

超高效液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸

李莉，刘斌，赵慧琴

秦皇岛市疾病预防控制中心（河北 秦皇岛 066000）

摘要： **目的** 建立生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸的超高效液相色谱-串联质谱同时测定方法。 **方法** 样品经 0.2 μ m 滤膜过滤，在 HSS T3 色谱柱上进行分离，采用乙腈-0.1%甲酸水溶液进行梯度洗脱，电喷雾负离子模式下以多反应监测（MRM）方式检测。 **结果** 二氯乙酸、三氯乙酸线性范围在 5.0~100.0 μ g/L，两者相关系数均大于 0.999，检出限和定量限分别为 0.5 μ g/L 和 1.5 μ g/L。在 10.0、20.0、50.0 μ g/L 三浓度水平下，空白水样的平均加标回收率在 88.9%~113.7%，相对标准偏差均小于 6.0%。 **结论** 该方法前处理简单、分析速度快、灵敏度高、准确性好，适用于生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸的测定。

关键词： 二氯乙酸；三氯乙酸；生活饮用水；超高效液相色谱-串联质谱

Determination of Dichloroacetic Acid and Trichloroacetic Acid in Drinking Water by UPLC-MS/MS

LI Li, LIU Bin, ZHAO Hui-qin

(Qinhuangdao Center for Disease Control and Prevention, 06600, Hebei, China)

Abstract: **Objective** To develop a method on the determination of dichloroacetic acid(DCAA) and trichloroacetic acid(TCAA) in drinking water by ultra performance

作者简介：李莉(1976-),女,陕西宝鸡人,主管检验师,主要从事食品分析与理化检验工作。
通讯作者：刘斌, E-mail:liubin4934196@163.com

秦皇岛市疾病预防控制中心（河北 秦皇岛 066000）

liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods**

Water samples were filtered by 0.2 μ m membrane, then separated on the column of HSS T3 with a gradient elution using acetonitrile/0.1% formic acid water, detected by electrospray ionization tandem mass spectrometry in negative mode using multiple reaction monitoring. **Results**

The linear range of DCAA and TCAA was 5.0~100.0 μ g/L. The correlation coefficient was above 0.999. The limit of detection and quantitation were 0.5 μ g/L and 1.5 μ g/L, respectively. At the fortified concentrations of 10.0, 20.0 and 50.0 μ g/L for blank drinking water, the average recoveries of DCAA and TCAA were 88.9%~113.7%, with the relative standard deviation below 6.0%. **Conclusions**

This method is simple, fast, sensitive and accurate. It is suitable for the rapid determination of DCAA and TCAA in drinking water.

Key words: dichloroacetic acid; trichloroacetic acid; Drinking Water; UPLC-MS/MS

二氯乙酸(Dichloroacetic acid, DCAA)、三氯乙酸(Trichloroacetic acid, TCAA)是水源水在氯化消毒过程中产生的消毒副产物, 因其对人和动物具有潜在的致癌风险^[1], 故我国《生活饮用水卫生标准》^[2]中对二氯乙酸、三氯乙酸两项指标制定了明确的限量(限值分别为 0.05mg/L, 0.1 mg/L)。目前二氯乙酸、三氯乙酸的检测方法有气相色谱法^[3]、气相色谱质谱法^[4]、液相色谱法^[5]、离子色谱法^[6]、IC-ESI-MS 法^[7]、液相色谱-串联质谱法^[8,9]等。

液相色谱-串联质谱法, 因其灵敏度高、特异性好等特点被广泛用于食品中违禁物质、药物、激素和真菌毒素等方面的检测^[10,11], 但在生活饮用水检测

领域的应用较少。

本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法对生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸进行测定。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂 ACQUITY 超高效液相色谱仪-XeVO TQ 三重四级杆串联质谱仪，配有 ESI 离子源及 Masslynx4.1 工作站（美国 waters 公司）；色谱柱：ACQUITY UPLC HSS T3 100mm×2.1mm,1.8μm（美国 waters 公司）；Milli-Q 超纯水系统（密理博公司）；乙腈、甲醇均为色谱纯试剂（Fisher 公司）；色谱纯甲酸（天津科密欧）；0.2μmGHP 针式滤膜过滤器（美国 waters 公司）；标准溶液：二氯乙酸 GBW(E)081678，三氯乙酸 GBW(E)081679 标液购自中国地质科学院地球物理地球化学勘察所。

1.2 标准溶液的配制 标准溶液现用现配，以甲醇为溶剂将标准溶液原液稀释成 10.0mg/L 标准中间液，然后再用超纯水稀释为 1.0mg/L 标准使用液，最后用空白出厂水样逐级稀释为标准工作溶液。

1.3 水样的处理 水样经 0.2μm GHP 滤膜过滤后，收集约 1mL 待测。

1.4 液相色谱/质谱条件

1.4.1 液相色谱 色谱柱：ACQUITY UPLC HSS T3(100mm×2.1mm, 1.8μm)；柱箱温度：40℃；样品室温度：15℃；进样量：10μL；流速：0.40mL/min；流动相：乙腈/0.1%甲酸水；洗脱方式：梯度洗脱；洗脱程序：0~1.0min，15%乙腈；1.0~2.0min，15%乙腈~85%乙腈，保持 1.5min；3.5~4.0min，85%乙腈~15%乙腈，保持 1min。

1.4.2 质谱条件 离子源温度：120℃；电离方式：ESI-；毛细管电压：3.0KV；
去溶剂气温度：400℃；去溶剂气流量：750L/H；锥孔气流量：50L/H；扫描方式：多反应监测模式（MRM）；二氯乙酸、三氯乙酸质谱参数见表 1。

表 1 二氯乙酸、三氯乙酸质谱采集参数

化合物	母离子（m/z）	子离子（m/z）	驻留时间（s）	锥孔电压（V）	碰撞能量(eV)
DCAA	127	83*	0.078	20	9
		35	0.078	20	10
TCAA	161	117*	0.078	15	9
		35	0.078	15	10

注：*为定量离子

1.5 测定 本方法采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化 将二氯乙酸、三氯乙酸标液用 50%甲醇/水配制成 1.0mg/L 的调谐液，以流动注射的方式，采用 Masslynx4.1 工作站中的 IntelliStart 功能进行质谱方法的自动优化，发现 DCAA、TCAA 在 ESI 负离子模式下，母离子信号最稳定，主要以[M-H]⁻的离子化形式存在，子离子碎片主要以[M-COOH]⁻ 碎片形式存在，有少量的[Cl]⁻碎片产生。

2.2 色谱条件优化 在空白出厂水样中加入一定量二氯乙酸和三氯乙酸标液，模拟一浓度为 50.0μg/L 的阳性水样，考察了 DCAA 和 TCAA 在 Water ACQUITY UPLC BEH C18((100mm×2.1mm，1.7μm)和 Waters ACQUITY UPLC HSS T3(100mm×2.1mm，1.8μm)两种色谱柱上，分别以 A(乙腈-0.1%甲酸水)、B(甲醇-0.1%甲酸水)、C（乙腈-纯水）、D（甲醇-纯水）四种为流动相进行比较，发

现以 A（乙腈-0.1%甲酸水）为流动相，DCAA 和 TCAA 在 HSS T3 色谱柱上有更好的保留和分离、响应也更高，见图 1。

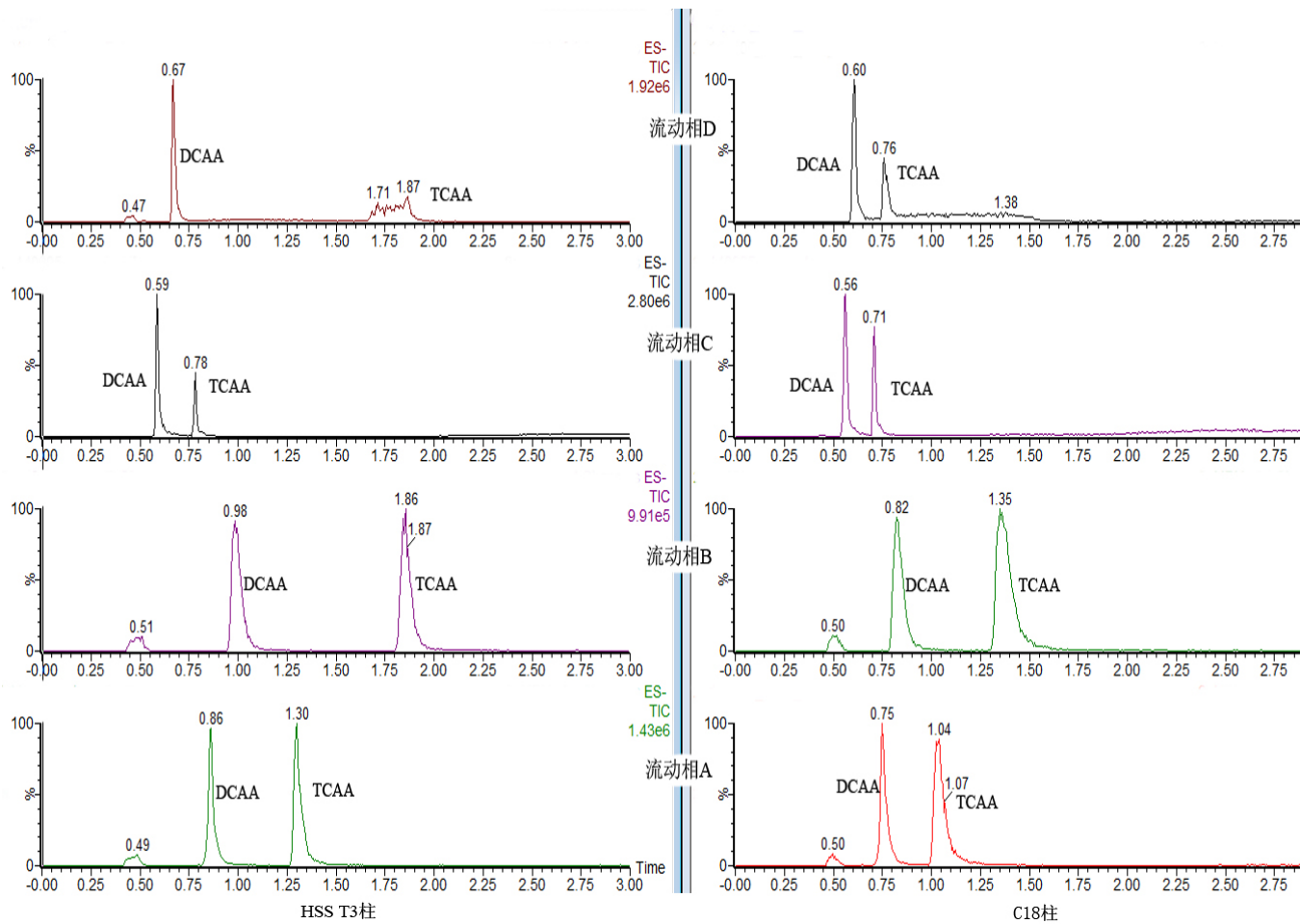


图 1 DCAA、TCAA 在不同色谱柱上以不同流动相分离的总离子流色谱图（流动相 A：乙腈-0.1%甲酸水，B：甲醇-0.1%甲酸水，C：乙腈-纯水，D：甲醇-纯水）

二氯乙酸、三氯乙酸的 pK_a 分别为 1.26 和 0.64，极性较大，在普通反相色谱柱上保留较弱，本实验通过使用对极性物质保留更好的 HSS T3 色谱柱，同时在流动相中加入适量的甲酸，调整流动相 pH 至酸性，使 DCAA 和 TCAA 尽量多的以化合态的形式存在，增强色谱保留；而且流动相的酸化可以使待测水样 pH 调整至同一水平，避免水样 pH 不同造成的响应差异。理论上流动相 pH 值越低，DCAA 和 TCAA 色谱保留越好，而 DCAA 和 TCAA 是以 ESI 负离

子模式进行离子化的，随着流动相 pH 的降低离子化效率降低，同时 HSS T3 色谱柱 pH 使用范围在 2~8 之间，综合考虑 DCAA 和 TCAA 色谱保留、离子化效率以及色谱柱酸度耐受力等因素，使用乙腈/0.1%甲酸水（pH 为 2~3）流动相效果较好。

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线及检出限 按照 1.2 方法配制二氯乙酸、三氯乙酸标准系列，浓度均为 0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0μg/L，上机测定，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。由表 2 可见，DCAA、TCAA 在 5.0~100.00μg/L 范围内线性关系良好，相关系数 r 均大于 0.999，样品检出限均为 0.5μg/L、定量限均为 1.5μg/L。

表 2 二氯乙酸、三氯乙酸标准曲线及检出限

物质名称	线性范围（μg/L）	回归方程	相关系数(r)	检出限（μg/L）	定量限（μg/L）
DCAA	5.0~100.0	y=1073.7x+1002.6	0.9998	0.5	1.5
TCAA	5.0~100.0	y=1348.4x+3817.8	0.9993	0.5	1.5

2.3.2 精密度与回收率 选取一其他水厂空白出厂水样，进行加标回收和精密度试验，二氯乙酸和三氯乙酸加标浓度分别为 10.0，20.0，50.0μg/L，每水平测定 6 次。由表 3 可见，DCAA 和 TCAA 平均加标回收率在 88.9%~113.7%之间，相对标准偏差小于 6.0%。

表 3 二氯乙酸、三氯乙酸加标回收率及相对标准偏差(n=6)

物质名称	加标量（μg/L）	回收率(%)	RSD(%)
DCAA	10.0	95.9	4.5
	20.0	107.6	2.6
	50.0	106.6	1.7

TCAA	10.0	88.9	5.7
	20.0	113.7	2.2
	50.0	101.8	1.1

2.3.3 基质效应 以超纯水和空白出厂水样为溶剂，分别配制浓度为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0μg/L 的二氯乙酸和三氯乙酸标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，比较不同溶剂下两曲线斜率，进行实际水样基质效应定性评价。由图 2 和图 3 可见，实际水样对 DCAA、TCAA 的测定存在基质效应，且水样对 DCAA 的基质效应强于 TCAA。

以实际水样 DCAA 和 TCAA 的响应为 A，超纯水中 DCAA 和 TCAA 的响应为 B，通过 $(A-B)/B \times 100\%$ 进行水样基质效应的定量计算，在 5.0~100.0μg/L 范围内，DCAA 在实际水样中基质效应在 43.3%~57.2%，TCAA 在实际水样中基质效应在 21.6%~32.9%

因此，在配制标准曲线时，不宜选用超纯水配制，而应该选用与待测水样基质相近的空白水样配制基质匹配曲线；对实际水样测定之前应当进行基质效应评价，采用基质匹配、内标法定量、色谱条件优化等方式进行基质效应的消除，对于具有明显基质效应的水样，不适宜直接测定，应采用其他净化方式处理后再进行测定或用其他方法进行测定。

3 结论

本研究建立了生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸的超高效液相色谱串联质谱检测方法。该方法水样仅需滤膜过滤，直接进样，通过 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱分离，采用超高效液相色谱串联质谱仪进行检测，具有前处理简单，分析速度快，灵敏度高，准确性好的特点，能够满足生活饮用水卫

生标准限值要求，适用于生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸的快速测定。

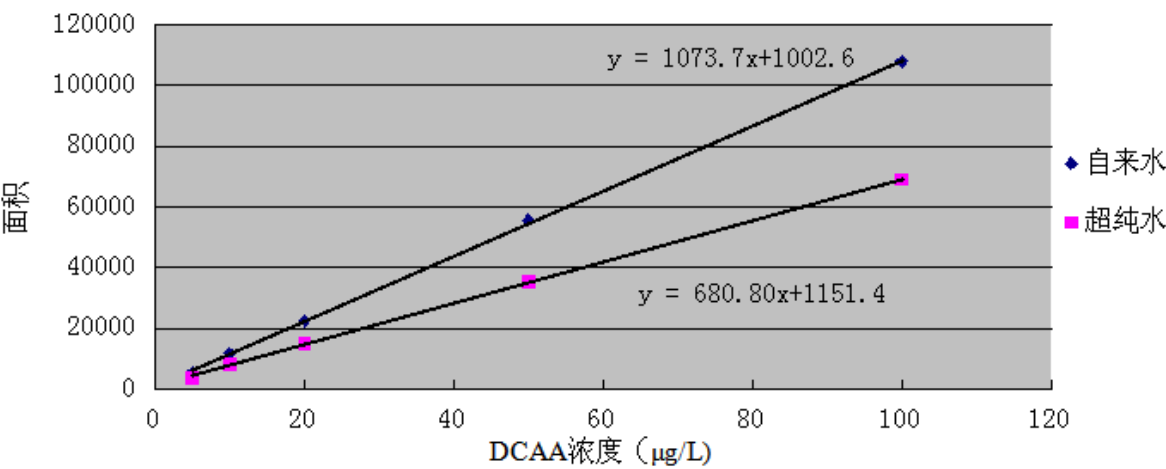


图2 DCAA 在超纯水和自来水中面积响应

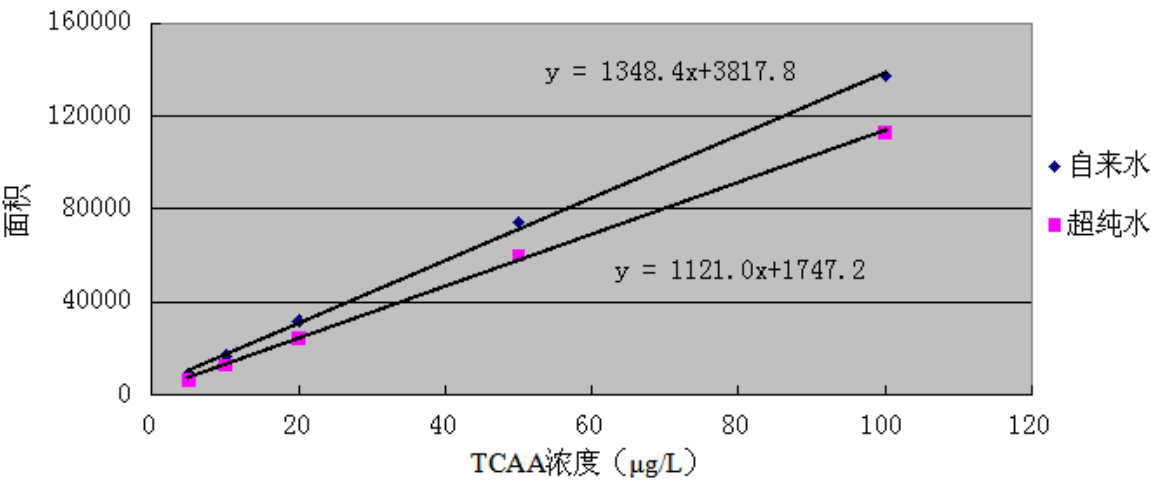


图3 TCAA 在超纯水和自来水中面积响应

[参考文献]

[1] Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research[J]. Mutat Res,2007,636(1-3):178-242.

[2] 中华人民共和国卫生部. GB5749-2006生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社, 2007.

- [3] 吴俊. 气相色谱法测定饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2013,(8):1893-1894.
- [4] 汪昆平, 邓荣森, 李伟民, 等. 气相色谱-质谱法测定饮用水中的卤乙酸[J]. 色谱, 2006,24(1):26-29.
- [5] 曾钰, 陈军, 王海瑞, 等. 高效液相色谱法测定饮用水中的一氯乙酸和二氯乙酸[J]. 理化检验(化学分册),2014,(9):1173-1174.
- [6] 张伟林, 王莹, 魏慧珠. 离子色谱法测定水中消毒副产物的应用探讨[J]. 中国给水排水, 2011,27(20):100-102.
- [7] 刘肖, 史亚利, 王碗, 等. 离子色谱-串联电喷雾质谱法检测自来水中二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 分析化学,2007,35(2):221-226.
- [8] Meng LP, Wu SM, Ma FJ, et al. Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A,2010,1217(29):4873-4876.
- [9] Duan JM, Li W, S J, et al. Rapid determination of nine haloacetic acids in water using ultra-performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry in multiple reactions.[J] Anal methods,2011,3:1667-1673.
- [10] 陈慧玲, 刘红河, 康莉, 等. 液体奶及奶粉中黄曲霉毒素M1的液相色谱-串联质谱联用测定[J]. 实用预防医学,2014,21(6):742-745.
- [11] 张艳, 陈剑刚, 冯翠霞. 液相色谱-串联质谱法同时测定牛奶中7种雌激素类药物残留[J]. 实用预防医学,2013,20(6):740-743.