

离子色谱-三重四级杆质谱法测定生活饮用水中痕量碘乙酸

霍宗利¹,戴庆云²,张昊¹,吉文亮¹,吴健^{1*}

(1. 江苏省疾病预防控制中心,江苏 南京 210009;

2. 江苏省秦淮河水利工程管理处,江苏 南京 210001)

摘要:水样经MAX固相萃取小柱富集后,用体积分数为1%的甲酸-甲醇溶液洗脱,洗脱液经0.22 μm滤膜过滤,在离子色谱柱上分离后采用三重四级杆质谱法测定水样中的碘乙酸。该方法在0 μg/L~1 000 μg/L范围内线性良好,方法检出限为0.3 μg/L。生活饮用水样品3个质量浓度水平的加标回收率为94.0%~106%,5次测定结果的RSD为2.1%~5.3%。将该方法用于测定江苏地区生活饮用水,结果未检出,高碘地区原水的加氯模拟消毒试验测得消毒后水样中碘乙酸为1.3 μg/L。

关键词:碘乙酸;离子色谱-三重四级杆质谱法;生活饮用水

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2021)05-0046-03

Determination of Trace Iodoacetic Acid in Drinking Water by Ion Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

HUO Zong-li¹, DAI Qing-yun², ZHANG Hao¹, JI Wen-liang¹, WU Jian^{1*}

(1. Jiangsu Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China; 2. Qinhuai River Water Conservancy Project Management Office of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210001, China)

Abstract: The water samples were enriched by MAX solid phase extraction column and eluted with 1% formic acid-methanol solution. The eluted solution was filtered by 0.22 μm filter membrane. Iodoacetic acid was separated by ion chromatographic column and detected by mass spectrometry. The linearity of the method was good in the range of 0 μg/L to 1 000 μg/L. The detection limit was 0.3 μg/L. The recoveries at high, medium and low concentrations ranged from 94.0% to 106%, and the relative standard deviations were from 2.1% to 5.3%. The method was applied to the determination of iodoacetic acid in drinking water in Jiangsu Province. The results showed iodoacetic acid was not detected. The average concentration of iodoacetic acid in chlorinated raw water from high iodine area was 1.3 μg/L.

Key words: Iodoacetic acid; Ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; Drinking water

在水源性高碘地区,碘乙酸是生活饮用水消毒过程中的主要消毒副产物(Disinfection Byproduct, DBP),近年来该化合物显著的细胞毒性和致癌性受到关注。最新研究表明,碘乙酸不仅具有细胞毒性,还可能会干扰甲状腺内分泌系统的功能^[1]。目前,针对生活饮用水中碘乙酸的检测方法主要有离子色谱-电感耦合等离子体质谱法^[2-3]、离子色谱-三重四级杆质谱法^[4-5]、高效液相色谱-三重四级杆质谱法等^[6-8],多为直接进样法,这类方法的检出限严重依赖于仪器检出限,对仪器的灵敏度

要求高。离子色谱-三重四级杆质谱法是应用最多的方法,该方法以氢氧化钠或氢氧化钾作为洗脱液^[9-11],流动相在进入质谱仪前须使用抑制器将流动相中的氢氧化钠或氢氧化钾转化为水,同时,

收稿日期:2021-01-04;修订日期:2021-07-16

基金项目:江苏省卫生与健康委员会课题基金资助项目(Y2018080)

作者简介:霍宗利(1982—),男,山东临沂人,副主任技师,硕士,主要从事生活饮用水的检测工作。

*通信作者:吴健 E-mail: 943347450@qq.com

为了促进目标物质在离子源中的雾化效果和电离能力,须在抑制器后添加乙腈等有机溶剂作为有机调节剂。

今采用固相萃取小柱富集生活饮用水中碘乙酸,用挥发性的碳酸铵-氨水缓冲溶液代替非挥发性的氢氧化钠或氢氧化钾溶液作洗脱液,不需要增加抑制器,直接与质谱检测器联用,可在超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪上实现离子色谱-三重四级杆质谱法的应用。该方法使用固相萃取小柱富集,有效降低了方法检出限,相比传统离子色谱-柱后抑制-三重四级杆质谱法应用范围更广。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

LC-30A型超高效液相色谱仪,日本岛津公司;QTRAP 5500型三重四级杆质谱仪,美国AB Sciex公司;Metrosep A Supp 10季胺型离子色谱柱(2 mm × 150 mm, 9 μm),瑞士万通公司;Dionex IonPac AS16季胺型离子色谱柱(2 mm × 250 mm, 9 μm),美国戴安公司;C₁₈固相萃取小柱,HLB固相萃取小柱,MAX固相萃取小柱,Waters公司;0.22 μm的有机针式滤器。

碳酸铵(ACS级),美国Sigma公司;氨水、乙腈(色谱纯),德国Merck公司;碘乙酸(纯度>99.5%),美国Sigma公司。试验用水为新制备的纯水(电阻率>0.18 MΩ·m)。

碳酸铵水溶液:称取0.98 g碳酸铵于10 mL烧杯中,用少量水溶解后转移至10 mL容量瓶并定容至刻度,置于冰箱中4℃下保存,临用前稀释至30 mmol/L。

1 000 mg/L的碘乙酸标准储备液:准确称取碘乙酸标准品0.010 0 g,用少量甲醇溶解后转移至10 mL容量瓶中,振摇,定容,置于冰箱中-18℃下保存,可保存一个月。

1.2 样品采集与前处理

250 mL棕色采样瓶用纯水冲洗干净、晾干,水样充满采样瓶后密封,置于冰箱中4℃下避光保存,可以保存7 d。

分批转移60 mL自来水样品至已经活化的MAX固相萃取小柱(MAX小柱使用前使用6 mL甲醇、6 mL水活化),样品完全通过柱床后,吹干柱床,用4 mL体积分数为1%的甲酸-甲醇溶液洗脱。收集所有洗脱液,涡旋30 s。取1 mL洗脱液

经0.22 μm有机针式滤器过滤后测定。

1.3 仪器条件

色谱: Metrosep A Supp 10季胺型离子色谱柱,流量200 μL/min;进样体积5 μL;柱温25℃;流动相A为乙腈,流动相B为体积分数为0.5%的氨水-30 mmol/L碳酸铵溶液,φ(A):φ(B)=60:40。

质谱:电喷雾离子源(ESI);多反应监测模式(MRM);扫描模式为负离子模式;喷雾电压(IS)为-4 500 V;离子源温度(TEM)为450℃;气帘气(CUR)为30.8 L/min;雾化气(GS1)为6.3 L/min;辅助气(GS2)为7.9 L/min。碘乙酸离子对为184.9和126.8,碰撞能为-17 eV,去簇电压为-30 V。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

分别考察碘乙酸在Dionex IonPac AS16型和Metrosep A Supp 10型两种色谱柱上的保留行为。结果表明,碘乙酸在Metrosep A Supp 10型色谱柱上分离的峰形更好,且保留时间适中,生活饮用水中碘乙酸加标样(20.0 μg/L)色谱峰见图1。碳酸铵作为一种挥发性无机盐,在离子色谱柱上具有较好的洗脱能力,采用碳酸铵溶液作为流动相,代替传统离子色谱常用的流动相氢氧化钠溶液,不需要用抑制器除盐,即可与质谱检测器联用。试验尝试在碳酸铵溶液中分别添加体积分数为0.1%、0.5%和1%的氨水,结果表明,随着氨水浓度的提高,碘乙酸的响应明显增强,考虑到过高浓度的氨水可能损伤仪器设备,最终选择在碳酸铵溶液中添加1%的氨水。

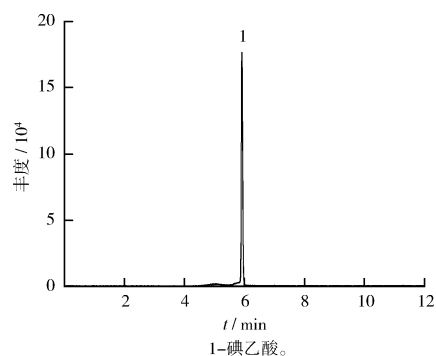


图1 生活饮用水中碘乙酸加标样色谱峰

Fig. 1 Chromatographic peak of iodoacetic acid plus standard sample in drinking water

2.2 样品富集条件的优化

以生活饮用水加标样(20.0 $\mu\text{g/L}$)为试验对象,分别考察 C_{18} 、HLB和MAX 3种固相萃取小柱对生活饮用水中碘乙酸的吸附能力和选择性。结果表明,MAX固相萃取小柱的阴离子交换特性对碘乙酸具有较好的吸附性能。

不同地区生活饮用水中无机物和有机物的种类含量不同,固相萃取小柱对于水中阴离子的负载量有限。不同地区水样的最大富集体积会存在差异,课题组分别采集北京、南京和广州地区的生活饮用水进行最大富集体积试验,结果显示,该方法的最大的上样体积为60 mL。

以甲醇为洗脱液,考察在洗脱液中添加甲酸和乙酸对洗脱效果的影响。结果显示,在洗脱液中添加乙酸,无法将碘乙酸洗脱下来,而体积分数为1%的甲酸-甲醇溶液可以实现对碘乙酸的有效洗脱。

通过试验考察了碘乙酸与生活饮用水中主要无机阴离子的分离效果。在生活饮用水样品中添加200 mg/L的氯离子和硫酸根离子,经固相萃取小柱富集后,测定洗脱液中氯离子和硫酸根离子的质量浓度,分别为23.4 mg/L和31.7 mg/L。说明上述方法对氯离子和硫酸根离子的去除率分别达到99.2%和98.9%,该方法对碘乙酸的富集具有很强的专属性。

2.3 方法效能验证

配制10.0 mg/L的碘乙酸标准使用液,并稀释成0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,分别在1.3条件下测定,以碘乙酸的质量浓度为横坐标,定量离子的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线。得到回归方程 $y = 2.55 \times 10^3 x + 1.47 \times 10^4$,相关系数为0.999 8。配制1.50 $\mu\text{g/L}$ 的生活饮用水加标样,按照样品处理的全步骤,重复测定7次,标准偏差 s 为0.108 $\mu\text{g/L}$,按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1)} \times s$ 计算碘乙酸的检出限,为0.3 $\mu\text{g/L}$,定量限为1.1 $\mu\text{g/L}$ 。

对生活饮用水样品做3个质量浓度水平(5.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和60.0 $\mu\text{g/L}$)的加标回收试验,每个质量浓度平行测定5次,结果表明,加标回收率为94.0%~106%,5次测定结果的RSD为2.1%~5.3%,说明方法的准确度与精密度良好。

2.4 实际样品测定

取8份江苏地区的生活饮用水进行检测,均未检出碘乙酸。取高碘地区的原水进行加氯模拟消毒

试验,测得消毒后水样中碘乙酸均值为1.3 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结语

上述方法采用MAX固相萃取小柱富集水中痕量碘乙酸,以挥发性无机盐溶液和乙腈为洗脱溶剂,经质谱检测,可实现生活饮用水中碘乙酸的快速检测。该方法灵敏度高,回收率好,操作简便,适合高碘地区生活饮用水中碘乙酸的检测。

[参考文献]

- [1] XIA Y, MO Y, YANG Q Y, et al. Iodoacetic acid disrupting the thyroid endocrine system in vitro and in vivo[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13): 7545 - 7552.
- [2] SHI H, ADAMS C. Rapid IC-ICP/MS method for simultaneous analysis of iodoacetic acids, bromoacetic acids, bromate, and other related halogenated compounds in water[J]. Talanta, 2009, 79(2): 523 - 527.
- [3] GUO Z X, CAI Q, YU C, et al. Determination of bromate and bromoacetic acids in water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J. Anal. Atom. Spectrom., 2003, 18(11): 1396 - 1399.
- [4] MATHEW J, MCMILLIN R, GANDHI J, et al. Trace level haloacetic acids in drinking water by direct injection ion chromatography and single quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Chromatographic Science, 2009, 47(7): 505 - 509.
- [5] LAU B P Y, BECALSKI A. Determination of iodoacetic acid using liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry[J]. Rapid Commun. Mass Spectrom, 2008, 22(12): 1787 - 1791.
- [6] LUO Q, WANG D, WEI Z, et al. Optimized chromatographic conditions for separation of halogenated acetic acids by ultra-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry[J]. J Chromatogr. A, 2013, 1277: 26 - 34.
- [7] XUE R, DONOVAN A, SHI H, et al. Rapid simultaneous analysis of 17 haloacetic acids and related halogenated water contaminants by high-performance ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Anal. Bioanal. Chem., 2016, 408(24): 6613 - 6622.
- [8] HU S, GONG T, MA J, et al. Simultaneous determination of iodinated haloacetic acids and aromatic iodinated disinfection byproducts in waters with a new SPE-HPLC-MS/MS method[J]. Chemosphere, 2018, 198: 147 - 153.
- [9] 窦艳艳, 杨丽莉, 徐荣. 离子色谱法测定地表水和饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(6): 28 - 30.
- [10] 何漪, 常通, 王钟, 等. 离子色谱法测定 $\text{PM}_{2.5}$ 中草甘膦、硫酸盐和高氯酸盐[J]. 理化检验 - 化学分册, 2020, 56(5): 550 - 552.
- [11] 宋冰冰, 田耘, 李仁勇, 等. 碳酸盐体系离子色谱法快速测定水体中碘化物[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 50 - 56.