



# 使用 Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统对自来水中的高氯酸盐进行高灵敏度的高效液相色谱分析

## 应用简报

环境分析

### 作者

Don Noot, Matthew Noestheden,  
Ralph Hindle  
Vogon 实验室服务部  
卡尔加里, 阿尔伯达  
加拿大

### 摘要

利用 Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统对分析自来水中高氯酸盐的 EPA 方法 331.0 进行改进, 方法检测限可达 0.009  $\mu\text{g/L}$ 。该方法提供与 EPA 331.0 相似的整体性能, 包括方法检测限、回收率和重现性。



**Agilent Technologies**

## 引言

高氯酸盐在照明弹、烟火和爆炸物中可被用作氧化剂；往往与国防和军事行动的释放物相关。天然来源包括某些肥料和钾矿。现在在美国和加拿大的饮用水与地表水，以及土壤、植物、地下水中可以检测到高氯酸盐。除了广泛性外，高氯酸盐在环境中还具有持久的保留性。

尽管自 20 世纪 50 年代开始在地下水中便已经能够检测到高氯酸盐，但直到最近其毒理学性才被详细研究。在高浓度时，高氯酸盐可通过抑制碘的摄取情况来影响甲状腺，并且还可能会导致甲状腺机能减退。由于其广泛地存在于饮用水含水层中，因此由高氯酸盐引起的污染问题正日益引起人们的关注。

虽然美国还没有建立关于高氯酸盐的饮用水国家法规，但是 EPA 已经采用了 15 µg/L 的浓度作为指导值 [1]，该数值是基于国家研究委员会一项关于高氯酸盐摄入对健康的影响的评估报告而得来的。此外，加利福尼亚州也设定了最高允许浓度，为 6 µg/L，马萨诸塞州将其设定为 2 µg/L。

EPA 开发了方法 331.0 [2]，通过使用液相色谱/电喷雾离子化质谱 (LC/MS) 来检测高氯酸盐。本应用简报描述了使用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱系统结合 6460 三重四极杆液质联用系统的方法 331.0 的改进版。本方法无需纯化或浓缩即可提供 0.009 µg/L 的检测限 (MDL)，此检测限远低于指导值 15 µg/L 或两个州的最大允许浓度 2 µg/L 和 6 µg/L。该方法的整体性能类似于 EPA 方法 331.0 的性能，但不同的是其所需的进样量仅为 20 µL，而 EPA 方法规定的进样量为 100 µL。

## 实验部分

### 试剂和标准品

| 试剂/标准品/消耗品                                      | 来源                                       |
|---|--|
| NaClO <sub>4</sub> (99+ %)                      | Acros Organics 公司                        |
| Cl <sup>18</sup> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> 内标 | K'Prime 科技公司提供                           |
| 试剂水 (色谱纯)                                       | Caledon 实验室                              |
| KP-RPPX,<br>4.6 × 250 mm, 5-µm 色谱柱              | K'Prime 科技公司<br>(部件号 KP-RPPX250)         |
| 0.2-µm PTFE 过滤器 (13 mm)                         | Canadian Life Sciences 公司<br>(SF6500-06) |

将 NaClO<sub>4</sub> 溶于色谱纯的水中制得终浓度为 1 mg/L 的校准标准溶液。将该 1 mg/L 的标准溶液按 1:5 的比例溶于色谱纯水中稀释至浓度为 0.06 µg/L 的校准物。利用 1 mg/L 和 1.6 µg/L 中间溶液配得用于方法验证的样品配方，产生的最终配方水平为 40 µg/L、0.32 µg/L、0.032 µg/L。所有校准物和配方样品均包含 Cl<sup>18</sup>O<sub>4</sub> 内标，在分析之前均通过一个 13 mm、0.2 µm 的 PTFE 过滤器。

### 仪器

本方法采用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱系统与 Agilent 6460 三重四极杆液质联用系统联合开发。仪器条件在表 1 中列出。

表 1. 高效液相色谱和质谱仪器条件

| 高效液相色谱条件 |   |
|----------|---|
| 分析色谱柱    | KP-RPPX, 4.6 × 250 mm, 5 µm<br>(K'Prime 科技公司部件号 KP-RPPX250) |
| 柱温       | 30 °C   |
| 进样体积     | 20 µL   |
| 流动相      | A = 0.1% (v/v) 乙酸<br>B = 乙腈, 0.1% (v/v) 乙酸                  |
| 运行时间     | 16.0 min  |
| 流速       | 0.8 mL/min  |
| 方法类型     | 等度 (35% B)  |
| 质谱条件     |   |
| 采集参数     | ESI 模式, 负电离; MRM  |
| 鞘气温度     | 375 °C  |
| 鞘气流速     | 12 L/min  |
| 干燥气温度    | 325 °C  |
| 干燥气流速    | 5 L/min   |
| 喷雾器压力    | 45 psig   |
| 喷嘴电压     | 0 V   |
| Vcap     | 2400 V  |
| Δ EMV    | 400 V   |

表 2. 多反应监测 (MRM) 分析参数

| 化合物  | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 驻留时间 (毫秒) | 碎裂电压 (V) | 碰撞能量 (V) | 反应池加速器电压 (V) |
|--|-----------|-----------|-----------|----------|----------|--------------|
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | 98.9      | 83.0*     | 250       | 79       | 30       | 7            |
|  |           | 67.0      | 250       | 79       | 46       | 7            |
|  |           | 51.0      | 250       | 79       | 50       | 7            |
| Cl <sup>18</sup> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 107.0     | 89.0*     | 250       | 120      | 26       | 7            |

\*定量离子

## 样品采集与制备

将从卡尔加里采集到的自来水样品加入到带 PTFE 内衬隔垫的 40 mL EPA 样品瓶中。收集时未添加任何防腐剂。在所有样品中加入内标，之后使用一个 13 mm、0.2-μm PTFE 过滤器过滤，然后直接进样到高效液相色谱系统中。

## 分析参数

表 2 列出了 6460 三重四极杆液质联用系统多反应监测 (MRM) 分析参数。

## 结果与讨论

### 方法性能

该方法提供了从 0.06 μg/L 到 200 μg/L 浓度范围内的高精度校准曲线，二次拟合的 R<sup>2</sup> 值大于 0.999，连续三天的 R<sup>2</sup> 值相对标准偏差 (RSD) 为 0.01% (图 1)。

利用该方法对六份自来水样品每天分别进行测试，持续三天，共重复 18 次。表 3 表明回收率极佳，配方水平分别为 0.32 μg/L 和 40.0 μg/L 时的回收率在 99.5% 到 103% 范围内。对于这两种配方水平而言，日内相对标准偏差 (称为重复性) 小于 3.5%，日间相对标准偏差 (称为重现性) 小于 5%。方法检测限 (MDL) 为 0.009 μg/L，远低于 EPA 指导值 15 μg/L，也远低于马萨诸塞州规定的最高水平 2 μg/L。表 3 表明此方法的性能与方法 331.0 非常相似 [2]。

表 3. 方法性能

| 参数           | 现有方法                 |       | EPA 331.0          |     |
|--------------|----------------------|-------|--------------------|-----|
|              | 自来水                  |       | 地下水                |     |
| 重复           | 18 (6 reps × 3 days) |       | 7                  |     |
| 配方水平 (μg/L)  | 0.32                 | 40.0  | 0.5                | 5.0 |
| 重复性 (%)      | 3.5                  | 1.8   | 3.6                | 1.3 |
| 重现性 (%)      | 5.0                  | 3.1   | -                  | -   |
| 回收率 (%)      | 99.5                 | 103.0 | 100                | 103 |
| 方法检测限 (μg/L) | 0.009 <sup>a</sup>   |       | 0.005 <sup>b</sup> |     |

<sup>a</sup> 配方水平 = 0.032 μg/L

<sup>b</sup> 配方水平 = 0.075 μg/L

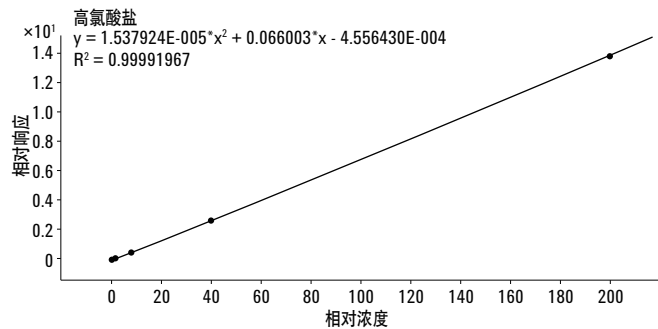


图 1. 高氯酸盐从 0.06 μg/L 到 200 μg/L 的校准曲线，R<sup>2</sup> 值为 0.9999。连续三天的 R<sup>2</sup> 值 % RSD 为 0.01%

## 方法注意事项

此方法显示了试剂与自来水中存在的一些基质效应（图 2）。能够观察到保留时间 (RT) 的漂移和绝对响应的改变。考虑到样品未进行纯化，这些区别可能是由于两种基质之间化学组成的差异造成的。用内标来补偿这些影响。

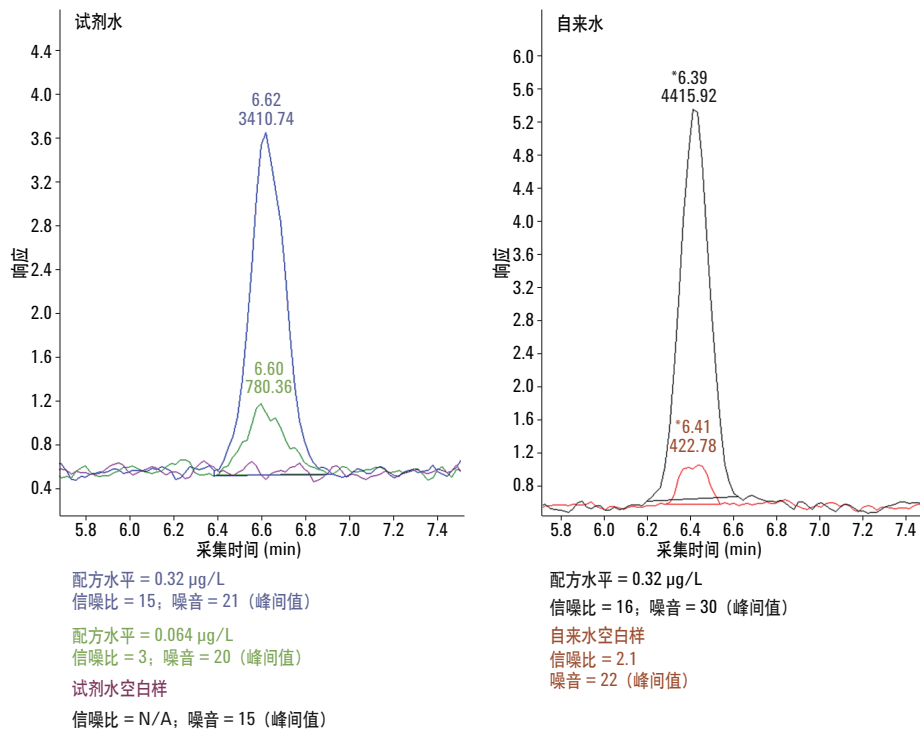


图 2. 试剂和自来水的多反应监测结果，显示出了由于基质效应导致的保留时间和绝对响应的差异。这些差异可以通过使用内标得以校正

常常在地下水中发现高浓度硫酸离子， $H^{34}SO_4$  同位素（标称  $m/z=99$ ）在质谱分析高氯酸盐（标称  $m/z=99$ ）时存在一种同量异位素干扰。当  $HSO_4^-$  离子的浓度为 100 mg/L 时会发生保留时间漂移，以及高氯酸盐的离子浓度的略微增强 (<10%)（图 3）。多反应监测和色谱图的使用降低了  $HSO_4^-$  中  $^{34}S$  同位素干扰的可能性，内标的使用校正了保留时间和离子增强效应。因此，当使用本方法时， $HSO_4^-$  的存在不会干扰高氯酸盐的检测。

## 结论

使用 1290 Infinity 液相色谱系统与 6460 三重四极杆液质联用系统相结合分析自来水中存在的高氯酸盐，方法检测限可达到 0.009  $\mu\text{g/L}$ ，此数值远低于现行 EPA 指导值 15  $\mu\text{g/L}$ ，也远低于现行的两个州规定的最高允许浓度。对 EPA 331.0 方法稍作此类改进，可提供非常相似的总体性能，包括回收率、重复性和方法检测限。

## 参考文献

1. EPA Memorandum, January 8, 2009, from Susan Parker Bodine to Regional Managers.
2. METHOD 331.0 Determination Of Perchlorate In Drinking Water By Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry, Revision 1.0, January 2005, [http://www.epa.gov/ogwdw/methods/pdfs/methods/met331\\_0.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/methods/pdfs/methods/met331_0.pdf)

## 如需更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

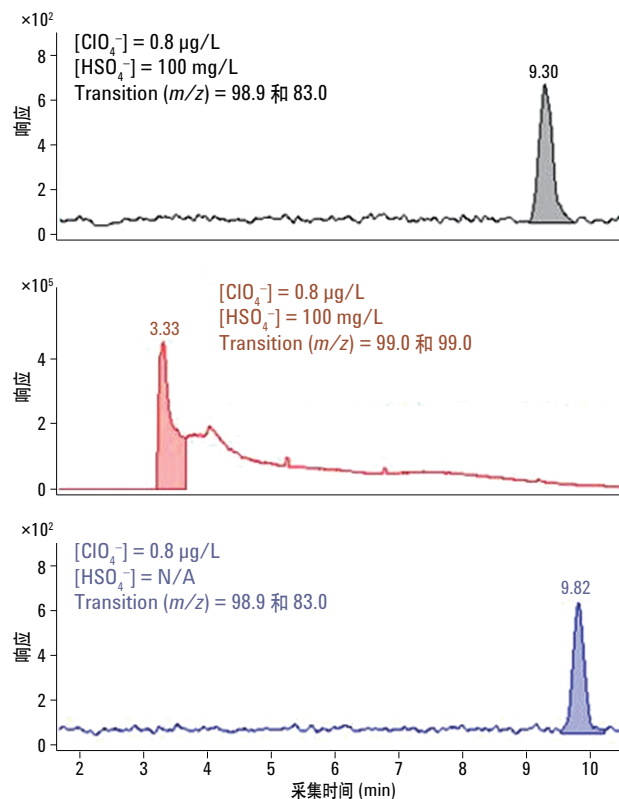


图 3. 来自  $H^{34}SO_4^-$  离子 ( $m/z = 99.0$ ) 的潜在干扰，导致保留时间漂移和轻度离子增强。使用 MRM 与内标校正了此干扰的一切影响。注意中间色谱图不同的 y 轴刻度

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

中国印刷

2012 年 11 月 8 日

5991-1387CHCN



**Agilent Technologies**