

# 饮用水中 9 种卤乙酸的超高效液相色谱法测定

刘艳, 饶竹, 路国慧, 贾静, 沈亚婷, 李松

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 建立了固相萃取超高效液相色谱 (SPE-UPLC) 测定饮用水中 9 种痕量卤乙酸 (HAA<sub>s</sub>) 的分析方法。对固相萃取和液相色谱等分析条件进行了优化, 选择 Lichrolut EN 固相萃取小柱富集饮用水中的 HAA<sub>s</sub>, 三乙胺-磷酸缓冲液和甲醇作为 UPLC 的流动相。在优化的分析条件下, 9 种卤乙酸在 6 min 内实现基线分离, 所有目标物在一定质量浓度范围内线性良好, 相关系数为 0.995 7~0.999 9。一氯乙酸 (MCAA) 的检出限为 10.85 μg/L, 其它 8 种化合物的检出限为 0.25~0.70 μg/L; 除 MCAA 外, 其它目标物在低、中、高 3 种加标水平的回收率为 60%~100%。方法的相对标准偏差 (RSD,  $n=5$ ) 为 2.0%~5.7%。将此方法应用于我国北方某城市自来水中卤乙酸的测定, 5 种 HAA<sub>s</sub> 被检出。方法灵敏度高、简便快捷, 可用于生活饮用水中痕量卤乙酸的测定。

**关键词:** 卤乙酸; 固相萃取; 离子对; 超高效液相色谱; 饮用水

中图分类号: O657.72; O611.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)03-0248-06

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.03.003

## Determination of Haloacetic Acids in Drinking Water Using Ultra Performance Liquid Chromatography Coupled with Solid-phase Extraction

LU Yan, RAO Zhu, LU Guo-hui, JIA Jing, SHEN Ya-ting, LI Song

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract** An ultra performance liquid chromatography (UPLC) coupled with solid-phase extraction (SPE) method was established for the determination of nine haloacetic acids (HAA<sub>s</sub>) in drinking water. The experimental conditions of UPLC and SPE were optimized. Three SPE cartridges with different sorbents were tested, and Lichrolut EN cartridges showed the best recoveries. A good baseline separation of target compounds were obtained in 6 minutes when using methanol and triethylamine phosphate buffer (pH 5.0) as mobile phase, triethylamine as ion-pair reagent. The calibration curves of nine HAA<sub>s</sub> were linear in the certain concentration range with correlation coefficients of 0.995 7 - 0.999 9. The limit of detection (LOD,  $SN \geq 3$ ) for monochloroacetic acid (MCAA) was 10.85 μg/L, and those for rest of target compounds were between 0.25 μg/L and 0.70 μg/L. Recoveries of HAA<sub>s</sub> at three spiked concentration levels ranged from 60% to 100% except for MCAA. The relative standard deviations (RSD<sub>s</sub>,  $n=5$ ) of the method were between 2.0% and 5.7%. This method was applied in the determination of HAA<sub>s</sub> in tap water samples from a northern city in China, and five HAA<sub>s</sub> were detected. Therefore, the method was sensitive and convenient, and could be used in the trace determination of HAA<sub>s</sub> in drinking water.

**Key words** haloacetic acids; solid-phase extraction; ion-pair; ultra performance liquid chromatography; drinking water

加氯消毒因价格低廉、杀菌效果好等优点, 目前仍是最主要的饮用水消毒技术。自饮用水中发现三卤甲烷 (THM<sub>s</sub>) 以来, 消毒副产物 (Disinfection by-products, DBP<sub>s</sub>) 因其环境毒性及潜在致癌性引起了人们的密切关注<sup>[1-5]</sup>。DBP<sub>s</sub> 主要包括挥发性的三卤甲烷 (THM<sub>s</sub>) 和非挥发性的卤乙酸类 (HAA<sub>s</sub>), 其中卤乙酸主要包括一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA)、二溴乙酸 (DBAA)、三溴乙酸 (TBAA)、一溴代氯乙酸 (BCAA)、一溴二氯乙酸 (BDCAA)、二溴一氯乙酸

收稿日期: 2010-10-17 修回日期: 2010-11-27

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助 (1212010816028)

通讯作者: 饶竹, Tel: 010-68999590, E-mail: raozhu@126.com

(DBCAA) 9 种化合物。HAA s 的致癌风险占总 DBP s 致癌风险的 91.9% 以上<sup>[6]</sup>, 其中 DCAA、TCAA 已被美国环保署 (EPA) 列为可疑致癌物。1998 年, EPA 在消毒和消毒副产物法规中规定 5 种卤乙酸 (HAA5 包括 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA) 的总量不得超过 60  $\mu\text{g/L}$ , 其中 TCAA 的最大允许含量不超过 30  $\mu\text{g/L}$ , DCAA 不能检出, 同时提出下一阶段 HAA5 总量不得超过 30  $\mu\text{g/L}$  的目标<sup>[7]</sup>。2006 年我国颁布的生活饮用水卫生标准中也规定饮用水中 DCAA、TCAA 的最高限量分别为 50、100  $\mu\text{g/L}$ <sup>[8]</sup>。因此, HAA s 的准确测定对监测饮用水中的 HAA s 浓度水平具有非常重要的意义。

由于卤乙酸的强酸性、极性和难挥发性, 导致其测定较困难, 目前测定卤乙酸普遍采用气相色谱法 (GC)、气相色谱质谱联用法 (GC-MS)<sup>[9-12]</sup> 和离子色谱法 (IC)<sup>[13-16]</sup>。GC 和 GC-MS 是美国 EPA 推荐的标准方法, 但均需对样品进行衍生化, 操作复杂, 且衍生化试剂多有毒性, 易对环境造成二次污染; 离子色谱因其操作方便、无需衍生化等优点, 在卤乙酸的测定中得到了广泛的应用, 但其测定易受到样品基质中其他阴离子的干扰, 导致灵敏度降低<sup>[17]</sup>。

卤乙酸的极性、沸点高, 适于液相色谱分析。近年来, 液相色谱 (LC) 和液相色谱-质谱联用法 (LC-MS) 测定卤乙酸的应用日渐增多<sup>[18-21]</sup>, 但国内的相关研究较少<sup>[22-23]</sup>。LC-MS 虽然灵敏度高, 专一性好, 但仪器价格昂贵, 维护成本高, 难以普及。超高效液相色谱 (UPLC) 是 LC 技术的新发展, 通过采用 1.7  $\mu\text{m}$  小颗粒填料, 大幅度提高系统的分离度和灵敏度, 缩短了分析时间。针对目前国内分析方法一般只能测定 2 种或 5 种 HAA s 的状况<sup>[10-12, 15-16]</sup>, 本文采用固相萃取柱富集, 离子对-超高效液相色谱 (UPLC) 检测建立了饮用水中 9 种 HAA s 的分析方法, 大大提高了分析的灵敏度和速度。方法用于实际水样中 9 种 HAA s 的测定, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC 系统 (Waters 公司); ACQUITY UPLC BEH  $\text{C}_{18}$  色谱柱 (100 mm  $\times$  2.1 mm, 粒径 1.7  $\mu\text{m}$ , Waters 公司); Millipore 超纯水机 (美国 Millipore 公司); pH 计; 固相萃取装置 (Waters 公司); LichroLut EN 固相萃取柱 (Merck 公司, 200 mg); 氮吹仪 (北京康林科技有限责任公司)。

9 种 HAA s 混合标准溶液 (Supelco 公司), 其中 DBAA、TCAA 的质量浓度为 200 mg/L, MBAA、BCAA、BDCAA 为 400 mg/L, MCAA、DCAA 为 600 mg/L, DBCAA 为 1000 mg/L, TBAA 为 2000 mg/L; 替代物: 2,3-二氯丙酸标准溶液 (1000 mg/L, Supelco 公司); 三乙胺 (HPLC 级, Fisher Scientific 公司); 磷酸, 优级纯; 浓硫酸, MOS 级; 碳酸钠 (纯度不低于 99.0%, Sigma-Aldrich 公司); 甲醇 (HPLC 级, 百灵威化学有限公司); 超纯水, 电导率为 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。用水将 200~2000 mg/L 的卤乙酸混合标准溶液配制成 20~200 mg/L 的二级标准贮备液, 于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱中冷藏备用。

### 1.2 液相色谱条件

分析柱: ACQUITY UPLC BEH  $\text{C}_{18}$  色谱柱; 柱温: 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 流动相: A 相: 甲醇, B 相: 三乙胺-磷酸缓冲溶液 (10 mmol/L, pH 5.0); 流速: 0.3 mL/min; 紫外检测波长: 210 nm; 进样量: 10  $\mu\text{L}$ ; 梯度洗脱程序: 0~2 min, 0%~30% A; 2~4 min, 30% A; 4~6 min, 30%~0% A。

### 1.3 实验方法

LichroLut EN 固相萃取小柱使用前依次用 6 mL 甲醇活化, 6 mL 0.25 mol/L 碳酸钠溶液和 5 mL 甲醇-水 (3:1) 清洗, 6 mL 纯水 (硫酸酸化至 pH 1.0) 酸化平衡, 完成后将已酸化至 pH 0.5 的水样 100 mL 上样, 上样后用 1 mL 纯水清洗 SPE 小柱, 最后经 4 mL 甲醇-水 (3:1) 混合液洗脱。洗脱液氮吹浓缩至 0.5 mL, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 按选定的分析条件上机测定。

三乙胺-磷酸缓冲溶液 (10 mmol/L, pH 5.0) 配制方法: 取 10 mmol 三乙胺溶于 1 L 超纯水中, 加磷酸调节 pH 值至 5.0 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜待用。现用现配。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动相类型的优化

HAA s 的强极性和酸性使其在普通反相柱上的保留较困难。分别考察了磷酸二氢钾-磷酸 (pH

2.2)、醋酸铵 醋酸 (pH 5.0)、三乙胺 醋酸 (pH 5.0)、三乙胺 磷酸 (pH 5.0) 4种缓冲液体系对 9种 HAA s分析的影响。其中, 磷酸二氢钾 磷酸缓冲液通过酸度调节使更多的 HAA s转化为分子状态, 从而增强其在反相色谱柱上的保留。另外 3种缓冲液能够和 HAA s形成离子对而增强其在反相柱上的保留。

实验结果发现, 使用磷酸二氢钾 磷酸缓冲液体系时 HAA s在色谱柱上的保留明显较其它 3种缓冲液弱, 且响应值低、色谱峰拖尾严重, 这说明仅靠调节流动相酸度很难得到令人满意的结果, 且酸度过强会缩短柱子的使用寿命。使用其它 3种缓冲液时, 9种 HAA s均能获得较强的保留、较高的响应值和对称的色谱峰, 但在醋酸铵 醋酸体系中, 一卤和二卤取代的卤乙酸分离不理想, 且存在很大的倒峰与 MCAA 峰难以分离, 严重影响其定性定量分析; 三乙胺 醋酸体系中, 各组分的分离状况有所改善, 表明三乙胺是较为合适的离子对试剂, 但仍存在严重干扰 MCAA 峰的大倒峰, 这可能是由于流动相中的醋酸与目标物的性质相近所致; 三乙胺 磷酸体系中, 所有组分分离良好, 且对 MCAA 峰无干扰, 图 1 为此条件下得到的 HAA s和替代物的标准色谱图。实验最后选定三乙胺 磷酸缓冲液作为水相流动相。

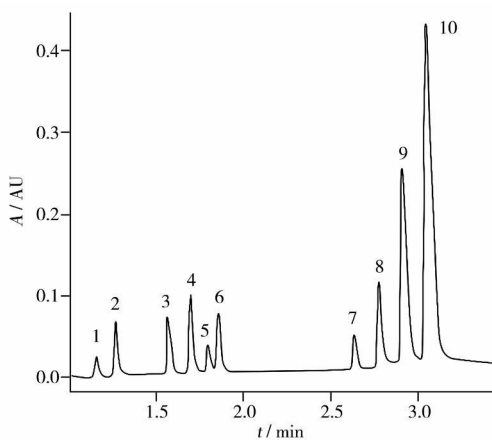


图 1 9种卤乙酸和替代物 2, 3-二氯丙酸混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 9 HAA s and 2, 3-dichloropropionic acid mixed standards

1. MCAA (15 mg/L); 2. MCAA (10 mg/L); 3. DCAA (15 mg/L);  
4. BCAA (10 mg/L); 5. 2, 3-dichloropropionic acid (20 mg/L);  
6. DBAA (5 mg/L); 7. TCAA (5 mg/L); 8. BDCAA (10 mg/L);  
9. DBCAA (25 mg/L); 10. TBAA (50 mg/L)

## 2.2 流动相 pH 值的优化

流动相 pH 值对离子型化合物的保留有较大影响。分别用磷酸调节缓冲液的 pH 值为 2.6、3.6、5.0、6.0、7.5、8.5, 考察了流动相缓冲液体系的 pH 值对 9种 HAA s分析的影响。实验结果表明, 缓冲液呈碱性时, 色谱图基线抬升严重; 缓冲液酸度过强, pH 值小于 3.5 时, 部分组分保留增强, 但峰形变宽且出现拖尾 (见图 2)。综合考虑, 选择缓冲液的最佳 pH 值为 5.0。

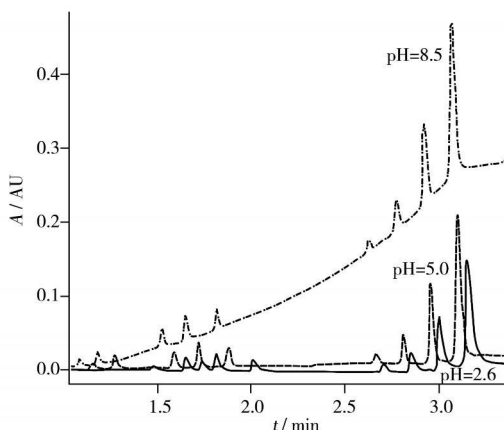


图 2 不同流动相 pH 值下的 HAA s 色谱图

Fig. 2 Chromatograms of HAA s at different pH values of mobile phase

## 2.3 缓冲盐浓度的选择

考察了缓冲液中离子对试剂三乙胺的浓度分别为 2.5、5.0、10、15 mmol/L 时对实验结果的影响。结果表明, 随着三乙胺浓度的升高, HAA s 在色谱柱上的保留有所增强, 色谱峰变窄, 但当其浓度达 10 mmol/L 后, 继续升高浓度对其保留和峰宽无明显影响, 但会导致基线大幅抬升, 且缓冲液浓度过高会缩短色谱柱使用寿命。最后选择缓冲液体系中三乙胺的浓度为 10 mmol/L。

## 2.4 样品测定介质的选择

使用甲醇作为标准样品溶剂时, 所有色谱峰均出现展宽分叉现象。这是由于样品溶剂强度远高于流动相, 使得进样时流动相强度瞬间增大, 部分目标物在强溶剂环境下快速流出色谱柱, 导致色谱峰前延分叉<sup>[24]</sup>。以流动相甲醇-水 (6:94) 和纯水作为样品溶剂, 均能得到对称尖锐的色谱峰。为使样品浓缩定容操作简便, 实验确定纯水为样品测定介质。

## 2.5 固相萃取条件的优化

**2.5.1 吸附剂的选择** 考虑到卤乙酸的强极性和酸性, 选取对极性化合物具有较强吸附的高聚物填料的固相萃取柱, 包括 Lichrolut EN、Oasis HLB、Bond Elut PPL 进行加标水样富集对比实验, 不同小柱在相同实验条件时的加标回收率见图 3。结果表明, Bond Elut PPL 小柱对目标物的回收率除 DBAA 外普遍较低; Oasis HLB 小柱对部分目标物的回收不理想, 特别是 MCAA 和 TBAA, 其中 TBAA 的加标回收率不足 20%; Lichrolut EN 小柱除对 MCAA 加标回收不够理想外, 其它 8 种目标物的回收率较好。因此, 选取 Lichrolut EN SPE 小柱对 HAA 进行富集。

**2.5.2 水样 pH 值的选择** 卤乙酸在中性条件下呈离子状态, 为增强其在固相萃取柱上的保留, 需调节水样至酸性, 分别用浓硫酸调节水样 pH 为 1.5、1.0、0.5 进行固相萃取实验 (见图 4)。由图可见, 随着 pH 值降低, 酸性较强的目标物如 DCAA、BCAA 的回收率明显升高。考虑到 pH 小于 0.5 时, 小柱填料的稳定性会变差<sup>[25]</sup>, 故确定水样的 pH 值为 0.5。

**2.5.3 固相萃取清洗条件的优化** 实验发现, 上样前仅用甲醇活化、清洗时, 洗脱液中的干扰物与 MCAA、MBAA 及 DCAA 共流出, 干扰测定。这可能是由于小柱中有酸性物质残留, 或是水样酸度过高, 柱填料溶解后被洗脱下来。尝试在上样前增加清洗步骤, 先后考察了 3 种方案: A. 5 mL 甲醇-水 (3:1) 清洗小柱; B. 加入 10 mL pH 0.5 的空白水, 随后用 5 mL 甲醇-水 (3:1) 清洗; C. 加入 6 mL 0.25 mol/L 碳酸钠溶液, 随后用 5 mL 甲醇-水 (3:1) 清洗。实验结果表明: 方案 A 和 B 中的干扰情况有所改善但仍影响测定, 方案 C 的洗脱液中基本不存在干扰, 目标物可较好地定性定量。最后确定清洗方案为 C。图 5 为仅使用甲醇活化清洗和采用清洗方案 C 时空白水样的色谱图。

## 2.6 方法的线性关系与检出限

配制不同浓度水平的卤乙酸标准系列溶液, 按选定仪器条件上机测定。对不同浓度下目标化合物的峰面积进行回归分析, 线性范围、相关系数及回归方程见表 1。结果表明, 在选定的实验条件下, 9 种目标化合物的线性相关系数 ( $r^2$ ) 均大于 0.995, 以  $SN \geq 3$  确定方法检出限, 各目标物的检出限见表 1。

表 1 目标物的线性范围、回归方程、相关系数和检出限

Table 1 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients ( $r^2$ ) and detection limits of target compounds

Compound	Linear range $\rho$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Regression equation	$r^2$	Detection limit $\rho$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
MCAA	0.6~60	$y = 0.0003x + 1.9735$	0.9957	10.85
MBAA	0.4~40	$y = 0.0008x + 0.2099$	0.9997	0.60
DCAA	0.6~60	$y = 0.0001x + 0.0124$	0.9989	0.70
BCAA	0.4~40	$y = 0.0006x + 0.0393$	0.9999	0.50
DBAA	0.2~20	$y = 0.0003x - 0.0191$	0.9999	0.25

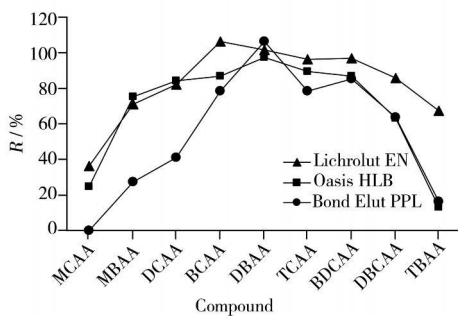


图 3 不同 SPE 小柱对 HAA 的加标回收率  
Fig 3 Recoveries of different SPE absorbent for HAA s

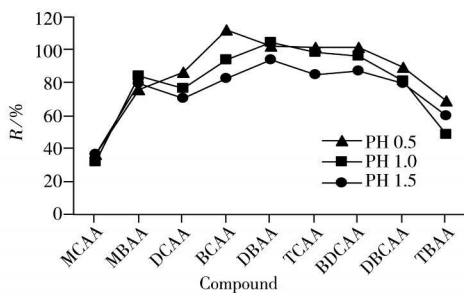


图 4 水样 pH 值对 HAA 回收率的影响  
Fig 4 Effects of pH values of water samples on recoveries of HAA s

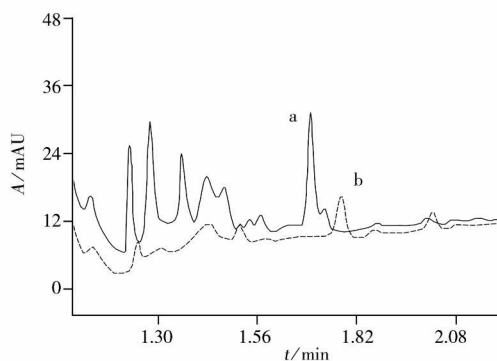


图 5 空白水样的色谱图  
Fig 5 Chromatograms of blank water sample  
a. cleaning with methanol only; b. cleaning program C

(续表 1)

Compound	Linear range $\rho$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Regression equation	$r^2$	Detection limit $\rho$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
TCAA	0.2~20	$y=0.000\ 05x+0.051\ 1$	0.999 8	0.35
BDCAA	0.4~40	$y=0.000\ 04x+0.037\ 4$	0.998 5	0.35
DBC AA	0.5~100	$y=0.000\ 03x-0.037\ 5$	0.998 3	0.35
TBAA	1~200	$y=0.000\ 03x+0.166\ 4$	0.999 9	0.40

y: concentration of analyte,  $\text{mg}\cdot\text{L}$ ; x: peak area

## 2.7 方法的加标回收率与精密度

为验证方法的可靠性, 分别对 2~20(低)、10~100(中)、100~1 000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}$ (高) 3 个质量浓度水平的空白加标水样进行实验, 目标化合物的回收率见表 2。结果表明, 除 MCAA 的回收率不够理想外, 其他目标物的回收率为 60%~100%。在 10~100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}$  加标水平下做 5 次平行实验, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.0%~5.7%。

表 2 目标化合物的加标回收率和相对标准偏差

Table 2 Spiked recoveries and precision of target compounds

Compound	Low level		Middle level			High level	
	Added $\rho$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Recovery R %	Added $\rho$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Recovery R %	RSD ( $n=5$ ) $s_r$ %	Added $\rho$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Recovery R %
MCAA	6	-	30	36	5.7	300	23
MBAA	4	99	20	71	3.3	200	76
DCAA	6	71	30	82	2.0	300	94
BCAA	4	78	20	106	4.3	200	99
DBAA	2	90	10	99	2.3	100	103
TCAA	2	94	10	97	2.6	100	98
BDCAA	4	83	20	97	2.7	200	99
DBC AA	10	81	50	86	3.2	500	89
TBAA	20	60	100	67	4.8	1 000	60

“-” no detected

## 2.8 方法的优越性与局限性

本方法对单个样品的分析时间仅为 6 min, 而目前普遍采用的方法大多需 30 min 左右, 本方法的分析速度和工作效率成倍提高; 与 EPA 推荐的液液萃取-气相色谱法相比<sup>[26]</sup>, 本方法无需衍生化, 节省了人力和有机溶剂用量, 降低了对环境的二次污染; 与普通 LC 方法相比, 灵敏度和分离度明显提高, 流速较低 (0.3 mL/min) 从而减少了流动相消耗。方法的局限性在于: 虽然 UPLC 拥有卓越的分离子性能且采取固相萃取对样品进行净化, 但仅靠保留时间定性可能会因为干扰物的存在而出现假阳性结果, 在干扰严重且条件允许的情况下可以采用不同类型的色谱柱或液相色谱质谱方法对结果进行确认。

## 2.9 实际样品测定

采集某地不同区域的 3 种自来水样品按此实验方法进行测定, 样品分析结果见表 3。

## 3 结论

采用 Lichrolut EN 固相萃取小柱富集, 超高效液相色谱法测定饮用水中的 9 种痕量卤乙酸。在优化条件下, 方法检出限除 MCAA 为 10.85  $\mu\text{g}\cdot\text{L}$  外, 其它 8 种目标物的检出限为 0.25~0.70  $\mu\text{g}\cdot\text{L}$ , 除 MCAA 外的目标物在 3 个不同水平的加标回收率为 60%~100%。方法简便、样品处理简单、线性和精密度良好, 可以用于饮用水中痕量卤乙酸的测定。

表 3 样品分析结果

Table 3 Analytical results of water samples  $\rho$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Compound	Sample 1	Sample 2	Sample 3
MCAA	-	-	-
MBAA	1.91	-	1.48
DCAA	-	-	-
BCAA	2.74	0.57	1.36
DBAA	4.10	-	1.78
TCAA	1.01	-	0.80
BDCAA	1.13	-	-
DBC AA	-	-	-
TBAA	-	-	-

“-” no detected

## 参考文献:

- [ 1 ] GOPAL K, TRIPATHY S S, BERSILLON J L, DUBEY S P. Chlorination byproducts: their toxicodynamics and removal from drinking water[ J]. *J Hazard Mater*, 2007, 140(1 2): 1- 6
- [ 2 ] NKOLAOU A, GOLFINOPOULOS S, RIZZO L, LOFRANO G, LEKKAS T, BELGIDRNO V. Optimization of analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy[ J]. *Desalination*, 2005, 176(1 3): 25- 36
- [ 3 ] MALLIAROU E, COLLINS C, GRAHAM N, NEUWENHUISSEN M J. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom[ J]. *Water Res*, 2005, 39(12): 2722- 2730
- [ 4 ] RODRIGUEZ M J, SERODES J, ROY D. Formation and fate of haloacetic acids(HAAs) within the water treatment plant[ J]. *Water Res*, 2007, 41(18): 4222- 4232
- [ 5 ] 李金燕, 金芬, 金晓辉, 胡建英, 何文杰, 韩宏大. 北方某城市 饮用水处理中卤乙酸浓度水平的调查研究[ J]. *环境科学学报*, 2005, 25(8): 1091- 1095
- [ 6 ] 张晓健, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[ J]. *给水排水*, 2000, 26(8): 1- 6
- [ 7 ] US EPA. Natural primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection by products[ S]. *Federal Register*, 1998, 63(241): 69390- 69476
- [ 8 ] GB5749- 2006 生活饮用水卫生标准[ S].
- [ 9 ] SARRIÓ N N, SANTOS F J, GALCERAN M T. Solid-phase microextraction coupled with gas chromatography- ion trap mass spectrometry for the analysis of haloacetic acids in water[ J]. *J Chromatogr A*, 1999, 859(2): 159- 171
- [ 10 ] 葛元新, 朱志良, 马红梅, 袁园, 赵建夫. GC-ECD 法快速测定饮用水中卤乙酸的方法研究[ J]. *分析试验室*, 2006, 25(8): 26- 29
- [ 11 ] 查甫更, 吴立波, 高良敏, 汪克亮. 饮用水中五种卤乙酸检测方法的改进[ J]. *安徽理工大学学报: 自然科学版*, 2007, 27(2): 1- 5
- [ 12 ] 汪昆平, 邓荣森, 李伟民, 王涛. 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
- [ 13 ] BARRON L, PAULL B. Direct detection of trace haloacetates in drinking water using microbore ion chromatography improved detector sensitivity using a hydroxide gradient and a monolithic ion-exchange type suppressor[ J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1047(2): 205- 212
- [ 14 ] LIU Y J, MOU S F. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection[ J]. *J Chromatogr A*, 2003, 997(1 2): 225- 235
- [ 15 ] 孙迎雪, 黄建军, 顾平. 固相萃取- 离子色谱法测定饮用水中的痕量卤代乙酸[ J]. *色谱*, 2006, 24(3): 298- 301
- [ 16 ] 李祥平, 齐剑英, 陈永亨. 离子色谱法测定环境水体中的卤乙酸和草甘膦[ J]. *应用化学*, 2009, 26(4): 447- 450
- [ 17 ] RAZPOTNIK P, TURŠIĆ J, VEBER M, NOVIĆ M. Efficiency and characteristics of solid-phase (ion-exchange) extraction for removal of Cl<sup>-</sup> matrix[ J]. *J Chromatogr A*, 2003, 991(1): 23- 29
- [ 18 ] KOU D W, WANG X Y, MIFRA S. Supported liquid membrane microextraction with high performance liquid chromatography- UV detection for monitoring trace haloacetic acids in water[ J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1055(1 2): 63- 69
- [ 19 ] WANG X Y, KOU D W, MIFRA S. Continuous, on-line monitoring of haloacetic acids via membrane extraction[ J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1089(1 2): 39- 44
- [ 20 ] KUKLENYI K Z, ASHLEY D L, CALAFATA M. Quantitative detection of trichloroacetic acid in human urine using isotope dilution high-performance liquid chromatography- electrospray ionization tandem mass spectrometry[ J]. *Anal Chem*, 2002, 74(9): 2058- 2063
- [ 21 ] LOOS R, BARCELÓ D. Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography- electrospray ionization mass spectrometric detection[ J]. *J Chromatogr A*, 2001, 938(1 2): 45- 55
- [ 22 ] MENG L P, WU S M, MA F J, JIA A, HU J Y. 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
- [ 23 ] 李金燕, 李晓玲. 反相液相色谱- 电喷雾质谱法分离水体中 6 种卤乙酸[ J]. *中国给水排水*, 2007, 23(16): 81- 84
- [ 24 ] 熊小婷, 吴惠勤, 黄晓兰. 液相色谱- 电喷雾串联质谱同时检测血液中 8 种有毒生物碱[ J]. *分析化学*, 2009, 37(10): 1433- 1438
- [ 25 ] LOOS R, NIESSNER R. Analysis of aromatic sulfonates in water by solid-phase extraction and capillary electrophoresis[ J]. *J Chromatogr A*, 1998, 822(2): 291- 303
- [ 26 ] US EPA Method 552. 2 US Environmental Protection Agency[ S].