

LC-MS/MS 法测定生活饮用水中 5 种卤乙酸

LCMSMS-631

摘要： 本文使用岛津超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用建立了快速测定生活饮用水中 5 种卤乙酸的分析方法。采用 Shim-pack GIST C18 色谱柱和 0.0005% 甲酸 - 乙腈流动相体系，在 6 min 内实现 5 种卤乙酸的同步测定。使用外标法定量，在 0.5-200 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，5 种卤乙酸的线性相关系数均大于 0.9997，检出限在 0.006~0.032 $\mu\text{g/L}$ 之间，定量限在 0.022~0.105 $\mu\text{g/L}$ 之间。保留时间的 RSD 在 0.08%~0.12% 之间，峰面积的 RSD 在 1.01%~2.32% 之间，仪器精密度良好。该方法分析速度快，灵敏度高，前处理简单，满足生活饮用水卫生标准要求，可为相关从业人员提供参考。

关键词： 液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 生活饮用水 卤乙酸

卤乙酸是水氯化消毒过程中产生的消毒副产物，与低沸点、易挥发的三卤甲烷相比，卤乙酸具有沸点高、致癌风险更大的特点。常见的卤乙酸有一氯乙酸 (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)。

继 2021 年 7 月《生活饮用水卫生标准》GB 5749 征求意见后，其配套检测标准《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750 也于近期发布了征求意见稿。其

中，同时测定 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA 和 DBAA 5 种卤乙酸采用离子色谱 - 电导检测法，分析时间 35 min，进样体积 500 μL 下，最低检测质量浓度分别为：MCAA 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、DCAA 3.7 $\mu\text{g/L}$ 、TCAA 4.4 $\mu\text{g/L}$ 、MBAA 3.0 $\mu\text{g/L}$ 、DBAA 8.3 $\mu\text{g/L}$ 。

本文建立了采用液相色谱质谱联用法测定 5 种卤乙酸的检测方法，该方法分析速度快，灵敏度高，前处理简单，满足生活饮用水卫生标准要求，可为相关从业人员提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用系统。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 x2

质谱仪：LCMS-8045

柱温箱：CTO-40C

在线脱气机：DGU-405

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 (100 mm \times 2.1mm I.D., 2 μm ，岛津 (上海) 实验器材有限公司，P/N: 227-30001-04)

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 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：5 μL

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 0%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

| Time | Module | Command | Value |
|------|------------|--------------|-------|
| 2.50 | Pumps | Pump B Conc. | 40 |
| 3.20 | Pumps | Pump B Conc. | 70 |
| 4.20 | Pumps | Pump B Conc. | 70 |
| 4.21 | Pumps | Pump B Conc. | 0 |
| 6.00 | Controller | Stop | |

质谱条件

离子源: ESI, 负离子模式

接口温度: 100°C

接口电压: -3.0 kV

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

雾化气: 氮气 3.0 L/min

加热气: 空气 5.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

DL 管温度: 100°C

碰撞气: 氩气

加热模块温度: 100°C

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

| 序号 | 化合物名称 | 英文简写 | CAS 号 | 前体离子 | 产物离子 | Q1 Pre Bais(V) | CE(V) | Q3 Pre Bais(V) |
|----|-------|------|----------|--------|---------|----------------|-------|----------------|
| 1 | 一氯乙酸 | MCAA | 79-11-8 | 92.95 | 35.10* | 14 | 11 | 12 |
| 2 | 二氯乙酸 | DCAA | 79-43-6 | 126.95 | 82.95* | 21 | 12 | 28 |
| | | | | | 35.05 | 21 | 24 | 11 |
| 3 | 三氯乙酸 | TCAA | 76-03-9 | 161.10 | 116.90* | 10 | 9 | 21 |
| | | | | | 35.10 | 10 | 16 | 11 |
| 4 | 一溴乙酸 | MBAA | 79-08-3 | 137.00 | 79.00* | 14 | 12 | 13 |
| | | | | 183.05 | 137.00 | 11 | 9 | 26 |
| 5 | 二溴乙酸 | DBAA | 631-64-1 | 216.90 | 172.95* | 10 | 11 | 14 |
| | | | | | 78.95 | 29 | 25 | 30 |

* 表示定量离子

1.3 标准品溶液的配制

取卤乙酸标准品各适量,精密称定,加水溶解分别制成 1 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 0.5、1、2.5、5、10、25、50、100、200 µg/L 系列浓度的混合标准工作液。

1.4 样品前处理

取自来水 1000 mL,加入 5 µL 甲酸,摇匀,滤过。

结果与讨论

2.1 标准品溶液的 MRM 色谱图谱

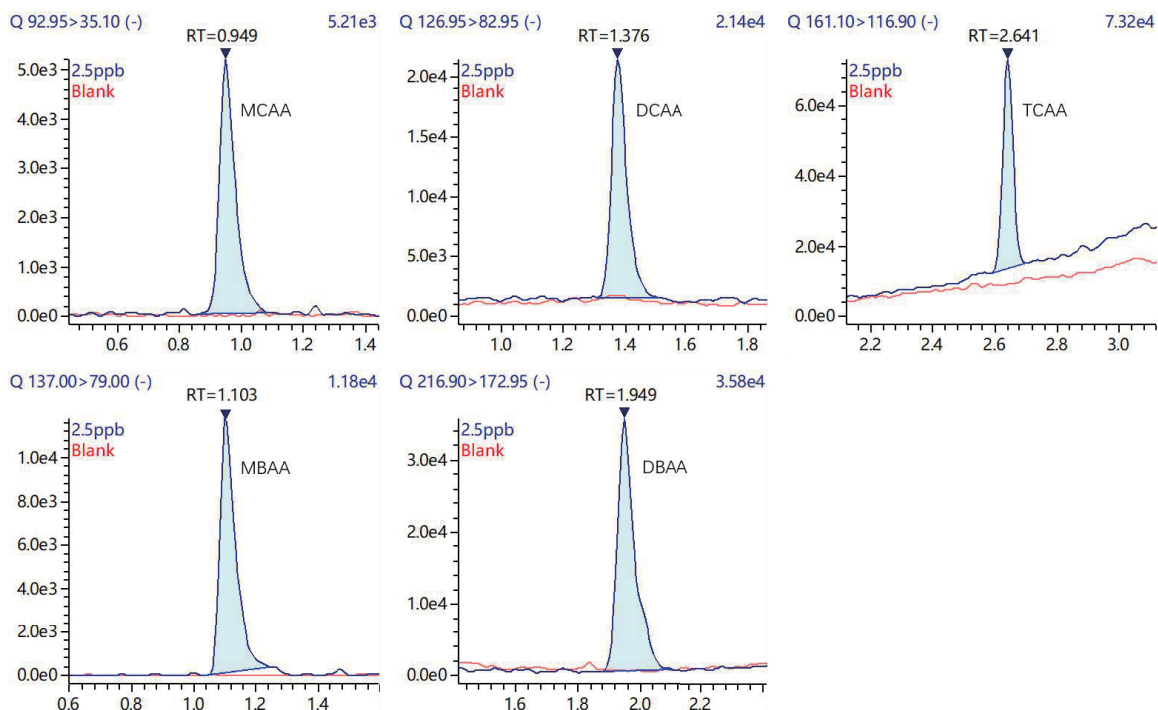


图 1 5 种卤乙酸混合标准品溶液 (2.5 $\mu\text{g/L}$) 的 MRM 色谱图

2.2 校准曲线

按照 1.2 项下分析条件, 对系列浓度的混合标准工作液进样分析, 外标法定量。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线信息如图 2 所示。5 种卤乙酸在校准曲线浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.9997, 各校准点准确度在 85.9%~108.4% 之间。

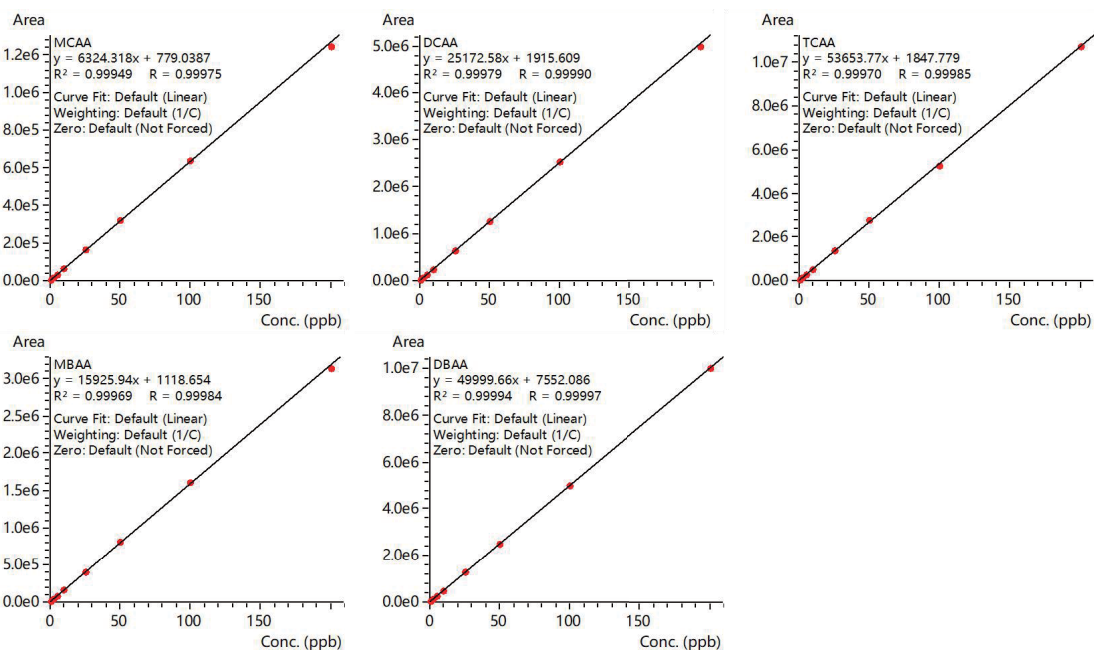


图 2 5 种卤乙酸的校准曲线

2.3 精密度

对 10 µg/L 的标准品溶液连续测定 6 次，考察仪器精密度，所得结果见表 3。结果显示，5 种卤乙酸保留时间的 RSD 在 0.08%~0.12% 之间，峰面积的 RSD 在 1.01%~2.32% 之间，仪器精密度良好。

表 3 精密度考察结果 (n=6)

| 序号 | 化合物 | 保留时间 RSD(%) | 峰面积 RSD(%) |
|----|------|-------------|------------|
| 1 | MCAA | 0.08 | 1.16 |
| 2 | DCAA | 0.12 | 1.70 |
| 3 | TCAA | 0.12 | 2.32 |
| 4 | MBAA | 0.11 | 1.01 |
| 5 | DBAA | 0.11 | 1.43 |

2.4 灵敏度

使用 1.3 中配置的浓度为 0.5 µg/L 的标准溶液进行分析，根据信噪比，计算其检出限 (S/N=3) 和定量限 (S/N=10)，结果如表 4 所示。5 种卤乙酸的检出限在 0.006~0.032 µg/L 之间，定量限在 0.022~0.105 µg/L 之间。

表 4 检出限和定量限

| 序号 | 化合物 | 检出限 (µg/L) | 定量限 (µg/L) |
|----|------|------------|------------|
| 1 | MCAA | 0.010 | 0.033 |
| 2 | DCAA | 0.032 | 0.105 |
| 3 | TCAA | 0.020 | 0.066 |
| 4 | MBAA | 0.006 | 0.022 |
| 5 | DBAA | 0.027 | 0.089 |

2.5 回收率

取空白水样品，加入适量卤乙酸混合标准溶液，配制成加标浓度分别为 1 µg/L、25 µg/L 和 100 µg/L 的水溶液，平行 6 份，按照 1.4 样品前处理方式处理，上机测定，计算回收率。结果如表 5 所示，5 种卤乙酸加标回收率在 92.0%~111.1% 之间。

表 5 加标回收率结果 (n=6)

| 序号 | 化合物 | 加标浓度 (µg/L) | 实测浓度 (µg/L) | 平均回收率 (%) | RSD(%) |
|----|------|-------------|-------------|-----------|--------|
| 1 | MCAA | 1 | 1.11 | 111.1 | 3.26 |
| | | 25 | 27.53 | 110.1 | 1.10 |
| | | 100 | 101.46 | 101.5 | 1.09 |
| 2 | DCAA | 1 | 1.05 | 105.2 | 1.80 |
| | | 25 | 26.82 | 107.3 | 1.26 |
| | | 100 | 103.68 | 103.7 | 0.72 |
| 3 | TCAA | 1 | 1.02 | 102.4 | 3.91 |
| | | 25 | 25.20 | 100.8 | 1.16 |
| | | 100 | 99.50 | 99.5 | 0.83 |

| | | | | | |
|---|------|-----|--------|-------|------|
| | | 1 | 1.02 | 101.6 | 4.87 |
| 4 | MBAA | 25 | 26.25 | 105.0 | 1.68 |
| | | 100 | 101.98 | 102.0 | 1.41 |
| | | 1 | 0.92 | 92.0 | 6.64 |
| 5 | DBAA | 25 | 25.97 | 103.9 | 1.21 |
| | | 100 | 100.55 | 100.5 | 1.18 |

2.6 实际样品测定

取自来水样品，按照 1.4 样品前处理方式及 1.2 分析条件进行测定，平行 6 份样品，测定结果见表 6。

表 6 样品测定结果

| 化合物 | 测定值 (µg/L) | | | | | | 平均值 (µg/L) | RSD(%) |
|------|------------|------|------|------|------|------|------------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| MCAA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - | - |
| DCAA | 0.86 | 0.82 | 0.83 | 0.81 | 0.84 | 0.77 | 0.82 | 3.67 |
| TCAA | 6.96 | 6.74 | 6.92 | 6.98 | 6.83 | 7.12 | 6.92 | 1.93 |
| MBAA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - | - |
| DBAA | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - | - |

■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用建立了快速测定生活饮用水中 5 种卤乙酸的分析方法，并应用于自来水样品的测定。5 种卤乙酸在 6 min 内实现同时测定，检出限在 0.006~0.032 ng/mL 之间，定量限在 0.022~0.105 ng/mL 之间，满足生活饮用水卫生标准要求，且前处理简单，可为相关从业人员提供参考。

岛津应用云

