

超高效液相色谱/三重四极杆质谱分析生活饮用水中的氯酚类物质

唐雪

(岛津企业管理(中国)有限公司 成都分析中心, 成都, 610041)

摘要 建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质(2,4-二氯酚,2,4,6-三氯酚,五氯酚)的方法.方法无需衍生和复杂的前处理,操作简便.3种氯酚类物质线性关系良好,相关系数大于 0.999;仪器精密度高,3个不同浓度标准溶液重复进样 6 次,保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04%—0.14%和 0.67%—3.39%之间.3种物质检出限在 0.04—0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N=3$) 范围内,对生活饮用水样品加标,3个浓度的加标回收率在 80.0%—110%之间.

关键词 氯酚,超高效液相色谱仪,三重四极杆质谱仪,生活饮用水.

氯酚类物质(Chlorophenols)是氯代苯酚类化合物的总称,广泛存在于水环境中,并具有持续性,可通过生物链积累作用对人体构成危害.该类物质主要来源是杀虫剂、消毒剂、防腐剂、废弃物浸出液和含氯酸及有机磷农药的降解产物.其中 2,4-二氯酚,2,4,6-三氯酚和五氯酚毒性较强,污染面广,难以降解,是我国国家环保总局优先控制污染物.我国《生活饮用水标准 GB 5749—2006》中规定 2,4,6-三氯酚和五氯酚限值分别是 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.009 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.我国《地表水环境质量标准 GB 3838—2002》中规定集中式生活饮用水地表水源地水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的限值分别是 0.093、0.2、0.009 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.目前生活饮用水中氯酚类物质分析方法多采用《生活饮用水卫生规范》中规定的电子捕获检测器-毛细管气相色谱法,需要衍生,操作繁琐费时.

本文建立了超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质(2,4-二氯酚,2,4,6-三氯酚,五氯酚)的方法,生活饮用水及水源地地表水滤过后即可上机分析,无需衍生,操作简单.供相关检测人员参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

标准品:2,4-二氯酚($\geq 99.5\%$,购自 DR.Ehrenstorfer GmbH),2,4,6-三氯酚($\geq 98.5\%$,购自 DR.Ehrenstorfer GmbH)和五氯酚(1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 于甲醇,购自 AccuStandard).流动相试剂:甲醇(HPLC级,购自 Merck),乙酸铵(LCMS级,购自 CNW)

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统.具体配置为:LC-30AD \times 2 输液泵,DGU-20A5 在线脱气机,SIL-30AC 自动进样器,CTO-30A 柱温箱,CBM-20A 系统控制器,LCMS-8040 三重四极杆质谱仪,LabSolutions 色谱工作站.

1.2 超高效液相色谱分析条件

使用 LC-30A 分析系统.色谱柱为 Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 50 mm L,1.6 μm ;流动相 A 为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液;流动相 B 为甲醇;流速为 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$;进样体积为 10 μL ;梯度时间程序为 0.00 min:90% A, 10% B;0.70 min:10% A, 90% B;2.00 min:10% A 90% B;2.01 min:90% A, 10% B;6.00 min:90% A, 10% B.

1.3 质谱分析条件

使用 LCMS-8040 系统.离子源为电喷雾离子源,负离子扫描模式;离子源接口电压为 -3.5 KV;雾化气为氮气,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;干燥气为氮气 18 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;碰撞气为氩气;脱溶剂管温度为 200 $^{\circ}\text{C}$;加热模块温度为 400 $^{\circ}\text{C}$;扫描模式为多反应监测(MRM);驻留时间为 20 ms;喷雾针位置为 0 mm;MRM 参数见表 1.

1.4 样品处理方法

取生活饮用水或水源地地表水,经 0.22 μm 滤膜过滤后,上机分析.

2 结果与讨论

2.1 标准样品的全扫描质谱图和产物离子扫描质谱图

配制 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3 种氯酚标准溶液直接进样,通过全扫描负离子检测模式获得各化合物准确的 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 分子离子

峰,通过产物离子扫描模式并优化碰撞电压获得了各化合物的产物离子扫描质谱图.实验发现在流动相中添加 0.1%的氨水,有利于提高氯酚类化合物的离子化效率,有利于得到准确的 $[M-H]^-$ 分子离子峰.各化合物的一级质谱图和产物离子扫描质谱图见图 1.

表 1 MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 预杆电压/V	碰撞电压 CE/V	Q3 预杆电压/V
1	2,4-二氯酚(DCP)	160.9	125.0*	10.0	17.0	20.0
			35.2	10.0	26.0	30.0
2	2,4,6-三氯酚(TCP)	194.9	35.2*	21.0	35.0	30.0
			159.0	21.0	20.0	27.0
3	五氯酚(PCP)	264.9	35.2*	17.0	30.0	29.0
			37.1	17.0	26.0	30.0

* 表示定量离子.

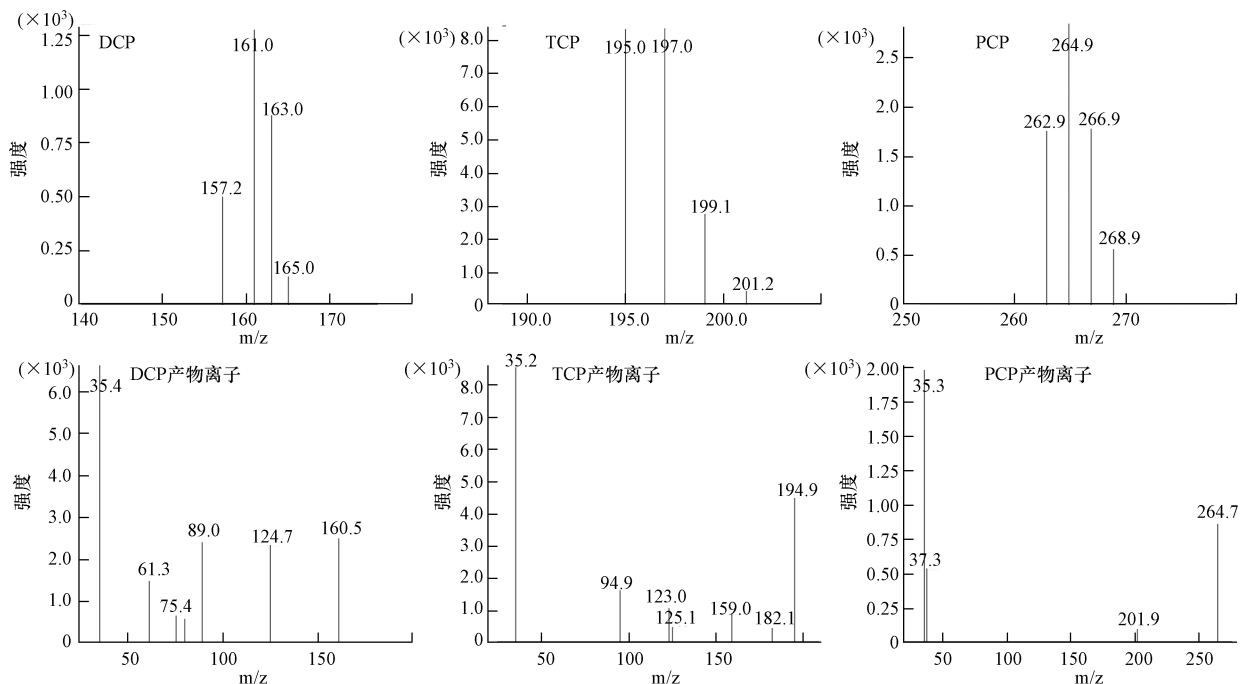


图 1 标准样品的全扫描质谱图和产物离子扫描质谱图

2.2 分析条件优化

最初流动相采用甲醇和水,为了提高灵敏度和改善分离度,需要添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸铵溶液.采用高比例的水相作为初始流动相和急促的梯度可以获得较好的分离度.对质谱条件中的雾化气流速、干燥气流速、脱溶剂管温度、加热模块温度和离子源接口电压进行了优化,并采用软件中的 MRM 自动优化功能得到了优化的 MRM 参数,结果表明,本方法的分析条件可使 3 种氯酚类化合物获得较好的灵敏度、分离度和稳定性.标准样品 ($2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 UHPLC/MS/MS 分析谱图如图 2 所示.

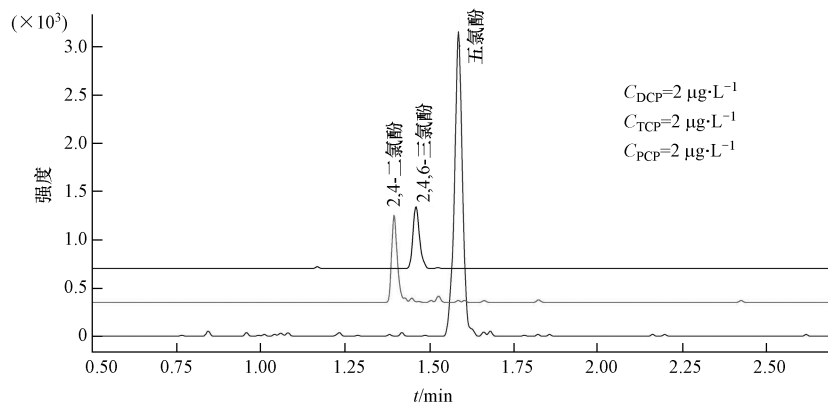


图 2 氯酚类化合物的 UHPLC/MS/MS 分析谱图

2.3 线性关系

用超纯水配制 9 个不同浓度的标准溶液,浓度分别为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标制作外标标准曲线,在检测浓度范围内线性关系良好.线性方程、相关系数、回读值准确度及由软件计算得到的检出限(以 3 倍信噪比计算)和定量限(以 10 倍信噪比计算)见表 2.

表 2 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	准确度/ %
1	DCP	$Y=511.4X+119.9$	1—500	0.9999	0.04	0.13	93.5—105
2	TCP	$Y=442.2X+236.6$	2—100	0.9997	0.10	0.30	90.8—107
3	PCP	$Y=2355.6X+714.7$	1—100	0.9991	0.04	0.13	84.1—115

2.4 精密度实验

配制如表 3 所示 3 个浓度的混合标准溶液,平行测试 6 次.3 种氯酚化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04%—0.14% 和 0.67%—3.39% 之间,仪器精密度良好.

表 3 精密度实验($n=6$)

序号	名称	RSD%($2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		RSD%($10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		RSD%($50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	DCP	0.05	2.85	0.13	2.09	0.06	3.28
2	TCP	0.10	3.39	0.14	2.98	0.07	2.38
3	PCP	0.05	3.32	0.13	1.09	0.04	0.67

2.5 回收率实验

将所建立的分析方法用于实际样品分析,检测生活饮用水样品,结果表明,该样品中未检测到 DCP、TCP 和 PCP.在生活饮用水样品中加标,3 个不同加标浓度的加标回收结果见表 4,加标回收率在 80.0%—110% 之间.

表 4 生活饮用水加标回收实验

名称	样品浓度	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
DCP	ND	2	1.60	80.0
		10	9.84	98.4
		100	110	110
TCP	ND	2	1.88	94.0
		10	9.98	99.8
		100	104	104
PCP	ND	2	1.91	95.5
		10	10.7	107
		100	94.4	94.4

ND:未检出

3 结论

本文建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法.结果表明在文中所述分析条件下,可以实现 3 种氯酚类化合物快速、准确、高灵敏度测定.本方法无需衍生和复杂的前处理,操作简便,适合大批量样品的分析.