

LC-MS/MS法快速测定环境中黑索金和苦味酸爆破残留物

Rapid Determination of Detonation Residues of Black Sorghum and Picric Acid in the Environment by LC-MS/MS

刘青¹, 张强², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹
Liu Qing¹, Zhang Qiang², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

SCIEX Application Support Center, China¹
Geological Survey and Research Institute of Jiangxi Provincial²

Key words: 黑索金、苦味酸, 爆炸物

引言

近年来随着采矿业的发展, 炸药广泛用于采矿产业, 因此而造成的污染日益严重, 其中苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚)和黑索金环境污染较为严重, 硝胺类化合物进入血液后与血红蛋白作用, 使正常的二价铁氧化成三价铁, 形成高铁血红蛋白, 危害人体健康, 1988年美国环保署将其列为潜在致癌药物。黑索金对儿童具有神经毒性作用, 我国2002年6月1日开始实施的《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中, 将苦味酸作为集中式生活用水管控对象。目前针对苦味酸和黑索金的检测方法有化学发光检测, 搅拌棒吸附萃取和热脱附离子迁移光谱法, 荧光分析法, 高效液相色谱法, 气相色谱质谱法等, 液相色谱串联质谱用于这两类化合物的检测很少, 同时由于这两个化合物结构特殊, 通常使用离子交换和HILIC色谱柱方法较多, 方法稳定性较差。

本文基于SCIEX液相色谱-三重四级杆液质技术, 建立并验证了同时快速测定土壤、水质中苦味酸和黑索金的方法, 该方法的优势与特点如下:

1. 方法简单: 实验反相色谱柱, 相较于相关化合物常用的采用HILIC体系更简单;
2. 方法灵敏度高: 所有的化合物灵敏度均在fg级别, 满足环境检测标准的限量要求;
3. 方法推广性强: 经过多个基质的验证, 分别进行水质和土壤等;

1. 实验方法

1.1. 样品前处理

称取2.0 g新鲜土壤样品(水2.0 mL)至5mL具塞离心管中, 加入2 mL乙腈, 涡旋提取2 min, 摇匀, 以30000 r/min离心2 min, 取上清液过0.22 μm有机微孔滤膜, 供HPLC-MS/MS检测。

1.2. 液相条件

色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex C18 (100 × 2.1 mm, 2.6 μm);

流动相: A: 9mmol/L乙酸铵水溶液; B: 乙腈

流速: 0.3 mL/min;

柱温40°C;

梯度洗脱程序见表1:

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.0	95	5
2.0	50	50
5.0	5	95
7.0	5	95
7.1	95	5
9.0	95	5

1.3. 质谱条件

离子源：电喷雾离子源；
 离子扫描模式：负离子模式（ESI⁻）；
 扫描方式：多反应监测（MRM）模式；
 离子源温度：500℃； 气帘气：30 psi；
 离子化电压：-4500V； 碰撞气：8 psi；
 辅助加热器1（GS1）：50 psi；
 具体参数见表1。

表2. 质谱参数

母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	化合物名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
黑索金	284	62	-164	-33
	257	82	-164	-23
苦味酸	228	182	-110	-19
	228	198	-110	-18

2. 实验结果与讨论

2.1. 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件，由于化合物状态特殊，本方案比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相，有效的避开基质干扰，并能够很好的实验化合物进行分离，从而保障了定量的准确性。

2.2. 方法考察了重复性、线性等

实验分别按照前述前处理方法，选取土壤、水质空白基质添加1倍和5倍地定量限两个浓度，每个浓度重复6次，准确度在82.6-96.24%之间，相对标准偏差小于2.1%（n=6）（表3）。实验结果表明该方法具有较好的准确度以及良好的稳定性。基质加标曲线相关系数均大于 $r > 0.995$ （图2），表明线性良好。该实验方法完全满足标准定量检测的要求。

● XIC from 20230915-sj.wiff (sample15) - S6, +MRM (4transitions): TRI (228 / 182)
 ● XIC from 20230915-sj.wiff (sample 15) - S6, +MRM (4transitions): RDX (281 / 62)

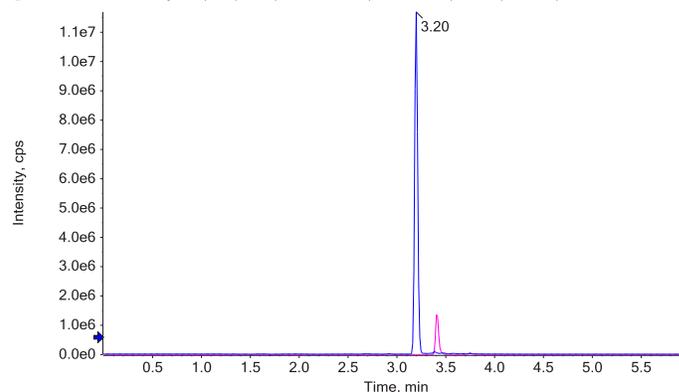


图1. 苦味酸和黑索总离子流图

● Calibration for RDX: $y = 5.47074e5 x + -5.57482e4$ ($r = 0.99989$, $r^2 = 0.99977$) (weighting: 1 / x)
 ● Calibration for TRI: $y = 4.33447e5 x + -17529.047...$ ($r = 0.99938$, $r^2 = 0.99875$) (weighting: 1 / x)

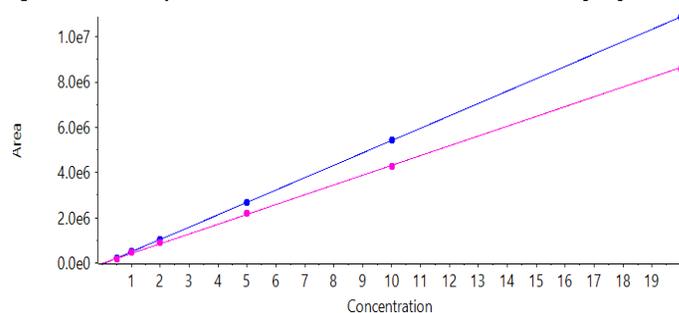


图2苦味酸和黑索金线性回归曲线

表3.回收率及重复性实验（n=6）

	化合物名称	添加浓度 (μg/kg; μg/L)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	苦味酸	0.2	82.60	2.50
	(土壤)	1	85.15	1.8
	苦味酸	0.2	94.3	1.50
	(水)	1	96.24	2.1
2	黑索金	0.2	85.30	1.9
	(土壤)	1	92.28	2.1
	黑索金	0.2	86.30	1.7
	(水)	1	86.27	2.1

3. 小结

本文建立了高效液相色谱-串联三重四极杆质谱快速定量分析环境中黑索金和苦味酸的检测方法。实验严格进行方法学验证，确保了实验结果的有效性，定量结果准确性，在土壤和水质中黑索金和苦味酸检测，对于爆炸土壤、水质环境检测分析检测具有重要的参考意义。

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。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT02-15823-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：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

官方微信：[SCIEX-China](#)