

## LC-MS/MS测定河水中硝基多环芳烃

### Determination of Nitro-PAH in River Water

郇宇、程海燕、李立军、郭立海；

Huan Yu, Cheng Haiyan, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX亚太应用支持中心，上海

SCIEX China ASC Team

**Key words:** Nitro Polycyclic, aromatic hydrocarbons, APCI, LC-MS/MS

#### 引言

硝基多环芳烃是多环芳烃类污染物的重要衍生物，其环境污染主要来源于化石燃料的燃烧释放和大气中的多环芳烃与OH、NO<sub>3</sub>自由基等的化学反应，该类化合物在环境中的浓度虽然很低，却具有比多环芳烃母体更强的致突、致癌作用。近年来，硝基多环芳烃因在PM<sub>2.5</sub>上富集而备受关注；也有在卷烟烟气中发现硝基多环芳烃的报道；本文开发了液相色谱-大气压化学电离-串联质谱法测定硝基多环芳烃的方法，并用来测定天然水体中的硝基多环芳烃。

关于LC-MS/MS法用于硝基多环芳烃测定，已经有一些文献报道；使用了不同的电离模式（ESI或APCI），但以APCI负离子模式信号最强，而且以形成得电子的自由基分子离子峰为主（仅部分芳基化的2-硝基茈形成[M-H]<sup>-</sup>的准分子离子峰）；通过碰撞诱导解离（CID）而得到的二级质谱图中，最强的碎片峰通常是m/z=[M-30]<sup>-</sup>，另一个碎片则是m/z=46，为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>（硝基）离子。

本文也选用了APCI负离子模式测定硝基多环芳烃，结合高分辨质谱（QTOF）和三重四极杆的结果，优化得到合适的LC-MS/MS定量方法。五种硝基多环芳烃（包括氘代内标）的LC-TOF结果显示，单硝基取代的多环芳烃二级质谱非常典型，就是m/z=46的硝基离子和[M-NO]<sup>-</sup>（母离子中性丢失NO原子团的离子）；二取代的1,8-二硝基茈的碎片峰，除了NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、[M-NO]<sup>-</sup>还有[M-2(NO)]<sup>-</sup>和[M-NO-NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>碎片峰；高分辨质谱结果支持[M-30]<sup>-</sup>为中性丢失NO（[M-60]<sup>-</sup>为中性丢失2NO）。在此基础上，选择46和[M-30]作为MRM模式下的两个子离子，并优化其离子源和碰撞室参数。

采集河水样品，离心沉淀颗粒物后直接LC-MS/MS分析，检出限和回收率良好。

#### 液相条件：

液相：SCIEX ExionLC™ AC；

色谱柱：Kinetex® PFP, 2.6 μm, 3.0 × 100 mm；

流动相：A相为0.1%的甲酸水溶液，  
B相为0.1%的甲酸-甲醇溶液

流速：0.35 mL/min；

泵的最大压力设置：50 MPa；

柱温：40 °C；

进样量：10 μL；

进样器温度：15 °C；

梯度洗脱程序：

Time (min)	A相 (%)	B相 (%)
0.0	80	20
3.5	20	80
5.6	20	80
6.5	5	95
8.5	5	95
8.8	80	20
12.0	80	20

#### 质谱条件：

实验采用QTRAP® 4500系统，APCI负模式；

高分辨质谱以TripleTOF® 5600仪器采集

离子源参数如表：

Parameter	Setting
Curtain Gas (CUR)	35
Collision Gas	Medium
Needle Current	-3.0
Temperature (TEM)	550
Nebulizer Gas (GS1)	65

5种硝基多环芳烃及氘代内标的MRM参数列表

Q1	Q3	Dwell time/ms	ID	DP	CE
247	217.1	30	1-nitropyrene 1	-32	-22
247	46.1	30	1-nitropyrene 2	-32	-38
223	193	30	9-nitroanthracene 1	-25	-16
223	46	30	9-nitroanthracene 2	-25	-38
292	262	30	1,8-dinitropyrene 1	-40	-23
292	46	30	1,8-dinitropyrene 2	-40	-38
247	217	30	3-nitrofluoranthene 1	-30	-22
247	46	30	3-nitrofluoranthene 2	-30	-38
210	180	30	2-Nitrofluorene 1	-40	-20
210	46	30	2-Nitrofluorene 2	-40	-38
256	226	30	D9 1-nitropyrene 1	-32	-22
256	46	30	D9 1-nitropyrene 2	-32	-38
232	202	30	D9 9-nitroanthracene 1	-25	-16
232	46	30	D9 9-nitroanthracene 2	-25	-38

注：D9 1-nitropyrene和D9 9-nitroanthracene为相应的氘代内标

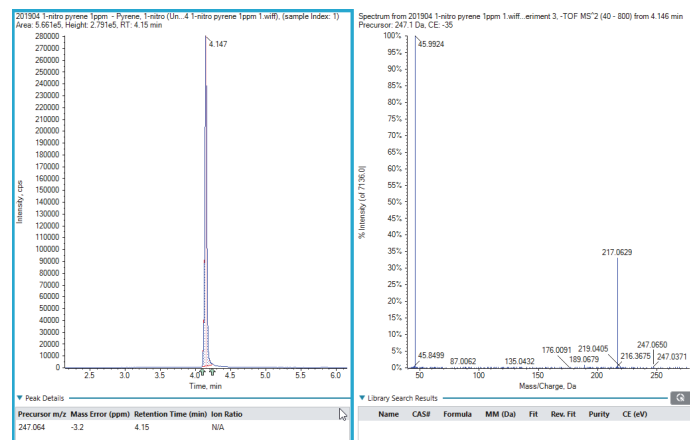
## 样品前处理：

采集河水样品，0.5 ng/mL和1.0 ng/mL两个水平加标，5000转/分离心10分钟除去颗粒物，取上清液做LC-MS/MS分析。

## 结果与讨论

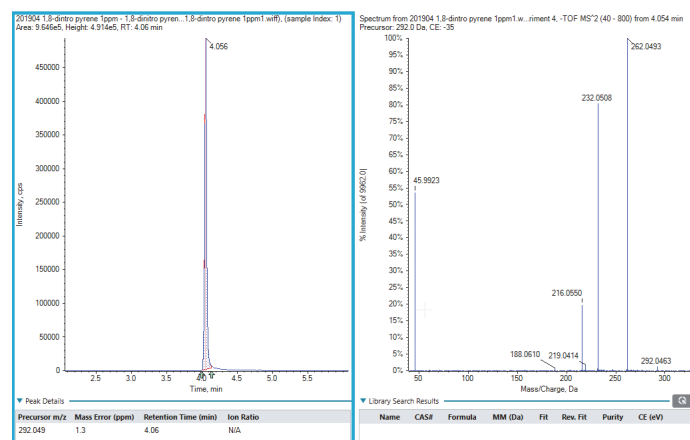
硝基多环芳烃类APCI电离及质谱裂解规律阐述

除了部分芳基化的2-硝基芴形成[M-H]<sup>-</sup>的准分子离子峰，其余硝基多环芳烃都形成[M]<sup>-</sup>的自由基分子离子；其典型的二级谱图（以1-硝基芴为例）如下：



二级谱图非常简单， $m/z=247.0650$ 为1-硝基芴的分子离子峰， $m/z=217.0629$ 为硝基芴减去一个NO基团的碎片峰， $m/z=45.9924$ 为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>离子的峰。

1,8-二硝基芴的二级谱图如下：

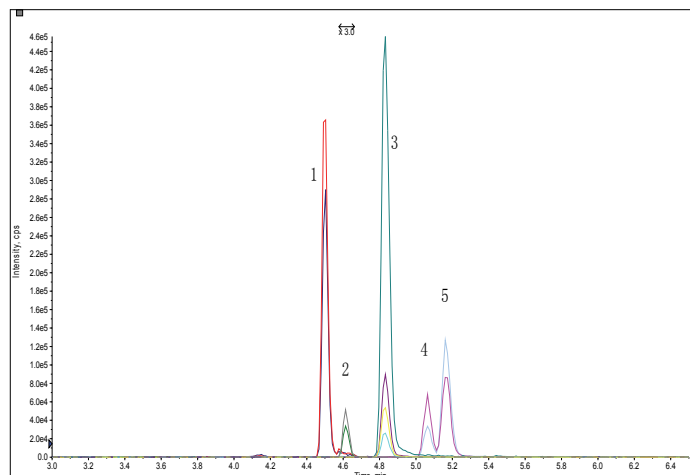


除了一取代硝基芴谱图中的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>离子和[M-NO]<sup>-</sup>离子， $m/z=232.0508$ 和 $216.0550$ 分别为[M-NO-NO]<sup>-</sup>离子和[M-NO-NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>离子。

采用高分辨质谱确证了所选择的MRM离子对的可靠性，可以用来指导优化其它硝基多环芳烃（包括可能的异构体）的液质方法；通过预估其它硝基多环芳烃的MRM参数，还可以进行无标的初步筛查。

下图为10 ng/mL硝基多环芳烃色谱图，按出峰时间依次为：

2-硝基芴，9-硝基蒽，1,8-二硝基芘，1-硝基芘和3-硝基荧蒽



标准曲线、回收率和重复性

硝基多环芳烃类在液质上的定量限（LOQ，来自七次平行数）在0.2~0.4 ng/mL之间，化合物线性数据如下：

名称	回收率 0.5 ng/mL	回收率 1.0 ng/mL	RSD% 0.5 ng/mL	RSD% 1.0 ng/mL	LOQ ng/mL
9-硝基蒽	80.3%	80.9%	9.0%	8.4%	0.36
3-硝基荧蒽	84.3%	85.5%	5.9%	6.1%	0.25
1-硝基芘	77.7%	83.4%	9.4%	5.4%	0.37
1,8-二硝基芘	66.1%	73.8%	4.6%	3.8%	0.15
2-硝基芴	84.0%	88.3%	5.7%	4.5%	0.24

回收率，相对标准偏差（七次平行）和定量限（LOQ）见下表

名称	英文名	分子式	CAS号	R
9-硝基蒽	9-nitro- Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	602-60-8	0.9997
3-硝基荧蒽	3-nitro Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	892-21-7	0.9999
1-硝基芘	1-nitro Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	5522-43-0	0.9999
1,8-二硝基芘	1,8-dinitro pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42397-65-9	0.9999
2-硝基芴	2-Nitrofluorene	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	607-57-8	0.9998

## 结论：

1. 本文建立了LC-MS/MS分析天然水体中硝基多环芳烃的方法，评估了方法性能（线性、重复性和检出限）。
2. 通过对硝基多环芳烃二级质谱裂解规律的解析，由此优选硝基多环芳烃对应的MRM离子对，不仅可以定量测定已有标准品的硝基多环芳烃，而且可以预估其它硝基多环芳烃的液质条件，进行无标的初步筛查。
3. 以上LC-MS/MS配合合适的前处理方法，也可以用于其它基质的硝基多环芳烃分析。

## 参考文献（reference）：

- 1 Tamika T. J. Williams and H. Perreault , "Selective detection of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by electrospray ionization mass spectrometry and constant neutral loss scanning" Rapid Commun. Mass Spectrom. 14, 1474-1481 (2000)
- 2 R.P. Barreto, F.C. Albuquerque, Annibal D. Pereira Netto, "Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry", Journal of Chromatography A, 1163 (2007) 219-227
- 3 Mahmoud Bataineh, Urte Lübcke-von Varel, Heiko Hayen, and Werner Bracka, "HPLC/APCI-FTICR-MS as a Tool for Identification of Partial Polar Mutagenic Compounds in Effect-Directed Analysis", J Am Soc Mass Spectrom 2010, 21, 1016-1027
- 4 Zoltán Nyiri, Márton Novák, Zsolt Bodai, Bálint Sámuel Szabó, Zsuzsanna Eke, Gyula Záray, Tamás Szigeti, "Determination of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated and oxygenated derivatives using gas chromatography - mass spectrometry and liquid chromatography - tandem mass spectrometry", J Chromatogr A. 2016 Nov 11;1472:88-98
- 5 Mahmoud Bataineh, Alya A. Arabi, Jibrán Iqbal, Fares M. Howari, and Werner Brack, "Method Development for Selective and Nontargeted Identification of Nitro Compounds in Diesel Particulate Matter", Energy Fuels, 2017, 31 (11), pp 11615-11626

- 6 María Guiñez , Cristian Bazan , Luis D. Martinez , Soledad Cerutti, "Determination of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by a liquid-liquid phase microextraction procedure based on the solidification of a floating organic drop followed by solvent assisted back-extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *Microchemical Journal* 139 (2018) 164-173
- 7 Christian Schauer · Reinhard Niessner · Ulrich Pöschl, "Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies", *Anal Bioanal Chem* (2004) 378 : 725-736
- 8 Crystal Cheely, Tracy Hefner etc. 卷烟主流烟气中硝基-多环芳香烃的分析, 第58届烟草科学研究会议论文集

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-10013-ZH-A



#### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址: 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

全国免费垂询电话: 800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心  
地址: 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

网址: [www.sciex.com.cn](http://www.sciex.com.cn)

广州分公司  
地址: 广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话: 020-8510 0200  
传真: 020-3876 0835

微博: @SCIEX