

在线富集固相萃取 - 超高效液相色谱串联质谱法测定地表水中对硝基苯酚

张再峰, 沈志群, 陆亮

(江苏省南通环境监测中心, 江苏 南通 226006)

摘要:建立了在线富集固相萃取 - 超高效液相色谱串联质谱法测定水中对硝基苯酚的方法。经过滤的水样用在线固相萃取系统富集后,以氨水 - 甲醇系统作为流动相进行梯度洗脱,通过超高效液相色谱串联质谱仪进行检测。方法的检出限为 3.52 ng/L,回收率为 91.6% ~ 108%,相对标准偏差为 5.5% ~ 9.5%。该方法可大大简化复杂的前处理过程,提高灵敏度及准确性,可用于大批量地表水中对硝基苯酚的测定。

关键词:超高效液相色谱串联质谱;在线固相萃取;对硝基苯酚

中图分类号:X832;O657.7⁺²

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)02-0031-03

Determination of p-Nitrophenol in Surface Water by Online Solid Phase Extraction Coupled with Ultra Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHANG Zai-feng, SHEN Zhi-qun, LU Liang

(Jiangsu Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: A method for the analysis of p-Nitrophenol in water was developed using online solid phase extraction (online-SPE) coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Filtered water samples were enriched by on-line solid phase extraction system, gradient eluted by aqueous ammonia-methanol, and then detected by tandem mass spectrometry. The detection limit, the recoveries and the relative standard deviations of the method were 3.52 ng/L, 91.6% ~ 108% and 5.5% ~ 9.5%, respectively. The method can greatly simplify the complex pretreatment process, improve the sensitivity and the accuracy, and is suitable for the analysis of p-Nitrophenol in large quantities of surface water.

Key word: UPLC-MS/MS; Online SPE; p-Nitrophenol

对硝基苯酚是一种重要的有机合成原料,主要用作农药、医药、染料等精细化学品的中间体,已被证实为环境内分泌干扰物之一^[1-3]。环境中对硝基苯酚污染主要来源于工农业生产、柴油车尾气颗粒物以及杀虫剂对硫磷和甲基对硫磷的代谢产物。在生产和使用过程中,对硝基苯酚随生活污水及工业废水进入环境水体会对动物、微生物、植物和人体健康产生巨大的危害,并可在食物链中富集^[4-7]。对硝基苯酚是美国环保署规定的环境优先控制污染物之一,饮用水中其质量浓度须 < 10 ng/L。1990 年,对硝基苯酚被列为我国优先控制的污染物^[8]。

目前,水中对硝基苯酚的分析方法有气相色谱法^[9]、气质联用法^[10]及液质联用法^[11],这些方法多采用液/液萃取法或离线固相萃取技术对水中的

目标物进行富集和净化,取样体积较大,且使用大量有机溶剂。此外,气质联用法测定对硝基苯酚前处理过程须进行衍生,分析步骤较繁琐且衍生试剂毒性较大。

在线固相萃取技术因其方便的操作及高效的富集能力近年来在环境水体检测中有了较多的应用。该方法仅需少量水样,经过在线固相萃取设备富集及净化后,再经超高效液相色谱串联质谱完成分离、定量,水样富集倍数可达 500 ~ 1 500 倍,可在 15 min 内完成对硝基苯酚的定性定量分析,从而实现样品准确快速的检测。

收稿日期:2018-10-08;修订日期:2018-11-02

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1708)

作者简介:张再峰(1970—),男,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters Xevo TQ-S micro 型超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪(美国 Waters 公司),全自动在线固相萃取系统(含 CTC 多功能自动进样器、1 个四元溶剂管理器、1 个二元溶剂管理器、2 根循环使用的 HLB 在线固相萃取柱,美国 Waters 公司)。

氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);甲酸(HCOOH) (分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);甲醇(CH_3OH) (农残级,美国 TEDIA 公司);超纯水($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 美国 Millipore 公司);甲醇中对硝基苯酚标准溶液(1000 mg/L , 环境保护部标准样品研究所)。

1.2 在线固相萃取流动相及洗脱程序

流动相 B:0.5% 甲酸水溶液;流动相 C:甲醇。在线固相萃取流量梯度程序(QSM)见表 1。

表 1 在线固相萃取流量梯度程序(QSM)

时间/ min	流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	流动相占比/%		功能
		B	C	
0	2.000	100.0	0.0	干扰物清洗
0.50	2.000	100.0	0.0	
3.80	0.010	100.0	0.0	将流路转换至液相色谱系统
4.10	2.000	0.0	100.0	清洗固相萃取柱
7.00	2.000	100.0	0.0	活化固相萃取柱
60.00	0.000	100.0	0.0	

1.3 液相色谱及质谱条件

1.3.1 液相色谱条件

流动相 A_2 :0.5% 氨水水溶液;流动相 B_2 :甲醇;色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C8 Column ($1.7 \mu\text{m} \times 2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 超高效液相色谱柱;柱温: 40°C ;进样体积: 5 mL 。液相色谱流动相梯度洗脱程序(BSM)见表 2。

表 2 液相色谱流动相梯度洗脱程序(BSM)

时间/min	流量/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	流动相占比/%	
		A_2	B_2
0	0.400	95.0	5.0
3.80	0.010	95.0	5.0
4.10	0.400	95.0	5.0
7.00	0.400	5.0	95.0
9.00	0.400	5.0	95.0
9.50	0.400	95.0	5.0

1.3.2 质谱条件

电喷雾电离(ESI)源;负离子模式;毛细管电压: -3.5 kV ;离子源温度: 200°C ;脱溶剂气: 650 L/h ;锥孔气: 50 L/h ;雾化温度: 350°C ;柱温: 40°C ;采用多离子反应监测方式(MRM)。对硝基苯酚的多离子反应监测条件见表 3。

表 3 对硝基苯酚的多离子反应监测条件

化学物质 登录号	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔 电压/V	碰撞 电压/V
100-02-7	137.9	107.9 ^① , 91.9	-6	-16 ^① , -26

①定量离子对。

1.4 样品制备

用针式过滤器取水样经 $0.22 \mu\text{m}$ 混合纤维素酯微孔滤膜过滤后转移至 23 mL 样品瓶,置于 CTC 自动进样盘中待进样。

2 结果与讨论

2.1 在线固相萃取柱的选择

比较 XBridge C8 (XBridge C8 Direct Connect HP, $10 \mu\text{m} \times 2.1 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) 和 Waters HLB (Waters HLB Direct Connect HP, $20 \mu\text{m} \times 2.1 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) 2 种在线固相萃取柱。由于对硝基苯酚的亲水性比较强,HLB 柱为亲水亲脂型聚合物,适合亲水性化合物的保留,而采用 XBridge C8 柱萃取时对硝基苯酚的萃取效率低于 50%,故采用 HLB 柱分析。

2.2 淋洗及洗脱条件的选择

由于对硝基苯酚亲水性较强,在甲醇中溶解度较好,采用 0.5% 的甲酸水溶液在酸性条件下对固相萃取柱进行 2 次淋洗,将固相萃取柱上保留较弱的杂质淋洗下来,同时保留酸性的对硝基苯酚,在线固相萃取及洗脱效率可达 80%。在这种淋洗及洗脱条件下,可以得到杂质较少、峰型较好的谱图(图 1)。

2.3 标准曲线及检出限

配置质量浓度为 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100 和 150 ng/L 的系列对硝基苯酚标准溶液,以对硝基苯酚化合物的质量浓度对峰面积进行线性回归,得到标准曲线,线性方程为 $y = 108.21x + 56.503$ 。在该线性范围内的相关系数为 0.998 5。

方法检出限采用《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)中的空白试验未检

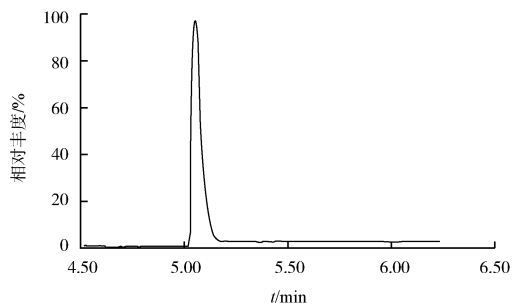


图 1 对硝基苯酚的总离子流图

出目标组分的检出限测定方法,配置 10.0 ng/L 水样作为对硝基苯酚的检出限测定浓度,重复测定 7 次水样。对硝基苯酚的检出限为 3.52 ng/L,方法灵敏度较高,可对水体中低浓度的对硝基苯酚进行定性定量分析。

2.4 同分异构体干扰

为了排除同分异构体的干扰,在水样中加入对硝基苯酚、间硝基苯酚及邻硝基苯酚,上机进行富集、检测,图 2 为总离子流图,由图 2 可见,同分异构体并不会干扰对硝基苯酚的测定。

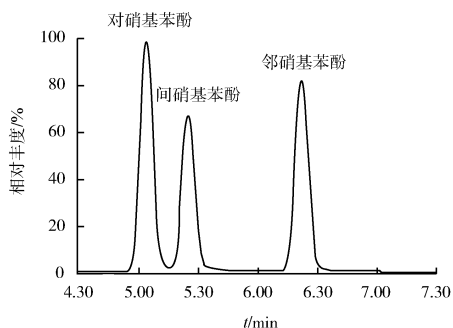


图 2 对硝基苯酚、间硝基苯酚和邻硝基苯酚的总离子流图

2.5 实际水样测定

为检验本方法的适用性,对南通地区 4 个实际地表水水样(1#—4#)中对硝基苯酚的质量浓度进行 6 次平行测定,并对样品进行 6 次平行加标回收测定,加标质量浓度均为 15.0 ng/L(表 4)。由表 4

表 4 实际样品中对硝基苯酚的测定结果 (n=6)

样品	$\bar{\rho}$ (加标前)/ (ng · L ⁻¹)	平均加标 回收率/%	相对标准 偏差/%
1#	9.95	108	5.5
2#	7.29	101	8.7
3#	9.94	91.6	8.6
4#	9.00	98.3	9.5

可见,平均加标回收率为 91.6% ~ 108%,相对标准偏差为 5.5% ~ 9.5%,结果较满意。可见,该方法适用于地表水中对硝基苯酚的测定。

3 结语

实验建立了在线富集固相萃取 - 超高效液相色谱串联质谱法测定地表水中对硝基苯酚的测定方法。经过滤的水样再经在线固相萃取系统富集,用流动相进行梯度洗脱并通过质谱检测器进行检测。实验结果表明,该方法简便、快捷,无须进行复杂的前处理,且方法灵敏度高、准确性好,适用于大批量地表水中对硝基苯酚的测定。

[参考文献]

- [1] BHUSHAN B, CHAUHAN A, SAMANTA S K, et al. Kinetics of biodegradation of p-Nitrophenol by different bacteria [J]. Biochemical & Biophysical Research Communications, 2000, 274 (3): 626 - 630.
- [2] SUJA E, NANCHARAIH Y V, VENUGOPALAN V P. p-Nitrophenol biodegradation by aerobic microbial granules [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2012, 167 (6): 1569 - 1577.
- [3] OTURAN M A, PEIROTEN J, CHARTRIN P, et al. Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method [J]. Environmental Science Technology, 2000, 34 (16): 3474 - 3479.
- [4] ISOBE T, NISHIYAMA H, NAKASHIMA A, et al. Distribution and behaviour of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenolmonoethoxylate in Tokyo metropolitan area; their association with aquatic particles and sedimentary distributions [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (6): 1041 - 1049.
- [5] 宋瀚文, 王东红, 徐雄, 等. 我国 24 个典型饮用水源地中 14 种酚类化合物浓度分布特征 [J]. 环境科学学报, 2014, 34 (2): 355 - 362.
- [6] 刘丹, 刘济宁, 吴晟旻, 等. 太湖水体中对硝基苯酚的分布特征及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2017, 37 (2): 761 - 767.
- [7] 王志强, 张依章, 张远, 等. 太湖流域宜溧河酚类内分泌干扰物的空间分布及风险评估 [J]. 环境科学研究, 2012 (12): 1351 - 1358.
- [8] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单 [J]. 中国环境监测, 1990, 6 (4): 1 - 3.
- [9] 环境保护部. 水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法: HJ 676—2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [10] 环境保护部. 水质 酚类化合物的测定 气相色谱 - 质谱法: HJ 744—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [11] 彭华, 赵新娜, 王晶晶, 等. 固相萃取 - 液相色谱/质谱法测定水中硝基苯酚类化合物 [J]. 环境监控与预警, 2017, 9 (3): 31 - 34.