

# 使用带正/负极性切换功能的 Agilent 6490 LC/MS/MS 系统直接进样检测水中的痕量有机污染物

## 应用简报

环境

### 作者

Tarun Anumol, Shimin Wu,  
Sylvain Merel 和 Shane Snyder  
亚利桑那大学

Sheher Bano Mohsin  
安捷伦科技公司

### 摘要

痕量有机污染物 (TOxC) 在水中无所不在, 是可能危及公众健康并引发环境问题的元凶之一。随着人们对这类污染物的关注程度日益提高, 迫切需要一种灵敏、稳定且方便的检测方法对它们进行监控。本文使用带正负电喷雾离子化功能的 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 系统开发出了一种快速、灵敏的检测方法, 通过直接进样监测 21 种痕量有机污染物。使用该仪器只需执行极少的样品制备工作, 即可检测 21 种痕量有机污染物, 报告限可达 1-200 ng/L。经验证, 该方法相比常规的离线固相萃取方法, 更加快捷简便。



**Agilent Technologies**

## 前言

水中存在的痕量有机污染物对公众健康和环境而言是很大的威胁。这些化合物来自消费品的残余物，检出频率和浓度也越来越高。此外，由于这些污染物无法通过常规的水处理过程完全去除，其对人体影响也尚不明确，因此，开发出可以检测代表各种痕量有机污染物的一系列化学指示剂的分析方法显得尤为关键。传统的痕量有机污染物检测技术包括常规的离线固相萃取方法，但该过程极为耗时费力。此外，该技术还需要其他额外的步骤，会增加出错的可能性。

本应用简报介绍了一项分析废水中痕量有机污染物指示剂的新技术。使用配备 100  $\mu\text{L}$  自动进样器的 Agilent 1260 Infinity 高效液相色谱 (HPLC) 二元泵，结合 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 系统，开发出一种稳定且灵敏的方法来分析这些化合物，检测限 (LOD) 可达  $\text{ng/L}$  水平。采用正负电喷雾离子化 (ESI) 功能可定量检测 21 种痕量有机污染物。预计该方法所能提供的水中痕量有机污染物的检测限，与常规的离线固相萃取方法相近。

## 实验部分

对 21 种痕量有机污染物进行了分析，包括几种废水指示剂化合物，比如人工甜味剂、X 射线造影剂和卤化阻燃剂。表 1 列出了所分析的组分。

使用了 19 种同位素标记的替代标准品来提高定量的准确性。表 2 中列出了这些标准品。

表 1. 所分析的化合物

化合物	类别
安赛蜜-K	人工甜味剂
阿替洛尔	抗心绞痛药物
二苯甲酮	紫外抑制剂
苯并三唑	防腐剂
咖啡因	兴奋剂
卡马西平	抗惊厥药物
二乙基苯酰胺	驱虫剂
苯海拉明	抗组胺剂
吉非罗齐	抗胆固醇药物
碘海醇	X 射线造影剂
碘帕醇	X 射线造影剂
碘普罗胺	X 射线造影剂
眠尔通	抗焦虑药物
萘普生	镇痛药物
三氯蔗糖	人工甜味剂
新诺明	抗生素
磷酸三氯乙酯	阻燃剂
磷酸三氯丙酯	阻燃剂
三氯卡班	抗菌药物
三氯生	抗菌药物
甲氧苄啶	抗生素

表 2. 替代标准品

安赛蜜- $\text{d}_4$	二乙基苯酰胺- $\text{d}_6$	萘普生- $^{13}\text{C}_1\text{d}_3$
阿替洛尔- $\text{d}_7$	苯海拉明- $\text{d}_5$	三氯蔗糖- $\text{d}_6$
二苯甲酮- $\text{d}_{10}$	吉非罗齐- $\text{d}_6$	新诺明- $^{13}\text{C}_6$
苯并三唑- $\text{d}_4$	碘海醇- $\text{d}_5$	磷酸三氯乙酯- $\text{d}_{12}$
咖啡因- $^{13}\text{C}_3$	碘帕醇- $\text{d}_3$	三氯卡班- $^{13}\text{C}_6$
卡马西平- $\text{d}_{10}$	眠尔通- $\text{d}_3$	三氯生- $^{13}\text{C}_{12}$
		甲氧苄啶- $\text{d}_3$

## 仪器

此方法是采用 Agilent 1260 Infinity 高效液相色谱系统结合 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 系统开发的，使用正负电喷雾离子化功能。仪器条件如表 3 中所示。

## 样品制备

使用自动进样器样品瓶采集 2 mL 样品并储存于 4 °C 下以避免降解。使用分析天平准确称取 900 µL 的样品，加入 100 µL 200 ppb 的替代标准品混合物（水:甲醇为 60:40），涡旋振荡 1 min。样品用 0.2 µm 的过滤器过滤（Agilent Captiva PES 过滤器；部件号 5190-5096）。加入甲醇使最终萃取物的量小于 5% 的总样品体积。采用 Agilent 6490 三重四极杆液/质联用系统结合 Agilent Infinity 1260 液相色谱系统对样品进行分析。

21 种分析物及其替代标准品的多反应监测 (MRM) 转换离子对如表 4 和表 5 中所示。

表 3. 仪器条件

HPLC 方法	
分析型色谱柱	Agilent Pursuit XRs C8, 100 × 2.0 mm (部件号 A6011100X020)
柱温箱温度	30 °C
流动相	A: 水 + 0.1% B: 乙腈
流速	0.4 mL/min
梯度程序	时间      B%
	0.00      2.0
	1.50      2.0
	8.00      60.0
	10.50      100.0
	10.80      100.0
	11.50      2.0
后运行时间	1.5 min
质谱条件	
采集参数	ESI 模式，正负电离，动态多反应监测
干燥气温度	275 °C
干燥气流量	18 L/min
雾化器压力	45 psi
鞘气温度	350 °C
鞘气流速	11 L/min
毛细管电压	+3000 V, -3000 V
喷嘴电压	+1500 V, -0 V

表 4. 目标分析物的 MRM 离子对

化合物	母离子	子离子	碎裂器电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间	ESI 模式
安赛蜜	162	82.1	380	13	5.2	负
阿替洛尔	267.1	190.1	380	15	4.2	正
阿替洛尔	267.1	145	380	20	4.2	正
二苯甲酮	183	105.1	380	10	10	正
苯并三唑	118	90.1	380	16	6.1	负
苯并三唑	118	50	380	28	6.1	负
咖啡因	195.1	138	380	16	5.4	正
咖啡因	195.1	110.1	380	24	5.4	正
卡马西平	237	194	380	15	8	正
卡马西平	237	179	380	35	8	正
二乙基苯酰胺	192	119	380	15	8.8	正
二乙基苯酰胺	192	91	380	30	8.8	正
苯海拉明	256.2	167.1	380	4	6.5	正
苯海拉明	256.2	165.1	380	44	6.5	正
吉非罗齐	249.2	121	380	6	10.8	负
碘海醇	821.9	803.8	380	20	4.2	正
碘帕醇	777.9	558.9	380	22	2.3	正
碘帕醇	777.9	387	380	42	2.3	正
碘普罗胺	791.8	572.8	380	22	4.8	正
碘普罗胺	791.8	558.8	380	28	4.8	正
眠尔通	219	158	380	5	7	正
眠尔通	219	55	380	20	7	正
三氯蔗糖	419	239	380	15	5.9	正
三氯蔗糖	419	221	380	15	5.9	正
新诺明	254	156	380	10	7.1	正
新诺明	254	92	380	30	7.1	正
磷酸三氯乙酯	285	223	380	10	9	正
磷酸三氯丙酯	327	99	380	16	9.8	正
磷酸三氯丙酯	327	81	380	70	9.8	正
三氯卡班	313	160	380	5	11	负
三氯卡班	313	126	380	25	11	负
三氯生	289	37	380	5	11.1	负
三氯生	287	35	380	5	11.1	负
甲氧苄啶	291	261	380	25	5.1	正
甲氧苄啶	291	230	380	25	5.1	正
萘普生	229	170	380	4	9.1	负
萘普生	229	169	380	24	9.1	负

表 5. 替代标准品的 MRM 离子对

化合物	母离子	子离子	碎裂器电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间	ESI 模式
安赛蜜-d <sub>4</sub>	166.1	86.1	380	10	5.2	负
阿替洛尔-d <sub>7</sub>	274	190.1	380	15	4.2	正
二苯甲酮-d <sub>10</sub>	193	110.1	380	10	10	正
苯并三唑-d <sub>4</sub>	122	94.1	380	16	6.1	负
咖啡因- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	198.1	140	380	16	5.4	正
卡马西平-d <sub>10</sub>	247	204	380	15	8	正
二甲基苯酰胺-d <sub>6</sub>	198	119	380	15	8.8	正
苯海拉明-d <sub>5</sub>	261.2	172.1	380	4	6.5	正
吉非罗齐-d <sub>6</sub>	255	121	380	6	10.8	负
碘海醇-d <sub>5</sub>	826.9	810	380	20	4.2	正
碘帕醇-d <sub>3</sub>	781	562	380	22	2.3	正
眠尔通-d <sub>3</sub>	222.1	161.1	380	5	7	正
萘普生- <sup>13</sup> C <sub>1</sub> d <sub>3</sub>	233	169	380	4	9.1	负
三氯蔗糖-d <sub>6</sub>	425	243	380	15	5.9	正
新诺明- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	260	162	380	10	7.1	正
磷酸三氯乙酰-d <sub>12</sub>	297	232	380	13	8.6	正
三氯卡班- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	318.9	160	380	5	11	负
三氟生- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	299	35	380	5	11.1	负
甲氧苄啶-d <sub>3</sub>	294	264	380	25	5.1	正

## 结果与讨论

所开发的方法能够检测水样品中 ng/L 水平的 21 种痕量有机污染物，特点是在正/负电喷雾离子化模式下均可分析。进样体积为 80 μL，从分析到后运行时间的周期时间为 13.25 min。

该方法的校正曲线示例如图 1 和图 2 中所示。图 1 中所示为 100-50000 ng/L 范围内 15 种浓度的碘帕醇分析结果，采用线性拟合和 1/x 加权处理。图 2 中所示为分析 50-50000 ng/L 范围内 15 种浓度的三氯卡班所得到的校准曲线。该曲线也为线性拟合，每一个校正点均重复进样。两条曲线的 R<sup>2</sup> 均大于 0.999。所有待测物的校准曲线均为线性回归，并采用 1/x 加权处理，R<sup>2</sup> > 0.99。

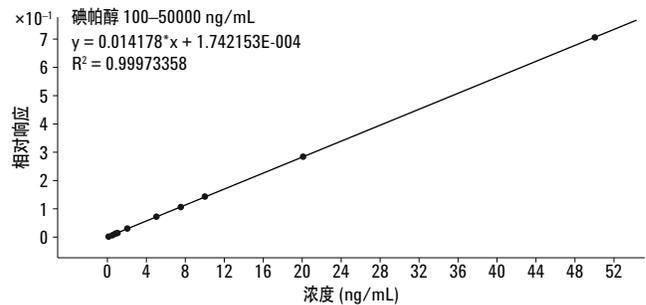


图 1. 碘帕醇校正曲线，浓度范围 100–50000 ng/L

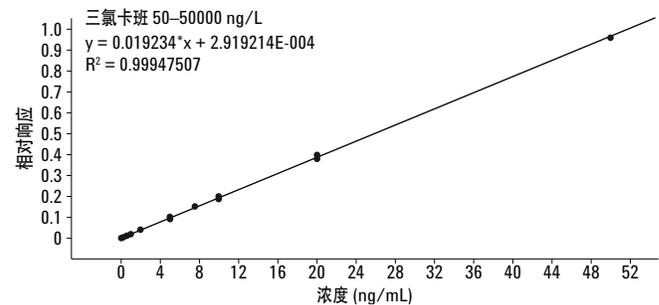


图 2. 三氯卡班校正曲线，浓度范围 50–50000 ng/L

本研究中各分析组分的色谱图如图 3 中所示。从峰形可以看出，该方法对所有检测组分均具有良好的分离度。内插图色谱图显示了样品中检测到的 10 种痕量组分，表明该方法具有很高的灵敏度。

测定了每种目标化合物的检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。检测限定义为该化合物最高丰度离子对可提供信噪比 (S/N) 大于 3 的最低浓度。定量限定义为该化合物所有离子对可提供信噪比 (S/N) 大于 10 的最低浓度。所有数值如表 6 中所示。

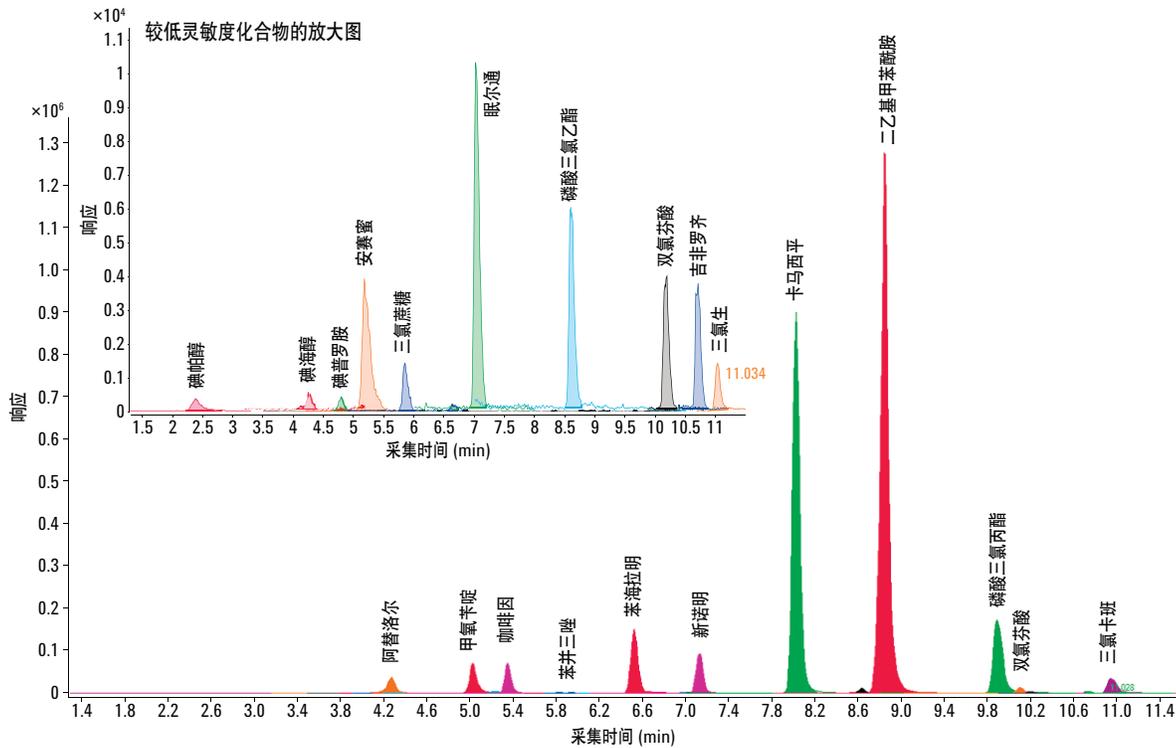


图 3. 所分析组分的色谱图内插图显示了较低灵敏度的化合物

表 6. 方法报告限

分析物	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	分析物	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
安赛蜜-K	10	20	眠尔通	200	500
阿替洛尔	10	20	三氯蔗糖	75	100
二苯甲酮	10	20	新诺明	2	10
苯并三唑	75	100	磷酸三氯乙酯	50	75
咖啡因	5	10	磷酸三氯丙酯	5	10
卡马西平	5	10	三氯卡班	75	100
二乙基甲苯酰胺	1	5	三氯生	100	200
苯海拉明	5	10	甲氧苄啉	5	10
吉非罗齐	10	20	碘帕醇	50	100
碘海醇	100	200	萘普生	750	1000
碘普罗胺	100	200			

LOD: 最高丰度离子对 S/N > 3

LOQ: 所有离子对 S/N > 10

## 污水分析

使用该方法对来自两个污水处理厂的样品进行了分析。向其中一个处理厂的污水出水中加入低 (1 µg/L) 和高 (5 µg/L) 浓度的痕量有机污染物，以检验方法性能。此外，采集并分析另一污水处理厂在不同时间点的随机样本。

加标基质的结果如表 7 中所示。

表中显示了未加标污水、低浓度加标回收率 (1 µg/L) 和高浓度加标回收率 (5 µg/L) 的相对标准差 (RSD%)。超过 90% 的检测化合物在低浓度和高浓度加标样品中的回收率在 70-130% 之间。除萘普生的低浓度加标样品外，所有化合物重复 4 次进样 (n=4) 的相对标准差均小于 10%。

表 7. 加标基质 (n = 4)

样品	污水处理厂出水: 未加标 (ng/L)	标准差	RSD (%)	1 µg/L 加标 回收率 (%)	RSD (%)	5 µg/L 加标 回收率 (%)	RSD (%)
碘帕醇	6110	111	1.8	59.2	2.0	90.1	0.4
阿替洛尔	380	9	2.4	80.9	0.6	98.0	2.0
碘海醇	320	25	8.0	100.2	0.3	98.3	4.2
碘普罗胺	540	19	3.4	97.4	2.1	98.0	1.2
甲氧苄啶	< 70	—	—	90.1	2.5	97.8	5.2
咖啡因	< 10	—	—	74.7	5.1	71.2	3.0
安赛蜜	2840	33	1.2	87.0	2.1	100.9	1.4
三氯蔗糖	41900	1,677	4.0	74.9	6.7	67.5	1.9
苯并三唑	< 120	—	—	123.8	2.2	109.0	2.2
苯海拉明	130	2	1.9	79.5	1.5	97.5	2.4
眠尔通	8370	797	9.5	132.7	9.1	128.2	2.0
新诺明	860	35	4.0	102.3	3.7	105.5	4.1
卡马西平	290	8	2.6	106.2	1.2	99.9	1.7
磷酸三氯乙酰	290	7	2.3	108.8	2.2	104.5	0.9
二甲基苯酰胺	90	4	4.9	106.7	0.3	100.7	3.2
萘普生	< 770	—	—	131.3	13.7	106.0	6.8
磷酸三氯丙酯	1500	24	1.6	58.9	2.6	73.2	1.8
二苯甲酮	12580	630	5.0	NA	NA	NA	NA
吉非罗齐	130	3	2.2	102.2	4.8	94.4	4.6
三氯卡班	6980	1,116	16.0	NA	NA	NA	NA
三氯生	< 100	—	—	NA	NA	NA	NA

来自第二个污水处理厂的随机样品中的目标化合物浓度如表 8 中所示。随机样品分别采集自注入、初级沉淀后、活性污泥处理后和氯化处理后的污水。数据显示多数痕量有机污染物的初始浓度高于 50000 ng/L，并且其中一些在经过水处理之后浓度仍持续高

于 500 ng/L。对污水处理厂经过所有处理阶段后的这些化合物的检测结果显示，该方法非常灵敏且稳定，可用于实际样品中的废水指示剂检测。

表 8. 污水随机采集样品

化合物	出水 (ng/L)	初级沉淀后 (ng/L)	活性污泥处理后 (ng/L)	氯化处理后 (ng/L)
碘帕醇	21300	20500	27500	27700
碘海醇	10300	3490	4010	4370
阿替洛尔	3750	3030	370	450
碘普罗胺	200	140	N.D	N.D
甲氧苄啶	1140	1110	250	190
安赛蜜-K	49400	45200	800	940
咖啡因	103000	82500	N.D	N.D
苯并三唑	1990	1070	1250	1440
苯海拉明	2820	3250	550	430
眠尔通	5390	4290	920	N.D
新诺明	2980	2520	1420	710
卡马西平	870	940	330	330
磷酸三氯乙酰	200	200	250	240
二乙基甲苯酰胺	590	270	59	110
磷酸三氯丙酯	930	1030	1550	1390
二苯甲酮	420	350	N.D	N.D
吉非罗齐	4,070	3,840	62	100
三氯卡班	390	360	26	140
三氯生	1320	1530	N.D	N.D

N.D. = 未检出

## 结论

本应用简报介绍了一种快速且灵敏的方法，可用于监测水中痕量水平的有机污染物。采用 Agilent 1260 Infinity 高效液相色谱结合 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS 系统，对 21 种认定为污水指示剂化合物的痕量有机污染物（如人工甜味剂、X 射线造影剂和卤化阻燃剂）进行了分析。配备快速转换毛细管的正负电喷雾离子化分析，可降低分析时间至少于 15 min。校正曲线为线性，且所有分析物的定量均在 ng/L 水平，回收率良好，相对标准差低。直接进水样可提供与常规离线固相萃取方法相近的检测限。该方法可显著节省时间、人力和溶剂，并准确检测和定量废水出水中的痕量有机污染物。

## 参考文献

1. M. Thurman, I. Ferrer, “EPA 方法 538: 采用 Agilent 6430 三重四极杆 LC/MS 系统直接进水样测定饮用水中特定的有机污染物”，安捷伦应用简报 5990-9670CHCN
2. M. Thurman, I. Ferrer, “采用离子漏斗技术的安捷伦 6490 三重四极杆 LC/MS 直接检测水中 ppt 浓度水平的药物化合物”，安捷伦应用简报 5990-6431CHCN
3. T. Anumol, S. Merel, S. Snyder, “使用 Agilent 6460 三重四极杆 LC/MS 系统对水中日益被关注的新型污染物 (CEC) 进行高灵敏度 HPLC 分析”，安捷伦应用简报 5991-1412CHCN

## 更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013

中国印制

2013年8月22日

5991-2732CHCN



**Agilent Technologies**