

# 采用离子色谱-ICP-MS 测定环境水样中的碘普罗胺

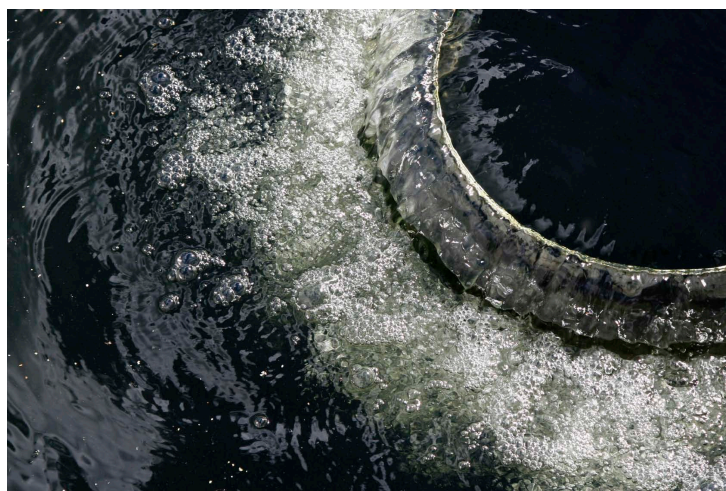
## 应用简报

环境

### 作者:

Armando Durazo, Tarun Anumol,  
和 Shane A. Snyder

美国亚利桑那州图森市亚利桑那大学  
化学与环境工程系和 BIO5 研究院



### 摘要

采用 Agilent 7700x ICP-MS 和 Agilent 1260 LC 完成了环境水样中碘普罗胺的测定。使用高基体样品引入 (HMI) 技术实现氢氧化钠 (NaOH) 洗脱液的持续运行, 八极杆反应池系统 (ORS<sup>3</sup>) 结合氦气模式减少了碘 ( $m/z$  127) 的多原子干扰。

## 引言

碘普罗胺是一种含碘的造影剂 (ICM)，可通过 X 射线或电脑断层成像术 (CT) 扫描对体内组织或血管成像。碘普罗胺通常以 g/L 的浓度水平施用给病患，并在 24 小时内随病患的尿液排出 [1]。它的亲水性 ( $\log K_{ow} = -2.33$ ) 和非离子性极强，使其能在环境中持久存在。碘普罗胺的分子式是  $C_{18}H_{24}I_3N_3O_8$ ，其化学结构如图 1 所示。

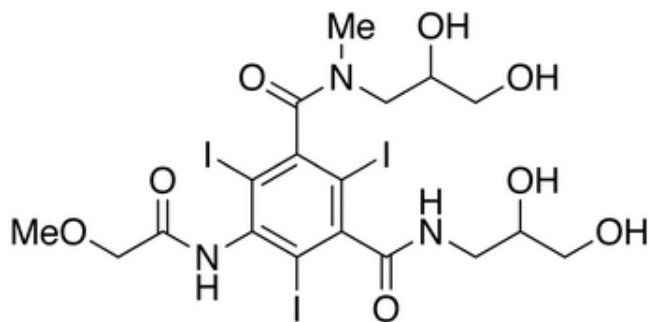


图 1. 碘普罗胺的化学结构

有关地表水和废水中存在碘普罗胺的报道很多，浓度范围从几个 ng/L 到污水处理厂的高达 10  $\mu\text{g/L}$  [2–4]。此外，已知 ICM 可抗污水处理，研究表明传统的处理工艺很难将其除去 [2, 5–7]。由于它的存在和环境持久性，有人提议用碘普罗胺作为废水污染的潜在指示剂 [8]。

最近的研究表明，碘普罗胺及其他 ICM 在水处理工艺的氧化和消毒过程中可形成有毒的碘化消毒副产物 (I-DBP) [4, 9, 10]。已知某些 I-DBP 的毒性要比氯化化和溴化的消毒副产物高好几倍 [11–13]，但是目前美国环境保护署 (USEPA) 和其它管理机构尚未对其进行管制。

大多数针对碘普罗胺和其它 ICM 所建立的分析方法使用的是液质联用技术，质谱仪通常是三重四极杆质谱仪 [9, 14–17]。离子阱和核磁共振的混合型方法也有被采用。本应用简报介绍了使用 Agilent 1260 LC 和 Agilent 7700x ICP-MS 对水提取物中亚 ppb 级的碘普罗胺进行灵敏、可重现性分析的最佳条件。当进样量为 500  $\mu\text{L}$  时，我们在稀释的甲醇提取物中获得了低至 0.1 ppb 的碘普罗胺方法报告限 (MRL)；在理论上，这相当于环境水样中的 MRL 可低至 2 ppt 的水平。

## 实验部分

环境水样取自加利福尼亚州河流和小溪沿岸所设立的监测点，包括靠近污水处理厂的位置。水样先经过 0.7  $\mu\text{m}$  滤膜过滤，然后通过自动固相萃取系统进行萃取。200 mg 亲水-亲脂平衡 (HLB) 填充柱先用 5 mL 甲基叔丁醚 (MTBE) 预处理，然后用 5 mL 甲醇和 5 mL HPLC 级水处理。每个样品取 1 L 按照 15 mL/min 的流速装载到柱子上，然后用 HPLC 级水淋洗，接着再用氮气干燥 30 min。使用 5 mL 甲醇，接着再用 5 mL 10/90 (v/v) 甲醇/MTBE 溶液将吸附的待分析物淋洗到 15 mL 的刻度圆锥管中。然后将淋洗液在氮气流中蒸发至体积不到 100  $\mu\text{L}$ ，再用甲醇复溶至总体积为 1.0 mL。取 50  $\mu\text{L}$  该萃取液，加入 950  $\mu\text{L}$  HPLC 级水稀释，该溶液用于 IC-ICP-MS 分析。

将上述稀释后的萃取液进样到与 Agilent 7700x ICP-MS 联用的 Agilent 1260 HPLC，进样体积为 500  $\mu\text{L}$ 。色谱分离条件：Dionex AG16 4 x 50 mm 的保护柱，Dionex AS16 4 x 250 mm 分析柱，2–90 mM 氢氧化钠 (NaOH) 的梯度淋洗，二元梯度组成为试剂水 (A) 和 100 mM NaOH (B)，恒

定流速为 1.0 mL/min。梯度参数：2% B 淋洗 18.5 min，然后 3.5 min 内线性增加至 40% B，保持 2 min，最后增加到 90% B 并保持 6 min。在运行结束时梯度淋洗再返回到 2% B 5 min，以平衡柱子，总运行时间为 35 min。在所有标准品和样品进样之后，用 10% 的甲醇水溶液清洗进样针 25 秒。

Agilent 7700x ICP-MS 采用 HMI 样品引入（0.6 L/min 稀释气，0.5 L/min 载气，样品深度 = 9 mm），在氦气碰撞模式下运行（氦气流速 3.5 mL/min）。以时间分辨分析 (TPA) 模式对碘 ( $m/z$  127) 强度进行监测，积分时间 2 s，时间窗口 37 min。使用 HMI 可以扩展分析高基质样品，最大限度减少基质在接口锥上的沉积；使用氦气碰撞池能够消除对质量数 127（如  $^{126}\text{XeH}^+$ ）的潜在多原子干扰。使用浓度为 0.0、0.1、1、10、100 和 1000 ppb 的碘普罗胺标准品水溶液制作了碘普罗胺的校准曲线（图 3）。

## 结果和讨论

使用上述方法，我们得以检测研究中所用的所有非零标准品中的碘普罗胺。进样 0.1 ppb 所得的色谱图明显区别于空白进样（如图 2 所示），且校准曲线在四个数量级范围内呈现出线性关系（如图 3 所示）。该浓度范围涵盖了已在环境水样（包括未经稀释的污水出水）中观测到的碘普罗胺浓度。

本报告中的标准品和样品是在 24 小时连续运行期间分析的。所得结果列于表 1。流程结束时分析的其它 CCV 的结果都与其预期值吻合，误差大约在 10% 的范围之内。

除了碘普罗胺外，在我们的色谱图中还检测出了多个其他含碘化合物，如图 4 所示。这些未知形态可以用化合物无关校准 (CIC)，按照其碘浓度进行定量。即利用已知含碘化合物（本例中采用碘普罗胺）的碘响应值校准未知化合物的碘含量。ICP-MS 是使用 CIC 进行分析的理想选择，因为高温 ICP 离子源能够确保目标元素（本例中为碘）的元素响应值基本上独立于目标元素所在的化合物。对这些未鉴定峰中的碘含量的定量结果列于表 2。

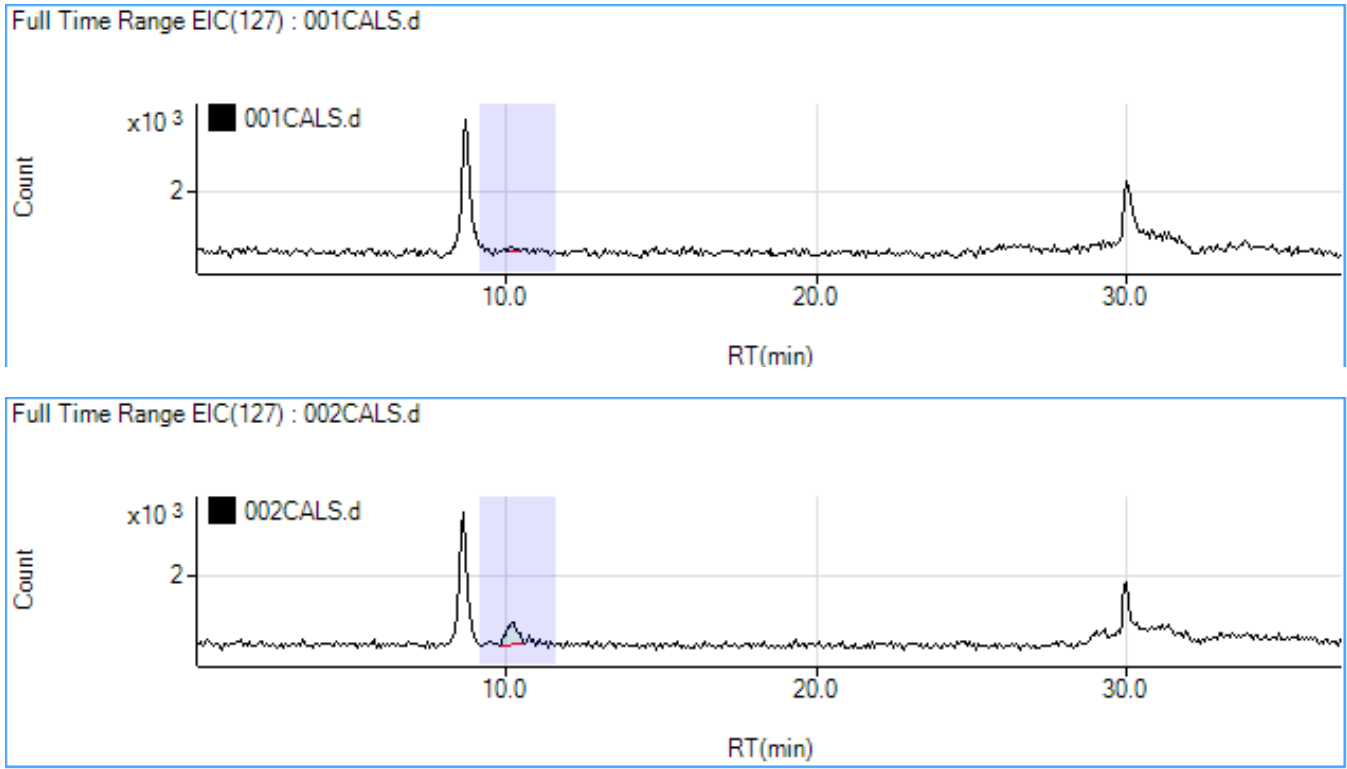


图 2. 碘 ( $m/z$  127) 色谱图的比较: 上图为水空白提取液, 下图为含 0.1 ppb 碘普罗胺的标准水溶液。碘普罗胺的保留时间为 10.1 min

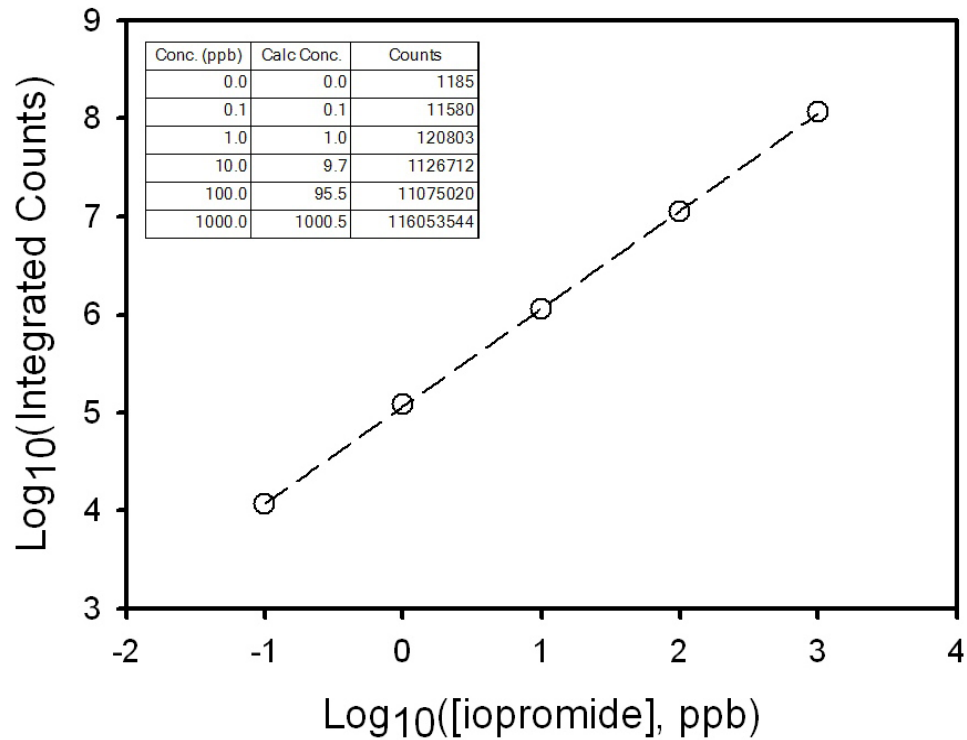


图 3. 碘普罗胺的校准曲线 (log/log)。浓度坐标轴单位为 ppb, 校准点分别为 0.0、0.1、1、10、100 和 1000 ppb。插入表给出的是校准标准溶液的具体响应值

表 1. 所有样品中测得的碘普罗胺浓度概览

样品	浓度 (ppb)
007SMPL.d 4/20/2012 2:03 PM 样品 SJC1	246.19
008SMPL.d 4/20/2012 2:48 PM 样品 LAR Ref	0.14
009SMPL.d 4/20/2012 3:33 PM 样品 LAR Eq 空白	0.19
010SMPL.d 4/20/2012 4:18 PM 样品 LAR 6	2.53
011SMPL.d 4/20/2012 5:04 PM 样品 LAR 5	1.97
012SMPL.d 4/20/2012 5:49 PM 样品 LAR 4	2.44
013SMPL.d 4/20/2012 6:34 PM 样品 LAR 3	1.86
014SMPL.d 4/20/2012 7:19 PM 样品 LAR 2	0.57
015SMPL.d 4/20/2012 8:04 PM 样品 LAR 1	2.19
016SMPL.d 4/20/2012 8:50 PM 样品 Eq 空白	0.00
017SMPL.d 4/20/2012 9:35 PM 样品 100 ppb STD	107.23
018SMPL.d 4/20/2012 10:20 PM 样品 SGR ref	0.14
019SMPL.d 4/20/2012 11:05 PM 样品 SGR 6	32.69
020SMPL.d 4/20/2012 11:51 PM 样品 SGR 5b	33.34
021SMPL.d 4/21/2012 12:36 AM 样品 SGR 5a	1.68
022SMPL.d 4/21/2012 1:21 AM 样品 SGR 5	85.22
023SMPL.d 4/21/2012 2:06 AM 样品 SGR 3b	1.13
024SMPL.d 4/21/2012 2:52 AM 样品 SGR 3a	108.35
025SMPL.d 4/21/2012 3:37 AM 样品 空白	0.05

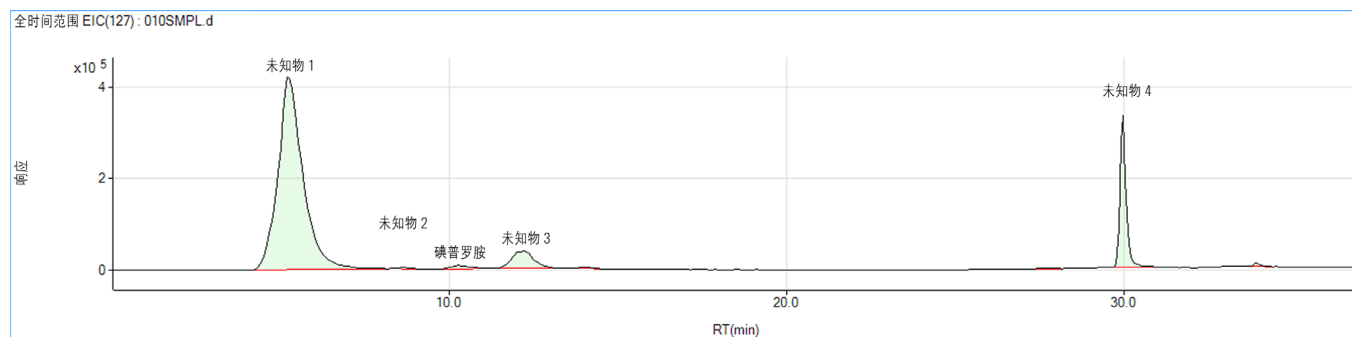


图 4. 代表样品的提取离子色谱 ( $m/z$  127), 表明水提取液中各种含碘化合物的存在

表 2. 所有提取液中测量的含碘化合物的浓度（以碘浓度表示）。注意所有化合物包括碘普罗胺的结果都是以碘的浓度表示，因此，以碘浓度表示的碘普罗胺的报告值大约是表 1 所示的碘普罗胺实际浓度的一半

样品				未知物 1 保留时间 5.2 min	未知物 2 保留时间 8.5 min	碘普罗胺	未知物 3 保留时间 12 min	未知物 4 保留时间 30 min
数据文件	采集日期和时间	类型	样品名称	浓度 (ppb)	浓度 (ppb)	浓度 (ppb)	浓度 (ppb)	浓度 (ppb)
007SMPL.d	4/20/2012 2:03 PM	样品	SJC1	268.55	0.24	118.17	5.77	9.64
008SMPL.d	4/20/2012 2:48 PM	样品	LAR Ref	1.43	0.23	0.07	0.00	55.55
009SMPL.d	4/20/2012 3:33 PM	样品	LAR Eq 空白	1.86	0.20	0.09	0.00	0.38
010SMPL.d	4/20/2012 4:18 PM	样品	LAR 6	84.23	0.29	1.21	6.16	17.13
011SMPL.d	4/20/2012 5:04 PM	样品	LAR 5	98.87	0.39	0.95	7.11	11.95
012SMPL.d	4/20/2012 5:49 PM	样品	LAR 4	128.68	0.38	1.17	12.97	13.03
013SMPL.d	4/20/2012 6:34 PM	样品	LAR 3	116.40	0.27	0.89	10.21	12.62
014SMPL.d	4/20/2012 7:19 PM	样品	LAR 2	156.01	0.22	0.28	12.86	14.87
015SMPL.d	4/20/2012 8:04 PM	样品	LAR 1	189.00	0.29	1.05	12.15	22.51
016SMPL.d	4/20/2012 8:50 PM	样品	Eq 空白	0.28	0.19	0.00	0.00	0.21
017SMPL.d	4/20/2012 9:35 PM	样品	100 ppb STD	0.00	0.15	51.47	N/D	0.11
018SMPL.d	4/20/2012 10:20 PM	样品	SGR ref	0.34	0.21	0.07	0.00	0.29
019SMPL.d	4/20/2012 11:05 PM	样品	SGR 6	142.49	0.16	15.69	8.46	20.54
020SMPL.d	4/20/2012 11:51 PM	样品	SGR 5b	194.45	0.12	16.00	11.20	14.92
021SMPL.d	4/21/2012 12:36 AM	样品	SGR 5a	7.27	0.19	0.81	0.37	54.73
022SMPL.d	4/21/2012 1:21 AM	样品	SGR 5	326.73	0.10	40.91	11.29	5.66
023SMPL.d	4/21/2012 2:06 AM	样品	SGR 3b	24.46	0.28	0.54	3.95	6.56
024SMPL.d	4/21/2012 2:52 AM	样品	SGR 3a	322.50	N/D	52.01	11.36	3.14
025SMPL.d	4/21/2012 3:37 AM	样品	空白	0.03	0.23	0.03	0.00	0.18

## 结论

我们利用 Agilent 1260 LC 和 Agilent 7700x ICP-MS 联用系统成功地对一系列环境水样提取物中的碘普罗胺进行了定量分析。我们基于这一配置建立的分析方法，可使通过自动化 SPE 系统制备的提取液中碘普罗胺的方法检测限降低至 0.1 ppb。使用 HMI 接口可延长持续分析时间 (>24 h) (使用非挥发性洗脱液)，最大限度减少基质在接口锥上的沉积，并且氦碰撞模式的应用有效消除了多原子干扰。我们的工作不仅证实并定量测定了这些环境样品中存在的碘普罗胺，而且还发现了这些样品中存在的其它含碘有机化合物，这些化合物很可能是人为排放的，而且可能具有生物活性。

## 参考文献

1. Steger-Hartmann, T. et al. (2002). Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultravist), a widely used iodinated x-ray contrast medium. *Water Research*, 36(1), 266–274.
2. Ternes, T. A. & Hirsch, R. (2000). Occurrence and behavior of x-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 34(13), 2741–2748.
3. Carballa, M., et al. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 2918–2926.
4. Kormos, J. L., Schulz, M. & Ternes, T. A. (2011). Occurrence of iodinated x-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle. *Environmental Science & Technology*, 45(20), 8723–8732.
5. Drewes, J. E., Fox, P. & Jekel, M. (2001). Occurrence of iodinated x-ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse. *Journal of Environmental Science and Health Part A — Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 36(9), 1633–1645.
6. Drewes, J. E., et al. (2003). Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 23(3), 64–72.
7. Snyder, S. A., et al. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1–3), 156–181.
8. Dickenson, E. R. V. et al. (2011). Indicator compounds for assessment of wastewater effluent contributions to flow and water quality. *Water Research*, 45(3), 1199–1212.
9. Duirk, S. E., et al. (2011). Formation of toxic iodinated disinfection byproducts from compounds used in medical imaging. *Environmental Science & Technology*, 45(16), 6845–6854.
10. Schulz, M. et al. (2008). Transformation of the x-ray contrast medium iopromide in soil and biological wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7207–7217.
11. Richardson, S. D. et al. (2008). Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8330–8338.
12. Richardson, S. D. et al. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 636(1–3), 178–242.
13. Smith, E. M. et al. (2010). Comparison of byproduct formation in waters treated with chlorine and iodine: relevance to point-of-use treatment. *Environmental Science & Technology*, 44(22), 8446–8452.
14. Putschew, A., Schittko, S. & Jekel, M. (2001). Quantification of triiodinated benzene derivatives and x-ray contrast media in water samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 930(1–2), 127–134.
15. Hirsch, R. et al. (2000). A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366(8), 835–841.
16. Ternes, T. A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 20(8), 419–434.
17. Vanderford, B. J. et al. (2011). Assessment of sample preservation techniques for pharmaceuticals, personal care products, and steroids in surface and drinking water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(6), 2227–2234.

**[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)**

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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年10月3日出版

出版号：5991-1044CHCN



**Agilent Technologies**