

LC/MS/MS 检测水中的高氯酸盐

介绍

高氯酸盐是一种普遍、潜在的有害污染物，会破坏甲状腺功能，既有天然的，又可人工合成。天然存在的高氯酸盐常用作化肥原料，人工合成的则广泛应用于诸如皮革加工、橡胶制造、涂料生产、润滑油添加剂等领域，并且是固体火箭推进剂的主要成分。使用及不合理的处理强水溶性高氯酸盐将导致其迁移至地下水、地面水，污染土壤、饮用水及灌溉用水。

目前，在美国已有二十二个州检测到饮用水中高含量高氯酸盐的存在；并且此类水还被用于农作物灌溉。因此，人们开始关注水果、蔬菜、谷类及动物饲料高氯酸盐污染这类食品安全问题。美国环保署（EPA）制定了水中高氯酸盐含量 1ppb 的初期公共健康目标（PHG），这就要求相应的分析方法检测限应达到 ppb 级以下。

实验方法

US EPA 314.1方法即“The Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography,” 2004(离子色谱法检测饮用水中的高氯酸盐)是当前公认的饮用水中高氯酸盐的标准检测方法。该离子色谱法可检测到低于ppb级的 ClO_4^- ，但有时由于基体中干扰离子（主要是氯离子和硫酸根离子）浓度过高使得难以准确地定性定量分析样品中高氯酸盐。再加上其它一些阴离子（硫代硫酸根，硫代氰酸根及碘离子）会共流出，干扰分析，所以迫切需要开发一个简单易行的实验方法替代现有方法。

设计新实验方法的关键是保证能从含有中等浓度-ppm级氯化物及硫酸盐的复杂基质中检测出<0.5ppb的高氯酸盐。在314.1法中，硫酸盐是最主要的干扰物，4.2%丰度的 ^{34}S 同位素产生的 $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$ 离子与高氯酸根具有相同的MS/MS多反应监测离子对。因此必须去除 SO_4 或者保证其与高氯酸根达到基线分离。

本文研究的分析方法结合了离子色谱的分离特性及串联质谱的高选择性及高灵敏度，可从高总溶解固体（HTDS）水中检测到低于ppb级的高氯酸盐。HTDS为合成溶液，即含碳酸氢盐、氯化物及硫酸盐各1000mg/L的饮用水。

色谱参数

System: Waters Alliance® 2695 System with the Waters Conductivity Detector and Waters Micromass® Quattro micro™ Mass Spectrometer

Column: Waters IC Pak A/HR (3.9 x 150 mm, 7 μm)

Eluent: 25 mM NH_4HCO_3 , pH 10 with NH_4OH in 50% AcCN

Flow Rate: 0.5 mL/min

Col Temp: 30 °C

BackPress: <1000 psi

Back Cond: ~1600 μS

Inj Volume: 100 μL

质谱调谐参数

Ionization:	-ESP	LM 1 Resolution:	10.0
Capillary (V):	3.00	HM 1 Resolution:	10.0
Cone (V):	45	IonEnergy 1:	0.5
Extractor (V):	1	Entrance (V):	-1
RF Lens (V):	0.5	Collision Energy:	25
Source Temp °C:	125	Exit:	1
Desolvation Temp:	400	LM 2 Resolution:	15.0
Cone Gas (L/hr):	50	HM2 Resolution:	15.0
Desolvation Gas:	500	Ion Energy 2:	1.0
Gas Cell Pressure:	2 x 10 ⁻² mbar	Multiplier:	650

加大有机溶剂乙腈（AcCN）的含量，反压较低，可保证高氯酸根色谱出峰位于高浓度氯离子之后及硫酸根之前。使用碳酸氢铵作为流动相可在 15 分钟内完成低于 ppb 级高氯酸盐的检测，而无需样品前处理过程。色谱图如图 1 所示。

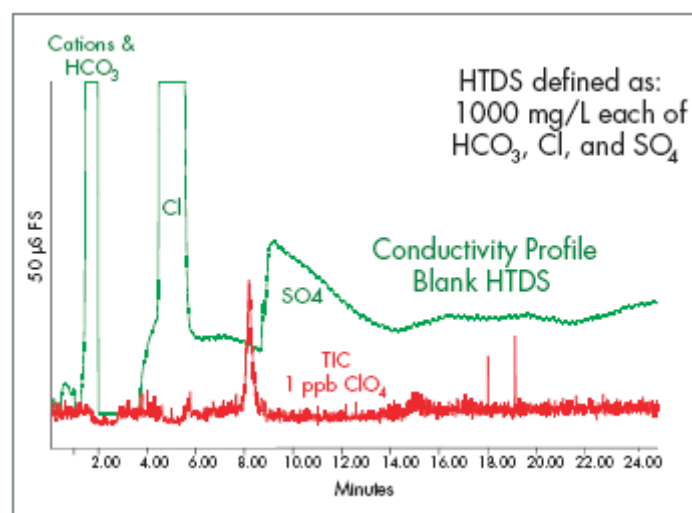


图 1. HTDS 中 1ppb 的高氯酸根

碳酸氢铵是一种挥发性的缓冲盐，与质谱检测相兼容。含钠离子或钾离子的洗脱溶剂会造成质谱抑制现象，因此用水取代已有方法中的 KOH。为了符合 1ppb 高氯酸盐的定量要求，方法检测限（3 倍信噪比（S/N）的定义或 EPA 标准）发布达到 0.5ppb 以下。图 2 是试剂水，饮用水及 HTDS 溶液中添加 0.5ppb 高氯酸盐的色谱图。根据 $3 \times S/N$ 的定义，本方法的检测限约为 $<0.1\text{ppb}$ 。根据 $10 \times S/N$ 的定义，本方法的定量限为 0.2ppb 。LC/MS/MS 方法符合法规要求。若增大进样量可获得更低检测限。

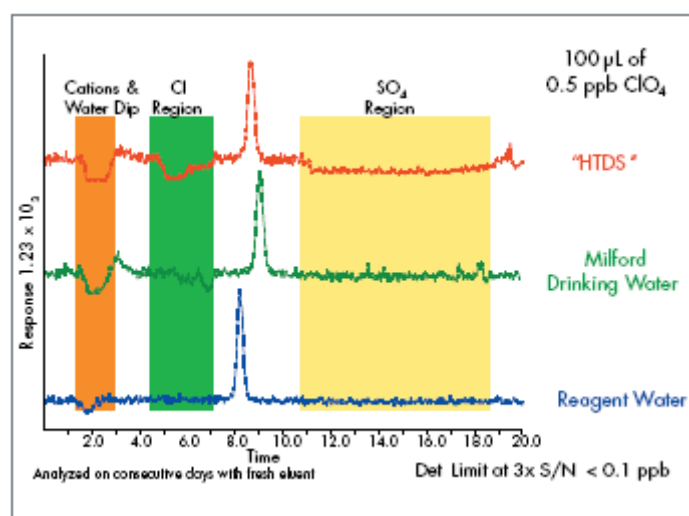


图 2. 三种不同样品基质中的高氯酸根离子

使用 $99.1 > 82.7$ （丢失 1 个氧）的 MRM 法监测高氯酸根，作为定量离子对。利用另一组离子对，即 ^{37}Cl 同位素产生的 $101.1 > 84.7$ ，以及 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素的离子强度比例作为确证性分析是否存在高氯酸根的标准。尽管 $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$ 硫酸根离子也会产生 $99 > 83$ 的响应，但是它不会产生相应比例的氯同位素信号。如图 3 所示。

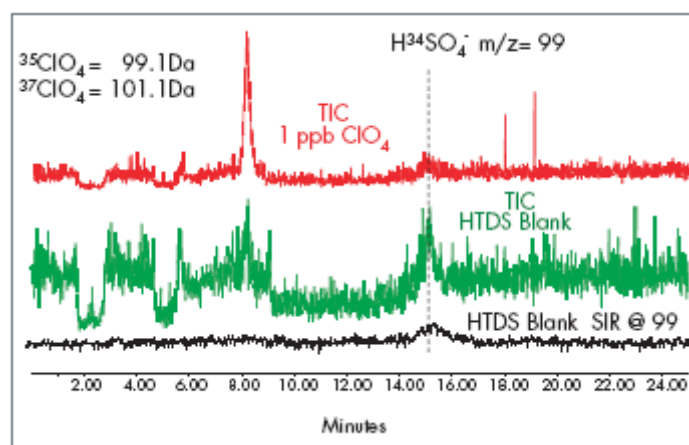


图 3. 硫酸盐的干扰

使用含有 10ppb 内标的 0.25ppb 至 100ppb 高氯酸盐溶液，进样量 $100\mu\text{L}$ ，考察本实

验方法的线性。标准曲线如图 4 所示，1/x 加权，说明 0.5 到 10ppb 范围内线性良好。HTDS 溶液及饮用水添加物的标准曲线也具有相似的线性结果。在未超过柱容量的基础上，增大进样体积，使用 400μL 进样体积可检测到低至 50ppt 的高氯酸盐。

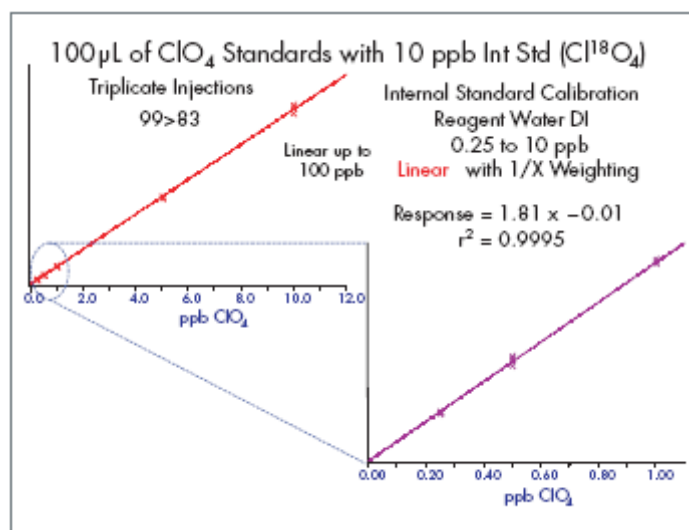


图 4. HTDS 溶液中高氯酸盐标准曲线

结论

本实验考察了Waters IC-PakTM Anion/HR化学品和Quattro microTM API质谱仪选择性分析环境水中高氯酸盐的方法。

使用 Waters IC-Pak A/HR 色谱柱，碳酸氢铵及乙腈作为流动相，消除了硫酸盐的干扰，免去了除去氯化物及硫酸盐的样品前处理过程。

LC/MS/MS 法可检测到诸如碱水及土壤浸出液类型的高总溶固体水中 100ppt 的高氯酸盐，实验运行时间仅为 15 分钟。

50%AcCN 消除了常规全水洗脱液情况下潜在的中性 TOC 对柱效的影响。