

液相色谱-电喷雾串联质谱法 测定饮用水中的萘二酚类物质

黄金凤, 林森煜, 何敏恒, 李秀英, 郭新东, 吴玉銮

(广州市质量监督检测研究院 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

摘要: 建立了饮用水中七种萘二酚的液相色谱-电喷雾串联质谱分析方法。样品用C₁₈固相萃取柱富集, 经滤膜过滤后进样, 以甲醇-水为流动相, 梯度洗脱, 经C₁₈柱分离后, 采用多反应监测(MRM)负离子模式检测, 外标法定量。空白样品及其添加实验结果表明, 特征离子相对强度的比值稳定, 无基质干扰, 结合保留时间可实现准确的定性定量。在优化实验条件下, 萘二酚类物质线性范围为0.50~50 μg/L, 线性关系良好, 相关系数均大于0.998。方法检出限(以信噪比为3计)为1.0~3.0 ng/L, 方法定量限(以信噪比为10计)为4.0~10 ng/L, 井水、自来水、矿泉水样品添加水平为4.0~50 ng/L时, 回收率为81.4%~112%, 相对标准偏差(n=6)为2.1%~7.8%。该方法有前处理简单、回收率高、精密度好, 灵敏度高, 选择性强的优点, 适用于饮用水中萘二酚类物质的测定。

关键词: 萘二酚; 饮用水; 固相萃取; 液相色谱-电喷雾串联质谱

文章编号: 1673-9078(2012)5-583-587

Simultaneous Determination of Naphthalenediols in Drinking Water by SPE-HPLC-MS/MS

HUANG Jin-feng, LIN Sen-yu, HE Min-heng, LI Xiu-ying, GUO Xin-dong, WU Yu-luan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

Abstract: A new method for the determination of seven naphthalenediols in water by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was established. The sample was extracted with a C₁₈ cartridge, and then separated by HPLC-MS/MS using a C₁₈ column with methanol aqueous solution as the mobile phase for gradient elution. And the tandem mass spectral acquisition was done in the negative electrospray ionization utilizing multiple reaction monitoring. External standard method was applied for quantization. The result indicated that the limits of determination (LODs) of seven naphthalenediols were ranged from 1.0 ng/L to 3.0 ng/L (S/N=3), limits of quantification (LOQs) were ranged from 4.0 ng/L to 10 ng/L (S/N=10); meanwhile, the linear correlation coefficients of seven naphthalenediols were all greater than 0.998 within the irrespctive linear ranges. The mean recoveries for well water, tap water and mineral water samples at three spiked concentrations levels of 4.0-50 ng/L were ranged from 81.4% to 112% with RSD of 2.1%-7.8% (n=6). Analysis of blank and fortified samples showed that the relative intensity of the seven naphthalenediols were stable. And there was no matrix interference with these diagnostic ion pairs. Combining with retention time, the method could be used for accurate qualitative analysis.

Key words: naphthalenediols; drinking water; solid phase extraction; HPLC-MS/MS

随着健康意识的加强, 人们越来越重视饮用水中有机污染物的检测方法研究^[1-7]。酚类是指苯环或稠环上带有羟基的化合物, 含酚废水是当今世界上危害

收稿日期: 2012-01-12

基金项目: 广州市科技计划项目(广州市食品安全检测技术重点实验室[2011]233-34)

作者简介: 黄金凤(1979-), 硕士, 工程师

通讯联系人: 郭新东, 男, 博士, 高级工程师

大、污染范围广的工业废水之一, 是环境中水污染的重要来源, 萘二酚为众多酚类物质中的一类, 存在多种异构体(图1), 是合成偶氮染料的中间体, 亦可用于制备偶氮染料等, 是被广泛使用的中间原料^[9-13], 该类物质对人体具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性^[8], 但至今还没有关于饮用水中萘二酚含量测定的文献报道。液相色谱串联质谱可同时提供目标化合物的保留时间和分子结构信息, 具有杂质影响小, 对净化要求

低、灵敏度高、适合多组分同时分析等特点^[14-16], 本文利用液相色谱-电喷雾串联质谱法对饮用水中七种萘二酚进行了定性、定量研究, 方法简便易行, 回收率高, 精密度好, 完全能满足饮用水中痕量萘二酚类化合物的监测。

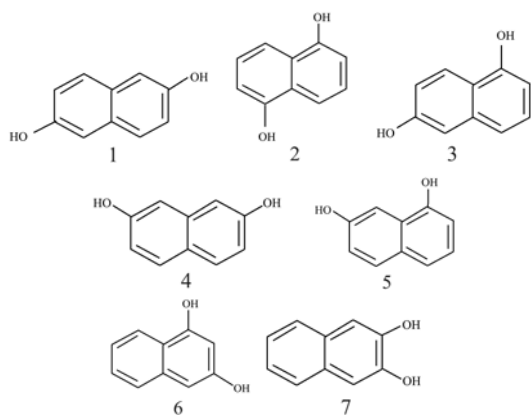


图1 七种萘二酚的化学结构式

Fig.1 Structures of seven naphthalenediols

注: 编号和表1同。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

4000 Q TRAP 液相色谱-电喷雾串联质谱 (AB Sciex 公司, 美国); Milli-Q 去离子水发生器 (Millipore 公司, 美国); 固相萃取装置 (Waters 公司, 美国)。

1,3-萘二酚 (含量为99.0%, Sigma-Aldrich公司)、1,5-萘二酚 (含量为99.5%, Chem Service Inc.公司)、1,6-萘二酚 (含量为97.0%, Alfa Aesar公司)、1,7-萘二

酚 (含量为97.0%, Sigma-Aldrich公司)、2,3-萘二酚 (含量为98.0%, Sigma-Aldrich公司)、2,6-萘二酚 (含量为98.0%, Sigma-Aldrich公司) 和2,7-萘二酚 (含量为97.0%, Sigma-Aldrich公司); 甲醇 (色谱纯), 冰醋酸 (色谱纯), 去离子水 (18.0 MΩ); 固相萃取小柱 (C₁₈ 柱, 6 mL/500 mg, waters公司。使用前用6 mL甲醇和10 mL去离子水活化)。

1.2 标准溶液的配制

用甲醇将各萘二酚标准品配制成 1000 μg/mL 的标准贮备液, 分别准确移取萘二酚标准储备液各 10.0 mL, 于 100 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇定容, 配成浓度各为 100 μg/mL 萘二酚混合贮备液。各标准贮备液应于 4 °C 避光保存, 混合贮备液现配现用。

1.3 分析条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Luna C18 (2), 150 × 2.00 mm, 3 μm; 流动相: A. 甲醇, B. 水, 梯度洗脱: 0.0~10.0 min, 25~70% A; 10.1~26.0 min, 70% A; 流速: 150 μL/min; 柱温: 25 °C; 进样量: 10 μL。

1.3.2 质谱条件

离子源: Turbo Ion spray ESI; 电离电压 (IS): -4500 V; 雾化气 (GS1) 压力: 50 psi, 气帘气 (CUR) 压力: 35 psi, 辅助加热气 (GS2) 压力: 70 psi; 辅助气温度: 500 °C。

检测模式: 采用多反应监测(MRM)模式, 选择母离子 (Q1) /子离子 (Q3) 离子对。七种萘二酚的质谱参数见表 1, Q1 和 Q3 均为单位分辨率。

表1 化合物的监测条件

Table 1 The multiple reaction monitoring conditions of compounds

No.	Analyte	CAS No.	Identification/(m/z)	Quantification/(m/z)	Cone voltage/V	Collision energy/eV
1	2, 6- naphthalenediol	581-43-1	158.9/158.0	158.9/158.0	-75	-26
			158.9/130.1		-75	-33
2	1, 5- naphthalenediol	83-56-7	158.9/115.0	158.9/115.0	-75	-25
			158.9/158.0		-75	-26
3	1, 6- naphthalenediol	575-44-0	158.9/158.0	158.9/158.0	-75	-26
			158.9/131.0		-75	-29
4	2, 7- naphthalenediol	582-17-2	158.9/158.0	158.9/158.0	-75	-26
			158.9/130.1		-75	-33
5	1, 7- naphthalenediol	575-38-2	158.9/158.0	158.9/158.0	-75	-26
			158.9/130.1		-75	-33
6	1, 3- naphthalenediol	132-86-5	158.9/115.0	158.9/115.0	-75	-25
			158.9/117.0		-75	-26
7	2, 3- naphthalenediol	92-44-4	158.9/131.0	158.9/131.0	-75	-29
			158.9/130.1		-75	-33

1.4 样品处理

实际水样用具塞棕色玻璃瓶采集,采集后用 0.45 μm 玻璃纤维滤纸过滤,待处理。

准确量取上述待处理滤液 200 mL,用乙酸调节 pH 至 4 后,分次转移至 C_{18} 固相萃取小柱中,控制流速为 6 mL/min,弃去流出液,待水样完全流出后,减压抽干小柱,然后用 15 mL 甲醇洗脱,洗脱液在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮吹浓缩至近干,用 25% 甲醇溶液 (V/V) 溶解并定容至 1.0 mL,经 0.22 μm 滤膜过滤后供液相色谱-电喷雾串联质谱测定。

样品添加实验:取阴性水样添加适量的标准溶液,室温下放置 30 min,操作步骤与实际水样相同。

2 结果与讨论

2.1 仪器分析条件的优化

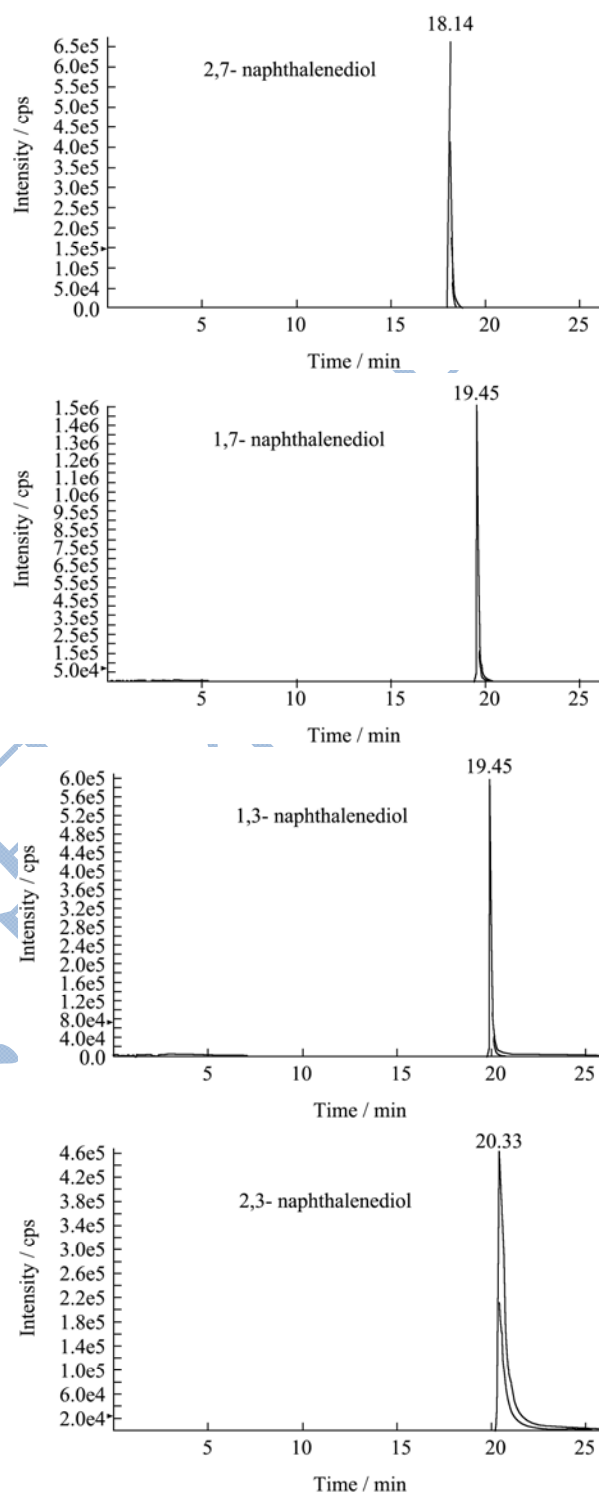
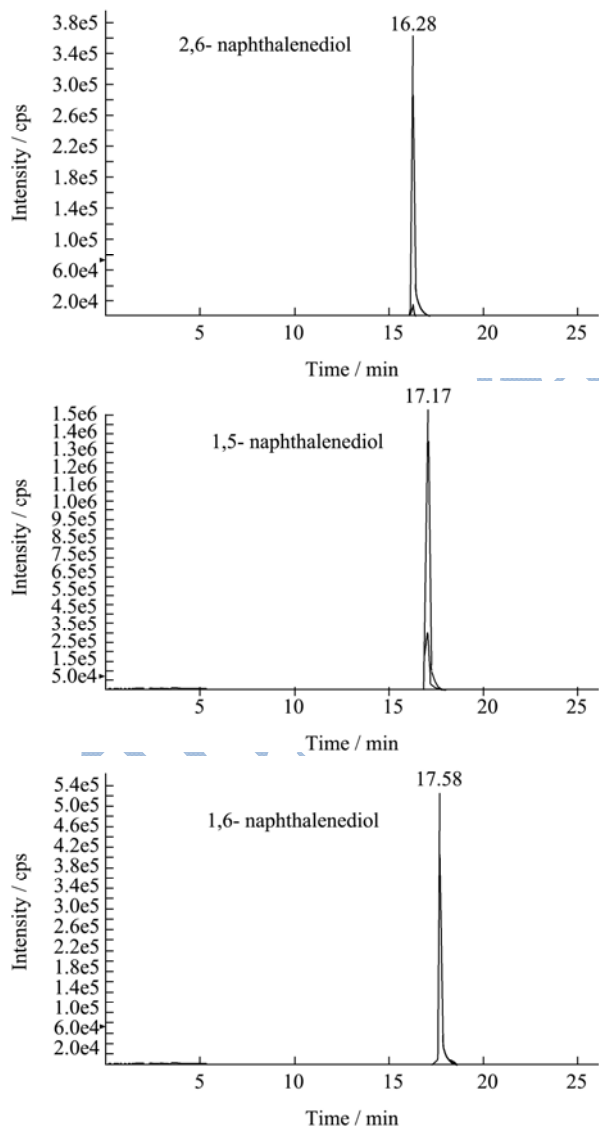


图 1 标准品的 MRM 谱图

Fig.1 Chromatograms of standards of naphthalenediols in MRM mode

比较了乙腈和甲醇两种有机相。萘二酚带有两个酚羟基,极性较大,当采用乙腈为有机相时,洗脱能力弱,保留时间长且峰形拖尾;当用甲醇为有机相时,

保留时间明显缩短,而且峰型较好;比较了 0.1%甲酸溶液、5 mmol/L 的乙酸铵溶液和去离子水三种水相。当使用 0.1%甲酸水溶液和 5 mmol/L 的乙酸铵水溶液作流动相时,萘二酚的电离抑制很严重,响应信号明显降低。因此本文选用了甲醇和水作流动相。

在优化好的色谱条件下,七种萘二酚的 MRM 色谱图如图 1 所示。保留时间:2,6-萘二酚为 16.3 min;1,5-萘二酚为 17.2 min;1,6-萘二酚为 17.6 min;2,7-萘二酚为 18.1 min;1,7-萘二酚为 19.5 min;1,3-萘二酚为 19.8 min;2,3-萘二酚为 20.3 min。

2.2 方法检出限与线性关系

临用时以去离子水逐级稀释萘二酚混合贮备液,对七种目标化合物质量浓度在 0.50~50 μg/L 之间的系列混合标准溶液进行测定,以目标组分的峰面积 y 对相应的质量浓度 x (μg/L) 绘制标准曲线,其相关系数(R²)均不小于 0.998。方法检出限(LOD)为 1.0~3.0 ng/L (信噪比 S/N=3),方法定量限(LOQ)为 4.0~10 ng/L (信噪比 S/N=10),其线性方程、相关系数、方法检出限和方法定量限见表 2。

表 2 七种萘二酚的线性回归方程、相关系数、方法检出限与方法检出限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients, detection limits and quantification limits of seven naphthalenediols

Analyte	line range/(μg/L)	Regression equation	R ²	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)
2,6-naphthalenediol	1.5~50	y=46086x+9278.3	0.9993	3.0	10
1,5-naphthalenediol	0.5~50	y=129708x+9006.9	0.9989	1.0	4.0
1,6-naphthalenediol	1.5~50	y=64862x+8651.8	0.9990	2.5	8.0
2,7-naphthalenediol	1.2~50	y=79828x+11215	0.9987	2.0	7.0
1,7-naphthalenediol	0.6~50	y=136002x+10103	0.9992	1.0	4.0
1,3-naphthalenediol	1.0~50	y=75382x+9652.9	0.9987	2.0	6.0
2,3-naphthalenediol	2.0~50	y=114068x+22026	0.9985	3.0	10

表 3 回收率和精密度测定结果 (n=6)

Table 3 Determination results of recoveries and precisions (n=6)

Analyte	Added / (g/L)	Well water		Tap water		Mineral water	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
2, 6- naphthalenediol	10	87.5	5.9	84.7	6.6	82.8	4.3
	20	89.3	4.8	88.4	4.5	94.8	3.8
	50	93.7	4.4	89.6	3.9	95.8	2.7
1, 5- naphthalenediol	4.0	90.2	5.1	83.9	6.3	102	2.6
	8.0	86.2	3.4	85.4	7.8	112	3.5
	50	87.2	3.5	91.5	3.5	96.8	4.6
1, 6- naphthalenediol	8.0	89.1	5.2	82.8	3.2	82.8	4.0
	16	89.8	4.6	85.2	3.3	92.8	3.2
	50	98.7	2.8	87.2	3.5	86.8	2.6
2, 7- naphthalenediol	7.0	88.1	5.8	92.2	4.3	82.8	4.1
	14	90.9	4.1	96.9	3.3	81.4	3.3
	50	96.4	4.5	98.4	3.5	90.8	2.6
1, 7- naphthalenediol	4.0	85.1	4.2	85.2	6.5	105	4.9
	8.0	89.2	3.4	86.8	4.9	82.8	2.5
	50	90.4	2.8	91.1	5.1	86.8	2.2
1, 3- naphthalenediol	6.0	89.6	5.2	91.8	5.5	102	4.1
	12	94.0	3.5	96.3	3.6	84.8	3.7
	50	97.7	2.6	97.7	3.5	93.8	3.2
2, 3- naphthalenediol	10	86.8	7.8	93.2	7.4	103	3.8
	20	86.2	3.9	94.1	4.5	82.8	2.4
	50	97.7	4.2	99.5	4.9	92.8	2.1

2.3 回收率与精密度

选取井水、自来水、矿泉水阴性样品进行回收率与精密度试验。添加水平分别为4.0~50 ng/L,按试样处理方法处理后进行测定,测定结果见表3。不同样品在添加浓度范围内,2,6-萘二酚、1,5-萘二酚、1,6-萘二酚、2,7-萘二酚、1,7-萘二酚、1,3-萘二酚和2,3-萘二酚的回收率分别为82.8%~95.8%、83.9%~112%、82.8%~98.7%、81.4%~98.4%、82.8%~105%、84.8%~102%和82.8%~103%,相对标准偏差为2.1~7.8% (n=6)。

2.4 实际样品的检测

应用建立的方法对本地的20份饮用水(井水、自来水、矿泉水)样品进行检测,在这些样品中均没有检出上述工业染料。

3 结论

本文建立了水中萘二酚类物质的液相色谱-电喷雾串联质谱法。萘二酚类物质的方法检出限为1.0~3.0 ng/L(LOD)。该方法有前处理简单、回收率高、精密度好,灵敏度高,选择性强的优点,适用于饮用水中萘二酚类物质的定性、定量测定。

参考文献

- [1] 颜流水,江鑫,曹群,等.固相萃取-液相色谱-离子阱二级质谱法同时测定饮用水中多种痕量有机污染物[J].化学通报,2010,9:850-853
- [2] 高士奇,孙力平,张浩,等.运用GC/MS联用技术对不同品种饮用水中有机污染物的监测比较[J].环境工程,2010,28(S1):52-55
- [3] 于涛,李建强,徐小龙.固相吸附-液相色谱-质谱法测定饮用水中痕量有机污染物[J].东华理工大学学报(自然科学版),2009,32(4):374-377
- [4] Nie Y f, Qiang Z M, Zhang H Q, et al. Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(42): 7071-7080
- [5] Vega-Morales T, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez J J. Development and optimisation of an on-line solid phase extraction coupled to ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry methodology for the simultaneous determination of endocrine disrupting compounds in wastewater samples [J]. Journal of Chromatography A, 1230(23): 66-76
- [6] Ma X X, Li Q L, Yuan D X. Determination of endocrine-disrupting compounds in water by carbon nanotubes solid-phase microextraction fiber coupled online with high performance liquid chromatography [J]. Talanta, 2011, 85(4): 2212-2217
- [7] 黄斌,潘学军,万幸,等.固相萃取-衍生化-气相色谱/质谱测定水中类固醇类环境内分泌干扰物[J].分析化学,2011,39(4):449-454
- [8] 张辉辉,石锐,赵葵,等.高效液相色谱法测定水中的酚类化合物[J].农药世界,2011,33(3):50-52
- [9] 田世雄,王涛,王征,等.反相液相色谱法测定1,5-萘二酚及5-羟基萘满酮[J].色谱,1991,9(1):57
- [10] 饶燕,安彩贤.HPLC法测定育宁乳膏中1,4-二羟基萘的含量[J].中国药师,2007,10(2):158
- [11] 陈娟,王超,王星,等.高效液相色谱-二极管阵列检测器同时测定化妆品中的九种染料及中间体[J].色谱,2007,25(6):867
- [12] 朱会卷,杨艳伟,张卫强,等.染发剂中14种染料成分的液相色谱测定法[J].色谱,2008,26(5):554
- [13] 于文莲,赵开径,孙鑫,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定染发剂中7种酚类化合物[J].理化检验-化学分册,2010,46(3):220
- [14] 张玉萍,欧仕益,郭新东,等.方便面中丙烯酰胺含量的检测[J].现代食品科技,2009,24(6):593-595
- [15] 莫佳琳,缪璐,干宁军.超高效液相色谱-串联质谱法检测甘蔗中的草甘膦残留量[J].现代食品科技,2011,27(9):1143-1145,1156
- [16] 洗燕萍,罗海英,杜志峰,等.液相色谱-串联质谱法同时测定玉米粉中6种真菌毒素[J].现代食品科技,2009,25(11):1355-1357,1362