

基于SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统对自来水中12种卤代羧酸定量分析

Quantitative Analysis of 12 Halogenated Carboxylic Acids in Tap Water by SCIEX Triple Quad™ 3500

陈西, 赵祥龙, 刘冰洁, 郭立海

Chen xi, Zhao xianglong, Liu bingjie, Guo lihai

SCIEX中国

SCIEX China

Key Words: Triple Quad™ 3500; Tap Water; HAAs; DBPs

前言

氯化消毒法是目前普遍采用的饮用水消毒方法, 在消毒过程中, 化学消毒剂会与水体中存在的天然有机物反应生成消毒副产物 (Disinfection by-products, DBPs), 如卤代乙酸 (haloacetic acids, HAAs)。据相关研究报道, HAAs占总DBPs浓度的11.8%, 但其对DBPs总致癌风险的贡献占91.9%以上^[1], 且具有潜在的基因毒性。相关研究表明饮用水中除HAAs外还存在长链的卤代羧酸 (Halogenated carboxylic acids, HCAs), 也具有一定的遗传毒性和细胞毒性。

为了保障饮用水安全, 美国环境保护署 (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) 规定了五种HAAs总的最大容许浓度限值为0.060 mg/L, 且二氯乙酸 (DCAA) 不得检出, 三氯乙酸 (TCAA) 的浓度不能超过0.2 mg/L^[2]。世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 规定一氯乙酸 (MCAA) DCAA和TCAA的最大容许浓度分别为0.02 mg/L、0.05 mg/L和0.02 mg/L^[3]。我国生活饮用水卫生标准要求DCAA和TCAA的浓度限值分别为0.05 mg/L和0.1 mg/L^[4]。

由于其沸点高、极性高、且在饮用水中的低含量 (ng/L~ μg/L级别) 的特点, HAAs的实际测定较为困难。本文参考《城镇供水水质标准检验方法》, 基于SCIEX Triple Quad™ 3500液质联用系统建立了9种HAAs及三种卤代羧酸的液质检测方法。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和进一步的风险监测。

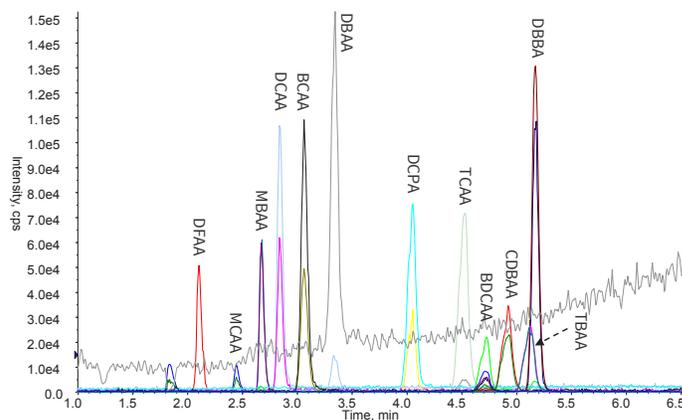


图1. 化合物在10 ng/mL时的提取离子流色谱图

本方案技术特点和优势:

1. 灵敏度高

本方法中各化合物定量下限 (LLOQ) 低至0.1~0.5 ng/mL, 远高于标准要求, 适用于本公司不同型号三重四极杆质谱产品。

2. 线性范围宽

所有化合物在LLOQ~300 ng/mL的超宽浓度范围内拥有良好的线性关系, 相关性系数 $r > 0.999$, 可有效减少用户在检测不同样品过程中的稀释步骤。

3. 高通量

样品前处理简单，检测时间短，只需8 min即可同时检测12种化合物；结合SCIEX OS软件可快速进行批量样本的定量定性工作。

实验方法

1. 液相条件:

色谱柱: HSS T3 3.0 × 100 mm 1.8 μm;

流动相: A相: 0.01%乙酸水溶液 B相: 甲醇

流速: 0.3 mL/min;

色谱柱温度: 40°C;

进样量: 10 μL;

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	90	10
0.5	65	35
5.0	40	60
5.2	10	90
6.0	10	90
6.1	90	10
8.0	90	10

2. 质谱方法:

离子源: ESI源, 负离子模式

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气 CAD: 5

雾化气 GS1: 45 psi

辅助气 GS2: 50 psi

IS电压: -4500 V

源温度 TEM: 400°C

3. 样品制备

参照CJ/T 141-2018标准, 样本经过乙酸酸化、过膜, 直接进样。

表1. 12种卤乙酸的质谱参数

化合物	缩写	母离子	子离子	去簇电压 (DP)	碰撞能量 (CE)
一氯乙酸	MCAA	92.9	35	-26	-17
		95	37	-26	-14
一溴乙酸	MBAA	136.9	78.9	-26	-17
		138.7	80.7	-26	-17
二氯乙酸	DCAA	126.9	82.9	-24	-13
		128.7	84.9	-24	-13
一氯一溴乙酸	BCAA	172.7	80.9	-15	-28
		172.7	128.9	-15	-15
二溴乙酸	DBAA	218.8	80.8	-26	-35
		216.8	172.8	-26	-16
三氯乙酸	TCAA	160.8	116.8	-12	-11
		118.8	35	-25	-17
一溴二氯乙酸	BDCAA	206.8	162.8	-15	-9
		162.8	80.9	-40	-16
一氯二溴乙酸	CDBAA	206.8	78.9	-10	-25
		206.8	80.9	-10	-24
三溴乙酸	TBAA	250.8	78.9	-10	-35
		252.8	80.8	-10	-35
二溴丁酸	DBBA	164.8	79	-24	-18
		166.8	80.8	-24	-12
二氟乙酸	DFAA	94.9	51	-35	-16
2,2二氯丙酸	DCPA	140.9	96.9	-35	-11
		140.9	104.9	-35	-10

结果与讨论

1. 定量限

该方法中所有化合物的定量下限 (LLOQ) 低至0.1~0.5 ng/mL (图2), 远低于城镇供水水质标准检验方法 (CJ/T 141-2018) 中的要求 (表2)。

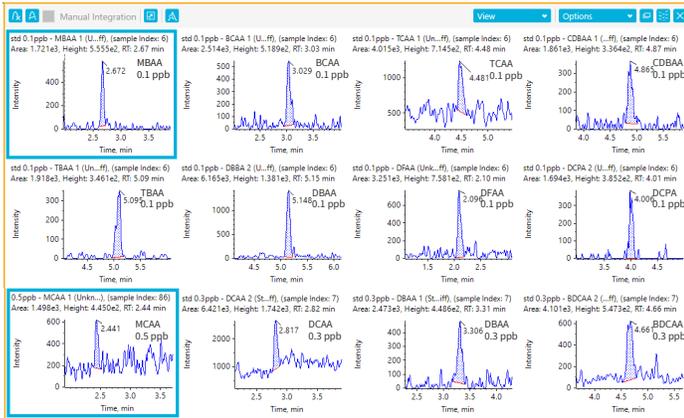


图2. 各化合物定量限的提取离子流图 (XIC)

表2. 化合物在本方案及标准中的定量下限对比

化合物名称	缩写	LLOQ (ng/mL)	城镇供水水质标准检验方法 LLOQ (ng/mL)
一氯乙酸	MCAA	0.5	2.2
一溴乙酸	MBAA	0.1	1.9
二溴乙酸	DBAA	0.3	0.56
二氯乙酸	DCAA	0.3	1
三氯乙酸	TCAA	0.1	4.4
一溴一氯乙酸	BCAA	0.1	1.4
一溴二氯乙酸	BDCAA	0.3	19
一氯二溴乙酸	CDBAA	0.1	19
三溴乙酸	TBAA	0.1	8.8
二溴丁酸	DBBA	0.1	N/A
二氯丙酸	DCPA	0.1	N/A
二氟乙酸	DFAA	0.1	N/A

2. 线性范围

12种卤乙酸在LLOQ-300 ng/mL范围线性关系良好 ($r > 0.999$), 保证了不同浓度水平样品的准确定量 (图3)。

3. 加标回收率

以自来水为溶剂, 分别配制2 ng/mL、10 ng/mL和50 ng/mL三个浓度样品, 每个浓度平行配制6份, 扣除自来水中卤乙酸本底, 加标回收率均在87%~111%之间, 相对标准偏差 (RSD%) 在6.7%以内, 表明该方法不受样品基质干扰 (表3)。

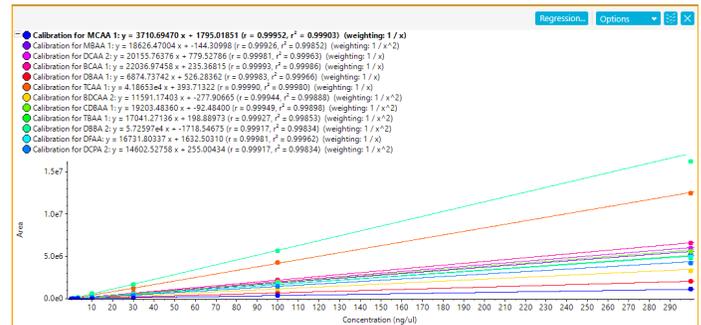


图3. 12种卤乙酸的标准曲线

表3. 卤乙酸在不同浓度的加标回收率结果

化合物	2 ng/mL		10 ng/mL		50 ng/mL	
	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %
MCAA	94.42 ± 5.6	5.95	93.47 ± 3.4	3.58	98.36 ± 1.5	1.57
MBAA	102.92 ± 1.7	1.67	99.40 ± 1.8	1.83	102.62 ± 0.8	0.81
DCAA	106.58 ± 4.8	4.51	89.78 ± 2.2	2.46	99.98 ± 0.9	0.89
BCAA	94.67 ± 1.8	1.94	96.83 ± 2.2	2.22	105.18 ± 1.0	0.93
DBAA	100.25 ± 2.3	2.27	99.27 ± 3.4	3.37	106.69 ± 1.7	1.56
TCAA	99.75 ± 8.3	6.70	98.18 ± 3.6	3.48	103.57 ± 1.5	1.44
BDCAA	89.25 ± 2.2	2.47	97.32 ± 1.5	1.52	101.55 ± 2.2	2.12
CDBAA	102.42 ± 2.3	2.21	98.23 ± 2.1	2.12	103.48 ± 2.0	1.92
TBAA	101.75 ± 1.2	1.19	100.62 ± 3.0	2.96	104.43 ± 1.0	0.98
DBBA	101.08 ± 2.3	2.31	99.00 ± 1.6	1.64	102.78 ± 0.5	0.49
DFAA	95.25 ± 3.7	3.85	96.28 ± 1.7	1.74	103.68 ± 0.7	0.69
DCPPA	100.92 ± 3.1	3.04	97.83 ± 1.7	1.75	102.93 ± 1.8	1.76

4. 重复性

加标回收率样品, 各浓度任选一个样品, 连续进样6次, 考察方法的重复性, 各浓度样品连续进样各化合物峰面积RSD值均在3.19%以下 (表4) 表明该方法有良好的重复性。

5. 样品测定

利用该方法分别对5个不取水点的自来水进行检测, 卤代羧酸含量见表5, 样品3中消毒副产物种类和含量更少, 与取水点位于管线末端的实际情况相符, 进一步说明该方法能准确反应实际样品状况。

表4. 不同浓度样品连续进样RSD% (n=6)

化合物	加标浓度 (ng/mL)		
	2	10	50
MCAA	2.49	2.16	1.95
MBAA	2.68	1.38	1.84
DCAA	0.34	0.47	0.44
BCAA	1.77	1.93	1.02
DBAA	1.90	0.61	2.40
TCAA	1.61	1.60	1.07
BDCAA	1.35	1.08	0.77
CDBAA	1.08	1.59	1.71
TBAA	3.19	1.07	1.16
DBBA	1.43	1.02	0.90
DFAA	1.52	1.16	1.07
DCPA	2.00	1.64	1.18

表5. 实际样品测定结果

化合物浓度 (ng/mL)	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
MBAA	0.11	/	/	/	/
DCAA	3.47	3.35	0.34	2.36	/
BCAA	0.89	1.02	/	0.79	0.47
DBAA	/	/	/	/	0.24
TCAA	1.89	2.58	/	2.23	/
BDCAA	0.97	0.94	/	0.90	/
CDBAA	0.15	0.16	/	0.17	/

总结

本文利用SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统, 依据城镇供水水质标准检验方法 (CJ/T 141-2018) 建立了自来水中12种卤乙酸的定量方法, 该方法前处理简单, 灵敏度高, 重复性好, 在超宽浓度范围内有良好的线性关系。方法洗脱时间仅8 min, 配合SCIEX OS软件的批量数据处理功能, 非常适用于大样本的高通量检测。



基于 ExionLC™ 系统的 SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统

参考文献

- [1] 张晓健, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J]. 给水排水动态, 2000(3):12-18.
- [2] USEPA. Drinking Water Regulations: Stage 2, Disinfectants and Disinfection by Products Rule[S]. 2006.
- [3] WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum[S]. Geneva: 2017.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.

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。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-13229-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: SCIEX-China