

**Waters**  
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE™

沃特世 (Waters®)  
环境分析园地

## 超高效液相色谱/质谱联用仪分析消毒副产物——卤乙酸

黄 春<sup>1</sup> 赵淑军<sup>1</sup> 孟丽萍<sup>2</sup> 胡建英<sup>2</sup>

(1 沃特世科技(上海)有限公司; 2 北京大学环境学院, 北京, 100871)

目前, 大多数自来水的消毒主要是采用氯消毒法. 该法便捷、经济, 目的是控制水中致病菌, 使其满足人类的健康要求. 然而, 氯消毒会产生副产物, 如三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAA s) 等. 这使得饮用水的致癌风险明显增加. 研究表明: 饮用氯消毒水使患膀胱癌、直肠癌和结肠癌的危险增加. 早期消毒副产物的毒理学研究偏重于三卤甲烷类, 最近对卤乙酸的致癌性研究逐渐增加. 目前, 消毒副产物问题是国际给水界的热点问题之一.

消毒副产物种类很多, 包括三卤甲烷 (包括三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷)、卤乙酸 (包括一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)、卤乙腈和卤化酮等.

1979 年美国环保局首次在“安全饮用水法”中提出  $100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的三卤甲烷标准. 随后, 在 1997 年 7 月正式提出的“消毒剂与消毒副产物法”第一阶段中, 三卤甲烷标准降到  $80\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 另一类消毒副产物—卤乙酸标准被定为  $60\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 该规定原定于 1996 年 12 月实施, 实际上直至 1998 年 12 月才开始实施; 原定在 2000 年 6 月实施的第二阶段中, 三卤甲烷定为  $40\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 五种卤乙酸总量被定为  $30\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . 在欧洲, 消毒副产物也被限制在很低的水平.

在我国, 以前只在《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85) 规定: 三氯甲烷不得超过  $60\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 四氯化碳不得超过  $30\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 对其它消毒副产物未提出控制标准. 而到了 2007 年 7 月, 新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 新增加了二氯乙酸、三氯乙酸两个项目.

随着液相色谱/质谱联用技术在水分析中的日益普及, 越来越多的分析项目由原有的气相或气质方法, 转为液相色谱/质谱联用法, 卤乙酸就是其中之一. 传统的卤乙酸的的分析方法是气相色谱法. 但该方法需要衍生, 不仅操作繁琐, 且分析结果的重现性不好控制. 由于卤乙酸的极性很大, 在一般的液相色谱柱上基本没有, 所以, 很少有人能用液质方法分析它们, 尤其是新《生活饮用水卫生标准》规定检测的项目: 二氯乙酸、三氯乙酸. 下面介绍一种灵敏、快速、简便的分析卤乙酸的液质法.

本实验采用的超高效液相色谱: 沃特世 ACQUITY UPLC® 系统, 比现今的液相色谱系统相比, 运行速度提高了 9 倍, 峰的分离度提高了 2 倍, 灵敏度提高了 3 倍以上, 尤其是与沃特世高性能的 Quattro Premier™ XE 质谱仪联用时, 能为环境分析提供强大的解决方案.

沃特世为环境样品分析提供的是整体解决方案. 不仅包括仪器设备, 也包括色谱柱、化学品等. 其中沃特世 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱可以保留和分离极性有机物, 且能够耐受 100% 的水相而不会出现“疏水塌陷”现象. 卤乙酸在它上面有着较好的保留和峰形.

### 1 实验部分

实验使用沃特世 ACQUITY UPLC/Quattro Premier XE 液质联用仪. 色谱柱: 沃特世 ACQUITY UPLC HSS T3; 2.1mm × 50mm; 1.8μm; 超高效液相色谱梯度: 二元. 质谱条件: 电力模式: ES-; 毛细管电压: 3.00 kV; 锥孔电压: 15.00 V; 萃取电压: 3.00 V; RF 透镜: 0.5 V; 源温度: 110 ; 脱溶剂气温度: 350 ; 锥孔气流量:  $47\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; 脱溶剂气流量:  $699\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 2 实验结果

图 1 显示出 7 种卤乙酸在沃特世 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱上有着较好的保留. 图 2 显示, 采用本方法分析二氯乙酸、三氯乙酸, 有着很好的灵敏度. 新《生活饮用水卫生标准》规定检测的项目二氯乙酸、三氯乙酸的限值分别为: 50ppb 和 100ppb

### 3 结论

本文开发了一种采用沃特世 ACQUITY UPLC/Quattro Premier XE 液质联用仪分析水中卤乙酸的方法. 该方法采用简单、常用的流动相分析卤乙酸, 与传统的需要衍生的气相色谱法相比, 快速、灵敏、便捷.

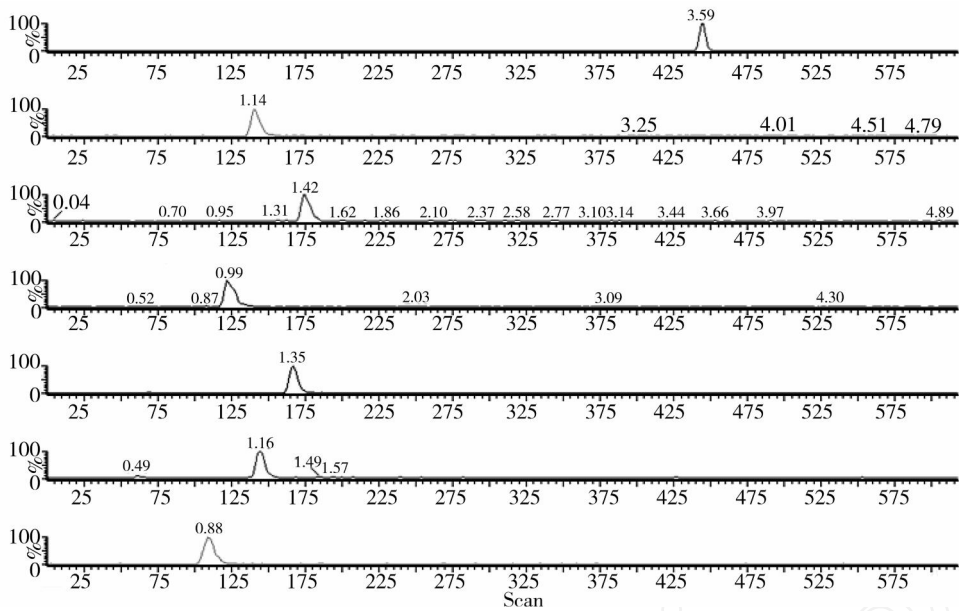


图 1 50ppb七种卤乙酸的分析图 (注：峰上数据为保留时间, min)

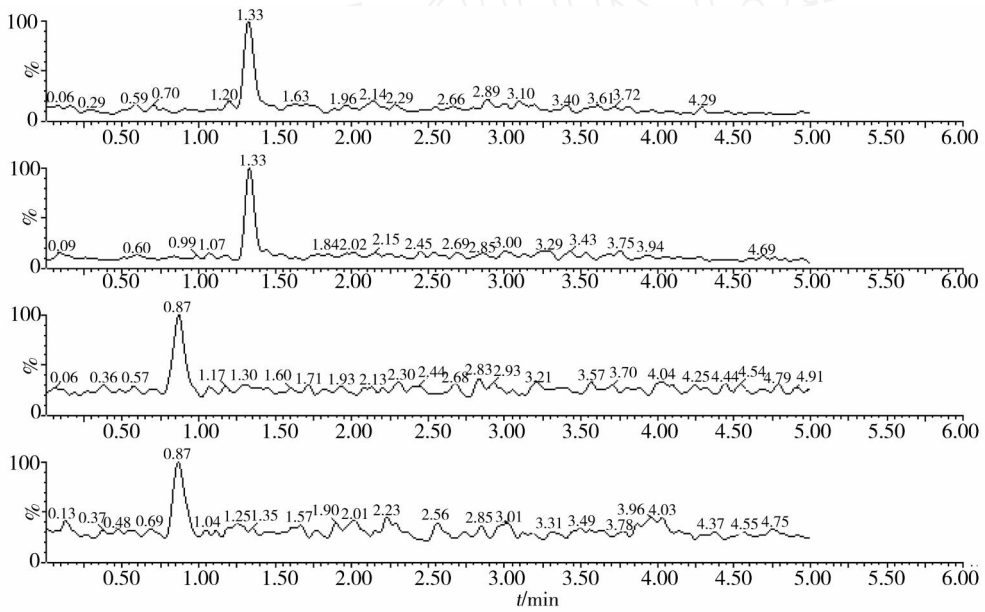


图 2 1ppb二氯乙酸、三氯乙酸的分析图