

离子色谱质谱联用法用于饮用水中卤代乙酸测定

Determination of Haloacetic Acid in Drinking Water by Ion Chromatography-Mass Spectrometry

孙小杰¹, 姜振邦¹, 贾彦波¹, 王祝伟¹, 刘宏伟¹, 李立军¹, 郭立海¹

Sun Xiaojie, Jiang Zhenbang, Jia Yanbo, Wang Zhuwei, Liu Hongwei, Li Lijun, Guo Lihai

¹ SCIEX中国应用支持中心, 上海

Key Words: Water; Ion Chromatography; Mass Spectrometry; Haloacetic Acid

引言

饮用水中的卤代乙酸 (HAAs) 是水质消毒过程中产生的一种有害物质。研究就已表明卤代乙酸有致癌作用^[1,2]。美国国家环保局公布的饮用水第一阶段控制法中规定5种HAAs的最大运行浓度为60 ng/mL^[3]。进行研究, 我国也有相关标准对二氯乙酸和三氯乙酸做出限量要求, 《国家城市供水水质标准》要求此两种氯乙酸不高于60 ng/mL^[4]。目前饮用水中HAAs的测定方法主要有衍生化气相色谱法, 离子色谱法和流动注射串联质谱法^[5-8]。气相法需要衍生操作繁琐, 单纯离子色谱法存在常规阴离子干扰, 分析时间较长且灵敏度低, 流动注射串联质谱法不经过色谱分离存在同类卤代乙酸之间的子离子干扰。

本文建立了基于离子色谱和三重四极杆串联质谱仪针对卤代乙酸的检测方法。本方法简单、快速、灵敏度高、稳定性好, 远远满足现有检测标准, 可为饮用水安全监控提供有效技术支持。

样品前处理

矿泉水样品经0.22 μm微孔滤膜过滤后转移至2 mL进样小瓶, 直接进样分析。

测试条件

940型离子色谱仪, 配889型自动进样器 (瑞士万通公司)

API 3200™ LC-MS/MS System 型三重四极杆质谱仪, 配ESI离子源 (SCIEX)

流动相: 6 mmol/L碳酸钠水溶液, 等度洗脱

流速: 0.8 mL/min

色谱柱: Metrosep A supp 5 (5 × 50 mm)

进样体积: 20 μL

柱温: 40 °C

抑制器再生: 5%稀硫酸

喷雾电压: -4500 v

离子源温度: 550 °C

气帘气: 20 psi

GS1:60 psi

GS2:50 psi

碰撞气: 6

表 1. 八种卤代乙酸的质谱采集参数。

化合物	Q1	Q3	DP	CE
MCAA	92.8	92.8*	-18	-7
DCAA	126.7	82.9*	-48	-18
	128.7	84.9	-48	-18
TCAA	162.7	162.7*	-30	-7
MBAA	136.8	78.8*	-17	-20
	138.8	80.9	-17	-20
DBAA	216.6	172.9*	-23	-15
	216.6	78.9	-23	-45
BcAA	172.7	128.7*	-20	-15
	172.7	80.9	-30	-32
DcBAA	206.9	78.9*	-22	-25
	206.9	80.9	-22	-25
TBAA	250.8	78.9*	-30	-30
	254.7	80.9	-30	-30

注: 带*的为定量离子

线性关系、精密度与检出限

分别精确称取 10 mg (0.01) 标准品粉末, 溶解于 10 mL 去离子水中配制成 1000 mg/mL 的标准储备液, 放置于 4°C 冰箱待用。以去离子水作为溶剂, 采用重量稀释法, 将 8 种卤代乙酸配制成混合系列标准溶液, 浓度依次为 0.5、1、2、5、10、20、50 和 100 ng/mL, 考察线性关系。线性相关系数 r^2 均大于 0.99, 线性关系良好。采用上述仪器分析方法, 对 8 种卤代乙酸进行精密度测试 (20 ng/mL $n=9$), 实验结果证明 8 种卤代乙酸的相对标准偏差 RSD% 均小于 10%, LOD 以 $S/N>3$ 计算。见表 2

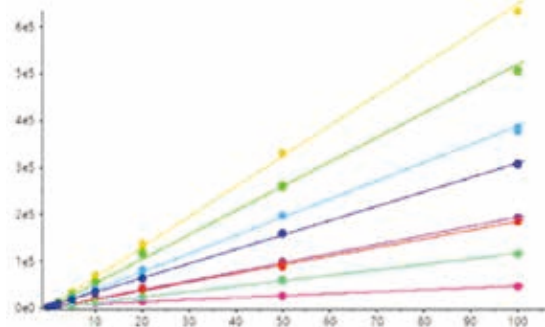


图1. 8种卤代乙酸标准曲线。

表 2. 八种卤代乙酸的线性范围、线性相关系数及 LOD、LOQ、RSD。

化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数 (r^2)	LOD (ng/mL)	RSD% (n=9)
MCAA	2.0 – 100.0	$Y=3066.5x+3808.7$	0.9995	1.21	9.74%
DCAA	1.0 – 100.0	$Y=1948.4x+13.9$	0.9988	0.62	1.73%
TCAA	5.0 – 100.0	$Y=869.0x+5837.3$	0.9990	3.21	9.92%
MBAA	1.0 – 100.0	$Y=1852.1x+459.5$	0.9994	0.63	6.36%
DBAA	1.0 – 100.0	$Y=6748.6x+1118.9$	0.9993	0.49	3.41%
BcAA	2.0 – 100.0	$Y=5395.9x+771.0$	0.9985	1.66	4.73%
DcBAA	2.0 – 100.0	$Y=1187.7x+42.5$	0.9990	1.62	2.51%
TBAA	2.0 – 100.0	$Y=3895.7x-27.0$	0.9989	0.83	8.96%

SCIEX 临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权, 归属于 AB SCIEX Pte. Ltd. 或在 美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-10664-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

上海公司及中国区应用支持中心
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

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

全国免费垂询电话: 800 820 3488, 400 821 3897 网址: sciex.com.cn 官方微信: ABSciex-China

XIC of AIRM (18 pairs): 126.800/82.800 Da from Sample 63 (S2) of Data0713.wiff (Turbo Spray)

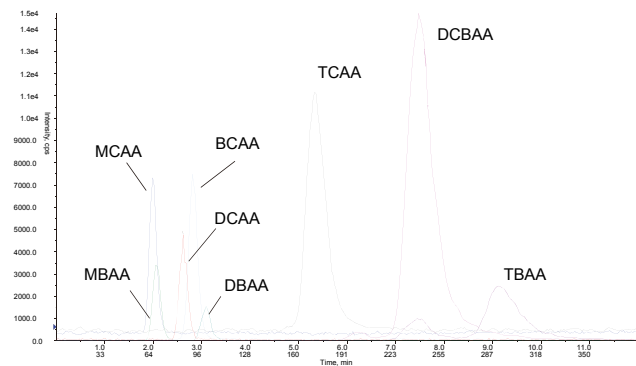


图2. 8种卤代乙酸的色谱图。

结论

本文建立了一种离子色谱串联质谱联用方法用于检测饮用水中卤代乙酸, 本方法无需萃取、衍生化等前处理操作, 过滤后可直接进样检测, 样品分析时间为 12 分钟, 方法简便、快速, 灵敏度高。适用于饮用水安全中消毒副产物卤代乙酸的检测。

参考文献

1. Anthony B, DeAngelo, F. Bernard Daniel, Bernard M. Most, Greg R. Olson. Toxicology[J], 1996, 114, 207-221.
2. J. McHugh Law, Lucy Lopez, Anthony B. DeAngelo. Toxicologist Letters[J], 1998, 94, 19-27.
3. US EPA. National Primary Drinking Water Regulation: Interim Enhanced Surface Water Treatment, 1998, 63(241):69 477
4. CJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S]
5. 刘建勇, 牟世芬, 林爱武等, 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中 9 种卤代乙酸和 6 种阴离子, 色谱, 2003, 21(2): 181-183
6. 张金松, 范晓军 国际饮用水水质标准[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 2001
7. 杨进, 周世伟 饮用水中卤代乙酸分析方法研究[J], 中国卫生杂志, 2001(03): 14-16
8. Magnuson ML, Kelty CA, Microextraction of Nine Haloacetic Acids in Drinking Water at Microgram per Liter Levels with Electrospray-Mass Spectrometry of Stable Association Complexes[J], Anal Chem 2000, 72(10):2308