

采用离子色谱串联质谱法定量分析高氯酸盐

应用简报

环境

作者

Johnson Mathew
USEPA Region 6
10625 Fallstone Rd.
Houston, TX 77099
美国

Jay Gandhi
技术经理
Metrohm-Peak, LLC
12521 Gulf Freeway
Houston, TX 77034
美国

Sheher Mohsin
安捷伦科技有限公司
10 N. Martingale Rd., Suite 550
Schaumburg, IL, 60173
美国

Michael Zumwalt
安捷伦科技有限公司
9780 S. Meridian Blvd.
Englewood, CO, 80112
美国

摘要

将 Metrohm 离子色谱系统与 Agilent 6410 三重四极杆 (QQQ) 质谱联用分析水中的高氯酸盐。根据两个高氯酸盐氯同位素 (^{35}Cl 和 ^{37}Cl) 相应的多反应监测 (MRM) transitions 的总响应对其进行定量分析。采用 Metrohm 电导检测器分析校准标准品, 在 0.5-25 ppb 范围内线性关系良好, 线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。在 0.01-10 ppb 范围内, 三重串联四极杆质谱的线性相关系数 $R^2 > 0.998$ 。连续七次进样对标准品进行三重串联四极杆质谱分析, 重复性仍旧良好, 0.1 ppb 水平的标准品连续七次进样峰面积的相对标准偏差 (RSD) 仅为 5.33%。

QQQ 质谱通过测量同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 相应的两个 MRM transitions 的峰面积比来确证高氯酸盐的存在。两个 transitions 是 101 > 85 和 99 > 83。两者之和用于定量分析, 后者作为定性离子。因此, 只要分析样品时发现其定性离子与定量离子峰面积的比值在某校准标准品相应测定值的 $\pm 20\%$ 之内, 就可以确证高氯酸盐的存在。

对同时含有氯化物、碳酸盐和硫酸盐等溶解性总固体 (TDS) 的试剂水中的高氯酸盐也进行了分析。例如, 在 3000 ppm TDS 的浓度下采用离子色谱 (IC) 电导检测器分析, 1 ppb 高氯酸盐七次连续进样的重复性 RSD 仅为 0.2%。串联 IC 电导与串联质谱检测得到的结果非常相近。串联质谱的优势是用于确证, 而 Metrohm 抑制器可以对基质脱盐, 以获得更高的串联质谱检测灵敏度。



Agilent Technologies

当采用三重串联四极杆质谱分析盐水中的高氯酸盐时，重复性也非常理想。例如，在 1000 ppm 的盐水中分析 1 ppb 的高氯酸盐，三次进样峰面积重复性的 RSD 仅为 0.63%。

引言

高氯酸盐通常被用在火箭和导弹的固体燃料中作为氧化剂。最近，在许多与科罗拉多河（加利福尼亚州）有关的地下水都发现了高氯酸盐污染。对其它地点做了分析鉴定之后，发现目前为止高氯酸盐最严重的污染问题出现在加利福尼亚州、内华达州和亚利桑那州。在被污染的水灌溉过的作物中也发现了较高浓度的高氯酸盐。配备电导检测器的离子色谱（IC）可用于检测饮用水和废水中的高氯酸盐（按照 EPA 方法 314）。该方法检测饮用水中约 1-5 ppb 高氯酸盐的结果是可靠的，但随着样品基质复杂性的上升（如地表水和废水），其检测灵敏度急剧下降。基质效应及非特异性电导检测的共流出组分，可能是出现假阳性和假阴性结果的原因。我们需要高氯酸盐具有较低的检测限（DL），因为 EPA 和国家环境部门一直希望检测能够达到 1-2 ppb 水平。复杂基质样品测试的可靠性也是非常重要的。

使用质谱检测器在极低的 DL（50-100 ppt）水平检测高氯酸盐已展现出诱人的前景；当然，结果的可靠性、以及典型基质带来的有关电喷雾（ESI）信号的抑制现象也同样很受关注。降低抑制作用的关键是确保分析物和高浓度基质充分分离，使其不会同时进入离子源和接口。

除了在离子源处出现的离子抑制，高氯酸盐阴离子的 m/z （99 和 101）还存在由于极少量硫酸盐同位素的同质量钡产生的干扰，它来自实验所用的有机材料、IC 色谱柱的流失、以及相关的阳离子抑制物。分离色谱柱和抑制物的选择对于减少样品流失和实现高水平干扰离子，尤其是硫酸盐共存时的高效分离非常关键。

采用离子色谱质谱（ICMS）和/或离子色谱串联质谱（ICMSMS）检测该分析物的两个 USEPA 方法（EPA 方法 332.0 和 SW-846 方法 6860）已经建立和发布。使用串联质谱的优势是硫酸氢根（ HSO_4^- ， m/z 99）的干扰可被完全去除，这是因为在二级碎片

中，高氯酸盐存在 transition 99>83（丢失 ^{16}O ），而硫酸氢根（ HSO_4^- ）却完全被破坏，不再产生干扰。这就可以通过采用无干扰的氯同位素比率（ ^{35}Cl 和 ^{37}Cl ）实现高氯酸盐离子准确的定量分析。对该应用的数据结果进行了论证。该应用也适用于复杂基质样品如绿叶蔬菜、水果、植物（高氯酸盐的生物聚积）、葡萄酒和液体药物制剂的分析。

高氯酸盐的化学结构见图 1。因其在溶液中以离子状态存在，故非常适合于采用负极性电喷雾离子化。

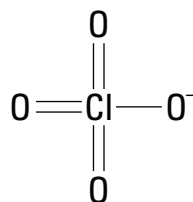


图 1. 高氯酸盐的化学结构

实验部分

样品制备

分析中所用样品的制备：高氯酸盐标准储备液（1000 ppm）采用高氯酸钠制备（Sigma 部件号 S-1513，MW 122.4，CAS 7601-89-0）。将该标准储备液适量加入试剂级的水中，制备校准标准液和最低浓度最小报告限量（LCMRL）。LCMRL 样品用做质控样品，采用不同浓度溶液重复进样进行重复性评价分析。

溶解性总固体样品（TDS）用试剂级的水制备，包含氯化物、碳酸盐和硫酸盐各 3000 ppm，使用购自 Aldrich 公司（密尔沃基，威斯康星州）ACS 级的氯化钠、碳酸钠和硫酸钠。

富含 ^{18}O 同位素的高氯酸钠用做内标，并加标于所有 TDS 样品、校准溶液和系列 LCMRL，浓度 10 ppm。内标溶液购自 SPEX 公司（梅塔钦，新泽西州）。

离子色谱串联质谱详细实验条件

Metrohm IC 组件

Metrohm Model 818 惰性双柱泵
Metrohm Model 819 电导检测器
Metrohm Model 820 分离中心 (配备两个进样阀)
Metrohm Model 830 接口
Metrohm Model 833 MSM-II
Metrohm Model 853 序列抑制器
Metrohm Model 838 自动样品处理器
Metrosep ASUPP7-250 色谱柱 (4.0 mm 内径 × 250 mm)
Metrosep RP 保护柱

离子色谱条件

洗脱液 10 mM 碳酸钠 (Na₂CO₃) + 35% 乙腈
柱温 45 °C
色谱柱流速 0.7 mL/min
进样体积 100 μL
电导检测器 范围及满量程刻度 = 100 μS/s

质谱为 Agilent 6410 三重四极杆质谱

质谱条件

模式 负离子 ESI, Agilent G1948B
离子源
雾化器压力 45 psig
干燥气流速 12 L/min
干燥气温度 350 °C
毛细管电压 1750 V
分辨率 (FWHM) Q1 (单位) = 0.7 amu, Q2 (单位) = 0.7 amu
碎裂电压 120 V
碰撞能量 30 V
驻留时间 200 ms

MRM transitions:

高氯酸盐 (³⁵Cl 和 ³⁷Cl 同位素的总和) = m/z 99 > 83 + 101 > 85
高氯酸盐内标 (¹⁸O) = m/z 107 > 89

结果与讨论

第 1 部分：校准溶液浓度和系列 LCMRL

采用 Metrohm IC 系统的 Model 819 电导检测器产生的信号对溶液浓度回归的电导校准曲线见图 2。电导测量单位微西门子每

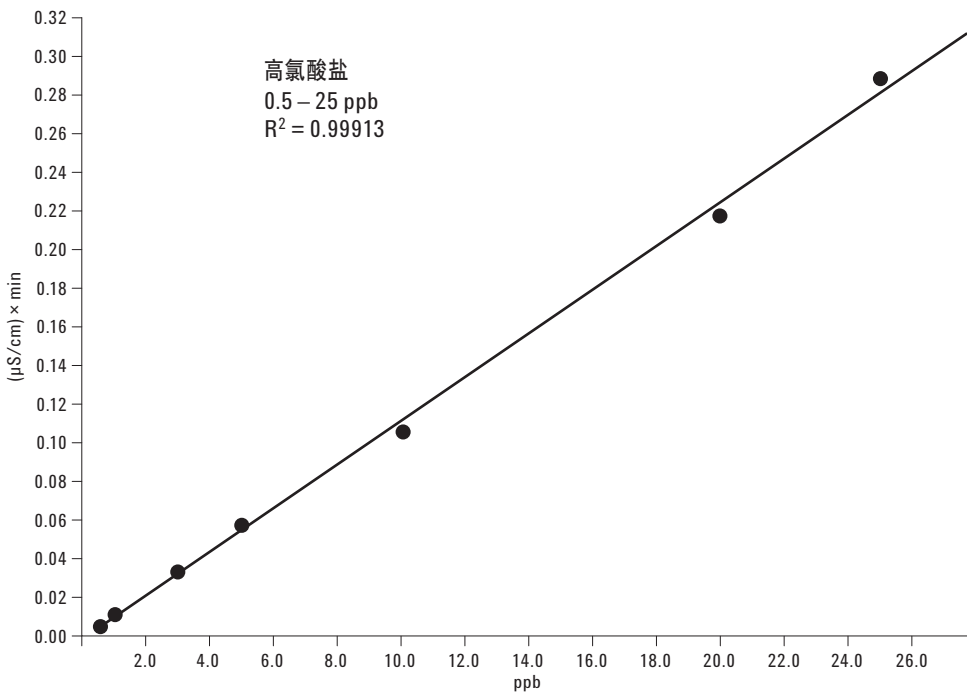


图 2. 电导校准曲线

秒 ($\mu\text{S}/\text{sec}$) 表示。校准曲线拟合的线性回归系数 $R^2 > 0.999$, 校准浓度范围 0.5 - 25 ppb。

本工作三重串联四极杆质谱分析的校准曲线见图 3。测量信号是来自 ^{35}Cl ($99 > 83$) 和 ^{37}Cl ($101 > 85$) 两个同位素离子 MRM

transitions 响应的总和。由校准曲线可见, 在最低的三个浓度下都表现出良好的准确度, 在 0.1 ppb 浓度下最低水平 LCMRL 样品也具有良好的重复性。更详细的重复性数据见表 1, 以七次重复进样后计算浓度的百分相对标准偏差 (RSD%) 得到。良好的重复性也可以通过图 4a 到图 4c 的重叠色谱图说明。

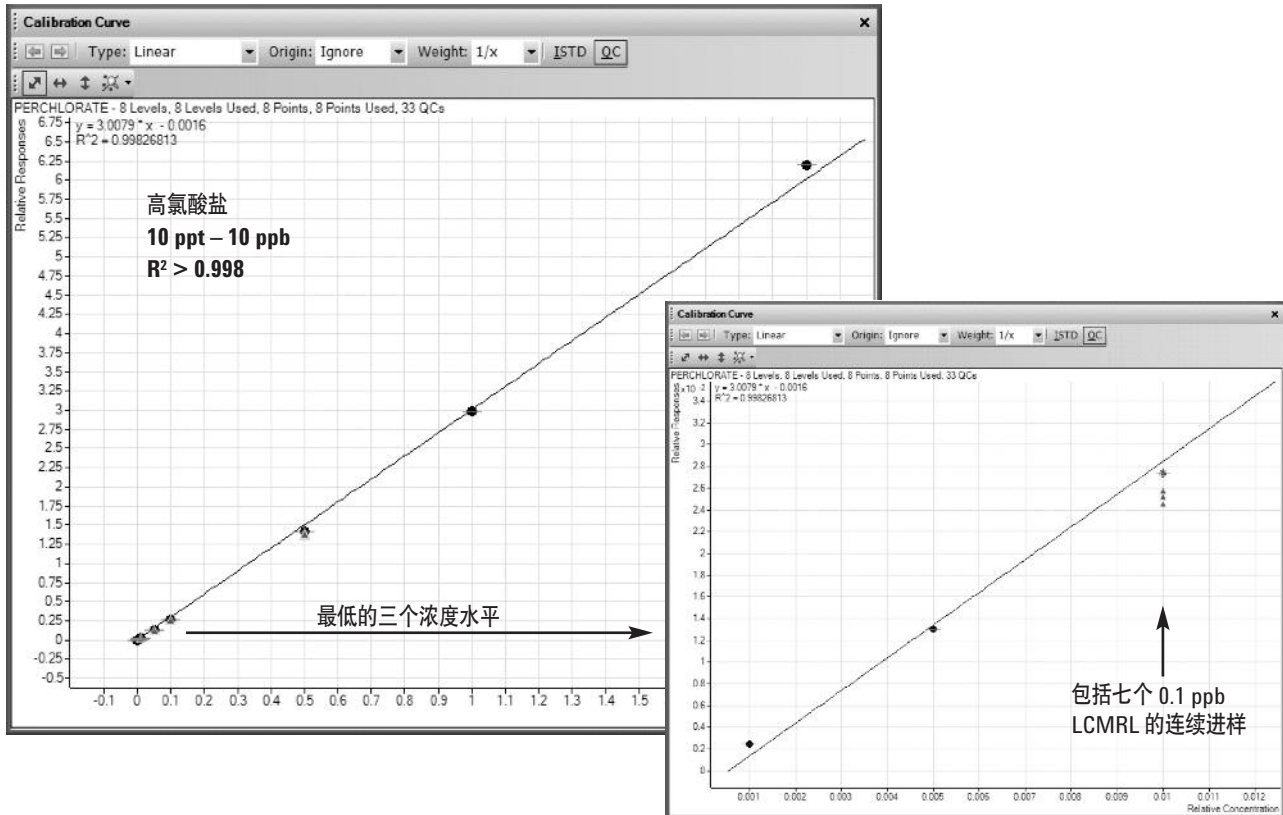


图 3. 高氯酸盐在三个数量级范围内具有良好的质谱线性, 较低浓度端准确度良好

表 1. LCMRL 计算浓度的重复性

LCMRL 重复进样	0.1 ppb 计算浓度	0.5 ppb 计算浓度	1 ppb 计算浓度
1	0.1191	0.5546	1.0713
2	0.1089	0.5267	1.0863
3	0.1110	0.5149	1.0897
4	0.1140	0.5206	1.0809
5	0.1073	0.5417	1.1000
6	0.1087	0.5406	1.0888
7	0.1002	0.5534	1.0975
标准偏差	0.006	0.016	0.010
平均	0.110	0.536	1.088
% RSD	5.33	2.92	0.90

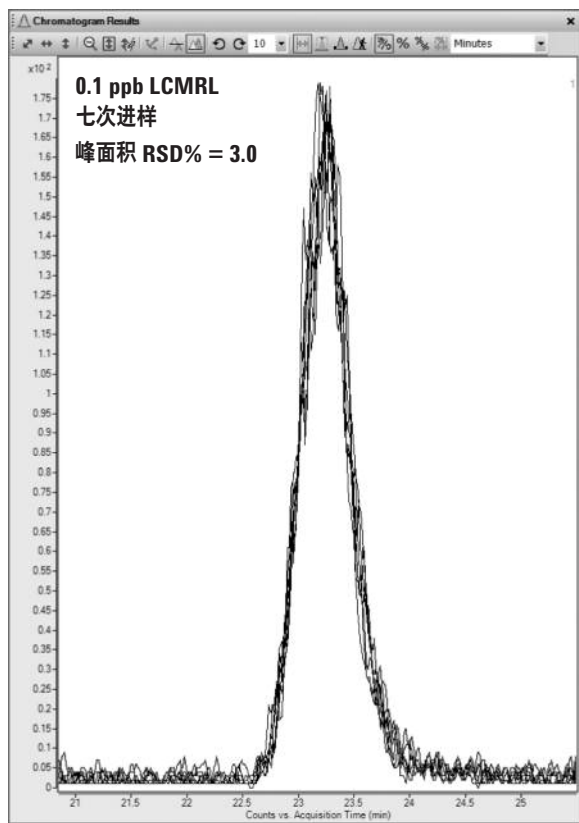


图 4a. 0.1 ppb LCMRL 质谱重叠色谱图

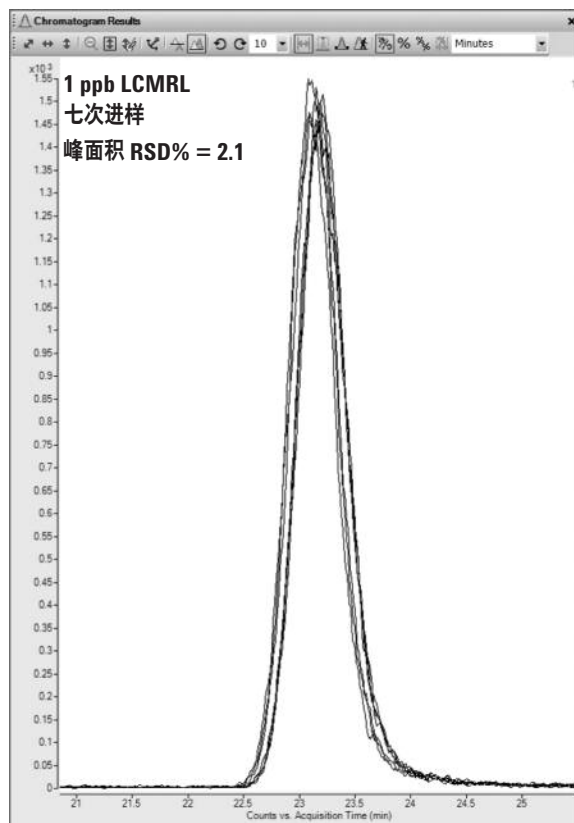


图 4c. 1 ppb LCMRL 质谱重叠色谱图

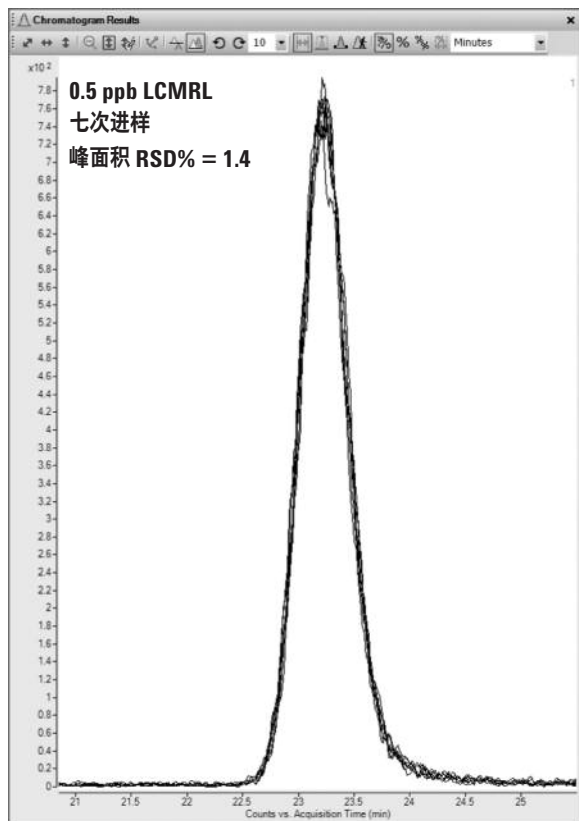


图 4b. 0.5 ppb LCMRL 质谱重叠色谱图

为了确证高氯酸盐离子的存在，可以使用较低强度的 ^{37}Cl MRM transition 作为定性离子。只要任何样品的离子比率在期望值的 $\pm 20\%$ 以内，就可以确证样品中含有高氯酸盐。一次 0.5 ppb LCMRL 进样的示例见图 5。

第 2 部分：TDS 样品

这些样品由试剂级水制备，加入高氯酸盐分析物和内标，以及浓度均为 3000 ppm 的氯化物、碳酸盐和硫酸盐。

图 6 展示了在 3000 ppm TDS 存在下高氯酸盐的 Metrohm 电导色谱图，表明高氯酸盐与 TDS 基质的色谱分离需要大约 21 分钟相对较长的洗脱时间来实现。图 7 也展示了七次进样的重复性，相应峰面积重复性的数据见表 2。

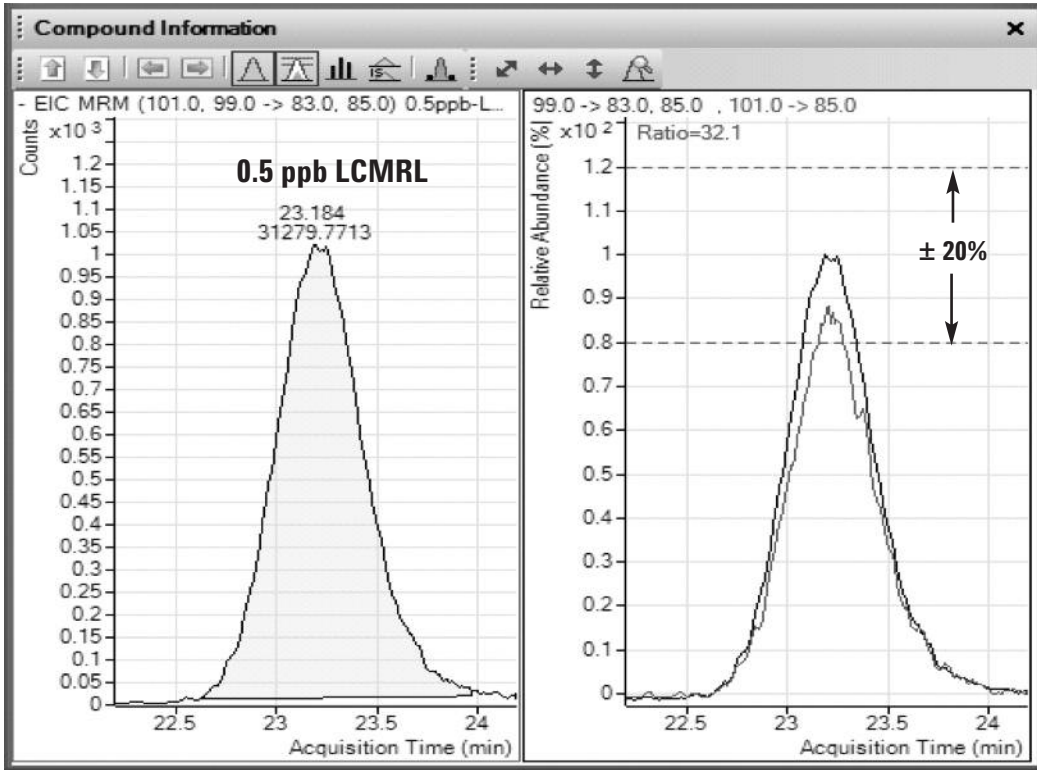


图5. 采用定性/定量离子峰面积比确认高氯酸盐的存在

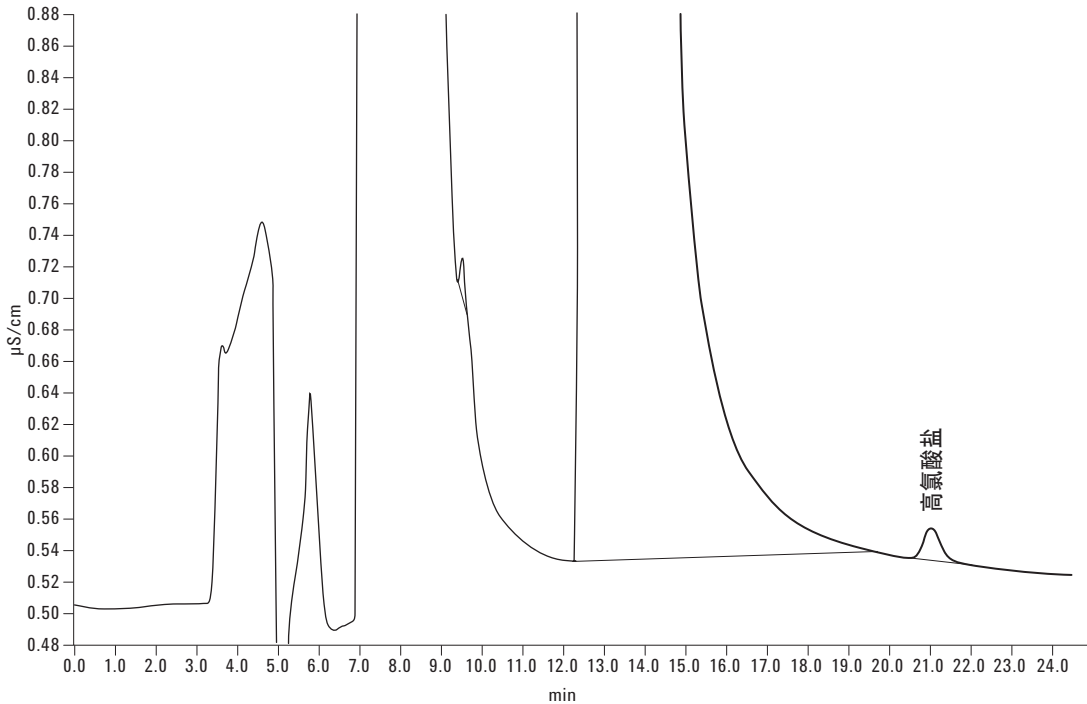


图6. 3000 ppm TDS 存在下的 1 ppb 高氯酸盐 ($RT = 21 \text{ min}$) 色谱图。电导 ($\mu\text{S}/\text{sec}$) 与时间 (min) 相对应的色谱图

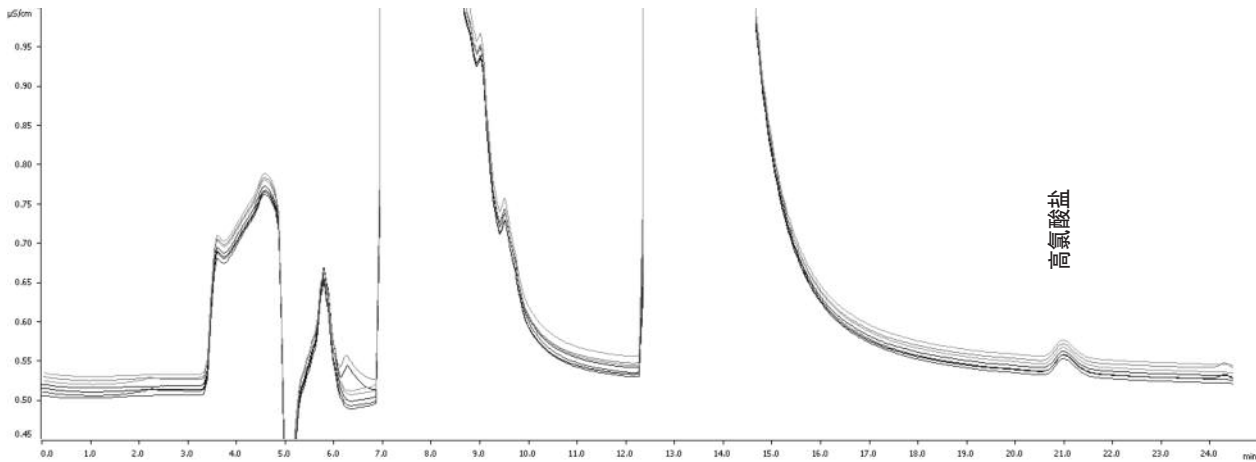


图 7. 3000 ppm TDS 存在下七次 1 ppb 高氯酸盐重复进样的重叠色谱图

表 2. 3000 ppm TDS 存在下七次 1 ppb 高氯酸盐重复进样的重复性
(浓度根据图 2 的电导校准曲线计算)

样品名称	高氯酸盐 ug/L
MDL-1	1.220
MDL-2	1.221
MDL-3	1.223
MDL-4	1.221
MDL-5	1.216
MDL-6	1.220
MDL-7	1.219
平均	1.220
标准偏差	0.002
RSD%	0.177
真实值	1.200
回收率%	101.67

图 8 展示了在 3000 ppm TDS 存在下高氯酸盐三次进样的情况。峰面积重复性不是很好，并且能够看出明显受到试剂级水溶解的氯化物、碳酸盐和硫酸盐的影响。峰面积 RSD 大约是 41%，尽管最小峰峰信噪比 (p-p S/N) 为 25 : 1。

然而，当使用三重串联四极杆质谱分析盐水中的高氯酸盐时，重复性非常好。例如，如图 9 所示，三次进样 1000 ppm 盐水中的 1 ppb 高氯酸盐，峰面积重复性的 RSD 只有 0.63%。

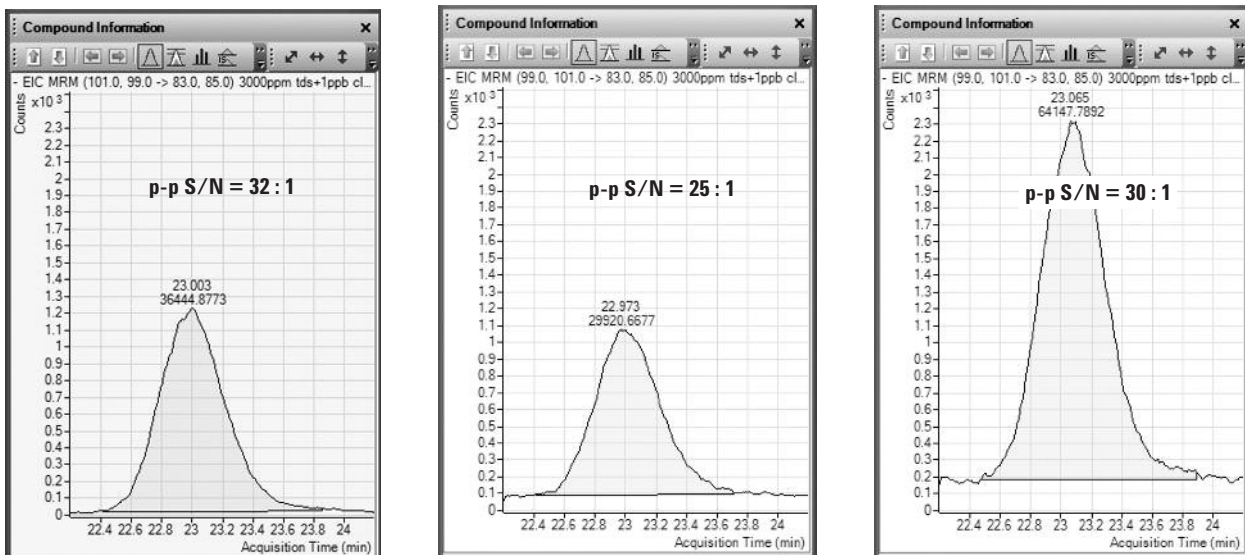


图 8. 在 3000 ppm TDS 存在下 1 ppb 高氯酸盐三次进样峰面积重复性的 RSD 为 41%

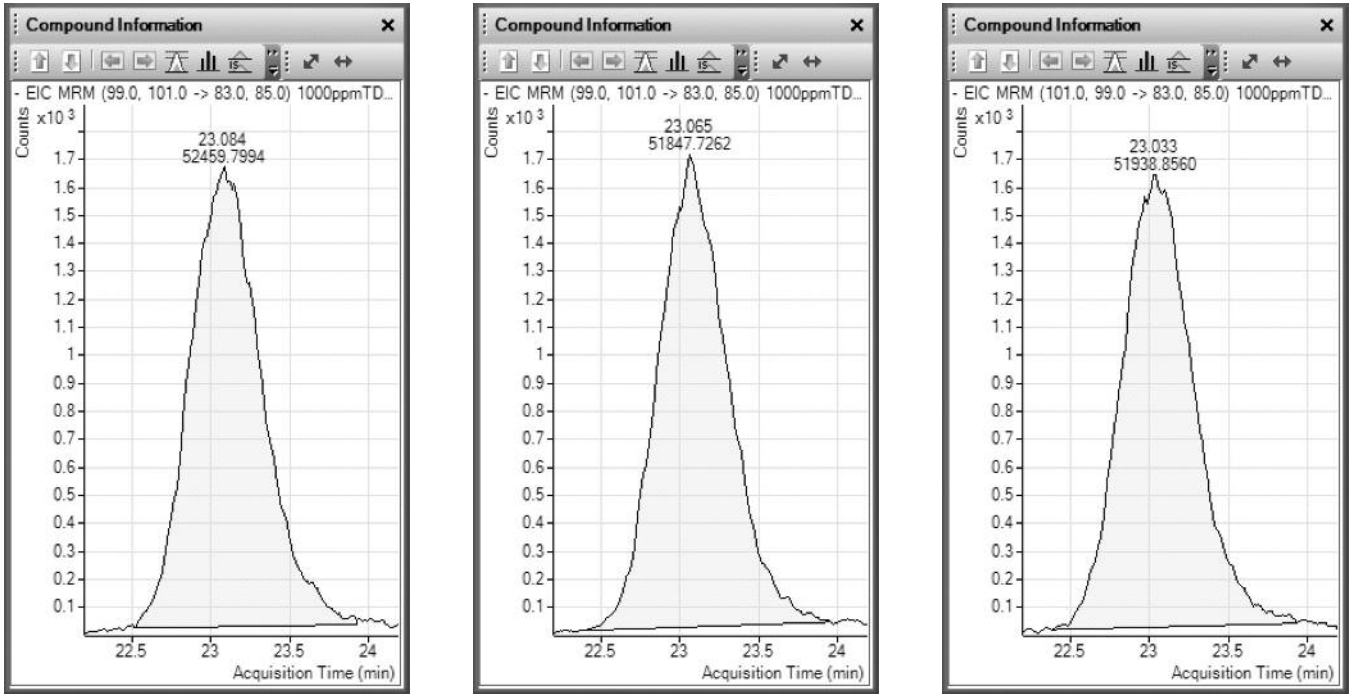


图 9. 在 1000 ppm 盐水中, 1 ppb 高氯酸盐三次进样峰面积重复性的 RSD 为 0.63%

结论

采用包含不同浓度氯化物、碳酸盐和硫酸盐等的 TDS 的试剂级水制备了校准标准溶液, 同时将 Metrohm 离子色谱系统与 Agilent 6410 三重串联四极杆质谱联用实现了水中高氯酸盐的分析。在高氯酸盐标准液 0.5-25 ppb 浓度范围内, 线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。三重串联四极杆质谱的线性相关系数 $R^2 > 0.998$, 浓度范围 0.01-10 ppb。采用三重串联四极杆质谱检测, 标准溶液七次进样的重复性也非常理想, 0.1 ppb 浓度七次进样峰面积重复性的 RSD 仅有 5.33%。

通过三重串联四极杆质谱的定性离子响应比对高氯酸盐也进行了确证。

在 3000 ppm TDS 浓度下, 七次高氯酸盐进样的重复性良好。使用 IC 电导检测器, 1 ppb 高氯酸盐分析的 RSD 仅为 0.2%。然而, 在负离子电喷雾模式下进行三重串联四极杆质谱检测, 尽管所有峰的峰峰信噪比至少为 25 : 1, RSD 在相同浓度水平下均可达到 41%。

当使用三重串联四极杆质谱分析盐水中的高氯酸盐时, 重复性非常理想。例如, 进样三次 1000 ppm 盐水中的 1 ppb 高氯酸盐, 峰面积重复性的 RSD 只有 0.63%。

致谢

M. Johnson 非常感谢 EPA 6 区的 David Neleigh、Rick McMillin 和 Melvin Ritter 博士的大力支持。

免责声明

此处提到的任何具体商业产品或非营利性组织，流程或服务的商品名、商标、制造商或其它，并不一定构成或暗示其被认可、推荐，或美国政府的支持。本文作者表达的观点和意见并不说明或反映美国政府的观点和意见，并不得用于广告或产品代言。

更多信息

如需了解更多有关我们产品和服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

本应用中有关离子色谱部分的更多详细信息，请联系 Metrohm - Peak, LLC 的 Jay Gandhi。

本应用中有关质谱部分的更多详细信息，请联系安捷伦科技有限公司的 Sheher Mohsin。

安捷伦对本资料可能存在的错误，或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明及技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2008
2008年2月4日，中国印刷
5989-7907CHCN



Agilent Technologies