质的峰形，减少拖尾至分析物峰上。所有这些因素都保证了大部分基质都能与分析物良好分离，从而减少或消除了抑制效应。

除分离中使用的离子交换柱以外，还有一根抑制柱去除样品基质中的钠和钙。这虽然对分析物的检测不构成直接影响，但流动相中这些不挥发阳离子的存在，当分析 high total dissolved solids 样品时，将会积聚在接口内。这将干扰系统的长期稳定性。完全去除金属阳离子也将减少抑制的风险，确保只有质子化的阴离子进入质谱仪接口。

1100 MSD ESI 接口设计就是为了适应相当高的流速，从而保证高灵敏度，在这里最低检测限将低于 100 ppt。许多 ESI 接口对流速极其敏感，不适合 4-mm 内

径柱的一般流速。1100 MSD ESI接口在低流速时性能最好，但在较高流速下，也不像其它接口那样灵敏度显著降低。

## 结果

500 ppt 高氯酸盐标准品的 IC/MS 结果见图 1。表明高氯酸 ( $m/z$  99) 具有非常高的信噪比 (S/N)，洗脱保留时间约为 13 分钟。Metrohm-Peak IC 将三种抑制剂结合使用，分析过程中抑制剂不断变化，以确保任何一种抑制剂都不会形成阳离子饱和。当一种抑制剂处于操作状态时，另一种进行再平衡，而第三种则用超纯水冲洗。1.5 和 9 分钟显示的信号突然变化，就是由再抑制柱系统自动操作过程中纯水冲洗抑制剂进入流路造成的。

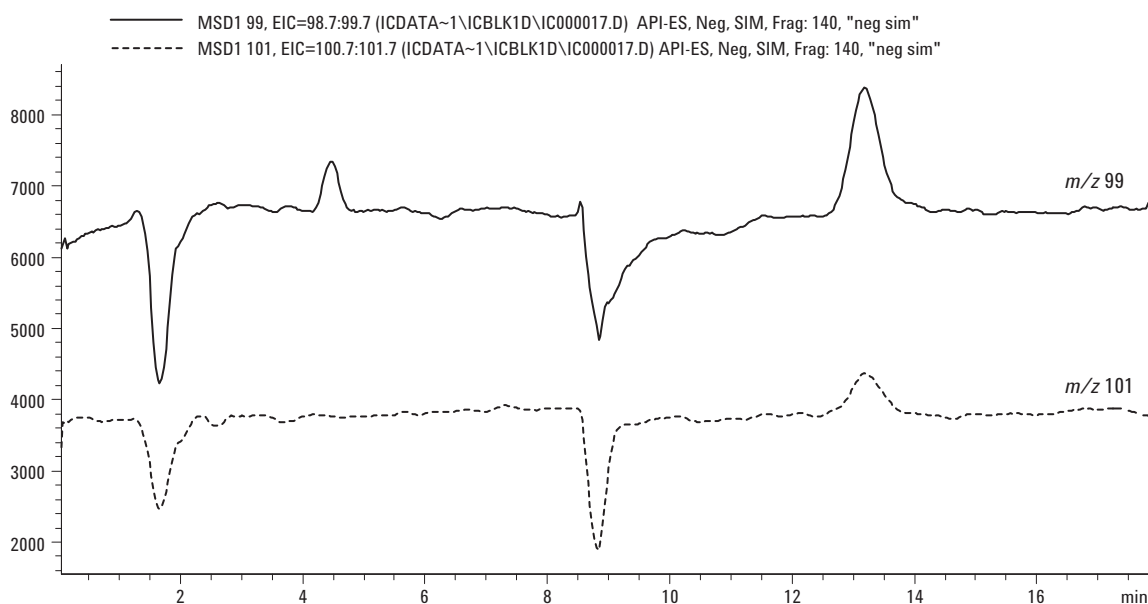


图 1. 0.5-ppb 高氯酸盐标准品  $m/z$  99 和 101 的单离子色谱图。

分析复杂基质样品时，抑制器的不断变化和再平衡极为重要。图2显示了1000-ppm 硫酸盐、氯化物、碳酸盐基质中 1-ppb 高氯酸盐的  $m/z$  99 和 101 色谱图。从色谱图的前面可以清楚地看到基质的影响，对监测质量的干扰，以及来自抑制信号的干扰。9分钟时抑制剂的改变确保冲洗掉抑制剂换成了高氯酸离子。从而使高氯酸根在 13 分钟处有一个非常清晰的信号。

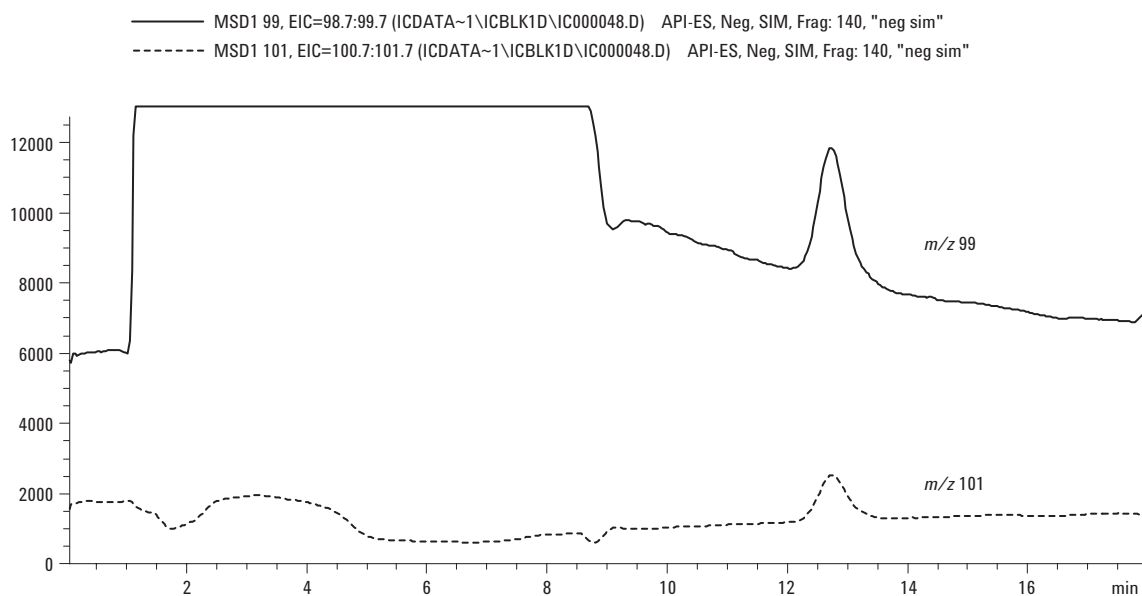


图2. 基质中  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  各 1000 ppm 时 1-ppb 高氯酸盐 ( $m/z$  99 and 101) 的单离子色谱图。

图 3 和 4 显示了 0.1 到 5 ppb 高氯酸  $m/z$  99 和 101 的校正数据。两个质量数在测定范围内都呈线性。

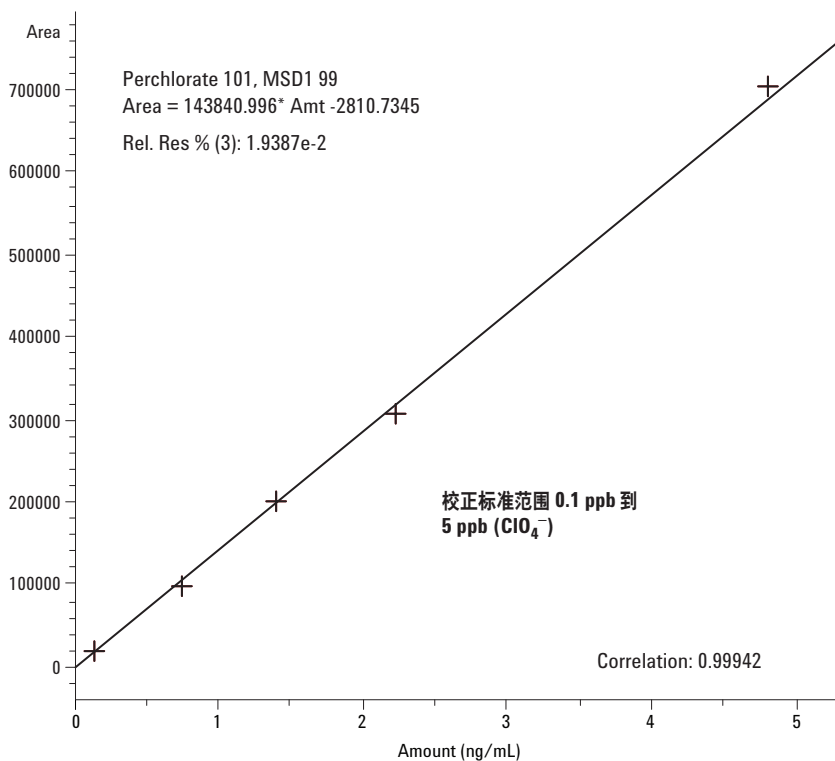


图 3. 校正数据 ( $m/z$  99)。

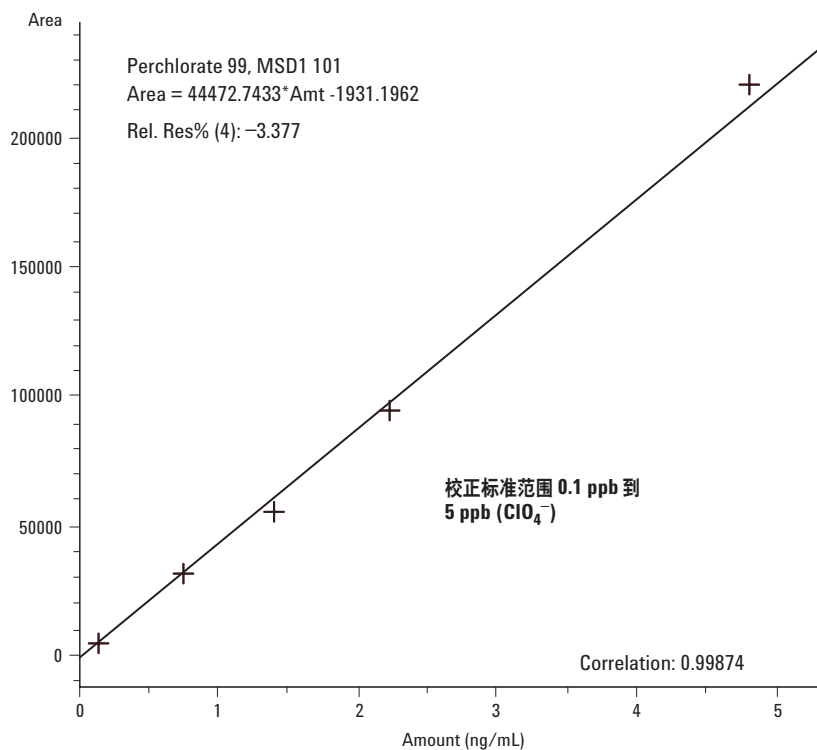


图 4. 校正数据 ( $m/z$  101)。

图5显示了含1-ppb高氯酸盐的一系列基质的  $m/z$  99 单离子色谱图。可见纯标准品和加入基质后的高氯酸根之间RT略有不同。这种小的漂移在IC中很常见，是分离柱的 initial 超载造成的。这不会影响高氯酸根的鉴别或测定。如果需要，可以使用限量基质制备的标准，避免标准品和基质覆盖样品之间的RT变化。

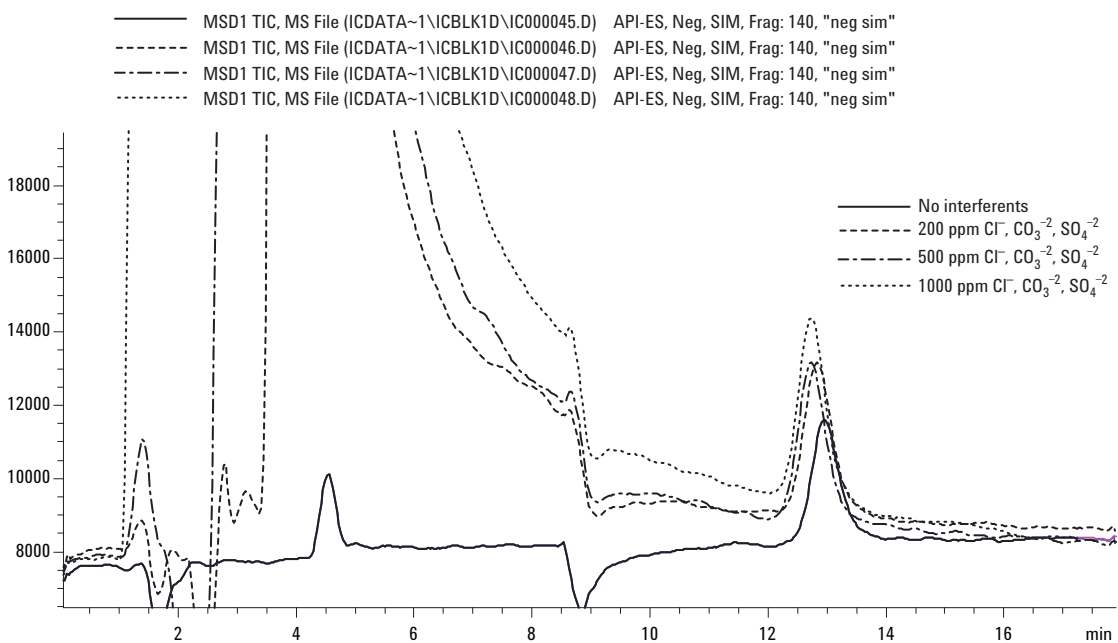


图5. 人造基质含1-ppb高氯酸盐标准。

图3显示了去离子水中加入0.49和0.78 ppb高氯酸盐重复进样的结果。两种离子的分析回收率都如干净基质中预期得那么好。在测定水平上的精密度也相当高。

表3. 含0.48和0.78 ppb高氯酸盐水样的分析结果

Nominal 样品 ID ppb	实际浓度 ppb	0.48 ppb 重复进样		0.78 ppb 重复进样	
		检测浓度 ppb m/z 99	回收率 % m/z 99	检测浓度 ppb m/z 101	回收率 % m/z 101
0.5	0.480	0.487	101.46	0.519	108.13
0.5	0.480	0.477	99.38	0.471	98.13
0.5	0.480	0.460	95.83	0.490	102.08
0.5	0.480	0.477	99.38	0.492	102.50
0.5	0.480	0.520	108.33	0.505	105.21
0.5	0.480	0.494	102.92	0.509	106.04
<b>平均值</b>	<b>0.480</b>	<b>0.486</b>	<b>101.22%</b>	<b>0.498</b>	<b>103.68%</b>
<b>标准偏差</b>		<b>0.020</b>	<b>0.042</b>	<b>0.017</b>	<b>0.035</b>
<b>RSD (%)</b>		<b>4.18</b>	<b>4.18</b>	<b>3.41</b>	<b>3.41</b>
Nominal 样品 ID ppb	实际浓度 ppb	检测浓度 ppb m/z 99	回收率 % m/z 99	检测浓度 ppb m/z 101	回收率 % m/z 101
1.0	0.780	0.756	96.92	0.768	98.46
1.0	0.780	0.810	103.85	0.830	106.41
1.0	0.780	0.776	99.49	0.772	98.97
1.0	0.780	0.799	102.44	0.754	96.67
1.0	0.780	0.788	101.03	0.768	98.46
1.0	0.780	0.792	101.54	0.807	103.46
<b>平均值</b>	<b>0.780</b>	<b>0.787</b>	<b>100.88%</b>	<b>0.783</b>	<b>100.41%</b>
<b>标准偏差</b>		<b>0.019</b>	<b>0.024</b>	<b>0.029</b>	<b>0.037</b>
<b>RSD (%)</b>		<b>2.40</b>	<b>2.40</b>	<b>3.70</b>	<b>3.70</b>

表4显示了复杂多的样品测定结果，将1-ppb加入按EPA方法314制备的三种不同浓度基质中进行分析。每9个样品一组，然后顺序分析一个空白，一个校正标准。各种基质在ppb水平的回收率都非常高，所有基质中两种监测离子的平均回收率都大于95%。各基质中的回收率数据表明系统没有受到高浓度潜在干扰物存在的影响。

表 4. 不同基质加入高氯酸盐后的测定结果

样品	实际浓度 ppb	高氯酸盐			
		检测浓度 ppb m/z 99	回收率 % m/z 99	检测浓度 ppb m/z 101	回收率 % m/z 101
200 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.780	0.799	102.44	0.784	100.51
500 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.804	80.40	0.808	80.80
1000 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.930	93.00	0.940	94.00
200 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.780	0.700	89.74	0.770	98.72
500 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.870	87.00	0.860	86.00
1000 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.973	97.30	0.986	98.60
200 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.780	0.810	103.85	0.796	102.05
500 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.851	85.10	0.846	84.60
1000 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.990	99.00	0.977	97.70
<b>空白</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>		<b>0.000</b>	
<b>CC 1.0 ppb (No interferents)</b>	<b>0.780</b>	<b>0.747</b>	<b>95.77</b>	<b>0.742</b>	<b>95.13</b>
200 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.780	0.799	102.44	0.777	99.62
500 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.920	92.00	0.921	92.10
1000 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	1.000	100.00	1.040	104.00
200 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.780	0.860	110.26	0.830	106.41
500 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.930	93.00	0.913	91.30
1000 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	1.090	109.00	1.050	105.00
200 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.780	0.800	102.56	0.850	108.97
500 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	0.890	89.00	0.904	90.40
1000 ppm each of Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.000	1.040	104.00	1.070	107.00
<b>平均 (%)</b>			<b>96.67</b>		<b>97.10</b>
<b>标准偏差</b>			<b>0.082</b>		<b>0.080</b>
<b>RSD (%)</b>			<b>8.48</b>		<b>8.22</b>

表5显示了其它基质中高氯酸盐的测定回收率。在这些有高氯酸盐的基质中回收率非常高,更重要的是,在那些没有高氯酸盐的样品中未检出高氯酸盐,那些含高浓度干扰物,用电导检测方法很难测定的样品回收率也很高。

表5中的样品5是废水样品,不知道高氯酸盐的浓度(但低于 10 ppt),而且含有非常高浓度的磺酸盐去垢剂。已知用电导器检测时,磺酸根与高氯酸根一起洗出,将

得到很高的假阳性结果(100倍 ppb)。用单级四极质谱仪选择离子检测模式,没有去垢剂的信号(其质量数不同于99或101),避免了不含高氯酸盐的样品测出错误数据。

样品6和6A是已知含高氯酸盐和同样样品中加入1 ppb的地下水(见表5)。样品8和9是生菜提取物,显示方法用于蔬菜分析的可能性。蔬菜中的测定浓度明显高于灌溉水源中的含量。

表 5. 由 Metrohm-Peak 用户提供的其它各种基质样品的回收率

样品由 Metrohm-Peak 用户提供

样品 ID	实际浓度 ppb	高氯酸盐数据				备注
		检测浓度 ppb m/z 99	回收率 % m/z 99	检测浓度 ppb m/z 101	回收率 % m/z 101	
样品 1	0.50	0.44	88.00	0.51	102.0	蒸馏水中加入 0.5 ppb
样品 2	1.00	0.91	91.00	1.01	100.7	蒸馏水中加入 1.0 ppb
样品 3	1.00	0.95	95.16	1.00	99.7	自来水中加入 1.0 ppb
样品 4	0.42	0.41	97.33	0.43	102.1	地下水 w/0.42 ppb
样品 5	?	0.00		0.00		未知值,但样品中富含磺酸盐表面活性剂
样品 6	0.35	0.30	86.93	0.33	95.0	地下水 w/0.35 ppb
样品 6A	1.35	1.18	87.41	1.36	100.6	Sx-6 + 1 ppb
样品 7	0.00	0.00	100.00	0.00	100.0	地下水 w/ 无高氯酸盐
样品 8	0.00	0.00	0	0.00		生菜提取物
样品 9	7.92	7.35	92.86	7.41	93.6	生菜提取物中掺入

图6显示了生菜分析的色谱图，高氯酸根周围没有干扰峰。空白和添加样品的负峰是由另一个物质大量经过电喷雾源造成的，抑制了背景信号的离子化。常规电导检测对这种样品无能为力，因为在高氯酸根周围有大量共洗脱物质的干扰。

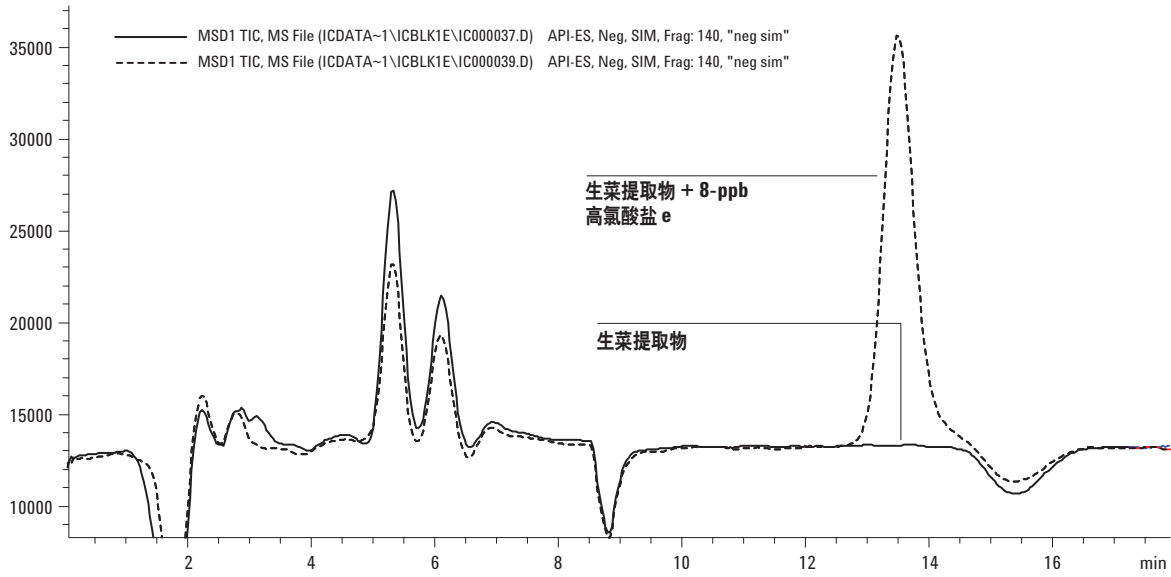


图 6. 生菜提取物及其掺入样品的分析。

图7是系统有极低交叉污染的例子。分析了高浓度基质中500-ppb的高氯酸盐标准。高浓度样品分析后接着进行空白测定，显示前面进样的标准和基质都没有构成干扰。

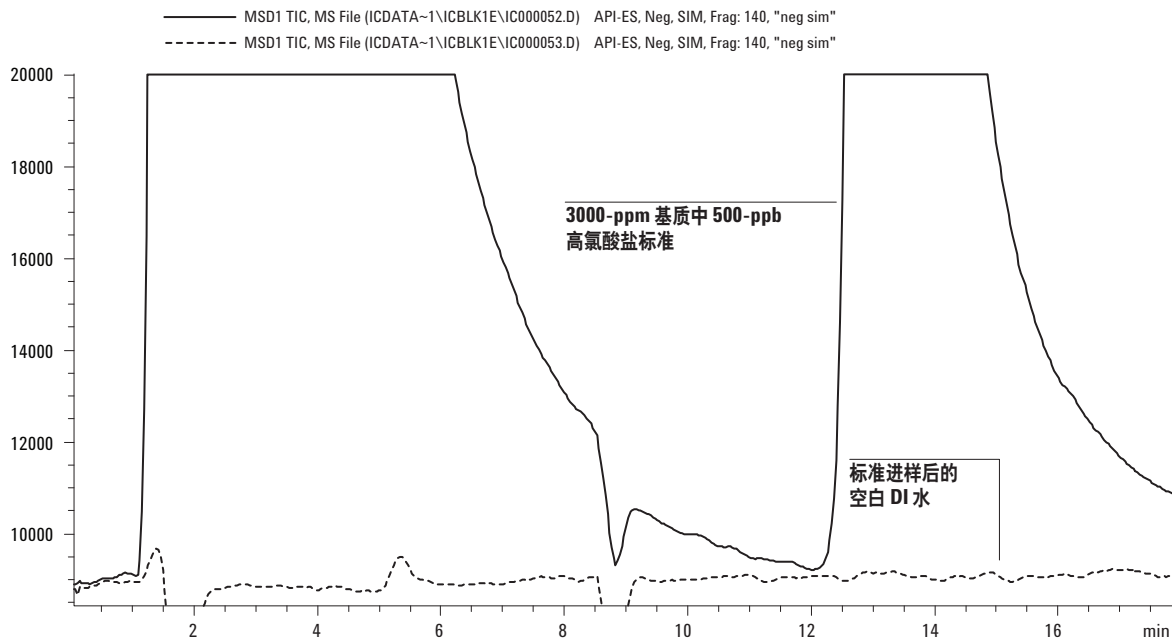


图 7. 高浓度基质中 500-ppb 标准分析后的空白图谱。

## 结论

通过设定一系列仪器条件,降低了背景干扰,提高了可靠性,一台等梯度 IC 系统和单级四极 1100 MSD 能非常有效地用于分析。用该系统分析高氯酸盐的结果表明,方法耐用、可行,在低 ppb 水平具有良好的准确度。方法还显示了 IC 与通用四极质谱联用的可行性和有效性。通过使用比较简单的方法参数和耐用的仪器,许多以前很难测定高氯酸盐的基质都能够用 IC/MS 进行分析。

## 参考文献

1. EPA METHOD 314.0, "Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography", Revision 1.0. November 1999, US EPA, Office of Ground Water and Drinking Water, publication 815-B-99-003  
<http://www.epa.gov/ogwdw/methods/met314.pdf>

## 了解更多信息

要进一步了解我们产品和服务的有关信息,请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。

\* 本文所列为参考的任何商品名、商标、厂商的有关商品和方法,并不表示美国政府给予推荐或支持。本文中作者的观点不一定反映美国政府的意见,不得用于产品宣传。

安捷伦公司对本资料中所包含的错误,及因提供、使用本资料所造成的后果或相关损失概不负责。

本资料的内容、说明及指标如有更改,恕不另行通告。

© 安捷伦科技公司版权所有, 2004 年

中国印刷  
2004 年 5 月 28 日  
5989-0816CHCN

