

气相色谱 - 质谱联用技术测定饮用水中的二氯乙酸和三氯乙酸

郑建峰^{1*}, 郑亚萍²

(1. 浙江医药股份有限公司昌海生物分公司, 绍兴 312000; 2. 浙江昌海制药有限公司, 绍兴 312000)

摘要: 目的 建立一种快速、准确、灵敏的气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法,用于检测饮用水样品中的二氯乙酸(DCA)和三氯乙酸(TCA),并评估该方法的性能和实际应用效果。**方法** 采用液-液萃取衍生化技术对样品进行前处理,然后利用GC-MS进行分析。分别以50 μL和100 μL的DCA和TCA标准品配制成浓度分别为5 μg/mL和10 μg/mL的母液,再用甲醇梯度稀释成一系列浓度梯度的标准溶液,用于建立标准曲线。以1,2-二溴丙烷为内标物质,配制成166.1 μg/L的内标萃取液,用于校正样品分析过程中的误差。对超纯水进行加标回收实验,评估方法的准确性和精密度,利用信噪比(S/N)法确定方法的检出限。最后,对103份生活饮用水样品进行检测,分析DCA和TCA的含量。**结果** 标准曲线线性范围分别为DCA 1~20 μg/mL和TCA 1~40 μg/mL,相关系数(r^2)均大于0.99,回收率为99.4%~114.3%,RSD小于3.541%,DCA和TCA的检出限分别为0.1 μg/L和0.2 μg/L。103份生活饮用水样品中DCA和TCA的含量均低于国家标准限值,平均浓度分别为0.25 μg/L和0.48 μg/L,数据具有统计学意义($P<0.05$)。**结论** 该GC-MS方法具有良好的线性、准确性、精密度和灵敏度,能够满足饮用水安全监测的需求。应用该方法对103份生活饮用水样品进行检测,结果表明饮用水水质符合国家标准,未受到DCA和TCA的严重污染。**关键词:** 气相色谱; 饮用水; 二氯乙酸; 三氯乙酸; 水质检测

Determination of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry

ZHENG Jian-Feng^{1*}, ZHENG Ya-Ping²

(1. Zhejiang Pharmaceutical Co., Ltd., Changhai Biological Branch, Shaoxing 312000, China;
2. Zhejiang Changhai Pharmaceutical Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid, accurate and sensitive gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the detection of dichloroacetic acid (DCA) and trichloroacetic acid (TCA) in drinking water samples, and to evaluate the performance and practical application of the method. **Methods** The samples were pretreated by liquid-liquid extraction derivatization technology and then analyzed by GC-MS. 50 μL and 100 μL of DCA and TCA standards were prepared into mother solutions with concentrations of 5 μg/mL and 10 μg/mL, respectively, and then diluted with methanol to form a series of standard solutions with concentration gradients for the establishment of standard curves. 1,2-Dibromopropane was used as the internal standard substance to prepare an internal standard extract of 166.1 μg/L to correct the error in the

* 通信作者: 郑建峰, 工程师, 实验室主任, 研究方向: 药品、食品添加剂、饲料添加剂前沿检测方法应用。E-mail: zhengjianfeng@zmc.top

*Corresponding author: ZHENG Jian-Feng, Engineer, Laboratory Director, Zhejiang Pharmaceutical Co., Ltd., Changhai Biological Branch, Shaoxing 312000, China. E-mail: zhengjianfeng@zmc.top

sample analysis process. The spike recovery experiment was carried out on ultrapure water to evaluate the accuracy and precision of the method, and the detection limit of the method was determined by the signal-to-noise ratio (S/N) method. Finally, 103 drinking water samples were tested to analyze the contents of DCA and TCA. **Results** The linear ranges of the standard curves were 1~20 $\mu\text{g/mL}$ for DCA and 1~40 $\mu\text{g/mL}$ for TCA, with correlation coefficients (r^2) greater than 0.99, recoveries of 99.4%~114.3%, RSDs less than 3.541%, and detection limits of 0.1 $\mu\text{g/L}$ and 0.2 $\mu\text{g/L}$ for DCA and TCA, respectively. The contents of DCA and TCA in 103 drinking water samples were lower than the national standard limits, with average concentrations of 0.25 $\mu\text{g/L}$ and 0.48 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the data were statistically significant ($P < 0.05$). **Conclusion** The GC-MS method has good linearity, accuracy, precision and sensitivity, and can meet the needs of drinking water safety monitoring. The method was applied to 103 drinking water samples, and the results showed that the drinking water quality met the national standards and was not seriously contaminated by DCA and TCA.

KEYWORDS: gas chromatography; drinking water; dichloroacetic acid; trichloroacetic acid; water quality detection

0 引言

饮用水安全是关系到人民健康福祉的重大议题。近年来,随着工业化进程的加快,水环境污染问题日益严峻,饮用水源受到污染的风险不断增加。二氯乙酸(DCA)和三氯乙酸(TCA)作为饮用水源中常见的消毒副产物,具有潜在的致癌性和致畸性,对人体健康构成威胁^[1-3]。因此,对饮用水中的DCA和TCA进行快速、准确、灵敏地检测具有重要意义。气相色谱(GC)技术因其高灵敏度、高分离度和良好的定量分析能力,已成为检测水样中挥发性有机污染物的重要手段。本研究以GC-MS为基础,结合液液萃取衍生化技术,建立了一种用于饮用水样品中DCA和TCA检测的方法,并对该方法的性能进行了系统评估。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

安捷伦公司 Agilent 7890A-5975C 气相色谱 - 质谱联用仪(GC-MS), 配备 EI 离子源; 安捷伦公司 DB-XLB (30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm) 毛细管色谱柱; 密理博公司 Millipore Milli-Q 超纯水制备系统; 购自默克公司的二氯乙酸 DCA (1000 $\mu\text{g/mL}$) 和三氯乙酸 TCA (1000 $\mu\text{g/mL}$) 标准品; 乙醚、甲醇、无水硫酸钠: 分析纯。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

准确称取 DCA 和 TCA 标准品, 用甲醇配制成 1000 mg/L 的母液, 并用甲醇梯度稀释成一系列浓度梯度的标准溶液。为确保标准溶液的准确性和稳定性, 采用两步稀释法制备 DCA 和 TCA 标准溶液, 分别吸取 DCA 和 TCA 标准品 50 μL 和 100 μL , 分别置于两个 10 mL 容积的容量瓶中, 每个容量瓶中预先加入 5 mL 甲基叔丁基醚 (MTBE)。MTBE 作为有机溶剂, 可以有效溶解 DCA 和 TCA, 并与水互不相溶, 便于后续萃取

步骤。然后, 用 MTBE 将容量瓶定容至刻度线, 摇匀, 得到浓度分别为 5 $\mu\text{g/mL}$ 和 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 DCA 和 TCA 母液。从上述母液中分别取 5、10、25、50、100 μL , 分别加入五个 25 mL 容积的容量瓶中, 每个容量瓶中预先加入 25 mL 超纯水^[3-7]。用超纯水将容量瓶定容至刻度线, 摇匀, 得到一系列浓度梯度的 DCA 和 TCA 标准溶液, 分别为 0.2、0.4、1、2、4 $\mu\text{g/mL}$ 。标准溶液将用于建立 DCA 和 TCA 的标准曲线, 并用于评估方法的回收率、精密度和检出限。

1.2.2 内标萃取液的配制

准确称取内标物质, 用甲醇配制成 100 mg/L 的内标萃取液。本实验采用 1,2-二溴丙烷 (1,2-DBP) 作为内标物质, 其化学结构与目标分析物相似, 且在 GC-MS 分析中具有良好的峰形和稳定性, 内标物质的加入可以有效校正样品前处理过程中的损失和仪器响应的波动, 提高分析结果的准确性和可靠性^[8-11]。精确吸取 1 mL 1,2-DBP 标准溶液, 将其滴加至一个 100 mL 容量瓶中, 该容量瓶中预先加入 50 mL 甲基叔丁基醚 (MTBE)。MTBE 作为有机溶剂, 可以有效溶解 1,2-DBP, 并与水互不相溶, 便于后续萃取步骤, 用 MTBE 将容量瓶定容至刻度线, 摇匀, 得到浓度为 5000 $\mu\text{g/L}$ 的 1,2-DBP 母液。从上述母液中吸取适量, 并用 MTBE 稀释至 166.1 $\mu\text{g/L}$, 即为最终使用的内标萃取液^[12-15]。该浓度设置是为了确保内标物质在样品中添加后, 其峰面积与目标分析物的峰面积处于合理的范围内, 便于后续定量分析, 如图 1。

1.2.3 色谱条件

进样量: 2 μL ; 载气: 氦气, 流速 1.0 mL/min; 分流比: 20 : 1; 柱温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 质谱检测模式: EI 模式。

1.2.4 样品前处理

将 25 mL 水样样品加入 40 mL 萃取瓶中, 加入 10 g NaCl 饱和水溶液, 以增加溶液的离子强度, 促进目标化合物的萃取。加入 2 mL 浓硫酸 (H_2SO_4), 酸化样品, 使 DCA 和 TCA 更易于

萃取。最后,加入 3 mL 内标萃取液,振荡 30 min,使目标化合物和内标物质充分萃取到有机相中。静置 5 min,使两相分层。取 3 mL 上清液,转移至 22 mL 衍生瓶中。加入 1.0 mL 硫酸甲醇溶液,在 50°C 水浴锅中加热 120 min,使 DCA 和 TCA 与甲

醇反应生成更易于检测的衍生物。衍生反应结束后,将衍生瓶冷却至室温,加入 4 mL 碳酸氢钠(NaHCO_3)溶液,中和反应体系,并释放出产生的二氧化碳气体。振荡并静置,使两相分层。取 1~1.5 mL 上清液,过滤后直接进样 GC-MS 进行分析。

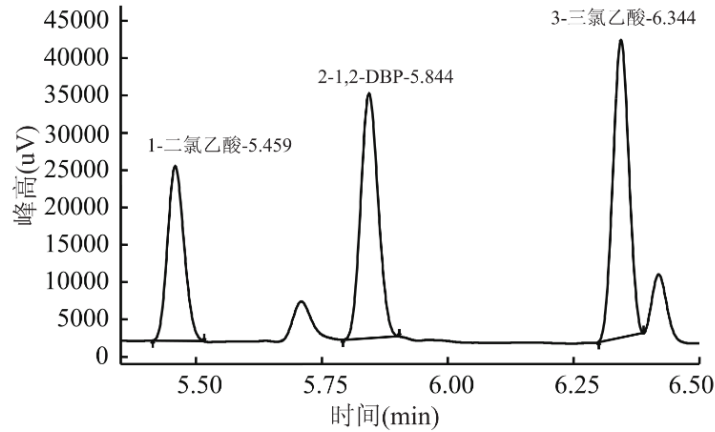


图1 气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram

1.3 统计学处理

采用 SPSS22.0 软件对数据进行统计分析,包括标准曲线的拟合、回收率、精密度和检出限的计算,检验水准 $P < 0.05$,数据差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

采用一系列已知浓度的 DCA 和 TCA 标准溶液进行分析,并记录其对应的峰面积。以质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制 DCA 和 TCA 的标准曲线。结果显示,DCA 的线性范围为 1~20 $\mu\text{g/mL}$,其标准曲线方程为 $Y=19.465X-2.342$,相关系数 (r^2) 为 0.999。TCA 的线性范围为

1~40 $\mu\text{g/mL}$,其标准曲线方程为 $Y=25.478X-5.579$,相关系数 (r^2) 为 0.998。相关系数 (r^2) 均大于 0.99,表明 DCA 和 TCA 的标准曲线具有良好的线性关系,可以用于准确地定量分析饮用水样品中的 DCA 和 TCA 含量。

2.2 回收率、精密度

为了评估方法的准确性和精密度,在超纯水中进行加标回收实验。选择低、中、高三种浓度水平进行回收率测试,分别为 DCA 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、TCA 2.00 $\mu\text{g/L}$; DCA 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、TCA 10.00 $\mu\text{g/L}$; DCA 10.00 $\mu\text{g/L}$ 、TCA 20.00 $\mu\text{g/L}$ 。每种浓度水平设置 6 个平行样品。回收率计算公式为:

$$\text{回收率} = (\text{加标后测得的浓度} - \text{加标前浓度}) / \text{加标浓度} \times 100\% \quad (1)$$

表1 DCA 和 TCA 在不同浓度水平下回收率统计表

Table 1 DCA and TCA recovery statistics at different concentration levels

被测物	低浓度		中浓度		高浓度		MDL($\mu\text{g/L}$)
	回收率范围(%)	RSD(%)	回收率范围(%)	RSD(%)	回收率范围(%)	RSD(%)	
TCA	99.3~100.9	0.637	100.5~110.2	3.533	100.1~100.6	0.101	0.1
DCA	102.2~106.5	1.005	108.3~114.5	2.278	100.3~101.6	0.446	0.2

从表1中可以看出,DCA 和 TCA 在不同浓度水平下的回收率均在 100.1%~114.5% 之间,RSD(相对标准偏差)小于 3.533%。回收率接近 100%,RSD 值较低,表明该方法具有良好的准确性和精密度,能够可靠地测定饮用水样品中 DCA 和 TCA 的含量^[16-20]。

2.3 方法的检出限

方法的检出限(Method Detection Limit, MDL)指的是在给

定条件下,能够可靠地区分目标化合物信号与背景噪声的最低浓度。本实验采用信噪比(S/N)法确定 MDL,分析空白样品,记录背景噪声水平,连续稀释标准溶液,直到峰信号与背景噪声的信噪比(S/N)等于 3,此时标准溶液的浓度即为 MDL,DCA 和 TCA 的 MDL 分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$,表明该方法具有较高的灵敏度,能够有效地检测饮用水样品中痕量水平的 DCA 和 TCA。

2.4 样品的测定

为了验证该方法在实际饮用水检测中的应用效果, 共收集了 103 份生活饮用水样品, 并采用建立的液 - 液萃取衍生化气相色谱 - 质谱联用技术 (GC-MS) 方法进行检测。所有样品均按照品前处理步骤进行处理, 进行 GC-MS 分析。根据建立的标准曲线, 计算出样品中 DCA 和 TCA 的含量, 检测结果见表 2 所示。

表 2 103 份生活饮用水样品 DCA 和 TCA 检测数据表

Table 2 103 Data sheet of DCA and TCA tests for drinking water samples

项目	DCA($\mu\text{g/L}$)	TCA($\mu\text{g/L}$)
检测范围	0.1~0.8	0.2~1.2
平均值	0.25	0.48
标准差	0.12	0.21
最大值	0.80	1.20
最小值	0.10	0.20

从表 2 中可以看出, DCA 和 TCA 在生活饮用水中的含量普遍较低, 平均浓度分别为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 和 0.48 $\mu\text{g/L}$, 表明所采用的饮用水水源质量良好, 未受到 DCA 和 TCA 的严重污染, 103 份生活饮用水样品中 DCA 和 TCA 的含量均低于国家标准限值。检测结果的标准差较小, 表明数据具有较好的重复性和可靠性, 统计分析结果显示, $P < 0.05$, 具有统计学意义, 进一步证实了该方法的有效性和准确性。

3 讨论与结论

本研究成功建立了一种基于液 - 液萃取衍生化技术的气相色谱 - 质谱联用 (GC-MS) 方法, 用于检测饮用水样品中的二氯乙酸 (DCA) 和三氯乙酸 (TCA)。该方法具有良好的线性、准确性、精密度和灵敏度, 能够满足饮用水安全监测的需求。实际应用结果表明, 该方法可以有效地检测生活饮用水中的 DCA 和 TCA, 且检测结果符合国家标准限值, 证明了该方法的可靠性和实用性。该方法的优势在于操作简便、灵敏度高、准确性好, 能够有效地检测痕量水平的 DCA 和 TCA, 为饮用水安全评估提供了可靠的技术支撑。然而, 该方法也存在一些局限性, 例如样品前处理步骤较为繁琐, 分析时间较长, 对于一些更复杂的水体样品可能需要进一步优化方法。未来研究将进一步优化方法, 提高检测灵敏度和准确度, 并拓展到更多种类的饮用水污染物检测。同时, 探索更快速、简便、高效的样品前处理技术, 以提高分析效率和降低分析成本。此外, 结合其他分析方法, 如

高效液相色谱 (HPLC) 和气相色谱 - 串联质谱 (GC-MS/MS), 建立更完善的饮用水安全监测体系, 为保障饮用水安全提供更全面的技术保障。

参考文献

- [1] 吴敦伦. 关于气相色谱检测技术在饮用水水质检测中的应用 [J]. 低碳世界, 2023, 13(07): 28-30.
- [2] 于志勇, 王娟, 韩思琪, 等. 气相色谱-串联质谱法测定饮用水中 5 种新污染物 [J]. 中国给水排水, 2023, 39(14): 148-154.
- [3] 周亮, 朱韩武, 钟艳琴, 等. 气相色谱质谱法快速测定生活饮用水中多种挥发性有机物研究 [J]. 现代医药卫生, 2023, 39(03): 368-372, 377.
- [4] 乔瑞云, 张玉利, 高煜. 探讨饮用水水质检测中气相色谱技术的应用 [J]. 食品安全导刊, 2023, (01): 159-161.
- [5] 王栋, 贾瑞宝, 孙韶华, 等. 在线液液萃取-气相色谱-质谱法测定生活饮用水中卤代乙腈 [J]. 中国环境监测, 2022, 38(05): 175-181.
- [6] 庄景新, 吴云钊, 乔庆东, 等. 顶空-气相色谱法与顶空-气质联用法测定饮用水中苯系物的方法建立及比较 [J]. 现代食品, 2024, 30(07): 188-192.
- [7] 吉顺峰, 胡苹, 王志文. 气相色谱-质谱联用同时测定饮用水中辛基酚和壬基酚 [J]. 延安职业技术学院学报, 2024, 38(02): 105-108.
- [8] 余俊逸, 骆佳慧, 卓毓科, 等. 固相萃取-气相色谱 (SPE-GC) 法测定自来水中卤代烃类消毒副产物 [J]. 城镇供水, 2024, (02): 64-70.
- [9] 张晴. 气相色谱法测定水中三氯甲烷的影响因素分析 [J]. 实验室检测, 2024, 2(04): 137-140.
- [10] 曹芳红, 陈堃, 陈晓霞, 等. 吹扫捕集-气相色谱质谱法测定水中 2-甲基异茨醇和土臭素 [J]. 卫生研究, 2024, 53(02): 316-320, 331.

作者简介



郑建峰, 工程师, 实验室主任, 研究方向: 药品、食品添加剂、饲料添加剂前沿检测方法应用。