

LC-MS/MS测定河水中十种单羟基多环芳烃

Determination of Monohydroxylated PAH in River Water

郇宇、李立军、郭立海；

Huan Yu, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX中国应用支持中心，上海

SCIEX China ASC Team

Key words: monohydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons, LC-MS/MS

进样器温度：15 °C；

梯度洗脱程序：

引言

羟基多环芳烃是多环芳烃类污染物的重要体内代谢物，部分羟基多环芳烃（如萘酚）的环境污染也受到关注；本文开发了液相色谱-串联质谱法测定十种单羟基多环芳烃的方法，并用来测定天然水体中的羟基多环芳烃。

关于LC-MS/MS法用于羟基多环芳烃测定，已经有一些文献报道；主要采用ESI负电离模式，羟基多环芳烃类一般都仅有一个常见的碎裂模式，即[M-H]⁻→[M-H-CO]⁻，对于不同取代位置的同分异构体，选用五氟苯基色谱柱分离比较有效，本文选用了甲酸-甲酸铵水溶液——甲醇体系的流动相，通过调节色谱梯度，分离了1,2,3,4,9-羟基菲的这五个异构体，以及2-萘酚，2-羟基茚，1-羟基茚，6-羟基蒽和3-羟基苯并芘等十种单羟基多环芳烃。

采集河水样品，离心沉淀颗粒物后直接LC-MS/MS分析，检出限和回收率良好。

液相条件：

液相：SCIEX ExionLC™ AD；

色谱柱：Kinetex® F5, 2.6 μm, 3.0 × 150 mm；

流动相：A相为5 mM甲酸铵+0.05%甲酸水溶液，
B相为甲醇

流速：0.45 mL/min；

泵的最大压力设置：100 MPa；

柱温：25 °C；

进样量：10 μL；

Time (min)	A相 (%)	B相 (%)
0.0	80	20
0.5	80	20
4.5	20	80
6.0	20	80
7.5	10	90
10.5	10	90
12.0	5	95
13.5	5	95
13.6	80	20
15	80	20

质谱条件：

实验采用QTRAP® 4500系统，ESI负模式；

离子源参数如表：

Parameter	Setting
Curtain Gas (CUR)	40
Collision Gas	Medium
Ion Spray voltage	-4500
Temperature (TEM)	550
Ion source Gas (GS1)	60
Ion source Gas (GS2)	60

10种羟基多环芳烃MRM参数列表

Q1	Q3	Dwell time/ms	ID	DP	CE
143	115	50	2-hydroxy naphthalene	-60	-24
181	180	50	2-hydroxy fluorene	-85	-31
193	165	50	Hydroxy phenanthrene	-85	-38
217	189	50	1-hydroxy pyrene	-85	-45
243	215	50	6-hydroxy chrysene	-85	-48
267	239	50	3-hydroxy benzo[a] pyrene	-85	-49

注：1,2,3,4,9-羟基菲共用一个MRM

样品前处理：

采集河水样品，0.05 ng/mL和0.2 ng/mL两个水平加标，5000转/分离心10分钟除去颗粒物，取上清液做LC-MS/MS分析。

结果与讨论：

通过优化色谱梯度，选择了多级梯度，实现了对羟基菲五个同分异构体的分离和分别定量，下图（图1）为2 ng/mL的全部羟基多环芳烃色谱图：

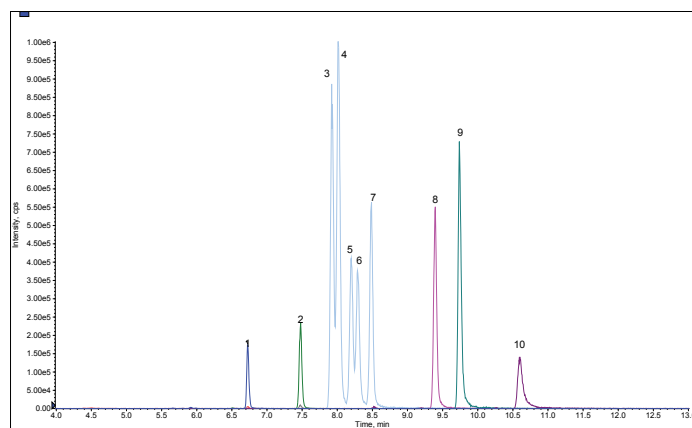


图1. 中各峰按顺序依次为：2-羟基萘，2-羟基芴，2-羟基菲，3-羟基菲，1-羟基菲，9-羟基菲，4-羟基菲，1-羟基芘，6-羟基蒽，3-羟基苯并[a]芘。

图2为五种羟基菲的色谱图。

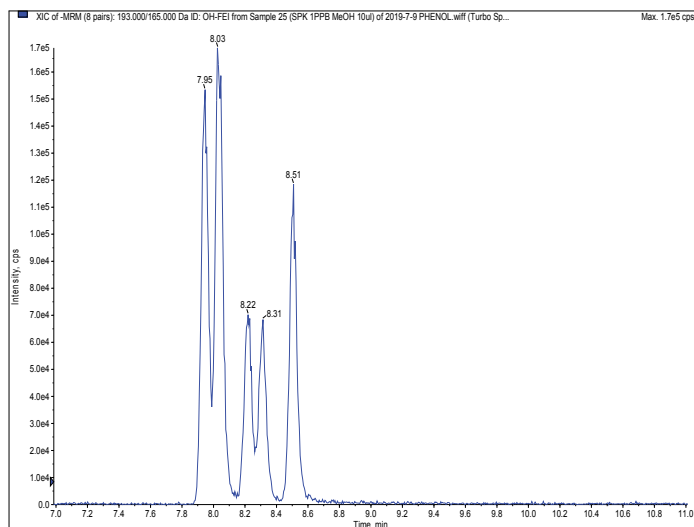


图2. 中依次为2-羟基菲，3-羟基菲，1-羟基菲，9-羟基菲和4-羟基菲。

标准曲线、回收率和重复性

羟基多环芳烃类在液质上的定量限0.02 ng/mL左右，曲线范围选择0.02-10 ng/mL，化合物线性数据如下：

名称	英文名	分子式	CAS号	R
2-羟基萘	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	135-19-3	0.9994
1-羟基菲	1-Phenanthrenol	C ₁₄ H ₁₀ O	2433-56-9	0.9992
2-羟基菲	2-Phenanthrenol	C ₁₄ H ₁₀ O	605-55-0	0.9974
3-羟基菲	3-Phenanthrenol	C ₁₄ H ₁₀ O	922510-20-1	0.9993
4-羟基菲	4-Phenanthrenol	C ₁₄ H ₁₀ O	7651-86-7	0.9994
9-羟基菲	9-Phenanthrenol	C ₁₄ H ₁₀ O	484-17-3	0.9991
1-羟基芘	1-Hydroxypyrene	C ₁₆ H ₁₀ O	5315-79-7	0.9978
2-羟基芴	2-Hydroxyfluorene	C ₁₃ H ₁₀ O	2443-58-5	0.9983
6-羟基蒽	6-hydroxy chrysene	C ₁₈ H ₁₂ O	37515-51-8	0.9962
3-羟基苯并[a]芘	3-hydroxy benzo[a] pyrene	C ₂₀ H ₁₂ O	13345-21-6	0.9906

回收率，相对标准偏差（六次平行）和定量限（LOQ）见下表

名称	回收率 0.05 ng/ mL	回收率 0.2 ng/ mL	RSD% 0.05 ng/ mL	RSD% 0.2 ng/ mL	LOQ ng/mL
2-羟基萘	121.4%	101.3%	5.1%	6.1%	0.03
1-羟基菲	120%	104.8%	2.6%	6.1%	0.02
2-羟基菲	124.6%	98.3%	1.8%	5.9%	0.01
3-羟基菲	111.4%	96.7%	3.0%	4.1%	0.02
4-羟基菲	101.6%	122.2%	2.8%	4.6%	0.02
9-羟基菲	95.9%	96.7%	5.7%	4.2%	0.03
1-羟基茈	77.1%	109.0%	1.6%	5.5%	0.01
2-羟基茈	120.5%	78.3%	3.1%	2.9%	0.02
6-羟基茈	100%	104.3%	4.1%	6.2%	0.02
3-羟基苯并[a]茈	104.6%	101.3%	5.4%	3.5%	0.03

结论：

1. 本文建立了LC-MS/MS分析天然水体中羟基多环芳烃的方法，评估了方法性能（线性、重复性和检出限）。
2. 通过优化色谱条件对羟基菲的五个异构体实现了分离和定量。
3. 以上LC-MS/MS配合合适的前处理方法，也可以用于其它基质的羟基多环芳烃分析。

参考文献：

1. 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法同时检测人尿中12种单羟基多环芳烃代谢物，色谱 2018年5月，Volume 36, No 5, 487-492
2. 固相支撑液液萃取-液相色谱-串联质谱法测定尿液中10种单羟基多环芳烃，分析化学，2019年6月，Volume 47, No 6, 876-882
3. 水质萘酚的测定 高效液相色谱法 征求意见稿

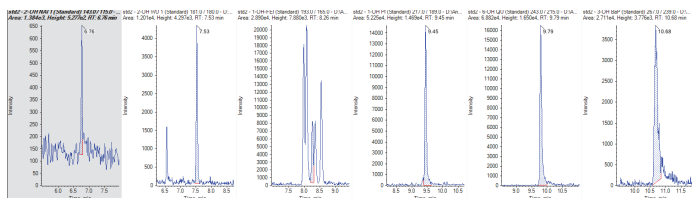


图3. 为0.05 ng/mL标准溶液积分计算的结果；

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte.

Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-10014-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808 1388
传真：010-5808 1390

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心
地址：上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX