

全新一代三重四极杆液质联用仪TSQ Fortis测定水中硝基酚类污染物

潘峰云 郭藤 徐牛生, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 北京 100000

关键词

TSQ Fortis 硝基酚类污染物 水质 国家环境保护标准

摘要

本文针对生态环境部标准HJ1049-2019, 在赛默飞全新一代三重四极杆液质联用TSQ Fortis平台建立了水中4-硝基酚, 2,4-二硝基酚, 2,6-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚污染物的检测方法。TSQ Fortis采用ESI源负离子模式SRM扫描方式检测。色谱条件C18柱(Thermo Scientific™ Hypersil GOLD™ 100x2.1mm, 1.9μ), 流动相甲醇和0.01%乙酸水溶液, 流速0.3 mL/min, 柱温35°C。本方法中四种硝基酚污染物定量限优于标准的检测要求, 重现性和线性关系良好, 专属性强, 适用于水中硝基酚类污染物的检测。

1.引言

硝基酚是一类重要且常用的化工原料, 作为原材料或中间体被广泛应用于炸药, 医药, 杀虫剂, 染料, 木材防腐剂和橡胶等生产中。硝基酚在生产和使用过程中, 会随工业废水的排放对环境造成污染, 使地表水等极易受到污染。硝基酚对人和哺乳动物都有毒性, 在生物体内易被酶转化为亚硝基和羟胺基衍生物, 这些衍生物可生成正铁血蛋白或亚硝基胺, 前者能与氧结合, 后者是致癌物^[1]。

2019年11月, 生态环境部发布水质4种硝基酚类化合物的测定液相色谱-三重四极杆质谱法^[2], 标准于2020年4月实施。本文建立了基于Thermo Scientific™ TSQ Fortis™三重四极杆串联质谱仪, 针对4种硝基酚(4-硝基酚, 2,4-二硝基酚, 2,6-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚)污染物的检测方法。本方法专属性强、稳定性好, 可以满足生态环境部的检测要求, 为水质中分析此类化合物提供有效的检测方法。

2.实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Scientific™ Vanquish™超高效液相色谱仪

Thermo Scientific™ TSQ Fortis™三重四极杆质谱仪

2.1.2 甲醇(质谱纯, 美国Thermo Fisher公司); 水(质谱纯, 美国Thermo Fisher公司); 乙酸(HPLC纯, 美国Thermo Fisher公司)

2.2 化合物信息及溶液配制

2.2.1 4种硝基酚化合物信息(表1)

化合物名称	英文名称	CAS编号	分子式	分子量
4-硝基酚	4-nitrophenol	100-02-7	C ₆ H ₅ NO ₂	139
2,4-二硝基酚	2,4-dinitrophenol	51-28-5	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	184
2,6-二硝基酚	2,6-dinitrophenol	573-56-8	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	184
2,4,6-三硝基酚	2,4,6-trinitrophenol	88-89-1	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	229

2.2.2 标准品

4种硝基酚混标溶液, 浓度1mg/mL (AccuStandard), 溶剂甲醇内标2,4-dinitrophenol-d3浓度100μg/mL(First Standard), 溶剂甲醇

2.2.3 储备液: 精确吸取相应标准品溶液, 用甲醇稀释配置成10μg/ml的储备液。

2.2.4 标准曲线各溶液: 以水作为溶剂, 稀释成系列标准曲线 0.2–200ng/mL, 各浓度的标准品溶液中加入10μL内标溶液(200ng/mL)。

2.3 色谱条件:

色谱柱: Thermo Scientific™ Hypersil GOLD™ (C18, 1.9μ, 100 x 2.1mm);

柱温: 35°C;

进样量: 10 μL;

流动相: A为2%甲醇水溶液(含0.01%乙酸), B为甲醇, 梯度洗脱程序见下面表2

表2 梯度洗脱程序

时间	A%	B%	流速mL/min
0.0	95	5	0.3
6	40	60	0.3
7	5	95	0.3
8	5	95	0.3
8.1	95	5	0.3
10	95	5	0.3

2.4 质谱条件:

可加热电喷雾电离源 (HESI), 负离子扫描模式; 扫描方式: SRM; 喷雾电压(-): 3200V; 离子传输管温度: 300°C; 鞘气压力40arb; 辅助气压力3arb; 离子源温度: 360°C; 碰撞气压力: 2 mTorr; 选择反应监测离子对信息见表3。

表3 4种硝基酚类物质质谱采集参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	Tube Lens (V)
4-硝基酚	138	46.05	30.27	83
	138	92*	22.31	83
2,4-二硝基酚	182.91	64.05	30	82
	182.91	79*	25	82
2,6-二硝基酚	182.91	109.05*	24.08	82
	182.91	123.05	16.71	82
2,4,6-三硝基酚	227.91	182*	17.47	79
	227.91	198	15.19	79
2,4-二硝基酚-d3 (内标)	185.95	112.13*	24.59	83
	185.95	126.13	17.53	83

标* 的子离子为定量离子

3. 实验结果与讨论

3.1 色谱图

采用上述仪器方法, 此4种硝基酚类化合物获得了良好的色谱

峰。2,4-二硝基酚和2,6-二硝基酚为同分异构体, 进行了基线分离, 可以分别准确测定。图1是4种硝基酚类化合物 (10ng/mL) 和内标的色谱图。

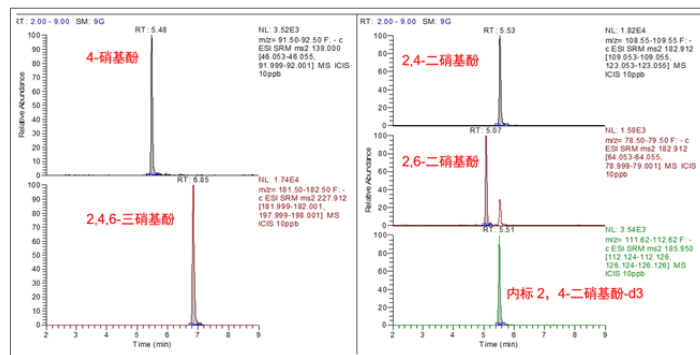


图1 4种硝基酚类化合物和内标色谱图

3.2 线性范围

采用上述仪器方法, 对4种硝基酚类化合物进行线性范围测试, 线性相关系数 r^2 均大于0.99, 线性关系良好。4种硝基酚类化合物线性范围、线性相关系数、LOQ、LOD结果见表4, 化合物标准曲线图见图2。

表4 4种硝基化合物的标曲范围、相关系数、LOQ、LOD

Compound Name	标曲范围 ng/mL	相关系数 (r^2)	LOQ ng/mL	LOD ng/mL	LOQ 标准要求	LOD 标准要求
4-硝基酚	1-100	0.9999	1.0	0.2	1.6	0.4
2,6-二硝基酚	1-100	0.9997	1.0	0.2	2.4	0.6
2,4-二硝基酚	0.2-100	0.9990	0.2	0.05	1.6	0.4
2,4,6-三硝基酚	0.2-100	0.9996	0.2	0.05	2.0	0.5

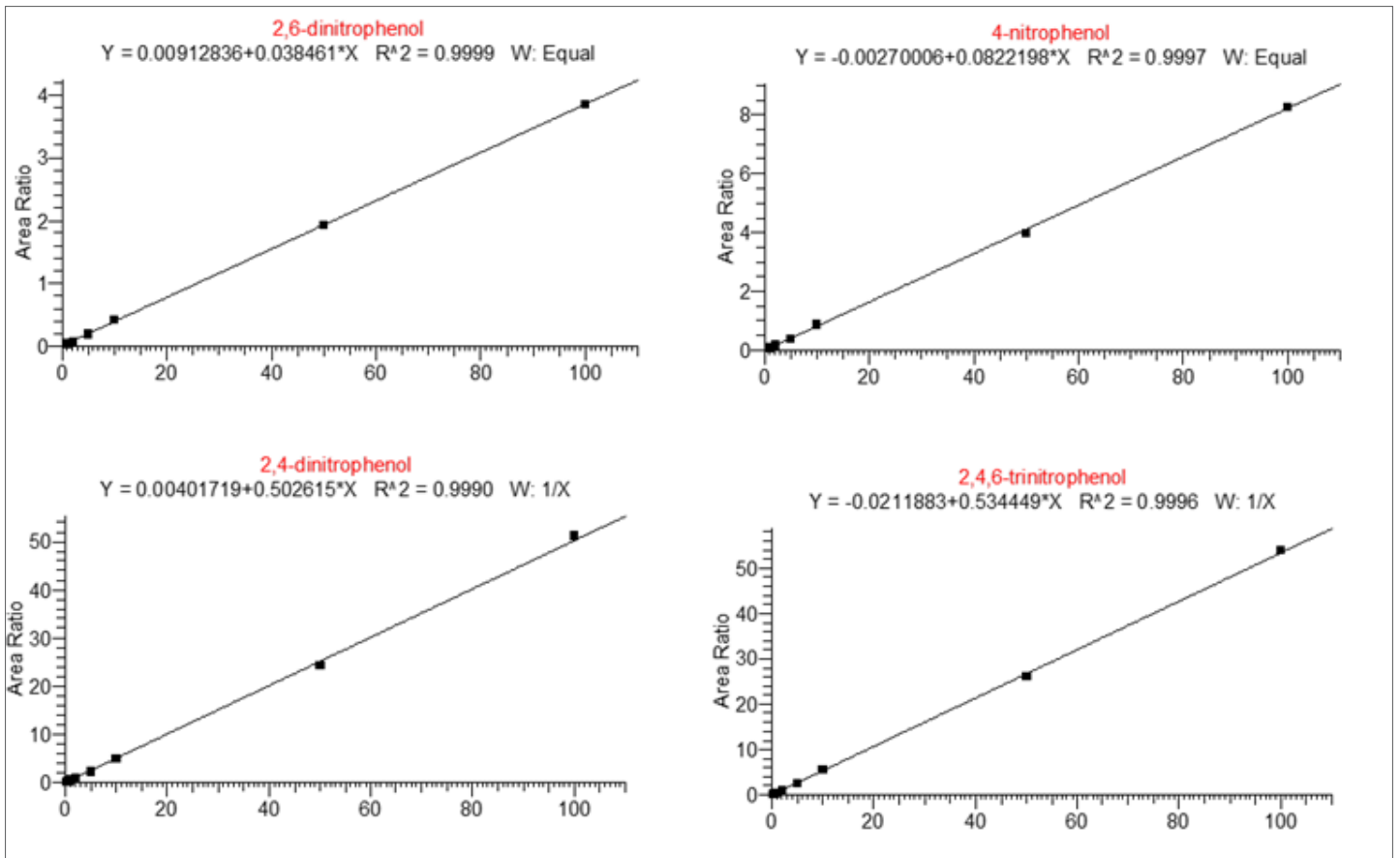


图2 4个硝基酚化合物标准曲线

3.2 样品测试及重现性

分别测定地表水（北京潮白河水，取样时间2020-3-29）和地下水样品，地下水中未测到此4种硝基酚化合物。地表水中测得2,4-二硝基酚含量0.28ppb, 如图3所示

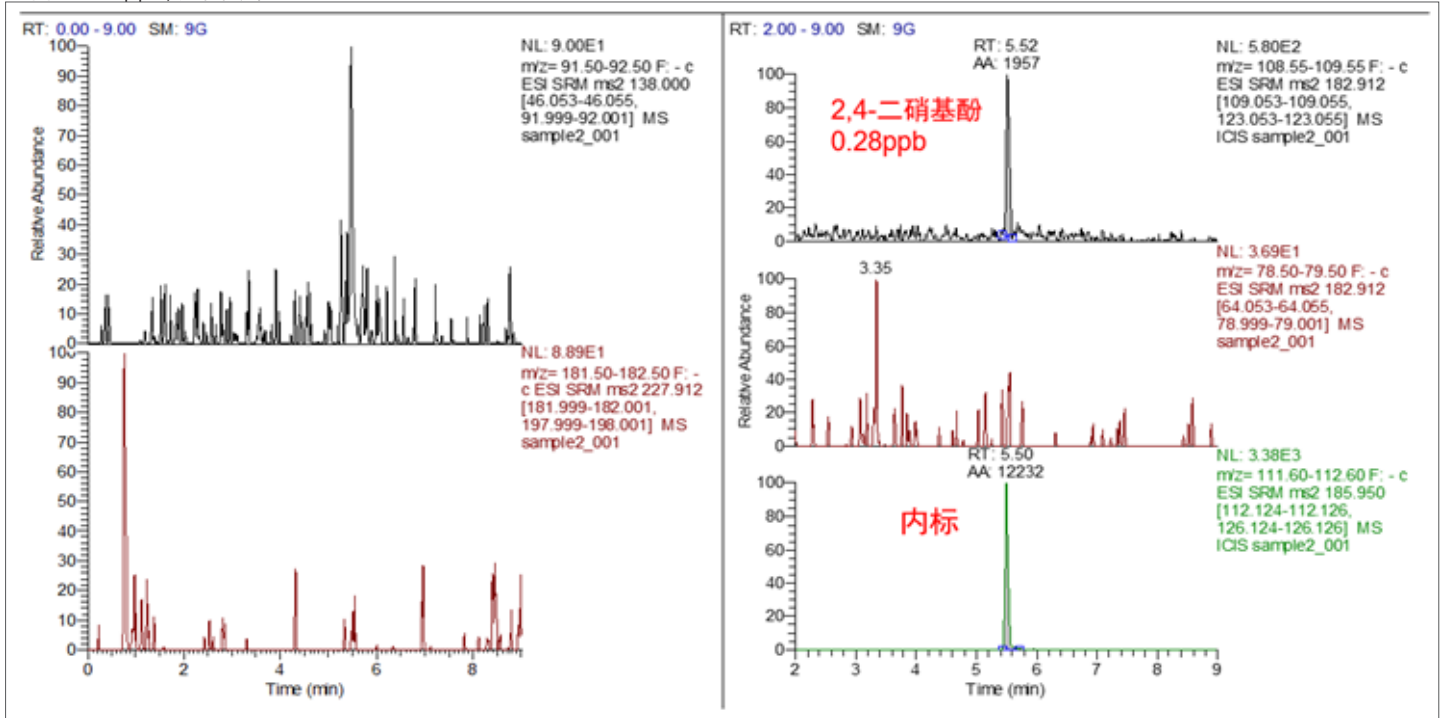


图3. 地表水样品（北京潮白河水样品取样时间2020-3-29）谱图

标准品2ppb,10ppb,50ppb浓度，地下水分别加标2ppb,10ppb和50ppb浓度分别进行测试，有良好的重现性，具体重现性结果如下表5。

表5 4种化合物标准溶液和地下水加标的重现性

Compound name	标准品 ng/ml	RSD% (n=6)	地下水加标 ng/ml	RSD% (n=6)
4-硝基酚	2	4.24	2	3.19
	10	3.22	10	3.42
	50	2.75	50	1.83
2,6-二硝基酚	2	3.98	2	3.58
	10	3.77	10	3.32
	50	2.15	50	0.76
2,4-二硝基酚	2	3.92	2	2.09
	10	3.57	10	2.45
	50	1.44	5	1.34
2,4,6-三硝基酚	2	3.49	2	3.23
	10	3.20	10	0.98
	50	2.27	50	2.09

4. 总结

本文建立了三重四极杆液质联用仪 (TSQ Fortis) 分析水中硝基酚类化合物的检测方法。由实验结果可以看出，基于Thermo Scientific™ TSQ Fortis™建立的检测方法不仅具有优异的灵敏度和线性范围，同时具备良好的重现性，符合生态环境部标准。本方法可用于水质中硝基酚类物质的分析检测。

5. 参考文献

- [1]. 废水中硝基酚类化合物生物降解的研究进展环境工程学报 2007, Vol 1.No.7
- [1]. HJ 1049-2019 水质4种硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法.



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com