

# Application News

## No. C173

LC/MS

### 使用 LC-MS/MS 法分析自来水中的高氯酸盐

高氯酸盐是一种在自然界中天然存在的化学物质。在矿物质中,已经发现有高氯酸盐的存在。该物质能在大气中通过光化学反应生成,而且其水溶性较高,可在水中解离成高氯酸根离子稳定存在。研究发现,人体如果摄入大量高氯酸盐,则可能导致甲状腺功能降低,进而对健康造成不良影响。

由于难以通过自来水净化处理除去高氯酸盐,因此日本国内于 2009 年将高氯酸作为水质标准相关检测项目,并于 2011 年将其水质标准的目标值设为 0.025 mg/L。

#### ■ 使用阴离子交换柱进行分析的示例

使用表 1 中的离子交换柱,对浓度为目标值十分之一的 0.0025 mg/L 高氯酸盐标准溶液进行分析,得到 MRM 色谱图如图 1 所示,对 0.001 ~ 0.025 mg/L 浓度范围做校准曲线,所得校准曲线如图 2 所示。

此外,对自来水中的浓度较高的氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子等的混合标准溶液进行分析,所得 MRM 色谱图如图 3 所示。由图 3 可知,高氯酸盐能够与上述离子很好地分离。

表 1 分析条件①

Column	: Shim-pack™ IC-A3(S) (150 mm L. × 2.0 mm I.D., Shimadzu)
Mobile phases	: A) 25 mmol/L Ammonium acetate-water B) Acetonitrile A/B=80/20 (vol/vol)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 10 μL
Probe voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100 °C
Block heater temp.	: 300 °C
Interface temp.	: 100 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: $m/z$ 99.10>82.95

2018 年,美国环境保护署将 Method 331 法作为高氯酸盐分析的标准方法,该方法使用 LC/ESI/MS 液质法,但在日本尚未确定高氯酸盐的标准分析方法。

岛津公司已在应用文集 No.C85 “非抑制型 IC-LC/MS 法分析高氯酸盐”一文中介绍了使用单四极杆 LC/MS 进行的高氯酸盐的分析实例。本次我们将为大家介绍使用三重四极杆质谱 LCMS-8050 对自来水中的高氯酸盐进行高灵敏度分析,并介绍一种基于反相色谱柱的分析方法。

H. Horiike

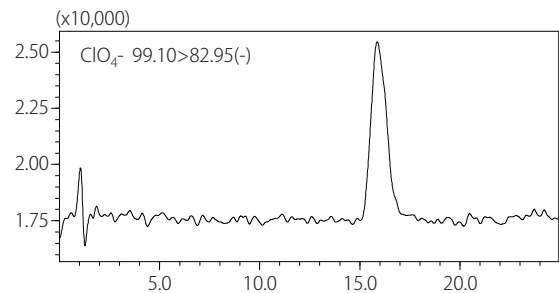


图 1 高氯酸盐的 MRM 色谱图 (0.0025 mg/L 标准溶液)

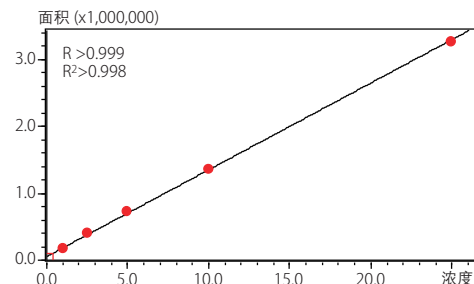
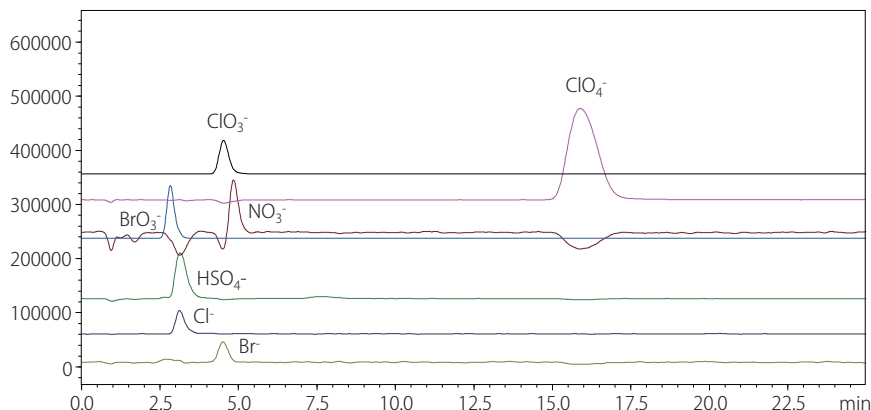


图 2 高氯酸盐的校准曲线 (0.001 ~ 0.025 mg/L)



$\text{ClO}_4^-$	MRM	$m/z$	99.10>82.95
$\text{ClO}_3^-$	MRM	$m/z$	82.90>66.90
$\text{BrO}_3^-$	MRM	$m/z$	129.00>112.95
$\text{NO}_3^-$	SIM	$m/z$	62.00
$\text{HSO}_4^-$	SIM	$m/z$	97.00
$\text{Cl}^-$	SIM	$m/z$	35.00
$\text{Br}^-$	SIM	$m/z$	78.90

图 3 阴离子混合标准溶液的 MRM 和 SIM 色谱图 (有调整比例)

## ■ 使用反相柱的分析实例

使用表 2 的分析条件, 对浓度为目标值十分之一的 0.0025 mg/L 高氯酸盐标准溶液进行分析, 得到 MRM 色谱图如图 4 所示, 对 0.001 ~ 0.050 mg/L 浓度范围做校准曲线, 所得校准曲线如图 5 所示。

由于高氯酸根离子是一种疏水性相对较高的离子, 因此在反相柱中也能有较稳定的保留时间(约 6.3 min)。相反地, 其他阴离子则在反相柱中的保留较弱, 能够与高氯酸根离子有很好的分离, 如图 6 所示。

表 2 分析条件②

Column	: CAPCELL PAK C18 MGIII (150 mm L. × 3.0 mm I.D., SHISEIDO)
Mobile phases	: A) 0.05 % formic acid-water B) Acetonitrile A/B=80/20 (vol/vol)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temp.	: 35 °C
Injection volume	: 2 μL
Probe voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100 °C
Block heater temp.	: 300 °C
Interface temp.	: 100 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: Perchlorate $m/z$ 99.10>82.95

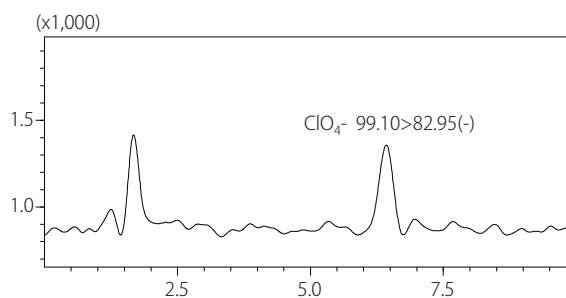


图 4 高氯酸盐的 MRM 色谱图 (0.0025 mg/L 标准溶液)

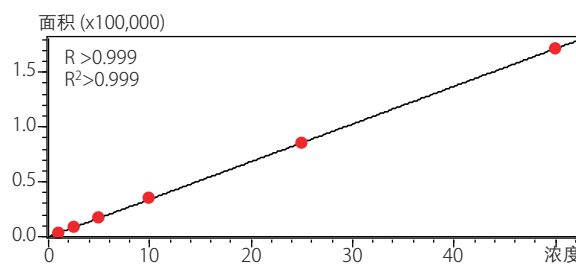


图 5 高氯酸盐的校准曲线 (0.001 ~ 0.050 mg/L)

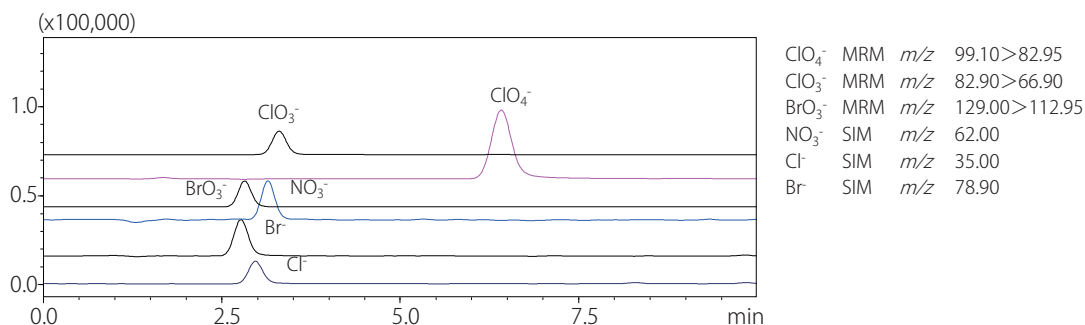


图 6 阴离子混合标准溶液的 MRM 和 SIM 色谱图 (有调整比例)

## ■ 自来水加标回收率试验

将高氯酸盐添加至一定量的自来水(取自神奈川县内)中, 使其浓度分别为水质标准值 0.025 mg/L 及其十分之一的 0.0025 mg/L 并分别根据分析条件①和分析条件②进行上机测试, 所得高氯酸盐的 MRM 色谱图分别如图 7 和图 8 所示。计算添加到自来水中的样品的回收率以及精密度实验结果如表 3 所示。两种分析方法均取得了较好的结果。

表 3 自来水的添加回收试验的结果 (n=6)

分析条件		自来水添加浓度	自来水添加浓度
		0.0025 mg/L	0.025 mg/L
① 离子交换	准确度 (%)	105.0	86.7
	中间精密度 (%RSD)	2.40	1.69
② 反相	准确度 (%)	98.7	103.9
	中间精密度 (%RSD)	4.08	2.37

Shim-pack 是岛津制作所株式会社的注册商标, 其他公司名称、产品名称、服务标志和 Logo 可能会在本文中出现。此外, 本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。

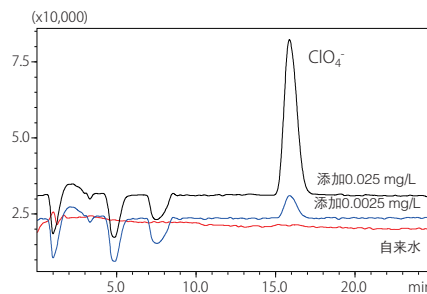


图 7 添加了高氯酸盐的自来水的 MRM 色谱图 (分析条件①)

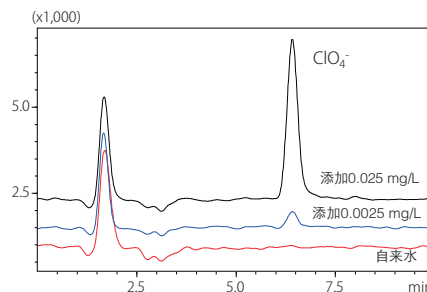


图 8 添加了高氯酸盐的自来水的 MRM 色谱图 (分析条件②)



岛津企业管理(中国)有限公司  
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2018 年 5 月