

# 岛津水质分析解决方案



# 目 录

前 言 .....	3
<b>(一) PPCPs (药物及个人护理品) .....</b>	<b>4</b>
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 .....	5
三重四极杆质谱测定环境水中的雌激素 .....	14
大体积进样在线分析系统用于水中抗生素的直接检测 .....	22
LCMSMS 直接进样分析自来水中阿莫西林 .....	28
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 .....	33
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 .....	44
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 .....	52
三重四极杆质谱检测环境水中的大环内酯类抗生素 .....	62
三重四极杆质谱检测环境水中的 $\beta$ -内酰胺类抗生素 .....	68
<b>(二) SVOC (半挥发性有机物) .....</b>	<b>76</b>
GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃 .....	77
GCMSMS 法测定生活饮用水中半挥发性有机物 .....	82
GC-MS/MS 法分析饮用水中的 N-亚硝胺类化合物 .....	91
GCMS 法测定环境水中的多氯联苯单体的含量 .....	95
SPE-LCMS 测定环境水样中 PFOA 和 PFOS 的含量 .....	99
柱前衍生-气相色谱质谱法测定地表水中辛基酚、壬基酚含量 .....	103
LCMS-8030 测定环境水中的联苯胺 .....	106
三重四极杆质谱测定环境水中的四溴双酚 A .....	111
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) .....	116
在线自动稀释配制标准工作溶液快速检测水中双酚 A (BPA) .....	121
GC-MS/MS 法测定地表水中农药残留含量 .....	125
GC-MS/MS 法测定生活饮用水中农药残留含量 .....	130
超高效液相三重四极杆质谱法测定水中阿特拉津的含量 .....	135
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 .....	139
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 .....	147
直接进样法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂 .....	157
<b>(三) VOC (挥发性有机物) .....</b>	<b>164</b>
GC-MS/MS 法测定生活饮用水中 2-甲基异茨醇和土臭素含量 .....	165
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物 .....	168
P&T-GCMS 法测定环境地表水中 VOC 含量 .....	173
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 .....	176
吹扫捕集结合 GCMS 测定生活饮用水中 54 种挥发性有机物 .....	180
岛津异味分析系统结合 GCMSMS 筛查水中的异味物质 .....	186
<b>(四) 重金属元素 .....</b>	<b>190</b>
ICP-AES 法同时测定水质中多种元素的含量 .....	191
ICP-AES 测定废水中的重金属元素 .....	197
ICPMS-2030 测定地下水中多种金属元素的含量 .....	200
ICPMS-2030 测定生活饮用水中多种金属元素的含量 .....	205
<b>(五) TOC (总有机碳) .....</b>	<b>210</b>

TOC-L 对高盐水有机碳含量的测定 .....	211
地表水中总氮含量分析.....	214
利用 TOC-L 和 POC 附件对高无机碳排放水中 TOC 的测定.....	217
瓶装饮用水的 TOC 检测.....	220
中国部分城市自来水的总有机碳 TOC 检测.....	223



# 前言

水环境危机正日益成为人类面临的最严重挑战之一，在一份关于全球水质分析的报道中提到：在全球范围的水体中，一共查出超过 2000 种对人体有害的污染物，其中在饮用水源或直接饮用水中查出 765 种，美国环保署（USEPA）提出水中 129 种必须控制污染物黑名单，许多污染物具有致癌、致畸、致人体突变等危害。我国水环境的形势同样非常严峻，体现在三个方面：第一，就整个地表水而言，受到严重污染的劣 V 类水体所占比例较高，全国约 10%，有些流域甚至大大超过这个数。如海河流域劣 V 类的比例高达 39.1%。第二，流经城镇的一些河段，城乡接合部的一些沟渠塘坝污染普遍比较重，并且由于受到有机物污染，黑臭水体较多，受影响群众多，公众关注度高，不满意度高。第三，涉及饮水安全的水环境突发事件的数量依然不少。

水环境保护事关人民群众切身利益，事关全面建成小康社会，事关实现中华民族伟大复兴中国梦。当前，我国一些地区水环境质量差、水生态受损重、环境隐患多等问题十分突出，影响和损害群众健康，不利于经济社会持续发展。为切实加大水污染防治力度，保障国家水安全，基于环境监督管理和国家新颁布的环境质量标准、污染源排放标准及有关规定的需要，《水和废水监测分析方法》（第四版）收集了许多监测的新项目、新技术、新方法，仅仅涉及到有机污染物就有 300 多种。2006 年，卫生部颁布了新的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）。新标准具有以下三个特点：一是加强了对水质有机物、微生物和水质消毒等方面的要求。新标准中的饮用水水质指标由原标准的 35 项增至 106 项，增加了 71 项。其中，微生物指标由 2 项增至 6 项；饮用水消毒剂指标由 1 项增至 4 项；毒理指标中无机化合物由 10 项增至 21 项；毒理指标中有机化合物由 5 项增至 53 项；感官性状和一般理化指标由 15 项增至 20 项；放射性指标仍为 2 项。二是统一了城镇和农村饮用水卫生标准。三是实现饮用水标准与国际接轨。新标准水质项目和指标值的选择，充分考虑了我国实际情况，并参考了世界卫生组织的《饮用水水质准则》，参考了欧盟、美国、俄罗斯和日本等国饮用水标准。2015 年 4 月，《水污染防治行动计划》（“水十条”）正式由国务院印发，“水十条”涉及了地表水、海水、地下水、饮用水、工业污水、城镇污水、农村污水、回用水等多种水体。

作为全球著名的分析仪器厂商，岛津秉承“为了人类和地球的健康”这一理念，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。始终关注国内外各行业热点突发事件，及时提供全面、有效的解决方案。本册《岛津水质分析解决方案》收录了水中污染物 PPCPs、VOC、SVOC、TOC 和重金属等应用方案实例。我们所做的一切，都是使水质分析更简单、更快速、更准确地得到分析结果，期待我们的努力能为您带来有益的帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

## （一）PPCPs（药物及个人护理品）

药物及个人护理品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, 简称PPCPs)主要包括各种处方药和非处方药(如抗生素、类固醇、消炎药、镇静剂、抗癫痫药、显影剂、止痛药、降压药、避孕药、催眠药、减肥药等)、香料、化妆品、遮光剂、染发剂及各自代谢产物等。PPCPs主要应用于化妆品、医药、保健品、食品添加剂等行业中,它伴随着人类的生产、生活,被持续不断地排入土壤和水体中,其中水体中的污染尤为严峻。在水环境中PPCPs通常以生活污水、农业废水、养殖废水、PPCPs生产废水以及垃圾渗滤液等方式源源不断地进入水体。尽管PPCPs在环境中的浓度很低( $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ ),但是会随着食物链和食物网不断富集,进而危害生态环境和人体健康,它已经受到各国政府环境保护部门及环境学者的普遍关注。其中一些PPCPs已经被美国环境保护局(EPA)和欧盟水框架指令(EU Water Framework Directive)列为优先控制污染物。环境水中的PPCPs常以痕量存在,通常仅为 $\text{ng/L}$ 浓度级别。目前,主要参考美国环境保护局(EPA)于2007年公布的Method 1694(检测水、土壤中PPCPs的LC-MS/MS法)对水体中的PPCPs进行测试。此方法中水样前处理过程需借助固相萃取柱对大量的水样品进行富集、浓缩、复溶后再进样分析,整个过程耗时耗力,且样品分析回收率也较低。

岛津公司与清华大学深圳研究生院工业生态与环境检测中心开展合作,建立了快速筛查和定量分析水中200个PPCPs化合物的LCMSMS分析方法包。并在此方法基础上开发在线大体积进样分析系统,实现样品1-2 mL水样品的大体积进样。同时,鉴于PPCPs种类繁多,其物化性质、生物活性等性质各不相同,岛津公司又进一步开发了在线固相萃取(On-line SPE)分析系统,使样品在仪器系统上同时实现在线富集和即时分析。以上两个分析系统有效避免了EPA-1694中需取大量水样品进行繁杂的前处理过程,极大提高了方法灵敏度,大大提高了PPCPs的分析测试效率,让PPCPs测试工作变得更为经济、高效和便利。该方法包化合物覆盖广,有效覆盖EPA-1694中75个化合物、中国疾病预防控制中心高度关注的61个化合物,并在此基础上有效拓展了PPCPs化合物范围,结合岛津推出的高灵敏度、高通量的快速分析方法,使用该方法包可快速筛查和定量环境水样品中的未知PPCPs污染物,是分析水体中PPCPs化合物不可或缺的完美解决方案。

# 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，仪器精密度良好。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质而被广泛关注。

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-20A<sub>5</sub> 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 L., 1.6  $\mu\text{m}$

流速：0.3 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10  $\mu$ L

流动相：A-0.1%甲酸水溶液；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 $^{\circ}$ C

DL 温度：250 $^{\circ}$ C

加热模块温度：400 $^{\circ}$ 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	407.20	126.15*	-14.0	-27.0	-23.0
			359.10	-14.0	-12.0	-13.0
2	甲氧苄胺嘧啶	291.10	230.15*	-10.0	-22.0	-25.0
			123.15	-10.0	-24.0	-24.0
3	哌仑西平	352.15	113.10*	-12.0	-21.0	-21.0
			70.15	-12.0	-40.0	-29.0
4	氧氟沙星	362.10	318.20*	-24.0	-19.0	-22.0
			261.05	-24.0	-26.0	-29.0
5	环丙沙星	332.05	314.10*	-15.0	-20.0	-22.0
			231.00	-15.0	-38.0	-24.0
6	磺胺吡啶	250.05	156.05*	-11.0	-15.0	-29.0
			92.15	-11.0	-26.0	-17.0
7	卡巴克络	237.05	220.10*	-11.0	-7.0	-23.0
			194.05	-11.0	-16.0	-17.0

8	美托洛尔	268.10	74.15*	-12.0	-22.0	-28.0
			116.25	-12.0	-19.0	-23.0
9	达舒平	340.20	239.10*	-12.0	-18.0	-26.0
			195.05	-12.0	-30.0	-20.0
10	磺胺甲恶唑	254.00	156.05*	-17.0	-15.0	-16.0
			92.15	-17.0	-28.0	-16.0
11	安替比林	189.05	56.20*	-12.0	-31.0	-22.0
			77.15	-12.0	-40.0	-29.0
12	艾芬地尔	326.20	308.20*	-11.0	-19.0	-22.0
			176.10	-11.0	-22.0	-19.0
13	红霉素	734.50	576.30*	-26.0	-19.0	-28.0
			158.10	-26.0	-33.0	-29.0
14	阿齐霉素	749.55	116.10*	-26.0	-49.0	-22.0
			158.10	-26.0	-40.0	-17.0
15	克拉霉素	748.50	590.35*	-26.0	-20.0	-27.0
			158.10	-26.0	-31.0	-30.0
16	罗红霉素	837.40	679.35*	-28	-22	-34
			158.05	-28	-36	-16
17	卡马西平	237.00	194.05*	-15.0	-19.0	-20.0
			119.00	-15.0	-30.0	-25.0
18	避蚊胺	192.10	119.10*	-13.0	-17.0	-21.0
			91.15	-13.0	-30.0	-16.0
19	克罗米通	204.10	69.15*	-13.0	-22.0	-28.0
			136.15	-13.0	-15.0	-36.0
20	苯扎贝特	360.10	274.05*	16	17	27
			154.00	16	30	24
21	三氯卡班	314.90	162.05*	14.0	14.0	29.0
			126.05	14.0	15.0	26.0

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

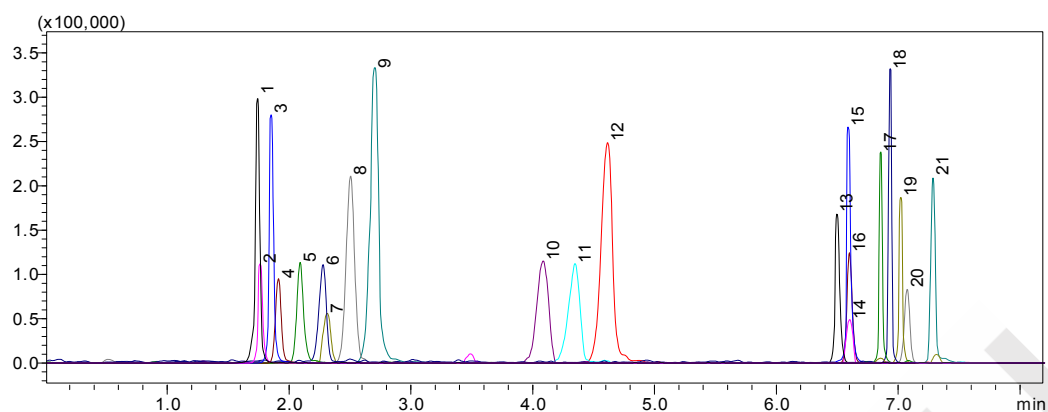
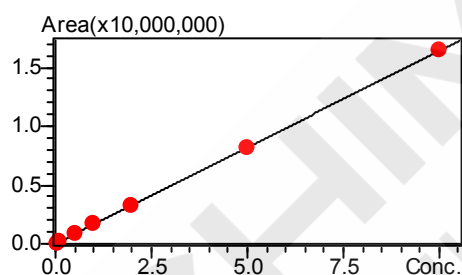


图1 21种PPCPs标准样品MRM色谱图(1.0 µg/L)

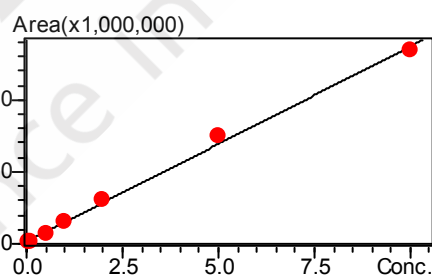
(注: 峰序号与表2化合物名称相对应)

## 2.2 线性关系与检出限、定量限

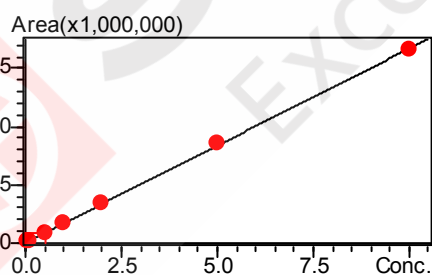
配制浓度为0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0和10.0 µg/L的混合标准工作液,按1.2中的分析条件进行测定,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,外标法制作校准曲线,在0.05~10.0 µg/L浓度范围内线性良好。同时,根据信噪比(S/N=3, LOD表示,最低定量限(S/N=10, LOQ表示)计算各物质的检出限和定量限。具体线性方程见图2,线性范围、判定系数及检出限和定量限见下表3。



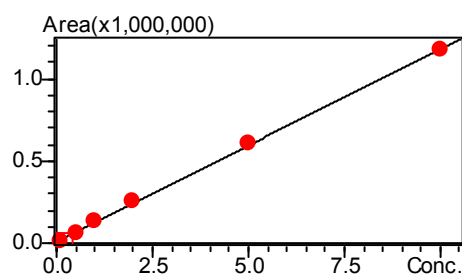
1 林可霉素



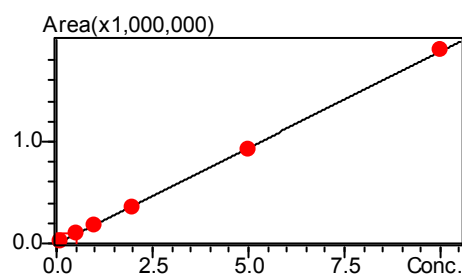
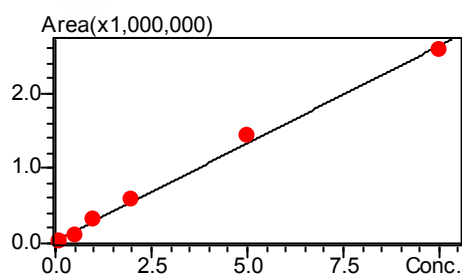
2 甲氧苄胺嘧啶



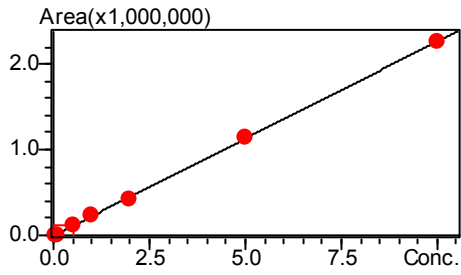
3 哌仑西平



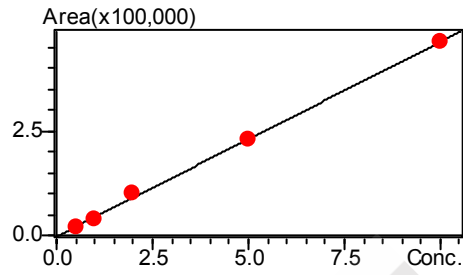
4 氧氟沙星



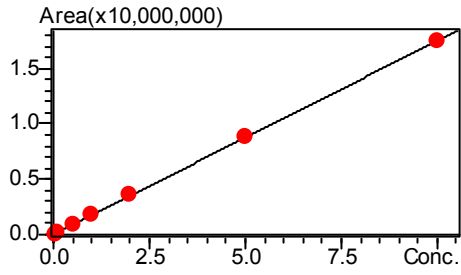
5 环丙沙星



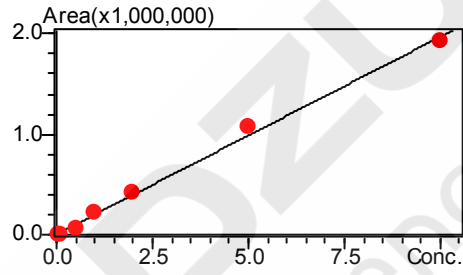
6 磺胺吡啶



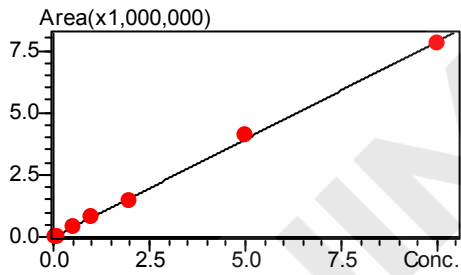
7 卡巴克络



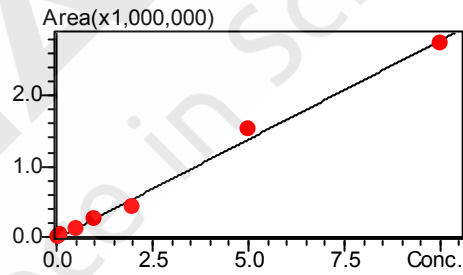
8 美托洛尔



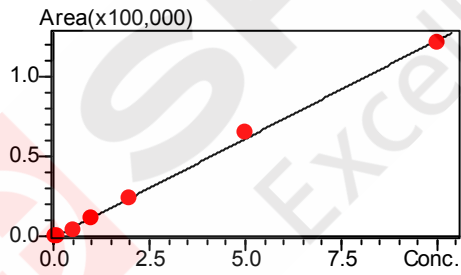
9 达舒平



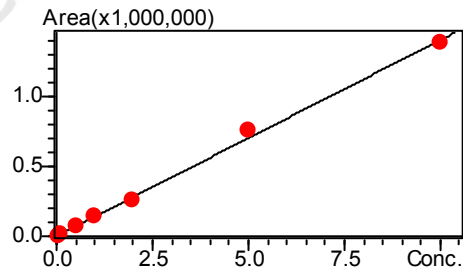
10 磺胺甲恶唑



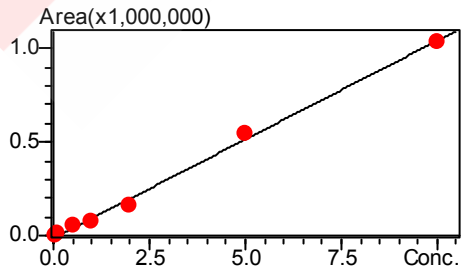
11 安替比林



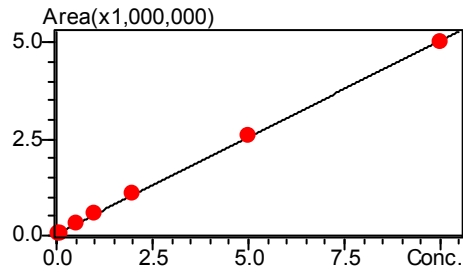
12 艾芬地尔



13 红霉素



14 阿齐霉素

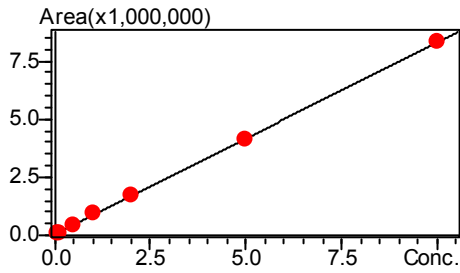


15 克拉霉素

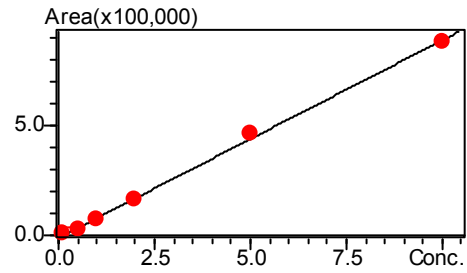


16 罗红霉素

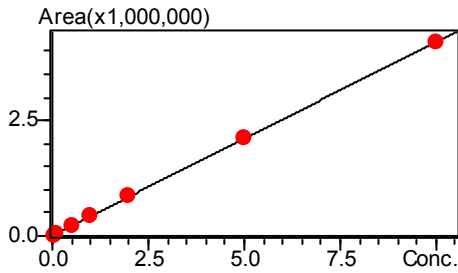




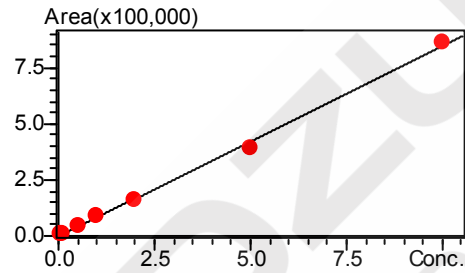
17 卡马西平



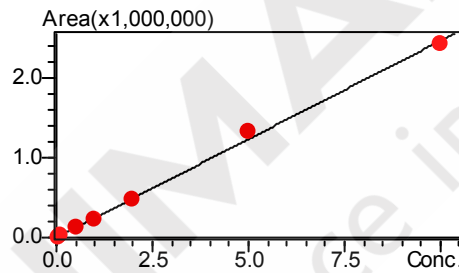
18 DEET



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 0.13~0.53% 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 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (10.0 $\mu\text{g/L}$ )	
		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  $\mu\text{g/L}$ ），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。

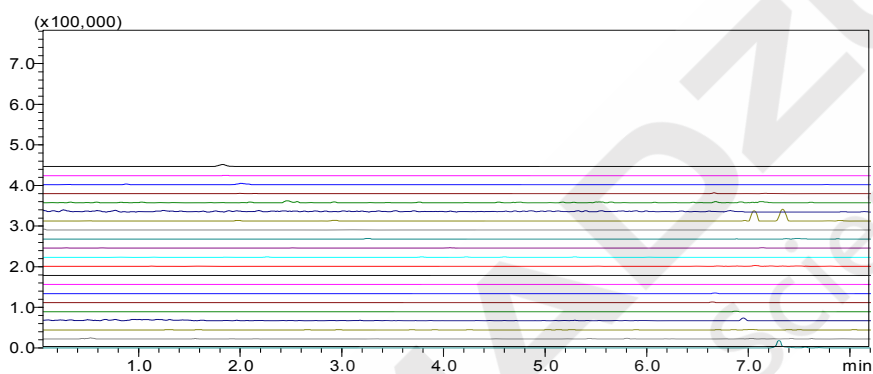


图 3 空白基质色谱图

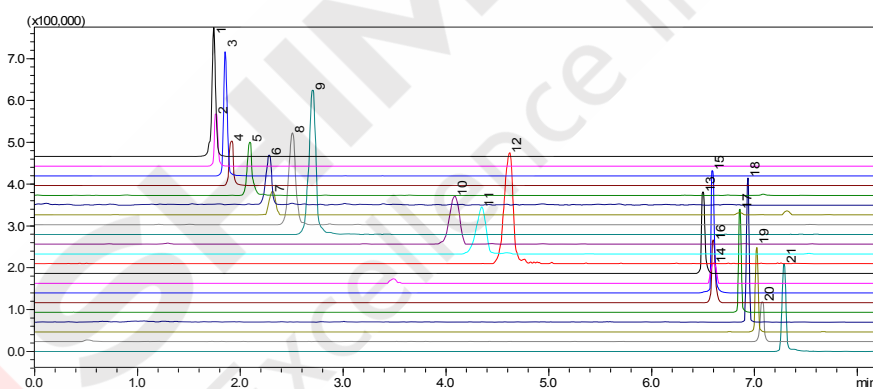


图 4 加标回收色谱图 (1.00 ng/mL)

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环境水中的雌激素

**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 联用测定环境水中 8 种雌激素的方法。样品经超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 内标法进行定量分析。雌三醇、17 $\alpha$ -雌二醇、炔雌醇和雌酮在 1~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 17 $\beta$ -雌二醇在 2~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 己烯雌酚、己烷雌酚和己二烯雌酚在 0.5~500  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 对 5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  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在 0.864%~4.843% 和 0.034%~0.638% 之间, 仪器精密度良好; 同时考察了地表水空白基质加标结果, 结果显示 8 种样品在定量限上均有很好的响应。

**关键词:** 雌激素 环境水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

水环境是环境雌激素的最大储存库。雌激素在自然环境中难以被分解或失活, 而是通过食物链传递进入各级动物体内, 对雄性生殖系统产生不良影响。环境雌激素物质进入人体后, 与人体正常分泌的激素竞争, 结合细胞中的激素受体, 造成人体激素过剩, 内分泌系统紊乱, 影响人体性激素的正常工作, 出现各种机能障碍。环境激素已经成为继臭氧层、地球气候变暖之后的第三大环境问题。

上个世纪, 世界各国均意识到了环境雌激素对环境和人类的危害, 并进行了深入的研究。1995 年, 丹麦环境厅 (DEPA) 做了男性生殖与雌性荷尔蒙之间的影响关系的报告; 同年, 美国华盛顿召开工业各行业协会的《关于扰乱内分泌的化学物质各协会联席会议》, 并于次年修改了饮用水安全法; 1996 年日本化学工业会设立内分泌问题研究委员会, 以研究雌激素对人类的影响。但是到目前为止, 我国暂无检测环境水中雌激素的国家标准。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, 建立了快速准确测定地表水中雌激素的方法, 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-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵, DGU-20A<sub>5</sub> 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 mmI.D. $\times$ 75 mmL., 1.6  $\mu\text{m}$

流动相: A—水; B—甲醇/乙腈=1:1(v/v)                      流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10  $\mu$ L

柱温: 40 $^{\circ}$ C

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 45%, 时间程序见表 1.

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	55
4.00	Pumps	Pump B Conc.	60
4.50	Pumps	Pump B Conc.	100
5.00	Pumps	Pump B Conc.	100
5.10	Pumps	Pump B Conc.	45
7.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

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 $^{\circ}$ C

加热模块温度: 400 $^{\circ}$ 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	雌三醇	287.30	171.20*	22.0	40.0	16.0
			145.10	22.0	40.0	27.0
2	17 $\alpha$ -雌二醇	271.30	145.20*	21.0	50.0	13.0
			183.05	21.0	45.0	18.0
3	17 $\beta$ -雌二醇	271.30	145.10*	20.0	45.0	24.0
			183.00	20.0	45.0	19.0
4	炔雌醇	295.30	145.20*	11.0	50.0	26.0
			227.50	11.0	25.0	23.0
5	雌酮	269.30	145.15*	20.0	40.0	28.0
			183.05	20.0	40.0	20.0
6	己烯雌酚	267.25	251.15*	20.0	25.0	28.0
			237.10	20.0	30.0	25.0
7	己烷雌酚	269.25	134.20*	10.0	15.0	26.0
			119.05	10.0	40.0	21.0
8	己二烯雌酚	265.25	93.10*	20.0	25.0	17.0
			249.15	20.0	25.0	28.0

9	雌二醇- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	273.30	147.15	20.0	45.0	28.0
10	己烯雌酚-d <sub>8</sub>	275.30	245.15	21.0	30.0	27.0

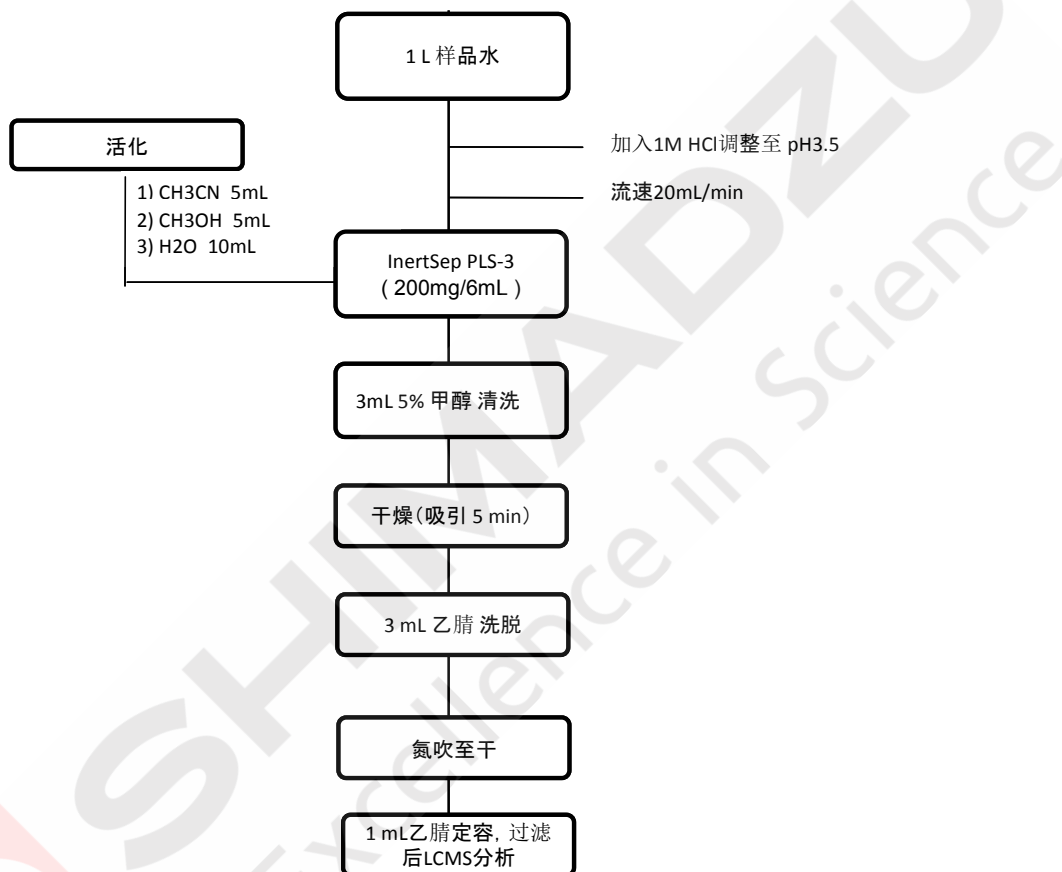
\*表示定量离子

### 1.3 样品制备

#### 标准溶液配制:

用甲醇配制 10 mg/L 的混合标准溶液，用水逐级稀释成浓度为 100, 40, 20, 10, 5, 2, 1 和 0.5 μg/L 的标准工作液，含有 10 μg/L 的内标物质。

#### 样品前处理方法:



## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

100 μg/L 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

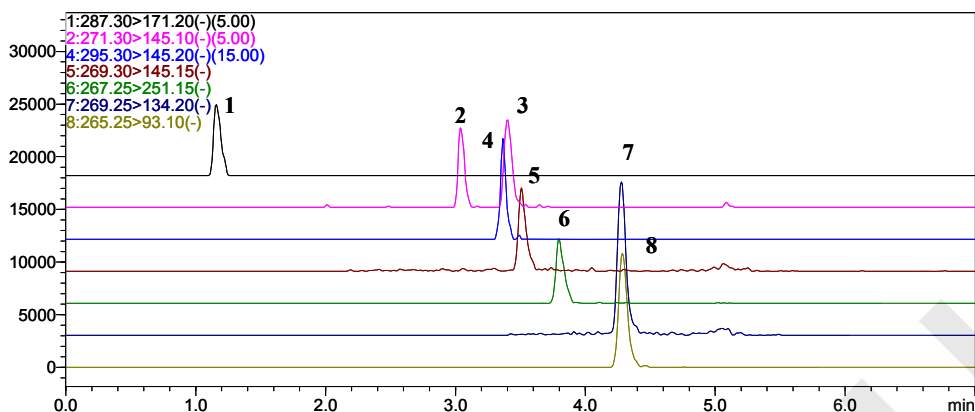


图 1 100 µg/L 混合标准样品的 MRM 色谱图

(1 雌三醇; 2 17β-雌二醇; 3 17α-雌二醇; 4 炔雌醇; 5 雌酮; 6 己烯雌酚; 7 己烷雌酚; 8 己二烯雌酚)

## 2.2 标准样品的扫描及产物离子扫描质谱图

8 种雌激素标准品的扫描 (SCAN, ESI-) 及产物离子扫描谱图如下所示。

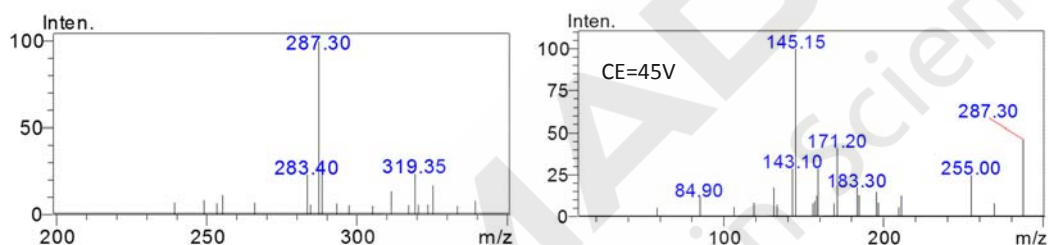


图 2 雌三醇的扫描 (左图) 及产物离子扫描 (右图) 谱图

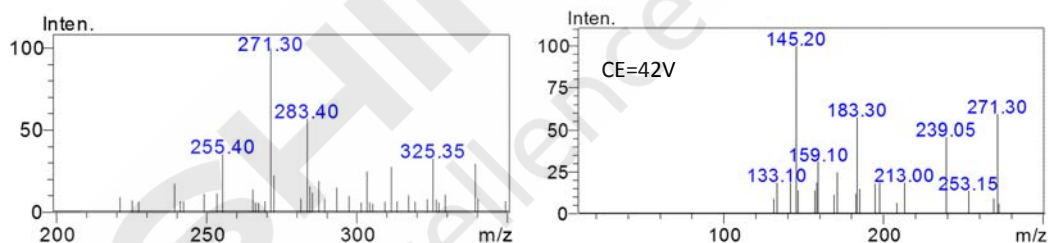


图 3 17α-雌二醇的扫描 (左图) 及产物离子扫描 (右图) 谱图

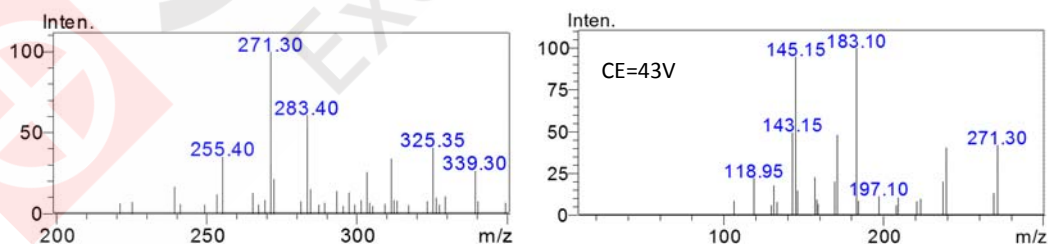


图 4 17β-雌二醇的扫描 (左图) 及产物离子扫描 (右图) 谱图

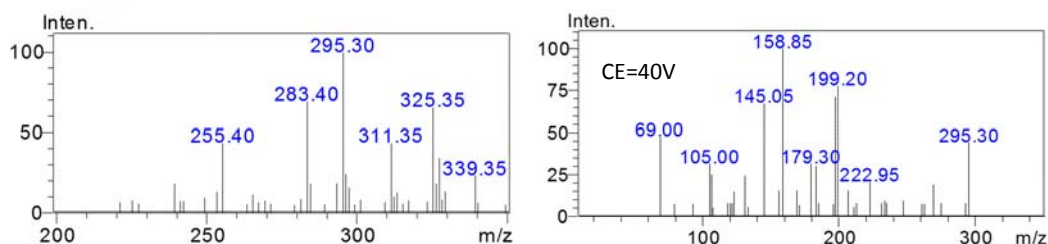


图 5 炔雌醇的扫描 (左图) 及产物离子扫描 (右图) 谱图

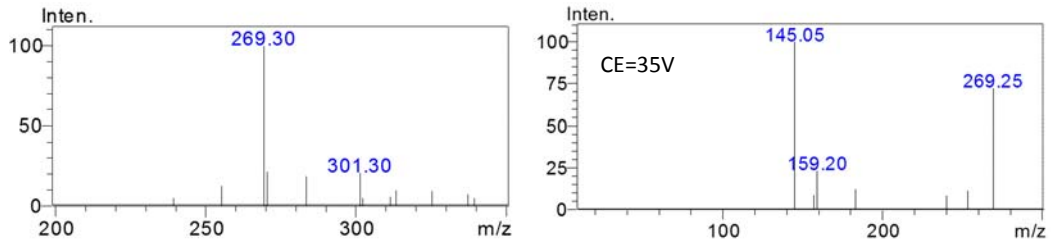


图6 雌酮的扫描（左图）及产物离子扫描（右图）谱图

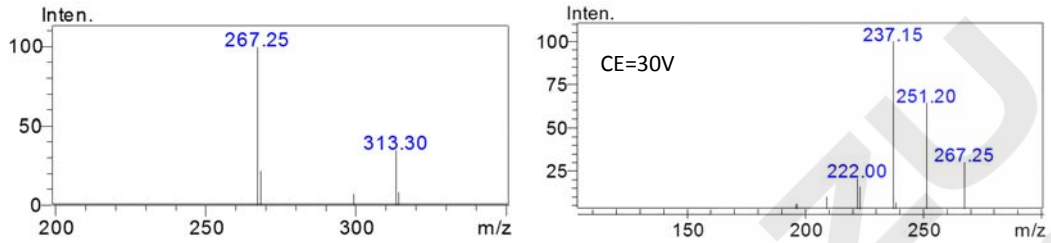


图7 己烯雌酚的扫描（左图）及产物离子扫描（右图）谱图

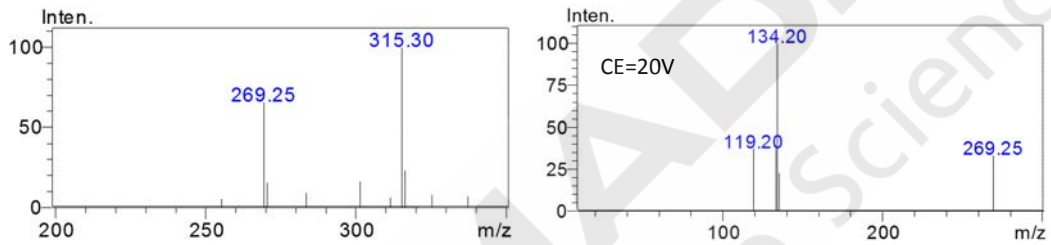


图8 己烷雌酚的扫描（左图）及产物离子扫描（右图）谱图

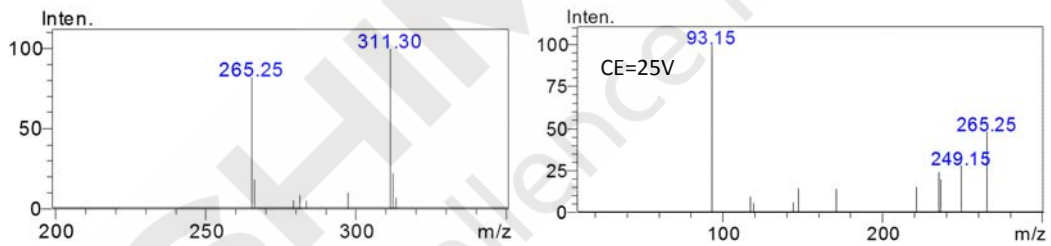


图9 己二烯雌酚的扫描（左图）及产物离子扫描（右图）谱图

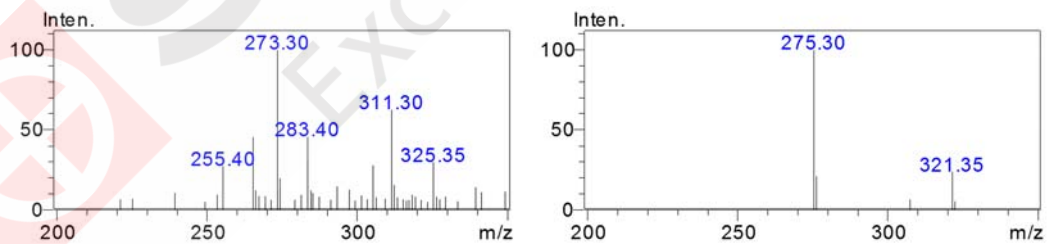


图10 雌二醇-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>（左图）和己烯雌酚-d<sub>8</sub>（右图）的扫描谱图

### 2.3 线性关系

将浓度为 100, 40, 20, 10, 5, 2, 1 和 0.5  $\mu\text{g/L}$  的混合标准工作液（含 10  $\mu\text{g/L}$  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 11~18 所示。8 种激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检出限和定量限见表 3。

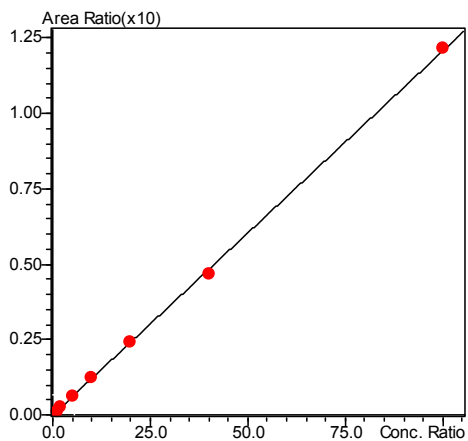


图 11 雌三醇的标准工作曲线

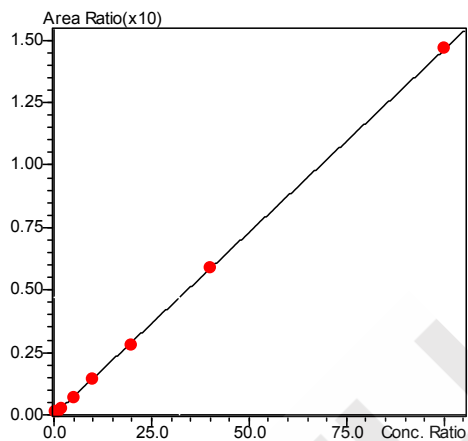


图 12 17α-雌二醇的标准工作曲线

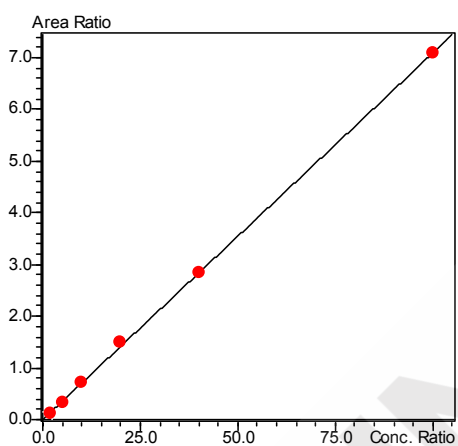


图 13 17β-雌二醇的标准工作曲线

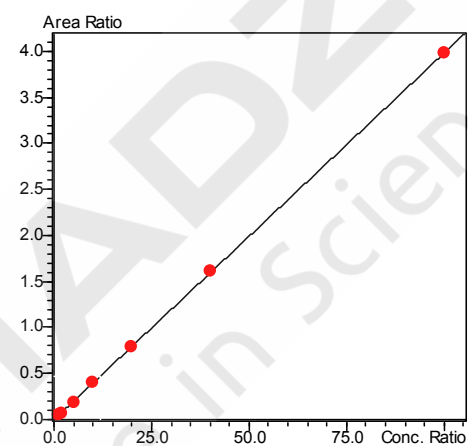


图 14 炔雌醇的标准工作曲线

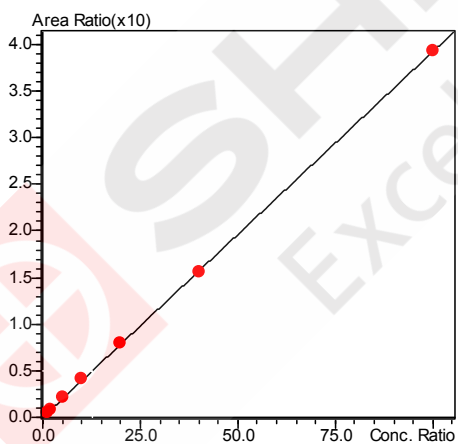


图 15 雌酮的标准工作曲线

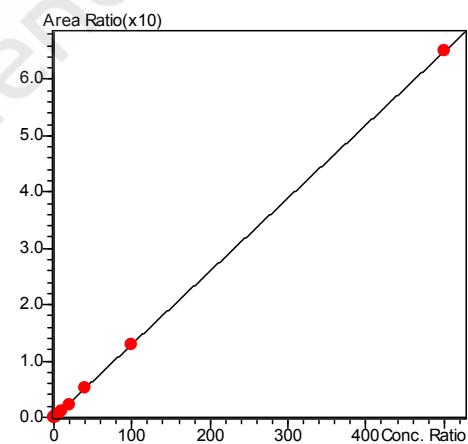


图 16 己烯雌酚的标准工作曲线

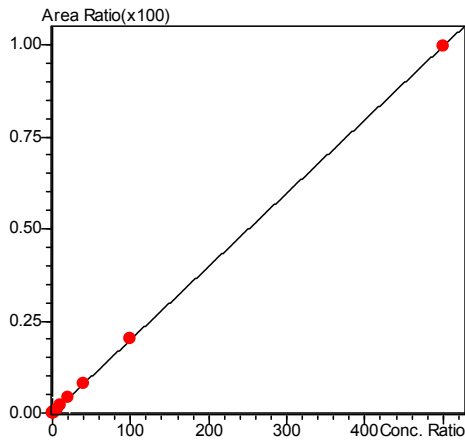


图 17 己烷雌酚的标准工作曲线

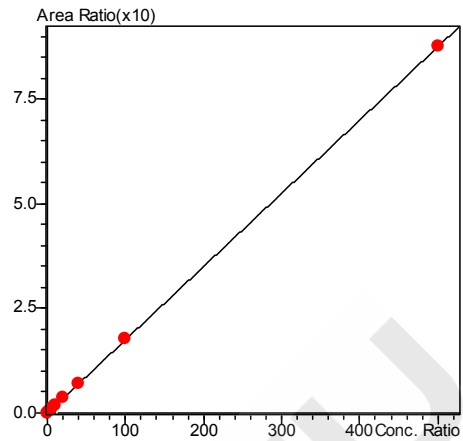


图 18 己二烯雌酚的标准工作曲线

表 3 8 种雌激素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 (μg/L)	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
1	雌三醇	$Y = (0.120659)X + (0)$	0.9998	1-100	0.05	0.15
2	17α-雌二醇	$Y = (0.146104)X + (0)$	0.9999	1-100	0.25	0.75
3	17β-雌二醇	$Y = (0.0709176)X + (0)$	0.9998	2-100	0.65	1.95
4	炔雌醇	$Y = (0.039812)X + (0)$	0.9999	1-100	0.60	1.80
5	雌酮	$Y = (0.392514)X + (0)$	0.9999	1-100	0.30	0.90
6	己烯雌酚	$Y = (0.129798)X + (0)$	0.9999	0.5-500	0.15	0.45
7	己烷雌酚	$Y = (0.199119)X + (0)$	0.9999	0.5-500	0.20	0.60
8	己二烯雌酚	$Y = (0.175211)X + (0)$	0.9998	0.5-500	0.15	0.45

## 2.4 精密度实验

对 5 μg/L、10 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在 0.864 ~ 4.843% 和 0.034 ~ 0.638% 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% (20 μg/L)		RSD% (100 μg/L)	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
雌三醇	3.160	0.638	2.448	0.135	1.801	0.122
17α-雌二醇	4.236	0.323	1.318	0.084	1.852	0.053
17β-雌二醇	4.843	0.240	4.354	0.080	1.816	0.057
炔雌醇	4.401	0.454	4.675	0.084	2.846	0.097
雌酮	4.007	0.241	1.818	0.051	1.146	0.051
己烯雌酚	4.753	0.271	0.929	0.079	0.864	0.059
己烷雌酚	2.372	0.034	0.868	0.080	1.463	0.057
己二烯雌酚	1.159	0.194	1.079	0.058	0.981	0.095

## 2.5 灵敏度考察

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  $17\beta$ -雌二醇和炔雌醇加标浓度为  $2\ \mu\text{g/L}$ ；其他样品加标浓度为  $1\ \mu\text{g/L}$ ，得到色谱图如图 19 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。

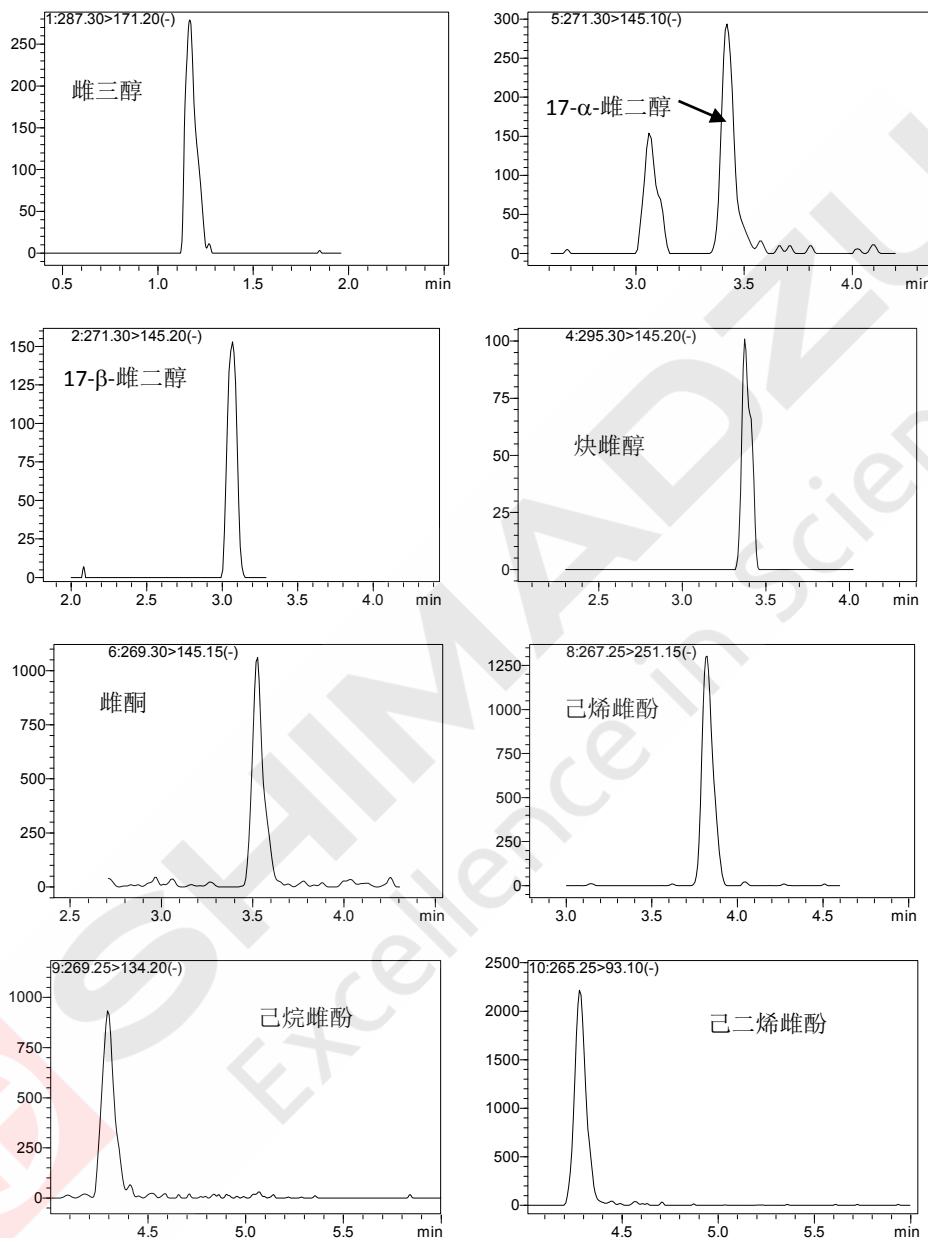


图 19 地表水空白基质加标样品的色谱图

## 3. 结论

建立了超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中 8 种雌激素的方法，其分析速度快，重复性和精密度良好。雌三醇、 $17\alpha$ -雌二醇、炔雌醇和雌酮在  $1 \sim 100\ \mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好， $17\beta$ -雌二醇在  $2 \sim 100\ \mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好，己烯雌酚、己烷雌酚和己二烯雌酚在  $0.5 \sim 500\ \mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数均在 0.999 以上；空白地表水处理后添加混合标样，基质加标样品在定量限上均有很好的响应。

# 大体积进样在线分析系统用于水中抗生素的直接检测

**摘要:** 本文建立了大体积进样在线分析系统用于水中十种抗生素的直接检测方法。在最优条件下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 0.070~0.18%和 1.82~8.79%之间；方法检出限和方法定量限分别介于 0.027~1.0 ng/L 和 0.090~3.4 ng/L。对自来水和广州某湖泊水进行检测，自来水中无检测到抗生素，而湖泊水中检出 2.4 ng/L 罗红霉素和 5.3 ng/L 克林霉素。本法允许进样量达到 1 mL 以上，全程自动化运行，灵敏度高、精密度好。

**关键词:** 抗生素 大体积进样 在线分析 三重四极杆质谱仪

2014年底，央视记者联合水环境国家模拟重点实验室、北京师范大学的水科院的研究人员对我国部分地表水取样检测时发现：抗生素含量惊人！甚至在南京居民家中的自来水也有抗生素检出。记者在暗访中发现，某制药企业大量偷排抗生素污水，浓度超自然水体10000倍。因此建立水中痕量抗生素的快速、高灵敏的分析方法迫在眉睫。

大部分抗生素可以使用C18反相色谱结合ESI-MS检测器进行分析，但由于水中抗生素含量较低，一般都需要采集较大的样品体积经过固相萃取柱富集、浓缩、重溶后再进样分析，但该过程费时、费力，且容易出现误差。本文使用岛津大体积进样在线分析系统（流路设计见图1），只需进行过滤处理，即可对1-2 mL的水样进行自动分析。

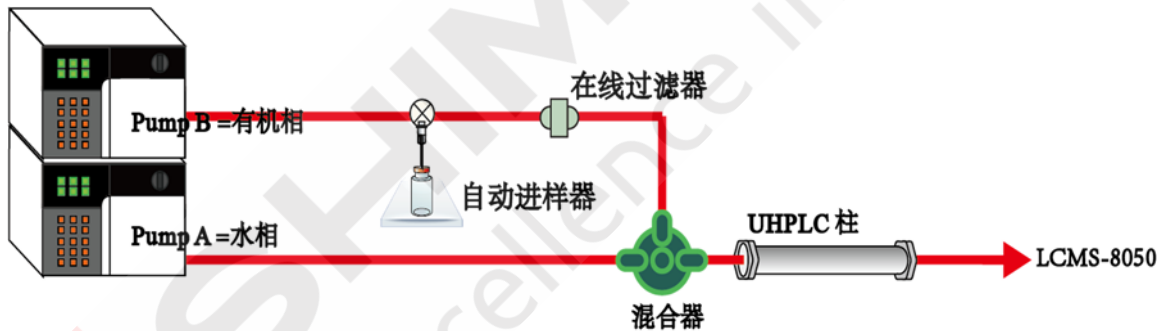


图1. 大体积进样在线分析系统的流路设计

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器配置

本系统由岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 组成。具体配置为：LC-30AD×2 输液泵，180  $\mu$ L 混合器，DGU-20A<sub>5</sub> 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-8050 三重四极杆质谱仪，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-ODS III, 2.0 mm×50 mm L, 1.6  $\mu$ m

流动相：A=甲酸/水/甲醇(v/v=0.1/90/10)；B=甲酸/甲醇(v/v=0.1/100)

流速：0.5 mL/min

进样体积：1 mL

柱温：40°C

自动进样器清洗液: R0=50%甲醇水; R1=1%甲酸乙腈; R2=异丙醇/甲醇/乙腈/水(v/v=1/1/1/1)  
洗脱方式: 梯度洗脱, B相初始浓度为5%, 时间程序见表1。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	95
2.00	Pumps	Pump B Conc.	95
2.01	Pumps	Pump B Conc.	5
2.80	Pumps	Pump B Conc.	5
3.00	Pumps	Pump B Conc.	50
7.00	Pumps	Pump B Conc.	60
7.50	Pumps	Pump B Conc.	100
9.50	Pumps	Pump B Conc.	100
9.51	Pumps	Pump B Conc.	5
10.00	Controller	Stop	

#### 质谱条件

离子源: ESI正负离子模式同时分析  
雾化气流速: 3.0 L/min  
加热气流速: 10.0 L/min  
接口温度: 300℃  
DL温度: 250℃  
加热模块温度: 400℃  
干燥气流速: 10.0 L/min  
扫描模式: 多反应监测(MRM)  
驻留时间: 11 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)
林可霉素	Lincomycin	154-21-2	+407.00	126.05	11	-30	-35
				359.10	11	-30	-21
金霉素	Chlortetracycline	57-62-5	+479.05	443.90	11	-18	-21
				461.95	11	-18	-22
罗红霉素	Roxithromycin	80214-83-1	+837.35	679.25	11	-32	-23
				158.05	11	-32	-35

克林霉素	Clindamycin	18323-44-9	+425.00	126.05	11	-20	-29
				288.80	11	-20	-13
四环素	Tetracycline	60-54-8	+445.00	410.05	11	-30	-24
				427.05	11	-30	-14
强力霉素	Oxytetracycline dihydrate	6153-64-6	+445.2	428.05	11	-17	-20
				413.15	11	-17	-14
土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	+461.15	426.05	11	-17	-21
				443.05	11	-17	-14
美他环素	Methacycline	914-00-1	+443.15	426.05	11	-17	-15
				201.00	11	-17	-40
磺胺二甲异恶唑	Sulfadoxine	2447-57-6	+268.00	155.95	11	-19	-14
				113.00	11	-19	-16
磺胺硝苯	Sulfanitran	122-16-7	-334.00	135.95	11	15	29
				136.95	11	15	32

\*表示定量离子

### 1.3 样品制备

标样制备：1000 mg/L 浓度母液用甲醇溶解后-20℃保存；以后各级用去离子水稀释，标曲各点浓度为：1 ng/L、2.5 ng/L、10 ng/L、25 ng/L、100 ng/L、250 ng/L 和 1000 ng/L。样品前处理：自来水采自实验室，湖泊水在广州某湖泊采集得到，0.22 μm 滤膜过滤后进样。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 ng/L 混合标准样品的 MRM 色谱图如图 2 所示。

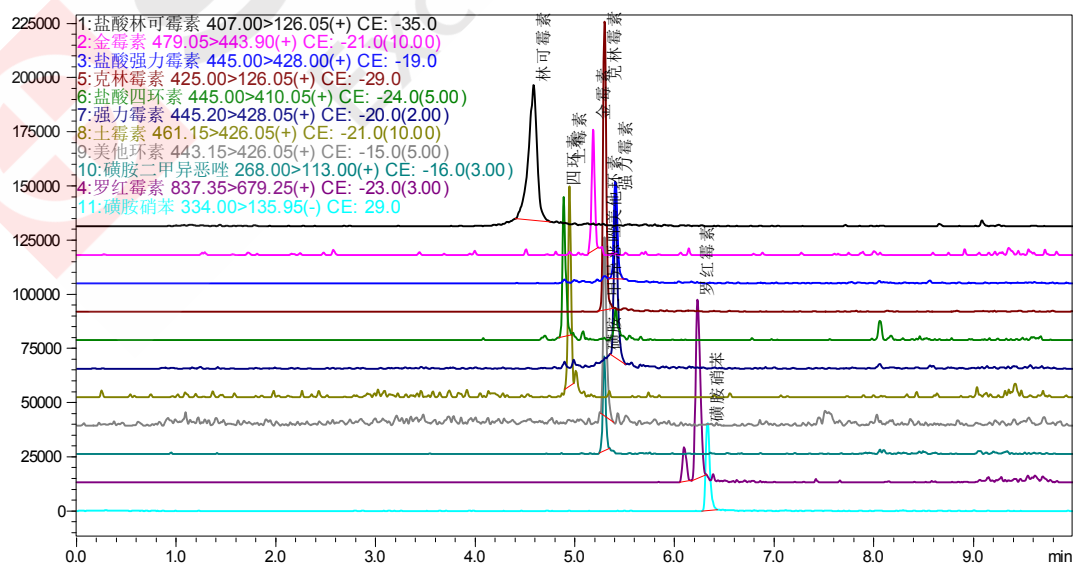


图 2. 十种抗生素 10 ng/L 标准样品的 MRM 色谱图

## 2.2 标准曲线和检出限

按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，如图 3 所示线性良好。线性方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限见表 3：十种抗生素的线性相关系数均大于 0.9900，检出限介于 0.027~1.0 ng/L，定量限介于 0.090~3.4 ng/L 之间。

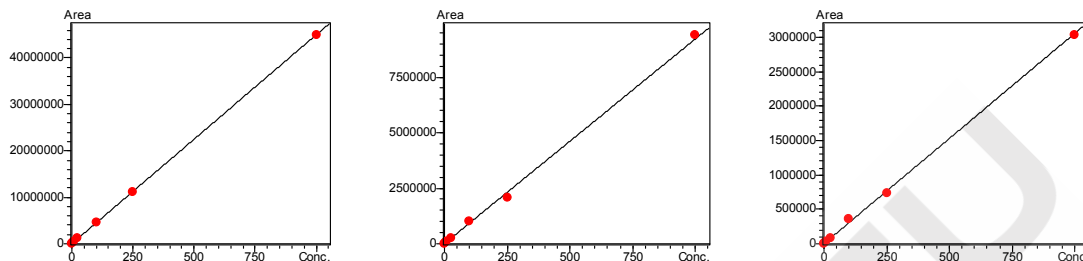


图 3. 林可霉素、罗红霉素和磺胺二甲异恶唑的标准工作曲线

表 3. 10 种抗生素的校准曲线参数

名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 (ng/L)	检出限* (ng/L)	定量限 (ng/L)
林可霉素	$Y = (4.46078e+007)X + (-753.985)$	0.9997	1-1000	0.090	0.30
金霉素	$Y = (609652)X + (1072.76)$	0.9942	2.5-1000	0.50	1.6
强力霉素	$Y = (1.05094e+007)X + (5828.27)$	0.9929	1-1000	0.22	0.76
罗红霉素	$Y = (1.07988e+007)X + (3530.51)$	0.9964	1-1000	0.086	0.29
克林霉素	$Y = (2.88827e+007)X + (12292.1)$	0.9998	1-1000	0.027	0.090
四环素	$Y = (844850)X + (6480.51)$	0.9933	10-1000	0.25	0.85
土霉素	$Y = (1.17608e+006)X + (1842.02)$	0.9900	2.5-1000	0.53	1.8
美他环素	$Y = (3.59234e+006)X + (2309.35)$	0.9934	10-1000	1.0	3.4
磺胺二甲异恶唑	$Y = (2.97910e+006)X + (1653.73)$	0.9994	1-1000	0.37	1.2
磺胺硝苯	$Y = (1.02609e+007)X + (7607.23)$	0.9972	1-250	0.14	0.45

\* 3 倍信噪比确定检出限，10 倍信噪比确定定量限。

## 2.3 精密度实验

对 25 ng/L 和 250 ng/L 两个浓度级别的标样进行分析，平行进样 6 次。十种抗生素的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07~0.18%和 1.82~8.79%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)

目标物	25 ng/L		250 ng/L	
	R.T	Area	R.T	Area
林可霉素	0.15	2.56	0.07	2.03
金霉素	0.15	6.21	0.07	6.59
罗红霉素	0.18	8.79	0.09	3.85
克林霉素	0.16	3.02	0.09	1.82

四环素	0.15	5.71	0.08	4.20
强力霉素	0.17	3.41	0.09	3.90
土霉素	0.16	5.61	0.09	1.84
美他环素	0.16	6.68	0.08	2.74
磺胺二甲异恶唑	0.14	3.07	0.08	3.23
磺胺硝苯	0.14	4.25	0.07	1.02

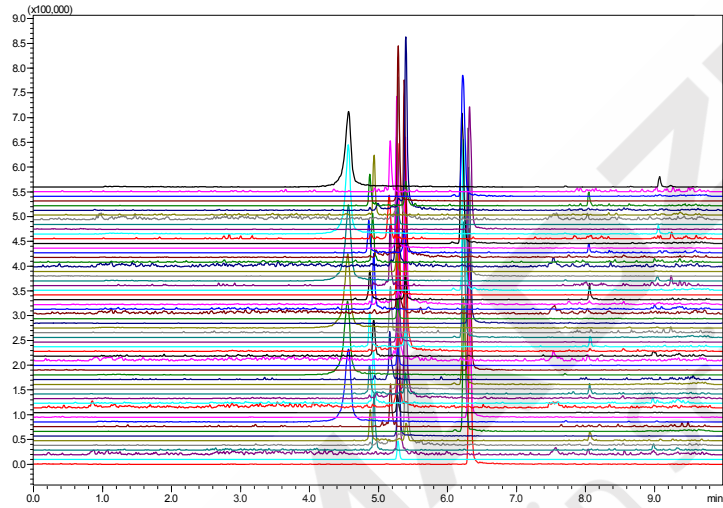


图 4. 25 ng/L 十种抗生素重复性实验色谱图

## 2.4 自来水和湖泊水分析结果

对自来水和广州某湖泊水进行检测，自来水中无检测到抗生素，而湖泊水中检出 2.4 ng/L 罗红霉素和 5.3 ng/L 克林霉素。

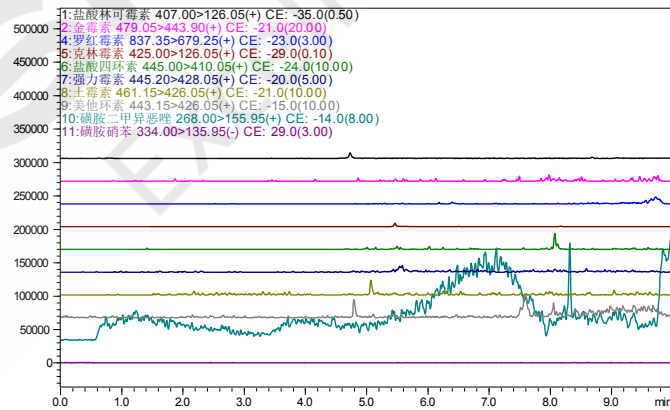


图 5. 自来水色谱图

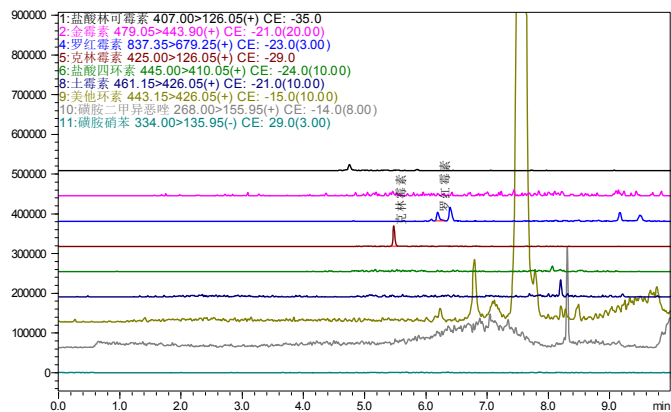


图 6. 湖泊水色谱图

### 3. 总结

建立了大体积进样在线分析系统用于水中抗生素的直接检测方法。在最优条件下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 0.07~0.18%和 1.82~8.79%之间；方法检出限和方法定量限分别介于 0.027~1.0 ng/L 和 0.090~3.4 ng/L。对自来水和广州某湖泊水进行检测，自来水中无检测到抗生素，而湖泊水中检出 2.4 ng/L 罗红霉素和 5.3 ng/L 克林霉素。本系统无需增加额外色谱部件即可通过 LC-30A 进行改装升级，使用岛津独有混合器实现柱头聚焦，富集、分离同步完成；允许进样量达到 1 mL 以上，全程自动化运行，灵敏度高、精密度好。

# LCMSMS 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  $\mu$ 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 L, 2.2  $\mu$ m

流动相：A=0.1% 甲酸水；B=乙腈

流速：0.35 mL/min

进样体积：40  $\mu$ 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

#### 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 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	

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

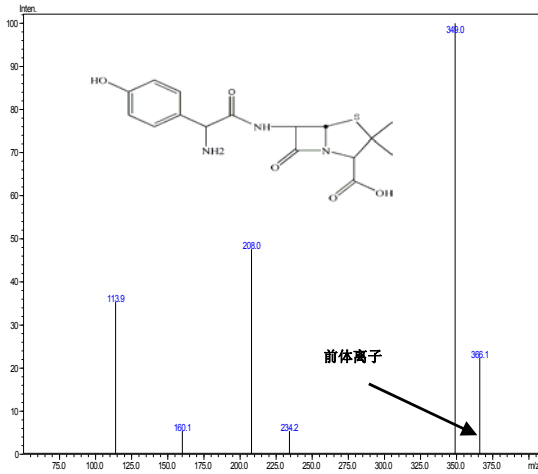


图 1. 阿莫西林产物离子扫描质谱图

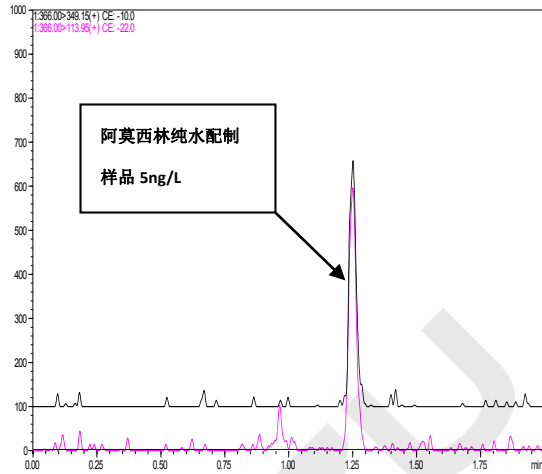


图 2. 标准样品 MRM 色谱图

## 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)。

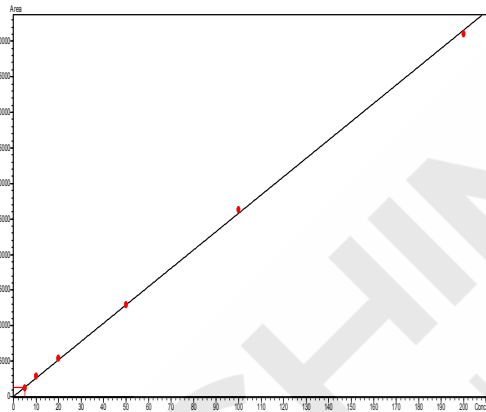


图 3. 阿莫西林标准工作曲线

表 3. 阿莫西林标准曲线信息

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	5-200ng/L

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)
	5.050	5.002
	4.660	5.010
	4.618	4.519
<b>5 ng/L</b>	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≥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	RT(min)	Area	Conc.( ng/L)
<b>15 ng/L</b>	1.248	3,964	15.392
	1.253	3,290	12.777
	1.251	3,987	15.478
	1.253	3,512	13.639
	1.255	3,932	15.268
	1.251	3,982	15.460
<b>40 ng/L</b>	1.260	11,019	42.758
	1.247	10,956	42.513
	1.260	10,926	42.397
	1.250	10,212	39.629
	1.254	10,501	40.749
	1.253	10,423	40.447
<b>160 ng/L</b>	1.257	40,211	156.003

	1.252	41,291	160.195
	1.254	41,333	160.355
	1.248	42,337	164.251
	1.265	41,451	160.817
	1.252	41,787	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

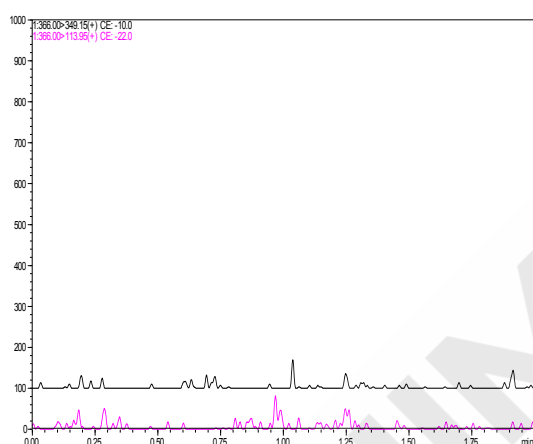


图 4. 自来水空白色谱图

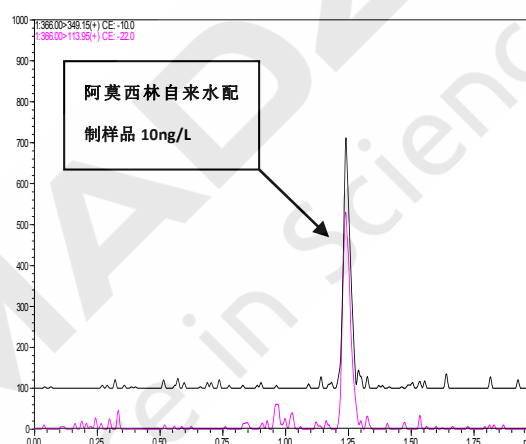


图 5. 10 ng/L 自来水加标色谱图

不同浓度的自来水加标样品（15、40、160ng/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. 总结

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-20A<sub>5</sub> 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 mm L., 1.6  $\mu\text{m}$

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  $\mu\text{L}$

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℃

加热模块温度： 400℃

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、磺胺甲噁唑、磺胺甲基异噁唑、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 Na<sub>2</sub>EDTA 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 Na<sub>2</sub>EDTA 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℃ 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
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。

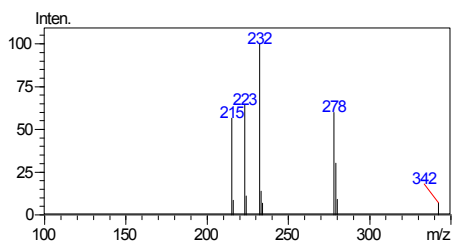


图1 磺胺醋酰的一级质谱图

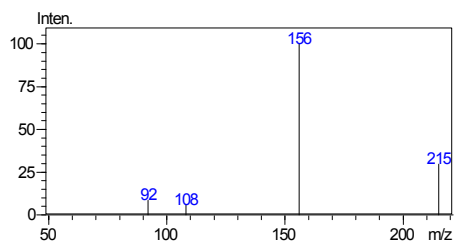


图2 磺胺醋酰的产物离子扫描图(CE值-10V)

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。

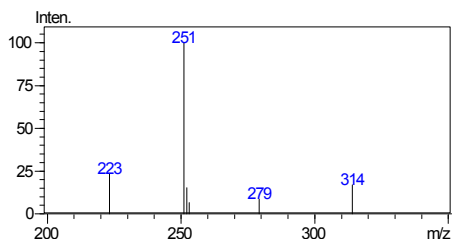


图3 磺胺嘧啶的一级质谱图

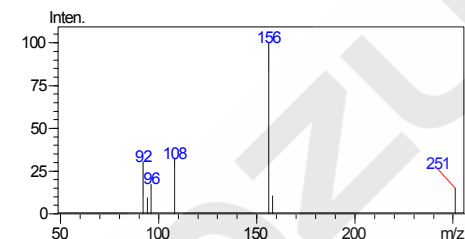


图4 磺胺嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18V)

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。

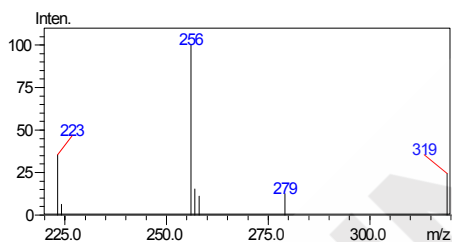


图5 磺胺噻唑的一级质谱图

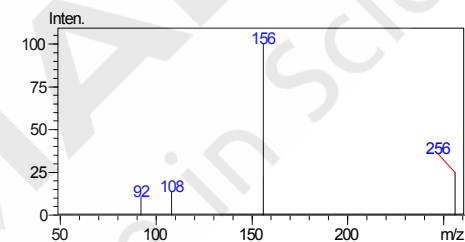


图6 磺胺噻唑的产物离子扫描图(CE值-15V)

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。

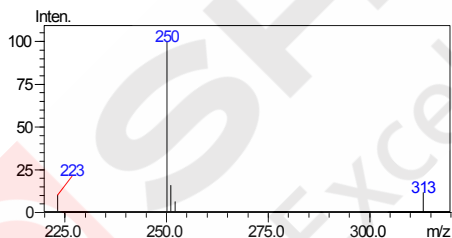


图7 磺胺吡啶的一级质谱图

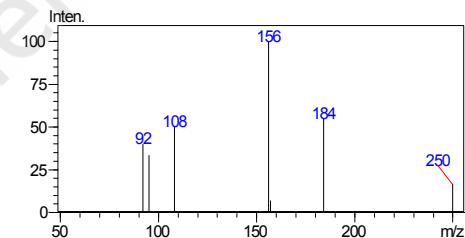


图8 磺胺吡啶的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

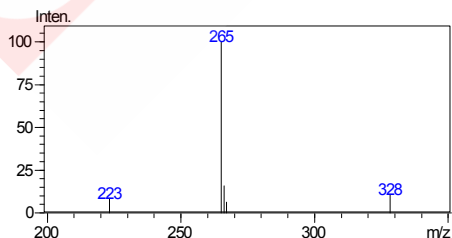


图9 磺胺甲基嘧啶的一级质谱图

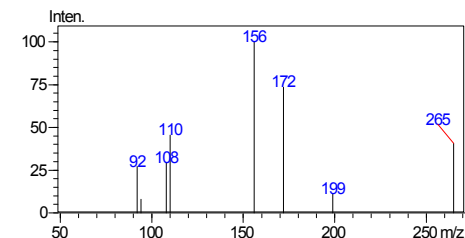


图10 磺胺甲基嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18V)

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。

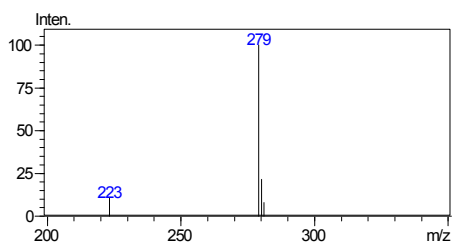


图11 磺胺二甲嘧啶的一级质谱图

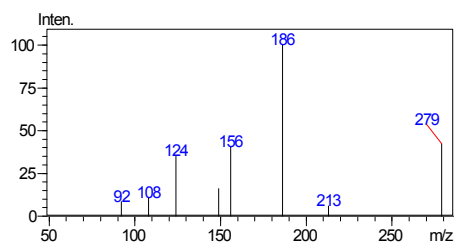


图12 磺胺二甲嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18V)

磺胺甲氧哒嗪的一级质谱图见图 13，产物离子扫描质谱图见图 14。

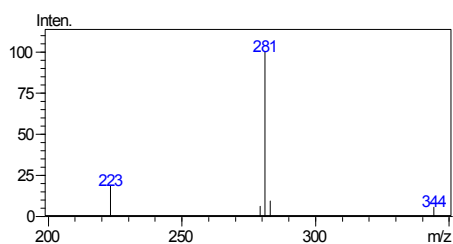


图13 磺胺甲氧哒嗪的一级质谱图

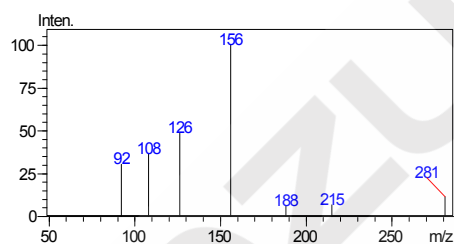


图14 磺胺甲氧哒嗪的产物离子扫描图(CE值-20V)

磺胺氯哒嗪的一级质谱图见图 15，产物离子扫描质谱图见图 16。

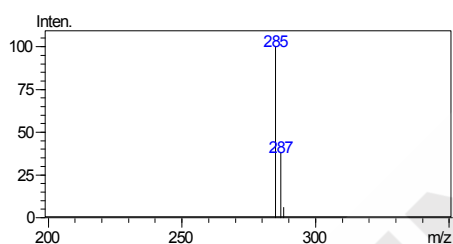


图15 磺胺氯哒嗪的一级质谱图

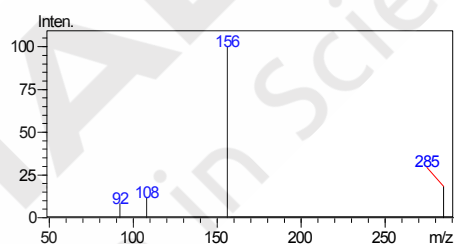


图16 磺胺氯哒嗪的产物离子扫描图(CE值-15V)

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。

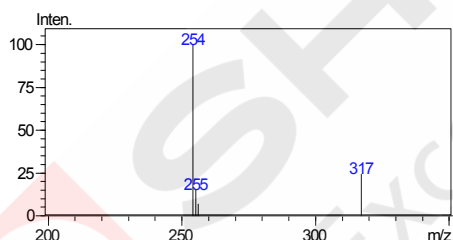


图17 磺胺甲噁唑的一级质谱图

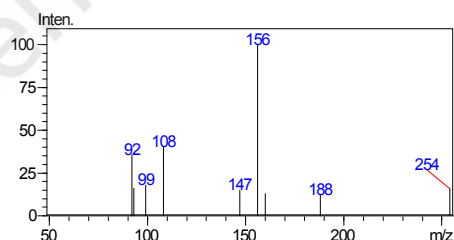


图18 磺胺甲噁唑的产物离子扫描图(CE值-18V)

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。

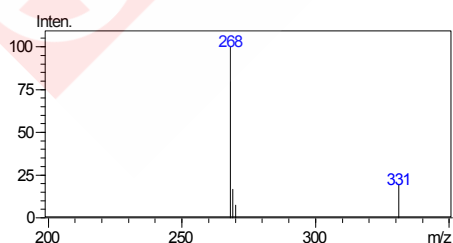


图19 磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图

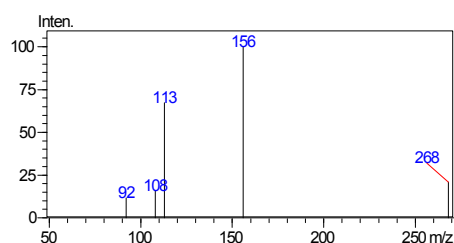


图20 磺胺二甲基异噁唑产物离子扫描图(CE值-15V)

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。

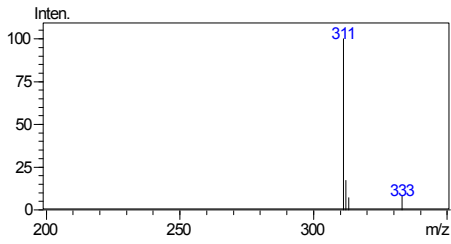


图21 磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图

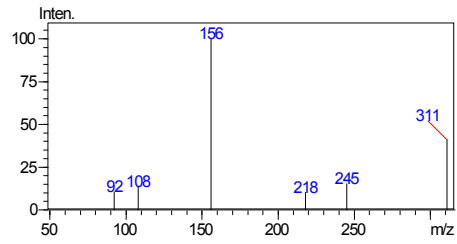


图22 磺胺间二甲氧嘧啶的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

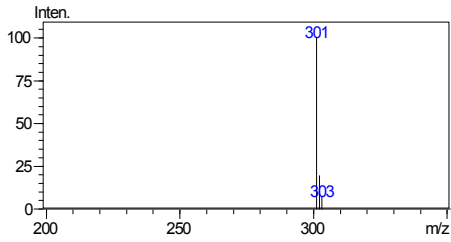


图23 磺胺喹噁啉的一级质谱图

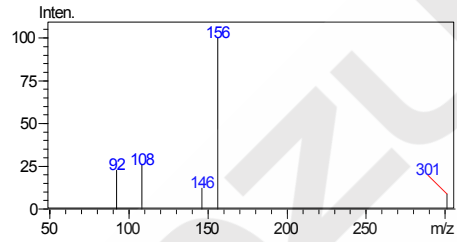


图24 磺胺喹噁啉的产物离子扫描图(CE值-20V)

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

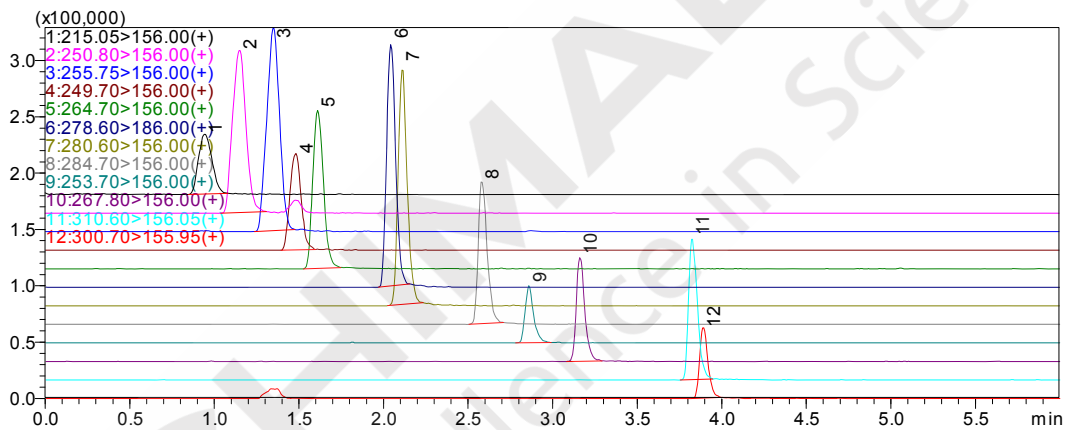


图 25 标准样品的 MRM 色谱图(100  $\mu\text{g/L}$ )

(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、磺胺甲氧嘧啶；8、磺胺氯嘧啶；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  $\mu\text{g/L}$ 、1  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、50  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  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。

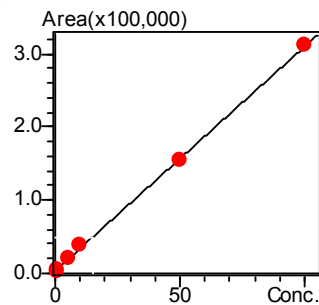


图 26 磺胺醋酰的校准曲线

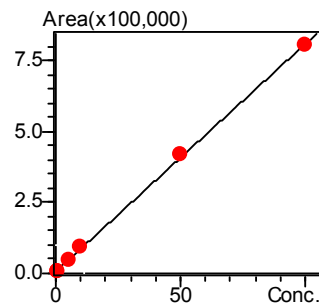


图 27 磺胺嘧啶的校准曲线

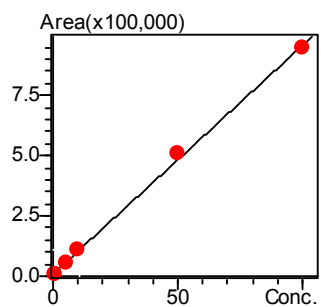


图 28 磺胺嘧啶的校准曲线

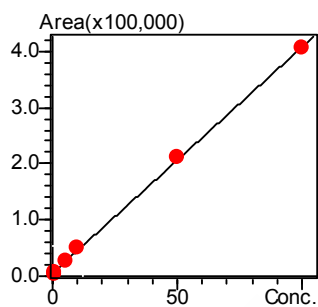


图 29 磺胺吡啶的校准曲线

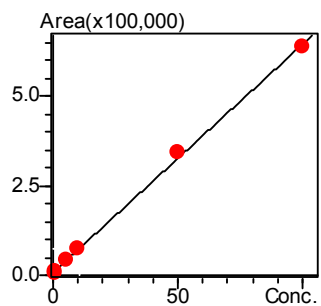


图 30 磺胺甲基嘧啶的校准曲线

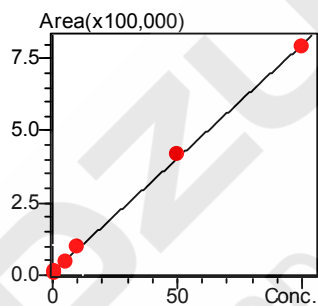


图 31 磺胺二甲嘧啶的校准曲线

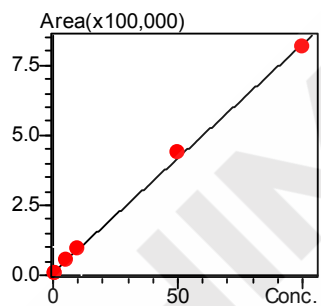


图 32 磺胺甲氧嘧啶的校准曲线

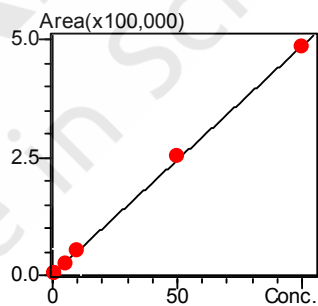


图 33 磺胺氯嘧啶的校准曲线

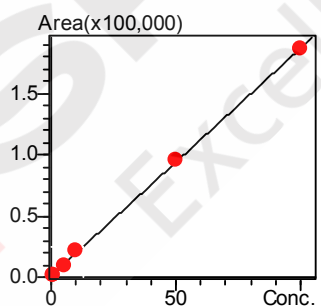


图 34 磺胺甲噁啶的校准曲线

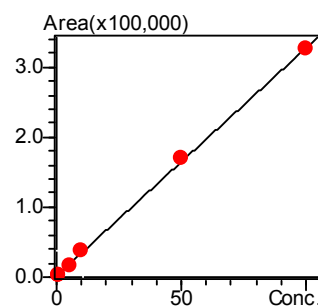


图 35 磺胺二甲基异噁啶的校准曲线

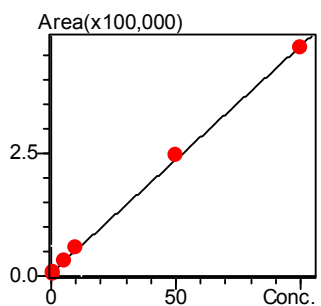


图 36 磺胺间二甲氧嘧啶的校准曲线

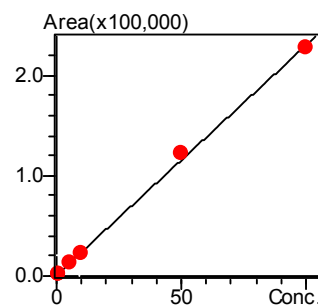


图 37 磺胺嘧啶的校准曲线

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 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (10 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$ )	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
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。

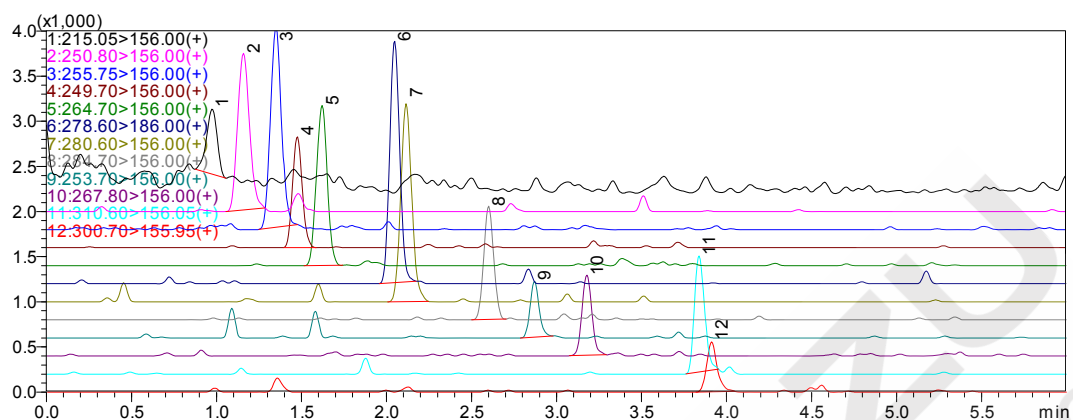


图 38 测试样品(1.0 μg/L)的MRM 色谱图

(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、磺胺甲氧吡嗪；8、磺胺氯吡嗪；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	磺胺甲氧吡嗪	0.055	0.172	0.689
8	磺胺氯吡嗪	0.095	0.298	1.191
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 μg/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。

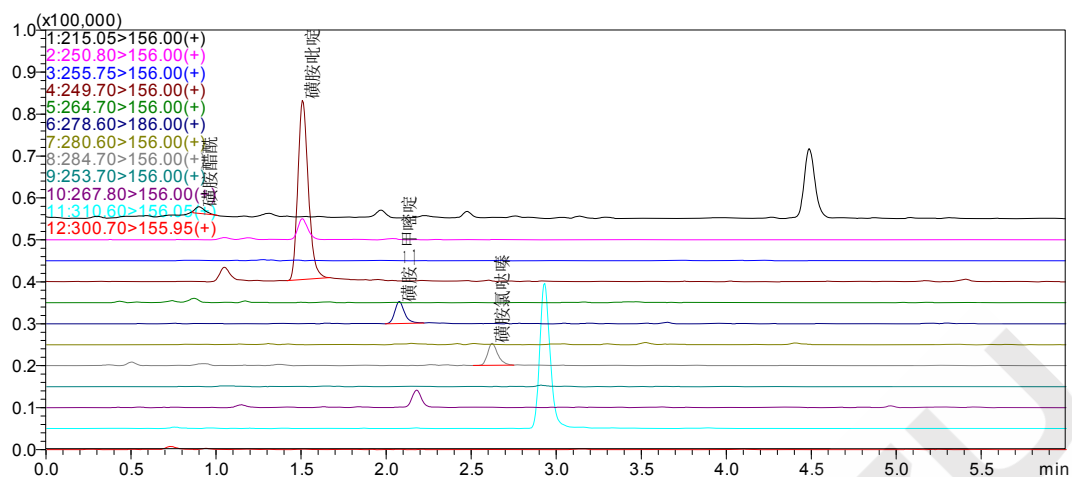


图 39 地表水样的 MRM 色谱图

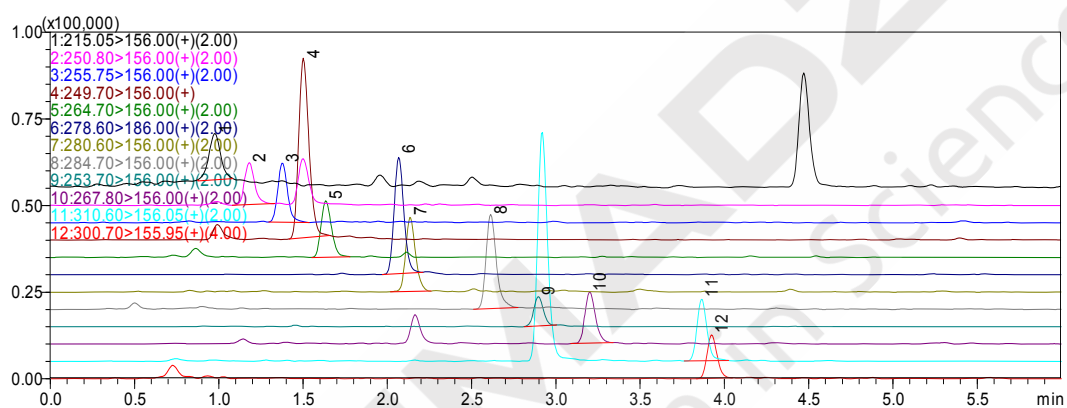


图 40 地表水样加标(0.02 µg/L)的 MRM 色谱图

(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、磺胺甲氧吡嗪；8、磺胺氯吡嗪；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 (µg/L)	实测浓度 (µg/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	磺胺甲氧吡嗪	N.D.	0.02	4.02	40.2
8	磺胺氯吡嗪	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
12	磺胺喹噁啉	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-20A<sub>5</sub> 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 mm L., 2.2  $\mu\text{m}$

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  $\mu$ L

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(+)

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 $^{\circ}$ C

加热模块温度：400 $^{\circ}$ C

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2

### 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  $\mu$ m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。

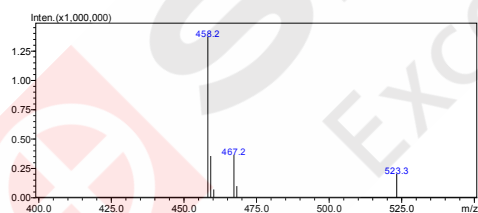


图1 二甲胺四环素的一级质谱图

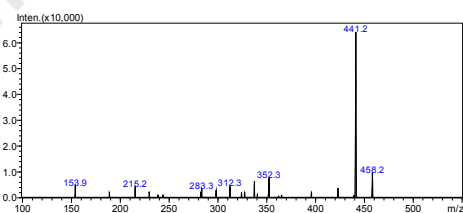


图2 二甲胺四环素的产物离子扫描图(CE值-22V)

土霉素的一级质谱图见图 3，产物离子扫描质谱图见图 4。

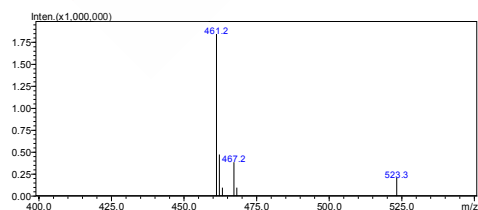


图3 土霉素的一级质谱图

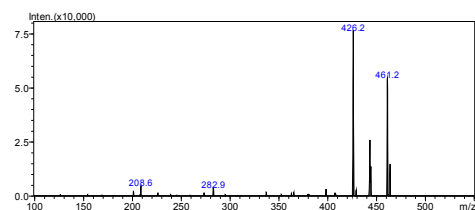


图4 土霉素的产物离子扫描图(CE值-25V)

四环素的一级质谱图见图 5，产物离子扫描质谱图见图 6。

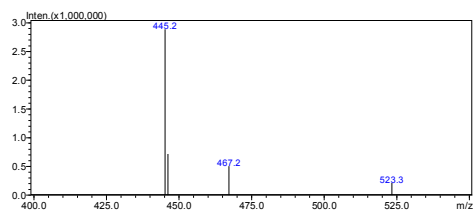


图5 四环素的一级质谱图

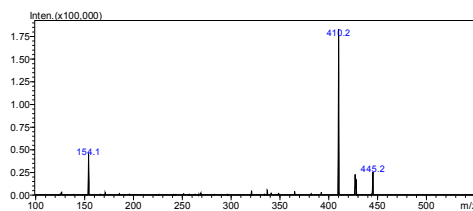


图6 四环素的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

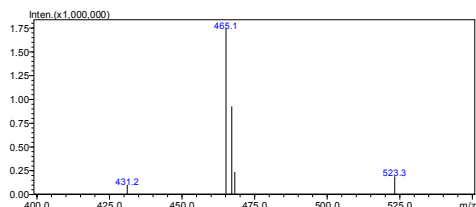


图 7 去甲基金霉素的一级质谱图

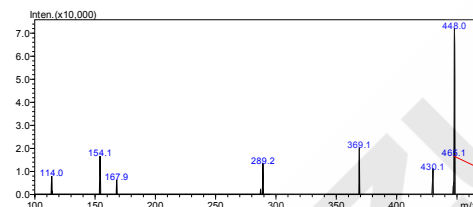


图 8 去甲基金霉素的产物离子扫描图(CE 值-20V)

金霉素的一级质谱图见图 9，产物离子扫描质谱图见图 10。

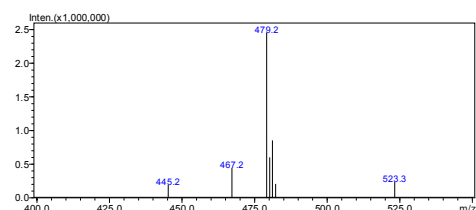


图9 金霉素的一级质谱图

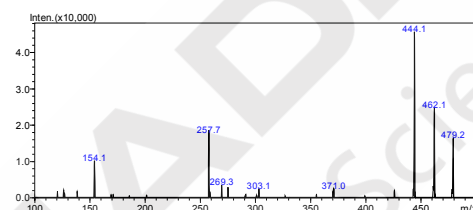


图10金霉素的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

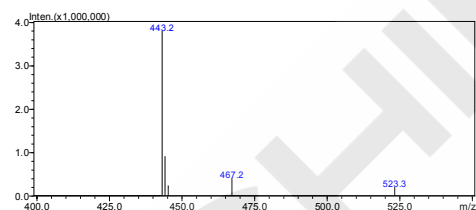


图11 甲烯土霉素的一级质谱图

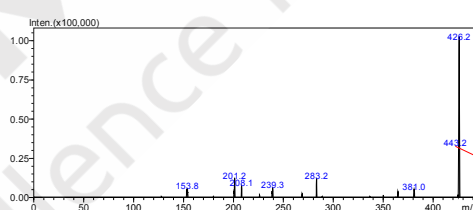


图12 甲烯土霉素的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

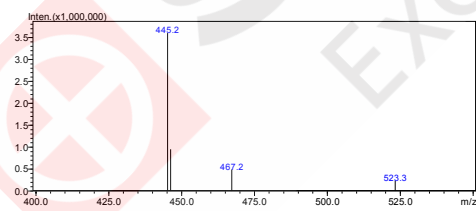


图13 强力霉素的一级质谱图

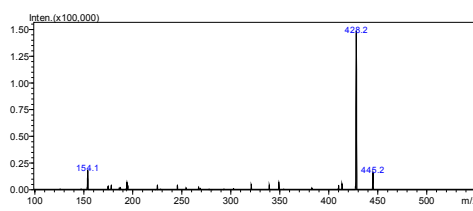


图14 强力霉素的产物离子扫描图(CE值-21V)

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

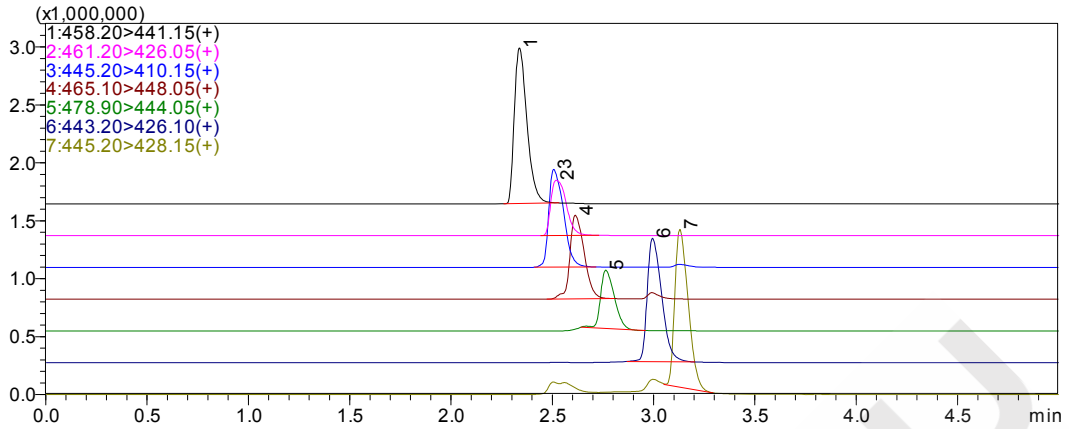


图 15 标准样品的 MRM 色谱图(500 µg/L)

(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。

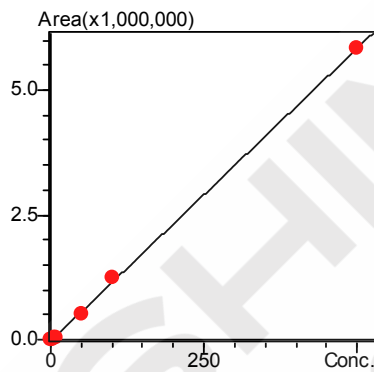


图 16 二甲胺四环素的校准曲线

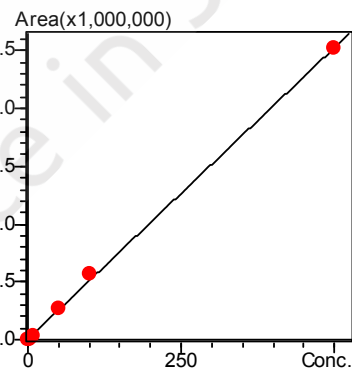


图 17 土霉素的校准曲线

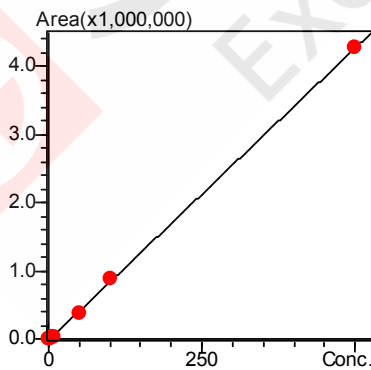


图 18 四环素的校准曲线

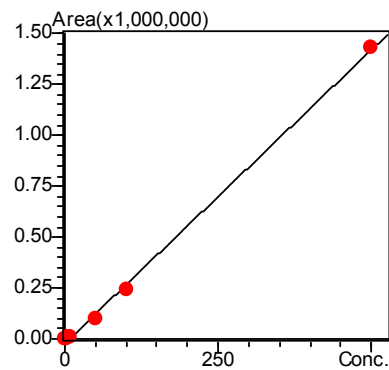


图 19 去甲基金霉素的校准曲线

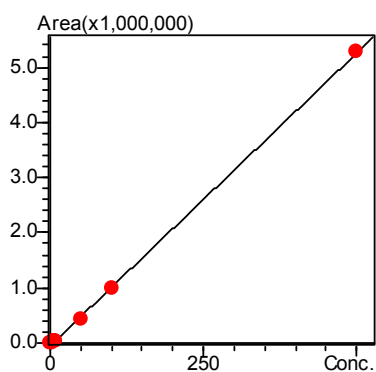


图 20 金霉素的校准曲线

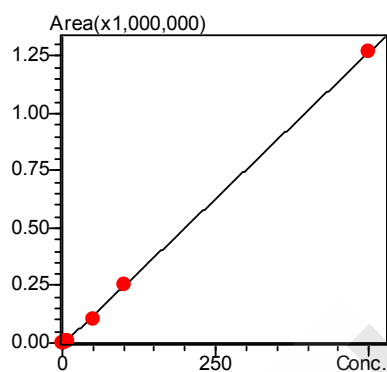


图 21 甲烯土霉素的校准曲线

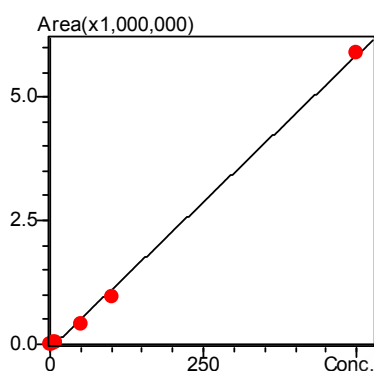


图 22 强力霉素的校准曲线

表 3 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/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 μg/L)		RSD% (50 μg/L)		RSD% (100 μg/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 μg/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MDL=3.14×S×10，定量下限LOQ=4×MDL。测定结果如表5所示。

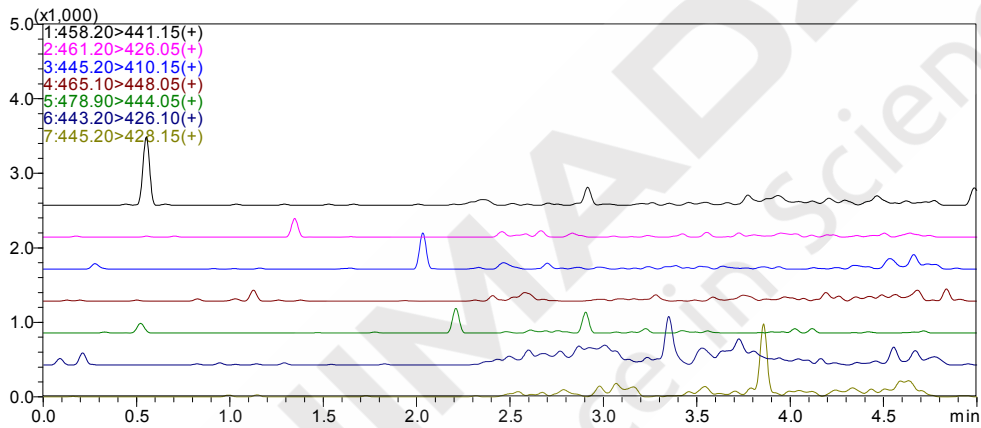


图 23 地表水样的 MRM 色谱图（未检出）

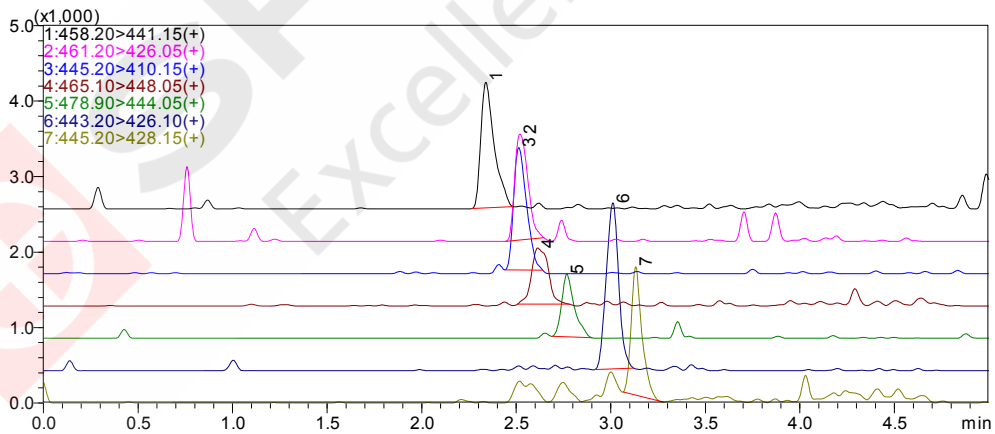


图 24 空白水样加标(0.02 μg/L)的 MRM 色谱图

(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，仪器精密程度良好。

**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-20A<sub>5</sub> 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—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

### 1.4 水样前处理方法

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 Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(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

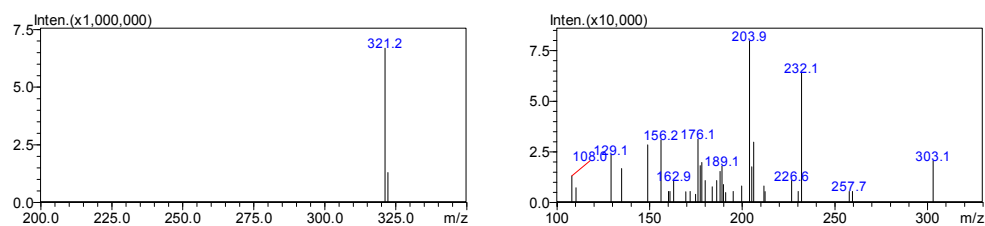


图1 依诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-48V）（右图）

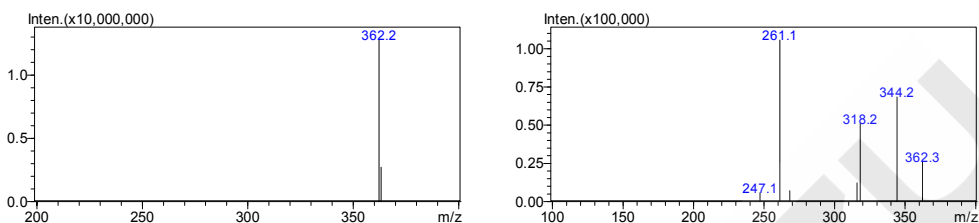


图2 氧氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

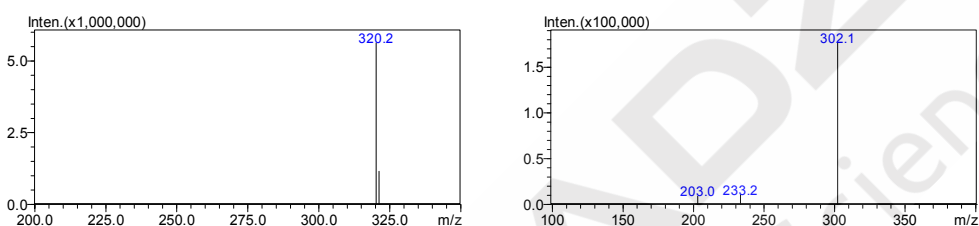


图3 诺氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

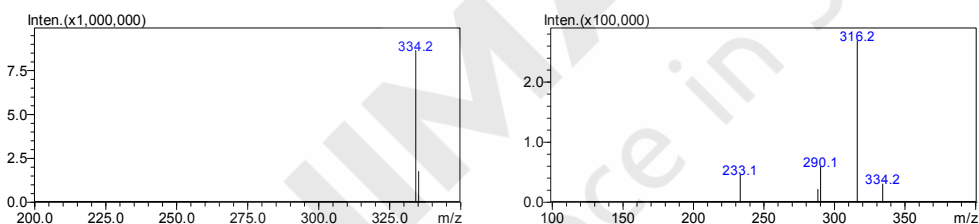


图4 培氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

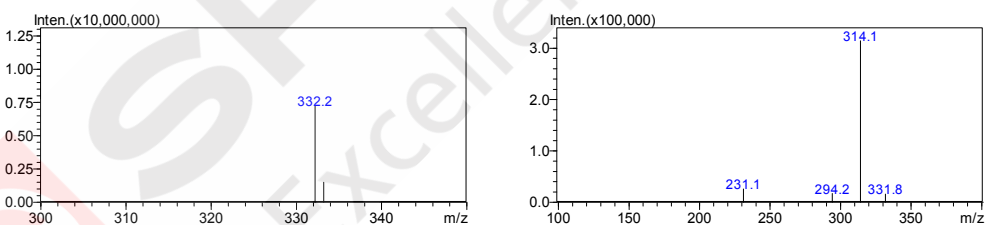


图5 环丙沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

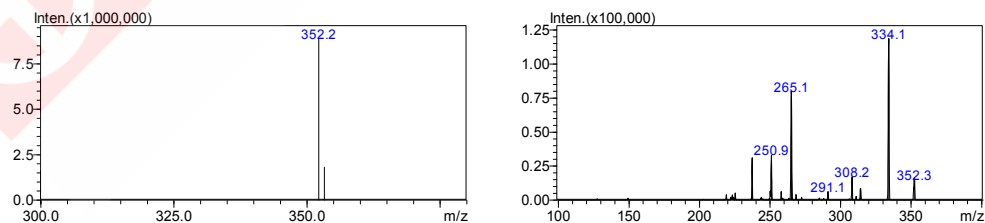


图6 洛美沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

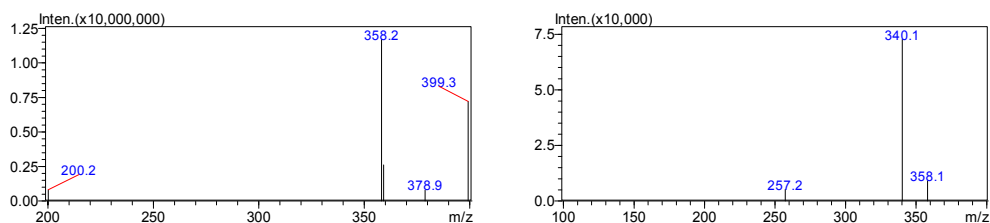


图 7 达氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

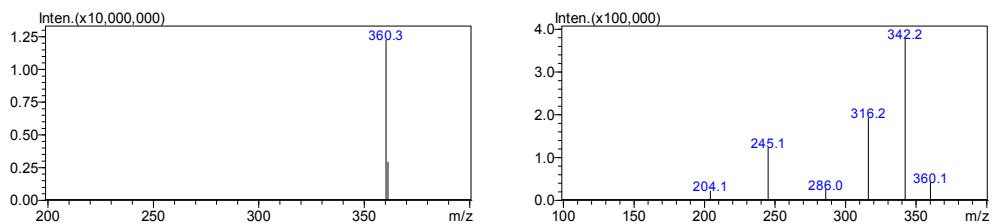


图 8 恩诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

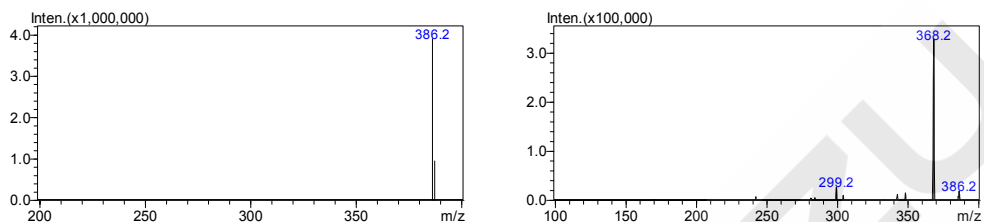


图 9 沙拉沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

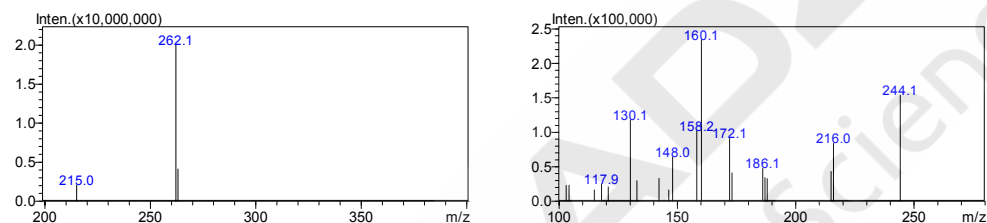


图 10 噁喹酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

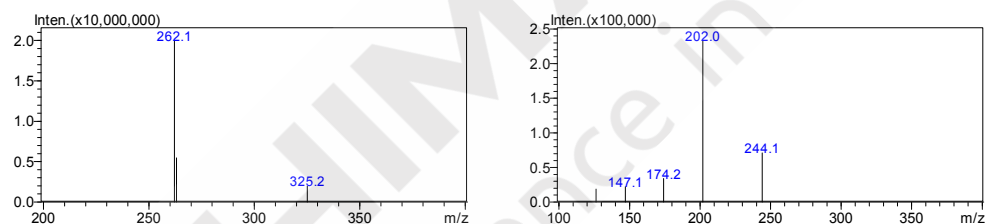


图 11 氟甲喹的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

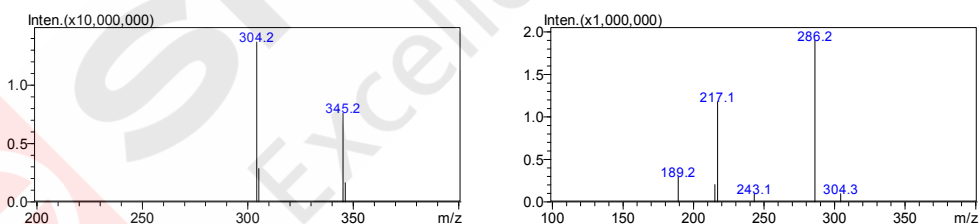


图 12 吡呱酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

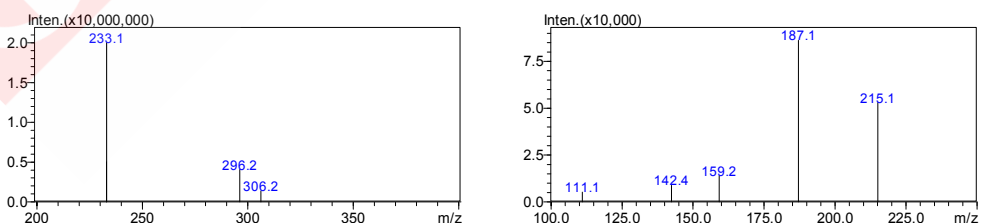


图 13 萘啶酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

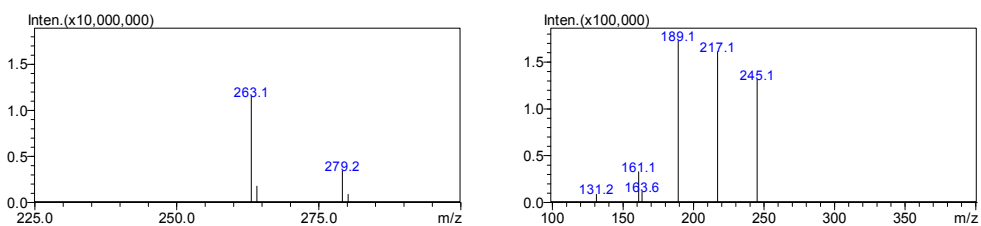


图 14 西诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

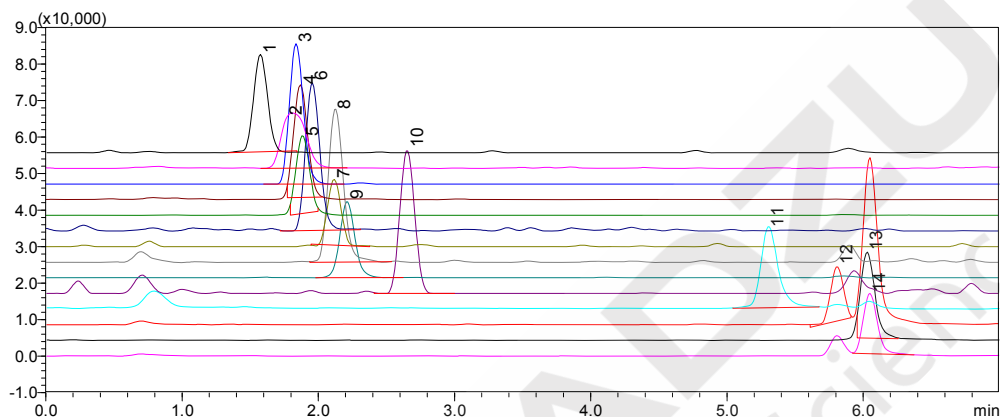


图 15 标准样品的 MRM 色谱图

(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  $\mu\text{g/L}$  噁唑酸；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。

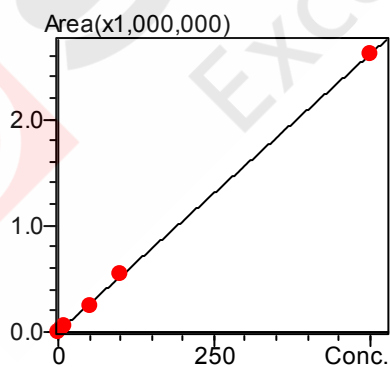


图 16 依诺沙星的校准曲线

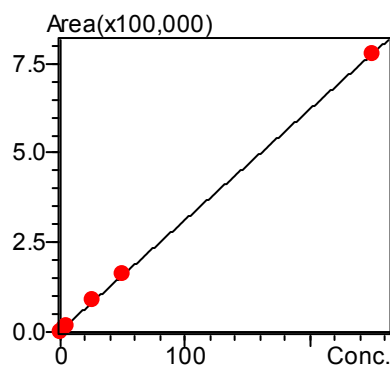


图 17 氧氟沙星的校准曲线

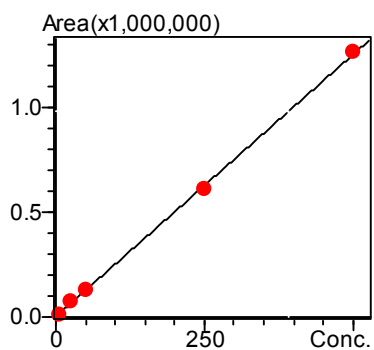


图 18 诺氟沙星的校准曲线

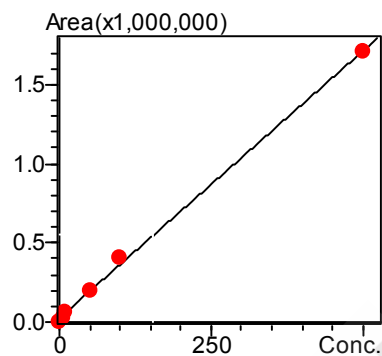


图 19 培氟沙星的校准曲线

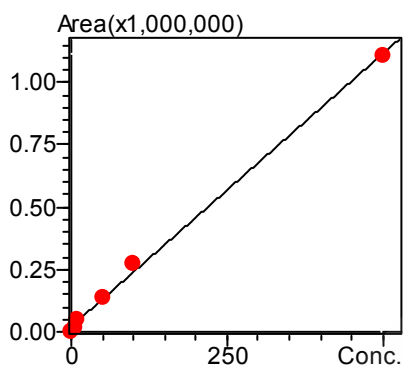


图 20 环丙沙星的校准曲线

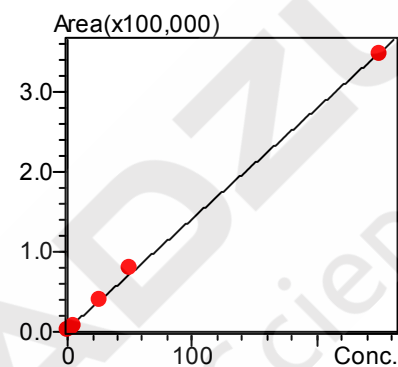


图 21 洛美沙星的校准曲线

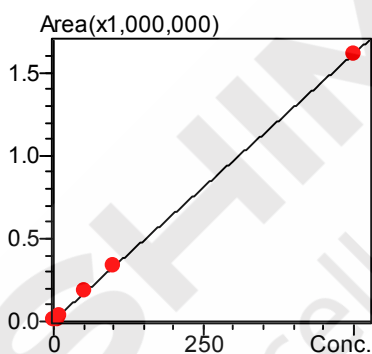


图 22 达氟沙星的校准曲线

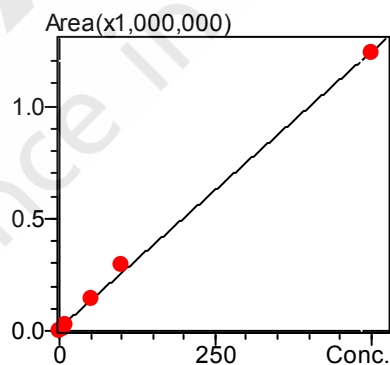


图 23 恩诺沙星的校准曲线

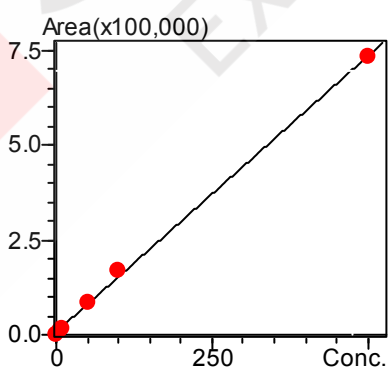


图 24 沙拉沙星的校准曲线

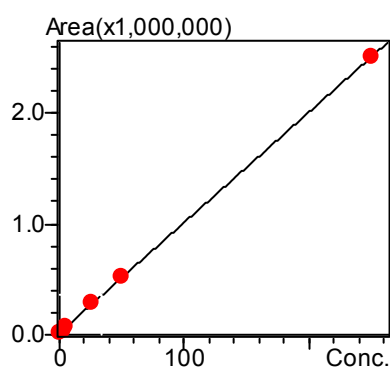


图 25 噻啉酸的校准曲线

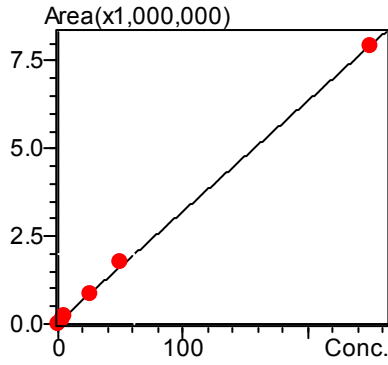


图 26 氟甲嗪的校准曲线

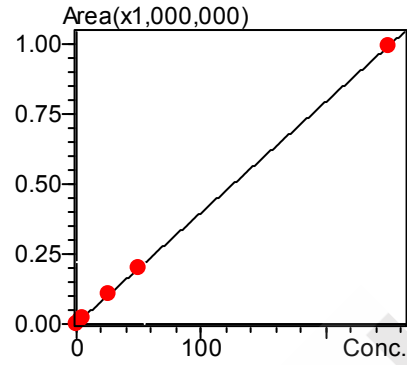


图 27 吡呱酸的校准曲线

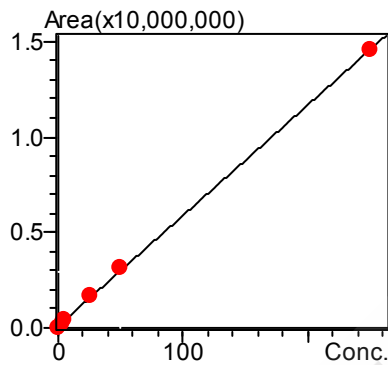


图 28 吡呱酸的校准曲线

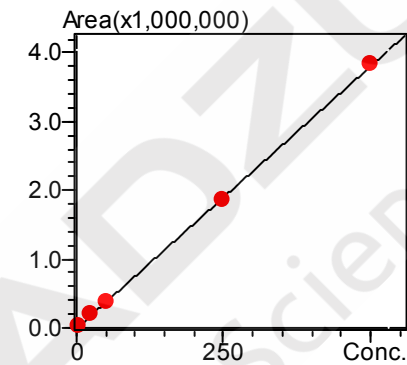


图 29 西诺沙星的校准曲线

表 4 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/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	噁喹酸	$Y = (9946.96)X + (18523.3)$	0.5~250	0.9999
11	氟甲嗪	$Y = (31449.4)X + (66461.2)$	0.5~250	0.9998
12	吡呱酸	$Y = (3955.87)X + (2805.99)$	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 µg/L)		RSD% (10 µg/L)		RSD% (50 µg/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 µg/L)		RSD% (5 µg/L)		RSD% (25 µg/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
噁喹酸	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
吡呱酸	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。

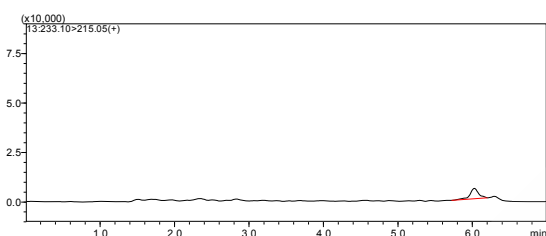


图 30 地表水样检测到萘啶酸色谱图

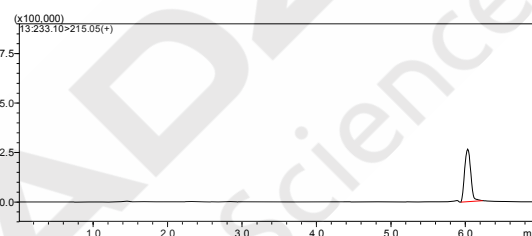


图 32 地表水样加标(250 ng/L)色谱图

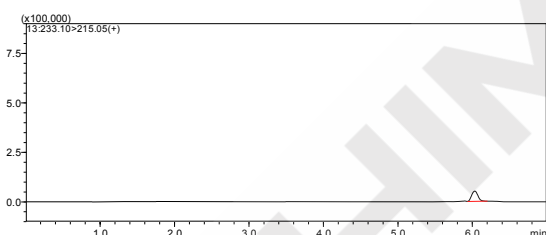


图 31 地表水样加标(50 ng/L)色谱图

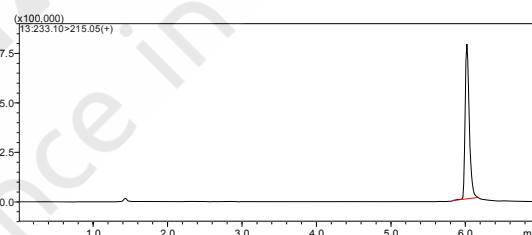


图 33 地表水样加标(500 ng/L)色谱图

## 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。

# 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-20A<sub>5</sub> (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 L., 1.6  $\mu\text{m}$ )

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  $\mu\text{L}$

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

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℃  
 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	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:

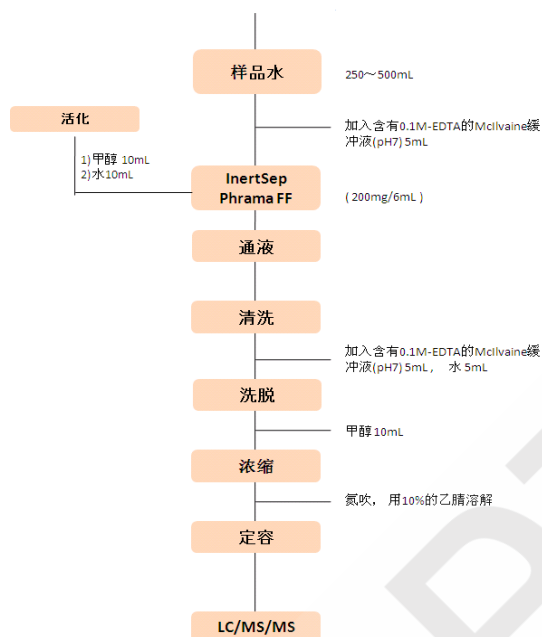
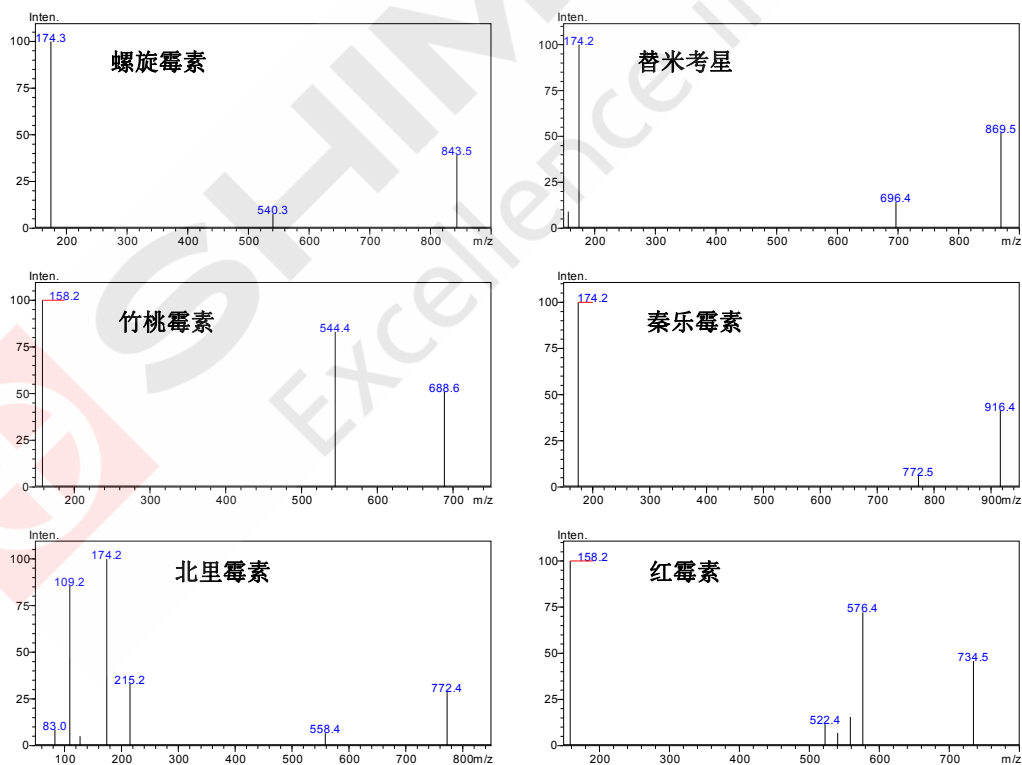


图 1. 环境水中大环内酯类抗生素样品前处理流程图

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的产物离子扫描



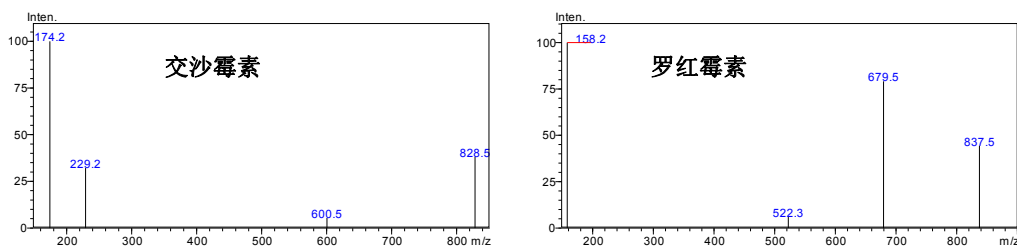


图 2. 标准样品产物离子扫描结果

## 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。

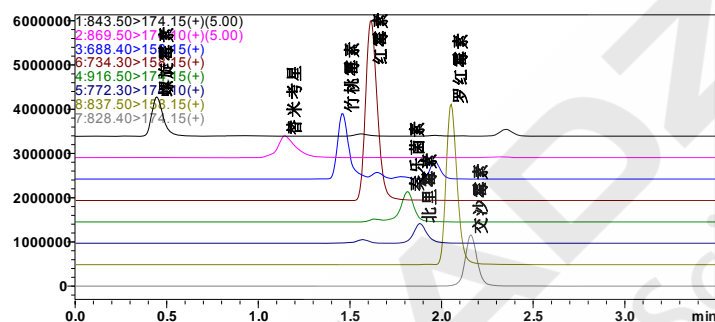
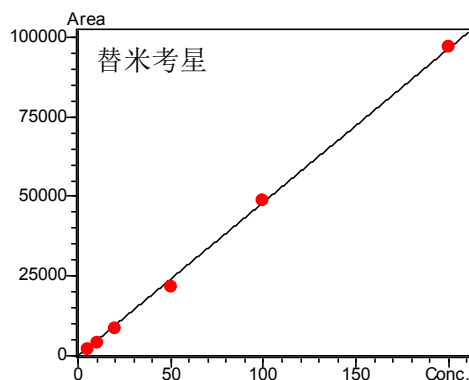
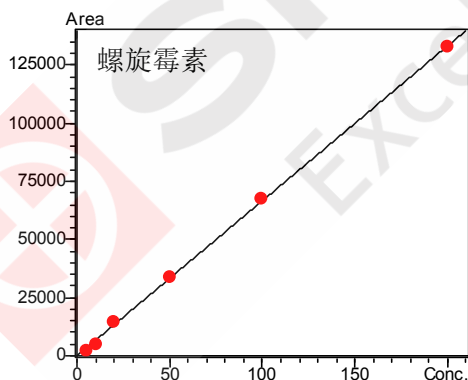


图 3. 大环内酯类抗生素标准样品的 MRM 色谱图

## 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、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。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。



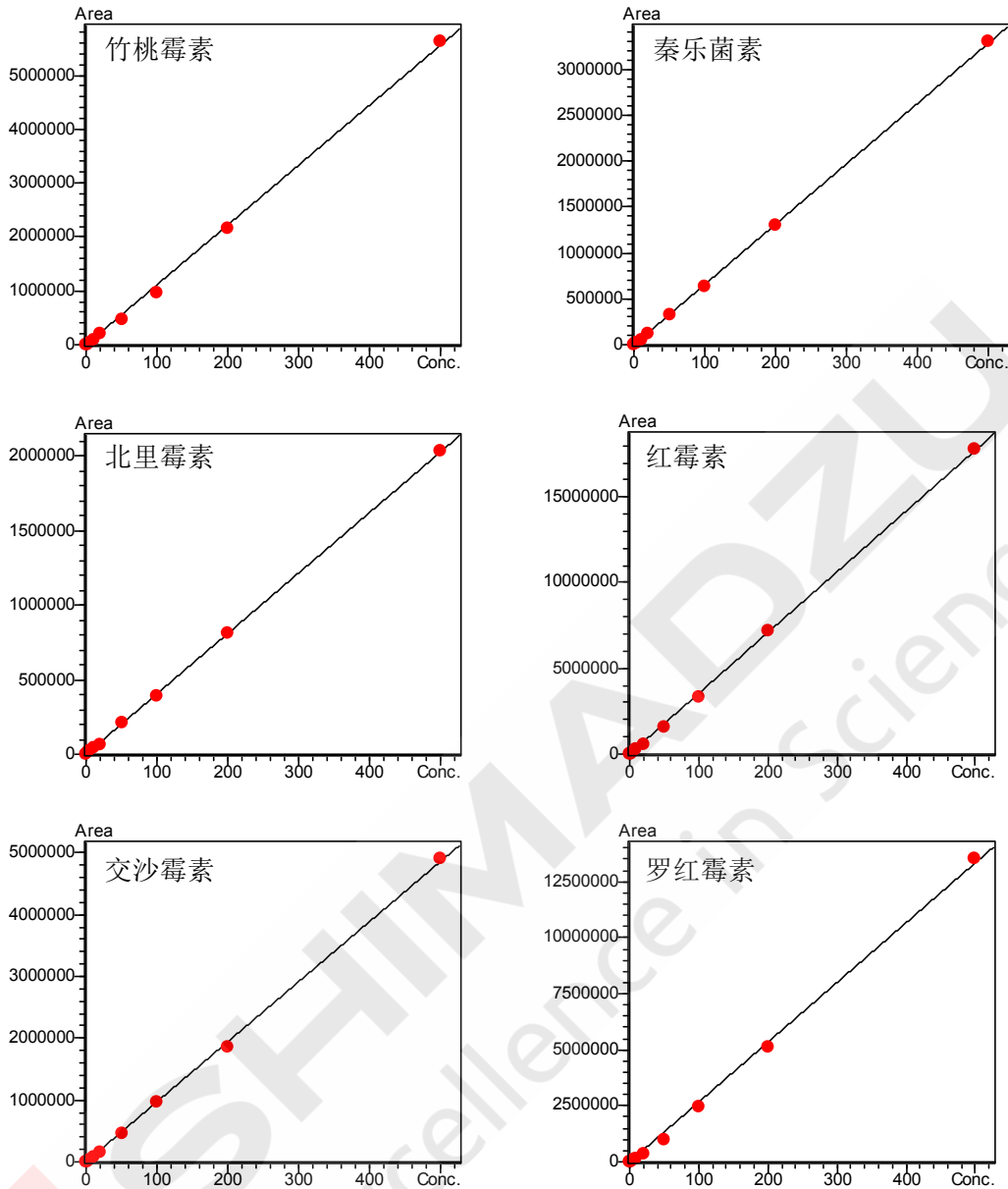


图 4.8 种大环内酯类抗生素的标准工作曲线

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(μg/L)	定量限 (μg/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	$Y = 11126.75 X$	0.9996	1-500	0.16	0.48
4	泰乐菌素	$Y = 6573.865 X$	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

## 2.4 精密度实验

对 5 μg/L、20 μg/L 和 200 μg/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 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (20 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (200 $\mu\text{g/L}$ )	
	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
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。

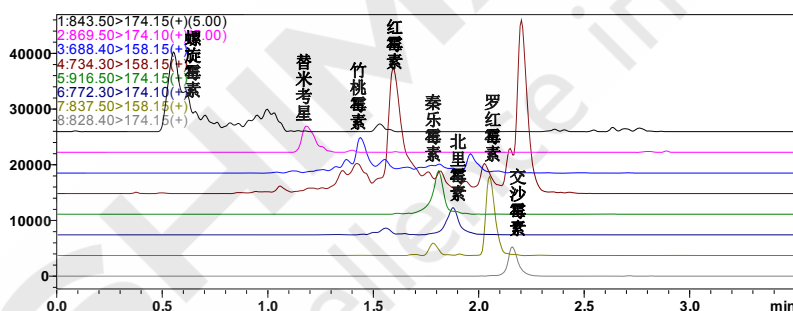


图 5. 地表水空白基质加标样品的色谱图

## 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、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，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。

# 三重四极杆质谱检测环境水中的 $\beta$ -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)  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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素物质,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。 $\beta$ -内酰胺类抗生素 ( $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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-20A<sub>5</sub> (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

色 谱 柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III (2.0 mm I.D. $\times$ 50 mm L., 1.6  $\mu\text{m}$ )

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  $\mu\text{L}$

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

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°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	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  $\mu\text{g/L}$  的标准工作液。

### 环境水样品前处理方法:

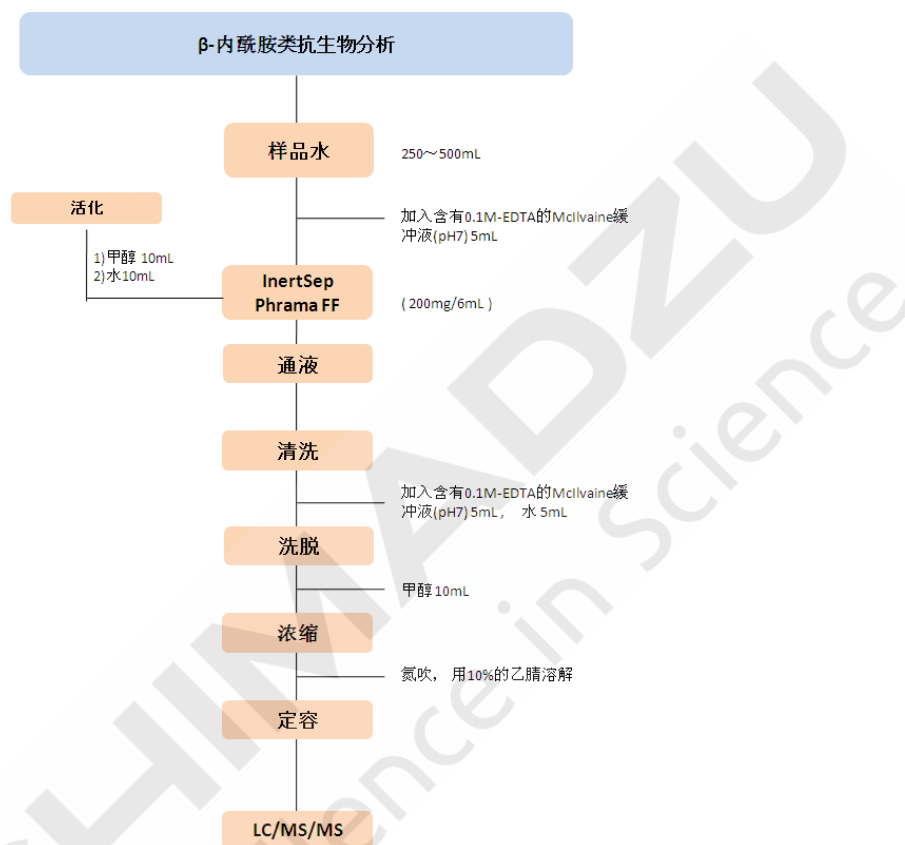


图 1. 环境水中  $\beta$ -内酰胺类抗生素样品前处理流程图

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的产物离子扫描

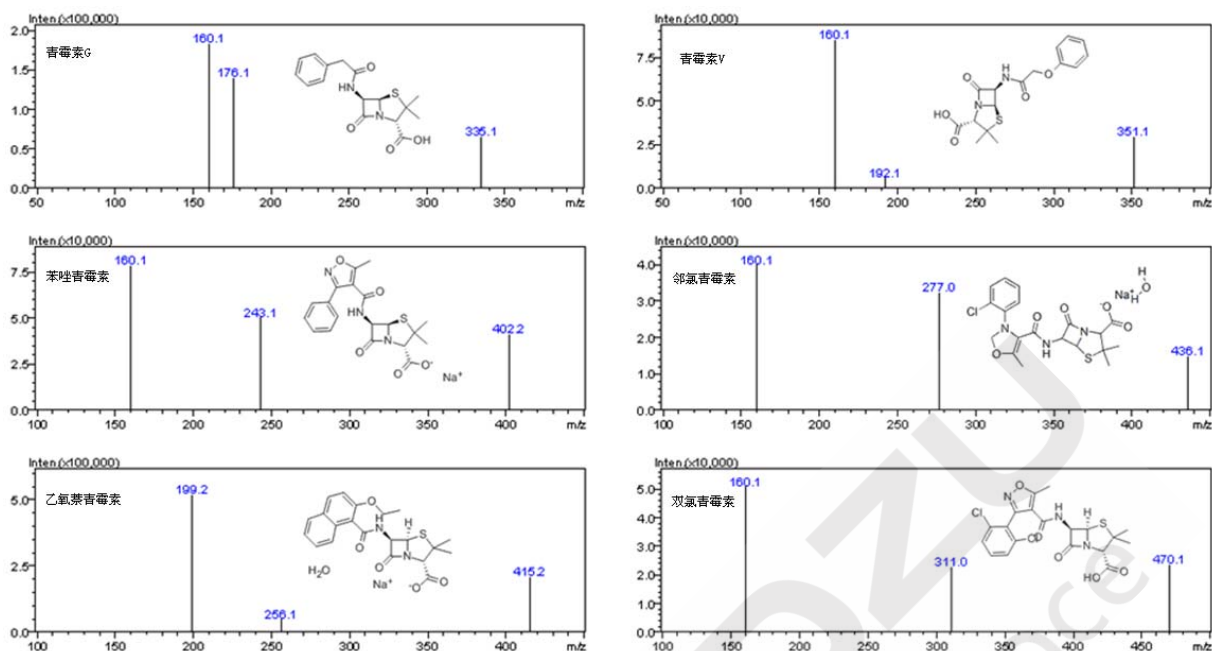


图 2. 标准样品产物离子扫描结果

## 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  $\beta$ -内酰胺类抗生素在 2 分钟内得到了快速检测。

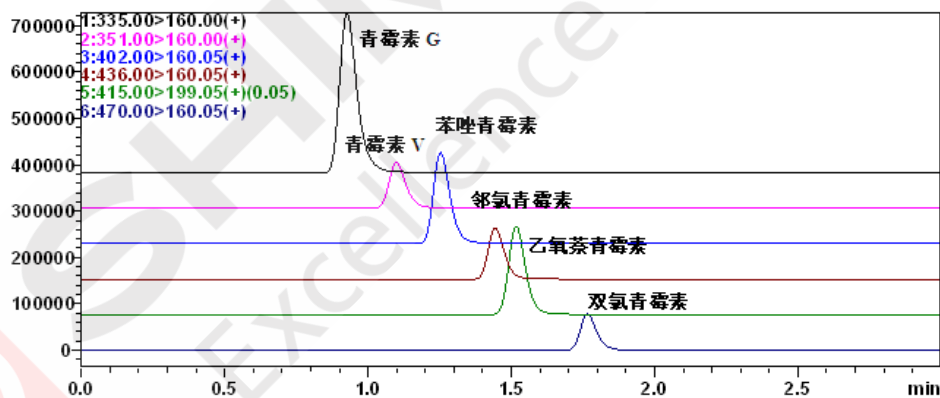


图 3.  $\beta$ -内酰胺类抗生素标准样品的 MRM 色谱图

## 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  $\beta$ -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。

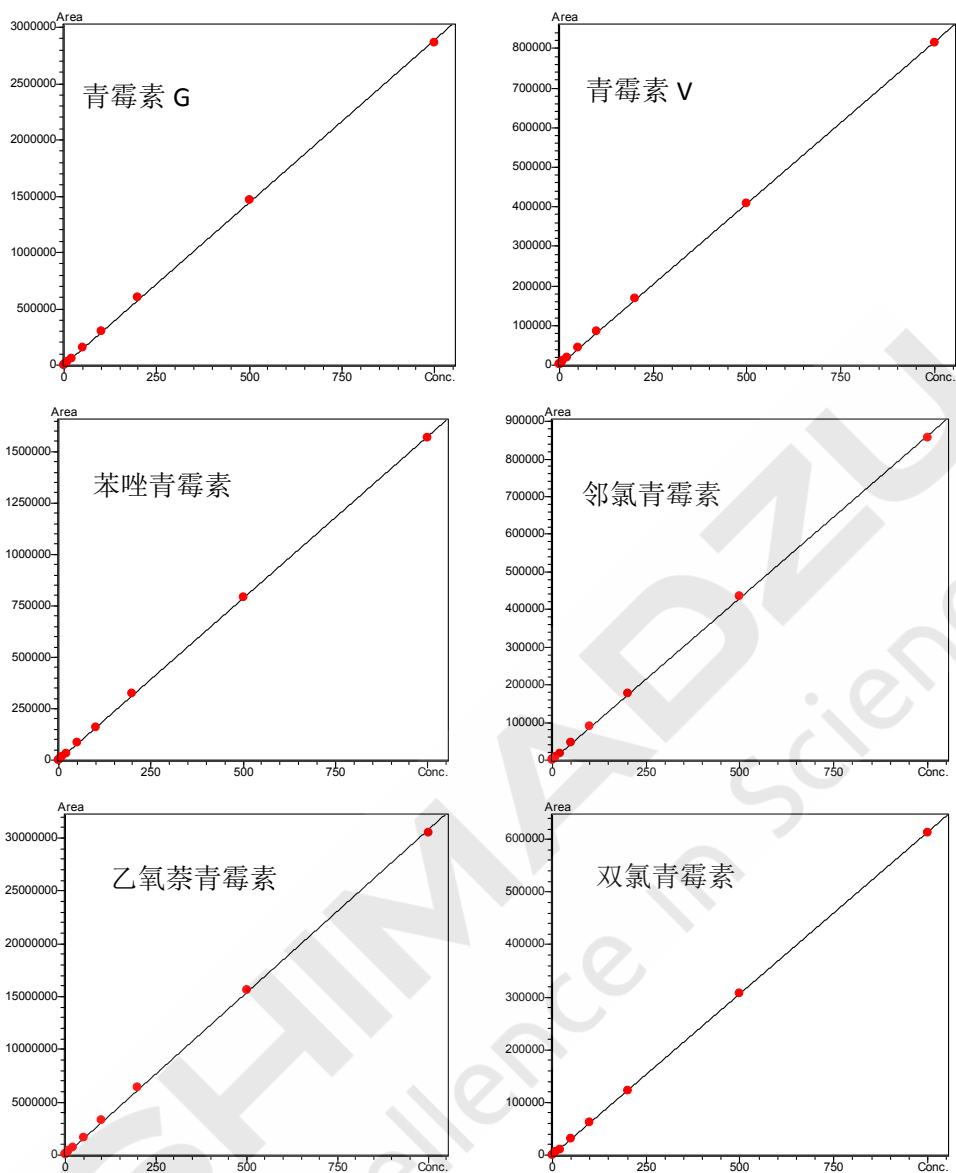


图 4. 6 种  $\beta$ -内酰胺类抗生素的标准工作曲线

表 3. 6 种  $\beta$ -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	双氯青霉素	$Y = 614.067X$	0.9999	0.07	0.21

## 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 µg/L)		RSD% (50 µg/L)		RSD% (500 µg/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 µg/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。

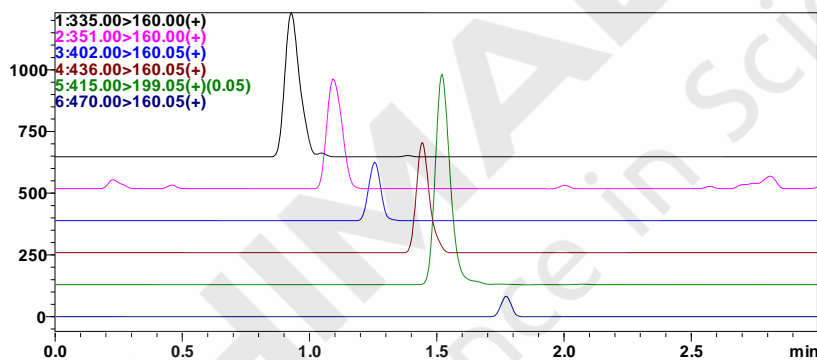


图 5. 0.5 µg/L 6 种 β-内酰胺类抗生素标准样品色谱图

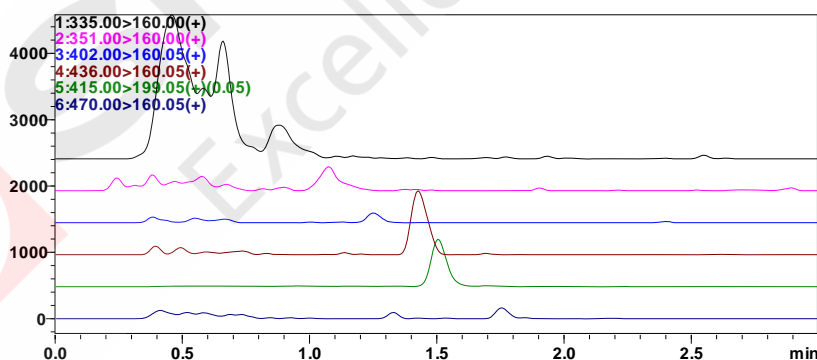


图 6. 1 ng/L 6 种 β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

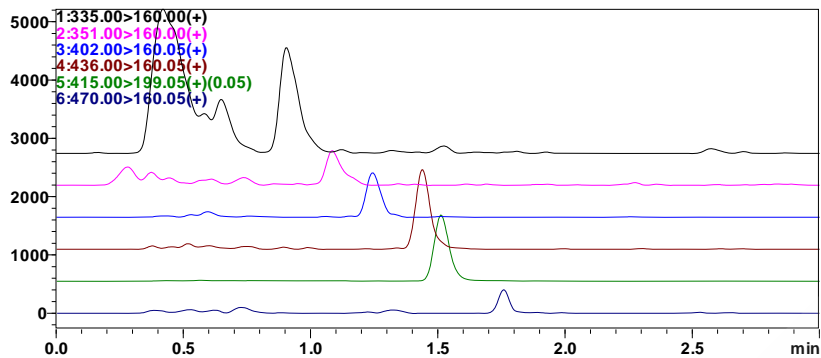


图 7. 4 ng/L 6 种  $\beta$ -内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

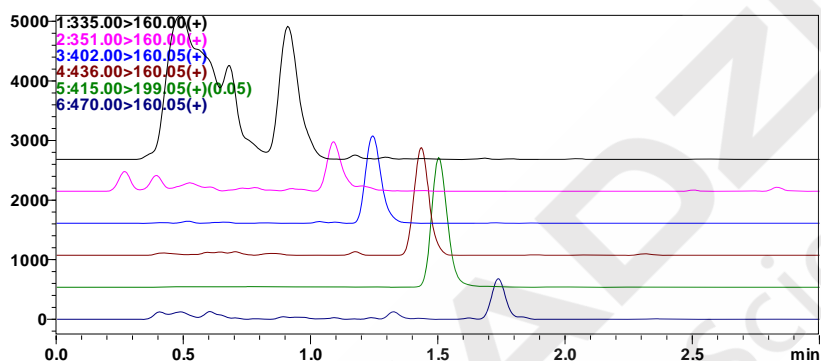


图 8. 10 ng/L 6 种  $\beta$ -内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

表 5 6 种  $\beta$ -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  $\beta$ -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。

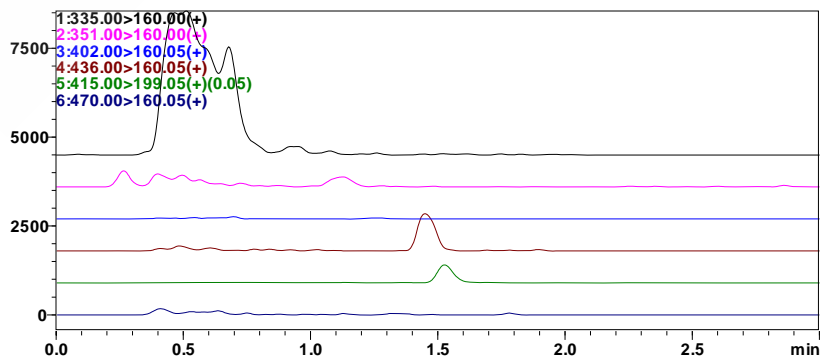


图 9. 环境水样品色谱图

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 μg/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 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 0.9999 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。

## (二) SVOC (半挥发性有机物)

随着《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8-2006)陆续颁布实施,半挥发性有机物(SVOCs)逐渐走入公众视线。半挥发性有机污染物是指沸点在 170~350℃、蒸汽压在 13.3~10<sup>-5</sup> Pa 的有机物。主要包括二噁英类、多环芳烃、有机农药类、氯苯类、多氯联苯类、吡啶类、喹啉类、硝基苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝胺类、苯胺类、苯酚类、多氯萘类和多溴联苯类等化合物。

环境水体往往受到工业废水、农药和日用化学品等各种有机物的污染,可能会含有 SVOCs。如多环芳烃是广泛存在于环境水体中的一类典型持久性有机污染物,具有较强的致癌、致畸和致突变作用,2002 年,欧盟食品科学委员会将苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等 15 种 PAHs 列为优控多环芳烃,美国环保局也将 16 种母体 PAHs 列为优先污染物,我国将苯并[a]芘(BaP)列为优先污染物,生活饮用水卫生国家标准(GB 5749-2006)中规定 BaP 不得超过 0.010 μg/L,多环芳烃的总量不超过 0.002 mg/L。

目前用于检测 SVOCs 的标准方法一般采用气相色谱法和气相色谱质谱法。由于选择性和灵敏度的限制,在采用气相色谱仪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。而三重四极杆气质联用仪使用了多反应监测模式(MRM),能够有效降低背景干扰,避免单四极杆 GCMS 因为保留时间偏移导致的定性不准问题,提高分析灵敏度和检测结果的可靠性,并且可以简化样品前处理方法,减小样品分析工作量。

对于某些农药,如三嗪类除草剂,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(US EPA)将阿特拉津、西玛津等三嗪类除草剂列入了优先控制污染物名单。国家环保部编写的《水质 阿特拉津的测定》(HJ 587-2010)中使用高效液相色谱法。而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。

# GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃

**摘要:** 本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定生活饮用水中 16 种多环芳烃的分析方法。该方法在 0.5~50  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内, 16 种 PAHs 的线性相关系数均在为 0.999 以上, 对 5  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续 6 针进样, 峰面积的 RSD% 为 4.93% 以下。在 0.02  $\mu\text{g/L}$  的加标浓度下, 加标回收率在 75~118% 之间, 利用 3 倍的峰峰比计算检出限, 16 种多环芳烃的最低检出限均小于 0.011  $\text{ng/L}$ , 完全满足日常检测对生活饮用水中多环芳烃的检测要求, 保证生活饮用水的质量安全。

**关键词:** GCMSMS 生活饮用水 多环芳烃

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是广泛存在于环境水体中的一类典型持久性有机污染物, 是指由 2 个或 2 个以上苯环以稠环方式相连的化合物, 具有较强的致癌、致畸和致突变作用, 是水环境重要的检测项目之一。迄今为止有 200 多种 PAHs, 其中有相当部分具有致癌性。2002 年, 欧盟食品科学委员会将苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等 15 种 PAHs 列为优控多环芳烃; 美国环保局也将 16 种母体 PAHs 列为优先污染物; 我国将苯并[a]芘 (BaP) 列为优先污染物, 生活饮用水卫生国家标准 (GB 5749-2006) 中规定 BaP 不得超过 0.010  $\mu\text{g/L}$ , 多环芳烃的总量不超过 0.002  $\text{mg/L}$ 。

目前, 检测 PAHs 的方法有气相色谱法、气相色谱质谱法、高效液相色谱-荧光法等, 本文采用液液萃取法, 结合 GCMSMS 的多反应监测 (MRM) 方式, 可有效去除基质干扰, 提高仪器灵敏度。可为日常生活饮用水的质量监控提供借鉴, 保证生活饮用水的质量安全。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

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

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度: 40  $\text{cm}/\text{sec}$

进样量: 2  $\mu\text{L}$

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间: 4 min

采集方式: MRM, 特征离子见表1

### 1.3 样品制备

量取 1 L 水样置于分液漏斗中, 加入 20 g NaCl, 震荡待 NaCl 溶解后加入 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 震荡 30 min, 静置分层, 将有机相转入旋蒸瓶中。水相重复萃取一次, 合并有机相, 并用无水硫酸钠脱水干燥。将萃取液于旋蒸仪旋蒸至近干, 并用二氯甲烷定容至 1 mL, 上 GCMSMS 分析。

表 1 16 种多环芳烃的 MRM 条件

No.	保留时间	中文名称	英文名称	CAS 号	定量离子	定性离子
1	5.908	萘	Naphthalene	91-20-3	128>102 (20)	128>127 (15)
2	7.883	茕烯	Acenaphthylene	208-96-8	152>151 (20)	152>126 (25)
3	8.100	茕	Acenaphthene	83-32-9	153>152 (20)	153>127 (25)
4	8.817	芴	Fluorene	86-73-7	165>139 (25)	165>115 (25)
5	10.483	菲	Phenanthrene	1985-1-8	178>152 (20)	178>176 (25)
6	10.583	蒽	Anthracene	120-12-7	178>152 (20)	178>176 (25)
7	12.967	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202>200 (30)	202>152 (30)
8	13.458	芘	Pyrene	129-00-0	202>201 (25)	202>176 (25)
9	16.258	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228>226 (25)	228>202 (25)
10	16.333	屈	Chrysene	218-01-9	228>226 (30)	228>202 (25)
11	18.658	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252>250 (30)	252>226 (25)
12	18.717	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252>250 (25)	252>226 (25)
13	19.317	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252>250 (30)	252>226 (25)
14	21.617	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276>275 (30)	276>274 (30)
15	21.700	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	278>276 (30)	278>277 (25)
16	22.233	苯并[g,h,i]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276>274 (30)	276>275 (30)

## 2. 结果讨论

### 2.1 标样色谱图

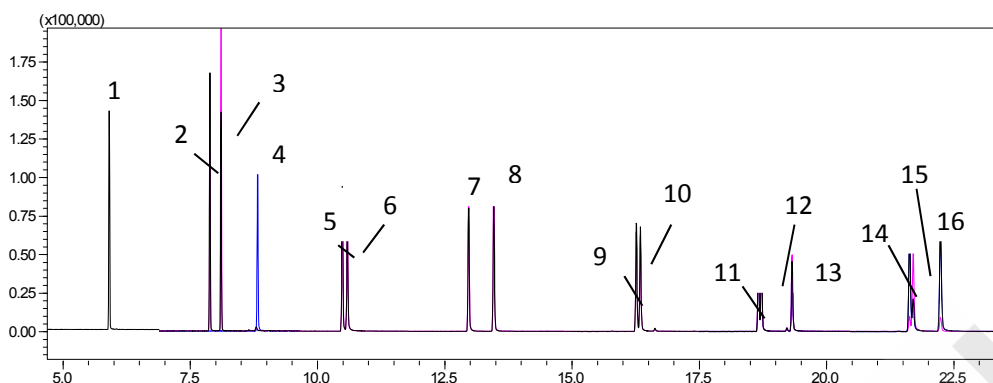
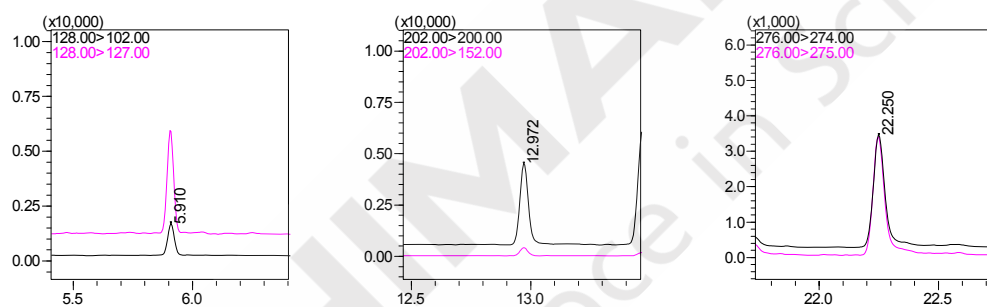


图 1 16 种多环芳烃标准品溶液 (10µg/L) 的 TIC 图

## 2.2 线性范围、重复性及检出限

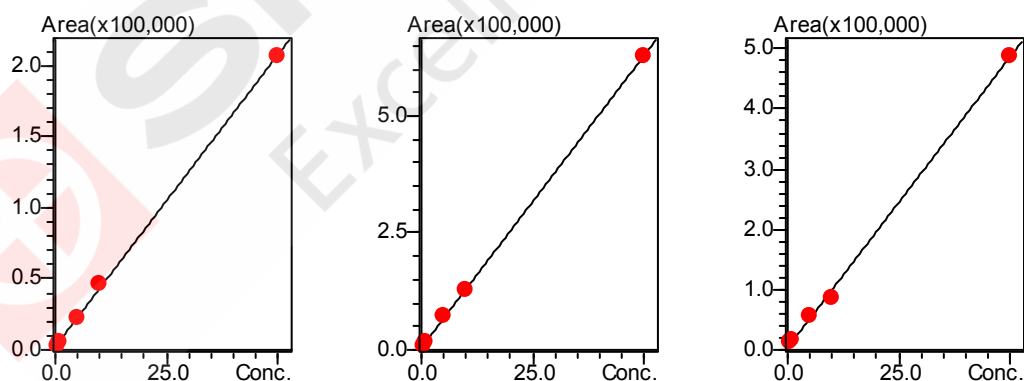
配制浓度为 0.5、1、5、10、50 µg/L 的 16 种 PAHs 混标溶液，以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差(RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。



萘

芴

苯并[g,h,i]芘



萘

芴

苯并[g,h,i]芘

图 2 3 种 PAH 的质量色谱图及标准曲线

表 2 PAHs 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD (%)

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD (ng/L)	RSD%(n=6)
1	萘	0.9998	0.007	4.21
2	芴	0.9997	0.004	4.76

3	蒎	0.9998	0.003	4.33
4	芴	0.9998	0.010	3.98
5	菲	0.9999	0.005	4.25
6	蒽	0.9997	0.011	4.06
7	荧蒽	0.9999	0.003	3.76
8	芘	0.9999	0.004	4.93
9	苯并[a]蒽	0.9998	0.005	4.32
10	屈	0.9999	0.004	4.01
11	苯并[b]荧蒽	0.9996	0.004	4.82
12	苯并[k]荧蒽	0.9997	0.004	2.98
13	苯并[a]芘	0.9995	0.004	4.19
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9994	0.003	4.43
15	二苯并[a,h]蒽	0.9992	0.007	4.41
16	苯并[g,h,i]芘	0.9993	0.002	4.60

### 2.3 回收率

取 1 L 样品，加入一定量 PAHs 混标溶液，加标浓度为 0.02 μg/L，回收率如表 3 所示，回收率在 75% -118%之间。

表 3 样品加标回收

No.	组分名称	测定值	回收率%	No.	组分名称	测定值	回收率%
1	萘	0.018	87.80	9	苯并[a]蒽	0.021	102.90
2	蒎烯	0.015	76.55	10	屈	0.023	113.65
3	蒎	0.018	91.55	11	苯并[b]荧蒽	0.023	117.35
4	芴	0.022	112.10	12	苯并[k]荧蒽	0.022	111.15
5	菲	0.017	86.00	13	苯并[a]芘	0.015	75.25
6	蒽	0.017	85.15	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.021	104.00
7	荧蒽	0.019	97.40	15	二苯并[a,h]蒽	0.022	108.25
8	芘	0.020	100.65	16	苯并[g,h,i]芘	0.020	97.75

### 2.4 样品分析

用前处理方法，对某地的生活饮用水进行检测，其色谱图见图 3 所示，检测结果见表 4.

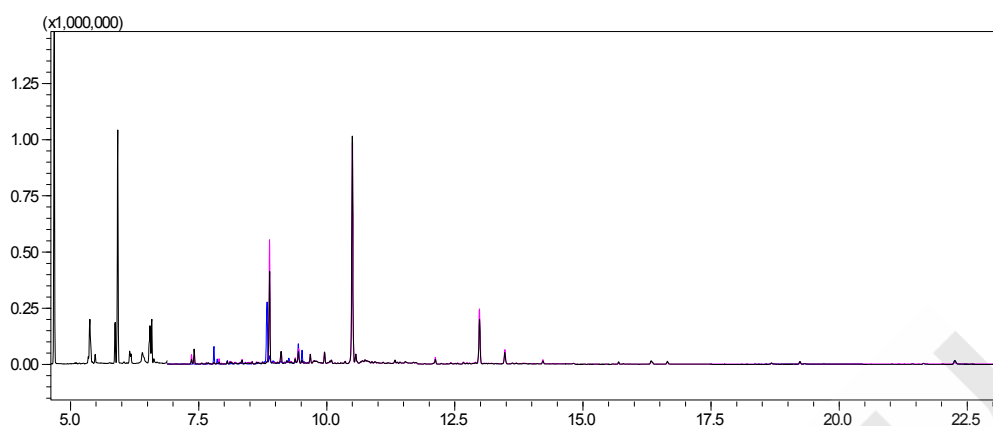


表 4 某地生活饮用水样品测试结果

No.	组分名称	测定结果 (μg/L)	No.	组分名称	测定结果 (μg/L)
1	萘	0.122	9	苯并[a]蒽	0.006
2	萘烯	N.D	10	屈	N.D
3	芴	N.D	11	苯并[b]荧蒽	0.003
4	芴	0.036	12	苯并[k]荧蒽	N.D
5	菲	0.223	13	苯并[a]芘	N.D
6	蒽	0.016	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.002
7	荧蒽	0.049	15	二苯并[a,h]蒽	N.D
8	芘	0.011	16	苯并[g,h,i]芘	0.005

备注: N.D---未检出

### 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对生活饮用水中的 16 种多环芳烃进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 0.02 μg/L 的加标浓度下, 加标回收率在 75%~118% 之间, 16 种 PAHs 的最低检出限均小于 0.011 ng/L。采用串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性, 完全满足日常检测对生活饮用水中多环芳烃的检测要求, 同时也可以为生活饮用水质量的日常监管和品质控制提供参考, 保证饮用水的质量安全。

# 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  $\text{ng/mL}$  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  $\text{ng/mL}$ 、对三氯苯的限值为 20  $\text{ng/mL}$ 。

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拥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，减小样品分析的工作量。

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液液萃取，非常方便快捷，各组分的仪器检出限均可达到 1  $\text{ng/mL}$  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  $\text{ng/mL}$  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 30m $\times$ 0.25mmID $\times$ 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  $\text{cm}/\text{sec}$

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	芑	17.268	153.10>151.10	27	153.10>127.00	24	153.10>150.00	33
31	二苯并呋喃	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	咔唑	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
43	邻苯二甲酸丁苯酯	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	蒎	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 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。

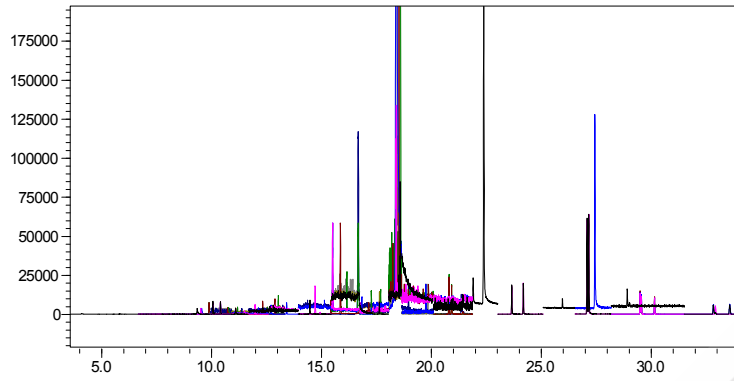
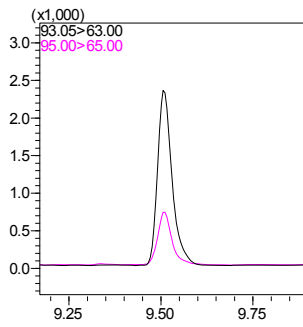
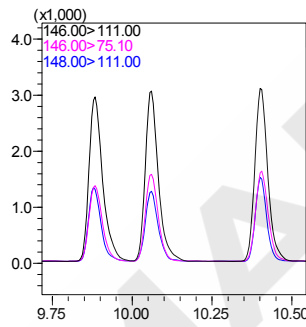


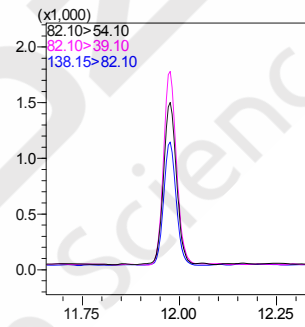
图 1 5ng/mL 标准溶液 TIC 图



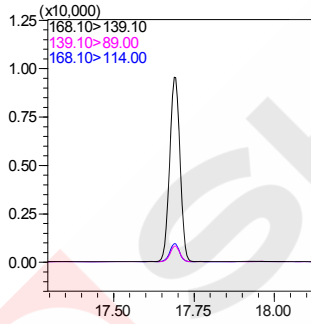
2,2'-氯乙酰



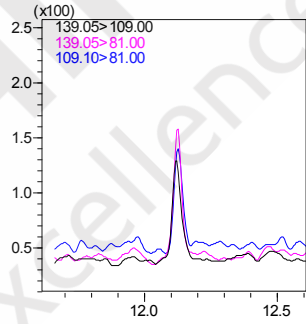
1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯



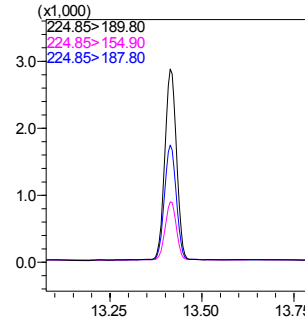
异氟尔酮



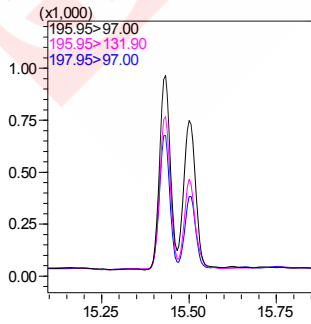
二苯并呋喃



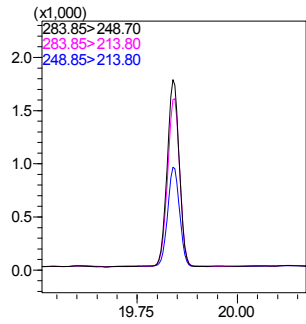
2-硝基苯酚



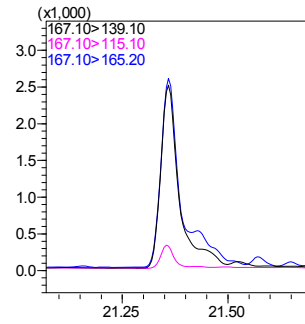
六氯-1,3-丁二烯



2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚



六氯苯



咖啡

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。

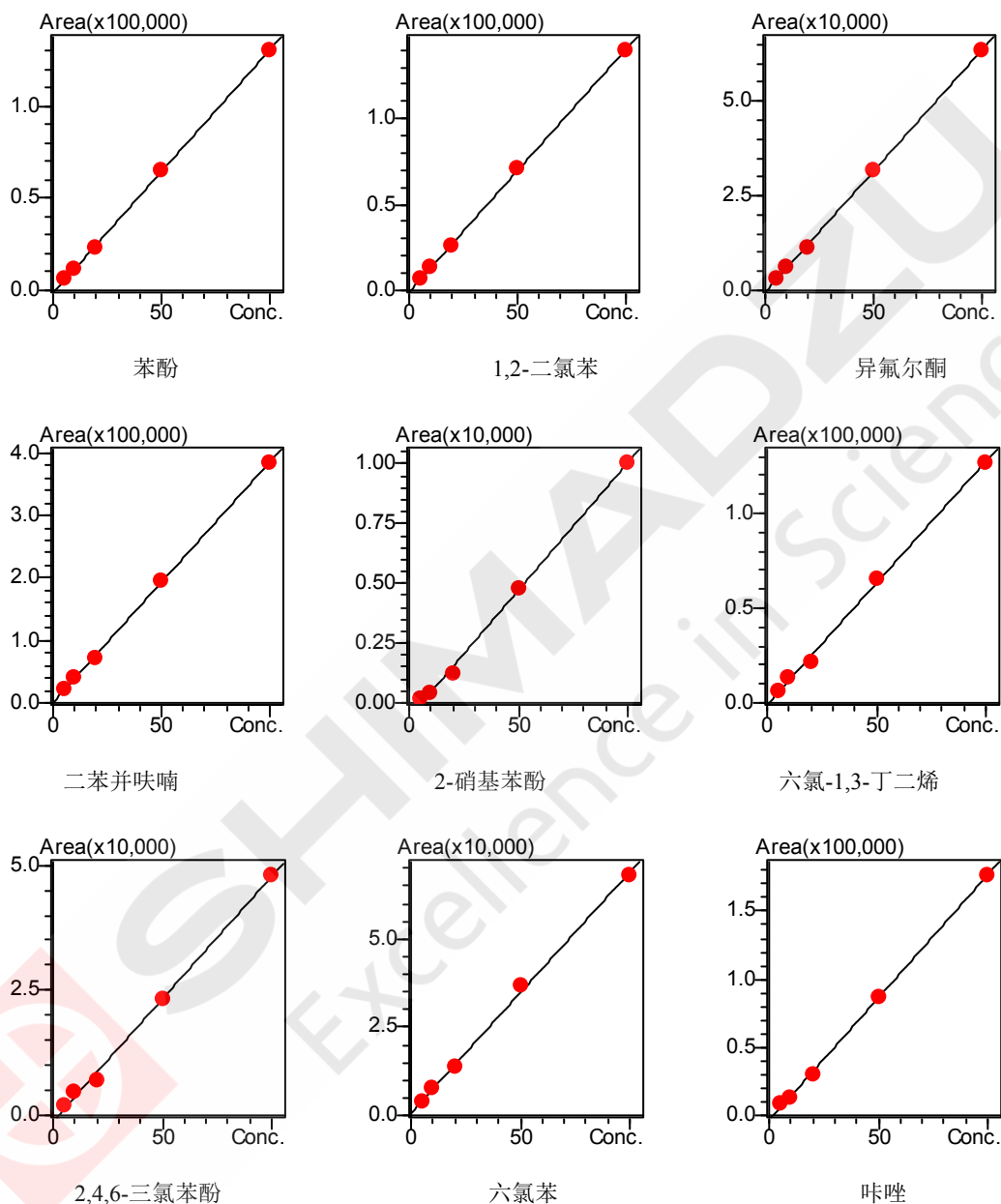


图 3 校准曲线

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 (1ng/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
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	蒎烯	$Y = 2230.915X - 258.8568$	0.9995	187.71
29	间硝基苯胺	$Y = 177.9735X - 1237.306$	0.9983	7.2
30	蒎	$Y = 3089.172X + 1627.836$	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	蒎	$Y = 3513.789X + 306.4191$	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	葱	$Y = 1507.669X + 1492.244$	0.9991	138
40	唑啉	$Y = 1806.244X - 3887.434$	0.9996	254.33
41	荧葱	$Y = 4456.16X + 6135.285$	0.9998	353
42	茈	$Y = 4842.288X + 2395.161$	0.9999	350.38
43	邻苯二甲酸丁苄酯	$Y = 621.9827X - 1.159385$	0.9998	6.92
44	苯并[a]葱	$Y = 3969.661X + 969.7549$	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]荧葱	$Y = 3682.659X - 3396.397$	0.9995	706.5
48	苯并[k]荧葱	$Y = 3578.29X - 2894.535$	0.9994	968.33
49	苯并[a]茈	$Y = 3391.29X - 4484.717$	0.9995	409.17
50	茚并[1,2,3-cd]茈	$Y = 2803.244X - 6570.04$	0.9991	589.67
51	二苯并[a,h]葱	$Y = 2902.894X - 10159.68$	0.9988	918
52	苯并[ghi]茈	$Y = 3976.308X - 8300.981$	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
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	二苯并呋喃	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	芴	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	蒽	27641	28234	26666	27396	26263	26926	2.62
40	咔唑	28939	27824	25868	26538	27114	26329	4.15
41	荧蒽	87194	88427	79543	86092	84480	79973	4.44
42	芘	88719	92692	79138	87529	85399	82562	5.55
43	邻苯二甲酸丁苄酯	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]芘	54566	53910	52937	50742	51137	51583	2.98
50	茚并[1,2,3-cd]芘	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]芘	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  $\mu\text{L}$ , 折合水样中各组分浓度为 2  $\text{ng/mL}$ 。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	萘烯	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	萘	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	芴	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	喹唑	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	芘	117.51
17	1,2,4-三氯苯	80.32	43	邻苯二甲酸丁苄酯	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
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]芘	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。

# GC-MS/MS 法分析饮用水中的 N-亚硝胺类化合物

**摘要:** 本文建立了三重四极杆气质联用仪测定饮用水中的 N-亚硝胺类化合物的方法。结果表明, 采用 GCMS-TQ8030 分析 N-亚硝胺类化合物, 仪器在 0.5~100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 0.5  $\mu\text{g/L}$  的标准品溶液的峰面积 RSD 基本小于 2%(n=5), 并对 0.1  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液有着很好的响应。

**关键词:** N-亚硝胺 饮用水 GC-MS/MS

N-亚硝胺是一类具有 N-N=O 结构的化合物。目前在已发现的 130 多种 N-亚硝胺类化合物中, 80% 以上的都是强致癌物。近年来, 人们开始采用氯胺代替氯气对饮用水进行消毒。但研究表明, 氯胺消毒会产生副产物 N-亚硝胺。

早在 1994 年, 首次于加拿大安大略湖饮用水中检出 N-亚硝基二甲胺。随后, N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基二苯胺等几种亚硝胺类化合物相继在饮用水中发现。2005 年, 美国环保署将 6 种具有遗传毒性的 N-亚硝胺列为饮用水中需要检测的非限定污染物, 规定饮用水中 N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基甲基乙基胺和 N-亚硝基二乙胺的限量值分别为 7、20 和 2  $\text{ng/L}$ 。

本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用法测定饮用水中 N-亚硝胺的方法。方法采用固相萃取的方法, 对饮用水中的 N-亚硝胺类化合物进行富集。结果表明, GCMS-TQ8030 分析 N-亚硝胺类化合物, 仪器在 0.5~100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性关系良好, 0.5  $\mu\text{g/L}$  的标准品溶液的峰面积 RSD 基本小于 2%(n=5), 且对 0.1  $\mu\text{g/L}$  浓度的标准溶液有着良好的响应。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

色谱柱: Stabilwax, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样 (1min)

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)\_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_140 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)\_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度: 36.5 cm/sec

高压进样: 250kPa (1 min)

进样量: 2  $\mu\text{L}$

离子化方式: EI

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 240 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间: 5.5 min

采集方式: MRM 多反应检测模式, 特征离子见表 1

### 1.3 样品制备

取 100 mL 水样, 用 0.45  $\mu\text{m}$  尼龙膜过滤。将 Lichrolut<sup>®</sup>EN 小柱置于固相萃取装置上, 分别用 10 mL 二氯甲烷、10 mL 甲醇和 10 mL 蒸馏水淋洗, 将水样以 3 mL/min 的速度过柱。抽干

后用 10 mL 二氯甲烷淋洗，定容至 1 mL，上机分析。

## 2.结果讨论

### 2.1 色谱图

配制浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液，参照上述条件进行采集，得到的色谱图如下图 1 所示。将 N-亚硝胺标准溶液稀释至 0.1  $\mu\text{g/L}$  再进行分析，各组分色谱图如图 2 所示。结果表明，GCMS-TQ8030 对 0.1  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液有着很好的响应。

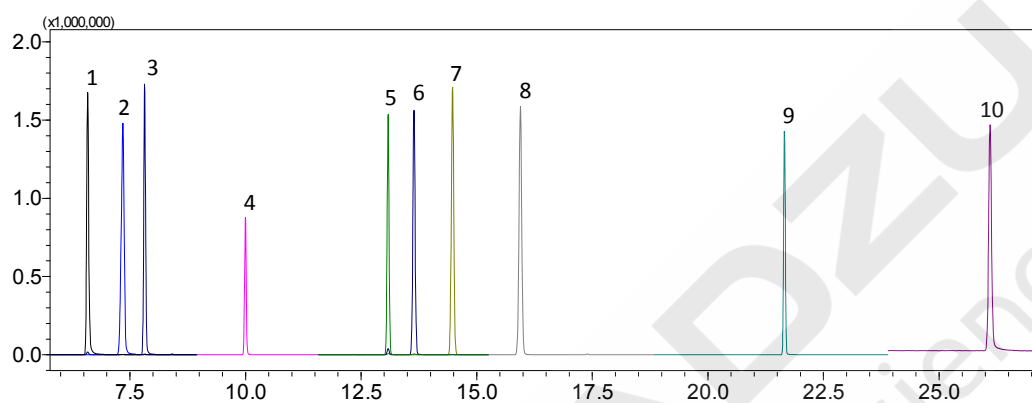


图1 N-亚硝胺类化合物的出峰谱图(浓度100  $\mu\text{g/L}$ )

表1 各组分保留时间及MRM条件

ID	中文名称	简称	保留时间 (min)	前体离子>产物离子 (m/z)	碰撞能量 (V)
1	N-亚硝基二甲胺	NDMA	7.350	74.00>42.00 74.00>44.00	21 7
2	N-亚硝基甲基乙基胺	NMEA	8.158	88.00>71.00 88.00>57.00	5 10
3	N-亚硝基二乙胺	NDEA	8.658	102.00>85.00 102.00>57.00	5 13
4	N-亚硝基二丙胺	NDPA	10.942	130.00>113.00 130.00>102.00	5 5
5	N-亚硝基二丁胺	NDBA	14.075	158.00>141.00 158.00>99.00	5 9
6	N-亚硝基哌啶	NPIP	14.258	114.00>84.00 114.00>55.00	9 20
7	N-亚硝基吡咯烷	NPYR	14.350	100.00>70.00 100.00>68.00	7 9
8	N-亚硝基吗啉	NMOR	14.625	116.00>86.00 116.00>56.00	5 12
9	N-亚硝基二苯胺	NDPhA	15.467	169.00>141.00 169.00>115.00	26 30
10	N-亚硝基二苄胺	NDBzA	16.942	226.00>181.00 226.00>166.00	20 5

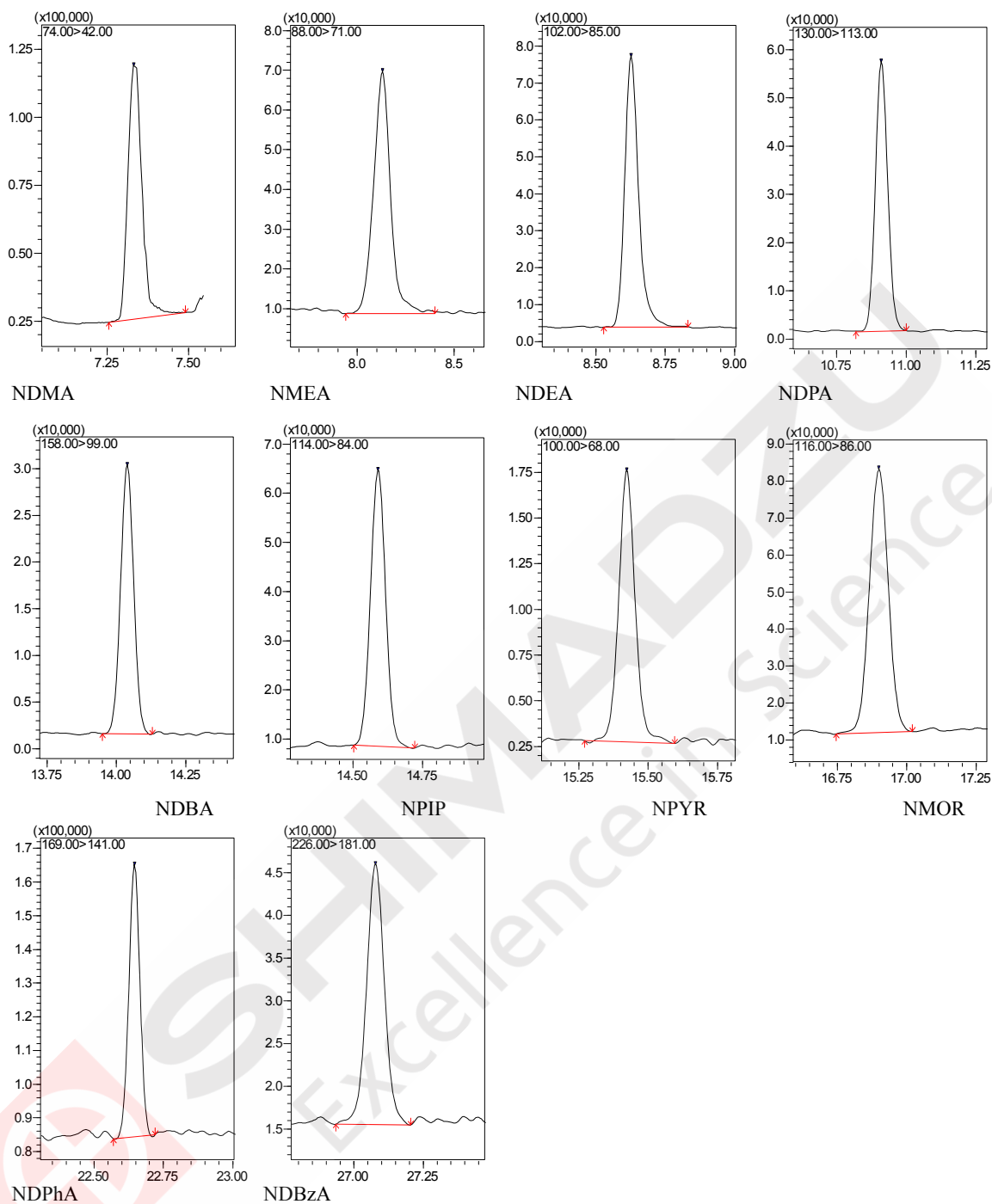


图 2 10 种 N-亚硝胺类化合物的色谱图（浓度 0.1 µg/L）

## 2.2 标准曲线、重现性、回收率及检出限

分别配制浓度为 0.5、1、5、10、20、30、100 µg/L 的 N-亚硝胺混合标准溶液。以 MRM 的方式进行采集。各组分标准曲线和重现性结果如下所示。由于篇幅限制，在此仅列出 NDMA、NMEA 和 NDEA 3 个组分标准曲线。

取三份空白水样，添加浓度为 20 µg/L 的 N-亚硝胺标准溶液，添加浓度 10 pg/L，按照上述步骤进行前处理，计算其回收率。以 3 倍信噪比计算方法检出限，结果见表 2。

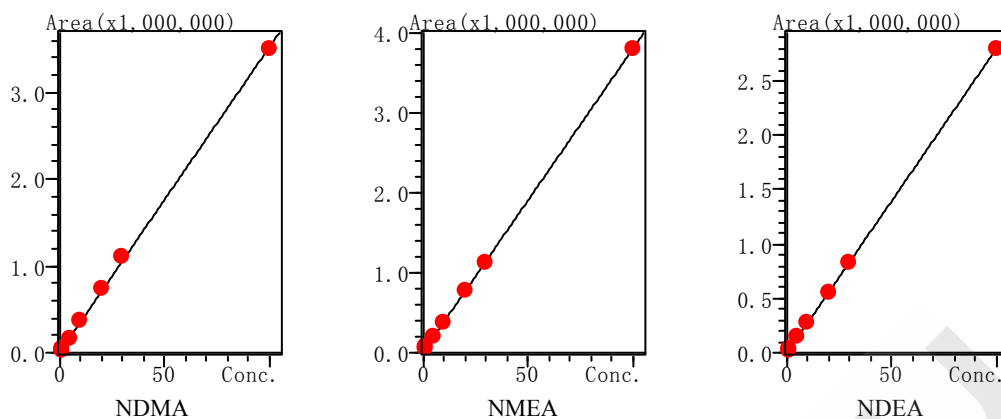


图3 NDMA、NMEA 和 NDEA 校准曲线

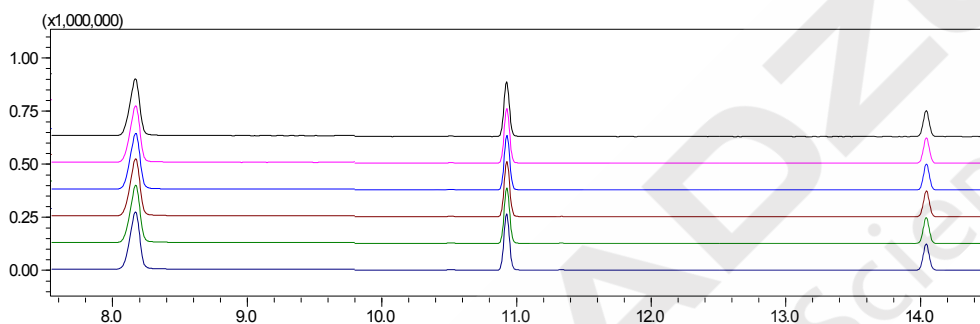


图4 NMEA、NDPA 和 NDBA 的重复性 (浓度 0.5 µg/L)

表2 标准曲线相关系数、重现性、回收率及检出限结果

No.	化合物名称	相关系数r	峰面积RSD% (0.5 µg/L, n=5)	平均回收率 (%, n=3)	检出限 (µg/L)
1	NDMA	0.9998	1.37	83.51	0.31
2	NMEA	0.9998	1.19	74.96	0.01
3	NDEA	0.9999	1.17	88.78	0.17
4	NDPA	0.9999	1.65	78.73	0.03
5	NDBA	0.9999	1.35	82.62	0.03
6	NPIP	0.9999	1.18	73.12	0.03
7	NPYR	0.9999	1.55	78.52	0.09
8	NMOR	0.9999	1.37	81.71	0.04
9	NDPhA	0.998	5.89	74.69	0.09
10	NDBzA	0.9999	2.21	97.57	0.06

### 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对饮用水中的 N-亚硝胺类化合物进行分析, 该方法样品处理简单, 灵敏度高; 在 0.5~100 µg/L 范围内线性良好, 0.5 µg/L 标准溶液连续 5 针进样, 峰面积 RSD 小于 2%, 重现性良好。

# GCMS 法测定环境水中的多氯联苯单体的含量

**摘要:** 本文建立了气相色谱质谱联用法测定环境水中的多氯联苯的方法。以氘代蒽和氘代屈为内标, C18 小柱对环境水中的多氯联苯进行固相萃取, 经溶剂洗脱并浓缩后上机分析。该方法的线性良好, 回收率在 80%-100%之间, 重复性好, 检出限控制在 0.15-0.33  $\mu\text{g/L}$  之间。

**关键词:** 气相色谱质谱联用法 多氯联苯 固相萃取

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类人工合成的化学性质极为稳定的有机物, 其商业性生产始于 1930 年, 至 1980 年世界各国生产的 PCBs 总计近 100 万吨。作为一种难以降解的有毒物质, 环境中的 PCBs 对人体健康和生态环境具有极大的潜在危害。多氯联苯是斯德哥尔摩公约规定的十二种优先控制污染物之一。目前, 我国对多氯联苯的环境监测及污染控制已经全面展开。

本文参考美国 EPA 方法 525.2, 采用 C18 小柱对环境水样品进行固相萃取, 经洗脱浓缩后, 利用岛津公司的气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 分析其中的 8 种多氯联苯单体。该方法分离度、线性关系、重复性良好, 回收率在 80%~110%之间。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

### 1.2 分析条件

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

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  230 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  250 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  290 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度: 40 cm/sec

进样量: 1  $\mu\text{L}$

离子化方式: EI

离子源温度: 220 $^{\circ}\text{C}$

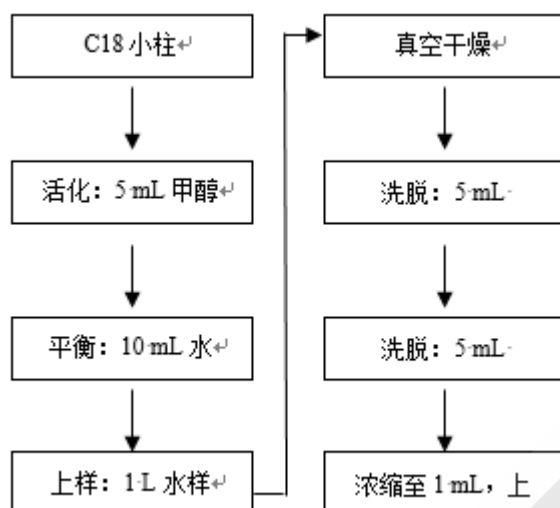
色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间: 9 min

采集方式: SIM, 特征离子见表1

### 1.3 样品制备

往 1 L 水样中加入 0.1 mL 浓度为 400  $\mu\text{g/L}$  的内标溶液, 混合均匀后过固相萃取, 步骤如下:



## 2.结果讨论

### 2.1 8种多氯联苯单体的色谱图

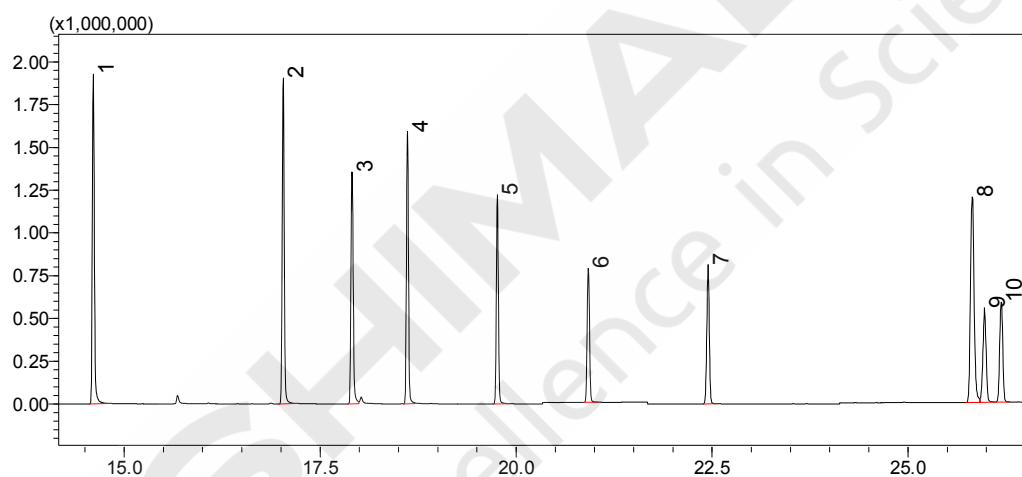


图 1 8种多氯联苯单体 (1 mg/L) 的 TIC 谱图

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	保留时间(min)	目标离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	2-氯联苯	14.325	188	152, 153
2	2,3-二氯联苯	16.733	222	152, 224
3	氘代蒽	17.617	188	187, 94
4	2,4,5-三氯联苯	18.300	256	258, 186
5	2,2',4,4'-四氯联苯	19.433	292	290, 220
6	2,2',3',4,6-五氯联苯	20.533	326	254, 328
7	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	22.000	360	362, 290
8	氘代屈	25.317	240	241, 236
9	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	25.408	396	394, 324

## 2.2 线性范围及检出限

取 100 mg/L 多氯联苯混合标准品溶液，配制成浓度为 10、20、40、60、100  $\mu\text{g/L}$  的多氯联苯标准溶液。以 SIM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。

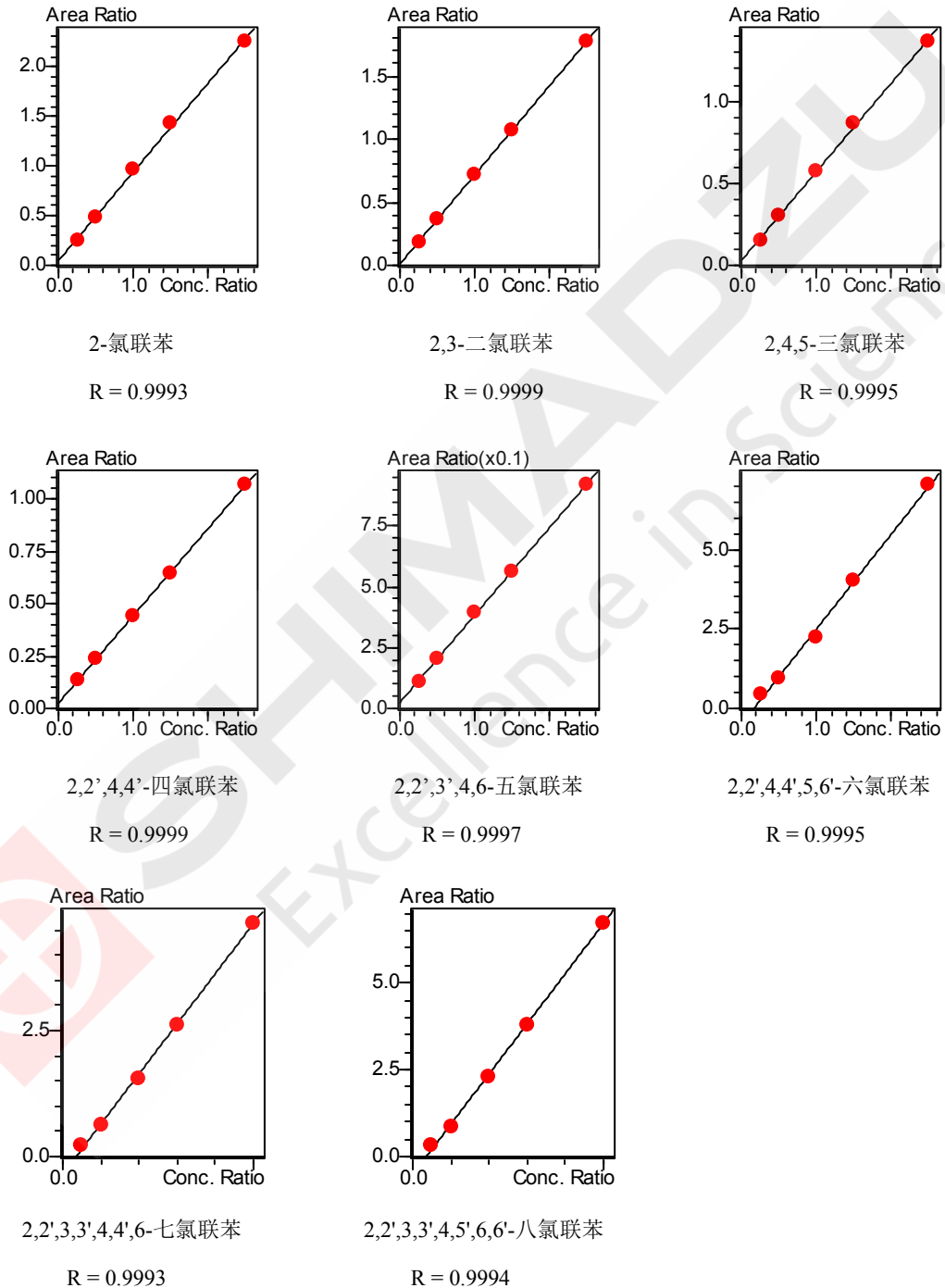


图 2.8 种多氯联苯单体曲线图

## 2.3 回收率及方法重复性测试

对空白水样进行加标回收试验。分别添加浓度为10 µg/L的多氯联苯混合标准溶液1 mL于1 L空白水样中，加标浓度10 ng/L，平行测定3份，按照上述步骤进行前处理，测定各单体的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表：

表2 多氯联苯的回收率及检出限

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 (µg/L)
	1	2	3			
一氯联苯	92.44	83.86	86.31	87.54	5.05	0.26
二氯联苯	91.20	86.18	83.56	86.98	4.47	0.38
三氯联苯	83.02	85.41	89.14	85.86	3.59	0.15
四氯联苯	99.64	90.97	91.73	94.11	5.10	0.33
五氯联苯	87.18	83.72	89.02	86.64	3.11	0.21
六氯联苯	97.20	91.62	93.66	94.16	3.00	0.22
七氯联苯	84.71	77.59	78.08	80.13	4.96	0.24
八氯联苯	75.92	80.34	86.85	81.04	6.78	0.25

### 3 结论

建立了岛津 GCMS-QP2010 Ultra 测定环境水中的多氯联苯的方法。该方法的线性良好，回收率在 80%-100%之间，重复性好，检出限在 0.15-0.33 µg/L 之间。

# 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C<sub>18</sub>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:** PFOA PFOS SPE LCMS 环境水

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。

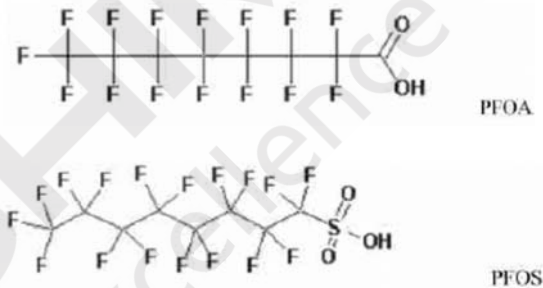


图1 PFOA 和 PFOS 的结构式

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用 Shimadzu LCMS-2010EV 系统,包括系统控制器 CBM-20A,脱气机 DGU-20A<sub>3</sub>,输液泵 LC-20AD×2,自动进样器 SIL-20A,柱温箱 CTO-20AC。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

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

柱温: 40℃

流动相: A-5mmol/L 醋酸铵溶液(pH 6.0) B-乙腈

流速: 0.2ml/min

进样量：10 $\mu$ L

梯度程序：如表 1 所示

表 1 梯度程序

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：0.06MPa

CDL 温度：250  $^{\circ}$ C

Heat Block 温度：200  $^{\circ}$ C

检测器电压：1.4KV

检测离子：对于 PFOA，检测  $m/z$  413, 369; 对于 PFOS，检测  $m/z$  499, 500

### 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]<sup>-</sup>，其值分别为413和499，对于PFOA，碎片离子 $m/z$  369对应为C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>-</sup>。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。

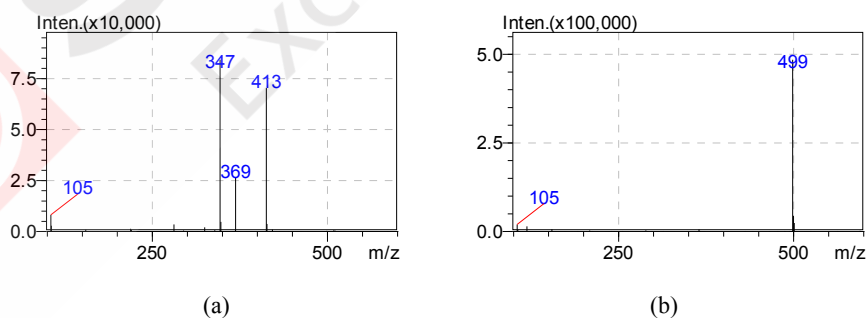


图 2 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的质谱图

### 1.3 样品前处理方法

样品为东湖水，取样后置于冰箱内4 $^{\circ}$ C 保存。水样经0.45  $\mu$ m的滤膜过滤后，取100 mL过C18小柱(500 mg, 3cc). 过柱前，SPE小柱先经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3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。

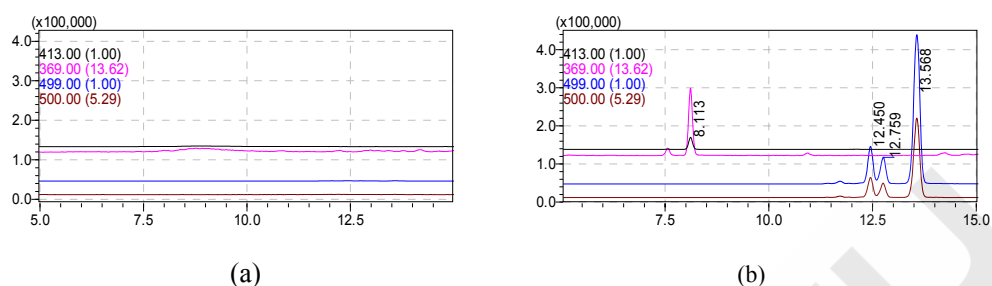


图 3 LC-MS-MIC 离子流图 (a) 超纯水; (b) 添加 0.5ng/mL PFOA 和 PFOS 的超纯水(保留时间: PFOA: 8.113min; PFOS: 12.450min+13.568min)

## 2 结果与讨论

### 2.1 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4为PFOA和PFOS的标准曲线，线性关系良好（ $r$ 分别为0.9993和0.9995）。

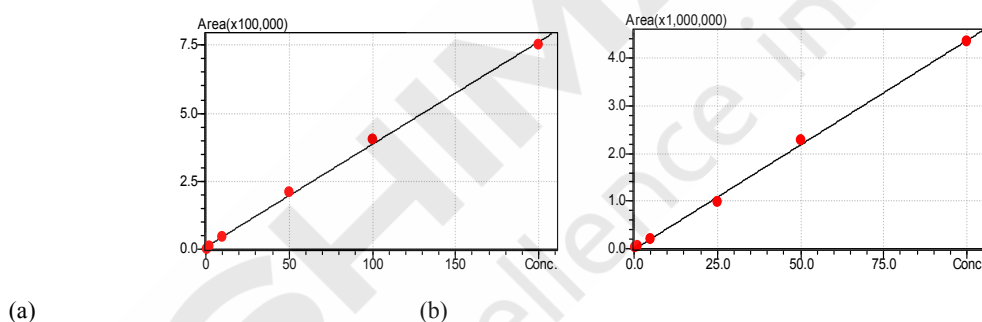


图 4 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的标准曲线

### 2.2 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1。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 1 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

### 2.3 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。

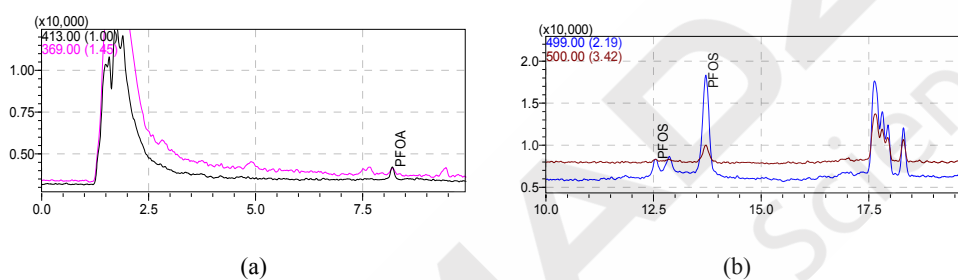


图5 东湖水中 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的谱图

### 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。

# 柱前衍生-气相色谱质谱法测定地表水中辛基酚、壬基酚含量

**摘要：**烷基酚类化合物如辛基酚、壬基酚具有很强的内分泌干扰作用，致癌、致畸、致突变等。壬基酚的母体化合物壬基酚聚氧乙烯醚被广泛应用于清洁剂等合成洗涤剂，大部分进入水体，因此监测水体中壬基酚污染情况具有极其重要的意义。本文采用柱前衍生-气相色谱质谱联用仪，建立了一种地表水中辛基酚、壬基酚的检测方法，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。

**关键词：**柱前衍生-气相色谱质谱联用仪 地表水 辛基酚 壬基酚

烷基酚类化合物如辛基酚、壬基酚具有较强的环境内分泌干扰作用。壬基酚是非离子表面活性剂聚氧乙烯醚的生物代谢产物，化学性质非常稳定，广泛存在于各种环境介质中。壬基酚的母体化合物聚氧乙烯醚NPnEO被广泛应用于清洁剂。我国是NPnEO的消费大国，大部分用于合成洗涤剂，大部分进入水体。因此，对地表水中辛基酚、壬基酚进行定性定量的监测分析，对于了解当地水体的污染状况有极其重要的意义。

现行烷基酚的检测方法主要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、液相色谱串联质谱联用法等。柱前衍生作为前处理方式，具有改善分离度、降低沸点等优点。其原理是利用衍生化试剂将分析对象进行衍生化后再分析测定，这种方法相对于未衍生方法灵敏度可以大大提高。

本文通过优化柱前衍生及气相色谱质谱分析条件，建立了一种地表水中辛基酚、壬基酚的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，适用性强。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

#### GCMS参数：

色谱柱：Rtx-5ms, 30m×0.25mm×0.25μm

进样口温度：280℃

进样方式：分流，50:1

载气控制方式：恒线速度，36.5 cm/sec

柱温程序：50℃（2min）-20℃/min-100℃-10℃/min-290℃（2min）

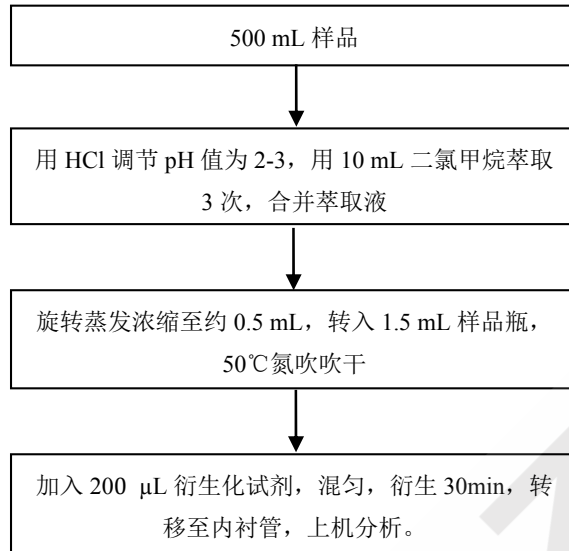
接口温度：280℃

离子源温度：200℃

离子化方式：EI

采集方式：SIM, 具体离子见表1

### 1.3 样品前处理



## 2 结果讨论

### 2.1 标准谱图

4-n-壬基酚, 4-n-辛基酚混合标准溶液总离子流图如图 1 所示。

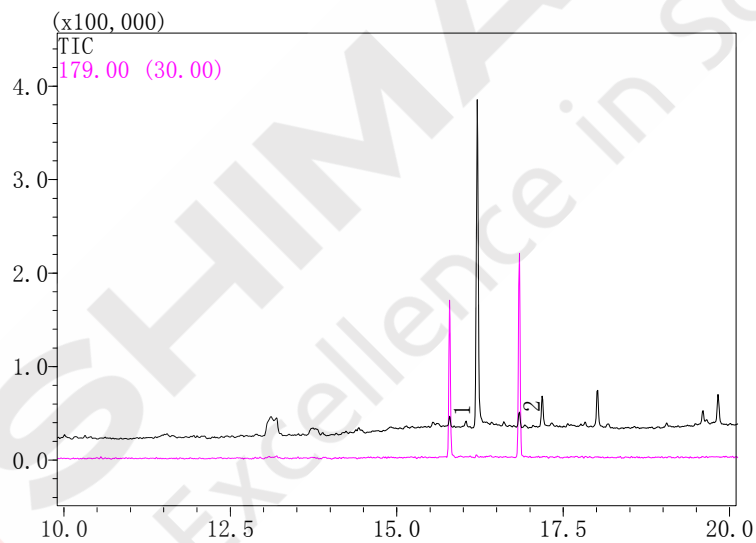


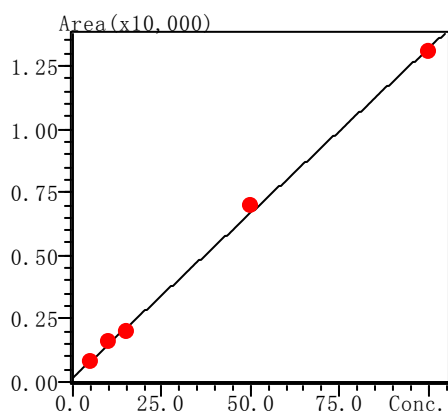
图 1. 标准溶液总离子流图 (100 µg/L)

表 1. 标准溶液保留时间和特征离子

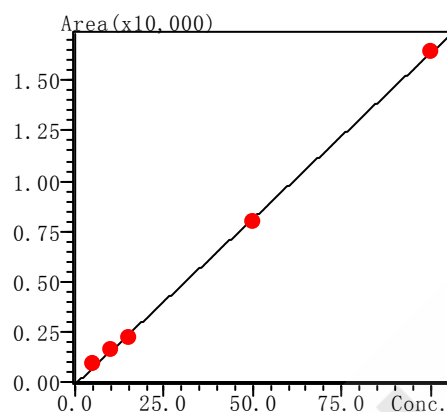
序号	名称	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	4-n-辛基酚	15.792	179	180,278
2	4-n-壬基酚	16.842	179	180,292

### 2.2 标准曲线

使用丙酮配制 4-n-辛基酚, 4-n-壬基酚混合标准系列, 浓度分别为 5、10、15、50 和 100 µg/L, 50°C 氮吹吹干。加入 200 µL 衍生化试剂, 混匀, 衍生 30 min. 各组分标准曲线如下所示。



4-n-辛基酚 R=0.9994



4-n-壬基酚 R=0.9997

### 2.3 检出限

根据 5  $\mu\text{g/L}$  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

No.	名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	4-n-辛基酚	1.4
2	4-n-壬基酚	0.8

### 2.4 重现性测试

取 10  $\mu\text{g/L}$  标准溶液进行重现性测试，结果见表 3，结果表明重现性良好。

表 3. 面积重现性测试

No.	化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	RSD (%)
1	4-n-辛基酚	1501	1466	1450	1470	1499	1.498
2	4-n-壬基酚	1786	1856	1760	1759	1814	2.277

### 2.5 回收率测试

将 4-n-辛基酚和 4-n-壬基酚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 6  $\mu\text{g/L}$  和 15  $\mu\text{g/L}$ 。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

No.	名称	加标 1	RSD%	加标 2	RSD%
		平均回收率%	(n=3)	平均回收率%	(n=3)
		6 $\mu\text{g/L}$		15 $\mu\text{g/L}$	
1	4-n-辛基酚	93.56	4.61	97.41	1.09
2	4-n-壬基酚	106.44	2.71	97.80	1.86

## 3 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2010 Ultra）分析地表水中的辛基酚和壬基酚，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。本方法可以用于地表水中的辛基酚和壬基酚的检测。

# 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  $\mu\text{m}$  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-20A<sub>5</sub> 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

#### 液相色谱条件

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mmI.D. $\times$ 150 mmL., 1.6  $\mu\text{m}$

流动相: A—水; B—甲醇

流速: 0.2 mL/min

进样体积: 10  $\mu\text{L}$

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

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°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

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 0.22µm 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

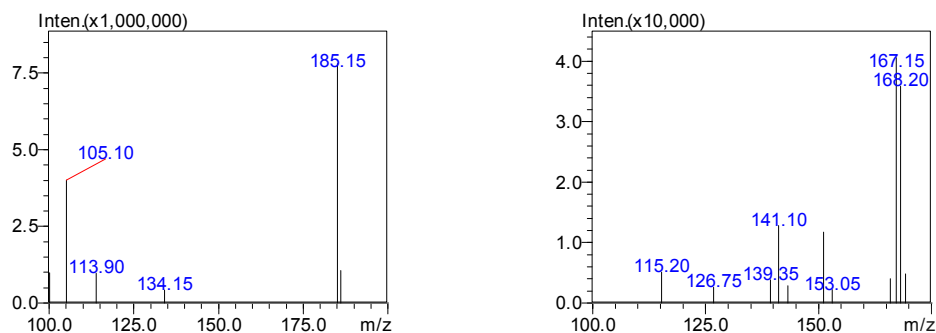


图1 联苯胺的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（右图）

## 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。

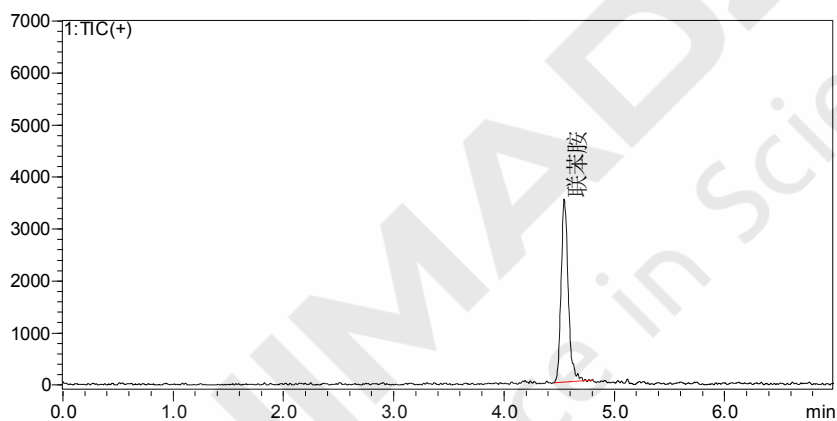


图2 5  $\mu\text{g/L}$  标准样品的MRM色谱图

## 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。

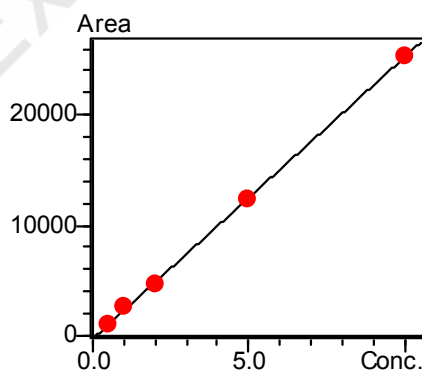


图3 联苯胺的标准工作曲线

## 2.3 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 MDL=3.14×S, 定量限 LOQ=4×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(μg/L)	定量限(μg/L)
联苯胺	0.02	0.08	0.31

## 2.4 精密度实验

平行配制浓度为 0.5 μg/L、2 μg/L 和 10 μg/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 μg/L)		RSD% (2 μg/L)		RSD% (10 μg/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

## 2.5 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 μg/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 μg/L 的基质加标样品有很好的响应。

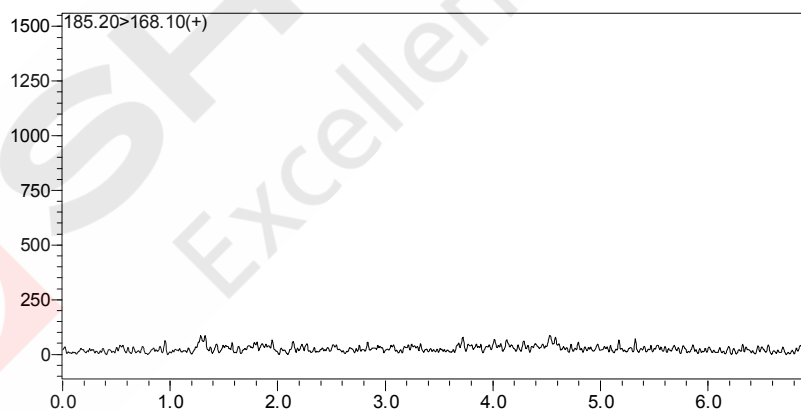


图 4 生活用水的色谱图

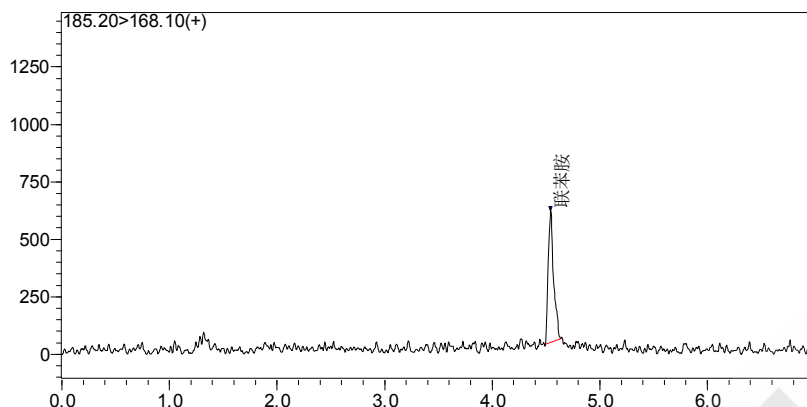


图 5 1  $\mu\text{g/L}$  生活用水的加标样色谱图

表 5 加标样的回收率结果 (n=4)

样品名称	测量值 ( $\mu\text{g/L}$ )			回收率 (%)		
	0.5 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	0.5 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
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  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后直接进样进行检测，联苯胺在  $0.5\sim 10 \mu\text{g/L}$  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  $\text{ng/L}$ , 定量限为 5.31  $\text{ng/L}$ ; 平行制备浓度为 12.5  $\text{ng/L}$  和 125  $\text{ng/L}$  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降低其燃烧性能。随着工业的发展含 TBBPA 的产品的使用越来越广泛, 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。

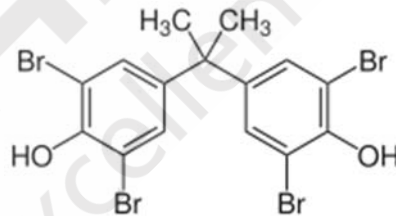


图 1 四溴双酚 A 结构图

## 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-20A<sub>5</sub> 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

#### 液相色谱条件

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mmI.D. $\times$ 50 mmL., 1.6  $\mu\text{m}$

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  $\mu$ L

柱温： 40 $^{\circ}$ C

洗脱方式： 等度洗脱，

### 质谱条件

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 $^{\circ}$ C

加热模块温度： 400 $^{\circ}$ 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  $\mu$ g/L 的标准工作液，用于制作校准曲线。

#### 样品前处理方法

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 $^{\circ}$ 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%。

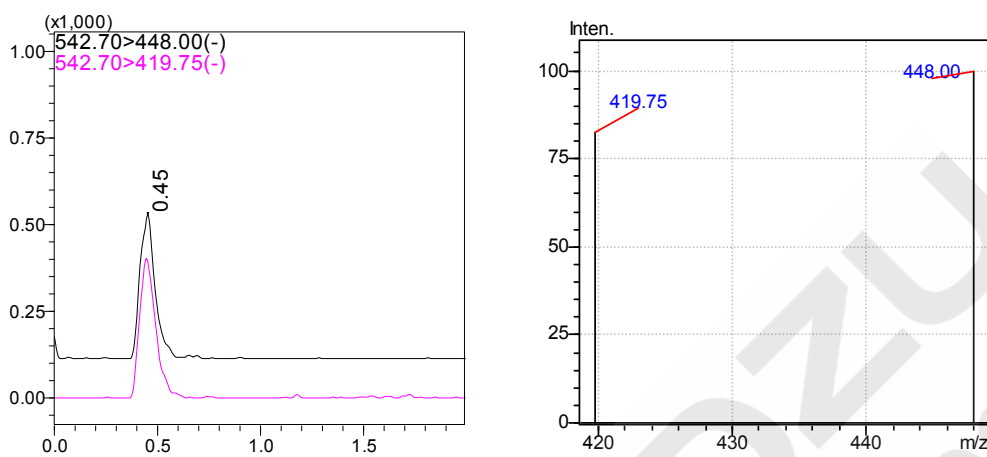


图 2 10  $\mu\text{g/L}$  TBBPA 标准品的 MRM 色谱图（左）和质谱图（右）

## 2.2 线性关系

浓度为 200, 100, 50, 10 和 5  $\mu\text{g/L}$  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  $\mu\text{g/L}$  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。

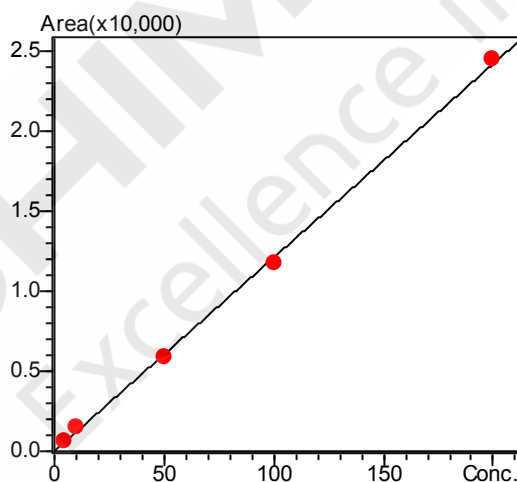


图 3 TBBPA 的校准曲线

## 2.3 方法检出限和定量限

将浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  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  $\text{MDL} = S \times 3.143 = 1.06 \mu\text{g/L}$ ，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  $\text{ng/L}$ 。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  $\text{ng/L}$ 。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/( $\mu\text{g/L}$ )							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				
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  $5\ \mu\text{g/L}$ 、 $50\ \mu\text{g/L}$  和  $100\ \mu\text{g/L}$  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  $12.5\ \text{ng/L}$  和  $125\ \text{ng/L}$  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
$12.5\ \text{ng/L}$	88.18	98.80	93.49
$125\ \text{ng/L}$	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。

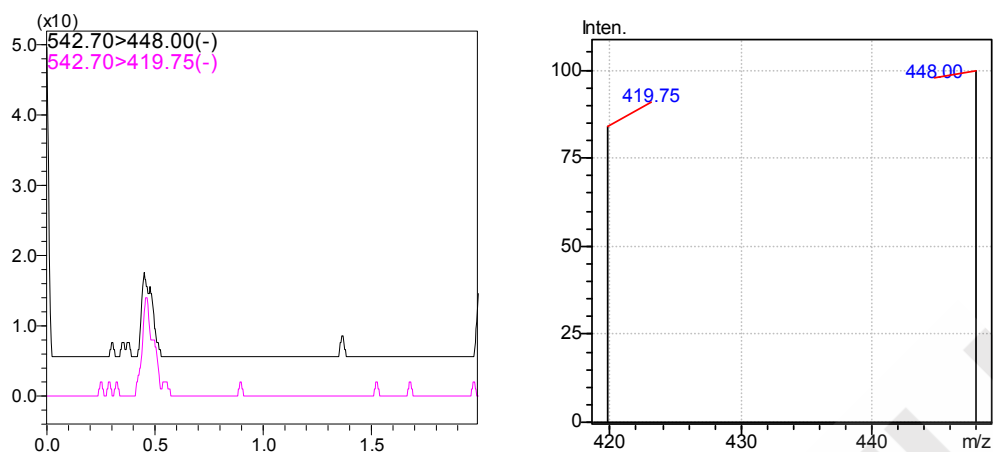


图 4 地表水样品的 MRM 色谱图（左）和质谱图（右）

### 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：

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；

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%；

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%；

本方法的检出限为 1.33 ng/L，定量限为 5.31 ng/L；

上海某河水中检出痕量的四溴双酚 A。

# 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 仪器

#### 液相色谱条件

**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-20A<sub>5</sub>(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 mm L., 2.2  $\mu\text{m}$

**色谱柱:** Shim-pack XR-ODS 2.0 mm I.D. $\times$ 50 mm L., 2.2  $\mu\text{m}$

**流动相:** A—水; B—甲醇

**流速:** 0.3 mL/min

**进样体积:** 5  $\mu\text{L}$

**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	

### 质谱条件

离子源:	ESI(+), ESI(-)
离子源接口电压:	4.5kV, -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:	100 ms
延迟时间:	3 ms
MRM 参数:	见表 2

表 2 DEHP 的 MRM 检测参数

ID#	Name	Ret. Time	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  $\mu\text{g/L}$  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  $\mu\text{g/L}$  的标准工作液。

### 样品前处理方法

样品经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后即可进样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MRM 色谱图

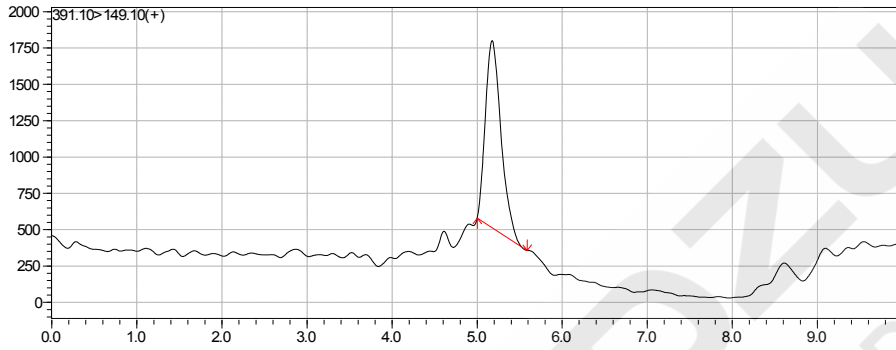


图 2 不进样空白梯度(延迟系统)MRM 色谱图

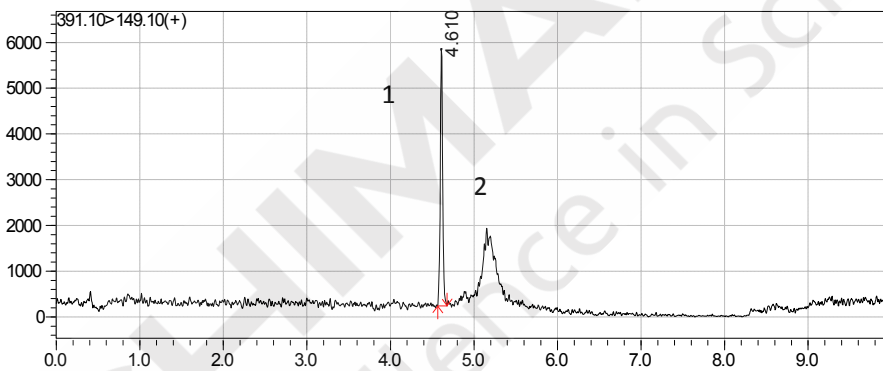


图 3 DEHP 标准品(0.111 $\mu\text{g/L}$ )MRM 色谱图(1.DEHP; 2.延迟峰)

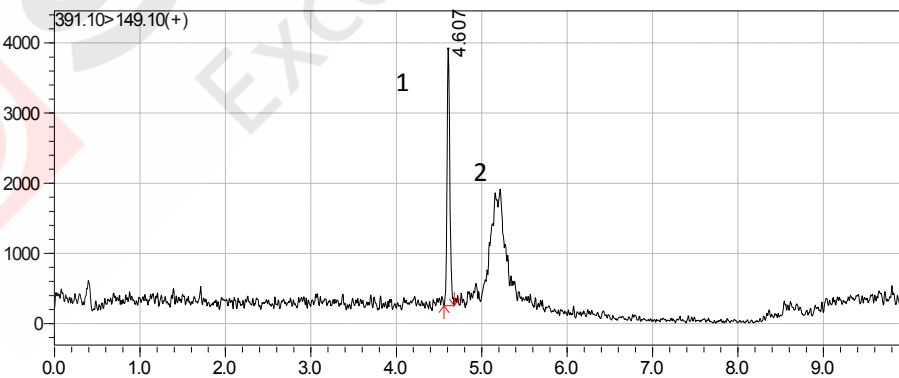


图 4 空白甲醇 MRM 色谱图(1.DEHP; 2.延迟峰)

### 2.2 线性关系

将浓度为 0.111、0.2275、0.555、1.11 和 2.775  $\mu\text{g/L}$  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。

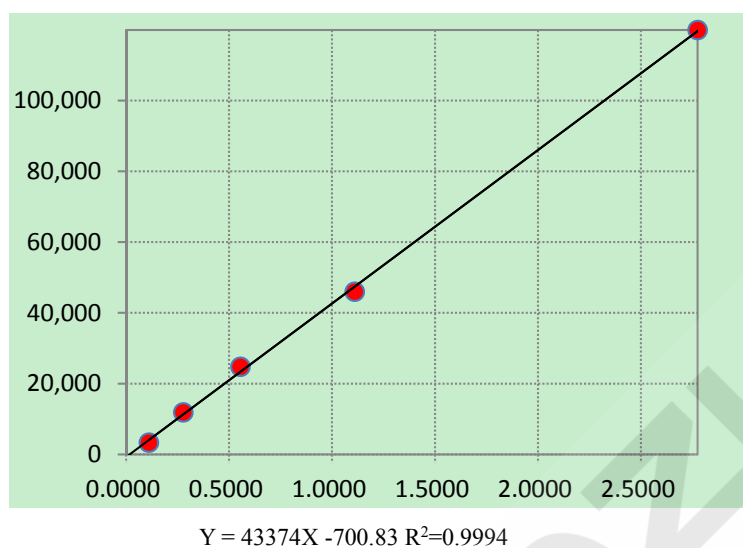


图 5 DEHP 校准曲线视图、线性方程及相关系数

### 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  $\mu\text{g/L}$  信噪比、检测限

样品名称	S/N	LOD( $\mu\text{g/L}$ )
DEHP	97.2	0.05

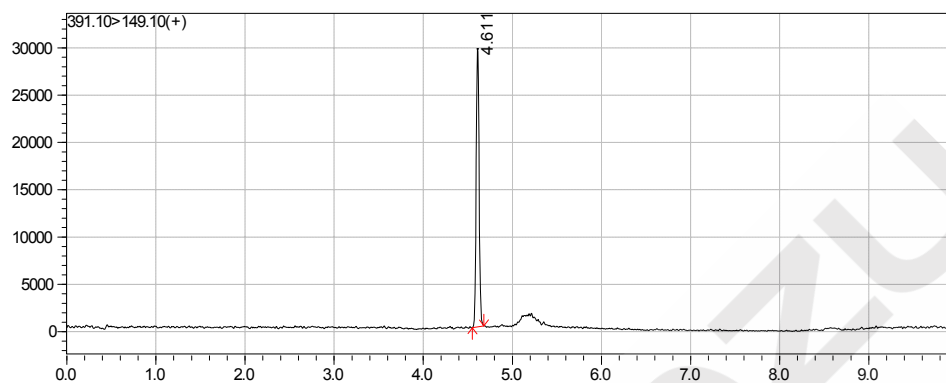


图 6 1.35  $\mu\text{g/L}$  空白水基质加标 MRM 色谱图

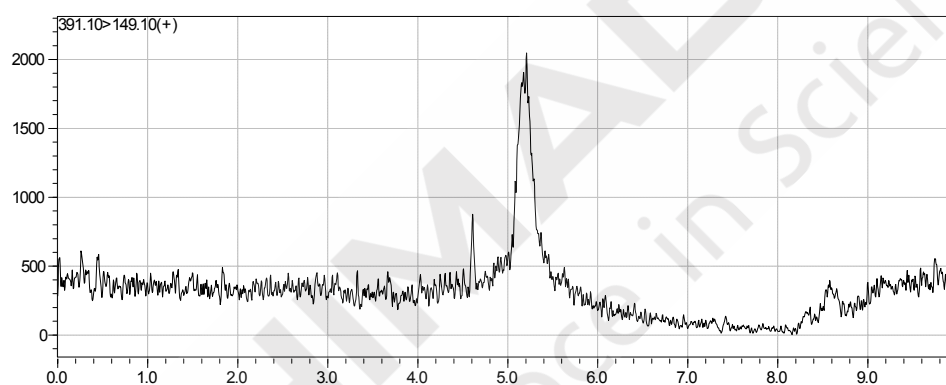


图 7 空白水基质 MRM 色谱图

### 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。

# 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 实验仪器

本实验使用 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)。

### 1.2 仪器条件

#### 液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II 2.0 mm I.D. $\times$ 75 mm L., 2.2  $\mu\text{m}$

流动相: A—水; B—甲醇

流速: 0.3 mL/min

进样体积: 2  $\mu\text{L}$

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	

### 质谱条件

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°C
加热模块温度:	400°C
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	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。

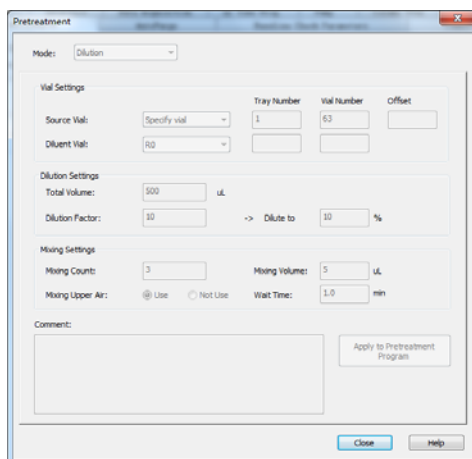


图1 在线自动稀释设置窗口

## 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

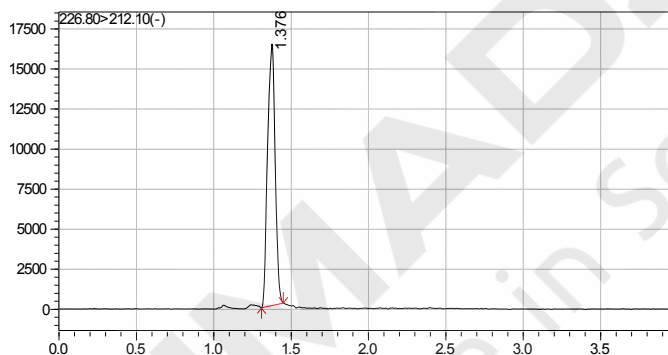
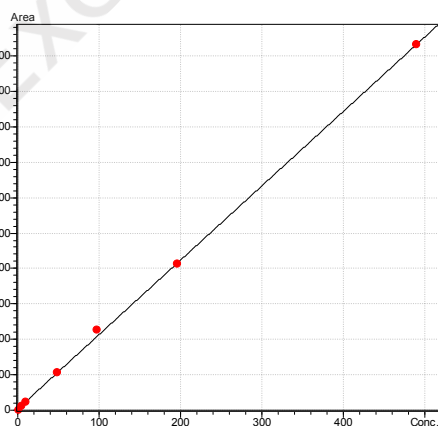


图2 双酚 A(98μg/L)的 MRM 色谱图

## 2.2 线性关系

将浓度为分别 0.98, 4.9, 9.8, 49, 98, 196 和 490 μg/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。



$$Y = (524.565)X + (1141.51)$$

$$R=0.9998 \quad R^2=0.9997$$

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。

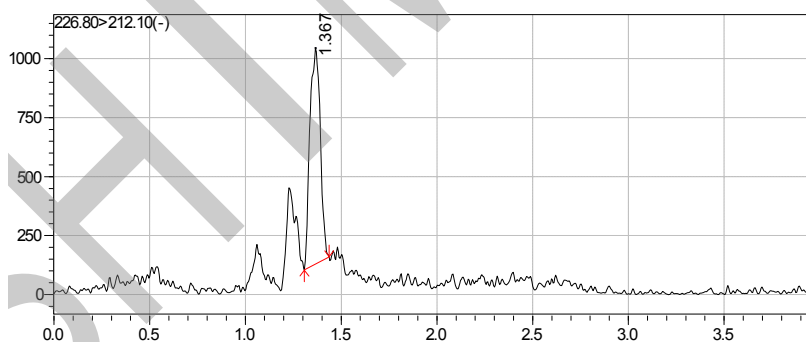


图 4 4.9  $\mu\text{g/L}$  双酚 A 样品 MRM 色谱图

## 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。

# 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, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

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: 1.69mL/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 $^{\circ}\text{C}$ (4min)

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。

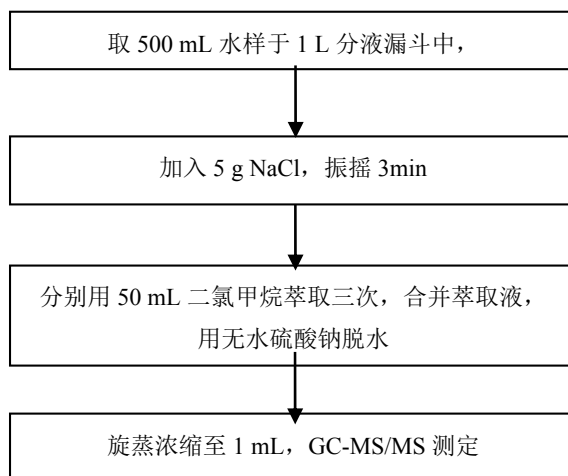


图 1 样品前处理流程图

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	$\gamma$ -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

### 2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

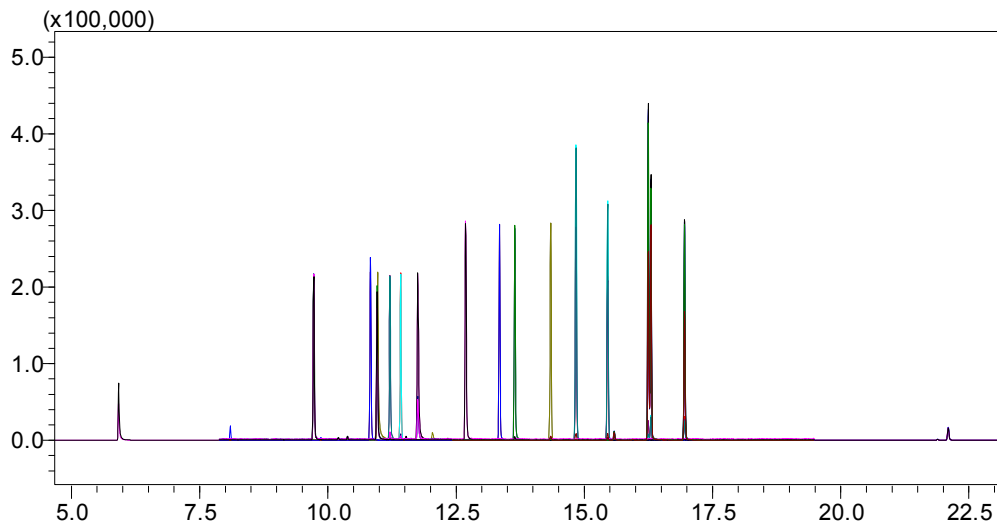
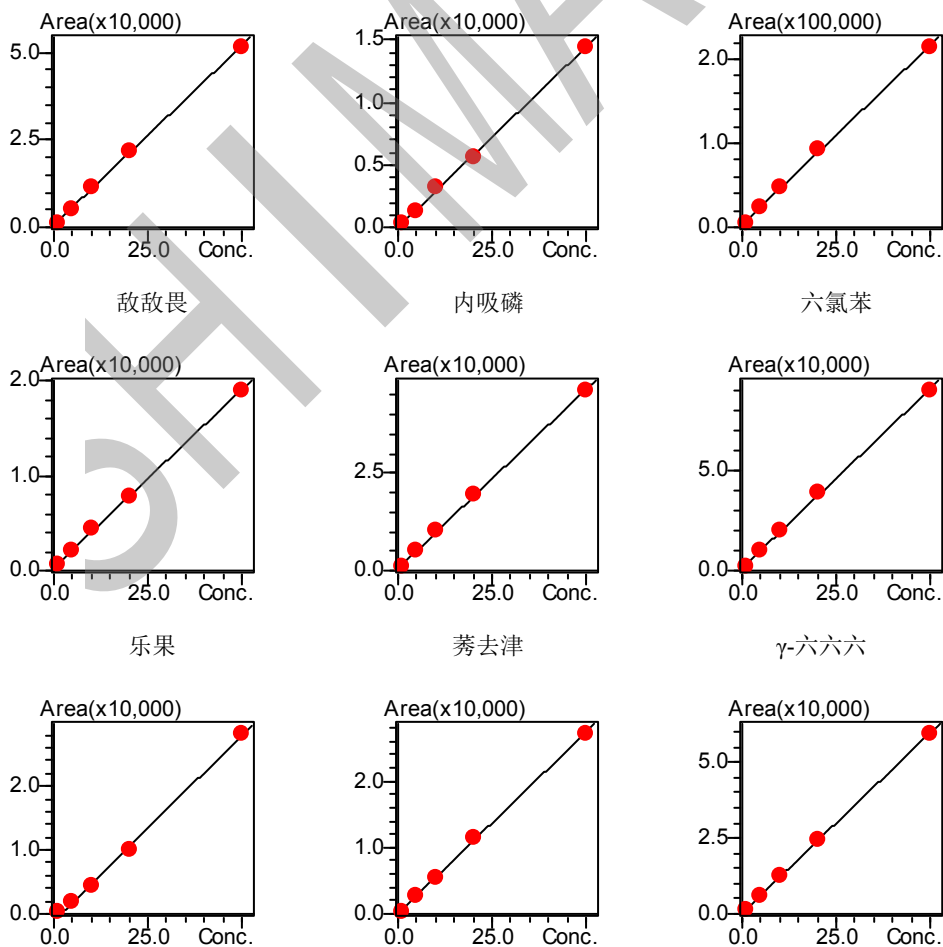


图 2. 标准样品的 MRM 图 (50 µg/L)

## 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。



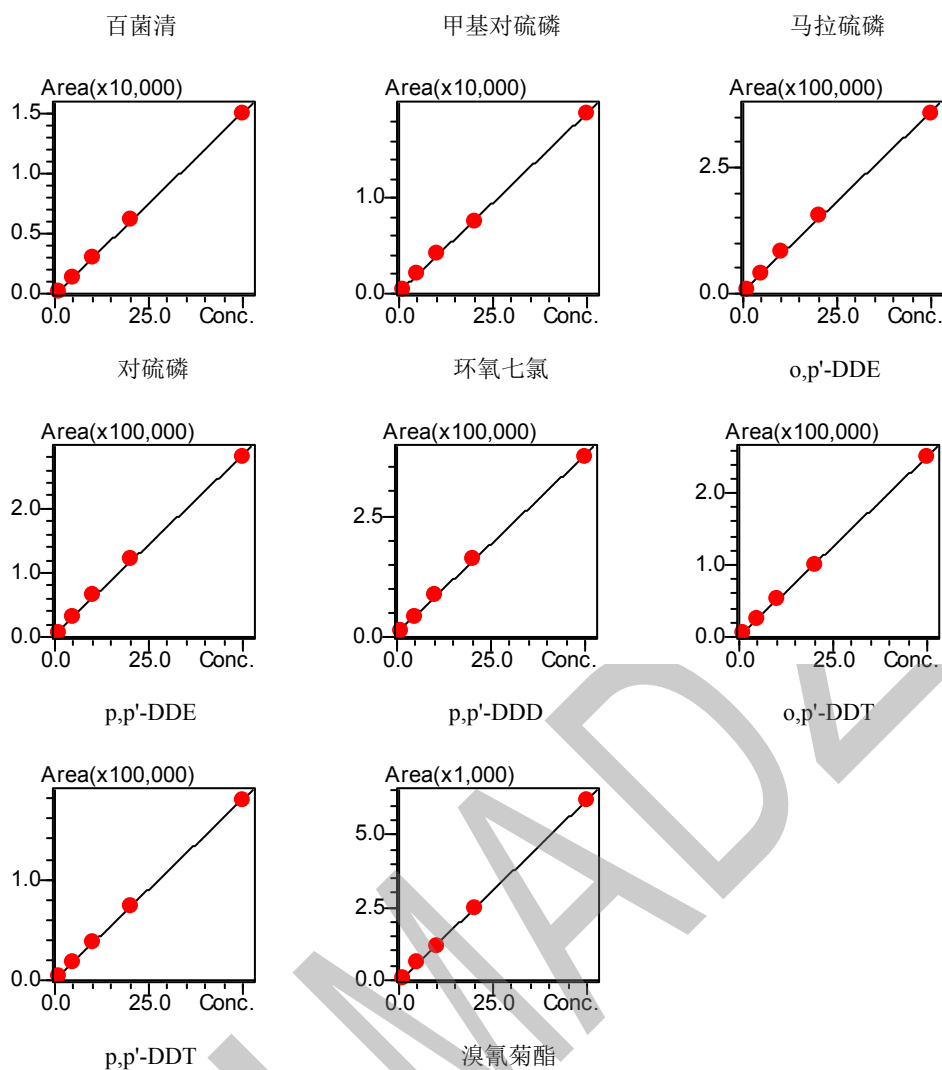


表 2. 各物质标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=6) 及最低检出限

编号	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
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	$\gamma$ -六六六	0.9995	2.03	0.02
7	百菌清	0.9988	5.83	0.10
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
16	o,p'-DDT	0.9999	1.84	0.02
17	溴氰菊酯	0.9999	3.20	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  $\mu\text{L}$ ，水样加标浓度为 0.01  $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 3 份，前处理后进样分析，计算回收率和相对标准偏差，结果见下表：

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	$\gamma$ -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。

# GC-MS/MS 法测定生活饮用水中农药残留含量

**摘要：**本文利用二氯甲烷萃取生活饮用水中农药，结合岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪，建立了 GC-MS/MS 测定生活饮用水中 19 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 0.996；连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 6.5%，检出限为 0.02~1.67  $\mu\text{g/L}$ ；1  $\mu\text{g/L}$  和 5  $\mu\text{g/L}$  两个加标水平下，样品加标回收率为 70~100%。该方法可用于生活饮用水中有机磷和有机氯农药的快速测定。

**关键词：**GC-MS/MS 生活饮用水 有机磷农药 有机氯农药

水是生命之源，生活饮用水安全是影响人体健康和生活品质的大问题。有机磷和有机氯农药因其品种多、用途广等优点，在农业生产中得到广泛的应用，但同时这也成为了水源尤其生活饮用水中农药残留污染的主要来源之一。因此，检测生活饮用水中农药残留具有较大的显示意义。我国高度重视生活饮用水的安全标准。现行国标是2007年7月1日起实施的GB/T 5749-2006《生活饮用水卫生标准》，其中农药残留检测方法现行国标是GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》。

本文采用二氯甲烷萃取生活饮用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，避免了单四极杆GCMS因为保留时间偏移导致的定性不准问题，提高了分析灵敏度，大部分待测组分的检出限低于0.09  $\mu\text{g/L}$ ，且该方法重现性良好，各组分加标回收率大于70%。实验结果表明，该方法能满足生活饮用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, 30m×0.25mm×0.25 $\mu\text{m}$	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：1.69mL/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 $^{\circ}\text{C}$ (8min))	
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：2min

MRM 采集条件见表 1

### 1.3 样品制备

样品前处理见图1所示。

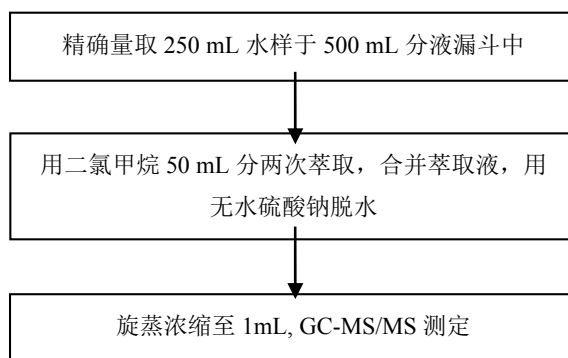


图 1 样品前处理流程图

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	5.955	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	10.814	$\alpha$ -六六六 (alpha-HCH)	219>183 (8)	219>145 (18)
3	10.908	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	284>249 (24)	284>214 (28)
4	11.031	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)
5	11.332	$\beta$ -六六六 (beta-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
6	11.496	$\gamma$ -六六六 (Lindane)	219>183 (8)	219>147 (20)
7	12.056	$\delta$ -六六六 (delta-HCH)	219>183 (10)	219>145 (22)
8	11.860	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
9	12.764	甲基对硫磷 (Parathion-methyl)	263>109 (14)	263>136 (8)
10	12.962	七氯 (Heptachlor)	272>237 (20)	272>117 (32)
11	13.422	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
12	13.583	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	314>258 (14)	314>286 (8)
13	13.820	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
14	14.919	<i>o,p'</i> -DDE ( <i>o,p'</i> -DDE)	246>176 (30)	246>211 (22)
15	15.538	<i>p,p'</i> -DDE ( <i>p,p'</i> -DDE)	246>176 (28)	246>211 (22)
16	15.664	<i>p,p'</i> -DDD ( <i>p,p'</i> -DDD)	235>165 (24)	235>199 (14)
17	16.330	<i>o,p'</i> -DDT ( <i>o,p'</i> -DDT)	235>165 (24)	235>199 (16)
18	17.036	<i>p,p'</i> -DDT ( <i>p,p'</i> -DDT)	235>165 (22)	235>199 (14)
19	21.945, 22.223	溴氰菊酯 (Deltamethrin)	253>93 (18)	253>172 (4)

## 2 结果

### 2.1 标准样品谱图

19 种混标溶液总离子流图如图 2 所示。

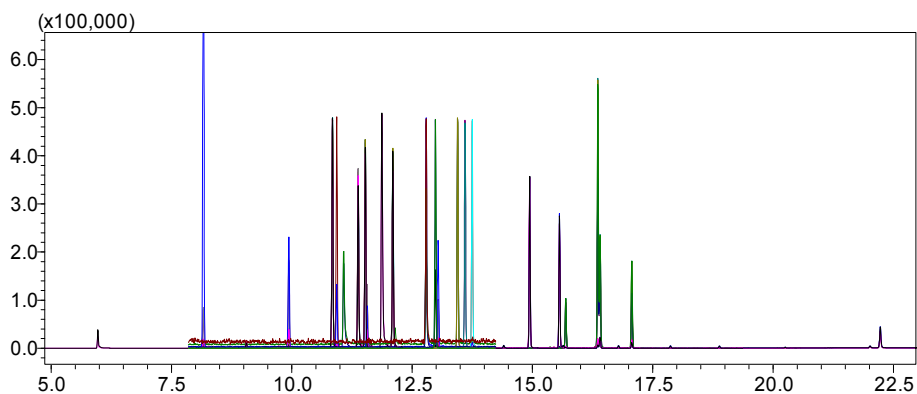
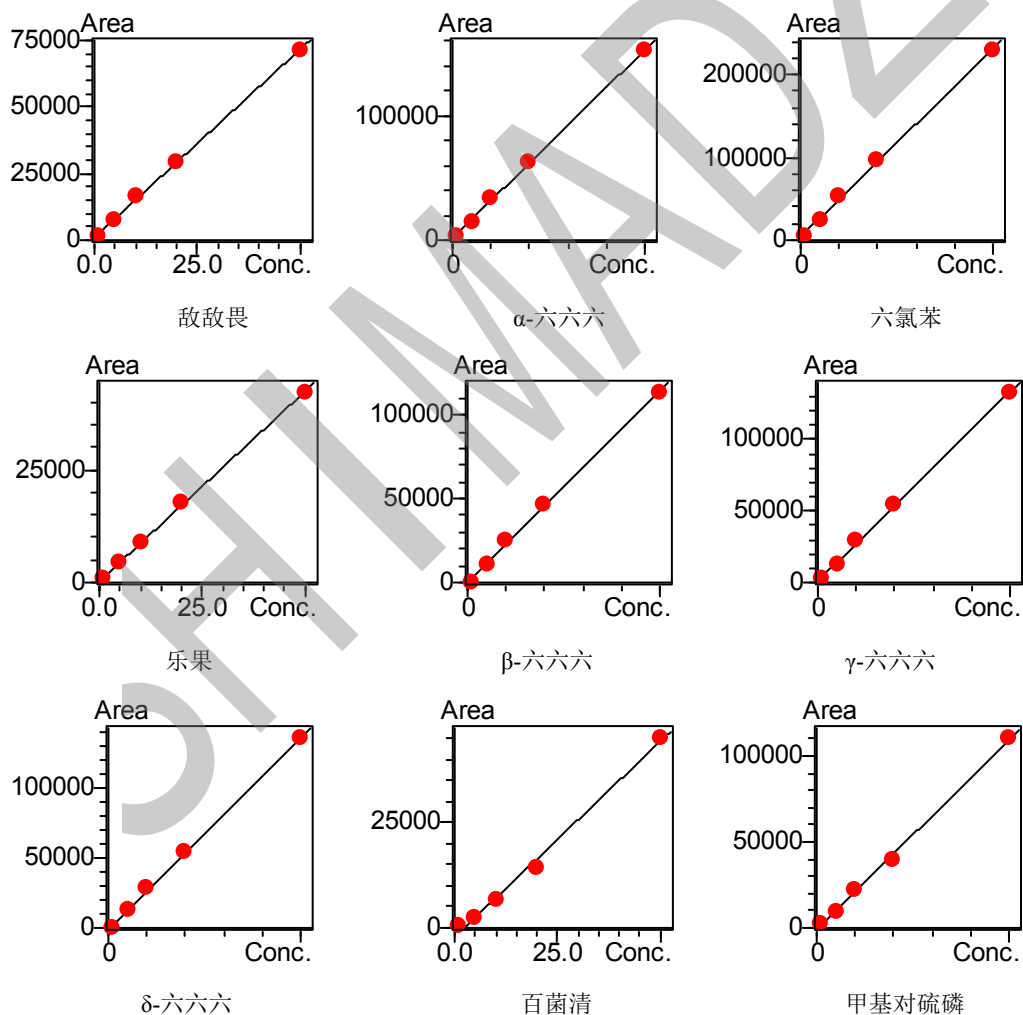
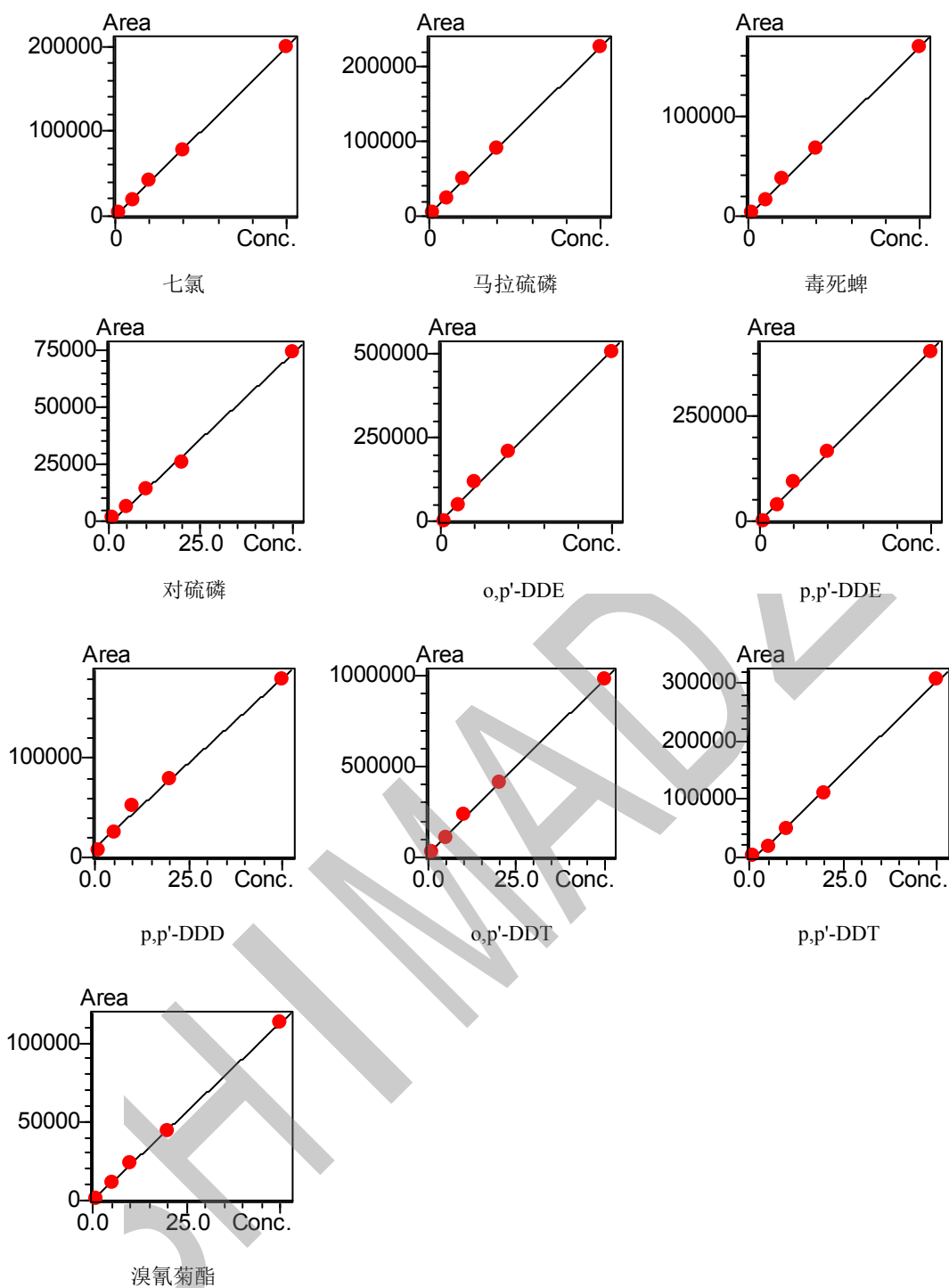


图 2.标样的 MRM 图 (50 µg/L)

## 2.2 标准曲线

使用正己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。相关系数及检出限见表 2.





### 2.3 检出限及重现性

混合标准溶液 (1  $\mu\text{g/L}$ ) 连续进样 5 针, 考察仪器重现性, 连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 6.5%; 根据所得数据以 3 倍信噪比计算方法检出限。各组峰面积 RSD% 及检出限见表 2。

表 2. 检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD	No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD
1	敌敌畏	0.9995	0.06	3.20	11	马拉硫磷	0.9996	0.06	2.94

2	$\alpha$ -六六六	0.9996	0.02	3.80	12	毒死蜱	0.9997	0.04	5.72
3	六氯苯	0.9993	0.15	3.29	13	对硫磷	0.9985	0.12	5.62
4	乐果	0.9997	1.67	6.45	14	o,p'-DDE	0.9995	0.02	1.26
5	$\beta$ -六六六	0.9992	0.02	3.42	15	p,p'-DDE	0.9990	0.01	2.12
6	$\gamma$ -六六六	0.9996	0.02	3.45	16	p,p'-DDD	0.9970	0.04	2.49
7	$\delta$ -六六六	0.9965	0.09	4.05	17	o,p'-DDT	0.9994	0.02	5.63
8	百菌清	0.9972	0.21	5.64	18	p,p'-DDT	0.9992	0.09	4.44
9	甲基对硫磷	0.9990	0.49	3.25	19	溴氰菊酯	0.9998	0.45	3.56
10	七氯	0.9996	0.02	2.43					

## 2.4 回收率测试

将农药混标溶液分别添加到两个水样中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 1  $\mu\text{g/L}$  和 5  $\mu\text{g/L}$ 。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表 3. 样品加标回收率

No.	化合物名称	样品加标 (1 $\mu\text{g/L}$ )		样品加标 (5 $\mu\text{g/L}$ )	
		加标回收率(%)	加标 RSD%	加标回收率	加标 RSD%
1	敌敌畏	94.73	5.40	92.32	5.03
2	$\alpha$ -六六六	90.41	6.68	91.03	5.94
3	六氯苯	95.00	4.07	90.60	6.26
4	乐果	77.11	6.48	72.97	6.63
5	$\beta$ -六六六	70.36	7.91	86.95	8.54
6	$\gamma$ -六六六	92.36	5.82	90.86	6.71
7	$\delta$ -六六六	73.17	6.78	93.04	5.75
8	百菌清	87.22	7.01	86.28	7.97
9	甲基对硫磷	90.61	4.93	78.51	8.65
10	七氯	92.76	3.75	90.02	6.01
11	马拉硫磷	95.65	2.99	91.03	5.03
12	毒死蜱	90.81	8.60	92.16	6.88
13	对硫磷	90.88	4.81	95.11	5.67
14	o,p'-DDE	97.18	1.45	89.18	6.16
15	p,p'-DDE	94.54	2.86	91.17	5.93
16	p,p'-DDD	95.82	2.12	90.53	1.72
17	o,p'-DDT	95.19	2.68	88.83	5.22
18	p,p'-DDT	92.34	7.73	86.63	3.84
19	溴氰菊酯	86.00	6.13	96.45	4.83

## 3 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析生活饮用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 0.996。在 1、5  $\mu\text{g/L}$  两个添加浓度下，大部分农药的加标回收率为 70~100%之间，可以满足生活饮用水中有机磷和有机氯农药残留的检测。

# 超高效液相三重四极杆质谱法测定水中阿特拉津的含量

**摘要:** 本文建立了使用岛津超高效液相三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 测定水中阿特拉津的方法。该法前处理用二氯甲烷作为萃取剂, 使用多反应监测(MRM)正离子方式对阿特拉津进行含量测定。建立了 0.3~500 ng/mL 浓度范围的标准曲线, 线性相关系数达 0.9999 以上, 保留时间和峰面积的精密度分别在 0.027%和 1.82%以下, 具有良好的重复性。

**关键词:** 水 阿特拉津 三重四极杆质谱

阿特拉津(Atrazine)又称莠去津, 园去津等, 其结构式如图1所示。阿特拉津是一种广泛应用的三氮苯类除草剂。它主要适用于玉米高粱果园和林地等, 可防除一年生禾本科杂草, 对某些多年生杂草也有一定的抑制作用。我国从20世纪80年代初开始使用阿特拉津, 近年来使用面积不断扩大。阿特拉津虽然是一种低毒除草剂, 但它在环境中不易降解, 水溶性强, 持效期长, 喷洒到土壤和作物表面后, 仅有一小部分落到靶标上, 大部分进入到土壤, 易被雨水、浇灌水淋溶至较深土层, 或是随地表径流进入河流、湖泊, 对地下水和地表水造成污染。目前的研究发现阿特拉津是一种环境雌激素, 在低浓度长期暴露下会对人和生物体的内分泌系统产生干扰作用, 引起一系列病症, 甚至引发癌症等。阿特拉津被列为环境荷尔蒙的可疑物质, 受到各国政府的监控。所以水中的阿特拉津的分析是环境分析中的一项重要内容。由于阿特拉津对环境的危害较大, 它已被我国列入水中优先控制的污染物。国家环保部编写的《水质 阿特拉津的测定》(HJ 587-2010)中使用高效液相色谱法。

本文在岛津 LCMS-8030 三重四极杆质谱仪上建立水中阿特拉津的含量测定方法。方法检测限为 0.004 ng/mL.

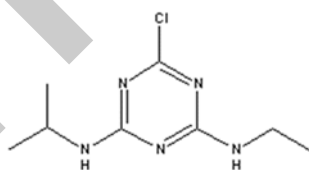


图1 阿特拉津(Atrazine)

## 1. 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂

甲醇, 乙腈为 HPLC 级

阿特拉津标准储备液 (100  $\mu\text{g/mL}$ ): 准确称取 0.0100 g 阿特拉津标准品, 用少量二氯甲烷溶解后, 甲醇定容至 100 mL, 作为阿特拉津的标准储备液, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

#### 1.1.2 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 系统。具体配置为：LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 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 2.0 mm I.D.×5 mm L., 2.2 μm

流速：0.4 mL/min

柱温：40℃

进样量：1 μL

流动相：A 相-0.1%甲酸水溶液 B 相-乙腈

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Action	Value
0.01	Pumps	B.Conc	15
1.00	Pumps	B.Conc	70
1.50	Pumps	B.Conc	70
1.60	Pumps	B.Conc	15
2.50	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式：ESI 源，正离子

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℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：多反应监测（MRM）

驻留时间：100 ms

延迟时间：1 ms

碰撞能量：见表 1

## 1.3 样品处理

### 1.3.1 阿特拉津标准品的配制

用甲醇稀释成浓度分别为 0.3、1、3、10、30、50、100 和 500 ng/mL 的标准工作溶液。

### 1.3.2 试样的制备

用量筒量取 100 mL 样品于 250 mL 分液漏斗中，加入 5 g 氯化钠摇匀，用 20 mL 二氯甲烷分两次萃取，每次 10 mL。将有机相通过装有无水氯化钠的漏斗，接至浓缩瓶中，合并两次二氯甲烷萃取液，用浓缩仪浓缩至近干，甲醇定容至 1.00 mL，过 0.45 μm 滤膜后待测。

表 1. MRM 参数列表

名称	前体离子	产物离子	作用	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
阿特拉津	216.1	174.0	定量分析	-24	-20.0	-24.0
		96.1	定性分析	-23	-25.0	-20.0

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准溶液的色谱图

3 ng/mL 的标准工作液色谱图如图 1 所示，本实验中以  $m/z$  174.0 的碎片离子的峰面积做定量分析， $m/z$  96.1 的碎片离子为定性离子。

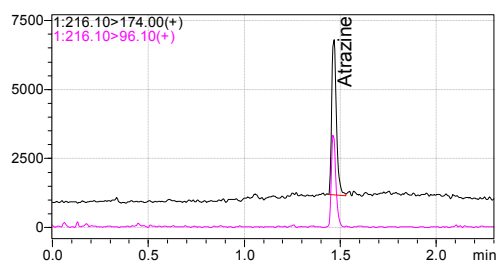


图 2. 3 ng/mL 的阿特拉津色谱图

### 2.2 线性关系

将浓度为 0.3、1、3、10、30、50、100 和 500 ng/mL 的标准工作溶液按 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。所得校准曲线线性关系良好，标准曲线方程  $Y = (3138.728)X - 142.2207$ ，线性相关系数  $r=0.9999$ 。

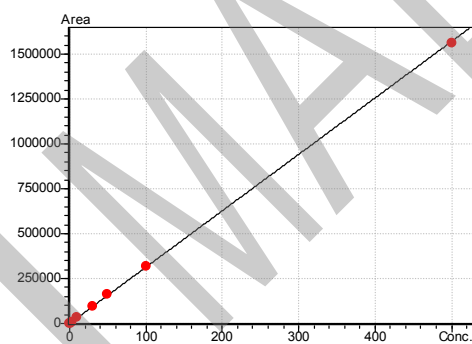


图 3. 阿特拉津的标准曲线

### 2.3 重复性试验

对标准工作溶液低，中，高三个浓度 0.3 ng/mL，10 ng/mL 和 500 ng/mL 分别连续测定 6 次，考察阿特拉津保留时间和峰面积的重复性，结果良好，如表 2 所示。

表 2. 阿特拉津保留时间与峰面积的重复性(n=6)

0.3 ng/mL	保留时间 (min)	峰面积
1	1.466	876
2	1.465	855
3	1.468	865
4	1.467	839
5	1.464	883
6	1.466	866
平均	1.466	864

RSD (%)	0.09	1.82
---------	------	------

10 ng/mL	保留时间 (min)	峰面积
1	1.465	31,424
2	1.465	31,869
3	1.465	31,091
4	1.465	31,349
5	1.465	31,372
6	1.466	31,081
平均	1.465	31,364
RSD (%)	0.027	0.92

500 ng/mL	保留时间 (min)	峰面积
1	1.465	1,577,718
2	1.465	1,566,740
3	1.465	1,556,191
4	1.466	1,554,615
5	1.465	1,541,562
6	1.466	1,558,467
平均	1.465	1,559,216
RSD (%)	0.015	0.78

## 2.4 方法检测限

样品水按 1.3.2 方法制备浓缩，实际样品水的检测限为 0.004 ng/mL

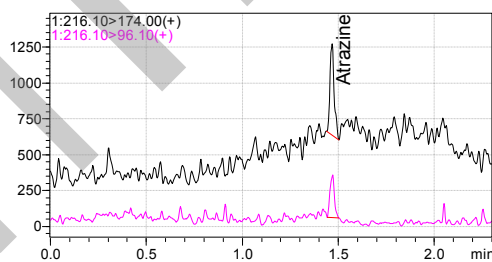


图 4 浓度为 0.004 ng/mL 水的谱图

## 3. 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱 LCMS-8030 测定水中阿特拉津的方法。该方法分析速度快，灵敏度高，重现性好；线性范围宽(0.3~500 ng/mL)，校准曲线的相关系数在 0.9999 以上；水中阿特拉津含量测定的方法检测限为 0.004 ng/mL。

# 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-20A<sub>5</sub> 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

#### 液相色谱条件

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODSIII 2.0 mm I.D. $\times$ 50 mm L., 1.6  $\mu\text{m}$

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

流速: 0.35 mL/min

进样体积: 5  $\mu\text{L}$

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	

## 质谱条件

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	前体离子	产物离子	Q <sub>1</sub> Pre Bias (V)	CE (V)	Q <sub>3</sub> Pre Bias (V)
西玛津	Simazine	122-34-9	202.00	124.15*	-14	-18	-23
				104.05	-14	-25	-19
氰草津	Bladex	21725-46-2	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	Terbutylazine	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

### 1.3.1 基质标准工作曲线配制

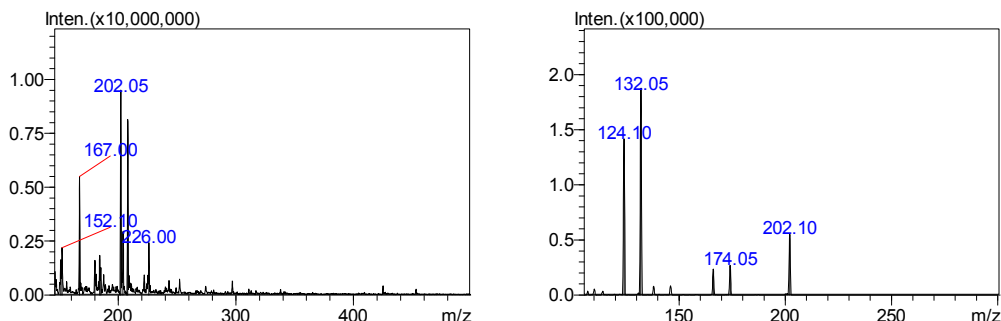
用乙腈配制浓度为 200 mg/L 的上述 8 种药物,用乙腈稀释制备得到 200 µg/L 的混合标样;再依次用水稀释得到浓度点分别为 0.04、0.1、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0、8.0、20、40 µg/L 的标准工作液用于建立基质曲线。

### 1.3.2 样品前处理方法

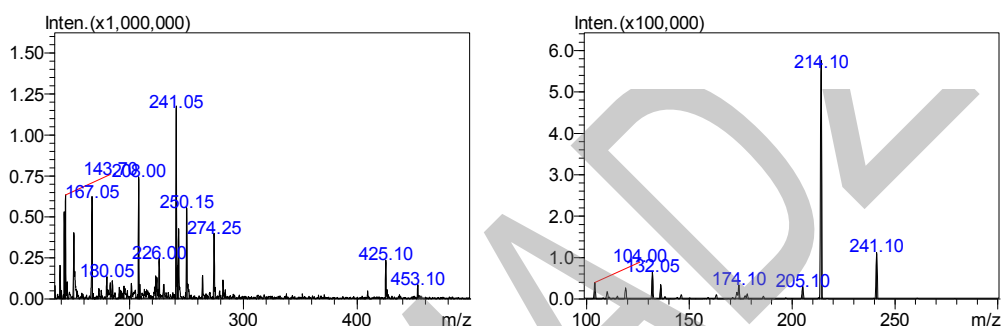
准确量取 5 mL 水样于离心管中，10000 rpm 高速离心 5 min，取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜。

## 2. 结果讨论

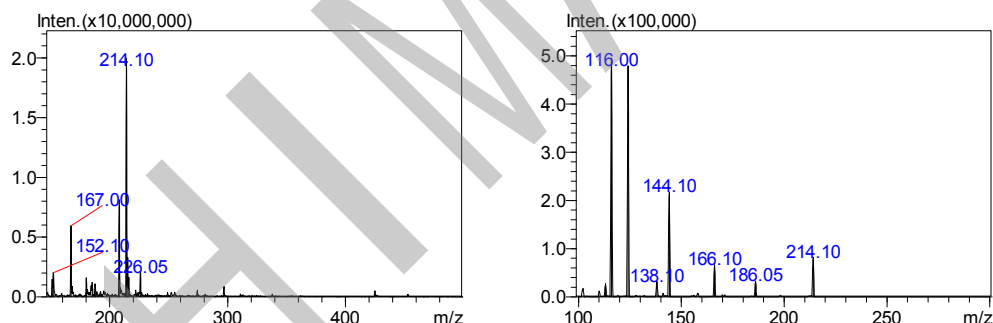
### 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图



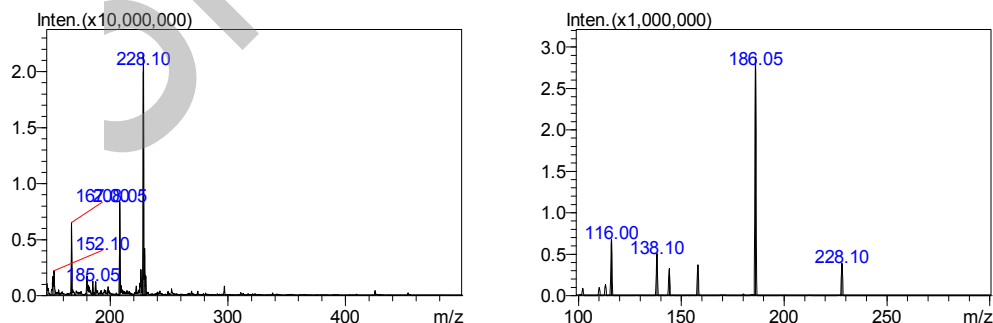
1. 西玛津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-27V）（右图）



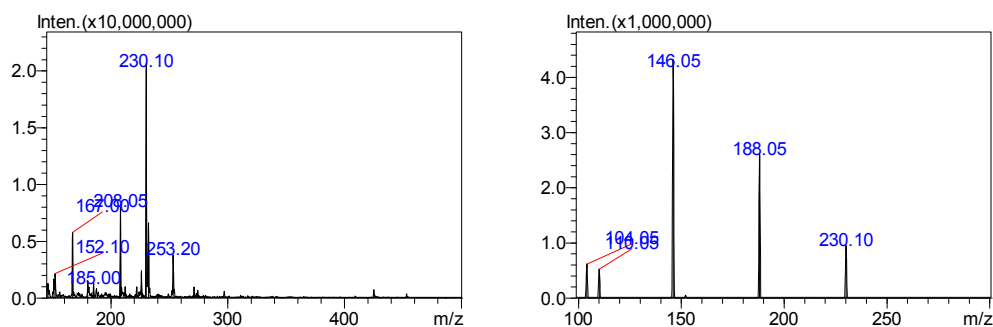
2. 氧草津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-20V）（右图）



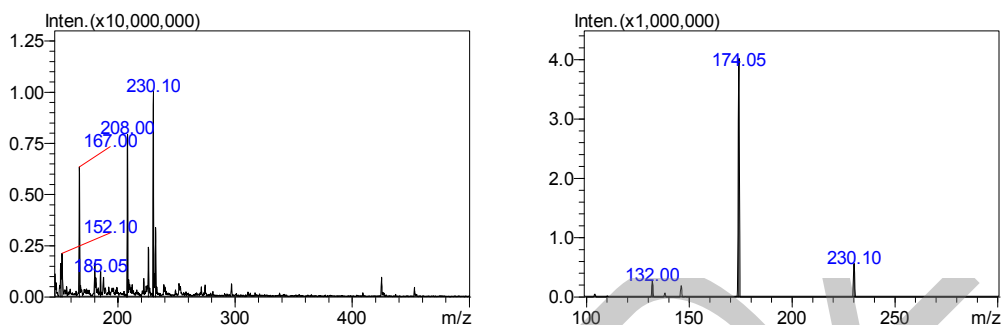
3. 西草净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-30V）（右图）



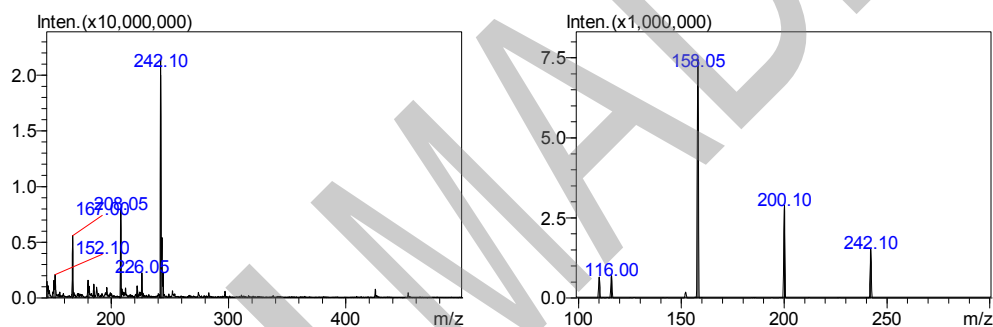
4. 莠灭净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-25V）（右图）



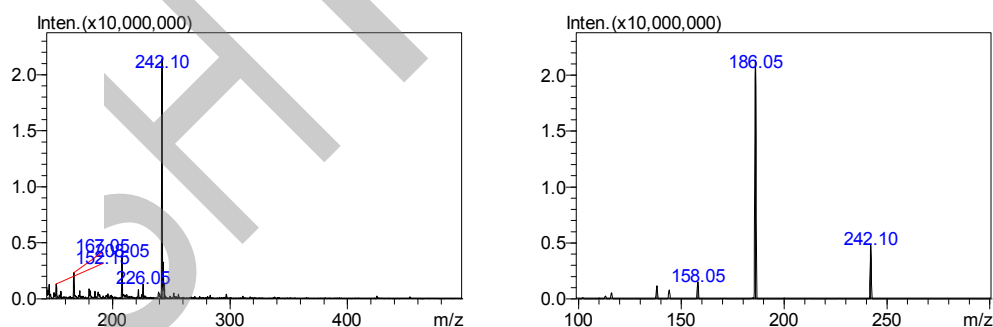
5. 扑灭津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值为-22V）（右图）



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。

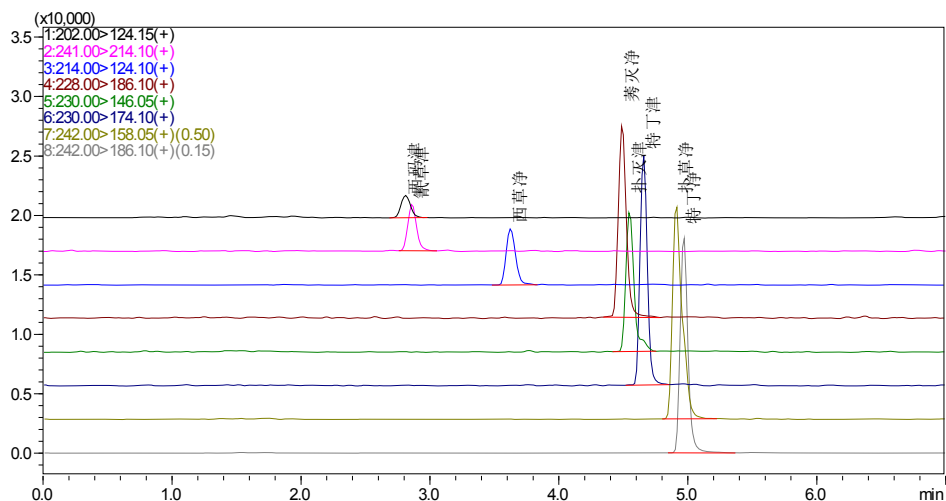
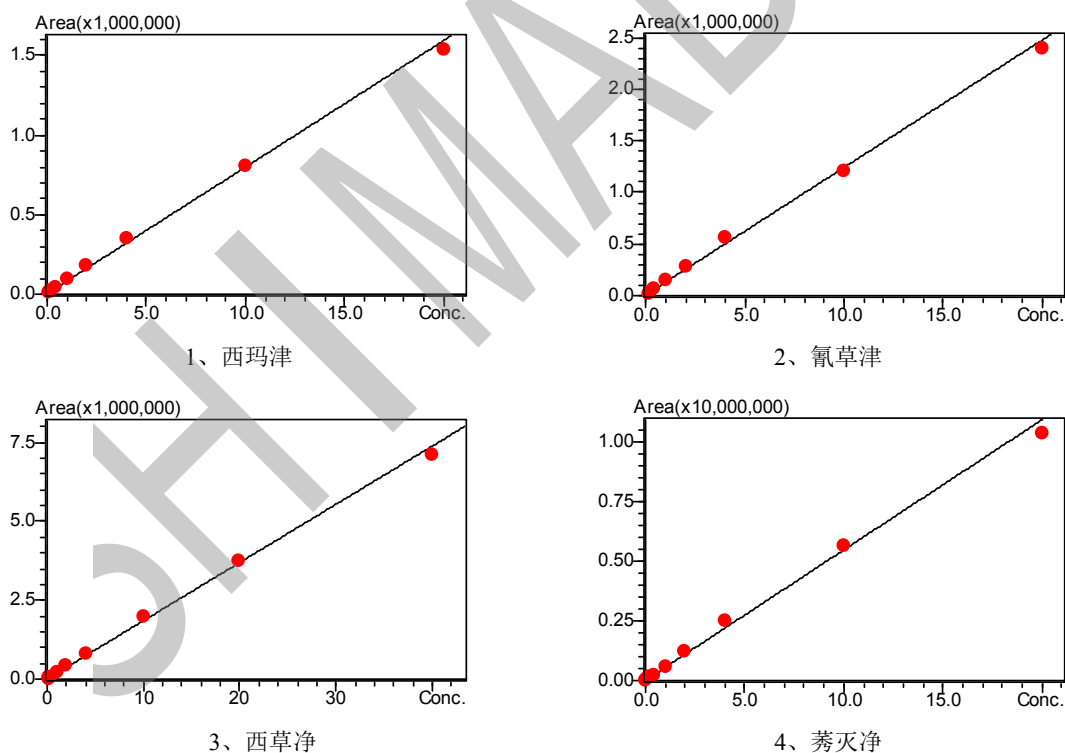


图 2. 三嗪类除草剂浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$  的 MRM 色谱图

### 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  $\mu\text{g/L}$  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。



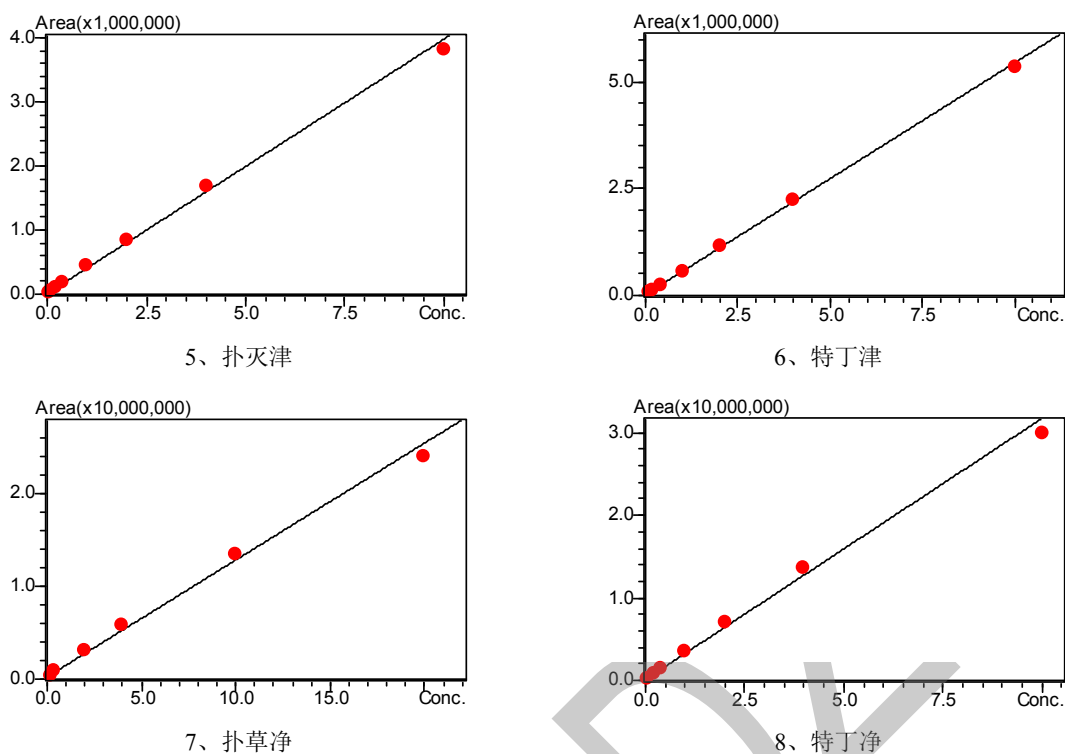


图 3. 8 种三嗪类除草剂的标准曲线

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 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
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	$Y = (1.25800\text{e}+006)X + (247416)$	0.1~20	0.9972	0.03	0.12
特丁净	$Y = (3.18130\text{e}+006)X + (62287.5)$	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 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (4 $\mu\text{g/L}$ )		RSD% (40 $\mu\text{g/L}$ )	
	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
莠灭津	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。

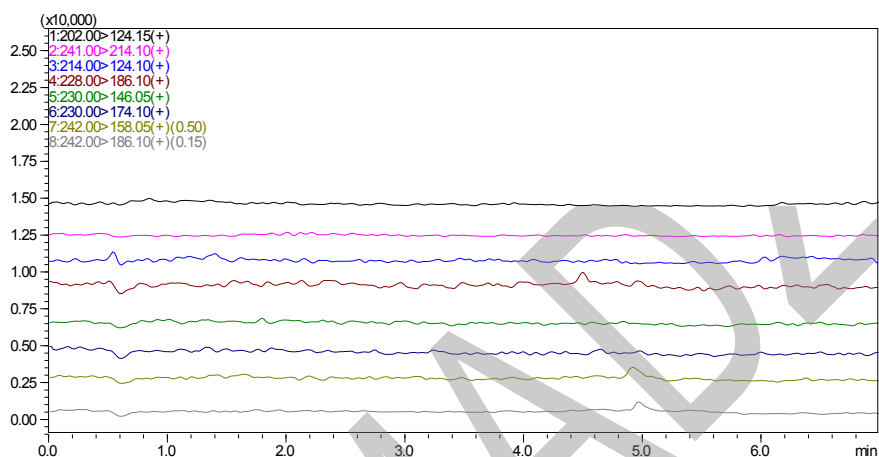


图 4. 空白水基质的 MRM 色谱图

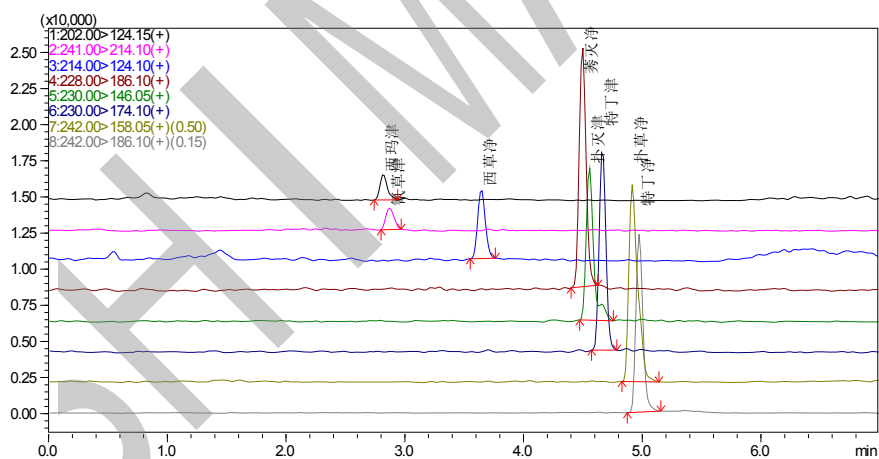


图 5. 水基质加标 0.1 µg/L 的 MRM 色谱图

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	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
氟草津	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。

# 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-20A<sub>5</sub> 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： 氦气

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

涕灭威砒	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

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 Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(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
涕灭威亚砒	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
涕灭威砒	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

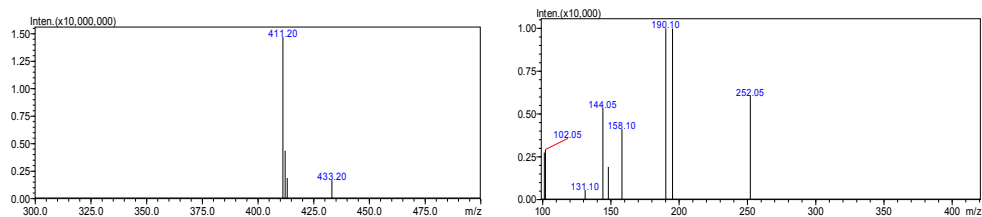


图1 丙硫克百威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

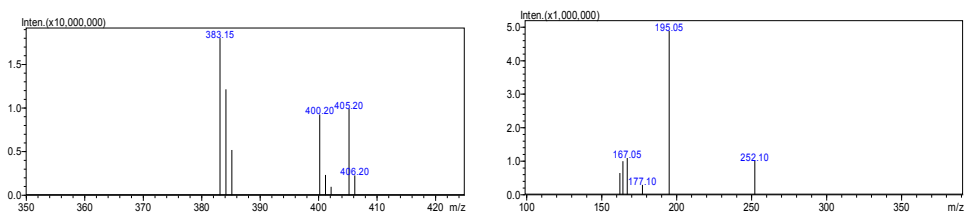


图2 呋线威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

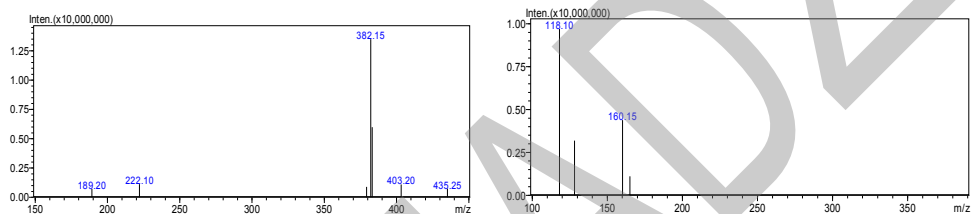


图3 丁硫克百威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

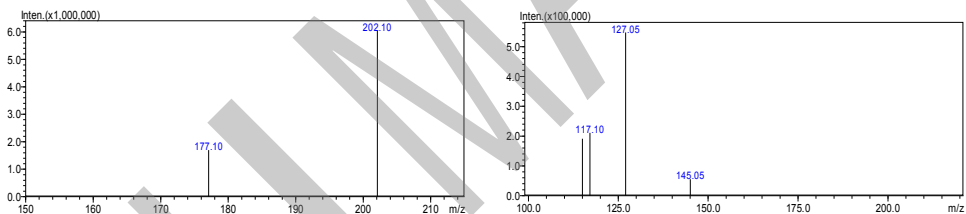


图4 甲萘威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

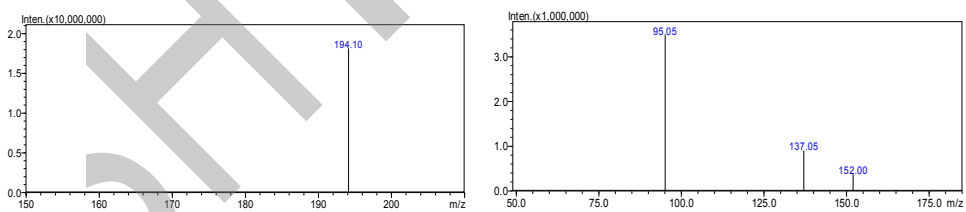


图5 异丙威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

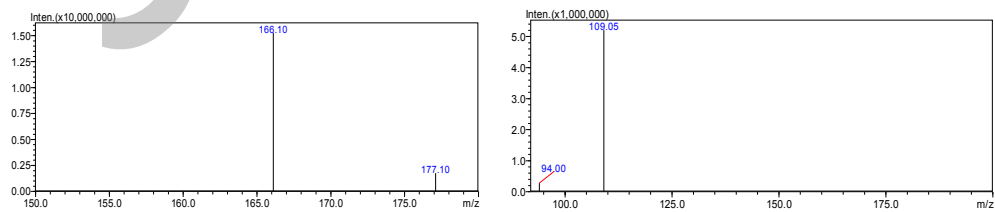


图6 速灭威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

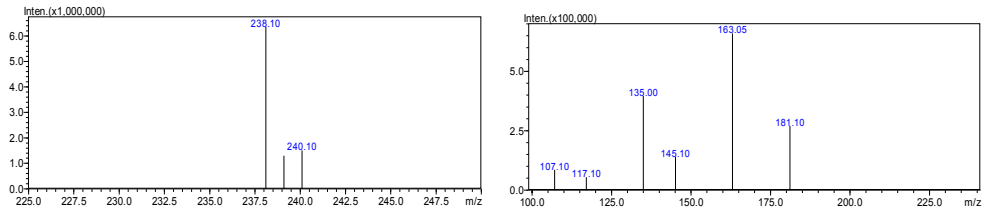


图 7 3-羟基克百威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

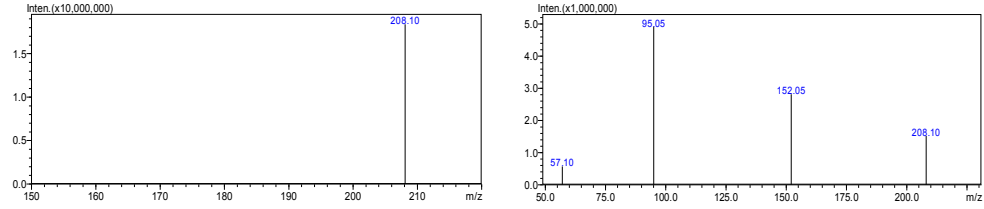


图 8 速丁威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-10V）（见右图）

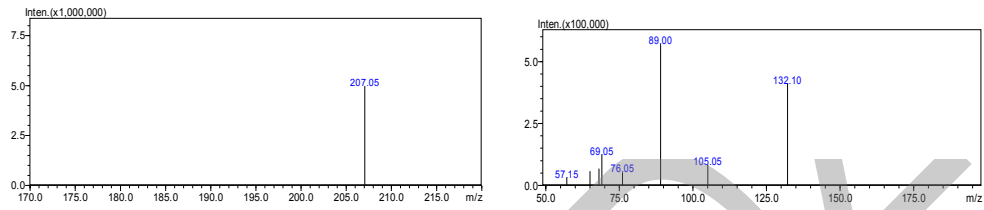


图 9 涕灭威亚砷的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

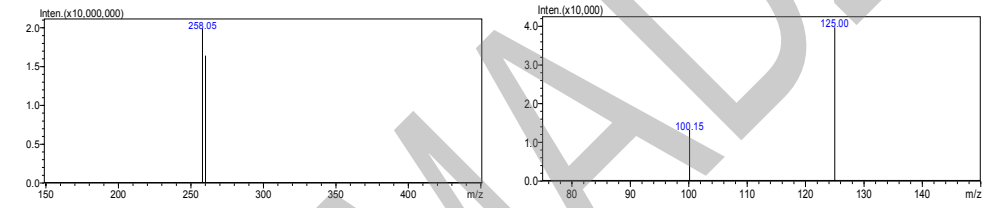


图 10 硫双灭多威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

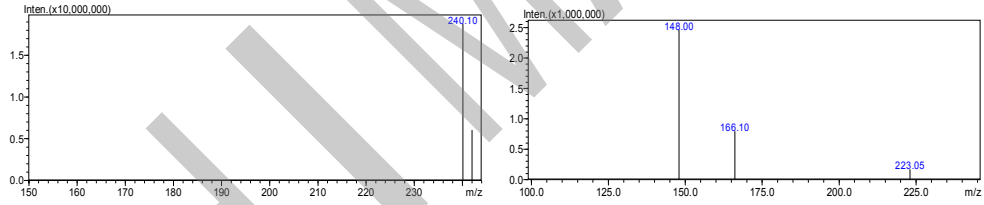


图 11 涕灭威砷的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

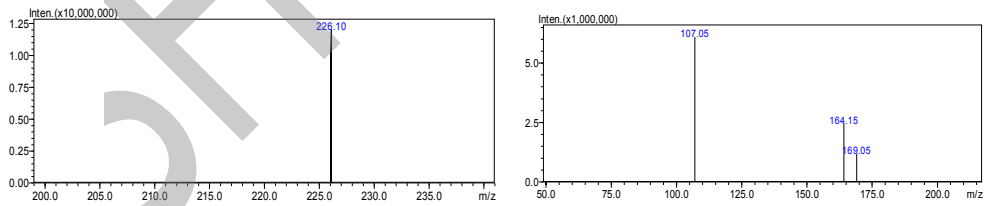


图 12 丁硫苯威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-10V）（见右图）

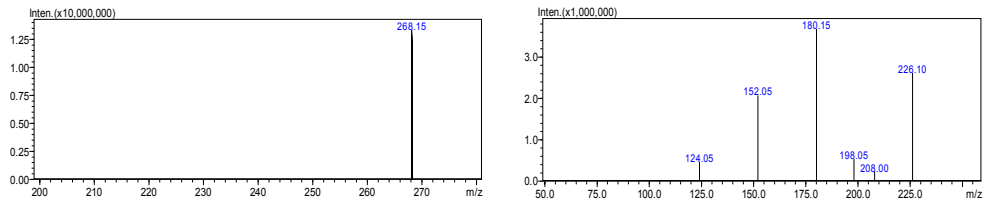


图 13 乙霉威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

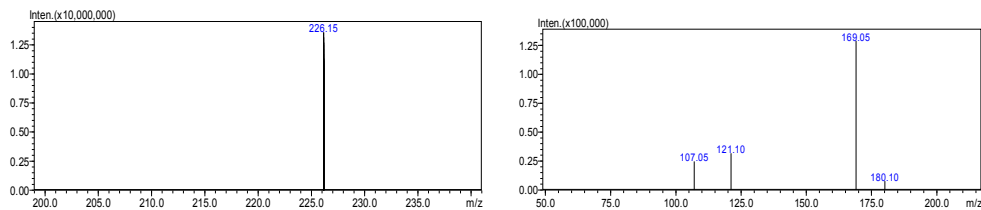


图 14 甲硫威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-20V）（见右图）

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

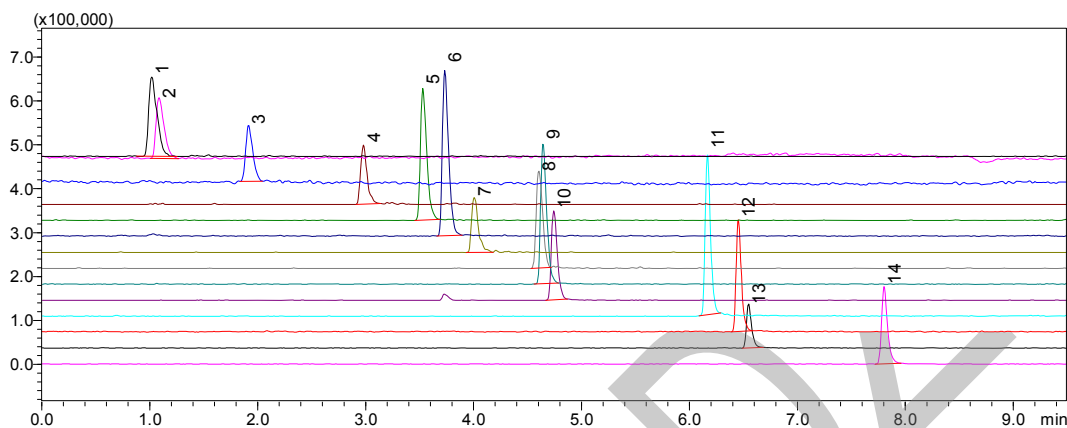


图 14 标准样品的 MRM 色谱图

(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。

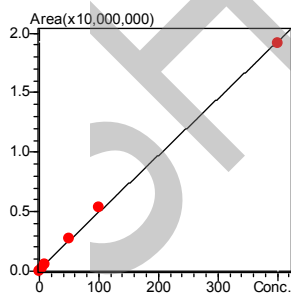


图 16 丙硫克百威

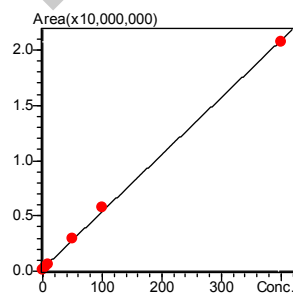


图 17 呋线威

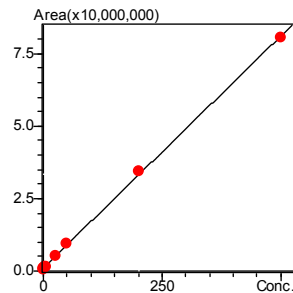


图 18 丁硫克百威

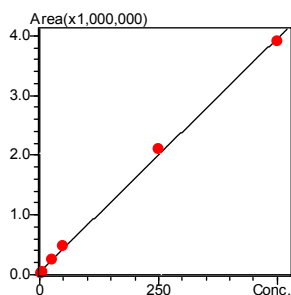


图 19 甲萘威

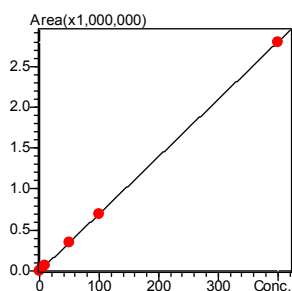


图 20 异丙威

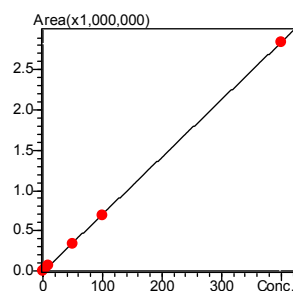


图 21 速灭威

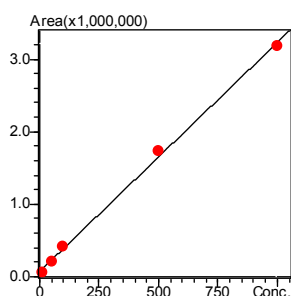


图 22 3-羟基克百威

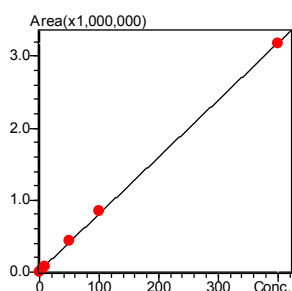


图 23 速丁威

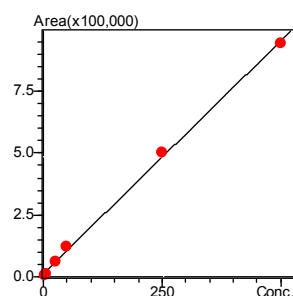


图 24 涕灭威亚砷

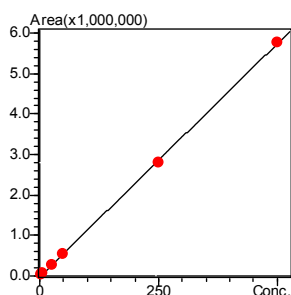


图 25 硫双灭多威

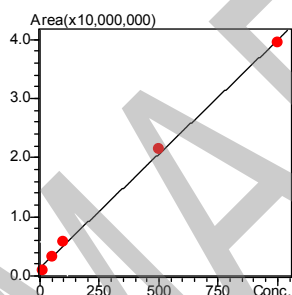


图 26 涕灭威砷

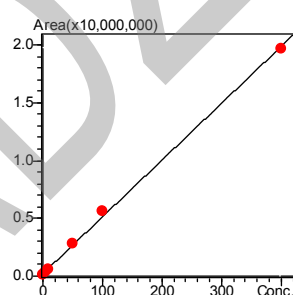


图 27 丁硫苯威

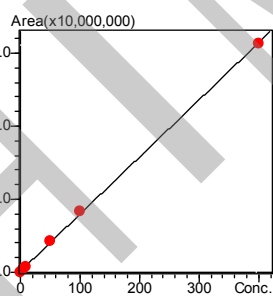


图 28 乙霉威

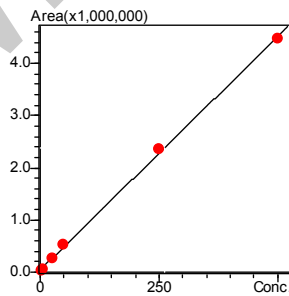


图 29 甲硫威

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	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

## 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 μg/L 的标准。

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)
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如下所示。

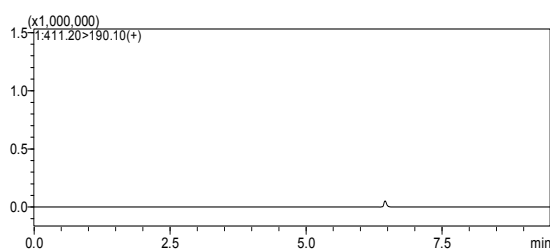


图 30 地表水样检测到丙硫克百威色谱图

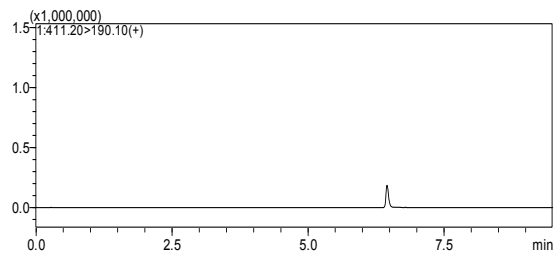


图 31 地表水样加标(20 ng/L)色谱图

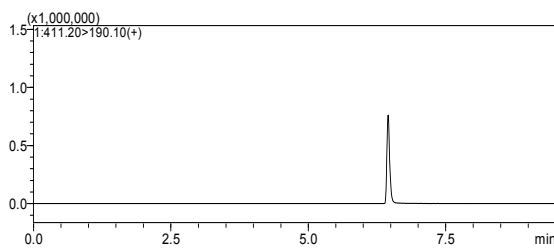


图 32 地表水样加标(100 ng/L)色谱图

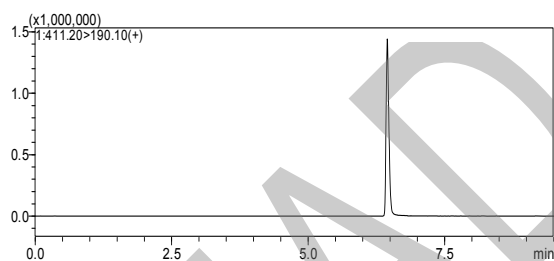


图 33 地表水样加标(200 ng/L)色谱图

### 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9.5min 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。

# 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  $\mu\text{m}$  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。

## 2. 实验部分

### 2.1 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-20A<sub>5</sub> 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。

### 2.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.  $\times$  75 mm L., 1.6  $\mu\text{m}$

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  $\mu\text{L}$

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

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- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	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 μg/L 的标准工作液，含有 10 μg/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。

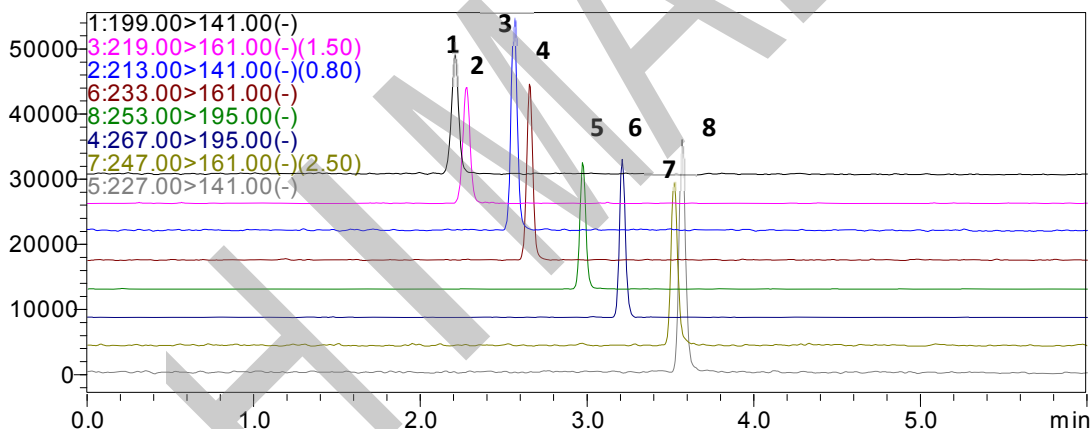


图 1 10 μg/L 混合标准样品的 MRM 色谱图

(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。

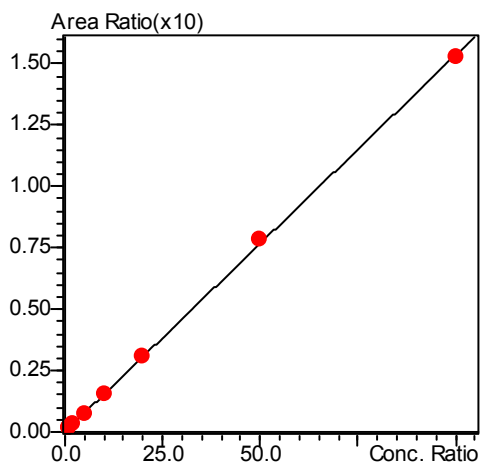


图 2 2-甲基-4-氯苯氧乙酸的标准工作曲线

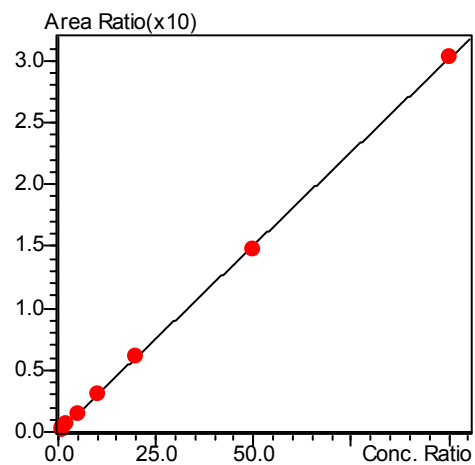


图 3 2-甲-4-氯丙酸的标准工作曲线

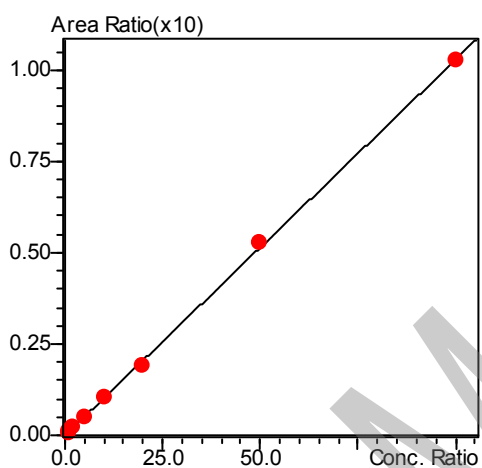


图 4 2,4-二氯苯氧乙酸的标准工作曲线

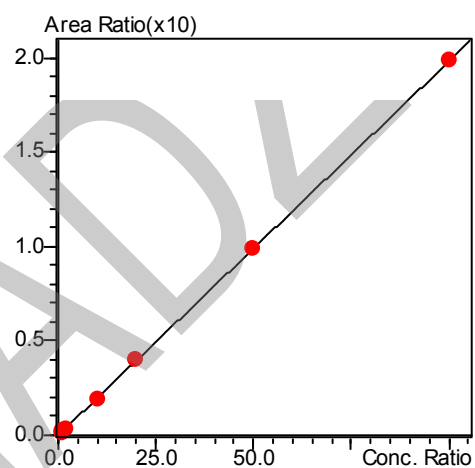


图 5 2,4,5-涕丙酸的标准工作曲线

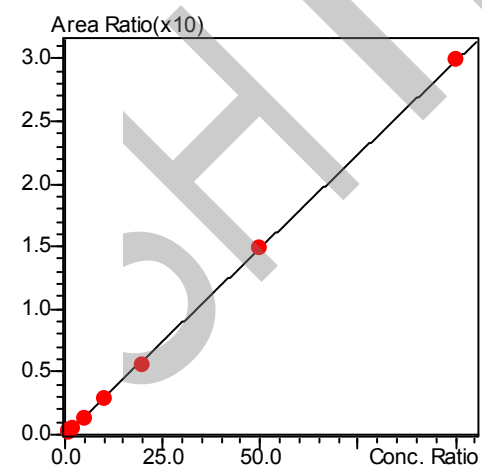


图 6 2-甲-4-氯丁酸的标准工作曲线

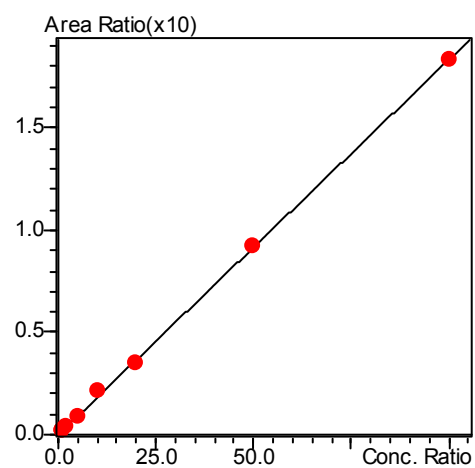


图 7 2,4-涕丙酸的标准工作曲线

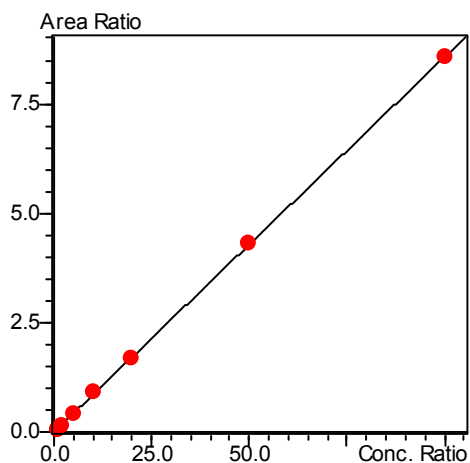


图 8 4- (2,4-二氯苯氧) 丁酸的标准工作曲线

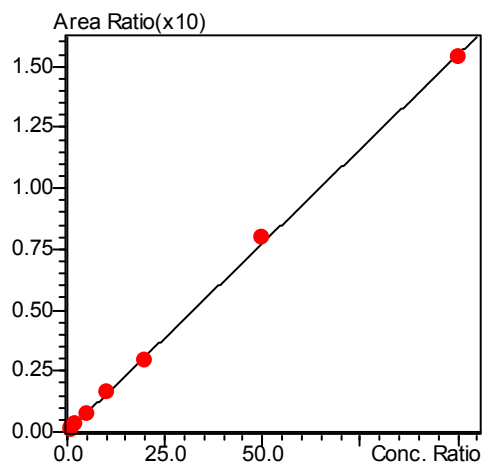


图 9 2,4,5—三氯苯氧乙酸的标准工作曲线

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-滴丙酸	$Y = (0.183343)X + (0)$	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 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 相关系数均大于 0.999;
- (2) 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;
- (3) 对 8 种苯氧羧酸除草剂的方法检出限为 0.39~0.61  $\mu\text{g/L}$ ; 方法定量限为 1.55~2.44  $\mu\text{g/L}$ ;
- (4) 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, 方法回收率为 83.36~111.54%.

### (三) VOC (挥发性有机物)

VOCs是挥发性有机化合物 (volatile organic compounds) 的英文缩写。美国ASTM d3960-98标准将VOCs定义为任何能参加大气光化学反应的有机化合物。美国联邦环保署(EPA)的定义:挥发性有机化合物是除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的碳化合物。世界卫生组织(WHO, 1989)对总挥发性有机化合物(TVOC)的定义为,熔点低于室温而沸点在50-260℃之间的挥发性有机化合物的总称。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。

随着工业发展,生态环境的变化,我国地表水环境质量已不容乐观。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 μg/L~1.0 mg/L不等。现行VOCs的检测方法多采用吹扫捕集或顶空进样,不需要进行有机溶剂萃取等前处理。同时气相色谱与质谱联用后,将气相色谱的高分离效率与质谱强定性能力相结合,可同时满足定性和定量的检测要求,特别适用于多组分复杂样品检测。

另一个不容忽视的问题是近年来频发的饮用水异味问题,异味已成为影响饮用水水质的重要指标之一。目前异味物质的检测方法一般有感官检测法、仪器检测法和其他检测方法。其中应用最为广泛的是GCMS。做异味分析时,将正常品和异常品分析所得的数据进行比较,找出导致异味的成分候选,确认样品中的浓度是否高于臭气阈值。岛津的异味分析系统由数据库结合GCMS或GC-MS/MS构成,可同时连接Sniffer嗅辨仪。数据库中包含约150种可导致异味的目标物信息及分析时所需的参数和感官信息,可在无标准品的情况下快速筛查水中150种异味物质。

# GC-MS/MS 法测定生活饮用水中 2-甲基异茨醇和土臭素含量

**摘要:** 本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 法测定生活饮用水中 2-甲基异茨醇和土臭素含量的分析方法。该方法在 1~100  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内, 各组分的线性相关系数大于 0.9996, 对 10  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续 10 针进样, 峰面积的 RSD% 小于 1.74%。在 10  $\text{ng/L}$  加标浓度下, 加标回收率大于 70%, 2-甲基异茨醇和土臭素最低检出限分别为 0.48  $\text{ng/L}$  和 0.07  $\text{ng/L}$ 。

**关键词:** GC-MS/MS 饮用水 2-甲基异茨醇 土臭素

目前, 水体的恶臭气味污染已经成为了公共水资源的难题之一。2-甲基异茨醇(2-methylisoborneo, 2-MIB)和土臭素(Geosmin, GSM或GEO)皆为藻类的分泌物, 是土臭物质的主要代表, 是造成水源水及饮用水具有土味和霉味的主要原因。所以, 开展水体中2-甲基异茨醇和土臭素的检测方法研究具有重要意义。

通常, 水体中的2-甲基异茨醇和土臭素的含量比较低, 一般在 $\text{ng/L}$ 级别。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)已将2-甲基异茨醇和土臭素列入附录A, 限量值均为10  $\text{ng/L}$ 。因此, 使用高灵敏度的检测仪器成为土臭类物质定量检测的关键。

本文采用灵敏度和准确度更高的串联质谱技术, 采用多反应监测 (MRM) 模式进行数据采集, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性。为生活饮用水中 2-甲基异茨醇和土臭素的检测提供了一种简单、快速、可靠的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

色谱柱: InertCap Pure WAX, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (2min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_150 $^{\circ}\text{C}$ \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$ (5min)

恒线速度: 36.3  $\text{cm}/\text{sec}$

进样量: 1  $\mu\text{L}$

离子化方式: EI

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间: 5 min

采集方式: MRM, 特征离子见表1

### 1.3 样品制备

样品前处理见图1所示。

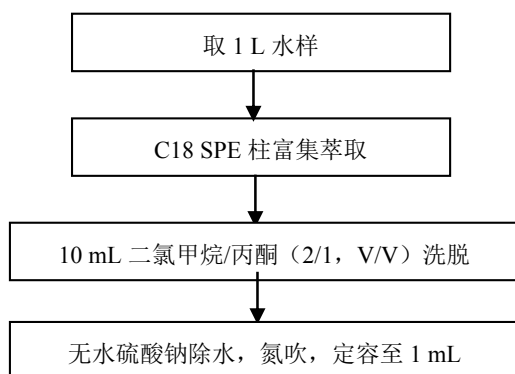


图 1. 样品前处理流程图

## 2.结果讨论

### 2.1 色谱图

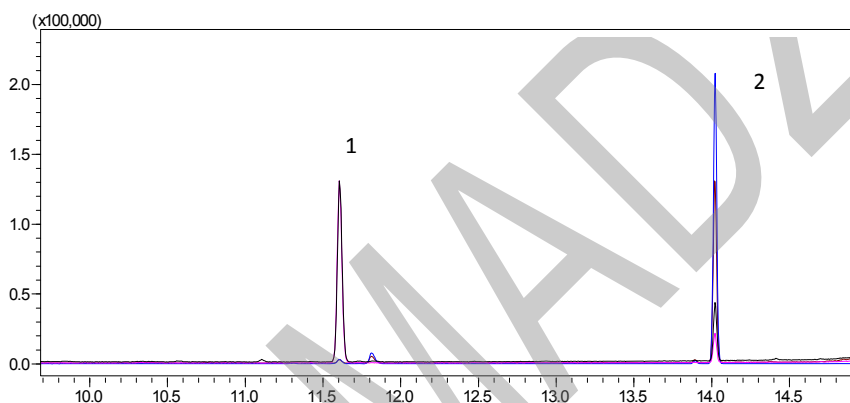


图 2. 标准品溶液 (100 µg/L) 的 MRM 谱图

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

No.	保留时间	中文名称	英文名称	CAS#	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	11.605	2-甲基异茨醇	2-methylisoborneol	2371-42-8	95>67 (12)	95>55 (17)
2	14.020	土臭素	Geosmin	19700-21-1	112>97 (11)	112>69 (18)

### 2.2 线性范围及检出限

用丙酮配制成浓度为 1、5、10、20、50、100 µg/L 的 2-甲基异茨醇和土臭素混合标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线如图 3 所示。以 1 µg/L 标样为基础，以 3 倍信噪比计算各组分最低检出限，结果见表 2。

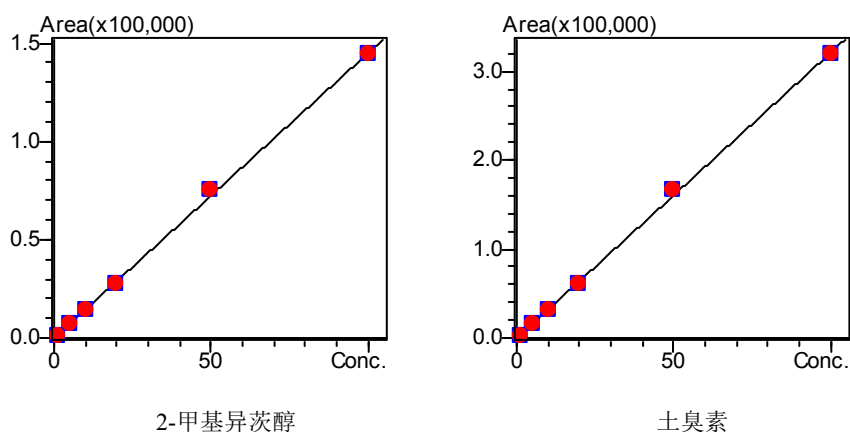


图 3. 各组分标准曲线

表 2. 各物质标准曲线相关系数及最低检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (ng/L)
1	2-甲基异茨醇	0.9997	0.48
2	土臭素	0.9996	0.07

### 2.3 重现性测试

10 $\mu$ g/L 混合标准溶液重复进样 10 针，各组分峰面积见表 3，结果表明重现性良好。

表 3. 重现性测试

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	RSD%
2-甲基异茨醇	14151	14495	14537	14388	14034	13824	14007	14248	13873	14205	1.74
土臭素	31209	31359	31043	31076	31203	31336	31464	31265	30943	31040	0.53

### 2.4 回收率测试

取 1L 水样，加入 2-甲基异茨醇和土臭素混合标准溶液，加标浓度为 10 ng/L，进行加标回收实验。水样和水样加标样品测试结果如表 3 所示。

表 4. 样品加标回收率

No.	化合物名称	水样空白(ng/L)	水样加标(ng/L)	回收率 (%)
1	2-甲基异茨醇	N.D	7.25	72.5
2	土臭素	N.D	7.34	73.4

## 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对生活饮用水中 2-甲基异茨醇和土臭素进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1~100  $\mu$ g/L 的浓度范围内标准曲线线性相关系数大于 0.9996。2-甲基异茨醇和土臭素最低检出限分别为 0.48 ng/L 和 0.07 ng/L。采用串联质谱 MRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，提高方法灵敏度和检测结果可靠性。本方法可用于生活饮用水中 2-甲基异茨醇和土臭素的检测。

# 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133.322Pa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 μg/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：60min

进样时间：1min

#### GCMS条件

色谱柱：Rtx-624，60m×0.32mm×1.8μm

柱温程序：40℃（4min）\_5℃/min\_100℃（10min）\_10℃/min\_220℃（8min）

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 1g 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。

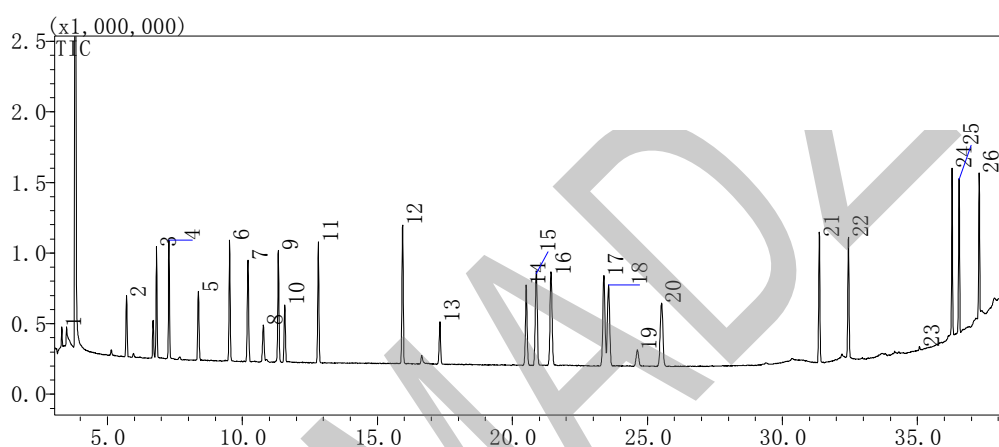


图 1. 标准溶液色谱图 (100 µg/L)

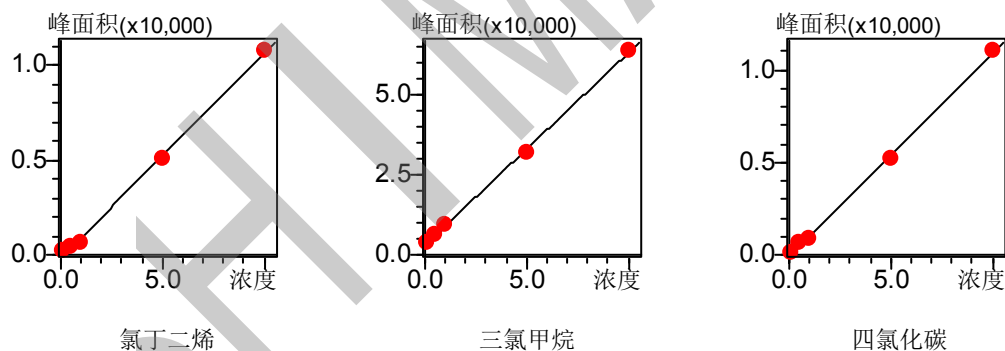
表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

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。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. 各组分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 µg/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 (µg/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。

# 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

#### 1.2.1 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

#### 1.2.2 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。

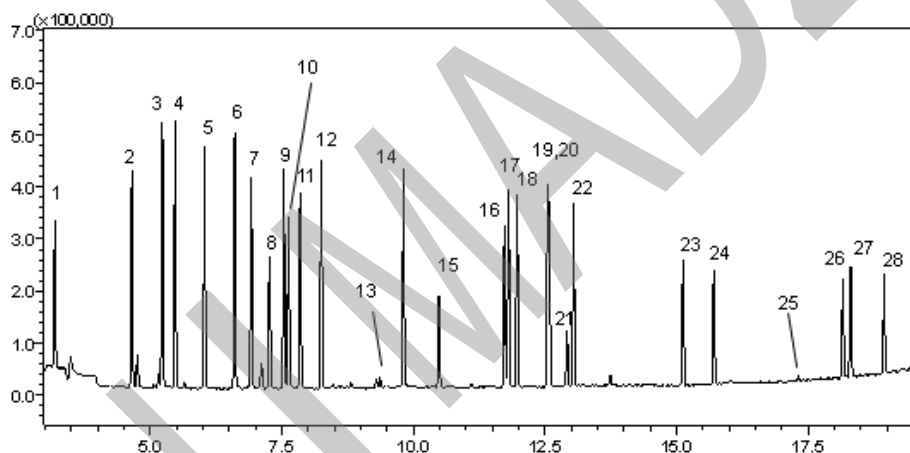


图 1 标准溶液 TIC 图

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。

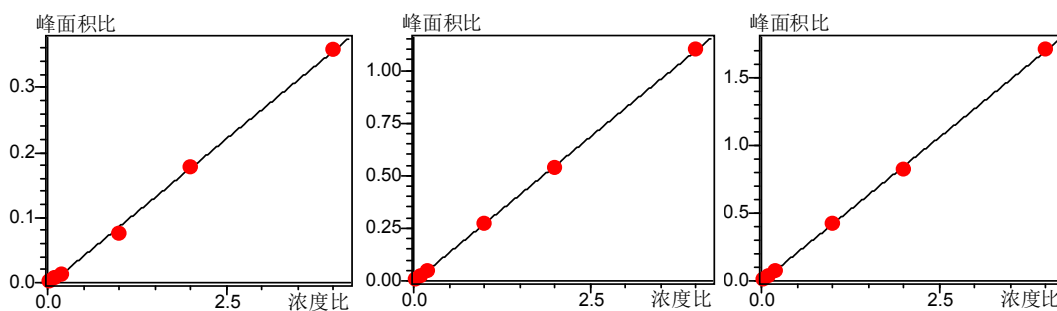


图2 六氯丁二烯

图3 四氯化碳

图4 氯丁二烯

## 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。

# 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，嗅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-TQ8030

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

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）

### 1.3 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

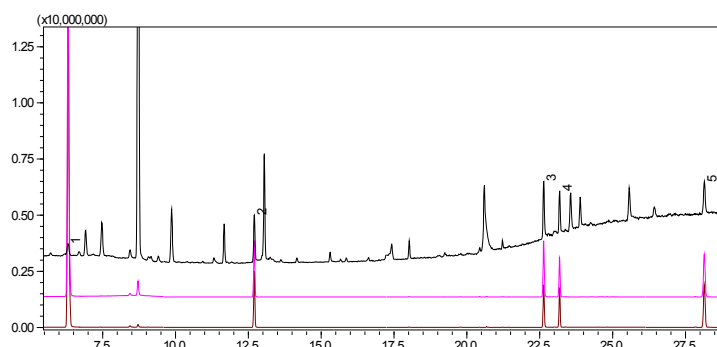


图 1.5 种臭味物质的 TIC 图 (2  $\mu\text{g/L}$ )

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。

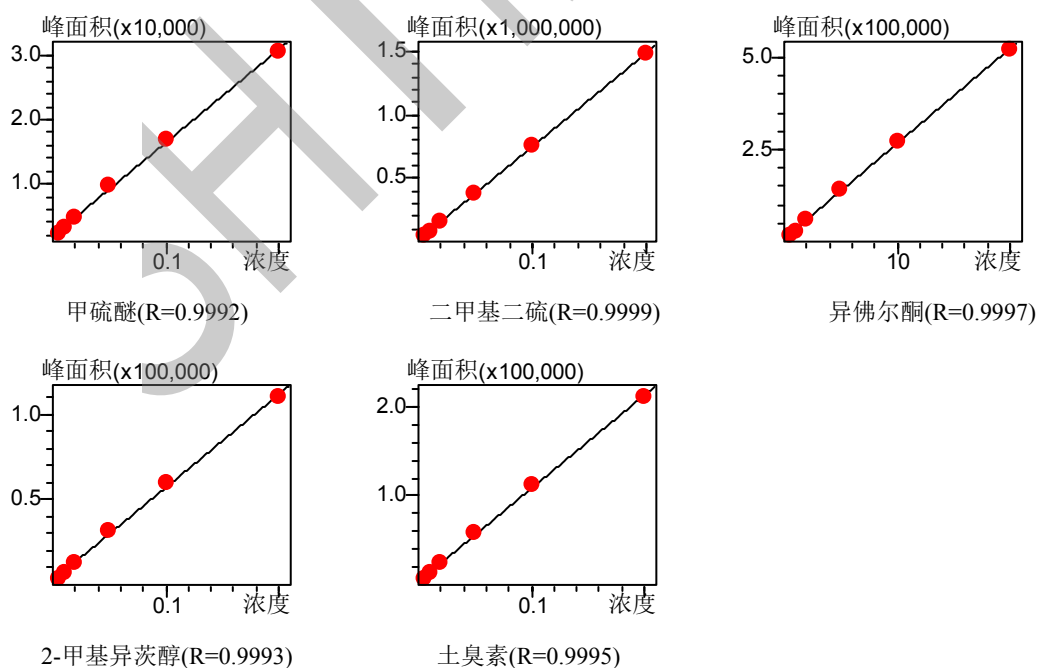


图 2.5 种臭味物质标准曲线

### 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  $\mu\text{g/L}$ （异佛尔酮浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ），取 5mL 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

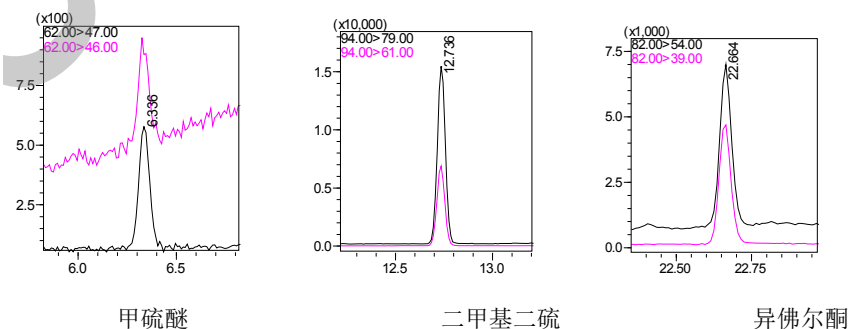
平行取 3 份空白样品，分别添加适量的 5 种臭味物质混合标准溶液，添加浓度分别为 0.005  $\mu\text{g/L}$ 、0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.02  $\mu\text{g/L}$ （异佛尔酮浓度为 0.5、1、2  $\mu\text{g/L}$ ），取 5 mL 进样，按上述条件进行吹扫捕集，并用 GC-MS/MS 进行测试，考察方法回收率，测定结果见表 3。

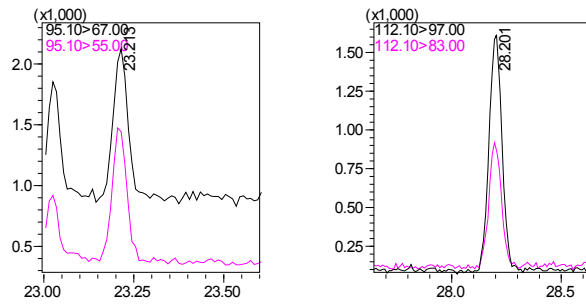
表 3. 添加回收结果

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )						
	0.005		0.01		0.02		
	空白值	测试值	回收率 (%)	测试值	回收率 (%)	测试值	回收率 (%)
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  $\mu\text{g/L}$  标样数据（异佛尔酮浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ），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。





2-甲基异茨醇

土臭素

图 3. 5 种臭味物质质量色谱图 (0.005  $\mu\text{g/L}$ )

## 2.5 样品测试结果

取 5mL 样品，按照上述条件进行处理后以 GC-MS/MS 测试，样品色谱图及结果如下：

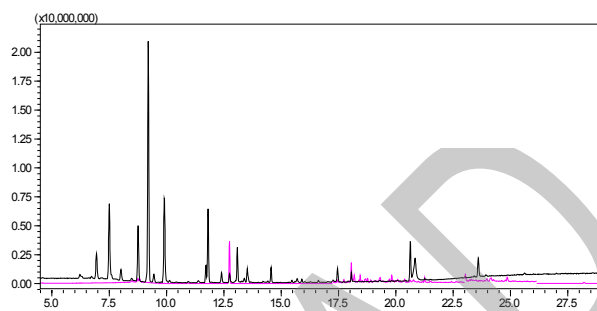


图 4. 样品 TIC 图

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。

# 吹扫捕集结合 GCMS 测定生活饮用水中 54 种挥发性有机物

**摘要:** 本文利用 Tekmar 公司的吹扫捕集结合岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪, 建立了生活饮用水中 54 种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; 峰面积重现性良好, RSD 小于 8.37%。该方法可用生活饮用水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

**关键词:** 吹扫捕集 气相色谱质谱联用仪 生活饮用水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点在 $200^{\circ}\text{C}$ 以下、相对分子质量范围在16~250、室温下饱和蒸汽压大于 $13.33\text{Pa}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ )的一类有机化合物, 其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等有机物。挥发性有机物广泛存在于水、空气和食物中, 有些组分已被动物实验和人群流行病学证实为人类致癌物。由于环境样品中的挥发性有机物浓度较低, 一般在 $\mu\text{g/L}$ ~ $\text{ng/L}$ 水平, 所以在分析和检测之前对样品进行前处理是非常必要的。

由于VOCs沸点低、易挥发, 传统处理方法容易造成样品组分的损失, 无法准确地进行定量分析, 而吹扫捕集技术能有效减少组分的损失, 又能降低方法的检出限。同时气相色谱与质谱联用后, 将气相色谱的高分离效率与质谱强定性能力相结合, 可同时满足定性和定量的检测要求, 特别适用于多组分复杂样品检测。因此, 本文采用P&T结合GCMS法, 建立了对生活饮用水中54种挥发性有机物的测定方法, 可对于保证饮用水的质量安全提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Tekmar Stratum Purage&Trap配Aquatek100液体自动进样器 (美国Tekmar公司)

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

#### 吹扫捕集分析条件

吹扫气: 高纯氦气

吹扫流量:  $40\text{mL}/\text{min}$       吹扫温度: 室温

吹扫时间: 11min

脱附温度:  $250^{\circ}\text{C}$       脱附时间: 3min

烘烤温度:  $270^{\circ}\text{C}$       烘烤时间: 5min

#### GCMS条件

色谱柱: DB-624UI,  $60\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 1.4\mu\text{m}$

柱温程序:  $35^{\circ}\text{C}$  (5min)  $_6^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $160^{\circ}\text{C}$  (6min)  $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $210^{\circ}\text{C}$  (2min)  $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $230^{\circ}\text{C}$  (2min)

进样方式: 分流, 分流比: 10:1

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度，25.4 cm/sec

接口温度：250℃ 离子源温度：220℃

离子化方式：EI 采集方式：SCAN

采集范围：35~300amu

### 1.3 实验方法

待分析的水样直接转移至 40 mL 带硅胶垫螺旋盖的玻璃瓶中，放置于自动进样器中。5 mL 水样自动吸入，同时固定浓度的内标液（氟苯及 1,2-二氯苯-D4）吸入吹扫管与水样一同进入吹扫捕集系统，氦气将脱吸附的有机物载入到气相色谱-质谱联用仪内，按照设定的仪器条件进行处理分析。

## 2 结果讨论

### 2.1 标准谱图

54 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

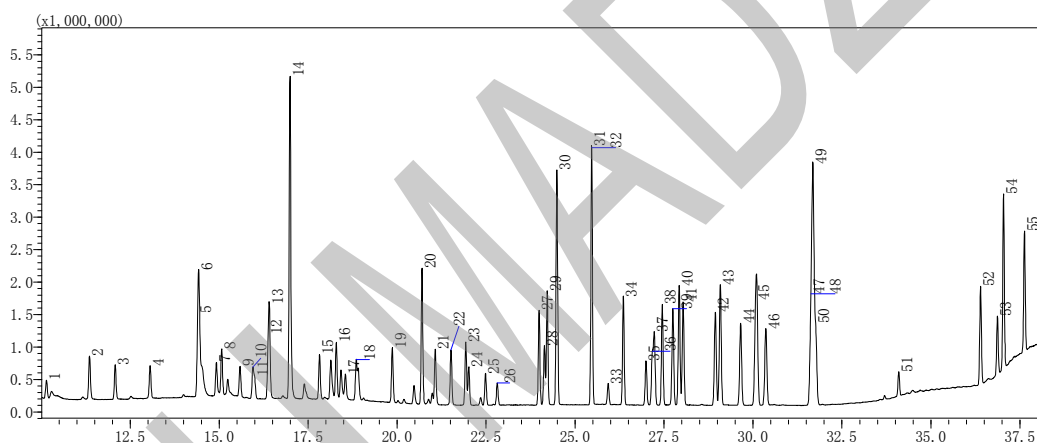


图 1. 溶剂混标总离子流图 (5 µg/L)

表 1. 组分保留时间和定量、定性离子

编号	化合物名称	时间 (min)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	编号	化合物名称	时间 (min)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	1,1-二氯乙烯	10.153	96	61	98	29	乙苯	24.224	91	106	65
2	二氯甲烷	11.362	49	84	86	30	邻二甲苯	24.497	91	106	105
3	反 1,2-二氯乙烯	12.085	61	96	98	31	间、对二甲苯	25.472	91	104	78
4	1,1-二氯乙烷	13.065	63	65	83	32	苯乙烯	25.478	104	78	103
5	顺 1,2-二氯乙烯	14.399	96	61	98	33	三溴甲烷	25.936	173	171	175
6	2,2-二氯丙烷	14.429	77	41	97	34	异丙苯	26.364	105	120	79
7	溴氯甲烷	14.930	49	130	128	35	1,1,2,2-四氯乙烷	27.001	83	85	95
8	三氯甲烷	15.077	83	85	47	36	1,2,3-三氯丙烷	27.178	75	110	
9	1,1,1-三氯乙烷	15.592	97	99	61	37	溴苯	27.233	156	77	158

10	1,1-二氯丙烯	15.952	75	77	110	38	正丙苯	27.459	91	120	65
11	四氯化碳	16.001	117	119	121	39	2-氯甲苯	27.755	91	126	89
12	1,2-二氯乙烷	16.380	62	64	49	40	1,3,5-三甲基苯	27.934	105	120	77
13	苯	16.414	78	77	51	41	4-氯甲苯	28.044	91	126	89
14	氟苯(内标)	16.994	96			42	叔丁基苯	28.950	119	91	134
15	三氯乙烯	17.826	130	132	95	43	1,2,4-三甲基苯	29.089	105	120	77
16	1,2-二氯丙烷	18.296	63	62	41	44	异丁苯	29.662	105	134	91
17	二溴甲烷	18.553	93	174	95	45	1, 2-二氯苯	30.079	146	148	111
18	二氯一溴甲烷	18.857	83	85	47	46	1,3-二氯苯	30.370	146	148	111
19	顺 1,3-二氯丙烯	19.870	75	39	77	47	甲基异丙基苯	31.637	119	120	134
20	甲苯	20.705	91	92	65	48	正丁苯	31.637	91	92	134
21	反 1,3-二氯丙烯	21.077	75	39	77	49	1,2-二氯苯-D4 (内标)	31.695	152		
22	1,1,2-三氯乙烷	21.522	97	83	99	50	1,4-二氯苯	31.768	146	148	111
23	1,3-二氯丙烷	21.936	76	41	78	51	1,2-二溴-3-氯丙烷	34.101	157	75	155
24	四氯乙烯	22.024	166	129	168	52	1,2,4-三氯苯	36.402	180	182	145
25	一氯二溴甲烷	22.493	129	127	131	53	六氯丁二烯	36.876	225	227	223
26	1,2-二溴乙烷	22.821	107	109	93	54	萘	37.047	128	127	102
27	氯苯	23.997	112	77	114	55	1,2,3-三氯苯	37.632	180	182	145
28	1,1,1,2-四氯乙烷	24.145	131	133	117						

## 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 0.05、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0、10  $\mu\text{g/L}$ ，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分挥发性有机物组分的标准曲线如图 2 所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。

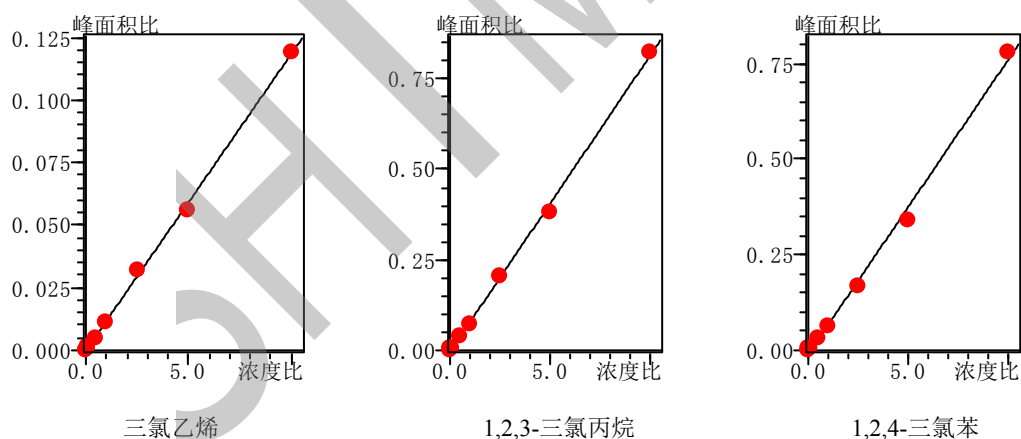


图 2 部分化合物的标准曲线

## 2.3 检出限及重现性

根据 0.05  $\mu\text{g/L}$  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，同时连续进 5  $\mu\text{g/L}$  的标准品 6 次，其各化合物峰面积比的 RSD% 见表 2 所示。结果表明该方法的灵敏度高，重复性好。

表 2. 各组分检出限及面积重现性 (n=6)

No.	化合物	相关系数	检出限 (µg/L)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 (µg/L)	%RSD
1	1,1-二氯乙烯	0.9981	0.0140	4.78	28	乙苯	0.9975	0.0009	3.19
2	二氯甲烷	0.9986	0.0004	5.20	29	邻二甲苯	0.9976	0.0003	3.92
3	反 1,2-二氯乙烯	0.9983	0.0035	8.37	30	间、对二甲苯	0.9978	0.0004	3.69
4	1,1-二氯乙烷	0.9996	0.0017	5.26	31	苯乙烯	0.9978	0.0008	3.63
5	顺 1,2-二氯乙烯	0.9997	0.0056	3.12	32	三溴甲烷	0.9978	0.0015	3.26
6	2,2-二氯丙烷	0.9995	0.0781	8.24	33	异丙苯	0.9961	0.0009	3.80
7	溴氯甲烷	0.9997	0.0015	6.23	34	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9984	0.0021	2.17
8	三氯甲烷	0.9990	0.0001	4.84	35	1,2,3-三氯丙烷	0.9993	0.0018	2.87
9	1,1,1-三氯乙烷	0.9990	0.0094	5.33	36	溴苯	0.9981	0.0008	2.71
10	1,1-二氯丙烯	0.9978	0.0096	7.45	37	正丙苯	0.9968	0.0006	3.85
11	四氯化碳	0.9969	0.0059	7.34	38	2-氯甲苯	0.9979	0.0013	3.19
12	1,2-二氯乙烷	0.9999	0.0009	4.14	39	1,3,5-三甲基苯	0.9965	0.0014	4.21
13	苯	0.9985	0.0014	5.72	40	4-氯甲苯	0.9982	0.0012	3.71
14	三氯乙烯	0.9993	0.0014	3.04	41	叔丁基苯	0.9957	0.0006	3.73
15	1,2-二氯丙烷	0.9999	0.0027	3.43	42	1,2,4-三甲基苯	0.9970	0.0003	3.38
16	二溴甲烷	0.9999	0.0026	2.87	43	异丁苯	0.9953	0.0015	3.97
17	二氯一溴甲烷	0.9999	0.0010	2.92	44	1, 2-二氯苯	0.9973	0.0010	3.74
18	顺 1,3-二氯丙烯	0.9998	0.0013	5.71	45	1,3-二氯苯	0.9970	0.0005	2.99
19	甲苯	0.9985	0.0001	4.96	46	甲基异丙基苯	0.9968	0.0013	2.45
20	反 1,3-二氯丙烯	0.9997	0.0020	6.15	47	正丁苯	0.9968	0.0013	2.45
21	1,1,2-三氯乙烷	0.9995	0.0030	7.50	48	1,4-二氯苯	0.9988	0.0008	2.64
22	1,3-二氯丙烷	0.9997	0.0008	6.83	49	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.9983	0.0082	1.87

23	四氯乙烯	0.9974	0.0062	6.49	50	1,2,4-三氯苯	0.9977	0.0017	2.16
24	一氯二溴甲烷	0.9993	0.0007	6.26	51	六氯丁二烯	0.9976	0.0051	2.45
25	1,2-二溴乙烷	0.9993	0.0005	7.87	52	萘	0.9990	0.0001	2.43
26	氯苯	0.9985	0.0003	2.47	53	1,2,3-三氯苯	0.9975	0.0014	3.32
27	1,1,1,2-四氯乙烷	0.9986	0.0024	2.92					

## 2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到空白样品中，按照样品前处理方法制备，样品中标浓度分别为 0.05 µg/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	空白样品	加标样品	回收率%	No.	化合物	空白样品	加标样品	回收率%
1	1,1-二氯乙烯	0.000	0.050	99.62	28	乙苯	0.023	0.063	80.44
2	二氯甲烷	0.025	0.061	71.30	29	邻二甲苯	0.027	0.058	61.50
3	反 1,2-二氯乙烯	0.004	0.060	112.70	30	间、对二甲苯	0.023	0.058	69.38
4	1,1-二氯乙烷	0.021	0.061	81.06	31	苯乙烯	0.020	0.055	70.36
5	顺 1,2-二氯乙烯	0.000	0.064	127.54	32	三溴甲烷	0.000	0.055	109.18
6	2,2-二氯丙烷	0.000	0.056	112.86	33	异丙苯	0.007	0.056	97.00
7	溴氯甲烷	0.000	0.059	117.36	34	1,1,2,2-四氯乙烷	0.000	0.065	130.74
8	三氯甲烷	0.026	0.060	68.00	35	1,2,3-三氯丙烷	0.000	0.053	105.92
9	1,1,1-三氯乙烷	0.000	0.055	110.26	36	溴苯	0.008	0.061	105.84
10	1,1-二氯丙烯	0.000	0.059	118.84	37	正丙苯	0.008	0.065	114.08
11	四氯化碳	0.012	0.063	103.22	38	2-氯甲苯	0.000	0.065	129.38
12	1,2-二氯乙烷	0.015	0.072	112.46	39	1,3,5-三甲基苯	0.009	0.060	101.44
13	苯	0.020	0.063	87.04	40	4-氯甲苯	0.006	0.067	121.10
14	三氯乙烯	0.006	0.068	124.54	41	叔丁基苯	0.000	0.064	128.68
15	1,2-二氯丙烷	0.000	0.051	101.86	42	1,2,4-三甲基苯	0.023	0.060	74.08
16	二溴甲烷	0.010	0.060	101.12	43	异丁苯	0.006	0.062	112.20
17	二氯一溴甲烷	0.006	0.065	118.92	44	1, 2-二氯苯	0.005	0.065	119.72

18	顺 1,3-二氯丙 烯	0.000	0.047	93.56	45	1,3-二氯苯	0.025	0.062	75.16
19	甲苯	0.015	0.049	67.48	46	甲基异丙基苯	0.024	0.064	80.30
20	反 1,3-二氯丙 烯	0.000	0.052	103.08	47	正丁苯	0.024	0.064	80.30
21	1,1,2-三氯乙 烷	0.000	0.048	96.74	48	1,4-二氯苯	0.009	0.063	108.22
22	1,3-二氯丙烷	0.000	0.056	112.10	49	1,2-二溴-3-氯 丙烷	0.000	0.058	115.58
23	四氯乙烯	0.000	0.047	93.36	50	1,2,4-三氯苯	0.015	0.073	115.94
24	一氯二溴甲 烷	0.008	0.059	103.16	51	六氯丁二烯	0.000	0.063	126.58
25	1,2-二溴乙烷	0.000	0.067	133.64	52	萘	0.059	0.115	113.70
26	氯苯	0.007	0.063	113.30	53	1,2,3-三氯苯	0.015	0.067	105.04
27	1,1,1,2-四氯 乙烷	0.002	0.059	114.78					

### 3 结论

采用 Tekmar 公司的吹扫捕集结合岛津的气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析生活饮用水中的 54 种挥发性有机物, 方法操作简单, 在 0.05~10.0  $\mu\text{g/L}$  标准曲线范围内线性良好, 样品加标回收率为 61.50~133.64%, 结果表明该方法可以用于生活饮用水中挥发性有机物的定性定量检测, 可对于保证饮用水的质量安全提供准确、及时、可靠的检测数据。

# 岛津异味分析系统结合 GCMSMS 筛查水中的异味物质

**摘要:** 本文采用岛津公司异味分析系统 (Off-Flavor Analyzer) 结合 GCMS-TQ8040 三重四极杆串级气相色谱质谱仪, 建立了生活饮用水中 150 种异味物质的筛查方法, 分别进行正常水样和异常水样的筛查, 并将分析所得的数据进行比较, 找出导致异味的 8 种成分候选, 采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析, 将估算出的浓度与臭气阈值进行比较, 最后找到 6 种异味成分。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 适合水中异味物质的筛查。

**关键词:** 三重四极杆串级气质、异味分析、水中异味物质

近年来我国饮用水异味问题发生频繁, 异味已成为影响饮用水水质的重要指标之一。明确异味类型、识别出相应的异味物质, 对于预防和控制异味问题具有重要意义。目前异味物质的检测方法一般有感官检测法、仪器检测法和其他检测方法。其中GCMS方法是应用最为广泛的, GCMS可检查出样品中含有何种成分(定性分析), 以及该成分的含量(定量分析)。它在分析异味成分时, 将正常品和异常品分析所得的数据进行比较, 找出导致异味的成分候选, 确认样品中的浓度是否高于臭气阈值。

但使用GCMS分析异味成分时需进行分析条件的研究和数据的解析工作, 人力消耗大, 同时也需要异味成分的感官信息和臭气阈值等信息, 对于在异味方面知识和经验尚浅的分析人员而言, 作业存在困难。

岛津异味分析系统是由数据库 (Smart Database) 结合GCMS单级质谱仪或GCMSMS三重四极杆串级质谱仪构成的系统, 也可以同时连接Sniffer嗅辨仪。数据库登录有对导致异味的主要成分(约150种化合物)和进行分析时所需的参数和感官信息(气味特征和臭气阈值等)。因此, 即使是在异味分析方面知识和经验尚浅的分析人员, 也可马上开始异味成分的分析。

本文利用HS-SPME-GCMSMS结合岛津异味数据库, 可实现在无标准品的情况下快速建立饮用水中150种异味物质的筛查方法, 分别进行正常水样和异常水样的筛查, 并将分析所得的数据进行比较, 找出导致异味的8种成分候选。采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析, 将估算出的浓度与臭气阈值进行比较, 最后找到6种异味成分。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器+GCMS-TQ8040 三重四极杆串级气质联用仪

### 1.2 分析条件

#### GCMS分析条件

色谱柱: InertCapPure-Wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样口温度: 250℃

柱温程序: 50℃ (5 min)\_10℃/min\_250℃ (10 min)

载气控制方式: 恒压控制, 83.5kPa

进样方式: 分流进样

分流比: 5:1

离子源温度：200 °C

接口温度：250 °C

采集模式：MRM（MRM离子对见off-flavor数据库）

### 1.3 样品前处理

在20 mL的顶空瓶中分别加入10 mL正常水样及异味水样（某用户提供），用带PTFE涂层硅胶垫的瓶盖密封，采用萃取头Carbon WR(95 $\mu$ m)在80°C萃取30 min，在进样口解析2 min。

## 2 结果与讨论

异味分析系统（Off-Flavor Analyzer）的数据库中登录有对导致异味的主要成分（约150种化合物）进行分析时所需的参数和感官信息（气味的种类和臭气阈值等），内含3种不同色谱柱的保留指数，只需分析正构烷烃的混合标准样品并使用保留指数修改功能，即可简单预测所登录异味成分被检测处的保留时间。此外，可使用Smart MRM功能，通过数据库自动创建分析方法文件。如提前进行内标校准，所创建的方法文件中会登录有半定量用的校正曲线，因此，可计算被检测成分的半定量值。

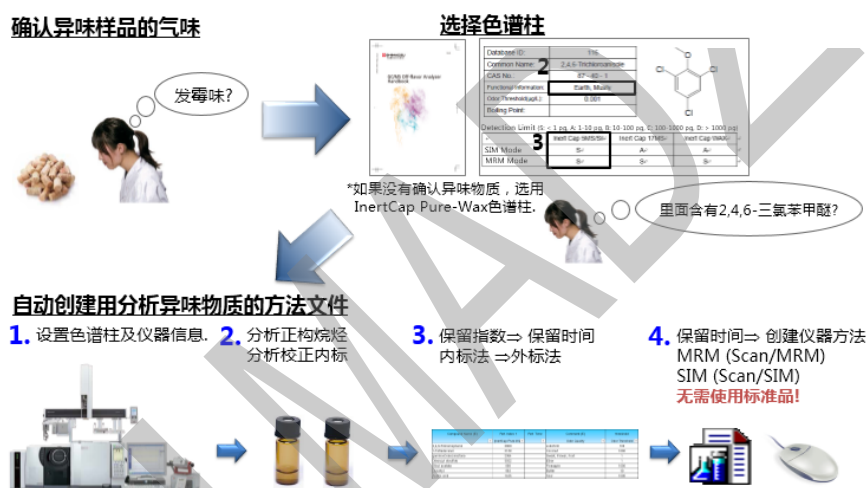


图1 使用异味分析数据库的创建MRM方法过程

### 2.1 正常水样与异味水样数据的分析

采用生成的MRM方法在分析异味成分时，将正常水样和异常水样分析所得的数据进行比较，找出导致异味的成分候选，确认样品中的浓度是否高于臭气阈值。本次实验，比较正常水样和异常水样分析所得的数据，在异常水样中检测到8种异味物质，采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到6种异味成分。异味组分具体列表见表1。图2是异常水样中beta-Ionone化合物的信息。

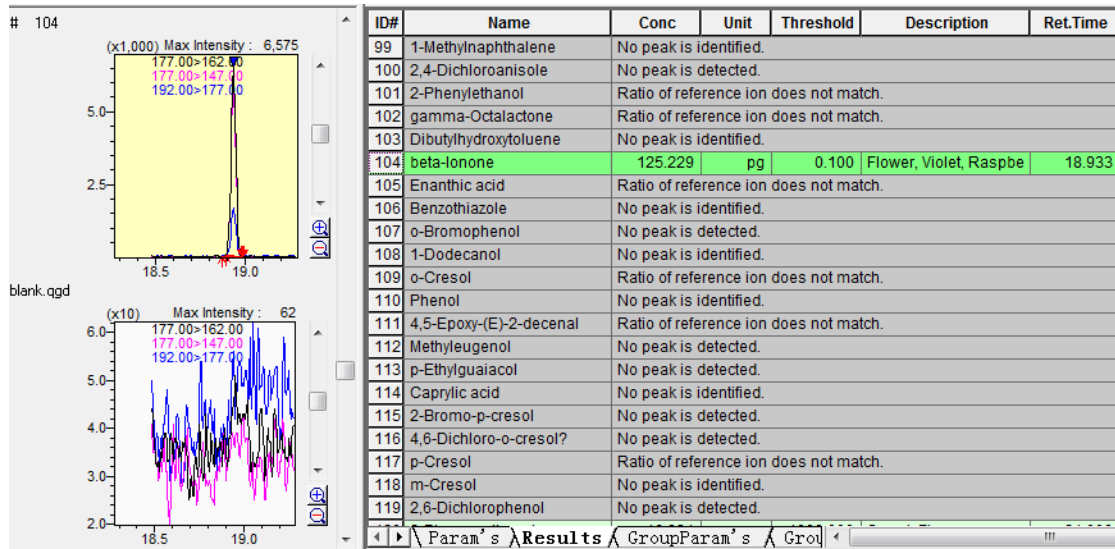


图2 异常水样中 beta-Ionone 化合物的信息（左上图：异常品中 beta-Ionone 的 MRM 图，左下图：正常水样中 beta-Ionone 的 MRM 图，右图：beta-Ionone 化合物的估算浓度，臭气阈值及气味特征信息。

表 1. 异常水样中检测到 8 种异味物质

No.	英文名称	中文名称	估算浓度	气味阈值 (注 2)	气味特征 (注 2)	信噪比
1	Diethyl disulfide	二乙基二硫醚 (注 1)	0.596	50	Moldy, Sulfur	60.33
2	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	0.386	0.1	Cabbage, Fish, Sulfur	100
3	2-Isopropyl-3-methoxypyrazine	2-甲氧基-3-异丙基吡嗪	4.723	0.01	Earth, Pea	82.6
4	trans,trans-2,4-Heptadienal	反,反-2,4-庚二烯醛 (注 1)	43.85	2000	Stir-fried oil, Burnt	39
5	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	2-甲氧基-3-(2-甲基丙基)吡嗪	7.627	0.01	Earth, Spice, Green pepper	128.85
6	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	78.032	0.001	Earth, Musty	1685.2 5
7	Geosmin	土臭素	24.632	0.1	Earth, Beet	998
8	beta-Ionone	β-紫香酮	125.22 9	0.1	Flower, Violet, Raspberry	1635.5

注 1: 红色标记的化合物估算浓度为小于气味阈值的 1/10, 不会对气味造成影响。

注 2: 气味阈值和气味特征为数据库中各个异味组分登记的信息, 可以显示在结果报告中。

## 2.2 异常水样中检测到的异味物质的 MRM 图

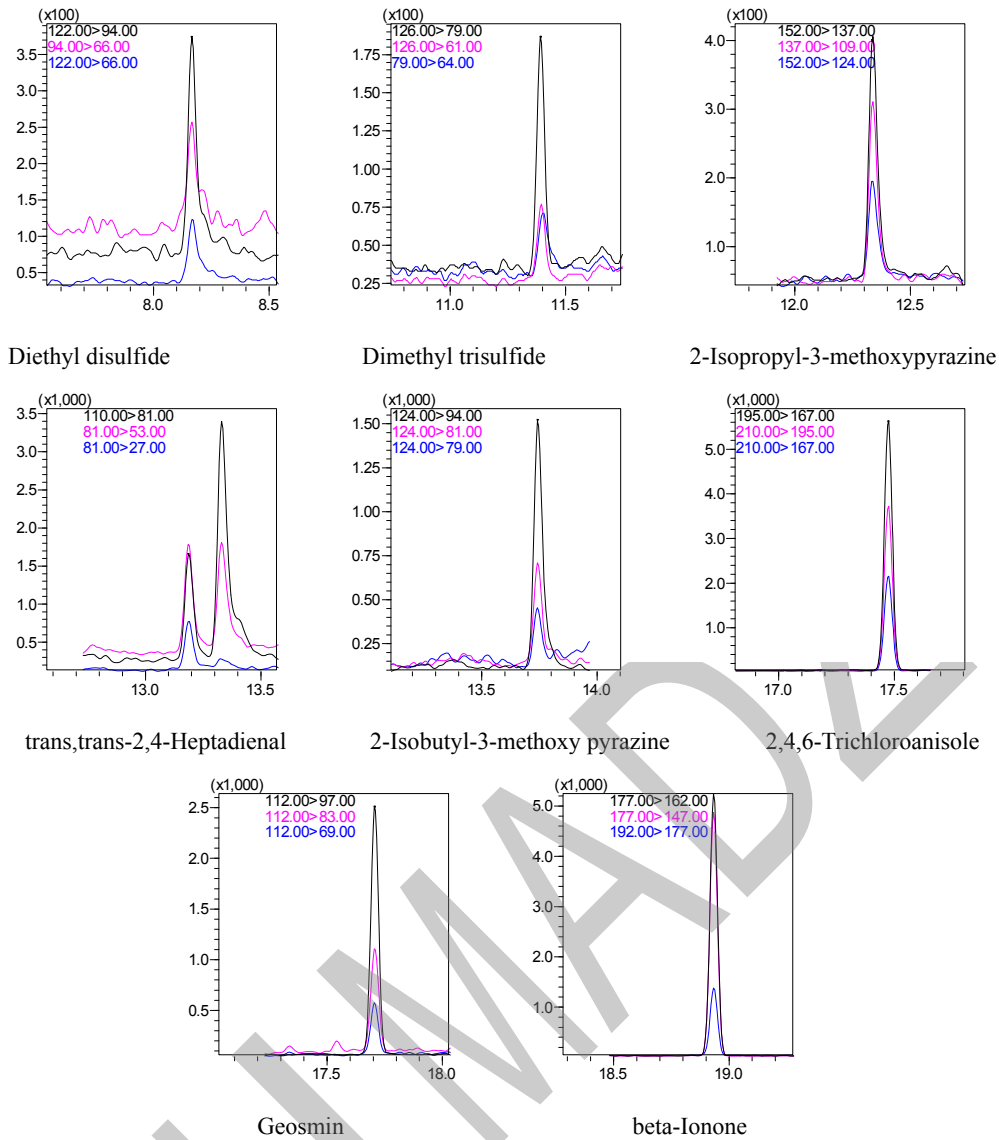


图3 异常水样中检测到的异味物质的MRM图

### 3 结论

使用岛津异味分析系统结合GCMS-TQ8040三重四极杆气质联用仪，无须标准品即可建立了生活饮用水中150种异味物质的筛查方法，通过比较正常水样和异常水样分析所得的数据，在异常水样中检测到8种异味物质，采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到6种异味成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合水中异味物质的筛查。即使是在异味分析方面知识和经验尚浅的分析人员，也可马上开始异味成分的分析。

## (四) 重金属元素

重金属元素由于某些原因未经处理就被排入河流、湖泊、海洋，或者进入了土壤中，使得这些河流、湖泊、海洋和土壤受到污染，而且它们不能被生物降解，易被生物富集。鱼类或贝类如果积累重金属而为人所食，或者重金属被稻谷、小麦等农作物所吸收被人类食用，重金属就会进入人体使人产生重金属中毒，轻则发生怪病（水俣病、骨痛病等），重者会致人死亡。当前，儿童铅中毒、重金属致胎儿畸形、砷中毒等事件也屡有发生，使重金属污染成为关系到人类健康和生命的重大环境问题。

2002年6月1日开始实施的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)共计109项标准限值中，要求检测铜、铅、锌、镉、镍、锰等11种金属元素项目；

最新的城市生活饮用水法规(GB5749-2006)毒理指标中无机化合物较GB5749-85由10项增至21项，增加了锑、钡、铍、硼、钼、镍、铊，并修订了砷、镉和铅。

2015年《水污染防治行动计划》(以下简称“水十条”)明确要求研究建立流域水生态环境功能分区管理体系。对化学需氧量、氨氮、总磷、重金属及其他影响人体健康的污染物采取针对性措施，加大整治力度。

水体中金属及非金属无机元素的浓度范围大至数十甚至数百 ppm (如 Na、Ca、Mg 等)，小至 ppt 级 (如 As)。水质监测方法标准中，测定这些元素通常有分光光度法、原子吸收分光光度法 (AAS 火焰与石墨炉)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。随着环境法规对一些有毒有害元素的检测限的要求提高，检测指标的增加和标准限值的严格对水质检测技术提出了更高要求。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是一种微量与超微量多元素同时分析的方法，具有灵敏度高、检出限低，分析过程快捷，分析取样量少等优点，它可以同时测量周期表中大多数元素，测定分析物浓度可低至纳克/升(ppt)的水平，是目前最有效的痕量元素的检测手段之一，且可以测定现有技术难以分析的饮用水标准中特殊要求的 U 和 Tl。

# 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HNO<sub>3</sub>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	炬管类型	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% $\text{HNO}_3$  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：

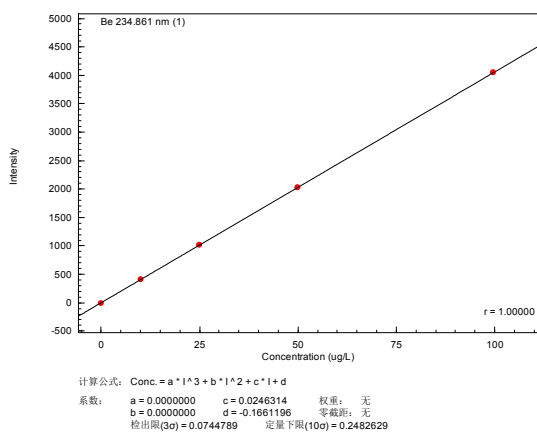


图 1 Be 元素的标准曲线

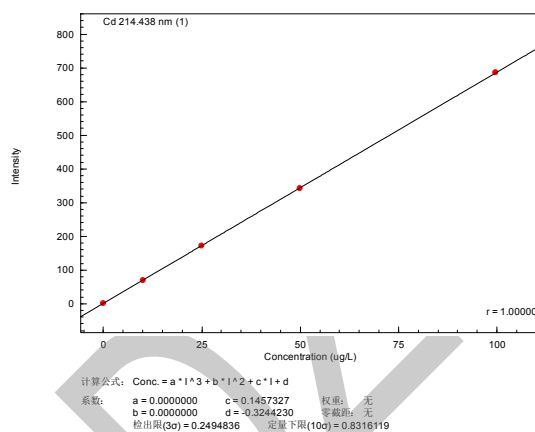


图 2 Cd 元素的标准曲线

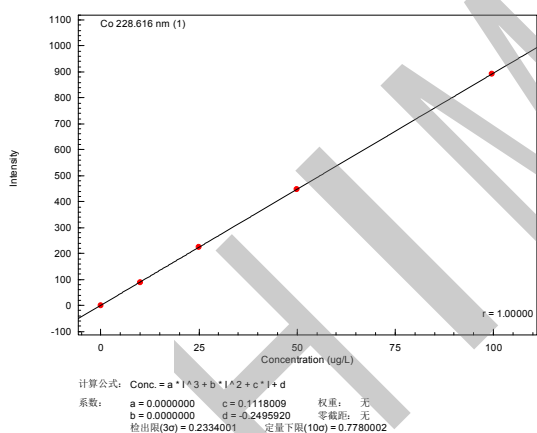


图 3 Co 元素的标准曲线

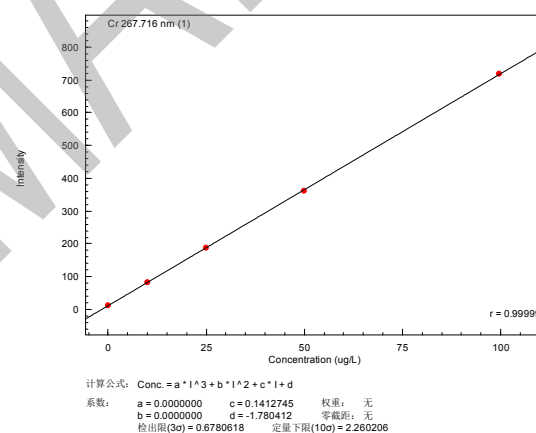


图 4 Cr 元素的标准曲线

## 2.3 部分元素谱线轮廓

多元素同时分析时，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

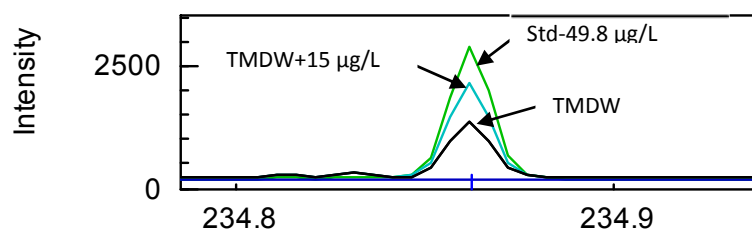


图 5 Be 元素谱峰轮廓图

### Cd 214.438 Best

条件1

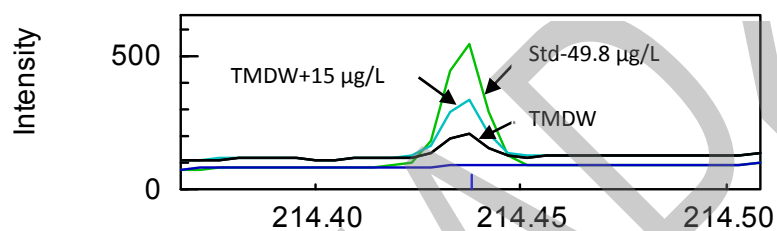


图 6 Cd 元素谱峰轮廓图

### Co 228.616 Best

条件1

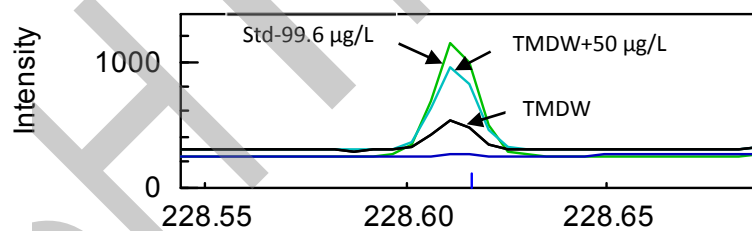


图 7 Co 元素谱峰轮廓图

## Cr 267.716 Best

条件1

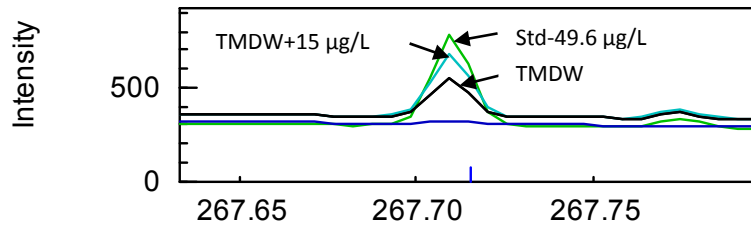


图 8 Cr 元素谱峰轮廓图

### 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 ( $3\sigma$ )。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(µg/L)	测定结果(µg/L)	加标值(µg/L)	加标后测定值 (µg/L)	回收率(%)
Al	0.007	120±1	119	50	169	100
As	0.014	80±1.6	80.3	50	126	91.4
Ba	0.00018	50.0±0.5	50.0	50	96.9	93.8
Be	0.00008	20.0±0.4	19.9	15	33.8	92.7
Bi	0.002	10.0±0.2	10.6	15	24.6	93.3
Ca	0.18	35000±180	35040	19530	52700	90.4
Cd	0.0003	10.0±0.2	10.2	15	24.0	92.0
Co	0.0003	25.0±0.4	25.2	50	72.2	94.0
Cr	0.0007	20.0±0.3	19.8	15	33.6	92.0
Cu	0.0013	20.0±0.3	20.0	50	65.9	91.8
Fe	0.0005	100±2	99.9	50	147	94.2
K	0.047	2500±25	2485	2500	4923	97.5
Li	0.0085	20.0±0.4	20.4	15	37.4	113
Mg	0.069	9000±54	9040	10000	18180	91.4
Mn	0.00023	40.0±0.6	39.8	50	85.1	90.6
Mo	0.0008	100±2	100.0	50	147	94.0
Na	0.103	6000±36	5966	5000	10870	98.1
Ni	0.0004	60.0±0.9	59.3	50	105	91.4

Pb	0.001	40.0±0.8	37.2	50	86.1	97.8
Sb	0.0069	10.0±0.2	10.1	15	23.7	90.7
Se	0.0052	10.0±0.5	9.8	15	26.0	108
Sr	0.002	250±3	250	50	298	96.0
Tl	0.009	10.0±0.5	10.5	50	56.0	91.0
V	0.0006	30.0±0.6	30.0	50	77.7	95.4
Zn	0.0005	70.0±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。

# 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。电感耦合等离子体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-9820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

岛津 ICPE-9820 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/径向	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 结果与讨论

### 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-9820 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。

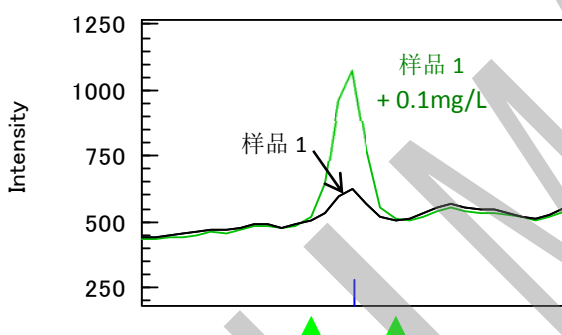


图 1 Cd 214.438nm 的光谱轮廓图

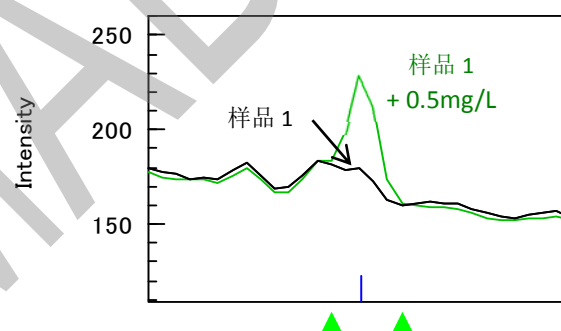


图 2 As 193.759nm 的光谱轮廓图

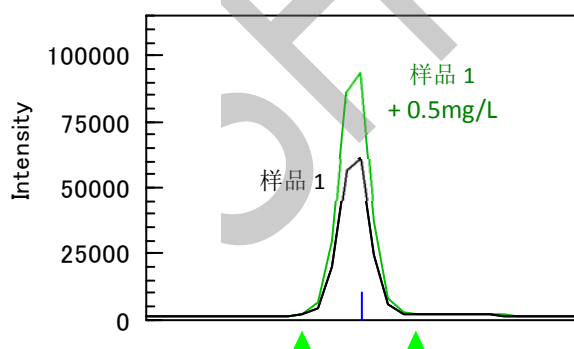


图 3 Mn 257.610nm 的光谱轮廓图

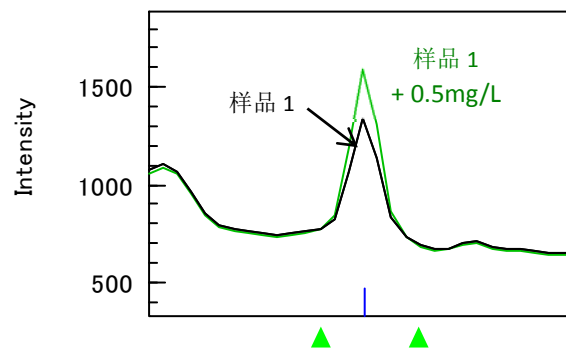


图 4 Pb 220.353nm 的光谱轮廓图

### 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 的检测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

\*Cr<sup>6+</sup>

## 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。

$$\text{稀释试验系数} = A \times C / B \times 100$$

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
	样品测定值	ND	0.010	ND	ND	0.068	0.003	0.072	1.01
样品 2	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-9820 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。

# ICPMS-2030测定地下水中多种金属元素的含量

**摘要:** 参考环境标准HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足地下水中多种金属元素含量的同时分析。

**关键词:** 地下水 ICPMS-2030 金属元素

地下水是水资源的重要组成部分，具有水量稳定，水质好的优点，是农业灌溉、工矿和居民生活用水的重要水源之一。然而据《全国地下水污染防治规划》介绍，来自地表污水排放和农耕、垃圾填埋渗透等方面的污染使得中国过半城市的地下水受到不同程度的污染，其中铅、砷、铬、锰等重金属污染是地下水污染的主要组分。因此，准确分析测试地下水样品中的金属元素含量，对土壤污染状况详查和地下水污染修复具有重要的指导意义。电感耦合等离子体质谱法用于地下水中重金属的检测具有检出限低、动态范围宽、分析速度快、准确度高等无可比拟的优点。

本文参考环境标准 HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中的多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 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；实验所用的HCl和HNO<sub>3</sub>为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 可溶性元素

可溶性元素样品采集后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量的硝酸将酸度调节至 pH<2。

#### 1.3.2 元素总量

量取 25 mL 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 4 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 1 mL 浓 HCl，观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为 180℃，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后取出消解内罐，置于电热板上亚沸状态下加热浓缩，定容至 25 mL 容量瓶中，摇匀待测。

### 1.4 仪器参数

## 等离子体参数

高频功率: 1.2 kW  
辅助气流速: 1.1 L/min  
矩管类型: Mini  
雾化室: 旋流  
采样深度: 5.0 mm  
等离子体气流速: 8.0 L/min  
载气流速: 0.7 L/min  
雾化器类型: 同心  
雾室温度: 5 °C  
高频频率: 27.12 MHz

## 碰撞池参数

碰撞气种类: He  
池电压: -21 V  
碰撞气流速: 6.0 mL/min  
能量过滤器电压: 5.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO<sub>3</sub> 的 Ag、As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Ti、Tl、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 1 所示。配制浓度为 200 µg/L 的 Sc、Ge、Y、Tb 和 Ho 内标溶液于 100 mL 容量瓶中。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(µg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	107	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
As	75	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Be*	9	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cd	114	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Co	59	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cr	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Cu	65	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mn	55	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mo	98	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Ni	60	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Pb	208	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sb	121	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Se	78	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sn	120	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0

Ti	48	0.00	1.00	10.0	50.0	100.0	200.0
Tl	205	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
V	51	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Zn	66	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

注：\*为使用No Gas模式

## 2.2 部分元素标准曲线如下：

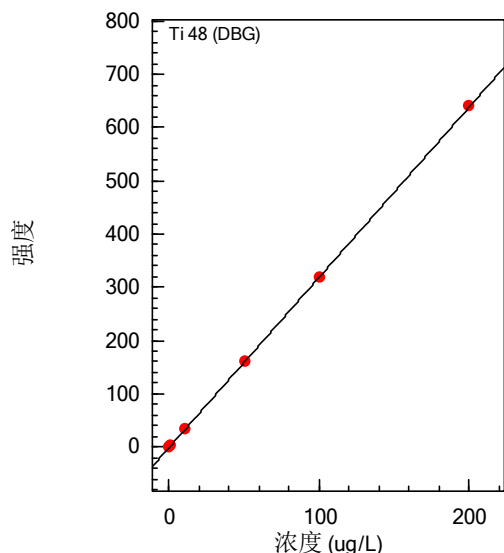


图 1 Ti 元素的标准曲线  $r=1.00000$

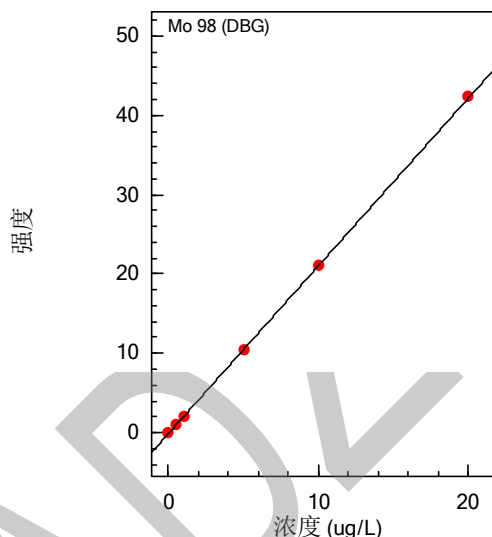


图 2 Mo 元素的标准曲线  $r=1.00000$

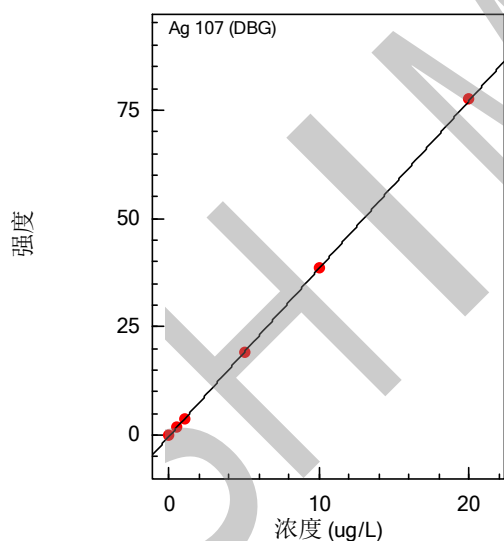


图 3 Ag 元素的标准曲线  $r=1.00000$

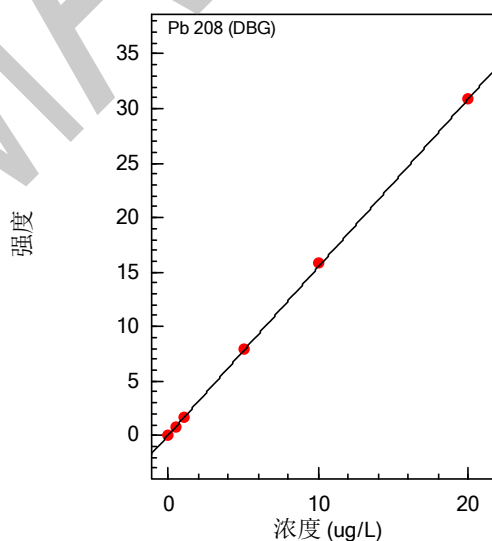


图 4 Pb 元素的标准曲线  $r=0.99993$

## 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证

分析结果的准确性。

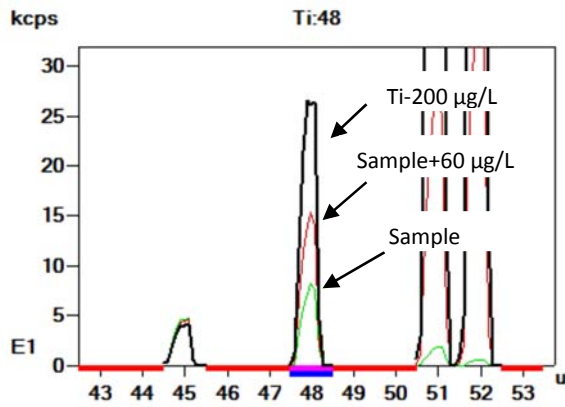


图 5 Ti 元素质量轮廓图

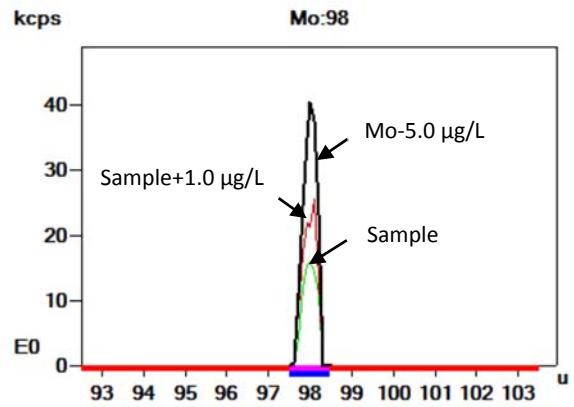


图 6 Mo 元素质量轮廓图

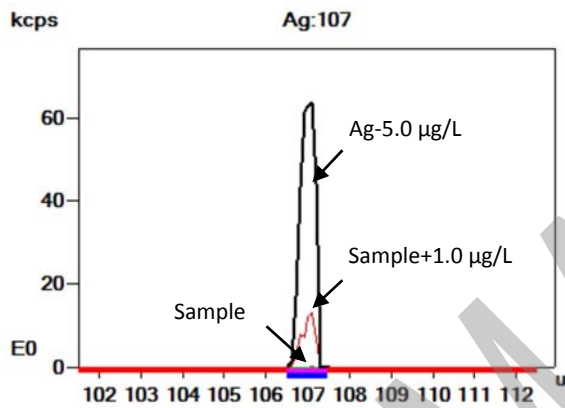


图 7 Ag 元素质量轮廓图

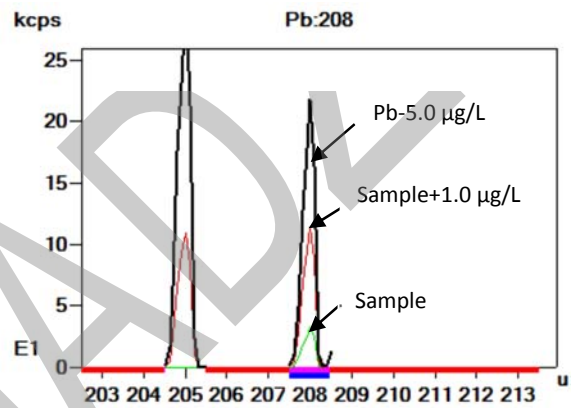


图 8 Pb 元素质量轮廓图

## 2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定地下水中可溶性和总量金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式  $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$  计算各元素的方法检出限。实验结果见表 2 和表 3。

表 2. 地下水样品可溶性元素分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/L)	测定结果(µg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量(µg/L)	加标回收率 (%)
Ag	<sup>89</sup> Y	0.015	N.D.	--	1.00	81
As	<sup>74</sup> Ge	0.05	2.16	1.17	1.00	106
Be*	<sup>45</sup> Sc	0.002	N.D.	--	1.00	116
Cd	<sup>89</sup> Y	0.007	0.03	2.02	1.00	106
Co	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.39	2.42	1.00	88
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.02	0.06	1.52	1.00	92
Cu	<sup>45</sup> Sc	0.06	0.67	2.17	1.00	89
Mn	<sup>45</sup> Sc	0.018	0.57	1.61	1.00	104
Mo	<sup>89</sup> Y	0.05	2.12	2.19	4.00	94
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.03	0.77	2.71	1.00	87

Pb	<sup>165</sup> Ho	0.02	N.D.	--	1.00	101
Sb	<sup>159</sup> Tb	0.31	1.35	0.62	1.00	106
Se	<sup>89</sup> Y	0.12	0.43	4.99	1.00	120
Sn	<sup>89</sup> Y	0.06	N.D.	--	1.00	97
Ti	<sup>45</sup> Sc	0.05	49.9	0.53	50.0	94
Tl	<sup>165</sup> Ho	0.006	N.D.	--	1.00	97
V	<sup>45</sup> Sc	0.007	0.81	1.57	1.00	93
Zn	<sup>45</sup> Sc	0.09	0.59	2.40	4.00	108

注：\*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

表 3. 地下水样品元素总量分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果( $\mu\text{g/L}$ )	RSD(%) (n=3)	加标量( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
Ag	<sup>89</sup> Y	0.015	0.08	1.23	1.00	101
As	<sup>74</sup> Ge	0.05	2.38	2.44	4.00	88
Be*	<sup>45</sup> Sc	0.002	N.D.	--	1.00	107
Cd	<sup>89</sup> Y	0.007	0.07	1.64	1.00	98
Co	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.60	2.25	1.00	97
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.02	0.99	2.28	1.00	100
Cu	<sup>45</sup> Sc	0.06	1.63	2.58	4.00	92
Mn	<sup>45</sup> Sc	0.018	42.4	0.40	60	89
Mo	<sup>89</sup> Y	0.05	2.07	1.17	4.00	100
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.03	1.80	1.53	4.00	90
Pb	<sup>165</sup> Ho	0.02	1.53	0.33	4.00	97
Sb	<sup>159</sup> Tb	0.31	3.28	1.06	4.00	84
Se	<sup>89</sup> Y	0.12	0.29	4.54	1.00	103
Sn	<sup>89</sup> Y	0.06	1.44	1.73	1.00	95
Ti	<sup>45</sup> Sc	0.05	52.9	0.79	60.0	90
Tl	<sup>165</sup> Ho	0.006	N.D.	--	1.00	98
V	<sup>45</sup> Sc	0.007	4.59	1.29	4.00	94
Zn	<sup>45</sup> Sc	0.09	9.01	1.82	4.00	95

注：\*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

### 3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了地下水中的多种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，加标回收率良好，测定结果满足技术规范的质量控制要求的 70%-130% 之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足地下水样品中多种可溶性和总量金属元素含量的分析。

# ICPMS-2030测定生活饮用水中多种金属元素的含量

**摘要:**参考环境标准HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定生活饮用水中多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足生活饮用水中多种金属元素含量的同时分析。

**关键词:**生活饮用水 ICPMS-2030 金属元素

水质中各元素含量高低不一，卫生评价需要检测的无机元素较多，电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有方法简单、快捷、灵敏度高、准确性好、线性范围宽、可实现多元素同时分析的特点。本文使用岛津公司 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪多内标元素同时分析测定了Ag、As、Cu、Mn、Mo等18种微量元素。并通过加标回收实验对方法进行验证。实验结果表明：各元素工作曲线线性良好，检出限低，该方法操作简便、分析速度快、结果准确可靠，可满足饮用水中多种元素的含量分析。

本文参考环境标准 HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》和 GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定生活饮用水中的多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 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；实验所用的HCl和HNO<sub>3</sub>为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 可溶性元素

可溶性元素样品采集后立即用0.45 μm滤膜过滤，弃去初始的滤液50 mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量的硝酸将酸度调节至pH<2。

#### 1.3.2 元素总量

量取25 mL混合均匀的水样于微波消解罐中，加入4 mL浓HNO<sub>3</sub>和1 mL浓HCl，观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为180℃，消解持续时间为15 min，开始消解。消解结束后取出消解内罐，置于电热板上亚沸状态下加热浓缩，定容至25 mL容量瓶中，摇匀待测。

### 1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率: 1.2 kW  
 辅助气流速: 1.1 L/min  
 矩管类型: Mini  
 雾化室: 旋流  
 采样深度: 5.0 mm  
 等离子体气流速: 8.0 L/min  
 载气流速: 0.7 L/min  
 雾化器类型: 同心  
 雾室温度: 5 °C  
 高频频率: 27.12 MHz

#### 碰撞池参数:

碰撞气种类: He  
 池电压: -21 V  
 碰撞气流速: 6.0 mL/min  
 能量过滤器电压: 5.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO<sub>3</sub> 的 Ag、As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Ti、Tl、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 1 所示。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	107	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
As	75	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Be*	9	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cd	114	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Co	59	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cr	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Cu	65	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mn	55	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mo	98	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Ni	60	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Pb	208	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sb	121	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Se	78	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

Sn	120	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Ti	48	0.00	1.00	10.0	50.0	100.0	200.0
Tl	205	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
V	51	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Zn	66	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

注：\*为使用No Gas模式

## 2.2 部分元素标准曲线如下：

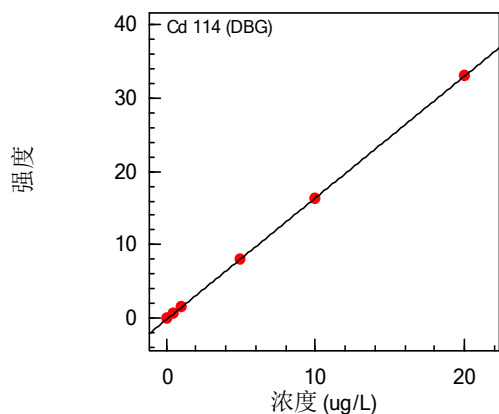


图1 Cd元素的标准曲线  $r=0.99999$

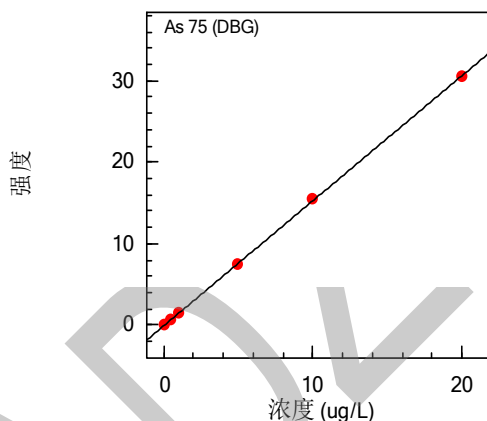


图2 As元素的标准曲线  $r=0.99994$

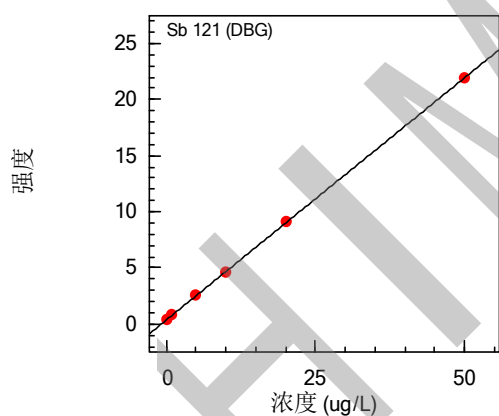


图3 Sb元素的标准曲线  $r=0.99997$

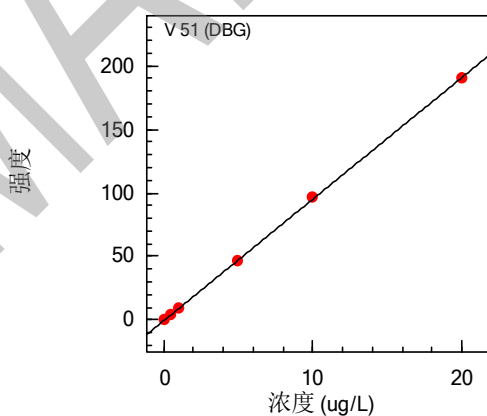


图4 V元素的标准曲线  $r=0.99998$

## 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

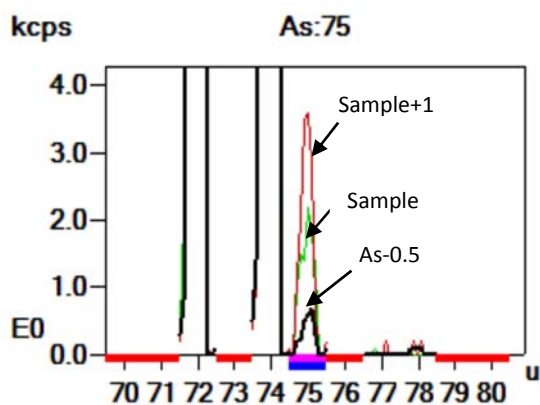


图 5 As 元素质量轮廓图

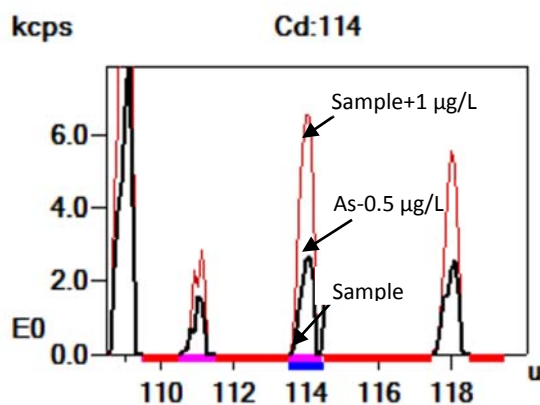


图 6 Cd 元素质量轮廓图

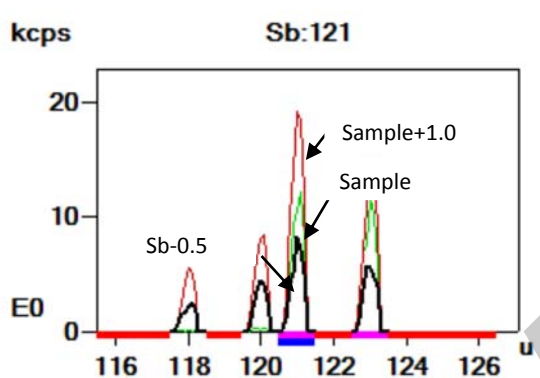


图 7 Sb 元素质量轮廓图

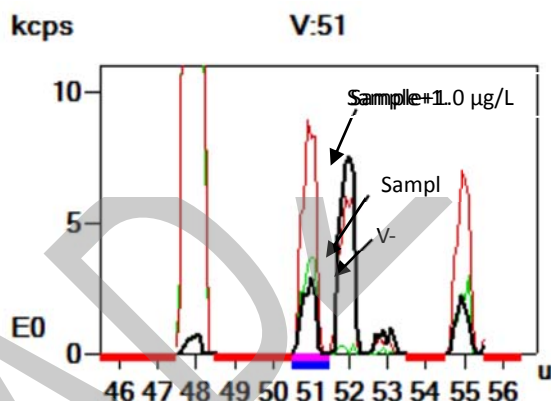


图 8 V 元素质量轮廓图

## 2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定饮用水中可溶性和总量金属元素的含量。对样品空白进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为方法检出限。实验结果见表 2 和表 3。

表 2. 饮用水中可溶性元素分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (μg/L)	GB/T 5750.6-2006 检出限(μg/L)	测定结果 (μg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量 (μg/L)	加标回收率 (%)
Ag	<sup>89</sup> Y	0.015	0.03	N.D.	--	4.00	85
As	<sup>74</sup> Ge	0.053	0.09	2.22	3.27	1.00	105
Be*	<sup>45</sup> Sc	0.002	0.03	N.D.	--	4.00	117
Cd	<sup>89</sup> Y	0.008	0.06	N.D.	--	1.00	102
Co	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.03	0.37	3.96	1.00	90
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.066	0.09	N.D.	--	1.00	88
Cu	<sup>45</sup> Sc	0.058	0.09	0.72	4.85	1.00	85
Mn	<sup>45</sup> Sc	0.018	0.06	0.57	1.54	1.00	102
Mo	<sup>89</sup> Y	0.045	0.06	2.08	1.02	4.00	92
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.017	0.07	0.71	2.87	1.00	88
Pb	<sup>165</sup> Ho	0.018	0.07	N.D.	--	1.00	102
Sb	<sup>159</sup> Tb	0.069	0.07	1.35	2.03	1.00	103
Se	<sup>89</sup> Y	0.090	0.09	0.03	3.17	1.00	103

Sn	<sup>89</sup> Y	0.057	0.09	N.D.	--	1.00	98
Ti	<sup>45</sup> Sc	0.051	0.4	50.0	0.23	50.0	94
Tl	<sup>165</sup> Ho	0.006	0.01	N.D.	--	1.00	97
V	<sup>45</sup> Sc	0.007	0.07	0.81	1.25	1.00	89
Zn	<sup>45</sup> Sc	0.093	0.8	N.D.	--	1.00	104

注：\*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

表 3. 饮用水中元素总量分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/L)	GB/T 5750.6-2006 检出限(µg/L)	测定结果 (µg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
Ag	<sup>89</sup> Y	0.015	0.03	0.104	4.83	1.00	98
As	<sup>74</sup> Ge	0.053	0.09	2.37	1.05	1.00	105
Be*	<sup>45</sup> Sc	0.002	0.03	N.D.	--	1.00	106
Cd	<sup>89</sup> Y	0.008	0.06	0.046	3.13	1.00	98
Co	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.03	0.62	1.98	1.00	91
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.066	0.09	1.01	1.55	1.00	98
Cu	<sup>45</sup> Sc	0.058	0.09	1.56	4.77	1.00	88
Mn	<sup>45</sup> Sc	0.018	0.06	42.6	1.02	60	102
Mo	<sup>89</sup> Y	0.045	0.06	2.07	2.55	4.00	98
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.017	0.07	1.80	1.88	1.00	86
Pb	<sup>165</sup> Ho	0.018	0.07	1.52	1.1	1.00	97
Sb	<sup>159</sup> Tb	0.069	0.07	3.28	1.33	4.00	87
Se	<sup>89</sup> Y	0.090	0.09	1.13	4.92	1.00	105
Sn	<sup>89</sup> Y	0.057	0.09	1.53	1.96	1.00	87
Ti	<sup>45</sup> Sc	0.051	0.4	53.4	0.55	60.0	89
Tl	<sup>165</sup> Ho	0.006	0.01	N.D.	--	1.00	98
V	<sup>45</sup> Sc	0.007	0.07	4.58	2.05	4.00	92
Zn	<sup>45</sup> Sc	0.093	0.8	9.32	0.77	4.00	100

注：\*使用 No Gas 模式；N.D.表示未检出

### 3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了饮用水中的多种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，加标回收率良好，回收率在 85%-117%之间，符合 GB/T 5750.6-2006 基体加标回收率 70-130%的范围要求。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足饮用水中多种可溶性和总量金属元素含量的分析。

## (五) TOC (总有机碳)

总有机碳(Total Organic Carbon, TOC): 表示溶解或悬浮在水中有机物的含碳量(以质量浓度表示), 总有机碳是反映水质受到有机物污染的替代水质指标之一, 和其它水质替代指标一样, 它不反映水质受到那些具体的有机物的特性, 而是反映各个污染物中所含碳的量, 其数量愈高, 表明水受到的有机物污染愈多。国内外总有机碳监测分析标准如下:

- 1、HJ/501-2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非色散红外吸收法》, 2009年12月1日起执行, 为现行国家环境保护行业标准。
- 2、ISO8245-1999《水质 总有机碳(TOC)和可溶性有机碳(DOC)的测定 导则》取代ISO8245-1987《水质 总有机碳(TOC)的测定 导则》。
- 3、EPA METHOD 415.3《Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water》。

美国饮用水的研究表明, 当用氯气消毒时, 若三氯甲烷浓度超过 $100\ \mu\text{g/L}$ (加拿大卫生组织的指导值)时, 则处理后的水中总有机碳浓度大于或等于 $2\ \text{mg/L}$ 。美国环保局的《消毒剂和消毒副产物规定》中指出, 饮用水中总有机碳为 $2\ \text{mg/L}$ , 水源水中为 $4\ \text{mg/L}$ 时, 才能确保消毒副产物的量被控制在可接受的水平。加拿大卫生组织对于饮用水中溶解性及总有机碳未制定专门的指导值, 而它只是推荐饮用水及水源水中总有机碳(TOC)在任何时候不能超过 $4\ \text{mg/L}$ (此值适用于氯气消毒, 不适用于系统不经消毒或是采用其它途径消毒, 如臭氧消毒等), 并推荐了一些和溶解性及总有机碳有相关性的参数指标, 如色度(目标值: 15TCU), 总溶解性固体(目标值:  $500\ \text{mg/L}$ ), 浑浊度(最大允许值: 1NTU), 三卤甲烷(暂定最大值:  $100\ \mu\text{g/L}$ )。中国开始实施新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)新标准中, 第一次在附录A(资料性附录)《生活饮用水水质参考指标》中, 添加了总有机碳(TOC)的指标, 限值为 $5\ \text{mg/L}$ 。

总有机碳(TOC)由专门的仪器总有机碳分析仪(以下简称TOC分析仪)来测定。TOC分析仪, 是将水溶液中的总有机碳通过燃烧或化学氧化转化为二氧化碳测定其含量。利用二氧化碳与总有机碳之间碳含量的对应关系, 从而对水溶液中总有机碳进行定量测定。

# TOC-L 对高盐水有机碳含量的测定

**摘要：**本文介绍了使用总有机碳分析仪TOC-L测量高盐水样品中TOC的方法。试验结果表明，该方法线性相关系数良好( $r>0.999$ )，重复性良好，方法简便，结果准确，适合高盐样品中TOC的测量。

**关键词：**高盐 总有机碳

水中总有机碳的测定，是以碳的含量表示水体中的有机物质总量的综合指标。

在氯碱行业 PVC 的生产流程中，高盐水是重要的原料。而高盐水中的有机碳物质对其生产关键设备离子膜系统破坏很大，低 TOC 的高盐水对于延长离子膜系统的寿命非常关键。因此，提高原水洁净程度，把高盐水中的 TOC 含量控制在比较低的水平至关重要。氯碱行业高盐水中氯化钠含量通常较高，接近饱和，甚至含大量的碳酸盐和碳酸氢盐，因此无机碳含量很高。如果采用差减法测量 TOC，误差较大，因此推荐采用 NPOC 法（IC 去除法）测量。

岛津总有机碳分析仪 TOC-L 采用 680℃催化燃烧的方法对样品氧化分解。此温度低于大部分盐类的熔点（如：氯化钠熔点 801℃；氯化钙熔点 772℃；硫酸钠熔点 884℃），避免在测定过程中，盐类熔融而对催化剂造成不可逆损坏，提高了催化剂的寿命，也减少了盐类分解产生的 Cl<sup>-</sup>等离子对检测器腐蚀。本文主要介绍利用岛津 TOC-L 对高盐水样品的测定方法。

## 1. 材料和方法

### 1.1 仪器及试剂

Shimadzu TOC-L<sub>CPH</sub> 型总有机碳分析仪

催化剂：普通灵敏度催化剂

总碳标准品：邻苯二甲酸氢钾（分析纯）

其他试剂：氯化钠为优级纯

二次蒸馏水

### 1.2 分析条件

载气：高纯氧气

载气流速：150 mL/min

喷射气流速：80 mL/min

酸添加量：1.5%

喷射时间：1.5 min

### 1.3 样品溶液配制

利用纯水溶解氯化钠以及邻苯二甲酸氢钾，配制成含 24% NaCl 的高盐水溶液（TOC 含量 15 mg/L）。再将此样品用纯水稀释 2 倍，得到含 12% NaCl 的高盐水溶液（TOC 含量 7.5 mg/L）。此外，另采集氯碱行业典型高盐水样品进行测试。

氯碱行业样品中除含有大量氯化钠外，还可能含有大量碳酸盐和碳酸氢盐，因此 pH 值通常较高。如直接进样，在仪器酸化条件下无机碳有可能去除不完全，造成总有机碳测定不准确。

本方法测试前先利用浓硫酸将调节 pH 值调到 2 以下，采用 NPOC 法测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

将邻苯二甲酸氢钾作为 TOC 标准物质，采用外标法进行定量分析。制备 0 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L 四点标准曲线。测定数据图 1。NPOC 法的原理是先将样品酸化到 pH 值 2 以下，用气体吹扫的方式将无机碳(IC)去除，再进行 TC 测定，所得结果即为总有机碳含量(TOC)，即 NPOC≈TOC。

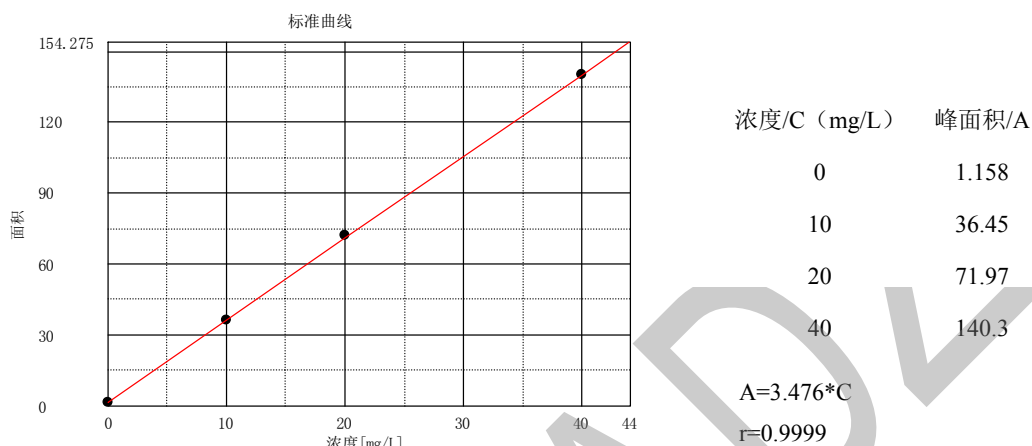


图 1 TC 标准曲线

### 2.2 高盐样品测定结果及回收率结果

先利用浓硫酸对样品进行中和处理，调节 pH 2 以下，采用 NPOC 法测试，连续测试 6 次峰形图如图 2~3，测试结果如表 1。同时对空白样品进行 10 次测定，取 3 倍浓度标准偏差除以斜率即为有机碳的检出限 0.027 mg/L。为考察此方法的可靠性，利用氯碱行业典型高盐水样品进行加标回收试验，结果见表 2。

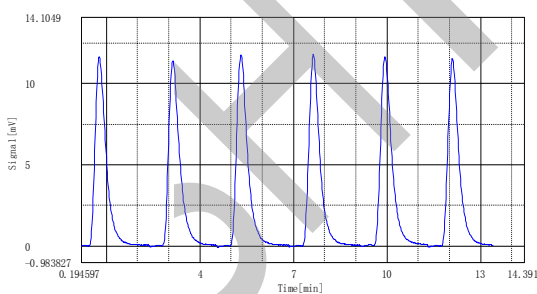


图 2 盐度 12%样品峰形

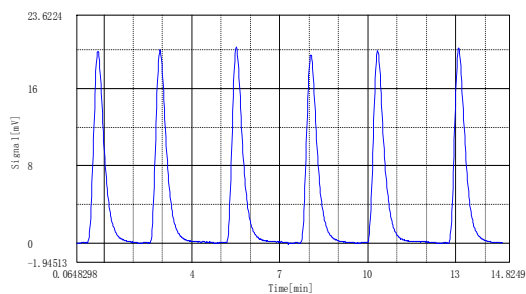


图 3 盐度 24%样品峰形

表 1 高盐样品稳定性测试结果

样品	测定结果 (mg/L)	RSD (% , n=6)
12%盐度	7.48	1.4
24%盐度	14.64	0.94

盐度：单位质量溶液中含有氯化钠的质量百分比。

表 2 加标回收结果

样品	测定结果 (mg/L)	RSD (%)	添加量 (mg/L)	添加后结果 (mg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
氯碱行业水样 1	3.71	1.17	4	7.56	0.38	96.3
氯碱行业水样 2	3.91	0.42	4	7.73	0.64	95.5

### 2.3 结果讨论

在实际检测过程中，由于长期高盐测定会对催化剂和检测器产生消耗，因此建议采用自动稀释功能，将样品适当稀释再进样测定。高盐样品测定完毕后采用催化剂再生功能对催化剂进行活化，或者将催化剂取出进行水洗酸化，避免盐类在催化剂表面包裹，影响催化效果，同时低盐进样也利于延长卤素脱除器的使用周期。

在进行样品前处理过程中，某些氯碱行业高盐样品在加入硫酸的同时会析出氯化钠晶体。可能由于硫酸钠的加入打破了溶液中饱和氯化钠在水溶液中的溶解平衡，使氯化钠的溶解度降低而析出。从回收率结果看，盐分析出不影响总有机碳的含量测定。

### 3. 结论

简单酸化前处理的高盐样品，采用总有机碳分析仪 NPOC 方法测定高盐样品中总有机碳的含量。对于高盐的样品，重复性好 (RSD<1.5%)，标准添加回收率达到 96%以上。本方法适合高盐样品中有机碳含量的日常快速检测。

# 地表水中总氮含量分析

**摘要:** 本文介绍了使用总有机碳分析仪总氮附件分析地表水中总氮含量的方法。试验结果表明, 该方法快速准确, 重现性好, 适合地表水中总氮的测量。

**关键词:** ISO/TR 11905-2 TOC 总氮附件 总氮 TN 水体富营养化 地表水

水体富营养化(eutrophication)是指在人类活动的影响下, 氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体, 引起藻类及其他浮游生物迅速繁殖, 水体溶解氧量下降, 水质恶化, 鱼类及其他生物大量死亡的现象。这种现象在河流湖泊中出现称为水华, 在海洋中出现称为赤潮。随着化肥的大量使用, 水体富营养化已经成为中国地表水污染的主要问题之一。

为了对水体的富营养化程度进行监控, 我们应用国际水质检测标准ISO/TR 11905-2, 使用TOC分析仪的总氮附件对地表水中的氮含量进行检测。

## 1. 材料和方法

### 1.1 仪器及试剂:

Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> 型 总有机碳分析仪 总氮附件 Shimadzu 十万分之一电子天平  
硝酸钾, 分析纯 纯水, 经过超纯水机纯化的超纯水

### 1.2 分析条件

催 化 剂: TC/TN 两用型催化剂

气 体: 高纯氧气

载气流速: 150 mL/min

### 1.3 分析方法

ISO/TR 11905-2-1997

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

使用硝酸钾为基准物质, 配制总氮含量1000 mg/L的标准溶液。根据地表水中的总氮含量配制合适的标准溶液, 经仪器分析得到标准曲线, 如下。

表 1 TN 标准曲线

序列号	TN 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0.00	2.457
2	2.50	71.40
3	5.00	145.6
4	10.00	292.1

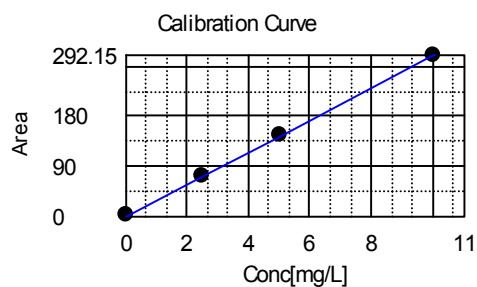


图1 TN 标准曲线

$R^2=0.9998$ , 斜率  $k = 29.07$

TN 标准曲线的线性关系均达到 0.9998, 具有良好的线性关系。

## 2.2 某地表水测量结果

以某湖水表层水为地表水样品, 使用TOC总氮附件测量得数据如下:

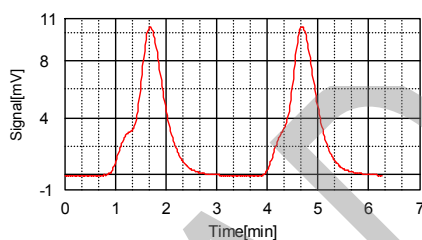


图2 峰形图

表2 某地表水数据结果

进样次数	响应面积	TN 浓度 (mg/L)	平均浓度 (mg/L)
1	38.07	2.456	2.461
2	38.23	2.466	

表3 某地表水重复性结果

进样次数	响应面积	平均面积	TN 浓度 (mg/L)	平均浓度 (mg/L)	浓度偏差 (mg/L)	RSD (%)
1	38.68	38.68	2.495	2.495	0.03139	1.26
2	38.16		2.461			
3	38.93		2.511			
4	38.11		2.458			
5	38.77		2.501			
6	39.40		2.541			

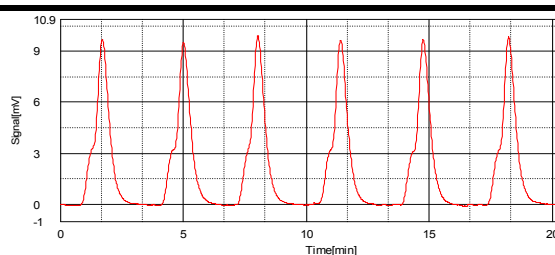


图3 峰形图经测量得到该地表水含氮量为 2.461 mg/L, 六次重复测量浓度 RSD 值为 1.26%.

### 2.3 回收率测量

使用标准加入法在地表水样品中分别添加总氮标样浓度2.5 mg/L和5.0 mg/L，得到加标后的样品1和样品2。

分别测量样品1和样品2，并和原地表水样品比较：

表 4 回收率测量结果

样品	原地表水浓度 (mg/L)	添加量 (mg/L)	添加后浓度 (mg/L)	回收率 (%)
样品 1	2.461	2.5	5.067	104
样品 2	2.461	5.0	7.634	103

经测定，两个加标样品的回收率分别为104%和103%。

### 3. 结论

本文介绍了使用总有机碳分析仪总氮附件分析地表水中总氮含量的方法。经测量此地表水样品的总氮含量为 2.461 mg/L，TN 标准曲线的线性关系均达到 0.9998，具有良好的线性关系，六次重复测量 RSD 值为 1.26%，两个加标样品的回收率分别为 104%和 103%。此法适合地表水中总氮含量的测定。

# 利用 TOC-L 和 POC 附件对高无机碳排放水中 TOC 的测定

**摘要：**本文介绍了使用总有机碳分析仪 TOC-L 和 POC 附件测量高盐排放水样品中 TOC 的方法。试验结果表明，该方法快速准确，重复性好，适合含高无机碳排放水样品 TOC 含量的测量。

**关键词：** TOC-L POC 高盐排放水

岛津 TOC 分析仪在环境监测、环境保护领域有广泛的应用。对于排放水等样品的 TOC 测定中，常用的方法是差减法 ( $TOC=TC-IC$ )。通过分别测量总碳含量 (TC) 和无机碳 (IC) 含量，相减后得到有机碳含量 (TOC)。此方法适用于 TOC 含量远大于 IC 含量的样品。而很多行业的排放水中含有大量无机碳，如  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  等。IC 含量很高，有时甚至远远超过 TOC 含量。这时用差减法测量的结果的误差就会很大。如果采用 IC 吹扫去除法 (NPOC 法)，样品中可吹除有机碳 (POC) 部分，会随着吹扫而损失，造成 TOC 测量结果偏低。

本文介绍了加和法测定此类样品。分别测定 NPOC 和 POC，根据公式  $TOC=NPOC+POC$  得到总有机碳结果。重复性好，测量误差小，适合高无机碳排放水样品的测定。

POC 附件工作原理：用盐酸将样品酸化，使样品  $pH<2$ ，再用载气进行吹扫。经过吹扫处理，仍然留在水样中的有机碳部分，称为不可吹除有机碳 (NPOC)，被吹出来的有机碳部分，称为可吹除有机碳 (POC)。  $TOC=NPOC+POC$ 。此外，无机碳也全部转化成  $CO_2$  全部被吹扫出来。POC 和  $CO_2$  组分经过 POC 附件， $CO_2$  被全部吸收，而 POC 被氧化并检测，最终得到 POC 含量。

## 1. 材料和方法

### 1.1 仪器及试剂：

TOC-L<sub>CPH</sub> 型 总有机碳分析仪 POC 附件

催 化 剂：普通催化剂

分析纯邻苯二甲酸氢钾，碳酸钠，碳酸氢钠

### 1.2 分析条件

载气：高纯氧气

载气流速：150 mL/min

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

用邻苯二甲酸氢钾配制成 1000 mgC/L 的 NPOC 标准储备液；用  $NaHCO_3$  和  $Na_2CO_3$  配置成 1000 mgC/L 的 POC 标准储备液。经适当稀释后进样测定，得到标准曲线，如下。

表 1 NPOC/POC 标准曲线

序列号	NPOC 浓度 (mg/L)	响应面积	POC 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0.00	1.249	0.00	10.57
2	100.0	374.8	10.0	528.8
3	300.0	1143	30.0	1580
4	400.0	1550	40.0	2118
5	600.0	2352	60.0	3230

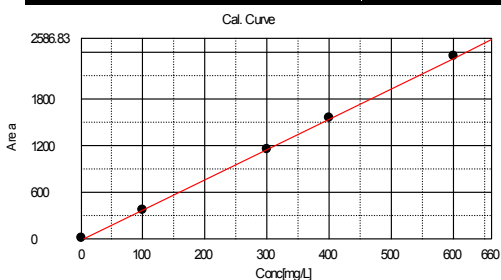


图 1 NPOC 标准曲线

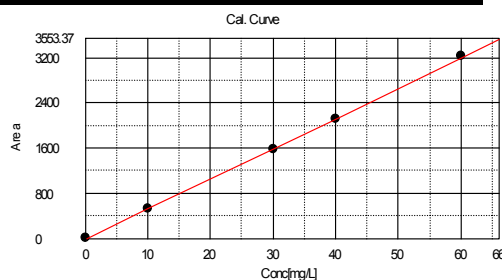


图 2 POC 标准曲线

NPOC 标准曲线  $R^2=0.9998$ , 斜率  $k=3.919$ , 与 Y 轴截距-13.15; POC 标准曲线  $R^2=0.9998$ , 斜率  $k=53.57$ , 与 Y 轴截距-6.242.

## 2.2 某高盐排放水测量结果

以某制药企业排放水为样品, 使用以上方法测量6次, 数据如下:

表 2 某排放水重复测定结果

进样 次数	NPOC 面积响应	NPOC 浓 度 (mg/L)	RSD (%)	POC 面积响应	POC 浓度 (mg/L)	RSD (%)	TOC 含量 NPOC+POC (mg/L)
1	1594			1596			
2	1614			1594			
3	1635	274.7	0.98	1592	29.68	0.44	304.38
4	1624			1577			
5	1598			1587			
6	1604			1593			

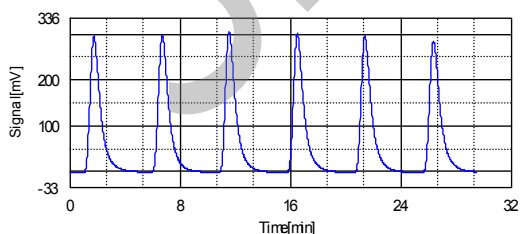


图 3 NPOC 峰形图

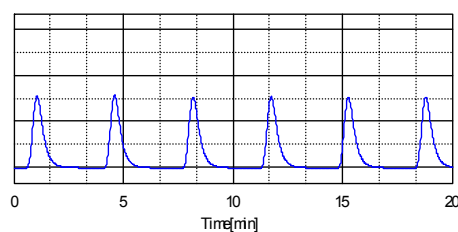


图 4 POC 峰形图

经测量,得到该地表水 TOC 含量为 304.38 mg/L,六次重复测量 NPOC 浓度的 RSD 值为 0.98%;六次重复测量 POC 浓度的 RSD 值为 0.44%.

### 2.3 回收率测量

在样品中添加邻苯二甲酸氢钾溶液,使添加浓度为10 mg/L,进样测定TOC后,结果如下。

表 4 回收率测量结果

样品浓度 (mg/L)	添加量 (mg/L)	添加后浓度 (mg/L)	回收率 (%)
304.38	100.0	403.23	98.8

经测定,加标样品的回收率为98.8%.

### 3. 结论

本文介绍了使用 TOC-L 和 POC 附件测定高无机碳排放水样品中 TOC 的方法。实验结果重复性好,误差小,适合 IC 含量很高的排放水样品测定。

# 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、准确地检测其有机物总量, 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 5mg/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 4mg/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 仪器

TOC-V CPH

### 1.2 分析条件

催化剂: 普通催化剂

燃烧温度: 680℃

载气流速: 高纯氧气 150mL/min

测定项目: NPOC

NPOC 曝气时间：1.5min

NPOC 加酸量：1.5%

### 1.3 试剂

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 2.125 g，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 结果与分析

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	TOC	CV
	名称	规格	n	( $\mu\text{g/L}$ )	(%)
1	W 饮用纯净水	596mL	3	159.8	1.39
2	B 饮用纯净水	600mL	3	169.5	0.37
3	Y 天然矿泉水	1L	3	184.9	1.03
4	T 矿物质水	550mL	3	188.9	0.54
5	Q 优质饮用水	550mL	3	194.4	1.49
6	K 饮用矿物质水	600mL	3	202.2	1.31
7	Q 天然矿泉水	750mL	3	210.9	0.83
8	QC 矿物质饮用水	400mL	3	228.4	1.39
9	S 健康饮用水	500mL	3	241.7	1.65
10	QC 蒸馏水	400mL	3	265.8	1.18
11	L 天然矿泉水	550mL	3	287.5	1.10
12	N 饮用天然水	380mL	3	452.7	1.09
13	W 饮用天然矿泉水	596mL	3	722.8	1.52

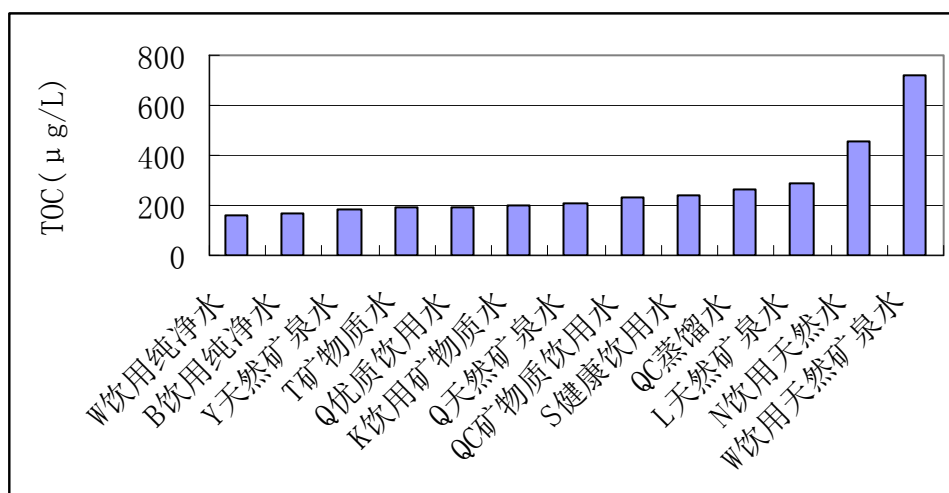


图 1 13 种饮用水 TOC 检测结果

### 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 实验条件

### 1.1 仪器

TOC-V CPH

### 1.2 分析条件

催化剂：普通催化剂

燃烧温度：680℃

载气流速：高纯氧气 150mL/min

NPOC 加酸量：1.5%

NPOC 曝气时间：1.5min

测定项目：IC、NPOC

## 2 结果与分析

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。

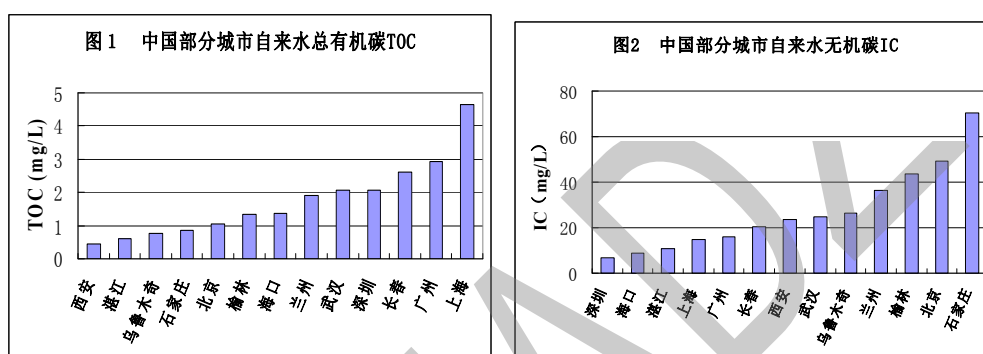
表 1 各城市自来水总有机碳 TOC 排名

	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。



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

上海市徐汇区宜州路180号华鑫天地二期C801栋  
 邮政编码: 200233  
 电话: (021) 3419-3888  
 传真: (021) 3419-3666

### 沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11F  
 邮政编码: 110016  
 电话: (024) 2325-5577  
 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I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H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

南京市鼓楼区汉中路2号金陵饭店亚太商务楼27层B单元  
 邮政编码: 210005  
 电话: (025) 8689-0258  
 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

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼F2.6-1C  
 邮政编码: 518042  
 电话: (0755) 8340-2852  
 传真: (0755) 8389-3100

### 河南

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
 邮政编码: 450007  
 电话: (0371) 8663-2981  
 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