



服务科学 世界领先



色谱及痕量元素分析

水质分析应用专辑

ThermoFisher
SCIENTIFIC

目 录

第一章 离子色谱篇.....	5
1.1 离子色谱基本原理.....	5
1.2 离子色谱的技术特点.....	5
1.2.1 色谱柱技术.....	5
1.2.2 抑制器技术.....	5
1.2.3 在线电解淋洗液发生器技术.....	7
1.2.4 毛细管离子色谱.....	7
1.3 离子色谱在水质检测中的应用.....	7
1.3.1 生活饮用水、地表水、地下水、天然矿泉水、污水中的常规无机阳离子 (锂、钠、铵、钾、镁、钙、锶、钡)检测.....	7
1.3.2 生活饮用水、地表水、地下水、天然矿泉水、污水中的常规无机阴离子 (氟、氯、亚硝酸、硝酸、硫酸、磷酸)检测.....	8
1.3.3 生活饮用水、瓶装水中消毒副产物 (溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸)检测.....	9
1.3.4 生活饮用水、地表水、污水中草甘膦的检测.....	13
1.3.5 生活饮用水、天然矿泉水、海水、盐水中碘离子的检测.....	14
1.3.6 天然矿泉水中硅酸盐的检测.....	15
1.3.7 天然矿泉水中硼酸根的检测.....	16
1.4 离子色谱在水体环境污染物监测中的应用.....	17
1.4.1 天然矿泉水、地表水、污水中氰化物及硫化物的检测.....	17
1.4.2 生活饮用水、地表水、地下水、矿泉水、污水中六价铬检测.....	17
1.4.3 地表水中高氯酸盐的检测.....	18
1.4.4 生活饮用水、地表水、污水中氟乙酸的检测.....	21
1.4.5 生活饮用水、地表水、污水中草藻灭的检测.....	21
1.4.6 海水中的常规无机阴离子检测.....	22
1.5 离子色谱在高纯水体中痕量超痕量离子检测中的应用.....	23
1.5.1 工业循环冷却水、锅炉水、超纯水中常规无机阴离子 (氟、氯、亚硝酸、溴、硝酸、硫酸、磷酸)和有机酸(甲酸、乙酸、草酸)的检测.....	23
1.5.2 工业循环冷却水、锅炉水、超纯水中常规无机阳离子(锂、钠、铵、钾、镁、钙)的检测.....	24
1.6 离子色谱在水体过渡金属(铁、铜、镍、锌、钴、镉、锰)检测中的应用.....	24
第二章 元素分析篇.....	26
2.1 水质监测元素分析的概况.....	26
2.2 原子吸收光谱法篇.....	28
2.2.1 原子吸收基本原理.....	28

2.2.2 iCE 3000系列原子吸收的特点	29
2.2.3 应用实例	29
2.3 电感耦合等离子体发射光谱篇	33
2.3.1 ICP-AES光谱法的基本原理	33
2.3.2 iCAP 6000系列ICP-AES的特点	34
2.3.3 应用实例	34
2.4 电感耦合等离子质谱篇	44
2.4.1 ICP-MS的基本原理	44
2.4.2 iCAP Q ICP-MS的技术特点	44
2.4.3 应用实例	45
第三章 样品前处理篇.....	65
3.1 固相萃取技术的优点	65
3.2 AutoTrace 280全自动固相萃取的特点	65
3.3 AutoTrace 针对GB/T 5750-2006 《生活饮用水标准检验方法》的应用	66
3.4 AutoTrace 针对GB 3838-2002 《中华人民共和国地表水环境质量标准》的应用	82
3.5 AutoTrace 280针对饮用水及环境保护领域中的典型应用目录	83
第四章 气相色谱、气质联用篇.....	84
4.1 气相色谱、气质联用原理	84
4.1.1 气相色谱基本原理	84
4.1.2 气相色谱的组成	84
4.1.3 气相色谱检测器	84
4.1.4 质谱仪的基本结构和功能	85
4.2 Trace 1300系列特点	86
4.3 ISQ气质联用仪特点	86
4.4 Triplus RSH三合一自动样品处理平台	87
4.5 气相色谱及气质联用仪在生活饮用水标准中的应用	87
4.5.1 顶空-毛细柱气相色谱法测定水中挥发性有机物	87
4.5.2 顶空-毛细柱气相色谱法测定水中的氯代烃	88
4.5.3 毛细柱气相色谱法测定水中的滴滴涕和六六六	89
4.5.4 吹扫捕集和气质联用法测定水中挥发性有机物	90
4.5.5 固相萃取和GC/MS联用测定水中半挥发性有机物	93
4.5.6 GC/MS测定水中的农药	99
第五章 液相色谱篇.....	102
5.1 液相色谱基本原理	102
5.1.1 液相色谱分类	102
5.1.2 液相色谱组成	102
5.1.3 液相色谱柱的选择	105

5.1.4 流动相的选择	105
5.2 双三元液相色谱技术特点	106
5.2.1 串联应用	107
5.2.2 并联应用	107
5.2.3 在线固相萃取/浓缩 (on line SPE) 技术	108
5.2.4 二维应用 (2D色谱)	108
5.3 双三元液相色谱在水质分析中的应用	109
5.3.1 生活饮用水中9种有机物的分析 (HPLC-UV-FLD)	109
5.3.2 饮用水和瓶装矿泉水中11种酚类的分析 (HPLC-UV)	110
5.3.3 自来水中16种多环芳烃类化合物的分析 (HPLC-UV-FLD)	111
5.3.4 环境水样中痕量微囊藻毒素的测定 (HPLC-UV)	112
5.3.5 自来水及湖水中敌草快和百草枯的测定 (HPLC-UV)	113
5.3.6 环境水样中4种邻苯二甲酸酯的测定 (HPLC-UV)	114
5.3.7 水样中5种痕量苯胺类化合物 (HPLC-UV)	115
5.3.8 环境水样中痕量莠去津的测定 (HPLC-UV)	117
5.3.9 污水中直链十二烷基苯磺酸盐 (LAS) 的检测 (HPLC-UV)	118
5.3.10 水体中双酚A的测定 (HPLC-UV)	119
5.3.11 水体中灭草松和2, 4-D的测定 (HPLC-UV)	120
5.3.12 饮用水及环境水体中痕量毒死蜱的测定 (HPLC-UV)	121
5.3.13 饮用水中痕量甲萘威和百菌清的测定 (HPLC-UV)	122
5.3.14 水体中痕量甲萘威和呋喃丹的测定 (HPLC-UV)	123
5.3.15 饮用水中痕量辛基酚和4-n-壬基酚的测定 (HPLC-UV)	124
5.3.16 双三元并联系系统分析饮用水中的14种爆炸物 (HPLC-UV)	125
5.3.17 双三元柱后衍生测定饮用水中的N-甲基氨基甲酸酯 (HPLC-FLD)	126
5.4 常规液相在水质分析中的应用	127
5.4.1 地表水中氮芥水解物--乙醇胺的定量分析 (HPLC-MS/MS)	127
5.4.2 海水中碘化物和碘酸盐的测定 (HPLC-UV)	128
5.4.3 饮用水和污水中羰基化合物的测定 (HPLC-UV)	128
5.4.4 环境水体中全氟化合物的分析HPLC-MS/MS	129

前 言

水是生命之源，水是工业、农业、服务业的命脉。由于环境污染与饮用水资源的日益破坏，造成了我们赖以生存的水体资源正日益短缺。我国人均水资源量2173立方米，仅为世界人均的1/4。在缺水的同时，由于经济发展和人口的增加，污水排放量也在增加。2010年，全国113个环保重点城市共监测395个集中式饮用水源地，其中地表水源地245个，地下水源地150个。监测结果表明，重点城市年取水总量为220.3亿吨，达标水量为168.5亿吨，占76.5%；不达标水量为51.8亿吨，占23.5%。2011年中国环境状况公报显示，我国七大水系地表水监测断面Ⅰ～Ⅲ类、Ⅳ～Ⅴ类和劣Ⅴ类水质的断面比例分别为59.9%、23.7%和16.4%。综合数据结果表明，水环境面临越来越大的压力。

在国内外对有毒有害化合物的研究进展，为水环境保护及饮用水安全评价提供了科学的理论基础。由于环境保护不断深入、监督管理力度不断加大，基于环境监督管理和国家新颁布的环境质量标准、污染源排放标准及有关规定的需要，《水和废水监测分析方法》（第四版）收集了许多监测的新项目、新技术、新方法，仅仅涉及到有机污染物就有300多种。2006年，卫生部颁布了新的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）。新标准具有以下三个特点：一是加强了对水质有机物、微生物和水质消毒等方面的要求。新标准中的饮用水水质指标由原标准的35项增至106项，增加了71项。其中，微生物指标由2项增至6项；饮用水消毒剂指标由1项增至4项；毒理指标中无机化合物由10项增至21项；毒理指标中有机化合物由5项增至53项；感官性状和一般理化指标由15项增至20项；放射性指标仍为2项。二是统一了城镇和农村饮用水卫生标准。三是实现饮用水标准与国际接轨。新标准水质项目和指标值的选择，充分考虑了我国实际情况，并参考了世界卫生组织的《饮用水水质准则》，参考了欧盟、美国、俄罗斯和日本等国饮用水标准。

在水质分析领域，赛默飞为您提供全球领先的科技服务和分析、测试设备。在挥发/半挥发有机污染物分析中，我们提供全自动的固相萃取仪简化样品前处理步骤以及操作简单、实用性强的气相色谱仪和拥有不泄真空更换离子源的质谱仪；在很多类型痕量有毒有害有机污染物分析中，双梯度泵系列（DGLC）高效液相色谱提高了色谱的灵敏度、精度与可靠性；在阴阳离子分析方面，赛默飞的离子色谱是全球科技与市场的领导者，广泛应用于痕量离子型污染物和元素形态价态分析中；针对用户的实际需求可以做出合适的选择，环境水质中的重金属元素分析，火焰和石墨炉原子吸收光谱仪可以获得不同水平的检出限，ICP-OES适合较高含量的多元素同时分析，而ICP-MS提供了具有最宽动态范围、最低检出限，为元素分析提供了丰富的选择。我们所做的一切，都是使水质分析更简单、更快速、更准确地得到分析结果。通过所有人的努力，使世界更健康、更清洁、更安全。

赛默飞应用中心/市场部

2012年12月5号

第一章 离子色谱篇

1.1 离子色谱基本原理

水是人类赖以生存最重要的资源，水体的质量影响着人类的健康，因此水体中的有益及有害成分的检测就变得极为重要。每个国家都制定了一系列水体检测的标准，覆盖包括海水、地表水、地下水、生活饮用水、矿泉水乃至工业用水、工业废水等水体。

离子色谱作为高效液相色谱的一种特殊类型，以分离分析带电物质（离子）为主要目的。离子色谱系统的构成和HPLC相同，由流动相传送部分、分离系统、检测器及数据处理系统组成。其主要的分离原理为离子交换，即基于被分离对象与固定相上离子交换功能团的电荷吸附能力差异而被分离，而极性吸附能力的差异则作为次要的因素。流动相则为可离子化的酸或碱，因此泵及管路系统必须是耐高压且耐酸碱腐蚀的PEEK材料。离子具有导电能力，因此能检测导电能力变化的电导检测器作为主要的检测器，紫外、电化学等检测方法则作为辅助手段。而为了降低电导检测的背景，提高灵敏度，离子色谱还含有差别于其他色谱系统的抑制器模块。

离子色谱被美国的H.Small先生提出后，在30余年的发展历程中，已经成为水质检测中不可或缺的分析手段之一。在中国就有GB 3838-2002《地表水环境质量标准》、GB 3097-1997《海水水质标准》、GB/T 14848-93《地下水质量标准》、GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》、GB 8537-2008《饮用天然矿泉水》、GB 8978-1996《污水综合排放标准》、GB/T15452-2009《工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定-离子色谱法》、DLT 954-2005《火力发电厂离子色谱法测定痕量阴离子》等一系列标准及相应的检测方法。在国际上也有ISO 19411: 1998《Water quality -Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography - Method of water and waste water》、US EPA Method 300.1《Determination of inorganic anions by ion chromatography》、US ASTM D 5542-04《Standard test methods for trace anions in high purity water by ion chromatography》等各行各业的关于水质控制的标准方法。

1.2 离子色谱的技术特点

赛默飞离子色谱能够一直保持世界及国内的领先地位，正是由于其优良的品质和尖端的技术特点。

1.2.1 色谱柱技术

赛默飞使用公司自主研发和生产的高效大容量色谱柱，可以满足各种条件下相关组分的分离分析要求。这些色谱柱具有柱效高，柱容量大等特点，可明显改善弱保留组分的分离，同时对于高基质浓度的样品中痕量组分的分离具有突出优势。它们可100%兼容反相有机溶剂，可适应pH范围0~14的样品，这大大拓宽离子色谱应用范围。

赛默飞开发的系列氢氧化物淋洗液分析柱，代表了离子色谱阴离子分析最新发展方向，具有背景低，噪音小，灵敏度高的特点，可用于梯度淋洗和二维离子色谱分析。

1.2.2 抑制器技术

在离子色谱流动系统中，待分析物以及淋洗液中的可离解物质均以离子状态存在，而电导检测器检测的就是淋洗液中所有离子的总电导率。为准确检测待测离子，需要使用抑制器将淋洗液中的离子背景电导去除。正是由于抑制器的发明才使得离子色谱成为一种高灵敏度的分析手段。

赛默飞：离子色谱抑制器技术的先驱者和领军者

1975年原戴安公司率先研制并生产出了抑制器，由此开创了现代离子色谱时代。时至今日公司已开发出了9代具有专利技术的抑制器，并一直引领着离子色谱抑制器技术的发展，代表着抑制器技术的最高水平。

赛默飞可提供阴/阳离子两种电解膜抑制器。其生产的自动电解连续再生微膜抑制器的抑制容量高，且无需使用蠕动泵再生。另外具有平衡快，抗污染，重复性好，零维护和操作简单等特点。图1-1为自动电解连续再生微膜抑制器的工作原理图。

为什么我们要淘汰树脂填充柱型抑制器？下文以表1-1加以比较说明。

表1-1 柱型抑制器与自动电解连续再生微膜抑制器

	柱型抑制器	自动电解连续再生微膜抑制器
抑制机理	离子交换机理捕获反离子	利用电解水和离子选择透过膜原理
化学再生	需要额外的泵和手工配制再生液	不需要泵或再生液，自动电解连续再生
弱酸性阴离子回收率及稳定性	弱酸（如亚硝酸根）回收率较低，回收率稳定性较差	无论强酸性还是弱酸性阴离子均稳定保持着很高的回收率
阴离子抑制功能	仅限于碳酸盐体系，针对氢氧根体系的兼容性不佳。	可兼容碳酸盐体系、氢氧化物体系、硼酸盐体系等所有常见阴离子淋洗液
阳离子抑制功能	成功应用实例不多	适用于硫酸，甲烷磺酸等体系
抑制器容量及梯度兼容能力	需定期再生或更换。在进行梯度淋洗时，基线漂移比较明显	可实现连续自动再生功能；可以兼容梯度淋洗，改善基线漂移
抑制器死体积	较大，会造成色谱峰展宽，峰型较差	较小，柱后死体积小，峰型更加尖锐
检测结果重现性	抑制柱轮流使用，无法确保连续工作状态下保留时间和峰面积的重现性	无论标准溶液还是样品，均采用同一抑制器，重现性结果非常稳定
硫酸盐残留	需要使用硫酸进行在线或离线再生，因此抑制柱上会残留并释放约 50 μg/L 的硫酸盐，不适于痕量样品的分析	无需使用硫酸作为再生液，因此无硫酸残留问题

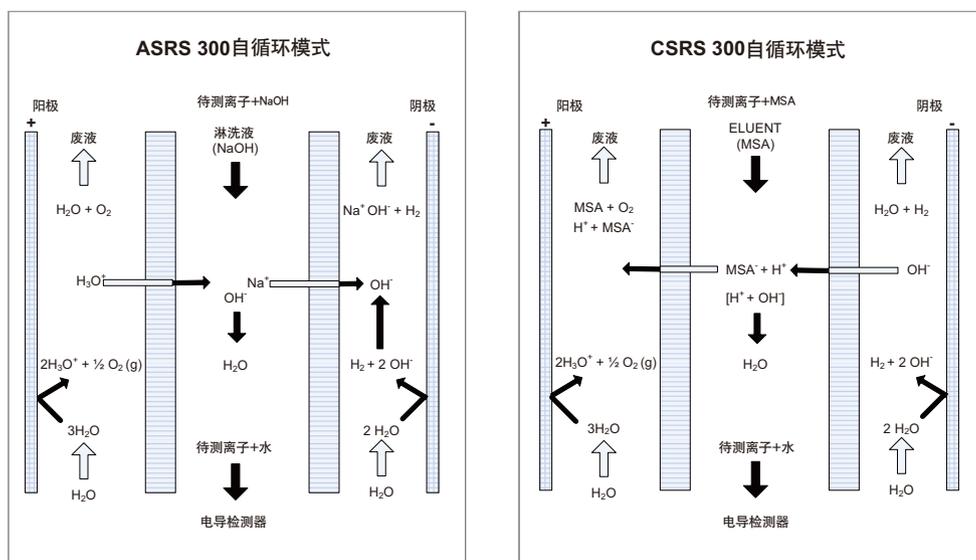
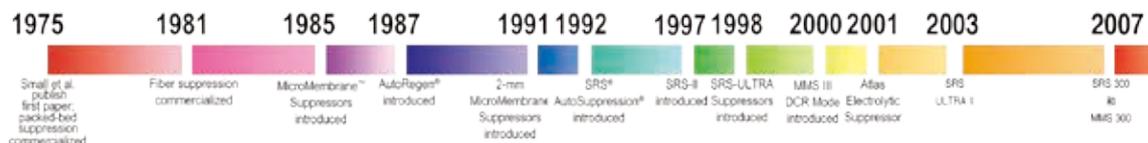


图1-1 自动电解连续再生微膜抑制器工作原理图

1.2.3 在线电解淋洗液发生器技术

在线电解淋洗液发生器采用简单的电解和膜交换原理，即可产生所需浓度的高纯淋洗液，堪称经典理论的崭新应用。

对于复杂样品的分析，使用梯度方法可以在洗脱强保留物质的同时分离弱保留物质，且可得到比等度分离响应更高、峰宽更窄、更对称的色谱峰。

相比传统方法，使用在线电解淋洗液发生器不再需要购买价格昂贵的梯度泵，不需要手工配制淋洗液。免化学试剂（RFIC）系统基于等度泵条件，组成包括在线电解淋洗液发生器，电解连续再生捕获装置和自动电解连续再生微膜抑制器。实验中仅使用高纯水，而不需要人工配制任何化学试剂！RFIC为赛默飞的专利技术，多次荣获国际大奖（2002年匹兹堡银奖、2003年匹兹堡金奖、2005年匹兹堡银奖）。图1-2为RFIC的工作原理。

目前，赛默飞可提供用于阴离子分离的KOH、NaOH、LiOH或Na₂CO₃以及阳离子分离的MSA淋洗液发生器。

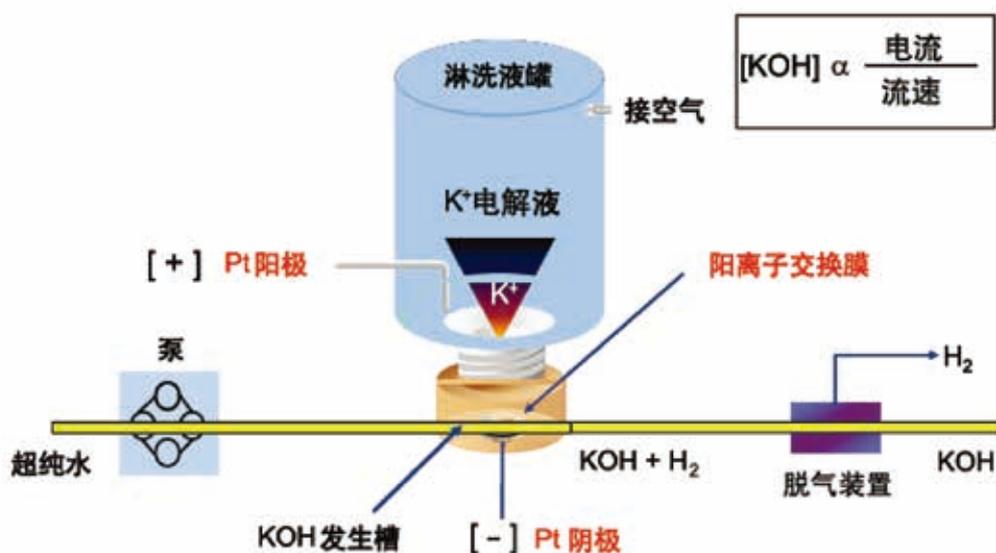


图1-2 RFIC的工作原理

1.2.4 毛细管离子色谱

毛细管型离子色谱为原戴安公司于2010年推向市场的全新离子色谱技术。其采用毛细管级别的泵，流路中的所有设备都经过重新设计，包括淋洗液发生系统、淋洗液纯化系统、抑制器系统和检测器系统，具有极少的死体积。配合全新的毛细管色谱柱（柱直径为0.4mm），只需要常规柱1/100的淋洗液（即10 μL/min）、1/100的进样量（0.4 μL），就能达到与原来常规分析柱相同的分离分析效果。其具有以下特点：

- 超低的流速，一年耗水量仅为5.26L，可减少排废污染和费用；
- 进样体积小（0.4 μL），非常适合于比较贵重、难以得到或有毒有害的样品进样；
- 可连续运行，样品通量高，稳定性好，使用方便。

1.3 离子色谱在水质检测中的应用

1.3.1 生活饮用水、地表水、地下水、天然矿泉水、污水中的常规无机阳离子（锂、钠、铵、钾、镁、钙、锶、钡）检测

在水体检测中，钠和铵作为非常规一般性指标，锂和锶作为天然饮用矿泉水的界限性指标，镁和钙作为总硬

度指标，钡作为非常规毒理指标存在，而钾离子则对身体的电解质平衡起重要作用。用离子色谱可以一次分析此8种离子，灵敏度高，重复性好且使用过程消耗少。

仪器：离子色谱仪带电导检测器

色谱柱：IonPac CS12A, 8.5 μm 250 × 4 mm

(P/N: 046073)

IonPac CG12A, 8.5 μm 50 × 4 mm

(P/N: 046074)

淋洗液：18 mmol/L 甲基磺酸

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：25 μL

检测方式：抑制型电导检测，阳离子自动电解连续再生微膜抑制器，抑制电流53 mA

谱图见图1-3

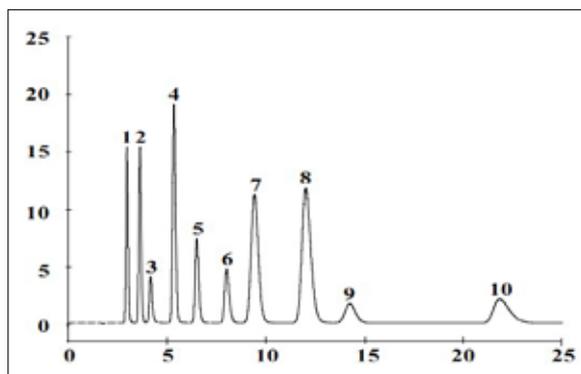


图1-3 常规阳离子在CS12A柱上分离谱图

1.Li⁺ 1 mg/L; 2.Na⁺ 4 mg/L; 3.NH₄⁺ 5 mg/L; 4.K⁺ 10 mg/L; 5.Ru⁺ 10 mg/L; 6.Cs⁺ 10 mg/L; 7.Mg²⁺ 5 mg/L; 8.Ca²⁺ 10 mg/L; 9.Sr²⁺ 10 mg/L; 10.Ba²⁺ 10 mg/L

而IonPac CS16色谱柱柱容量更大，非常适合于复杂基体中痕量离子的分析。对于海水、工业废水等钠与铵比例大于100000:1的样品中铵离子的测定同样表现地游刃有余。

仪器：离子色谱仪带电导检测器

色谱柱：IonPac CS16, 5.5 μm 250 × 3 mm

(P/N: 059596)

IonPac CG16, 5.5 μm 50 × 3 mm

(P/N: 059595)

淋洗液：36 mmol/L 甲基磺酸

流动相流速：0.5 mL/min

进样体积：25 μL

柱温：60℃

检测方式：抑制型电导检测，阳离子自动电解连续再生微膜抑制器，抑制电流53 mA

谱图见图1-4

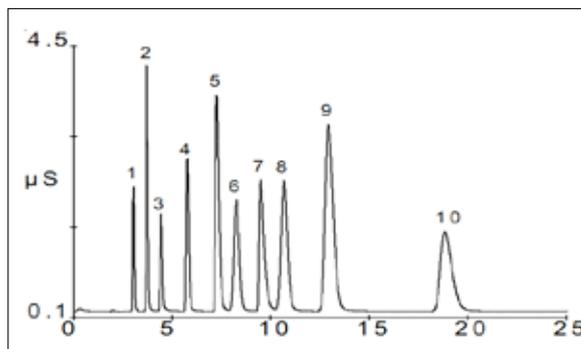


图1-4 常规阳离子在CS16柱上分离谱图

1.Li⁺ 0.1 mg/L; 2.Na⁺ 0.4 mg/L; 3.NH₄⁺ 0.5 mg/L; 4.K⁺ 1.0 mg/L; 5.Ru⁺ 5 mg/L; 6.Mg²⁺ 0.5 mg/L; 7.Cs⁺ 5 mg/L; 8.Ca²⁺ 1.0 mg/L; 9.Sr²⁺ 5 mg/L; 10.Ba²⁺ 5 mg/L

1.3.2 生活饮用水、地表水、地下水、天然矿泉水、污水中的常规无机阴离子（氟、氯、亚硝酸、硝酸、硫酸、磷酸）检测

在水质标准中，氯及硫酸根作为常规一般指标，氟和硝酸作为常规毒理指标，亚硝酸作为污染限量指标，都有各自的限量和检测方法。而磷酸也常被作为一种污染指标。

使用离子色谱，可以同时分析以上6种离子，并且有比滴定和分光光度法更好的专一性和准确性。推荐使用可同时分析消毒副产物的AS19和AS23柱。

仪器：离子色谱仪带电导检测器

色谱柱: IonPac AS23, 6.0 μ m 250 \times 4 mm

(P/N: 064149)

IonPac AG23, 11 μ m 50 \times 4 mm

(P/N: 064147)

淋洗液: 碳酸钠 4.5 mmol/L + 碳酸氢钠 0.8 mmol/L

流动相流速: 1.0 mL/min

进样体积: 25 μ L

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 抑制电流50 mA

谱图见图1-5

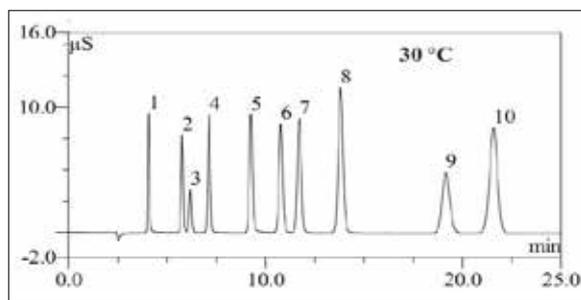


图1-5 阴离子在AS23柱上分离谱图

1.F⁻ 3 mg/L; 2.ClO₂⁻ 10 mg/L; 3.BrO₃⁻ 20 mg/L; 4.Cl⁻ 6 mg/L; 5.NO₂⁻ 15 mg/L; 6.ClO₃⁻ 25 mg/L; 7.Br⁻ 25 mg/L; 8.NO₃⁻ 25 mg/L; 9.PO₄³⁻ 40 mg/L; 10.SO₄²⁻ 40 mg/L

而使用氢氧根系统比使用碳酸盐系统有更低的背景电导值, 因此有更小的噪音, 更高的灵敏度, 更低的检出限。

仪器: 离子色谱仪带电导检测器

色谱柱: IonPac AS19, 7.5 μ m 250 \times 4 mm

(P/N: 062885)

IonPac AG19, 11 μ m 50 \times 4 mm

(P/N: 062887)

淋洗液: 氢氧化钠 20 mmol/L

流动相流速: 1.0 mL/min

进样体积: 25 μ L

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 抑制电流60 mA

谱图见图1-6

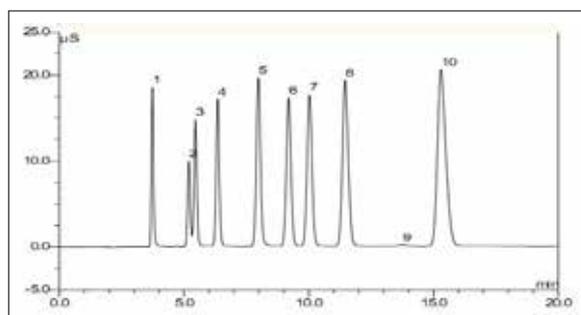


图1-6 阴离子在AS19柱上分离谱图

1.F⁻ 3 mg/L; 2.ClO₂⁻ 10 mg/L; 3.BrO₃⁻ 20 mg/L; 4.Cl⁻ 6 mg/L; 5.NO₂⁻ 15 mg/L; 6.ClO₃⁻ 25 mg/L; 7.Br⁻ 25 mg/L; 8.NO₃⁻ 25 mg/L; 9.CO₃²⁻ --; 10.SO₄²⁻ 30 mg/L

1.3.3 生活饮用水、瓶装水中消毒副产物（溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸）检测

生活饮用水、瓶装水都需要经过消毒。消毒工艺一般都是采用氧化性物质, 例如氯气、二氧化氯、臭氧等。这些消毒工艺会导致有害副产物的产生, 例如臭氧消毒会导致产生溴酸盐, 二氧化氯消毒会产生亚氯酸盐和氯酸盐, 所有氯系消毒剂都会导致二氯乙酸、三氯乙酸等卤代乙酸的产生。国家标准GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中各项限值均有明确规定(见表1-2), 其中溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐均规定通过离子色谱方法检测。而卤代乙酸则为气相色谱法, 需要先用浓硫酸酸化后用含内标的甲基叔丁醚萃取, 然后用硫酸化甲醇加热衍生120分钟, 最后还须用碳酸钠中和中断反应, 操作繁琐且重复性差。而赛默飞提供直接一次进样测试此5种消毒副产物的方法。如果需要更高的灵敏度, 检测更多的消毒副产物品种, 还可以使用二维色谱或者IC-ESI-MS-MS的方法。

表1-2 消毒副产物限量表

检测对象	限量 (mg/L)	标准规定检测方法
亚氯酸盐	<0.7	离子色谱法
溴酸盐	<0.01	离子色谱法
氯酸盐	<0.7	离子色谱法
二氯乙酸	<0.05	液液萃取衍生气相色谱
三氯乙酸	<0.1	液液萃取衍生气相色谱

(1) 电导法测定五种消毒副产物

仪器：离子色谱仪带淋洗液发生系统及电导检测器

色谱柱：IonPac AS19, 7.5 μm 250 × 4 mm

(P/N: 062885)

IonPac AG19, 11 μm 50 × 4 mm

(P/N: 062887)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的KOH梯度，梯度见表1-3

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：500 μL

柱温：26℃

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，抑制电流150 mA

谱图见图1-7

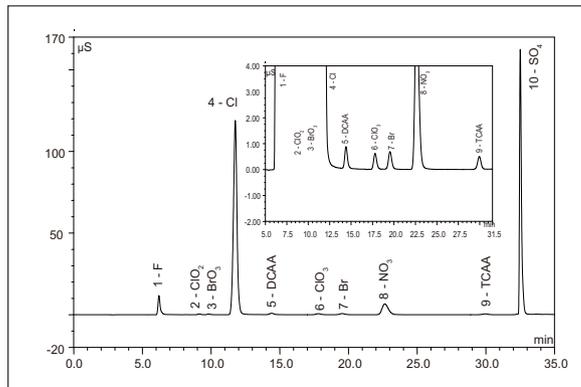


图1-7 常规阴离子与消毒副产物在AS19柱上分离谱图

表1-3 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
0.0	8.0
26.0	8.0
26.1	45.0
30.0	45.0
30.1	8.0
35.0	8.0

(2) IC-ESI-MS-MS测定卤代乙酸

仪器：离子色谱仪带淋洗液发生系统、电导检测器以及ESI-MS-MS系统

色谱柱：IonPac AS24, 7 μm 250 × 2 mm (P/N: 064153)

IonPac AG24, 11 μm 50 × 2 mm (P/N: 064151)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的KOH梯度，梯度见表1-4

表1-4 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
-7.0	7.0
0.0	7.0
18.0	7.0
36.5	18.0
36.6	60.0
52.0	60.0

流动相流速：0.30 mL/min

进样体积：100 μ L

柱温：15 $^{\circ}$ C

检测方式：抑制型电导检测（阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，外加水模式，抑制电流60mA）后加入
0.3 mL/min 100%乙腈，质谱检测

质谱条件：以Thermo Quantum为例，见表1-5，具体谱图参见图1-8。

表1-5 Thermo Quantum 测试条件

Analyte	Q1/Q3	CE	Tube Lens	Cap Temp ($^{\circ}$ C)	Sheath Gas/Aux Gas	Ion Sweep	Skimmer Offset (V)	Scan Time/Section (s)
MCAA MCAA-2-13C	93/35.6 94/35.6	10	26	270	40/15	0.1	0	1.25
MBAA MBAA-1-13C	137/79.1 138/79.1	12	33	270	40/15	0.1	0	1.25
DCAA DCAA-2-13C	127/83.2 128/84	11	26	270	40/15	0.1	0	1.25
DBAA	214.8/79.2	24	33	270	40/15	0.1	0	1.25
BCAA	171/79.2	35	44	270	40/15	0.1	0	1.25
TCAA TCAA-2-13C	161.1/117.1 162/118	10	69	270	40/15	0.1	0	1.6
BDCAA	79/79	15	30	270	40/15	0.1	0	1.6
CDBAA	206.7/79.1	15	30	270	40/15	0.1	0	2.5
TBAA	250.7/79.1	25	26	270	40/15	0.1	0	2.5

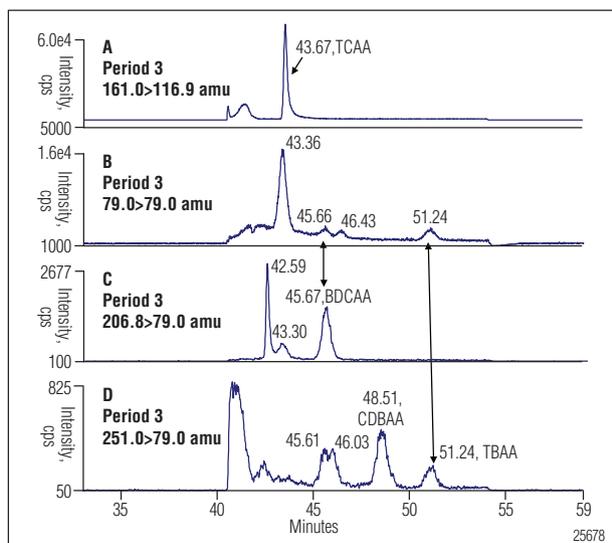
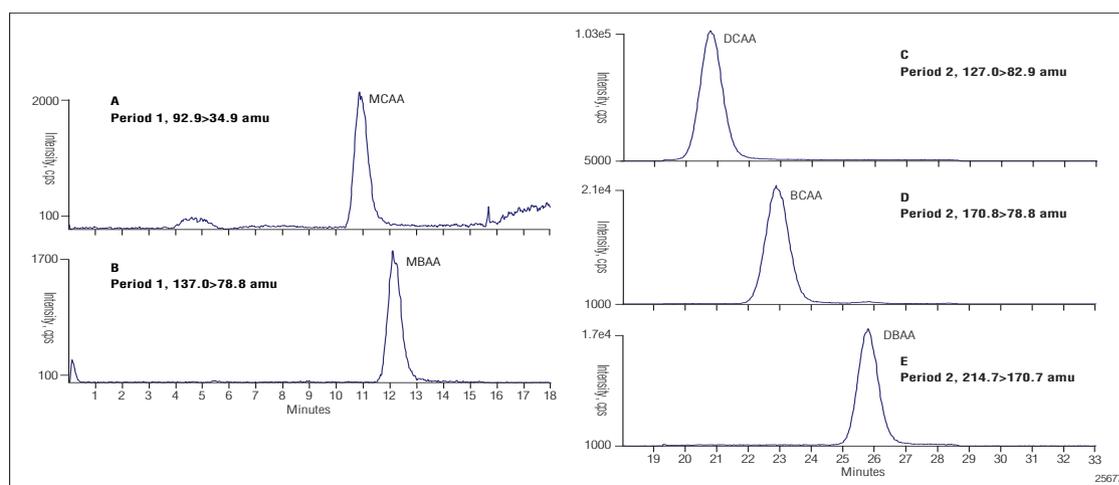


图1-8 卤代乙酸测试谱图

(3) 二维色谱测定高浓度基体中的溴酸盐
 仪器：双系统离子色谱仪带淋洗液发生系统、AS自动进样器及电导检测器（系统结构图见图1-9）

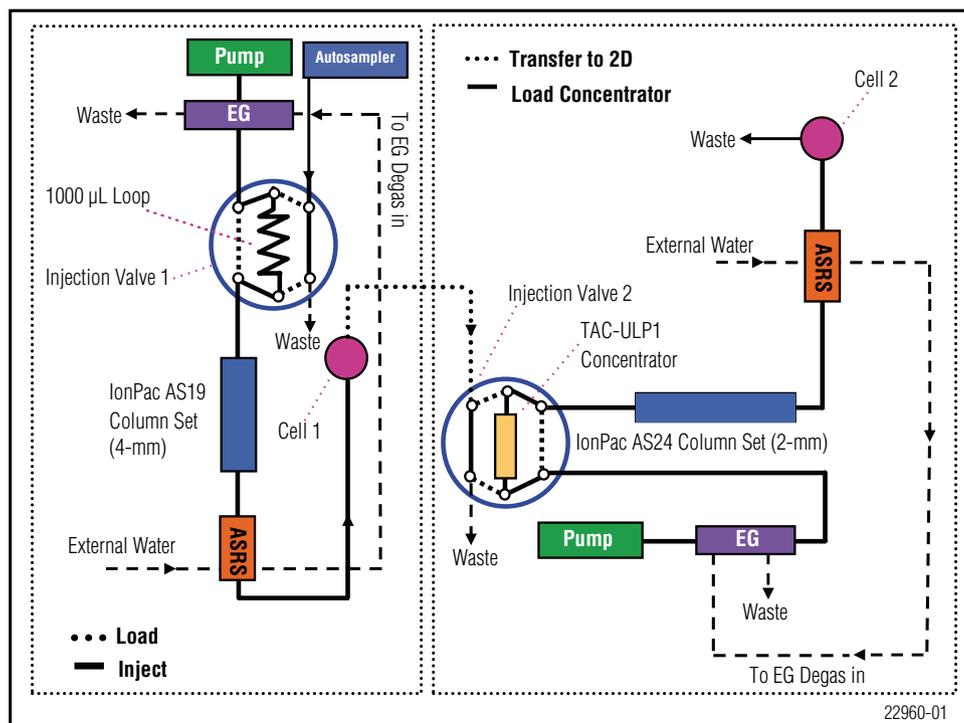


图1-9 溴酸盐测定的二维系统配置图

系统1

色谱柱：IonPac AS19, 7.5 µm 250 × 4 mm (P/N: 062885)

IonPac AG19, 11 µm 50 × 4 mm (P/N: 062887)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的KOH梯度，梯度见表1-6

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：1000 µL

柱温：30℃

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，外加水模式，抑制电流160 mA

表1-6 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
0.0	10
12.0	10
12.1	65
35.0	65
35.1	10
40	10

系统2

捕获柱: TAC-ULP1 5 × 23 mm

色谱柱: IonPac AS24, 7 μm 250 × 2 mm

(P/N: 064153)

IonPac AG24, 11 μm 50 × 2 mm

(P/N: 064151)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的KOH梯度, 梯度见表1-7

流动相流速: 0.25 mL/min

进样体积: 2000 μL (从一维切换收集包含溴酸根的2min)

柱温: 30 °C

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 外加水模式, 抑制电流41 mA

谱图见图1-10

表1-7 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
0.0	10
24.0	10
24.1	65
35.0	65
35.1	10
40	10

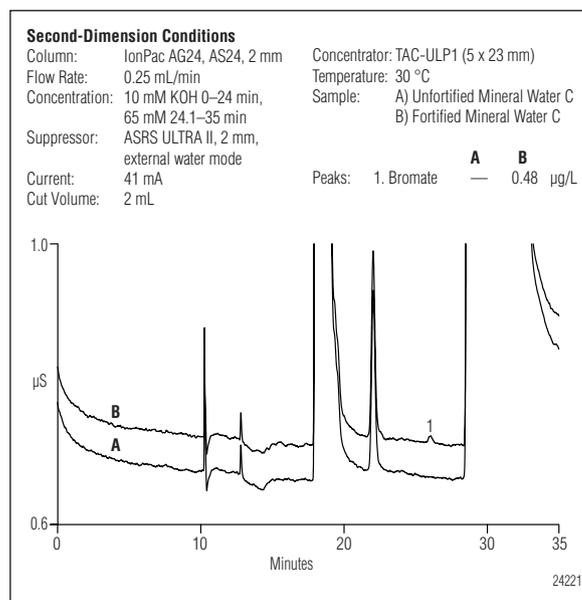


图1-10 溴酸盐测定二维色谱图
A 空白样品 B 空白样品加标0.5 μg/L 溴酸盐

1.3.4 生活饮用水、地表水、污水中草甘膦的检测

草甘膦 (Glyphosate), 化学名称为N-(膦酰基甲基)甘氨酸, 分子式为 $C_3H_8NO_5P$, 是一种常用的高效、低毒、广谱灭生水性除草剂。虽然草甘膦毒性较低, 但仍对人体有危害, 特别是对孕妇胎儿有影响。如长期大量使用, 对环境会造成一定程度的影响。因此《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中增加了对草甘膦的测试要求, 其限量为0.7 mg/L。草甘膦为无明显紫外吸收但可电离物质, 因此可使用离子色谱分离, 电导检测器检测。

仪器: 离子色谱仪带淋洗液发生系统及电导检测器

色谱柱: IonPac AS19, 7.5 μm 250 × 4 mm

(P/N: 062885)

IonPac AG19, 11 μm 50 × 4 mm

(P/N: 062887)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的KOH等度, 30 mmol/L

流动相流速: 1.0 mL/min

进样体积: 25 μL

柱温: 30 °C

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 抑制电流90 mA

谱图见图1-11

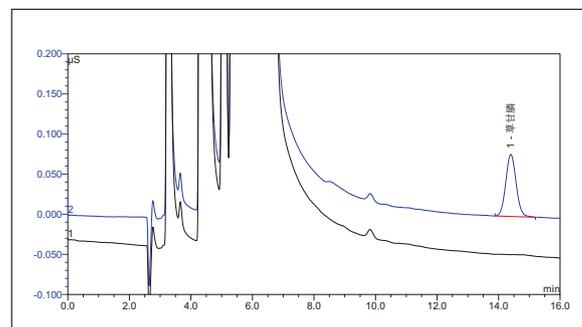


图1-11 日常自来水样品及加标0.56 mg/L草甘膦色谱图

1.3.5 生活饮用水、天然矿泉水、海水、盐水中碘离子的检测

碘在人体中作为合成甲状腺激素的关键物质，对人体的新陈代谢速度控制起极为重要的作用。除了食物补充，水源也是补充来源。饮用天然矿泉水中其中一项界限指标就规定碘的含量需要大于0.2 mg/L（GB 8357-2008）。此浓度的碘可以使用电导法检测，但标准检验方法为离子色谱分离，电化学检测（GB/T 8538-2008）。标准方法有更高的灵敏度，更好的专一性，且高浓度基体基本没有影响。

(1) 电导法检测

仪器：离子色谱仪带淋洗液发生系统及电导检测器

色谱柱：IonPac AS19, 7.5 μm 250 × 4 mm

(P/N: 062885)

IonPac AG19, 11 μm 50 × 4 mm

(P/N: 062887)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的KOH等度，根据柱子选择

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：250 μL

柱温：30℃

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，抑制电流100 mA

谱图见图1-12

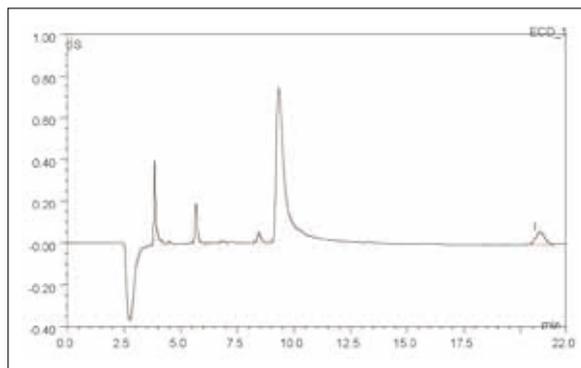


图1-12 碘离子50 ng/mL

(2) 电化学法检测

仪器：离子色谱仪带电化学检测器，银工作电极

色谱柱：IonPac AS16, 9.0 μm 250 × 4 mm

(P/N: 055376)

IonPac AG16, 13 μm 50 × 4 mm

(P/N: 055377)

淋洗液：NaOH等度，根据柱子选择

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：25 μL

柱温：30℃

检测方式：直流安培或积分安培（电位波形见表1-8）

谱图见图1-13

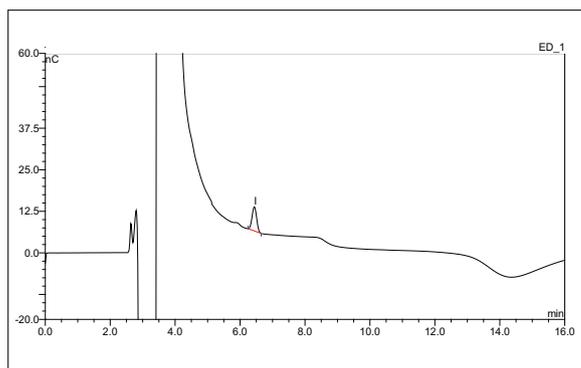


图1-13 海水中的碘离子

表1-8 NaOH淋洗液，碘离子的电位波形条件

Time (ms)	Potential (mV)	Integration
0	-100	
200	-100	Start
900	-100	End
910	-600	
920	-600	
930	-400	
1000	-400	

(3) 紫外法检测

仪器：离子色谱仪带紫外检测器

色谱柱：IonPac AS20, 7.5 μm 250 \times 2 mm
(P/N: 063065)

IonPac AG20, 11 μm 50 \times 2 mm
(P/N: 063066)

淋洗液：KOH等度，梯度见表1-9

流动相流速：0.25 mL/min

进样体积：25 μL

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

检测方式：UV/VIS, 223 nm

谱图见图1-14

表1-9 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
0.0	13
10.0	13
15.0	45
25.0	45
25.1	13
30	13

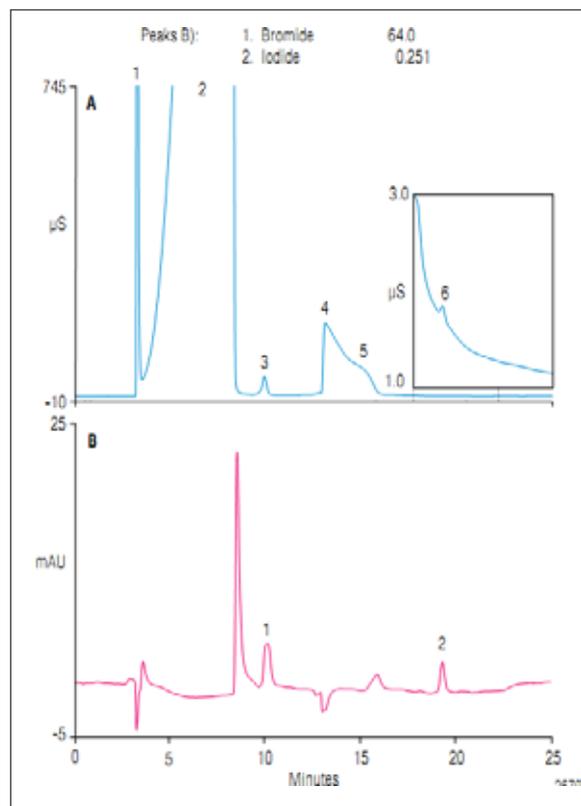


图1-14 紫外检测法测定碘离子色谱图

1.3.6 天然矿泉水中硅酸盐的检测

硅酸盐含量是偏硅酸矿泉水最重要的指标，要求含量大于25 mg/L的矿泉水才能称为偏硅酸型矿泉水。使用离子色谱非抑制法，可以测试 mg/L 级别的硅酸盐。如果使用柱后衍生紫外检测，则可达 ng/mL 级别。

仪器：离子色谱仪带电导检测器，柱后衍生装置及紫外可见检测器

色谱柱：IonPac AS11-HC, 9.0 μm 250 \times 4 mm
(P/N: 052960)

IonPac AG11-HC, 13 μm 50 \times 4 mm
(P/N: 052962)

淋洗液：NaOH等度，根据柱子选择

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：25 μL

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

检测方式：非抑制电导检测

谱图见图1-15

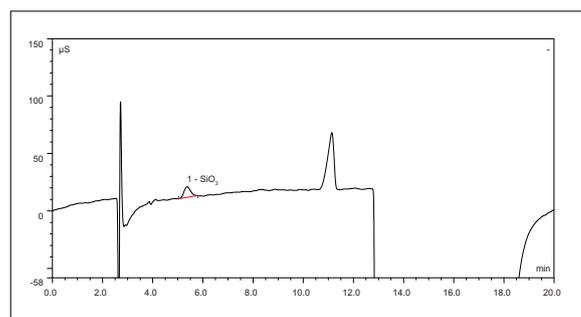


图1-15 SiO_3^{2-} (100 mg/L) 色谱图

柱后衍生试剂：20 mmol/L 钼酸钠，200 mmol/L 硝酸，
6 mmol/L 十二烷基硫酸钠

衍生液流速：0.5 mL/min

反应管体积：1500 μ L

检测方式：UV/VIS，420 nm

谱图见图1-16

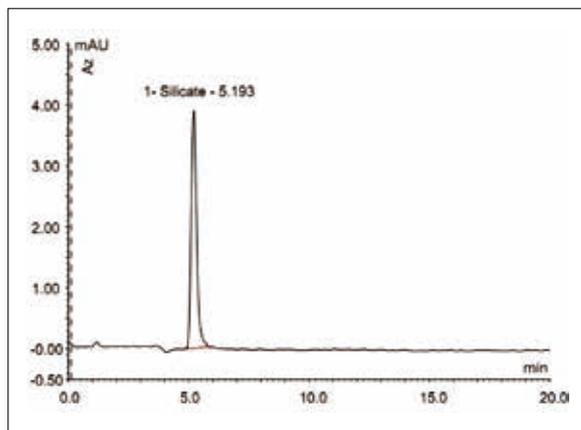


图1-16 SiO_3^{2-} (2 mg/L) 色谱图

1.3.7 天然矿泉水中硼酸根的检测

矿泉水中规定硼酸的含量低于5 mg/L。使用比色法测试时，容易受干扰，而使用离子色谱则可更好的抗干扰，灵敏度也满足要求。

仪器：离子色谱仪带电导检测器

色谱柱：IonPac ICE-Borate, 250 \times 9 mm
(P/N: 053945)

分析柱 (250 \times 9 mm) ;

淋洗液：3.0 mmol/L 甲磺酸/60 mmol/L 甘露醇；

流速：1.0 mL/min；柱温30 $^{\circ}$ C；

抑制器：Dionex AMMS-ICE (4 mm) ；

再生液：25 mmol/L TMAOH/15 mmol/L 甘露醇，
流速3.0 mL/min；

进样量：25 μ L；

检测方式：电导检测

谱图见图1-17

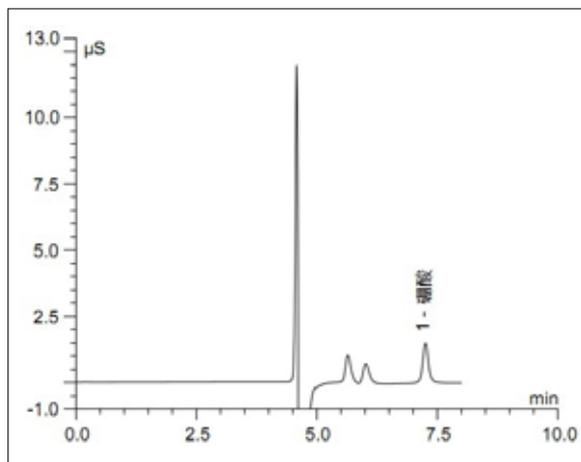


图1-17 硼酸 10 mg/L

1.4 离子色谱在水体环境污染物监测中的应用

1.4.1 天然矿泉水、地表水、污水中氰化物及硫化物的检测

氰化物和硫化物均为还原性有毒物质，其限量要求很严格，如表1-10：

表1-10 氰化物和硫化物限量表

检测对象	限量 (mg/L)	标准规定检测方法
氰化物	<0.01	分光光度法
硫化物	<0.02	分光光度法

氰化物和硫化物在样品中主要以络合态存在，游离的不稳定，容易被氧化，因此样品采集后需保存在还原性碱液中。而游离态及容易解络合态的为主要危害，强络合稳定态的物质则毒性很小。如果测试游离的硫化物和氰化物，则可直接进样测试（AN173）；如测试游离及弱络合的，则加乙酸锌及酒石酸蒸馏；如果需测试总硫化物和总氰化物，则需加浓硫酸蒸馏，用碱液吸收后测试（AN227）。

仪器：离子色谱仪带电化学检测器，银工作电极

色谱柱：IonPac AS7, 10 μ m 250 \times 2 mm

(P/N: 063097)

IonPac AG7, 10 μ m 50 \times 2 m

(P/N: 0630999)

淋洗液：0.5 mol/L NaAc+0.1 mol/L NaOH+0.5 % (v/v) 乙二胺

流动相流速：0.25 mL/min

进样体积：25 μ L

柱温：30 $^{\circ}$ C

检测方式：脉冲安培检测（PAD），波形见表1-11

谱图见图1-18

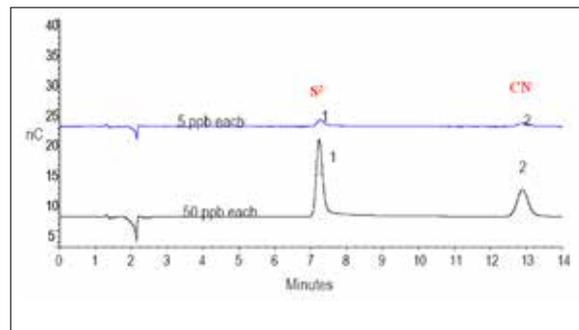


图1-18 氰化物和硫离子标准测定谱图

表1-11 电位波形条件

Time (sec)	Potential vs Ag/AgCl (V)	Gain Region	Integration
0.00	-0.10	Off	Off
0.20	-0.10	On	On (Start)
0.90	-0.10	On	Off (End)
0.91	-1.00	On	Off
0.93	-0.30	Off	Off
1.00	-0.30	Off	Off

1.4.2 生活饮用水、地表水、地下水、矿泉水、污水中六价铬检测

六价铬具有强氧化性，进入人体后其氧化性会导致破坏人体的蛋白和核酸，甚至致癌，而三价铬的毒性则弱得多。一般原子吸收光谱或者等离子体发射光谱都是测总量，不能区分毒性差异很大的三价铬和六价铬。使用赛默飞的离子色谱系统，则可分离测定不同价态的铬，此为美国EPA制定方法（EPA218.6），可以测试低至0.05 ng/mL的六价铬。

仪器：离子色谱仪带紫外可见检测器，柱后衍生系统

色谱柱: IonPac AS7, 10 μ m 250 \times 4 mm
(P/N: 035393)
IonPac NG1, 10 μ m 35 \times 4 m
(P/N: 039567)
淋洗液: 0.25 mol/L (NH₄)₂SO₄+0.1 mol/LNH₄OH
流动相流速: 1.0mL/min
柱后衍生剂:
2 mmol/L DPC+10%CH₃OH+0.5mol/L H₂SO₄
衍生剂流速: 0.5 mL/min
进样体积: 1000 μ L
柱温: 30 $^{\circ}$ C
检测方式: UV/VIS, 530nm
谱图见图1-19

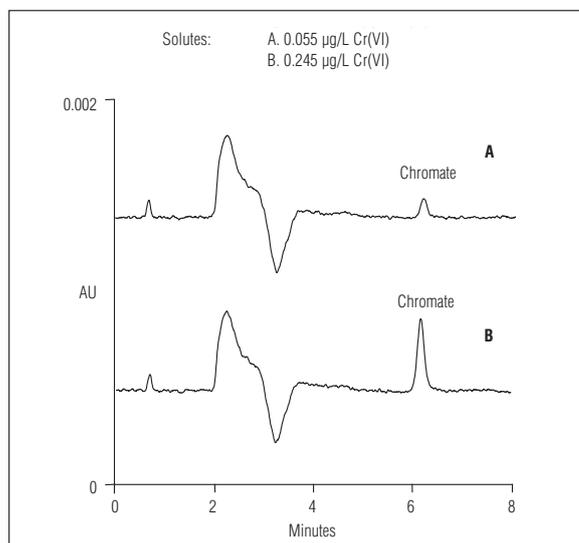


图1-19 六价铬测定谱图

1.4.3 地表水中高氯酸盐的检测

高氯酸盐会影响人体对碘的吸收, 特别会影响婴儿的脑部发育。它非常稳定, 是一种持久性污染物, 在世界各地广泛分布, 甚至喜马拉雅山和南极的雪样均可检测到高氯酸污染的存在。美国EPA对高氯酸有严格的限量(1 μ g/L), 且规定离子色谱作为其测定方法(EPA314.0和314.1)。但是使用这种方法需要使用AS16及AS20柱相互确认, 因此美国EPA在2008年推出了灵敏度更高, 专一性更好的EPA314.2方法, 使用二维离子色谱, 在2 mL进样体积下检测限可达0.060 ng/mL。

(1) EPA314.1方法

仪器: 离子色谱仪带淋洗液发生系统、AS自动进样器及电导检测器

捕获柱: IonPac Cryptand C1, 17.5 μ m 35 \times 4 mm (P/N: 062893)

色谱柱: IonPac AS20, 7.5 μ m 250 \times 2 mm (P/N: 063065)

IonPac AG20, 11 μ m 50 \times 2 mm (P/N: 063066)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的KOH梯度, 梯度见表1-12

流动相流速: 0.25 mL/min

进样体积: 2000 μ L, 用1 mL 10 mmol/L NaOH冲洗去除基体

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 外加水模式, 抑制电流100 mA

谱图见图1-20

表1-12 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
0.0	0.5
11.9	0.5
12	65
27.9	65
28	100
35	100

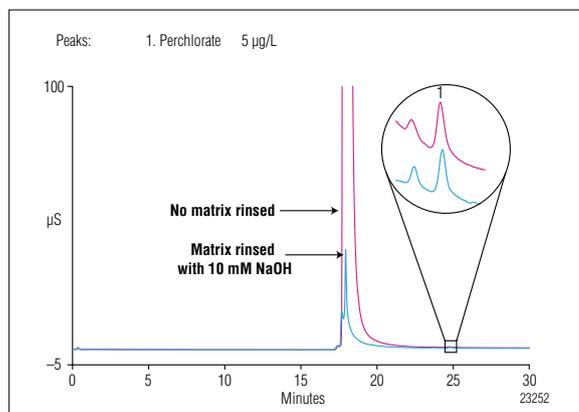


图1-20 高氯酸测定基体去除与未去除分离谱图比较

(2) EPA314.2方法

仪器：双系统离子色谱仪带淋洗液发生系统、AS自动进样器及电导检测器（系统结构图见图1-21）

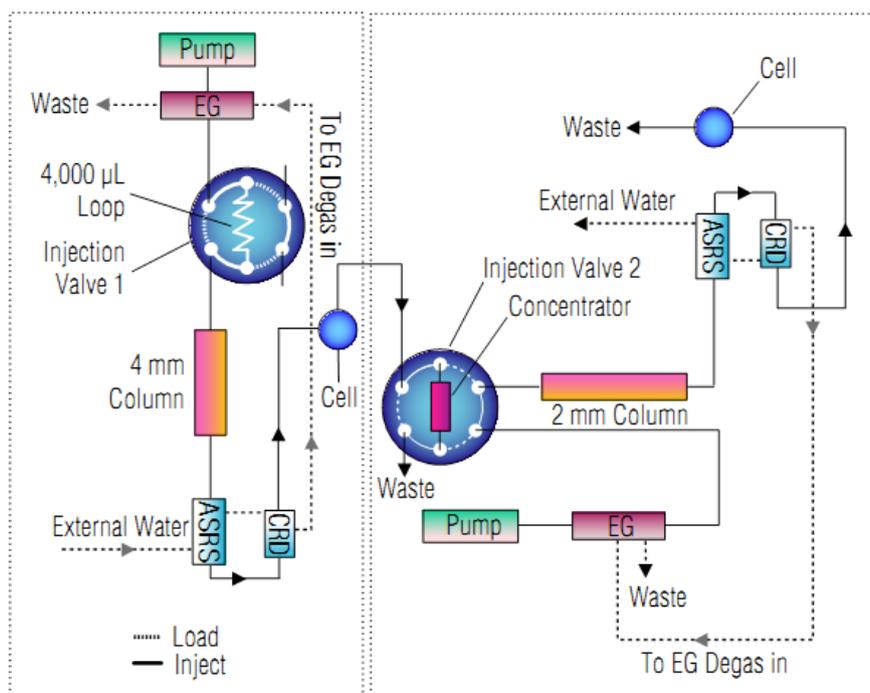


图1-21 高氯酸测定的二维系统配置图

系统1

一维色谱柱：IonPac AS20, 7.5 μm 250 \times 4 mm (P/N: 063148)

IonPac AG20, 11 μm 50 \times 4 mm (P/N: 063154)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的KOH梯度，梯度见表1-13

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：4000 μL

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，外加水模式，抑制电流150 mA

表1-13 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	35
30.0	35
30.1	60
40.0	60
40.1	35
45	35

系统2

捕获柱: TAC-UPL1, 18 μ m 23 \times 5 mm
(P/N: 061400)

色谱柱: IonPac AS16, 9.0 μ m 250 \times 2 mm
(P/N: 055378)

IonPac AG16, 13 μ m 50 \times 2 mm
(P/N: 055379)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的65 mmol/L KOH

流动相流速: 0.25 mL/min

进样体积: 5000 μ L (从一维切换收集包含高氯酸根的
5 min)

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生
微膜抑制器, 外加水模式, 抑制电流
41 mA

谱图见图1-22

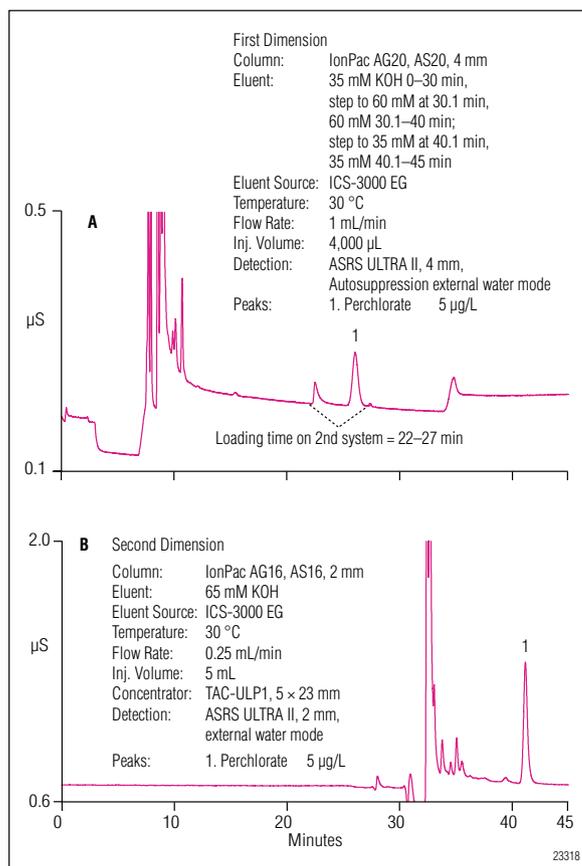


图1-22 高氯酸测定的二维色谱图

(3) IC-MS方法

色谱柱: IonPac AS16, 9.0 μ m 250 \times 2 mm (P/N: 055378)

IonPac AG16, 13 μ m 50 \times 2 mm (P/N: 055379)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的45 mmol/L KOH

流动相流速: 0.3 mL/min

进样体积: 100 μ L

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测方式: 抑制型电导检测 (阴离子自动电解连续再生
微膜抑制器, 外加水模式, 抑制电流60mA)
后加入0.3mL/min 50%乙腈, 质谱检测

质谱条件:

质谱喷雾源的具体参数如下:

源温度: 700 $^{\circ}$ C; 极性: 负离子模式; 喷雾气压: 30.0psi;
GS1: 65psi; GS2: 55psi; 离子喷雾电压: -4500
V; 解簇电压: -40 V; 入口电压: -10V; 选取
MRM离子对: 35ClO₄⁻/35ClO₃⁻ (98.8/82.9)、
37ClO₄⁻/37ClO₃⁻ (100.8/84.9)、35ClO₄⁻/35ClO₂⁻
(98.8/66.9) 和37ClO₄⁻/37ClO₂⁻ (100.8/68.9);
离子对碰撞能量分别为: 98.8/82.9和100.8/84.9
(-30V), 98.8/66.9和100.8/68.9 (-50V); 采样
时间: 200 msec; 运行时间: 18min

谱图见图1-23

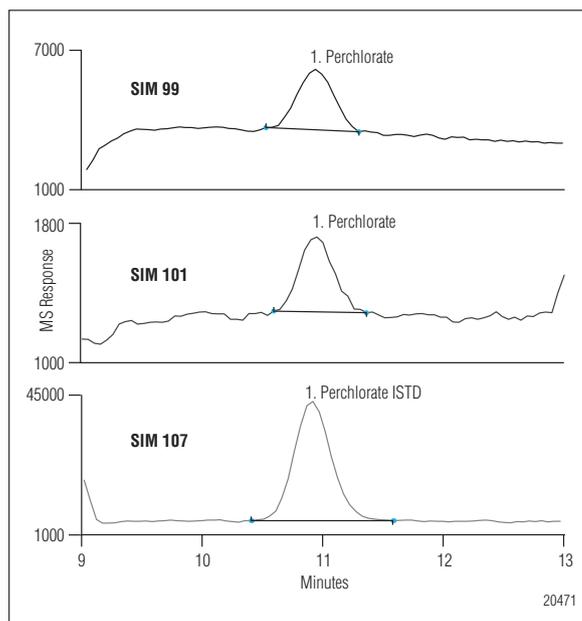


图1-23 1.125 μ g/L高氯酸测定谱图

1.4.4 生活饮用水、地表水、污水中氟乙酸的检测

氟乙酸 (Fluoroacetate, FA) 通常作为毒鼠药和肉食动物毒杀剂, 具有很强的代谢毒性。氟乙酸也是很多化合物的代谢中间体, 例如抗癌药5-氟尿嘧啶和2-氟乙代亚硝基脒, 作为鼠药的氟乙酰胺、毒鼠强。氟乙酸水溶性好, 无色无味而且容易合成, 价格便宜。由于其极强的毒性且没有解毒剂, 很多国家禁止或者限制使用。美国EPA将其列入毒性物质目录1中, 而中国农业部第199号公告中禁止使用。氟乙酸因为含有羧酸根, 可以用阴离子交换色谱分离, 电导检测。为了更高灵敏度和专一性的需要, 可以使用质谱进行检测。

仪器: 离子色谱仪带淋洗液发生系统及电导检测器, MSQ plus单四极杆质谱

色谱柱: IonPac AS24, 7 μ m 250 \times 2 mm

(P/N: 064153)

IonPac AG24, 11 μ m 50 \times 2 mm

(P/N: 064151)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的KOH梯度, 梯度见表1-14

流动相流速: 0.25 mL/min

进样体积: 100 μ L

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测方式: 抑制型电导检测 (阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 外加水模式, 抑制电流60 mA) 后加入0.1 mL/min 100%乙腈, 质谱检测

质谱条件:

质谱喷雾源的具体参数如下:

源温度: 450 $^{\circ}$ C; 极性: 负离子模式; 喷雾气压: 80.0 psi; 离子喷雾电压: -2000 V; 解簇电压: -45 V; 扫描模式: 77 m/z, 最小间隔0.7 m/z; 采样时间: 1s; 运行时间: 20 min

谱图见图1-24

表1-14 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	5.0
20.0	5.0
20.1	80.0
30.1	80.0
30.2	5.0
37.2	5.0

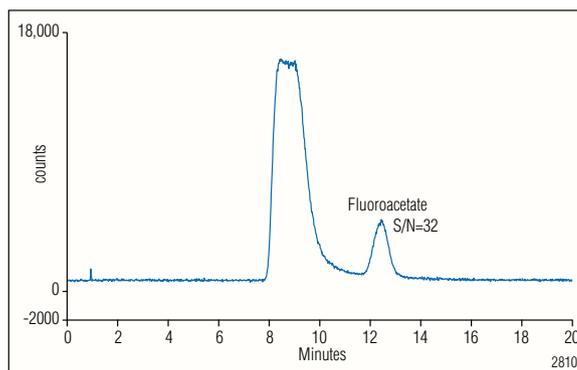


图1-24 饮用水中2 μ g/L氟乙酸

1.4.5 生活饮用水、地表水、污水中草藻灭的检测

草藻灭, 又叫菌多杀, 是一种广泛使用的除草剂, 对水生和陆生杂草均起作用。它主要用于棉花除叶, 控制水生杂草和藻类, 马铃薯和紫苜蓿的干燥剂。人体暴露在最大允许浓度的草藻灭中可以导致消化系统的问题。美国EPA规定水中的草藻灭最大允许浓度为0.1 mg/L, 而规定的检测方法为气相色谱法 (EPA548.1)。这个方法需要用离子交换的固相萃取, 样品富集和二甲酯衍生。因为其带有双羧基, 可以使用离子色谱分离, 但是灵敏度和专一性难以满足实际样品检测要求, 因此需要使用ESI-MS-MS检测。

仪器: 离子色谱仪带淋洗液发生系统及电导检测器, TSQ Quantum三重四极杆质谱

色谱柱: IonPac AS16, 9.0 μ m 250 \times 2 mm (P/N: 055378)

IonPac AG16, 13 μ m 50 \times 2 mm (P/N: 055379)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的KOH梯度, 梯度见表1-15

流动相流速: 0.40 mL/min

进样体积: 10 μ L

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测方式: 抑制型电导检测 (阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 外加水模式, 抑制电流60 mA) 后加入0.2 mL/min 100%乙腈, 质谱检测

表1-15 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/ (mmol/L)
-4.0	15
0.0	15
5.0	15
6.0	80
9.0	80
9.5	15

质谱条件：

质谱喷雾源的具体参数如下：

源温度：350℃；极性：负离子模式；保护气：50；辅助气：30；碰撞气：氩气 1.5毫托。离子喷雾电压：-3500 V；选择性反应检测时间：4.2-6.0min。荷质比选择见表1-16

谱图见图1-25

表1-16 待测物荷质比表

Analyte	Parent Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Collision Energy (V)
Endothall-1	185	141	17
Endothall-2	185	123	19
Glutaric Acid-d6	137	74	21

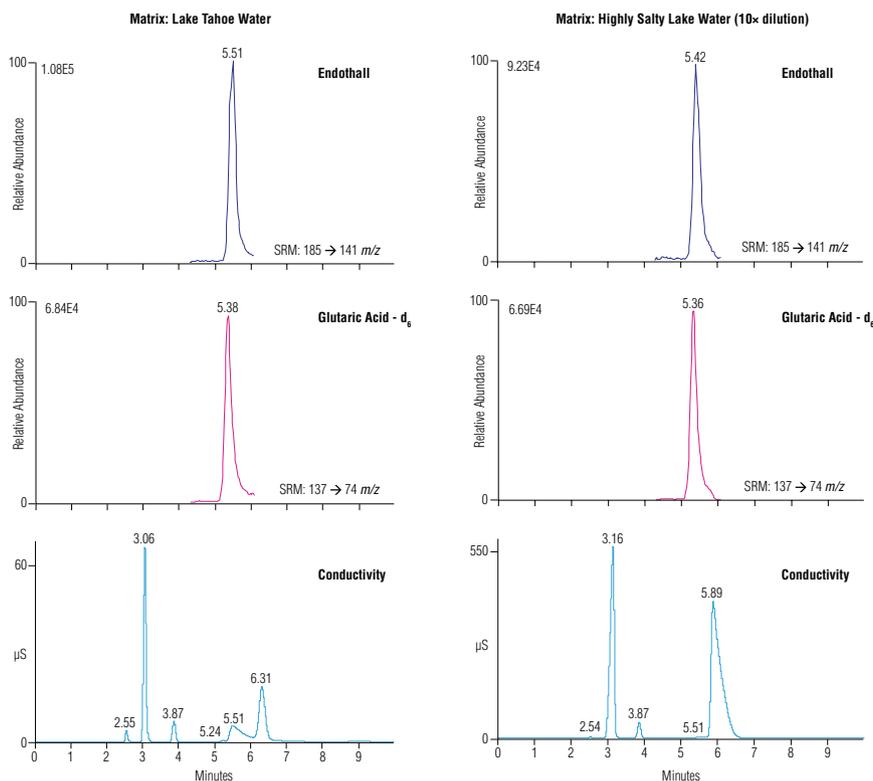


图1-25 草藻灭的质谱及电导谱图

1.4.6 海水中的常规无机阴离子检测

海水与一般表面水体不同之处在于其极高的盐浓度，且离子间浓度差异极大，作为污染指标和营养要素指标的亚硝酸盐及磷酸盐与常规存在的氯离子、硫酸根之间的差异可超过10000倍。普通低容量离子色谱柱，在如此高浓度离子进样条件下，即使稀释100倍，仍会出现过载现象。赛默飞具有的高容量离子色谱柱，只需稀释10倍，仍能保持相对良好的峰形而不干扰痕量成分的检测，很好地检测海水中的阴、阳离子。

仪器：离子色谱仪带淋洗液发生系统、电导检测器

色谱柱：IonPac AS18, 7.5µm 250 × 4mm

(P/N: 060549)

IonPac AG18, 13µm 50 × 4mm

(P/N: 060551)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的KOH梯度，梯度见表1-17

流动相流速：1.0mL/min

表1-17 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	5.0
15.0	5.0
30.0	35.0
35.0	35

进样体积: 10 μ L
 柱温: 30 $^{\circ}$ C
 检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 抑制电流150mA
 谱图见图1-26

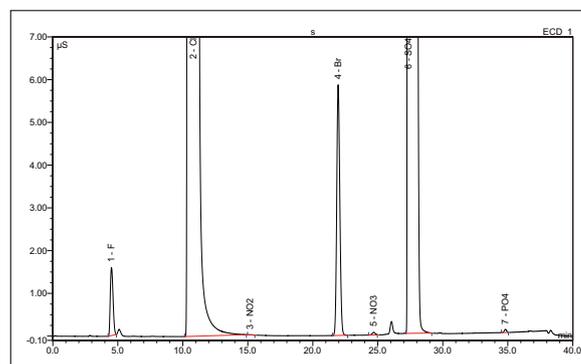


图1-26 海水中阴离子分离色谱图

1.5 离子色谱在高纯水体中痕量超痕量离子检测中的应用

1.5.1 工业循环冷却水、锅炉水、超纯水中常规无机阴离子（氟、氯、亚硝酸、溴、硝酸、硫酸、磷酸）和有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的检测

工业循环冷却水、锅炉水、超纯水是自来水经过去离子纯化过程得到, 因此其离子含量是最重要的监控分级指标。GB/T 14642-2009和GB/T 15454-2009分别为用离子色谱法测试工业循环冷却水和锅炉水中阴离子和阳离子的国家标准。超纯水则为离子含量最低的水, 作为实验用水和超临界锅炉水、半导体电子工业用水、核电等系统用水使用, 其离子含量一般要求低于0.05 ng/mL。

赛默飞独有的淋洗液发生及纯化系统, 可以得到纯度极高的淋洗液, 从而可以测试出ng/L级别的离子。

仪器: 离子色谱仪带淋洗液发生系统、浓缩进样系统及电导检测器

浓缩柱: IonPac AG17-C, 10.5 μ m 50 \times 4mm (P/N: 066295)

分析柱: IonPac AG17-C, 10.5 μ m 250 \times 4mm (P/N: 066294)

IonPac AG17-C, 10.5 μ m 50 \times 4mm (P/N: 066295)

淋洗液: 淋洗液发生系统产生的KOH梯度, 梯度见表1-18

流动相流速: 1.5 mL/min

进样体积: 浓缩进样4000 μ L (参见表1-18, 浓缩两分钟)

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 抑制电流150mA

谱图见图1-27

表1-18 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
-6.0	1.0 同时启动浓缩泵, 流速 2.0 mL/min
-2.0	1.0 浓缩进样,
0.0	1.0 浓缩进样完毕, 开始分析。关 闭浓缩泵
3.0	1.0
10.0	15.0
18.0	35.0

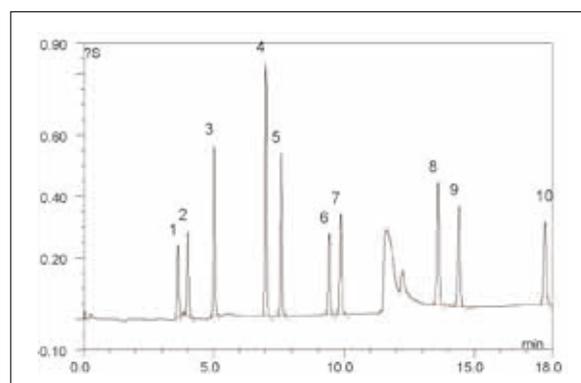


图1-27 锅炉水中阴离子分离色谱图

1. F⁻ 0.4 ng/mL; 2. 乙酸 2 ng/mL; 3. 甲酸 2 ng/mL; 4. Cl⁻ 2 ng/mL; 5. NO₂⁻ 2 ng/mL; 6. Br⁻ 2 ng/mL; 7. NO₃⁻ 2 ng/mL; 8. SO₄²⁻ 2 ng/mL; 9. 草酸 2 ng/mL; 10. PO₄³⁻ 4 ng/mL

1.5.2 工业循环冷却水、锅炉水、超纯水中常规无机阳离子（锂、钠、铵、钾、镁、钙）的检测

仪器：离子色谱仪带淋洗液发生系统、浓缩进样系统及电导检测器

色谱柱：IonPac CS16, 5.5 μ m 250 \times 3 mm
(P/N: 059596)

IonPac CG16, 5.5 μ m 50 \times 3 mm
(P/N: 059595)

淋洗液：淋洗液发生系统产生的MSA 34 mmol/L

流动相流速：0.5 mL/min

进样体积：2000 μ L

柱温：40 $^{\circ}$ C

检测方式：抑制型电导检测，阳离子自动电解连续再生微膜抑制器，抑制电流53 mA

谱图见图1-28

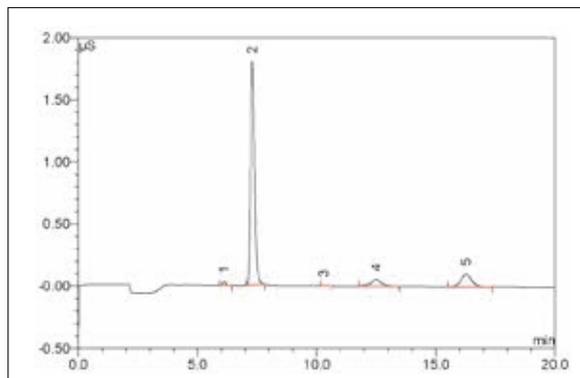


图1-28 锅炉水中阳离子分离色谱图

1. Na⁺ 0.1 ng/mL; 2. NH₄⁺ 5 ng/mL; 3. K⁺ 0.02 ng/mL;
4. Mg²⁺ 0.4 ng/mL; 5. Ca²⁺ 1.5 ng/mL;

1.6 离子色谱在水体过渡金属（铁、铜、镍、锌、钴、镉、锰）检测中的应用

过渡金属作为微量元素补充非常重要，但是水体含量过高则危害极大（限量及测定方法见表1-19）。螯合离子色谱配合柱后衍生紫外检测，能测定复杂基体亚 μ g/L级别的过渡金属并排除常规碱金属和碱土金属等的干扰。使用TMC-1螯合捕获柱配合CS5A分析柱可以在35分钟内分析水中的铁、铜、镍、锌、钴、镉、锰。

表1-19 水体金属限量表

检测对象	限量 (mg/L)	标准规定检测方法
铁	<0.3	原子吸收光谱
		分光光度
铜	<1.0	原子吸收光谱
		分光光度
镍	<0.02	原子吸收光谱
锌	<1.0	原子吸收光谱
		分光光度
		催化示波极谱
钴		原子吸收光谱
		分光光度
镉	<0.003	原子吸收光谱
		催化示波极谱
锰	<0.1	原子吸收光谱
		分光光度

仪器：ICS-3000或ICS-5000离子色谱仪带一个等度泵和一个梯度泵，且带一个十通阀及一个六通阀，紫外可见光检测器，AXP泵，柱后衍生系统。结构图如图1-29所示：

分析柱：IonPac CS5A，9.0 μ m 250 \times 4 mm

(P/N: 046100)

IonPac CG5A，9.0 μ m 50 \times 4 mm

(P/N: 046104)

捕获柱：2根 MetPac CC-1 (P/N: 042156)，1根

TMC-1 (P/N: 049000)

淋洗液：6 mmol/L PDCA+96 mmol/L KOH+94 mmol/L

HCOOH+10 mmol/L KCl

流动相流速：1.2 mL/min

柱后衍生剂：0.5 mmol/L PAR+1M 2-甲基氨基乙醇

+0.5 mol/L 氨水+0.3 mol/L NaHCO₃

进样体积：5000 μ L

柱温：30 $^{\circ}$ C

检测方式：UV/VIS，520 nm

洗脱程序如下表1-20所示

谱图见图1-30

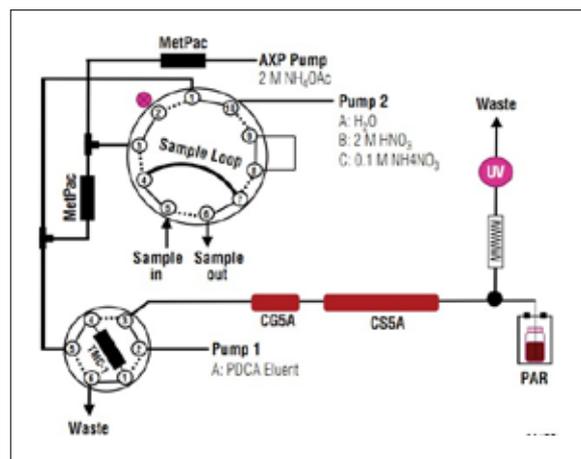


图1-29 过渡金属测试系统配置图

表1-20 洗脱程序表

Time	DP2*	10-port	6-port	AXP*	Comments
Load	Motor on	A	Inject	OFF	Autosampler loading time
-23.0	water	A	Inject	ON	Equilibration
-22.0	water	B	—	—	Start Chelation step
-14.0	water	—	—	OFF	Start water rinse
-13.0	water	—	—	—	Stop water rinse
-12.9	25% HNO ₃	—	Load	—	Start acid elution
-5.00	25% HNO ₃	—	—	—	Stop acid elution
-4.90	NH ₄ NO ₃	A	—	—	Start TMC-1 conversion
0.00	NH ₄ NO ₃	—	Inject	—	Begin analysis
0.10	50% HNO ₃	B	—	—	MetPac CC-1 cleanup
5.00	50% HNO ₃	—	—	—	MetPac CC-1 cleanup
5.10	water	A	—	—	Water rinse
10.0	Motor off	—	—	—	End chelation steps
15.0	End program	—	—	—	

*DP2 and AXP flow rates: 2 mL/min.

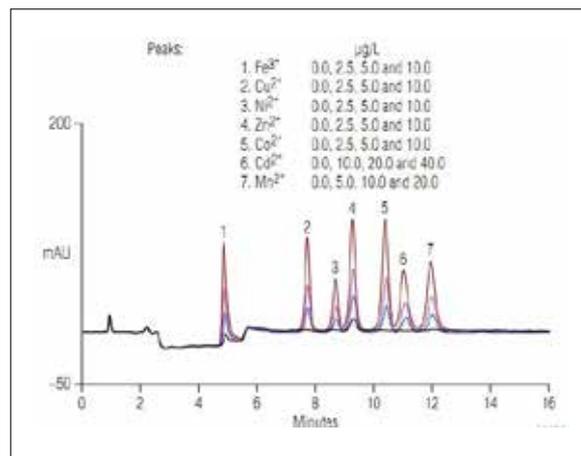


图1-30 七种常见金属标准叠加谱图

第二章 元素分析篇

2.1 水质监测元素分析的概况

伴随工业污染的加剧，越来越多的重金属元素进入到环境水体中，全球有超过1亿人口暴露在有毒金属和重金属浓度逐渐上升的环境中，在国内特别是沿海城市已变成重金属污染的“重灾区”。由于重金属污染物在生物体中富集，并通过食物链的生物放大作用而对人类造成严重危害。因此法规中对重金属元素的项目要求越来越多，对其限值控制的更加严格。最新的城市生活饮用水法规（GB5749-2006）毒理指标中无机化合物较GB5749-85由10项增至21项，增加了溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、锑、钡、铍、硼、钼、镍、铊、氯化氰；并修订了砷、镉、铅、硝酸盐。

表2-1 生活饮用水法规要求的变化

元素限值要求	GB5749-2006 mg/L	GB5749-1985 mg/L
Sb	0.005	无
Ba	0.7	无
Be	0.002	无
B	0.5	无
Mo	0.07	无
Ni	0.02	无
Tl	0.0001	无
As	0.01	0.05
Cd	0.005	0.01
Pb	0.01	0.05
Na	200	无
Al	0.2	无

面对严格的法规要求，赛默飞提供全面的痕量元素分析产品，从而保证快速，准确的完成大批量样品的多元素分析工作，下表2-2就是赛默飞痕量元素分析仪器家族：

表2-2 赛默飞完整的无机元素分析解决方案

元素分析仪器		分析性能	样品分析速度	线性范围	操作/维护复杂程度
iCE3000 FAAS		多数元素获得 ppm级检出限	单个元素重复 3次测量10秒 完成	1-2个数量级 线性范围	操作简单， 维护成本较低

iCE3000 GFAAS		多数元素获得sub ppb级检出限	单个元素90秒 完成分析	1-2个数量级 线性范围	操作比较复杂， 耗材成本较高
iCAP6000 ICP- OES		多数元素获得 ppb级检出限	20种元素同时 分析30秒完成	5-6个数量级 线性范围	操作简单， 维护成本较低
iCAP Q ICP-MS		多数元素获得 ppt级检出限	31个元素同时 分析，平均 3min/样品	高达9个数量 级的线性范 围	操作调整复杂， 对用户要求较 高，需要一定的 定期维护

GB5749-2006中涵盖的31个金属元素分析，选择何种检测方法，参见表2-3

表2-3 检测方法选择以及检测能力

标号	元素	GB 5749-2006	iCE 3000 FAAS	iCE 3000 GFAAS	iCAP 6000 ICP-OES	iCAP Q ICP-MS
		限值ng/mL	检出限 (特征浓度) ng/mL	检出限 (特征质量) pg	检出限 (15s积分) ng/mL	检出限 ng/mL
1	As砷	10	400	5.2	2.9	0.005 (CCT)
2	Cd镉	5	13	0.6	0.072	0.001
3	Sn锡		500	18	1.1	0.005
4	Pb铅	10	70	1.8	1.1	0.005
5	Hg汞	1	2700	58	0.14	0.005
6	Se硒	10	330	10	3.1	0.01 (CCT)
7	Al铝	200	300	3.6	0.12	0.02
8	Fe铁	300	50	1.5	0.25	0.01 (CCT)
9	Mn锰	100	20	0.6	0.075	0.02
10	Mg镁		3	0.13	0.0067	0.01
11	Cu铜	1000	33	1.8	0.39	0.02
12	Zn锌	1000	10	0.22	0.09	0.02
13	Sb锑	5	230	9.9	3.3	0.005
14	Ba钡	700	130	6.8	0.03	0.01
15	Be铍	2	8	0.16	0.017	0.005
16	B硼	50	8000	830	0.38	0.05
17	Mo钼	70	100	4.8	0.38	0.005
18	Ni镍	20	50	3.6	0.36	0.01
19	Ag银	50	25	1.0	0.32	0.005
20	Tl铊	0.1	250	6.3	1.2	0.001

21	Na钠	200000	4	0.22	0.37	0.2
22	Cr 铬		50	0.7	0.21	0.02
23	U铀		50000	n/a	6.4	0.001
24	Ca钙		9	0.8	0.0028	0.02 (CCT)
25	Co钴		60	3	0.51	0.005
26	Li锂		8	1.1	0.03	0.002
27	V钒		340	16	0.23	0.002
28	Sr锶		17	2	0.0098	0.002
29	K钾		8	0.53	0.60	0.01 (COOL)
30	Th钍		n/a	n/a	3.6	0.001
31	Ti钛		480	30	0.3	0.001

2.2 原子吸收光谱法篇

2.2.1 原子吸收基本原理

原子吸收光谱分析基本原理是将光源辐射出的待测元素的特征光谱通过样品的蒸气中待测元素的基态原子所吸收，由发射光谱被减弱的程度，进而求得样品中待测元素的含量，它符合郎珀-比尔定律

$$A = -\lg I/I_0 = -\lg T = KCL$$

式中I为透射光强度， I_0 为发射光强度，T为透射比，L为光通过原子化器光程由于L是不变值所以

$$A = KC$$

该式是原子吸收分析测量的理论依据。K值是一个与元素浓度无关的常数，实际上是标准曲线的斜率。只要通过测定标准系列溶液的吸光度，绘制工作曲线，根据同时测得的样品溶液的吸光度，在标准曲线上即可查得样品溶液的浓度。

原子吸收光谱仪由光源、原子化器、光学系统、检测系统和数据工作站组成。光源提供待测元素的特征辐射光谱；原子化器将样品中的待测元素转化为自由原子；光学系统将待测元素的共振线分出；检测系统将光信号转换成电信号进而读出吸光度；数据工作站通过应用软件对光谱仪各系统进行控制并处理数据结果。图2-1为原子吸收光谱仪的结构。

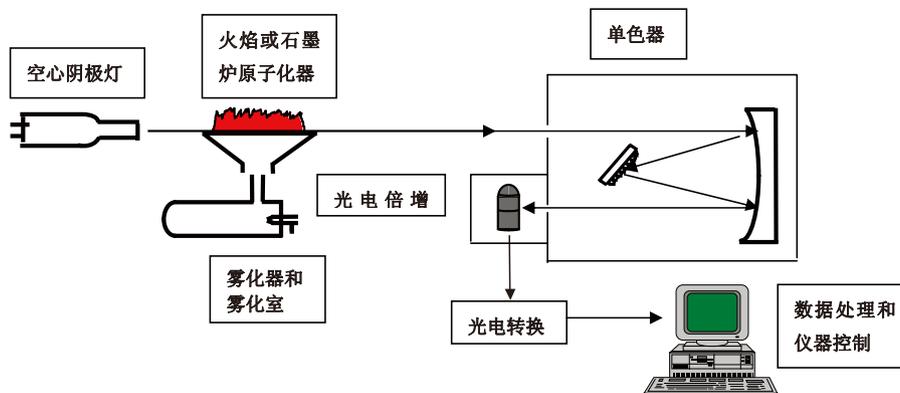


图2-1 原子吸收光谱仪结构示意图

2.2.2 iCE 3000系列原子吸收的特点



iCE3000系列AA是赛默飞最新研发的原子吸收光谱仪。获IBO设计金奖的原子吸收产品，赋予iCE3000具有高自动化，灵敏度高，后期使用成本低的优点。

iCE3000系列均采用专利的Stockdale双光束系统，在稳定基线漂移下同时获得最大能量。iCE 3500是当今最为完美的火焰和石墨炉双原子化器系统，无需手动或者机械切换，瞬间完成从火焰到石墨炉分析的切换。石墨炉具有塞曼、氘灯和联合方式多种背景校正技术，满足了高灵敏度、宽动态线性范围和全波长范围以及结构化背景校正的要求。GFTV石墨炉可视系统可以清晰地观察到石墨管中包括进样、干燥和灰化的情况，并可方便调整自动进样器进样位置，是最佳的石墨炉分析辅助工具。ELC长寿命石墨管可以保证在2800度使用2000次，降低了石墨炉分析的使用成本。全软件控制的VP100氢化物发生器，新型气液分离装置，高灵敏而且稳定性好。独特的Wizards向导软件指导使用者轻松完成包括仪器调整、参数最佳化、测试和报告等各种任务。SOLAAR Security能够保护您的数据，用于符合满足特定要求或是GLP操作规范。软件包提供包括电子签名、事件记录、审计示踪以及操作控制等工具，使您的分析可满足FDA 21 CFR Part11规定的所有要求。完整的AA Validator校验包为火焰、石墨炉系统提供了日志、SOP标准操作规程和检查表，满足仪器性能校验及3Q验证的要求。

2.2.3 应用实例

1) 火焰法测定生活饮用水中的K、Na、Ca、Mg、Cu、Fe和Zn

火焰原子吸收分析法的特点是分析速度快，方便简单，使用成本低。生活饮用水及水源水中含有较高浓度的钠、钾、钙、铁、镁、锌、铜，可以直接使用火焰原子吸收进行测定。本方法介绍了使用火焰原子吸收测定生活饮用水中的7种元素。

表2-4 分析实验条件

元素	波长nm	通带nm	灯电流%	火焰类型	燃气流量L/min	燃烧高度mm	背景校正
Na	589.0	0.2	75	空气-乙炔	1.1	7.0	/
K	766.5	0.5	80	空气-乙炔	1.2	7.0	/
Ca	422.7	0.5	80	空气-乙炔	1.2	8.0	/
Fe	248.3	0.2	75	空气-乙炔	0.9	7.0	四线氘灯
Mg	285.2	0.5	75	空气-乙炔	1.1	7.0	四线氘灯
Zn	213.9	0.2	75	空气-乙炔	1.2	7.0	四线氘灯
Cu	324.8	0.5	75	空气-乙炔	0.9	7.0	四线氘灯

按照表2-4设置仪器参数，水样澄清后直接测定。结果如表2-5

表2-5 分析结果

元素	波长nm	方法检出限mg/mL	水样1 (mg/L)	水样2 (mg/L)	水样3 (mg/L)
Na	589.5	0.004	7.02	6.91	6.96
K	766.5	0.008	1.60	1.11	1.18
Ca	422.7	0.009	4.29	3.01	3.41
Fe	259.9	0.05	0.051	<DL	<DL

Mg	279.5	0.003	8.02	1.82	1.71
Zn	213.8	0.01	2.51	0.091	0.021
Cu	324.7	0.033	0.12	<DL	<DL

2) 石墨炉法测定环境水样中的As、Pb、Se

石墨炉法测定砷

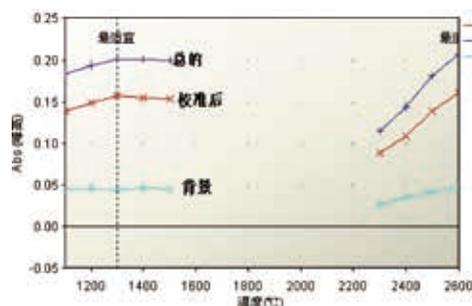
国家标准测定饮用水中的砷采用的是原子荧光法，由于石墨炉技术的改进，其测定水中砷的方法已经很成熟了。本方法介绍了石墨炉法测定砷的实验条件。砷测定的难点：砷的原子化温度高，As灵敏线处于远紫外区。

校准曲线标准配置：稀释国家标准物质水中As标准溶液，配置成10 μg/L As溶液在1%硝酸的介质中。Wizards向导软件指导下自动完成灰化原子温度优化。见图2-2。

表2-6 As实验参数

波长 (nm)	193.7
背景校正	塞曼
石墨管类型	ELC管
带宽 (nm)	0.5
基体改进剂	Ni(NO ₃) ₂ 5μL湿加

图2-2 灰化原子化优化



以10 μg/L的As标准溶液为主标准，采用固定体积方式，自动进样器自动稀释配置校准曲线标准，在最佳的石墨炉分析条件下，进行标准化。

实际样品及加标回收率结果见表2-7。

表2-7 样品结果和回收率试验

样品	As测定值 μg/L	加标10 μg/L测得值	方法回收率
自来水	nd	9.1	91%
饮用水	nd	8.8	88%
矿泉水	0.7	10.0	93%

nd为未检出，方法检出限为0.6 μg/L

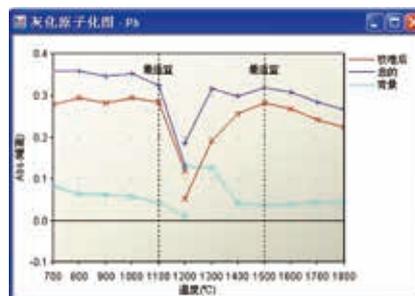
石墨炉法测定铅

校准曲线标准配置：稀释国家标准物质水中Pb标准溶液，配置成20 μg/L Pb溶液在1%硝酸的介质中。Wizards向导软件指导下自动完成灰化原子温度优化。见图2-3。

表2-8 Pb实验参数

波长 (nm)	283.3
背景校正	塞曼
石墨管类型	普通管
带宽 (nm)	0.5
基体改进剂	磷酸二氢铵 5 μ L湿加
进样体积	20 μ L

图2-3 灰化原子化最佳化



以20 μ g/L的Pb标准溶液为主标准, 采用固定体积方式, 自动进样器自动稀释配置校准曲线标准, 在最佳的石墨炉分析条件下, 进行标准化。

实际样品及加标回收率结果见表2-9。

表2-9 样品结果和回收率试验

样品	Pb测定值 μ g/L	加标10 μ g/L测得值	方法回收率
自来水	0.8	10.2	94%
饮用水	nd	9.8	98%
矿泉水	nd	9.8	98%

nd为未检出, 方法检出限为0.44 μ g/L

石墨炉测定Se

国家标准方法中规定采用氢化物原子荧光法、二氨基萘荧光法、氢化物原子吸收法、催化示波极谱法、电感耦合质谱法和电感耦合光谱法测定。本方法使用石墨炉对水中Se进行测定。

校准曲线标准配置: 稀释国家标准物质水中Se标准溶液, 配置成20 μ g/L Se溶液在1%硝酸的介质中。Wizards向导软件指导下自动完成灰化原子温度优化。表2-10为Se的实验参数。

表2-10 Se实验参数

波长(nm)	196.0
背景校正	塞曼
石墨管类型	普通管
带宽(nm)	0.5
基体改进剂	硝酸镍 5 μ L湿加
进样体积	20 μ L

以20 μ g/L的Se标准溶液为主标准, 采用固定体积方式, 自动进样器自动稀释配置校准曲线标准, 在最佳的石墨炉分析条件下, 进行标准化。

实际样品及加标回收率结果见表2-11。

表2-11 样品结果和回收率试验

样品	Se测定值 $\mu\text{g/L}$	加标10 $\mu\text{g/L}$ 测得值	方法回收率
自来水	nd	9.4	94%
饮用水	1.4	10.1	87%
矿泉水	nd	9.2	92%

nd为未检出，方法检出限为1.2 $\mu\text{g/L}$

3) 氢化物发生法测定水样中Hg



VP100氢化物发生法测定汞

VP100是连续流动式氢化物，4通道蠕动泵分别对应于样品、盐酸、硼氢化钠和废液，无需切换酸通道和样品通道，可快速产生氢化物和快速清洗基线归零。新设计全惰性的气液分离器容易清洗，半透膜进行气液分离。采用质子流量计控制载气，精密稳定。VP100测定溶液中的汞，检出限可达到0.07 $\mu\text{g/L}$ 。

表2-12 仪器分析参数

光谱仪参数		VP100参数	
波长	253.7 nm	泵转速	40 rpm
灯电流	75%	气体流速	200 mL/min
带宽	0.5 nm	酸试剂	50% HCl
背景校正	氙灯	还原剂	10% HCl中7.5%氯化亚锡
重复测定次数	5	测定延迟	5秒
测定时间	4.0 s		

将1000 mg/L的汞标准品首先稀释配成1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准储备液，为了在iCE 3000系列原子吸收光谱仪上得到较宽的线性范围，将储备液稀释成1~100 $\mu\text{g/L}$ 系列浓度的标准溶液。标准溶液中加入与样品中浓度相当的基体，配制标准系列所需试剂的准确体积见表2-13。

表2-13 标准系列配制方法

		标准溶液							
		空白	1	2	3	4	5	6	7
Hg最终浓度	$\mu\text{g/L}$	0	1	2	5	10	20	50	100
1000ppb Hg储备液体积	mL	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
硝酸体积	mL	10	10	10	10	10	10	10	10
高锰酸钾溶液（6%）体积	mL	60	60	60	60	60	60	60	60

盐酸羟胺 (20%) 体积	mL	15	15	15	15	15	15	15	15
去离子水体积	mL	15	14.9	14.8	14.5	14	13	10	5
总体积	mL	100	100	100	100	100	100	100	100

方法在0~100 μg/L测定范围内具有良好的线性，稳定性RSD<2.5%。

实际样品及加标回收率结果见表2-14。

表2-14 样品结果和回收率试验

样品	Hg测定值 μg/L	加标2 μg/L测得值	方法回收率
自来水	nd	1.93	97%
饮用水	nd	2.08	104%
矿泉水	nd	1.91	95%

2.3 电感耦合等离子体发射光谱篇

2.3.1 ICP-AES光谱法的基本原理

样品经雾化器被气动力吹散击碎成粒径为1~10 μm之间的细粒，经氩气由中心管注入ICP中，雾滴在进入ICP之前，经雾化室除去大雾滴使到达ICP的气溶胶微滴快速地去溶、蒸发、原子化和离子化，从而发射出各元素的特征发射谱线，经光学系统分光后，根据发射谱线的强度与溶液中的已知元素浓度进行标准曲线校正，从测得的未知样品元素强度得到浓度值。

电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）技术的先驱是Greenfield和Fassel，他们在1964年分别发表了各自的研究成果。七十年代后该技术取得了真正的进展，1974年美国的Thermo Jarrell-Ash公司研制出了第一台商用电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

ICP光源主要优点是：

- 1) 检出限低：许多元素可达到1 μg/L的检出限
- 2) 测量的动态范围宽：5-6个数量级
- 3) 准确度高
- 4) 基体效应小：ICP是一种具有6000-7000K的高温激发光源，样品又经过化学处理，分析用的标准系列在酸度、基体成分、总盐度等各种性质与样品溶液十分相似。同时，光源能量密度高，特殊的激发环境——通道效应和激发机理，使ICP光源具有基体效应小的突出优点。
- 5) 精密度高：RSD达到0.5%
- 6) 曝光时间短：一般只需10-30秒
- 7) 原子发射光谱分析所具有的多元素同时分析的特点与其他方法逐个元素单独测定相比，无论从效率、经济、技术等方面都具有很大的特点。这也是ICP原子发射光谱分析取得很大进展的原因之一。

ICP-AES光谱仪主要由进样系统、RF发生器、气体控制器、光学系统、检测器和I/O控制中心以及软件数据工作站构成，ICP-AES的结构示意图，请见图2-4。

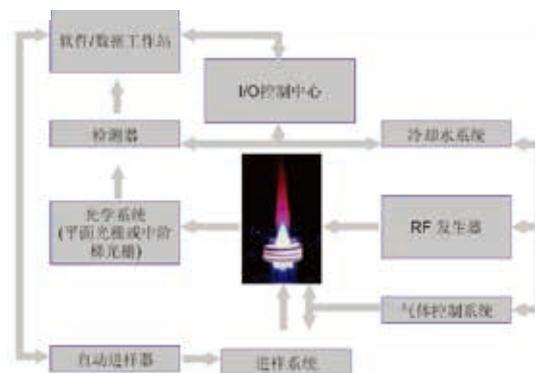


图2-4 ICP-AES结构示意图

2.3.2 iCAP 6000系列ICP-AES的特点



iCAP 6000系列是赛默飞最新开发的ICP光谱仪，从2006年全球发布以来，以其优异的性能、独特的设计、人性化易使用和多用途高效率等特点获得了市场的广泛认可。iCAP 6000具有双向和垂直两种观测方式，可以适用于低检出限和耐复杂基体各种应用的需求。

RACID86检测器具有60%以上的紫外量子化效率，提高了Al 167、P 174和B182谱线的灵敏度，15秒积分时间可以获得亚ppb级的检出限，尤其是紫外谱线的检出限在同类仪器中处于领先地位。新型固态RF发生器采用变频快速匹配，适合于有机样品直接进样。独特的CFD等离子体炬室设计，耐高温的SiN锥

口，可有效去除水平炬的尾焰，并保持良好紫外灵敏度。精密机内恒温 and 先进波长校准技术确保长期稳定性，无需重复曲线校准。高分辨率，200nm处光学分辨率为0.007nm，P213.618、Cu213.598nm谱线可完全分开。高效快速分析，可在1分钟内完成多达60个元素的测定。270℃人体工学设计大进样室，前置大蠕动泵，中心管和炬管使用卡式安装拆卸，快速简便。EMT炬管适合于包括30%盐水等高基体样品分析，延长使用寿命，方便更换清洗。等离子体冷却气流量低，光室采用多点分布驱气方式，远紫外区可快速达到真空，节省氩气消耗。FullFrame全谱摄谱研究模式可以拍摄“指纹”谱图，进行材料杂质元素识别，全谱图比对和基体谱图差减，方便元素定性和半定量测定。iTEVA软件提供对仪器所有功能全自动控制；SQL数据库兼容性好，并符合FDA 21CFR Part 11 规范。

2.3.3 应用实例

1) iCAP 6000系列测定GB5749-2006中限定的18种金属元素

根据GB5749-2006方法规定生活饮用水中的重金属，可以用原子吸收光谱仪、ICP等离子体光谱仪、ICP等离体质谱仪进行测定。ICP-AES法具有同时测定多元素，操作简便和使用成本低的特点。采用双向观测的方式，水平观测可以满足 $\mu\text{g/L}$ 级痕量元素的测定，附加垂直观测可以拓展动态线性范围，测定高达 10^2 mg/L 的元素，而且可以克服ICP分析中易电离干扰。

本方法分析了GB5749-2006标准中限定的除Hg和Tl以外所有元素，通过对仪器条件最佳化，分析了3个饮用水样品。并进行了QC质控回测，对方法检出限和长期稳定性进行了试验。

使用 $10 \mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液，对仪器参数进行了最佳化。得到的仪器参数如表2-15。

表2-15 光谱仪器参数

RF功率	1050W
冷却气	12 (L/min)
辅助气	0.5 (L/min)
载气	0.5 (L/min)
中心管	2.0 (mm)
泵速	40rpm
雾室	高效漩流雾室
雾化器	同心雾化器
观测方式	水平
积分时间	紫外15s, 可见5s



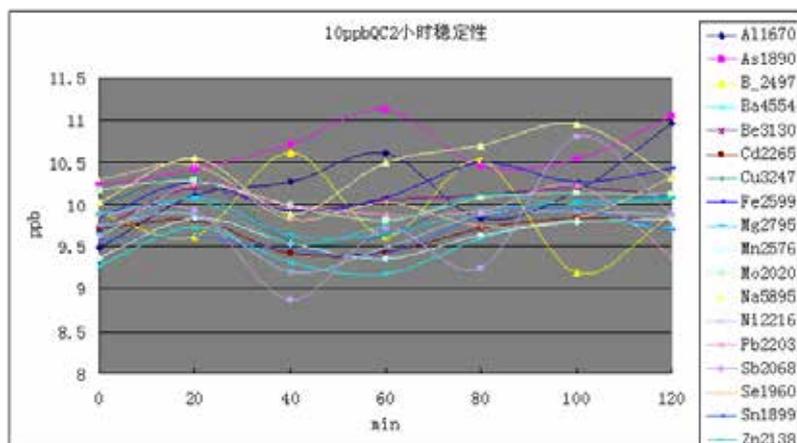
样品经采用0.5%的硝酸酸化后直接进样，同时分析试剂空白，即0.5%硝酸。连续测定11次试剂空白，测定的标准偏差乘以3倍作为方法检出限。配置10 $\mu\text{g/L}$ 的混标溶液作为QC检查样品，通过2小时连续测定此溶液建立稳定性图表。在最佳化的仪器参数下，分别测定三种不同品牌的矿泉水，结果如表2-16。

表2-16 实际样品分析结果

元素	波长nm	方法检出限ng/mL	水样1 ($\mu\text{g/L}$)	水样2 ($\mu\text{g/L}$)	水样3 ($\mu\text{g/L}$)
Al	167.0	0.28	10.5	0.9	0.3
As	189.0	2.6	<DL	<DL	<DL
Ag	328.0	0.4	5.4	1.2	0.5
B	249.7	0.4	38.2	12.5	10.5
Ba	455.4	0.028	47.2	11.9	11.8
Be	313.0	0.028	<DL	<DL	<DL
Cd	226.5	0.078	0.15	<DL	<DL
Cu	324.7	0.78	117	14.4	8.4
Fe	259.9	0.29	51.1	<DL	<DL
Mg	279.5	0.025	8023	1824	1709
Mn	257.6	0.092	7.6	<DL	<DL
Mo	202.0	0.38	4.0	<DL	<DL
Na	589.5	0.26	7012	6934	6955
Ni	221.6	0.38	6.8	<DL	<DL
Pb	220.3	2.8	<DL	<DL	<DL
Se	196.0	2.2	<DL	<DL	<DL
Sb	206.8	1.8	<DL	<DL	<DL
Sn	189.9	0.68	<DL	<DL	<DL
Zn	213.8	0.11	2513	90.8	18.2

长期稳定性试验，校准曲线标准blank，10，20，50 $\mu\text{g/L}$ ，进行校准后，连续测定QC样品，期间不做任何校准。稳定性见图2-5。

图2-5 2小时长期稳定性试验



结论:

iCAP6000等离子体光谱仪在生活饮用水中的重金属分析，满足GB5749-2006规定中的18种限值元素检测。本方法方便，快捷，简单，可以同时分析所有元素，在1min内完成一个样品测试。而且对于含量很低（10ppb）浓度的QC在2小时内回测的结果在85%-115%，具有优异的长期稳定性。iCAP6000等离子体发射光谱仪是生活饮用水重金属分析一个很有效的工具。

2) 按照EPA200.7使用iCAP 6000 准确监控水中金属污染物

工业排放、农药使用、汽车尾气以及自然地质活动，例如火山喷发，均可能增加水中金属污染物含量。铅，砷，镉和汞它们对人体的毒性，尤其是慢性暴露条件下对于人体的毒性，受到了特别关注。这些金属会在人体内积累，并严重损害人体器官。因此，美国环保署（EPA）在联邦法规 40 CFR part 141（表2-17和表2-18）中详细规定了最高污染物水平（MCLs）。为遵守这些法规，水和废水工业均要求实验室能够利用分析方法监测水中金属污染物含量。

表2-17 一级饮用水标准（40CFR141.51）中的金属MCL含量（mg/L）

污染物	MCL
锑	0.006
砷	0.01
钡	2
铍	0.004
镉	0.005
铬	0.1
铜	1.3
铅	0.015
汞	0.002
硒	0.05
铊	0.002
铀	0.03

表2-18 二级饮用水标准（40CFR143.3）中的金属含量（mg/L）

污染物	Level
铝	0.05 to 0.2
铜	1
铁	0.3
锰	0.05
银	0.1
硫	250
锌	5

关于方法 200.7

方法200.7是已经批准的符合联邦法规40 CFR part 141下MCL要求的用于水中金属污染测定的方法。这种方法还广泛用于废水样品的监控分析，以确保水质符合联邦法规40 CFR part 136下的国家污染物排放消除系统（NPDES）所发布的有关规定。

方法200.7规定ICP-AES可用于饮用水、天然水和废水中32种金属和微量元素的定量分析。另外，它也广泛用于房地产购置前房产井水资源的分析，确保水质符合国家法规。目前，该方法已在世界范围内成为水样分析ICP方法的基础，特别是那些环境监测行业发展落后于美国的地区。

方法200.7对波长选择，校准曲线和质量控制程序，以及确定方法性能参数（例如检出限和线性范围）的特定程序提出建议。这种方法描述了一种确定方法检出限（MDL）的协议。根据此协议，首先调整好仪器硬件和分析方法，然后以加标的试剂空白溶液（加标量为仪器估计检出限的2-3倍）重复分析7次，最后将测量浓度的标准偏差（SD）乘以3.14（自由度为6，可信区间为99%之t值）得到MDL。非常重要的一点是，污染物的含量要在控制范围内，尤其是那些环境中含量丰富的元素，例如铝（Al）和锌（Zn），因为任何污染物都会给MDL带来负面影响。

干扰校正也会影响MDL，因为它需要检测另外干扰谱线，因而传递了相应的测量误差。

方法200.7规定了校准线性范围上限，即动态线性范围（LDR），实际观测信号与校准曲线低浓度点外推线之间偏差小于10%的浓度。样品稀释有助于高浓度样品的测量，可以得到更宽的LDR，但需耗费更多精力和成本，并且会增加误差。另外，方法200.7还详细描述了多个质量控制（QC）标准。

方法200.7原理

分析开始，准确称量一份混合均匀的样品。为了对含有不溶物样品进行全回收分析，可先利用低温回流条件将待测物溶解于硝酸（HNO₃）和盐酸（HCl）中。冷却后，将样品定容，混匀，再对样品进行离心处理，或者将其静置过夜，以备分析使用。为了测定过滤后的水样中可溶性待测物含量，以及水样（样品浊度小于1 NTU）中待测物的全回收分析，样品前处理可以添加适量HNO₃溶液，将样品稀释至预定体积后混合均匀。

样品被导入到ICP仪器，被雾化为气溶胶，然后导入至等离子体中。元素的特定光发射在射频电感耦合等离子体中产生，这些发射光被光栅光谱仪色散，谱线强度在特定波长处由光敏检测器检测。检测器的光电流由计算机系统进行处理与控制。背景校正技术用于补偿分析中各种背景对测定的信号贡献，期间背景必须在临近分析波长处测定。

仪器及相关条件

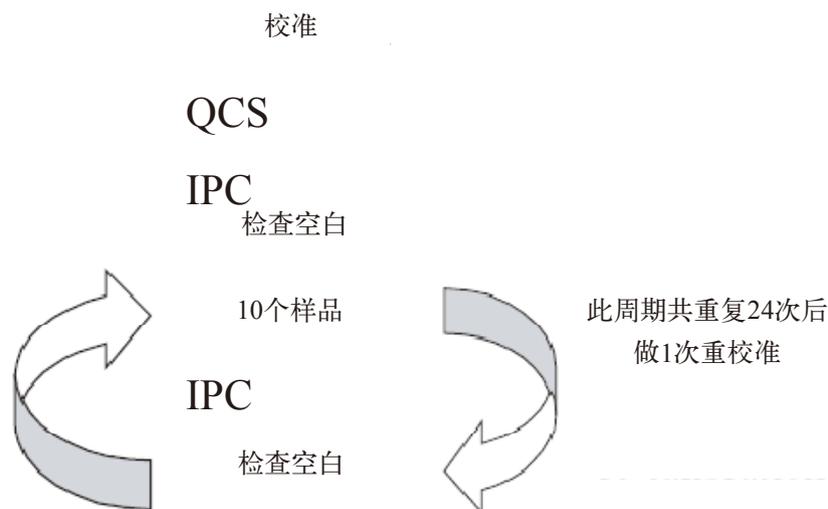
Thermo Scientific iCAP 6000 系列 ICP与CETAC ASX-520自动进样器联合使用。使用Y型管在线添加内标（5 mg/L钇）。根据方法200.7选择波长，某些情况下还需测量其他波长。使用Thermo Scientific iTEVA软件的自动观测选择功能选择等离子体观测模式。软件具有内置QC检查功能，可以满足EPA方法的要求。软件包内还包括监控进样/冲洗功能，可减少进样和清洗时间，使有用的分析时间最大化。必要时，可执行水平和垂直观测以避免水平观测中易电离元素的干扰，从而提供最优数据。

溶液制备

使用电阻率>18 MΩ cm的超纯水，以及Fisher Scientific一级盐酸与硝酸。所有分析标准溶液均由Fisher Scientific储备标样制备得到，参照样品（NIST, Gaithersburg, MD, USA 和 LGC Promochem, Teddington, UK）与未知水样一起进行分析。所有样品均保存于2%硝酸和2%盐酸的混合介质中。

方法

LDR和MDL研究均按照方法200.7进行。以试剂空白加标每个元素的低浓度来执行MDL研究。根据方法200.7使用单个元素SIC溶液进行干扰研究。为了证明ICP仪器的性能，按照方法200.7对不同水样进行典型常规分析，设置了下列分析程序：



在每组IPC和空白检查对之间进行10个样品分析，IPC和空白检查对包含一系列水基体。在整个实验过程中进行了多次样品分析，运行样品总数超过300，包括QC和校准溶液中。此外，需运行加入未知样品加标试验，将其作为实验室强化基体（LFMs）进行分析。

结果

分析SIC溶液（表2-19）过程中，没有观察到明显干扰。必要时，可使用IEC轻松校正所观测到的干扰。

表2-19 主要干扰及其贡献含量

元素和谱线 (nm)	光谱干扰检查溶液	干扰贡献值 (mg/L)
Al 308.2	50 mg/L V	0.8
Al 308.2	50 mg/L Mo	0.4
Sb 206.8	50 mg/L Cr	0.9
Zn 213.8	50 mg/L Ni	0.2

分析高标进行线性范围检查，分析表明结果值与预期值偏差很小，说明线性范围至少已达到表2-20所示水平。这样的线性水平已经足够满足一般的水样分析。

从MDL溶液分析计算得到的MDLs，大多数元素都在µg/L范围。所有MDLs均远远低于饮用水分析的典型含量水平，但铈，汞，铊和铝元素例外，这几种元素的MDL与饮用水的典型含量水平具有相同数量级。因此，对这些元素而言，ICP-MS可能是更合适的饮用水测量方法。在研究中，使用水平观测模式可以比垂直观测模式明显改善元素的检出限。有些元素的MDL，例如铝，可能受到样品管内污染的影响。

正如QCS和IPC溶液结果（表2-21）所示，iCAP 6000系列能够以最小的强度漂移，获得准确一致的结果。

表2-20 LDR, IDL 和 MDL 结果
(µg/L, 不包括已标注单位处)

元素	观测方式*	动态线性范围 (mg/L)	以空白获得的3-s 检出限**	可靠的3.14-s 方法检出限	饮用水要求
Ag3280	R	>2	4 (0.7)	10	100
Al3082	R	>200	40 (5)	100	50-200
As1890	A	>50	2	4	10
As1937	A	>50	2	4	10
B_2496	R	>50	6 (1)	10	-
Ba4934	R	>50	1.5	3	2000
Be3130	R	>50	0.2 (0.03)	1	4
Be3131	R	>50	0.3 (0.05)	4	4
Ca3158	R	>500	8 (1)	20	-
Cd2265	A	>50	0.1	0.2	5
Cd2288	A	>50	0.1	0.2	5
Co2286	A	>50	0.3	0.5	-
Cr2055	A	>50	0.1	0.2	100
Cu3247	R	>50	3 (0.5)	4	1000
Fe2599	R	>300	2 (0.3)	3	300
Hg1849	A	>2	0.5	2	2
Hg1942	A	>2	0.5	1	2
K_7664	R	>200	40 (5)	100	-
Li6707	R	>50	1 (0.1)	2	-
Mg2795	R	>50	0.05 (0.008)	0.1	-
Mn2576	R	>50	0.5 (0.08)	0.8	50
Mo2020	A	>50	0.3	0.5	-
Mo2038	A	>50	0.5	1	-
Na5889	R	>200	20 (3)	70	-
Ni2216	A	>50	0.1	0.2	-
Ni2316	A	>50	0.3	0.5	-
P_1774	A	>50	1	2	-
P_2149	A	>50	2	6	-
Pb2203	A	>50	1	2	15
S_1820	A	>50	2	10	250,000
Sb2068	A	>50	1	4	6
Se1960	A	>50	2	4	50
Si2516	R	>50	8 (1)	20	-
Sn1899	A	>50	0.4	2	-
Sr4077	R	>50	0.07 (0.01)	0.2	-
Sr4215	R	>50	0.2 (0.02)	0.4	-
Ti3349	R	>50	2 (0.3)	4	-
Ti3349	R	>50	2 (0.3)	3	-
Tl1908	A	>50	1	2	2
V_2924	R	>50	3 (0.5)	6	-
Zn2138	A	>50	0.2	0.6	5000

*R = 垂直, A = 水平

** 括号内的数字为垂直观测元素的水平观测值

表2-21 QCS结果（校准后），IPC（正在进行QC）测量。所有浓度单位均为mg/L。

元素	平均值	QCS (n=2) 已知值	回收率%	平均值	已知值	IPC (n=25) 回收率%	SD	RSD %
Ag3280	0.249	0.25	100	0.359	0.35	103	0.02	4.4
Al3082	1.07	1	107	1.95	2	98	0.08	3.9
As1890	0.982	1	98	1.98	2	99	0.07	3.6
As1937	0.987	1	99	1.99	2	99	0.07	3.5
B_2496	1.06	1	106	3.88	4	97	0.07	1.8
Ba4934	0.991	1	99	1.95	2	98	0.05	2.4
Be3130	0.983	1	98	1.91	2	95	0.06	3.2
Be3131	0.991	1	99	1.93	2	96	0.07	3.9
Ca3158	1.04	1	104	2.03	2	101	0.06	3.0
Cd2265	0.983	1	98	1.92	2	96	0.06	3.2
Cd2288	0.986	1	99	1.90	2	95	0.05	2.7
Co2286	0.985	1	99	1.95	2	97	0.06	3.3
Cr2055	0.994	1	99	2.00	2	100	0.03	1.6
Cu3247	1.00	1	100	1.88	2	94	0.06	3.3
Fe2599	0.984	1	98	1.84	2	92	0.02	1.1
Hg1849	0.603	0.6	101	1.19	1.2	99	0.06	4.8
Hg1942	0.604	0.6	101	1.20	1.2	100	0.05	4.2
K_7664	5.32	5	106	9.93	10	99	0.15	1.5
Li6707	1.03	1	103	2.08	2	104	0.07	3.3
Mg2795	1.04	1	104	1.97	2	99	0.08	4.0
Mn2576	1.02	1	102	1.91	2	96	0.05	2.6
Mo2020	0.995	1	99	1.99	2	100	0.03	1.6
Mo2038	0.985	1	99	2.00	2	100	0.07	3.7
Na5889	1.11	1	111	2.03	2	102	0.10	4.8
Ni2216	0.991	1	99	1.98	2	99	0.05	2.5
Ni2316	0.984	1	98	1.98	2	99	0.07	3.6
P_1774	4.98	5	100	10.1	10	101	0.31	3.1
P_2149	4.91	5	98	10.0	10	100	0.40	4.0
Pb2203	0.982	1	98	1.94	2	97	0.08	4.1
S_1820	5.00	5	100	10.2	10	102	0.17	1.7
Sb2068	0.985	1	98	1.94	2	97	0.06	3.0
Se1960	0.981	1	98	1.98	2	99	0.07	3.4
Si2516	4.95	5	99	9.43	10	94	0.29	3.0
Sn1899	0.993	1	99	1.97	2	99	0.05	2.7
Sr4077	1.01	1	101	1.98	2	99	0.04	2.0
Sr4215	1.00	1	100	1.99	2	99	0.05	2.3
Ti3349	1.01	1	101	1.88	2	94	0.05	2.4
Ti3349	1.02	1	102	1.93	2	96	0.08	3.9
Tl1908	1.01	1	101	2.05	2	102	0.08	3.9
V_2924	1.01	1	101	1.88	2	94	0.05	2.8
Zn2138	0.985	1	98	1.92	2	96	0.07	3.5

IPC结果始终落在已知值的90%~110%许可范围内，如图2-6所示，240个样品运行期间的25次IPC测量精度也非常出色，这些测量的相对标准偏差（RSD）在运行期间（16小时）均小于5%。结果也证实，对于所有参照材料基体，iCAP 6000系列都能够提供准确而精密的数据。

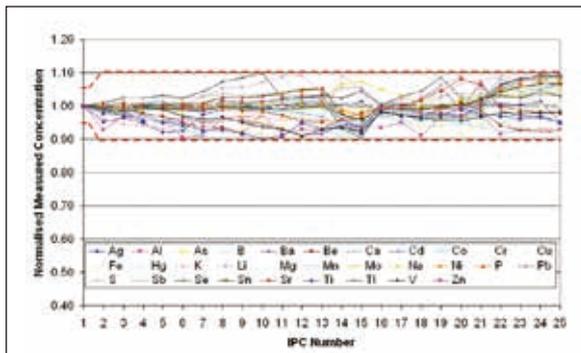


图2-6 240个样品分析期间，连续IPC测量的稳定性。
限制值以红色虚线显示。

绝大部分结果均位于已知浓度的10%偏差范围内，少数例外数据是由于待测值非常接近方法检出限。LFM样品的准确结果表明，在许多真实环境基体内都能完成定量回收。所有加标回收率均在85%~115%的许可范围内。

讨论

经证实，我们的仪器完全符合US EPA方法200.7对各种水样分析质量的严格控制要求。方法和仪器的优化均可由内置优化程序自动进行。同时，仪器还具备高光通量的光学设计和灵敏的CID-86电荷注入装置检测器，这些配置有助于获得最佳性能，如所获得的优秀MDLs所示。

经干扰研究证实，iCAP 6000系列具有最小的物理与光谱干扰，是水和其他环境材料分析的理想选择。该仪器设计造就了一个极其稳定的系统，长时间运行也能提供优秀的准确性和精密度，无需频繁重校准。稳定的IPC结果可以证明这一点。

iTEVA软件中的高速分析工具，联合iCAP 6000系列的速度，以及小体积进样系统，令我们的仪器只需极短分析时间：每3分30秒测定1个样品，或每小时测定17个样品。

结论

水中高浓度的金属污染物由于其高毒性被证实严重危害人类的健康。因此，US EPA详细规定了最高污染物水平，并要求对水质加以监控。方法200.7详细说明了使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES），例如Thermo Scientific iCAP 6000系列，对于饮用水，天然水和废水中总共32种金属和微量元素进行定量分析。这篇文章已证明，对于多数环境样品中的绝大部分元素，这种方法都能提供准确而可靠的结果。

3) 按照EPA SW-846 6010 使用iCAP 6000 测定环境水样中22个元素

按照US EPA SW-846 6010，使用iCAP 6500Duo分析环境类型样品。这个方法适合地表水，TCLP&EP提取物，工业有机污水，土壤，污泥，沉积物中22种元素的测定。除了过滤后的地表水外，所有其它的样品在分析前都必须采用EPA3050b或其它相近方法进行消解。此方法及其衍生的方法被北美和全球一些实验室广泛运用来分析环境样品，并验证其执行此类样品分析的能力，所以这也就验证任何ICP仪器的一个重要的基准。

实验部分

Thermo Scientific iCAP 6000系列使用CID检测器，它比前一代CID检测器具有更大的感光区域，性能优越于其它芯片ICP检测器技术，所以其噪音更低，检测限和稳定性有很好的改善。

CID检测器是一种没有光子溢出的装置，这就意味着在测定低信号时，它不会受到其临近像素接受到的高光强度信号“溢出”的影响，这个问题在其它检测器技术时常会碰到。因此iCAP有能力同时检测高浓度的基体元素和低浓度的污染元素，而没有饱和问题。

在US EPA6010方法质量控制框架下，可使用iCAP 6000来分析各种环境样品。

所用的仪器分析条件详见下表2-22

表2-22 用于分析的仪器参数

参数	设置
雾化器	同心雾化器
雾化室	漩流雾化室
中心管	2mm中心管
泵管 (Tygon)	样品 废液
	橙-白 白-白
雾化器流量/压力	0.7L/min (0.18MPa)
冷却气流量	12L/min
辅助气流量	0.5L/min
RF功率	1150W
样品冲洗时间	45秒
泵速	45转/分钟
积分时间	短波 长波
	15秒 5秒

以5%v/v盐酸和1%v/v硝酸介质来制备标准曲线，元素浓度的选择要覆盖每个元素希望的测定范围。根据方法6010来对元素进行分组，使干扰降到最低。编制及执行程序化软件可运行方法6010指定的样品间隔的质控溶液分析，并且可自动进行一些必要的校正。在测定低含量元素时，iCAP 6500可以采用水平观测方式测定低浓度元素以便得到更好的灵敏度。测试高浓度或者那些将受到易电离干扰的元素时，可以采取垂直观测方式。5 mg/L的Sc内标可以通过内标混合器在线自动加入。每个分析元素和内标元素的分析波长和等离子观测方式在表2-23中列出，分析元素和对应的内标波长是在同一狭缝和观测方式上。

由于这些样品复杂的自然基体，从光谱重叠中观察到严重的干扰。在方法开发期间，需要进行诸如Al, Ca, Fe, Mg, Si, P这些主量元素对其他分析元素影响的干扰试验。一旦确定了干扰元素，测定高纯度单元素溶液，并使用iTEVA软件中的干扰元素校正 (IEC) 功能，仪器可自动计算干扰因子。表2-24列出了观察到的干扰。

表2-23 元素的测定谱线

元素	波长nm	观测方式	内标谱线Nm
Ag	328.068	水平	Sc 361.384
Al	308.215	垂直	Sc 361.384
As	189.042	水平	Sc 227.318
Ba	455.403	垂直	Sc 361.384
Be	313.107	垂直	Sc 361.384
Ca	315.887	垂直	Sc 361.384
Cd	214.438	水平	Sc 227.318
Co	228.616	水平	Sc 227.318
Cr	267.716	水平	Sc 361.384
Cu	324.754	水平	Sc 361.384
Fe	271.441	垂直	Sc 361.384
K	766.490	垂直	Sc 631.384
Mg	279.079	垂直	Sc 361.384
Mn	260.569	水平	Sc 361.384
Na	589.592	垂直	Sc 361.384
Ni	231.604	水平	Sc 227.318
Pb	220.353	水平	Sc 227.318
Sb	206.833	水平	Sc 227.318
Se	196.090	水平	Sc 227.318
Tl	190.856	水平	Sc 227.318
V	292.402	水平	Sc 361.384
Zn	206.200	水平	Sc 227.318

表2-24 干扰元素

元素	波长 nm	干扰元素
Ag	328.068	-
Al	308.215	-
As	189.042	Al, Fe
Ba	455.403	-
Be	313.107	-
Ca	315.887	-
Cd	214.438	Al, Fe
Co	228.616	-
Cr	267.716	-
Cu	324.754	Fe
Fe	271.441	-
K	766.490	-
Mg	279.079	-
Mn	260.569	-
Na	589.592	-
Ni	231.604	-
Pb	220.353	Al, Fe
Sb	206.833	Al, Fe
Se	196.090	Al, Fe
Tl	190.856	Al, Fe
V	292.402	-
Zn	206.200	-

分析结果

初始性能检查

通过测定空白溶液（5%v/v盐酸，1%v/v硝酸）来计算检测限，溶液分析7次，每次分析做3次重复测定，从所有测定中计算3倍标准偏差的平均值。测得的结果在表2-25中列出。

表2-25 方法检出限

元素	波长 nm	观测方式	MDL (ug/L)
Ag	328.068	水平	0.88
Al	308.215	垂直	22
As	189.042	水平	1.6
Ba	455.403	垂直	0.39
Be	313.107	垂直	0.29
Ca	315.887	垂直	6.6
Cd	214.438	水平	0.051
Co	228.616	水平	0.26
Cr	267.716	水平	0.39
Cu	324.754	水平	0.45
Fe	271.441	垂直	73
K	766.490	垂直	40
Mg	279.079	垂直	37
Mn	260.569	水平	0.17
Na	589.592	垂直	9.3
Ni	231.604	水平	0.31
Pb	220.353	水平	0.76
Sb	206.833	水平	1.2
Se	196.090	水平	1.9
Tl	190.856	水平	0.66
V	292.402	水平	0.39
Zn	206.200	水平	0.20

质量控制程序

方法6010b有很严格的质量控制程序执行要求来确保数据的有效性。紧随着仪器校正，样品分析过程中或样品分析结束后都需要执行QC检查。只有当所有的检查都符合要求标准时，数据才可以接受。

按表2-22设置仪器使用参数，并要求仪器稳定30分钟后才做校正曲线。

做完曲线后，立即运行初始校正验证溶液、校正空白和连续校正验证溶液。每个元素的校正空白回读值必须在3倍的方法检出限内，同时校正验证溶液与真值的偏差必须在10%以内。每个验证溶液至少2次进样的标准偏差必须控制在5%以内，这样测出的结果才可接受。

每测定十个样品，重新分析CCV溶液和校正空白，以确保仪器保持初始的校正曲线状态。表2-26中显示了第一次CCV测试的结果。

表2-26 校正检查

元素	初始化校正检查 mg/L		连续校正检查 mg/L	
	设定值	测得值	设定值	测得值
Ag	0.5	0.495	1	0.998
Al	2.5	2.553	25	25.520
As	1.0	1.019	5	5.190
Ba	0.5	0.490	5	4.862
Be	0.5	0.481	2.5	2.410
Ca	10.0	10.140	25	25.100
Cd	0.5	0.510	5	4.985
Co	0.5	0.502	5	4.909
Cr	0.5	0.46	5	4.849
Cu	0.5	0.488	5	4.951
Fe	5.0	5.060	25	24.870
K	10.0	9.935	25	25.220
Mg	6.0	6.014	25	25.120
Mn	0.5	0.494	5	4.855
Na	10.0	10.000	25	25.300
Ni	0.5	0.501	5	4.902
Pb	1.0	1.006	5	4.895
Sb	1.0	1.000	5	9.933
Se	1.0	1.008	10	10.020
Tl	1.0	1.028	10	9.566
V	0.5	0.500	5	4.909
Zn	1.0	1.020	5	4.954

iCAP 6000系列ICP具有精密的控温系统。精密的控温系统确保了峰位始终如一，即使很长一段时间实验室条件有波动也能保持最好的分析性能。确保了仪器具有长期的信号稳定性，CCV样品长期保持在可接受的范围中，最大限度减少了重测样品。

在测定样品之前，先测定干扰检查溶液，来确认干扰校正因子和背景校正点的准确性。制备干扰检查样A (ICSA) 含有Al, Ca, Mg各为250mg/L, Fe为100mg/L。然后制备干扰检查溶液AB (ICSAB)，是在ICSA中加入0.05到1 mg/L分析元素溶液。ICSAB的测得值与真实值相比误差须在20%内，数据才可以接受。数据显示在如下表2-27中。

2-27 干扰检查

元素 mg/L	ICSA (mg/L)	ICSAB (mg/L)	目标物值 (mg/L)	回收率%
Ag	<LOD	0.212	0.210	101.0
As	0.003	0.112	0.097	115.5
Ba	0.002	0.499	0.475	105.1
Be	<LOD	0.482	0.482	100
Cd	0.001	1.052	0.916	114.8
Co	0.003	0.509	0.455	111.9
Cr	0.040	0.516	0.506	102.0
Cu	0.017	0.532	0.537	99.1
Mn	0.016	0.494	0.483	102.3
Ni	0.013	1.037	0.930	111.5
Pb	0.005	0.059	0.051	115.7
Sb	0.004	0.667	0.585	114.0
Se	0.004	0.060	0.051	117.6
Tl	0.001	0.096	0.096	100.0
V	0.005	0.500	0.481	104.0
Zn	0.045	1.060	0.975	108.7

2-28 内部实验室控制检查

实验内部质量控制检查

用两个不同实验室的控制样品来验证方法性能，水样 (LCSW) 和消解后的土壤 (LCSS)。其结果显示在表2-28中。在样品中加入硝酸进行水样消解，最终样品中的硝酸浓度为10%。通过称取1克样品溶解在硝酸和盐酸混合酸中进行土壤样品制备，稀释样品至最终含有5%硝酸和1%的盐酸。

结论

iCAP 6500Duo系列已经完全满足甚至大大超过EPA6010的需要。

仪器具有高分辨率光学系统，大大降低了光谱干扰，减少了杂散光。它使用了最新一代的电荷注入式CID检测器，提供更高的灵敏度，更低的噪音，从而得到更好的信噪比。

一体化结构铸件和精密的温控光学系统，确保了优异的长期稳定性。

这些技术研发使得仪器拥有了超乎寻常的稳定性和良好的检出限，完全满足甚至超过此类分析的要求。

元素	LCSS		LCSW	
	测得值 mg/L	目标值 mg/L	测得值 mg/L	目标值 mg/L
Ag	0.0223	0.0209	0.479	0.495
Al	0.2722	0.3090	2.600	2.482
As	1.1750	0.9300	1.019	0.996
Ba	0.0053	[0.0053]	0.491	0.502
Be	0.0183	0.0188	0.477	0.493
Ca	175.2000	184.0005	10.410	10.180
Cd	0.0448	0.0416	0.521	0.494
Co	0.1565	0.1400	0.523	0.496
Cr	0.0982	0.0965	0.495	0.490
Cu	6.7470	6.6800	0.499	0.490
Fe	21.4300	21.0000	5.083	5.107
K	0.0579	[0.1024]	9.924	10.008
Mg	112.1000	113.0000	6.091	6.003
Mn	0.1996	0.2010	0.500	0.495
Na	0.0536	[0.0928]	10.160	10.039
Ni	0.0622	0.0568	0.518	0.492
Pb	0.2655	0.2240	1.039	0.996
Sb	0.2702	0.2130	1.006	0.992
Se	0.0473	0.0370	0.942	1.005
Tl	0.0361	0.0381	1.044	1.027
V	0.0679	0.0658	0.510	0.501
Zn	0.1751	0.1750	1.071	1.000

2.4 电感耦合等离子质谱篇

2.4.1 ICP-MS的基本原理

样品溶液通过蠕动泵导入到气动雾化器中。雾化器将溶液带入到高速氩气流的尖端，从而形成很细的气溶胶。雾化后的样品根据液滴大小在喷雾室中被分散。大的液滴被阻挡，而小的液滴随着气流进入到等离子体中。

连续供给的射频场形成了由氩原子、离子和电子组成的高能量的氩等离子体。等离子体最热的部位能达到6000-8000K。在等离子体中，气溶胶液滴被蒸发、原子化和离子化。离子是通过一个金属锥（采样锥）的采样孔在大气压下进入到约为2mbar的扩散区域，随后通过第二个金属锥（截取锥）的孔径进入到中间室。

静电离子透镜系统通过一个差式的小孔将离子束聚焦到约为 10^{-7} mbar的分析器室。这些离子在四极杆上按照质荷比大小以微秒级的时间尺度被过滤。被选择的质量数在一个离散的打拿极电子倍增器上被检测。倍增器有两种同步操作模式：脉冲计数和模拟。这两种模式相结合能无缝检测横跨8-9个数量级的信号。“交叉校准”检测器用于将模拟计数转换成等量的脉冲计数。检测器的输出信号与气溶胶中元素的浓度成比例关系，因此如果将仪器响应值与已知浓度的标样做校准曲线就能计算未知样品的浓度。

ICP-MS通常由进样系统，RF发生器，气体控制模块，接口，离子提取透镜，离子偏转和聚焦透镜，碰撞反应池，四极杆滤质器，检测器，三级真空系统和软件及数据工作站组成

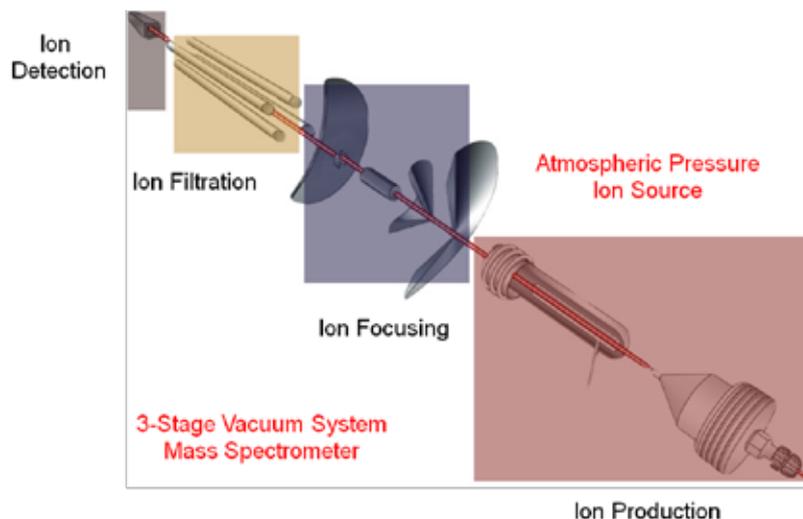


图2-7 ICP-MS结构示意图

2.4.2 iCAP Q ICP-MS的技术特点

1. **较低的检出限** 在饮用水分析中，几个重点的重金属元素限值较低，例如Tl只有0.1 μg/L，Hg的上限在1 μg/L。iCAP Q ICP-MS具有极低的背景等效浓度（BEC），因此对于上述的低含量元素可以获得理想的检出限，因此可以完成最苛刻的痕量分析。

2. **高低含量元素同时分析** 饮用水中的高含量元素如K, Na, Ca, Mg, Ba, Sr均为新的国标中需要监控的元素，在多数样品含量均在mg/L的水平，最高可以高达100 μg/mL以上。高含量元素分析并不是ICP-MS分析的优势，ICP-MS最大的特点还是低检出限以及痕量分析能力。但是考虑到国标要求测定的无机元素高达31种，因此快速，简便的多元素同时分析对ICP-MS用户是非常重要的。iCAP Q ICP-MS配置的高性能检测器具有高达9个数量级的线性范围，可以从<1cps到 10^{10} cps之间做出线性响应。即便如此，对于高含量的碱金属与碱土金属分析，我们还需要对仪器稍作调整，使检测器工作在适中的强度下，从而延长检测器寿命，降低使用成本。iCAP Q ICP-MS标准配置的Xt接口具有非常理想的灵敏度响应特点，即灵敏度随着质量数增加而增高，因此对于高含量的轻质量元素，可以提高更高的检测上限，无需任何高级技术，皆可在Xt接口上分析高达200 mg/L的Na溶液，而同时并不影响低含量的重金属元素的准确测定。



另外，采用高分辨率技术（High Resolution），可以进一步衰减高含量元素灵敏度，软件中只需点击设置即可使用。采用CCT技术不仅可以去除干扰，同时也可以有效降低轻质量元素灵敏度，因此也可以作为饮用水中高含量分析的模式选择。

iCAP Q 专利 RAPID透镜，90° 直角正离子拐弯设计。所有正离子在单一固定的负电压作用下呈90° 偏转，同时被XYZ三维聚焦，几乎无损失地被导入到QCell。而等离子体中的不带电中性粒子和光子直接透过透镜，而被百分百地去除。相对于其它离轴式或者XY二维的90° 偏转来说，RAPID透镜具有无可比拟的离子传输效率。同时与QCell池后二次离轴偏转技术结合，获得最低的背景值。

iCAP Q继承了iCAP 6000系列ICP光谱仪成功的进样系统设计，采用标准旋口卡式推入设计，可非常轻松地将炬管插入预准直的炬管座。

全惰性的炬管座和中心管座，进样部分采用无O型圈密闭方式，减少由于O型圈老化而造成样品漏液风险。全新的iCAP RF发生器设计，27.12MHz全数字固态发生器，采用超快速变频阻抗匹配，没有匹配箱，适合于包括100%乙醇在内的有机试剂直接进样，12小时连续测定强度漂移小于5%。采用虚拟接地技术，无屏蔽圈设计，在冷等离子模式下可实现可靠稳定的操作。

独一无二的锥口打开方式，采样锥、截取锥和提取透镜均安装在一个稳固的接口开门上，直接旋转即可打开该门，可同时操作锥、提取镜头和工作线圈，操作和维护非常方便。

在GB5749-2006中还新规定了四种元素的形态含量上限，分别为氯化乙基汞，六价铬，溴酸盐，四乙基铅，法定方法中并未规定GC/HPLC/ICP-MS的分析方法，但目前的色谱与ICP-MS连用分析元素的多种形态已经成为一种趋势，被越来越多的用户所认可。

2.4.3 应用实例

1) 应用X2 ICP-MS分析GB5749-2006中规定的生活饮用水中的31个金属元素

在生活饮用水检测方法中，总共涉及到35项无机分析，其中包括24项金属指标检测11项非金属指标检测。其中涉及到大量的分析检测方法，而ICP-MS方法也作为法规方法的一部分可以应用于总共31个无机元素含量的分析，其中包含了高含量的K、Na、Ca以及含量极低的Tl、Cd、Hg等元素。这31个无机元素包括了上表中的21项卫生标准所包含的金属元素，除此之外，还包括Ca、Co、K、Li、Mg、Sr、Sn、Th、Ti、U、V这十项并不具有指标要求的元素。

在上述分析测试内容中，包含了几个新增的元素形态分析内容，也属于ICP-MS可以测定的范围，分别为六价铬，四乙基铅，氯化乙基汞，溴酸盐检测。

- 六价铬的检测可以按照标准要求采用二苯碳酰二肼分光光度法，六价铬反应后最终利用比色定量。目前针对饮用水中的六价铬分析，有多篇文献采用HPLC-ICP-MS连用分析样品中的三价铬与六价铬，这种方法定量更加准确可靠，但是前处理需要使用EDTA对样品中的铬进行络合，样品准备比较耗时。在多数分析中，可以使用ICP-MS对总铬含量进行测定，当总铬含量处于含量上限要求附近时，再采用更加详细的方法进行准确定量，在Rohs指令中，经常遵循这样的分析过程。
- 四乙基铅的法定检测方法为双硫脲比色法，由于饮用水的四乙基铅的含量上限仅为0.1 μg/L,对于分析测试方法要求较严格，目前也可以采用GC-ICP-MS方法实现四乙基铅的检测。
- 氯化乙基汞检测方法目前多采用GC-ICP-MS或者HPLC-ICP-MS方法，两种方法的检出限均可实现法规要求，相比而言，HPLC方法条件更容易获取，但是GC方法的检出限可以做到更低的水平。
- 溴酸盐的检测目前普遍采用IC或者IC-ICP-MS检测的方法，两者均可达到最高限量10 μg/L的含量上限要求，相比而言IC方法更加简单并且节约成本。

使用X2 ICP-MS分析生活饮用水的方法建立

- ICP-MS线性范围分析



ICP-MS具有无机元素分析仪器中最宽的线性动态范围，一般可达8~9个数量级的线性。

按照GB5750.6中ICP-MS方法的标准配制过程，标准系列分成四组配置，分别是高含量的K, Na, Ca, Mg，最高配到100 mg/L，次高含量的Li Sr配到5 mg/L，再次含量的Al, Mn, B, Zn, Ba, Co, Fe, Cu, Ti配到0.5 mg/L Hg配到2 μg/L，其余元素配到100 μg/L。

实际分析的浓度选择：0, 0.1, 0.5, 1, 10, 100, 500 μg/L, 1, 10, 100 mg/L。

• 元素谱线选择

按照方法06版国标中ICP-MS方法的要求选择的谱线及其可能存在的干扰如表2-29和2-30所示：

表2-29 分析元素谱线选择以及依据

标号	元素	GB5750.6-2006 推荐分析质量数	EPA 200.8 & 6020A 推荐分析质量数	可能的较强烈的 质谱干扰	最终实验方法 质量数选择
1	As砷	75	一致	ArCl35/CaCl35	75
2	Cd镉	111 114	增加 106/108	Mo95O Mo98O	111 114
3	Pb铅	208	206/207/208	206 207 208 丰度变化	206 207 208
4	Hg汞	202	200		202 200
5	Se硒	77	增加82/78	ArCl37 CaCl37	77 78 (CCT) 82
6	Al铝	27	一致		27
7	Fe铁	56 57	增加54	ArO/CaO ArOH/CaOH	56 (CCT) 57
8	Mn锰	55	一致	KO	55
9	Cu铜	63 65	一致	ArNa	63 (CCT) 65
10	Zn锌	66 68	增加67		66 67 68
11	Sb锑	121 123	一致		121 123
12	Ba钡	135	135 137	丰度较低	135 137
13	Be铍	9	一致		9
14	B硼	11			11
15	Mo钼	98	增加95/97		95 97 98
16	Ni镍	60 62	一致	Ca44O	60 62
17	Ag银	107 109	一致	Zr91O	107 109
18	Tl铊	203 205	一致		203 205
19	Na钠	23	一致		23
20	Cr 铬	52 53	一致	ArC Cl35O	52 (CCT) 53
21	U铀	235 238	只有238	235丰度太低	238
22	K钾	39		ArH	39
23	Co钴	59	一致		59
24	Li锂	7			7
25	Sr锶	88			88
26	Mg镁	24	25/26	CC	24 25 26

27	Sn锡	118 120	只有118		118 120
28	Th钍	232	一致		232
29	Ti钛	48		Ca48/SO	47 49
30	V钒	51	一致		51
31	Ca钙	40	42/43/44/46/48		43 44

表2-30 干扰公式校正

分析同位素	干扰校正公式
As75	$As75=C75-3.127*(C77-0.815*C82)$
Cd111	$Cd111=C111-1.073*(C108-0.712*C106)$
Pb	$Pb=C206+C207+C208$
Mo98	$Mo98=C98-0.146*C99$
V51	$V51=C51-3.127*(C53-0.113*C52)$
Li6	$Li6=C6-0.0831*C7$

• 内标元素选择

ICP-MS中存在明显的基体效应，当饮用水中的TDS>0.2%时，基体效应开始有所显现，一般体现在灵敏度持续或者突然的下降。产生基体效应的主要原因包括ICP离子化效率的变化，锥口的影响，以及空间电荷效应，从而我们对于不同元素观察到了灵敏度变化的差异，使用内标法可以有效的降低基体效应对于结果准确性的影响，内标选择最重要的两个方面是第一电离能与质量数。前者可以校正在离子化过程中的影响，后者则用来校正空间电荷效应。

按照GB5750.6-2006方法要求，选择如下内标元素：Sc、Ge、Y、In、Bi，也可以加入Rh、Tb两种元素，在本试验中，我们使用的混合内标浓度为50 μg/L，按照惯例，我们采用内插法的内标校正方式，并实时观察内标是否存在异常。

• ICP-MS工作模式分析与选择

饮用水中的高含量K、Na、Ca、Mg一般情况下含量高于10 mg/L，甚至高达200 mg/L的水平，这样高含量样品长期分析对检测器系统消耗较大，一般而言检测器会工作在模拟状态下，即便X2 ICP-MS的检测器具有从cps水平到 10^9 的线性动态范围，但是我们并不希望在实际分析中使检测器工作在极限状态，因此在实际操作中需要优化仪器对于高含量分析的灵敏度，即对于低含量采用高灵敏度，对于高含量分析，采用较低灵敏度，这样便可以扩展仪器的实际的动态线性范围到更宽的范围，例如在饮用水分析中，我们的目标是分析高达200 mg/L以上的K、Na、Ca、Mg以及低到ng/L水平的Tl等元素。除此之外，对于饮用水中存在的基体元素，可能存在一定的干扰，大部分的这些干扰都可以通过公式校正技术解决，详细公式校正可以参考EPA200.8以及EPA6020A方法中的描述以及X2 ICP-MS的其它应用文献。

水质分析常用的参考校正公式如下表2-31所示：

表2-31 XSeries 2 ICP-MS两种模式仪器参数

配置以及参数	标准模式+公式校正	碰撞反应池模式+标准模式
进样系统	标准石英同心雾化器	
石英锥形撞击球雾化室		
一体式炬管，中心管1.5mm	相同	

接口	Xt接口	
采样锥1.1mm, 截取锥0.75mm	相同	
提取透镜	-102	-118
L3	-194	-112
Focus聚焦透镜	9.4	-9
PB四级杆偏压	-2	-17
HB六级杆偏压	-3	-20
碰撞池气体	无	氢气/氦气混合气
3.5 mL/min		
样品提取时间	40s	40s
测定两次时间	60s	75s
2%硝酸冲洗时间	90s	90s
总分析测试时间/样品	3mins 10s	3mins 25s

针对上述的高低含量同时分析以及质谱干扰问题, 具有多种实际分析测试方法可以选择, 有些仪器采用了标准模式和碰撞池模式互相切换的方法实现同时分析, 碰撞池条件既可以去除干扰, 又可以降低灵敏度, 但是切换仪器的工作条件本身不利于仪器的稳定, 操作时间略有加长, 但是去除干扰较为彻底。另一种方案是采用公式校正技术, 配合X Series2 ICP-MS中的特殊的高分辨率技术可以既保证测定的快速简便同时又保护仪器避免接收过强的信号。本实验针对这两种方案做一比较, 从检出限, 分析速度和操作上观察哪种方案更能适合饮用水分析, 以便在大批量样品分析中, 获得稳定准确的结果。

X Series 2 ICP-MS仪器调整

采用两种方法分析生活饮用水样品, 仪器配置以及数据采集参数如下表2-32, 考虑到实际分析含量较高, 因此所有模式均施加了动能歧视条件以保护仪器检测器:

表2-32 仪器不同模式下的BEC背景等效浓度以及方法检出限

标号	元素	标准模式MDL (ng/L)	标准模式BEC (ng/L)	CCT模式MDL (ng/L)	CCT模式BEC (ng/L)
1	As砷	5.2	28	5.4	26
2	Cd镉	1.1	5.2	1	3.7
3	Pb铅	3.6	32	2.4	18
4	Hg汞	5.3	11	4.5	13
5	Se硒	49	210	21	82
6	Al铝	210	630	170	520
7	Fe铁	2300	4200	85	930
8	Mn锰	28	54	11	19
9	Cu铜	41	85	32	75
10	Zn锌	25	510	94	310
11	Sb锑	2.6	8.5	3.5	9.7
12	Ba钡	15	33	13	24

13	Be铍	0.2	2.4	-	-
14	B硼	45	1200	-	-
15	Mo钼	4.2	12	3.4	10
16	Ni镍	19	52	13	35
17	Ag银	33	83	49	92
18	Tl铊	0.3	1.3	0.4	1.1
19	Na钠	1430	6200	1100	4150
20	Cr 铬	18.5	310	3.3	10
21	U铀	0.5	0.6	0.3	0.5
22	K钾	2710	35000	1650	17000
23	Co钴	1.7	2.6	1.2	1.7
24	Li锂	5.2	65	-	-
25	Sr锶	6.2	42	3.8	25
26	Mg镁	241	540	114	210
27	Sn锡	18	75	21	92
28	Th钍	0.2	0.3	0.2	0.3
29	Ti钛	57	170	85	250
30	V钒	35	52	44	23
31	Ca钙	3900	17000	2200	5700

注：以上数据均为典型检出限，实际应用中，不同实验室条件可以获得不同水平的检出限。

质量控制与结果讨论

• 方法检出限水平MDL

由于水样分析中，基本上不需要进行复杂的样品前处理，因此方法检出限采用连续测定10次2%硝酸空白进行测定，标非超净实验室下，X 2 ICP-MS的准模式与碰撞反应池条件下的方法检出限如下表2-33所示：

表2-33 标准模式实际样品分析结果

元素		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	RSD
B	μg/L	274.6	280.9	303.8	303.2	290.7	287.2	293.9	303	302	283.4	289.7	296.7	317.8	291.5	291.3	3.69%
Na	mg/L	70.16	69.82	73.52	72.56	72.23	72.84	74.07	75.33	68.23	64.02	69.45	69.05	71.55	69.7	69.26	3.98%
Mg	mg/L	11.34	11.09	11.63	11.61	11.22	11.45	11.62	11.63	10.54	9.6	10.64	10.51	10.8	10.63	10.55	5.35%
Al	μg/L	21.59	21.45	22.16	21.62	21.27	21.66	22.41	21.68	22.09	18.95	21.71	22.98	21.62	22.13	20.8	4.14%
K	mg/L	8.325	7.638	7.872	7.985	7.648	7.978	7.949	7.791	6.353	6.797	6.662	6.606	7.033	6.718	6.723	8.89%
Ca	mg/L	42.13	42.27	44.26	43.61	42.4	43.04	43.27	43.74	43.36	41.51	43.4	43.68	45.42	42.83	42.95	2.19%
V	μg/L	3.706	3.96	3.968	3.835	3.697	3.629	3.614	3.689	3.645	3.66	3.715	3.586	3.738	3.602	3.545	3.40%
Cr	μg/L	1.193	1.182	1.279	1.203	1.119	1.164	1.172	1.103	1.102	1.015	1.106	1.086	1.039	1.019	1.108	6.51%
Mn	μg/L	52.81	53.39	55.29	53.92	51.95	52.93	53.51	53.57	52.68	50.83	54.21	53.68	54.13	52.12	53.09	2.02%

Fe	μg/L	57.41	57.03	60.23	56.15	58.95	58.18	60.87	59.84	47.9	53.2	49.53	47.92	58.4	59.7	55.7	7.88%
Co	μg/L	0.245	0.224	0.228	0.209	0.219	0.207	0.209	0.201	0.229	0.193	0.215	0.224	0.209	0.202	0.206	6.28%
Ni	μg/L	10.85	10.73	10.72	10.4	10.26	10.32	9.901	9.958	10.09	9.474	10.35	9.772	10.42	9.78	10.03	3.87%
Cu	μg/L	11.85	11.62	12.21	11.84	10.84	11.47	11.55	11.62	11.12	11.07	11.32	11.28	10.97	10.81	11.16	3.55%
Zn	μg/L	1104	1114	1168	1110	1100	1126	1106	1125	1113	1077	1147	1102	1128	1098	1110	1.95%
As	μg/L	1.3	1.331	1.208	1.103	0.993	1.018	1.113	1.177	1.053	1.115	1.03	0.971	1.065	1.005	1.129	9.76%
Sr	μg/L	228.4	226.2	235.7	235.1	234.6	256.9	259.1	232.8	217	227	203.5	208.7	214	202.5	218.7	7.44%
Mo	μg/L	4.769	4.873	4.877	4.507	4.62	4.417	4.598	4.621	4.468	4.629	4.569	4.642	4.408	4.625	4.609	3.05%
Sb	μg/L	3.413	3.323	3.601	3.386	3.429	3.199	3.371	3.403	3.303	3.164	3.367	3.366	3.536	3.272	3.234	3.49%
Ba	μg/L	58.69	59.2	61.43	60	58.88	58.09	58.09	59.28	60.18	57.26	59.47	58.64	61.47	59.08	58.72	1.96%
Pb	μg/L	1.72	1.715	1.736	1.668	1.711	1.684	1.701	1.665	1.668	1.621	1.686	1.672	1.687	1.653	1.681	1.73%
U	μg/L	0.042	0.041	0.041	0.037	0.039	0.039	0.04	0.038	0.039	0.038	0.039	0.038	0.041	0.038	0.038	3.76%

• 分析元素标准曲线：

标准模式高含量元素曲线示例：Na上限为100 mg/L 强度为 8×10^7 cps。高分辨模式灵敏度为900 cps/ppb。Pb线性上限为500 μg/L，灵敏度为24000 cps/ppb。

采用CCT技术：Be元素标准模式线性上限500 μg/L，灵敏度为1100 cps/ppb，Na元素CCT模式线性上限100 mg/L，灵敏度120 cps/ppb，在此模式下可以分析超过1000 mg/L浓度的样品而依然保持良好的线性。

• 实际样品测试结果的长期稳定性

在大批量样品分析中，稳定性非常重要。以实际自来水样品分别在标准模式配合高分辨率以及CCT碰撞反应模式下连续测定15次，其结果稳定性RSD可控制在5%以内。

• 不同测定方法的结果对比

两种实验方法得到的同一样品的结果非常一致，部分如图2-8所示（浓度单位为ng/mL，K, Ca, Na, Mg为μg/mL），几个干扰元素Cr, Cd, V的CCT测定结果略低于标准模式结果。

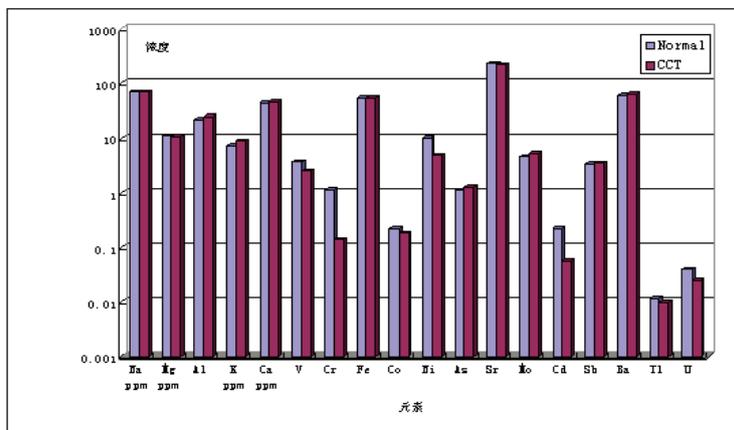


图2-8 不同模式测定结果对比

• 其它质控程序，在样品分析过程中，定时反测标准溶液，回收效果良好（90%~110%），同时对真实样品进行了加标回收率测试，也在许可范围之内（80%~120%）。部分元素加标50 μg/L回收结果如下表所示：

表2-34 实际样品加标回收率结果

	元素	²⁷ Al	⁴⁷ Ti	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹²¹ Sb	¹³⁵ Ba	²⁰⁸ Pb
标准模式	测得值	50.48	45.71	45.22	42.18	51.02	45.91	44.83	44.46	55.63	56.19	54.34	49.27	53.56	51.22	47.58
	回收率%	101.0	91.4	90.4	84.4	102.0	91.8	89.7	88.9	111.3	112.4	108.7	98.5	107.1	102.4	95.2
CCT模式	测得值	48.56	47.10	46.76	44.85	51.67	48.16	45.80	48.24	49.85	54.65	52.88	50.63	50.45	52.13	50.50
	回收率%	97.2	94.2	93.6	89.7	103.3	96.3	91.6	96.5	99.8	109.3	105.8	101.3	101.0	104.3	101.0

结论

X Series 2 ICP-MS在生活饮用水分析中，可以满足目前的国标方法对于31个元素的测试要求。在本文中采用了两种方法，既保证痕量有毒有害元素的准确定量，有同时可以分析高达100 mg/L甚至1000 mg/L的常量碱金属和碱土金属元素。实验证明，氢气/氦气CCT模式可以对绝大多数元素获得更低的检出限以及更加准确的结果，对于高含量元素，可以获得更加稳定的结果，而且在X Series 2 ICP-MS的第三代CCT技术中，CCT模式与标准模式的切换速度以及稳定性都达到了相当高的水平，可以应用于大批量样品分析。相比较而言，采用标准模式配合高分辨率技术的优势在于方法简单可靠，无需对仪器做复杂调整，但对于尚未配置CCT的用户，依然可以在此条件下获得准确的分析结果，而这也是EPA200.8目前对于ICP-MS工作模式的硬性要求。

2) 应对EPA 200.8 方法使用iCAP Q ICP-MS测定环境水样中23种元素

美国环境保护署（US EPA）于1994年首次提出并发布了200.8标准方法：“采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测饮用水及废水中的微量元素。”在美国及其它各国，该方法被广泛应用于测定地面、地表及饮用水中的二十二种元素。许多地方和国家标准评估监测实验室以及一些第三方实验室都采用该方法进行大量样品的测定。

基于碰撞反应池技术的ICP-MS，被广泛应用于不同类型的样品测定，该技术能有效抑制多原子离子干扰，从而进行多元素准确测定。美国联邦公报规定，依据EPA 200.8标准方法进行饮用水测定时，为得到准确的结果，必须采用数学干扰校正方程进行校正，而非碰撞反应池技术。

针对US EPA 200.8标准方法5.4版的要求，Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS致力于将实验室测试简单化——在60s内完成样品提升、数据采集和冲洗过程，这可大大提高常规环境实验室的样品分析效率。

仪器配置

Thermo Scientific iCAP Qa ICP-MS未配置碰撞池技术，能完成众多测试。该仪器分析时采用标准模式（无碰撞池）。在这种模式下，iCAP Q中的Qcell并未受气体的密闭加压，它具有离子导向的作用。样品引入系统包括Peltier 冷却系统（3℃）、缓冲旋流石英雾化室、PFA-ST雾化器和带2.5mm可拆卸式石英中心管的石英炬管。所有样品分析采用SC-4DX自动进样器，该自动进样器带一个7通道FAST阀（Elemental Scientific (Omaha, NE, USA) 公司生产）。

常规分析条件

表2-35 仪器操作参数

参数	值
蠕动泵转速	40rpm
泵管	黄/绿色管用于样品和内标进样
雾化器	PFA-ST
采样锥	镍锥
RF功率	1550W
冷却气流速	14L/min
辅助气流速	0.8 L/min
雾化器流速	0.97 L/min
扫描次数	20
驻留时间	0.001-0.02 ms
每个同位素采集点	1
采集次数	3
信号稳定时间	15s
FAST样品环	0.5mL
FAST提升时间	3s
FAST冲洗时间（双工作站）	1+3s
总分析时间（每个样品）	56s

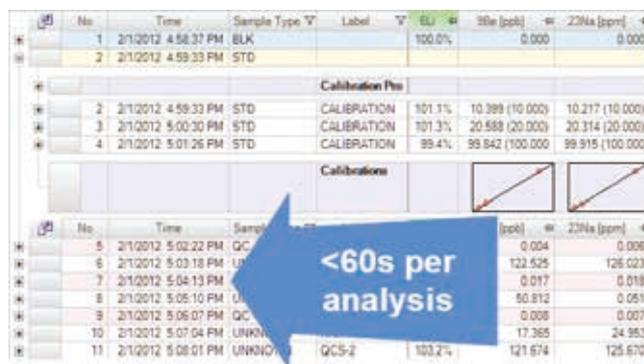


图2-9 按照US EPA 200.8 iCAP Q的分析速度

分析时间

为满足监测机构及第三方实验室对样品测试效率的要求，需要尽可能降低每个样品的测试时间。iCAP Qa具有高灵敏度，在进行EPA 200.8分析时能极大地降低每个同位素的积分时间，从而尽可能地减少数据采集时间。ESI FAST进样系统采用一系列技术以减少分析样品时的提升和冲洗时间，这样可减少许多潜在的测试成本。

通过iCAP Q和FAST进样系统的结合，可将样品分析时间（包括提升、数据采集和冲洗时间）缩短到<60s，从而实现US EPA 200.8标准方法的日常分析样品要求（图2-9）。

US EPA 200.8 ICP-MS标准方法

200.8标准方法对常规实验室的操作提供了指导性方针，包括样品前处理、标液浓度和校正方程的规定。该方法对不同分析条件也作了特殊要求，如元素及同位素的选择、质控和仪器校正。

根据联邦法规40 CFR第141&143条中规定对饮用水和纯净水源无机污染的监控要求，专门建立了200.8标准方法，以获得准确的测试数据。该法规表明，所有供水水必须符合国家基本饮用水条例（NPDWRs）中规定的最大污染等级（MCLs）控制要求。在国家次级饮用水条例（NSDWRs）中进一步给出了影响水的口感和颜色的污染元素的限值。污染监控规则3（UCMR-3）要求在每个水处理厂中两个区域采集样品进行分析，其中被测金属元素及其最大报告限量列于表2-36中。

由于ICP-MS仪器发展水平受限，因而在200.8标准方法建立之初，并未对饮用水中常见的一些主要元素（Na, Mg, K, Ca）测定作出要求。但是，采用iCAP Qa，可以在分析其它元素时同时分析这些基体元素。

表2-36列出了EPA规定的MCLs和最大污染等级目标（MCLGs）要求，这些值为饮用水中对人体健康不产生影响的元素限量。在本次测试中，采用iCAP Qa得到的方法检出限（MDLs）均低于MCL和UCMR3 中MRL的要求，具体数据见表格2-36。

表2-36 US EPA国家饮用水MCLs, MCLGs和iCAP Qa方法检出限（MDLs）

国际一级饮用水法规要求

污染物	MCGL mg/L	MCL mg/L	iCAP Qa MDL mg/L
钡	2	2	0.000027
铜	1.3	1.3	0.000119
铬(总)	0.1	0.1	0.000022
硒	0.05	0.05	0.000084
铀	0	0.03	0.000006
铅	0	0.015	0.000007
砷	0	0.01	0.000011
锑	0.006	0.006	0.000010
镉	0.005	0.005	0.000017
铍	0.004	0.004	0.000013
铊	0.0005	0.002	0.000007
汞	0.002	0.002	0.000011

国际二级饮用水法规要求

污染物	MCLmg/L	iCAP Qa MDLmg/L
锌	5	0.000175
铜	1	0.000119
铁	0.3	0.004242
铝	0.050 - 0.200	0.000048
银	0.1	0.000013
锰	0.05	0.000009

未规定的污染物控制规则3

污染物	MRLmg/L	iCAP Qa MDLmg/L
锶	0.0003	0.000008
钴	0.001	0.000006
钼	0.001	0.000018
钒	0.0002	0.000018
铬(总)	0.0002	0.000022

US EPA 200.8标准方法的实施

在进行校正和分析之前，需对iCAP Qa进行验证。根据草案要求，在仪器预热30min后，需采用特定的调谐液（含Be、Mg、Co、In和Pb）进行质量轴校正、质量峰分辨率以及稳定性的调谐，具体要求如下：

1. 质量轴和峰宽，在5%峰高处，通过质量数^{24,25,26}Mg和^{206,207,208}Pb对低和高质量进行调谐。每个检测质量峰位置与同位素真值之差应<0.1amu。
2. Mg和Pb的各同位素分辨率必须落于0.65-0.85amu范围内（5%峰高处），使相邻同位素间达到最佳灵敏度和自由度。如⁵⁵Mn和⁵⁶Fe由于质量数重叠（丰度灵敏度），能以较高的离子计数比互相干扰。
3. 在优化条件下测定5次进行全质量轴的灵敏度和稳定性测试，必须使RSDs<5%。早期调谐液浓度为100或10μg/L，但随着高分辨率iCAP Qa的引入，调谐液浓度只需1μg/L。

为优化测试，在iCAP Qa测试时采用1μg/L Ba和Ce作为监测以及（若有必要）优化潜在干扰水平。在实际样品分析时，¹³⁷Ba⁺⁺/¹³⁷Ba（双电荷）和¹⁴⁰Ce¹⁶O/¹⁴⁰Ce（氧化物）能很好地反应出干扰水平。

根据200.8标准方法的要求，需进行干扰校正，以减少ICP-MS质谱干扰引起的假阳性元素值。通过自动调谐方法对干扰校正进行计算，从而使在同一调谐条件下受干扰的元素都能得到正确校正。同质异位素（不同元素具有相同质量数）和多原子离子（多个同位素形成的离子具有相同质量数）都需要进行干扰校正。采用ICP-MS质量偏移和调谐进行同质异位素校正，如当⁶Li作为内标元素时，必须对样品中的常态Li进行校正。¹⁴⁰Ce¹⁶O/¹⁴⁰Ce值、基于基体元素和其氧化物之间质量差得到的质量偏移，与所有多原子离子干扰相关。在饮用水样品分析时，双电荷（M⁺⁺）干扰一般无需考虑，除非样品中含大量稀土元素（REE），这些元素将干扰⁷⁵As（¹⁵⁰Sm⁺⁺，¹⁵⁰Nd⁺⁺）和⁸²Se（¹⁶⁴Dy⁺⁺，¹⁶⁴Er⁺⁺）。Thermo Scientific iCAP Q的Qtegra控制软件能得到200.8标准方法要求报告，iCAP Qa能自动对方法中要求的校正、质量准确性和峰宽指标检测，灵敏度和仪器背景（仪器检出限）和信号稳定性进行检验。执行报告同时能得出¹³⁷Ba⁺⁺/¹³⁷Ba和¹⁴⁰Ce¹⁶O/¹⁴⁰Ce检测，这两个指标能反应所测同位素潜在干扰是否在可接受范围内。若该仪器方法的执行报告中出现任何一条不能满足标准要求的，Qtegra软件将自动根据200.8特定要求对所有参数进行自动调谐。在iCAP Qa强大及稳定的进样、接口和离子透镜系统条件下，一般无需进行再次调谐。

内标：200.8标准方法规定必须采用三种以上内标元素校正基体效应，包括基体抑制/增益和灵敏度漂移。9种同位素可选作内标元素：⁶Li，⁴⁵Sc，⁸⁹Y，¹⁰³Rh，¹¹⁵In，¹⁵⁹Tb，¹⁶⁵Ho，¹⁷⁵Lu和²⁰⁹Bi。这些同位素分布于整个质量轴，一般被选作相近同位素的内标元素。如²⁰⁸Pb常用²⁰⁹Bi做校正。相对于初始空白校正溶液中的信号（Qtegra软件自动设置为100%），空白、标液、QC样和未知样中所有内标元素的回收率需落于60%-125%之间。一旦分析值超出上述范围，需在重新冲洗进样系统或重新做校正曲线后进行稀释并（或）分析失败样品。这些环节非常耗时，且降低了工作效率。iCAP Qa界面的特殊设计能减少这些环节，同时在分析高基体和不同基体样品（如纯净水）时能提供优秀的长期稳定性。

Qtegra软件能自动进行内标失败检测（图2-10），通过预先设置在线显示栏中的颜色来显示失败项。如下表所示，NIST样品中已含一定量一个或多个内标元素。

Label	⁶ Li	⁸⁹ Y	¹¹⁵ In	¹⁵⁹ Tb	²⁰⁹ Bi
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
QCS	112.1%	111.7%	105.6%	106.9%	97.7%
LRB	113.7%	112.3%	111.6%	108.7%	105.4%
LFB	116.0%	114.5%	113.2%	109.4%	107.1%
LFBQ	115.1%	112.9%	112.6%	109.4%	106.3%
NIST	126.0%	114.7%	111.1%	110.9%	333.2%
TAP WATER	111.3%	112.4%	108.7%	108.6%	102.9%
TAP WATER SPIKE	112.0%	112.5%	111.1%	109.7%	104.4%

图2-10 不带⁶Li/⁷Li校正的自动内标控制

在这个例子中，若同时采用其它合适的内标元素监测，可用其它内标元素对数据重新进行计算。图2-9中NIST 1643e样品包含14.09 μg/L ²⁰⁹Bi，因而这些数据可采用159Tb重新校正，不需重新测定样品。NIST 1643e同时包含17.4 μg/L Li，相当于~1.4 μg/L ⁶Li，在对邻近Li的元素进行内标校正时将存在潜在的错误。这个问题可通过采用干扰校正因子解决（图2-11）。

Label	⁶ Li	⁸⁹ Y	¹¹⁵ In	¹⁵⁹ Tb	²⁰⁹ Bi
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
QCS	112.0%	111.7%	105.6%	106.9%	97.7%
LRB	113.7%	112.3%	111.6%	108.7%	105.4%
LFB	116.0%	114.5%	113.2%	109.4%	107.1%
LFBO	115.1%	112.9%	112.6%	109.4%	106.3%
NIST	115.0%	114.7%	111.1%	110.9%	333.2%
TAP WATER	107.8%	112.4%	108.7%	108.6%	102.9%
TAP WATER SPIKE	110.0%	112.5%	111.1%	109.7%	104.4%

图2-11 带⁶Li/⁷Li校正的自动内标控制

内标液可以从多元素混标液中用移液管手动加入至每个空白、标液和样品中，也可以在雾化器前加一个“Y”连接管进行自动“在线”加入。内标溶液中的每个元素的浓度配制时需考虑到ICP-MS每个质量数的灵敏度。内标元素的稳定性非常重要，因为所有目标分析样每次测定后经校正得出结果，因而高RSD的内标会降低所校正元素的精密度。在本次测试中，iCAP Qa可采用7通道FAST阀实现 20 μg/L ⁶Li和Sc，4 μg/L Ga、Y、In、Tb和Bi混合内标在线加入（表2-37）。

表2-37 内标元素5次1分钟测定的强度和稳定性，表中数值为1:1稀释后内标元素测定的强度

	⁶ Li	⁴⁵ Sc	⁷¹ Ga	⁸⁹ Y	¹¹⁵ In	¹⁵⁹ Tb	²⁰⁹ Bi
Mean	827687	1703271	209059	609781	743238	1048099	778287
%RSD (%)	0.4	1.3	1.6	2.3	1.1	3.0	2.2
Mean	847136	1705478	209404	608630	741727	1040486	789913
%RSD (%)	0.9	1.9	1.7	2.1	1.7	3.4	0.2
Mean	829906	1688674	209889	609846	744484	1026919	789655
%RSD (%)	0.4	2.7	3.0	0.7	1.4	2.6	0.5
Mean	839016	1666942	208506	607796	727153	1041726	778287
%RSD (%)	2.6	1.2	0.6	1.0	1.9	2.2	2.2
Mean	835335	1675004	208222	607010	745382	1022570	786512
%RSD (%)	0.2	0.9	1.6	2.6	0.2	0.8	3.5

方法检出限：200.8对方法检出限（MDL）有明确规定。该分析方法（包括数据采集参数、干扰、内标校正等参数）需在要求报告范围内作仪器校正，同时非连续三天内，用等同于仪器检出限（IDL）2-5倍的七个试剂空白溶液进行示踪分析。这三天所测示踪空白数据的标准偏差（SD）乘以3.14（Student's T Test）得到MDL。MDLs能反应每个元素的灵敏度、每天的重现性、仪器背景信号和空白污染，MDLs通常明显高于仪器检出限（IDLs）。实践表明，iCAP Qa所得MDLs值远低于200.8方法中要求测定元素的MCLs（表2）。

干扰校正：As和Se的电离能相对较高，因而它们的灵敏度较低。同时这些元素受到饮用水背景和基体的干扰，如在含氯化物基体中⁷⁵As受⁴⁰Ar³⁵Cl干扰，含溴化物基体中⁸²Se受¹H⁸¹Br（和⁸²Kr）干扰（当氩气中含有一定量Kr时）。所有潜在干扰因素必须进行监测，并通过数学计算校正这些干扰（表2-38），200.8方法中不支持采用碰撞池技术消除干扰。干扰方程的使用将影响MDL，因为通过监测潜在干扰因素来进行校正时会延伸出不同的错误。

本文所述iCAP Qa ICP-MS方法, 在高分辨率条件下通过监测 ^{35}Cl 和合适的校正因子来校正 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ (对 ^{51}V) 和 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ (对 ^{75}As)。 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 对 ^{111}Cd 的干扰通过测定 ^{95}Mo , 直接利用氧化物校正。该方法代替了之前方法中复杂的校正步骤, 每个元素只需一个干扰方程即可。

iCAP Qa表现出较低和稳定的多原子离子干扰值, 使得在较短信号采集过程中, 其MDLs能满足环境样品分析 (表2-38)。

动态线性范围 (LDR) ——一个较低MDL值非常重要, 但是每天测试样品中的高浓度样品同样对ICP-MS也是一个挑战。由于不同样品间的基体浓度范围变化较大, 因而一种同时能测环境样品中10-100 mg/L含量的分析技术是非常令人渴望的。200.8方法中规定LDR的上限为标准曲线外推至浓度偏离>10%处。

iCAP Qa能通过不同的质量分辨率, 进行在线灵敏度减弱, 从而实现了对基体元素的校正, 如超过100 mg/L的Na、Mg、K和Ca基体元素。从表2-39和表2-40所示, 300 mg/L所有基体元素及3 mg/L微量元素浓度的偏离<10%, 其中Zn和Ba采用模拟检测模式测得。

由于iCAP Qa的高仪器灵敏度, 只有Be、Ni、As、Se和Cd这些痕量元素, 在整个校正曲线范围内采用脉冲计数检测模式进行测定。

Mo和Sb在不同浓度分别采用模拟检测和脉冲计数检测模式测定, 同时表现出优异的交叉校正检测能力。

表2-38 干扰校正方程

同位素	干扰校正
^6Li	$- 0.072397 * ^7\text{Li}$
^{51}V	$- 0.002217 * ^{35}\text{Cl}$
^{52}Cr	$- 0.299387 * ^{13}\text{C}$
^{56}Fe	$- 0.0064 * ^{43}\text{Ca}$
^{59}Co	$- 0.002187 * ^{43}\text{Ca}$
^{60}Ni	$- 0.0015 * ^{43}\text{Ca}$
^{63}Cu	$- 0.006974 * ^{47}\text{Ti}$
^{66}Zn	$- 0.002536 * ^{47}\text{Ti}$
^{75}As	$- 0.000132 * ^{35}\text{Cl}$
^{82}Se	$- 1.00087 * ^{83}\text{Kr} - 0.002906 * ^{79}\text{Br}$
^{111}Cd	$- 0.001574 * ^{95}\text{Mo}$
^{115}In	$- 0.013873 * ^{118}\text{Sn}$
^{123}Sb	$- 0.12446 * ^{125}\text{Te}$
^{208}Pb	$+ 1 * ^{206}\text{Pb} + 1 * ^{207}\text{Pb}$

表2-39. 动态线性范围测试 – 主量和微量元素
(脉冲和模拟计数)

同位素	校正	LDR	LDR x2	LDR x3
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
^{23}Na	99.9	102	206	307
^{25}Mg	10.0	10.1	20.0	30.4
^{39}K	10.0	10.3	21.0	32.6.
^{43}Ca	100	102	211	325
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
^{56}Fe	993	1003	2026	3069
^{63}Cu	1000	1000	1986	2975
^{66}Zn	996	1022	2082	3008
^{135}Ba	1002	1005	2032	3061

2-40. 动态线性范围测试 – 痕量元素
(脉冲和模拟计数)

同位素	校正	LDR	LDR x2	LDR x3
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
^9Be	99.9	103	197	292
^{27}Al	100	103	205	318
^{51}V	101	104	219	327
^{52}Cr	100	101	208	324
^{55}Mn	100	102	211	327
^{59}Co	100	101	203	315
^{60}Ni	100	102	202	302
^{75}As	100	104	202	300
^{82}Se	100	109	204	291
^{95}Mo	100	97.2	196	326
^{107}Ag	100	97.6	189	274
^{111}Cd	100	103	198	284
^{123}Sb	100	100	212	314
^{205}Tl	100	100	210	319
^{208}Pb	100	97.8	208	317
^{232}Th	100	95.8	209	321
^{238}U	100	94.2	203	309

质量控制

200.8标准方法规定需进行不同的质量控制测试，该测试以指定次数的进行重复分析。

例如，标准样品（水样中的痕量元素），SRM NIST 1643e，在整个仪器运行过程中作为实验室质控标准样（LCS）重复进行测试。所有质控值需落在参考值 $\pm 10\%$ 范围内（表2-41）。

表2-41 1643e实验室控制标准(LCS)回收率

同位素	NIST 1643e	iCAP Qa	回收率
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%
⁹ Be	14.0	13.4	96
²⁷ Al	142	153	108
⁵¹ V	37.9	37.2	98
⁵² Cr	20.4	20.9	103
⁵⁵ Mn	39.0	36.2	93
⁵⁶ Fe	98.1	103	105
⁵⁹ Co	27.1	27.6	102
⁶⁰ Ni	62.4	64.7	104
⁶³ Cu	22.8	22.8	100
⁷⁵ As	60.5	57.9	96
⁸² Se	12.0	11.4	95
⁸⁸ Sr	323	304	94
⁹⁵ Mo	121	118	97
¹⁰⁷ Ag	1.06	1.04	98
¹¹¹ Cd	6.57	6.32	96
¹²³ Sb	58.3	56.3	97
¹³⁵ Ba	544	542	100
²⁰⁵ Tl	7.45	7.24	97
²⁰⁸ Pb	19.6	19.1	97
	mg/L	mg/L	%
²³ Na	20.7	20.7	100
²⁵ Mg	8.01	8.01	100
³⁹ K	2.03	20.3	100
⁴³ Ca	32.3	30.0	93

质控样是二级标样，作为校准时的准确度监测，每个元素需落在参考值 $\pm 10\%$ 范围内。其浓度一般配制为校准曲线最高点的50%。

在分析运行时，每测10个样品需分析QCS样进行连续校准验证（CCV），从而评估校准的准确性。多于六十组重复测得数据表明（表2-42），所有测试元素结果落于参考值 $\pm 10\%$ 范围内，且稳定性良好（ $< 2\%$ RSD）。100 $\mu\text{g/L}$ Au加于所有溶液中（包括在线内标溶液），以确保Hg元素的最佳分析条件。为得到准确的Hg分析结果，需在样品前处理所用酸溶液中加入足量Au，以确保在每个分析溶液中含100 $\mu\text{g/L}$ Au。

表2-42 CCV重复测试60次的QCS回收率和稳定性

同位素	QCS	回收率	平均值	RSD
	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%
⁹ Be	50	100	50.0	0.9
²⁷ Al	50	104	52.2	0.7
⁵¹ V	50	102	51.2	0.8
⁵² Cr	50	103	51.7	0.8
⁵⁵ Mn	50	99	49.4	0.7
⁵⁶ Fe	500	105	527	1.3
⁵⁹ Co	50	103	51.7	0.7
⁶⁰ Ni	50	105	52.7	0.8
⁶³ Cu	500	105	524	1.2
⁶⁶ Zn	500	104	519	0.5
⁷⁵ As	50	101	50.7	1.4
⁸² Se	50	105	52.6	1.3
⁹⁵ Mo	50	101	50.5	1.1
¹⁰⁷ Ag	50	104	52.1	1.3
¹¹¹ Cd	50	105	52.7	0.9
¹²³ Sb	50	101	50.4	1.9
¹³⁵ Ba	500	102	511	1.1
²⁰¹ Hg	2.5	98	2.5	2
²⁰⁵ Tl	50	103	51.5	1.3
²⁰⁸ Pb	50	102	50.8	0.5
²³² Th	50	96	48.1	0.9
²³⁸ U	50	96	48.1	0.9
	mg/L	%	mg/L	%
²³ Na	50	105	52.6	0.9
²⁵ Mg	5	104	5.19	1.3
³⁹ K	5	105	5.25	1.0
⁴³ Ca	50	100	49.9	0.4

在每个QCS分析后，需运行实验室试剂空白溶液（LRB），以监测实验室试剂和冲洗液是否污染。FAST系统能保证极佳的冲洗效果，每个元素所得LRBs都小于1/20 MCL。

在每批次样品分析及LRB运行后需进行实验室加标空白（LFB）测试，以监测分析样的回收率（图2-12）。

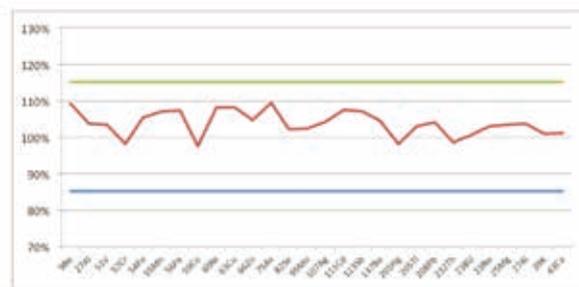


图2-12 实验室强化空白的回收率
(200.8方法规定是85%-115%)

实验室加标基体（LFM）测试，对1/10样品中基体分析，以监测分析样的回收率（图2-13）。

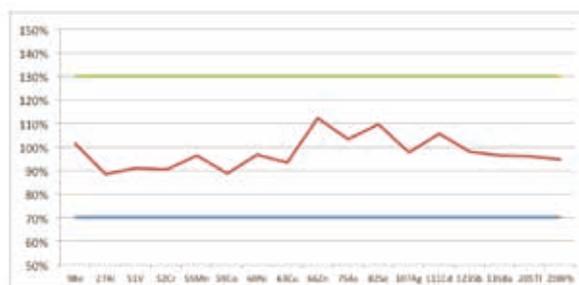


图2-13 实验室强化基体控制和痕量元素回收率
(方法规定70%-130%)

稳定性

图2-14所示为采用200.8方法，在14h内分析水样时，七个内标元素的信号值，如Qtegra软件所示，该过程中未进行重新校准。

结论

采用200.8标准方法，配置ESI自动进样和FAST样品引入系统的Thermo Scientific iCAP Qa通过了验证。在优化FAST提升和冲洗参数基础上，iCAP Qa具有高灵敏度和稳定性，具备自动分辨率切换和准确交叉校正功能，最终能完成每小时60个样品分析任务（针对EPA 200.8方法）。

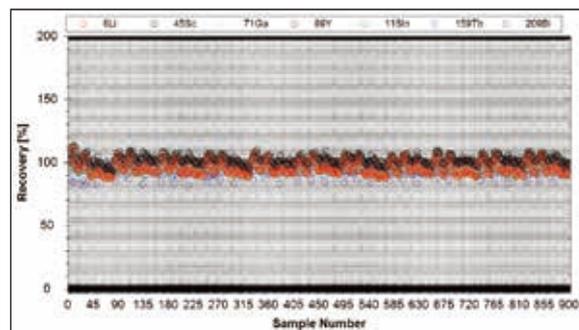


图2-14 14小时内标回收率

3) 应用HPLC与X2 ICP-MS连用分析生活饮用水中的溴酸盐

使用X2 ICP-MS可以与各种不同型号与品牌的色谱产品连接，迅速完成接口安装并用于元素形态分析。在生活饮用水分析中，溴酸盐测定可以采用HPLC与ICP-MS连用分析解决，色谱条件如表2-43所示：

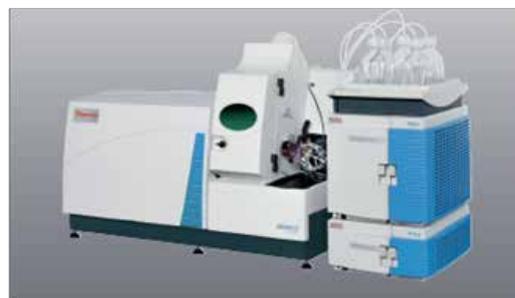


表2-43 溴酸盐分析的HPLC-ICP-MS仪器条件

HPLC 参数 (Accela)	
色谱柱	Thermo Scientific BioBasic AX (100mm × 4.6mm, 5μm) (P/N 73105-10463) BioBasic AX guard (10mm × 4.6mm, 5μm) (P/N 73105-014001)
注射体积	100 μL
流速	1 mL/min
等度洗脱	10 mM 碳酸铵 (pH 8)
ICP-MS 参数 (XSERIES 2)	
正向功率	1400 W
雾化器气流量	0.9 L/min
辅助气流量	0.7 L/min
采集模式	PlasmaLab Transient Time Resolved Analysis (TRA)
同位素和驻留时间	79Br (200 ms) 标准模式 79Br (150 ms), 81Br (150 ms) CCT 模式
信号采集时间	300 s
雾化器	玻璃同心
雾化室	带玻璃碰撞球雾化室
雾室制冷温度	3 °C
接口	Xt
碰撞池气体	7% H ₂ 混合在93% He
碰撞池气体流量	7 mL/min

标准溶液的色谱图如图2-15所示，对于溴酸根与溴离子，所使用的浓度均为1 μg/L。

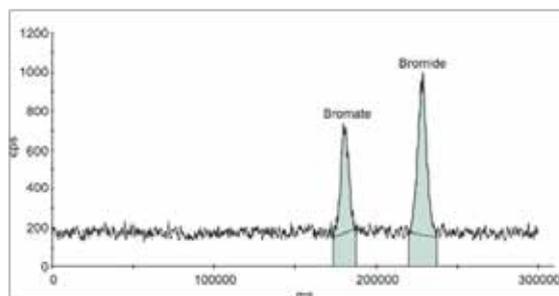


图2-15 1 μg/L混标的色谱图

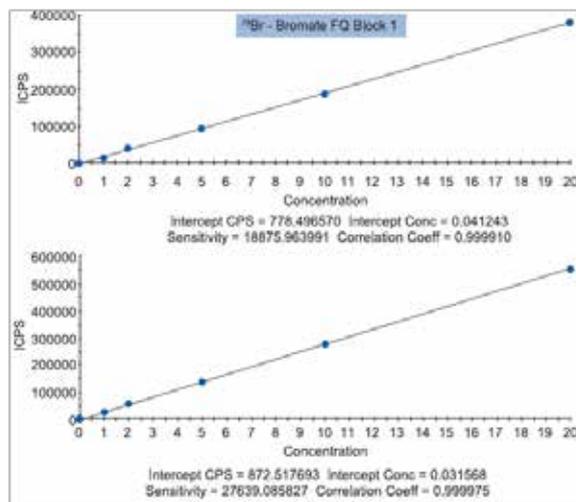


图2-16 形态线性图

相应的两种形态的溴元素的线性如图2-16所示，上图为溴酸根线性的，下图为溴离子线性。

相关实验结果如表2-44所示，方法加标回收率以及检出限水平测试结果表明，溴酸盐在各类水体中一般含量较低，大部分溴均为溴离子形态。此联用方法可以满足目前的国内以及国外环保法规中对于生活饮用水的测定要求，对于不同基体的水样，例如自来水，矿泉水以及机配水均具有较为理想的加标回收率，而且方法检出限较低，可以作为生活饮用水中溴酸盐分析的主要参考方法。

表2-44续 HPLC-ICPMS分析方法测定Br形态的检出限

	标准模式		CCT模式			
	79Br		79Br		81Br	
	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ⁻
LOD (μg/L)	0.09	0.04	0.04	0.03	0.08	0.06
LOQ (μg/L)	0.31	0.15	0.14	0.09	0.26	0.20

表2-44 在实际样品中总Br和Br形态的全定量数据

样品	总Br		标准模式	
	⁷⁹ Br	⁸¹ Br	⁷⁹ Br	
			BrO ₃ ⁻	Br ⁻
自来水	44.0 ± 0.9	44.2 ± 1.1	nd	42.1 ± 0.8
自来水加标			1.16 ± 0.10	42.6 ± 0.5
矿泉水	51.9 ± 2.2	52.1 ± 2.0	nd	53.3 ± 0.2
矿泉水加标			1.17 ± 0.06	52.8 ± 0.1
制水机水	43.3 ± 1.1	43.5 ± 1.1	nd	39.9 ± 0.4
制水机水加标			1.15 ± 0.06	40.7 ± 0.2
CCT模式				
样品	⁷⁹ Br		⁸¹ Br	
	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ⁻
自来水	nd	41.4 ± 0.5	nd	42.4 ± 0.2
自来水加标	0.98 ± 0.03	41.0 ± 0.2	1.12 ± 0.11	41.7 ± 0.3
矿泉水	nd	52.3 ± 0.3	nd	53.5 ± 0.4
矿泉水加标	0.98 ± 0.01	52.0 ± 0.0	1.28 ± 0.13	53.2 ± 0.2
制水机水	nd	41.4 ± 0.5	nd	41.4 ± 0.5
制水机水加标	0.99 ± 0.04	39.2 ± 0.3	1.11 ± 0.19	39.5 ± 0.1

* 总Br的定量分析是在CCT模式下进行的
nd - 低于测定检出限

4) iCAP Q ICP-MS与IC联用快速测定饮用水中CrIII和CrVI

由于铬在镀铬、染料制造、木材和皮革材料防腐等工业上有广泛应用，因此环境样品中的铬浓度需要常规监测。美国 EPA和欧盟均在各自的饮用水指令中规定了铬的最高可接受浓度。与许多其他的痕量元素相似，铬（Cr）通常存在多种化学形式，各自具有不同的化学性质和行为（如生物利用度和毒性等）。对于铬而言，Cr（III）是人体必需的元素，参与人体多种化学反应，而Cr（VI）则有剧毒。因此，饮用水样本中的总铬含量并不能提供足够的信息来评估对接触到该水源人口的潜在危害。为了获得这一关键信息，就需要开展进一步的形态分析来确定样本中不同形态铬的含量。但是，铬的形态分析具有一定难度，因为不同形态的铬的稳定性很容易受到样本采集和处理条件的影响¹。例如，低pH值环境由于提高了氧化还原电位，可能会导致Cr（VI）被还原为Cr（III），高pH值则可能会导致Cr（III）沉淀为Cr₂(OH)₃。

采用ICP-MS对铬进行精确形态分析的另一难点在于Cr的最大丰度同位素存在多种光谱干扰（例如³⁵Cl¹⁶O¹H⁺或⁴⁰Ar¹²C⁺），如⁵²Cr。

样品和校准溶液制备

稀释市售的储备溶液（1000 μg/mL）制备日常工作标准液，用0.1 mol/L硝酸铵溶液将每份标准溶液的pH值调为4。PFA瓶事先以高纯度硝酸冲洗后收集饮用水。饮用水可以不经稀释或调整pH值直接进行分析，使得样品的元素形态保持不变。

仪器配置

使用Thermo Scientific Dionex ICS-5000离子色谱系统进行色谱分离。由于该系统全部使用无金属溶剂管路，整体系统无污染从而特别适合于此应用中所需要的对痕量级的元素形态进行研究。本方法使用Thermo Scientific Dionex AG-7阴离子交换柱（2×50 mm）分离两种铬。虽然该交换柱的设计用途是作为保护柱，但其高效分离介质具备将阳离子和3价阴离子分离的能力，因此，该交换柱能够在不到三分钟时间内将两种铬完全分离。本研究中使用Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS作为高性能元素检测器，检测从ICS-5000洗脱的铬。由于Thermo Scientific QCell碰撞池使用了Flatapole技术，因此iCAP Q系列ICP-MS 仪器能够选择性抑制光谱干扰，同时又能保持相联设备（如IC-ICP-MS）监测痕量金属的高灵敏度。

表2-45 iCAP Q 工作参数

参数	值
正向功率	1550 W
雾化器气体	0.80 L/min
中心管	2 mm内径
池气体流量/KED电压	4.8 mL/min He /2 V
驻留时间	100 ms



表2-46 ICS-5000运行参数

离子色谱柱	Dionex AG-7(2 mm内径, 50 mm长)
洗脱	等度
流动相	0.4 mol/L HNO ₃
流速	400 μL/min
进样体积	20 μL
持续时间	150 s

使用含有每种铬形态5 ng/g的混合物在不同的流动相下进行分离。由此产生的色谱图如图2-17所示，该图为Qtegra™软件包中的截图。虽然Cr (VI) 在测试中的所有流动相中都非常容易从柱上洗脱，但Cr (III) 却有大部分残留，只有在硝酸浓度高于0.3 mol/L时，才能洗脱出可辨别的峰。但是，在更高的浓度下，由于Cr (VI) 的氧化还原电位增加，可能发生还原反应，从而发生损失。基于这个原因，本研究最终将硝酸浓度限制在0.4 mol/L这一折衷水平，以便同时洗脱两种铬形态。在此浓度下，150秒以内的循环时间即可实现Cr (III) 和Cr (VI) 的完全分离。

定量测量自来水中的Cr (III) 和Cr (VI) 采集本地饮用水，使用本方法进行分析。从图2-17的色谱图中可以看出，自来水中仅含痕量Cr (VI) ，保留时间约40秒，可在样品中检出。外部校准后，测得的Cr (VI) 的量为 42.5 ± 1 pg/g。为进一步证明测得的峰值与Cr相关，并未受可能共洗脱的化合物的光谱干扰（如氯或碳基多原子分子），研究人员计算了 $^{52}\text{Cr}^+ / ^{53}\text{Cr}^+$ 同位素比值，发现与理论值完全一致。

结论

本方法研究了ICS-5000离子色谱系统与iCAP Qc ICP-MS联用，成功开发出了可以对自然水域中痕量Cr (III) 和Cr (VI) 进行灵敏、可靠的形态分析的。该方法采用高纯度硝酸作为流动相，能对水样中Cr (III) 和Cr (VI) 进行快速、可靠的形态分析，无需预处理步骤。Dionex AG-7色柱短小而高效，能够在150秒内完成两种铬形态的完全分离，极大提高了常规水样分析的样品通量。iCAP Q ICP-MS中采用的新Flatapole池技术实现了 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 离子的无干扰检测。ICS-5000完全无金属管路，结合iCAP Q系列的氨KED模式高的仪器灵敏度，使得此方法能够达到亚ng/L的检测限。

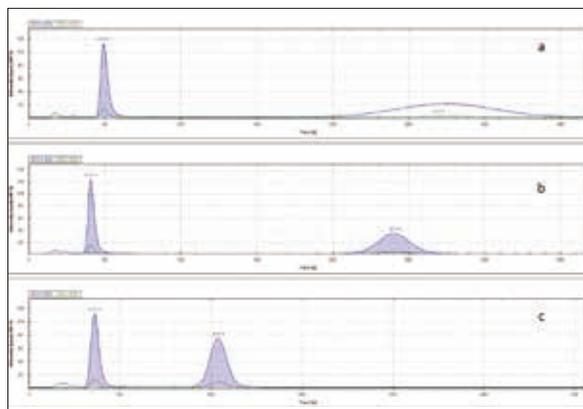


图2-17 采用0.2 (a) , 0.3 (b) and 0.4 (c) mol/L硝酸作为流动相获得的Cr (III) 和Cr (VI) 色谱图。请注意，(c) 中的x轴已缩短至300秒

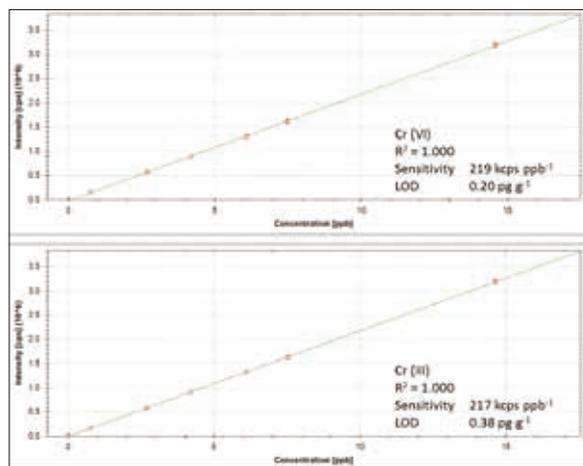


图2-18 Cr (VI) 和Cr (III) 的校准曲线

表2-47 Cr (VI) 和Cr (III) 回收情况

浓度加标[ng/g]	Cr (VI)		Cr (III)	
	测得值 (ng/g)	回收率 (%)	测定值 (ng/g)	回收率 (%)
各2.34	2.31 ± 0.01	99 ± 1	2.35 ± 0.02	100 ± 1
6.03Cr (VI) ; 1.90Cr (III)	6.01 ± 0.02	100 ± 1	2.00 ± 0.01	105 ± 1
1.87Cr (VI) ; 6.20Cr (III)	1.85 ± 0.01	99 ± 1	6.15 ± 0.03	99 ± 1

5) GC与X2 ICP-MS联用测定水及浸出液中有机锡

二甲基锡、二丁基锡或者二正辛基锡被用作PVC的稳定剂，防止在生产中热降解和成品的光诱降解。日常家用物品中PVC和塑料的使用日益增加，其污染都会影响人体健康。生活用水中使用的供水管道、排水管道都使用PVC管，有报道PVC管生产环境与管子接触的水浸出物有有机锡的污染。PVC稳定剂的厌氧降解和环境循环使得生活用水系统中存在一些有机锡化合物。所以从自来水中检测可能有浸出的有机锡成份是非常重要的。

当今有两个EPA协议用于检测有机锡：首要的是用固-液萃取和GC-ECD (Method 282.3) 以及其它用微液相色谱与电喷雾离子阱质谱联用 (Method 8323) 分析海水和淡水。后者需要用1L的样品使得操作不方便，此应用文章采用Thermo Fisher GC和ICP-MS联用来分析饮用水中及从PVC管中浸出的微量丁基锡类浓度。

仪器配置

使用赛默飞全新的GC-ICP-MS联用包 (P/N: 4600503) 和FOCUS GC 线束 (P/N: 4600510) 将 FOCUS GC气相色谱、AS3000自动进样器与XSeries 2 ICP-MS连接。联用包中包括GC与ICP-MS仪器建立电气和分析连接的所需部件。图2-19中显示了GC与ICP-MS连接的示意图。

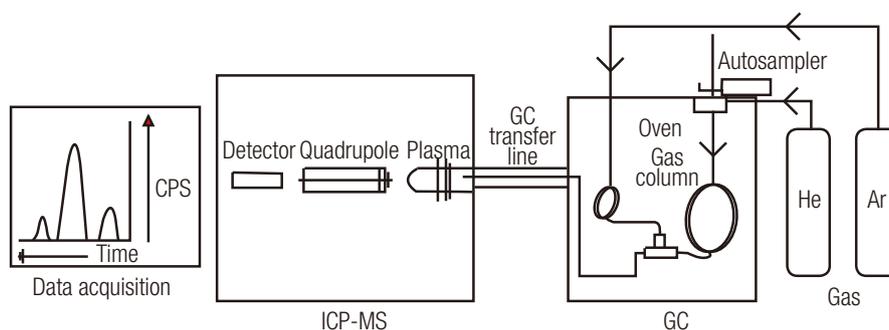


图 2-19 GC-ICP-MS联用示意图

样品以不分流模式注入到GC色谱柱中，在He的载气流使得衍生的锡形态得以分离。GC传输管从GC色谱柱的出口通过一个插入在隔热的不锈钢毛细管中的1/16英寸可活动的传输毛细管与XSeries 2的炬管相连。使用一路经加热的Ar补充气流将GC传输管中的传输毛细管包围并将形态物从传输毛细管的端口输送到ICP-MS。这些仪器功能在GC传输管上确保一个统一的加热曲线以防止形态的冷凝损失并使得经分离的形态导入到ICP-MS检测器。GC传输管可以等温加热到300℃以上，其更为详细的说明请参见Thermo GC-ICP-MS联用包的产品技术说明PS40674。

XSeries2 配置Xs 接口锥确保仪器的高灵敏度，并且配置独特的双模式进样系统以同时导入液体和气体样品。此双进样系统通过用于标准模式进样的小孔使得GC传输管与炬管连接。石英同心圆雾化器和带碰撞球雾化室安装在GC传输管上方并与GC-ICP-MS炬管的第三臂连接，参见图2-20。

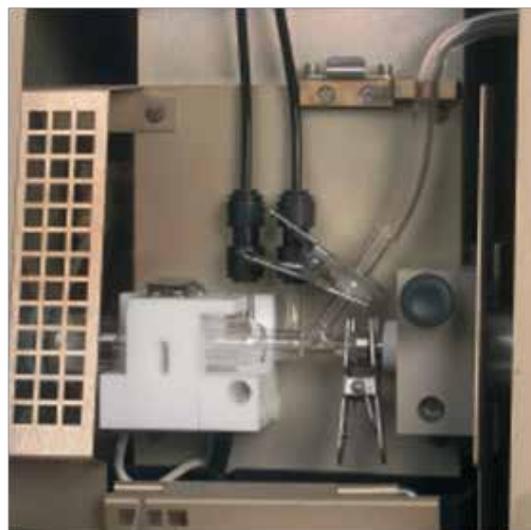


图2-20 XSeries 2双进样模式用于GC连接

GC分析条件

从XSeries 2 ICP-MS PC 中的ChromCard 软件程序控制 FOCUS GC 和AS3000 自动进样器确保丙醇锡形态得以分离。GC和GC传输管的分析条件请见表2-48。

ICP-MS分析条件

XSeries 2 ICP-MS经过性能测试、调谐并优化以满足 GC-ICP-MS分析要求。表2-49是使用自动PlasmLab 性能测试和自动调谐得到的分析参数。吸喷1 μg /L Sb水溶液，使用独特的XSeries 2 ICP-MS双模式进样系统来全程校正全定量色谱分析的基线漂移。

表2-48 GC, GC传输管和自动进样器条件

色谱柱	100 % PDMS, 30m × 0.53mm × 1 μm
注射模式	不分流
注射端口温度	250°C
注射体积	1 μL
载气流速	He @ 25 mL min ⁻¹
补充气体流速*	Ar @ 400 mL min ⁻¹
分馏时间	30 s
传输管温度	300°C 等温
炉子参数	
初始温度	60°C
初始时间	1 min
升温速率	50°C min ⁻¹
最终温度	250°C
最终时间	1 min
自动进样器	
注射深度	标准
瓶子深度	底部
注射器清洗周期	3
预注射注射器清洗	7
后注射注射器清洗	5

*通过 XSeries 2 附加质量流量计控制

表2-49 ICP-MS 条件

正向功率	1350 W
雾化器流量	0.5 L min ⁻¹
辅助气流量	0.9 L min ⁻¹
冷却气流量	14 L min ⁻¹
数据采集模式	PlasmaLab 瞬间信号分辨 (TRA)
同位数和驻留时间, ms	118Sn, 120Sn (50 ms) 121Sb, 202Hg, 208Pb (20 ms)
每个质量数的通道	1
持续时间	167 ms
内标持续时间	水溶液Sb (1 μg/L)

泵速 400 μL min⁻¹

瞬间信号采集时间	350 s
雾化室	梨型带碰撞球
雾化器	标准, 气动同心型
锥	Xs

有机锡标样的前处理

溶解适合质量的市售有机锡盐在超纯级甲醇中制备成的MBT, DBT和TBT单个形态的标准储备液（锡大约1000 mg/L）。用1% HCl（配置在18.2 M水中）稀释储备液配置成10 ng/g混合标准储备液。通过衍生并逐级稀释混合储备溶液配置成0.1-2 ng Sn/g 范围的校正曲线标准。

通过加入0, 10, 25, 50, 100 and 200 μL 的10 ng/g储备溶液到5 mL醋酸缓冲溶液中（0.1M），pH 为4.9，加入1 mL 异辛烷和1 mL 1% NaBPr₄（配置在18.2 M水中），并搅动混合约5分钟。两个液相在小瓶中分离，并且通过抽取顶部的有机液到2 mL棕色GC小瓶中将衍生标准分离用于分析。

水和PVC浸出液样品的制备：

取长1m 的PVC 管子（直径大约 3 cm）一头封闭，并且灌入自来水（管中蓄水大概500 mL），管子保持在室温下浸取，并且在取样时摇晃管子1分钟。分别在0, 0.5, 1.5, 3.5, 5, 10, 15, 36, 60 和84小时取10 mL等份样品转移到干净的特氟隆带盖的瓶子中用于衍生。

样品的衍生：

取5 mL 等份的醋酸/醋酸钠（pH 4.9）加入到10 mL PVC 浸出液样品中并且通过加入少量的醋酸来调节pH。加入1 mL异辛烷并且加入1 mL 1% NaBPr₄溶液进行丙基化。管子立即加盖并且摇晃5分钟。然后液相分离，取上部含有衍生的有机锡溶液转移到2 mL棕色的GC小瓶中。经衍生的样品需暗室保存在-18℃中直到测定。

结果与讨论

如上所述用GC-ICP-MS方法来分析三种丁基锡形态。在PlasmaLab软件中自动显示分析后的色谱数据。图2-21 (a) 显示了衍生丁基锡形态的色谱分离实例。

GC参数分别在247, 258 和269 秒基线分离MBT, DBT 和TBT。在232秒时洗脱的小峰是无机锡，是在衍生时丁基锡形态降解而形成。校正标准包含0.1, 0.25, 0.5, 1 和 2 ng/g Sn，PlasmaLab软件包可以积分MBT, DBT 和TBT 以确保水中丁基锡的全定量分析。

用上述相同的GC参数来分析PVC管浸出液。超过15小时浸泡的浸出液中测到了5个峰，分别在168, 203, 233, 246, 258和269秒。后面的3个峰分别与MBT, DBT和TBT的保留时间匹配，图2-21 (b) 显示了PVC管浸泡60小时的浸出液并加标每个丁基锡形态0.1 ng/g Sn的峰图。233秒的峰对应于无机锡，是由于丁基锡形态的降解造成的。168 和 203 秒洗脱的峰是非特征的（图2-21 (b) 中以U_A 和 U_B标识）。在衍生溶液中的形态浓度转换为ng/L Sn。在浸出实验后部的MBT和DBT的浓度经计算分别为3.1 和2.1 ng/L Sn，图2-22显示了从PVC管子中MBT和DBT的浸出图。样品中的测定浓度已经空白校正。测得的TBT小于定量下限，是非特征的形态U_A 和U_B。

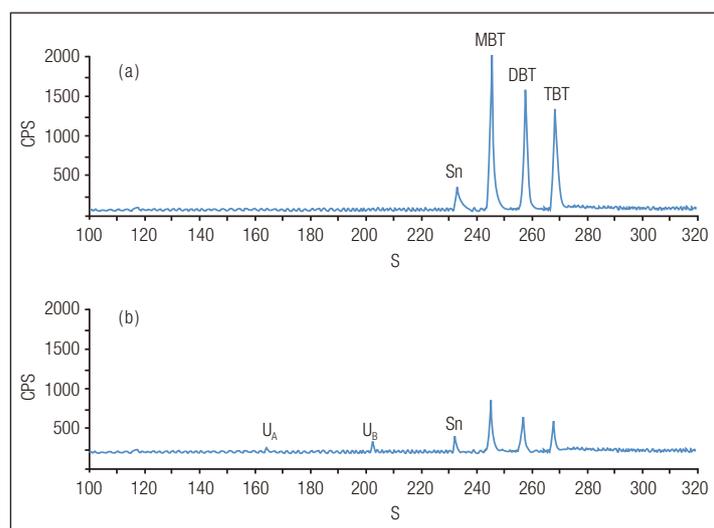


图2-21 a) . 浓度为0.4, 0.37 and 0.39 ng Sn g⁻¹ 经衍生的MBT, DBT 和TBT 的色谱图
图2-21 b.) PVC 浸出液, 浸泡60h加标0.112, 0.098, 0.101 ng Sn g⁻¹的MBT, DBT 和TBT 色谱图

在浸泡60小时的PVC管浸出液中加标浓度为1ng/g Sn做丁基锡化合物回收率测定，表2-50显示了丁基锡化合物的回收率数据在92%和97%良好的回收率表示分析方法的适用性。丁基锡形态的检出限定义为全定量的校正空白测定的3倍标准偏差（n=6），数据见表2-50。

表2-50 PVC浸出液加标0.1 ng Sn g⁻¹ of MBT, DBT 和 TBT的回收率，以及丁基锡形态的检出限

	MBT	DBT	TBT
Recovery (%)	94	97	92
Limit of Detection (pg Sn g ⁻¹)	3.0	3.0	1.7

Thermo Fisher GC-ICP-MS仪器包提供了一套高灵敏度和准确度测定水中有机锡化合物的完整的仪器方案。独特的PlasmaLab 软件功能和外部触发卡提高了工作效率，并满足日常形态分析要求的具有失效保护的自动仪器操作。

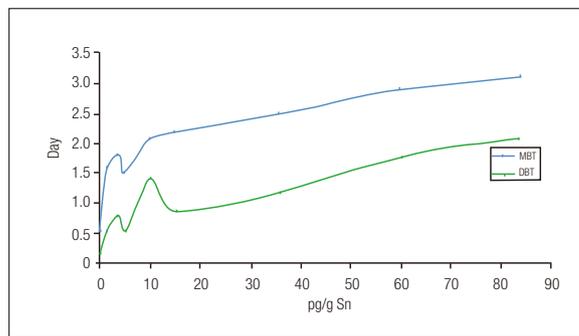


图2-22 在自来水中浸泡3.5天的PVC管MBT和DBT浸出曲线

第三章 样品前处理篇

——关于GB/T 5750-2006《生活饮用水标准检验方法》和GB 3838-2002《中华人民共和国地表水环境质量标准》的应用解决方案

3.1 固相萃取技术的优点

对于饮用水样品来说，某些污染物质在水体样品中的含量极低，远低于常见仪器设备的检出限。为了更好的进行样品分析，通常会对样品进行预处理，去除部分杂质，富集分析组分。其中，固相萃取就是一种非常有效的技术。与传统的液液萃取法（LLE）相比较，它具有如下优点：1) 分析物的高回收率；2) 更有效地将分析物与干扰组分分离；3) 不需要使用超纯溶剂，有机溶剂消耗低，减少对环境的污染；4) 无相分离操作，容易收集分析物组分；5) 操作简单、省时、省力、易于自动化。

目前，固相萃取技术已广泛应用于水中有机污染物的痕量富集，适用于地表水、地下水及废水中半挥发性有机物的测定。1998年以来，我国在七大水系的10个重点流域所建成的42个地表水水质自动监测系统中已较广泛地采用了SPE技术于卤代烃、有机氯农药、多氯联苯和酞酸酯等的测定。

3.2 AutoTrace 280全自动固相萃取的特点

AutoTrace[®] 280是一台适用于从水样中提取有机污染物的全自动固相萃取（SPE）仪器。与传统的技术相比，AutoTrace 280节省时间、溶剂使用量和劳动力，同时确保了分析的良好重复性和高效率。该仪器可在2~3小时内处理6个样品。AutoTrace 280采用先进的正压技术和大功率泵有效处理复杂样品，可以为高效液相色谱、气相色谱、气质联用、液质联用、紫外分光光度计等仪器提供完善的样品前处理过程。AutoTrace 280固相萃取仪参见图3-1。

- 正压技术

确保获得稳定流速和高精度重复性。采用高精度的加压泵，按照指定的加样量稳定而准确的送液。由于没有单向阀，不必担心少量的悬浊液会堵塞泵，当固相萃取柱被严重堵塞导致泵压过高时，保护功能可使泵自动停止。



图3-1 进行自动SPE的AutoTrace仪器

- 全自动操作

操作只需要设置萃取条件，固相萃取柱活化、样品加载、分析物洗脱等操作全部自动完成，与其它技术相比，AutoTrace 280降低溶剂和人力成本高达90%。

- 大体积样品处理

可处理20 mL-20L样品，非常有利于痕量污染物的提取和分析。而且最多可以同时使用6个通道上样，大大缩短样品处理的时间。

- 利用不同的废液管路分离水相和有机相废液，降低了排污成本

- 上样泵独立于有机溶剂洗脱泵，减少交叉污染

- 符合EPA测试水样的标准方法

- 减少操作人员在化学气雾中的暴露，溶剂蒸汽完全吸收，无需保护罩

- 仪器中已经预存10个用于系统校准的方法，同时用户可以自行开发新方法，最多可存储24种方法

- 可以选择多种不同规格的收集瓶或洗提容器，采用RS232电缆或是USB数据线即可完成方法的上传，无需借助网络技术或者磁盘，使用更为方便

综合以上独特的设计，AutoTrace 280不但可以处理地下水、地表水和废水样品，由于其无阀泵技术，还可以处理多种难处理物质。而且，AutoTrace 280大大减少了溶剂的消耗量，降低劳动力费用，节约了综合萃取成本；6个通道同时上样，完成萃取工作后简单处理即可注入GC/LC用于分析，大大节约萃取总时间；控制液流系统的处理器能精确地控制萃取技术的运用，萃取柱活化、样品过柱、洗脱等关键萃取步骤通过数字化控制，使萃取操作和最终结果的重现性达到完美，提高了结果的可重复性，提高了分析的精确度和回收率。

3.3 AutoTrace 针对GB/T 5750-2006 《生活饮用水标准检验方法》的应用

结合SPE萃取柱，AutoTrace 280关于GB/T 5750-2006《生活饮用水标准检验方法》的应用解决方案包含但不限于以下的检测项目：

表3-1 AutoTrace 280应用于《生活饮用水标准检验方法》的解决方案

标准编号	检测项目
GB/T 5750.8-2006 有机物指标，第9项	苯并[a]芘
GB/T 5750.8-2006 有机物指标，第12项	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯
GB/T 5750.8-2006 有机物指标，第29项	硝基苯
GB/T 5750.8-2006 有机物指标，第30项	三硝基甲苯
GB/T 5750.8-2006 有机物指标，第31项	二硝基甲苯
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第1项	滴滴涕
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第2项	六六六
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第3项	林丹
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第8项	乐果
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第17项	莠去津
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第12项	灭草松
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第13项	2,4-滴
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第18项	草甘膦
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第19项	七氯
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第20项	六氯苯
GB/T 5750.9-2006 农药指标，第21项	五氯酚

3.3.1. 苯并[a]芘

分析物的危害性及来源：

苯并[a]芘 (BaP) 是多环芳烃中毒性最大的一种强烈致癌物。对眼睛、皮肤有刺激作用。是致癌物、致畸原及诱变剂。存在于煤焦油、各类碳黑和煤、石油等燃烧产生的烟气、香烟烟雾、汽车尾气以及焦化、炼油、沥青、塑料等工业污水中。地面水中的BaP除了工业排污外，主要来自洗刷大气的雨水。

方法介绍：

EPA625方法使用分液漏斗进行液液萃取，气相色谱和质谱检测器分析市政和工业废水中的多环芳烃和邻苯二

甲酸盐类。

和饮用水方法不同，废水的萃取物可能含有微粒或是悬浮颗粒。AutoTrace SPE仪器拥有可以处理高悬浮固体含量样品的功能。

即使开始出现堵塞的情况时，上样泵也可以在给定的流速下进行上样。溶剂注射器可以在充分的正压下克服相当严峻的堵塞。如果出现完全堵塞的情况时，样品依然停留在原始容器中，下次操作时可以继续使用而不会发生损失的情况。

AutoTrace萃取程序

首先往500 mL样品中加入2.5 mL的甲醇和2 mL硫酸。通过加标625方法的替代对照品来监控萃取的效率，但仅有邻氟联苯 (2-fluorobiphenyl)，2, 4, 6-三溴丙烯酸苯酯 (2,4,6-tribromophenol) 和三联苯 (terphenyl-d14) 可能效果良好。往500 mL样品中加标50 μ L含有1000 ng/ μ L的碱性/中性替代对照品溶液和100 μ L的2000 ng/ μ L酸性替代对照品溶液。样品通过添加25 μ L的2000 ng/ μ L标液来提高待测物浓度。

SPE小柱:

ISOLUTE[®] C18 (EC) 500 mg，6 mL小柱，聚氨酯过滤器 (P/N: 221-0050-CD)。

表3-2 AutoTrace 萃取程序

英文	中文
Process 6 samples using the following procedure	用以下方法处理6个样品
1. Wash syringe with 2 mL of CH ₃ OH	1. 2 mL CH ₃ OH冲洗注射器
2. Rinse column with 5 mL of EtOAc into solvent waste	2. 用5 mL EtOAc冲洗小柱至溶剂废液通道
3. Rinse column with 5 mL of DCM into solvent waste	3. 用5 mL DCM冲洗小柱至溶剂废液通道
4. Condition column with 10 mL of CH ₃ OH into solvent waste	4. 用10 mL CH ₃ OH活化小柱至溶剂废液通道
5. Condition column with 10 mL of water into aqueous waste	5. 用10 mL 水活化小柱至水相废液通道
6. Pause and alert operator, resume when Continue is pressed	6. 暂停，报警提示操作人员，当“继续”按钮按下后再开始
7. Load 550 mL of sample onto column	7. 上样550 mL
8. Dry column with gas for 10 minutes	8. 气吹小柱10 min
Solvents Water (reagent grade) CH ₃ OH (methanol) EtOAc (ethyl acetate) DCM (dichloromethane) Unused (load with methanol)	溶剂： 水 (试剂纯) 甲醇 乙酸乙酯 二氯甲烷 未用
Flow Rate Cond. Flow: 40 mL/min Load Flow: 20 mL/min Rinse Flow: 40 mL/min Cond. Air Push: 15 mL/min Elute Flow: 20 mL/min Elute Air Push: 5 mL/min	流速： 活化流速: 40 mL/min 上样流速: 20 mL/min 冲洗流速: 40 mL/min 活化气推速度: 15 mL/min 洗脱流速: 20 mL/min 洗脱气推速度: 5 mL/min

添加步骤6以后，在最终的样品预处理前就可以开始活化了。这可以防止在操作人员准备好之前仪器就进行上样程序。

表3-3 洗脱程序：

英文	中文
Process 6 samples using the following procedure	用以下方法处理6个样品
1. Collect 5 mL fraction into sample tube using EtOAc	1. 用EtOAc收集5 mL液体至样品管
2. Manually Rinse sample container with 7 mL to collect	2. 用7 mL手工冲洗样品容器并收集。
3. Manually Rinse sample container with 10 mL to collect	3. 用10 mL手工冲洗样品容器并收集。
4. Collect 2 mL fraction into sample tube using DCM	4. 使用DCM收集2 mL液体至样品管。
Solvents Water (reagent grade) CH ₃ OH (methanol) EtOAc (ethyl acetate) DCM (dichloromethane) Unused (load with methanol)	溶剂： 水 (试剂纯) 甲醇 乙酸乙酯 二氯甲烷 未用
Flow Rate Cond. Flow: 40 mL/min Load Flow: 3 mL/min Rinse Flow: 40 mL/min Cond Air Push: 15 mL/min Elute Flow: 20 mL/min Elute Air Push: 5 mL/min	流速： 活化流速：40 mL/min 上样流速：3 mL/min 冲洗流速：40 mL/min 活化气推速度：15 mL/min 洗脱流速：20 mL/min 洗脱气推速度：5 mL/min

注意上样流速发生了变化。

手工冲洗说明：

在第二步中，加入5 mL乙酸乙酯至样品容器。在第三步中，加入5 mL二氯甲烷至样品瓶中。

所有通道成功完成液体传送。通道内部的压力得到释放，萃取液被完全转移、吹干并根据625方法或检测限需要浓缩至适当的最终体积。

对于任意一个被堵塞的通道，至需要对该堵塞通道运行Blocked Shocker（堵塞疏通）程序即可。

表3-4 Blocked Shocker（堵塞疏通）程序

英文	中文
Process 6 samples using the following procedure	用以下方法处理6个样品
1. Collect 3 mL fraction into sample tube using EtOAc	1. 用EtOAc收集3 mL液体至样品管
2. Manually Rinse sample container with 15 mL to collect	2. 用15 mL手工冲洗样品容器并收集。
3. Collect 2 mL fraction into sample tube using DCM	3. 用DCM 2 mL收集液体至样品管。

在第三步不要添加更多溶剂。该步的目的是清空冲洗样品容器的溶剂。

如果上样泵依然无法向SPE小柱输送溶剂，可以在运行两次Blocked Shocker（堵塞疏通）程序。

一旦所有的通道成功上样并被洗脱之后，重新处理被堵塞的样品。在另一个通道换上新的SPE柱输送剩余的样品。洗脱上述相关的SPE小柱，然后合并萃取液。

讨论:

和上样系相比, 溶液传送注射泵向SPE小柱传送液体的能力更强。有时, 液体输送的阻力来自SPE填料上残留水分的表面张力, 加压输送溶剂可以减少这种阻力。如果样品中含有足够的固体会堵塞SPE柱, 分析物吸附在容器内壁上而没有转移到小柱上的可能性就下降了, 可以假定由Blocked Shocker传送的溶剂中包含了样品中存在的分析物。

用上述方法处理了两组河水样品 (n=4)。本实验过程中, 无需使用Blocked Shocker程序, 有可能酸性条件有利于防止堵塞。

分析样品加标回收:

样品使用气相色谱和质谱检测器检测。

表3-5 爱荷华州河水检测结果

	S4786.2	S4786.3	S4786.5	S4786.6	平均	标准偏差
SS:2-Fluorobiphenyl	57.6%	71.1%	65.2%	77.2%	67.6%	8.4%
SS:Terphenyl-d14	87.1%	85.6%	91.2%	96.5%	90.1%	4.9%
SS:2,4,6-Tribromophenol	100.3%	109.2%	101.7%	105.2%	104.1%	4.0%
Acenaphthylene	40.4%	53.2%	45.7%	59.9%	50.0%	8.4%
Acenaphthene	36.1%	48.0%	44.7%	54.7%	45.8%	7.7%
Anthracene	61.1%	72.1%	74.5%	74.6%	70.6%	6.4%
Benzo[a]anthracene	69.8%	79.6%	86.2%	80.9%	79.1%	6.8%
Benzo[b]fluoranthene	67.6%	78.8%	84.6%	80.0%	77.8%	7.2%
Benzo[k]fluoranthene	72.6%	78.9%	86.6%	79.3%	79.4%	5.8%
Benzo[g,h,i]perylene	70.5%	66.7%	84.8%	80.1%	75.5%	8.4%
Benzo[a]pyrene	69.5%	79.8%	86.4%	80.8%	79.1%	7.0%
Chrysene	86.5%	92.1%	99.2%	94.3%	93.0%	5.3%
Dibenza[a,h]anthracene	67.1%	72.3%	82.1%	77.2%	74.7%	6.4%
Fluoranthene	60.8%	70.1%	72.2%	66.7%	67.4%	5.0%
Fluorene	42.8%	57.1%	53.9%	55.9%	52.4%	6.6%
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	69.7%	71.4%	85.6%	80.4%	76.8%	7.5%
Naphthalene	35.9%	57.1%	41.4%	63.6%	49.5%	13.0%
Phenanthrene	58.4%	69.2%	70.2%	69.9%	66.9%	5.7%
Pyrene	70.1%	76.0%	84.6%	86.7%	79.4%	7.7%
Diethylphthalate	88.8%	94.0%	87.2%	91.2%	90.3%	3.0%
Dimethylphthalate	83.8%	86.9%	81.6%	88.4%	85.2%	3.1%
Di-n-butylphthalate	85.6%	90.3%	94.2%	92.0%	90.5%	3.6%
Di-n-octylphthalate	77.2%	94.4%	98.3%	109.9%	94.9%	13.6%

表3-6 雪松河水检测结果

	S4786.2	S4786.3	S4786.5	S4786.6	平均	标准偏差
SS:2-Fluorobiphenyl	55.3%	66.5%	59.2%	61.6%	60.6%	4.7%

SS:Terphenyl-d14	74.5%	62.4%	60.1%	77.9%	68.7%	8.8%
SS:2,4,6-Tribromophenol	104.7%	94.5%	101.3%	96.2%	99.2%	4.7%
Acenaphthylene	50.1%	48.1%	52.6%	46.7%	49.4%	2.6%
Acenaphthene	45.3%	43.8%	49.4%	43.0%	45.4%	2.9%
Anthracene	60.4%	52.4%	63.3%	31.7%	51.9%	14.3%
Benzo[a]anthracene	70.1%	58.5%	70.5%	69.8%	67.2%	5.8%
Benzo[b]fluoranthene	68.8%	56.2%	69.2%	70.8%	66.2%	6.7%
Benzo[k]fluoranthene	68.5%	60.3%	69.4%	67.2%	68.2%	5.9%
Benzo[g,h,i]perylene	74.1%	58.6%	61.6%	73.0%	65.4%	6.8%
Benzo[a]pyrene	70.0%	59.2%	68.6%	82.8%	67.7%	6.0%
Chrysene	81.7%	70.7%	80.9%	80.1%	79.0%	5.6%
Dibenza[a,h]anthracene	86.6%	72.0%	75.3%	57.3%	78.5%	6.3%
Fluoranthene	51.4%	46.4%	56.4%	47.4%	52.9%	5.0%
Fluorene	47.7%	44.6%	52.9%	66.5%	48.2%	3.4%
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	75.4%	61.9%	66.5%	44.4%	68.7%	5.8%
Naphthalene	48.5%	43.0%	44.4%	43.3%	44.5%	2.8%
Phenanthrene	55.2%	49.4%	58.2%	57.1%	55.0%	3.9%
Pyrene	68.3%	57.8%	66.8%	68.5%	65.3%	5.1%
Diethylphthalate	87.6%	82.5%	85.5%	82.3%	84.5%	2.5%
Dimethylphthalate	82.5%	80.9%	81.9%	79.2%	81.1%	1.5%
Di-n-butylphthalate	75.6%	71.5%	76.2%	75.3%	74.7%	2.1%
Di-n-octylphthalate	90.5%	79.8%	89.6%	96.5%	89.1%	6.9%

3.3.2. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

分析物的危害:

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯缩写为DEHP, 它是最重要的邻苯二甲酸酯, 也是使用最广和产量最大的塑化剂。世界卫生组织指出邻苯二甲酸酯类进入人体和动物体内会有类似雌激素的作用, 会干扰内分泌, 国际癌症研究机构(IARC)在2000年时再降级为3类致癌物质(对人体致癌性的证据不充分, 对动物致癌性证据不充分或有限)

方法介绍:

方法525.2, 用SPE和毛细管气相色谱/质谱检测饮用水中有机化合物, 是一种检测包含PAHs、农药、PCBs在内的各种半挥发性有机物的饮用水方法。

方法525.2中需要上样1L样品水到活化过的C18 SPE柱。将小柱吹干, 用乙酸乙酯和二氯甲烷进行联合洗脱。萃取液用5-7g灼烧过的硫酸钠干燥, 用氮气浓缩至1mL。为了进行这项测试, 我们使用任意的SPE小柱(6mL, 1000mg的C18填料), 离子阱GC/MS。

方法摘要:

使用C8小柱或是C8萃取盘(特别为反相, 离子对模式准备的), 对一定量的液体样品, 比如大约250mL, 进行萃取。用4.5mL的酸性水溶液洗脱萃取盘或小柱。将离子对试剂加入洗脱液, 调整最终体积至10.0mL。选择液相色谱的条件以允许分离和检测萃取液中的敌草快, 在308nm波长下检测。使用光电二极管阵列检测器同步检测和确认分析方法的可靠性。

AutoTrace 萃取程序

表3-7上样程序（方法一）

英文	中文
1. Process 6 samples using the following procedure	1. 用以下方法处理6个样品
2. Wash syringe with 2 mL of CH ₃ OH	2. 用2 mL CH ₃ OH冲洗注射器
3. Rinse column with 5 mL of EtOAc into solvent waste	3. 用5 mL EtOAc冲洗小柱至溶剂废液通道
4. Rinse column with 5 mL of DCM into solvent waste	4. 用5.0 mL DCM冲洗小柱至溶剂废液通道
5. Condition column with 10 mL of CH ₃ OH into solvent waste	5. 用10 mL CH ₃ OH活化小柱至溶剂废液通道
6. Condition column with 10 mL of water into aqueous waste	6. 用10 mL 水活化小柱至水相废液通道
7. Load 1000 mL of sample onto column	7. 上样1000 mL
8. Dry column with gas for 10 minutes	8. 气吹小柱10 min
Flow Rate: Cond. Flow: 40 mL/min Load Flow: 20 mL/min Rinse Flow: 40 mL/min Elute Flow: 5 mL/min Cond. Air Push: 15 mL/min Rinse Air Push: 20 mL/min Elute Air Push: 5 mL/min	流速: 活化流速: 40 mL/min 上样流速: 20 mL/min 冲洗流速: 40 mL/min 洗脱流速: 5 mL/min 活化气推速度: 15 mL/min 冲洗气推速度: 20 mL/min 洗脱气推速度: 5 mL/min

表3-8 洗脱程序（方法二）：

1. Process 6 samples using the following procedure	1. 用以下方法处理6个样品
2. Manually rinse the sample container with 7 mL to collect. Use Ethyl acetate to rinse the sample container. See Elution details section.	2. 用7 mL手工冲洗样品容器并收集。使用乙酸乙酯冲洗样品容器。
3. Manually rinse sample container with 10 mL to collect. Use Dichloromethane to rinse the sample container. See Elution details section.	3. 用10 mL二氯甲烷手工冲洗样品容器并收集。
4. Elute to soak 3 mL fraction using EtOAc	4. 使用乙酸乙酯3 mL洗脱并浸泡。
5. Elute to collect 2 mL fraction into sample tube using EtOAc	5. 用乙酸乙酯洗脱并收集2 mL液体至样品管
6. Elute to soak 3 mL fraction using DCM	6. 用二氯甲烷3 mL洗脱并浸泡
7. Elute to collect 2 mL fraction into sample tube using DCM	7. 用二氯甲烷洗脱并收集2 mL液体至样品管
Flow Rate: Cond. Flow: 40 mL/min Load Flow: 5 mL/min Rinse Flow: 40 mL/min Elute Flow: 5 mL/min Cond. Air Push: 15 mL/min Rinse Air Push: 20 mL/min	流速: 活化流速: 40 mL/min 上样流速: 5 mL/min 冲洗流速: 40 mL/min 洗脱流速: 5 mL/min 活化气推速度: 15 mL/min 冲洗气推速度: 20 mL/min

手工冲洗说明:

在第二步中, 加入5 mL乙酸乙酯至样品容器, 冲洗瓶壁和软管, 按下CONT (继续) 键。在第三步中, 加入5 mL二氯甲烷至样品瓶中, 冲洗瓶壁和软管, 按下CONT (继续) 键。

注意“上样流速”参数在洗脱程序(方法二)中是不同的, 而且需要被设定在5 mL/min。

离子阱条件:

柱: Restek Rtx[®]-5MS 0.25 mm ID, 30 m, 0.25 μm df.

进样温度: 245 °C, splitless 1 min.

升温程序: 70 °C (1 min), 50 °C/min, 130 °C (0.8 min), 12 °C/min, 180 °C, 7 °C/min, 240 °C, 12 °C/min, 320 °C (1.61 min), 总共 24 min.

压力程序: 138 Kpa(1min), -25 Kpa/min, 90 Kpa, 4 Kpa/min, 108 Kpa, 2.8 Kpa/min, 129 Kpa, 3.5 Kpa/min, 156 Kpa(1.2 min) 共24 min.

表3-9 加标样分析结果

化合物	%回收率	%RSD	化合物	%回收率	%RSD
氯丹Chlordane	110%	7.8%	甲氧滴滴涕Methoxychlor	111%	4.5%
毒杀芬Toxaphene	92%	7.4%	七氯Heptachlor	109%	3.4%
氯化二苯1248 Aroclor1248	104%	3.6%	环氧七氯Heptachlor epoxide	106%	2.8%
莠去津Atrazine	119%	12.8%	六氯苯Hexachlorobenzene	120%	5.2%
草不绿Alachlor	109%	4.8%	六氯环戊二烯 Hexachlorocyclopentadiene	85%	7.6%
西玛津Simazine	142%	5.8%	艾氏剂Aldrin	104%	3.1%
异丙甲草胺Metolachlor	128%	2.8%	狄氏剂Dieldrin	106%	4.0%
毒草安Propachlor	147%	5.4%	滴滴涕DDT	91%	4.6%
去草胺Butachlor	102%	14.3%	苯并[a]芘Benzo (a) pyrene	71%	3.3%
赛克津Metribuzin	126%	7.2%	己二酸二异辛酯 bis (2-ethylhexyl) adipate	120%	3.4%
林丹Lindane	119%	4.1%	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 bis (2-ethylhexyl) phthalate	79%	2.7%
异狄氏剂Endrin	111%	4.3%			

3.3.3. 硝基苯

分析物的危害和来源:

硝基苯具有致突变性、生殖毒性, 中毒的典型症状是气短、眩晕、恶心、昏厥、神志不清、皮肤发蓝, 最后会因呼吸衰竭而死亡。硝基苯是有机合成的原料, 最重要的用途是生产苯胺染料, 还是重要的有机溶剂。环境中的硝基苯主要来自化工厂、染料厂的废水废气, 尤其是苯胺染料厂排出的污水中含有大量硝基苯。贮运过程中的意外事故, 也会造成硝基苯的严重污染。

样品处理方法:

使用 500 mg 6 mL HyperSep Retain PEP 萃取柱 (P/N: 60107-206)

样品准备

将497.5 mL水样调成中性, 加入2.5 mL 甲醇

活化Retain PEP 萃取柱

3 mL 己烷

5 mL 甲醇

5 mL DI H₂O

上样

上水样 500 mL，流速不超过 5 mL/min

淋洗小柱

5 mL DI H₂O

氮气吹干20分钟

洗脱

0.8 mL 丙酮替换 PEP 填料中残留水分

不收集流出SPE柱的水相

等待2分钟，让丙酮和填料充分接触

将Retain PEP 小柱和装有5g无水硫酸钠填料的小柱相连，该小柱事先用3 mL丙酮，3 mL己烷和3 mL丙酮淋洗用10 mL 己烷/丙酮（90:10, v/v）洗脱串联小组组合

收集洗脱液，在40℃用氮气浓缩至1 mL

3.3.4. 三硝基甲苯

分析物危害：

三硝基甲苯（TNT）为白色或苋色淡黄色针状结晶，无臭，有吸湿性。主要危害是慢性中毒。局部皮肤刺激产生皮炎和黄染。慢性作用主要表现为中毒性胃炎、中毒性肝炎、再障、贫血、中毒性白内障。

方法摘要：

5 mL 甲醇加入1L样品中，加标50 L的5 g/mL替代溶液。样品通过47 mm的SDB-RPS SPE萃取盘。用乙酸乙酯洗脱后，收集液定容到1.0 mL。萃取液加入20 L的200 g/L内标溶液，根据EPA方法529使用GC/MS分析。

仪器：

AutoTrace 280

仪器规格和操作条件：

样品蒸发条件如下：

溶剂开始体积：25 mL

溶剂结束体积：1.0 mL

溶剂：乙酸乙酯

水浴温度：30℃

GC/MS：冷柱头进样

柱：Restek Rtx-5Sil MS 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm df

表3-10 分析条件

	Inlet Conditions	Oven Conditions
Initial Temp	50 °C	50 °C for 3 min
Ramp 1	150 °C/min to 210 °C	

for 2 min	7.0 °C/min to 210 °C	
for 0.0 min		
Ramp 2		20.0 °C/min to 250
for 0.0 min		
Final Temp	210 °C	250 °C for 0.0 min

SPE盘：47mm SDB-RPS

表3-11 AutoTrace SPE 软件程序

英文	中文
Process the six samples using the following procedure:	用以下方法处理6个样品
Step 1: Rinse disk with 5.0mL of EtAc into solvent waste.	1. 用5.0mL EtAc冲洗萃取盘至溶剂废液通道
Step 2: Dry disk with gas for 5.0min.	2. 气吹萃取盘5.0分钟
Step 3: Condition disk with 5.0mL of CH ₃ OH into solvent waste	3. 用5.0mL 的 CH ₃ OH活化萃取盘至溶剂废液通道
Step 4: Condition disk with 5.0mL of CH ₃ OH into solvent waste.	4. 用5.0mL 的 CH ₃ OH活化萃取盘至溶剂废液通道
Step 5: Condition disk with 5.0mL of CH ₃ OH into solvent waste.	5. 用5.0mL的CH ₃ OH活化萃取盘至溶剂废液通道
Step 6: Dry disk with gas for 5.0min.	6. 气吹萃取盘5.0分钟
Step 7: Condition disk with 10.0mL of reagent water into aqueous waste	7. 用10.0mL去离子水活化萃取盘至水相废液通道
Step 8: Condition disk with 10.0mL of reagent water into aqueous waste	8. 用10.0mL去离子水活化萃取盘至水相废液通道
Step 9: Load 1000.0mL of sample onto disk.	9. 上样1000.0mL至萃取盘
Step 10: Dry disk with gas for 5 min.	10. 气吹萃取盘5.0分钟
Step 11: Manually rinse sample container with 5.0mL to collect (EtAc) .	11. 用5.0mL EtAc手工冲洗样品瓶，收集
Step 12: Manually rinse sample container with 5.0mL to collect (EtAc) .	12. 用5.0mL EtAc手工冲洗样品瓶，收集
Step 13: Manually rinse sample container with 5.0mL to collect (EtAc) .	13. 用5.0mL EtAc手工冲洗样品瓶，收集
Step 14: Soak and collect 5.0mL fraction to a second tube using EtAc.	14. 用EtAc浸泡收集5.0mL萃取液至第二根试管
Step 15: Collect 5.0mL fraction into sample tube using EtAc.	15. 用EtAc收集5.0mL萃取液至样品管
Step 16: End	16. 结束
Solvent 1: 1:1 EtAc/MeCl ₂ Solvent 2: CH ₃ OH Solvent 3: Water Solvent 4: MeCl ₂ (Dichloromethane) Solvent 5: EtAc (Ethyl acetate)	溶剂 1: 1:1 EtAc/MeCl ₂ 溶剂 2: CH ₃ OH 溶剂 3: Water 溶剂 4: MeCl ₂ (Dichloromethane) 溶剂 5: EtAc (Ethyl acetate)

Cond Flow: 10mL/min	活化流速: 10mL/min
Load Flow: 15mL/min	上样流速: 15mL/min
Rinse Flow: 20.0mL/min	冲洗流速: 20.0mL/min
Elute Flow: 5.0mL/min	洗脱流速: 5.0mL/min
Cond Air Push: 15.0mL/min	活化气推速度: 15.0mL/min
Rinse Air Push: 20.0mL/min	冲洗气推速度: 20.0mL/min
Elute Air Push: 5.0mL/min	洗脱气推速度: 5.0mL/min

表3-12 所选化合物的回收率

化合物	平均值 (µg/L) n=4	回收率 (%)	RSD (%)
1,3-二硝基苯 (1,3-Dinitrobenzene)	3.23	86.2	1.58
黑索金 (RDX)	4.18	83.6	4.26
2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-trinitrotoluene (TNT))	3.11	82.8	1.98

3.3.5. 二硝基甲苯

分析物危害:

二硝基甲苯有引起高铁血红蛋白血症的作用。急性中毒: 出现紫绀、头痛、头晕、兴奋、虚弱、恶心、呕吐、气短、倦睡, 甚至神志丧失。如不及时治疗或引起死亡。本品易经皮肤吸收引起中毒。饮酒能增加机体对该品的敏感性。慢性中毒: 长期作用下可有头痛、头晕、疲倦、腹痛、心悸、苍白、唇发绀、白细胞增多、贫血和黄疸等。污染来源: 2, 4-二硝基甲苯广泛用于有机合成, 用于染料、油漆、涂料的制备, 也是生产炸药的主要原料, 使用2, 4-二硝基甲苯的工厂排放的废水废气是主要污染源, 贮运过程中的翻车、泄漏、容器破裂等事故, 是又一污染源。

1) SPE 方法

SPE 柱: HyperSep Retain PEP (P/N: 60107-206)

柱体积: 6mL

固定相重量: 500mg

样品预处理: 500mL 水中加氯化钠150g, pH 调至6

活化: 3mL 甲醇, 3mL 水

上样: 500mL 样品, 1~2mL/min

清洗: 5mL 水

洗脱: 5mL 甲醇

2) HPLC 方法

色谱柱: Hypersil GOLD PFP 5µm 150×4.6mm
(P/N: 25405-154630)

流动相: 水/甲醇, 70/30

进样量: 5µL

流速: 1mL/min

检测波长: 254nm

谱图见图3-2

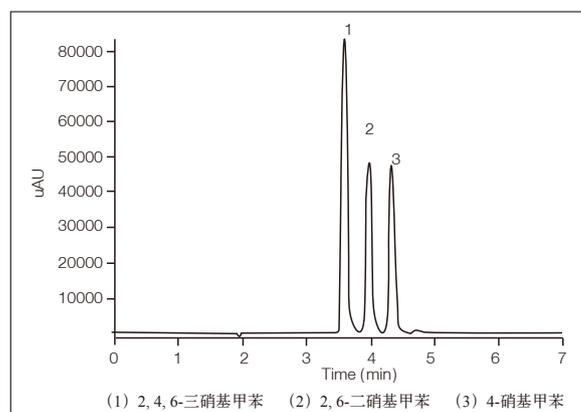


图3-2 典型色谱图

3.3.6. 滴滴涕

参见3.3.2 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

3.3.7. 六六六

分析物危害:

六氯环己烷 (HCH)，俗称六六六、六氯化苯，是环己烷的1,2,3,4,5,6-六氯代衍生物，属于卤代烃类。用作农药。2009年被纳入《斯德哥尔摩公约》9种新增的POPs中。

方法介绍:

EPA608方法使用分液漏斗进行液液萃取，气相色谱和电子俘获检测器分析和检测市政和工业废水中的有机氯农药和PCBs。

AutoTrace 萃取程序和洗脱程序参考 3.3.1 苯并[a]芘。

2.5 mL的甲醇加入500 mL的样品中。不同的河水样品 (500 mL) 中加标100 μ L代用品，含有5 ng/ μ L的四氯间二甲苯 (TCMX) 和十氯联苯 (DCB)。分析物以2.5 ng/ μ L添加100 μ L。

SPE小柱:

C18填料500 mg配6 mL的小柱，聚氨酯过滤器。(P/N: 221-0050-CD)

手工冲洗说明:

所有通道成功完成液体传送。通道内部的压力得到释放，萃取液被完全转移、吹干并根据608方法或检测限需要浓缩至适当的最终体积。

废水和地表水经常含有高水平的悬浮颗粒。选择ISOLUTE[®]深层过滤器可以阻挡部分悬浮的颗粒。AutoTrace系统最多可以处理6个样品。如果有任何的样品堵塞了SPE小柱，只需要释放该通道的压力，停止处理，其它通道的上样过程可以正常执行。

对于任意一个被堵塞的通道，至需要对该堵塞通道运行Blocked Shocker (堵塞疏通) 程序即可，程序参考表 3-4。

如果上样泵依然无法向SPE小柱输送溶剂，可以再运行两次Blocked Shocker (堵塞疏通) 程序。

一旦所有的通道成功上样并被洗脱之后，重新处理被堵塞的样品。在另一个通道换上新的SPE柱输送剩余的样品。洗脱上述相关的SPE小柱，然后合并萃取液。

讨论:

和上样泵相比，溶液传送注射泵向SPE小柱传送液体的能力更强。有时，液体输送的阻力来自SPE填料上残留水分的表面张力，加压输送溶剂可以减少这种阻力。如果样品中含有足够的固体会堵塞SPE柱，分析物吸附在容器内壁而没有转移到小柱上的可能性就下降了，可以假定由Blocked Shocker传送的溶剂中包含了样品中存在的分析物。

表3-15显示正常样品洗提的回收率 (n=4)，表3-16显示解决了各种问题后的回收率 (n=4)。S4788.2号使用了3遍Blocked Shocker程序进行收集，S4788.3 和S4788.5使用了1遍Blocked Shocker程序，S4788.6样品由于堵塞，更换第二根萃取柱，合并了萃取收集液。

分析样品加标回收:

样品使用气相色谱和ECD检测器检测。

表3-15 爱荷华州河水样

	S4785.2	S4785.3	S4785.5	S4785.6	平均	标准偏差
SS:TCX	72.7%	68.0%	68.3%	76.1%	71.3%	3.9%
SS:DCBP	44.5%	70.2%	58.9%	48.6%	55.5%	11.5%
alpha-BHC	98.7%	96.0%	98.3%	99.9%	98.2%	1.6%

gamma-BHC	108.5%	119.2%	114.4%	110.9%	113.3%	4.7%
beta-BHC	107.4%	158.0%	122.4%	112.2%	125.0%	22.9%
delta-BHC	108.1%	150.0%	122.0%	112.7%	123.2%	18.8%
Heptachlor	86.5%	93.0%	91.8%	89.3%	90.1%	2.9%
Aldrin	63.2%	74.8%	71.8%	69.8%	69.9%	4.9%
Hepta.epoxide	94.4%	124.6%	97.8%	99.7%	104.1%	13.8%
DDE	67.3%	96.0%	78.9%	68.3%	77.7%	13.3%
Endosulfan I	102.8%	145.3%	118.8%	110.3%	119.3%	18.5%
Dieldrin	105.5%	152.6%	122.8%	113.3%	123.6%	20.6%
Endrin	104.6%	151.8%	119.3%	108.6%	121.1%	21.4%
DDD	87.6%	141.1%	105.3%	93.1%	106.8%	24.0%
Endosulfan II	99.6%	158.1%	116.4%	105.0%	119.8%	26.5%
DDT	80.5%	90.1%	65.6%	52.1%	72.1%	16.7%
Methoxychlor	129.6%	177.7%	108.8%	86.9%	125.8%	38.8%
Endosulfan sulfate	122.0%	198.5%	142.6%	128.0%	147.8%	34.9%

表3-16 雪松河水样

	S4788.2	S4788.3	S4788.5	S4788.6	平均	标准偏差
SS:TCX	54.9%	46.8%	49.1%	54.9%	51.4%	4.1%
SS:DCBP	23.6%	19.0%	25.6%	33.2%	25.4%	5.9%
alpha-BHC	64.6%	48.4%	58.8%	91.2%	65.7%	18.3%
gamma-BHC	72.1%	53.7%	64.8%	97.6%	72.0%	18.6%
beta-BHC	68.5%	54.1%	63.9%	94.5%	70.2%	17.2%
delta-BHC	69.0%	53.0%	64.3%	97.2%	70.9%	18.8%
Heptachlor	49.0%	36.7%	38.6%	59.0%	45.8%	10.3%
Aldrin	40.2%	30.7%	35.6%	50.9%	39.4%	8.6%
Hepta.epoxide	62.5%	48.6%	58.3%	81.8%	62.8%	13.9%
DDE	37.3%	28.8%	34.2%	49.5%	37.5%	8.8%
Endosulfan I	70.7%	54.9%	65.3%	87.7%	69.7%	13.7%
Dieldrin	70.1%	55.0%	65.9%	90.4%	70.4%	14.8%
Endrin	63.1%	48.6%	55.3%	77.5%	61.1%	12.4%
DDD	50.8%	38.7%	46.2%	62.5%	49.6%	10.0%
Endosulfan II	68.6%	52.7%	64.1%	79.0%	66.1%	10.9%
DDT	23.5%	17.6%	19.4%	26.5%	21.8%	4.0%
Methoxychlor	47.7%	35.5%	32.7%	65.2%	45.3%	14.8%
Endosulfan sulfate	83.6%	63.8%	76.8%	101.7%	81.5%	15.8%

3.3.8. 林丹

参见3.3.2 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

3.3.9. 乐果

分析物危害:

乐果纯品为白色针状结晶，是有机磷内吸杀虫剂中用途较广、产量较大的品种之一。属于内吸性有机磷杀虫、杀螨剂。杀虫范围广，对害虫和螨类有强烈的触杀和一定的胃毒作用。在昆虫体内能氧化成活性更高的氧乐果，其作用机制是抑制昆虫体内的乙酰胆碱脂酶，阻碍神经传导而导致死亡。

方法摘要:

5mL甲醇加入1L样品中，加标10 μ L的500 μ g/mL替代对照品溶液。样品通过47mm的SDVB SPE盘。使用乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱后，将收集液浓缩到1mL。根据EPA 527方法使用GC/MS分析。

仪器:

AutoTrace 280

仪器规格和操作条件:

样品蒸发条件如下:

溶剂开始体积: 25 mL

溶剂结束体积: 1.0 mL

溶剂: 乙酸乙酯/二氯甲烷

水浴温度: 30 $^{\circ}$ C

GC/MS:

柱: Restek Rxi-5MS 30m, 0.25 mm ID, 0.25 μ m df

起始温度: 80 $^{\circ}$ C, 1.0 min

梯度: 10.0 $^{\circ}$ C/min

最终温度: 320 $^{\circ}$ C, 2.0 min

进样温度: 250 $^{\circ}$ C

SPE盘:

47 mm Polystyrenedivynylbenzene (SDVB) SPE disk

表3-17 AutoTrace SPE 软件程序

英文	中文
Process the six samples using the following procedure:	用以下方法处理6个样品
Step 1: Condition disk with 5.0 mL of 1:1 EtAC/MeCl ₂ into solvent waste.	1. 用5.0 mL 1:1 EtAC/MeCl ₂ 活化萃取盘至溶剂废液通道
Step 2: Pause for 1 min.	2. 暂停1分钟
Step 3: Dry disk with gas for 1 min.	3. 气吹萃取盘1分钟
Step 4: Condition disk with 10.0 mL of CH ₃ OH into solvent waste.	4. 用10.0 mL 的 CH ₃ OH活化萃取盘至溶剂废液通道
Step 5: Pause for 1 min.	5. 暂停1分钟
Step 6: Condition disk twice with 10.0 mL of reagent water into aqueous waste.	6. 用10.0 mL 的去离子水活化萃取盘两次至水相废液通道

Step 7: Load 1000mL of sample onto disk.	7. 上样1000.0mL至萃取盘
Step 8: Dry disk with gas for 9.0 min.	8. 气吹萃取盘9分钟
Step 9: Manually rinse sample container twice with 5.0mL to collect (EtAc) .	9. 用5.0mL EtAc手工冲洗样品瓶两次, 收集
Step 10: Manually rinse sample container with 5.0mL to collect (MeCl ₂) .	10. 用5.0mL MeCl ₂ 手工冲洗样品瓶两次, 收集
Step 11: Soak and collect 5.0mL fraction to a second tube using 1:1 EtAc/MeCl ₂ .	11. 用1:1 EtAc/MeCl ₂ 浸泡收集5.0mL萃取液至第二根试管
Step 12: Collect 5.0mL fraction into sample tube using 1:1 EtAc/MeCl ₂ .	12. 用1:1 EtAc/MeCl ₂ 收集5.0mL萃取液至样品管
Solvent 1: 1:1 EtAc/MeCl ₂ Solvent 2: CH ₃ OH Solvent 3: Water Solvent 4: MeCl ₂ (Dichloromethane) Solvent 5: EtAc (Ethyl acetate)	溶剂 1: 1:1 EtAc/MeCl ₂ 溶剂 2: CH ₃ OH 溶剂 3: Water 溶剂 4: MeCl ₂ (Dichloromethane) 溶剂5: EtAc (Ethyl acetate)
Cond Flow: 10mL/min Load Flow: 15 mL/min Rinse Flow: 20.0mL/min Elute Flow: 5.0mL/min Cond Air Push: 15.0mL/min Rinse Air Push: 20.0mL/min Elute Air Push: 5.0mL/min	活化流速: 10mL/min 上样流速: 15 mL/min 冲洗流速: 20.0mL/min 洗脱流速: 5.0mL/min 活化气推速度: 15.0mL/min 冲洗气推速度: 20.0mL/min 洗脱气推速度: 5.0mL/min

表3-18 所选化合物的回收率

化合物	平均值 (µg/L) n=4	回收率 (%)	RSD (%)
Dimethoate	2.11	105.3	7.07
Terbufos-Sulfone	1.94	97.0	5.94
BDE-47	0.81	80.8	3.83
BDE-100	0.81	81.3	5.06
BDE-99	0.88	88.3	1.94
HBB	0.85	86.0	4.55
DBE-153	0.92	92.3	3.58

讨论:

为了保证乐果的高回收率, 样品瓶在萃取过程中被冷却了。根据BDEs和替代品的特性, 上样后样品瓶的冲洗就十分重要。使用AutoTrace自动萃取能够保证样品的平行性。

3.3.10. 莠去津

参见3.3.2 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

3.3.11. 灭草松

分析物危害:

灭草松是一种具选择性的触杀型苗后除草剂，用于杂草苗期茎叶处理。灭草松原药低毒。对眼睛和呼吸道有刺激作用。

样品准备

用 H_2SO_4 调整pH到3

使用500 mg 6 mL HyperSep Retain PEP萃取柱 (P/N: 60107-206)

活化HyperSep Retain PEP萃取柱

1 × 5 mL THF

1 × 5 mL CH_3OH

1 × 5 mL H_2O

注意：不要让小柱流干

上样

上样 1 × 500 mL H_2O

流速为5 mL/min

淋洗小柱

1 × 5 mL H_2O

氮气吹干20分钟

洗脱

1 × 3 mL THF

用氮气浓缩至3 mL。

分析

使用 HPLC 进行样品分析

3.3.12. 2,4-滴

分析物危害:

2, 4-滴是一种常用的除草剂，有毒，该药在大剂量下为除草剂，低剂量使用为植物生长调节剂。属中等毒类。对眼睛、皮肤的刺激作用，反复接触对肝、心脏有损害作用。能引起惊厥。

样品准备

用0.5 M H_2SO_4 调整500 mL 水样pH: 1.5~2

使用 500 mg 6 mL HyperSep Retain PEP 萃取柱 (P/N: 60107-206) 活化

活化 Retain PEP萃取柱

3 mL 四氢呋喃

5 mL 甲醇

5 mL DI H_2O

上样

上样 500 mL，流速不超过5 mL/min

淋洗小柱5 mL DI H₂O

氮气吹干 (20 分钟)

洗脱收集

使用0.8 mL甲醇替换 PEP填料中的残留水分

不收集流出SPE柱的水相

等待2分钟确保甲醇浸润填料

3 mL THF洗脱小柱

收集洗脱液，用3 mL流动相重新定容到3 mL。

3.3.13. 草甘膦**分析物危害：**

草甘膦，纯品为非挥发性白色固体，属低毒除草剂，对兔眼睛和皮肤有轻度刺激作用，对豚鼠皮肤无过敏和刺激作用。草甘膦在动物体内不蓄积。在试验条件下对动物未见致畸、致突变、致癌作用。

1) SPE 方法

固定相：Thermo HyperSep Hypercarb (P/N: 60106-402)

柱体积：6 mL

固定相重量：500 mg

活化：6 mL 甲醇，6 mL 水

上样：调节水样品 PH=3

清洗：抽干柱子 5 min

洗脱：20 mL 甲醇

2) LC/MS 方法

色谱柱：Hypersil Gold Hypercarb, 5 μm, 2.1 × 50 mm (P/N: 35005-052130)

流动相：A: 水+0.1%甲酸；B: 乙腈+0.1%甲酸

梯度洗脱程序：5 %到 100% B, 10 mins

进样量：10 μL

流速：300 μL/min

MS 条件：电喷雾电离源 (ESI)，正离子模式

选择反应监控 (SRM) 扫描模式

喷雾电压 4500V

离子传输管度 450 °C

谱图见图3-3

本方法提取回收率在80%-114%。

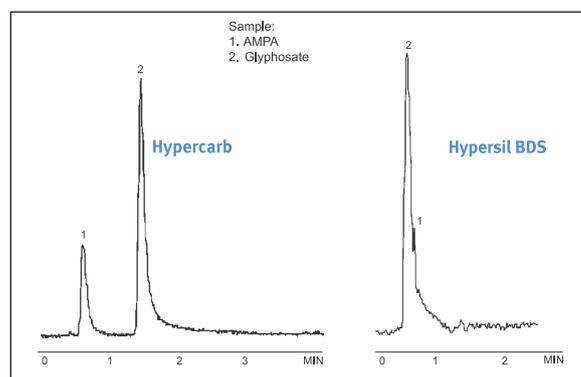


图3-3 典型LC/MS/MS色谱图

3.3.14. 七氯

参见3.3.7 六六六。

3.3.15. 六氯苯

参见3.3.2 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

3.3.16. 五氯酚

分析物危害:

五氯酚为毒性物质，可经由呼吸，皮肤接触或误食导致人员严重伤害或死亡。吸入五氯酚导致人员严重伤害或死亡，不论是动物或人类其共同中毒症状是支气管炎。皮肤接触五氯酚导致人员严重伤害或死亡，皮肤应避免接触，接触溶解的五氯酚可能会导致严重烧伤。浓度超过10%五氯酚通常会产生过敏反应和皮肤炎。

1) SPE 方法

固定相: HyperSep Retain PEP (P/N:60107-206)

柱体积: 6mL

固定相重量: 500mg

提取: 500mL 水, 添加1%甲酸, 待净化

活化: 6mL 甲醇, 6mL 1%甲酸

上样: 500mL 样品

清洗: 6mL 1%甲酸

洗脱: 6mL 甲醇

2) HPLC 方法

色谱柱: Hypersil GOLD 5 μ m, 150 \times 2.1 mm

(P/N: 25005-152130)

流动相: A: 水+0.1%乙酸; B: 甲醇+0.1%乙酸

梯度: 5% B, 保持 1.5 mins, 19.5 mins 内到 95%B,
保持 1.5 mins

流速: 0.6 mL/min

进样量: 10 μ L

UV: 270-320nm

温度: 60 $^{\circ}$ C

谱图见图3-4

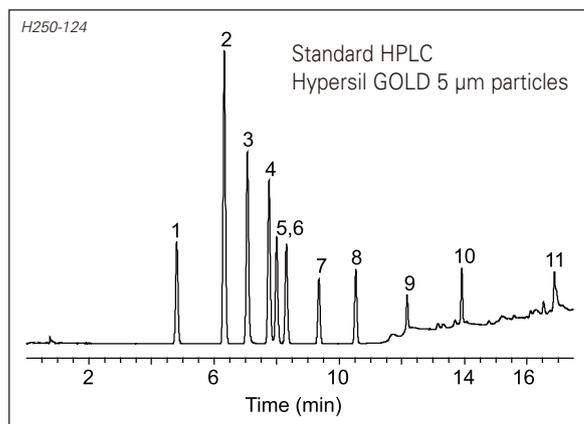


图3-4 典型HPLC色谱图

3.4 AutoTrace 针对GB 3838-2002《中华人民共和国地表水环境质量标准》的应用

除了在饮用水样品的检测，AutoTrace 280还可广泛应用于环境保护领域，关于中华人民共和国地表水环境质量标准GB3838-2002的应用解决方案包含但不限于以下项目：

表3-19 AutoTrace 280 应用于《中华人民共和国地表水环境质量标准》的解决方案

编号 (GB3838-2002表3中的编号)	检测项目	参考方法 (参考文献编号)
29.	六氯苯	AN 814
43.	邻苯二甲酸二丁酯	AN 816
52.	滴滴涕	AN814
53.	林丹	AN814
54.	环氧七氯	AN814
58.	乐果	AN810
65.	阿特拉津	AB813
66.	苯并(a)芘	AN816

3.5 AutoTrace 280针对饮用水及环境保护领域中的典型应用目录

AutoTrace 280已经广泛应用于在饮用水及环境保护领域中处理各种水样，快速而高效的富集和净化样品，协助分析各种污染物。下表中罗列了赛默飞AutoTrace产品针对各种水样的典型应用目录，其中部分方法前文中已多次提及。

表3-20 AutoTrace 280 针对各种水样的典型应用目录

编号	中文篇名
AB801	全自动固相萃取仪萃取水中内分泌干扰物
AB802	全自动固相萃取仪萃取水中酸性除草剂
AB803	全自动固相萃取仪萃取河水中的三氯生(二氯苯氧氯酚)
AB805	全自动固相萃取仪萃取地表水中的二恶英和呋喃
AB806	全自动固相萃取仪萃取水中亚硝胺
AB807	全自动固相萃取仪萃取水中类固醇和雌激素
AN808	饮用水中爆炸物和相关化合物的测定—US EPA529方法
AN810	饮用水中杀虫剂和阻燃剂的测定—US EPA527方法
AN811	饮用水水源及直接饮用水中除草剂(1,1-乙烯-2,2-联吡啶二溴盐)的测定—US EPA811方法
AB812	全自动固相萃取仪萃取饮用水中苯基脲类除草剂
AB813	全自动固相萃取仪萃取水中药物
AN814	利用固相萃取和GC/MS检测技术测定水中的半挥发性有机物—US EPA 525.2方法
AN815	利用AutoTrace SPE全自动固相萃取仪萃取废水和地表水—US EPA608方法
AN816	全自动固相萃取仪萃取废水和地表水中多环芳烃和邻苯二甲酸盐—US EPA625方法
AN817	利用AutoTrace 280柱式固相萃取仪萃取水样中的石油和油脂-US EPA1664A方法
AN818	利用AutoTrace 280盘式固相萃取仪萃取水样中的石油和油脂-US EPA1664A方法
AN819	EPA方法525.2：利用AutoTrace 280固相萃取仪提取饮用水中半挥发性有机物
AB875	利用赛默飞AutoTrace 280仪器全自动固相萃取废水和地表水—EPA 方法608的修订
AB876	全自动固相萃取废水和地表水中的多环芳烃和邻苯二甲酸盐—EPA 方法625修订
AB877	利用赛默飞AutoTrace 280仪器全自动固相萃取总石油烃

第四章 气相色谱、气质联用篇

4.1 气相色谱、气质联用原理

4.1.1 气相色谱基本原理

气相色谱法 (gas chromatography 简称GC) 是色谱法的一种。气相色谱法由于所用的固定相不同, 可以分为两种, 用固体吸附剂作固定相的叫气固色谱, 用涂有固定液的担体作固定相的叫气液色谱。

GC主要是利用物质的沸点、极性、吸附性质等差异来实现混合物的分离, 其过程如图4-1所示。

待分析样品在汽化室汽化后被惰性气体 (即载气, 也叫流动相) 带入色谱柱, 柱内含有液体或固体固定相, 由于样品中各组分的沸点、极性或吸附性能不同, 每种组分都倾向于在流动相和固定相之间形成分配或吸附平衡。但由于载气是流动的, 这种平衡实际上很难建立起来。也正是由于载气的流动, 使样品组分在运动中进行反复多次的分配或吸附/解吸附, 结果是在固定相中分配系数小的组分先流出色谱柱, 而在固定相中分配系数大的组分后流出。当组分流出色谱柱后, 立即进入检测器。检测器能够将流入的样品组分转变为电信号, 而电信号的大小与被测组分的量或浓度成正比, 将这些信号放大并记录下来, 就形成了气相色谱图。

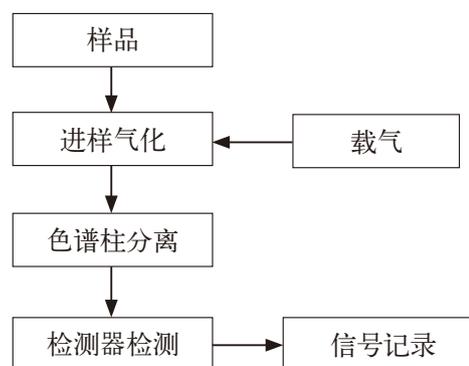


图4-1 气相色谱分析流程图

4.1.2 气相色谱的组成

气相色谱仪由以下五大系统组成: 气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测记录系统。组分能否分开, 关键在于色谱柱; 分离后组分能否鉴定出来则在于检测器, 所以分离系统和检测系统是仪器的核心。

4.1.3 气相色谱检测器

4.1.3.1 氢火焰离子化检测器 (FID)

它是气相色谱应用最广泛的气相色谱检测器, 是典型的破坏型、质量型检测器。氢火焰检测器结构简单、性能优异、稳定可靠、操作方便, 对几乎所有的有机化合物都有响应, 而且灵敏度高, 线性范围宽 ($10^6 \sim 10^7$)。其主要缺点是需要三种气源 (氮气、氢气和空气) 及其流路控制系统, 尤其是对防爆有严格要求。

4.1.3.2 热导检测器 (TCD)

它是气相色谱法最常用的一种通用的非破坏性浓度型检测器, 一直是实际工作中应用最多的气相色谱检测器之一。TCD特别适用于气体混合物的分析, 对于那些氢火焰离子化检测器不能直接检测的无机气体的分析, TCD更是显示出独到之处。

4.1.3.3 电子捕获检测器 (ECD)

电子捕获检测器也是一种离子化检测器, 它是一个有选择性的高灵敏度的检测器, 它只对具有电负性的物质, 如含卤素、硫、磷、氮的物质有信号, 物质的电负性越强, 也就是电子吸收系数越大, 检测器的灵敏度越高, 而对电中性 (无电负性) 的物质, 如烷烃等则无信号。

4.1.3.4 火焰光度检测器 (FPD)

火焰光度检测器是一种对含磷、含硫化合物有高选择型、高灵敏度的检测器。最小检测量可达 10^{-11} 克，同时，这种检测器对有机磷、有机硫的响应值与碳氢化合物的响应值之比可达 10^4 ，因此可排除大量溶剂峰及烃类的干扰，非常有利于痕量磷、硫的分析，是检测有机磷农药和含硫污染物的主要工具。

4.1.3.5 氮磷检测器 (NPD)

氮磷检测器也叫热离子检测器 (TID)。它的特点是对含 N、P 的化合物具有选择性：对 P 的响应是对 N 的响应的 10 倍，是对 C 原子的 10^4 倍。此外它的灵敏度高，与 FID 对 P、N 的检测灵敏度相比，NPD 分别是 FID 的 500 倍 (对 P) 和 50 倍 (对 N)。

4.1.4 质谱仪的基本结构和功能

质谱系统一般由真空系统、进样系统、离子源、质量分析器、检测器和计算机控制与数据处理系统 (工作站) 等部分组成。

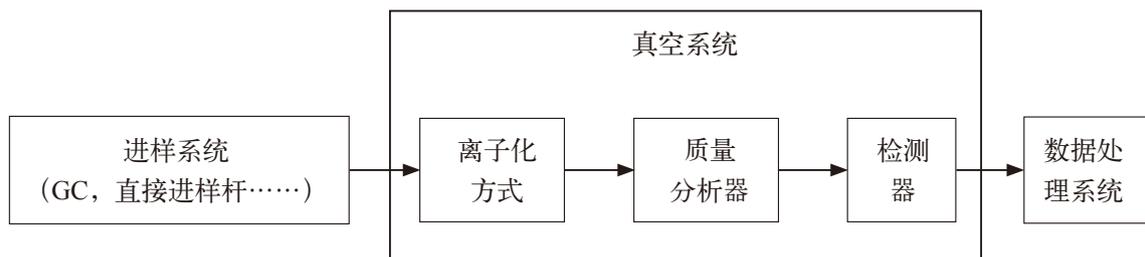


图4-2 气质联用组成示意图

质谱仪的离子源、质量分析器和检测器必须在高真空状态下工作，以减少本底的干扰，避免发生不必要的分子-离子反应。质谱仪的高真空系统一般由机械泵和扩散泵或涡轮分子泵串联组成。机械泵作为前级泵将真空抽到 10^{-1} - 10^{-2} Pa，然后由扩散泵或涡轮分子泵将真空度降至质谱仪工作需要的真空度 10^{-4} - 10^{-5} Pa。虽然涡轮分子泵可在十几分钟内将真空度降至工作范围，但一般仍然需要继续平衡2小时左右，充分排除真空体系内存在的诸如水分、空气等杂质以保证仪器工作正常。

气相色谱-质谱联用仪的进样系统由接口和气相色谱组成。接口的作用是使经气相色谱分离出的各组分依次进入质谱仪的离子源。接口一般应满足如下要求：(a) 不破坏离子源的高真空，也不影响色谱分离的柱效；(b) 使色谱分离后的组分尽可能多的进入离子源，流动相尽可能少进入离子源；(c) 不改变色谱分离后各组分的组成和结构。

离子源的作用是将被分析的样品分子电离成带电的离子，并使这些离子在光学系统的作用下，汇聚成有一定几何形状和一定能量的离子束，然后进入质量分析器被分离。其性能直接影响质谱仪的灵敏度和分辨率。离子源的选择主要依据被分析物的热稳定性和电离的难易程度，以期得到分子离子或碎片离子。电子轰击电离源 (EI) 是气相色谱-质谱联用仪中最为常见的电离源，它要求被分析物能气化且气化时不分解。

质量分析器是质谱仪的核心，它将离子源产生的离子按质荷比 (m/z) 的不同，在空间位置、时间的先后或轨道的稳定与否进行分离，以得到按质荷比大小顺序排列的质谱图。以四极质量分析器 (四极杆滤质器) 为质量分析器的质谱仪称为四极杆质谱。它具有重量轻、体积小、造价低的特点，是目前台式气相色谱-质谱联用仪中最常用的质量分析器。

检测器的作用是将来自质量分析器的离子束进行放大并进行检测，电子倍增检测器是色谱-质谱联用仪中最常用的检测器。

计算机控制与数据处理系统 (工作站) 的功能是快速准确地采集和处理数据；监控质谱及色谱各单元的工作状态；对化合物进行自动的定性定量分析；按用户要求自动生成分析报告。

标准质谱图是在标准电离条件——70eV电子束轰击已知纯有机化合物得到的质谱图。在气相色谱-质谱联用仪中，进行组分定性的常用方法是标准谱库检索。即利用计算机将待分析组分 (纯化合物) 的质谱图与计算机内保存的已知化合物的标准质谱图按一定程序进行比较，将匹配度 (相似度) 最高的若干个化合物的名称、分子量、分

子式、识别代号及匹配率等数据列出供用户参考。目前比较常用的通用质谱谱库包括美国国家科学技术研究所的NIST库、NIST/EPA（美国环保局）/NIH（美国卫生研究院）库和Wiley库，这些谱库收录的标准质谱图均在10万张以上。

4.2 Trace 1300系列特点

Thermo Scientific TRACE 1300 Series GC 是世界上第一台也是唯一一台模块化的气相色谱仪。它将传统的气路控制单元、加热单元等集中到了一个模块中，如图4-3所示。通过这种模块化的设计，它提高了流量的控制精度，以及检测器的灵敏度和重现性。此外，它还使得传统实验室用户可以方便的维护进样口和检测器，例如：方便用户快速的拆卸、更换进样口和检测器模块（图4-4），降低了工作量，提高了工作效率。

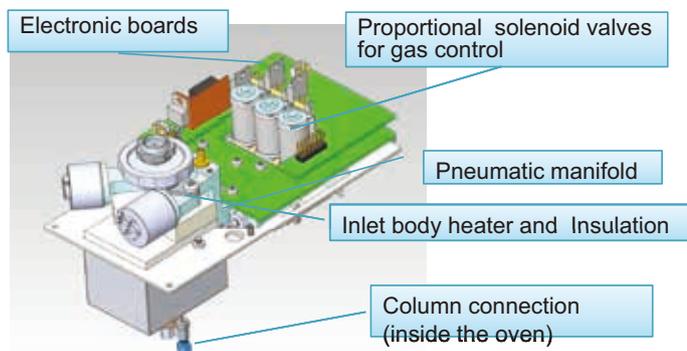


图4-3 模块化的进样口示意图



图4-4 快速更换进样口示意图

4.3 ISQ气质联用仪特点

赛默飞于2010年正式推出了Thermo Scientific ISQ™单四极杆GC/MS，其拥有不停真空更换整个离子源的独特功能。配备了最新ExtractaBrite™离子源的ISQ能够为GCMS的常规分析保证最长的运行时间，提高工作效率，简化客户的日常操作。

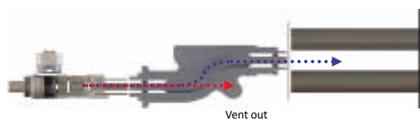


图4-5 独特的“S”型预四级杆

1. 其独特的”S”型预四级杆设计（图4.5），最大程度上避免了污染。经过连续7天全天候的高通量样品测试证明ISQ GC/MS是一个非常稳定而耐用的系统；

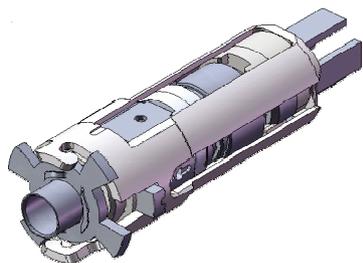


图4-6 新型的ExtractaBrite可拆卸离子源

2. 新型的ExtractaBrite可拆卸离子源（图4.6）降低了源维护的频率和时间，可以测试更多的样品从而保证最大的工作时间和效率；

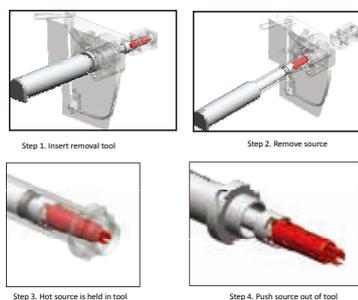


图4-7 不停真空快速更换离子源

3. ISQ更为突出的特点是在质谱不停真空的情况下，更换整个离子源（图4.7）。当系统需要维护时，可以省去常规系统所需的一切耗时且费力的过程包括停真空、冷却、清洗、重装及重启机器；

4. 新型的ISQ单四极杆GC/MS将扫描质量范围扩展到1.2-1100amu，为化合物分析提供更大的平台；
5. ISQ是适用于当今快速气相色谱方法的理想系统。新的电子元件可以使ISQ从采集数据到读写数据总速率在全扫描125amu范围下，达到60amu/s，在实际应用中可真正实现高速数据采集功能。FS/SIM交替扫描方式为用户提供一次进样同时定性定量的解决方案，在一次分析运行中完成化合物确证和筛选；
6. ISQ GC/MS标配了最新版本的Thermo Scientific TraceFinder软件包，负责GC/MS数据采集、分析和报告。TraceFinder易于使用，通过采集、分析和出报告一体式的工作流程来提高工作效率。

4.4 Triplus RSH三合一自动样品处理平台

赛默飞的TriPlus RSH是一个三合一自动样品处理平台，它具有在同一个序列当中，液体模式、顶空模式和固相微萃取模式自动切换功能。而且可以在样品预处理时稀释不同浓度的样品、添加内标物、配制校正曲线和加入衍生化试剂等用途。因此，常规实验室配备了Triplus RSH后，必然会节约样品预处理时间，增加结果的精确性并且减少错误的概率，从而提高整个实验室的效率。



4.5 气相色谱及气质联用仪在生活饮用水标准中的应用

4.5.1 顶空-毛细柱气相色谱法测定水中挥发性有机物

本法采用顶空-毛细柱气相色谱法，可测定水中14种挥发性有机物。在分析过程中采用了新型的自动进样器TriPlus RSH，本实验采用TriPlus RSH自动进样器将部分组分在已经密封好的顶空瓶中进行稀释，然后使用TriPlus RSH自动进样器的顶空功能进样分析，大部分组分重现性RSD%<5%。对于组分，从低浓度到高浓度，都具有良好的线性。所有的校正浓度都是通过TriPlus RSH自动进样器的“Prep Cycle Calibration Dilution”功能自动配置完成。

试剂：14种挥发性有机物混标，购于美国Restek公司

实验用水：超纯水

仪器：Thermo Scientific TRACE 1310 GC

进样口：Split/Splitless

检测器：FID

自动进样器：TriPlus RSH

色谱工作站：Thermo Scientific Dionex Chromeleon 7.1

色谱柱：Thermo Scientific TRACE TR-V1 30m × 0.32 mm ID × 1.8 μm
(P/N: 260v339P)



分流衬管：4mm ID直的空衬管（P/N: 453A1295）

TriPlus RSH自动进样器顶空模式参数：

进样量：1 mL

孵化炉温度：80°C；孵化时间：20 min

进样针温度：120°C

取样速度：20 mL/min；

进样速度：50 mL/min；

进样深度：40 mm；

TRACE 1310顶空模式下的仪器参数

柱箱温度：40°C（保持20 min），10°C/min，至
240°C（保持20 min）

进样口：SSL，140°C，分流比 1:5

检测器：FID，240°C

载气：氦气；恒流模式：2.1 mL/min（35 cm/sec）

谱图见图4-8

结果见表4-1

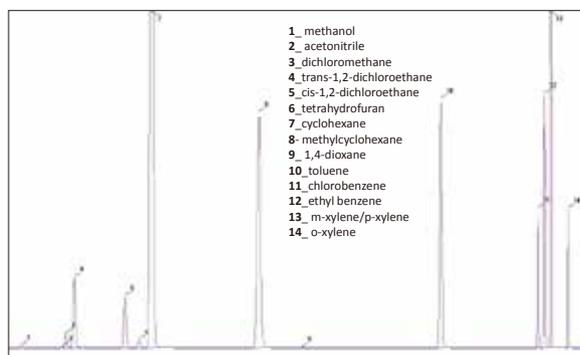


图4-8 水中挥发性有机物色谱图

表4-1 方法的重现性数据和相关校正曲线

组分	RT (min)	面积 RSD%	保留时间SD	R ²
		(5针重现)	(5针重现)	
甲醇	2.31	5.4	0.005	0.9978
乙腈	4.32	3.5	0.008	0.9996
二氯甲烷	4.47	1.1	0.004	0.9994
反-1,2-二氯乙烷	4.87	2.0	0.004	0.9987
顺-1,2-二氯乙烷	7.22	1.3	0.005	0.9987
四氢呋喃	7.89	0.8	0.003	0.9999
环己烷	8.48	3.3	0.005	0.9943
甲基环己烷	13.45	4.5	0.007	0.9938
1,4-二恶烷	15.45	5.0	0.004	0.9998
甲苯	21.91	4.0	0.003	0.9974
氯苯	26.43	4.0	0.001	0.9947
乙苯	26.72	6.4	0.001	0.9917
间、对-二甲苯	27.02	6.2	0.002	0.9910
邻-二甲苯	27.83	5.2	0.001	0.9983

4.5.2 顶空-毛细柱气相色谱法测定水中的氯代烃

由于目前饮用水多采用氯气进行消毒，因此饮用水中含有氯代烃，需要进行检测。本方法采用顶空-毛细柱测定水中的三氯甲烷、四氯化碳和三氯乙烯，方法快速，灵敏度高，不需要前处理。

仪器：TRACE GC Ultra

进样口：Split/Splitless

检测器：ECD

自动进样器：TriPlus RSH

色谱工作站：Thermo Scientific Xcalibur

色谱柱：Thermo Scientific TRACE TG-5 MS 30m × 0.25mm × 0.25 μm (P/N: 26098-1420)

TriPlus RSH自动进样器顶空模式参数：

进样量：1 mL

孵化炉温度：50°C

孵化时间：25 min

进样针温度：60°C

取样速度：20 mL/min

进样速度：50 mL/min

进样深度：40 mm

TRACE GC Ultra 顶空模式下的仪器参数

柱箱温度：40°C（保持20min），10°C/min，至
240°C（保持20min）

进样口：SSL，140°C，分流比 1:5

检测器：ECD，250°C，尾吹气：20 mL/min

载气：氮气；恒流模式：1.5 mL/min（35cm/sec）

谱图见图4-9

结果见表4-2

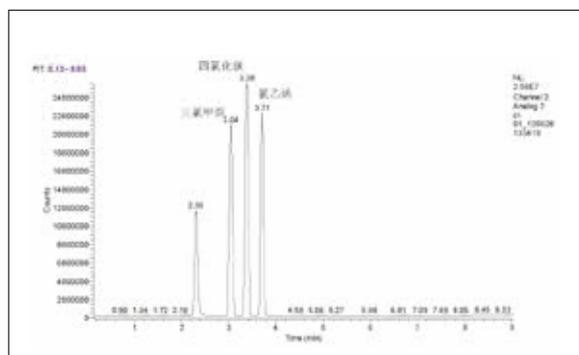


图4-9 水中卤代烃色谱图

表4-2 方法的重现性数据、校正曲线

组分	RT (min)	面积 RSD%	保留时间SD	R ²
		(5针重现)	(5针重现)	
三氯甲烷	3.04	3.93	0.005	0.9993
四氯化碳	3.38	2.62	0.008	0.9994
氯乙烯	3.71	3.56	0.004	0.9998

4.5.3 毛细柱气相色谱法测定水中的滴滴涕和六六六

滴滴涕和六六六都为禁用农药，但是因为其化学性质非常稳定，因此在土壤、水等很多环境样品中都有检出。在GB/T 5750-2006对六六六和滴滴涕都有严格的要求。本方法采用毛细柱气相色谱法测定了水中的六六六和滴滴涕。

仪器：TRACE GC Ultra

进样口：Split/Splitless

检测器：ECD

自动进样器：TriPlus RSH

色谱工作站：Thermo Scientific Xcalibur

色谱柱：Thermo Scientific TRACE TG-1701 MS
30m × 0.25mm × 0.25 μm (P/N: 26090-1420)

Trace Ultra GC 顶空模式下的仪器参数

柱箱温度：210°C（保持30min）

进样口：SSL，250°C，分流比 1:10

检测器：ECD，250°C，尾吹气：20 mL/min

载气：氮气

恒流模式：1.5 mL/min（35cm/sec）

谱图见图4-10

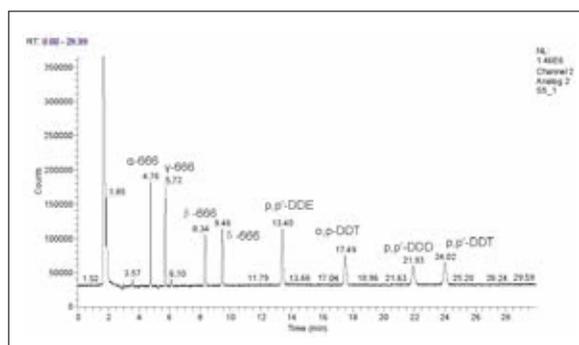


图4-10 水中六六六、滴滴涕色谱图

结果见表4-3

表4-3方法的重现性数据、校正曲线

组分	RT (min)	面积 RSD%	保留时间SD	R ²
		(5针重现)	(5针重现)	
α -666	4.76	1.16	0.003	0.9996
γ -666	5.72	0.82	0.004	0.9998
β -666	8.34	1.28	0.005	0.9994
δ -666	9.46	0.58	0.008	0.9998
p,p' -DDE	13.40	0.88	0.006	0.9996
o,p-DDT	17.49	1.58	0.005	0.9993
p,p' -DDD	21.93	0.66	0.007	0.9995
p,p' -DDT	24.02	1.91	0.007	0.9992

4.5.4 吹扫捕集和气质联用法测定水中挥发性有机物

基于GB 5750-2006附录和美国EPA方法中的质控要求，利用赛默飞的ISQ单四级杆GC/MS建立了挥发性有机物的分析方法。这个方法需要集成一系列仪器和软件，从样品的导入系统到气相色谱仪以及质谱仪，还有用于数据解析、分析以及报告的软件。当前对于VOC的分析方法已十分成熟，创新方面主要集中在降低检测限和开展新的分析项目以符合日新月异的对分析要求的高通量以及更好的适应法规要求的数据质量。

实验条件

在本实验中，根据已发布的质控要求和指导方法建立了标准的GC/MS分析VOC方法。根据方法的指导方针建立了方法性能的最低指标后，通过改变色谱的方法来进一步优化方法，以更好地发挥仪器硬件、软件的优势来建立常规GC/MS环境分析流程。通过对这些硬件和软件技术的结合，平均可以减少50%的目标化合物结果检查时间，同时在12小时内可以增加样品的数据处理量。

ISQ GC/MS (图4-11) 扫描速度设置在2650 u/sec，这样每秒有10次完整的数据扫描 (m/z 35-300, 0.1sec)。带样品加热和4551自动进样器的OI Eclipse 4660吹扫捕集样品浓缩仪做前处理系统，进样量为5 mL。内标和回收率指示物加到标样添加系统。标准曲线范围从0.4 μg/L到40 μg/L。由于在进样过程中分流流量为40 mL/min，每个物质实际进样量为0.05 ng到5 ng之间。

仪器参数：

样品体积：5 mL

样品吹扫温度：40°C

捕集阱：#10 (Tenax, 硅胶)

吹扫：40 mL/min, 11 min

水管理温度：吹扫：110°C，解吸 0°C，烘烤：240°C

解吸预加热温度：180°C

解吸温度：190°C, 0.5 min

烘烤循环：两次

烘烤：210°C, 10 min

色谱柱：Thermo TRACE TR-524 20m × 018mm × 1.0 μm
(P/N: 26RV495P)



图4-11 ISQ单四级杆气相色谱质谱联用仪

进样口衬管：P and T adapter kit
 进样口温度：175°C
 分流流量：40 mL/min
 载气流量：25 psi，常压模式
 色谱程序升温：40°C (4 min)，18°C/min到100°C，
 40°C/min到230°C (5 min)
 溶剂延迟：0.5 min
 离子源温度：250°C
 全扫描：m/z 35-300
 扫描速率：2650 u/sec (0.1sec)

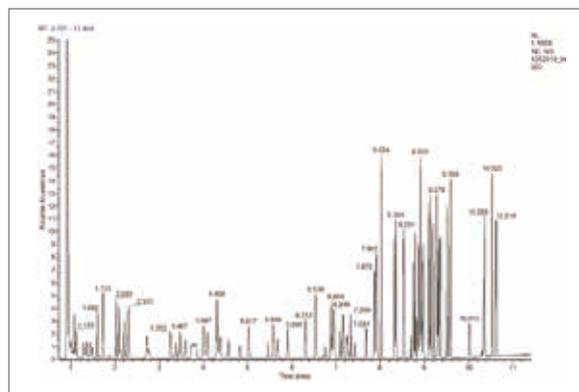


图4-12 浓度为20 µg/L的标准物质总离子流图

结果与讨论

峰形

采用美国EPA524.3方法推荐的吹扫捕集允许的参数范围，减少了吹扫捕集的循环时间以及使最少的水进入仪器。更短的解吸时间以及快速的炉温程序以及配合0.18 mm内径的细孔径毛细管柱可以把分析时间控制在15分钟以内（图4-12）。在载气控制方面的优化可以减少在前6种物质的谱带展宽，得到更好的高斯峰形（图4-13）。扫描速度为2650 u/sec可以得到更好的精度以及适用于快速气相色谱方法。QuanLab Forms的配合使用缩短数据结果检查时间，可以提供样品分析和数据处理效率，见图4-14。

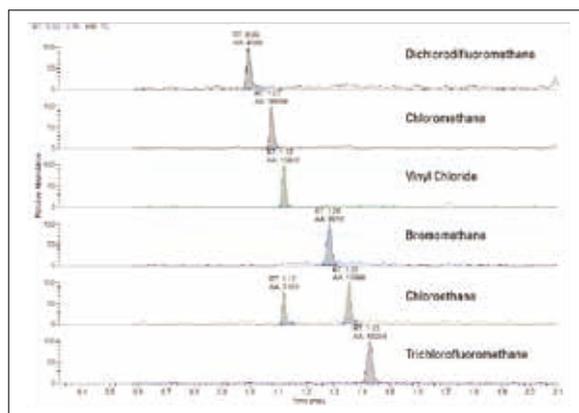


图4-13 前6种物质的提取离子色谱图

标准曲线

标准曲线范围从0.4ppb到40ppb。5 mL样品放到OI Eclipse 4660吹扫捕集系统和4551自动进样器系统进行处理。内标和回收率指示物同时加到样品中，浓度为5 µg/L。所有目标化合物的平均RSD为8%，内标物的RSD为6%。结果见表4-4。

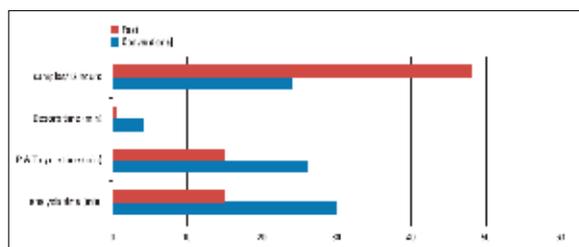


图4-14 有效地节省了分析时间

表4-4 各目标化合物的相对标准偏差

	%RSD		%RSD		%RSD
二氯二氟甲烷	10	甲基丙烯腈	9	苯乙烯	8
氯甲烷	8	1,2-二氯乙烷	7.6	异丙苯	10
氯乙烯	8	氟苯	5	4-溴氟苯	5
溴甲烷	10	三氯乙烯	10	溴苯	4
氯乙烷	9	二溴甲烷	6	正丙苯	5
三氯氟甲烷	10	1,2-二氯丙烷	6	1,1,2,2-四氯乙烷	7
二乙醚	7	溴二氯甲烷	9	2-氯甲苯	3

1,1-二氯乙烯	7	甲基丙烯酸甲酯	9	1,2,3-三氯丙烷	4
二硫化碳	14	c-1,3-二氯乙烯	7	1,3,5-三甲苯	7
氯丙烯	6	甲苯	5	t-1,4-2-丁烯	5
二氯甲烷	7	氯乙腈	8	4-氯甲苯	8
甲基叔丁基醚	6	1,1-二氯-2-丙酮	10	p-异丙甲苯	8
t-1,2-二氯乙烯	10	四氯乙烯	9	特丁苯	11
1,1-二氯乙烷	5	2-硝基丙烷	9	1,2,4-三甲苯	7
丙烯腈	11	4-甲基-2-戊酮	10	五氯乙烷	4
c-1,2-二氯乙烯	7	t-1,3-二氯乙烯	9	Sec-丁苯	12
2,2-二氯丙烷	13	1,1,2-三氯乙烷	6	1,3-二氯苯	12
溴氯甲烷	5	异丁烯酸乙酯	11	1,4-二氯苯	8
氯仿	6	二溴氯甲烷	9	正丁苯	3
四氯化碳	10	1,3-二氯丙烷	8	六氯乙烷	10
四氢呋喃	7	1,2-二溴乙烷	5	1,2-二氯苯	9
丙烯酸甲酯	9	2-己酮	8	1,2-二氯苯d4	6
1,1,1-三氯乙烷	5	氯苯	8	1,2-二溴-3-氯丙烷	5
1,1-二氯丙烯	7	乙苯	6	硝基苯	10
1-氯丁烷	9	1,1,1,2-四氯乙烷	5	六氯丁二烯	8
2-丁酮	9	m&p-二甲苯	5	1,2,4-三氯苯	12
苯	6	o-二甲苯	6	萘	10
丙腈	11	溴仿	4	1,2,3-三氯苯	6

结论

通过对色谱方法的优化以及结合硬件和软件包的优势建立了常规GC/MS工作流程，这些都对方法进行了改进。通过对这些技术的结合使用，实验室能够在分析样品时减少50%的数据检查时间以及提高样品分析和数据处理数量，在节省时间的同时，方法的检出限也比原来要低。所有这些的改进和优化使得原先要24至48个小时完成的样品分析工作能够在12小时内。利用该方法对ISQ单四级杆GC/MS进行了评估，ISQ在分析挥发性有机物时可以提供更好的灵敏度、准确的质谱以及更宽的动态线性范围。

4.5.5 固相萃取和GC/MS联用测定水中半挥发性有机物

传统上，我们往往采用液液萃取技术如分液漏斗或者液液连续萃取来提取饮用水中半挥发性有机化合物（SVOC）。尽管这种技术很有效，但其萃取过程需要大量的有机溶剂（平均每个样品多达300 mL）和使用者的干预或者监测。固相萃取技术（SPE）是一种美国环保署（USEPA）接受的萃取技术，在方法GB 5750-2006附录中以及EPA 525.5中，SPE技术显著的降低了溶剂的使用量（平均每个样品最多只要60 mL）。赛默飞的AutoTrace 280大体积全自动萃取仪提供了一种自动SPE技术，节约溶剂和时间的同时，降低了使用者的监测时间（得益于萃取仪的自动化）。

采用AutoTrace 280系统，目标化合物被吸附在SPE吸附剂上，然后再用液体溶剂洗脱后分析。AutoTrace 280系统具有节约时间，节约溶剂和节约劳动力等特点，保证分析实验室的高重复性及高通量。AutoTrace 280可以

同时对6个样品进行处理，而且这个过程不需要人为干预。另外，它采用高精度的进样泵和洗脱泵和正压方式将样品推过固相萃取小柱（盘）实现有效萃取。现今的涉及到SPE样品前处理技术的分析方法包括GC、GC-MS、LC、LC-MS等。

本文主要阐述AutoTrace 280固相萃取仪是如何实现饮用水中半挥发性有机物的提取，并同GC/MS联用完成GB 5750-2006水中半挥发性有机物的测定。

4.5.5.1 预处理-- AutoTrace 280提取水中半挥发性有机物

仪器：AutoTrace 280

萃取模块：6mL柱式萃取模块（P/N: 071385）

锥形管：15 mL圆锥形管（12个/包）（P/N: 071056）

试剂：乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇、水

标准品：Restek（# 31899）半挥发性化合物混标、Restek（#32415）OCP混标 AB#3、Restek（# 33011）525.2改进的有机氯农残混标#2、Restek（#564292）Custom 525.2农残标样、Restek（#565293）Custom 525.2 Misc标样、Restek（# 31825）方法 525.2 内标混合物、Restek（# 31826）替代物混合标准品
SPE柱：SolEx萃取柱，6mL，C18填料，1g（P/N: 074410）

表4-5 溶剂类型

溶剂瓶号 No.	溶剂类型
1	水
2	甲醇
3	二氯甲烷：乙酸乙酯（1:1）
4	二氯甲烷
5	乙酸乙酯

将下列方法导入到AutoTrace 280程序中

表4-6 AutoTrace 280程序

No.	Method	User Intervention
1	Process 6 samples using the following method steps	
2	Rinse Cartridge with 5.0 mL of EtOAc into Solvent Waste	
3	Rinse Cartridge with 5.0 mL of CH ₂ Cl ₂ into Solvent Waste	
4	Condition Cartridge with 10.0 mL of MeOH into Solvent Waste	
5	Condition Cartridge with 10.0 mL of Water into Aqueous Waste	
6	Load 1100.0 mL of Sample onto Cartridge	
7	Pause and Alert operator, resume when CONTINUE is pressed	-Check sample bottle to ensure all sample has been removed. -Add 5 mL EtOAc to each sample bottle and swirl to coat all sides of bottle. -Let stand.
8	Load 60.0 mL of Sample onto Cartridge	
9	Dry Cartridge with gas for 10.0 minutes	

10	Wash Syringe with 5.0 mL of MeOH	
11	Soak and Collect 4.0 mL Fraction using EtOAc	
12	Pause for 2.0 minutes	
13	Soak and Collect 4.0 mL Fraction using 1:1 CH ₂ Cl ₂ :EtOAc	
14	Pause for 2.0 minutes	
15	Collect 4.0 mL Fraction into collection vial using CH ₂ Cl ₂	
16	Collect 4.0 mL Fraction into collection vial using CH ₂ Cl ₂	
17	End	

保存并下载该程序到AutoTrace 280系统中以备将来调用。注意：AutoTrace 280系统可以保存多达24种不同方法。这些方法可以通过电脑写入并传输给AutoTrace。一旦我们需要采用的方法存入到AutoTrace后，就不再需要与电脑相连接了。

在SPE的参数表格中输入以下参数

表4-7 SPE应用参数

Flow Rates		SPE Parameters	
Cond Flow	40 mL/min	Push Delay	5 sec
Load Flow	20 mL/min	Air Factor	1.0
Rinse Flow	40 mL/min	Auto wash Vol.	2.00 mL
Elute Flow	5 mL/min	Instrument Parameters	
Cond Air Push	15 mL/min	mAx. Elution Vol.	16.0 mL
Rinse Air Push	20 mL/min	Exhaust Fan	Yes
Elute Air Push	5 mL/min	Beeper On	Yes

在AutoTrace 280系统中每批样品提取后都可以清洗样品管路。表格中的方法是推荐的：

表4-8 AutoTrace 280推荐设置

No.	Method	User Intervention
1	Process 6 samples using the following method steps	
2	Clean Sample Path with 25 mL EtOAc into Solvent Waste	Place sample lines in EtOAc
3	Clean Sample Path with 25 mL MeOH into Solvent Waste	Place sample lines in MeOH
4	Clean Sample Path with 25 mL Water into Solvent Waste	Place sample lines in Water
5	Dry Cartridge with gas for 10.0 minutes	
6	End	

结果与讨论

将提取物倒入装有过滤器和5-7g热处理过的硫酸钠的玻璃漏斗中，将样品瓶从AutoTrace 280中取出，然后用乙酸乙酯润洗玻璃漏斗。添加5 mL的二氯甲烷到每个样品瓶中然后涡旋，然后再将这些溶液倒入玻璃漏斗中。最后浓缩滤液至1 mL，用GC/MS进行分析。表4-9为采用AutoTrace 280系统萃取样品得到的半挥发性有机化合物分析后的回收率（n=4）。

表4-9 采用 AutoTrace 280 系统提取水中的OCPs后, 各组分的回收率

No.	化合物名称	Compound	Std. Conc.	Result	Recovery%	RSD %
1	异佛尔酮	Isophorone	1.000	0.977	97.7	2.21
2	1,3 - 二甲基硝基苯	1,3-Dimethyl-2-nitrobenzene	5.000	5.107	102.1	0.73
3	萘	Naphthalene	1.000	0.995	99.5	3.36
4	敌敌畏	Dichlorvos	1.000	1.058	105.8	4.81
5	六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	1.000	0.846	84.6	3.81
6	茵草敌	EPTC	1.000	1.023	102.3	3.25
7	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethylphthalate	1.000	1.000	100.0	2.95
8	茚	Acenaphthylene	1.000	0.884	88.4	0.87
9	地茂散	Chloroneb	1.000	1.028	102.8	4.78
10	二氢茚	Acenaphthene	1.000	0.975	97.5	2.59
11	禾草敌	Molinate	1.000	1.037	103.7	1.96
12	邻苯二甲酸二乙酯	Diethylphthalate	1.000	1.037	103.7	1.24
13	毒草胺	Propachlor	1.000	0.991	99.1	2.81
14	芴	Fluorene	1.000	0.912	91.2	3.93
15	氟乐灵	Trifluralin	1.000	0.878	87.8	1.27
16	α -六六六	alpha-BHC	1.000	0.984	98.4	1.85
17	西玛	Simazine	1.000	0.974	97.4	6.72
18	六氯苯	Hexachlorbenzene	1.000	0.852	85.2	2.96
19	莠去津	Atrazine	1.000	1.055	105.5	2.68
20	β -六六六	beta-BHC	1.000	1.045	104.5	2.87
21	五氯酚	Pentachlorophenol	4.000	4.145	103.6	5.51
22	γ -六六六	gamma-BHC	1.000	1.001	100.1	1.74
23	特草定	Terbacil	1.000	1.093	109.3	2.75
24	百菌清	Chlorothalonil	1.000	1.065	106.5	2.25
25	菲	Phenanthrene	1.000	0.967	96.7	2.61
26	δ -六六六	delta-BHC	1.000	1.030	103.0	4.24
27	蒽	Anthracene	1.000	0.891	89.1	3.21
28	乙草胺	Acetochlor	1.000	1.043	104.3	1.65
29	赛克津	Metribuzin	1.000	0.918	91.8	2.30
30	甲草胺	Alachlor	1.000	1.052	105.2	2.64
31	扑草净	Prometryn	1.000	1.089	108.9	1.11
32	氘代邻苯二甲酸二丁酯	Di-n-butylphthalate	1.000	1.088	108.8	1.03
33	七氯	Heptachlor	1.000	0.995	99.5	2.66
34	除草定	BromAcil	1.000	1.080	108.0	3.15
35	马拉硫磷	mAlathion	1.000	1.237	123.7	3.36

36	毒死蜱	Chlorpyrifos	1.000	1.044	104.4	1.61
37	异丙甲草胺	Metolachlor	1.000	1.107	110.7	1.96
38	杀草丹	Thiobencarb	1.000	1.078	107.8	2.37
39	乙基对硫磷	Ethyl-Parathion	1.000	1.028	102.8	4.63
40	敌草索	DCPA (Dacthal)	1.000	1.031	103.1	3.67
41	艾氏剂	Aldrin	1.000	0.914	91.4	1.55
42	环氧七氯B	Heptachlor Epoxide (isomer B)	1.000	1.044	104.4	2.29
43	环氧七氯A	Heptachlor Epoxide (isomer A)	1.000	1.084	108.4	3.41
44	茚蒎	Fluoranthene	1.000	1.013	101.3	3.79
45	丁草胺	Butachlor	1.000	1.126	112.6	2.35
46	α-氯丹	alpha-Chlordane	1.000	0.980	98.0	1.20
47	γ-氯丹	gamma-Chlordane	1.000	0.983	98.3	1.61
48	α-硫丹	Endosulfan I	1.000	1.113	111.3	4.07
49	芘-D10	Pyrene-d10	5.000	5.118	102.4	1.22
50	反式九氯	trans-Nonachlor	1.000	0.927	92.7	2.71
51	芘	Pyrene	1.000	1.023	102.3	2.63
52	4,4'DDE	4,4'DDE	1.000	0.910	91.0	3.80
53	狄氏剂	Dieldrin	1.000	1.064	106.4	1.43
54	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	1.000	1.121	112.1	2.76
55	异狄氏剂	Endrin	1.000	1.050	105.0	9.31
56	4,4'DDD	4,4'DDD	1.000	1.040	104.0	2.57
57	β-硫丹	Endosulfan II	1.000	1.078	107.8	2.63
58	异狄氏剂醛	Endrin Aldehyde	1.000	1.149	114.9	2.64
59	邻苯二甲酸丁基苄	Benzyl Butyl Phthalate	1.000	1.080	108.0	2.62
60	己二酸二(2-乙基己酯)	Di-(2-Ethylhexyl) adipate	1.000	0.852	85.2	1.20
61	4,4'DDT	4,4'DDT	1.000	0.709	70.9	5.44
62	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1.000	1.091	109.1	4.66
63	磷酸三苯酯	Triphenylphosphate	5.000	5.600	112.0	1.87
64	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	1.000	1.035	103.5	0.20
65	异狄试剂酮	Endrin Ketone	1.000	1.269	126.9	2.28
66	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP)	Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate	1.000	0.963	96.3	1.15
67	1,2-苯并[a]蒎	Benz (a) anthracene	1.000	0.935	93.5	2.29
68	屈	Chrysene	1.000	0.983	98.3	1.72
69	顺式苄氯菊酯	cis-Permethrin	1.000	0.808	80.8	0.69
70	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	Di-n-octylphthalate	1.000	0.936	93.6	1.79

71	反式苄氯菊二丙酯	trans-Permethrin	1.000	0.802	80.2	1.93
72	苯并 (B) 荧蒽	Benzo (b) fluoranthene	1.000	0.861	86.1	5.31
73	苯并 (k) 荧蒽	Benzo (k) fluoranthene	1.000	0.824	82.4	3.37
74	苯并 (a) 芘	Benzo (a) Pyrene	1.000	0.779	77.9	2.82
75	芘-D12	Perylene-d12	5.000	4.614	92.3	3.04
76	茚并 (1,2,3-C,D) 芘	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	1.000	0.900	90.0	4.08
77	二苯并 (A, H) 蒽	Dibenzo (a,h) anthracene	1.000	0.845	84.5	7.86
78	苯并 (G, H, I) 芘	Benzo (g,h,i) perylene	1.000	0.839	83.9	5.58

4.5.5.2 GC/MS分析水中的半挥发性有机物

包括多环芳香烃、邻苯二甲酸盐、多氯联苯和农药等115种化合物，使用DSQ II GC/MS进行分析。在0.1-10ng/ μ L浓度范围内，校准曲线的平均RSD为9%。在99%置信水平内，方法检出限 (MDL) 平均为0.04 μ g/L。对浓度为5ng/ μ L标样重复进样7次，各化合物的平均RSD为1.9%，满足70%~130%的回收率要求。而美国EPA方法525.2对难分析化合物的定义为：检出限较高、回收率较低、且存在检测不出的可能。表4-10列出了EPA方法中难分析化合物的检出限以及本方法中DSQ II仪器检出限，校准曲线适合每个难分析化合物。该EPA525解决方法产生的色谱峰峰型尖锐，对各种难分析化合物具有良好的定量结果。

表4-10 EPA方法难分析化合物

低回收率难分析物质列表		DSQII 标准曲线结果	
		RSD/%	R ²
脱叶磷	分解	24	0.9967
苯线磷	响应低	24	0.9978
氯苯嘧啶醇	响应低	14	0.9993
氟啶酮	响应低	32	0.9989
六嗪酮	响应低	13	0.9991
达草灭	响应低	19	0.9994
司替罗磷	响应低	18	0.9997
丁噻隆	响应低	16	0.9993
三唑酮	响应低	11	0.9998
三环唑	响应低	26	0.9959
蒽	光降解	3	0.9995
苯并 (a) 蒽	光降解	3	0.9993
邻苯二甲酸二甲酯	实验室残留	3	0.9999
阿特拉通	pH为2时未检出	10	0.9998
扑灭通	pH为2时未检出	10	0.9995
萎锈灵	未检出	16	0.9995
乙拌磷	未检出	8	0.9999

赛克津	<50%	8	0.9999
草净津	pH为2时未检出	10	0.9999
五氯苯酚	灵敏度损失<5 ng	14	0.9948

在全扫描模式下，DSQ拥有极高的灵敏度，能够使用常规的分流不分流进样口，而不需要如冷柱头进样口、程序升温进样口等更复杂的设备。采用脉冲不分流进样模式（压力37psi），柱流速为1 mL/min。Trace TR-525色谱柱（30m×0.32mm×0.25μm，P/N: 26RX142P）。采用含5μg/mL十氟三苯基膦、异狄氏试剂和4,4'-DDT的混合溶液（P/N: 60181-311）对色谱柱和进样口进行活性测试。

DSQ II质谱仪采用自动调谐软件自动调谐，以达到十氟三苯基膦的调谐标准。采用全扫描方式扫描。图4-15为中等溶度水平标准溶液的总离子流图。

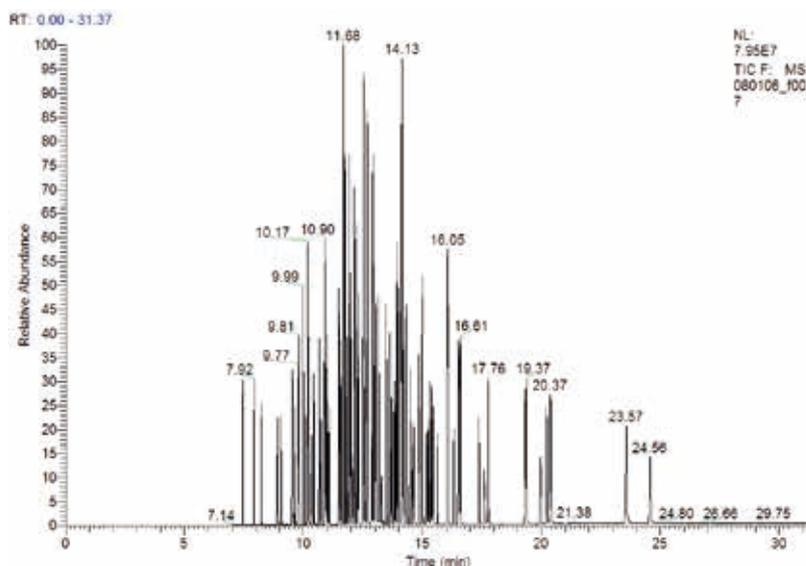


图4-15 中等浓度标准溶液总离子流图（5 ng/μL）

采用Xcalibur仪器控制软件对数据进行采集，通过EnviroLab Forms2.0软件进行自动处理。该软件具有完整EPA方法，数据报告能够保存为PDF，DOC，XLS和ERF等格式，同时也可以采用XML报告格式上传至实验室信息管理系统（LIMS）对数据进行集中管理。

结果与讨论

本方法简单快速，并能够使色谱峰达到最佳的分离。在不分流模式下使用TRACE GC Ultra和DSQ II能够成功地满足EPA 525.2方法质量控制标准。具有扫描速率快、灵敏度高、分离度好等特点，能够满足EPA方法所需的检出限。本解决方案还具有该方法论证所需的所有耗材，包括标准溶液及样品瓶。通过安装参考CD（P/N: 120296-CD），本方法的电子文档，标准操作程序，及快速入门指南可以自动下载到本地计算机中，同时提供了典型数据供方法开发参考。

4.5.6 GC/MS测定水中的农药

本方法采用GB 5750.9-2006的前处理方法，利用GC/MS测定水中的28种农药。方法快速，准确度高，获得良好的分析结果。

样品：饮用水中的农药残留

仪器型号：ISQ，Trace GC Ultra

进样口：PTV进样口

自动进样器：Triplus RSH自动进样器

色谱柱：TR-PESTICIDE II, 30m×0.25mm×0.25μm (P/N: 26RD142F)

柱温：60℃ (2min) , 10℃/min到300℃, 保持10min

检测器：MS, EI源, SIM模式, 传输线温度250℃, 离子源温度220℃

载气：氦气, 恒流模式, 流速：1 mL/min

进样模式：PTV splitless

进样体积：5μL

前处理：GB 5750.9-2006的前处理方法

谱图见图4-16

结果见表4-11和表4-12

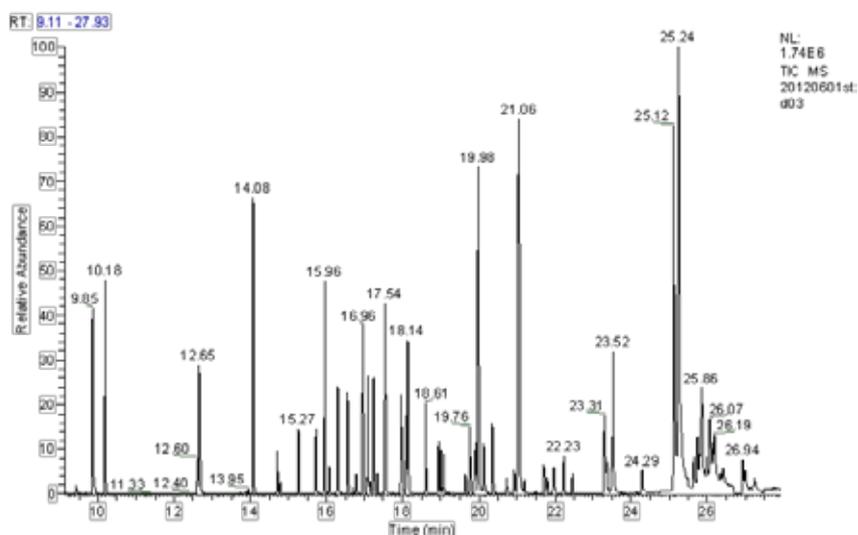


图4-16 农药标准谱图

表4-11 农药保留时间、特征离子及检测结果

中文名称	英文名称	保留时间	特征离子
甲胺磷	methamidophos	9.85	94*, 95,141
敌敌畏	dichlorvos	10.18	109*, 185
乙酰甲胺磷	acephate	12.69	136*, 94
甲拌磷	Phorate	15.96	75*, 121, 260
α-六六六	α-HCH	16.08	181*,183,219,111
乐果	dimethoate	16.31	87*, 93,125
β-六六六	β-HCH	16.58	181*,183,219,111
γ-六六六	γ-HCH	16.79	181*,183,219,111
δ-六六六	δ-HCH	17.33	181*,183,219,217
异稻瘟净	Iprobenfos	17.54	91*, 204, 288
杀螟硫磷	Fenitrothion	18.62	125*,109,277
毒死蜱	Chloropyrifos	18.95	97*, 199, 314

喹硫磷	Quinalphos	19.92	146*,157,298
PP'-滴滴依	PP'-DDE	20.94	246*,248,318
噻嗪酮	buprofezin	21.09	105*,172,190
OP'-滴滴涕	OP'-DDT	21.81	235*, 237, 165
三唑磷	Triazophos	21.98	161*,162,172
PP'-滴滴涕	PP'-DDT	22.47	235*, 237, 165
联苯菊酯	bifenthrin	23.32	181*, 165, 166
苯硫磷	EPN	23.37	157*, 169,141
甲氰菊酯	fenpropathrin	23.5	125*, 265, 208
氯菊酯	Permethrin	25.13/25.26	183*, 163, 165
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	25.67-25.87	163*, 165, 226
氯氰菊酯	cypermethrin	25.99-26.19	163*, 165, 209
氟氰戊菊酯	flucythrinate	26.16-26.37	199*, 157, 225
氰戊菊酯	fenvalerate	27.01-27.25	167*, 225, 419
氟胺氰菊酯	Tau-fluvalinate	27.15-27.24	250*, 252, 207
溴氰菊酯	deltamethrin	27.99	181*, 253, 209

*标记为定量离子

表4-12 标准曲线和相关线性

中文名称	英文名称	标准曲线范围	相关系数
甲胺磷	methamidophos	0.013-0.1	0.9970
敌敌畏	dichlorvos	0.013-0.1	0.9975
乙酰甲胺磷	acephate	0.013-0.1	0.9960
甲拌磷	Phorate	0.013-0.1	0.9961
α-六六六	α-HCH	0.006-0.05	0.9971
乐果	dimethoate	0.013-0.1	0.9922
β-六六六	β-HCH	0.006-0.05	0.9972
γ-六六六	γ-HCH	0.006-0.05	0.9960
δ-六六六	δ-HCH	0.006-0.05	0.9958
异稻瘟净	Iprobenfos	0.013-0.1	0.9953
杀螟硫磷	Fenitrothion	0.013-0.1	0.9948
毒死蜱	Chloropyrifos	0.013-0.1	0.9964
喹硫磷	Quinalphos	0.013-0.1	0.9943
PP'-滴滴依	PP'-DDE	0.006-0.05	0.9976
噻嗪酮	buprofezin	0.013-0.1	0.9958
OP'-滴滴涕	OP'-DDT	0.006-0.05	0.9981
三唑磷	Triazophos	0.013-0.1	0.9962

PP'-滴滴涕	PP'-DDT	0.006-0.05	0.9956
联苯菊酯	bifenthrin	0.013-0.1	0.9972
苯硫磷	EPN	0.013-0.1	0.9911
甲氰菊酯	fenpropathrin	0.013-0.1	0.9960
氯菊酯	Permethrin	0.063-0.5	0.9979
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	0.013-0.1	0.9988
氯氰菊酯	cypermethrin	0.063-0.5	0.9969
氟氰戊菊酯	flucythrinate	0.063-0.5	0.9965
氰戊菊酯	fenvalerate	0.063-0.5	0.9939
氟胺氰菊酯	Tau-fluvalinate	0.063-0.5	0.9974
溴氰菊酯	deltamethrin	0.063-0.5	0.9975

第五章 液相色谱篇

5.1 液相色谱基本原理

1906年俄国植物化学家茨维特首次提出“色谱法”（Chromotography）和“色谱图”（Chromatogram）的概念，之后，相继出现了纸色谱、离子交换色谱、薄层色谱等液相色谱技术以及气相色谱技术，60年代后期在经典液相色谱法的基础上引入了气相色谱理论而形成了高效液相色谱，并迅速发展起来，在此后的时间里，高效液相色谱成为最为常用的分离和检测手段，其在环境保护方面尤其在水质分析有很广泛的应用。

高效液相色谱仪的系统由储液器、泵、进样器、柱温箱、检测器等组成。如图5-1所示，储液器中的流动相被泵打入系统，样品溶液经进样器进入流动相，被流动相载入柱温箱里的色谱柱内，由于样品溶液中的各组分在色谱柱和流动相两相中具有不同的分配系数，在两相中作相对运动时，经过反复多次的吸附-解吸的分配过程，各组分在移动速度上产生较大的差别，被分离成单个组分依次从柱内流出，通过检测器时，样品浓度被转换成电信号传送到记录仪，数据以图谱形式显现出来。



图5-1

5.1.1 液相色谱分类

按溶质在两相分离过程中的物理化学原理，可以将液相色谱分为吸附色谱（Adsorption Chromatography）、分配色谱（Partition Chromatography）、离子色谱（Ion Chromatography）、体积排阻色谱（Size Exclusion Chromatography）和亲和色谱（Affinity Chromatography）

5.1.2 液相色谱组成

Thermo Fisher的Ultimate 3000系列高效液相色谱仪由泵、自动进样器、柱温箱和检测器四大部分组成，每一部件都有自己独特的特点。

5.1.2.1 泵

Ultimate 3000系列对于水质分析常用的泵系列有等度泵、二元梯度泵、四元梯度泵、双三元梯度泵和快速泵。

Ultimate 3000系列的等度泵采用的双柱塞杆操作原理可以有效地降低柱压脉冲，流速可以在 $50 \mu\text{L}/\text{min}$ 至 $10 \text{mL}/\text{min}$ 的区间里精确地控制，常规等度泵可以耐压9000psi，为等度分析提供了稳定可靠的保证，经常应用于实验室的QA和QC应用。

Ultimate 3000系列的二元梯度泵可以为复杂的水质分析提供最基础的梯度分析条件，而SmartFlow技术可以在不需要阻尼器的情况下严格控制洗脱过程中的脉冲，SpinFlow混合设计有效地降低了梯度延迟体积，其流速可以在 $100 \mu\text{L}/\text{min}$ 至 $10 \text{mL}/\text{min}$ 的区间里精确地控制，常规泵可以耐压9000psi，如果升级到快速二元梯度泵，耐压可以达到15000psi。

Ultimate 3000系列的四元梯度泵可以为复杂的水质分析同时提供四种不同的流动相，其独特的内嵌式四通道的脱气机可以有效地为流动相脱气，其流速可以在 $100 \mu\text{L}/\text{min}$ 至 $10 \text{mL}/\text{min}$ 的区间里精确地控制，常规泵可以耐压9000psi。

Ultimate 3000系列的双三元梯度泵是一种非常特殊的应用泵，其采用独特的双泵设计可以为许多应用提供有效地手段。双三元梯度泵的每个泵都可以是一个独立的系统，在变色龙软件的控制下分别可以同时控制三种不同的流动相进行复杂样品的分析，每个泵可以单独进行样品分析，也可以为一些特殊应用，如二维色谱和柱后衍生等同时在一个分析中使用。

Ultimate 3000系列的快速泵是Ultimate 3000系列的泵的一个升级，对于前面介绍的二元梯度泵、四元梯度泵以及双三元梯度泵，Ultimate 3000系列下都有相应的快速泵，可以将系统提升到快速液相水平。

5.1.2.2 自动进样器

Ultimate 3000系列的自动进样器因为其创新、合理的设计，可以精确地为nL至mL级的样品进行进样。抬起仪器的控制面板，就可以看到充足的空间和合理的管路排布，可以实现在不挪动其它模块部件前提下直接进行进样器内各配件的更换，方便客户的日常检修。样品盘具有定时震动功能，可以保证长时间放置在样品盘里的样品溶液更加均匀。样品盘的360度转动功能可以有效地降低进样针的活动空间，使进样位置更加精确，独特的专利设计阀和温控系统，为客户进行大量样品测试和对温度变化敏感的特殊样品测试提供了有力的保障。

Ultimate 3000系列自动进样器不仅有标准配置，也有ACC-3000自动进样器-分析柱模块，最大幅度的节省空间和资源，适应于不需要复杂分析的常规简单操作，还有可以耐压15000psi的快速分离自动进样器以及具有流份收集功能的WPS-3000FC自动进样器，为高压快速分离和一些特殊的应用（如在线二维分离）提供了有力的工具。

Ultimate 3000自动进样器工作原理分为两种：一种是in-line Split-loop进样模式，一种是Pulled-loop进样模式。

In-line Split-loop进样模式：如图5-2中左图所示，进样针needle在进完样品之后，与样品环sample loop一起作为整个分析过程流路的一部分处在泵-色谱柱之间对样品进行分析。这个设计可以在很大程度上减少样品的残留和更有效的保证进样量的准确。

Pulled-loop进样模式：如图5-2中右图所示，进样针needle在进完样品之后，被移除分析流路单独存在，只有sample loop连接在分析流路里处在泵-色谱柱之间对样品进行分析。这个设计对于快速分离减少延迟体积有着非常重要的作用。

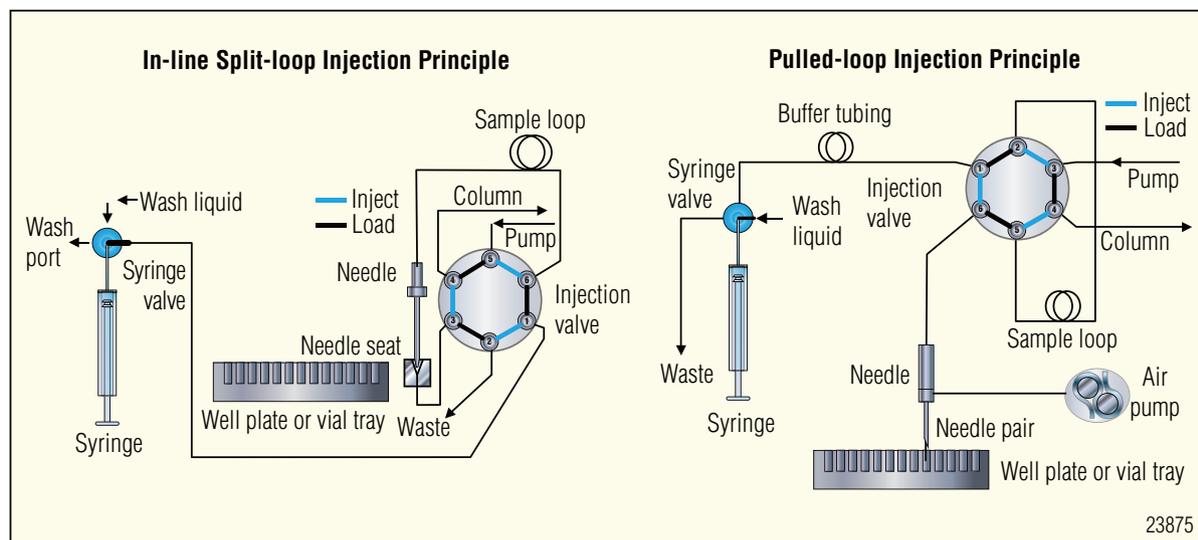


图5-2 进样模式示意图

常规自动进样器可以根据不同的需求连接成In-line Split-loop进样模式以及连接成Pulled-loop进样模式。对于之前提到的特殊的流份收集自动进样器（WPS-3000FC）是Pulled-loop进样模式，而且在Pulled-loop进样模式基础上还需要连接一个流份收集阀（Fractionation valve），连接图如图5-3所示。

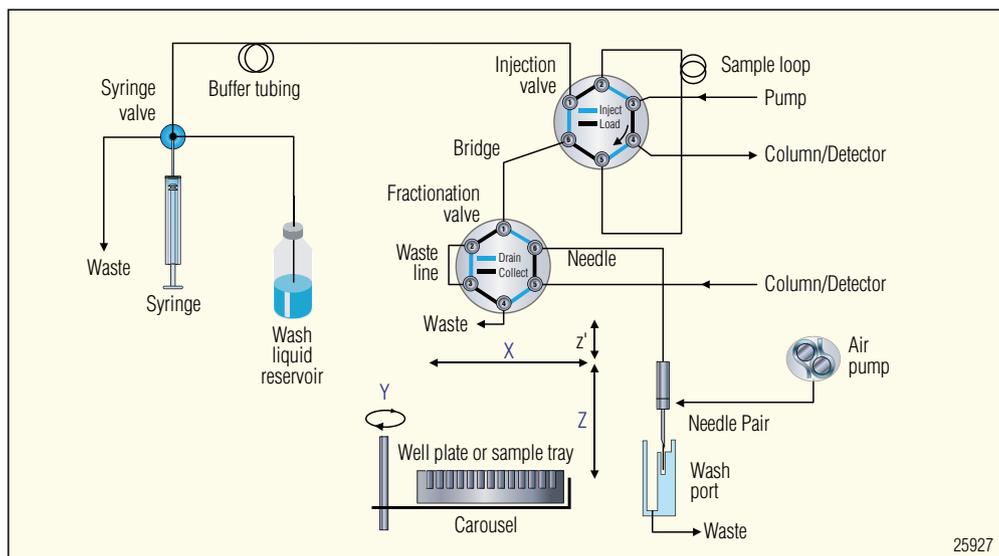


图5-3 流份收集自动进样器（WPS-3000FC）连接图

5.1.2.3 柱温箱

Ultimate 3000系列的柱温箱不仅有常规温控系列，还有特殊的具有阀切换功能的温控系列，为Ultimate 3000系列的双三元液相色谱的一些特殊的应用提供了有力的支持，而且可以通过阀的不同配置，可以在不需要人为更换色谱柱的条件下实现不同色谱柱的样品分析。而Ultimate 3000系列柱温箱控温模块通过大面积的Peltier元件的加热制冷功能和风扇动力下的空气传输功能，可以在5至110℃的宽范围内对柱温箱内的空间进行准确和稳定的控制，为化合物的分析提供一个非常稳定的条件。

5.1.2.4 检测器

检测器对于化合物的定性和定量是非常重要的部件，通过选择合适的检测器，可以对于实际样品作出精确判断。

整体上，检测器可以分为通用型检测器和选择性检测器。通用型检测器是指可连续测量色谱柱流出物（包括流动相和样品组分）的全部特性变化；而选择性检测器是用以测量被分离样品组分某种特性的变化，这类检测器对样品中组分的某种物理或化学性质敏感，而这一性质是流动相所不具备的，或至少在操作条件下不显示。如紫外/可见光吸收检测器和荧光检测器等属于选择性检测器；示差折光检测器、电喷雾式检测器和蒸发光散射检测器等属于通用型检测器。

紫外/可见光吸收检测器是HPLC中应用最广泛的检测器之一，其特点是灵敏度较高，线性范围宽，噪声低，适用于梯度洗脱，对强吸收物质检测限可达1 ng，检测后不破坏样品，可与任何检测器串联使用。但其缺点是不能检测没有生色基团的化合物，属于选择性检测器。荧光检测器有较高的灵敏度，但只对某些化合物，如有荧光的或含氮的化合物才有响应。而其他相补充的通用型检测器，如示差折光检测器，蒸发光散射检测器，虽然对所有溶质都有响应，但示差折光检测器灵敏度较低，且不能适应梯度分析。而蒸发光散射检测器，灵敏度高于示差折光检测器，但重现性较差，而且只能使用挥发性的流动相，并要求所检测的目标化合物挥发性要低于流动相。

Thermo Fisher独特的电喷雾式检测器是一种新型的，高灵敏度，重现性较好的检测器，它基于雾化检测器的原理，如图5-4所示，HPLC洗脱液经雾化器中氮气的作用而雾化，其中较大的液滴在通过碰撞器时形成液滴经废液管流出，较小的溶质（分析物）液滴在室温下干燥，形成溶质颗粒。同时，用于载气的氮气流形成的第二股氮气流

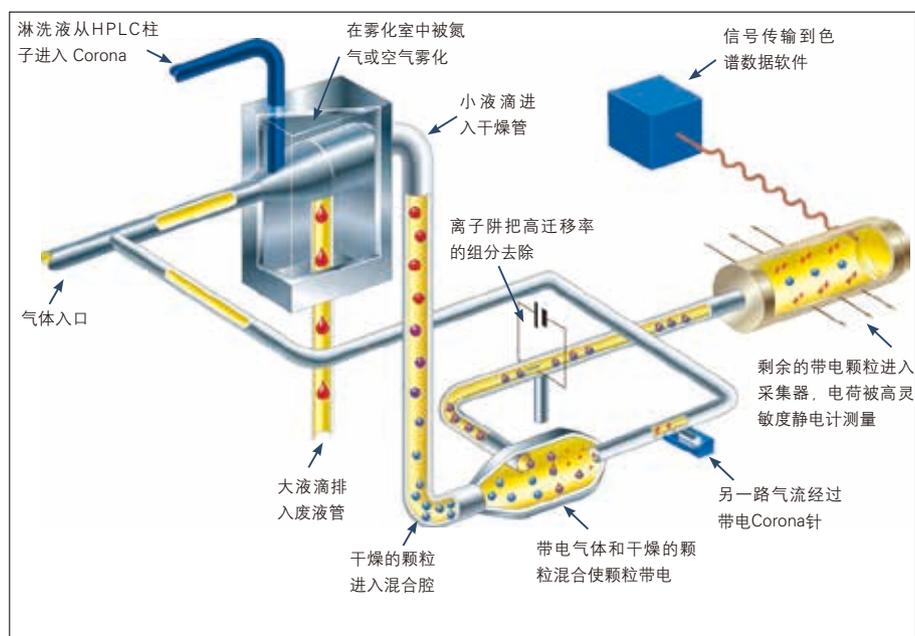


图5-4 电雾式检测器的内部结构示意图

经过电晕式装置（含高压铂金丝电极）形成带正电荷的氮气颗粒，与溶质颗粒反向相遇时经碰撞使溶质颗粒带上正电。为了消除由带有过多正电荷的氮气所引起的背景电流，在含溶质颗粒的气流流入静电检测计之前，通过一种称之为离子阱的装置（带有低负电压）使迁移率较大的颗粒（即粒度较小的氮气颗粒）的电荷中和，而迁移率小的带电颗粒把它们的电荷转移给一个颗粒收集器，最后用一个高灵敏度的静电检测计测出带电溶质的信号电流。由此产生的信号电流与溶质（分析物质）的含量成正比。

电雾式检测器基于独特的新型原理设计，解决了以上检测器的一些局限，它的检测技术不依赖于化合物的分子结构，达到通用性目的，同时能提供一致的高灵敏度和低检测极限，很容易检测到低纳克数量级的化合物，同时，重现性很好，能准确的用于定量分析，能检测到大部分非挥发性性和半挥发性性的有机物。该电雾式检测器在2004年10月一经推出，就相继在2005年获得了仪器行业的最高荣誉，PITTCON“撰稿人”银奖和素有“发明领域的诺贝尔奖”R&D100奖。

5.1.3 液相色谱柱的选择

化合物分析需要根据相应的目标化合物选择合适的色谱柱，整体上色谱柱可以分为正相柱和反相柱两类，实践中经常使用的是反相色谱柱，如C18、C8等常规反相柱，特殊的样品需要使用特殊的柱子，比如Acclaim PA及Acclaim PAII分析柱可以通过对极性化合物有特殊的选择性对极性化合物进行有效地保留和调整峰形，Acclaim surfactant分析柱对水质分析中的表面活性剂有特殊的选择效应，而Acclaim系列下独特的同时具有反相-离子色谱功能的Acclaim WAX、Acclaim WCX及Acclaim Trinity等色谱柱对于有离子特性的化合物的液相色谱分析提供了有力的工具，以及Acclaim HILIC-1和Acclaim HILIC-10可以为特殊化合物的分析提供可以在反相条件下实现HILIC模式的方法。

5.1.4 流动相的选择

对于一般的化合物分析，使用常规的反相分析柱的时候，常用的流动相是水相和有机相，而有机相常用甲醇和乙腈。

在根据目标化合物选择合适的色谱柱之后，还要考虑该色谱柱在什么条件下更有利于对目标化合物和其它样品峰进行分离，这时就需要对流动相比例和组成进行一定的调整，比如调整流动相的pH值改善峰形以及在流动相的水相体系里加入一定量的缓冲物质使样品得到很好地保留等。而有些特殊的色谱柱本身就对流动相有要求，比如具

有反相-离子色谱功能的Acclaim WAX、Acclaim WCX及Acclaim Trinity等色谱柱，因为本身具有离子选择特性，所以对于分析过程中，需要在流动相里添加一定量的离子缓冲物质，以便于流动相里的溶质离子与色谱柱上键合的可离解离子之间形成可逆交换，并根据分析物溶质对交换剂亲和力的差别而被分离。

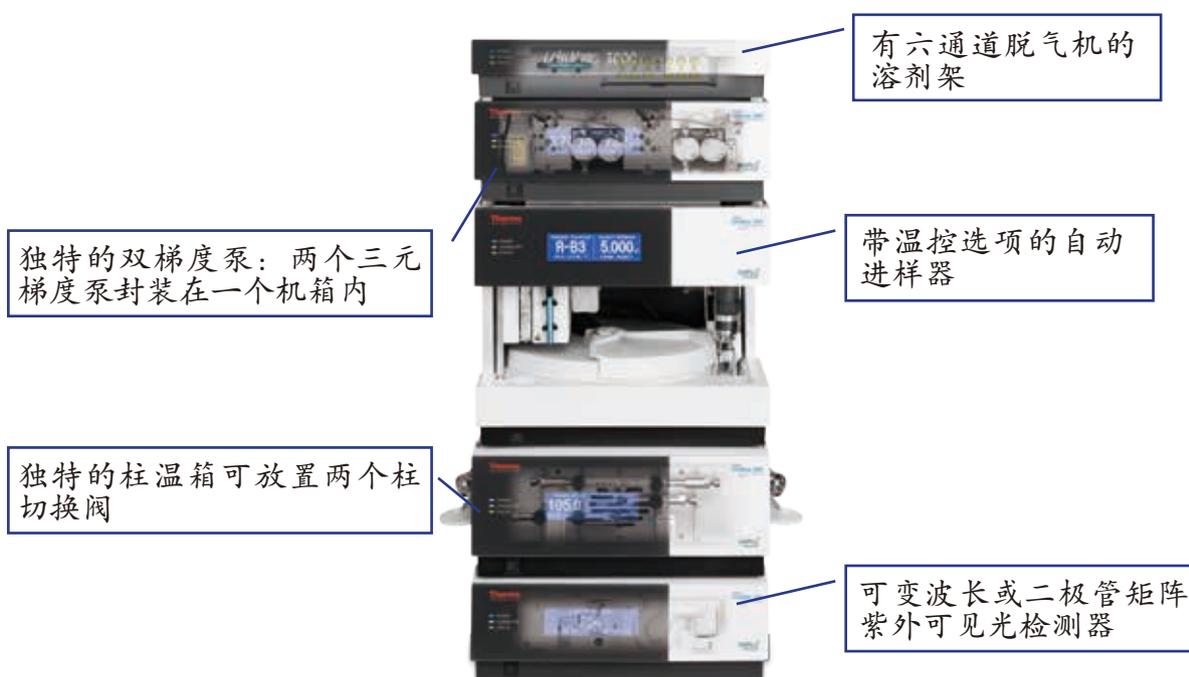
5.2 双三元液相色谱技术特点

双三元液相色谱相对于常规液相色谱，不仅可以实现样品的常规分析应用，还能通过其独特的双泵设计和阀切换技术解决更多的问题。

双三元梯度泵采用独特的双泵设计，每一个泵都是一个单独的体系，都有各自独立的流动相比例阀和流动相进入排出管路，有各自独立的压力传感系统，有各自独立的横向纵向流动相混合器以及各自独立的流动相放空阀。在变色龙软件的控制下，每个泵都可以进行独立的操作，可以同时控制三种不同的流动相以进行复杂的样品分析。

双三元液相色谱的另一个显著特点就是阀切换系统，柱温箱部分外置的两个切换阀可以通过变色龙软件的控制，在相应的时间进行阀切换，可以实现将一维色谱里的部分分析物切换到二维色谱进行进一步的分析，可以为在线固相萃取的反向冲洗固相萃取小柱提供条件，也可以实现分析方法摸索过程中在不同分析柱选择上的完全自动化方法筛选。

双三元液相色谱特殊的设计不仅可以实现常规应用，更为一些特殊应用，如串联应用、并联应用、在线固相萃取应用、二维色谱应用和柱后衍生应用等提供了有力的条件。



5.2.1 串联应用

双三元液相色谱的串联方式里有两个流路，如图5-5所示，通过阀切换将色谱柱在两个流路间切换，使一个流路始终处于样品分析状态，另一个流路始终处于柱冲洗和柱平衡状态，而检测器始终处于样品分析流路里。

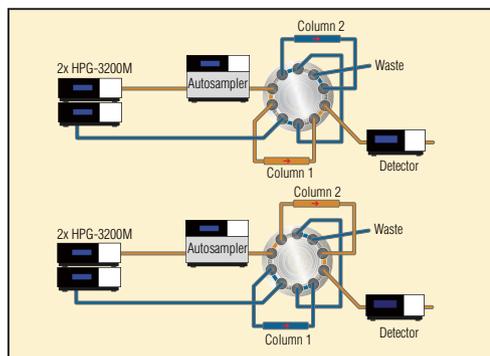


图5-5

双三元液相色谱的串联方式适用于进行梯度分析的应用，通过串联方式可以实现省去在线运行周期中的冲洗及平衡色谱柱的时间，在图5-6的对比中可以看到，相对于常规分析过程，串联方式可以缩短运行时间的20%~50%。

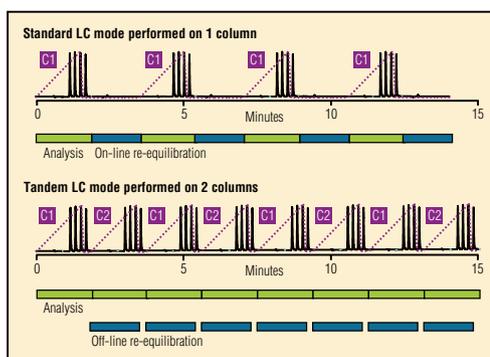


图5-6

5.2.2 并联应用

双三元液相色谱的并联方式在常规液相的基础上增加了一个检测器，通过共享自动进样器和柱温箱的方式，实现不同应用程序下的两套样品同时分析见图5-7。

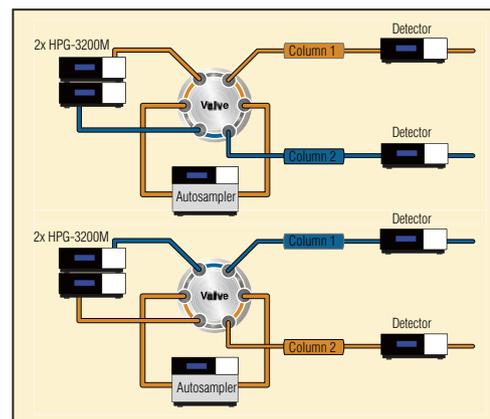


图5-7

双三元液相色谱的并联方式可以通过变色龙软件将其配置为两套系统，分别独立的进行样品分析，如图5-8所示，通过变色龙软件使两种不同应用在不同的时间内使用自动进样器，从而实现对自动进样器的共享，功能相当于两套独立的流路。相对于两套液相系统，并联方式用最少的配置和空间增大了样品的分析量。

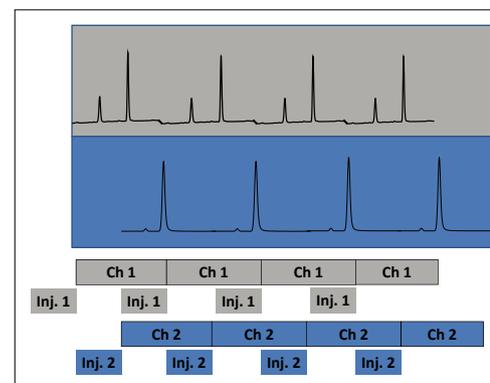


图5-8

5.2.3 在线固相萃取/浓缩 (on line SPE) 技术

双三元液相色谱的On-line SPE技术是对离线固相萃取、浓缩技术的在线升级，通过对合适的在线固相萃取柱和流动相的选择实现对繁复的离线固相萃取、浓缩操作的简化。

如图5-9所示，On-line SPE技术包括三个步骤：

第一步是样品的分馏过程，双三元梯度泵中的左泵连接自动进样器将样品转移到SPE柱上，将目标化合物保留在SPE柱上，而其他大部分杂质从SPE柱上冲洗到废液里去，从而实现了目标化合物的在线萃取、浓缩和除杂的过程，而右泵在这个过程中对分析柱进行柱平衡过程；

第二步是样品的转移、分离过程，通过阀切换将SPE柱转移到右泵的体系下，使保留在SPE柱上的目标化合物反冲到分析柱上进行分析，而此时左泵直接将流动相从自动进样器排到废液里；

第三步是样品的分离过程，通过阀切换将SPE柱移出右泵的体系下，右泵只针对转移至分析柱里目标化合物进行分析，从而得到在线萃取、浓缩过的目标化合物在样品里的分析谱图，同时，转移到左泵体系下的SPE柱也在离线地进行冲洗和平衡过程。

On-Line SPE技术在变色龙软件的控制下全程自动化，节省了时间，减少由于手工操作产生的误差而造成重复性低的可能，也使包括样品前处理在内的整个分析过程可以进行连贯不间断的进行，更减少了人体对有害物质的接触，为实验人员的安全健康提供了保障，是一种更快、更精确、更经济和更安全新型技术。该技术广泛应用于食品及饮料分析实验室、环保实验室和制药及临床实验室。

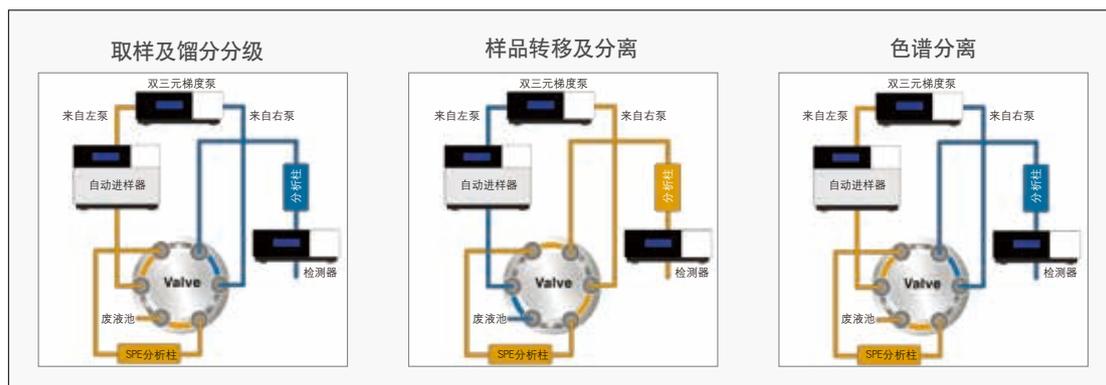


图5-9

5.2.4 二维应用 (2D色谱)

对于复杂样品的分析通过一种色谱柱达不到分离要求的时候，可以通过二维色谱解决问题。二维色谱结合使用两种不同选择性的色谱柱，极大程度地提高了峰容量和分离选择性，从而可以实现复杂样品的精确分析。

二维色谱有在线 (on-line 2D) 和离线 (off-line 2D) 两种。

Off-line 2D色谱通过将一维色谱分离过的流份进行浓缩富集后，再到二维色谱里进行分析，此方法不适合定量分析。

而双三元液相色谱的On-line 2D色谱技术通过变色龙软件对切换阀的控制，将不同流份在不同的时间内转移到样品loop环里，然后切换到分析柱中进行分析，为复杂样品的分析提供了一个快速、自动化和全面的分析技术。

如图5-10所示，双三元液相色谱的on-line 2D过程是一个密闭体系，避免了样品丢失以及降解，可用于定量分析。

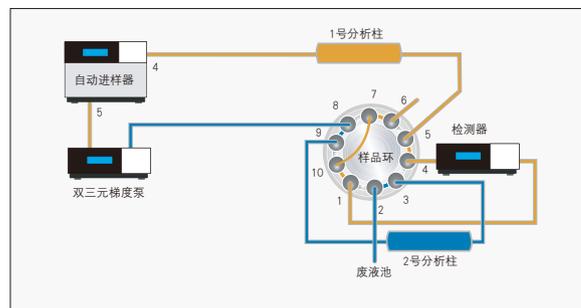


图5-10

5.3 双三元液相色谱在水质分析中的应用

5.3.1 生活饮用水中9种有机物的分析 (HPLC-UV-FLD)

GB/T 5749-2006饮用水标准中列出了106项需要检测的指标，在现有国家标准中规定的9种有机化合物的检测方法，分别为微囊藻毒素-LR；甲萘威、莠去津、呋喃丹、百菌清、2,4,6-三氯酚、五氯酚、溴氰菊酯和苯并(a)芘，均要求对水样做复杂的预处理，如大体积液液萃取、离线固相萃取等，或者采用柱后衍生高效液相色谱方法检测。传统的样品前处理中有机溶剂消耗大，处理样品量大，使得操作步骤繁琐，降低了方法的准确度和精密度，也增加了操作人员暴露在有机试剂中的几率。在线固相萃取(On-line SPE)结合HPLC是一种简单、快速、精确的样品在线前处理与检测方法。使用双三元液相色谱系统，可以实现样品自动化在线富集，浓缩以及基体消除等。与其他前处理和检测方法相比，分析效率高，操作简单，灵敏度高，成本低，仪器连接见图5-11。

分析柱: Acclaim PA II, 3 μ m 3 mm \times 150 mm

(P/N: 063705)

富集柱: Acclaim PA II, 3 μ m 3 mm \times 33 mm

(P/N: 066276)

柱温: 40 $^{\circ}$ C

检测波长: 210 nm、220nm、238nm、280nm

FLD: 激发290nm&发射410nm;

进样量: 2.5 mL

流动相: A=0.05%磷酸; B=水; C=乙腈

谱图见图5-12

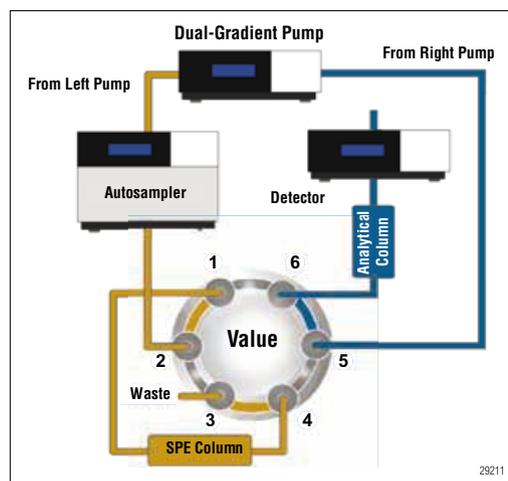


图5-11 仪器连接图

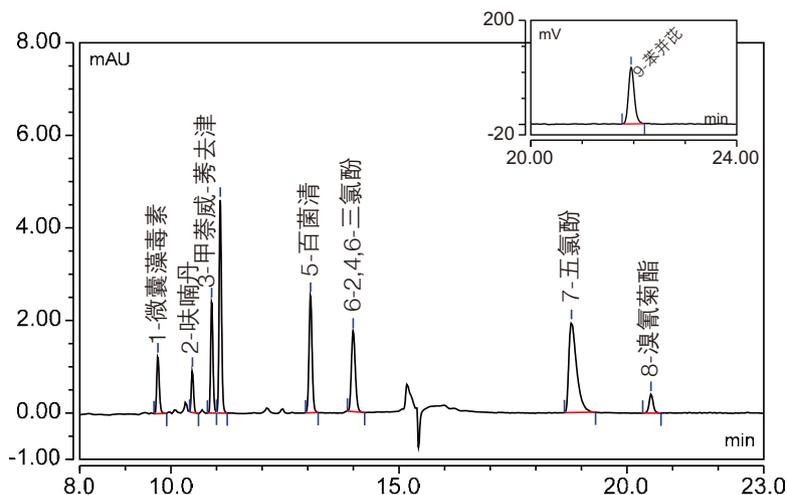


图5-12 9种化合物分离谱图 (220 nm& FLD)

5.3.2 饮用水和瓶装矿泉水中11种酚类的分析 (HPLC-UV)

苯酚类化合物是一种水体污染物，欧盟规定饮用水中每种苯酚类化合物的限值为0.1 μg/L，美国EPA规定五氯苯酚及优先化合物列表中的11种苯酚类化合物（图5-13）限量是1 μg/L，采用GC法进行检测。对于苯酚类化合物的检测，常用的方法是GC、GC/MS，因样品中一些物质对气相色谱柱的损害较大，故液相的应用方法渐渐增多。但由于环境样品中酚类的含量很低，无论是采用何种方法，均需要对样品进行富集和浓缩处理。操作复杂，且需处理大体积的水样，增大了检测的难度。

本方法采用双三元在线固相萃取技术，直接进样10mL，紫外检测。该方法对环境中苯酚类化合物的测定可完全满足EPA方法604的要求，方法简单可靠，重现性高，灵敏度达到GC的水平，适应性好。U3000系列双梯度泵配合变色龙软件可以简单方便的实现OnLine SPE的所有要求。

分析柱：Acclaim PA, 5 μm 4.6mm × 150mm
(P/N: 061320)

富集柱：IonPac NG1, 10 μm 4.0mm × 35mm
(P/N: 039567)

柱温：40 °C

检测波长：280 nm

进样量：10mL

流动相：左泵（富集泵）：A=0.0002 mol/L MSA溶液；B=ACN 梯度见表5-1

右泵（分析泵）：A= 0.025mol/L HAc/NH₄Ac (1.45/1, v/v)；B=ACN 梯度见表5-2

谱图见图5-14和图5-15

表5-2 梯度淋洗条件

时间min	流速mL/min	B%
-14	0.2	100
-13	0.2	25
-5	1	25
-0	1	25
17.5	1	70
18	1	100

表5-1 梯度淋洗条件

时间min	流速mL/min	B%
-14	1	100
-11.5	1	100
-11	1	1
-8.6	2	1
-3.5	2	1
-3.0	1	15
0.2	0	0
3.5	0.2	100

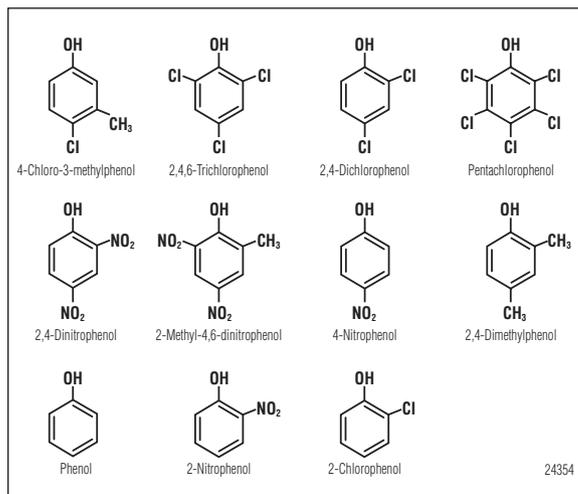


图5-13 11种苯酚类化合物

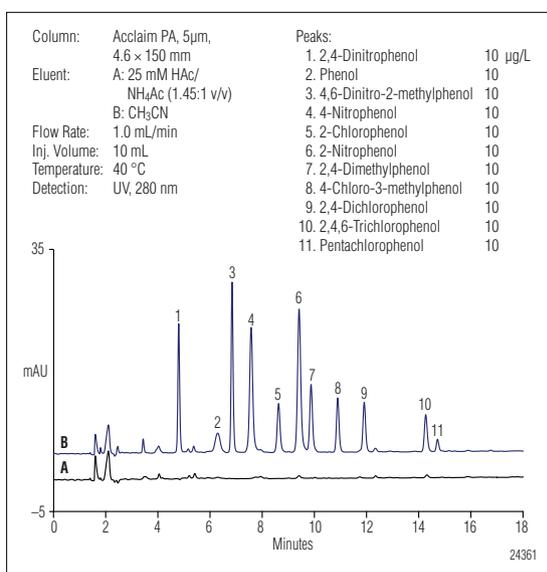


图5-14 瓶装水及样品加标谱图

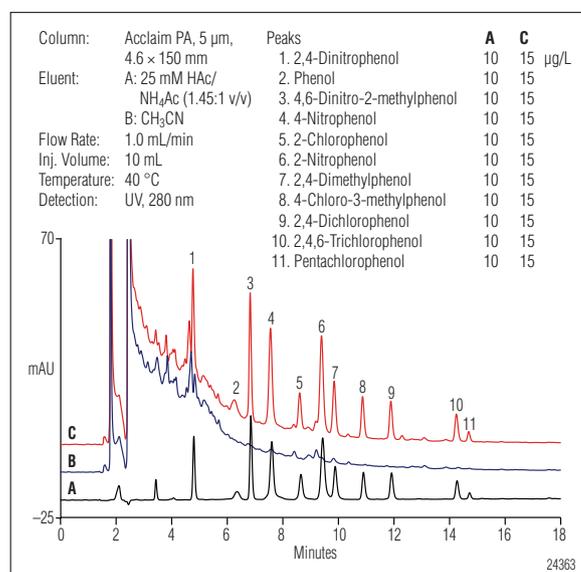


图5-15 标准、自来水及样品加标谱图

5.3.3 自来水中16种多环芳烃类化合物的分析 (HPLC-UV-FLD)

多环芳烃 (PAH) 是分子中含有两个以上苯环的碳氢化合物, 包括萘、蒽、菲、芘等150余种化合物, 具有毒性及致癌作用, 是各国环境监测部门必检的项目之一。由于环境中样品含量低, 通常都需要进行SPE富集、浓缩, EPA Method 550.1采用的是液相色谱的方法, 其中规定了水中16种要被监测的PAH, 处理1升水样品, 过SPE小柱, 用二氯甲烷洗提, 再用乙腈置换、浓缩、定容后检测 (浓缩200倍); HJ 478-2009水质标准规定了16种PAH的测定方法, 分别采用液液萃取和固相萃取, 需处理大体积水样, 操作繁琐。本方法采用在线富集-高效液相色谱法, 实现了16种多环芳烃的分析, 操作简单, 无需复杂的前处理。

分析柱: Supelcosil LC-PAH, 5 µm 4.6 mm × 250 mm

富集柱: Acclaim PA II, 3 µm 4.6 mm × 50 mm
(P/N: 063189)

柱温: 20 °C

进样量: 2 mL

流动相: 富集泵: A=水; B=乙腈 梯度见表5-3

分析泵: A=水; B=乙腈 梯度见表5-4

检测: UV & FLD 波长切换见表5-5

结果见表5-6

谱图见图5-16

表5-3 富集泵梯度淋洗条件

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Solvent A (H ₂ O) (% vol.)	Solvent B (CH ₃ CN) (% vol.)	Curve
0	1.0	95	5	
8	1.0	95	5	5
8.5	0.5	0	100	5
54	0.5	0	100	5
54.5	1.0	95	5	5
65	1.0	95	5	5

5-4 分析泵梯度淋洗条件

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Solvent A (H ₂ O) (% vol.)	Solvent B (CH ₃ CN) (% vol.)	Curve
0	1.0	60	40	
10	1.0	60	40	5
30	1.0	0	100	6
54	1.0	0	100	5
54.5	1.0	60	40	5
65	1.0	60	40	5

表5-5 荧光检测器波长切换

Time (min)	Ex / Em Wavelength (nm)	Gain
0	256 / 390	1
31.5	275 / 420	4
34	270 / 385	1
37	290 / 430	1
51	305 / 480	4
65	256 / 390	1

表5-6 16种多环芳烃线性数据

PAH	Equation	r (%)	Detection	MDL (µg/L)	MDL (µg/L), EPA method 550.1 required
Naphthalene	A = 0.0500c - 0.0097	99.50	UV	1.17	2.20
Acenaphthylene	A = 0.0399c - 0.0092	99.94	UV	1.08	1.41
Acenaphthene	A = 0.0229c - 0.0041	99.86	UV	0.84	2.04
Fluorene	A = 0.2644c - 0.0103	99.94	UV	0.11	0.126
Phenanthrene	A = 17.17c - 1.035	99.86	FL	0.15	0.15
Anthracene	A = 71.17c - 4.346	99.69	FL	0.08	0.14
Fluoranthene	A = 20.72c - 0.959	99.43	FL	0.09	0.009
Pyrene	A = 44.77c - 10.50	99.45	FL	0.26	0.126
Benzo(a)anthracene	A = 11.34c - 0.7228	99.43	FL	0.08	0.004
Chrysene	A = 27.27c - 3.799	99.52	FL	0.15	0.160
Benzo(b)fluoranthene	A = 6.276c + 0.192	99.64	FL	0.017	0.006
Benzo(k)fluoranthene	A = 42.93c - 3.965	99.91	FL	0.01	0.003
Benzo(a)pyrene	A = 16.05c - 0.1821	99.82	FL	0.022	0.016
Dibenzo(a,h)anthracene	A = 23.29c - 0.480	99.84	FL	0.025	0.035
Benzo(g,h,i)perylene	A = 22.12c - 0.455	99.89	FL	0.070	0.020
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	A = 6.184c - 0.1596	99.92	FL	0.059	0.036

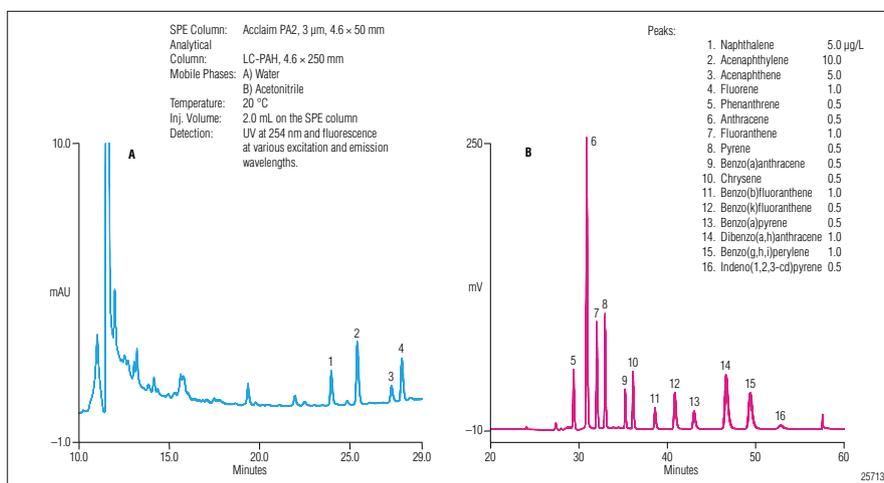


图5-16 空白、自来水及自来水加标色谱图 (A) 254nm (B) 荧光

5.3.4 环境水样中痕量微囊藻毒素的测定 (HPLC-UV)

微囊藻毒素 (Microcystins, MCs) 是水体有害蓝藻水华释放出来的一类具有强致癌作用的肝毒素，已知存在的最普遍、含量相对较多、毒性较大的主要是MC-LR, MC-RR, MC-YR三种。目前，我国《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749-2006) 规定了饮用水中的MC-LR含量不得高于1 µg/L。

微囊藻毒素因其在饮用水和湖泊水中的含量极低 (一般低于1 µg/L)，常规HPLC检测时，须对样品进行大体积固相萃取。本方法利用双三元高效液相色谱系统，采用在线固相萃取方式对样品进行富集后HPLC检测。该方法不仅降低了样品用量，而且实现了自动化样品在线前处理和测定，既节省了时间，又避免了接触大量有机溶剂，大大提高了分析效率。

分析柱: Acclaim PA II, 3 µm 3 × 150 mm (P/N: 063705)

富集柱: Acclaim PA II, 3 µm 3 × 33 mm (P/N: 066276)

柱温: 40 °C

检测波长: 240 nm

进样量: 2.5 mL

流动相: 富集泵: A=0.0225 mol/L KH₂PO₄ - 0.0025 mol/L K₂HPO₄; B=乙腈

分析泵: A=0.0 5% (v/v) H₃PO₄; B=乙腈

梯度见表5-7

谱图见图5-17

表5-7 梯度淋洗条件

Time (min)	Right Pump (for Separation)			Left Pump (for On-Line SPE)			Valve Switching	
	Flow Rate (mL/min)	Solvent A Buffer (%)	Solvent B CH ₃ CN (%)	Flow Rate (mL/min)	Solvent A Buffer (%)	Solvent B CH ₃ CN (%)	Left	Right
0.00	0.7	85	15	0.7	80	20	6-1	1-2
5.00		—	—		80	20		—
6.95		—	—		—	—		6-1
7.00		85	15		65	35		—
7.35		—	—		—	—		1-2
7.50		—	—		20	80		—
8.50		—	—		20	80		—
8.60		—	—		80	20		—
12.0		41	59		—	—		—
12.1		85	15		—	—		—
15.0		85	15		80	20		—

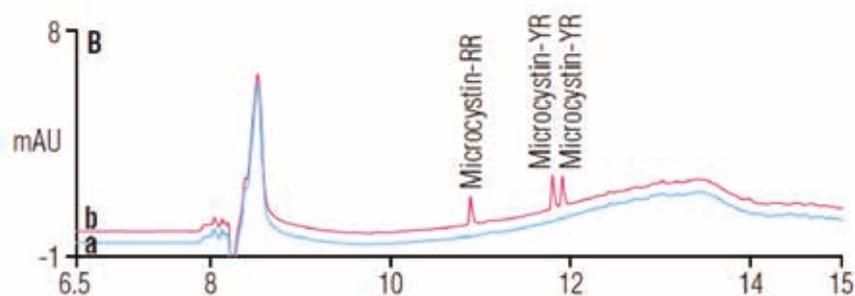


图5-17 湖水样品及加标 (0.5 μg/L) 谱图

5.3.5 自来水及湖水中敌草快和百草枯的测定 (HPLC-UV)

百草枯和敌草快是一类大量使用的季铵盐除草剂,这两种都极易溶解于水,在土壤中的吸附量较大并且稳定,易对环境造成持久性污染。当前这两种除草剂的分析方法多以离子对试剂-液相色谱法为主,且样品须采用离线富集的前处理方法。

本方法采用在线样品除杂质-固相萃取的方法分析自来水样及湖水水样中的敌草快和百草枯,样品前处理简单,总分析时间短,仪器连接见图5-18。

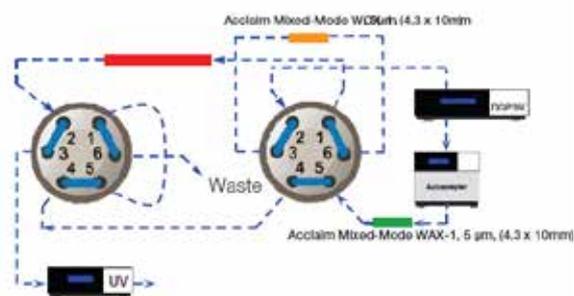


图5-18 仪器连接示意图

色谱柱: Acclaim Trinity P1, 3 μm 3.0 mm × 50 mm
(P/N: 071388)
萃取柱: Acclaim Mixed-Mode WCX-1, 5 μm
4.6 mm × 10 mm (P/N: 069705)
除杂柱: Acclaim Mixed-Mode WAX-1, 5 μm
4.6 mm × 10 mm (P/N: 069704)
流动相: 左泵 A: 0.25 mol/L 醋酸铵 pH 5.2
B: 甲醇
C: 水
流速: 0.7 mL/min
右泵 A: 0.5 mol/L 硫酸铵 pH 5.2
B: 甲醇
C: 水
流速: 0.6 mL/min

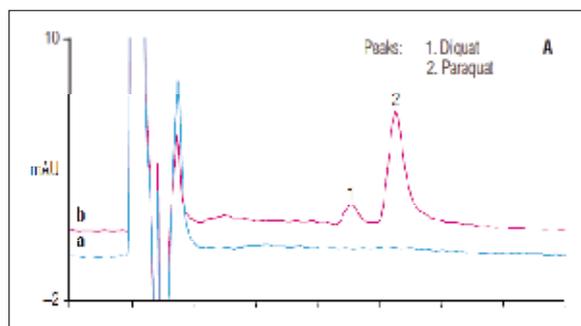


图5-19 湖水样品及加标 (2.5 μg/L) 谱图

梯度见表5-8
柱温: 25°C
进样量: 2.5 mL
波长: 260 nm & 311 nm
谱图见图5-19

表5-8 梯度淋洗条件

时间 (min)	左泵 (B%)	左泵 (C%)	右泵 (B%)	右泵 (C%)	右阀
0	5	85	15	25	1-2
6	5	85			6-1
6.1	45	0			6-1
6.8	45	0			1-2
9.5	45	0			1-2
9.6	5	85			1-2
16	5	85			1-2

5.3.6 环境水样中4种邻苯二甲酸酯的测定 (HPLC-UV)

邻苯二甲酸酯是一类广泛使用的增塑剂, 被应用于化工、医药、食品等各个领域。动物实验表明, 邻苯二甲酸酯及其代谢产物对人体健康伤害很大, 可造成内分泌紊乱。邻苯二甲酸酯还可与烷基酚共同作用激活雌激素蛋白受体, 促使生物体雌性化。

邻苯二甲酸酯的测定多采用气相色谱-质谱联用技术, HJ/T 72-2001规定了HPLC法测定水质标准中的邻苯二甲酸甲酯、邻苯二甲酸丁酯和邻苯二甲酸辛酯。食品及环境水样中的邻苯二甲酸酯的含量很少, 测定前往往需要进行大量繁琐的富集工作, 既费时又需要使用大量有毒有机溶剂。本方法直接将水样过滤后, 直接注入 ng1 小柱进行富集, 再进入HPLC分析流路中进行洗脱分析, 仪器连接见图5-20。

分析柱: Acclaim 120 Å C18, 5 μm 4.6 mm × 150 mm
(P/N: 059148)

富集柱: IonPac NG1, 10 μm 4.0 mm × 35 mm
(P/N: 039507)

流动相: A: 水; B: 乙腈 梯度见表5-9

流速: 1.0 mL/min

进样量: 15 mL

波长: 224 nm

谱图见图5-21和图5-22

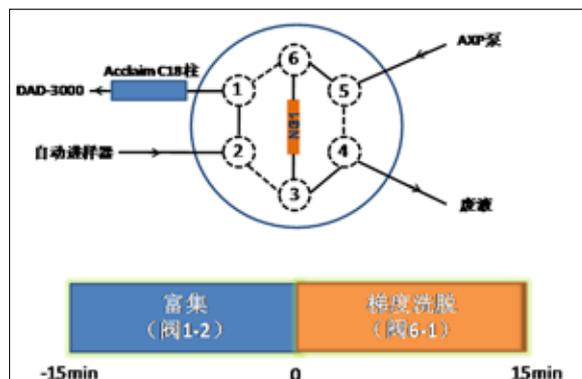


图5-20 仪器连接示意图

表5-9 梯度淋洗条件

Time (min)	B%	阀位置
-15	30	1-2
0	30	6-1
1.0	30	6-1
2.0	30	6-1
6.0	100	6-1
13.0	100	6-1
13.1	10	6-1
15.0	10	6-1

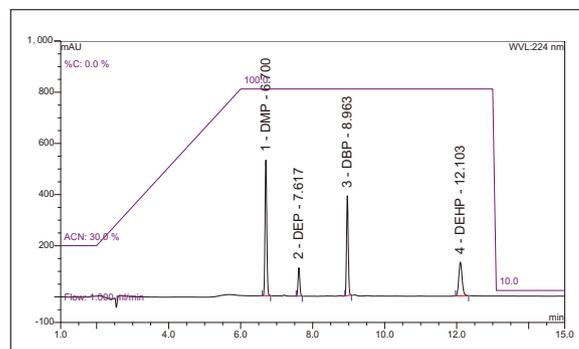


图5-21 4种邻苯二甲酸酯标样色谱图 (50 μg/L)

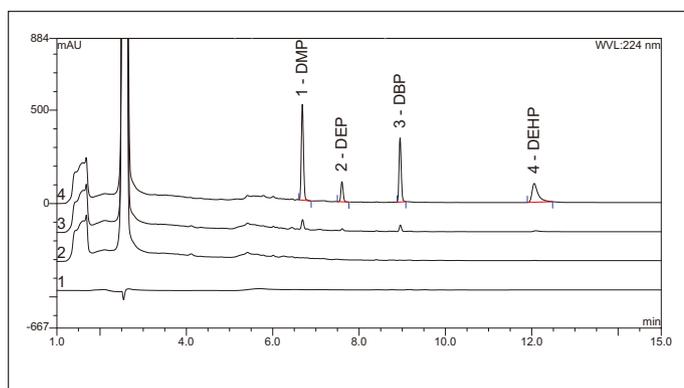


图5-22 湖水样品及加标谱图

- 1) 去离子水; 2) 湖水;
- 3) 湖水加标5 μg/L; 4) 湖水加标50 μg/L

5.3.7 水样中5种痕量苯胺类化合物 (HPLC-UV)

苯胺类化合物是致癌物质，它对环境造成的污染随着它的广泛应用而日趋严重，因此对这类化合物的监测已越来越受到重视。美国、日本及我国已先后把苯胺类化合物列为主要或优先监测的污染物。《GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标》中采用GC和重氮偶合分光光度法，只测定了生活饮用水及其水源中的苯胺，且采用GC方法须预处理10L水样。本方法采用在线固相萃取-高效液相色谱联用方法自动分析了自来水和池塘水中的5种痕量苯胺类化合物。方法直接进样5 mL进行检测，仪器连接见图5-23。

分析柱: Acclaim 120Å C18, 3 μm 4.6 mm × 150 mm

(P/N: 059133)

SPE柱: SolEx HRP, 12 μm 2.1 mm × 20 mm

(P/N: 075590)

柱温: 30 °C

流动相A: 富集泵: 0.01 mol/L K₂HPO₄ 缓冲溶液

(pH 6.5, 用50% H₃PO₄调节)

分析泵: 水

流动相B: 富集泵: 甲醇

分析泵: 乙腈

梯度见表5-10

进样量: 5 mL

波长: 230 nm

谱图见图5-24

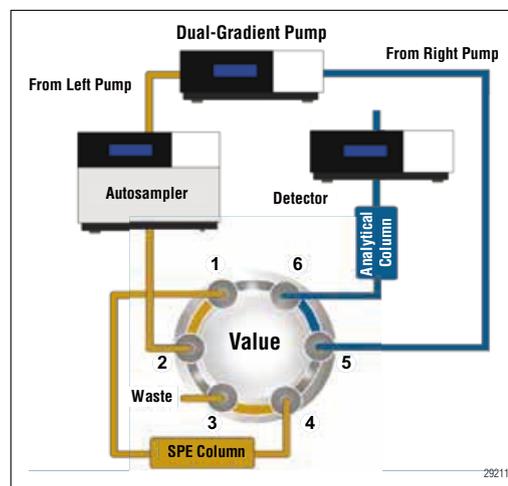


图5-23 仪器连接图

表5-10 梯度淋洗条件

时间 (min)	富集泵 (B%)	富集泵流速 (mL/min)	分析泵 (B%)	分析泵流速 (mL/min)	阀
0	10	2	30	1	1-2
2	10	2	30	1	6-1
3	70	0.5	-	-	1-2
10	70	0.5	55	1	-
11	10	2	70	1	-
13	-	-	70	1	-
15	-	-	30	1	-

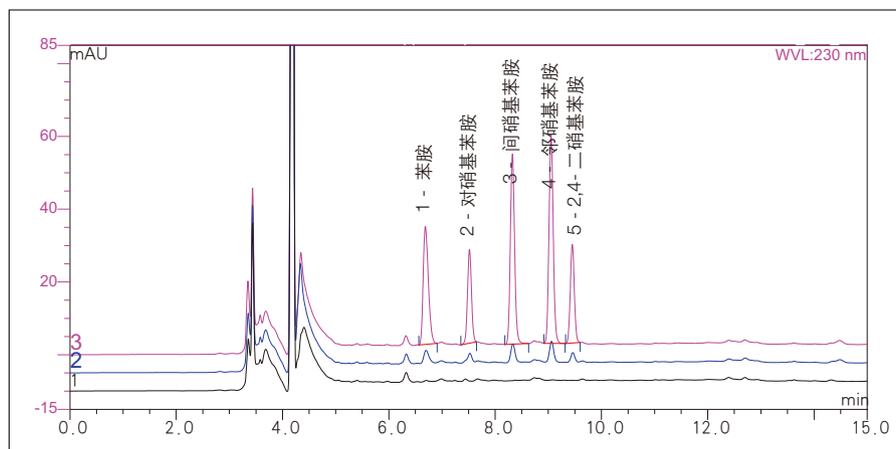


图5-24 自来水样品及其加标色谱图

5.3.8 环境水样中痕量莠去津的测定 (HPLC-UV)

莠去津 (Atrazine) 是一种三嗪类除草剂, 又名阿特拉津, 具有内分泌干扰作用。GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中规定了水质中莠去津的限值为0.002mg/L。常规HPLC检测时, 需对样品进行有机溶剂液液萃取或者是大体积离线固相萃取, 前处理较复杂, 且需要的样品量较大。本方法利用双三元高效液相系统 (DGLC-3600), 采用在线固相萃取方式 (On-line SPE) 对样品进行富集后再进行HPLC检测。该方法大大降低了样品用量, 而且实现了自动化样品在线前处理和测定, 既节省了时间、又避免了接触大量有机溶剂, 大大提高了分析效率, 仪器连接见图5-25。

分析柱: Acclaim 120Å C18, 5 μ m 4.6mm \times 250mm

(P/N: 059149)

SPE柱: Acclaim PA, 5 μ m 4.6mm \times 10mm

(P/N: 069698)

流动相组成:

流动相: 左泵 (富集泵): A=甲醇; B=H₂O

流速: 1 mL/min

右泵 (分析泵): A=甲醇; B=H₂O

流速: 1 mL/min

梯度见表5-11

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测波长: 222 nm

进样量: 2.5 mL

谱图见图5-26

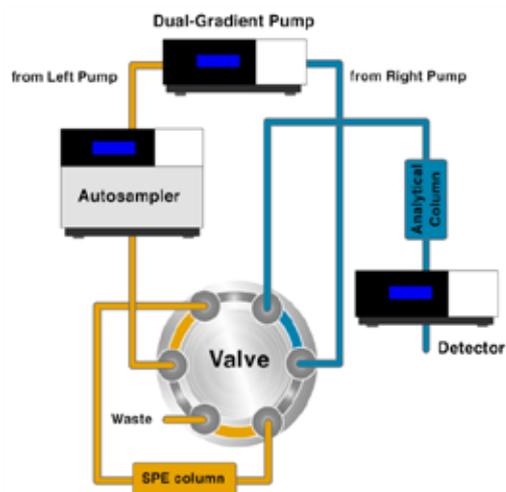


图5-25 仪器连接图

表5-11 梯度淋洗条件

时间 (min)	富集泵 (B%)	时间 (min)	分析泵 (B%)	时间 (min)	阀位置
0	100	0	30	0	1-2
9	100	15	30	6	6-1
9.5	0	15.1	0	7	1-2
18	0	22	0	—	—
18.5	100	22.1	30	—	—
23	100	30	30	—	—

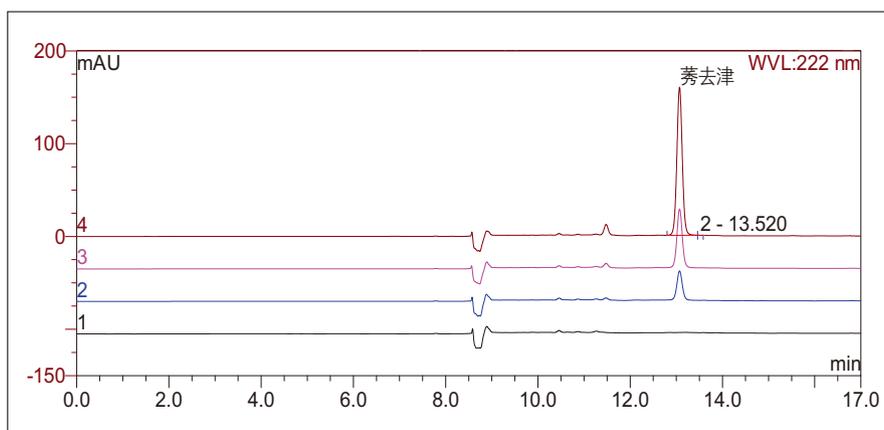


图5-26 自来水样品及加标1 μ g/L、2 μ g/L和5 μ g/L谱图

5.3.9 污水中直链十二烷基苯磺酸盐 (LAS) 的检测 (HPLC-UV)

直链十二烷基苯磺酸盐 (LAS) 是一系列直链烷基苯磺酸盐, 是合成洗涤剂中重要的阴离子表面活性剂之一。LAS进入水体后, 与其它污染物结合在一起形成一定的分散胶体颗粒, 对工业废水和生活废水的物化、生化特性都有很大影响, 并产生潜在的危险。

本方法不涉及繁杂的多次萃取, 利用在线前处理柱 ng1 可以有效地纯化、富集LAS组分, 大大提高灵敏度, 方法采用Surfactant表面活性剂色谱柱可以对不同碳链的LAS进行有效分离和测定。

分析柱: Acclaim® Surfactant, 5 μm 250 mm × 4.6 mm

(P/N: 063203)

Acclaim® Surfactant Guard 5 μm,
4.6mm × 10mm (P/N: 069701)

富集柱: IonPacNG1, 10 μm, 4 × 35mm

(P/N: 039567)

波长: 224 nm

流动相: 左泵 (富集泵): A=ACN; B=H₂O

流速: 2 mL/min

右泵 (分析泵): A=75% ACN+25% 0.1 mol/L
NH₄OAc (pH调至5.0);

流速: 1mL/min

梯度见表5-12

柱温: 30 °C

波长: 222 nm

进样量: 7.5 mL

谱图见图5-27

表5-12 梯度淋洗条件

时间 (min)	富集泵 (B%)	时间 (min)	分析泵 (A%)	时间 (min)	阀位置
0	95	0	100	0	1-2
10	95	35	100	3	6-1
11	20	-	-	8	1-2
20	20	-	-	-	-
25	95	-	-	-	-
35	95	-	-	-	-

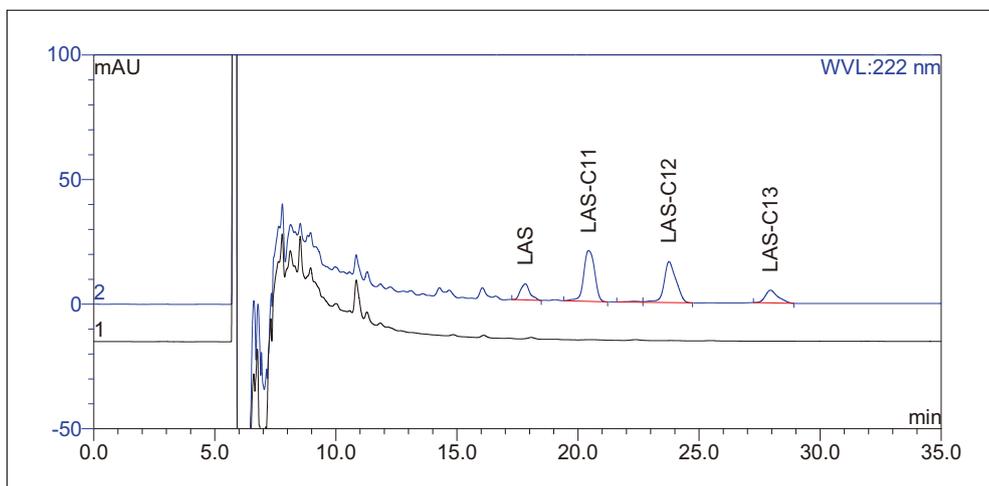


图5-27 污水处理厂入水口及加标200 μg/L样品谱图

5.3.10 水体中双酚A的测定 (HPLC-UV)

双酚A (BPA)，即2,2-双(4-羟基苯基)丙烷，又称二酚基丙烷。BPA作为一种优良的添加剂，在工业上广泛用于食品包装及制造奶瓶、饮水杯等物品。研究表明，BPA具有雌激素样作用，如导致早熟、精子数下降、前列腺增长等，GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》明确规定了饮用水中双酚A含量不得超过0.01 mg/L。

对于BPA检测，一般采用衍生后HPLC-FLD检测法，以提高响应灵敏度。本方法采用在线固相萃取-紫外检测，直接进样2.5 mL，进行检测。

色谱柱：Acclaim 120Å C18，5 μm 4.6 mm × 250 mm (P/N: 059149)

萃取柱：Acclaim 120Å C18，5 μm 4.6 mm × 10 mm
(P/N: 069695)

流动相：左泵（分析）：A=甲醇；B=水

流速：0.8 mL/min

右泵（萃取）：A=甲醇；B=水

流速：0.8 mL/min

梯度见表5-13

波长：225 nm

柱温：30℃

进样量：2.5 mL

谱图见图5-28

表5-13 梯度淋洗条件

时间 (min)	阀位置	左泵 (B%)	右泵 (B%)
0-5.5	6-1	30	70
5.5-16	1-2	30	10
16-21	6-1	10	70
21-15	6-1	30	70

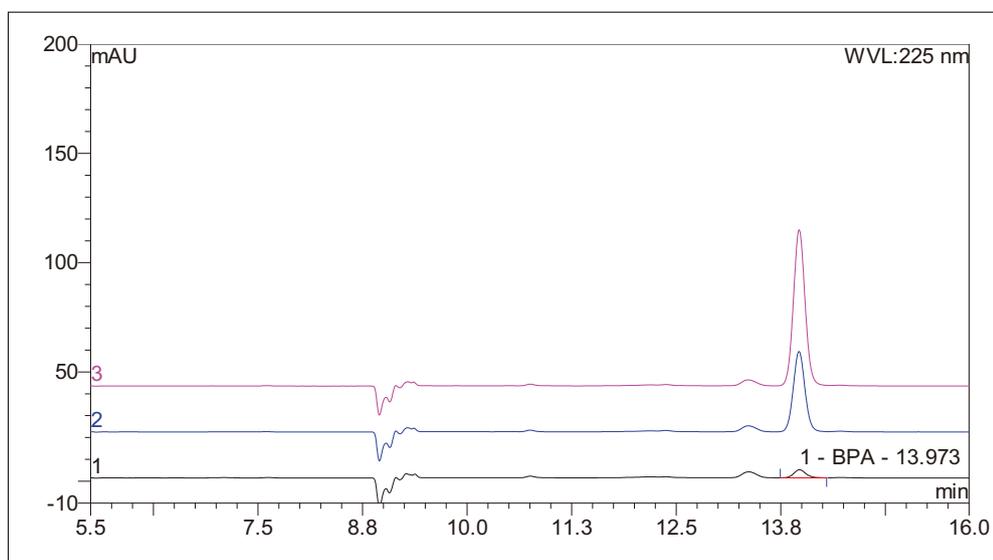


图5-28 不同浓度BPA标准图谱

(1, 5 μg/L; 2, 50 μg/L; 3, 100 μg/L)

5.3.11 水体中灭草松和2, 4-D的测定 (HPLC-UV)

灭草松 (bentazone)，是一种广谱触杀型除草剂。研究表明动物摄入一定剂量灭草松会导致体内凝血机制紊乱，并有潜在致癌风险。我国GB 5749-2006 饮用水卫生标准规定水中灭草松含量不得高于0.3 mg/L。2,4-D (2,4-dichlorophenoxy) 是一种苯氧乙酸类除草剂，其浓度在500mg/L以上高浓度时用于茎叶处理，可除去阔叶杂草及萌芽期禾本科杂草。研究显示，2,4-D对皮肤和眼睛有刺激，动物实验显示其有致畸作用。GB 5749-2006标准中规定饮用水中其含量不得高于0.03mg/L。

灭草松和2,4-D的检测，EPA 515.3和GB/T 5750-2006均采用液液萃取-衍生-气相色谱法，需要经过复杂的萃取，甲基化衍生后测定，操作复杂。

本方法利用双梯度液相色谱仪，采用在线固相萃取-液相色谱法，仅需要将样品过滤膜后直接进样测定，大大简化操作步骤，提高了测定的准确度。

色谱柱：Acclaim 120Å C18，5µm，4.6mm×250mm

(P/N: 059149)

萃取柱：Acclaim 120Å C18，5µm，4.6mm×10mm

(P/N: 069695)

流动相：左泵（分析）：A=甲醇；B=0.05%磷酸

流速：1.0 mL/min

右泵（萃取）：A=甲醇；B=0.05%磷酸

流速：0.8mL/min

梯度见表5-14

柱温：40℃

波长：238nm

进样量：2.5 mL

谱图见图5-29

表5-14 梯度淋洗条件

时间 (min)	阀位置	左泵 (B%)	右泵 (B%)
0-2	6-1	40	60
2-8	1-2	40	40
8-16	6-1	40	60

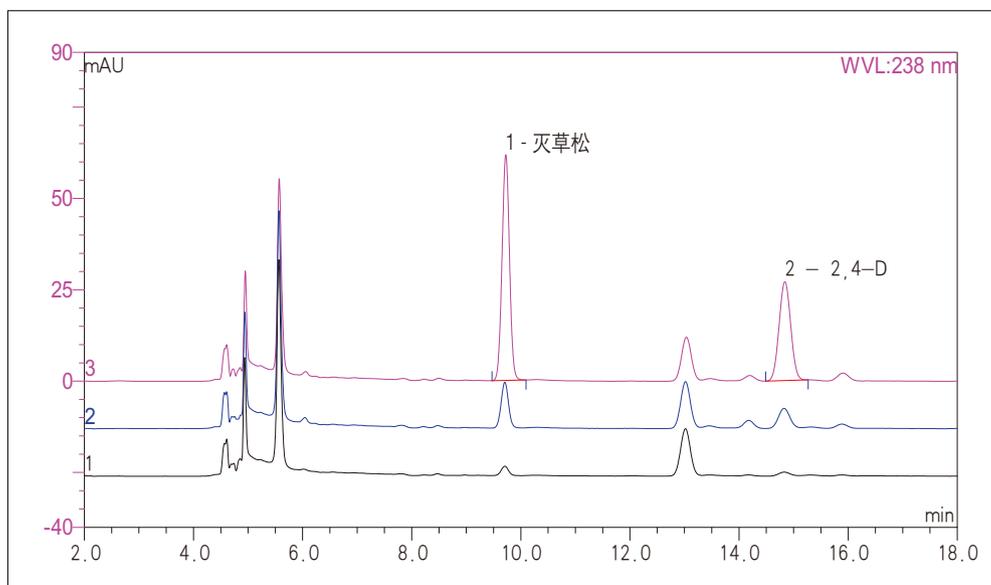


图5-29 自来水加标图谱

灭草松:1, 10µg/L; 2, 50µg/L; 3, 250µg/L; 2,4-D:1, 20µg/L; 2, 100µg/L; 3, 500µg/L

5.3.12 饮用水及环境水体中痕量毒死蜱的测定 (HPLC-UV)

毒死蜱是一种硫代磷酸酯类杀虫剂，具有触杀、胃毒和熏蒸作用。GB/T 5479-2006《生活饮用水卫生标准》规定饮用水中毒死蜱的含量不得高于0.03 mg/L；EPA《饮用水标准》2006版虽然没有规定饮用水中毒死蜱含量限度，但在健康指南中建议儿童每天饮用一升水中不得高于30 μg/L，成人每天每千克不得高于0.3 μg。

对于毒死蜱的检测，GB/T 5479采用气相色谱法，样品经二氯甲烷萃取后，经无水硫酸钠脱水，再旋转蒸发蒸干，二氯甲烷反溶后并定容至2 mL，操作过程繁琐，且使用毒性较大的氯代烷烃作为提取溶剂，存在一定的安全隐患。本方法采用独特的双梯度液相色谱仪，实现了水体中毒死蜱的在线固相萃取，完全消除标准方法中接触二氯甲烷的危险，降低试验难度，获得了精密的结果。

分析柱：Acclaim 120Å C18，5 μm 4.6 mm × 250 mm
(P/N: 059149)

SPE柱：Acclaim 120Å C18，5 μm 4.6 mm × 10 mm
(P/N: 069695)

流动相：左泵（分析）：A=乙腈；B=0.1%磷酸

流速：0.8 mL/min

右泵（萃取）：A=乙腈；B=0.1%磷酸

流速：0.8 mL/min

梯度见表5-15

进样量：2.5 mL

柱温：30℃

检测波长：229 nm

谱图见图5-30和图5-31

表5-15 梯度淋洗条件

时间 (min)	阀位置	左泵 (B%)	右泵 (B%)
0-3	6-1	15	60
3-8	1-2	15	60
8-20	6-1	15	60

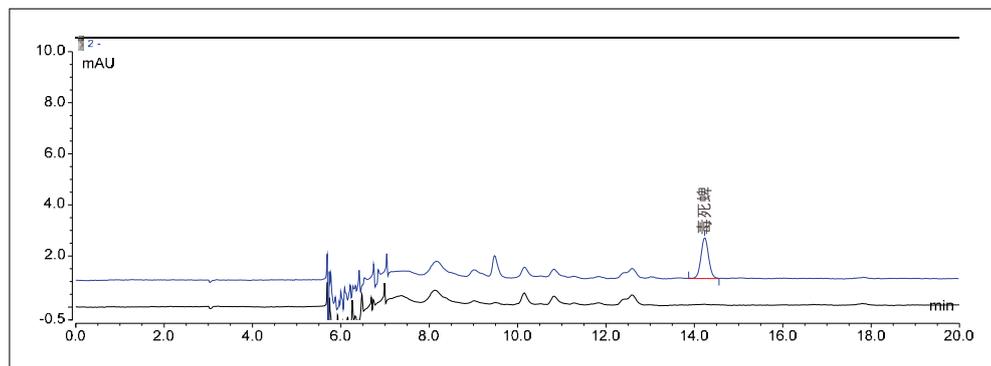


图5-30 标准溶液色谱图 (10 μg/L, 黑色为空白色谱图)

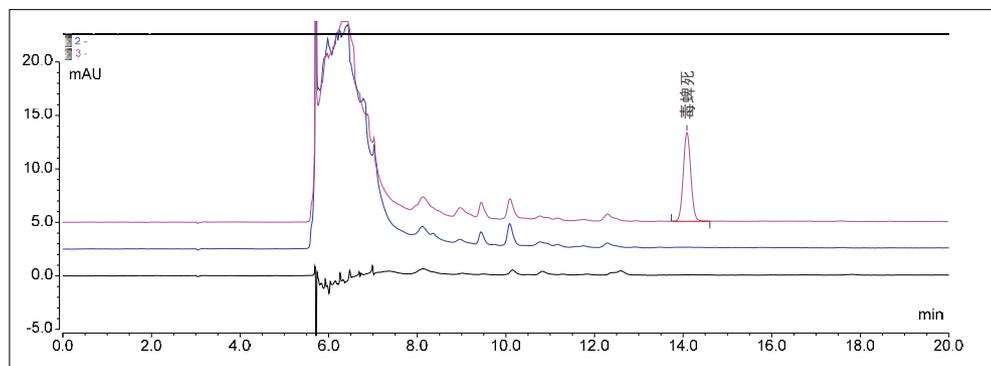


图5-31 湖水样品图谱 (黑色为空白, 蓝色为样品, 粉色为50 μg/L加标样品)

5.3.13 饮用水中痕量甲萘威和百菌清的测定 (HPLC-UV)

甲萘威 (Carbaryl) 是一种氨基甲酸酯农药, 在农业上应用颇广。研究表明其有一定的蓄积作用, 损害皮肤粘膜, 并可导致心脏毒性。百菌清 (Chlorothalonil) 是广谱性、保护性杀菌剂, 残效期长, 在一定剂量下对动物的肝、肾、肺等重要脏器有影响, 有致敏、致突变作用。

GB/T 5479-2006《生活饮用水卫生标准》规定饮用水中百菌清的含量不得高于0.01mg/L, 对甲萘威没有限值规定; EPA《饮用水标准》2006虽未规定饮用水中甲萘威和百菌清限值, 但在健康指南中建议儿童每天饮用水中甲萘威不得高于1mg/L, 百菌清不得高于0.2mg/L。

甲萘威的检测方法, GB/T 5750采用液相色谱法, 处理水样100mL, 二氯甲烷萃取两次, 浓缩, 乙醇反溶后在进行测定; EPA 531.2采用液相色谱法结合柱后衍生进行测定。百菌清的检测方法, GB/T 5750中测采用气相色谱法, 取水样500mL, 用石油醚萃取后浓缩测定; EPA 525.2采用气相色谱-质谱法测定, 取水样1L, 用SPE萃取后, 浓缩至0.5mL后进样测定。

本方法采用双梯度液相色谱仪, 实现了饮用水中甲萘威和百菌清的在线富集和同时测定, 操作简单, 并且在常规紫外检测条件下获得了极高的灵敏度。

分析柱: Acclaim 120Å C18, 5µm 4.6mm × 250mm
(P/N: 059149)

SPE柱: Acclaim 120Å C18, 3µm 4.6mm × 50mm
(P/N: 059131)

流动相: 左泵 (分析): A=乙腈; B=甲醇; C=水

流速: 0.9 mL/min

右泵 (萃取): A=甲醇; B=水

流速: 0.8mL/min

梯度见表5-16

进样量: 2.5mL

柱温: 45°C

波长: 0-14 min, 280nm; 14-25 min, 233nm

谱图见图5-32和图5-33

表5-16 流动相梯度和阀切换

时间 (min)	阀位置	左泵		时间 (min)	右泵 (B%)
		(B%)	(C%)		
0-14	6-1	65	35	0-4	60
14-25	1-2	60	30	4-25	60

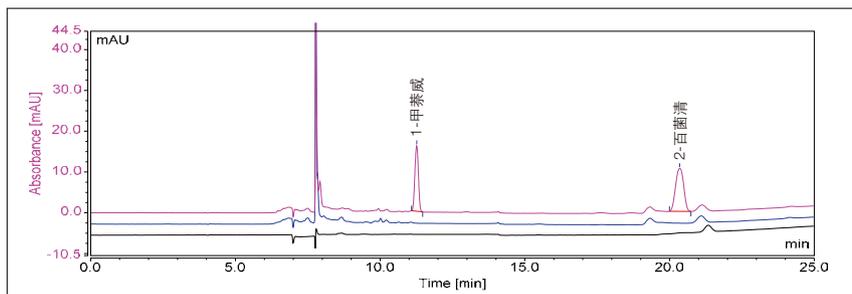


图5-32 标准溶液色谱图 (20µg/L, 黑色为空白, 粉色为20µg/L加标样品)

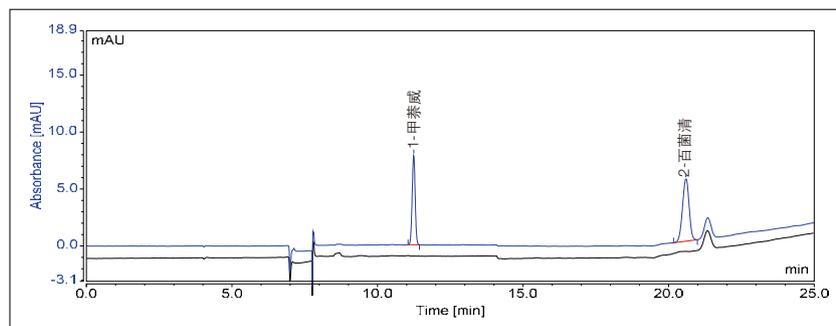


图5-33 自来水样品图谱 (黑色为空白, 蓝色为样品, 粉色为50µg/L加标样品)

5.3.14 水体中痕量甲萘威和呋喃丹的测定 (HPLC-UV)

甲萘威和呋喃丹属于苯基氨基甲酸酯类农药，是我国普遍使用的杀虫剂之一，主要应用于粮食、水果和蔬菜杀虫剂。由于农药的大量使用，农作物附近的地表水也极易受到污染。为防止污染源影响人体健康，水体中农药残留的快速有效测定具有非常重要的意义。

水体中氨基甲酸酯类农药残留量较低，检测前均需要对水样进行大体积富集或采用高灵敏度检测器检测，如质谱检测器或荧光检测器。EPA 531.2采用大体积直接进样（进样量1000 μ L）柱后衍生-荧光检测方法检测了11种氨基甲酸酯类农药，该方法虽无需样品前处理，但仪器操作较为繁琐。《GB/T 5750.9-2006 生活饮用水检验方法 农药指标》中采用离线固相萃取-高效液相色谱法测定了水样中的甲萘威，而呋喃丹则需要液液萃取，后采用高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测方法。

本方法采用在线固相萃取技术，水样无需样品前处理，过滤后即可进样。采用固相萃取小柱富集待测物，利用阀切换技术将待测物反冲至分析柱进行分离，以二极管阵列检测器定量，仪器连接见图5-35。

分析柱：Acclaim RSLC C18，2.2 μ m 2.1 mm \times 100 mm
(P/N: 068982)

SPE柱：SolEx RSLC HRP，12 μ m 2.1 mm \times 20 mm
(P/N: 075590)

流动相：富集泵：A=水；B=甲醇

流速：2 mL/min

分析泵：A= 0.01 mol/L NH₄OAc缓冲溶液
(pH5.0, HAc调节)；B=乙腈

流速：0.8 mL/min

梯度见表5-17

柱温：40 $^{\circ}$ C

波长：280 nm

进样量：2.5 mL

谱图见图5-34

表5-17 梯度淋洗条件

富集泵		分析泵		阀位置	
时间 (min)	B%*	时间 (min)	B%*	时间 (min)	Position
0	30	0	40	0	1-2
2.0	30	2.2	40	2.0	6-1
3.2	100	4.0	45	2.2	1-2
4.4	100	4.1	80		
4.5	30	4.7	80		
5.0	30	4.8	40		
		5.0	40		

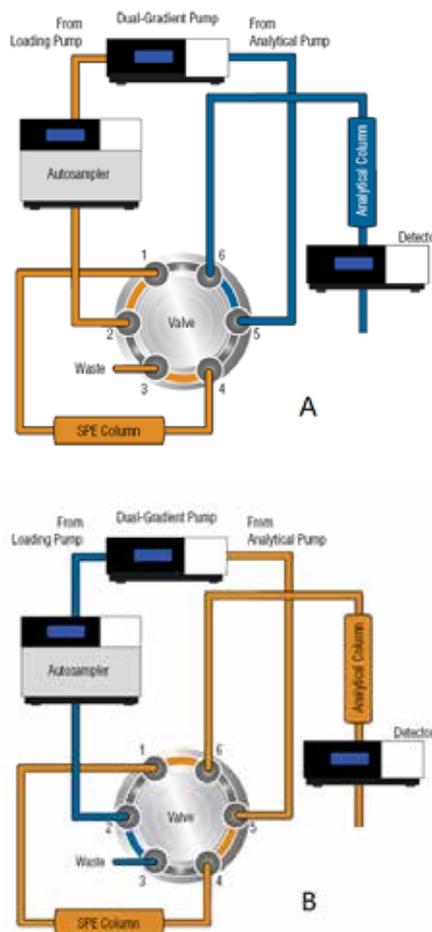


图5-35 仪器连接示意图

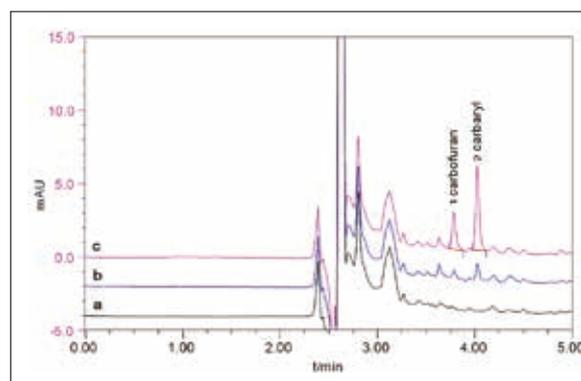


图5-34 自来水样品色谱图
(a-自来水, b-自来水加标1 μ g/L, c-自来水加标5 μ g/L)

5.3.15 饮用水中痕量辛基酚和4-n-壬基酚的测定 (HPLC-UV)

辛基酚 (Octylphenol)、壬基酚 (Nonylphenol) 是由苯酚与烷基化剂在酸性催化剂存在下进行烷基化反应而成，主要作为合成其他化学物质的中间体，比如非离子表面活性剂、增塑剂等。近年的研究表明，辛基酚和壬基酚有雌激素样作用，会通过食物链等方式进入人体并可能导致儿童性早熟、潜在致癌或内分泌异常等。

目前，对于辛基酚和壬基酚，欧盟2003/53/EC指令中规定可能含有上述化合物及其衍生物的物质中其含量不得高于1000mg/L；而US EPA规定新鲜水中壬基酚不得超过6.6 μ g/L。本方法采用在线-双梯度液相色谱，实现了水体中痕量辛基酚和壬基酚的测定。

分析柱：Acclaim 120 \AA C18, 5 μ m 4.6mm \times 250mm
(P/N: 059149)

SPE柱：Acclaim 120 \AA C18, 3 μ m 4.6mm \times 50mm
(P/N: 059131)

流动相：左泵（分析）：A=乙腈；B=水
流速：0.8mL/min
右泵（萃取）：A=乙腈；B=水
流速：0.8mL/min

梯度见表5-18

柱温：30 $^{\circ}$ C

检测波长：223 nm

进样量：2.5mL

谱图见图5-36

表5-18 流动相及阀位置

时间 (min)	阀位置	左泵 (B%)	右泵 (B%)
0-5	6-1	20	50
5-30	1-2	20	50

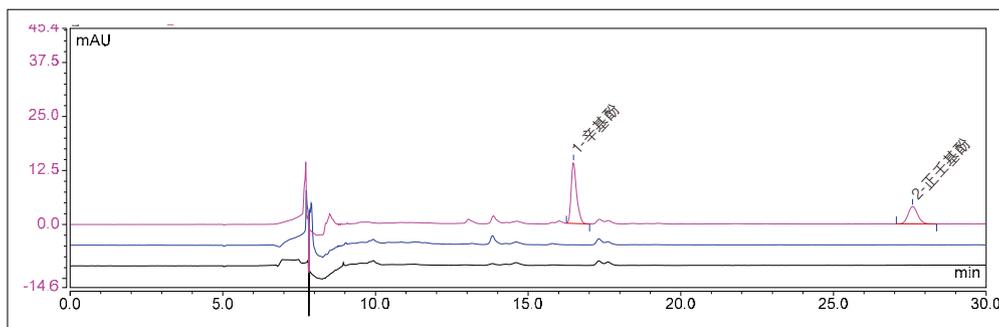


图5-36 自来水样品图谱
(黑色为空白，蓝色为样品，粉色为50 μ g/L加标样品)

5.3.16 双三元并联系统分析饮用水中的14种爆炸物 (HPLC-UV)

对于爆炸物的分析,之前最常用的方法是气相色谱,但是由于很多爆炸物具有热不稳定性或难挥发,这种情况下HPLC-UV方法成为一个非常好的解决方案。EPA 8330采用的既是此方法,采用两根色谱柱分析了14种常见的爆炸物(见图5-37)。

本方法采用双三元液相色谱系统的并联色谱功能,色谱柱则采用本公司的爆炸物分析专用柱Acclaim Explosives E1和E2,它们具有互补的选择性,能够对14种爆炸物达到完全基线分离,分析结果完全满足EPA 8330的要求,仪器连接见图5-38。

分析柱1: Acclaim Explosives E1, 5 μm
4.6mm \times 250mm (P/N: 064305)

分析柱2: Acclaim Explosives E2, 5 μm
4.6mm \times 250mm (P/N: 064309)

柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$

流速: 1 mL/min

流动相: E1: 57%水: 43%甲醇; E2: 52%水: 48%甲醇

进样量: 80 μL

谱图见图5-39

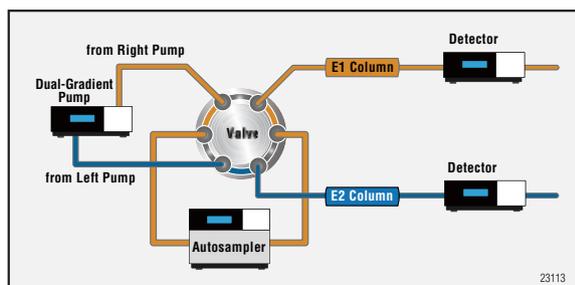
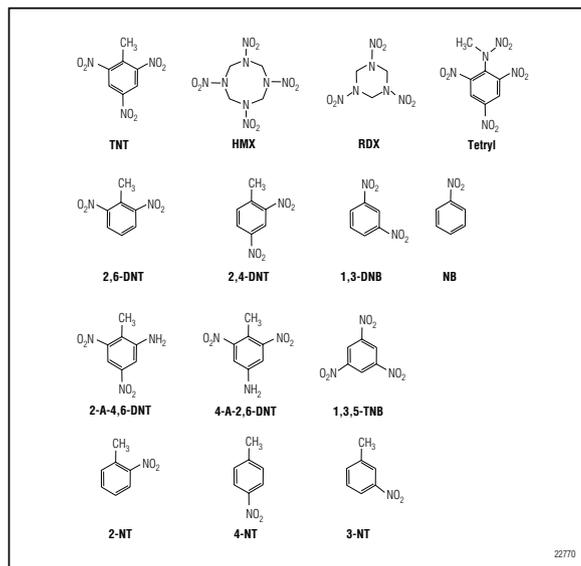


图5-38 仪器连接图



5-37 14种爆炸物结构示意图

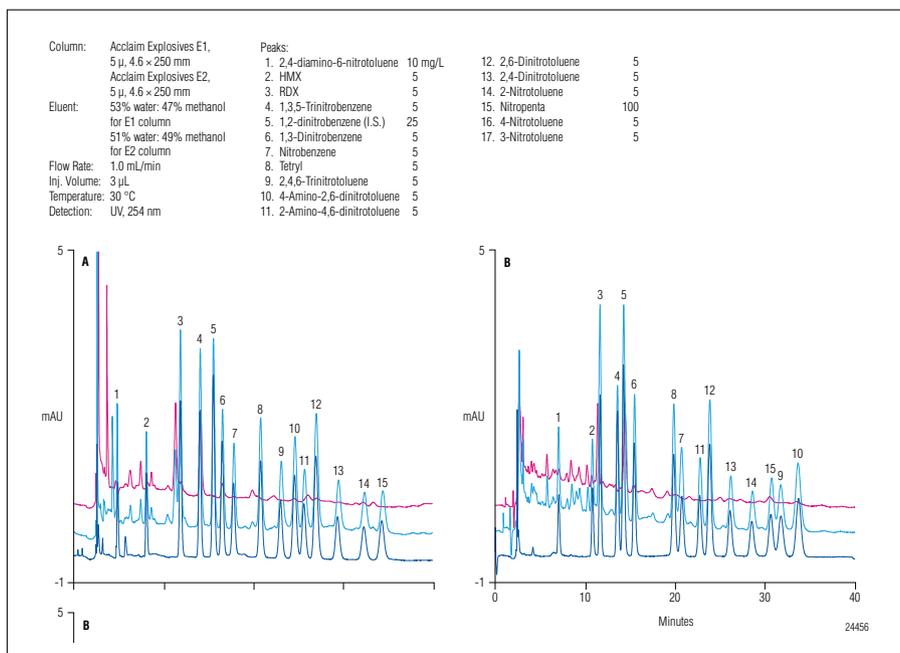


图5-39 自来水 (a)、自来水低浓度加标 (b) 和标准谱图 (c) (160 $\mu\text{g/L}$) (A) E1 columns (B) E2 columns

5.3.17 双三元柱后衍生测定饮用水中的N-甲基氨基甲酸酯 (HPLC-FLD)

N-甲基氨基甲酸酯类是一类杀虫剂，在农业上广泛使用。对于这类化合物，一般采用反相液相色谱法分析，但是常规的紫外检测器不能满足检测灵敏度和特异性的要求，因此，在这个方面柱后衍生加荧光检测则提供很好的方案。EPA531.2方法规定了柱后衍生测定地表水和地下水的方法准则。本方法在符合EPA531.2方法规定的前提下，采用氨基甲酸酯专用柱Acclaim® Carbamate色谱柱，能够实现11种氨基甲酸酯类化合物的快速分析。

分析柱：Acclaim® Carbamate, 3 μm 3.0 mm × 150 mm (P/N: 072926)

流动相：A：甲醇；B：水 梯度见表5-19

流速：0.90 mL/min

柱温：50 °C

进样量：250 μL

波长：223 nm

柱后衍生：Pickering PCX 5200 衍生装置 (Pickering Laboratories, Inc.)

试剂1：0.2% 氢氧化钠，反应温度100 °C

试剂2：OPA，反应温度室温

流速：0.3 mL/min

FLD：Ex 330 nm, Em 465 nm

谱图见图5-40和图5-41

表5-19 梯度淋洗条件

时间 (min)	A (%)	B (%)
-4	14	86
0	14	86
2	20	80
8	40	60
13.6	70	30
16	70	30

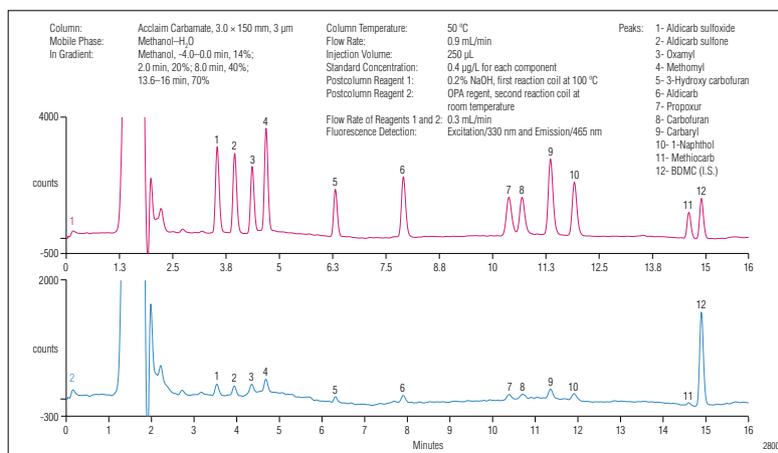


图5-40 EPA 531.2中规定的氨基甲酸酯标准谱图 A：0.8 μg/L B：0.05 μg/L

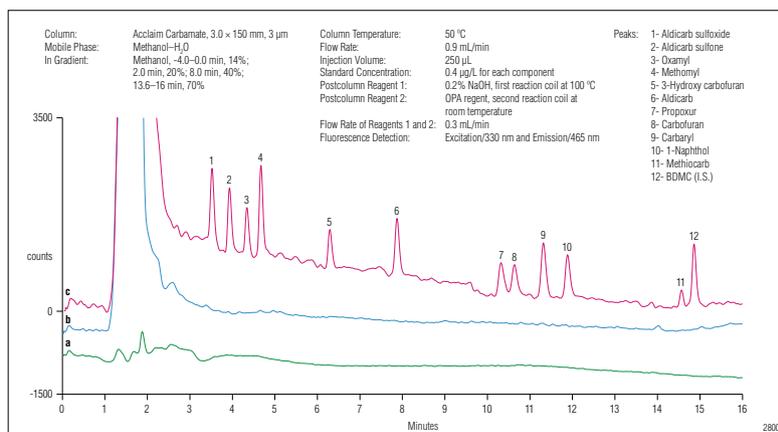


图5-41 样品谱图 a:去离子水；b：自来水；c：自来水加标 (0.4 μg/L)

5.4 常规液相在水质分析中的应用

5.4.1 地表水中氮芥水解物--乙醇胺的定量分析 (HPLC-MS/MS)

乙醇胺常用于抗肿瘤药物氮芥 (N1、HN2和HN3) 的生物和环境标志物。由于N1、HN2和HN3化学性质活泼、容易代谢且半衰期短等特点, 这类化合物不易于直接定量。每年全球至少有50万吨以上的乙醇胺生产出来, 并用于乳化剂、洗涤剂、杀菌剂和化妆品行业, 滥用使用乙醇胺势必会对环境造成不利的影 响。本方法对6种常见乙醇胺化合物进行了分析, 分析物见图5-42。

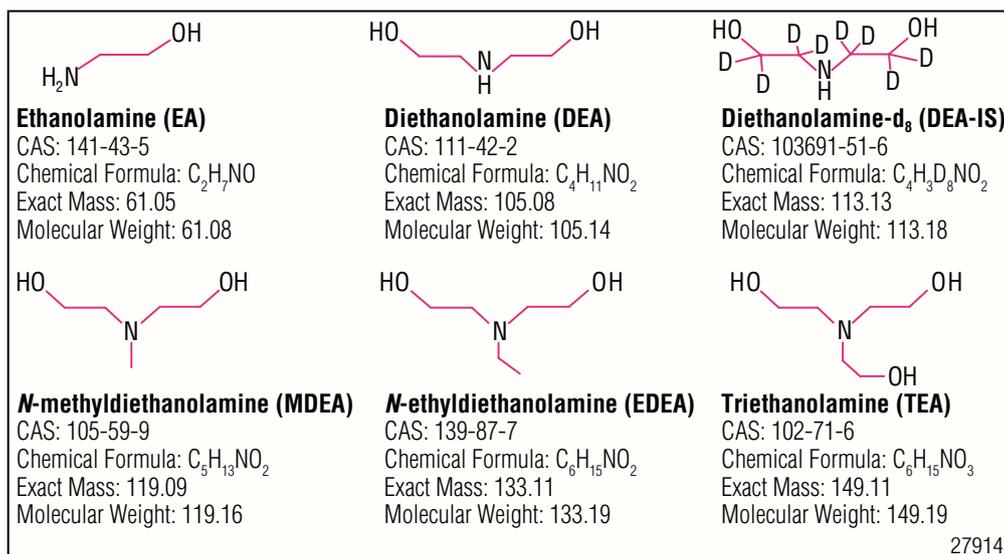


图5-42 分析物结构示意图

仪器: Ultimate 3000 RSLC系统

分析柱: Acclaim Trinity P1, $3\ \mu\text{m}\ 2.1\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$
(P/N: 071387)

流动相: 90%乙腈: 5%水: 5% 0.1 mol/L 甲酸铵 pH 3.7

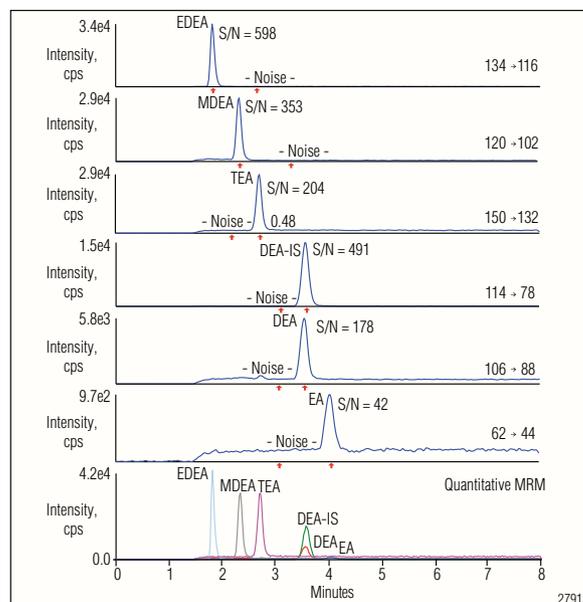
流速: 0.6 mL/min

柱温: 20°C

进样量: 20 μL

MS/MS: ESI ion source, Negative mode

谱图见图5-43



5-43 5种乙醇胺类标准谱图

5.4.2 海水中碘化物和碘酸盐的测定 (HPLC-UV)

碘是海水和海产品中自然存在的重要元素，日常饮食摄取中碘的形态主要为碘离子和碘酸盐，海水中的碘通过生物体的新陈代谢作用被富集，其中海带则是公认的富含碘的食品。缺碘会影响甲状腺功能，从而引发发育异常、神经损伤、甲状腺肿大乃至瘫痪。

仪器：Ultimate 3000系统

分析柱：Acclaim Mixed-Mode WAX-1, 5 μm
2.1 mm × 150 mm (P/N: 067084)

流动相：50%甲醇：50% 0.12 mol/L 磷酸二氢钠
(pH=3.00)

流速：0.20 mL/min

柱温：30℃

进样量：25 μL

波长：223 nm

谱图见图5-44

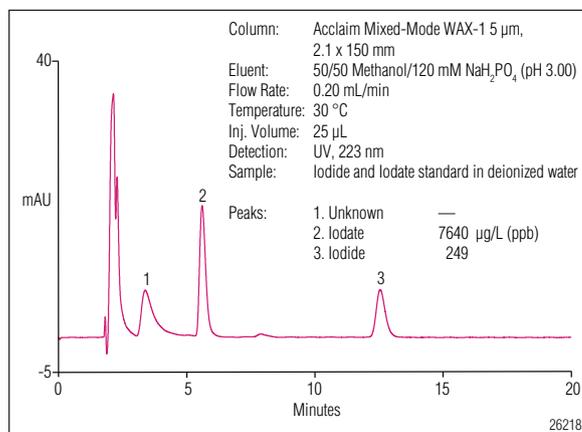


图5-44 去离子水中碘化物和碘酸根分离谱图

5.4.3 饮用水和污水中羰基化合物的测定 (HPLC-UV)

羰基化合物被广泛应用于化工和塑料制造工业，每年的消耗量巨大。但这类化合物会刺激研究、皮肤和呼吸道系统，且已被确定具有致突变和致癌作用。由于其用途广泛且消耗量巨大，在其相关工业区的空气及工业肥料中均存在大量的残留，且通过垃圾渗滤液等途径，对地下水及饮用水安全造成威胁。本方法同时符合EPA554和EPA8315的要求。

仪器：Ultimate 3000系统

分析柱：Zorbax® ODS, 5 μm 4.6 mm × 250 mm

流动相：A：乙腈；B：水 梯度见表5-20

流速：1.20 mL/min

柱温：30℃

进样量：20 μL

波长：360 nm

谱图见图5-45

表5-20 梯度淋洗条件

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	60	40
20	60	40
35	100	0
50	100	0

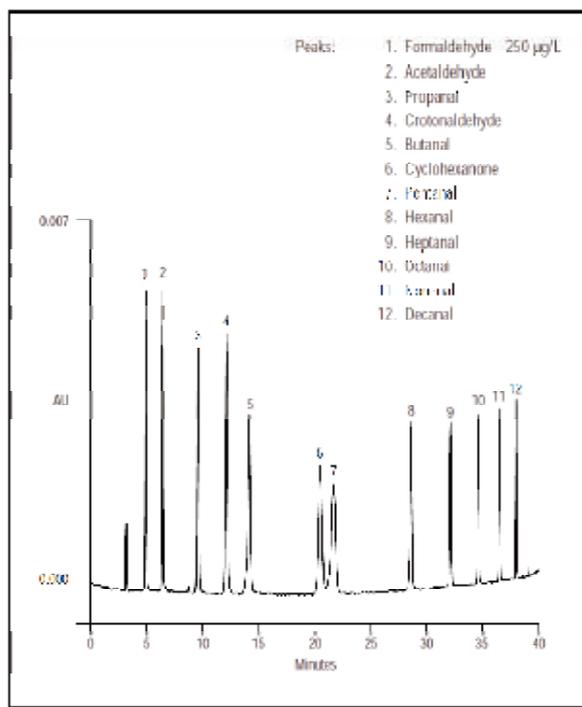


图5-45 12种羰基化合物标准

5.4.4 环境水体中全氟化合物的分析HPLC-MS/MS

以全氟辛酸羧酸（PFOA）和全氟辛酸磺酸（PFOS）为代表的全氟化合物（PFCs），在日用消费品和工业生产中广泛使用，并可通过各种途径大量进入环境。在全球各类环境介质以及生物体中已经普遍检测到了PFCs的存在，目前有关水环境中PFCs的分布及归趋研究，已经成为环境领域中亟待研究的课题。

分析柱：Acclaim C18，5 μ m 4.6 mm \times 150 mm
(P/N: 059148)

流动相：A: CH₃OH；B: 0.05 mol/L NH₄OAc

流速：1.0 mL/min

分析时间：15 min

进样量：10 μ L

MS/MS ESI ion source, negative mode

谱图见图5-46

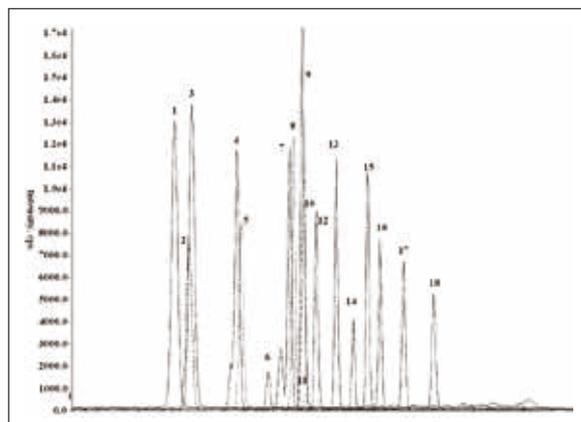


图5-46 全氟化合物标准谱图

1. PFBA 2. PFBS 3. PFPeA 4. PFHxS 5. PFHpA 6. PFOA 7. PFOS 8. PFNA 9. FOSA 10. FOUEA 11. POEA 12. PFDA 13. PFUnDA 14. PFDoDA 15. PFTrA 16. PFTA 17. PFTxA 18. PFTOA



赛默飞

全球科学服务领域的领导者

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC