

# 液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中硝基酚类化合物

张琳昀, 霍宗利, 吉文亮, 张昊\*

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

**摘要:**采用聚醚砜滤膜过滤净化水样,以 Dionex Pac AG11 色谱柱作为分析柱,用液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中 2,6-二硝基酚、地乐酚和消螨酚等 3 种硝基酚类化合物。结果表明,方法在 1.00  $\mu\text{g/L}$  ~ 200  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好,方法检出限为 0.09  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.19  $\mu\text{g/L}$ ,定量下限为 0.36  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.76  $\mu\text{g/L}$ 。3 种目标物 4 个质量浓度水平的加标回收率为 93.6% ~ 118%,7 次测定结果的 RSD 为 0.7% ~ 4.8%。

**关键词:**2,6-二硝基酚;地乐酚;消螨酚;液相色谱-串联质谱法;生活饮用水

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2023)06-0053-04

## Determination of Nitrophenol Compounds in Drinking Water by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Lin-yun, HUO Zong-li, JI Wen-liang, ZHANG Hao\*

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

**Abstract:** Water samples were purified by polyethersulfone filter membrane. Dionex Pac AG11 chromatographic column was used as the analytical column. Liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was applied in determining 2,6-dinitrophenol, dinoseb and dinex in drinking water. The results showed that the linearity of the method was good in the range of 1.00  $\mu\text{g/L}$  to 200  $\mu\text{g/L}$ , the detection limits were from 0.09  $\mu\text{g/L}$  to 0.19  $\mu\text{g/L}$ , and the lower limits of quantification were from 0.36  $\mu\text{g/L}$  to 0.76  $\mu\text{g/L}$ . The recoveries of the three target compounds at four mass concentration levels were from 93.6% to 118%, and the RSDs of seven measurements were from 0.7% to 4.8%.

**Key words:** 2,6-dinitrophenol; Dinoseb; Dinex; Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Drinking water

硝基酚类化合物是重要的化工生产原料,被广泛应用于农药、医药、染料、橡胶和有机化工等领域,其中 2,6-二硝基酚是染料的一种原材料,地乐酚是一种触杀型除草剂,消螨酚是一种胃毒和触杀型杀虫杀螨剂。随着工业进程的发展及杀虫除草剂的广泛使用,这类硝基酚类化合物存在使用过程中污染水体的可能性,且该类化合物对水生生物具有极高的生物毒性,会对水体环境造成长期不利影响。目前,国内对于这 3 种硝基酚类化合物在生活饮用水中的检测方法研究主要集中于 2,6-二硝基酚的检测<sup>[1-3]</sup>,而地乐酚和消螨酚在生活饮用水中并无相关检测方法报道,对于这两种化合物的检测主要集中于塑料制品、食品和化妆品等产

品中<sup>[4-7]</sup>。

考虑到液相色谱-串联质谱和离子色谱-串联质谱在水中农药等污染物检测中的广泛应用<sup>[8-9]</sup>,今建立一种利用离子色谱柱分离目标物的液相色谱-串联质谱法,用于测定生活饮用水中 2,6-二硝基酚、地乐酚和消螨酚,将该方法用于实际生活饮用水水样测定,结果令人满意。

收稿日期:2022-11-25;修订日期:2023-11-01

基金项目:江苏省医学重点学科基金资助项目(ZDXKA2016008);淮安市突发公共卫生事件应急检测重点实验室开放课题基金资助项目(ETPHI-K-04)

作者简介:张琳昀(1986—),女,江苏南京人,主管技师,硕士,主要从事理化检验方面的工作。

\*通信作者:张昊 E-mail: zyxlxy30@hotmail.com

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Acquity UPLC I-Class plus 型超高效液相色谱, Waters Xevo-TQxs 型质谱仪, 美国 Waters 公司; Dionex Pac AG11 色谱柱 (13  $\mu\text{m}$ , 2 mm  $\times$  50 mm), 美国 Thermo Scientific 公司; 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜针头式过滤器, 上海安谱公司。

100 mg/L 的 2,6-二硝基酚标准溶液 (溶剂为甲醇), 德国 Neochema 公司; 100 mg/L 的地乐酚标准溶液 (溶剂为甲醇), 天津阿尔塔公司; 1 g/L 的消螨酚标准溶液 (溶剂为乙腈), 北京曼哈格生物科技有限公司; 乙腈 (色谱纯), 德国 Merck 公司; 氨水, 美国 ACS 公司; 乙酸铵 (色谱纯), 上海安谱公司; 试验用水为电阻率  $\geq 0.18 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$  的实验室自制超纯水。

### 1.2 样品采集与前处理

自来水样参照文献[10]中条件采集, 样品在 4  $^{\circ}\text{C}$  以下冷藏, 避光保存, 7 d 内完成测定。

移取 2 mL 水样, 用 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜水相滤膜过滤后, 置于 2 mL 进样小瓶中, 待上机测定。

### 1.3 测定条件

使用 Dionex Pac AG11 色谱柱 (13  $\mu\text{m}$ , 2 mm  $\times$  50 mm) 作为分析柱。流动相由体积分数为 0.2% 的氨水-5 mmol/L 的乙酸铵水溶液 (流动相 A) 和乙腈 (流动相 B) 组成, 梯度洗脱的流量为 0.3 mL/min, 梯度洗脱程序设为 0 min  $\varphi$ (B) 为 95%, 3.0 min ~ 5.0 min  $\varphi$ (B) 为 95%  $\rightarrow$  70%, 5.5 min ~ 6.0 min  $\varphi$ (B) 为 70%  $\rightarrow$  95%, 12.0 min  $\varphi$ (B) 为 95%。采用负喷雾电离模式进行数据采集, 用多反应监测 (MRM) 模式定性和定量分析。雾化器压力为 7.0 MPa; 锥孔气流量为 150 L/h; 脱溶剂气温度为 450  $^{\circ}\text{C}$ , 脱溶剂气流量为 900 L/h; 离子源温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ ; 样品室的储存温度为 5  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样体积为 2  $\mu\text{L}$ 。质谱参数见表 1。

表 1 3 种硝基酚类物质的质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameters for the three nitrophenol compounds

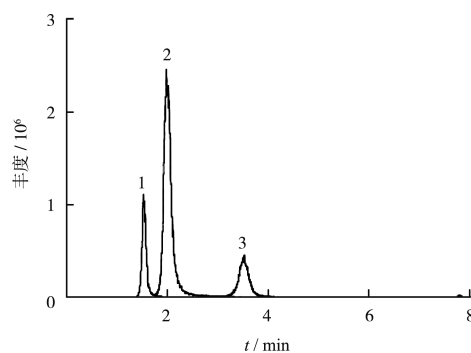
目标物	母离子(子离子)	锥孔电压 U/V	碰撞能量 Q/eV
2,6-二硝基酚	183(137 <sup>①</sup> , 109)	21	21, 21
地乐酚	239(176 <sup>①</sup> , 194)	20	23, 26
消螨酚	265(218 <sup>①</sup> , 234)	20	25, 23

①为定量离子。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱条件优化

利用蠕动泵将 100  $\mu\text{g/L}$  的硝基酚类化合物混合溶液泵入离子源中进行化合物的质谱调谐, 获得最优质谱参数。20.0  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液中目标物的总离子流见图 1。



1—地乐酚; 2—消螨酚; 3—2,6-二硝基酚。

图 1 3 种硝基酚类化合物的总离子流

Fig. 1 Total ion current for the three nitrophenol compounds

### 2.2 色谱条件优化

通过试验, 分别考察不同体积分数 (0、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0%) 的氨水及不同浓度 (0 mmol/L、2 mmol/L、5 mmol/L、10 mmol/L) 的乙酸铵对目标物信号的影响 (以水相氨水体积分数为 1%, 水相: 有机相体积比为 10:90 时 100  $\mu\text{g/L}$  的 3 种目标物信号响应为基准)。结果表明, 当水相流动相没有氨水添加时均没有信号, 表明纯水作为水相流动相时无法有效洗脱; 随着水相流动相中氨水的添加, 3 种化合物的信号随着氨水体积分数的增加而上升, 在氨水体积分数为 0.2% 时达到最大值后逐渐下降。值得注意的是, 2,6-二硝基酚的信号在氨水体积分数为 0.5% 时下降到最低点后又随着氨水体积分数的增加表现出缓慢上升的趋势。表明适当的碱性条件有利于 3 种目标物在离子源中的电离, 碱性过强会抑制地乐酚和消螨酚的电离。同时, 随着乙酸铵浓度的增加, 3 种化合物的信号强度上升, 2,6-二硝基酚的信号在乙酸铵浓度为 5 mmol/L 时达到最大, 随后信号下降, 另外两种化合物在乙酸铵浓度为 5 mmol/L 时信号达到平台, 且 5 mmol/L 的乙酸铵作为添加剂时化合物的峰形最佳。故选择体积分数为 0.2% 的氨水-5 mmol/L 的乙酸铵水溶液作为水相条件。

试验分别考察不同进样体积 (2  $\mu\text{L}$ 、5  $\mu\text{L}$ 、

10 μL)对目标物色谱行为的影响。结果表明,随着进样体积的增加(5 μL、10 μL)目标物的色谱峰出现了明显的前移,色谱峰的峰宽变大且色谱峰的对称性下降,而 2 μL 时既能保证色谱峰形又能保证足够信号响应,最终确定进样体积为 2 μL。

2.3 前处理优化

分别使用 3 种滤膜:疏水性 PTFE 膜、尼龙膜、聚醚砜膜对 20 μg/L 的加标模拟水样过滤后测定,考察不同滤膜对目标物的吸附能力及不同滤膜过滤后滤液对目标化合物产生的基质效应,结果见表 2。由表 2 可知,模拟水样经疏水性 PTFE 膜、聚醚砜膜过滤后均获得令人满意的回收率,尼龙膜对地乐酚和杀螨酚存在明显的吸附。

滤后水样的基质效应评估:对空白水样经 3 种滤膜过滤后获得的基质溶液加标(加标量为 20 μg/L),将目标物测定获得的峰面积与标准溶液的峰面积进行比较,具体计算见公式(1),试验结果见表 2。当值为负值时,离子抑制,当值为正值时,离子增强。当基质效应值 >120% 或 <80% 时,

不应忽略基质效应。

$$\text{基质效应} = \frac{\text{基质溶液中目标物的色谱峰面积}}{\text{标准溶液中目标物的色谱峰面积}} \times 100\% \quad (1)$$

由表 2 可知,虽然 3 种滤膜过滤后的水样对目标物均不产生明显的基质效应,但是经过聚醚砜膜过滤后的水样产生的基质效应更不明显(基质效应值 >90% 且 <120%)。综合考虑上述两个结果,最终选择聚醚砜膜作为该方法在净化过程中使用的滤膜。

2.4 方法效能验证

准确移取适量硝基酚类化合物混合标准溶液,用甲醇定容至 10 mL,得到 1 mg/L 的混合标准溶液。用纯水逐级稀释混合标准溶液,配制成 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 的标准系列,在 1.3 条件下分别测定。以质量浓度为横坐标,对应目标物峰面积的响应值为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表 3。

表 2 不同滤膜的加标回收率及基质效应

Table 2 Recovery and matrix effect of different filter membranes

滤膜	2,6-二硝基酚		地乐酚		杀螨酚	
	回收率	基质效应值	回收率	基质效应值	回收率	基质效应值
疏水性 PTFE 膜	111	91.8	101	90.5	103	83.3
尼龙膜	97.3	100	0.03	91.9	0.47	87.8
聚醚砜膜	115	96.1	102	92.3	114	90.5

表 3 标准曲线与方法检出限

Table 3 Standard curve and method detection limit

化合物	线性方程	检出限 ρ/(μg · L <sup>-1</sup> )
2,6-二硝基酚	y = 3.02 × 10 <sup>3</sup> x - 4.70 × 10 <sup>3</sup>	0.19
地乐酚	y = 1.15 × 10 <sup>4</sup> x - 2.56 × 10 <sup>3</sup>	0.16
消螨酚	y = 3.22 × 10 <sup>4</sup> x - 2.78 × 10 <sup>2</sup>	0.09

参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中对方法检测限的要求,确定检出限及定量下限<sup>[11]</sup>。根据公式 MDL = t<sub>(n-1,0.99)</sub> × S, 计算得到 2,6-二硝基酚、地乐酚和消螨酚的方法检出限分别为 0.19 μg/L、0.16 μg/L 和 0.09 μg/L。以 4 倍检出限作为方法的定量下限,2,6-二硝基酚、地乐酚和消螨酚的定量下限分别为 0.76 μg/L、0.64 μg/L 和 0.36 μg/L。

分别对实验室管网末梢自来水样品(除 2,6-二硝基酚本底值为 0.5 μg/L 外,其余两种化合物

均未检出)进行 4 个质量浓度水平(5 μg/L、10 μg/L、25 μg/L 和 50 μg/L)的加标回收试验,结果见表 4。

表 4 加标回收试验结果(n = 7)

Table 4 Results of recovery test (n = 7)

目标物	加标值 ρ/(μg · L <sup>-1</sup> )	测定值 ρ/(μg · L <sup>-1</sup> )	回收率/%	RSD/%
2,6-二硝基酚	5.00	6.02	110	2.9
	10.0	11.3	108	2.7
	25.0	26.0	102	2.9
	50.0	58.9	117	0.7
地乐酚	5.00	4.87	97.4	3.9
	10.0	9.90	99.0	3.5
	25.0	23.4	93.6	1.7
	50.0	53.0	106	2.7
消螨酚	5.00	5.36	107	4.8
	10.0	10.8	108	2.5
	25.0	25.2	101	1.7
	50.0	59.0	118	1.1

由表4可知,回收率为93.6%~118%,7次测定结果的RSD为0.7%~4.8%,表明该方法能够满足实际样品测定质量控制的要求。

### 2.5 实际样品测定

按照优化后的检测方法对10份实验室采集的管网末梢水进行测定,其中地乐酚和消螨酚均未检出,2,6-二硝基酚的检出值范围为0.5 μg/L~1.1 μg/L。

### 3 结语

建立了液相色谱-串联质谱测定生活饮用水中3种硝基酚类化合物的方法,检出限低,灵敏度高,准确度与精密度高,操作简单,适用于日常生活饮用水中2,6-二硝基酚、地乐酚和消螨酚的检测。

#### [参考文献]

- [1] 柯鹏振,刘雄,余开升,等. HPLC检测环境水样中硝基苯酚类化合物的研究[J]. 当代化工研究,2022(17):58-60.  
[2] 王建军. 液相色谱-三重四级杆质谱法测定水中硝基酚类

化合物[J]. 甘肃科技,2023,39(8):53-57.

- [3] 武建强,赵中敬,洪霞,等. QuEChERS-GC-MS法快速同时测定水质中12种硝基酚类化合物[J]. 食品与机械,2021,37(8):70-76.  
[4] 吴丽花. 超高效液相色谱-质谱测定电子电器塑料产品中的酚酞和地乐酚[J]. 广东化工,2020,47(11):218-220.  
[5] 蔚彪. 液质联用法测定纺织品中地乐酚残留量的应用研究[J]. 纺织科技进展,2020(2):39-41.  
[6] 吴楚森,王斌,梁明,等. 液相色谱法测定化妆品中4种禁用酚类物质[J]. 分析测试学报,2019,38(8):985-989.  
[7] 国家卫生和计划生育委员会,农业部,国家食品药品监督管理总局. 食品中地乐酚残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法:GB 23200.23-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.  
[8] 陈界江,邹云,高仪斌,等. UPLC-MS/MS法同时测定地表水中多种有机污染物[J]. 环境监测管理与技术,2020,32(2):52-55.  
[9] 霍宗利,戴庆云,张昊,等. 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[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(5):46-48.  
[10] 生态环境部. 水质 硝基酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法:HJ 1150-2020[S]. 北京:中国环境出版集团,2010.  
[11] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168-2020[S]. 北京:中国环境出版社,2020.

· 征订启事 ·

## 欢迎订阅 2024 年《环境科技》杂志 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)

《环境科技》是由江苏省生态环境厅主管,江苏省徐州环境监测中心、江苏省环境科学研究院联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科学技术类期刊,为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊),2022年入选《环境科学领域高质量科技期刊分级目录》中的T3级(业内认可的较高水平期刊)。国内统一刊号:CN 32-1786/X,国际标准刊号:ISSN 1674-4829。

本刊以直接为环境污染防治实践服务为宗旨,重点报道环境科学最新实用技术、科研成果、治理开发及国内外最新信息与动态,内容涉及水、气、声、固等污染处理技术及清洁生产、生态保护等实用技术的推广应用。

常设栏目有:研究报告、污染防治、环境评价与规划、专论与综述、环境管理、环保论坛等,从多角度向读者介绍国内外环境保护新成果、新技术、新动态、新经验等。对环境保护管理、科研院所、污染防治技术开发设计、环保产业、工矿企业等部门从事环保工作的管理和专业技术人员及大专院校师生均有较强的参考价值,欢迎有关单位和个人订阅。

本刊为双月刊,大16开国际标准版,80页,每逢双月25日出版。国内订价(含邮费)15元/期,全年90元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号:28-179。

联系方式:

地址:徐州市新城区彭祖大道与太行路交叉口路西《环境科技》编辑部

邮编:221018

电话:0516-85635681;85635682

传真:0516-85737126

电子信箱:jshkj@126.com