

液相色谱串联质谱法快速测定水中八种环烷酸的含量

Rapid Determination of Naphthenic Acids in Water by LC-MS/MS

郭琳琳, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Guo Linlin, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

关键词: 环烷酸; 水; 直接进样; 液相色谱串联质谱法

Keywords: Naphthenic Acids; Water; Direct injection; LC-MS/MS

环烷酸 (naphthenic acids, NAs) 主要是一类含一个或多个饱和和环结构的一元羧酸。环烷酸属于化学性质稳定、难挥发的有机物, 是石油的天然组分, 根据是有产地的不同, 其中所含环烷酸的组分成分亦有不同。环烷酸的毒性还与其化学结构有关, 其分子中所包含的饱和环越多, 毒性越小^[1]。环烷酸是一种对生物有毒的有机化合物, 具有极大的生态毒性, 对水生生物的危害尤为严重。环烷酸经常出现在受油砂开采影响地区的水中, 会随着油田采出水处理的排放蓄积到大自然中造成严重的生态污染。虽然排出的水可以储存在尾矿库中, 以防止环境污染, 但地下水泄漏和溢出仍然可能发生。环烷酸污染的水除了毒性大, 还有腐蚀性, 会损坏管道和炼油设备, 进一步增加环境污染的机会。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 附录a中规定环烷酸的标准限值为1.0 mg/L。

水或石油中的环烷酸的测试方法包括傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR)、液相色谱法 (LC)、气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)、点喷射离子化傅里叶变换回旋共振质谱 (ESI-FT-ICR MS) 等。采用傅里叶变换红外光谱法可以对环烷酸污染进行鉴别和量化, 但在量化方面存在一些问题。气相色谱-质谱 (GC-MS) 为环烷酸及其衍生物的测定提供了一种更稳定和灵敏的测量方法, 但是需要复杂的SPE萃取。液相色谱串联质谱法采用水样酸化后, 直接上机检测的方法, 简便易操作, 灵敏度和稳定性都得到了极大的提升。因此, 液相色谱串联质谱法测定水中的环烷酸, 具有重要的意义。

本实验的优势和特点:

1、快速高通量, 采用ESI负模式扫描, 一针7 min内完成水中八种环烷酸的准确定性和定量。

- 2、灵敏度高, 方法线性好。水中环戊基甲酸的线性范围为2.50-1000 µg/L, 环戊基乙酸/环己基甲酸的线性范围为1.00-400 µg/L, 其他五种环烷酸的线性范围为0.50-200 µg/L。八种环烷酸的r值均大于0.998。完全满足GB 5749-2022的限值要求, 并且远低于GB/T 5750.8中的最低检测质量浓度。
- 3、重现性好, 三个不同浓度下的多份质控样本的RSD在0.32%-1.76%范围内。
- 4、前处理方法简单, 水样经过酸化后直接上样, 快速易操作。

实验方法

1、样品前处理

水样经0.22 µm滤膜过滤, 按照水样体积比1:1000加入甲酸后直接测定^[2]。

2、液相方法

色谱柱: Phenomenex F5, 2.6µm, 3.0mm × 100mm

流动相: A: 水 B: 乙腈

进样量: 10 µL

梯度洗脱程序: 如表1所示

表1. 液相梯度设置

Time/min	A/%	B/%
0	60	40
3	60	40
4	5	95
5	5	95
5.1	60	40
7	60	40

3、质谱方法

扫描方式：MIM采集模式，负离子扫描

离子源：ESI源

离子源参数：

IS电压：-4500 V 源温度 TEM: 550°C

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 50 psi 辅助气 GS2: 55 psi

离子对参数如表2所示。

表2. 化合物离子对参数

Compound	Q1	Q3	Time(ms)	DP	CE
环戊基甲酸	112.97	112.97	100	-35	-17
环戊基乙酸/环己基甲酸	126.97	126.97	100	-35	-18
环戊基丙酸	141.09	141.09	100	-35	-18
环己基乙酸	140.97	140.97	100	-35	-18
环己基丙酸	155.03	155.03	100	-40	-20
环己基丁酸	169.1	169.1	100	-40	-22
环己基戊酸	183.1	183.1	100	-40	-23

结果与讨论

1、总离子流图如图2所示，环烷酸化合物得到良好的分离。

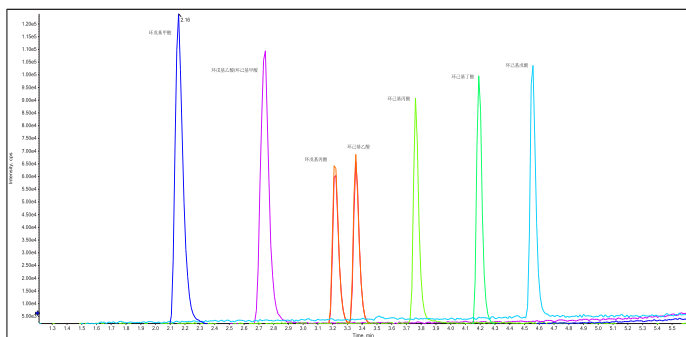


图1. 八种环烷酸的提取离子流图

2、水中环烷酸的线性范围

水中环烷酸的在浓度范围线性关系良好，保证了不同浓度样品的定量准确性。

表3. 水中环烷酸的线性范围

中文名	线性范围µg/L	相关系数r
环戊基甲酸	2.50-1000	0.99861
环戊基乙酸/环己基甲酸	1.00-400	0.99824
环戊基丙酸	0.50-200	0.99873
环己基乙酸	0.50-200	0.99863
环己基丙酸	0.50-200	0.99835
环己基丁酸	0.50-200	0.99892
环己基戊酸	0.50-200	0.9995

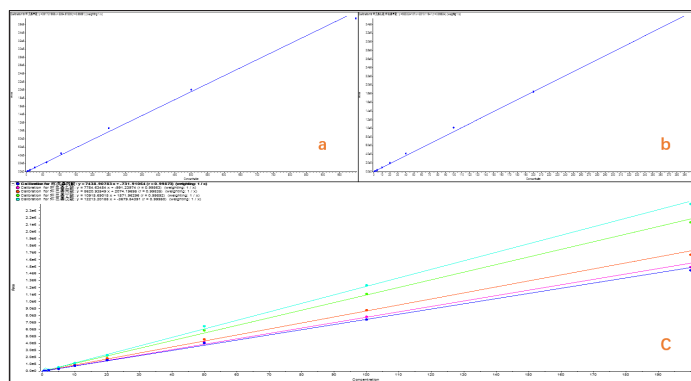


图2. 水中环烷酸的线性范围

3、方法定量下限:

水中环戊基甲酸的定量限为2.50 µg/L，环戊基乙酸/环己基甲酸的定量限为1.00 µg/L，其他五种环烷酸的定量限为0.50 µg/L。

4、方法重现性:

配置三个浓度的环烷酸自来水水质控样本，按照样本前处理进行操作，每个浓度批次重复三次，相对标准偏差RSD为0.32%-1.76%。

表 4. 本方法和GB/T5750.8中的最低检测质量浓度对比

化合物名称	最低检测质量浓度 (µg/L)	
	GB/T 5750.8	本方法
环戊基甲酸	6.9	2.5
环戊基乙酸/环己基甲酸	3.85	1
环戊基丙酸	1.82	0.5
环己基乙酸	1.9	0.5
环己基丙酸	1.68	0.5
环己基丁酸	1.89	0.5
环己基戊酸	1.81	0.5

实际样本的检测

测试自来水中环烷酸的含量，按照样品前处理过程操作，未检测出环烷酸。

总结

本文建立了快速检测水中的环烷酸方法；SCIEX的 Turbo V™ 离子源，离子源主动排废技术和极强的抗污染能力，保证了日常大批量样本检测的高灵敏度、稳定性和耐用性。SCIEX脉冲技术的检测器技术，不仅具有更好的负离子灵敏度且保证了质控样品和标准曲线在低浓度点的定量准确度和稳定性。

参考文献：

- [1] 蒋梦琪,黄远星,等.利用固相萃取和气相色谱-质谱联用法测定水中的环烷酸[J].广州化工:2014,40 (12):123-125.

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. 或在英国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14764-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：SCIEX-China