

DB51

四川省地方标准

DB 51/T ××—××××

水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和
高效液相色谱-质谱法

Water quality — Determination of perchlorate — Ion chromatography and high
performance liquid chromatography - mass spectrometry

(征求意见稿)

××××—××—××发布

××××—××—××实施

四川省生态环境厅
四川省市场监督管理局

发布

目 次

前言.....	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
方法 1 离子色谱法	
4 方法原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	4
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处置	7
14 注意事项	7
方法 2 高效液相色谱-质谱法	
15 方法原理	7
16 干扰和消除	7
17 试剂和材料	8
18 仪器和设备	8
19 样品	8
20 分析步骤	9
21 结果计算与表示	11
22 准确度	11
23 质量保证和质量控制	13
24 废物处置	13
25 注意事项	13
附录 A（资料性）高氯酸盐参考色谱（质谱）图	15
附录 B（资料性）准确度	17

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由四川省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：四川省生态环境监测总站、瑞士万通中国有限公司、成都大学。

本文件验证单位：重庆市生态环境监测中心、北京市生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、四川省成都生态环境监测中心站、广东省疾病预防控制中心、生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省绵阳生态环境监测中心站、佛山市顺德生态环境监测站、成都市污染源监测中心彭州监测站、成都市污染源监测中心锦江监测站、北京北化恒泰检测技术有限公司。

本文件主要起草人：谢永洪、史箴、艾莲、王若男、官悦、庞妍娇、刘斌华、李柚、唐小淋、张帆、程欢、刘强、赵云芝、靳皓琛、黄进、张翔龙、冯诗琴、岳丹晴。

水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱法

警告：本方法所使用的部分化学药品对人体健康有害，操作时应按规定要求佩戴带防护器具，避免接触皮肤和衣物。所有药品均应完全密封独立储放，并放置于低温阴凉处，以免外泄污染。

1 适用范围

本文件规定了测定水中高氯酸盐的离子色谱法和高效液相色谱-质谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中高氯酸盐的测定。

当进样体积为1 mL时，离子色谱法的检出限为0.5 µg/L，测定下限为2.0 µg/L。

当进样体积为10 µL时，高效液相色谱-质谱法的检出限为0.05 µg/L，测定下限为0.20 µg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。对于不注日期的引用文件，如果最新版本未包含所引用的内容，包含了所引用内容的最后版本适用于本文件。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本文件。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

高氯酸盐 perchlorate

本文件测定的高氯酸盐指水中溶解性高氯酸盐。

方法 1 离子色谱法

4 方法原理

样品经水相微孔滤膜过滤后，目标化合物随淋洗液进入离子色谱阴离子交换柱分离，电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5 干扰和消除

在方法推荐的色谱条件下，水中常见阴离子一般不会对其分析产生影响。

若出现保留时间与之相近的不明化合物，可通过调整淋洗液浓度、柱温或采用梯度淋洗等方式实现有效分离。若还不能有效分离，可采用高效液相色谱-质谱法检测。

水样中含有较高浓度的重金属以及过渡金属等离子会影响色谱分离效果，缩短色谱柱使用寿命，可使用Na柱消除或降低影响；水样中含有极高浓度的硫酸根离子和氯离子，会导致样品基线拖尾严重，影响高氯酸盐的分析，可分别采用Ba柱、Ag柱串联Na柱消除或降低影响；水样中含有大量疏水性有机物时，会影响柱效，缩短色谱柱使用寿命，可采用C₁₈或同类净化柱消除或降低影响。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物，且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）的去离子水。

6.1 氢氧化钾（KOH）：优级纯。

6.2 碳酸钠（Na₂CO₃）：优级纯。

使用前应于105℃ \pm 5℃干燥2 h，置于干燥器内保存。

6.3 碳酸氢钠（NaHCO₃）：优级纯。

使用前应置于干燥器内平衡24 h。

6.4 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

6.5 高氯酸盐标准贮备液： $\rho(\text{ClO}_4^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买有证标准溶液，保存条件和保存时间按照证书要求保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.6 高氯酸盐标准使用液： $\rho(\text{ClO}_4^-) = 1.00 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

将高氯酸盐标准贮备液（6.5）按需要用水逐级稀释配制所需浓度。标准使用液于4℃以下冷藏、密封可保存1个月。

6.7 淋洗液

6.7.1 氢氧根淋洗液： $\rho(\text{KOH}) = 40 \text{ mmol/L}$ （参考浓度）。

准确称取4.4800 g氢氧化钾（6.1），溶于少量水中，全量转移至2000 mL容量瓶中，用水定容至刻线，混匀后立即转移至淋洗液瓶。

6.7.2 碳酸盐淋洗液： $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4.0 \text{ mmol/L}$ ， $\rho(\text{NaHCO}_3) = 1.7 \text{ mmol/L}$ （参考浓度）。

准确称取0.8480 g碳酸钠（6.2）和0.2856 g碳酸氢钠（6.3），溶于少量水中，全量转移至2000 mL容量瓶，用水定容至刻线，混匀后转移至淋洗液瓶。

注：淋洗液也可根据仪器及色谱柱使用说明书配制，或使用淋洗液在线发生装置自动生成。

6.8 水系微孔滤膜：孔径 0.22 μm ，醋酸纤维、尼龙、聚四氟乙烯、聚乙烯或聚醚砜等材质。

7 仪器和设备

7.1 样品瓶：聚乙烯等塑料材质或玻璃材质，容积至少 40 mL。

7.2 离子色谱仪：具有电导检测器、抑制器。若使用梯度淋洗，应配有淋洗液在线发生装置或二元及以上梯度泵。

7.3 阴离子色谱柱I：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于氢氧根淋洗液。参考规格为 250 mm（柱长）×4 mm（内径）×7.5 μm（粒径）。

7.4 阴离子色谱柱II：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液。参考规格为 250 mm（柱长）×4 mm（内径）×9 μm（粒径）。

7.5 注射器：1 mL~10 mL。

7.6 离子净化柱：Na 柱、Ba 柱、Ag 柱，规格 1 g~2.5 g。

7.7 疏水性有机物净化柱：C₁₈或同类净化柱，规格 0.5 g~2.0 g。

7.8 容量瓶：10 mL、1000 mL、2000 mL，玻璃材质。

7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照HJ 91.1、HJ 91.2和HJ 164的相关规定采集样品。使用样品瓶（7.1）采集，采样时不采满，顶部至少留出三分之一的空隙，以避免厌氧微生物降解高氯酸盐。

8.2 样品的运输与保存

采集后的样品应于0℃~4℃密封冷藏运输和保存，28 d内分析。

8.3 试样的制备

样品经水系微孔滤膜（6.8）过滤后直接测定。

若存在重金属及过渡金属含量较高，可使用Na柱（7.6）净化处理。先用注射器（7.5）抽取10 mL实验用水通过净化柱进行洗涤，静置10 min以上。然后用注射器（7.5）吸取适量样品通过净化柱，弃去最初流出液后，收集流出液过滤后测定。

若存在过量硫酸根离子和氯离子影响高氯酸盐分析，可使用Ba柱（7.6）串联Na柱（7.6）去除或减少硫酸根离子，Ag柱（7.6）串联Na柱（7.6）去除或减少氯离子。操作与Na柱（7.6）的使用相同。

若样品中疏水性有机物含量较高，可使用疏水性有机物净化柱（7.7）处理。先用注射器（7.5）抽取5 mL甲醇（6.4）通过净化柱（7.7）进行洗涤，再用注射器（7.5）抽取10 mL实验用水通过净化

柱（7.7），静置10 min以上。用注射器（7.5）吸取适量样品通过净化柱（7.7），弃去最初流出液后，收集流出液过滤后测定。

注：甲醇、实验用水以及样品通过净化柱时，速度均不宜过快，流速宜控制在每秒1滴~2滴，或按照产品说明书操作。

8.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（8.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 氢氧根淋洗体系

阴离子色谱柱I（7.3），流速1.2 mL/min，柱温：50℃，进样体积：1 mL，氢氧根淋洗液（6.7.1）。

此参考条件下高氯酸盐标准溶液色谱图参见附录A中图A.1。

9.1.2 碳酸盐淋洗体系

阴离子色谱柱II（7.4），流速1.0 mL/min，柱温：50℃，进样体积：1 mL，碳酸盐淋洗液（6.7.2）。

此参考条件下高氯酸盐标准溶液色谱图参见附录A中图A.2。

注：电导池温度根据仪器厂家要求进行设置。

9.2 校准曲线的建立

取一定量高氯酸盐标准使用液（6.6）于10 mL容量瓶（7.8）中，用水定容至刻线，制备至少5个浓度点的标准系列，在仪器参考条件（9.1）下，按照低浓度到高浓度的顺序依次对标准系列溶液进样分析。

参考高氯酸盐质量浓度分别为2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、200 µg/L，以高氯酸盐的浓度为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

注：也可根据被测样品中高氯酸盐的浓度水平自行确定合适的标准系列浓度范围，拟合的校准曲线需满足质量保证与质量控制中的校准要求。

9.3 试样的测定

按照与标准曲线建立（9.2）相同的仪器条件进行试样（8.3）的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定，同时记录试样稀释倍数*D*。

9.4 空白试样

按照与试样测定（9.3）相同的仪器条件进行空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中高氯酸盐的质量浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

11.1.1 氢氧根淋洗体系

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为2.5%~10%，0.38%~4.5%，0%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为7.0%，3.1%，2.5%；重复性限分别为0.4 $\mu\text{g/L}$ ，1.5 $\mu\text{g/L}$ ，3.0 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为0.5 $\mu\text{g/L}$ ，2.1 $\mu\text{g/L}$ ，13 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0.27%~5.5%，0.48%~5.6%，0.18%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为6.5%，3.8%，3.6%；重复性限分别为1.3 $\mu\text{g/L}$ ，1.4 $\mu\text{g/L}$ ，1.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为3.0 $\mu\text{g/L}$ ，2.5 $\mu\text{g/L}$ ，4.6 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.4 $\mu\text{g/L}$ ~7.5 $\mu\text{g/L}$ ，653 $\mu\text{g/L}$ ~718 $\mu\text{g/L}$ ，1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.7 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.42 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $4.92 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为1.2%~4.3%，0.20%~1.8%，1.8%~10%，0.41%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%，4.1%，29%，4.1%；重复性限分别为0.6 $\mu\text{g/L}$ ，16 $\mu\text{g/L}$ ，0.4 $\mu\text{g/L}$ ， $2.2 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为1.2 $\mu\text{g/L}$ ，80 $\mu\text{g/L}$ ，2.3 $\mu\text{g/L}$ ， $5.7 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 。

11.1.2 碳酸盐淋洗体系

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为3.6%~5.0%，0.22%~4.0%，0.22%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为2.0%，3.7%，2.9%；重复性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，1.2 $\mu\text{g/L}$ ，4.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，2.3 $\mu\text{g/L}$ ，15 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0.35%~1.9%，0.70%~3.2%，0.58%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为3.4%，2.9%，1.5%；重复性限分别为0.5 $\mu\text{g/L}$ ，1.1 $\mu\text{g/L}$ ，1.5 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为1.5 $\mu\text{g/L}$ ，1.9 $\mu\text{g/L}$ ，2.3 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.6 $\mu\text{g/L}$ ~7.5 $\mu\text{g/L}$ ，660 $\mu\text{g/L}$ ~734 $\mu\text{g/L}$ ，2.9 $\mu\text{g/L}$ ~4.5 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.61 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $5.02 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为1.1%~3.8%，

0.44%~1.6%，3.2%~9.3%，0.52%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%，4.5%，16%，3.7%；重复性限分别为0.5 µg/L，20 µg/L，0.6 µg/L， 1.7×10^3 µg/L；再现性限分别为1.1 µg/L，88 µg/L，1.8 µg/L， 5.2×10^3 µg/L。

方法精密度结果详见附录 B 中表 B.1。

11.2 正确度

11.2.1 氢氧根淋洗体系

6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-10%~5.0%，-6.0%~2.5%，-0.56%~6.1%；相对误差最终值分别为-1.7%±14%，-2.1%±6.2%，1.0%±5.0%。

6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.8%~15%，-5.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 1.6%±13%，-0.33%±7.8%，-0.48%±7.2%。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.4 µg/L~7.5 µg/L，653 µg/L~718 µg/L，1.5 µg/L~3.7 µg/L 和 4.42×10^4 µg/L~ 4.92×10^4 µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L，500 µg/L~800 µg/L，2.0 µg/L~9.9 µg/L， 5.00×10^4 µg/L~ 6.00×10^4 µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 91.7%~104%，95.4%~106%，89.9%~100%，97.4%~114%；加标回收率最终值分别为 96.4%±9.8%，100%±7.0%，96.9%±8.0%，96.4%±9.8%。

11.2.2 碳酸盐淋洗体系

6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 0%~5.0%，-6.5%~3.0%，-3.3%~3.9%；相对误差最终值分别为 0.83%±4.0%，0.083%±7.4%，0.10%±5.8%。

6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-1.3%~7.4%，-1.0%~7.0%，0.44%~4.0%；相对误差最终值分别为 2.2%±7.0%，2.7%±5.8%，2.2%±3.0%。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 µg/L~7.5 µg/L，660 µg/L~734 µg/L，2.9 µg/L~4.5 µg/L 和 4.61×10^4 µg/L~ 5.02×10^4 µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L，350 µg/L~ 1.00×10^3 µg/L，2.0 µg/L~10.0 µg/L， 2.83×10^4 µg/L~ 6.00×10^4 µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 85.0%~105%，89.4%~116%，85.0%~100%，87.4%~114%；加标回收率最终值分别为 94.7%±17%，102%±19%，91.9%±10%，98.6%±20%。

方法正确度结果详见附录 B 中表 B.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白实验

每20个或每批次样品（少于20个），应至少做1个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

12.2 校准

标准曲线应至少包含6个浓度点（含0浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新建立标准曲线。

初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要重新建立标准曲线。

每20个或每批次样品（少于20个）应至少分析1个标准曲线中间点浓度的标准溶液或有证标准物质，标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，或有证标准物质测定结果在给定浓度范围内。否则，应重新建立标准曲线。

12.3 准确度

12.3.1 精密度

每20个或每批次样品（少于20个）至少测定1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

12.3.2 正确度

每20个或每批次样品（少于20个）至少测定1个基体加标样或有证标准物质，加标回收率应控制在80%~120%之间，或有证标准物质测定结果在给定浓度范围内。

13 废物处置

实验过程中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 若遇水样中有未知强保留离子（一般情况下，常见基体离子（ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 等）保留弱于高氯酸盐），在分析时间内不能将其洗脱，会残留在色谱柱中，影响柱效，可通过提高淋洗液浓度、增大流速或增加分析时间或采用梯度淋洗等方式解决。

14.2 当实际样品回收率不能满足方法要求时，可调整色谱分离条件，提高分离度来达到要求。

14.3 当使用Ag柱和Ba柱去除干扰离子时，应在Ag柱和Ba柱之后串联Na柱，以交换样品中过Ag柱和Ba柱后所含有的 Ag^+ 和 Ba^{2+} ，避免大量金属离子进入色谱柱，影响色谱分离效果，缩短色谱柱使用寿命。

方法2 高效液相色谱-质谱法

15 方法原理

样品经水相微孔滤膜过滤后，目标化合物随流动相进入液相色谱柱分离，采用三重四极杆质谱进行检测，根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

16 干扰和消除

在方法推荐的色谱质谱条件下，水中常见化合物一般不会对其分析产生影响。

17 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物，且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）的去离子水。

17.1 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

17.2 甲酸铵（ NH_4HCO_2 ）：色谱纯。

17.3 高氯酸盐标准贮备液：参见 6.5。

17.4 高氯酸盐标准使用液：参见 6.6。

17.5 高氯酸盐内标贮备液： $\rho(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-) = 100 \text{ mg/L}$ 。

使用氧同位素标记高氯酸根作为内标，市售有证标准溶液，按照证书要求保存，使用前应恢复至室温，并摇匀。

17.6 高氯酸盐内标使用液： $\rho(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-) = 1.00 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

将高氯酸盐内标贮备液（17.6）按需要用水逐级稀释配制成所需浓度。标准使用液于0℃~4℃冷藏密封，可保存1个月。

17.7 流动相 A——20 mmol/L 甲酸铵。

称取1.2612 g甲酸铵（17.2）溶解到约200 mL水中，转移至1000 mL容量瓶，定容到刻线，摇匀，临用现配。

17.8 水系微孔滤膜：参见 6.8。

18 仪器和设备

18.1 样品瓶：参见 7.1。

18.2 高效液相色谱-质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能；三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源，具备多反应监测功能。

18.3 液相色谱柱：柱填料为改性的十八烷基硅烷键合硅胶或其他等效色谱柱，同时具有反相和阴离子交换保留的特性。参考规格为50 mm（柱长）×2.1 mm（内径）×3 μm （粒径）。

18.4 进样瓶：棕色玻璃瓶，2 mL。

18.5 注射器：参见 7.6。

18.6 一般实验室常用仪器和设备。

19 样品

19.1 样品的采集

参见8.1。

19.2 样品的运输与保存

参见8.2。

19.3 试样的制备

样品经水系微孔滤膜（17.8）过滤后，准确移取1.0 mL滤液于进样瓶（18.4）中，再加入内标使用液（17.6），混匀，待测。内标使用液的加入量与校准时标准系列中内标加入量相同。

19.4 空白试样的制备

参见8.4。

20 分析步骤

20.1 仪器参考条件

20.1.1 液相色谱参考条件

流动相A：20 mmol/L甲酸铵溶液（17.7）。

流动相B：乙腈（17.1）。

流速：0.5 mL/min。

柱温：40 °C。

进样体积：10 µL。

梯度洗脱程序如表1所示。

表1 梯度洗脱程序

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
0.1	75	25
4.0	10	90
5.0	10	90
5.1	75	25
7.0	75	25

20.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子（ESI）源，负离子模式；监测方式：多反应监测（MRM）；质谱多反应监测条件见表2。

表2 质谱多反应监测条件

化合物	母离子 m/z	子离子 m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 V
高氯酸盐 (ClO_4^-)	98.8	82.9	-80	-35
	100.9	85.0	-80	-35
高氯酸盐内标 ($\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$)	106.8	89.0	-45	-37
	108.8	90.9	-45	-37

此参考条件下高氯酸盐标准溶液色谱图参见附录A中图A.3。

20.1.3 质谱仪器调谐

按照仪器说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

20.2 校准

20.2.1 标准系列的配制

移取适量高氯酸盐标准使用液（17.4），用水配制至少5个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。分别取1.0 mL制备好的标准系列溶液于进样瓶（18.4）中，依次加入2.0 μL 内标使用液（17.6），使内标的质量浓度为2.00 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），混匀，备用。

注：也可根据被测样品中高氯酸盐的浓度水平自行确定合适的标准系列浓度范围和加入的内标质量浓度。

20.2.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件（20.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。

20.2.3 用最小二乘法绘制标准曲线

标准系列溶液中高氯酸盐的质量浓度为横坐标，以其对应的响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

20.2.4 平均相对响应因子计算

高氯酸盐的相对响应因子按照公式（2）计算：

$$RRF_i = \frac{A_{s,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\rho_{s,i}} \quad (2)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第*i*点高氯酸盐的相对响应因子；

$A_{s,i}$ ——标准系列中第*i*点高氯酸盐定量离子的峰面积；

$A_{is,i}$ ——标准系列中第*i*点内标物的峰面积；

$\rho_{is,i}$ ——标准系列中第*i*点内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{s,i}$ ——标准系列中第*i*点高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

高氯酸盐的平均相对响应因子按照公式（3）计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (3)$$

式中： \overline{RRF} ——高氯酸盐的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第*i*点高氯酸盐的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

20.3 试样的测定

按照与标准系列的测定（20.2.2）相同的仪器条件进行试样（19.3）的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新加入内标测定，同时记录试样稀释倍数 D 。

20.4 空白试样

按照与试样测定（20.3）相同的仪器条件进行空白试样（19.4）的测定。

21 结果计算与表示

21.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比定性分析。在相同的实验条件下，试样中高氯酸盐的保留时间与标准溶液中的保留时间比较，相差应在 ± 0.2 min 以内；且待测试样谱图中，定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表3规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。 K_{sam} 和 K_{std} 按照公式（4）和公式（5）计算。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中： K_{sam} ——试样中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——试样中目标化合物定性离子的峰面积；

A_1 ——试样中目标化合物定量离子的峰面积。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中目标化合物定性离子的峰面积；

A_{std1} ——标准溶液中目标化合物定量离子的峰面积。

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} %	K_{sam} 允许的偏差 %
$K_{std} > 50$	± 20
$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

21.2 定量分析

21.2.1 最小二乘法计算

样品中高氯酸盐的质量浓度按照公式（6）进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (6)$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D——稀释倍数。

21.2.2 平均相对响应因子法计算

样品中高氯酸盐的质量浓度按照公式（7）进行计算：

$$\rho = \frac{A_c}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{RRF} \times D \quad (7)$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_c ——试样中高氯酸盐定量离子的峰面积；

A_{is} ——试样中内标物的峰面积；

ρ_{is} ——样品中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

RRF ——高氯酸盐的平均相对响应因子；

D——稀释倍数。

21.3 结果与表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

22 准确度

22.1 精密度

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和18.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为4.2%~8.6%，1.1%~8.0%，0.91%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为8.6%，3.5%，3.4%；重复性限分别为0.04 $\mu\text{g/L}$ ，0.22 $\mu\text{g/L}$ ，1.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为0.06 $\mu\text{g/L}$ ，0.28 $\mu\text{g/L}$ ，2.1 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0.94%~4.2%，0.77%~4.2%，0.77%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为6.5%，3.1%，3.5%；重复性限分别为1.1 $\mu\text{g/L}$ ，1.4 $\mu\text{g/L}$ ，2.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为3.0 $\mu\text{g/L}$ ，2.2 $\mu\text{g/L}$ ，5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.93 $\mu\text{g/L}$ ~7.74 $\mu\text{g/L}$ ，622 $\mu\text{g/L}$ ~691 $\mu\text{g/L}$ ，2.27 $\mu\text{g/L}$ ~2.96 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.67 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $5.33 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为1.3%~3.5%，1.0%~2.6%，1.1%~3.5%，0.90%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为4.2%，3.8%，9.6%，4.9%；重复性限分别为0.42 $\mu\text{g/L}$ ，35 $\mu\text{g/L}$ ，0.20 $\mu\text{g/L}$ ， $4.1 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为0.95 $\mu\text{g/L}$ ，76 $\mu\text{g/L}$ ，0.75 $\mu\text{g/L}$ ， $7.7 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 。

方法精密度结果详见附录B中表B.1。

22.2 正确度

6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和18.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了6次重复测定：相对误差范围分别为-10%~15%，-8.0%~1.0%，-5.0%~3.9%；相对误差最终值分别为 $4.2\% \pm 18\%$ ， $-3.6\% \pm 7.0\%$ ， $0.55\% \pm 6.8\%$ 。

6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为14.9 µg/L、20.0 µg/L和45.0 µg/L的统一有证标准物质进行了6次重复测定：相对误差范围分别为-6.0%~15%，-3.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为2.7%±14%，1.3%±6.2%，1.3%±7.0%。

6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.93 µg/L~7.74 µg/L，622 µg/L~691 µg/L，2.27 µg/L~2.96 µg/L和 4.67×10^4 µg/L~ 5.33×10^4 µg/L的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为5.00 µg/L~10.0 µg/L，600 µg/L~ 1.00×10^3 µg/L，2.00 µg/L~5.00 µg/L， 5.00×10^4 µg/L~ 6.00×10^4 µg/L，加标样品6次重复测定：加标回收率范围分别为89.6%~114%，101%~104%，86.0%~103%，81.6%~119%；加标回收率最终值分别为102%±16%，103%±2.4%，96.8%±12%，99.6%±24%。

方法正确度结果详见附录B中表B.2。

23 质量保证和质量控制

23.1 空白实验

每20个或每批次样品（少于20个），应至少做1个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

23.2 校准

用平均相对响应因子时，相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。采用最小二乘法时线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制标准曲线。

初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要重新建立标准曲线。

每20个或每批次样品（少于20个）应至少分析1个标准曲线中间点浓度的标准溶液或有证标准物质，标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，或有证标准物质测定结果在给定浓度范围内。否则，应重新建立标准曲线。

23.3 准确度

23.3.1 精密度

每20个或每批次样品（少于20个）至少测定1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

23.3.2 正确度

每20个或每批次样品（少于20个）至少测定1个基体加标样或有证标准物质，加标回收率应控制在80%~120%之间，或有证标准物质测定结果在给定浓度范围内。

24 废物处置

实验过程中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

25 注意事项

25.1 由于色谱柱的填料基质十八烷基硅烷键合硅胶进行了改性，在具有了反相保留特性的基础上兼具了阴离子交换功能。因此，流动相中必须添加一定浓度的盐，并在色谱柱耐受 pH 条件下操作，且严格按照说明书进行短期和长期保存，否则色谱柱寿命将急剧缩短。

25.2 流动相中使用了较高浓度的盐，因此在每次分析完毕后需更换流动相，先按照说明书保存色谱柱后，再短接色谱柱，用高水相冲洗系统。

25.3 在方法推荐的色谱质谱条件下，水中常见化合物一般不会对其分析产生影响，若遇特殊样品，可参考第 8.3 节进行样品预处理。

附录 A

(资料性)

高氯酸盐参考色谱(质谱)图

离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系高氯酸盐标准色谱图分别见图 A.1 和图 A.2; 高效液相色谱-质谱法高氯酸盐总离子色谱图见图 A.3。

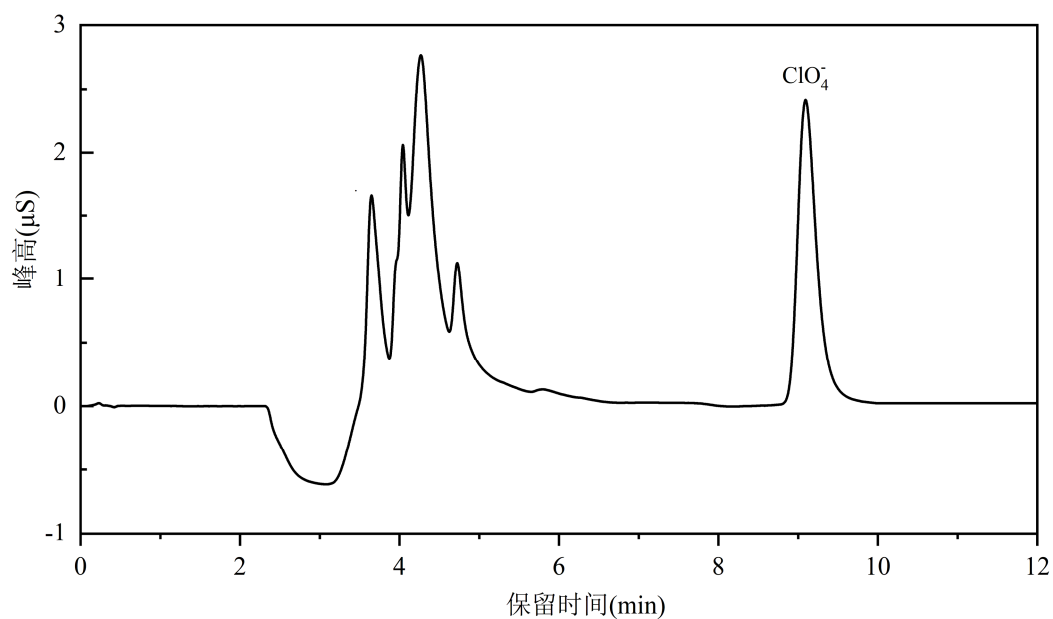
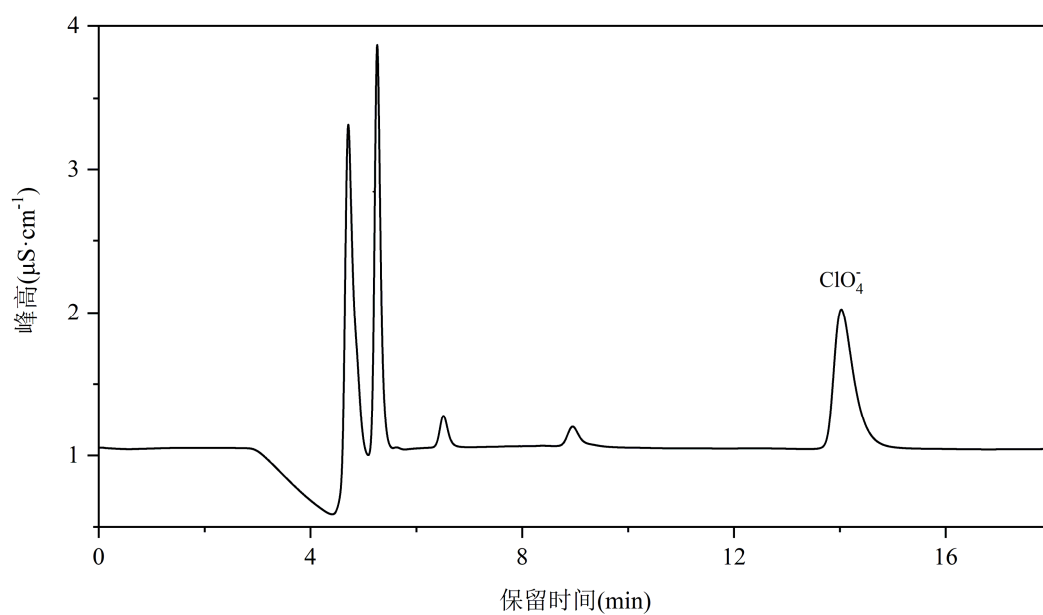


图 A.1 标准溶液色谱图(氢氧根淋洗体系, $\rho(\text{ClO}_4^-) = 200 \mu\text{g/L}$)



图A.2 标准溶液色谱图(碳酸盐淋洗体系, $\rho(\text{ClO}_4^-) = 200 \mu\text{g/L}$)

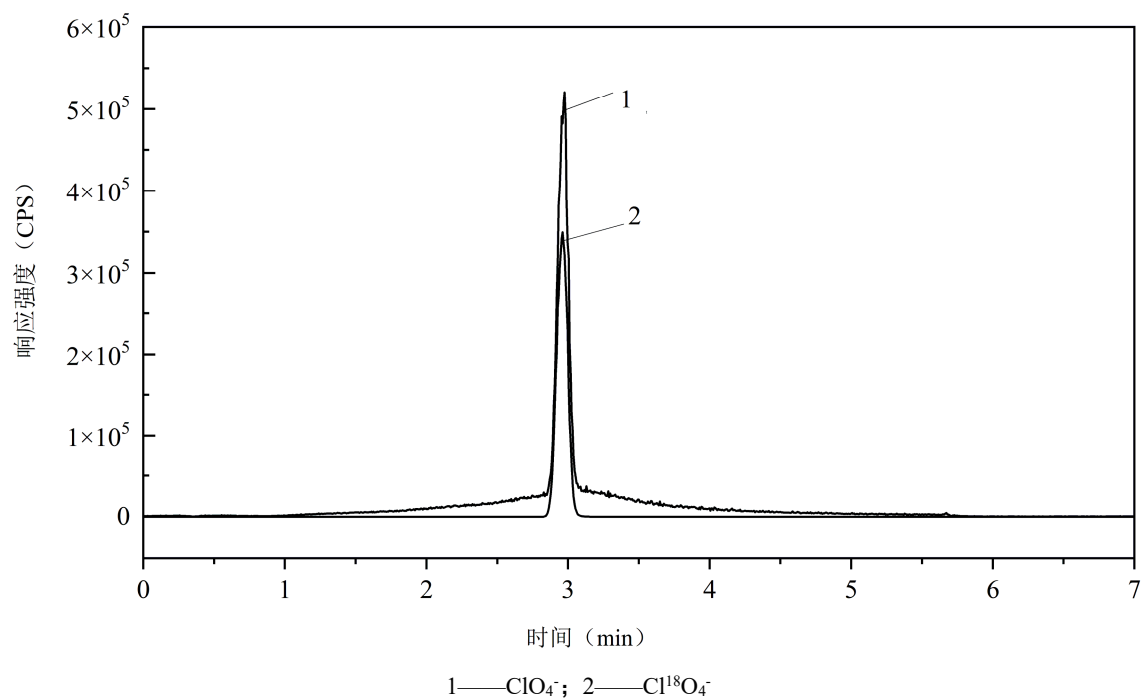


图 A.3 高氯酸盐 ($\rho(\text{ClO}_4^-) = 2 \mu\text{g/L}$) 及内标物 ($\rho(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-) = 2 \mu\text{g/L}$) 总离子色谱图

附 录 B
(资料性)
准确度

离子色谱法氢氧根淋洗体系、碳酸盐淋洗体系和高效液相色谱-质谱法 6 家实验室测定的精密度和正确度结果汇总见表 B.1 和 B.2。

表 B.1 精密度表

方法	样品类型		浓度 μg/L	实验室内相 对标准偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 μg/L	再现性限 μg/L
离子色 谱法氢 氧根淋 洗体系	标准溶液		2.0	2.5~10	7.0	0.4	0.5
			20.0	0.38~4.5	3.1	1.5	2.1
			180	0~1.2	2.5	3.0	13
	有证标准物质		14.9	0.27~5.5	6.5	1.3	3.0
			20.0	0.48~5.6	3.8	1.4	2.5
			45.0	0.18~1.5	3.6	1.2	4.6
	实际样品	地表水	6.4~7.5	1.2~4.3	5.8	0.6	1.2
		地下水	653~718	0.20~1.8	4.1	16	80
		生活污水	1.5~3.7	1.8~10	29	0.4	2.3
		工业废水	4.42×10 ⁴ ~4.92×10 ⁴	0.41~2.1	4.1	2.2×10 ³	5.7×10 ³
离子色 谱法碳 酸盐淋 洗体系	标准溶液		2.0	3.6~5.0	2.0	0.3	0.3
			20.0	0.22~4.0	3.7	1.2	2.3
			180	0.22~1.8	2.9	4.2	15
	有证标准物质		14.9	0.35~1.9	3.4	0.5	1.5
			20.0	0.70~3.2	2.9	1.1	1.9
			45.0	0.58~1.9	1.5	1.5	2.3
	实际样品	地表水	6.6~7.5	1.1~3.8	4.9	0.5	1.1
		地下水	660~734	0.44~1.6	4.5	20	88
		生活污水	2.9~4.5	3.2~9.3	16	0.6	1.8
		工业废水	4.61×10 ⁴ ~5.02×10 ⁴	0.52~1.9	3.7	1.7×10 ³	5.2×10 ³
高效液 相色谱- 质谱法	标准溶液		0.20	4.2~8.6	8.6	0.04	0.06
			2.00	1.1~8.0	3.5	0.22	0.28
			18.0	0.91~4.9	3.4	1.3	2.1
	有证标准物质		14.9	0.94~4.2	6.5	1.1	3.0
			20.0	0.77~4.2	3.1	1.4	2.2
			45.0	0.77~2.9	3.5	2.6	5.0
	实际样品	地表水	6.93~7.74	1.3~3.5	4.2	0.42	0.95
		地下水	622~691	1.0~2.6	3.8	35	76
		生活污水	2.27~2.96	1.1~3.5	9.6	0.20	0.75
		工业废水	4.67×10 ⁴ ~5.33×10 ⁴	0.90~4.9	4.9	4.1×10 ³	7.7×10 ³

表 B.2 正确度表

方法	样品类型		浓度 μg/L	加标浓度 μg/L	相对误差/回收率 范围 %	相对误差/回收率最 终值 %
离子色 谱法氢 氧根淋 洗体系	标准溶液		2.0	/	-10~5.0	-1.7±14
			20.0	/	-6.0~2.5	-2.1±6.2
			180	/	-0.56~6.1	1.0±5.0
	有证标准物质		14.9	/	-2.8~15	1.6±13
			20.0	/	-5.5~4.5	-0.33±7.8
			45.0	/	-4.4~5.8	-0.48±7.2
	实际 样品	地表水	6.4~7.5	5.0~10.0	91.7~104	96.4±9.8
		地下水	653~718	500~800	95.4~106	100±7.0
		生活污水	1.5~3.7	2.0~9.9	89.9~100	96.9±8.0
		工业废水	4.42×10 ⁴ ~4.92×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	97.4~114	96.4±9.8
离子色 谱法碳 酸盐淋 洗体系	标准溶液		2.0	/	0~5.0	0.83±4.0
			20.0	/	-6.5~3.0	0.083±7.4
			180	/	-3.3~3.9	0.10±5.8
	有证标准物质		14.9	/	-1.3~7.4	2.2±7.0
			20.0	/	-1.0~7.0	2.7±5.8
			45.0	/	0.44~4.0	2.2±3.0
	实际 样品	地表水	6.6~7.5	5.0~10.0	85.0~105	94.7±17
		地下水	660~734	350~1.00×10 ³	89.4~116	102±19
		生活污水	2.9~4.5	2.0~10.0	85.0~100	91.9±10
		工业废水	4.61×10 ⁴ ~5.02×10 ⁴	2.83×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	87.4~114	98.6±20
高效液 相色谱- 质谱法	标准溶液		0.20	/	-10~15	4.2±18
			2.00	/	-8.0~1.0	-3.6±7.0
			18.0	/	-5.0~3.9	0.55±6.8
	有证标准物质		14.9	/	-6.0~15	2.7±14
			20.0	/	-3.5~4.5	1.3±6.2
			45.0	/	-4.4~5.8	1.3±7.0
	实际 样品	地表水	6.93~7.74	5.00~10.0	89.6~114	102±16
		地下水	622~691	600~1.00×10 ³	101~104	103±2.4
		生活污水	2.27~2.96	2.00~5.00	86.0~103	96.8±12
		工业废水	4.67×10 ⁴ ~5.33×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	81.6~119	99.6±24