

应用SCIEX Triple Quad™ 4500系统测定环境水中的四种硝基酚化合物

Determination of 4 Nitrophenol Compounds on SCIEX Triple Quad™ 4500 system

郇宇, 杨总, 李立军, 郭立海

Huan Yu, Yang Zong, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX, China

Keywords: nitrophenol, Environmental Water, SCIEX Triple Quad™ 4500 System

引言

硝基酚类化合物为淡黄色或黄色晶体, 是重要的有机化工原料和产品, 广泛应用于炸药、农药、染料、胶粘剂、防腐剂等多种化工领域; 硝基酚类化合物对人和哺乳动物有较大毒性, 含酚废水是当今世界上危害大、污染范围广的工业废水之一, 是环境中水污染的重要来源; 其中4-硝基酚、2,4-二硝基酚等已经被美国环保署列入优先控制污染物名单。环保部在2019年发布了HJ 1049-2019《水质 四种硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》检测标准, 提出了对水样中4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚这四种最重要的硝基酚类污染物的检测方法。

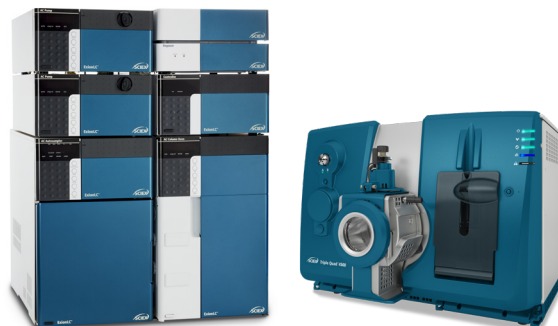
本文提供了基于SCIEX Triple Quad™ 4500系统的分析方案, 并指出了其中的技术难点。

1. 本方法灵敏度高, 方法灵敏度高于国标分析要求。
2. 分析速度快: 样品经简单过滤或离心后直接进样, 色谱方法时间短。
3. 稳定性好: 重现性, 回收率符合方法学要求。

待测物信息

化合物名称	英文名	CAS No.
4-硝基酚	4-nitrophenol	100-02-7
2,4-二硝基酚	2,4-dinitrophenol	51-28-5
2,6-二硝基酚	2,6-dinitrophenol	573-56-8
2,4,6-三硝基酚	2,4,6-trinitrophenol	88-89-1

仪器设备:



SCIEX ExionLC™系统 + SCIEX Triple Quad™ 4500系统

样品处理:

取环境水样(上海市区的地表水), 加入千分之一的甲酸混匀, 离心取上清(或经0.22微米滤膜过滤), 液相色谱-质谱直接进样10微升。环境水样加标三水平: 0.2 ng/ml, 1 ng/ml和20 ng/ml

色谱方法:

色谱柱: Phenomenex Kinetex® F5, 2.6 μm, 2.1 × 50mm

流动相: A: 10mM的甲酸铵水溶液, pH调节到4;

B: 甲醇;

流速: 0.2mL/min;

柱温: 40 °C

表1. 梯度洗脱:

时间 (min)	流速 (mL/min)	B (%)
0.01	0.2	40
5	0.2	90
7	0.2	90
7.1	0.2	40
9	0.2	40

表2. 离子对参数

化合物 ID	保留时间/min	母离子	子离子	驻留时间/ msec	去簇电压/V	碰撞电压/V
4-NP 1	3.57	138	46	50	-60	-60
4-NP 2	3.57	138	92	50	-60	-33
2,4-DNP 1	3.18	183	109	50	-70	-34
2,4-DNP 2	3.18	183	123	50	-70	-23
2,4-DNP 3	3.18	183	95	50	-70	-30
2,6-DNP 1	3.22	183	79	50	-70	-28
2,6-DNP 2	3.22	183	64	50	-70	-33
2,6-DNP 3	3.22	183	107	50	-70	-22
2,4,6-TNP 1	2.35	228	182	50	-70	-27
2,4,6-TNP 2	2.35	228	198	50	-70	-23

* 本方法在HJ标准方法的基础上, 为两种二硝基酚增加了第三对MRM; 如果在实际样品中出现干扰, 可以用第三对MRM辅助确认。

质谱条件:

离子源: ESI源, 负离子模式

离子源参数:

喷雾电压 IS: -4500V

气帘气 CUR: 40 psi

雾化气 GS1: 55 psi

辅助加热气 GS2: 60 psi

碰撞气 CAD: Medium

源温度 TEM: 600°C

实验结果:

1. 四种硝基酚类化合物的MRM色谱图 (2ng/ml) 出峰顺序依次为2,6-二硝基酚、2,4-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚 (两峰有部分重叠, 但MRM不同, 不干扰分析)、4-硝基酚。2,6-二硝基酚与2,4-二硝基酚为同分异构体, 它们在色谱上是完全分离的; 由于是同分异构体, 这两个化合物有共同的MRM (虽然标准方法上选择了不同的MRM); 2,6-二硝基酚的质谱信号灵敏度比2,4-二硝基酚弱十倍以上

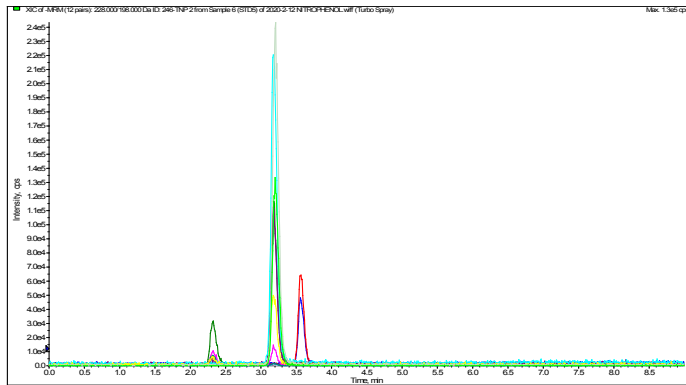


图1. 硝基酚类化合物的MRM色谱图 (2 ng/ml)

2. 标准曲线

在0.1 ng/ml - 50 ng/ml范围内，硝基酚类化合物的线性良好，曲线回归系数都达到0.998以上

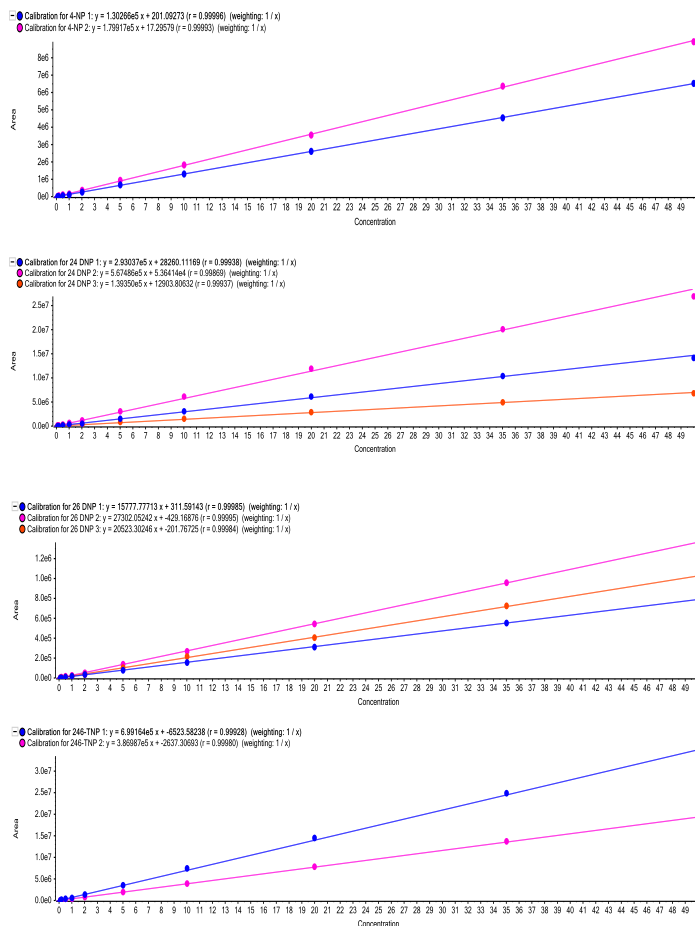


图2. 四个硝基酚类化合物 (依次为4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚) 的标准曲线

3. 取环境水样加标，分别平行制备六份，浓度分别0.2 ng/mL, 1.0 ng/mL 和20.0 ng/mL, 进样分析。结果表明，硝基酚类化合物在环境水基质的三个不同浓度样品的回收率均在80-120%之间，6针平行样品的RSD%小于10%，满足测试要求，检出限低于标准要求。结果见表3。实际样品和实际样品加标(1 ng/g)提取离子流图分别见图3。(水样中含有0.12 ng/ml的4-硝基酚和0.2ng/ml的2,4-二硝基酚的本底值)

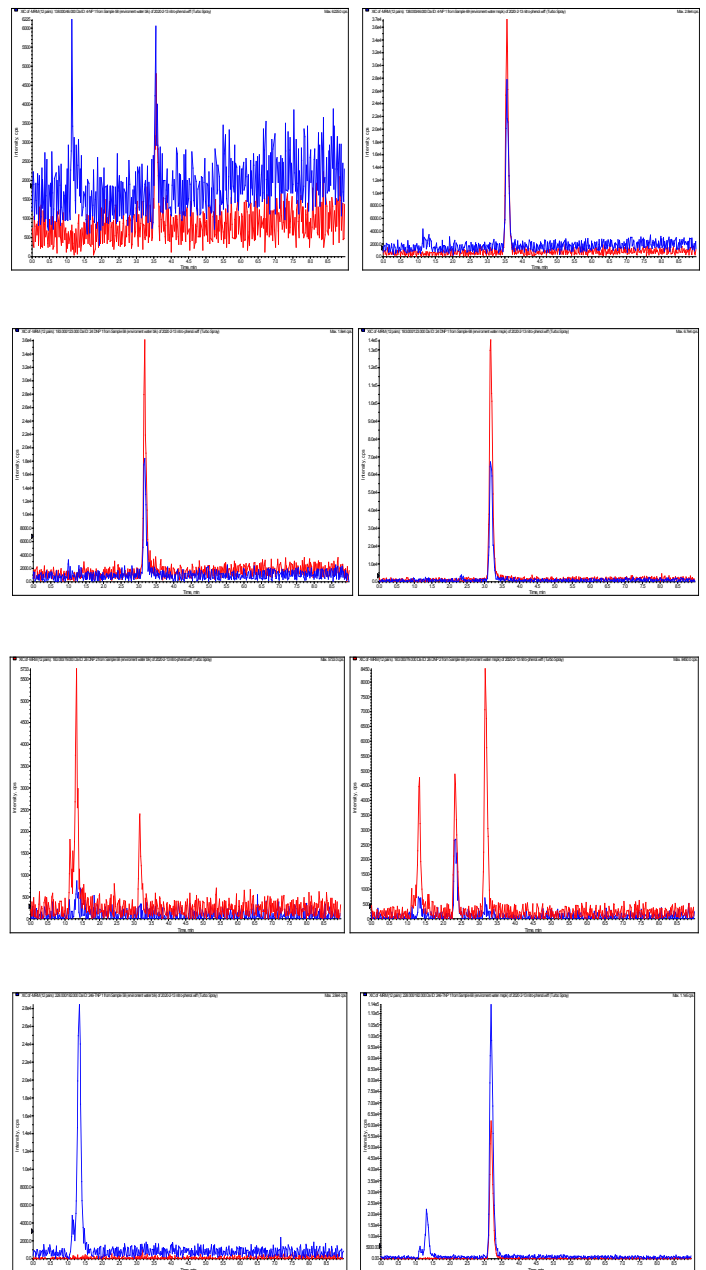


图3. 环境水样 (左) 和加标1 ng/g样品 (右) 的提取色谱图 (依次为4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚)

表3. 回收率和平行性结果

化合物	0.2 ng/ml 加标回收	0.2 ng/ml加标 RSD	1 ng/ml 加标回收	1 ng/ml 加标RSD	20 ng/ml 加标回收	20 ng/ml 加标RSD	检出限 (ng/ml)
4-硝基酚	108.8%	8.5%	100.5%	4.4%	101.4%	1.1%	0.05
2,6-二硝基酚	100.0%	10.0%	98.6%	4.3%	100.6%	1.0%	0.07
2,4-二硝基酚	119.6%	3.8%	112.8%	2.4%	104.5%	0.9%	0.03
2,4,6-三硝基酚	107.2%	2.4%	104.3%	1.9%	110.6%	0.9%	0.02

方法难点:

2,6-二硝基酚与2,4-二硝基酚为同分异构体,从下面二级质谱图对比可以看出,标准方法选择了二者各自比较强碎裂方式形成的MRM对2,6-二硝基酚与2,4-二硝基酚做定性定量,但是由于实际上2,4-二硝基酚的灵敏度比2,6-二硝基酚高10-20倍,所以在优化方法的时候一定要采用单标,以避免相互干扰。

此外,由于硝基酚类化合物在水溶液中呈酸性,对于环境水样品,加入0.1%甲酸控制样品溶液pH,有助于改善待测物的色谱峰型。

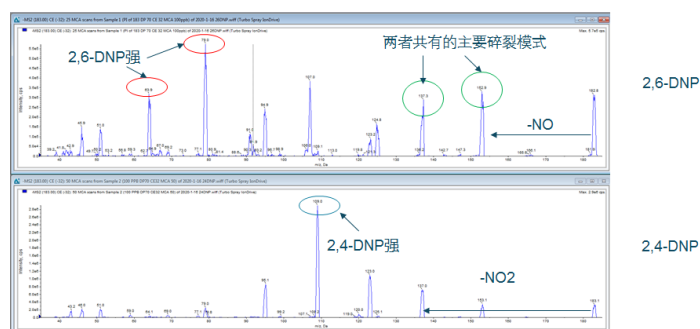


图4. 2,4-二硝基酚与2,6-二硝基酚的二级质谱图对比

总结

本文使用SCIEX Triple Quad™ 4500建立了LC-MS/MS方法测定环境水样中的四种硝基酚类化合物。结果表明,该方法的特异性好,无干扰且重现性好;在0.1 ng/mL-50 ng/mL浓度区间线性关系良好,相关系数大于0.998。方法灵敏度高,可以检出实际样品中0.1 ng/ml水平的这四种硝基酚类化合物,低于标准方法的要求限度水平。

参考文献

1. HJ 1049-2019 《水质 四种硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息,请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标,也包括相关的标识、标志的所有权,归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。© 2020 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.

RUO-MKT-02-12624-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
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
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
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
官网: sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510-0200
传真: 020-3876-0835
官方微信: [ABSciex-China](https://www.absciex.com.cn)