

LC-MS/MS法测定饮用水中13种卤代酰胺类消毒副产物的解决方案

The Application of Analysis 13 Haloamides in Drinking Water by LC-MS/MS

马小锋¹, 李立军¹, 郭立海¹, 刘文卫²

Ma Xiaofeng, Li Lijun, Guo Lihai, Liu Wenwei

¹ SCIEX China; ² 无锡疾控中心

Key words: drinking water, haloamides, QTRAP[®]

卤代酰胺(Haloamides)具有极强的致癌、致畸和致突变性, 鉴于其较强的“三致”特性, 虽然目前还没有限量要求, 但对其自来水中的含量研究非常有必要。其在酸性和碱性条件下易发生水解, 因此这些独特性质给水中卤代酰胺的实际浓度测定带来了较大的困难。目前国际上的检测方法主要有硅烷化GC-MS法、酸催化水解法、LLE-GC-ECD法。此三种方法的灵敏度不一, 最重要的是都需要较为复杂的前处理方法, 耗时较长。本文基于无锡疾控在卤代酰胺测试过程中, 其前处理的浓缩过程中某些化合物损失较大的诉求, 采用QTRAP[®] 6500⁺ (图1) 实现了前处理不浓缩, 从而快速批量痕量分析。对以后卤代酰胺测试提供参考。

本实验方法具有如下特点：

- 高通量, 一针10分钟, 同时测定自来水中13种卤代酰胺并准确定量(图2)。
- 快速正负切换而不损失灵敏度, 保证检测化合物的高灵敏度。
- 无需富集浓缩, 即可最低到达pg/mL级别的浓度检测。



图1. SCIEX ExionLC™ AC + QTRAP[®] 6500⁺ LC-MS/MS系统

- 极强的抗污染能力。自来水只需简单的离心去杂后即可进样, 保证结果的准确性。
- 可采用MRM-IDA-EPI的采集方式, 即定量又定性。

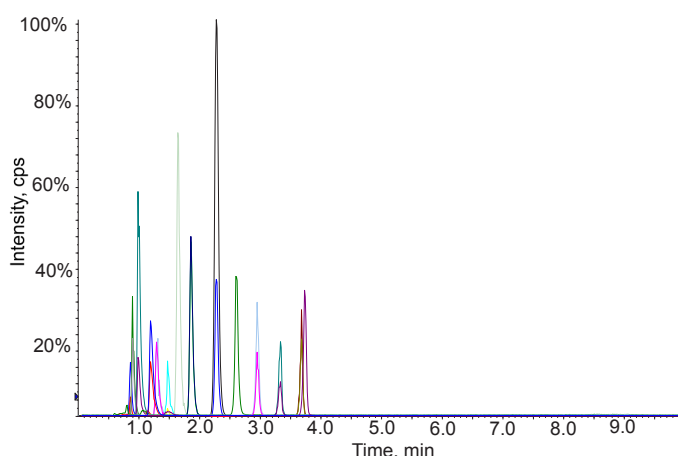


图2. 13种卤代酰胺色谱图。

1. 实验方法

1.1 液相条件：

液相：SCIEX ExionLC™ AC

色谱柱：Kinetex, Biphenyl 2.6 μm, 2.1 × 100 mm

流动相：A相为0.1%乙酸水, B相为乙腈

流速：0.4 mL/min

色谱柱温度：40 °C

进样量：50 μL

洗脱程序：梯度洗脱（表1）

表1. 液相洗脱程序。

时间	A(%)	B(%)
0.0	95	5
7	60	40
8	60	40
8.1	95	5
10	95	5

1.2 质谱条件：

离子源参数（表2）

表2. 离子源参数。

Curtain Gas (CUR)	30
Collision Gas	Medium
Ion Spray voltage (IS)	5500/-4500
Temperature (TEM)	400
Nebulizer Gas (GS1)	55
Heater Gas (GS2)	55

离子对信息（表3）：

2 试验结果

2.1 线性：水中13种卤代酰胺化合物的线性曲线，线性良好（ $r^2 > 0.99$ ）（图3）

● Calibration for 1 2: $y = 8935.80406x + -596.99682$ ($r = 0.99996$, $r^2 = 0.99991$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 2 1: $y = 3.98719e4x + -2367.95520$ ($r = 0.99806$, $r^2 = 0.99612$) (weighting: $1/x^2$)
 ● Calibration for 3 1: $y = 3.63393e4x + -25630.59665$ ($r = 0.99791$, $r^2 = 0.99582$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 4 1: $y = 2.49715e5x + 1537.11024$ ($r = 0.99782$, $r^2 = 0.99565$) (weighting: $1/x^2$)
 ● Calibration for 5 1: $y = 3.89571e4x + -104.42554$ ($r = 0.99952$, $r^2 = 0.99904$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 6 1: $y = 7.68707e4x + 4868.17496$ ($r = 0.99919$, $r^2 = 0.99838$) (weighting: $1/x^2$)
 ● Calibration for 10 1: $y = 5.06301e4x + 699.10980$ ($r = 0.99983$, $r^2 = 0.99968$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 7 1: $y = 5.92862e4x + 362.26178$ ($r = 0.99960$, $r^2 = 0.99919$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 8 1: $y = 4.55264e4x + -6213.94748$ ($r = 0.99951$, $r^2 = 0.99902$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 9 1: $y = 3.26862e4x + -10354.48838$ ($r = 0.99977$, $r^2 = 0.99954$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 11 1: $y = 5.01587e4x + 1279.99599$ ($r = 0.99981$, $r^2 = 0.99961$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 12 1: $y = 3.07608e4x + -1901.68180$ ($r = 0.99979$, $r^2 = 0.99958$) (weighting: $1/x$)
 ● Calibration for 13 1: $y = 1.28004e5x + 9120.80173$ ($r = 0.99950$, $r^2 = 0.99900$) (weighting: $1/x$)

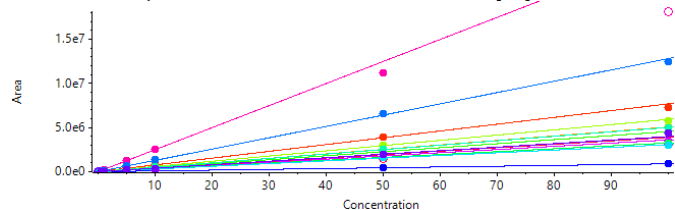


图3. 各化合物线性。

表3. 离子对信息表。

名称	母离子	子离子	DP	CE	CXP
氯乙酰胺	94	58.1	80	18	8
	94	77	80	20	8
溴乙酰胺	138	59.1	60	26	7
	140	59	60	24	7
氯溴乙酰胺	171.9	92.9	60	23	10
	174	93	50	24	10
碘乙酰胺	186	59.1	45	21	9
	186	43	45	51	9
二溴乙酰胺	218	137	95	24	10
	218	107.9	95	33	10
氯碘乙酰胺	220	93	40	19	15
溴碘乙酰胺	263.9	137	65	27	23
	265.9	139	65	27	23
三溴乙酰胺	295.8	216.9	30	28	8
	297.8	217	30	27	8
二碘乙酰胺	311.9	184.9	45	24	10
	311.9	167.9	45	43	10
二氯乙酰胺	128	64.1	60	24	10
	128	92	60	17	10
三氯乙酰胺	162	97.9	60	25	10
	159.9	116.9	-35	-13	-15
二氯一溴乙酰胺	205.8	162.8	-30	-12	-16
	205.8	42	-30	-14	-16
二氯一碘乙酰胺	205.8	80.9	-30	-23	-16
	249.8	206.8	-20	-12	-12
一氯二溴乙酰胺	249.8	78.9	-20	-28	-12

2.2 检出限：检出限最低可至1pg/mL（表5）

表5. 各卤代酰胺检出限。

化合物名称	检出限浓度 (ng/ml)	化合物名称	检出限浓度 (ng/ml)
氯乙酰胺	0.001	氯碘乙酰胺	0.005
二氯乙酰胺	0.005	溴碘乙酰胺	0.01
溴乙酰胺	0.05	三溴乙酰胺	0.1
三氯乙酰胺	0.1	二碘乙酰胺	0.001
氯溴乙酰胺	0.05	二氯一溴乙酰胺	0.1
碘乙酰胺	0.005	一氯二溴乙酰胺	0.05
二溴乙酰胺	0.1		

2.3 加标回收

取实验室自来水测试作为空白，加标终浓度为0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL的标液进行加标测试，考察方法可靠性。各浓度点回收率在70%-120%之间，结果见表6。

表6. 各化合物加标回收率。

化合物名称	加标点	回收率(%)
氯乙酰胺	0.5	106.1
	1	85.1
	5	72.1
二氯乙酰胺	0.5	77.3
	1	83.3
	5	78.9
溴乙酰胺	0.5	83.9
	1	81.9
	5	99.0
三氯乙酰胺	0.5	83.6
	1	73.2
	5	78.6
氯溴乙酰胺	0.5	118.7
	1	113.0
	5	102.5
碘乙酰胺	0.5	117.8
	1	125.3
	5	117.3
二溴乙酰胺	0.5	87.0
	1	115.6
	5	102.4
氯碘乙酰胺	0.5	105.9
	1	90.5
	5	104.2
溴碘乙酰胺	0.5	102.0
	1	102.0
	5	100.3
三溴乙酰胺	0.5	83.0
	1	90.6
	5	97.9
二碘乙酰胺	0.5	99.8
	1	99.7
	5	97.7
二氯一溴乙酰胺	0.5	86.6
	1	90.5
	5	82.0
一氯二溴乙酰胺	0.5	80.5
	1	102.1
	5	74.9

2.4 独有的MRM-IDA-EPI扫描方式实现一针进样同时定性定量

QTRAP®独有的MRM-IDA-EPI扫描方式，不仅可以定量，而且可以在采集MRM数据的同时采集一张二级质谱图，加强定性。

以氯溴乙酰胺（图4）为例，下图是其标品的EPI二级质谱图，从图上可以看出，除了在定量中使用的一对MRM以外，其还有其他多个子离子。在测试样品的时候，就可以通过样品的EPI二级图和Analyst®中的标准谱库作比较（图5），而加强对化合物定性。其丰富的子离子比只用一对MRM离子对在定性方面更出色。

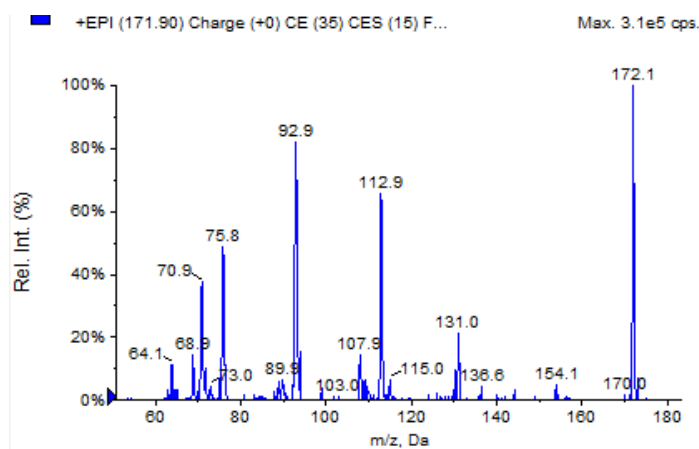


图4. 氯溴乙酰胺标品的二级质谱图。

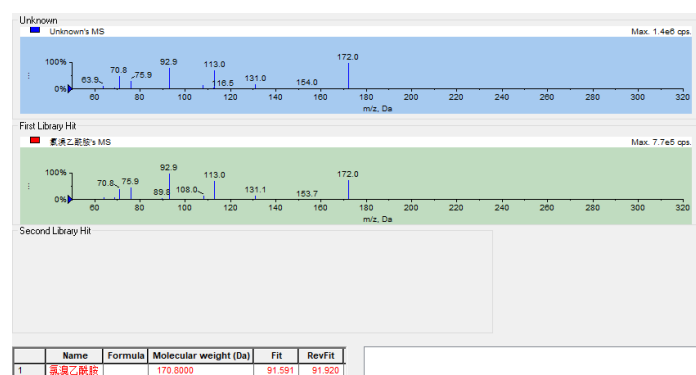


图5. 样品中氯溴乙酰胺与标品的二级质谱图比对结果展示及匹配得分。

3. 样品测试

取上海实验室自来水测试，有氯溴乙酰胺和二氯乙酰胺检出（图6）。

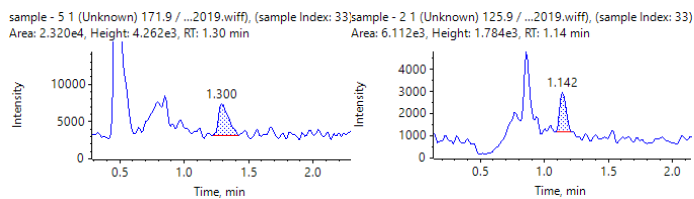


图6. 样品测试结果。

4. 总结

本文针对卤代酰胺类化合物，在QTRAP® 6500平台上，实现了不经过前处理的定性定量方法，该方法灵敏度高，线性良好，定量准确。此色谱方法也可用于SCIEX 3500, 4500, 5500系列产品。

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-10071-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：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

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心
地址：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

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX