

# IC-MS/MS 法测定生活饮用水中 9 种卤乙酸

## LCMSMS-1091

**摘要：** 本文使用岛津 IC-16 离子色谱与三重四极杆质谱仪联用建立了快速测定生活饮用水中 9 种卤乙酸的方法。9 种卤乙酸在相应标曲范围内，相关系数均大于 0.999，各浓度点的回读准确度在 87.6 %~107.4 % 之间，线性相关性良好。稳定性考察中，9 种组分的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.06 %~0.32 % 和 1.01 %~4.32 % 之间，仪器精密度良好。样品加标回收率 77.6 %~101.8 % 之间，仪器检出限在 0.092~0.493 ng/mL 之间，可用于生活饮用水中 9 种卤乙酸的测定。

**关键词：** 卤乙酸 生活饮用水 离子色谱 三重四极杆液质联用仪

### 技术特点：

- ❖ IC-16 系统采用淋洗液发生器 SAG-1000 自动生成 KOH 淋洗液，简单高效。
- ❖ IC-16 与 LCMS-8050RX 联用，结合柱后补偿技术，增强离子化效率，实现 9 种卤乙酸方法检出限均小于 0.5 ng/mL。

卤乙酸 (Haloacetic Acids, HAAs) 是一类常见的饮用水消毒副产物，主要在自来水消毒过程中，由水中天然有机物与含氯或含溴的消毒剂 (如氯气、次氯酸钠、二氧化氯等) 反应生成。常见的卤乙酸包括三氯乙酸、二氯乙酸、溴乙酸、二溴乙酸等，具有较高的化学稳定性和水溶性，难以通过常规水处理工艺去除。研究表明，部分卤乙酸具有潜在的致癌性、突变性及生殖发育毒性，对人体健康构成潜在风险。鉴

于卤乙酸在饮用水中的普遍存在及其危害性，建立一种准确、灵敏、可靠的检测方法，对保障饮水安全、完善饮用水质量标准具有重要意义。

本文使用岛津 IC-16 离子色谱与三重四极杆质谱仪联用，建立了生活饮用水中 9 种卤乙酸的 IC-MS/MS 测定方法。

## 实验部分

### 1.1 仪器

采用岛津 IC-16 离子色谱仪与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 RX 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A3R
输液泵：	LC-16i×2(淋洗液泵+再生液泵); LC-20AD(补偿液泵)	淋洗液发生器：	SAG-1000
自动进样器：	SIL-16i	柱温箱：	CTO-20A
抑制器：	SHY-A-6	检测器：	CDD-10Avp
质谱仪：	LCMS-8050RX		
色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.128		

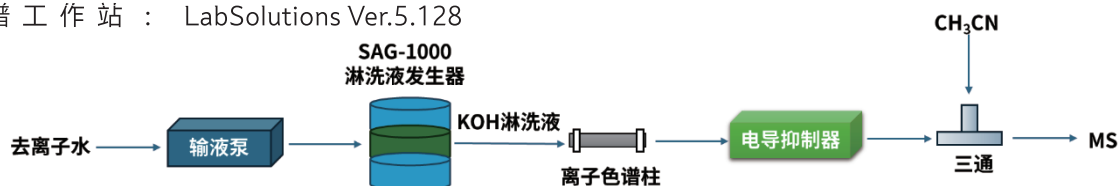


图 1 IC-MS/MS 系统流程图



表 1. MRM 参数

No.	中文名	英文缩写	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	一氯乙酸	MCAA	93.05	35.00	10	11	12
2	二氯乙酸	DCAA	127.00	83.00	13	11	16
3	三氯乙酸	TCAA	160.95	117.00	17	10	22
4	一溴乙酸	MBAA	137.00	79.00	14	12	13
5	溴氯乙酸	BCAA	173.00	129.00	19	12	24
6	二溴乙酸	DBAA	216.90	173.00	11	10	11
7	一溴二氯乙酸	BDCAA	206.90	163.00	10	7	10
8	一氯二溴乙酸	DBCBA	250.85	206.90	12	6	13
9	三溴乙酸	TBAA	250.85	79.00	12	22	27

## ■ 样品前处理

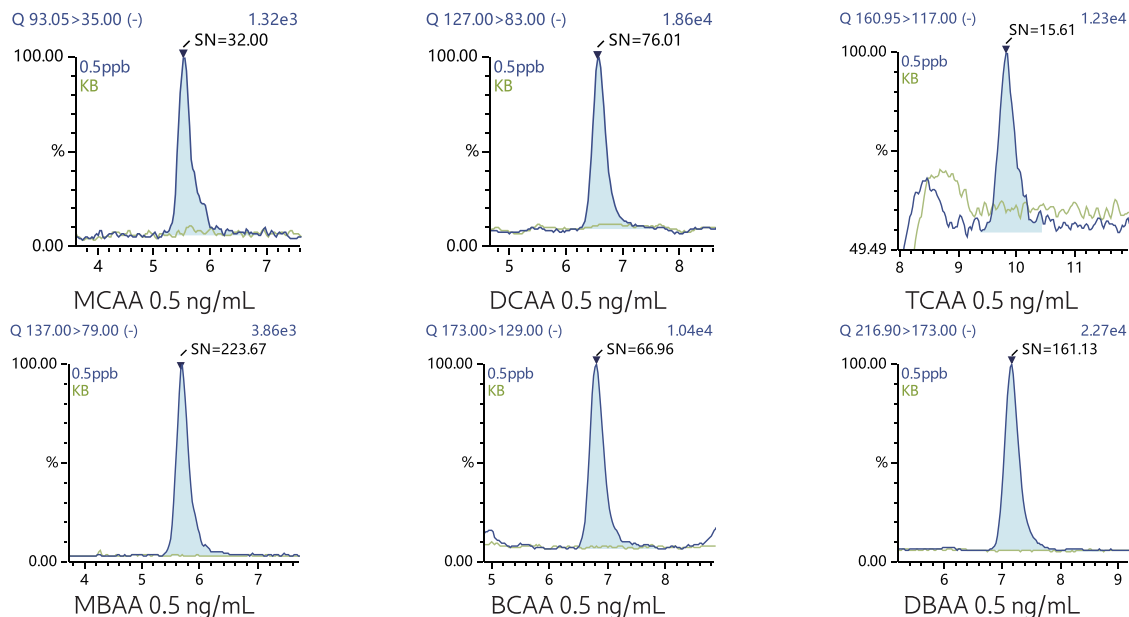
对照品溶液的制备：取 9 种卤乙酸 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、DBCBA、TBAA 对照品适量，用水稀释成 1、2、5、10、20、50 ng/mL 不同浓度的校准曲线溶液。

样品溶液的制备：取生活饮用水样品适量，过滤，取续滤液，待分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 检出限

浓度为 0.5 ng/mL 的 9 种卤乙酸标准溶液（DBCBA、TBAA 浓度为 1.0 ng/mL）的信噪比 (S/N, ASTM) 在 8.63~223.67 之间；取空白溶剂 100  $\mu$ L 进行测定，空白溶剂 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、DBCBA、TBAA 出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定，9 种卤乙酸标准溶液及空白溶剂 MRM 色谱图如图 3 所示。



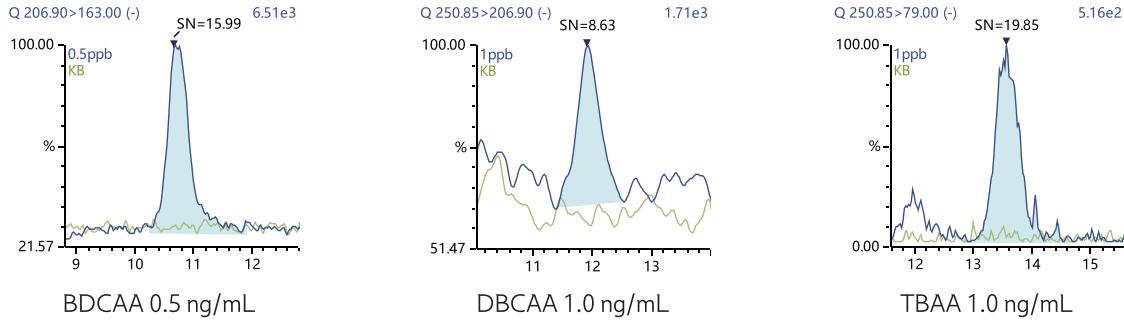


图 3 9 种卤乙酸标准溶液及空白溶剂 MRM 色谱图

### 3.2 标准溶液色谱图

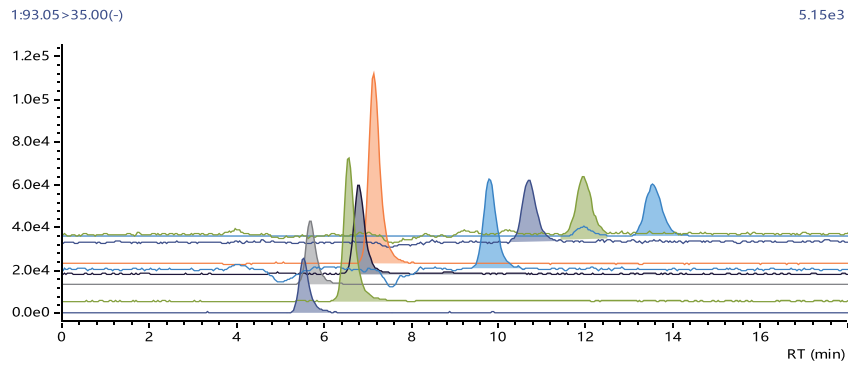
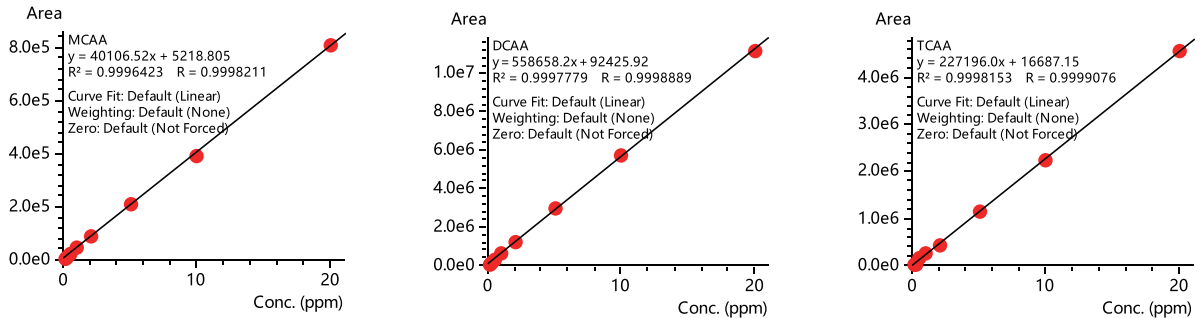


图 4 9 种卤乙酸标准溶液 MRM 色谱图 (2 ng/mL)

### 3.3 校准曲线

按 1.2 分析条件测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立校准曲线（见图 5），9 种卤乙酸在相应线性浓度范围内，相关系数在 0.9997~0.9999 之间，各浓度点的回读准确度在 87.6 %~107.4 % 之间，线性相关性良好。9 种卤乙酸的 MDL（方法检出限）在 0.092~0.493 ng/mL 间，其保留时间、线性范围、相关系数及方法检出限见表 2。



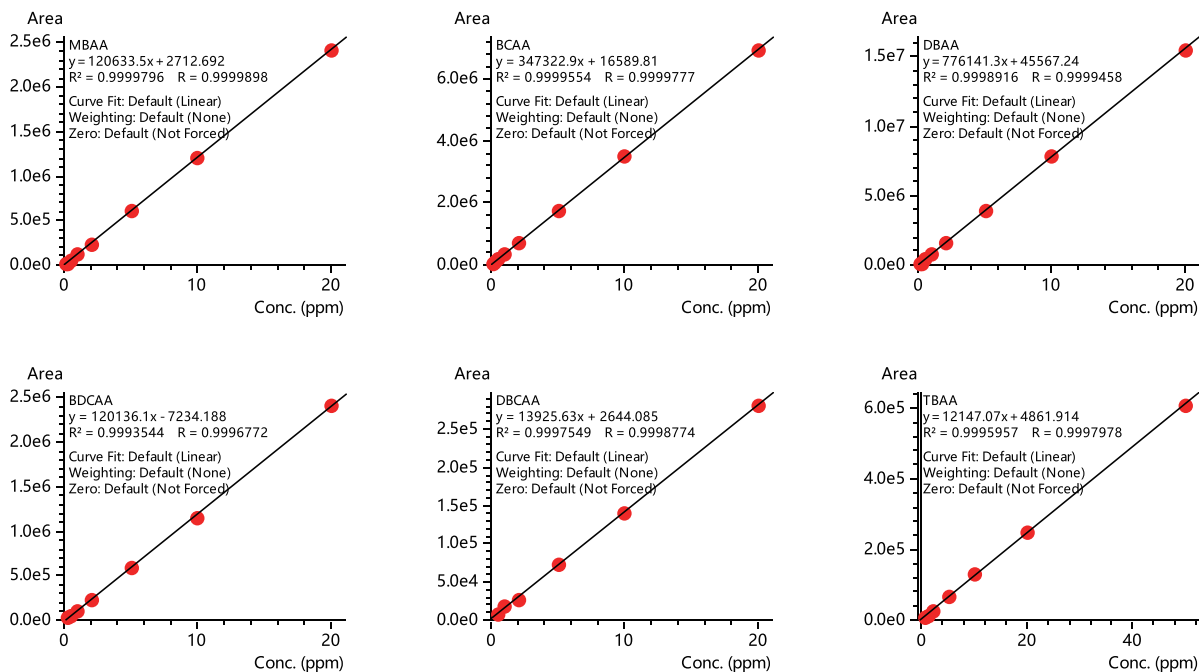


图 5 9 种卤乙酸校准曲线

表 2. 9 种卤乙酸校准曲线信息

序号	化合物	保留时间 (min)	线性范围 (ng/mL)	相关系数 $r^2$	MDL (ng/mL)
1	MCAA	5.617	1-50	0.9998	0.129
2	MBAA	5.729	1-50	0.9999	0.130
3	DCAA	6.654	1-50	0.9999	0.211
4	BCAA	6.875	1-50	0.9999	0.120
5	DBAA	7.203	1-50	0.9999	0.092
6	TCAA	9.927	1-50	0.9999	0.223
7	BDCAA	10.803	2-50	0.9997	0.342
8	DBCAA	12.003	2-50	0.9999	0.493
9	TBAA	13.583	2-50	0.9998	0.319

备注：计算公式为  $MDL=t(n-1, 0.99) \times S$ ，当  $n=7$  时， $t(6, 0.99)=3.143$ ， $S$  为标准偏差。

### 3.4 精密度

配制浓度为 2 ng/mL 和 10 ng/mL 的混合标准溶液依次进样，每个浓度平行测定 6 次，考察仪器的精密度。结果显示，9 种卤乙酸在各浓度下的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.06%~0.32% 和 1.01%~4.32% 之间，仪器精密度良好，结果如表 4 所示。

### 3.5 基质加标实验

取生活饮用水样品,经检测未检出9种卤乙酸,作为本次实验的空白样品。加入一定浓度的9种卤乙酸标液(加标浓度见表4),按照2.1中样品制备方法,每个浓度平行制备3份样品,其中样品本底(未检出)和加标样的色谱图分别见下图6和7。加标回收率测试结果显示:9种卤乙酸的样品加标回收率在77.6%~101.8%之间,测定结果结果如表3所示。

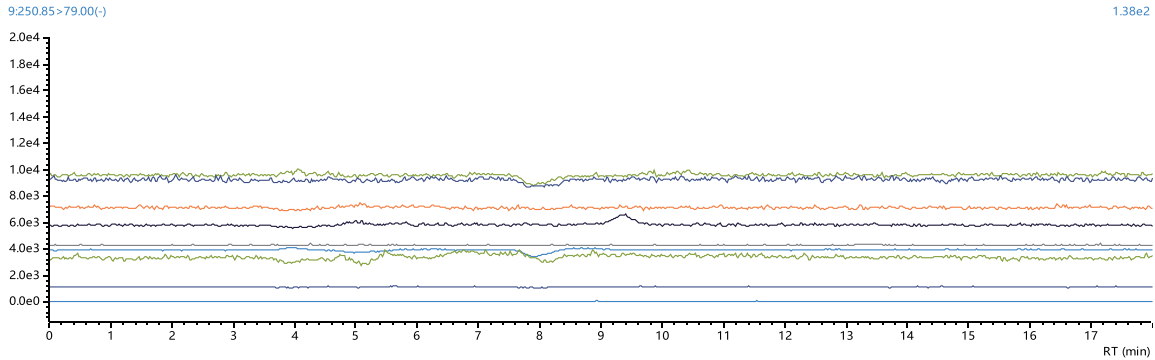


图6 空白样品 MRM 色谱图

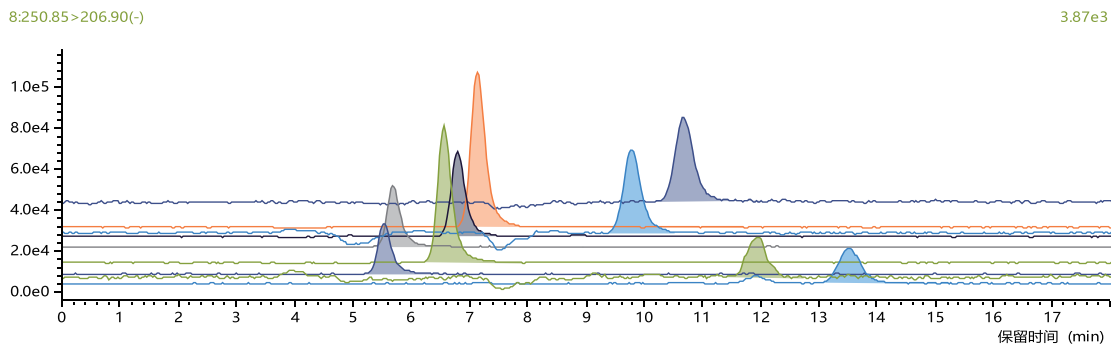


图7 2 ng/g 样品加标样的 MRM 色谱图

表 3. 9 种卤乙酸重复性和加标回收率 (n=3)

No.	化合物名称	RSD% (2 ng/g)		RSD% (10 ng/g)		加标浓度 (2 ng/g)		加标浓度 (5 ng/g)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	检测值 (ng/g)	回收率 (%)	检测值 (ng/g)	回收率 (%)
1	MCAA	0.10	2.09	0.18	1.01	1.71	85.7	4.45	89.0
2	DCAA	0.10	2.42	0.18	1.01	1.63	81.6	4.18	83.6
3	TCAA	0.11	2.98	0.15	1.06	1.88	93.9	5.09	101.8
4	MBAA	0.12	1.79	0.15	1.59	1.60	80.2	3.93	78.6
5	BCAA	0.06	1.59	0.17	2.26	1.65	82.3	4.23	84.6
6	DBAA	0.08	1.47	0.16	1.96	1.59	79.4	3.88	77.6
7	BDCAA	0.09	3.22	0.20	2.25	1.88	94.2	4.87	97.4
8	DBCAA	0.32	3.52	0.16	3.11	1.77	88.7	4.26	85.2
9	TBAA	0.28	4.32	0.22	3.15	1.83	91.3	4.88	97.6

## ■ 结论

本文使用岛津离子色谱串联三重四极杆液质联用仪建立了生活饮用水中 9 种卤乙酸测定方法。方法使用质谱仪作为离子色谱后端检测器，结合柱后补偿技术，充分发挥质谱检测器高灵敏度优势，测试灵敏度优于标准方法，可用于生活饮用水中 9 种卤乙酸的定性定量检测。

岛津应用云

