

微滤膜吸附效应对液相色谱-三重四级杆质谱直接进样 检测水样中农药残留的影响

李 伟 刘玉灿 段晋明*

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院 西安 710055)

摘 要 以 8 种具有不同物化性质的农药作为研究对象,探讨了样品预处理过程中微滤膜吸附效应对液相色谱-三重四级杆质谱直接进样(DI-LC-MS/MS)检测方法的影响。研究表明:使用膜材质为尼龙(NYL)、聚醚砜(PES)和亲水性聚丙烯(GHP)的微滤膜过滤浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 的农药混合标准溶液,当过滤体积为 1 mL 时,3 种滤膜对农药的吸附效应分别达到 8% ~ 92% , 0 ~ 81% 和 2% ~ 59% ,且正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)较高的农药更易受到滤膜吸附效应的影响;当累积过滤体积逐渐增加至 10 mL ,滤膜吸附效应的影响也随之减弱,直至消除,但 PES 滤膜对 Profenofos 的吸附效应依然较为强烈(9%);使用 PES 滤膜过滤初始浓度为 0.25 , 2.5 和 25 $\mu\text{g/L}$ 的农药标准溶液,在相同过滤体积条件下初始浓度越小,受滤膜吸附的影响越大。研究表明,向水样中加入 40%(V/V) 甲醇能够消除滤膜的吸附效应,从而提高了 DI-LC-MS/MS 检测方法的准确度。

关键词 吸附效应;液相色谱-三重四级杆质谱联用;直接进样;微滤膜

1 引 言

液相色谱-三重四级杆质谱直接进样(DI-LC-MS/MS)检测技术是指样品仅经过微滤膜过滤,即注入 LC-MS/MS 中进行定性或定量分析痕量有机物的方法^[1-2]。该方法具有省时、高效及价廉等诸多优点,已经成为环境、医药和生物领域的常用检测方法之一^[2-5]。但是,这种检测技术会受到多种因素的干扰,在一定程度上限制了其应用范围。目前,多数研究者认为,样品基质是影响 LC-MS/MS 检测方法准确度的主要原因,并针对基质效应提出了诸如内标法、标准添加法、样品稀释法等解决方案,且取得了良好的效果^[6-8]。已有研究表明,在使用膜过滤技术去除水中颗粒物时,部分有机物会通过膜吸附的方式予以去除^[9,10]。由于水样中目标分析物的亲/疏水性、溶解度以及赋存浓度等具有较大差别,并且不同材质微滤膜对分析物的吸附能力也存在较大差异,这可能会在样品预处理(微滤膜过滤)过程中不同程度地降低分析物浓度,从而影响 DI-LC-MS/MS 检测方法的准确度。本研究选择 8 种具有不同物化性质的农药,研究了 3 种材质滤膜对不同浓度农药的吸附影响,并提出了一种简单易行且能有效降低或消除滤膜吸附效应的处理方法。

2 实验部分

2.1 仪器与材料

超高效液相色谱-电喷雾-三重四级杆质谱联用仪(UPLC-ESI-MS/MS ,美国 Waters 公司); ACQUITY™ UPLC BEH C₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm×1.7 μm ,美国 Waters 公司); Purelab Ultra Analytic 超纯水制备系统(英国 ELGA 公司)。

8 种农药标准品(名称及纯度见表 1 ,美国 AccuStandard 公司);甲醇(HPLC 级,德国 Merck 公司)。膜片材质为尼龙(NYL)、亲水性聚丙烯(GHP)、聚醚砜(PES)的针头式微滤膜过滤器(0.2 μm 美国 Pall 公司)。

2.2 色谱及质谱条件

色谱条件:流动相由甲醇(A)和超纯水(B)组成,流速为 0.2 mL/min ,梯度洗脱条件为: 0 ~ 2 min , 10% A; 2 ~ 10 min , 10% ~ 100% A; 10 ~ 12 min , 100% A; 12 ~ 15 min , 10% A。进样量 10 μL 。

2015-04-28 收稿; 2015-07-03 接受

本文系国家自然科学基金项目(No.51308437)和陕西省教育厅基金项目(No.2013JK0980)资助

* E-mail: jinmingduan@xauat.edu.cn

质谱条件: 采用电喷雾离子源且在正离子模式(ESI⁺)下运行,毛细管电压 3.3 kV; 离子源温度 110℃; 脱溶剂气(氮气)流量 500 L/h; 锥孔气(氮气)流量 30 L/h; 碰撞气(氩气)流量 0.12 mL/min。8 种农药在检测时的锥孔电压、定量/定性离子以及对应的碰撞能量见表 1。

表 1 8 种农药的名称、结构式、正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)、溶解度、停留时间、锥孔电压、定量/定性离子及碰撞能量
Table 1 Name, structure, octanol-water partition coefficient ($\lg K_{ow}$), water solubility, retention time, cone voltage, quantitative transition and confirmation transition and collision energy for eight pesticides

名称及纯度 Name(purity)	结构式 Structure	$\lg K_{ow}$ [11]	溶解度 ^[11] Solubility (20℃)	停留时间 Retention time (min)	锥孔电压 Cone voltage (V)	定量/定性离子 Quantitative/ qualitative ion	碰撞能量 Collision energy (eV)
Cyanazine (99.9%)		2.22	171	4.87	33	240.89>213.86 ^Q 240.89>85.76 ^C	15 25
Atrazine (98.8%)		2.61	33	6.59	35	215.91>173.80 ^Q 215.91>103.70 ^C	17 25
Diuron (99.6%)		2.68	37.4	6.92	30	232.82>71.79 ^Q 232.82>45.75 ^C	17 15
Fenobucarb (97.4%)		2.78	420	7.49	22	207.93>151.79 ^C 207.93>94.78 ^Q	8 15
Triadimefon (99.7%)		2.77	64	8.01	30	293.90>224.85 ^C 293.90>68.72 ^Q	13 20
Prometryn (98.8%)		3.51	33	8.06	42	241.90>199.86 ^C 241.90>157.75 ^Q	18 25
Diazinon (99.5%)		3.81	60	9.04	30	304.91>168.93 ^Q 304.91>152.85 ^C	20 20
Profenofos (98.0%)		4.68	28	9.88	35	198.83>128.68 ^C 374.71>304.56 ^Q	13 18

Q: 定量离子(Quantitative ion); C: 定性离子(Qualitative ion)。

2.3 实验方法

甲醇配制 10 mg/L 的农药混合标准储备液,然后用超纯水逐级稀释获得浓度为 0.25, 1.0, 2.5, 10, 25 和 50 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,直接注入进样瓶中,用以建立标准曲线。使用浓度为 0.25, 2.5 和 25 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液进行滤膜吸附效应的研究,具体方法如下:使用注射器吸取上述标准溶液,以 1 mL 为单位连续通过一个新的滤膜,并将滤液收集到进样瓶中,测得的浓度记为 C ,并计算出滤膜对农药的吸附效应(AE, %), $\text{AE} = (C/C_0) \times 100\%$ 其中 C_0 为标准溶液浓度。

3 结果与讨论

3.1 滤膜材质的影响

使用材质为 NYL、PES 和 GHP 的微滤膜过滤浓度为 $2.5 \mu\text{g/L}$ 的 8 种农药标准溶液, 根据过滤前后农药浓度计算出相应的吸附效应。由图 1 可知, 滤膜对不同种类农药的吸附能力存在较大差异, 且随过滤体积的增加膜吸附效应逐渐减弱。以 NYL 滤膜为例(图 1a), 除 Fenobucarb 外, 其余 7 种农药的膜吸附量均随 $\lg K_{ow}$ 值增大而增加, 这表明滤膜吸附能力与物质的疏水性正相关。Comerton 等^[12] 使用微滤膜去除地表水中内分泌干扰物时也发现了类似现象, 他认为有机物和滤膜之间形成的氢键是吸附作用产生的主要原因, 并且物质 $\lg K_{ow}$ 值越大, 与滤膜之间的结合力(范德华力)越强^[12]。尽管 Fenobucarb 和 Triadimefon 具有相近的 $\lg K_{ow}$ 值(表 1), 但从图 1a 可知, 当样品过滤体积为 1 mL 时, 约有 92% 的 Fenobucarb(水中溶解度: 420 mg/L)能够通过尼龙膜, 而在相同条件下, Triadimefon(水中溶解度: 64 mg/L)通过滤膜的量仅为 59%, 微滤膜对这两种农药的吸附能力相差较大, 可能与两种物质在水中的溶解度差异有关^[9, 10, 12]。

由图 1 可知, 不同膜材料对特定农药的吸附能力也具有较大差异。以 Profenofos 为例, 当过滤体积为 10 mL 时, NYL 滤膜和 GHP 滤膜达到了吸附平衡状态(100%), 而 PES 滤膜依然对 Profenofos 具有强烈的吸附作用, 过膜率仅为 7.4%; 在相同过滤体积条件下, 3 种滤膜对农药的吸附能力依次为 PES > GHP > NYL。Han 等^[13] 使用不同材质微滤膜去除水中雌酮时也得到了类似结果, 其原因可能是具有多孔结构的滤膜对雌酮能够产生物理性吸附作用, 以及滤膜表面特定基团可能与雌酮发生结合反应所致。

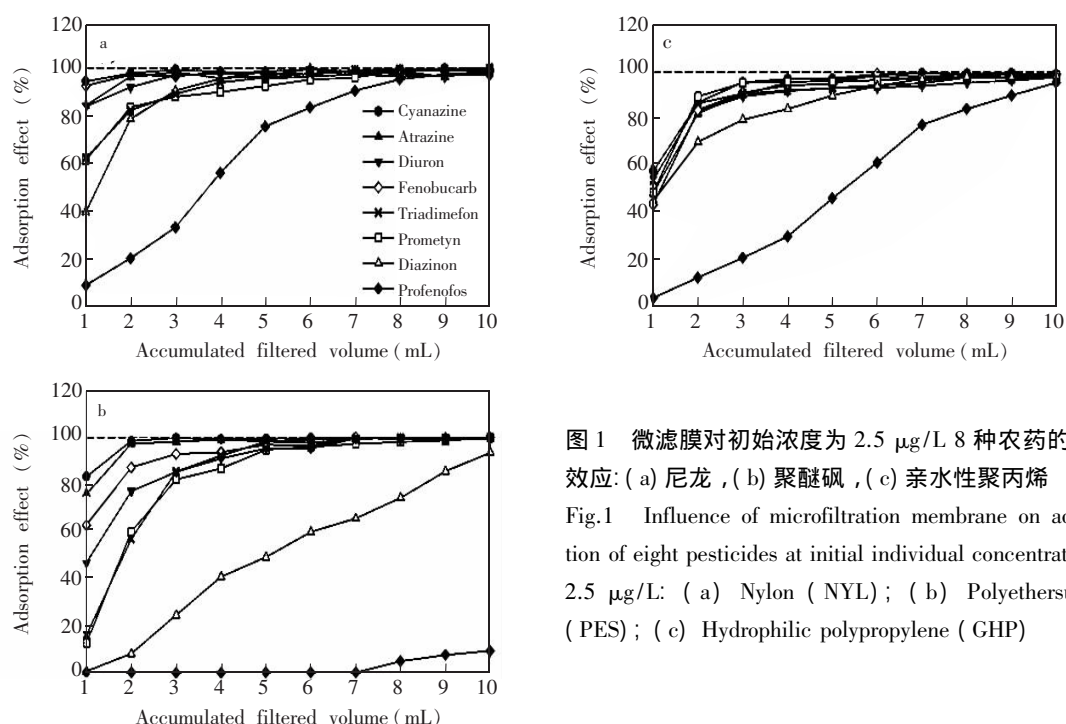


图 1 微滤膜对初始浓度为 $2.5 \mu\text{g/L}$ 8 种农药的吸附效应: (a) 尼龙, (b) 聚醚砜, (c) 亲水性聚丙烯
Fig.1 Influence of microfiltration membrane on adsorption of eight pesticides at initial individual concentration of $2.5 \mu\text{g/L}$: (a) Nylon (NYL); (b) Polyethersulfone (PES); (c) Hydrophilic polypropylene (GHP)

3.2 农药初始浓度的影响

在累积过滤体积为 2 mL 的条件下, 农药初始浓度对滤膜吸附效应的影响见图 2。对于受滤膜吸附影响较小的物质(如 Cyanazine 和 Atrazine), 农药初始浓度对其滤后浓度的影响相对较小; 而对于受滤膜吸附影响较大的物质(如 Diazinon, Profenofos), 农药初始浓度对其影响也较大。以 Profenofos 为例, 农药初始浓度为 0.25 和 $2.5 \mu\text{g/L}$ 时, 滤后样品中未检出目标物, 即水样中的 Profenofos 全部被吸附到滤膜上; 而对于 $25 \mu\text{g/L}$ 样品, 滤后样品中 Profenofos 检出浓度占初始浓度的 18.2%。出现上述结果可能与微滤膜的吸附容量有关, 膜在达到吸附饱和状态之前均会对农药有不同程度的吸附作用; 当溶液中农药浓度较大时达到吸附饱和所需的水样体积较小, 反之所需水样体积较大。Li 等^[4] 使用 UPLC-MS/

MS 直接检测地表水中邻苯二甲酸酯类物质时发现低浓度区间的标准曲线线性较差,而高浓度区间的线性基本不受影响。本研究结果表明,滤膜对不同浓度农药的吸附差异是导致上述结果的主要原因。因此,滤膜吸附效应对检测方法建立的影响不容忽视。

3.3 甲醇添加比例的影响及选择

Duncan 等发现向样品中加入一定比例的表面活性剂能够有效地消除接触表面对目标物的吸附作用^[14],但是此方法并不适用于 MS 检测器^[3,5]。经多次尝试发现,向水样中加入一定比例的有机溶剂也能有效地降低或消除滤膜吸附效应。本研究选择的有机溶剂包括液相色谱分析中常用的甲醇、乙腈和丙酮,当向水样中添加相同体积比例的上述 3 种有机溶剂时,所得各农药的峰面积大小相差较小,这可能与它们具有相似的 Snyder 溶剂极性指数有关^[3]。在制备液相色谱样品时,待测物一般溶解于初始流动相或含有较高比例有机溶剂的流动相中^[15],因此,本研究探讨了甲醇作为水样添加剂对滤膜吸附效应的影响。具体的操作步骤如下:

首先,使用甲醇-超纯水溶液(甲醇比例为 5%,10%,20%,30%,40%,50%和 60%)配制一系列浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 农药标准溶液;使用 PES 滤膜过滤上述标样,弃去最初的 1 mL 样品,将第 2 mL 样品注入进样瓶中进行测定。

采用 2.3 节方法计算甲醇添加比例对滤膜吸附效应(图 3)。由图 3 可知,对于滤膜吸附影响较小的物质(Cyanazine 和 Atrazine),向样品中添加甲醇对其检测强度基本无影响;而对于膜吸附影响较大的物质(如 Diazinon, Profenofos),随添加甲醇比例的增加膜吸附效应逐渐降低直至消除。加入甲醇缓解或消除膜吸附影响的原因尚不清楚,可能与增加目标物溶解度和减小目标物与膜表面之间范德华力有关。

由图 3 可知,向水样中添加 40% 甲醇时,基本消除了所选 8 种农药的滤膜吸附效应,继续增加甲醇添加比例,不会明显改善滤膜吸附效应。需要注意的是,向水样中加入甲醇会对目标物产生稀释作用,从而影响检测方法的灵敏度^[5]。综合考虑上述两个因素,本研究最终确定最优的甲醇添加比例为 40%。

4 结论

实验结果表明,通过向水样中加入一定比例的甲醇,能够完全消除微滤膜对 8 种农药的吸附效应。本方法具有简单、快速及价廉等优点,能够有效消除微滤膜对水样中疏水性农药的吸附效应,可用于 DI-LC-MS/MS 检测水样中不同种类的农药。

References

- Ingelse B A, van Dam R C, Vreeken R J, Mol H G, Steijger O M. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 918: 67-78

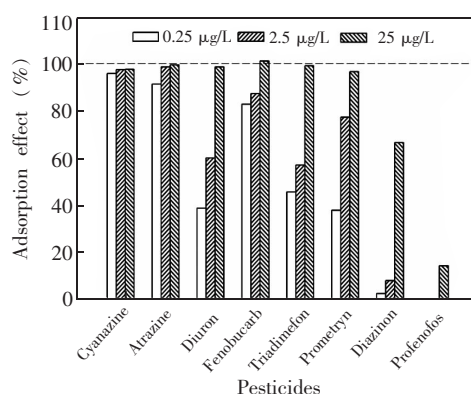


图 2 农药初始浓度对聚醚砜微滤膜吸附效应的影响(累计过滤 2 mL)

Fig.2 Influence of initial pesticide concentration on polyethersulfone membrane adsorption (accumulated volume 2 mL)

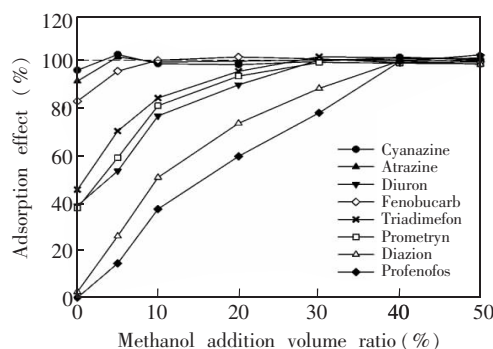


图 3 甲醇添加比例对聚醚砜膜吸附农药(0.25 $\mu\text{g/L}$)的影响(累计过滤 2 mL)

Fig. 3 Influence of methanol addition on pesticides (0.25 $\mu\text{g/L}$) adsorption onto polyethersulfone membrane (accumulated volume 2 mL)

- 2 Reemtsma T , Alder L , Banasiak U. *J. Chromatogr. A* , **2013** , 1271: 95–104
- 3 vanMidwoud P M , Rieux L , Bischoff R , Verpoorte E , Niederländer H A. *J. Proteome Res.* , **2007** , 6: 781–791
- 4 Li W , Duan J. *Anal. Methods* , **2011** , 3: 314–321
- 5 Li W , Liu Y , Duan J , Christopher P S , Mulcahy D. *J. Chromatogr. A* , **2015** , 1389: 76–84
- 6 WANG Li-Qi , ZENG Zhen-Ling , SHU Jian-Hua , WANG Xu-Feng , HE Li-Min , LIU Min , ZHANG Gao-Kui. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2012** , 40(9) : 1445–1449
王立琦, 曾振灵, 束建花, 王旭峰, 贺利民, 刘 敏, 张高奎. 分析化学, **2012** , 40(9) : 1445–1449
- 7 Ferrer C , Lozano A , Agüera A , Girón A J , Fernández-Alba A. *J. Chromatogr. A* , **2011** , 1218: 7634–7639
- 8 Stahnke H , Kittlaus S , Kempe G , Alder L. *Anal. Chem.* , **2012** , 84: 1474–1482
- 9 Drazević E , Bason S , Kosutic K , Freger V. *Environ. Sci. Technol.* , **2012** , 46 (6) : 3377–3383
- 10 Hu Z , Si X , Zhang Z , Wen X. *Desalination* , **2014** , 336: 18–23
- 11 Mackay D , Shiu W Y , Ma K C , Lee S C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals* , 2nd ed. , CRC Press/Taylor & Francis Group , Boca Raton , FL , USA , **2006**
- 12 Comerton A M , Andrews R C , Bagley D M , Yang P. *J. Membrane Sci.* , **2007** , 303: 267–277
- 13 Han J , Qiu W , Gao W. *Chem. Eng. J.* , **2010** , 165: 819–826
- 14 Duncan M R , Lee J M , Warchol M P. *Int. J. Pharm.* , **1995** , 120: 179–188
- 15 McMaster M C. *LC/MS: A Practical User's Guide* , John Wiley & Sons , New Jersey , **2005**: 44

Effects of Microfiltration Membrane Adsorption on Detection of Pesticides in Water by Direct Injection Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry

LI Wei , LIU Yu-Can , DUAN Jin-Ming*

(School of Environmental and Municipal Engineering , Xi'an University of Architecture and Technology , Xi'an 710055 , China)

Abstract Effects of microfiltration membrane adsorption for eight types of pesticides with diverse physicochemical properties on direct injection liquid chromatography–tandem mass spectrometric method (DI-LC-MS/MS) were investigated. The results showed that the adsorption effects (AE , %) on the loss of signal detection at concentration of 2.5 $\mu\text{g/L}$ ranged from 8%–92% , 0%–81% and 2%–59% for nylon (NYL) , polyethersulfone (PES) and hydrophilic polypropylene (GHP) membrane , respectively (accumulated volume of feed is 1 mL) . The pesticides with higher octanol–water partition coefficient ($\lg K_{\text{ow}}$) values appeared to adsorb onto the membrane surface more readily than those with lower $\lg K_{\text{ow}}$. The AE was found to be alleviated as the feed volume of samples increased to 10 mL , except the case of profenofos adsorption on PES membrane (AE=9%) . The effects of PES membrane on the eight pesticides at initial individual concentration of 0.25 , 2.5 and 25 $\mu\text{g/L}$ were also studied. The results showed that , the lower the initial concentration of pesticides , the stronger adsorption effect under the same filtration conditions was obtained. Besides , it was effective in eliminating the membrane adsorption effects by adding 40% methanol (V/V) into water samples as a modifier , which could consequently improve the accuracy of DI-LC-MS/MS.

Keywords Adsorption effect; Liquid chromatography–tandem mass spectrometry; Direct injection; Microfiltration membrane

(Received 28 April 2015; accepted 3 July 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51308437) and the Foundation of Shaanxi Educational Committee of China (2013JK0980)