

X500R QTOF 系统对水环境中9种卤乙酸的定量分析

Quantitative Analysis of Nine Haloacetic Acids in Water Environment by X500R QTOF System

吴海军, 赵祥龙, 李立军, 郭立海

Wu Haijun, Zhao Xianglong, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX China

Keywords: X500R, Water, Haloacetic Acids

引言

卤乙酸 (Haloacetic Acids, HAAs) 是一类饮用水在氯和氯胺消毒发生的卤代消毒副产物, 具有致畸、致癌作用, 严重危害人体生命健康。美国环境保护署 (U.S Environmental Protection Agency, EPA) 规定5种HAAs的最大浓度为60 ng/mL。《国家城市供水水质标准》要求二氯乙酸和三氯乙酸不高于60 ng/mL。目前HAAs常用的检测方法是GC-ECD法和离子色谱法。GC-ECD法, 因强极性、难挥发等特点, 常需要衍生化, 步骤繁琐, 误差比较大。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, 抗干扰能力较差。本文采用X500R QTOF系统的Scheduled MRM^{HR}算法测定水环境中9种卤乙酸的含量。该方法简单、快速、灵敏度高、稳定性好, 满足现有检测标准, 可为饮用水安全监控提供技术支持。

本文实验方案技术特点和优势:

- 采用SCIEX OS软件Scheduled MRM^{HR}算法, 分析时间短、灵敏度高, 7 min完成一次检测;
- 浓度范围为0.5-200 µg/L, 具有良好的线性相关性, r均大于0.99, 此实验方法灵敏度高;
- SCIEX OS软件快速高通量完成大量样本的定量工作。

实验方法

1. 液相方法:

流动相A: 0.05%乙酸水

流动相B: 甲醇

色谱柱: waters UPLC@HSS T3 3.0 × 100 mm 1.8 µm

流速: 0.3 mL/min;

柱温: 40 °C;

洗脱程序: 梯度洗脱;

2. 质谱方法:

X500R离子源参数如表1:

3. 样品前处理

参照CJ/T 141-2018标准, 样本经过酸化、过膜, 直接上机液相质谱定量分析。

结果与讨论

1. 线性范围

9种卤乙酸在浓度为0.5-200 µg/L范围线性良好 ($r > 0.99$), 保证不同浓度水平样品的准确定量 (见图1)。

表 1. 负离子模式: ESI-

参数	设定
气帘气(CUR)	30
喷雾电压(IS)	-4500
温度(TEM)	400
雾化气(GS1)	55
辅助加热气(GS2)	55

表2. 9种卤乙酸的质谱参数

化合物	缩写	母离子	子离子	去簇电压	碰撞电压
一氯乙酸	MCAA	92.9	35*	-20	-22
一溴乙酸	MBAA	136.9	78.9*	-20	-20
二氯乙酸	DCAA	126.9	82.9*	-20	-15
		128.7	84.9	-20	-15
一氯一溴乙酸	BCAA	172.7	80.9*	-20	-30
		172.9	128.9	-20	-15
二溴乙酸	DBAA	218.8	80.8*	-20	-35
		216.8	172.8	-20	-16
三氯乙酸	TCAA	160.8	116.8*	-20	-10
		118.8	35	-20	-20
一溴二氯乙酸	BDCAA	206.8	162.8*	-20	-10
		162.8	80.9	-20	-20
一氯二溴乙酸	CDBAA	250.8	206.8*	-20	-17
		206.8	78.9	-20	-22
三溴乙酸	TBAA	250.8	78.9*	-20	-30
		252.8	80.8	-20	-22

*为定量离子

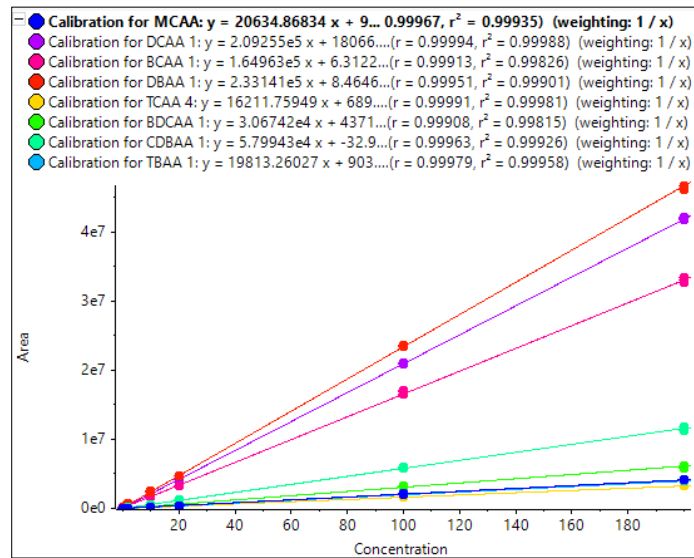


图. 1 9种卤乙酸的工作曲线

2. 定量限

浓度为1 $\mu\text{g/L}$ 的9种卤乙酸化合物的色谱图（见图2），高于 CJ/T 141-2018的定量下限。满足国内外标准的要求。

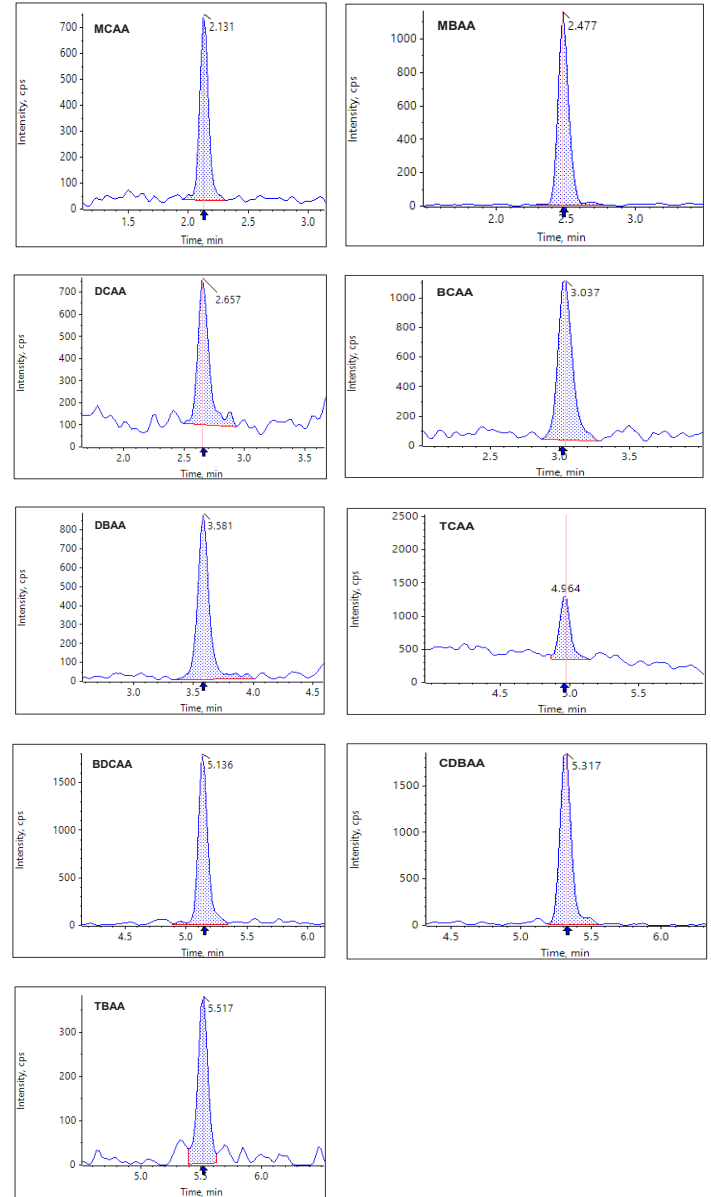


图2. 浓度为1 ng/mL的9种卤乙酸色谱图

3. 加标回收与重复性

据CJ/T 141-2018的低中高加标量浓度为5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L，利用SCIEX OS定量分析，实验结果表明在水环境样本中方法回收率在90.6-105.4%之间，相对标准偏差在2.8%以内。因此，该方法可用于监测水环境中卤乙酸的含量。

	回收率 (n=7,RSD%)		
	5µg/L	10µg/L	50µg/L
MCAA	91.5(2.1)	92.2(1.8)	103.1(2.3)
MBAA	90.7(1.6)	101.0(2.2)	104.2(2.8)
DCAA	99.4(2.3)	98.6(0.9)	101.8(1.8)
BCAA	91.5(1.3)	102.6(2.5)	98.8(1.1)
DBAA	94.1(1.4)	98.9(2.2)	104.8(1.9)
TCAA	93.8(2.6)	90.6(1.9)	90.8(1.8)
BDCAA	99.7(1.5)	100.6(1.7)	101.1(2.1)
CDBAA	105.4(1.9)	98.6(0.9)	97.8(2.3)
TBAA	103.7(2.4)	97.3(1.7)	96.9(1.8)

总结

本实验基于X500R QTOF 系统，建立了Scheduled MRM^{HR}算法分析水环境中9种卤乙酸。结果表明本实验方法分析速度快、检测灵敏度、定量分析准确。

本实验方法满足标准CJ/T 141-2018的最低检出限，因此，本实验方法在检测水环境中消毒副产物卤乙酸方向有着重要的参考意义。

参考文献

- [1] Chen, C.-Y., Chang, S.-N., & Wang, G.-S. (2009). Determination of Ten Haloacetic Acids in Drinking Water Using High-Performance and Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 47(1), 67-74.
- [2] Verrey, D., Louyer, M.-V., Thomas, O., & Baurès, E. (2013). Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity. *Microchemical Journal*, 110, 608-613.

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，也包括相关的标识、标志的所有权，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。© 2020 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.

RUO-MKT-02-12385-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
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
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
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
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：[ABSciex-China](https://www.absciex.com.cn)