

高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中的高氯酸盐

孙艺祯, 张格维, 随伟伟

连云港市自来水有限责任公司, 江苏 连云港 222000

摘要 : 高氯酸盐采用负离子模式进行电离, 通过多反应监测 (MRM) 模式对目标化合物进行测定。使用内标法定量, 高氯酸盐在线性范围内峰面积与质量浓度线性关系良好, 曲线线性相关系数 0.999 以上, 各校准点准确度, 精密度和回收率实验结果都比较好。

关键词 : 高效液相色谱; 饮用水; 高氯酸盐; 精密度

Determination Of Perchlorates In Drinking Water By High-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

Sun Yizhen, Zhang Gewei, Sui Weiwei

Lianyungang Municipal Water Supply Co., Ltd., Jiangsu, Lianyungang 222000

Abstract : Perchlorate is ionized using negative ion mode and the target compound is determined using multiple reaction monitoring (MRM) mode. The internal standard method was used for quantification, and the peak area of perchlorate showed a good linear relationship with mass concentration within the linear range. The linear correlation coefficient of the curve was above 0.999, and the accuracy, precision, and recovery rate of each calibration point were relatively good.

Keywords : high performance liquid chromatography; drinking water; perchlorate; precision

高氯酸盐是离子型化学污染物, 高氯酸盐主要来源于人工合成, 被广泛用于火箭燃料、烟花爆竹等领域, 也作为添加剂或者媒染剂用于其他工业。当环境中的高氯酸盐经过生态系统进入食物链, 逐级富集, 将会对农产品和食品安全构成威胁^[1]。高氯酸盐对人体的危害主要表现为抑制机体甲状腺对碘离子的吸收, 引起甲状腺激素和三碘甲状腺原氨酸合成量的减少, 干扰甲状腺正常功能、代谢和发育, 严重时对骨髓、肌肉组织产生病变影响, 诱发甲状腺癌, 危害人类的健康。

水是生命之源, 是生命的甘露, 是人类赖以生存和发展的重要物质资源之一。高氯酸盐作为一种水溶性强的持久性污染物, 不合理的使用将会污染地下水、地表水等水源, 影响饮用水的使用^[2]。

美国环境保护局规定生活饮用水中高氯酸盐的最大准许浓度为 1.0 微克 / 升; 欧洲食品安全局规定了高氯酸盐的每日最大摄入量为 0.3 微克 / 千克 BW / 天。我国 GB5749-2022《生活饮用水卫生标准》中规定了高氯酸盐的限值为 0.07 毫克 / 升。

高氯酸盐的分析方法主要有离子色谱法、液相色谱-串联质谱法和离子色谱-串联质谱法等。

一、实验方法

(一) 仪器

岛津 LCMS-8045. 具体配置为:

系统控制器: CBM-20A 脱气机; DGU-20A5R

输液泵: LC-30AD × 2 自动进样器: SIL-30AC

柱温箱: CTO-20AC 检测器: LCMS-8045

(二) 分析条件

液相条件:

色谱柱: Aclaim Trinity 3um 分析柱 (2.1 × 50mm)

流动相: A 相 -50mM 甲酸铵水溶液; B 相 - 乙腈

流速: 0.55mL/min

进样体积: 3 微升

柱温: 35°C

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 55%, 时间程序见

表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
2.00	Pumps	PumpBConc.	55
2.50	Pumps	PumpBConc.	90
3.00	Pumps	PumpBConc.	90
3.50	Pumps	PumpBConc.	55
5.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源: ESI, 负离子模式脱溶剂管温度: 200°C

离子源接口电压: -3.0kV 加热模块温度: 400°C

雾化气: 氮气 3.0L/min 接口温度: 300°C

干燥气: 氮气 10L/min 扫描模式: 多反应监测 (MRM)

加热气: 空气 10L/min MRM 参数: 见表 2

碰撞气: 氩气驻留时间: 60ms

* 作者简介: 孙艺祯, 1983 年 6 月, 性别女, 民族汉, 籍贯 (江苏省赣榆县), 本科学历, 工程师, 从事水质检测工作。

表2MRM参数

化合物名称	CASNO.	监测离子对	Q1pre(V)	CE	Q3pre(V)
高氯酸盐	7601-89-0	98.9>82.9 100.9>84.9	18	28	28
高氯酸盐- ¹⁸ O ₄		106.8>88.9	18	28	28

(三) 同位素内标溶液的配制

准确吸取适量高氯酸盐内标储备液，使用超纯水配制成高氯酸盐-¹⁸O₄浓度为10.0mg/L的同位素内标液。

(四) 标准系列的配制

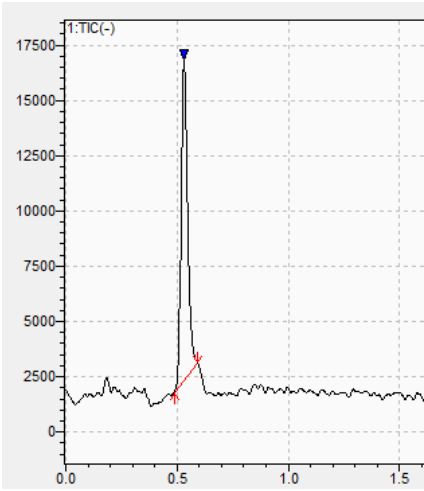
分别吸取高氯酸盐标准使用液，配制成质量浓度为0mg/L、0.002mg/L、0.005mg/L、0.010mg/L、0.020mg/L、0.050mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L的高氯酸盐标准工作溶液。各取1.00mL上述标准工作溶液于进样瓶中，分别加入5.0微升高氯酸盐内标使用液待测。

(五) 样品前处理方法

水样经0.22微米水相微孔滤膜过滤后，取1mL滤液于进样瓶，加入5.0微升高氯酸盐内标使用液（10.0mg/L）后，混匀，上LC-MS/MS分析。

二、结果

(一) 标准样品的MRM色谱图

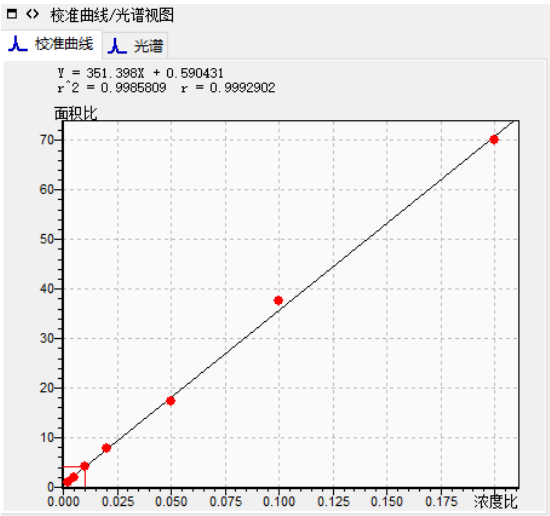


(二) 线性范围与检出限

将不同浓度的高氯酸盐标准工作溶液，按照1.2中的分析条件进行测定，使用内标法定量。以浓度比为横坐标，峰面积比纵坐标，绘制标准曲线如下图所示。所得校准曲线线性良好，线性方程及相关系数见表3。

表3标准曲线信息

高氯酸盐 标液浓度比 率（ug/L）	2.00	5.00	6.00	7.00	10.00	/	/
峰面积	6658	14735	32240	60329	238812	/	/
相关系数	0.9992						
线性方程	Y=351.398X+0.590431						



本次检出限试验参考GB/T23768-2009附录A进行，在空白中加入目标物，加入量为目标物检出限的2-5倍，平行测定7次，按照HJ168-2010规定MDL= $t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 进行计算， $t_{(n-1, 0.99)}=3.143$ ，经计算S=0.000577，结果如下表，测定下限按照4倍检出限计算，标准检出限为0.002mg/L，能满足小于等于标准中检出限和测定下限的结果，如表4所示：

表4检出限测试数据

物质	1	2	3	4	5	6	7	MDL (mg/L)	定量检出限 (mg/L)
高氯酸盐	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.0018	0.0072

结果说明：在空白中加入目标物高氯酸盐，按照方法进行检测后，测得值见上表，计算方法中该物质的检出限，根据HJ168-2020中的测定下限，将其检出限与标准检出限相比较实验检出限为0.0018mg/L，定量限为0.0072mg/L，标准中检出限为0.002mg/L，所以实验检出限及定量限比标准的检出限和定量限都小，符合标准要求。

(三) 精密度和准确度的测定

1.对样品检测，进行6次平行实验，检测结果如下：

样品（高氯酸盐）				
次数	峰面积	高氯酸盐结果（mg/L）	峰面积	高氯酸盐结果（mg/L）
1	21626	0.010	150068	0.073
2	22849	0.011	149651	0.072
3	21089	0.010	150257	0.071
4	23497	0.010	153139	0.073
5	20558	0.010	149910	0.073
6	21581	0.010	151518	0.074
检测平均值	/	0.010	/	0.073
标准偏差SD	0.00045		0.0011	
相对标准偏差RSD	4.5%		1.51%	
盲样测算值（μg/L）	16.67		42.33	
真值（μg/L）	15.0		45.0	
准确度	11.13%		5.93%	

结果说明：

准确度：本次试验中，盲样的标准值 15.0ug/L，实验室分析的结果为 16.67ug/L；另一盲样的标准值 45.0ug/L，实验室分析的结果为 42.33ug/L，在允许误差范围内，准确度符合要求。

精密度：本次试验中，对样品进行6次平行测定，相对标准偏差分别为 4.5%、1.51%，均符合国标要求应≤ 5%，精密度符合要求。

2. 回收率的测定（加标回收实验）

项目	加标量 (ug/L)	样品检测结果 (ug/L)	加标样品检测结果 (ug/L)	回收率 %
高氯酸盐	10.00	9.00	18.83	98.3
	20.00	9.00	32.17	115.85

综上所述，GB/T5750.9-2023《生活饮用水标准检验法》高氯酸盐的测定液相色谱串联质谱法方法均符合该标准要求，实验室能完成该项目分析。

三、讨论

随着工业化的进程，水源的污染问题日益严重，其中高氯酸盐作为一种常见的污染物，引起了广泛的关注。高氯酸盐是一种持久性的水溶性污染物，若不加以合理控制，易污染地下水、地表水等水源，进而威胁到人们的饮用水安全。高氯酸盐的危害性主要体现在对人体健康的潜在影响^[3]。研究表明，高氯酸盐能够干扰人体甲状腺对碘的吸收，从而抑制甲状腺素的合成与分泌，对人体生长发育有着不良影响，对于孕妇与儿童的不良影响更为显著^[4]。

当前，国内外对于高氯酸盐的检测方法主要包括液相色谱-质谱法、离子色谱法、分光光度法等。离子色谱法操作简单，但易受到其他共存离子的干扰，影响检测的准确性，而液相色谱-质谱法虽然具有较高的灵敏度和准确性，但成本较高，操作复杂，不利于大规模推广^[5]。因此，为了更好地保障人们的用水安全，需不断探索和研究更加高效、准确、经济的高氯酸盐检测方法。政府和社会各界也应加强对水源的保护和管理，减少高氯酸盐等污染物的排放，确保人们的饮用水安全^[6]。

高效液相色谱串联质谱法（HPLC-MS/MS）结合了高效液相色谱的高分离能力和质谱的高选择性、高灵敏度，使得对饮用水中微量高氯酸盐的准确测定成为可能。高效液相色谱的分离能力使得复杂样品中的高氯酸盐得以有效分离，在实验过程中，选择合适的色谱柱与流动相，可以实现对高氯酸盐的特异性保留和分离，从而避免了其他杂质的干扰^[7]。梯度洗脱技术的应用进一步提高了分离效果，使得测定结果更加准确可靠。质谱技术的引入大大提高了测定的灵敏度和选择性。质谱仪通过离子化、质量分析和检测等步骤，可以对分离后的高氯酸盐进行精确测定。负离子多反应监测模式的应用使得对高氯酸盐的测定更加准确，降低了误报率。内标法的使用进一步提高了测定的准确性和可靠性，使得测定结果更加可信^[8]。

在本实验中，在空白样品中加入已知量的高氯酸盐，按照预定的方法进行检测，可测得高氯酸盐在饮用水中的浓度，实验过

程中要求确保实验条件的稳定性与重复性，增强实验结果的可信度。检出限（LOD）即分析方法能够可靠地检测出样品中目标化合物的最低浓度。定量限（LOQ）则是指分析方法能够准确测定样品中目标化合物浓度的最低水平，检出限（LOD）与定量限（LOQ）能够评估分析方法的灵敏度与准确性^[9]。根据 HJ168-2020 标准，在实验中，测得的检出限为 0.0018mg/L，定量限为 0.0072mg/L。与标准中的检出限 0.002mg/L 相比，实验检出限更低，说明实验方法具有更高的灵敏度。实验定量限也低于标准定量限，表明该方法在定量测定方面也具有优势。因此，可得出结论，该实验采用的高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中的高氯酸盐符合标准要求，并且在实际应用中具有更好的性能，有助于确保饮用水质量的监测，保障公众健康^[10]。

高效液相色谱串联质谱法在测定饮用水中的高氯酸盐时表现出了良好的准确度与精密度。准确度是测量结果与真实值之间的接近程度。在本次试验中，有两个盲样用于检验方法的准确度。第一个盲样的标准值是 15.0ug/L，而实验室分析的结果是 16.67ug/L；第二个盲样的标准值是 45.0ug/L，实验室分析的结果是 42.33ug/L。两个结果都在允许的误差范围内，该方法准确度符合要求。精密度是多次测量结果的接近程度，用相对标准偏差（RSD）予以表示。对样品进行了 6 次平行测定，得到的相对标准偏差分别为 4.5%、1.51%，均小于国标要求的 5%，因此该方法精密度符合要求。

因此可见，在饮用水中高氯酸盐测量中，使用高效液相色谱串联质谱法符合相关要求，具有较强的推广意义，可用于生活饮用水的质量监测，更好地保障民众饮水安全。

参考文献：

[1]王丽娟. 离子色谱法测定生活饮用水中氯酸盐和亚氯酸盐的研究综述 [J]. 食品安全导刊, 2024,(06):154-156.

[2]尤妍, 丁仙林, 李炜鑫. 大体积进样-离子色谱法同时测定饮用水中 4 种卤乙酸和亚氯酸盐含量 [J]. 实验室检测, 2024,2(02):18-22.

[3]刘军, 谢南容. 离子色谱法测定生活饮用水中亚氯酸盐和氯酸盐的改进 [J]. 实验与检验医学, 2023,41(04):425-427+444.

[4]邢德舟, 许可清. 离子色谱法测定生活饮用水中氯酸盐和亚氯酸盐 [J]. 微量元素与健康研究, 2023,40(06):60-61.

[5]游咏妍. 抑制型电导检测离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐 [J]. 化学分析计量, 2023,32(05):47-50.

[6]胡涛, 于晖, 彭文芳, 等. 江西省居民日常食用蔬菜中氯酸盐和高氯酸盐污染调查 [J]. 现代预防医学, 2022,49(20):3698-3701.

[7]王娟, 刘文静, 王新潮, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定环境样品中高氯酸盐和氯酸盐的含量 [J]. 质量安全与检验检测, 2022,32(01):12-16.

[8]邱凤梅, 方力, 邵诚杰. 液相色谱-串联质谱法检测生活饮用水中氯酸盐、溴酸盐和亚氯酸盐 [J]. 中国卫生检验杂志, 2022,32(01):23-26.

[9]侯媛, 杨晓瑜, 张雪怡, 等. 利用阳离子化生物质炭去除水中高氯酸盐的综合实验设计 [J]. 实验技术与管理, 2021,38(12):38-42.

[10]张文婷, 刘丽青, 周浩德, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中高氯酸盐和氯酸盐 [J]. 药物分析杂志, 2020,40(12):2230-2235.