

# 高效液相色谱 - 串联质谱法测定饮用水中的高氯酸盐和氯酸盐残留

LCMSMS-670

**摘要：**建立了一种使用岛津三重四极杆液质联用系统同时测定饮用水中高氯酸盐和氯酸盐残留量的方法。高氯酸盐和氯酸盐在优化后的色谱及质谱条件下，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。结果表明：使用内标法定量，高氯酸盐和氯酸盐在各自线性范围内峰面积与其质量浓度线性关系良好，所得校准曲线线性相关系数均在 0.999 以上，各校准点准确度分别在 95.8% ~ 104.8% 和 90.1% ~ 107.6% 之间，且精密度和回收率实验结果良好。

**关键词：**三重四极杆质谱 饮用水 高氯酸盐 氯酸盐

水是生命之源，是人类赖以生存和发展的重要物质资源之一，因此获得安全饮用水是人类生存的基本需求。高氯酸盐是一种持久性环境污染物，不合理的使用及处理将导致其迁移到地下水、地表水等水源，从而在饮用水中形成残留。氯酸盐是消毒过程中产生的副产物，通过饮用水进入人体，阻碍甲状腺吸收碘，还能破坏红血球，影响血液运输氧气的功能，进而导致人体内环境紊乱。欧洲食品安全局 (EFSA) 设定了高氯酸盐和氯酸盐的每日最大摄入量为 0.3 和 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  体重 / 天。我国 GB 5749-2022 《生活饮用水卫生标准》

中规定了高氯酸盐和氯酸盐的限量分别为 0.07 mg/L 和 0.7 mg/L。

关于高氯酸盐和氯酸盐的分析方法主要有分光光度法、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。本文基于岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用技术，建立了同时检测生活饮用水中高氯酸盐和氯酸盐的方法。该方法样品前处理过程简单，分析速度快，且准确度高，可用于饮用水中高氯酸盐和氯酸盐的监控。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A      脱气机：DGU-20A<sub>5R</sub>  
输液泵：LC-30AD×2      自动进样器：SIL-30AC  
柱温箱：CTO-20AC      检测器：LCMS-8045  
色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.96

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：TRINITYP 离子交换柱 (50 mm x 2.1 mm I.D., 3  $\mu\text{m}$ )

流动相：A 相 -50 mM 甲酸铵水溶液； B 相 - 乙腈

流速：0.55 mL/min

进样体积：3  $\mu\text{L}$

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	Pump B Conc.	55
2.50	Pumps	Pump B Conc.	90
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
3.50	Pumps	Pump B Conc.	55
5.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子化模式：ESI，负离子模式

接口温度：300°C

接口电压：-3.0 kV

加热气：空气 10 L/min

雾化气流速：氮气 3.0 L/min

干燥气流速：氮气 10 L/min

加热模块温度：400°C

碰撞气：氩气 270 kPa

脱溶剂管温度：200°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

MRM 参数：见表 2

驻留时间：60 ms

表 2 MRM 参数

化合物名称	英文名称	CAS No.	监测离子对	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
高氯酸盐	Sodiumperchlorate	7601-89-0	99.0>83.0*	18	28	28
			101.0>85.0	18	28	28
高氯酸盐 - <sup>18</sup> O <sub>4</sub>	Sodiumperchlorate-- <sup>18</sup> O <sub>4</sub>	-	107.0>89.0	18	28	28
氯酸盐	Sodiumchlorate	7775-09-9	83.0>67.0*	14	28	22
			85.0>69	14	28	22
氯酸盐 - <sup>18</sup> O <sub>3</sub>	Sodiumchlorate - <sup>18</sup> O <sub>3</sub>	-	89.0>71.0	14	24	22

注：\* 表示定量离子对

## 1.3 混合同位素内标溶液的配制

分别准确量取适量高氯酸盐 -<sup>18</sup>O<sub>4</sub> 和氯酸盐 -<sup>18</sup>O<sub>3</sub> 储备液，使用超纯水配制成高氯酸盐 -<sup>18</sup>O<sub>4</sub>、氯酸盐 -<sup>18</sup>O<sub>3</sub> 浓度分别为 200 ng/mL、1500 ng/mL 的混合同位素内标液。

## 1.4 混合标准溶液的配制

分别准确量取高氯酸盐和氯酸盐混合标准中间液适量，再加入混合同位素内标液，使用甲酸铵甲醇溶液（20 mmol/L 甲酸铵 / 甲醇 = 1/2 ; v/v）配制混合标准工作溶液，其中高氯酸盐浓度分别为 1、2.5、5、10、25、50、100 ng/mL，氯酸盐浓度分别为 2、5、10、20、50、100、200 ng/mL，各混合标准工作溶液中含有两种同位素内标高氯酸盐 -<sup>18</sup>O<sub>4</sub> 和氯酸盐 -<sup>18</sup>O<sub>3</sub> 浓度分别为 2 ng/mL、15 ng/mL。

## 1.5 样品前处理方法

参考市场监管总局发布的食品补充检验方法《BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》。准确移取 1.0 mL 饮用水样，加入适量混合同位素内标液，涡旋混匀，再经 0.22 μm 水相微孔滤膜过滤后，上机进行 LC-MS/MS 分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

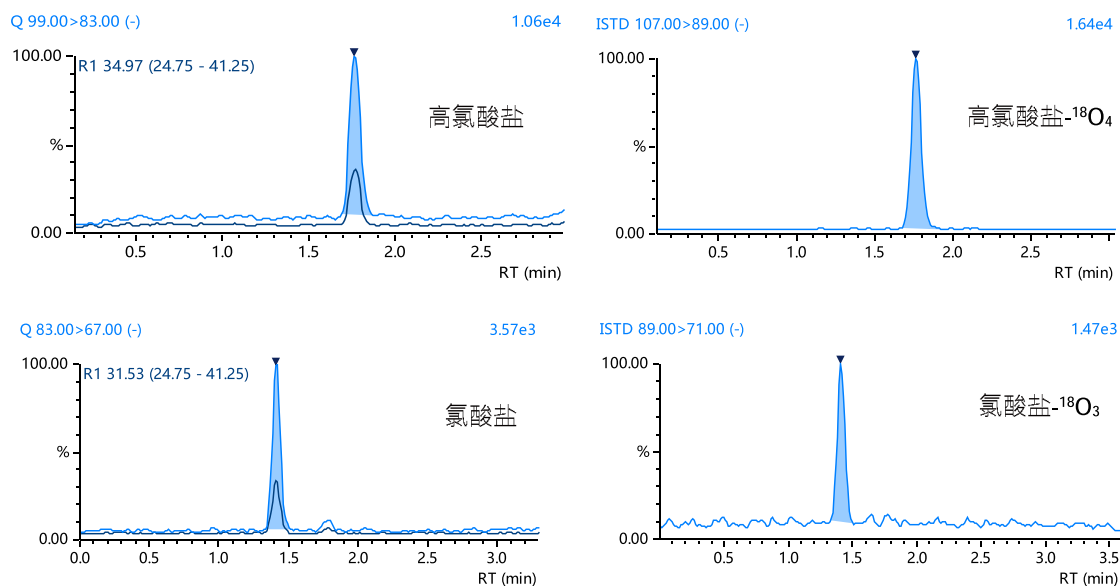


图 1 高氯酸盐 (5 ng/mL) 和氯酸盐 (50 ng/mL) 的 MRM 图谱

### 2.2 线性范围与检出限

将不同浓度的高氯酸盐和氯酸盐混合标准工作液，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，峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线如图 2 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

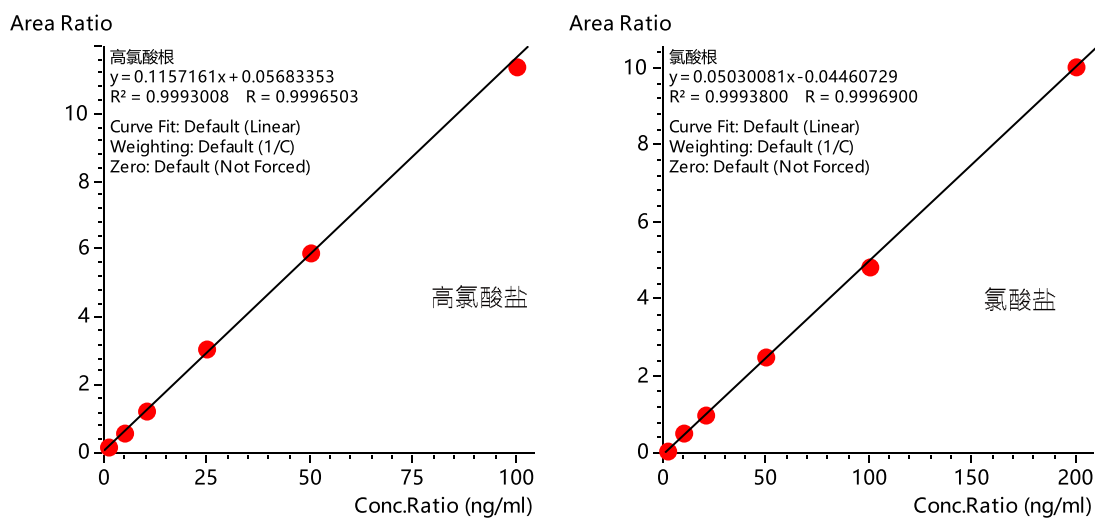


图 2 高氯酸盐和氯酸盐的校准曲线

表 3 标准曲线与检出限信息

化合物名称	校准曲线	r	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	检出限 (ng/mL)
高氯酸盐	$Y=0.1157X+0.0568$	0.9996	1~100	95.8~104.8	0.3
氯酸盐	$Y=0.0530X-0.0446$	0.9996	2~200	90.1~107.6	0.7

### 2.3 精密度实验

对不同浓度的高氯酸盐和氯酸盐混合标准工作液连续测定 6 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示: 不同浓度样品溶液中高氯酸盐和氯酸盐的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.09% ~ 0.31% 和 1.91% ~ 5.14% 之间, 显示仪器精密度良好。

表 4 保留时间 (R. T.) 和峰面积 (Area) 重复性结果 (n=6)

名称	Conc.( ng/mL)	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)
高氯酸盐	5	0.21	3.93
	10	0.16	3.55
	25	0.09	1.91
氯酸盐	10	0.31	5.14
	20	0.27	3.68
	50	0.11	3.34

### 2.4 加标回收率实验

准确量取空白水样, 加入少量高氯酸盐和氯酸盐的标准储备液, 使得高氯酸盐的加标浓度分别为 2.5  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$  和 10  $\mu\text{g/L}$ , 氯酸盐的加标浓度分别为 5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  和 20  $\mu\text{g/L}$ 。加标水样经过前处理后, 测定高氯酸盐和氯酸盐的加标回收率, 加标回收率结果见表 5。

表 5 高氯酸盐和氯酸盐的加标回收率结果 (n=3)

名称	加标水平 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 %
高氯酸盐	2.5	99.3
	5	100.1
	10	100.4
氯酸盐	5	98.1
	10	96.8
	20	102.1

## ■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用同时测定饮用水中高氯酸盐和氯酸盐残留量的方法。使用内标法定量, 高氯酸盐和氯酸盐在各自线性范围内峰面积与其质量浓度线性关系良好, 所得校准曲线线性相关系数均在 0.999 以上, 各校准点准确度分别在 95.8% ~ 104.8% 和 90.1% ~ 107.6% 之间, 且精密度和回收率实验结果良好。方法学结果表明, 该方法操作简便, 分析速度快, 且准确度高, 可用于饮用水中高氯酸盐和氯酸盐残留量的快速测定。

岛津应用云

