

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01382

超高效液相色谱串联质谱法测定 4 种抗凝血灭鼠剂在水环境突发性污染事故中的痕量残留

茅海琼* 应红梅 朱丽波 胡迪峰 钱飞中

(宁波市环境监测中心, 宁波 315012)

1 引言

杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆、溴鼠灵等抗凝血灭鼠剂是目前最常用的缓效灭鼠剂,当大量灭鼠剂不慎污染水源引起突发性污染事故会严重影响居民正常饮水,甚至引发水性疾病的暴发流行或污染物中毒,快捷准确地提供分析数据是有效处理突发性环境事件必要的前提条件。常见的抗凝血灭鼠剂检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、HPLC-MS 或 HPLC-MS/MS 等。环境水体中传统有机污染物的前处理模式是固相萃取富集,需要大量水样,溶剂用量大,耗时,回收率低且不稳定。本实验采用等体积乙腈提取,经过滤,再用超高效液相色谱串联质谱多反应监测(MRM)模式测定环境水体中杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆和溴鼠灵痕量残留($1\text{ }\mu\text{g/L}$),所需要的水样体积小,无需富集,方法简便、专属、快速、灵敏、准确,试剂用量少(全文详见 <http://www.analchem.cn/fujian/100025.pdf>)。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 Acquity UPLC/Quattro Premier XE 液质联用仪,Acquity UPLC BEH C_{18} 超高效液相色谱柱($50\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}$, $1.7\text{ }\mu\text{m}$, 美国 Waters 公司); Mill-Q 纯水机(美国 Millipore 公司)。色谱纯乙腈(LOT: 055848 新西兰 Fisher 公司); 色谱纯乙酸(LOT: 6204083 加拿大 Fisher 公司); 杀鼠醚标准液(LOT: 408-125A, 100 mg/L , 介质为甲醇); 杀鼠灵标准液(LOT: 408-127B, 100 mg/L , 介质为乙腈); 溴敌隆标准液(LOT: 408-128A, 100 mg/L , 介质为乙腈); 溴鼠灵标准液(LOT: 408-127A, 100 mg/L , 介质为乙腈); 以上均购于 Chem Service 公司; 超纯水。

2.2 标准溶液的制备 移取适量 4 种灭鼠剂的标准溶液,用乙腈-水($50:50, V/V$)逐级稀释成混合标准贮备溶液,浓度分别为杀鼠醚 500 ng/L 、杀鼠灵 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 、溴敌隆 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 和溴鼠灵 $10\text{ }\mu\text{g/L}$,再逐级稀释成系列混合标准工作溶液,得到的混合标准工作溶液中各成分的浓度分别为:杀鼠醚: $0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ 和 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$; 杀鼠灵: $0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0$ 和 $50.0\text{ }\mu\text{g/L}$; 溴敌隆: $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0$ 和 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$; 溴鼠灵: $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0$ 和 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

2.3 色谱与质谱条件 流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.3% 乙酸。梯度洗脱: $0\sim 3.0\text{ min}$ $50\%\sim 90\%$ A; $3.0\sim 4.0\text{ min}$, 90% A; $4.0\sim 5.0\text{ min}$ $90\%\sim 50\%$ A。流速 0.3 mL/min 。柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样体积 $10.0\text{ }\mu\text{L}$ 。离子化模式为电喷雾离子源(ESI),负离子模式;离子源温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气温度 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, 锥孔气流量 50 L/h , 脱溶剂气流量 600 L/h ; 光电倍增器电压 650 V 。扫描方式采用多反应检测模式(MRM),杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆、溴鼠灵定量离子对分别为 m/z $291.5/141.0$, $307.0/161.0$, $525.1/250.0$ 和 $521.5/92.9$, 锥孔电压分别为 $45, 40, 50$ 和 60 V , 碰撞能量分别为 $30, 30, 35$ 和 55 eV , 驻留时间均为 0.5 s , 采集的点数为 $14\sim 17$ 个。碰撞室真空度 $0.32\text{ Pa}(\pm 10\%)$, 应用 MassLynx 4.1 软件进行样品分析。

3 结果与讨论

3.1 流动相的选择 实验选择乙腈- 0.3% 乙酸溶液为流动相,以 0.3 mL/min 梯度洗脱,检测灵敏度高,噪音干扰小,4 种灭鼠剂分离良好。杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆和溴鼠灵的出峰时间分别为 $0.85, 1.02, 1.66$ 和 2.72 min 。

3.2 质谱条件的优化 根据灭鼠剂的分子结构,选择 ESI(-) 作为电离化模式,将标准溶液配制成 1 mg/L 溶液,通过 T 形管进样模式,蠕动泵注射器流速 $10\text{ }\mu\text{L/min}$,以乙腈- 0.3% 乙酸($50:50, V/V$)为流动相,流速 0.29 mL/min ,通过 Full 扫描方式选择其母离子;使用 Daughter 扫描方式选择特征子离子,逐步加大诱导碰撞能量,随着母离子丰度逐渐减少,子离子丰度逐渐增加。选用丰度最大的子离子作为定量离子。

3.3 溶剂萃取方式的选择 采用等体积乙腈提取的方法,水样的取样量大大减少,提取后无需分离直接过滤,简便准确。以乙腈-水($50:50, V/V$)而不是以水为溶剂,可以消除 UPLC 的溶剂效应。

3.4 线性范围与方法检出限 绘制峰面积-浓度标准曲线,杀鼠醚、杀鼠灵、溴敌隆和溴鼠灵的线性范围分别为 $0.005\sim 0.5\text{ }\mu\text{g/L}$, $0.5\sim 50\text{ }\mu\text{g/L}$, $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{g/L}$, 和 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{g/L}$, $r > 0.999$; 方法检出限 LOD($S/N=3$) 分别为 $0.001, 0.2, 0.04$ 和 $0.08\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

3.5 回收率与精密度 杀鼠醚、杀鼠灵、溴敌隆和溴鼠灵的平均回收率为 $88\%, 91\%, 93\%$ 和 96% , RSD 均小于 $5.0\%(n=6)$ 。

2010-01-08 收稿; 2010-03-06 接受

本文系科技部水环境质量监测技术方法研究课题子课题基金(No. 2009ZX07527-001-05)资助项目

* E-mail: mhq111111@163.com