

实验技术与方法

正化学源-气相色谱-质谱法测定生活饮用水中卤乙酸化合物

王红¹,沈伟健¹,张峰²,葛家春³,丁涛¹,马行空³,余可垚¹,胡国绅¹(1. 南京海关动植物与食品检测中心,江苏南京 210019;2. 中国检验检疫科学研究院,北京 100176;
3. 江苏省淡水水产研究所,江苏南京 210017)

摘要:目的 采用正化学源电离技术检测气相色谱-质谱法测定生活饮用水中9种卤乙酸化合物。方法 样品采用甲基叔丁基醚进行液-液萃取,取上层有机相经酸化甲醇衍生后上机测试,采用基质校正曲线内标法定量。结果 在0.2~100 μg/L范围内,9种卤乙酸化合物均呈现良好的线性关系,相关系数均大于0.99,定量限(S/N=10)为0.107~1.640 μg/L。对实际样品进行低、中、高3个添加水平进行加标回收实验,9种卤乙酸化合物的平均回收率为81.8%~110.2%,相对标准偏差为3.9%~8.8%。结论 该方法精密度好,灵敏度高,可用于生活饮用水中卤乙酸化合物含量的测定。

关键词:正化学源;气相色谱-质谱;生活饮用水;卤乙酸

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)03-0333-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.03.003

Determination of haloacetic acids in drinking water with positive chemical ionization-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Hong¹, SHEN Weijian¹, ZHANG Feng², GE Jiachun³, DING Tao¹, MA Xingkong³,
YU Keyao¹, HU Guoshen¹(1. Animal, Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, Jiangsu Nanjing 210019, China;
2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 3. Freshwater Fisheries
Research Institute of Jiangsu Province, Jiangsu Nanjing 210017, China)

Abstract: Objective Gas chromatography-mass spectrometric (GC-MS) with positive chemical ionization technique (PCI) was developed to detect nine haloacetic acids in drinking water. **Methods** The samples were extracted by methyl tert-butyl ether, derived by acidified methanol, and analyzed by GC-MS with PCI source under selected ion monitor mode. The matrix-matched calibration curve internal standard method was used for quantification. **Results** The nine haloacetic acid compounds showed good linear relationship in the range of 0.2-100 μg/L, with the correlation coefficients over 0.99. And the limits of quantification (S/N=10) ranged from 0.107 to 1.640 μg/L. The average recoveries of nine haloacetic acid compounds were 81.8%-110.2%, and the relative standard deviations were 3.9%-8.8%. **Conclusion** The method has good precision and sensitivity, and can be used for the determination of haloacetic acid compounds in drinking water.

Key words: Positive chemical ionization; gas chromatography-mass spectrometry; drinking water; haloacetic acids

目前我国饮用水的杀菌消毒方式主要有加氯、臭氧、二氧化氯、紫外线消毒等,其中加氯消毒是最常用的方式。饮用水在加氯消毒的过程中会与水体里存在的有机物发生反应,从而产生消毒副产物,主

要有三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈和致诱变化合物等^[1-2]。卤乙酸是一类难挥发的弱酸性卤代有机物,具有高沸点、难挥发、致畸、致突变和致癌等特点,主要包括一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、溴氯乙酸、一溴二氯乙酸、二溴乙酸、一氯二溴乙酸、三溴乙酸等^[3]。目前世界卫生组织以及许多国家均对水质中卤乙酸的限值做出了明确规定,如:美国环保局规定饮用水中需要控制的5种卤乙酸为一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸,并且5种卤乙酸的最高容许浓度为30 μg/L;世界卫生组织规定饮水中二氯乙酸和三氯乙酸的最高容许浓

收稿日期:2021-12-27

基金项目:海关总署科研项目(2020HK205,2019HK118);江苏省重点研发计划(现代农业)项目(BE2019393-3)

作者简介:王红 女 工程师 研究方向为食品中农药残留及持久性有机污染物检测 E-mail:wh13770320256@sina.com

通信作者:沈伟健 男 高级工程师 研究方向为食品真伪鉴别、功能成分检测、食品中有毒有害物质检测
E-mail:45467447@qq.com

度分别为 50 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。我国对饮用水中卤乙酸的浓度进行了严格的限制,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定了二氯乙酸和三氯乙酸的浓度限值也分别为 0.05、0.1 mg/L 。

针对水质中卤乙酸的测定已有相关的检测标准,如美国 EPA Method 552.1、552.2、552.3 以及我国的环境保护标准 HJ 758—2015 等^[4-7],以上标准均采用气相色谱配电子捕获检测器(Electron capture detector, ECD)进行测定,该技术对卤代化合物这类电负性高的物质具有很好的响应,检出限可达 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,但以上标准中采用的 ECD 检测器定性能力较差,所以 EPA 标准中推荐“双柱定性”,但却增加了样品的分析时间。由于卤乙酸化合物在水中几乎完全电离(电离度>99%),因此也有文献报道采用离子色谱法^[8-9]对水中卤乙酸进行测定,但采用离子色谱测定时易受到样品中其他离子的干扰,且灵敏度也较低,无法对水中痕量卤乙酸进行测定。因此针对离子色谱的局限性,有学者开发了离子色谱-电喷雾电离串联质谱法快速测定水和废水中痕量卤乙酸^[10-12],虽然在灵敏度方面较离子色谱有了大大地提升,但该仪器较为昂贵,无法推广普及。另外,若采用液相色谱测定水质中卤乙酸化合物^[13],需在流动相中加入离子对使离子态的卤乙酸转化为分子态,使其在色谱柱中有保留,从而完成测定,但采用该方法时通常色谱柱的平衡时间较长,增加了样品的分析时间。目前,已有文献报道采用超高效液相色谱-串联四级杆质谱仪对水中卤乙酸进行测定分析,该方法的检测限为 0.02~0.26 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[14],能满足水中痕量卤乙酸的测定,但是高效液相色谱-串联质谱相对于气相色谱-质谱来说其检测及维护成本较高。褚春莹等^[15]建立了气相色谱-质谱联用技术测定水中卤乙酸,方法的检出限可达到 0.7~1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,但采用电子轰击电离(Electron impact ionization, EI)源作为电离技术,容易有复杂基质成分和柱流失带来的干扰问题,会导致信灵敏度降低。

从卤乙酸化合物的分子结构来看,含有氯原子及溴原子,具有较强的电负性,这类物质通常采用负化学源(Negative chemical ionization, NCI)检测会有较高的灵敏度,但是采用负化学源作为电离技术时,各卤乙酸化合物的碎片离子不具特征性,基本相似。而采用正化学源(Positive chemical ionization, PCI)就不会出现以上问题,另外由于 PCI 属于软电离模式,分子离子峰强度高,对大多数基质成分和柱流失响应很低或无响应,可极大程度地避免干扰,目前也尚无文献报道。本文采用 PCI 作为电离技术,建立饮用水中卤乙酸化合物的测定方法,以

期满足饮用水中痕量卤乙酸的测定要求。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B 气相色谱-5977A 质谱仪(配备有化学电离源,美国安捷伦公司);HP-5MS 色谱柱(30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$,美国安捷伦公司)。

9 种卤乙酸化合物混合储备溶液:一氯乙酸(MCAA, 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、一溴乙酸(MBAA, 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、二氯乙酸(DCAA, 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、三氯乙酸(TCAA, 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、溴氯乙酸(BCAA, 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、一溴二氯乙酸(BDCAA, 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、二溴乙酸(DBAA, 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、一氯二溴乙酸(CDBAA, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、三溴乙酸(TBAA, 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;1, 2, 3-三氯丙烷(1, 2, 3-TCP, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自美国 A ChemTek 公司;2-溴丁酸(SURR, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自美国 o2si 公司。

甲基叔丁基醚、甲醇(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司);无水硫酸钠(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),使用前在 600 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉里烘 4 h;浓硫酸、碳酸氢钠(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);10% 酸化甲醇:按硫酸:甲醇体积比为 1:9 配制。

生活饮用水样品为各地市场局抽检样品,放于冰箱中冷藏,并于 7 d 内完成测定。

1.2 溶液配制

1.2.1 混合标准中间溶液

吸取混合标准储备溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲基叔丁基醚定容至刻度线,配成混合标准工作溶液(MCAA: 6 $\mu\text{g}/\text{mL}$; MBAA: 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$; DCAA: 6 $\mu\text{g}/\text{mL}$; TCAA: 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$; BCAA: 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$; BDCAA: 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$; DBAA: 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$; CDBAA: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$; TBAA: 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。-18 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存,有效期为 3 个月。

1.2.2 基质标准工作溶液

量取一定体积的混合标准溶液加入阴性样品中,按样品处理步骤进行处理,得到系列标准工作溶液,需现用现配。

1.2.3 替代物(2-溴丁酸)储备液

准确吸取 1 mL 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 2-溴丁酸标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用甲基叔丁基醚定容至刻度线,配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的替代物储备溶液。

1.2.4 替代物(2-溴丁酸)中间溶液

准确吸取 1 mL 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 2-溴丁酸标准储备溶液于 10 mL 容量瓶中,用甲基叔丁基醚定容至刻度线,配制成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的替代物中间溶液。

1.2.5 内标(1,2,3-三氯丙烷)中间液

准确吸取 0.25 mL 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 1,2,3-三氯丙烷标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用甲基叔丁基醚定容至刻度线,配制成 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标物中间溶液。

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

样品放置至室温。用量筒量取 40 mL 水样于 60 mL 配有聚四氟乙烯盖子的玻璃瓶中,加入 20 μL 替代物标准溶液。加入 2 mL 浓硫酸,调节样品 $\text{pH}<0.5$,盖上盖子,振摇。迅速加入 14 g 无水硫酸钠,振摇至完全溶解。加入 4 mL 甲基叔丁基醚,用力振摇 3 min,静置分层。用巴氏滴管吸取 3 mL 上层有机相至 15 mL 离心管中。

1.3.2 衍生

加入 1 mL 10% 酸化甲醇,盖紧盖子,放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 水中加热 2 h。取出后立即放入冰箱中冷却。分 4 次加入 1 mL 饱和碳酸氢钠溶液,振摇,排气。准确移取 1 mL 上层有机相至棕色进样瓶中,加入 10 μL 内标溶液后上机测试。

1.4 仪器条件

1.4.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5ms 弹性石英毛细管柱,柱长为 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ;进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;进样量:1 μL ;进样方式:不分流进样,1.5 min 后打开分流阀;程序升温:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$,保留 5 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 85 $^{\circ}\text{C}$,保留 5 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保留 2 min;载气:高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$);载气流速 0.8 mL/min。

1.4.2 质谱条件

电离模式:正化学离子源;离子源温度:250 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟:4 min;四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;反应气:甲烷(纯度 $\geq 99.999\%$),流量为 1 mL/min;扫描方式:选择离子监测(Selected ion monitor, SIM)。

2 结果

2.1 仪器方法的选择

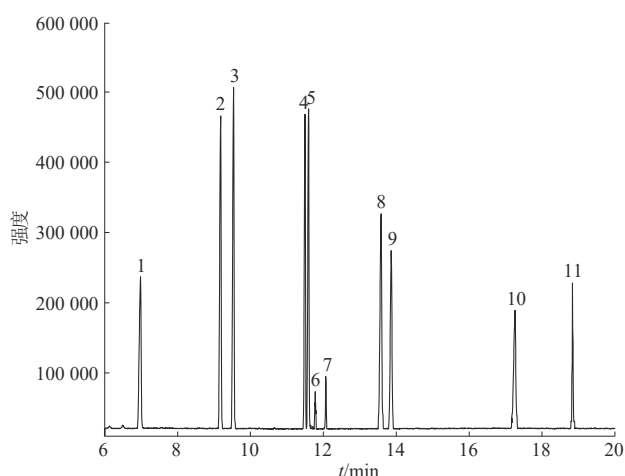
现有的对于卤乙酸类化合物的测定标准方法多采用气相色谱-ECD,如 EPA Method 552.1、552.2、552.3 和 HJ 758—2015 等,但以上标准中采用的 ECD 检测器定性能力较差,且样品经提取、衍生后没有步骤,导致实际样品测定时干扰较多,无法准确定性,所以 EPA 标准中推荐“双柱定性”,但增加了样品的分析时间。从卤乙酸化合物的分子结构来看,均含有氯原子及溴原子,具有较强的电负性,这类物质通常采用 NCI 检测会有较高的灵敏度,但

在方法开发过程中发现,采用 NCI 技术时,9 种卤乙酸的碎片离子基本相似,分别为 37、79,不具有特征性。所以本文采用了正化学源为电离技术,且化学源属于软电离模式,分子离子峰强度高,对大多数基质成分和柱流失响应很低或无响应,可以实现对样品中 9 种卤乙酸化合物同步定量分析。

将 9 种卤乙酸化合物及替代物用甲基叔丁基醚配制成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单标准溶液,经衍生后注入 GC-MS,用全扫描方式进行测定,以此获得各目标物的保留时间及特征离子。再将 9 种卤乙酸化合物的混合标准溶液注入 GC-MS,优化 GC 及 MS 的条件,采用 SIM 模式对目标物进行定量。在优化后的仪器条件下 9 种卤乙酸甲酯、内标及替代物的保留时间、定量离子、定性离子等具体信息见表 1。总离子流图见图 1。

表 1 9 种卤乙酸衍生物保留时间、定性离子及定量离子信息
Table 1 Retention time, quantitative ion, qualitative ion of 9 haloacetic acid derivatives

序号	化合物	保留时间/ min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	MCAA	6.981	109	111, 77
2	MBAA	9.182	153	155, 121
3	DCAA	9.538	143	145, 107
4	TCAA	11.493	143	145, 177
5	BCAA	11.541	189	187, 109
6	1,2,3-TCP(IS)	11.714	110	113, 75
7	SURR	12.066	181	103, 149
8	DBAA	13.583	233	231, 235
9	BDCAA	13.862	223	187, 143
10	CDBAA	17.262	187	189, 109
11	TBAA	18.841	231	233, 153



注:1: MCAA; 2: MBAA; 3: DCAA; 4: TCAA; 5: BCAA; 6: IS; 7: SURR; 8: DBAA; 9: BDCAA; 10: CDBAA; 11: TBAA

图 1 9 种卤乙酸衍生物、内标及替代物的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of 9 haloacetic acid derivatives, internal standards and substitutes

采用 GC-PCI-MS 技术与 GC-ECD 技术同时对 5 个平行饮用水加标样品中的 9 种卤乙酸化合物的

含量进行分析比对,并对两组数据进行单因素方差分析,得到的 P 均 >0.05 ,表明两种方法在测定结果上无显著性差异。但采用GC-ECD技术时为保证各目标物实现完全分离,分析时间将达远远大于GC-PCI-MS技术,且在后续实际样品测定时,样品中杂质峰较多,无法实现准确定性,而GC-PCI-MS技术根据特征离子及保留时间双重定性,抗干扰能力更强,色谱图更干净,在一定程度上避免了假阳性结果的出现。

表2 GC-PCI-MS与GC-ECD测定结果对比($\mu\text{g/L}$)

化合物	GC-PCI-MS	GC-ECD	P 值
MCAA	1.43 \pm 0.07	1.43 \pm 0.16	0.854
MBAA	0.919 \pm 0.03	0.950 \pm 0.13	0.725
DCAA	1.40 \pm 0.05	1.46 \pm 0.20	0.666
TCAA	0.449 \pm 0.02	0.445 \pm 0.04	0.867
BCAA	0.859 \pm 0.02	0.894 \pm 0.10	0.596
DBAA	0.444 \pm 0.02	0.387 \pm 0.04	0.117
BDCAA	0.854 \pm 0.14	0.823 \pm 0.09	0.769
CDBAA	2.25 \pm 0.20	2.01 \pm 0.14	0.160
TBAA	4.18 \pm 0.33	4.10 \pm 0.30	0.780

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 氯化铵的加入量

无论是EPA Method 552.1、552.2、552.3还是国内的环境保护标准HJ 758—2015均在样品采集后向其中投加氯化铵,目的是为了减少样品中的游离氯,从而减少测定的干扰。而本文测定样品为市售饮用水,其在上市前已进行氯的去除步骤,因此本文所采用的测定方法不需要在样品中额外地投加氯化铵。

2.2.2 五水硫酸铜的加入量

EPA标准中在样品中投加五水硫酸铜目的是为了区分水相与有机相,从而更好地分离水相与有机相,但在实验过程中发现不投加五水硫酸铜也能很好区分水相与有机相。为了比较两者的差异,同时对5个平行饮用水加标样品中的9种卤乙酸的含量进行分析比对,并分别对两组数据进行单因素方差分析,得到的 P 均 >0.05 ,表明两种方法无显著性差异,因此本文采用的方法中无添加五水硫酸铜这一步骤。

2.2.3 无水硫酸钠的加入量

由于卤乙酸化合物在水中几乎完全电离(电离度 $>99\%$),因此需要在样品中加入无水硫酸钠,提高水相的离子强度,从而促使卤乙酸向有机相中转移。也有文献报道采用氯化钠代替无水硫酸钠,但总的来说目的是一样的。本文参考EPA标准添加16g的无水硫酸钠后发现其无法完全在水中溶解,

表3 不同五水硫酸铜的加入量结果比对($\mu\text{g/L}$)Table 3 Comparison between different amounts of copper sulfate pentahydrate results ($\mu\text{g/L}$)

化合物	五水硫酸铜的加入量/g		P 值
	0	2	
MCAA	1.37 \pm 0.06	1.27 \pm 0.09	0.195
MBAA	0.853 \pm 0.06	0.843 \pm 0.09	0.879
DCAA	1.32 \pm 0.11	1.29 \pm 0.10	0.816
TCAA	0.469 \pm 0.03	0.457 \pm 0.03	0.694
BCAA	0.898 \pm 0.06	0.870 \pm 0.05	0.579
DBAA	0.459 \pm 0.03	0.450 \pm 0.03	0.744
BDCAA	1.09 \pm 0.04	1.08 \pm 0.07	0.830
CDBAA	2.74 \pm 0.17	2.73 \pm 0.29	0.963
TBAA	5.32 \pm 0.40	4.84 \pm 0.32	0.181

当无水硫酸钠的添加量减少至14g时能达到完全溶解的状态,且对各化合物的回收率没有影响,因此本文最终选择在样品中加入14g无水硫酸钠。

2.2.4 衍生化试剂的选择与加入量

目前对于卤乙酸类化合物测定时采用的衍生化试剂有重氮甲烷以及酸化甲醇,重氮甲烷毒性较大,目前在文献报道中使用的较少,大都采用酸化甲醇作为衍生化试剂。本文分别向同一饮用水加标样品中加入0.5、1.0、1.5、2.0mL酸化甲醇,考察衍生化试剂对回收率的影响。结果显示采用1.0mL的衍生化试剂时,各目标物的回收最好,具体见图2。所以本文最终选择衍生化试剂的加入量为1mL。另外,衍生化试剂需现用现配,否则也会导致各目标物的回收率降低。

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线、检出限及定量限

以蒸馏水为阴性基质,按1.3节中前处理方法得到的衍生后的标准工作液,在1.4节仪器条件下进行分析测定,以各目标物含量为横坐标(X),各目标物峰面积为纵坐标(Y)作图,绘制工作曲线,得到回归方程。根据 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 计算9种卤乙酸的化合物的检出限(Limit of detection, LOD)及定量限(Limit of quantitative, LOQ),结果详见表4。

由表4可知,卤乙酸化合物在0.2~100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内,均呈现良好的线性关系,相关系数 r 均 >0.99 ,检出限($S/N=3$)为0.032~0.492 $\mu\text{g/L}$,定量限($S/N=10$)为0.107~1.640 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3.2 方法的准确度及精密度

选取阴性蒸馏水为基质进行低、中、高3个浓度水平的添加回收试验,按照样品提取、衍生步骤进行前处理后,用气相色谱-质谱分析测定,每个添加水平平行测定6次,以各目标物的加标回收率表示准确度,相对标准偏差表示精密度,具体数据见表5。三个添加水平下,9种卤乙酸化合物的平均回收率处于81.8%~110.2%之间,相对标准偏差为

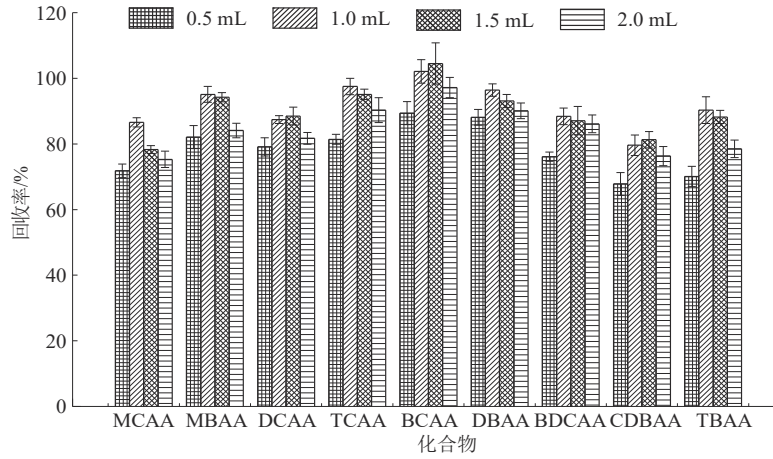


图2 衍生化试剂加入量对回收率的影响

Figure 2 Effect of addition amount of derivatization reagent on the recovery

表4 9种卤乙酸化合物的线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 4 Linear equation, correlation coefficient, LODs and LOQs of 9 haloacetic acids

化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数 r	LOD/($\mu\text{g/L}$)	LOQ/($\mu\text{g/L}$)
MCAA	0.6~30	$Y=0.396\ 5X+0.002\ 1$	0.999 77	0.091	0.303
MBAA	0.4~20	$Y=4.611\ 1X-0.058\ 6$	0.998 50	0.060	0.200
DCAA	0.6~30	$Y=3.605\ 6X-0.077\ 1$	0.998 09	0.074	0.247
TCAA	0.2~10	$Y=7.934\ 9X-0.115\ 5$	0.995 46	0.041	0.137
BCAA	0.4~20	$Y=12.280\ 9X-0.354\ 1$	0.995 97	0.049	0.163
DBAA	0.2~10	$Y=11.927\ 9X-0.192\ 0$	0.995 64	0.032	0.107
BDCAA	0.4~20	$Y=4.567\ 0X-0.152\ 8$	0.995 33	0.063	0.210
CDBAA	1.0~50	$Y=2.126\ 9X-0.157\ 8$	0.997 27	0.283	0.943
TBAA	2.0~100	$Y=1.519\ 2X-0.267\ 7$	0.995 03	0.492	1.640

表5 自来水加标试验平均回收率及相对标准偏差($n=6$)

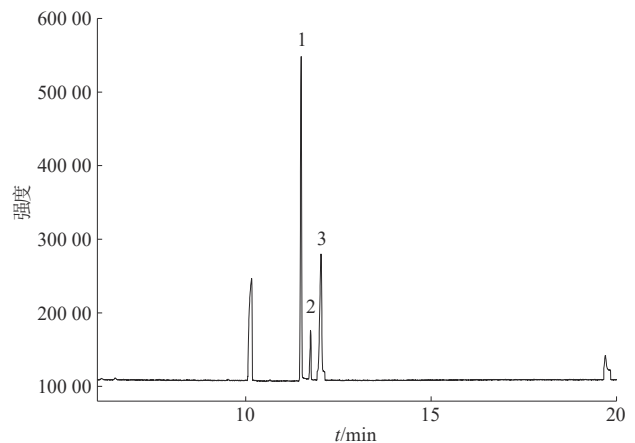
Table 5 Average recoveries and RSDs of 9 haloacetic acids in tap water ($n=6$)

化合物	加标量/($\mu\text{g/L}$)	平均回收率/%	RSD/%
MCAA	0.6	103.2	4.8
	1.5	97.6	5.6
	6.0	87.7	5.1
MBAA	0.4	104.5	4.8
	1.0	94.8	6.3
	4.0	84.2	5.8
DCAA	0.6	106.0	3.9
	1.5	96.4	6.6
	6.0	87.3	5.9
TCAA	0.2	108.4	6.6
	0.5	91.5	4.4
	2.0	92.7	4.9
BCAA	0.4	105.6	3.9
	1.0	89.7	5.5
	4.0	88.5	4.7
DBAA	0.2	97.5	5.0
	0.5	84.8	6.8
	2	90.9	4.8
BDCAA	0.4	96.7	5.1
	1.0	86.4	8.8
	4.0	110.2	3.9
CDBAA	1.0	83.6	9.0
	2.5	85.5	7.5
	10	107.6	7.1
TBAA	2.0	81.8	7.8
	5.0	84.9	4.7
	20.0	101.9	5.7

3.9%~8.8%,说明采用上述气相色谱-质谱联用技术测得的数据准确度和精密度良好。

2.3.3 实际样品测定

应用本文建立的方法对实验室内 58 批次市售饮用水样品进行了测定,其中有 5 批次样品中检出卤乙酸化合物,检出的化合物分别为二氯乙酸、三氯乙酸、二溴乙酸,含量为 1.2~8.1 $\mu\text{g/L}$,未超过国家饮用水标准限量,但仍值得关注。图 3 为检测出三氯乙酸阳性饮用水样品的色谱图。



注:1:TCAA;2:IS;3:Surr

图3 阳性饮用水中三氯乙酸色谱图

Figure 3 Chromatograms of TCAA in positive drinking water

3 结论

本文建立了正化学源-气相色谱-质谱法测定饮用水中9种卤乙酸化合物的方法,同时与GC-ECD的测定数据进行了差异性分析,结果表明两种方法无显著性差异。对实际样品进行低、中、高3个添加水平进行加标回收实验,9种卤乙酸化合物的平均加标回收率为81.8%~110.2%,相对标准偏差为3.9%~8.8%。该方法精密度好,灵敏度高,可用于生活饮用水中卤乙酸化合物含量的测定。

参考文献

- [1] MANASFIT, DE MÉO M, DI GIORGIO C, et al. Assessing the genotoxicity of two commonly occurring byproducts of water disinfection: Chloral hydrate and bromal hydrate[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2017, 813: 37-44.
- [2] PAN S L, AN W, LI H Y, et al. Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 288-294.
- [3] 向红, 吕锡武. 饮用水中卤乙酸致癌性的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(1): 17-21.
XIANG H, LYU X W. Study advance on carcinogenicity of haloacetic acids in drinking water[J]. Safety and Environmental Engineering, 2008, 15(1): 17-21.
- [4] United States Environment Protection Agency. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by ion-exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with an electron capture detection. Method 552.1, Revision 1.0[S]. US, 1992.
- [5] United States Environment Protection Agency. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivation and gas chromatography with electron capture detection. Method 552.2, Revision 1.0[S]. US, 1995.
- [6] United States Environment Protection Agency. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivation and gas chromatography with electron capture detection. Method 552.3, Revision 1.0[S]. US, 2003.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. 水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法: HJ 758—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality—Determination of haloacetic acids—Gas chromatography: HJ 758—2015[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2015.
- [8] 桂建业, 张琳. 离子色谱法测定饮用水中的5种卤代乙酸[J]. 色谱, 2008, 26(1): 119-121.
GUI J Y, ZHANG L. Determination of five halogenated acetic acids in water using ion chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(1): 119-121.
- [9] 颜金良, 王立. 离子色谱法快速测定饮用水中3种卤乙酸含量研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(4): 643-644.
YAN J L, WANG L. Ion chromatography determination of haloacetic acids in drinking water[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(4): 643-644.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] HUANG B B, ROHRER J. Targeted quantitation mode comparison of haloacetic acids, bromate, and dalapon in drinking water using ion chromatography coupled to high-resolution (orbitrap) mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1630: 461538.
- [13] 刘艳, 饶竹, 路国慧, 等. 饮用水中9种卤乙酸的超高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(3): 248-253.
LIU Y, RAO Z, LU G H, et al. Determination of haloacetic acids in drinking water using ultra performance liquid chromatography coupled with solid-phase extraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(3): 248-253.
- [14] 吴睿清, 梁欣然, 李伟, 等. 反相固相萃取/超高效液相色谱-串联四极杆质谱仪同时测定污水中9种卤乙酸的方法研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(11): 1422-1427.
WU R Q, LIANG X R, LI W, et al. Determination of nine haloacetic acids in wastewater effluents using reverse solid-phase extraction pretreatment and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(11): 1422-1427.
- [15] 褚春莹, 谭培功, 房贤文. 气相色谱-质谱联用法测定水中卤代乙酸类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(5): 55-57.
CHU C Y, TAN P G, FANG X W. Determination of haloacetic acids in water by GC-MS[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, 28(5): 55-57.