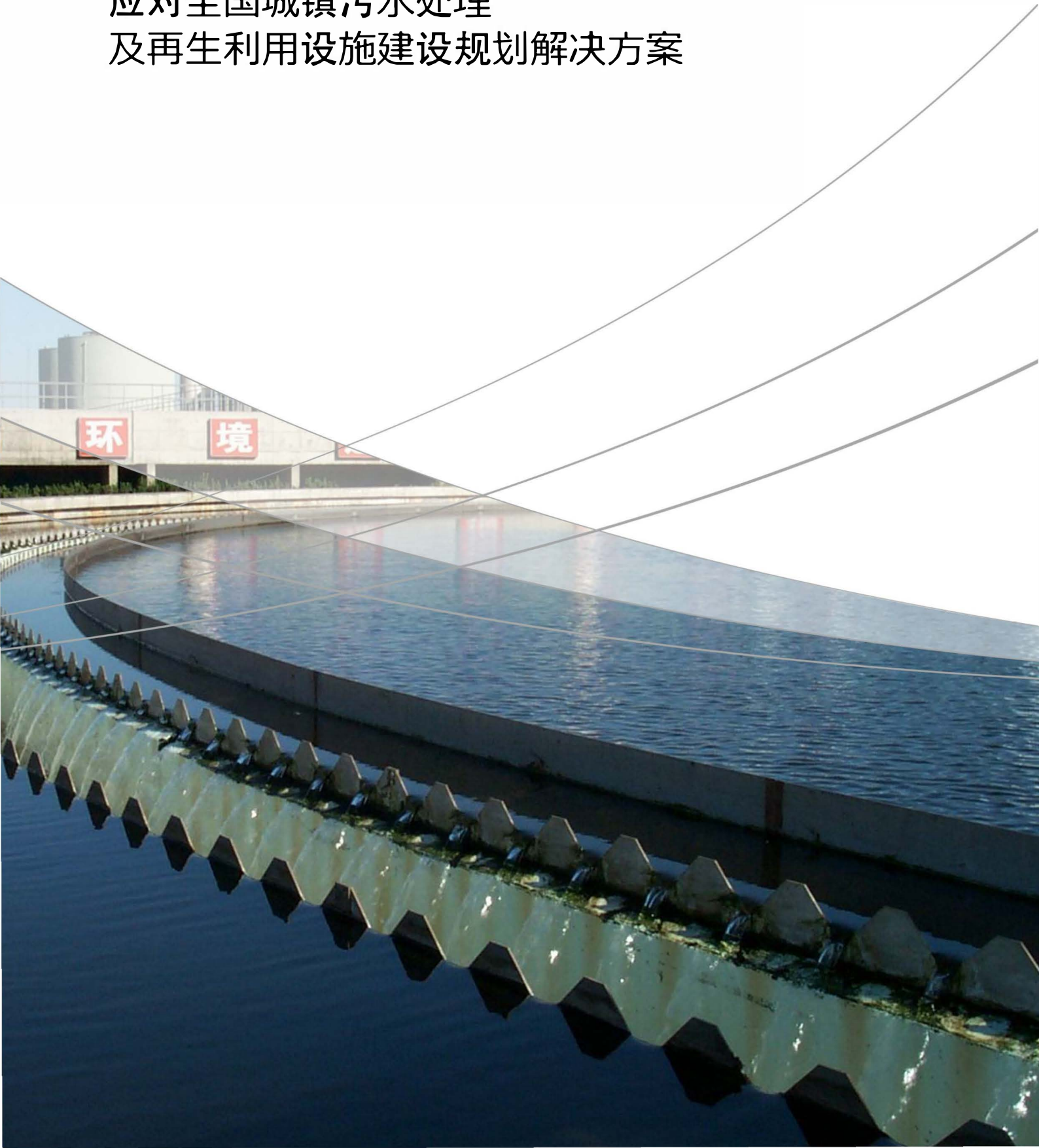


应对全国城镇污水处理 及再生利用设施建设规划解决方案



前 言

日前，发改委和住建部联合发布《“十三五”全国城镇污水处理及再生利用设施建设规划(征求意见稿)》。规划中提出，“十三五”期间将投资 45 亿元完善国家、省、市三级排水监管平台，形成全国统一、全面覆盖的城镇排水与污水处理监管体系。

我国城市排水监测体系的主管部门为中华人民共和国住房和城乡建设部，建设的依据为 1992 年发布的《城市排水监测工作管理规定》。城市排水监测体系由国家 and 地方两级城市排水监测网组成(以下简称“国家网”、“地方网”)。国家网由国家中心站、重点城市排水监测站(以下简称“国家站”)组成;地方网由省级中心站和市(城区、县)级排水监测站组成，省级中心站原则上应设置在国家站。

从本次发布的规划细则来看，此次的建设重点为“地方网”，即省级排水监测站和市级排水监测站。目前住建部要求建设的排水监测站应具备《污水排入城镇下水道水质标准》《城镇污水处理厂污染物排放标准》等有关标准规范规定项目的检测能力。

《污水排入城镇下水道水质标准》的最新版本为 GB/T31962-2015，2016 年 8 月 1 日正式实施。标准规定厂污水排入城镇下水道的水质、取样与监测要求。该标准适用于向城镇下水道排放污水的排水户和个人的排水安全管理。全检测指标共 46 项，主要涉及仪器包括：温度计、天平、红外分光光度计、紫外可见分光光度计、pH 计、COD 消解仪、滴定仪、蒸馏装置、高效液相色谱仪、离子色谱仪、离子计、原子荧光光谱仪、测汞仪、石墨炉原子吸收光谱仪、火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、气相色谱仪、气质联用仪等。

《城镇污水处理厂污染物排放标准》的最新版本为 GB18918-2002，标准规定了城镇污水处理厂出水、废气排放和污泥处置(控制)的污染物限值。全检测指标共 62 项，其中基本控制指标 12 项，一类污染物指标 7 项，选择控制项目 43 项。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，秉承“以科学技术向社会做贡献”的宗旨，自进入中国以来，一直关注国内外各行业政策法规的颁布与实施，积极应对，及时提供全面、有效的解决方案。针对城镇排水与污水处理监管体系的建设，岛津分析中心参考检测法规与标准，积极开发了相关分析应用方法，并汇编了《应对全国城镇污水处理及再生利用设施建设规划解决方案》，希望我们的工作能够对你有所帮助。

岛津企业管理(中国)有限公司

目 录

第一章 有机污染物分析篇	5
GC 法测定水中硝基苯	5
气相色谱法分析环境地表水中的苯胺	7
GC Smart 结合 HS-10 顶空进样器测定生活饮用水中氯仿、四氯化碳	9
顶空-气相色谱法测定水中的苯系物	12
P&T - GCMS 法测定环境地表水中 VOC 含量	16
气相色谱质谱联用法测定水质中五氯酚	19
地表水中丙烯腈和丙烯醛的测定	22
吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定环境水中的甲基汞和乙基汞	25
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物	28
吹扫捕集法结合气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量	32
GCMS 测定地表水中硝基苯类化合物含量	35
吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量	40
GCMSMS 法测定生活饮用水中半挥发性有机物	44
SPE-LCMS 测定环境水样中 PFOA 和 PFOS 的含量	53
三重四极杆质谱测环境水中的 β -内酰胺类抗生素	56
在线自动稀释配制标准工作溶液快速检测水中双酚 A(BPA)	64
使用杂质延迟法检测水中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	67
三重四极杆质谱检测环境水中的大环内酯类抗生素	72
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的喹诺酮类抗生素残留	78
LCMS-8030 测定环境水中的联苯胺	88
三重四极杆质谱测定环境水中的四溴双酚 A	92
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的四环素类抗生素残留	96
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的磺胺类药物残留	104
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定生活饮用水中氯酚类物质	114
LC-MS/MS 直接进样分析自来水中阿莫西林	119
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定自来水中药物和个人护理用品物质 (PPCPs) 的残留	123
三重四极杆质谱测定水中的 10 种微囊藻毒素	131
第二章 农药残留分析篇	138

GC-FPD 法测定地表水中有机磷农药残留	138
GC-MS/MS 法测定地表水中农药残留含量	142
直接进样法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂	147
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的氨基甲酸酯类农药残留 ...	153
超高效液相色谱三重四极杆质谱检测地表水中的三嗪类除草剂	169
第三章 重金属元素分析篇	177
石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量	177
石墨炉原子吸收法对珠江水中 Ni, Cr, Mn 含量的测定	182
石墨炉原子吸收法测定废水中铅和镉的含量	187
石墨炉原子吸收法测定废水中钒的含量	190
微波消解冷蒸气原子吸收法测定废水中的汞含量	192
原子吸收分光光度法测定地表水中的钴含量	196
MVU-100 冷原子吸收光谱法测定湖水中的汞含量	199
HVG-100 氢化物发生原子吸收法测定湖水中的砷含量	201
沉淀富集石墨炉原子吸收法测定水质中的铊	203
ICP-AES 测定废水中的重金属元素	206
HVG-ICP-AES 测定地表水中的痕量汞	210
ICP - AES 法同时测定水质中多种元素的含量	213
第四章 其他成分分析篇	219
红外光谱法测定水中油类物质	219
傅里叶变换红外光谱仪测定水中油含量	221
岛津红外光谱在自来水管道的异物分析中应用	224
傅里叶变换红外光谱仪测定水中油含量	227
离子色谱法测定饮用水中溴酸根离子含量	230
瓶装饮用水的 TOC 检测	233
中国部分城市自来水的总有机碳 TOC 检测	236
应用最新环境国标 HJ 501-2009 分析废水样品	239
紫外可见分光光度计测试水中丁基黄原酸	243
紫外可见分光光度计测试水中亚硝酸盐氮含量	246
岛津仪器应对污水水质检测标准列表	249

第一章 有机污染物分析篇

GC 法测定水中硝基苯

摘要: 本文采用俄罗斯标准方法测定水中微量硝基苯。在空白水样中添加硝基苯标样制成 0.1 mg/L 的加标样液, 经处理后取 1 μ L 进样, 测得浓度为 0.1029 mg/L, 测定偏差为 2.9%。可用于水样中硝基苯的快速监测。

关键词: GC 水 硝基苯

硝基苯是一种带有苦杏仁味的淡黄色透明油状液体, 属于剧毒化学品。中国 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》中规定在集中式生活饮用水地表水源地中硝基苯的限值为 0.017 μ g/L。2005 年 11 月在吉林省中石油吉林石化双苯厂发生爆炸而导致松花江水严重污染, 污染水经中俄边境河黑龙江流入俄罗斯境内, 中俄两国数百万人饮水安全受到严重影响。国内测定水中硝基苯的标准方法为 GB13194-91, 采用气相色谱仪 ECD 检测, 硝基苯最低检测浓度为 0.2 μ g/L。俄罗斯标准方法为 MYK4.1.1207-03, 采用气相色谱仪 FID 检测, 硝基苯最低检测浓度为 0.02 mg/L。本文采用俄罗斯标准方法测定水中微量硝基苯。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪: GC-2010AF (岛津公司), GCsolution 色谱工作站

1.2. 标样准备

将外购高浓度硝基苯标样用乙醇稀释至 100 mg/L 后, 分别量取适当体积配制成浓度为 0.02, 0.05, 0.1, 0.5 和 1.0 mg/L 的标准水溶液, 备用。

1.3 样品处理

取 200 mL 水样于 500 mL 分液漏斗中, 滴入数滴 10 M 的 KOH 溶液调节 pH 值大于 10 后加入 8 g NaCl。将 40 mL 二氯甲烷加入分液漏斗中, 充分振荡 5 min 后静置 15 min。将下层有机相取出, 置于 30~35 $^{\circ}$ C 恒温水浴中蒸发浓缩至 2 mL, 取 1 μ L 溶液进样分析。

上述 5 个浓度的标准水溶液也同样采用此步骤进行萃取浓缩处理, 再取 1 μ L 进样制作标准曲线。

1.4 色谱条件

色谱柱: Rtx-5 30 m \times 0.25 mm id \times 0.25 μ m

进样口温度: 280 $^{\circ}$ C

柱温: 80 $^{\circ}$ C(5 min)—15 $^{\circ}$ C/min—180 $^{\circ}$ C(0 min)—40 $^{\circ}$ C/min—250 $^{\circ}$ C(10 min)

检测器温度: 280 $^{\circ}$ C

柱流量: 1 mL/min (N₂)

分流比: 10:1

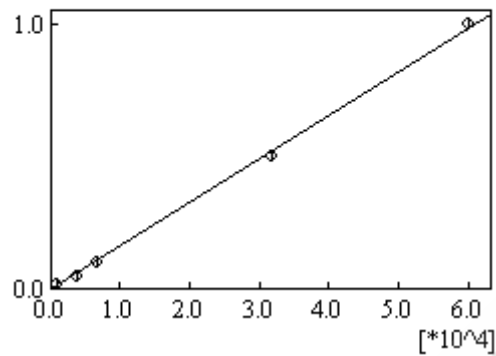
载气流量控制方式: 恒线速度方式

采集停止时间: 12 min

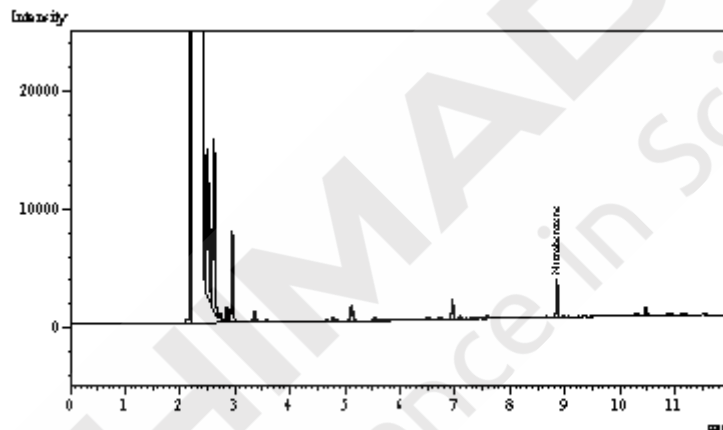
2. 结果讨论

通过对 5 个浓度的标准溶液进样分析，得到如下标准曲线，其线性相关系数为 0.9992。

ID#:1 Name:Nitrobenzene
 $f(x)=1.64165265588e-005*x+0.0$
 $R=0.999580074874$ $R^2=0.999160326084$



在空白水样中添加硝基苯标样制成 0.1 mg/L 的加标样液，经处理后取 1 μ L 进样，得到如下结果，测得浓度为 0.1029 mg/L，测定偏差为 2.9%。



ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Nitrobenzene	8.853	6269	3138	0.1029	ppm

3. 结论

采用岛津公司 GC-2010AF 气相色谱仪测定水样中的硝基苯，具有线性范围宽，灵敏度高，重现性好等特点，可用于水样中硝基苯的快速监测。

气相色谱法分析环境地表水中的苯胺

摘要: 本文建立了气相色谱法测定环境地表水中的苯胺的方法。水样经二氯甲烷萃取,干燥浓缩定容后直接上机分析。实验结果表明,该方法在 0.1~100 mg/L 的范围内线性良好,检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ (S/N=3),重现性好,可用于环境地表水中苯胺的快速监测。

关键词: 苯胺 环境地表水 气相色谱

苯胺又称阿尼林,是一种有刺激性、残留性比较高的有毒化合物。苯胺为无色或微黄色油状液体,有强烈气味,是染料工业中最重要的中间体之一,也是生产农药的重要原料。苯胺毒性很高,仅少量就能引起中毒,而且苯胺通过皮肤、呼吸道和消化道就可以进入人体,从而破坏血液造成溶血性贫血,损害肝脏引起中毒性肝炎,甚至导致各种癌症。

2012年12月31日,山西长治潞城市天脊煤化工公司发生苯胺泄漏事故。此次共有8.8吨苯胺泄露,污染带长达80公里,并对黄河下游、河北邯郸市水源造成威胁。

2002年颁布的地表水环境质量标准 GB3838-2002,规定地表水中苯胺的浓度不得超过 0.1 mg/L。在国标 GB/T 5750.9-2006 中,采用气相色谱法检测环境水中的苯胺,最低检测浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 。本文建立了气相色谱法测定环境地表水中苯胺的方法。方法在 0.1~100 mg/L 的范围内线性良好,回收率在 77~95%之间,重现性好,检出限达 0.05 $\mu\text{g/L}$ (S/N=3),能够快速、准确地测定环境地表水中苯胺。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪,配 FID 检测器

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 进样口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样(1 min)

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}/$ (2 min)

恒线速度: 25 cm/sec

载气: 高纯氮气

进样量: 1 μL

FID 温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

氢气流量: 40 mL/min

空气流量: 400 mL/min

尾吹气流量: 30 mL/min

1.3 样品制备

将 1 L 水样加入到 2 L 分液漏斗中,加入氢氧化钠溶液调节 pH 值到 9~10。加入 30 mL 二氯甲烷,振摇 10min,萃取时放气释放压力。从分液漏斗中放出下层有机相,重复以上步骤两次,将萃取液合并于锥形瓶中。将萃取液用无水硫酸钠干燥,并用二氯甲烷冲洗无水硫酸钠。将萃取液用旋转蒸发仪浓缩至 2 mL。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下用高纯氮气将其吹至近 1.0 mL 左右,并用二氯甲烷定容至 1.0 mL,转移至进样小瓶,待测。

2. 结果讨论

2.1 色谱图

配制浓度为 5 mg/L 的苯胺标准溶液,参照上述条件进行采集,得到的色谱图如下。

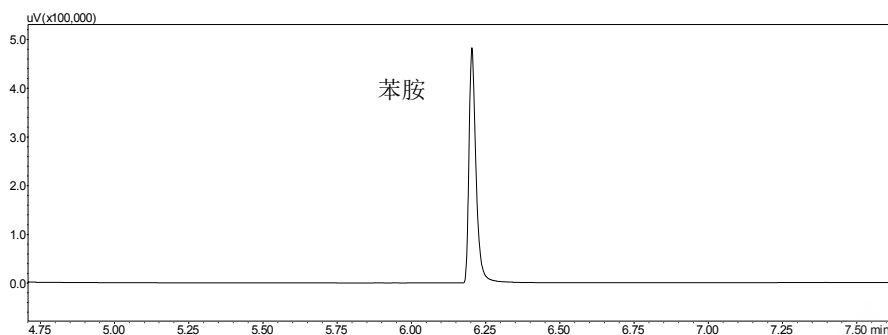


图1 苯胺标准溶液的色谱图(浓度 5 mg/L)

2.2 线性范围、重复性、回收率及检出限

分别配制浓度为 0.1、0.5、1、5、10、50、100 mg/L 的苯胺标准溶液。参照上述仪器条件进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如图 2 所示，相关系数 r 为 0.9998。以三倍信噪比计算苯胺的检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，以十倍信噪比计算苯胺的定量限为 0.17 $\mu\text{g/L}$ 。

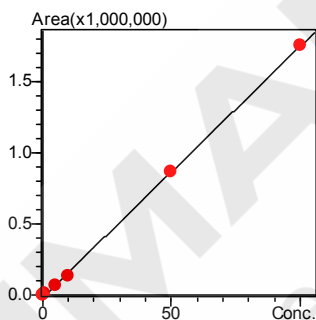


图2 苯胺的校准工作曲线（线性范围 0.1~100 mg/L）

2.3 重现性测试

取 0.5 mg/L 的苯胺标准溶液，连续测定 6 次，考察仪器精密度，重复性结果如下：

表 1 苯胺标准品溶液的重现性结果(浓度 0.01 mg/L, $n=6$)

	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
峰面积	1901	1955	1982	1956	1912	1986	1.81
保留时间	6.236	6.231	6.228	6.235	6.231	6.234	0.05

2.4 回收率测试

取 1 L 空白水样，加入苯胺标准品溶液，加标浓度分别为 2 和 20 $\mu\text{g/L}$ ，平行处理 3 份，回收率结果见表 2。

表 2 加标回收率结果

加标量($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)			平均值(%)	RSD(%)
	1	2	3		
2	81.5	77.1	86.2	81.6	5.58
20	91.6	86.7	95.0	91.1	4.58

3. 结论

采用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪测定环境地表水样中的苯胺，具有线性范围宽，灵敏度高，重现性好等特点，可用于环境地表水中苯胺的快速监测。

GC Smart 结合 HS-10 顶空进样器测定生活饮用水中氯仿、四氯化碳

摘要：本文利用岛津公司最新推出的顶空自动进样器 HS-10，结合 GC Smart 气相色谱 ECD 检测器，建立了生活饮用水中氯仿、四氯化碳的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 均为 0.9999；连续 8 针峰面积重复性良好，RSD 小于 5.0%。该方法可用于生活饮用水中氯仿、四氯化碳快速定性定量测定。

关键词：顶空自动进样器 气相色谱仪 生活饮用水 氯仿 四氯化碳

随着社会的发展，人们对生活饮用水的质量要求也在不断提高，不仅仅是需要清洁、卫生，更需要“安全”。国家从 2007 年 7 月 1 日全面实施《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》，总共规定了 106 项水质指标，分为微生物指标、毒理指标、化学指标和放射性指标。其中毒理指标涉及氯仿和四氯化碳。通过监测生活饮用水中氯仿、四氯化碳的浓度可以指导生产中的加氯量，避免加氯量过大对人体健康造成危害或加氯量过小导致微生物指标不达标。

现行国标《GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标》中规定了顶空法结合气相色谱 ECD 检测器测定生活饮用水中氯仿、四氯化碳。顶空法采用气体进样，不需要进行有机溶剂萃取等前处理，操作简单。ECD 检测器是一种高灵敏度、高选择性检测器，对电负性物质具有极高的灵敏度。

岛津 GC Smart (GC-2018) 搭载了 AFM(Advanced Flow Monitoring) 技术，自动计算流量比和分流比。手动调节机型也可以精确设定测量条件，获取精准的测量结果。本文参照国标《GB/T 5750.8-2006》，建立了顶空进样结合气相色谱 ECD 检测器测定生活饮用水中氯仿、四氯化碳含量的方法。该方法操作简单、灵敏度高、检出限低。

1. 实验部分

1.1 仪器

HS-10 顶空自动进样器

GC Smart 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-10 条件：

顶空瓶平衡温度：80℃

定量环温度：110℃

传输线温度：120℃

平衡时间：30 min

进样时间：1 min

GC 条件：

色谱柱：Rtx-624，60 m×0.32 mm×1.8 μm

柱温程序：50℃ (1 min) _5℃/min_75℃ (0 min) _10℃/min_190℃ (5 min)

进样方式：分流，分流比：24:1

载气：氦气

载气控制方式：恒压，100 KPa

ECD 检测器温度：310℃

1.3 样品前处理

精密称取 10 mL 水样，加入 1 g 氯化钠后密封，待测。

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

氯仿、四氯化碳混标色谱图如图 1 所示。

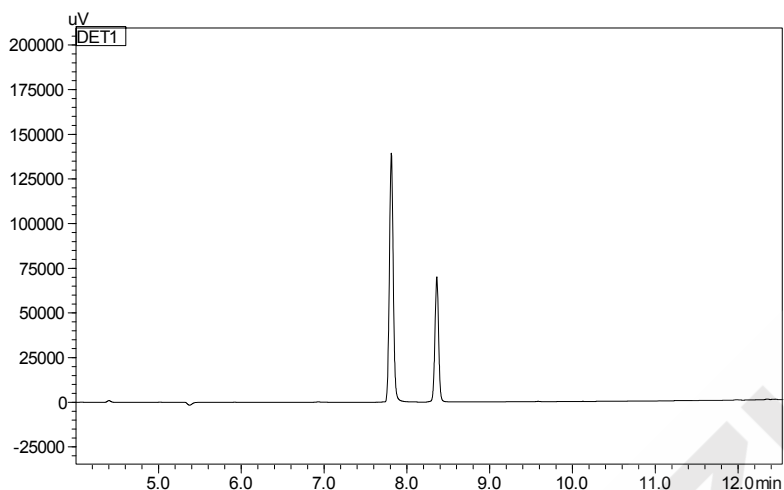
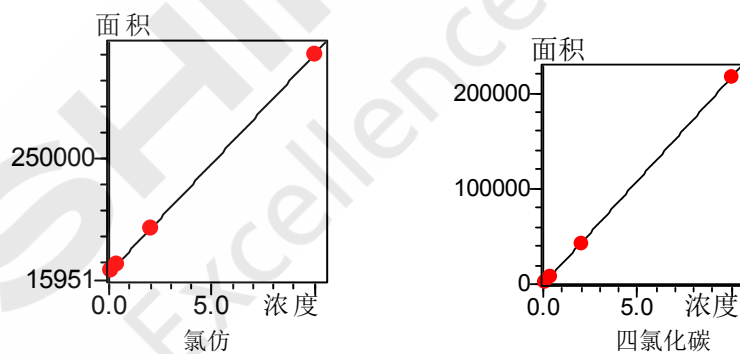
图 1. 标准溶液色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$)

表 1. 组分中英文名称、CAS 号和保留时间

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	氯仿	Trichloromethane	67-66-3	7.811
2	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	8.361

2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列, 浓度分别为 0.1、0.4、2.0、10.0 $\mu\text{g/L}$, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 制作标准曲线, 如下所示。各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍信噪比计算)。各组分检出限见表 2。1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样 8 针, 计算峰面积 RSD% 以考察仪器重复性, 结果如表 2 所示。

表 2. 各组分检出限及峰面积重复性 (n=8)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%
1	氯仿	0.9999	0.01	3.05
2	四氯化碳	0.9999	0.03	2.81

2.4 回收率

将氯仿、四氯化碳混标溶液添加到生活饮用水样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 (µg/L)	回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均回收率	RSD%(n=3)
1	氯仿	N.D.	100.3	94.2	101.5	99.3	4.49
2	四氯化碳	N.D.	95.8	98.7	100.7	98.4	2.50

N. D. 表示未检出

3. 结论

岛津公司 HS-10 顶空自动进样器延续了 HS-20 系列的良好重复性, GC Smart 气相色谱仪采用载气手动控制模式并结合了 APC 高精度控制技术, 两者通过工作站 LabSolutions LE 实现分析的全自动化。本方法操作简单、检出限低, 样品中氯仿、四氯化碳加标回收率分别为 99.3%和 98.4%, 方法准确可靠, 对于生活饮用水中氯仿、四氯化碳含量控制具有现实意义。



SHIMADZU
Excellence in Science

顶空-气相色谱法测定水中的苯系物

摘要: 本文利用岛津公司 HS-10 顶空自动进样器, 结合 GC Smart 气相色谱仪, 建立了水中 8 种苯系物的测定方法。在 20~500 ng 标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 为 0.9988~0.9998 之间; 峰面积重现性良好, RSD 小于 5.89%。该方法可用于水中苯系物的快速定性定量测定。

关键词: HS-10 GC Smart 水 苯系物

苯系物, 是苯及衍生物的总称, 主要包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、苯乙烯、苯酚、苯胺、氯苯、硝基苯等。除苯是已知的致癌物以外, 其它几种化合物对人体均有不同程度的毒性。国家从 2007 年 7 月 1 日全面实施《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》, 总共规定了 106 项水质指标, 分为微生物指标、毒理指标、化学指标和放射性指标。其中有机物指标涉及苯系物。

现行国标《GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标》中规定了顶空法结合气相色谱 FID 检测器测定生活饮用水中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯和异丙苯。顶空法采用气体进样, 不需要进行有机溶剂萃取等前处理, 操作简单。

岛津 GC Smart (GC-2018) 搭载了 AFM(Advanced Flow Monitoring)技术, 自动计算流量比和分流比。手动调节机型也可以精确设定测量条件, 获取精准的测量结果。本文参考 GB/T 5750.8-2006《生活饮用水标准检验方法》。采用岛津顶空进样器 HS-10 和 GC Smart 气相色谱仪, 建立一种分析水中 8 种苯系物的检测方法, 该方法简单方便, 能够有效的监测水中苯系物的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

HS-10 顶空自动进样器 (岛津公司)

GC Smart 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-10 条件:

平衡温度: 85℃

定量环温度: 110℃

传输线温度: 120℃

平衡时间: 30 min

进样时间: 1.0 min

GC 条件:

色谱柱: Rtx-wax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 35℃ (6 min) _5℃/min_ 150℃ (5 min) _20℃/min_ 200℃

进样口温度: 200℃

进样方式: 分流, 分流比: 10:1

载气: 氮气

FID 检测器温度: 280℃

1.3 样品前处理

精密称取水样 10 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中，加入 1 g 氯化钠溶液，密封，待测。

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

8 种苯系物混标色谱图如图 1 所示，8 种苯系物组分保留时间、中英文名称和 CAS 号如表 2 所示。

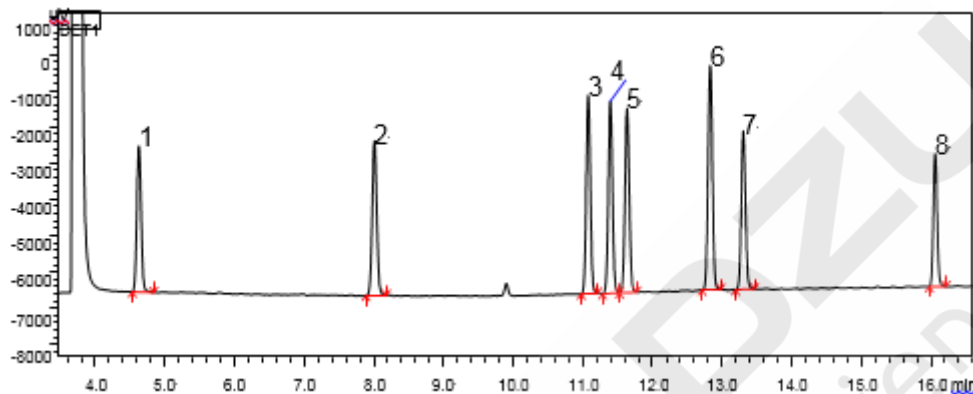


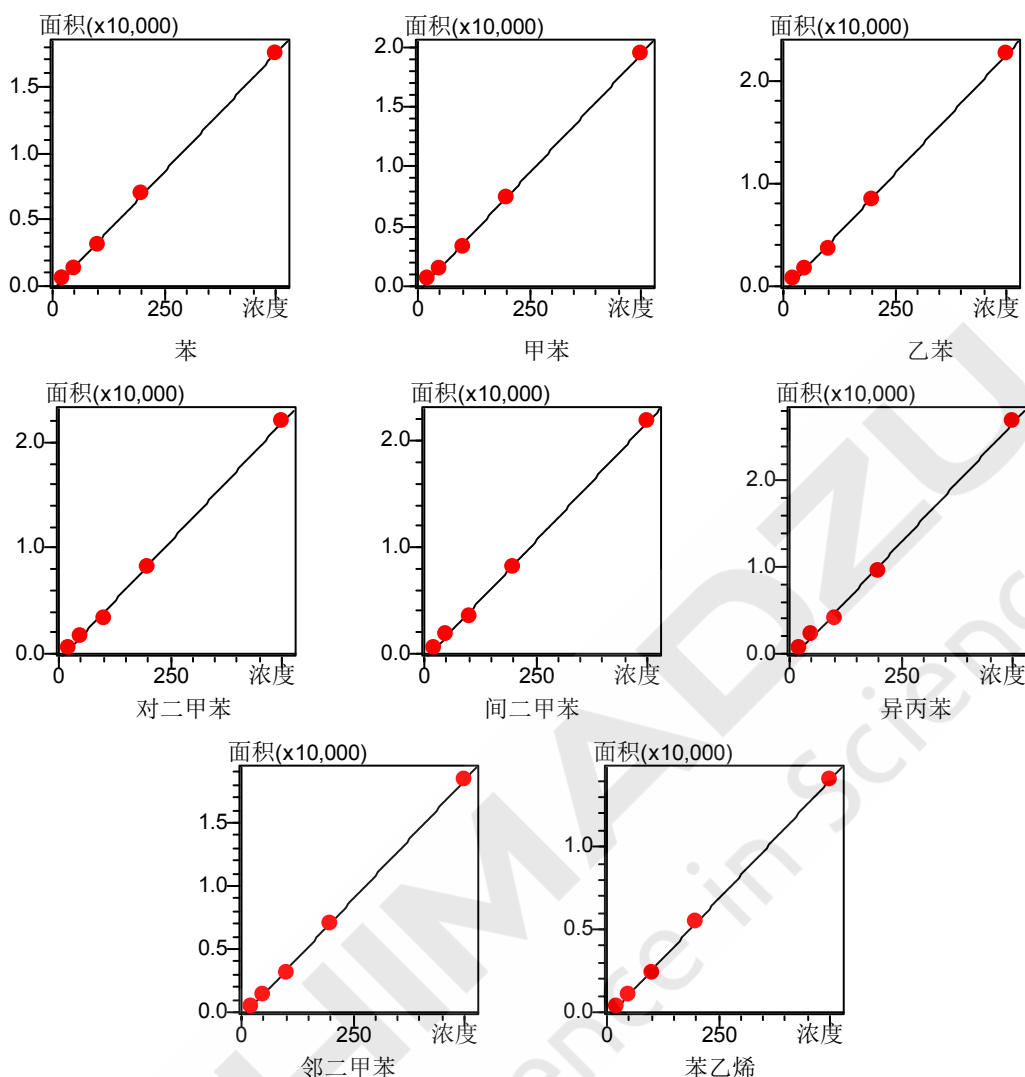
图 1. 标准溶液色谱图 (500 ng)

表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号
1	4.628	苯	Benzene	71-43-2
2	8.009	甲苯	Toluene	108-88-3
3	11.079	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
4	11.396	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3
5	11.636	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3
6	12.830	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8
7	13.305	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6
8	16.060	苯乙烯	Styrene	100-42-5

2.2 标准曲线

使用甲醇配制 1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液，稀释至 2、5、10、20、50 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液系列。分别取 1 g 氯化钠置于 20 mL 顶空瓶中，加入 10 mL 纯水，分别取 10 μL 标液迅速转移到顶空瓶中，得到目标化合物绝对量分别为 20、50、100、200、500 ng 的混标系列。以质量为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。各组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重现性

根据 2 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍信噪比计算), 各组分检出限见表 2。5 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液重复进样 5 次, 计算峰面积 RSD% 以考察重现性, 结果如表 2 所示。

表 2. 各组分检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD
1	苯	0.9998	1.21	4.61	5	间二甲苯	0.9994	1.08	5.89
2	甲苯	0.9996	1.15	1.47	6	异丙苯	0.9988	0.88	3.49
3	乙苯	0.9994	0.92	3.15	7	邻二甲苯	0.9997	1.18	5.86
4	对二甲苯	0.9994	1.02	3.77	8	苯乙烯	0.9997	1.61	3.48

2.4 回收率

将苯系物混标溶液分别添加到生活饮用水样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 50 $\mu\text{g/L}$ 。回收率结果见表 3。

表 3. 生活饮用水样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	苯	N.D.	102.82	5.14
2	甲苯	N.D.	104.82	1.43
3	乙苯	N.D.	110.90	0.74
4	对二甲苯	N.D.	109.72	3.32
5	间二甲苯	N.D.	112.08	5.08
6	异丙苯	N.D.	116.72	0.68
7	邻二甲苯	N.D.	110.64	6.36
8	苯乙烯	N.D.	102.82	2.95

3. 结论

本文使用岛津公司 HS-10 顶空自动进样器结合 GC Smart 气相色谱仪测定生活饮用水中苯系物。HS-10 顶空进样器采用高精度流量控制技术和均一稳定的恒温室控温技术，确保了峰面积良好的重复性，GC Smart 气相色谱仪搭载了 AFM 技术，手动调节也可以精准设定流量和分流比。两者通过 LabSolutions LE 工作站软件实现全自动化分析。本方法操作简单，重复性好，在 50 $\mu\text{g/L}$ 加标水平下样品平均加标回收率为 108.82%，适用于生活饮用水中苯系物的定性定量检测。

P&T - GCMS 法测定环境地表水中 VOC 含量

摘要: 本文建立了使用吹扫/捕集法结合气质联用仪测定环境地表水中 27 种挥发性有机物含量的方法。本方法样品处理简单,检测灵敏度高,大部分 VOC 组分最低检出限在 0.01 ng/mL 以下,方法重现性好,标准曲线线性良好,相关系数均大于 0.999。

关键词: 环境地表水 VOC P&T

地表水(Surface water)是指存在于地壳表面,暴露于大气中的水,是河流、冰川、湖泊和沼泽四种水体的总称。它是人类生活用水的重要来源之一,也是各国水资源的主要组成部分。

我国目前针对地表水的质量标准是 2002 年 4 月发布的 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》,于 2002 年 6 月 1 日起实施。该标准涉及项目共计 109 项,其中地表水环境质量标准基本项目 24 项,集中式生活饮用水地表水源地补充项目 5 项,集中式生活饮用水地表水源地特定项目 80 项。按地表水功能由高到低分为 I~V 类,其中 I 类水适用于源头水、国家自然保护区,其水质要求最高,组分限值最低。

本文参考美国环保署 EPA 524.3 方法,使用吹扫/捕集样品处理装置(P&T)和 GCMS 对《地表水环境质量标准》中 27 种挥发性有机物(VOC)进行检测,方法灵敏度高,可以满足地表水质量标准中 I 类水和其它类地表水限值检测要求。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

P&T 装置: O.I. Eclipse 4660+4552 自动进样器

试剂: 甲醇(P&T 级)、水(Volvic 天然矿泉水)

1.2 实验条件

GCMS 分析条件

色谱柱: Rtx-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

进样口温度: 200℃

柱温程序: 40℃(1 min) 10℃/min 230℃(5 min)

线速度: 44.4 cm/sec(恒线速度方式)

分流进样,分流比 20:1

离子源温度: 200℃

接口温度: 200℃

采集模式: FASST(SCAN/SIM 同时采集)

扫描范围: m/z 35~270

P&T 条件

捕集阱: Trap#10(Tenax, Silica gel, CMS)

样品体积: 5 mL

样品温度: 40℃

吹扫流量: 40 mL/min

吹扫时间: 11 min

解析预热温度：180℃

解析温度：190℃

解析时间：1 min

烘焙温度：210℃

烘焙时间：25 min

2. 分析结果

2.1 VOC 组分出峰谱图

配制 5 ng/mL 的 VOC 标准水溶液，4552 自动进样器自动吸取 5 mL 标准水溶液和一定量内标溶液(氟苯)，经检测得到 GCMS 总离子流图如下图 1，各组分保留时间如下表 1 所示。

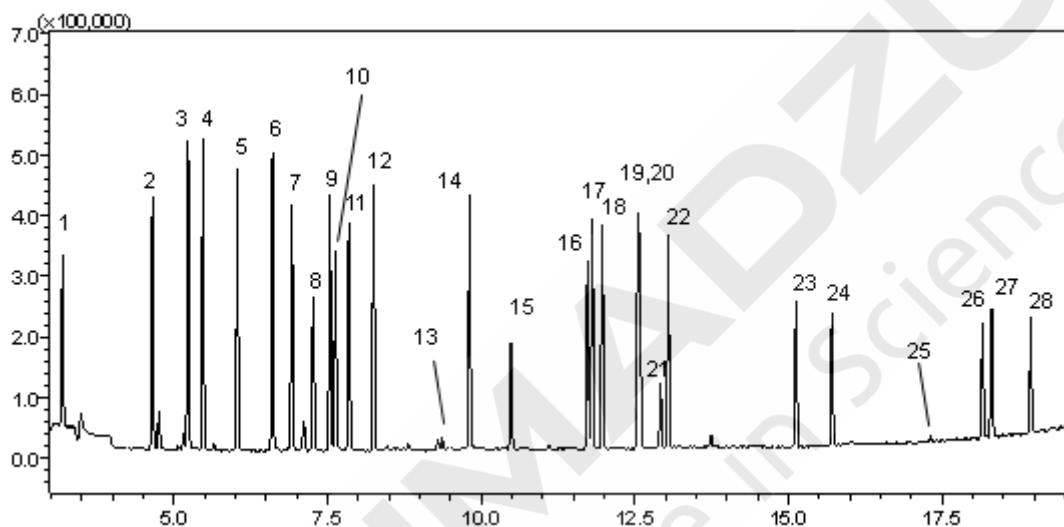


图 1 标准溶液 TIC 图

表 1 VOC 组分保留时间和标准曲线相关系数

序号	名称	保留时间	相关系数	序号	名称	保留时间	相关系数
1	氯乙烯	3.174	0.9999	15	四氯乙烯	10.479	0.9996
2	1,1-二氯乙烯	4.641	0.9998	16	氯苯	11.724	0.9996
3	二氯甲烷	5.219	0.9998	17	乙苯	11.799	0.9994
4	反-1,2-二氯乙烯	5.463	0.9998	18	m,p-二甲苯	11.962	0.9990
5	氯丁二烯	6.020	0.9998	19	o-二甲苯	12.544	0.9993
6	顺-1,2-二氯乙烯	6.596	0.9998	20	苯乙烯	12.578	0.9995
7	三氯甲烷	6.909	0.9998	21	三溴甲烷	12.915	0.9994
8	四氯化碳	7.257	0.9999	22	异丙苯	13.038	0.9990
9	苯	7.529	0.9998	23	1,4-二氯苯	15.118	0.9992
10	1,2-二氯乙烷	7.620	0.9999	24	1,2-二氯苯	15.705	0.9995
11	氟苯(内标)	7.842	-	25	硝基苯	17.303	0.9990
12	三氯乙烯	8.243	0.9998	26	1,2,4-三氯苯	18.153	0.9994
13	环氧氯丙烷	9.356	0.9995	27	六氯丁二烯	18.305	0.9993
14	甲苯	9.803	0.9996	28	1,2,3-三氯苯	18.939	0.9994

2.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 5, 10, 20 ng/mL 的标准溶液(溶剂为 Volvic 天然矿泉水)，得到各组分标准曲线。VOC 组分中标准限值最低的六氯丁二烯(限值：0.6 ng/mL)、四氯化碳(限值：2.0 ng/mL)和氯丁二烯(限值：2.0 ng/mL)三个组分标准曲线如下图 2、3、4 所示。27 个组分标准曲线相关系数如上表 1 所示。

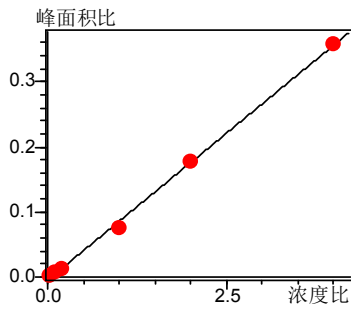


图2 六氯丁二烯标准曲线

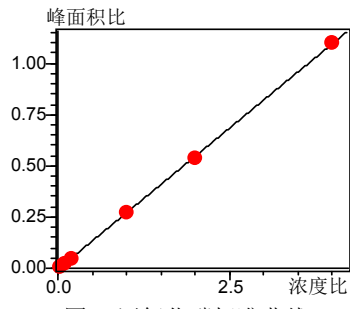


图3 四氯化碳标准曲线

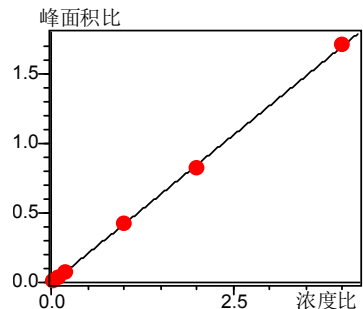


图4 氯丁二烯标准曲线

2.3 重现性和检出限

取标准曲线最低浓度点 0.1 ng/mL 标准溶液，连续进样 5 次，以 5 次进样的组分面积和内标面积比的相对标准偏差(RSD%)考察方法重现性，并以此浓度点数据以 3 倍信噪比计算方法最低检出限(MDL)，结果如下表 2 所示。(注：硝基苯重现性及 MDL 计算以 0.25 ng/mL 浓度标准溶液考察。)

表 2 方法重现性和最低检出限

序号	名称	RSD%	MDL(ng/mL)	序号	名称	RSD%	MDL(ng/mL)
1	氯乙烯	3.27	0.0012	15	四氯乙烯	3.10	0.0029
2	1,1-二氯乙烯	2.85	0.0039	16	氯苯	2.67	0.0014
3	二氯甲烷	4.87	0.0011	17	乙苯	1.27	0.0013
4	反-1,2-二氯乙烯	2.95	0.0043	18	m,p-二甲苯	2.03	0.0017
5	氯丁二烯	1.38	0.0016	19	o-二甲苯	1.32	0.0015
6	顺-1,2-二氯乙烯	1.58	0.0030	20	苯乙烯	1.74	0.0027
7	三氯甲烷	1.66	0.0008	21	三溴甲烷	2.57	0.0120
8	四氯化碳	0.78	0.0039	22	异丙苯	1.25	0.0010
9	苯	1.61	0.0026	23	1,4-二氯苯	2.96	0.0011
10	1,2-二氯乙烷	0.78	0.0025	24	1,2-二氯苯	2.21	0.0018
11	氟苯(内标)	-	-	25	硝基苯	3.99	0.1400
12	三氯乙烯	3.55	0.0039	26	1,2,4-三氯苯	1.93	0.0031
13	环氧氯丙烷	2.82	0.0360	27	六氯丁二烯	3.61	0.0130
14	甲苯	5.02	0.0006	28	1,2,3-三氯苯	3.20	0.0051

3. 结论

使用 P&T 进样技术和 GCMS 对 GB3838-2002《地表水环境质量标准》中 27 种 VOC 组分进行同时检测。本方法灵敏度高，重现性好，0.1 ng/mL 浓度标准溶液连续 5 次进样面积比值 RSD 均小于 6%；在 0.1~20 ng/mL 浓度范围内，各组分标准曲线相关系数均大于 0.999，线性良好。

气相色谱质谱联用法测定水质中五氯酚

摘要: 选择乙酸酐作衍生化试剂, 正己烷液-液萃取, 用气相色谱质谱联用法测定水质中的五氯酚, 曲线范围在 4.0~400 $\mu\text{g/L}$ 之间时, 样品测定精密度、回收率及方法检出限均能满足方法要求。

关键词: 气相色谱质谱联用法 水质 五氯酚

五氯酚作为木材防腐剂、杀虫剂及杀真菌剂被广泛使用,范围涉及工商业、农业、水产业及家居生活,其大量使用和不恰当处理,导致了土壤和水资源的污染,已成为一种不可忽视的环境污染物,国际癌症研究机构(IARC)将五氯酚(pentachlorophenol, PCP)及其钠盐(Na_2PCP)列为 2B 类致癌物。美国 EPA 和欧盟已将 PCP 列为优先控制的持久性有机污染物之一。

研究发现五氯酚具有环境内分泌干扰物的活性,能引起人体生殖和发育毒性。中国的“生活饮用水卫生标准”已将五氯酚列为水质监测项目。因此,建立快速、灵敏的水质中五氯酚检测方法,有助于对水体中五氯酚进行有效的监测,保障公众饮水安全,同时对于研究水体中五氯酚暴露对人群健康的影响也具有重要意义。

本实验选择乙酸酐作衍生化试剂,正己烷液-液萃取,利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪测定水质中五氯酚,线性关系及重复性好,定量准确。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm

进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱温度: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 220 $^{\circ}\text{C}$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

载气: 氦气(纯度 99.999%)

载气控制方式: 恒线速度

恒线速度: 44 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

离子源: EI 源

离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式, 内标法进行定量分析, 选择离子见表 1。

表 1 五氯酚及内标四氯邻甲氧基苯酚衍生物选择离子

序号	化名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	五氯酚(PCP)乙酸酯	266	268、308
2	四氯邻甲氧基苯酚(TCG)乙酸酯	262	260、247

1.3 样品的制备

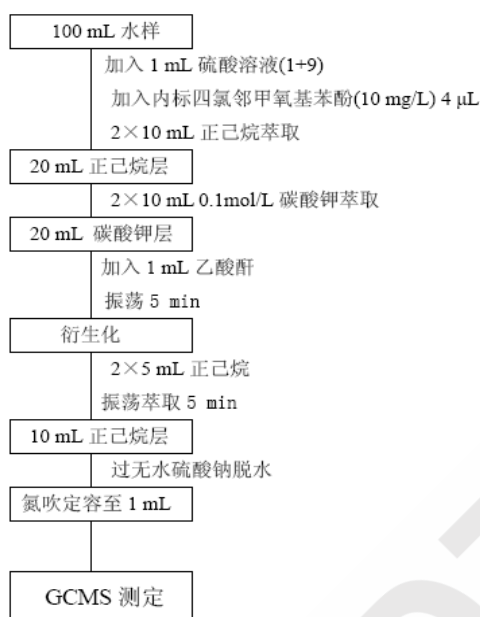


图 1 样品制备流程图

2. 结果讨论

2.1 五氯酚及内标四氯邻甲氧基苯酚衍生物的色谱图

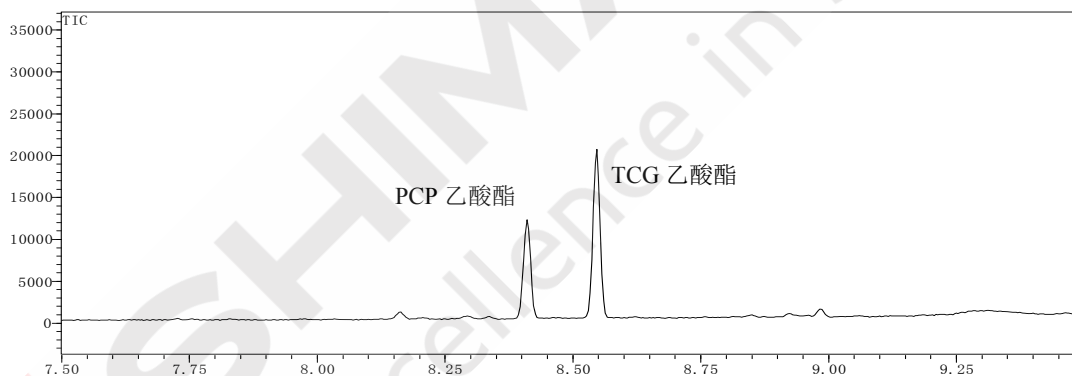


图 2 五氯酚及内标四氯邻甲氧基苯酚衍生物的 TIC 图

2.2 标准曲线

配制五氯酚浓度为 0.004、0.01、0.05、0.1、0.4 mg/L 的系列标准溶液，各系列浓度分别含浓度为 0.04 mg/L 的内标物四氯邻甲氧基苯酚。经衍生化后，SIM 方式采集，得到五氯酚乙酸酯标准曲线如下，相关系数为 0.9991。

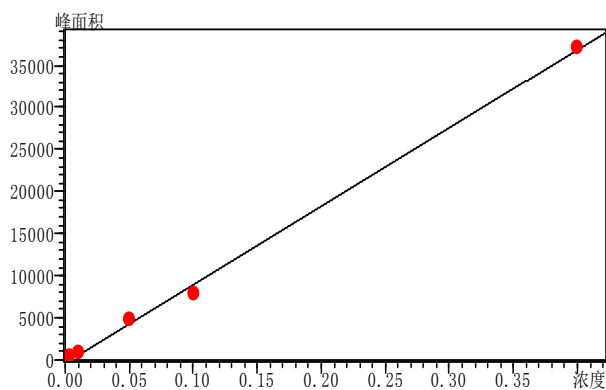


图3 五氯酚乙酸酯标准曲线

2.3 重复性测试

取 0.04 mg/L 的五氯酚乙酸酯标准溶液连续测定 6 次，考察仪器精密度。峰面积的 RSD 为 4.20%，保留时间的 RSD 为 0.01%。重复性结果见表 2。

表 2 五氯酚乙酸酯重复性数据

No.	峰面积	保留时间
1	4463	8.412
2	4747	8.411
3	4567	8.412
4	4855	8.411
5	4910	8.412
6	4967	8.411
平均值	4752	8.411
RSD (%)	4.20	0.01

2.4 检出限

以 3 倍信噪比计算五氯酚检出限为 0.0004 mg/L，若取 100 mL 水样分析，检测下限浓度为 0.02 μg/L，完全满足水质标准中规定五氯酚下限 0.04 μg/L 的要求。

2.5 回收率测试

分别取自来水、地表水 1 和地表水 2 各 100 mL，将五氯酚标准溶液添加于三种水样中，添加浓度为 10.0 μg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。三种水样均未检测出五氯酚，回收率测定结果见表 3。加标水样中五氯酚的回收率均在 80% 以上，完全满足检测的要求。

表 3 回收率测定结果

	空白值 μg/L)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)
自来水	-	9.32	93.2
地表水 1	-	8.16	81.6
地表水 2	-	8.43	84.3

3. 结论

选择乙酸酐作衍生化试剂，正己烷液-液萃取，利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪测定水质中五氯酚，线性关系及重复性好，定量准确，检测下限为 0.02 μg/L，完全满足水质中五氯酚检测的要求。

地表水中丙烯腈和丙烯醛的测定

摘要: 本文采用吹扫捕集仪与气相色谱质谱仪联用,建立了测定地表水中丙烯醛和丙烯腈含量的测定方法。在 4~400 $\mu\text{g/L}$ 的范围内建立标准曲线,相关系数为 0.9999,平行 5 次测定峰面积的相对标准偏差小于 1.64%,加标回收率在 92.2%~99.4%之间,丙烯醛和丙烯腈的方法最低检出限分别为 0.06 $\mu\text{g/L}$ 和 0.01 $\mu\text{g/L}$,可用于地表水中丙烯醛和丙烯腈含量的测定。

关键词: 吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪 地表水 丙烯醛 丙烯腈

作为有机合成的重要原料,丙烯腈、丙烯醛被广泛应用于制造聚丙烯腈纤维(腈纶)、丁腈橡胶、ABS 树脂、AS 树脂、聚丙烯酰胺、丙烯酸酯类、乙二腈、抗水剂和粘胶剂等,同时对环境也造成一定程度的污染。丙烯腈的蒸气毒性极大,可抑制细胞呼吸酶。它可由皮肤吸收,并可能伴随着氰化物在组织中的形成。丙烯醛具有不饱和性,它比饱和醛的毒性和刺激性大得多。在 1 mg/L 的低浓度时,就可对呼吸道产生刺激。国家在《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中规定集中式生活饮用水地表水特定项目标准限值中规定:丙烯腈、丙烯醛为 0.1 mg/L 。

现行地表水中丙烯醛和丙烯腈的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。吹扫捕集法作为前处理方式,具有富集效率高,受基质干扰小,容易在线检测等优点。其原理是使吹扫气体连续通过样品将其中的挥发性组分吹出后在捕集阱中富集,再进行分析测定,这种方法提取效率高,而且被测物可以被浓缩,使方法灵敏度大大提高。

本文通过优化吹扫捕集仪及气相色谱质谱分析条件,建立了一种地表水中丙烯醛和丙烯腈的检测方法,该方法操作简单,灵敏度高,适用性强,适合于批量样品的分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪: GCMS-QP2010 Ultra

吹扫捕集仪: Eclipse 4660, O.I 公司

1.2 分析条件

吹扫捕集参数:

捕集阱: Trap#10 (Tenax, silica gel, CMS)

样品体积: 5 mL

样品温度: 40 $^{\circ}\text{C}$

吹扫流量: 40 mL/min

吹扫时间: 20.00 min

解析预热温度: 180 $^{\circ}\text{C}$

解析温度: 190 $^{\circ}\text{C}$

解析时间: 0.5 min

GCMS 参数:

色谱柱: Rtx-Wax, 60 m×0.32 mm×1.0 μm
进样口温度: 200℃
柱温程序: 40℃ (1 min)-5℃/min-80℃(5 min) -20℃/min-200℃ (5 min)
恒压方式: 104.7 kPa
进样方式: 分流进样 (10:1)
离子化方式: EI
离子源温度: 230℃
接口温度: 230℃
采集方式: SIM, 具体离子见表 1

表 1.标准溶液保留时间和特征离子

序号	名称	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	丙烯醛	6.330	56	27,26
2	丙烯腈	10.300	53	26,52

1.3 样品制备

取地表水水样, 加满 40 mL 进样瓶, 上机分析。

2. 结果讨论

2.1 总离子流图

丙烯醛和丙烯腈标准溶液总离子流图

丙烯醛、丙烯腈混合标准溶液总离子流图如图 1 所示。

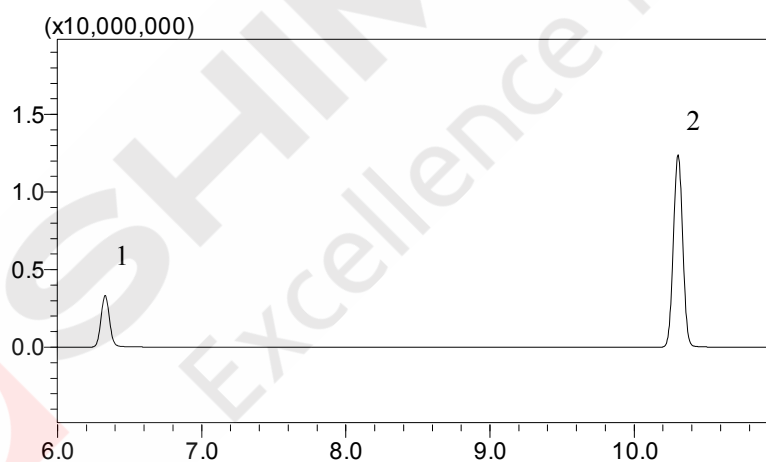
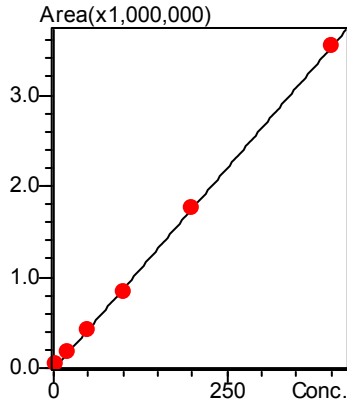


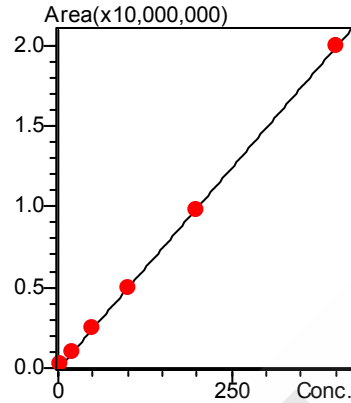
图 1 丙烯醛和丙烯腈标准溶液 (400 μg/L) 的总离子流图

2.2 标准曲线

取丙烯醛、丙烯腈混合标准品溶液, 配制浓度为 4、20、50、100、200、400 μg/L 的标准系列溶液。各组分标准曲线如下所示。



丙烯醛 R=0.9999



丙烯腈 R=0.9999

2.3 检出限

根据 4 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2。

表 2. 各组分检出限

序号	名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	丙烯醛	0.06
2	丙烯腈	0.01

2.4 重现性测试

100 $\mu\text{g/L}$ 丙烯醛、丙烯腈标准溶液重复进样 5 针，结果见表 3，结果表明重现性良好。

表 3. 面积重现性测试

序号	名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	RSD (%)
1	丙烯醛	886674	900516	901632	895457	883903	0.90
2	丙烯腈	4824016	4872038	4854327	4740580	4687492	1.64

2.5 回收率测试

将丙烯醛和丙烯腈混合标准溶液添加到地表水中，按照样品前处理方法制备，加标样品最终浓度分别为 4 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4. 加标回收率

序号	名称	加标 1 平均回收率%		加标 1 平均回收率%	
		4 $\mu\text{g/L}$	RSD%(n=3)	5 $\mu\text{g/L}$	RSD%(n=3)
1	丙烯醛	92.2	3.38	97.4	4.33
2	丙烯腈	99.4	0.45	97.3	1.40

3. 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 结合吹扫捕集仪对地表水中的丙烯醛和丙烯腈进行分析，方法操作简单，在 4~400 $\mu\text{g/L}$ 的范围内建立标准曲线，相关系数为 0.9999，平行 5 次测定峰面积的相对标准偏差小于 1.64%，加标回收率在 92.2%~99.4%之间，可以用于地表水中的丙烯醛和丙烯腈的检测。

吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定环境水中的甲基汞和乙基汞

摘要：本实验采用四丙基硼化钠对环境水中的甲基汞和乙基汞进行衍生化，吹扫捕集-气相色谱质谱联用法分析环境水中的甲基汞和乙基汞。方法在 10~200 ng/L 的浓度范围内 $R \geq 0.9995$ ，回收率和重复性结果较好，甲基汞和乙基的检出限分别达 0.69 和 1.96 ng/L(S/N=3)。

关键词：环境水 甲基汞 吹扫捕集 气相色谱质谱联用法

汞及其化合物广泛用于工农业生产。当水体遭受汞污染后，水中悬浮物、泥土颗粒等能吸附无机汞，并在微生物的作用下可转变为甲基汞、乙基汞。甲基汞是环境中汞存在的主要形式，也是最具毒性的存在形式。世界八大公害事件之一的日本水俣病事件就是由甲基汞污染食物链引起的，2 万多人受到危害，病人神经衰弱、痴呆和视力下降，小脑、大脑受损严重。

由于有机汞的毒性较大，在自然界中的浓度较低，因此，有必要建立一种高灵敏度的检测方法。在现有的有机汞的分析方法中，我们往往通过巯基棉富集、固相微萃取将目标物浓缩，操作较为繁琐。

本文建立了吹扫捕集-气相色谱质谱联用法分析环境水中甲基汞和乙基汞的方法。该方法前处理简单，在 10~200 ng/L 的范围内 $R \geq 0.9995$ ，重复性好，甲基汞和乙基的检出限分别达 0.69 和 1.96 ng/L。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，配 O.I. Eclipse 4660 吹扫捕集进样器

1.2 分析条件

GCMS 分析条件

色谱柱：Stabilwax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样口温度：220℃

分流进样，分流比 5:1

柱温程序：40℃(4 min)20℃/min 230℃(6 min)

恒线速度：35 cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：200℃

色谱-质谱接口温度：220℃

溶剂延迟时间：4.5 min

采集方式：SIM，特征离子见表 1

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称*	CAS 号	保留时间(min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	甲基汞	22967-92-6	6.175	260	258, 217
2	乙基汞	21687-36-5	7.333	274	272, 231

吹扫捕集条件

捕集阱: Trap#10 (Tenax, Silica gel, CMS)

样品温度: 45°C

吹扫流量: 40 mL/min

吹扫时间: 12 min

解析预热温度: 190°C

解析温度: 200°C

解析时间: 2 min

烘焙温度: 220°C

烘焙时间: 15 min

1.3 样品制备

取 40 mL 水样, 加入一定量的四丙基硼化钠进行衍生化, 摇匀后直接上机分析。

2. 结果讨论

2.1 色谱图

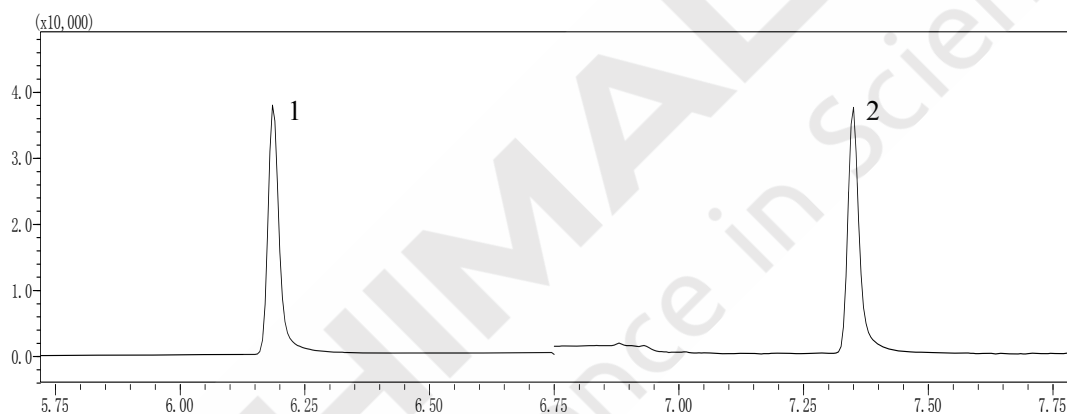


图 1 标准溶液的 TIC 谱图 (浓度 200 ng/L)

* 甲基汞、乙基汞被四丙基硼化钠衍生化为甲基丙基汞和乙基丙基汞

2.2 线性范围及检出限

配制浓度分别为 10、20、50、100、200 ng/L 的标准溶液, 按照 1.4 的方法进行分析, 得到甲基汞和乙基汞的标准曲线。以 3 倍信噪比计算检出限, 结果见表 2。

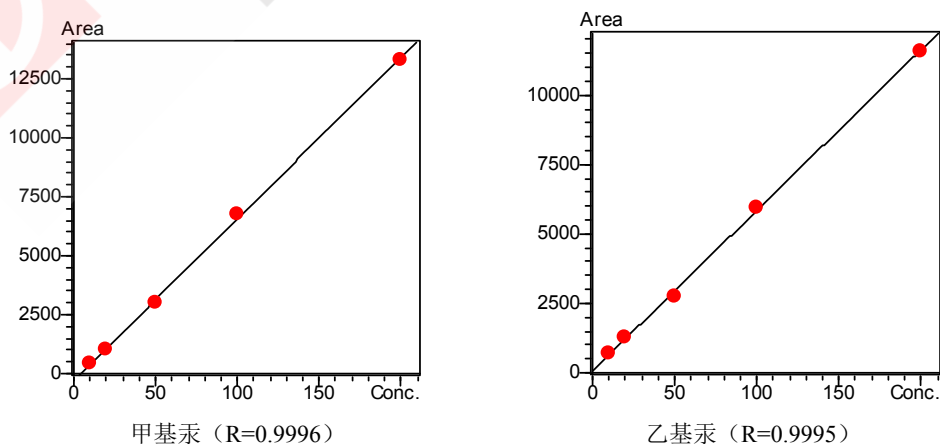


图 2 甲基汞和乙基汞的标准曲线

2.3 回收率及方法重复性测试

取空白环境水样品，分别添加一定量的甲基汞和乙基汞混合标准溶液，加标浓度 10 ng/L，平行测定 7 份，按照上述步骤进行前处理，计算方法相对标准偏差和回收率，结果见下表 2。

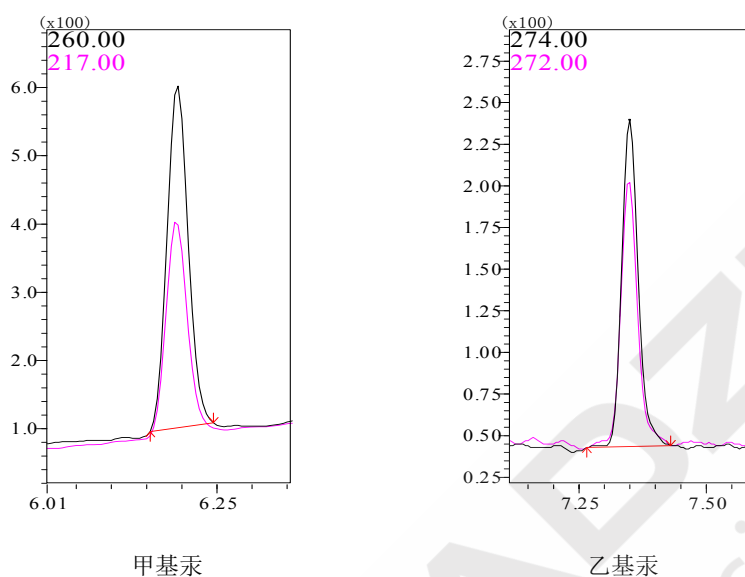


图 3 10 ng/L 空白水样加标的出峰谱图

表 2 甲基汞和乙基汞的回收率、重复性及检出限

No	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%，n=7)	检出限 (ng/L)
1	甲基汞	75.9	6.90	0.69
2	乙基汞	63.9	10.71	1.96

3. 结论

本文建立了吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定环境水中甲基汞和乙基汞的分析方法。该方法利用吹扫捕集进样器的富集浓缩功能，10 ng/L 的标准溶液出峰明显，甲基汞和乙基的检出限分别达 0.69 和 1.96 ng/L。该方法的前处理步骤简单高效，适合于大批量水样的分析。

GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物

摘要: 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20, 结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪, 建立了地表水中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997; 峰面积重复性良好, RSD 小于 6.20%。该方法可用于地表水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

关键词: 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 地表水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点 50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过 133.322 Pa 的易挥发性有机物。挥发性有机物对人体健康的影响主要是刺激眼睛和呼吸道, 使皮肤过敏, 使人产生头痛、咽痛和乏力, 其中还包含了较多致癌物质。

我国地表水环境质量不容乐观, 地表水污染问题主要来源于工业废水和城镇生活污水的排放。GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》中对 20 多种挥发性有机物 (VOCs) 的限定值为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 mg/L 不等。因此为了防止水污染, 保护地表水水质, 保障人体健康, 维护良好的生态系统, 需要进行挥发性有机物的检测和控制。

现行 VOCs 的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。顶空进样法采用气体进样, 不需要进行有机溶剂萃取等前处理, 且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定地表水中挥发性有机物含量的方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 且适用性强。

1. 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件:

顶空瓶平衡温度: 80℃

定量环温度: 110℃

传输线温度: 120℃

平衡时间: 60 min

进样时间: 1 min

GCMS 条件:

色谱柱: Rtx-624, 60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm

柱温程序: 40℃ (4 min) _5℃/min_ 100℃ (10 min) _10℃/min_ 220℃ (8 min)

进样方式: 分流, 分流比: 20:1

载气: 氦气

载气控制方式: 恒线速度, 40.0 cm/sec

接口温度: 230℃

离子源温度: 200℃

离子化方式: EI

采集方式: SIM

1.3 样品前处理

精密称取 10 mL 水样，加入 1 g 氯化钠后密封，待测。

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

26 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

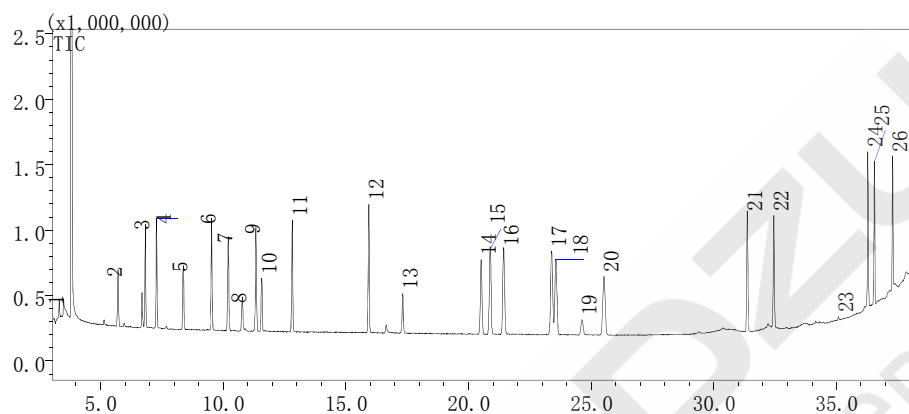


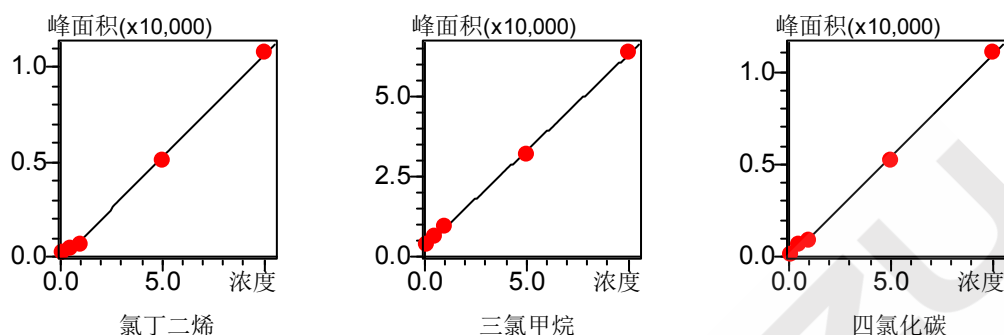
图 1. 标准溶液色谱图 (100 $\mu\text{g/L}$)

表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.308	62	64
2	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.706	96	61,63
3	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.818	84	49,86
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.277	96	61,98
5	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.364	88	53,90
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.520	96	61,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.201	83	47,85
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	10.772	117	119,121
9	苯	Benzene	71-43-2	11.327	78	51,77
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.564	98	49,62
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	12.811	132	95,130
12	甲苯	Toluene	108-88-3	15.929	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	17.316	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	20.509	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	20.881	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.432	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.390	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	23.559	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	24.632	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	25.521	105	79,120
21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	31.370	146	111,148
22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	32.447	146	111,148
23	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	35.081	123	51,77
24	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	36.285	180	182,145
25	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	36.546	225	223,227
26	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	37.290	180	145,182

2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组分标准曲线如下所示，各组标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。各组检出限见表 2。0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样 5 针，计算面积 RSD% 以考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表 2. 各组检出限及面积重复性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD
1	氯乙烯	0.9992	0.02	3.68	14	氯苯	0.9996	0.01	4.55
2	1,1-二氯乙烯	0.9993	0.08	7.75	15	乙苯	0.9994	0.02	1.56
3	二氯甲烷	0.9994	0.03	1.98	16	邻二甲苯	0.9980	0.02	4.50
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.06	4.04	17	对二甲苯	0.9983	0.04	2.78
5	氯丁二烯	0.9991	0.08	3.98	18	苯乙烯	0.9992	0.02	2.99
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.06	3.98	19	三溴甲烷	0.9992	0.01	4.71
7	三氯甲烷	0.9991	0.03	2.74	20	异丙苯	0.9996	0.02	3.77
8	四氯化碳	0.9992	0.07	4.72	21	1,4-二氯苯	0.9994	0.01	2.41
9	苯	0.9993	0.06	4.99	22	1,2-二氯苯	0.9991	0.02	1.46
10	1,2-二氯乙烷	0.9997	0.01	5.00	23	硝基苯	0.9989	0.02	5.75
11	三氯乙烯	0.9999	0.03	3.49	24	1,2,4-三氯苯	0.9991	0.01	6.20
12	甲苯	0.9994	0.01	4.63	25	六氯丁二烯	0.9979	0.03	4.80
13	四氯乙烯	0.9994	0.02	5.14	26	1,2,3-三氯苯	0.9993	0.01	5.97

2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到地表水样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	地表水		
		检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	氯乙烯	N.D.	95.15	5.16
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	94.49	4.89
3	二氯甲烷	N.D.	85.46	3.04
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	99.48	6.87
5	氯丁二烯	N.D.	84.44	5.96
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	92.36	2.43
7	三氯甲烷	34.66	97.63	2.95
8	四氯化碳	N.D.	97.88	1.50
9	苯	N.D.	94.21	2.30
10	1,2-二氯乙烷	N.D.	91.41	3.44
11	三氯乙烯	N.D.	92.93	1.31
12	甲苯	N.D.	103.90	0.93
13	四氯乙烯	N.D.	103.15	6.38
14	氯苯	N.D.	109.03	1.23
15	乙苯	N.D.	95.11	1.27
16	邻二甲苯	N.D.	102.37	2.41
17	对二甲苯	N.D.	92.95	1.02
18	苯乙烯	N.D.	99.06	6.46
19	三溴甲烷	5.35	88.74	5.73
20	异丙苯	N.D.	97.91	6.49
21	1,4-二氯苯	N.D.	104.32	4.98
22	1,2-二氯苯	N.D.	108.99	2.39
23	硝基苯	N.D.	69.57	6.64
24	1,2,4-三氯苯	N.D.	104.47	5.91
25	六氯丁二烯	N.D.	75.59	5.58
26	1,2,3-三氯苯	N.D.	101.35	3.43

3. 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析地表水中的挥发性有机物，方法操作简单，在 0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 75.59~109.03%。本方法可以用于地表水中挥发性有机物的定性定量检测。

吹扫捕集法结合气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量

摘要: 本文建立了使用吹扫捕集法结合气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量的方法。本方法样品处理简单,检测灵敏度高,方法重现性好,标准曲线线性良好,相关系数均大于 0.999。

关键词: 气相色谱-质谱 吹扫捕集 臭味物质

随着人们生活水平不断提高,城镇居民对饮用水质量要求越来越高,水体异味问题已经逐步引起人们的重视,水中臭味的来源广泛,包括污水直接排放,各种水处理剂的使用及生物体的生长代谢,藻类、放射菌等的代谢产物是引起水体异味的一个重要原因,由于营养物质过剩,导致淡水生态系统的平衡遭到破坏,藻类生长过剩,不断分泌和产生出各种具有异味的次生代谢产物,严重影响饮用水水质。

近年来,饮用水中臭味物质引起的环境问题已成为环境专家研究热点。常见的臭味物质是 2-甲基异茨醇(MIB)和土臭素(二甲基萘烷醇,GSM),嗅阈值分别为 5~10 ng/L 和 1~10 ng/L。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)对 MIB 和 GSM 的限值均为 10 ng/L。

由于水中致嗅物质的嗅阈值浓度(OTC)极低并且致嗅物质组成非常复杂,因而对水中致嗅物质的定量分析比较困难。目前,对臭味物质的分析测定侧重于对水样进行前处理,如液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)等,然后采用气相色谱-质谱进行定性和定量检测。本文建立了气相色谱质谱法与吹扫捕集测定水中五种臭味物质的方法,方法简单、方便、灵敏度高、重复性好,能够有效的检测水中的臭味物质。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

P&T 装置: O.I. Eclipse4660+4552 自动进样器

试剂: 甲醇(P&T 级)、水(超纯水)

1.2 分析条件

GC 条件

色谱柱: Rtx-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

进样口温度: 200℃

柱温程序: 40℃(2 min)-8℃/min-110℃(1 min) -10℃/min-220℃(10 min)

线速度: 36.1 cm/sec (恒线速度方式)

分流比: 5:1

离子源温度: 220℃

色谱质谱接口温度: 240℃

扫描范围: 40~200 m/z

采集模式: FASST (SCAN/SIM 同时采集)

P&T 条件

捕集阱: Trap#10 (Tenax, Silica gel, CMS)

样品体积: 5 mL

样品温度: 40℃

吹扫流量: 40 mL/min
 吹扫时间: 11 min
 解析预热温度: 180°C
 解析温度: 190°C
 解析时间: 4 min
 烘焙温度: 210°C
 烘焙时间: 25 min

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

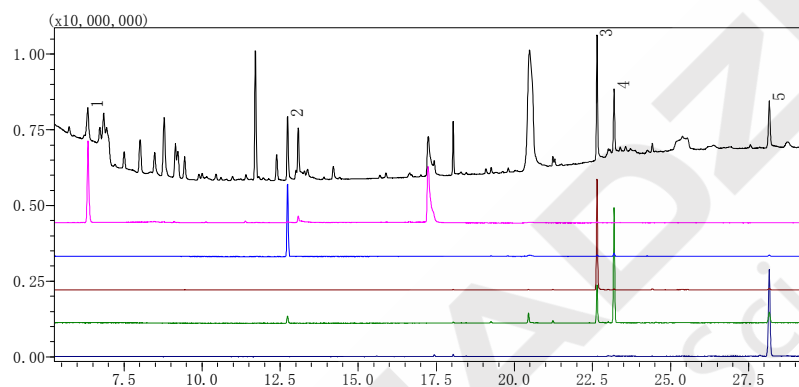


图 1. 5 种臭味物质的 TIC 图 (2 μg/L)

表 1. 5 种臭味物质定量离子和参考离子

No.	化学名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	甲硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3	6.324	62.00	46.95-61.00
2	二甲基二硫	Disulfide, dimethyl	624-92-0	12.722	94.00	61.00-78.95
3	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	22.634	82.00	138.10-123.10
4	2-甲基异茨醇	2-Methylisoborneol	2371-42-8	23.181	95.10	107.05-150.15
5	土臭素	geosmin	19700-21-1	28.151	112.10	126.10-111.05

2.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 μg/L 的标准溶液 (异佛尔酮浓度为 1、2、5、10、20、50 μg/L, 溶剂为超纯水), 取 5 mL 标准溶液进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 以 SIM&SCAN 方式采集, 各组分监测离子见表 1, 各组分标准曲线图 2 所示, 线性相关系数如表 2 所示。

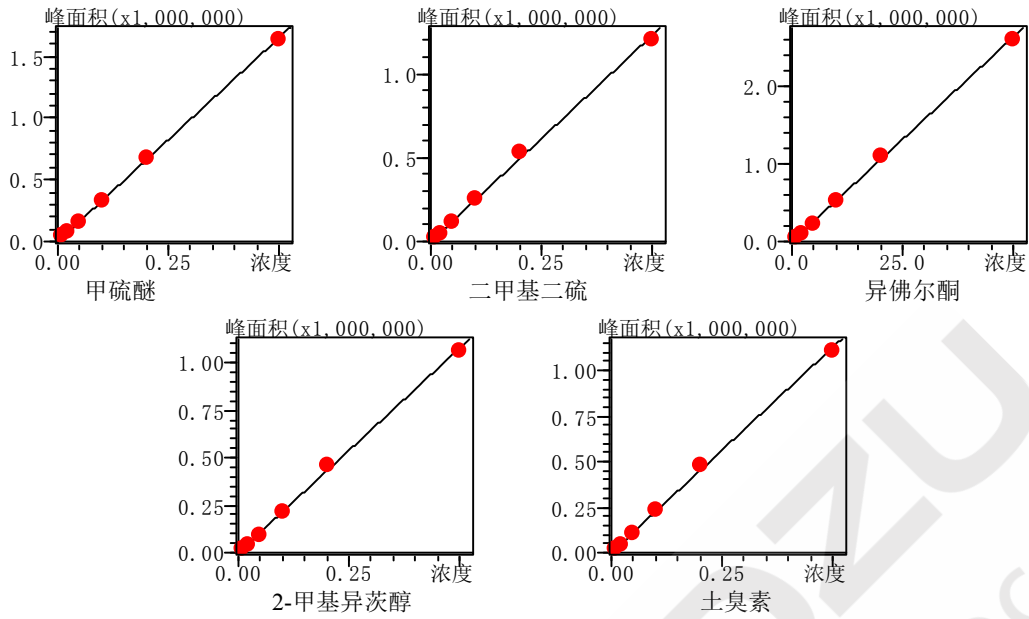


图 2.5 种臭味物质标准曲线

2.3 精密度及回收率实验

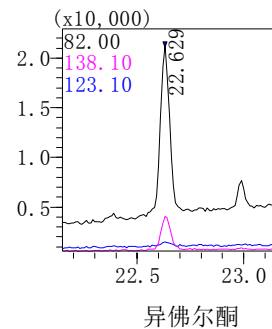
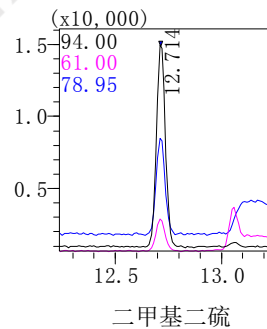
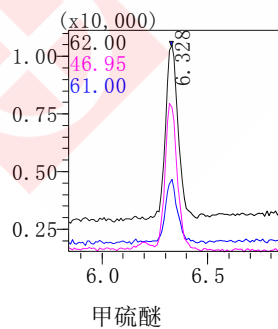
平行取 5 份空白样品，分别添加适量的 5 种臭味物质混合标准溶液，添加浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$ （异佛尔酮浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ ），取 5 mL 进样，按上述条件进行吹扫捕集，考察方法的重复性及回收率，测定结果见表 2。

2.4 检出限

根据 0.01 $\mu\text{g/L}$ 标样数据（异佛尔酮浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ ），以 3 倍信噪比计算 5 种臭味物质的检出限，计算结果如表 2 所示。

表 2. 添加回收及峰面积重复性结果(n=5)

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD (ng/L)	峰面积 RSD(% , n=5)	回收率(%)
1	甲硫醚	0.9991	0.6	1.7	99.3
2	二甲基二硫	0.9998	0.3	3.5	100.7
3	异佛尔酮	0.9995	44.8	3.9	99.6
4	2-甲基异茨醇	0.9995	1.0	3.9	99.1
5	土臭素	0.9992	1.6	4.2	99.7



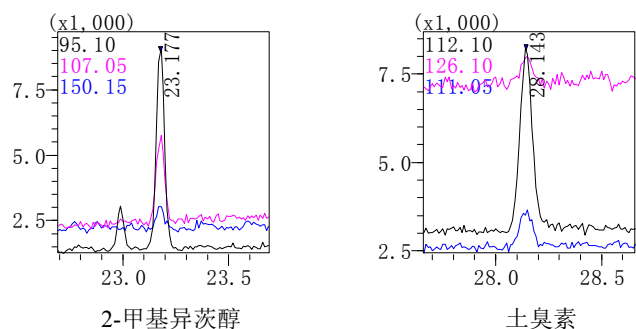


图 3.5 种臭味物质质量色谱图 (0.01 $\mu\text{g/L}$)

2.5 样品测试结果

取 5 mL 样品, 按照上述条件进行吹扫捕集, 并用 GCMS 进行测试, 得到样品的色谱图及测试结果如下:

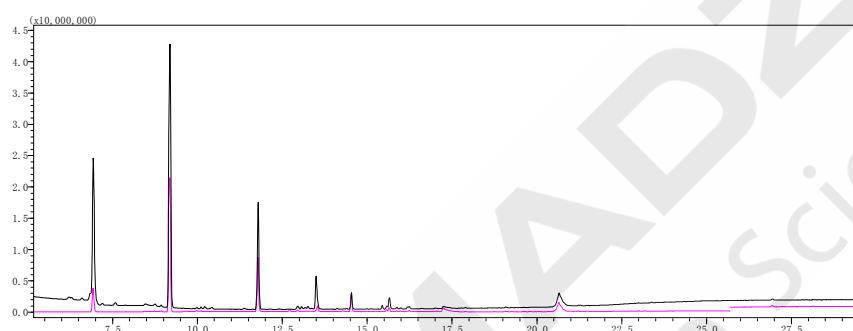


图 4. 样品 TIC 图

表 3. 样品测试结果

No.	组分名称	保留时间(min)	含量(ng/L)
1	甲硫醚	6.324	N.D
2	二甲基二硫	12.722	11.3
3	异佛尔酮	22.634	N.D
4	2-甲基异茨醇	23.181	3.7
5	土臭素	28.151	N.D

注: N.D 为未检出

3. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 与 OI 吹扫捕集联用仪检测水中的 5 种臭味物质, 在 0.01~0.5 $\mu\text{g/L}$ 范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 方法回收率在 99.1~100.7%之间, 平行处理 5 份水加标样品并测试, 峰面积的相对标准偏差均小于 5.0%, 精密度良好。本方法操作简单, 可有效地检测水中的臭味物质含量。

GCMS 测定地表水中硝基苯类化合物含量

摘要: 本文建立了气质联用仪检测地表水中 6 种硝基苯类化合物的分析方法。样品经二氯甲烷提取后用 GCMS 进行检测。在 0.1 ~10 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内 6 种硝基苯类化合物线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。以 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 标液进行重复性实验, 各组分峰面积 RSD 均小于 10% ($n=5$)。样品的加标回收率在 88.3~96.7%之间, 均能满足日常检测的要求。

关键词: GCMS 地表水 硝基苯类化合物

硝基苯类化合物在化工合成工艺中是极其重要的基本有机中间体, 被广泛用于精细化工、纺织、印染等工业中。然而硝基苯类化合物为剧毒性物质, 在给人类工业带来巨大贡献的同时也给自然环境和人类带来潜在危害。

硝基苯类化合物侵入人体后主要作用于血液、肝脏、肾脏及中枢神经系统。它能够损害红细胞引起溶血, 降低血液运输氧的功能, 严重时会引起高血红蛋白症从而导致死亡。还会破坏肝脏细胞从而导致肝脏中毒、变性, 严重时会导致急性肝坏死等。环境中的硝基苯类化合物主要来自化工厂、染料厂的废水废气, 在生产过程中因转化不彻底而残留, 随废物排放水中, 从而造成对地表水和地下水的污染。贮运过程中的意外事故, 也会造成硝基苯的严重污染。

中国 GB3838-2002《地表水环境质量标准》集中式生活饮用水地表水源地特定项目中规定硝基苯类化合物标准限值见表 1。

本文选取了环境中地表水作为研究对象, 采用气质联用仪建立了地表水中硝基苯类化合物快速检测的方法, 该方法灵敏度高, 重复性好。

表 1 硝基苯类化合物标准限值

组分	浓度限值 (mg/L)
硝基苯	0.017
二硝基苯	0.5
硝基氯苯	0.05
2,4-二硝基甲苯	0.0003
2,4-二硝基氯苯	0.5
2,4,6-三硝基甲苯	0.5

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-1ms (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

载气控制方式: 线速度

线速度: 36.5 cm/sec

进样方式: 分流

分流比: 5:1

进样量: 1 μL

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集模式：SIM 模式。各组分选择离子见表 2

表 2 6 种硝基苯类化合物名称、保留时间及选择离子

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	硝基苯	98-95-3	Nitrobenzene	4.800	77	123、65
2	对硝基甲苯	99-99-0	4-Nitrotoluene	6.060	137	65、91
3	对硝基氯苯	100-00-5	1-Chloro-4-nitrobenzene	6.215	75	111、157
4	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	2,4-Dinitrotoluene	8.710	165	89、63
5	2,4-二硝基氯苯	97-00-7	1-Chloro-2,4-dinitrobenzene	8.875	202	75、110
6	2,4,6-三硝基甲苯	118-96-7	2,4,6-Trinitrotoluene	9.930	210	89、63

1.3 样品前处理

样品萃取

准确量取 500 mL 水样置于分液漏斗中，加入 25 mL 二氯甲烷萃取 5 min，静置 10 min 分层，分离有机相，再加入 15 mL 二氯甲烷重复萃取一次，合并萃取液并经无水硫酸钠干燥，浓缩至约为 0.5 mL，加入 5 mL 正己烷，继续浓缩至约 0.5 mL。

样品净化

将浓缩后的萃取液转移至弗罗里硅土 SPE 净化柱中净化，用 10 mL 二氯甲烷/正己烷(V/V, 9:1) 的混合液洗脱样品，将洗脱液浓缩至约 0.5 mL，用二氯甲烷定容至 1.0 mL，混匀，待测。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图

6 种硝基苯类化合物混标溶液 TIC 图如图 1 所示。

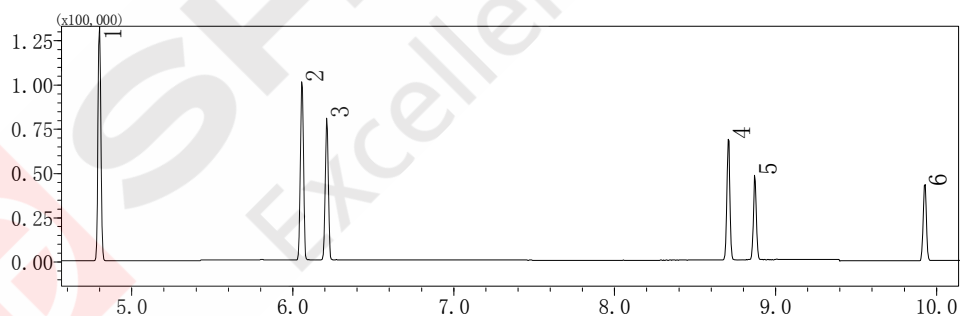


图 1 6 种硝基苯类化合物的 TIC 图

2.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制各组分标准曲线如图 2 所示。以 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 标样数据，按照 3 倍的信噪比计算方法的检出限，检出限和标准曲线相关系数如表 3 所示。

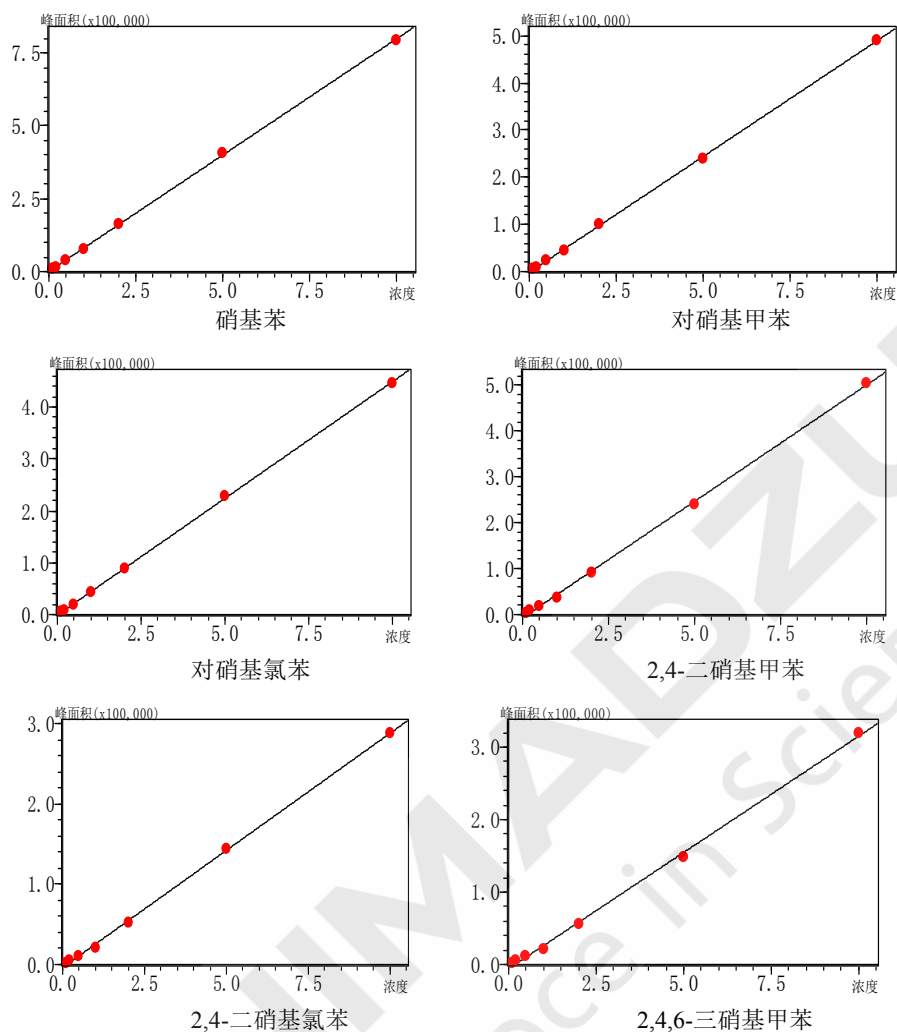


图 2 6 种硝基苯类化合物标准曲线

表 3 6 种硝基苯类化合物标准曲线相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)
1	硝基苯	0.9999	0.007
2	对硝基甲苯	0.9998	0.017
3	对硝基氯苯	0.9998	0.015
4	2,4-二硝基甲苯	0.9995	0.018
5	2,4-二硝基氯苯	0.9996	0.031
6	2,4,6-三硝基甲苯	0.9990	0.025

2.3 重复性结果

取浓度为 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液，连续进样 5 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD %见表 4。

表 4 重复性结果 (n=5)

No.	组分名称	峰面积					平均值	RSD(%)
		1	2	3	4	5		
1	硝基苯	7414	7593	7624	7746	7370	7549	2.06
2	对硝基甲苯	4404	4359	4450	4571	4390	4435	1.87
3	对硝基氯苯	4021	3973	4042	3869	3754	3932	3.04
4	2,4-二硝基甲苯	3682	3555	3597	3560	3416	3562	2.70
5	2,4-二硝基氯苯	1936	1934	2088	1938	1722	1924	6.78
6	2,4,6-三硝基甲苯	1965	1829	1754	1697	1630	1775	7.27

2.4 回收率

在水样中加入硝基苯类化合物混合标准溶液，添加浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，按照 1.3 步骤进行样品前处理，GCMS 检测，得到水样的加标回收率结果见表 5。

表 5 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	回收率 (%)
1	硝基苯	88.3
2	对硝基甲苯	96.7
3	对硝基氯苯	96.3
4	2,4-二硝基甲苯	92.5
5	2,4-二硝基氯苯	91.9
6	2,4,6-三硝基甲苯	88.4

2.5 样品测试

按照 1.3 样品前处理步骤对地表水样品进行处理，并用 GCMS 进行检测。该样品谱图见图 3，测定结果见表 6。

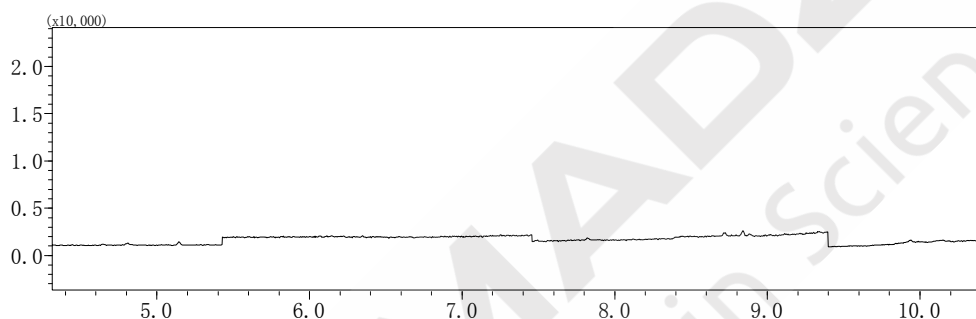


图 3 样品 TIC 色谱图

表 6 样品测定结果

No.	化合物	保留时间	含量 (mg/L)
1	硝基苯	4.800	N.D
2	对硝基甲苯	6.060	N.D
3	对硝基氯苯	6.215	N.D
4	2,4-二硝基甲苯	8.710	N.D
5	2,4-二硝基氯苯	8.875	N.D
6	2,4,6-三硝基甲苯	9.930	N.D

备注：N.D 为未检出。

3. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010Ultra 气质联用仪对地表水中 6 种硝基苯类化合物进行分析。在 0.1~10 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线线性良好，方法检出限为 0.007~0.031 $\mu\text{g/L}$ (3 倍信噪比计算)，6 种硝基苯类化合物的加标回收率在 88.3~96.7% 之间。方法适用于地表水中 6 种硝基苯类化合物的测定。

吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量

摘要: 本文建立了吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量的方法。本方法样品处理简单, 检测灵敏度高, 方法重现性好, 标准曲线线性良好, 相关系数均大于 0.999。

关键词: 三重四极杆气质联用仪 吹扫捕集 臭味物质

近年来, 世界范围内饮用水臭味事件不断发生, 水中臭味物质成为关注的热点。研究发现, 国外饮用水臭味物质大多数是微生物代谢物, 如 2-甲基异茨醇(2-MIB)和土臭素(Geosmin)等, 这类物质的嗅阈值浓度(OTC)极低, 约为 10 ng/L。

我国的水污染比发达国家严重, 水中致嗅物质的组成要复杂得多。除了 Geosmin 和 2-MIB 外, 还有流入江河湖库的污染物和厌氧分解产物中的致嗅物质, 如硫醇、硫醚类化合物等。

随着人们生活水平不断提高, 城镇居民对饮用水质量要求越来越高, 水体异味问题已经逐步引起人们的重视, 由于营养物质过剩, 导致淡水生态系统的平衡遭到破坏, 藻类生长过剩, 不断分泌和产生出各种具有异味的次生代谢产物, 严重影响饮用水水质。我国的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)明确规定饮用水中 MIB 和 GSM 不得超过 10 ng/L, 臭味同时被列为出厂水、管网水的必测项目。

由于水中致嗅物质的嗅阈值浓度(OTC)极低并且致嗅物质组成非常复杂, 因而对水中致嗅物质的定性定量分析比较困难。本文采用岛津 GCMS-TQ8030 测定水中的臭味物质, 具有抗干扰能力强、准确、灵敏度高等优点, 能够有效的监控水中臭味物质含量。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津 GCMS-TQ 8030

P&T 装置: O.I. Eclipse4660+4552 自动进样器

试剂: 甲醇 (P&T 级)、水 (超纯水)

1.2 分析条件

GC 分析条件

色谱柱: Rtx-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm) 进样口温度: 200℃

柱温程序: 40℃(2 min)-8℃/min-110℃(1 min)-10℃/min-220℃(10 min)

线速度: 36.1 cm/sec (恒线速度方式) 分流比: 5:1

离子源温度: 220℃

色谱质谱接口温度: 240℃

扫描范围: 40~200 m/z

采集模式: FASST (MRM/SCAN 同时采集)

P&T 条件

捕集阱: Trap#10 (Tenax, Silica gel, CMS)

样品体积: 5 mL

样品温度: 40℃

吹扫流量: 40 mL/min

吹扫时间: 11 min

解析预热温度: 180℃

解析温度: 190℃

解析时间: 1 min

烘焙温度: 210℃

烘焙时间: 25 min

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

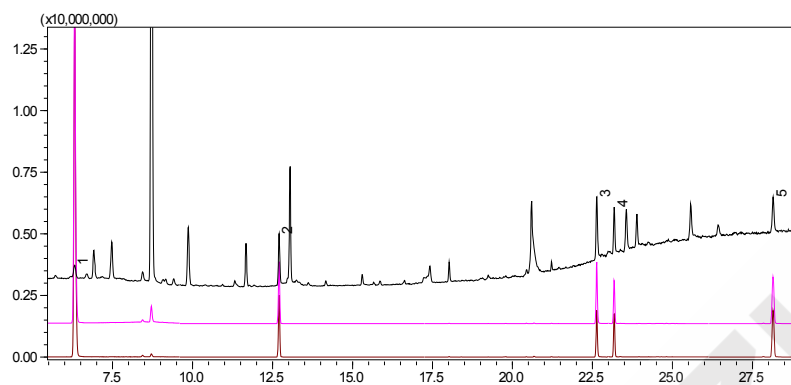


图 1. 5 种臭味物质的 TIC 图 (2 $\mu\text{g/L}$)

表 1. 5 种臭味物质定量离子和参考离子

No.	化学名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	目标离子对 (m/z)	碰撞能量 CE	参考离子对 (m/z)	碰撞能量 CE
1	甲硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3	6.326	62.0>47.0	12	62.0>46.0	10
2	二甲基二硫	Disulfide, dimethyl	624-92-0	12.736	94.0>79.0	12	94.0>61.0	10
3	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	22.664	82.0>54.0	8	82.0>39.0	12
4	2-甲基异茨醇	2-Methylisoborneol	2371-42-8	23.213	95.1>67.0	12	95.1>55.0	18
5	土臭素	geosmin	19700-21-1	28.202	112.1>97.0	14	112.1>83.0	12

2.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液 (异佛尔酮浓度为 0.5、1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$, 溶剂为超纯水), 取 5 mL 标准溶液进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 以 MRM&SCAN 方式采集, 各组分监测离子见表 1, 各组分标准曲线图 2 所示。

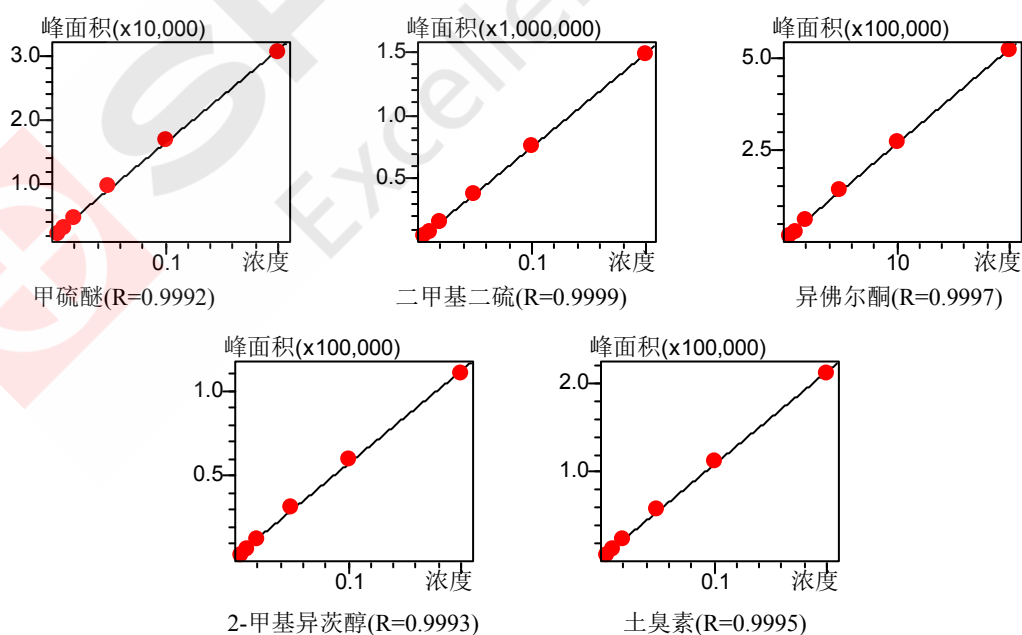


图 2. 5 种臭味物质标准曲线

2.3 精密度实验

平行取 5 份空白样品, 分别添加适量的 5 种臭味物质混合标准溶液, 添加浓度为 0.005

μg/L (异佛尔酮浓度为 0.5 μg/L), 取 5 mL 进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 并用 GC-MS/MS 进行测试, 考察方法的重复性, 测定结果见表 2。

表 2. 峰面积重复性结果(n=5)

化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	平均值	RSD(%)	LOD(ng/L)
甲硫醚	1711	1513	1623	1679	1696	1644	4.9	0.2
二甲基二硫	49063	48381	46386	45442	43482	46551	4.8	0.05
异佛尔酮	8917	9369	8642	8798	8611	8867	3.5	11.6
2-甲基异茨醇	2526	2602	2580	2565	2458	2546	2.2	0.2
土臭素	4577	4683	4581	4575	4608	4605	1.0	0.4

2.4 回收率实验

平行取 3 份空白样品, 分别添加适量的 5 种臭味物质混合标准溶液, 添加浓度分别为 0.005 μg/L、0.01 μg/L、0.02 μg/L (异佛尔酮浓度为 0.5、1、2 μg/L), 取 5 mL 进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 并用 GC-MS/MS 进行测试, 考察方法回收率, 测定结果见表 3。

表 3. 添加回收结果

化合物名称	加标量 (μg/L)						
	空白值	0.005	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
甲硫醚	0.0077	0.0121	87.2	0.0196	119	0.0302	112.4
二甲基二硫	0.0006	0.0061	110.6	0.0120	114.1	0.0225	109.7
异佛尔酮	0.0362	0.6056	113.9	1.1084	107.2	2.2080	108.6
2-甲基异茨醇	0.0000	0.0057	114.4	0.0117	116.6	0.0236	118.2
土臭素	0.0000	0.0059	117	0.0120	119.7	0.0228	113.8

2.5 检出限

根据 0.005 μg/L 标样数据 (异佛尔酮浓度为 0.5 μg/L), 以 3 倍信噪比计算 5 种臭味物质的检出限, 计算结果如表 2 所示。

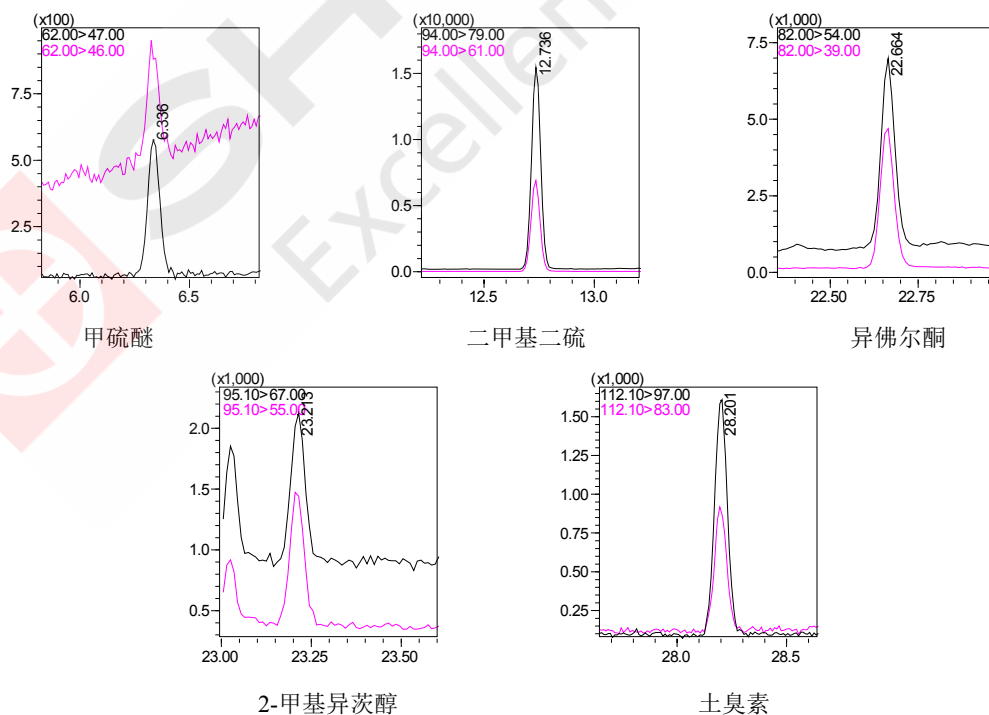


图 3. 5 种臭味物质质量色谱图 (0.005 μg/L)

2.6 样品测试结果

取 5 mL 样品，按照上述条件进行吹扫捕集，并用 GC-MS/MS 进行测试，得到样品的色谱图及测试结果如下：

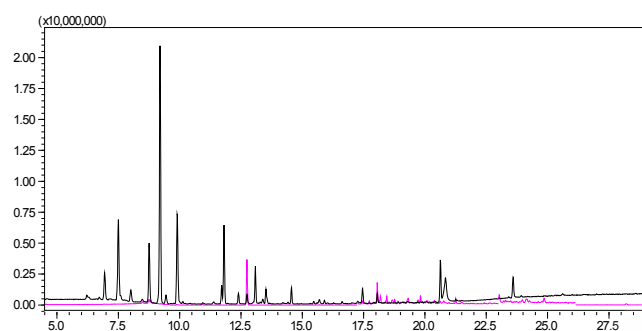


图 4. 样品 TIC 图

表 4. 样品测试结果

No.	组分名称	保留时间(min)	含量(ng/L)
1	甲硫醚	6.326	N.D
2	二甲基二硫	12.736	98.0
3	异佛尔酮	22.664	N.D
4	2-甲基异茨醇	23.213	N.D
5	土臭素	28.202	2.5

注：N.D 为未检出

3. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合 OI 吹扫捕集检测水中的 5 种臭味物质，在 0.005~0.2 $\mu\text{g/L}$ （异佛尔酮为 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ ）范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 87.2~118.2%之间，平行处理 5 份水加标样品并测试，峰面积的相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测水中的臭味物质含量。

GCMSMS 法测定生活饮用水中半挥发性有机物

摘要：本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.997，各组分回收率在 50~130% 之间。该方法可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

关键词：GPC-GC-MS/MS SVOCs 生活饮用水

半挥发性有机污染物 (SVOCs) 是指沸点在 170~350 $^{\circ}\text{C}$ 、蒸汽压在 13.3~10 $^{-5}$ Pa 的有机物。主要包括二噁英类、多环芳烃、有机农药类、氯代苯类、多氯联苯类、吡啶类、喹啉类、硝基苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类、苯酚类、多氯萘类和多溴联苯类等化合物。生活饮用水及饮水水源往往受到工业废水、农药和日用化学品等各种有机物的污染，可能会含有 SVOCs，危害人类健康，因此饮用水的标准都会对 SVOCs 进行限制，限值一般在 ng/mL 的浓度级别。如在生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)中，对六氯苯的限值为 1 ng/mL 、对三氯苯的限值为 20 ng/mL 。

目前用于检测 SVOCs 的标准方法一般采用气相色谱和单四极杆气质联用仪。由于选择性和灵敏度的限制，在采用气相色谱和单四极杆气质联用仪进行样品分析时，前处理往往需要经过复杂的净化和浓缩过程。而三重四级杆串联气质联用仪具有良好的选择性和灵敏度，可以很好地弥补气相色谱和单四极杆气质联用仪在这方面的不足，从而简化前处理方法。

本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法。本方法的前处理只需简单地进行液液萃取，非常方便快捷，各组分的仪器检出限均可达到 1 ng/mL 以下，在提取过程中经过 20 倍的浓缩，方法检出限可达到 0.05 ng/mL 以下。本法简单快速，灵敏度高，可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5Sil MS 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mmID} \times 0.25 \mu\text{m}$,

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

载气线速度：40 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压+0.4kV

表 1. 各组分保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	2,2'-二氯乙醚	9.491	93.05>63.00	9	95.00>65.00	9		
2	2-氯苯酚	9.534	128.05>64.00	21	128.05>92.00	6	130.05>64.10	21
3	1,3-二氯苯酚	9.872	146.00>111.00	18	146.00>75.00	24	148.00>111.00	18
4	1,4-二氯苯酚	10.049	146.00>111.00	18	146.00>75.10	24	148.00>111.00	18
5	1,2-二氯苯酚	10.394	146.00>111.00	12	146.00>75.00	24	148.00>111.00	12
6	2-甲基苯酚	10.716	107.10>77.00	18	108.10>77.00	30	107.10>79.10	9
7	2,2'-二氯异丙醚	10.760	121.05>45.10	9	121.05>41.00	18	121.05>77.10	12
8	亚硝基二丙胺	11.047	70.10>43.10	6	130.15>113.10	6	70.10>41.00	12
9	对甲基苯酚	11.084	107.10>77.00	15	108.10>77.10	27	107.10>79.00	9
10	六氯乙烷	11.170	200.80>165.80	18	117.00>82.00	27	200.80>163.80	18
11	硝基苯	11.356	77.00>51.00	12	123.00>77.00	15	123.00>51.00	27
12	异氟尔酮	11.955	82.10>54.10	6	82.10>39.10	12	138.15>82.10	9
13	2-硝基苯酚	12.114	139.05>109.00	9	139.05>81.00	15	109.10>81.00	9
14	2,4-二甲基苯酚	12.324	122.10>107.10	12	107.10>77.10	18	122.10>77.00	27
15	双(2-氯乙氧基) 甲烷	12.540	93.05>63.00	6	171.05>62.90	18	93.05>61.00	42
16	2,4-二氯苯酚	12.695	162.00>63.00	27	162.00>98.00	18	98.00>63.00	12
17	1,2,4-三氯苯	12.878	179.95>144.90	18	179.95>109.00	24	181.95>146.90	18
18	萘	13.032	128.10>102.10	24	128.10>78.10	24	128.10>76.10	27
19	对氯苯胺	13.227	127.05>65.00	24	127.05>92.00	15	127.05>100.00	12
20	六氯-1,3-丁二烯	13.413	224.85>189.80	18	224.85>154.90	30	224.85>187.80	18
21	4-氯-3-甲基苯酚	14.466	142.05>107.10	12	107.10>77.00	12	142.05>77.10	27
22	2-甲基萘	14.707	141.10>115.10	18	142.10>115.00	30	115.10>89.00	18
23	2,4,6-三氯苯酚	15.427	195.95>97.00	27	195.95>131.90	15	197.95>97.00	27
24	2,4,5-三氯苯酚	15.493	195.95>97.00	24	197.95>97.00	30	195.95>132.00	18
25	2-氯萘	15.857	162.05>127.00	18	162.05>77.00	30	127.10>77.00	18
26	邻硝基苯胺	16.150	138.05>92.00	12	92.10>65.00	9	138.05>65.00	24
27	1,3-二硝基-2-甲 基苯	16.770	165.05>148.00	9	165.05>90.00	15	165.05>63.00	24
28	蒎烯	16.837	152.10>150.10	30	152.10>126.10	27	152.10>102.00	27
29	间硝基苯胺	17.145	92.05>65.00	9	138.10>92.00	15	138.10>65.10	24
30	蒎	17.268	153.10>151.10	27	153.10>127.00	24	153.10>150.00	33
31	二苯并咪喃	17.726	168.10>139.10	9	139.10>89.00	15	168.10>114.00	24
32	1-甲基-2,4-二硝 基苯	17.645	165.05>119.00	9	165.05>90.00	9	165.05>63.00	15
33	芴	18.515	166.10>164.10	30	166.10>163.00	39	166.10>115.10	36
34	4-氯二苯醚	18.586	141.10>115.00	18	204.05>141.00	18	204.05>77.10	24
35	偶氮苯	18.958	182.10>77.00	24	105.10>77.00	9	182.10>105.10	6
36	4-溴二苯醚	19.750	141.10>115.00	18	248.00>141.10	18	248.00>77.00	24
37	六氯苯	19.844	283.85>248.70	21	283.85>213.80	30	248.85>213.80	18
38	菲	20.801	178.10>152.10	24	178.10>176.10	24	178.10>150.10	42
39	蒽	20.923	178.10>152.10	24	178.10>176.10	24	178.10>150.10	39
40	咪唑	21.357	167.10>139.10	27	167.10>115.10	30	167.10>165.20	27
41	荧蒽	23.661	202.10>200.10	30	202.10>152.10	27	202.10>176.10	24
42	芘	24.184	202.10>200.10	33	202.10>151.00	42	202.10>175.00	36

No.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
43	邻苯二甲酸丁苄酯	25.968	149.05>65.10	24	149.05>93.00	18	206.10>149.00	15
44	苯并[a]蒽	27.086	228.10>226.00	24	228.10>224.90	42	228.10>202.10	24
45	蒽	27.168	228.10>226.10	24	228.10>225.00	42	228.10>202.10	24
46	邻苯二甲酸二正丁酯	28.914	149.05>65.10	24	149.05>93.00	18	149.05>121.00	15
47	苯并[b]荧蒽	29.498	252.10>249.90	36	252.10>225.90	33	252.10>224.00	45
48	苯并[k]荧蒽	29.556	252.10>249.90	36	252.10>224.00	42	252.10>225.90	36
49	苯并[a]芘	30.158	252.10>250.00	36	252.10>226.00	33	252.10>224.00	45
50	茚并[1,2,3-cd]芘	32.843	276.15>273.90	42	276.15>271.90	42	276.15>250.00	30
51	二苯并[a,h]蒽	32.931	278.15>276.00	36	278.15>274.00	45	278.15>252.00	33
52	苯并[ghi]花	33.592	276.15>273.90	39	276.15>272.00	45	276.15>247.90	45

1.3 样品前处理

取 100 mL 水样置于 250 mL 分液漏斗中，加入 6 g 氯化钠，再加入 5 mL 二氯甲烷，盖好盖后振摇 2 分钟，振摇过程中注意打开分液漏斗阀排出产生气体。振摇完成后静置 10 分钟，待分层后收集下层二氯甲烷相于 15 mL 离心管中，加入 0.5 g 无水硫酸钠，振荡、离心，取上层清液上机测试。

2 结果

2.1 标准样品谱图

以二氯甲烷为溶剂配制标准溶液系列，浓度为 5、10、20、50、100 ng/mL。5 ng/mL 浓度的标准溶液 TIC 图见图 1，5 ng/mL 浓度标准溶液的部分组分质量色谱图见图 2。

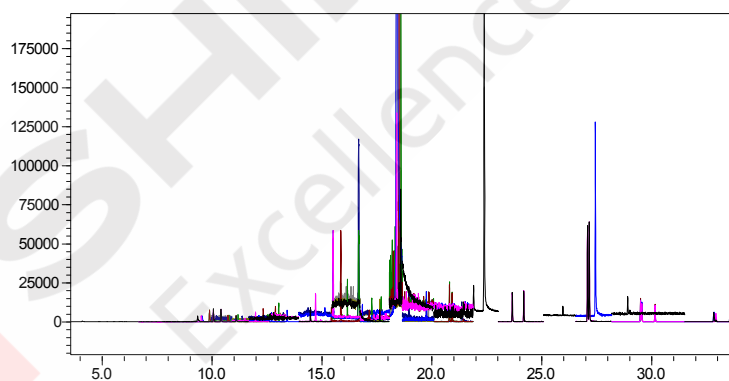


图 1 5 ng/mL 标准溶液 TIC 图

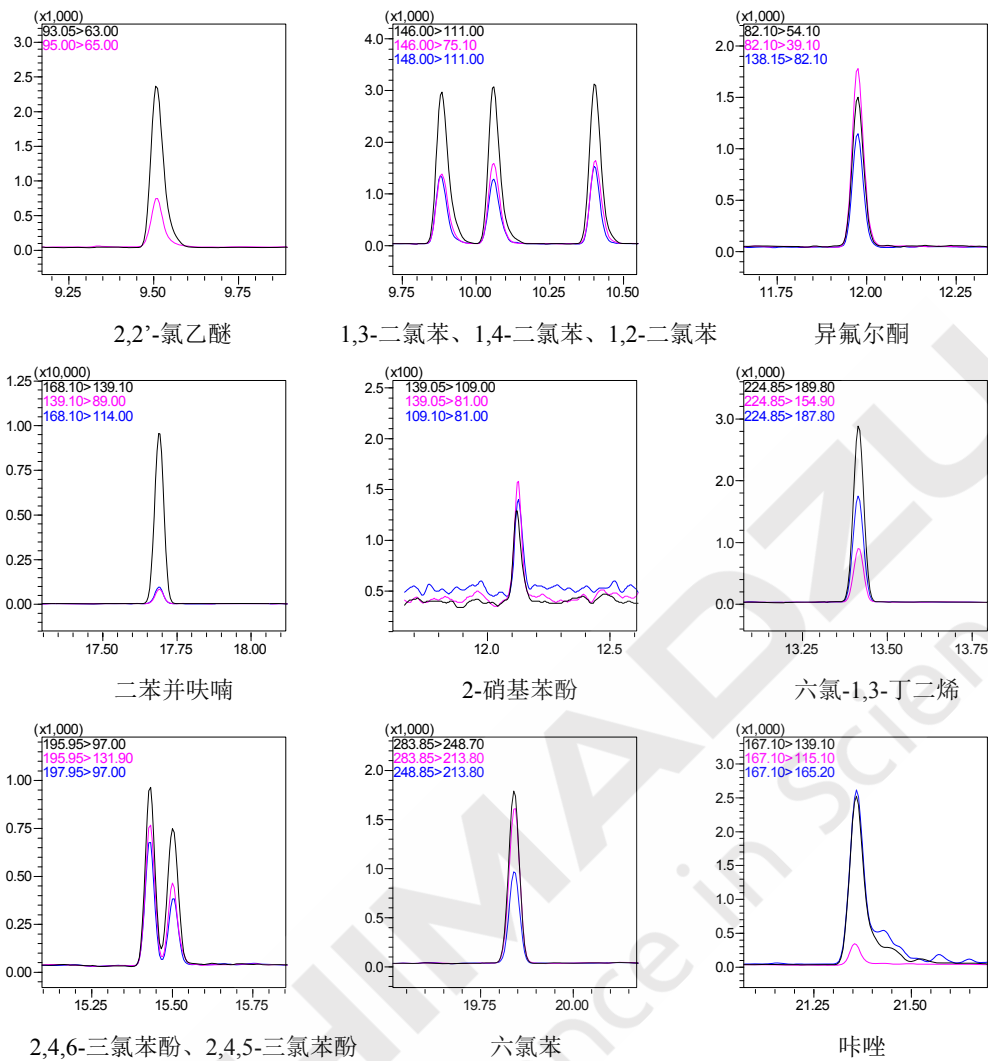
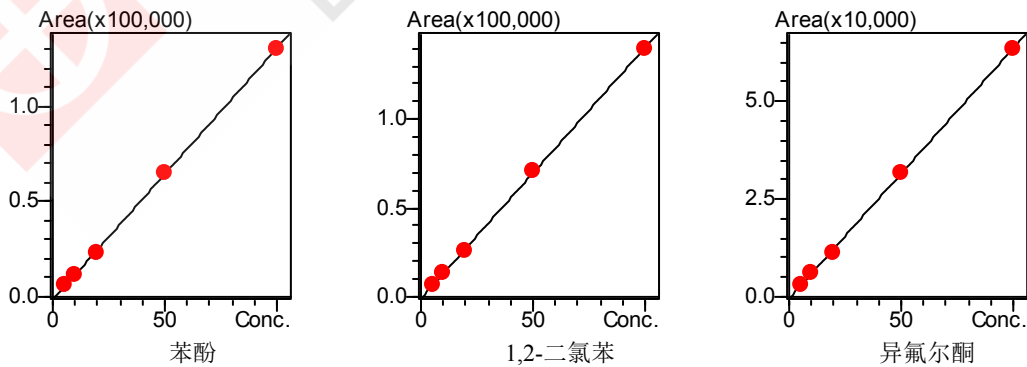


图 2 5 ng/mL 标准溶液部分化合物质量色谱图

2.2 校准曲线及灵敏度

使用 GCMS-TQ8040 测定 5、10、20、50、100 ng/mL 系列浓度的标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。部分化合物标准曲线见图 3，回归方程、相关系数、1 ng/mL 标样结果信噪比见表 2。



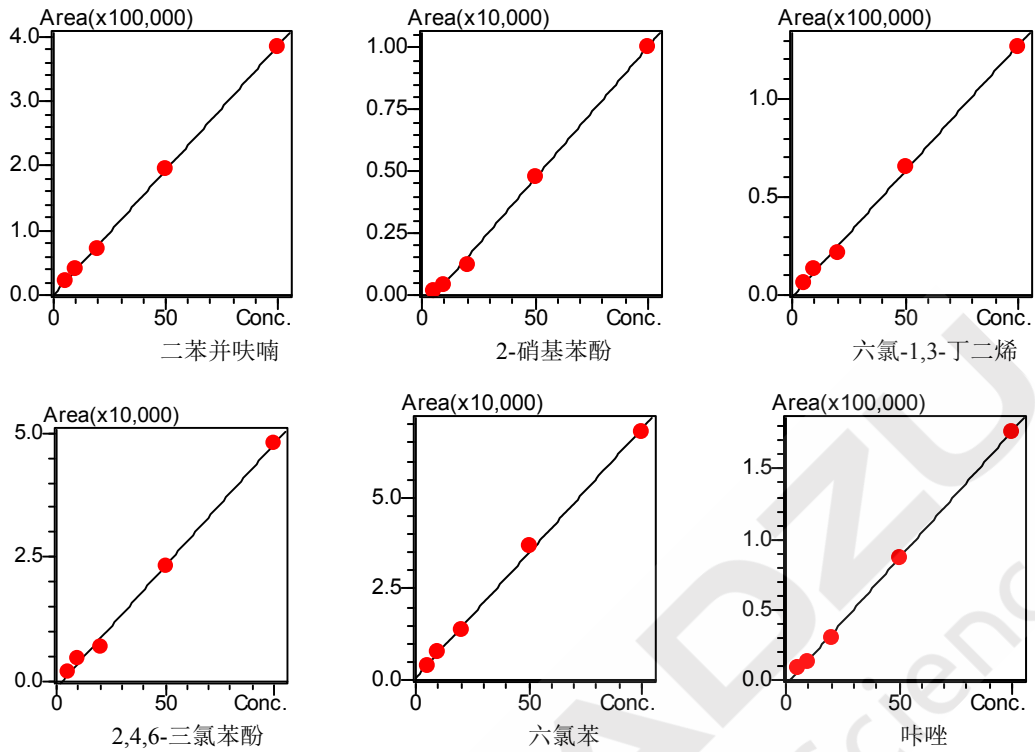


图3 校准曲线

表2 回归方程和相关系数

No.	化合物名称	回归方程(Y: 响应; X: 浓度)	相关系数 R	信噪比 (Ing/mL)
1	2,2'-二氯乙醚	$Y = 1319.746X - 1547.388$	0.9998	177
2	2-氯苯酚	$Y = 1099.559X - 1078.473$	0.9994	135
3	1,3-二氯苯酚	$Y = 1736.054X - 164.1877$	0.9996	174.33
4	1,4-二氯苯酚	$Y = 1630.984X + 400.3867$	0.9993	262.67
5	1,2-二氯苯酚	$Y = 1414.697X - 940.3803$	0.9998	151.5
6	2-甲基苯酚	$Y = 631.1814X + 338.6885$	0.9993	15.08
7	2,2'-二氯异丙醚	$Y = 234.5521X - 914.6278$	0.9993	12
8	亚硝基二丙胺	$Y = 81.56311X + 49.16505$	0.9993	3.43
9	对甲基苯酚	$Y = 847.7871X + 32.47896$	0.9997	22.27
10	六氯乙烷	$Y = 904.1861X - 605.8851$	0.9993	167
11	硝基苯	$Y = 634.9218X + 1729.692$	0.9986	5.79
12	异氟尔酮	$Y = 640.3235X - 410.3681$	0.9998	106.67
13	2-硝基苯酚	$Y = 106.6136X - 607.9029$	0.9989	12.5
14	2,4-二甲基苯酚	$Y = 963.7176X - 546.5526$	0.9997	151
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	$Y = 1074.972X - 187.3762$	0.9997	166.33
16	2,4-二氯苯酚	$Y = 607.7733X - 899.0121$	0.9996	289
17	1,2,4-三氯苯	$Y = 1321.707X - 1345.163$	0.9996	264
18	萘	$Y = 1374.431X + 293.8625$	0.9997	87.73
19	对氯苯胺	$Y = 615.7456X - 2493.388$	0.9995	40.33
20	六氯-1,3-丁二烯	$Y = 1284.664X - 923.3649$	0.9991	205

No.	化合物名称	回归方程(Y: 响应; X: 浓度)	相关系数 R	信噪比 (1ng/mL)
21	4-氯-3-甲基苯酚	$Y = 759.4756X - 1754.996$	0.9992	247.5
22	2-甲基萘	$Y = 2515.713X + 3350.415$	0.9998	58.12
23	2,4,6-三氯苯酚	$Y = 489.9594X - 1195.897$	0.9988	282.5
24	2,4,5-三氯苯酚	$Y = 405.1812X - 1696.706$	0.9987	136
25	2-氯萘	$Y = 2530.49X + 294.0712$	0.9996	819
26	邻硝基苯胺	$Y = 177.7534X - 180.4757$	0.9978	16.33
27	1,3-二硝基-2-甲基苯	$Y = 112.9892X - 109.3989$	0.9983	5.67
28	蒽烯	$Y = 2230.915X - 258.8568$	0.9995	187.71
29	间硝基苯胺	$Y = 177.9735X - 1237.306$	0.9983	7.2
30	蒽	$Y = 3089.172X + 1627.836$	0.9997	85.56
31	二苯并呋喃	$Y = 3851.161X + 780.4369$	0.9997	585.25
32	1-甲基-2,4-二硝基苯	$Y = 129.188X - 443.157$	0.9982	9.5
33	芴	$Y = 3513.789X + 306.4191$	0.9994	800.33
34	4-氯二苯醚	$Y = 1108.511X + 674.4749$	0.9993	15.49
35	偶氮苯	$Y = 623.9709X - 260.9223$	0.9995	95.67
36	4-溴二苯醚	$Y = 864.0985X + 190.9539$	0.9998	7.72
37	六氯苯	$Y = 683.1403X + 687.6092$	0.9993	124
38	菲	$Y = 1907.873X + 2997.488$	0.9994	248.38
39	蒽	$Y = 1507.669X + 1492.244$	0.9991	138
40	咔唑	$Y = 1806.244X - 3887.434$	0.9996	254.33
41	荧蒽	$Y = 4456.16X + 6135.285$	0.9998	353
42	芘	$Y = 4842.288X + 2395.161$	0.9999	350.38
43	邻苯二甲酸丁苯酯	$Y = 621.9827X - 1.159385$	0.9998	6.92
44	苯并[a]蒽	$Y = 3969.661X + 969.7549$	0.9996	1168.67
45	蒽	$Y = 4605.835X - 1309.681$	0.9998	1882.5
46	邻苯二甲酸二正丁酯	$Y = 1432.235X - 1744.893$	0.9995	9.01
47	苯并[b]荧蒽	$Y = 3682.659X - 3396.397$	0.9995	706.5
48	苯并[k]荧蒽	$Y = 3578.29X - 2894.535$	0.9994	968.33
49	苯并[a]芘	$Y = 3391.29X - 4484.717$	0.9995	409.17
50	茚并[1,2,3-cd]芘	$Y = 2803.244X - 6570.04$	0.9991	589.67
51	二苯并[a,h]蒽	$Y = 2902.894X - 10159.68$	0.9988	918
52	苯并[ghi]芘	$Y = 3976.308X - 8300.981$	0.9995	583.75

2.3 重复性

以 20 ng/mL 标准样品连续 6 次进样结果计算峰面 RSD，所得结果列于表 3。

表 3. 20 ng/mL 标样 6 次重复进样 RSD

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%
1	2,2'-二氯乙醚	23461	23561	23348	23436	24559	23867	1.92
2	2-氯苯酚	18976	18386	17371	18013	17856	17913	3.01

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%
3	1,3-二氯苯酚	31544	30477	30584	31340	31119	30536	1.49
4	1,4-二氯苯酚	30521	30350	29841	31299	30109	30662	1.65
5	1,2-二氯苯酚	26548	24203	24302	25155	25626	25292	3.47
6	2-甲基苯酚	12006	11188	12003	11767	11579	11545	2.68
7	2,2'-二氯异丙醚	3578	3963	3423	3722	3229	3538	7.03
8	亚硝基二丙胺	1333	1415	1212	1293	1397	1389	5.77
9	对甲基苯酚	15836	15122	15224	14935	14823	14095	3.79
10	六氯乙烷	15449	14722	14460	15491	13758	14384	4.54
11	硝基苯	13549	11430	12137	12279	12720	12711	5.69
12	异氟尔酮	11393	11149	11580	10596	10478	11066	3.93
13	2-硝基苯酚	1,392	1,197	1,565	1,452	1,214	1,424	10.41
14	2,4-二甲基苯酚	16791	16392	17462	15367	15310	15278	5.73
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	20014	19269	19967	19901	19204	20040	1.96
16	2,4-二氯苯酚	9992	9107	9977	9108	8678	9201	5.66
17	1,2,4-三氯苯	23756	21938	23678	22185	21643	23771	4.42
18	萘	26045	24788	26211	24927	24876	25335	2.46
19	对氯苯胺	8207	8306	8558	8076	8098	7929	2.67
20	六氯-1,3-丁二烯	23485	21131	24214	20129	20332	22929	7.86
21	4-氯-3-甲基苯酚	12714	11780	12586	12017	12579	11413	4.32
22	2-甲基萘	50318	48192	51909	47250	50099	51437	3.65
23	2,4,6-三氯苯酚	8352	7012	8285	7667	8502	7734	7.10
24	2,4,5-三氯苯酚	6224	5038	5703	6082	6613	5784	9.09
25	2-氯萘	50747	43976	47101	46501	47229	47937	4.64
26	邻硝基苯胺	2,888	2,602	2,521	3,115	3,353	3,178	11.27
27	1,3-二硝基-2-甲基苯	1,891	1,626	1,622	2,074	1,763	2,083	11.27
28	蒎烯	44045	39872	42431	41240	43006	42693	3.46
29	间硝基苯胺	1,805	1,655	1,730	1,988	2,285	2,206	13.32
30	蒎	60580	56483	59279	61016	62697	61945	3.68
31	二苯并咪喃	76625	67017	74053	75903	74214	74134	4.65
32	1-甲基-2,4-二硝基苯	2,420	1,828	1,741	2,486	2,348	2,190	14.51
33	茛	70281	62713	68773	67634	68397	67059	3.82
34	4-氯二苯醚	21881	21531	21513	23345	21092	22299	3.63
35	偶氮苯	11853	10921	10936	11015	11086	10733	3.53
36	4-溴二苯醚	16891	16164	16100	17082	15771	16042	3.19
37	六氯苯	14524	14748	13556	13738	14152	13772	3.38
38	菲	37176	37504	34427	38577	35858	34620	4.59
39	蒎	27641	28234	26666	27396	26263	26926	2.62
40	咔唑	28939	27824	25868	26538	27114	26329	4.15
41	蒎蒎	87194	88427	79543	86092	84480	79973	4.44

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%
42	蒽	88719	92692	79138	87529	85399	82562	5.55
43	邻苯二甲酸丁苯酯	10738	10818	10919	10006	10160	9225	6.29
44	苯并[a]蒽	63656	72772	58832	60135	56767	55992	10.13
45	蒎	72711	82571	69587	69381	65370	64247	9.35
46	邻苯二甲酸二正丁酯	23225	23376	20765	20846	20682	21537	5.74
47	苯并[b]荧蒽	57530	61043	63865	55796	60237	61183	4.79
48	苯并[k]荧蒽	55839	58423	60244	53220	58053	55768	4.36
49	苯并[a]蒽	54566	53910	52937	50742	51137	51583	2.98
50	茚并[1,2,3-cd]蒽	43560	39620	39147	37732	38292	37873	5.54
51	二苯并[a,h]蒽	39814	34488	35195	33704	32594	32482	7.81
52	苯并[ghi]花	66758	62463	63220	62460	62642	61559	2.90

2.4 加标回收率

在 100 mL 超纯水中加入 5 $\mu\text{g/mL}$ 标准品 40 μL ，折合水样中各组分浓度为 2 ng/mL 。将此加标样品按照前述前处理方法进行处理后上机分析，所得各组分浓度及回收率见表 4。

表 4. 各组分加标样品回收率

No.	化合物	回收率%	No.	化合物	回收率%
1	2,2'-二氯乙醚	110.76	28	1,3-二硝基-2-甲基苯	124.18
2	2-氯苯酚	91.68	28	蒎烯	112.66
3	1,3-二氯苯酚	73.48	29	间硝基苯胺	97.32
4	1,4-二氯苯酚	72.48	30	蒎	108.42
5	1,2-二氯苯酚	80.97	31	二苯并呋喃	112.93
6	2-甲基苯酚	74.77	32	1-甲基-2,4-二硝基苯	127.05
7	2,2'-二氯异丙醚	114.55	33	茚	116.11
8	亚硝基二丙胺	115.76	34	4-氯二苯醚	111.58
9	对甲基苯酚	66.69	35	偶氮苯	119.44
10	六氯乙烷	58.50	36	4-溴二苯醚	113.00
11	硝基苯	115.69	37	六氯苯	109.56
12	异氟尔酮	116.26	38	菲	117.36
13	2-硝基苯酚	129.11	39	蒽	110.43
14	2,4-二甲基苯酚	105.18	40	咔唑	118.68
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	118.16	41	荧蒽	120.22
16	2,4-二氯苯酚	122.09	42	蒽	117.51
17	1,2,4-三氯苯	80.32	43	邻苯二甲酸丁苯酯	122.60
18	萘	103.16	44	苯并[a]蒽	121.60
19	对氯苯胺	101.11	45	蒎	120.12
20	六氯-1,3-丁二烯	53.64	46	邻苯二甲酸二正丁酯	104.83
21	4-氯-3-甲基苯酚	109.17	47	苯并[b]荧蒽	119.55

No.	化合物	回收率%	No.	化合物	回收率%
22	2-甲基萘	99.76	48	苯并[k]荧蒽	119.32
23	2,4,6-三氯苯酚	129.16	49	苯并[a]芘	117.80
24	2,4,5-三氯苯酚	129.13	50	茚并[1,2,3-cd]芘	116.96
25	2-氯萘	101.90	51	二苯并[a,h]蒽	119.87
26	邻硝基苯胺	113.86	52	苯并[ghi]花	120.07

3 结论

本文利用岛津 GCMS -TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法, 在 5~100 ng/mL 浓度范围内建立的标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997。20 ng/mL 标样连续 6 次进样, 绝大多数组分峰面积 RSD 均小于 10%, 所有组分峰面积 RSD 小于 15%。2 ng/mL 加标样品回收率在 53.64%~129.16%之间。本法简单快速, 灵敏度高, 可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。



SHIMADZU
Excellence in Science

SPE-LCMS 测定环境水样中 PFOA 和 PFOS 的含量

摘要：建立了固相萃取(SPE)和液相色谱质谱(LCMS)联用同时测定环境水样中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的方法。水样经 C18 固相萃取小柱富集纯化后，采用负离子电喷雾电离、选择离子监测方式 (SIM) 进行 LCMS 测定。PFOA 和 PFOS 标样分别在 0.4-200 ng/mL 和 0.2-100 ng/mL 的范围内，线性关系良好 ($r>0.999$)。水样中 PFOA 和 PFOS 的检出限分别为 1.6 ng/L 和 0.5 ng/L。本方法快速、准确、重现性好，适用于水样中 PFOA 和 PFOS 的测定。

关键词： SPE-LCMS PFOA PFOS 环境水样

全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS) (其结构式见图 1)是两种重要的含氟表面活性剂，在日用品以及工业合成等领域应用十分广泛。目前已有研究表明这类含氟化合物易引起机体脂质过氧化、致畸、致癌及神经中毒；在环境中难降解；并可随食物链在动物和人体中累积、放大，已经成为继有机氯农药、二噁英等引起的食品卫生安全问题之后，环境科学和食品安全领域面临的又一挑战。因此建立 PFOA 和 PFOS 的检测方法，具有重要的现实意义。

本文采用固相萃取浓缩净化的样品预处理技术及高效液相色谱质谱检测的测定方法，同时检测环境水样中的 PFOA 和 PFOS。实验结果表明：该方法简便、快速、重现性好、灵敏度高，适用于环境水样中 PFOA 和 PFOS 的测定。

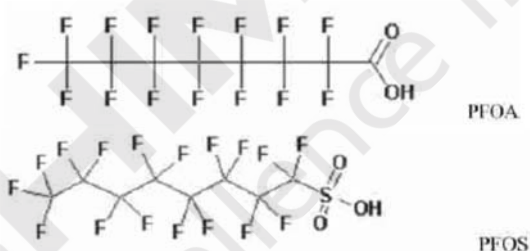


图 1 PFOA 和 PFOS 的结构式

1. 实验部分

1.1 仪器装置

Shimadzu LC-MS 系统：系统控制器 CBM-20A；脱气机 DGU-20A3；输液泵 LC-20AD×2；自动进样器 SIL-20A；柱温箱 CTO-20AC；质谱仪 LCMS-2010EV

1.2 分析条件

液相条件：

分析柱：Shimadzu Shim-pack VP-ODS (150 mm×2 mm I.D.)

柱温：40℃

梯度程序：见表 1

流动相：A 5 mmol/L 醋酸铵溶液 (pH6.0)

B 乙腈

流速：0.2 mL/min

进样量：10 μL

表 1 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Action	Value
0.01	Pumps	B.Conc	35
7.50	Pumps	B.Conc	50
12.00	Pumps	B.Conc	50
20.00	Pumps	B.Conc	90
20.01	Pumps	B.Conc	35
30.00	Controller	Stop	

质谱条件:

离子化方式: ESI negative

雾化气流量: 1.5 L/min

干燥气压力: 0.06 MPa

CDL 温度: 250℃

Heat Block 温度: 200℃

检测器电压: 1.4 KV

检测离子: 对于 PFOA, 检测 m/z 413, 369

对于 PFOS, 检测 m/z 499, 500

2. 分析结果

2.1 选择离子的确定

采用全扫描(scan) 方式采集信号, 得到 PFOA 和 PFOS 的质谱图 (见图 2)。由于采用 ESI negative 的电离方式, PFOA 和 PFOS 的母离子为 $[M-H]^-$, 其值分别为 413 和 499, 对于 PFOA, 碎片离子 m/z 369 对应为 $C_7H_{15}^-$ 。以 m/z 413, 499 分别为 PFOA 和 PFOS 的定量离子进行计算, m/z 369, 500 分别为其辅助定性离子。

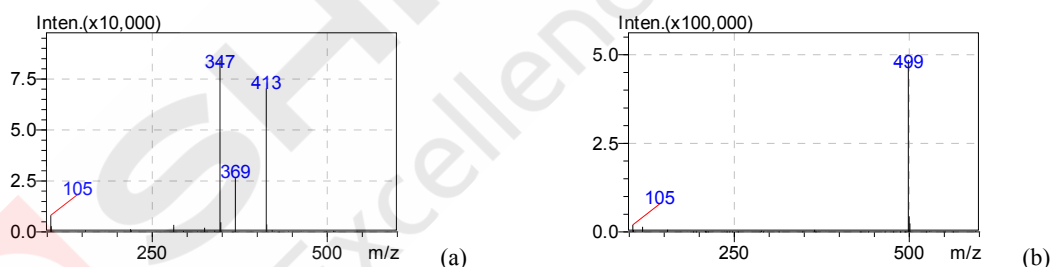


图 2 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的质谱图

2.2 标准曲线的制作

分别准确配制 0.4 ppb、2 ppb、10 ppb、50 ppb、100 ppb、200 ppb 的 PFOA 和 0.2 ppb、1 ppb、5 ppb、25 ppb、50 ppb、100 ppb 的 PFOS 溶液, 进行 HPLC / MS 定量分析, 制作标准曲线。图 3 为 PFOA 和 PFOS 的标准曲线, 线性关系良好 (r 分别为 0.9993 和 0.9995)。

2.3 样品前处理方法

样品为东湖水, 取样后置于冰箱内 4 ℃ 保存。水样经 0.45 μm 的滤膜过滤后, 取 100 mL 过 C18 小柱 (500 mg, 3cc)。过柱前, SPE 小柱。

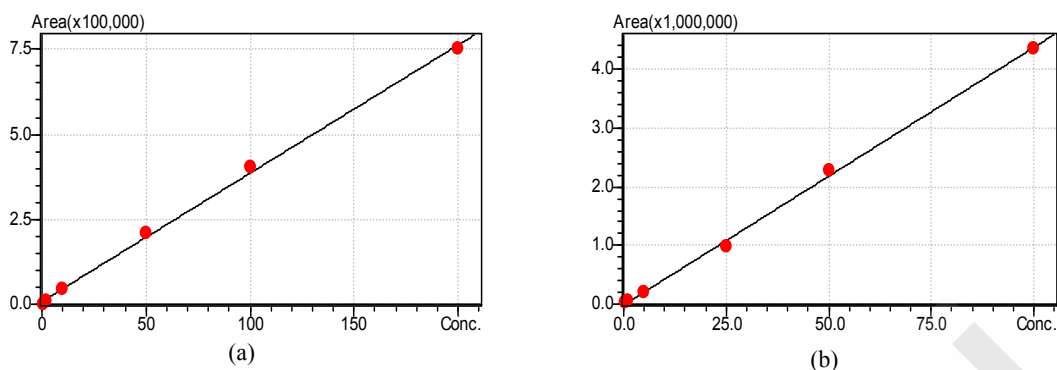


图3 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的标准曲线

先经 10 mL 乙腈和 5 mL 超纯水活化，最后用 2 mL 乙腈解析，以上流速均控制为 2 滴/秒。洗脱后的乙腈溶液用高纯氮气吹干，取 0.5 mL 流动相溶解后，进行 HPLC / MS 定量分析。图 4 为超纯水和添加 PFOA、PFOS 浓度为 0.5 ng/mL 超纯水经以上前处理方法后得到的谱图。从 Scan 方式得到的结果可知，保留时间为 12.450 和 13.568 min 峰的质谱图一致，这是由于 PFOS 标准品中含有直链和支链同分异构体所致，已有文献[1]报导该现象的发生，本文对 PFOS 的定量采取两个峰面积之和。

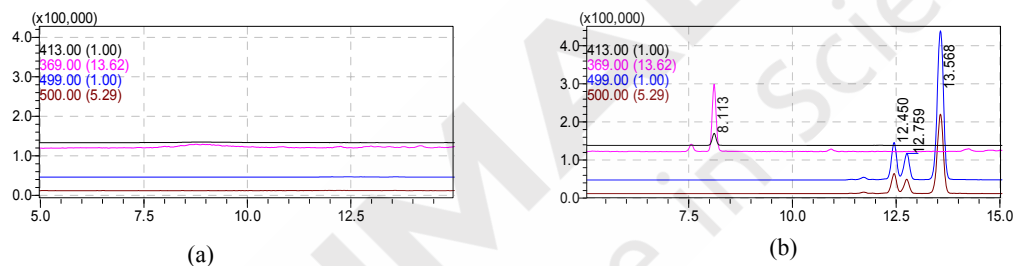


图4 LC-MS-MIC 离子流图 (a) 超纯水;

(b) 添加 0.5 ng/mL PFOA 和 PFOS 的超纯水(保留时间: PFOA: 8.113 min; PFOS: 12.450 min+13.568 min)

2.4 方法的精密度、回收率和检测限

采用 C18 小柱进行固相萃取浓缩净化，只需要 2 mL 乙腈，就可以将 96% 以上组分洗脱下来。在选定的实验条件下，考察该方法的精密度和准确度，将添加标样 PFOA 和 PFOS 浓度分别为 0.50 和 0.25 ng/mL 的水样照上述的前处理方法平行五次测定，重现性和回收率见表 2。以信噪比的 3 倍和 10 倍分别计算方法的检测限和定量限，水样中 PFOA 和 PFOS 的检测限分别为 1.6 ng/L 和 0.5 ng/L，定量限分别为 5.3 ng/L 和 1.7 ng/L。

表2 水样中 PFOA 和 PFOS 的重现性和回收率

	PFOA	PFOS
NO. 1	310037	3703510
NO. 2	261097	2958127
NO. 3	283885	3203007
NO. 4	263976	3028120
NO. 5	249371	2935903
Mean	273673	3165733
RSD(%)	8.70	10.06
Recovery(%)	87.9	94.5

2.5 样品分析结果

将采得的东湖水经上述的前处理方法富集纯化后，进行 LCMS 定量计算，图 5 为 PFOA 和 PFOS 的谱图，经计算，PFOA 刚刚能检出，但不得定量，PFOS 的浓度为 7.5 ng/L。由此可见，东湖水受到了一定的污染，我国对 PFOA 及 PFOS 的污染状况应该给予足够的重视，以做到有效的检测及控制。

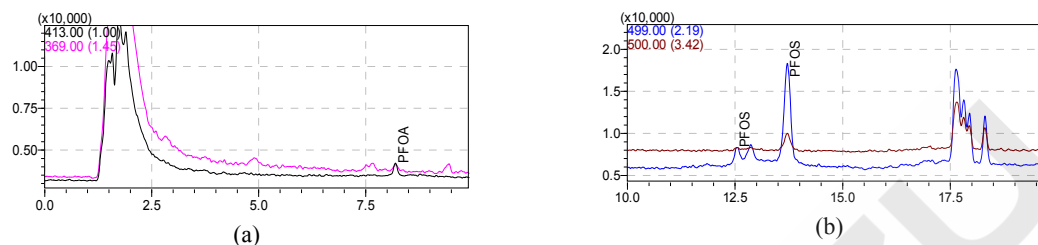


图 5 东湖水中 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的谱图

3. 结论

建立了 SPE 与 LCMS 联用同时测定水样中 PFOA 和 PFOS 方法。该方法具有快速、准确、检出限低、可操作性强等优点，对于监测控制环境水中的全氟化合物有着重要的意义。

三重四极杆质谱测环境水中的 β -内酰胺类抗生素

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用快速测定环境水中痕量 (ng/L) β -内酰胺类抗生素的方法。样品经提取后, 用超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 进行定量分析。6 种 β -内酰胺类抗生素在 3 分钟内得到快速分离和检测。所有样品在 0.5~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数均在 0.9999 以上; 对 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 5 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.728% 和 3.581% 以下, 系统精密度良好; 从本市某自来水厂水源中检测出青霉素 V、邻氯青霉素和乙氧萘青霉素, 含量分别为 3.126、8.638 和 2.900 ng/L。

关键词: 环境水 β -内酰胺类抗生素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

随着抗生素的大量使用, 在环境中相继检出抗生物质, 并且抗生素在环境水体中的污染尤为严重。这些在环境水体中残留的抗生素会引起细菌抗药性增强, 已经直接影响到了人类的健康。 β -内酰胺类抗生素 (β -lactams) 是一类用量大、使用范围广且容易进入环境水体的抗生素, 在水体中多以痕量存在, 以此检测难度较大、分析成本高。目前国内尚未有对环境水中抗生素类药物痕量分析的相关标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用, 建立了一种快速准确测定环境水中 β -内酰胺类抗生素的方法, 并采用所建立的方法对上海某条河流水源中的 β -内酰胺类抗生素污染状况进行了检测, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 (输液泵), DGU-20A5 (在线脱气机), SIL-30AC (自动进样器), CTO-30AC (柱温箱), CBM-20A (系统控制器), LCMS-8030 (三重四极杆质谱仪), LabSolutions Ver. 5.41 (色谱工作站)。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III (2.0 mm I.D. \times 50 m mL, 1.6 μm)

流动相: A—0.1%甲酸水溶液;

B—乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 20 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 40%, 时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	65
2.01	Pumps	Pump B Conc.	90
2.30	Pumps	Pump B Conc.	90
2.31	Pumps	Pump B Conc.	40
4.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI，正离子同时扫描

离子源接口电压：ESI+ 4.5kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：多反应监测（MRM）

驻留时间：20 ms

延迟时间：2 ms

MRM 参数：见表 2

表 2. MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	青霉素 G	335	160*	-10	-15	-19
			176	-10	-15	-21
2	青霉素 V	351	160*	-18	-15	-19
			114	-18	-40	-23
3	苯唑青霉素	402	160*	-12	-10	-19
			143	-12	-10	-19
4	邻氯青霉素	436	160*	-13	-15	-12
			277	-13	-20	-21
5	乙氧萘青霉素	415	199*	-13	-15	-15
			171	-13	-35	-20
6	双氯青霉素	470	160*	-14	-15	-18
			311	-14	-15	-24

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制：

准确称取适量青霉素 G、青霉素 V、乙氧萘青霉素、苯唑青霉素、邻氯青霉素、双氯青霉素 6 种标准物质，用乙腈/水（1/3）配制 1000 mg/L 的混合标准储备溶液溶液，用水稀释成浓度为、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000 μg/L 的标准工作液。

环境水样品前处理方法:

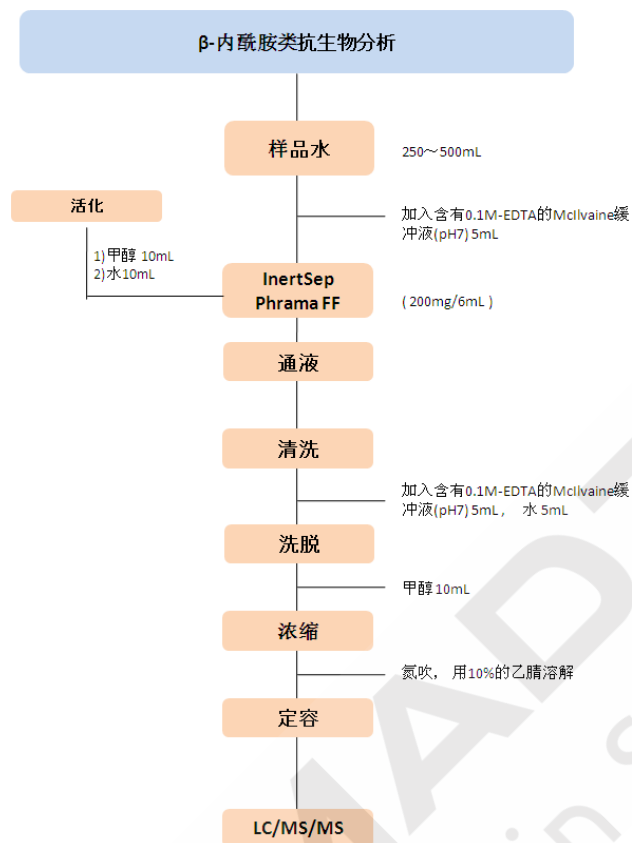


图 1. 环境水中 β-内酰胺类抗生素样品前处理流程图

2. 结果讨论

2.1 标准样品的产物离子扫描

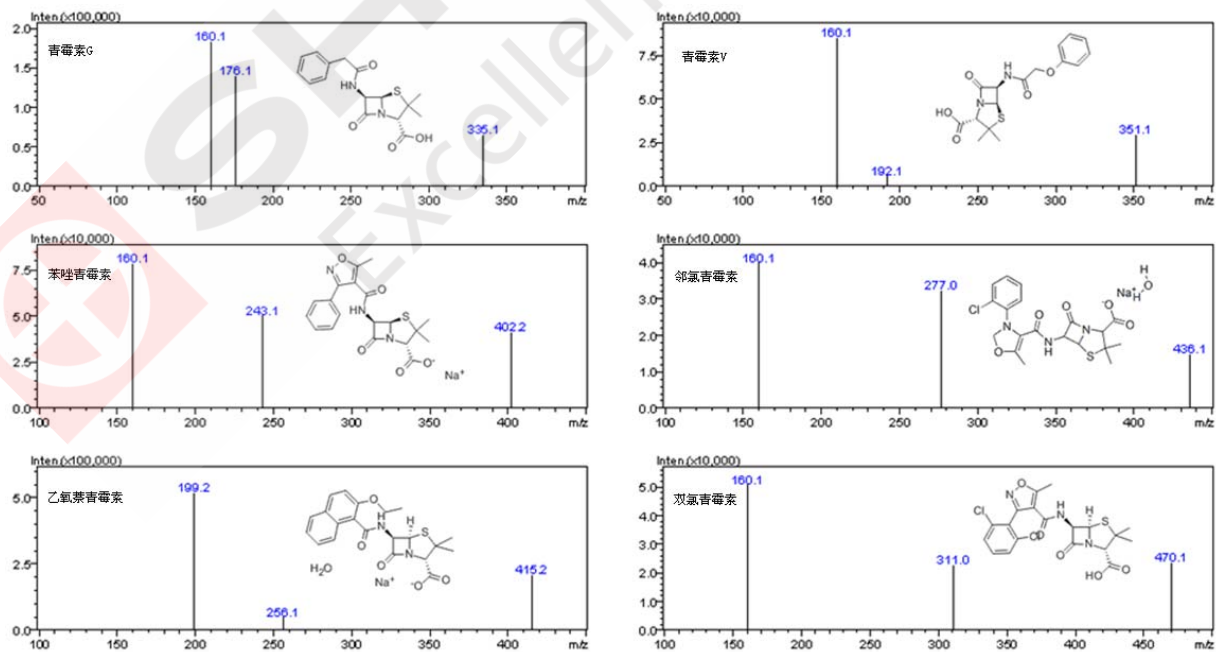


图 2. 标准样品产物离子扫描结果

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

图 3 为 500 $\mu\text{g/L}$ 标准样品的 MRM 色谱，6 种 β -内酰胺类抗生素在 2 分钟内得到了快速检测。

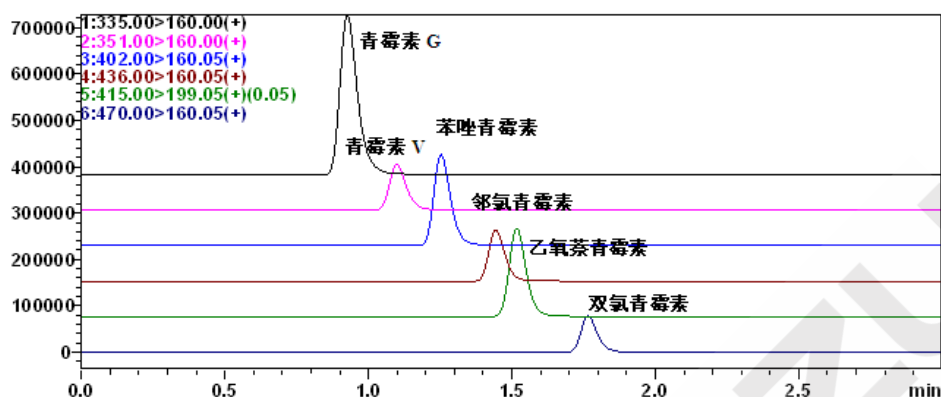


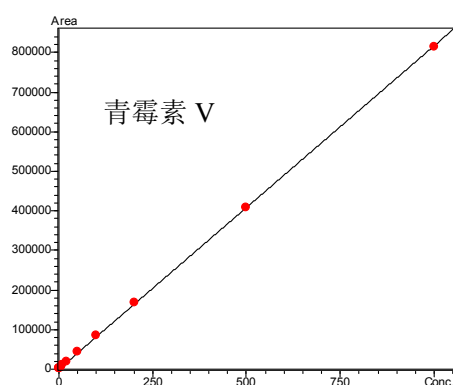
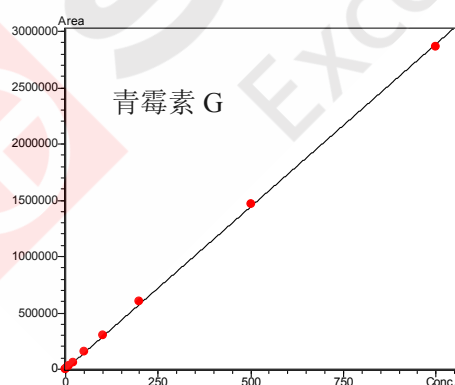
图 3. β -内酰胺类抗生素标准样品的 MRM 色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图所示。6 种 β -内酰胺类抗生素在 0.5~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内所得校准曲线线性关系良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 3。

表 3. 6 种 β -内酰胺类抗生素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	青霉素 G	$Y = 2888.94X$	0.9999	0.06	0.20
2	青霉素 V	$Y = 817.009X$	0.9999	0.30	0.71
3	苯唑青霉素	$Y = 1573.83X$	0.9999	0.03	0.17
4	邻氯青霉素	$Y = 861.933X$	0.9999	0.08	0.28
5	乙氧萘青霉素	$Y = 30762.9X$	0.9999	0.01	0.05
6	双氧青霉素	$Y = 614.067X$	0.9999	0.07	0.21



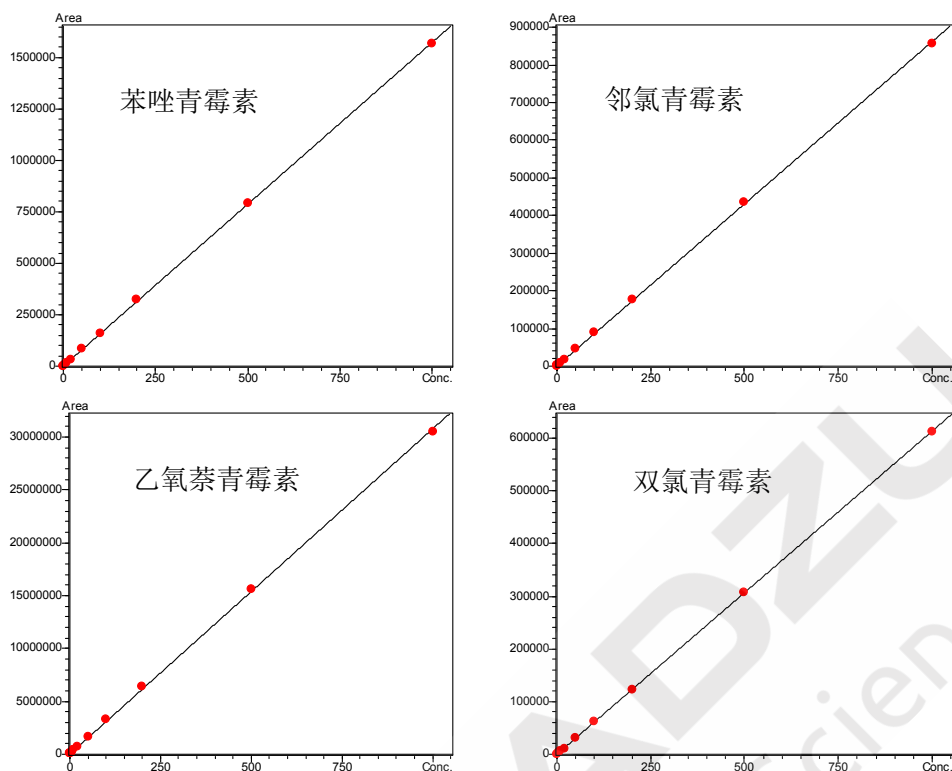


图 4.6 种 β -内酰胺类抗生素的标准工作曲线

2.4 精密度实验

对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.201%~0.728%和 0.719%~3.581%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (5 mg/L)		RSD% (50 mg/L)		RSD% (500 mg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
青霉素 G	0.728	0.935	0.558	2.150	0.469	0.988
青霉素 V	0.506	2.075	0.488	3.409	0.400	0.724
苯唑青霉素	0.607	2.247	0.436	1.215	0.369	1.661
邻氯青霉素	0.463	2.431	0.361	3.149	0.316	1.855
乙氧萘青霉素	0.311	1.549	0.299	0.719	0.300	0.911
双氯青霉素	0.238	3.581	0.201	1.802	0.365	1.360

2.5 灵敏度及回收率实验

6 种 β -内酰胺类抗生素低浓度 (0.5 $\mu\text{g/L}$) 标准品色谱图如图 5 所示。回收率试验以 500 mL 环境水样为研究对象，分别加入不同浓度的 β -内酰胺类抗生素混标，按 1.3 中的方法进行前处理，以考察分析方法的可靠性。在 500 mL 环境水样中，加标浓度分别为 1 ng/L、4 ng/L 和 10 ng/L，加标回收率结果详见表 5。环境水样加标色谱图见图 6、图 7 和图 8。

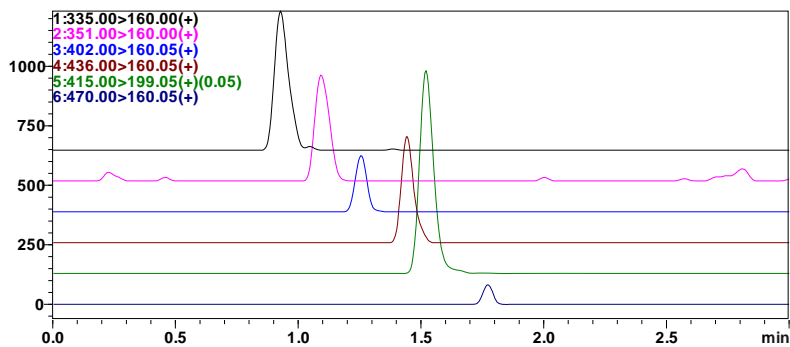


图 5. 0.5 µg/L 6 种 β-内酰胺类抗生素标准样品色谱图

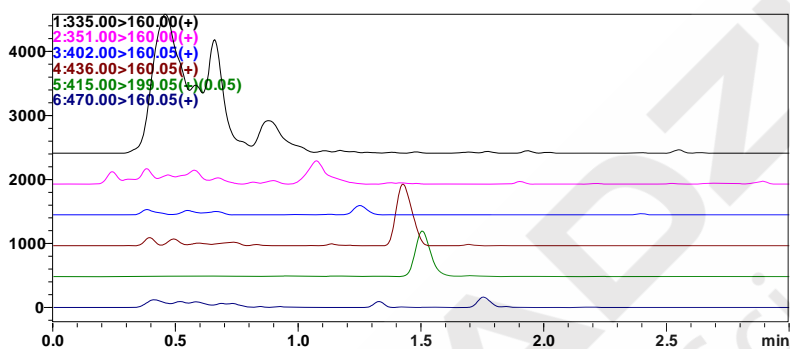


图 6. 1 ng/L 6 种 β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

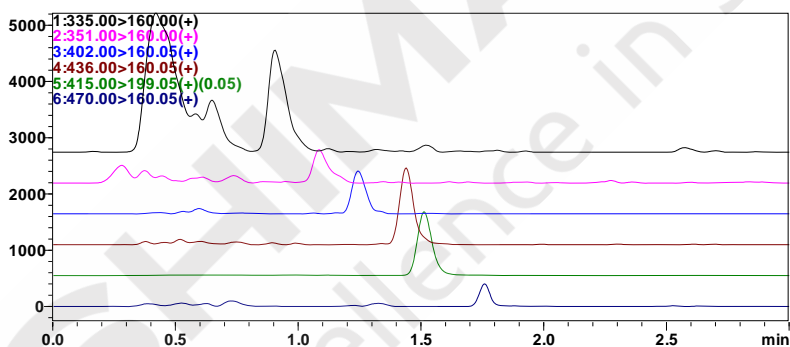


图 7. 4 ng/L 6 种 β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

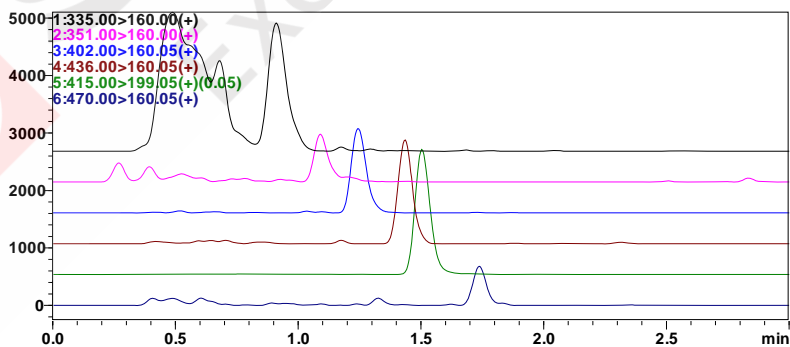


图 8. 10 ng/L 6 种 β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

表 5 6 种 β -内酰胺类抗生素平均回收率结果

样品名称	加标浓 1 ng/L	加标浓度 4 ng/L	加标浓度 10 ng/L
青霉素 G	91.03%	114.90%	85.18%
青霉素 V	104.13%	87.96%	95.48%
苯唑青霉素	92.40%	86.05%	83.60%
邻氯青霉素	84.32%	89.45%	95.68%
乙氧萘青霉素	88.23%	84.95%	97.34%
双氯青霉素	92.20%	102.55%	85.52%

2.6 实际样品

将上海某条河流水源为环境水样品,定性离子对的相对丰度与与浓度相当的标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不超过表 6 中的规定,判定样品中存在相应的被测物,环境水样中检出了三种 β -内酰胺类抗生素(青霉素 V、邻氯青霉素和乙氧萘青霉素),其浓度分别为 3.126、8.638 和 2.900 ng/L。

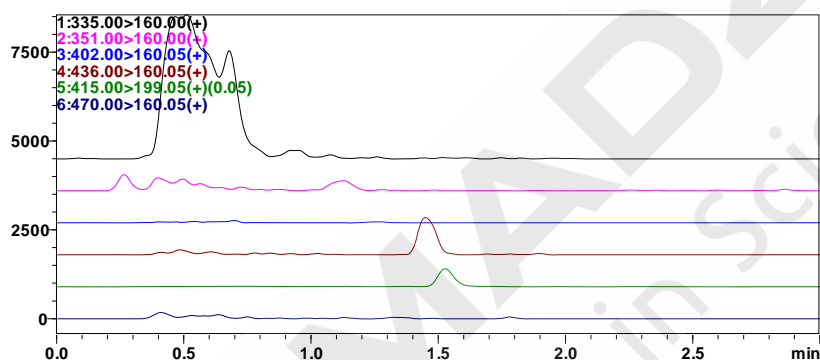


图 9. 环境水样品色谱图

表 6 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%-50%	>10%-20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

表 7 环境水样中检出的三种 β -内酰胺类抗生素相对离子丰度信息

名称	0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准样品	环境水样
青霉素 V	39.36	38.35
邻氯青霉素	53.33	51.84
乙氧萘青霉素	36.66	36.90

3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中 6 种 β -内酰胺类抗生素的方法。该方法分析速度快,灵敏度高,精密度良好;在 0.05 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好,所有样品的标准曲线的相关系数均在 0.9999 以上。从上海某条河流水源中检测出青霉素 V、邻氯青霉素和乙氧萘青霉素,含量分别为 3.126、8.638 和 2.900 ng/L。

在线自动稀释配制标准工作溶液快速检测水中双酚 A (BPA)

摘要: 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测水中双酚 A (BPA)。使用 LC-30A 液相系统在线自动稀释配制标准工作溶液, 对水中双酚 A 进行检测。双酚 A 在 0.98~490 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数均在 0.999 以上; 对 9.8 $\mu\text{g/L}$ 和 98 $\mu\text{g/L}$ 的双酚 A 标准溶液进行精密度实验, 9.8 $\mu\text{g/L}$ 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.16% 和 4.81%, 98 $\mu\text{g/L}$ 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.10% 和 2.78%, 系统精密度良好。

关键词: 水质污染 双酚 A 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 在线自动稀释

双酚 A, 也称为 BPA, 是广泛使用的工业化合物之一, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂等多种高分子材料。也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品。医疗器械、食品包装中均有 BPA 的存在。动物实验表明, 双酚 A 可模拟雌激素的效果, 具有内分泌干扰作用; 同时, 双酚 A 还具有一定的胚胎毒性和致畸性。饮用水是人类暴露双酚 A 的主要途径之一, 而水源污染直接影响饮用水中 BPA 的含量。本文对水中的双酚 A 进行三重四极杆液质联用方法的开发, 建立其快速检测方法。同时, 使用 LC-30A 在线自动稀释功能配制标准工作溶液, 提高工作效率。

1. 实验部分

1.1 液相条件

分析仪器: LC-30A 系统, 包括 LC-30AD \times 2(输液泵), SIL-30AC(自动进样器), CTO-30A(柱温箱), CBM-20A(系统控制器), DGU-20A5(在线脱气机), LCMS-8030(三重四极杆质谱) 和 LabSolutions(工作站)。

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II 2.0 mm I.D. \times 75 mm, 2.2 μm

流动相: A—水; B—甲醇

流速: 0.3 mL/min

进样体积: 2 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 60%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.10	Pumps	Pump B Conc.	60
1.50	Pumps	Pump B Conc.	100
1.70	Pumps	Pump B Conc.	100
1.80	Pumps	Pump B Conc.	60
4.00	Controller	Stop	

1.2 质谱条件

分析仪器: LCMS-8030

离子源: ESI(-)

离子源接口电压: -3.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度：250℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：多反应监测（MRM）

驻留时间：130 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表 2 双酚 A 的 MRM 检测参数

ID#	Name	Ret. Time (min)	Mode	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	双酚 A	1.369	-	226.80	133.25*	24.0	30.0	29.0
					212.10	26.0	20.0	14.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制：

用甲醇配制 980 mg/L 的标准储备液，使用 SIL-30AC 自动进样器的在线稀释功能，如图 1 所示，配制浓度分别为 0.98, 4.9, 9.8, 49, 98, 196 和 490 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。

样品前处理方法：

样品前处理方法：取 2 L 水样，用玻璃纤维滤纸过滤，过 C18 固相萃取柱(1 g, 6 mL)。C18 固相萃取柱分别使用 6 mL 甲醇、6 mL 水进行活化。上样速度为 5-10 mL/min。用 8 mL 甲醇进行洗脱，洗脱液氮气吹干，用甲醇定容至 1 mL。

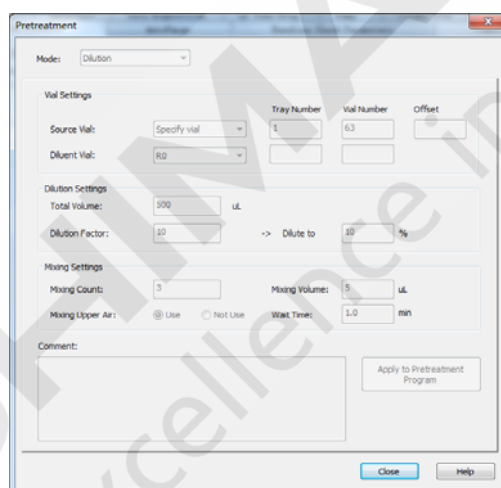


图 1 在线自动稀释设置窗口

2. 分析结果

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

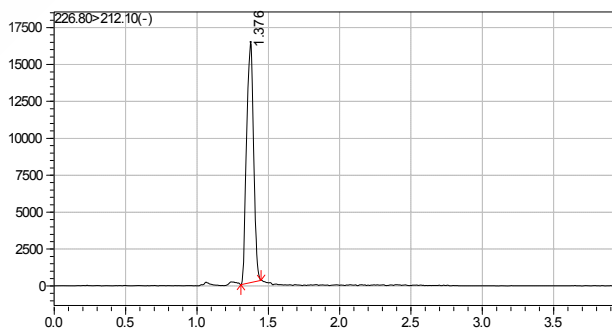


图 2 双酚 A(98 $\mu\text{g/L}$)的 MRM 色谱图

2.2 线性关系

将浓度为分别 0.98, 4.9, 9.8, 49, 98, 196 和 490 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如下图所示; 所得校准曲线线性关系良好, 线性方程及相关系数如图 3 所示。

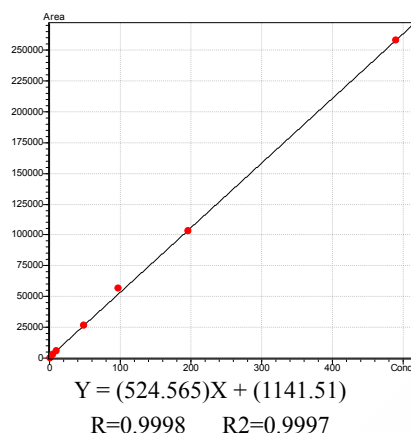


图 3 双酚 A 校准曲线视图、线性方程及相关系数

2.3 精密度实验

表 3 9.8 $\mu\text{g/L}$ 和 98 $\mu\text{g/L}$ 双酚 A 标准溶液保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

ID	9.8 $\mu\text{g/L}$			98 $\mu\text{g/L}$		
	Data Filename	RT(min)	Area	Data Filename	RT(min)	Area
1	BPA-9.8ppb-1	1.373	5,893	BPA-98ppb-1	1.376	55,791
2	BPA-9.8ppb-2	1.378	5,668	BPA-98ppb-2	1.373	59,513
3	BPA-9.8ppb-3	1.375	5,920	BPA-98ppb-3	1.375	60,697
4	BPA-9.8ppb-4	1.372	5,573	BPA-98ppb-4	1.372	58,985
5	BPA-9.8ppb-5	1.376	5,448	BPA-98ppb-5	1.375	58,323
6	BPA-9.8ppb-6	1.376	5,211	BPA-98ppb-6	1.374	58,618
	Average	1.375	5,619	Average	1.374	58,654
	%RSD	0.159906	4.813544	%RSD	0.103510	2.783598

2.4 基质加标样品检测

在空白水样中添加双酚 A 标样, 配制 4.9 $\mu\text{g/L}$ 的样品。水中双酚 A(4.9 $\mu\text{g/L}$)经检测, 其信噪比为 195.06, 样品 MRM 色谱图如图 4 所示。

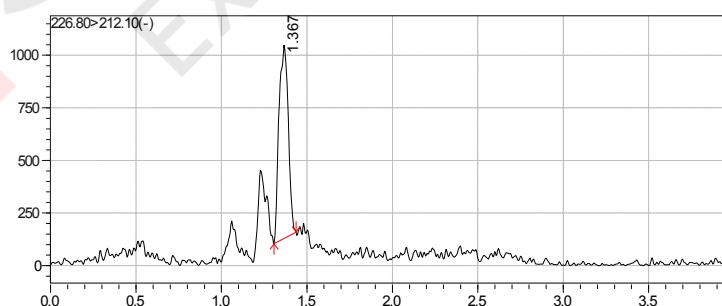


图 4 4.9 $\mu\text{g/L}$ 双酚 A 样品 MRM 色谱图

3. 结论

建立了使用超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定水中双酚 A 的方法。该方法分析速度快, 精密度良好, 可应用于饮用水及各种水体中双酚 A 的检测。使用 SIL-30AC 自动进样器进行在线自动样品稀释, 配制标准工作溶液, 检测结果线性良好, 相关系数大于 0.999, 满足定量检测要求。该方法极大的减少工作量, 提高工作效率。

使用杂质延迟法检测水中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)

摘要: 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)。使用杂质延迟法,排除流通相及系统中的 DEHP 对检测的干扰,提高 DEHP 检测的灵敏度。DEHP 在 0.111~2.775 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好,标准曲线的相关系数均在 0.9994 以上;对 5.55 $\mu\text{g/L}$ 的 DEHP 准溶液进行精密度实验,连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.0211%和 1.965%,系统精密度良好;采用本方法对水样进行检测,具有较好的检测结果。

关键词: 邻苯二甲酸酯 杂质延迟 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP),是重要的邻苯二甲酸酯之一,也是使用最广和产量最大的塑化剂。邻苯二甲酸酯类物质进入人体和动物体内会产生类似雌激素的作用,干扰内分泌。临床研究表明服用或长期暴露于 DEHP 会对心肌细胞产生显著的影响。同时,DEHP 会引发动物的肝脏肿瘤,被认为是人类可能的致癌物质之一。DEHP 可被水吸收,而饮用水也是人类接触 DEHP 的主要途径之一。美国国家环境保护局规定饮用水中 DEHP 的含量需小于 6 ppb。目前,液质联用为检测 DEHP 的分析方法之一。但是由于液相系统连接管线中 DEHP 的溶出以及流动相中含有的 DEHP 均会干扰实际样品的检测,使得常规条件下,DEHP 的检测难以达到更高的灵敏度。本文建立杂质延迟快速分析饮用水中 DEHP 的液质联用方法,提高 DEHP 检测的灵敏度。

1. 实验部分

1.1 液相条件

分析仪器: LC-30A 系统,包括 LC-30AD \times 2(输液泵),SIL-30AC(自动进样器),CTO-30A(柱温箱),CBM-20A(系统控制器),DGU-20A5(在线脱气机),LCMS-8030(三重四极杆质谱)和 LabSolutions(工作站)。

延迟柱: Shim-pack XR-ODS 2.0 mm I.D. \times 30 m mL., 2.2 μm

色谱柱: Shim-pack XR-ODS 2.0 mm I.D. \times 50 m mL., 2.2 μm

流动相: A—水; B—甲醇

流速: 0.3 mL/min

进样体积: 5 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 50%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	50
3.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.10	Pumps	Pump B Conc.	50
10.00	Controller	Stop	

1.2 质谱条件

分析仪器： LCMS-8030

离子源接口电压： 4.5kV, -3.5 kV

干燥气：氮气 15 L/min

脱溶剂管温度： 250℃

扫描模式：多反应监测（MRM）

延迟时间： 3 ms

MRM 参数：见表 2

离子源： ESI(+), ESI(-)

雾化气：氮气 3.0 L/min

碰撞气：氩气

加热模块温度： 400℃

留时间： 100 ms

表 2 DEHP 的 MRM 检测参数

ID#	Name	Ret. Time (min)	Mode	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	DEHP	4.565	+	391.10	149.10*	-19.0	-20.0	-10.0
					166.90	-19.0	-15.0	-11.0

*表示定量离子



图 1 杂质延迟法液相系统连接示意图

1.3 样品制备

标准溶液配制：

用甲醇配制 22.2 μg/L 的标准储备液，用甲醇稀释成浓度为 0.111、0.2275、0.555、1.11 和 2.775 μg/L 的标准工作液。

1.4 样品前处理方法：

样品经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后即可进样。

2. 分析结果

2.1 MRM 色谱图

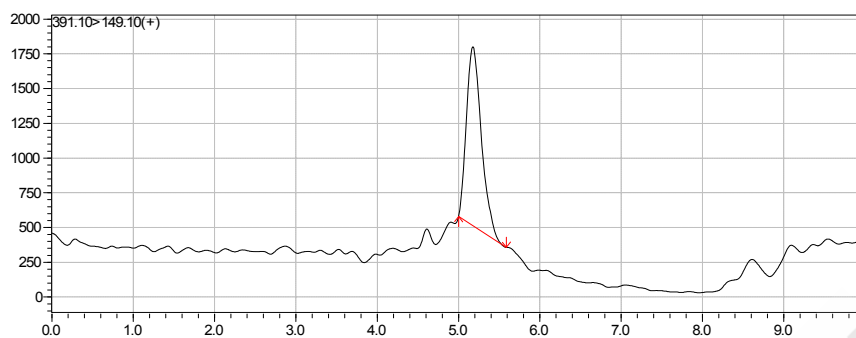


图2 不进样空白梯度(延迟系统)MRM 色谱图

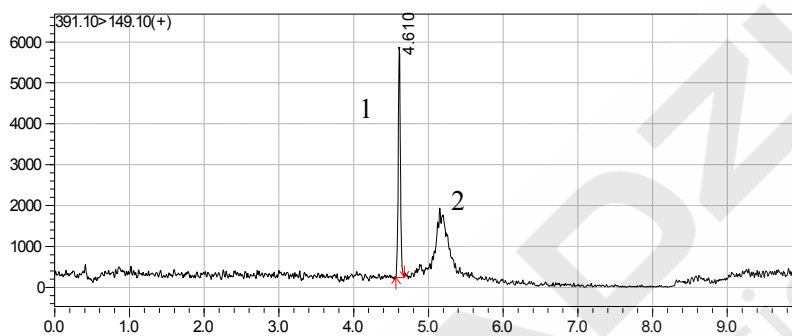


图3 DEHP 标准品(0.111µg/L)MRM 色谱图

(1.DEHP; 2.延迟峰)

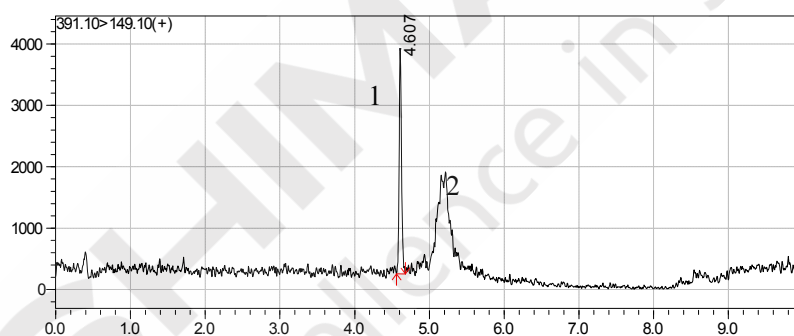
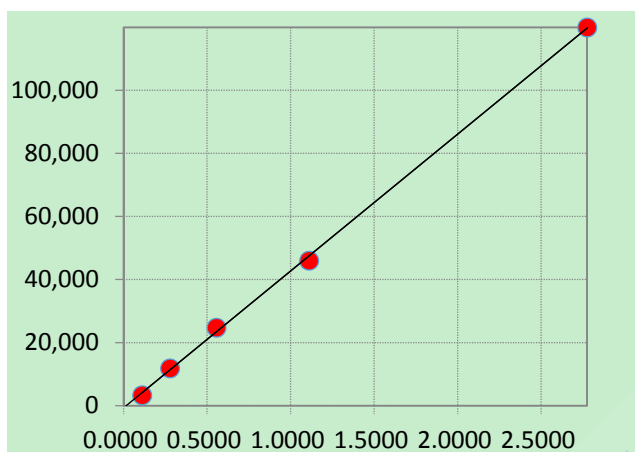


图4 空白甲醇 MRM 色谱图

(1.DEHP; 2.延迟峰)

2.2 线性关系

将浓度为 0.111、0.2275、0.555、1.11 和 2.775 µg/L 的标准工作液以及空白甲醇按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，以扣除空白甲醇峰面积后的标准工作溶液峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如下图所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数如图 5 所示。



$$Y = 43374X - 700.83 \quad R^2 = 0.9994$$

图 5 DEHP 校准曲线视图、线性方程及相关系数

2.3 精密度实验

对 5.55 µg/L 的 DEHP 标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示：5.55 µg/L 标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 0.0211% 和 1.965%，仪器精密度良好。

表 3 5.55 µg/L DEHP 标准溶液保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

	Data Filename	Ret. Time	Area
1	5-5.55ppb-1.lcd	4.610	193,430
2	5-5.55ppb-2.lcd	4.611	195,393
3	5-5.55ppb-3.lcd	4.612	187,783
4	5-5.55ppb-4.lcd	4.611	188,935
5	5-5.55ppb-5.lcd	4.613	185,632
6	5-5.55ppb-6.lcd	4.610	188,243
	Average	4.611	189,902
	%RSD	0.0211	1.956

2.4 空白基质加标实验

在空白水基质中添加 DEHP，配制 1.35 µg/L 的样品。通过 LabSolutions 软件计算 1.35 µg/L 信噪比、仪器检测限(3 倍噪声计算)，空白水基质中 DEHP 信噪比(1.35 µg/L)、检测限如表 4 所示，满足美国国家环境保护局规定饮用水中 DEHP 含量限值的检测要求。

表 4 1.35 µg/L 信噪比、检测限

样品名称	S/N	LOD(µg/L)
DEHP	97.2	0.05

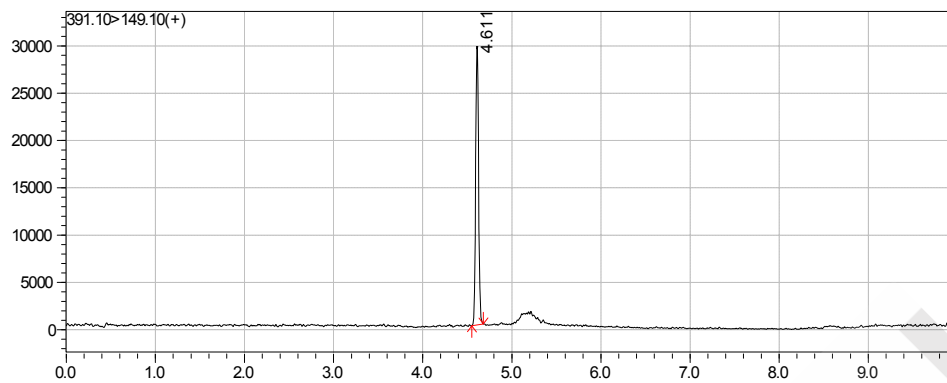


图 6 1.35 µg/L 空白水基质加标 MRM 色谱图

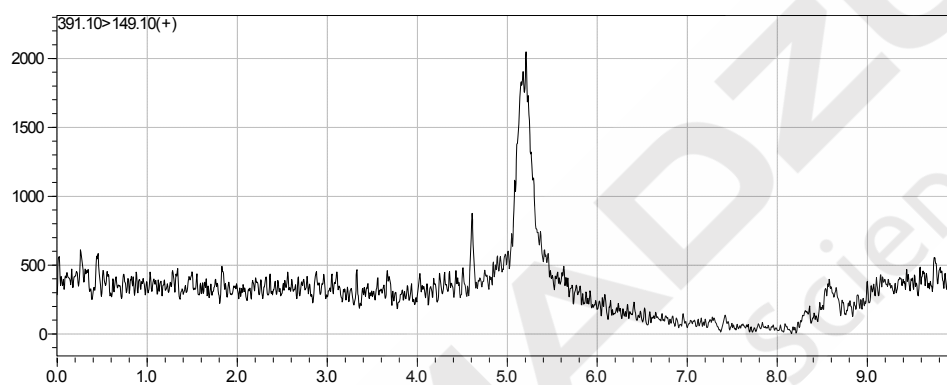


图 7 空白水基质 MRM 色谱图

3. 结论

本文建立了超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用检测 DEHP 的方法。通过使用杂质延迟法,避免流路以及流动相中 DEHP 对检测的影响,从而提高 DEHP 的检测灵敏度,满足饮用水中低浓度 DEHP 检测的要求。

三重四极杆质谱检测环境水中的大环内酯类抗生素

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用快速测定环境水中痕量 (ng/L) 大环内酯类抗生素的方法。样品经提取后, 用超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 进行定量分析。8 种大环内酯类抗生素在 4 分钟内得到快速分离和检测。螺旋霉素、替米考星在 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$; 竹桃霉素、泰乐菌素、北里霉素、红霉素、交沙霉素、罗红霉素在 1-500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数均在 0.9996 以上; 对 5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 1.87% 和 5.04% 以下, 系统精密度良好。

关键词: 环境水 大环内酯类抗生素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

人们在日常活动过程中对药物的使用, 尤其是抗生素类药物的大量使用以及其对环境生态的影响, 长期以来一直被忽视。近年来在一些欧美发达国家, 抗生素滥用所造成的水环境污染已经引起了高度关注。我国被视为滥用抗生素类药物最为严重的国家之一, 因此对我们来说建立环境水当中抗生素残留量的检测分析方法应视为重中之重。大环内酯类抗生素 (Macrolide Antibiotics) 是一类用量大、使用范围广且容易进入环境水体的抗生素, 在水体中多以痕量存在, 因此检测难度较大。目前国内尚未有对环境水中抗生素类药物痕量分析的相关标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用, 建立了一种快速测定环境水中 8 种大环内酯类抗生素 (螺旋霉素、替米考星、竹桃霉素、泰乐菌素、北里霉素、红霉素、交沙霉素、罗红霉素) 的方法, 并采用所建立的方法对上海某条河流水源中的该类抗生素污染状况进行了检测, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 (输液泵), DGU-20A5 (在线脱气机), SIL-30AC (自动进样器), CTO-30AC (柱温箱), CBM-20A (系统控制器), LCMS-8030 (三重四极杆质谱仪), LabSolutions Ver. 5.41 (色谱工作站)。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III (2.0 mm I.D. \times 50 mm, 1.6 μm)

流动相: A-0.1% 甲酸水溶液; B-乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 20 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 15%, 时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	40
2.01	Pumps	Pump B Conc.	80
2.20	Pumps	Pump B Conc.	80
2.30	Pumps	Pump B Conc.	15
4.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8030

离子源: ESI, 正离子扫描

离子源接口电压: ESI(+), 4.5kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 20 ms

延迟时间: 2 ms

MRM 参数: 见表 2

表 2. MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	螺旋霉素	843.5	174.14*	-26	-45	-19
			540.25	-26	-35	-20
2	替米考星	869.5	174.10*	-28	-50	-20
			696.55	-28	-40	-28
3	竹桃霉素	688.4	158.15*	-22	-30	-18
			544.35	-22	-15	-30
4	秦乐菌素	916.5	174.15*	-30	-45	-20
			722.45	-30	-30	-30
5	北里霉素	772.3	174.10*	-24	-35	-21
			109.05	-24	-45	-23
6	红霉素	734.3	158.15*	-40	-35	-18
			576.35	-40	-20	-32
7	交沙霉素	828.4	174.15*	-26	-35	-20
			229.15	-26	-30	-17
8	罗红霉素	837.5	158.15*	-26	-40	-18
			679.40	-26	-25	-36

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

准确称取适量螺旋霉素、替米考星、竹桃霉素、秦乐菌素、北里霉素、红霉素、交沙霉素、罗红霉素 8 种标准物质, 用甲醇配制 1000 mg/L 的混合标准储备溶液, 用流动相稀释成浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 µg/L 的标准工作液。

环境水样品前处理方法:

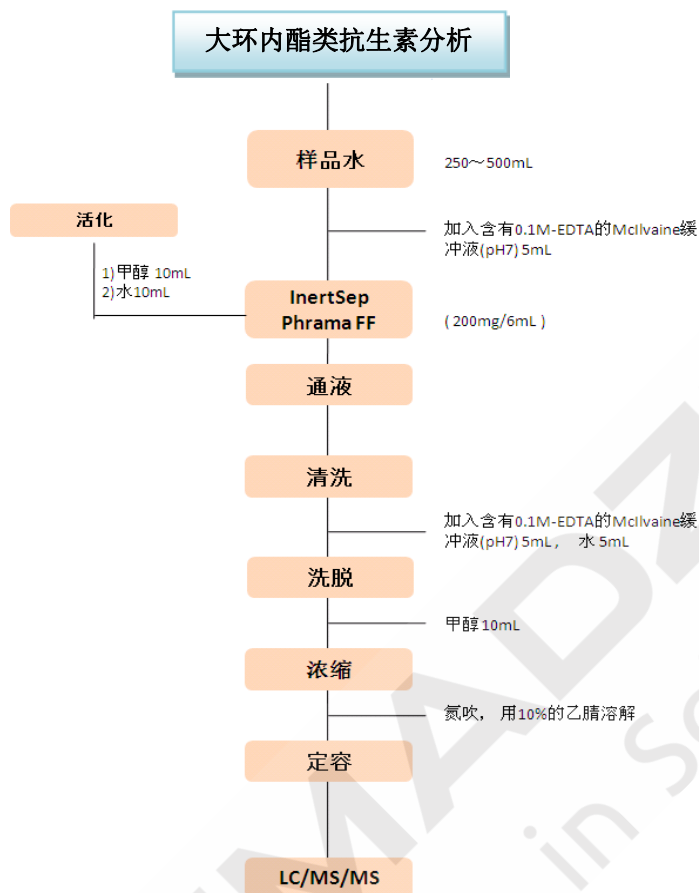
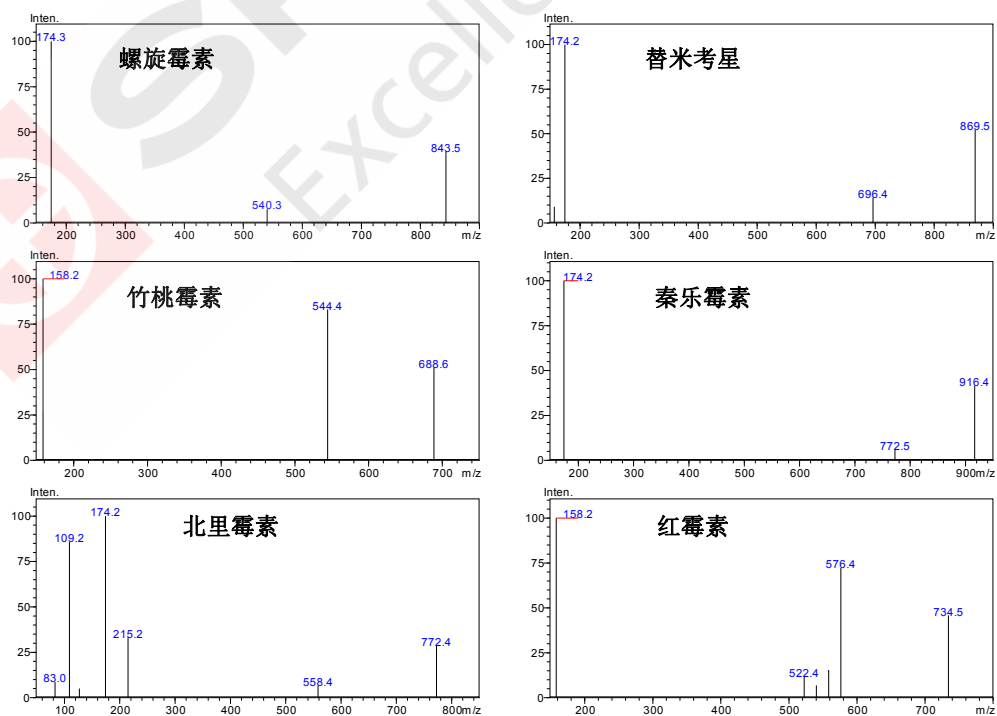


图 1. 环境水中大环内酯类抗生素样品前处理流程图

2. 结果讨论

2.1 标准样品的产物离子扫描



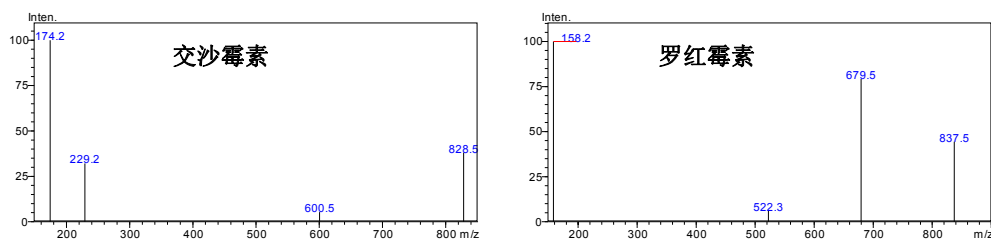


图 2. 标准样品产物离子扫描结果

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

图 3 为 500 $\mu\text{g/L}$ 标准样品的 MRM 色谱，8 种大环内酯类抗生素在 4 分钟内得到了快速检测。

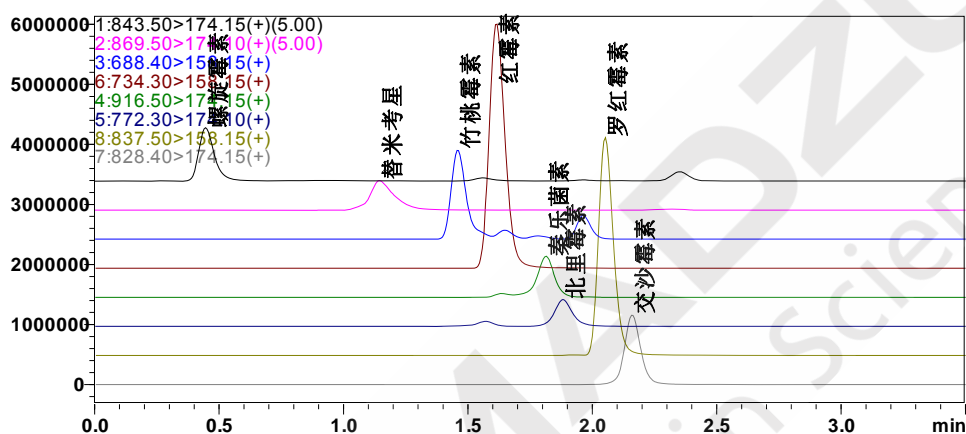


图 3. 大环内酯类抗生素标准样品的 MRM 色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 4 所示。螺旋霉素、替米考星在 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ ；竹桃霉素、秦乐菌素、北里霉素、红霉素、交沙霉素、罗红霉素在 1-500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 3。

表 3. 8 种大环类抗生素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	螺旋霉素	$Y = 665.9713X$	0.9997	5-200	1.24	3.76
2	替米考星	$Y = 482.1126X$	0.9997	5-200	1.07	3.24
3	竹桃霉素	$Y = 11126.75X$	0.9996	1-500	0.16	0.48
4	秦乐菌素	$Y = 6573.865X$	0.9999	1-500	0.11	0.35
5	北里霉素	$Y = 4055.260X$	0.9999	1-500	0.19	0.57
6	红霉素	$Y = 35452.73X$	0.9999	1-500	0.13	0.39
7	交沙霉素	$Y = 9725.036X$	0.9998	1-500	0.18	0.54
8	罗红霉素	$Y = 26698.20X$	0.9996	1-500	0.13	0.40

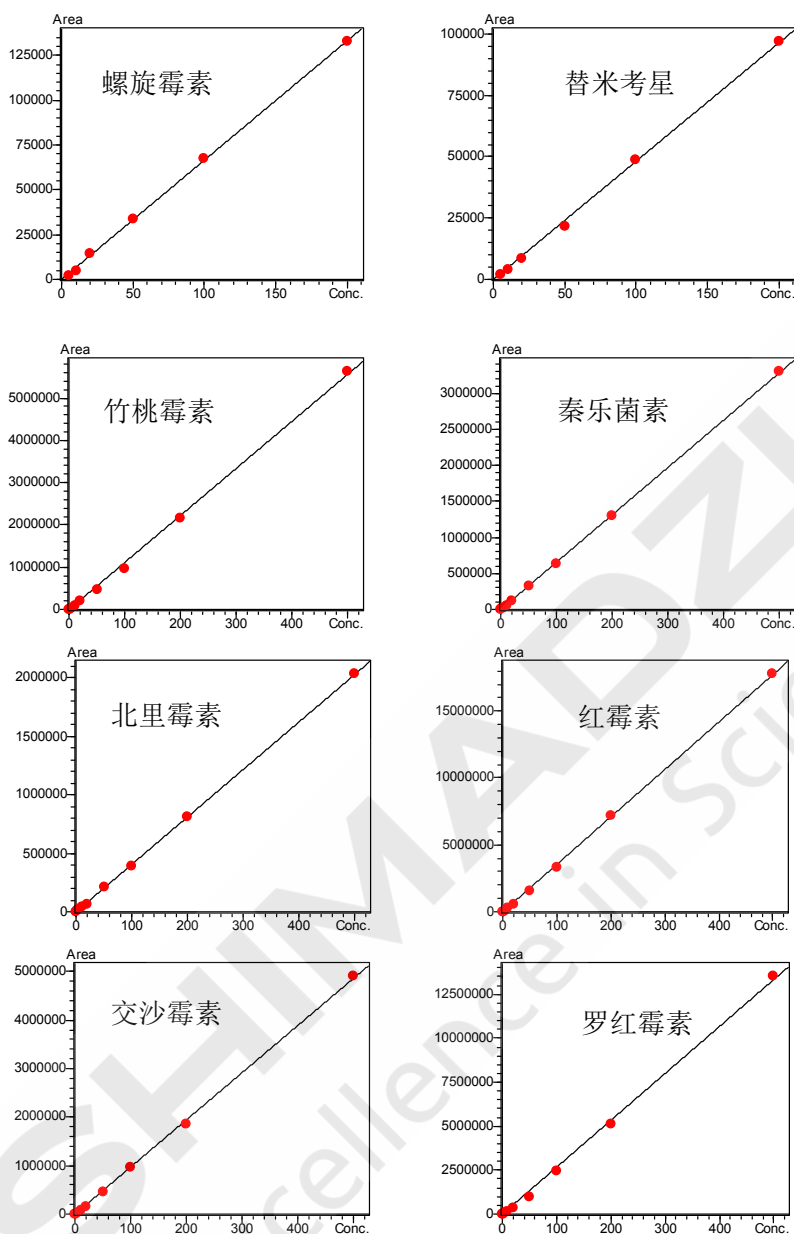


图 4.8 种大环内酯类抗生素的标准工作曲线

2.4 精密度实验

对 5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~1.87%和 0.97%~5.04 %之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (5 mg/L)		RSD% (20 mg/L)		RSD% (200 mg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
螺旋霉素	1.87	3.82	0.17	1.67	0.20	1.22
替米考星	1.50	4.06	0.36	3.53	0.42	2.04
竹桃霉素	0.11	1.83	0.13	2.55	0.08	1.51
泰乐菌素	0.06	3.40	0.05	2.23	0.05	0.97
北里霉素	0.07	4.52	0.09	3.81	0.03	1.68
红霉素	0.10	5.04	0.08	4.41	0.08	1.24

样品名称	RSD% (5 mg/L)		RSD% (20 mg/L)		RSD% (20 mg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
交沙霉素	0.10	2.97	0.04	3.74	0.03	1.81
罗红霉素	0.08	5.00	0.05	4.16	0.02	1.06

2.5 基质加标实验

为了考察方法的灵敏度，在处理后的空白地表水样品中添加混合标样，其中螺旋霉素和替米考星加标浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ；其他样品加标浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ ，得到色谱图如图 5 所示。从图中可以看到，基质加标样品在定量限上均有很好的响应。

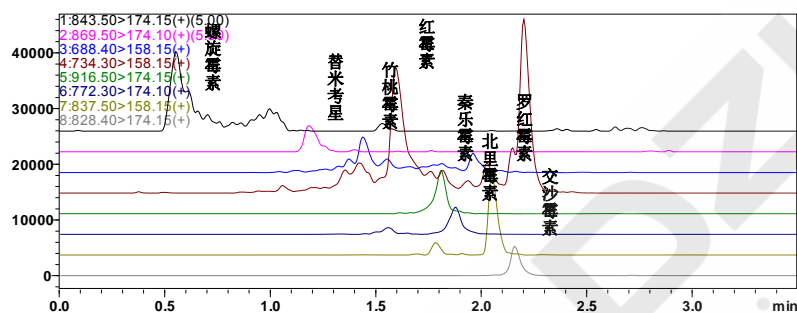


图 5. 地表水空白基质加标样品的色谱图

3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境中 8 种大环内酯类抗生素的方法。该方法分析速度快，灵敏度高，精密度良好；螺旋霉素、替米考星在 5~200 $\mu\text{g/L}$ ；竹桃霉素、秦乐菌素、北里霉素、红霉素、交沙霉素、罗红霉素在 1~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，所有样品的标准曲线的相关系数均在 0.9996 以上。在处理后的空白地表水样品中添加混合标样，基质加标样品在定量限上均有很好的响应。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的喹诺酮类抗生素残留

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 14 种喹诺酮类抗生素的方法。地表水样品经固相萃取富集后,用超高效液相色谱 LC-30A 在 7 min 内实现快速分离,三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 进行定量分析。使用外标法绘制 14 种喹诺酮类抗生素的校准曲线,线性良好,相关系数为 0.999 以上;对不同浓度的标准溶液进行精密度实验,连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.437%和 4.937% 以下,仪器精密度良好。

关键词: 喹诺酮类抗生素 三重四极杆质谱 地表水 富集

喹诺酮类(Quinolones)是一类含有 4-喹诺酮母核的化学合成抗菌药,它的抗菌谱广、抗菌活性强,广泛应用于畜牧、水产等养殖业中。然而,喹诺酮类药物有潜在的致癌性和遗传毒性,同时还容易使病菌产生耐药性。近年来,喹诺酮类抗生素在环境水体中的出现、迁移及潜在的生态危害已成为国际上环境领域研究的热点之一,建立准确适用的分析方法则是研究环境中抗生素分布及其环境行为与风险的基础。由于环境介质的复杂性和多样性,目前尚无环境中抗生素类污染物的标准分析方法。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术,具有很高的选择性和灵敏度,对复杂基质中的抗生素类残留具有很强的定性能力,准确度高,是目前超痕量残留分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种喹诺酮类抗生素的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8030 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.× 150 m mL., 2.2 μm

流动相: A—0.2%甲酸水溶液;

B—甲醇-乙腈溶液(40:60; V/V)

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40℃

进样量: 20 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 梯度洗脱程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.5	Pumps	Pump B Conc.	40
4.6	Pumps	Pump B Conc.	95
5.5	Pumps	Pump B Conc.	95
5.6	Pumps	Pump B Conc.	20
7	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式: ESI(+)

离子喷雾电压: 4.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

DL 温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测(MRM)

驻留时间: 20 ms

延迟时间: 3 ms

MRM 参数: 见表 3

1.3 标准品溶液的配制

标准物质: 共 14 种, 分别为依诺沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、达氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、噁喹酸、氟甲喹、吡呱酸、萘啶酸和西诺沙星。

标准工作溶液配制: 用甲醇配制 20 mg/L 的混合标准中间溶液, 用含有 0.2 % 甲酸的甲醇水(20:80; V/V)溶液稀释成不同浓度的混合标准工作液。各标准物质的具体浓度见表 2。

表 2 混合标准工作液中各标准物质的浓度(μg/L)

名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6
依诺沙星	1	5	10	50	100	500
氧氟沙星	0.5	2.5	5	25	50	250
诺氟沙星	5	25	50	250	500	2500
培氟沙星	1	5	10	50	100	500
环丙沙星	1	5	10	50	100	500
洛美沙星	0.5	2.5	5	25	50	250
达氟沙星	1	5	10	50	100	500
恩诺沙星	1	5	10	50	100	500
沙拉沙星	1	5	10	50	100	500
噁喹酸	0.5	2.5	5	25	50	250
氟甲喹	0.5	2.5	5	25	50	250
吡呱酸	0.5	2.5	5	25	50	250
萘啶酸	0.5	2.5	5	25	50	250
西诺沙星	5	25	50	250	500	2500

1.4 水样前处理方法

固相萃取: 取 100 mL 地表水, 用磷酸调节 pH4.2 作为待净化水样。分别用 6 mL 甲醇和 pH4.2 的去离子水, 活化 HLB 固相萃取小柱(200 mg, 6 mL)。将 100 mL 待净化水样以 5

mL/min 的流速过柱。用 3 mL 5% 甲醇淋洗，低真空抽干 HLB 固相萃取小柱。再以甲醇洗脱喹诺酮类抗生素。45℃ 氮吹仪浓缩至近干，用 0.2% 甲酸的甲醇水(20:80; V/V) 溶液定容至 1.0 mL，过滤后进样分析。

表 3 MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
依诺沙星	321.2	303.1*	-16.0	-20.0	-23.0
		203.9	-16.0	-48.0	-23.0
氧氟沙星	362.2	318.2*	-30.0	-18.0	-24.0
		261.1	-30.0	-28.0	-19.0
诺氟沙星	320.2	302.1*	-16.0	-20.0	-23.0
		231.1	-16.0	-46.0	-28.0
培氟沙星	334.2	316.2*	-13.0	-20.0	-24.0
		290.1	-13.0	-16.0	-22.0
环丙沙星	332.2	314.1*	-13.0	-16.0	-24.0
		231.0	-13.0	-44.0	-18.0
洛美沙星	352.2	265.0*	-18.0	-22.0	-20.0
		308.2	-18.0	-16.0	-23.0
达氟沙星	358.2	340.1*	-14.0	-20.0	-26.0
		255.0	-14.0	-42.0	-29.0
恩诺沙星	360.3	342.2*	-29.0	-20.0	-26.0
		316.2	-29.0	-20.0	-24.0
沙拉沙星	386.2	368.1*	-15.0	-20.0	-28.0
		299.1	-15.0	-25.0	-23.0
噁喹酸	262.1	244.1*	-30.0	-18.0	-30.0
		216.0	-30.0	-32.0	-26.0
氟甲喹	262.1	244.1*	-30.0	-16.0	-18.0
		202.0	-30.0	-36.0	-23.0
吡呱酸	304.2	286.1*	-30.0	-18.0	-22.0
		215.1	-30.0	-38.0	-24.0
萘啶酸	233.1	215.1*	-30.0	-14.0	-26.0
		187.0	-30.0	-28.0	-22.0
西诺沙星	263.1	245.1*	-21.0	-16.0	-19.0
		189.0	-21.0	-30.0	-22.0

注：*表示定量离子

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

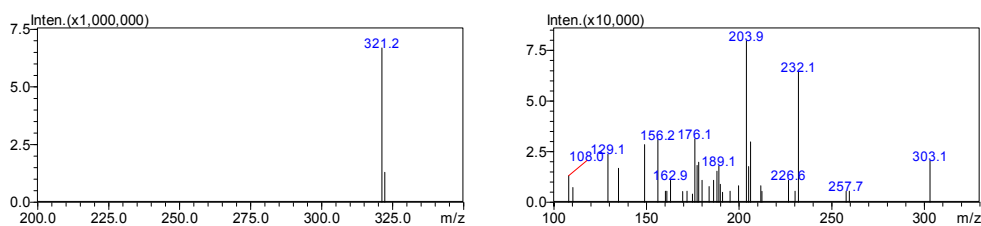


图 1 依诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-48V）（右图）

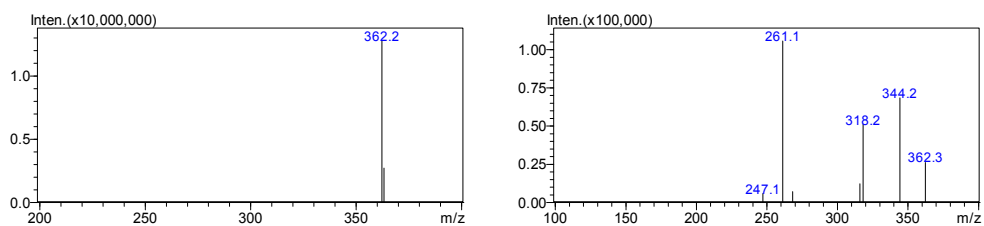


图2 氧氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

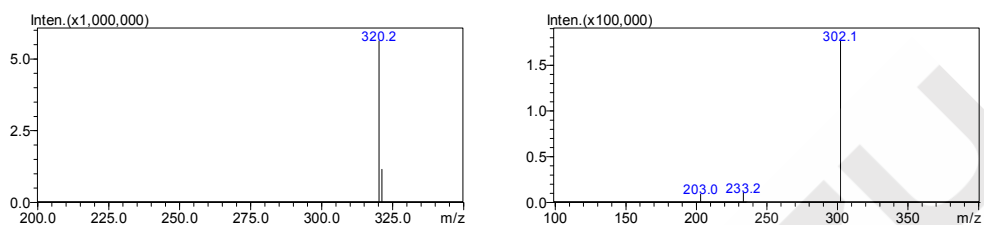


图3 诺氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

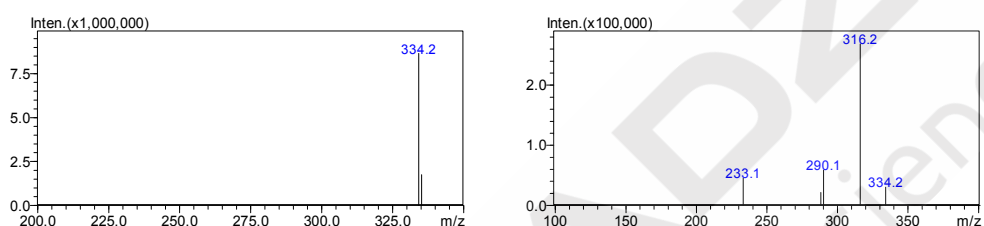


图4 培氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

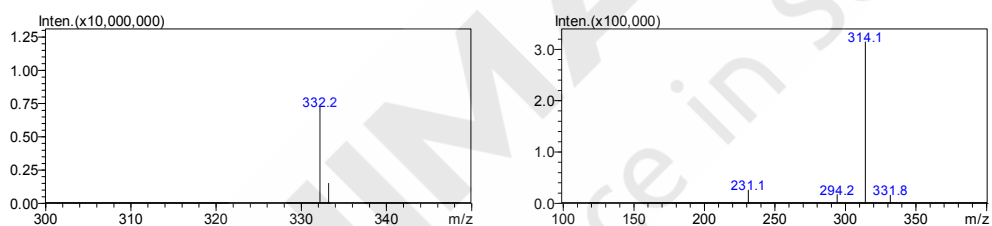


图5 环丙沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

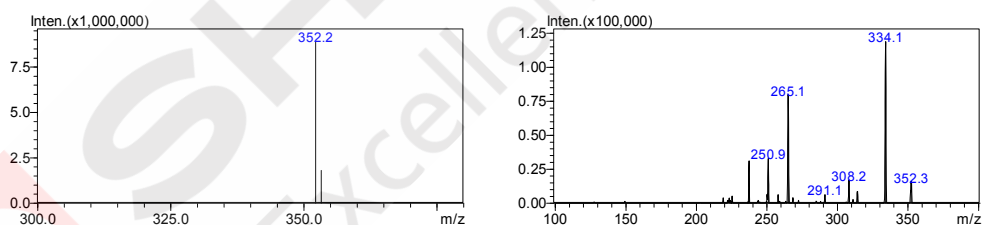


图6 洛美沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

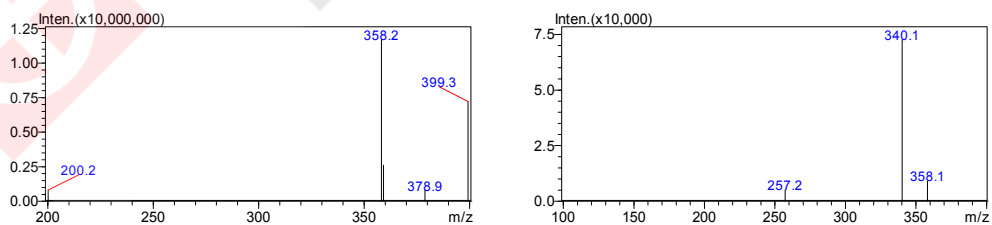


图7 达氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

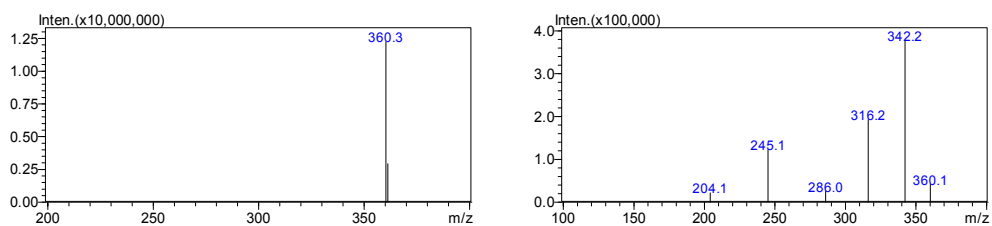


图8 恩诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-25V）（右图）

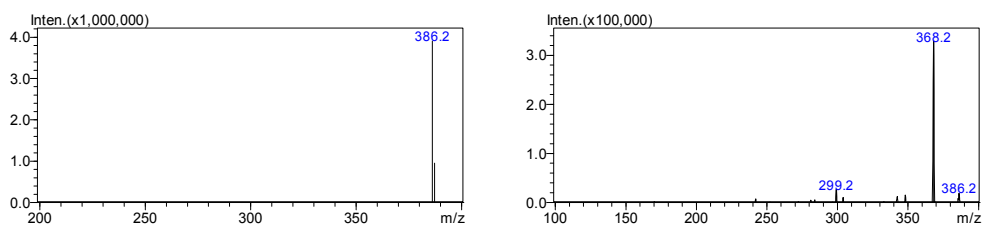


图9 沙拉沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

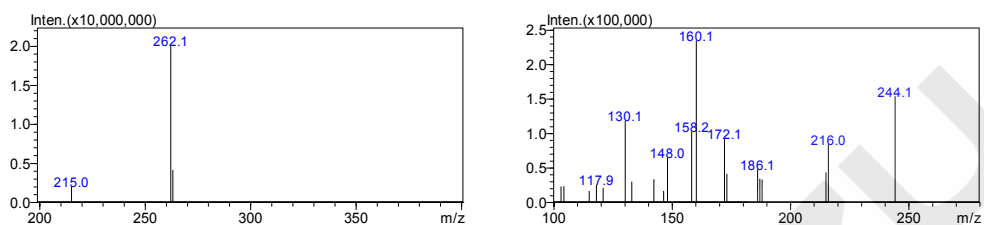


图10 噁唑酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

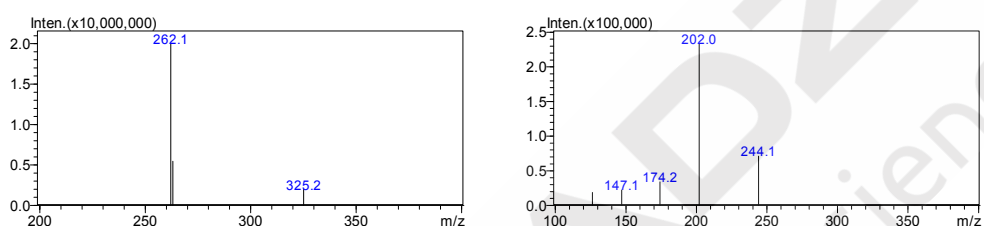


图11 氟甲唑的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

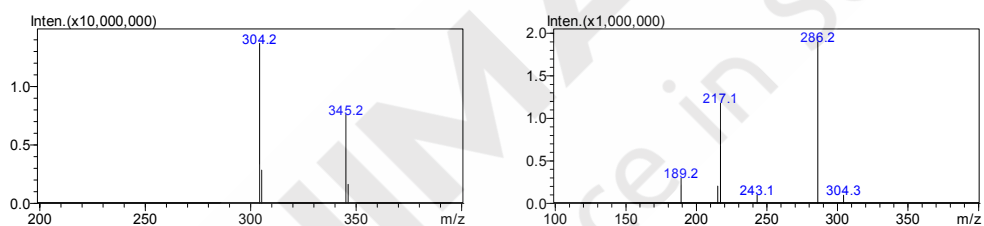


图12 吡嗪酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

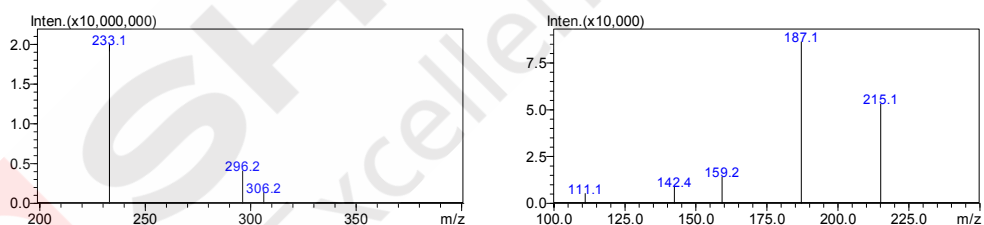


图13 萘啶酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

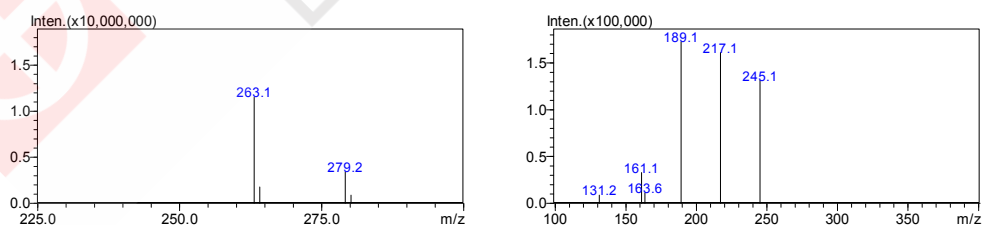


图14 西诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

2.2 标准样品的MRM 色谱图

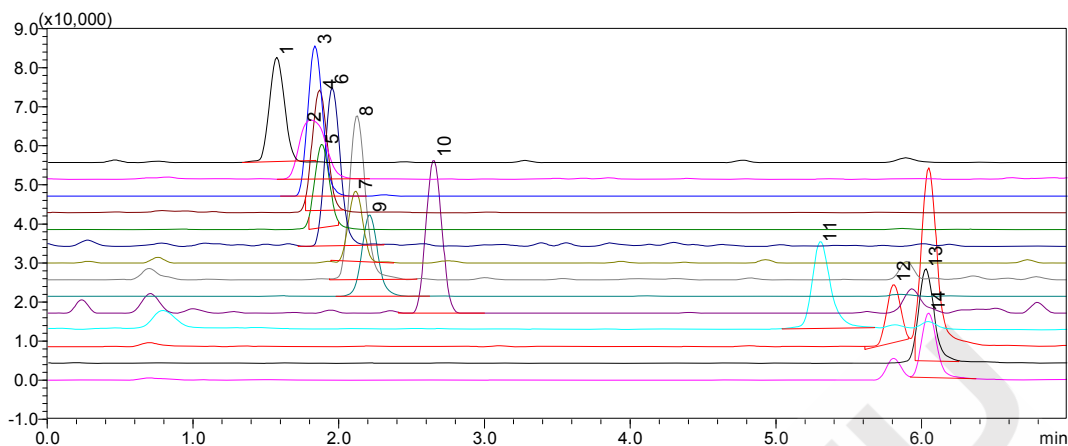


图 15 标准样品的 MRM 色谱图

(1、2.5 $\mu\text{g/L}$ 吡呱酸；2、5 $\mu\text{g/L}$ 依诺沙星；3、2.5 $\mu\text{g/L}$ 氧氟沙星；4、25 $\mu\text{g/L}$ 诺氟沙星；5、5 $\mu\text{g/L}$ 培氟沙星；6、5 $\mu\text{g/L}$ 环丙沙星；7、2.5 $\mu\text{g/L}$ 洛美沙星；8、5 $\mu\text{g/L}$ 达氟沙星；9、5 $\mu\text{g/L}$ 恩诺沙星；10、5 $\mu\text{g/L}$ 沙拉沙星；11、25 $\mu\text{g/L}$ 西诺沙星；12、2.5 $\mu\text{g/L}$ 噁喹酸；13、2.5 $\mu\text{g/L}$ 萘啶酸；14、2.5 $\mu\text{g/L}$ 氟甲喹)

2.3 线性范围

将不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 30~43 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 4。

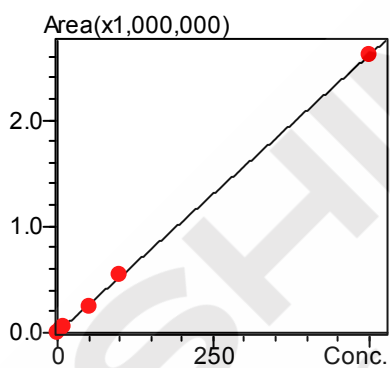


图 16 依诺沙星的校准曲线

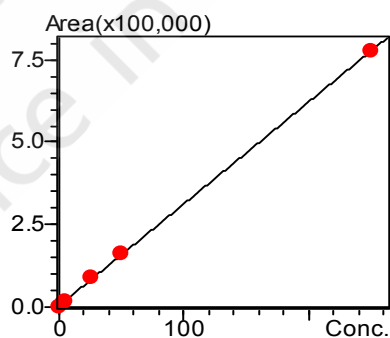


图 17 氧氟沙星的校准曲线

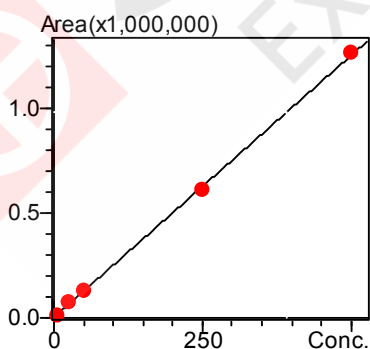


图 18 诺氟沙星的校准曲线

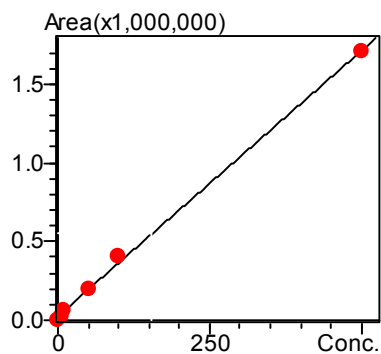


图 19 培氟沙星的校准曲线

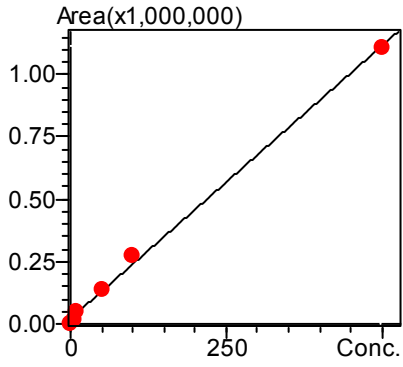


图 20 环丙沙星的校准曲线

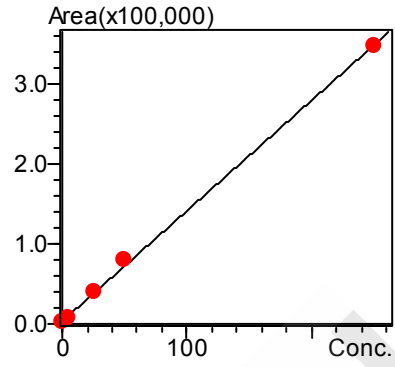


图 21 洛美沙星的校准曲线

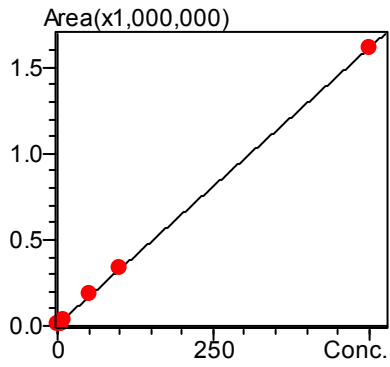


图 22 达氟沙星的校准曲线

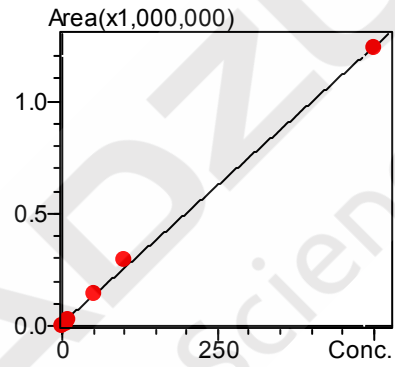


图 23 恩诺沙星的校准曲线

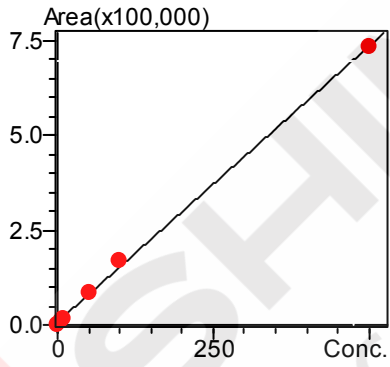


图 24 沙拉沙星的校准曲线

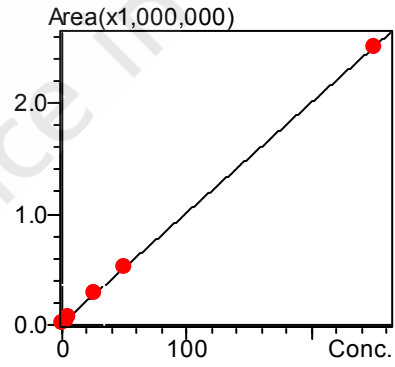


图 25 噁嗪酸的校准曲线

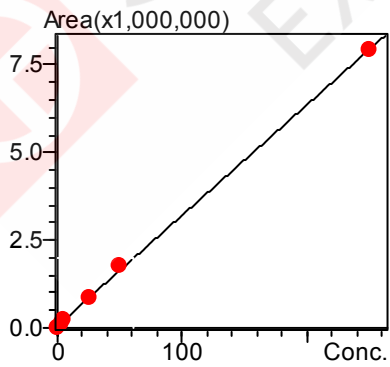


图 26 氟甲嗪的校准曲线

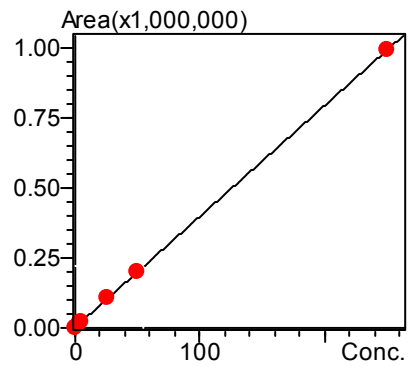


图 27 吡嗪酸的校准曲线

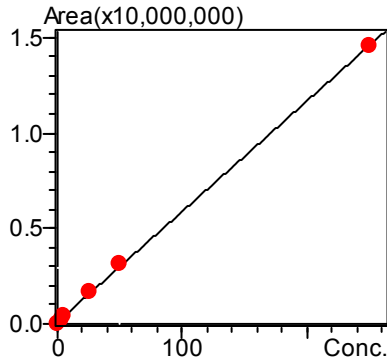


图 28 吡嗪酸的校准曲线

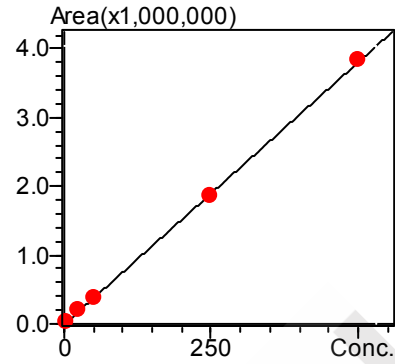


图 29 西诺沙星的校准曲线

表 4 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r
1	依诺沙星	$Y = (5210.26)X + (3090.70)$	1.0~500	1.0000
2	氧氟沙星	$Y = (3088.28)X + (4327.79)$	0.5~250	0.9998
3	诺氟沙星	$Y = (2499.58)X + (1672.78)$	5~500	0.9998
4	培氟沙星	$Y = (3370.81)X + (26856.7)$	1.0~500	0.9993
5	环丙沙星	$Y = (2189.90)X + (21093.5)$	1.0~500	0.9992
6	洛美沙星	$Y = (1382.09)X + (3417.15)$	0.5~250	0.9995
7	达氟沙星	$Y = (3207.19)X + (7670.04)$	1.0~500	0.9999
8	恩诺沙星	$Y = (2457.58)X + (12362.3)$	1.0~500	0.9992
9	沙拉沙星	$Y = (1453.99)X + (7474.59)$	1.0~500	0.9994
10	噁嗪酸	$Y = (9946.96)X + (18523.3)$	0.5~250	0.9999
11	氟甲喹	$Y = (31449.4)X + (66461.2)$	0.5~250	0.9998
12	吡嗪酸	$Y = (3955.87)X + (2805.99)$	0.5~250	1.0000
13	萘啶酸	$Y = (57834.6)X + (105320)$	0.5~250	0.9999
14	西诺沙星	$Y = (7624.15)X + (-8145.69)$	5~500	0.9998

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.014 % ~ 0.437 % 和 1.309 % ~ 4.937 % 之间，仪器精密度良好。

表 5 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (10 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
依诺沙星	0.437	4.576	0.272	3.315	0.152	1.309
培氟沙星	0.158	4.419	0.248	3.974	0.065	1.762
环丙沙星	0.273	4.706	0.163	3.438	0.085	2.81
达氟沙星	0.143	3.545	0.186	3.172	0.079	2.468
恩诺沙星	0.212	4.756	0.225	3.75	0.099	2.719
沙拉沙星	0.238	4.353	0.06	1.918	0.119	2.622
	RSD% (2.5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (25 $\mu\text{g/L}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
氧氟沙星	0.245	4.625	0.3	4.556	0.145	2.719
洛美沙星	0.188	4.937	0.14	4.052	0.119	2.916
噁嗪酸	0.023	4.79	0.023	3.308	0.014	2.45
氟甲喹	0.018	2.934	0.014	2.184	0.019	2.251
吡嗪酸	0.202	3.765	0.268	3.762	0.036	2.645
萘啶酸	0.057	4.633	0.01	2.592	0.046	2.738

	RSD% (25 µg/L)		RSD% (50 µg/L)		RSD% (250 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
诺氟沙星	0.2	3.989	0.252	2.864	0.069	2.706
西诺沙星	0.046	4.384	0.075	1.782	0.04	1.344

2.5 灵敏度实验

为考察仪器的灵敏度，将低浓度混合标准工作液按 1.2 中的分析条件下进行测定。通过 LabSolutions Ver. 5.41 软件计算信噪比和检出限(以 3 倍信噪比计算)，依诺沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、达氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、噁喹酸、氟甲喹、吡呱酸、萘啶酸和西诺沙星的信噪比和方法检出限如表 6 所示。

表 6 信噪比(S/N)和方法检出限(LOD)

名称	浓度水平(µg/L)	S/N	LOD(ng/L)
依诺沙星	1.00	13.99	2.36
氧氟沙星	0.50	30.66	0.54
诺氟沙星	5.00	38.72	4.26
培氟沙星	1.00	46.99	0.70
环丙沙星	1.00	7.97	4.14
洛美沙星	0.50	50.95	0.32
达氟沙星	1.00	9.50	3.47
恩诺沙星	1.00	32.37	1.02
沙拉沙星	1.00	9.16	3.60
噁喹酸	0.50	39.59	0.42
氟甲喹	0.50	69.69	0.24
吡呱酸	0.50	26.84	0.61
萘啶酸	0.50	44.12	0.37
西诺沙星	5.00	29.67	5.56

2.6 加标回收率实验

以地表水为待测样品，检测 14 种喹诺酮类抗生素。在地表水中检测到萘啶酸，含量为 9.17 ng/L，色谱图如图 30。为了研究该前处理方法对不同浓度水样的提取效率，以 100 mL 水样为研究对象，分别加入不同量萘啶酸标准物质，水样的浓度分别为 50 ng/L、250 ng/L 和 500 ng/L，加标回收率分别为 90.0%、96.2%和 80.8%。地表水加标样品的色谱图见图 31、图 32 和图 33。

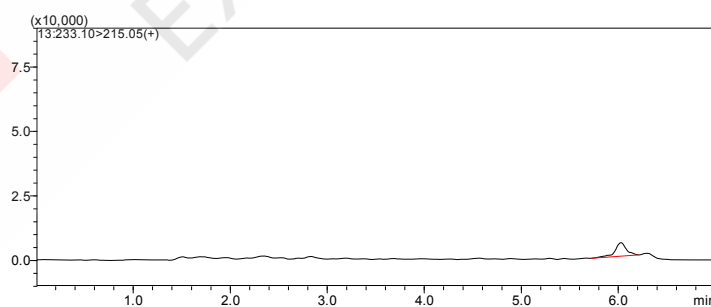


图 30 地表水样检测到萘啶酸色谱图

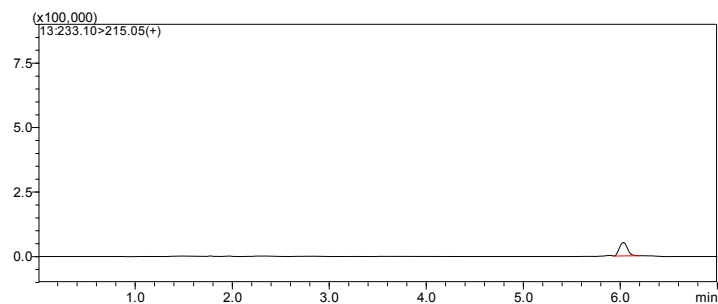


图 31 地表水样加标(50 ng/L)色谱图

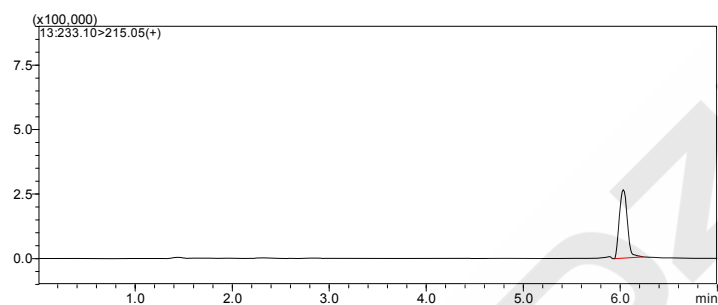


图 32 地表水样加标(250 ng/L)色谱图

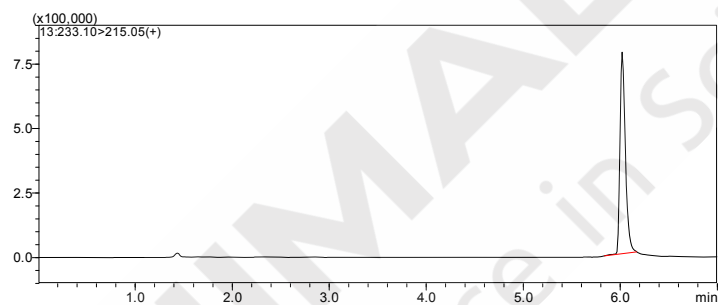


图 33 地表水样加标(500 ng/L)色谱图

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种喹诺酮类抗生素的方法。该方法在 7.0 min 之内完成 14 种目标物的分离分析，且精密度高，线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。在地表水中检测到萘啶酸，含量为 9.17 ng/L，萘啶酸的加标回收率在 80.8% ~96.2%之间。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体喹诺酮类抗生素污染现状的调研工作。

LCMS-8030 测定环境水中的联苯胺

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中联苯胺的方法。该方法为直接进样法, 样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进行定量分析。对联苯胺的线性、仪器精密度、方法检出限 (MDL)、定量限 (LOQ) 和加标回收率进行验证。联苯胺的线性良好, 相关系数为 0.9999; 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液平行 6 份测试结果显示, 其标液的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.10~0.17% 和 1.01 ~ 4.87% 之间, 仪器精密度良好; MDL 为 0.08 $\mu\text{g/L}$; LOQ 为 0.31 $\mu\text{g/L}$; 加标回收率为 89.9-103.8%。

关键词: 联苯胺 环境水 生活用水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

4,4'-二氨基联苯俗称联苯胺, 是联苯的衍生物, 在自然界中并不自然产生。在工业中联苯胺是硝基苯还原, 生成偶氮苯, 再经重排反应制得; 它是多种偶氮染料合成的中间体, 在染色的棉纺织品中容易超标。联苯胺与其盐都有毒且是致癌物质, 固体和蒸汽容易通过皮肤进入体内, 引起接触性皮炎, 刺激黏膜, 损害肝和肾脏, 甚至造成膀胱癌和胰腺癌等疾病。因此, 国际癌症研究机构 (IARC) 把联苯胺归为第一类致癌物。鉴于联苯胺的毒性与使用的广泛性, 《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 将其列为集中式生活饮用水地表水源地特定项目之一。因此, 建立一种测定环境水中联苯胺的方法是具有重要意义。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用, 依据最新的 HJ 168-2010 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》要求对方法进行了验证, 建立了测定环境水中联苯胺的方法, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8030 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.42 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 150 m mL, 1.6 μm

流动相: A—水; B—甲醇

流速: 0.2 mL/min

进样体积: 10 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	70
2.50	Pumps	Pump B Conc.	70
2.60	Pumps	Pump B Conc.	20
8.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI，正离子扫描

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：多反应监测（MRM）

驻留时间：50 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
联苯胺	185.2 *	168.1	-10.0	-20	-12.0
	185.2	115.1	-11.0	-40	-23.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制：

将 500 mg/L 的联苯胺标液，用甲醇依次稀释至 100 μg/L。

将 100 μg/L 的联苯胺标液，用水逐级稀释成浓度为 10, 5, 2, 1, 0.5 μg/L 的标准工作液。

样品前处理方法：

水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后，直接进行液质分析。

2. 结果讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

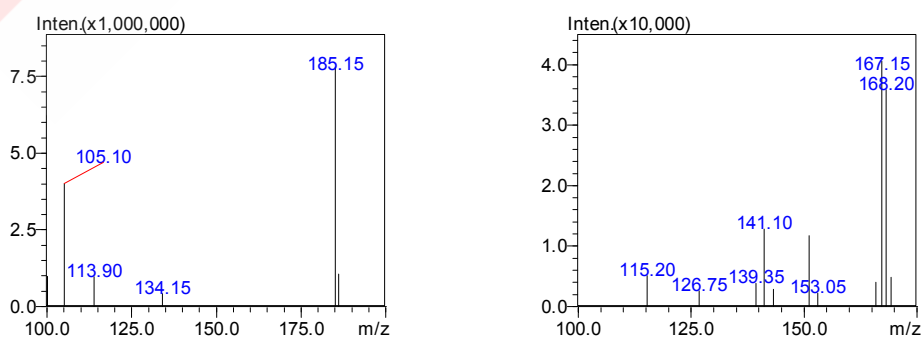


图 1 联苯胺的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（右图）

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

5 $\mu\text{g/L}$ 联苯胺标准样品的 MRM 色谱如图 2 所示。

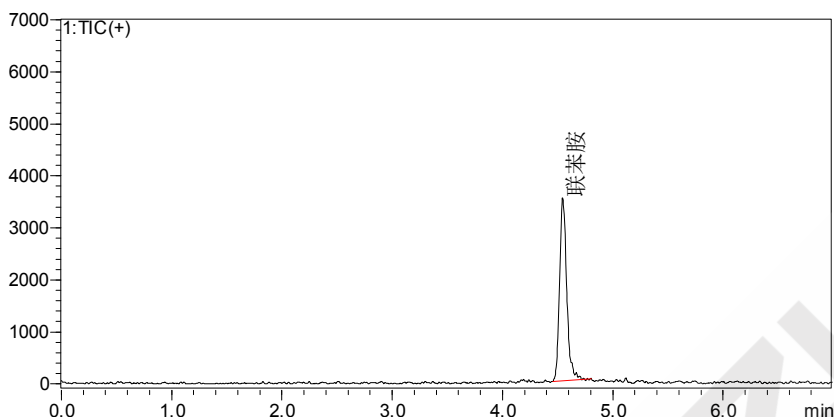


图 2 5 $\mu\text{g/L}$ 标准样品的 MRM 色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 0.5, 1, 2, 5 和 10 $\mu\text{g/L}$ 联苯胺的标准工作液, 按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 3 所示。联苯胺在 0.5~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 线性方程为 $Y=3163.23X-689.446$, 相关系数 0.9999。

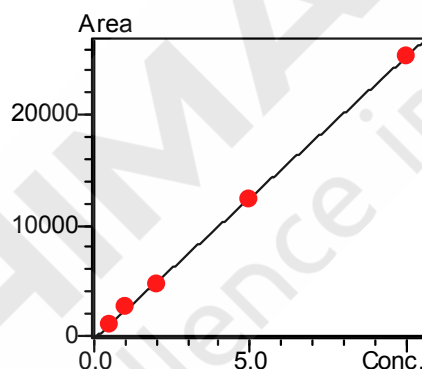


图 3 联苯胺的标准工作曲线

2.4 检出限和定量限

空白水样中加入联苯胺标液, 最终浓度为 1 $\mu\text{g/L}$, 平行 7 份, 直接进样分析。根据 HJ 168-2010 规定对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S , 此时检出限 $\text{MDL}=3.14 \times S$, 定量限 $\text{LOQ}=4 \times \text{MDL}$ 。测定结果如表 3 所示:

表 3 联苯胺的检出限和定量限

名称	标准偏差(S)	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量限($\mu\text{g/L}$)
联苯胺	0.02	0.08	0.31

2.5 精密度实验

平行配制浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 标样各 6 份, 依次进样, 联苯胺的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.10-0.17%和 1.01~4.87%之间, 仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.5 mg/L)		RSD% (2 mg/L)		RSD% (10 mg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
联苯胺	0.17	4.87	0.16	1.52	0.10	1.01

2.6 基质加标实验

在按照 1.3 中样品制备方法，样品中添加联苯胺标样，加标含量为 0.5、2、10 $\mu\text{g/L}$ ，各平行 4 次，加标回收率在 89.9-103.8%之间，具体结果如表 5。生活用水色谱图如图 4 所示，生活用水的加标样品色谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看到，1 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标样品有很好的响应。

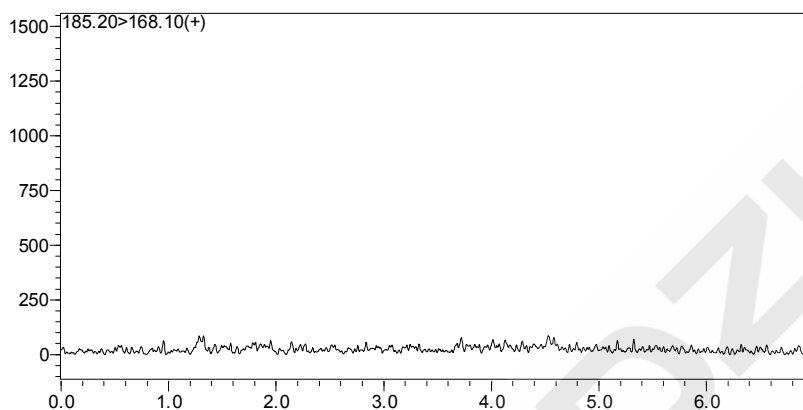


图 4 生活用水的色谱图

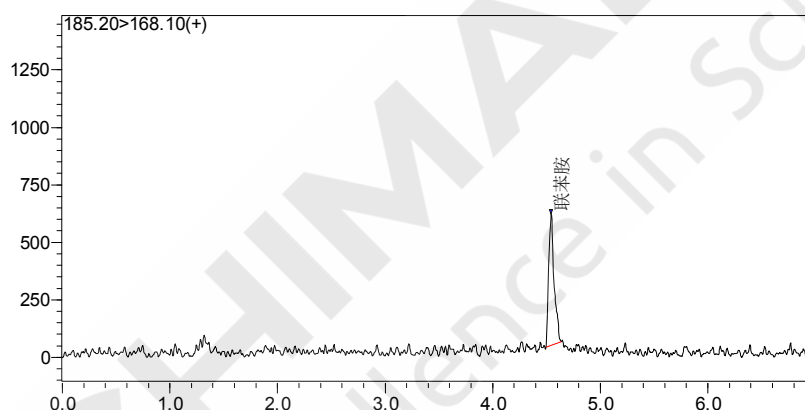


图 5 1 $\mu\text{g/L}$ 生活用水的加标样品色谱图

表 5 加标样的回收率结果 (n=4)

样品名称	测量值 (mg/L)			回收率 (%)		
	0.5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
联苯胺	0.52	1.82	8.99	103.8	91.2	89.9

3. 结论

使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中联苯胺。采用直接进样法，样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样进行检测，联苯胺在 0.5~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数为 0.9999。方法检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ，能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 规定的最低检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的要求。在过滤后的空白生活用水样品中添加标样，基质加标样品有很好的响应，加标回收率在 89.9-103.8%之间。

三重四极杆质谱测定环境水中的四溴双酚 A

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定环境水中四溴双酚 A 的方法。样品经液液萃取, 超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 外标法进行定量分析。四溴双酚 A 在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数可达 0.9995; 对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 6 次进样, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%, 仪器精密度良好; 参照标准 HJ168 进行检出限测试, 本方法的检出限为 1.33 ng/L , 定量限为 5.31 ng/L ; 平行制备浓度为 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品 2 份, 回收率分别为 93.49% 和 83.10%, 方法可靠。

关键词: 四溴双酚 A 环境水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前全球用量最大的一种溴代阻燃剂。主要用于纺织、家电以及工业产品中来降其燃烧性能。随着工业的发展含 TBBPA 的产品使用越来越广泛, 而在这些产品的生产、使用和废弃过程中 TBBPA 均可能进入环境, 对环境物种产生毒性作用。2010 年 12 月 TBBPA 在欧盟化学品注册、评估、许可和限制制度 (REACH) 下注册, 2011 年 6 月开始实施。目前为止, 我国暂无检测环境水中 TBBPA 的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定地表水中 TBBPA 的方法, 供相关检测人员参考。

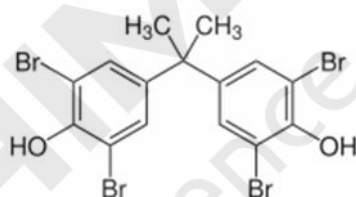


图 1 四溴双酚 A 结构图

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 50 m mL., 1.6 μm

流动相: A—0.01% 氨水; B—乙腈; A/B = 20 / 80 (v/v)

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 等度洗脱

质谱条件

分析仪器: LCMS-8040
离子源: ESI, 负离子扫描
离子源接口电压: -3.5 kV
雾化气: 氮气 2.0 L/min
干燥气: 氮气 15 L/min
碰撞气: 氩气
脱溶剂管温度: 250°C
加热模块温度: 400°C
扫描模式: 多反应监测 (MRM)
驻留时间: 100 ms
延迟时间: 3 ms
MRM 参数: 见表 1

表 1 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
TBBPA	542.70	448.00*	40.0	40.0	10.0
		419.75	40.0	35.0	26.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

称量 10.0 mg TBBPA 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/mL 的标准储备液, 再用乙腈稀释得到 1 mg/L 的标准溶液, 用于 MRM 优化; 用 50% 甲醇水溶液将 1 mg/L 的标准溶液逐级稀释成浓度为 200, 100, 50, 10, 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液, 用于制作校准曲线。

样品前处理方法如下:

将待测水样过滤后, 取 800 mL 于 1 L 的分液漏斗中, 加入 50 mL 二氯甲烷振荡萃取 30 min, 静置分层, 将下层液体收集于 100 mL 细口瓶中。再加入 30 mL 二氯甲烷振荡萃取 30 min, 静置分层, 将下层液体收集, 合并。向萃取液中加入 3~5 g 无水硫酸钠, 振荡 1 min, 过滤, 收集滤液于 100 mL 旋蒸瓶中, 旋蒸至近干 (压力 250 hPa, 150 rpm, 40°C), 放通风柜中自然晾干, 加入 1 mL 甲醇溶解残渣, 过滤后进样。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准样品的 MRM 色谱如图 2 所示, 定性离子 419.75 强度占定性离子强度的 82.46%。

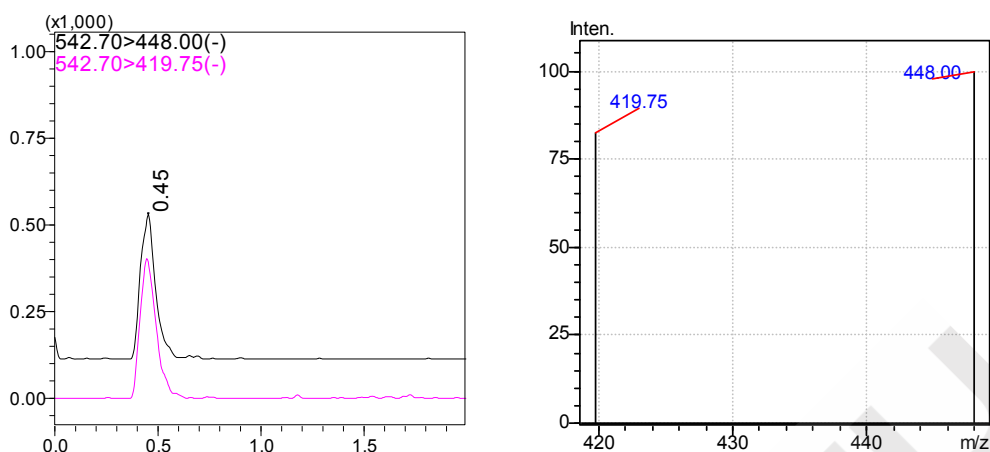


图 2 10 µg/L TBBPA 标准品的 MRM 色谱图 (左) 和质谱图 (右)

2.2 线性关系

浓度为 200, 100, 50, 10 和 5 µg/L 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 3 所示。TBBPA 在 5~200 µg/L 浓度范围内线性良好, 线性方程为 $Y = (120.953)X + (6.58518)$, 相关系数可达 0.9995。

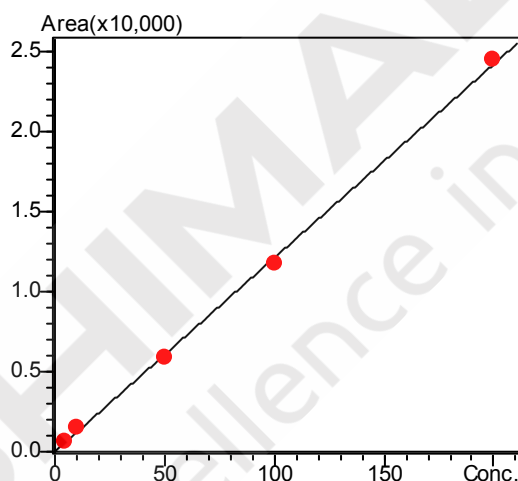


图 3 TBBPA 的校准曲线

2.3 方法检出限和定量限

将浓度为 5.0 µg/L 标准样品连续进 7 针, 对上述测定结果剔除离群值后, 将测定结果计算其标准偏差 S , 此时仪器检出限 $MDL = S \times 3.143 = 1.06 \mu\text{g/L}$, 考虑到前处理过程样品浓缩了 800 倍, 本方法的检出限为 1.33 ng/L。参照标准 HJ168, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量限, 定量限为 5.31 ng/L。测定结果如表 2 所示。

表 2 TBBPA 的仪器检出限和定量限

名称	平行样/(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准 偏差(S)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
TBBPA	5.73	6.47	5.64	5.66	5.89	6.12	6.35	4.09	0.33	1.06	4.25

2.4 精密度实验

对 5 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 混合标准溶液连续 6 次进样, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别 3.72%、1.05%、1.04%和 0.91%、0.90%、1.13%, 仪器精密度良好, 详细结果见表 3。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果

No.	5 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$		100 $\mu\text{g/L}$	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
1	646	0.45	5,557	0.45	11,630	0.46
2	636	0.45	5,718	0.45	11,651	0.45
3	637	0.45	5,677	0.46	11,499	0.46
4	665	0.45	5,655	0.45	11,335	0.45
5	694	0.44	5,667	0.45	11,458	0.46
6	721	0.45	5,739	0.45	11,441	0.46
Aver.	655.60	0.448	5654.80	0.452	11502.33	0.457
RSD%	3.72	0.91	1.05	0.90	1.04	1.13

2.5 样品回收率

平行制备浓度为 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品各 2 份，按照 1.3 步骤进行处理，考察方法回收率。加标样品的平均回收率结果如表 4 所示。

表 4 空白水加标回收率结果

样品加标浓度	回收率 (1)	回收率 (2)	平均回收率
12.5 ng/L	88.18	98.80	93.49
125 ng/L	80.21	86.00	83.10

2.6 地表水样品

地表水取自上海某河水，水样品按照 1.3 步骤进行处理，进样测试，检测到微量的 TBBPA，定量离子占定性离子比例为 84.21%，与标准品相近。

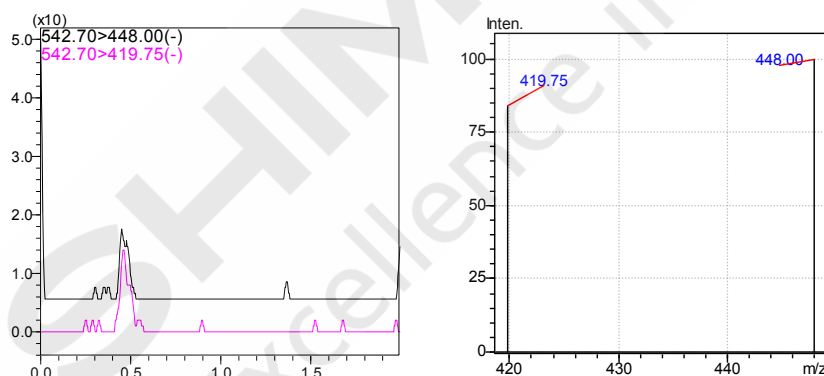


图 4 地表水样品的 MRM 色谱图 (左) 和质谱图 (右)

3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定环境中四溴双酚 A 的方法，结论如下：

- 1) 线性良好：四溴双酚 A 在 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数可达 0.9995；
- 2) 仪器精密度良好：对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%；
- 3) 方法可靠：本方法采用液液萃取的方法，测试 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品，方法回收率分别为 93.49% 和 83.10%；
- 4) 本方法的检出限为 1.33 ng/L，定量限为 5.31 ng/L；
- 5) 上海某河水中检出痕量的四溴双酚 A。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的四环素类抗生素残留

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 7 种四环素类抗生素残留的方法。地表水样品中的四环素类抗生素经固相萃取富集后, 使用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定量分析。使用外标法内绘制 7 种四环素类抗生素的校准曲线, 线性范围宽, 校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.021%~0.208%和 1.165%~3.731%之间, 系统精密度良好。

关键词: 四环素类抗生素 三重四极杆质谱 地表水

四环素类抗生素 (Tetracyclines, TCs) 是临床上重要的一类抗感染药物, 对革兰氏阳性和阴性细菌、立克次氏体等均有抑菌作用, 其作用机理主要是和 30S 核糖体的末端合, 干扰细菌蛋白质的合成。常用的四环素类抗生素有: 四环素、金霉素、土霉素、强力霉素等。在畜禽生产中四环素类抗生素被广泛作为药物添加剂, 这对环境造成潜在威胁。由于残留的抗生素可导致耐药菌, 引起了人们对抗生素在环境中的分布、转归及对环境生物、生态系统和人类健康产生的危害等一系列问题的关注。由于环境介质的复杂性和多样性, 目前尚无环境中抗生素类污染物的标准分析方法。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术, 具有很高的选择性和灵敏度, 对复杂基体中的药物残留具有很强的定性能力, 而且准确度高。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的四环素类抗生素的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-C8 2.0 mm I.D. \times 100 m mL., 2.2 μm

流动相: A—10 mm 三氟乙酸的水溶液;

B—甲醇

流速: 0.3 mL/min

柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 20 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	10
1.00	Pumps	Pump B Conc.	50
3.00	Pumps	Pump B Conc.	65
3.50	Pumps	Pump B Conc.	65
3.60	Pumps	Pump B Conc.	10
5.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式: ESI(+)
 雾化气: 氮气 3.0 L/min
 碰撞气: 氦气
 加热模块温度: 400°C
 驻留时间: 10 ms
 MRM 参数: 见表 2

离子喷雾电压: 4.5 kV
 干燥气: 氮气 15 L/min
 DL 温度: 250°C
 扫描模式: 多反应监测(MRM)
 延迟时间: 3 ms

1.3 标准品溶液的配制

标准物质: 共 7 种, 分别为二甲胺四环素、土霉素、四环素、去甲基金霉素、金霉素、甲烯土霉素和强力霉素。

标准工作溶液配制: 用甲醇配制 20 mg/L 的混合标准中间溶液, 用甲醇+三氟乙酸水溶液(V/V, 1:19)稀释成不同浓度的混合标准工作液。

1.4 样品前处理方法

固相萃取: 分别用 3 mL 甲醇和 3 mL 去离子水活化 HLB 固相萃取小柱(200 mg, 6 mL), 流量为 5 mL/min。水样上样速度为 4 mL/min, 上样量为 100 mL, 3 mL 5%甲醇淋洗, 6 mL 甲醇洗脱。氮吹仪浓缩至近干, 用甲醇-10 mm 三氟乙酸的水溶液(1/9,v/v)溶解定容至 1.0 mL, 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进样分析。

表 2 MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
二甲胺四环素	458.2	441.2*	-22	-21	-30
		283.1	-22	-48	-29
土霉素	461.2	426.1*	-22	-19	-30
		443.1	-22	-12	-22
四环素	445.2	410.2*	-22	-19	-29
		427.2	-22	-12	-30
去甲基金霉素	465.1	448.1*	-23	-18	-30
		430.1	-23	-23	-29
金霉素	478.9	444.1*	-24	-21	-30
		462.1	-24	-18	-23
甲烯土霉素	443.2	426.1*	-21	-18	-30
		201.1	-21	-36	-21
强力霉素	445.2	428.2*	-22	-19	-30
		154.1	-22	-32	-30

注: *表示定量离子

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

二甲胺四环素的一级质谱图见图 1，产物离子扫描质谱图见图 2。土霉素的一级质谱图见图 3，产物离子扫描质谱图见图 4。四环素的一级质谱图见图 5，产物离子扫描质谱图见图 6。去甲基金霉素的一级质谱图见图 7，产物离子扫描质谱图见图 8。金霉素的一级质谱图见图 9，产物离子扫描质谱图见图 10。甲烯土霉素的一级质谱图见图 11，产物离子扫描质谱图见图 12。强力霉素的一级质谱图见图 13，产物离子扫描质谱图见图 14。

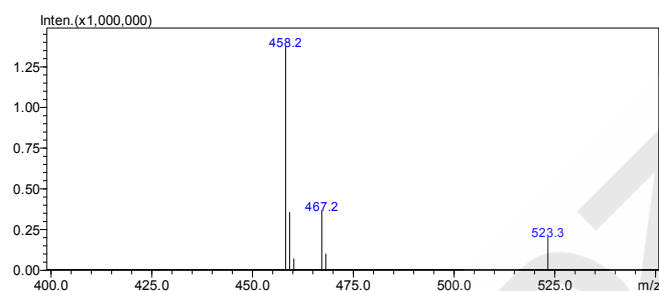


图 1 二甲胺四环素的一级质谱图

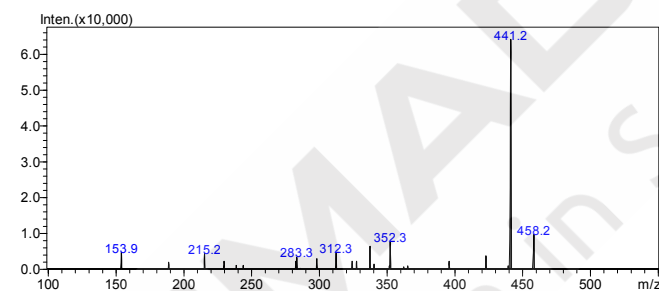


图 2 二甲胺四环素的产物离子扫描图(CE 值-22V)

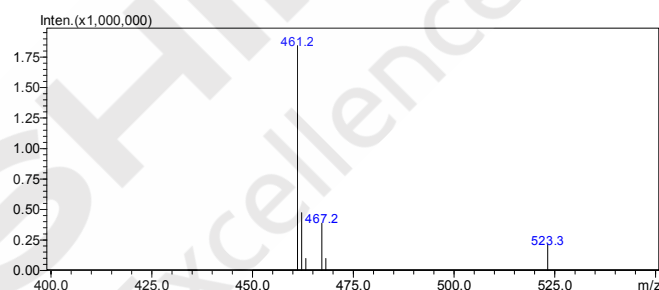


图 3 土霉素的一级质谱图

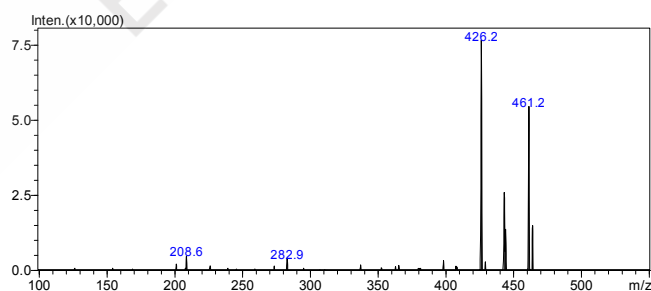


图 4 土霉素的产物离子扫描图(CE 值-25V)

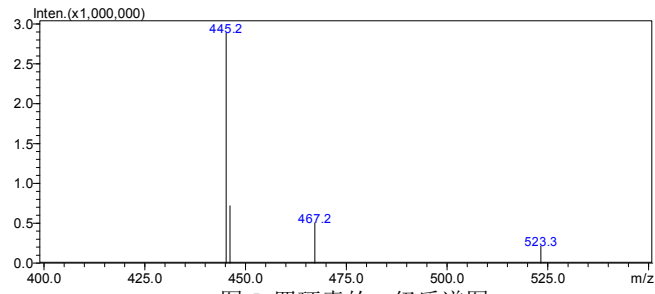


图5 四环素的一级质谱图

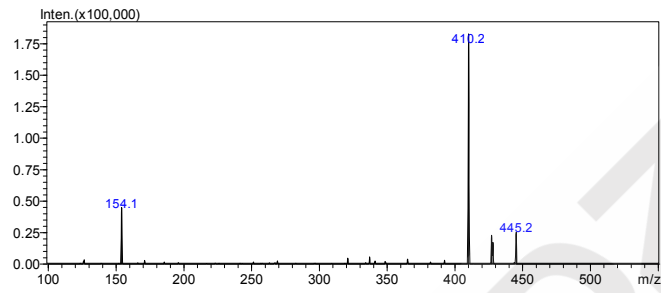


图6 四环素的产物离子扫描图(CE 值-20V)

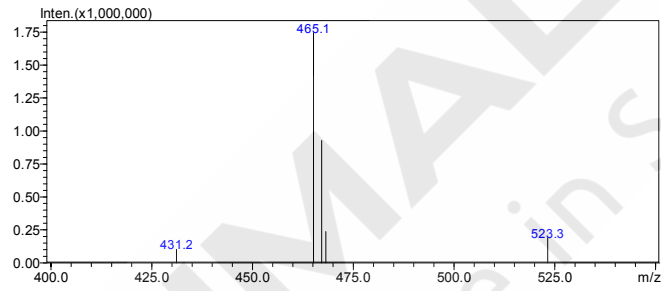


图7 去甲基金霉素的一级质谱图

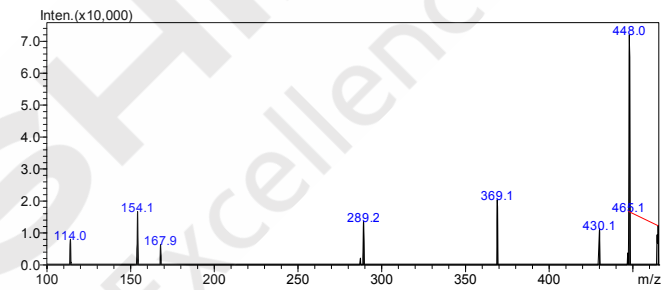


图8 去甲基金霉素的产物离子扫描图(CE 值-20V)

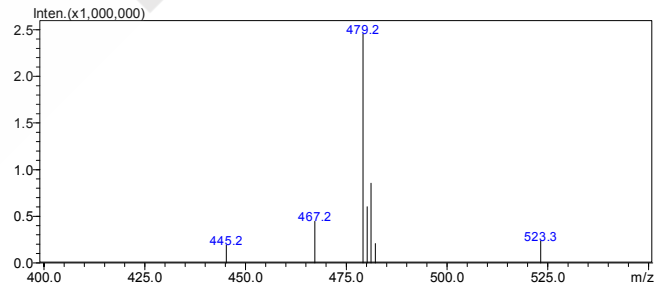


图9 金霉素的一级质谱图

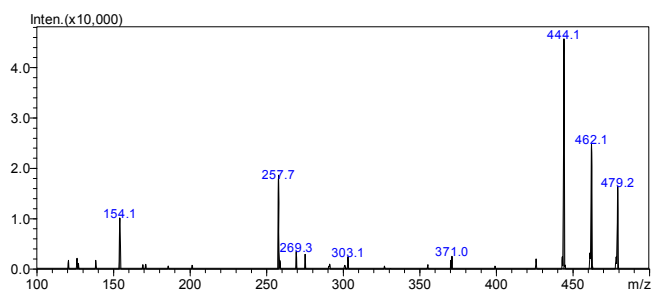


图 10 金霉素的产物离子扫描图(CE 值-20V)

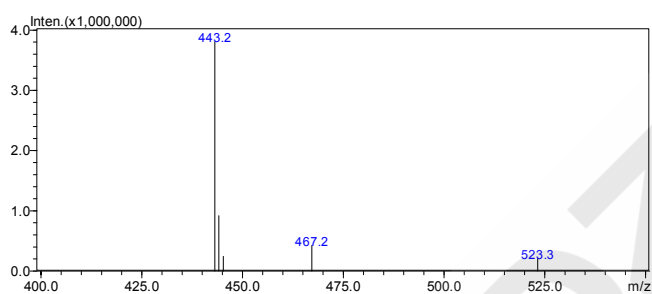


图 11 甲烯土霉素的一级质谱图

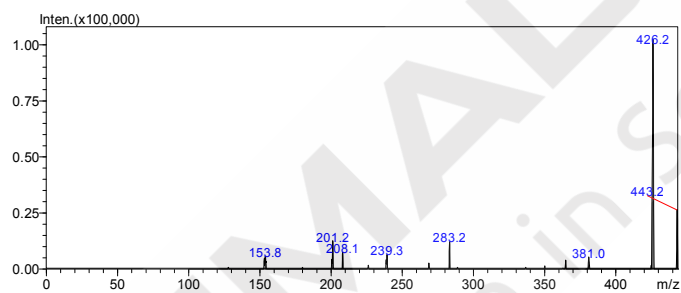


图 12 甲烯土霉素的产物离子扫描图(CE 值-20V)

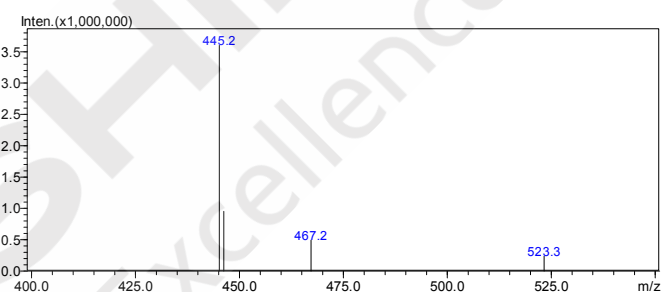


图 13 强力霉素的一级质谱图

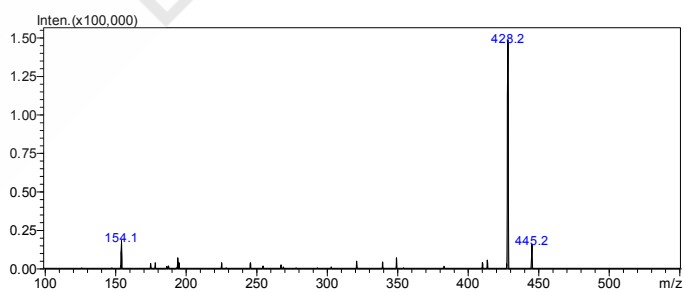


图 14 强力霉素的产物离子扫描图(CE 值-21V)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

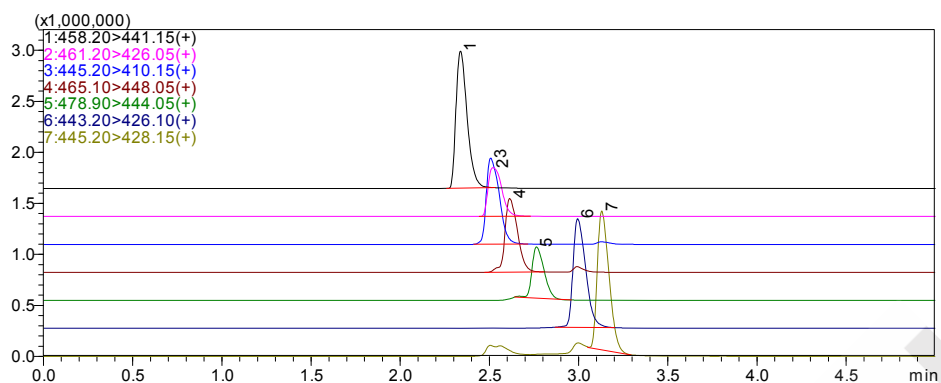


图 15 标准样品的 MRM 色谱图(500 µg/L)

(1二甲胺四环素2、土霉素； 3、四环素； 4、去甲基金霉素； 5、金霉素； 6、甲烯土霉素； 7、强力霉素)

2.3 线性范围

将 1 µg/L、3 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L、100 µg/L 和 500 µg/L 不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 16~22 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

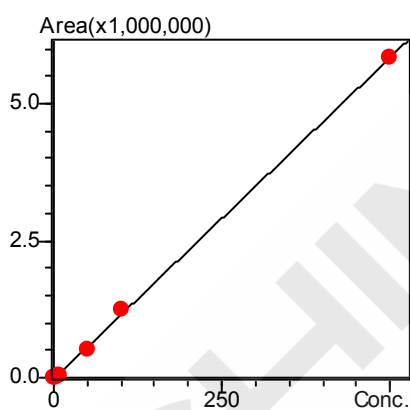


图 16 二甲胺四环素的校准曲线

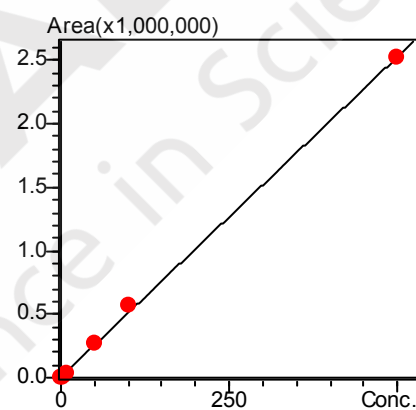


图 17 土霉素的校准曲线

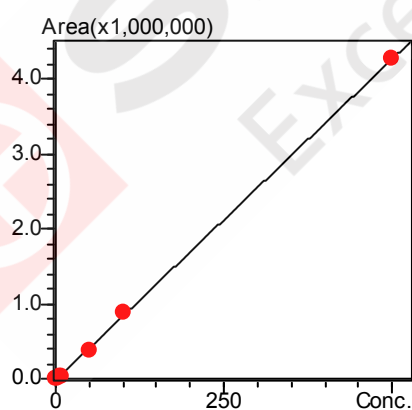


图 18 四环素的校准曲线

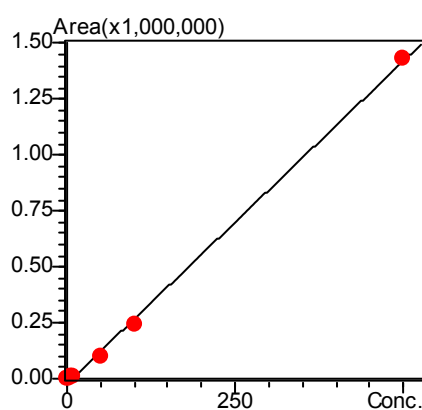


图 19 去甲基金霉素的校准曲线

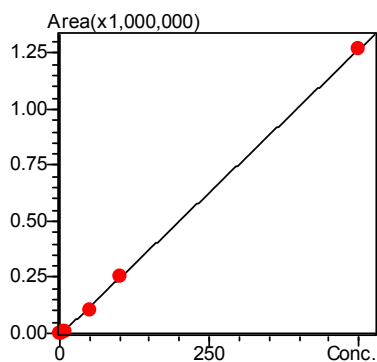


图 20 金霉素的校准曲线

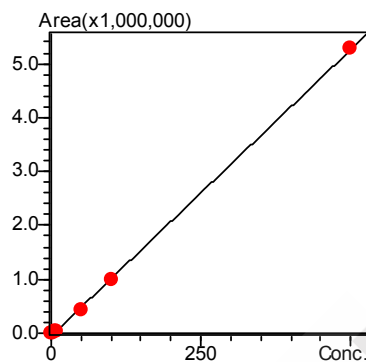


图 21 甲烯土霉素的校准曲线

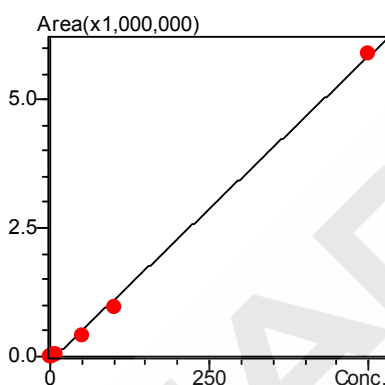


图 22 强力霉素的校准曲线

表 3 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r
1	二甲胺四环素	$Y = (11739.6)X + (-28443.4)$	1.0~500	0.9997
2	土霉素	$Y = (5044.19)X + (5932.37)$	1.0~500	0.9995
3	四环素	$Y = (8591.11)X + (-22142.1)$	1.0~500	0.9998
4	去甲基金霉素	$Y = (2883.03)X + (-20841.3)$	1.0~500	0.9994
5	金霉素	$Y = (2549.80)X + (-8631.14)$	1.0~500	0.9998
6	甲烯土霉素	$Y = (10613.5)X + (-50409.7)$	1.0~500	0.9998
7	强力霉素	$Y = (11844.3)X + (-82438.8)$	1.0~500	0.9993

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.021%~0.208%和 1.165%~3.731%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (10 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (100 $\mu\text{g/L}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
二甲胺四环素	0.068	1.469	0.147	2.017	0.031	1.750
土霉素	0.091	3.103	0.208	2.360	0.033	2.443
四环素	0.044	3.731	0.117	1.165	0.040	2.037
去甲基金霉素	0.117	3.552	0.161	1.560	0.021	2.673
金霉素	0.146	3.363	0.075	2.690	0.052	2.953
甲烯土霉素	0.069	1.769	0.136	2.305	0.056	1.858
强力霉素	0.030	3.361	0.110	1.319	0.042	1.682

2.5 仪器检出限

以地表水为待测样品，检测 7 种四环素类抗生素。在地表水样中未检出四环素类抗生素，色谱图如图 23。为了考察仪器灵敏度，向空白水样中加入四环素类抗生素混合标液，最终浓度为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，平行进样 7 次分析结果，色谱图如图 24 所示。由 7 次进样测定的标准偏差(S)计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限 $\text{MDL} = 3.14 \times S \times 10$ ，定量下限 $\text{LOQ} = 4 \times \text{MDL}$ 。测定结果如表 5 所示。

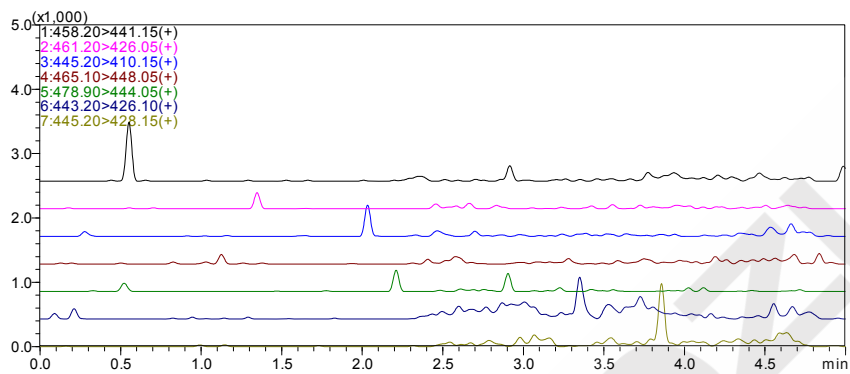


图 23 地表水样的 MRM 色谱图 (未检出)

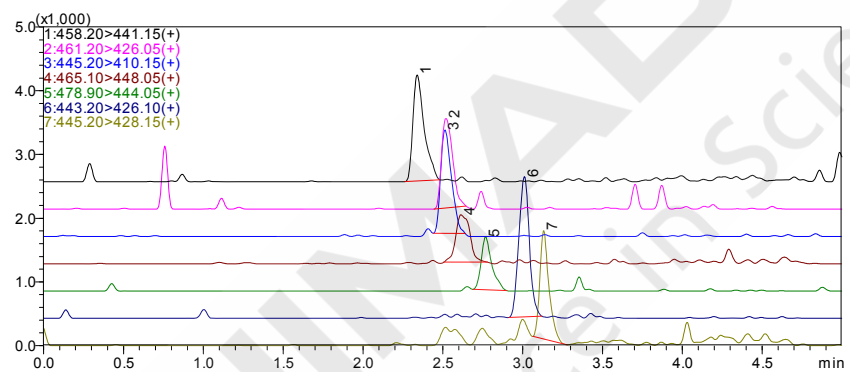


图 24 空白水样加标(0.02 $\mu\text{g/L}$)的 MRM 色谱图

(1、二甲胺四环素；2、土霉素；3、四环素；4、去甲基金霉素；5、金霉素；6、甲烯土霉素；7、强力霉素)

表5 四环素类抗生素的检出限和定量下限

No.	名称	标准偏差(S)	检出限(ng/L)	定量下限(ng/L)
1	二甲胺四环素	0.186	5.84	23.37
2	土霉素	0.183	5.76	23.02
3	四环素	0.120	3.77	15.10
4	去甲基金霉素	0.193	6.07	24.26
5	金霉素	0.199	6.24	24.98
6	甲烯土霉素	0.200	6.29	25.16
7	强力霉素	0.142	4.46	17.82

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的四环素类抗生素残留量的检测方法。该方法在 5 min 之内完成 7 种目标物的分离分析，且线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.021%~0.208% 和 1.165%~3.731% 之间，仪器精密度良好。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体四环素类抗生素污染现状的调研工作。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的磺胺类药物

残留

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 12 种磺胺类药物残留的方法。地表水样品中的磺胺类药物经固相萃取富集后, 使用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定量分析。使用外标法内绘制 12 种磺胺类药物的校准曲线, 线性范围宽, 校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.027%~0.590% 和 1.833%~5.140% 之间, 系统精密度良好。

关键词: 磺胺类药物 三重四极杆质谱 地表水

近百年来, 抗生素被广泛的应用于人类和动物各种疾病的预防和治疗中。磺胺类药物 (sulfa drugs) 是一类人工合成的抗菌药。因磺胺类药物抗菌谱广、使用方便、价格低廉, 为了提高养殖产量, 在饲料添加和动物生长中被广泛使用。研究表明, 人体或动物摄入体内的抗生素大部分以原药和代谢产物的形式经由动物的粪便和尿液排出体外, 从而进入水环境中。残留的抗生素将引起病原体抗性, 使得抗生素治疗疾病的能力不断下降, 因此, 在水环境中的污染及其潜在危害已经成为全球关注焦点。

目前, 我国尚未将抗生素列入水环境质量和废水排放标准的监测项目, 且未形成相关的标准监测方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的磺胺类药物的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 50 m mL, 1.6 μm

流动相: A 相-5 mm 醋酸铵-0.1 %甲酸水溶液; B 相-乙腈

流速: 0.4 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 5 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.50	Pumps	Pump B Conc.	30
4.50	Pumps	Pump B Conc.	30
4.60	Pumps	Pump B Conc.	55
5.00	Pumps	Pump B Conc.	55
5.01	Pumps	Pump B Conc.	10
6.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式: ESI(+)

离子喷雾电压: 4.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

DL 温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测(MRM)

驻留时间: 12 ms

延迟时间: 3 ms

MRM 参数: 见表 2

1.3 标准品溶液的配制

标准物质: 共 12 种, 分别为磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噻唑、磺胺甲基异噻唑、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺喹噁啉。

标准工作溶液配制: 用甲醇配制 1.0 mg/L 的混合标准中间溶液, 用甲醇+醋酸铵-甲酸水溶液(V/V, 1:9)稀释成 0.5 µg/L、1 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 不同浓度的混合标准工作液。

1.4 样品前处理方法

取水样 500 mL, 使用硫酸调节 pH 为 3, 用 0.45 µm 滤膜去除水中悬浮颗粒物, 加入 Na₂EDTA 0.4 g, 然后水样通过 500 mg/6 mL HLB 固相萃取小柱。HLB 小柱上样前依次用 4 mL 甲醇、4 mL 水和 4 mL 2 g/L Na₂EDTA 溶液淋洗, 流速 3~5 mL/min, 使水样匀速通过 HLB 固相萃取柱。待样品完全流出后, 依次用 4 mL 水和 4 mL 10% 甲醇的水清洗 HLB 固相萃取柱, 弃去全部流出液。开通真空泵, 干燥 HLB 固相萃取柱 30 min, 然后用 8 mL 甲醇淋洗, 收集洗脱液于 10 mL 试管中, 40 °C 条件下氮吹浓缩至近干。使用甲醇水溶液(V/V, 1:9)定容至 1 mL, 将定容后的溶液过 0.22 µm 微孔滤膜, 进样分析检测。

表2 MRM优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
磺胺醋酰	215	156*	-23	-10	-29
		92	-23	-23	-17
磺胺嘧啶	251	156*	-30	-15	-29
		92	-30	-25	-17

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
磺胺噻唑	256	156*	-30	-14	-30
		92	-30	-28	-17
磺胺吡啶	250	156*	-30	-16	-29
		92	-30	-27	-17
磺胺甲基嘧啶	265	156*	-30	-17	-28
		92	-30	-28	-17
磺胺二甲嘧啶	279	186*	-30	-17	-20
		92	-30	-31	-17
磺胺甲氧哒嗪	281	156*	-30	-17	-30
		92	-30	-30	-17
磺胺氯哒嗪	285	156*	-30	-14	-29
		92	-30	-29	-17
磺胺甲噁唑	254	156*	-30	-16	-29
		92	-30	-28	-17
磺胺二甲基异噁唑	268	156*	-30	-13	-16
		92	-30	-27	-17
磺胺间二甲氧嘧啶	311	156*	-23	-22	-29
		92	-23	-35	-17
磺胺喹噁啉	301	156*	-23	-17	-29
		92	-23	-30	-17

注：*表示定量离子

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

磺胺醋酰的一级质谱图见图 1，产物离子扫描质谱图见图 2。

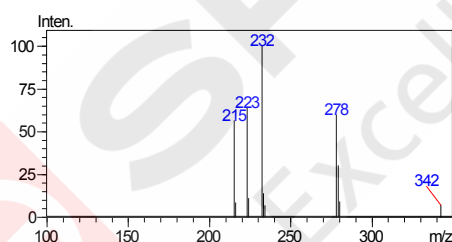


图 1 磺胺醋酰的一级质谱图

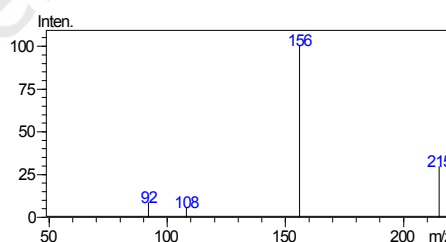


图 2 磺胺醋酰的产物离子扫描图(CE 值-10V)

磺胺嘧啶的一级质谱图见图 3，产物离子扫描质谱图见图 4。

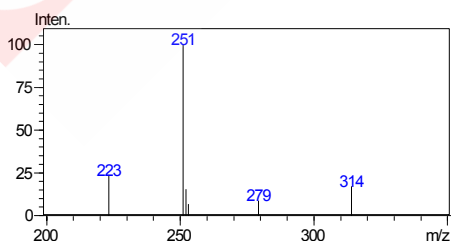


图 3 磺胺嘧啶的一级质谱图

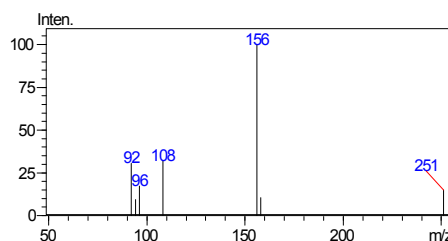


图 4 磺胺嘧啶的产物离子扫描图(CE 值-18V)

磺胺噻唑的一级质谱图见图 5，产物离子扫描质谱图见图 6。

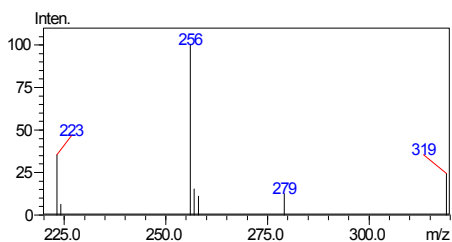


图 5 磺胺噻唑的一级质谱图

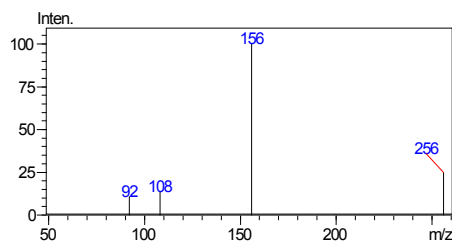


图 6 磺胺噻唑的产物离子扫描图(CE 值-15V)

磺胺吡啶的一级质谱图见图 7，产物离子扫描质谱图见图 8。

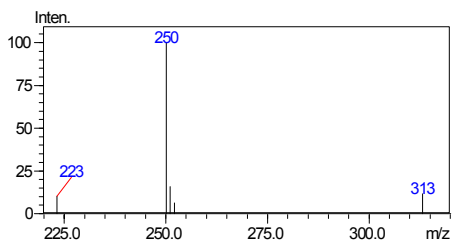


图 7 磺胺吡啶的一级质谱图

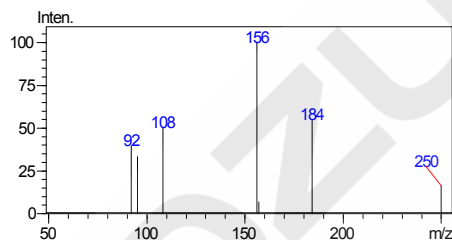


图 8 磺胺吡啶的产物离子扫描图(CE 值-20V)

磺胺甲基嘧啶的一级质谱图见图 9，产物离子扫描质谱图见图 10。

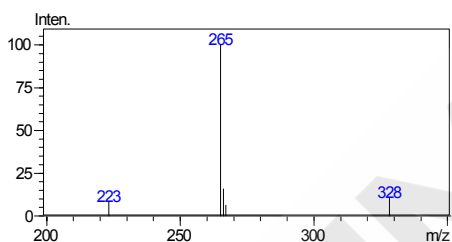


图 9 磺胺甲基嘧啶的一级质谱图

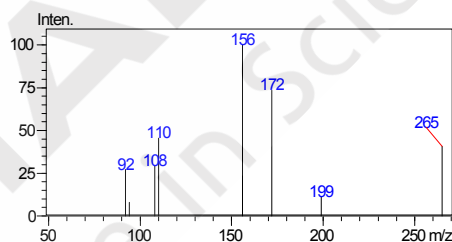


图 10 磺胺甲基嘧啶的产物离子扫描图(CE 值-18V)

磺胺二甲嘧啶的一级质谱图见图 11，产物离子扫描质谱图见图 12。

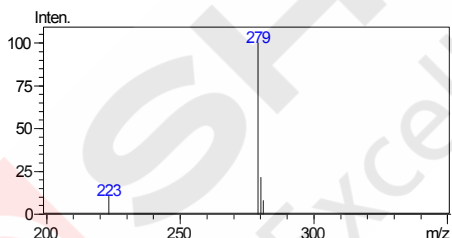


图 11 磺胺二甲嘧啶的一级质谱图

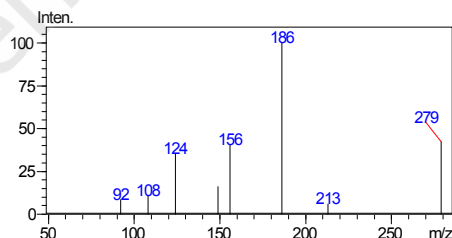


图 12 磺胺二甲嘧啶的产物离子扫描图(CE 值-18V)

磺胺甲氧嘧啶的一级质谱图见图 13，产物离子扫描质谱图见图 14。

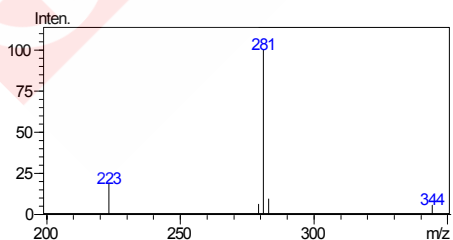


图 13 磺胺甲氧嘧啶的一级质谱图

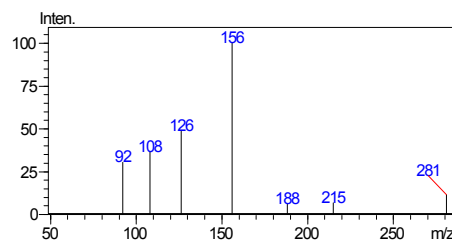


图 14 磺胺甲氧嘧啶的产物离子扫描图(CE 值-20V)

磺胺氯嘧啶的一级质谱图见图 15，产物离子扫描质谱图见图 16。

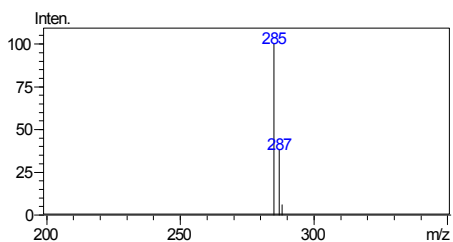


图15 磺胺氯吡嗪的一级质谱图

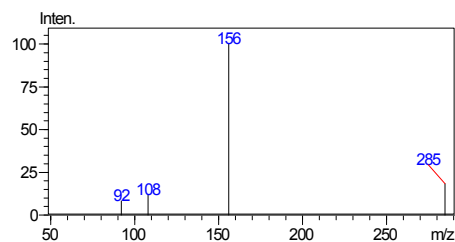


图16 磺胺氯吡嗪的产物离子扫描图(CE值-15V)

磺胺甲噁唑的一级质谱图见图 17，产物离子扫描质谱图见图 18。

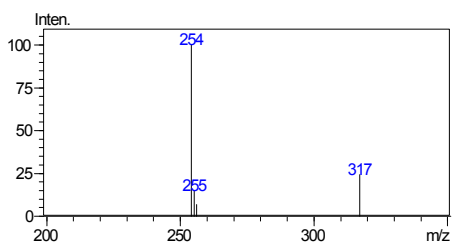


图17 磺胺甲噁唑的一级质谱图

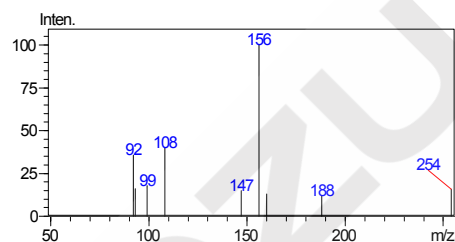


图18 磺胺甲噁唑的产物离子扫描图(CE值-18V)

磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图见图 19，产物离子扫描质谱图见图 20。

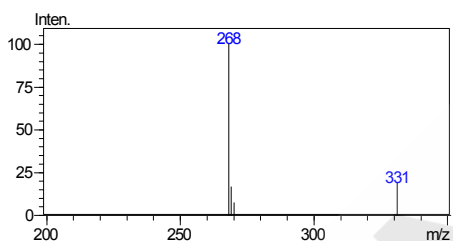


图19 磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图

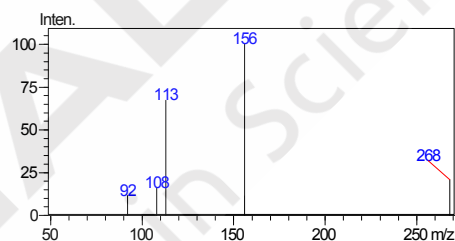


图20 磺胺二甲基异噁唑产物离子扫描图(CE值-15V)

磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图见图 21，产物离子扫描质谱图见图 22。

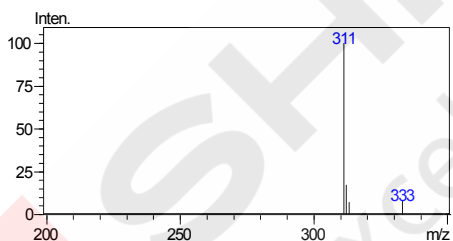


图21 磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图

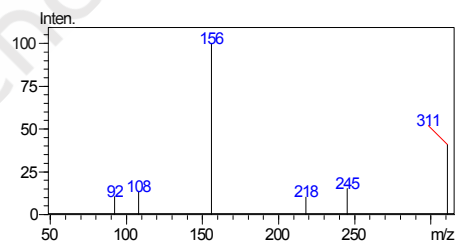


图22 磺胺间二甲氧嘧啶的产物离子扫描图(CE值-20V)

磺胺喹噁啉的一级质谱图见图 23，产物离子扫描质谱图见图 24。

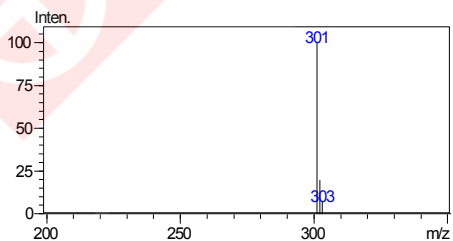


图23 磺胺喹噁啉的一级质谱图

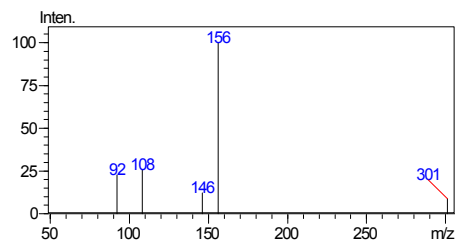


图24 磺胺喹噁啉的产物离子扫描图(CE值-20V)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

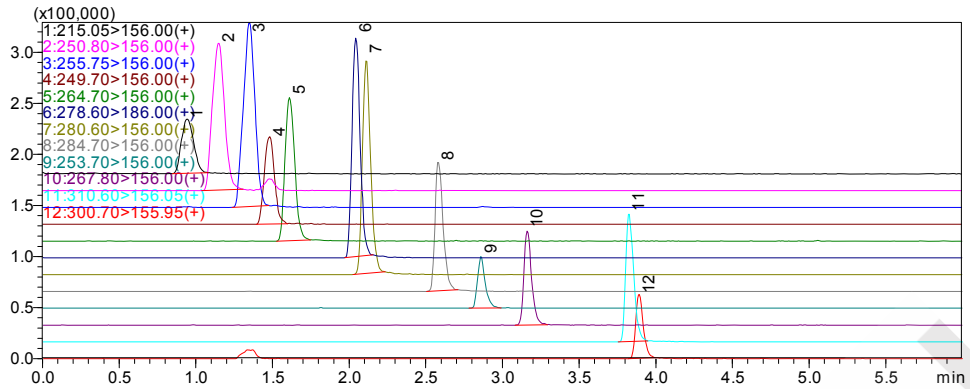


图 25 标准样品的 MRM 色谱图(100 µg/L)

(1、磺胺醋酰；2、磺胺嘧啶；3、磺胺噻唑；4、磺胺吡啶；5、磺胺甲基嘧啶；6、磺胺二甲嘧啶；7、磺胺甲氧哒嗪；8、磺胺氯哒嗪；9、磺胺甲噁唑；10、磺胺二甲基异噁唑；11、磺胺间二甲氧嘧啶；12、磺胺喹噁啉)

2.3 线性范围

将 0.5 µg/L、1µg/L、5µg/L、10 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 26~37 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

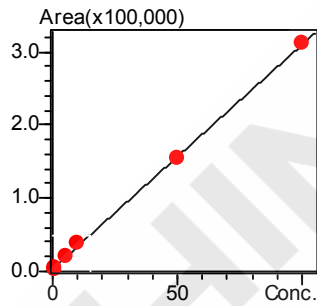


图 26 磺胺嘧啶的校准曲线

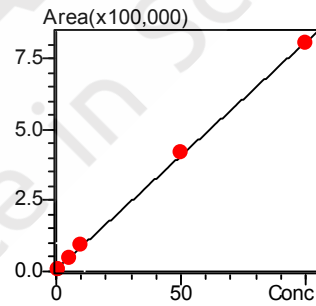


图 27 磺胺嘧啶的校准曲线

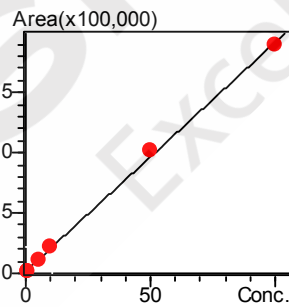


图 28 磺胺噻唑的校准曲线

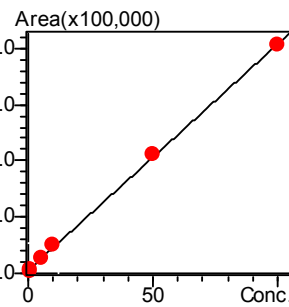


图 29 磺胺吡啶的校准曲线

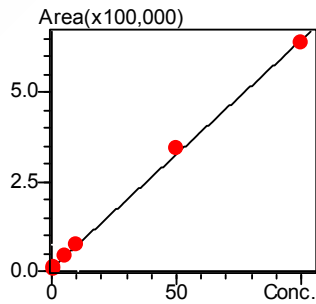


图 30 磺胺甲基嘧啶的校准曲线

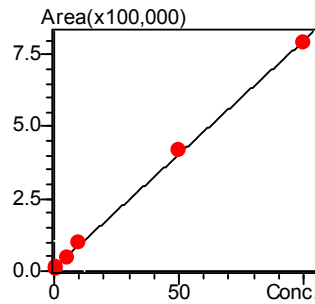


图 31 磺胺二甲嘧啶的校准曲线

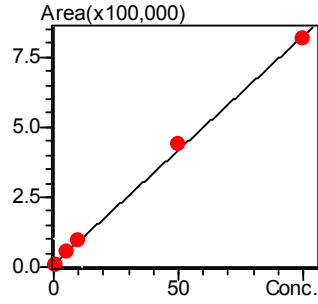


图 32 磺胺甲氧哒嗪的校准曲线

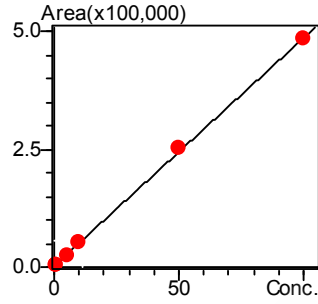


图 33 磺胺氯哒嗪的校准曲线

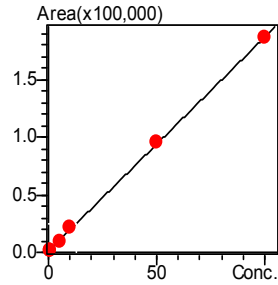


图 34 磺胺甲噁唑的校准曲线

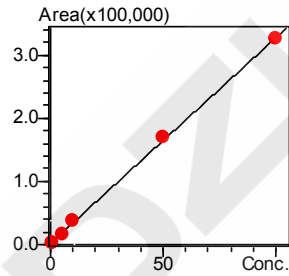


图 35 磺胺二甲基异噁唑的校准曲线

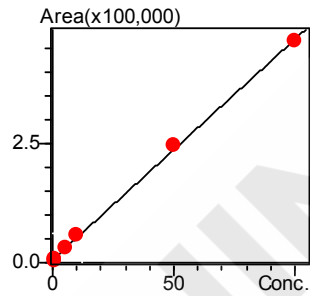


图 36 磺胺间二甲氧嘧啶的校准曲线

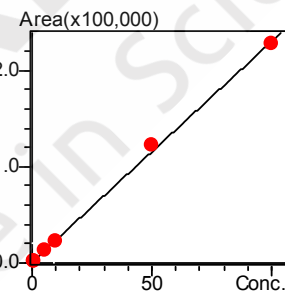


图 37 磺胺喹噁啉的校准曲线

表3校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数r
1	磺胺醋酰	$Y = (3061.68)X + (3718.98)$	0.5~100	0.9996
2	磺胺嘧啶	$Y = (8031.87)X + (6423.65)$	0.5~100	0.9997
3	磺胺噻唑	$Y = (9490.25)X + (8972.01)$	0.5~100	0.9993
4	磺胺吡啶	$Y = (4022.92)X + (5243.83)$	0.5~100	0.9996
5	磺胺甲基嘧啶	$Y = (6370.07)X + (7407.14)$	0.5~100	0.9993
6	磺胺二甲嘧啶	$Y = (7869.28)X + (11010.3)$	0.5~100	0.9993
7	磺胺甲氧哒嗪	$Y = (8156.44)X + (9987.91)$	0.5~100	0.9992
8	磺胺氯哒嗪	$Y = (4848.19)X + (2650.69)$	0.5~100	0.9998
9	磺胺甲噁唑	$Y = (1859.52)X + (988.441)$	0.5~100	0.9999
10	磺胺二甲基异噁唑	$Y = (3253.93)X + (2022.74)$	0.5~100	0.9998
11	磺胺间二甲氧嘧啶	$Y = (4633.31)X + (5730.41)$	0.5~100	0.9995
12	磺胺喹噁啉	$Y = (2287.45)X + (1074.47)$	0.5~100	0.9993

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在

0.027%~0.590%和 1.173%~5.140%之间，仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (5 µg/L)		RSD% (10 µg/L)		RSD% (50 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
磺胺醋酰	0.483	4.897	0.495	3.907	0.303	3.017
磺胺嘧啶	0.574	2.795	0.590	3.993	0.302	2.964
磺胺噻唑	0.579	4.169	0.160	3.489	0.336	3.102
磺胺吡啶	0.535	4.200	0.125	3.133	0.145	2.777
磺胺甲基嘧啶	0.396	4.523	0.131	2.273	0.147	2.195
磺胺二甲嘧啶	0.109	4.874	0.094	1.859	0.121	2.678
磺胺甲氧哒嗪	0.234	4.366	0.142	3.979	0.113	1.173
磺胺氯哒嗪	0.243	4.945	0.129	1.973	0.090	3.325
磺胺甲噁唑	0.176	3.726	0.133	3.961	0.052	2.785
磺胺二甲基异噁唑	0.161	4.755	0.118	3.911	0.051	2.401
磺胺间二甲氧嘧啶	0.136	3.429	0.090	2.922	0.027	2.749
磺胺喹噁啉	0.155	5.140	0.068	5.034	0.050	3.635

2.5 灵敏度实验

为了考察仪器灵敏度，配制浓度为 1.0 µg/L 测试样品 7 份，平行进样 7 次分析结果，色谱图如图 38 所示。由 7 次进样测定的标准偏差(S)计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限 MDL=3.14×S，定量下限 LOQ=4×MDL。测定结果如表 5 所示。

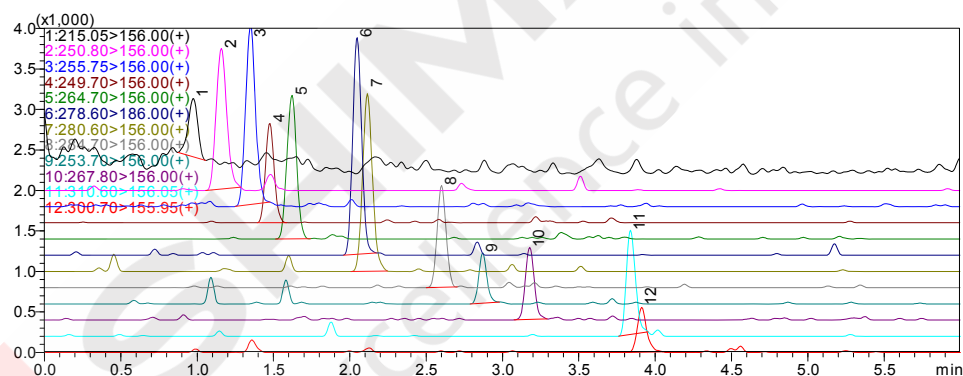


图 38 测试样品(1.0 µg/L)的 MRM 色谱图

(1、磺胺醋酰；2、磺胺嘧啶；3、磺胺噻唑；4、磺胺吡啶；5、磺胺甲基嘧啶；6、磺胺二甲嘧啶；7、磺胺甲氧哒嗪；8、磺胺氯哒嗪；9、磺胺甲噁唑；10、磺胺二甲基异噁唑；11、磺胺间二甲氧嘧啶；12、磺胺喹噁啉)

表5 磺胺类药物检出限和定量下限

No.	名称	标准偏差(S)	检出限(µg/L)	定量下限(µg/L)
1	磺胺醋酰	0.047	0.147	0.589
2	磺胺嘧啶	0.065	0.203	0.812
3	磺胺噻唑	0.065	0.204	0.816
4	磺胺吡啶	0.022	0.070	0.282
5	磺胺甲基嘧啶	0.017	0.054	0.216
6	磺胺二甲嘧啶	0.041	0.127	0.510
7	磺胺甲氧哒嗪	0.055	0.172	0.689
8	磺胺氯哒嗪	0.095	0.298	1.191

No.	名称	标准偏差(S)	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量下限($\mu\text{g/L}$)
9	磺胺甲噁唑	0.136	0.427	1.707
10	磺胺二甲基异噁唑	0.078	0.245	0.979
11	磺胺间二甲氧嘧啶	0.018	0.058	0.230
12	磺胺喹噁啉	0.060	0.188	0.751

2.6 回收率实验

以地表水为待测样品，检测 12 种磺胺类药物。在地表水样中有检出部分磺胺类药物，色谱图如图 39。为了研究该前处理方法对不同浓度水样的提取效率，以 500 mL 水样为研究对象，加入 12 种磺胺类药物标准物质，使最终浓度为 $0.02 \mu\text{g/L}$ ，加标色谱图如图 40 所示。地表水中磺胺类药物检测与加标回收率结果见表 6。

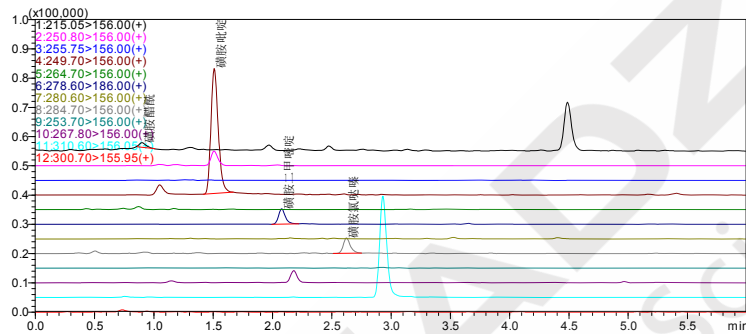


图 39 地表水样的 MRM 色谱图

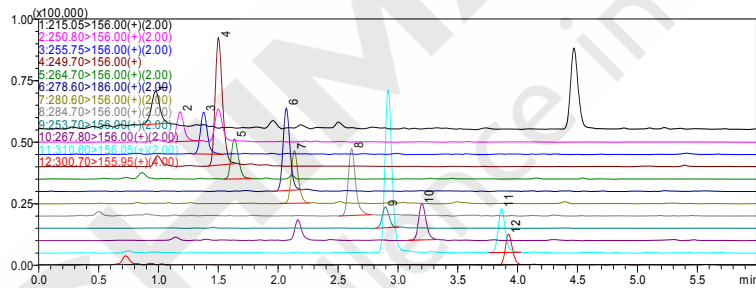


图 40 地表水样加标($0.02 \mu\text{g/L}$)的 MRM 色谱图

(1、磺胺醋酰；2、磺胺嘧啶；3、磺胺噻唑；4、磺胺吡啶；5、磺胺甲基嘧啶；6、磺胺二甲嘧啶；7、磺胺甲氧哒嗪；8、磺胺氯哒嗪；9、磺胺甲噁唑；10、磺胺二甲基异噁唑；11、磺胺间二甲氧嘧啶；12、磺胺喹噁啉)

表6 地表水中磺胺类药物检测与加标回收率结果

No.	名称	地表水检测浓度 (ng/L)	样品加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
1	磺胺醋酰	5.67	0.02	9.06	62.2
2	磺胺嘧啶	N.D.	0.02	3.05	30.5
3	磺胺噻唑	N.D.	0.02	3.01	30.1
4	磺胺吡啶	89.12	0.02	56.76	122.1
5	磺胺甲基嘧啶	N.D.	0.02	4.17	41.7
6	磺胺二甲嘧啶	2.44	0.02	7.19	59.7
7	磺胺甲氧哒嗪	N.D.	0.02	4.02	40.2
8	磺胺氯哒嗪	8.18	0.02	11.40	73.1
9	磺胺甲噁唑	N.D.	0.02	8.45	84.5
10	磺胺二甲基异噁唑	N.D.	0.02	8.54	85.4
11	磺胺间二甲氧嘧啶	N.D.	0.02	6.36	63.6

No.	名称	地表水检测浓度(ng/L)	样品加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
12	磺胺嘧啶	N.D.	0.02	5.13	51.3

注：N. D. 表示未检出

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定地表水中的 12 种磺胺类药物残留量的检测方法。该方法在 6 min 之内完成 12 种目标物的分离分析，且线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.027% ~ 0.590% 和 1.173% ~ 5.140% 之间，仪器精密度良好。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体磺胺类药物污染现状的调研工作。



SHIMADZU
Excellence in Science

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定生活饮用水中氯酚类物质

摘要: 本文建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法。本方法无需衍生和复杂的前处理,操作简便。3 种氯酚类物质线性关系良好,相关系数大于 0.999;仪器精密度良好,3 个不同浓度标准溶液重复进样 6 次,保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04 ~ 0.14%和 0.67 ~ 3.39%之间。对实验室自来水样品加标,三个浓度的加标回收率在 80.0%~110%之间。

关键词: 氯酚 生活饮用水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

氯酚类物质(Chlorophenols)是氯代苯酚类化合物的总称,该类物质广泛存在于水环境中,并具有持续性,可通过生物链积累作用对人体构成危害。主要来源是杀虫剂、消毒剂、防腐剂、废弃物浸出液和含氯酸及有机磷农药的降解产物。其中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚毒性较强,污染面广,难以降解,是我国国家环保总局优先控制污染物。我国《生活饮用水标准 GB 5749-2006》中规定 2,4,6-三氯酚和五氯酚限值分别是 0.2 mg/L 和 0.009 mg/L。我国《地表水环境质量标准 GB 3838-2002》中规定集中式生活饮用水地表水源地水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的限值分别是 0.093 mg/L、0.2 mg/L 和 0.009 mg/L。

目前氯酚类物质分析方法多采用《生活饮用水卫生规范》中规定的电子捕获检测器-毛细管气相色谱法,需要衍生,操作繁琐费时。

本文建立了超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法,生活饮用水及水源地地表水滤过后即可上机分析,无需衍生,操作简单。供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30A 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.× 50 m mL., 1.6 μm

流动相 A: 1 mm 乙酸铵水溶液

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10 μL

柱温: 40℃

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%

流动相 B: 甲醇

梯度时间程序见表 1

表1.梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.70	Pumps	Pump B Conc.	90
2.00	Pumps	Pump B Conc.	90
2.01	Pumps	Pump B Conc.	10
6.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8040

离子源: ESI, 负离子扫描

离子源接口电压: -3.5 kV

雾化气: 氮气 3 L/min

干燥气: 氮气 18 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 200°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 20 ms

喷雾针位置: 0 mm

MRM 参数: 见表 2

表2. MRM参数

编号	中文名称	英文名称	缩写	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE (V)	Q3 Pre Bais(V)
1	2,4-二氯酚	2,4-dichlorophenol	DCP	120-83-2	160.9	125.0*	10.0	17.0	20.0
						35.2	10.0	26.0	30.0
2	2,4,6-三氯酚	2,4-trichlorophenol	TCP	88-06-2	194.9	35.2*	21.0	35.0	30.0
						159.0	21.0	20.0	27.0
3	五氯酚	pentachlorophenol	PCP	87-86-5	264.9	35.2*	17.0	30.0	29.0
						37.1	17.0	26.0	30.0

*表示定量离子

1.3 样品前处理方法

取生活饮用水或水源地地表水, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 上机分析。

2. 结果讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

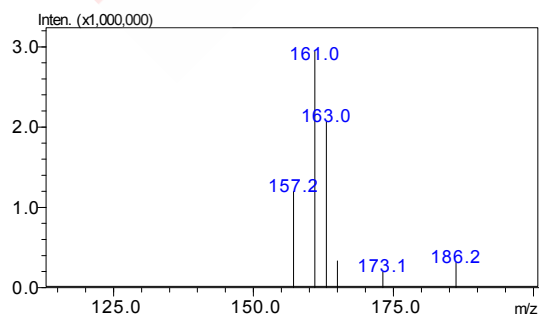


图 1.DCP 的一级质谱图

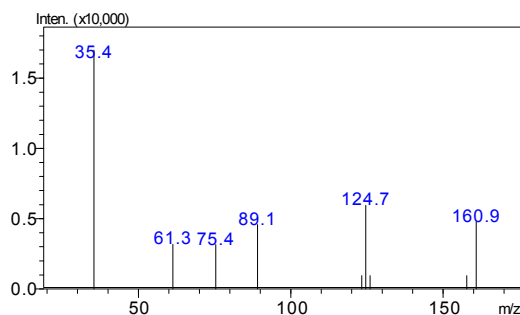


图 2. DCP 的产物离子扫描质谱图(CE: 35V)

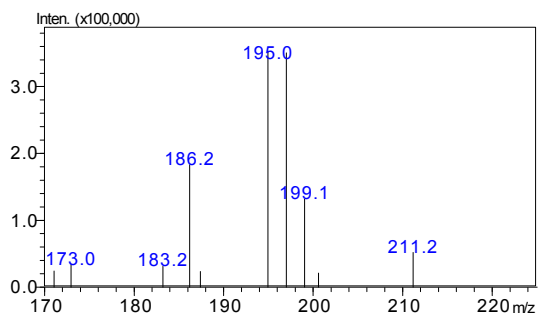


图 3. TCP 的一级质谱图

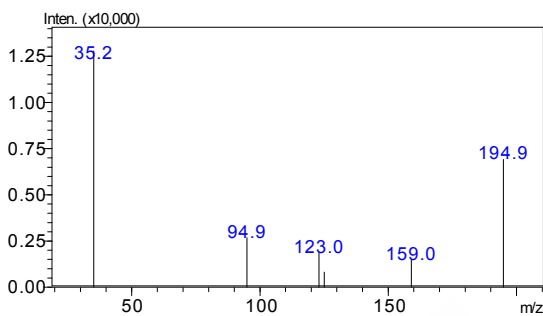


图 4. TCP 的产物离子扫描质谱图(CE: 35V)

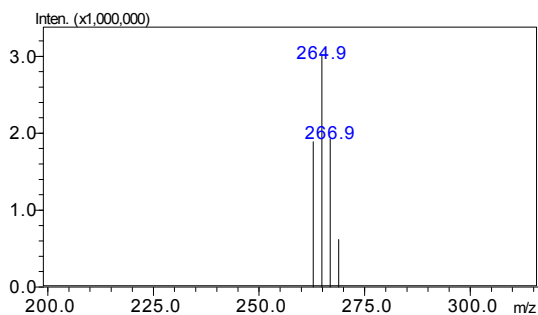


图 5. PCP 的一级质谱图

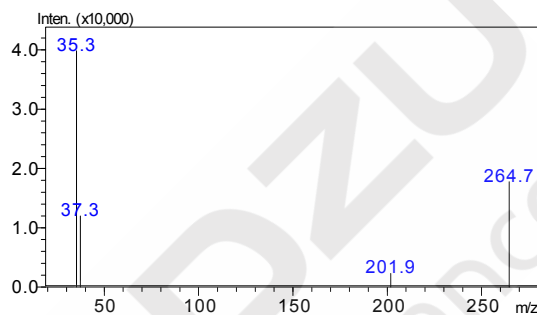


图 6. PCP 的产物离子扫描质谱图(CE:46V)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

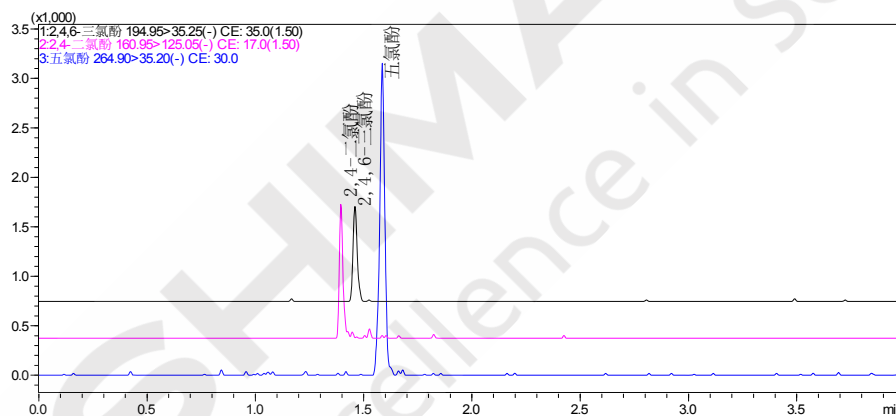


图 7.标准品 MRM 色谱图 (2 µg/L)

2.3 线性关系

用超纯水配制 9 个不同浓度的标准溶液，浓度分别为 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 和 500 µg/L，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制作外标标准曲线，见图 8~图 10。在检测浓度范围内线性关系良好。线性方程、相关系数及由软件计算得到的检出限和定量限见表 3。

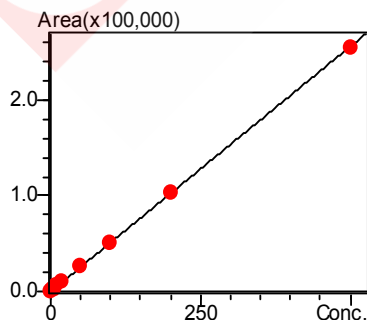


图 8.DCP 标准曲线

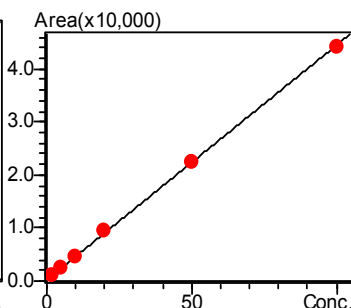


图 9. TCP 标准曲线

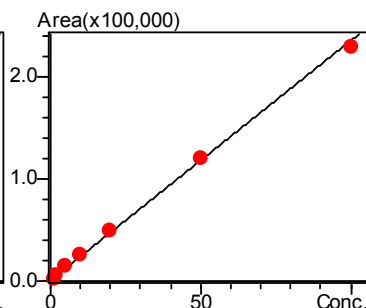


图 10. PCP 标准曲线

表3. 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)	准确度 (%)
1	DCP	$Y = (511.4)X + (119.9)$	1~500	0.9999	0.04	0.13	93.5~105
2	TCP	$Y = (442.2)X + (236.6)$	2~100	0.9997	0.10	0.30	90.8~107
3	PCP	$Y = (2355.6)X + (714.7)$	1~100	0.9991	0.04	0.13	84.1~115

2.4 精密度实验

配制如表 4 所示三个浓度的混合标准溶液，平行测试 6 次。3 种目标化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04 ~ 0.14% 和 0.67 ~ 3.39% 之间，仪器精密度良好。

表4. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	名称	RSD% (2 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (10 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	DCP	0.05	2.85	0.13	2.09	0.06	3.28
2	TCP	0.10	3.39	0.14	2.98	0.07	2.38
3	PCP	0.05	3.32	0.13	1.09	0.04	0.67

2.5 回收率实验

将所建立的分析方法用于实际样品分析，检测实验室自来水，未检测到 DCP、TCP 和 PCP。样品的 MRM 色谱图见图 11。在滤过后的实验室自来水中加标，加标浓度见表 5。加标样品 MRM 色谱图如图 12~图 14，加标回收率在 80.0%~110% 之间。

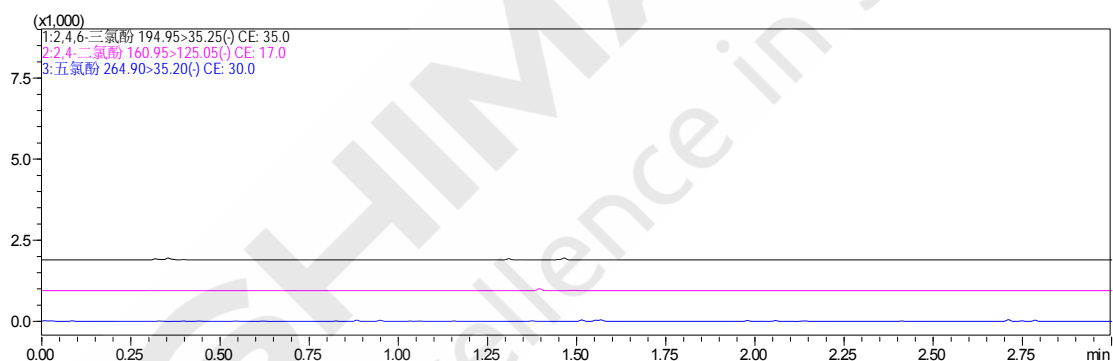
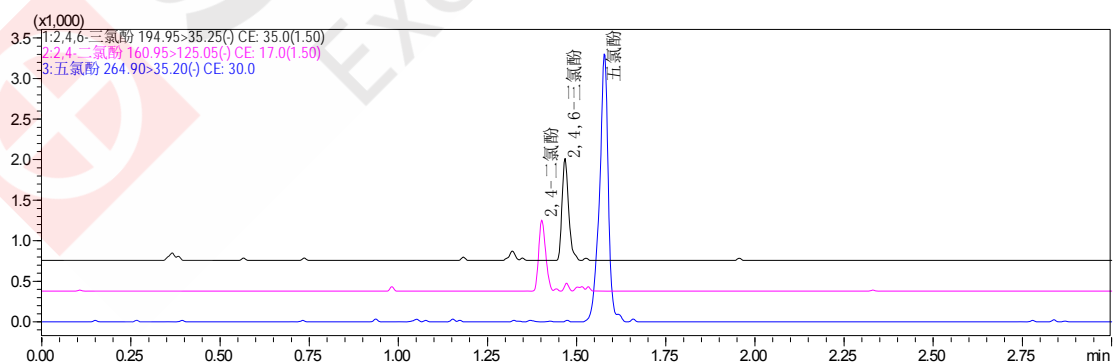


图 11. 实验室自来水样品的 MRM 色谱图

图 12. 实验室自来水加标样品 MRM 色谱图 (2 $\mu\text{g/L}$)

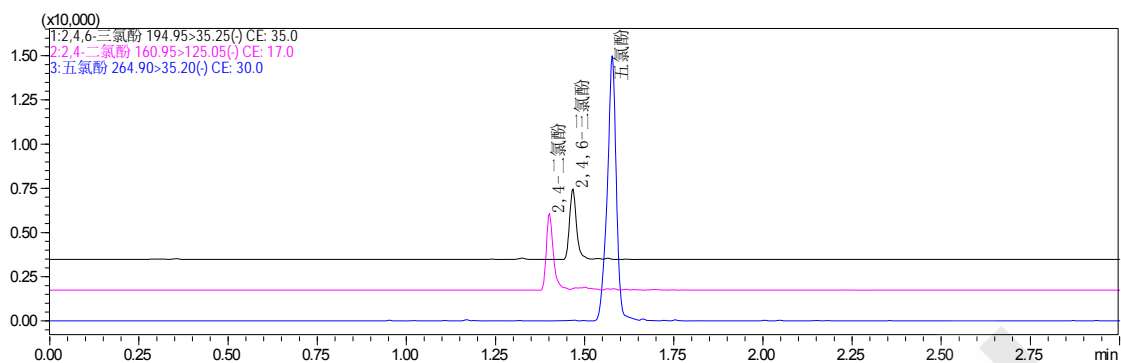


图 13.实验室自来水加标样品 MRM 色谱图 (10 µg/L)

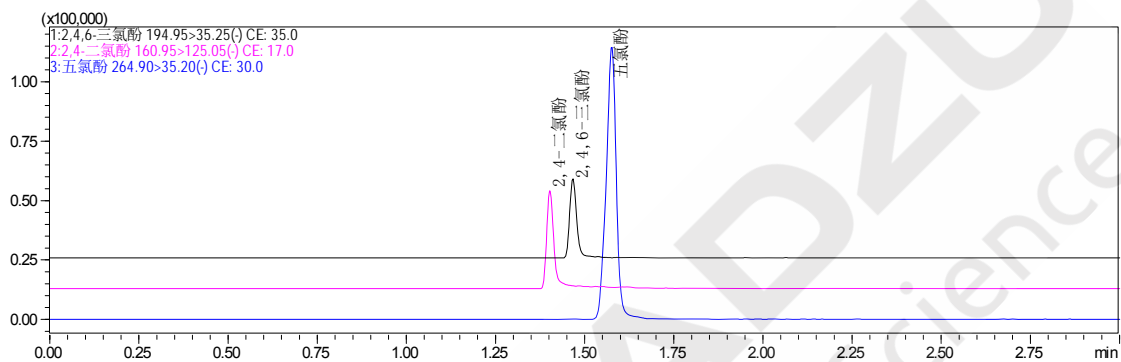


图 14.实验室自来水加标样品 MRM 色谱图 (100 µg/L)

表 5.实验室自来水样品分析和加标回收率结果

名称	样品浓度	加标浓度 (µg/L)	实测浓度 (µg/L)	回收率 (%)
DCP	未检出	2	1.60	80.0
		10	9.84	98.4
		100	110	110
TCP	未检出	2	1.88	94.0
		10	9.98	99.8
		100	104	104
PCP	未检出	2	1.91	95.5
		10	10.7	107
		100	94.4	94.4

3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中氯酚类物质的方法。3 种氯酚类物质线性关系良好，相关系数大于 0.999；仪器精密度良好，3 个不同浓度标准溶液重复进样 6 次，保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04~0.14%和 0.67~3.39%之间。对实验室自来水样品加标，三个浓度的加标回收率在 80.0%~110%之间。该方法无需衍生和复杂的前处理，操作简便，可满足生活饮用水中氯酚类物质的检测。

LC-MS/MS 直接进样分析自来水中阿莫西林

摘要: 本文建立了直接检测水中阿莫西林的 LC-MS/MS 方法。结果表明, 纯水配制的阿莫西林样品在 5 ng/L~200 ng/L 范围内线性关系良好 ($R=0.9995$), 方法检出限与定量限分别为 0.97 ng/L 和 3.88 ng/L。不同浓度的阿莫西林纯水样品 (5、15、40、160 ng/L) 其精密度与准确度分别介于 1.7~8.0%和 97.8~103.5%之间。不同浓度的自来水加标样品 (15、40、160 ng/L) 回收率介于 66.4~70.1%之间。

关键词: 阿莫西林 抗生素 直接进样分析

2014 年 10 月底到 11 月初, 有媒体报道在全国各地的水体中均不同程度的检出抗生素。央视亦报道在南京鼓楼区居民自来水中检出阿莫西林的为 8 ng/L。自来水中的抗生素常以痕量存在, 因此通常需要借助对代测水体样品富集浓缩的方法进行测定, 这样在样品的前处理上就会花费较多时间。

本文使用具有超高灵敏度的岛津 LCMS-8050 系统, 自来水样品只需进行简单的过滤处理, 即可直接进样分析其中的痕量阿莫西林。

1. 实验部分

1.1 仪器

液相系统: 岛津超高效液相色谱仪 LC-30A, 具体配置为: LC-30AD×2 输液泵, 180 μ L 混合器, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-20A 柱温箱, CBM-20A 系统控制器。

质谱: 三重四极杆质谱仪 LCMS-8050。

软件系统: LabSolutions Ver. 5.65 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-C8, 2.0 mm×75 mm, 2.2 μ m 粒径

流动相: A=0.1%甲酸水; B=乙腈

流速: 0.35 mL/min

进样体积: 40 μ L

柱温: 35 $^{\circ}$ C

自动进样器清洗液: R0=50%甲醇水

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 5%, 时间程序见表 1

分析仪器: LCMS-8050

表1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	5
1.30	Pumps	Pump B Conc.	5
2.00	Pumps	Pump B Conc.	70
2.50	Pumps	Pump B Conc.	70
3.00	Pumps	Pump B Conc.	5
4.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：ESI 正离子模式
雾化气流速：3.0 L/min
加热气流速：6.0 L/min
接口温度：400℃
DL 温度：150℃
加热模块温度：400℃
干燥气流速：8.0 L/min
扫描模式：多反应监测(MRM)
驻留时间：30 ms
MRM 参数：见表 2

表2. MRM参数

名称	英文名	CAS NO.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
阿莫西林	Amoxicillin	26787-78-0	+366.00	113.95*	-27	-22	-20
				349.15	-27	-10	-24

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准曲线样品：取适量阿莫西林，以 5%乙腈-95%水配制成 1.0 mg/mL 样品于 2-8℃ 保存备用；用超纯水配制标准曲线样品：5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L 和 200 ng/L。

精密度与准确度样品：用超纯水配制 5 ng/L、15 ng/L、40 ng/L、160 ng/L。

样品前处理：0.22 μm 滤膜过滤后进样。

2. 结果讨论

2.1 阿莫西林典型图谱

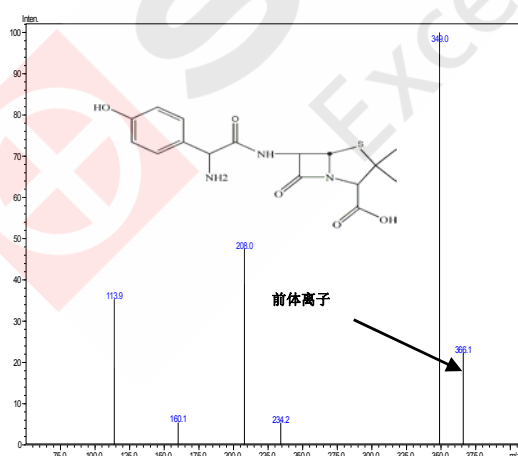


图 1. 阿莫西林产物离子扫描质谱图

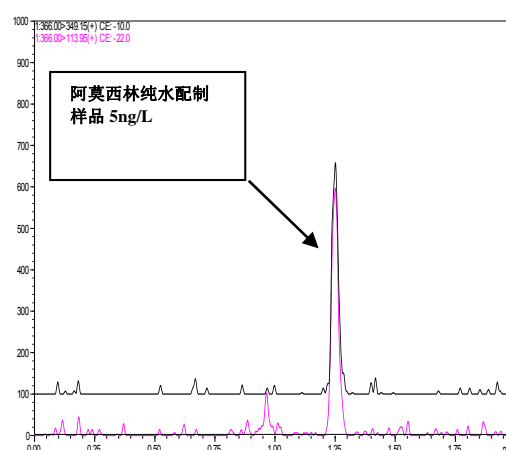
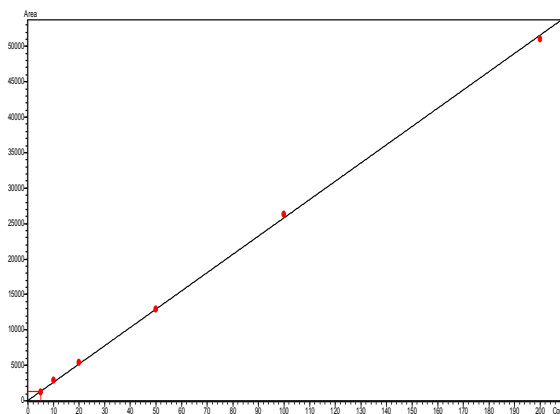


图 2. 标准样品 MRM 色谱图

2.2 标准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作的校准曲线线性良好，线性方程、相关系数、线性范围、准确度(如图 3、表 3 所示)。



名称	校准曲线	相关系数r	线性范围(ng/L)
阿莫西林	Y=257.604X+44.1011	0.9995	5-200 ng/L

图 3. 阿莫西林标准工作曲线

表3. 阿莫西林标准曲线信息

Sample ID	RT(min)	Area	Nominal Conc. (ng/L)	Calculated Conc. (ng/L)	Accuracy[%]
Blank.lcd	----	----	----	----	----
STD1.lcd	1.249	1,209	5	4.702	94.0
STD2.lcd	1.261	2,708	10	10.520	105.2
STD3.lcd	1.253	4,886	20	18.967	94.8
STD4.lcd	1.254	12,672	50	49.174	98.3
STD5.lcd	1.250	26,645	100	103.377	103.4
STD6.lcd	1.259	51,009	200	197.891	98.9
Carry.lcd	----	----	----	----	----

2.3 检出限与定量限

根据环境监测分析方法标准制修订技术导则（HJ 168-2010）要求，确定方法的检出限、定量限。

表 4. 检出限与定量限

阿莫西林	Conc.(ng/L)- (Batch01)	Conc.(ng/L)- (Batch02)
5 ng/L	5.050	5.002
	4.660	5.010
	4.618	4.519
	5.002	5.007
	5.385	5.595
	4.606	4.507
	5.018	4.735
平均值	4.977	4.911
标准偏差	0.353	0.375
相对标准偏差(%)	7.1	7.6
准确度(%)	99.5	98.2
检出限(ng/L)		0.97
定量限(ng/L)		3.88

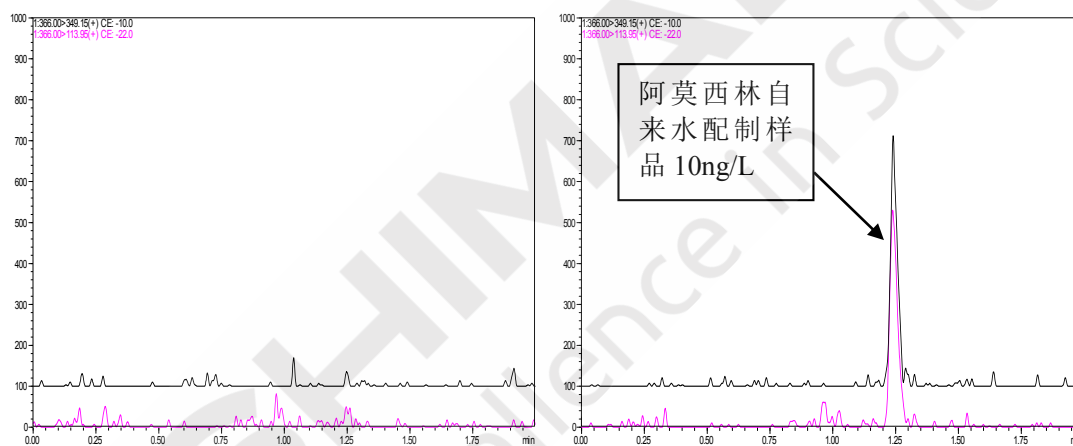
2.4 精密度与准确度实验

选取纯水配制的浓度为 15、40、160 ng/L 的阿莫西林样品($n \geq 6$), 考察精密度与准确度。结果表明精密度与准确度分别介于 1.7~8.0% 和 97.8~103.5% 之间(见表 5)。

表5. 精密度与准确度结果($n=6$)

阿莫西林	Conc. (ng/L)		
	15 ng/L	40 ng/L	160 ng/L
	15.392	42.758	156.003
	12.777	42.513	160.195
	15.478	42.397	160.355
	13.639	39.629	164.251
	15.268	40.749	160.817
	15.460	40.447	162.117
平均值	14.67	41.42	160.62
标准偏差	1.17	1.31	2.72
相对标准偏差(%)	8.0	3.2	1.7
准确度(%)	97.8	103.5	100.4

2.5 基质加标实验



不同浓度的自来水加标样品 (15、40、160 ng/L) 回收率介于 66.4~70.1% 之间(见表 6)。

表 6. 自来水加标回收率考察($n=3$)

阿莫西林	自来水加标回收率			
	空白	10 ng/L	40 ng/L	160 ng/L
平均值	-	6.64	28.04	106.4
回收率(%)	-	66.4	70.1	66.5

3. 结论

本文建立了直接检测水中阿莫西林的 LC/MS/MS 方法。结果表明阿莫西林样品在 5 ng/L~200 ng/L 范围内线性关系良好($R=0.9995$), 方法检出限与定量限分别为 0.97 ng/L、3.88 ng/L。精密度与准确度分别介于 1.7~8.0% 和 97.8~103.5% 之间。不同浓度的自来水加标样品 (15、40、160 ng/L) 回收率介于 66.4~70.1% 之间。本方法灵敏、可靠, 可直接对自来水中的阿莫西林进行检测, 检测限达 0.97 ng/L, 定量限达 3.88 ng/L。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定自来水中药物和个人护理用品物质 (PPCPs) 的残留

摘要: 本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8045 测定自来水中 21 种药物和个人护理用品物质(PPCPs)残留的方法。参考 EPA1694 号办法对样品进行前处理,其中 21 种 PPCPs 化合物在 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好,校准曲线的判定系数在 0.9954~0.9999 之间,检出限为 0.0025 $\mu\text{g/L}$ ~0.015 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.0075 $\mu\text{g/L}$ ~0.045 $\mu\text{g/L}$ 。对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 两不同浓度的标准工作液连续测定 6 次,保留时间相对标准偏差分别为 0.13~0.53%和 0.12~0.55%,峰面积的相对标准偏差分别为 1.91~8.64%和 0.83~4.31%之间,仪器精密性良好。21 种 PPCPs 化合物在空白水样中的加标回收率在 75.1%~99.7%之间。该方法以其分析速度快、重复性好、灵敏高的特点,可满足水中 PPCPs 的检测需要。

关键词: 自来水 PPCPs 三重四极杆质谱

随着医药及洗化行业的大规模发展,药品及个人护理用品(Pharmaceuticals and Personal Care Products,简称 PPCPs)的生产和使用量迅猛增长,并持续不断地输入环境,导致它们在水、土壤和大气环境中均有残留,且浓度不断呈上升趋势。20 世纪 90 年代以来,它们被看作为一类环境污染物而被广泛关注。

PPCPs 化合物种类繁多,化合物数目多达近千种,但通常较关注的为近百种。由于目前国内仍没有针对水中 PPCPs 污染物测试的相应法规和标准,通常主要参考美国国家环保局 EPA1694 号方法进行相关研究。该办法采用固相萃取富集洗脱方式,对样品进行浓缩上机测试,因此其前处理过程较为繁琐,效率也低。

本试验结合了采样地段水样的特征,利用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8045 高灵敏度的特点,参考 EPA1694 号办法,选择了其中 21 种 PPCPs 化合物进行相关分析研究。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.86 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 75 mm, 1.6 μm

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 10 μL

流动相 A: 0.1%甲酸水溶液

流动相 B: 甲醇

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 5%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	25
5.00	Pumps	Pump B Conc.	35
6.00	Pumps	Pump B Conc.	95
9.00	Pumps	Pump B Conc.	95
9.10	Pumps	Pump B Conc.	5
13.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式: ESI, 正负离子同时扫描

离子喷雾电压: +4.5 kV; -3.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

加热气: 空气 10.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

碰撞气: 氩气

接口温度: 300°C

DL 温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 3.0-6.0 msec

延迟时间: 2.0 ms

MRM 参数: 见表 2

表 2 21 种 PPCPs 化合物 MRM 参数

编号	物质名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	林可霉素	407.2	126.15*	-14	-27	-23
			359.1	-14	-12	-13
2	甲氧苄胺嘧啶	291.1	230.15*	-10	-22	-25
			123.15	-10	-24	-24
3	哌仑西平	352.15	113.10*	-12	-21	-21
			70.15	-12	-40	-29
4	氧氟沙星	362.1	318.20*	-24	-19	-22
			261.05	-24	-26	-29
5	环丙沙星	332.05	314.10*	-15	-20	-22
			231	-15	-38	-24
6	磺胺吡啶	250.05	156.05*	-11	-15	-29
			92.15	-11	-26	-17
7	卡巴克络	237.05	220.10*	-11	-7	-23
			194.05	-11	-16	-17
8	美托洛尔	268.1	74.15*	-12	-22	-28
			116.25	-12	-19	-23

编号	物质名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
9	达舒平	340.2	239.10*	-12	-18	-26
			195.05	-12	-30	-20
10	磺胺甲恶唑	254	156.05*	-17	-15	-16
			92.15	-17	-28	-16
11	安替比林	189.05	56.20*	-12	-31	-22
			77.15	-12	-40	-29
12	艾芬地尔	326.2	308.20*	-11	-19	-22
			176.1	-11	-22	-19
13	红霉素	734.5	576.30*	-26	-19	-28
			158.1	-26	-33	-29
14	阿齐霉素	749.55	116.10*	-26	-49	-22
			158.1	-26	-40	-17
15	克拉霉素	748.5	590.35*	-26	-20	-27
			158.1	-26	-31	-30
16	罗红霉素	837.4	679.35*	-28	-22	-34
			158.05	-28	-36	-16
17	卡马西平	237	194.05*	-15	-19	-20
			119	-15	-30	-25
18	避蚊胺	192.1	119.10*	-13	-17	-21
			91.15	-13	-30	-16
19	克罗米通	204.1	69.15*	-13	-22	-28
			136.15	-13	-15	-36
20	苯扎贝特	360.1	274.05*	16	17	27
			154	16	30	24
21	三氯卡班	314.9	162.05*	14	14	29
			126.05	14	15	26

注：*表示定量离子

1.3 样品制备

参照 EPA1694 关于城市用水的处理办法，对水样品分别进行物理过滤、SPE 柱富集与洗脱及氮吹定容处理，获取最终样品上机测试。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

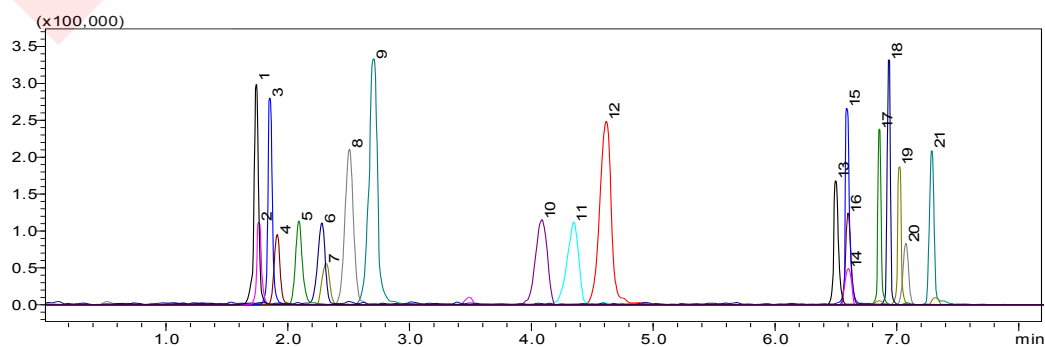
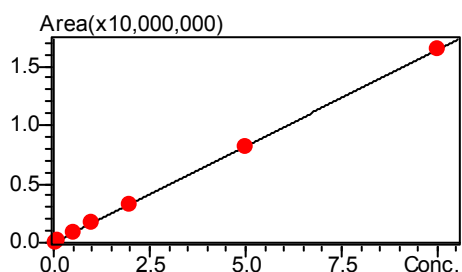


图1 21种 PPCPs 标准样品 MRM 色谱图 (1.0 µg/L)

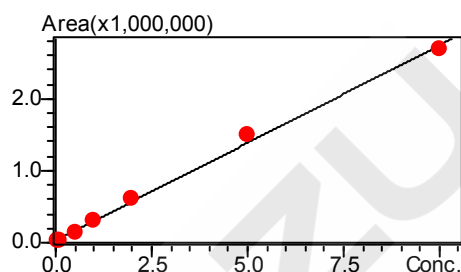
(注：峰序号与表 2 化合物名称相对应)

2.2 线性关系与检出限、定量限

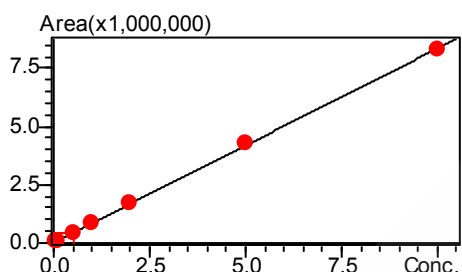
配制浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，在 0.05~10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好。同时，根据信噪比 ($S/N=3$, LOD 表示，最低定量限 ($S/N=10$, LOQ 表示) 计算各物质的检出限和定量限。具体线性方程见图 2，线性范围、判定系数及检出限和定量限见下表 3。



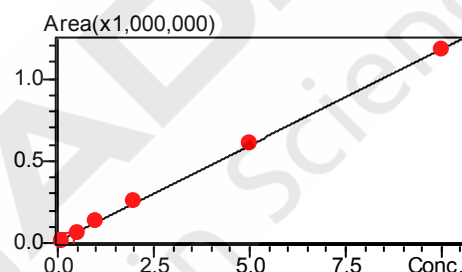
1 林可霉素



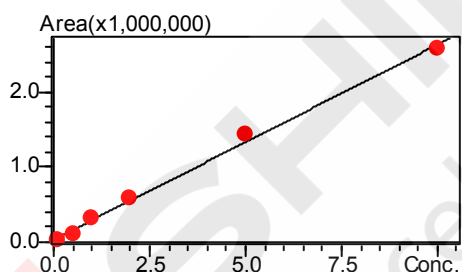
2 甲氧苄胺嘧啶



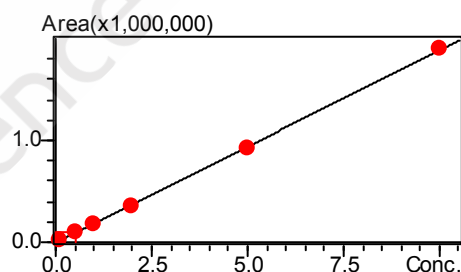
3 哌仑西平



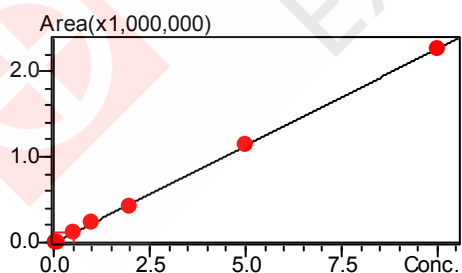
4 氧氟沙星



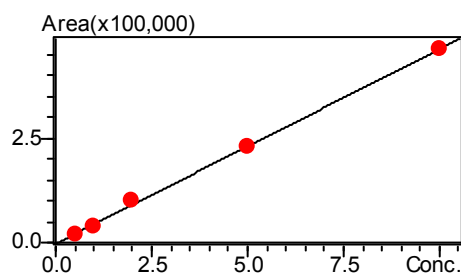
5 环丙沙星



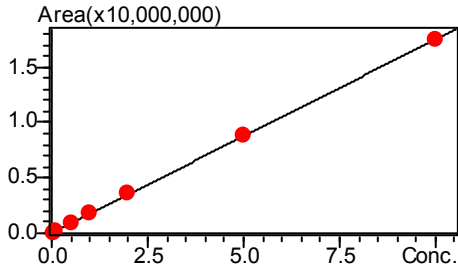
6 磺胺吡啶



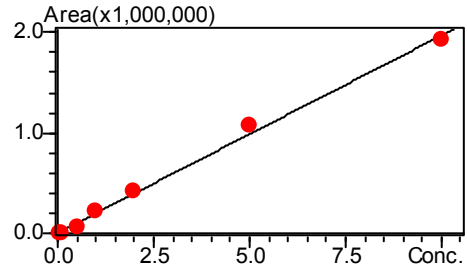
7 卡巴克络



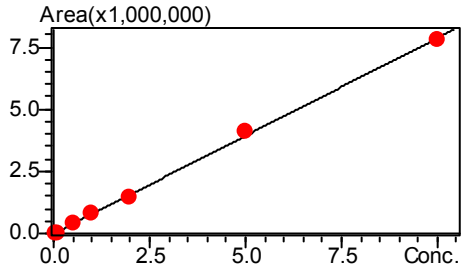
8 美托洛尔



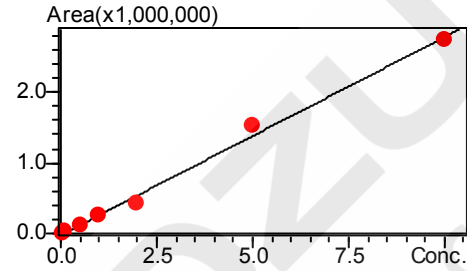
9 达舒平



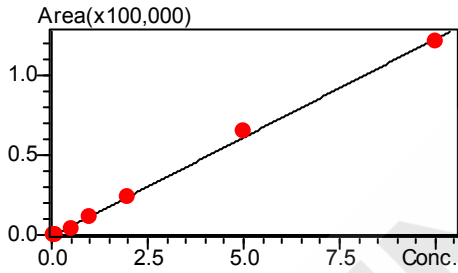
10 磺胺甲恶唑



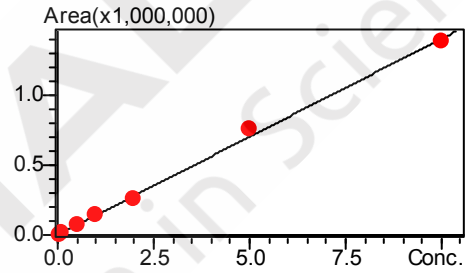
11 安替比林



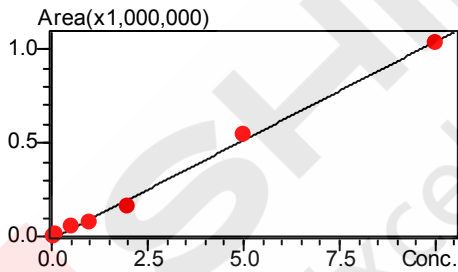
12 艾芬地尔



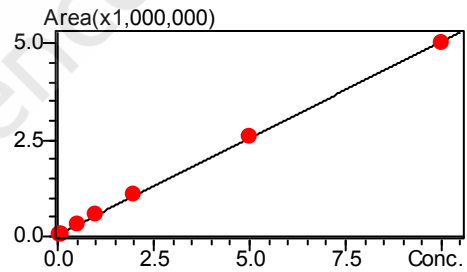
13 红霉素



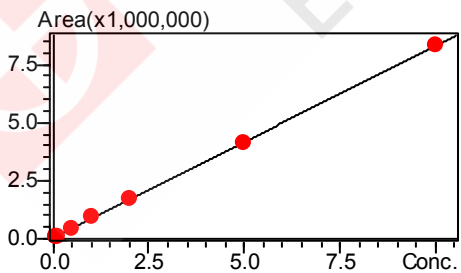
14 阿齐霉素



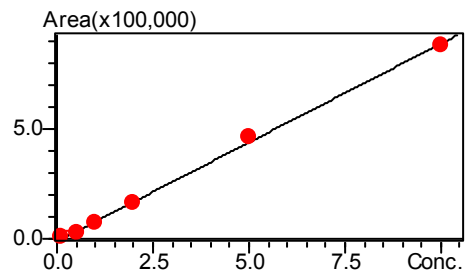
15 克拉霉素



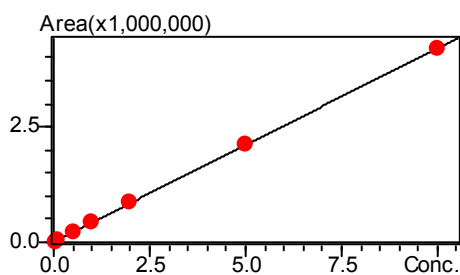
16 罗红霉素



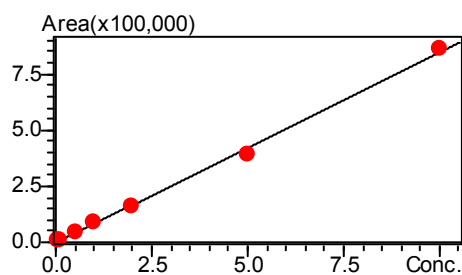
17 卡马西平



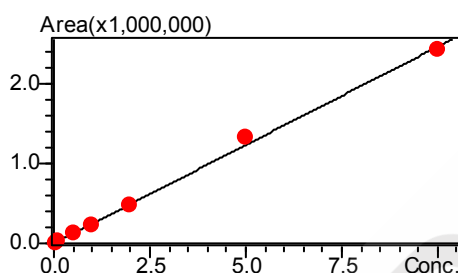
18 DEET



19 克罗米通



20 苯扎贝特



21 三氯卡班

图2 标准工作曲线

表3 线性关系

编号	名称	校准曲线	准确度 (%)	判定系数 r^2	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	林可霉素	$Y = (1.64138e+006)X + (-10050.9)$	83.8~101.5	0.9999	0.010	0.040
2	甲氧苄胺嘧啶	$Y = (213614)X + (23648.7)$	92.3~110.3	0.9991	0.010	0.040
3	哌仑西平	$Y = (833594)X + (19297.3)$	80.7~102.7	0.9998	0.010	0.030
4	氧氟沙星	$Y = (117101)X + (4863.62)$	90.3~105.2	0.9998	0.010	0.030
5	环丙沙星	$Y = (542632)X + (-1996.77)$	89.2~111.3	0.9994	0.002	0.006
6	磺胺吡啶	$Y = (273639)X + (2209.94)$	89.9~111.2	0.9993	0.002	0.006
7	卡巴克络	$Y = (53874.6)X + (-1841.75)$	90.2~112.4	0.9954	0.015	0.045
8	美托洛尔	$Y = (228179)X + (-4012.05)$	83.6~111.4	0.9996	0.013	0.040
9	达舒平	$Y = (1.75782e+006)X + (-7623.46)$	96.6~104.9	0.9999	0.005	0.015
10	磺胺甲恶唑	$Y = (205361)X + (1940.27)$	91.2~113.9	0.9997	0.003	0.010
11	安替比林	$Y = (161552)X + (-1798.87)$	90.3~107.9	0.9996	0.010	0.030
12	艾芬地尔	$Y = (789714)X + (-8527.81)$	94.5~105.6	0.9993	0.0075	0.022
13	红霉素	$Y = (123693)X + (-2316.57)$	92.8~110.3	0.9958	0.015	0.045
14	阿齐霉素	$Y = (12303.9)X + (-428.492)$	85.6~105.7	0.9990	0.010	0.030
15	克拉霉素	$Y = (437746)X + (-14408.8)$	96.4~109.8	0.9978	0.0034	0.010
16	罗红霉素	$Y = (252138)X + (-4464.83)$	77.9~102.3	0.9957	0.0071	0.022
17	卡马西平	$Y = (518201)X + (4883.88)$	87.6~105.9	0.9990	0.010	0.030
18	DEET	$Y = (833190)X + (22136.7)$	98.0~106.9	0.9995	0.0062	0.0183
19	克罗米通	$Y = (426081)X + (-472.990)$	92.8~108.6	0.9998	0.005	0.0015
20	苯扎贝特	$Y = (83466.0)X + (1201.69)$	94.7~107.0	0.9989	0.0025	0.0075
21	三氯卡班	$Y = (17631.2)X + (131.172)$	86.0~115.1	0.9984	0.010	0.030

2.3 精密度实验

取两个不同浓度的 PPCPs 混合标准溶液连续进样 6 次, 考察仪器精密度。保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。两个浓度标准品(分别为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 和 $10.0 \mu\text{g/L}$)的保留时间相对标准偏差分别为 $0.13\sim 0.53\%$ 和 $0.12\sim 0.55\%$, 峰面积的相对标准偏差分别为 $1.91\sim 8.64\%$

和 0.83~4.31%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	样品名称	RSD% (1.0 µg/L)		RSD% (10.0 µg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	林可霉素	0.26	2.79	0.32	1.35
2	甲氧苄胺嘧啶	0.26	3.13	0.33	2.39
3	哌仑西平	0.29	2.71	0.29	1.22
4	氧氟沙星	0.41	8.64	0.28	2.76
5	环丙沙星	0.52	8.44	0.28	2.30
6	磺胺吡啶	0.27	6.71	0.12	1.40
7	卡巴克络	0.26	7.52	0.29	2.16
8	美托洛尔	0.41	5.31	0.19	2.33
9	达舒平	0.53	3.21	0.21	0.83
10	磺胺甲恶唑	0.49	6.23	0.55	1.66
11	安替比林	0.51	3.62	0.54	3.01
12	艾芬地尔	0.39	3.62	0.72	1.48
13	红霉素	0.14	6.21	0.13	2.45
14	阿齐霉素	0.17	3.65	0.12	2.24
15	克拉霉素	0.18	3.43	0.12	2.30
16	罗红霉素	0.18	6.29	0.11	2.23
17	卡马西平	0.13	3.72	0.09	2.48
18	DEET	0.14	2.25	0.09	0.83
19	克罗米通	0.15	1.91	0.09	1.95
20	苯扎贝特	0.15	5.92	0.10	2.59
21	三氯卡班	0.18	5.45	0.16	4.31

2.4 加标回收实验

取三份空白水样，往其中两份空白水样中加入 PPCPs 混合标准溶液（加标浓缩后溶液的理论浓度为 1.0 µg/L），剩下的一份水样作为空白基质样品，并按照 1.3 中样品制备方法进行前处理操作，以考察样品加标回收率。空白基质色谱图如图 3 所示，基质加标样品色谱图如图 4 所示。图表 5 为其加标回收率数据，从数据上看，该 21 种 PPCPs 化合物在空白水样中具有较高的回收率。

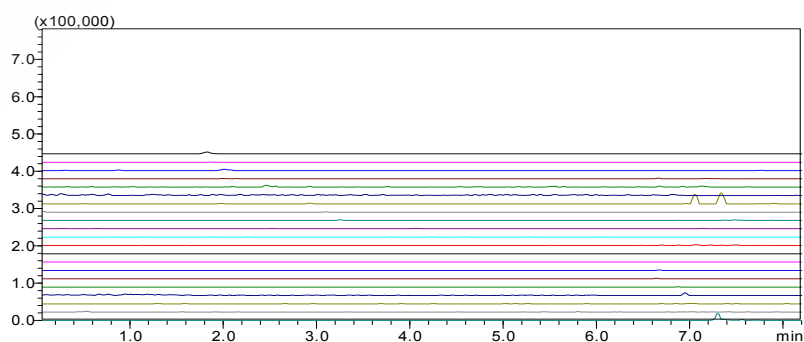


图 3 空白基质色谱图

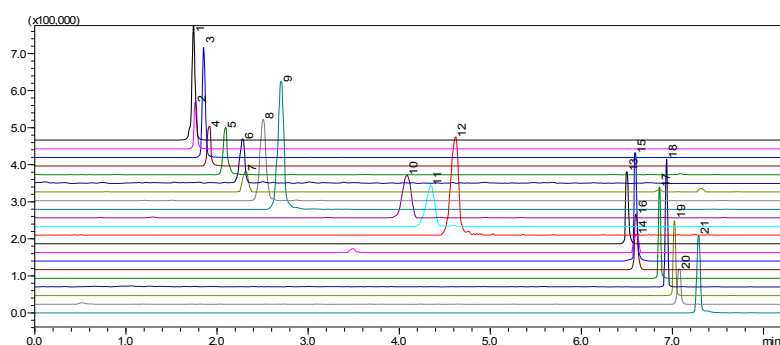


图 4 加标回收色谱图 (1.00 ng/mL)

表 5 空白水样加标回收率结果 (1.0 $\mu\text{g/L}$)

NO.	物质名称	空白基质浓度($\mu\text{g/L}$)	样品 1 实测浓度($\mu\text{g/L}$)	样品 2 实测浓度($\mu\text{g/L}$)	平均回收率(%)
1	林可霉素	ND	0.968	0.918	94.3
2	甲氧苄胺嘧啶	ND	0.920	0.914	91.7
3	哌仑西平	ND	0.951	0.987	96.9
4	氧氟沙星	ND	0.903	0.843	87.3
5	环丙沙星	ND	0.990	1.005	99.7
6	磺胺吡啶	ND	0.922	0.946	93.4
7	卡巴克络	ND	0.932	1.003	96.8
8	美托洛尔	ND	0.945	0.890	91.8
9	达舒平	ND	1.002	0.960	98.1
10	磺胺甲恶唑	ND	1.002	0.958	98.0
11	安替比林	ND	0.920	0.972	94.6
12	艾芬地尔	ND	0.774	0.728	75.1
13	红霉素	ND	0.841	0.805	82.3
14	阿齐霉素	ND	0.822	0.752	78.7
15	克拉霉素	ND	0.894	0.823	85.9
16	罗红霉素	ND	0.937	0.862	90.0
17	卡马西平	ND	0.762	0.813	78.8
18	DEET	ND	0.980	0.921	95.0
19	克罗米通	ND	0.847	0.810	82.9
20	苯扎贝特	ND	0.826	0.742	80.7
21	三氯卡班	ND	0.854	0.890	87.2

注: ND = 未检出

3 结论

本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8045 测定自来水中 21 种药物和个人护理用品物质(PPCPs)残留的方法。参考 EPA1694 号办法对样品进行前处理, 其中 21 种 PPCPs 化合物在 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 校准曲线的判定系数在 0.9954~0.9999 之间, 检出限为 0.0025 $\mu\text{g/L}$ ~0.015 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.0075 $\mu\text{g/L}$ ~0.045 $\mu\text{g/L}$ 。对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 两不同浓度的标准工作液连续测定 6 次, 保留时间相对标准偏差分别为 0.13~0.53%和 0.12~0.55%, 峰面积的相对标准偏差分别为 1.91~8.64%和 0.83~4.31%之间。21 种 PPCPs 化合物在空白水样中的加标回收率在 75.1%~99.7%之间。该方法以其分析速度快、重复性好、灵敏高的特点, 可满足水中 PPCPS 的检测需要。

三重四极杆质谱测定水中的 10 种微囊藻毒素

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定水中 10 种微囊藻毒素的方法。样品过滤后, 用超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 外标法进行定量分析。DE-RR 和 RR 在 0.02 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, NOD、LR、LY、LA 和 LW 在 0.1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, YR、WR 和 CF 在 0.5 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样, 2 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.843 ~ 9.672% 和 0.077 ~ 0.369% 之间, 仪器精密度高; 同时考察了水空白基质加标结果, 结果显示 10 种微囊藻毒素在定量限上均有很好的响应, 方法定量限满足《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》要求。

关键词: 微囊藻毒素 水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

微囊藻毒素(Microcystins, MCS)是水体中有害蓝藻释放出来的一类次生代谢产物, 属于细胞内毒素, 细胞死亡后或细胞膜通透性增强时释放入水, 具有强致癌作用, 迄今已发现 60 多种亚型。微囊藻毒素有很高的耐热性, 加热煮沸都不能将毒素破坏也不能将其去除, 其严重危害了居民用水安全。

鉴于 MCS 的毒性及危害, 我国 2006 年新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 已将 MCS 列入其中, 控制限值为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。目前生活饮用水中的微囊藻毒素的国标检测方法是高效液相色谱法。该法由于前处理繁琐, 回收率低, 未能满足应对蓝藻水华爆发期快速检测的要求。液相色谱/质谱联用技术是近年发展起来的新技术, 其优越性能为建立快速检测的方法提供了可能性。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定水中微囊藻毒素的方法, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III

2.0 mm I.D. \times 50 m mL., 1.6 μm

流动相: A—0.1%甲酸水溶液;

B—0.1%甲酸乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 20 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1。

表1梯度洗脱时间程序

Time(min)	B.Con.
1.50	80
4.00	80
4.10	30
5.50	Stop

质谱条件

分析仪器: LCMS-8040

离子源: ESI, 正离子扫描

离子源接口电压: 4.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氦气

脱溶剂管温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

Dwell Time: 50 ms (分段采集)

延迟时间: 3 ms

MRM 参数: 见表 2

表2 MRM参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	DE-RR	512.8	135.20*	-26.0	-34.0	-24.0
			103.05	-26.0	-55.0	-18.0
2	RR	519.8	135.20*	-26.0	-36.0	-23.0
			105.00	-26.0	-49.0	-19.0
3	NOD	825.35	135.20*	-32.0	-60.0	-25.0
			227.25	-32.0	-55.0	-24.0
4	YR	1045.45	135.20*	-32.0	-60.0	-25.0
			227.25	-32.0	-55.0	-24.0
5	LR	995.40	135.20*	-38.0	-65.0	-25.0
			213.10	-38.0	-64.0	-21.0
6	WR	1068.45	135.20*	-42.0	-65.0	-24.0
			213.10	-42.0	-64.0	-21.0
7	LA	910.35	135.20*	-34.0	-60.0	-24.0
			213.10	-34.0	-52.0	-22.0
8	LY	1002.40	135.20*	-38.0	-59.0	-24.0
			446.15	-38.0	-39.0	-30.0
9	LW	1025.40	135.20*	-40.0	-62.0	-25.0
			213.10	-40.0	-59.0	-22.0
10	LF	986.40	135.20*	-38.0	-60.0	-24.0
			375.20	-38.0	-40.0	-26.0

*表示定量离子

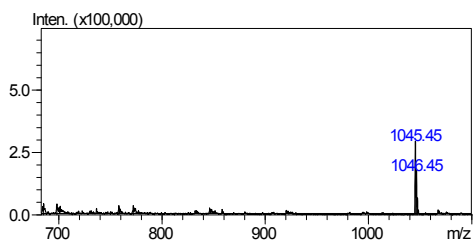


图6 YR的扫描色谱图

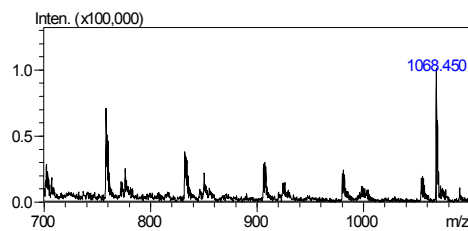


图7 WR的扫描色谱图

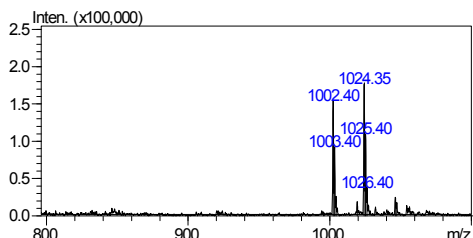


图8 LY的扫描色谱图

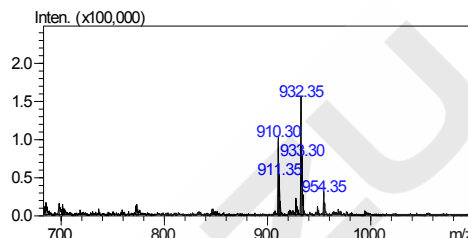


图9 LA的扫描色谱图

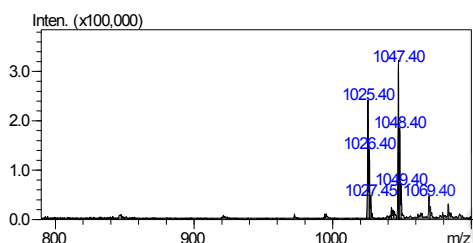


图10 LW的扫描色谱图

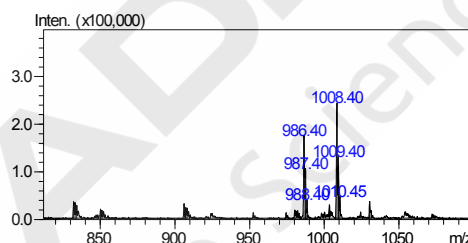


图11 LF的扫描色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 和 0.02 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 12~21 所示。10 种微囊藻毒素在一定浓度范围内线性良好。线性方程、线性范围、相关系数及由软件计算得出限和定量限见表 3。

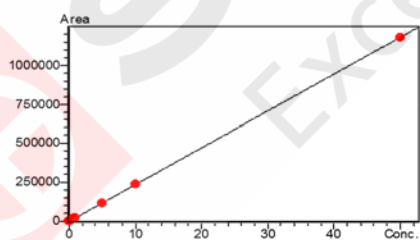


图12 DE-RR的标准工作曲线

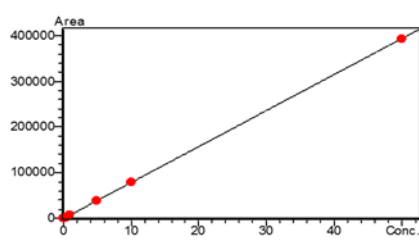


图13 RR的标准工作曲线

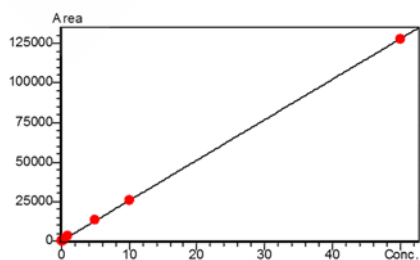


图14 NOD的标准工作曲线

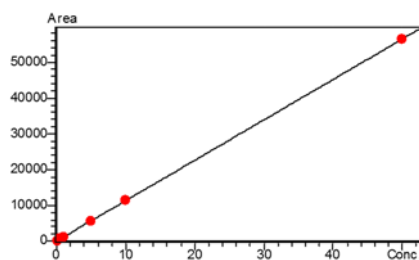


图15 LR的标准工作曲线

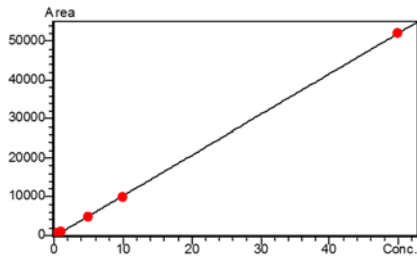


图16 YR的标准工作曲线

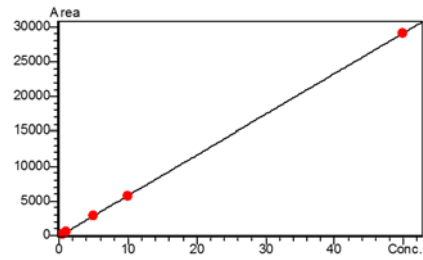


图17 WR的标准工作曲线

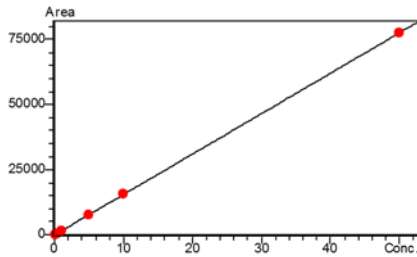


图18 LY的标准工作曲线

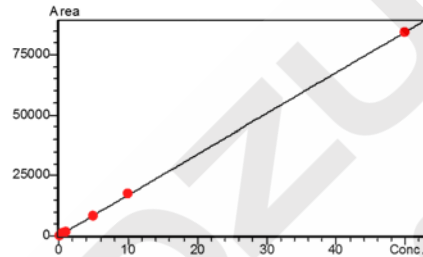


图19 LA的标准工作曲线

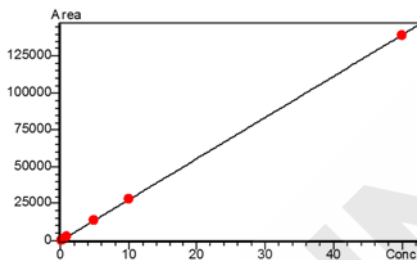


图20 LW的标准工作曲线

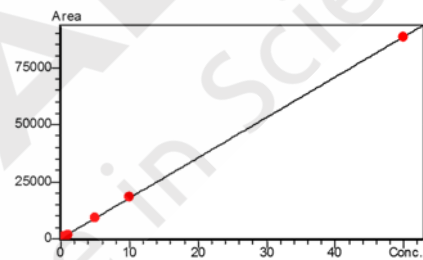


图21 LF的标准工作曲线

表3 10种微囊藻毒素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数r	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	DE-RR	$Y = (23620.7)X + (-713.367)$	0.9999	0.02-50	0.0066	0.0200
2	RR	$Y = (7876.04)X + (-306.677)$	0.9999	0.02-50	0.0018	0.0055
3	NOD	$Y = (2554.31)X + (139.085)$	0.9999	0.1-50	0.0006	0.0017
4	LR	$Y = (1130.75)X + (0.304781)$	0.9999	0.1-50	0.0325	0.0984
5	YR	$Y = (1045.52)X + (-179.194)$	0.9999	0.5-50	0.0362	0.1098
6	WR	$Y = (583.910)X + (-77.2702)$	0.9999	0.5-50	0.0215	0.0653
7	LY	$Y = (1555.45)X + (-106.796)$	0.9999	0.1-50	0.0084	0.0256
8	LA	$Y = (1688.33)X + (70.7246)$	0.9999	0.1-50	0.0262	0.0795
9	LW	$Y = (2787.07)X + (-231.222)$	0.9999	0.1-50	0.0146	0.0443
10	LF	$Y = (1767.59)X + (165.616)$	0.9999	0.5-50	0.0252	0.0763

2.4 精密度实验

对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样，2 个浓度标准品的峰面积和保留时

间的相对标准偏差分别在 0.843 ~ 9.672%和 0.077 ~ 0.369%之间，仪器精密度良好。

表4保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (1.0 µg/L)		RSD% (10 µg/L)	
	Area	R.T	Area	R.T
DE-RR	1.599	0.369	0.843	0.183
RR	3.965	0.307	1.627	0.215
NOD	4.735	0.134	1.387	0.120
YR	4.882	0.262	4.548	0.147
LR	4.811	0.132	4.315	0.162
WR	9.672	0.196	4.947	0.156
LA	4.310	0.098	2.911	0.091
LY	2.810	0.145	1.055	0.125
LW	4.586	0.077	2.764	0.091
LF	4.417	0.245	4.987	0.079

2.5 仪器灵敏度考察

为了考察方法的灵敏度，以空白水样配制加标溶液，其中 DE-RR 和 RR 加标浓度为 0.02 µg/L；其他样品加标浓度为 0.1 µg/L，得到色谱图如图 22-31 所示。从图中可以看到，基质加标样品在定量限上均有很好的响应，满足《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》中的要求。

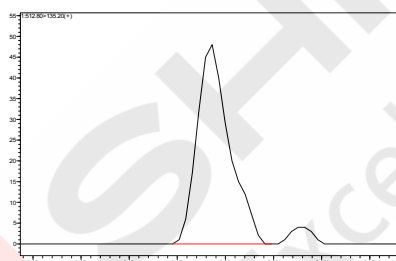


图22 0.02 µg/L DE-RR的色谱图

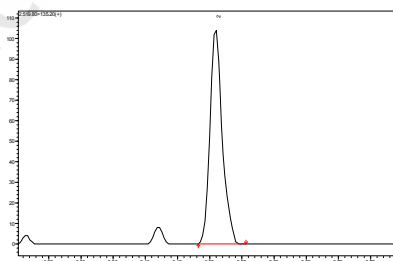


图23 0.02 µg/L RR的色谱图

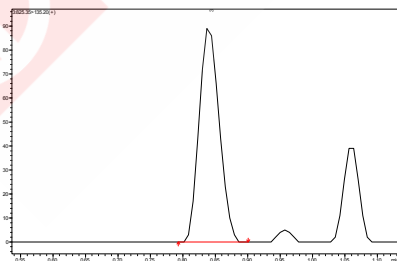


图24 0.1 µg/L NOD的色谱图

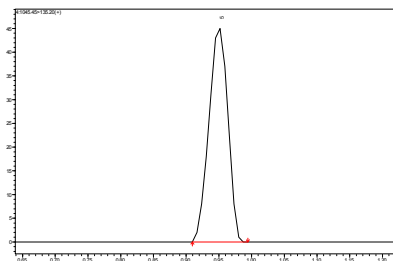


图25 0.1 µg/L 25 YR的色谱图

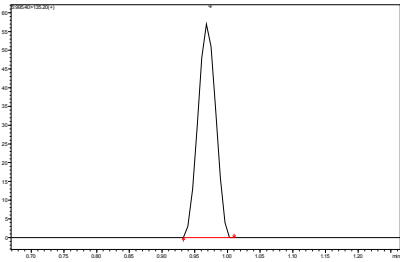


图26 0.1 µg/L LR的色谱图

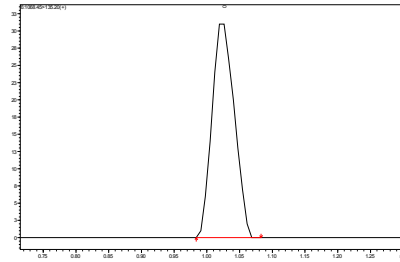


图27 0.1 µg/L WR的色谱图

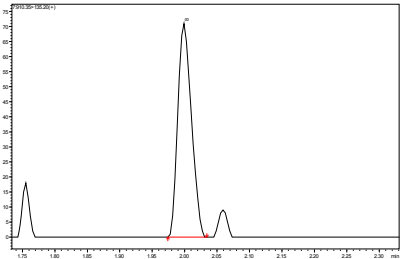


图28 0.1 µg/L LA的色谱图

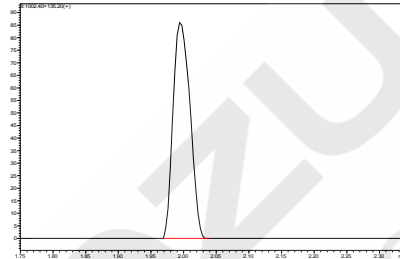


图29 0.1 µg/L LY的色谱图

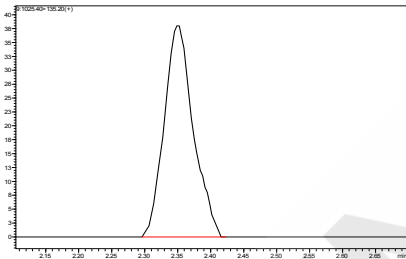


图30 0.1 µg/L LW的色谱图

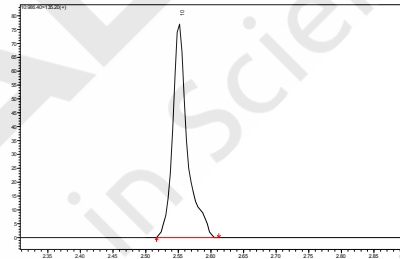


图31 0.1 µg/L LF的色谱图

2.6 水样分析

水样取自家用自来水，样品经滤膜过滤后直接进样测试。测试结果显示未检出 10 种微囊藻毒素。

3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定水中 10 种微囊藻毒素的方法。该方法分析速度快，重复性和精密度良好；DE-RR 和 RR 在 0.02 ~ 50 µg/L 浓度范围内线性良好，NOD、LR、LY、LA 和 LW 在 0.1 ~ 50 µg/L 浓度范围内线性良好，YR、WR 和 CF 在 0.5 ~ 50 µg/L 浓度范围内线性良好，所有样品的标准曲线的相关系数均在 0.999 以上；方法定量限满足《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》中的要求。

第二章 农残分析篇

GC-SPD 法测定地表水中有机磷农药残留

摘要：本文采用二氯甲烷萃取水中微量有机磷农药，使用 RTX-1701 毛细管色谱柱，SPD 检测器进行测定。6 种有机磷农药的平均加标回收率在 80%~105%，平行 6 次测定相对标准偏差小于 4%，方法最低检出限在 0.0014~0.0024 mg/L，可用于地表水中有机磷农药的测定。

关键词：气相色谱 有机磷农药 地表水

有机磷类农药在防治病虫害方面具有不可替代的作用，因此广泛用于农业生产。但过分滥用农药以及交通运输事故、工厂违规排放等因素导致水体污染进而危及饮水安全。在我国水处理技术未趋完善，各地水平不一的情况下，更要加强监测。GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中使用填充柱但分离效果不尽理想，且采用单一色谱条件可测量的有机磷农药数量不多等缺点，本文使用二氯甲烷萃取水中有机磷农药，并用 DB-1701 石英毛细管柱，程序升温气相色谱法同时对 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》中 6 种有机磷农药进行定量测定，结果良好，可应用于环境监测行业地表水中有机磷类农药的检测。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2010 Plus 带 SPD 检测器

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-1701，30m×0.25mm×0.25μm

进样口温度：280℃

柱温程序：60℃（1min）-(20℃/min)-150℃-(10℃/min)-260℃(5 min)

恒线速度方式：40 cm/sec

进样方式：不分流进样，1min

检测器温度：280℃

氢气流量：62.5 mL/min

空气流量：90.0 mL/min

1.3 样品制备

标准溶液配制：

6 种有机磷标样购自美国 Restek 公司，浓度为 100 ppm。用色谱纯的二氯甲烷稀释混合标样，配置成浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μg/mL 的标准工作溶液。

水样品前处理方法，如图 1.所示

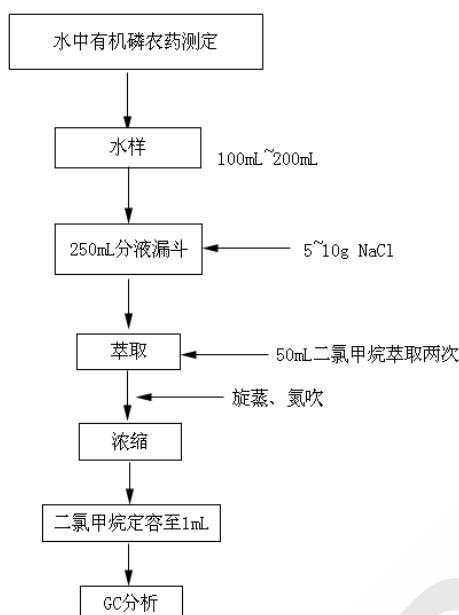


图1. 水样品前处理流程图

2. 分析结果

2.1 标准样品的色谱图

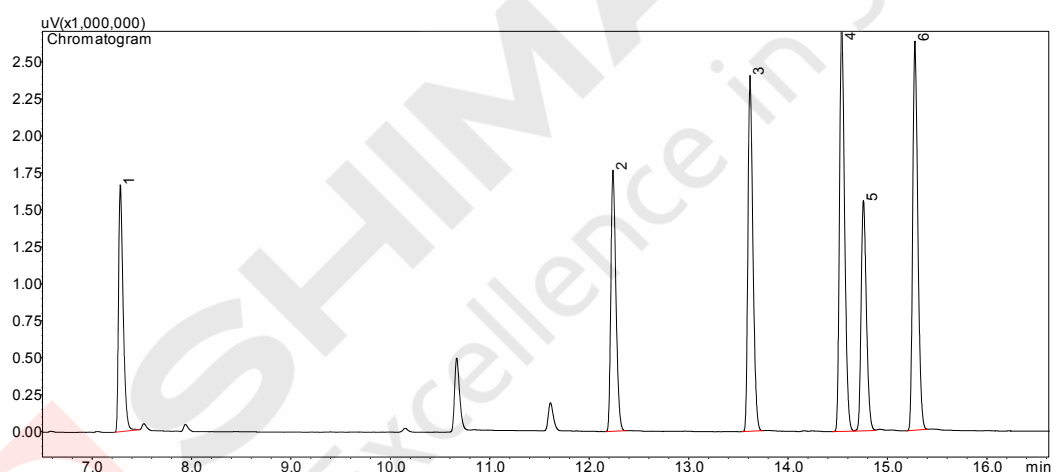


图2. 混合标样色谱图 (0.5 µg/mL)

(1、敌敌畏, 2、内吸磷, 3、乐果, 4、甲基对硫磷, 5、马拉硫磷, 6、对硫磷)

2.2 标准曲线

将浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 µg/mL 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以峰面积为横坐标, 浓度为纵坐标, 绘制校准曲线如图 3 所示。6 种有机磷农药在 0.05~2.0 µg/mL 浓度范围内所得校准曲线线性关系良好, 相关系数及检出限如下表 1 所示。

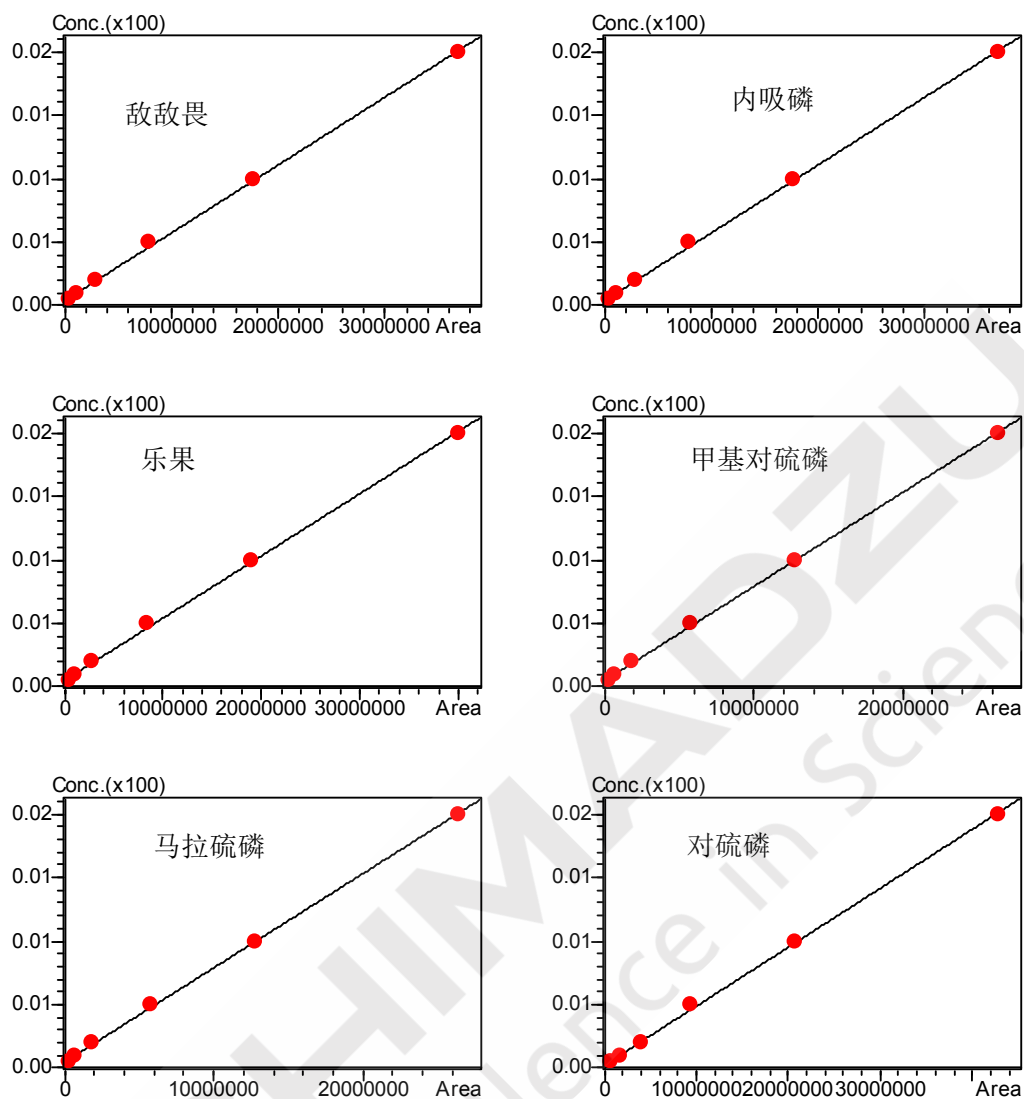


图3. 6种有机磷农药的标准工作曲线

表1. 6种有机磷农药校准曲线相关系数及检出限

No.	名称	相关系数r	检出限(mg/L)
1	敌敌畏	0.9986	0.0024
2	内吸磷	0.9995	0.0022
3	乐果	0.9996	0.0016
4	甲基对硫磷	0.9997	0.0014
5	马拉硫磷	0.9998	0,0023
6	对硫磷	0.9997	0.0014

2.3 回收率测试

将混合标准溶液添加到水中,按照样品前处理方法制备,加标量分别为0.05 μg 和 0.5 μg 。各浓度加标样品平行制样 6 次。回收率及平行样相对标准偏差结果见表 2。

表2 有机磷农药加标回收率

序号	名称	加标1平均回收率%	RSD%	加标2平均回收率%	RSD%
		0.05 μg	(n=6)	0.5 μg	(n=6)
1	敌敌畏	86.7	2.68	93.3	1.56
2	内吸磷	83.4	3.15	90.6	2.35
3	乐果	92.6	2.39	104.3	2.25
4	甲基对硫磷	87.1	1.24	95.3	1.37
5	马拉硫磷	85.3	2.83	101.2	2.47
6	对硫磷	93.8	1.25	98.5	1.48

3. 结论

采用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪 FPD 检测器对地表水中有机磷农药残留进行测试,前处理方法操作简单,检测灵敏度高,重现性好。本方法可用于地表水中有机磷农药残留的检测。



SHIMADZU
Excellence in Science

GC-MS/MS 法测定地表水中农药残留含量

摘要: 本文利用二氯甲烷萃取地表水中农药, 结合岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪, 建立了 GC-MS/MS 测定地表水中 17 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.998; 连续 6 针进样峰面积 RSD 均小于 6.0%。在 0.01 $\mu\text{g/L}$ 添加浓度下, 农药的加标回收率为 70~100%之间。该方法可用于地表水中有机磷和有机氯农药的快速测定。

关键词: GC-MS/MS 地表水 有机磷农药 有机氯农药

有机氯、有机磷农药化合物品种多, 防治对象和应用范围广, 是我国目前使用量最大的农药, 广泛用于农业生产。但随着农药的大量使用, 农药最终进入土壤和水体当中, 从而造成严重的环境污染, 因此检测地表水中农药残留具有重要意义。

我国高度重视地表水的安全标准。现行国标是 2002 年 6 月 1 日起实施的 GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》, 该国标按照地表水环境功能分类和保护目标, 规定了水环境质量应控制的项目及限值, 其中包括有机氯和有机磷农药。

本文采用二氯甲烷萃取地表水中有机磷和有机氯农药。由于使用了多反应监测模式 (MRM), 有效降低了背景干扰, 提高了分析灵敏度, 且该方法重现性良好, 各组分加标回收率在 70~100%之间。实验结果表明, 该方法能满足地表水中农药残留含量的痕量监测工作。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数:

色谱柱: Rxi-5Sil MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样 载气控制方式: 恒线速度

色谱柱流量: 1.69 mL/min 柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 125 $^{\circ}\text{C}$
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (4 min) 接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$ 检测器电压: 调谐电压+0.3kv

溶剂切除时间: 4min

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见图 1 所示。

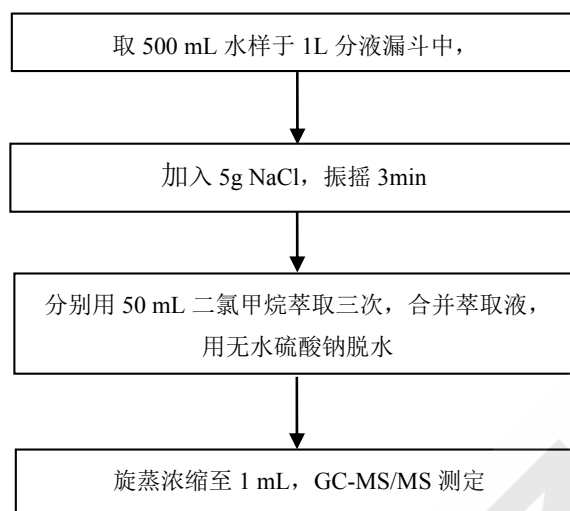


图1 样品前处理流程图

表1 农药组分保留时间及MRM参数

编号	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.837	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	9.631	内吸磷 (Demeton)	171>115 (12)	171>97 (30)
3	10.725	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	284>249 (24)	284>214 (28)
4	10.861	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)
5	11.111	莠去津 (Atrazine)	215>58 (14)	215>200 (6)
6	11.314	γ-六六六(gamma-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
7	11.637	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
8	12.583	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	263>109 (14)	263>136 (8)
9	13.254	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
10	13.543	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
11	14.242	环氧七氯 (Heptachlor epoxide)	353>282 (12)	353>263 (14)
12	14.737	o,p'-DDE	246>176 (30)	246>211 (22)
13	15.354	p,p'-DDE	246>176 (28)	246>211 (22)
14	16.142	p,p'-DDD	235>165 (24)	235>199 (14)
15	16.197	o,p'-DDT	235>165 (24)	235>199 (16)
16	16.852	p,p'-DDT	235>165 (22)	235>199 (14)
17	21.797	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	253>93 (18)	253>172 (4)
18	22.003	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	253>93 (20)	253>172 (8)

2. 结果讨论

2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

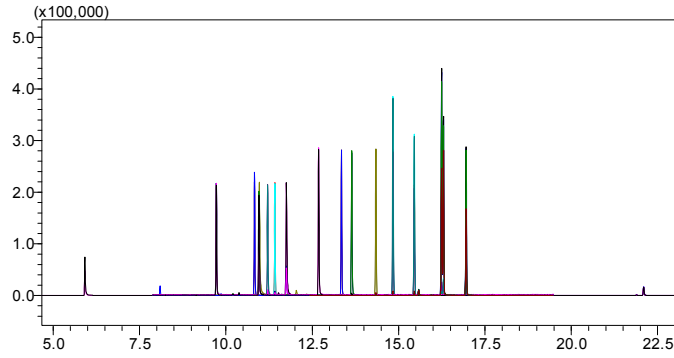
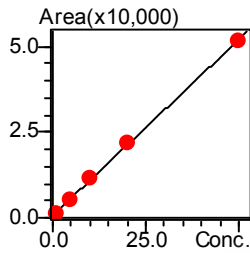


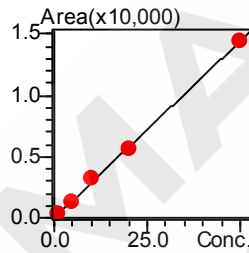
图2.标准样品的MRM图 (50 µg/L)

2.2 标准曲线及重现性

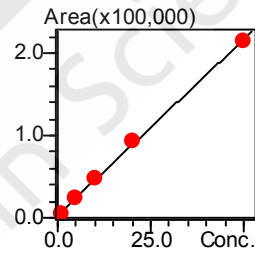
使用二氯甲烷配制农药混合标准系列，浓度分别为 1、5、10、20、50 µg/L。各组分标准曲线如下所示。峰面积的重现性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。以 1 µg/L 标样为基础，以 3 倍信噪比计算各农药组分最低检出限，结果见表 2。



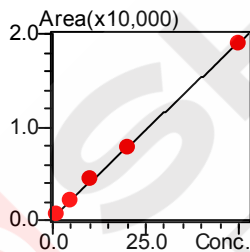
敌敌畏



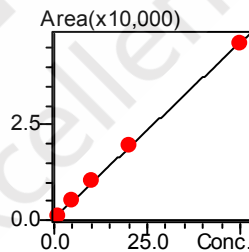
内吸磷



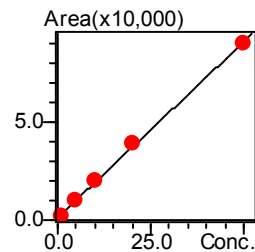
六氯苯



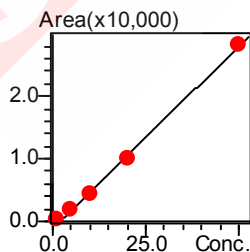
乐果



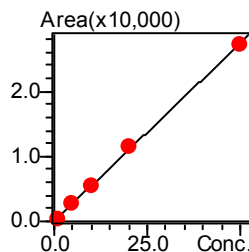
莠去津



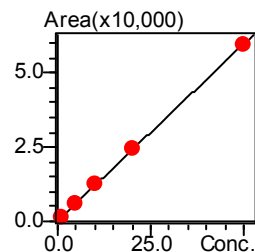
γ-六六六



百菌清



甲基对硫磷



马拉硫磷

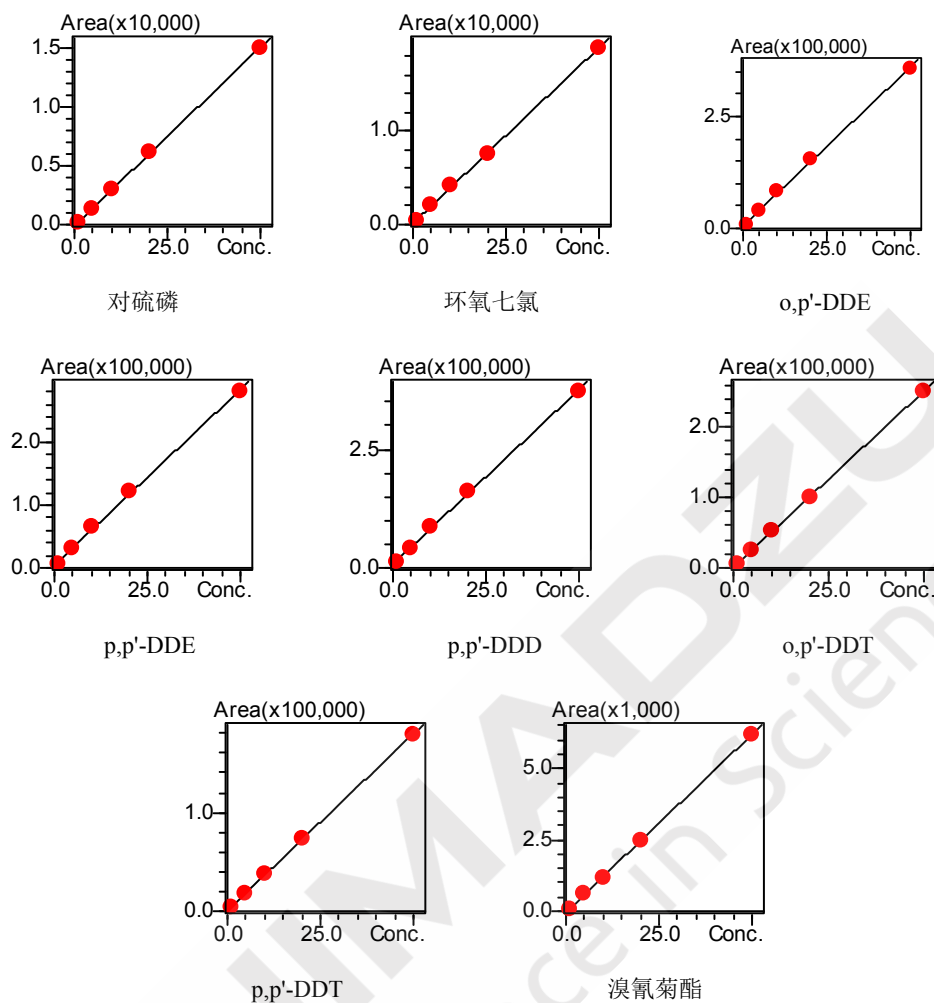


图3. 标准样品的标准曲线

表2. 各物质标准曲线相关系数、峰面积RSD% (n=6) 及最低检出限

编号	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 (μg/L)
1	敌敌畏	0.9995	1.54	0.02
2	内吸磷	0.9996	4.35	0.15
3	六氯苯	0.9994	1.65	0.01
4	乐果	0.9997	4.32	0.22
5	莠去津	0.9997	2.73	0.04
6	γ-六六六	0.9995	2.03	0.02
7	百菌清	0.9988	5.83	0.1
8	甲基对硫磷	0.9996	5.54	0.08
9	马拉硫磷	0.9998	3.91	0.03
10	对硫磷	0.9998	4.06	0.14
11	环氧七氯	0.9997	2.18	0.08
12	对硫磷	0.9995	0.92	0.01
13	o,p'-DDE	0.9994	2.67	0.01
14	p,p'-DDE	0.9995	3.21	0.01
15	p,p'-DDD	0.9998	1.55	0.01

编号	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
16	o,p'-DDT	0.9999	1.84	0.02
17	溴氰菊酯	0.9999	3.2	0.39

2.3 回收率测试

取 500 mL 空白水样，添加浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的农药混合标准溶液 50 μL ，水样加标浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 3 份，按照上述步骤进行前处理，测定各农药组分的浓度，计算回收率和相对标准偏差，结果见表 3：

表3 水样加标回收率及检出限

编号	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	敌敌畏	81.48	82.36	79.16	81.00	2.04
2	内吸磷	68.42	76.78	67.16	70.79	7.39
3	六氯苯	94.04	82.90	92.36	89.77	6.69
4	乐果	72.22	76.38	71.74	73.45	3.47
5	莠去津	78.52	80.90	75.32	78.25	3.58
6	γ -六六六	84.62	84.08	86.98	85.23	1.81
7	百菌清	75.86	82.48	77.14	78.49	4.47
8	甲基对硫磷	77.96	74.64	72.30	74.97	3.79
9	马拉硫磷	76.42	79.82	75.84	77.36	2.78
10	对硫磷	76.74	78.74	79.60	78.36	1.87
11	环氧七氯	82.74	82.30	98.36	87.80	10.42
12	对硫磷	85.70	81.84	86.46	84.67	2.93
13	o,p'-DDE	81.56	81.32	78.46	80.45	2.14
14	p,p'-DDE	81.06	75.08	83.00	79.71	5.18
15	p,p'-DDD	88.00	81.44	89.06	86.17	4.79
16	o,p'-DDT	93.50	83.88	92.72	90.03	5.93
17	溴氰菊酯	86.94	80.64	87.64	85.07	4.53

3. 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析地表水中有机磷和有机氯农药残留，方法操作简单，在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，大部分农药线性良好，相关系数大于 0.998。在 0.01 $\mu\text{g/L}$ 添加浓度下，农药的加标回收率为 70~100%之间，可以满足地表水中有机磷和有机氯农药残留的检测。

直接进样法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中 8 种苯氧羧酸类除草剂的方法。该方法为直接进样法, 样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进行定量分析。对 8 种苯氧羧酸类除草剂的线性、方法精密度、方法检出限 (LOD)、定量限 (LOQ) 和回收率进行验证。8 种苯氧羧酸类除草剂线性良好, 相关系数均大于 0.999; 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液平行 6 份测试结果显示, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.79~4.32% 和 0.11~0.47% 之间, 方法精密度良好; 方法的 LOD 为 0.39~0.61 $\mu\text{g/L}$; 方法的 LOQ 为 1.55~2.44 $\mu\text{g/L}$; 回收率为 83.36~111.54%。

关键词: 苯氧羧酸 除草剂 环境水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

苯氧羧酸类农药是世界用量最大的阔叶杂草除剂, 常用于棉花等农作物防止或去除双子叶杂草。苯氧羧酸类除草剂可以引起人类软组织恶性肿瘤, 对动物体表现出胎毒毒性。鉴于苯氧羧酸类农药的危害, 许多国家和世界权威组织相继颁布法律和技术标准来控制。我国针对苯氧羧酸类农药的检测颁布了多条法规, 例如《SN/T 1606-2005 进出口植物性产品中苯氧羧酸类除草剂》、《苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准》及《GB/T 18412.6-2006 纺织品农药残留量的测定 苯氧羧酸类农药》等。但是到目前为止, 暂无检测环境水中苯氧羧酸类除草剂的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用, 参考国标验证稿, 进行方法验证, 测定地表水中苯氧羧酸除草剂的方法, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8030 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 75 mm, 1.6 μm

流动相: A—2 mmol/L 醋酸铵水溶液; B—乙腈 流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10 μL 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 20%, 时间程序见表 1。

表1梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	20
3.00	Pumps	Pump B Conc.	40
5.00	Pumps	Pump B Conc.	80
6.00	Pumps	Pump B Conc.	20
6.50	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8030
 离子源: ESI, 负离子扫描
 离子源接口电压: -3.5 kV
 雾化气: 氮气 3.0 L/min
 干燥气: 氮气 20 L/min
 碰撞气: 氩气
 脱溶剂管温度: 250°C
 加热模块温度: 400°C
 扫描模式: 多反应监测 (MRM)
 驻留时间: 50 ms
 延迟时间: 3 ms
 MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM

参数 编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	199 *	141	14.0	15.0	26.0
		201	143	14.0	15.0	28.0
2	2-甲-4-氯丙酸	213 *	141	10.0	15.0	27.0
		215	143	10.0	15.0	26.0
3	2,4-二氯苯氧乙酸	219 *	161	16.0	15.0	16.0
		221	163	11.0	15.0	16.0
4	2,4,5-涕丙酸	267 *	195	10.0	10.0	21.0
		269	197	13.0	10.0	21.0
5	2-甲-4-氯丁酸	227 *	141	16.0	10.0	27.0
		229	143	16.0	10.0	14.0
6	2,4-滴丙酸	233 *	161	11.0	15.0	16.0
		235	163	17.0	15.0	17.0
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	247 *	161	17.0	10.0	16.0
		249	163	18.0	10.0	16.0
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	253 *	195	18.0	15.0	21.0
		255	197	18.0	15.0	20.0
9	2,4-二氯苯氧乙酸-13C6	225 *	167	11.0	15.0	17.0
		227	169	16.0	15.0	18.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

用乙腈配制 10 mg/L 的混合标准溶液, 用水逐级稀释成浓度为 100, 50, 20, 10, 5, 2 和 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液, 含有 10 $\mu\text{g/L}$ 的内标物质。

样品前处理方法:

0.22 μm 滤膜过滤后直接进样。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 μg/L 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

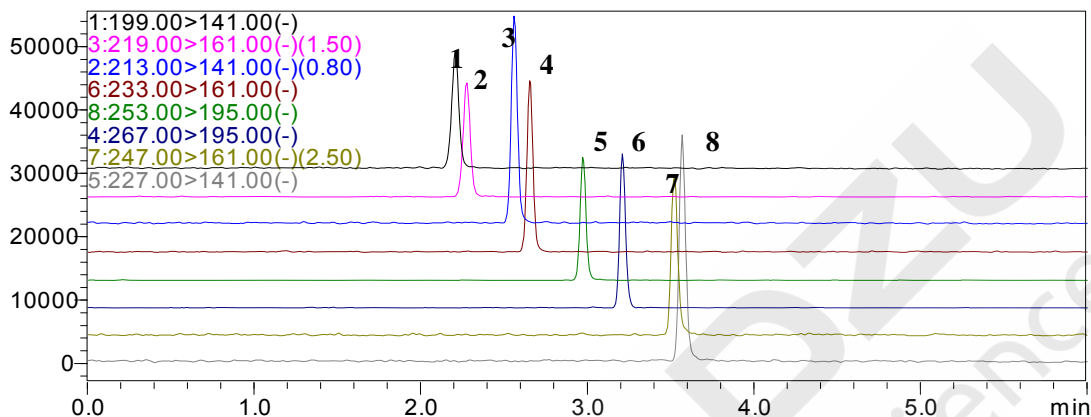


图1 10 μg/L混合标准样品的MRM色谱图

(1 2-甲基-4-氯苯氧乙酸; 2 2,4-二氯苯氧乙酸; 3 2-甲-4-氯丙酸; 4 2,4-滴丙酸; 5 2,4,5-三氯苯氧乙酸; 6 2,4,5-涕丙酸; 7 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸; 8 2-甲-4-氯丁酸)

2.2 线性关系

将浓度为 100, 50, 20, 10, 5, 2 和 1 μg/L 的混合标准工作液 (10 μg/L 的内标物质) 按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 内标法制作校准曲线, 如图 2~9 所示。8 种苯氧羧酸物质在 1~100 μg/L 浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数见表 3。

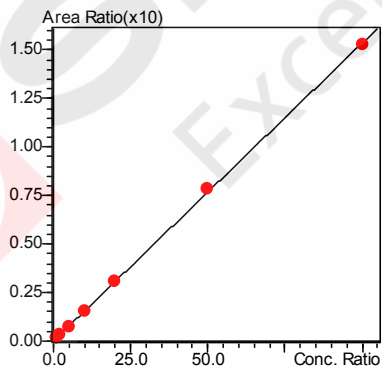


图2 2-甲基-4-氯苯氧乙酸的标准工作曲线

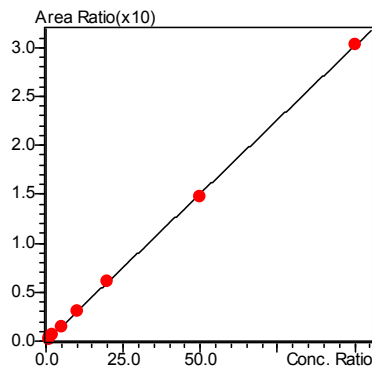


图3 2-甲-4-氯丙酸的标准工作曲线

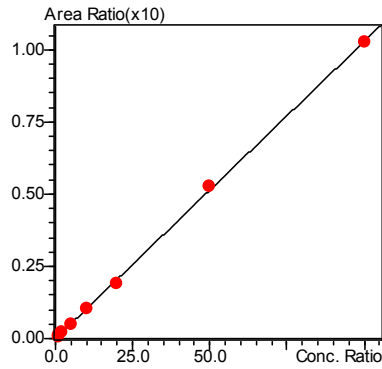


图4 2,4—二氯苯氧乙酸的标准工作曲线

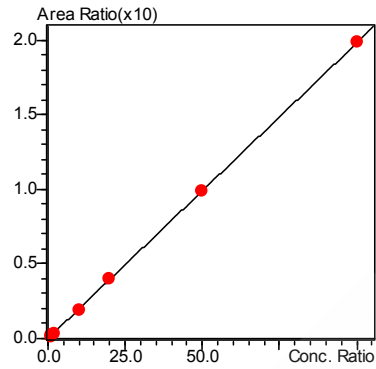


图5 2,4,5-涕丙酸的标准工作曲线

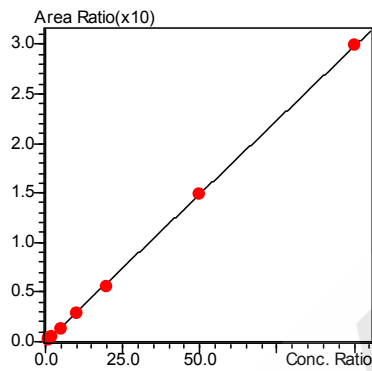


图6 2-甲-4-氯丁酸的标准工作曲线

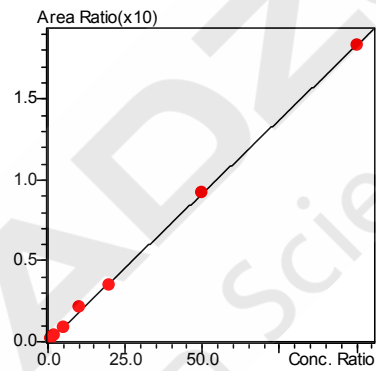


图7 2,4-涕丙酸的标准工作曲线

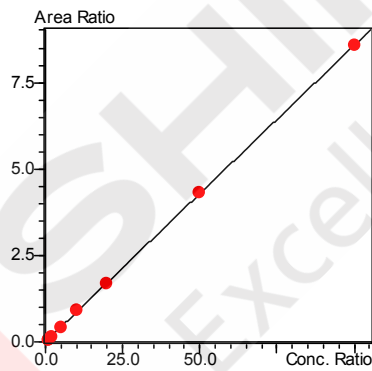


图8 4-(2,4-二氯苯氧) —丁酸的标准工作曲线

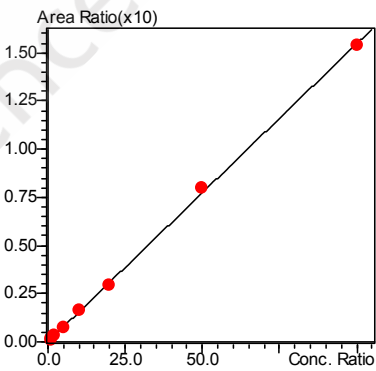


图9 2,4,5—三氯苯氧乙酸的标准工作曲线

表3 8种苯氧羧酸除草剂的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数r
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	$Y = (0.153691)X$	0.9999
2	2-甲-4-氯丙酸	$Y = (0.301701)X + (0)$	0.9999
3	2,4-二氯苯氧乙酸	$Y = (0.102872)X + (0)$	0.9998
4	2,4,5-涕丙酸	$Y = (0.198489)X + (0)$	0.9999
5	2-甲-4-氯丁酸	$Y = (0.297881)X + (0)$	0.9998
6	2,4-涕丙酸	$Y = (0.183343)X + (0)$	0.9999
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	$Y = (0.0857805)X + (0)$	0.9999
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	$Y = (0.154799)X + (0)$	0.9997

2.3 方法检出限和定量限

配制浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 空白水加标样 7 份, 过滤膜后直接进样分析, 对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S , 此时检出限 $\text{MDL}=S\times 3.143$ 。参照标准 HJ168, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量限。测定结果如表 4 所示。

表4 8种苯氧羧酸物质的检出限和定量限

名称	平行样/ $(\mu\text{g/L})$							平均值 $(\mu\text{g/L})$	标准偏 差(S)	检出限 $(\mu\text{g/L})$	定量限 $(\mu\text{g/L})$
	1	2	3	4	5	6	7				
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	1.17	1.11	0.98	1.20	1.22	1.01	0.85	1.08	0.14	0.43	1.71
2-甲-4-氯丙酸	1.04	0.94	0.95	1.17	1.13	0.78	0.72	0.96	0.17	0.53	2.13
2,4-二氯苯氧乙酸	0.83	0.76	0.79	0.73	1.09	0.78	0.75	0.82	0.12	0.39	1.55
2,4,5-涕丙酸	1.15	1.20	1.05	1.25	1.12	0.81	0.83	1.06	0.18	0.55	2.21
2-甲-4-氯丁酸	1.15	1.00	1.01	0.94	1.11	0.71	0.64	0.94	0.19	0.61	2.44
2,4-滴丙酸	0.94	0.90	1.14	0.85	1.11	0.74	0.83	0.93	0.15	0.46	1.85
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	1.15	1.14	1.21	1.13	1.16	0.92	0.63	1.05	0.21	0.65	2.60
2,4,5-三氯苯氧乙酸	1.15	0.87	1.08	0.96	0.88	0.80	0.94	0.95	0.12	0.39	1.54

2.4 精密度实验

平行制备浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的样品各 6 份, 依次进样。3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.79~4.32%和 0.11~0.47%之间, 方法精密度良好。

表5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (10 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (100 $\mu\text{g/L}$)	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	3.19	0.37	2.97	0.41	3.08	0.25
2-甲-4-氯丙酸	4.32	0.25	2.17	0.25	3.49	0.19
2,4-二氯苯氧乙酸	3.27	0.47	1.83	0.40	2.87	0.24
2,4,5-涕丙酸	4.17	0.18	3.22	0.11	2.17	0.11
2-甲-4-氯丁酸	2.54	0.16	2.82	0.13	2.23	0.14
2,4-滴丙酸	3.69	0.20	3.82	0.20	3.51	0.15
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	2.53	0.12	3.01	0.16	2.99	0.13
2,4,5-三氯苯氧乙酸	3.98	0.18	2.22	0.15	1.79	0.12

2.5 样品回收率

在地表水和工业废水中均加 10 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标样, 平行制备 6 份, 考察方法回收率。6 份样品的平均回收率结果如表 6 所示, 方法回收率在 83.36~111.54%之间。

表6 地表水和工业废水样品加标回收率结果

No.	样品名称	回收率 (地表水)		回收率 (工业废水)	
		10 µg/L	100 µg/L	10 µg/L	100 µg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	97.57	90.38	94.46	96.87
2	2-甲-4-氯丙酸	97.07	89.86	96.52	93.92
3	2,4-二氯苯氧乙酸	98.85	100.20	99.07	104.20
4	2,4,5-涕丙酸	108.23	108.67	102.75	109.66
5	2-甲-4-氯丁酸	95.56	91.16	92.66	95.58
6	2,4-滴丙酸	90.87	94.41	98.19	107.71
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	84.52	84.59	83.36	85.30
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	111.54	109.63	107.04	104.32

3. 结论

参考国标验证稿,使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中的 8 种苯氧羧酸类除草剂。采用直接进样法,样品经 0.22 µm 滤膜过滤后直接进样进行检测。检测结果如下:

- 1) 8 种苯氧羧酸除草剂在 1~100 µg/L 浓度范围内线性良好,相关系数均大于 0.999;
- 2) 10 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 混合标准溶液平行 6 份测试结果显示,3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.79~4.32%和 0.11~0.47%之间,方法精密度良好;
- 3) 对 8 种苯氧羧酸除草剂的方法检出限为 0.39~0.61 µg/L;方法定量限为 1.55~2.44 µg/L;
- 4) 在地表水和工业废水中均加 10 µg/L 和 100 µg/L 的混合标样,方法回收率为 83.36~111.54%。

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的氨基甲酸酯类农药残留

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 14 种氨基甲酸酯类农药的方法。地表水样品经固相萃取富集后,用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离,三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 进行定量分析。使用外标法绘制 14 种氨基甲酸酯类农药的校准曲线,线性良好,相关系数为 0.999 以上;对不同浓度的标准溶液进行精密密度实验,连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.551%和 4.965%以下,系统精密密度良好。

关键词: 氨基甲酸酯类农药 三重四极杆质谱 地表水 富集

氨基甲酸酯类农药具有活性广、分解快、高效、选择性强等特点,是当前广泛使用的农药种类之一。随着该类杀虫剂使用量及范围的加大,其在周围环境和农作物中的残留对人类健康的危害也越来越为人们所关注。该农药能通过地表径流、大气干湿沉降等环境迁移行为进入地表水体,进而通过饮水或食物链直接或间接影响人体健康。

高效液相色谱-串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术,具有很高的选择性和灵敏度,对复杂基体中的农药残留具有很强的定性能力,准确度高,是目前超痕量农残分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种氨基甲酸酯类农药残留的方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8030 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.× 150 mm L., 2.2 μm

流动相: A—5mM 醋酸铵的水溶液; B—甲醇

流速: 0.4 mL/min

柱温: 50℃

进样量: 10 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 40%, 洗脱程序见表 1

表1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
6.00	Pumps	Pump B Conc.	95
7.50	Pumps	Pump B Conc.	95
7.60	Pumps	Pump B Conc.	40
9.50	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式： ESI(+)

离子喷雾电压： 4.5kV

雾化气： 氮气 3.0 L/min

干燥气： 氮气 15 L/min

碰撞气： 氩气

DL 温度： 250℃

加热模块温度： 450℃

扫描模式： 多反应监测(MRM)

驻留时间： 10 ms

延迟时间： 3 ms

MRM 参数： 见表 3

1.3 标准品溶液的配制

标准物质：共 14 种，分别为丙硫克百威、呋线威、丁硫克百威、甲萘威、异丙威、速灭威、3-羟基克百威、速丁威、涕灭威亚砷、硫双灭多威、涕灭威砷、丁硫苯威、乙霉威和甲硫威。

标准工作溶液配制：用甲醇配制 20 mg/L 的混合标准中间溶液，用 40% 甲醇水溶液稀释成不同浓度的混合标准工作液。各标准物质的具体浓度见表 2。

表2 混合标准工作液中各标准物质的浓度(μg/L)

名称	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6	浓度7
丙硫克百威	0.5	1	5	10	50	100	400
呋线威	0.5	1	5	10	50	100	400
丁硫克百威	0.25	0.5	2.5	5	25	50	200
甲萘威	2.5	5	25	50	250	500	2000
异丙威	0.5	1	5	10	50	100	400
速灭威	0.5	1	5	10	50	100	400
3-羟基克百威	5	10	50	100	500	1000	4000
速丁威	0.5	1	5	10	50	100	400
涕灭威亚砷	2.5	5	25	50	250	500	2000
硫双灭多威	2.5	5	25	50	250	500	2000
涕灭威砷	5	10	50	100	500	1000	4000
丁硫苯威	0.5	1	5	10	50	100	400
乙霉威	0.5	1	5	10	50	100	400
甲硫威	2.5	5	25	50	250	500	2000

1.4 水样前处理方法

固相萃取：分别用 10 mL 甲醇、乙腈、去离子水活化 HLB 固相萃取小柱（500 mg, 6 mL），流量为 5 mL/min。水样上样速度为 4 mL/min，上样量为 500 mL，3 mL 5% 甲醇淋洗，10 mL 甲醇：乙腈（1:1;v/v）洗脱。氮吹仪浓缩至近干，40% 甲醇水定容至 1.0 mL，过滤后进样分析。

表3 MRM优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
丙硫克百威	411.20	190.10*	-40.0	-14.0	-23.0
		252.10	-40.0	-14.0	-32.0
呋线威	383.15	195.10*	-40.0	-20.0	-23.0
		252.10	-40.0	-14.0	-33.0
丁硫克百威	381.15	118.10*	-40.0	-20.0	-26.0
		160.10	-40.0	-16.0	-20.0
甲萘威	202.10	145.05*	-22.0	-10.0	-31.0
		127.05	-22.0	-28.0	-27.0
异丙威	194.10	95.05*	-40.0	-14.0	-20.0
		137.05	-40.0	-10.0	-30.0
速灭威	166.10	109.05*	-40.0	-12.0	-23.0
		94.00	-40.0	-30.0	-20.0
3-羟基克百威	238.10	181.05*	-26.0	-16.0	-20.0
		163.05	-26.0	-12.0	-22.0
速丁威	208.10	95.05*	-40.0	-14.0	-20.0
		152.05	-40.0	-10.0	-32.0
涕灭威亚砷	207.05	132.10*	-23.0	-10.0	-30.0
		89.00	-23.0	-14.0	-20.0
硫双灭多威	258.05	125.00*	-40.0	-16.0	-27.0
		100.05	-40.0	-12.0	-22.0
涕灭威砷	240.10	223.05*	-40.0	-10.0	-28.0
		148.00	-40.0	-14.0	-32.0
丁硫苯威	226.10	107.05*	-40.0	-16.0	-23.0
		164.15	-40.0	-10.0	-20.0
乙霉威	268.15	226.10*	-40.0	-10.0	-32.0
		124.05	-40.0	-34.0	-26.0
甲硫威	226.15	169.05*	-40.0	-12.0	-20.0
		121.10	-40.0	-18.0	-26.0

注：*表示定量离子

2. 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

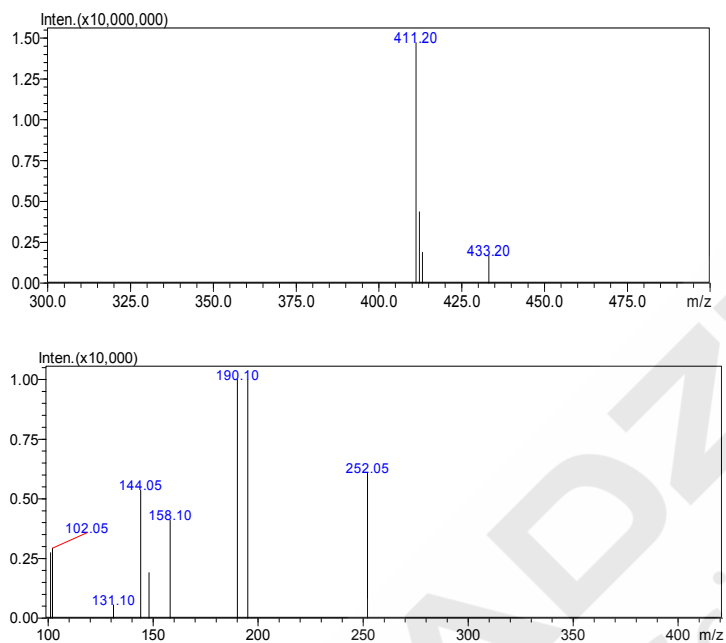


图1 丙硫克百威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

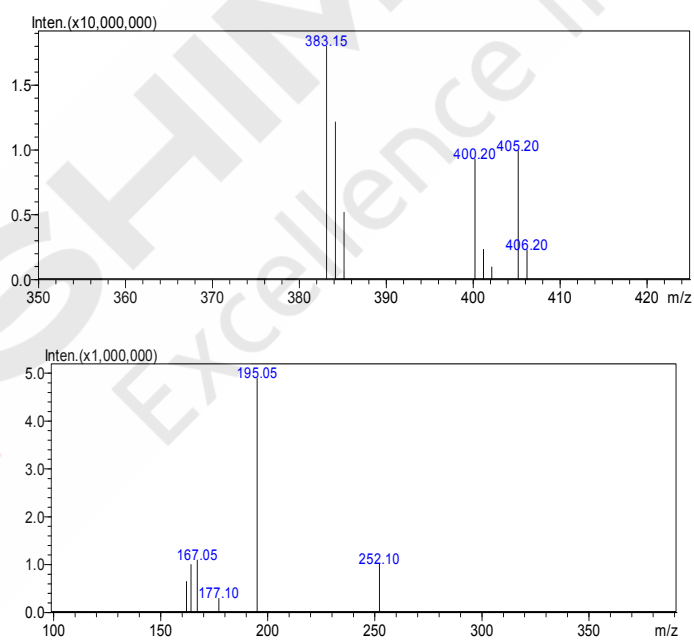


图2 呋线威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

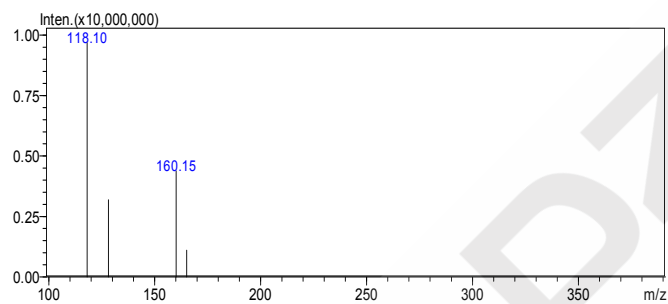
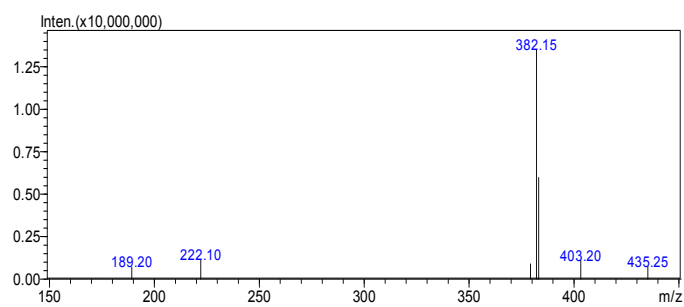


图3 丁硫克百威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

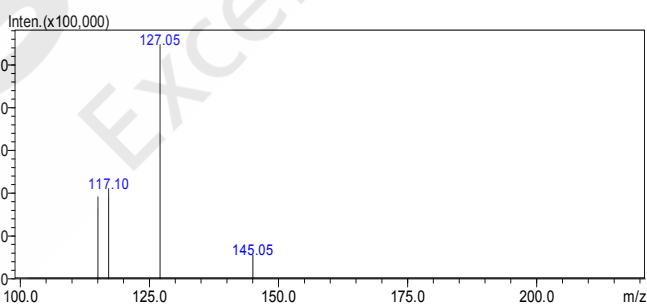
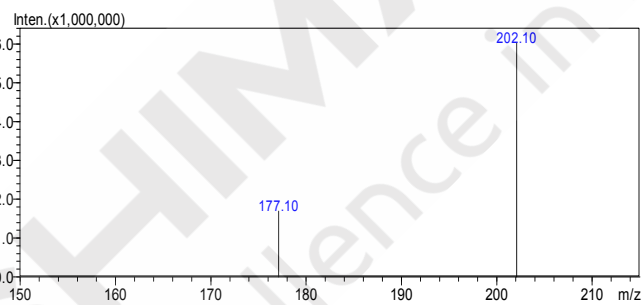


图4 甲萘威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

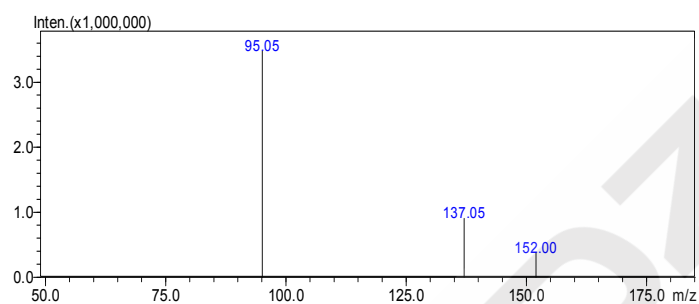
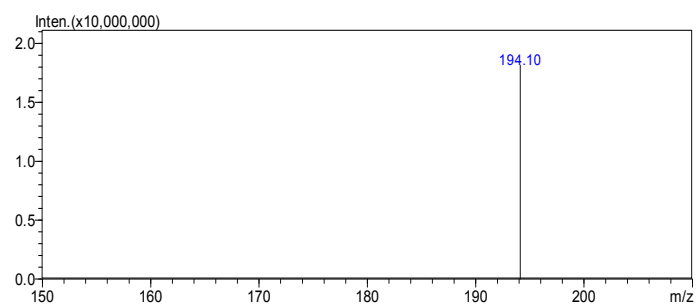


图5 异丙威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

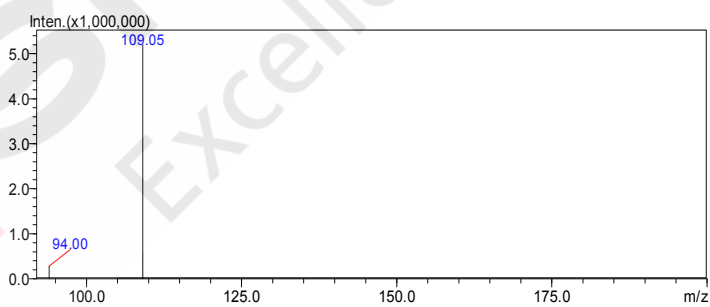
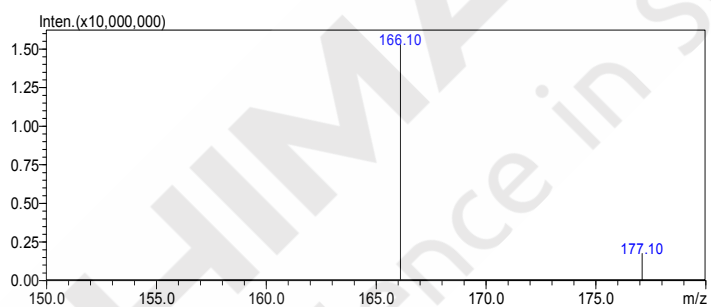


图6 速灭威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

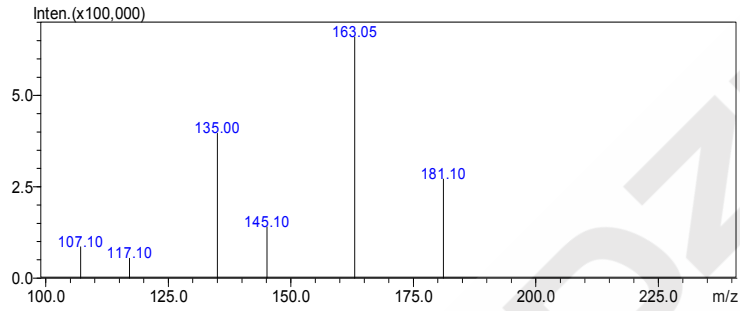
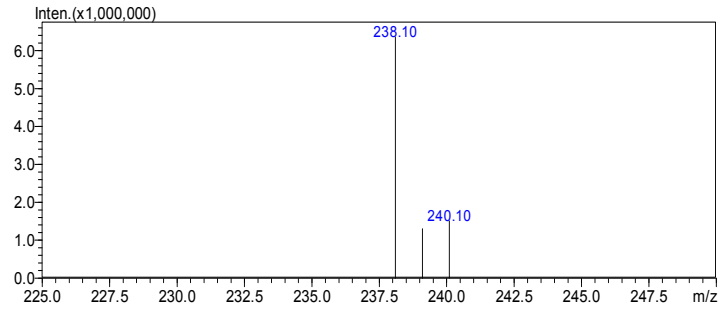


图7 3-羟基百威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

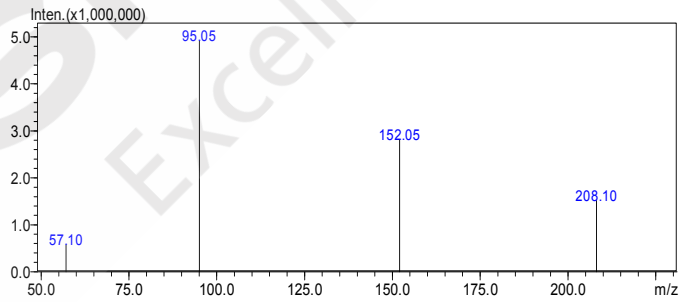
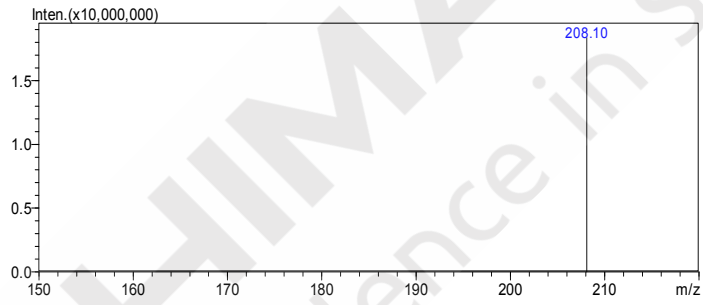


图8 速丁威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-10V）（见下图）

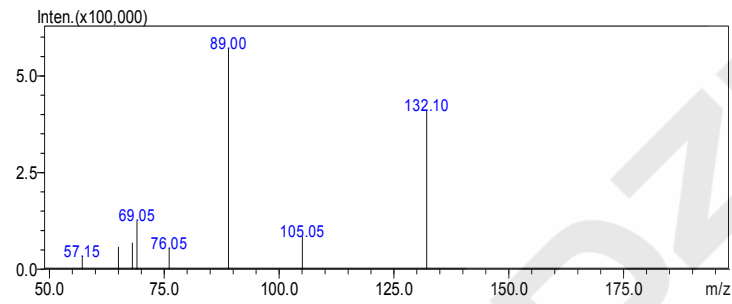
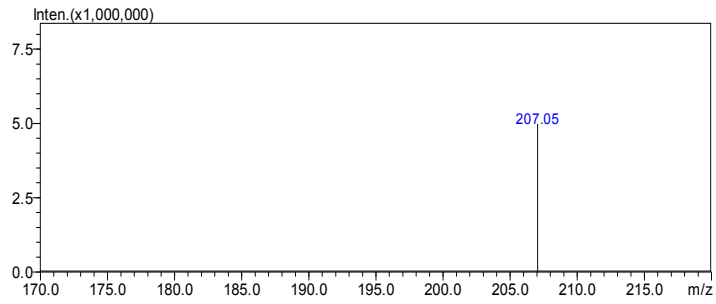


图9 涕灭威亚砷的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

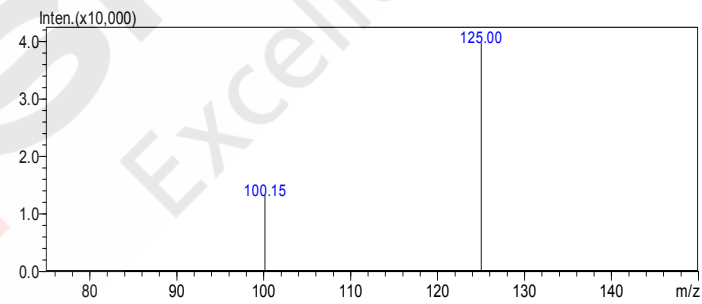
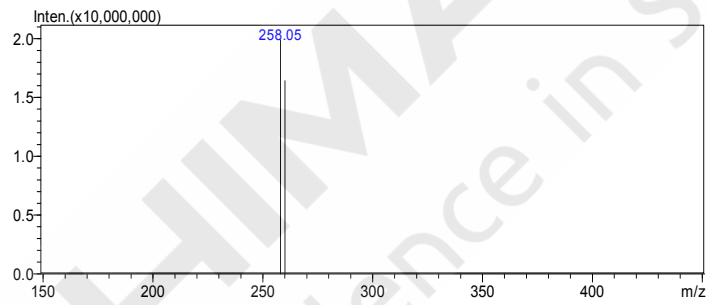


图10 硫双灭多威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

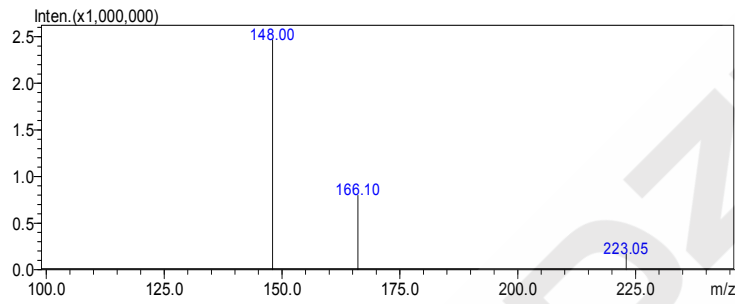
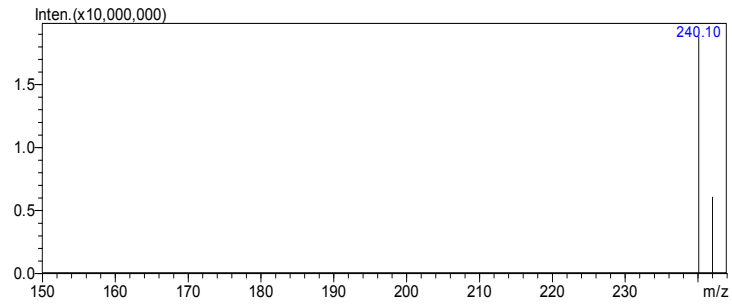


图11 涕灭威砒的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

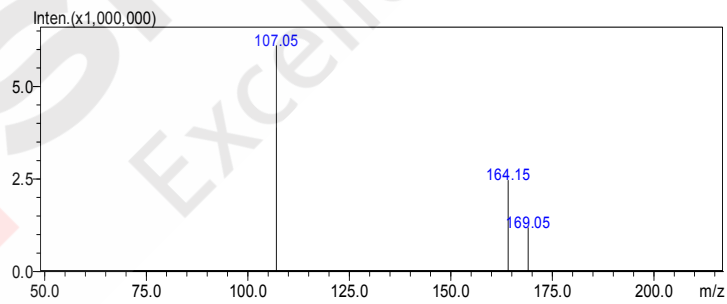
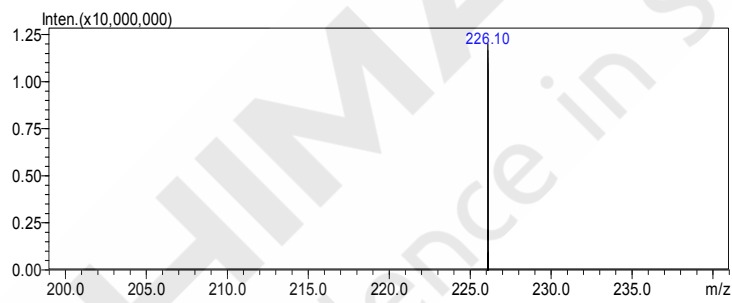


图12 丁硫苯威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-10V）（见下图）

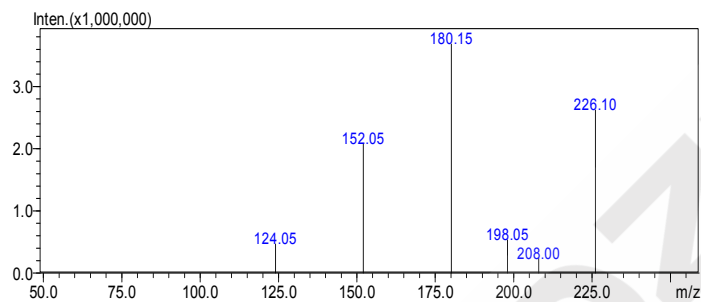
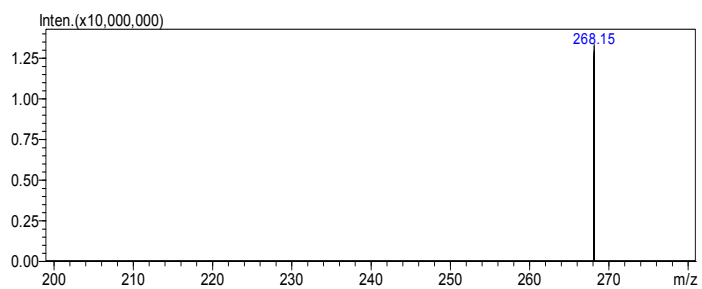


图13 乙霉威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

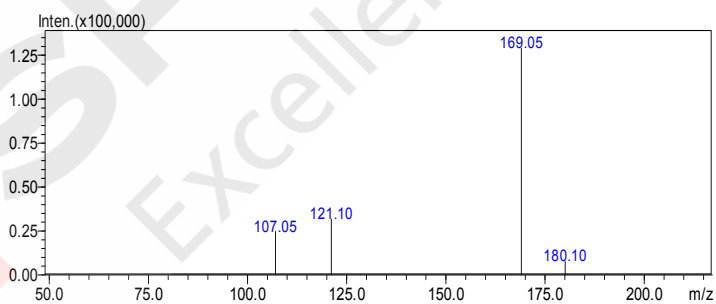
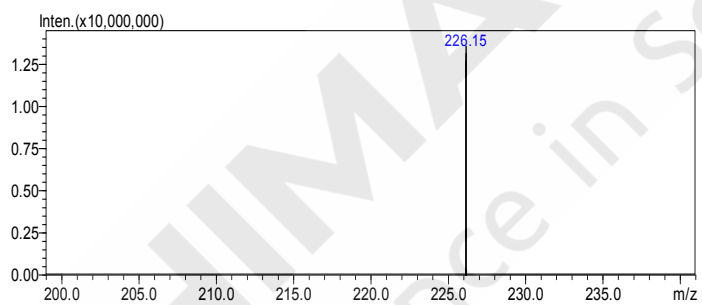


图14 甲硫威的一级质谱图（见上图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见下图）

2.2 标准样品的MRM色谱图

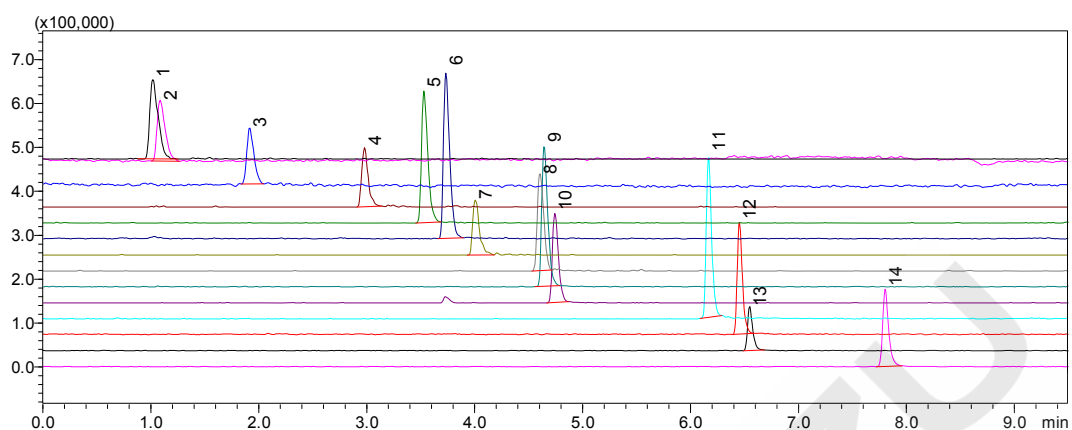
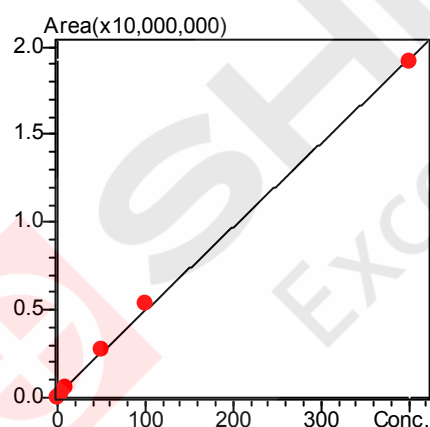


图15 标准样品的MRM色谱图

(1、25 $\mu\text{g/L}$ 涕灭威亚砷；2、50 $\mu\text{g/L}$ 涕灭威砷；3、50 $\mu\text{g/L}$ 3-羟基克百威；4、5 $\mu\text{g/L}$ 速灭威；5、25 $\mu\text{g/L}$ 甲萘威；6、5 $\mu\text{g/L}$ 丁硫苯威；7、5 $\mu\text{g/L}$ 异丙威；8、5 $\mu\text{g/L}$ 速丁威；9、5 $\mu\text{g/L}$ 乙霉威；10、25 $\mu\text{g/L}$ 甲硫威；11、25 $\mu\text{g/L}$ 硫双灭多威；12、5 $\mu\text{g/L}$ 丙硫克百威；13、5 $\mu\text{g/L}$ 呋线威；14、2.5 $\mu\text{g/L}$ 丁硫克百威)

2.3 线性范围

将不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 16~29 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 4。



16 丙硫克百威的校准曲线

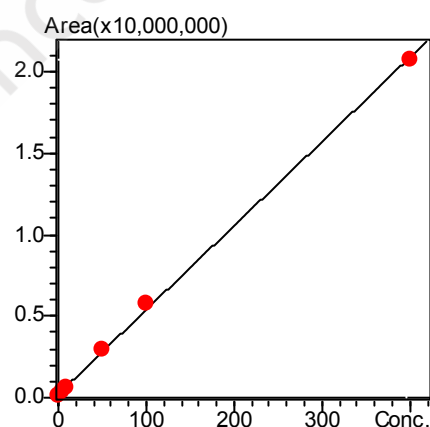


图17 呋线威的校准曲线

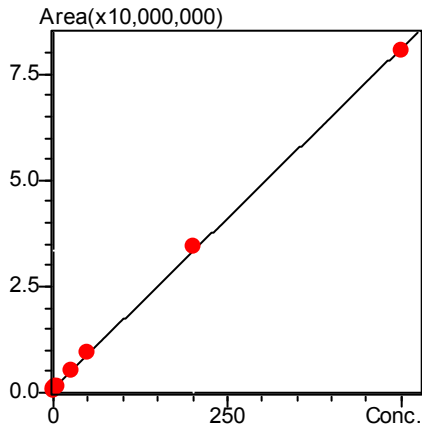


图18丁硫克百威的校准曲线

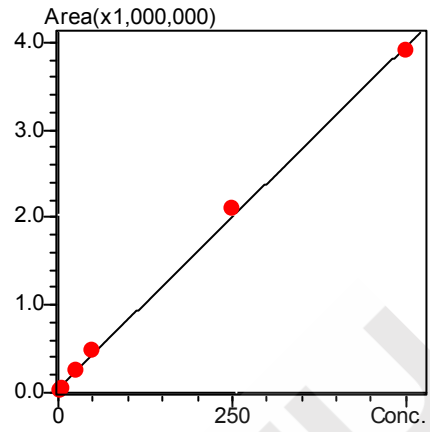


图19甲萘威的校准曲

线

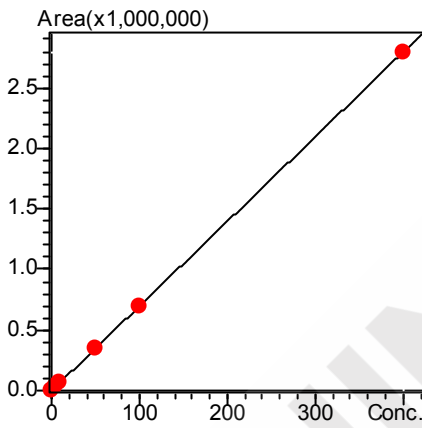


图20异丙威的校准曲线

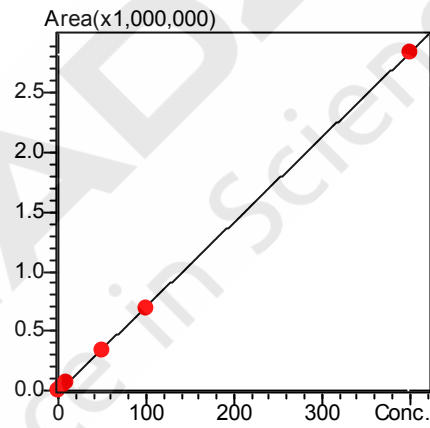


图21速灭威的校准曲线

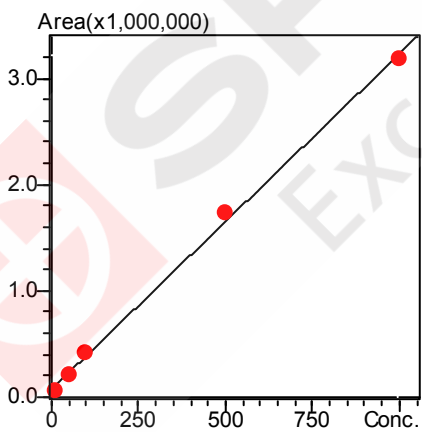


图22 3-羟基克百威的校准曲线

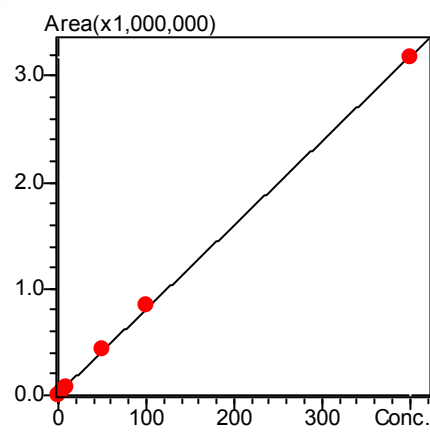


图23 速丁威的校准曲线

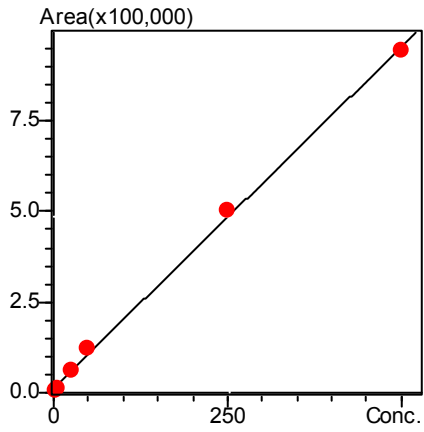


图24涕灭威亚砷的校准曲线

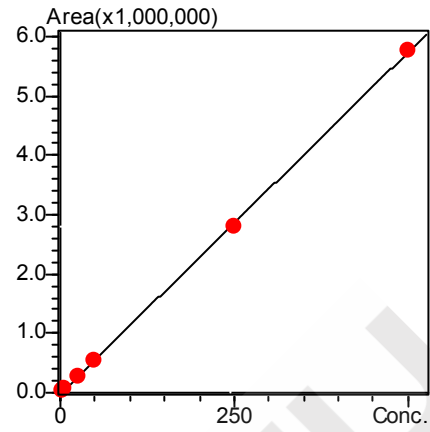


图25 硫双灭多威的校准曲线

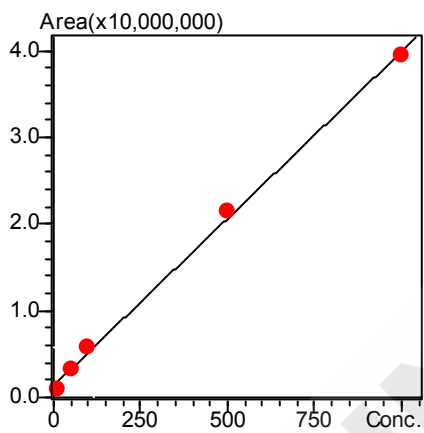


图26涕灭威砷的校准曲线

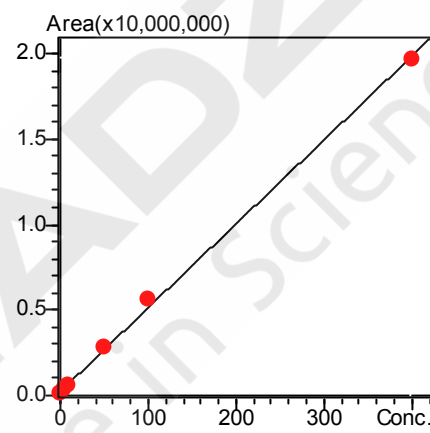


图27 丁硫苯威的校准曲线

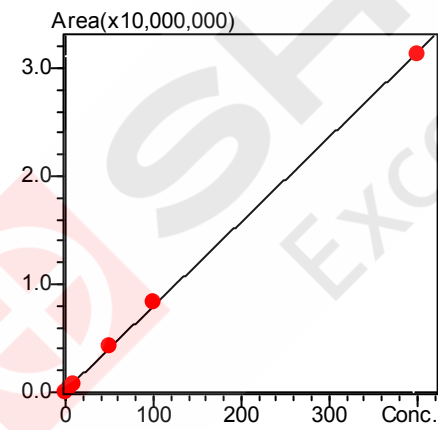


图28 乙霉威的校准曲线

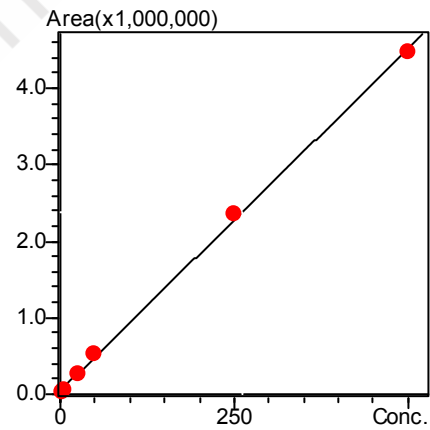


图29 甲硫威的校准曲线

表4校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数r
1	丙硫克百威	$Y = (47705.5)X + (184354)$	1.0~400	0.9996
2	呋线威	$Y = (51603.6)X + (224628)$	1.0~400	0.9996
3	丁硫克百威	$Y = (160119)X + (1.08286e+006)$	0.25~500	0.9998
4	甲萘威	$Y = (7819.62)X + (48317.3)$	2.5~500	0.9993
5	异丙威	$Y = (6989.22)X + (-1779.65)$	1.0~400	1.0000
6	速灭威	$Y = (7119.28)X + (-7322.01)$	1.0~400	1.0000
7	3-羟基克百威	$Y = (3155.76)X + (74752.2)$	10~1000	0.9991
8	速丁威	$Y = (7903.27)X + (17260.4)$	1.0~400	0.9999
9	涕灭威亚砷	$Y = (1881.87)X + (13099.8)$	2.5~500	0.9993
10	硫双灭多威	$Y = (11524.8)X + (-21385.3)$	2.5~500	0.9999
11	涕灭威砷	$Y = (38508.9)X + (1.37031e+006)$	10~1000	0.9991
12	丁硫苯威	$Y = (49057.5)X + (228672)$	1.0~400	0.9993
13	乙霉威	$Y = (78177.9)X + (159444)$	1.0~400	0.9999
14	甲硫威	$Y = (8940.38)X + (42658.0)$	2.5~500	0.9997

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定6次,考察仪器的精密度,保留时间和峰面积的重复性结果如表5所示。结果显示:不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.009%~0.551%和0.586%~4.965%之间,仪器精密度良好。

表5 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (5 μg/L)		RSD% (10 μg/L)		RSD% (50 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
丙硫克百威	0.012	1.959	0.029	1.679	0.042	1.235
呋线威	0.019	1.882	0.015	3.286	0.041	0.586
异丙威	0.045	4.619	0.042	4.965	0.045	1.618
速灭威	0.102	4.203	0.053	4.028	0.050	1.616
速丁威	0.042	4.714	0.017	4.091	0.050	2.568
丁硫苯威	0.027	3.082	0.047	2.338	0.042	2.603
乙霉威	0.022	2.223	0.021	1.549	0.049	1.433
	RSD% (25 μg/L)		RSD% (50 μg/L)		RSD% (250 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
甲萘威	0.049	1.232	0.060	1.274	0.059	3.636
涕灭威亚砷	0.248	3.963	0.551	2.679	0.090	2.696
硫双灭多威	0.024	4.106	0.041	3.470	0.045	4.395
甲硫威	0.016	1.991	0.009	1.921	0.049	1.746
	RSD% (50 μg/L)		RSD% (100 μg/L)		RSD% (500 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
3-羟基克百威	0.033	2.344	0.112	0.834	0.077	1.289
涕灭威砷	0.067	1.088	0.110	1.794	0.168	1.406
	RSD% (2.5 μg/L)		RSD% (5 μg/L)		RSD% (25 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
丁硫克百威	0.019	2.072	0.047	2.695	0.031	1.589

2.5 灵敏度实验

为考察仪器的灵敏度，将低浓度混合标准工作液按 1.2 中的分析条件下进行测定。通过 LabSolutions Ver. 5.41 软件计算信噪比和检出限(3 倍信噪比计算)，丙硫克百威、呋线威、丁硫克百威、甲萘威、异丙威、速灭威、3-羟基克百威、速丁威、涕灭威亚砷、硫双灭多威、涕灭威砷、丁硫苯威、乙霉威和甲硫威的信噪比和方法检出限如表 6 所示。该方法检出限优于欧盟饮用水水质草案 98/83/CE 规定饮用水中氨基甲酸酯农药最高允许浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的标准。

表6 信噪比(S/N)和方法检出限(LOD)

名称	浓度水平($\mu\text{g/L}$)	S/N	LOD(ng/L)
涕灭威亚砷	2.50	5.81	2.84
涕灭威砷	5.00	3.54	9.32
3-羟基克百威	5.00	10.39	3.18
速灭威	0.50	12.54	0.26
甲萘威	2.50	16.08	1.03
丁硫苯威	0.50	17.01	0.19
异丙威	0.50	12.05	0.27
速丁威	0.50	39.74	0.08
乙霉威	0.50	20.29	0.16
甲硫威	2.50	19.43	0.85
硫双灭多威	2.50	43.91	0.38
丙硫克百威	0.50	12.37	0.27
呋线威	0.50	14.26	0.23
丁硫克百威	0.25	90.22	0.02

2.6 加标回收率实验

以地表水为待测样品，检测 14 种氨基甲酸酯类农药。在地表水中检测到丙硫克百威，含量为 5.5 ng/L ，色谱图如图 30。为了研究该前处理方法对不同浓度水样的提取效率，以 500 mL 水样为研究对象，分别加入不同量丙硫克百威标准物质，水样的浓度分别为 20 ng/L 、100 ng/L 和 200 ng/L ，加标回收率分别为 86.0 %、93.5 %和 86.5 %。地表水加标样品的色谱图见图 31、图 32 和图 33。

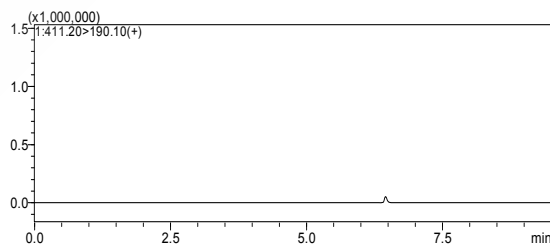


图30地表水样检测到丙硫克百威色谱图

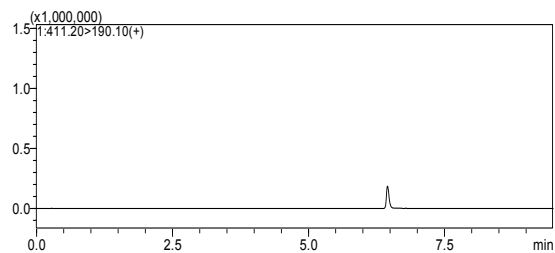


图31 地表水样加标(20 ng/L)色谱图

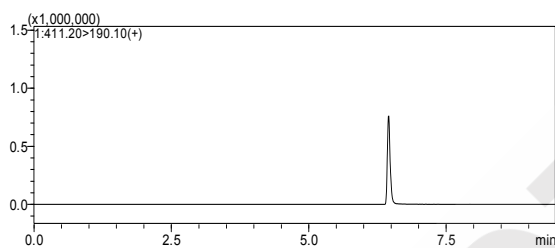


图32 地表水样加标(100 ng/L)色谱图

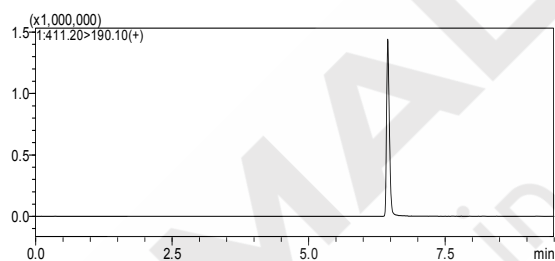


图33 地表水样加标(200 ng/L)色谱图

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种氨基甲酸酯类农药的方法。该方法在 9.5 min 之内完成 14 种目标物的分离分析，且精密度高，线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。在地表水中检测到丙硫克百威，丙硫克百威的加标回收率在 86.0%~93.5%之间。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体污染现状的调研工作。

超高效液相色谱三重四极杆质谱检测地表水中的三嗪类除草剂

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 8 种三嗪类除草剂的方法。本方法在 7 min 内快速分离 8 种三嗪类除草剂；不同浓度的精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.01%~0.07%和 0.18%~4.23%之间，结果表明仪器精密度良好；基质加标校准曲线在 0.04~40 $\mu\text{g/L}$ 范围内相关系数均大于 0.9972，方法检出限和方法定量限分别介于 0.01~0.07 $\mu\text{g/L}$ 和 0.05~0.28 $\mu\text{g/L}$ 之间。

关键词：三嗪类除草剂 地表水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

三嗪类除草剂是一类广泛用于农业生产中的选择性除草剂，目前在世界范围内广泛使用，约占农用除草剂的 30%。三嗪类除草剂用量大、性质稳定、持效期长，容易在环境和农产品中残留。据报道，这类化合物可能引起人类癌症及先天性缺陷，同时能够干扰荷尔蒙的正常功能，世界多国已将其列入内分泌干扰剂化合物名单。美国环保署(USEPA)将莠去津、西玛津等三嗪类除草剂列入了优先控制污染物名单。目前没有三重四极杆测定地表水中三嗪类除草剂的相关检测标准，本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用，建立了地表水中三嗪类除草剂的检测方法，供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODSIII 2.0 mm I.D. \times 50 mm L., 1.6 μm

流速：0.35 mL/min

进样体积：5 μL

流动相：A—0.1%乙酸水，B—乙腈，A/B=70%/30% (V/V)，梯度洗脱程序见表 1

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

表1.梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	40
3.00	Pumps	Pump B Conc.	50
4.01	Pumps	Pump B Conc.	80
4.50	Pumps	Pump B Conc.	80
4.51	Pumps	Pump B Conc.	30
7.00	Controller	Stop	

质谱优化条件

分析仪器: LCMS-8040

离子源: ESI, 正离子扫描

离子源接口电压: 4.5 kV

喷雾针位置: -0.5 mm

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 200°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 50 ms

延迟时间: 3 ms

MRM 参数: 见表 2

表2. MRM参数

中文名称	英文名称	CAS号	前体离	产物离	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
西玛津	Simazine	122-34-9	202.00	124.15*	-14	-18	-23
				104.05	-14	-25	-19
氰草津	Bladex	21725-46-	241.00	214.1*	-17	-16	-22
				104.05	-17	-30	-20
西草净	Simetryne	1014-70-6	214.00	124.1*	-28	-20	-22
				68.05	-28	-35	-25
莠灭净	Ametryn	834-12-8	228.00	186.1*	-30	-18	-19
				68.05	-30	-40	-26
扑灭津	Propazine	139-40-2	230.00	146.05*	-30	-22	-27
				188.05	-30	-17	-19
特丁津	Terbutylazi	5915-41-3	230.00	174.1*	-16	-17	-30
				96.1	-16	-28	-18
扑草净	Prometryn	7287-19-6	242.00	158.05*	-30	-22	-30
				200.1	-30	-17	-20
特丁净	Terbutryn	886-50-0	242.00	186.1*	-30	-23	-30
				91.05	-30	-28	-17

*表示定量离子

1.3 样品制备

基质标准工作曲线配制

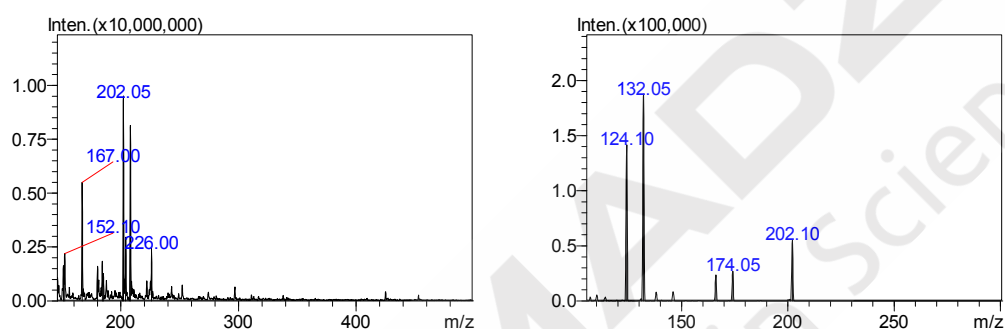
用乙腈配制浓度为 200 mg/L 的上述 8 种药物，用乙腈稀释制备得到 200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标样；再依次用水稀释得到浓度点分别为 0.04、0.1、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0、8.0、20、40 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液用于建立基质曲线。

样品前处理方法

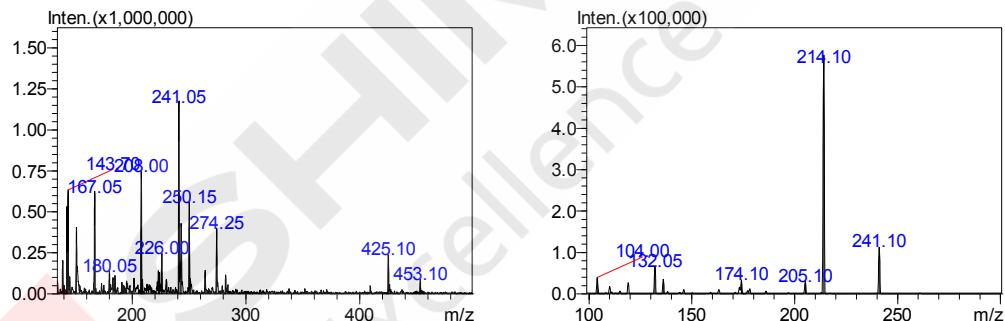
准确量取 5 mL 水样于离心管中，10000 rpm 高速离心 5 min，取上清液过 0.22 μm 滤膜后待测。

2. 结果讨论

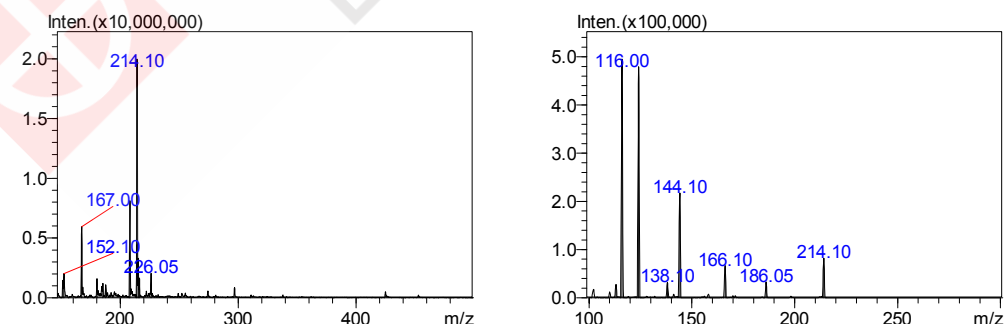
2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图



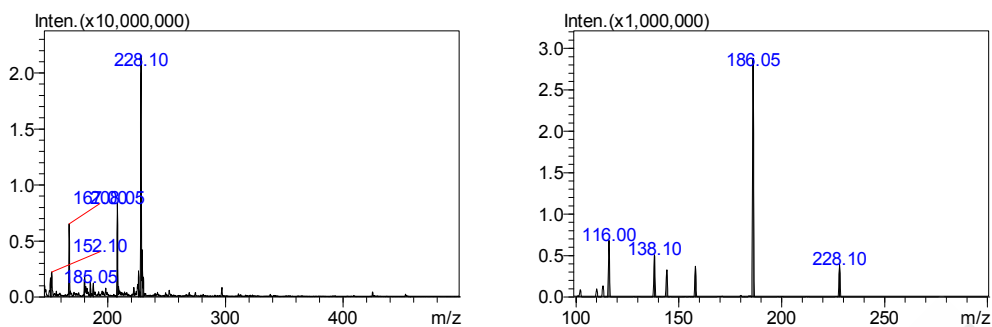
1. 西玛津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-27V）（右图）



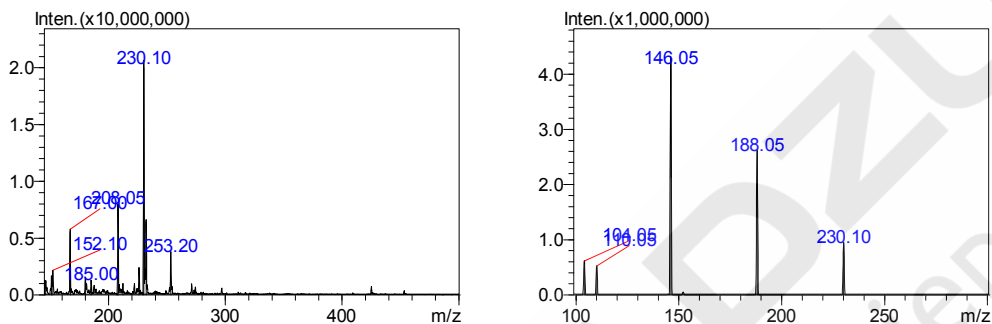
2. 氰草津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-20V）（右图）



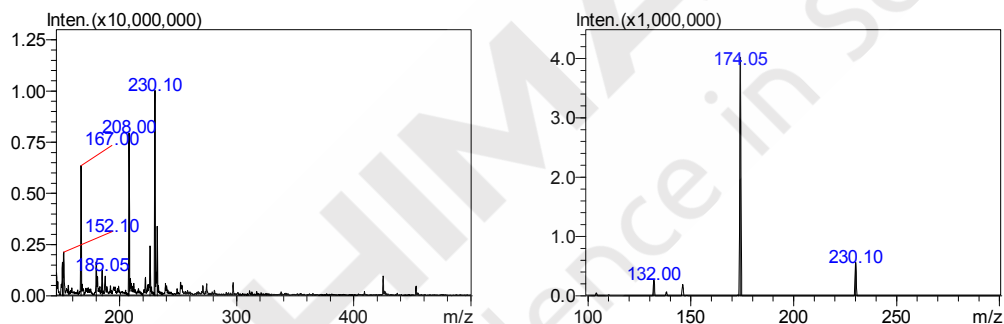
3. 西草净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-30V）（右图）



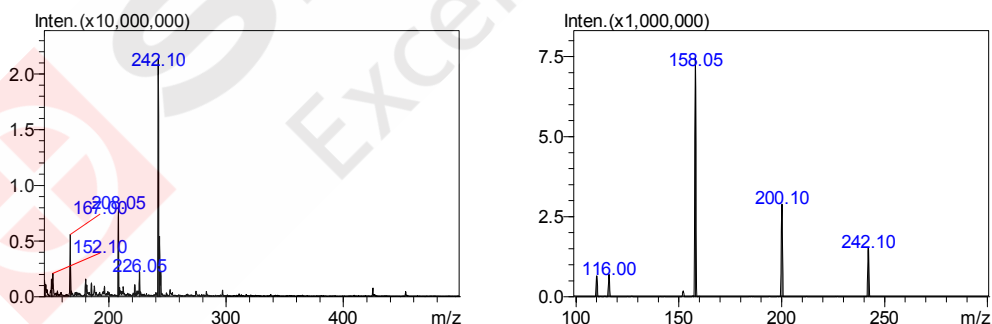
4. 莠灭净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-25V）（右图）



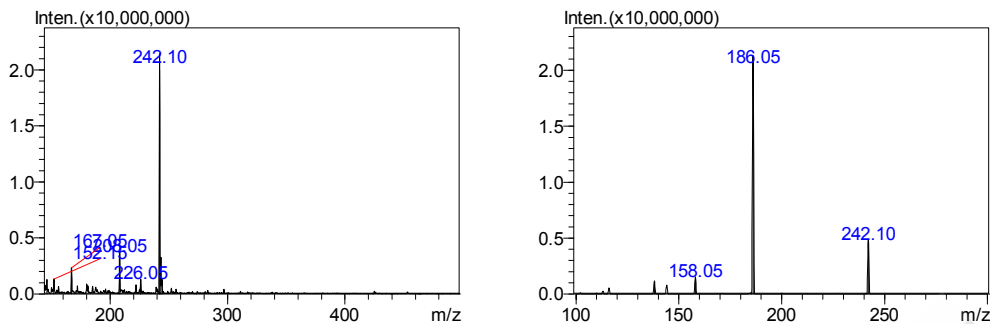
5. 扑灭津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-22V）（右图）



6. 特丁津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-18V）（右图）



7. 扑草净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-23V）（右图）



8. 特丁净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-20V）（右图）

图1. 三嗪类除草剂的一级质谱图和产物离子扫描质谱图

2.2 标准样品的MRM色谱图

三嗪类除草剂混合标样的MRM色谱图如图2所示。

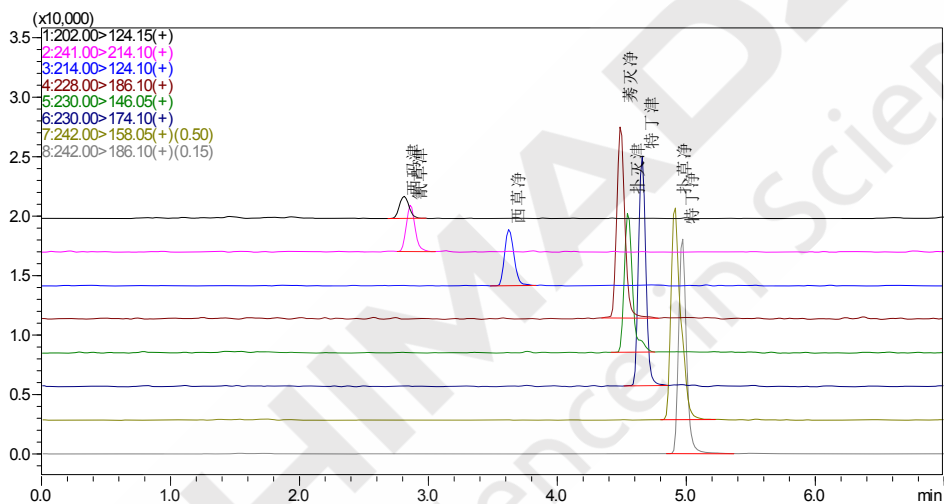
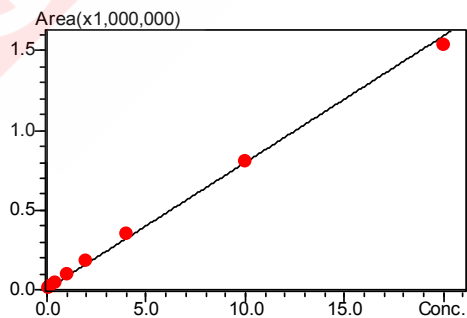


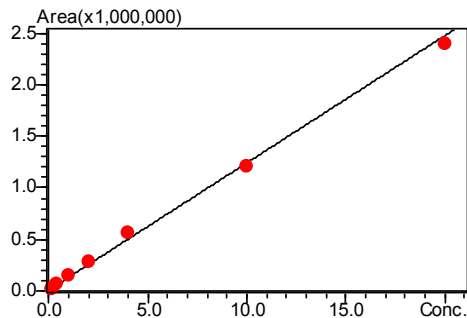
图2. 三嗪类除草剂浓度为0.1 µg/L的MRM色谱图

2.3 线性关系

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立校准曲线，如图 3 所示，8 种三嗪类除草剂在 0.04~40 µg/L 的线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数在 0.9972~0.9996 之间，方法检出限和定量限见表 3。



1、西玛津



2、氟草津

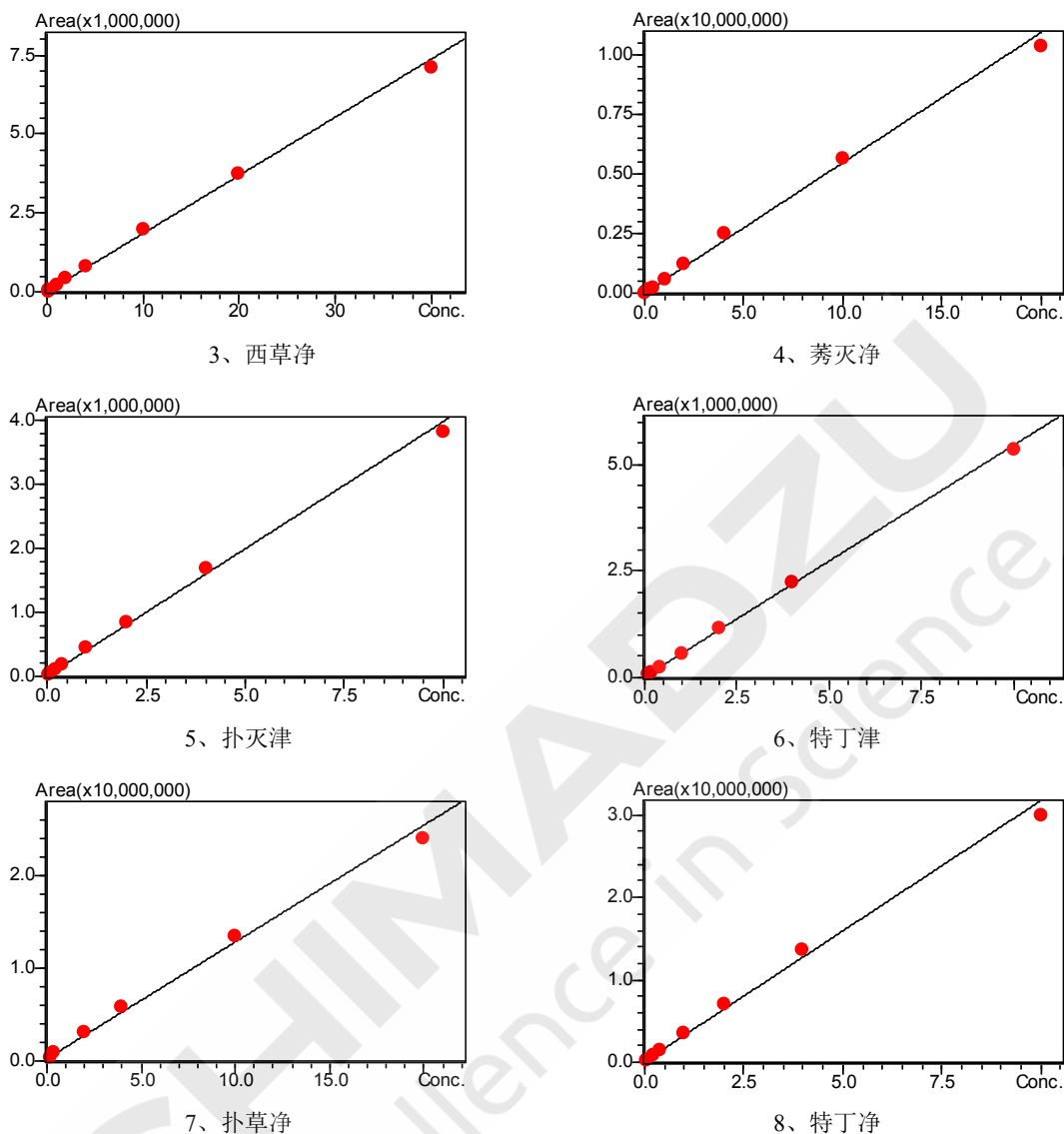


图3. 8种三嗪类除草剂的标准曲线

表3. 三嗪类除草剂的校准曲线参数、检出限及定量限

名称	校准曲线	线性范围	相关系数	检出限	定量限
西玛津	$Y = (79500.2)X + (4119.97)$	0.1~20	0.9985	0.05	0.20
氰草津	$Y = (123280)X + (10683.9)$	0.1~20	0.9975	0.07	0.28
西草净	$Y = (184514)X + (8056.09)$	0.1~40	0.9988	0.03	0.11
莠灭净	$Y = (546222)X + (14447.5)$	0.04~20	0.9978	0.01	0.05
扑灭津	$Y = (396450)X + (9722.11)$	0.1~10	0.9987	0.02	0.10
特丁津	$Y = (542248)X + (23185.8)$	0.1~10	0.9996	0.02	0.08
扑草净	$Y = (1.25800e+006)X + (247416)$	0.1~20	0.9972	0.03	0.12
特丁净	$Y = (3.18130e+006)X + (62287.5)$	0.04~10	0.9976	0.01	0.05

2.4 精密度实验

配制低中高不同浓度的混合标样依次进样（浓度见表4），平行测定6次，8种物质的保留时间相对标准偏差和峰面积的相对标准偏差分别在0.01%~0.07%和0.38%~4.23%之间，结果表明系统具有良好的精密度。

表4. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.4 µg/L)		RSD% (4 µg/L)		RSD% (40 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
西玛津	0.05	3.38	0.06	2.69	0.01	0.75
氰草津	0.07	4.23	0.06	1.03	0.02	1.35
西草净	0.06	1.91	0.03	1.35	0.02	0.18
莠灭净	0.02	0.86	0.02	1.61	0.01	0.57
扑灭津	0.02	1.73	0.02	1.16	0.01	0.66
特丁津	0.01	1.44	0.02	1.39	0.02	0.96
扑草净	0.01	1.34	0.01	1.38	0.01	0.84
特丁净	0.01	0.87	0.01	1.07	0.01	0.38

2.5 基质加标实验

图4为地表水基质按照1.3中样品制备方法所得MRM色谱图。往水基质中添加8种三嗪类除草剂混合标样，加标MRM色谱图如图5所示，从图5中可以看到，基质加标样品在定量限以上均有很好的响应，加标回收率结果见表5。

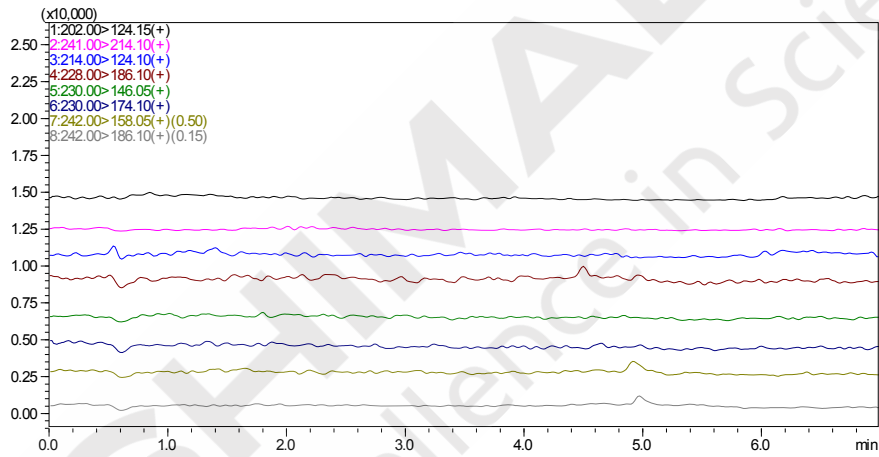


图4. 空白水基质的MRM色谱图

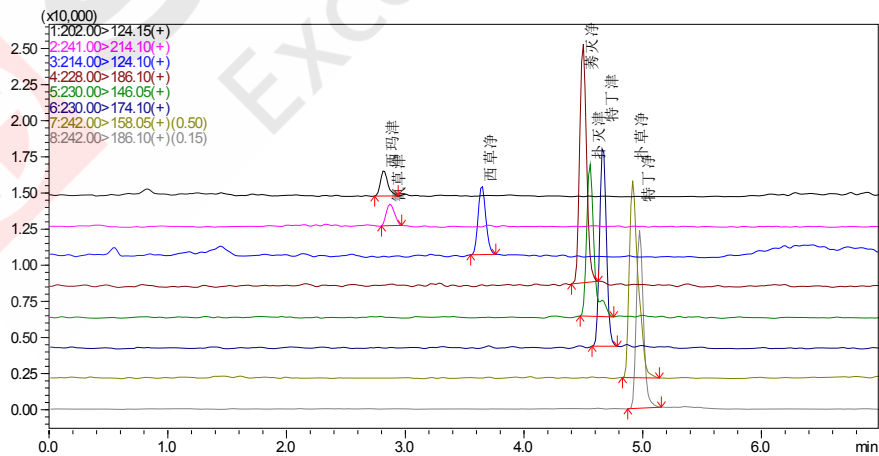


图5. 水基质加标0.1 µg/L的MRM色谱图

表5. 地表水中三嗪类除草剂检测与加标回收率结果（空白水样中未检出目标物，n=3）

名称\加标浓度	0.1 μg/L		1 μg/L	
	回收率(%)	RSD (%)	回收率(%)	RSD (%)
西玛津	79.2	6.04	85.1	3.82
氰草津	83.6	5.14	82.5	3.89
西草净	80.4	6.21	95.6	1.61
莠灭净	101.1	1.03	96.8	1.88
扑灭津	106.4	5.14	100.9	1.31
特丁津	82.9	3.12	82.1	2.17
扑草净	86.5	3.93	82.2	2.28
特丁净	80.2	2.51	83.5	1.26

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用仪测定地表水中三嗪类除草剂的分析方法。8种三嗪类除草剂在0.04~40 μg/L线性范围内，相关系数在0.9972~0.9996之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验，连续6次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.07%和4.23%以下，仪器精密度良好。8种三嗪类除草剂方法检出限在0.01~0.07 μg/L之间，定量限在0.05~0.28 μg/L之间；地表水不同浓度加标回收率在79.2%~106.4%之间。实验结果表明该方法灵敏度高，岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用仪可以满足地表水中三嗪类除草剂的检测需求。

第三章 重金属元素分析篇

石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量

摘要：采用石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量，以硝酸钼作为基体改进剂，结果表明，在 0~20 ng/mL 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9994$ ，仪器检出限为 0.4 ng/mL，加标回收率在 94%~105%之间，能满足环境水中砷含量的分析。

关键词：石墨炉 河水 砷 硝酸钼

砷是广泛分布于自然界的非金属元素,在土壤、水、矿物、植物甚至人体组织中都能检测出微量的砷。砷的污染来源包括矿石的开采、冶炼或以砷化合物作原料的工业生产过程产生的废水、废气、废渣。我国地表水环境质量标准 GB 3838-2002 中规定 I、II、III 类地表水砷含量要小于 0.05 mg/L，IV、V 类地表水砷含量要小于 0.1 mg/L。砷的测定方法主要有二乙基二硫化甲酸银分光光度法、锌-硫酸系统新银盐分光光度法、砷斑法、原子荧光法、氢化物发生器原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法。前三种方法操作烦琐耗时，原子荧光和氢化物发生法均需要产生气态氢化物而在这一过程中酸度、样品、试剂流速等因素控制不好都会影响测定结果的重现性，ICP-MS 仪器昂贵运行成本高。本文用硝酸钼作为基体改进剂，石墨炉原子吸收法测定河水中砷含量，实验结果表明，在 0~20 ng/mL 范围内线性关系良好，相关系数为 0.9994，仪器检测限为 0.4 ng/mL 加标回收率在 94%~105%之间，能满足环境水中砷含量的测定。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品；实验所用酸均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

取 50 mL 水样于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸于电热板上加热至剩约 2 mL 左右，再将消解液转移至 50 mL 容量瓶，用纯水定容至刻度待测。同时做空白实验。

2. 结果讨论

2.1 仪器工作参数

波长 193.7 nm，狭缝宽 0.7 nm，点灯方式 BGC-D2，灯电流 12 mA，石墨炉升温程序见表 1。

表1 石墨炉升温程序

	温度	时间	加热方式	灵敏度	气体流量
1	150	20	RAMP	REGULAR	0.1
2	250	10	RAMP	REGULAR	0.1
3	600	10	RAMP	REGULAR	1
4	800	10	STEP	REGULAR	1
5	800	3	STEP	HIGH	0
6	2350	2	STEP	HIGH	0
7	2500	2	STEP	REGULAR	1

2.2 标准曲线的制作

配制20 ng/mL、50 ng/mL的砷和50 μg/mL的钡离子的标准储备液于自动进样器中由仪器自动稀释制作0、2、5、10、20 ng/mL的砷工作曲线，基体改进剂钡离子加入浓度为10 μg/mL，总进样体积为20 μL，得到图1砷工作曲线图

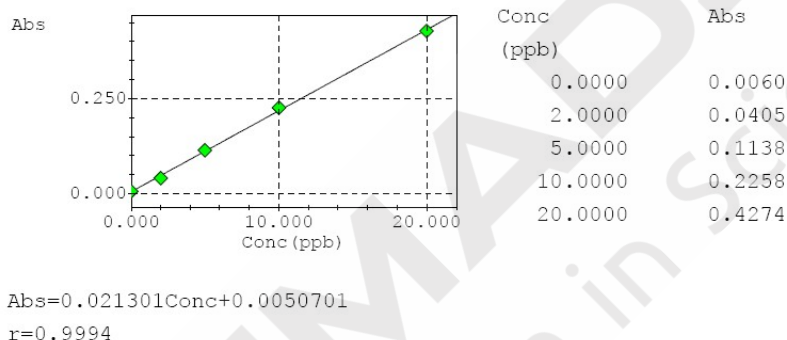


图1 砷标准曲线图

2.3 最佳灰化温度的搜索

样品中如果含有较大的有机物，会造成基体干扰，灰化阶段就是去除样品中有机物的过程，如果有大量的有机化合物存在，可设置较高的灰化温度或延长灰化时间。点击软件中的“参数”→“编辑参数”→“升温程序”→“温度搜索”弹出以下对话框：



图2 石墨炉升温程序界面

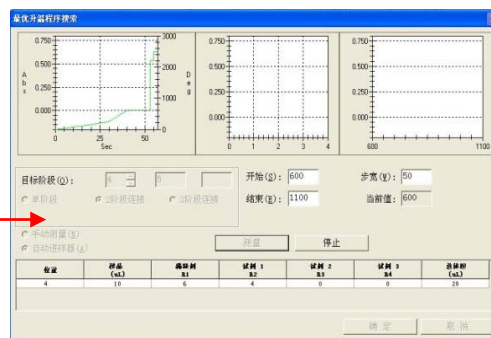


图3 温度搜索界面

目标升温阶段为第4、5阶段，以步宽为50℃，开始搜索温度为600℃，结束温度为1100℃，往样品中加入4 ng/mL的砷标样，10 μg/mL的钡离子基体改进剂进行灰化温度的搜索，得到以下结果：

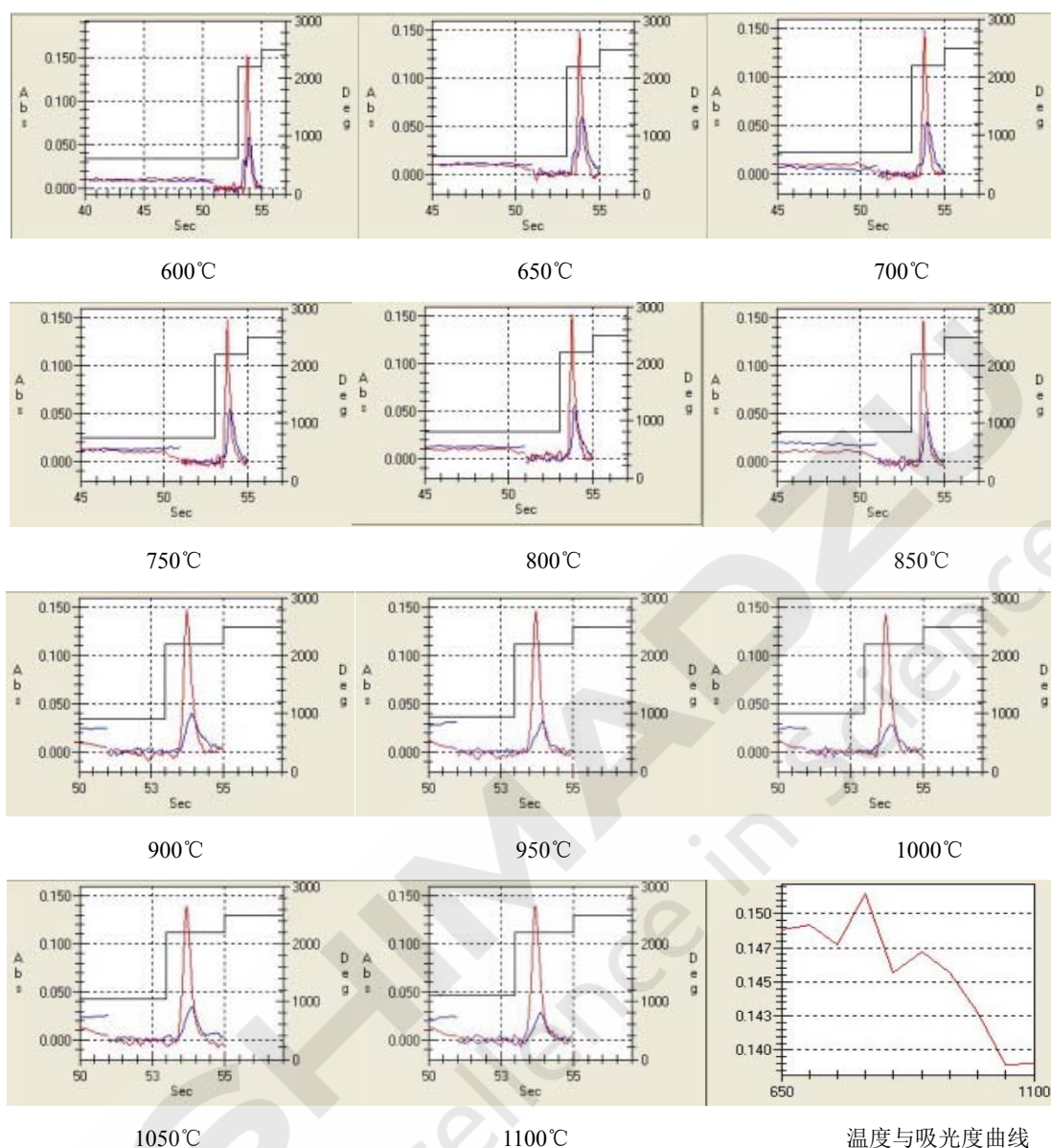


图4 灰化温度搜索样品轮廓及吸光度曲线图

表2 不同灰化温度对应的吸光度值

灰化温度(°C)	600	650	700	750	800	850
吸光度(ABS)	0.153	0.149	0.149	0.152	0.152	0.146
灰化温度(°C)	900	950	1000	1050	1100	
吸光度(ABS)	0.147	0.146	0.143	0.139	0.139	

从上述结果可知，当灰化温度在 850 至 1100°C 时背景干扰有所下降，但由于温度过高导致砷元素的损失灵敏度下降，所以灰化温度选择为 800°C

2.4 最佳原子化温度的搜索

目标升温阶段为第 6 阶段，以步宽为 50°C，开始搜索温度为 1900°C，结束温度为 2400°C，往样品中加入 4 ng/mL 的砷标样，10 μg/mL 的钡离子基体改进剂进行原子化温度的搜索，得到以下结果：

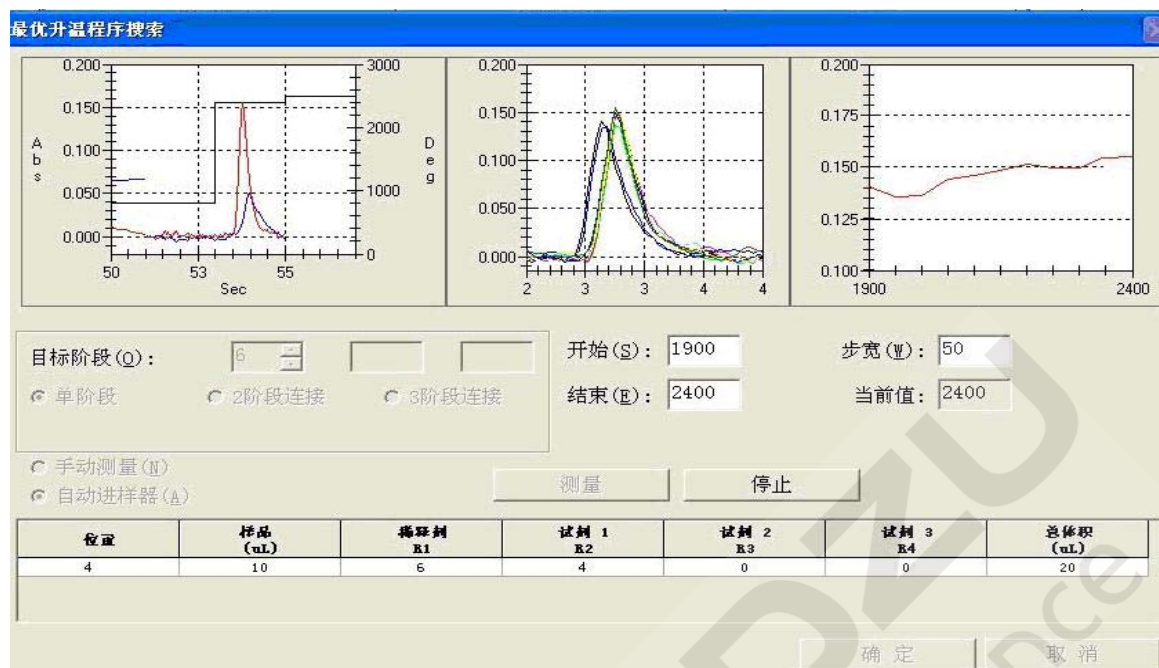


图5 原子化温度搜索结果图

表3 不同原子化温度对应的吸光度值

原子化温度(°C)	1900	1950	2000	2050	2100	2150
吸光度(ABS)	0.140	0.136	0.136	0.144	0.146	0.148
原子化温度(°C)	2200	2250	2300	2350	2400	
吸光度(ABS)	0.152	0.150	0.149	0.155	0.154	

从上述结果可知,当原子化温度为2350°C时,吸光度达到最大,灵敏度最高,所以原子化温度选择2350°C。

2.5 基体改进剂添加量的选择

在固定灰化温度和原子化温度后,往样品中加入4 ng/mL的砷标样,再分别加入不同浓度的钼离子基体改进剂得到以下结果表:

表4 不同浓度基体改进剂对应的吸光度值

钼浓度(μg/mL)	0	5	10	15	20
吸光度(ABS)	0.133	0.150	0.154	0.145	0.149

从上述结果可知,当钼离子加入量为10 μg/mL时,吸光度最大,灵敏度最高。

2.6 样品测试结果

按上述优化条件对前处理好的样品进行测试,测试结果见表5。

表5 样品测定结果

样品	浓度(ng/mL)	RSD(%)	样品浓度(ng/mL)
空白	0.26	4.5	
平行样1	4.45	2.76	4.10
平行样2	4.26	0.14	

2.7 检测限及加标回收率

对空白样品进行 11 次测定，以 3SD 除以曲线斜率得到仪器检测限为 0.4 ng/mL。往该样品中分别加入 6 ng/mL、8 ng/mL、10 ng/mL 的砷标准溶液按同样的方法进行前处理后上机测试其加标回收率结果如下：

表6 样品加标回收率结果

样品	测量值(ng/mL)	加标量(ng/mL)	加标后测量值(ng/mL)	回收率(%)
河水	4.36	6	10.02	94%
		8	12.44	101%
		10	14.85	105%
空白		0.26		

3. 结论

采用石墨炉原子吸收法测定河水中的砷含量，以硝酸钼作为基体改进剂，结果表明，在 0~20 ng/mL 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9994$ ，仪器检出限为 0.4 ng/mL，加标回收率在 94%~105%之间，能满足环境水中砷含量的分析。



SHIMADZU
Excellence in Science

石墨炉原子吸收法对珠江水中 Ni, Cr, Mn 含量的测定

摘要: 采用石墨炉原子吸收法测定珠江水中的 Ni, Cr, Mn 的含量, 用浓硝酸湿法消解珠江水样, 实验结果表明, 样品浓度与吸光度有着良好的线性关系, 相关系数均大于 0.998, 各个元素检测限均低于 2.48 $\mu\text{g/L}$ (国标 GB 3838-2002 要求), 加标回收率为 96%~110%。该方法具有灵敏度高, 操作简单等优点, 可满足环境水和地表水中 Ni, Cr, Mn 含量的检测。

关键词: 石墨炉 珠江水 镍 铬 锰

镍作为一种具有生物学作用的元素, 能激活或抑制一系列的酶, 而发生其毒性作用, 动物实验和人群观察已证明: 镍具有积存作用, 在肾、脾、肝中积存最多, 可诱发鼻咽癌和肺癌。六价铬具有致癌并诱发基因突变的作用, 美国环保局 (EPA) 将六价铬确定为 17 种高度危险的毒性物质之一。锰作为一种古老的职业危害因素和环境污染物, 特别是很多国家已经陆续使用甲基环戊二烯三羰基锰 (MMT) 替代四乙基铅作为汽油的抗爆剂以来, 大量的锰正以前所未有的速度扩散到环境中, 因此, 锰含量的控制和检测值得深入研究。我国地表水环境质量标准 GB 3838-2002 中规定集中式生活饮用水地表水源地特定项目分析方法中第 76 项规定 Ni 的检测方法为无火焰原子吸收分光光度法, 检出限为 2.48 $\mu\text{g/L}$; 国标 GB 7467-87 中规定, 二苯碳酰二肼分光光度法检测六价铬 Cr 的最低检出限为 4 $\mu\text{g/L}$; GB 11911-89 中规定, 火焰原子吸收分光光度法检测 Mn, 最低检出限为 10 $\mu\text{g/L}$ 。本文参考了以上方法, 采用石墨炉原子吸收法测试了环境水样 (珠江水) 中的镍, 铬, 锰的含量, 检出限分别为 0.22 $\mu\text{g/L}$, 0.1 $\mu\text{g/L}$, 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。该方法具有灵敏度高, 操作简单等优点。对水体中低含量金属元素的检测取得了满意的效果。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品; 实验所用硝酸为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

在不同地方 (样品 1: 取自中大码头; 样品 2: 取自天字码头) 各取珠江水 500 mL, 立即用硝酸酸化, 待用。取 25 mL 酸化后的珠江水两份, 分别加入 5 mL 优级纯浓硝酸消化, 蒸发至近干, 冷却至室温, 用 1% HNO_3 定容至 25 mL, 待测。同法制备空白溶液及回收率实验。

2. 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

狭缝宽 0.7 nm, 点灯方式 BGC-D2, 灯电流 12 mA, 石墨炉升温程序见表 1。

表1 Ni元素石墨炉升温程序

	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	灵敏度	气体流量 (L/min)
1	150	20	RAMP	REGULAR	0.1
2	250	10	RAMP	REGULAR	0.1
3	600	10	RAMP	REGULAR	1
4	800	10	STEP	REGULAR	1
5	800	3	STEP	HIGH	0
6	2350	2	STEP	HIGH	0
7	2500	2	STEP	REGULAR	1

表2 Cr元素石墨炉升温程序

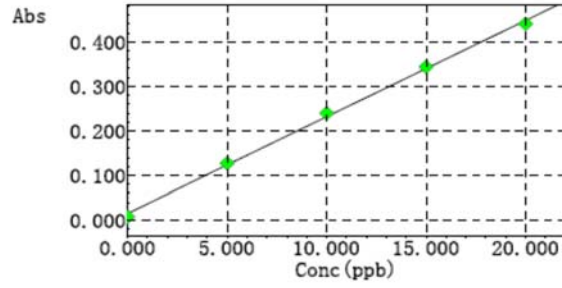
	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	灵敏度	气体流量 (L/min)
1	150	20	RAMP	REGULAR	0.1
2	250	10	RAMP	REGULAR	0.1
3	800	10	RAMP	REGULAR	1
4	800	10	STEP	REGULAR	1
5	800	3	STEP	HIGH	0
6	2300	2	STEP	HIGH	0
7	2500	2	STEP	REGULAR	1

表3 Mn元素石墨炉升温程序

	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	灵敏度	气体流量 (L/min)
1	150	20	RAMP	REGULAR	0.1
2	250	10	RAMP	REGULAR	0.1
3	800	10	RAMP	REGULAR	1
4	800	10	STEP	REGULAR	1
5	800	3	STEP	HIGH	0
6	2200	2	STEP	HIGH	0
7	2500	2	STEP	REGULAR	1

2.2 标准曲线的制作

镍元素在 0.00~20.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 浓度与吸光度有着良好的线性关系, 相关系数为 $r=0.9992$ 。总进样体积为 20.00 μL , 得到工作曲线如图 1:

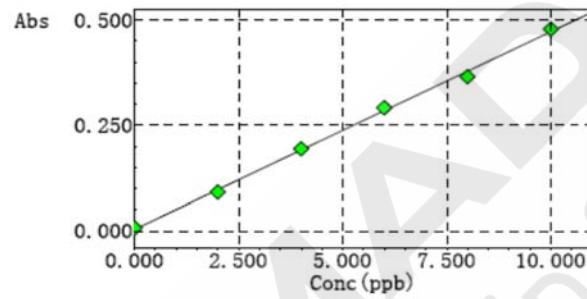


$$\text{Abs} = 0.021658\text{Conc} + 0.014960$$

$$r = 0.9992$$

图1 Ni标准曲线图

Cr 元素在 0.00~10.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9990$ 。总进样体积为 20.00 μL ，得到工作曲线如图 2:

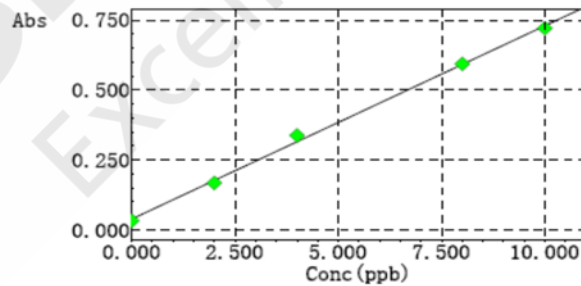


$$\text{Abs} = 0.046866\text{Conc} + 0.0036381$$

$$r = 0.9990$$

图2 Cr标准曲线图

Mn 元素在 0.00~10.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9990$ 。总进样体积为 20.00 μL ，得到工作曲线如图 3:



$$\text{Abs} = 0.069076\text{Conc} + 0.038774$$

$$r = 0.9990$$

图3 Mn标准曲线图

2.3 精密度实验测定结果

两个样品平行测定 8 次，精密度见表 2。

表2 样品精密度测定结果

编号	测定结果								RSD
	(μg/L)								(%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	
样品1	4.05	3.99	3.90	3.91	4.00	3.81	3.93	4.01	1.92
样品2	3.02	3.03	3.02	2.93	3.00	3.03	3.04	3.13	1.79

2.4 加标回收率实验及方法的检出限

取 2 份样品 1，分别加入 Ni 标准溶液 (25 μg/L) 4 mL，Cr 标准溶液 (25 μg/L) 4 mL，按 1.3 方法操作前处理，平行测定 6 次；鉴于水质中 Mn 含量较高，故另取一份样品 1，将其稀释 5 倍后，加入 Mn 标准溶液 (25 μg/L) 4 mL，按 1.3 方法操作前处理，平行测定 6 次，结果见表 3。回收率为 96%~110%，相对标准偏差分别为 2.32%，2.25%和 2.05%。

表3 回收率实验结果

元素	样品本底值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
Ni	3.97	4	8.30	8.29	108.25	2.32
			8.14		104.25	
			8.40		110.75	
			8.22		106.25	
			8.27		107.50	
			8.39		110.50	
Cr	5.81	4	9.98	10.01	104.25	2.25
			10.20		109.75	
			10.13		108.00	
			9.78		99.25	
			10.10		107.25	
			9.88		101.75	
Mn	6.03	4	10.47	10.07	109.25	2.05
			10.02		99.75	
			9.88		96.25	
			9.97		98.50	
			9.87		96.00	
			10.20		104.25	

对 1 号样品空白进行 11 的检测，计算其标准偏差，以 3 倍的标准偏差除以标准曲线斜率得到该方法对 Ni 的检出限为 0.22 $\mu\text{g/L}$ ，Cr 的检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ，Mn 的检出限为 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。

3. 结论

本文采用浓硝酸湿法消解水样，直接使用石墨炉原子吸收法测定珠江水样中的镍、铬和锰的含量，实验表明在 0.00~10.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内，样品浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数 r 均大于 0.998，Ni，Cr，Mn 的检测限分别为 0.22 $\mu\text{g/L}$ ，0.10 $\mu\text{g/L}$ ，0.07 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率都在 96%~110% 范围内。该方法具有灵敏度高，操作简单等优点，可快速检测出环境水及地表水中的镍，铬和锰的含量。



SHIMADZU
Excellence in Science

石墨炉原子吸收法测定废水中铅和镉的含量

摘要: 采用酸化消解法消解废水样品, 使用石墨炉原子吸收法进行铅和镉的含量测定。实验结果表明, 测定过程添加硝酸钼作为基体改进剂, 该方法铅的回收率为 105.8%, 镉的回收率为 107.0%, 线性相关系数达到 0.9999, 相对标准偏差小于 2.03%, 操作简便, 完全能满足环境分析的要求。

关键词: 环境 废水 铅 镉 酸化消解 石墨炉

金属元素与人体健康密切相关, 大部分的重金属元素对人体有害。铅和镉是废水中经常会存在、危害较大的污染物。铅进入人体, 会损害人体的血液循环系统, 尤其会损伤大脑, 对发育中的儿童更加危险; 镉进入体会损害肾脏, 并导致骨质疏松, “痛痛病”就是一种典型的慢性镉中毒的结果。所以铅和镉是我国实施排放总量控制的重要指标之一。石墨炉原子吸收分光光度法采用非火焰原子化系统, 其原子化效率高, 灵敏度高, 可以测定样品中含量较低铅和镉元素。

1. 实验部分

1.1 仪器

AA-7000 (岛津)

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO_3 、 HCl 试剂优级纯试剂, 硝酸钼为分析纯, 用超纯水配制成 30 mg/L 的硝酸钼溶液, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器条件和参数

配制 Pb 和 Cd 的标准溶液。添加 10 μL 的 30 mg/L 的硝酸钼为基体改进剂。仪器稳定后, 按表 1 仪器工作条件, 标准曲线法计算结果。

表1 仪器工作条件

元素	波长 (nm)	光谱 通带 (nm)	灯电流 (mA)	干燥		灰化		原子化		清洁	
				温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)
Pb	283.3	0.7	10	150	20	800	10	2000	3	2400	2
Cd	228.8	0.7	8	150	20	600	10	1500	2	2400	2

1.4 样品的前处理

移取 5 mL 废水置于烧杯中, 加入 5.0 mL HNO_3 , 加热消解 5~10 分钟后, 在垫有石棉板的电热板上低温蒸干, 加入 HNO_3 (1+1) 1 mL 溶解残渣, 去离子水定容于 50 mL 容量瓶中, 摇匀后测 Cd, 稀释 10 倍测 Pb; 并按上述手续操作, 制备试剂空白溶液。

2. 结果讨论

2.1 线性方程和检出限

20 μL 进样量，对铅工作曲线溶液进行测定，标准曲线如下图：

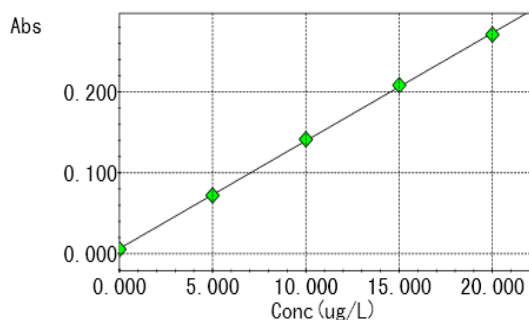


图1 铅的标准曲线

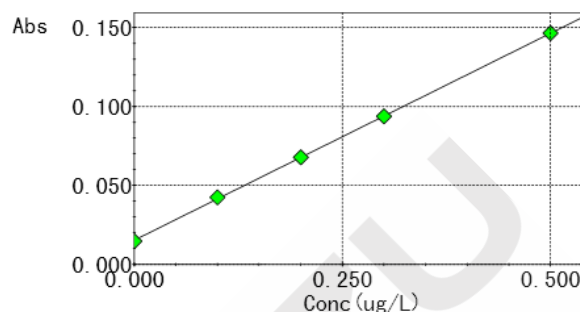


图2 镉的标准曲线

铅的相关系数为 $r=0.9999$ ，镉的相关系数为 $r=0.9999$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，铅的检出限为 $0.225 \mu\text{g/L}$ ，镉的检出限为 $0.011 \mu\text{g/L}$ 。

2.2 样品测定结果

铅和镉的各两个平行样，其结果见表 2 和表 3。

表2 废水中铅的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准值 (mg/L)	RSD (%)
Pb	1#	13.56	13.22	1.36	2.03
	2#	12.86		1.29	0.36

表3 废水中镉的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
Cd	1#	0.1582	0.1571	1.5820	1.12
	2#	0.1559		1.5590	1.01

实验数据表明，该实验平行性良好。

2.3 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，以 2 次平行数据的平均值作为加标前的数值，进行加标回收率实验，其结果见表 4 和表 5。

表4 铅的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Pb	13.22	5.0	18.87	105.8

表5 镉的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Cd	0.1571	0.10	0.2641	107.0

3. 结论

本方法采用酸化消解废水样品，以硝酸钼为基体改进剂，用石墨炉原子吸收分光光度法测定废水样品中的铅和镉，该方法具有分析速度快、测定结果的精确度和精密度高、节省人力等特点，测定误差均在允许范围内。



SHIMADZU
Excellence in Science

石墨炉原子吸收法测定废水中钒的含量

摘要: 采用酸化消解法消解废水样品,使用石墨炉原子吸收法进行钒的含量测定。实验结果表明,该方法钒的回收率可达 96.1%。线性相关系数达到 0.9996,相对标准偏差小于 2.31%,操作简便,适用于废水及环境水中钒的测定。

关键词: 环境 废水 钒 石墨炉

研究表明,钒化合物(钒盐)对人和动物都具有中至高等毒性。所以钒是我国实施地表水环境质量控制的重要指标之一,也是《重金属污染综合防治“十二五”规划》中要求废水检测的重金属项目。本文依据国家标准 GB/T 14673-1993:《水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》,利用岛津 AA7000,介绍石墨炉原子吸收分光光度法测定废水样品钒的方法。

钒是典型的难熔金属元素,原子化温度通常设置在 2600-2800℃之间。综合考虑检测灵敏度和石墨管性能寿命,本方法中,原子化温度设为 2700℃。原子化时间升至 5s,使元素钒在原子化阶段挥发充分,以减少记忆效应,避免残留在样品管中的钒对下一次测定造成影响。

1. 实验部分

1.1 仪器

AA-7000 (GFA)

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿为硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用 HNO₃ 为 BV-III 试剂,实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器条件和参数

配制 V 的标准溶液。仪器稳定后,按表 1 仪器工作条件,标准曲线法计算结果。

表1 仪器工作条件

元素	波长 (nm)	光谱 通带 (nm)	灯电流 (mA)	干燥		灰化		原子化		清洁	
				温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
V	318.4	0.7	15	150	20	900	10	2700	5	2750	2

1.4 样品的前处理

取均匀混合的水样 50 mL 置于烧杯中,分多次加入硝酸共 10 mL,在电热板上加热煮沸,直至试液清澈。并蒸发至近干,用 1%的硝酸定容至 50 mL,待测。同时做空白试验。

2. 结果讨论

2.1 线性方程和检出限

20 μL 进样量,对钒工作曲线溶液进行测定,标准曲线如下图:

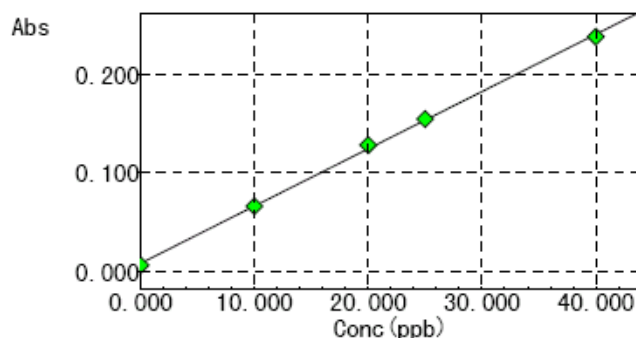


图2 钒的标准曲线

在 0.00~40.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，钒的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9996$ 。对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，本方法钒的检出限为 0.18 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 样品测定结果

样品两个平行样，其结果见表 2 和表 3。

表2 废水中钒的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
V	1#	11.23	11.42	2.31
	2#	11.62		1.56

实验数据表明，该实验平行性良好。

2.3 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，以 2 次平行数据的平均值作为加标前的数值，进行加标回收率实验，其结果见表 4。

表4钒的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
V	11.32	10.0	20.92	96.1

3. 结论

本方法依据国家标准 GB/T 14673-1993，采用酸化消解废水样品，用石墨炉原子吸收分光光度法测定废水样品中的钒，该方法具有分析速度快、测定结果的精确度和精密度高、节省人力等特点，测定误差均在允许范围内。

微波消解冷蒸气原子吸收法测定废水中的汞含量

摘要：参考 HJ 597—2011，以重铬酸钾-硫酸为稳定剂，采用微波消解仪消解废水样品，用冷蒸气原子吸收法测定废水样品中的汞含量，结果表明：在 0~3 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ；当取样量为 25 mL 时，方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率在 97.00%~98.00% 之间。该方法可满足环境标准对废水中汞分析限值的要求

关键词： 废水 汞 微波消解 原子吸收法

水质污染是当今人们极为关注的问题。水体的污染主要是由工业废水和生活污水的排放所引起。

汞作为第一类污染物，更易受到人们的关注。第一类污染物指的是不分行业和污水排放方式，也不分受纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排放口采样其最高允许排放浓度必须达到的标准要求，汞的最高排放浓度为 0.05 mg/L。

废水中汞的测定方法主要有分光光度法、冷蒸气原子吸收法、原子荧光法、电化学法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子质谱法测定。

本文参考 HJ 597-2011，以重铬酸钾-硫酸为稳定剂，采用微波消解仪消解废水样品，用冷蒸气原子吸收法测定废水样品中的汞含量。

方法原理:在硝酸-盐酸介质中用微波消解仪消解样品，消解后的样品中所含汞全部转化为二价汞，二价汞在过量氯化锡的作用下被还原为金属汞。在搅拌子的搅拌下金属汞被气化，汞蒸气在泵的带动下在管路中循环，信号达到稳定后于 253.7 nm 下测其吸光度，汞的含量与吸光度成正比。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6300C 原子吸收分光光度计

MVU-1 冷汞发生器附件

Milestone Ethos 系列微波消解仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品（10% 硝酸浸泡 24 小时）；实验所用酸均为优级纯试剂，实验所用固体试剂皆为符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

氯化亚锡溶液：称取 10 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于干燥的烧杯中，加入 20 mL 浓盐酸，微微加热，待完全溶解后，冷却，再用去离子水稀释至 100 mL。

稳定剂：称取 0.2 g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于 900 mL 去离子水中，再加入 27.8 mL 浓硫酸，用去离子水稀释至 1000 mL。

回收液：称取 5 g 高锰酸钾 (KMnO_4) 于 950 mL 的自来水中，再加入 50 mL 浓硫酸，然后转移至 2 L 的回收瓶中。

汞标准储备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

汞标准中间液： $\rho=10 \text{ mg/L}$ 。

汞标准使用液: $\rho=0.1$ mg/L。

1.3 样品的采集和保存

采集不少于 500 mL 的样品, 立即以每升水样中加入 10 mL 浓盐酸的比例对水样进行固定, 固定后水样的 $\text{pH}\leq 1$, 然后加入 0.5 g 重铬酸钾, 使水样呈持久的淡橙色, 密塞, 摇匀。冷藏保存, 可保存一个月。

1.4 样品的前处理

样品摇匀后, 准确量取 25 mL 样品移入微波消解罐中。依次加入 2.5 mL 浓硝酸和 2.5 mL 浓盐酸, 摇匀, 盖好内盖, 室温静置 30 min。然后旋紧外套, 置于微波消解炉内, 进行消解(微波消解程序见表 1)。消解完全后, 冷却至室温, 转移消解液至 200 mL 容量瓶中, 用稀释液定容至刻度, 然后再转移至 250 mL 的反应瓶中, 待测。同法制备空白试样, 并把采样时加的试剂量考虑在内。

表1 微波消解升温程序

Step	Time (hh:mm:ss)	Power (watt)	Temp1 (°C)	Temp2 (°C)	Pressure (bar)
1	00:05:00	800	120	90	20
2	00:02:00	800	120	90	20
3	00:05:00	800	150	90	30
4	00:02:00	800	150	90	30
3	00:05:00	800	180	90	35
4	00:05:00	800	180	90	35

1.5 标准曲线的配制

配制 0.00, 0.50, 1.00、3.00 和 5.00 $\mu\text{g/L}$ 汞的标准溶液, 用稳定液定容至 200 mL, 依次转移标液至 250 mL 反应瓶中, 待测。

1.6 样品测定

将装有标准溶液的反应瓶置于 MVU-1A 上面的搅拌器上, 加入 5 mL 氯化亚锡溶液, 立即盖上瓶塞, 待信号稳定后, 采集数据, 得到标准曲线。同法测定样品溶液和空白溶液。

2. 结果讨论

2.1 稳定剂对加标回收率的影响

样品中各种还原剂、杂质、微生物会把汞离子转变为有机汞或金属汞而挥发, 另外贮存容器容易吸附汞形成络合物也会导致汞的损失, 所以为了防止汞的损失可加入氧化剂和酸作为稳定剂。本文选择重铬酸钾和硫酸作为稳定剂。向废水 1#(未检出) 样品中分别加入 1 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ 的汞标液, 表 2 比较了在微波消解过程中稳定剂对汞回收率的影响。

表2 固定剂对加标回收率的影响

项目	样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
未添加稳定剂的废水1#	ND	1.00	0.72	72.0
未添加稳定剂的废水1#	ND	2.00	1.37	68.5
添加稳定剂的废水1#	ND	2.00	1.94	97.0

结果表明：未添加稳定剂的废水回收率在 68.5-72.0%，即汞在消解的过程中会有较大程度的损失。添加稳定剂的废水样品在消解的过程中损失较少。

2.2 稳定剂加入量的影响

过量稳定剂会消耗氯化亚锡而影响汞的还原，在 3% 硫酸条件下考察不同浓度的重铬酸钾对测定灵敏度的影响：

表2 不同浓度的重铬酸钾对灵敏度的影响

浓度	0.01%	0.02%	0.03%
ABS	0.162	0.173	0.167
RSD%	0.53	0.57	0.68

结果表明，在 0.01—0.03% 的重铬酸钾对灵敏度的影响不明显，采用 0.02% 的重铬酸钾和 3%的硫酸的混和液作为废水中汞的稳定剂。

2.3 标准曲线

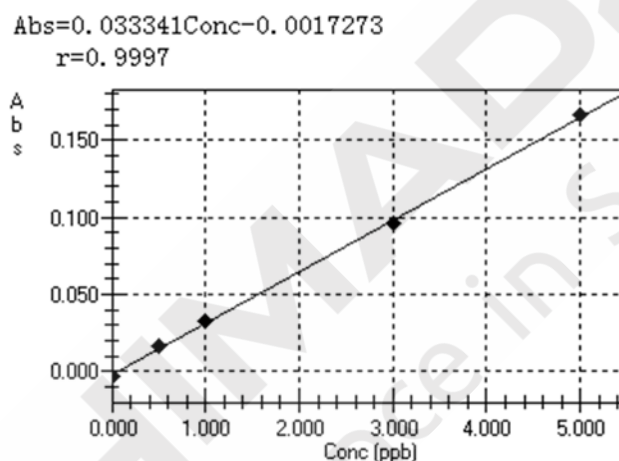


图2 汞元素的标准曲线

在 0.00~5.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，汞的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9997$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，求得汞的方法检出限为：0.05 $\mu\text{g/L}$ ，方法测定下限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 样品测定结果

分别测定 2 份废水样品的汞含量，其结果见表 3。

表3 废水样品中汞元素的分析结果

样品名称	量取体积 (mL)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
废水1#	25	ND	-	-
废水2#	25	0.27	2.16	1.30

结果表明，本次分析的废水样品中汞的含量小于限量值 0.05 mg/L 。

2.5 加标回收率实验

以同样的方法进行前处理，对废水 1#和废水 2#样品进行加标回收率实验，其结果见表 4。

表4 废水样品中汞的回收率

样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
废水1#	ND	2.00	1.94	97.0
废水2#	0.27	2.00	2.23	98.0

3. 结论

本文参考 HJ 597—2011，以重铬酸钾-硫酸为稳定剂，采用微波消解仪消解废水样品，用冷蒸气原子吸收法测定废水样品中的汞含量。该方法操作简单，检测限低，回收率好，可满足废水样品中汞的测定。



SHIMADZU
Excellence in Science

原子吸收分光光度法测定地表水中的钴含量

摘要: 本文参考“十二五”环境最新标准《水质 钴的测定》，利用原子吸收分光光度法对不同水样中钴元素的含量进行了测定。实验结果表明，火焰法原子吸收方法钴的回收率为96.0%，线性相关系数达到1.0000，石墨炉原子吸收方法钴的回收率为95.8%，线性相关系数达到0.9999，该方法操作简便，完全能满足地表水中的钴元素的分析要求。

关键词: 十二五 环境 原子吸收分光光度法 地表水 钴

钴(Co)是人体和植物所必需的微量元素之一，研究表明，钴对铁的代谢，血红蛋白的合成，细胞的发育成熟及成熟细胞的释放等均有重要的生理功能。但是过量的钴却能产生严重的中毒现象。

我国目前还没有测定自然水体中钴元素含量的国标方法，其分析方法通常是借鉴《生活饮用水标准检验方法》中“金属指标”(GB/T5750.6-2006)钴的无火焰原子吸收分光光度法。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水体中钴的测定方法。由环境保护部科技标准司组织制定，针对环境污水废水和较清洁自然水体，由鞍山市环境监测中心站分别起草了《水质 钴的测定》火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法。

本文参考“十二五”环境最新标准，对水中钴测定的标准进行了验证。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时，HNO₃试剂优级纯试剂，实验用水均为超纯去离子水。

1.3 仪器条件及参数

配制Co的标准溶液。仪器稳定后，按表1仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表1 火焰原子化条件参数

元素	波长 (nm)	光谱通带 (nm)	灯电流 (mA)	火焰类型	燃气流量 (L/min)	助燃气流量 (L/min)
Co	240.7	0.2	12	Air-C ₂ H ₂	1.6	15.0

表2 石墨炉原子化条件参数

元素	波长 (nm)	光谱 通带 (nm)	灯电流 (mA)	干燥		灰化		原子化		清洁	
				温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Co	240.7	0.2	12	120	20	1300	10	2600	3	2400	2

1.4 样品前处理

(1) 污水、废水（火焰法）

采样后立即加入浓硝酸，调节水样的 pH 为 1~2。量取已经酸化的水样 50.0 mL 于 250 mL 玻璃烧杯中，加入 2.50 mL 硝酸，在可控温电热板上加热消解，确保样品不沸腾，蒸至 5 mL 左右，加入 2.50 mL 硝酸继续消解，蒸至 1 mL 左右。取下冷却，加入硝酸溶液（1+99）溶解残渣，若有不溶沉淀应通过定量滤纸过滤至 50.0 mL 容量瓶中，加入 2.0%硝酸镧溶液 0.60 mL，用硝酸溶液（1+99）定容至标线，摇匀，待测。

(2) 较清洁自然水体（石墨炉法）

采样后立即加入浓硝酸，调节水样的 pH 为 1~2。量取已经酸化的水样 25.0 mL 于 150 mL 玻璃烧杯中，加入 1.50 mL 浓硝酸和 1.00 mL 过氧化氢，在可控温电热板上加热消解，确保样品不沸腾，蒸至 5 mL 左右。再加入 1.50 mL 浓硝酸继续加热消解，蒸至 1 mL 左右取下，冷却后加入硝酸溶液（1+99）溶解残渣。若还有不溶沉淀存在，应通过定量滤纸过滤，收集所有滤液至 25.00 mL 容量瓶中，加入 0.25 mL 硝酸镁溶液（50 g/L），用硝酸溶液（1+99）定容至标线，摇匀，待测。

2. 结果讨论

2.1 火焰法测定污水中总钴含量

(1) 线性方程和检出限

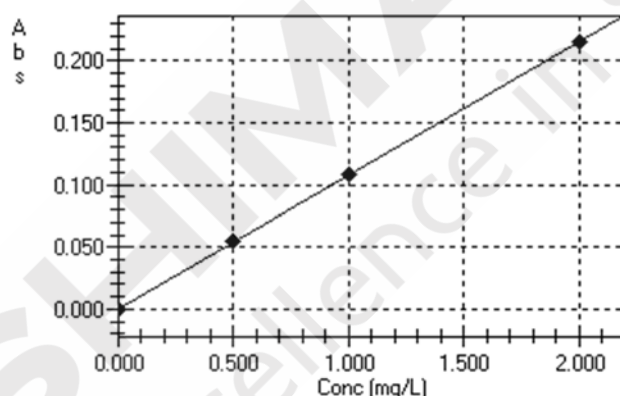


图1 火焰测定钴的标准曲线

钴的相关系数为 $r=1.0000$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 10 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，钴的检出限为 0.01 mg/L

(2) 样品测定结果

钴的各两个平行样，其结果见表 3。

表3 污水中钴的分析结果

元素	样品名称	测定值	平均值	RSD
		(mg/L)	(mg/L)	(%)
Co	1#	ND	-	-
	2#	ND	-	-

(3) 加标回收实验

表4钴的回收试验结果

元素	加标前 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后 (mg/L)	回收率 (%)
Co	0	1.00	0.96	96.0

2.2 石墨炉法测定清洁水体总钴含量

(1) 线性方程和检出限:

20 μL 进样量, 溶液中添加硝酸镁为基体改进剂。对钴的工作曲线溶液进行测定, 标准曲线如下图:

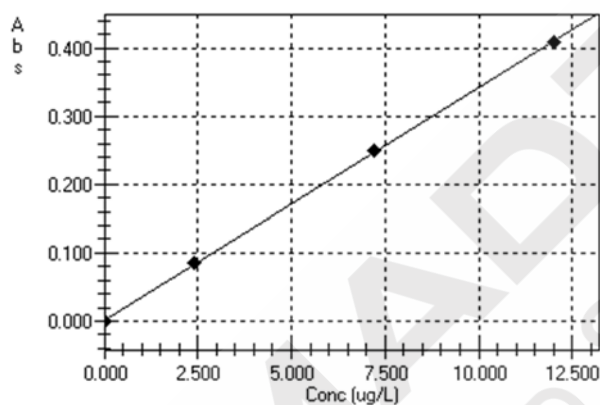


图2 石墨炉测定钴的标准曲线

钴的相关系数为 $r=0.9999$ 。按照实验方法, 对空白溶液重复测定 10 次, 根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限, 钴的检出限为 $0.15 \mu\text{g/L}$

(2) 样品测定结果:

表5 污水中钴的分析结果

元素	样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
Co	1#	ND	-	-
	2#	ND		-

(3) 加标回收实验:

表6钴的回收试验结果

元素	加标前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Co	0	2.40	2.30	95.8

3. 结论

本方法采用电热板湿法消解地表水样品, 针对不同地表水水质分别采用火焰和石墨炉原子吸收分光光度法测定了钴的含量, 该方法具有分析速度快、测定结果的精确度和精密度高等特点, 完全能满足环境地表水水体中的钴元素的含量分析要求。

MVU-100 冷原子吸收光谱法测定湖水中的汞含量

摘要：本文参照HJ 694-2014《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》采用湿法消解，氢化物发生原子吸收法测定了湖水中的汞含量。实验结果表明，在较宽的吸光度范围内汞元素的线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ，方法检出限为 $0.04 \mu\text{g/L}$ ，样品加标回收率在 $90\% \sim 110\%$ 之间。该方法操作简单，定量准确，可满足水体中痕量汞元素测定。

关键词：环境 湖水 冷原子吸收 汞

随着经济的发展，工业污染的影响日益严重，对人们的饮食影响最为严重的重金属污染在废气、废液、固废中均有存在。重金属在水体中的污染最易扩散而对广大的范围内产生深远影响。对水体中的重金属含量及时监控是保障饮水及食品安全的重要环节，而汞是对人体危害严重且较为常见的重金属元素，因此有效的检测水体中汞元素的含量尤为重要。

冷原子原子吸收光谱法测量微量汞相比 ICP-MS 法具有成本方面的优势，被众多用户所接受。本文建立了用湿法快速消解湖水，冷原子吸收光谱法测定了湖水中的汞含量。该方法灵敏度高、干扰少、操作简单，便于大批量样品的分析，为湖水中的痕量汞测定提供了一种有效的途径。实验部分。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6880 原子吸收分光光度计

岛津 MVU-100 冷汞发生器

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 等为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

量取 125 mL 样品转移至 250 mL 容量瓶中，加入 25 mL 混酸（HCl：HNO₃：H₂O=3：1：4）后加盖混匀，置于沸水浴中加热消解 1h，期间摇动 2 次放气。自然冷却后用纯水定容至标线，混匀待测。同法制备空白试样。

2. 结果与讨论

2.1 仪器条件和参数

仪器工作条件见表 1。

表1工作条件

元素	波长 (nm)	原子化器	狭缝宽	点灯方式	灯电流
Hg	253.7	冷汞发生器	0.7	BGC-D2	4

2.2 标准曲线

配制介质为 2.7% H₂SO₄ 的汞标准溶液 250 mL，标准溶液浓度见表 2。

表2标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度(μg/L)			
Hg	0.00	1.00	2.00	3.00

测得标准曲线如下

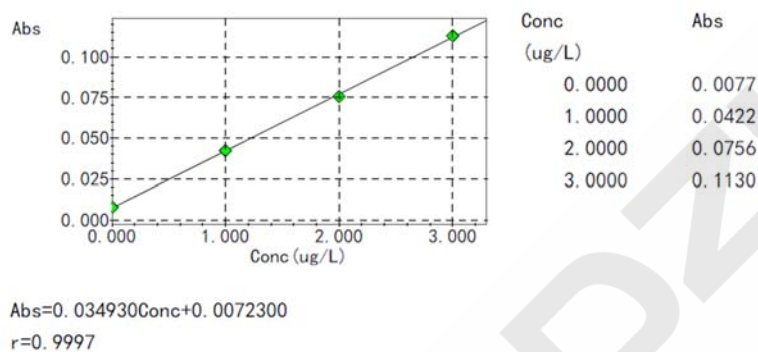


图1汞元素标准曲线

2.3 仪器检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，取 3 倍的标准偏差除以斜率求得汞元素在溶液中的检出限 0.04 μg/L。

2.4 样品测定结果

按实验方法对样品进行分析，分析结果见表 2。

表2 湖水中汞元素的分析结果

样品名称	样品量 (mL)	测定结果 (μg/L)	样品含量 (μg/L)	RSD (%)
水样	125	ND	ND	--

2.5 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，对湖水样品进行了加标回收率实验，其结果见表 3。

表3 湖水中汞的加标回收试验

元素	加标前 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标后 (μg/L)	回收率 (%)
Hg	ND	1.00	0.967	96.7

3. 结论

本文建立了直接采用混酸处理水样品，使用氢化物发生火焰原子吸收法测定了水样品中痕量汞的含量。实验结果表明，在较宽的吸光度范围内汞元素的线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ，方法检出限为 0.04 μg/L，样品加标回收率在 90%~110%之间。该方法样品前处理操作简单，定量准确，可满足环境水中痕量汞元素的测定。

HVG-100 氢化物发生原子吸收法测定湖水中的砷含量

摘要：本文参照 HJ 694-2014《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》采用湿法消解，氢化物发生原子吸收法测定了湖水中的砷含量。实验结果表明，在较宽的吸光度范围内砷元素的线性关系良好，相关系数 $r=0.9995$ ，方法检出限为 $0.18 \mu\text{g/L}$ ，样品加标回收率在 $90\% \sim 110\%$ 之间。该方法操作简单，定量准确，可满足水中残留的痕量砷元素测定。

关键词：环境 湖水 氢化物发生 原子吸收 砷

随着经济的发展，工业污染的影响日益严重，对人们的饮食影响最为严重的重金属污染在废气、废液、废固中均有存在。重金属在水体中的污染最易扩散而对广大的范围内产生深远影响。对水体中的重金属含量及时监控是保障饮水及食品安全的重要环节，而砷是对人体危害严重且较为常见的重金属元素，因此有效的检测水体中砷元素的含量尤为重要。

氢化法发生原子吸收法测量微量砷相比 ICP-MS 法具有成本方面的优势，被众多用户所接受。本文建立了用湿法快速消解湖水，氢化法发生原子吸收法测定了湖水中的砷含量。该方法灵敏度高、干扰少、操作简单，便于大批量样品的分析，为湖水中的痕量砷测定提供了一种有效的途径。实验部分

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6880 原子吸收分光光度计

岛津 HVG-100 氢化物发生器

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HCl、HNO₃ 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

使用量筒量取 50 mL 样品转移至烧杯中，加入 5 mL 混酸 (HNO₃: HClO₄=1:1) 后置于电热板上加热至冒白烟，冷却。再加入 5 mL 50% 盐酸，加热至黄褐色烟冒尽，冷却后移入 50 mL 容量瓶中，加入 2.5 mL 20% KI 溶液后用 10% 盐酸稀释定容。10% HCl 溶液作为空白。

2. 结果讨论

2.1 仪器条件和参数

仪器工作条件见表 1。

表1工作条件

元素	波长 (nm)	火焰类型	狭缝宽	点灯方式	灯电流
As	193.7	空气-乙炔	0.7	BGC-D2	12

2.2 标准曲线

配制砷的标准溶液，介质为 10% HCl 和 1%还原剂（碘化钾），标准溶液浓度见表 2。

表2标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度(μg/L)				
As	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00

测得标准曲线如下

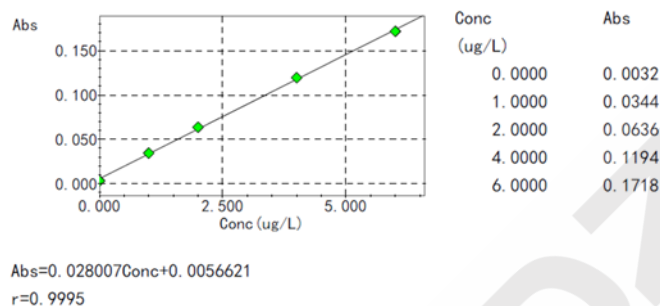


图1砷元素标准曲线

2.3 仪器检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定11次，取3倍的标准偏差除以斜率求得砷元素在溶液中的检出限0.18 μg/L。

2.4 样品测定结果

按实验方法对样品进行分析，分析结果见表 2。

表2 湖水中砷元素的分析结果

样品名称	测定结果 (μg/L)	样品含量 (μg/L)	RSD (%)
水样	4.00	4.00	1.52

2.5 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，对湖水样品进行了加标回收率实验，其结果见表 3。

表3 湖水中砷的加标回收试验

元素	加标前 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标后 (μg/L)	回收率 (%)
As	4.00	2.00	5.93	96.7

3. 结论

本文建立直接用混酸处理湖水样品，使用氢化物发生火焰原子吸收法测定了水样品中痕量砷的含量。实验结果表明，在较宽的吸光度范围内砷元素的线性关系良好，相关系数 $r=0.9995$ ，方法检出限为 0.18 μg/L，样品加标回收率在 90%~110%之间。该方法样品前处理操作简单，定量准确，可满足环境水中痕量砷元素的测定。

沉淀富集石墨炉原子吸收法测定水质中的铊

摘要: 本文参考环境保护标准《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015), 采用铁盐共沉淀的方法富集处理样品, 石墨炉原子吸收法测定富集后样品中的铊含量, 富集倍数达 50 倍。实验结果表明, 该方法检出限低, 线性相关系数良好 ($r=0.9996$), 样品加标回收率为 92.1%, 精密度 $RSD=3.72\%$, 可满足水质中低含量铊元素的测定。

关键词: 水质 沉淀富集 石墨炉原子吸收

铊 (Tl) 是有毒有害重金属元素之一, 其毒性不亚于砷和汞。自然界水体中铊的本底含量很低, 但由于工业生产活动, 如采矿、冶金、光学等行业产生的含铊污水, 不经处理达标排放到地表水中, 会导致含铊废水污染水体, 严重威胁水体生物甚至人类的健康。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 表 3 规定了铊的标准限值为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。因此, 准确定量分析自然水体中铊元素的含量, 对于评价地表水环境质量, 保障水体生物安全和人类健康具有重要意义。天然水体中铊元素含量低, 直接用石墨炉原子吸收法测定灵敏度不够, 采用铁盐共沉淀的方法富集样品, 能极大改善铊元素的检出限。

《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015) 为环境保护部首次发布的铊元素测定标准。本文参考该标准采用铁盐共沉淀富集法处理样品, 使用岛津 AA-7000 石墨炉原子吸收对地表水中的铊元素进行定量分析, 当水样取样量为 500 mL 时, 富集倍数达 50 倍。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

本实验所用的玻璃器皿和塑料离心管, 使用前用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时, 再用去离子水冲洗, 自然干燥后备用; 实验所用硝酸和氨水均为优级纯试剂, 硝酸镁、硝酸铵、硫酸铁和溴水均为分析纯试剂, 所用的硝酸钯试剂 Pd 含量不低于 39%, 实验用水为超纯去离子水。Tl 元素空心阴极灯和标准溶液均按照有关规定合理使用和处理。

1.3 样品前处理

准确量取某地表水水样 500 mL, 置于 1000 mL 烧杯中, 用 (1+1) HNO_3 调节 $\text{pH}=2$, 滴加 0.5~2 mL 溴水, 使水样呈黄色并在 1 min 内不褪色。加入含铁量为 4 mg/mL 的硫酸铁溶液 10 mL, 边搅拌边滴加 (1+9) 氨水, 使 $\text{pH}>7$, 有橙红色沉淀产生。待沉淀完全, 静置 1~2 h, 小心弃去上层清液, 将沉淀分多次全部转移到离心管中, 于离心机内, 设置转速为 3000 rpm, 离心 5 min 后, 吸去上层清液, 加 1 mL 浓硝酸溶解沉淀后转移到 10 mL 比色管中, 用水洗涤离心管并收集洗涤液。于比色管中加入含硝酸钯 ($\omega=0.3\%$) 和硝酸镁 ($\omega=0.2\%$)

的混合溶液 2 mL，再加入 2 mL 硝酸铵 ($\omega=3\%$) 后，定容至刻度线，摇匀待分析。

用超纯水代替样品，同法制备样品空白。同时，样品加标后，以同法处理，考察加标回收率。

2. 结果与讨论

2.1 仪器条件和参数

仪器工作条件见表 1。

表 1 石墨炉分析条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	点灯 方式	狭缝 (nm)	干燥阶段		灰化阶段		原子化阶段		清洁阶段	
					温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)
Tl	276.8	7	BGC-D ₂	0.7	250	10	800	20	1700	3	2500	2

注：使用热解涂层石墨管。

2.2 标准曲线绘制

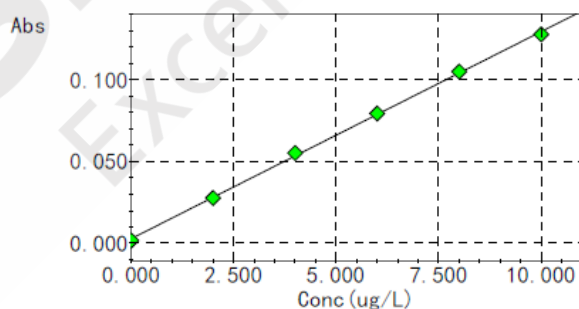
配制含硝酸 2%、硝酸钡 0.06%、硝酸镁 0.04%、硝酸铵 0.6% 和含铁 4 mg/mL 的铊元素标准母液 20 $\mu\text{g/L}$ ，并按此配制空白稀释液，采用自动进样器绘制标准曲线，以测得的吸光度值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制得标准曲线。

表 2 标准曲线系列

元素	浓度($\mu\text{g/L}$)					
Tl	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

注：进样量为 20 μL 。

Tl 元素的标准曲线及方程式如图 1 所示：



$$\text{Abs} = 0.012653\text{Conc} + 0.0028524$$

$$r = 0.9996$$

图 1 Tl 标准曲线

2.3 检出限

按照实验方法，对样品空白溶液重复测定 11 次，取 3 倍的标准偏差除以标准曲线斜率求得铊元素方法检出限，当水样取样量为 500 mL 时，铊的检出限为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 样品测定结果

对某江水进行分析，分析结果见表 3。

表 3 江水 Tl 元素分析结果

样品名称	取样量 (mL)	富集倍数	测定量 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (n=3)
江水	500	50	N.D.	N.D.	0.10	0.092	92.1	3.72

注：N.D.表示未检出。

3. 结论

本文参考环境保护部标准《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)，采用铁盐共沉淀的方法富集样品，石墨炉原子吸收法测定地表水中的铊含量。实验结果表明，方法检出限低 (D.L.=0.002 $\mu\text{g/L}$)，线性相关系数良好 ($r=0.9996$)，样品加标回收率为 92.1%，可满足地表水中铊元素的定量分析要求。



SHIMADZU
Excellence in Science

ICP-AES 测定废水中的重金属元素

摘要: 废水样品经酸消解后, 使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定其中铅、镉、砷、铜、铬、锌、镍、锰等多种重金属元素的含量。本文方法简便、快速, 可满足废水样品中重金属的分析检测要求。

关键词: ICP-AES 废水 重金属

废水重金属监控对污水资源化利用, 保障人体健康, 维护良好的生态环境等, 都有非常重要的意义。电感耦合等离子发射光谱法可以简便、快速地进行多元素测定。

对于废水样品中重金属的测定, 根据 GB8978-1996《污水综合排放标准》要求, 各元素要求限量从 0.1 mg/L~2.0 mg/L。且各元素浓度差别也很大。采用相同仪器条件测定很难满足所有重金属元素的测定。对于高低含量不同的元素, 本文采用岛津 ICP 双向观测自动切换的功能, 经过一次测定, 同时得到所有重金属元素的含量结果, 大大提高了工作效率。本文根据《水和废水监测分析方法第四版》中的方法, 将样品进行简单消解处理, 利用岛津全谱型电感耦合发射光谱仪 ICPE-9000 测定了铅、镉、砷、铜、铬、锌、镍、锰等重金属含量。结果稳定, 令人满意。

1. 实验部分

1.1 仪器

仪器: 岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 仪器参数的选择

对于样品 1 中 Cr、Cu、Zn、Ni 等几种元素, 含量较高, 采用纵向观测方式; 而 Cd、As、Mn、Pb 等几种低含量元素, 采用灵敏度较高的轴向观测方式。

仪器稳定后, 按表 1 仪器工作条件, 将混合标准溶液依次测定, 制定工作标准曲线。

表 1 仪器工作条件

观测方向	等离子体气 (L/min)	辅助气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)	矩管类型	雾化器	雾化室
轴向/纵向	14	1.2	0.7	27.12	1.2	Mini	同心	旋流

1.3 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品; 实验所用酸均为电子级别试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.4 校准曲线的配制

铅、砷、镉、铜等八种重金属标准溶液, 经过逐级稀释, 得到一系列系列标准溶液, 同时每个标准溶液加入 0.5 mg/L 的钇作为内标。

1.5 样品制备

按照《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中前处理要求, 取样品 100 mL 于 500

mL 玻璃烧杯中，加 2 mL 硝酸，1 mL 盐酸，置于电热板上低温消解，确保溶液不沸腾，缓慢加热，直到试样溶液颜色澄清，冷却后用纯水定容至 100 mL。同时制备样品空白溶液。
 样品 1：处理前废水；样品 2：处理后废水。与标准溶液相同，每个样品添加 0.5 mg/L 的钇作为内标。

2. 结果讨论

2.1 定性分析结果

表 2 显示了废水样品中含量大于 1 mg/L 元素的半定量分析结果。半定量分析可以评价其它元素对被测元素的干扰情况。岛津 ICPE-9000 的半定量分析是直接测定样品溶液后，根据岛津 ICPEsolution 软件的谱线数据库自动计算得到的，无需使用标准溶液便可得到。

表 2 废水样品的半定量分析结果 (mg/L)

样品名	Na	S	Ca	Cu	Zn	Mg	Ni	K	P	Cr	Si	B	Al	Fe	Sn
样品 1	300	800	25	250	130	2	50	10	10	10	8	7	6	5	5
样品 2	2000	800	500	-	-	70	-	10	-	-	-	-	-	-	-

2.2 光谱轮廓图

图 1~图 4 为废水样品的光谱轮廓图。

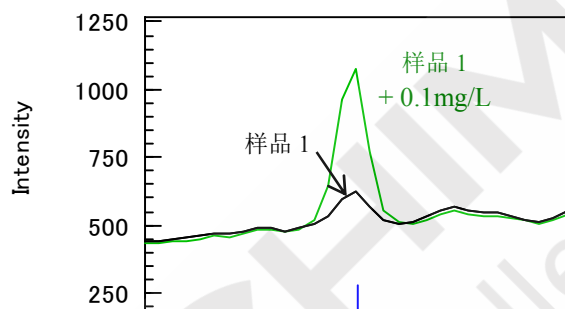


图 1 Cd 214.438nm 的光谱轮廓图

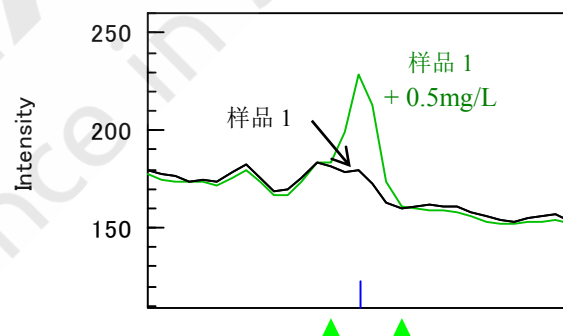


图 2 As 193.759nm 的光谱轮廓图

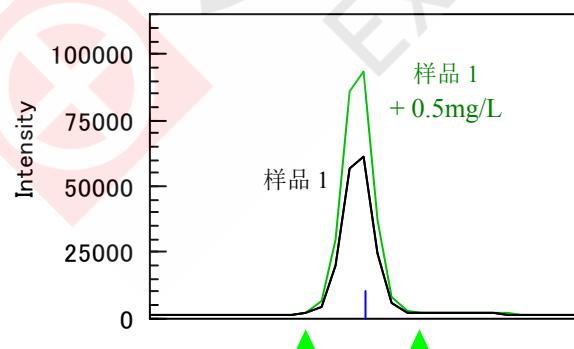


图 3 Mn 257.610nm 的光谱轮廓图

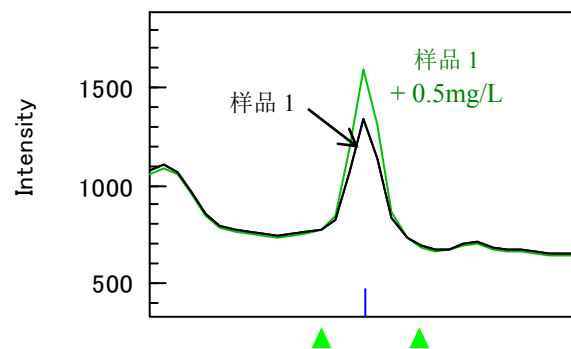


图 4 Pb 220.353nm 的光谱轮廓图

2.3 方法的检出限和废水样品的灵敏度要求

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。仪器检出限和《污水综合排放标准》中的各元素的限量值见表 3。测定数据表明，ICPE-9000 的检出限完全可以满足国家标准对废水重金属元素的限量要求。

表 3 各元素检出限 (mg/L)

元素名称	Cd	Cr	As	Pb	Ni	Cu	Zn	Mn
检出限	0.0003	0.0002	0.005	0.003	0.0005	0.001	0.0005	0.00005
GB1978-1996 限量值	0.1	0.5*	0.5	1	1	0.5	2	2

*Cr⁶⁺

2.4 样品测定结果、检出限及干扰评判

按实验方法及测定条件进行检测，并计算 3 次检测结果的相对标准偏差。对于样品 2 中各种重金属元素及样品 1 中 Cd, As, Mn, Pb 等 4 个元素，在样品中浓度较低，所以用加标回收的方法评判基体干扰情况对结果的影响，在样品中加入待测元素标准溶液，按实验方法及测定条件测定，计算回收率。

对于含量较高的元素 Ni, Cr, Cu, Zn，根据 EPA(美国环境保护署)方法中对高含量元素干扰情况的判别的方法，把样品稀释 10 倍，再进行测定，并与原样品测定结果进行比较，得到较高的稀释试验系数，说明样品基体干扰对各元素影响很小。

稀释试验系数 = $A \times C / B \times 100$

原样品测定结果：A，样品稀释后测定结果：B，

稀释因子：C (此样品为 10)

测定结果，请见表 4。

表 4 样品测定结果(mg/L)、稀释试验结果和回收率结果

样品	元素名称	Cd	Cr	As	Pb	Ni	Cu	Zn	Mn
样品 1	样品测定值：A	0.025	8.70	ND	1.15	64.5	210	102	0.890
	10%样品测定值:B	-	0.876	-	-	6.52	21.5	10.1	-
	稀释试验系数	-	99.3	-	-	99.0	97.8	100.9	-
	添加值	0.1	-	0.5	0.5	-	-	-	0.5
	添加后测定值	0.128	-	0.51	1.65	-	-	-	1.40
	回收率(%)	102.9	-	101.1	101.4	-	-	-	102.3
样品 2	样品测定值	ND	0.010	ND	ND	0.068	0.003	0.072	1.01
	添加值	0.1	1	0.5	0.5	10	10	10	0.5
	添加后测定值	0.101	1.01	0.52	0.48	10.0	9.94	10.0	1.53
	回收率(%)	101.2	99.9	103.7	95.1	99.6	99.4	99.2	103.0

3. 结论

从以上分析结果可以看出：在本方法所采用的分析条件下，样品经过简单消解处理后，使用岛津全谱型电感耦合等离子光谱仪检测废水中重金属元素含量。在测定过程中，ICPE-9000 可以根据高低不同含量的元素，采用轴向和纵向自动切换观测方式。一次测定，可以同时得到所有元素测定数据。本方法结果稳定，并且有较低的检出限和较好的回收率结果或稀释试验结果，对于基体复杂的废水样品，可以准确测定。



HVG-ICP-AES 测定地表水中的痕量汞

摘要: 采用全谱型电感耦合等离子体发射光谱 ICPE-9000 配合氢化物发生器附件, 测定了地表水中的汞元素的含量, 实验结果表明, 仪器在 0~1 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内有良好的线性关系, 线性相关系数 $r=0.9985$, 仪器检出限 0.06 $\mu\text{g/L}$, 加标量为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 时, 回收率为 87%, 加标量为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 时, 回收率为 94.8%, 该方法可以满足 GB 3838-2002 地表水环境质量标准 IV、V 类水中汞 ≤ 0.001 mg/L 的测定要求。

关键词: HVG ICP-AES 地表水 汞

汞是环境中一种生物毒性极强的重金属污染物, 它进入生物体后很难被排出, 严重威胁人类健康。在过去的十几年间, 世界范围内环境中汞的浓度持续上升, 已经引起各国政府和环保组织的极大关注。据估算, 全球人为汞排放的45%来自燃煤, 火电行业已经成为汞污染控制的焦点。同时, 伴随着工业的发展, 汞的用途越来越广, 生产量急剧增加, 从而使大量的汞随着人类活动而进入环境。主要包括: 施用含汞农药和含汞污泥肥料; 汞矿的开采、冶炼; 含汞废水灌溉; 城市垃圾、废物焚烧等等。人类活动造成水体汞污染, 主要来自氯碱、塑料、电池、电子等工业排放的废水。汞被联合国环境规划署列为全球性污染物, 是除了温室气体外唯一一种对全球范围产生影响的化学物质。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

岛津 HVG-1 氢化物发生器

岛津 MP-100 蠕动泵

1.2 实验器皿及试剂

重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 优级纯

浓硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84$ g/mL, 优级纯

浓盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19$ g/mL, 优级纯

浓硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42$ g/mL, 优级纯

硝酸溶液: 1+1

高锰酸钾溶液: 50 g/L

过硫酸钾: 50 g/L

盐酸羧胺溶液: 200 g/L

硼氢化钠 (优级纯): 称 1.0 g 硼氢化钠, 1.25 g 氢氧化钠于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 250 mL 容量瓶中。

氢氧化钠 (优级纯)

1.3 样品的前处理

样品采集后，每升水中加入 10 mL 浓盐酸和 0.5 g 重铬酸钾，若橙色消失，应适当补加重铬酸钾，水样呈持久的淡橙色，密塞，摇匀。

取 200 mL 样品移入 500 mL 锥形瓶中。依次加入 5 mL 浓硫酸，5 mL 硝酸和 4 mL 高锰酸钾溶液，摇匀。然后加入 4 mL 过硫酸钾溶液。插入漏斗，置于沸水浴中在近沸状态保温 1 h，取下冷却，边摇边滴加盐酸羟胺，直至使过剩的高锰酸钾全部褪色为止，将消解液转移至 250 mL 容量瓶中，加入 40 mL 浓盐酸，用纯水定容至刻度。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	等离子气流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频功率 (kW)	曝光时间 (s)
轴向	同心	标准	旋流	14	1.2	0.7	1.2	60

2.2 附件参数

盐酸吸样管空置并堵住 泵速：15 蠕动泵转速：10

2.3 标准曲线的制作

每 100 mL 标液中加入 20 mL 的浓盐酸，各标准点浓度如下表 2 所示

表 2 仪器工作条件

元素	标准曲线浓度 (μg/L)			
Hg	0	0.2	0.5	1.0

标准曲线如下

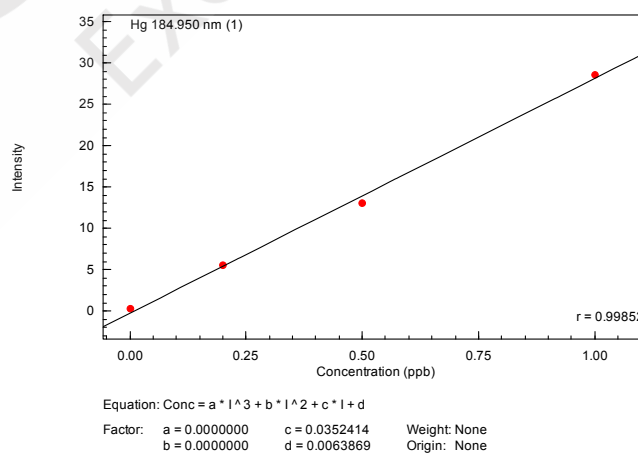


图 1 汞的标准曲线图

2.4 谱线轮廓图

汞元素的轮廓图如下：

Hg 184.950

Cond 1

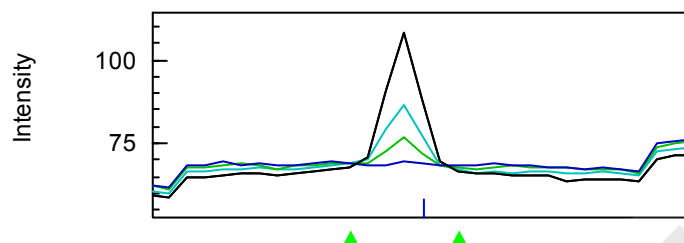


图2 标准曲线轮廓图

2.5 方法检出限

利用工作曲线对样品空白溶液进行10次测定，以3倍空白溶液浓度的标准偏差算得仪器检出限为0.06 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 样品测定结果及加标回收率

样品测定结果及加标回收率结果见表3。

表3 样品测定结果及加标回收率

测定项目	样品浓度($\mu\text{g/L}$)	加标 0.1 $\mu\text{g/L}$	加标 0.5 $\mu\text{g/L}$
测定结果($\mu\text{g/L}$)	N.D	0.087	0.474
回收率(%)		87	94.8
RSD%	11.53	12.17	2.75

3. 结论

采用全谱型电感耦合等离子体发射光谱ICPE-9000配合氢化物发生器测定了地表水中的汞含量，实验结果表明，在0~1 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内有良好的线性关系，线性相关系数为 $r=0.9985$ ，仪器检出限为0.06 $\mu\text{g/L}$ ，加标量为0.1 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为87%，加标量为0.5 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为94.8%，该方法灵敏度高，可以满足GB 3838-2002地表水环境质量标准IV、V类水中汞 $\leq 0.001 \text{ mg/L}$ 的测定要求。

ICP-AES 法同时测定水质中多种元素的含量

摘要: 参考环境标准 HJ 776-2015《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津公司 ICPE-9820 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定水质标准物质 CRM-TMDW 中 Be、Cd、Co、Cr 等多种元素含量，并通过加标回收率实验对方法进行验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，可满足水质中多种元素的含量分析。

关键词: 水质 ICP-AES 微量元素

水是生命的源泉，是人类赖以生存和发展必不可少的最重要物质资源之一，是人生命最需要的主要物质。水质的监测对水环境的保护、水污染控制以及维护水环境健康方面起着至关重要的作用。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范水质分析检测的方法。ICP-AES 用于水质中的元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考 2016 年 1 月 1 日实施的环境标准 HJ 776-2015《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》采用岛津全新全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820，测定了水质标准物质 CRM-TMDW 中的多种元素含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃ 试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

水质标准样品直接上机测试，称取部分样品进行加标回收率实验。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	1.2	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

为保证分析结果的准确性，采用称重法逐级稀释，配制介质为 2% HNO₃ 的 Al、As、Ba、

Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sr、Tl、K、Ca、Na、Mg、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度以计算理论值填写，如表 2 所示。本方法线性范围宽，从最低 10.0 $\mu\text{g/L}$ 到最高浓度 80020 $\mu\text{g/L}$ ，ICPE-9820 轴向径向自动切换功能可实现高低元素含量同时测定。

表 2. 多元素标准溶液浓度及波长

元 素	波长 (nm)	标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al	394.403	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
As	193.759	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Ba	233.527	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Be	234.861	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Bi	223.061	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Cd	214.438	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Co	228.616	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Cr	267.716	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Cu	224.700	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Fe	259.940	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Li	610.364	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Mn	257.610	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Mo	202.030	0.00	9.7	24.3	48.4	96.9	242.0	--
Ni	221.647	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Pb	220.353	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--
Sb	217.581	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	497.9
Se	196.090	0.00	10.7	26.7	53.3	106.7	266.5	--
Sr	216.596	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	497.9
Tl	190.864	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	497.9
V	292.402	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	--	--
Zn	202.548	0.00	10.0	24.9	49.8	99.6	248.4	--

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$)				
		Blank	STD7	STD8	STD9	STD10
K	766.490	0.00	2000	5010	10030	20040
Na	330.232	0.00	1990	4970	9940	19870
Mg	383.826	0.00	2000	5020	10040	20060

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(μg/L)				
		Blank	STD11	STD12	STD13	STD14
Ca*	317.933	0.00	10000	19990	40000	80020

注：* 径向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：

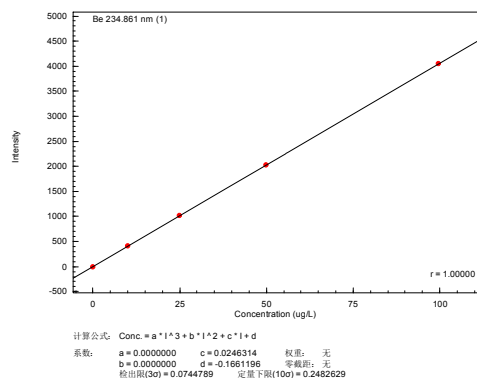


图 1 Be 元素的标准曲线

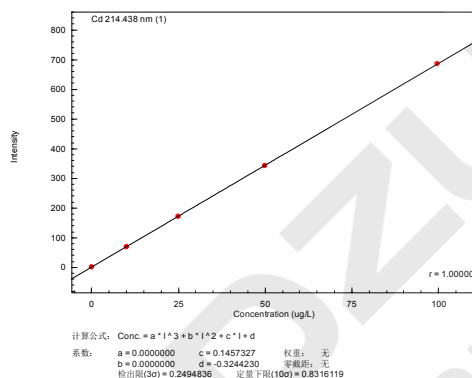


图 2 Cd 元素的标准曲线

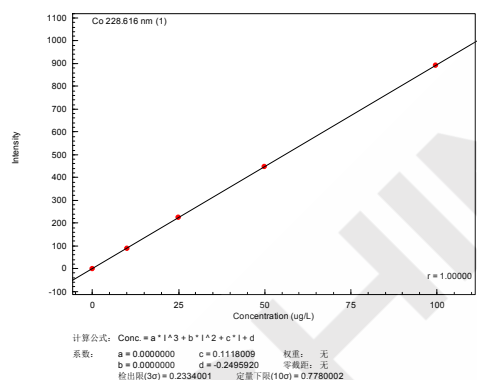


图 3 Co 元素的标准曲线

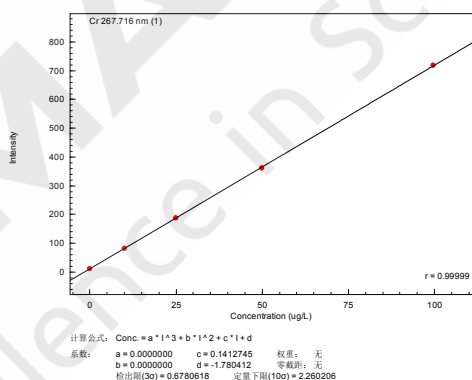


图 4 Cr 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓

多元素同时分析,因为发出的谱线数量非常多,所以谱线可能存在重叠(称为光谱干扰)。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时,岛津 ICPEsolution 软件具有独特的“最佳波长优化”功能,可根据各元素波长灵敏度和信噪比以及谱线间相互干扰情况,自动选择最佳波长。

Be 234.861 Best

条件1

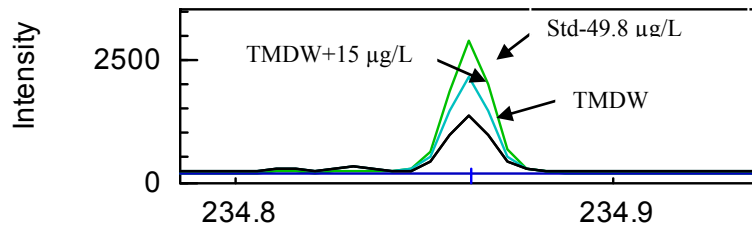


图 5 Be 元素谱峰轮廓图

Cd 214.438 Best

条件1

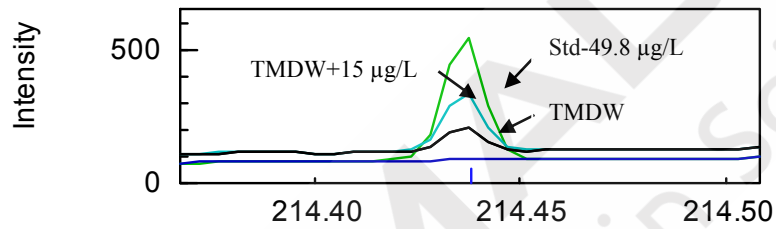


图 6 Cd 元素谱峰轮廓图

Co 228.616 Best

条件1

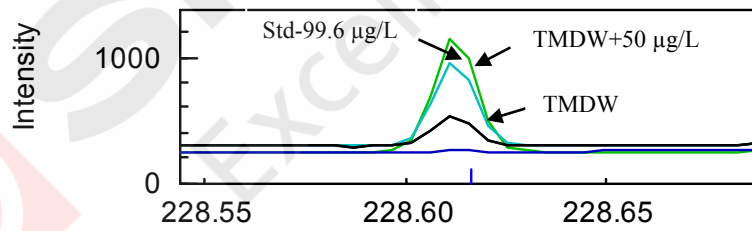


图 7 Co 元素谱峰轮廓图

Cr 267.716 Best

条件1

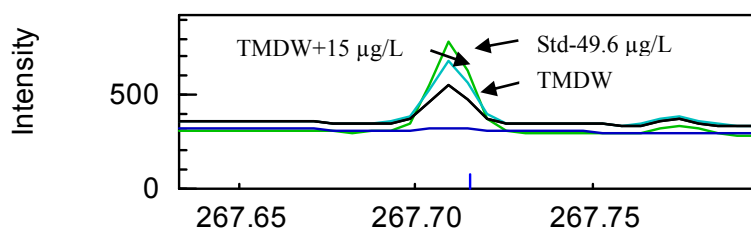


图 8 Cr 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPE-9820 直接测定水质有证标样 CRM-TMDW 中多种元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3. CRM-TMDW 分析结果及加标回收率实验

元素	方法检出限 (mg/L)	标准值($\mu\text{g/L}$)	测定结果($\mu\text{g/L}$)	加标值($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
Al	0.007	120 \pm 1	119	50	169	100
As	0.014	80 \pm 1.6	80.3	50	126	91.4
Ba	0.00018	50.0 \pm 0.5	50.0	50	96.9	93.8
Be	0.00008	20.0 \pm 0.4	19.9	15	33.8	92.7
Bi	0.002	10.0 \pm 0.2	10.6	15	24.6	93.3
Ca	0.18	35000 \pm 180	35040	19530	52700	90.4
Cd	0.0003	10.0 \pm 0.2	10.2	15	24.0	92.0
Co	0.0003	25.0 \pm 0.4	25.2	50	72.2	94.0
Cr	0.0007	20.0 \pm 0.3	19.8	15	33.6	92.0
Cu	0.0013	20.0 \pm 0.3	20.0	50	65.9	91.8
Fe	0.0005	100 \pm 2	99.9	50	147	94.2
K	0.047	2500 \pm 25	2485	2500	4923	97.5
Li	0.0085	20.0 \pm 0.4	20.4	15	37.4	113
Mg	0.069	9000 \pm 54	9040	10000	18180	91.4
Mn	0.00023	40.0 \pm 0.6	39.8	50	85.1	90.6
Mo	0.0008	100 \pm 2	100.0	50	147	94.0

元素	方法检出限 (mg/L)	标准值($\mu\text{g/L}$)	测定结果($\mu\text{g/L}$)	加标值($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
Na	0.103	6000 \pm 36	5966	5000	10870	98.1
Ni	0.0004	60.0 \pm 0.9	59.3	50	105	91.4
Pb	0.001	40.0 \pm 0.8	37.2	50	86.1	97.8
Sb	0.0069	10.0 \pm 0.2	10.1	15	23.7	90.7
Se	0.0052	10.0 \pm 0.5	9.8	15	26.0	108
Sr	0.002	250 \pm 3	250	50	298	96.0
Tl	0.009	10.0 \pm 0.5	10.5	50	56.0	91.0
V	0.0006	30.0 \pm 0.6	30.0	50	77.7	95.4
Zn	0.0005	70.0 \pm 1.1	69.9	50	117	95.0

3. 结论

使用岛津公司 ICPE-9820 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定了水质标准物质 CRM-TMDW 中 Be、Cd、Co、Cr 等 25 种元素含量, 分析结果与标准值吻合, 回收率良好。该方法具有灵敏度高, 检出限低, 分析速度快, 操作简单, 可行度高等特点, 可满足水质中高低含量多种元素同时分析的要求。

第四章 其他成分分析篇

红外光谱法测定水中油类物质

摘要: 环境水中的石油类污染物含量是反映水质的指标之一。本文采用傅立叶变换红外光谱仪选择三波长法定量测试水中油类含量, 样品测试方便, 测定结果准确。

关键词: 红外分光光度法 萃取 定量检测

环境水中的石油类来自工业废水和生活污水的污染。油类物质漂浮于水体表面, 将影响空气与水体界面氧的交换; 分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油, 被微生物氧化分解, 将消耗水中的溶解氧, 使水质恶化。

矿物油是由烷烃、环烷烃及芳香烃组成的混合物。对油类的监测方法主要有重量法、紫外分光光度法、红外光度法等。重量法是常用的分析方法, 它不受油的品种限制, 所测定的油不能区分矿物油和动、植物油。其方法准确, 但操作繁杂, 灵敏度差, 只适于测定 5 mg/L 以上的油品。紫外分光光度法在测定污水中油含量时, 存在着石油醚脱芳烃技术实用性差、分液漏斗使用的润滑剂引起误差等问题。

红外光度法是目前中国测定油类的标准方法, 也是唯一一种在对油测定中既能进行定性分析, 又可以定量分析的方法。早期的各种定量方法都是测量混合组分中部分化合物某一特性基团的特殊吸收, 进而推算混合组分总量; 一旦具有该特性基团的化合物的相对含量发生变化, 吸收系数必然相应变化, 所以都存在“标准油”的选择问题, 长期以来未能统一。本文参照“GB/T 16488-1996 水质 石油类和动植物油的测定红外光度法”选择三波长红外光谱法测定地表水, 测定结果准确, 避免了使用“标准油”。

原理: 用四氯化碳萃取水中的油类物质的含量均由波数分别为 2930 cm^{-1} (CH_2 基团中 C-H 键的伸缩振动)、 2960 cm^{-1} (CH_3 基团中 C-H 键的伸缩振动) 和 3030 cm^{-1} (芳香环中 C-H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。

1. 实验部分

1.1 仪器

IR Prestige-21

10 cm 石英比色皿

1.2 实验条件

分辨率: 4 cm^{-1}

扫描次数: 20

变迹法: Happ-Genzel

检测器: DLATGS (氘代 L-丙氨酸硫酸三甘肽)

扫描范围: $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$

测定方式: 吸光度

1.3 样品前处理

用 20 mL 四氯化碳洗涤采样瓶后, 倒入分液漏斗中, 加入 20 g 氯化钠, 充分振荡萃取 2min 静置分层, 将萃取液经 10 mm 厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗流入 50 mL 容量瓶内。用 20 mL 的四氯化碳重复萃取一次, 再取 10 mL 四氯化碳洗涤玻璃砂芯漏斗, 将三次萃取液一并移入容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。

2. 结果讨论

2.1 校正系数测定

以四氯化碳为溶剂，分别配制 100 mg/L 正十六烷、100 mg/L 姥鲛烷和 400 mg/L 甲苯溶液。四氯化碳作参比溶液，分别测量正十六烷、姥鲛烷和甲苯溶液在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} （谱图如图 1 所示）。利用下述公式联立求解后，可分别得到相应的校正系数 X、Y、Z 和 F。

$$c = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right)$$

式中：

c — 萃取溶剂中化合物的含量， mg/L；

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} — 各对应波数下测得的吸光度；

X、Y、Z — 与各种 C-H 键吸光度相对应的系数；

F — 脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

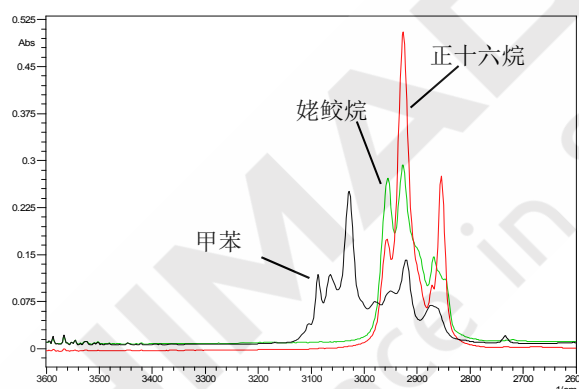


图 1 正十六烷、姥鲛烷和甲苯溶液的红外光谱图

经过计算得到校正系数 X、Y、Z 和 F 分别为 104.46、268.46、1502.52 和 103.22。

2.2 样品测定

以四氯化碳作参比溶液，进行扫描。于 3300 cm^{-1} 和 2600 cm^{-1} 之间作基线，在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处分别测量吸光度值，计算总萃取物的含量。计算结果如下表：

样品名	测定值(mg/L)	参考值(mg/L)
样品 1	51.08	50.00
样品 2	6.26	6.40
样品 3	108.51	100.00
样品 4	3.01	3.20

3. 结论

使用红外光谱法测定地表水中的油类物质,可以避免样品中特性基团的化合物的相对含量发生变化而引起测定的误差。根据国标中公式计算得到的结果与参考值接近，满足环境监测的要求，是测定油类物质理想的方法。

傅里叶变换红外光谱仪测定水中油含量

摘要: 本文参考“十二五”环境最新标准, HJ 637-2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法, 对红外测定水中油含量的标准进行了验证。

关键词: 傅里叶变换红外光谱仪 水质 石油 动植物油 总油

水资源是人类社会的宝贵财富, 在生活和生产中是不可缺少的。随着工业的发展, 油类物质对江河湖海的污染一直是重要的水污染源。石油化工、运输、轻工等工业企业, 以及日常生活均可造成水体的油污染。含油废水中的油分一般认为以浮油、分散油、乳化油、溶解油 4 种形态存在。油类物质漂浮于水体表面, 将影响空气与水体界面氧的交换; 分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油, 被微生物氧化分解, 将消耗水中的溶解氧, 使水质恶化。矿物油是由烷烃、环烷烃及芳香烃组成的混合物。红外测试水中油方法, 是采用溶剂萃取-红外三波长比色法, 该法较为客观, 但对于轻质的油, 即易挥发的油, 效果不好。标准中兼顾了矿物油和植物油的特性, 该方法可以对水中油的绝对含量进行检测。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》, 保护环境, 保障人体健康, 规范水中石油类和动植物油类的测定方法。由环境保护部科技标准司组织制定, 由长春市环境监测中心站起草的《中华人民共和国国家环境保护标准 <水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法>》是对《GB/T 16488-1996 水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》的修订。本文参考“十二五”环境最新标准, <HJ 637-2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法>, 对红外测定水中油含量的标准进行了验证。

原理: 用四氯化碳萃取水中的油类物质的含量均由波数分别为 2930 cm^{-1} (CH₂ 基团中 C-H 键的伸缩振动)、 2960 cm^{-1} (CH₃ 基团中 C-H 键的伸缩振动) 和 3030 cm^{-1} (芳香环中 C-H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度 A₂₉₃₀、A₂₉₆₀ 和 A₃₀₃₀ 进行计算。

1. 实验部分

1.1 实验仪器

岛津 IRAffinity-1, 5 cm 石英比色皿

1.2 测试条件

波长范围 : $2400\sim 3400\text{ cm}^{-1}$

分辨率 : 8 cm^{-1}

扫描次数 : 20

切趾函数 : Happ-Genzel

1.3 试剂配制及处理

无水硫酸钠: 在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 4 小时, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存。

硅酸镁: 取硅酸镁于瓷蒸发皿中, 置于马弗炉内 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 4h, 在炉内冷却至约 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 移入干燥器中冷却至室温, 于磨口玻璃瓶内保存。使用时, 称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中待用。

正十六烷标准贮备液 ($\rho=1000\text{ mg/L}$): 称取 0.1003 g 正十六烷于 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。

异辛烷标准贮备液 ($\rho=1000 \text{ mg/L}$): 称取 0.1005 g 异辛烷于 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。

2. 结果讨论

2.1 校正系数测定

分别量取 2 mL 正十六烷标准贮备液 ($\rho=1000 \text{ mg/L}$)、2.0 mL 异辛烷标准贮备液 ($\rho=1000 \text{ mg/L}$) 和 10 mL 苯标准贮备液 ($\rho=1000 \text{ mg/L}$) 于 3 个 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 20 mg/L、20 mg/L 和 100 mg/L。用四氯化碳做参比溶液, 使用 5 cm 比色皿, 分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处的吸光度值 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式 (1), 由此联立方程式经求解后, 可分别得到相应的校正系数 X, Y, Z 和 F。

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \quad (1)$$

式中, ρ - 萃取溶剂中化合物的含量, mg/L ;

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} - 各对应波数下测得的吸光度;

X、Y、Z - 与各种 C-H 键吸光度相对应的系数;

F - 脂肪烃对芳香烃影响的校正因子, 即正十六烷在 2930 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

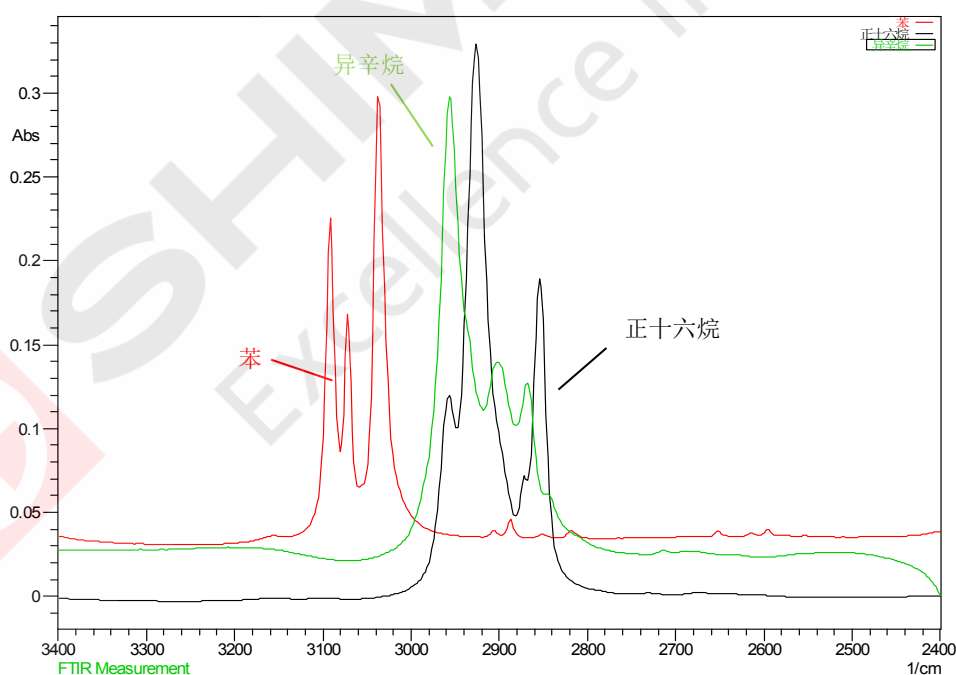


图 1 正十六烷、异辛烷和苯溶液的红外光谱重叠图

经过计算得到校正系数 X、Y、Z 和 F 分别为 71.7、34.3、381.7 和 14436.8。

2.2 校正系数的检验

分别量取 5.00 mL 和 10.00 mL 石油类分别量取 5.00 mL 和 10.00 mL 的石油类标准贮备液 ($\rho=1000 \text{ mg/L}$) 于 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀, 石油类标准溶液的

浓度分别为 50 mg/L 和 100 mg/L。分别量取 2.00 mL、5.00 mL 和 20.00 mL 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 2 mg/L、5 mg/L 和 20 mg/L。用四氯化碳做参比溶液，使用 5 cm 比色皿，于 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处分别测量 2 mg/L、5 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ，按照公式

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right)$$

计算得到的浓度分别为 1.93 mg/L、5.3 mg/L、19.3 mg/L、54.0 mg/L 和 102.2 mg/L 计算值与实际值误差小于标准要求的 $\pm 10\%$ 以内，所以校正系数可用。

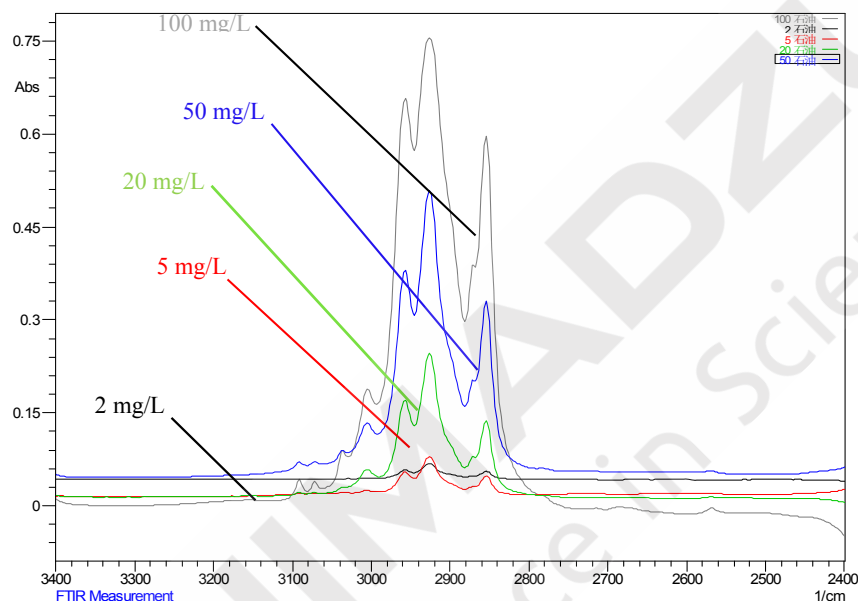


图 2 不同浓度石油标样红外谱图重叠图

2.3 样品测定

将 500 mL 废水样品转移至 1000 mL 分液漏斗中，量取 50 mL 四氯化碳洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗中。振荡 3 min，并经常开启旋塞排气，静置分层后，将下层有机相转移至已加入 6 g 无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中，摇动数次，静置 15 min，无水硫酸钠无结块现场。将上层水相全部转移至 1000 mL 量筒中，测量样品体积为 500 mL。

将萃取液分为两份，一份直接用于测定总油。另一份加入 5 g 硅酸镁，置于旋转振荡器上，以 200 rpm 的速度连续振荡 20 min，静置沉淀后，上清液经玻璃砂芯漏斗过滤至具塞磨口锥形瓶中，用于测定石油类。测试时，以四氯化碳作参比溶液，用 5 cm 比色皿进行样品测试。

2.4 结果与讨论

根据方程式 (1) 计算测试的总油和石油类含量，得到该废水中总油浓度为 2.56 mg/L，石油类浓度为 0.78 mg/L，动植物油类浓度为 1.78 mg/L。

3. 结论

使用红外光谱法测定工业废水中的油类物质，可以避免样品中特性基团的化合物的相对含量发生变化而引起测定的误差，可以满足环境检测的要求，是测定油类物质理想的方法。

岛津红外光谱在自来水管道异物分析中应用

摘要：使用单次反射 ATR 附件配合高信噪比的 IRTracer-100 对自来水过滤物进行测定，并根据岛津公司独有自来水管道异物数据库 Tapwater Contaminants 对测定结果进行比对定性。

关键词：IRTracer-100 高信噪比 自来水管道异物专用数据库 Tapwater Contaminants

2012 年起，多家媒体相继报道“全国普查自来水合格率仅 50%”，一时间舆论一片哗然，引发了公众对饮水安全的担忧。究其原因，除了水厂水处理工艺无法保证供水水质外，还有一个很重要的因素就是供水管路带来的二次污染。事实上，某些生活小区水龙头出水常常会含有一些异物，而这些异物多数来自于供水管路。

岛津公司最新发布了自来水管道异物分析专用数据库 Tapwater Contaminants，其中收录了包括实际收集到的异物材质以及市场上常用供配水管件在内的各种橡胶类、金属填充物、管件包装材料等 217 种潜在异物源。自来水管道异物数据库能够很好应对了当前生活饮用水和自来水管网异物检测，具有相当的技术前瞻性，并可拓展至饮品、食品、化工等行业生产工艺过程监控，同样具有很好的适用性。

IRTracer-100 具有信噪比 60,000:1 的高灵敏度指标，在微小/微量样品分析具有明显优势。本文使用 IRTracer-100 对自来水过滤物进行测定，并对红外光谱结果进行检索。



图 1 IRTracer-100 实物图

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津傅立叶变换红外分光光度计 (IRTracer-100)

1.2 实验参数

分析仪器：IRTracer-100

附件：单次反射 ATR 附件 MIRacleTMA

软件：Labsolutions IR

测定方式：吸光度

扫描范围：650~4000 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

变迹法：Happ-Genzel

扫次数：20 次

2. 结果讨论

本实验将自来水水样过滤共计得到三块异物，通过颜色及异物表面光泽度初步判定为有机材质，过滤物经擦干后进行红外光谱测定，结果如下。

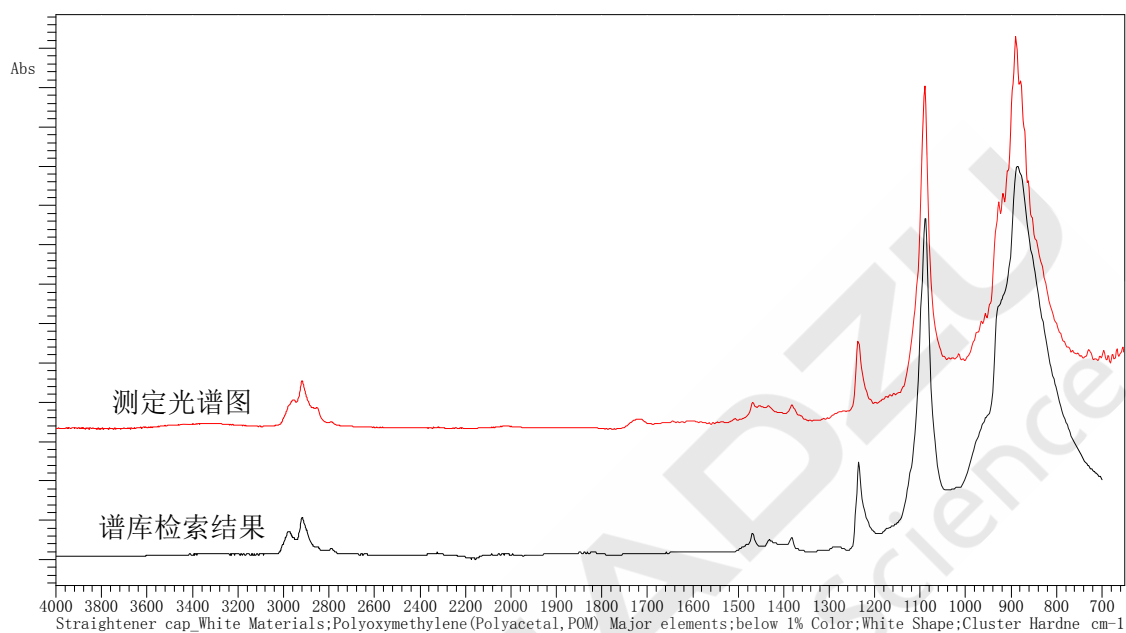


图 2 1#异物红外光谱扫描结果及检索图 (ZnSe 晶体测定)

检索结果表明，1#样品为水龙头脱落物（聚甲醛塑料，POM）。

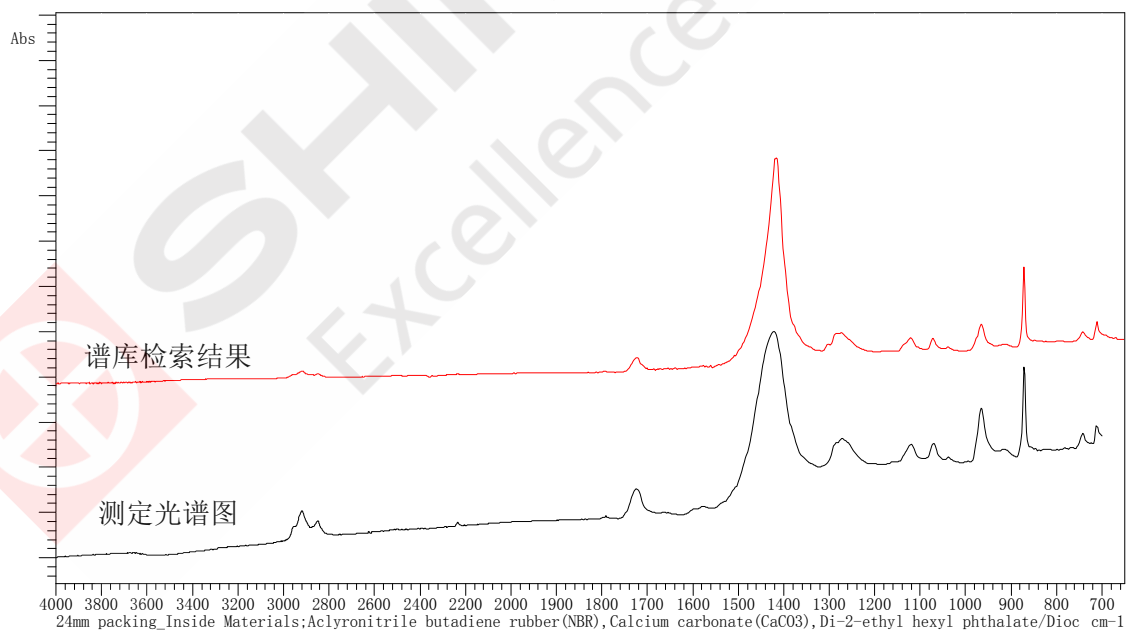


图 3 2#异物红外光谱扫描结果及检索图 (Ge 晶体测定)

检索结果表明，2#样品为管件连接密封橡胶垫脱落物（丁腈橡胶，NBR）。

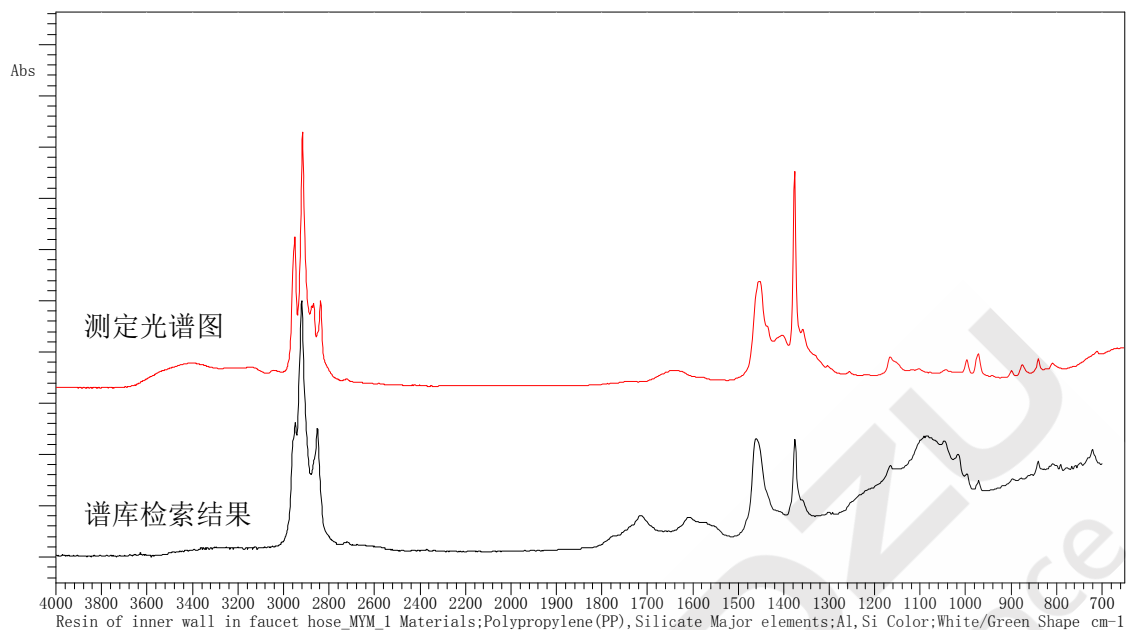


图 4 3#异物红外光谱扫描结果及检索图 (ZnSe 晶体测定)

检索结果表明, 3#样品为供水管脱落物 (聚丙烯, PP)。

3. 结论

使用单次反射 ATR 附件对自来水过滤物进行测定, 并根据岛津公司独有的自来水管道路异物分析专用数据库 Tapwater Contaminants 对测定结果进行比对定性。该数据库同时兼容 IRsolution 及 Labsolutions IR 工作站, 操作简便, 准确度高, 可满足自来水、饮品、食品、化工等诸多行业管道异物快速鉴别分析。

傅里叶变换红外光谱仪测定水中油含量

摘要：本文参考 ASTM D-7066-04 <Standard Test Method for dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) Recoverable Oil and Grease and Nonpolar Material by Infrared Determination>，使用红外分光光度法对水中油进行了含量测定，实验结果表明，方法简单，操作方便，在 0~0.5 mg/mL 范围内曲线线性良好， $r=0.9983$ ，回收率在范围为 69%~111%。

关键词：傅里叶变换红外光谱仪 水质 油 S-316

随着工业的发展，油类物质对江河湖海的污染一直是重要的水污染源。石油化工、运输、轻工等工业企业，以及日常生活均可造成水体的油污染。油类物质漂浮于水体表面，将影响空气与水体界面氧的交换；分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油，被微生物氧化分解，将消耗水中的溶解氧，使水质恶化。矿物油是由烷烃、环烷烃及芳香烃组成的混合物。红外测试水中油方法可以对水中油的绝对含量进行检测。

目前，我国水中油的测定方法以四氯化碳萃取加红外分光光度法为主。四氯化碳的使用对臭氧层形成极大破坏，且对人体有一定毒害，世界各国已先后禁止使用四氯化碳。我国已于 2003 年禁止以四氯化碳作为清洗剂和干洗剂，但在水中油分析检测中，现行标准方法《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ637-2012)使用四氯化碳作为萃取剂，因此四氯化碳仍被使用。环保部计划修订现行水中油测定国家标准据悉，新标准可能在今年发布，2015 年开始实施。

本文参考 ASTM 的 7066-04，使用环保试剂 dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene（二聚/三聚的三氟氯乙烯，S-316）代替四氯化碳萃取，建立了使用红外分光光度法测定水中油含量的分析方法。

原理：使用 dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene（二聚/三聚的三氟氯乙烯，以下简称 S-316）作为试剂，异辛烷和辛酸作为标准物质，制作标准曲线，再使用 S-316 萃取水中的油类物质，根据标准曲线进行水中油含量测试。

1. 实验部分

1.1 实验仪器

岛津 IRAffinity-1，1 cm 石英比色皿

1.2 测试条件

波长范围：2700~3200 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

扫描次数：20

切趾函数：Happ-Genzel

定量波数：2930 cm^{-1}

1.3 试剂配制及处理

无水硫酸钠：在 200~250℃ 下加热 24 小时，冷却后移入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内保存。使用时，称取适量的无水硫酸钠于磨口玻璃瓶中待用。

无水硅胶：在 200~250℃ 下加热 24h，冷却后移入磨口玻璃瓶内，置于干燥器内保存。

使用时，称取适量的无水硅胶于磨口玻璃瓶中待用。

1.4 标准样品配制

标准贮备液 ($\rho=100\text{ mg/mL}$): 量取 0.55 mL 辛酸和 0.72 mL 异辛烷到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

稀释贮备液 ($\rho=5\text{ mg/mL}$): 量取 2.5 mL 标准贮备液到 50 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

标准曲线 A 溶液 ($\rho=0.5\text{ mg/mL}$): 量取 1.0 mL 稀释贮备液到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

标准曲线 B 溶液 ($\rho=0.25\text{ mg/mL}$): 量取 0.50 mL 稀释贮备液到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

标准曲线 C 溶液 ($\rho=0.1\text{ mg/mL}$): 量取 0.20 mL 稀释贮备液到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316

试剂定容至标线, 摇匀。

标准曲线 D 溶液 ($\rho=0.05\text{ mg/mL}$): 量取 0.10 mL 稀释贮备液到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

标准曲线 E 溶液 ($\rho=0.045\text{ mg/mL}$): 量取 0.09 mL 稀释贮备液到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

标准曲线 F 溶液 ($\rho=0.025\text{ mg/mL}$): 量取 0.05 mL 稀释贮备液到 10 mL 容量瓶中, 使用 S-316 试剂定容至标线, 摇匀。

1.5 标准曲线制作

使用 1cm 光程长的石英比色皿分别测试上述 F, E, D, C, B, A 标准溶液, 每测试好一个标准溶液, 需要把比色皿洗净, 晾干, 再测试下一个标准溶液。然后使用 2930 cm^{-1} 波数处吸收强度作为定量依据, 软件生成标准曲线。

1.6 样品测定

将 250 mL 水样转移至分液漏斗中, 量取 15 mL S-316 试剂, 萃取, 振荡 3 min, 并经常开启旋塞排气, 静置分层后, 重复 3 次, 将下层有机相转移至已加入无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中, 摇动数次, 静置 15 min, 无水硫酸钠无结块现, 过滤转移到 50 mL 容量瓶, 定容。

将萃取液分为两份, 一份直接用于测定总油。另一份加入硅胶, 振荡, 静置沉淀后, 上清液过滤至具塞磨口锥形瓶中, 用于测定非极性物质。

1.7 加标回收实验

分别添加浓度 0.2 mg/mL 和 0.5 mg/mL 的标样, 按照 3.4 进行萃取操作, 测试水中总油含量, 计算回收率。

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线

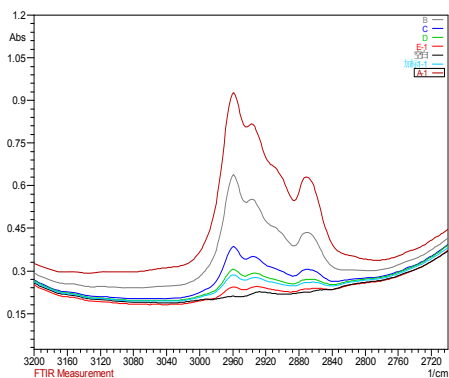


图1 不同浓度标样重叠图

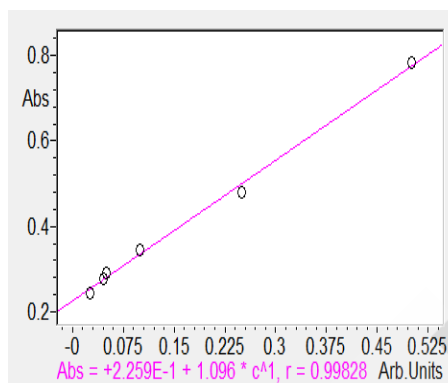


图2 标准曲线线性

2.2 样品浓度

水样中未检出油含量。

2.3 回收率

加标浓度为 0.2 mg/mL 标样测试浓度为 0.222 mg/mL，加标浓度为 0.5 mg/mL 标样测试浓度为 0.345 mg/mL。计算回收率范围为 69%~111%。

3. 结论

使用红外光谱法测定水中的油类物质,可以避免样品中特性基团的化合物的相对含量发生变化而引起测定的误差,使用环保试剂 S-316 代替四氯化碳,既满足环境检测的要求,还符合环保理念,是测定水中油类物质的理想分析方法。

离子色谱法测定饮用水中溴酸根离子含量

摘要：溴酸盐在国际上被定为 2B 级的潜在致癌物。在国际上，世界卫生组织和美国环保局所规定的饮水中溴酸盐最高允许浓度在 0.01 mg/L 以内。本文应用岛津离子色谱仪及 Merck SeQuant 阴离子抑制器，开发了自来水中溴酸根离子的检测方法，供水质检测相关人员参考。

关键词：离子色谱，溴酸根离子，饮用水

本实验使用岛津 Prominence HIC-20A 抑制型离子色谱仪。HIC-20A 是岛津制作所开发的新一代离子色谱仪，具有以下特点：加装了 SeQuant 阴离子抑制器，可以进行高灵敏度分析，具有抑制效果好和性价比高的特点；采用高性能电导检测器，实用低噪声电子部件，彻底实现低噪声化；装上双系统组件后可以同时分析阴阳离子；可以方便地在抑制型和非抑制型之间切换。

本次实验所用仪器的具体配置为 LC-20ADsp 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CDD-10Avp 电导检测器，CBM-20A lite 系统控制器，SeQuant 阴离子抑制器和 LCSolution 色谱工作站。

1. 实验部分

色谱柱：Shim-pack IC-SA3(4.0 mm ID×250 mm L)阴离子分析柱

保护柱：Shim-pack IC-SA3(G)(4.6 mm ID×10 mm L)阴离子分析保护柱

流动相：3.6 mM 碳酸钠

流速：0.8 mL/min

洗脱方式：等度

柱温：45℃

池温：48℃

进样量：50 μL

阴离子抑制柱：SeQuant 1120-100

2. 分析结果

2.1 保留时间与峰形

图 1 为本方法检测溴酸根离子的典型色谱图（溴酸根离子浓度为 10 mg/L）

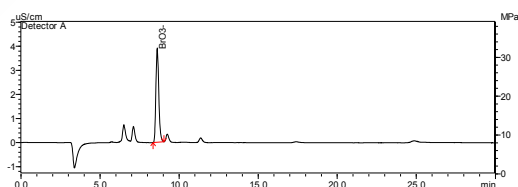


图 1 溴酸根标样图谱

由图 1 可见，本方法所测溴酸根离子保留时间为 8.61 min，峰形正常。

2.2 精密度

取浓度为 0.5 mg/L 标样(溴酸根浓度), 连续进样 7 次, 结果如表 1 所示。由表 1 结果, 本方法具有良好的重现性。

表 1 保留时间与峰面积的重现性

编号	保留时间(min)	峰面积(uV.S)
1	8.612	4370
2	8.606	4455
3	8.615	4353
4	8.607	4477
5	8.614	4424
6	8.606	4451
7	8.606	4346
Average	8.610	4411
%RSD	0.05	1.22

2.3 标准曲线

称取 118 mg 溴酸钠, 用 100 mL 容量瓶加 Milli-Q 水定容, 配成 1180 mg/L 的溴酸钠标准储备溶液, 折合成溴酸根离子浓度为 1000 mg/L。再取上述母液 1 mL 用 Milli-Q 水稀释到 100 mL, 配置为 10 mg/L 溶液。再稀释为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L 和 5.00 mg/L 的标准工作溶液(溴酸根浓度), 得到校准曲线(见图 2)。

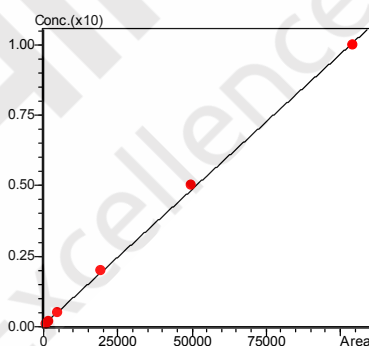


图 2 校准曲线

结果表明, 相关系数为 0.9998。

2.4 加标回收率

取自来水样品, 添加溴酸根离子 1000 mg/L 工作液 100 μ L, 用自来水定容到 25 mL, 样品中溴酸根离子含量为 4 mg/L, 3 次取样检测结果如表 2 所示。

表 2 加标样品 3 次取样测定结果

样品	测定结果 (mg/L)	平均值 (mg/L)	回收率%
自来水	4.18	4.16	104.0
	4.16		
	4.13		

2.5 检测限和定量限

表 3 溴酸根各浓度级别标样信噪比

级别	1	2	3	4	5
S/N	52.0	159	613	1513	4864

标样各浓度级别信噪比如表 3 所示。用软件多点校正计算出对于自来水中溴酸根离子的定量限为 0.01 mg/L。

2.6 实际样品分析结果

八种常见阴离子混标为 F^- (10 ppm)、 BrO_3^- (10 ppm)、 Cl^- (10 ppm)、 NO_2^- (10 ppm)、 Br^- (10 ppm)、 NO_3^- (20 ppm)、 PO_4^{3-} (10 ppm) 和 SO_4^{2-} (20 ppm)。自来水样品、1 号矿泉水样、2 号矿泉水样及八种阴离子混标的色谱图如图 3 所示：

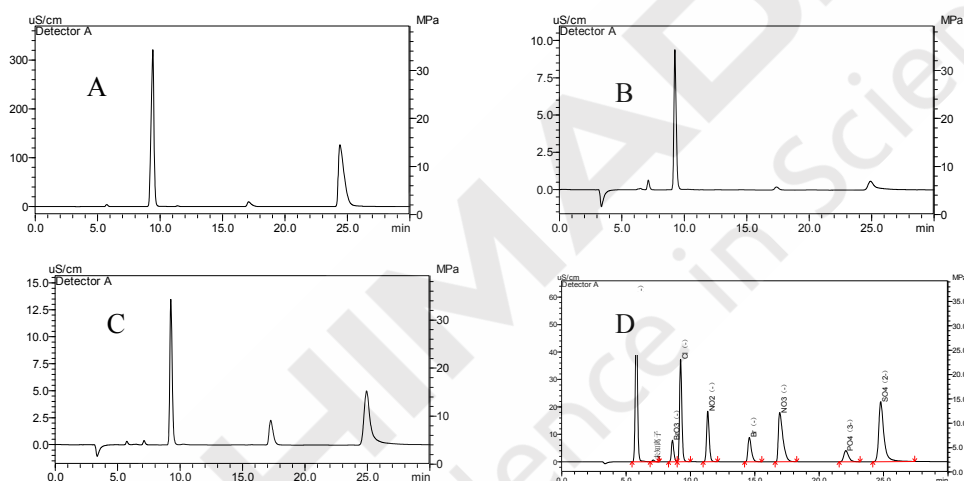


图 3 实际样品检测图谱 (A: 自来水样品; B: 1 号矿泉水样; C: 2 号矿泉水样; D: 阴离子混标)

自来水样及两种矿泉水样中均未检出溴酸根离子。与混标色谱图对照可知，自来水样主要含有 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 及少量 F^- 、 NO_2^- 及 Br^- 。1 号矿泉水样主要含有 NO_3^- 及少量 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。2 号矿泉水样主要含有 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和少量的 F^- 。

3. 结论

使用岛津离子色谱仪开发了饮用水中溴酸根离子的检测方法。溴酸根离子保留时间约为 8.61 分钟，0.5 mg/L 样品连续 7 针进样保留时间和峰面积重现性佳。校准曲线线性良好。方法定量限为 0.01 mg/L。测定了自来水加标样品，重复 3 次取样，结果重现性良好，回收率为 104.0%。结果表明使用岛津离子色谱仪可以很好地检测饮用水中溴酸根离子的含量。

瓶装饮用水的 TOC 检测

摘要： 市场上销售的瓶装饮用水，其洁净程度通常都能得到保证。用 TOC 方法，可快速、准确检测其有机物总量，从而监测其有机污染情况。

关键词： TOC 瓶装饮用水 洁净程度 有机物总量

国内市场上越来越多瓶装饮用水的出现，极大方便了生活节奏越来越快的现代人民生活。通常，其洁净程度都能得到保证。用总有机碳 TOC (Total Organic Carbon) 方法，可以方便快捷地检测其有机污染情况。

目前国家饮用水标准有 GB 8537-1995《饮用天然矿泉水》、GB 19298-2003《瓶(桶)装饮用水卫生标准》、GB 17323-1998《瓶装饮用纯净水》、GB 17324-2003《瓶(桶)装饮用纯净水卫生标准》。其中对水中有机物总量的控制使用耗氧量这一指标。

对于作为广大城乡居民基本饮用水源的自来水，目前国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)，对有机物的规定很少。日本于 2003 年 4 月作出强制规定《日本自来水新标准》，所有自来水生产设备必须对出口水进行 TOC 检测，TOC 值不得超出 5 mg/L。目前，欧美已将 TOC 检测广泛应用于自来水行业，但尚未成为强制标准。

国家建设部的《饮用净水水质标准》(CJ 94-1999) 中，规定了总有机碳 TOC 的检测标准，不得超出 4 mg/L。此标准是饮用净水的水质标准，适用于以自来水或符合生活饮用水水源水质标准的水为原水，经深度净化后可直接供给用户饮用的管道供水和灌装水。

与耗氧量相比，总有机碳 TOC (Total Organic Carbon) 是更为先进、快速、准确的技术。耗氧量检测耗时长，结果重现性差，而且使用的强氧化剂会对环境造成二次污染。TOC 检测仅需 4~5 分钟，结果重现性好，保护环境。

对纯净水的检测，适合使用不可吹除有机碳 NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) 法。即将样品中的 IC 先行去除，然后测定样品中的总有机碳值。

购买了国内市场上销售的 13 种瓶装饮用水，其中 12 种为国产品牌，一种为进口品牌。进行了 TOC 检测，实验日期为 2006 年 1 月 19 日。

1. 实验部分

1.1 实验条件

使用仪器：TOC-V CPH

1.2 仪器参数：

催化剂：普通催化剂

燃烧温度：680℃

载气流速：高纯氧气 150 mL/min

测定项目：NPOC

NPOC 曝气时间: 1.5min

NPOC 加酸量: 1.5%

1.3 实验药品

邻苯二甲酸氢钾

NACALAI TESQUE. INC. KYOTO, JAPAN

盐酸

北京化工厂, 分析纯

1.4 溶液配制

取浓盐酸 (37%) 50 mL, 加入 250 mL 蒸馏水, 混合均匀。即为 2 mol/L 盐酸溶液。将其倒入仪器附件瓶中, 置于仪器左侧相应位置。

将适量邻苯二甲酸氢钾在 105-120℃ 下干燥约 1 小时, 在干燥器内冷却。准确称量 2.125g, 溶解后装入 1 L 容量瓶中, 加蒸馏水到刻度。即为 1000 mg/L 的总碳 TC 标准溶液。于 4℃ 冰箱中保存。将其稀释至 0.4 mg/L, 作为制作标准曲线时的标准溶液。

2. 结果讨论

对 13 种瓶装饮用水作了 TOC 检测, 按照 TOC 浓度从低到高排列, 见表 1。其中 n 表示进样次数, CV 表示变异系数。由表 1 数据作图, 见图 1。

表 1 13 种饮用水 TOC 检测结果

	样品		进样次数 n	TOC ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
	名称	规格			
1	W 饮用纯净水	596 mL	3	159.8	1.39
2	B 饮用纯净水	600 mL	3	169.5	0.37
3	Y 天然矿泉水	1 L	3	184.9	1.03
4	T 矿物质水	550 mL	3	188.9	0.54
5	Q 优质饮用水	550 mL	3	194.4	1.49
6	K 饮用矿物质水	600 mL	3	202.2	1.31
7	Q 天然矿泉水	750 mL	3	210.9	0.83
8	QC 矿物质饮用水	400 mL	3	228.4	1.39
9	S 健康饮用水	500 mL	3	241.7	1.65
10	QC 蒸馏水	400 mL	3	265.8	1.18
11	L 天然矿泉水	550 mL	3	287.5	1.10
12	N 饮用天然水	380 mL	3	452.7	1.09
13	W 饮用天然矿泉水	596 mL	3	722.8	1.52

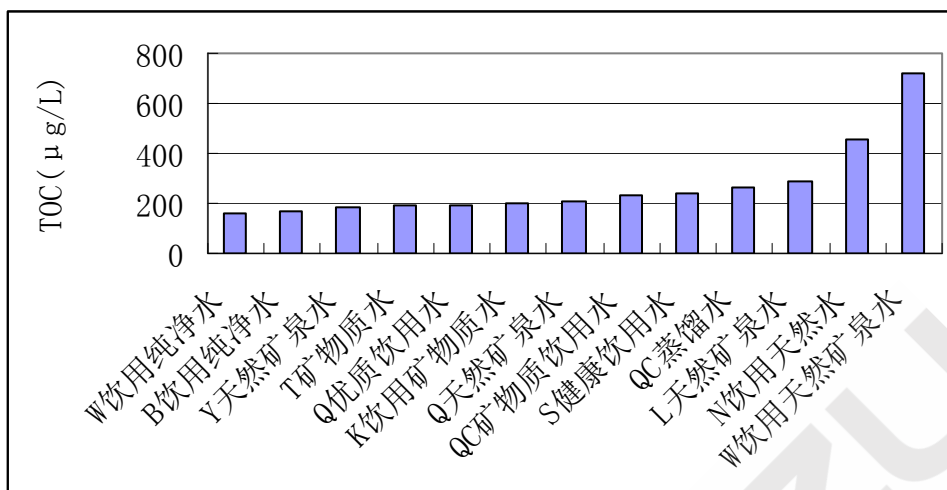


图1 13种饮用水 TOC 检测结果

3. 结论

从13种饮用水的 TOC 测定结果来看, 总体情况很好。TOC 值均小于 1 mg/L。均符合建设部《饮用净水水质标准》(CJ 94-1999) 规定的 4 mg/L 以下的要求。

具体地看, 除了 N 饮用天然水与 W 饮用天然矿泉水之外, 所有抽查的饮用水 TOC 值均集中在 300 μg/L 以下。情况很好。

此次抽查中, 唯一的进口品牌 Y 天然矿泉水, 水质较好, 为 184.9 μg/L。但 TOC 值最低的仍是国产品牌 W 饮用纯净水, 仅为 159.8 μg/L。

TOC 含量低, 表明有机物总量少, 则进一步说明有机污染物少。因此, TOC 可以作为控制有机污染物的指标。但反之, TOC 值高, 只是说明有机物总量高。并不直接表明有机污染物多。因为有机物中有一些是对人体有益的, 有一些是对人体有害的。因此, 此次抽查中 TOC 含量稍微偏高的 N 饮用天然水与 W 饮用天然矿泉水, 并不一定是有机污染物多。至于其中的有机物是否有益于人体健康, 需采用其他分析手段, 作有机物种的鉴定。

中国部分城市自来水的总有机碳 TOC 检测

摘要： 自来水是城乡居民的主要生活用水来源，用 TOC 方法可快速监测其有机污染情况，保障人民生活质量。本文测定了国内 13 个城市的自来水 TOC 值，一定程度上反映了当前国内自来水的有机污染现状。

关键词： TOC 生活用水 有机污染

我国现行的国家标准是《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)。依据卫生部 1985 年制定的这部国家标准，其中有机污染物仅有两项指标，针对目前饮用水源被严重污染的现状，已远远不能满足要求。一些有机污染严重、造成居民致癌的水源，却能符合国家标准。

中华人民共和国建设部于 1999 年 9 月 28 日发布的《饮用净水水质标准》(CJ 94-1999) 中，规定了总有机碳 TOC 的检测标准，不得超出 4 mg/L。此标准是饮用净水的水质标准，适用于以自来水或符合生活饮用水水源水质标准的水为原水，经深度净化后可直接供给用户饮用的管道供水和灌装水。

中华人民共和国建设部于 2005 年 2 月 5 日发布了城市建设行业标准《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)，2005 年 6 月 1 日起正式实施。规定了与人民生活息息相关的自来水的行业标准。与 20 年前制定的国家标准相比，“行标”增加了很多有机污染物的项目，以及化学耗氧量 (COD) 这个判断饮用水中有机物总量多少的重要项目。在非常规检验项目中毒理学指标下，新增加了 TOC 检测项目，要求“无异常变化 (试行)”。

与化学耗氧量 (COD, Chemical Oxygen Demand) 相比，总有机碳 TOC (Total Organic Carbon) 是更为先进、快速、准确的技术。COD 测定的是相当于有机物质经强化学氧化剂氧化所需要的氧，使用的强氧化剂通常为重铬酸盐或高锰酸盐。COD 检测耗时长，通常需要 3~5 小时，结果重现性差，而且使用的重铬酸盐或高锰酸盐成为环境的严重污染源。而 TOC 检测仅需 4~5 分钟，结果重现性好，不会对环境造成二次污染。

TOC 的测定方法有两种，差减法与不可吹除有机碳 NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) 法。简单地说，差减法是分别测定总碳 TC (Total Carbon) 与无机碳 IC (Inorganic Carbon)，然后从总碳中减去无机碳，从而得出总有机碳值。NPOC 法，即将样品中的 IC 先行去除，然后测定样品中的总有机碳值。对于 TOC 含量很低的样品 (如超纯水)、或无机碳 IC 含量远高于总有机碳 TOC 的样品 (如自来水)，测定 NPOC 会有更好的精度。

对于国内的大多数自来水，IC 浓度均远远高于 TOC 浓度，适合使用 NPOC 法。所以对于自来水，采用 NPOC 方法测定 TOC。而差减法，由于 TC 与 IC 的测定误差相叠加，得到的 TOC 结果偏差较大。

本文对国内 13 个城市的自来水取样，作了 TOC 测定。取样城市有北京、上海、广州、西安、武汉、石家庄、深圳、长春、兰州、榆林、海口、湛江与乌鲁木齐。样品取样时间为 2005 年 9 月与 10 月。

1. 实验部分

1.1 实验条件

使用仪器：TOC-V CPH

仪器参数：

催化剂：普通催化剂

燃烧温度：680℃

载气流速：高纯氧气 150 mL/min

NPOC 加酸量：1.5%

NPOC 曝气时间：1.5 min

测定项目：IC、NPOC

2. 结果讨论

将各城市自来水按照 TOC 值排序，见表 1。用柱状图表示，见图 1。

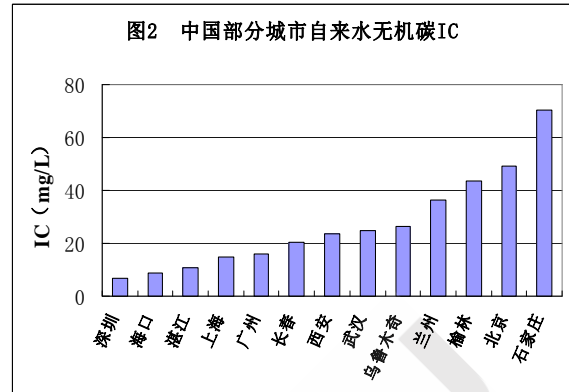
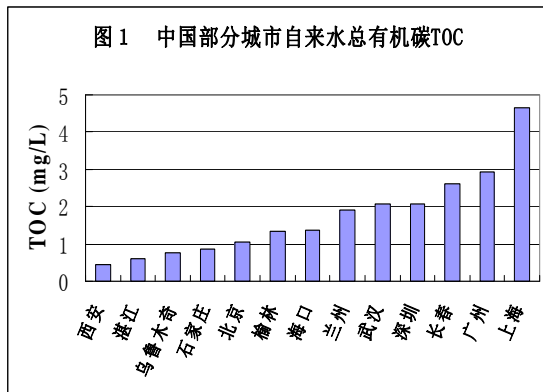
将各城市自来水按照无机碳 IC 值排序，见表 2。用柱状图表示，见图 2。

表 1 各城市自来水总有机碳 TOC 排名

	城市	NPOC (mg/L)
1	西安	0.4565
2	湛江	0.6096
3	乌鲁木齐	0.7760
4	石家庄	0.8716
5	北京	1.040
6	榆林	1.330
7	海口	1.377
8	兰州	1.911
9	武汉	2.058
10	深圳	2.070
11	长春	2.615
12	广州	2.935
13	上海	4.662

表 2 各城市自来水无机碳 IC 排名

	城市	IC (mg/L)
1	深圳	6.725
2	海口	8.834
3	湛江	10.64
4	上海	14.91
5	广州	15.87
6	长春	20.21
7	西安	23.78
8	武汉	24.68
9	乌鲁木齐	26.60
10	兰州	36.26
11	榆林	43.53
12	北京	49.25
13	石家庄	70.51



3. 结论

从图1可以看出,按TOC排序,水质较好的城市依次为西安、湛江、乌鲁木齐、石家庄等,TOC值均在1 mg/L以下。水质较差的为武汉、深圳、长春、广州和上海,TOC值达到2 mg/L以上。上海的自来水有机污染情况比较严重,在抽查的13个城市中,TOC值为最高,达到4.7 mg/L左右。

从图2可以看出,按IC排序,IC含量较低的城市为深圳、海口、湛江、上海等,IC含量较高的为兰州、榆林、北京、石家庄等。在抽查的13个城市中,石家庄IC值为最高,高达70 mg/L左右。

从实验结果可以看出,中国西北部地区位于水源上游,有机污染少,水质较好,TOC值普遍较低,但无机碳含量偏高,即水的硬度较高。饮用水的水质硬度高,则含晶体、钙盐较高,长期饮用,人体容易形成泌尿系统结石。

而武汉与上海位于长江的中下游地区,水源情况较差,南方的广州与深圳的水源也较差,TOC含量明显偏高。上海的自来水水源情况尤其不佳,有机污染相对严重。当饮用水中有机污染物增多时,长期饮用,人体易患癌症。

另外,TOC含量较高的水样,IC含量往往较低。这主要是由于水从上游流到下游的过程中,有机污染逐渐积累。而水中的无机碳很不稳定,流动时间越长,以二氧化碳的形式挥发到空气中越多。

最后声明,自来水样取自最终居民用水点的水龙头,且抽取是随机的。而且各自来水厂的出厂水质量、运输及存贮过程也存在差异。本文可以在一定程度上,反映出当前国内部分城市的自来水有机污染状况。

应用最新环境国标 HJ 501-2009 分析废水样品

摘要：本文应用最新环境国标 HJ 501-2009 对废水样品进行检测。经分析新国标方法的标准曲线线性关系良好，检测限小于 0.06 mg/L，同时具有非常好的回收率。

关键词：环境国标、废水、TOC

有机物大量排放是目前江河、湖泊水污染的主要原因之一。而对于水中有机物的含量的检测也因此成为环境监测的重要课题。目前，水体有机物污染的综合指标主要有COD（化学耗氧量）、BOD（生物耗氧量）和TOC（总有机碳）。而TOC因为相对于COD和BOD的检测，有分析时间短，分析结果稳定的优点，从而成为目前最主要的有机物污染指标。

早在七十年代初期,美国和日本就已经纷纷把总有机碳(TOC) 作为来监测水体中的有机物含量的重要指标。我国在1991年首次公布以非色散红外燃烧法为基础的TOC检测标准—GB13193 。1996年公布的GB 89782 《污水综合排放标准》中又明确规定了TOC的排放限制。2000年12月8日，国家环保总局在《环境监测仪器发展指南》中把TOC分析仪列为重点发展仪器。并在2001年公布针对TOC 检测方法的环境国标HJ/T 71-2001。

随着我国的水环境保护管理和环保产业的发展，在兼顾我国国情和水环境基本特点的同时,借鉴国外发达国家的先进经验，于今年发布了于12月1日正式实行的新的环境国标方法—HJ 501-2009，代替已经执行多年的GB13193—91 和HJ/T 71-2001。新国标体现了《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》以人为本的精神，在原标准基础上对地表水、地下水、生活污水和工业废水中总有机碳（TOC）的测定具有广泛的适用性，从而极大的完善了现行的环境监督保准。

本方法以应用最近环境国标对废水样品的检测进行分析验证。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

Shimadzu TOC-Vcph 型总有机碳分析仪

邻苯二甲酸氢钾，优级纯

无水碳酸钠，优级纯

无水碳酸氢钠，优级纯

2.1 分析条件

催化剂： 常规灵敏度 白金触媒

气体： 高纯氧气

载气流速： 150 mL/min

2.3 分析方法

HJ501-2009 环境国标方法。

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线

取优级纯邻苯二甲酸氢钾到烘箱在115℃干燥至恒重，在干燥器中冷却至室温，准确称量0.8502 g（精确到0.1 mg），溶解后转移到1000 mL容量瓶中定容。配制而成的有机碳标准溶液(TOC = 400 mg/L)。取优级纯碳酸钠到烘箱在105℃干燥至恒重，在干燥器中冷却至室温，准确称量1.7634 g（精确到0.1 mg），溶解后转移到1000 mL容量瓶，同样取优级纯碳酸氢钠在干燥器干燥至恒重，准确称量1.4000 g（精确到0.1 mg），溶解后转移到前面的容量瓶中，然后定容。配制而成的无机碳标准溶液(IC = 400 mg/L)。

TC和IC的标准曲线：用移液管取TOC标准溶液50 mL，和IC标准溶液50 mL到200 mL容量瓶中，稀释定容，配置成差减法工作液（TC= 200 mg/L IC = 100 mg/L）。取一组7个100 mL容量瓶，分别加入0.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、100.00 mL毫升差减法工作液，稀释定容，得到TC浓度为0.00 mg/L、4.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L、40.00 mg/L、80.00 mg/L、200.00 mg/L和IC浓度为0.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L、40.00 mg/L、100.00 mg/L的标准系列溶液。经仪器分析。

表1 TC 标准曲线

序列号	TC 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0.00	0.4839
2	4.00	18.66
3	10.00	46.95
4	20.00	92.86
5	40.00	182.6
6	80.00	364.1
7	200.00	910.2

$R^2 > 0.9999$

斜率 $k = 4.551$

表2 IC 标准曲线

序列号	IC 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0.00	0.6199
2	2.00	10.27
3	5.00	24.14
4	10.00	47.25
5	20.00	91.36
6	40.00	181.2
7	100.00	457.6

$R^2 > 0.9999$

斜率 $k = 4.563$

(仪器自动按线性回归计算标准曲线。)

NPOC标准曲线，用移液管取TOC标准溶液50 mL到200 mL容量瓶中，稀释定容，配置成直接法工作液（TOC= 100 mg/L）。取一组7个100 mL容量瓶，分别加入0.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、100.00 mL直接法工作液，稀释定容，得到TOC浓度为0.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L、40.00 mg/L、100.00 mg/L

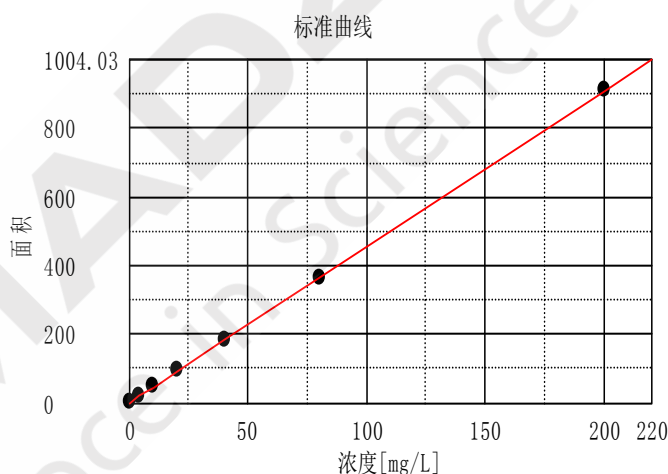


图1 TC 标准曲线

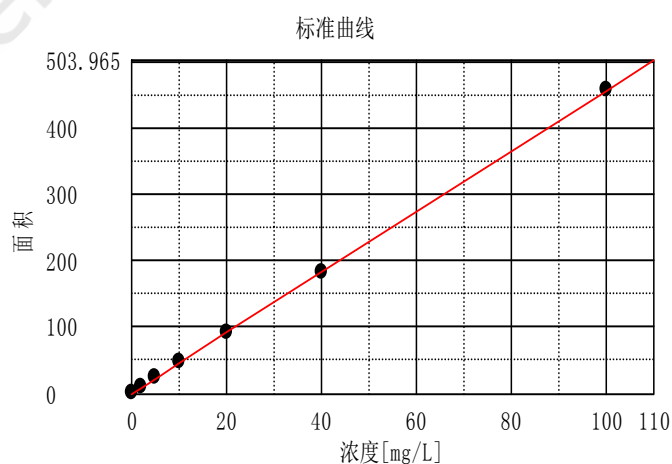


图2 IC 标准曲线

的标准系列溶液。经仪器分析。

表3 NPOC 标准曲线

序列号	TC 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0.00	1.196
2	4.00	10.46
3	10.00	24.25
4	20.00	46.22
5	40.00	91.20
6	80.00	181.4
7	200.00	453.1

$R^2 > 0.9999$

斜率 $k = 4.516$

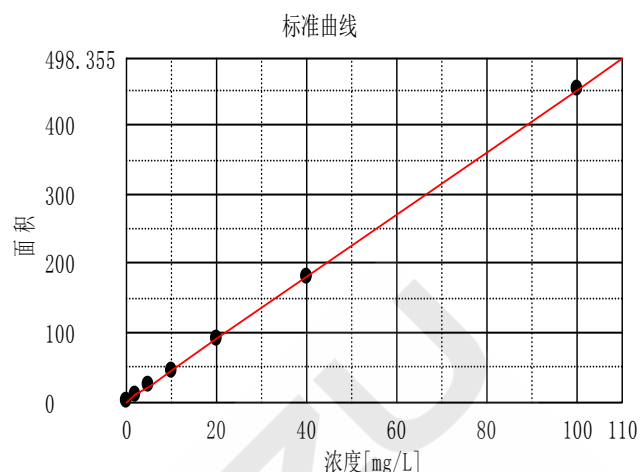


图3 NPOC 标准曲线

2.2 空白试验

取二次蒸馏水为无二氧化碳水进行检测,三次测量取变异系数较小的两个,得空白数据:
NPOC= 0.1881 mg/L。均小于0.5 mg/L 符合国标方法要求。

2.3 检测限试验

取二次蒸馏水为无二氧化碳水进行6次检测,得到数据如下:

表4 检测限数据

序列号	NPOC 浓度 (mg/L)	NPOC 平均浓度 (mg/L)	面积	平均面积	面积标准 偏差	检测限 (mg/L)
1	0.2107		0.9516			
2	0.1782		0.8048			
3	0.1870	0.1807	0.8446	0.8162	0.08847	0.05877
4	0.1570		0.7092			
5	0.1892		0.8544			
6	0.1623		0.7328			

如上表所示,得到标准面积偏差0.08847后,通过公式,

检测限= $3 \times$ 面积标准偏差/ k

得到检测限为, 0.05877 mg/L, 符合国标方法要求小于0.1 mg/L。

2.4 废水检测及回收率试验

分析某厂的废水样品,原样10 mL样品经过逐级稀释100倍,得到稀释后样品1#,内标法加标样品2#(含10 mg/L内标),分析得到数据如下:

表 5 回收率数据

样品号	NPOC 浓度 (mg/L)	TOC 浓度 (mg/L)	TC 浓度 (mg/L)	IC 浓度 (mg/L)	TOC 浓度 (mg/L)	不同方法 差异 浓度 (mg/L)
1#	10.65	10.65	14.68	0.1559	14.52	3.87
2#	20.64	20.64	24.79	0.2182	24.57	3.93

如上表所示，直接法测量废水样品，比差减法测量得到的结果要小。原因是废水中经常含有一定量的有挥发性的有机物，而直接法测量时把挥发性有机当作无机碳一起鼓泡去除了，所以直接法的结果损失了POC（可吹除有机碳）。

TOC=NPOC+POC（鼓泡损失掉了）

而使用差减法，由于shimadzu TOC分析仪的非色散型红外检测器具有针对CO₂响应的特点，当POC通过检测器时检测器可以在一定程度上无响应，使测量值主要为IC本身，而没有包括一起吹除地POC，使测量结果更准确。

TOC=TC-IC（POC在检测器上响应程度较低）

所以，两种方法的差异浓度体现的是可吹除有机碳（POC）的含量，本试验中POC约为3.9 mg/L。

以差减法为准，经过两次测量；

回收率= (24.57-14.52) /10×100%= 100.5%

符合国标方法要求，回收率在91~109%。

3. 结论

通过应用新环境国标对废水样品的检测，在本试验室试验条件下，可以得到相关性超过0.9999的标准曲线，空白检测低于0.2 mg/L，检测限小于0.06 mg/L，回收率达到100.5% 的试验数据，完全符合国标的相关检测要求。

对实际废水样品的分析中，因为废水样品含有一定量挥发性有机物，在无法忽略POC的情况下，不使用POC分析附件，根据非色散红外检测器的特点使用差减法得到更可靠的分析结果。

紫外可见分光光度计测试水中丁基黄原酸

摘要: 丁基黄原酸盐会对人体和畜禽有危害,被列为集中式生活引用水地表水源地特定监测项目之一。本文参考GB/T 5750.8-2006《铜试剂亚铜分光光度计法》对水中丁基黄原酸盐进行测试,试验结果表明,该方法线性良好, $r^2=0.995$,RSD%在0.66~1.02之间,回收率在102~106%之间,适用于生活引用水地表水源地中丁基黄原酸的测定。

关键词: 紫外可见分光光度计 丁基黄原酸 环境水

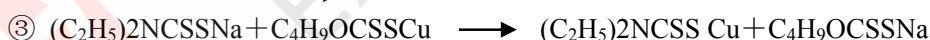
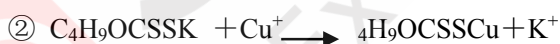
丁基黄原酸是由二硫化碳、醇、苛性碱共同作用生成二硫化碳酸的钾盐或钠盐,由于颜色发黄,俗称黄药。丁基黄原酸盐在常温下为浅黄色至黄色粉状或棒粒状固体,有毒、易燃,易吸潮,易溶于水、丙酮和部分醇中,性质不稳定,在酸性介质中加速分解。工业上用作橡胶硫化促进剂,农业上用于作物的干燥剂。丁基黄原酸盐是一种很重要的金属硫化矿捕集药剂、橡胶硫化矿促进剂,广泛应用于各种重金属硫化矿和部分贵金属硫化矿的浮选捕收。在浮选过程中,丁基黄原酸盐大部分留在矿石表面,只有很少部分随废水排入地面水引发强烈的异臭,污染引用水源和环境。丁基黄原酸盐对人体和畜禽的危害主要表现在伤及神经系统和肝脏器官,对造血系统也有不良影响。

本文参考GB/T 5750.8-2006《铜试剂亚铜分光光度计法》对水中丁基黄原酸盐进行测定。

1. 实验部分

1.1 原理

方法的原理:在PH=5.2的盐酸羟基还原体系中,将铜离子还原成亚铜离子。水样中的丁基黄原酸盐与亚铜离子生成黄原酸亚铜后,被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用,生成橙黄色的铜试剂亚铜,其色度与丁基黄原酸含量成线性关系,符合朗伯-比尔定律,在波长434 nm处有最大吸收,利用紫外可见分光光度计对水样进行吸光度定量,从而实现丁基黄原酸盐的测定。各阶段化学反应方程式如下:



1.2 仪器及器皿

岛津UV2450, 50 mm石英比色皿 分液漏斗: 1000 mL

容量瓶: 10 mL, 250 mL, 1000 mL若干

1.3 试剂

丁基黄原酸 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$) (分析纯)

铜试剂: 二乙基二硫代氨基甲酸钠, 简称DDTC[(C_2H_5) $_2$ NCSSNa] (分析纯)

盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) (分析纯)

环己烷 (分析纯)

硫酸铜 (分析纯)

乙酸钠 (分析纯)

冰乙酸 (分析纯)

氢氧化钠（分析纯）

纯水

1.4 试剂配制

氢氧化钠溶液（400 g/L）：称取4 g氢氧化钠，用纯水溶解，并定容到10 mL容量瓶。

丁基黄原酸标准储备液（100 μg/mL）：称量0.0278 g丁基黄原酸钾（C₄H₉OCSSK，含量为90%），置于250 mL容量瓶内，加三滴氢氧化钠溶液，用纯水溶解，定容。在4℃冰箱内可保持一周。

丁基黄原酸标准使用溶液（10 μg/mL）：吸取10 mL丁基黄原酸标准储备溶液置于100 mL容量瓶内，用纯水定容。临用时配制。

硫酸铜溶液：称取0.2235 g无水硫酸铜置于1000 mL容量瓶，用纯水溶解，并定容。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液（PH=5.2）：称取19.4 g乙酸钠和3 g冰乙酸于250 mL容量瓶，用纯水溶解，并定容，测定其PH=5.21。

1.5 标准样品测定

取7个1000 mL的分液漏斗，分别加入1.25 g盐酸羟胺和300 mL纯水，再加入丁基黄原酸标准使用液0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00 mL，再加纯水至500 mL，振荡使盐酸羟胺溶解，放置。

向7个分液漏斗中分别加入5.0 mL缓冲液，混匀。加5.0 mL硫酸铜溶液，然后立即加入10 mL环己烷，立即振摇，放置使分层。

分层后，分去水层，将萃取液转移到10 mL容量瓶中，容量瓶中预先加入50~60 mg二乙基二硫代氨基甲酸钠和一滴纯水。用少量环己烷洗涤分液漏斗，用环己烷定容至10 mL。充分振荡后，立即于紫外可见分光光度计以环己烷为参比进行测定。经紫外可见分光光度计测定，丁基黄原酸在434 nm下有最大吸收。用纯水全程做空白实验。

1.6 水样测定

（1）用PH计测试水样，其PH在5~6之间，可以直接进行测定。量取500 mL水样于预先盛有1.25 g盐酸羟胺的1000 mL分液漏斗中，振荡使盐酸羟胺溶解，放置。

（2）向分液漏斗中加5.0 mL缓冲液，混匀。加5.0 mL硫酸铜溶液，然后立即加入10 mL环己烷，立即振摇，放置使分层。

（3）分层后，分去水层，将萃取液转移到10 mL容量瓶中，容量瓶中预先加入50~60 mg二乙基二硫代氨基甲酸钠和一滴纯水。用少量环己烷洗涤分液漏斗，用环己烷定容至10 mL。充分振荡后，立即于紫外可见分光光度计以环己烷为参比进行测定。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品测定结果

表1 丁基黄原酸盐标准系列

序号	丁基黄原酸盐标准溶液加入量 (mL)	纯水加入量 (mL)	丁基黄原酸盐含量 (μg)	净吸光度值 (A)
1	0.00	500.0	0.00	0.000
2	0.10	500.0	1.00	0.015
3	0.25	500.0	2.50	0.034

序号	丁基黄原酸盐标准溶液加入量 (mL)	纯水加入量 (mL)	丁基黄原酸盐含量 (μg)	净吸光度值 (A)
4	0.50	499.5	5.00	0.099
5	1.00	499.0	10.00	0.208
6	2.00	498.0	20.00	0.420
7	4.00	496.0	40.00	0.746

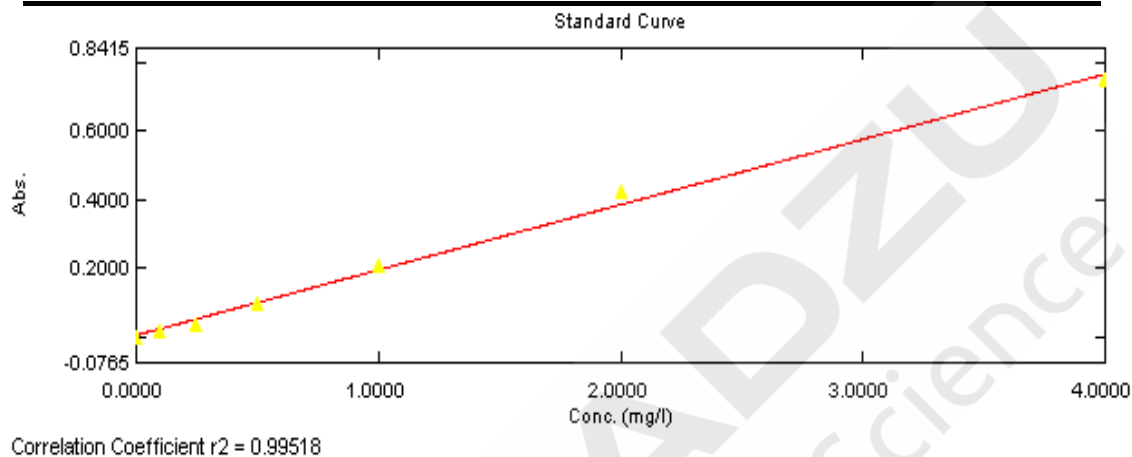


图 1 标准曲线

2.2 样品测定结果

样品处理：测定环境水样的PH在 5~6之间，根据国标，可以直接进行测定，测得环境水样中丁基黄原酸含量为 $0.31 \mu\text{g/mL}$ 。

2.3 精密度和回收率测定

在环境水样中分别加入 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 和 $3 \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液进行测定，对每个样品重复测定6次，同时进行加标回收率计算，计算得到的相对标准偏差在0.66~1.02%之间，加标回收率在102~106%之间。

3. 结论

本文参考GB/T 5750.8-2006《铜试剂亚酮分光光度计法》对水中丁基黄原酸盐进行了测定，实验结果表明，该方法线性良好， $r^2=0.995$ ，RSD%在0.66~1.02%之间，加标回收率在102~106%之间，可准确快速的测定集中式生活引用水和地表水源中的丁基黄原酸盐。

紫外可见分光光度计测试水中亚硝酸盐氮含量

摘要: 水中亚硝酸盐污染对环境及生物会造成危害,被列为集中式生活引用水地表水源地特定监测项目之一。本文参考GB 7493-87《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》对水中亚硝酸盐氮进行测试,线性良好, r^2 为0.99985, RSD%为0.063,回收率在91.1~98.5%之间,测得水样中亚硝酸盐氮含量为0.0154 mg/L。

关键词: 紫外可见分光光度计 亚硝酸盐氮 环境水

地下水亚硝酸盐污染是一个复杂的有机、生物-化学的反应过程,它与有机氮化物、土壤质、细菌微生物、氧气、水分、地下水位深度、流速、补给与排泄有关;居民生活污水与垃圾粪便的下渗污染、化肥污染、工业污染源、大气氮氧化物沉降污染以及污水灌溉等都会造成地下水亚硝酸盐含量偏高。

亚硝酸盐氮对环境以及生物会造成危害,含高浓度亚硝酸盐的地下水被人饮用后,可使人体血液中的二价铁氧化为三价铁,结果血红蛋白就转变成成为高铁或变性血红蛋白,从而丧失了携带氧的能力,使人和动物因缺氧而患高铁血红蛋白症,导致智力低下,严重的可导致死亡。水中亚硝酸盐还会使人体发生致癌的危险,亚硝酸盐在食物中、水中与二级胺、酰胺或类似氮氧化物发生反应,形成直接致癌的亚硝基化合物。因此需要对环境水中亚硝酸盐含量进行检测。

本文参考GB 7498-87《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》对水中亚硝酸盐氮进行测试。

1. 实验部分

1.1 原理

方法的原理:在磷酸介质中,PH值为1.8时,试样中的亚硝酸根离子与4-氨基苯磺酰胺(4-aminobenzene-sulfonamide)反应生成重氮盐,它再与N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐[N-(1-naphthyl-1,2-diaminoethane dihydrochloride)]偶联生成红色染料,在540 nm波长处测定吸光度值。

1.2 仪器及器皿

岛津UV2450, 10 mm石英比色皿

容量瓶: 50 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL若干

烧杯若干

1.3 试剂

亚硝酸钠(分析纯)

4-氨基苯磺酰胺($\text{NH}_2\text{C}_6\text{SO}_2\text{NH}_2$)(分析纯)

N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$)(分析纯)

磷酸: 15 mol/L, $\rho=1.70$ g/mL(分析纯)

纯水

1.4 试剂配制

显色剂: 500 mL烧杯内倒入250 mL水和50 mL磷酸,加入20.0 g 4-氨基苯磺酰胺($\text{NH}_2\text{C}_6\text{SO}_2\text{NH}_2$)。再将1.00 g N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$)溶于上

述溶液中，转移至500 mL棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。保存在2~5℃冰箱内，至少可稳定一个月。

亚硝酸盐氮标准贮备液（250 mg/L）：称量1.232 g亚硝酸钠，溶于150 mL水中，转移至1000 mL棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。加入1 mL氯仿，保存在2~5℃冰箱内，至少可稳定一个月。

亚硝酸盐氮中间标准液（50 mg/L）：吸取50 mL亚硝酸盐氮标准贮备液置于250 mL棕色容量瓶内，用水稀释至标线，摇匀。保存在2~5℃冰箱内，可稳定一星期。

亚硝酸盐氮标准工作液（1 mg/L）：吸取10 mL亚硝酸盐氮中间标准液置于500 mL棕色容量瓶内，用水稀释至标线，摇匀。使用时，当天配制。

1.5 标准样品测定

取6个50 mL的容量瓶，分别加入亚硝酸盐氮标准工作液0，10，3.0，5.0，7.0和10.0 mL，用水稀释至标线，加入显色剂1 mL，摇匀，静置，此时pH值应为 1.8 ± 0.3 。

加入显色剂20分钟后、2小时以内，在540 nm的最大吸光度波长处，用光程10 mm的比色皿，以实验用纯水做参比，测量溶液吸光度。

用纯水做全程空白实验，溶液吸光度值减去空白吸光度值，即净吸光度值。

1.6 水样测定

用PH计测试水样，其PH<11，可以直接进行测定。量取50 mL水样于容量瓶中，用水稀释至标线，加入显色剂1 mL，摇匀，静置，此时pH值应为 1.8 ± 0.3 。

加入显色剂20分钟后、2小时以内，在540 nm的最大吸光度波长处，用光程10 mm的比色皿，以试验用纯水做参比，测量溶液吸光度。

用纯水做全程空白实验，溶液吸光度值减去空白吸光度值，即净吸光度值。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品测定结果

表1 亚硝酸盐氮标准系列

序号	亚硝酸盐氮标准溶液加入量 (mL)	纯水加入量 (mL)	亚硝酸盐氮浓度 (mg/L)	净吸光度值 (Abs)
1	0	50	0.00	0.000
2	1	49	0.02	0.059
3	3	47	0.06	0.193
4	5	45	0.10	0.320
5	7	43	0.14	0.457
6	10	40	0.20	0.647

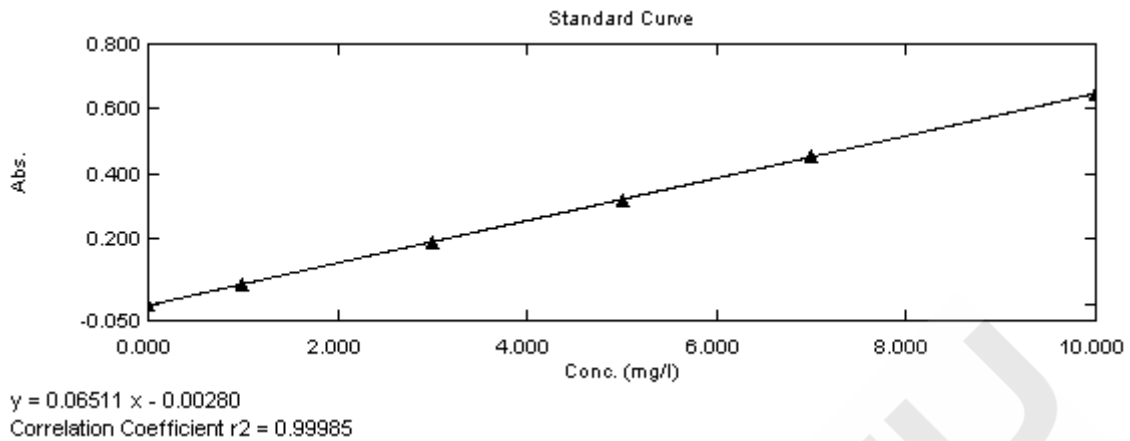


图1 标准曲线

2.2 样品测定结果

测定水样的PH<11, 根据国标可以直接进行测定, 测得水样中亚硝酸盐氮含量为0.0154 mg/L。

2.3 回收率测定

在水样中分别加入0.02 mg/L和0.18 mg/L的标准溶液进行测定, 进行加标回收率计算, 测定结果分别为0.0197 mg/L和0.164 mg/L, 计算得到加标回收率在91.1~98.5%之间。

2.4 精密度测定

取4#标样重复测试11次, 计算得到其RSD%为0.063。

3. 结论

本文参考GB 7493-87《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》对水中亚硝酸盐氮进行测试, 线性良好, r^2 为0.99985, RSD%为0.063, 回收率在91.1~98.5%之间, 测定水样中亚硝酸盐氮含量为0.0154 mg/L。

岛津仪器应对《“十三五”全国城镇污水处理及再生利用设施建 设规划(征求意见稿)》污水水质检测标准列表

1、有机污染物

检测项目	检测标准	仪器配置	岛津仪器型号
苯系物	HJ 639-2012 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱—质谱法	P&T GCMS	GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪
苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、乙苯	GB11890-89 水质 苯系物的测定 气相色谱法	GC+FID	GC-2010 Plus、GC-2014、GC-2018 气相色谱仪
烷基汞	GB/T 14204-93 水质 烷基汞的测定 气相色谱法	GC+ECD	
总硝基化合物	HJ 592-2010 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法	GC+FID	
有机磷农药（以 P 计）	GB13192-91 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法	GC+FPD	
马拉硫磷、乐果、对硫磷、甲基对硫磷	GB13192-91 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法	GC+FPD	
五氯酚	HJ 591-2010 水质 五氯酚的测定 气相色谱法	GC+ECD	
三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯	HJ 620-2011 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法	顶空+GC+ECD	
氯苯	HJ/T 74-2001 水质 氯苯的测定 气相色谱法	GC+FID	
1,4-二氯苯、1,2-二氯苯	HJ 621-2011 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	GC+ECD	
对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯	HJ 648-2013 水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法	GC+ECD	
丙烯腈	HJ/T 73-2001 水质 丙烯腈的测定 气相色谱法	GC+FID	
挥发酚	HJ 676-2003 水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法	GC+FID	
邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯	HJ/T 72-2001 水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯的测定 液相色谱法	LC+紫外检测器	

苯并(a)芘	HJ 478-2009 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法	LC+紫外或荧光检测器	LC-20A、LC-16 液相色谱仪
苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚	《水和废水监测分析方法(第三版、第四版)》	LC+紫外检测器	
氟化物、氯化物、硫酸盐	HJ/T 84 水质 无机阴离子的测定 离子色谱法	LC+电导检测器	
可吸附有机卤化物(AOX)(以Cl计)	HJ/T 83-2001 水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法	LC+电导检测器	

2. 重金属&其他有机污染物

检测项目	检测标准	岛津仪器型号
动植物油	HJ 637-2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法	IRTracer-100、IRAffinity-1S
石油类	HJ 637-2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法	
阴离子表面活性剂	GB7494-87 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法	UV-1780, UV-1800、UV-2600, UV-2700
总氰化物	HJ 484 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法	
化学需氧量(COD)	HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法	
总余氯(以Cl ₂ 计)	HJ 586 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	
氨氮(以N计)	HJ 535 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	
总磷(以P计)	GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	
硫化物	GB/T 16489 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法	
氟化物	HJ 488 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	
总氮	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	
挥发酚	HJ 503 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法	

苯胺类	GB/T 11889 水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	
硝酸苯类	CJ/T 51 城市污水水质检验方法标准 还原-偶氮分光光度法	
甲醛	HJ 601 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	
总磷	GB11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	
总汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅、总镍、总银、总铜、总锌、总锰、总铍	GB 7469-87 水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法双硫脲分光光度法	UV-1780, UV-1800、UV-2600, UV-2700
	GB/T 7471-1987 水质 镉的测定 双硫脲分光光度法	
	GB/T 7472 水质 锌的测定 双硫脲分光光度法	
	GB/T 7466-1987 水质 总铬的测定 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	
	GB/T 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	
	GB/T 7485-1987 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	
	GB/T 7470-1987 水质 铅的测定 双硫脲分光光度法	
	GB/T 11910-1989 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	
	GB/T 11906 水质 锰的测定 高碘酸钾分光光度法	
	CJ/T 51 城市污水水质检验方法标准 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（总铜）	
《水和废水监测分析方法（第三版、第四版）》（总铍）		
总汞、总镉、总铅、总镍、总银、总铜、总锌、总锰、总铍、总铬、总硒、总铁	HJ 597-2011 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法	AA-7000, AA-6880
	GB/T 7475-1987 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	
	GB/T 11912-1989 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	
	GB/T 11907-1989 水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法	

	GB/T 11911-1989 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	
	HJ/T 59 水质 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	
	CJ/T 51 城市污水水质检测方法标准 火焰原子吸收分光光度法（总铬）	
	GB/T 15505 水质 硒的测定 石墨炉原子吸收分光光度计	
总镉、总铬、总砷、总铅、总镍、总铜、总锌、总锰、总铁	CJ/T 51 城市污水水质检验方法标准 电感耦合等离子体发射光谱法	ICPE-9800 系列
总镉、总铬、总砷、总铅、总镍、总铍、总银、总硒、总铜、总锌、总锰、总铁	HJ 700 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	ICPMS-2030



SHIMADZU
Excellence in Science



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
 邮政编码: 100020
 电话: (010) 8525-2310/2312
 传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼
 邮政编码: 200052
 电话: (021) 2201-3888
 传真: (021) 2201-3555

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
 邮政编码: 110001
 电话: (024) 2383-6735
 传真: (024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
 邮政编码: 610015
 电话: (028) 8619-8421/8422
 传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室
 邮政编码: 430022
 电话: (027) 8555-7910
 传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼
 邮政编码: 510010
 电话: (020) 8710-8603
 传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
 邮政编码: 710065
 电话: (029) 8838-6016
 传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
 邮政编码: 830000
 电话: (0991) 230-6271/6272
 传真: (0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871) 315-2987
 传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0278
 传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
 邮政编码: 400010
 电话: (023) 6380-6057/6058
 传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
 邮政编码: 518040
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和广场A区14层1405、1406室
 邮政编码: 450046
 电话: (0371) 8663-2981/2983
 传真: (0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
 电话: (00852) 2375-4979
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知