

UPLC-MS/MS法同时测定地表水中多种有机污染物

陈界江, 邹云, 高仪斌, 李冰, 李凤彩
(苏州工业园区环境监测站, 江苏 苏州 215027)

摘要: 采用超高效液相色谱-串联质谱法直接进样测定地表水中26种有机污染物, 通过优化试验条件, 使各目标化合物在1.00 μg/L~100 μg/L范围内线性良好, 相关系数(r^2)>0.995, 方法检出限为0.003 μg/L~1.0 μg/L。将该方法用于地表水样的测定, 加标回收率为79.0%~120%, 6次测定结果的RSD均<15%。

关键词: 有机污染物; 直接进样; 超高效液相色谱-串联质谱法; 地表水

中图分类号: 0657.63 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2020)02-0052-04

Simultaneous Determination of Organic Pollutants in Water by UPLC-MS/MS with Direct Injection

CHEN Jie-jiang, ZOU Yun, GAO Yi-bin, LI Bing, LI Feng-cai
(Suzhou Industrial Park Environmental Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215027, China)

Abstract: By optimizing the conditions of chromatography, mass spectrometry and filtration membrane selection, a method of determining 26 organic pollutants in surface water by ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry with direct injection was established. The target compounds had a good linear relationship in the range of 1.00 μg/L to 100 μg/L, the correlation coefficient (r^2) was over 0.995. The detection limits ranged from 0.003 μg/L to 1.0 μg/L. When applying this method in surface water determination, the recoveries were from 79.0% to 120%, the relative standard deviation of the samples by 6 times duplicated measurement were all less than 15%.

Key words: Organic pollutants; Direct injection; Ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry; Surface water

丙烯酰胺、苯胺、联苯胺等26种有机污染物是《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)及《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中严格控制的有机物指标。这些有机污染物在水环境中含量较低, 短期内对人体的影响虽不明显, 却可通过多种途径进入人体, 并在人体内蓄积, 进而引起生理机能失调、病理性改变及毒害作用, 部分有机物更被列入我国水中优先控制污染物黑名单^[1]。有机污染物的传统分析方法包括气相色谱、气质联用法、液相色谱法等^[2-12]。这些方法灵敏度低, 前处理过程复杂, 分析时间长, 试剂使用量大, 环境友好性差。

近年来, 也有超高效液相色谱-串联质谱法应用于地表水中痕量有机污染物的分析^[13-17]。今基

于超高效液相色谱对复杂样品的高分离能力和串联质谱的高通量、高灵敏度, 且能够提供结构信息的特点, 建立直接进样同时测定26种有机污染物的方法, 并将该方法用于地表水样监测, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

TSQ Quantiva型串联四极杆质谱仪, 配备Ultra 3000型超高效液相色谱仪, 美国Thermo Fisher公

收稿日期: 2019-01-23; 修订日期: 2020-01-06

基金项目: 苏州市环保科技基金资助项目(B201704)

作者简介: 陈界江(1981—), 女, 内蒙古呼伦贝尔人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

司; Waters Acquity UPLC HSS T3 型液相色谱柱 (100 mm × 2.1 mm × 3 μm), 美国 Waters 公司; Synchronis HILIC 型液相色谱柱 (100 mm × 2.1 mm × 3 μm), 美国 Thermo Fisher 公司; Hypersil Golden 柱 (50 mm × 2.1 mm × 1.9 μm), 美国 Thermo Fisher 公司。

100 mg/L 的 7 种有机磷农药混合标准溶液, 包括乐果、敌敌畏、敌百虫、内吸磷、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷, 100 mg/L ~ 1 000 mg/L 的其余 19 种化合物单标, 包括丙烯酰胺、苯胺、联苯胺、吡啶、灭草松、呋喃丹、甲萘威、阿特拉津、溴氰菊酯、2,4-滴、毒死蜱、微囊藻毒素-LR (MC-LR)、微囊藻毒素-RR (MC-RR)、2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、苦味酸, 美国 AccuStandard 公司; 甲醇和乙腈 (色谱纯), 德国 Merck 公司; 氨水 (色谱纯), 阿拉丁有限公司; 醋酸铵 (色谱纯), 阿拉丁有限公司; 试验用水为市售娃哈哈纯净水。混合标准溶液配制: 以甲醇-水溶液 (体积比为 1:9) 作为溶剂, 逐级稀释各标准溶液配制 26 种目标化合物的混合标准使用溶液。

1.2 样品采集与保存

用硬质棕色磨口玻璃瓶采集样品, 样品充满采样瓶。调节样品 pH 值为 4 ~ 5。样品采集后于 4 °C 下避光保存, 24 h 内分析完毕。分析前使用孔径为 0.22 μm 的疏水性聚四氟乙烯滤膜过滤。

1.3 仪器条件

色谱: 色谱柱流量 0.4 mL/min; 流动相 A 是体积分数为 0.01% 的氨水溶液-乙酸铵 (0.5 mmol/L) 缓冲溶液, pH 值为 9.30; 流动相 B 是甲醇; 进样体积 5 μL; 柱温 35 °C。采用梯度洗脱: 0 ~ 0.5 min, φ(A) 为 90%; 0.5 min ~ 4.0 min, φ(A) 为 90% → 5%; 4.01 min ~ 6.0 min, φ(A) 为 5%; 6.01 min ~ 8.0 min, φ(A) 为 90%。

质谱: 电喷雾电离源 (ESI), 多反应监测 (MRM) 模式; 正、负离子扫描的喷雾电压分别为 3 200 V、2 800 V, 气化温度 300 °C, 鞘气流量 10.5 L/min, 辅助气流量 30.3 L/min, 离子传输管温度 350 °C, 碰撞气体 (Ar) 2.0×10^{-6} kPa。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

分别考察 26 种化合物在 T3 柱、Hypersil

Golden 柱和 Synchronis HILIC 柱 3 种色谱柱上的响应情况。就大多数化合物来看柱效最高的是 Synchronis HILIC 柱, 最低的是 Hypersil Golden 柱。不过, Synchronis HILIC 柱上吡啶峰强烈展宽, 溴氰菊酯、微囊藻毒素-LR 出现裂峰。在 T3 柱上这 3 种化合物的色谱行为均优于 Synchronis HILIC 柱, 同时考虑到 T3 柱适合高水相比比例样品的分析, 故最终选择 T3 柱作为分析柱。

使用甲醇-甲酸水溶液作为流动相时, 联苯胺无保留, 2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯和甲基对硫磷的响应极低。使用甲醇-氨水溶液作为流动相时, 联苯胺的色谱峰尖锐, 且除吡啶和苯胺两种化合物外, 其余化合物的响应均优于甲酸水溶液作为流动相时的情况。乙腈作为流动相时, 大多数有机物的离子化效率明显降低, 保留时间提前。不同氨水浓度 (体积分数分别为 0.005%、0.01%、0.05%) 作为流动相时, 各目标化合物的响应也有明显不同。结果表明, 当氨水体积分数为 0.01% 时, 目标化合物的响应最高。以甲醇-体积分数为 0.01% 氨水作为流动相分析实际水样加标样时发现, 灭草松、苦味酸的出峰时间拖后于标准样品的出峰时间。向氨水溶液流动相中加入乙酸铵可以解决出峰时间不匹配的问题。经多次试验比对, 最终选择体积分数为 0.01% 的氨水溶液-0.5 mmol/L 乙酸铵缓冲溶液和甲醇作为流动相。

分别考察了流量为 0.2 mL/min、0.3 mL/min 和 0.4 mL/min 时各化合物的响应情况。结果表明, 虽然低流量时目标化合物的响应值较高, 但随着流量的增加目标化合物峰宽变窄, 峰形变尖锐, 信噪比升高, 最终选择 0.4 mL/min 作为实际分析流量。

2.2 质谱条件优化

分别对各个化合物进行质谱参数的优化, 结果见表 1。100 μg/L 的 26 种化合物标准溶液多反应监测色谱峰见图 1(a)(b)。

2.3 滤膜的选择

分别考察了孔径为 0.22 μm 的聚醚砜、尼龙、疏水聚四氟乙烯、亲水聚四氟乙烯、疏水玻璃纤维、亲水玻璃纤维和纤维素酯 7 种滤膜的适用性。尼龙和聚醚砜滤膜效果较差, 部分化合物回收率低于 10.0%, 有的甚至完全未检出。经亲水聚四氟乙烯、疏水玻璃纤维、亲水玻璃纤维滤膜及纤维素酯滤膜过滤后甲基对硫磷、毒死蜱 (< 30.0%) 和溴

氰菊酯 (<10.0%) 的回收率不能满足质量控制的要求。经疏水性聚四氟乙烯滤膜过滤后,各目标化合物回收率均可以满足质量控制的要求,其中溴氰

菊酯和毒死蜱的回收率分别在 60.0% 和 90.0% 以上,其他化合物的回收率为 75.0% ~ 115%。故选用疏水性聚四氟乙烯滤膜作为样品过滤膜。

表 1 多反应监测参数与标准曲线
Table 1 MRM parameters and standard curves

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 E/eV	透镜电压 U/V	标准曲线	线性范围 $\rho/$ ($\mu g \cdot L^{-1}$)
丙烯酰胺	72.2 [M+H] ⁺	55.2 ^① , 44.2	16.9, 10.3	30	$y = 3.82 \times 10^4 x + 1.44 \times 10^3$	0.2 ~ 50.0
灭草松	239.1 [M-H] ⁻	132.1 ^① , 197.0	27.5, 21.0	70	$y = 1.25 \times 10^5 x - 81$	0.01 ~ 50.0
吡啶	80.3 [M+H] ⁺	53.2 ^① , 78.1	23.1, 19.6	69	$y = 2.99 \times 10^5 x - 3.86 \times 10^4$	1.0 ~ 100
苦味酸	228.2 [M-H] ⁻	182.0 ^① , 197.9	19.9, 17.4	30	$y = 5.81 \times 10^4 x - 52$	0.05 ~ 20.0
2,4,6-三氯酚	195.2 [M-H] ⁻	159.0 ^① , 35.2	19.5, 21.6	74	$y = 1.55 \times 10^5 x - 5.98 \times 10^3$	1.0 ~ 100
2,4-滴	219.0 [M-H] ⁻	161.0 ^① , 125.0	14.1, 26.8	36	$y = 5.36 \times 10^4 x - 365$	0.02 ~ 20.0
2,4-二氯酚	161.2 [M-H] ⁻	160.7 ^① , 125.1	12.2, 15.4	58	$y = 3.46 \times 10^4 x - 363$	0.5 ~ 100
苯胺	94.2 [M+H] ⁺	77.1 ^① , 51.2	19.6, 31.1	55	$y = 3.62 \times 10^4 x - 8.10 \times 10^3$	1.0 ~ 100
联苯胺	185.2 [M+H] ⁺	168.1 ^① , 139.0	22.8, 55.0	68	$y = 2.90 \times 10^5 x - 2.42 \times 10^4$	0.1 ~ 20.0
敌百虫	257.0 [M+H] ⁺	109.0 ^① , 79.0	19.6, 28.6	26	$y = 6.16 \times 10^5 x + 7.56 \times 10^3$	0.1 ~ 20.0
微囊藻毒素-LR	995.7 [M+H] ⁺	135.1 ^① , 213.1	55.0, 55.0	219	$y = 2.77 \times 10^3 x - 103$	0.5 ~ 100
五氯酚	264.9 [M-H] ⁻	264.3 ^① , 35.2	10.3, 24.1	101	$y = 4.37 \times 10^5 x - 2.55 \times 10^4$	0.1 ~ 20.0
乐果	229.9 [M+H] ⁺	198.9 ^① , 125.0	11.1, 26.6	31	$y = 1.15 \times 10^6 x - 931$	0.02 ~ 20.0
呋喃丹	222.2 [M+H] ⁺	123.0 ^① , 165.0	21.6, 10.3	43	$y = 1.70 \times 10^6 x + 2.13 \times 10^3$	0.01 ~ 10.0
微囊藻毒素-RR	520.0 [M+2H] ²⁺	135.1 ^① , 620.4	27.2, 24.3	96	$y = 9.04 \times 10^4 x + 1.98 \times 10^3$	0.05 ~ 10
敌敌畏	221.0 [M+H] ⁺	109.0 ^① , 95.0	20.6, 34.1	50	$y = 7.03 \times 10^5 x + 8.91 \times 10^3$	0.02 ~ 20.0
甲萘威	202.1 [M+H] ⁺	145.0 ^① , 127.1	12.6, 30.6	30	$y = 5.23 \times 10^5 x - 1.77 \times 10^3$	0.02 ~ 10.0
2,4-二硝基甲苯	181.2 [M-H] ⁻	134.9 ^① , 116.1	19.3, 12.2	35	$y = 6.16 \times 10^3 x - 2.30 \times 10^3$	1.0 ~ 100
2,4,6-三硝基甲苯	226.3 [M-H] ⁻	196.0 ^① , 46.2	12.5, 23.1	59	$y = 9.36 \times 10^3 x - 579$	1.0 ~ 100
阿特拉津	216.1 [M+H] ⁺	174.1 ^① , 146.0	18.1, 25.1	55	$y = 2.23 \times 10^6 x - 2.32 \times 10^3$	0.02 ~ 20.0
内吸磷	259 [M+H] ⁺	89.1 ^① , 88.7	12.6, 14.6	30	$y = 4.47 \times 10^4 x - 324$	0.1 ~ 20.0
甲基对硫磷	264.1 [M+H] ⁺	125.0 ^① , 231.9	21.1, 18.1	67	$y = 596x - 156$	5.0 ~ 100
马拉硫磷	331.1 [M+H] ⁺	125.0 ^① , 79.1	32.1, 42.6	41	$y = 1.18 \times 10^5 x - 1.61 \times 10^3$	0.02 ~ 20
对硫磷	292.1 [M+H] ⁺	235.9 ^① , 94.1	17.1, 37.1	45	$y = 3.31 \times 10^3 x - 972$	1.0 ~ 100
毒死蜱	350.0 [M+H] ⁺	197.9 ^① , 96.9	19.3, 29.9	64	$y = 2.77 \times 10^5 x + 306$	0.02 ~ 20
溴氰菊酯	523.0 [M+NH ₄] ⁺	280.9 ^① , 181.1	18.6, 41.1	57	$y = 2.26 \times 10^4 x - 909$	0.2 ~ 10.0

①为定量离子。

2.4 水样 pH 值对目标化合物测定的影响

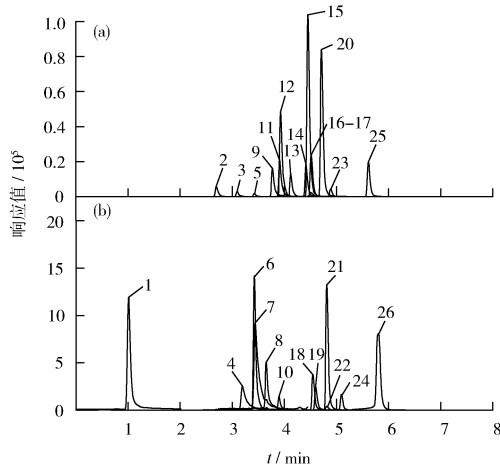
使用纯水制备 7 份 20 $\mu g/L$ 的标准溶液,用盐酸和氨水调节 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0,分别考察 pH 值对水样中目标化合物测定的影响。结果表明,大部分目标化合物对 pH 值的变化不敏感,然而呋喃丹、溴氰菊酯、马拉硫磷、敌百虫、敌敌畏、甲萘威、MC-RR 及 MC-LR 随着 pH 值的变化响应值明显不同。当水样 pH 值升高到 9.0、10.0 时,敌百虫、甲萘威、马拉硫磷、溴氰菊酯、呋喃丹的回收率都有不同程度的降低;当 pH 值为 10.0 时敌百虫、甲萘威、马拉硫磷的回收率只有 0.5%、26.3% 和 46.9%;MC-LR 及 MC-RR 的回收率在 pH 值超过 5.0 后有所升高,当 pH 值为 10.0 时其回收率分别达到 148% 和

179%。这可能是由于氨水加入样品中,增加了微囊藻毒素的离子化效率,提高了微囊藻毒素的响应。敌敌畏回收率的升高与敌百虫回收率的降低密切相关,当 pH 值为 10.0 时敌敌畏的回收率达到 140%,这可能是因为敌百虫在碱性条件下会迅速转化为敌敌畏,使水样中敌敌畏的浓度升高,回收率增大。故试验时应将水样的 pH 值调至 4.0 ~ 5.0。

2.5 方法检出限

配制各质量浓度梯度的目标物标准溶液,在 1.3 条件下测定,结果见表 1。由表 1 可知,在各自的线性范围内,目标化合物均具有良好的线性关系,相关系数 > 0.995。按照公式 $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算方法检出限,碱性流动相时 26 种化

化合物的检出限为 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 1.0 \mu\text{g/L}$, 均低于标准限值要求。以 4 倍检出限作为测定下限, 26 种化合物的测定下限为 $0.012 \mu\text{g/L} \sim 4.0 \mu\text{g/L}$ 。与碱性流动相相比, 苯胺和吡啶在酸性流动相条件下检出限分别为 $0.008 \mu\text{g/L}$ 、 $0.007 \mu\text{g/L}$ 。



1—丙烯酰胺; 2—灭草松; 3—苦味酸; 4—吡啶; 5—2, 4-滴; 6—2, 4-二氯酚; 7—苯胺; 8—2, 4, 6-三氯酚; 9—联苯胺; 10—MC-LR; 11—敌百虫; 12—乐果; 13—五氯酚; 13—敌敌畏; 15—呋喃丹; 16—MC-RR; 17—甲萘威; 18—2, 4, 6-三硝基甲苯; 19—2, 4-二硝基甲苯; 20—阿特拉津; 21—内吸磷; 22—甲基对硫磷; 23—马拉硫磷; 24—对硫磷; 25—毒死蜱; 26—溴氰菊酯。

图 1 26 种有机物多反应监测色谱峰

Fig. 1 MRM chromatograms of the 26 organic

2.6 精密度与准确度

用上述方法测定地表水, 除阿特拉津(测定值为 $0.074 \mu\text{g/L}$)外, 其余目标物均为未检出。在各目标化合物线性范围内选择低、中、高 3 个质量浓度水平加标回收试验, 平行试验 6 次。结果表明, 各目标化合物的加标平均回收率为 $79.0\% \sim 120\%$, 样品间测定结果的 RSD 均 $< 15\%$ 。说明方法的精密度与准确度良好。

3 结语

通过优化色谱质谱条件、选择滤膜、调节水样 pH 值, 建立了直接进样, 同时、快速地分析地表水中 26 种有机污染物的方法。该方法简化了样品的前处理过程, 减少了试剂使用量, 提高了分析的灵敏度, 26 种化合物的检出限均低于标准限值的要求, 精密度和准确度满足质量控制的要求。该方法的应用减少了对实际样品的扰动, 提高了监测效率, 在地表水监测中具有良好的适用性。

[参考文献]

- [1] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究, 1991, 4(6): 9-12.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 杨丽莉, 王美飞, 胡恩宇, 等. 水中丙烯酰胺气相色谱测定方法研究[J]. 中国环境监测, 2012, 28(1): 46-49.
- [4] 田立勋, 戴之希, 王国栋, 等. 同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 736-743.
- [5] 乐洋. 气相色谱法测定水中六种有机磷农药和阿特拉津[J]. 净水技术, 2013, 32(1): 52-54.
- [6] 周珊, 雒丽娜, 马腾蛟, 等. 气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和 2, 4-滴[J]. 分析试验室, 2007, 26(3): 84-87.
- [7] 储燕萍, 唐莺, 韩英, 等. 气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中苯胺类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(5): 58-61.
- [8] 武法伟, 刘梦, 董淑娟, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱法测定水中 27 种半挥发性有机污染物[J]. 分析试验室, 2017, 36(5): 61-66.
- [9] 易睿, 李利聪, 汪霄, 等. 衍生化吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定饮用水中的 6 种氯酚[J]. 中国环境监测, 2012, 28(3): 90-93.
- [10] 尤海芹, 李为兵, 吴丹雯, 等. 高效液相色谱法测定水中痕量丙烯酰胺[J]. 净水技术, 2011, 30(1): 72-74.
- [11] 贺小敏, 葛洪波, 李爱民, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(4): 46-48.
- [12] 张维昊, 徐小清. 固相萃取高效液相色谱法测定水中痕量微囊藻毒素[J]. 分析化学, 2001, 29(5): 522-525.
- [13] 熊杰, 钱蜀, 谢永洪, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中丙烯酰胺、苯胺和联苯胺[J]. 分析化学, 2014, 42(1): 93-98.
- [14] 张明, 唐访良, 徐建芬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中联苯胺、苦味酸、甲萘威、阿特拉津和溴氰菊酯[J]. 色谱, 2018, 36(9): 866-872.
- [15] 刘浩, 邹塞. 超高压液相色谱/质谱联用法测定地表水中特定污染物[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(2): 39-41.
- [16] 赵彬, 王昭, 张敏, 等. 超高效液相色谱/串联质谱法测定饮用水源水中多种藻毒素[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(1): 54-57.
- [17] 张艳, 潘静娴. 基于 QuEChERS 提取法优化的液相色谱-串联质谱法测定水中多种除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(2): 46-49.

本栏目编辑 吴珊