

# 液相色谱-串联质谱法测定饮用水中的卤氧化物

余婷婷\*, 张莉, 万旭刚, 王会霞, 朱晓玲, 范志勇

(湖北省食品质量安全监督检验研究院, 武汉 432700)

**摘要:** **目的** 建立一种液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)同时检测饮用水中3种卤氧化物(高氯酸盐、氯酸盐及溴酸盐)的分析方法。**方法** 水样直接经0.22 μm水系滤膜过滤, 采用100 mmol/L乙酸铵(A)和乙腈(B)作为流动相进行等度洗脱, 经IC-Pak™ Anion HR色谱柱分离, 质谱(ESI-)采用多离子检测模式(MRM)对3种卤氧化物的定量离子和定性离子进行监测。**结果** 本方法在6 min内即完成3种目标化合物的分离分析。高氯酸盐及溴酸盐在0.5~50 μg/L浓度范围内线性良好、氯酸盐在0.5~100 μg/L浓度范围内线性良好( $r \geq 0.999$ )。添加浓度为0.5、10.0、50.0 μg/L, 实验结果表明高氯酸盐、氯酸盐及溴酸盐的回收率可达84.8%~101.4%, 相对标准偏差均小于10.0% ( $n=6$ )。高氯酸盐、氯酸盐及溴酸盐的检出限分别为0.1、0.2、0.2 μg/L。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适合测定饮用水中高氯酸盐、氯酸盐及溴酸盐的同时测定。

**关键词:** 液相色谱-串联质谱法; 卤氧化物; 高氯酸盐; 氯酸盐; 溴酸盐

## Determination of oxyhalides in drinking water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YU Ting-Ting\*, ZHANG Li, WAN Xu-Gang, WANG Hui-Xia, ZHU Xiao-Ling, FAN Zhi-Rong

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 432700, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of 3 kinds of oxyhalides (perchlorate, chlorate and bromate) in drinking water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Methods** Water samples were directly filtered with 0.22 μm hydrophilic filter membrane, and then the 3 kinds of oxyhalides in the water samples were separated on an IC-Pak™ Anion HR column using an isocratic elution program of 100 mmol/L ammonium acetate solution (A) and acetonitrile (B). Using LC-MS/MS (ESI-) with multiple reactions monitoring (MRM), identification of the 3 kinds of oxyhalides was performed based upon the intensities of fragments. **Results** The 3 kinds of oxyhalides were separated and detected within 6 min. Perchlorate and bromate had good linear relationships in the range of 0.5~50 μg/L, and chlorate in the range of 0.5~100 μg/L ( $r \geq 0.999$ ). The recoveries were ranged from 84.8% to 101.4% for the 3 kinds of oxyhalides with 3 spiked levels of 0.5, 10, 50 μg/L. The relative standard deviations (RSDs) were less than 10.0% ( $n=6$ ), and the limits of detection for perchlorate, chlorate and bromate were 0.1, 0.2, 0.2 μg/L, respectively. **Conclusion** The proposed method is rapid, accurate and sensitive, which is suitable for the simultaneous determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water.

**KEY WORDS:** liquid chromatography-tandem mass spectrometry; oxyhalides; perchlorate; chlorate; bromate

\*通讯作者: 余婷婷, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测与质谱分析。E-mail: cugytt@163.com

\*Corresponding author: YU Ting-Ting, Ph.D, Engineer, Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 432700, China. E-mail: cugytt@163.com

## 1 引言

获得安全饮用水是人类生存的基本需求, 饮用水中的卤氧化物(oxyhalides)如高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐等已成为现阶段水质安全关注的焦点问题之一。2015年, 欧盟发布了关于监测高氯酸盐的第(EU)2015/682号委员会建议案。高氯酸盐被广泛应用于如火箭固体推进剂、烟火生产、皮革加工及化工制造等领域<sup>[1,2]</sup>, 是一种持久性的有毒无机物质, 极易迁移到水体, 危害主要表现为对甲状腺碘吸收的抑制, 从而影响人体正常的新陈代谢, 孕妇及儿童对此尤为敏感<sup>[3-6]</sup>。欧盟在高度关注高氯酸盐的同时, 也持续关注氯酸盐。氯酸盐以  $\text{ClO}_3^-$  离子的形式与  $\text{I}^-$  竞争, 对甲状腺的正常代谢功能存在威胁<sup>[7]</sup>。氯酸盐普遍存在于人类活动中, 最常见的用途是消毒剂。溴酸盐是一种伴随消毒过程而产生的有害副产物, 被国际癌症研究机构认定为 2B 级潜在致癌物。目前, 欧盟、美国和中国对饮用水中的溴酸盐制定限值为  $10 \mu\text{g/L}$ <sup>[8-12]</sup>。

近年来, 应用于高氯酸盐、氯酸盐及溴酸盐的测定方法主要有离子色谱法、液相色谱法、离子色谱或液相色谱与质谱联用技术等<sup>[13-18]</sup>。美国环保署(USEPA)的污染物监测法规中将高氯酸盐列为一级监测指标, 并制订了水中高氯酸盐含量  $1 \mu\text{g/L}$  的初期公共健康目标<sup>[19]</sup>, 追求检测方法灵敏度和低浓度范围内定性定量的准确性已成为必然。液相色谱与质谱联用, 尤其是液相色谱-串联质谱法能够在较短周期内完成多种待测物的同时分析, 保证灵敏度的同时, 抗干扰能力强, 定性定量更为准确。

本研究建立了易推广的卤氧化物液相色谱-串联质谱检测方法, 与现有的方法相比, 该方法分析周期较短, 可同时检测 3 种卤氧化物, 兼具高效、灵敏和准确的特点, 能够为饮用水水质安全监测提供有效的技术支撑。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

4500 液相色谱-串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); 十万分之一分析天平(德国 Sartorius 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司);  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤膜(德国 MEMBRANA 公司); 乙酸铵(质谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司)。

溴酸钾标准品(99.8%, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 氯酸钠标准品(99%, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 高氯酸钠标准溶液( $\text{ClO}_4^-$  浓度为  $1000.0 \text{ mg/L}$ , 上海安谱公司)。

### 2.2 标准溶液的配制

溴酸钾标准储备溶液:  $1000.0 \text{ mg/L}$ (以  $\text{BrO}_3^-$  计)。准确称取  $167.0 \text{ mg}$  的溴酸钾标准品, 少量水溶解, 置于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水定容至刻度。氯酸钠标准储备溶液:  $1000.0$

$\text{mg/L}$ (以  $\text{ClO}_3^-$  计)。准确称取  $106.4 \text{ mg}$  的氯酸钠标准品, 少量水溶解, 置于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水定容至刻度。 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$  的混合标准中间溶液:  $1.0 \text{ mg/L}$ : 分别移取  $100 \mu\text{L}$  氯酸钠标准储备溶液、 $100 \mu\text{L}$  溴酸钾标准储备溶液和  $100 \mu\text{L}$  高氯酸钠标准溶液, 置于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水定容至刻度, 配制成  $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$  的混合标准中间溶液。

### 2.3 样品净化

水样直接经  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤膜过滤后供液相色谱-串联质谱检测, 外标法定量。样品待测物浓度较高时, 将样品定量稀释至标准工作曲线的浓度范围内。

### 2.4 仪器条件

(1) 液相色谱条件: IC-Pak<sup>TM</sup> Anion HR 色谱柱( $4.6 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ ,  $6 \mu\text{m}$ ); 流动相 A 为  $100 \text{ mmol/L}$  乙酸铵溶液, 流动相 B 为乙腈; 等度洗脱程序:  $0 \sim 6 \text{ min}$ ,  $40\% \text{ A} + 60\% \text{ B}$ ; 流速:  $0.7 \text{ mL/min}$ ; 进样体积:  $10 \mu\text{L}$ ; 柱温:  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) 质谱条件: 电喷雾离子源(electronic spray ion, ESI); 负离子扫描; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 气帘气(CUR):  $276 \text{ kPa}$  ( $40 \text{ Psi}$ ); 雾化气(GS1):  $414 \text{ kPa}$  ( $60 \text{ Psi}$ ); 辅助加热气(GS2):  $448 \text{ kPa}$  ( $65 \text{ Psi}$ ); 碰撞气(CAD): Medium。气帘气、雾化气、辅助加热气、碰撞气均为氮气。电喷雾电压(IS):  $-1000 \text{ V}$ ; 离子源温度(TEM):  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 3 结果与分析

### 3.1 质谱及色谱条件优化

将  $1.0 \text{ mg/L}$  的混合标准中间溶液配制成浓度为  $50 \mu\text{g/L}$  的标准使用溶液, 不接色谱柱, 使用两通连接液相色谱与质谱, 首先在负离子模式下进行全扫描, 确定化合物的分子离子, 将分子离子作为母离子, 给予一定的碰撞能量和碰撞气体, 全扫描二级离子, 定量离子和定性离子要选取丰度较强、干扰较小的子离子, 组建 MRM 离子对, 再优化去簇电压(declustering potential, DP)、碰撞能量(collision energy, CE)等参数。溴酸盐( $\text{BrO}_3^-$ )、氯酸盐( $\text{ClO}_3^-$ )和高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )的质谱参数见表 1。如表 1 所示,  $\text{ClO}_4^-$  以  $98.9(^{35}\text{ClO}_4^-) > 82.9$  作为定量离子对,  $100.9(^{37}\text{ClO}_4^-) > 84.9$  作为定性离子对;  $\text{ClO}_3^-$  以  $82.9(^{35}\text{ClO}_3^-) > 66.9$  作为定量离子对,  $84.9(^{37}\text{ClO}_3^-) > 68.9$  作为定性离子对;  $\text{BrO}_3^-$  以  $126.9(^{79}\text{BrO}_3^-) > 110.8$  作为定量离子对,  $128.9(^{81}\text{BrO}_3^-) > 112.8$  作为定性离子对。

在优化的质谱条件下, 测定混合标准溶液, 优化色谱条件。IC-Pak<sup>TM</sup> Anion HR 色谱柱为阴离子交换柱, 需使用较高的盐溶液作为流动相来保证待测阴离子的分离富集。对于 ESI 源, 流动相中不挥发的盐分会产生严重的离子抑制效应, 因此选用易挥发的乙酸铵作为流动相中添加的盐

分。经研究发现, 40% 100 mmol/L 乙酸铵溶液和 60%乙腈作为流动相, 流速为 0.7 mL/min 时, 6 min 即可完成分析, MRM 图谱见图 1。

处理, 检测结果如图 2 所示。空白实验结果表明, 检测过程没有显著的本底干扰。但由于目标检测物来源较多, 为避免实际样品的检测受到污染, 所使用的器皿最终均须采用超纯水洗涤。

### 3.2 空白实验

以超纯水作为空白样品, 按上述样品处理流程进行

表 1 溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的质谱参数  
Table 1 Parameters of bromate, chlorate and perchlorate for mass spectrometry

编号	化合物	离子对	母离子 ( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	去簇电压 DP (V)	碰撞能量 CE (eV)	驻留时间 (ms)
1	溴酸盐	定性离子	126.9	110.8	-50	-32	200
		定量离子	128.9	112.8	-50	-32	200
2	氯酸盐	定性离子	82.9	66.9	-50	-29	200
		定量离子	84.9	68.9	-50	-29	200
3	高氯酸盐	定性离子	98.9	82.9	-50	-35	100
		定量离子	100.9	84.9	-50	-35	100

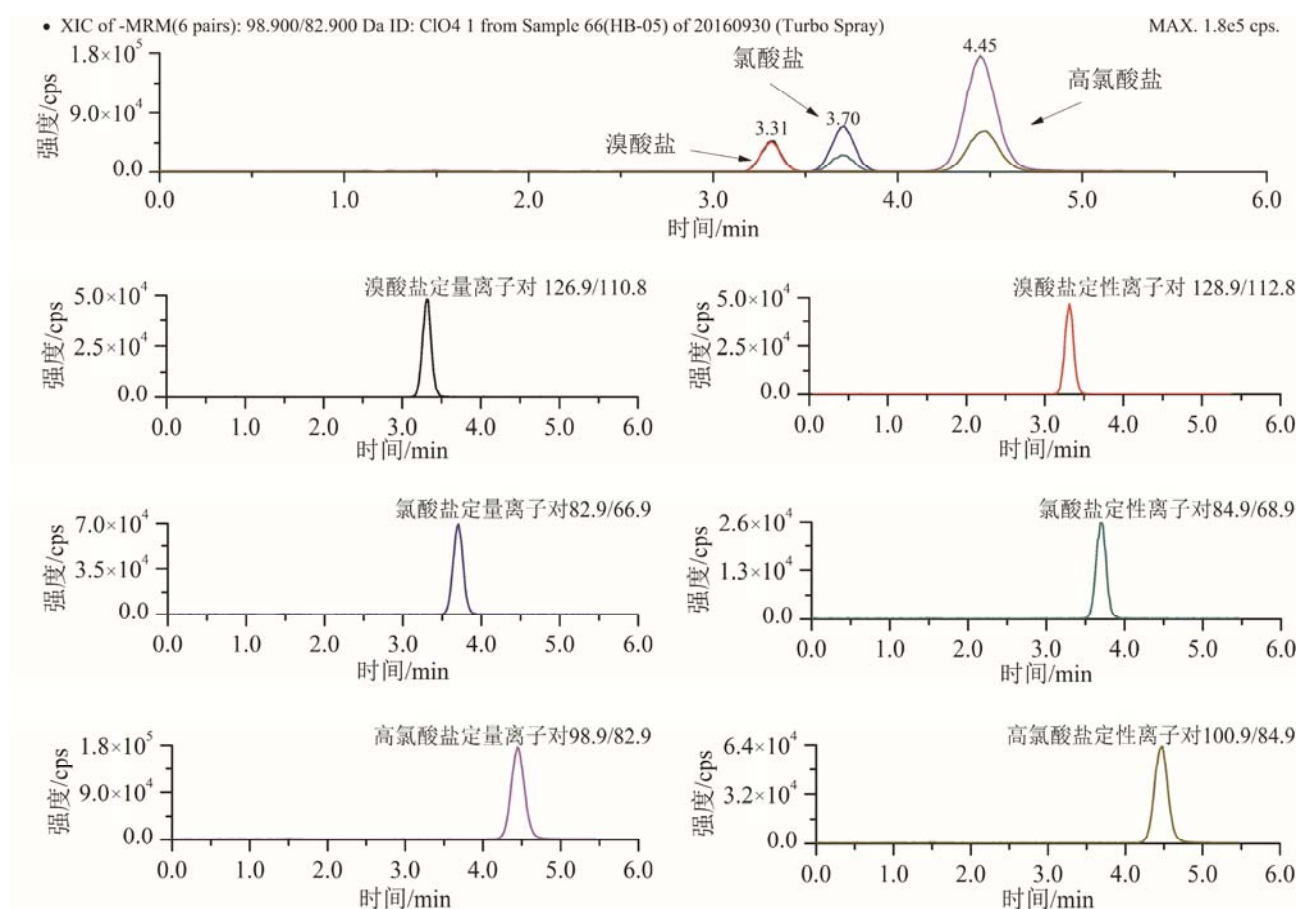


图 1 色谱图及各组分的 MRM 图  
Fig. 1 MRM chromatograms of analytes

### 3.3 方法的线性范围及检出限

将配制的系列标准溶液经液相色谱-串联质谱进样分析,以目标化合物浓度  $X(\mu\text{g/L})$  为横坐标,目标化合物对应的峰面积比  $Y$  为纵坐标,绘制标准曲线。如图 3 所示,高氯酸盐及溴酸盐在  $0.5\sim 50\ \mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好、氯酸盐在  $0.5\sim 100\ \mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好。以 3 倍信噪比计算方法,溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的检出限分别为  $0.2$ 、 $0.2$  和  $0.1\ \mu\text{g/L}$ 。

### 3.4 方法的回收率及精密度

向未检出上述目标物的水样中添加一定量的标准溶液,得到目标物浓度分别为  $0.5$ 、 $10.0$  和  $50.0\ \mu\text{g/L}$ ,每个浓度 6 份平行样品,样品按上述方法进行处理和检测。如表 2 所示,溴酸盐、氯酸盐及高氯酸盐的平均加标回收率为  $84.8\%\sim 101.4\%$ ,相对标准偏差(RSD)均小于  $10\%$ 。

### 3.5 实际样品测定

依托建立的检测方法,对 272 批次市售瓶(桶)装饮用

水进行了检测,包括 129 批次饮用纯净水、43 批次天然矿泉水及 100 批次其他饮用水。实际水样的检测图谱如图 4 所示,各监测离子对目标峰附近没有出现干扰峰,该法对实际样品具有很好的适用性。经检测发现,高氯酸盐在饮用纯净水、天然矿泉水及其他饮用水中的检出率分别为  $77.5\%$ 、 $55.8\%$  和  $46.0\%$ ;氯酸盐在饮用纯净水、天然矿泉水及其他饮用水中的检出率分别为  $34.1\%$ 、 $60.5\%$  和  $65.0\%$ ;溴酸盐在饮用纯净水、天然矿泉水及其他饮用水中的检出率分别为  $13.2\%$ 、 $72.1\%$  和  $73\%$ 。市售瓶(桶)装饮用水中高氯酸盐的含量为  $0.1\sim 19.0\ \mu\text{g/L}$ ,氯酸盐的含量为  $0.2\sim 62.2\ \mu\text{g/L}$ ,溴酸盐的含量为  $0.2\sim 82.7\ \mu\text{g/L}$ ,其中部分天然矿泉水溴酸盐含量超标。饮用水中卤氧化物的含量分布规律与样品生产的水源来源及处理工艺关系密切,应用该方法进行检测积累数据为针对性风险监测和新的安全限量的制定工作提供实践支持。

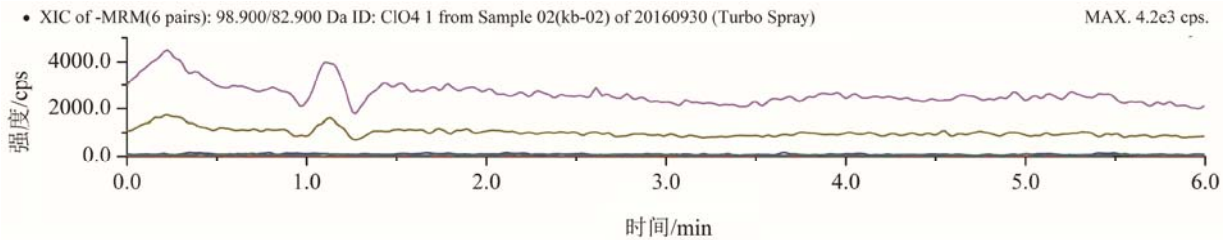


图 2 空白样品的 MRM 图

Fig. 2 MRM chromatogram of blank sample

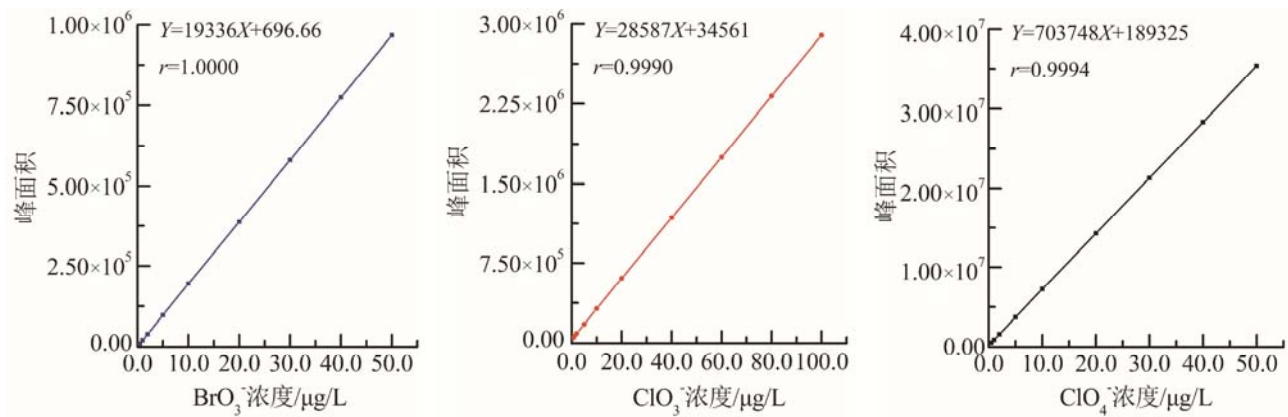


图 3 溴酸盐( $\text{BrO}_3^-$ )、氯酸盐( $\text{ClO}_3^-$ )和高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )的标准曲线图

Fig. 3 Standard curves of bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ), chlorate ( $\text{ClO}_3^-$ ) and perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ )

表 2 各组分的回收率与相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 2 Spiked recoveries and relative standard deviations of analytes ( $n=6$ )

组份名称	0.5 $\mu\text{g/L}$		10.0 $\mu\text{g/L}$		50.0 $\mu\text{g/L}$	
	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
溴酸盐	97.2	6.8	99.5	2.1	100.0	3.3
氯酸盐	99.0	2.8	99.6	3.1	96.6	2.6
高氯酸盐	84.8	9.3	101.4	6.4	96.1	5.3

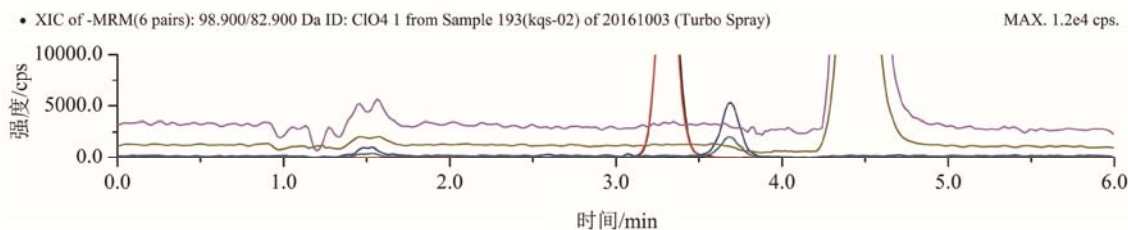


图 4 实际水样的 MRM 图

Fig. 4 MRM chromatogram of actual water samples

## 4 结 论

本研究建立了以 IC-Pak<sup>TM</sup> Anion HR(4.6 mm $\times$ 75 mm, 6  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱作为分析柱, 以乙酸铵溶液-乙腈为流动相, 直接进样分析饮用水中卤氧化物的液相色谱-串联质谱法, 可以对饮用水中的溴酸盐、氯酸盐及高氯酸盐同时进行检测。通过优化色谱及质谱条件, 有效提高了饮用水中溴酸盐、氯酸盐及高氯酸盐的检测灵敏度。该法分析测试卤氧化物更为高效, 定性定量准确, 检出限和线性范围等指标均满足实际水样的检测要求, 可为饮用水中卤氧化物的检验和监测提供重要的技术支持。

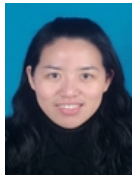
### 参考文献

- [1] 陈桂葵, 孟凡静, 骆世明, 等. 高氯酸盐环境行为与生态毒理研究进展 [J]. 生态环境, 2008, 17(6): 2503-2510.  
Chen GK, Meng FJ, Luo SM, *et al.* Research advance in environmental behavior and ecotoxicological effects of perchlorate [J]. Ecol Environ, 2008, 17(6): 2503-2510.
- [2] Motzer WE. Perchlorate: problems, detection, and solutions [J]. Environ Forens, 2001, 2(4): 301-311.
- [3] Blount BC, Pirkle JL, Osterloh JD, *et al.* Urinary perchlorate and thyroid hormone levels in adolescent and adult men and women living in the United States [J]. Environ Health Perspect, 2006, 114(12): 1865-1871.
- [4] Chamley G. Perchlorate: Overview of risks and regulation [J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(7): 2307-2315.
- [5] 于佳, 唐玄月, 刘家仁. 高氯酸盐对人体健康影响的研究进展 [J]. 环境与健康, 2008, 25(7): 648-650.  
Yu J, Tang XY, Liu JR. Research advance in effect of perchlorate on human health [J]. J Environ Health, 2008, 25(7): 648-650.
- [6] Steinmaus C, Pearl M, Kharrazi M, *et al.* Thyroid hormones and moderate exposure to perchlorate during pregnancy in women in southern California [J]. Environ Health Perspect, 2016, 124(6): 861-867.
- [7] Hooth MJ, Deangelo AB, George MH, *et al.* Subchronic sodium chlorate exposure in drinking water results in a concentration-dependent increase in rat thyroid follicular cell hyperplasia [J]. Toxicol Pathol, 2001, 29(2): 250-259.
- [8] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].  
GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [9] GB 8537-2008 饮用天然矿泉水[S].  
GB 8537-2008 Drinking natural mineral water [S].
- [10] GB 19298-2014 食品安全国家标准 包装饮用水[S].  
GB 19298-2014 National food safety standard-Packaged drinking water [S].
- [11] EU-Council Directive 98/83/EC. 1998 Council directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption [S].
- [12] Snyder SA, Vanderford BJ, Rexing DJ. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(12): 4586-4593.
- [13] 王会霞. 离子色谱法测定水中亚氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐 [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(19): 3250-3252.  
Wang HX. Determination of chlorite, chlorate and perchlorate in water by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(19): 3250-3252.
- [14] 刘贞, 崔艳, 胡志军, 等. 柱前衍生化高效液相色谱法(HPLC)测定水中微量溴酸盐含量 [J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(1): 27-30.  
Liu Z, Cui Y, Hu ZJ, *et al.* Determination of trace bromate in water by precolumn derivation-high performance liquid chromatography [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2012, 2(1): 27-30.
- [15] 林立, 陈玉红, 王海波. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法联用测定饮料中的溴形态 [J]. 食品科学, 2010, 31(12): 226-228.  
Lin L, Chen YH, Wang HB. Determination of existing forms of bromine in beverage by IC-ICP-MS [J]. Food Sci, 2010, 31(12): 226-228.

- [16] 黄先亮, 辜世伟, 刘蓉, 等. HPLC-ICP-MS 法测定包装饮用水中溴酸盐含量[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(2): 84-85.  
Huang XL, Gu SW, Liu R, *et al.* Determination of  $\text{BrO}_3^-$  in packing drinking water by HPLC-ICP-MS [J]. Food Ferment Technol, 2016, 52(2): 84-85.
- [17] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 离子色谱-质谱联用测定瓶装水中的高氯酸盐和溴酸盐[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 544-546.  
Zhang P, Shi YL, Cai YZ, *et al.* The determination of perchlorate and bromate in bottled-water by ion chromatography-electro spray tandem mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2007, 26(4): 544-546.
- [18] 王骏, 胡梅, 张卉, 等. 液相色谱-质谱测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 244-246.  
Wang J, Hu M, Zhang H, *et al.* Determination of bromate and perchlorate in drinking water by HPLC-MS [J]. Food Sci, 2010, 31(10): 244-246.
- [19] Rebecca R. Perchlorate regulation faces further delay [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(9): 166A-167A .

(责任编辑: 杨翠娜)

### 作者简介



余婷婷, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测与质谱分析。  
E-mail: cugytt@163.com