

离子色谱-串联质谱法测定生活饮用水中的 高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐

孙文闪, 诸俊杰, 董叶菁, 钟寒辉*, 刘强欣, 闻佳钰, 沈雄雅

(绿城农科检测技术有限公司, 杭州 310051)

摘要: **目的** 建立离子色谱-串联质谱法同时测定生活饮用水中高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐含量的分析方法。**方法** 选用大容量、亲水性 IonPacAS-20 阴离子交换柱为分析柱对高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐进行分离, 以淋洗液自动发生器在线产生 KOH 为淋洗液进行洗脱。采用外接水模式, 串联质谱进行检测。采用电喷雾离子源负离子模式和多反应监测测定, 外标法定量。**结果** 高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的线性范围分别为 0.04~20.00 $\mu\text{g/L}$, 0.02~10.00 $\mu\text{g/L}$, 0.04~20.00 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 $r^2 > 0.999$, 检出限分别为 0.02、0.01 和 0.02 $\mu\text{g/L}$, 定量限分别为 0.04、0.02 和 0.04 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率在 90.0%~98.8%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于 8.0%。**结论** 该方法简便、可靠、稳定、灵敏度高, 可用于生活饮用水中高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐含量的快速测定与确认。

关键词: 离子色谱-串联质谱法; 生活饮用水; 高氯酸盐; 氯酸盐; 溴酸盐

Determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water by ion chromatography- tandem mass spectrometry

SUN Wen-Shan, ZHU Jun-Jie, DONG Ye-Qing, ZHONG Han-Hui*, LIU Qiang-Xin,
WEN Jia-Yu, SHEN Xiong-Ya

(Greentown Agricultural Testing Technology Co. Ltd, Hangzhou 310051, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water by ion chromatography-electrospray tandem mass spectrometry (IC-MS/MS). **Methods** Perchlorate, chlorate and bromate were separated on a highcapacity, hydrophile IonPacAS-20 analysis column by elution with KOH eluent generated from an eluent generator cartridge (EGC). External water mode and tandem mass spectrometry were used for detection. Multiple reaction monitoring mode and negative ion mode of electrospray ion were carried out for determination and quantitative determination was performed by the external standards. **Results** The calibration curves of perchlorate, chlorate and bromate were linear in the ranges of 0.04~20.00, 0.02~10.00, 0.04~20.00 $\mu\text{g/L}$, respectively, with correlation coefficient r^2 more than 0.999. The limit of detection of perchlorate, chlorate and bromate were 0.02, 0.01, 0.02 $\mu\text{g/L}$, and the limits of quantitation were 0.04, 0.02, 0.04 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recoveries of perchlorate, chlorate and bromate were in the range of 90.0%~98.8%, with relative standard deviation (RSD) less than 8.0%. **Conclusion** This method is simple, reliable, stable, sensitive and can be

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1602800)

Fund: Supported by National Key Research and Development Program Funding (2018YFC1602800)

*通讯作者: 钟寒辉, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析检测。E-mail: 233245005@qq.com

*Corresponding author: ZHONG Han-Hui, Engineer, Greentown Agricultural Testing Technology Co. Ltd, No.688, Bin an Road, Binjiang District, Hangzhou 310051, China. E-mail: 233245005@qq.com

used for the determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water.

KEY WORDS: ion chromatography-tandem mass spectrometry; drinking water; perchlorate; chlorate; bromate

1 引言

水是生命之源,获得安全饮用水是人类生存的基本需求。高氯酸盐是一种普遍潜在的有害污染物^[1,2],能够抑制碘的吸收,削弱甲状腺功能,导致人体新陈代谢功能紊乱,影响胎儿和婴儿神经中枢的正常生长和发育。高氯酸盐水溶性强,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。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 $1.0\mu\text{g/L}$ ^[3]。氯酸盐是消毒过程中产生的副产物,通过饮用水进入人体,会阻碍甲状腺吸收碘,还能破坏红血球,从而影响血液运输氧气的功能,造成矿物质流失,导致内环境紊乱,我国GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[4]中规定了氯酸盐限量为 0.7 mg/L 。溴酸盐是一种强氧化剂,生活饮用水在臭氧消毒过程中,可能会产生溴酸盐,过量摄入会损害人的中枢神经^[5]、血液及肾脏,已被国际癌症研究机构定为2B级潜在致癌物^[6],GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中规定了溴酸盐限量为 0.01 mg/L 。鉴于氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐危害的严重性,建立一种快速准确测定生活饮用水中高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的方法显得非常重要。

目前国内外高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的检测方法有:离子色谱法^[7,8],离子色谱-电感耦合等离子体质谱法^[9],离子色谱-质谱法^[10-14]和液相色谱-质谱法^[15-17]等。离子色谱法对测定的目标物只能依靠保留时间定性,并且灵敏度有限,要达到 $\mu\text{g/L}$ 的检出限,通常进样体积为 1 mL ,会导致色谱峰拖尾,且高含量的其他离子可能对测定结果产生干扰;采用液相色谱-质谱法测定时,常规的色谱柱上无保留,峰型较宽,且拖尾现象严重,进而需要在流动相中加入高浓度盐来保持一定的峰型,导致对离子源的污染和离子通道堵塞;采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱法联用时,离子色谱和电感耦合等离子体质谱连接难度较大,不便于推广;采用离子色谱-质谱法用来分析阴离子时,流动相进入质谱前先经抑制器,可去除大量离子,减少对离子源的污染。本研究采用离子色谱-串联质谱法同时测定高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐,方法操作简单、能够对生活饮用水中高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐进行快速的定性定量,对保障人民食品安全具有一定的意义。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

ABSCIEX QTRAP5500 质谱仪(美国 AB 公司);

Thermo AQUION 离子色谱仪、离子色谱柱 IonPacAS20 型分析柱($250\text{ mm}\times 2\text{ mm}$)和保护柱($50\text{ mm}\times 2\text{ mm}$)、离子色谱柱 IonPacAS-9($250\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$)和保护柱($50\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$)、离子色谱柱 IonPac AS-16($250\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$)和保护柱($50\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$)、AERS500 阴离子抑制器(2 mm , 外接水模式)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Milli-Q 型超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐标准溶液(1000 mg/L , 中国标准物质研究中心); 实验用水为一级水。

包装饮用水,超市随机购买 13 份包装饮用水;空白纯水,由娃哈哈纯净水通过 Milli-Q 型超纯水仪二次净化得到。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

取水样过 $0.22\ \mu\text{m}$ 的水溶性滤膜至进样瓶,待上机测定。

2.2.2 标准溶液的制备

先将氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐标准溶液稀释到 1 mg/L ,再取适当的体积分别配制高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的标准工作溶液分别为 0.04 、 0.10 、 0.20 、 0.40 、 1.00 、 2.00 、 10.00 、 $20.00\ \mu\text{g/L}$ 、 0.02 、 0.05 、 0.10 、 0.20 、 0.50 、 1.00 、 5.00 、 $10.00\ \mu\text{g/L}$ 以及 0.04 、 0.10 、 0.20 、 0.40 、 1.00 、 2.00 、 10.00 、 $20.00\ \mu\text{g/L}$

2.2.3 色谱条件

35 mmol/L 氢氧化钾(KOH)淋洗液由淋洗液自动发生器自动在线产生,等度淋洗。分别比较 3 种离子色谱柱的分离效果:离子色谱柱 IonPacAS-20($2.0\text{ mm}\times 250\text{ mm}\times 2.6\ \mu\text{m}$),淋洗液流速: 0.35 mL/min ;柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$,进样体积 $25\ \mu\text{L}$;离子色谱柱 IonPacAS-9($250\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$),淋洗液流速: 0.5 mL/min ;柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$,进样体积 $25\ \mu\text{L}$;离子色谱柱 IonPac AS-16($250\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}$),淋洗液流速: 0.5 mL/min ;柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$,进样体积 $25\ \mu\text{L}$ 。

2.2.4 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(electrospray ion, ESI),负离子模式;离子源温度: $550\text{ }^\circ\text{C}$;喷雾电压: -4500 V ;气帘气流量: 40.0 psi ;碰撞气:中速;喷雾气流量: 60.0 psi ;辅助加热气流量: 60.0 psi ;测定方式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM);其他质谱参数见表 1。

2.2.5 标准曲线绘制

将配制好的标准溶液按照条件进样,测定其峰面积,并以峰面积为纵坐标(Y),相应的浓度为横坐标(X),绘制标准曲线。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化

高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐为强阴离子盐类, 在水中主要以酸根的形式存在, 适合采用负离子模式测定, 于是在 ESI 源负离子模式下对高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐用针泵连续进样, 先进行一级扫描, 确定母离子, 然后再对母离子进行二级扫描, 确定子离子, 再对去簇电压 (declustering potential, DP)、碰撞电压 (collision potential, CE) 进行优化, 得到最佳的质谱条件见表 1, 最后对喷雾电压、离子源温度、鞘气流速、辅助气流速等离子源参数进行优化, 得到最佳的离子源条件。

3.2 色谱柱和流动相的选择

本研究比较了 IonPac AS20, IonPac AS9 和 IonPac AS163 款阴离子色谱柱对高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的分离效果, 发现 IonPac AS20 能够对高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐实现完全的基线分离, 并且峰型尖锐对称, 因此选择 IonPac AS20 作为分析柱。阴离子交换柱常用淋洗液为氢氧化钾溶液和碳酸钠/碳酸氢钠溶液, 碳酸钠/碳酸氢钠溶液需要现配现用, 每次配制的浓度会有一定的差异, 影响保留时间的重复性, 而氢氧化钾溶液可以在线产生, 浓度

稳定, 操作简单, 因此选择 KOH 溶液作为淋洗液。经过条件优化发现: 当 KOH 的浓度为 35 mmol/L, 流速为 0.35 mL/min, 进样分析高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐分离良好, 且峰型尖锐对称, 色谱图如图 1 所示。

3.3 方法的线性范围、检出限、定量限

在 2.2.3-2.2.4 仪器条件下进样分析, 高氯酸盐在 0.04~20.00 $\mu\text{g/L}$, 氯酸盐在 0.02~10.00 $\mu\text{g/L}$, 溴酸盐在 0.04~20.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的有良好的线性关系, 线性方程分别为 $Y=24706X+4206.8$, $Y=450608X-1187.6$, $Y=28501X+3801.3$ 相关系数 r^2 分别为 0.9997, 0.9998, 0.9996。以 3 倍的信噪比作为检出限, 10 倍信噪比作为定量限, 得到高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐检出限分别为 0.02、0.01、0.02 $\mu\text{g/L}$, 定量限分别为 0.04、0.02、0.04 $\mu\text{g/L}$ 。该方法中高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐具有较好的线性关系和较高的灵敏度。

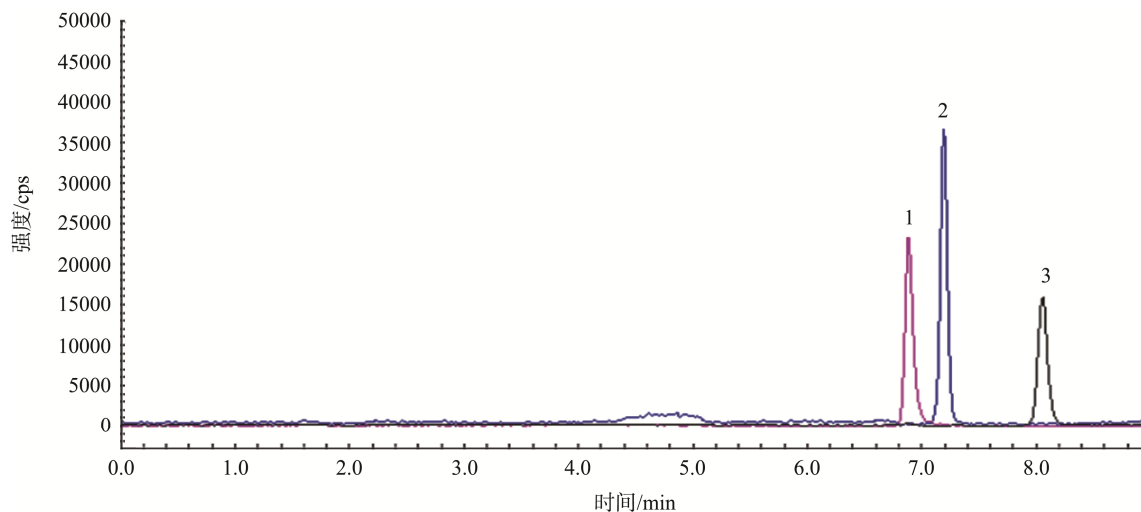
3.4 方法的准确度与精密度

分别以低、中、高 3 个浓度水平进行回收率实验, 同一浓度水平, 进行 6 次平行实验, 计算 3 种物质的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD), 结果见表 2。高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的回收率在 90.0%~98.8% 之间, 回收率的结果比较理想, 方法的准确度高, 精密度 RSD 值小于 8.0%, 表明方法的稳定性好。

表 1 高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的质谱条件参数
Table 1 Mass spectrometry conditions of perchlorate, chlorate and bromate

化合物	离子对	去簇电压/V	碰撞能量/V
氯酸盐	82.9/66.9*84.9/68.9	-80, -60	-30, -33
溴酸盐	127.1/110.8*127.1/94.8	-60, -89	-22, -34
高氯酸盐	98.9/82.9*100.9/84.9	-143, -108	-36, -33

注: *定量离子对



注: 1. 为溴酸盐; 2. 为氯酸盐; 3. 为高氯酸盐。

图 1 高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的标准品色谱图

Fig.1 Chromatograms of perchlorate, chlorate and bromate

表 2 高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的回收率和精密度实验结果
Table 2 Experimental results of the spike recovery and RSD of perchlorate, chlorate and bromate

化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得平均值 ($\mu\text{g/L}$)	平均 回收率/%	精密度 /%
氯酸盐	0.02	0.018	90.1	7.51
	0.04	0.038	95.0	6.37
	0.20	0.189	94.5	5.23
高氯酸盐	0.04	0.037	92.5	7.54
	0.08	0.075	93.8	6.93
	0.40	0.391	97.8	6.07
溴酸盐	0.04	0.036	90.0	7.49
	0.08	0.076	95.0	6.54
	0.40	0.395	98.8	5.27

3.5 与国家标准比较

本方法高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐检出限分别为 0.02、0.01、0.02 $\mu\text{g/L}$, 定量限分别为 0.04、0.02、0.04 $\mu\text{g/L}$ 。而 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》^[18]中溴酸盐和氯酸盐的最低检测浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$, BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》^[19]中, 包装饮用水中氯酸盐的检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、定量限为 2.0 $\mu\text{g/L}$; 高氯酸盐的检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、定量限为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。本方法的灵敏度明显优越于国标方法。

3.6 实际样品测定

应用此方法对超市上随机购买的 13 份包装饮用水进行测定, 高氯酸盐含量在 0.06~0.22 $\mu\text{g/L}$, 氯酸盐含量在 1.34~16.34 $\mu\text{g/L}$, 溴酸盐含量在 0.12~1.46 $\mu\text{g/L}$ 。这些饮用水低于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, 符合我国生活饮用水卫生标准 GB 5749-2006 对溴酸盐和氯酸盐的限量要求。

4 结论与讨论

本研究以高柱容量、强亲水性的 IonPac AS20 为色谱柱, 在线电淋洗液发生器产生 KOH 溶液为流动相, 建立了离子色谱-串联质谱法测定生活饮用水中氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐的分析方法。该方法灵敏度高, 定量限低, 回收率好, 准确度高, 可满足生活饮用水检测要求, 对保障人民食品安全具有一定的意义。

参考文献

- [1] Furdui VI, Tomassini F. Trends and sources of perchlorate in Arctic snow [J]. Environ Sci Technol, 2010, (44): 588-592.
[2] Kang N, Jackson WA, Dasgupta PK, et al. Perchlorate production by

ozone oxidation of chloride in aqueous and dry system [J]. Sci Total Environ, 2008, (405): 301-309.

- [3] Huang WJ, Chen LY. Effect of characteristics of advanced carbon on removal of bromate [J]. Separ Purif Technol, 2008, (59): 101-107.
[4] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Sanitary standard for drinking water [S].
[5] Li ZF, Chen JH, Pan DW, et al. A sensitive amperometric bromate sensor based on multi-walled carbon nanotubes/phosphomolybdic acid composite film [J]. Electrochim Acta, 2006, 51(20): 4255-4261.
[6] 窦艳艳, 杨丽莉, 胡恩宇. 离子色谱法测定水中溴离子和碘离子[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(6): 50-52.
Dou YY, Yang LL, Hu E Y. Determination of bromide and iodide in water by ion chromatography [J]. Adm Tech Environ Monit, 2012, 24(6): 50-52.
[7] Zhu BH, Zhong ZX, Yao J. Ion chromatographic determination of trace iodate chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection [J]. J Chromatogr A, 2006, 32(1118): 106-110.
[8] 张文龙. 离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐和氯酸盐[J]. 化学工程师, 2018, 32(5): 33-35.
Zhang WL. Determination of bromate and chlorate in drinking water by ion chromatography [J]. Chem Eng, 2018, 32(5): 33-35.
[9] 杨振宇, 邓晓军. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定面粉及其制品中溴酸盐残留量[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(4): 471-473.
Yang ZY, Deng XJ. IC-ICP-MS determination of residual amount of bromate in flour and flour products [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2009, 45(4): 471-473.
[10] 刘小芳, 方从容, 刘慧, 等. 离子色谱-串联质谱法检测茶叶中的高氯酸盐[J]. 色谱, 2016, 34(11): 986-988.
Liu XF, Fang CR, Liu H, et al. Determination of perchlorate in tea by IC-MS/MS [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(11): 986-988.
[11] 孙文闪, 诸骏杰, 余鹏飞, 等. 分散固相萃取净化离子色谱-串联质谱测定茶叶中高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 6927-6932.
Sun WS, Zhu JJ, Yu PF, et al. Determination of perchlorate in tea by ion chromatography triple quadrupole mass spectrometry using dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(20): 927-6932.
[12] 高峰, 刘岩, 孔维恒, 等. 离子色谱-质谱测定碳酸饮料中的亚氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 261-264.
Gao F, Liu Y, Kong WH, et al. Determination of chlorite chlorate and perchlorate in carbonated beverage by ion chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(22): 261-264.
[13] 张振城, 于雪荣, 单晓梅, 等. 饮用水中高氯酸盐的离子色谱测定法[J]. 职业与健康, 2018, 34(1): 40-43.
Zhang ZC, Yu XR, Shan XM, et al. Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography [J]. Occup Health, 2018, 34(1): 40-43.
[14] 孙文闪, 周敏, 刘芯成, 等. 同位素稀释离子色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3680-3685.

- Sun WS, Zhou M, Liu XC, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in food by isotope dilution ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 3680–3685.
- [15] 刘艳英, 吴敏, 林立毅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的高氯酸盐[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(7): 821–824.
- Liu YY, Wu M, Lin LY, *et al.* Determination of perchlorate in milk by LC-MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(7): 821–824.
- [16] 冯德建, 邹燕, 史谢飞, 等. 茶叶中高氯酸盐的液相色谱-串联质谱测定方法研究[J]. *中国测试*, 2016, 42(11): 1–4.
- Feng DJ, Zou Y, Shi XF, *et al.* Study on perchlorate in tea by LC-MS/MS [J]. *Chin Meas Test Technol*, 2016, 42(11): 1–4.
- [17] 宋正规, 张书芬, 周子焱, 等. 超高液相色谱-串联质谱测定同时测定茶叶中的高氯酸盐和氯酸盐[J]. *茶叶科学*, 2017, 37(6): 597–604.
- Song ZG, Zhang SF, Zhou ZY, *et al.* Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in tea by UPLC-MS-MS [J]. *J Tea Sci*, 2017, 37(6): 597–604.
- [18] GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标[S].
GB/T 5750.10-2006 Standard examination methods for drinking

water-Disinfection by-products parameters [S].

[19] BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定[S].

BJS 201706 Determination of chlorate and perchlorate in food [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



孙文闪, 硕士, 工程师, 主要研究方向为色谱质谱分析。

E-mail: 627268600@qq.com



钟寒辉, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析检测。

E-mail: 233245005@qq.com

“食品安全快速检测技术”专题征稿函

食品安全快速检测技术是食品安全保障的重要支撑。要从根本上解决食品安全问题,就必须对食品的生产、加工、流通和销售等各环节实施全程管理和监控,而实验室检测方法和仪器是很难及时、快速而全面地从各环节监控食品安全状况,这就需要大量能够满足这一要求的快速、方便、准确、灵敏的食品安全分析检测技术。

本刊特别策划了“食品安全快速检测技术”专题,由军事医学科学院高志贤研究员和暨南大学丁郁教授担任专题主编,主要围绕比色分析技术、光谱分析技术、免疫分析技术、层析检测技术、无损检测技术、生物检测技术、快速前处理技术、电化学传感器、纳米技术”等方面或您认为有意义的相关领域展开论述和研究,综述及研究论文均可,本专题计划在2020年6月出版。

鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣,本刊主编吴永宁研究员、专题主编高志贤研究员和暨南大学丁郁教授及编辑部全体成员特别邀请您为本专题撰写稿件,综述、研究论文、研究简报均可,以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。

请在2020年5月15日前通过网站或E-mail投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下,再次感谢您的关怀与支持!

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(备注:投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题:食品安全快速检测技术”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注:食品安全快速检测技术专题投稿)

《食品安全质量检测学报》