

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2023. 22. 024

HPLC-MS-MS法与GC法对比测定饮用水中9种卤乙酸

冯桂学, 刘娜, 辛晓东, 张真真, 厉明, 贾瑞宝
(山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250000)

摘要: 分别建立了采用气相色谱法与超高效液相-三重四极杆质谱法测定饮用水中9种卤乙酸的方法。采用气相色谱法测定时,水样经甲基叔丁基醚萃取后,采用HP-5色谱柱进行分离,ECD检测器检测。采用超高效液相-三重四极杆质谱法测定时,水样经PTFE滤膜过滤后直接上机测定,采用ACQUITY UPLC HSS® T3色谱柱进行分离,MRM负离子模式进行测定。两种方法的检出限均达到了 $\mu\text{g/L}$ 级别,且回收率及精密度均满足检测要求。采用两种方法对质控样品进行独立样本 t 检验,测试结果无显著统计学差异;超高效液相-三重四极杆质谱法方法测定卤乙酸质控样品的测试结果更接近于已知质量浓度,且相比于气相色谱方法,其在前处理方法及时效性方面更具优势。

关键词: 超高效液相-三重四极杆质谱; 气相色谱; 饮用水; 卤乙酸; 消毒副产物; 方法对比; 质控样品

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)22-0144-06

Comparison of Ultra-performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry and Gas Chromatography for Determination of Nine Haloacetic Acids in Drinking Water

FENG Gui-xue, LIU Na, XIN Xiao-dong, ZHANG Zhen-zhen, LI Ming,
JIA Rui-bao

(Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan
250000, China)

Abstract: This paper established two methods of gas chromatography and ultra-performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry for the determination of 9 kinds of haloacetic acid in drinking water. In gas chromatography method, the water samples were extracted by methyl tert-butyl ether, separated by HP-5 chromatographic column and detected by ECD detector. In ultra-performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry method, the water samples were filtered by PTFE filter, separated by ACQUITY UPLC HSS® T3 chromatographic column, and determined by MRM negative ion mode. The detection limits of the two methods reached the level of $\mu\text{g/L}$, and the recovery rate and precision met the detection requirements. The two methods were used for independent sample t -test of quality control samples, and the test results showed no significant statistical

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2020CXG011406)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao1968@163.com

difference. The results of ultra-performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry for the determination of haloacetic acid quality control samples were closer to the known mass concentration. Compared with gas chromatography, it had more advantages in pre-treatment method and timeliness.

Key words: ultra-performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry; gas chromatograph; drinking water; haloacetic acids; DBPs; method comparison; quality control sample

卤乙酸(HAAs)是饮用水氯化消毒产生的卤代消毒副产物(DBPs),已被证明具有环境毒性和潜在致癌风险^[1]。饮用水中的卤乙酸主要包括一氯乙酸(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)、一溴代氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)等^[2-4]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)非常规指标中规定饮用水中DCAA、TCAA的限值分别为50、100 $\mu\text{g/L}$,在2023年4月1日实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中将DCAA、TCAA列为水质常规指标,说明卤乙酸可有效反映生活饮用水水质基本状况。

对我国自来水厂卤乙酸的调研显示,9种卤乙酸中DCAA、TCAA的检出率和检出浓度最高,其均值分别为3.47、3.13 $\mu\text{g/L}$,尤其是华北、东北一些自来水厂出水中卤乙酸的浓度较高,最高可达79.31 $\mu\text{g/L}$ ^[5-8]。因此,应加强对饮用水中卤乙酸含量的监控。

目前,卤乙酸的测定方法主要有毛细管电泳法、气相色谱法、气相色谱质谱法、离子色谱法和液相色谱质谱法等。毛细管电泳法测定卤乙酸时,样品必须经过预浓缩及浓缩液由有机相转移到水相后才能进行分析,该方法的灵敏度和选择性不高,仅限于研究性工作^[9];气相色谱法和离子色谱法测定卤乙酸时,样品不但需要经过液液萃取或Ba/Ag/H柱去除其他离子干扰,且其定性能力较差,容易造成样品的假阳性^[8,10-11];气相色谱质谱法和液相色谱质谱法可以依靠质谱检测器的强大优势对样品进行定性和定量,但气相色谱质谱法同样需要对样品进行复杂的预处理^[12-15]。由于分析方法的不同,会造成相同样品测定结果的差异,尤其是面对应急样品或样品浓度在限值附近时,对样品进行快速、准

确的测定尤为重要。

因此,本研究建立了气相色谱法及液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中9种卤乙酸的方法,并对它们进行了方法学比较,以期为饮用水中卤乙酸含量的测定提供技术参考。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

超高效液相-三重四极杆质谱仪(Waters, TQ-S);气相色谱仪(安捷伦, 7890A, μECD 检测器);气相色谱柱(HP-5, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);液质色谱柱(ACQUITY UPLC HSS $\text{\textcircled{R}}$ T3, 2.1 mm \times 150 mm, 1.8 μm);Milli-Q Advantage A10超纯水系统(美国Millipore公司)。

1.2 试剂材料

甲基叔丁基醚(色谱纯),无水硫酸钠(分析纯),硫酸钠溶液(150 g/L),浓硫酸(优级纯),甲醇(色谱纯),乙腈(色谱纯),乙酸(分析纯),抗坏血酸(优级纯),氮气(99.999%),氩气(99.999%),针头过滤器(PTFE, 0.2 μm),一次性注射器(2.5 mL)。卤乙酸标样(SUPELCO, 纯度 98.0%~99.9%, 2 mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱-三重四极杆质谱法

2.1.1 色谱条件

柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;进样量:10 μL ;流动相A:乙腈,流动相B:0.05%乙酸水溶液;流速:0.4 mL/min;洗脱方式:梯度洗脱(3 min由40%A升至60%A,然后在0.1 min内快速升至100%A,3.1~3.5 min由100%A降至40%A,3.5~5.0 min维持40%A)。

2.1.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI)负离子模式;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:150 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂温度:500 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气

(氮气)流量:1 000 L/h;锥孔气流量:150 L/h;碰撞气(氙气)流量:0.12 mL/min。9种卤乙酸的保留时间、前级离子、产物离子、锥孔电压及最优碰撞能见表1。

表1 卤乙酸的保留时间、前级离子、产物离子、锥孔电压及最优碰撞能

Tab.1 Retention time, pre ion, product ion, cone hole voltage and optimal collision energy of haloacetic acids

卤乙酸	保留时间/min	前级离子(m/z)	产物离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能/eV
MCAA	0.67	93.07	35.12	30	8
MBAA	0.75	137.00	78.98	40	10
DCAA	0.72	127.05	35.12	40	15
BCAA	0.75	172.95	78.98	40	18
DBAA	0.74	216.95	81.02	20	25
TCAA	0.82	117.03	35.12	30	10
BDCAA	0.83	163.02	80.98	40	10
DBCAA	0.85	207.00	79.00	40	15
TBAA	0.86	251.02	78.98	30	15

2.1.3 标准溶液的配制

将卤乙酸标样用纯水配制成10 mg/L的标准储

备液,再用纯水将标准储备液配制成1.0 mg/L的标准使用液。最后用纯水将标准使用液配制成质量浓度为1.0、5.0、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0 μg/L的标准系列溶液。

2.1.4 样品的前处理

采用100 mL棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶采样。样品含有余氯时应加入0.1 mL的20 g/L抗坏血酸溶液去除余氯。用乙酸将样品调节pH至5.0,再用PTFE滤膜过滤后直接上机测定。

2.1.5 方法有效性

① 标准曲线、检出限与定量下限
按照优化的仪器条件测定标准系列溶液建立标准曲线。
测得9种卤乙酸的线性范围为1.0~100 μg/L,线性相关系数(r^2)为0.999 2~0.999 7,选择约3倍信噪比(S/N)的质量浓度的3~4倍配制样品,前处理后进行7次重复测定,计算测定值的标准偏差(s), $3.143\times s$ 即为方法检出限(LOD), $LOD\times 4$ 即为方法定量下限(LOQ)。
具体结果见表2。

表2 HPLC-MS-MS法测定9种卤乙酸的检出限、定量下限、精密度与准确度结果
Tab.2 Test results of limit of detection, lower limit of quantitation, precision and accuracy of 9 haloacetic acids by HPLC-MS-MS

卤乙酸	r^2	LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	精密度(RSD)/%				回收率/%			
				日内精密度($n=6$)		日间精密度($n=5$)		水源水A		管网水B	
				5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$	5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$	5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$	5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$
MCAA	0.999 5	2.5	10	5.2	5.0	2.8	3.9	97.5	99.4	94.1	104.2
MBAA	0.999 2	0.25	1	3.6	2.7	3.9	3.6	103.2	95.8	97.8	106.1
DCAA	0.999 4	0.25	1	7.4	2.9	3.5	4.5	95.1	107.6	95.4	98.5
BCAA	0.999 7	0.025	0.1	5.0	6.8	4.7	4.8	97.2	105.3	96.0	93.2
DBAA	0.999 4	0.5	2	3.7	6.2	5.8	5.4	91.0	95.4	104.4	97.6
TCAA	0.999 2	2.5	10	3.2	2.8	3.7	5.0	107.4	92.3	108.7	90.7
BDCAA	0.999 3	0.5	2	6.0	3.7	2.0	2.8	86.4	93.7	90.8	91.4
DBCAA	0.999 5	0.25	1	5.1	3.9	6.8	4.7	99.7	89.2	95.4	88.5
TBAA	0.999 6	0.25	1	4.4	4.4	6.2	5.1	98.3	105.7	99.6	96.6

② 精密度与准确度
对水样加标浓度分别为5.0、50.0 μg/L的9种卤乙酸进行日内及日间精密度测试,连续测试5 d,每天进样6次,相对标准偏差(RSD)结果如表2所示。
采集济南市一个水源水(A)和一个管网水(B)样品,对5.0 μg/L和50.0 μg/L的卤乙酸加标样品进行回收率测试,平均加标回收率结果见表2。

2.2 气相色谱法
2.2.1 色谱条件
进样口温度:260℃;进样量:1 μL;检测器温度:280℃;升温程序:40℃(8 min)以2℃/min升至140℃,以5℃/min升至160℃,以20℃/min升至230℃(3 min)。
2.2.2 样品的前处理
取水样30 mL于具塞比色管中,分别加入1.5

mL浓硫酸、3 mL甲基叔丁基醚、10 g无水硫酸钠,振摇5 min,用移液枪吸取1 mL上层甲基叔丁基醚15 mL于衍生化瓶中,加入1 mL 10%的酸化甲醇,于50 ℃水浴中酯化反应2 h,冷却后加入1 mL甲基叔丁基醚和3 mL浓度为150 g/L的硫酸钠溶液,振摇5 min,静置分层后取1 mL甲基叔丁基醚于进样小瓶中待测。

2.2.3 标准溶液的配制

于50 mL具塞比色管中,配制成30 mL质量浓度分别为0.4、1.0、5.0、10.0、50.0、100 μg/L的9种卤乙酸标准溶液,按照第2.2.2节步骤进行标准溶液前处理。

9种卤乙酸(50.0 μg/L)的标准色谱图如图1

所示。

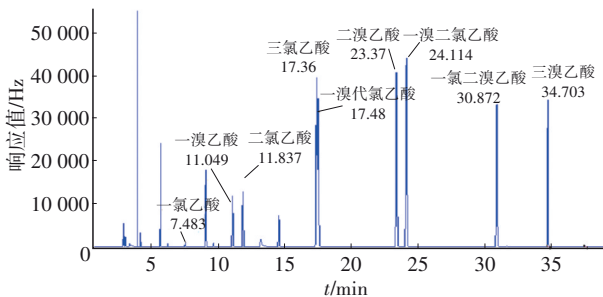


图1 9种卤乙酸标准色谱图

Fig.1 Standard chromatograms of 9 haloacetic acids

2.2.4 方法有效性

采用气相色谱法测定9种卤乙酸,按第2.1.5节方法测定方法有效性,结果见表3。

表3 GC-ECD法测定9种卤乙酸的检出限、定量下限、精密度与准确度结果

Tab.3 Test results of limit of detection, lower limit of quantitation, precision and accuracy of 9 haloacetic acids by GC-ECD

卤乙酸	r^2	LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	精密度(RSD)/%				回收率/%			
				日内精密度($n=6$)		日间精密度($n=5$)		水源水A		管网水B	
				5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$	5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$	5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$	5.0 $\mu\text{g/L}$	50.0 $\mu\text{g/L}$
MCAA	0.996	2.0	8.0	3.8	4.4	4.7	2.7	95.2	87.7	98.9	99.7
MBAA	0.998	0.1	0.4	5.3	5.0	2.9	2.2	89.6	95.5	94.7	95.3
DCAA	0.998	0.1	0.4	4.2	3.8	3.5	5.3	91.0	95.9	96.8	95.9
BCAA	0.999 2	0.1	0.4	4.0	3.5	5.6	2.2	97.8	104.5	94.1	85.2
DBAA	0.999 1	0.1	0.4	6.7	2.9	5.3	3.6	95.4	99.6	98.8	109.8
TCAA	0.997	0.1	0.4	4.9	2.4	3.7	4.0	96.7	92.4	93.0	100.4
BDCAA	0.997	0.1	0.4	4.0	6.8	4.2	5.7	102.3	95.3	94.4	96.7
DBCAA	0.996	0.4	1.6	2.6	6.3	4.9	2.8	104.7	96.0	95.7	94.3
TBAA	0.998	1.0	4.0	7.2	5.4	2.3	3.5	98.4	101.1	103.1	90.2

2.3 质控样品测定及统计学分析

采用HPLC-MS-MS法和GC-ECD法对质量浓度为14.6 μg/L的二氯乙酸、36.6 μg/L的三氯乙酸质控样品进行15次测定,并采用PASW Statistics18软件进行95%置信区间的统计学分析,两种方法的测定结果显示:GC-ECD法测定二氯乙酸的峰度系数Sk为1.172,偏度系数Ku为0.042,平均值为14.3 μg/L,反趋势正态概率图见图2;HPLC-MS-MS法测定二氯乙酸的峰度系数Sk为0.892,偏度系数Ku为0.997,平均值为14.5 μg/L,反趋势正态概率图见图3;GC-ECD法测定三氯乙酸的结果峰度系数Sk为-0.169,偏度系数Ku为-0.188,平均值为35.6 μg/L,反趋势正态概率图见图4;HPLC-MS-MS法测定三氯乙酸的峰度系数Sk为0.772,偏度系数Ku为0.255,平均值为36.6 μg/L,反趋势正态概率

图见图5。

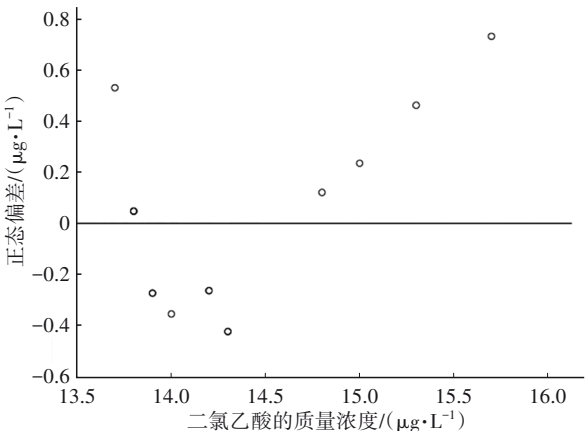


图2 GC-ECD法测定二氯乙酸的逆趋势正态概率图

Fig.2 Reverse trend normal probability diagram for determination of dichloroacetic acid by GC-ECD

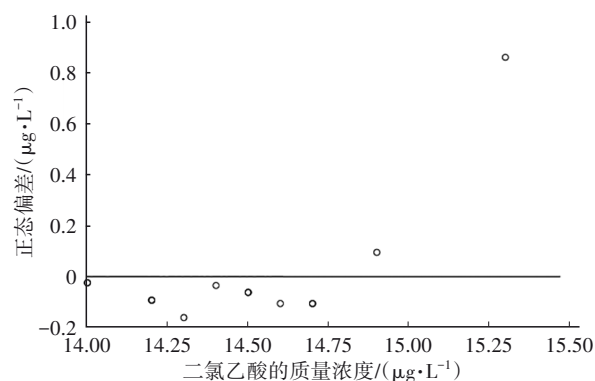


图3 HPLC-MS-MS法测定二氯乙酸的反趋势正态概率图

Fig.3 Reverse trend normal probability diagram for determination of dichloroacetic acid by HPLC-MS-MS

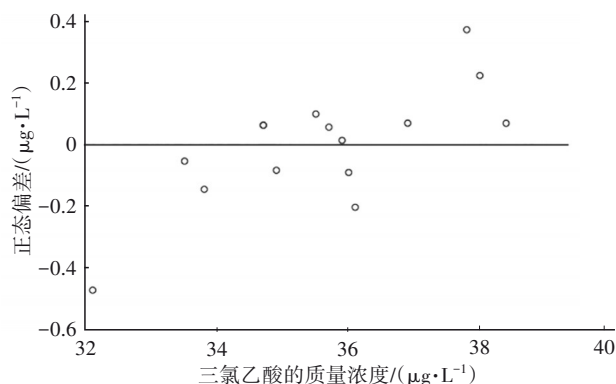


图4 GC-ECD法测定三氯乙酸的反趋势正态概率图

Fig.4 Reverse trend normal probability diagram for determination of trichloroacetic acid by GC-ECD

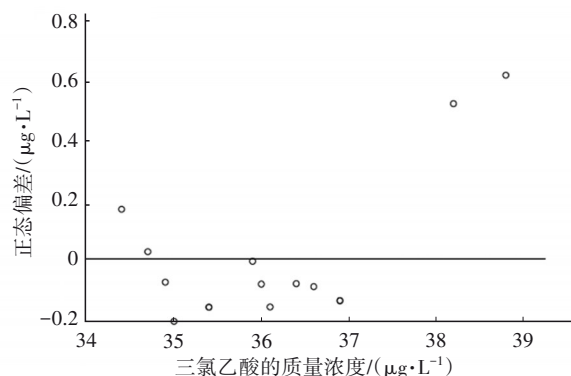


图5 HPLC-MS-MS法测定三氯乙酸的反趋势正态概率图

Fig.5 Reverse trend normal probability diagram for determination of trichloroacetic acid by HPLC-MS-MS

从图2~5来看,两种方法测定二氯乙酸和三氯乙酸的结果均不完全符合正态分布,需采用配对设计非参数检验进行差异性 t 检验统计学分析,当 $P \leq 0.05$ 时差异有统计学意义。

采用PASW Statistics18软件对测试结果进行独

立样本 t 检验,HPLC-MS-MS法和GC-ECD法测定二氯乙酸的 P 值为0.406,没有达到显著水平0.05,因此测试结果无显著统计学差异。HPLC-MS-MS法和GC-ECD法测定三氯乙酸的 P 值为0.368,没有达到显著水平0.05,因此测试结果无显著统计学差异。质量浓度为14.6 $\mu\text{g/L}$ 的二氯乙酸、36.6 $\mu\text{g/L}$ 的三氯乙酸质控样品,GC-ECD法测定的平均值分别为14.3、35.6 $\mu\text{g/L}$,HPLC-MS-MS法测定的平均值分别为14.5、36.6 $\mu\text{g/L}$,HPLC-MS-MS法测定二氯乙酸和三氯乙酸的结果更接近于质控样品的已知质量浓度。

3 结论

本研究建立了超高效液相-三重四极杆质谱法与气相色谱法测定饮用水中9种卤乙酸的方法,并采用统计学方法对比了两种方法测定水中9种卤乙酸的方法差异性。两种方法测定水中的9种卤乙酸准确度及精密度均较好,方法检测限均满足标准要求。对两种方法测定质控样品的测定结果进行独立样本 t 检验,测试结果无显著统计学差异,但液相色谱质谱法测定二氯乙酸和三氯乙酸的测试结果更接近于质控样品的已知质量浓度。相比于气相色谱方法,超高效液相-三重四极杆质谱法操作更简单、检测时间更短且无有机溶剂污染,更能满足应急条件下快速检测卤乙酸和及时调整生产工艺的需要,具有较高的应用推广价值,可供供水企业及监督、研究机构参考。

参考文献:

- [1] 陈颂,董文艺,赵福祥,等.我国中小水厂三卤甲烷和卤乙酸的健康风险评价[J].中国给水排水,2019,35(13):29-34.
CHEN Song, DONG Wenyi, ZHAO Fuxiang, et al. Health risk assessment of trihalomethanes and haloacetic acids in small and medium-sized water plants in China [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(13): 29-34 (in Chinese).
- [2] 刘勇建,牟世芬,林爱武,等.北京市饮用水中溴酸盐、卤代乙酸及高氯酸盐研究[J].环境科学,2004,25(2):51-55.
LIU Yongjian, MOU Shifen, LIN Aiwu, et al. Investigation of bromate, haloacetic acids and perchlorate in Beijing's drinking water[J]. Environmental Science, 2004, 25(2): 51-55 (in Chinese).

- [3] CHENG S, WU Y P, YOUNG T R, *et al.* Rapid determination of trace haloacetic acids in water and wastewater using non-suppressed ion chromatography with electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142297–142306.
- [4] FRANCO E S, PÁDUA V L, RODRIGUEZ M D V R, *et al.* A simple liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of haloacetic acids in environmental samples: application in water with *Microcystis aeruginosa* cells[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150: 104088–104093.
- [5] 李金燕,金芬,金晓辉,等. 北方某城市饮用水处理中卤乙酸浓度水平的调查研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(8): 1091–1095.
- LI Jinyan, JIN Fen, JIN Xiaohui, *et al.* Occurrence of haloacetic acids in water treatment processes of a water supply works, north China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(8): 1091–1095(in Chinese).
- [6] CRISTINA P, PERE E, FERNANDO V. High-throughput and reliable determination of 13 haloacetic acids and dalapon in water and evaluation of control strategies[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6: 2499–2509.
- [7] ZHANG X, SAINI C, POHL C, *et al.* Fast determination of nine haloacetic acids, bromate and dalapon in drinking water samples using ion chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1621: 461052–461060.
- [8] DOMINIQUE V, MARI-VORGAN L, OLIVIER T, *et al.* Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 110: 608–613.
- [9] 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.
- QIN Hongbing, WANG Yaling, GU Haidong. Development of techniques and methods for determinations of haloacetic acids in drinking water[J]. *Journal of Environment and Health*, 2008, 25(5): 459–461(in Chinese).
- [10] 葛元新,朱志良,马红梅,等. GC-ECD法快速测定饮用水中卤乙酸的方法研究[J]. *分析试验室*, 2006, 25(8): 26–29.
- GE Yuanxin, ZHU Zhiliang, MA Hongmei, *et al.* Study on rapid determination of HAAs in drinking water using GC-ECD [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006, 25(8): 26–29(in Chinese).
- [11] 王栋,贾瑞宝,孙韶华,等. 饮用水消毒副产物检测技术应用进展[J]. *中国环境监测*, 2020, 36(3): 1–9.
- WANG Dong, JIA Ruibao, SUN Shaohua, *et al.* Application progress of detection technology for drinking water disinfection byproducts [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, 36(3): 1–9(in Chinese).
- [12] 刘玉灿,段晋明,李伟. 气相色谱-三重四极杆质谱联用法同时检测水中10种卤乙酸[J]. *分析化学*, 2014, 42(1): 77–82.
- LIU Yucan, DUAN Jinming, LI Wei. Determination of ten kinds of haloacetic acids in water by GC-EI-MS/MS [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(1): 77–82(in Chinese).
- [13] MENG L P, WU S M, MA F J, *et al.* Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 4873–4876.
- [14] HU S Y, GONG T T, MA J, *et al.* Simultaneous determination of iodinated haloacetic acids and aromatic iodinated disinfection byproducts in waters with a new SPE-HPLC-MS/MS method [J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 147–153.
- [15] ALSHARAA A, SAJID M, BASHEER C, *et al.* Determination of haloacetic acids in water using layered double hydroxides as a sorbent in dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(18): 3610–3615.
-
- 作者简介:冯桂学(1983–),女,山东德州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为水质检测与处理技术。
- E-mail: fengguixue11@163.com
- 收稿日期: 2022-11-25
- 修回日期: 2023-01-29

(编辑:孔红春)