

# 新污染物检测应用文集



# 前言

近期，“新污染物”这个词语不断刷屏环保圈，对其防治已成为当下及今后很长时期内生态环保工作的重点之一。在《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标的建议》中明确提出了“……重视新污染物治理”的工作部署。同时，在 2022 年 6 月中国科协的年会上，由 POPs 专委会推荐的“新污染物治理面临何种问题和挑战”也成功入选 2022 十大前沿科学问题。由此可见，新污染物的治理不仅提升到“国策”的高度，又是科研领域的前沿热点问题。

新污染物英文名称为“Emerging contaminants”，其概念是在上世纪 90 年代末被提出，自此全球范围内关于新污染物的研究进入快速发展期。国内学术界长期以来对其有两种翻译方式：“新型污染物”和“新兴污染物”。“十四五”规划提出后，被统一称为“新污染物”，其定义为“新近发现或者被关注，对生态环境或者人体健康存在较大风险，但尚未纳入管理或者现有管理措施不足以有效防控其风险的有毒有害化学物质”。新污染物具有生物毒性、生物累积性等基本特征。此外，还具有风险隐蔽性、来源广泛性，因此治理难度大。目前国际上广受关注的新污染物主要包含四大类：(1) 持久性有机污染物 (POPs)，(2) 内分泌干扰物 (EDCs)，(3) 抗生素，(4) 微塑料 (MPs)。我国 2023 年版的重点管控新污染物清单包含了 14 类物质，其中大多数为《斯德哥尔摩公约》名单中的 POPs，此外还包括其他有毒有害物质（如二氯甲烷、三氯甲烷等）、抗生素和壬基酚等。需要指出的是，新污染物种类繁多，且是一个开放式的清单，随着监测技术的进步、认知的提升、和传统法规的逐步健全完善，新污染物数量总体呈现源源不断的持续增加。

从仪器分析角度看，新污染物多具有环境持久性，但在环境介质中浓度偏低，同时分析过程中受到环境基质影响较大，因此对分析仪器的灵敏度、专属性和分辨率等指标提出了很高的要求。查阅文献和法规，新污染物对仪器检测要求的趋势表现为 (1) 质谱技术覆盖广泛，(2) 串联质谱具有广阔的前景，(3) LCMSMS 的地位愈显重要，(4) 高分辨质谱在筛查方向将会大显身手。

岛津作为全球著名的分析仪器厂商，自 1985 年创业以来，始终秉承创始人岛津源藏“以科学技术向社会做贡献”的创业宗旨和“为了人类和地球的健康”经营理念，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。岛津中国也长期追踪国际上关于新污染物最新的检测技术，以及国内环境行业（尤其是新污染物）相关标准法规的颁布与实施，同时积极参与并赞助了 POPs 论坛、新污染物论坛等行业领域内的重要会议，并及时提供全面、快速、有效的解决方案。为了顺应时代的变化，满足新污染物领域各方客户的需求，岛津分析中心精心推出《新污染物检测应用文集》，从 POPs、EDCs、抗生素和 MPs 等角度入手，将各机种应对新污染物检测的应用报告汇编成册，希望我们的工作能够对您有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>第 1 章 关于新污染物</b> .....	<b>1</b>
<b>第 2 章 新污染物检测应用方案</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1 持久性有机污染物</b> .....	<b>6</b>
气相色谱-质谱法测定土壤中的多氯联苯 .....	7
GCMS 负化学电离法测定土壤中的短链氯化石蜡 .....	13
GCMS 负化学电离法测定土壤中的中链氯化石蜡 .....	20
GCMSMS 法测定生活饮用水中多氯联苯含量 .....	27
GCMS 负化学电离法测定环境水中得克隆残留量 .....	33
GCMSMS 法检测环境水中 7 种多溴二苯醚 .....	37
固相微萃取结合 GCMSMS 法测定鱼塘水中的硫丹及其代谢物 .....	42
GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测 .....	46
GC-MS/MS 同位素内标法测定土壤中多溴联苯醚 .....	53
GC-MS/MS 法测定土壤中 23 种有机氯农药含量 .....	60
GCMSMS 法测定鸡肉中六六六和 DDT 的残留量 .....	66
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水质中 17 种全氟化合物 .....	72
三重四极杆质谱测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体 .....	79
LC-MS/MS 法测定动物源性食品中 13 种全氟化合物 .....	83
<b>2.2 环境内分泌干扰物</b> .....	<b>91</b>
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 .....	92
柱前衍生-气相色谱质谱法测定日化品洗涤剂中辛基酚、壬基酚含量 .....	95
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的残留 .....	98
在线 SPE 大体积进样-三重四极杆质谱仪检测饮用水中 PPCPs 残留 (酸性上样) .....	107
在线 SPE 大体积进样-三重四极杆质谱仪检测饮用水中 PPCPs 残留 (碱性上样) .....	116
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中 7 种环境雌激素 .....	124
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 .....	132
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定奶粉中的壬基酚 .....	149
ICP-OES 测定土壤中的多种金属元素 .....	153
碱熔 ICP-OES 法测定土壤中的多元素含量 .....	156
酸浸提-HPLC-ICP-MS 法测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞 .....	167
能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 对岩矿土壤的分析 .....	171

<b>2.3 抗生素 .....</b>	<b>176</b>
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 .....	177
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 .....	187
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 .....	195
三重四极杆质谱测环境水中的 $\beta$ -内酰胺类抗生素 .....	205
三重四极杆质谱检测环境水中的大环内酯类抗生素 .....	212
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定有机肥中多种抗生素残留 .....	218
<b>2.4 微塑料 .....</b>	<b>224</b>
红外显微系统分析瓶装饮用水的微塑料 .....	225
红外显微镜快速鉴定长江水中的微塑料成分 .....	229
红外显微镜定性分析海水中的微塑料 .....	232
利用 FTIR 和 EDX 进行微塑料的分析 .....	235
使用红外拉曼显微镜 AIRsight 评价微塑料 .....	241
Py-Screener 系统测定微塑料中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂 .....	245
PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物 .....	251
Py-GCMS 法测定海洋微塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂 .....	255
<b>附录 1 重点管控新污染物清单（2023 年版） .....</b>	<b>259</b>
<b>附录 2 新污染物检测项目和岛津仪器应对一览表 .....</b>	<b>265</b>

# 第 1 章 关于新污染物

随着污染防治攻坚战任务的稳步推进，我国环境质量持续改善，然而，一些不易察觉、不易降解、不易代谢、具有多种生物毒性的新污染物，成为新的重大隐患，威胁着人民群众的身体健康安全。重视新污染物治理，向具有更加长期、隐蔽性危害的新污染物治理阶段发展已是必然的选择。开展新污染物治理既是污染防治攻坚战向纵深推进的必然结果，也是生态环境质量持续改善进程中的内在要求。



图 1 我国新污染物治理背景时间线

## 1. 新污染物是什么（特点）？

目前，国际国内尚无关于新污染物的权威定义。

从环境管理角度来看，新污染物一般是指新近发现或被关注，对生态环境或人体健康存在风险，尚未纳入管理或者现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物。

新污染物具有“新”和“环境风险大”两大特点。

“新”主要体现在新污染物种类繁多，目前全球关注的新污染物超过 20 大类，每一类又包含数十或上百种化学物质，且随着对化学物质环境和健康危害认识的不断深入以及环境监测技术的不断发展，可被识别出的新污染物还会持续增加。

“环境风险大”主要体现在危害严重性、风险隐蔽性、环境持久性、来源广泛性、治理复杂性。

种类繁多，物质持续增加



图 2 新污染物特点

## 2. 新污染物分类

目前国际上广泛关注的新污染物有四大类：(1) 持久性有机污染物，(2) 内分泌干扰物，(3) 抗生素，(4) 微塑料。

### 2.1 持久性有机污染物 (POPs)

持久性有机污染物 (POPs) 是指通过各种环境介质(大气、水、生物体等)能够长距离迁移并长期存在于环境，具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性，对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。2001 年 5 月，联合国环境规划署 (UNEP) 在瑞典斯德哥尔摩主持通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称“POPs 公约”)，旨在保护人类健康和环境免受持久性有机污染物影响。我国是公约的首批缔约国，公约于 2004 年正式生效。

POPs 公约是一个半开放式的公约，截止目前，已经有 30 种/类物质列入到公约中。POPs 因具有半挥发性 (又称长距离迁移性)，因此**大多采用 GC 分离结合各种检测器进行测定，对于全氟化合物则采用 LCMSMS 测定。**

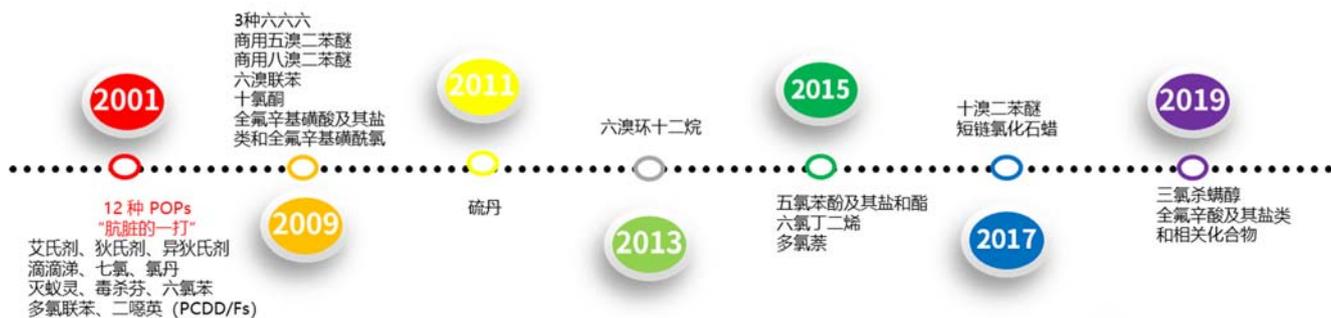


图 3 POPs 公约包含的化合物清单

## 2.2 内分泌干扰物 (EDCs)

环境内分泌干扰物又称作环境类激素，是指一类干扰体内与生物体的正常行为及生殖、发育相关的正常激素的合成、存储、分泌、体内运输、结合及消除等过程的物质。EDCs 不仅存在于工业三废中，可以通过食品、水体、空气进入人体，影响激素代谢。表 1 对 EDCs 进行了分类。

表 1 环境内分泌干扰物的分类

分类	具体物质	来源
天然雌激素	雌二醇、雌酮、雌三醇	生物体内细胞分泌
植物性雌激素和真菌性雌激素	异黄酮类、香豆雌酚	大部分来源于豆科植物和环境中的霉菌毒素
人工合成雌激素	己烯雌酚, 己烷雌酚, 炔雌醇	口服避孕药或促进家畜生长的同化激素
环境化学污染物	PCBs、烷基酚、DDT	绝缘材料、增塑剂乳化剂、合成农药
金属类	铅、镉、汞	/

当前 EDCs 的主要仪器分析方法是色谱法和色谱质谱联用技术 (GCMS、LCMSMS); 对于重金属检测, 可采用 ICP-OES, ICP-MS 等进行测定。

## 2.3 抗生素

抗生素的耐药性及在环境中的检出已逐渐成为威胁人类健康和生态安全的热点话题。根据作用机理不同, 抗生素可分为 $\beta$ -内酰胺类、大环内酯类、氨基糖苷类、磺胺类、喹诺酮类、四环素类、氯霉素类等。环境样品中抗生素的检测是环境安全健康评价的重要标准之一, 但由于环境样品成分复杂, 抗生素残留浓度较低, 因此会对检出造成困难。抗生素大多为极性化合物, 因此多采用液相色谱及液质联用技术检测。

## 2.4 微塑料 (MPs)

微塑料的概念是 2004 年由英国普利茅斯大学 Richard Thompson 教授及其团队首次提出, 微塑料又被称为海洋中的 PM<sub>2.5</sub>, 一般定义为尺寸小于 5mm 的塑料颗粒、微纤维、泡沫塑料或者薄膜等。微塑料可分为初级微塑料和次级微塑料。在 2016 年召开的第二届联合国环境大会上, 微塑料的污染被列入环境与生态学科的第二大科学问题。微塑料通过各种途径进入环境, 在海洋、高原中均被检测出, 最后通过食物链被人体吸收。微塑料对人体的危害主要包括直接摄入、微塑料中本身含有的添加剂、微塑料吸附的有机污染物等。表 2 列举了微塑料常用的鉴定方法。

表 2 微塑料常用鉴定方法

方法	仪器	优点	缺点
目检法	光学显微镜	快速、简便	误判率高
光谱法	显微红外光谱	信号较强，操作简便	空间分辨率较低，对环境样品下限为 20 μm
	显微拉曼光谱	空间分辨率较高	信号较弱，操作较复杂，检测环境样品时常有荧光干扰
热分析法	热裂解气相色谱质谱技术	样品无需复杂前处理	存在误判风险，且破坏样品
	萃取 - 热脱附气相色谱质谱技术	一次进样可对多种成分进行定量分析	进样量少，不适合处理大体积样品

需要指出的是，新污染物种类繁多，且是一个开放式的清单，随着监测技术的进步、认知的提升和传统法规的逐步健全完善，新污染物数量总体呈现源源不断的持续增加。生态环境部发布的 2023 年版重点管控新污染物清单见附录 1。

### 3. 新污染物检测分析技术要求及发展趋势

新污染物多具有环境持久性，但在环境介质中浓度偏低，从分析角度看，受基质影响大，对前处理和仪器分析（灵敏度、专属性、分辨率等条件）有很高的要求。从具体的技术发展趋势看，具有以下特点：

#### 1) 质谱技术覆盖广泛

如上世纪 80 年代 EPA 的一些 POPs 检测方法，常采用双柱系统进行验证和定量。随着质谱检测器的普及，目前 GCMS（EI 和 NCI 源）已作为分析大多数 POPs 定量的常用仪器设备。

#### 2) 串接质谱具有良好的前景

串接质谱可采用 MRM 模式，通过采集离子对通道，提升分析的灵敏度和专属性，在食品农残、药物基因毒性杂质分析等领域已逐步成为常规检测方法。可以预见，串接质谱的这些特点同样适合基质更为复杂的环境样品中的新污染物分析，目前尚无 GCMSMS 行业标准正式发布，但诸如毒杀芬和二噁英的环境标准修订工作实验部分已经完成，进入内部评审阶段。

#### 3) LCMSMS 地位提升

传统 POPs 因具有半挥发性，更适合用 GC 及相关检测器进行分析，但全氟化合物（PFOS 和 PFOA）则需要使用 LCMSMS 进行分析。此外，新污染物名录中的抗生素和环境内分泌干扰物等因具有较强的极性，也更适用于 LCMSMS 分析。

## 4. 新污染物管控治理的国际经验和国内检测现状

### 4.1 国际经验

新污染物治理重在源头，核心是化学物质风险管控和防治。欧盟、美国、日本等发达国家和地区化学物质管理起步较早，经过近半个世纪的发展，已形成较为成熟和完善的化学品管理体系。

表 3 国外部分地区新污染物管控法规

地区名称	法规名称	备注
欧盟	《关于化学品注册、评估、授权与限制的法规》(REACH)	在欧盟境内全面实施注册、评估、许可和限制制度
美国	《有毒物质控制法案》(TSCA)	实行化学品的全生命周期管理
日本	《化学物质审查与生产控制法》(CSCL)	对新化学物质、现有化学物质、优先评估化学物质、监控化学物质、特定化学物质提出了不同的申报要求

发达国家和地区值得借鉴的共性经验主要为：

- (1) 体现基于“风险”的全生命周期理念，开展风险筛查、分级评估，实施源头、过程和末端管理。
- (2) 建立较为完善的法规制度。出台基本法并建立配套的新物质登记、危害分类、标签及名录管理、暴露评估与风险评价、化学品优先测试评估、有害物质的职业卫生管理、污染物排放与转移登记、事故应急响应、公众参与等制度。
- (3) 构建各层面协调机制，从国际层面、国家层面、地方层面和专家层面统筹联动。
- (4) 持续开展评估与监测；重视专项科技和管理能力建设。

#### 4.2 国内主要检测现状

新污染物治理难度大、技术复杂程度高。相比发达国家，我国的治理工作起步晚、工作基础薄弱。我国目前对于重点管控的新污染物监测分析如下表 4 所示。

表 4 我国重点管控新污染物分析方法现状

重点管控新污染物	水	土	主要技术
VOC：二氯甲烷、三氯甲烷	HJ 639-2012	HJ 605-2012	PT-GCMS
VOC：甲醛、乙醛	HJ 601-2011	HJ 997-2018	LC
有机氯农药：氯丹、灭蚊灵、六氯苯、滴滴涕、 $\alpha$ -六氯环己烷、 $\beta$ -六氯环己烷、林丹、硫丹、三氯杀螨醇	HJ 699-2014	HJ 835-2017	GCMS
多氯联苯	HJ 715-2014	HJ 743-2015	GCMS
二噁英	HJ 77.1-2008	HJ 77.4-2008	GCMS
壬基酚	在编	无计划	GCMS
全氟化合物	已推出	已推出	LCMSMS
喹诺酮	在编	尚无计划	LCMSMS
六溴环十二烷	在编	在编	LCMSMS
短链氯化石蜡	尚无计划	尚无计划	GC NCIMS
德克隆	尚无计划	已推出	GCMSMS

## 第 2 章 新污染物检测应用方案

### 2.1 持久性有机污染物

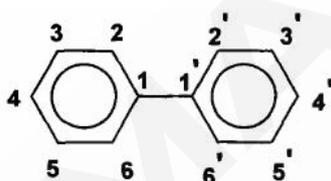
## 气相色谱-质谱法测定土壤中的多氯联苯

**摘要:** 本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定土壤中 7 种多氯联苯含量的分析方法。样品经超声提取、净化后, GCMS 进行检测。样品添加回收率在 90.2~100.2%之间, 标准曲线的相关系数均大于 0.999, 线性良好, 连续 5 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 5.0%, 精密度良好。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用仪 土壤 多氯联苯

多氯联苯是联苯的一位氢原子被一个或一个以上的氯原子取代后形成的氯代烃类化合物, 它是由一系列氯化联苯的异构体组成的一大类有机含氯化合物, 其同分异构体和同系物多达209种, 通常简称PCBs。自从PCBs发明并实现工业生产后, 被广泛用于各种生产领域,如变压器, 导热系统热载体, 润滑油, 涂料, 树脂, 橡胶、油漆的添加剂等。PCBs作为典型的持久性有机污染物 (POPs) 具备:难降解性、生物毒性、生物蓄积性、远距离迁移性的特征, 具有稳定的物理化学性质, 属于半挥发或不挥发物质, 具有较强的腐蚀性。

图 1 多氯联苯结构示意图



PCBs在环境中有很高的残留性。据IPCS出版的(1987)环境卫生基准(2)介绍, 自1930年以来, 全世界PCBs的累计产量约为100万吨, 其中一半以上已进入垃圾堆放场和被填埋, 它们相当稳定, 而且释放很慢。其余的大部分通过下列途径进入环境: 随工业废水进入河流或沿岸水体; 从非密闭系统的渗漏或堆放在垃圾堆放场, 由于焚化含PCBs的物质释放到大气中。进入环境中的PCBs的最终贮存所主要是河流沿岸水体的底泥, 只有很少部分通过生物作用和光解作用发生转化。

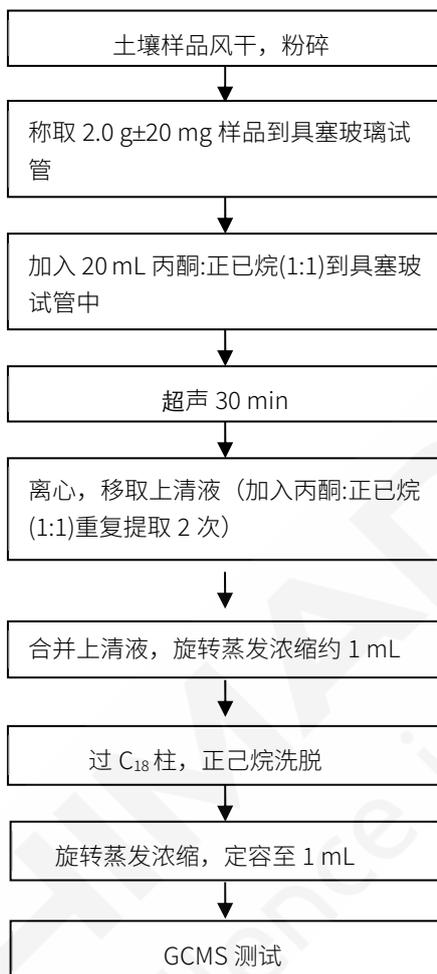
自1968 年日本北九州福岗县发生了“米糠油事件”后, 多氯联苯对环境的影响和污染问题引起了人们广泛的重视与研究。目前, 各国均制定了严格的法律严禁生产和使用多氯联苯。2001年5月22日联合国在瑞典召开的环境大会上, 150多个国家联合签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 公约规定禁止使用12 种高毒化学品, 其中多氯联苯等7种化合物在2025年前将在全世界范围内完全禁止生产和使用, 在环境中的行为及其毒理已成为人们关注的热点之一。

我国是《斯德哥尔摩公约》的签约国, 我国在1989年将PCBs列入“水中优先控制污染物黑名单”并于1992年实施了“含多氯联苯废物污染控制标准”(GB13015-91)。新颁布的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中规定, 集中式生活饮用水、地表水源地水中多氯联苯的含量不能超过 $2 \times 10^{-5}$  mg/L。但对于土壤中多氯联苯尚无明确的质量标准及检测方法。

本文利用岛津气相色谱-质谱联用仪GCMS-QP2010 Ultra测定土壤中多氯联苯, 方法简单, 方便, 能够准确的测定土壤中多氯联苯的含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 样品前处理步骤



### 1.2 仪器条件

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

色谱柱：Rtx-5ms 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温：100°C(0.5 min)\_30°C/min\_280°C(10 min)

柱流量：1.0 mL/min

流速控制方式：恒线速度方式

进样口温度：280°C

进样方式：不分流

进样量：1 μL

离子源温度：260°C

接口温度：280°C

扫描质量范围：45~500 amu

采用 scan 方式定性

采用 SIM 方式定量

## 2. 结果与讨论

### 2.1 多氯联苯标准谱图

多氯联苯标准溶液扫描总离子流图及质量色谱图如图 2 所示。

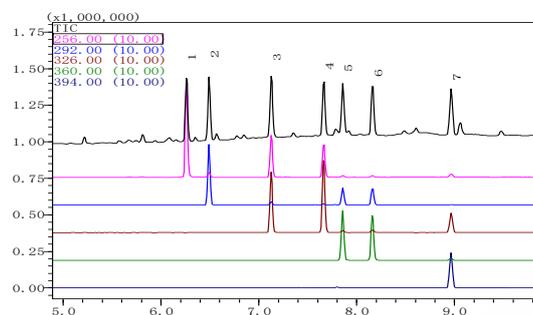


图 2 多氯联苯 TIC 图

表 1 7 种多氯联苯化合物名称及保留时间

ID	化合物名称	保留时间 (min)
1	PCB28 (2,4,4' -Trichlorobiphenyl)	6.258
2	PCB52 (2,2' ,5,5' -Tetrachlorobiphenyl)	6.492
3	PCB101 (2,2' ,4,5,5' -Pentachlorobipenyl)	7.125
4	PCB118 (2,3' ,4,4' ,5-Pentachlorobiphenyl)	7.667
5	PCB138 (2,2' ,3,4,4' ,5' -Hexachlorobiphenyl)	7.858
6	PCB153 (2,2' ,4,4' ,5,5' -Heptachlorobiphenyl)	8.158
7	PCB180 (2,2' ,3,4,4' ,5,5' -Heptachlorobiphenyl)	8.967

表 2 7 种多氯联苯离子选择

ID	化合物名称	定量离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	PCB28	256	258、186
2	PCB52	292	220、290
3	PCB101	326	254、328
4	PCB118	326	328、254
5	PCB138	360	362、290
6	PCB153	360	362、290
7	PCB180	394	396、324

## 2.2 标准曲线

配制多氯联苯混合标液，浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，SIM 方式采集，得到标准曲线如下图 3 所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。

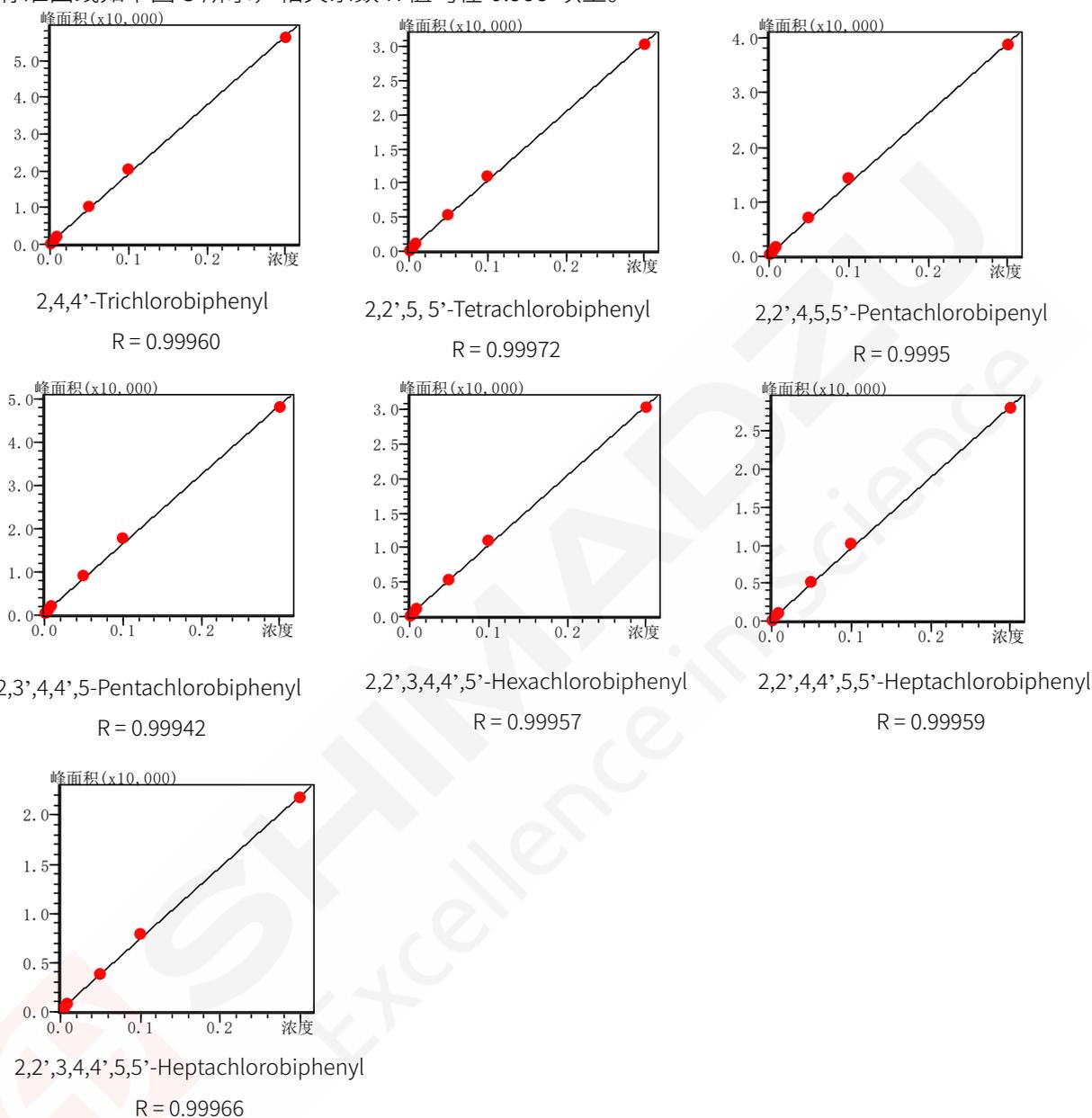


图 3 7 种多氯联苯标准曲线

## 2.3 精密度实验

取 0.01  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 7 种多氯联苯混合标液，连续测定 5 次，考察仪器精密度，重复性结果见表 3、表 4 所示。

表 3 保留时间重复性数据 (n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	6.268	6.495	7.135	7.674	7.867	8.172	8.980
2	6.268	6.496	7.135	7.674	7.867	8.172	8.979
3	6.269	6.496	7.136	7.675	7.867	8.173	8.981
4	6.268	6.496	7.135	7.674	7.866	8.172	8.979
5	6.268	6.496	7.136	7.674	7.866	8.172	8.979
平均值	6.268	6.496	7.135	7.674	7.867	8.172	8.980
RSD (%)	0.007	0.007	0.008	0.006	0.007	0.005	0.010

表 4 峰面积重复性数据(n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	2,098	1,498	1,423	1,953	1,158	1,099	843
2	2,145	1,441	1,432	1,887	1,181	1,097	850
3	2,112	1,424	1,402	2,083	1,158	1,065	842
4	2,130	1,460	1,396	1,935	1,185	1,061	863
5	2,096	1,414	1,399	1,929	1,168	1,045	856
平均值	2,116	1,447	1,410	1,957	1,170	1,073	851
RSD (%)	1.0	2.3	1.1	3.8	1.1	2.2	1.0

表 5 加标回收结果

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	0.00493	0.00465	0.00502	0.00461	0.00451	0.00507	0.00483
2	0.00466	0.00443	0.00507	0.00481	0.00458	0.00467	0.00468
3	0.00488	0.00473	0.00499	0.00465	0.00464	0.00483	0.00494
4	0.00480	0.00442	0.00491	0.00473	0.00456	0.00478	0.00459
5	0.00475	0.00433	0.00505	0.00481	0.00485	0.00496	0.00471
平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.00480	0.00451	0.00501	0.00472	0.00463	0.00486	0.00475
RSD (%)	2.2	3.8	1.3	1.9	2.9	3.2	2.9
平均回收率 (%)	96.1	90.2	100.2	94.4	92.6	97.2	95.0

## 2.4 回收率实验

准确称取 5 份土壤空白样品，将多氯联苯混合标液添加于 5 份空白样品中，添加浓度为  $0.005 \mu\text{g/g}$ ，按 1.1 步骤进行样品前处理，考察方法回收率，结果如表 5 所示。

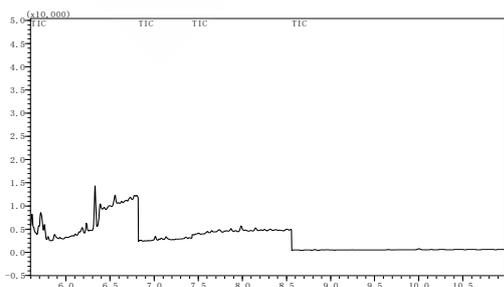


图 4 空白样品 TIC 图

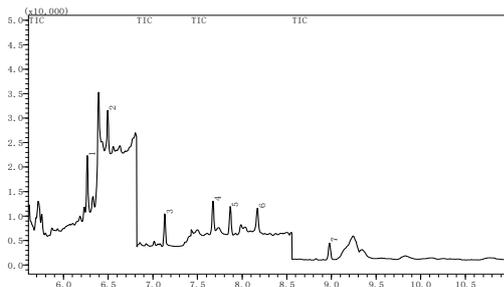


图 5 空白样品加标 TIC 图

## 2.5 检测限

以 3 倍信噪比计算 7 种多氯联苯的检出限，10 倍信噪比计算 7 种多氯联苯的定量限，各组分的检出限及定量限见表 6。

表 6 多氯联苯的检测限及定量限

ID	化合物	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	PCB28	0.11	0.36
2	PCB52	0.08	0.27
3	PCB101	0.09	0.30
4	PCB118	0.13	0.43
5	PCB138	0.09	0.31
6	PCB153	0.10	0.33
7	PCB180	0.14	0.47

## 3. 结论

本文利用岛津的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪测定土壤中 7 种多氯联苯，方法操作简单，线性、重复性好，加标回收率在 90.2~100.2%之间，完全满足土壤中多氯联苯检测的要求，对土壤中多氯联苯的监测具有较强的实用性。

# GCMS 负化学电离法测定土壤中的短链氯化石蜡

**摘要:** 短链氯化石蜡 (SCCPs) 是近年来环境科学与分析化学的热点之一, 因其结构复杂性决定了建立分析方法极具挑战性。本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX, 建立了 NCI 负化学源测定土壤样品 SCCPs 的方法。通过多类型标准品, 使用“氯含量-总响应因子”作校准曲线, 线性拟合回归系数良好( $R^2 > 0.87$ )。考察土壤实际样品, 样品中  $C_{10}$  和  $C_{11}$  是主要的组分, 分别占到总 SCCPs 的 66.4% 和 21.7%。该方法是目前学术界测定 SCCPs 的经典方法之一, 在测定 SCCPs 浓度的同时, 亦可考察 SCCPs 的同族体分布, 为研究 SCCPs 的污染来源, 迁移转化等提供技术支持。

**关键词:** 气相色谱质谱仪 短链氯化石蜡 土壤 负化学电离

短链氯化石蜡(SCCPs, 碳原子数 10-13 个)是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物。SCCPs 主要用于塑料、橡胶用品的辅助增塑剂和阻燃剂、密封剂、粘合剂以及金属加工液等。SCCPs 具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性。2017 年 4 月, SCCPs 被正式列入斯德哥尔摩公约受控名单(附录 A) 中。中国是世界第一大氯化石蜡生产国, 年产量超过 100 万吨。氯化石蜡的大量生产与使用使得这类复杂化合物在世界各地的环境介质中被广泛检出, 且其含量水平普遍比传统持久性有机物如多氯联苯 (PCBs) 和多溴联苯醚 (PBDEs) 至少高出 1-2 个数量级。

我国土壤污染治理处于初级阶段, 国务院印发的《土壤污染防治行动计划》, 要求开展土壤污染调查, 掌握土壤环境质量状况。土壤作为污染物的源和汇, 对有机污染物具有一定的吸附作用, 并且随环境条件影响将污染物排放到其他环境介质中, 因此, 对于土壤中 SCCPs 的赋存情况与环境特性是我们亟待研究和关注的问题。GC-LRMS 在负化学电离源 (NCI) 模式下对于多卤代有机物有良好的响应, 且能够考察各同族体的分布特征, 因此是分析 SCCPs 的经典方法之一。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX (NCI) 法测定土壤中 SCCPs 的含量和同族体分布。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rx-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样方式: 不分流进样

柱温: 80°C(1 min)\_15°C/min\_270°C(5 min)

离子化方式: NCI

进样口温度: 260°C

离子源温度: 200°C

流速控制方式: 恒压方式

色谱质谱接口温度: 280°C

压力: 37.7 kPa

检测器电压: 调谐电压+0.3 kV

## 2. 样品前处理

样品前处理流程如图1所示。

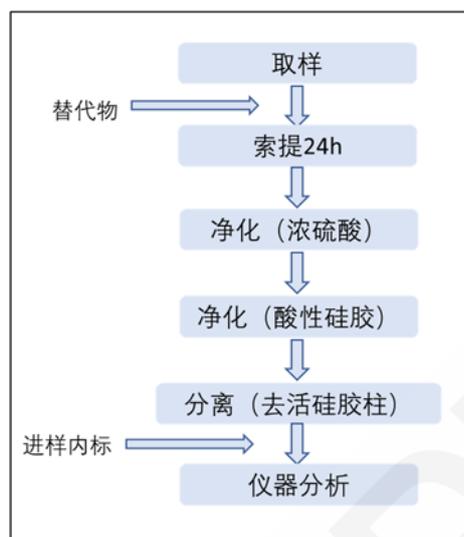


图 1 土壤样品前处理流程示意图

## 3. 结果与讨论

### 3.1 SCCPs 标准溶液配制

参照文献【1】的方法，将浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 51.5%和 55.5%的 SCCPs 标液按体积比 1:1 混合，得到氯含量为 53.5%的标液；将浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 55.5%和 63%的 SCCPs 标液按体积比 1:1 混合，得到氯含量为 59.25%的标液，共得到氯含量为 51.5%、53.5%、55.5%、59.25%和 63%五种氯含量的标液，在标液中加入替代内标和进样内标（SCCPs 标准品最终浓度 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），以氯含量 55.5%标准品为例，测定的短链氯化石蜡单体如下图 2 所示。

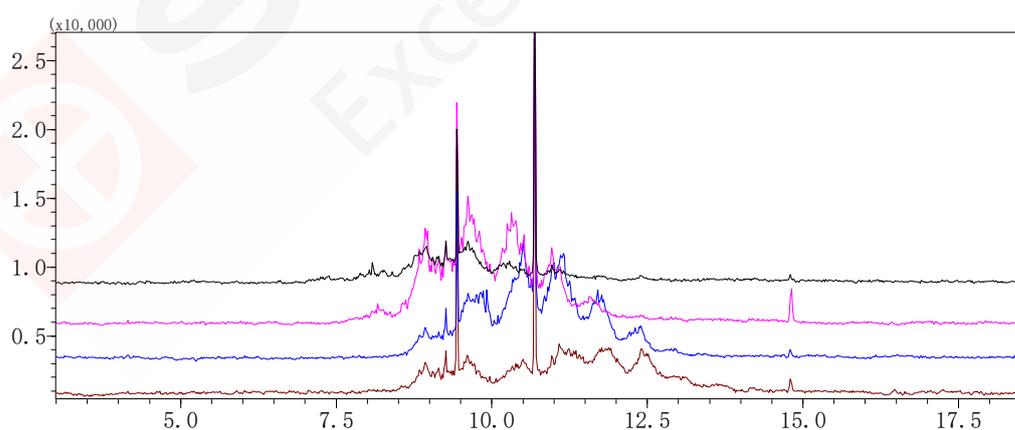


图 2 氯含量 55.5%的短链氯化石蜡（10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）标准品色譜图

注：为了减少中链氯化石蜡 MCCPs 对于目标组分的干扰，因此同一个样品运行 4 针，从上往下依次为  $\text{C}_{10}/\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{11}/\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{17}$ 和  $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$  的 TIC 图。

### 3.2 SCCPs 同族体信息

SCCPs 中同一个分子式因为氯取代位置不同，或包含了成百上千的同分异构体，这些异构体的保留时间不尽相同，导致在色谱图上呈现簇峰。在 NCI 模式下，待测物响应受到氯含量响应很大，通常 NCI 源对于氯原子数小于 5 的同族体响应较弱，导致低氯组分的歧视。除了总量考察外，各同族体的分布也是目前研究的热点。有文献报道，SCCPs 的潜在毒性和生物富集性与氯原子取代数目和碳链长度有关。本研究包含 C<sub>10-13</sub> 和 Cl<sub>5-10</sub> 组合范围内的 24 个同族体，其信息如表 1 所示，典型同族体的 MC 图如图 3 所示。

表 1 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	名称	平均分子量	平均保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	359.0	9.440	323.00	325.00
2	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub>	314.5	7.075	279.00	277.00
3	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	349.0	8.755	312.90	314.90
4	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	383.5	9.686	346.90	348.90
5	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	418.0	10.273	380.90	382.90
6	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub>	452.5	11.348	416.80	414.80
7	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	487.0	12.400	450.80	448.80
8	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	328.5	8.171	293.00	291.00
9	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	363.0	9.444	327.00	325.00
10	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	397.5	10.393	360.90	362.90
11	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub>	432.0	10.957	394.90	396.90
12	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	466.5	11.615	430.90	428.90
13	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	501.0	12.567	464.80	462.80
14	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub>	342.5	10.534	307.00	305.10
15	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	377.0	9.927	341.00	343.00
16	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	411.5	11.130	374.90	376.90
17	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	446.0	11.777	408.90	410.90
18	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub>	480.5	12.394	444.90	442.90
19	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>10</sub>	515.0	13.415	478.80	476.80
20	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>5</sub>	356.5	10.633	321.10	319.10
21	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>	391.0	11.116	355.00	357.00
22	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>7</sub>	425.5	11.878	389.00	391.00
23	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub>	460.0	12.404	422.90	424.90
24	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub>	494.5	13.101	458.90	456.90
25	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>	529.0	13.684	492.90	490.90
26	Dechlorane 603	638.0	14.800	236.90	238.90

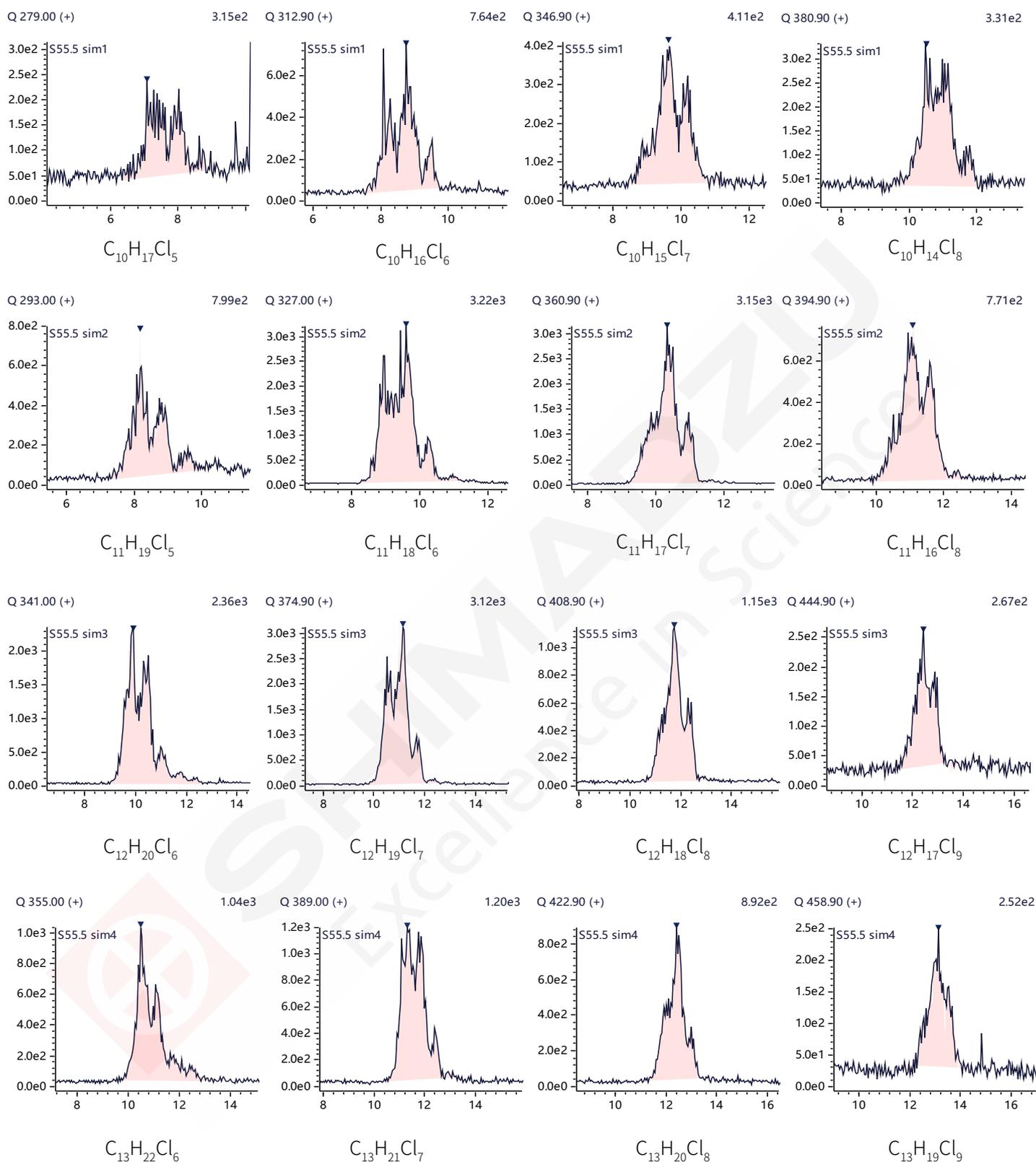


图 3 氯含量55.5%的短链氯化石蜡标准品中不同单体MC图 (篇幅所限, 仅罗列响应较高的单体)

### 3.3 标准曲线

根据文献【2】的研究结果，若在NCI模式下需要考察同族体的分布，通常需将标准品的氯含量和总响应因子做线性拟合。参考Tomy方法，将五种标液进行分析，每个标液分析4针，其目的是（1）增加各目标和参考离子的扫描时间；（2）人为将可能存在干扰的SCCPs和MCCPs分在同一组，必要时通过解二元一次方程（文献【3】）或目视比对法将两者区分。根据如下公式（1）-（4）计算出Total response factor和Chlorine content，以Total response factor为纵坐标，Chlorine content为横坐标进行拟合，得到校准曲线（图4）。

$$Relative\ total\ CP\ area = \sum_i \frac{area_i(congener\ group)}{area_i(ISTD)} \quad (1)$$

$$Total\ response\ factor\ (CP\ mixture) = \frac{rel.\ total\ CP\ area(Std.)}{amount\ CPs(Std.)} \quad (2)$$

$$Chlorine\ content = \sum_i \frac{rel.\ area(cong\ group) \cdot chlorine\ content(cong\ group)}{rel.\ total\ CP\ area} \quad (3)$$

$$Total\ response\ factor = ax + b \quad (4)$$

其中，area：峰面积；congener group：24种SCCPs单体；Chlorine content：标准品计算得出的氯含量；a：由Total response factor和Chlorine content通过线性拟合得到的方程的斜率，b：方程截距。

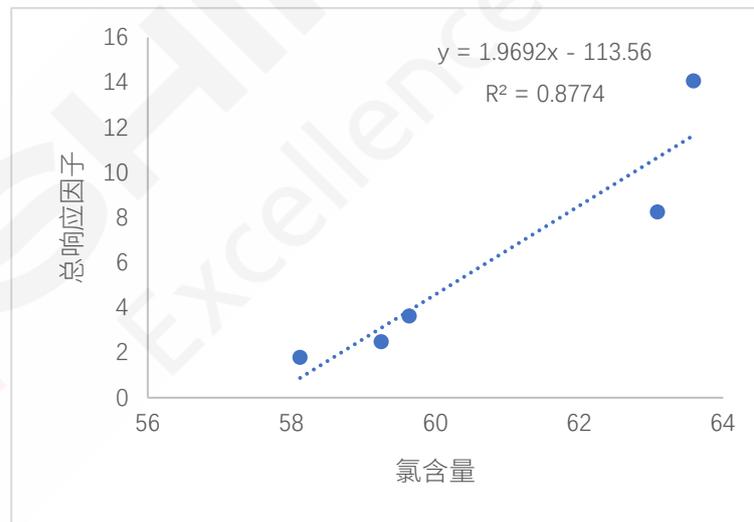


图 4 Total response factor 和 Chlorine content 曲线及线性相关系数

### 3.4 检测限

根据 10 µg/mL 的 55.5%标样数据，以 3 倍信噪比(peak to peak)计算短链氯化石蜡检测限，如表 2 所示，Cl<sub>5</sub> 的 LOD 明显偏高，这是由于 NCl 源对低氯的响应歧视所导致的；部分 Cl<sub>10</sub> 同族体的 LOD 也偏高，这与其在标准品中所占的百分比较低有关。

表 2 氯含量 55.5%的标准品各单体的检测限 (LOD, µg/mL)

No.	名称	LOD	No.	名称	LOD
1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub>	38.96	13	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub>	4.82
2	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	2.27	14	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	0.90
3	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	2.94	15	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	0.33
4	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	2.32	16	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	0.77
5	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub>	15.00	17	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub>	3.49
6	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	16.22	18	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>10</sub>	15.00
7	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	2.43	19	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>5</sub>	176.47
8	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	0.42	20	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>	1.05
9	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	0.33	21	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>7</sub>	1.14
10	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub>	1.05	22	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub>	2.00
11	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	8.93	23	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub>	7.61
12	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	6.16	24	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>	44.12

### 3.5 样品测定结果

分析了三个土壤样品，典型土壤样品 (#1) SCCPs 的色谱图见图 5，同族体分布见图 6，定量结果见表 2。

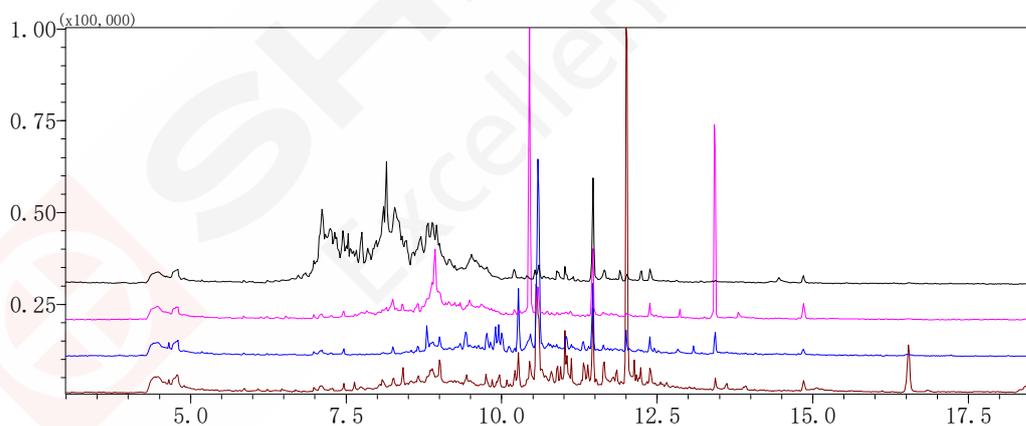


图 5 典型土壤样品的色谱图

注：为了减少 MCCPs 的干扰，因此同一个样品运行四针，从上往下依次为 C<sub>10</sub>/C<sub>15</sub>、C<sub>11</sub>/C<sub>16</sub>、C<sub>12</sub>/C<sub>17</sub> 和 C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub> 的 TIC 图。

表 3 土壤样品 SCCPs 测定结果

样品 ID	定量结果(ng/g dw)	替代物回收率 (%)
#1	197	82
#2	336	93
#3	2350	75

图 6 展示了该样品的 24 种 SCCPs 同族体分布。从碳链分布看 C<sub>10</sub> 和 C<sub>11</sub> 是主要的组成，分别占到总 SCCPs 的 66.4%和 21.7%；从氯原子数目看，Cl<sub>6</sub> 和 Cl<sub>5</sub> 是主要的成分。

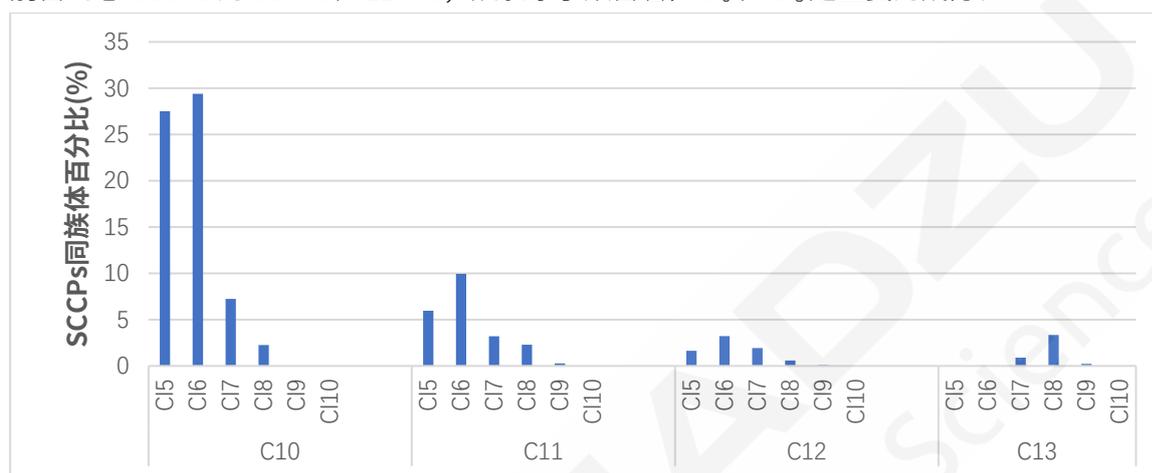


图 6 土壤样品中 SCCPs 同族体的分布

#### 4. 结论

本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学源分析土壤样品 SCCPs 的方法。采用多类型标准品氯含量-总响应因子作图，线性拟合回归系数良好( $R^2 > 0.87$ )。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算氯含量 55.5% SCCPs 标准品各同族体的检出限，LOD 范围在 0.33-176  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，这与 NCI 源对氯取代数目的敏感性以及标准品组成紧密相关。考察土壤实际样品，样品中 C<sub>10</sub> 和 C<sub>11</sub> 是主要的组分，分别占到总 SCCPs 的 66.4%和 21.7%。该方法是目前科研界测定 SCCPs 的经典方法之一，可以考察 SCCPs 的浓度和同族体分布，为研究 SCCPs 的污染来源，迁移转化等提供技术支持。

#### 参考文献

- [1] Reth M., Zencak Z., Oehme M et al. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081:225-231
- [2] Tomy G.T., Stem G.A., Muir D.C.G. et al. Quantifying C10-C13 Polychloroalkanes in Environment Samples by High Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1997, 69:2762-2771
- [3] Zeng L., Wang T., Han W., et al. Spatial and Vertical Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Wastewater Irrigated FarmLands. *Environmental Science & Technology*. 2011, 45(6): 2100-2106.

# GCMS 负化学电离法测定土壤中的中链氯化石蜡

**摘要:** 本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪, 建立了 NCI 负化学电离源测定土壤样品 MCCPs 的方法。土壤样品经过提取、净化后仪器分析。采用多类型 MCCPs 标准品以氯含量-总响应因子作图, 线性拟合回归系数良好( $R^2 > 0.95$ )。考察土壤实际样品, 样品中  $C_{14}$  和  $C_{15}$  是主要的组分, 分别占到总 SCCPs 的 67%和 27%。本方法可以考察 MCCPs 的浓度和同族体分布, 为研究 MCCPs 的污染来源, 迁移转化等提供技术支持。

**关键词:** 气相色谱质谱仪 中链氯化石蜡 土壤 负化学电离

氯化石蜡(CPs)是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物, 主要用于塑料、橡胶用品的辅助增塑剂和阻燃剂、密封剂、粘合剂以及金属加工液等。根据碳链长度可分为短链 (SCCPs,  $C_{10-13}$ )、中链 (MCCPs,  $C_{14-17}$ ) 和长链氯化石蜡 (LCCPs,  $C_{18-30}$ )。

考虑到 SCCPs 的潜在生物毒性等性质, 2017 年 4 月, SCCPs 被正式列入斯德哥尔摩公约受控名单 (附录 A) 中。MCCPs 具有与 SCCPs 类似的化学结构, 因此越来越多的作为 MCCPs 的替代品之一。另外, 我国的氯化石蜡产品主要以氯含量进行区别, 因此同一个产品中可能包含了多种碳链长度的 CPs。目前关于 MCCPs 的研究相对较少, 但已有的研究指出, MCCPs 可能存在和 SCCPs 类似的 POPs 性质; 也有国内外学者提出, 未来需要将 CPs 作为整体进行限制。

土壤作为污染物的源和汇, 对有机污染物具有一定的吸附作用, 并且随环境条件影响将污染物排放到其他环境介质中。考虑到 MCCPs 的产量和化学结构, 对于土壤中 MCCPs 的赋存情况与环境特性是我们亟待研究和关注的问题。GC-LRMS 在负化学电离源 (NCI) 模式下对于多卤代有机物有良好的响应, 且能够考察各同族体的分布特征, 是分析 SCCPs 和 MCCPs 的经典方法之一。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX (NCI) 法测定土壤中 MCCPs 的含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

### 1.2 样品前处理

样品前处理流程如图1所示。

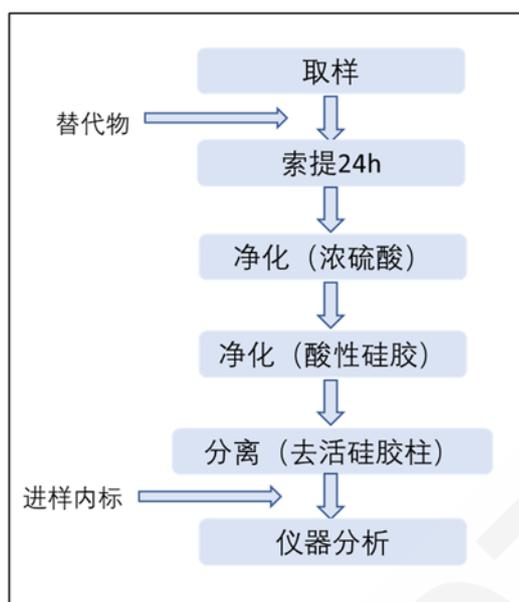


图 1 土壤样品前处理流程示意图

### 1.3 分析条件

色谱柱: Rtx-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样量: 1 μL

柱温: 80°C(1 min)\_15°C/min\_270°C(5 min)

离子化方式: NCI

进样口温度: 260°C

反应气: 甲烷

流速控制方式: 恒压方式

离子源温度: 200°C

压力: 37.7 kPa

色谱质谱接口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样

检测器电压: 调谐电压+0.3 kV

## 2. 结果与讨论

### 2.1 MCCPs 标准溶液配制

购得氯含量为 42、52 和 57% 的三种 MCCPs 工业标准品。将氯含量为 42% 和 52% 的 MCCPs 标液按体积比 1:1 混合, 得到氯含量为 47% 的标液; 将氯含量为 52% 和 57% 的 MCCPs 标液按体积比 1:1 混合, 得到氯含量为 54.5% 的标液, 由此共得到 42%、47%、52%、54.5% 和 57% 五种氯含量的标液, 在标液中加入替代物内标 ( $^{13}\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$ )、进样内标 (Dechlorane 603) 与适量溶剂 (定容体积 1 mL), 令上机溶液中各 MCCPs 工业标准品浓度 10 μg/mL, 替代物和进样内标浓度 50 ng/mL。图 2 展示了氯含量 52% 标准品的 GCMS 谱图。

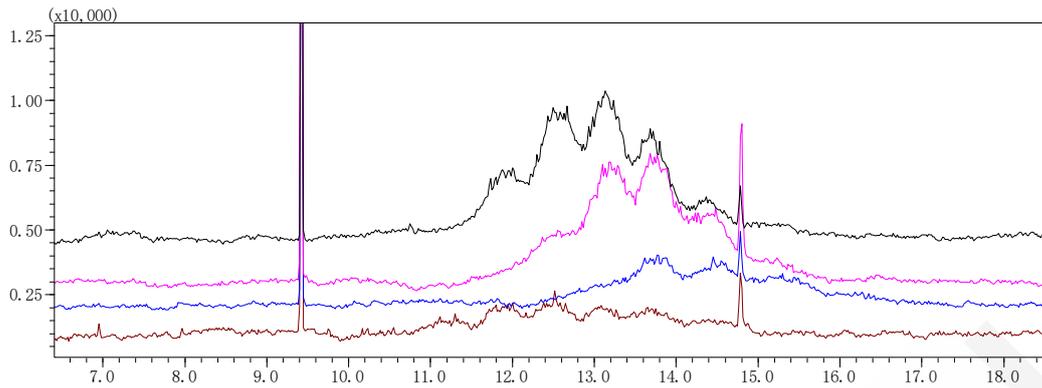


图 2 氯含量 52%的中链氯化石蜡 (10 µg/mL) 标准品中的谱图

注：由于样品中 SCCPs 对 MCCPs 存在明显干扰，因此在样品分析时，需要同时采集 SCCPs 和 MCCPs 的离子，便于进行后续区分。同时由于氯化石蜡同一分子式存在较多的异构体，导致峰宽范围很大。综合考虑以上各种因素，为了提高分析的准确度、灵敏度和重现性，同一个样品实际采集 4 针，图 2 从上往下依次为 C<sub>10</sub>/C<sub>15</sub>、C<sub>11</sub>/C<sub>16</sub>、C<sub>12</sub>/C<sub>17</sub> 和 C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub> 的谱图。

## 2.2 标准曲线

相较 EI 源，NCI 源对于氯化石蜡检测有更好的响应，但是其响应和氯含量呈现正相关，在定量时，通常需将各标准品的实测氯含量和总响应因子做线性拟合。本研究配置了 42%、47%、52%、54.5% 和 57% 五种氯含量的标液（浓度均为 10 µg/mL），校准曲线计算过程如公式 (1) - (4)：首先计算出总响应因子 (Total response factor) 和 NCI 源条件下的实测氯含量 (Chlorine content)，再以总响应因子为纵坐标，实测氯含量为横坐标进行拟合，得到曲线 (图 3)。

$$Relative\ total\ CP\ area = \sum_i \frac{area_i(\text{congener group})}{area_i(ISTD)} \quad (1)$$

$$Total\ response\ factor\ (CP\ mixture) = \frac{rel.\ total\ CP\ area(Std.)}{amount\ CPs(Std.)} \quad (2)$$

$$Chlorine\ content = \sum_i \frac{rel.\ area(\text{cong group}) \cdot chlorine\ content(\text{cong group})}{rel.\ total\ CP\ area} \quad (3)$$

$$Total\ response\ factor = ax + b \quad (4)$$

其中，area：峰面积；congener group：24 种 MCCPs 单体；Chlorine content：标准品计算得出的氯含量（实测氯含量）；a：由总响应因子和实测氯含量通过线性拟合得到的方程的斜率，b：方程截距。

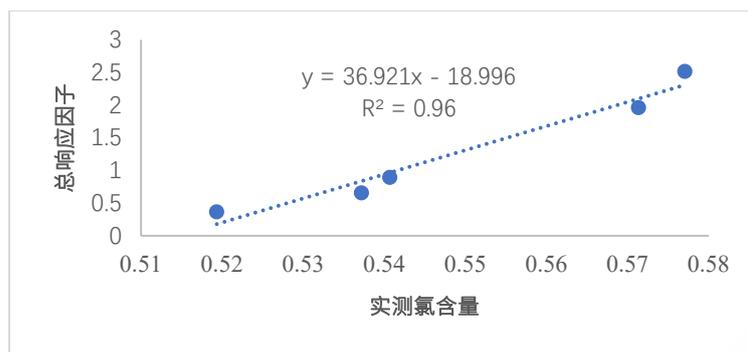


图 3 MCCPs标准品总响应因子和实测氯含量曲线及线性回归系数

### 2.3 MCCPs 同族体信息

本研究包含 C<sub>14-17</sub> 和 Cl<sub>5-10</sub> 组合范围内的 24 个同族体，其信息如表 1 所示。

表 1 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	名称	平均分子量	平均保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	运行方法号 <sup>a</sup>
1	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	359.0	9.440	323.00	325.00	1,2,3,4
2	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>5</sub>	370.5	10.531	335.10	333.10	4
3	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub>	405.0	11.299	369.00	371.00	4
4	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>7</sub>	439.5	12.519	403.00	405.00	4
5	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>8</sub>	474.0	13.203	436.90	438.90	4
6	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>9</sub>	508.5	13.631	472.90	470.90	4
7	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>10</sub>	543.0	14.790	506.90	504.90	4
8	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>5</sub>	384.5	11.050	348.90	346.90	1
9	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>6</sub>	419.0	11.878	382.90	380.90	1
10	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>7</sub>	453.5	12.667	416.80	414.80	1
11	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub>	488.0	13.685	450.80	448.80	1
12	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>9</sub>	522.5	14.483	486.90	484.90	1
13	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>10</sub>	557.0	15.182	520.90	518.90	1
14	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>5</sub>	398.5	11.650	362.90	360.90	2
15	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub>	433.0	12.454	396.90	394.90	2
16	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>7</sub>	467.5	13.236	430.90	428.90	2
17	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>8</sub>	502.0	13.885	464.80	462.80	2
18	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>9</sub>	536.5	14.794	500.90	498.90	2
19	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>10</sub>	571.0	-	534.90	532.90	2
20	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>5</sub>	412.5	13.649	376.90	374.90	3
21	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>6</sub>	447.0	13.080	410.90	408.90	3
22	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>7</sub>	481.5	13.779	444.90	442.90	3
23	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>8</sub>	516.0	14.601	478.80	476.80	3
24	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>9</sub>	550.5	15.483	514.90	512.90	3
25	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>10</sub>	585.0	-	548.90	546.90	3
26	Dechlorane 603	638.0	14.800	236.9	238.90	1,2,3,4

a. 运行方法号 1、2、3、4 分别对应 C<sub>10</sub>/C<sub>15</sub>、C<sub>11</sub>/C<sub>16</sub>、C<sub>12</sub>/C<sub>17</sub>和 C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub> 的 SIM 方法。内标的离子在所有方法中都采集。

图 4 为 MCCPs 单体的质量色谱图，由于存在数量繁多的同分异构体，因此在谱图上呈现为簇峰，且保留时间跨度范围较大。

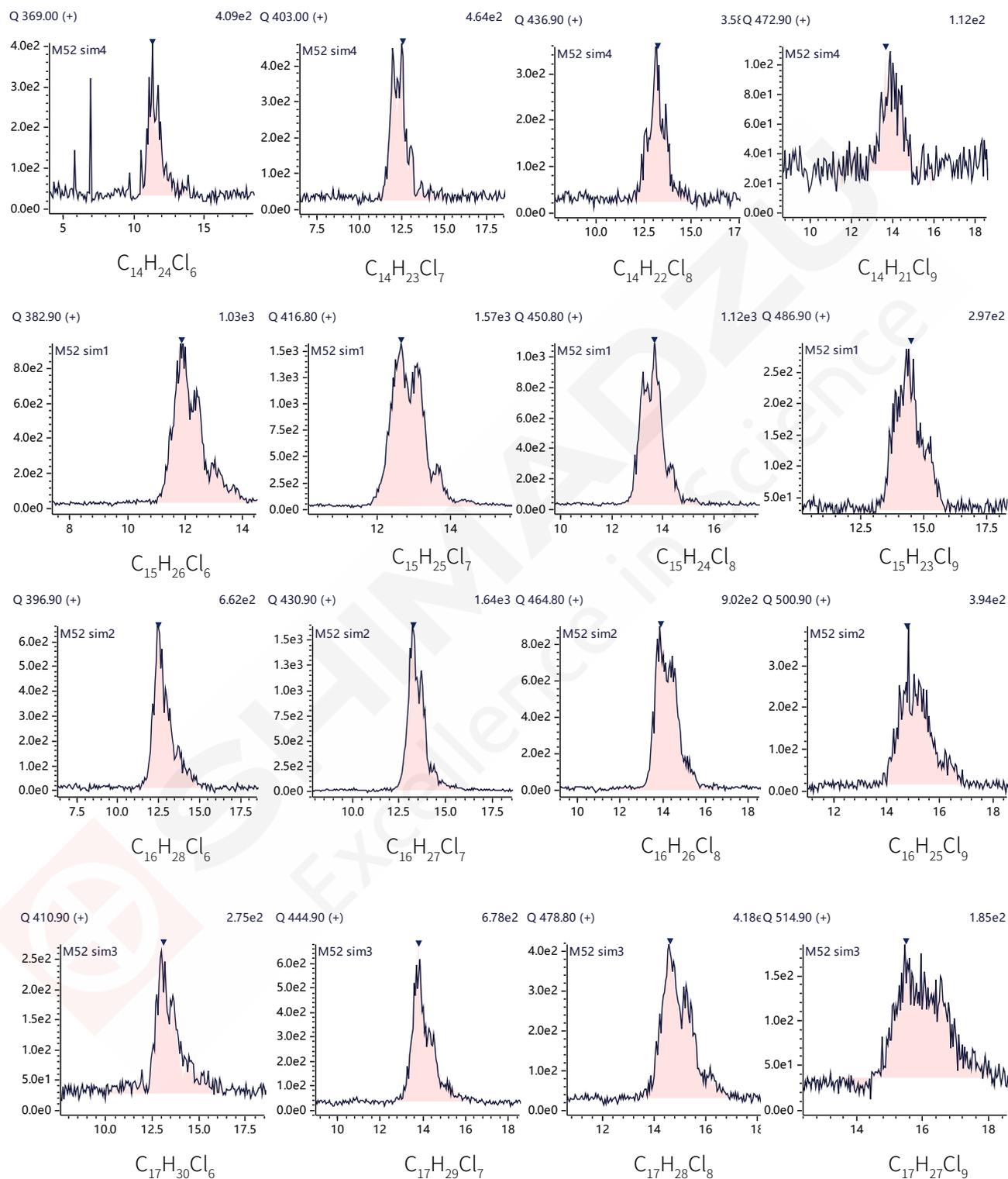


图 4 氯含量 52% 的中链氯化石蜡标准品中不同单体 MC 图 (篇幅所限, 仅罗列响应较高的单体)

## 2.4 检测限

根据 10 µg/mL 的 52% 标样数据，以 3 倍信噪比(peak to peak)计算中链氯化石蜡检出限，如表 2 所示，Cl<sub>5</sub> 的 LOD 明显偏高，这是由于 NCI 源对低氯的响应歧视所导致的；部分 Cl<sub>10</sub> 同族体的 LOD 也偏高，这与其在工业标准品中所占的百分比较低有关。

表 2 氯含量 52% 的标准品各单体的检测限 (LOD, µg/mL)

No.	名称	LOD	No.	名称	LOD
1	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>5</sub>	18.52	13	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>5</sub>	3.68
2	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub>	24.00	14	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub>	1.27
3	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>7</sub>	1.99	15	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>7</sub>	0.56
4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>8</sub>	2.40	16	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>8</sub>	0.89
5	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>9</sub>	9.17	17	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>9</sub>	1.72
6	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>10</sub>	-	18	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>10</sub>	34.48
7	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>5</sub>	7.58	19	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>5</sub>	22.90
8	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>6</sub>	0.83	20	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>6</sub>	3.28
9	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>7</sub>	0.54	21	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>7</sub>	1.23
10	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub>	0.66	22	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>8</sub>	2.07
11	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>9</sub>	2.97	23	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>9</sub>	5.83
12	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>10</sub>	14.22	24	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>10</sub>	-

## 2.5 样品测定结果

根据图 1 的前处理流程，检测了某土壤样品的 MCCPs，样品的 GCMS 谱图见图 5。

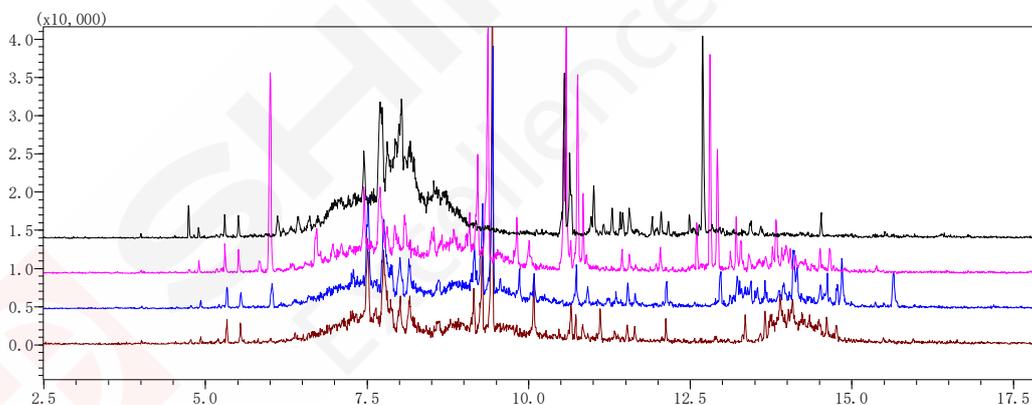


图 5 典型土壤样品的色譜图

(为了提高分析的灵敏度和重现性，该方法同一个样品运行 4 针，从上往下依次为 C<sub>10</sub>/C<sub>15</sub>、C<sub>11</sub>/C<sub>16</sub>、C<sub>12</sub>/C<sub>17</sub> 和 C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub> 的谱图。)

对于样品定量，根据公式 (1) - (4)，首先计算出氯含量，再根据校准曲线求得总响应因子，最后计算样品中的 MCCPs 总体浓度与同族体分布。该土壤样品的定量结果见表 3。

表 3 土壤样品 SCCPs 测定结果 (µg/g d.w.)

样品 ID	定量结果	替代物内标回收率 (%)
#1	1.3	83

图 6 展示了该样品的 24 种 MCCPs 同族体分布。从碳链分布看 C<sub>14</sub> 和 C<sub>15</sub> 是主要的组成，分别占到总 SCCPs 的 67%和 27%；从氯原子取代数目看，Cl<sub>7</sub> 和 Cl<sub>8</sub> 是主要的成分。

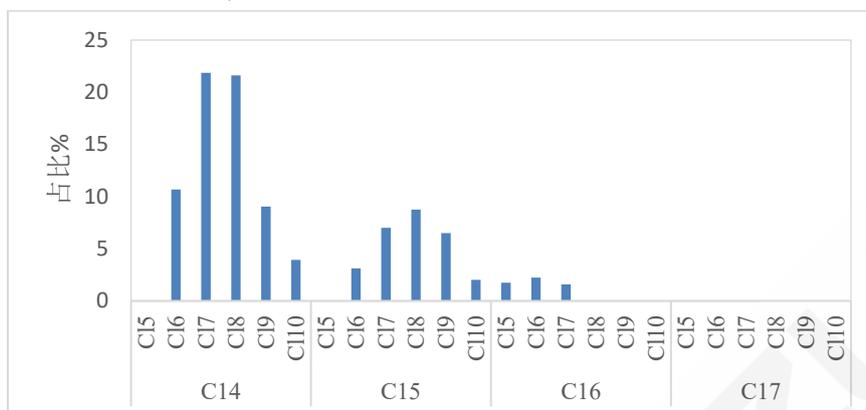


图 6 土壤样品中 MCCPs 同族体的分布

### 3. 结论

本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学源测定土壤样品 MCCPs 的方法。采用多类型工业标准品氯含量-总响应因子作图，线性拟合回归系数良好( $R^2 > 0.95$ )。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算氯含量 52%的 MCCPs 标准品各同族体的检出限，大多数组分 LOD 范围在 0.54-35  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，且 LOD 与 NCI 源对氯取代数目的敏感性以及标准品组成紧密相关。考察土壤实际样品，样品中 C<sub>14</sub> 和 C<sub>15</sub> 是主要的组分，分别占到总 SCCPs 的 67%和 27%。本方法可以考察 MCCPs 的浓度和同族体分布，为研究 MCCPs 的污染来源，迁移转化等提供技术支持。

# GCMSMS 法测定生活饮用水中多氯联苯含量

**摘要:** 本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 建立了测定生活饮用水中 18 种多氯联苯的方法。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  $r$  大于 0.999, 各多氯联苯组分回收率在 96.39% ~ 108.84% 之间。该方法可用于生活饮用水中多氯联苯的快速检测。

**关键词:** GC-MS/MS 多氯联苯 生活饮用水

多氯联苯(polychlorinated biphenyl - PCB)是人工合成的有机物, 在工业上用作热载体、绝缘油和润滑油等。美国于 1929 年最先开始生产, 60 年代中期, 全世界多氯联苯的产量达到高峰, 年产约为 10 万吨。据估计, 全世界已生产的和应用中的 PCB 远超过 100 万吨, 其中已有 1/4 至 1/3 进入人类环境, 造成危害。

多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂, 并且极难分解, 因而能够在生物体脂肪中大量富集。1968 年日本曾发生因 PCB 污染米糠油而造成的有名的公害病: “油症”。1973 年以后各国陆续开始减少或停止生产, 但已进入环境的 PCB 仍然可能污染水源和食物, 对人们的健康造成危害。因此, 开发一种快速简单检测 PCB 的方法, 是很有必要的。

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 18 种 PCB 的方法。本法简单快速, 灵敏度高, 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  $r$  大于 0.999, 各多氯联苯组分回收率在 96.39% ~ 108.84% 之间。该方法可用于生活饮用水中多氯联苯的快速检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050

### 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: 120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}_300^{\circ}\text{C}$ (3 min)

载气线速度: 47.2 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.4kv

表 1 各组分保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名称	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	PCB28	6.935	186.00>151.10	21	186.00>77.10	36	186.00>125.10	33
2	PCB52	7.278	220.00>150.10	33	220.00>185.10	21	220.00>123.00	42
3	PCB101	8.139	254.00>184.00	33	254.00>218.90	18	254.00>149.00	45
4	PCB81	8.421	220.00>150.10	33	220.00>185.00	18	220.00>123.10	36
5	PCB77	8.520	220.00>150.10	33	220.00>185.10	18	220.00>123.20	42
6	PCB123	8.715	254.00>184.00	36	254.00>219.00	24	254.00>149.10	42
7	PCB118	8.749	254.00>184.00	33	254.00>219.00	18	254.00>149.00	42
8	PCB114	8.854	254.00>184.00	33	254.00>219.00	18	254.00>149.00	45
9	PCB138	8.946	290.00>217.90	33	290.00>219.90	33	290.00>254.90	21
10	PCB105	8.998	254.00>184.00	33	254.00>219.00	18	254.00>149.10	45
11	PCB153	9.207	290.00>217.90	33	290.00>220.00	36	290.00>254.90	18
12	PCB126	9.312	254.00>184.00	33	254.00>218.90	18	254.00>149.00	42
13	PCB167	9.475	290.00>219.90	33	290.00>217.90	33	290.00>254.90	21
14	PCB156	9.688	290.00>218.00	33	290.00>219.90	36	290.00>182.90	42
15	PCB157	9.731	290.00>217.90	33	290.00>219.80	39	290.00>254.90	24
16	PCB180	9.827	324.00>253.90	33	324.00>251.90	36	324.00>288.90	21
17	PCB169	10.034	290.00>220.00	30	290.00>217.90	33	290.00>254.90	21
18	PCB189	10.374	324.00>253.90	39	324.00>251.90	36	324.00>288.90	24

### 1.3 样品前处理

取 10mL 水样置 15mL 离心管中,加入 3g 氯化钠,再加入 1mL 正己烷,盖好盖后振摇 2 分钟。振摇完成后以 5000r/min 速度离心 5 分钟,收集上层正己烷相于 1.5mL 进样小瓶中上机测试。

## 2. 结果

### 2.1 标准样品谱图

以正己烷为溶剂配制标准溶液系列,浓度为 1、2、5、10、20、50ng/mL。1ng/mL 浓度的标准溶液色谱图见图 1, 1 ng/mL 浓度标准溶液组分质量色谱图见图 2。

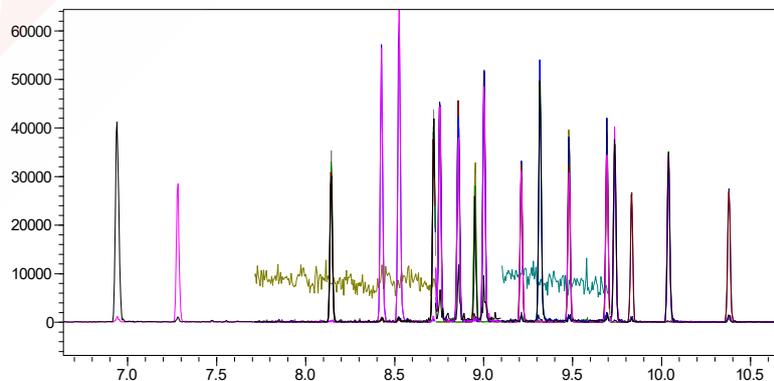


图 1 1ng/mL 标准溶液色谱图

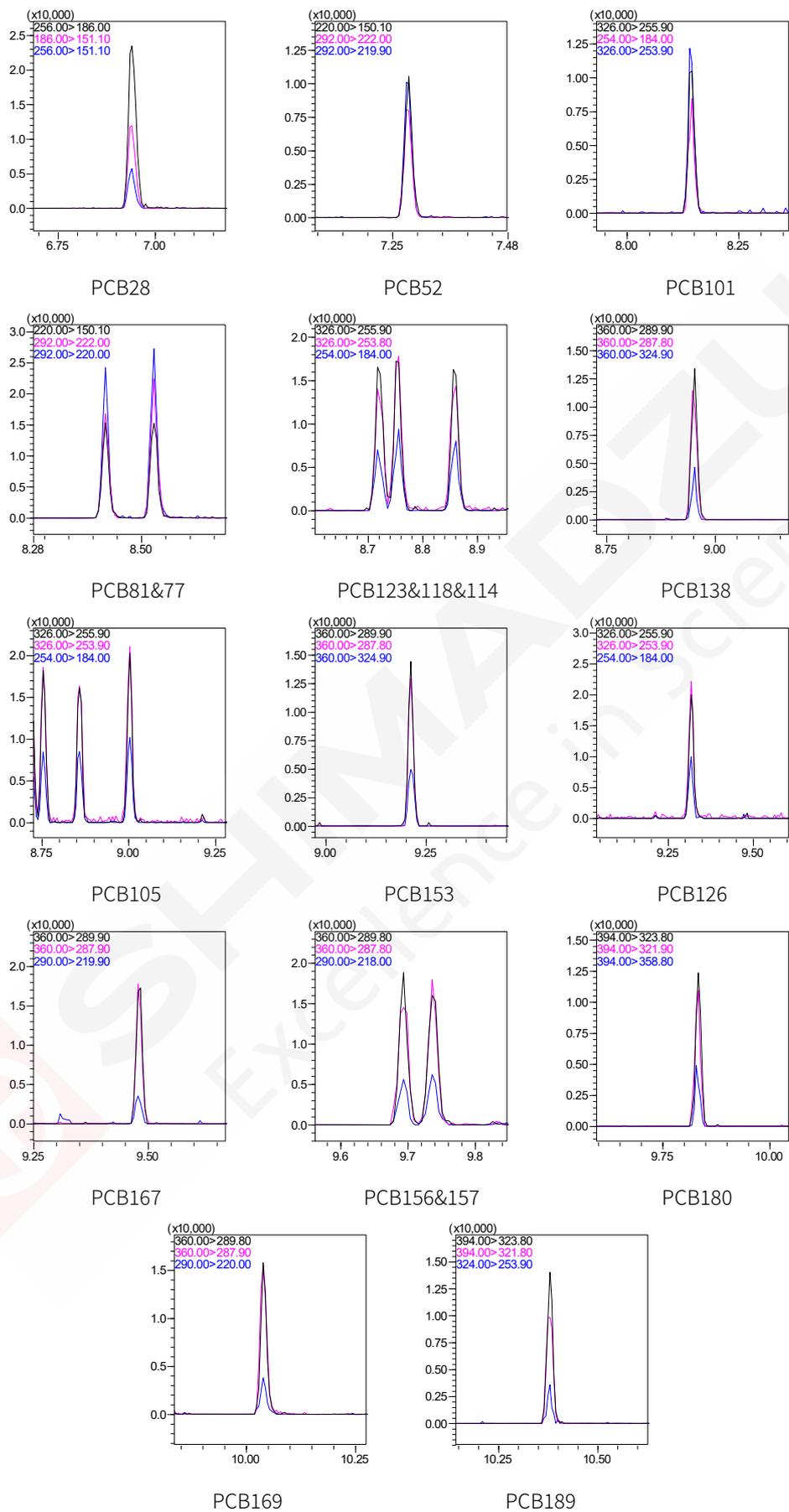
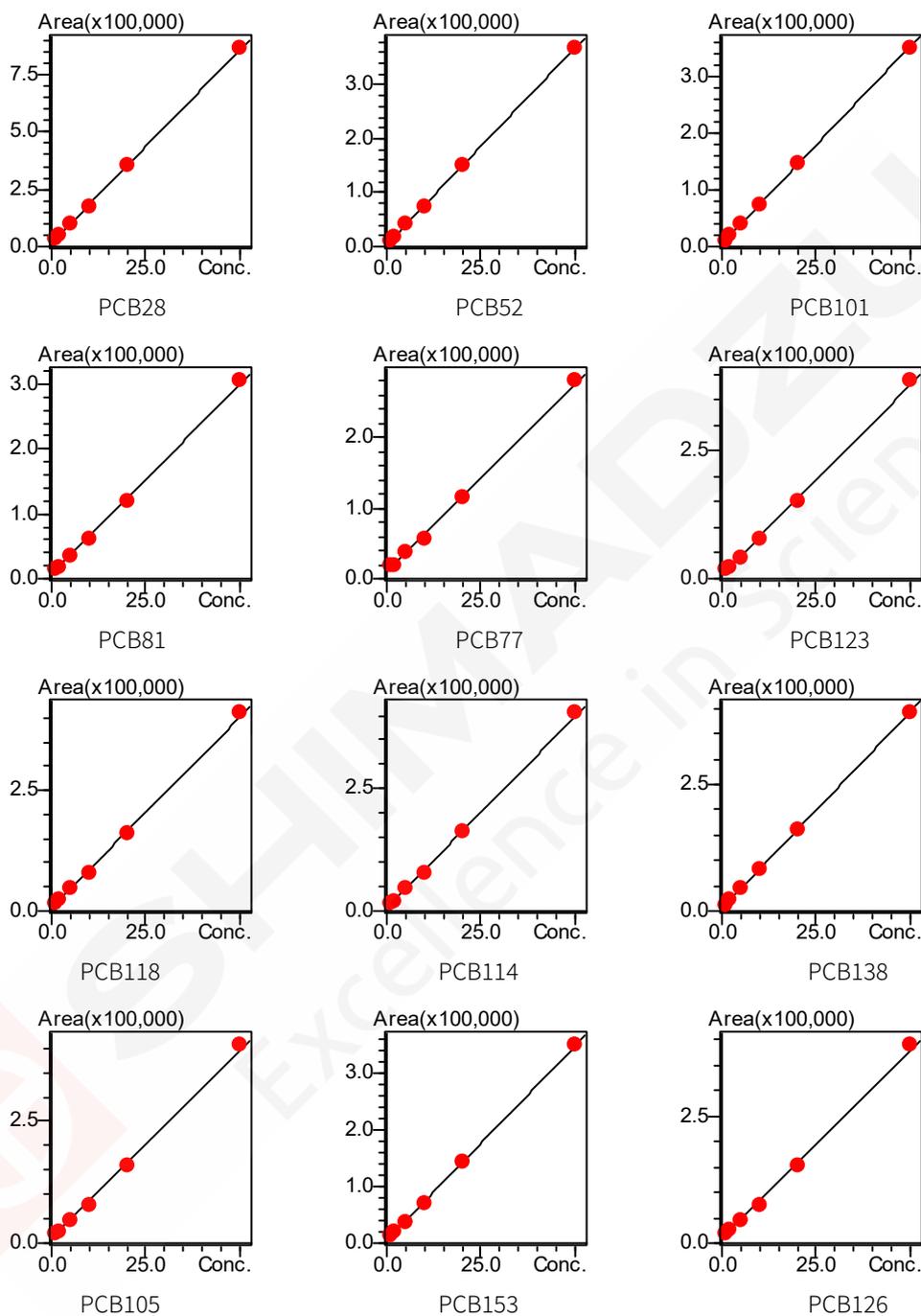


图 2 1ng/mL 标准溶液各组分质量色谱图

## 2.2 校准曲线

使用 GCMS-TQ8050 测定 1、2、5、10、20、50ng/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，标准曲线见图 3，各组线性相关系数均大于 0.999。



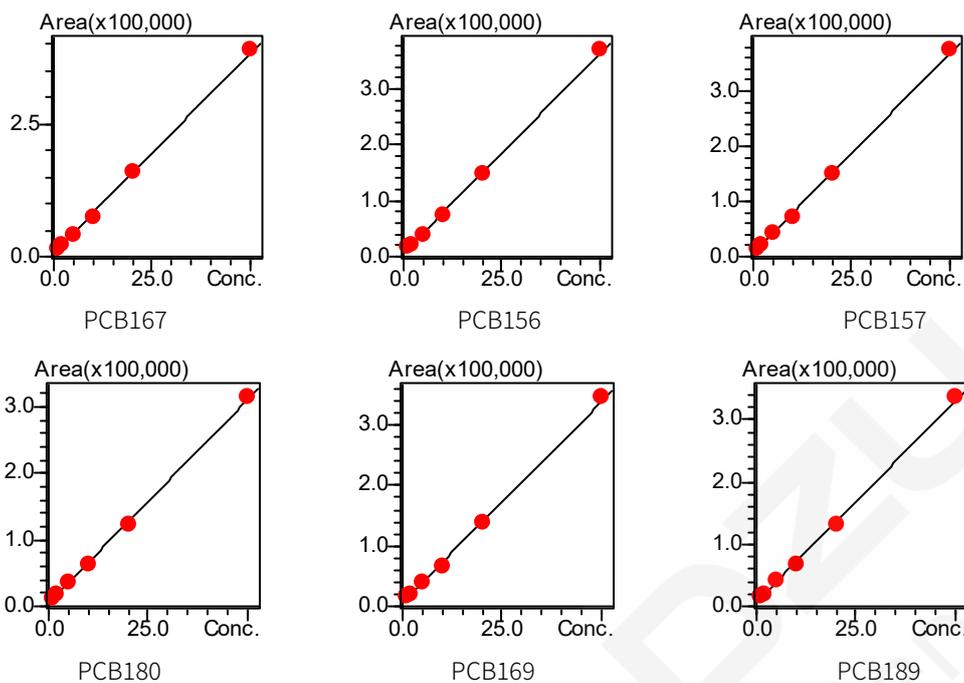


图3 校准曲线

### 2.3 重复性和灵敏度

以 10 ng/mL 标准样品连续 6 次进样结果计算峰面积 RSD，列于表 2。各组分 1ng/mL 标样信噪比同样列于表 2。

表 2 10 ng/mL 标样 6 次重复进样 RSD

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%	SN(1ng/mL)
1	PCB28	168144	171473	164444	168521	170324	164937	1.68	1954
2	PCB52	71739	72564	71718	71181	74280	70498	1.82	1170
3	PCB101	67498	69131	65805	67107	69661	65735	2.43	873
4	PCB81	59222	57532	58189	60183	61971	55676	3.72	956
5	PCB77	55185	54857	54829	55703	53902	56344	1.51	885
6	PCB123	72109	75398	74413	77465	72060	71950	3.06	972
7	PCB118	76559	77629	72695	76717	83458	74724	4.72	735
8	PCB114	74928	72626	73458	71401	76699	73581	2.50	815
9	PCB138	70540	71600	74943	74922	74194	72400	2.54	957
10	PCB105	74435	73418	71838	73036	78345	72375	3.18	845
11	PCB153	62128	64682	63429	67468	62642	65098	3.04	1029
12	PCB126	71114	71103	69075	69672	74852	69036	3.09	1001
13	PCB167	73148	73583	71727	69777	71385	73224	2.02	959
14	PCB156	68362	71226	66820	67724	70311	64747	3.45	942
15	PCB157	67399	68008	67904	70683	71206	67717	2.42	929
16	PCB180	58728	58727	55994	57593	61460	57369	3.17	1029
17	PCB169	64605	65731	61899	62426	61288	63362	2.68	1315
18	PCB189	58731	62592	60132	61361	63661	61084	2.85	1078

## 2.4 加标回收率

在 10mL 超纯水中加入 100ng/mL 标准品 100  $\mu$ L, 折合水样中各组分浓度为 1ng/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 3。

表 3 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	PCB28	96.39	10	PCB105	101.27
2	PCB52	103.48	11	PCB153	101.71
3	PCB101	100.93	12	PCB126	96.66
4	PCB81	101.96	13	PCB167	105.81
5	PCB77	107.60	14	PCB156	110.51
6	PCB123	105.37	15	PCB157	108.84
7	PCB118	100.55	16	PCB180	103.73
8	PCB114	102.23	17	PCB169	105.49
9	PCB138	100.83	18	PCB189	104.32

## 3. 结论

本文利用岛津 GCMS -TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 18 种 PCB 的方法, 在 1~50 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 0.999。10ng/mL 标样连续 6 次进样, 各组分峰面积 RSD 均小于 5%。1ng/mL 加标样品回收率在 96.39%~108.84% 之间。本法简单快速, 灵敏度高, 可用于生活饮用水中 PCB 的快速检测。

# GCMS 负化学电离法测定环境水中得克隆残留量

**摘要：**本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合负化学离子源 (NCI)，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.5~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆组分线性良好，线性相关系数均在 0.9997 以上，仪器检出限在 0.10~0.17 ng/mL 之间。取浓度为 1.0 ng/mL 标准溶液，连续进样 6 次，得克隆化合物峰面积相对标准偏差小于 8%，重复性良好。在空白地表水样品中进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个不同浓度加标实验，回收率在 87.5%-109% 之间。该方法灵敏度高，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 负化学电离 环境水 得克隆

## 技术特点：

- ❖ 使用负化学离子源 NCI 进行测定，背景干扰低，灵敏度高。
- ❖ 使用同位素内标法定量，定量准确。

得克隆(Dechlorane Plus)即双(六氯环戊二烯)环辛烷，是一种人工合成物质，主要用作汽车、航空航天、电子行业中的胶粘剂、密封剂和聚合物的阻燃剂，或用作油脂的添加剂。它与一些具有神经毒性和致癌性的持久性有机污染物(POPs) (如艾氏剂、氯丹、七氯、灭蚁灵、等) 具有相似的结构。由于得克隆具有强持久性和生物累积性(vPvB)，对人类和环境健康存在一定风险，2018 年欧洲化学品管理局(ECHA)将其确定为高度关注物质(SVHC)，并于 2021 年 6 月提议将其加入 REACH 法规附录 VII 加以限制，提议禁止得克隆的生产、使用和投放市场，以及禁止含有得克隆浓度等于或超过 0.1% (以重量计) 的物品的生产和投放市场。同时，《关于持久性有机污染物 (POPs) 斯德哥尔摩公约》已将得克隆 (顺式、反式及顺反异构混合物) 列入候选清单。

本文使用配置了 NCI 负化学电离源的岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了水中得克隆残留量的检测方法。该方法灵敏度高，可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆残留量的测定。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪 (配 NCI 源)

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：80°C(1 min)\_20°C/min\_ 320°C (15 min)

载气控制模式：恒压，37.7 kPa

进样口温度：260°C

进样方式：不分流进样

进样量：1  $\mu$ L

离子化方式：NCI

反应气压力：异丁烷，0.7 kPa

灯丝发射电流：150  $\mu$ A

离子化电压：70 eV

接口温度：280°C

离子源温度：200°C

检测器电压：调谐电压+0.5 kV

采集方式：SIM，化合物信息见表 1

### 1.3 样品前处理



图 1 样品前处理流程图

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

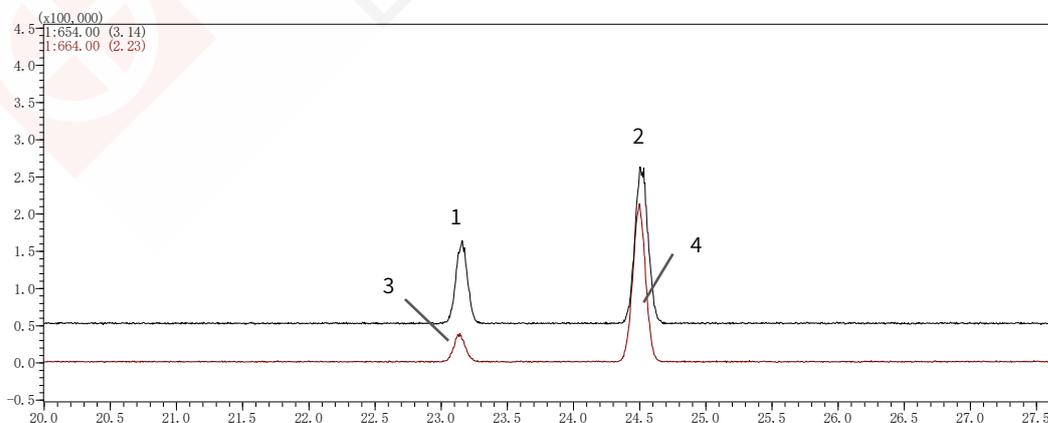


图 2 得克隆标准溶液色谱图 (10 ng/mL)

表 1 得克隆化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	顺式-得克隆	Syn-dechlorane plus	135821-03-3	23.201	654	652, 656
2	反式-得克隆	Anti-dechlorane plus	135821-74-8	24.602	654	652, 656
3	<sup>13</sup> C-顺式-得克隆 (ISTD)	<sup>13</sup> C-Syn-dechlorane plus	1449479-07-5	23.153	664	662, 666
4	<sup>13</sup> C-反式-得克隆 (替代物)	<sup>13</sup> C- Anti -dechlorane plus	/	24.550	664	662, 666

## 2.2 标准曲线和重复性测试

使用正己烷为溶剂，配制浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 ng/mL 的混合标准工作溶液，其中内标物的浓度为 10 ng/mL。以各化合物与内标物的浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标绘制内标法标准曲线，曲线如图 3 所示。根据 0.5 ng/mL 标准溶液数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各化合物的仪器检出限，检出限以及线性相关系数如表 2 所示。取浓度为 1.0 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，峰面积比的相对标准偏差(RSD%)小于 8%，重复性良好。

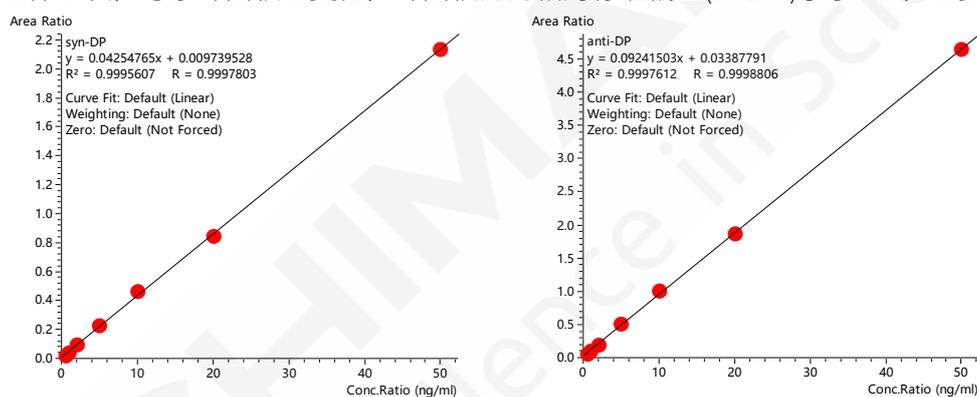


图 3 得克隆标准曲线

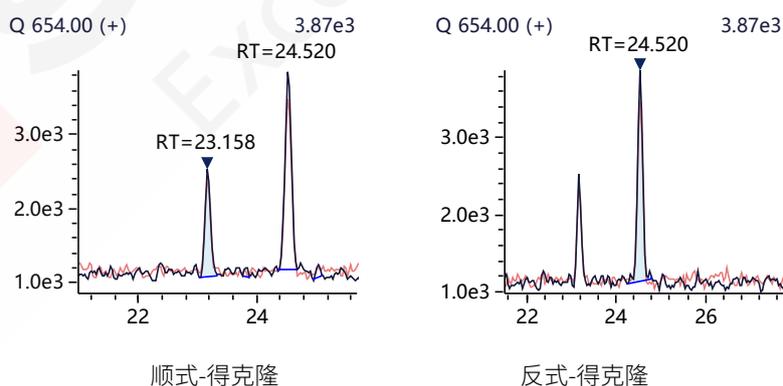


图 4 得克隆标准溶液质量色谱图 (0.5 ng/mL)

表 2 得克隆标准曲线线性相关系数、检出限和重复性

No.	化合物名称	相关系数	检出限	峰面积比 RSD
		R	(ng/mL)	(%)
1	顺式-得克隆	0.9997	0.10	4.12%
2	反式-得克隆	0.9998	0.17	7.31%

### 2.3 样品及加标回收率测试

取适量地表水样品，按照 1.3 所述进行样品前处理后检测，未检测出相关化合物。实际样品色谱图如下所示。

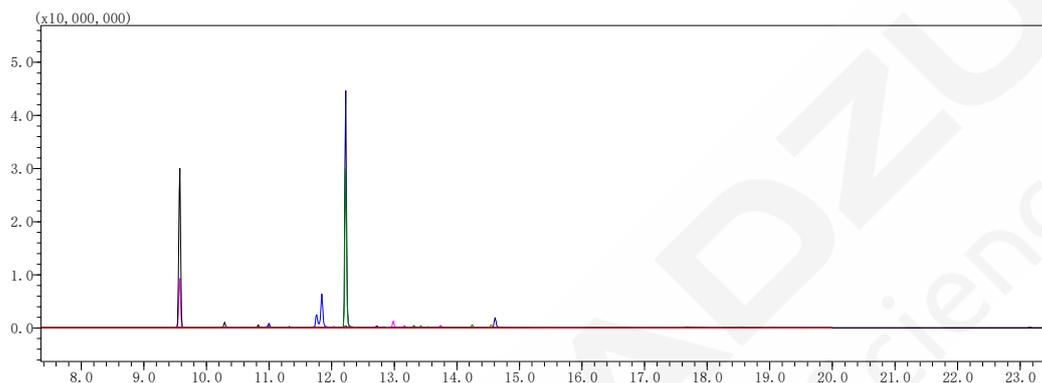


图 5 地表水样品色谱图

利用此空白样品进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个浓度水平的样品加标，考察回收率，结果列于表 4。

表 4 回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (ng/L)	加标浓度 50 ng/L		加标浓度 100 ng/L	
			测定结果 (ng/L)	回收率 (%)	测定结果 (ng/L)	回收率 (%)
1	顺式-得克隆	N.D.	54.50	109.0	93.63	93.6
2	反式-得克隆	N.D.	47.68	95.4	87.47	87.5

注：N.D.表示未检出

### 3. 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合负化学离子源 (NCI)，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.5~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆化合物线性良好，线性相关系数均在 0.9997 以上，检出限在 0.10~0.17 ng/mL 之间。在重复性测试中，取浓度为 1.0 ng/mL 标准溶液，连续进样 6 次，峰得克隆化合物面积相对标准偏差小于 8%，重复性良好。在空白地表水样品中进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个不同浓度加标实验，回收率在 87.5%-109% 之间。该方法灵敏度高，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

# GCMSMS 法检测环境中 7 种多溴二苯醚

**摘要:** 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱质谱联用仪, 结合 Smart database 数据库, 建立了 HJ909-2017 标准中规定的水中 7 种多溴二苯醚 (PBDEs) 的检测方法。选取自来水为代表物, 样品经二氯甲烷液液萃取后蒸干, 正己烷复溶。在 0.5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内建立标准曲线, 7 种 PBDEs 线性关系良好, 相关系数大于 0.99, 检出限低于 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ , 六次重复进样的相对标准偏差小于 7.5%。在 4ng/L 浓度水平下, 加标回收计算回收率, 均在 74.54~102.79%之间。该方法简便快捷, 抗干扰能力强, 能够满足 HJ909-2017 标准检测要求。

**关键词:** 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 多溴二苯醚 水

多溴二苯醚 (PBDEs, Polybrominated Diphenyl Ethers), 是一系列含溴原子的芳香族化合物, 根据苯环上溴原子的个数和位置不同, PBDEs 总共有 209 种异构体。多溴二苯醚因其独特的结构性, 最大的用途是作为阻燃剂添加到复合材料中。PBDEs 已被广泛用于电子电器设备。研究表明, PBDEs 具有和 PCBs (多氯联苯) 类似的神经毒性, 会对肝脏和神经系统的发育造成毒害, 同时干扰甲状腺内分泌, 可能致癌或引起生物性别错乱。PBDEs 具有难降解性、生物蓄积性和远距离迁移性的特征, 主要通过工业、城市废水向河、湖、沿岸水体中排放等方式进入水体。HJ909-2017 标准规定了水体中 PBDEs 的检测方法, 并于 2018 年 4 月 1 日正式实施。本文使用液液萃取法对水样进行浓缩, 建立了在 GCMS-TQ8050 三重四极杆串联气相色谱质谱仪上检测 7 种 PBDEs 的仪器检测方法, 实现了水中 PBDEs 的快速检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050

### 1.2 分析条件

#### GC-MS/MS 参数

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

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_60 $^{\circ}\text{C}$ \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_320  $^{\circ}\text{C}$ (4.33min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式: 恒线速度 (51.6 cm/sec)

进样方式: 不分流 (1min)

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 1  $\mu\text{L}$

接口温度: 320 $^{\circ}\text{C}$

载气: 氦气

采集模式: MRM

### 1.3 样品前处理

量取 1000mL 水样于 2L 分液漏斗, 用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节 PH 至中性。加入 100mL

二氯甲烷，摇动萃取 5min（注意放气），静置 5min，待两相分层，收集下层有机相。重复上述操作一次，合并萃取液。将萃取液于 45°C 水浴下旋蒸至尽干，1mL 正己烷复溶过 0.22μm 有机滤膜待 GC-MS/MS 分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 MRM 参数

使用岛津环境污染物数据库结合 HJ909-2017 标准推荐条件建立仪器方法，需先采集 7 种 PBDEs 全扫描数据，得到 PBDEs 的 TIC 图如图 1 所示。

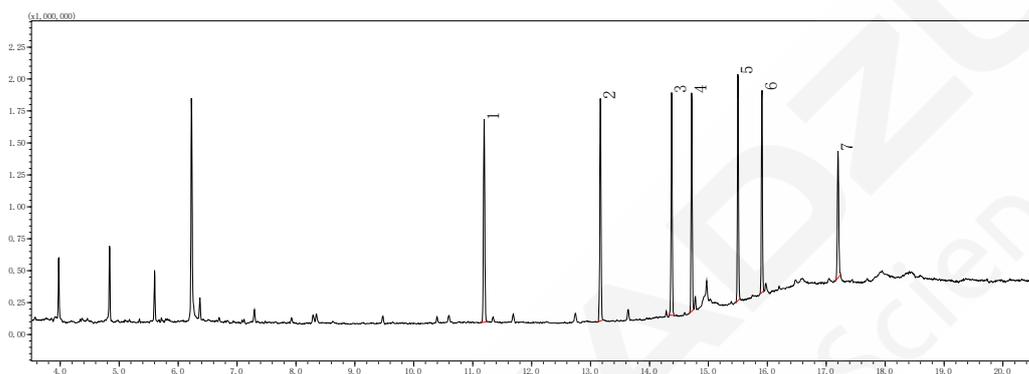


图 1 7 种 PBDEs 全扫描谱图

结合全扫描数据得出的保留时间，利用 Smart Database 数据库自动生成 MRM 方法（MRM 参数见表 1）。

表 1 MRM 采集参数

编号	化合物名称	保留时间/min	定量离子	CE	定性离子	CE
1	BDE-28	11.190	405.80>245.90	20.00	407.80>247.90	20.00
2	BDE-47	13.165	485.70>325.70	24.00	487.70>327.70	24.00
3	BDE-100	14.375	563.60>403.70	26.00	565.60>405.70	26.00
4	BDE-99	14.715	563.60>403.70	26.00	565.60>405.70	26.00
5	BDE-154	15.500	643.60>483.70	26.00	645.60>485.70	26.00
6	BDE-153	15.905	643.60>483.70	26.00	645.60>485.70	26.00
7	BDE-183	17.195	721.40>561.60	30.00	723.40>563.60	30.00

### 2.2 标准溶液色谱图

0.5μg/L 的 7 种 PBDEs 标准溶液 MRM 图如图 2 所示，7 种化合物 MRM 质量色谱图如图 3 所示。

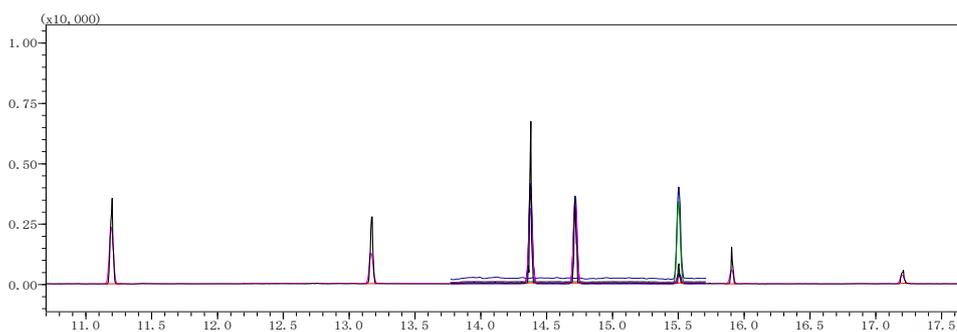


图 2 0.5µg/L 7 种 PBDEs 总离子流色谱图

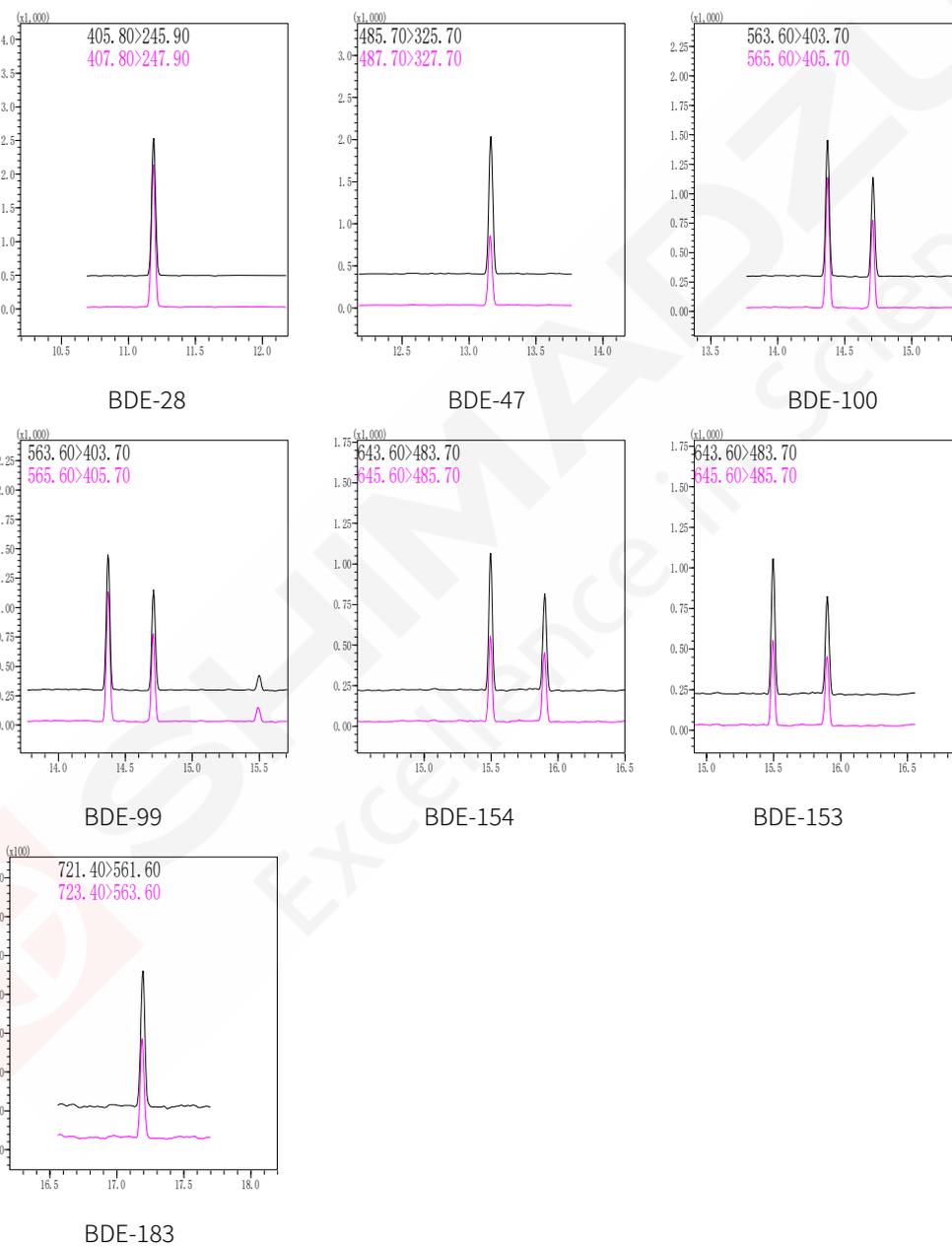


图 3 0.7 种 PBDEs (0.5µg/L) MRM 谱图

### 2.3 重复性结果

对 5µg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，各组分峰面积及 RSD，见表 2。

表 2 7 种 PBDEs 重复性试验结果

编号	化合物名称	峰面积						峰面积 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	BDE-28	55923	55495	53161	53976	53460	52288	2.60%
2	BDE-47	47050	45385	44266	43979	44265	44093	2.67%
3	BDE-100	31620	29807	29405	29114	29997	27100	4.97%
4	BDE-99	24541	22468	21953	21060	21079	21368	6.00%
5	BDE-154	3669	3920	3474	3911	3842	3569	5.04%
6	BDE-153	16843	15906	14455	14410	14163	14137	7.49%
7	BDE-183	7512	8121	7320	6591	7279	6987	7.04%

## 2.4 标准曲线

使用正己烷分别配制浓度为 0.5、1、2、5、10、20 和 50  $\mu\text{g/L}$  的 7 种 PBDEs 标准溶液，过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜，供 GC-MS/MS 分析。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线并计算最低检测限 (LOD)。标准曲线如图 4 所示，7 种 PBDEs 标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 3。

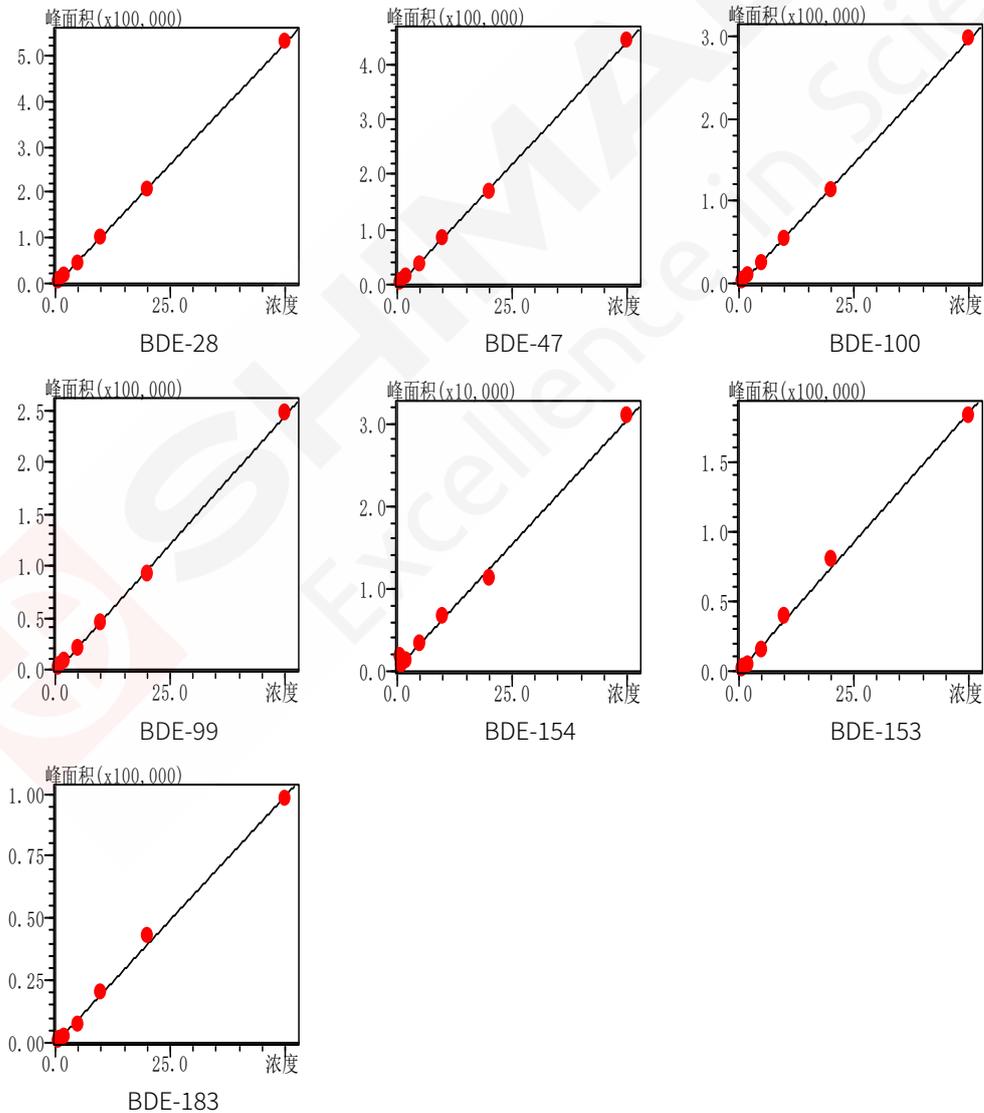


图 4 7 种 PBDEs 化合物标准曲线

表 3 7 种 PBDEs 标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)

编号	化合物名称	相关系数 R <sup>2</sup>	曲线方程	LOD (μg/L)
1	BDE-28	0.9987	Y = 9840.4X + 2633.806	0.008
2	BDE-47	0.9984	Y = 7778.367X + 2165.928	0.009
3	BDE-100	0.9980	Y = 5169.455X + 2118.749	0.010
4	BDE-99	0.9985	Y = 4414.313X + 426.0412	0.016
5	BDE-154	0.9990	Y = 643.9432X - 133.2823	0.021
6	BDE-153	0.9966	Y = 3204.181X + 2311.844	0.029
7	BDE-183	0.9966	Y = 1880.652X + 790.3268	0.061

## 2.5 回收率测试

在空白样品中加入 PBDEs 混标，添加浓度为 4ng/L，按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 6 份，7 种 PBDEs 的加标平均回收率及 RSD%结果见表 4。

表 4 7 种 PBDEs 加标回收率

编号	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	BDE-28	74.54	7.26
2	BDE-47	90.63	8.51
3	BDE-100	100.25	9.04
4	BDE-99	102.63	7.03
5	BDE-154	98.08	7.00
6	BDE-153	102.79	8.98
7	BDE-183	86.63	10.27

## 3. 结论

采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 分析自来水中多溴二苯醚 (PBDEs)，在 0.5~50μg/L 标准曲线范围内，相关系数 R<sup>2</sup> 均在 0.99 以上，连续进样 6 针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 7.5% 以下，在 4ng/L 的加标水平下，各组分的价表回收率分别在 74.54~102.79% 之间，此方法操作简单，方便，可以为水中 PBDEs 测定提供参考。

# 固相微萃取结合 GCMSMS 法测定鱼塘水中的硫丹及其代谢物

**摘要:** 本文开发了基于全自动顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱技术 (SPME-GCMSMS) 检测鱼塘水中硫丹和硫丹硫酸酯的方法。鱼塘水采用固相微萃取法进行提取, 2 mL 水样中加入 600 mg NaCl 置于 20 mL 顶空瓶中, 使用长 10 mm 直径 100  $\mu$ m PDMS 萃取纤维, 75°C 条件下萃取 60 min, 260°C 进样口解析 2 min, 采用多反应监测模式 (MRM) 进行检测。3 种化合物在线性范围内线性关系良好, 标准曲线相关系数 (R) > 0.99, 方法日内精密度的 2.18%~17.53%, 日间精密度的 4.22%~18.48%。此方法操作简单, 仅需使用 2 mL 样品, 且测试过程对仪器污染小, 连续进样 180 针之后待测物峰形、信噪比及方法检测灵敏度未受明显影响。

**关键词:** 气相色谱三重四极杆质谱联用仪 顶空固相微萃取 鱼塘水 硫丹 硫丹硫酸酯

硫丹是一种广谱有机氯杀虫杀螨剂, 商品化的硫丹是 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹两种立体异构体7:3的混合制剂, 在环境中的代谢产物主要为硫丹硫酸酯。硫丹和硫丹硫酸酯环境半衰期长, 对生物体具有神经、生殖和发育毒性, 自2019年3月起, 已在全球范围内禁用, 但仍通过多种非法途径流入市场。

在刑事技术领域, 开发快速准确的检验硫丹及其代谢物的方法成为长期关注的焦点。在鱼塘投毒案件中, 因鱼塘面积大, 目标毒物浓度较低且因养殖过程中投放各种药物而导致鱼塘水基质复杂。硫丹可以采用气相色谱法和气质联用法进行检测。气相色谱仅依靠保留时间定性, 容易产生假阳性结果; 气质联用法使用NIST谱库进行检索, 结合标准品匹配, 定性结果较为准确, 但是其检测的灵敏度比较低。前处理方法对1L水样进行浓缩, 需要消耗大量有机溶剂, 对环境和实验人员具有潜在伤害。

针对上述情况, 岛津推出了SPME-GCMSMS方法。此方法操作简单, 仅需使用2 mL样品, 且测试过程对仪器污染小, 连续进样180针之后待测物峰形、信噪比及方法检测灵敏度未受明显影响。样品的处理与分析过程全自动进行, 减少了人力和时间成本, 可用于实际鱼塘投毒案件水样中 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹和硫丹硫酸酯的检测, 为鱼塘水中毒物的定性、定量检验方法的开发开辟了新的思路。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

自动前处理装置: AOC-6000

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8050 NX

### 1.2 分析条件

#### SPME

萃取纤维: 100  $\mu$ m PDMS

孵化时间: 10 min

萃取温度: 75°C

萃取平衡时间: 60 min

震荡速率：250 rpm

进样口解析温度：260°C

## GCMSMS

进样口温度：260°C

载气控制方式：恒流（1.56 mL/min）

进样方式：不分流进样（1 min）

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, (30m×0.25mm×0.25μm)

柱温程序：60°C(2 min)\_10°C/min\_280°C（5 min）

离子源温度：200°C

接口温度：280°C

### 1.3 样品前处理

取 2.0 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中，加入 0.6 g NaCl，旋紧装有聚四氟乙烯/聚硅氧烷盖垫（PTFE/Silicone）的螺纹盖，放入样品盘中。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2。

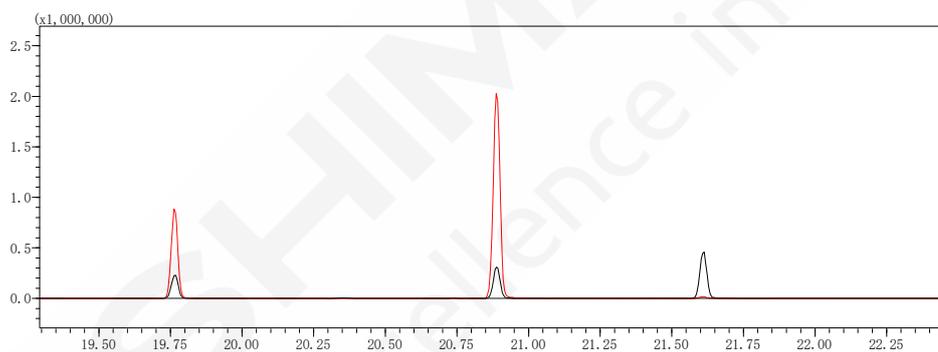


图 1 硫丹及硫丹硫酸酯加标水溶液色谱图

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

编号	目标物	英文名	CAS	保留时间 t/min	定量离子对 (碰撞能/V)	定性离子对 (碰撞能/V)
1	α-硫丹	α-endosulfan	959-98-8	19.748	194.9>160.0 (8)	194.9>125.0 (24) 194.9>123.0 (22)
2	β-硫丹	β-endosulfan	33213-65-9	20.886	194.9>160.0 (8)	194.9>125.0 (24) 194.9>123.0 (22)
3	硫丹硫酸酯	endosulfan sulfate	1031-07-8	21.606	271.8>236.9 (18)	386.8>252.9 (16) 386.8>288.8 (10)

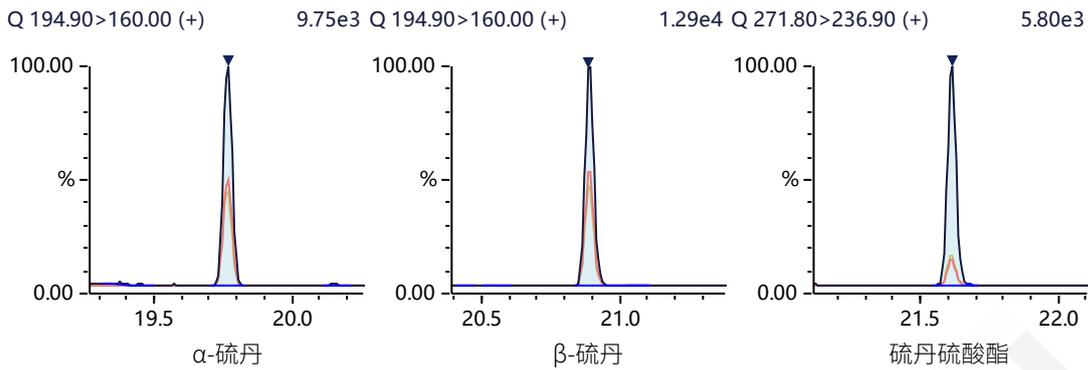


图 2 硫丹及硫丹硫酸酯 MC 图 ( $\alpha$ -硫丹、硫丹硫酸酯: 0.5 ng/mL,  $\beta$ -硫丹: 1 ng/mL)

## 2.2 标准曲线

用二级水稀释配制质量浓度分别为 0.05、0.5、5、10、50、100 ng/mL  $\alpha$ -硫丹、硫丹硫酸酯和 0.1、1、10、20、100、200 ng/mL  $\beta$ -硫丹的混合标准工作溶液，上样分析，标曲结果如图 3 所示。以 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限和定量限，结果见表 2。 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸酯的检出限为 0.001~0.015 ng/mL，定量限为 0.003~0.05 ng/mL，且在线性范围内标准曲线的相关系数均大于 0.99，线性关系良好。

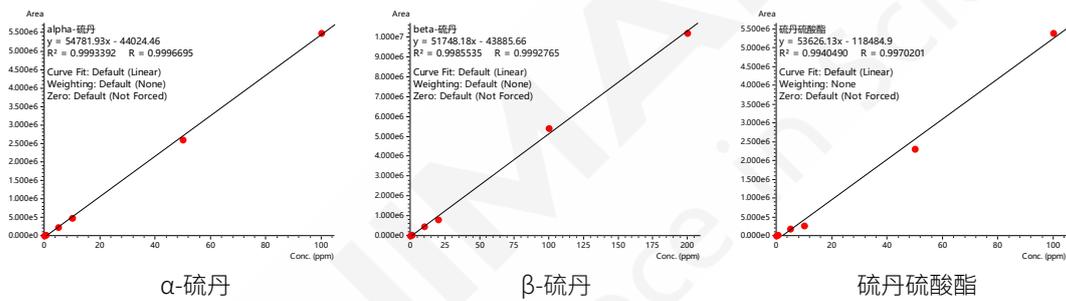


图 3 硫丹及硫丹硫酸酯标准曲线图

表 2  $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸酯相关系数、检出限与定量限

编号	化合物	浓度范围 (ng/mL)	相关系数(R)	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	$\alpha$ -硫丹	0.05~100	0.9996	0.005	0.014
2	$\beta$ -硫丹	0.1~200	0.9992	0.015	0.050
3	硫丹硫酸酯	0.05~100	0.9970	0.001	0.003

## 2.3 精密度与重复性

各目标物分别设置低、中、高三个浓度，每个浓度平行六个样品，连续测定三天，结果见表 3。三种浓度下硫丹和硫丹硫酸酯的日内精密度在 2.18%~17.53%之间，日间精密度在 4.22%~18.48%之间。

分别配制 $\alpha$ -硫丹、硫丹硫酸酯浓度为 10 ng/mL， $\beta$ -硫丹浓度为 20 ng/mL 的标准溶液，使用同一萃取头按 1.3.3 中的方法连续测定 180 个标样，峰面积的变化见图 4，1 号标样和 180 号标样色谱图对比见图 5。180 针之后各待测物的峰形、峰面积以及信噪比未见明显变化，表明萃取头的萃取效率以及仪器灵敏度未受影响，方法具有较好的稳定性。

表 3  $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸酯的精密度

化合物	加标浓度 (ng/mL)	日内精密度 (%)			日间精密度 (%) (n=3)
		(n=6)			
		Day 1	Day 2	Day 3	
$\alpha$ -硫丹	0.5	12.52	4.55	7.56	13.73
	10	6.10	11.98	3.34	4.22
	50	4.17	9.50	2.18	6.17
$\beta$ -硫丹	1	7.33	9.22	10.09	17.98
	20	12.87	9.73	4.27	10.54
	100	10.55	12.15	6.33	8.21
硫丹硫酸酯	0.5	17.53	11.72	12.70	18.48
	10	15.08	10.17	6.11	9.59
	50	10.97	9.24	10.11	6.99

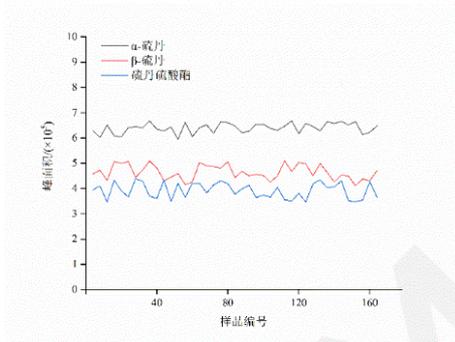


图 4 180 针标样峰面积变化图

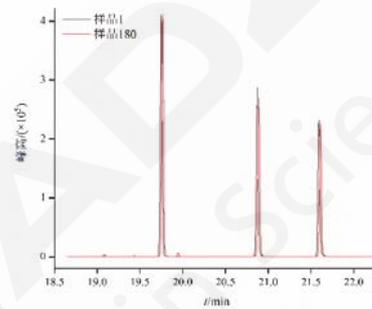


图 5 1 号样品和 180 号标样色谱图对比

### 3. 结论

HS-SPME 对于鱼塘水中的硫丹类物质具有良好的提取效果，结合 GC-MS/MS 进行分析，检出限低至 0.001 ng/mL。该方法仅需 2 mL 鱼塘水样品，无需使用有机溶剂，绿色环保，测试过程对仪器污染小，连续进样 180 针后峰形、灵敏度未受明显影响。萃取步骤为程序设定的全自动化操作，平行性好，且萃取模块直接搭载在气质联用仪上方，样品处理完毕直接进样测试，整个过程仅需 1.5 h 左右，实现了前处理分析一体化的功能，能够满足公安机关对于鱼塘投毒案件水样中硫丹的检测需求。

## GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测

**摘要：**本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)测定土壤中超痕量二噁英(PCDD/Fs)的分析方法。方法采用岛津GCMS-TQ8050仪结合MRM监测模式进行检测，采用<sup>13</sup>C标记同位素内标法定量。结果显示该方法具有较好的灵敏度和重复性(2,3,7,8-TCDD绝对进样量为20 fg时，峰面积RSD%< 20% (n=12)，信噪比S/N>50)，且在0.1-40 ng/mL (TCDD)浓度范围内具有良好的线性(线性相关系数R<sup>2</sup>>0.999)。实际样品的检测结果与高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC/HRMS)法的测定结果具有较好的一致性，表明GCMS-TQ8050能够实现对接土壤中痕量二噁英的分析检测。

**关键词：** GCMS-TQ8050 土壤 二噁英

多氯代二苯并-对-二噁英/多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)是一类典型的持久性有机污染物(POPs)，具有致癌、致畸、致突变等特性，被国际癌症研究机构(IARC)列为一级致癌物(Group I)。

现有研究表明，Dioxins是目前世界上发现的无意识合成副产物中毒性最强的化合物。具有亲脂疏水特性的Dioxins易于长期残留在土壤、底泥等富含有机质的环境介质中，因此它们在环境中的检测成为了全世界关注的热点。

同位素稀释高分辨气相色谱质谱法(HRGC/HRMS)是分析环境中超痕量浓度的Dioxins的有效方法之一，但由于该法操作复杂，分析周期长，成本和运行费用昂贵，限制了HRGC/HRMS的普及和应用。目前，随着三重四极杆气质灵敏度的增加，欧盟、美国、日本等国都已将其用于Dioxins的筛选检测中。

岛津GCMS-TQ8050采用了新高效检测器和3种降噪技术，实现了飞克级的定量分析，并提高了耐用性与稳定性，并达到了世界上最高的灵敏度水平之一。本文利用岛津GCMS-TQ8050结合Smart MRM功能建立的土壤中PCDD/Fs的分析方法，并对实际样品进行了检测，其结果与高分辨气相色谱/高分辨质谱法(HRGC/HRMS)检测结果具有较好的一致性。



岛津 GCMS-TQ8050

## 1. 实验部分

### 1.1 试剂

PCDD/Fs 标准品及  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标分别购自美国 Cambridge Isotope Laboratories 和加拿大 Wellington Laboratories。

### 1.2 样品前处理

土壤样品的前处理方法基于 EPA method 1613B<sup>[4]</sup>并进行适当修改。样品萃取采用加速溶剂萃取 (ASE) 法, 净化采用酸/碱复合硅胶柱和活性炭柱。样品萃取前加入  $^{13}\text{C}$  标记替代内标 (1613-LCS), 仪器分析前加入  $^{13}\text{C}$  标记进样内标 (1613-IS)。

### 1.3 仪器条件

样品分析采用岛津 GCMS-TQ8050。表 1 是 GC-MS/MS 的仪器分析条件。PCDD/Fs 分析的 MRM 方法采用岛津的 MRM 自动优化工具, 在一个序列中优化最佳的产物离子及碰撞能量, 并将 MRM 的相关参数自动注册到 Smart MRM 数据库, 建立 MRM 的仪器方法 (见图 1)。该 MRM 方法中所监测的 17 种 PCDD/Fs 及其  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标均选择两个不同的前体离子和对应产物离子, 并给出各离子对的驻留时间 (dwell time)。为改善低浓度下目标物色谱峰的峰型 (2,3,7,8-TCDD/F, 10 fg/ $\mu\text{L}$ ), 以及灵敏度和重现性, 设置中将 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间增加至 0.35s; 为保证各组中化合物的循环采集时间在 1.1s, 将  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标的 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间减少至 0.2s。PCDD/Fs 同系物和  $^{13}\text{C}$  标记内标的保留时间及 MRM 条件设置见表 2。

表 1 GCMS 的仪器条件

气相条件		质谱条件	
色谱柱	DB-5MS (60 m $\times$ 250 $\mu\text{m}$ $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ )	离子化方式	EI
进样口模式	不分流进样	离子源温度	250 $^{\circ}\text{C}$
进样体积	2 $\mu\text{L}$	接口温度	270 $^{\circ}\text{C}$
高压进样	300kPa (2 min)	采集模式	MRM 模式
进样时间	1 min	CID 气	氩气
进样温度	290 $^{\circ}\text{C}$	Q1 分辨率	Unit
色谱柱柱温程序	150 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\rightarrow$ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (18 min) $\rightarrow$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 235 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) $\rightarrow$ (4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)	Q3 分辨率	Unit
控制模式	恒线速度控制	发射电流	250 $\mu\text{A}$
流量	1.03 mL/min	循环时间	1.1 sec
		CID 气压力	150 kPa
		检测器电压	1.6 kV

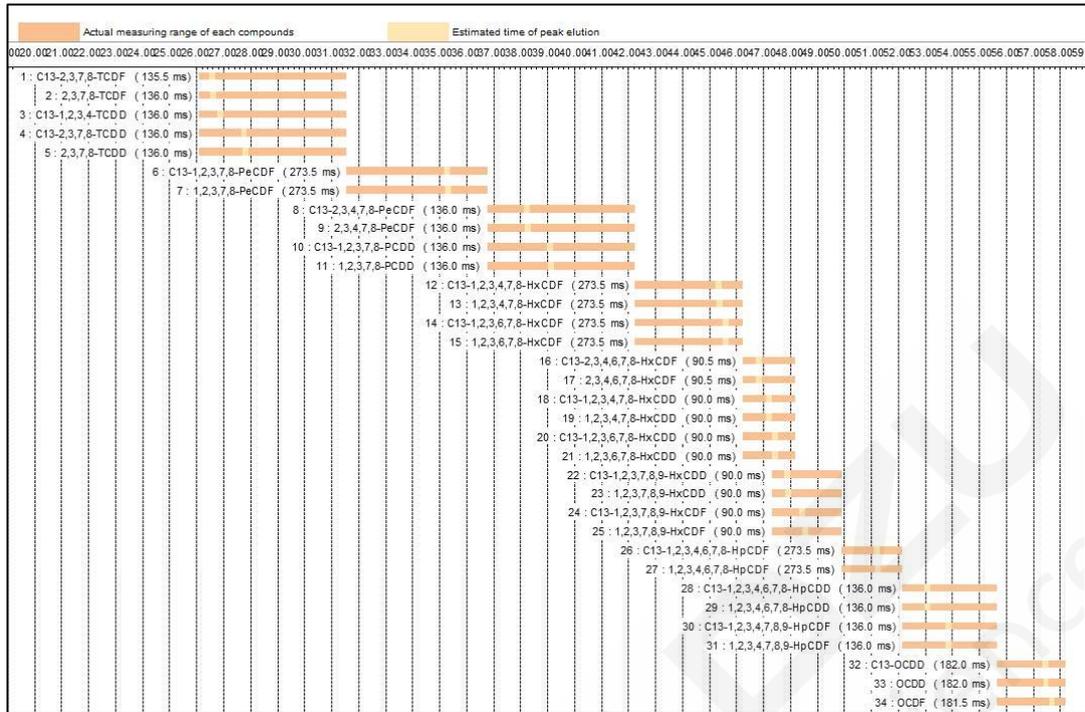


图 1 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

表 2 PCDD/Fs 同系物和 <sup>13</sup>C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

峰号	分析物	保留时间 (min)	前体离子>产物离子	CE(V)	前体离子>产物离子	CE(V)
1	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDF	26.572	315.90>251.90	31	317.90>253.90	31
2	2,3,7,8-TCDF	26.597	303.90>240.90	31	305.90>242.90	31
3	<sup>13</sup> C-1,2,3,4-TCDD	26.857	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
4	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDD	27.749	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
5	2,3,7,8-TCDD	27.807	319.90>256.90	25	321.90>258.90	25
6	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF	35.283	351.90>287.90	34	349.90>285.90	34
7	1,2,3,7,8-PeCDF	35.312	339.90>276.90	34	337.90>274.90	34
8	<sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-PeCDF	38.217	351.90>287.90	37	349.90>285.90	37
9	2,3,4,7,8-PeCDF	38.276	339.90>276.90	37	337.90>274.90	37
10	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	39.103	367.90>303.90	25	365.90>301.90	25
11	1,2,3,7,8-PeCDD	39.125	355.90>292.90	25	353.90>290.90	25
12	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.332	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
13	1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.361	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
14	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.594	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
15	1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.609	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
16	<sup>13</sup> C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.825	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
17	2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.836	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
18	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.204	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.205	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
20	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.418	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
21	1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.427	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
22	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.890	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.919	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
24	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.452	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.541	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34

26	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-	51.214	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.230	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
28	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-	53.068	435.80>371.80	25	437.80>373.80	25
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.084	423.80>360.80	25	425.80>362.80	25
30	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-	53.848	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
31	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.867	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
32	<sup>13</sup> C-OCDD	57.454	469.70>405.80	25	471.70>407.80	25
33	OCDD	57.464	457.70>394.80	25	459.70>396.80	25
34	OCDF	57.687	441.70>378.80	34	443.70>380.80	34

## 2. 结果与讨论

### 2.1 色谱图

图 2 是 17 种 PCDD/Fs 同系物的分析质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 仪器分析时间共计 60 min。

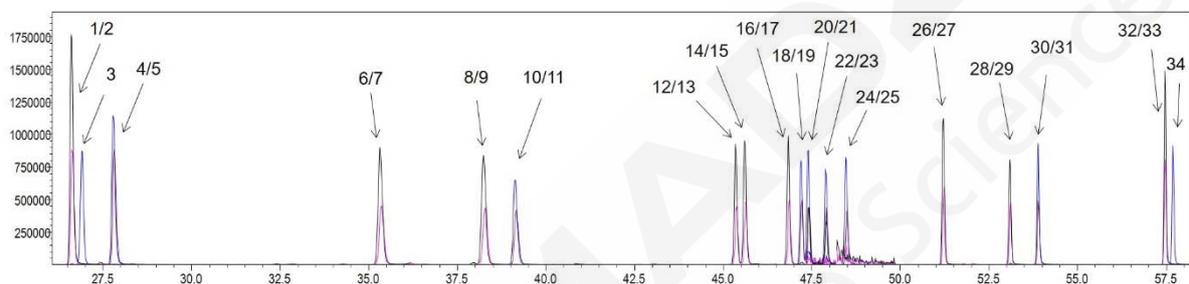


图 2 PCDD/Fs (10-100 pg/μL) 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表 2

### 2.2 线性考察

采用 EPA-1613 CVS 系列 (CSL, CS0.5, CS1-CS4) 制作标准曲线。标准溶液进样量为 1 μL。所有化合物在设定范围内 (例: 0.1-40 ng/mL (TCDD)) 线性相关系数  $R^2 > 0.999$ 。17 种 PCDD/Fs 同系物的平均相对响应因子见表 3。图 3-5 分别列举了 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD 的校正曲线。

表 3 PCDD/Fs 校准曲线的相关系数及各同系物的平均响应因子

化合物	线性回归方程	$R^2$	平均 RRF	RRF %RSD
2,3,7,8-TCDD	$Y = 1.1344X + 2.708327e-003$	0.9994	1.32	11.5
1,2,3,7,8-PeCDD	$Y = 0.9919633X + 1.230142e-002$	0.9992	1.10	5.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$Y = 1.03673X + 3.009931e-003$	1.0000	1.09	4.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$Y = 1.02256X - 1.3048e-003$	0.9999	1.06	7.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$Y = 1.02393X - 1.378672e-002$	0.9987	0.99	7.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$Y = 0.9479387X + 2.145782e-002$	0.9979	1.15	9.2
OCDD	$Y = 0.9942801X + 9.678293e-003$	0.9997	1.10	6.1
2,3,7,8-TCDF	$Y = 1.089904X + 2.212659e-003$	0.9995	1.19	4.5
1,2,3,7,8-PeCDF	$Y = 0.9938926X + 9.222148e-003$	0.9997	1.08	4.5
2,3,4,7,8-PeCDF	$Y = 1.006096X + 1.239982e-002$	0.9995	1.12	6.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$Y = 0.9915336X + 2.928402e-003$	1.0000	1.08	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9722466X + 5.713008e-003$	0.9999	1.06	6.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9473578X + 1.432298e-002$	0.9994	1.11	8.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$Y = 1.013798X - 5.043215e-003$	0.9997	0.99	4.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$Y = 1.050944X + 3.74009e-003$	1.0000	1.13	5.7

1,2,3,4,7,8,9-HpCDF  
OCDF

$Y = 1.042322X + 3.703036e-003$   
 $Y = 1.188512X + 9.885828e-003$

1.0000  
0.9997

1.12  
1.30

5.0  
7.1

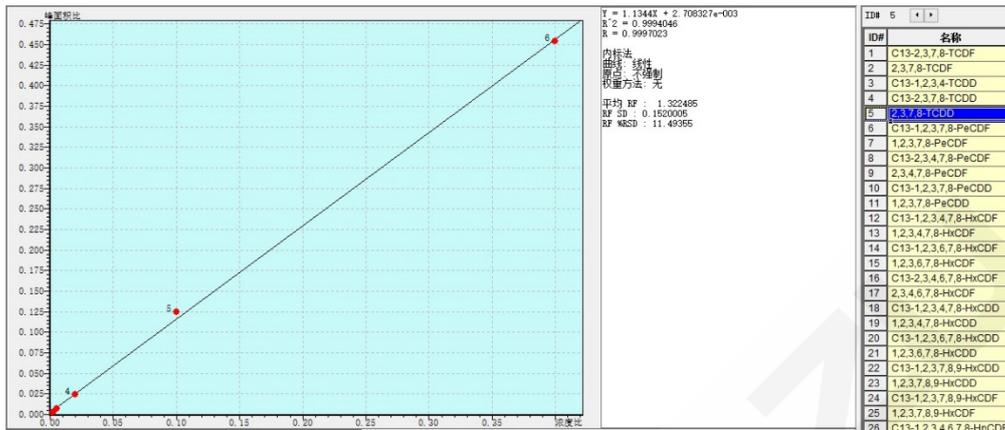


图 3 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

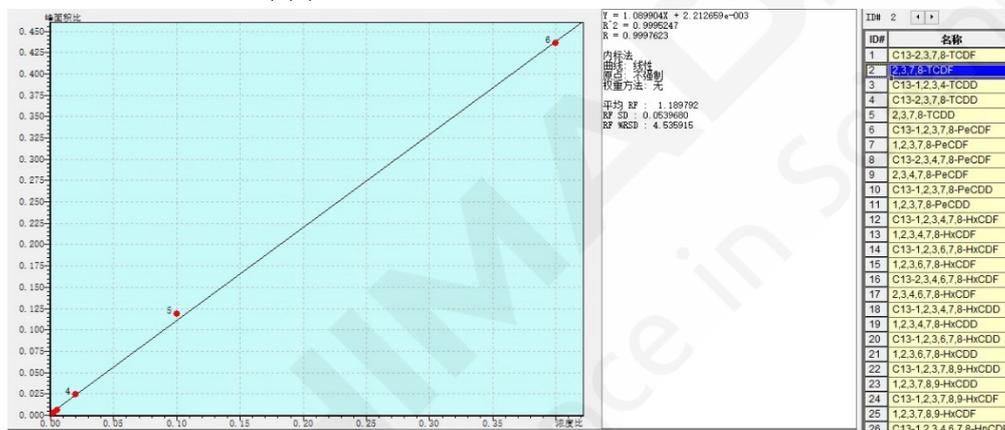


图 4 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

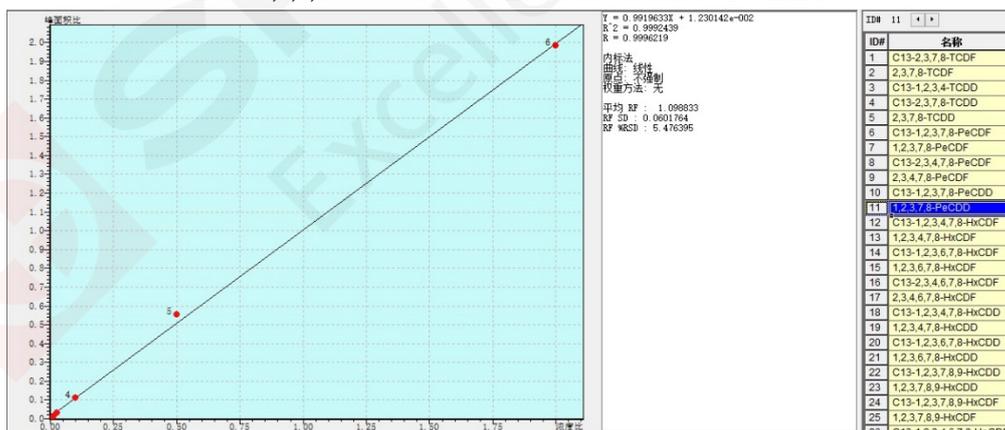


图 5 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

## 2.3 灵敏度考察

为考察 GC-MS/MS 在低进样浓度的响应灵敏度，将 EPA-1613CS1 标准溶液稀释 50 倍(10 fg/ $\mu\text{L}$  2,3,7,8-TCDD)，进样量为 2 $\mu\text{L}$ ，即绝对进样量为 20 fg。PCDD/Fs 同系物的 MRM 分析质量色谱图如图 6。

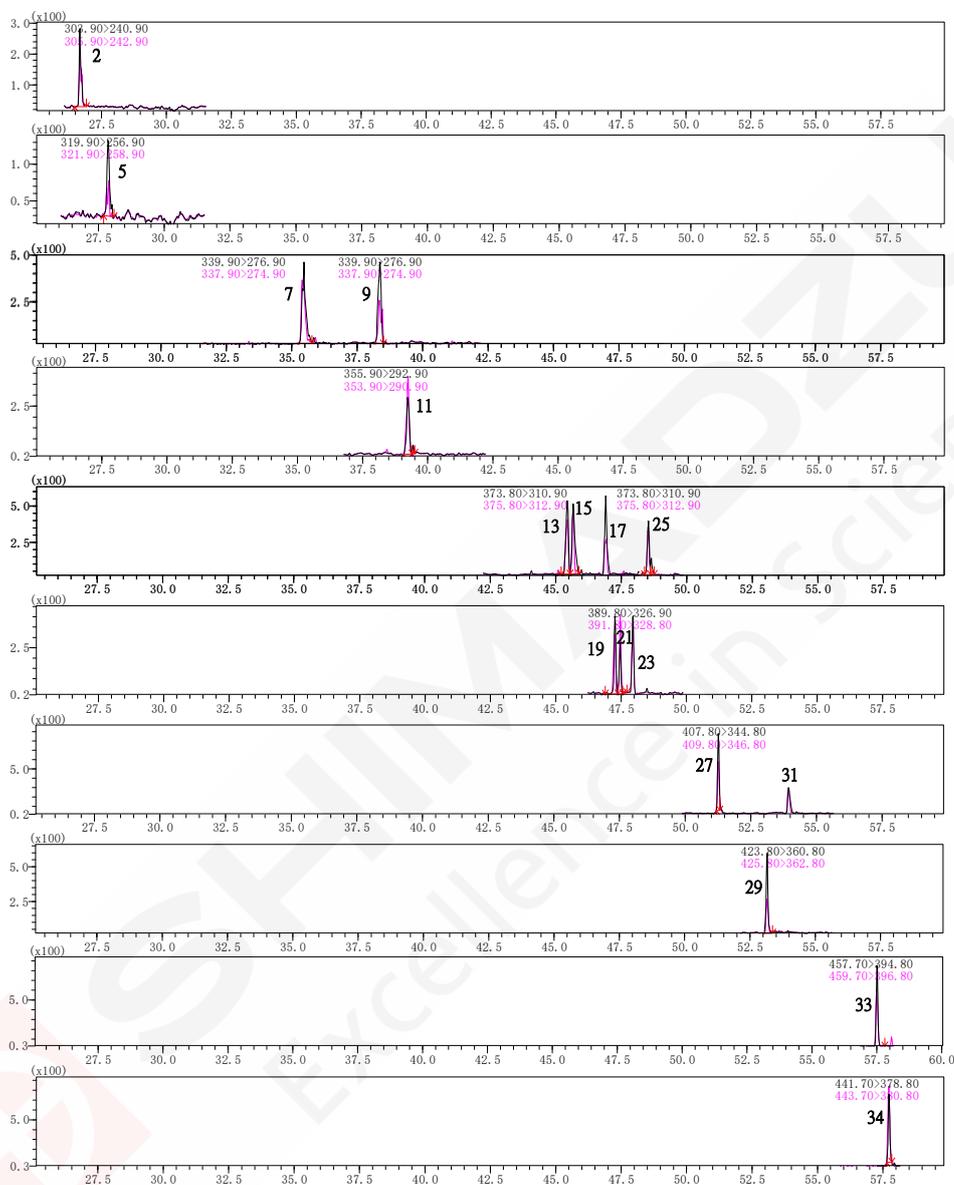


图 6 PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/ $\mu\text{L}$ , 2 $\mu\text{L}$  进样体积)的 MRM 分析质量色谱图

注：图中峰号代表的化合物参见表 2。

## 2.4 重复性考察

将稀释 50 倍的 EPA-1613CS1 (10 fg/ $\mu\text{L}$ , 2,3,7,8-TCDD) 分别进行日内和日间进样，考察仪器响应的重复性和稳定性。日内连续进样 4 次，日间连续进样 3 天，共计 12 次。峰面积变化的结果见图 7，17 种 PCDD/Fs 同系物与对应  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标的峰面积 RSD 均小于 20% (见图 7)，表明仪器响应的重复性和稳定性均较好。

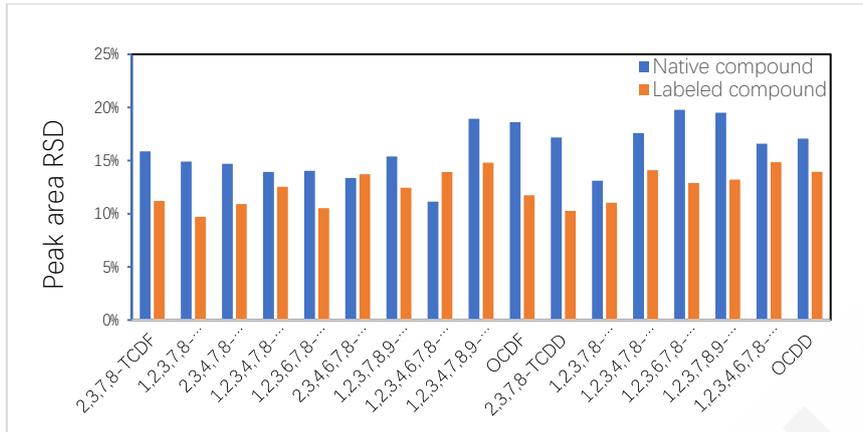


图 7 PCDD/Fs 与  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

## 2.5 实际样品分析

土壤样品经前处理后，在相同的气相色谱条件下分别进行 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测分析。图 8 是土壤样品中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测结果对比。在 GC-MS/MS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 为  $0.47 \text{ pg WHO-TEQ}_{2005}/\text{g}$ ；而 HRGC/HRMS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 分别为  $0.54 \text{ pg WHO-TEQ}_{2005}/\text{g}$  二者相对偏差  $\text{RD} < 15\%$ ，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

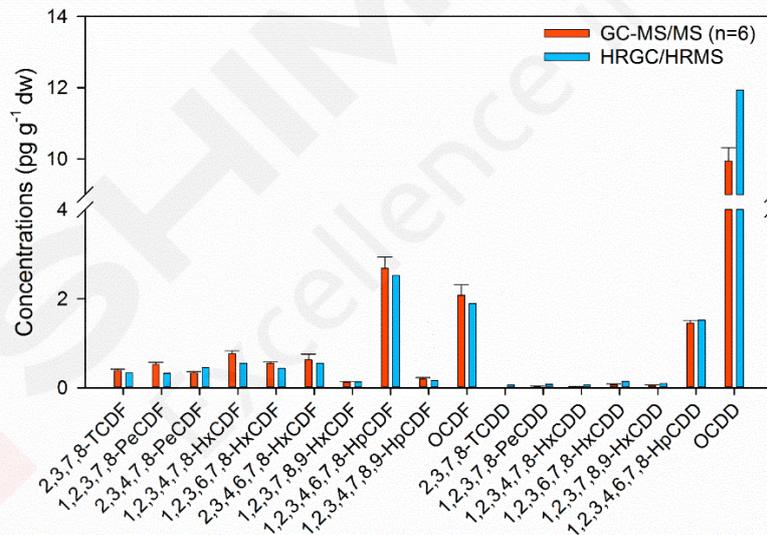


图 8 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

## 3. 结论

岛津 GCMS-TQ8050 系统能够实现对土壤中 PCDD/Fs 的有效筛查和定量分析。该方法具有较高的灵敏度，良好的线性和重现性。对实际样品的分析显示，GC-MS/MS 能够获得与 HRGC/HRMS 的基本一致的分析结果，表明 GCMS-TQ8040 能够实现对土壤中痕量 PCDD/Fs 的分析检测。

# GC-MS/MS 同位素内标法测定土壤中多溴联苯醚

**摘要:** 本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定土壤中包含BDE-209在内的26种多溴联苯醚 (PBDEs) 的分析方法。方法使用岛津GCMS-TQ8050结合MRM模式进行检测, 采用<sup>13</sup>C标记同位素内标法定量。针对BDE-209响应弱采用了检测器电压程序升高的方法, 在标样浓度范围内具有良好的线性 (线性相关系数 $R^2 > 0.999$ )。最低浓度点连续进样6针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在16%以下。分析了五个环境土壤样品, 主要以BDE-209为主, 各净化内标的方法回收率范围60.3-107.6%。

**关键词:** GC-MS/MS 同位素稀释法 土壤 多溴联苯醚

多溴联苯醚 (PBDEs) 被广泛的用作阻燃剂, 根据溴代原子数和取代位置不同, 共有 209 种同系物。PBDEs 产品根据溴代程度的不同, 可以分成商用-五溴联苯醚 (PentaBDE), 商用-八溴联苯醚 (OctaBDE) 和商用-十溴联苯醚 (DecaBDE)。三种 PBDEs 产品均已被列入关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约。

和北美, 欧洲等发达地区相比, 中国 PBDEs 的历史生产和使用量并不高, 但是中国进口大量的电子废弃物垃圾, 使得部分地区环境中的 PBDEs 含量非常高, 尤其是土壤和沉积物中的 BDE-209。

和其他 PBDE 同系物相比, BDE-209 沸点非常高 (430°C), 因此需要采用长度短, 膜厚薄的色谱柱进行分析, 但使用短柱会导致其他低溴同系物分离度下降, 因此有研究者采用两根色谱柱分别分析 BDE-209 和其他同系物, 工作量加大。本研究利用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Smart Database 数据库, 建立了包含 BDE-209 在内的 26 种 PBDEs 的 MRM 分析方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 样品前处理

样品前处理方法参考 EPA 1614 方法。取大约 10 g 土壤样品, 样品萃取前加入 MBDE-MXG (含 13 种同位素 PBDE 内标) 作为净化内标 (也称替代内标或定量内标), 采用加速溶剂萃取 (ASE) 法, 复合硅胶柱净化样品, 仪器上机分析前加入 MBDE-ISS-G (含 3 种同位素 PBDE 内标) 作为进样内标。

## 1.3 仪器条件

表 1 GCMS 分析参数

色谱柱	DB-5MS (15 m × 0.25 mm I.D. × 0.10 μm)	离子化方式	EI
进样口模式	不分流进样	离子源温度	250 °C
进样体积	1 μL	接口温度	280 °C
高压进样	300kPa (2 min)	采集模式	MRM 模式
进样时间	1 min	CID 气	氩气
进样温度	280 °C	CID 气压力	200 kPa
柱温程序	95 °C (1 min)→(20 °C/min)→325 °C (6 min)	检测器电压	程序升高
控制模式	恒线速度控制		5.26-11.25 min 1.2 kV
流量	1.0 mL/min		11.25-14.00 min 1.4 kV
			14.00-16.00 min 1.6 kV

## 2. 结果讨论

### 2.1 色谱图

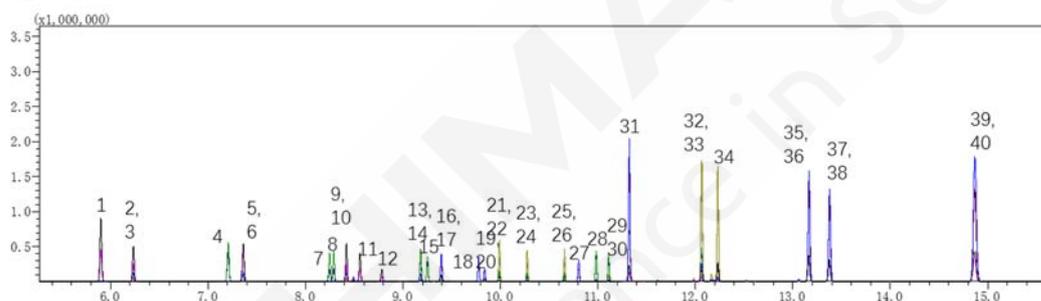


图 1 PBDEs 的质量色谱图 (CS4 浓度点, 100-500 ng/mL)

PBDEs 的同系物质量色谱图如图 1 所示。该方法中, 检测器电压为分段电压, 在 5.26-11.25min 区间内 1.2kV, 在 11.25-14.00min 区间内 1.4kV, 14.00-16.00min 区间内 1.6kV。采用分段电压可提高 BDE-209 最低点的灵敏度并且避免低溴 PBDEs 高浓度点信号过饱和。CS1 浓度点部分 PBDEs 同系物 MRM 谱图如图 2 所示。

表 2 PBDEs 同系物和 <sup>13</sup>C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 参数

No.	分析物	保留时间	前体离子>产物离子	CE	前体离子>产物离子	CE
1	BDE-7	5.90	327.90>168.10	18	325.90>168.10	18
2	BDE-15	6.23	327.90>168.10	18	325.90>168.10	18
3	<sup>13</sup> C-BDE-15	6.23	339.90>180.10	18	337.90>180.10	18
4	BDE-17	7.21	405.80>245.90	20	407.80>247.90	20
5	BDE-28	7.37	405.80>245.90	20	407.80>247.90	20
6	<sup>13</sup> C-BDE-28	7.37	417.80>257.90	20	419.80>259.90	20
7	BDE-49	8.25	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
8	BDE-71	8.29	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
9	BDE-47	8.42	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
10	<sup>13</sup> C-BDE-47	8.42	497.70>337.70	24	499.70>339.70	24
11	BDE-66	8.57	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24

12	BDE-77	8.79	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
13	BDE-100	9.19	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
14	<sup>13</sup> C-BDE-100	9.19	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
15	BDE-119	9.26	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
16	BDE-99	9.40	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
17	<sup>13</sup> C-BDE-99	9.40	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
18	BDE-85	9.78	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
19	BDE-126	9.84	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
20	<sup>13</sup> C-BDE-126	9.84	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
21	BDE-154	9.99	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
22	<sup>13</sup> C-BDE-154	10.00	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
23	BDE-153	10.28	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
24	<sup>13</sup> C-BDE-153	10.28	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
25	BDE-138	10.66	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
26	<sup>13</sup> C-BDE-138	10.66	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
27	BDE-156	10.81	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
28	BDE-184	10.99	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
29	BDE-183	11.11	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
30	<sup>13</sup> C-BDE-183	11.11	733.40>573.60	30	735.40>575.60	30
31	BDE-191	11.33	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
32	BDE-197	12.07	801.30>641.50	30	799.30>639.50	30
33	<sup>13</sup> C-BDE-197	12.07	813.30>653.50	30	811.30>651.50	30
34	BDE-196	11.23	801.30>641.50	30	799.30>639.50	30
35	BDE-207	13.17	879.30>719.40	32	881.30>721.40	32
36	<sup>13</sup> C-BDE-207	13.17	891.30>731.40	32	893.30>733.40	32
37	BDE-206	13.38	879.30>719.40	32	881.30>721.40	32
38	<sup>13</sup> C-BDE-206	13.38	891.30>731.40	32	893.30>733.40	32
39	BDE-209	14.88	961.20>801.30	27	959.20>799.30	27
40	<sup>13</sup> C-BDE-209	14.88	971.20>811.30	27	973.20>813.30	27

注：<sup>13</sup>C-BDE-138 和 <sup>13</sup>C-BDE-209 为进样内标，其余同位素内标为净化内标。

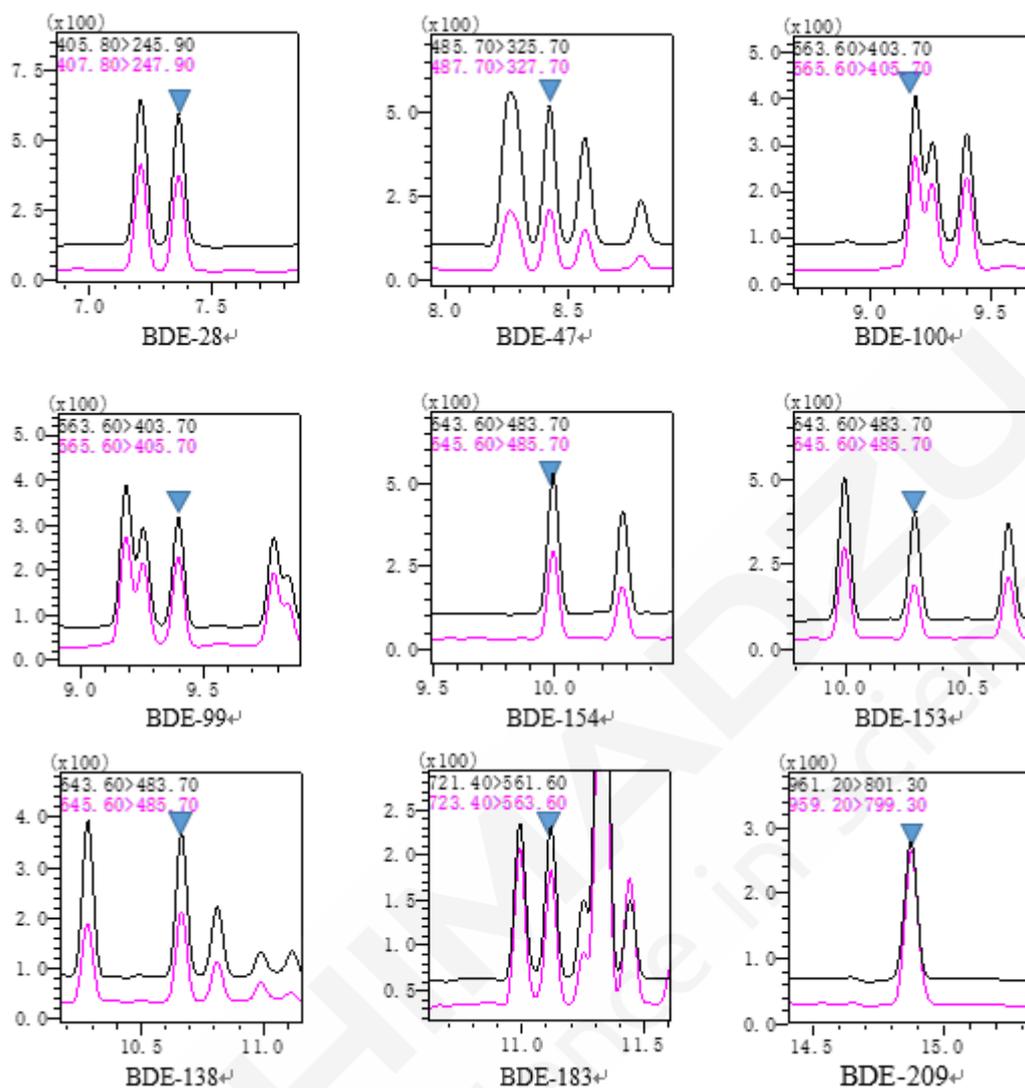


图 2 CS1 浓度点(1-5 ng/mL) 部分 PBDEs 同系物 MRM 谱图

## 2.2 标准曲线

使用 Wellington Laboratories 的 BDE-CVS-G 系列 (CS1-CS5) 制作标准曲线。进样量 1  $\mu$ L。所有化合物在标线范围内 1-400 ng/mL (二-五溴 PBDEs), 2-800 ng/mL (六-八溴 PBDEs), 5-2000 ng/mL (九-十溴 PBDEs) 线性相关系数  $R^2 > 0.999$ 。26 种 PBDEs 同系物的平均相对响应因子 (RRF) 见表 2。因篇幅所限, 图 3 仅列举了部分 PBDE 同系物的校准曲线。

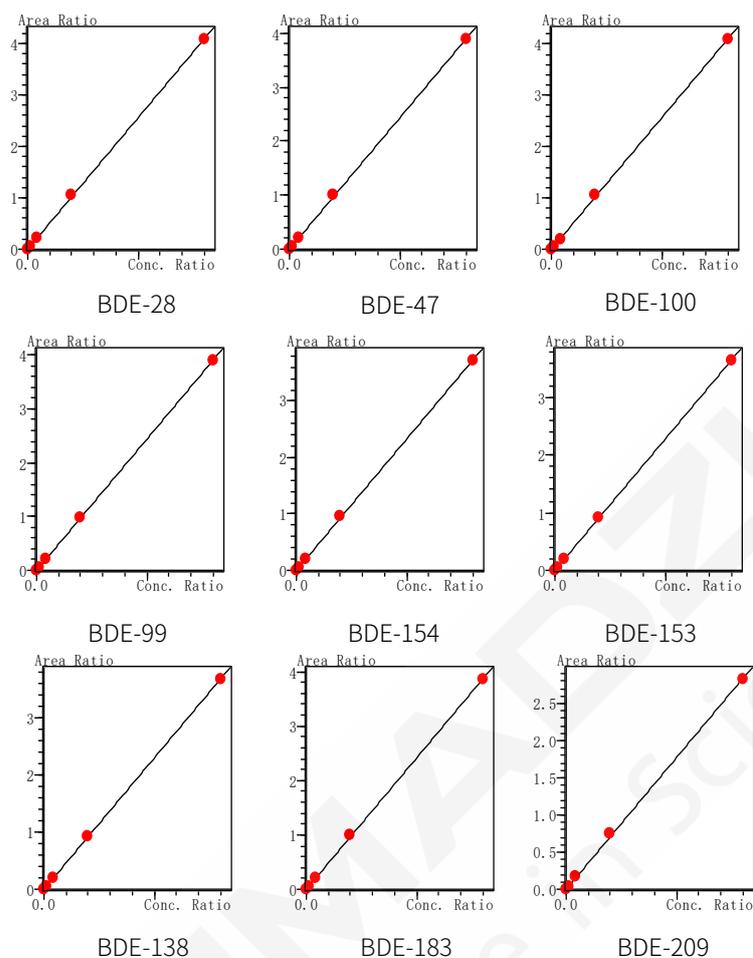


图 3 部分 PBDEs 同系物校准曲线

表 3 PBDEs 校准曲线的相关系数、平均响应因子和检出限 (ng/mL)

化合物	Br 数	定量内标	回归系数 ( $R^2$ )	平均 RRF	RRF %RSD	检出限
BDE-7	2	$^{13}\text{C}$ -BDE-15	0.9999	1.90	5.1	0.05
BDE-15	2	$^{13}\text{C}$ -BDE-15	0.9999	0.96	2.5	0.10
BDE-17	3	$^{13}\text{C}$ -BDE-28	0.9999	1.10	2.9	0.33
BDE-28	3	$^{13}\text{C}$ -BDE-28	0.9999	1.05	2.1	0.19
BDE-49	4	$^{13}\text{C}$ -BDE-47	0.9999	1.42	1.5	0.36
BDE-71	4	$^{13}\text{C}$ -BDE-47	0.9999	1.38	5.1	0.36
BDE-47	4	$^{13}\text{C}$ -BDE-47	0.9999	1.00	1.7	0.23
BDE-66	4	$^{13}\text{C}$ -BDE-47	0.9999	0.74	7.4	0.30
BDE-77	4	$^{13}\text{C}$ -BDE-47	0.9999	0.30	6.6	0.88
BDE-100	5	$^{13}\text{C}$ -BDE-100	0.9999	1.05	2.6	0.10
BDE-119	5	$^{13}\text{C}$ -BDE-100	0.9999	0.68	4.4	0.15
BDE-99	5	$^{13}\text{C}$ -BDE-99	0.9999	0.99	3.5	0.31
BDE-85	5	$^{13}\text{C}$ -BDE-99	0.9999	0.86	8.7	0.12
BDE-126	5	$^{13}\text{C}$ -BDE-126	0.9999	0.89	6.7	0.03
BDE-154	6	$^{13}\text{C}$ -BDE-154	0.9999	1.00	6.9	0.23
BDE-153	6	$^{13}\text{C}$ -BDE-153	0.9999	0.96	6.3	0.35
BDE-138	6	$^{13}\text{C}$ -BDE-153	0.9999	0.99	7.5	0.06
BDE-156	6	$^{13}\text{C}$ -BDE-153	0.9999	0.61	9.7	0.23
BDE-184	7	$^{13}\text{C}$ -BDE-183	0.9999	1.08	4.7	0.45

BDE-183	7	<sup>13</sup> C-BDE-183	0.9999	0.98	2.2	0.46
BDE-191	7	<sup>13</sup> C-BDE-197	0.9994	1.00	6.8	0.16
BDE-197	8	<sup>13</sup> C-BDE-197	0.9999	0.99	4.7	0.27
BDE-196	8	<sup>13</sup> C-BDE-197	0.9999	0.95	9.7	3.02
BDE-207	9	<sup>13</sup> C-BDE-207	0.9999	1.04	5.4	0.24
BDE-206	9	<sup>13</sup> C-BDE-207	0.9999	1.03	3.8	0.28
BDE-209	10	<sup>13</sup> C-BDE-209	0.9998	0.75	11.6	0.43

### 2.3 重复性考察

对 CS1 浓度点标准溶液进样 6 次，各同系物峰面积相对标准偏差在 16%以内（表 4）。

表 4 标样 CS1 浓度点 (1-5 ng/mL) 峰面积结果汇总

化合物名称	峰面积						峰面积
	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
BDE-7	2553	2356	2543	2692	2732	2951	7.7
BDE-15	1265	1249	1263	1269	1531	1436	8.9
BDE-17	1342	1315	1307	1325	1386	1626	8.2
BDE-28	1368	1282	1356	1292	1374	1449	4.5
BDE-49	1782	1602	1782	1738	1850	1938	6.3
BDE-71	2079	1716	2068	2017	2160	2235	8.7
BDE-47	1295	1148	1335	1197	1286	1433	7.9
BDE-66	877	770	796	876	926	983	9.1
BDE-77	311	357	341	337	352	416	10.0
BDE-100	957	854	893	949	956	1105	9.0
BDE-119	586	608	592	590	638	654	4.6
BDE-99	723	736	768	687	801	777	5.5
BDE-85	636	566	653	671	741	626	8.9
BDE-126	219	250	272	284	258	311	11.8
BDE-154	1156	928	1115	1116	1068	1368	12.7
BDE-153	669	683	634	774	635	689	7.5
BDE-138	810	585	733	697	898	809	14.4
BDE-156	414	404	346	434	386	436	8.4
BDE-184	621	631	578	591	601	590	3.4
BDE-183	527	485	526	447	536	421	9.7
BDE-191	2678	2580	2128	2147	2346	2335	9.4
BDE-197	2219	2518	2152	2576	2821	2529	10.0
BDE-196	2058	1652	2264	2509	2546	2469	15.4
BDE-207	1532	1257	1413	1470	1504	1251	8.8
BDE-206	860	992	1099	1054	1067	816	11.9
BDE-209	1071	969	1387	1387	1040	1083	15.8

## 2.4 实际土壤样品分析及方法回收率

通过以上方法参数，分析了五个土壤样品，样品中的 PBDEs 同系物分布结果如下图 4 所示。土壤样品中主要的成分是 BDE-209，其质量浓度占总 PBDEs 的 90%以上。

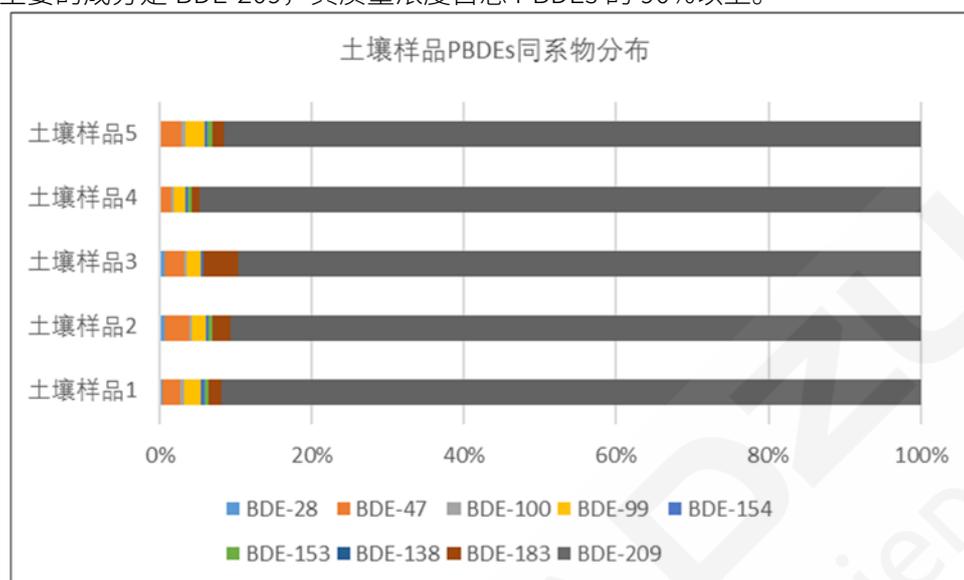


图 4 土壤样品中的 PBDEs 同系物组分分布图

环境样品分析的回收率通常是由净化内标和进样内标计算所得。净化内标在样品前处理时加入，进样内标在仪器分析前加入，以考察整个前处理过程中净化内标的损失情况。土壤样品的各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%，具体结果如表 5 所示。

表 5 土壤样品的回收率 (%)

	土壤样品 1	土壤样品 2	土壤样品 3	土壤样品 4	土壤样品 5	回收率平均值
<sup>13</sup> C-BDE-28	106.4	112.5	114.9	98.9	105.3	107.6
<sup>13</sup> C-BDE-47	67.4	69.2	66.8	75.4	80.4	71.8
<sup>13</sup> C-BDE-100	52.3	57.1	54.1	64.6	73.3	60.3
<sup>13</sup> C-BDE-99	96.7	96.2	96.3	101	101.8	98.4
<sup>13</sup> C-BDE-126	86.6	82.0	81.7	91.2	94.4	87.2
<sup>13</sup> C-BDE-154	95.3	99.3	94.8	98.5	102.5	98.1
<sup>13</sup> C-BDE-153	103.8	103.2	103.0	99.0	105.9	103.0
<sup>13</sup> C-BDE-183	76.8	84.3	77.4	85.3	89.8	82.7
<sup>13</sup> C-BDE-209	81.8	96.8	85.4	80.5	73.4	83.6

注：其中净化内标 <sup>13</sup>C-BDE-209 的回收率由进样内标 <sup>13</sup>C-BDE-206 计算所得，其他净化内标的回收率由得出进样内标 <sup>13</sup>C-BDE-138 计算。

## 3. 结论

使用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 建立了土壤中 26 种 PBDEs 的分析方法：在 1-400 ng/mL (二-五溴 PBDEs)， 2-800 ng/mL (六-八溴 PBDEs)， 5-2000ng/mL (九-十溴 PBDEs)标准曲线范围内，相关系数  $R^2$  均高于 0.999，最低浓度点连续进样 6 针各组峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 16%以下。实际分析了五个土壤样品，样品中 PBDEs 主要以 BDE-209 为主，各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%。该方法具有非常高的灵敏度、良好的线性和重复性，可用于环境土壤中 PBDEs 的检测分析。

# GC-MS/MS 法测定土壤中 23 种有机氯农药含量

**摘要:** 本文使用岛津 GCMS-TQ8040 气相色谱串联质谱仪建立了测定土壤中 23 种有机氯农药的检测方法。土壤样品经过加速溶剂萃取法进行提取, 并经凝胶色谱净化后, 浓缩、定容, 使用 GC-MS/MS 仪器的多反应监测模式 (MRM) 进行分析, 降低了背景干扰, 提高了分析灵敏度。在 2~100 ng/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 R 均大于 0.998, 方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。在 1、8、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标量下平行处理 6 次, 其平均回收率在 46%~129%之间, 相对标准偏差在 1.9%~12.0%之间。结果表明该方法检测灵敏度、准确度高且抗干扰能力强, 能满足土壤有机氯农药残留检测的要求。

**关键词:** 三重四极杆气相色谱质谱仪 土壤 有机氯农药

有机氯农药 (OCPs) 具有毒性、亲脂性、半挥发性和生物富集性等特点, 是典型的化学性质稳定的持久性有机污染物 (POPs)。由于其杀虫效果显著而曾被广泛应用。目前虽已禁用多年, 但由于其化学性质稳定、持久、难降解, 在土壤中仍能检测到。

土壤中有机氯农药的提取方法有索氏提取、超声提取、微波提取、加速溶剂萃取等。其中加速溶剂萃取因溶剂消耗量少, 自动化程度高, 已成为美国 EPA 的标准前处理方法。

有机氯农药常见的分析方法是气相色谱法, 该方法分析灵敏度高, 但容易出现假阳性, 需要质谱确认; 气相色谱-质谱联用仪也普遍应用于有机氯农药分析, 但是相对灵敏度较低。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱串联质谱仪

### 1.2 ASE 提取条件

萃取温度: 100°C

萃取时间: 5min

加热平衡时间: 5min

循环次数: 2 次

萃取压力: 1500psi

萃取溶剂: 丙酮: 正己烷=1:1

### 1.3 分析条件

进样口温度：300°C

色谱柱：SH-Rxi-5 sil MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：50°C(1 min)\_25°C/min\_ 125°C\_10°C/min\_ 300°C(2 min)

流速控制方式：恒线速度模式

进样量：1 μL

线速度：47.2 cm/sec

离子源温度：230°C

进样方式：不分流（1 min）

色谱质谱接口温度：280°C

高压进样：250Kpa（1min）

检测器电压：调谐电压+0.5 kV

采集模式：MRM（见表 1）

表 1 23种有机氯保留时间及MRM采集条件

N.o	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	D10-茈	8.671	164.2>162.2 (28)	164.2>134.1 (28)	164.2>82 (20)
2	alpha-六六六	10.962	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
3	六氯苯	11.054	283.8>248.8 (24)	283.8>213.8 (28)	285.8>250.8 (22)
4	beta-六六六	11.455	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
5	gamma-六六六	11.644	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
6	D10-菲	11.915	188.2>184.2 (28)	188.2>160.1 (20)	184.2>156.1 (20)
7	delta-六六六	12.189	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
8	艾氏剂	13.835	262.9>191 (34)	262.9>193 (28)	292.9>219.9 (26)
9	环氧七氯 (exo)	14.586	352.8>262.9 (14)	352.8>264.9 (20)	352.8>316.9 (10)
10	环氧七氯 (endo)	14.661	352.8>253 (26)	354.8>253 (18)	354.8>219 (32)
11	反-氯丹	15.041	374.8>265.9 (26)	372.8>263.9 (28)	372.8>265.9 (22)
12	o,p'-DDE	15.075	246>176 (30)	248>176 (28)	246>211 (22)
13	顺-氯丹	15.296	374.8>265.9 (26)	372.8>263.9 (28)	372.8>265.9 (22)
14	alpha-硫丹	15.303	194.9>160 (8)	194.9>125 (24)	194.9>123 (22)
15	反式-九氯	15.354	406.8>299.9 (24)	406.8>334.9 (16)	406.8>109 (22)
16	p,p'-DDE	15.694	246>176 (30)	317.9>248 (24)	246>211 (22)
17	狄氏剂	15.820	276.9>241 (8)	262.9>193 (34)	262.9>228 (24)
18	o,p'-DDD	15.821	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
19	异狄氏剂	16.221	262.9>191 (30)	262.9>193 (28)	244.9>173 (32)
20	beta-硫丹	16.413	194.9>160 (8)	194.9>125 (24)	194.9>123 (22)
21	p,p'-DDD	16.485	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
22	顺式-九氯	16.510	406.8>299.9 (24)	406.8>334.9 (16)	406.8>109 (22)
23	o,p'-DDT	16.540	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
24	p,p'-DDT	17.197	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
25	D12-屈	19.203	240.2>236.2 (32)	236.2>232.2 (32)	240.2>232.2 (60)
26	灭蚁灵	8.671	271.8>236.8(18)	273.8>238.8 (18)	271.8>234.8 (18)

## 2. 样品前处理

样品前处理见图 1。



图 1 样品前处理流程

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准色谱图

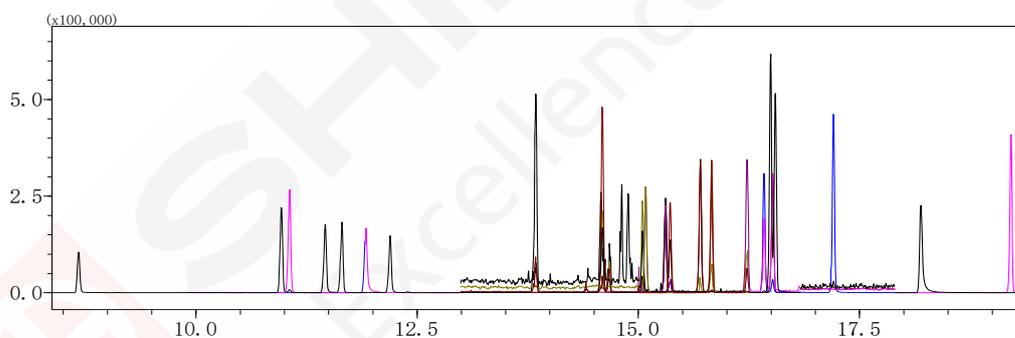


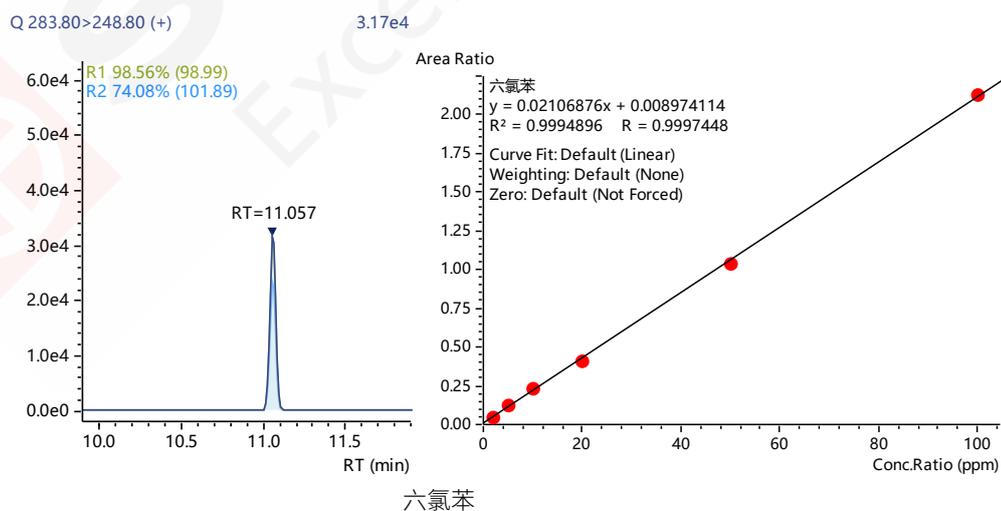
图 2 23 种有机氯农药及 3 种内标 MRM 色谱图 (50 ng/mL)

### 3.2 标准曲线

23种有机氯农药混标，分别配制浓度为2、5、10、20、50及100  $\mu\text{g/L}$ 混合标准工作液，并加入一定体内的内标溶液后，混合均匀上GCMSMS分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标峰面积与内标峰面积比值为纵坐标，建立标准曲线。其部分化合物的MRM色谱图及标准曲线见图3所示，标准曲线线性见表2。

表 2 23种有机氯农药相关系数、检出限、定量限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
1	alpha-六六六	0.9994	0.02	0.08
2	六氯苯	0.9997	0.01	0.04
3	beta-六六六	0.9993	0.02	0.08
4	gamma-六六六	0.9994	0.02	0.08
5	delta-六六六	0.998	0.03	0.12
6	艾氏剂	0.9995	0.04	0.16
7	环氧七氯 (exo)	0.9995	0.03	0.12
8	环氧七氯 (endo)	0.998	0.05	0.20
9	反-氯丹	0.9998	0.04	0.16
10	o,p'-DDE	0.9999	0.01	0.04
11	顺-氯丹	0.9998	0.03	0.12
12	alpha-硫丹	0.9998	0.06	0.24
13	反式-九氯	0.9999	0.05	0.20
14	p,p'-DDE	0.9998	0.04	0.16
15	狄氏剂	0.9999	0.04	0.16
16	o,p'-DDD	0.9998	0.01	0.04
17	异狄氏剂	0.9999	0.02	0.08
18	beta-硫丹	0.9997	0.13	0.52
19	p,p'-DDD	0.9996	0.04	0.16
20	顺式-九氯	0.9999	0.04	0.16
21	o,p'-DDT	0.999	0.04	0.16
22	p,p'-DDT	0.998	0.04	0.16
23	灭蚁灵	0.9998	0.03	0.12



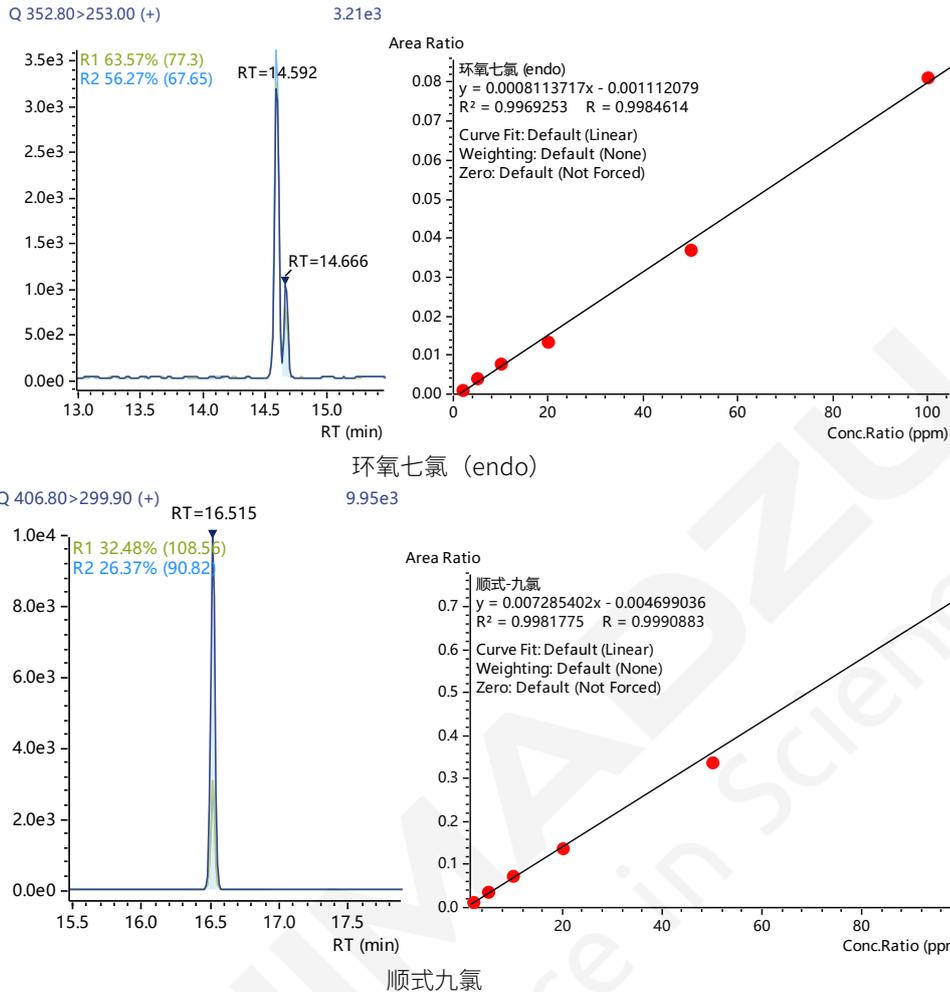


图 3 部分有机氯农药 MRM 色谱图（浓度 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）及标准曲线

### 3.3 方法的检出限及定量限

在空白样品中加入一定量的有机氯农药标样，制得加标样品，按照样品前处理过程进行处理，并平行测定 7 次计算其标准偏差  $S$ ，此时方法的检出限  $\text{MDL} = S \times 3.143$  计算，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量下限，结果见表 2 所示。从表 2 可知，其 23 种有机氯农药的方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。

### 3.4 加标回收率

称取 10.0 g 空白样品，加入一定体积浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  的有机氯标准溶液，配制成有机氯农药浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、8.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品，按上述前处理方式进行处理后，平行测定 6 次的结果计算平均值，计算加标回收率及相对标准偏差，其结果见表 3 所示。

表 3 样品加标回收率

No.	组分名称	加标量 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	alpha-六六六	65	9.2	59	4.1	57	8.3
2	六氯苯	48	8.3	46	5.4	46	5.4
3	beta-六六六	83	4.8	68	3.3	72	8.1
4	gamma-六六六	71	9.9	62	3.0	60	7.5
5	delta-六六六	90	4.4	75	4.2	75	8.2
6	艾氏剂	71	5.6	68	4.6	46	8.2
7	环氧七氯 (exo)	79	7.6	77	4.4	69	3.6
8	环氧七氯 (endo)	82	6.5	78	2.4	72	3.1
9	反-氯丹	86	7.0	80	5.3	129	4.2
10	o,p'-DDE	87	4.6	81	6.5	74	3.2
11	顺-氯丹	89	9.0	80	7.2	70	3.8
12	alpha-硫丹	70	8.5	80	6.2	43	4.0
13	反式-九氯	87	7.0	77	6.2	71	3.0
14	p,p'-DDE	87	4.6	85	6.4	76	2.6
15	狄氏剂	87	12.0	83	5.1	73	2.9
16	o,p'-DDD	92	2.2	93	4.3	82	1.9
17	异狄氏剂	95	7.4	84	5.7	89	3.4
18	beta-硫丹	54	11.5	94	3.7	45	2.7
19	p,p'-DDD	82	4.9	86	5.2	76	2.1
20	顺式-九氯	97	2.1	94	6.0	85	3.3
21	o,p'-DDT	97	3.1	93	2.8	79	1.8
22	p,p'-DDT	107	1.9	98	4.6	87	1.4
23	灭蚁灵	85	2.4	86	7.1	74	1.6

#### 4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了土壤中 23 种有机氯农药残留的检测方法。该方法在 2~100 ng/mL 线性关系良好, 相关系数 R 为 0.998 以上, 方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。在 1、8、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标量下平行处理 6 次, 其平均回收率在 46%~129%之间, 相对标准偏差在 1.9%~12.0%之间。结果表明该方法检测灵敏度、准确度高且抗干扰能力强, 能满足土壤有机氯农药残留检测的要求。

# GCMSMS 法测定鸡肉中六六六和 DDT 的残留量

**摘要:** 本文利用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了鸡肉中六六六和 DDT 残留量测定的方法。在 2.5~500 ng/mL 范围内建立标准曲线, 线性关系良好,  $r$  值均大于 0.999, 检测限在 0.01~0.13 ng/mL 之间。重复性测试结果表明, 浓度为 50 ng/mL 的标准样品连续进样 6 针的峰面积 RSD 均小于 3%, 重复性良好。样品的测试结果证明, 方法适用性良好。

**关键词:** 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪 鸡肉 六六六 DDT

有机氯农药六六六和 DDT 是一类高效广谱杀虫剂, 曾经是世界各国使用量最大的农药。由于化学性质稳定, 这两种杀虫剂在农业上使用后, 往往在农作物和土壤中较长时间保持不分解, 给农产品和环境造成污染。

我国在 20 世纪 80 年代初就已禁止生产和使用六六六和 DDT, 但作为其他农药的原料依然还保有少量的生产; 此外, 由于 30 多年来长期的使用, 不仅农、林、畜产品受到严重污染, 而且土壤、水中都有较高的残留, 所以很容易通过土壤和水迁移到植物中, 进入食物链进行富集, 影响人类健康, 因此, 六六六和 DDT 在食品中农药残留的检测依然很重要。

六六六有多种同分异构体, 其中以  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  四种占比最多, 在动物体内主要的分解产物是脱氯形成多氯苯或多氯酚。GB 2762-2021《食品中农药最大残留限量》规定六六六的残留物检测取上述四种同分异构体含量之和。

DDT 在动物体内的降解, 一方面可以脱去氯化氢生成 DDE, 但过程较为缓慢; 另一方面, 可以通过一级还原作用生成 DDD。此外, DDT 存在两种同分异构体:  $o,p'$ -DDT 和  $p,p'$ -DDT。GB 2762-2021《食品中农药最大残留限量》规定 DDT 的残留物检测取上述四者含量之和。

本文使用 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪, 建立了一种测定鸡肉中六六六和 DDT 残留量的方法。该方法准确可靠, 可为鸡肉等肉制品中六六六和 DDT 残留物检测提供参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪

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

柱温程序: 60°C\_15°C/min\_250°C\_5°C/min\_280°C(5 min)

进样口温度: 250°C

进样量: 1  $\mu$ L

进样方式: 不分流进样 (1 min)

离子源温度: 230°C

载气控制方式: 恒线速度, 36.5 cm/sec

离子化方式: EI

柱流量: 1.0 mL/min

接口温度: 280°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集方式：MRM（采集参数见表 1）

表 1 MRM 采集参数表

序号	农药名称	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	$\alpha$ -六六六	10.265	181.00>145.00	15	219.00>183.00	6	181.00>109.00	27
2	$\beta$ -六六六	10.613	181.00>145.00	15	181.00>109.00	27	109.00>73.00	15
3	$\gamma$ -六六六	10.752	181.00>145.00	15	219.00>183.00	6	181.00>109.00	27
4	$\delta$ -六六六	11.126	181.00>145.00	15	219.00>183.00	9	181.00>109.00	27
5	p,p'-DDE	13.609	246.00>176.10	27	318.00>246.00	21	318.00>248.00	24
6	o,p'-DDT	14.276	235.00>165.10	27	235.00>199.10	18	165.00>163.10	30
7	p,p'-DDD	14.327	235.00>165.10	27	235.00>199.10	18	165.00>163.10	30
8	p,p'-DDT	14.934	235.00>165.10	21	235.00>199.00	5	165.00>163.10	30

### 1.3 样品前处理

样品前处理流程参照 GB/T 9695.10-2008《肉与肉制品 六六六、滴滴涕残留量测定》，流程图见图 1。

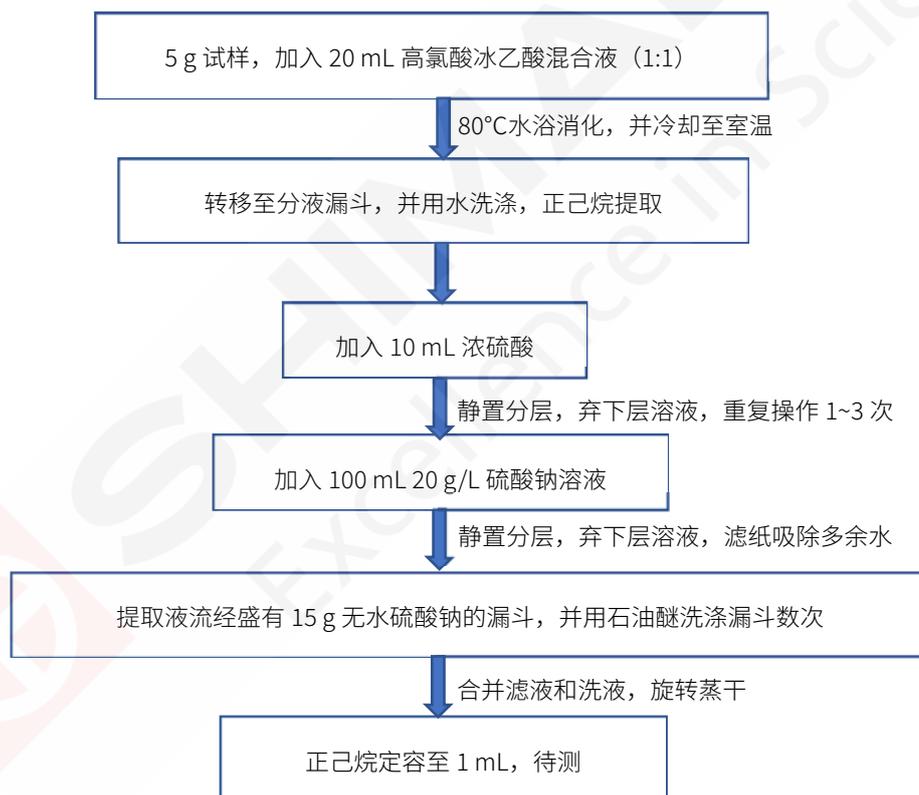


图 1 样品前处理流程

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准溶液 TIC 图

50 ng/mL 的混合标准溶液 TIC 图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1。

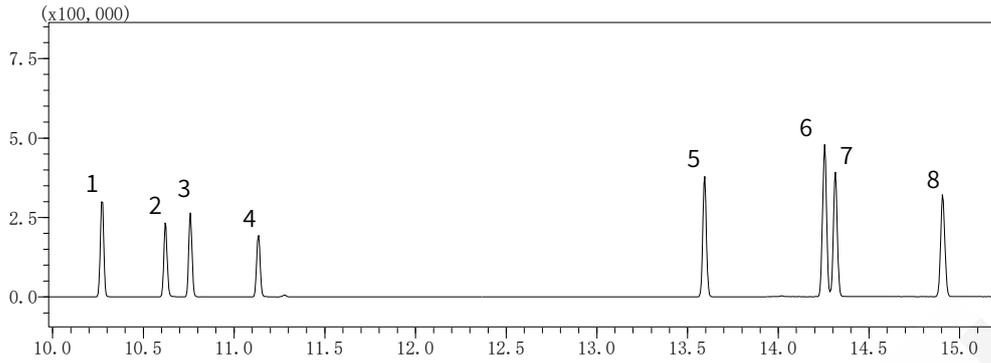
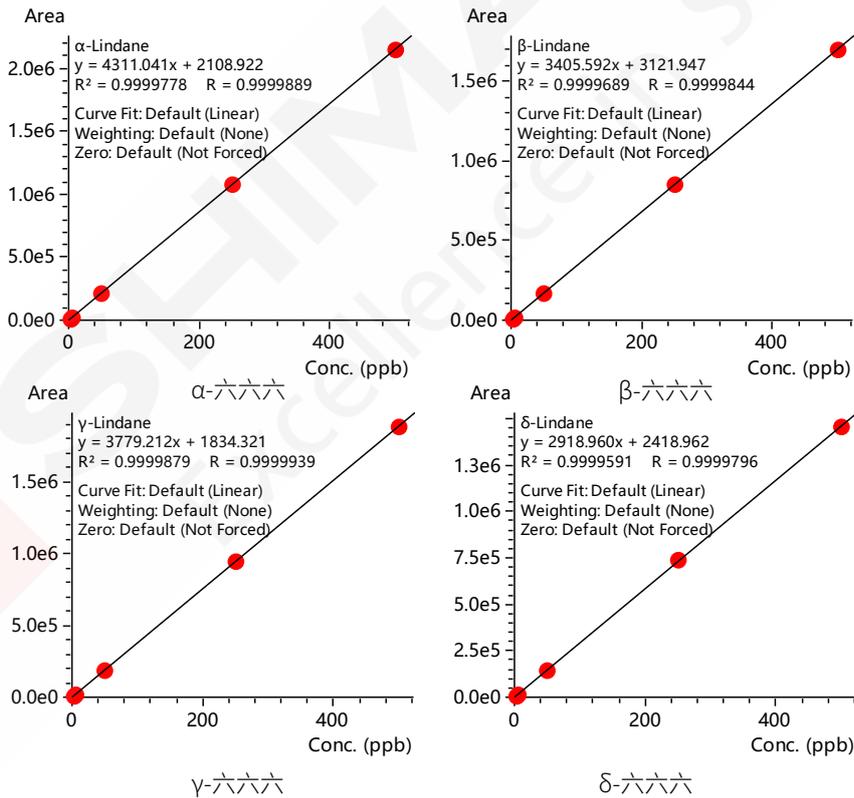


图 2 标准溶液 TIC 图

## 2.2 标准曲线

以 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准品为母液，使用鸡肉空白基质通过梯度稀释的方法依次配制成浓度为 2.5、5.0、50、250 和 500  $\text{ng}/\text{mL}$  的混合标准溶液。按 1.2 中分析条件测定后，以各农药浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，如图 3 所示；浓度为 2.5  $\text{ng}/\text{mL}$  的混合标准溶液中 8 种农药的质量色谱图见图 4。以浓度为 2.5  $\text{ng}/\text{mL}$  的标准溶液，按照 3 倍 S/N 计算各化合物的仪器检测限，各农药的标准曲线相关系数及检测限见表 2。



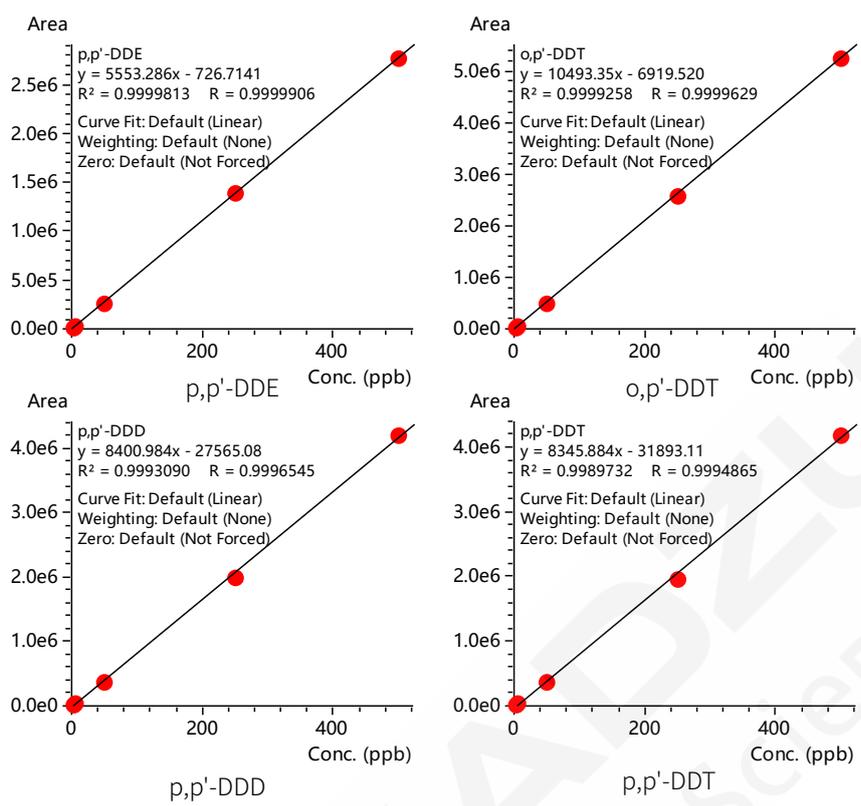
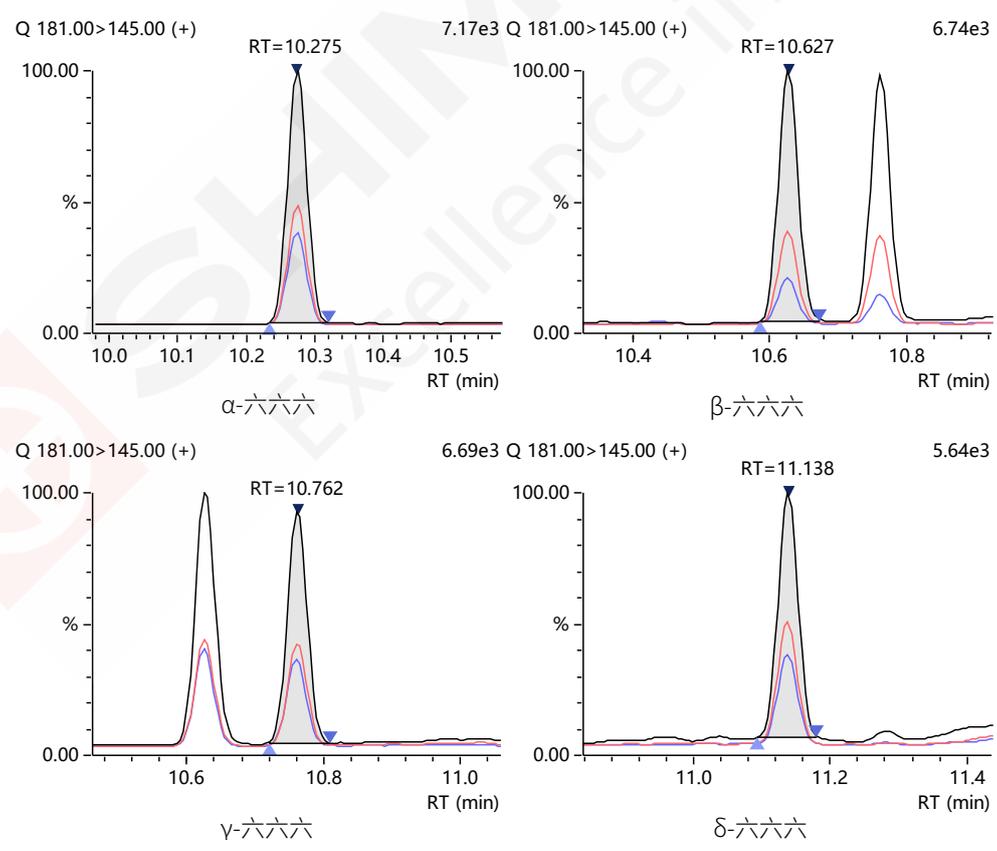


图 3 8 种农药标准曲线



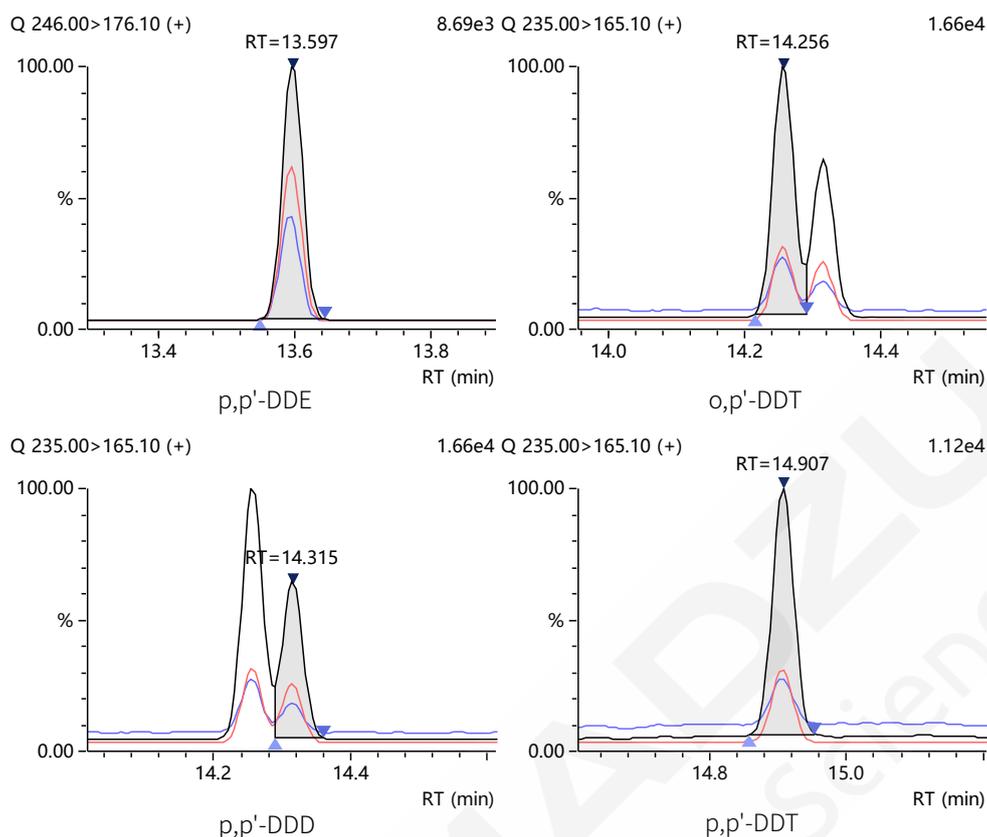


图 4 8 种农药质量色谱图 (2.5 ng/mL)

表 2 8 种农药标准曲线相关系数及仪器检测限

序号	农药名称	相关系数 R	检测限 (ng/mL)
1	$\alpha$ -六六六	0.9999	0.02
2	$\beta$ -六六六	0.9999	0.01
3	$\gamma$ -六六六	0.9999	0.03
4	$\delta$ -六六六	0.9999	0.13
5	p,p'-DDE	0.9999	0.01
6	o,p'-DDT	0.9999	0.02
7	p,p'-DDD	0.9997	0.05
8	p,p'-DDT	0.9995	0.03

### 2.3 重复性测试结果

以浓度为 50 ng/mL 的标准样品连续进样 6 针, 考察仪器重复性, 8 种农药组分的峰面积相对标准偏差 (RSD%) 结果见表 3。

表 3 8 种农药重复性测试结果

序号	农药名称	峰面积						RSD% (n=6)
		1	2	3	4	5	6	
1	$\alpha$ -六六六	254299	259608	273542	271285	265468	271285	2.87
2	$\beta$ -六六六	205261	210537	218045	212961	216386	212961	2.13
3	$\gamma$ -六六六	207950	198013	201336	207291	203297	204303	1.83
4	$\delta$ -六六六	177417	177427	186710	181845	185124	181845	2.11
5	p,p'-DDE	345297	345287	356736	343952	333102	343952	2.18

6	o,p'-DDT	701313	701333	702388	739278	707759	702480	2.11
7	p,p'-DDD	320014	305931	317048	327907	315076	313824	2.29
8	p,p'-DDT	211672	211682	215242	216891	214539	218840	1.33

## 2.4 样品测试结果

取 10 份鸡肉样品，按照 1.3 中所述前处理流程进行样品前处理，按照 1.2 中所述分析条件进行测试，定量结果见表 4。

表 4 样品定量结果

样品编号	检测结果 (ng/mL)							
	$\alpha$ -六六六	$\beta$ -六六六	$\gamma$ -六六六	$\delta$ -六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
1	3.32	38.91	-	-	-	-	-	-
2	24.44	29.05	-	-	-	-	-	-
3	-	3.15	-	-	-	-	-	-
4	153.12	27.88	3.32	-	-	-	-	-
5	208.10	6.84	5.11	-	-	-	-	-
6	58.60	-	62.36	-	-	-	-	-
7	33.17	-	101.70	-	-	-	-	-
8	20.52	106.06	-	-	-	-	-	-
9	10.77	385.59	-	-	-	-	-	-
10	37.41	191.29	-	-	-	-	-	-

注：“-”表示未检出。

## 3. 结论

本文利用 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了鸡肉中六六六和 DDT 残留量的测定方法。在 2.5~500 ng/mL 浓度范围内，8 种农药线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.999，检测限在 0.01~0.13 ng/mL 之间。浓度为 50 ng/mL 的标准样品连续进样 6 针，峰面积的 RSD 均小于 3%，重复性良好。该方法适用于鸡肉等肉制品中六六六和 DDT 残留量的准确测定。

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水质中 17 种全氟化合物

**摘要:** 本文使用超高效液相色谱仪-三重四极杆质谱仪建立水质中 17 种全氟化合物残留的测定方法。方法学结果显示校准曲线的相关系数均在 0.997 以上; 对不同浓度的混合标准溶液, 各平行测试 6 次, 目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01%~0.68% 和 0.67%~5.81% 之间, 仪器精密度良好; 样品加标回收率均在 70.46~111.58% 之间。该方法稳定性、重复性好、灵敏度高, 可用于水质中多种全氟化合物的残留检测。

**关键词:** 超高效液相色谱三重四极杆质谱 全氟化合物 水质

全氟化合物 (perfluoroalkyl substances, PFASs) 是指有机物分子中至少一个碳原子上结合的氢原子全部被氟原子取代, 其化学通式为  $F(CF_2)_n-R$ , 属于这类化合物的主要有全氟羧酸类 (perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)、全氟磺酸类 (perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSAAs)。由于 PFASs 分子中 C-F 化学键非常稳定, 使其具有独特的性质, 如表面活性高、耐热性、耐酸性、疏水性和疏脂性。这些优良特性使得 PFASs 得到非常广泛的应用。在工业上, 可以作为聚合物、表面活性剂、润滑剂和农药; 在商业上, 可以用于纺织涂料、不粘涂料、去污剂、食品包装和泡沫灭火器等。

研究发现全氟化合物具有潜在毒性、生物蓄积性、持久性及长距离迁移的特性, 威胁环境安全及人体健康。全氟化合物的高暴露量与膀胱癌、肾癌、睾丸癌、溃疡性结肠炎、高胆固醇和高尿酸血症、甲状腺疾病等存在相关性。北美和欧洲一些国家制定了 PFASs 的饮用水和地下水、淡水标准, 以保障人体健康。2009 年美国 EPA 确定饮用水中 PFOS 和 PFOA 的暂定健康参考值分别为 200 和 400 ng/L。为了保护水质生态安全和人体健康, 对全氟化合物进行监测、掌握污染状况十分必要。2021 年 3 月 4 日, 江苏省地方标准《DB 32/T 4004-2021 水质 17 种全氟化合物的测定高效液相色谱串联质谱法》发布。

本文使用岛津高分辨液质联用仪 LCMS-8050, 建立了水质中 17 种全氟化合物的液相色谱串联质谱方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。

具体配置为:

系统控制器	: CBM-20A	脱气机	: DGU-20A <sub>5</sub>
输液泵	: LC-30AD×2	自动进样器	: SIL-30AC
柱温箱	: CTO-20AC	液相检测器	: SPD-M20A
色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.95	质谱仪	: LCMS-8050

## 1.2 分析条件

### 液相色谱条件

色 谱 柱 : Eclipse Plus C18 RRHD 150 mm × 2.1 mm I.D., 1.8 μm  
流 动 相 : A-2 mM 醋酸铵水溶液, B-乙腈, 梯度洗脱程序如表1所示  
流 速 : 0.3 mL/min 柱 温 : 40°C  
进 样 体 积 : 5 μL

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	A 相	B 相
0.00	80%	20%
14.00	10%	90%
16.00	10%	90%
16.01	80%	20%
20.00	80%	20%

### 质谱条件

离子源: ESI- 加热模块温度: 400°C  
雾化气流速: 3.0 L/min 干燥气流速: 10 L/min  
加热气流速: 10 L/min 驻留时间: 100 ms  
接口温度: 300°C MRM 参数: 见表 2  
DL 温度: 250°C

表 2 MRM 质谱参数

NO	化合物	英文名	前体 离子	产物 离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	213.10	169.00	16	11	17
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	263.10	219.00	18	8	24
				69.00	18	5	24
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	313.10	269.00	22	9	29
				119.00	22	20	21
4	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	363.10	319.05	14.0	10.0	22.0
				169.00	14.0	17.0	17.0
5	PFOA	Perfluorooctanoic acid	413.10	369.00	16.0	11.0	26.0
				169.00	16.0	19.0	30.0
6	PFNA	Perfluorononanoic acid	463.10	419.05	18.0	11.0	30.0
				219.00	18.0	16.0	24.0
7	PFDA	Perfluorodecanoic acid	513.10	469.00	20.0	11.0	23.0
				219.05	20.0	19.0	24.0
8	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	563.10	519.05	22.0	13.0	38.0
				269.00	22.0	18.0	30.0
9	PFDODA	Perfluorododecanoic acid	613.20	569.10	24.0	13.0	28.0

				169.10	24.0	27.0	30.0
10	PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	663.20	619.10	26.0	13.0	32.0
				169.05	26.0	27.0	18.0
11	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	713.20	669.05	20.0	13.0	34.0
				169.05	20.0	27.0	17.0
12	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	813.20	769.00	20.0	14.0	40.0
				169.00	20.0	33.0	17.0
13	PFODA	Perfluorooctadecanoic acid	913.20	868.90	22.0	16.0	32.0
				169.00	22.0	34.0	17.0
14	PFBS	Perfluorobutane sulfonate	299.00	79.90	22.0	33.0	30.0
				98.95	22.0	28.0	19.0
15	PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	399.10	79.90	30.0	46.0	30.0
				98.95	30.0	34.0	19.0
16	PFOS	Perfluorooctane sulfonate	499.10	79.95	19.0	54.0	30.0
				99.00	19.0	41.0	19.0
17	PFDS	Perfluorodecane sulfonate	599.10	80.00	20.0	55.0	30.0
				99.00	20.0	50.0	18.0
18	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFBA		217.00	172.00	26.0	10.0	18.0
19	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFHxA		315.00	270.00	24.0	9.0	30.0
20	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOA		417.00	372.05	30.0	11.0	26.0
21	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFNA		468.00	423.05	18.0	11.0	30.0
22	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFDA		515.10	469.95	20.0	12.0	23.0
23	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFUnDA		565.00	520.05	20.0	13.0	38.0
24	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoDA		615.10	570.00	24.0	13.0	28.0
25	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS		403.00	103.00	15.0	35.0	19.0
26	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOS		503.00	79.95	36.0	50.0	30.0

### 1.3 标准溶液的配制

取适量的 17 种全氟化合物标准溶液和内标溶液，用甲醇稀释，配制成 2 μg/mL 的混标储备溶液和 200 ng/mL 的内标溶液。取准确体积的标样储备液，使用初始流动相依次配制成 0.1 ng/mL, 0.5 ng/mL, 1 ng/mL, 10 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL 浓度的标准工作液。移取 1 mL 标准工作溶液于棕色进样瓶中，加入 50 μL 内标使用液，混匀待测。

### 1.4 样品前处理方法

500 mL 样品中加入 200 ng/mL 的内标溶液 50 μL。使用弱阴离子交换反相吸附固相萃取柱，依次加入 4 mL 0.1% 的氨水/甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL 超纯水进行活化，将加入内标的样品通过固相萃取柱，流速控制在约 1 滴/秒。用 4 mL 25 mmol/L 醋酸铵缓冲溶液淋洗固相萃取柱，全氟化合物被固定在固相萃取柱上，此前的样品和淋洗液都弃置。将固相萃取柱真空抽干后，依次用 4 mL 甲醇和 4 mL 的氨水/甲醇溶液 (w=0.1%) 淋洗，用 15 mL 聚丙烯离心管收集淋洗液。将收集到的淋洗液在氮气吹干仪浓缩至 1 mL，通过 0.22 μm 滤膜后装于 1.5 mL 棕色进样瓶，4°C 保存，等待仪

器检测。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 17种全氟化合物标准溶液的MRM色谱图

17种MRM色谱图如下图1所示。

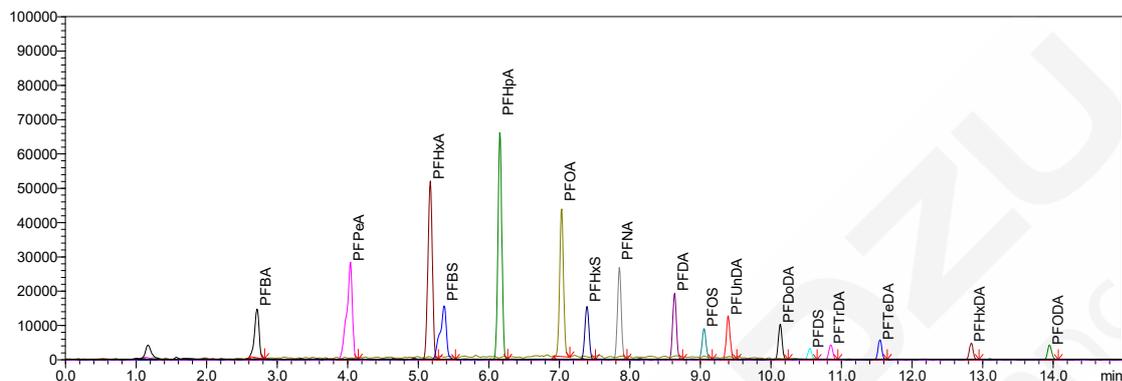


图 1 17种全氟化合物MRM色谱图 (1 ng/mL)

### 2.2 17种全氟化合物标准溶液的线性范围

表 3 17种全氟化合物线性范围

序号	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度%	内标
1	PFBA	$Y = 0.0784830X - 0.000129819$	0.1~100	0.9996	92.8~105.1	$^{13}\text{C}_4$ PFBA
2	PFPeA	$Y = 0.176954X + 0.00193584$	0.1~100	0.9984	88.1~110.3	$^{13}\text{C}_4$ PFBA
3	PFHxA	$Y = 0.117008X + 0.00255797$	0.1~100	0.9995	89.1~109.3	$^{13}\text{C}_4$ PFHxA
4	PFHpA	$Y = 0.122940X + 0.00309619$	0.1~100	0.9988	91.8~106.0	$^{13}\text{C}_4$ PFHxA
5	PFOA	$Y = 0.146658X + 0.00270615$	0.1~100	0.9996	93.5~104.3	$^{13}\text{C}_4$ PFOA
6	PFNA	$Y = 0.109820X + 0.000558738$	0.1~100	0.9999	94.3~104.4	$^{13}\text{C}_4$ PFNA
7	PFDA	$Y = 0.103227X + 0.000706487$	0.1~100	0.9995	88.5~109.2	$^{13}\text{C}_4$ PFNA
8	PFUnDA	$Y = 0.103758X + 0.00719796$	0.1~100	0.9996	92.4~103.9	$^{13}\text{C}_4$ PFUnDA
9	PFDoDA	$Y = 0.0801712X - 0.00180156$	0.1~100	0.9989	88.6~110.7	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
10	PFTrDA	$Y = 0.0399746X - 0.000773710$	0.1~100	0.9994	94.5~104.9	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
11	PFTeDA	$Y = 0.0455262X - 0.000109549$	0.1~100	0.9990	88.5~109.5	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
12	PFHxDA	$Y = 0.0459597X + 0.00133417$	0.1~100	0.9982	88.5~107.5	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
13	PFODA	$Y = 0.0516868X - 0.000639395$	0.1~100	0.9979	92.4~113.1	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
14	PFBS	$Y = 0.191729X - 0.00809447$	0.1~100	0.9998	90.0~106.3	$^{18}\text{O}_2$ PFHxS
15	PFHxS	$Y = 0.110501X + 0.00336048$	0.1~100	0.9990	89.0~108.5	$^{18}\text{O}_2$ PFHxS
16	PFOS	$Y = 0.105452X + 0.00135026$	0.1~100	0.9996	95.2~102.5	$^{13}\text{C}_4$ PFOS
17	PFDS	$Y = 0.0189226X + 0.000177655$	0.1~100	0.9972	88.4~111.6	$^{13}\text{C}_4$ PFOS

### 2.3 17种全氟化合物标准溶液的定量限及检出限

按照样品分析的全部步骤，称取 500 mL 超纯水，加标浓度为 0.5 ng/L，平行 7 份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平均测定的标准偏差，方法检出限根据 HJ 168-2010 《环

境监测 分析方法标准制修订技术导则》规定，按照  $MDL=t(6,0.99) \times S$  进行计算，以 4 倍检出限作为测定下限，17 种化合物的信噪比和方法检出限如下表 4 所示。

表 4 信噪比(S/N)和方法检出限以及定量限

名称	平均浓度水平(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)
PFBA	0.53	0.024	0.30	0.08
PFPeA	0.54	0.014	0.18	0.04
PFHxA	0.53	0.016	0.20	0.05
PFHpA	0.54	0.014	0.18	0.04
PFOA	0.54	0.024	0.30	0.08
PFNA	0.51	0.025	0.31	0.08
PFDA	0.53	0.024	0.30	0.08
PFUnDA	0.48	0.042	0.53	0.13
PFDoDA	0.51	0.040	0.50	0.13
PFTTrDA	0.49	0.043	0.54	0.14
PFTeDA	0.48	0.041	0.52	0.13
PFHxDA	0.53	0.043	0.54	0.14
PFODA	0.54	0.064	0.80	0.20
PFBS	0.47	0.012	0.15	0.04
PFHxS	0.52	0.022	0.28	0.07
PFOS	0.51	0.033	0.41	0.10
PFDS	0.55	0.060	0.75	0.19

## 2.4 方法精密度

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 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81%之间，仪器精密度良好。

表 5 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

样品名称	RSD% (8 ng/L)		RSD% (100 ng/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
PFBA	0.35	3.3	0.68	1.10
PFPeA	0.19	1.40	0.37	1.82
PFHxA	0.17	0.67	0.21	1.85
PFHpA	0.14	1.75	0.13	0.94
PFOA	0.13	2.90	0.10	2.30
PFNA	0.10	2.31	0.09	1.52
PFDA	0.08	2.21	0.07	2.17
PFUnDA	0.07	2.76	0.06	1.39
PFDoDA	0.06	4.21	0.05	2.53
PFTTrDA	0.04	5.23	0.05	1.87
PFTeDA	0.03	4.81	0.06	3.29

PFHxDA	0.01	4.20	0.05	4.51
PFODA	0.02	5.51	0.05	5.81
PFBS	0.16	3.38	0.20	1.96
PFHxS	0.12	2.21	0.10	2.93
PFOS	0.08	3.45	0.06	3.85
PFDS	0.05	5.13	0.06	5.27

## 2.5 加标回收率测试

按照 1.4 中样品制备方法，加标浓度如下表 6 所示，各平行测定 3 次。测试结果显示：17 种全氟化合物样品的加标回收率在 70.46 ~ 111.58% 之间，结果如表 6。

表 6 基质加标实验结果

样品名称	加标浓度 (0.8 ng/L)		加标浓度 (8 ng/L)		加标浓度 (20 ng/L)	
	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)
PFBA	0.71	88.33	6.96	87.03	18.66	93.28
PFPeA	0.60	75.50	6.96	87.00	18.47	92.35
PFHxA	0.67	83.25	6.81	85.13	18.67	93.36
PFHpA	0.68	84.38	6.96	87.01	18.17	90.84
PFOA	0.71	89.04	6.79	84.93	18.51	92.57
PFNA	0.78	97.88	7.32	91.55	20.25	101.23
PFDA	0.74	92.88	7.08	88.50	18.93	94.64
PFUnDA	0.66	83.04	7.52	93.94	19.68	98.41
PFDoDA	0.89	111.58	7.55	94.32	21.79	108.93
PFTTrDA	0.80	99.75	7.78	97.26	19.50	97.50
PFTeDA	0.68	84.50	6.73	84.07	17.05	85.25
PFHxDA	0.56	70.46	5.96	74.56	15.35	76.74
PFODA	0.60	75.33	6.17	77.09	16.18	80.89
PFBS	0.70	86.96	6.37	79.68	18.87	94.35
PFHxS	0.74	92.67	7.17	89.65	19.49	97.47
PFOS	0.69	85.83	7.22	90.19	19.85	99.25
PFDS	0.75	93.96	7.26	90.70	19.03	95.14

## 2.6 样品测试

按照 1.4 中样品制备方法处理自来水样品，平行测定 3 次，结果如图 2 所示，测得自来水样品含有 PFOA  $42.12 \pm 1.2$  ng/L, PFHpA  $3.62 \pm 0.06$  ng/L, PFPEA  $3.21 \pm 0.08$  ng/L, PFHxA  $3.28 \pm 0.04$  ng/L, PFNA  $3.42 \pm 0.10$  ng/L, PFDA  $3.29 \pm 0.07$  ng/L。

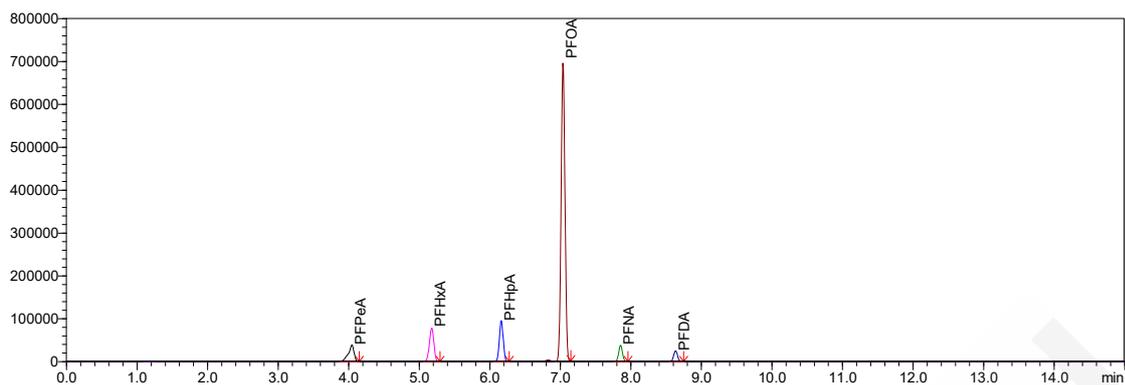


图 2 自来水样品 MRM 色谱图

### 3. 结论

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-8050 联用测定水样中 17 种全氟化合物残留的方法。该方法在 20 min 内完成 17 种全氟化合物和 9 种内标的分析，校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度的混合标准溶液，各平行测试 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81% 之间，仪器精密度良好。对于样品加标前处理后上机分析，回收率在 70.46 ~ 111.58% 之间。该方法具有灵敏度高、重复性好的优势，可用于水样中多种全氟化合物的残留检测。

## 三重四极杆质谱测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体

**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 联用测定土壤中的 3 种六溴环十二烷 (HBCD) 异构体的方法。样品经加速溶剂萃取, 超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 内标法进行定量分析。3 种 HBCD 非对映异构体在 0.1~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 相关系数大于 0.9997; 对 0.1  $\mu\text{g/L}$  和 1.0  $\mu\text{g/L}$  标准溶液连续 7 次进样, 2 个浓度标准品的峰面积相对标准偏差分别低于 4.13% 和 1.96%, 仪器精密度良好; 参照标准 HJ168 进行检出限测试, 3 个组分的检出限分别为 1.3、1.2、1.4  $\text{ng/kg}$ , 定量限分别为 5.0、4.8、5.6  $\text{ng/kg}$ 。

**关键词:** 六溴环十二烷 土壤 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 是除十溴联苯醚、四溴双酚 A 之外的世界第三大阻燃剂产品。HBCD 为添加型阻燃剂, 易从产品中释放进入环境, 并会在动物体脂肪组织中积累下来, 对动物体内分泌和免疫系统产生影响, 引起一系列疾病。2008 年 10 月 7 日至 8 日, 欧盟审议通过了 15 种 SVHC (高度关注的物质), 其中包括 HBCD。目前常用的检测仪器是气质联机 (GCMS) 和液质联机 (LCMS)。由于使用非极性毛细管柱难于分离 HBCD 的 3 种异构体, 而且 HBCD 在温度高于 160  $^{\circ}\text{C}$  时即发生热重排<sup>[1]</sup>, 在 240  $^{\circ}\text{C}$  以上有脱溴降解现象, 因此气相色谱并不适于 HBCD 异构体的分离。然而目前为止, 我国暂无使用液质方法检测土壤中 HBCD 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土壤中 3 种 HBCD 异构体的方法, 供相关检测人员参考。

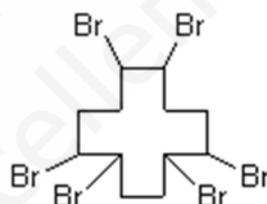


图 1 六溴环十二烷结构

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

流 动 相: A 相—10 mM 醋酸铵水溶液; B 相—甲醇/乙腈(1/1, v/v)

流速：0.4 mL/min

进样体积：5  $\mu$ L

柱温：30°C

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 80%，时间程序见表 1。

表 1 HBCD 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	86
2.50	Pumps	Pump B Conc.	86
2.70	Pumps	Pump B Conc.	80
3.20	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子源：ESI，负离子模式      离子源电压：-3.5 kV  
加热模块温度：450°C      离子源位置：0 mm  
DL 温度：250°C      扫描模式：多反应监测(MRM)  
雾化气流速：3.0 L/min      驻留时间：200 ms  
干燥气流速：15 L/min      延迟时间：3 ms  
MRM 参数：见表 2。由于 3 种目标物为非对映异构体，所以使用同一 MRM 参数。

表 2 MRM 优化参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
HBCD	640.60	79.00*	24.0	16.0	30.0
		81.10	24.0	25.0	30.0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - $\alpha$ -HBCD	652.65	79.25	24.0	17.0	29.0

注：\*表示定量离子

## 1.3 样品制备

标准溶液配制：

称取 10.0 mg HBCD 用乙腈定容到 10 mL，得到 1 mg/mL 的标准储备液，再用乙腈逐级稀释成浓度为 50, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1  $\mu$ g/L 的标准工作液，内标 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>- $\alpha$ -HBCD 浓度为 10  $\mu$ g/L，用于制作校准曲线。

样品前处理方法如下：

称 100 g 土壤样品，加入 100 mL 正己烷/丙酮 (3/1, v/v)，加速溶剂萃取 10 min，提取 4 次，合并提取液，旋转蒸发浓缩到 2~3 mL，甲醇定容到 10 mL。离心，0.22  $\mu$ m 滤膜过滤后进样测试。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

1  $\mu$ g/L 标准样品有很好的响应，且得到了良好的分离，其 MRM 色谱如图 2 所示，峰面积及 S/N

结果见表 3。

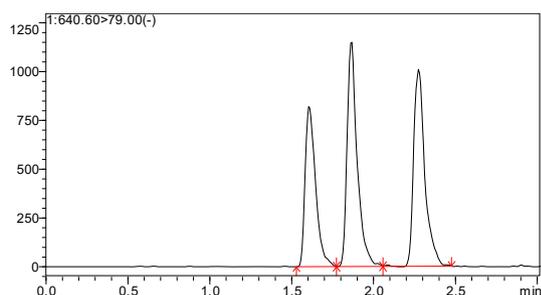


图 2 1 µg/L HBCD 标准品的 MRM 色谱图

表 3 HBCD 标准品的积分结果

名称	峰面积	S/N
α-HBCD	3652	1216.09
β-HBCD	4934	1534.15
γ-HBCD	4823	1365.77

## 2.2 线性关系

浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1 µg/L 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 内标法制作校准曲线, 如图 3 所示。HBCD 在 0.1~50 µg/L 浓度范围内线性良好, 线性方程和相关系数信息见图 3。

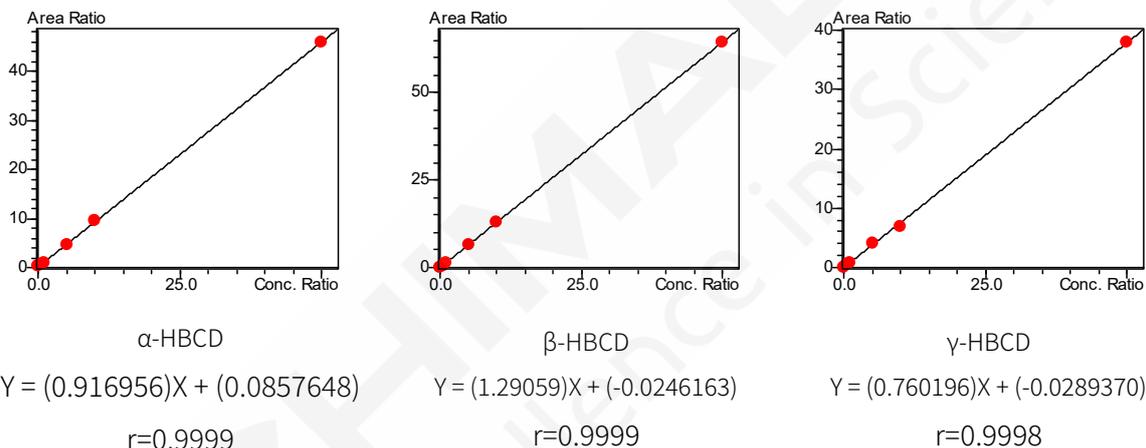


图 3 HBCD 校准曲线及线性方程信息

## 2.3 方法检出限和定量限

参照标准 HJ168, 将浓度为 0.1 µg/L 标准样品连续进 7 针, 结果剔除离群值后, 将测定结果计算其标准偏差 S, 此时仪器检出限 MDL=S×3.143, 以 4 倍检出限确定目标物的定量限。测定结果如表 4 所示。考虑前处理方法浓缩 10 倍, 因此方法检出限可达 1.2~1.4 ng/kg, 方法定量限可达 4.8~5.6 ng/kg。

表 4 HBCD 的仪器检出限和定量限

名称	平行样/(0.1 g/L)							平均值 (g/L)	标准 偏差(S)	检出限 (g/L)	定量限 (g/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
α-HBCD	0.109	0.102	0.100	0.096	0.099	0.099	0.103	0.1010	0.0040	0.013	0.050
β-HBCD	0.092	0.094	0.099	0.094	0.101	0.092	0.101	0.0960	0.0038	0.012	0.048
γ-HBCD	0.112	0.108	0.102	0.114	0.110	0.102	0.108	0.1080	0.0045	0.014	0.056

## 2.4 精密度实验

考察了 0.1  $\mu\text{g/L}$  和 1  $\mu\text{g/L}$  的 HBCD 标准品 7 次进样的重复性, 结果显示, 仪器有良好的重复性: 0.1  $\mu\text{g/L}$  样品 7 次进样的 RSD% 低于 4.13%; 1  $\mu\text{g/L}$  样品 7 次进样的 RSD% 低于 1.96%。

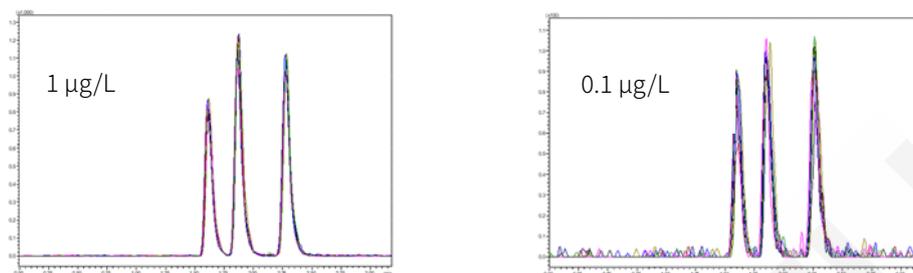


图 4 HBCD 标准品 7 次进样的重叠色谱图 (左图: 1  $\mu\text{g/L}$ ; 右图: 0.1  $\mu\text{g/L}$ )

表 5 标准品峰面积重复性结果 (n=7)

No.	1 $\mu\text{g/L}$			0.1 $\mu\text{g/L}$		
	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD
1	3,630	5,106	4,919	387	425	487
2	3,572	4,859	4,718	363	431	470
3	3,660	4,924	4,825	356	454	447
4	3,616	4,983	4,823	343	430	499
5	3,538	4,934	4,654	352	463	479
6	3,700	4,825	4,740	352	424	446
7	3,652	5,028	4,698	366	462	473
RSD%	1.52	1.96	1.92	3.95	3.99	4.13

## 2.5 地表水样品

土壤样品按照 1.3 步骤进行处理, 进样测试, 检测到微量的 HBCD, 浓度在定量限以下, 色谱图见图 5。基质加标 0.1  $\mu\text{g/L}$  样品的色谱图见图 6。

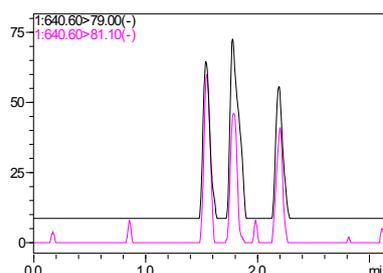
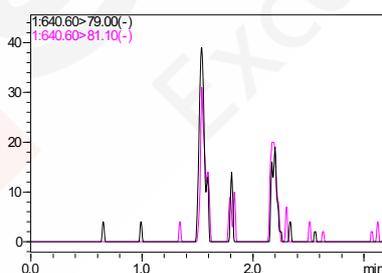


图 5 土壤样品的 MRM 色谱图 图 6 土壤基质加标 0.1  $\mu\text{g/L}$  样品的 MRM 色谱图

## 3. 结论

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 联用测定土壤中 3 种 HBCD 非对映异构体的方法。该方法具有分析速度快、灵敏度高、重复性好的特点。3 种 HBCD 非对映异构体在 3 分钟内得到了完全分离; 方法检出限可达 1.2~1.4  $\text{ng/kg}$ ; 0.1  $\mu\text{g/L}$  和 1  $\mu\text{g/L}$  标准溶液连续 7 次进样, 峰面积的相对标准偏差分别低于 4.13% 和 1.96%。

# LC-MS/MS 法测定动物源性食品中 13 种全氟化合物

**摘要：**本文参考食品安全国家标准《动物性食品中全氟化合物残留的测定 液相色谱-串联质谱法》(报批稿)，使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定动物性食品中 13 种全氟化合物残留的方法，13 min 内完成 13 种全氟化合物的分析。该方法采用内标法校准，线性关系好，相关系数均在 0.9981 以上。仪器分析精密度高，各化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07%~0.17%和 0.80%~3.95%之间。加标回收率方面，13 种全氟化合物的回收率在 85.0~118.0%之间。该方法具有灵敏度高、重复性好、准确度高的特点，可用于动物性食品中 13 种全氟化合物的残留检测。

**关键词：** 三重四极杆质谱 动物源性食品 全氟化合物

全氟化合物 (Perfluoroalkyl Substances, 简称 PFAS) 是指有机物分子中至少一个碳原子上结合的氢原子被氟原子取代, 其化学通式为  $F(CF_2)_n-R$ , 属于这类化合物的主要有全氟羧酸类和全氟磺酸类。由于 PFAS 分子中 C-F 键非常稳定, 不易被水解、光解或生物降解, 可在环境中持久性存在、可长距离传输、可沿生物链累积放大, 它是国际上备受关注的新型有机污染物。近年来, 在全球生态环境系统、生物体、人体、食品等多种介质中均有 PFAS 检出。鉴于其广泛存在性以及具有神经毒性、生殖毒性和免疫毒性等特点, PFAS 可能对人健康带来危害, 已引起人们的广泛关注。人类膳食水产品、乳及乳制品、肉及肉制品、果蔬等均有不同程度 PFAS 污染, 这是人主要的膳食摄入风险, 但目前国内外关于食品中 PFAS 的检测及限量标准仍是空白。基于 PFAS 易与蛋白质结合而累积于生物体组织器官的富集特性, 膳食占比较大的动物源性食品, 特别是肝脏、肾脏、肌肉等蛋白质含量较高的器官组织中的富集现象较为普遍, 但整体含量较低(通常在  $\mu\text{g}/\text{kg}$  级别)。因此, 建立快速、准确、灵敏的检测方法, 可以为食品中 PFAS 的风险评估提供重要技术支持。

本文参考《动物性食品中全氟化合物残留的测定 液相色谱-串联质谱法》(报批稿), 使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050, 建立了动物源性食品中 13 种全氟化合物的分析方法, 为相关行业人员作参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-40A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。

具体配置为：

系统控制器	: CBM-40A	脱气机	: DGU-20A <sub>s</sub>
输液泵	: LC-40AD×2	自动进样器	: SIL-40AC
柱温箱	: CTO-40AC	质谱仪	: LCMS-8050
色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.99		

## 1.2 分析条件

### 液相色谱条件

延迟柱	: Shim-pack XR-ODS II 75 mm. L×3.0 mm I.D., 2.2 μm (岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 228-41624-91)
色谱柱	: Shim-pack GIST C18-AQ 100 mm. L×2.1 mm I.D., 1.9 μm (岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-30807-02)
流动相	: A-10 mM 乙酸铵水溶液, B-甲醇
流速	: 0.4 mL/min
柱温	: 40 °C
进样体积	: 10 μL
洗脱方式	: 梯度洗脱, B相初始比例为10%, 时间程序见表1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Modle	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	60
6.00	Pumps	Pump B Conc.	85
7.10	Pumps	Pump B Conc.	100
9.00	Pumps	Pump B Conc.	100
9.10	Pumps	Pump B Conc.	10
13.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式	: ESI-	加热气流速	: 10 L/min
雾化气流速	: 3 L/min	干燥气流速	: 10 L/min
加热模块温度	: 400 °C	碰撞气	: 氦气 270 kPa
接口温度	: 300 °C	扫描模式	: 多反应监测(MRM)
D L 温度	: 250 °C	M R M 参数	: 见表2

表 2 MRM 质谱参数

No.	中文名称	英文简称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q <sub>1</sub> Pre Bias(V)	CE (V)	Q <sub>3</sub> Pre Bias(V)
1	全氟丁烷羧酸	PFBA	375-22-4	212.80	169.20	10	10	16
2	全氟戊烷羧酸	PFPeA	2706-90-3	262.90	219.10	17	8	21
3	全氟己烷羧酸	PFHxA	307-24-4	313.00	269.00 119.10	11 11	9 21	12 12
4	全氟庚烷羧酸	PFHpA	375-85-9	362.90	319.00	17	9	15

					169.10	17	16	16
5	全氟己烷磺酸钠	PFHxS	82382-12-5	398.85	80.10	14	44	11
					99.10	11	35	10
6	全氟辛烷羧酸	PFOA	335-67-1	412.90	369.00	20	10	18
					169.10	11	17	16
7	全氟辛烷磺酸钠	PFOS	4021-47-0	498.80	80.10	14	52	10
					99.10	18	40	10
8	全氟壬烷羧酸	PFNA	375-95-1	462.85	419.10	13	11	20
					219.10	13	16	22
9	全氟癸烷羧酸	PFDA	335-76-2	512.80	469.00	24	11	12
					219.20	24	17	13
10	全氟癸烷磺酸钠	PFDS	2806-15-7	598.75	80.10	22	55	10
					99.10	22	50	16
11	全氟十一烷羧酸	PFUdA	2058-94-8	562.80	518.90	28	12	26
					269.10	28	17	27
12	全氟十二烷羧酸	PFDoA	2058-94-8	612.80	568.90	22	12	30
					169.20	30	26	10
13	全氟十二烷磺酸钠	PFDoS	-	698.70	80.10	34	60	28
					99.00	20	55	12
14	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -全氟辛烷磺酸钠	MPFOS	-	502.80	79.85	24	53	12
					98.95	24	38	11
15	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -全氟辛烷羧酸	MPFOA	-	416.90	371.90	20	10	18

### 1.3 标准溶液的配制

将 13 种全氟化合物混合标准溶液 (2 μg/mL) 和 2 种内标溶液液 (MPFOS 和 MPFOA, 浓度均为 50 μg/mL), 用甲醇稀释, 配制成浓度分别为 0.05 ng/mL、0.1 ng/mL, 0.5 ng/mL, 1 ng/mL, 2 ng/mL、5 ng/mL 和 10 ng/mL 混合标准工作液, 其中内标物 MPFOS 和 MPFOA 的浓度均为 2.0 ng/mL。

### 1.4 样品前处理方法

#### 1.4.1 提取方法:

取试样 2 g (准确至±0.01 g), 于 50 mL 聚丙烯离心管, 准确加混合内标工作液 (2 μg/mL) 10 μL、水 2 mL, 涡旋 1 min; 加 0.2% 盐酸乙腈溶液 10 mL, 200 r/min 振荡 10 min, 加氯化钠 2 g, 200 r/min 再振荡 10 min, 5000 r/min 离心 5 min。取上清液至 15 mL 聚丙烯离心管, 40°C 氮吹至约 4 mL。

#### 1.4.2 净化方法:

##### 1.4.2.1 肌肉、肝脏、肾脏

在上述聚丙烯离心管中加 PSA 100 mg、C<sub>18</sub> 80 mg、GCB 30 mg, 涡旋 1 min, 200 r/min 振荡 10 min, 5000 r/min 离心 10 min。取上清液至另一个 15 mL 聚丙烯离心管中, 40°C 氮吹至近干, 加

甲醇 1.0 mL 使溶解，15000 r/min 离心 5 min，取上清液待机测定。

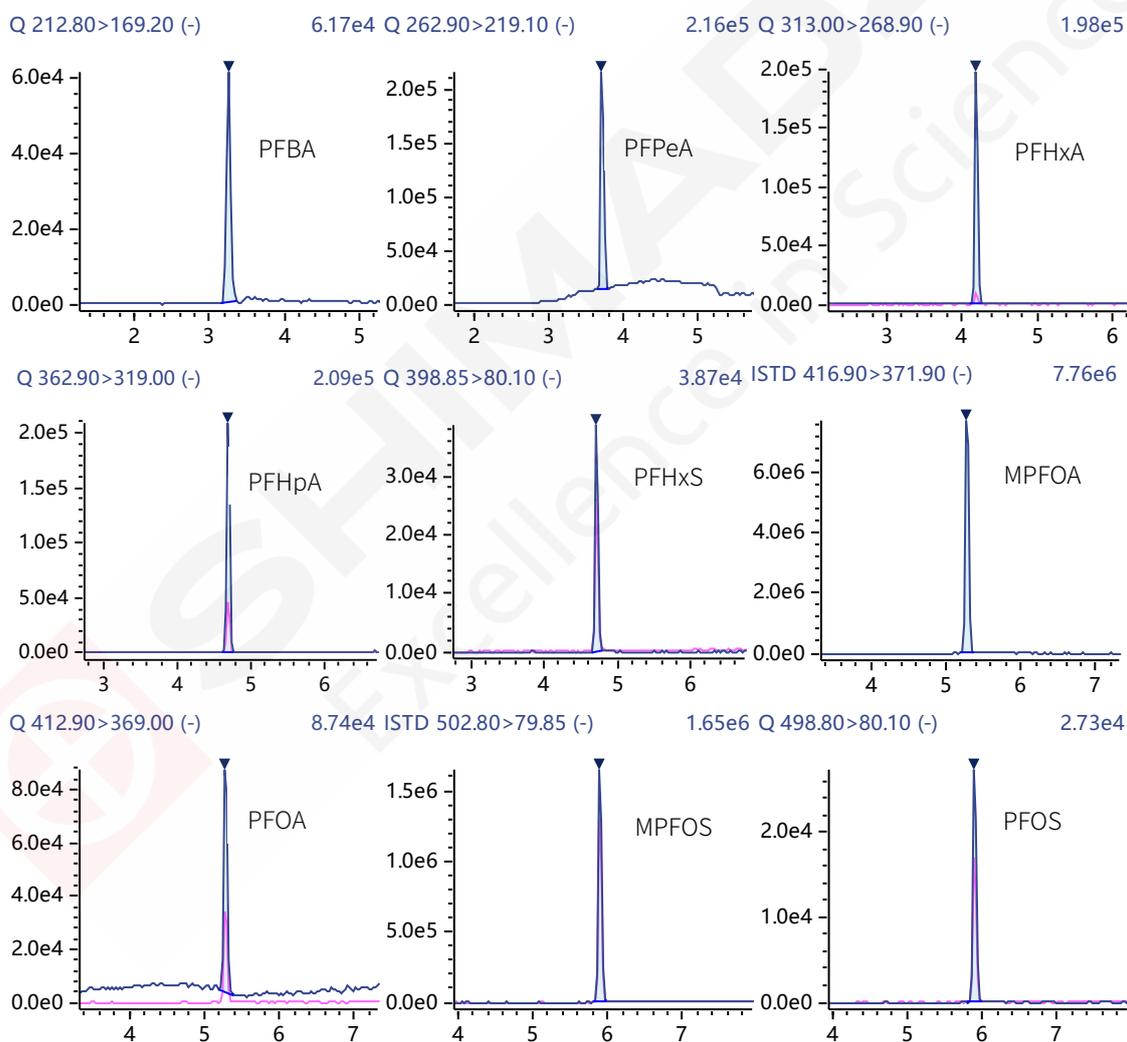
#### 1.4.2.2 脂肪类

在上述聚丙烯离心管中加 PSA 100 mg、C<sub>18</sub> 80 mg、GCB 30 mg，涡旋 1 min，200 r/min 振荡 10 min，5000 r/min 离心 10 min。取上清液至另一个 15 mL 聚丙烯离心管中，40℃氮吹至近干，加甲醇 1.0 mL 使溶解，然后加 1 mL 乙腈饱和的正己烷，涡旋 1 min，15000 r/min 离心 5 min，弃去上层正己烷，取下层溶液供液相色谱-串联质谱测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 MRM 色谱图

13 种全氟化合物及其 2 个内标物的 MRM 色谱图如下图 1 所示。



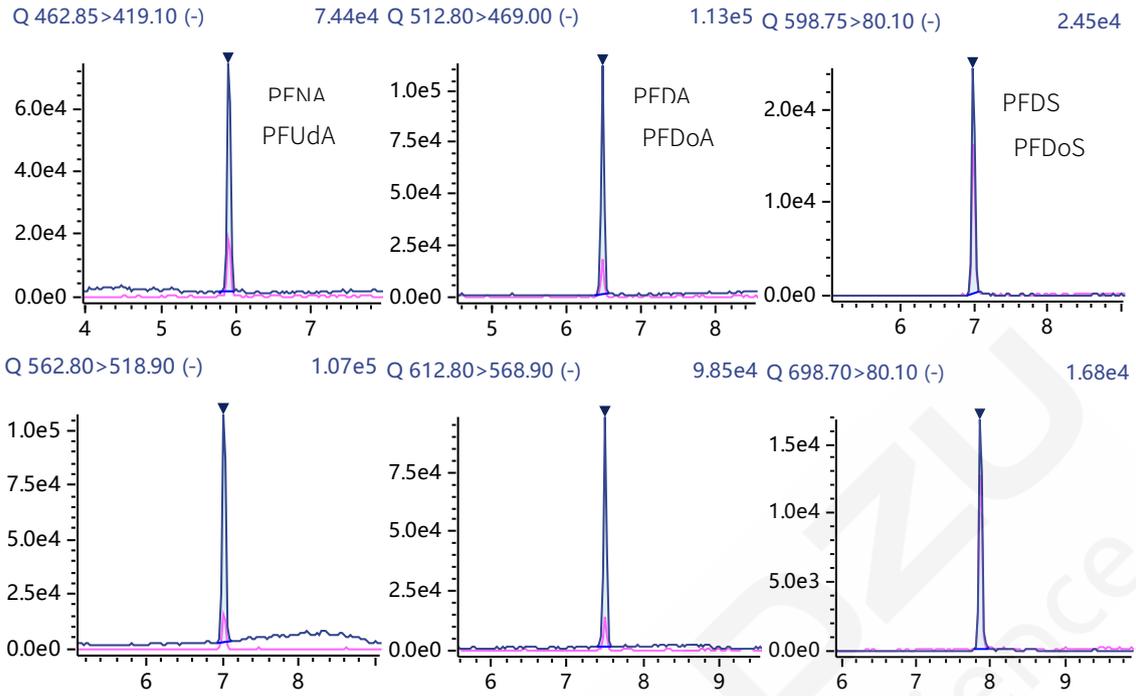


图 1 13 种全氟化合物及内标物的 MRM 色谱图 (0.5 ng/mL)

## 2.2 线性关系

将上述 13 种全氟化合物校准工作溶液，按 1.2 条件进行测定，内标法定量，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，部分校准曲线图如图 2 所示，所得校准曲线线性关系良好，相关系数均大于 0.9981，线性回读精确度在 89.4~109.3%之间（结果见表 3）。

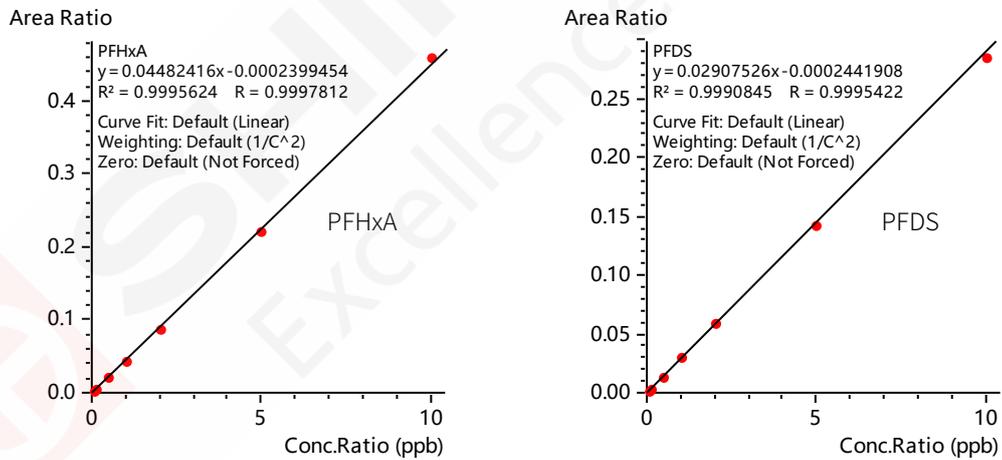


图 2 部分化合物校准曲线图

表 3 13 种全氟化合物线性范围 (权重 1/C<sup>2</sup>)

序号	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度%
1	PFBA	$Y = 0.0200549X - 0.000149753$	0.05~10	0.9984	91.5~105.4
2	PFPeA	$Y = (0.0461087)X + (-0.000127913)$	0.05~10	0.9995	95.9~104.0
3	PFHxA	$Y = (0.0448242)X + (-0.000239945)$	0.05~10	0.9998	97.5~102.5
4	PFHpA	$Y = (0.0487403)X + (-0.000212494)$	0.05~10	0.9992	96.5~106.7
5	PFHxS	$Y = (0.0415425)X + (-0.000313071)$	0.05~10	0.9983	93.6~108.2
6	PFOA	$Y = (0.0218606)X + (9.97543e-005)$	0.05~10	0.9992	95.4~105.8
7	PFOS	$Y = (0.0334070)X + (-5.12636e-006)$	0.05~10	0.9981	91.0~105.6
8	PFNA	$Y = (0.0196191)X + (-1.14861e-005)$	0.05~10	0.9982	94.2~108.7
9	PFDA	$Y = (0.0269292)X + (7.86894e-006)$	0.05~10	0.9986	93.6~107.7
10	PFDS	$Y = (0.0290753)X + (-0.000244191)$	0.05~10	0.9995	96.2~104.3
11	PFUdA	$Y = (0.0245862)X + (-1.15510e-005)$	0.05~10	0.9990	89.4~108.7
12	PFDoA	$Y = (0.0235097)X + (9.12263e-005)$	0.05~10	0.9985	93.7~109.3
13	PFDoS	$Y = (0.0186516)X + (-8.88578e-005)$	0.05~10	0.9982	91.5~108.1

### 2.3 精密度

对不同浓度校准工作液连续测定 6 次, 考察仪器精密度, 结果见下表 4, 各化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07% ~ 0.17% 和 0.80% ~ 3.95% 之间, 仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

样品名称	RSD% (0.5 ng/mL)		RSD% (2 ng/mL)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
PFBA	0.12	2.31	0.09	1.09
PFPeA	0.13	1.94	0.08	1.42
PFHxA	0.11	1.43	0.08	1.75
PFHpA	0.10	2.07	0.08	1.48
PFHxS	0.10	2.84	0.08	0.80
PFOA	0.11	2.21	0.09	1.89
PFOS	0.13	2.85	0.15	1.16
PFNA	0.14	1.47	0.15	1.27
PFDA	0.17	1.39	0.15	2.21
PFDS	0.16	3.95	0.16	1.89
PFUdA	0.16	2.36	0.16	1.05
PFDoA	0.12	2.88	0.12	1.57
PFDoS	0.07	3.13	0.08	2.02

### 2.4 加标回收率测试

取猪瘦肉 2 g, 按照 1.4 样品制备方法, 考察方法的加标回收率, 根据标准中的方法限值为 0.2 μg/kg 的要求, 设定实验加标浓度分别为 0 (空白)、0.2、0.5 和 2.5 μg/kg, 此时处理后的溶液样本的理论体积浓度分别为 0 (空白)、0.4、1.0 和 5.0 ng/mL, 每个浓度 3 个平行样。实验中发现, 猪瘦肉检出几个 PFAS 化合物, 其色谱图和测试结果见 2.6, 加标回收样品的色谱图见图 3, 回收率结

果如下表 5 所示，13 种全氟化合物的加标回收率在 85.0~118.0%之间。

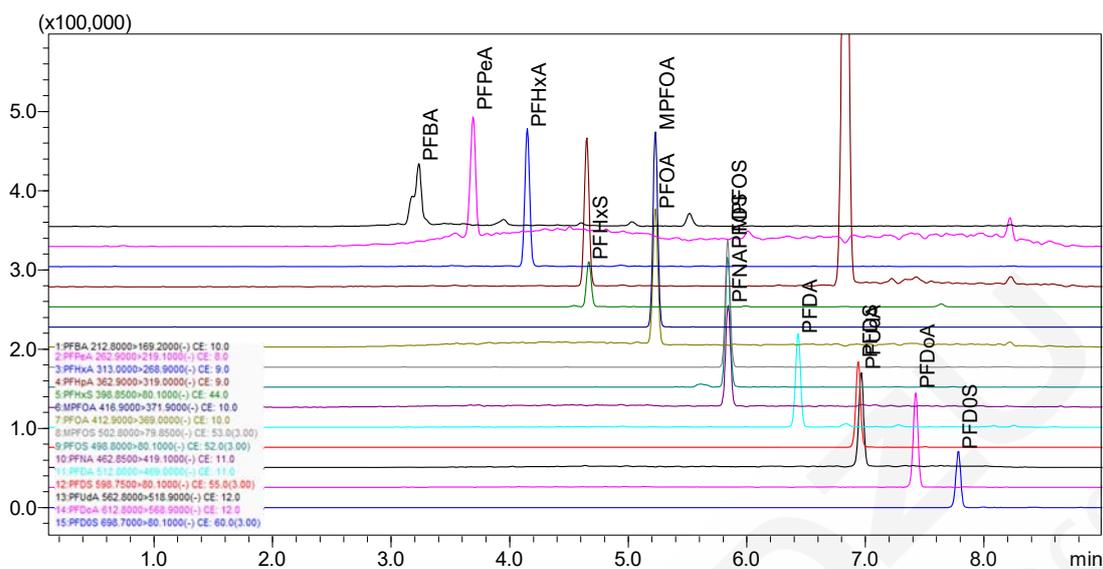


图 3 猪瘦肉加标回收测试色谱图 (1.0 ng/mL)

表 5 加标回收率结果

样品名称	加标浓度 (0.4 ng/mL)		加标浓度 (1.0 ng/mL)		加标浓度 (5.0 ng/mL)	
	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)
PFBA	0.35	87.5	0.92	92.0	5.26	105.2
PFPeA	0.37	92.5	0.93	93.0	5.29	105.8
PFHxA	0.39	97.5	1.04	104.0	5.60	112.0
PFHpA	0.34	85.0	1.02	102.0	4.96	99.2
PFHxS	0.39	97.5	0.82	82.0	5.33	106.6
PFOA	0.49	122.5	1.05	105.0	5.30	106.0
PFOS	0.47	117.5	1.08	108.0	5.45	109.0
PFNA	0.44	110	0.97	97.0	5.69	113.8
PFDA	0.43	107.5	1.08	108.0	5.73	114.6
PFDS	0.38	95.0	1.04	104.0	5.62	112.4
PFUdA	0.45	112.5	1.11	111.0	5.75	115.0
PFDoA	0.45	112.5	1.13	113.0	5.90	118.0
PFDoS	0.39	97.5	1.04	104.0	5.51	110.2

## 2.5 样品测试

根据 2.5 在猪瘦肉中加标回收率实验中的测试结果，发现有检出几个 PFAS 化合物，其色谱图见下图 4，测得该瘦肉样品中分别含有 PFBA 0.06 ng/mL，PFHxS 0.10 ng/mL，PFOA 0.08 ng/mL，PFOS 0.12 ng/mL。

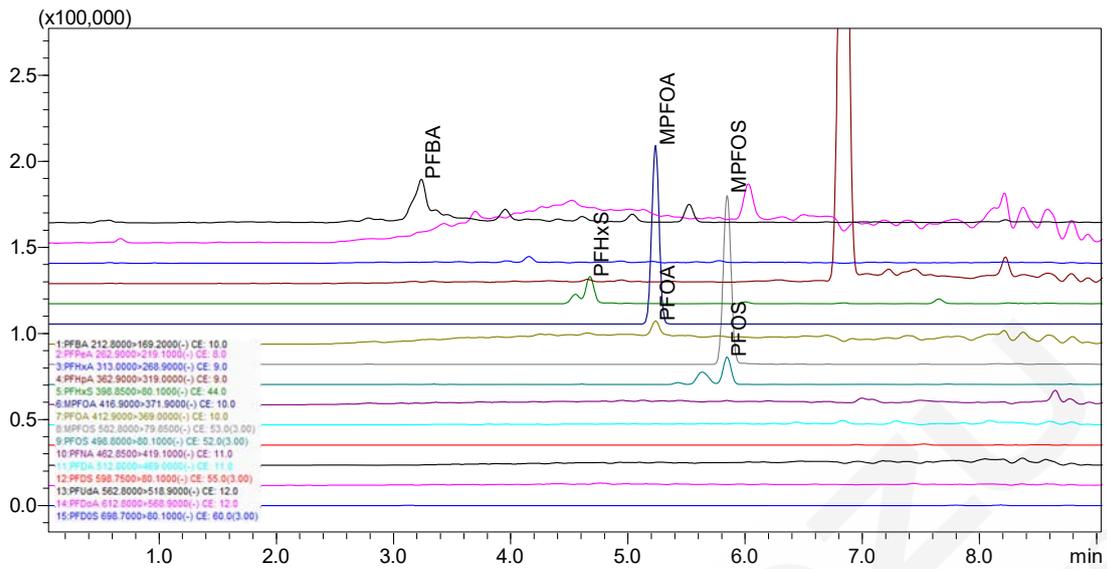
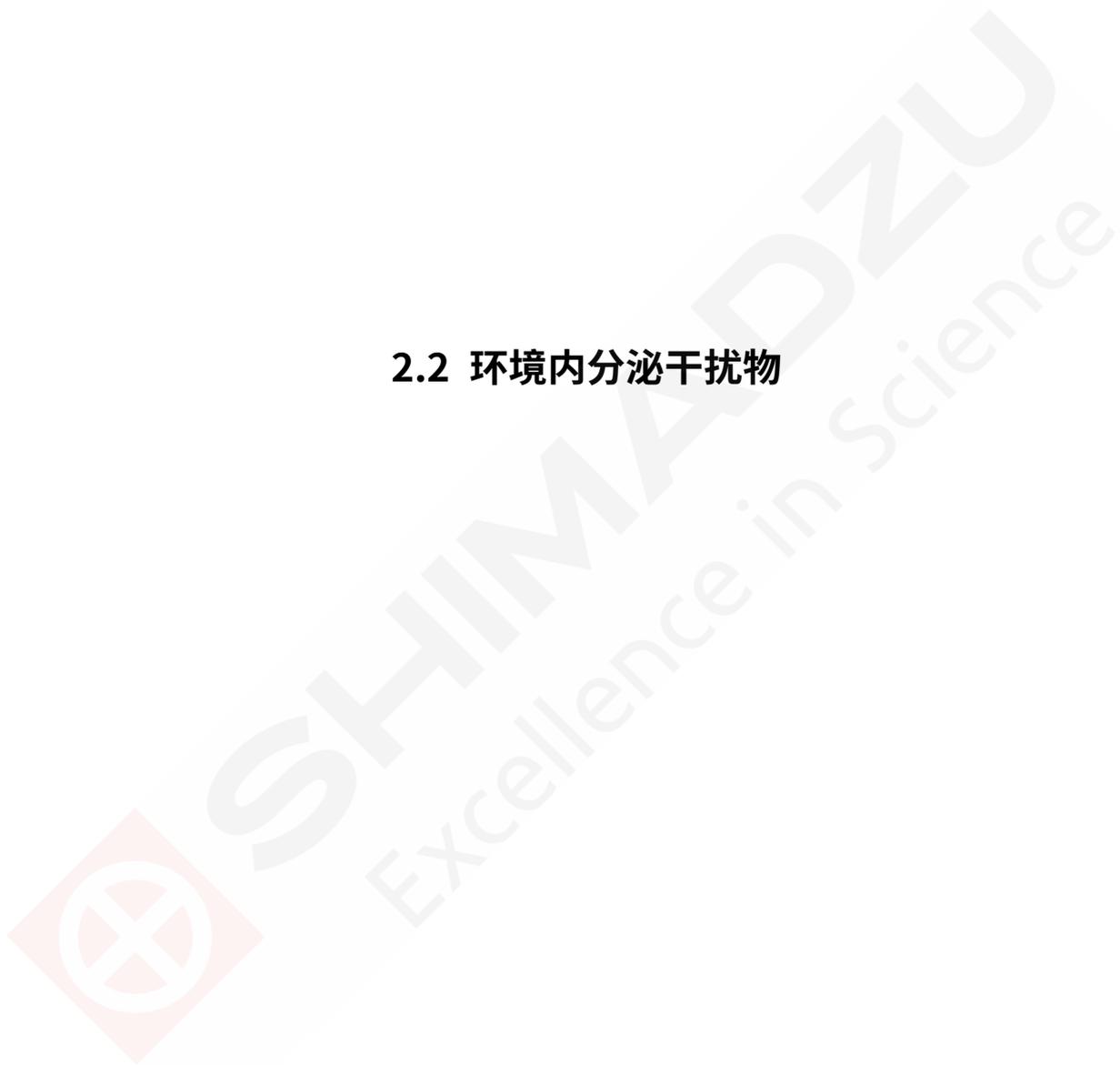


图 4 猪瘦肉测试色谱图

### 3. 结论

本文建立了一种使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050 测定动物性食品中 13 种全氟化合物残留的方法。方法线性范围宽、前处理简单、灵敏度高、稳定可靠，适用于动物性食品中全氟化合物残留量的检测和监控。

## 2.2 环境内分泌干扰物



# 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)

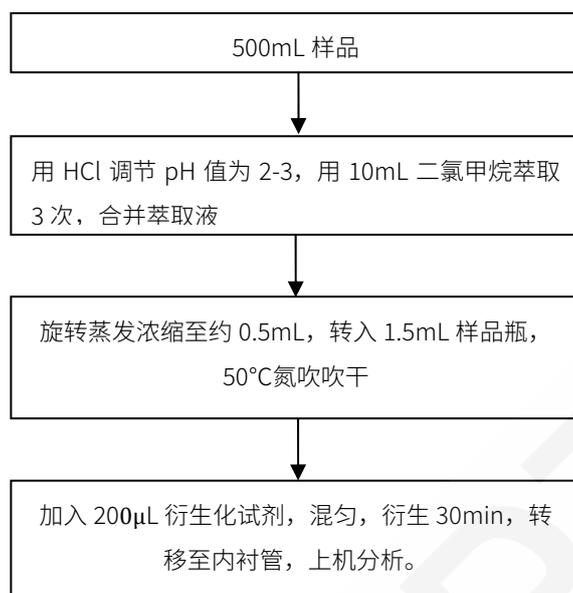
接口温度：280℃

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。

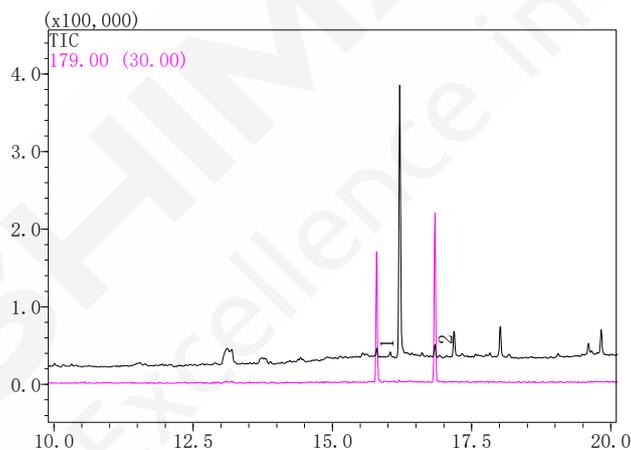


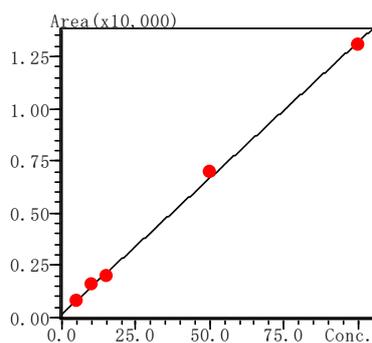
图 1 标准溶液总离子流图 (100  $\mu$ g/L)

表 1 标准溶液保留时间和特征离子

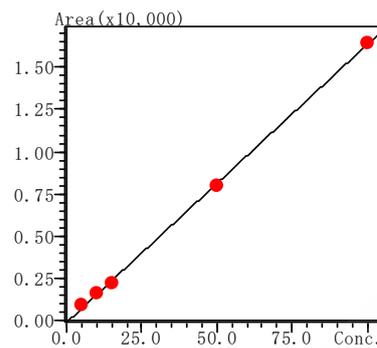
序号	名称	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	4-n-辛基酚	15.792	179	180,278
2	4-n-壬基酚	16.842	179	180,292

### 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 $\mu$ g/L, 50°C 氮吹吹干。加入 200 $\mu$ L 衍生化试剂, 混匀, 衍生 30min。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 平均回收率%	RSD%	加标 2 平均回收率%	RSD%
		6 $\mu\text{g/L}$	(n=3)	15 $\mu\text{g/L}$	(n=3)
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。

# 柱前衍生-气相色谱质谱法测定日化品洗涤剂中辛基酚、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,是环境荷尔蒙化学物质之一。壬基酚的母体化合物壬基酚聚氧乙烯醚被广泛应用于合成洗涤剂中,因此监测日化品洗涤剂中壬基酚含量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,建立了一种日化品洗涤剂中辛基酚、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 日化品洗涤剂 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。壬基酚的结构与动物体的雌激素雌二醇结构相似,当进入雄性动物体后,会对动物体内分泌造成影响,使雄性动物产生雌性化。壬基酚为制造壬基酚聚氧乙烯醚NPnEO的原料之一,主要用于NPnEOs的生产,而NPnEO在市场上主要作为日化品洗涤剂中非离子表面活性剂。我国是NPnEO的消费大国,大部分用于合成日化品洗涤剂。因此,对日化品洗涤剂中辛基酚、壬基酚进行定性定量的监测分析,具有极其重要的意义。

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,建立了一种日化品洗涤剂中辛基酚、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°C

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°C (2min) -20°C/min-100°C-10°C/min-290°C (2min)

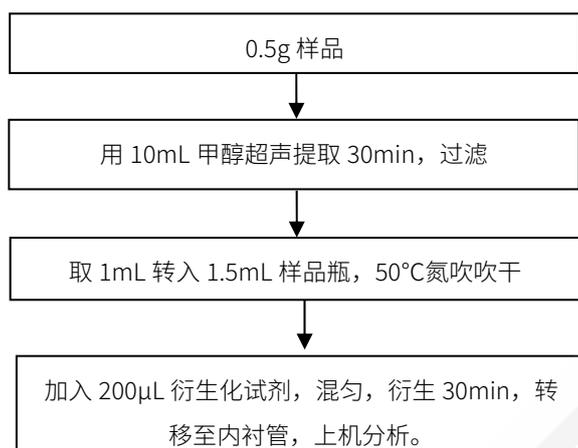
接口温度: 280°C

离子源温度: 200°C

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。

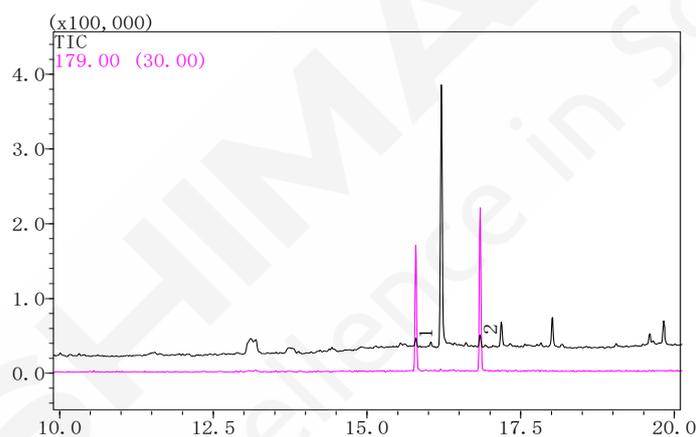


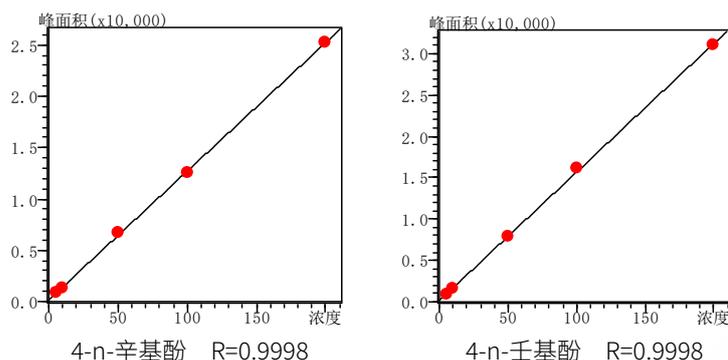
图 1 标准溶液总离子流图 (100 μg/L)

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、50、100 和 200μg/L, 50°C 氮吹吹干。加入 200μL 衍生化试剂, 混匀, 衍生 30min。各组分标准曲线如下所示。



## 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 样品及回收率测试

将 4-n-辛基酚和 4-n-壬基酚混合标准溶液分别添加到两个样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 50  $\mu\text{g/L}$  和 20  $\mu\text{g/L}$ 。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4~5。

表 4 样品 1 加标回收率

No.	名称	样品 1 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (n=3)	样品 1 加标平均回收率% (50 $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (n=3)
1	4-n-辛基酚	N.D	-	98.94	2.31
2	4-n-壬基酚	N.D	-	92.59	1.53

表 5 样品 2 加标回收率

No.	名称	样品 2 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (n=3)	样品 2 加标平均回收率% (20 $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (n=3)
1	4-n-辛基酚	N.D	-	99.13	4.64
2	4-n-壬基酚	5.25	4.71	96.82	2.87

## 3. 结论

采用岛津气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析日化品洗涤剂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。本方法可以用于日化品洗涤剂中的辛基酚和壬基酚的检测。

# 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°C

进样量: 10 µL

流动相 A: 0.1%甲酸水溶液

流动相 B: 甲醇

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 5%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

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

### 质谱条件

离子化模式: ESI, 正负离子同时扫描

DL 温度: 250°C

离子喷雾电压: +4.5 kV; -3.5 kV

加热模块温度: 400°C

雾化气: 氮气 3.0 L/min

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

加热气: 空气 10.0 L/min

驻留时间: 3.0-6.0 msec

干燥气: 氮气 10.0 L/min

延迟时间: 2.0 ms

碰撞气: 氩气

MRM 参数: 见表 2

接口温度: 300°C

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

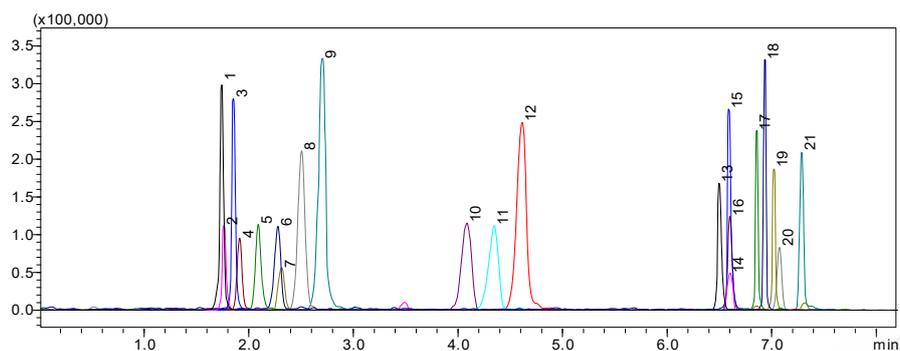
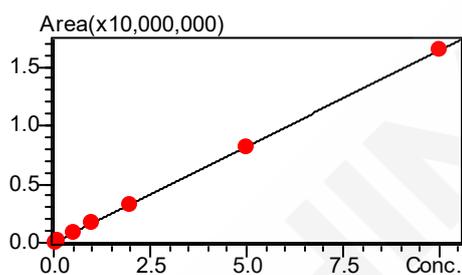


图 1 21 种 PPCPs 标准样品 MRM 色谱图 (1.0 µg/L)

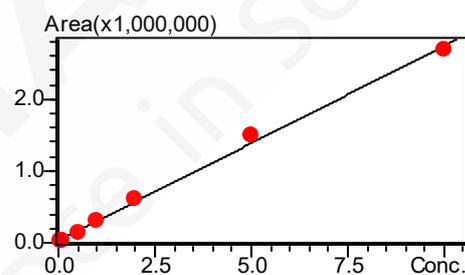
(注：峰序号与表 2 化合物名称相对应)

## 2.2 线性关系与检出限、定量限

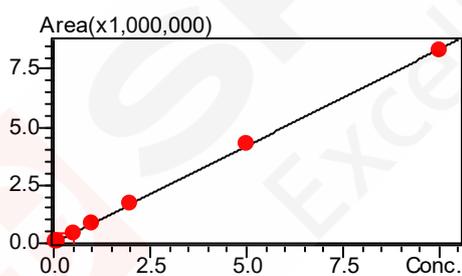
配制浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0 和 10.0 µg/L 的混合标准工作液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，在 0.05~10.0 µg/L 浓度范围内线性良好。同时，根据信噪比 ( $S/N=3$ , LOD 表示，最低定量限 ( $S/N=10$ , LOQ 表示) 计算各物质的检出限和定量限。具体线性方程见图 2，线性范围、判定系数及检出限和定量限见下表 3。



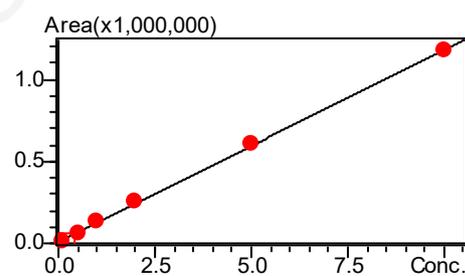
1 林可霉素



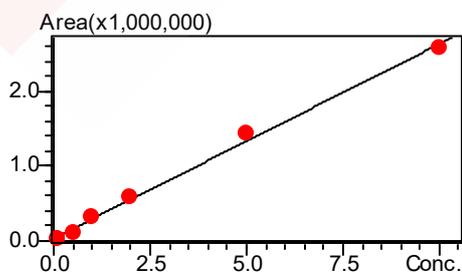
2 甲氧苄胺嘧啶



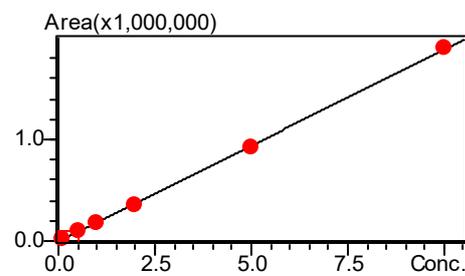
3 哌仑西平



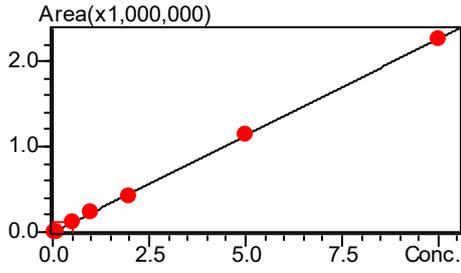
4 氧氟沙星



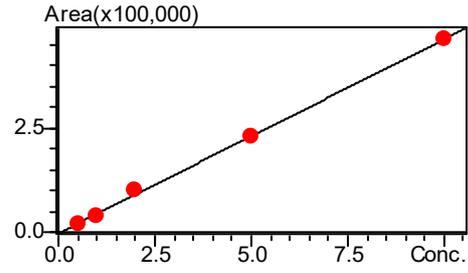
5 环丙沙星



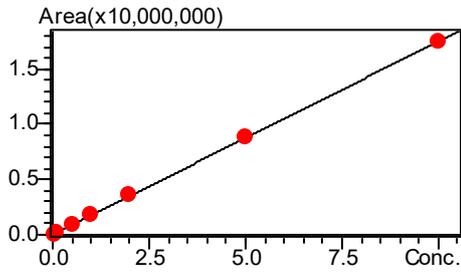
6 磺胺吡啶



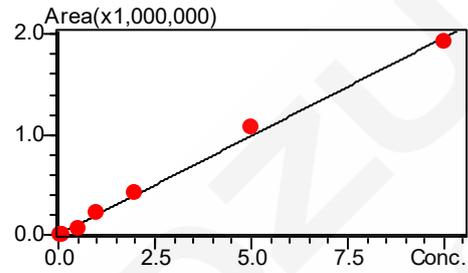
7 卡巴克络



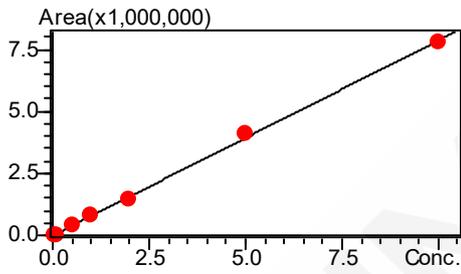
8 美托洛尔



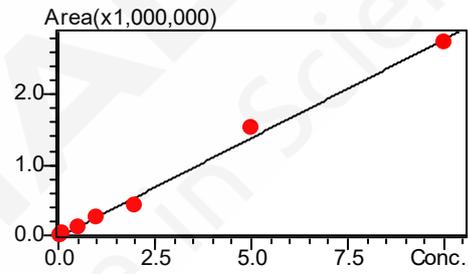
9 达舒平



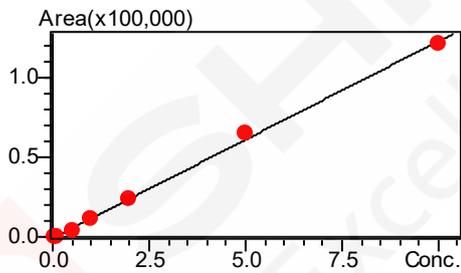
10 磺胺甲恶唑



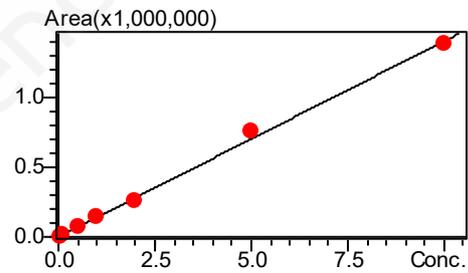
11 安替比林



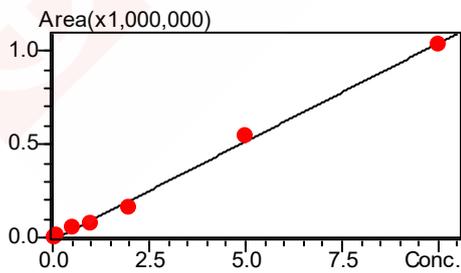
12 艾芬地尔



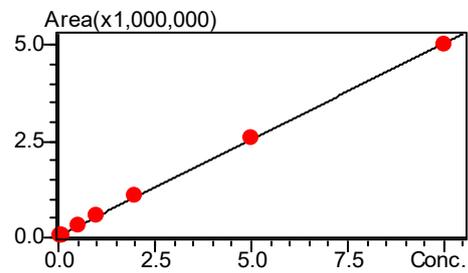
13 红霉素



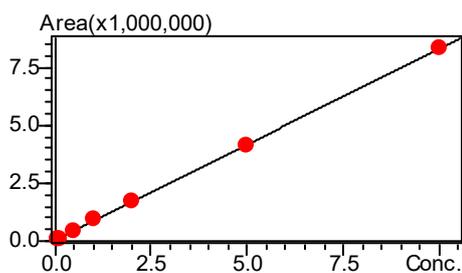
14 阿齐霉素



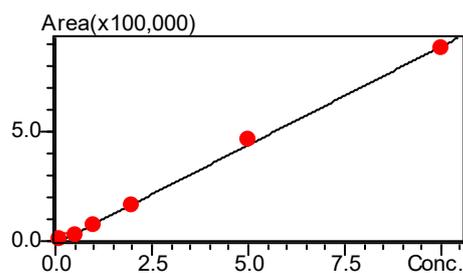
15 克拉霉素



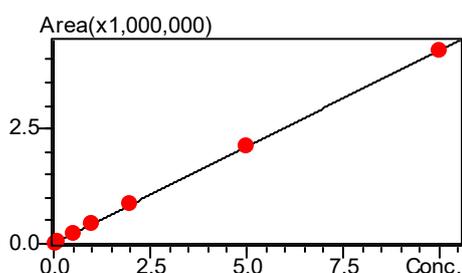
16 罗红霉素



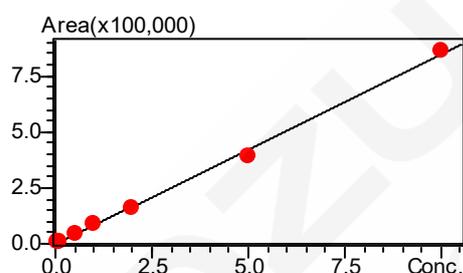
17 卡马西平



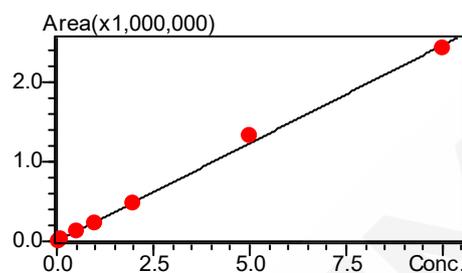
18 DEET



19 克罗米通



20 苯扎贝特



21 三氯卡班

图 2 标准工作曲线

表 3 线性关系

编号	名称	校准曲线	准确度 (%)	判定系数 $r^2$	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	林可霉素	$Y = (1.64138e+006)X + (-10050.9)$	83.8~101.5	0.9999	0.010	0.040
2	甲氧苄胺嘧啶	$Y = (213614)X + (23648.7)$	92.3~110.3	0.9991	0.010	0.040
3	哌仑西平	$Y = (833594)X + (19297.3)$	80.7~102.7	0.9998	0.010	0.030
4	氧氟沙星	$Y = (117101)X + (4863.62)$	90.3~105.2	0.9998	0.010	0.030
5	环丙沙星	$Y = (542632)X + (-1996.77)$	89.2~111.3	0.9994	0.002	0.006
6	磺胺吡啶	$Y = (273639)X + (2209.94)$	89.9~111.2	0.9993	0.002	0.006
7	卡巴克络	$Y = (53874.6)X + (-1841.75)$	90.2~112.4	0.9954	0.015	0.045
8	美托洛尔	$Y = (228179)X + (-4012.05)$	83.6~111.4	0.9996	0.013	0.040
9	达舒平	$Y = (1.75782e+006)X + (-7623.46)$	96.6~104.9	0.9999	0.005	0.015
10	磺胺甲恶唑	$Y = (205361)X + (1940.27)$	91.2~113.9	0.9997	0.003	0.010
11	安替比林	$Y = (161552)X + (-1798.87)$	90.3~107.9	0.9996	0.010	0.030
12	艾芬地尔	$Y = (789714)X + (-8527.81)$	94.5~105.6	0.9993	0.0075	0.022
13	红霉素	$Y = (123693)X + (-2316.57)$	92.8~110.3	0.9958	0.015	0.045
14	阿齐霉素	$Y = (12303.9)X + (-428.492)$	85.6~105.7	0.9990	0.010	0.030
15	克拉霉素	$Y = (437746)X + (-14408.8)$	96.4~109.8	0.9978	0.0034	0.010

16	罗红霉素	$Y = (252138)X + (-4464.83)$	77.9~102.3	0.9957	0.0071	0.022
17	卡马西平	$Y = (518201)X + (4883.88)$	87.6~105.9	0.9990	0.010	0.030
18	DEET	$Y = (833190)X + (22136.7)$	98.0~106.9	0.9995	0.0062	0.0183
19	克罗米通	$Y = (426081)X + (-472.990)$	92.8~108.6	0.9998	0.005	0.0015
20	苯扎贝特	$Y = (83466.0)X + (1201.69)$	94.7~107.0	0.9989	0.0025	0.0075
21	三氯卡班	$Y = (17631.2)X + (131.172)$	86.0~115.1	0.9984	0.010	0.030

### 2.3 精密度实验

取两个不同浓度的 PPCPs 混合标准溶液连续进样 6 次，考察仪器精密度。保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。两个浓度标准品（分别为 1.0 μg/L 和 10.0 μg/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 μg/L)		RSD% (10.0 μg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	林可霉素	0.26	2.79	0.32	1.35
2	甲氧苄胺嘧啶	0.26	3.13	0.33	2.39
3	呱仑西平	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。

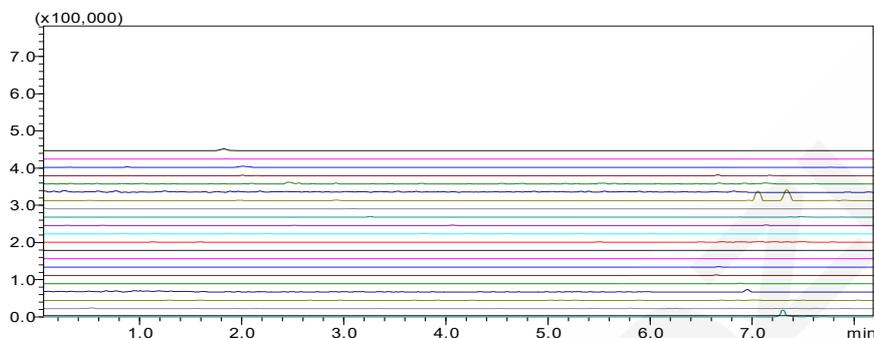


图 3 空白基质色谱图

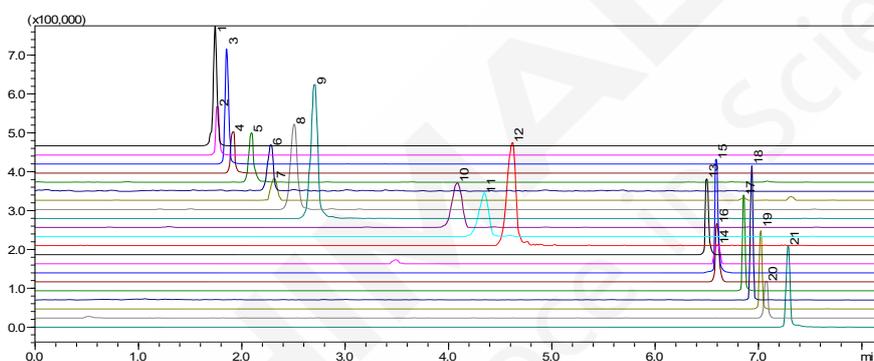


图 4 加标回收色谱图 (1.00 ng/mL)

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 µg/L~10 µg/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 µg/L~0.015 µg/L，定量限为0.0075 µg/L~0.045 µg/L。对1.0 µg/L和10.0 µg/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。

# 在线 SPE 大体积进样-三重四极杆质谱仪检测饮用水中 PPCPs 残留 (酸性上样)

**摘要:** 本实验使用岛津在线 SPE 大体积进样和 LCMS-8045 联用系统建立了饮用水中 PPCPs 残留的检测方法。根据化合物在 SPE 柱的保留, PPCPs 化合物的上样条件分为酸性 (0.1%甲酸水溶液) 和碱性 (0.1%氨水溶液)。本方法选择酸性条件上样, 采用 MRM 扫描模式, 共分析 39 种 PPCPs 化合物, 用时 17min 完成样品在线富集和分离分析过程。本方法进样体积为 5 mL, 采用内标法定量, 39 种化合物在线性范围内相关性良好, 相关系数均大于 0.995。低、中、高三个浓度, 保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别在 0.06%-0.42%和 1.74%-9.96%之间, 仪器重复性良好。五种水样中加标回收率在 53.2%-160.5%之间, 方法准确可靠。

**关键词:** 在线 SPE 大体积进样 LCMSMS PPCPs 饮用水

PPCPs 是药品和个人护理用品的总称, 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, 并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。PPCPs 类污染物作为环境污染物中一组重要的检测指标, 近年来越来越受到关注, 其检测已经成为重要研究目标之一。

水体中 PPCPs 残留的浓度通常在 ng/L 水平, 在现有方法中, 水样前处理通常需要借助固相萃取柱富集、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。在线 SPE 富集技术能够大幅增加了液体样品的进样量同时完成样品前处理, 该技术与液质技术联用于水中痕量 PPCPs 残留分析非常有优势。

本文使用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8045 联用系统建立了饮用水中 PPCPs 残留的检测方法。该方法利用在线 SPE 与液质技术联用, 大大减少了前处理步骤, 将样品前处理、目标物分离和质谱检测一体化、自动化, 减少人为误差, 保证结果稳定性, 同时缩短了样品前处理时间, 提高了分析效率。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

LC-30AD×2 (流动相输液泵), LC-20AD (配有低压梯度单元, SPE 输液泵), SIL-30AC (UHPLC 自动进样器), SIL-16P (大体积进样自动进样器), CTO-20AC (柱温箱, 配高压十通阀 FCV-36AH), CBM-20A (系统控制器); LCMS-8045(三重四极杆质谱仪配 ESI 电离源); LabSolutions Ver5.91 (色谱工作站)。

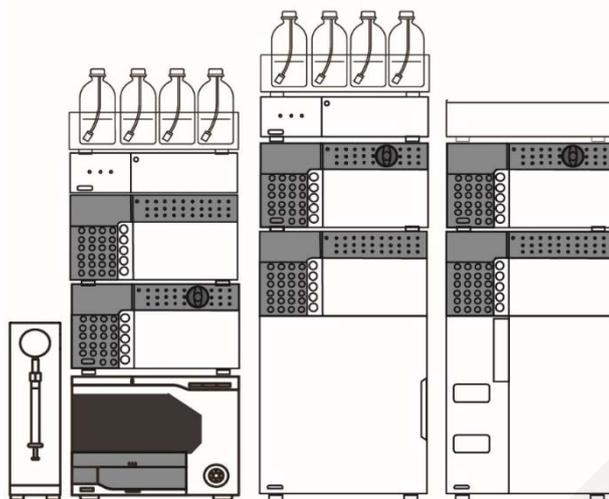


图 1 在线 SPE 大体积进样系统示意图

## 1.2 样品信息

标准溶液：称取目标分析物固体粉末并配制 1 g/L 标准储备液。分别取每个化合物母液适量，用乙腈配制混标工作溶液备用。

样品制备：取一定体积的水样过玻璃纤维滤膜后，按照体积比加入 0.1%甲酸溶液，准确量取 10 mL 样品溶液，加入内标，待分析。

## 1.3 分析条件

### 色谱条件 (SPE)

清洗液：0.1%甲酸水溶液

清洗体积：2 mL

进样体积：5 mL

### 色谱条件 (UHPLC)

色谱柱：ACQUITY BEH C18 (3.0 mm I.D. × 100 mm L., 1.9 μm)

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

流动相：A 相-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈

洗脱方式：梯度洗脱

### 质谱条件

离子源：ESI，正模式

接口温度：400°C

雾化气流速：3.0 L/min

离子源温度：300°C

干燥气流速：10 L/min

DL 温度：200°C

加热气流速：10 L/min

MRM 参数：见表 1

表 1 MRM 参数

No.	名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE (V)	Q3 Pre Bias(V)	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE (V)	Q3 Pre Bias(V)
1	1,7-二甲基黄嘌呤	1,7-Dimethylxanthine	611-59-6	181.15	124.05*	-21	-21	-19	55.05	-11	-31	-20
2	氨苄西林	Ampicillin	69-53-4	349.60	106.05*	-17	-22	-16	114.05	-17	-31	-18
3	磺胺噻唑	sulfathiazole	72-14-0	256.00	155.95*	-13	-15	-13	108.05	-13	-24	-18
4	头孢氨苄	Cephalexin	15686-71-2	347.90	158.05*	-18	-11	-14	174.00	-19	-17	-16
5	磺胺吡啶	Sulfapyridine	144-83-2	249.90	155.95*	-13	-16	-14	108.05	-13	-25	-17
6	头孢拉定	Cefradine	38821-53-3	349.90	176.20*	-18	-16	-15	157.95	-18	-12	-30

7	头孢噻肟酸	Cefotaxime Sodium	63527-52-6	456.00	125.05*	-13	-50	-21	396.00	-13	-12	-25
8	土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	461.00	426.10*	-13	-20	-28	201.00	-13	-41	-19
9	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine free acid	127-79-7	265.05	155.95*	-13	-18	-26	108.05	-13	-26	-17
10	四环素	Tetracycline	60-54-8	445.00	410.05*	-13	-21	-26	154.00	-13	-29	-13
11	磺胺甲噻二唑	Sulfamethizole	144-82-1	271.05	156.00*	-14	-15	-26	108.15	-14	-24	-18
12	磺胺二甲嘧啶	Sulfadimidine	57-68-1	279.00	186.00*	-14	-17	-17	124.05	-14	-23	-19
13	磺胺对甲氧基嘧啶	Sulfameter	651-06-9	281.00	155.95*	-14	-18	-26	92.10	-14	-30	-15
14	地美环素	Demeclocycline hydrochloride	64-73-3	465.00	448.00*	-24	-18	-29	430.00	-10	-25	-19
15	美托洛尔	Metoprolol	37350-58-6	268.05	116.10*	-14	-19	-18	133.00	-14	-25	-22
16	阿奇霉素	Azithromycin	83905-01-5	749.55	591.25*	-22	-30	-28	158.05	-22	-39	-30
17	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	281.00	155.95*	-14	-18	-26	108.10	-14	-25	-16
18	达舒平	Disopyramide	671200	339.95	239.05*	-20	-16	-20	194.05	-20	-45	-20
19	金霉素	Aureomycin	57-62-5	478.95	444.15*	-24	-24	-20	154.00	-14	-31	-28
20	磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	80-32-0	285.00	155.95*	-14	-16	-13	108.05	-14	-24	-17
21	西诺沙星	Cinoxacin	28657-80-9	262.95	245.15*	-13	-15	-25	189.15	-13	-28	-19
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulphadoxine	2447-57-6	311.00	156.00*	-16	-19	-13	108.00	-16	-26	-17
23	磺胺甲恶唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	254.00	155.95*	-12	-17	-13	108.00	-27	-24	-17
24	艾芬地尔	Ifenprodil	23210-56-2	325.95	176.10*	-16	-22	-20	105.10	-16	-38	-17
25	苯酰磺胺	Sulfabenzamide	127-71-9	276.95	156.00*	-14	-13	-14	108.05	-30	-23	-17
26	红霉素	Erythromycin	114-07-8	734.10	158.05*	-38	-31	-14	576.20	-38	-20	-26
27	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxypyrimidine	57-68-1	310.90	156.00*	-16	-22	-13	108.05	-16	-30	-17
28	磺胺喹恶啉	Sulfaquinoxaline	59-40-5	301.05	155.95*	-15	-17	-14	108.10	-15	-26	-17
29	苯海拉明	Diphenhydramine	58-73-1	256.05	167.00*	-20	-15	-20	152.00	-19	-35	-23
30	地尔硫卓	Diltiazem	42399-41-7	415.00	178.00*	-20	-25	-20	109.00	-20	-52	-20
31	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazolum	526-08-9	315.00	158.05*	-16	-29	-14	155.95	-16	-22	-29
32	泰勒菌素	Tylosin	1401-69-0	916.45	174.05*	-26	-39	-30	101.10	-26	-50	-16
33	脱水红霉素	Anhydroerythromycin	23893-13-2	716.25	158.00*	-38	-31	-29	558.20	-20	-21	-26
34	泰妙菌素	Tiamulin	125-65-5	494.00	192.05*	-15	-22	-17	119.00	-25	-40	-19
35	克拉红霉素	Clarithromycin	81103-11-9	748.40	158.05*	-22	-29	-29	590.25	-22	-21	-26
36	氟西汀	Fluoxetine	54910-89-3	310.35	43.95*	-30	-15	-14	148.20	-15	-9	-27
37	威力霉素	virginiamycin	11006-76-1	526.15	508.10*	-26	-15	-22	354.95	-36	-18	-10
38	甲苯磺丁脲	Tolbutamide	64-77-7	271.00	91.10*	-28	-33	-14	74.10	-29	-14	-11
39	华法林	Warfarin	81-81-2	309.05	163.00*	-16	-16	-14	251.00	-15	-21	-25

\*表示定量离子

## 2. 结果与讨论

### 2.1 在线 SPE 大体积进样系统原理介绍

岛津在线 SPE 大体积进样系统配有大批量进样专用自动进样器、带有低压梯度比例阀的输液泵、切换阀和超高效液相系统。该系统配置简单，大批量进样系统与超高效液相系统方便切换。该系统工作时，采用双 SPE 柱交替使用模式，带有低压梯度比例阀的输液泵用于完成样品溶液推送上样、SPE 柱的清洗和平衡，富集样品后的 SPE 柱与超高效液相分离柱串联，利用流动相完成样品的解吸和分离。通过十通阀位置的切换，两根 SPE 柱分别与超高效液相柱串联，交替使用，大大提高了样品的分析效率。

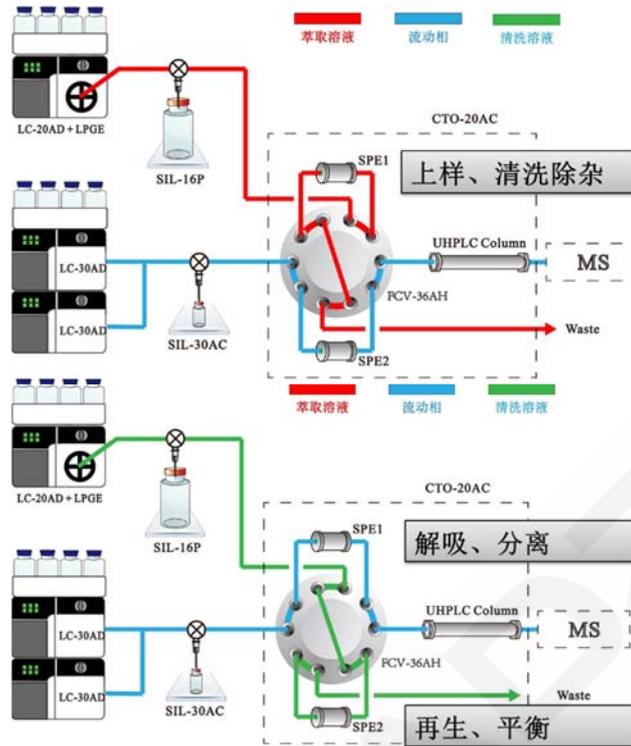


图 2 在线 SPE 大体积进样系统工作原理图

## 2.2 色谱图

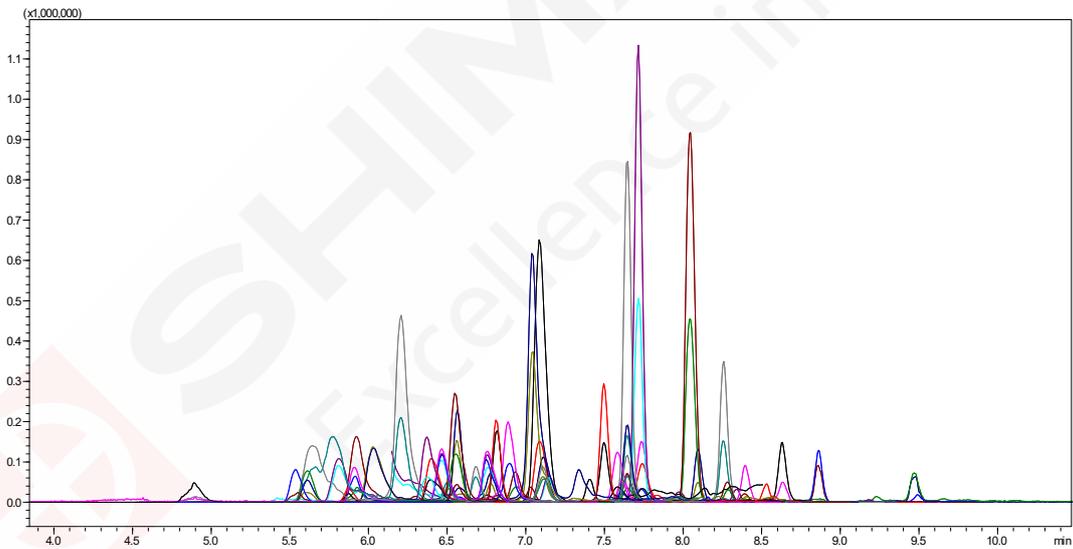


图 3 39 种目标分析物在超纯水中色谱图 (目标物浓度 0.25-12.5 ng/L 之间)

## 2.3 线性曲线

用 0.1%甲酸水溶液配制 PPCPs 混合标准溶液, 并加入内标溶液。双柱交替进样, 得到标准曲线, 如表 2 所示。将标准曲线最低点连续重复进样 7 次, 计算 7 次进样的浓度偏差, 按照下面公式计算检出限 (LOD), 定量限 (LOQ) 以四倍检出限计算。

$$LOD = t_{(n-1, 0.99)} * S$$

DL——方法检出限;

$t_{(n-1, 0.99)}$ ——自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 的  $t$  分布,  $n=7$  时, 该值为 3.143;

S—n 次平行测定的标准偏差。

表 2 线性曲线和检出限

NO.	化合物	保留时间	线性范围 (ng/L)	线性方程	相关系数 (r)	准确度 (%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
1	1,7-二甲基黄嘌呤	4.846	1-500	$Y = (0.000594685)X + (0.000847341)$	0.998	85.0-112.6	0.095	0.382
2	氨苄西林	5.542	1-1000	$Y = (0.00897773)X + (-0.00233788)$	0.997	92.0-116.0	0.207	0.829
3	磺胺噻唑	5.635	0.25-100	$Y = (0.0226189)X + (0.00205058)$	0.995	88.8-111.4	0.043	0.171
4	头孢氨苄	5.618	2.5-1000	$Y = (0.00117432)X + (-0.00148654)$	0.998	86.8-109.1	0.582	2.326
5	磺胺吡啶	5.804	0.25-100	$Y = (0.0179116)X + (3.80921e-005)$	0.996	90.0-113.7	0.050	0.200
6	头孢拉定	5.880	2.5-1000	$Y = (0.000660456)X + (-0.000813684)$	0.997	85.5-111.2	0.623	2.492
7	头孢噻肟酸	5.899	0.5-500	$Y = (0.00326313)X + (0.000231445)$	0.998	90.9-115.7	0.122	0.487
8	土霉素	5.911	0.1-100	$Y = (0.0332723)X + (0.000841869)$	0.998	90.0-111.4	0.024	0.095
9	磺胺甲基嘧啶	6.027	0.1-100	$Y = (0.0101908)X + (0.000237621)$	0.998	91.0-108.5	0.022	0.090
10	四环素	6.207	0.1-200	$Y = (0.0415024)X + (0.000566572)$	0.999	93.3-112.2	0.019	0.077
11	磺胺甲噻二唑	6.365	0.1-100	$Y = (0.00969728)X + (0.000563224)$	0.995	86.8-111.3	0.024	0.096
12	磺胺二甲嘧啶	6.390	0.1-40	$Y = (0.0562842)X + (0.00184310)$	0.997	91.3-113.8	0.017	0.069
13	磺胺对甲氧嘧啶	6.461	0.1-100	$Y = (0.00680290)X + (0.000233573)$	0.996	87.0-117.1	0.024	0.094
14	地美环素	6.551	0.5-200	$Y = (0.0198242)X + (0.00233064)$	0.998	91.6-110.3	0.096	0.384
15	美托洛尔	6.568	0.2-100	$Y = (0.105043)X + (0.00658111)$	0.997	89.7-112.1	0.061	0.244
16	阿奇霉素	6.695	1-100	$Y = (0.00745002)X + (0.0119361)$	0.999	92.0-106.1	0.239	0.955
17	磺胺间甲氧嘧啶	6.750	0.1-100	$Y = (0.00672186)X + (0.000358052)$	0.998	89.6-109.3	0.020	0.082
18	达舒平	6.819	0.02-200	$Y = (0.748627)X + (0.0206196)$	0.998	87.9-115.6	0.004	0.016
19	金霉素	6.896	0.1-200	$Y = (0.0186036)X + (1.13886e-005)$	0.999	86.9-109.2	0.022	0.086
20	磺胺氯哒嗪	6.931	0.1-100	$Y = (0.00317991)X + (7.00169e-007)$	0.998	90.9-112.5	0.018	0.073
21	西诺沙星	7.048	0.5-200	$Y = (0.0128374)X + (0.0136524)$	0.998	86.5-110.8	0.109	0.437
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	7.105	0.1-40	$Y = (0.0103830)X + (0.000975659)$	0.999	90.0-109.7	0.022	0.086
23	磺胺甲恶唑	7.141	0.2-200	$Y = (0.0364517)X + (0.00560788)$	0.998	88.1-117.6	0.050	0.201
24	艾芬地尔	7.511	0.1-100	$Y = (0.231272)X + (0.000867707)$	0.997	92.5-118.8	0.023	0.090
25	苯酰磺胺	7.588	0.1-100	$Y = (0.0203758)X + (0.00127471)$	0.997	88.7-117.6	0.023	0.091
26	红霉素	7.624	2.5-1000	$Y = (0.00394249)X + (0.00769869)$	0.999	91.1-118.3	0.624	2.496
27	磺胺间二甲氧嘧啶	7.650	0.04-40	$Y = (0.0196858)X + (9.53725e-006)$	0.997	92.0-116.8	0.009	0.035
28	磺胺喹恶啉	7.649	0.1-40	$Y = (0.00718435)X + (0.000426526)$	0.997	90.9-107.8	0.024	0.095
29	苯海拉明	7.662	0.01-5	$Y = (0.832228)X + (0.00875506)$	0.996	90.9-114.9	0.002	0.009
30	地尔硫卓	7.732	0.01-5	$Y = (1.19670)X + (0.00845529)$	0.996	90.0-114.1	0.002	0.010
31	磺胺苯吡唑	7.740	0.1-100	$Y = (0.00489437)X + (0.000194498)$	0.998	88.9-109.6	0.024	0.095
32	泰乐菌素	7.756	0.2-200	$Y = (0.0589055)X + (0.00861787)$	0.993	84.6-114.4	0.039	0.154
33	脱水红霉素	8.061	0.1-40	$Y = (1.70192)X + (0.144003)$	0.998	88.6-107.5	0.0054	0.021
34	泰妙菌素	8.117	0.02-20	$Y = (0.499241)X + (0.000718066)$	0.999	89.8-110.6	0.0051	0.021
35	克拉红霉素	8.279	0.005-10	$Y = (2.51410)X + (0.00776605)$	0.997	90.9-114.0	0.0012	0.005
36	氟西汀	8.360	0.1-40	$Y = (0.00803393)X + (0.000505854)$	0.999	89.8-109.7	0.023	0.092
37	威力霉素	8.633	0.1-100	$Y = (0.111923)X + (0.00131563)$	0.996	88.5-114.7	0.024	0.097
38	甲磺丁脲	8.863	1-500	$Y = (0.00247447)X + (0.000824500)$	0.999	94.6-105.5	0.237	0.947
39	华法林	9.476	0.1-40	$Y = (0.0211345)X + (0.000619998)$	0.995	86.0-111.7	0.024	0.097

## 2.4 重复性

用 0.1%甲酸水溶液配制低、中、高三不同浓度 PPCPs 混合标准溶液,连续进样 6 针,计算目标化合物的峰面积和保留时间相对标准偏差 (RSD%)。结果如表 3 所示,目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.06%-0.42%和 1.74%-9.96%之间,仪器重复性良好。

表 3 仪器重复性考察结果 (n=6)

No	化合物	浓度 1 (ng/L)	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	浓度 2 (ng/L)	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	浓度 3 (ng/L)	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	1,7-二甲基黄嘌呤	5	0.23	3.86	50	0.10	4.07	250	0.24	4.12
2	氯苄西林	10	0.35	5.66	100	0.34	7.61	500	0.42	3.71
3	磺胺噻唑	1	0.23	3.86	10	0.29	5.97	50	0.29	7.51
4	头孢氨苄	10	0.37	3.58	100	0.36	6.90	500	0.42	4.66
5	磺胺吡啶	1	0.17	7.18	10	0.23	8.40	50	0.35	9.01
6	头孢拉定	10	0.29	5.17	100	0.32	6.00	500	0.37	5.24
7	头孢噻肟酸	5	0.28	3.73	50	0.29	7.95	250	0.36	6.51
8	土霉素	1	0.32	9.96	10	0.30	6.34	50	0.36	4.82
9	磺胺甲基嘧啶	1	0.18	5.38	10	0.20	3.89	50	0.31	8.28
10	四环素	2	0.19	6.39	20	0.20	7.26	100	0.26	5.49
11	磺胺甲噻二唑	1	0.13	0.94	10	0.17	4.84	50	0.24	2.82
12	磺胺二甲嘧啶	0.4	0.11	4.62	4	0.17	8.94	20	0.25	9.61
13	磺胺对甲氧嘧啶	1	0.14	5.35	10	0.15	7.59	50	0.22	9.48
14	地美环素	2	0.09	7.96	20	0.11	9.31	100	0.18	6.98
15	美托洛尔	2	0.11	1.86	20	0.11	7.11	100	0.17	8.04
16	阿奇霉素	1	0.09	3.44	10	0.06	9.95	50	0.13	6.08
17	磺胺间甲氧嘧啶	1	0.11	6.18	10	0.11	8.08	50	0.18	8.55
18	达舒平	0.2	0.07	5.00	2	0.09	5.97	10	0.14	3.11
19	金霉素	2	0.11	5.17	20	0.08	8.51	100	0.14	6.56
20	磺胺氯吡嗪	1	0.05	5.19	10	0.10	5.56	50	0.16	6.86
21	西诺沙星	2	0.10	5.62	20	0.10	5.72	100	0.16	6.30
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.4	0.06	7.13	4	0.10	8.16	20	0.14	8.03
23	磺胺甲恶唑	2	0.10	8.63	20	0.10	6.83	100	0.16	7.98
24	艾芬地尔	1	0.08	2.07	10	0.08	4.70	50	0.13	4.75
25	苯酰磺胺	1	0.06	6.01	10	0.08	7.97	50	0.15	5.89
26	红霉素	10	0.09	5.51	100	0.08	4.37	500	0.12	6.83
27	磺胺间二甲氧嘧啶	0.4	0.08	3.72	4	0.08	7.87	20	0.14	6.88
28	磺胺喹恶啉	0.4	0.08	5.52	4	0.08	6.70	20	0.14	6.77
29	苯海拉明	0.1	0.08	4.28	1	0.08	8.80	5	0.12	6.70
30	地尔硫卓	0.1	0.08	0.84	1	0.08	6.71	5	0.11	4.80
31	磺胺苯吡唑	1	0.06	6.79	10	0.08	8.25	50	0.13	4.26
32	泰勒菌素	2	0.09	4.42	20	0.08	3.93	100	0.11	5.83
33	脱水红霉素	0.4	0.07	2.70	4	0.07	2.48	20	0.10	2.79
34	泰妙菌素	0.2	0.07	2.82	2	0.07	5.92	10	0.10	5.51
35	克拉红霉素	0.1	0.07	1.74	1	0.06	1.87	5	0.10	3.41
36	氟西汀	0.4	0.08	6.11	4	0.06	3.25	20	0.10	3.47
37	威力霉素	1	0.07	4.06	10	0.06	3.65	50	0.11	3.94
38	甲苯磺丁脲	5	0.08	4.85	50	0.06	4.51	250	0.09	5.95
39	华法林	0.4	0.06	6.23	4	0.06	8.36	20	0.10	6.08

## 2.5 加标回收

分别取一定体积的超纯水、桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 和自来水样品，按上方法制备样品，再加入标准溶液，浓度分别为线性范围内的低、中、高三个浓度，进样分析 (n=4)，并计算加标回收率。结果如表 4 所示，五种基质中加标回收率在 53.2%-160.5%之间。

## 2.6 实际样品测试

使用该方法，分别测试了桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 和饮用自来水样品，其中桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 均为未检出上述化合物，自来水中检出了美托洛尔，浓度为 0.229 ng/L。

表 5 自来水样品检测结果 (n=3)

化合物	Conc.(ng/L)	RSD(%)
美托洛尔	0.229	6.78

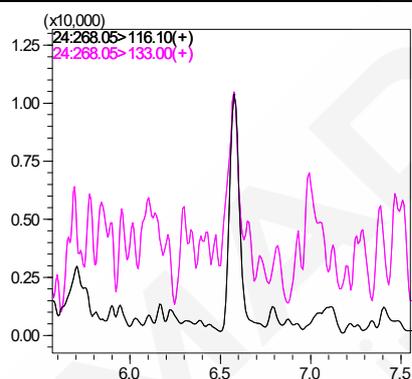


图 4 自来水中美托洛尔色谱图

## 3. 结论

本文使用岛津在线 SPE 大体积进样系统和三重四极杆质谱 LCMS-8045 联用建立了饮用水中 PPCPs 残留的定量检测方法。该系统采用在线 SPE 富集，将样品前处理、分离、定性定量分析结合在一起，配合串联质谱检测，可以大大简化样品前处理、保证检测结果的准确性。该方法在 17 min 内完成上样、解吸、分离和检测，有较好的重复性、回收率和较宽的线性范围，可用于饮用水中 PPCPs 检测。

表 4 样品加标回收率

NO.	化合物	加标浓度 (ng/L)	加标浓度 1 回收率					加标浓度 (ng/L)	加标浓度 2 回收率					加标浓度 (ng/L)	加标浓度 3 回收率				
			超纯 水	桶装饮 用水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水		超纯 水	桶装饮 用水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水		超纯 水	桶装饮 用水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水
1	1,7-二甲基黄嘌呤	5	80.9	111.6	78.4	89.5	106.1	50	105.0	108.9	85.7	95.7	92.8	250	103.5	127.4	96.0	110.7	101.8
2	氨苄西林	10	92.7	111.2	87.0	86.6	72.2	100	113.1	111.3	91.8	87.7	65.4	500	98.4	128.5	111.3	105.0	96.6
3	磺胺噻唑	1	107.3	116.6	87.0	116.9	89.3	10	122.7	122.2	85.2	106.6	79.3	50	109.5	127.4	100.9	117.8	94.7
4	头孢氨苄	10	100.1	128.2	126.2	128.4	64.1	100	129.2	127.3	126.8	146.0	72.2	500	72.0	129.8	121.8	123.2	120.3
5	磺胺吡啶	1	99.3	88.9	97.4	100.2	108.6	10	97.8	100.5	93.2	94.0	95.1	50	99.8	91.0	99.4	90.6	102.1
6	头孢拉定	10	116.6	129.3	126.6	130.7	77.1	100	111.2	129.1	128.9	160.5	88.2	500	92.9	111.8	130.3	128.6	129.4
7	头孢噻肟酸	5	118.9	109.4	129.0	84.7	60.3	50	107.0	106.3	122.2	81.6	72.0	250	112.3	90.9	120.7	89.3	93.4
8	土霉素	1	111.3	105.1	74.9	95.0	115.3	10	101.5	101.8	62.1	94.9	118.6	50	119.1	99.6	67.9	101.7	109.2
9	磺胺甲基噻唑	1	122.5	117.9	79.1	110.5	65.3	10	111.4	111.0	78.8	104.9	67.3	50	100.7	115.6	81.3	109.2	71.2
10	四环素	2	106.4	102.7	114.1	108.4	123.7	20	107.7	107.4	108.1	109.6	105.0	100	105.1	100.1	101.7	103.6	100.5
11	磺胺甲噻二唑	1	95.0	117.9	92.7	106.1	75.2	10	103.9	119.7	95.2	98.6	53.2	50	89.5	115.6	88.3	92.4	70.9
12	磺胺二甲噻唑	0.4	95.2	100.5	101.0	105.1	111.3	4	99.2	99.2	96.6	94.9	107.4	20	89.3	94.6	89.1	88.8	89.4
13	磺胺对甲氧基噻唑	1	106.2	112.6	71.9	107.7	67.3	10	100.1	106.0	71.2	96.2	56.5	50	91.0	104.6	77.1	91.4	65.8
14	地美环素	2	117.3	117.1	112.2	114.2	89.5	20	123.3	123.3	112.4	120.3	93.8	100	116.1	111.9	105.7	111.3	98.6
15	美托洛尔	2	114.5	117.8	122.8	110.8	125.1	20	116.7	118.5	116.8	111.4	128.0	100	97.9	110.4	108.1	101.2	129.5
16	阿奇霉素	1	130.3	124.2	109.1	121.3	108.6	10	109.2	102.2	98.6	108.8	100.1	50	106.1	89.9	88.9	97.5	84.7
17	磺胺间甲氧噻唑	1	119.2	94.1	73.6	93.4	76.1	10	95.3	100.1	71.9	95.3	63.7	50	96.0	99.2	72.5	96.9	64.9
18	达舒平	0.2	82.9	93.5	69.8	79.5	97.5	2	95.6	94.4	73.9	79.1	86.0	10	89.5	99.3	79.7	87.2	94.7
19	金霉素	2	111.3	108.5	95.6	113.0	107.2	20	108.4	128.9	108.8	115.7	110.5	100	108.3	109.2	96.7	104.3	93.5
20	磺胺氯哒嗪	1	122.4	117.8	98.9	116.1	95.0	10	127.4	125.2	100.2	121.4	105.3	50	128.2	119.5	116.2	120.3	114.7
21	西诺沙星	2	71.0	71.5	80.4	65.8	106.1	20	79.4	86.5	92.9	75.0	98.0	100	72.5	66.8	96.5	78.8	97.9
22	磺胺邻二甲氧噻唑	0.4	102.9	105.5	101.1	108.4	96.5	4	105.3	107.9	103.1	104.7	99.0	20	113.5	121.7	112.7	118.6	112.3
23	磺胺甲恶唑	2	127.2	127.4	102.3	107.3	99.7	20	125.2	127.3	105.7	113.7	103.1	100	125.8	124.1	108.5	128.3	113.7
24	艾芬地尔	1	111.5	109.4	121.7	116.7	126.8	10	111.4	106.6	116.1	111.4	121.7	50	99.6	108.2	117.5	105.4	119.4
25	苯酰磺胺	1	127.7	129.0	126.7	133.4	115.5	10	130.3	127.2	121.6	123.4	117.2	50	128.8	129.6	117.6	127.0	123.7
26	红霉素	10	96.2	97.0	87.0	97.6	83.0	100	94.9	97.1	87.4	98.5	79.5	500	96.5	96.0	90.8	97.3	87.0
27	磺胺间二甲氧噻唑	0.4	130.4	128.0	118.9	128.2	124.5	4	124.4	127.7	124.2	124.2	122.9	20	129.1	117.8	119.8	124.7	114.8
28	磺胺噻恶琳	0.4	100.2	117.3	94.4	81.4	70.8	4	128.0	130.1	90.6	124.3	74.1	20	128.5	125.3	98.0	131.2	88.8
29	苯海拉明	0.1	120.2	108.0	108.3	104.6	108.0	1	98.5	106.1	104.6	108.0	109.9	5	91.9	90.1	95.1	89.7	94.9
30	地尔硫卓	0.1	115.5	114.0	105.0	103.7	107.0	1	104.4	111.1	100.1	104.8	111.4	5	89.7	85.1	87.2	83.2	90.5
31	磺胺苯吡唑	1	117.7	110.0	115.9	114.9	92.3	10	104.0	101.8	105.4	104.9	97.9	50	111.9	109.2	113.6	122.2	95.5

32	泰勒菌素	2	128.3	129.9	119.7	129.0	127.9	20	130.4	129.9	121.2	129.7	124.1	100	128.3	129.1	122.6	119.6	122.3
33	脱水红霉素	0.4	95.3	109.0	86.0	95.5	108.3	4	109.1	107.6	89.2	97.3	98.4	20	102.4	101.3	90.2	95.5	93.4
34	泰妙菌素	0.2	95.2	114.0	84.8	93.7	81.5	2	103.1	108.0	81.7	90.6	75.7	10	94.5	100.0	84.7	90.3	83.2
35	克拉红霉素	0.1	117.6	99.0	106.4	120.0	95.0	1	112.5	88.1	95.5	108.7	79.9	5	123.6	95.4	106.0	118.8	82.2
36	氟西汀	0.4	84.5	94.0	94.6	88.8	92.0	4	94.7	92.9	93.6	95.7	98.6	20	90.8	80.5	82.7	84.3	79.9
37	威力霉素	1	103.8	101.8	80.6	92.9	93.4	10	98.6	92.4	74.1	84.6	75.2	50	93.7	79.5	78.5	89.0	67.6
38	甲苯磺丁脲	5	112.4	112.2	108.0	98.2	112.3	50	103.9	100.0	99.9	95.0	105.8	250	96.3	96.0	100.5	96.8	102.2
39	华法林	0.4	125.7	104.0	115.4	95.7	62.5	4	93.3	99.4	103.5	101.3	68.5	20	98.2	86.2	101.9	90.6	76.6



SHIMADZU  
Excellence in Science

# 在线 SPE 大体积进样-三重四极杆质谱仪检测饮用水中 PPCPs 残留 (碱性上样)

**摘要:** 本实验使用岛津在线 SPE 大体积进样和 LCMS-8045 联用系统建立了饮用水中 PPCPs 残留的检测方法。根据化合物在 SPE 柱的保留, PPCPs 化合物的上样条件分为酸性 (0.1%甲酸水溶液) 和碱性 (0.1%氨水溶液)。本方法选择碱性条件上样, 采用 MRM 扫描模式, 共分析 25 种 PPCPs 化合物, 用时 18min 完成样品在线富集和分离分析过程。本方法进样体积为 5 mL。采用内标法定量, 25 种化合物在线性范围内相关性良好, 相关系数均大于 0.995。低、中、高三个浓度, 保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别在 0.02%-1.03%和 1.26%-10.57%之间, 仪器重复性良好。五种水样中加标回收率在 62.0%-147.4%之间, 方法可靠性良好。

**关键词:** 在线 SPE 大体积进样 LCMSMS PPCPs 饮用水

PPCPs 是药品和个人护理用品的总称, 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, 并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。PPCPs 类污染物作为环境污染物中一组重要的检测指标, 近年来越来越受到关注, 其检测已经成为重要研究目标之一。

水体中 PPCPs 残留的浓度通常在 ng/L 水平, 在现有方法中, 水样前处理通常需要借助固相萃取柱富集、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。在线 SPE 富集技术能够大幅增加了液体样品的进样量并完成样品前处理, 该技术与液质技术联用于水中痕量 PPCPs 残留分析非常有优势。

本文使用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8045 联用系统建立了饮用水中 PPCPs 残留的检测方法。该方法利用在线 SPE 与液质技术联用, 大大减少了前处理步骤, 将样品前处理、目标物分离和质谱检测一体化、自动化, 减少人为误差, 保证结果稳定性, 同时缩短了样品前处理时间, 提高了分析效率。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

LC-30AD×2 (流动相输液泵), LC-20AD (配有低压梯度单元, SPE 输液泵), SIL-30AC (UHPLC 自动进样器), SIL-16P (大体积进样自动进样器), CTO-20AC (柱温箱, 配高压十通阀), CBM-20A (系统控制器); LCMS-8045(三重四极杆质谱仪配 ESI 电离源); LabSolutions Ver5.91 (色谱工作站)。

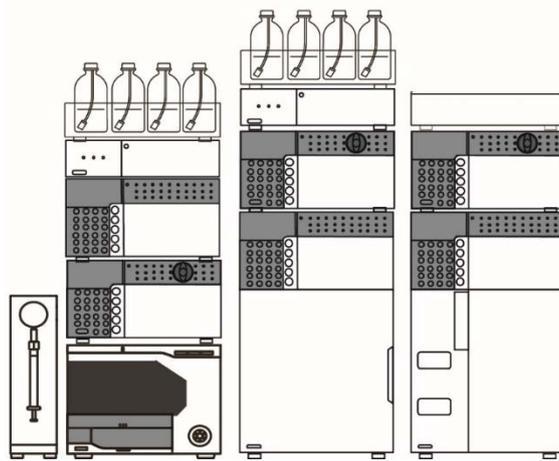


图 1 在线 SPE 大体积进样系统硬件示意图

## 1.2 样品信息

标准溶液：称取目标分析物固体粉末并配制 1 g/L 标准储备液。分别取每个化合物母液适量，用乙腈配制混标工作溶液备用。

样品制备：一定体积的水样过玻璃纤维滤膜后，按照体积比加入 0.1% 浓氨水溶液，准确量取 10 mL 样品溶液，加入内标，待分析。

## 1.3 分析条件

### 色谱条件 (SPE)

清洗液：0.1% 氨水溶液

清洗体积：3 mL

进样体积：5 mL

### 色谱条件 (UHPLC)

色谱柱：ACQUITY BEH C18 (3.0 mm I.D. × 100 mm L., 1.7 μm)

流动相：A 相-0.1% 甲酸水溶液；B 相-乙腈：甲醇 (1:2 V/V)

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

### 质谱条件

离子源：ESI，正模式

接口温度：400°C

雾化气流速：3.0 L/min

离子源温度：300°C

干燥气流速：10 L/min

DL 温度：200°C

加热气流速：10 L/min

MRM 参数：见表 1

表 1 MRM 参数

No.	名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	可替宁	Cotinine	486-56-6	177.00	79.90*	-21	-26	-11	98.10	-10	-22	-15
2	沙丁胺醇	Salbutamol	18559-94-9	240.00	148.00*	-20	-16	-20	222.15	-25	-11	-21
3	阿替洛尔	Atenolol	29122-68-7	267.00	145.00*	-14	-27	-23	190.05	-14	-19	-17
4	西咪替丁	Cimetidine	51481-61-9	253.00	117.00*	-17	-17	-21	159.00	-18	-15	-22
5	雷尼替丁	Ranitidine hydrochloride	66357-35-5	315.00	176.00*	-16	-19	-20	102.05	-16	-35	-17
6	舒必利	Sulpiride	15676-16-1	341.85	112.10*	-18	-25	-20	214.00	-17	-33	-20
7	卡巴克络	Carbazochrome	69-81-8	237.05	164.05*	-12	-20	-15	220.05	-12	-10	-20
8	可待因	Codeine	76-57-3	299.90	215.05*	-15	-26	-20	165.00	-15	-41	-14
9	林可霉素	Lincomycin	154-21-2	407.00	126.10*	-20	-30	-20	359.15	-20	-20	-20
10	噻菌灵	Resorufin	635-78-9	201.90	175.05*	-21	-25	-20	131.10	-22	-34	-20
11	哌仑西平	Pirenzepine	28797-61-7	352.15	113.10*	-13	-21	-18	70.10	-17	-36	-25
12	甲氧苄胺嘧啶	Bactramin	738-70-5	291.05	230.10*	-14	-25	-20	261.05	-15	-26	-24
13	培氟沙星	Pefloxacin	70458-92-3	333.85	316.15*	-17	-21	-22	290.15	-17	-19	-24
14	环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	331.85	314.10*	-17	-23	-19	231.00	-17	-39	-21
15	卡巴多	Carbadox	1791337	262.65	129.05*	-29	-32	-22	130.10	-13	-21	-21
16	奥美普林	Ormethoprim	6981-18-6	274.90	259.1	-17	-26	-21	123.15*	-17	-25	-20
17	恩诺沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	359.90	316.15*	-18	-21	-19	342.10	-18	-22	-21
18	克林沙星	Clinafloxacin	105956-97-6	365.75	348.05*	-19	-22	-14	305.05	-19	-22	-18
19	双氟沙星	Difloxacin	98106-17-3	399.75	382.10*	-20	-23	-25	356.15	-12	-21	-20
20	安替比林	Antipyrine	60-80-0	189.05	77.10*	-10	-40	-11	56.15	-10	-32	-20
21	司帕沙星	Sparfloxacin	110871-86-8	392.95	349.15*	-21	-22	-21	292.20	-19	-27	-21
22	乙胺嘧啶	Pyrimethamine	58-14-0	248.90	232.95*	-24	-30	-21	128.05	-28	-46	-23
23	卡马西平	Carbamazepine	298-46-4	237.00	194.05*	-27	-21	-21	193.05	-26	-35	-18
24	脱氢硝苯地平	Oxidized Nifedipine	67035-22-7	344.85	284.05*	-18	-29	-17	268.10	-17	-30	-26
25	格列本脲	Glyburide	10238-21-8	494.00	369.00*	-14	-16	-23	168.90	-15	-37	-28

\*表示定量离子

## 2. 结果与讨论

### 2.1 在线 SPE 大体积进样系统原理介绍

岛津在线 SPE 大体积进样系统配有大批量进样专用自动进样器、带有低压梯度比例阀的输液泵、切换阀和超高效液相系统。该系统配置简单，大批量进样系统与超高效液相系统方便切换。该系统工作时，采用双 SPE 柱交替使用模式，带有低压梯度比例阀的输液泵用于完成样品溶液推送上样、SPE 柱的清洗和平衡，富集样品后的 SPE 柱与超高效液相分离柱串联，利用流动相完成样品的解吸和分离。通过十通阀位置的切换，两根 SPE 柱分别与超高效液相柱串联，交替使用，大大提高了样品的分析效率。

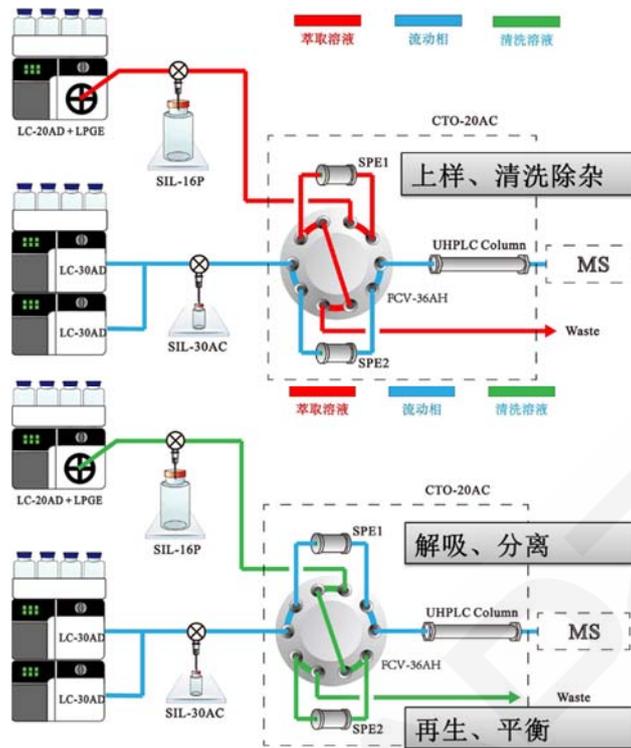


图 2 在线 SPE 大体积进样系统工作原理图

## 2.2 色谱图

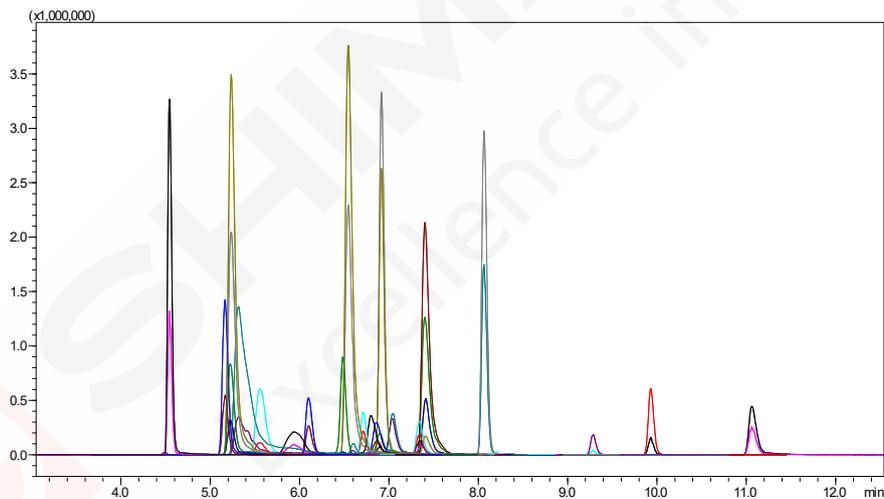


图 3 25 种目标分析物在超纯水中色谱图 (目标物浓度 1-150 ng/L 之间)

## 2.3 线性曲线

用 0.1% 氨水水溶液配制 PPCPs 混合标准溶液，并加入内标溶液。双柱交替进样，得到标准曲线，如表 2 所示。将标准曲线最低点连续重复进样 7 次，计算 7 次进样的浓度偏差，按照下面公式计算检出限 (LOD)，定量限 (LOQ) 以四倍检出限计算。

$$LOD = t_{(n-1,0.99)} * S$$

DL——方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 的  $t$  分布， $n=7$  时，该值为 3.143；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

表 2 线性曲线和检出限

NO.	化合物	保留时间	线性范围 (ng/L)	线性方程	相关系数 (r)	准确度(%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
1	可替宁	4.546	1-400	$Y = (0.682507)X + (0.0901129)$	0.996	86.4%-117.0%	0.245	0.980
2	沙丁胺醇	5.151	0.2-400	$Y = (0.383036)X + (0.00555213)$	0.997	92.7%-117.0%	0.048	0.192
3	阿替洛尔	5.199	0.5-200	$Y = (0.252278)X + (0.0111544)$	0.997	91.9%-111.1%	0.060	0.242
4	西咪替丁	5.212	0.4-400	$Y = (0.153545)X + (0.000925469)$	0.997	94.8%-112.7%	0.091	0.362
5	雷尼替丁碱	5.256	0.4-200	$Y = (0.396065)X + (-0.00897470)$	0.998	92.0%-110.9%	0.077	0.308
6	舒必利	5.541	0.04-20	$Y = (1.35707)X + (0.00460509)$	0.999	93.3%-105.6%	0.0066	0.027
7	卡巴克络	5.960	0.4-400	$Y = (0.151922)X + (0.000284581)$	0.998	91.4%-111.1%	0.098	0.394
8	可待因	6.084	1-200	$Y = (0.154871)X + (0.00644419)$	0.997	90.4%-112.1%	0.182	0.728
9	林可霉素	6.485	0.1-40	$Y = (2.15117)X + (0.00949599)$	0.999	94.2%-109.7%	0.017	0.067
10	噻菌灵	6.541	0.4-400	$Y = (1.10264)X + (0.0174344)$	0.999	94.7%-104.4%	0.077	0.309
11	哌仑西平	6.609	0.02-4	$Y = (2.37457)X + (0.000783290)$	0.999	94.2%-107.2%	0.0043	0.017
12	甲氧苄胺嘧啶	6.726	0.1-40	$Y = (0.0714678)X + (0.000558835)$	0.998	92.4%-108.9%	0.020	0.079
13	培氟沙星	6.813	0.5-200	$Y = (7.93679)X + (0.0238180)$	0.999	91.0%-108.7%	0.123	0.491
14	环丙沙星	6.879	1-400	$Y = (3.38886)X + (0.0219770)$	0.999	90.9%-101.1%	0.204	0.818
15	卡巴多	6.914	1.5-600	$Y = (0.0551415)X + (-4.59115e-005)$	0.998	92.8%-116.3%	0.261	1.044
16	奥美普林	6.923	0.5-200	$Y = (1.47535)X + (0.0240228)$	0.999	94.1%-105.0%	0.123	0.493
17	恩诺沙星	7.049	0.5-200	$Y = (0.0155146)X + (2.94308e-005)$	0.998	94.8%-111.0%	0.114	0.456
18	克林沙星	7.343	2-400	$Y = (0.0504226)X + (0.00102528)$	0.998	93.5%-110.4%	0.467	1.869
19	双氟沙星	7.363	0.2-40	$Y = (0.0190061)X + (0.000286421)$	0.997	90.4%-115.4%	0.057	0.228
20	安替比林	7.412	0.2-400	$Y = (0.663589)X + (0.00995049)$	0.997	87.5%-111.5%	0.038	0.153
21	司帕沙星	7.427	0.5-200	$Y = (0.285761)X + (0.0103832)$	0.997	91.0%-110.1%	0.098	0.394
22	乙胺嘧啶	8.078	0.2-400	$Y = (0.657840)X + (0.00878406)$	0.997	88.2%-113.3%	0.041	0.165
23	卡马西平	9.305	0.01-4	$Y = (4.06872)X + (0.00290752)$	0.998	93.3%-108.3%	0.0025	0.010
24	脱氢硝苯地平	9.952	0.1-40	$Y = (1.39240)X + (0.00642074)$	0.999	94.5%-105.5%	0.020	0.080
25	格列本脲	11.086	0.2-100	$Y = (0.273519)X + (0.000234075)$	0.999	96.0%-110.1%	0.038	0.150

## 2.4 重复性

用 0.1%氨水水溶液配制低、中、高三个不同浓度 PPCPs 混合标准溶液，连续进样 6 针，计算目标化合物的峰面积和保留时间相对标准偏差 (RSD%)。结果如表 3 所示，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.02%-1.03%和 1.26%-10.57%之间，仪器重复性良好。

表 3 仪器重复性考察结果 (n=6)

NO.	化合物	浓度	保留	峰面积	浓度	保留	峰面积	浓度	保留	峰面积
		(ng/L)	时间 RSD/%	RSD/%	(ng/L)	时间 RSD/%	RSD/%	(ng/L)	时间 RSD/%	RSD/%
1	可替宁	2	0.07	5.01	10	0.07	1.72	200	0.07	3.55
2	沙丁胺醇	1	0.24	5.23	5	0.08	4.41	100	0.25	2.90
3	阿替洛尔	1	0.49	7.75	5	0.20	2.76	100	0.36	5.13
4	西咪替丁	2	0.41	5.32	10	0.13	5.04	200	0.31	4.19
5	雷尼替丁碱	2	1.03	5.88	10	0.34	4.89	200	1.18	4.53
6	舒必利	0.2	0.39	7.99	1	0.31	2.68	20	0.39	1.34
7	卡巴克络	2	0.39	7.55	10	0.22	5.01	200	0.17	3.31
8	可待因	2	0.15	5.04	10	0.07	3.07	200	0.10	3.01
9	林可霉素	0.2	0.11	4.04	1	0.06	3.34	20	0.08	1.80
10	噻菌灵	2	0.12	4.34	10	0.04	2.76	200	0.06	1.26
11	哌仑西平	0.02	0.18	9.25	0.1	0.05	7.38	2	0.07	2.85
12	甲氧苄胺嘧啶	0.2	0.18	9.83	1	0.06	4.54	20	0.05	1.61
13	培氟沙星	1	0.20	9.69	5	0.05	1.43	100	0.04	6.91
14	环丙沙星	2	0.25	7.01	10	0.15	7.68	200	0.03	5.39
15	卡巴多	3	0.22	5.94	15	0.07	5.41	300	0.07	1.61
16	奥美普林	1	0.09	8.07	5	0.06	3.72	100	0.05	2.20
17	恩诺沙星	1	0.15	8.84	5	0.08	5.88	100	0.04	2.19
18	克林沙星	2	0.15	5.37	10	0.06	6.47	200	0.06	2.38
19	双氟沙星	0.2	0.12	7.10	1	0.05	9.49	20	0.06	6.33
20	安替比林	2	0.12	5.55	10	0.04	5.70	200	0.06	1.82
21	司帕沙星	1	0.15	10.57	5	0.07	5.55	100	0.07	3.28
22	乙胺嘧啶	2	0.09	4.63	10	0.06	1.76	200	0.05	2.04
23	卡马西平	0.02	0.05	6.87	0.1	0.04	5.88	2	0.05	1.98
24	脱氢硝苯地平	0.2	0.08	6.03	1	0.03	2.30	20	0.05	0.93
25	格列本脲	1	0.07	6.69	5	0.02	2.59	100	0.05	4.56

## 2.5 加标回收

分别取一定体积的超纯水、桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 和自来水样品，按上述方法制备样品，再加入标准溶液，浓度分别为线性范围内的低、中、高三个浓度，进样分析 (n=4)，并计算重复性和加标回收率。结果如表 4 所示，五种基质中加标回收率在 62.0%-147.4%之间。

## 2.6 实际样品测试

使用该方法，分别测试了桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 和饮用自来水样品，其中桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 均为未检出上述化合物，自来水中检出了可替宁、噻菌灵和卡马西平，检测结果请见表 5。

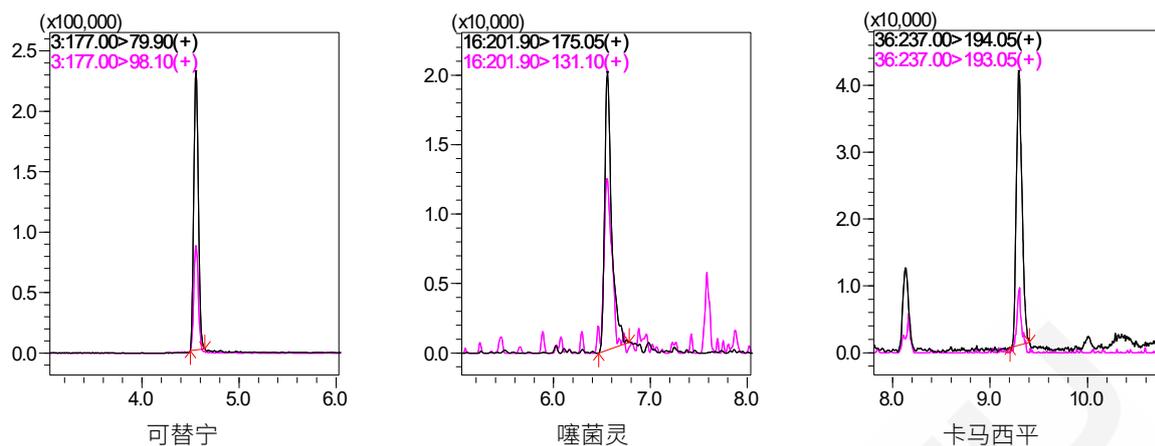


图 4 自来水中检出目标物色谱图

表 5 自来水样品检测结果 (n=4)

化合物	Conc.(ng/L)	RSD/%
可替宁	14.957	1.54
噻菌灵	0.353	6.63
卡马西平	0.207	1.33

### 3. 结论

本文使用岛津在线固相萃取分析系统和三重四极杆质谱 LCMS-8045 联用建立了饮用水中 PPCPs 残留的定量检测方法。该系统采用在线 SPE 富集，将样品前处理、分离、定性定量分析结合在一起，配合串联质谱检测，可以大大简化样品前处理、保证检测结果的准确性。该方法在 18 min 内完成上样、解吸、分离和检测，有较好的重复性、回收率和较宽的线性范围，能够有效的检测饮用水中 PPCPs 残留。

表 4 五种样品加标回收率

NO.	化合物	加标浓度 (ng/L)	加标浓度 1 回收率/%					加标浓度 (ng/L)	加标浓度 2 回收率/%					加标浓度 (ng/L)	加标浓度 3 回收率/%				
			超纯 水	桶装饮 用水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来水		超纯 水	桶装饮 用水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水		超纯 水	桶装饮 用水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水
1	可替宁	2	130.1	121.6	113.3	119.1	62.9	10	110.6	115.3	101.0	101.9	68.7	200	103.0	86.6	90.6	93.0	80.4
2	沙丁胺醇	1	113.9	109.9	117.9	113.0	117.3	5	104.6	104.0	106.1	103.9	104.7	100	94.3	95.4	99.7	100.0	99.6
3	阿替洛尔	1	96.6	97.8	101.0	101.9	113.6	5	110.8	95.0	103.8	108.3	111.4	100	90.2	84.7	95.3	96.3	106.9
4	西咪替丁	2	128.4	111.1	111.3	106.9	107.7	10	121.3	102.2	100.4	98.2	99.5	200	115.5	93.3	94.6	96.7	89.8
5	雷尼替丁碱	2	102.2	95.2	105.3	108.4	113.4	10	104.7	85.8	89.3	94.1	102.3	200	103.0	86.2	91.2	97.7	107.8
6	舒必利	0.2	102	90.9	82.8	79.0	97.8	1	101.6	85.9	82.1	83.9	92.8	20	104.8	97.4	89.9	92.4	106.4
7	卡巴克络	2	118.8	127.7	111.2	108.6	127.7	10	126.9	127.9	95.3	119.6	119.8	200	111.8	135.2	110.1	119.5	128.4
8	可待因	2	107.3	115.0	130.5	136.7	107.3	10	114.3	107.7	121.0	137.0	114.8	200	89.3	95.4	109.8	111.7	102.1
9	林可霉素	0.2	104.9	84.1	81.2	98.9	71.2	1	109.3	91.0	88.0	110.7	75.5	20	100.9	92.0	87.8	110.9	79.5
10	噻菌灵	2	113.3	115.2	113.7	111.0	86.1	10	102.9	102.1	100.4	102.3	94.1	200	100.1	102.8	99.7	102.2	97.3
11	哌仑西平	0.02	107.8	70.0	106.6	129.4	112.6	0.1	89.8	89.5	106.0	123.7	108.8	2	87.3	88.8	106.6	115.1	107.6
12	甲氧苄胺嘧啶	0.2	109.5	125.1	114.9	108.0	107.1	1	109.6	110.2	106.4	104.2	110.3	20	112.0	100.7	104.4	105.5	103.0
13	培氟沙星	1	91.9	102.2	50.1	41.0	61.1	5	106.1	106.5	57.2	52.4	64.9	100	102.1	96.9	58.9	59.5	63.9
14	环丙沙星	2	108.3	89.4	95.3	94.8	94.0	10	114.4	105.9	100.6	101.8	100.8	200	98.1	93.3	93.1	96.5	92.7
15	卡巴多	3	112.7	103.7	130.3	133.5	123.9	15	83	115.5	124.6	125.4	126.6	300	98.3	89.9	92.5	85.8	88.9
16	奥美普林	1	102.6	106.3	113.8	123.4	121.3	5	96.5	95.0	111.2	120.6	115.2	100	85.1	86.9	102.0	105.7	105.0
17	恩诺沙星	1	126.1	115.6	121.0	102.0	128.6	5	110	109.6	118.3	101.6	117.7	100	113.3	112.5	112.8	113.9	108.2
18	克林沙星	2	112.6	112.6	86.7	97.8	112.4	10	80.7	94.0	95.4	101.1	106.2	200	97.6	107.0	105.6	111.4	100.8
19	双氟沙星	0.2	101.2	90.1	89.8	96.6	98.5	1	93.6	100.3	110.4	99.8	123.8	20	115.5	123.0	129.1	130.2	136.1
20	安替比林	2	110.3	97.9	98.4	113.8	98.1	10	103.2	92.6	92.3	94.3	80.1	200	89.0	88.7	86.1	81.7	96.0
21	司帕沙星	1	110.6	100.5	101.0	119.5	80.7	5	114.5	101.9	100.4	105.4	80.0	100	93.7	89.9	80.9	84.6	76.7
22	乙胺嘧啶	2	128	114.0	126.0	133.1	114.0	10	117.2	104.9	109.6	118.7	106.1	200	96.0	90.6	93.0	96.4	92.3
23	卡马西平	0.02	98.5	92.9	86.3	97.5	110.0	0.1	90.3	94.0	93.5	90.0	66.0	2	90.8	102.6	93.6	92.6	101.0
24	脱氢硝苯地平	0.2	95.8	133.1	104.3	105.9	130.5	1	84.7	94.6	98.6	106.9	99.8	20	85.1	93.2	104.2	105.4	104.9
25	格列本脲	1	108.7	118.1	114.8	111.2	146.2	5	102.9	107.1	109.6	112.0	131.8	100	99.7	110.9	121.6	116.4	147.4

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中 7 种环境雌激素

**摘要:** 本文建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用技术测定水中 7 种环境雌激素方法。通过使用杂质延迟法, 消除双酚 A 和壬基酚的系统残留对检测的影响, 从而提高环境雌激素中双酚 A 和壬基酚的检测灵敏度。其中 7 种环境雌激素的线性良好, 相关系数均大于 0.999, 定量限为 0.16  $\mu\text{g/L}$ ~0.48  $\mu\text{g/L}$  之间。仪器重复性良好, 不同浓度标准溶液连续进样 6 次, 保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.15%和 4.90%以下, 空白基质加标回收率在 83.5%~109%之间。

**关键词:** 水 环境雌激素 EDCs 三重四极杆质谱

内分泌干扰化合物 (Endocrine Disrupting Chemicals, 简称EDCs) 是指能干扰体内天然激素合成、分泌、运输、结合、作用、代谢和消除的外源性化学物质, 它们表现出拟天然激素或抗天然激素的作用, 此又称环境雌激素。环境雌激素以微量或痕量浓度作用于生物时, 通过模拟或阻断天然激素, 干扰损害生物体内正常的内分泌过程, 破坏机体稳定性和调节功能, 对机体的生殖、神经和免疫系统造成危害。

环境雌激素广泛存在于自然界, 近年来已成为水安全问题的重要关注点。自1995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。后来有大量文献报道在水厂的进出水口、地表水、沉积物和地下水等环境介质甚至饮用水中也发现了环境雌激素。

然而, 目前在国内仍没有环境雌激素的国家测试标准。2017年3月6日, 广东省质量技术监督局发布了测试环境雌激素即《水中6种环境雌激素类化合物的测定-固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法》的地方标准报批公示稿。本文参考该标准方法, 使用岛津超高效液相色谱仪LC-30A和三重四极杆质谱仪LCMS-8050联用系统, 建立快速、准确测定水体中环境雌激素的方法。该方法的灵敏度高, 仪器定量限为0.16  $\mu\text{g/L}$ ~0.48  $\mu\text{g/L}$ 之间, 明显高于该地方标准限值要求 (仪器定量限2.0  $\mu\text{g/L}$ ), 可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-8050 联用系统, 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-8050 (三重四极杆液质) 和 LabSolutions Ver 5.86。

## 1.2 分析条件

### 液相条件

延迟柱: Shimadzu (GL) AQ-C18 HP 2.1mm I.D.×50mm L., 3.0 μm

色谱柱: Shimadzu (GL) AQ-C18 HP 2.1mm I.D.×100mm L., 3.0 μm

流动相: A 相-0.033%氨水溶液; B 相-甲醇

流速: 0.40 mL/min

柱温: 40°C

进样量: 10 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始为 25%。具体见下程序表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	25
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.30	Pumps	Pump B Conc.	90
5.40	Pumps	Pump B Conc.	95
7.00	Pumps	Pump B Conc.	95
7.10	Pumps	Pump B Conc.	25
10.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式: ESI (-)

离子喷雾电压: 默认调谐电压

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: 氦气

接口温度: 350°C

DL 温度: 280°C

加热模块温度: 450°C

延迟时间: 3.0 msec

驻留时间: 8.0 msec

MRM 参数: 见表 2

表 2 EDCs 质谱参数

No.	化合物	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	雌三醇	Estriol	50-27-1	287.10	145.05 <sup>+</sup>	15	41	13
					215.10	15	36	10
2	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	227.05	212.05 <sup>+</sup>	12	19	23
					133.10	12	24	13
3	炔雌醇	Ethinylestradiol	57-63-6	295.15	145.05 <sup>+</sup>	12	45	25
					143.00	12	54	13
4	雌酮	Estrone	53-16-7	269.10	145.00 <sup>+</sup>	10	38	14
					143.05	14	53	13
5	雌二醇	Estradiol	50-28-2	271.10	145.10 <sup>+</sup>	16	41	14
					183.10	14	40	11

6	辛基酚	4-n-Octylphenol	27193-28-8	205.10	133.15 <sup>+</sup>	10	25	12
					147.10	10	25	12
7	壬基酚 <sup>#</sup>	Nonylphenol	84852-15-3	219.10	133.00 <sup>+</sup>	11	31	12
					147.10	11	31	12

\*表示定量离子对；#表示壬基酚为技术级标准品，为同分异构体混合物。



图 1 延迟法液相系统连接示意图

### 1.3 标准配制及样品前处理

标准溶液配制：甲醇配制 1.0 mg/mL 各单标储备溶液，使用 25% 甲醇水溶液配制 EDCs 混合标准溶液，浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/L}$ 。

样品前处理步骤：取 1 L 水样，玻璃纤维膜过滤，调节 pH 为 2，过 HLB 固相萃取柱(1 g, 6 mL)。HLB 柱分别用 10 mL 乙酸乙酯/甲醇混合溶液 (9/1)、10 mL 甲醇和 10 mL 水活化。上样后分别用 10 mL 甲醇/水溶液淋洗 (1/9)、10 mL 乙酸乙酯/甲醇混合溶液 (9/1) 洗脱，洗脱液氮气吹干，用初始比例流动相定容至 1 mL。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 系统残留确认

按照 1.2 条件，不接延迟柱采集系统本底数据，发现系统中有双酚 A（以下简称 BPA）和壬基酚（以下简称 NP）残留。结果见图 2 和图 4。同时，查阅相关文献发现系统残留与液相测试条件也有一定关系。为此，在 LC 等度条件 (A/B=25/75) 不接延迟柱下测试，结果未发现有 BPA 和 NP 残留（结果见图 3 和图 5）。由此说明，BPA 和 NP 的系统残留在梯度条件下具有一定的累积效应。

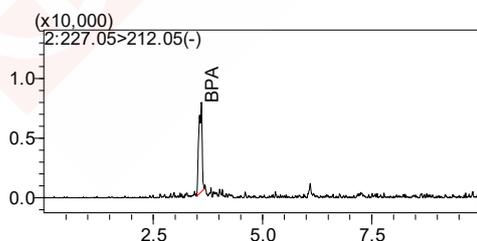


图 2 梯度条件不接延迟柱时 BPA 的系统残留

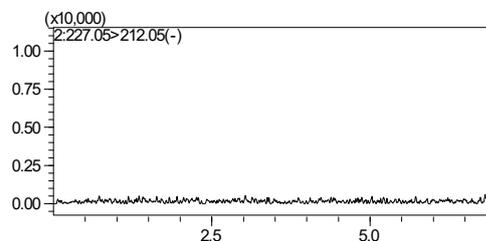


图 3 等度条件不接延迟柱 BPA 无系统残留

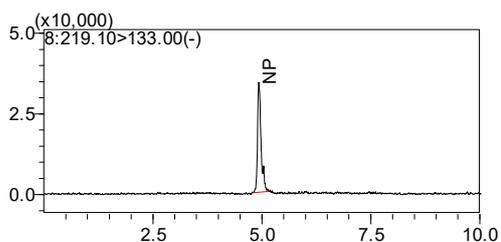


图 4 梯度条件不接延迟柱 NP 的系统残留

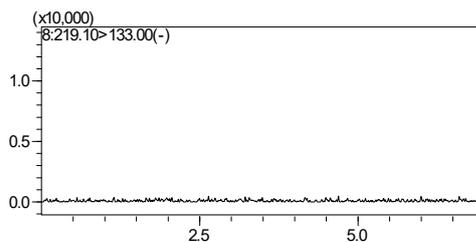


图 5 等度条件不接延迟柱 NP 无系统残留

## 2.2 系统残留的排除

为排除 BPA 和 NP 的系统残留，本文采用增加延迟柱的办法。按照 1.2 条件，在混合器和自动进样器之间连接延迟柱（见图 1），为考察系统残留排除效果，分析测试了系统本底（不进样只走梯度）和标准溶液。结果 BPA 和 NP 的目标峰可与系统残留峰彻底分开，有效规避了系统残留对分析的影响。如下 BPA 色谱图（图 6 和图 7）和 NP 的色谱图（图 8 和图 9）。

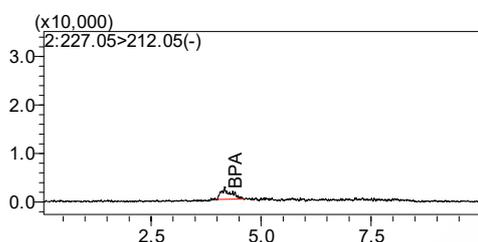


图 6 BPA 系统残留

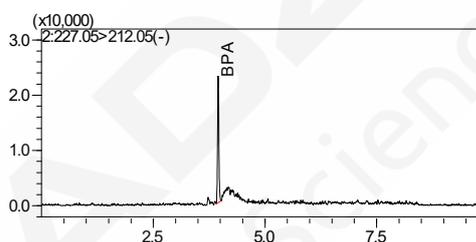


图 7 BPA 目标峰 (0.5 μg/L)

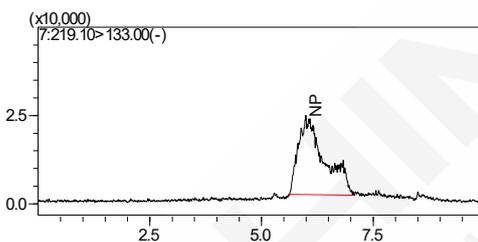


图 8 NP 系统残留

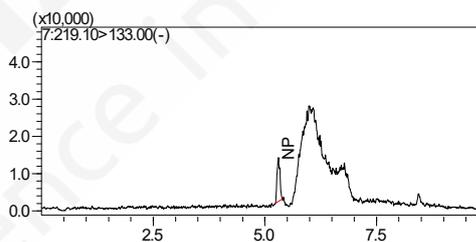


图 9 NP 目标峰 (0.5 μg/L)

## 2.3 MRM 色谱图

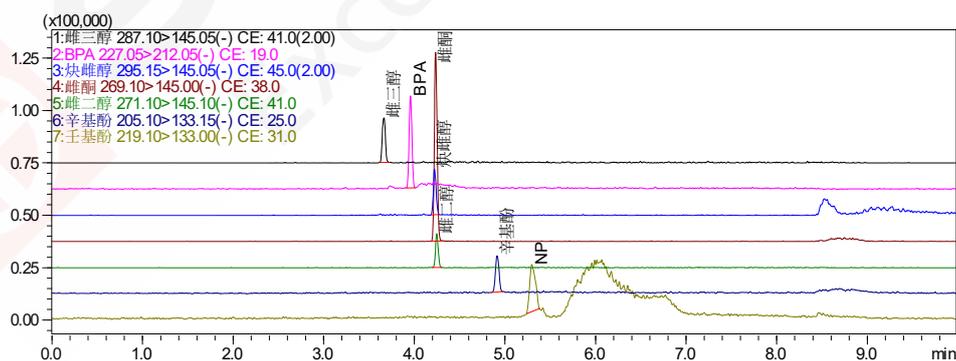


图 10 EDCs 的 MRM 色谱图 (1.0 μg/L)

## 2.4 线性关系

将浓度为 0.2 (此浓度仅作为雌酮的校正点)、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/L}$  校正溶液按 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 11~17 所示。7 种激素在该浓度范围内线性良好，线性方程、线性范围、准确度、相关系数见 表 3。

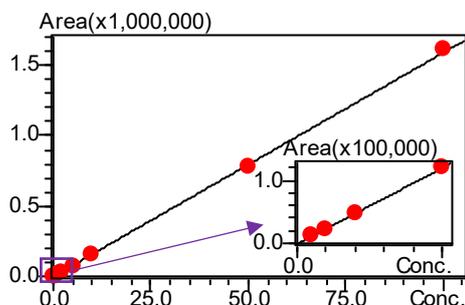


图 11 雌二醇的标准工作曲线

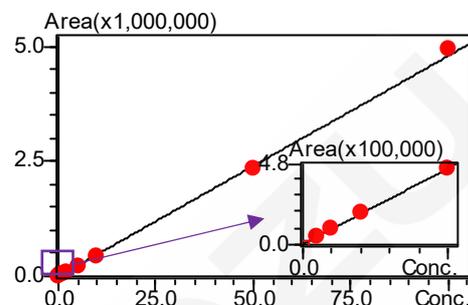


图 12 BPA 的标准工作曲线

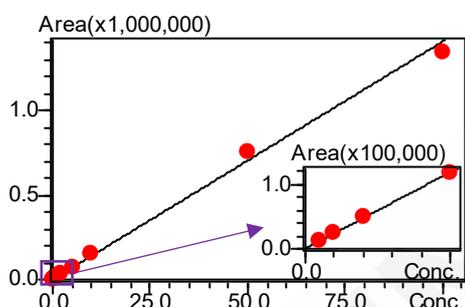


图 13 雌二醇的标准工作曲线

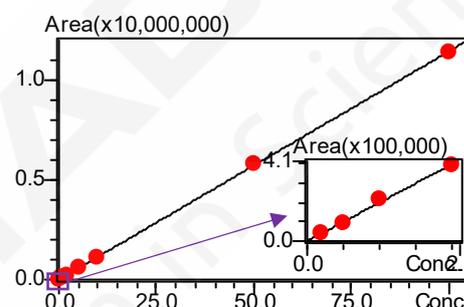


图 14 雌酮的标准工作曲线

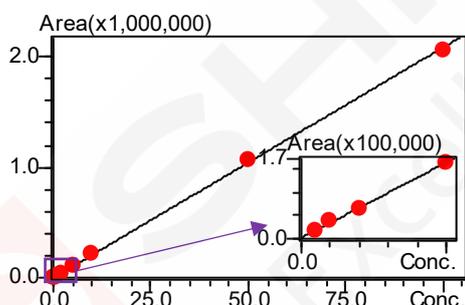


图 15 雌二醇的标准工作曲线

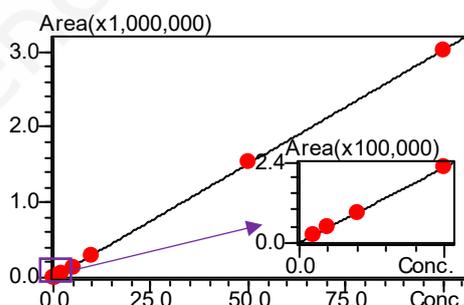


图 16 雌酮的标准工作曲线

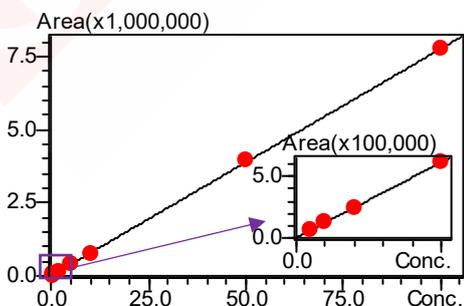


图 17 雌酮的标准工作曲线

表 3 7 种雌激素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	准确度 (%)	相关系数 r
1	雌三醇	$Y = (15919.5)X + (-1210.29)$	0.5-100	91.3-104.6	0.9996
2	BPA	$Y = (48027.3)X + (-323.412)$	0.5-100	98.9-102.5	0.9992
3	炔雌醇	$Y = (14084.1)X + (650.794)$	0.5-100	94.0-107.0	0.9990
4	雌酮	$Y = (114370)X + (-1313.84)$	0.2-100	96.0-108.5	0.9999
5	雌二醇	$Y = (20878.2)X + (-1193.29)$	0.5-100	98.3-112.0	0.9997
6	辛基酚	$Y = (30243.4)X + (-1427.40)$	0.5-100	98.3-108.6	0.9998
7	壬基酚	$Y = (77599.4)X + (6659.20)$	0.5-100	97.6-104.9	0.9999

## 2.5 Carryover 考察

在完成高浓度标准溶液分析后，测试空白溶液（初始比例流动相溶液），考察Carryover残留，结果显示无Carryover，不影响测试。如图 18。

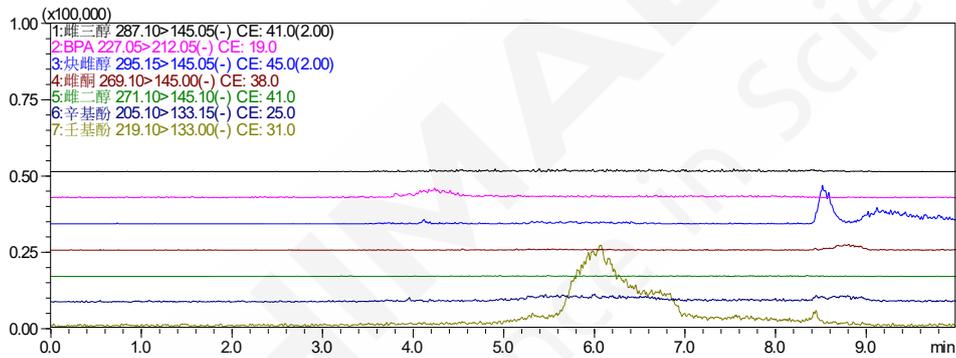


图 18 空白溶液 MRM 色谱图

## 2.6 重复性实验

配制 7 个雌激素化合物混合溶液，浓度分别为 1.0 μg/L、5.0 μg/L 和 50 μg/L，平行测试 6 次。7 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.05 ~ 0.15% 和 0.82 ~ 4.90% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (1.0 μg/L)		RSD% (5.0 μg/L)		RSD% (50.0 μg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
雌三醇	0.12	3.41	0.06	2.65	0.08	2.40
BPA	0.1	2.21	0.07	0.82	0.08	2.21
炔雌醇	0.09	4.45	0.07	2.67	0.06	2.21
雌酮	0.08	2.43	0.06	1.41	0.06	1.20
雌二醇	0.08	4.90	0.06	2.88	0.06	1.43
辛基酚	0.07	4.44	0.06	2.58	0.05	1.43
NP	0.15	3.43	0.07	2.45	0.06	1.30

## 2.7 灵敏度

配制如表 5 浓度的混合标样 7 份，直接进样分析，根据 HJ 168-2010 规定对上述测定结果计算

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 5 所示。

表 5 7 种雌激素的检出限和定量限

No.	名称	浓度 (μg/L)	标准偏差(S)	检出限(μg/L)	定量限(μg/L)
1	雌三醇	0.5	0.042	0.12	0.48
2	BPA	0.5	0.031	0.095	0.38
3	炔雌醇	0.5	0.022	0.068	0.28
4	雌酮	0.2	0.013	0.040	0.16
5	雌二醇	0.5	0.021	0.063	0.25
6	辛基酚	0.5	0.027	0.086	0.35
7	NP	0.5	0.028	0.088	0.36

## 2.8 基质加标实验

在按照 1.3 中样品制备方法，处理后获得的空白基质中添加混合标样，加标含量如表 6，各平行 3 次，回收率测试结果见表 6。采样滤膜的空白基质色谱图如图 19 所示，加标样品色谱图如图 20 所示。

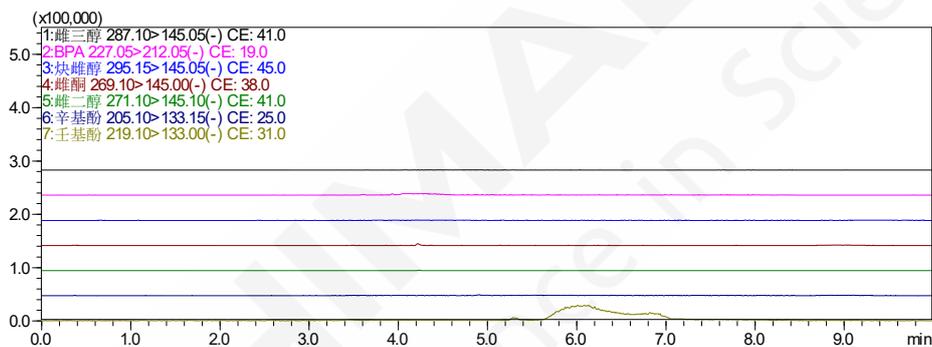


图 19 空白基质色谱图

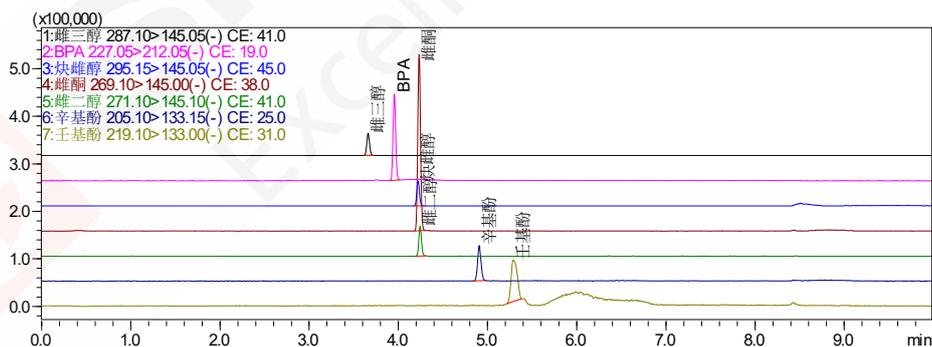


图 20 基质加标色谱图 (5 μg/L)

表 6 加标样的回收率结果 (n=3)

样品名称	回收率 (%)	
	1 µg/L	5 µg/L
雌三醇	90.5	93.0
BPA	83.5	89.0
炔雌醇	86.0	95.0
雌酮	87.0	94.5
雌二醇	88.0	96.0
辛基酚	90.0	91.3
NP	109.0	104.5

### 3. 总结

建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定水中 7 种环境雌激素的方法。通过使用杂质延迟法, 消除了 BPA 和 NP 系统残留对检测的影响, 从而提高了环境雌激素中 BPA 和 NP 的检测灵敏度。其中 7 种环境雌激素的线性良好, 相关系数均大于 0.999, 定量限为 0.16 µg/L~0.48 µg/L 之间, 明显高于所参考的地方标准限值要求 (仪器定量限 2.0 µg/L)。仪器的重复性良好, 不同浓度水平混合标准溶液连续进样 6 次, 保留时间和峰面积相对标准规偏差分别在 0.15%和 4.90%以下, 空白基质加标回收率在 83.5%~109%之间。本测试方法简单、快速、准确, 可满足水中低浓度水平环境雌激素的检测要求。

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定水中 101 种药品和个人护理用品物质

**摘要:** 本文参考 EPA 1694 方法, 使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 建立测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs) 残留的方法包, 并以此方法对水样进行测试。其中 101 种 PPCPs 化合物在相应线性浓度范围内, 95% 以上化合物的线性相关系数大于 0.995, 线性关系良好。在仪器灵敏度方面, 101 种 PPCPs 化合物的仪器检出限在 0.0015  $\mu\text{g/L}$  ~0.65  $\mu\text{g/L}$  之间, 仪器定量限值在 0.0045  $\mu\text{g/L}$ ~1.95  $\mu\text{g/L}$  之间。在仪器精密度上, 在各浓度下保留时间相对标准偏差为 0.006~0.242%, 峰面积的相对标准偏差为 0.322~9.559%, 其中 90% 以上化合物的峰面积相对标准偏差小于 5.0%, 仪器精密度良好。本方法包具有化合物覆盖范围广、分析速度快、重复性好、灵敏高的特点, 可用于快速筛查和定量环境水样品中 PPCPs 污染物。

**关键词:** 水 PPCPs 方法包 三重四极杆质谱

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

PPCPs 化合物种类繁多, 数目多达近千种, 但通常较关注的为近百种。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 EPA 1694 方法进行相关研究。由于各化合物的物化性质差异大, EPA 1694 方法中采用了 4 个液相方法分析其中的 74 个物质, 整个分析方法过程较为繁琐, 效率也低。

本文参考 EPA 1694 方法, 同时兼顾国内环境、疾控系统等普遍关注的化合物, 利用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 高灵敏度的特点, 建立仅一个液相方法 (14.0 min) 即可快速分析水中 101 种 PPCPs 化合物的方法包, 同时利用方法包中建立的质谱库, 可快速完成对水中 PPCPs 化合物的定量定性工作, 提高检测效率, 可作为相关分析人员参考使用。

## 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-8050 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-8050 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.89 色谱工作站。

## 1.2 分析条件

### 液相条件

色谱柱: InertSustain AQ-C18 HP 2.1 mm I.D. × 100 mm L., 3.0 μm

流速: 0.4 mL/min

流动相: A-0.05%甲酸水溶液; B-甲醇

柱温: 40°C

洗脱模式: 梯度洗脱, 见 PPCPs 方法包

进样量: 20 μL

### 质谱条件

离子化模式: ESI (±)

接口温度: 300°C

接口电压: 参考方法包参数列表

DL 温度: 250°C

雾化气: 氮气 3.0 L/min

加热模块温度: 350°C

加热气: 空气 10.0 L/min

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

干燥气: 氮气 10.0 L/min

MRM 参数: 参考方法包参数列表

碰撞气: 氦气

化合物列表: 见表 1 和 2

表 1 PPCPs 化合物列表

编号	化合物名称	英文名称	分子式	Cas#	化合物类别
1	氧氟沙星	Ofloxacin	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	82419-36-1	喹诺酮类
2	诺氟沙星	Norfloxacin	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	70458-96-7	喹诺酮类
3	培氟沙星	Pefloxacin	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	70458-92-3	喹诺酮类
4	环丙沙星	Ciprofloxacin	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	85721-33-1	喹诺酮类
5	洛美沙星	Lomefloxacin	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	98079-51-7	喹诺酮类
6	恩诺沙星	Enrofloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	93106-60-6	喹诺酮类
7	克林沙星	Clinafloxacin	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> FCIN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	105956-97-6	喹诺酮类
8	沙拉沙星	Sarafloxacin	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	98105-99-8	喹诺酮类
9	噁唑酸	Oxolinic acid	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>	14698-29-4	喹诺酮类
10	氟甲喹	Flumequine	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>3</sub>	42835-25-6	喹诺酮类
11	西诺沙星	Cinoxacin	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28657-80-9	喹诺酮类
12	双氟沙星	Difloxacin	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	98106-17-3	喹诺酮类
13	司帕沙星	Sparfloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	111542-93-9	喹诺酮类
14	氟西汀	Fluoxetine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	54910-89-3	喹诺酮类
15	磺胺醋酰	Sulfacetamide	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	144-80-9	磺胺类
16	磺胺噻唑	Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	72-14-0	磺胺类
17	磺胺吡啶	Sulfapyridine	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	144-83-2	磺胺类
18	磺胺	Sulfanilamide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	63-74-1	磺胺类
19	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	127-79-7	磺胺类
20	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	57-68-1	磺胺类
21	磺胺氯哒嗪	Sulfaclorazina	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	80-32-0	磺胺类
22	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	723-46-6	磺胺类
23	磺胺二甲基异噁唑	Sulfisoxazole	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	127-69-5	磺胺类

24	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	122-11-2	磺胺类
25	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	59-40-5	磺胺类
26	舒必利	Sulpiride	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	15676-16-1	磺胺类
27	磺胺甲噻二唑	Sulfamethizole	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	144-82-1	磺胺类
28	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	1220-83-3	磺胺类
29	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulfadoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	2447-57-6	磺胺类
30	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	651-06-9	磺胺类
31	磺胺苯酰	Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	127-71-9	磺胺类
32	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	526-08-9	磺胺类
33	甲氧苄胺嘧啶	Trimethoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	738-70-5	磺胺类
34	雌酮	Estrone	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	53-16-7	雌激素类
35	扑热息痛	4-Acetamidophenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	103-90-2	镇痛类药物
36	苯唑西林	Oxacillin	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	1173-88-2	β-内酰胺类
37	安替比林	Antipyrine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	60-80-0	镇痛类药物
38	萘普生	Naproxen	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	22204-53-1	镇痛类药物
39	吲哚美辛	Indometacin	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub>	53-86-1	镇痛类药物
40	泰乐菌素	Tylosin	C <sub>46</sub> H <sub>77</sub> NO <sub>17</sub>	1401-69-0	大环内酯类
41	红霉素	Erythromycin	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	114-07-8	大环内酯类
42	脱水红霉素	Anhydroerythromycin	C <sub>37</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>12</sub>	23893-13-2	大环内酯类
43	克拉红霉素	Clarithromycin	C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>	81103-11-9	大环内酯类
44	罗红霉素	Roxithromycin	C <sub>41</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	80214-83-1	大环内酯类
45	威力霉素	Pristinamycin	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	21411-53-0	大环内酯类
46	阿奇霉素	Azithromycin	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	83905-01-5	大环内酯类
47	土霉素	Oxytetracyclin	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	79-57-2	四环素类
48	四环素	Tetracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	60-54-8	四环素类
49	地美环素	Demeclocycline hydrochloride	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	64-73-3	四环素类
50	噻菌灵	Thiabendazole	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	148-79-8	四环素类
51	金霉素	Aureomycin	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	57-62-5	四环素类
52	美满霉素	Minocycline	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	10118-90-8	四环素类
53	多西霉素	Doxycycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	564-25-0	四环素类
54	头孢氨苄	Cephalexin	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	15686-71-2	β-内酰胺类
55	青霉素 G	Penicillin G	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	61-33-6	β-内酰胺类
56	青霉素 V	Penicillin V	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	87-08-1	β-内酰胺类
57	邻氯青霉素	Cloxacillin	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61-72-3	β-内酰胺类
58	奈福西林钠	Nafcillin sodium	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	147-52-4	β-内酰胺类
59	头孢噻呋	Ceftiofur	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S <sub>3</sub>	80370-57-6	β-内酰胺类
60	头孢噻肟酸	Cefotaxime Sodium	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	63527-52-6	β-内酰胺类
61	阿莫西林	Amoxicillin	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	26787-78-0	β-内酰胺类
62	氨苄西林	Ampicillin	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	69-53-4	β-内酰胺类
63	头孢拉定	Cefradine	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	38821-53-3	β-内酰胺类

64	地尔硫卓	Diltiazem	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	42399-41-7	β-内酰胺类
65	三氯生	Triclosan	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3380-34-5	杀菌剂
66	哌仑西平	Pirenzepine	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	28797-61-7	杀菌剂
67	三氯卡班	Triclocarban	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub>	101-20-2	杀菌剂
68	沙丁胺醇	Salbutamol	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	18559-94-9	β-受体激动剂
69	林可霉素	Lincomycin	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	154-21-2	林可胺类
70	咪唑苯脲	Imidocarb	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O	27885-92-3	杀虫药
71	脱氢硝苯地平	Dehydro Nifedipine	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	67035-22-7	降压药
72	异羟基洋地黄毒苷	Digoxin	C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub>	20830-75-5	降压药
73	甲苯磺丁脲	Tolbutamide	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	64-77-7	降糖药
74	格列齐特	Gliclazide	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	21187-98-4	降糖药
75	吉非贝齐	Gemfibrozil	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	25812-30-0	降糖药
76	格列本脲	Glibenclamide	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ClS	10238-21-8	降糖药
77	甲福明	Metformin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	657-24-9	降糖药
78	喹噁啉-2-羧酸 (2-QCA)	Quinoxaline-2-carboxylic acid	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	879-65-2	卡巴氧代谢物
79	奥美普林	Ormetoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	6981-18-6	抑菌剂
80	乙胺嘧啶	Pyrimethamine	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub>	58-14-0	抗疟药
81	泰妙菌素	Tiamulin	C <sub>28</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>4</sub> S	55297-95-5	双萜烯类抗生素
82	卡巴多	Carbadox	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	6804-07-5	生长促进剂
83	阿替洛尔	Atenolol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29122-68-7	β-受体阻断剂
84	美托洛尔	Metoprolol	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	37350-58-6	β-受体阻断剂
85	雷尼替丁碱	Ranitidine	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	66357-35-5	胃溃疡药
86	西咪替丁	Cimetidine	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>5</sub> S	51481-61-9	胃溃疡药
87	卡巴克络	Carbazochrome	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	69-81-8	抗生素
88	1,7-二甲基黄嘌呤	1,7-Dimethylxanthine	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	611-59-6	苦味剂
89	可替宁	Cotinine	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	486-56-6	精神性药物
90	茶碱	Theophylline	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	58-55-9	精神性药物
91	可待因	Codeine	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	76-57-3	精神性药物
92	咖啡因	Caffeine	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	58-08-2	精神性药物
93	卡马西平	Carbamazepine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	298-46-4	精神性药物
94	达舒平	Disopyramide	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O	3737-09-5	抗生素
95	艾芬地尔	Ifenprodil	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	23210-56-2	抗生素
96	苯海拉明	Diphenhydramine	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO	58-73-1	抗组胺药
97	苯扎贝特	Bezafibrate	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>	41859-67-0	抗生素
98	咪康唑	Miconazole	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>4</sub>	22916-47-8	抗真菌药
99	克罗他米通	Crotamiton	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	483-63-6	抗真菌药
100	华法林	Warfarin	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	81-81-2	抗凝药
101	诺孕酯	Norgestimate	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub>	35189-28-7	避孕药

表 2 PPCPs 方法包使用的内标物

编号	化合物名称	英文名称	分子式	CAS No.
1	可替宁-d <sub>3</sub>	Cotinine-d <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	-
2	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> - <sup>15</sup> N-环丙沙星	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> - <sup>15</sup> N-Ciprofloxacin	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	93107-08-5
3	沙丁胺醇-d <sub>3</sub>	Salbutamol-d <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	-
4	氟西汀-d <sub>5</sub>	Fluoxetine-d <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	1173020-43-3
5	<sup>13</sup> C-萘普生-d <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C-Naproxen-d <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	-
6	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -磺胺二甲嘧啶	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Sulfamethazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	77643-91-5
7	噻菌灵-d <sub>6</sub>	Thiabendazole-d <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	-
8	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -甲氧苄啶	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -Trimethoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	-
9	西咪替丁-d <sub>3</sub>	Cimetidine-d <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>5</sub> S	-

### 1.3 标准溶液配制

共 101 种化合物，1.0 g/L 的储备溶液，甲醇为溶剂。由于分析的 PPCPs 化合物种类多，各物质的物化性质差异大，在仪器上的灵敏度差别较大，因此本方法包将根据信号强度差异对各化合物进行分组。根据化合物分组，首先分别将各组化合物配制成中间储备溶液，然后由各组的中间储备溶液稀释混合得到 101 种 PPCPs 化合物的校准曲线储备溶液，再使用初始比例流动相溶液（含内标）稀释获得 101 种 PPCPs 化合物的校准曲线溶液。101 种 PPCPs 化合物分组及各组化合物的中间储备溶液浓度见表 3。

内标溶液的配制：内标化合物在校准曲线溶液中的浓度分别为可替宁-d<sub>3</sub>、沙丁胺醇-d<sub>3</sub> 和 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-甲氧苄啶内标浓度各为 5.0 μg/L，噻菌灵-d<sub>6</sub> 和西咪替丁-d<sub>3</sub> 的内标浓度各为 10.0 μg/L，<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-磺胺二甲嘧啶的内标浓度为 50.0 μg/L，<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-<sup>15</sup>N-环丙沙星和氟西汀-d<sub>5</sub> 的内标浓度为 100.0 μg/L，<sup>13</sup>C-萘普生-d<sub>3</sub> 的内标浓度为 500.0 μg/L。根据各内标化合物的浓度差异，将各内标储备溶液混合，获得 100 倍于校准曲线溶液中内标浓度的内标混合储备溶液。

校准曲线储备溶液的配制：将各组中间储备溶液混合，甲醇定容至 2.0 mL。见表 4。

校准曲线溶液配制方法：使用初始比例流动相将内标混合储备溶液稀释 100 倍，获得配制校准曲线溶液的稀释溶液，由此溶液对校准曲线储备溶液进行逐级稀释，得到最终的内标法校准曲线溶液（见表 5）。

表 3 PPCPs 化合物分组及中间储备溶液浓度

组别	化合物	中间储备溶液/ mg/L
第一组	艾芬地尔、达舒平、哌仑西平、克拉红霉素、苯海拉明、雷尼替丁碱、地尔硫卓、脱氢硝苯地平、三甲氧苄胺嘧啶、泰妙菌素、林可霉素、噻菌灵、舒必利	20.0
第二组	氧氟沙星、恩诺沙星、扑热息痛、氟甲喹、诺氟沙星、奥美普林、环丙沙星、西咪替丁、阿替洛尔、磺胺喹恶啉、恶奎酸、培氟沙星、咪康唑、华法林、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺二甲异恶唑、磺胺苯吡唑、阿莫西林、磺胺甲恶唑、克林沙星、泰乐菌素、苯扎贝特、格列本脲、磺胺甲噻二唑、美托洛尔、安替比林、红霉素、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、氨苄西林、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺苯酰、磺胺噻唑、	10.0

	头孢噻肟酸、诺孕酯、脱水红霉素	
第三组	咪唑苯脒、土霉素、喹噁啉-2-羧酸(2-QCA)、甲苯磺丁脲、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺氯吡嗪、沙拉沙星、青霉素 V、青霉素 G、氟西汀、威力霉素、茶碱、吉非贝齐、咖啡因、双氟沙星、可待因、磺胺吡啶、磺胺间甲氧嘧啶、洛美沙星、磺胺醋酰、奈福喜林、地高辛、头孢拉定、头孢氨苄、头孢噻夫	20.0
第四组	雌酮、金霉素、磺胺、美满霉素、萘普生、邻氯青霉素、吡喹酮	20.0
第五组	多西霉素、地美环素、卡巴多、四环素、西诺沙星、卡巴克络、苯唑西林、三氯生	20.0
第六组	三氯卡班、乙胺嘧啶、卡马西平、甲福明、克罗他米通、可替宁、司帕沙星、磺胺甲基嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、罗红霉素、格列齐特、沙丁胺醇、阿奇霉素	20.0

表 4 101 种化合物混合的校准曲线储备溶液的配制 (甲醇定容至 2.0 mL)

	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
混合溶液中各分组溶液浓度/ $\mu\text{g/L}$	50	200	500	2500	1000	100
各组储备液浓度/ $\text{mg/L}$	2.0*	10	20	20	20	20
取用体积/ $\mu\text{L}$	50	40	50	250	100	10

\*表示将中间储备溶液稀释 10 倍至 2.0 mg/L。

表 5 校准曲线中各组 PPCPs 化合物线性点浓度 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

线性点	L11	L10	L9	L8	L7	L6	L5	L4	L3	L2	L1
第一组	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05	0.10	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
第二组	0.01	0.02	0.04	0.10	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	10	20
第三组	0.025	0.05	0.10	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0	10	25	50
第四组	0.125	0.25	0.5	1.25	2.5	5.0	12.5	25	50	125	250
第五组	0.05	0.10	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10	20	50	100
第六组	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10

#### 1.4 样品前处理方法

本方法包参照 EPA 1694 方法对水样进行前处理，具体操作如下：

取样：使用棕色玻璃瓶取 1.0 L 水样，加入 EDTA 钠盐 (0.5 g)，并加酸调节 pH 至 2 ( $\pm 0.5$ )。

过滤：将待测水样用真空抽滤器过滤，抽滤滤膜为 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维。

固相萃取柱活化：分别用 10 mL 甲醇 (流速 0.5 mL/min) 和 10 mL 0.1% 甲酸水溶液 (流速 1.0 mL/min) 通过 HLB 固相萃取柱 (Oasis HLB cartridge, 500 mg, 6 cc)，利用重力作用缓缓通过 HLB 柱对之活化。

上样：将过滤后水样 (1.0 L) 以 10 mL/min 的流速通过 HLB 柱。

脱水：抽空干燥 HLB 柱，去除 HLB 柱内残余的水分。

洗脱：用 6 mL 甲醇/乙腈混合溶液 (1/1, V/V) 洗脱 HLB 柱，收集洗脱液。

氮吹溶解：氮吹洗脱液至近干，用甲醇/水溶液 (5/95, V/V) 定容至 1.0 mL。

本实验按照以上前处理方法，使用全自动固相萃取装置 (AQUA Trace ASPE799 全自动固相萃取仪)，将前处理方法程序加载入该装置中，由该装置自动完成 HLB 柱的活化和样品的富集洗脱过程。

(注：实验过程中所有玻璃器皿均用超纯水洗3遍，再用HPLC级异丙醇洗3遍，并在400°C烘箱中烘干，实验中用水为二次蒸馏水。)

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

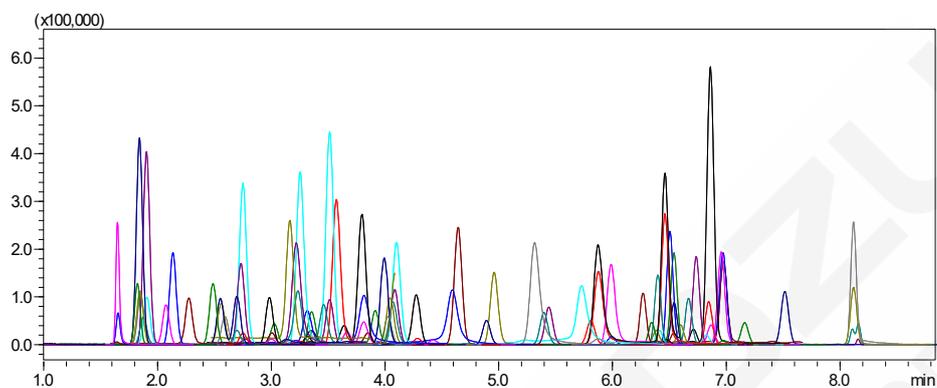
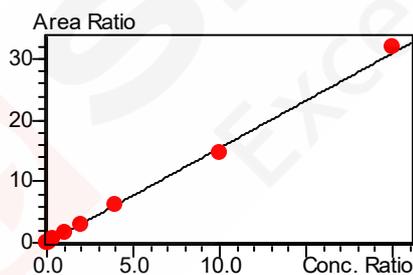


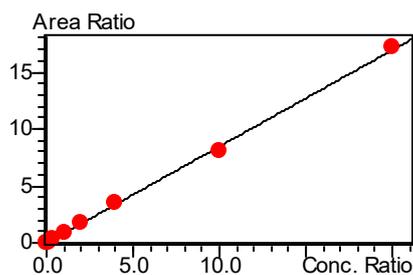
图 1 101 种 PPCPs 化合物 MRM 色谱图 (L7)

### 2.2 线性关系与检出限、定量限

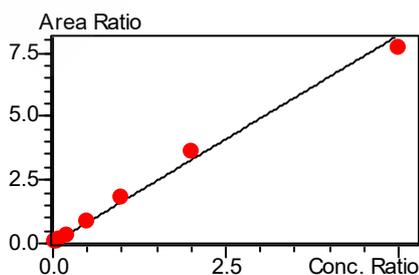
按 1.2 中的分析条件进行测定，本实验采用内标法制作校准曲线，根据内标法以浓度比值系数为横坐标，峰面积比值系数为纵坐标，制作各化合物的校准曲线。同时，根据信噪比（仪器检出限  $S/N=3.3$ ，仪器定量限  $S/N=10$ ，ASTM 方式）计算各物质的仪器检出限和仪器定量限。部分化合物的线性见图 2。具体线性范围、相关系数及仪器检出限和定量限等相关数值见下表 6。从表 6 可知，101 种 PPCPs 化合物的仪器检出限在  $0.001 \mu\text{g/L} \sim 0.65 \mu\text{g/L}$  之间，仪器的定量限值在  $0.003 \mu\text{g/L} \sim 1.95 \mu\text{g/L}$  之间。在相应的线性范围内，95%以上化合物的相关系数大于 0.995，线性关系良好。



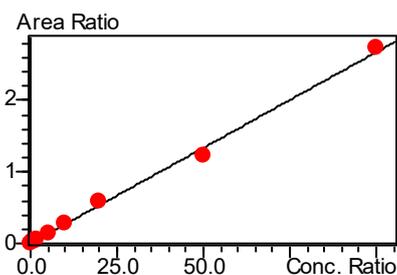
可替宁校准曲线图



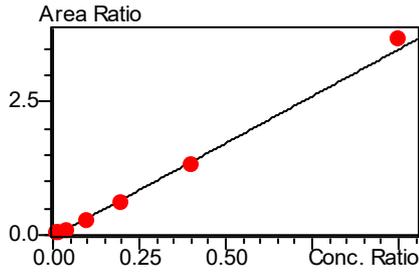
沙丁胺醇校准曲线图



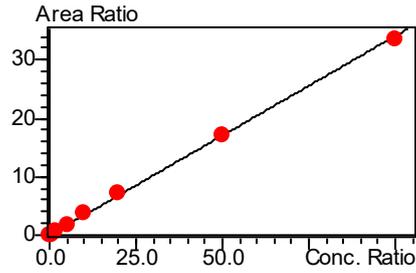
磺胺吡啶校准曲线图



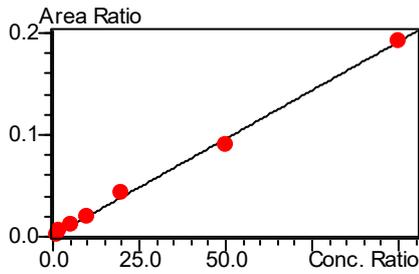
头孢氨苄校准曲线图



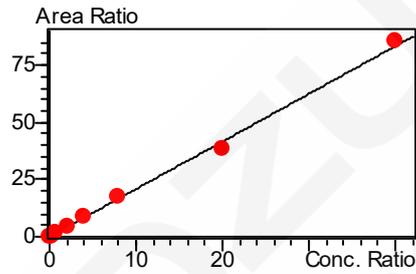
氧氟沙星校准曲线图



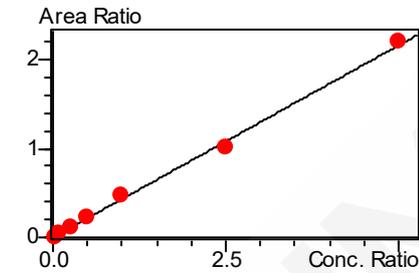
地高辛校准曲线图



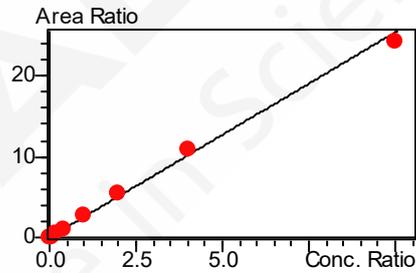
青霉素 V 校准曲线图



安替比林校准曲线图



萘普生校准曲线图



三氯卡班校准曲线图

图 2 部分化合物标准正曲线

表 6 101 种 PPCPs 校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 (µg/L)	准确度 (%)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	甲福明	$Y = (715783)X + (2688.07)$	0.999	0.05-10	93.2-107.8	0.016	0.048
2	可替宁	$Y = (1.55106)X + (-0.00554149)$	0.999	0.01-10	92.7-108.4	0.034	0.100
3	磺胺	$Y = (0.00157497)X + (0.0240906)$	0.991	2.5-250	75.1-114.3	0.600	1.800
4	舒必利	$Y = (12.5148)X + (-0.00563236)$	0.999	0.005-2.5	97.4-101.9	0.001	0.003
5	沙丁胺醇	$Y = (0.847197)X + (-0.00270611)$	0.999	0.01-10	94.0-109.5	0.003	0.009
6	阿替洛尔	$Y = (1.66396)X + (0.0539129)$	0.999	0.04-20	85.7-106.5	0.012	0.036
7	雷尼替丁碱	$Y = (5.53888)X + (-0.0805598)$	0.998	0.025-2.5	94.1-111.2	0.003	0.009
8	西咪替丁	$Y = (0.837891)X + (-0.00743239)$	0.999	0.1-20	88.5-108.9	0.006	0.018
9	阿莫西林	$Y = (38392.6)X + (-3140.76)$	0.999	0.2-20	85.0-118.0	0.060	0.180
10	咪唑苯脲	$Y = (2.72944)X + (0.0323434)$	0.997	0.1-25	81.7-108.2	0.150	0.450
11	可待因	$Y = (0.598328)X + (-0.0112577)$	0.998	0.05-25	86.9-107.6	0.015	0.045
12	磺胺醋酰	$Y = (1.69846)X + (0.00187380)$	0.999	0.025-10	91.2-113.0	0.007	0.021
13	扑热息痛	$Y = (1.77502)X + (0.0145696)$	0.999	0.04-10	84.5-107.2	0.012	0.036
14	卡巴克络	$Y = (0.229643)X + (-0.00772702)$	0.999	0.1-50	88.6-115.6	0.027	0.081

15	1.7-二甲基黄嘌呤	$Y = (0.775656)X + (-0.00854595)$	0.999	0.1-50	93.2-113.3	0.028	0.084
16	林可霉素	$Y = (1.57565)X + (0.00165465)$	0.998	0.01-5	91.4-108.3	0.003	0.009
17	磺胺噻唑	$Y = (1.65929)X + (-0.00136763)$	0.999	0.02-20	92.0-119.4	0.006	0.018
18	磺胺吡啶	$Y = (1.56155)X + (0.00475783)$	0.997	0.1-50	87.30-110.8	0.003	0.009
19	三甲氧苄胺嘧啶	$Y = (3.03167)X + (-0.00330408)$	0.999	0.01-5	92.5-111.0	0.003	0.009
20	呱仑西平	$Y = (5.32899)X + (-0.0440456)$	0.998	0.01-5	80.0-110.5	0.003	0.009
21	氧氟沙星	$Y = (126682)X + (-4073.31)$	0.999	0.20-20	97.9-109.0	0.060	0.180
22	培氟沙星	$Y = (922141)X + (-11676.2)$	0.999	0.1-10	94.9-103.1	0.030	0.090
23	磺胺甲基嘧啶	$Y = (1.29364)X + (0.00197133)$	0.998	0.02-10	79.8-115.1	0.006	0.018
24	头孢氨苄	$Y = (0.0267567)X + (0.00106203)$	0.998	0.1-50	96.4-109.1	0.029	0.087
25	诺氟沙星	$Y = (1.41397e+006)X + (48968.3)$	0.999	0.1-10	95.1-107.5	0.030	0.090
26	奥美普林	$Y = (5.16691)X + (0.0385164)$	0.998	0.04-10	89.4-107.7	0.012	0.036
27	头孢噻肟酸	$Y = (0.0378760)X + (0.00332981)$	0.999	0.1-20	89.0-108.8	0.030	0.090
28	咖啡因	$Y = (0.634988)X + (0.309971)$	0.997	0.1-50	84.3-115.2	0.028	0.084
29	四环素	$Y = (0.377013)X + (-0.00342146)$	0.999	0.2-50	93.5-104.2	0.060	0.180
30	环丙沙星	$Y = (552042)X + (24241.9)$	0.999	0.1-20	93.2-108.6	0.031	0.093
31	氨苄西林	$Y = (0.0259518)X + (0.000378552)$	0.996	0.1-20	82.2-114.6	0.027	0.081
32	青霉素 V	$Y = (0.00208396)X + (-0.0001458)$	0.998	0.5-50	92.6-112.0	0.150	0.450
33	土霉素	$Y = (0.248714)X + (-7.93463e-006)$	0.999	0.1-50	90.0-114.4	0.027	0.081
34	恩诺沙星	$Y = (438710)X + (-40077.5)$	0.996	0.1-20	84.3-116.0	0.030	0.090
35	磺胺甲噻二唑	$Y = (1.93473)X + (0.000593157)$	0.999	0.04-10	82.5-106.0	0.012	0.036
36	美满霉素	$Y = (25710.9)X + (50187.6)$	0.997	2.5-250	89.4-108.0	0.650	1.950
37	磺胺对甲氧基嘧啶	$Y = (1.48410)X + (0.00129111)$	0.996	0.02-5	88.8-107.5	0.006	0.018
38	头孢拉定	$Y = (0.0285958)X + (0.00122228)$	0.998	0.25-50	85.8-110.7	0.070	0.210
39	洛美沙星	$Y = (6.79434)X + (-0.0429867)$	0.995	0.1-25	83.7-114.2	0.028	0.084
40	磺胺二甲嘧啶	$Y = (2.71164)X + (-0.000169546)$	0.999	0.02-20	93.9-106.4	0.005	0.015
41	噻菌灵	$Y = (1.21427)X + (0.00444815)$	0.998	0.01-5	88.9-110.9	0.003	0.009
42	双氟沙星	$Y = (2.79724)X + (-0.0430675)$	0.998	0.25-50	82.6-109.6	0.070	0.210
43	磺胺氯哒嗪	$Y = (1.05813)X + (0.000354837)$	0.999	0.05-10	93.1-116.7	0.013	0.039
44	沙拉沙星	$Y = (4.89738)X + (-0.0522107)$	0.998	0.1-25	79.7-104.4	0.029	0.087
45	地美环素	$Y = (0.213774)X + (-0.0259955)$	0.998	0.5-100	92.1-115.8	0.170	0.410
46	磺胺甲恶唑	$Y = (0.650489)X + (0.00135822)$	0.997	0.04-20	87.1-110.2	0.012	0.036
47	美托洛尔	$Y = (1.63026)X + (-0.0226038)$	0.999	0.04-10	92.4-111.0	0.011	0.033
48	卡巴多	$Y = (0.680923)X + (0.128691)$	0.996	0.2-50	87.8-109.4	0.060	0.180
49	安替比林	$Y = (2.08123)X + (0.00197051)$	0.999	0.04-20	91.5-106.7	0.012	0.036
50	磺胺二甲异恶唑	$Y = (1.48807)X + (0.00528041)$	0.997	0.04-10	85.9-111.8	0.011	0.033
51	2-QCA	$Y = (0.760739)X + (0.0252821)$	0.999	0.1-50	94.1-105.0	0.028	0.084
52	磺胺间甲氧嘧啶	$Y = (1.38267)X + (-0.00267559)$	0.999	0.1-50	93.7-116.7	0.031	0.093
53	达舒平	$Y = (21.7676)X + (-0.189445)$	0.999	0.01-2.5	89.4-118.6	0.003	0.009
54	克林沙星	$Y = (2.93220)X + (-0.0168428)$	0.999	0.1-20	85.1-110.3	0.028	0.084
55	磺胺邻二甲氧嘧啶	$Y = (2.92560)X + (0.000415020)$	0.999	0.04-20	93.8-106.7	0.012	0.036

56	司帕沙星	$Y = (5.56548)X + (-0.0200797)$	0.998	0.1-10	82.3-116.3	0.030	0.090
57	金霉素	$Y = (0.133298)X + (-0.000379119)$	0.999	0.5-125	94.1-116.7	0.028	0.084
58	磺胺苯吡	$Y = (2.14603)X + (0.00475778)$	0.998	0.04-20	88.8-109.5	0.012	0.036
59	阿奇霉素	$Y = (0.152725)X + (-0.00107613)$	0.998	0.2-20	82.9-113.1	0.050	0.150
60	磺胺苯吡唑	$Y = (1.35269)X + (0.00305876)$	0.998	0.04-20	87.8-111.1	0.011	0.033
61	乙胺嘧啶	$Y = (4.45650)X + (-0.000726958)$	0.999	0.02-10	94.8-106.5	0.006	0.018
62	西诺沙星	$Y = (19.7308)X + (-0.179372)$	0.993	0.2-20	86.6-112.7	0.053	0.159
63	艾芬地尔	$Y = (6.87030)X + (-0.0643595)$	0.998	0.01-5	94.2-111.6	0.003	0.009
64	磺胺间二甲氧嘧啶	$Y = (2.30187)X + (-0.000195834)$	0.999	0.04-20	94.8-111.0	0.012	0.036
65	多西霉素	$Y = (0.408305)X + (0.0110422)$	0.999	0.2-50	96.3-110.0	0.057	0.171
66	磺胺喹恶啉	$Y = (1.42067)X + (0.000969050)$	0.999	0.04-20	95.2-105.1	0.012	0.036
67	恶奎酸	$Y = (8.21765)X + (0.00952164)$	0.999	0.02-4	93.4-112.4	0.006	0.018
68	苯海拉明	$Y = (19.7104)X + (-0.315434)$	0.998	0.01-2.5	88.6-106.4	0.003	0.009
69	头孢噻夫	$Y = (0.0323140)X + (0.00172534)$	0.998	0.1-50	90.2-106.8	0.027	0.081
70	地尔硫卓	$Y = (2.90045)X + (-0.101836)$	0.997	0.025-2.5	84.4-123.3	0.007	0.021
71	泰妙菌素	$Y = (2.37255)X + (-0.0877409)$	0.993	0.01-2.5	86.6-110.1	0.003	0.009
72	泰乐菌素	$Y = (25.0915)X + (-28038.2)$	0.997	0.04-20	85.7-102.7	0.012	0.036
73	红霉素	$Y = (33.1643)X + (69900.2)$	0.999	0.4-20	85.2-114.0	0.100	0.300
74	青霉素 G	$Y = (0.0338241)X + (-0.00596538)$	0.999	0.25-50	90.2-110.9	0.070	0.210
75	氟西汀	$Y = (0.871496)X + (-0.0299962)$	0.999	0.25-50	90.4-121.7	0.060	0.180
76	脱水红霉素	$Y = (64.6349)X + (-18021.3)$	0.999	0.04-20	88.4-104.3	0.012	0.036
77	氟甲唑	$Y = (10.0086)X + (0.00196621)$	0.998	0.02-4	90.9-110.4	0.006	0.018
78	克拉红霉素	$Y = (2.40640e+006)X + (-76508.8)$	0.997	0.05-5	86.8-113.7	0.007	0.021
79	罗红霉素	$Y = (1.20398)X + (-0.00351440)$	0.993	0.05-10	85.9-112.0	0.140	0.420
80	卡马西平	$Y = (8.97231)X + (-0.0170347)$	0.999	0.005-2	90.6-108.6	0.002	0.005
81	苯唑西林	$Y = (0.0837649)X + (0.00333049)$	0.999	0.1-100	85.3-108.9	0.030	0.090
82	甲苯磺丁脲	$Y = (1.95053)X + (0.00187728)$	0.998	0.1-20	90.3-110.2	0.027	0.080
83	脱氢硝苯地平	$Y = (7.43801)X + (0.00737768)$	0.998	0.01-5	81.9-111.2	0.003	0.009
84	邻氯青霉素	$Y = (0.00817848)X + (0.00273013)$	0.999	0.5-250	93.4-105.9	0.150	0.450
85	威力霉素	$Y = (0.294933)X + (0.000288628)$	0.999	0.05-50	92.2-110.9	0.014	0.042
86	格列齐特	$Y = (2.44792)X + (-0.00830985)$	0.999	0.01-5	88.7-116.0	0.003	0.009
87	咪康唑	$Y = (2.11480)X + (-0.0174258)$	0.999	0.2-10	85.6-110.2	0.060	0.180
88	苯扎贝特	$Y = (1.72808)X + (-0.00238644)$	0.999	0.02-20	93.5-105.9	0.006	0.018
89	萘普生	$Y = (0.432871)X + (-0.000420815)$	0.999	1.25-250	93.5-108.1	0.367	1.100
90	克罗他米通	$Y = (3.68822)X + (-0.0198545)$	0.999	0.02-5	94.2-106.1	0.006	0.018
91	华法林	$Y = (1.53579)X + (0.000610420)$	0.999	0.02-10	88.3-112.5	0.005	0.015
92	雌酮	$Y = (0.227164)X + (0.0961972)$	0.999	0.5-125	88.1-107.3	0.140	0.420
93	格列本脲	$Y = (1.46768)X + (-0.0100038)$	0.998	0.1-20	89.8-121.5	0.027	0.081
94	诺孕酯	$Y = (1.24839)X + (-0.149386)$	0.996	0.1-10	89.1-118.1	0.030	0.090
95	茶碱	$Y = (0.212226)X + (0.0314209)$	0.997	0.25-25	82.8-109.4	0.070	0.210
96	地高辛	$Y = (0.341336)X + (-0.0112834)$	0.999	0.1-50	92.2-106.6	0.030	0.090

97	奈福喜林	$Y=(0.0536766)X+(0.000774224)$	0.999	0.1-50	92.7-105.5	0.023	0.069
98	吡哌美辛	$Y=(0.0299836)X+(0.00129425)$	0.995	1.25-125	85.3-110.5	0.120	0.360
99	吉非贝齐	$Y=(0.292561)X+(-0.00684885)$	0.999	0.1-50	93.2-111.4	0.027	0.081
100	三氯卡班	$Y=(2.54030)X+(0.0106217)$	0.998	0.01-5	91.9-108.4	0.003	0.009
101	三氯生	$Y=(0.0180193)X+(0.00684045)$	0.995	0.5-50	90.5-114.6	0.140	0.420

## 2.3 精密度实验

对三个不同浓度的 PPCPs 混合校准溶液连续进样 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 7 所示。从表 7 结果可知, 101 种 PPCPs 化合物在各浓度下保留时间相对标准偏差为 0.006~0.242%, 峰面积的相对标准偏差为 0.322~9.559%, 其中 90%以上化合物的峰面积相对标准偏差小于 5.0%, 仪器精密度良好。

表 7 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

编号	名称	RSD% (L3)		RSD% (L5)		RSD% (L7)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	甲福明	0.075	1.802	0.106	2.026	0.105	3.226
2	可替宁	0.049	1.296	0.032	1.439	0.044	2.588
3	磺胺	0.082	2.486	0.058	3.429	0.123	4.173
4	舒必利	0.071	0.707	0.031	0.997	0.039	1.405
5	沙丁胺醇	0.061	0.954	0.030	0.700	0.047	2.421
6	阿替洛尔	0.061	0.468	0.034	1.173	0.044	2.557
7	雷尼替丁碱	0.059	1.191	0.035	1.167	0.056	2.476
8	西咪替丁	0.057	0.944	0.042	1.487	0.047	2.741
9	阿莫西林	0.122	2.526	0.123	3.770	0.242	5.147
10	咪唑苯脲	0.076	2.01	0.078	2.550	0.141	4.672
11	可待因	0.056	0.757	0.045	1.110	0.046	2.790
12	磺胺醋酰	0.047	1.303	0.033	1.401	0.038	2.452
13	扑热息痛	0.035	1.146	0.046	2.074	0.051	1.510
14	卡巴克络	0.040	0.594	0.040	1.318	0.033	2.133
15	1,7-二甲基黄嘌呤	0.041	0.748	0.032	2.293	0.039	2.594
16	林可霉素	0.036	1.064	0.044	1.714	0.055	1.265
17	磺胺噻唑	0.038	0.796	0.041	1.164	0.041	1.518
18	磺胺吡啶	0.030	0.630	0.025	0.715	0.034	1.193
19	三甲氧苄胺嘧啶	0.031	1.211	0.036	2.384	0.053	3.262
20	哌仑西平	0.026	1.040	0.040	1.934	0.022	3.289
21	氧氟沙星	0.035	1.073	0.042	1.728	0.119	3.821
22	培氟沙星	0.026	2.187	0.055	3.212	0.147	3.315
23	磺胺甲基嘧啶	0.031	0.945	0.032	1.338	0.037	1.588
24	头孢氨苄	0.024	1.167	0.036	2.601	0.037	4.257
25	诺氟沙星	0.035	1.408	0.051	1.643	0.093	4.071
26	奥美普林	0.025	1.756	0.024	0.932	0.020	1.447

27	头孢噻肟酸	0.031	1.128	0.062	2.272	0.061	7.259
28	咖啡因	0.026	0.960	0.019	0.820	0.026	2.722
29	四环素	0.020	1.954	0.031	2.493	0.052	3.978
30	环丙沙星	0.038	1.891	0.053	2.242	0.175	4.356
31	氨苄西林	0.071	1.312	0.107	2.094	0.148	8.545
32	青霉素V	0.046	1.882	0.103	2.318	-	-
33	土霉素	0.018	1.058	0.034	0.721	0.083	3.219
34	恩诺沙星	0.032	1.670	0.065	3.335	0.037	3.808
35	磺胺甲噻二唑	0.028	0.696	0.029	0.792	0.038	1.765
36	美满霉素	0.147	2.856	0.177	3.145	0.218	4.122
37	磺胺对甲氧基嘧啶	0.028	0.708	0.025	1.288	0.034	2.652
38	头孢拉定	0.017	1.599	0.025	1.865	0.088	3.871
39	洛美沙星	0.025	2.133	0.029	1.297	0.061	4.012
40	磺胺二甲嘧啶	0.028	0.485	0.032	0.829	0.032	0.581
41	噻菌灵	0.017	0.992	0.026	1.643	0.059	3.079
42	双氟沙星	0.018	1.306	0.048	2.975	0.104	3.846
43	磺胺氯哒嗪	0.032	1.600	0.023	1.692	0.035	2.181
44	沙拉沙星	0.026	1.620	0.040	2.193	0.048	3.588
45	地美环素	0.036	4.838	0.056	2.317	0.076	4.018
46	磺胺甲恶唑	0.016	1.649	0.028	1.428	0.038	2.781
47	美托洛尔	0.022	0.928	0.022	1.631	0.021	0.893
48	卡巴多	0.016	2.147	0.032	0.792	0.028	2.096
49	安替比林	0.018	1.962	0.016	1.022	0.023	2.711
50	磺胺二甲异恶唑	0.020	2.912	0.026	1.579	0.031	2.006
51	2-QCA	0.017	1.538	0.034	1.360	0.035	2.305
52	磺胺间甲氧嘧啶	0.014	1.324	0.037	0.716	0.042	1.057
53	达舒平	0.021	1.243	0.027	1.130	0.037	2.731
54	克林沙星	0.016	2.223	0.051	2.367	0.101	4.419
55	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.020	1.256	0.030	0.454	0.028	0.584
56	司帕沙星	0.041	2.344	0.059	2.145	0.142	3.597
57	金霉素	0.035	1.033	0.043	1.380	0.060	3.577
58	磺胺苯酰	0.017	0.634	0.020	0.584	0.032	1.350
59	阿奇霉素	0.018	2.236	0.080	3.667	0.151	6.890
60	磺胺苯吡唑	0.027	0.686	0.023	0.563	0.047	1.220
61	乙胺嘧啶	0.017	0.853	0.030	0.881	0.052	2.179
62	西诺沙星	0.000	0.537	0.061	0.680	0.056	1.462
63	艾芬地尔	0.021	0.804	0.028	1.024	0.049	1.702
64	磺胺间二甲氧嘧啶	0.016	0.758	0.026	0.430	0.026	0.547
65	多西霉素	0.034	2.181	0.028	1.971	0.060	2.974
66	磺胺喹恶啉	0.008	1.097	0.017	2.022	0.035	2.108
67	恶奎酸	0.011	1.181	0.016	0.893	0.044	3.024

68	苯海拉明	0.017	1.978	0.014	1.867	0.029	3.573
69	头孢噻夫	0.046	1.909	0.026	2.099	0.053	4.414
70	地尔硫卓	0.008	0.930	0.008	0.962	0.010	2.676
71	泰妙菌素	0.008	1.370	0.011	1.679	0.011	2.846
72	泰乐菌素	0.008	2.346	0.015	1.595	0.037	3.332
73	红霉素	0.010	1.142	0.011	1.953	0.020	4.897
74	青霉素 G	0.010	3.227	0.010	3.641	0.014	5.759
75	氟西汀	0.008	2.021	0.010	2.155	0.013	3.736
76	脱水红霉素	0.008	1.543	0.011	2.075	0.012	2.999
77	氟甲喹	0.014	1.628	0.012	0.419	0.011	3.983
78	克拉红霉素	0.014	1.628	0.010	2.267	0.021	4.476
79	罗红霉素	0.010	2.471	0.013	2.805	0.027	4.102
80	卡马西平	0.008	0.662	0.009	1.047	0.008	2.553
81	苯唑西林	0.010	1.866	0.014	2.134	0.013	3.589
82	甲苯磺丁脲	0.009	0.554	0.008	0.773	0.009	1.870
83	脱氢硝苯地平	0.009	0.798	0.007	1.416	0.011	3.769
84	邻氯青霉素	0.012	2.041	0.020	3.661	0.035	9.599
85	威力霉素	0.010	0.785	0.009	0.872	0.014	3.221
86	格列齐特	0.010	1.377	0.013	0.829	0.008	2.813
87	咪康唑	0.013	2.500	0.012	5.547	0.031	6.576
88	苯扎贝特	0.009	0.814	0.007	1.073	0.012	2.049
89	萘普生	0.017	2.410	0.007	2.258	0.024	7.977
90	克罗他米通	0.010	0.621	0.006	0.322	0.011	1.178
91	华法林	0.014	3.412	0.013	2.380	0.018	2.789
92	雌酮	0.016	2.323	0.009	1.062	0.010	2.497
93	格列本脲	0.013	1.038	0.013	1.164	0.028	2.201
94	诺孕酯	0.007	0.819	0.006	1.006	0.013	0.663
95	茶碱	0.044	2.251	0.029	2.228	0.047	2.750
96	地高辛	0.010	2.461	0.011	2.453	0.016	3.468
97	奈福喜林	0.010	1.790	0.009	1.360	0.015	1.634
98	吡哆美辛	0.036	2.141	0.023	4.064	0.037	7.141
99	吉非贝齐	0.008	1.036	0.008	0.773	0.009	1.052
100	三氯卡班	0.006	1.641	0.006	1.181	0.006	1.907
101	三氯生	0.006	1.236	0.008	0.698	0.010	1.196

“-”表示化合物在该浓度下响应无法达到要求。

## 2.4 准确度考察

分别取 1.0 L 的超纯水、自来水样，鉴于水样可及时测试，本实验中的水样未加 EDTA 钠盐和不做 PH 调整，其他则参照 1.4 中的样品前处理条件和 1.2 仪器测试条件，加入 PPCPs 化合物的标准及内标溶液，测试其加标回收率，考察方法准确度。在加标实验中，各组化合物在 1.0 L 水样中的理论浓度分别为：L2 组（2.5、10.0、25.0、125.0、50.0 和 5.0 ng/L）及 L3 组（1.0、4.0、

10.0、50.0、20.0 和 2.0 ng/L)。获得 101 个化合物中的大多数化合物，回收率在可接受的 50%-120%范围内，但由于影响 PPCPs 化合物加标回收率的因素较多，部分化合物的回收率并不太理想，下面展示了其中回收率相对较好的 68 个 PPCPs 化合物在超纯水和自来水中的加标回收率统计结果供参考。超纯水和自来水中的加标回收率见图 3-图 6。(图横坐标为 PPCPs 化合物)。

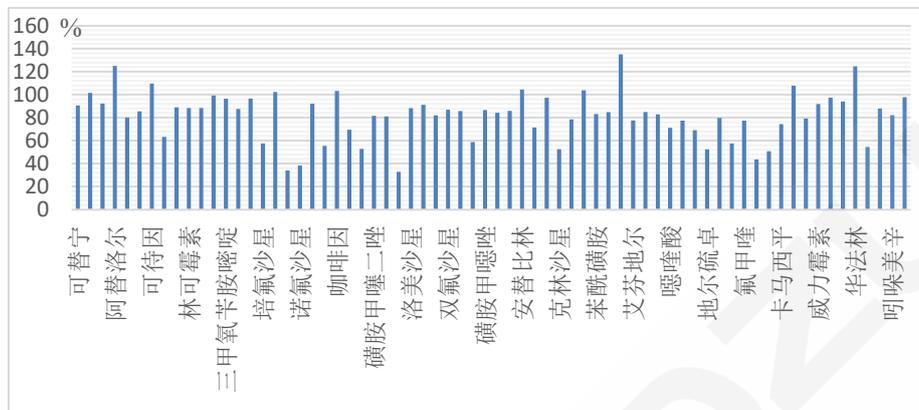


图 3 PPCPs 化合物在超纯水中的加标回收率棒状图 (L2 浓度)

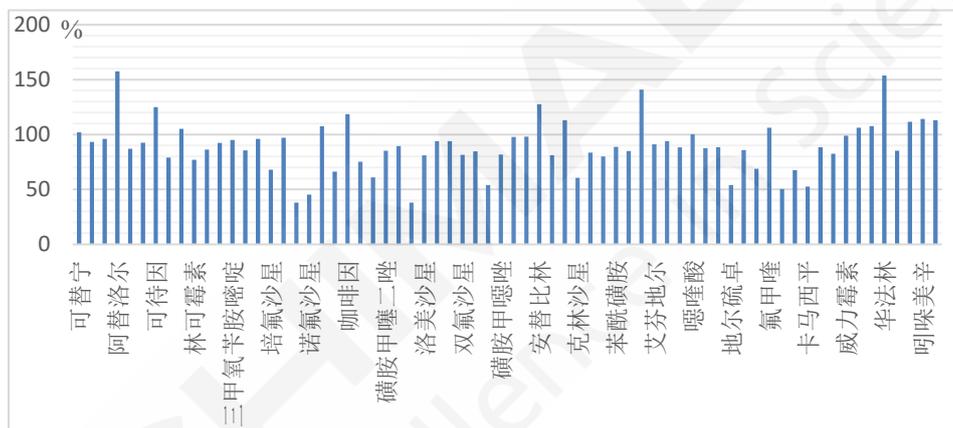


图 4 PPCPs 化合物在超纯水中的加标回收率棒状图 (L3 浓度)

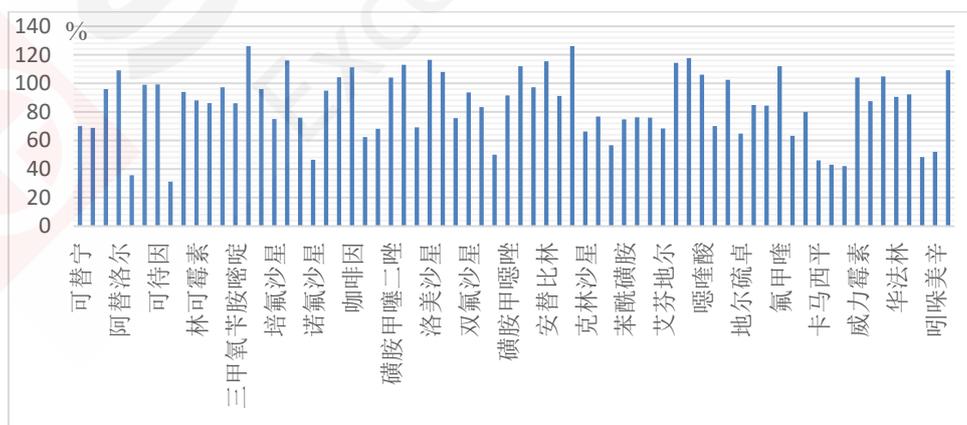


图 5 PPCPs 化合物在自来水中的加标回收率棒状图 (L2 浓度)

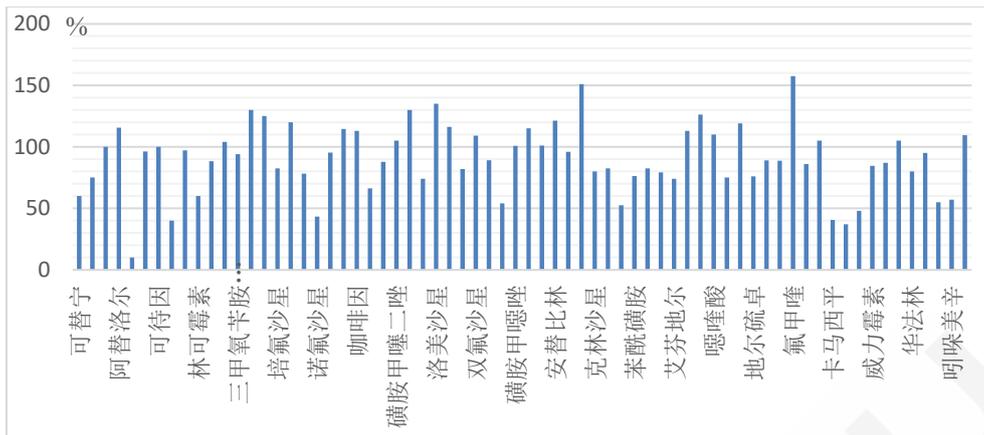


图 6 PPCPs 化合物在自来水中的加标回收率棒状图 (L3 浓度)

实验中发现影响 PPCPs 化合物回收率的因素较多，其中可能的影响因素综合如下：1) 化合物的物化性质差异，如化合物的酸碱性等；2) 水样品的差异，主要表现在各化合物在不同水样中基质效应上的差别；3) 水样在 HLB 小柱的上样速度，速度过大不利于化合物在柱子的保留；4) HLB 柱的脱水干燥时间不宜过长，减少目标物的流失；5) HLB 柱上目标物的洗脱溶剂量，当测试化合物较多时，可适当提高洗脱的溶剂量；6) 建议使用低吸附的塑料器皿作为采样容器，减少 PPCPs 化合物的损失。如果要进一步提高回收率，可以从以上这些因素着手。

## 2.5 实际样品测试

分别取自来水和河水各两份，每份水量均为 1.0 L，加入内标混合溶液，按照以上分析方法进行测试，以此测定自来水和河水中 PPCPs 化合物的含量。自来水和河水样品的测试色谱图见图 7、8，其中河水中检出的物质 MRM 色谱图见图 9-图 16。具体水样测试结果见表 8。

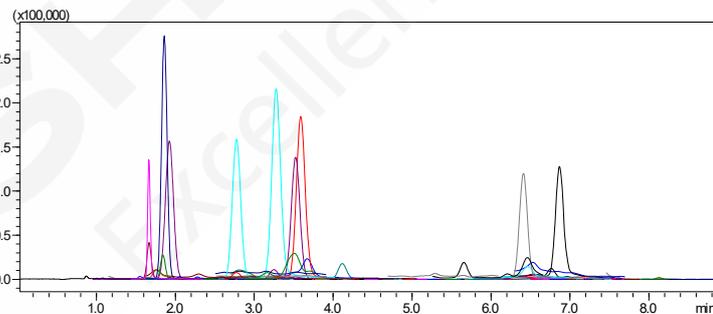


图 7 自来水测试色谱图

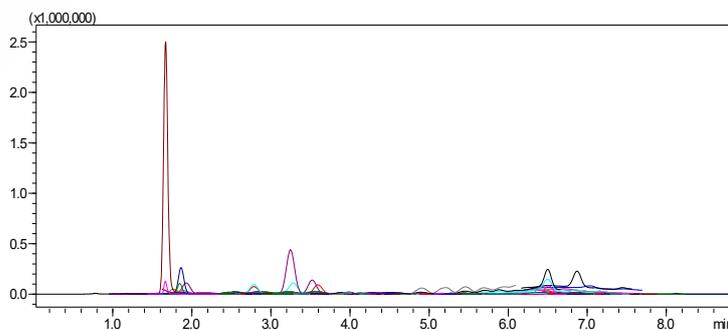


图 8 河水测试色谱图

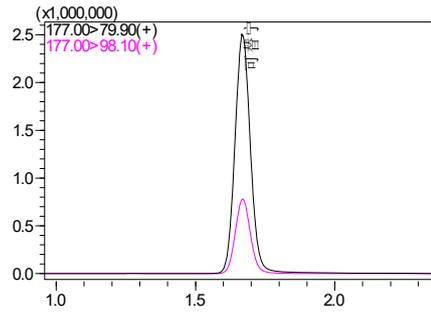


图 9 河水中可替宁 MRM 色谱图

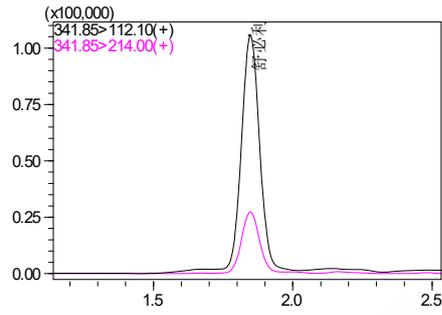


图 10 河水中舒必利 MRM 色谱图

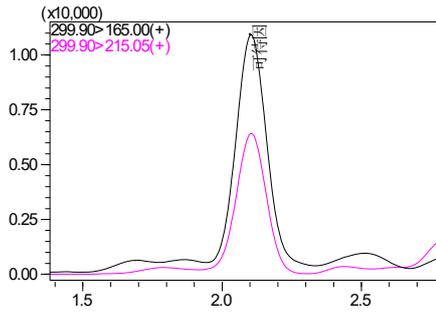


图 11 河水中可待因 MRM 色谱图

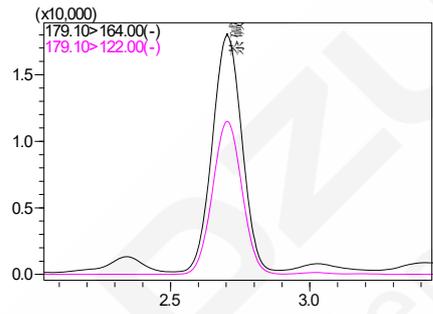


图 12 河水中茶碱 MRM 色谱图

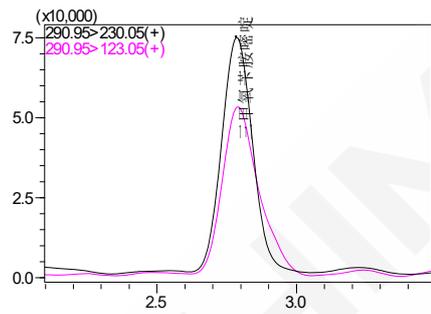


图 13 河水中三甲氧苄胺啶 MRM 色谱图

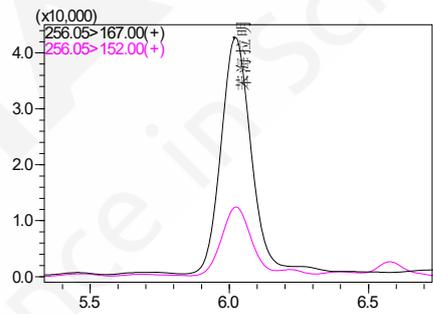


图 14 河水中苯海拉明 MRM 色谱图

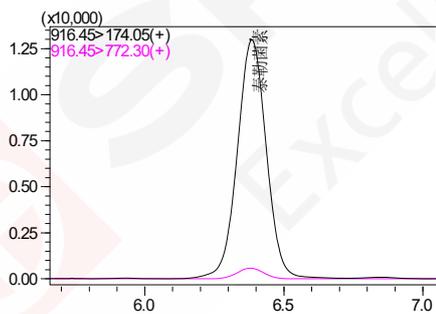


图 15 河水中泰乐菌素 MRM 色谱图

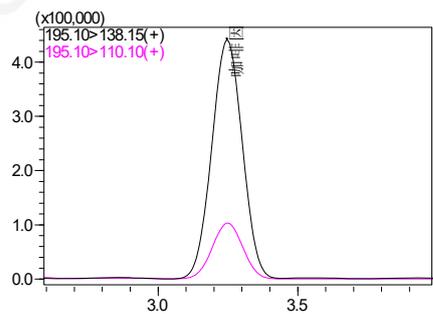


图 16 河水中咖啡因 MRM 色谱图

表 8 水样测试结果

NO.	物质名称	自来水 (ng/L)	珠三角某河流水 (ng/L)
1	可替宁	0.215	12.441
2	舒必利	0.021	0.087
3	可待因	ND	0.190
4	茶碱	ND	2.184
5	三甲氧苄胺嘧啶	ND	0.682
6	苯海拉明	0.316	0.594
7	泰乐菌素	ND	0.416
8	咖啡因	0.180	10.442

注：ND = 未检出

### 3. 结论

本文建立使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 测定水中 101 种药品和个人护理用品物质 (PPCPs) 残留的方法包, 以此方法包的方法对水样进行了测试。其中 101 种 PPCPs 化合物在相应线性浓度范围内, 95% 以上化合物的线性相关系数大于 0.995, 线性关系良好。101 种 PPCPs 化合物的仪器检出限在 0.001  $\mu\text{g/L}$ ~0.65  $\mu\text{g/L}$  之间, 仪器定量限值在 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~1.95  $\mu\text{g/L}$  之间, 灵敏度高。在精密度方面, 101 种 PPCPs 化合物在各浓度下保留时间相对标准偏差为 0.006~0.242%, 峰面积的相对标准偏差为 0.322~9.559%, 其中 90% 以上化合物的峰面积相对标准偏差小于 5.0%, 仪器精密度良好。该方法具有分析速度快、重复性好、灵敏高的特点, 可满足水中 PPCPs 化合物的快速筛查和定量检测需要。

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定奶粉中的壬基酚

**摘要:** 本文建立了一种应用超高效液相色谱串联质谱法测定奶粉中壬基酚的检测方法。样品经环己烷/乙酸乙酯 (1:1) 超声提取、离心并氮吹后,再用流动相复溶后用LCMS-8040进行定量分析,使用外标法定量。壬基酚标准品在1  $\mu\text{g/L}$ -200  $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线相关系数为0.9997, 2  $\mu\text{g/L}$ 浓度标准品6次平行的保留时间及峰面积的RSD分别为0.05%和2.02%。测定添加10  $\mu\text{g/kg}$ 壬基酚的奶粉样品,重复三次,其平均回收率为85.5%,保留时间及测定浓度的RSD分别为0.12%和5.02%。

**关键词:** 液相色谱质谱联用 奶粉 壬基酚

近年来,环境激素对人类的威胁已经引起广泛的关注,通过污染食品进入人体是其影响人类健康的重要途径。壬基酚是重要的化工原料,被广泛用于工业制备合成洗涤剂、增湿剂、润滑油添加剂、增塑剂等,是环境中广泛分布的污染物。它同时也会被用到奶粉的包装材料及奶瓶、奶嘴等婴幼儿用品。壬基酚是一种内分泌干扰物,具有雌激素样效应,能够对机体产生毒害作用。大量体内外试验证明了壬基酚的雌激素样效应和生物毒性,其对生物体产生的不良作用包括对内分泌系统、生殖系统和免疫系统的影响以及致癌作用等。因此,奶粉包装内涂料中和婴幼儿奶瓶中壬基酚的分析方法已成为各国食品安全检测的研究热点。在本文中建立的 LC-MS/MS 方法可快速准确测定奶粉中壬基酚的含量。

## 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. 5.85 色谱工作。

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

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

鬼峰捕集柱: Ghost trap DS-HP 2.1 mm I.D.  $\times$  30 mm L (连接在混合器与自动进样器之间)

流动相: A, 水+0.1%氨水; B, 甲醇

流速: 0.25 mL/min

进样体积: 5  $\mu\text{L}$

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 采用梯度洗脱, 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
0.50	Pumps	Pump B Conc.	100
2.50	Pumps	Pump B Conc.	100
2.80	Pumps	Pump B Conc.	50
5.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式: ESI(-)

加热模块温度: 400°C

离子源接口电压: -3 kV

扫描模式: 多反应监测(MRM)

雾化气: 氮气 3.0 L/min

延迟时间: 1 ms

干燥气: 氮气 15.0 L/min

驻留时间: 100 ms

碰撞气: 氩气

MRM 参数: 见表 2

DL 温度: 250°C

表 2 MRM 优化参数

化合物名称	前体离子( $m/z$ ) [M-H] <sup>-</sup>	产物离子 ( $m/z$ )	Q1 电压 (V)	碰撞能量(V)	Q3 电压 (V)
壬基酚	219.2	133.1*	16	32	19
		147.1	16	30	20

\*为定量离子对

### 1.3 样品制备

称取 2.0 g 奶粉样品, 加入 10 mL 环己烷: 乙酸乙酯=1:1 的溶液, 超声 15 min, 在 2500 rpm 的转速下离心 5 min, 用移液管取 1 mL 上清液, N<sub>2</sub> 吹干。用 1 mL 流动相 (0.1%氨水: 甲醇=1:1) 复溶, 过 0.22 μm 的滤膜上机。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准品色谱图

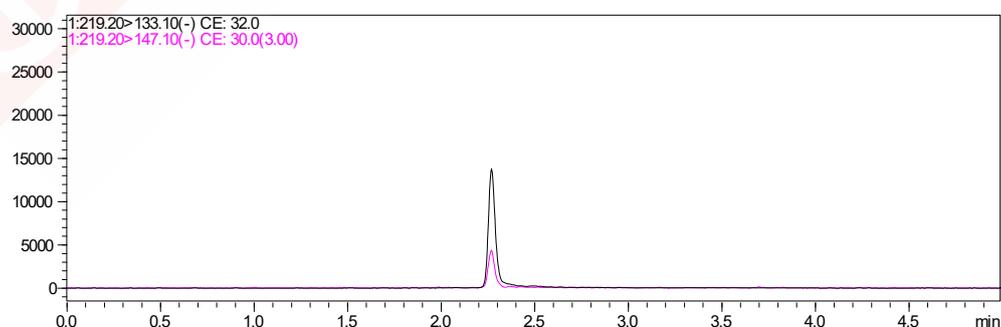


图 1 壬基酚标准品(10 μg/L)MRM 色谱图

## 2.2 线性关系

用 1%氨水/甲醇(1:1)溶液配制浓度分别为 1、10、50、100、200  $\mu\text{g/L}$  的壬基酚标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，线性良好，线性方程、相关系数和每个浓度的准确度见表 3，曲线图形见图 2。

表 3 线性结果

化合物名称	回归方程	r	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	准确度 (%)
壬基酚	$y=3954.58x+126.13$	0.9997	1	99.9
			10	99.2
			50	103.5
			100	100.3
			200	97.1

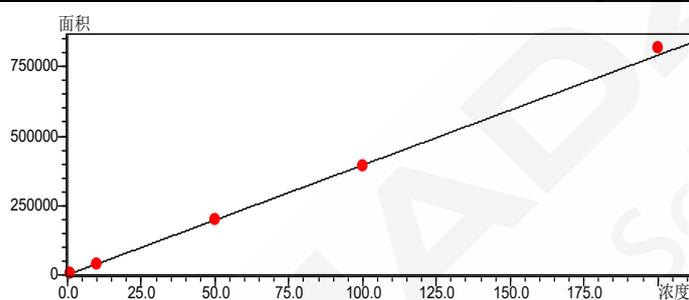


图 2 壬基酚校准曲线

## 2.3 重复性

取浓度为 2  $\mu\text{g/L}$  的壬基酚标准溶液，重复进样 6 次，考察保留时间、峰面积的重复性，结果见表 4。

表 4 壬基酚标准溶液重复性结果 (n=6)

编号	保留时间 (min)	峰面积
1	2.271	8,912
2	2.269	9,360
3	2.271	9,387
4	2.271	9,173
5	2.271	9,113
6	2.272	9,354
平均	2.271	9,216
RSD(%)	0.05	2.02

## 2.4 基质加标实验

向空白奶粉中添加壬基酚标准品，使其浓度为 10  $\mu\text{g/kg}$ ，平行 3 份样品测定回收率和 RSD。具体结果如表 5，样品加标平均回收率为 85.5%，测定结果 RSD 为 5.02%。

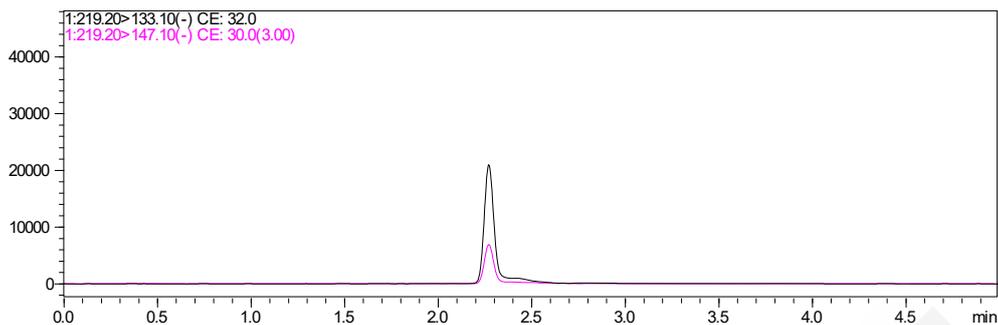


图 3 基质加标奶粉 MRM 色谱图

表 5 添加回收重复性结果 (n=3)

编号	保留时间 (min)	含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	2.276	8.12
2	2.275	8.54
3	2.270	8.98
平均	2.274	8.55
RSD(%)	0.12	5.02

### 3. 结论

本文建立了使用岛津超高效色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定奶粉中壬基酚的快速准确定量方法, 壬基酚标准品在  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ - $200 \mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内曲线相关系数为 0.9997。测定添加  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  壬基酚的奶粉样品, 重复三次, 其平均回收率为 85.5%, 保留时间及测定浓度的 RSD 分别为 0.12%和 5.02%。方法学实验结果表明, 该方法线性、精密度、灵敏度均满足奶粉中壬基酚含量的测定要求。

# ICP-OES 测定土壤中的多种金属元素

**摘要:** 参考《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》环境标准, 采用微波消解法系统消解环境土壤标准物质 NIST2710, NIST2711 和 ESS-4, 使用 ICP-AES 双向观测法进行测定, 研究了土壤中高含量和低含量金属元素的多元素同时测定方法。实验结果表明, 土壤中的 As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V 和 Zn 等多种元素的测定值与给定的标准值吻合。该方法线性相关系数大于 0.99997, 能够同时测定高含量和低含量的金属元素, 具有快速、高效、清洁、污染少等优点, 完全能满足环境分析的要求。

**关键词:** 环境 土壤 金属 ICP-AES 双向观测 内标校正 元素间校正

可耕种土壤是最宝贵的自然资源之一, 是农业最基本的生产资料。现在地球上的土壤是地球在亿万年的时间内慢慢积累起来的, 但随着工业的发展, 越来越的土壤受到重金属的污染。因此, 对土壤中重金属含量的监测非常重要。我国也对土壤有相应的标准和规定。在《土壤环境监测技术规范》中规定的测定金属元素及其化合物的标准方法有分光光度法, 火焰原子吸收法, 石墨炉原子吸收法等。但上述方法均只能一次测量一种元素, 当需要土壤中多种元素全部测量的时候, 就会需要花费大量时间, 费时费力。本法应用双向观测附件, 使用电感耦合等离子发射光谱仪一次分析对环境样品土壤中的高含量和低含量的多种元素同时测定, 同时结合 ICPE-9820 灵敏度高、校正功能多样的优点, 使土壤样品能够快速、准确的测量。

## 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

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO<sub>3</sub>、HCl、HF 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

称量 0.5 g 国家环境标准样品土壤 NIST2710, NIST2711 和 ESS-4 (标准编号: GSBZ500014-88) 置于消解罐中, 加入 10 mL HNO<sub>3</sub>, 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8 mL HF, 放置 1h 后, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却, 取出。置于电热板上赶酸完全后, 加入 20 mL HNO<sub>3</sub> (1:4) 和 10 mL HCl (1:1) 加盖后, 低温加热 2 h。如果有沉淀过滤后, 用去离子水定容至 50 mL, 摇匀备用; 并按上述手续操作, 制备试剂空白溶液。

## 1.4 仪器参数

使用微型炬管、同心雾化器和旋流雾室为进样系统。配制 As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V 和 Zn 的标准溶液, 并添加内标。仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	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/纵向	0.6	10	0.7	27.12	1.2

土壤中通常含有百分级含量的各种共存元素, 比如铁、铝等元素。当我们测量这些土壤中的微量元素的时候, 通常会很难判断这些共存元素对我们测量干扰的确切程度。

ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪灵敏度高, 并且具有多种校正功能, 能够对这种土壤样品进行精确分析。

## 1.5 内标校正

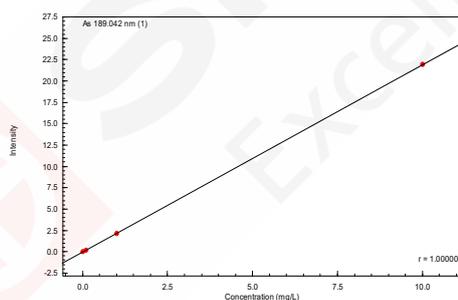
关于土壤溶液的配制, 我们通过定性分析和进一步的图谱解析确定样品中几乎不含有的三种元素 Yb、Ge 和 Rh 作为内标元素。其中内标浓度为 2 mg/L Yb, 10mg/L Ge 和 Rh, 添加到样品和标准曲线溶液中。

## 1.6 元素间校正

由于样品中含有大量的砷, 而 As 在 228.812 nm 的谱线会干扰 Cd 228.802nm 的谱线测量。为了消除这种元素间的互相干扰, 我们通过元素间校正功能对测量结果进行元素间校正。

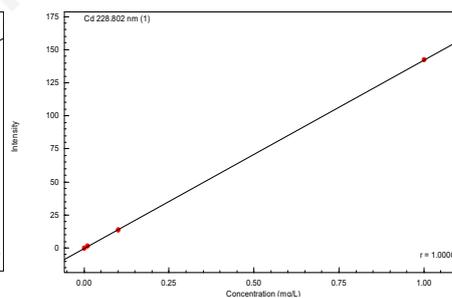
## 2. 结果与讨论

### 2.1 部分元素标准曲线



R=1.00000

图 1 砷的标准曲线



R=1.00000

图 2 镉的标准曲线

## 2.2 土壤标准样品测定结果及给定值

按实验方法对标准土壤样品进行分析，其结果见表 2。

表 2 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711 土壤标准样品分析结果及给定值

元素	检出限 (mg/kg)	ESS-4		SRM2710		SRM2711	
		测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	给定值 (mg/Kg)
As	1	11	11.4	636	626 ± 38	111	105 ± 8
Cd	0.02	0.1	0.083	21.6	21.8 ± 2	43.5	41.7 ± 2.5
Co	0.07	13.5	13.3 ± 0.5	9.2	10	9.1	10
Cr	0.02	71.1	70.4	32.7 ▲	39	45.1 ▲	47
Cu	0.1	27.0	26.3	2992 *	2950 ± 130	117 *	114 ± 2
Ni	0.1	32.6	32.8 ± 1.7	13.7	14.3 ± 1	19.6	20.6 ± 1
Pb	0.2	21	22.6 ± 1.7	5560 *	5532 ± 80	1194 *	1162 ± 31
V	0.05	90.9	90 ± 2	76.4	76.6 ± 2.3	84.2	81.6 ± 2.9
Zn	0.05	68.5	69.1 ± 3.5	6821 *	6952 ± 91	351 *	350.4 ± 4.8

▲注：土壤中会含有铬盐或者氧化铬，而氧化铬难溶于酸，必须使用碱熔法对难溶物进行处理测量，才能得到全部铬含量。

\*注：由于该元素含量很高，使用纵向观测进行测量。

检出限：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。

如上表所示，大部分数据使用轴向观测，\*部分使用纵向观测，测量结果与标准样品给定值基本相符，说明此分析方法适合土壤中多种金属的定量分析。

## 3. 结论

依据《土壤环境监测技术规范》，参考《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》环境标准，采用微波消解系统消解环境土壤标准物质 ESS-4、NIST2710 和 NIST2711，使用 ICP-AES 进行测定，研究了土壤中金属元素的测定方法。实验结果表明，土壤中的 As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V 和 Zn 等多种元素的测定值与给定的标准值吻合，线性相关系数达到 0.99997 以上。一次测量同时使用轴向观测和纵向观测两种模式，轴向灵敏度高测量低含量的元素，纵向分析高含量的元素，达到高浓度和低浓度元素同时分析的效果，并通过内标校正和元素间校正解决了百分级共存元素干扰微量元素测量的难题，具有快速高效、清洁、污染少等优点，完全能够满足环境分析的要求，适用于各环保行业的土壤环境监测。

# 碱熔 ICP-OES 法测定土壤中的多元素含量

**摘要:** 参考《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》(HJ 974-2018) 和《ISO 14869-2: 2002》方法标准, 采用碳酸钠和硼酸作为熔剂, 碱熔法处理土壤样品, 测定其中的 Si、Al、Ba、Ca 等多元素含量。该样品处理方法样品处理能力强、硅等待测元素损失小, 尤其弥补了目前标准方法中重量法测定硅量 (GB 6730, 10-1986) 及钼蓝分光光度法测定硅量 (GB11064, 8-89) 测定复杂、分析元素单一等不足。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好,  $r > 0.9999$ , 测定结果与土壤 GSS-3、ESS-1 标准值吻合。

**关键词:** 土壤 碱熔 ICP-OES 硅

金属元素中, 重金属在土壤和沉积物中不能被微生物分解, 可不断积累, 并为生物所富集, 通过食物链传递, 对人类造成威胁, 甚至有些重金属在土壤和底泥中可被微生物转化为毒性更大的化合物。锰为岩石和土壤的组成部分, 常与铁同时存在, 锰是人体必需的一种微量元素, 在许多酶系统中起着重要作用。在全国土壤状况调查中, 锰是必测项目之一。硅能促进人体骨的代谢, 起到强壮骨骼的作用, 也具有降血压抗衰老功能, 但是游离  $\text{SiO}_2$  是引起矽肺的主要物质。随着对环境酸化问题的深入研究, 人们发现铝浓度的增加是造成鱼类和大量水生生物死亡的致毒因子, 微量铝与人体健康也有着密切的联系。

本文参考《土壤和沉积物11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》(HJ 974-2018) 和《ISO 14869-2: 2002》方法标准, 研究建立碱熔法处理土壤样品, 测定土壤中铝、钡、钙、铁、镁、锰、硅、钒的电感耦合等离子体发射光谱法。

## 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

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用无水碳酸钠、硼酸为分析纯试剂, 硝酸和盐酸为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

按照2:1比例称取一定量的无水碳酸钠、硼酸, 置于氧化铝陶瓷研钵中充分研磨, 使试剂混匀。称取3g混合试剂于铂金坩锅中, 准确称取0.2g 土壤样品, 置于铂金坩锅中, 搅拌并震荡试剂, 使之与样品充分混匀。马弗炉温度升至1000°C后, 将坩锅放入马弗炉, 并保持马弗炉温度不变。15~20 min后取出坩锅, 待坩锅稍冷后置于电热板上低温加热。向铂金坩锅中加入一定量6 mol/L的盐酸, 适时转移出溶液并加入新的盐酸, 直至熔融物全部溶解。将所有溶液转移至500mL容量瓶, 加酸使

得最终的溶液中含有32 mL盐酸、8 mL硝酸，定容至刻度，测定Al、Ba等元素含量，稀释100倍后测定Si元素含量。基体匹配法配制所需的混合标准溶液。

## 1.4 方法原理

将土壤或沉积物样品与碱性熔剂（无水碳酸钠或碳酸锂、硼酸或偏硼酸锂/四硼酸锂）混合，在高温下熔融全分解，冷却后用酸（硝酸/盐酸）提取熔块，将提取液定容至一定体积待测；采用同样的熔剂和酸对标准溶液进行基体匹配。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定提取液中铝、钡、钙、铁、镁等元素的含量。

## 1.5 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/纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

使用无水碳酸钠和硼酸基体匹配法配制 Al、Ba、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Si 和 V 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al	394.403	0	2	5	10	20	40	--
Ba	455.403	0	0.1	0.2	0.5	1	--	--
Ca*	315.887	0	0.1	0.2	0.5	1	5	20
Fe	259.940	0	0.1	0.2	0.5	1	5	20
Mg*	280.270	0	0.1	0.2	0.5	1	5	40.0
Mn	257.610	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1	--
Si	288.158	0	0.1	0.2	0.5	1	5	--
V*	292.402	0	0.005	0.01	0.025	0.05	0.5	--

注：\*径向观测

岛津 ICPE-9820 轴向和径向自动切换可同时分析高低含量的元素。

部分元素标准曲线如下：

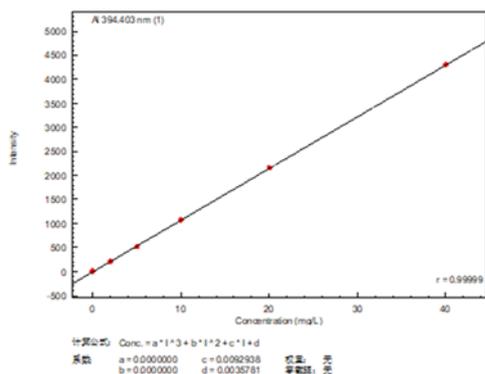


图 1 铝的标准曲线

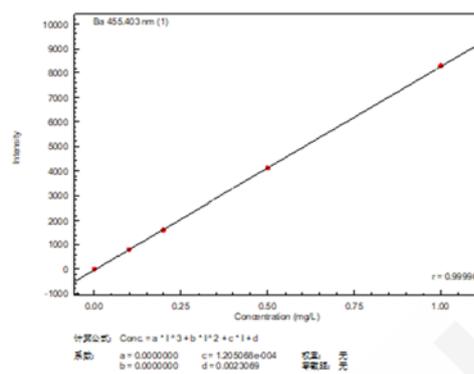


图 2 钡的标准曲线

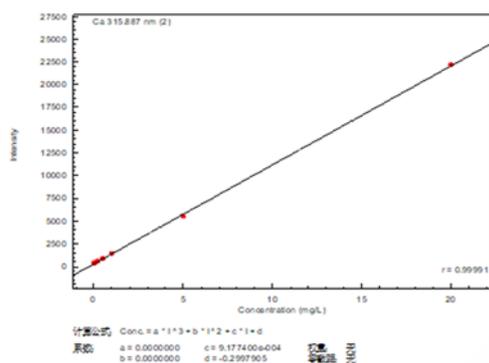


图 3 钙的标准曲线

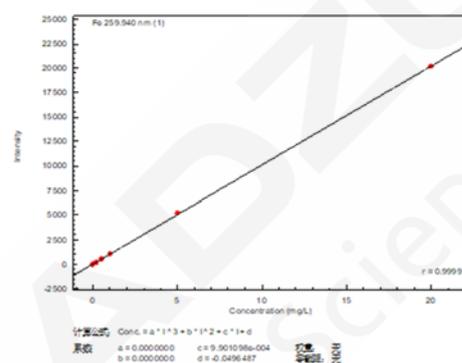


图 4 铁的标准曲线

## 2.2 土壤中有有效态元素分析结果及检出限

使用碱熔 ICP-OES 法测量土壤标准品 GSS-3、ESS-1 中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 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，各元素检出限及测定结果见表 3。

表 3 土壤 GSS-3 样品分析结果

测定元素	检出限(mg/L)	标准值成分	GSS-3 标准值	GSS-3 测定结果	单位	RSD (%)
Al	0.01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.24±0.14	12.61	%	1.32
Ba	0.0003	Ba	0.121±0.011	0.122	%	1.45
Ca	0.009	CaO	1.27±0.06	1.26	%	0.34
Fe	0.003	Fe*	1.44±0.05	1.46	%	2.11
Mg	0.003	MgO	0.58±0.05	0.58	%	1.94
Mn	0.0004	Mn	304±21	302	mg/Kg	2.26
Si	0.02	SiO <sub>2</sub>	74.72±0.29	73.8	%	1.28
V	0.0009	V	36±4	36	mg/Kg	3.63

注：\*因土壤中铁以 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种形式存在，按照总铁含量计算。

表 4 土壤 ESS-1 样品分析结果

测定元素	检出限(mg/L)	标准值成分	ESS-1 标准值	ESS-1 测定结果	单位	RSD (%)
Al	0.01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.42±0.04	14.36	%	0.61
Ba	0.0003	Ba	618±24	632	mg/Kg	0.20
Ca	0.009	CaO	3.50±0.08	3.64	%	0.28
Fe	0.003	Fe*	2.95±0.1	2.90	%	1.32
Mg	0.003	MgO	1.32±0.06	1.33	%	1.74
Mn	0.0004	Mn	1097±27	1092	mg/Kg	1.20
Si	0.02	SiO <sub>2</sub>	65.40±0.38	72.20	%	1.81
V	0.0009	V	77.5±3.1	77.0	mg/Kg	0.69

注：\*因土壤中铁以 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种形式存在，按照总铁含量计算。

实验结果表明，该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合。

岛津 ICPE-9820 采用双向同时观测、节省待机时气体和电力消耗的 Eco 模式以及无需吹扫的真空型光室（可使用工业氩气），大大降低了运行成本。

### 3. 结论

参考《土壤和沉积物11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》(HJ 974-2018) 和《ISO 14869-2: 2002》方法标准，采用碳酸钠和硼酸作为熔剂，碱熔法处理土壤样品，溶解后测定其中的Si、Al、Ba、Ca等多元素含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，测定结果与土壤GSS-3、ESS-1标准值吻合。该样品处理方法样品处理能力强、Si元素等待测元素损失小，可用于测定土壤和沉积物样品中的硅及其他元素含量。

## ICPMS-2030 系列对土壤中多种金属元素总量的测定

**摘要:** 参考《土壤和沉积物 金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法(征求意见稿)》，使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定土壤标准物质 GBW07406 (GSS-6) 中的多种元素的含量。实验结果表明，该方法灵敏度高，定量准确，可满足土壤中多种元素含量的测定要求。

**关键词:** 土壤 ICPMS-2030 系列 金属元素

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，提高生态环境管理水平，规范生态环境监测工作，生态环境部发布了《土壤和沉积物 金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法(征求意见稿)》国家环境保护标准。该标准规定了测定土壤和沉积物中21种金属元素总量的电感耦合等离子体质谱法，为首次发布。标准适用于土壤和沉积物中银(Ag)、砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、镉(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锂(Li)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、锑(Sb)、锶(Sr)、铅(Pb)、钍(Th)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)和锌(Zn)21种金属元素的测定。土壤中金属元素含量的准确测定，对土壤质量的监控及土壤环境的再修复有着重要的实际意义，因此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土壤中重金属的检测方法。ICP-MS用于痕量金属元素分析，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《土壤和沉积物 金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法(征求意见稿)》采用岛津电感耦合等离子体质谱仪ICPMS-2030系列测定了土壤标准样品GBW07406中的多种金属元素含量。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪

#### 1.2 仪器分析条件

ICP-MS仪器分析条件见表1。

表1 ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

### 1.3 实验器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用超纯冲洗,干燥后备用;实验所用的HNO<sub>3</sub>、HCl、HClO<sub>4</sub>和HF均为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

## 2. 样品的前处理

称取 0.2 g (精确至 0.0001g) 试样于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,沿内壁滴入少许试验用水润湿,加入 10 mL 盐酸,盖上表面皿,放入通风橱中电热板低温加热,待蒸发至剩余约 5 mL 时,取下稍冷,加入 15 mL 硝酸,中温加热至棕色烟明显减少,加入 5 mL 氢氟酸继续加热,加热过程中摇动坩埚以达到良好的飞硅效果。最后加入 1 mL 高氯酸,高温加热至冒白烟并蒸至白烟几乎冒尽,内容物呈不流动状,用 2%硝酸 (V/V) 冲洗内壁及表面皿,温热溶解残渣,冷却后,用 2%硝酸 (V/V) 定容至 50 mL。同法做样品空白。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准曲线溶液配制

用 2% HNO<sub>3</sub> (V/V) 将多元素混合溶液稀释配制成混合标准溶液序列。

Ag、As、Be、Bi、Cd、Cr、Co、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Tl、U、V 和 Zn 混合标准溶液浓度为: 0、0.5、1、5、10、50、100、500 μg/L; Sb、Sn、Mo 混合标准溶液浓度为: 0、0.5、1、5、10、50、91 μg/L。内标元素为 <sup>103</sup>Rh 和 <sup>185</sup>Re, 浓度均为 100 μg/L。

### 3.2 部分元素标准曲线如下:

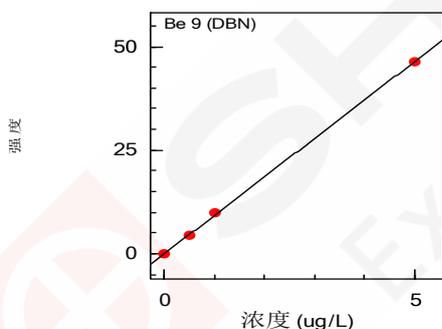


图 1 Be元素的标准曲线图 $r=0.99994$

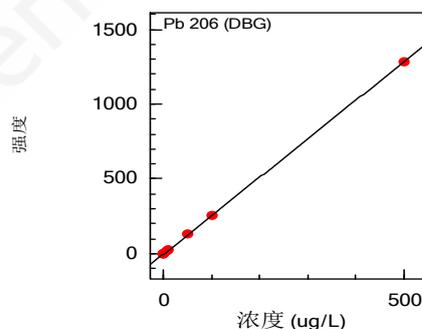


图 2 As元素的标准曲线图 $r=0.99999$

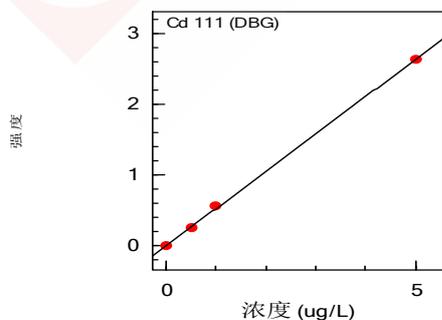


图 3 Cd元素的标准曲线图 $r=0.99992$

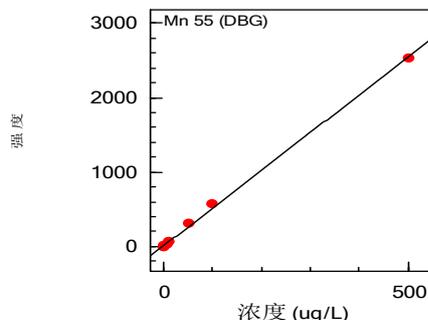


图 4 Mn元素的标准曲线图 $r=0.99951$

### 3.3 检出限及测定结果

使用 ICPMS-2030 系列直接测定土壤成分分析标准物质 GBW07406 (GSS-6) 中的 19 种金属元素的含量。对样品空白进行 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 1。

表 2 检出限及测定结果

元素	方法检出限(mg/kg)	定量下限(mg/kg)	标准值 (mg/kg)	测定结果(mg/kg)	RSD (%) (n=3)
<sup>109</sup> Ag	0.004	0.015	0.2±0.02	0.21	1.53
<sup>75</sup> As	0.009	0.029	220±14	228	0.52
<sup>9</sup> Be*	0.002	0.006	4.4±0.7	4.5	3.73
<sup>209</sup> Bi	0.0005	0.002	49±5	44	1.37
<sup>111</sup> Cd	0.002	0.005	0.13±0.03	0.12	4.10
<sup>59</sup> Co	0.002	0.006	7.6±1.1	6.7	0.14
<sup>52</sup> Cr	0.007	0.024	75±6	79	0.71
<sup>63</sup> Cu	0.009	0.028	390±14	381	0.87
<sup>7</sup> Li*	0.02	0.07	36±1	37	1.22
<sup>55</sup> Mn	0.02	0.07	1450±82	1410	1.39
<sup>98</sup> Mo	0.002	0.006	18±2	20	0.25
<sup>60</sup> Ni	0.05	0.18	53±4	52	1.20
<sup>121</sup> Sb	0.14	0.47	60±7	67	0.69
<sup>118</sup> Sn	0.05	0.15	72±7	70	0.14
<sup>206</sup> Pb	0.003	0.009	314±13	303	0.57
<sup>205</sup> Tl	0.0002	0.0007	2.4±0.5	2.4	0.85
<sup>238</sup> U	0.0002	0.0008	6.7±0.7	6.4	1.6
<sup>51</sup> V	0.005	0.018	130±7	131	0.72
<sup>66</sup> Zn	0.14	0.47	97±6	95	0.87

注: \*为标准分析模式

### 4. 结论

使用 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定了土壤成分分析标准样品 GBW07406 (GSS-6) 中的 As、Ag、Be、Bi、Cd、Cr、Cu、Ni、Mn、Mo、Pb、Tl 和 Zn 等 19 种金属元素含量, 分析结果与标准值吻合。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, 可实现多种元素同时准确测定。

## HPLC-ICP-MS 法测定土壤中的六价铬含量

**摘要:** 参考环境保护标准《HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》进行土壤样品的前处理,建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用分离测定土壤中六价铬(CrVI)含量的方法。该方法线性范围在 1.0~100  $\mu\text{g/L}$  范围内回归系数大于 0.9999,加标回收率在 90~110%之间,重现性<3.0%,方法定量限为 0.023 mg/kg,适用于土壤中的六价铬含量分析。

**关键词:** HPLC-ICP-MS 土壤 六价铬

随着工业化、城市化进程不断加快,我国土壤重金属污染问题越来越突出,污染所导致的严重环境危害事件时有发生,并呈逐步上升趋势。“毒地”已严重制约我国土地的开发利用,对土壤资源可持续利用产生了巨大压力,还深刻地影响着人们的身体健康。环境中稳定存在两种价态的铬,即三价铬[Cr(III)]和六价铬[Cr(VI)]。三价的铬是对人体有益的元素,而六价铬是剧毒物质,其毒性除了免疫毒性、生殖毒性、肾脏毒性、神经毒性外,严重的还可致癌或者致突变,国际癌症研究中心明确六价铬化合物为人类致癌物。

目前,在元素形态分析技术中,色谱与质谱的联用已成为主要趋势。本文根据在阴离子交换色谱体系中,三价铬无保留,六价铬在系统内有保留的原理,选用阴离子交换色谱柱,使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用建立起分离准确定量六价铬的方法。

### 1. 实验部分

#### 1.1 标准品

三价铬[Cr(III)]和六价铬[Cr(VI)]标准物质 (o2si)

#### 1.2 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪LC-20Ai与电感耦合等离子体质谱仪ICPMS-2030系列联用系统。具体配置为LC-20Ai $\times$ 2输液泵,DGU-20A<sub>3</sub>在线脱气机,SIL-20AC自动进样器,CTO-20AC柱温箱,CBM-20A系统控制器,ICPMS-2030系列电感耦合等离子体质谱仪,LabSolutions ICPMS TRM工作站;AUW220D电子天平(日本岛津)。

#### 1.3 试剂

实验用水由Milli-Q水净化系统经去离子与二次净化制得;硝酸铵及其他试剂购自国药集团。

## 2. 实验方法

### 2.1 标准溶液配制

以六价铬的单价态溶液标准物质为对照品，使用流动相配制浓度分别为0.0、1.0、5.0、10.0、50.0及100.0 µg/L的系列六价铬标准溶液。

### 2.2 样品的处理方法

准确称取土壤样品2.50 g置于250 mL圆底烧瓶中，加入50 mL碳酸钠/氢氧化钠混合溶液（称取15.0 g碳酸钠和10.0 g氢氧化钠溶于超纯水中稀释至500 mL而得）、400 mg氯化镁和0.5 mL 0.5 mol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0.5 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲溶液，盖上盖子后置于恒温震荡水浴锅中，常温震荡搅拌5 min后，开启加热震荡至90-95°C，消解60 min。消解完毕后取出烧瓶冷却至室温。用0.45 µm滤膜过滤后，滤液用10%的硝酸调节pH值至7.0-7.4之间，加入超纯水定容至100 mL，摇匀，待测。

### 2.3 色谱条件

色谱条件参见表1。

表 1 HPLC 分析条件

参 数	参数设定
色谱柱	Dionex IonPac™ AG11-HC (50*4mm; 10 µm)
流动相	60 mM 硝酸铵和 0.6 mM 乙二胺四乙酸二钠溶液 (pH 7.0)
流 速	1.0 mL/min
柱 温	30°C
进样量	50 µL
洗脱程序	等度洗脱

### 2.4 质谱条件

ICP-MS仪器分析条件见表2。

表 2 ICP-MS分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 专属性考察

对空白和Cr(III)、Cr(VI)溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察Cr(VI)与其他形态铬的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图1。

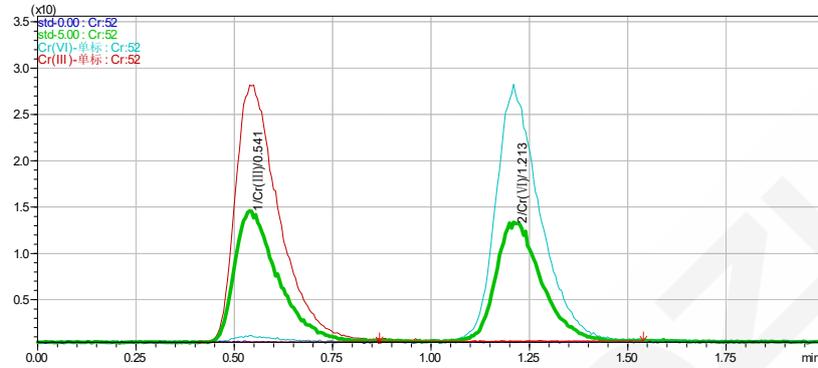


图 1 三价铬和六价铬的色谱图

#### 3.2 线性关系考察

按“2.1 标准溶液的配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，测试各浓度点Cr(VI)色谱峰的面积，以Cr(VI)浓度与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线，结果见图2所示。

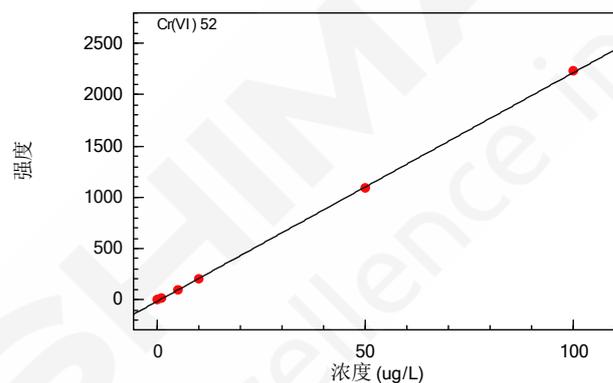


图 2 Cr(VI)校准曲线  $r=0.99992$

#### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  样品溶液考察六价铬的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为仪器检出限，并依据样品前处理过程计算方法检出限，结果如下：

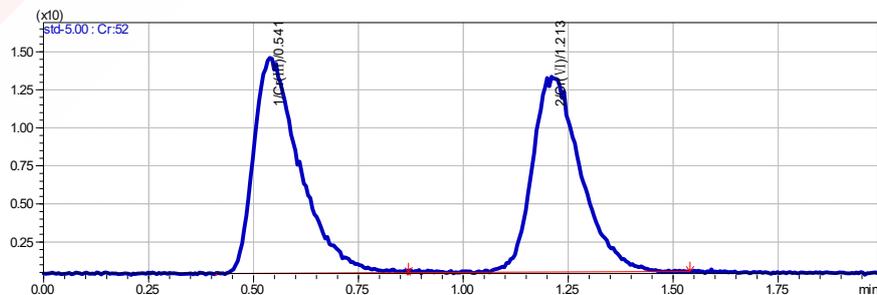


图 3 5.0  $\mu\text{g/L}$  六价铬标准溶液的色谱图

表 3 检出限考察结果

名称	仪器检出限 (μg/L)	方法检出限 (mg/kg)	定量下限 (mg/kg)
Cr(VI)	0.17	0.0068	0.023

### 3.4 样品分析结果

使用 HPLC 分离三价铬和六价铬，ICPMS-2030 系列测定了土壤中的六价铬含量，并进行加标回收率实验。同一样品重复进样 3 针考察测量重复性。实验结果见表 4。

表 4 样品测定及回收率考察结果(%)

名称	测定结果(μg/L)	加标量(μg/L)	加标后测定值(μg/L)	加标回收率 (%)	RSD (n=3) (%)
Cr(VI)	4.24	4.00	7.97	93.2	0.74

## 4. 结论

本文参考《HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》环境标准，碱液提取土壤样品中六价铬，将高灵敏度的 ICPMS-2030 系列与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，利用阴离子交换色谱分离的机理，建立了快速测定土壤中六价铬的分析方法。经分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，加标回收率良好，方法准确、可靠。且具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，方法定量下限为 0.023 mg/kg，满足土壤污染风险管控标准要求，适用于土壤中六价铬的含量分析。

# 酸浸提-HPLC-ICP-MS 法测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞

**摘要:** 本文建立了岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用, 反相 C18 柱分离, ICP-MS 检测分析农田土壤样品中甲基汞(MeHg)和乙基汞(EtHg)的方法。方法以 0.5 mol/L 的硝酸溶液为浸提剂, 前处理简单快速, 检出限低, 甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.16  $\mu$ g/L 和 0.21  $\mu$ g/L, 定量准确, 可满足农田土壤中甲基汞和乙基汞含量的同时分析。

**关键词:** 土壤 甲基汞 乙基汞 HPLC-ICP-MS

汞及其化合物是一种具有慢性剧毒的环境污染物, 其存在的形态不同毒性有所区别, 有机汞的毒性比无机汞强, 尤其甲基汞毒性更是无机汞的几百倍。环境中, 特别是土壤中的无机汞容易在微生物和化学作用下甲基化转化成有机汞。转化成的有机汞难以降解分离, 容易迁移至土壤种植的农作物中, 并通过食物链富集进入到人体而对人类健康构成威胁。因此, 土壤污染状况详查除了需要测定总汞的含量之外, 不同形态汞的准确定量分析也有极其重要的意义, 更能正确评估土壤的重金属污染程度和潜在风险。

HPLC-ICP-MS 联用技术具有较高的分离能力和灵敏度, 是形态汞分析的主要技术, 本文建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用测定农田土壤中甲基汞和乙基汞含量的方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LC-20Ai 高效液相色谱仪, 岛津 ICPMS-2030 系列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; 实验所用乙酸铵、L-半胱氨酸为优级纯试剂, 甲醇为HPLC级别, 实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

准确称取土壤样品5.0 g (精确至0.01 g) 于50 mL离心管中, 缓慢加入0.5 mol/L硝酸溶液20 mL, 边加边搅拌至不产生气泡为止, 将样品超声提取1.0 h, 然后将离心管置于离心机中以4000 r/min的转速离心5 min, 吸取上层澄清溶液5.0 mL于25 mL烧杯中, 用氨水溶液 (10:90) 调节pH值至7.5后转移溶液至25 mL的容量瓶中, 用8%甲醇定容至刻度, 摇匀并用0.45  $\mu$ m滤膜过滤, 待测。

### 1.4 实验条件

ICP-MS仪器分析条件见表1。

采用岛津专有的 Mini 炬管, ICP-MS 仪器在总氩气消耗量为 9.80L/min 条件下稳定运行; 待机状态时, 高频输出被切换到 Eco 模式 (等离子气 5L/min), 启动样品分析后可立即切换到分析模式。

表 1 ICP-MS 分析条件

HPLC	
色谱柱	InertSustain C18, 4.6*250mm, 5 $\mu$ m
流动相	甲醇-0.01 mol/L乙酸铵溶液 (含0.12%L-半胱氨酸, 氨水调节pH值至7.5) (8:92)
流动相流速	1.0 mL/min
进样体积	50 $\mu$ L
ICP-MS	
高频功率: 1.2 kW	等离子体气流速: 8.0 L/min
辅助气流速: 1.1 L/min	载气流速: 0.7 L/min
炬管类型: Mini	雾化器类型: 同心
采样深度: 5.0 mm	雾室温度: 5 $^{\circ}$ C

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

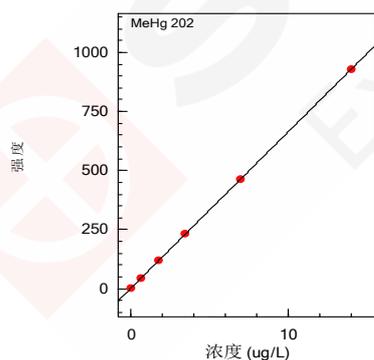
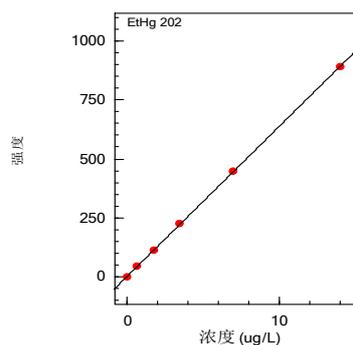
以甲基汞溶液标准物质和乙基汞溶液标准物质为对照品, 配制介质为 8% 甲醇的甲基汞和乙基汞不同浓度 (浓度均以 Hg 计) 混合标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。

表 2 形态 Hg 标准溶液浓度

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度( $\mu$ g/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
甲基汞	202	0.00	0.70	1.75	3.5	7.0	14.0
乙基汞	202	0.00	0.70	1.75	3.5	7.0	14.0

### 2.2 部分形态汞标准曲线

标准曲线见图 1-图 2。

图 1 MeHg 的标准曲线  $r=0.99999$ 图 2 EtHg 的标准曲线  $r=0.99999$ 

### 2.3 形态汞色谱图

本方法虽未对无机汞进行定量, 但为避免其和有机汞的色谱峰叠加而产生干扰, 实验过程依然考察了无机汞、甲基汞和乙基汞的分离情况。选用 InertSustain C18 色谱柱, 在乙酸铵/L-半胱氨酸体系下, 采用等度洗脱的方式进行形态汞的分离, 9 min 以内无机汞、甲基汞和乙基汞即可达到完全

分离，其保留时间分别为无机汞 2.742 min，MeHg4.232 min 和 EtHg8.028 min。图 3 为所选色谱体系下，以 ICPMS-2030 系列作为检测器、进样量 50  $\mu\text{L}$  时部分样品的 3 种汞形态色谱分离图。

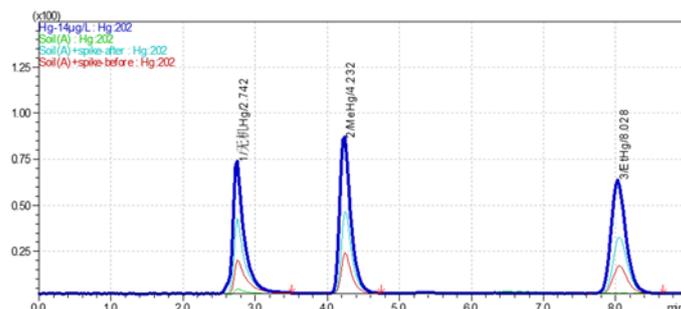


图 3 无机汞、甲基汞和乙基汞的色谱图

## 2.4 样品分析及检出限

使用 HPLC 分离无机汞、甲基汞和乙基汞，ICPMS-2030 系列测定农田土壤样品中甲基汞和乙基汞的含量。在流动相中加入内标元素 Bi，最终浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ ，实验过程中，内标元素  $^{209}\text{Bi}$  的强度波动小于 5%，因而不使用内标对结果进行校正。同时进行了样品前加标和后加标回收率实验。以色谱图 3 倍信噪比对应的浓度计算各形态汞的检出限。实验结果见表 3 和表 4。

表 3 土壤样品前加标分析结果

汞形态	方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	样品	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	前加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标后测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
甲基汞	0.16	水稻田土壤	N.D.	3.50	3.70	105.7
		菜地土壤	N.D.	3.50	3.50	100
		竹林土壤	N.D.	3.50	3.83	109.4
乙基汞	0.21	水稻田土壤	N.D.	3.50	3.42	97.7
		菜地土壤	N.D.	3.50	3.45	98.6
		竹林土壤	N.D.	3.50	3.39	96.9

表 4 土壤样品后加标分析结果

汞形态	方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	样品	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	后加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标后测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
甲基汞	0.16	水稻田土壤	N.D.	7.00	7.20	102.9
		菜地土壤	N.D.	7.00	7.18	102.6
		竹林土壤	N.D.	7.00	7.00	100
乙基汞	0.21	水稻田土壤	N.D.	7.00	6.97	99.6
		菜地土壤	N.D.	7.00	7.06	100.9
		竹林土壤	N.D.	7.00	6.80	97.1

注：N.D.表示未检出

### 3. 结论

本文将高灵敏度的 ICPMS-2030 系列与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，建立了快速测定农田土壤样品中甲基汞和乙基汞含量的分析方法。将所建立方法应用于土壤中的汞形态分析，样品处理简单快速，易于操作，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.99995$ ，方法准确可靠，加标回收率在 96.9%~109.4%之间，符合定量的要求，并且具有灵敏度高，检出限低。该方法可适用于农田土壤中甲基汞和乙基汞的测定。



## 能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 对岩矿土壤的分析

**摘要:**土壤岩矿成分复杂,矿物效应和粒度效应影响严重。对其中主量元素的分析往往使用熔片法,微量元素则常用(ICP或原子吸收),前处理方法均十分繁琐。本试验尝试了以压片法制样,使用能量色散型 X 射线荧光光谱分析了岩矿、土壤中七种氧化物主成分以及主要微量元素的分析。可以满足石化行业录井、地质行业矿物普查、土壤改造修复等应用。

**关键词:**岩矿、土壤 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱

岩石矿物分析在石油地质勘查中占有非常高的地位,不断提高岩石矿物分析技术水平是提高勘测效率的重要手段。X射线荧光分析作为新型的分析技术已被广泛的纳入现代分析手段,用于石油地质矿产的普查和检测。X射线类仪器用于地矿成分分析的有能量色散EDX和波长色散WDX两类X射线荧光光谱仪,近些年随着新的检测技术(高能检测器、超大功率激发源、偏振光、二次靶)的大量使用,使得EDX的适用范围大大提高,已经从原来的局限于定性半定量上升到定量分析。本文结合岛津的EDX-7200仪器对地矿样品、土壤等样品进行了条件试验及稳定性分析。从分析结果看,对于无机元素录井分析是合适的。

岩石矿物的检测,目前以原子吸收光谱和等离子体发射光谱、波长色散X射线荧光分析为主。原子吸收对多元素同时测定有困难,也难以测试非金属和难熔元素。等离子体发射光谱,检出限低、精密度高、准确性好、测量动态线性范围宽,并可多元素同时分析,也能分析部分非金属元素,是元素分析的重要手段。虽然原子吸收光谱和等离子发射光谱法测试性能优异,但都属化学分析方法,需要将岩矿土壤消解或溶解为液体才能分析,能否得到好的结果,前处理十分关键。而岩矿土壤成分的复杂和特殊性,为制样带来了诸多困难,众多研究关注在前处理方面,更从侧面说明其前处理的困难性。

相比化学方法的复杂,X射线荧光光谱法是一种非常方便快捷的检测技术。通过X射线直接照射样品,激发样品中各元素的特征光谱,从而进行定性和定量分析。由于可以直接分析固态、液态样品,X射线荧光法几乎不需要任何化学前处理,避开了化学分析中最难以把握的制样步骤,只需要将土壤粉末压成片状即可进行定量分析。在初级筛选环节,甚至可以直接粉末或块体状态进行分析,如图1。按检测方式,X射线荧光光谱仪分为波长色散型和能量色散型两类。波长型具有更好分辨率和稳定性,低能量元素灵敏度优于能量型。能量色散型按仪器设计,有手持式和台式两类。手持式携带方便,特别适合现场采样筛查。台式能谱仪灵敏度高,元素测量范围广,功能全面,适用于实验室分析。



图 1 X射线荧光光谱仪测试状态

本文使用Shimadzu EDX-7200高性能能量色散X射线荧光光谱仪对土壤岩矿中的主成分氧化物和其它微量元素的测试进行了评估。实验证明，可同时给出常见各种氧化物和微量元素的定量半定量结果。因其测试的方便和全面性，对土壤岩矿测试非常方便，是现有方法重要的补充。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津EDX-7200能量色散型X射线荧光分析仪

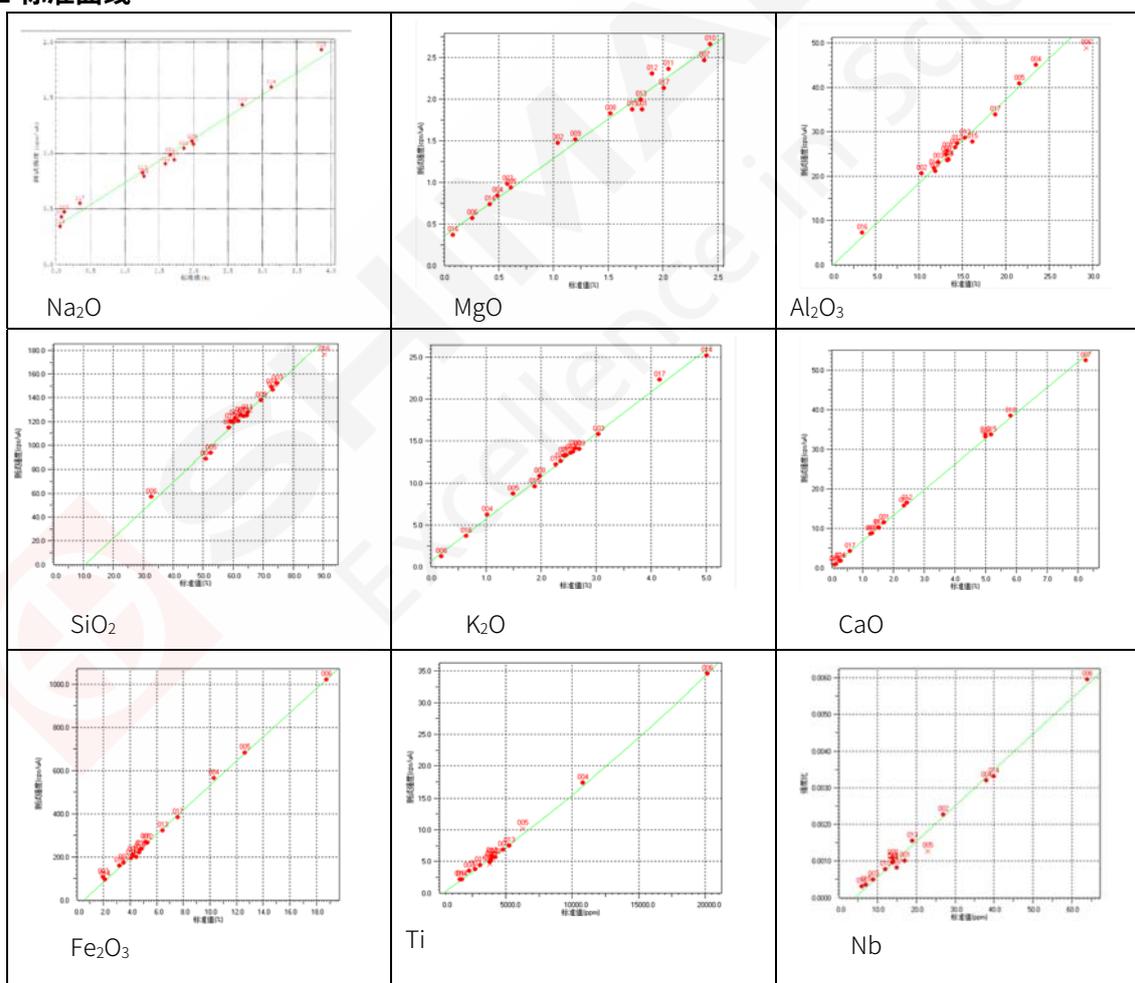


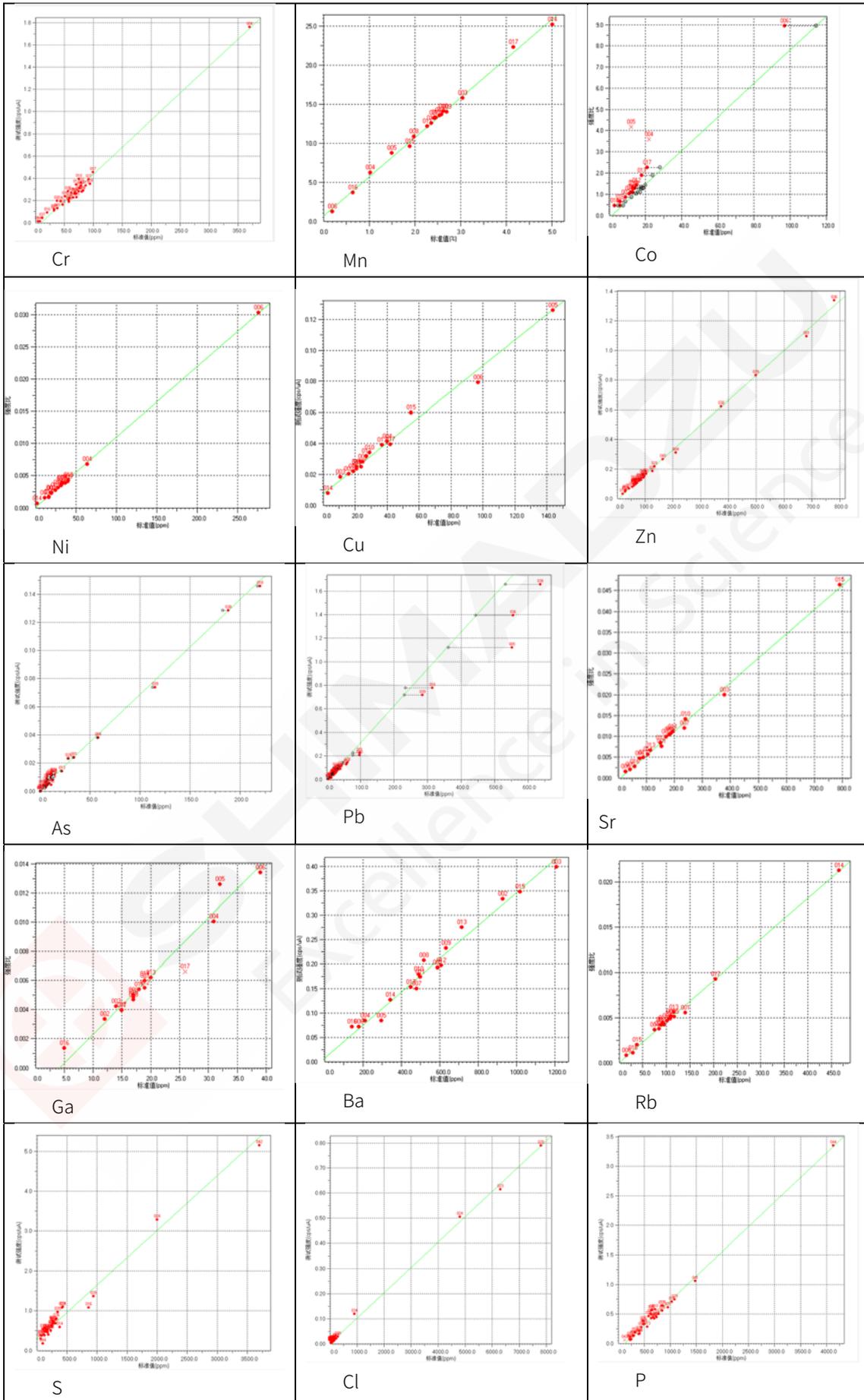
### 1.2 样品制备或样品前处理

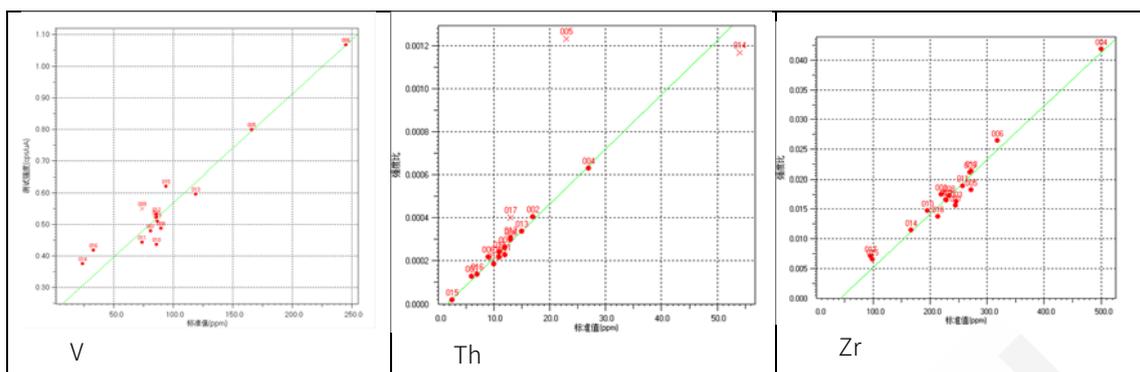
粉末样品经压片机制成片状后分析，标准样品选用国家一级标物GSR岩矿标样、GSS土壤标样。取适量标样，用塑料环或硼酸垫底镶边在压片机上使用30吨压力，20秒加压成型。标准值略。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线







## 2.2 精密度实验

在以上试验中，我们将 GSS 和 GSR、GSD 不同系列的标样用于同一个工作曲线中，结果表明，通过对部分元素使用 Rh 修正后，GSS、GSD 和 GSR 系列标样可用于建立同一分析方法，减少了标样数量不足的问题。以下为该方法下十次测试的稳定性（以 GSS01 为例）。

表 1 精密度结果

主成分	Na <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
标准值	1.66	1.81	14.1	62.6	2.59	1.72	5.19	4830	735	310	34
测试均值	1.71	1.61	14.1	63.0	2.53	1.70	5.25	4689	666.	283.	52.7
标准偏差	0.01	0.01	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	12.2	9.22	14.7	11.5
变异系数	0.62	0.69	0.10	0.10	0.29	0.30	0.16	0.26	1.38	5.18	21.9
重金属(ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb		
标准值	86	62	1760	14	20	21	680	34	98		
测试均值	85.3	62.5	1564	8.9	17.4	19.3	669	32.4	94.0		
标准偏差	5.75	4.12	11.47	0.78	2.40	1.48	2.83	1.37	1.19		
变异系数(%)	6.74	6.60	0.73	8.73	13.81	7.68	0.42	4.23	1		

## 2.3 检出限

上表中稳定性数据表明，主成分元素均有良好的稳定性。对各元素的检出限评估如下表，其中微量元素以十次测试的三倍标准偏差作为检出限，主量氧化物以背景强度的标准偏差和工作曲线斜率，结合电流和测试时间计算得到检出限。

表 2 检出限结果

主成分	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
检出限	0.029	0.014	0.006	0.006	0.004	0.002	0.000	13.7	28.7	35.9	28.6
重金属(ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb		
检出限	14.7	15.7	26.8	0.4	7.9	4.4	2.1	3.2	1.9		

## 2.4 方法准确度

通过测试 GSS 系列标样评估方法准确度如下表。

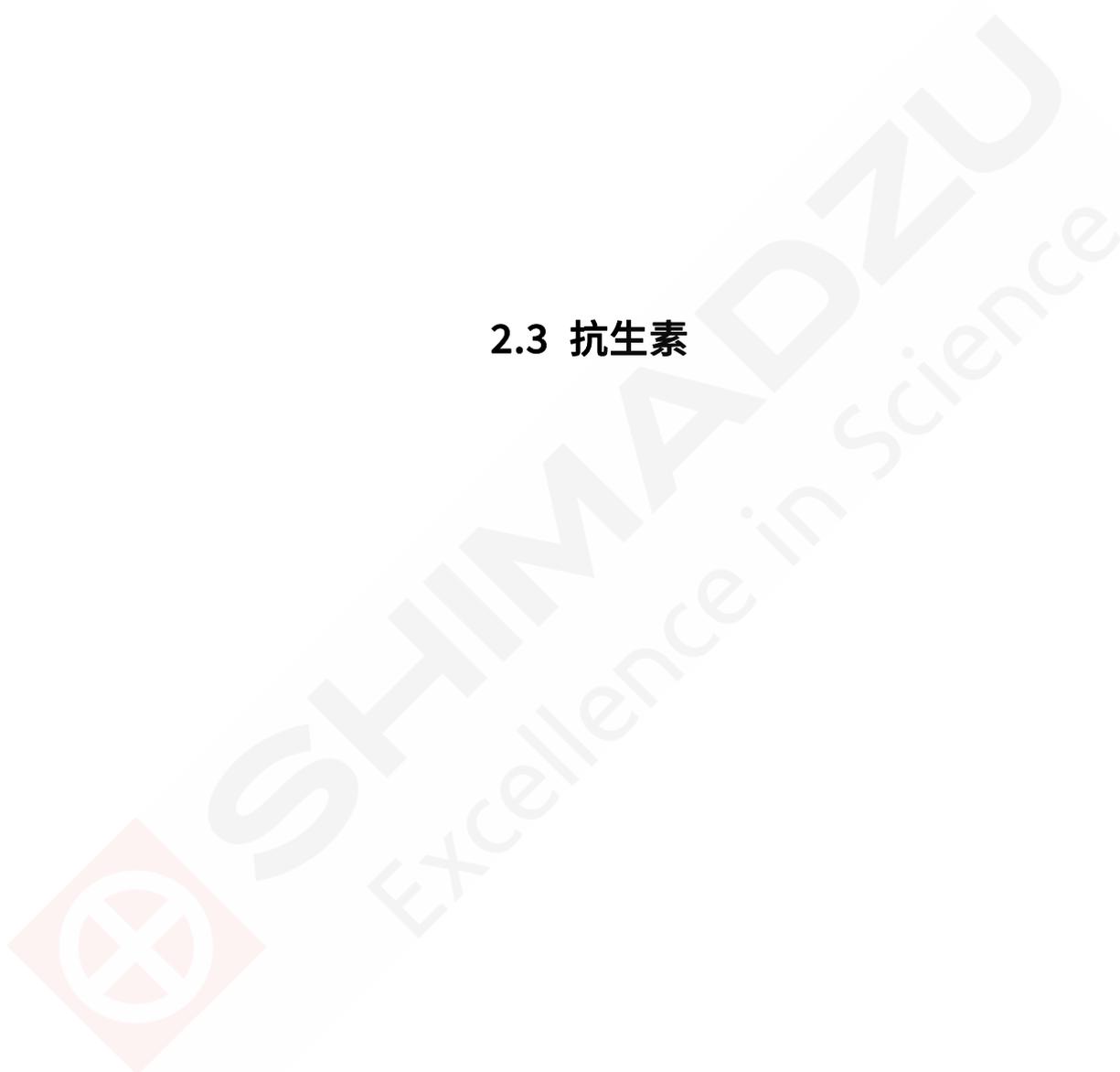
表 3 准确度结果

主成份	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
含量范	1~4	1~3	3~30	32~7	1~5	1~8	2~20	0.2~1	~100	~400	~120
误差	±0.1	±0.1	±0.8	±2	±0.0	±0.0	±0.2	±400	±100	±160	±30
重金属(ppm)		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	
含量范围		0~200	~400	~2000	~30	~300	~200	~500	~500	~50	
误差		±80	±10	±30	—	±3	±3	±6	±5	±3	

## 3. 结论

按照上表中主成分的准确度结果，参照《QSY 1862-2016》，基本满足对主量元素要求，从方便性和灵活性角度，也是对现有化学分析方法的良好补充。

## 2.3 抗生素



# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的喹诺酮类抗生素残留

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

**关键词:** 喹诺酮类抗生素 三重四极杆质谱 地表水 富集

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

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

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-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°C

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 BConc.	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(+)

加热模块温度：400°C

离子喷雾电压：4.5 kV

扫描模式：多反应监测(MRM)

雾化气：氮气 3.0 L/min

驻留时间：20 ms

干燥气：氮气 15 L/min

延迟时间：3 ms

碰撞气：氩气

MRM 参数：见表2

DL 温度：250°C

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)
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
噁唑酸	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

吡嗪酸	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

### 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、噁唑酸、氟甲喹、吡嗪酸、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) 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 3。

表 3 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
噁唑酸	0.5	2.5	5	25	50	250
氟甲喹	0.5	2.5	5	25	50	250
吡嗪酸	0.5	2.5	5	25	50	250
萘啶酸	0.5	2.5	5	25	50	250
西诺沙星	5	25	50	250	500	2500

### 1.4 水样前处理方法

固相萃取：取 100 mL 地表水，用磷酸调节 pH4.2 作为待净化水样。分别用 6 mL 甲醇和 pH4.2 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°C 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。

## 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

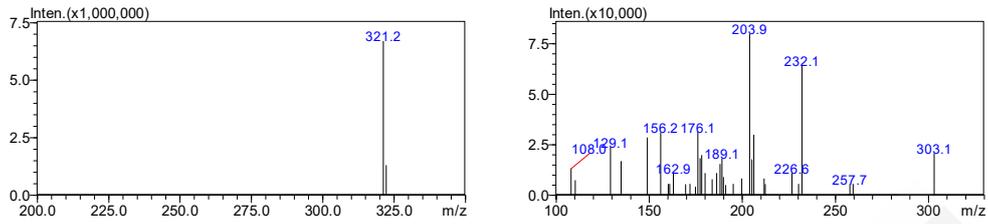


图 1 依诺沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-48V) (右图)

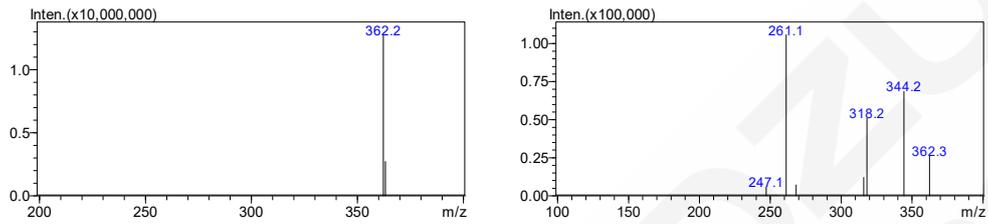


图 2 氧氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25V) (右图)

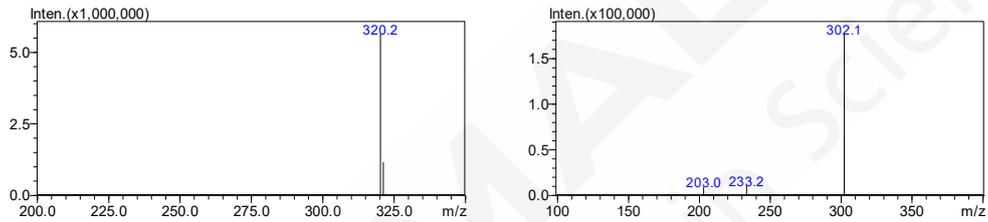


图 3 诺氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25V) (右图)

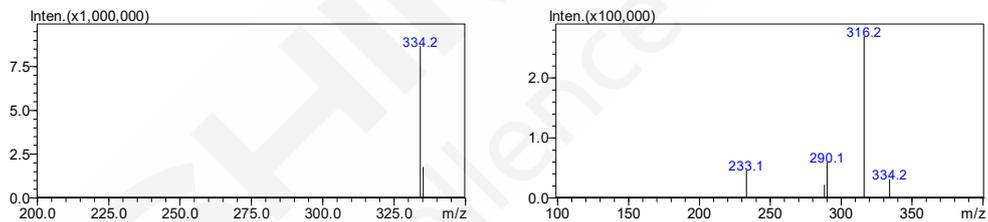


图 4 培氟沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25V) (右图)

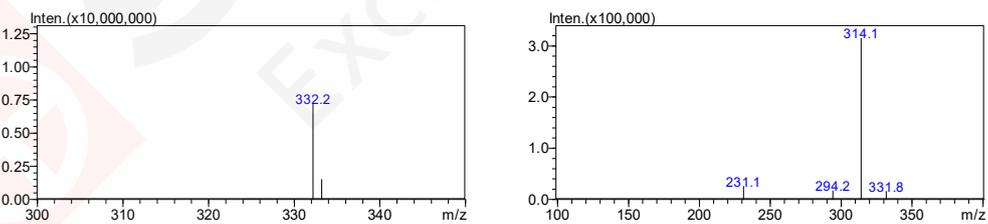


图 5 环丙沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25V) (右图)

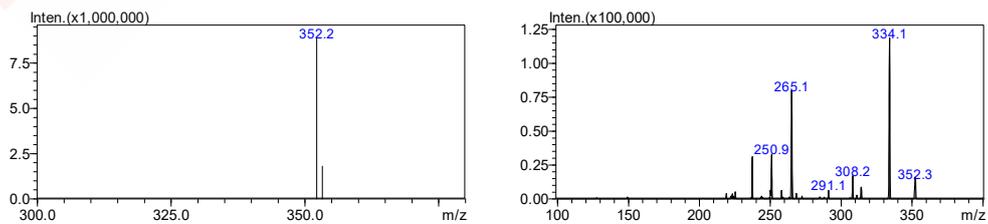


图 6 洛美沙星的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值-25V) (右图)

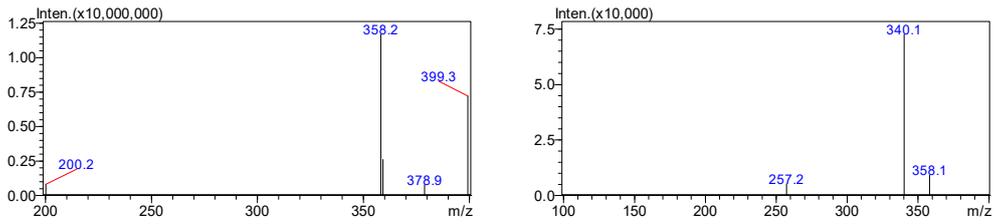


图 7 达氟沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

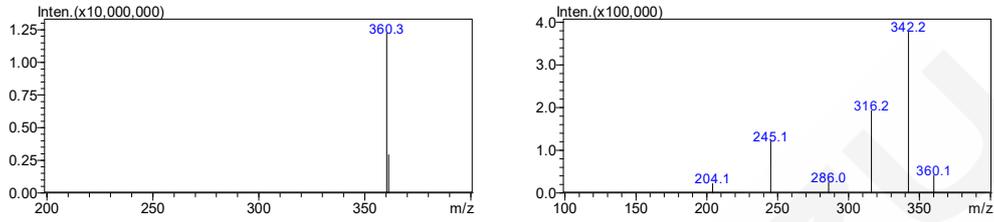


图 8 恩诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

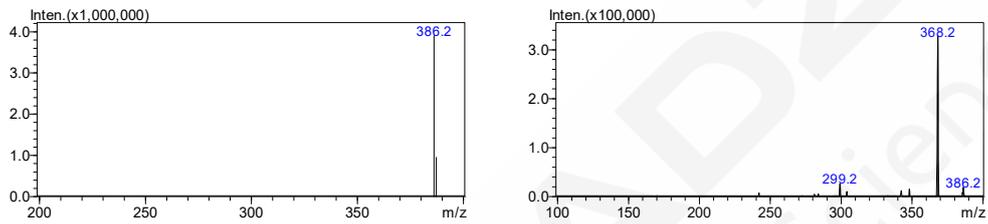


图 9 沙拉沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

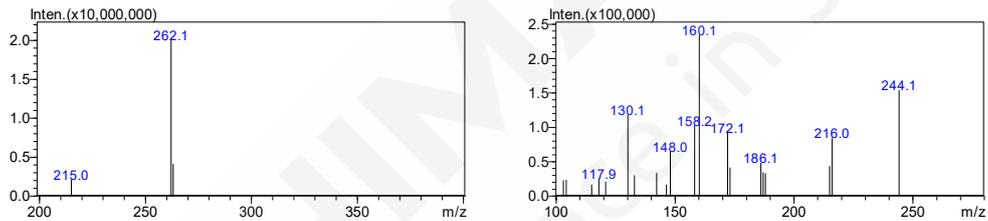


图 10 噁啉酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

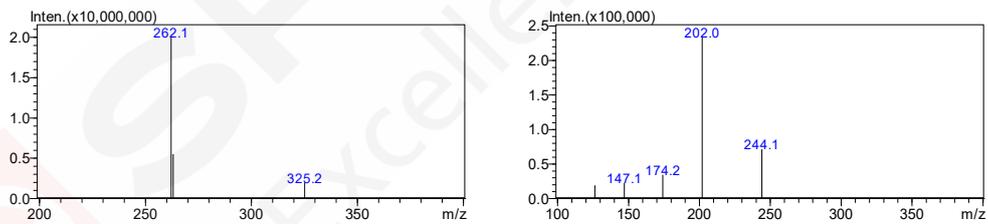


图 11 氟甲喹的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

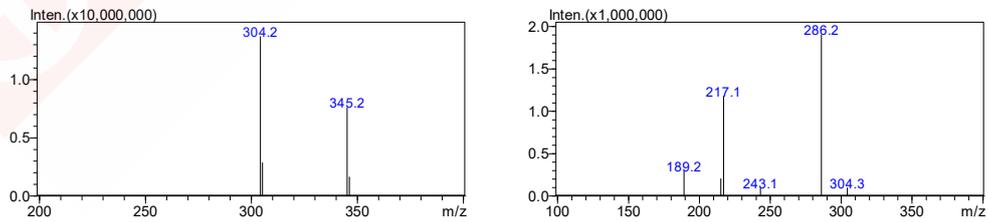


图 12 吡啶酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

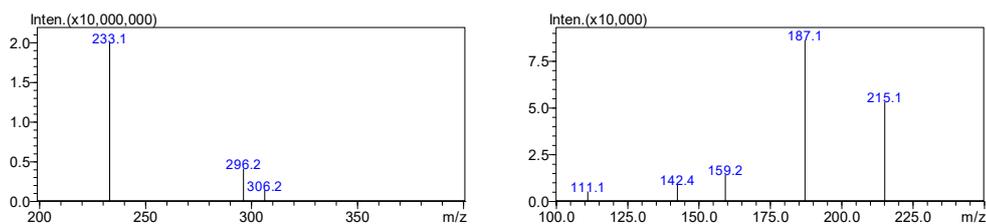


图 13 萘啶酸的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

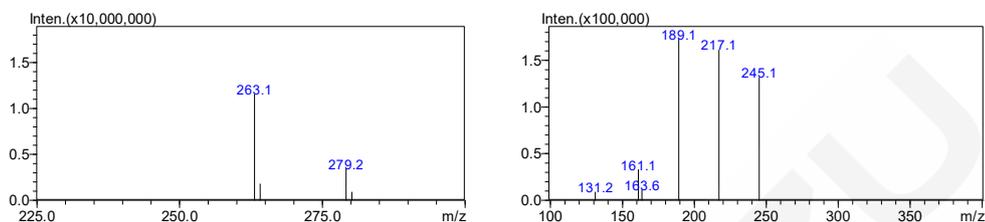


图 14 西诺沙星的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE 值-25V）（右图）

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

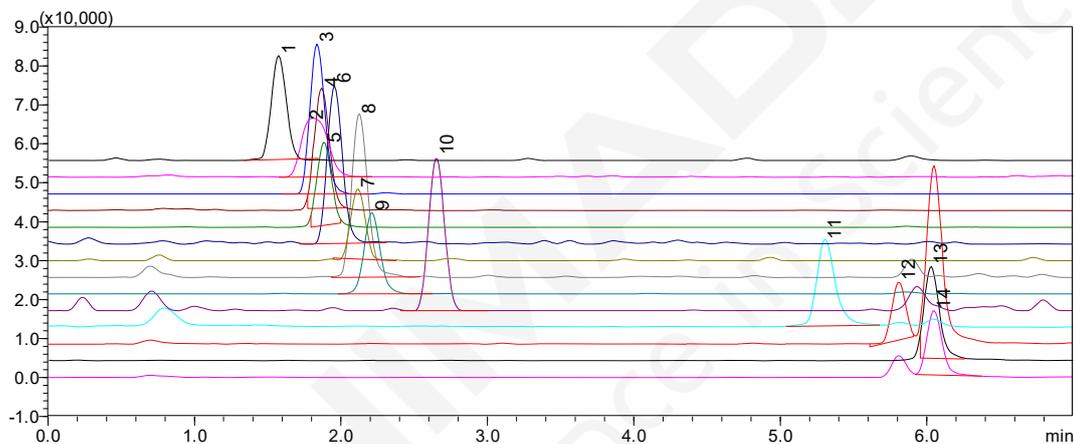


图 15 标准样品的 MRM 色谱图

(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  $\mu\text{g/L}$  噻啶酸；13、2.5  $\mu\text{g/L}$  萘啶酸；14、2.5  $\mu\text{g/L}$  氟甲唑)

## 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。

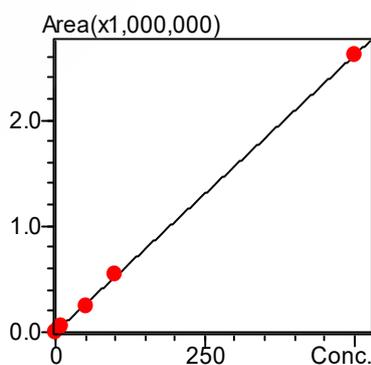


图 16 依诺沙星的校准曲线

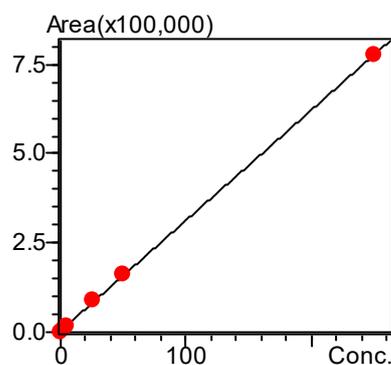


图 17 氧氟沙星的校准曲线

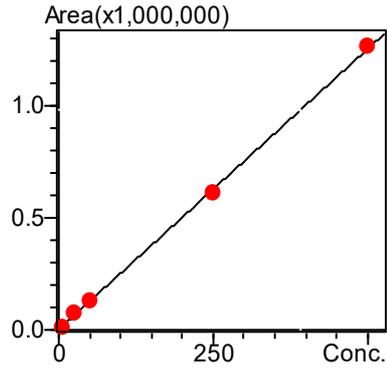


图 18 诺氟沙星的校准曲线

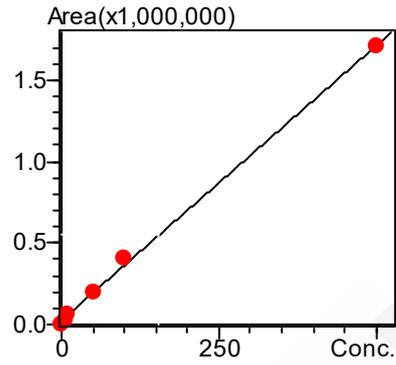


图 19 培氟沙星的校准曲线

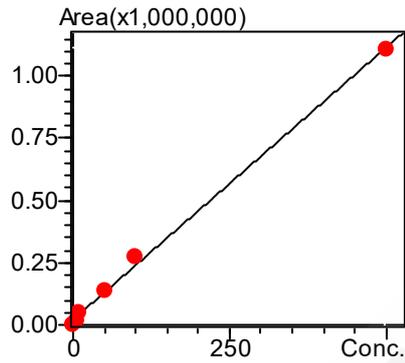


图 20 环丙沙星的校准曲线图

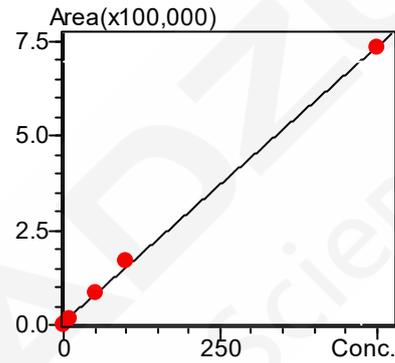


图 21 洛美沙星的校准曲线

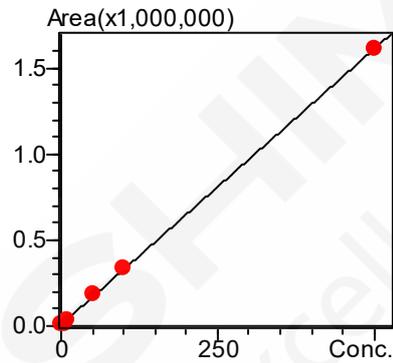


图 22 达氟沙星的校准曲线

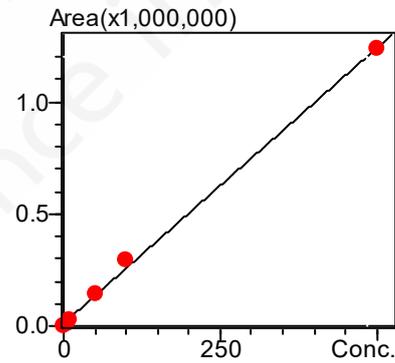


图 23 恩诺沙星的校准曲线

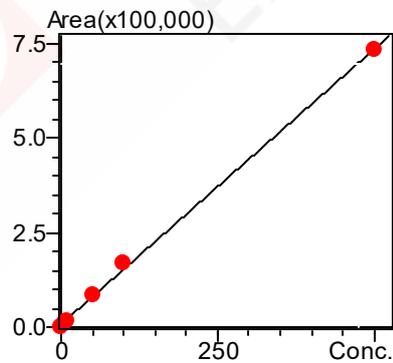


图 24 沙拉沙星的校准曲线

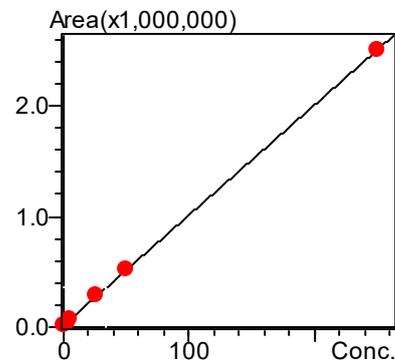


图 25 噻啉酸的校准曲线

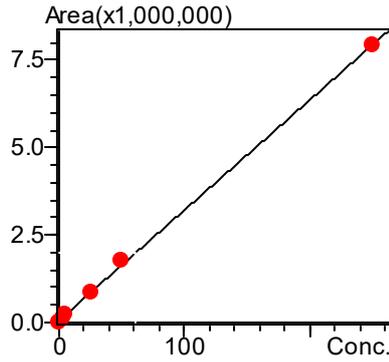
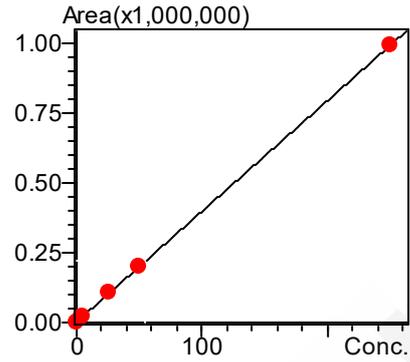


图 26 氟甲唑的校准曲线图



27 吡啶酸的校准曲线

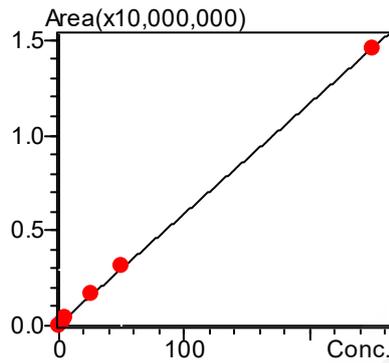
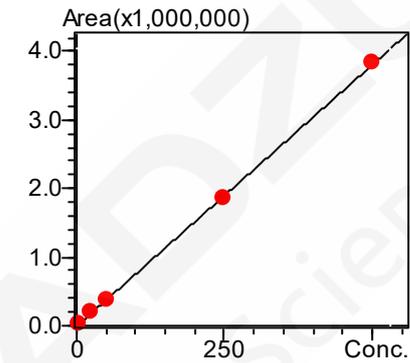


图 28 吡啶酸的校准曲线图



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	噻啶酸	$Y = (9946.96)X + (18523.3)$	0.5~250	0.9999
11	氟甲唑	$Y = (31449.4)X + (66461.2)$	0.5~250	0.9998
12	吡啶酸	$Y = (3955.87)X + (2805.99)$	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。

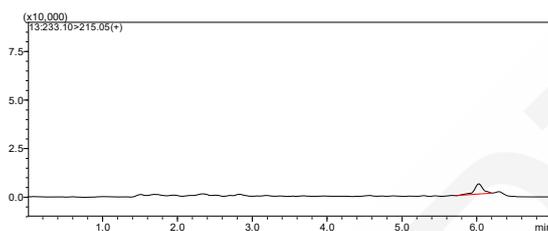


图 30 地表水样检测到萘啶酸色谱图

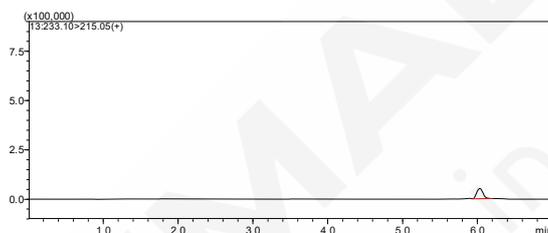


图 31 地表水样加标(50 ng/L)色谱图

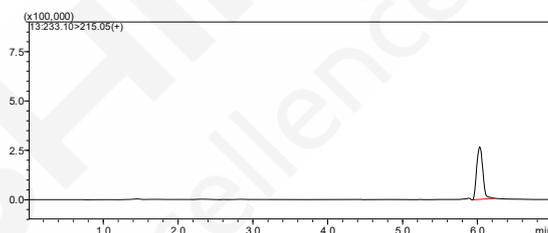


图 32 地表水样加标(250 ng/L)色谱图

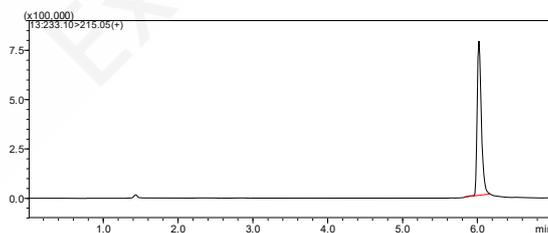


图 33 地表水样加标(500 ng/L)色谱图

## 3. 结论

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

# 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(+)

加热模块温度： 400 $^{\circ}$ C

离子喷雾电压： 4.5 kV

扫描模式： 多反应监测(MRM)

雾化气： 氮气 3.0 L/min

驻留时间： 10 ms

干燥气： 氮气 15 L/min

延迟时间： 3 ms

碰撞气： 氩气

MRM 参数： 见表 2

DL 温度： 250 $^{\circ}$ C

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)
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

### 1.3 标准品溶液的配制

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

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

## 1.4 样品前处理方法

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

## 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。

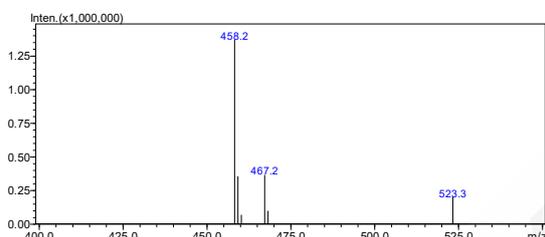


图 1 二甲胺四环素的一级质谱图

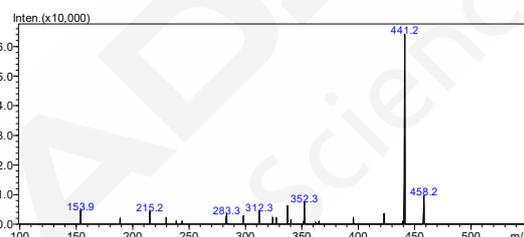


图 2 二甲胺四环素的产物离子扫描图(CE值-22V)

土霉素的一级质谱图见图 3，产物离子扫描质谱图见图 4。

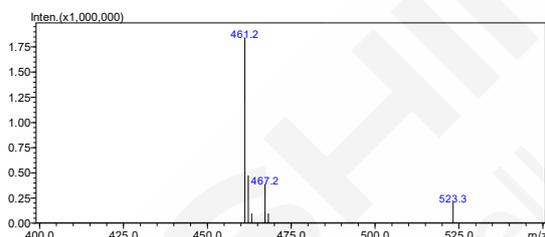


图 3 土霉素的一级质谱图

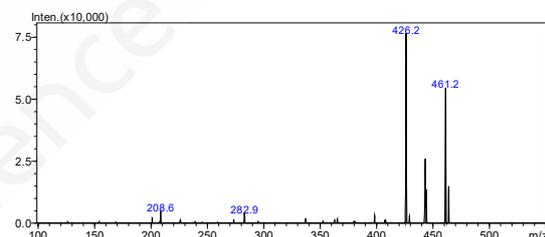


图 4 土霉素的产物离子扫描图(CE值-25V)

四环素的一级质谱图见图 5，产物离子扫描质谱图见图 6。

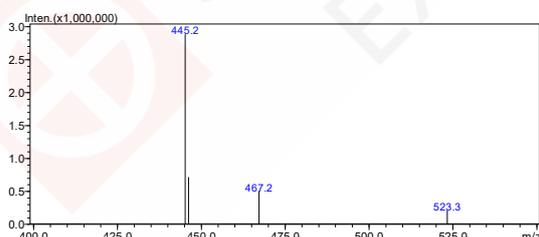


图 5 四环素的一级质谱图

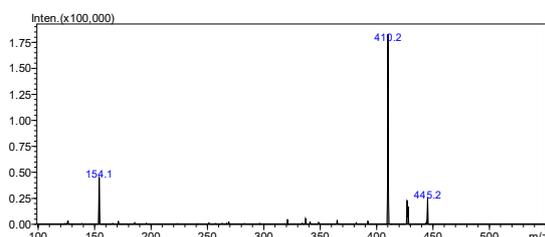


图 6 四环素的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

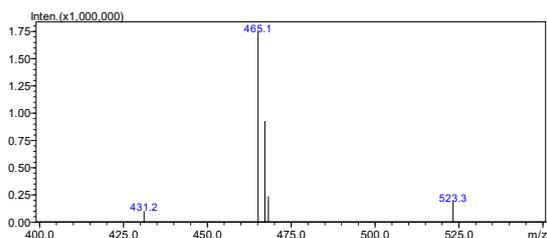


图 7 去甲基金霉素的一级质谱图

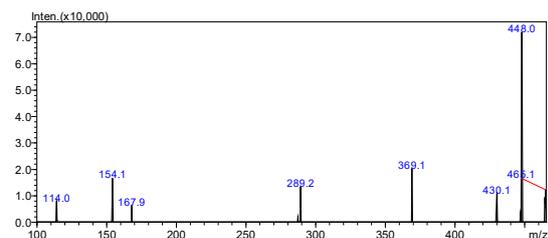


图 8 去甲基金霉素的产物离子扫描图(CE值-20V)

金霉素的一级质谱图见图 9，产物离子扫描质谱图见图 10。

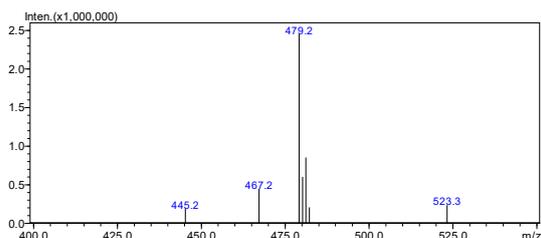


图 9 金霉素的一级质谱图

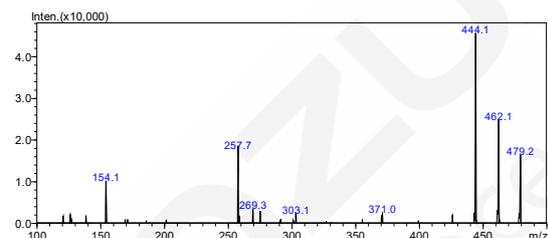


图 10 金霉素的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

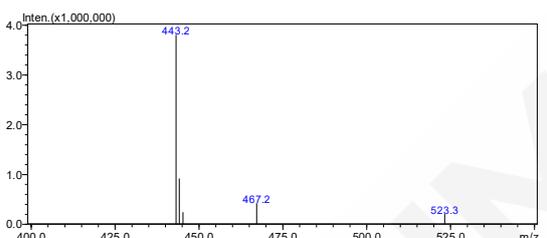


图 11 甲烯土霉素的一级质谱图

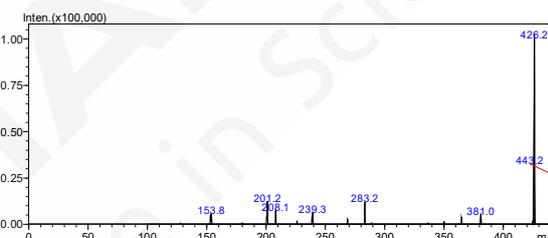


图 12 甲烯土霉素的产物离子扫描图(CE值-20V)

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。

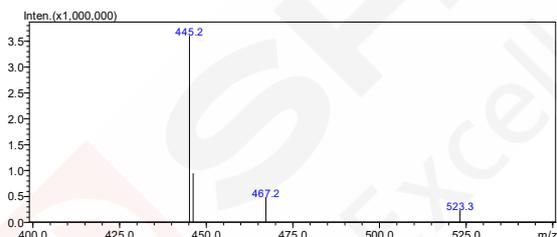


图 13 强力霉素的一级质谱图

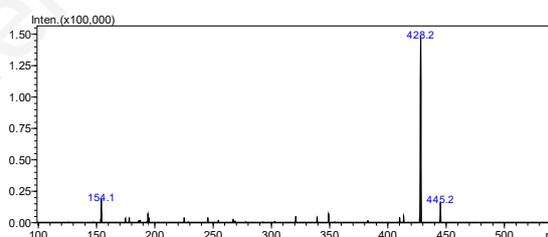


图 14 强力霉素的产物离子扫描图(CE值-21V)

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

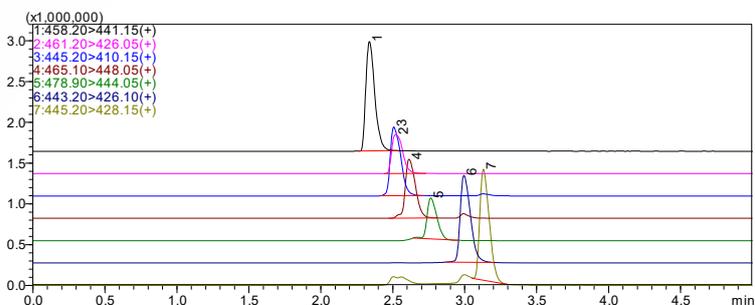


图 15 标准样品的 MRM 色谱图(500 µg/L)

(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。

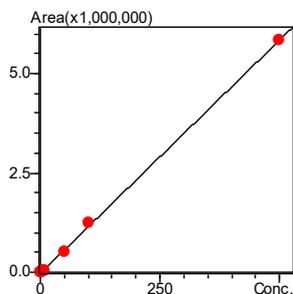


图 16 二甲胺四环素的校准曲线

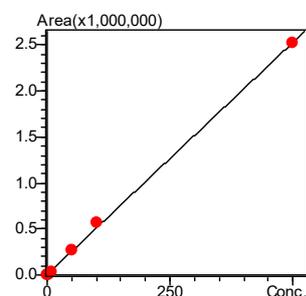


图 17 土霉素的校准曲线

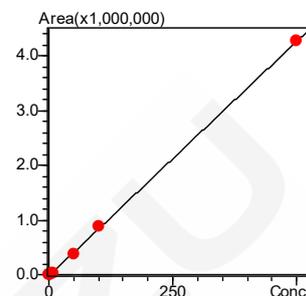


图 18 四环素的校准曲线

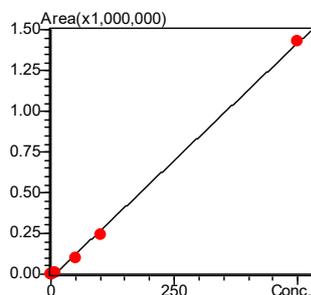


图 19 去甲基金霉素的校准曲线

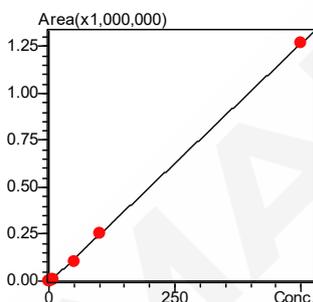


图 20 金霉素的校准曲线

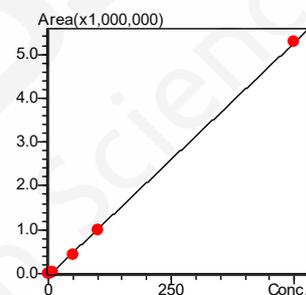


图 21 甲烯土霉素的校准

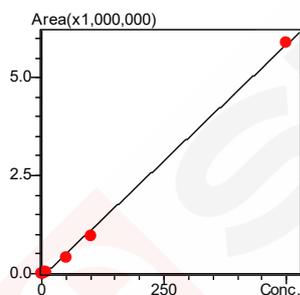


图 22 强力霉素的校准曲线

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 检出限

为了考察仪器灵敏度，配制浓度为2.0 µg/L测试样品7份，平行进样7次分析结果，色谱图如图23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。

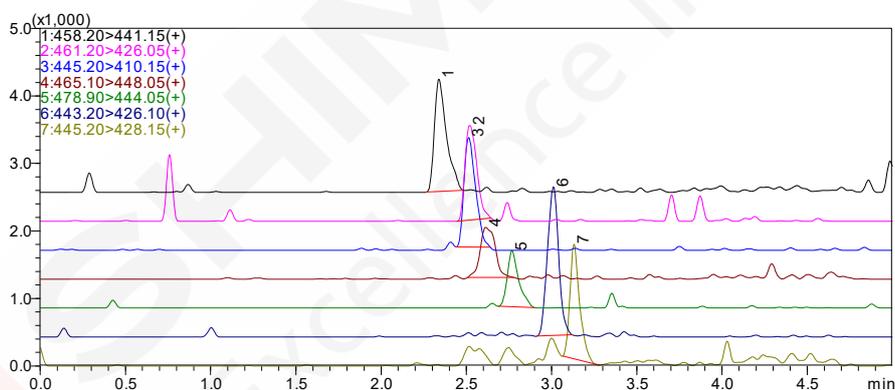


图23 测试样品(2.0 µg/L)的MRM色谱图

(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

## 2.6 回收率实验

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24。为了研究该前处理方法对地表水样中四环素类抗生素的提取效率，以100 mL水样为研究对象，加入7种四环素类抗生素标准物质，使最终浓度为0.20 μg/L，加标色谱图如图25所示，加标回收率见表6。

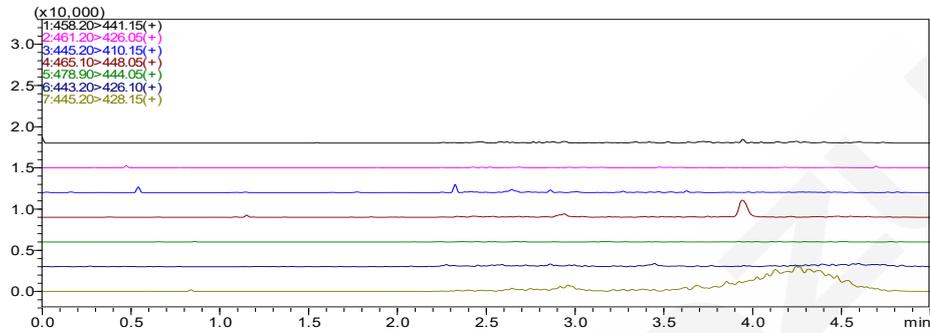


图 24 地表水样的 MRM 色谱图 (未检出)

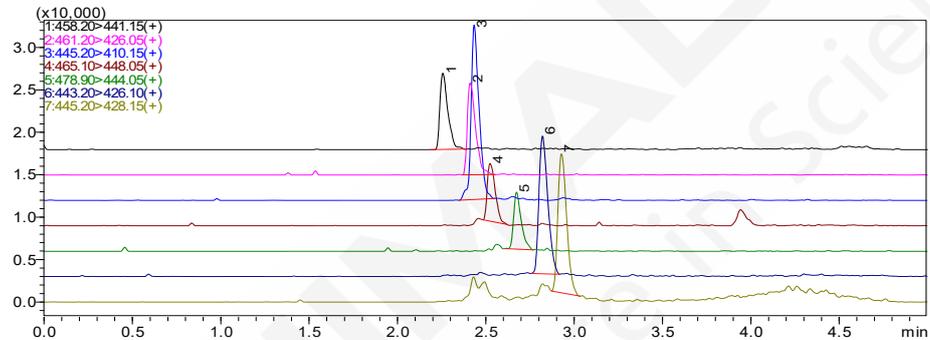


图 25 地表水样加标(0.20 μg/L)的 MRM 色谱图

(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 6 四环素类抗生素加标回收率结果

No.	名称	样品 1 实测浓度(μg/L)	样品 2 实测浓度(μg/L)	平均回收率 (%)
1	二甲胺四环素	0.145	0.141	71.5
2	土霉素	0.126	0.153	69.8
3	四环素	0.141	0.155	74.1
4	去甲基金霉素	0.130	0.140	67.5
5	金霉素	0.111	0.127	59.4
6	甲烯土霉素	0.080	0.082	40.6
7	强力霉素	0.075	0.077	38.0

### 3. 结论

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



# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定地表水中的磺胺类药物残留

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

**关键词:** 磺胺类药物 三重四极杆质谱 地表水

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

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

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

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

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. $\times$  50 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(+)

加热模块温度：400°C

离子喷雾电压：4.5 kV

扫描模式：多反应监测(MRM)

雾化气：氮气 3.0 L/min

驻留时间：12 ms

干燥气：氮气 15 L/min

延迟时间：3 ms

碰撞气：氩气

MRM 参数：见表2

DL 温度：250°C

表2 MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
磺胺醋酰	215	156 <sup>+</sup>	-23	-10	-29
		92	-23	-23	-17
磺胺嘧啶	251	156 <sup>+</sup>	-30	-15	-29
		92	-30	-25	-17
磺胺噻唑	256	156 <sup>+</sup>	-30	-14	-30
		92	-30	-28	-17
磺胺吡啶	250	156 <sup>+</sup>	-30	-16	-29
		92	-30	-27	-17
磺胺甲基嘧啶	265	156 <sup>+</sup>	-30	-17	-28
		92	-30	-28	-17
磺胺二甲嘧啶	279	186 <sup>+</sup>	-30	-17	-20
		92	-30	-31	-17
磺胺甲氧哒嗪	281	156 <sup>+</sup>	-30	-17	-30
		92	-30	-30	-17
磺胺氯哒嗪	285	156 <sup>+</sup>	-30	-14	-29
		92	-30	-29	-17
磺胺甲噁唑	254	156 <sup>+</sup>	-30	-16	-29
		92	-30	-28	-17
磺胺二甲基异噁唑	268	156 <sup>+</sup>	-30	-13	-16
		92	-30	-27	-17
	311	156 <sup>+</sup>	-23	-22	-29

磺胺间二甲氧嘧啶		92	-23	-35	-17
磺胺喹噁啉	301	156	-23	-17	-29
		92	-23	-30	-17

### 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 °C 条件下氮吹浓缩至近干。使用甲醇水溶液(V/V, 1:9)定容至 1 mL，将定容后的溶液过 0.22 μm 微孔滤膜，进样分析检测。

## 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。

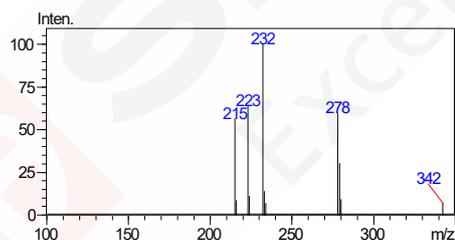


图 1 磺胺醋酰的一级质谱图

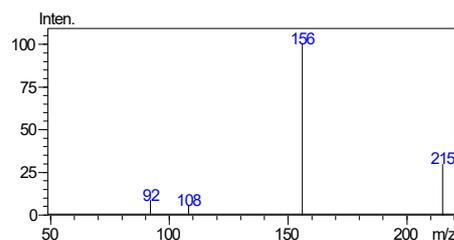


图 2 磺胺醋酰的产物离子扫描图(CE值-10V)

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。

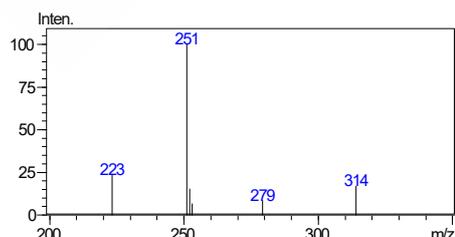


图 3 磺胺嘧啶的一级质谱图

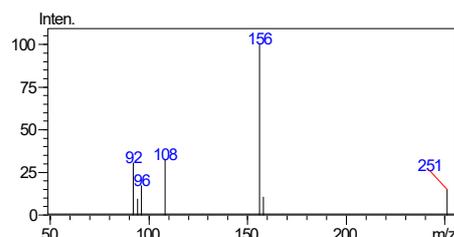


图 4 磺胺嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18V)

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。

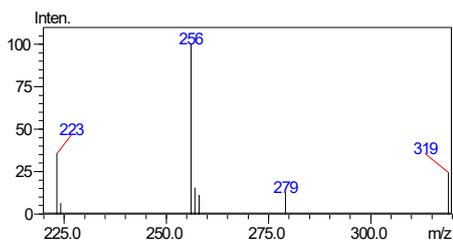


图 5 磺胺噻唑的一级质谱图

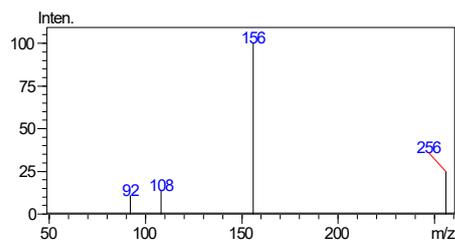


图 6 磺胺噻唑的产物离子扫描图(CE值-15V)

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。

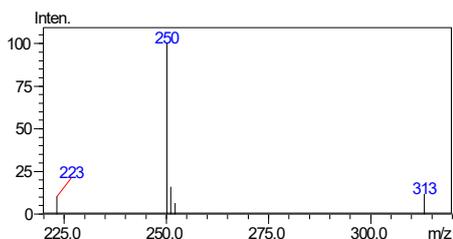


图 7 磺胺吡啶的一级质谱图

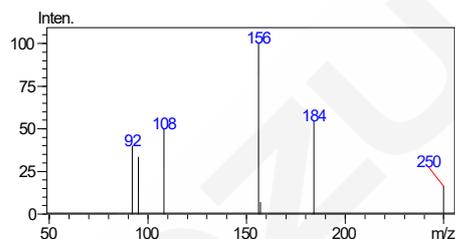


图 8 磺胺吡啶的产物离子扫描图(CE 值-20V)

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。

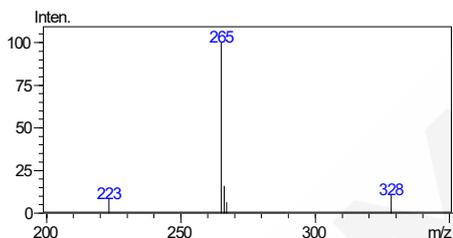


图 9 磺胺甲基嘧啶的一级质谱图

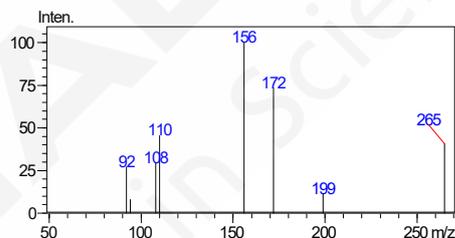


图 10 磺胺甲基嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18V)

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。

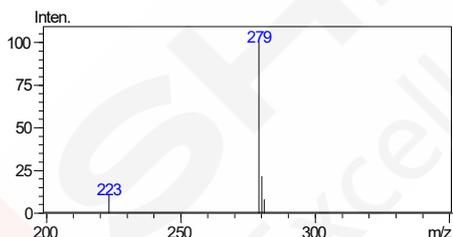


图 11 磺胺二甲嘧啶的一级质谱图

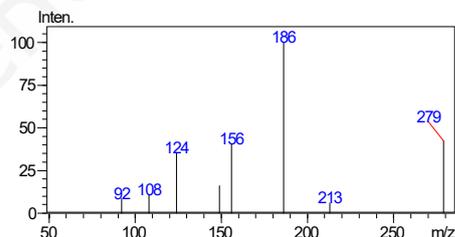


图 12 磺胺二甲嘧啶的产物离子扫描图(CE值-18V)

磺胺甲氧吡嗪的一级质谱图见图 13，产物离子扫描质谱图见图 14。

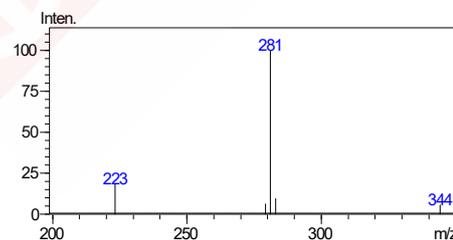


图 13 磺胺甲氧吡嗪的一级质谱图

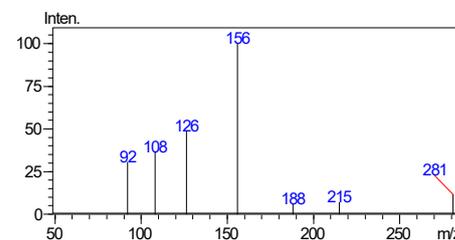


图 14 磺胺甲氧吡嗪的产物离子扫描图(CE值-20V)

磺胺氯吡嗪的一级质谱图见图 15，产物离子扫描质谱图见图 16。

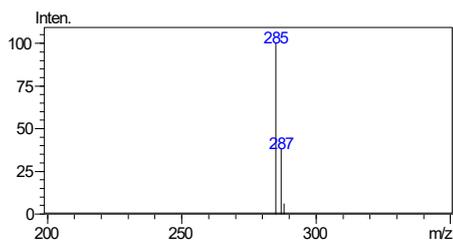


图 15 磺胺氯吡嗪的一级质谱图

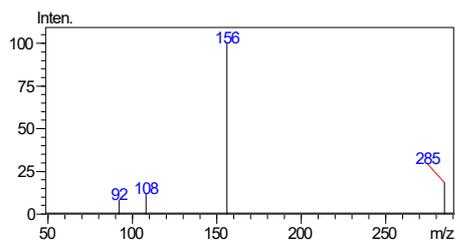


图 16 磺胺氯吡嗪的产物离子扫描图(CE值-15V)

磺胺甲噁唑的一级质谱图见图 17，产物离子扫描质谱图见图 18。

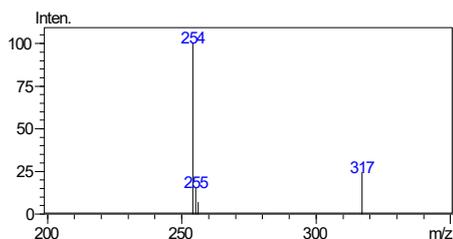


图 17 磺胺甲噁唑的一级质谱图

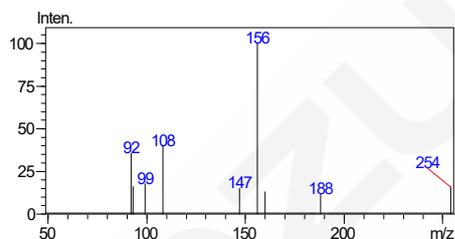


图 18 磺胺甲噁唑的产物离子扫描图(CE值-18V)

磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图见图 19，产物离子扫描质谱图见图 20。

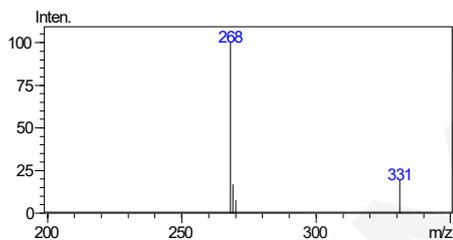


图 19 磺胺二甲基异噁唑的一级质谱图

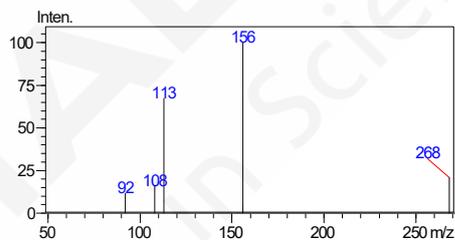


图 20 磺胺二甲基异噁唑产物离子扫描图(CE值-15V)

磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图见图 21，产物离子扫描质谱图见图 22。

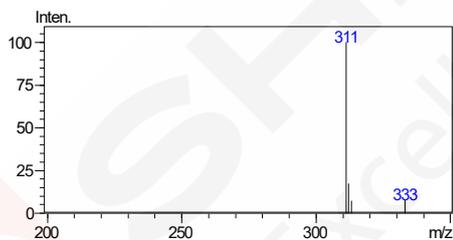


图 21 磺胺间二甲氧嘧啶的一级质谱图

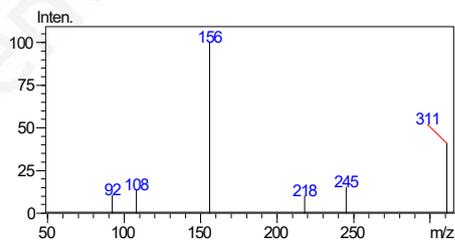


图 22 磺胺间二甲氧嘧啶的产物离子扫描图(CE值-20V)

磺胺喹噁啉的一级质谱图见图 23，产物离子扫描质谱图见图 24。

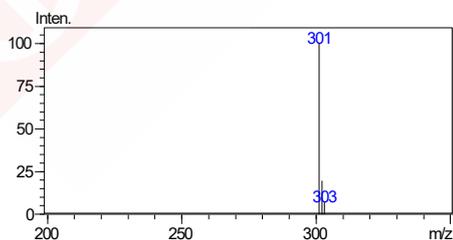


图 23 磺胺喹噁啉的一级质谱图

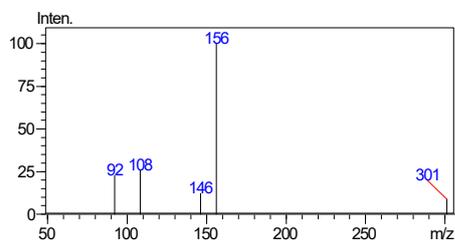


图 24 磺胺喹噁啉的产物离子扫描图(CE值-20V)

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

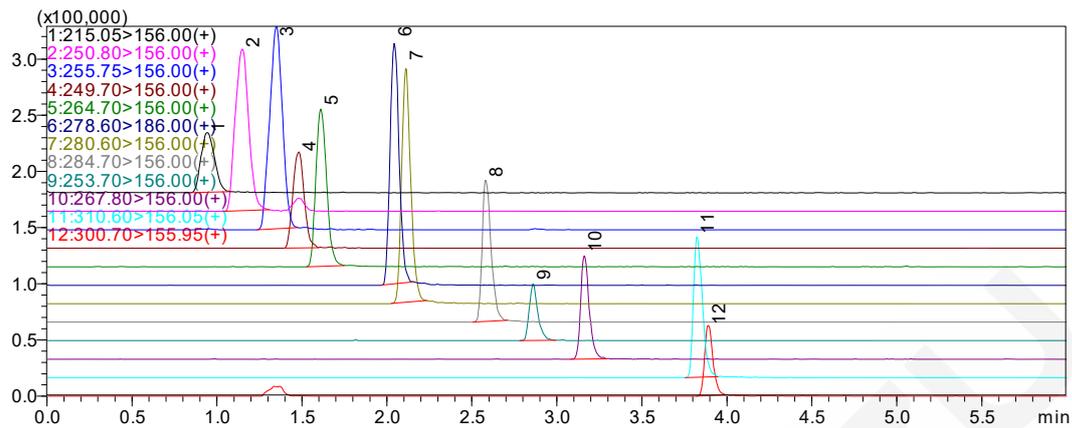


图 25 标准样品的 MRM 色谱图(100 µg/L)

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

## 2.3 线性范围

将 0.5 µg/L、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。

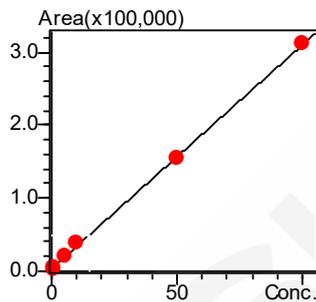


图 26 磺胺醋酰的校准曲线

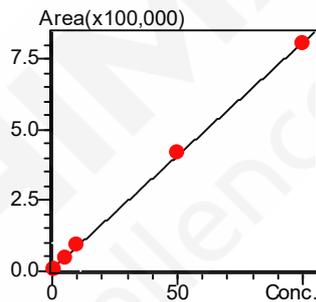


图 27 磺胺嘧啶的校准曲线

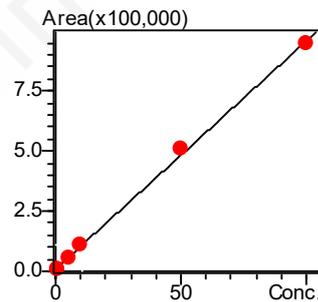


图 28 磺胺噻唑的校准曲线

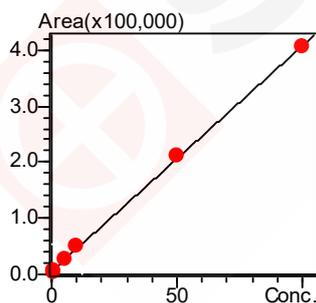


图 29 磺胺吡啶的校准曲线

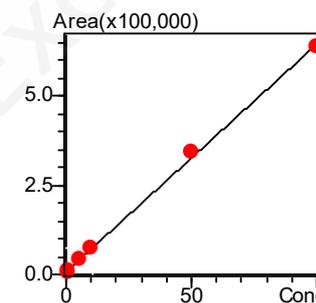


图 30 磺胺甲基嘧啶的校准曲线

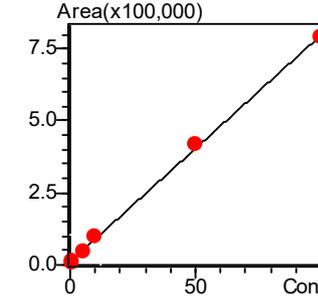


图 31 磺胺二甲嘧啶的校准曲线

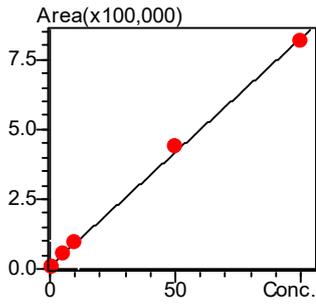


图 32 磺胺甲氧哒嗪的校准曲线

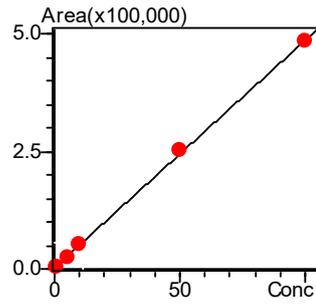


图 33 磺胺氯哒嗪的校准曲线

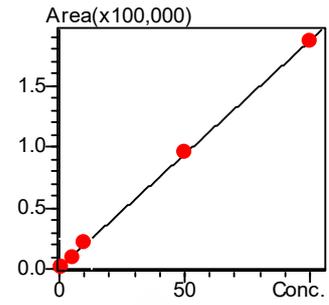


图 34 磺胺甲噁唑的校准曲线

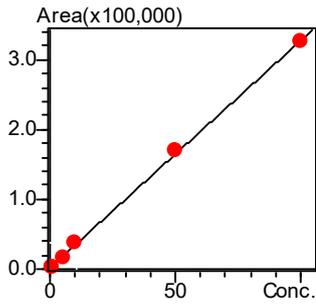


图 35 磺胺二甲基异噁唑的校准曲线

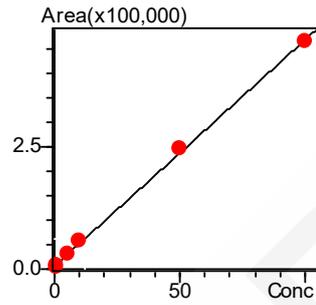


图 36 磺胺间二甲氧嘧啶的校准曲线

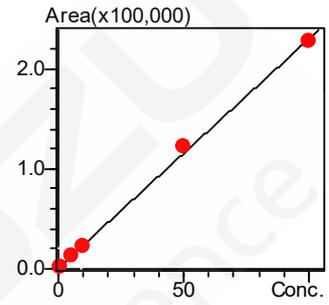


图 37 磺胺喹噁啉的校准曲线

表 3 校准曲线参数

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

## 2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定6次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表4所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.027%~0.590%和1.173%~5.140%之间，仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

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

## 2.5 灵敏度实验

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

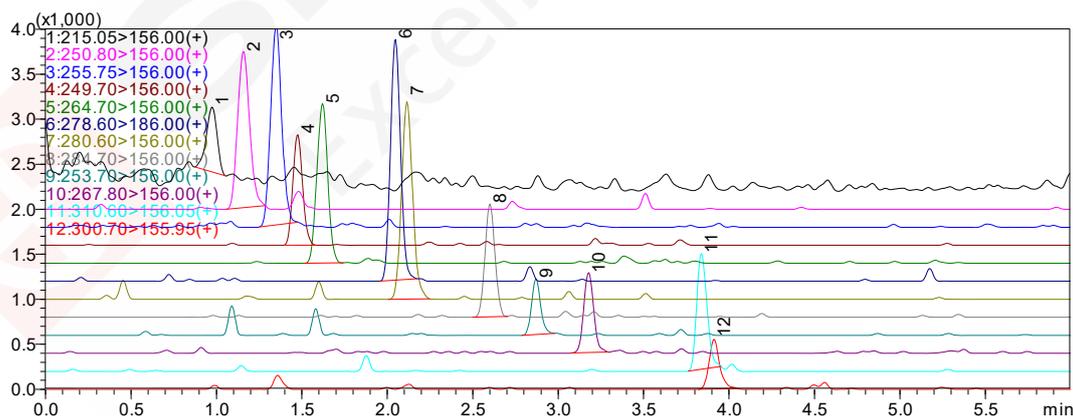


图38 测试样品(1.0 µg/L)的MRM色谱图

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

表 5 磺胺类药物检出限和定量下限

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

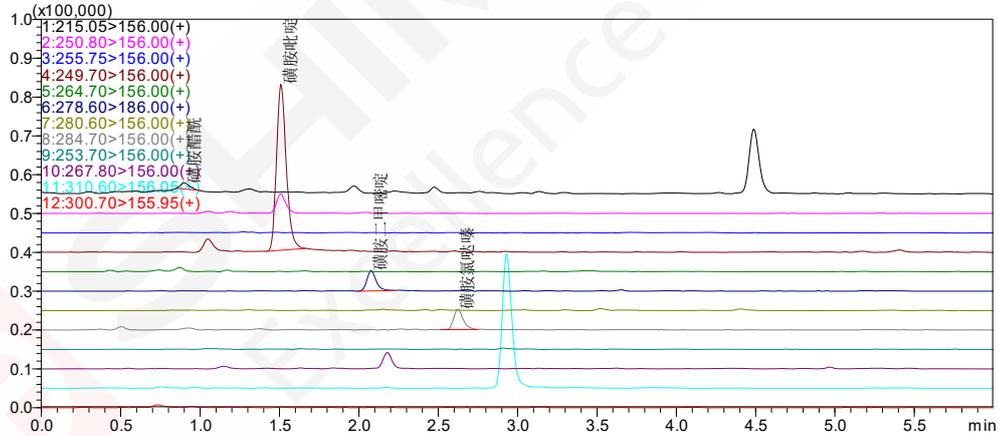


图 39 地表水样的MRM 色谱图

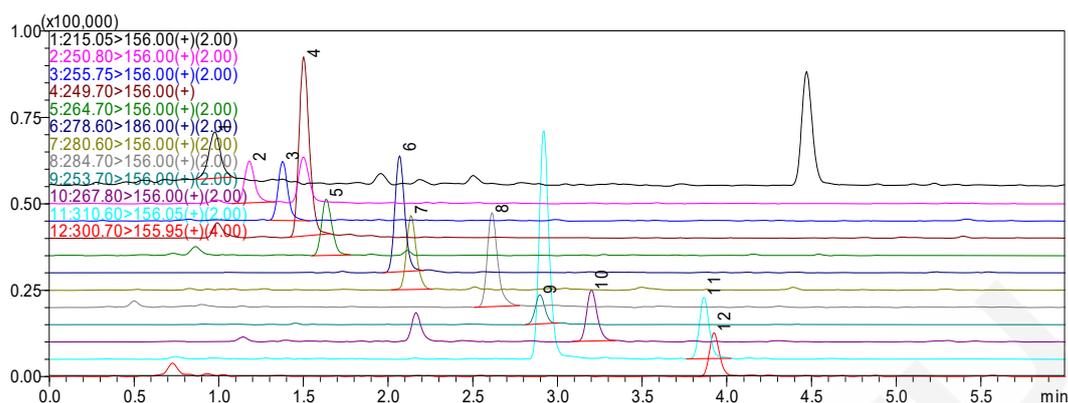


图 40 地表水样加标(0.02 μg/L)的 MRM 色谱图

(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 μg/L、10 μg/L 和 50 μg/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。

## 三重四极杆质谱测环境水中的 $\beta$ -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-20A5 (在线脱气机), SIL-30AC (自动进样器), CTO-30AC (柱温箱), CBM-20A (系统控制器), LCMS-8030 (三重四极杆质谱仪), LabSolutions Ver. 5.41 (色谱工作站)。

#### 1.2 分析条件

##### 液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III (2.0 mm I.D.  $\times$  50 mm 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**

分析仪器:	LCMS-8030	脱溶剂管温度:	250°C
离子源:	ESI, 正离子同时扫描	加热模块温度:	400°C
离子源接口电压:	ESI+ 4.5kV	扫描模式:	多反应监测 (MRM)
雾化气:	氮气 3.0 L/min	驻留时间:	20 ms
干燥气:	氮气 15 L/min	延迟时间:	2 ms
碰撞气:	氩气	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, 用水稀释成浓度为、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000 µg/L 的标准工作液。

环境水样品前处理方法:

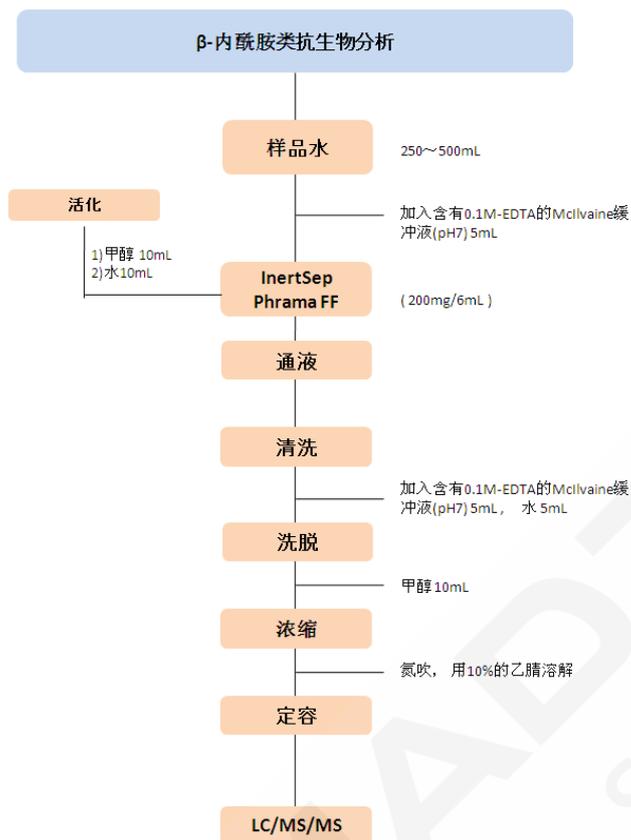


图 1 环境中 β-内酰胺类抗生素样品前处理流程图

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的产物离子扫描

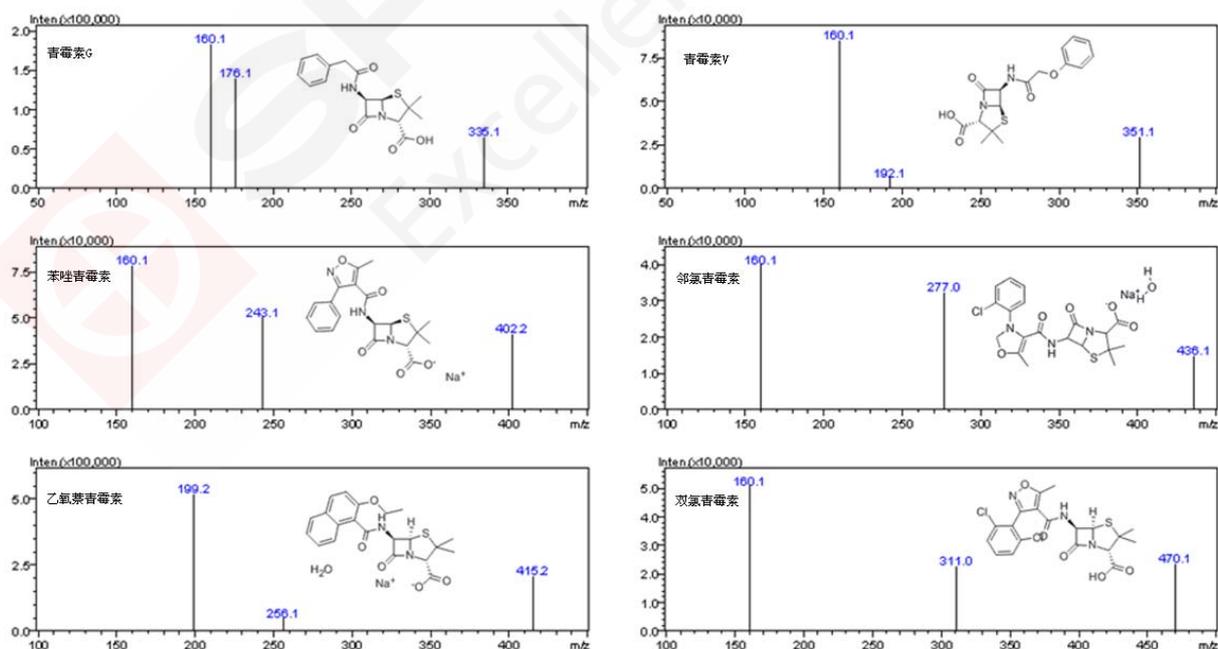


图 2 标准样品产物离子扫描结果

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

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

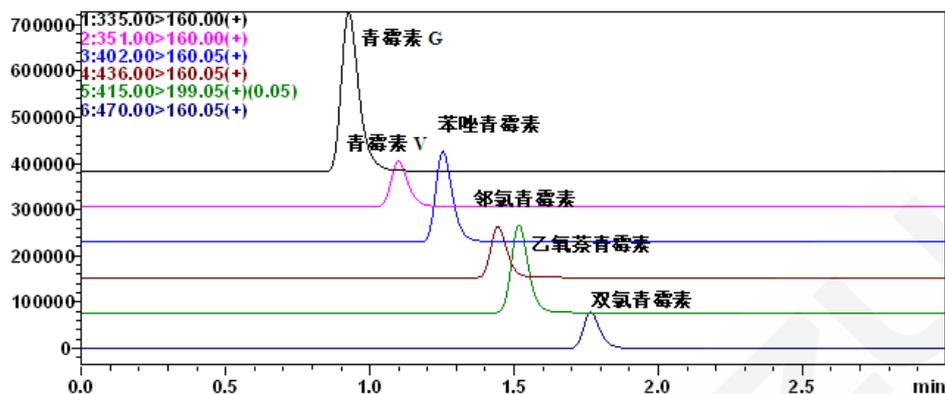


图 3  $\beta$ -内酰胺类抗生素标准样品的 MRM 色谱图

## 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。

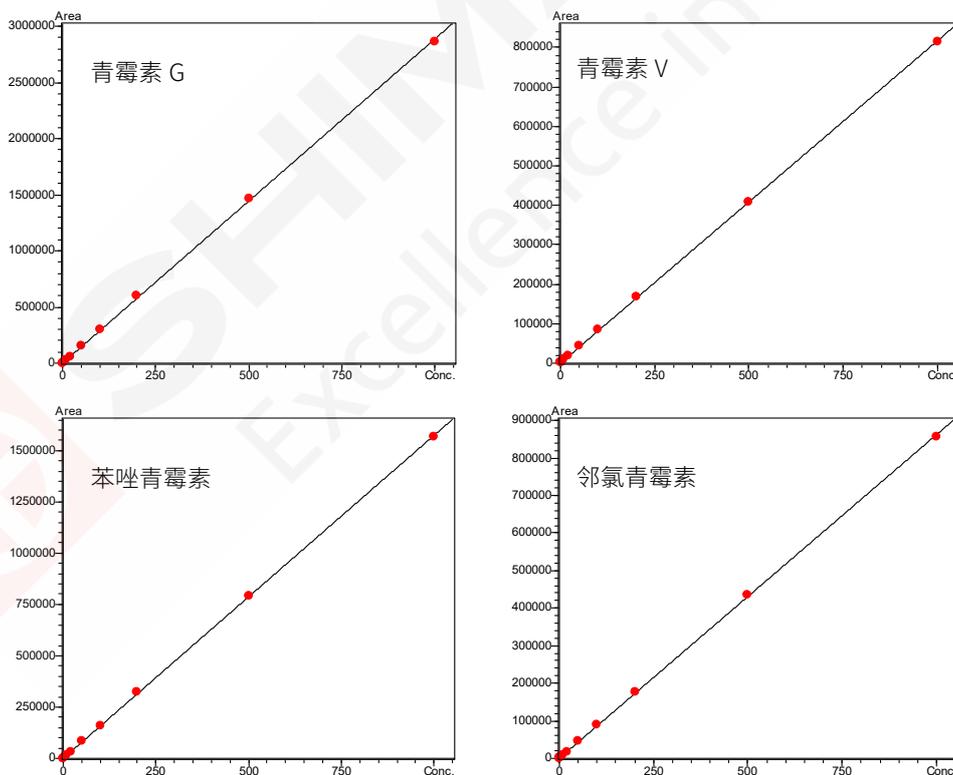


图 4 6 种  $\beta$ -内酰胺类抗生素的标准工作曲线

表 3 6种β-内酰胺类抗生素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	检出限(μg/L)	定量限 (μg/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 μg/L、50 μg/L 和 500 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 0.201%~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。

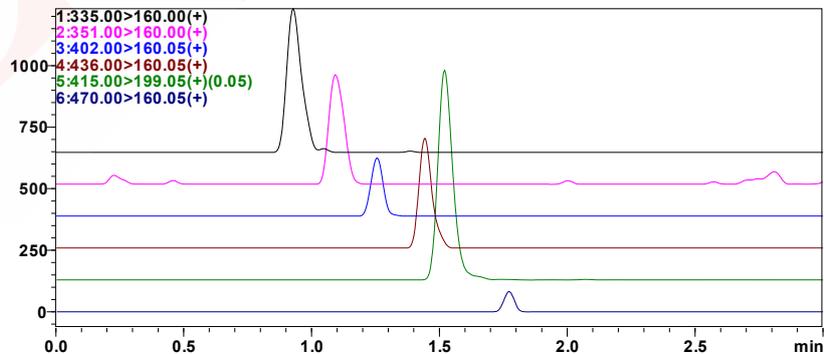


图 5 0.5 μg/L 6种β-内酰胺类抗生素标准样品色谱图

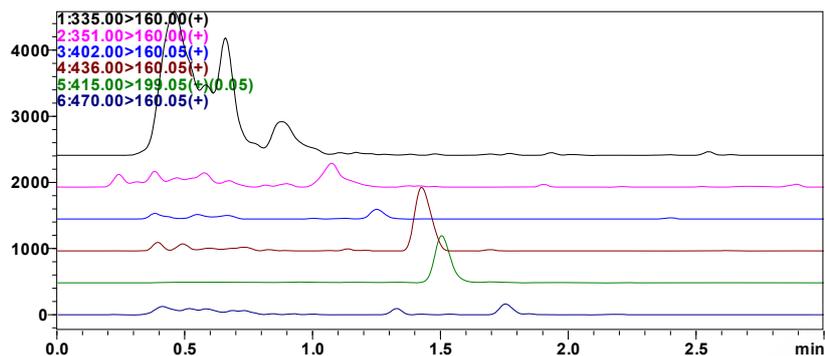


图 6 1 ng/L 6 种β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

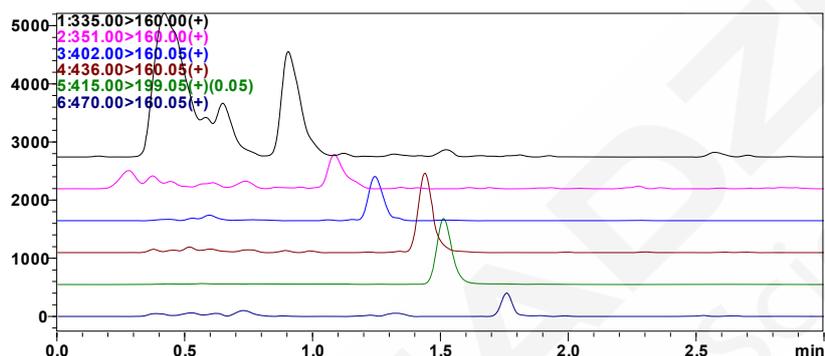


图 7 4 ng/L 6 种β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

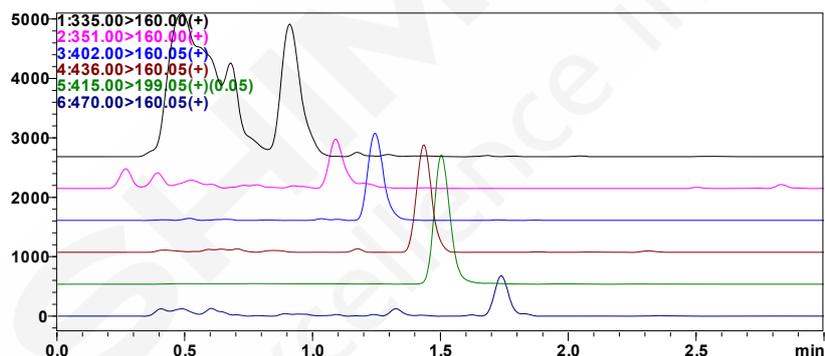


图 8 10 ng/L 6 种β-内酰胺类抗生素环境水基质加标色谱图

表 5 6 种β-内酰胺类抗生素平均回收率结果

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

## 2.6 实际样品

将上海某条河流水源为环境水样品，定性离子对的相对丰度与与浓度相当的标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表 6 中的规定，判定样品中存在相应的被测物，环境水样中检出了三

种β-内酰胺类抗生素（青霉素 V、邻氯青霉素和乙氧萘青霉素），其浓度分别为 3.126、8.638 和 2.900 ng/L。

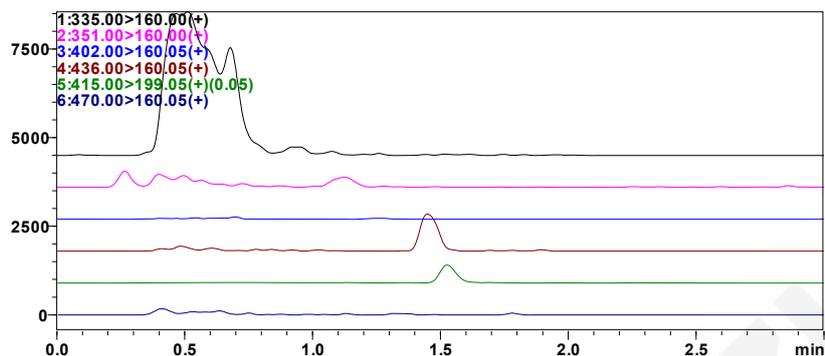


图 9 环境水样品色谱图

表 6 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

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

表 7 环境水样中检出的三种β-内酰胺类抗生素相对离子丰度信息

名称	0.5 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 联用测定环境水中 6 种β-内酰胺类抗生素的方法。该方法分析速度快，灵敏度高，精密度良好；在 0.05~1000 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。

## 三重四极杆质谱检测环境水中的大环内酯类抗生素

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

**关键词:** 环境水 大环内酯类抗生素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

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

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

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

#### 1.2 分析条件

##### 液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS III

(2.0 mm I.D. $\times$ 50 mm 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  $\mu$ L

柱温：40 $^{\circ}$ C

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为15%，时间程序见表1。

表1 梯度洗脱时间程序

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

### 质谱条件

分析仪器：LCMS-8030 脱溶剂管温度：250 $^{\circ}$ C  
离子源：ESI，正离子扫描 加热模块温度：400 $^{\circ}$ C  
离子源接口电压：ESI(+), 4.5kV 扫描模式：多反应监测 (MRM)  
雾化气：氮气 3.0 L/min 驻留时间：20 ms  
干燥气：氮气 15 L/min 延迟时间：2 ms  
碰撞气：氩气 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、泰乐菌素、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  $\mu\text{g/L}$  的标准工作液。

环境水样品前处理方法:

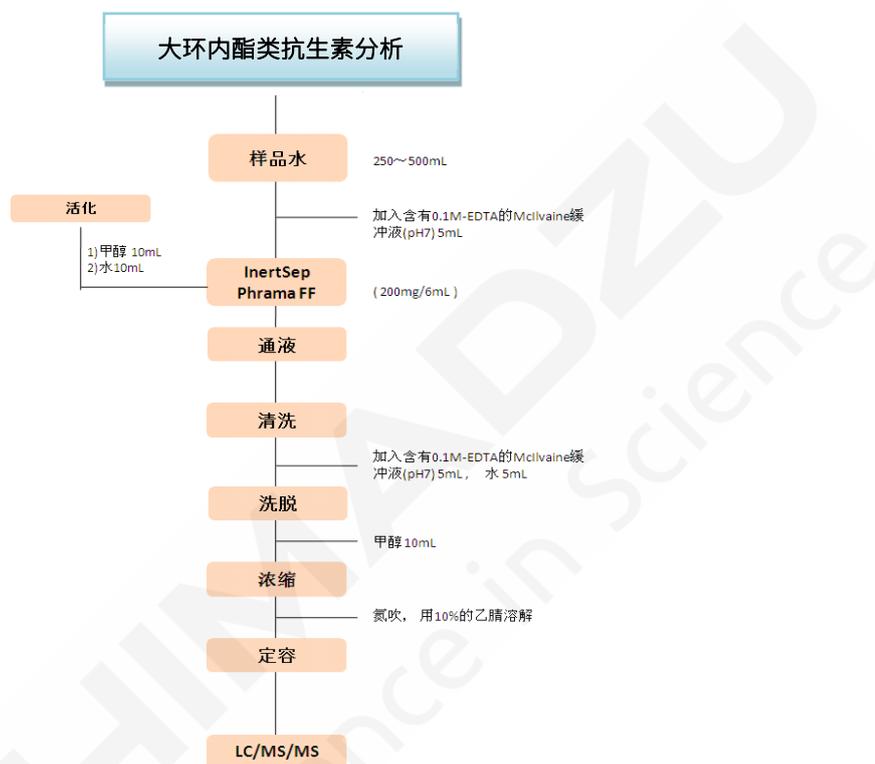
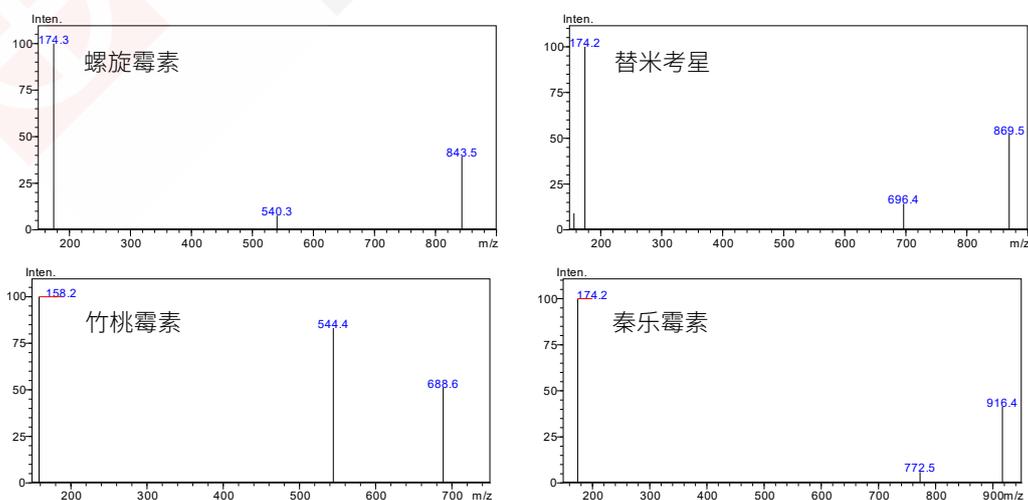


图 1 环境水中大环内酯类抗生素样品前处理流程图

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的产物离子扫描



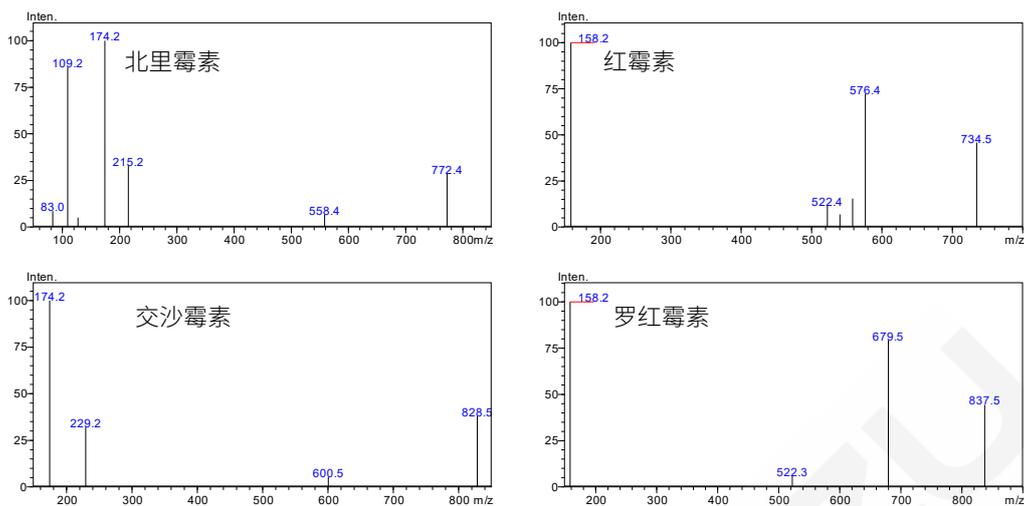


图 2 标准样品产物离子扫描结果

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

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

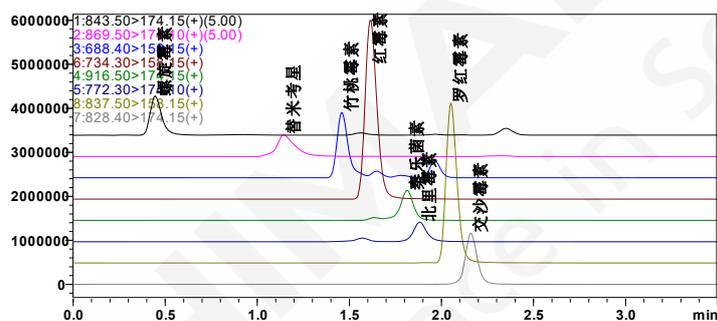
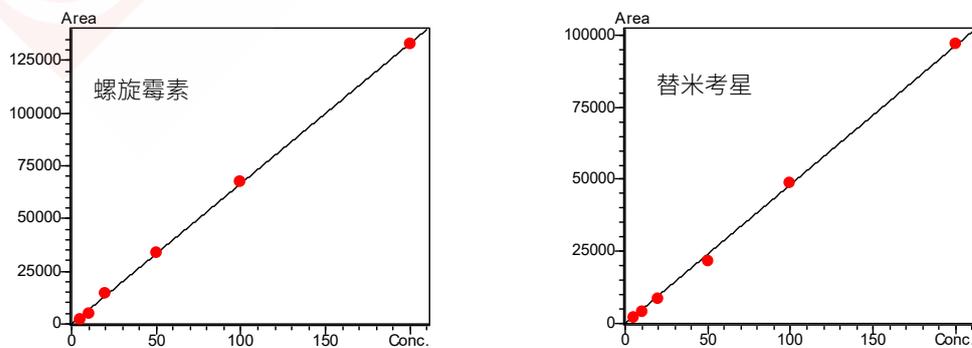


图 3 大环内酯类抗生素标准样品的 MRM 色谱图

## 2.3 线性关系

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



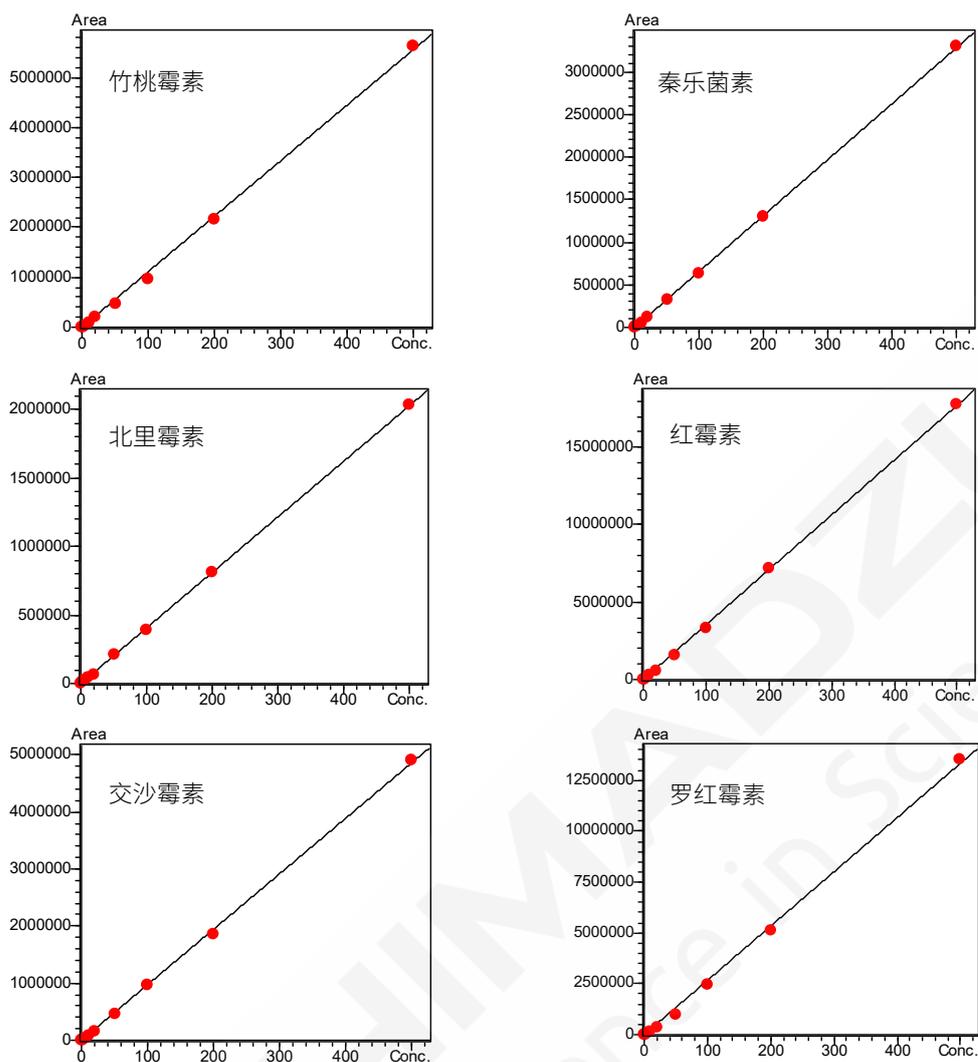


图 4 8 种大环内酯类抗生素的标准工作曲线

表 3 8 种大环内酯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 µg/L)		RSD% (20 µg/L)		RSD% (200 µg/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 µg/L；其他样品加标浓度为 1 µg/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。

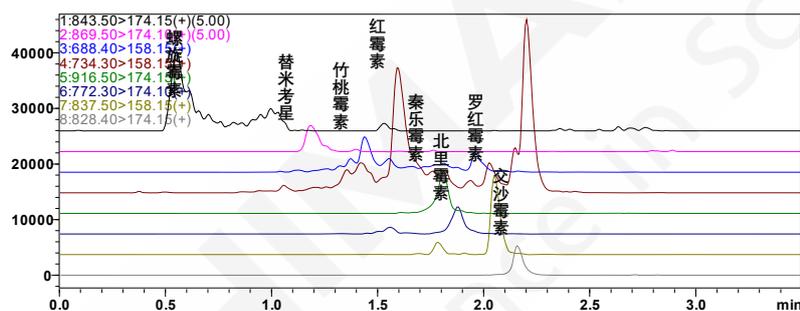


图 5 地表水空白基质加标样品的色谱图

## 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 联用测定环境水中 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 µg/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 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 0.9996 以上。在处理后的空白地表水样品中添加混合标样，基质加标样品在定量限上均有很好的响应。

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定有机肥中多种抗生素残留

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定有机肥中四环素类、青霉素类、喹诺酮类、磺胺类等 15 种抗生素的方法。该方法在 12 min 内完成 15 种抗生素的分析, 校准曲线的相关系数均在 0.995 以上, 线性良好; 低、中、高不同浓度抗生素的混合标准溶液平行测试 6 次, 15 种抗生素的保留时间和峰面积相对标准偏差 (RSD) 分别在 0.01~0.46% 和 0.29~7.09% 之间, 表明仪器精密度良好; 灵敏度考察结果表明, 15 种抗生素的定量限在 0.004~0.135 ng/mL 的范围内; 加标浓度为 0.5 ng/mL 和 5 ng/mL 的样品进样检测, 加标回收率在 82.2~104.8% 之间。该方法具有分析速度快、重复性好、灵敏度高的特点, 在满足新国标 (GB/T32951-2016) 中四环素类抗生素残留检测的同时, 可用于有机肥中青霉素类、喹诺酮类、磺胺类等抗生素残留检测。

**关键词:** 有机肥 抗生素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

随着养殖业的快速发展, 抗生素被广泛用作畜禽饲料添加剂, 用于预防和治疗畜禽疾病, 促进畜禽生长。研究表明, 动物体内的抗生素以母体或代谢物的形式随尿或粪便排出体外的量, 约占用药量的 40%~90%, 以畜禽粪便为主要肥料的有机肥因含有丰富的有机质及氮、磷元素广泛用于农业生产。然而由于处理技术的有限性, 有机肥生产过程中并不能有效降解去除抗生素, 含有抗生素有机肥的施用会直接造成土壤污染, 尤其是含有易吸附的四环素类抗生素畜禽粪便施用于农田时, 会与土壤颗粒紧密结合形成稳定的化合物长期存在, 对农田土壤造成污染, 并诱发和传播各类抗生素耐药细菌, 威胁着人类的健康与生存环境。

目前, 我国现行的有机肥标准主要为《有机肥料》(NY525-2012) 和《生物有机肥》(NY884-2012), 该类标准中规定了有机质、总养分、重金属含量等技术指标, 但未将抗生素的残留指标列入其中。针对我国目前缺少有机肥中抗生素含量检测方法及标准, 2016 年 8 月, 国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会批准发布了《有机肥料中土霉素、四环素、金霉素与强力霉素的含量测定高效液相色谱法》(GB/T32951-2016), 该标准于 2017 年 3 月 1 日起实施, 这不仅为有机类肥料产品标准中设定四环素类抗生素残留限值指标提供了一种重要的检测方法, 也为畜禽粪便加工企业优化处理工艺提供了检测技术支撑。

本文参考《有机肥料中土霉素、四环素、金霉素与强力霉素的含量测定高效液相色谱法》(GB/T32951-2016) 中样品前处理方法, 使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统, 测定有机肥料中 15 种抗生素残留。

## 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×2 (输液泵), DGU-20A<sub>5R</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-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.86 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱	: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.×75 mm L., 1.6 μm
流动相	: A 相-0.1%甲酸水溶液; B 相-乙腈
流速	: 0.3 mL/min
柱温	: 40°C
进样量	: 10 μL
洗脱方式	: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 洗脱程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time (min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	10
3.00	Pumps	Pump B Conc.	35
5.50	Pumps	Pump B Conc.	90
8.00	Pumps	Pump B Conc.	90
8.10	Pumps	Pump B Conc.	10
12.00	Controller	Stop	

#### 质谱条件

离子源	: ESI	加热模块温度	: 400°C
雾化气流速	: 3.0 L/min	干燥气流速	: 10.0 L/min
加热气流速	: 10.0 L/min	扫描模式	: 多反应监测 (MRM)
接口温度	: 300°C	驻留时间	: 8 ms
DL 温度	: 250°C	MRM 参数	: 见表 2

表 2 MRM 参数

名称	英文名	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE(V)	Q3 Pre Bias (V)
阿莫西林	Amoxicillin	26787-78-0	366.2	114.00*	-26.0	-22.0	-20.0
				349.20	-26.0	-10.0	-17.0
林可霉素	Lincomycin	154-21-2	407.3	126.10*	-20.0	-40.0	-17.0
				359.30	-20.0	-20.0	-27.0
磺胺嘧啶	Sulfadiazine	68-35-9	251.0	156.00*	-30.0	-15.0	-29.0
				92.10	-30.0	-25.0	-17.0
氨苄西林	Ampicillin	69-53-4	350.2	106.10*	-17.0	-23.0	-11.0
				114.10	-17.0	-30.0	-19.0
磺胺噻唑	Sulfathiazole	72-14-0	256.0	156.00*	-30.0	-14.0	-30.0

				92.10	-30.0	-28.0	-17.0
环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	332.2	314.10*	-13.0	-16.0	-24.0
				231.00	-13.0	-44.0	-18.0
左氧氟沙星	Levofloxacin	100986-85-4	362.1	318.10*	-11.0	-20.0	-21.0
				261.10	-11.0	-28.0	-17.0
磺胺吡啶	Sulfapyridine	144-83-2	250.0	156.00*	-30.0	-16.0	-29.0
				92.10	-30.0	-27.0	-17.0
土霉素	Oxytetracyclin	79-57-2	461.2	426.00*	-14.0	-18.0	-23.0
				443.10	-14.0	-14.0	-24.0
四环素	Tetracycline	60-54-8	445.2	410.20*	-11.0	-22.0	-30.0
				427.00	-11.0	-16.0	-23.0
金霉素	Aureomycin	57-62-5	479.2	444.10*	-12.0	-24.0	-23.0
				154.10	-12.0	-28.0	-12.0
强力霉素	Doxycycline	564-25-0	445.1	428.05*	-16.0	-18.0	-30.0
				154.05	-11.0	-32.0	-30.0
磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	57-68-1	279.0	186.00*	-30.0	-17.0	-20.0
				92.10	-30.0	-31.0	-17.0
氯霉素	Chloramphenicol	56-75-7	321.00	152.10*	22.0	17.0	27.0
				257.10	22.0	11.0	26.0
苯唑西林	Oxacillin	66-79-5	400.1	259.10*	29.0	13.0	19.0
				356.25	30.0	8.0	14.0

注：\*表示定量离子对

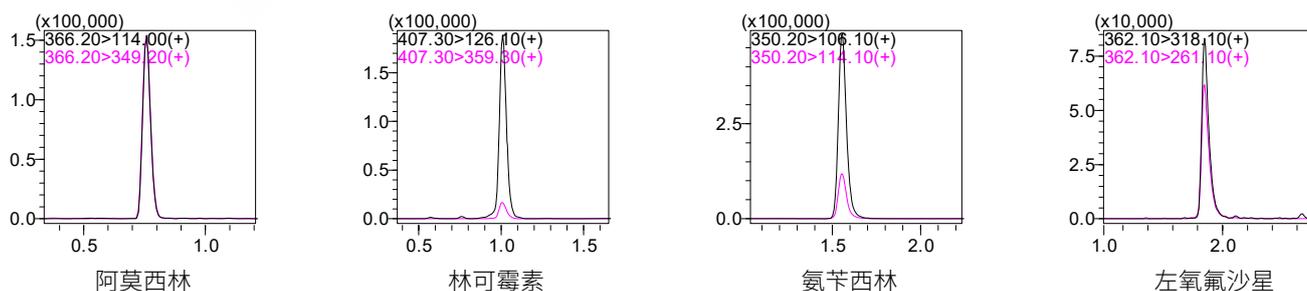
### 1.3 标准溶液的配制

精确称取适量标准品，用甲醇溶解配制成浓度为 10 μg/mL 的 15 种抗生素混合标准品储备液，使用空白基质稀释成浓度为 0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL 和 50 ng/mL 的混合标准溶液（以土霉素的标准曲线浓度为例）。样品前处理方法：参照 GB/T 32951-2016《有机肥料中土霉素、四环素、金霉素与强力霉素的含量测定》中的样品提取和净化方法，进样检测。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

混合标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。



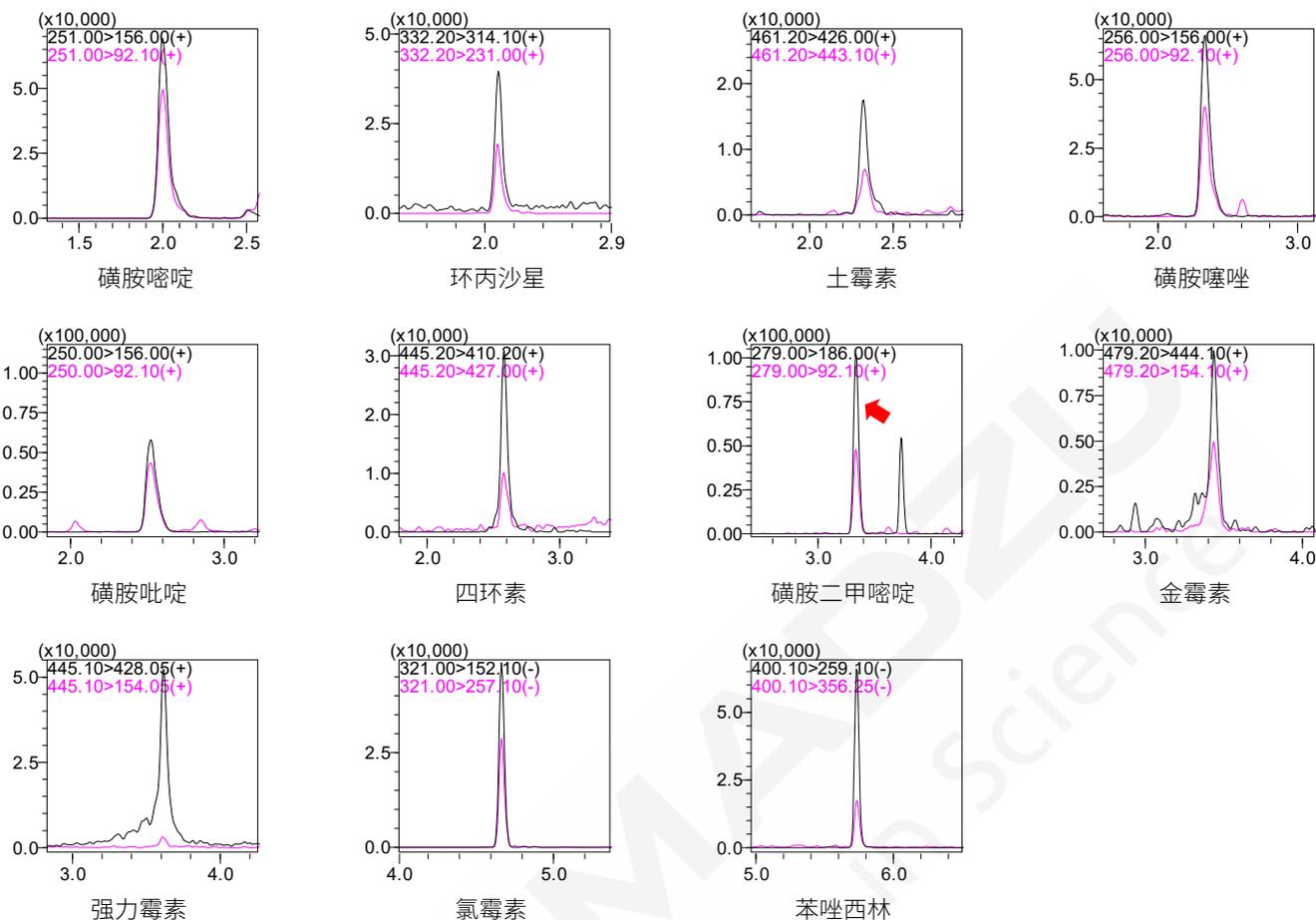


图 1 浓度为 1 ng/mL (以土霉素的标准曲线浓度为例) 标准品的 MRM 色谱图

## 2.2 线性关系

样品经提取和净化方法处理后, 得到空白基质提取液, 使用该基质溶液稀释储备液, 配制不同浓度的标准工作液, 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, 线性方程、线性范围和相关系数见表 3。

表 3 校准曲线参数 (线性回归, 权重为 1/C<sup>2</sup>)

序号	化合物	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	准确度(%)	相关系数 r
1	阿莫西林	$Y = (31256.8)X + (5907.03)$	1~200	93.8~113.7	0.9967
2	林可霉素	$Y = (373554)X + (186159)$	0.1~50	94.0~110.4	0.9976
3	氨苄西林	$Y = (151576)X + (-9683.21)$	1~500	91.2~107.0	0.9984
4	左氧氟沙星	$Y = (107361)X + (215994)$	0.2~50	90.4~111.7	0.9963
5	磺胺嘧啶	$Y = (263530)X + (26112.5)$	0.1~50	88.6~110.1	0.9965
6	环丙沙星	$Y = (45160.1)X + (95808.1)$	0.2~50	91.3~109.4	0.9972
7	土霉素	$Y = (41615.1)X + (16467.2)$	0.1~50	92.1~105.4	0.9989
8	磺胺噻唑	$Y = (276746)X + (27313.8)$	0.1~20	93.1~104.6	0.9988
9	磺胺吡啶	$Y = (237308)X + (30237.9)$	0.1~20	90.5~107.7	0.9979
10	四环素	$Y = (97960.6)X + (4577.06)$	0.1~50	95.6~107.4	0.9987
11	磺胺二甲嘧啶	$Y = (314461)X + (10821.7)$	0.1~50	94.3~109.6	0.9984
12	金霉素	$Y = (24763.0)X + (9419.09)$	0.1~50	86.7~111.0	0.9955

13	强力霉素	$Y = (114771)X + (30987.1)$	0.2~50	91.5~109.1	0.9976
14	氯霉素	$Y = (11132.6)X + (1469.11)$	1~100	92.2~108.0	0.9971
15	苯唑西林	$Y = (15531.9)X + (-1257.09)$	1~500	95.5~106.2	0.9993

## 2.3 精密度实验

使用空白基质配制不同浓度的混合标准溶液连续 6 次进样（以土霉素的标准曲线浓度为例），考察仪器的精密度，结果如表 4 所示，保留时间和峰面积的相对标准偏差（RSD%）分别在 0.01~0.46% 和 0.29~7.09%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% (0.5 ng/mL)		RSD% (2 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	阿莫西林	0.09	3.62	0.08	2.65	0.03	1.61
2	林可霉素	0.26	3.56	0.25	1.73	0.10	1.41
3	氨苄西林	0.37	2.02	0.39	0.89	0.13	0.29
4	左氧氟沙星	0.45	3.51	0.46	1.34	0.16	0.79
5	磺胺嘧啶	0.17	4.13	0.26	2.82	0.08	0.88
6	环丙沙星	0.39	6.47	0.40	3.08	0.18	3.02
7	土霉素	0.33	4.53	0.34	5.43	0.16	2.29
8	磺胺噻唑	0.22	5.11	0.21	2.73	0.09	1.41
9	磺胺吡啶	0.13	3.35	0.21	1.98	0.09	1.96
10	四环素	0.29	6.96	0.23	3.68	0.09	1.08
11	磺胺二甲嘧啶	0.06	4.92	0.12	2.14	0.05	0.53
12	金霉素	0.13	5.45	0.14	5.70	0.06	5.40
13	强力霉素	0.07	5.93	0.10	4.01	0.06	4.39
14	氯霉素	0.04	3.75	0.05	2.77	0.01	1.12
15	苯唑西林	0.01	7.09	0.02	2.53	0.01	2.27

## 2.4 检出限和定量限

对有机肥样品按照 1.3 中处理方法得到浓度为 0.2 ng/mL（以土霉素的标准曲线浓度为例）的加标样品进样分析，通过软件计算得 15 种抗生素的最低检出限（S/N=3）、最低定量限（S/N=10）结果如表 5 所示。

表 5 15 种抗生素的检出限和定量限

序号	化合物名称	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	阿莫西林	0.006	0.019
2	林可霉素	0.001	0.004
3	氨苄西林	0.003	0.009
4	左氧氟沙星	0.004	0.011
5	磺胺嘧啶	0.002	0.006
6	环丙沙星	0.023	0.068
7	土霉素	0.020	0.059

8	磺胺噻唑	0.044	0.135
9	磺胺吡啶	0.011	0.034
10	四环素	0.031	0.094
11	磺胺二甲嘧啶	0.001	0.004
12	金霉素	0.025	0.074
13	强力霉素	0.041	0.123
14	氯霉素	0.017	0.053
15	苯唑西林	0.006	0.017

## 2.5 基质加标实验

有机肥样品按 1.3 中处理方式得到空白基质，配制浓度为 0.5 ng/mL 和 5 ng/mL（以土霉素的 标准曲线浓度为例）的加标样品进样检测，结果如表 6 所示，加标回收率在 82.2~104.8%之间。

表 6 加标样品的回收率结果

序号	名称	加标浓度 0.5 ng/mL		加标浓度 5 ng/mL	
		检测值(ng/mL)	回收率%	检测值 (ng/mL)	回收率%
1	阿莫西林	4.72	94.4	46.66	93.3
2	林可霉素	0.51	101.8	4.13	82.6
3	氨苄西林	4.67	93.5	47.25	94.5
4	左氧氟沙星	0.42	83.9	4.34	86.9
5	磺胺嘧啶	0.48	96.6	4.11	82.2
6	环丙沙星	0.41	82.8	4.31	86.2
7	土霉素	0.49	98.4	4.98	99.5
8	磺胺噻唑	0.49	97.8	4.52	90.3
9	磺胺吡啶	0.48	96.5	4.34	86.7
10	四环素	0.47	93.0	4.39	87.8
11	磺胺二甲嘧啶	0.48	95.4	4.58	91.6
12	金霉素	0.45	89.7	5.24	104.8
13	强力霉素	0.43	86.3	4.52	90.4
14	氯霉素	4.85	96.9	46.43	92.9
15	苯唑西林	4.49	89.9	53.89	107.8

## 3. 结论

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-8045 联用快速测定 有机肥中 15 种抗生素的方法。该方法在 12 min 内完成 15 种抗生素的分析，校准曲线的相关系数 均在 0.995 以上，线性良好；低、中、高不同浓度抗生素的混合标准溶液平行测试 6 次，15 种抗生 素的保留时间和峰面积 RSD 值分别在 0.01~0.46%和 0.29~7.09%之间，表明仪器精密度良好；配制 加标浓度为 0.5 ng/mL 和 5 ng/mL 的样品，加标回收率在 82.2~104.8%之间；表明该方法具有分析 速度快、重复性好的特点，在满足新国标（GB/T32951-2016）中四环素类抗生素残留检测的同时， 拓宽了抗生素检测的范围，可用于有机肥中多种抗生素残留检测。

## 2.4 微塑料



# 红外显微系统分析瓶装饮用水的微塑料

**摘要：**红外显微镜可以对常规无法测试的微米级尺寸的小样品非常方便地进行测试。本文使用岛津自动化，高性能红外显微镜 AIM-9000 对瓶装饮用水中的微塑料进行了定性分析，为饮用水微塑料组分鉴定提供有力支持。

**关键词：** 红外显微镜 瓶装饮用水 微塑料

水是生命之源，成人每天正常摄水量约1500 mL左右，各式各样的饮料及瓶装水为人体摄入足够量的水提供了简单直接方便的方式。微塑料在2004年被发现以来，在各种物品中检测到的报道层出不穷。瓶装饮用水也不能幸免。

科学研究已经证实，微塑料污染对海洋生物的生长、发育、躲避天敌和繁殖的能力皆有不同程度的影响。联合国粮食及农业组织（UN FAO）根据2017年对微塑料进行的调查指出，微塑料可能并不会对人类造成危害。因为，对于啮齿动物和狗来说，直径超过150微米的微塑料不会被吸收，而是通过粪便排出，因此90%被人体摄入的微塑料和纳米级的塑料颗粒应该不会被人体吸收，但也有研究表明，直径小于20微米的塑料颗粒可以进入血液循环系统，并且在内脏中累积。至于它们是否会造成危害，还需要进一步的研究结果。这些微塑料通过海产品，瓶装饮用水等被人体摄入，虽然尚未有微塑料影响人体健康的直接证据，但微塑料本身降解速度慢，经过长期摄入和体内积累，势必会对健康带来潜在的危害。

微塑料相关标准提案也越来越多，美国、瑞典等国已经明令禁止销售含微塑料的化妆品。国内饮料行业也有计划推进相关的制标工作。本文使用岛津高灵敏度的AIM-9000对瓶装饮用水中的微塑料进行了定性分析，为微塑料组分鉴定提供有力支持。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 IRTracer-100 AIM-9000



图 1 红外显微系统 IRTracer-100+AIM-9000

## 1.2 分析条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$

扫描次数：50次

切趾函数：Happ-Genzel

## 1.3 样品

瓶装饮用水异物

## 2. 实验过程

用1  $\mu\text{m}$ 水相滤膜，抽滤瓶装水，干燥后取滤膜上异物，红外显微分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 红外显微镜下的异物照片（金刚石池压制后）

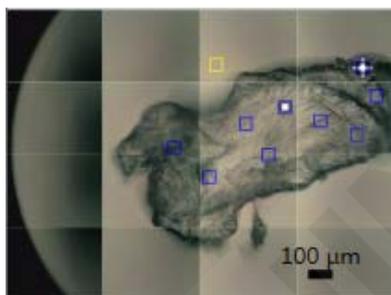


图 2 异物 1



图 3 异物 2

### 3.2 异物 1 的红外显微测试谱图及检索结果

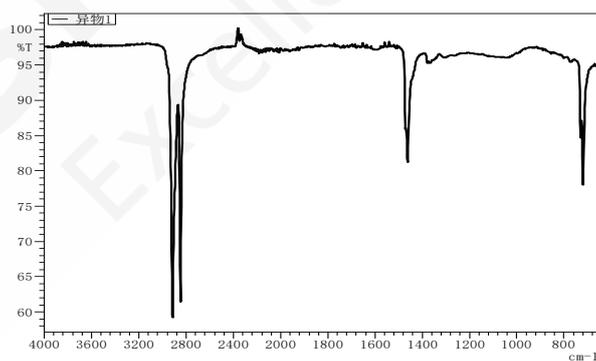


图 4 异物 1 的红外吸收光谱

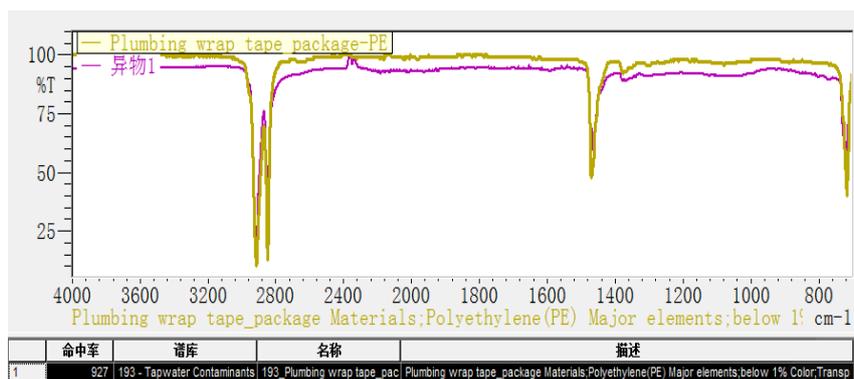


图 5 异物 1 的红外光谱检索结果

上图中黄色谱图为异物1的红外光谱，紫色谱图为Plumbing wrap tape package-PE(管道包装材料-聚乙烯；出自自来水异物谱库)的标准红外谱图，出峰位置及峰强度比值一致，可推断异物1为聚乙烯。

### 3.3 异物 2 的红外显微测试谱图及检索结果

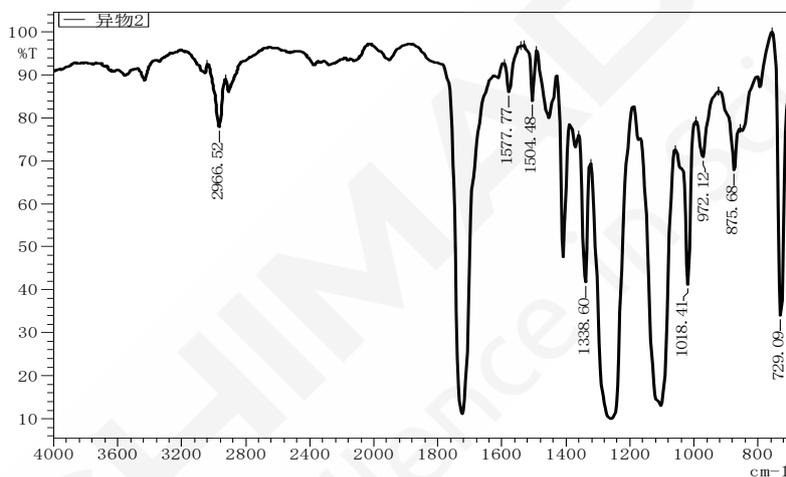


图 6 异物 2 的红外吸收光谱

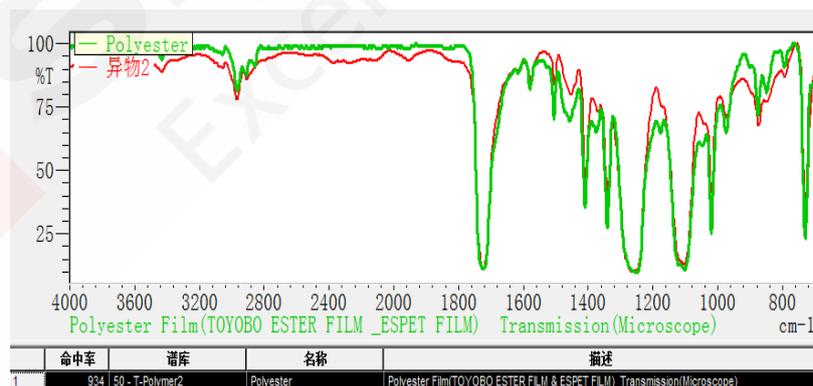


图 7 异物 2 的红外光谱检索结果

上图中红色谱图为异物2的红外光谱，绿色谱图为Polyester (聚酯, PET) 的标准红外谱图，出峰位置及峰强度比值一致，可推断异物2为PET。

#### 4. 结论

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学、食品科学研究的热点。本文使用岛津自动化高性能红外显微镜 AIM-9000 对微塑料组分鉴定提供了有力支持，实验结果表明该饮用水中微塑料成分为聚乙烯 PE 及聚酯 PET。微塑料形态各异，大小不一，岛津独特的大视野相机可以快速找到异物，软件可自动识别并对异物进行分析测试。



# 红外显微镜快速鉴定长江水中的微塑料成分

**摘要:** 本文使用岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 对长江水中的微小塑料进行了定性分析, 实验结果表明, 该样品中的微塑料成分为聚丙烯和聚酯。红外显微镜具有高灵敏度, 可以对常规无法测试的微米级别的小样品直接进行测试, 测试方法简单快捷, 为长江水中微塑料组分鉴定提供有力支持, 对淡水水体微塑料研究提供有力依据。

**关键词:** 微塑料 长江水 红外显微镜

本世纪初, 微塑料污染最先是在海洋中被发现的, 目前大部分关于微塑料污染的研究都集中在海洋。但是内陆环境, 包括河流、湖泊甚至土壤中也都已经发现了微塑料的存在。根据多个模型研究估算的结果, 每年大约有 41 万到 400 万吨左右的塑料碎片从河流输送到海洋, 这其中会有很大一部分已经或者在各种外力的作用下将变成微塑料。微塑料种类很多, 有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、涤纶等, 数量和种类繁多。它们本身含有增塑剂, 并能从环境中吸附有毒有害物质。当被鸟类、鱼类、底栖动物等生物摄食后, 会损害生物的消化道, 或刺激其胃肠组织产生饱胀感而停止进食, 其所携带的有毒有害物质也会对生物产生不利影响。

使用岛津高灵敏度的 AIM-9000 对长江水中的微塑料进行了定性分析, 对研究淡水水体中微塑料提供有力支持。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 IRTracer-100 和 AIM-9000 红外显微镜



图 1 岛津红外显微镜系统 AIM-9000

### 1.2 测试条件

波长范围:  $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$

分辨率:  $4\text{ cm}^{-1}$

扫描次数: 50

切趾函数: Happ-Genzel

检测器: MCT

### 1.3 样品

长江水中微塑料

### 1.4 样品前处理

长江水样品经过前处理后，经滤膜过滤并在室温干燥后得到待测样品，取样品放到金刚石池上压平，使用红外显微镜进行透射测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 长江水过滤后图片



图 2 待测微塑料样品

### 2.2 光学显微镜下照片

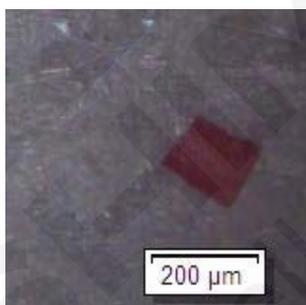


图 3 1#样品光学显微镜下图像

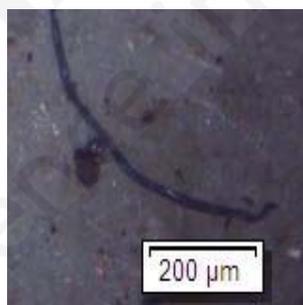


图 4 2#样品光学显微镜下图像

### 2.3 测定结果

#### 2.3.1 1#样品红外光谱图

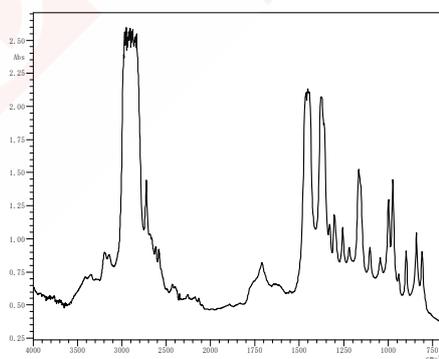


图 5 1#样品红外光谱图

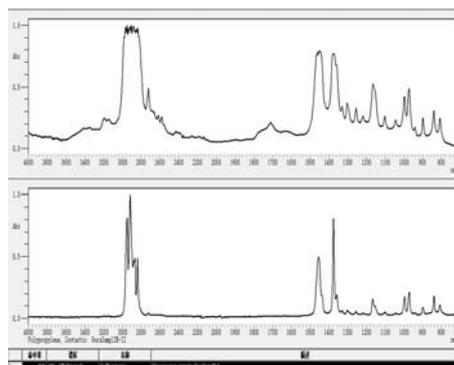


图 6 1#样品检索结果是聚丙烯

### 2.3.2 2#样品红外光谱图

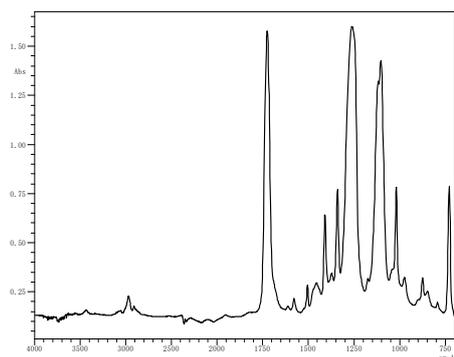


图 7 2#样品红外光谱图

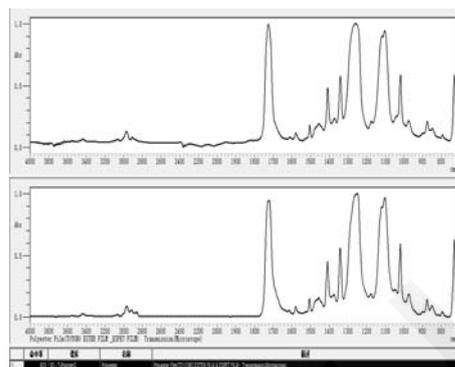


图 8 2#样品检索结果是聚酯

## 2.4 结果讨论

岛津红外显微镜 AIM-9000 具有 30000:1 的高灵敏度，全自动红外显微分析系统，能自动执行观察、定义测量位置、测量、鉴别结果，并提供高灵敏度结果。通过岛津全自动红外显微镜系统 AIM-9000 对长江水中的微小塑料进行定性分析，可以方便地进行测试并给出微塑料成分结果。实验结果表明，该长江水样品中的微塑料分别为聚丙烯和聚酯。

## 3. 结论

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学研究的热点。除了海洋环境，我国淡水水体的微塑料污染形势严峻，深入研究微塑料的分析方法和生物效应及作用机制，加强淡水水体的防治和监管工作已成为热点课题。本文使用岛津自动化地高性能红外显微镜 AIM-9000 对长江水中微塑料组分进行鉴定，实验结果表明该江水中微塑料有聚丙烯和聚酯类聚合物，为淡水水体微塑料研究提供了有力依据。

# 红外显微镜定性分析海水中的微塑料

**摘要:** 红外显微镜可以对常规无法测试的微小样品非常方便地进行测试。本文使用岛津自动化地高性能红外显微镜 AIM-9000 对海水中的微塑料进行了定性分析，为海水中微塑料组分鉴定提供有力支持。

**关键词:** 微塑料 海洋环境 海水 红外显微镜

2004 年英国科学家在《SCIENCE》杂志上发表了关于海洋水体和沉积物中塑料碎片的论文，首次提出微塑料概念—直径小于 5 毫米的塑料碎片和颗粒，并形象地称之为“海洋中的 PM2.5”。研究显示，暴露在自然界中的大块塑料，在紫外线照射、海浪拍打、化学侵蚀等物理和化学因素作用下，会层层分解，由大变小，由小变微，从而形成了环境中的微塑料；来源于洗涤剂、护肤品中的微塑料，以及工业原料中的微塑料和树脂颗粒。海洋中的微塑料主要有聚氨酯、聚苯乙烯、透明塑料、有色塑料、玻璃纤维等，数量和种类繁多。最终，不同来源的微塑料进入海洋，或悬浮在海水中，或沉积到海底融入沉积物中。科学研究已经证实，海洋中的微塑料污染对海洋生物的生长、发育、躲避天敌和繁殖的能力皆有不同程度的影响。对于人类而言，这些微塑料通过海产品（海盐、海鲜）来到餐桌上，虽然尚未有微塑料影响人体健康的直接证据，但微塑料本身降解速度慢，经过长期摄入和体内积累，势必会对健康带来潜在的危害。

本文使用岛津高灵敏度的 AIM-9000 对海水中的微塑料进行了定性分析，为微塑料组分鉴定提供有力支持。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AIM-9000 红外显微镜



图 1 岛津红外显微镜系统 AIM-9000

### 1.2 测试条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$

扫描次数：50

切趾函数：Happ-Genzel

### 1.3 样品

海水样品

### 1.4 样品前处理

海水样品经过一系列前处理后，经滤膜过滤并在室温干燥后得到待测样品颗粒；直接取样品颗粒，金刚石池上压平，使用红外显微镜进行透射测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 海水过滤后图片



图 2 待测样品图像

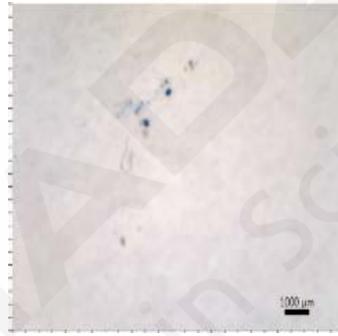


图 3 红外显微镜大视野相机下图像

### 2.2 显微镜下照片



图 4 颗粒样品 1 显微镜下图像

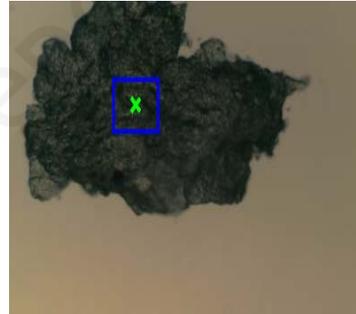
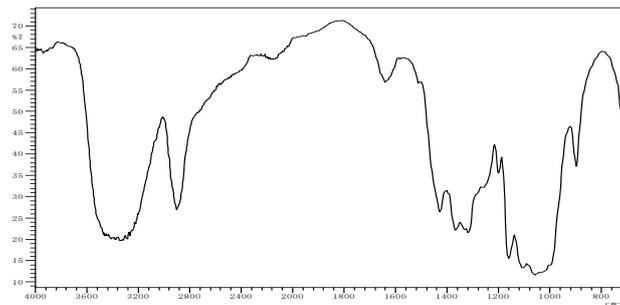


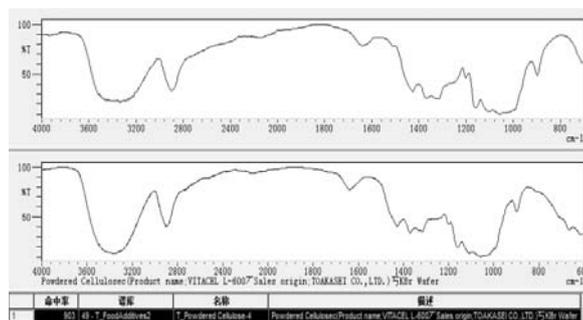
图 5 颗粒样品 2 显微镜下图像

### 2.3 颗粒样品 1 测定结果

#### 2.3.1 红外谱图



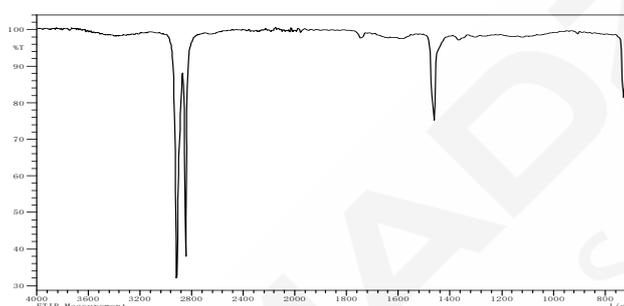
## 2.3.2 搜索结果



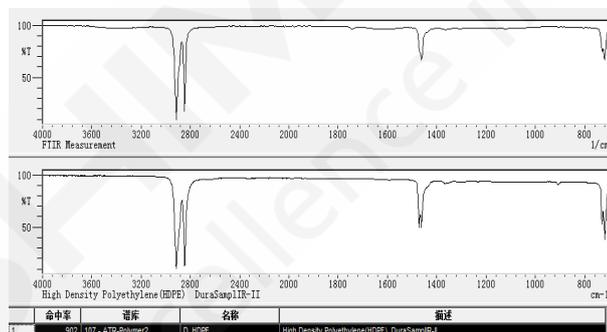
谱库搜索结果表明，颗粒样品 1 主要成分可能是纤维素化合物 (Cellulose)。

## 2.4 颗粒样品 2 测定结果

### 2.4.1 红外谱图



### 2.4.2 搜索结果



谱库搜索结果表明，颗粒样品 2 主要成分可能是聚乙烯 (Polyethylene)。

## 2.5 结果讨论

通过全自动红外显微镜系统 AIM-9000 定性分析，该海水中的微塑料物分别为纤维素化合物 (Cellulose) 和聚乙烯 (Polyethylene)。

## 3. 结论

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学研究的热点。微塑料随海流漂流无国界，溯源追责非常困难。因此，建立快速高效的微塑料分析监测方法不仅能为我国的微塑料污染研究提供技术支持，也有助于我国在今后相关国际法规的制定处于有利地位。本文使用岛津自动化高性能红外显微镜 AIM-9000 对微塑料组分鉴定提供了有力支持，实验结果表明该海水中微塑料为纤维素化合物 (Cellulose) 和聚乙烯 (Polyethylene)。

## 利用FTIR和EDX进行微塑料的分析

**摘要:** 本文使用 FTIR 对海洋微塑料渔具的有机物和部分无机物进行定性, 快速确定渔网的主要成分。通过 EDX 获得的元素信息更详细地显示渔网的特征, 确认渔具是否存在保护膜, 方法简单快速。

**关键词:** FTIR EDX 微塑料 定性分析 元素分析

海洋垃圾不仅包括漂浮在海水中的微塑料(微细的塑料), 还包括塑料制品因紫外线等外部因素而破碎的相对大尺寸的塑料碎片, 以及如图 1 所示的钓鱼线等的渔具碎片。抛网、拖网和钓鱼线等渔具以前是用天然材料制成的, 但现在一般采用合成树脂。这是因为合成树脂使得渔具有着更好的功能。另一方面, 这些材料如果管理和处理不当, 就会成为海洋垃圾, 造成对环境的破坏。因此, 最好能够收集这种海洋垃圾, 并将其重新用作新渔具的原料。导致渔网变质或破坏的主要因素包括分布于海洋或海滩上的鱼类、藻类, 与石头的接触、以及来自太阳的紫外线照射等。为了防止这种自然原因导致的损害, 确保渔网能够长时间使用, 如图 2 所示, 用于水产养殖的渔网的表面涂有铜保护膜。



图 1 渔具实例

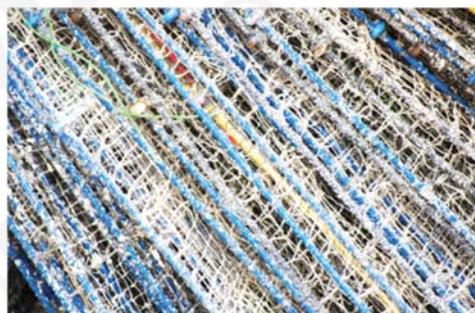


图 2 用于水产养殖的渔网

用作保护膜的重元素铜(Cu)具有抗菌作用, 不仅可以保护水产养殖网免受细菌和病毒的侵害, 而且还具有防止污染的功能, 在渔网中承担着重要的作用。铜不仅可以保持渔网的强度, 而且还赋予渔网优异的功能, 但近年来有报告指出, 铜存在对鱼类和海洋环境产生不利影响的可能性, 人们开始担心铜的使用问题。

在本文中, 我们将介绍从西班牙马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩和荷兰特塞尔岛珍珠 9 号海滩上收集的实际渔网以及从回收利用工厂获取的渔网, 利用 FTIR 和 EDX 进行分析的事例。

### 1) 铜对鱼类的影响

过去, 由有毒三丁基锡(船舶用防污涂料)制成的涂料被用作渔网的保护膜, 但基于环境保护考虑, 现在已经开始使用铜。然而, 近年来也有铜对鱼类造成不利影响的报告。根据 Marina Nikolaou 等人的文献, 对于罗非鱼(鲈鱼目慈鲷科的淡水鱼)来说, 当硫酸铜达到 58 mg/L 时就会造成影响, 而对于鲟鱼来说, 当硫酸铜达到 70 mg/L 时就会造成影响。这表明, 如果鱼类长期暴露于高浓度的硫酸铜之中, 可能会对鳃、肝、肾和神经系统造成损害。

## 2) 回收利用时所存在的问题

回收利用渔场使用的渔网时，需要对渔网的材料、用于保护的铜和其他有害物质进行严格控制，同时需要根据回收利用的目的，利用分析设备进行测定。

FTIR 可以识别渔网和渔线中使用的纤维的材质，EDX 可以轻松完成保护膜中所使用的铜等的元素分析，因此应用于回收利用原料的管理。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

傅立叶变换红外分光光度计IRTracerTM-100和单次反射型ATR  
能量色散X射线荧光光谱仪EDX-8000



图 3 IRTracer-100 (左)、ATR (右)



图 4 EDX-8000

### 1.2 分析条件

表 1 FTIR的测定条件

装置	: IRTracer-100 +ATR(金刚石晶体)
分辨率	: $4\text{ cm}^{-1}$
扫描次数	: 45
切趾函数	: Happ-Genzel
检测器	: DLATGS

表 2 EDX的测定条件

装置	: EDX-8000
X射线管靶材	: Rh
电压/电流	: 50 kV (Al-U) / Auto 15 kV (C-Sc) / Auto
氛围	: 真空
分析直径	: $3\text{ mm}\phi$
滤波器	: 无
积分时间	: 50 秒

### 1.3 样品

测定试样是像钓鱼线这种单一的纤维和将纤维结成束的网类。图 5(a)-(d)是在西班牙马略卡岛和荷兰特塞尔岛采集的渔网和钓鱼线。图 6(a)-(d)是在回收利用工厂获取的渔网。

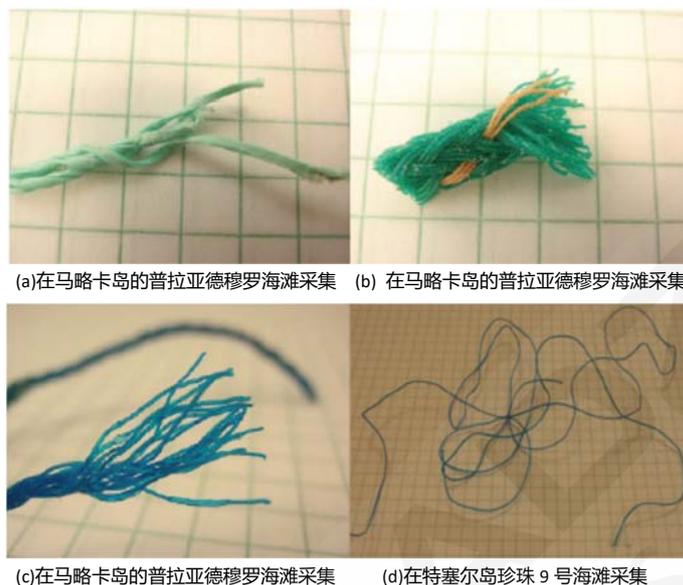


图 5 (a)-(d)在海滩采集的渔网和钓鱼线

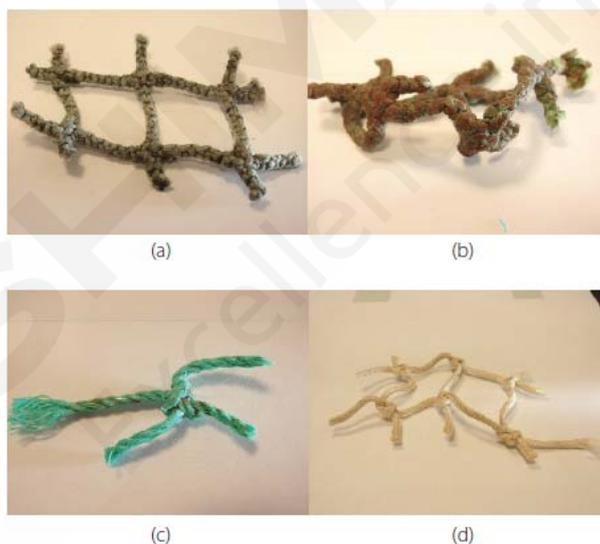


图 6 (a)-(d)在回收利用工厂获取的渔网

## 2. 结果与讨论

### 2.1 ATR 测试状态

FTIR 的 ATR 方法是 Attenuated Total Reflection (全反射测定方法) 的简称。通过在试样表面测定全反射光线, 可以得到试样表面的吸收光谱。光的穿透深度为几  $\mu\text{m}$ 。测定的情形如图 7 所示。

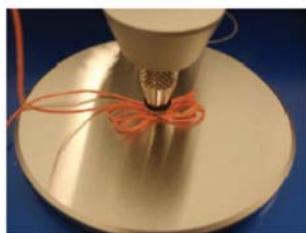


图 7 ATR 测定的情形

## 2.2 FTIR 和 EDX 的测定结果

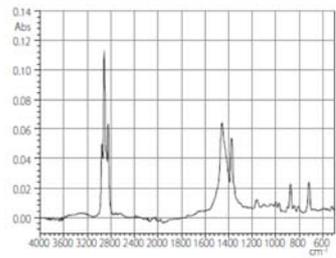
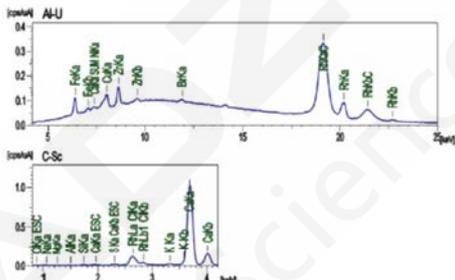
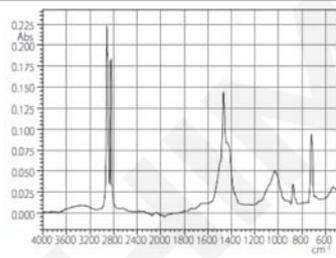
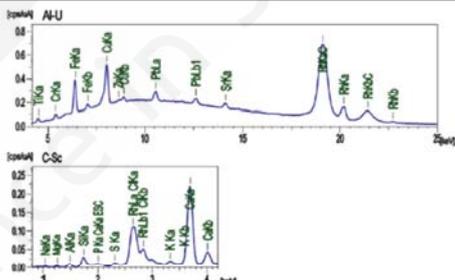
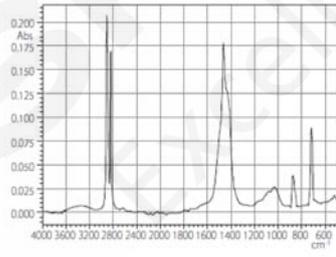
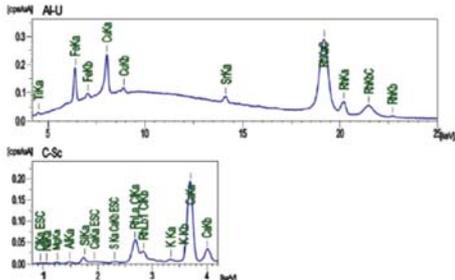
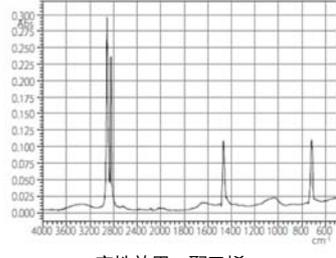
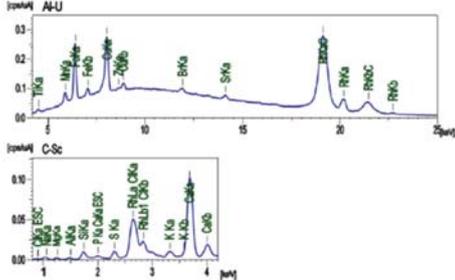
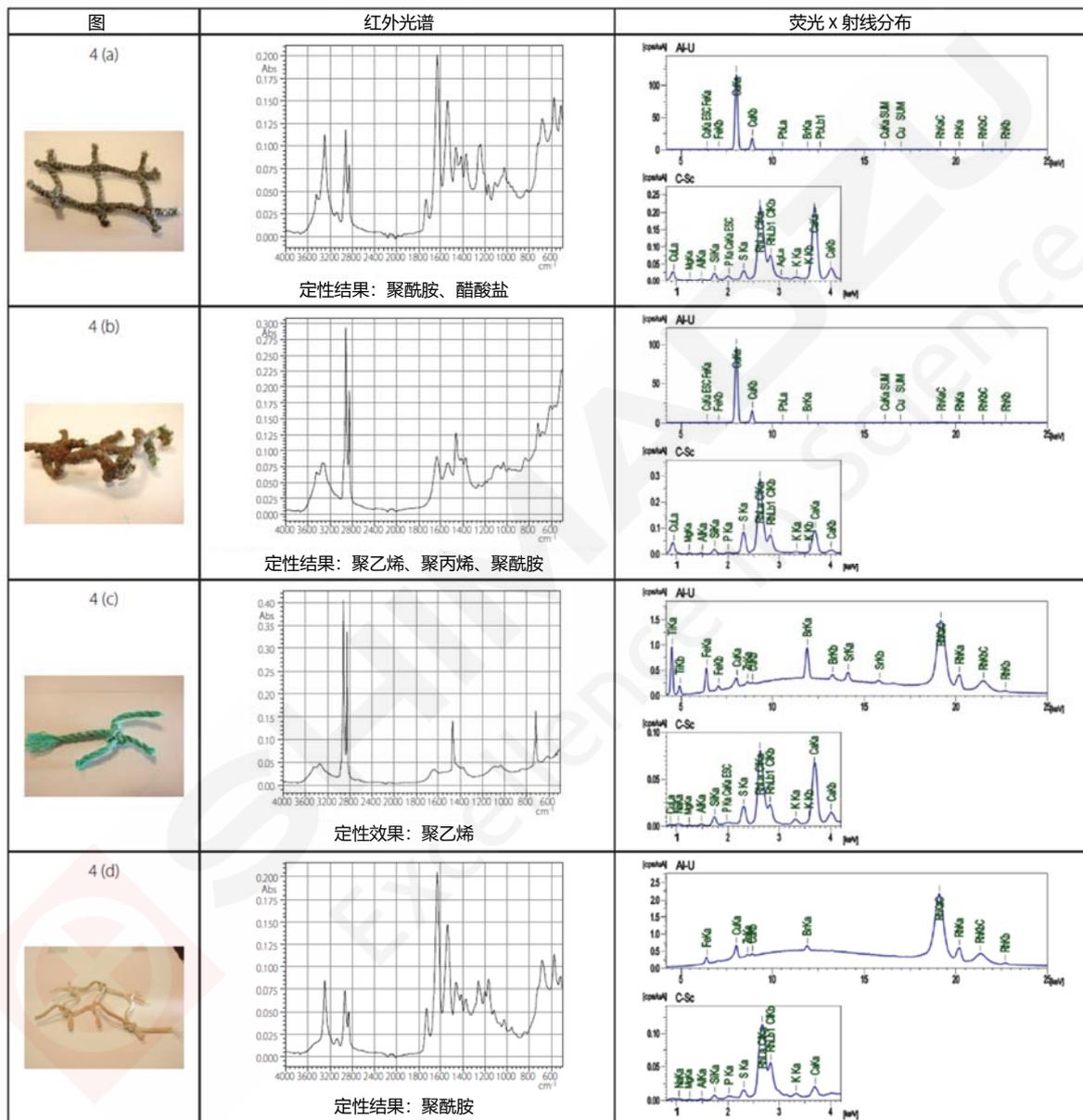
图	FTIR 的测定结果 红外光谱	EDX 的测定结果 荧光 X 射线分布
3 (a) 	 定性效果: 聚乙烯、聚丙烯	 Al-U C-Si
3 (b) 	 定性效果: 聚乙烯、碳酸钙、硅酸盐	 Al-U C-Si
3 (c) 	 定性效果: 聚乙烯、碳酸钙、硅酸盐	 Al-U C-Si
3 (d) 	 定性效果: 聚乙烯	 Al-U C-Si

图 8 测定结果

由 FTIR 的测定结果可知, 图 5(a)-(d)是以聚乙烯为主要成分的物质, 其他试样中包含聚丙烯、以及作为添加剂的碳酸钙和硅酸盐。通过 EDX 的定性和定量分析表明, 图 5(a)-(d)的铜含量较低, 均小于 0.03 wt%, 并且没有铜保护膜。

图 6(a)-(d)使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺等的各种聚合物。另外, 图 6(a)的铜含量为 15 wt%, 图 6(b)的铜含量为 8 wt%, 多于其他试样, 可以推测是具有铜保护膜的渔网。



9 测定结果

### 3. 结论

在本文中，我们分析了在海滩上收集的海洋垃圾（塑料渔网）和在回收利用工厂获取的渔网。从结果来看，渔网的材料大量使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺。这些材料重量轻，漂浮在海中，易于到达海滩，并且很容易作为海洋垃圾收集起来。

FTIR 可以对有机物和部分无机物进行定性，因此可以快速确定渔网的主要成分。另外，通过 EDX 获得的元素信息可以更详细地显示渔网的特征，例如是否存在保护膜。分析微塑料等的海洋垃圾时请使用可进行迅速测定的 FTIR 和 EDX。



# 使用红外拉曼显微镜AIRsight评价微塑料

**摘要:** 本文使用红外拉曼显微镜 AIRsight，测定了不同尺寸的微塑料，确定了其材质。在不移动样品的情况下，于同一载物台上完成红外测定和拉曼测定。根据大视野相机和红外测定用及拉曼测定用物镜取得的图像，可以测量样品长度。

**关键词:** 红外拉曼显微镜 微塑料 材质 样品长度

河流和海洋的微塑料污染在全球范围内不断扩大，对生物造成的影响令人担忧。近年来，对海洋进行了监控调查及研究，获取了世界很多国家的微塑料分布情况及其他科学问题。

排放至环境中的塑料暴露在紫外线、风、雨中，以及受到物理摩擦而变得脆弱，破碎之后变得更加细小，形成微塑料（上述微塑料称为次级微塑料）。

通常情况下，评价微塑料的项目包含观察外观、测量个数、尺寸以及鉴别材质等。在这些评价项目中，鉴别材质是确定产生微塑料来源的主要项目之一，由于微塑料尺寸逐年减小，需要选择适当的分析设备。不同尺寸的微塑料分析方法如图 1 所示。显微拉曼光谱法可测定比显微红外光谱法更小的尺寸，相比热分解气相色谱质谱分析法更简单。



图 1 不同尺寸微塑料的分析方法

本文介绍的 AIRsight 红外拉曼显微镜是一款在红外显微镜内部加入拉曼组件的全新显微镜。红外拉曼显微镜可以在不移动样品的情况下，使用同一台仪器获得样品同一位置的红外光谱和拉曼光谱。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

AIRsight 红外拉曼显微镜



图 2 IRXross (左) 和 AIRsight (右) 的外观

## 1.2 分析条件

表 1 红外光谱法测定条件

设备	IRXross, AIRsight
红外光谱测定	
分辨率	8 cm <sup>-1</sup>
扫描次数	30
切趾函数	Happ-Genzel
光圈大小	25 μm
检测器	T2SL

表 2 拉曼光谱法测定条件

设备	IRXross, AIRsight
拉曼光谱测定	
扫描次数	40
曝光时间	5.0sec
物镜	100 倍
激发波长	785 nm
检测器	CCD

## 1.3 样品

水中的微塑料通过 PTFE（聚四氟乙烯）滤纸过滤，并收集在滤纸上（PTFE 仅在 1200cm<sup>-1</sup>附近有红外吸收，微塑料可直接收集在滤纸上，利用透射法测定）。将收集在滤纸上的微塑料放置于红外拉曼显微镜 AIRSight 的载物台，进行了红外测定及拉曼测定。使用红外测定及拉曼测定用物镜拍摄的滤纸上微塑料图像如图 3 所示。本文共测定了 3 个不同尺寸的微塑料(a)、(b)、(c)。

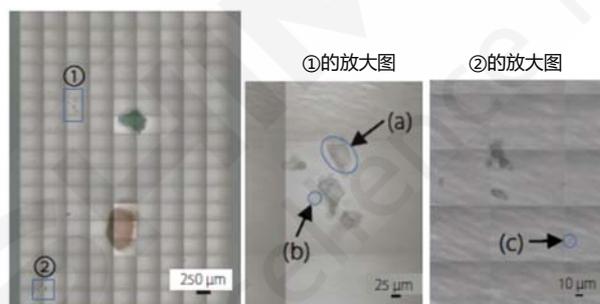


图 3 使用物镜拍摄微塑料图像

## 2. 结果与讨论

### 2.1 显微红外光谱法定性分析结果

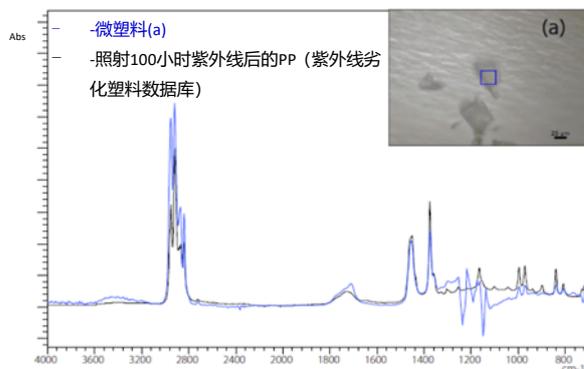


图4 滤纸上微塑料(a)的红外光谱

微塑料(a)与紫外线照射 100 小时后的 PP（聚丙烯）具有类似的光谱。1200 $\text{cm}^{-1}$ 附近的噪声是滤纸材料 PTFE 的吸收产生的。

### 2.2 显微拉曼光谱法定性分析结果

拉曼显微镜可以测试红外显微镜无法测试的微小样品。使用物镜拍摄的微塑料(b)及(c)的图像如图 5 所示，测定条件如表 2 所示，测得到的拉曼光谱如图 6 所示。拉曼光谱法通常在 532nm 激发波长下进行测定，此处拉曼散射很强，虽然可以获得足够的谱峰强度，但是测定可以产生荧光的样品时会受到荧光的影响，导致基线上升，难以获得良好的数据。已知许多受紫外线照射老化的微塑料会在 532nm 激发波长下产生荧光，因此本文在 785nm 激发波长下进行了测定。在 785nm 激发波长进行测定时，与在 532nm 激发波长进行测定时相比，785nm 测定具有更短的波数范围，具有受到荧光影响小的优点。

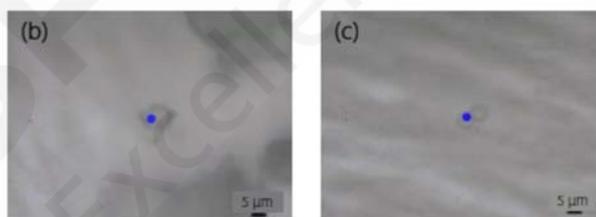


图5 使用物镜取得的微塑料图像

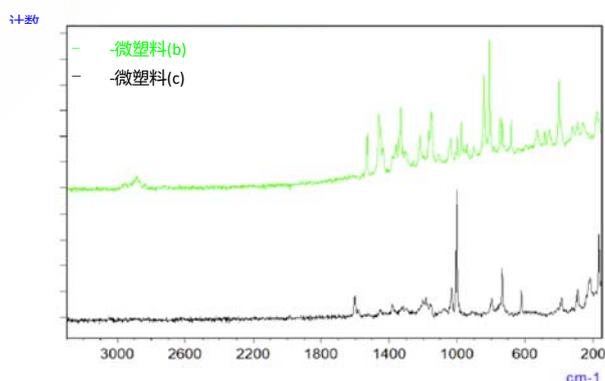


图6 滤纸上微塑料(b)及(c)的拉曼光谱

此处虽未标注检索结果，但根据得到的拉曼光谱，可知微塑料(b)为 PE（聚乙烯），微塑料(c)为

PS (聚苯乙烯)。

### 2.3 长度测量结果

使用测定的微塑料图像介绍 AIRSight 软件 AMsolution 的新功能，即长度测量功能。针对大视野相机和红外测定及拉曼测定用物镜得到的样品图像，可以设置起点和终点，测量长度。操作界面如图 7 所示。使用本功能，不仅可以获得微塑料的材质信息，还可以获得尺寸信息。本文测定的微塑料(a)、(b)、(c)的长径分别为 97 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 。

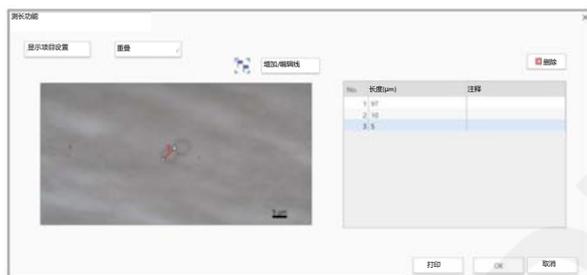


图 7 长度测量功能的操作界面

### 3. 结论

本文使用红外拉曼显微镜 AIRSight，测定了不同尺寸的微塑料，确定了其材质。使用显微红外光谱法可以测定最小 10 $\mu\text{m}$  的微小微塑料，辅以显微拉曼光谱法，还可以测定显微红外光谱法难以测定的 10 $\mu\text{m}$  以下的微小样品。此外，针对这些测定结果，使用长度测量功能，不仅可以确定微塑料的材质，还可以获得尺寸信息。

# Py-Screener系统测定微塑料中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂

**摘要:** 本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的分析方法。相较于传统的检测方法, 该法称样后直接上机测定, 无需使用有机溶剂, 环境友好, 能快速筛查出微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂, 简单快捷。

**关键词:** Py-Screener GCMS 微塑料 邻苯二甲酸酯 溴类阻燃剂

微塑料作为海洋中一种新型的污染物正受到越来越多的关注。微塑料在全球多个海域均有检出, 根据其来源分为原生微塑料和次生微塑料。原生微塑料由人工直接制造所得, 常见于日常生活用品中; 次生微塑料由大块塑料制品长期风化、磨损和光解形成。塑料自身含有多种有机添加剂如邻苯二甲酸酯、溴类阻燃剂等, 不断向环境中释放, 污染海洋环境。微塑料因其粒径小、比表面积大等物化性质, 还可吸附有机污染物, 一旦和污染物相遇, 便能聚集成一个有机污染球体, 再加上它可以在水体环境中自由游荡, 它很容易被浮游生物所吸食, 接着小鱼吃浮游生物, 大鱼捕食小鱼, 人和鸟吃大的鱼在体内积存, 海洋的生态系统会被破坏, 人类在富集的作用下, 会累积大量的微塑料在体内, 产生难以预计的危害。前瞻性的研究微塑料中有机污染物, 对未来环境保护非常必要。

本文采用岛津Py-Screener系统即PY热裂解进样器结合GCMS气质联用仪对海洋环境里微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂进行了检测。该方法样品不需要做前处理, 直接称样上机分析就能得到结果, 可以简单快捷的检测微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

### 1.2 分析条件

#### PY 热裂解条件

炉温程序: 200°C\_20°C/min\_300°C\_5°C/min\_340°C(1 min)

GCMS 条件

色谱柱: SH-Rxi-1HT (15 m×0.25 mm×0.1 μm)

柱温程序: 80°C\_20°C/min\_300°C (5 min)

进样口温度: 300°C

离子化方式: EI

流速控制方式: 恒线速度方式

离子源温度: 230°C

线速度: 52.1 cm/sec

色谱质谱接口温度: 300°C

进样方式: 分流进样

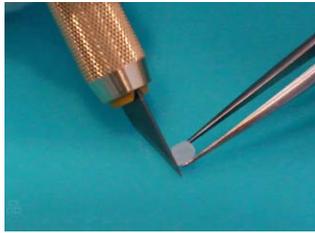
检测器电压: 调谐电压+0.1 kV

分流比: 50: 1

采集模式: FASST, 离子信息见表 1

## 2. 样品制备

按照Py-Screener分析系统的要求，对样品进行制备。称取约0.5 mg 的样品于Eco-样品杯中，添加少量石英棉覆盖样品，直接上机测定。



切取适量样品



放入样品杯中称重



加入石英棉

## 3. 结果与讨论

### 3.1 目标组分标准溶液谱图

邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的 TIC 图分别见图 1、图 2，化合物相关信息见表 1，质量色谱图如图 3 所示。

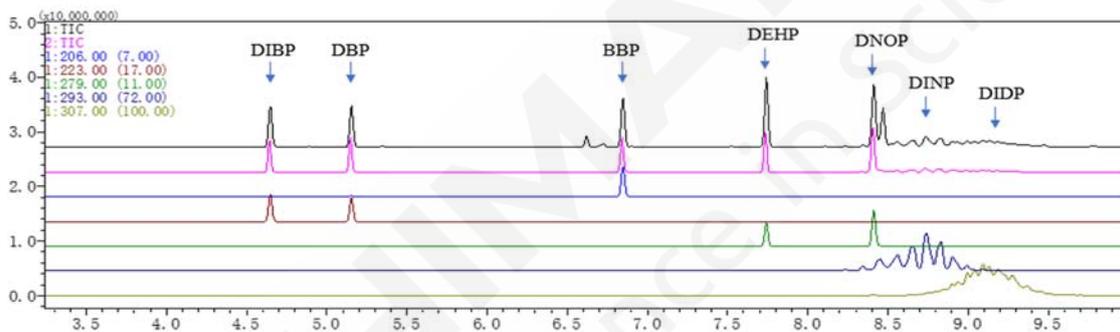


图 1 邻苯二甲酸酯的 TIC 图 (1000 mg/kg)

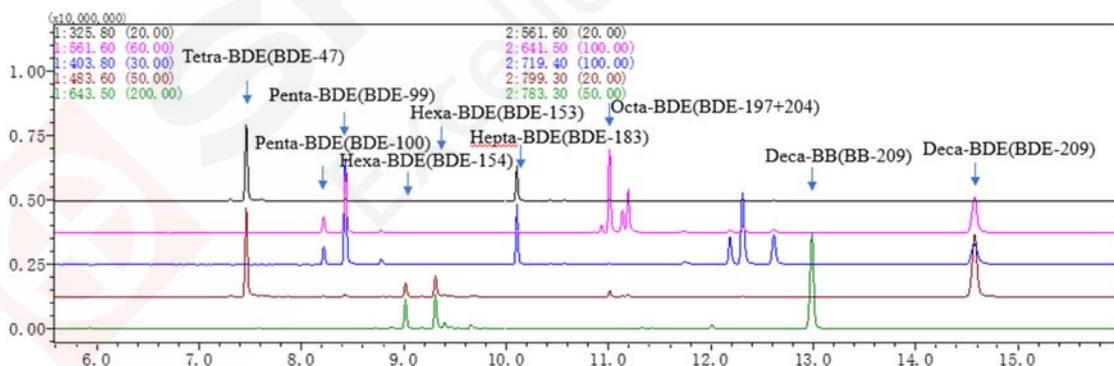
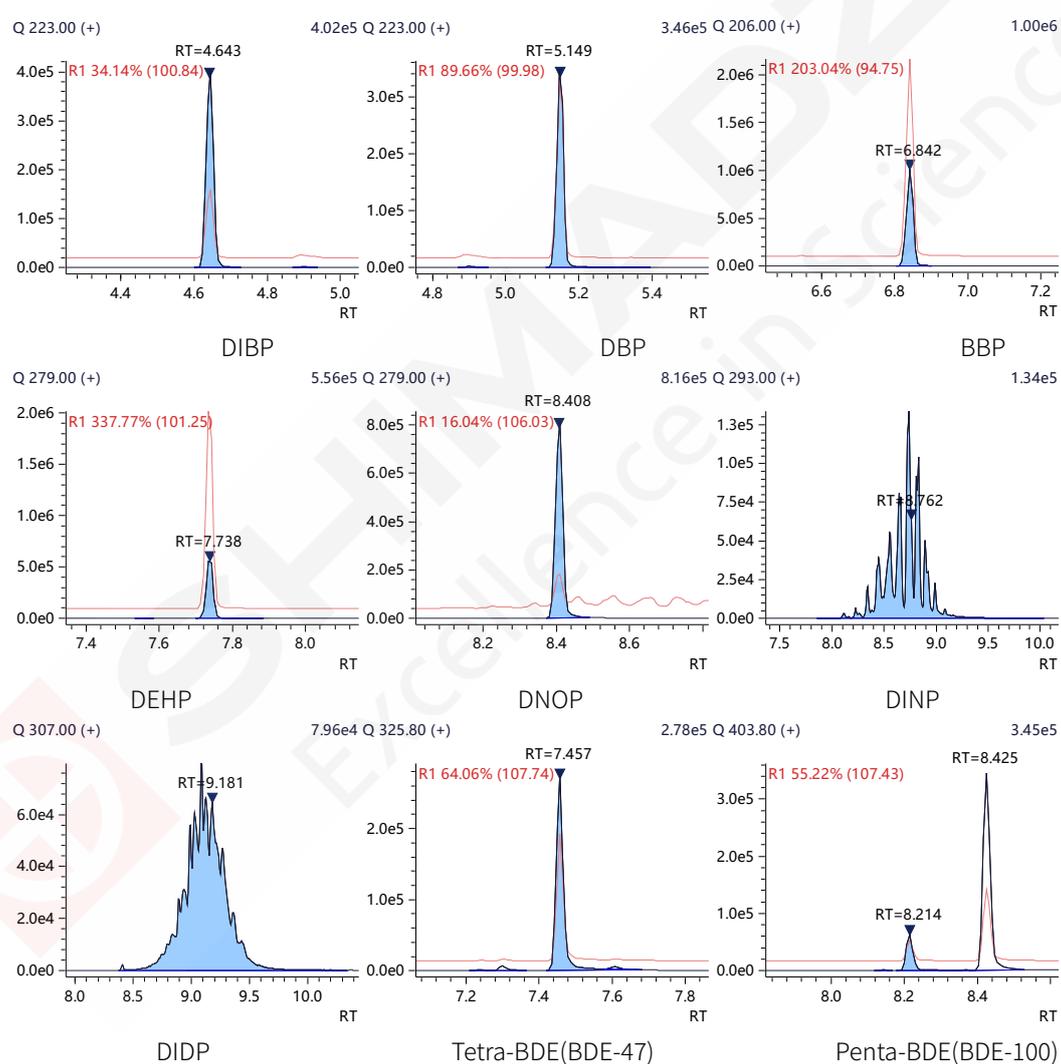


图 2 ERM-EC591 溴类阻燃剂标准品的 TIC 图

表 1 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的组分信息

No.	中文名称	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	4.643	223.0	205.0
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	5.148	223.0	205.0
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	6.843	206.0	91.0
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	7.739	279.0	167.0
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	8.408	279.0	167.0

6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	8.762	293.0	-
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	9.185	307.0	-
8	2,2',4,4'-四溴二苯醚	Tetra-BDE(BDE-47)	7.457	325.8	483.6
9	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-100)	8.214	403.8	561.6
10	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-99)	8.425	403.8	561.6
11	2,2',4,4',5,6-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-154)	9.014	483.6	643.5
12	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-153)	9.307	483.6	643.5
13	2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	Hepta-BDE(BDE-183)	10.103	561.6	721.4
14	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚+ 2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴二苯醚	Octa-BDE(BDE-197+204)	11.008	641.5	643.5
15	十溴联苯	Deca-BB(BB-209)	12.988	783.3	785.3
16	十溴二苯醚	Deca-BDE(BDE-209)	14.577	799.3	959.1



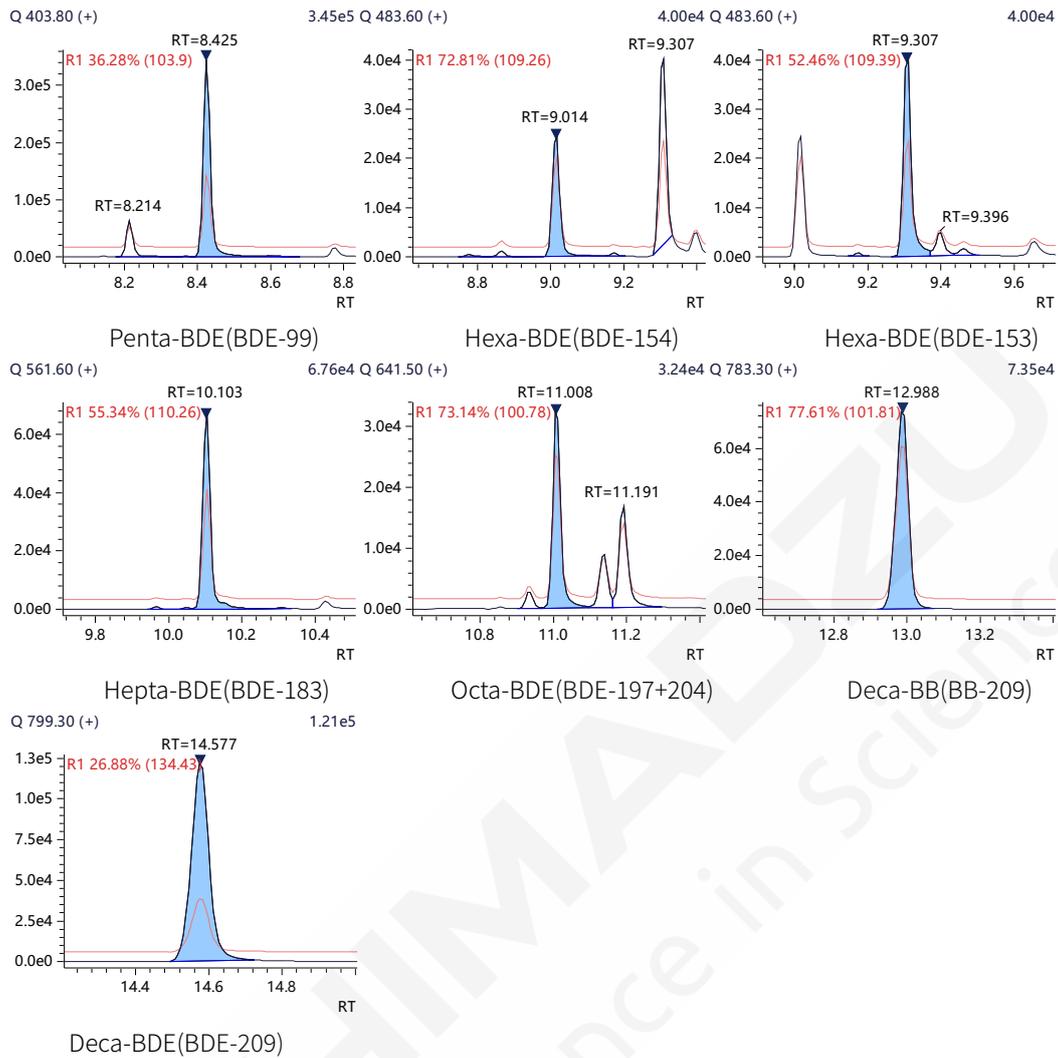


图 3 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂质量色谱图

### 3.2 残留测试

为考察仪器分析高浓度样后的残留情况，进1000 mg/kg标准样品后，接着对空杯进行分析，残留测试结果见表2。

表 2 残留测试结果 (单位: mg/kg)

No.	英文缩写	残留量	残留率 (%)
1	DIBP	1.47	0.15
2	DBP	N.D	N.D
3	BBP	N.D	N.D
4	DEHP	1.57	0.16
5	DNOP	N.D	N.D
6	DINP	N.D	N.D
7	DIDP	N.D	N.D
8	Tetra-BDE(BDE-47)	N.D	N.D
9	Penta-BDE(BDE-100)	N.D	N.D
10	Penta-BDE(BDE-99)	N.D	N.D
11	Hexa-BDE(BDE-154)	N.D	N.D

12	Hexa-BDE(BDE-153)	N.D	N.D
13	Hepta-BDE(BDE-183)	N.D	N.D
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	N.D	N.D
15	Deca-BB(BB-209)	N.D	N.D
16	Deca-BDE(BDE-209)	N.D	N.D

注：N.D 表示未检测到峰

### 3.3 样品测试

对海洋环境中的3种微塑料进行测试，测试谱图见图4。

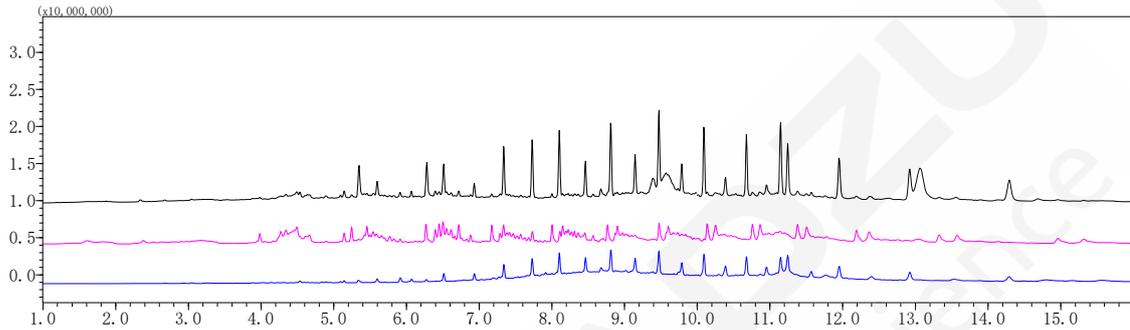


图 4 样品色谱图 (黑色：样品 1，粉色：样品 2，蓝色：样品 3)

表 3 测试结果 (单位：mg/kg)

No.	英文缩写	样品 1	样品 2	样品 3
1	DIBP	14.25	17.28	4.7
2	DBP	44.33	148.50	21.62
3	BBP	N.D	N.D	N.D
4	DEHP	124.59	86.66	51.13
5	DNOP	N.D	N.D	N.D
6	DINP	N.D	N.D	23.60
7	DIDP	N.D	N.D	N.D
8	Tetra-BDE(BDE-47)	N.D	N.D	N.D
9	Penta-BDE(BDE-100)	N.D	N.D	N.D
10	Penta-BDE(BDE-99)	N.D	N.D	N.D
11	Hexa-BDE(BDE-154)	N.D	N.D	N.D
12	Hexa-BDE(BDE-153)	N.D	N.D	N.D
13	Hepta-BDE(BDE-183)	N.D	N.D	N.D
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	N.D	N.D	N.D
15	Deca-BB(BB-209)	N.D	N.D	N.D
16	Deca-BDE(BDE-209)	N.D	N.D	N.D

注：N.D 表示未检测到峰

#### 4. 结论

本方法采用岛津 Py-Screener 对海洋环境中 3 种微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂进行检测。该方法样品不需要做前处理，直接称样上机分析就能得到结果，可以简单快捷的检测微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂。



## PY-GCMS及GC-MS/MS筛查微塑料中的典型有机污染物

**摘要：**微塑料内部及表面含有多种有毒有害化合物，例如多氯联苯（PCBs）、多溴联苯（PBBs）、多环芳烃（PAHs）、邻苯二甲酸酯（PAEs）及有机氯农药（OCPs）等，这些化合物可以被海洋生物摄入并通过食物链富集进入人体。本研究使用丙酮对微塑料样品进行溶解，对于不可溶部分样品，使用 PY-GCMS 筛查其中典型有机污染物；对于可溶部分样品，使用 GC-MS/MS 筛查其中典型有机污染物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

**关键词：**热裂解仪 气相色谱质谱联用仪 微塑料 有机污染物

研究证明，粒径小于5mm的微塑料在海洋中普遍存在，且由于其粒径小、可被浮游动物、贝类、鱼类、海鸟和哺乳动物等海洋生物摄食并随食物链迁移。生物摄入微塑料的危害包括对生物体自身的危害和对食物链危害，自身危害主要是与亚致死效应有关的生理影响，影响生殖和个体生长、减弱适应性、内部脏器损伤和替代食物影响营养摄入等。

微塑料中的有毒有害物质主要来自塑料制品生产过程中引入的添加剂及表面吸附的有机污染物。

为了使塑料具有一定的特殊物理性质，在生产过程中常加入一些添加剂、如增塑剂、阻燃剂等。其中很多添加剂具有毒性或是内分泌干扰物之一，如PCBs、PAEs、PBDEs等。这些添加剂并不与聚合物分子结合，因此，随着时间的推移，这些物质很可能从微塑料中释放出来，对环境和生物造成危害。

此外，研究证明：环境中的微塑料能与疏水性有机污染物结合，常见的疏水性有机污染物包括有机农药、PCBs、PBDEs和PAHs等。并且，疏水性有机污染物易释放于水体、土壤及沉积物中，随食物链富集对人体造成伤害。

微塑料样品体积小，性状差异大，不便于精确称量并进行复杂的样品前处理工作。本研究使用热裂解-气质联用（PY-GCMS）和气相色谱-三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）分别筛查不溶于有机试剂和溶于有机试剂微塑料样品中重点关注的多氯联苯（PCBs）和多环芳烃（PAHs）两类化合物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气质联用仪

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪

PY-3030D 热裂解仪

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 热裂解仪条件

裂解模式: single shot

裂解时间: 0.2min

裂解温度: 600°C

Interface 温度: 320°C

### 1.2.2 分析仪器条件

色谱柱: DB-5MS Ultra Inert (30m×0.25mm×0.25μm)

进样方式: 不分流进样/分流进样

柱温程序: 60°C(1min)\_40°C/min\_120°C\_5°C/min\_300°C(3min)

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

进样口温度: 280°C

色谱质谱接口温度: 280°C

载气控制方式: 恒定流量

检测器电压: 调谐电压+0.4kV

色谱柱流量: 1.0mL/min

采集模式: MRM/SIM, 离子信息见表 1

备注: PY-GCMS与GC-MS/MS分析条件中, PY-GCMS采用分流进样模式, 分流比为20; GC-MS/MS采用不分流进样模式, 其余分析方法参数均完全相同。

## 2. 样品前处理

实验所用微塑料样品由合作用户提供, 样品经清洗、浮选后干燥备用, 使用红外显微镜判断确认为微塑料样品。切取约2mm<sup>3</sup>体积样品于5mL丙酮中超声溶解5min, 溶解液过0.22μm有机滤膜待GC-MS/MS分析; 对于不溶于丙酮的样品, 将样品使用超纯水清洗后干燥备用, 切取约0.5mg样品使用PY-GCMS分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 目标组分标准溶液谱图

本研究选择 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 为目标组分, 使用 DB-5MS Ultra Inert 色谱柱可以对目标组分实现良好分离, 且色谱峰型良好, 三种目标组分 TIC 图如下:

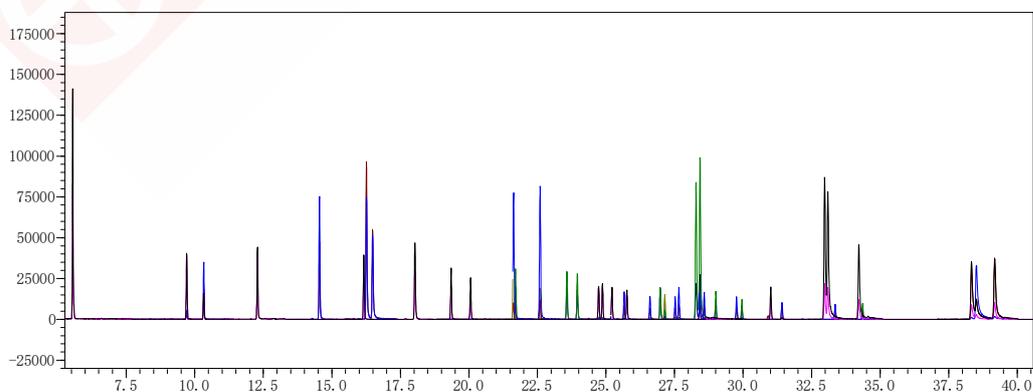


图 1 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 总离子流图 (50 μg/L)

表 1 各组分仪器参数信息

No.	化合物	保留时间	GC-MS/MS 离子对信息			GCMS 离子信息		
			目标离子	CE	参考离子	CE	目标离子	参考离子
1	Naphthalene	5.551	128.10>102.10	20	128.10>78.00	20	128.00	126.00
2	Acenaphthylene	9.706	152.10>150.10	28	152.10>126.10	28	152.00	150.00
3	Acenaphthene	10.329	153.10>151.10	28	153.10>127.10	28	153.00	151.00
4	Fluorene	12.389	165.10>163.10	28	165.10>115.10	28	165.00	163.00
5	PCB8	14.656	222.00>152.00	24	224.00>152.00	24	222.00	220.00
6	PCB18	16.279	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
7	Phenanthrene	16.373	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
8	Anthracene	16.600	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
9	PCB28	18.156	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
10	PCB52	19.485	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
11	PCB44	20.187	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
12	Fluoranthene	21.758	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
13	PCB66	21.831	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
14	PCB101	22.721	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
15	Pyrene	22.729	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
16	PCB81	23.710	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
17	PCB77	24.092	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
18	PCB123	24.870	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
19	PCB118	25.008	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
20	PCB114	25.358	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
21	PCB153	25.803	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
22	PCB105	25.904	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
23	PCB138	26.747	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
24	PCB126	27.125	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
25	PCB187	27.292	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
26	PCB128	27.523	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
27	PCB167	27.658	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
28	Benzo(a)anthracene	28.430	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
29	PCB156	28.583	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
30	Chrysene	28.577	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
31	PCB157	28.732	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
32	PCB180	29.154	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
33	PCB169	29.956	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
34	PCB170	30.109	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
35	PCB189	31.166	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
36	PCB195	31.573	427.80>357.80	28	429.80>359.80	28	428.00	430.00
37	Benzo(b)fluoranthene	33.092	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
38	Benzo(k)fluoranthene	33.256	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
39	PCB207	33.520	461.70>391.80	30	463.70>393.80	30	462.00	464.00
40	Benzo(a)pyrene	34.384	252.10>250.10	32	250.10>248.10	32	252.00	250.00
41	PCB209	34.527	497.70>427.80	30	499.70>429.80	30	498.00	500.00
42	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	38.509	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00
43	Dibenzo(a,h)anthracene	38.673	278.10>276.10	36	276.10>274.10	36	278.00	276.00
44	Benzo(g,h,i)perylene	39.378	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00

### 3.2 微塑料样品筛查结果

选取10份微塑料样品，参照前文所述方法使用丙酮溶解，其中有7份样品未能溶于丙酮，使用PY-GCMS对7份样品进行筛查。结果表明：7份样品中PCBs类化合物均未检出、两份样品均检出Phenanthrene（菲），一份样品检出Acenaphthene（蒽）。

使用GC-MS/MS对3份可溶于丙酮样品进行筛查，结果表明：PCBs类化合物均未检出，一份样品检出包括naphthalene（萘）、fluorene（芴）等10种PAHs，一份检出benzo(a)anthracene（苯并(a)蒽）和chrysene（蒽）两种PAHs。

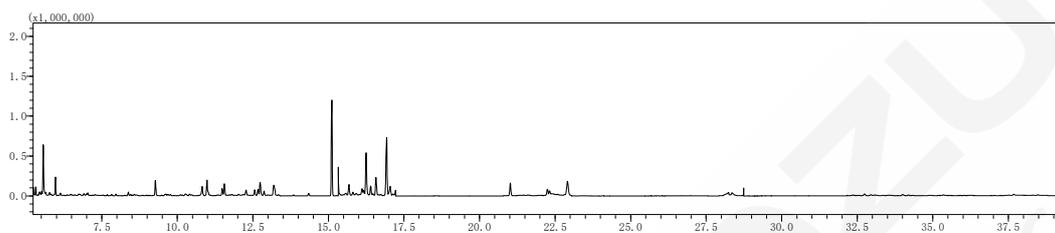


图 2 PY-GCMS分析微塑料样品总离子流图

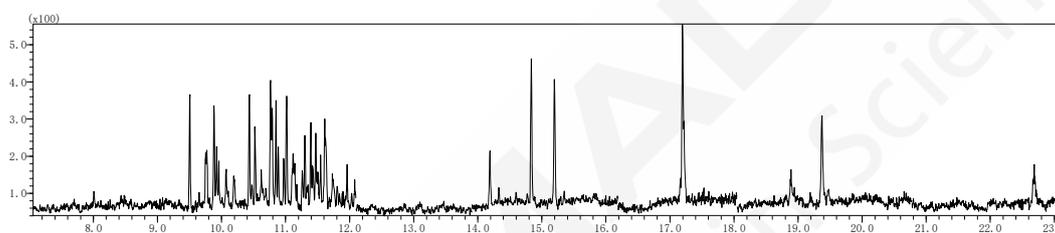


图 3 GC-MS/MS分析微塑料样品总离子流图

## 4. 结论

本研究使用 PY-GCMS 及 GC-MS/MS 对微塑料样品中典型有机污染物进行分析，选择 PCBs 和 PAHs 为目标组分。对于不溶于丙酮的微塑料样品，使用 PY-GCMS 将微塑料裂解导入 GCMS 进行分析；对于可溶于丙酮的微塑料样品，使用 GC-MS/MS 对微塑料样品溶解液进行分析。GC-MS/MS 与 PY-GCMS 结合筛查微塑料中典型有机污染物，方法简单快速，前处理简单，可以用于微塑料中典型有机污染物快速定性筛查。

# Py-GCMS 法测定海洋微塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂

**摘要:** 本文采用岛津 Py-GCMS 建立了海洋微塑料中 3 种抗氧化剂和 5 种紫外线稳定剂的筛查方法, 采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线, 并将 100 mg/kg 标准品重复分析 6 次, 各组分峰面积 RSD 均小于 7%, 重复性良好。筛查分析实际海洋微塑料样品, 部分紫外线稳定剂有检出。

**关键词:** 热裂解 海洋微塑料 抗氧化剂 紫外线稳定剂

微塑料是指粒径小于 5 mm 的塑料, 其作为海洋环境中一类新型污染物正受到越来越多的关注。海洋中微塑料主要来源于阳光、风浪和海流等作用下的海上塑料垃圾的分解, 其不但会影响藻类生物的光合作用, 还会影响一些海洋生物的产卵量和繁殖能力。此外, 塑料中的有毒添加剂, 如塑化剂、阻燃剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂等也会对海洋生物产生复合复兴, 微塑料及其添加剂在生物体内富集并进一步随食物链传递, 从而对海洋生物的生存及人类健康造成严重威胁。

添加剂中苯并三唑类紫外线稳定剂和人工合成的酚类抗氧化剂是使用较为广泛的两类添加剂, 如 UV326、UV327、UV328 等紫外线稳定剂和二丁基羟基甲苯等抗氧化剂。

本文利用岛津 Py-GCMS 系统建立了 5 种紫外线稳定剂和 3 种抗氧化剂的热裂解气相色谱质谱测定方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪: GCMS-QP2020 NX

裂解器: PY-3030D

### 1.2 分析条件

#### 热裂解条件

炉温程序: 200°C\_20°C/min\_340°C (2min)

#### GCMS 条件

色谱柱: Rtx-1HT, (15 m×0.25 mm×0.1 μm)

分流比: 50:1

柱温程序: 80°C\_20°C/min\_300°C(5 min)

离子源温度: 230°C

载气控制模式: 恒线速度

检测器电压: 调谐电压+0.1 kV

线速度: 52.1 cm/sec

采集方式: SCAN/SIM (离子信息见表1)

进样方式: 分流进样

### 1.3 样品及固体标准品制备

固体标准品制备: 配制空白聚碳酸酯溶液, 浓度为 50 mg/mL。配制抗氧化剂和紫外线混合标

准溶液，浓度为 5 mg/L。将上述两种溶液 1:1 混合均匀，得到 100 mg/kg 的聚碳酸酯基质标准品。准确移取 20  $\mu$ L 基质标准品至 Eco 杯中，溶剂挥发，填装少量石英棉后上机分析，标准品质量为 0.5 mg。

样品制备：称取 0.4~0.6 mg 样品至 Eco 杯中，填装少量石英棉后上机分析。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准品色谱图及化合物信息

分析1.3节制备的100 mg/kg的8种化合物聚碳酸酯基质标准品，得到总离子流图见图1，质量色谱图如图2所示，化合物信息见表1。

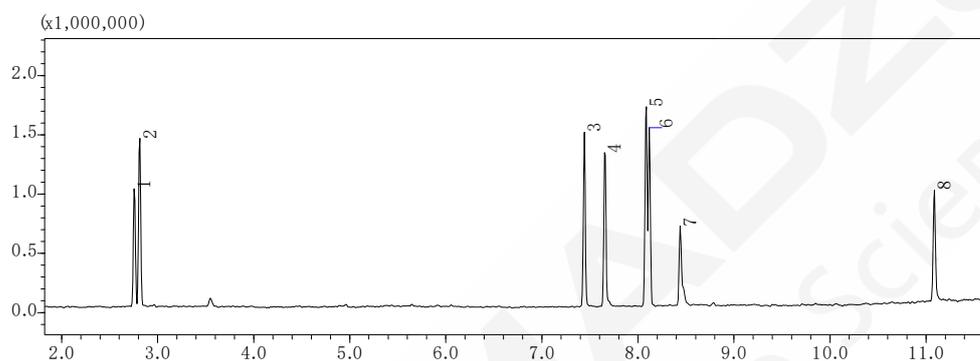
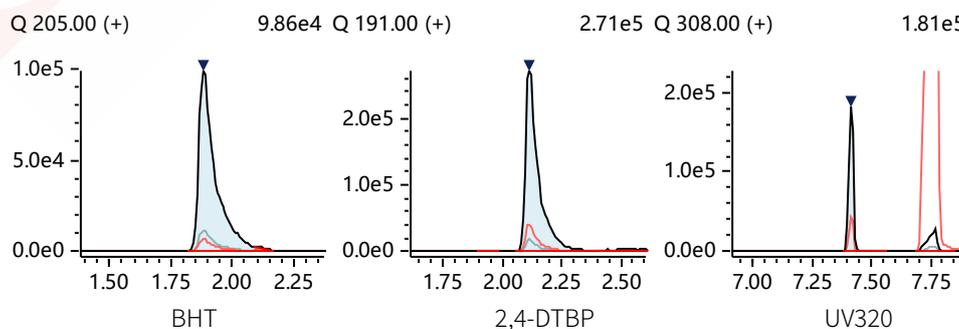


图 1 3种抗氧化剂和5种紫外线稳定剂总离子流图

表 1 3种抗氧化剂和5种紫外线稳定剂化合物信息

No.	化合物名称	简称	添加剂类型	CAS 号	保留时间	定量	参考
1	2,6-二叔丁基对甲酚	BHT	抗氧化剂	128-37-0	1.872	205	145,220
2	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-DTBP	抗氧化剂	96-76-4	2.107	191	192,163
3	2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-苯并三唑	UV 320	紫外线稳定剂	3846-71-7	7.413	308	323,309
4	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑	UV 326	紫外线稳定剂	3896-11-5	7.641	300	302,315
5	2-(2-羟基-3,5-二特戊基苯基)苯并三唑	UV 328	紫外线稳定剂	25973-55-1	8.059	322	323,351
6	2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑	UV 327	紫外线稳定剂	3864-99-1	8.094	342	343,344
7	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	UV 531	紫外线稳定剂	1843-05-6	8.415	213	137,214
8	$\beta$ -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯	Irganox 1076	抗氧化剂	2082-79-3	11.065	219	531,516



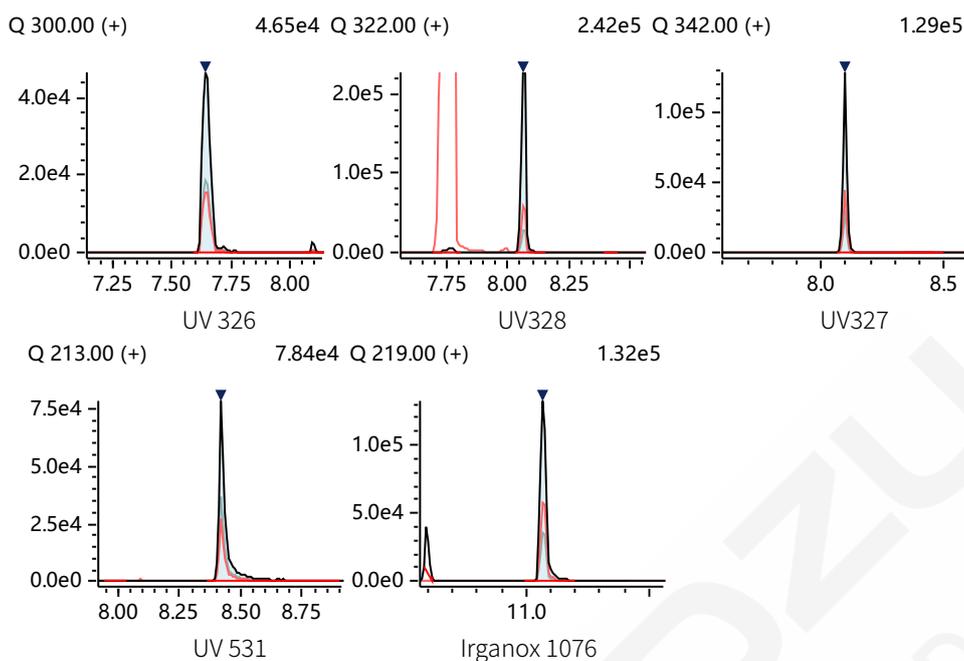


图 2 目标组分质量色谱图 (浓度为 100 mg/kg)

## 2.2 重复性结果

将100 mg/kg标准品重复分析6次，考察仪器重复性，8种化合物峰面积的相对标准偏差均小于7%，具体结果见表2。

表 2 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	BHT	473830	457773	509328	509297	500264	509192	4.5
2	2,4-DTBP	1063916	1032439	1104926	1089975	1101074	1122302	3.0
3	UV320	217492	216986	224840	236104	225103	221415	3.1
4	UV326	108748	109401	113712	115658	114892	111646	2.6
5	UV328	293566	285222	286231	313191	293153	281046	3.9
6	UV327	164173	152579	165040	175599	163885	158248	4.7
7	UV531	151063	146014	157570	156481	153048	154315	2.7
8	Irganox 1076	170808	162119	167571	193481	172368	160808	6.9

## 2.3 实际样品测试及加标回收率结果

按照 1.3 的样品制备方法，分析某采集到的海洋微塑料样品，其中有两种紫外线稳定剂检出，质量色谱图如图 3 所示，浓度如表 3 所示。

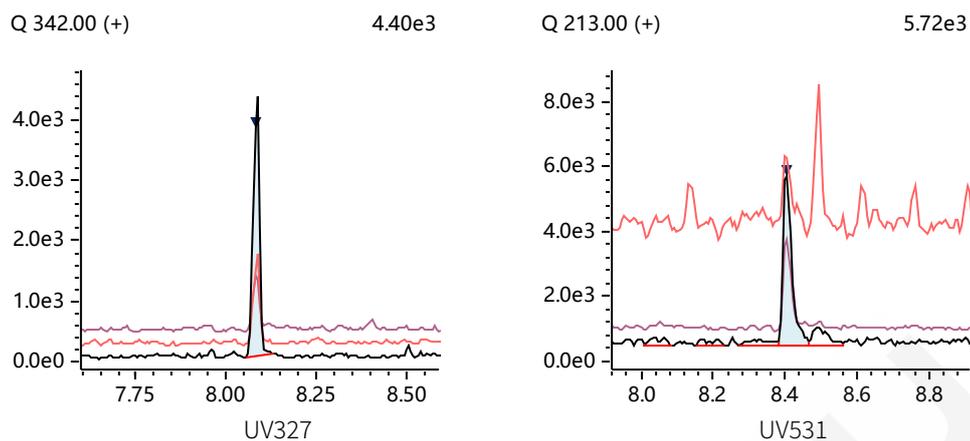


图 3 实际样品中检出化合物色谱图

表 3 样品测定结果

No.	化合物	样品浓度(mg/kg)
1	BHT	N.D.
2	2,4-DTBP	N.D.
3	UV 320	N.D.
4	UV 326	N.D.
5	UV 328	N.D.
6	UV 327	5.02
7	UV 531	9.29
8	Irganox 1076	N.D.

注：N.D.表示未检出。

### 3. 结论

本文采用岛津热裂解+GCMS 建立了海洋微塑料中 3 种抗氧化剂和 5 种紫外线稳定剂的筛查方法，采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线，并将 100 mg/kg 标准品重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 7%，重复性良好。筛查分析实际海洋微塑料样品，部分紫外线稳定剂有检出。

## 附录 1 重点管控新污染物清单（2023 年版）

编号	新污染物名称	CAS 号	主要环境风险管控措施
一	全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟(PFOS 类)	例如： 1763-23-1 307-35-7 2795-39-3 29457-72-5 29081-56-9 70225-14-8 56773-42-3 251099-16-8	1. 禁止生产。 2. 禁止加工使用（以下用途除外）。 (1)用于生产灭火泡沫药剂（该用途的豁免期至 2023 年 12 月 31 日止）。 3. 将 PFOS 类用于生产灭火泡沫药剂的企业，应当依法实施强制性清洁生产审核。 4. 进口或出口全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟，应办理有毒化学品进（出）口环境管理放行通知单。自 2024 年 1 月 1 日起，禁止进出口。 5. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。 6. 土壤污染重点监管单位中涉及 PFOS 类生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。
二	全氟辛酸及其盐类和相关化合物 <sup>1</sup> (PFOA 类)	-	1. 禁止新建全氟辛酸生产装置。 2. 禁止生产、加工使用（以下用途除外）。 (1)半导体制造中的光刻或蚀刻工艺； (2)用于胶卷的摄影涂料； (3)保护工人免受危险液体造成的健康和安全风险影响的拒油拒水纺织品； (4)侵入性和可植入的医疗装置； (5)使用全氟碘辛烷生产全氟溴辛烷，用于药品生产目的； (6)为生产高性能耐腐蚀气体过滤膜、水过滤膜和医疗用布膜，工业废热交换器设备，以及能防止挥发性有机化合物和 PM2.5 颗粒泄露的工业密封剂等产品而制造聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) ； (7)制造用于生产输电用高压电线电缆的聚全氟乙丙烯 (FEP) 。 3. 将 PFOA 类用于上述用途生产的企业，应当依法实施强制性清洁生产审核。 4. 进口或出口 PFOA 类，被纳入中国严格限制的有毒化学品名录的，应办理有毒化学品进（出）口环境管理

			<p>放行通知单。</p> <p>5. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的全氟辛酸及其盐类和相关化合物，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。</p> <p>6. 土壤污染重点监管单位中涉及 PFOA 类生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。</p>
三	十溴二苯醚	1163-19-5	<p>1. 禁止生产或加工使用（以下用途除外）。</p> <p>(1)需具备阻燃特点的纺织产品（不包括服装和玩具）；</p> <p>(2)塑料外壳的添加剂及用于家用取暖电器、熨斗、风扇、浸入式加热器的部件，包含或直接接触电器零件，或需要遵守阻燃标准，按该零件重量算密度低于 10%；</p> <p>(3)用于建筑绝缘的聚氨酯泡沫塑料；</p> <p>(4)以上三类用途的豁免期至 2023 年 12 月 31 日止。</p> <p>2. 将十溴二苯醚用于上述用途生产的企业，应当依法实施强制性清洁生产审核。</p> <p>3. 进口或出口十溴二苯醚，被纳入中国严格限制的有毒化学品名录的，应办理有毒化学品进（出）口环境管理放行通知单。自 2024 年 1 月 1 日起，禁止进出口。</p> <p>4. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的十溴二苯醚，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。</p> <p>5. 土壤污染重点监管单位中涉及十溴二苯醚生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。</p>
四	短链氯化石蜡 <sup>2</sup>	<p>例如：</p> <p>85535-84-8</p> <p>68920-70-7</p> <p>71011-12-6</p> <p>85536-22-7</p> <p>85681-73-8</p> <p>108171-26-2</p>	<p>1. 禁止生产或加工使用（以下用途除外）。</p> <p>(1)在天然及合成橡胶工业中生产传送带时使用的添加剂；</p> <p>(2)采矿业和林业使用的橡胶输送带的备件；</p> <p>(3)皮革业，尤其是为皮革加脂；</p> <p>(4)润滑油添加剂，尤其用于汽车、发电机和风能设施的发动机以及油气勘探钻井和生产柴油的炼油厂；</p> <p>(5)户外装饰灯管；</p> <p>(6)防水和阻燃油漆；</p>

			<p>(7)粘合剂；</p> <p>(8)金属加工；</p> <p>(9)柔性聚乙烯的第二增塑剂（但不得用于玩具及儿童产品中的加工使用）；</p> <p>(10)以上九类用途的豁免期至 2023 年 12 月 31 日止。</p> <p>2. 将短链氯化石蜡用于上述用途生产的企业，应当依法实施强制性清洁生产审核。</p> <p>3. 进口或出口短链氯化石蜡，应办理有毒化学品进（出）口环境管理放行通知单。自 2024 年 1 月 1 日起，禁止进出口。</p> <p>4. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的短链氯化石蜡，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。</p> <p>5. 土壤污染重点监管单位中涉及短链氯化石蜡生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。</p>
五	六氯丁二烯	87-68-3	<p>1. 禁止生产、加工使用、进出口。</p> <p>2. 依据《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571），对涉六氯丁二烯的相关企业，实施达标排放。</p> <p>3. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的六氯丁二烯，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。严格落实化工生产过程中含六氯丁二烯的重馏分、高沸点釜底残余物等危险废物管理要求。</p> <p>4. 土壤污染重点监管单位中涉及六氯丁二烯生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。</p>
六	五氯苯酚及其盐类和酯类	87-86-5 131-52-2 27735-64-4 3772-94-9 1825-21-4	<p>1. 禁止生产、加工使用、进出口。</p> <p>2. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的五氯苯酚及其盐类和酯类，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。</p> <p>3. 土壤污染重点监管单位中涉及五氯苯酚及其盐类和酯类生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。</p>
七	三氯杀螨醇	115-32-2 10606-46-9	<p>1. 禁止生产、加工使用、进出口。</p> <p>2. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的三氯杀螨醇，根据</p>

			国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。
八	全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物 <sup>3</sup> (PFHxS 类)	-	1. 禁止生产、加工使用、进出口。 2. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。
九	得克隆及其顺式异构体和反式异构体	13560-89-9 135821-03-3 135821-74-8	1. 自 2024 年 1 月 1 日起，禁止生产、加工使用、进出口。 2. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的得克隆及其顺式异构体和反式异构体，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。
十	二氯甲烷	75-09-2	1. 禁止生产含有二氯甲烷的脱漆剂。 2. 依据化妆品安全技术规范，禁止将二氯甲烷用作化妆品组分。 3. 依据《清洗剂挥发性有机化合物含量限值》（GB 38508），水基清洗剂、半水基清洗剂、有机溶剂清洗剂中二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯含量总和分别不得超过 0.5%、2%、20%。 4. 依据《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572）、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904）等二氯甲烷排放管控要求，实施达标排放。 5. 依据《中华人民共和国大气污染防治法》，相关企业事业单位应当按照国家有关规定建设环境风险预警体系，对排放口和周边环境进行定期监测，评估环境风险，排查环境安全隐患，并采取有效措施防范环境风险。 6. 依据《中华人民共和国水污染防治法》，相关企业事业单位应当对排污口和周边环境进行监测，评估环境风险，排查环境安全隐患，并公开有毒有害水污染物信息，采取有效措施防范环境风险。 7. 土壤污染重点监管单位中涉及二氯甲烷生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。 8. 严格执行土壤污染风险管控标准，识别和管控有关的土壤环境风险。
十一	三氯甲烷	67-66-3	1. 禁止生产含有三氯甲烷的脱漆剂。 2. 依据《清洗剂挥发性有机化合物含量限值》（GB 38508），水基清洗剂、半水基清洗剂、有机溶剂清洗剂中二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯含量总和分别不得超过 0.5%、2%、20%。

			<p>3. 依据《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571）等三氯甲烷排放管控要求，实施达标排放。</p> <p>4. 依据《中华人民共和国大气污染防治法》，相关企业事业单位应当按照国家有关规定建设环境风险预警体系，对排放口和周边环境进行定期监测，评估环境风险，排查环境安全隐患，并采取有效措施防范环境风险。</p> <p>5. 依据《中华人民共和国水污染防治法》，相关企业事业单位应当对排污口和周边环境进行监测，评估环境风险，排查环境安全隐患，并公开有毒有害水污染物信息，采取有效措施防范环境风险。</p> <p>6. 土壤污染重点监管单位中涉及三氯甲烷生产或使用的企业，应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散。</p>	
十二	壬基酚	25154-52-3 84852-15-3	<p>1. 禁止使用壬基酚作为助剂生产农药产品。</p> <p>2. 禁止使用壬基酚生产壬基酚聚氧乙烯醚。</p> <p>3. 依据化妆品安全技术规范，禁止将壬基酚用作化妆品组分。</p>	
十三	抗生素	-	<p>1. 严格落实零售药店凭处方销售处方药类抗菌药物，推行凭兽医处方销售使用兽用抗菌药物。</p> <p>2. 抗生素生产过程中产生的抗生素菌渣，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准，判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。</p> <p>3. 严格落实《发酵类制药工业水污染物排放标准》（GB21903）、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904）相关排放管控要求。</p>	
十四	已淘汰类	六溴环十二烷	25637-99-4 3194-55-6 134237-50-6 134237-51-7 134237-52-8	<p>1. 禁止生产、加工使用、进出口。</p> <p>2. 已禁止使用的，或者所有者申报废弃的，或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的已淘汰类新污染物，根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的，应当按照危险废物实施环境管理。</p> <p>3. 已纳入土壤污染风险管控标准的，严格执行土壤污染风险管控标准，识别和管控有关的土壤环境风险。</p>
		氯丹	57-74-9	
		灭蚁灵	2385-85-5	
		六氯苯	118-74-1	
		滴滴涕	50-29-3	
		α-六氯环己烷	319-84-6	

	$\beta$ -六氯环己烷	319-85-7	
	林丹	58-89-9	
	硫丹原药及其相关异构体	115-29-7	
		959-98-8	
		33213-65-9	
	多氯联苯	-	

注：1.PFOA 类是指：(i) 全氟辛酸 (335-67-1)，包括其任何支链异构体；(ii)全氟辛酸盐类；(iii) 全氟辛酸相关化合物，即会降解为全氟辛酸的任何物质，包括含有直链或支链全氟基团且以其中(C7F15)C 部分作为结构要素之一的任何物质(包括盐类和聚合物)。下列化合物不列为全氟辛酸相关化合物：(i) C8F17-X，其中 X= F, Cl, Br；(ii) CF3[CF2]n-R' 涵盖的含氟聚合物，其中 R' =任何基团，n>16；(iii) 具有 $\geq 8$  个全氟化碳原子的全氟烷基羧酸和磷酸 (包括其盐类、脂类、卤化物和酸酐)；(iv) 具有 $\geq 9$  个全氟化碳原子的全氟烷烃磺酸 (包括其盐类、脂类、卤化物和酸酐)；(v) 全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟。

2.短链氯化石蜡是指链长 C10 至 C13 的直链氯化碳氢化合物，且氯含量按重量计超过 48%，其在混合物中的浓度按重量计大于或等于 1%。

3.PFHxS 类是指：(i)全氟己基磺酸 (355-46-4)，包括支链异构体；(ii)全氟己基磺酸盐类；(iii)全氟己基磺酸相关化合物，是结构成分中含有 C6F13SO2- 且可能降解为全氟己基磺酸的任何物质。

4.已淘汰类新污染物的定义范围与《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中相应化学物质的定义范围一致。

5.CAS 号，即化学文摘社 (Chemical Abstracts Service，缩写为 CAS) 登记号。

6.用于实验室规模的研究或用作参照标准的化学物质不适用于上述有关禁止或限制生产、加工使用或进出口的要求。除非另有规定，在产品和物品中作为无意痕量污染物出现的化学物质不适用于本清单。

7.未标注期限的条目为国家已明令执行或立即执行。上述主要环境风险管控措施中未作规定、但国家另有其他要求的，从其规定。

8.加工使用是指利用化学物质进行的生产经营等活动，不包括贸易、仓储、运输等活动和使用含化学物质的物品的活动。

## 附录 2 新污染物检测项目和岛津仪器应对一览表

检测领域	检测项目	岛津应对仪器	页码
持久性污染物	土壤中多氯联苯	GCMS-QP2010 Ultra	P7~P12
	土壤中短链氯化石蜡	GCMS-QP2020 NX	P13~P19
	土壤中中链氯化石蜡	GCMS-QP2020 NX	P20~P26
	饮用水中多氯联苯	GCMS-TQ8050	P27~P32
	环境水中克隆残留量	GCMS-QP2020 NX	P33~P36
	环境水中多溴二苯醚	GCMS-TQ8050	P37~P41
	鱼塘水中硫丹及其代谢物	GCMS-TQ8050 NX + AOC-6000	P42~P45
	土壤中二噁英	GCMS-TQ8050	P46~P52
	土壤中多溴联苯醚	GCMS-TQ8050	P53~P59
	土壤中有机氯农药	GCMS-TQ8040	P60~P65
	鸡肉中六六六和 DDT	GCMS-TQ8040 NX	P66~P71
	水质中全氟化合物	LCMS-8050 + LC-30A	P72~P78
	土壤中六溴环十二烷异构体	LCMS-8040 + LC-30A	P79~P82
	动物源性食品中全氟化合物	LCMS-8050 + LC-40A	P83~P90
环境内分泌干扰物	地表水中辛基酚、壬基酚	GCMS-QP2010 Ultra	P92~P94
	洗涤剂中辛基酚、壬基酚	GCMS-QP2010 Ultra	P95~P97
	自来水中药物和个人护理用品物质 (PPCPs)	LCMS-8045 + LC-30A	P98~P106
	饮用水中 PPCPs (酸性上样)	LCMS-8045+ SPE	P107~P115
	饮用水中 PPCPs (碱性上样)	LCMS-8045+ SPE	P116~P123
	水中环境雌激素	LCMS-8050+ LC-30A	P124~P121
	水中药物和个人护理用品物质 (PPCPs)	LCMS-8050 + LC-30A	P132~P148

	奶粉中壬基酚	LCMS-8040 + LC-30A	P149~P152
	土壤中无机元素	ICPE-9820+ICPMS-2030	P153~P166
	土壤中 Cr 和 Hg 形态	HPLC-ICPMS-2030	P167~P170
	岩矿土壤中无机元素	EDX-7200	P171~P175
抗生素	地表水中喹诺酮类抗生素	LCMS-8030 + LC-30A	P177~P186
	地表水中四环素类抗生素	LCMS-8040 + LC-30A	P187~P194
	地表水中磺胺类药物	LCMS-8040 + LC-30A	P195~P204
	环境水中 $\beta$ -内酰胺类抗生素	LCMS-8030 + LC-30A	P205~P211
	环境水中大环内酯类抗生素	LCMS-8030 + LC-30A	P212~P217
	有机肥中多种抗生素	LCMS-8045+ LC-30A	P218~P223
微塑料	瓶装饮用水中微塑料	IRTracer-100 + AIM-9000	P225~P228
	长江水中微塑料	IRTracer-100 + AIM-9000	P229~P231
	海洋中微塑料	IRTracer-100 + AIM-9000 IRXross + AIRsight	P232~P244
	微塑料中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂	GCMS-QP2020 NX+ PY-3030D	P245~P250
	微塑料中典型有机污染物	GCMS-QP2020NX+ GCMS-TQ8040 NX+ PY-3030D	P251~P254
	海洋微塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂	GCMS-QP2020 NX+ PY-3030D	P255~P258



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14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

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)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
B座12层  
邮政编码: 610063  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座  
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座  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 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)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 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: 518040  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, 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