

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定生活饮用水中氯酚类物质

LCMSMS-169

摘要：本文建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法。本方法无需衍生和复杂的前处理，操作简便。3 种氯酚类物质线性关系良好，相关系数大于 0.999；仪器精密度良好，3 个不同浓度标准溶液重复进样 6 次，保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04 ~ 0.14 % 和 0.67 ~ 3.39 % 之间。对实验室自来水样品加标，三个浓度的加标回收率在 80.0 %~110 % 之间。

关键词：氯酚生活饮用水超高效液相色谱仪三重四极杆质谱仪

氯酚类物质 (Chlorophenols) 是氯代苯酚类化合物的总称，该类物质广泛存在于水环境中，并具有持续性，可通过生物链积累作用对人体构成危害。主要来源是杀虫剂、消毒剂、防腐剂、废弃物浸出液和含氯酸及有机磷农药的降解产物。其中 2,4- 二氯酚、2,4,6- 三氯酚和五氯酚毒性较强，污染面广，难以降解，是我国国家环保总局优先控制污染物。我国《生活饮用水标准 GB 5749-2006》中规定 2,4,6- 三氯酚和五氯酚限值分别是 0.2 mg/L 和 0.009 mg/L。我国《地表水环境质量标准 GB 3838-2002》中规定集中式生活饮用水地表水源地水

中 2,4- 二氯酚、2,4,6- 三氯酚和五氯酚的限值分别是 0.093 mg/L、0.2 mg/L 和 0.009 mg/L。

目前氯酚类物质分析方法多采用《生活饮用水卫生规范》中规定的电子捕获检测器 - 毛细管气相色谱法，需要衍生，操作繁琐费时。

本文建立了超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法，生活饮用水及水源地地表水滤过后即可上机分析，无需衍生，操作简单。供相关检测人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. × 50 mm L., 1.6 μm

流动相 A：1mM 乙酸铵水溶液

流速：0.4 mL/min

进样体积：10 μL

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10 %

流动相 B：甲醇

梯度时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.70	Pumps	Pump B Conc.	90
2.00	Pumps	Pump B Conc.	90
2.01	Pumps	Pump B Conc.	10
6.00	Controller	Stop	

质谱条件
 分析仪器: LCMS-8040
 离子源: ESI, 负离子扫描
 离子源接口电压: -3.5 kV
 雾化气: 氮气 3 L/min
 干燥气: 氮气 18 L/min
 碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 200℃
 加热模块温度: 400℃
 扫描模式: 多反应监测 (MRM)
 驻留时间: 20 ms
 喷雾针位置: 0 mm
 MRM 参数: 见表

表 2 MRM 参数

编号	中文名称	英文名称	缩写	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE (V)	Q3 Pre Bais(V)
1	2,4-二氯酚	2,4-dichlorophenol	DCP	120-83-2	160.9	125.0*	10.0	17.0	20.0
						35.2	10.0	26.0	30.0
2	2,4,6-三氯酚	2,4-trichlorophenol	TCP	88-06-2	194.9	35.2*	21.0	35.0	30.0
						159.0	21.0	20.0	27.0
3	五氯酚	pentachlorophenol	PCP	87-86-5	264.9	35.2*	17.0	30.0	29.0
						37.1	17.0	26.0	30.0

*表示定量离子

1.3 样品前处理方法

取生活饮用水或水源地地表水, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 上机分析。

结果讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

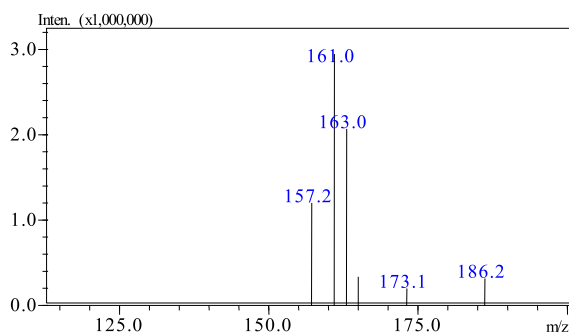


图1 DCP 的一级质谱图

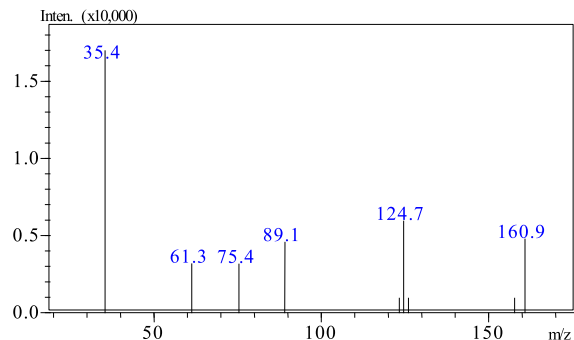


图2 DCP 的产物离子扫描质谱图(CE: 35V)

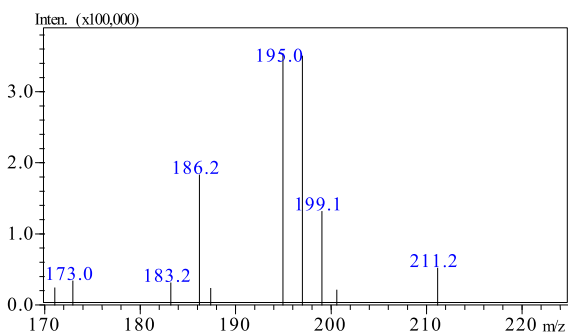


图3 TCP 的一级质谱图

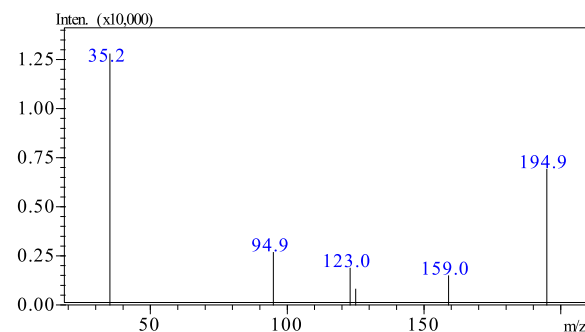


图4 TCP 的产物离子扫描质谱图(CE: 35V)

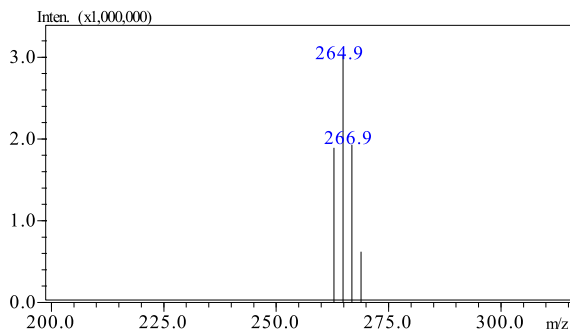


图5 PCP 的一级质谱图

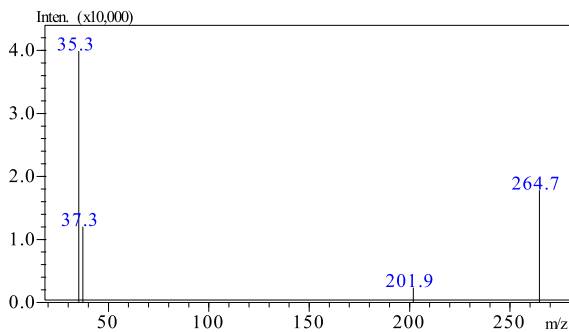


图6 PCP 的产物离子扫描质谱图(CE:46V)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

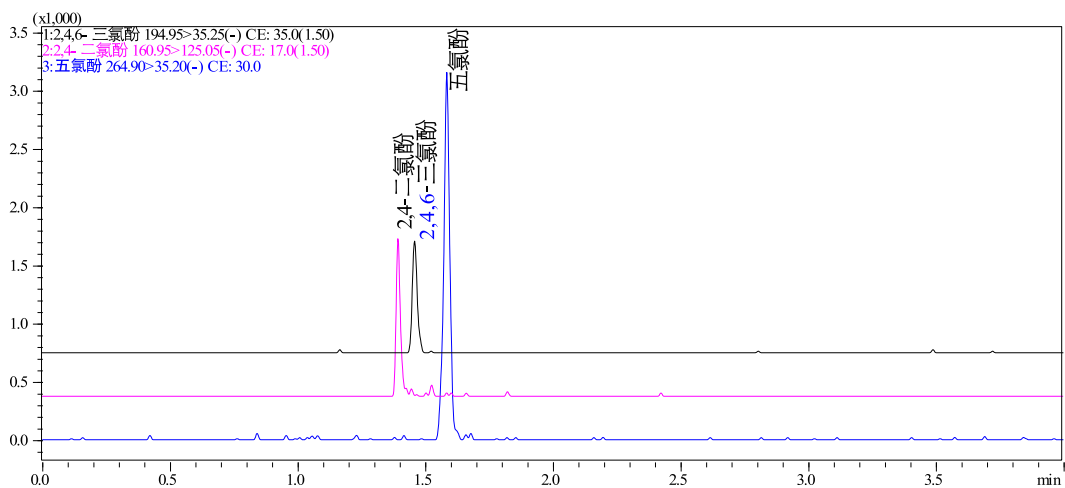


图7 标准品 MRM 色谱图 (2 μg/L)

2.3 线性关系

用超纯水配制 9 个不同浓度的标准溶液，浓度分别为 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 和 500 μg/L，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制作外标标准曲线，见图 8~ 图 10。在检测浓度范围内线性关系良好。线性方程、相关系数及由软件计算得到的检出限和定量限见表 3。

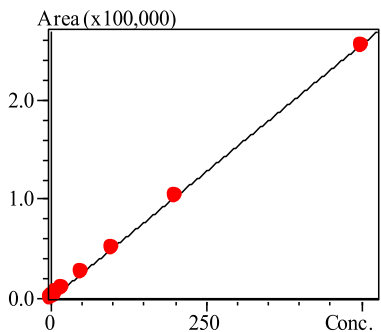


图 8 DCP 标准曲线

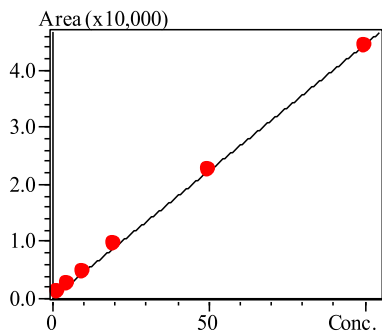


图 9 TCP 标准曲线

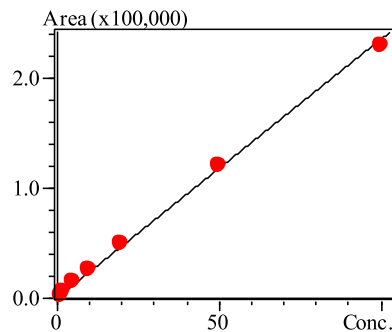


图 10 PCP 标准曲线

表3 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)	准确度 (%)
1	DCP	$Y = (511.4)X + (119.9)$	1~500	0.9999	0.04	0.13	93.5~105
2	TCP	$Y = (442.2)X + (236.6)$	2~100	0.9997	0.10	0.30	90.8~107
3	PCP	$Y = (2355.6)X + (714.7)$	1~100	0.9991	0.04	0.13	84.1~115

2.4 精密度实验

配制如表 4 所示三个浓度的混合标准溶液，平行测试 6 次。3 种目标化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04 ~ 0.14 % 和 0.67 ~ 3.39 % 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	名称	RSD% (2 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (10 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	DCP	0.05	2.85	0.13	2.09	0.06	3.28
2	TCP	0.10	3.39	0.14	2.98	0.07	2.38
3	PCP	0.05	3.32	0.13	1.09	0.04	0.67

2.5 回收率实验

将所建立的分析方法用于实际样品分析，检测实验室自来水，未检测到 DCP、TCP 和 PCP。样品的 MRM 色谱图见图 11。在滤过后的实验室自来水中加标，加标浓度见表 5。加标样品 MRM 色谱图如图 12~ 图 14，加标回收率在 80.0 %~110 % 之间。

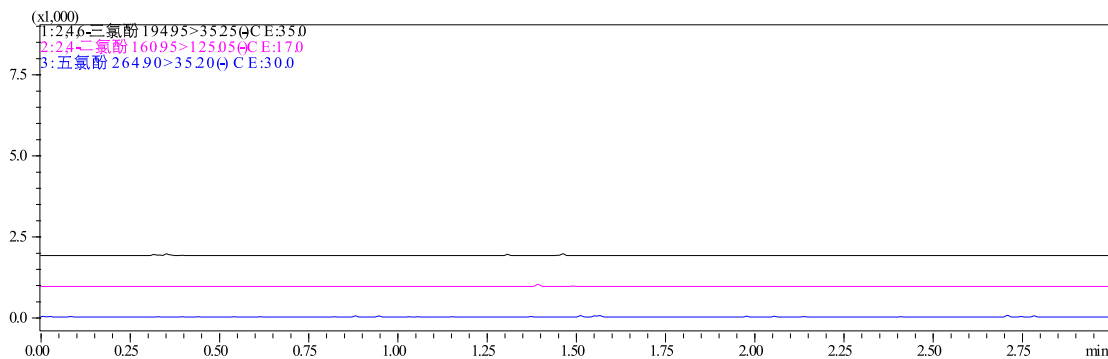


图 11 实验室自来水样品的 MRM 色谱图

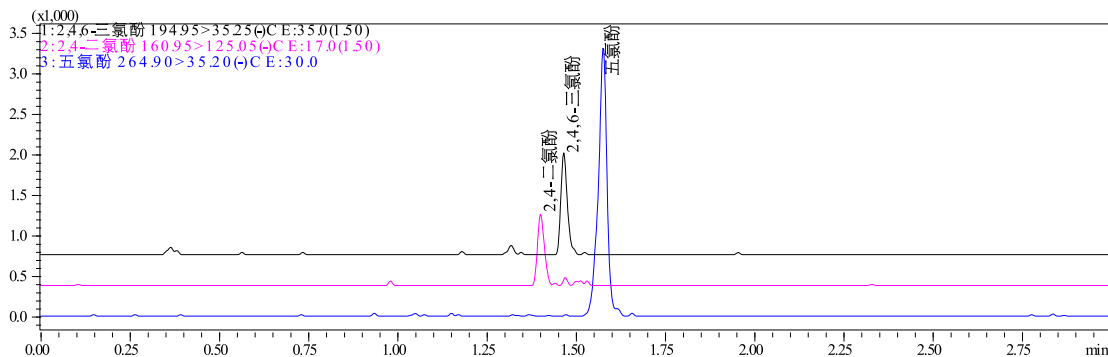


图 12 实验室自来水加标样品 MRM 色谱图 (2 $\mu\text{g/L}$)

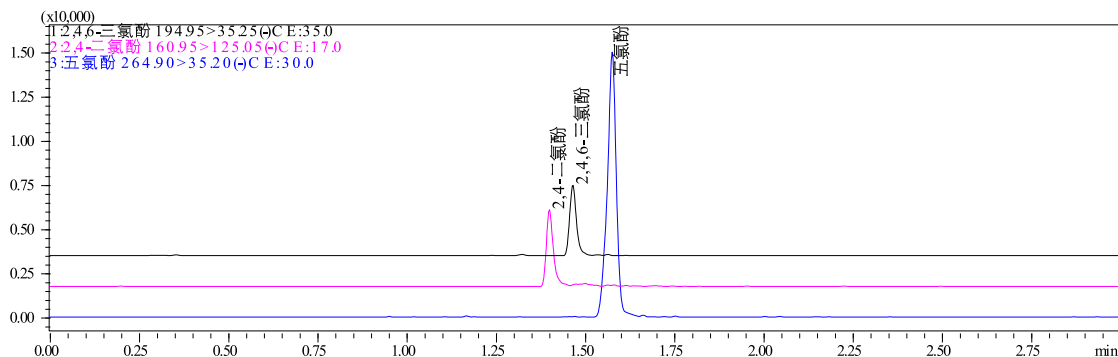


图13 实验室自来水加标样品 MRM 色谱图 (10 µg/L)

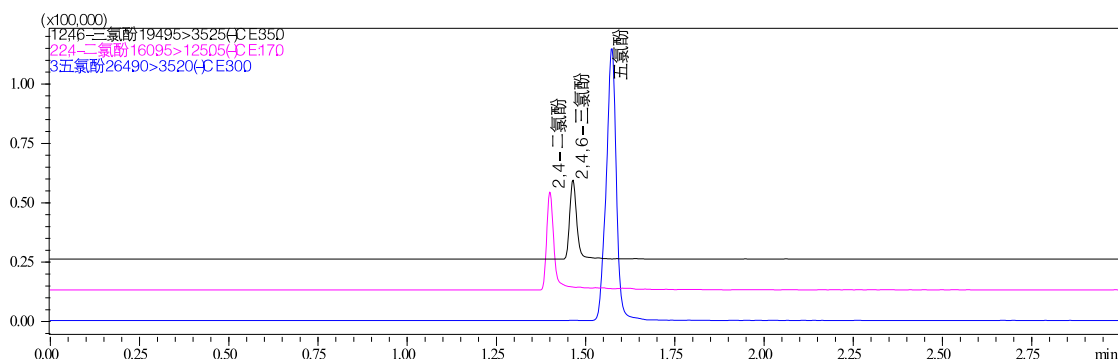


图14 实验室自来水加标样品 MRM 色谱图 (100 µg/L)

表5 实验室自来水样品分析和加标回收率结果

名称	样品浓度	加标浓度 (µg/L)	实测浓度 (µg/L)	回收率 (%)
DCP	未检出	2	1.60	80.0
		10	9.84	98.4
		100	110	110
TCP	未检出	2	1.88	94.0
		10	9.98	99.8
		100	104	104
PCP	未检出	2	1.91	95.5
		10	10.7	107
		100	94.4	94.4

结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法。3 种氯酚类物质线性关系良好，相关系数大于 0.999；仪器精密度良好，3 个不同浓度标准溶液重复进样 6 次，保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04 ~ 0.14 % 和 0.67 ~ 3.39 % 之间。对实验室自来水样品加标，三个浓度的加标回收率在 80.0 %~110 % 之间。该方法无需衍生和复杂的前处理，操作简便，可满足生活饮用水中氯酚类物质的检测。