

银氢柱除氯-液质联用法测定自来水中9种卤乙酸

冯月起, 贾丽, 冯海静, 王颖, 刘喆, 曹沅, 范筱京
(北京市理化分析测试中心 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京 100089)

摘要: 建立了自来水中9种痕量卤乙酸的超高效液相色谱串联质谱测定方法。自来水水样过银氢柱后用超高效液相色谱串联质谱测定, 采用CSH氟苯基柱, 流动相为含0.02%乙酸的水和乙腈, 采用多反应监测(MRM)模式测定, 电喷雾离子源(ESI), 负离子扫描。结果表明, 9种卤乙酸标准曲线线性相关系数(R^2)均 ≥ 0.991 , 加标浓度分别为5、10、100、200 $\mu\text{g/L}$ 时, 9种卤乙酸的回收率在61.0%~118.3% ($n=4$), 测定结果的RSD ($n=4$)均小于16%, 检出限范围为0.005~0.14 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 自来水; 超高效液相色谱-串联质谱; 卤乙酸

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)04-0096-04

Using OnGyard II Ag/H Cartridges to Remove Chlorine in Tap Water for Nine Haloacetic Acids Analysis by UPLC-MS/MS

FENG Yue-chao, JIA Li, FENG Hai-jing, WANG Ying, LIU Zhe, CAO Yuan,
FAN Xiao-jing

(Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Centre for
Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Abstract: A simple method to analyze nine haloacetic acids (HAAs) in tap water by UPLC-MS/MS was developed. Tap water was passed through the OnGyard II Ag/H cartridges before analysis. HAAs were separated by ACQUITY CSH fluoro phenyl column, using 0.02% acetic acid in water and acetonitrile as the mobile phase, and detected by negative electrospray ionization-tandem mass spectrometry, in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The results showed that the correlation coefficients were ≥ 0.991 , the recoveries of nine target compounds in spiked tap water samples were 61.0% to 118.3% when the standard addition concentrations were 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$ and 200 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviations (RSD, $n=4$) were lower than 16%. The limits of detection were generally between 0.005 to 0.14 $\mu\text{g/L}$.

Key words: tap water; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); haloacetic acids (HAAs)

我国对卤乙酸的监测还未引起足够重视, 美国等发达国家对饮用水中卤乙酸有严格的限制标准,

美国环保局1998年就把9种卤乙酸列入了水质监测项目,规定5种卤乙酸污染物总和的最高浓度为60 $\mu\text{g/L}$ 。我国现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中只规定了二氯乙酸和三氯乙酸分别不得超过50 $\mu\text{g/L}$ 和100 $\mu\text{g/L}$,并将其列为非常规检验指标。

目前检测卤乙酸比较成熟的方法是采用GC或GC-MS方法^[1,2],EPA也采用了这种方法,但由于卤乙酸类物质属于极性、强酸性不易挥发的有机物,不能直接用GC进样检测,必须要先将其衍生化,衍生过程繁琐、衍生剂的毒性大,使这种方法存在较大的局限性。离子色谱法^[3]由于检测器容易受到水中阴离子的干扰使得检出限大大高于GC或GC-MS方法,对于饮用水中痕量的卤乙酸检测并不适用。

采用液相色谱或液质联用技术^[4~12]测定水中卤乙酸具有无需衍生、灵敏度高、速度快的优点。

1 实验部分

1.1 仪器

超高效液相色谱仪ACQUITY,四极杆串联质谱仪Xevo TQ,均购自美国Waters公司。

美国Barnstead Easypure RO纯水仪制备(电阻率18.2 $\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 试剂和材料

九种卤乙酸混合标准溶液:购自美国AccuStandard, Inc.,浓度均为1 mg/mL,溶剂为甲基叔丁基醚(MtBE)。

九种卤乙酸分别为一氯乙酸(MCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二氯乙酸(DCAA)、溴氯乙酸(BCAA)、二溴乙酸(DBAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)、三溴乙酸(TBAA)。

银氢柱:Dionex公司,OnGyard II Ag/H,2.5 mL。

1.3 色谱条件

色谱柱:ACQUITY CSH Fluoro Phenyl 1.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm。流动相:A为0.02%乙酸水溶液,B为乙腈。梯度洗脱程序为0~3.5 min,80%~40% A;3.5~4 min,10% A;4~5 min,0% A;5~7 min,80% A。

1.4 质谱条件

离子源,电喷雾离子源(ESI);扫描方式:负离子扫描;定量检测方式:多反应监测模式(MRM);毛

细管电压:3.0 kV;离子源温度为150 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂温度为500 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流量为700 L/h。锥孔气流量为50 L/h,碰撞气体为氩气。

1.5 标准溶液的配制

移取1 mL标准混合液,用二次水定容至10 mL配制成100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准混合储备液,临用前用二次水稀释,配制成系列标准工作液。

1.6 样品的处理

银氢柱先用10 mL二次水通过,静置30 min,将自来水样品以0.5 mL/min流速通过银氢柱,弃去前3 mL,再用样品瓶收集1 mL过0.22 μm 滤膜即可测定。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱条件的优化

选用了CSH 氟苯基柱、BEH C_{18} 柱、HSS T_3 三种色谱柱进行比较,发现氟苯基柱的选择性和保留性最好。

经过优化选择含0.02%乙酸的水和乙腈作为流动相,得到最佳的分离和灵敏度。

2.2 质谱条件的调谐

在ESI负离子模式下,调节仪器的毛细管电压、锥孔电压等参数,使目标物质的响应信号最高。9种卤乙酸的质谱参数见表1。

表1 9种卤乙酸的质谱参数

Tab. 1 Optimized parameters for HAAs

项 目	缩写	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电 压/V	碰撞 能/eV
一氯乙酸	MCAA	93.0	35.0	20	10
一溴乙酸	MBAA	137.0	78.9	14	8
二氯乙酸	DCAA	126.9	82.9	20	10
溴氯乙酸	BCAA	172.9	128.9	30	14
二溴乙酸	DBAA	216.9	172.9	16	14
三氯乙酸	TCAA	160.9	116.9	14	8
一溴二氯乙酸	BDCAA	206.9	81.2	18	12
二溴一氯乙酸	DBCAA	250.8	206.8	15	7
三溴乙酸	TBAA	250.9	78.9	25	15

实验结果表明,前8种卤乙酸(除TBAA)都形成了 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 的母离子,其中,二溴一氯乙酸、二溴乙酸、溴氯乙酸、三氯乙酸、二氯乙酸的子离子是 $[\text{M}-\text{COOH}]^{-}$;一溴乙酸、一氯乙酸子离子为 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{COOH}]^{-}$,分别为 $[\text{Br}^{79}]^{-}$ 、 $[\text{Cl}^{35}]^{-}$;一溴二氯乙酸选择溴离子 $[\text{Br}^{81}]^{-}$ 作为子离子;三氯乙酸的母离子为 $[\text{M}-\text{COOH}]^{-}$,子离子为 $[\text{Br}^{79}]^{-}$ 。

2.3 样品的处理

本研究同时比较了另外两种前处理方法:①水样过 0.22 μm 滤膜后直接进样;②向水样中加入不同浓度的抗坏血酸(20 mg/L 和 200 mg/L)再过 0.22 μm 滤膜后进样。结果发现,由于基质干扰严重,直接进样时 9 种卤乙酸都不能检测。采用加入抗坏血酸的方法也不能消除干扰,实验中发现,新采集的自来水水样受基质干扰最大,峰形差,基线提高,回收率低,如果放置超过三天,余氯含量变小后,对色谱峰影响较小,但是 TCAA、MBAA、MCAA 回收率较低(<60%),并且抗坏血酸的加入对质谱仪离子源有污染。

水样经银氢柱处理后,去除了自来水中的氯离

子、余氯以及大部分阳离子的干扰,且不产生其他干扰物质,质谱图基线变平,卤乙酸的响应值增强。

将超纯水通过银氢柱后进行质谱测定,结果未检出 9 种卤乙酸,表明空白样中无被测物质。

2.4 线性方程和检出限

配制 9 种卤乙酸的混合系列标准溶液,以各物质的浓度 x (ng/mL) 和峰面积 y 作标准曲线,计算得到的线性方程和相关系数(R^2)见表 2。根据标准工作曲线最低浓度点的响应值进行计算,以信噪比 $S/N=3$ 时对应的目标化合物含量为方法的定性检出限(LOD),以信噪比 $S/N=10$ 时计算目标化合物的定量检出限(LOQ),结果见表 2。与文献^[5,6,8~12]比较表明,本方法的检出限在较低水平。

表 2 测定卤乙酸的线性方程、相关系数(R^2)、检出限(LOD、LOQ)

Tab. 2 Linear equations, R^2 , LOD and LOQ of 9 HAAs

项目	线性范围/(ng · mL ⁻¹)	线性方程	相关系数(R^2)	LOD/(μg · L ⁻¹)	LOQ/(μg · L ⁻¹)
MCAA	0.5 ~ 200	$y = 84.322x + 160.66$	0.991	0.050	0.17
MBAA	0.1 ~ 200	$y = 211.5x + 25.71$	0.999	0.018	0.060
DCAA	0.1 ~ 200	$y = 900.2x + 1350$	0.999	0.005	0.017
BCAA	0.1 ~ 200	$y = 101.2x + 210.1$	0.994	0.015	0.050
DBAA	0.1 ~ 200	$y = 1072x + 403.3$	1.000	0.012	0.040
TCAA	0.1 ~ 200	$y = 84.32x + 160.6$	0.991	0.031	0.10
BDCAA	0.1 ~ 200	$y = 93.57x + 24.40$	0.999	0.012	0.040
DBCAA	1 ~ 200	$y = 11.42x + 18.96$	0.996	0.14	0.47
TBAA	0.5 ~ 200	$y = 101.0x - 86.78$	0.998	0.11	0.37

2.5 回收率和精密度

向自来水样品中加入混合标准溶液,配制成 5、

10、100、200 μg/L 的溶液,过银氢柱后,用仪器测定,计算回收率和精密度,结果见表 3。

表 3 回收率和精密度试验结果($n=4$)

Tab. 3 Results of recovery and precision test of 9 HAAs ($n=4$)

加标量/(μg · L ⁻¹)		5		10		100		200	
卤乙酸	空白值/(μg · L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
MCAA	0.24	62.2	2.42	61.0	9.13	68.2	3.20	64.7	5.18
MBAA	0.04	69.0	6.24	67.1	11.38	64.2	1.64	64.9	2.04
DCAA	0.86	109.3	4.41	82.4	2.49	80.9	1.23	112.6	0.91
BCAA	0.94	78.0	12.59	64.9	2.45	66.1	3.49	91.4	2.49
DBAA	0.86	113.7	2.14	87.4	1.97	89.2	1.05	110.9	0.53
TCAA	1.50	118.3	12.70	92.0	5.17	103.0	2.77	95.4	3.99
BDCAA	0.33	107.0	13.37	95.4	10.47	91.6	2.74	107.7	1.00
DBCAA	0.68	83.4	8.50	89.3	15.90	106.0	6.25	101.1	1.49
TBAA	0.73	82.1	7.54	87.8	6.48	94.6	1.16	97.1	1.78

2.6 样品的测定

取北京市 3 个城区(包括海淀区、昌平区、西城区)的四个自来水样品,采用本方法的检测结果如表 4 所示,由表 4 可见,四个自来水样品的 9 种卤乙酸总和范围在 10 ~ 17 μg/L,其中二氯乙酸(DCAA)

和三氯乙酸(TCAA)含量最高,其次是溴氯乙酸(BCAA),其余卤乙酸(除了自来水 2 的 DBAA 和 BDCAA 外)均小于 1 μg/L。四种水的 DCAA 和 TCAA 含量均不超过国家标准(GB 5749—2006)限量要求。

表4 自来水样品中9种卤乙酸的检测结果

Tab.4 Results of 9 HAAs in four tap water samples

卤乙酸	自来水1	自来水2	自来水3	自来水4
MCAA	0.11	0.20	0.20	0.21
MBAA	N. D.	0.20	N. D.	0.02
DCAA	6.14	4.05	6.11	7.45
BCAA	1.34	3.21	1.36	1.33
DBAA	0.04	3.01	0.61	0.11
TCAA	6.57	1.94	1.74	6.84
BDCAA	0.17	1.37	0.34	0.34
DBCAA	N. D.	0.30	0.14	0.07
TBAA	N. D.	1.20	N. D.	N. D.
总和	14.37	15.48	10.50	16.37

注: N. D. 为小于检出限。

3 结论

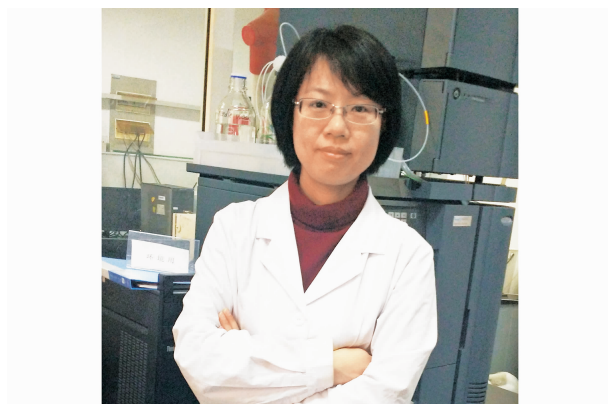
首次采用银氢柱去除自来水样品中的主要干扰物:氯离子和余氯,本方法简单、回收率高、检出限低,适合自来水中痕量卤乙酸的快速分析。

参考文献:

- [1] 张子秋,罗茜,王东红,等. 饮用水中9种卤乙酸的同时测定方法[J]. 环境化学,2011,30(2):500-505.
- [2] 秦宏兵,王雅玲,顾海东. 饮用水中卤乙酸分析技术和方法进展[J]. 环境与健康杂志,2008,25(5):459-461.
- [3] 孙迎雪,黄建军,顾平. 固相萃取-离子色谱法测定饮用水中的痕量卤代乙酸[J]. 色谱,2006,24(3):298-301.
- [4] 黄春,赵淑军,孟丽萍,等. 超高效液相色谱/质谱联用仪分析消毒副产物——卤乙酸[J]. 环境化学,2009,28(3):462-463.
- [5] 李宗来,何琴. 超高效液相色谱串联质谱法检测饮用水中卤乙酸[J]. 环境化学,2011,30(2):574-576.
- [6] 李金燕,李晓玲. 反相液相色谱/电喷雾质谱法分离水体中6种卤乙酸[J]. 中国给水排水,2007,23(16):81-84.
- [7] 李建中,陈伟,薄涛,等. 生活饮用水中消毒副产物卤

乙酸的UHPLC-MS/MS分析[J]. 环境化学,2012,31(5):757-759.

- [8] 雷颖,八十岛诚,王凌云,等. 液相色谱-串联质谱法同时检测自来水中9种卤乙酸[J]. 中国给水排水,2013,29(20):124-129.
- [9] Chen C Y, Chang S N, Wang G S. Determination of ten haloacetic acids in drinking water using high-performance and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr Sci,2009,47(1):67-74.
- [10] Meng L, Wu S, Ma F, et al. Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. J chromatogr A,2010,1217(29):4873-4876.
- [11] Hung Sih-Hua, Her Guor-Rong. A convenient and sensitive method for haloacetic acid analysis in tap water by on-line field-amplified sample-stacking CE-ESI-MS[J]. J Sep Sci,2013,36:3635-3643.
- [12] Duan Jinming, Li Wei, Si Jia, et al. Rapid determination of nine haloacetic acids in water using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in multiple reactions monitoring mode[J]. Anal Methods, 2011,3(7):1667-1673.



作者简介:冯月起(1978-),女,天津人,硕士,副研究员,从事食品、水质检测工作。

E-mail:fengyuechao@126.com

收稿日期:2016-07-15