

饮用水中高氯酸盐含量的离子色谱测定法

张耀光¹, 张若楠², 张文豪¹, 王谢¹

1. 河南省疾病预防控制中心, 河南 郑州 450000; 2. 周口市疾病预防控制中心, 河南 周口 66000

摘要: **目的** 建立一种离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐的方法, 了解高氯酸盐在豫南地区饮用水中的含量水平及分布特征。 **方法** 选用大容量的阴离子交换色谱柱 IonPac AS20, 45 mmol/L KOH 淋洗液, 1.0 ml/min 的流速, 进样体积 500 μ L, 45 份水样的水体类型包含水源水、出厂水和末梢水。 **结果** 高氯酸盐在 0.005~0.140 mg/L 范围内, 线性关系良好, 相关系数为 0.9999, 方法检出限 1.4 μ g/L, 相对标准偏差在 1.93%~3.30% 之间, 回收率在 81.2%~102% 内。 **结论** 该方法简单、灵敏、快速, 适用于饮用水中高氯酸盐的检测; 豫南地区饮用水的高氯酸盐致癌风险不高, 在可接受范围之内, 存在不同程度的高氯酸盐污染, 整体含量呈现水源水>出厂水>末梢水趋势。

关键词: 饮用水; 高氯酸盐; 离子色谱

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-3110(2021)10-1266-03 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2021.10.031

高氯酸盐是一种无机化学污染物, 被广泛应用于火箭和导弹固体燃料推进剂、军工和烟火生产^[1], 稳定性好但毒性大, 干扰甲状腺对碘的吸收, 从而影响人体正常的新陈代谢和免疫机制^[2]。同时, 高氯酸盐会在自然水系中持续迁移, 广泛存在于河流、湖泊、地下

基金项目: 河南省科技厅项目(212102311078)

作者简介: 张耀光(1981-), 男, 河南郑州人, 本科, 主管技师, 主要从事理化检验工作。

水及土壤等不同环境介质中^[3]。但国内现行生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)没有高氯酸盐的标准限值。国际上制定饮用水中高氯酸盐限值不多, 2009 年美国环保局(U. S. Environmental Protection Agency, US EPA)提出饮用水中高氯酸盐安全浓度限值为 15 μ g/L。因此建立高效、灵敏的饮水中高氯酸盐检测方法, 对监测饮用水污染状况具有重要意义。

目前, 高氯酸盐的检测方法主要有紫外可见分光

从复筛情况来看, 2017—2019 年深圳市部分地区新生儿听力复筛率呈现先增高后降低的趋势, 大多数城区均未达《新生儿及婴幼儿早期听力检测及干预指南(草案)》复筛率的建议标准(>80%)。其中, 影响听力复筛率的因素包括经济因素、家长重视程度、人群流动情况等^[9], 为进一步提高听力复筛率, 可以采取相应的措施提高人群依从性, 比如加强宣传、加大随访力度、就近复筛等。

为了更好地提高新生儿听力筛查成效, 保障听力障碍的新生儿得到及时的干预和治疗, 建议各卫生行政管理部门及医疗保健机构一方面通过延缓具有高危因素新生儿筛查时间、延长 AABR 初筛检测时间、规范筛查操作有效降低听力筛查假阳性率^[10], 另一方面做好高峰期的人员和相关资源调整利用, 保障新生儿听力筛查高峰期顺利、高效进行; 加强家长对听力筛查重要性的健康教育和跟踪随访工作等, 有效降低听力筛查过程的失访率。同时, 应该进一步加强新生儿听力筛查工作职能管理和资源配置, 并定期开展督导工作, 做到查漏补缺, 落实筛查首诊负责制, 补齐深圳市两步听力筛查法短板, 并高度重视复筛, 实现对听力障

碍儿童的早发现、早诊断和早干预, 将可防可控的新生儿听力障碍降到最低限度。

参考文献

- [1] American Academy of Pediatrics, Joint Committee on Infant Hearing. Year 2007 position statement: principles and guidelines for early hearing detection and intervention programs[J]. Pediatrics, 2007, 120(4):898-921.
- [2] 吴红波, 周玉萍, 吕魏峰. 新生儿听力筛查现状研究[J]. 中国儿童保健杂志, 2014, 22(10):1062-1064.
- [3] 马丹, 应民政. 新生儿听力筛查结果假阳性的影响因素研究进展[J]. 医学综述, 2017, 23(21):4293-4297.
- [4] Mazlan R, Ting TL, Mukari SZ, et al. A questionnaire-based study on parental satisfaction with a universal newborn hearing screening program in Kuala Lumpur, Malaysia[J]. Int J Pediatr Otorhinolaryngol, 2014, 78(2):348-353.
- [5] 中华医学会耳鼻咽喉头颈外科学分会听力学组, 中华耳鼻咽喉头颈外科杂志编辑委员会. 新生儿及婴幼儿早期听力检测及干预指南(草案)[J]. 中华耳鼻咽喉头颈外科杂志, 2009, 44(11):883-887.
- [6] 马占忠, 许红雁, 张寻, 等. 韶关地区 1 242 例新生儿耳聋易感基因筛查结果分析[J]. 实用预防医学, 2018, 25(12):1452-1454.
- [7] 杨琨, 杨希林, 王燕, 等. 美国听力学会儿童听力筛查指南[J]. 听力学及言语疾病杂志, 2017, 25(2):119-136.
- [8] 袁涛, 曾祥丽. 广东省新生儿听力筛查质量的影响因素及改进措施探讨[J]. 听力学及言语疾病杂志, 2018, 26(3):251-256.
- [9] 周晓军, 周文正, 李雪梅, 等. 重庆市新生儿听力筛查、复筛和随访现状调查[J]. 现代预防医学, 2013, 40(9):1646-1648.
- [10] 田娜, 鞠秀丽, 许波, 等. 新生儿自动听性脑干反应初筛检测时长和影响因素的分析[J]. 中国当代儿科杂志, 2020, 22(10):1085-1091.

收稿日期:2020-09-29

光度法,离子色谱法^[4-6],离子色谱-质谱法^[7],高效液相-质谱法^[8-9]等。紫外分光光度法操作简单、设备便宜,但检出限难以达到要求。我国 SN/T 4089—2015 方法^[10]采用阴离子色谱柱测定进出口食品中高氯酸盐的液相色谱-串联质谱法,方法稳定、灵敏度高,但离子色谱柱不能长期耐受有机溶剂。与质谱方法相比较,离子色谱法具有设备便宜、普及率高等优势,但普遍存在高氯酸盐保留时间过长,灵敏度不够,有干扰等问题。本文采用大体积进样方式,选用大容量的阴离子交换色谱柱 IonPac AS20 测定饮用水中高氯酸盐的含量,大大提高了方法的检出限,又避免了水中常见阴离子的干扰,此方法定性准确、检测结果的精密度和准确度高,可满足饮用水和水源水中高氯酸根的测定条件。根据水样检测数据,采用 US EPA 提出的饮用水中高氯酸盐安全浓度限值 15 $\mu\text{g/L}$ 对该区域水环境健康风险开展评价,并比较分析高氯酸盐在三种不同水体中的分布特征。

1 材料与方法

1.1 仪器及材料 Dionex AQUION 离子色谱仪,带电导检测器,带阴离子抑制器:AERS 500(4 mm)型;EGC III KOH 淋洗液自动发生器。过滤器:水系 0.22 μm 聚醚砜或微孔滤膜过滤器。超纯水:电导率大于 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的娃哈哈纯净水。

1.2 离子色谱参数条件 IonPac AS20 型分析柱 (250 mm \times 4 mm) 和 IonPac AG20 型保护柱 (50 mm \times 4 mm);柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;池温:35 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:500 μl ;淋洗液浓度:45 mmol/L KOH 溶液;流速:1.0 ml/min。

1.3 标准曲线的绘制

1.3.1 高氯酸钠标准品储备溶液 (ClO_4^-) (CAS NO. 7601-89-0),浓度为 100 mg/L,采用具有证书的标准品,或纯水配制的高纯试剂(纯度>98%)。

1.3.2 高氯酸盐标准中间溶液 [$\rho(\text{ClO}_4^-) = 10.0 \text{ mg/L}$]:吸取高氯酸盐标准储备溶液 2.50 ml 于 25 ml 容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,冷藏保存。

1.3.3 标准工作液 准确量取高氯酸盐标准中间液 0、25、50、100、150、250、350、450、550 和 700 μl ,用超纯水定容至 50 ml,制成浓度分别为 0、0.0050、0.010、0.020、0.030、0.050、0.070、0.090、0.110 和 0.140 mg/L 的标准系列,现配现用。

1.4 样品 采取豫南某地区市政供水的水源水、出厂水、末梢水三种水体各 15 份,共计 45 份水样。使用螺口高密度聚乙烯瓶或聚丙烯瓶采集水样。水样低温

(<4 $^{\circ}\text{C}$) 保存,尽快测定。

1.5 测定方法 按照 1.2 中所优化的仪器色谱条件,由标准曲线中的各个点的峰面积和浓度的线性关系定量,水样经过 0.22 μm 微孔滤膜过滤后,取滤液供离子色谱仪测定。

1.6 统计学分析 用 SAS 9.2 对数据进行统计分析。计量资料先进行正态性检验,不符正态分布用 Kruskal-Wallis H 检验对数据进行比较, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 条件试验

2.1.1 色谱柱的选择 高氯酸盐有较强疏水性,首选高度亲水性的阴离子交换柱,目前广泛使用的是 Dionex IonPac AS16 色谱柱、Dionex IonPac AS19 和 Dionex IonPac AS20 色谱柱,高氯酸盐在这三个柱子的保留性都很好。用 Dionex IonPac AS16 色谱柱检测高氯酸盐时,存在着水中以对氯苯磺酸为代表的芳香族磺酸盐的共淋洗问题^[11];而 Dionex IonPac AS20 色谱柱有它独特的优势(以脂肪族碳骨架为基质的高容量、亲水性),可显著减小芳香族磺酸盐与填料间的作用,使其保留时间提前,消除了芳香化合物对高氯酸根测定的干扰。同时,此柱子柱容量大,对于饮用水中低浓度的高氯酸盐痕量检测而言,相比较 Dionex IonPac AS19 大体积进样而不会过载,有利于方法灵敏度的提升,即使是存在超高浓度的氯化物、碳酸盐和硫酸盐的情况下也不影响测定。因此,本研究选用 Dionex IonPac AS20 色谱柱。

2.1.2 淋洗液及淋洗液浓度的选择 考虑到水中常见的阴离子 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 能够在此条件下有较好的分离度,且干扰高氯酸盐的测定,本文选择 45 mmol/L KOH 溶液做为淋洗液,结果表明, F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在 6 min 之前已经出峰,而 ClO_4^- 出峰时间在 16 min。

2.2 方法学考察

2.2.1 线性关系 在 0.005~0.140 mg/L 范围内,回归方程为: $Y = 1.5898X - 0.001$,相关系数 $r = 0.9999$,标准图谱见图 1。

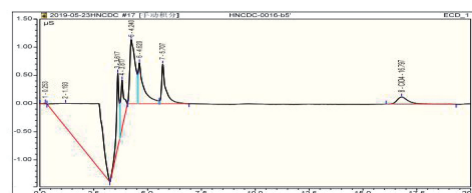


图 1 高氯酸盐的标准色谱图

2.2.2 方法检出限和最低检测质量浓度 按 3 倍信

噪比计算组分的检出限,10 倍信噪比计算组分的定量限。此方法检出限为 $1.4 \mu\text{g/L}$,定量限为 $4.7 \mu\text{g/L}$ 。

2.2.3 方法精密性 用纯净水进行低、中、高浓度的精密性试验,在同一添加水平,每个样品重复测定6次,计算结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果表明,在 $10.0 \sim 110 \mu\text{g/L}$ 的浓度范围内,选择低、中、高三不同浓度进行精密性实验,RSD 分别是 3.30%、1.93%和 2.53%。

2.2.4 方法加标回收试验 用实际样品(出厂水)进行低、中、高浓度的加标回收试验,在同一添加水平,每个样品重复测定6次,计算加标回收率。结果表明,在 $5.0 \sim 20 \mu\text{g/L}$ 的添加范围内,低浓度加标回收率在 81.2%~103%,中浓度加标回收率在 82.7%~95.7%,高浓度加标回收率在 89.7%~102%内,见表 1。

表 1 加标回收试验结果

组分名称	本底浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)						不同加标浓度 回收率范围 (%)
			1	2	3	4	5	6	
高氯酸盐	10.56	5.0	81.2	103	88.6	94.7	89.3	85.8	81.2~103
	10.56	10.0	82.7	87.5	87.9	86.8	84.2	95.7	82.7~95.7
	10.56	20.0	95.9	91.3	89.7	95.5	96.1	102	89.7~102

2.2.5 有证标准物质分析 对质控品进行测定,重复测定 2 次,计算均值和与标准值的相对误差。结果判定:若测定值在该标准物质的不确定度范围内,且相对误差不超过 20%,则结果可信,见表 2。

表 2 有证标准物质的测定

组分名称	标准值 ($\mu\text{g/L}$)		测定值($\mu\text{g/L}$)		测定值均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差[(均值-标准值) $\times 100/\text{标准值}$]	说明书规定 可接受范围($\mu\text{g/L}$)
	1	2	1	2			
高氯酸盐	14.4	14.2	13.2	13.7		4.86	11.5~17.3

2.3 实际样品测定和结果分析 对市政供水的水源水、出厂水和末梢水进行测定,水样色谱图见图 2,结果见表 3。对三组数据进行正态性检验,发现均不符合正态性分布(均 $P < 0.001$)。故采用非参数检验方法 Kruskal-Wallis H 检验对三组数据进行统计学分析,结果显示三组总差异有统计学意义($H = 8.552, P = 0.014$),再进行组间两两比较,水源水、出厂水和末梢水之间高氯酸盐含量比较差异均有统计学意义($P < 0.05$)。高氯酸盐整体含量呈现水源水>出厂水>末梢水趋势。

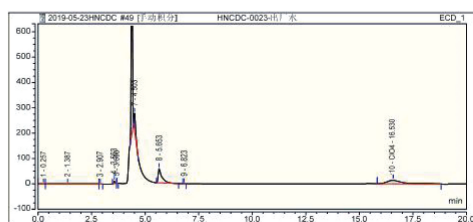


图 2 高氯酸盐的水样色谱图

表 3 样品测定结果

名称	检测数	中位值($\mu\text{g/L}$)	结果范围($\mu\text{g/L}$)	检出率 (%)	合格率 (%)
高氯酸盐	水源水	9.25	ND~14.56	87.3	100.0
	出厂水	7.03	ND~10.56	67.5	100.0
	末梢水	2.56	ND~6.03	60.0	100.0

注:ND 为未检出。

3 讨论

该方法采用大体积进样测定饮用水中高氯酸盐,简单、灵敏、快速,适用于饮用水高氯酸盐含量的检测。本文所取水样水源水、出厂水和末梢水中高氯酸盐结果均未超出 US EPA 提出的安全浓度限值 $15 \mu\text{g/L}$,这说明豫南地区饮用水中的高氯酸盐致癌风险不高,在可接受范围之内,但存在不同程度的高氯酸盐污染,高氯酸盐在自然水系中持续存在,且水源水、出厂水和末梢水三种水体中高氯酸盐含量差异有统计学意义,呈下降趋势。

参考文献

- [1] Shi Y, Zhang N, Gao J, et al. Effect of fireworks display on perchlorate in air aerosols during the Spring Festival[J]. Atmos Environ, 2011, 45(6):1323-1327.
- [2] 李玄,尹大强,于振洋,等. 环境污染物免疫毒性及其研究技术[J]. 生态毒理学报,2013,8(6):857-863.
- [3] 宋正规,沈坚,张爱芝,等. 高氯酸盐毒性及其检测方法研究进展[J]. 食品工业科技,2018,39(8):341-347.
- [4] 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.
- [5] 刘丽菁,杨艳,张文婷,等. 离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐残留量[J]. 中国预防医学杂志,2019,20(12):1150-1153.
- [6] 贾娜,张辰凌,刘冰冰,等. 离子色谱法快速测定饮用水中 4 种卤氧化合物[J]. 理化检验化学分册,2019,55(11):1337-1340.
- [7] Peterson K, Cole-Dai J, Brandis D, et al. Rapid measurement of perchlorate in polar ice cores down to sub-ng L(-1) levels without pre-concentration[J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(26):7965-7972.
- [8] 贺巍巍,杨杰,王雨昕,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中高氯酸盐[J]. 中国食品卫生杂志,2017,29(4):438-441.
- [9] Mavroudis L, Mavrikis E, Kouvarakis A, et al. Determination of chlorate, perchlorate and bromate anions in water samples by microbore reversed-phase liquid chromatography coupled to sonic-spray ionization mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2017, 31(11):911-918.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. 进出口食品中高氯酸盐的测定液相色谱-质谱/质谱法: SN/T 4089-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015:1-20.
- [11] 张萍,史亚利,蔡亚奇,等. 大体积进样离子色谱法测定环境水样中的高氯酸根[J]. 分析化学研究简报,2006,11(34):1575-1578.

收稿日期:2020-06-19