

LC-MS/MS 法测定生活饮用水中消毒副产物二氯乙酸和三氯乙酸含量

LCMSMS-613

摘要：本文建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪快速测定自来水中消毒副产物二氯乙酸（DCAA）和三氯乙酸（TCAA）的分析方法。本方法采用 Shim-pack Scepter C18-120 色谱柱和 0.0005% 甲酸-乙腈流动相体系在 5 min 内实现两种卤乙酸的同时测定。在 0.2-200 ng/mL 的浓度范围内，2 种卤乙酸的线性相关系数均大于 0.999。2 ng/mL 浓度下，连续进样 6 针，峰面积的 RSD 均小于 4%，仪器精密度良好。自来水平行进行 6 次加标回收率试验，DCAA 和 TCAA 的回收率在 95 %~105% 之间。DCAA 和 TCAA 的方法检出限分别为 0.03 和 0.02 ng/mL。本方法完全满足生活饮用水卫生标准要求，可以作为消毒副产物卤乙酸类物质的监测方法。

关键词：液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 生活饮用水 二氯乙酸 三氯乙酸

近年来，作为第二大类副产物的卤乙酸类（Haloacetic acids ,HAAs）—难挥发、难降解，其危害研究越来越受到重视。饮用水氯化消毒副产物中，HAAs 约占卤代副产物的 25%，常见的 9 种卤乙酸有一氯乙酸（MCAA）、二氯乙酸（DCAA）、三氯乙酸（TCAA）、一溴乙酸（MBAA）、二溴乙酸（DBAA）、三溴乙酸（TBAA）、溴氯乙酸（BCAA）、一溴二氯乙酸（BDCAA）和一氯二溴乙酸（CDBAA），其中 DCAA 和 TCAA 含量占 9 种 HAAs 的 80%。

2007 年 7 月，我国颁布了《生活饮用水卫生标准》

（GB57492-2006），该标准新增加了二氯乙酸、三氯乙酸两个检测项目，要求生活饮用水中 DCAA 和 TCAA 分别不得大于 0.05 mg/L 和 0.1 mg/L。2021 年《生活饮用水卫生标准》发布新的征求意见稿，其中对 DCAA 和 TCAA 的要求维持不变。

传统卤乙酸的分析方法是气相色谱法，该方法需要衍生，操作较为复杂。本文建立了一种采用液相色谱质谱联用法测定 DCAA 和 TCAA 的方法，本法前处理简单、灵敏、快速，且 DCAA 和 TCAA 在色谱柱上均有较好的保留，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera-XR 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-40A

自动进样器：SIL-40C XR

输液泵：LC-40D XR × 2

质谱仪：LCMS-8045

柱温箱：CTO-40C

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

在线脱气机：DGU-405

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120（100 mm×2.1mm I.D., 1.9 μm）

P/N: 227-31012-05, 岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：A 相 -0.0005% 甲酸水溶液；B 相 - 乙腈

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

进样量：5 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 2%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	2
2.50	Pumps	Pump B Conc.	70
3.20	Pumps	Pump B Conc.	70
3.21	Pumps	Pump B Conc.	2
5.00	Controller	Stop	

质谱条件：

离子源：ESI (-)

DL 温度：100°C

雾化气流速：3.0 L/min

加热模块温度：100°C

加热气流速：5.0 L/min

接口温度：100°C

干燥气流速：10.0 L/min

扫描模式：多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

化合物名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais (V)	CE (V)	Q3 Pre Bais (V)
二氯乙酸	79-43-6	127.10	83.10*	18	11	30
			35.20	13	24	11
三氯乙酸	76-03-9	161.00	117.10*	18	10	10
			117.10	12	12	11

* 表示定量离子

■ 标准工作溶液的配制及样品前处理

标准工作溶液的配制：取 DCAA 和 TCAA 标准品各适量，精密称定，加水溶解分别制成 10 mg/mL 的溶液，作为标准品储备液。取储备液各适量，用 0.0005% 甲酸水溶液定量稀释制成每 1 mL 中含 DCAA 和 TCAA 为 0.2、0.5、2、10、50、100、200 ng 的混合标准品溶液。

样品溶液的配制：取自来水 1000 mL，加入 5 μ L 甲酸，摇匀，滤过。

■ 结果与讨论

3.1 DCAA 及 TCAA 标准溶液谱图

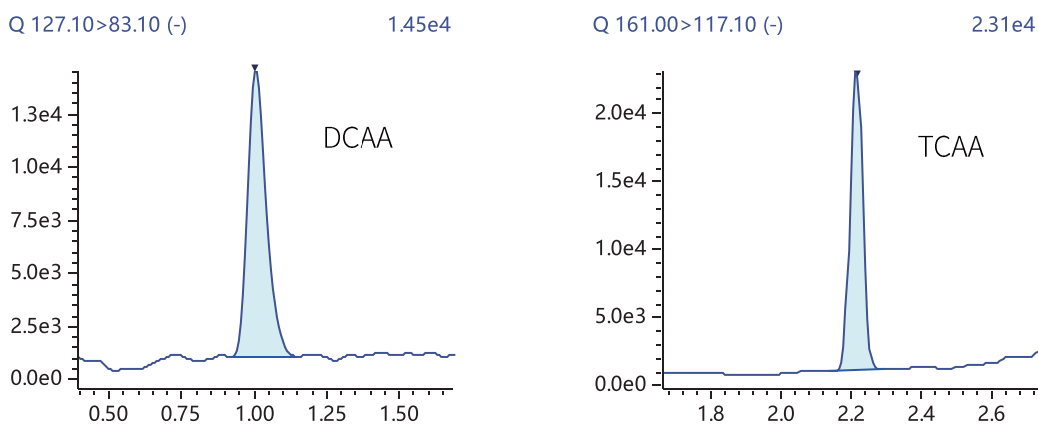


图 1 标准溶液质量色谱图 (2 ng/mL)

3.2 校准曲线

将上述 DCAA 和 TCAA 系列标准工作溶液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，如图 2 所示；所得校准曲线线性关系良好，DCAA 和 TCAA 相关系数均大于 0.9991，准确度在 94.7~107.4% 之间。

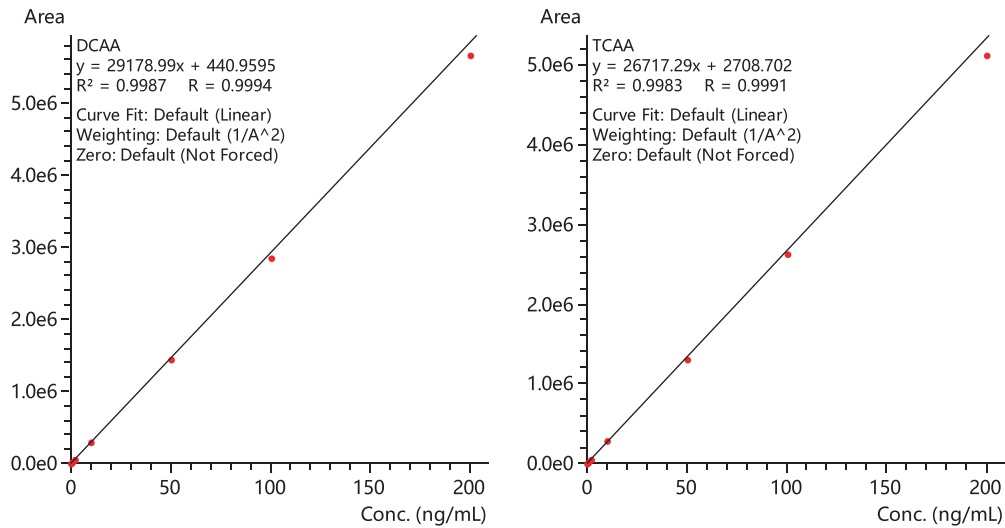


图 2 校准曲线

3.3 精密度

对 2 ng/mL 的标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器精密度。结果显示：DCAA 保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.24% 和 3.62%，TCAA 保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.20% 和 3.75%，仪器精密度良好。

表 3 DCAA 和 TCAA 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
DCAA	0.24	3.62
TCAA	0.20	3.75

3.4 灵敏度

根据检出限 MDL = 3 S/N，定量限 LOQ=10 S/N 计算检出限和定量限，DCAA 和 TCAA 定量限分别为 0.11 和 0.06 ng/mL，检出限分别为 0.03 和 0.02 ng/mL。

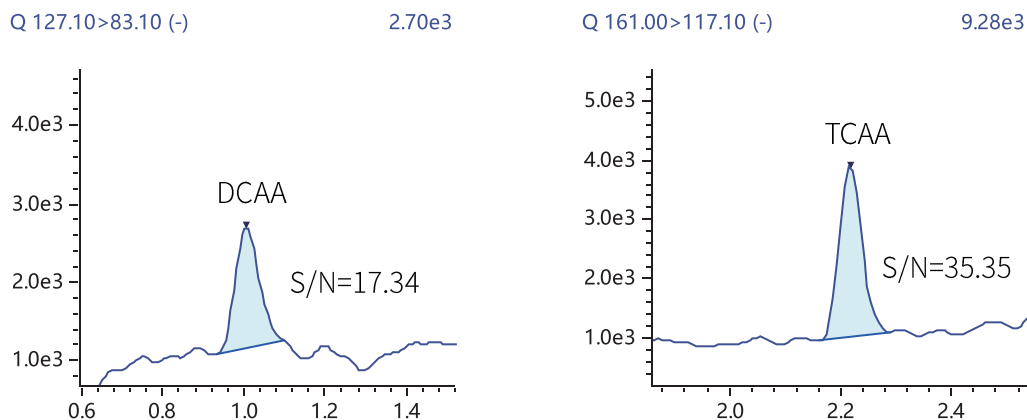


图 3 0.2 ng/mL 标准溶液 MRM 色谱图

3.5 实际样品测定

取饮用水样品按照 2. 项下处理, 平行测定 2 次。饮用水样品中 DCAA 和 TCAA 的含量分别为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 和 9.02 $\mu\text{g/L}$ 。

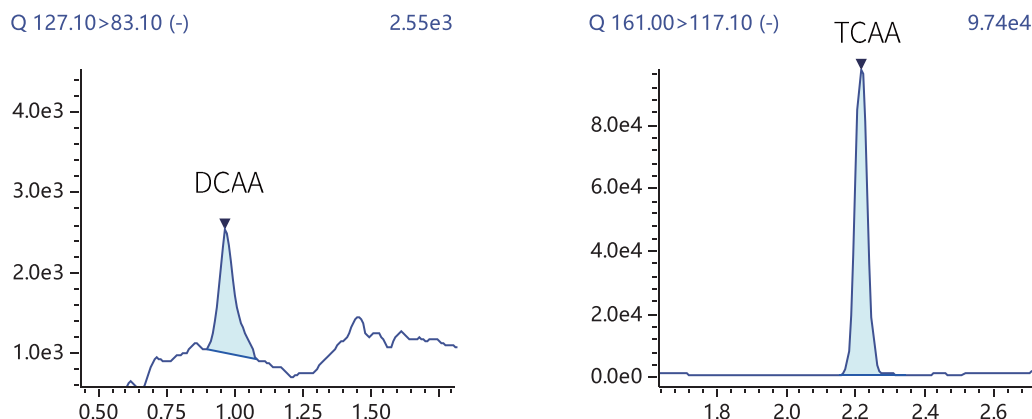


图 4 饮用水样品 MRM 色谱图

3.6 回收率

取上述饮用水样品 6 份, 分别加入适量甲酸及 DCAA 和 TCAA 标准溶液, DCAA 和 TCAA 加标浓度分别为 0.5 ng/mL 和 10 ng/mL, 上机测定。扣去水样中的本底值后计算得到 DCAA 和 TCAA 的回收率在 99.43%~105.43%、96.80%~102.44% 之间, 具体结果见表 4。

表 4 DCAA 和 TCAA 回收率测试结果 (n=6)

No.	DCAA			TCAA		
	加标浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD(%)	加标浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD(%)
1	0.5	99.43	2.02	10	96.80	2.11
2		101.22			101.45	
3		105.43			101.90	
4		103.42			100.53	
5		101.39			102.44	
6		101.97			99.03	

■ 结论

本文建立了使用岛津 LCMS-8045 在 5 min 内快速测定饮用水中两种消毒副产物卤乙酸的分析方法。该方法线性范围广、重复性好、准确度高, DCAA 和 TCAA 方法检出限分别为 0.03 和 0.02 ng/mL, 完全满足生活饮用水卫生标准要求, 可以作为消毒副产物卤乙酸类物质的监测方法。

岛津应用云

