

全谱二维液相色谱-质谱联用快速筛查水中501个新污染物

LCMSMS-919

摘要： 本文利用岛津全谱二维液相与三重四极杆质谱联用系统建立了水中新污染物的快速筛查方法。通过将亲水性色谱（HILIC）与反相色谱（C18）组合，拓宽了新污染物的极性覆盖范围。水样经冷冻干燥后，用甲醇复溶提取后氮吹近干，再复溶后上机分析。利用该系统同时分析 501 个新污染物，其中覆盖 PFAS、PPCPs 等 10 种污染物种类。目标物线性关系良好，相关系数 $R \geq 0.994$ 。不同浓度水平的样品重复进样，大部分化合物峰面积 RSD < 10%，保留时间 RSD < 0.3%。加标回收实验表明，使用该方法 501 个新污染物均有回收，其中 76% 的化合物回收率在 50% 以上。将该方法用于实际水样中新污染物的筛查，分别在自来水和污水中检出 6 种和 10 种新污染物。本方法快速、简便，拓宽了新污染物筛查的极性覆盖范围，可用于水中新污染物的快速筛查。

关键词： 新污染物 PFAS PPCPs 全谱二维液相 强极性化合物 快筛

技术特点：

- ❖ 全谱二维液相可将亲水色谱与反相色谱组合，实现极性、弱极性化合物的同时分析
- ❖ 本方法可检测 501 个新污染物，检测数量大，种类多
- ❖ 采用冷冻干燥的方式对水样进行富集，极性、非极性化合物均有较好回收

随着工业化和城市化的不断发展，新型污染物的排放成为环境保护的重要议题。水是人类生活不可或缺的重要资源，然而近年来水质污染日益严重，尤其是水中新型污染物的问题备受关注。新型污染物如 PFAS、PPCPs、农药残留、微塑料等对水质造成严重威胁，给水生态系统和人类健康带来了巨大风险。

传统的新型污染物分析方法主要关注 1~2 种新污染物类别，对强极性污染物关注较少。同时对水中强极性和弱极性化合物同时提取的前处理方法也

少有报道。岛津全谱二维液相系统，通过极性分流、在线稀释、双重梯度等专利技术，组合 Hilic 柱（一维）与 C18 柱（二维），能够拓宽化合物的极性分析范围，实现极性、弱极性化合物的同时分析。

本文采用岛津全谱二维液相与三重四极杆质谱联用建立了快速筛查 501 个新污染物的方法。该方法解决了强、弱极性污染物同时分析的问题，经过方法学考察可以满足水中多污染物快速筛查的需求，供相关人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津全谱二维液相系统 +LCMS-8050。具体配置为

输 液 泵：LC-40AD×4
自动进样器：SIL-40AC
系统控制器：CBM-20A
质 谱 仪：LCMS-8050

在线脱气机：DGU-20A_{SR}
柱 温 箱：CTO-20AC
切 换 阀：FCV-36AH
色 谱 工 作 站：LabSolutions Ver. 5.120

1.2 分析条件

液相色谱条件

色 谱 柱 : 第一维: Cortecs HILIC 色谱柱
 第二维: C18 色谱柱
流 动 相 : 第一维: A 相 -0.1% 甲酸水; B 相 - 乙腈
 第二维: A 相 - 2 mM 乙酸铵水溶液 (含 0.01% 甲酸); B 相 - 甲醇
柱 温 : 40°C 进 样 体 积 : 5 μ L
洗 脱 方 式 : 梯度洗脱 分 析 流 速 : 0.3 mL/min
质谱条件
离 子 源 : ESI 脱溶剂管温度 : 200°C
雾 化 气 : 氮气 3.0 L/min 加热模块温度 : 400°C
干 燥 气 : 氮气 3.0 L/min 接 口 温 度 : 300°C
加 热 气 : 空气 10 L/min 检 测 模 式 : MRM
注: 相关化合物 MRM 参数 参考 “新污染物 MRM 数据库”

1.3 样品前处理

取 50 mL 环境水样品至 50 mL 离心管中, 加入 50 mg EDTA, 混匀, 放入 -80°C 冰箱冷冻过夜。将样品放入冷冻干燥机中, 真空干燥, 直至挥干样品; 加入 10 mL 甲醇 (含 0.1% 甲酸) 溶液, 振荡 2 min。于室温下将样品氮吹至近干。加入 1 mL 50% 甲醇水溶液, 振荡 2 min, 过 0.22 μ m 滤膜, 上机测定。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液的色谱图

全谱二液相系统通过组合 Hilic 柱 (一维) 与 C18 柱 (二维), 在 28 min 内同时分析 501 个新污染物, 色谱图见图 1。

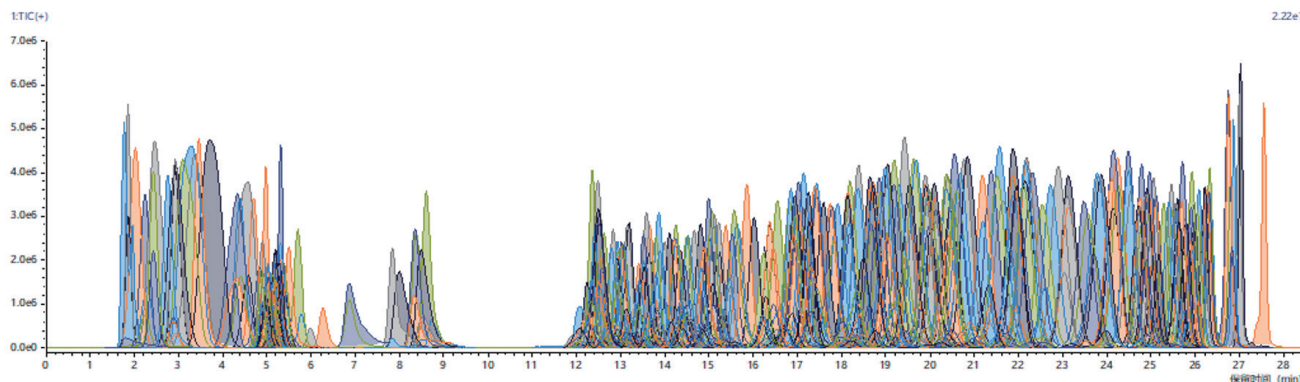


图 1 501 个新污染物标准溶液 MRM 色谱图

2.2 强极性化合物的保留

新污染物传统分析思路采用 C18 柱进行分析。然而, C18 柱对于强极性目标化合物的分离能力较弱, 这些物质在 C18 柱几乎没有保留, 容易出现溶剂效应、基质效应等问题。本方法首先使用 Hilic 柱, 对强极性化合物起到了较好的保留和分离; 再将中等极性和弱极性化合物引入第二维的 C18 柱进行分离, 实现了强极性到弱极性化合物的充分分离。

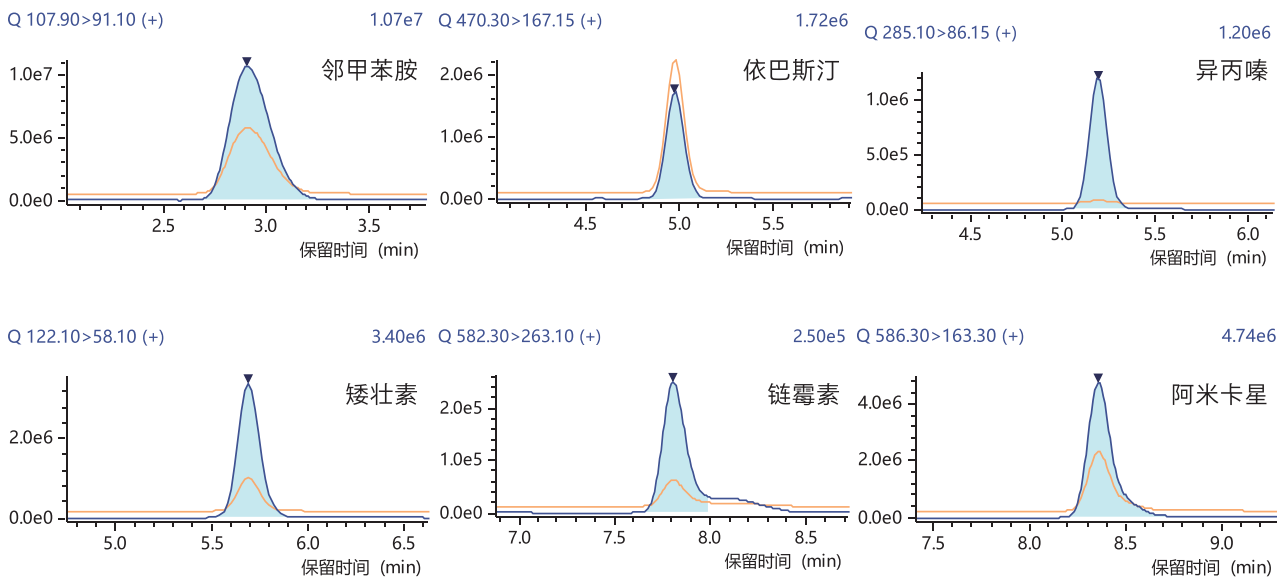


图 2 部分强极性化合物 MRM 色谱图

2.3 新污染物种类覆盖

新污染物包含持久性污染物、抗生素、内分泌干扰物等，种类多，数量庞大。为了尽可能多的覆盖新污染物种类，本方法收集了 501 个新污染物，化合物种类覆盖 PFAS（全氟类化合物，下同）、PPCPs（药品和个人护理用品，下同）、激素、防腐剂、杀虫剂、杀菌剂、有机磷阻燃剂、苯胺类、除草剂和植物生长调节剂等。其中，本方法共包含 51 个高关注的 PFAS 和 112 个 PPCPs 类化合物，PFAS 类和 PPCPs 类色谱图见图 4-5。

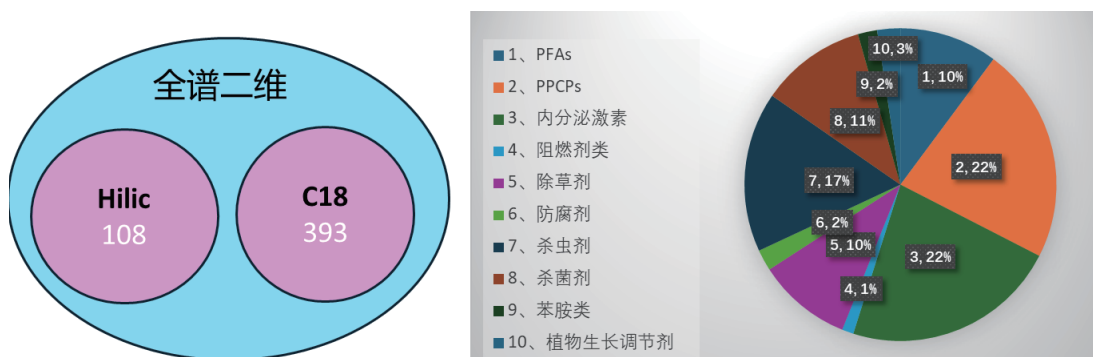


图 3 本方法中一维和二维分别覆盖化合物数量（左图）及各种类污染物数量占比（右图）

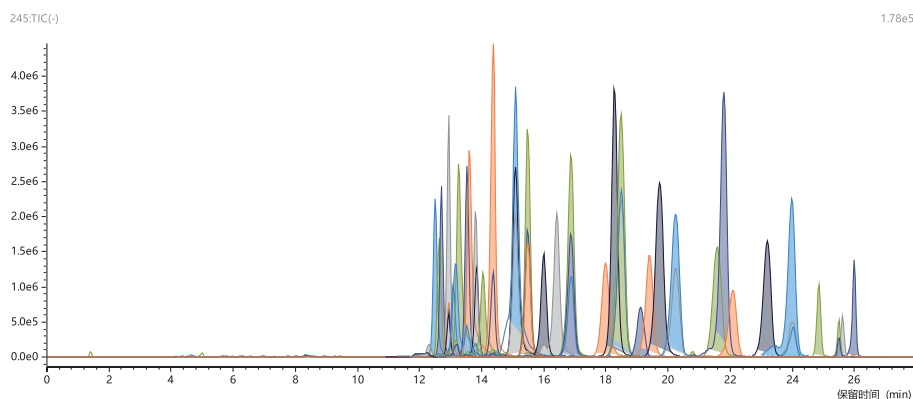


图 4 PFAS 化合物 MRM 色谱图

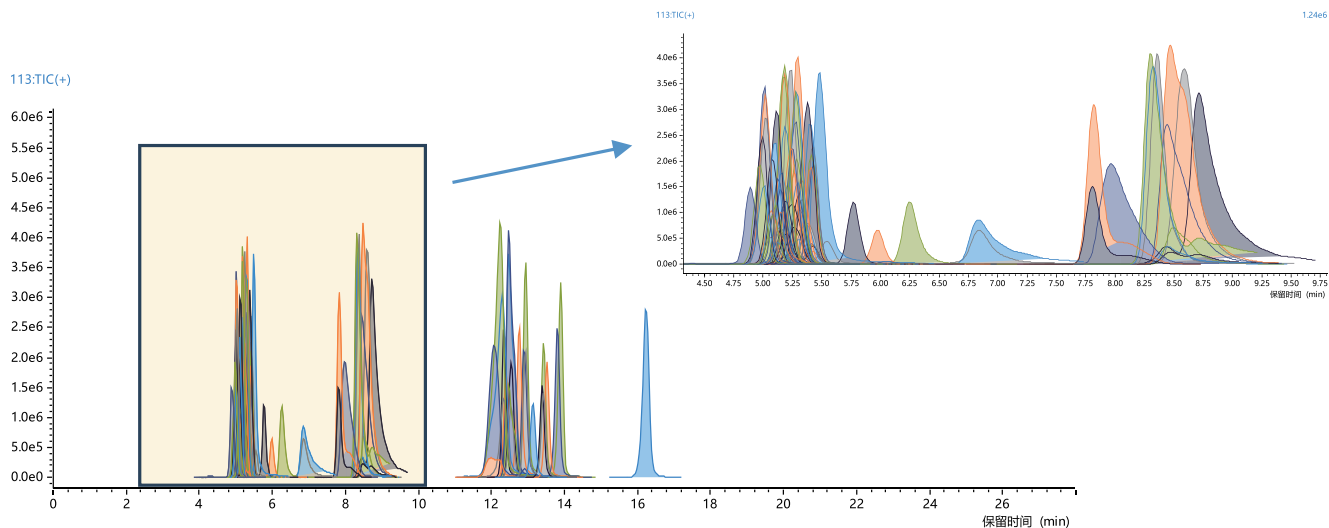


图5 PPCPs 化合物 MRM 色谱图

2.4 线性考察

配制不同浓度的标准溶液建立校准曲线，使用外标法定量，501 个化合物校准曲线的线性相关系数 $R \geq 0.994$ 。可用于定量与定性分析。

2.5 重复性

选取高、低浓度点两个浓度水平进行重复性考察；连续进样 6 针，保留时间和峰面积 RSD 分布见图 6-7。绝大部分化合物峰面积 RSD < 10%，保留时间 RSD < 0.3%。

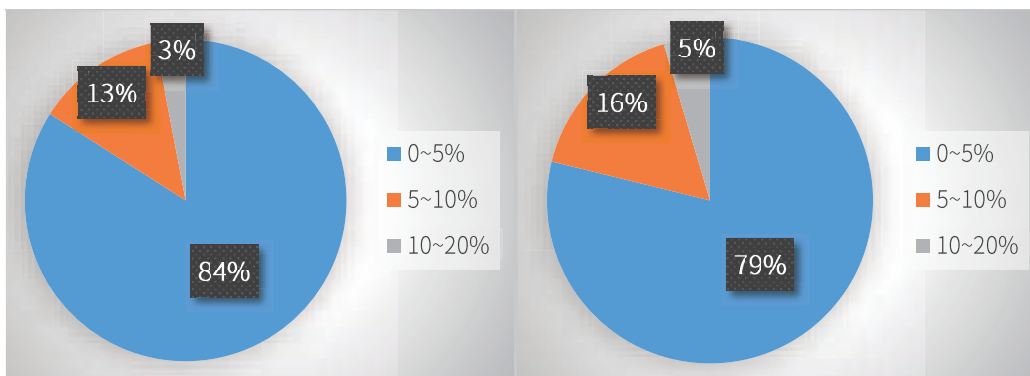


图6 重复进样峰面积 RSD 分布图 (左图: 高浓度, 右图: 低浓度)

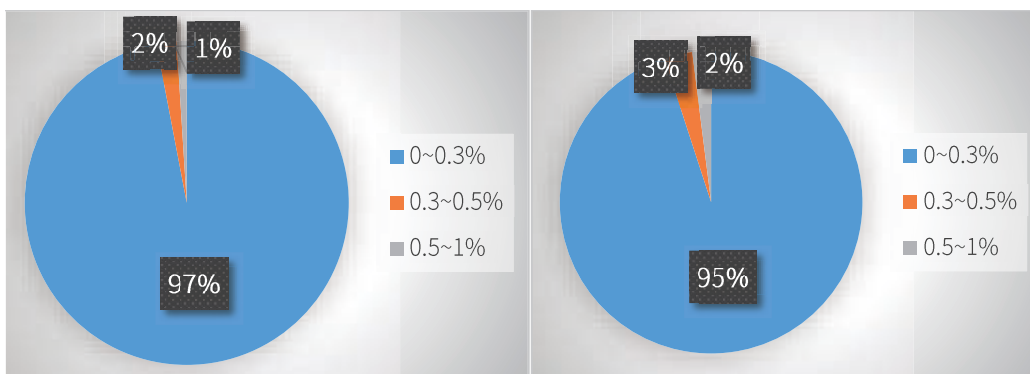


图7 重复进样保留时间 RSD 分布图 (左图: 高浓度, 右图: 低浓度)

2.6 回收率

在纯水样品中添加新污染物混合标准品，考察筛查过程回收率。回收率的分布如图 8 所示。在现有前处理方式下，有 76% 的化合物回收率能够优于 50% 以上。

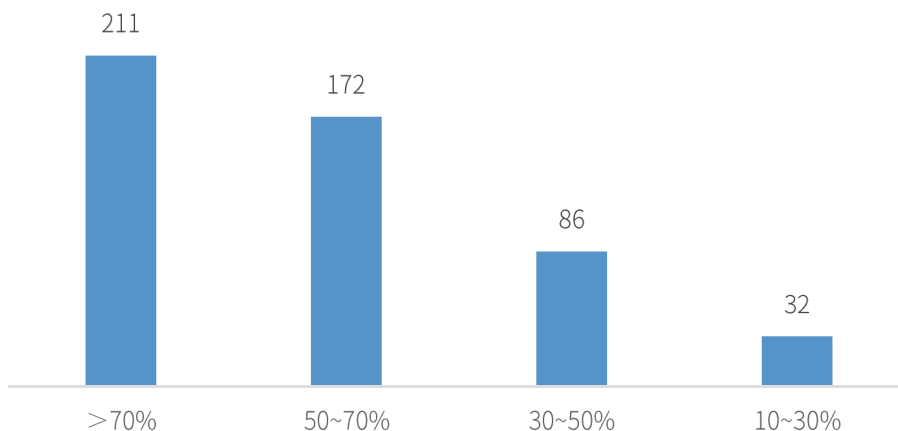


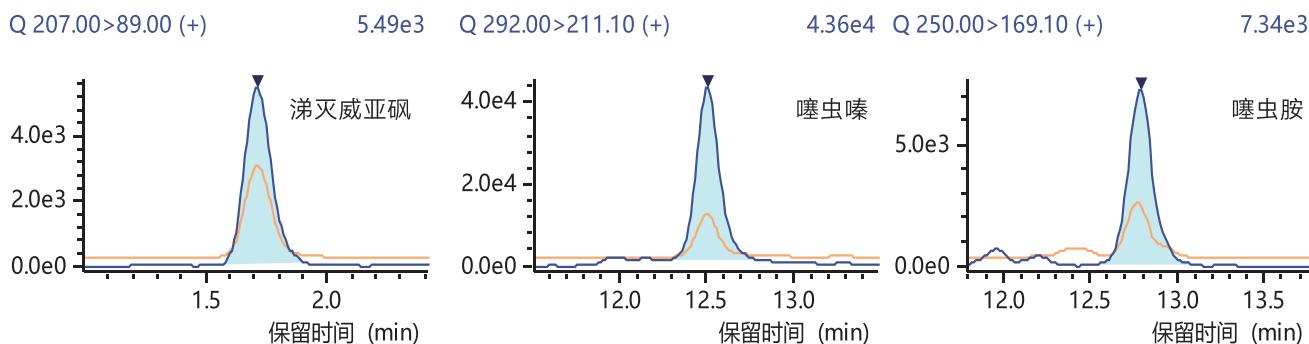
图 8 501 个化合物的回收率结果分布

2.7 实际样品分析

分别选取自来水和污水，按照 1.3 步骤前处理方式，对水样进行处理后上机分析。筛查结果显示，自来水样品中检出 6 种污染物，浓度在 2.5~1235 ng/L；污水样品中检出 10 种污染物，浓度在 41.1~3512 ng/L。具体检测结果如下图表所示。

表 1 自来水样品污染物检测结果

序号	检出化合物	保留时间 (min)	实测保留时间 (min)	Ref 1 设置, %	Ref 1 测定值, %	浓度 (ng/L)
1	涕灭威亚砷	1.74	1.73	50.05	50.72	2.5
2	噻虫嗪	12.51	12.52	45.37	37.21	50.2
3	噻虫胺	12.78	12.79	37.07	31.21	11.4
4	啉虫脒	13.03	13.03	31.60	27.60	12.8
5	三环唑	13.04	13.03	101.99	112.45	6.7
6	磷酸三乙酯	13.21	13.21	35.56	35.00	1235



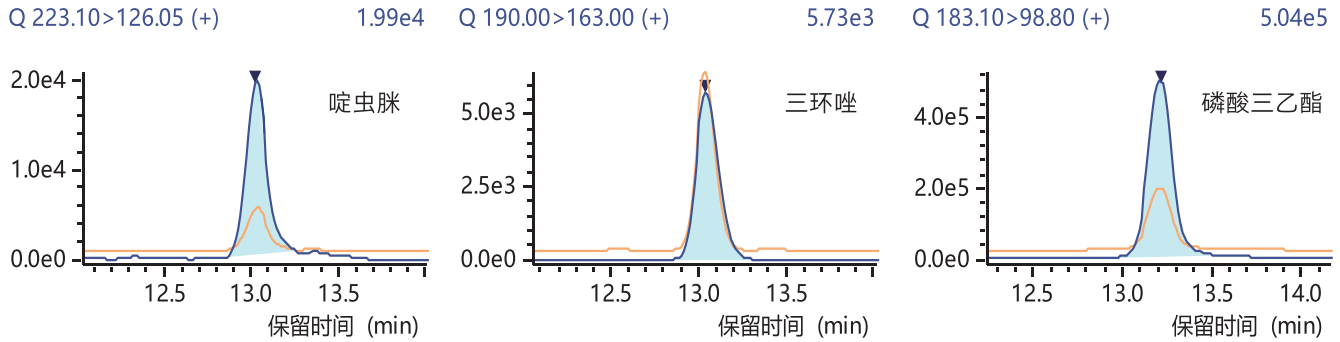
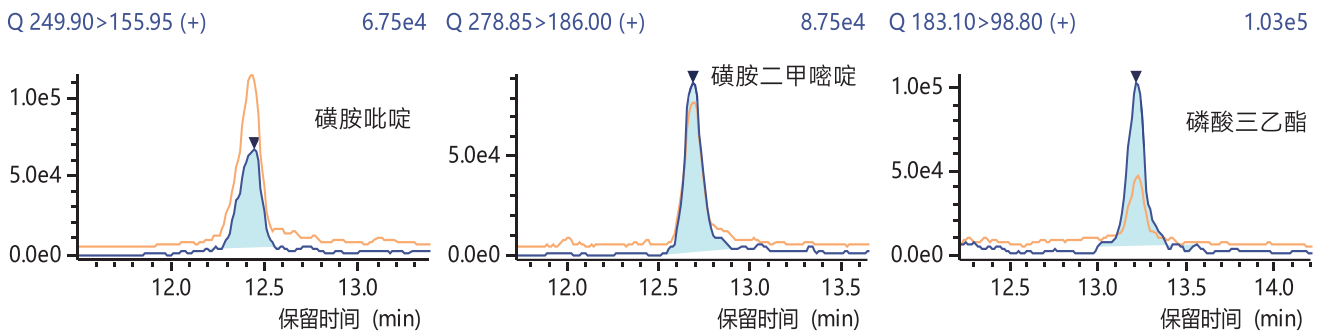
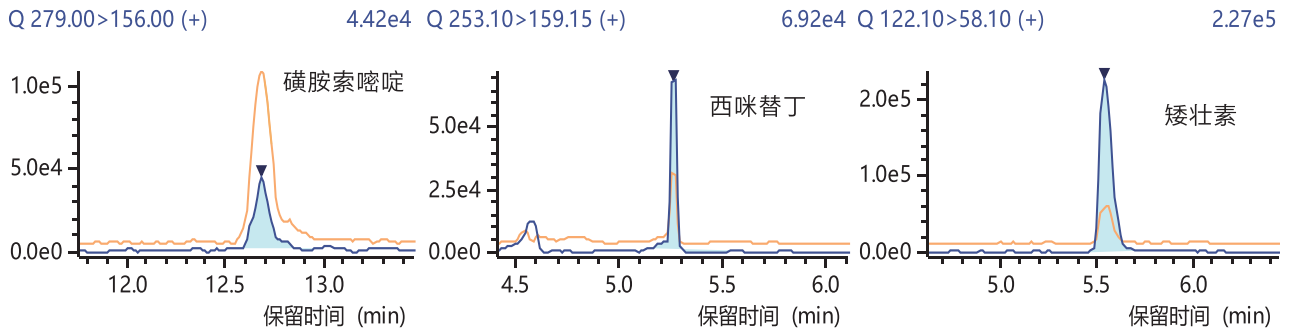


图9 自来水样品检出污染物 MRM 色谱图

表2 污水样品污染物检测结果

序号	检出化合物	保留时间 (min)	实测保留时间 (min)	Ref 1 设置, %	Ref 1 测定值, %	浓度 (ng/L)
1	磺胺索嘧啶	12.67	12.68	189.93	210.22	83.3
2	西咪替丁	5.25	5.26	41.21	38.96	65.2
3	矮壮素	5.52	5.51	26.18	22.06	49.3
4	磺胺吡啶	12.42	12.44	143.5	152.7	1125
5	磺胺二甲嘧啶	12.69	12.68	81.05	82.17	97.8
6	磷酸三乙酯	13.21	13.21	35.56	38.20	3512
7	环嗪酮	13.58	13.57	23.38	19.87	77.1
8	卡马西平	13.95	13.96	24.05	24.45	102.2
9	敌草隆	15.65	15.66	34.06	36.94	41.1
10	PFOA	14.28	14.29	23.08	25.38	65.6



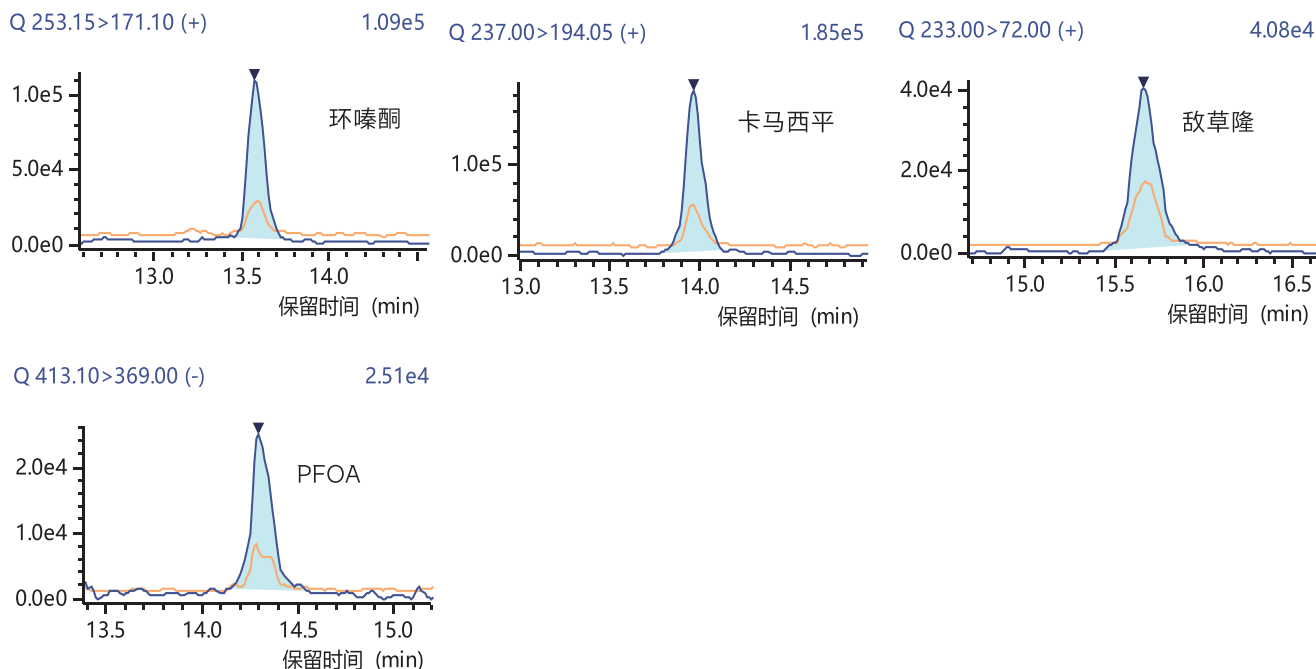


图 10 污水样品检出污染物 MRM 色谱图

结论

本文建立了全谱二维液相与 LCMS-8050 联用系统测定水中新污染物的方法。该方法组合了亲水相互作用色谱及反相色谱，实现一针进样同时分离极性和非极性化合物。在 28 min 以内完成 501 个新污染物的检测（包括 10 种类型污染物）。各物质线性关系良好，相关系数 $R \geq 0.994$ 。不同浓度水平的重复性考察，大部分化合物峰面积 $RSD < 10\%$ ，保留时间 $RSD < 0.3\%$ ；经过冷冻干燥、复溶、氮吹等前处理操作后，大部分化合物的加标回收率良好。该方法成功地用于自来水和污水中新污染物的快速筛查。全谱二维液相与质谱联用，在不显著增加分析时间的情况下，实现了不同极性化合物的一针分析，可满足水中新污染物的快速筛查需要。

岛津应用云

