

Triple Quad™ 5500在检测自来水中13种卤代酰胺的应用

Detection of 13 Haloamides in Drinking Water by Triple Quad™ 5500

马小锋¹、程海燕¹、李立军¹、郭立海¹、刘文卫²

Ma Xiaofeng¹、Chen Haiyan¹、Li Lijun¹、Guo Lihai¹、Liu Wenwei²

¹, SCIEX亚太应用支持中心, 上海; ², 无锡市疾控中心

Key words: Haloamides Drinking Water LC-MS/MS MRM

引言

卤代酰胺 (Haloamides) 具有极强的致癌、致畸和致突变性, 是饮用水处理领域开始关注的一种新型含氮卤代消毒副产物^[1-2]。这类物质分子质量小、结构简单、可水解, 具有很强的极性和亲水性, 可广泛存在于消毒后的出厂水中。鉴于其较强的“三致”特性, 所以对其在自来水中的含量研究就非常有必要。但由于卤代酰胺结构中氢与邻近酰胺基之间的结合非常牢固, 虽然它们的分子质量较低, 但不易挥发, 同时在酸性和碱性条件下易发生水解, 因此这些独特性质给水中卤代酰胺的实际浓度测定带来了较大的困难。目前, 卤代酰胺的测定的种类不全、方法不多, 国内外还没有一个标准的测定方法, 我国国家标准 GB5749-2006 生活饮用水水质卫生要求毒理指标中也未包括卤代酰胺类有机化合物。国际上的检测方法主要有硅烷化 GC-MS 法、酸催化水解法、LLE-GC-ECD 法^[3]。此三种方法的灵敏度不一, 最重要的是都需要较为复杂的前处理方法, 耗时较长。本文采用高效液相色谱串联质谱法建立了 13 种卤代酰胺的分析方法, 该方法灵敏度高, 不需要前处理, 可直接进样, 耗时少。对于自来水中卤代酰胺的监测具有很大的帮助。

本实验方法特点

本实验采用 Triple Quad™ 5500 三重四极杆 (图 1) 建立了 13 种卤代酰胺的检测方法。方法具有如下特点:

1. 高通量, 一针6分钟, 同时测定自来水中13种卤代酰胺并准确定量 (图 2)。
2. 快速正负切换, 保证检测化合物的高灵敏度。
3. 无需富集浓缩, 即可最低到达ng/L级别的浓度检测。

4. 极强的抗污染能力。自来水只需简单的离心去杂后即可进样, 保证结果的准确性。
5. 该方法对以后建立自来水中卤代酰胺的检测具有一定的指导意义。

实验方法



图1. SCIEX ExionLC™ AC +Triple Quad™ 5500 LC-MS/MS系统。

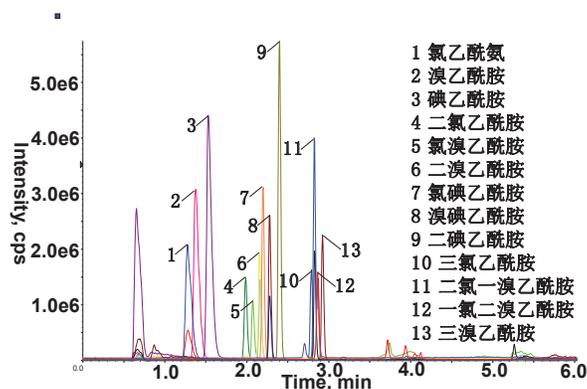


图2. 卤代酰胺色谱图。

液相条件：

液相：SCIEX ExionLC™ AC；

色谱柱：HSS T3, 2.5 μm, 2.1 × 150 mm；

流动相：A 相为 0.1% 乙酸水，B 相为乙腈；

流速：0.4 mL/min；

色谱柱温度：40 °C；

进样量：20 μL；

进样器温度：15 °C；

洗脱程序：梯度洗脱（表 1）；

表1. 液相洗脱梯度。

时间	A(%)	B(%)
0.0	90	10
2.8	30	70
2.9	0	100
4.0	0	100
4.1	90	10
6.0	90	10

质谱条件：

离子源参数（表 2）

表2. 离子源参数。

Curtain Gas (CUR)	30
Collision Gas	Medium
Ion Spray voltage (IS)	5500/-4500
Temperature (TEM)	450
Nebulizer Gas (GS1)	55
Heater Gas (GS2)	55

离子对信息（表 3）：

样品前处理

分别取浙江丽水市、浙江衢州市、浙江杭州市、上海市自来水 1 mL，12000 rpm 离心 5 min 后直接测试。

试验结果

线性：各目标物线性相关系数大于 0.99（表 4）

表3. 各卤代酰胺参数。

化合物名称	母离子	子离子	DP	CE
氯乙酰胺	94	58.1	55	20
	94	48.9	80	23
二氯乙酰胺	128	64.1	60	24
	128	92	60	17
溴乙酰胺	138	59	80	21
三氯乙酰胺	162	97.9	60	25
氯溴乙酰胺	174	92.9	60	23
碘乙酰胺	186	59	65	25
二溴乙酰胺	217.9	137	65	26
	217.9	139	65	26
氯碘乙酰胺	220	93	65	19
溴碘乙酰胺	263.9	137	70	23
	263.9	119.9	70	47
三溴乙酰胺	295.8	216.7	60	28
二碘乙酰胺	311.8	185.1	73	22
二氯一溴乙酰胺	206	162.8	-60	-11
	206	80.8	-60	-21
一氯二溴乙酰胺	250	206.9	-60	-12

表4. 各卤代酰胺线性。

化合物名称	线性方程	线性范围 (μg/L)	R
氯乙酰胺	$y=6.45e4x-2225.01$	0.1-100	0.999
二氯乙酰胺	$y=14995.99x-0.85$	0.05-500	0.996
溴乙酰胺	$y=9.39e4x-3462.47$	0.1-100	0.998
三氯乙酰胺	$y=6805.29x+684.67$	0.1-100	0.999
氯溴乙酰胺	$y=13878.08x-4384.96$	1-100	0.997
碘乙酰胺	$y=2.63e5x-7586.15$	0.5-500	0.994
二溴乙酰胺	$y=24740.28x+2333.7$	0.5-100	0.999
氯碘乙酰胺	$y=9.17e4x-978.96$	0.05-50	0.992
溴碘乙酰胺	$y=8.39e4x+3163.84$	0.1-100	0.998
三溴乙酰胺	$y=5246.11x+294.28$	0.5-100	0.998
二碘乙酰胺	$y=2.73e5x-1862.18$	0.025-50	0.996
二氯一溴乙酰胺	$y=3.34e4x+1329.10$	0.5-100	0.998
一氯二溴乙酰胺	$y=9416.03x+7.36e4$	0.5-500	0.997

色谱图：检出限浓度处色谱图（图 3）及检出限浓度（表 5）

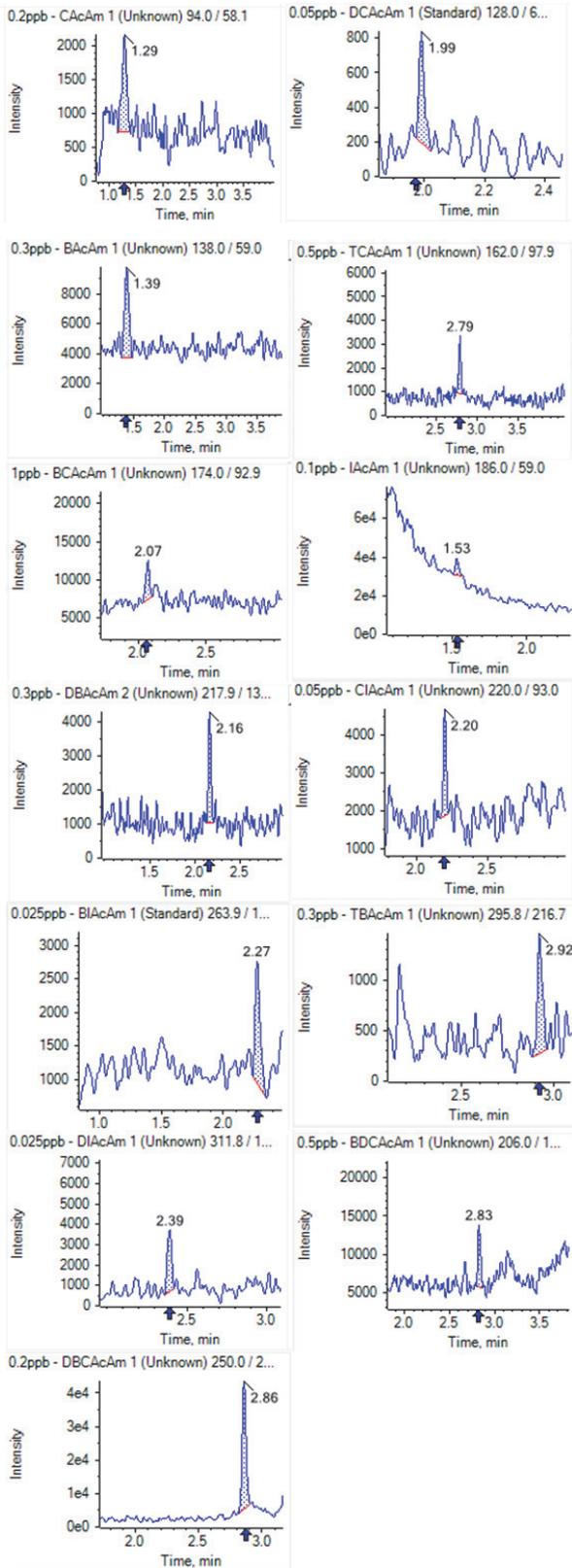


图3. 各卤代酰胺检出限外色谱图。

表5. 各卤代酰胺检出限。

化合物名称	检出限浓度 (µg/L)
氯乙酰胺	0.2
二氯乙酰胺	0.05
溴乙酰胺	0.3
三氯乙酰胺	0.5
氯溴乙酰胺	1
碘乙酰胺	0.1
二溴乙酰胺	0.3
氯碘乙酰胺	0.05
溴碘乙酰胺	0.025
三溴乙酰胺	0.3
二碘乙酰胺	0.025
二氯一溴乙酰胺	0.5
一氯二溴乙酰胺	0.2

加标回收

取实验室自来水测试作为空白, 加标终浓度为 1 µg/L、10 µg/L、50 µg/L 的标液进行加标测试, 考察方法可靠性。结果见表 6

表6. 加标回收率。

化合物名称	加标点 (µg/L)	实测值	回收率
氯乙酰胺	1	0.98	98.0%
	10	10.1	101.0%
	50	44.7	89.4%
二氯乙酰胺	1	1.18	118.0%
	10	10.6	106.0%
	50	42.3	84.6%
溴乙酰胺	1	0.89	89.0%
	10	9.4	94.0%
	50	45.5	91.0%
三氯乙酰胺	1	0.87	87.0%
	10	9	90.0%
	50	49.8	99.6%
氯溴乙酰胺	1	0.97	97.0%
	10	10	100.0%
	50	43.6	87.2%
碘乙酰胺	1	1.03	103.0%
	10	11.2	112.0%
	50	45.9	91.8%
二溴乙酰胺	1	0.95	95.0%
	10	10.7	107.0%
	50	47	94.0%

表6. 加标回收率 (续)。

化合物名称	加标点 (µg/L)	实测值	回收率
氯碘乙酰胺	1	0.84	84.0%
	10	10.8	108.0%
	50	44.9	89.8%
溴碘乙酰胺	1	1.03	103.0%
	10	10.8	108.0%
	50	53.4	106.8%
三溴乙酰胺	1	1.08	108.0%
	10	11.1	111.0%
	50	45.1	90.2%
二碘乙酰胺	1	0.95	95.0%
	10	11.7	117.0%
	50	49.5	99.0%
二氯一溴乙酰胺	1	0.97	97.0%
	10	9	90.0%
	50	44.6	89.2%
一氯二溴乙酰胺	1	1.07	107.0%
	10	8.6	86.0%
	50	42.6	85.2%

重复性

连续进样六针, 考察方法重复性 (浓度: 10 µg/L), 结果见表 7。

表7. 各卤代酰胺重复性。

化合物名称	RSD (%)
氯乙酰胺	2.79
二氯乙酰胺	2.98
溴乙酰胺	2.89
三氯乙酰胺	2.45
氯溴乙酰胺	2.51
碘乙酰胺	2.25
二溴乙酰胺	2.77
氯碘乙酰胺	2.07
溴碘乙酰胺	2.89
三溴乙酰胺	2.42
二碘乙酰胺	2.63
二氯一溴乙酰胺	1.63
一氯二溴乙酰胺	2.81

样品测试

分别在浙江丽水市、浙江衢州市、浙江杭州市、上海市随机采集自来水测试, 检测到二氯乙酰胺, 检测结果见表 8 和谱图结果见图 4。

表8. 样品测试结果。

	丽水市	衢州市	杭州市	上海市
二氯乙酰胺	1.3	1.3	0.4	1.7

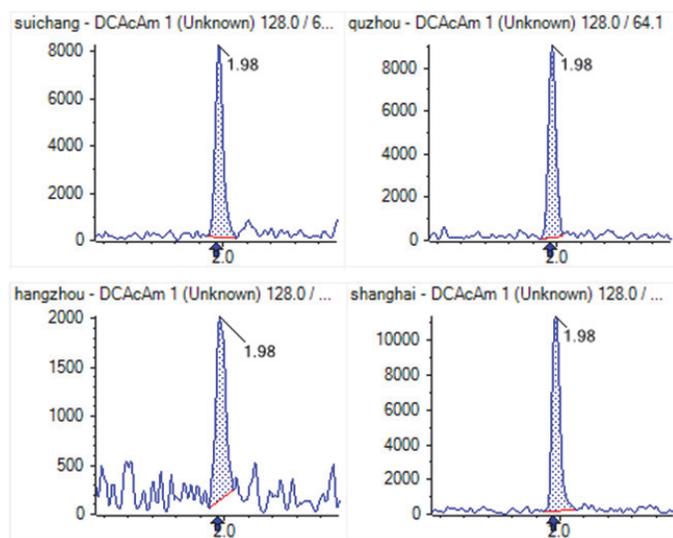


图4. 样品测试结果图谱。

总结

- 13种卤代酰胺在Triple Quad™ 5500上均有良好响应, 检测线限可低至0.025 µg/L。
- 该方法线性好, 各目标物均无干扰, 线性相关系数大于0.99
- 在基质考察中, 通过加标发现各目标物回收率在80%-120%之间, 几乎无基质效应, 该方法可直接用于自来水中卤代酰胺的测试, 无需前处理。
- 连续进样6针, RSD在3%以内, 重复性良好。

讨论

在检测一氯二溴乙酰胺时发现空白也有出峰情况, 经 Triple Quad™ 6500 检测空白并未出现出峰情况, 说明此峰是来源于流路污染。

参考文献

1. Richardson S D, Thruston A D Jr, Caughran T V, et al. Identification of new ozone disinfection by-products in drinking water (J). Environ Sci Technol, 1999, 33(19): 3368 - 3377.
Plewa M J, Muellner M G, Richardson S D, et al. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection by-products (J). Environ Sci Technol, 2008, 42(3): 955 - 961.
Howard S Weinberg, Stuart W Krasner, Susan D Richardson, et al. The Occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study (EB/OL). http://epa.gov/athens/publications/reports/EPA_600_R02_068.Pdf, 2002-0930

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2018. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-8843-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808 1388
传真：010-5808 1390

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心
地址：上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX