

岛津 GCMS-TQ8050 应用文集



前言

近些年来，我国在发展社会经济方面取得了辉煌的成绩的同时，生态破坏与环境污染，对人民健康、生存和发展已经构成了现实威胁。因此，环境保护是实现社会发展的前提，也是人类文明延续的保证。同样，国以民为本，民以食为天。食品安全也是关乎着人民群众切身利益和国家形象的大事，每年频频出现的重大食品安全事件，不仅严重影响到了人们的身体健康，造成了巨额的财产损失，而且也影响到了中国的经济发展、食品出口、社会稳定等一系列问题。

2016年12月29日国家农业部与卫生部联合发布了食品安全国家标准GB 2763-2016《食品中农药最大残留限量》等107项食品安全国家标准，该标准将于2017年6月18日起实施，新的标准增加了2,4-滴异辛酯等46种农药，新增了490项农药最大残留限量标准。此外，为应对日益复杂的环保问题，政府和相关部门制定了一系列法律法规，《中华人民共和国环境保护法》于2015年1月1日起开始施行，后续“大气十条”-《大气污染防治行动计划》、“水十条”-《水污染防治行动计划》、“土十条”-《土壤污染防治行动计划》相继出台和执行。

同时，异味分析作为食品安全、环保领域中的重要组成部分已经越来越多的得到世界范围内的关注。但目前异味物质的检测方法主要包括感官检测法为主，对检验人员有相当高的要求。当异味质量问题发生时，感官检测法是无法快速确定异味物质并找到问题源头。

在应对食品安全问题中农药及违禁添加物，水、土壤和大气环境污染物亦或是在异味检测过程中，三重四极杆气相色谱串联质谱仪的多反应监测技术（MRM）可以有效的排除基质的干扰，不受共流出峰的干扰，具有更强的定性和定量功能。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，旗下分析仪器涵盖色质谱、光谱等各类仪器，最新推出的三重四极杆气质联用仪GCMS-TQ8050 作为UFMS 的一员，具有“更快速”、“更灵敏”、“更准确”的分析特点，有助于食品安全和环境领域快速、简便及高准确度的测定。岛津最新推出《岛津GCMS-TQ8050应用文集》，提供了使用GCMS-TQ8050在食品安全、异味分析、环境和药品等应用数据信息，努力致力于食品安全、环境、异味成分和药品等相关问题的彻底解决。

岛津企业管理（中国）有限公司

分析中心

目 录

1 岛津GCMS-TQ8050仪器特点	4
2 食品安全	
2.1 GCMS-TQ8050测定蔬菜水果中217种农药残留	8
2.2 PTV-GC-MS/MS法测定肉制品中N-亚硝胺	27
3 Off-Flavor异味分析	
3.1 Off-Flavor异味分析系统分析皮革制品中异味物质	35
3.2 Off-Flavor异味分析系统分析土壤中异味物质	43
3.3 Off-Flavor异味系统分析汽车内饰零部件材料中异味物质	49
4 环境	
4.1 GCMS-TQ8050应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测	59
4.2 GCMS-TQ8050测定河底泥中有机磷酸酯类阻燃剂含量	67
4.3 GC-MS/MS法测定生活饮用水中半挥发性有机物	74
4.4 GC-MS/MS法测定生活饮用水中多氯联苯含量	82
5 药品	
5.1 GC-MS/MS法测定中药材中的18种多环芳烃	89
5.2 GC-MS/MS法测定药品中8种挥发性亚硝胺	96
6 烟草	
6.1 GPC-GCMSMS 法同时测定卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺含量	102

1. 岛津 GCMS-TQ8050 仪器特点

岛津三重四极杆型气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050，配备全新高效能检测器，搭载全新大容量超高效真空系统，集成专利高辉度离子源和屏蔽板（Shield）技术，使其超强抗污染性能和超高灵敏度脱颖而出，仪器最低检出限可达阿克级，成为复杂样品痕量物质分析的有力利器。GCMS-TQ8050 具备更高的选择性，化学背景显著降低，助您获得清晰、稳定的数据，即便是超痕量级浓度的有机污染物检测，它都可以从容应对，完成传统 GC-MS/MS 系统难以胜任的工作。

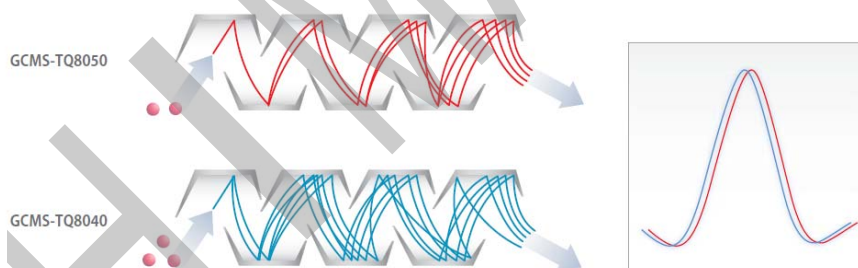
Enhanced Sensitivity

超增益检测器技术和全时三重降噪技术

GCMS-TQ8050 在 Smart technology 的基础上传承与发展，这款三重四极杆气质联用仪突破了原有极限，为特殊分析提供了更高的灵敏度和稳定性，全新设计的高灵敏度检测器，即使应对阿克级样品，也可提供很好的稳定性，成就阿克级的 IDL 水平，开启全新应用领域。

■ 高灵敏度电子倍增管

GCMS-TQ8050 相比以往机型，即使到达检测器的离子数量更少，也可以产生同样高的信号强度，这就意味着它可以使用较少的离子实现可靠的痕量分析。

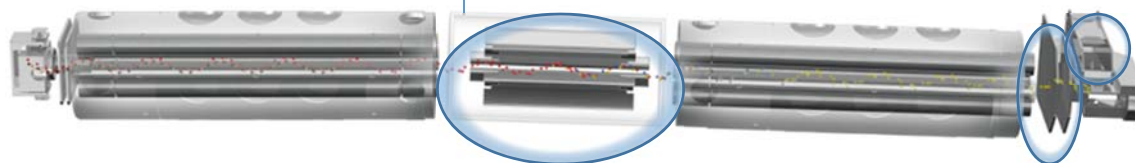


■ 离轴设计

离轴设计有效抑制中性噪声，消除亚稳态氦离子和中性离子的干扰，获得更高灵敏度。

■ 屏蔽罩

通过加装二次电子倍增管屏蔽罩，降低来自检测器外部的干扰。



■ OD Lens

在电子倍增管前加装两组透镜（OD Lens），可以降低氦和氩的随机噪声。透镜组施加电压后，有

助于掉四级杆筛选出的目标离子进行聚焦，还可以修正边缘场，从而进一步提升信噪比（专利号 US6737644）

Durable Hardware

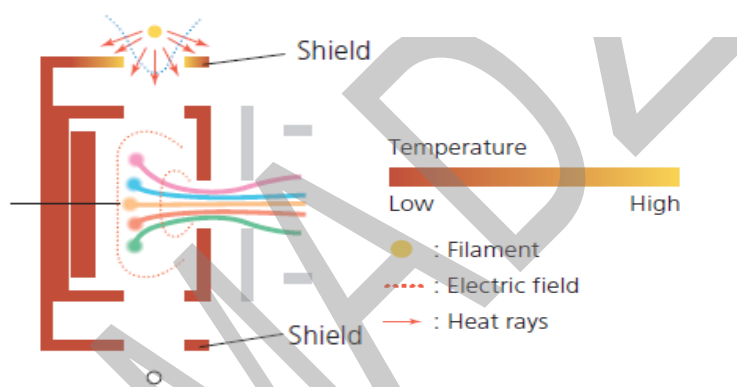
降低运行成本和维护频率

■ 高辉度抗污染离子源

在灯丝和离子源盒之间设置屏蔽板，减少灯丝电位对离子源内部的影响。另外，屏蔽板阻隔了灯丝产生的热辐射，确保离子源盒内部温度均匀，避免离子源内部产生活性位点，为分析提供了更高的灵敏度。（专利号 US7939810）

■ 长寿命检测器

通过减少检测器的负荷来提高检测器的寿命，仪器需要的维护频率和停机时间将大幅减少。



■ 无油前级真空泵

无油前级真空泵可供选择，3 年免维护。该前级泵可以让质谱内部真空系统处于洁净的无油环境，同时免去了频繁更换泵油的维护操作。

Superior Performance

新型涡轮分子泵和高效率分析技术实现各种高灵敏度分析

■ 新型大排量差动式真空系统

强劲的真空系统采用了全新涡轮分子泵，拥有更高的气体压缩效率。即使在 MRM 分析时有碰撞气体的引入，也能够维持很高的真空水平，使痕量分析保持高精度度。

■ 高效碰撞池 UFsweeper™

采用岛津独有 UFsweeper™ 技术，使碰撞室内的离子高效通过，支持每秒 888MRM 通道快速测定。实现高 CID 效率和快速离子传输，将串扰降低到最小程度，更适合痕量分析

- 不降低单四级杆采集方式的灵敏度和重现性

高辉度抗污染离子源是提升样品离子化和离子传输效率的基础。岛津专利的高辉度抗污染离子源技术、后四级杆聚焦技术以及离轴设计可以保证仪器卓越的灵敏度和重现性。不论在 GC-MS/MS 方式的 MRM 测定，还是在 GC-MS 方式的 Scan 和 SIM 测定，甚至在最苛刻的高活性化合物分析中，GCMS-TQ8050 均可轻松应对。

Reliable Operation

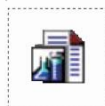
从方法创建到数据处理全智能

- Smart MRM 数据库

Smart MRM 自动创建最佳分析方法。无论始于全新目标物的参数建立，或始于 Smart MRM 数据库，Smart MRM 功能助您将方法建立最大程度的自动化。创建多组分同时分析的方法时，数据库会智能的按照化合物出峰时间来采集数据。您可以从数据库中轻松选择待分析化合物，通过点击“Smart Database”里的按钮，自动创建 MRM 或者 Scan/MRM 采集方法。常规分析的绝大多数化合物都收录其中，因此 Smart 数据库让您无需再摸索 MRM 方法，日常分析工作变得简单、高效！

Method	Type	Acq. Mode	Injection Vol.	Injection Name (S)	Ref. Peak	Label	Type	MRM	Scan	MRM	Scan	MRM	Scan	MRM	Scan	MRM	Scan	MRM	Scan
1	Target	MS/MS	1	MS/MS	887	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	Target	MS/MS	1	MS/MS	1187	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	Target	MS/MS	1	MS/MS	1154	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	Target	MS/MS	1	MS/MS	1186	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	Target	MS/MS	1	MS/MS	1201	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	Target	MS/MS	1	MS/MS	1242	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	Target	MS/MS	1	MS/MS	1247	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
8	Target	MS/MS	1	MS/MS	1285	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
9	Target	MS/MS	1	MS/MS	1305	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	Target	MS/MS	1	MS/MS	1343	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
11	Target	MS/MS	1	MS/MS	1383	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
12	Target	MS/MS	1	MS/MS	1388	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Smart MRM



2. 食品安全



GCMS-TQ8050 测定蔬菜水果中 217 种农药残留

摘要： 本文利用岛津的 GCMS-TQ8050 建立了一种同时分析黄瓜中 217 种农残的方法。黄瓜样品经乙腈提取、QuEChERS 方法净化、氮吹、乙酸乙酯复溶后上机分析。在 0.5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.01~1.60 $\mu\text{g/L}$ 。100 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 9.35%，精密度良好。100 $\mu\text{g/L}$ 浓度水平加标回收率在 74.87~107.44%。该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低，能够有效的监测蔬菜水果中 217 种农残的含量。

关键词： GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪 农药残留 黄瓜

随着重大食品安全问题不断被曝光，食品安全状况已成为人们关注的焦点。近年来，每年因食用残留量严重超标农产品引起急性中毒事故时常发生，特别是食用了高毒有机磷类农药和氨基甲酸酯类农药严重超标的蔬菜和水果极易引起中毒，甚至导致死亡。由于蔬菜水果等鲜食农产品保存时间短的问题，因此急需农残的快速准确检测方法。

现在国内常用的农残检测标准包括 GB/T 19648-2006 《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量测定-气相色谱-质谱法》，NY/T 761-2008 《蔬菜和水果种有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》，GB/T 14553-2003 《粮食、水果和蔬菜中有机磷农药测定的气相色谱法》等。这些检测方法存在前处理费时费力，灵敏度有限，假阳性结果高等特点。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 结合 SHIMADZU-GL WondaPak QuEChERS 前处理包建立了黄瓜中的 217 种农残同时检测的方法。该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低，

能够有效的监测蔬菜水果中 217 种农残的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：VF-1701ms (30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1min) _ 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 120 $^{\circ}\text{C}$ _ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 240 $^{\circ}\text{C}$ _ 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min) $^{\circ}\text{C}$

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度方式 (36.1cm/sec)

进样方式：不分流进样

进样时间：1.5min

高压进样：250kpa (1.5min)

进样量：1 μL

离子化方式：EI

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：1.6kv

采集模式：MRM，离子信息见表1。

2. 样品前处理

称取 10g 试样（精确至 0.01g）于 50mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈，加入 QuEChERS 萃取盐包，盖上离心管盖，手动快速震荡混匀 1min，防止盐类结块，4200r/m 离心 5 分钟，取上清液 6mL 置于含净化离心管，旋涡混匀约 1min。4200r/m 离心 5 分钟，取上清液 4mL 于 10mL 玻璃离心管，氮吹至干，用乙酸乙酯 2mL 复溶，过微孔滤膜，用于气相色谱-串联质谱测定。

注：QuEChERS 萃取盐包：含无水硫酸镁 4g、氯化钠 1g、柠檬酸钠 1g 及柠檬酸氢二钠 0.5g。净化离心管：SHIMADZU-GL WondaPak QuEChERS SPE，含无水硫酸镁 900mg、PSA 150mg、石墨化碳黑 15mg。

3. 结果与讨论

3.1 农药标准溶液谱图

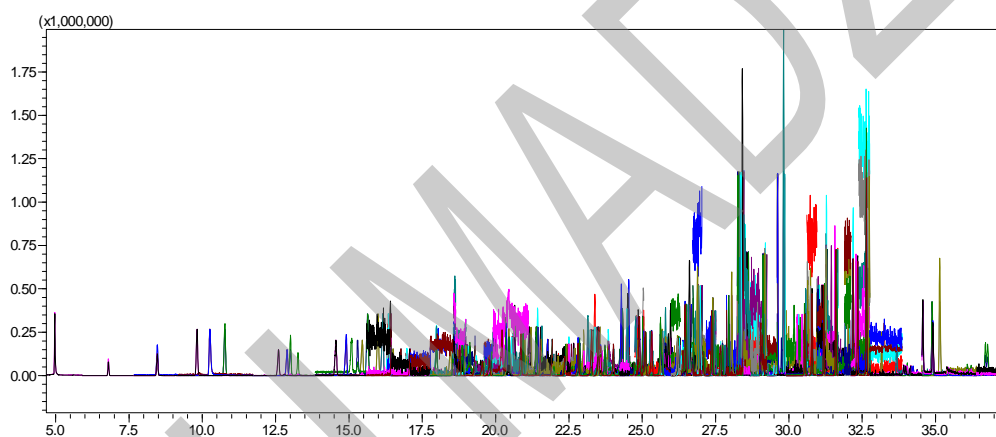


图1.农药标准溶液TIC图（100 µg/L）

表 1.农药各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	苯胺	Aniline	62-53-3	4.992.	93.00>66.00	10	93>65	20
2	硫草敌	Ethiolate	2941-55-1	6.834	161.00>72.10	15	161.00>100.10	9
3	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	8.495	185.00>93.00	14	185.0>109.0	14
4	乃力松(二溴磷)	Naled	300-76-5	8.495	109.00>79.00	8	184.9>93.0	14
5	联苯	Biphenyl	92-52-4	9.875	154.10>128.10	22	154.1>115.1	24
6	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	10.258	141.00>95.00	8	141.0>79.0	22
7	敌草腓	Dichlobenil	1194-65-6	10.834	170.90>100.01	24	170.9>136.0	14
8	美文松-1(速灭磷)	Mevinphos-1	7786-34-7	12.634	192.00>127.00	12	192.0>164.0	4

9	美文松-2(速灭磷)	Mevinphos-2	7786 - 34 - 7	12.634	192.00>127.00	12	192.0>164.0	4
10	虫螨畏	Methacrifos	62610-77-9	12.954	240.01>208.00	4	240.0>180.0	10
11	地茂散(氯苯甲醚)	Chloroneb	2675-77-6	13.074	206.00>191.00	12	206.0>141.0	20
12	四氯硝基苯	Tecnazene	117-18-0	14.624	260.90>202.90	14	214.9>179	10
13	草灭特(环草敌)	Cycloate	1134-23-2	14.947	154.00>83.00	10	154>55	20
14	乙酰甲胺磷	Acephate	30560-19-1	15.331	136.00>94.00	14	136.0>42	5
15	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	15.513	283.80>248.80	24	283.8>213.8	28
16	虫线磷	Thionazin	297-97-2	15.695	143.00>79.10	12	175.00>79.10	12
17	灭克磷(灭线磷)	Ethoprophos	13194-48-4	16.035	200.01>158.00	6	158.0>97.0	18
18	梨内二苯胺 (二苯胺)	Diphenylamine	122-39-4	16.214	169.10>66.00	24	169.1>77.0	28
19	丁氟消草 (乙丁烯氟灵)	Ethalfuralin	55283-68-6	16.413	316.10>276.00	10	276.0>202.0	18
20	丁基灭必虱 (仲丁威)	Fenobucarb	3766-81-2	16.472	121.00>77.00	20	150.1>121.1	10
21	杀虫脒	chlordimeform free base	6164-98-3	16.572	196.00>181.00	10	181>140	15
22	氟草胺(乙丁氟灵)	Benfluralin	1861-40-1	16.831	292.10>264.00	8	292.1>206.0	12
23	残杀威	Propoxur	114-26-1	17.049	152.10>110.10	8	152.1>64.0	28
24	甲拌磷	Phorate	298-02-2	17.149	260.01>75.00	8	231.0>175.0	12
25	硫特普(治螟磷)	Sulfotep	3689-24-5	17.169	322.00>202.00	10	322.0>294.0	4
26	氯苯胺灵	Chlorpropham	101-21-3	17.448	213.10>171.10	6	213.1>127.1	14
27	alpha-六六六	alpha-HCH	319-84-6	17.726	218.90>182.90	8	218.9>144.9	20
28	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	17.805	294.80>236.80	16	264.8>236.8	10
29	甲基乙拌磷	Thiometon	640-15-3	18.057	125.00>47.00	14	125.0>79.0	10
30	氧化乐果	Omethoate	1113-02-6	18.521	156.00>110.01	8	110.0>79.0	10
31	内吸磷	demeton(O&S)	8065-48-3	18.618	88.00>60.01	5	126>65	10
32	内吸磷	demeton(O&S)	8065-48-3	18.618	88.00>60.01	5	171>115	10
33	阿特拉通	Atraton	1610-17-9	18.618	211.00>169.20	6	211.00>154.10	15
34	二嗪农(二嗪磷)	Aramite-1	140-57-8	18.618	304.10>179.10	12	135.0>77.0	22
35	野麦畏	Tri-allate	2303-17-5	18.792	268.10>226.00	14	268.1>184.0	20
36	广灭灵(异噁草酮)	Clomazone	81777-89-1	18.830	204.10>107.00	20	204.1>78.0	26
37	环丙氟灵	Profluralin	26399-36-0	18.927	318.00>199.10	18	318.00>55.10	18
38	百治磷	Dicrotophos	141-66-2	19.043	127.10>109.00	12	127.1>95.0	18

39	大福松(地虫磷)	Fonofos	944-22-9	19.101	246.00>109.10	18	246.0>137.1	6
40	噻霉胺	Pyrimethanil	53112-28-0	19.140	198.10>183.10	14	198.1>158.1	18
41	噻丙磷 (丁基噻啉磷)	Tebupirimfos	96182-53-5	19.178	318.10>152.10	14	318.1>234.1	12
42	gamma-六六六 (林丹)	gamma-HCH (Lindane)	58-89-9	19.411	218.90>182.90	8	218.9>144.9	20
43	敌杀磷(敌噁磷)	Dioxathion	78-34-2	19.411	125.00>97.00	5	153>97	10
44	益多松 (乙噻硫磷)	Etrimfos	38260-54-7	19.546	292.10>181.10	8	292.1>153.1	20
45	扑灭津	Propazine	139-40-2	19.604	229.10>187.10	6	229.1>58.0	14
46	加保扶(克百威)	Carbofuran	1563-66-2	19.623	164.10>149.10	8	149.1>121.1	10
47	莠去津	Atrazine	1912-24-9	19.739	215.10>58.00	14	215.1>200.1	6
48	氯硝胺	Simazine	122-34-9	19.870	206.00>176.00	6	201.1>186.1	6
48	西玛津	Dicloran	99-30-9	19.851	201.10>173.10	10	176.0>148.0	12
50	巴胺磷(胺丙畏)	Propentamphos	31218-83-4	19.944	236.10>194.00	6	236.1>166.0	16
51	特丁津	Terbuthylazine	5915-41-3	20.010	214.00>71.10	18	229.00>173.10	6
52	八甲磷	Schradan	152-16-9	20.010	243.00>153.10	12	199.00>135.10	18
53	氯谷隆	Monolinuron	1746-81-2	20.300	214.00>61.00	10	126>99	15
54	异稻瘟净 (丙基喜乐松)	Kitazine (Iprobenfos)	26087-47-8	20.430	204.00>91.00	8	204.0>122.0	12
55	异丙三唑硫磷(氯 唑磷)	Isazofos	42509-80-8	20.524	257.00>162.00	8	257.0>119.0	18
56	除线磷	Dichlofenthion	97-17-6	20.543	279.00>222.90	14	222.9>204.9	14
57	五氯苯胺	Pentachloroaniline	527-20-8	20.543	262.80>191.90	21	264.80>193.90	21
58	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	20.617	238.10>166.10	12	166.1>55.0	20
59	炔敌稗 (炔苯酰草胺)	Propyzamide	23950-58-5	20.729	172.90>144.90	16	172.9>74.0	28
60	亚素灵(久效磷)	Monocrotophos	6923-22-4	20.916	127.10>109.00	12	127.1>95.0	16
61	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	21.029	285.90>93.00	22	285.9>270.9	14
62	乐果 2	Dimethoate	60-51-5	21.215	125.00>79.00	8	125.0>47.0	14
63	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	21.290	262.90>193.00	28	254.9>220.0	20
64	乙草胺	Acetochlor	34256-82-1	21.477	223.10>132.10	22	174.1>146.1	12
65	皮蝇磷	Fenchlorphos	299-84-3	21.515	284.90>269.90	16	284.9>93.0	24
66	敌草净	Desmetryn	1014-69-3	21.607	213.00>171.10	6	213.00>58.10	18
67	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	57018-04-9	21.662	264.90>249.90	14	264.9>93.0	24

68	异丙草胺	Propisochlor	86763-47-5	21.842	162.00>120.10	18	162.00>147.10	18
69	拉草(甲草胺)	Alachlor	15972-60-8	21.860	188.10>160.10	10	188.1>132.1	18
70	甲基嘧啶磷	Pirimiphos-methyl	29232-93-7	22.023	305.10>180.10	8	305.1>290.1	12
71	扑草净	Prometryn	7287-19-6	22.059	241.20>199.10	6	241.2>58.0	14
72	莠灭净	Ametryn	834-12-8	22.203	227.10>170.10	14	227.1>185.1	6
73	免克宁 (乙烯菌核利)	Vinclozolin	50471-44-8	22.311	285.00>212.00	12	212.0>172.0	16
74	beta-六六六	beta-HCH	319-85-7	22.438	218.90>182.90	8	218.9>144.9	20
75	噻草酮	Metribuzin	21087-64-9	22.510	198.10>82.00	14	198.1>110.1	10
76	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	22.546	313.90>257.90	14	313.9>285.9	8
77	去草净(特丁净)	Terbutryn	886-50-0	22.582	241.20>185.10	6	241.2>170.1	14
78	甲霜灵	Metalaxyl (Mefenoxam)	57837-19-1	22.600	249.20>190.10	8	206.1>132.1	20
79	杀丹(禾草丹)	Thiobencarb	28249-77-6	22.745	257.10>100.01	8	125.0>89.0	18
80	毒壤磷	Trichloronat	327-98-0	22.907	297.00>269.00	15	299.00>271.00	15
81	异丙净	Dipropetryn	4147-51-7	22.925	255.00>222.20	9	255.00>180.20	18
82	磷胺-1	Phosphamidon-1	13171-21-6	23.069	264.10>127.10	14	127.1>109.1	12
83	磷胺-2	Phosphamidon-2	13171-21-6	23.069	264.10>127.10	14	127.1>109.1	12
84	异丙甲草胺	Metolachlor (S- Metolachlor)	51218-45-2	23.232	238.10>162.10	12	238.1>133.1	26
85	乙基虫螨磷/嘧啶 磷	pirimiphos-ethyl	23505-41-1	23.304	304.00>168.00	10	318>166	15
86	delta-六六六	delta-HCH	319-86-8	23.358	218.90>182.90	10	218.9>144.9	20
87	福木松(安果) (安硫磷)	Formothion	2540-82-1	23.376	224.00>125.00	18	170.0>93.0	8
88	三氯杀螨醇 分解 物	Dicofol deg. (DCBP)	0-00-0	23.481	250.01>139.00	14	139.0>111.0	16
89	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	23.551	278.00>109.00	20	278.0>125.0	20
90	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	23.585	173.10>99.00	14	173.1>127.0	6
91	溴硫磷	Bromophos	2104-96-3	23.603	330.90>315.90	14	330.9>285.9	28
92	乙霉威	Diethofencarb	87130-20-9	23.655	267.10>225.10	8	267.1>168.1	18
93	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	23.828	277.00>260.01	6	277.0>109.1	14
94	对氧磷	Paraoxon	311-45-5	23.898	109.00>91.00	6	109.00>81.00	12
95	噻菌环胺	Cyprodinil	121552-61-2	23.898	224.10>208.10	16	224.1>197.1	22
96	乙呋草黄 (乙氧呋草黄)	Ethofumesate	26225-79-6	24.106	286.10>207.10	8	207.1>161.1	8

97	氧异柳磷	Isofenphos oxon	31120-85-1	24.349	229.10>201.00	10	229.1>121.0	26
98	二甲戊乐灵 (二甲戊灵)	Pendimethalin	40487-42-1	24.418	252.10>162.10	10	251.8>161.1	15
99	三泰芬(三唑酮)	Triadimefon	43121-43-3	24.418	208.10>181.00	10	208.1>127.0	14
100	对硫磷	Chlorfenvinphos	56-38-2	24.557	291.10>109.00	14	291.1>137.0	6
101	o,p'-DDE	o,p'-DDE	3424-82-6	24.609	246.00>176.00	30	246.0>211.0	22
102	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	24.627	199.00>121.00	14	241.1>121.1	22
103	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	4824-78-6	24.870	358.90>302.90	16	358.9>330.9	10
104	甲拌磷亚砷	Phorat-sulfoxide	2588-03-6	24.870	97.00>65.00	15	153.00>125.00	6
105	亚芬松(异柳磷)	Isofenphos	25311-71-1	24.956	213.10>121.00	14	213.1>185.1	6
106	alpha-硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8	24.991	194.90>160.01	8	194.9>125.0	24
107	敌稗	Propanil	709-98-8	25.113	160.90>99.00	24	160.9>90.0	22
108	噻硫磷	Quinalphos	13593-03-8	25.113	157.10>129.00	14	146.1>118.0	10
109	(Z)-毒虫畏	(Z)-Chlorfenvinphos	470-90-6	25.130	323.00>267.00	16	267.0>159.0	18
110	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	25.180	289.10>136.00	14	230.0>212.0	10
111	反-氯丹	trans-Chlordane	5103-74-2	25.213	372.80>336.80	10	374.8>265.9	26
112	平克座(戊菌唑)	Penconazole	66246-88-6	25.396	248.10>192.10	14	248.1>157.1	26
113	甲拌磷砷	Phorate sulfone	2588-04-7	25.712	125.00>97.00	9	153.00>125.00	6
114	四克利(四氟醚唑)	Tetraconazole	112281-77-3	25.745	336.00>218.00	14	336.0>204.0	28
115	丁基拉草(丁草胺)	Butachlor	23184-66-9	25.778	188.10>160.10	12	176.1>147.1	14
116	噻唑磷-1	Fosthiazate-1	98886-44-3	25.895	195.00>103.00	10	195.0>139.0	6
117	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	25.895	246.00>176.00	30	246.0>211.0	22
118	普硫松(丙硫磷)	Prothiofos	34643-46-4	25.995	309.00>238.90	14	309.0>280.9	10
119	噻唑磷-2	Fosthiazate-2	98886-44-3	25.978	195.00>103.00	10	195.0>139.0	6
120	苯硫威	Fenothiocarb	62850-32-2	26.061	160.10>72.00	10	160.1>106.1	12
121	加护松(丙虫磷)	Propaphos	7292-16-2	26.294	304.10>140.10	26	304.1>220.1	14
122	巴毒磷	Mepanipyrim	110235-47-7	26.310	193.00>127.00	20	223>207	25
123	噻菌胺/灭派林	Crotoxyphos	7700-17-6	26.294	222.00>207.00	9	127.00>109.00	15
124	脱叶磷	Tribufos	78-48-8	26.327	258.00>202.00	4	258.0>147.0	10
125	杀虫威	Tetrachlorvinphos	22248-79-9	26.360	328.90>109.00	20	328.9>313.9	18
126	狄氏剂(地特灵)	Dieldrin	60-57-1	26.394	276.90>241.00	8	262.9>193.0	34
127	特丁硫磷砷	Terbufos sulfone	56070-16-7	26.493	153.00>97.00	21	199.00>97.00	21

128	腐霉利	Procymidone	32809-16-8	26.560	283.00>96.00	10	283.0>255.0	12
129	氟丁酰草胺	Beflubutamid	113614-08-7	26.593	176.00>91.10	15	221.00>193.00	12
130	除草定	Bromacil	314-40-9	26.660	204.90>187.90	14	204.9>162.0	14
131	三唑乙醇-1 (三唑醇)	Triadimenol-1	55219-65-3	26.693	168.10>70.01	10	128.1>65.0	22
132	三唑乙醇-2 (三唑醇)	Triadimenol-2	55219-65-3	26.693	168.10>70.01	10	128.1>65.0	22
133	溴苯烯磷	Bromfeninfos	33399-00-7	26.693	267.00>159.00	15	269.00>161.00	21
134	杀扑磷	Methidathion	950-37-8	26.709	145.00>85.00	8	145.0>58.0	14
135	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	26.759	336.90>266.90	14	338.9>268.9	18
136	普拉草(丙草胺)	Pretilachlor	51218-49-6	26.807	262.10>202.10	10	262.1>174.1	18
137	o,p'-DDD	o,p'-DDD	53-19-0	26.996	235.00>165.00	24	237.0>165.0	28
138	萘丙酰草胺 (敌草胺)	Napropamide	15299-99-7	27.025	128.10>72.00	6	128.1>57.0	12
139	甲基克收欣 (醚菌酯)	Kresoxim-methyl	143390-89-0	27.054	206.10>116.10	6	206.1>131.1	14
140	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	27.141	262.90>191.00	30	244.9>173.0	32
141	乐灭草(噁草酮)	Oxadiazon	19666-30-9	27.141	258.00>175.00	8	258.0>112.0	28
142	己唑醇	Hexaconazole	79983-71-4	27.170	214.00>172.00	20	214.0>159.0	20
143	丁胺磷(抑草磷)	Butamifos	36335-67-8	27.185	286.10>202.10	14	286.1>185.0	30
144	杀螨脂	Chlorfenson	80-33-1	27.446	301.90>175.00	8	301.9>111.0	24
145	克线磷(苯线磷)	Fenamiphos	22224-92-6	27.460	303.10>195.10	8	303.1>154.1	18
146	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	27.490	235.00>165.00	24	235.0>199.0	16
147	烯菌灵(抑霉唑)	Imazalil	35554-44-0	27.533	215.00>173.00	6	217.0>175.0	6
148	吡氟禾草灵	Fluazifop-butyl	69806-50-4	27.577	282.00>91.10	18	282.00>238.10	18
149	多效唑	Paclobutrazol	76738-62-0	27.577	236.10>125.00	14	236.1>167.0	10
150	虫螨磷-1	Chlorthiophos-1	60238-56-4	27.606	256.90>239.00	14	256.9>193.0	22
151	稻瘟灵	Isoprothiolane	50512-35-1	27.736	290.10>118.00	14	290.1>204.1	6
152	地胺磷	Mephosfolan	950-10-7	27.823	256.00>170.10	21	256.00>212.20	15
153	甲氧丙净	Methoprotryne	841-06-5	27.823	256.00>170.10	21	256.00>212.10	15
154	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	27.911	255.00>227.00	6	255.0>140.0	22
155	虫螨磷-2	Chlorthiophos-2	60238-56-4	27.911	324.90>268.90	14	324.9>296.9	8
156	布瑞莫 (乙嘧酚磺酸酯)	Bupirimate	41483-43-6	28.012	273.10>193.10	8	273.1>150.1	8
157	杀螨酯	Chlorobenzilate	510-15-6	28.143	251.00>139.00	14	251.0>111.0	28

(乙酯杀螨醇)								
158	乙氧氟草醚	Oxyfluorfen	42874-03-3	28.336	361.00>300.01	14	252.0>196.0	22
159	除草醚	Nitrofen	1836-75-5	28.370	282.90>162.00	24	202.0>139.0	24
160	虫螨磷-3	Chlorthiophos-3	60238-56-4	28.393	324.90>268.90	14	324.9>296.9	8
161	菱锈灵	Carboxin	5234-68-4	28.451	235.10>143.00	12	235.1>87.0	24
162	福多宁(氟酰胺)	Flutolanil	66332-96-5	28.496	173.00>145.00	14	173.0>95.0	26
163	p,p'-DDD	p,p'-DDD	72-54-8	28.588	235.00>165.00	24	237.0>165.0	22
164	爱杀松(乙硫磷)	Disulfoton sulfone	2497-06-5	28.656	230.90>174.90	6	213.0>125.0	12
165	乙拌磷砒(乙拌砒)	Ethion	563-12-2	28.645	213.00>153.10	14	230.9>184.9	12
166	beta-硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9	28.702	194.90>160.01	8	194.9>125.0	24
167	硫丙磷	Sulprofos	35400-43-2	28.817	322.00>156.00	8	322.0>97.0	24
168	苯氧喹啉 (喹氧灵)	Quinoxifen	124495-18-7	28.874	237.10>208.10	28	307.1>272.1	8
169	三氟硝草醚	Fluorodifen	15457-05-3	28.988	190.01>126.00	12	190.01>146.00	6
170	烯唑醇	Diniconazole	83657-24-3	29.023	268.00>232.00	12	268.0>149.0	24
171	肟菌酯	Trifloxystrobin	141517-21-7	29.046	222.10>190.10	4	222.1>162.1	10
172	p,p'-DDT	p,p'-DDT	50-29-3	29.046	235.00>165.00	24	237.0>165.0	26
173	苯草醚	Aclofen	74070-46-5	29.068	212.00>182.10	15	264.00>194.10	18
174	三硫磷	Carbophenothion	786-19-6	29.114	341.90>157.00	14	157.0>45.0	18
175	灭克落(腈菌唑)	Myclobutanil	88671-89-0	29.194	179.10>125.00	14	179.1>152.0	8
176	环唑醇-1 (环丙唑醇)	Cyproconazole-1	94361-06-5	29.206	222.10>125.10	24	222.1>82.0	12
177	本达乐(苯霜灵)	Benalaxyl	71626-11-4	29.240	148.10>105.10	16	148.1>133.1	14
178	环唑醇-2 (环丙唑醇)	Cyproconazole-2	94361-06-5	29.251	222.10>125.10	24	222.1>82.0	12
179	胡椒基丁醚 (增效醚)	Piperonyl butoxide	51-03-6	29.263	176.10>131.10	12	176.1>117.1	20
180	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	29.354	366.90>212.90	30	368.9>214.9	30
181	丙环唑-1	Propiconazole-1	60207-90-1	29.562	173.00>145.00	16	259.0>69.0	14
182	克温散(敌瘟磷)	Edifenphos	17109-49-8	29.629	310.01>173.00	14	310.0>109.0	26
183	禾草灵	Diclofop-methyl	51338-27-3	29.668	340.01>253.00	14	340.0>281.0	10
184	丙环唑-2	Propiconazole-2	60207-90-1	29.677	173.00>145.00	16	259.0>69.0	14
185	联苯菊酯 (氟氯菊酯)	Bifenthrin	82657-04-3	29.889	181.10>166.10	12	181.1>153.1	8
186	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	29.937	257.00>162.00	8	257.0>134.0	22

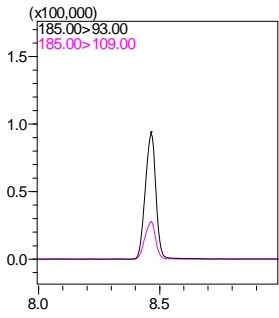
187	吡蚜胺(吡蚜胺)	Tebufenpyrad	119168-77-3	30.400	333.10>171.10	20	333.1>276.1	8
188	乙螨唑	Etoxazole	153233-91-1	30.593	359.10>187.10	14	359.1>340.1	12
189	溴螨酯	Bromopropylate	18181-80-1	30.619	340.90>182.90	18	340.9>184.9	20
190	胺菊酯-1	Fludioxonil	7696-12-0	30.635	164.10>107.10	14	164.1>135.1	8
191	咯菌腈	Tetramethrin-1	131341-86-1	30.619	248.00>182.00	14	248.0>154.0	20
192	噁杀斯(噁霜灵)	Oxadixyl	77732-09-3	30.660	163.10>132.10	8	163.1>117.1	24
193	氟环唑	Epoxiconazole	106325-08-0	30.702	192.00>138.00	14	192.0>111.0	26
194	胺菊酯-2	Tetramethrin-2	7696 - 12 - 0	30.795	164.10>107.10	14	164.1>135.1	8
195	芬普宁 (甲氧菊酯)	Fenpropathrin	39515-41-8	30.853	265.10>210.10	12	181.1>152.1	22
196	戊唑醇	Tebuconazole	107534-96-3	30.870	250.10>125.10	22	250.1>153.1	12
197	吡丙醚	Pyriproxyfen	95737-68-1	31.055	136.10>96.00	14	136.1>78.0	20
198	溴苯磷	Leptophos	21609-90-5	31.122	376.90>361.90	24	376.9>268.9	36
199	哌草磷	Piperophos	24151-93-7	31.196	320.10>122.10	14	140.1>98.0	12
200	必芬松(哒嗪硫磷)	Pyridaphenthion	119-12-0	31.249	340.01>199.10	8	340.0>109.1	22
201	苯硫磷	EPN	2104-64-5	31.279	169.10>140.90	8	169.1>77.0	22
202	环嗪酮	Hexazinone	51235-04-2	31.339	171.10>71.00	16	171.1>85.0	16
203	咪唑菌酮	Fenamidone	161326-34-7	31.369	268.10>180.10	16	268.1>77.0	28
204	四氯杀螨砒 (三氯杀螨砒)	Tetradifon	116-29-0	31.670	355.90>228.90	12	355.9>159.0	18
205	比芬诺 (甲羧除草醚)	Bifenox	42576-02-3	31.693	340.90>309.90	10	340.9>280.9	12
206	氯氟氰菊酯-1	Cyhalothrin-1	68085 - 85 - 8	31.813	197.00>161.00	8	197.0>141.0	12
207	氟丙菊酯-1	Acrinathrin-1	101007-06-1	31.971	289.10>93.00	14	181.1>152.1	26
208	氟丙菊酯-2	Acrinathrin-2	101007-06-1	31.971	289.10>93.00	14	181.1>152.1	26
209	氯氟氰菊酯-2	Cyhalothrin-2	68085 - 85 - 8	32.082	197.00>161.00	8	197.0>141.0	12
210	伏杀磷	Phosalone	2310-17-0	32.112	182.00>111.00	14	182.0>138.0	8
211	氯菊酯-1	Permethrin-1	52645-53-1	32.127	183.10>168.10	14	183.1>165.1	14
212	定菌磷(吡菌磷)	Pyrazophos	13457-18-6	32.238	221.10>149.10	14	221.1>193.1	12
213	灭芬草(苯噻酰草 胺)	Mefenacet	73250-68-7	32.260	192.00>136.00	14	192.0>109.0	24
214	氯菊酯-2	Permethrin-2	52645-53-1	32.350	183.10>168.10	14	183.1>165.1	14
215	苯胺磷砒 (苯线磷砒)	fenamiphos-sulfone	31972-44-8	32.402	320.01>292.00	10	320>214	15
216	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	60168-88-9	32.409	251.00>139.00	14	251.0>111.0	26

217	吡唑硫磷	Pyraclofos	77458-01-6	32.708	360.10>194.00	14	360.1>139.0	14
218	吡蚜灵	Pyridaben	96489-71-3	32.708	147.10>117.10	22	147.1>132.1	14
219	乙基谷硫磷 (益棉磷)	Azinphos-ethyl	2642-71-9	32.815	160.10>132.10	4	160.1>77.0	18
220	氟唑啞	Fluquinconazole	136426-54-5	33.234	340.01>298.00	20	340.0>313.0	14
221	氟氯氰菊酯-1	Cyfluthrin-1	68359-37-5	33.747	226.10>206.10	14	226.1>199.1	6
222	氟氯氰菊酯-2	Cyfluthrin-2	68359-37-5	33.979	226.10>206.10	14	226.1>199.1	6
223	氯氰菊酯-1	Cypermethrin-1	52315-07-8	33.979	181.10>152.10	22	181.1>127.1	22
224	氟氯氰菊酯-3	Cyfluthrin-3	68359-37-5	34.044	226.10>206.10	14	226.1>199.1	6
225	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	34.239	362.00>109.00	16	362.0>226.0	14
226	氟氯氰菊酯-4	Cyfluthrin-4	68359-37-5	34.109	226.10>206.10	14	226.1>199.1	6
227	氯氰菊酯-2	Cypermethrin-2	52315-07-8	34.184	181.10>152.10	22	181.1>127.1	22
228	氯氰菊酯-3	Cypermethrin-3	52315 - 07 - 8	34.304	181.10>152.10	22	181.1>127.1	22
229	氯氰菊酯-4	Cypermethrin-4	52315 - 07 - 8	34.445	181.10>152.10	22	181.1>127.1	22
230	氟氰菊酯 (氟氰戊菊酯) -1	Flucythrinate-1	70124-77-5	34.640	199.10>157.10	10	199.1>107.1	22
231	啶酰菌胺	Boscalid	188425-85-6	34.953	342.10>140.10	14	342.1>112.1	28
232	氟氰菊酯 (氟氰戊菊酯) -2	Flucythrinate-2	70124-77-5	34.986	199.10>157.10	10	199.1>107.1	22
233	腈苯唑	Fenbuconazole	114369-43-6	35.234	198.10>129.10	10	198.1>102.1	24
234	氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	51630-58-1	35.515	419.10>225.10	6	419.1>167.1	12
235	氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2 (Esfenvalerate)	51630-58-1	35.937	419.10>225.10	6	419.1>167.1	12
236	氟胺氰菊酯-1	Fluvalinate-1	102851-06-9	36.228	250.10>55.00	20	250.1>200.0	20
237	氟胺氰菊酯-2	Fluvalinate-2	102851-06-9	36.228	250.10>55.00	20	250.1>200.0	20
238	溴氰菊酯-1	Deltamethrin-1	52918 - 63 - 5	36.596	252.90>93.00	20	252.9>171.9	8
239	苯醚甲环唑-1	Difenoconazole-1	119446-68-3	36.769	323.00>265.00	14	323.0>202.0	28
240	苯醚甲环唑-2	Difenoconazole-2	119446-68-3	36.855	323.00>265.00	14	323.0>202.0	28
241	溴氰菊酯-2	Deltamethrin-2	52918 - 63 - 5	37.190	252.90>93.00	20	252.9>171.9	8

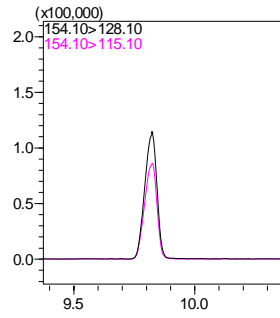
注：中文名称中部分农药带（）为同一农药在岛津MRM农残数据库中的名称和标准中的农药名称

3.2 加标样品的典型MRM色谱图

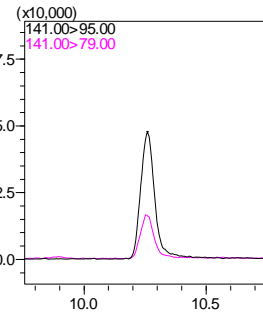
由于篇幅有限，部分化合物MRM色谱图如图2所示。



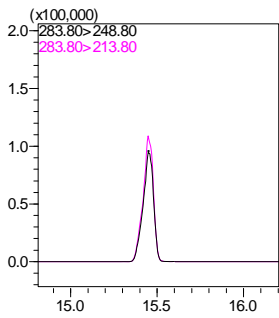
敌敌畏



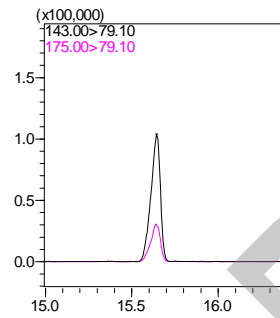
联苯



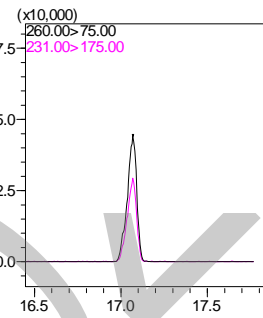
甲胺磷



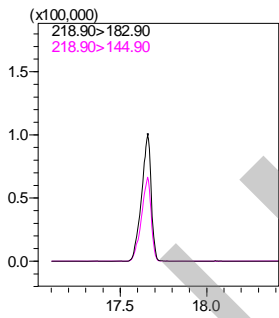
六氯苯



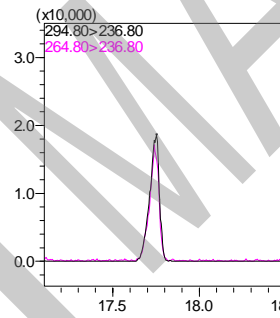
虫线磷



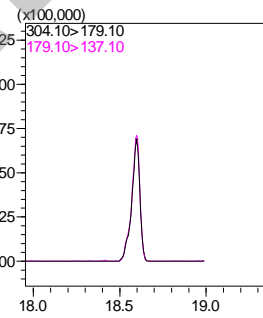
甲拌磷



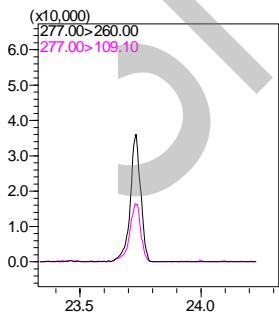
alpha-六六六



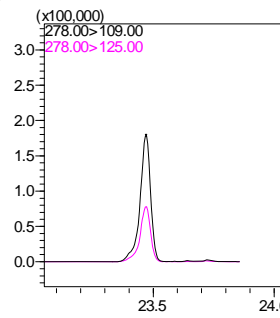
五氯硝基苯



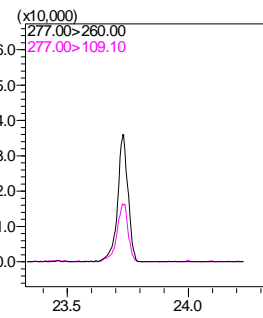
二嗪农



毒死蜱



倍硫磷

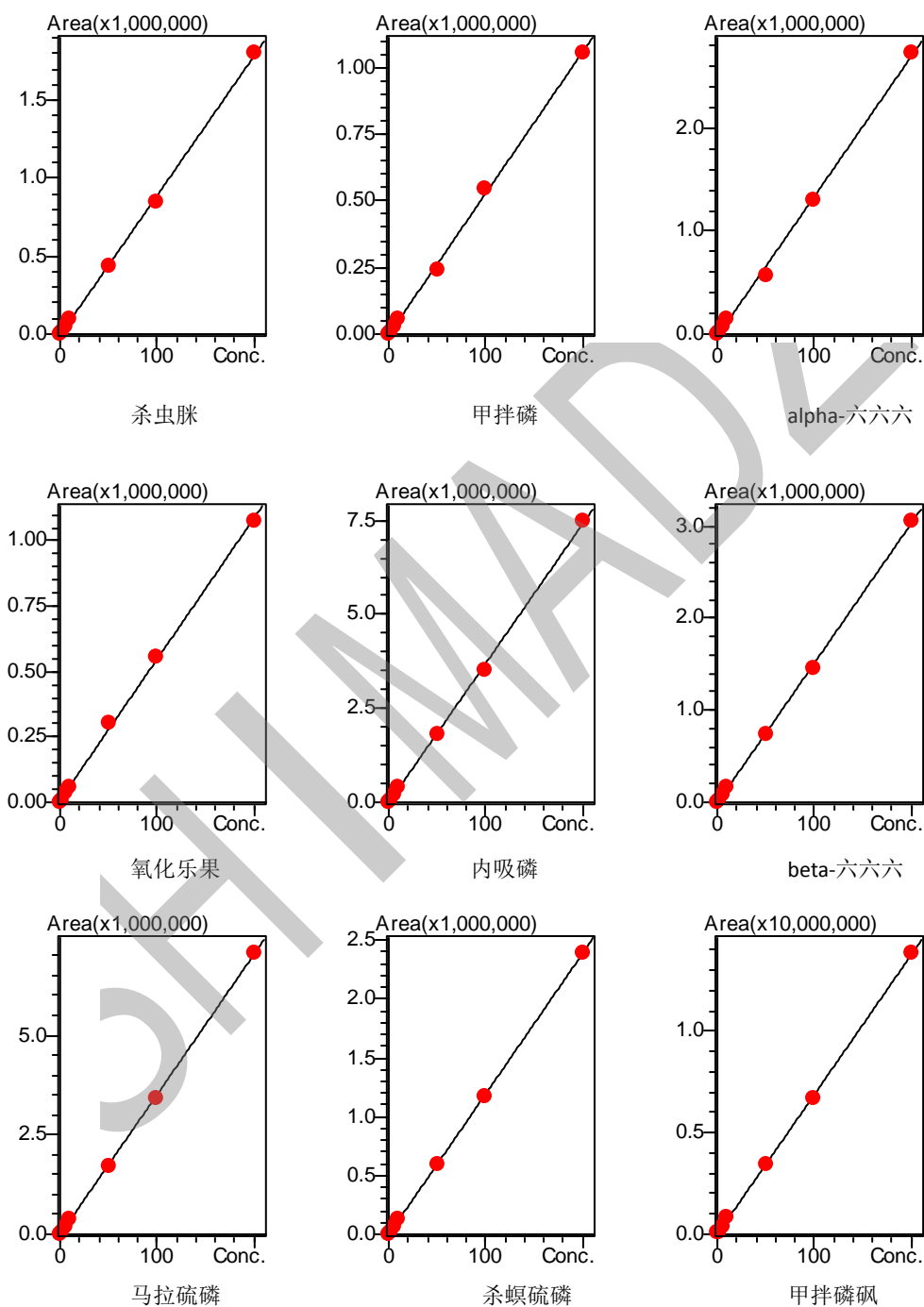


杀螟硫磷

图2.加标样品的MRM色谱图(100 μ g/L)

3.3 标准曲线和检出限

使用空白黄瓜基质分别配制0.5、1、5、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的农残混合标准溶液，取1 μL 进样，以各组分浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线。标准曲线如图3所示（由于篇幅有限，只列举部分化合物标准曲线），标准曲线相关系数、检出限见表2。根据5 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以3倍信噪比(Peak to Peak)计算各化合物的检出限。



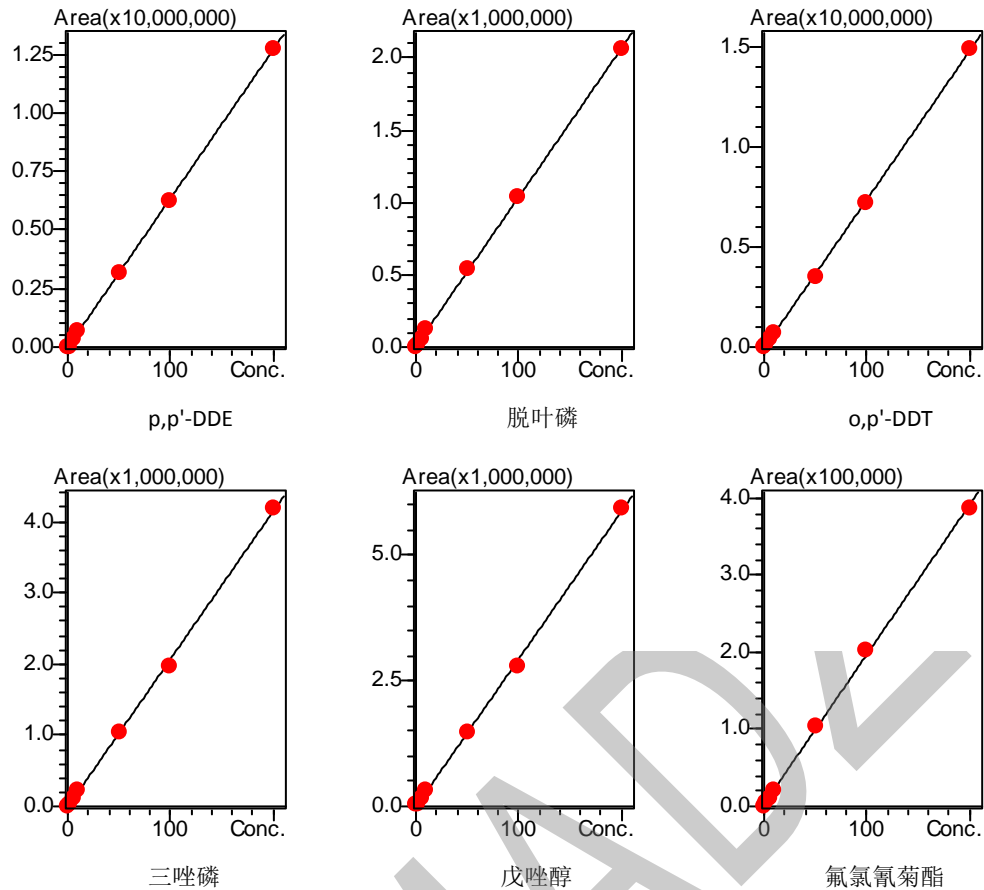


图3 农残标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

ID.	化合物	相关系数	检出限 (μg/L)	ID.	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/L)
1	苯胺	0.9993	0.13	110	甲拌磷砒	0.9998	0.29
2	硫草敌	0.9996	0.13	111	四克利	0.9997	0.01
3	敌敌畏	0.9998	0.06	112	丁基拉草	0.9999	0.27
4	乃力松	0.9992	1.34	113	噻唑磷	0.9995	0.03
5	联苯	0.9991	0.10	114	p,p'-DDE	0.9999	0.04
6	甲胺磷	0.9993	1.60	115	普硫松	0.9998	0.14
7	敌草腈	0.9992	0.02	116	苯硫威	0.9997	0.03
8	美文松	0.9990	0.16	117	加护松	0.9999	0.01
9	虫螨畏	0.9993	0.02	118	巴毒磷	0.9993	0.01
10	地茂散	0.9993	0.01	119	啞菌胺/灭派林	0.9998	0.13
11	四氯硝基苯	0.9992	0.16	120	脱叶磷	0.9999	0.13
12	草灭特	0.9993	0.24	121	杀虫威	0.9999	0.16
13	乙酰甲胺磷	0.9995	1.43	122	狄氏剂(地特灵)	0.9999	0.01
14	六氯苯	0.9993	0.01	123	特丁硫磷砒	0.9998	0.03
15	虫线磷	0.9995	0.08	124	腐霉利	0.9997	0.10

16	灭克磷	0.9997	0.46	125	氟丁酰草胺	0.9998	0.19
17	梨内二苯胺苯胺)	0.9994	0.25	126	除草定	0.9999	0.61
18	丁氟消草	0.9997	0.01	127	三唑乙醇	0.9999	0.16
19	仲丁威	0.9996	0.18	128	溴苯烯磷	0.9999	0.04
20	杀虫脒	0.9995	0.16	129	杀扑磷	0.9999	0.03
21	氟草胺	0.9993	0.12	130	丙溴磷	0.9999	0.37
22	残杀威	0.9998	0.40	131	普拉草	0.9999	0.01
23	甲拌磷	0.9996	0.01	132	o,p'-DDD	0.9996	0.05
24	硫特普	0.9993	0.01	133	萘丙酰草胺	0.9999	0.15
25	氯苯胺灵	0.9992	0.11	134	甲基克收欣	0.9999	0.01
26	alpha-六六六	0.9998	0.01	135	异狄氏剂	0.9999	0.30
27	五氯硝基苯	0.9998	0.01	136	乐灭草	0.9999	0.05
28	甲基乙拌磷	0.9997	0.15	137	己唑醇	0.9999	1.08
29	氧化乐果	0.9996	0.31	138	丁胺磷	0.9999	0.06
30	内吸磷	0.9996	0.15	139	杀螨脂	0.9996	0.01
31	阿特拉通	0.9997	0.15	140	克线磷	0.9997	0.01
32	二嗪农	0.9999	0.01	141	o,p'-DDT	0.9998	0.10
33	野麦畏	0.9995	0.01	142	烯菌灵	0.9998	0.17
34	广灭灵	0.9992	0.09	143	吡氟禾草灵	0.9998	0.03
35	环丙氟灵	0.9995	0.01	144	多效唑	0.9999	0.01
36	百治磷	0.9996	0.31	145	虫螨磷	0.9992	0.12
37	大福松	0.9995	0.01	146	稻瘟灵	0.9999	0.01
38	噻霉胺	0.9996	0.21	147	地胺磷	0.9998	0.09
39	噻丙磷	0.9996	0.01	148	甲氧丙净	0.9999	0.16
40	gamma-六六六	0.9997	0.01	149	硫环磷	0.9998	0.92
41	敌杀磷	0.9998	0.62	150	乙噻酚磺酸酯	0.9999	0.10
42	益多松	0.9998	0.01	151	乙酯杀螨醇	0.9999	0.01
43	扑灭津	0.9996	0.15	152	乙氧氟草醚	0.9995	0.01
44	加保扶	0.9997	1.01	153	除草醚	0.9999	0.08
45	莠去津	0.9998	0.01	154	萎锈灵	0.9994	0.05
46	氯硝胺	0.9998	0.34	155	福多宁	0.9999	0.07
47	西玛津	0.9998	0.10	156	p,p'-DDD	0.9999	0.11
48	巴胺磷	0.9997	0.21	157	爱杀松	0.9999	0.10
48	特丁津	0.9999	0.01	158	乙拌磷砒	0.9998	0.10
50	八甲磷	0.9999	0.03	159	beta-硫丹	0.9999	0.16
51	氯谷隆	0.9999	0.01	160	硫丙磷	0.9999	0.01
52	异稻瘟净	0.9994	0.01	161	苯氧喹啉	0.9999	0.05
53	异丙三唑硫磷	0.9995	0.02	162	三氟硝草醚	0.9998	0.03
54	除线磷	0.9999	0.01	163	烯唑醇	0.9999	0.01
55	五氯苯胺	0.9999	0.16	164	肟菌酯	0.9999	0.01

56	抗蚜威	0.9997	0.01	165	p,p'-DDT	0.9990	0.15
57	炔敌稗	0.9998	0.13	166	苯草醚	0.9999	1.10
58	亚素灵	0.9998	0.11	167	三硫磷	0.9999	0.01
59	甲基毒死蜱	0.9999	0.08	168	灭克落	0.9995	0.03
60	乐果 2	0.9997	0.08	169	环唑醇	0.9999	0.03
61	艾氏剂	0.9998	0.13	170	本达乐	0.9995	0.32
62	乙草胺	0.9998	0.15	171	胡椒基丁醚	0.9999	0.14
63	皮蝇磷	0.9993	0.06	172	氟虫腈	0.9999	0.01
64	敌草净	0.9998	0.13	173	丙环唑	0.9999	0.30
65	甲基立枯磷	0.9998	0.15	174	克温散	0.9998	0.02
66	异丙草胺	0.9997	0.16	175	禾草灵	0.9998	0.01
67	拉草	0.9996	0.15	176	联苯菊酯	0.9999	0.11
68	甲基嘧啶磷	0.9998	0.01	177	三唑磷	0.9996	0.18
69	扑草净	0.9996	0.15	178	毗螨胺	0.9999	0.01
70	莠灭净	0.9999	0.13	179	乙螨唑	0.9999	0.01
71	免克宁	0.9998	0.01	180	溴螨酯	0.9998	0.01
72	beta-六六六	0.9997	0.01	181	胺菊酯	0.9998	0.19
73	噻草酮	0.9998	0.10	182	咯菌腈	0.9996	0.02
74	毒死蜱	0.9998	0.15	183	噁霜灵	0.9999	0.12
75	去草净	0.9998	0.03	184	氟环唑	0.9998	0.05
76	甲霜灵	0.9999	0.12	185	甲氰菊酯	0.9999	0.14
77	杀丹	0.9998	0.19	186	戊唑醇	0.9996	0.06
78	毒壤磷	0.9998	0.01	187	吡丙醚	0.9999	0.09
79	异丙净	0.9999	0.01	188	溴苯磷	0.9998	0.02
80	磷胺	0.9998	0.04	189	呱草磷	0.9999	0.01
81	异丙甲草胺	0.9996	0.01	190	必芬松	0.9998	0.08
82	乙基虫螨磷/ 嘧啶磷	0.9999	0.01	191	苯硫磷	0.9997	0.30
83	delta-六六六	0.9998	0.01	192	环嗪酮	0.9999	0.09
84	福木松	0.9998	0.01	193	咪唑菌酮	0.9999	0.16
85	三氯杀螨醇 分解物	0.9998	0.01	194	四氯杀螨砒	0.9999	0.01
86	倍硫磷	0.9998	0.15	195	比芬诺	0.9999	0.06
87	马拉硫磷	0.9999	0.02	196	氯氟氰菊酯	0.9999	0.32
88	溴硫磷	0.9999	0.01	197	氟丙菊酯	0.9999	0.24
89	乙霉威	0.9999	0.03	198	伏杀磷	0.9999	0.15
90	杀螟硫磷	0.9999	0.15	199	氯菊酯	0.9997	0.16
91	对氧磷	0.9998	0.01	200	定菌磷	0.9998	0.25
92	啞菌环胺	0.9999	0.29	201	灭芬草	0.9998	0.07
93	乙呋草黄	0.9998	0.07	202	苯胺磷砒	0.9998	0.14
94	氧异柳磷	0.9998	0.07	203	氯苯嘧啶醇	0.9998	0.09

95	二甲戊乐灵	0.9995	0.01	204	吡啶硫磷	0.9999	0.07
96	三泰芬	0.9994	0.12	205	哒螨灵	0.9993	0.07
97	对硫磷	0.9997	0.05	206	乙基谷硫磷	0.9999	0.10
98	o,p'-DDE	0.9999	0.01	207	氟啶唑	0.9999	0.04
99	甲基异柳磷	0.9997	0.02	208	氟氯氰菊酯	0.9999	0.32
100	乙基溴硫磷	0.9999	0.01	209	氯氰菊酯	0.9994	0.72
101	甲拌磷亚砷	0.9998	0.33	210	蝇毒磷	0.9999	0.15
102	亚芬松	0.9999	0.04	211	氟氰菊酯	0.9999	0.12
103	alpha-硫丹	0.9996	0.10	212	啶酰菌胺	0.9994	0.01
104	敌稗	0.9999	0.04	213	腈苯唑	0.9999	0.04
105	啶硫磷	0.9999	0.33	214	氰戊菊酯	0.9999	0.04
106	(Z)-毒虫畏	0.9999	0.09	215	氟胺氰菊酯	0.9996	0.15
107	水胺硫磷	0.9999	0.05	216	溴氰菊酯	0.9999	0.32
108	反-氯丹	0.9999	0.01	217	苯醚甲环唑	0.9997	0.09
109	平克座	0.9998	0.09				

注：乃力松，甲胺磷，乙酰甲胺磷，苯草醚，氯氰菊酯，己唑醇，除草定，硫环磷等化合物浓度范围 5-200 $\mu\text{g/L}$ ，哒螨灵，环啶酮，环啶酮，胡椒基丁醚，p,p'-DDD 浓度范围 0.5-100 $\mu\text{g/L}$ ，联苯菊酯、福多宁浓度范围 0.5-50 $\mu\text{g/L}$ ，啶硫磷，氯硝胺，残杀威，氟丁酰草胺，草灭特，氧化乐果，本达乐，苯硫磷，氟氯氰菊酯，溴氰菊酯，甲拌磷砷，甲拌磷亚砷，丁基拉草等浓度范围 1-200 $\mu\text{g/L}$ 。

3.4 回收率和精密度实验

采用阴性黄瓜样品作为空白基质，按照样品前处理过程考察 100 $\mu\text{g/L}$ 浓度添加水平的回收率和精密度，重复提取 6 次，考察方法回收率，100 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3. 重复性和回收率结果 (n=6)

ID.	化合物	RSD(%)	回收率(%)	ID.	化合物名称	RSD(%)	回收率(%)
1	苯胺	2.03	85.39	110	甲拌磷砷	2.76	94.15
2	硫草敌	2.61	88.50	111	四克利	2.53	93.40
3	敌敌畏	3.82	90.62	112	丁基拉草	2.12	81.06
4	乃力松	3.93	91.47	113	噻唑膦	4.05	98.74
5	联苯	3.51	93.66	114	p,p'-DDE	1.90	89.01
6	甲胺磷	4.16	84.30	115	普硫松	1.60	86.05
7	敌草腈	1.63	81.92	116	苯硫威	3.67	82.90
8	美文松	2.79	79.68	117	加护松	1.37	94.86
9	虫螨畏	2.83	82.58	118	巴毒磷	3.07	92.10
10	地茂散	2.49	76.71	119	啶菌胺/灭派林	2.35	98.64
11	四氯硝基苯	2.29	95.80	120	脱叶磷	4.60	93.65
12	草灭特	3.53	102.84	121	杀虫威	1.86	84.34
13	乙酰甲胺磷	3.53	83.46	122	狄氏剂 (地特灵)	5.49	96.14

14	六氯苯	4.38	96.01	123	特丁硫磷砒	1.91	85.02
15	虫线磷	1.46	81.00	124	腐霉利	4.12	88.20
16	灭克磷	2.23	84.70	125	氟丁酰草胺	3.21	94.46
17	梨内二苯胺苯胺)	1.47	85.77	126	除草定	2.68	93.61
18	丁氟消草	2.02	87.75	127	三唑乙醇	1.66	93.43
19	仲丁威	3.78	85.90	128	溴苯烯磷	2.72	89.45
20	杀虫脒	2.26	95.49	129	杀扑磷	1.69	90.75
21	氟草胺	4.74	95.69	130	丙溴磷	2.09	80.77
22	残杀威	4.53	89.32	131	普拉草	3.38	88.01
23	甲拌磷	3.12	87.44	132	o,p'-DDD	1.34	86.96
24	硫特普	2.86	89.53	133	萘丙酰草胺	1.44	73.58
25	氯苯胺灵	3.53	90.96	134	甲基克收欣	5.20	83.75
26	alpha-六六六	1.95	106.83	135	异狄氏剂	3.94	85.41
27	五氯硝基苯	3.57	91.69	136	乐灭草	1.77	89.45
28	甲基乙拌磷	2.37	93.18	137	己唑醇	3.14	86.13
29	氧化乐果	4.20	87.22	138	丁胺磷	0.74	94.32
30	内吸磷	3.77	88.44	139	杀螨脂	2.17	91.00
31	阿特拉通	6.56	75.84	140	克线磷	2.82	89.87
32	二嗪农	4.74	96.97	141	o,p'-DDT	1.36	96.49
33	野麦畏	3.47	103.87	142	烯菌灵	4.66	88.48
34	广灭灵	3.11	88.96	143	吡氟禾草灵	4.16	90.38
35	环丙氟灵	2.25	89.04	144	多效唑	2.98	81.40
36	百治磷	2.84	102.82	145	虫螨磷	2.44	92.05
37	大福松	2.95	86.59	146	稻瘟灵	1.80	87.62
38	噻霉胺	2.82	102.58	147	地胺磷	2.49	87.53
39	噻丙磷	6.77	93.80	148	甲氧丙净	2.89	90.41
40	gamma-六六六	1.72	98.65	149	硫环磷	2.28	91.02
41	敌杀磷	4.26	94.59	150	乙噻酚磺酸酯	1.79	96.88
42	益多松	2.07	87.06	151	乙酯杀螨醇	1.30	94.90
43	扑灭津	2.79	93.50	152	乙氧氟草醚	3.05	93.70
44	加保扶	4.88	96.40	153	除草醚	6.30	75.97
45	莠去津	3.87	98.32	154	萎锈灵	2.53	83.05
46	氯硝胺	4.32	94.66	155	福多宁	0.82	95.84
47	西玛津	2.85	93.79	156	p,p'-DDD	0.39	98.77
48	巴胺磷	9.35	91.30	157	爱杀松	1.90	94.38
48	特丁津	1.18	88.92	158	乙拌磷砒	6.65	76.88
50	八甲磷	1.73	83.95	159	beta-硫丹	1.38	91.59
51	氯谷隆	4.03	90.93	160	硫丙磷	3.49	83.10
52	异稻瘟净	2.31	97.01	161	苯氧喹啉	2.87	84.33
53	异丙三唑硫磷	2.84	104.62	162	三氟硝草醚	2.10	89.88

54	除线磷	5.08	95.03	163	烯唑醇	2.73	90.59
55	五氯苯胺	3.95	88.82	164	脲菌酯	5.16	89.47
56	抗蚜威	1.60	93.77	165	p,p'-DDT	1.35	87.13
57	炔敌稗	3.99	90.61	166	苯草醚	4.96	106.70
58	亚素灵	4.97	90.22	167	三硫磷	5.63	89.55
59	甲基毒死蜱	1.52	82.66	168	灭克落	2.16	89.92
60	乐果 2	2.07	86.72	169	环唑醇	2.46	89.23
61	艾氏剂	0.93	88.98	170	本达乐	1.02	92.53
62	乙草胺	1.14	90.76	171	胡椒基丁醚	2.88	93.70
63	皮蝇磷	3.49	83.14	172	氟虫腈	2.45	84.66
64	敌草净	2.22	95.03	173	丙环唑	3.51	92.04
65	甲基立枯磷	2.82	96.88	174	克温散	1.89	94.83
66	异丙草胺	2.16	93.18	175	禾草灵	4.36	80.22
67	拉草	2.25	90.06	176	联苯菊酯	1.90	96.95
68	甲基嘧啶磷	0.74	81.74	177	三唑磷	1.93	98.49
69	扑草净	6.72	79.04	178	吡螨胺	4.05	78.66
70	莠灭净	2.23	85.05	179	乙螨唑	4.24	84.04
71	免克宁	2.03	88.02	180	溴螨酯	0.84	95.47
72	beta-六六六	0.83	105.23	181	胺菊酯	3.85	91.22
73	噻草酮	4.47	101.50	182	咯菌腈	1.27	96.12
74	毒死蜱	3.35	95.90	183	噁霜灵	2.05	90.90
75	去草净	2.95	94.59	184	氟环唑	0.62	99.57
76	甲霜灵	3.59	85.08	185	甲氧菊酯	1.93	89.45
77	杀丹	3.09	90.61	186	戊唑醇	0.82	86.13
78	毒壤磷	1.62	90.22	187	吡丙醚	3.10	94.32
79	异丙净	2.58	82.66	188	溴苯磷	2.10	91.00
80	磷胺	3.10	86.72	189	哌草磷	4.51	97.48
81	异丙甲草胺	0.94	87.38	190	必芬松	3.49	83.73
82	乙基虫螨磷/嘧啶磷	3.27	103.90	191	苯硫磷	3.45	87.55
83	delta-六六六	0.90	98.37	192	环嗪酮	2.73	90.58
84	福木松	5.19	74.87	193	咪唑菌酮	2.12	82.30
85	三氯杀螨醇 分解物	3.14	79.05	194	四氯杀螨砒	1.26	92.07
86	倍硫磷	2.72	93.80	195	比芬诺	4.99	92.58
87	马拉硫磷	2.14	96.12	196	氯氟氰菊酯	4.71	93.50
88	溴硫磷	1.41	94.08	197	氟丙菊酯	3.89	77.63
89	乙霉威	4.49	90.37	198	伏杀磷	1.29	90.06
90	杀螟硫磷	2.89	93.59	199	氯菊酯	4.05	79.40
91	对氧磷	5.50	107.44	200	定菌磷	4.21	84.55
92	噻菌环胺	1.40	91.38	201	灭芬草	0.81	84.34

93	乙呋草黄	0.72	90.07	202	苯胺磷砒	2.63	96.14
94	氧异柳磷	2.51	86.94	203	氯苯嘧啶醇	0.79	85.02
95	二甲戊乐灵	2.03	85.71	204	吡唑硫磷	3.05	88.20
96	三泰芬	3.02	88.85	205	哒螨灵	2.16	94.46
97	对硫磷	2.43	86.97	206	乙基谷硫磷	5.35	93.61
98	o,p'-DDE	0.96	93.09	207	氟啶唑	2.81	93.43
99	甲基异柳磷	1.28	81.28	208	氟氯氰菊酯	4.55	89.45
100	乙基溴硫磷	2.93	96.08	209	氯氰菊酯	3.56	90.85
101	甲拌磷亚砒	1.10	89.56	210	蝇毒磷	3.27	88.65
102	亚芬松	0.84	94.05	211	氟氰菊酯	2.22	92.44
103	alpha-硫丹	2.12	98.48	212	啶酰菌胺	1.41	95.08
104	敌稗	0.76	93.16	213	腈苯唑	3.34	104.04
105	啶硫磷	4.57	95.90	214	氰戊菊酯	2.68	92.66
106	(Z)-毒虫畏	0.90	82.80	215	氟胺氰菊酯	3.84	89.30
107	水胺硫磷	5.93	96.04	216	溴氰菊酯	3.78	96.12
108	反-氯丹	4.89	85.00	217	苯醚甲环唑	5.00	93.80
109	平克座	2.81	93.88				

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 结合 SHIMADZU-GL WondaPak QuEChERS 前处理包建立了黄瓜中的 217 种农残同时检测的方法。在 0.5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 检出限在 0.01~1.60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 9.35%, 精密度良好。100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度水平加标回收率在 74.87~107.44%。该方法简单方便, 抗干扰能力强, 检出限低, 能够有效的监测蔬菜水果中 217 种农残的含量。

PTV-GC-MS/MS 法测定肉制品中 N-亚硝胺

摘要： 本文建立了程序升温进样-三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (PTV-GC-MS/MS) 同时测定肉制品中9种N-亚硝胺类化合物含量的内标方法。结果表明：在5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分线性相关系数 r 均在0.9992以上。对5 $\mu\text{g/L}$ N-亚硝胺类化合物标准溶液进行重复性实验，各组分与内标物峰面积比值的相对标准偏差 (RSD%) 在5.27% (n=5) 以下，9种N-亚硝胺类化合物的最低检出限 (LOD) 分布在1.13 $\mu\text{g/L}$ 以下，在5 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度下，各组分的回收率分布在63.2~98.3%之间，此方法可为肉制品中N-亚硝胺类化合物的准确测定提供参考。

关键词： PTV GC-MS/MS N-亚硝胺 肉制品

亚硝胺类化合物是具有 $\text{R}_2(\text{R}_1)\text{N-N}=\text{O}$ ，结构的强致癌有机化合物，在食品加工和贮藏过程中，由亚硝酸盐和次级胺类物质经过一定的反应生成，常见于腌制、烟熏和烘烤等肉制品中。GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定肉及肉制品中N-二甲基亚硝胺含量不得超过3 $\mu\text{g/kg}$ 。

N-亚硝胺检测方法有气相色谱热能分析仪联用法 (GC-TEA)、气相色谱质谱联用法 (GC-MS)、气相色谱串联质谱法 (GC-MS/MS)、液相色谱法 (HPLC)、液相色谱串联质谱法 (LC-MS/MS)。GB/T 5009.26-2003《食品中N-亚硝胺类的测定》采用GC-TEA和高分辨GC-MS两种方法检测食品中N-亚硝胺，两种方法，样品前处理浓缩倍数高，操作复杂。

本文基于岛津程序升温进样-三重四极杆气相色谱质谱联用仪PTV-GCMS-TQ8050，建立了测定肉制品中9种N-亚硝胺类化合物的内标方法。此方法的优点是样品前处理操作简单，实验结果受化学干扰小，灵敏度高，可为肉制品中N-亚硝胺类化合物快速准确地测定提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8050)

1.2 分析条件

PTV 进样口温度程序：

40 $^{\circ}\text{C}$ (0.07min)_200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (17min)

分流阀分程序：

0-0.06min 分流比 10: 1

0.06-2.5min 分流阀关闭

2.5min-分析结束 分流比 10:1

GC-MS 条件：

色谱柱：

WondaCAP WAX, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (2.5min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _100 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _190 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250(6min)

柱流量：1.0 mL/min

溶剂切割时间：6.5min

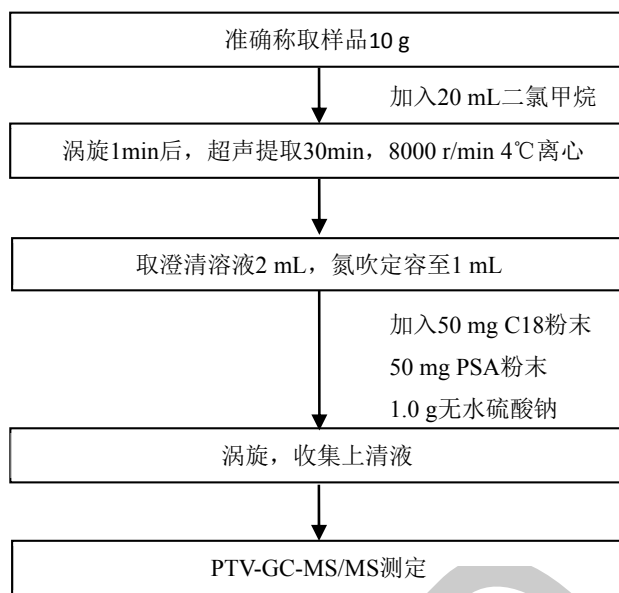
检测器电压：调谐电压+0.6 kV

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM，见表 1

1.2 样品前处理



2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 图

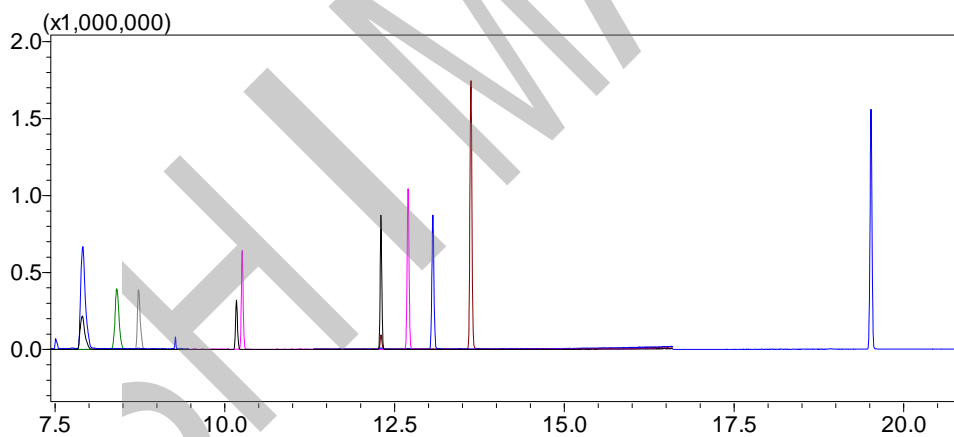


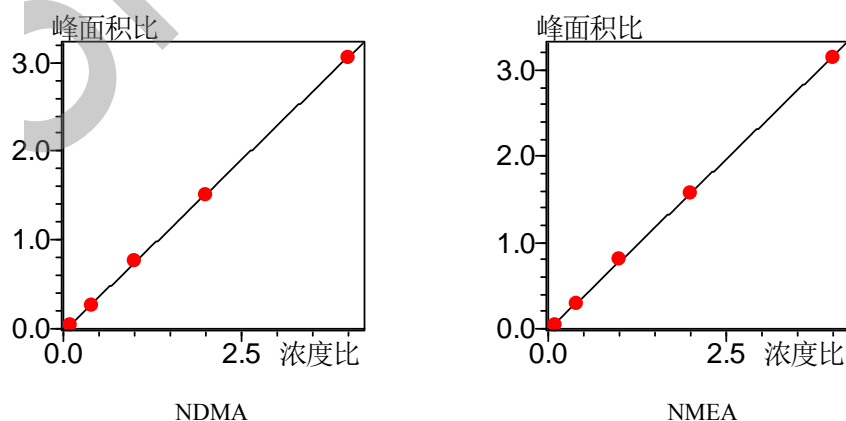
图1 N-亚硝胺类化合物 MRM 图 (200 $\mu\text{g/L}$)

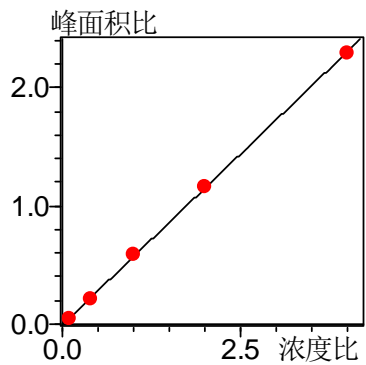
表 1 N-亚硝胺类化合物及内标物保留时间及 MRM 参数

No	中文名称	英文名称	CAS 号	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子对	CE	参考离子对	CE
1	N-二甲基亚硝胺-d6	N-Nitrosodimethyl-d6	17829-05-9	NDMA-d6	7.915	80.00>50.10	8	80.00>46.10	18
2	N-二甲基亚硝胺	N-Nitrosodimethyl	62-75-9	NDMA	7.925	74.00>44.00	7	74.00>42.10	18
3	N-甲基乙基亚硝胺	N-Nitrosomethylethyl	10595-95-6	NMEA	8.425	88.00>71.10	6	88.00>73.10	8
4	N-二乙基亚硝胺	N-Nitrosodiethyl	55-18-5	NDEA	8.745	102.00>85.10	6	102.00>56.10	16
5	N-二丙基亚硝胺-d14	N-Nitrosodipropylamine-d14	93951-96-3	NDPA-d14	10.185	144.00>126.20	4	144.00>50.10	12
6	N-二丙基亚硝胺	N-Nitrosodipropylamine	621-64-7	NDPA	10.270	130.00>113.10	4	113.00>71.10	12
7	N-二丁基亚硝胺	N-Nitrosodibutylamine	924-16-3	NDBA	12.320	158.00>99.10	8	158.00>141.20	4
8	N-亚硝基哌啶	N-Nitrosopiperidine	100-75-4	NPIP	12.730	114.00>84.10	8	114.00>55.10	20
9	N-亚硝基吡咯烷	N-Nitrosopyrrolidine	930-55-2	NPYR	13.095	100.00>55.10	8	100.00>70.10	8
10	N-亚硝基吗啉	N-Nitrosomorpholine	59-89-2	NMorPh	13.655	116.00>86.10	4	86.00>56.10	8
11	N-二苯基亚硝胺	N-Nitrosodiphenyl	86-30-6	NDPhA	19.545	169.00>167.10	26	168.00>166.10	28

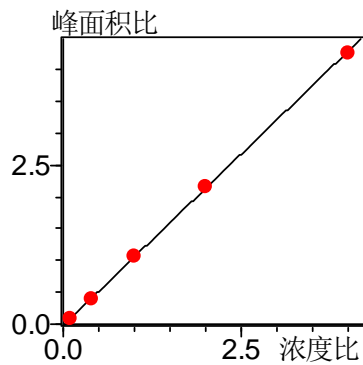
2.2 标准曲线与质量色谱图

用二氯甲烷配置浓度为5、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液，取2 μL 标准溶液进样，以目标组分与内标物浓度比值为横坐标，目标组分与内标物峰面积比值为纵坐标，绘制标准曲线，9种N-亚硝胺类化合物标准曲线及质量色谱图如图2所示；浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 的混标连续进样6针，计算各组分峰面积的重复性。标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性结果见表2。

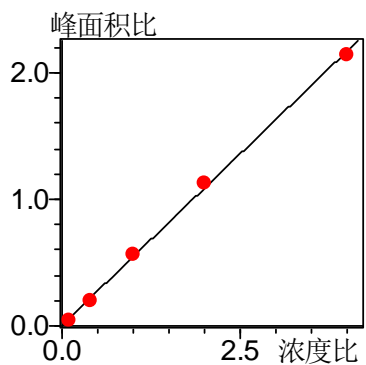




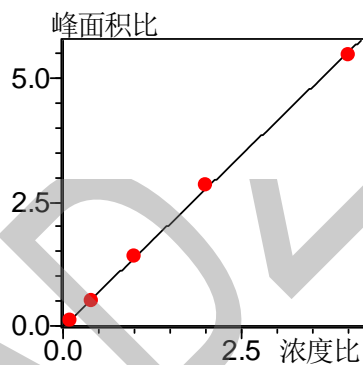
NDEA



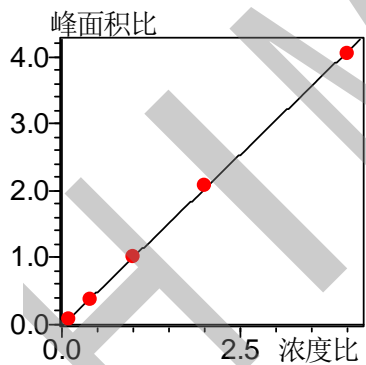
NDPA



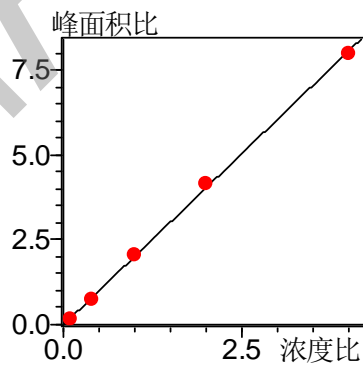
NDBA



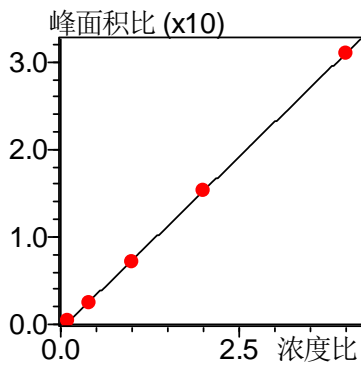
NPIP



NPYR



NMorPh



NDPhA

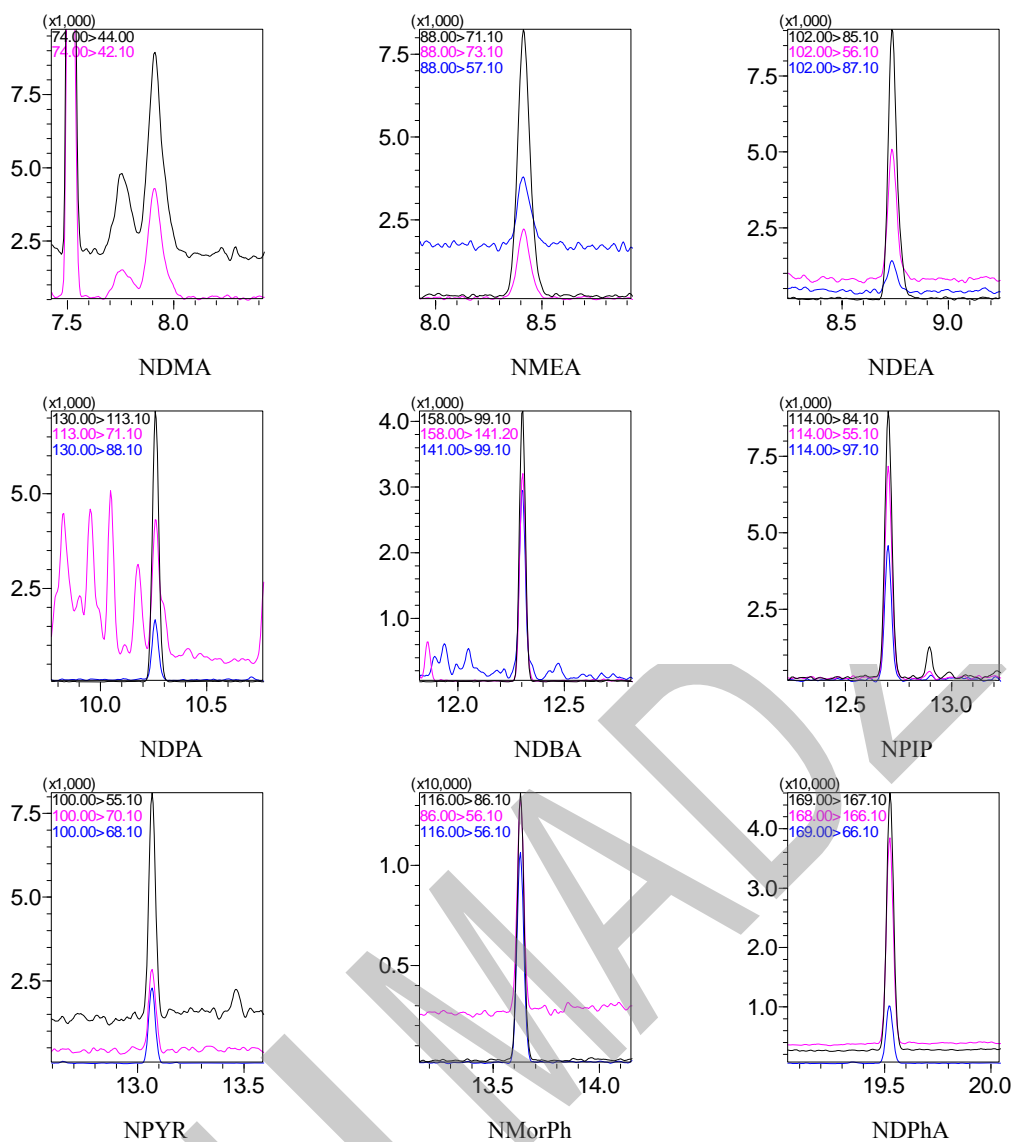


图2 N-亚硝胺类化合物标准曲线及质量色谱图 (5 $\mu\text{g/L}$)

表2 N-亚硝胺类化合物化合物标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性

No.	化合物名称	标准曲线方程	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	峰面积比 RSD (%, n=6)
1	N-二甲基亚硝胺-d6	-	-	-	-
2	N-二甲基亚硝胺	$Y=0.7712X - 0.0305$	0.9999	1.13	5.27
3	N-甲基乙基亚硝胺	$Y=0.7928X - 0.1786$	0.9998	0.47	1.49
4	N-二乙基亚硝胺	$Y=0.5772X - 0.6266$	0.9998	0.41	0.97
5	N-二丙基亚硝胺-d14	-	-	-	-
6	N-二丙基亚硝胺	$Y=1.075X - 0.2121$	0.9998	0.10	0.99
7	N-二丁基亚硝胺	$Y=0.5406X - 0.0062$	0.9992	0.20	2.59
8	N-亚硝基哌啶	$Y=1.382X - 0.0104$	0.9996	0.29	1.86
9	N-亚硝基吡咯烷	$Y=1.024X - 0.0211$	0.9998	0.70	4.52
10	N-亚硝基吗啉	$Y=2.017X - 0.0099$	0.9996	0.20	2.23
11	N-二苯基亚硝胺	$Y=7.877X - 0.5746$	0.9999	0.11	3.39

2.3 重复性实验

对浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的 9 种 N-亚硝胺标准混合溶液连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 2 中峰面积比 RSD%。

2.4 回收率

在待测样品中添加 9 种 N-亚硝胺标准混合溶液，添加水平为 5 $\mu\text{g/kg}$ ，加标样品平行处理 3 份，样品的加标回收率结果见表 3。

表 3 回收率实验结果

No.	化合物名称	添加浓度 5 $\mu\text{g/kg}$	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	N-二甲基亚硝胺	74.4	3.98
2	N-甲基乙基亚硝胺	68.8	1.53
3	N-二乙基亚硝胺	69.3	4.47
4	N-二丙基亚硝胺	80.7	3.41
5	N-二丁基亚硝胺	63.2	4.58
6	N-亚硝基吡啶	69.5	5.62
7	N-亚硝基吡咯烷	65.5	4.22
8	N-亚硝基吗啉	75.0	3.12
9	N-二苯基亚硝胺	63.0	2.70

2.5 样品测试结果

取待测样品 10 g，按 1.2 样品前处理流程处进行样品前处理，PTV-GC-MS/MS 测定，样品定量结果如图 4 和表 4 所示。

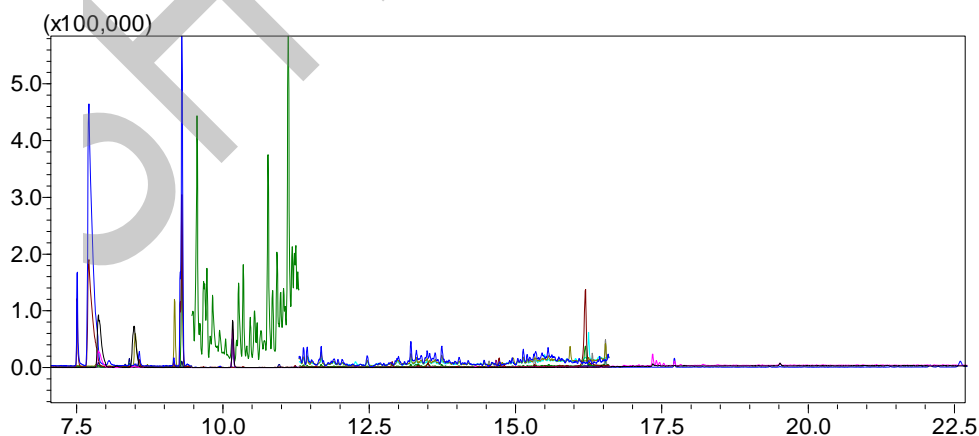


图 4 样品 MRM 图

表4 样品测试结果

No.	化合物名称	定量结果 (µg/kg)
1	N-二甲基亚硝胺	N.D
2	N-甲基乙基亚硝胺	1.48
3	N-二乙基亚硝胺	N.D
4	N-二丙基亚硝胺	N.D
5	N-二丁基亚硝胺	N.D
6	N-亚硝基哌啶	N.D
7	N-亚硝基吡咯烷	N.D
8	N-亚硝基吗啉	N.D
9	N-二苯基亚硝胺	1.11

N.D 表示未检出

3. 结论

采用岛津公司程序升温进样口-三重四极杆气相色谱质谱联用仪(PTV-GCMS-TQ8050)对肉制品中9种N-亚硝胺类化合物进行测定。通过PTV进样口将二氯甲烷溶剂去除,结合串联质谱多反应监测(MRM)模式,在简化样品前处理过程的前提下,可有效去除溶剂和基质干扰,9种N-亚硝胺类化合物的检测限分布在1.13 µg/L及以下,在5 µg/kg加标浓度下,各组分加标回收率分布在63.2~80.7%之间,此方法定量准确、灵敏度高,可满足肉制品中N-亚硝胺类化合物的检测要求。

3.Off-Flavor 异味分析



Off-Flavor 异味分析系统分析皮革制品中异味物质

摘要: 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database Off-Flavor 数据库建立了皮革制品中 150 种异味物质分析方法, 采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析, 将估算出的浓度与臭气阈值进行比较, 筛查出 8 种不同皮料及皮制品中的异味物质成分。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 适合皮料和皮革制品中异味物质的筛查。

关键词: 异味物质 GCMSMS 皮革制品

近年, 皮革制品因用途广泛得到大量使用, 随着人们与皮革制品长期的亲密接触, 皮革中残留的有毒有害物质通过皮肤或呼吸系统进入人体, 严重影响人类的健康。皮革的质量问题也越来越受到检测机构及消费者的重视。

目前, 皮革异味仍采用传统的嗅味法来分辨其异味, 依据的标准为 QB/T2725-2005 《皮革气味的测定》, 实际操作中, 因不同的人员嗅觉感官和嗅辨经验不同, 可能导致结果不一致, 且嗅味法无法识别主要的嗅味物质并提供判断依据, 而常用的仪器分析方法也只能对已经确定的嗅味物质进行定量。因此, 迫切需要一种能快速筛查皮革制品中异味成分的检测方法。本文利用岛津 GCMS-TQ8050 和 AOC-6000 自动进样器, 结合异味分析系统, 筛查出 8 种皮料和皮革样品中的异味成分。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 + AOC-6000

1.2 分析条件

SPME 参数:

SPME 纤维: 10 mm FIB-P-30/10 PDMS

老化温度: 250°C

老化时间 (萃取前): 15 min

平衡温度: 80°C

平衡时间: 5 min

萃取时间: 10 min

进样口温度: 250°C

解吸时间: 2 min

老化时间 (萃取后): 5 min

GC-MS/MS 参数:

色谱柱: InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序: 50°C (5 min) _10°C/min_250°C (10 min)

载气压力: 83.5KPa

进样方式: 分流进样

分流比: 5:1

离子源温度: 200°C

接口温度: 250°C

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

采集方式: MRM

1.3 样品前处理

称取皮革样品各 0.1 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取（SPME）进样，GCMS-TQ8050 检测。

2 结果

2.1 异味分析方法建立流程

采用异味分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标准品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d4、萘-d10 等 3 个内标物标准品，谱图见图 2。

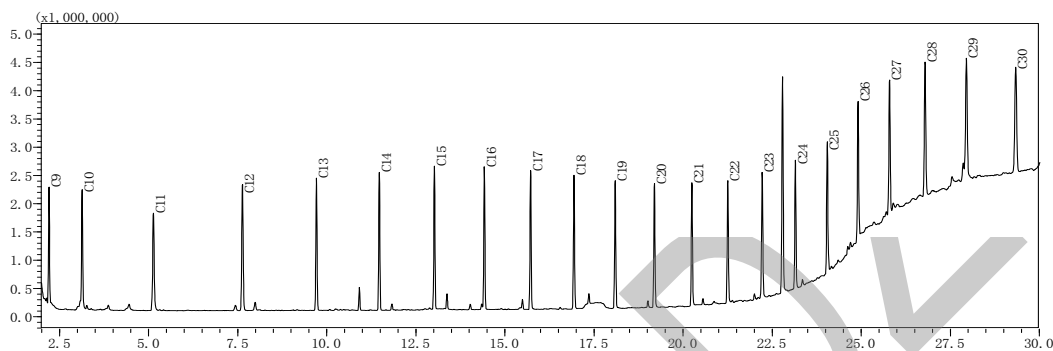


图 1 正构烷烃色谱图

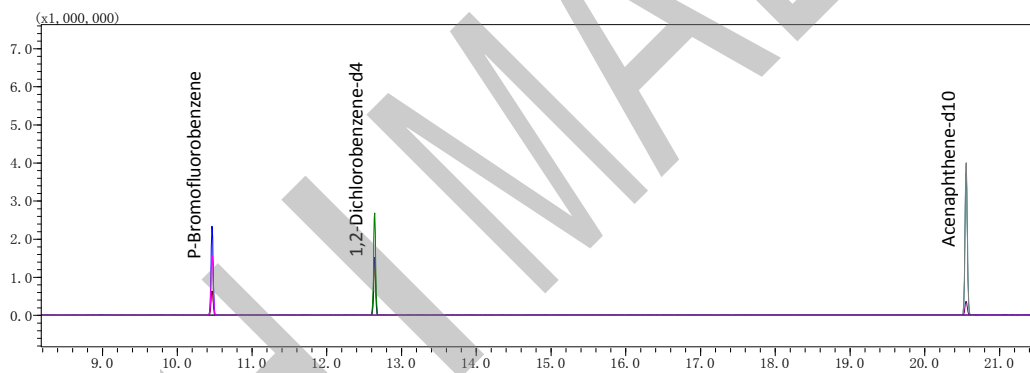


图 2 校正内标样品色谱图

利用以上所得数据及 SmartDatabase Off-Flavor 数据库自动创建 150 种异味物质分析方法。在无目标组分标准品的情况下，使用软件自动计算，得到测定目标组分的半定量结果。Smart Database Off-Flavor 数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3。



图 3 Smart Database Off-Flavor 数据库界面

2.2 皮革样品检测结果

采用创建的 150 种异味物质分析方法检测 8 个样品，包括 4 个皮料及 4 个皮制品，通过估算出的浓度与臭气阈值进行比较，找到异味物质。各样品测试色谱图如图 4~11 所示，部分异味物质筛查 MRM 图见图 12 所示，样品测试结果见表 1~4 所示（篇幅所限，仅列出其中 4 个样品测试结果）。

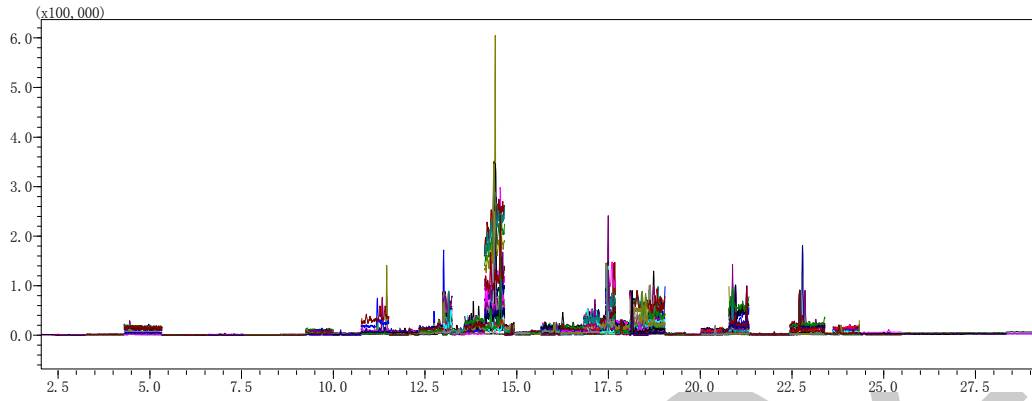


图 4 1#皮料样品谱图

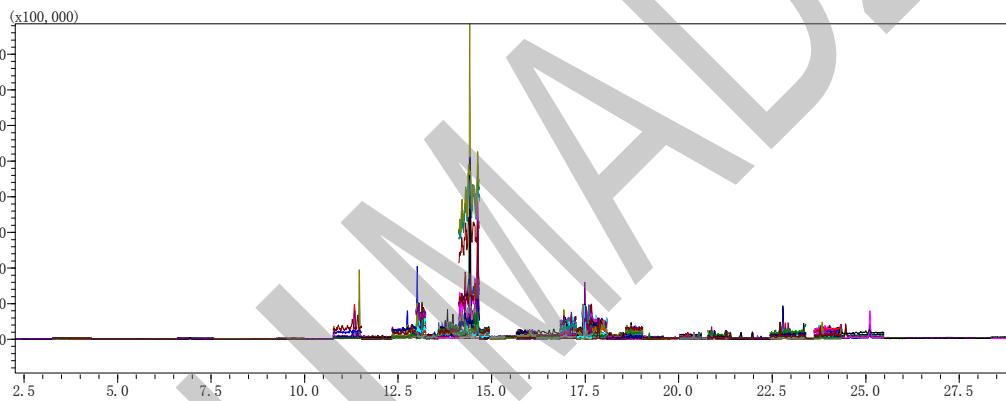


图 5 2#皮料样品谱图

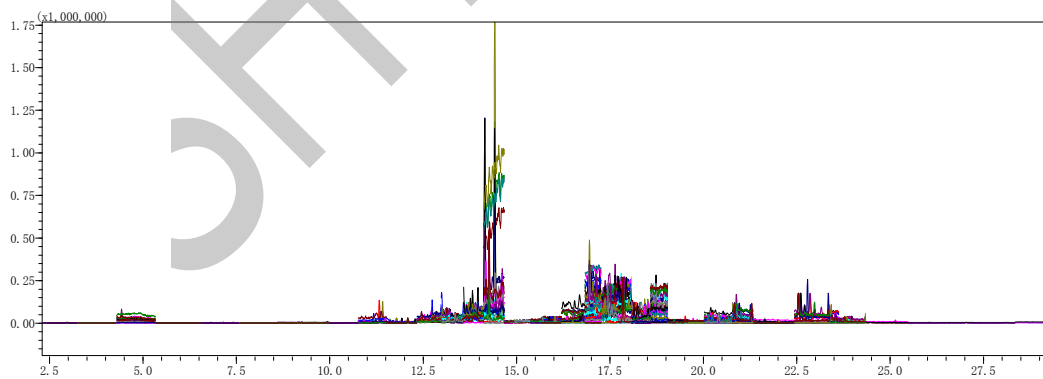


图 6 3#皮料样品谱图

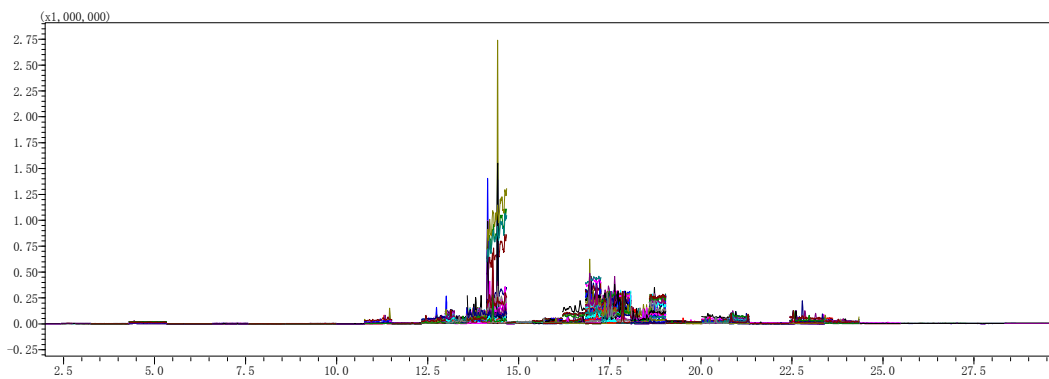


图 7 4#皮料样品谱图

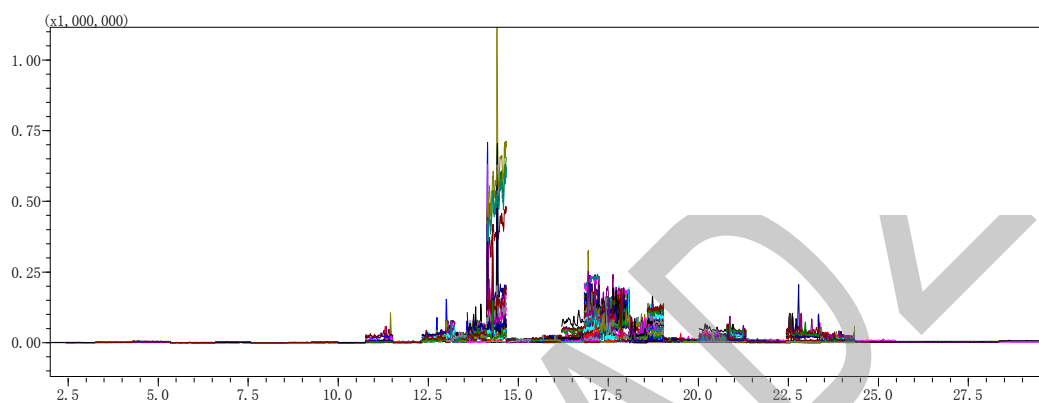


图 8 5#皮带样品谱图

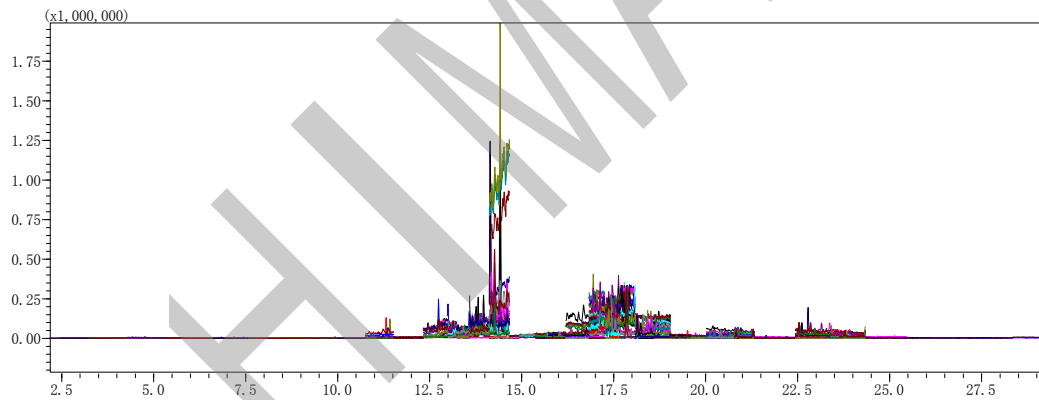


图 9 6#公文包样品谱图

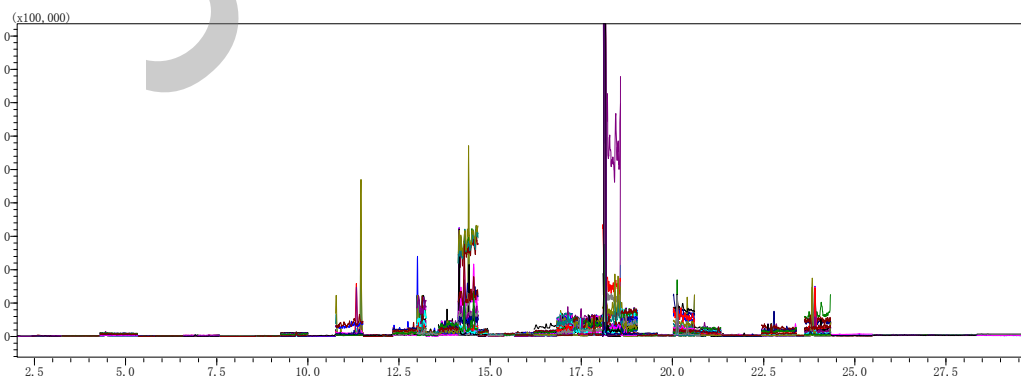


图 10 7#皮鞋样品谱图

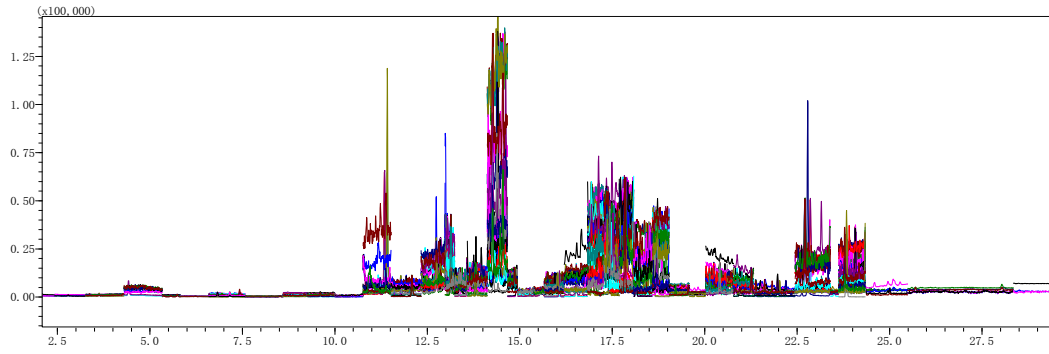
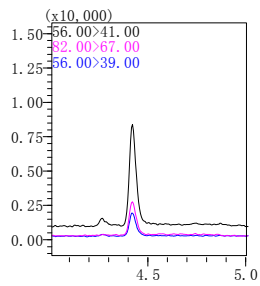
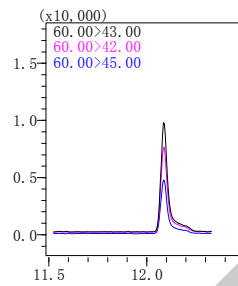


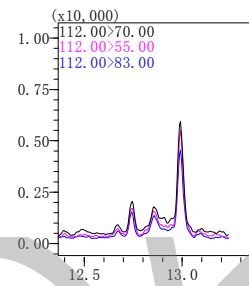
图 11 8#女包样品谱图



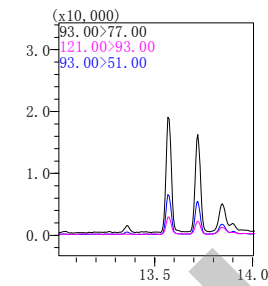
Hexanal



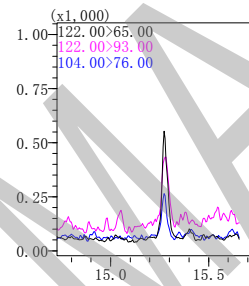
Acetic acid



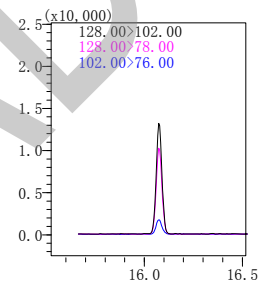
N-Decanal



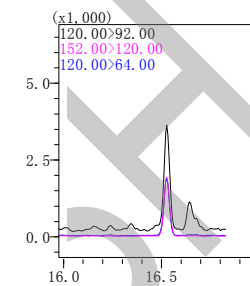
Linalool



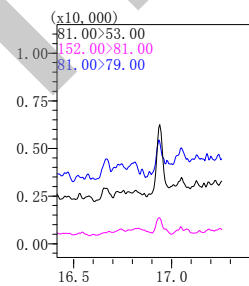
Salicylaldehyde



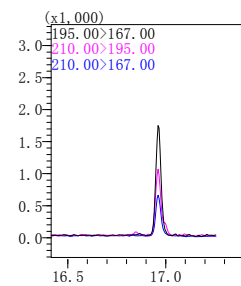
Naphthalene



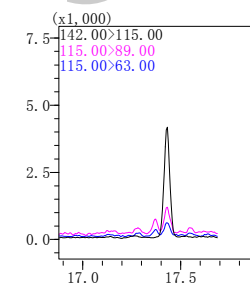
Methyl salicylate



trans, trans-2, 4-Decadienal



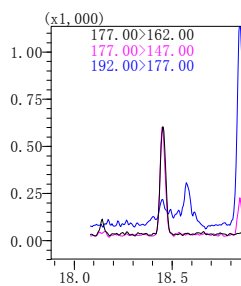
2, 4, 6-Trichloroanisole



2-Methylnaphthalene



Dibutylhydroxytoluene



beta-Ionone

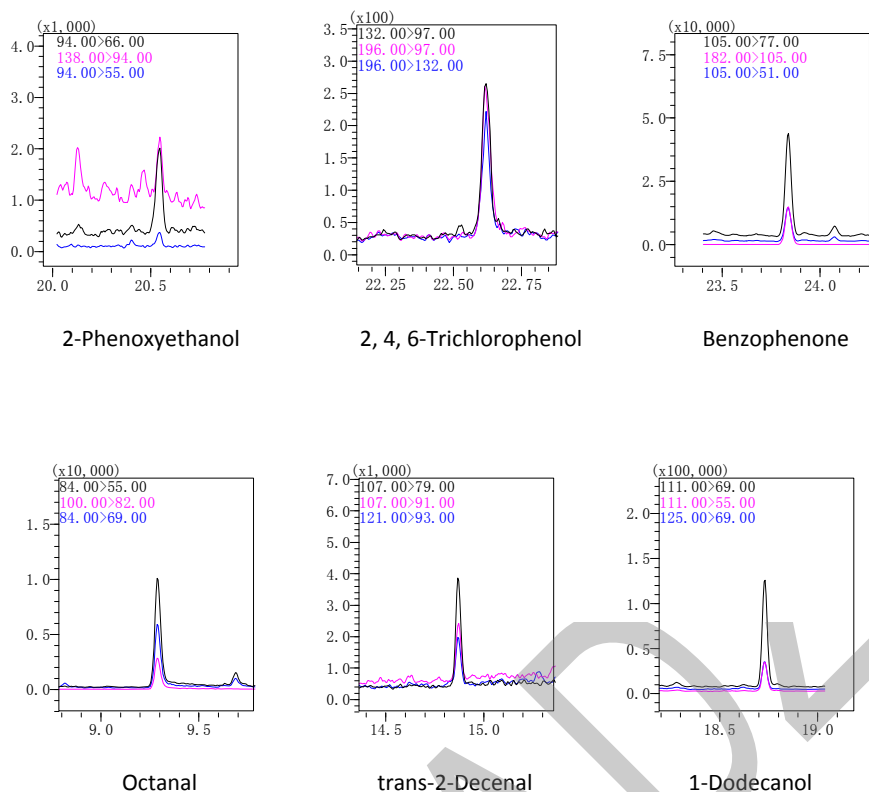


图 12 部分筛查异味物质 MRM 图

表 1 1#皮料样品异味数据筛查结果 (浓度单位: μg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	167.4	1	Fat, Tallow, Grass
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	1947.1	1000	Sour
3	Salicylaldehyde	水杨醛	90-02-8	7.9	1	Herbal, Stable, Roasted bread
4	Naphthalene	萘	91-20-3	53.4	10	Tar
5	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	7.4	1	Peppermint
6	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	114.8	0.001	Earth, Musty
7	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	49.9	1	Sweet, Rancid
8	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	103.3	10	Phenol
9	beta-Ionone	紫罗酮	8013-90-9	4.0	0.1	Flower, Violet, Raspberry, Seaweed
10	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	150.8	10	Gasoline, Rubber
11	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	1664.0	1	Fat, Wax
12	Capric acid	癸酸	334-48-5	45.2	10	Fat, Rancid
13	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	457.5	100	Lodine, Medicinal
14	Coumarin	香豆素	91-64-5	9.8	1	Sweet, Green
15	Vanillin	香草醛	121-33-5	15.9	1	Vanilla

表 2 2#皮料样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	173.6	1	Fat, Tallow, Grass
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2490.9	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	390.5	1	Soap, Tallow, Orange peel
4	Verbenol	马鞭草烯醇	1196-01-6	174.7	10	Sweet, Mint
5	Naphthalene	萘	91-20-3	66.1	10	Tar
6	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	717.4	0.001	Earth, Musty
7	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	91.2	1	Sweet, Rancid
8	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	417.7	10	Phenol
9	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	232.4	10	Gasoline, Rubber
10	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	103.0	100	Green, Fat
11	Caprolactam	己内酰胺	105-60-2	1096.3	1000	Almond, Burnt sugar
12	Capric acid	癸酸	334-48-5	51.3	10	Fat, Rancid
13	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	850.8	100	Lodine, Medicinal
14	gamma-Dodecalactone	γ-癸内酯	706-14-9	23.6	1	Sweet, Flower, Fruit
15	Coumarin	香豆素	91-64-5	13.3	1	Sweet, Green
16	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	47.8	10	Almond, Burnt sugar

表 3 5#皮带样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	786.5	1	Fat, Tallow, Grass
2	n-Hexyl acetate	乙酸己酯	142-92-7	180.2	100	Fruit, Herb
3	Octanal	辛醛	124-13-0	1332.5	100	Green, Fat, Soap, Lemon
4	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2446.4	1000	Sour
5	n-Decanal	癸醛	112-31-2	738.0	1	Soap, Tallow, Orange peel
6	2-Nonenal	2-壬烯醛	2463-53-8	233.0	1	Paper
7	trans-2-Decenal	反-2-癸烯醛	3913-81-3	367.7	1	Orange
8	Naphthalene	萘	91-20-3	82.3	10	Tar
9	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	8.5	1	Peppermint
10	Geraniol	香叶醇	106-24-1	40.8	1	Geranium, Rose
11	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	27.7	1	Sweet, Rancid
12	1-Undecanol	十一醇	112-42-5	256.9	10	Mandarin

13	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	251.6	10	Phenol
14	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	13.5	10	Gasoline, Rubber
15	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	2232.8	1	Fat, Wax
16	gamma-Decalactone	γ-癸内酯	706-14-9	78.6	1	Fat, Peach
17	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	105.4	100	Green, Fat
18	1-Tetradecanol	十四醇	112-72-1	2116.9	1000	Coconut
19	Capric acid	癸酸	334-48-5	54.39	10	Fat, Rancid
20	gamma-Dodecalactone	丙位十二内酯	2305-5-7	44.39	1	Sweet, Flower, Fruit
21	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	264.7	100	Metal
22	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	23.1	10	Almond, Burnt sugar
23	Vanillin	香草醛	121-33-5	19.7	1	Vanilla

表 4 6#公文包样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	16.9	1	Fat, Tallow, Grass
2	Octanal	辛醛	124-13-0	110.6	100	Green, Fat, Soap, Lemon
3	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2414.7	1000	Sour
4	n-Decanal	癸醛	112-31-2	522.4	1	Soap, Tallow, Orange peel
5	Naphthalene	萘	91-20-3	85.5	10	Tar
6	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	11.1	1	Peppermint
7	Geraniol	香叶醇	106-24-1	365.0	1	Geranium, Rose
8	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	80.3	1	Sweet, Rancid Flower, Violet,
9	beta-Ionone	紫罗酮	8013-90-9	13.0	0.1	Raspberry, Seaweed
10	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	666.0	1	Fat, Wax
11	gamma-Decalactone	γ-癸内酯	706-14-9	20.5	1	Fat, Peach
12	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	80.8	10	Almond, Burnt sugar
13	Vanillin	香草醛	121-33-5	14.4	1	Vanilla

3 结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Off-Flavor 异味分析数据库对皮料和皮革制品中异味物质进行测定。通过采集正构烷烃和内标物数据，利用 Off-Flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的检测方法，在无测定目标组分标准品的情况下，使用软件自动计算，得到测定目标组分的半定量结果。结果表明，岛津 GCMS-TQ8050 和 Off-Flavor 异味分析数据库操作简便，分析速度快，满足皮料和皮革制品中异味物质的检测。

Off-Flavor 异味分析系统分析土壤中异味物质

摘要: 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database 异味物质数据库建立了土壤中 150 种异味物质分析方法, 采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析, 将估算出的浓度与臭气阈值进行比较, 筛查 3 种不同区域土壤的异味物质成分。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 适合土壤中异味物质的筛查。

关键词: 异味物质 GCMSMS 土壤

近年来, 我国城市化进程逐步加快, 工业化程度也得到了很大的提高, 与此同时, 城市生活污水也已经成为水环境的主要污染源, 这引起了社会公众对于污染治理的关注和关心。而污水转运和处理过程中污染的土壤状况也是值得关注的重大问题, 有害物质或者分解产物通过“土壤-植物-人体”或通过“土壤-水-人体”间接被人体吸收, 达到危害人体健康的程度。

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 和 AOC-6000 自动进样器, 结合岛津特有的 Off-Flavor 异味分析系统, 筛查同一污染区域三个不同采样点的土壤样品中的异味成分。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 + AOC-6000

1.2 分析条件

SPME 参数:

SPME 纤维: 10 mm FIB-P-30/10 PDMS

老化温度: 270℃

老化时间 (萃取前): 0 min

平衡温度: 80℃

平衡时间: 5 min

萃取时间: 10 min

进样口温度: 250℃

解吸时间: 2 min

老化时间 (萃取后): 5 min

GC-MS/MS 参数:

色谱柱: InertSil Pure-WAX, Columns, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,

柱温程序: 50℃(5 min)_10℃/min_250℃(10 min)

载气压力: 83.5KPa

进样方式: 不分流进样

离子源温度: 200℃

接口温度: 250℃

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

采集方式: Scan/MRM 同时数据采集

1.3 样品前处理

称取土壤样品各 1.000 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取（SPME）进样，GCMS-TQ8050 检测。

2 结果

2.1 异味系统方法建立流程

使用方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法测定正构烷烃样品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图 1。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定校正用内标样品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。内标样品色谱图见图 2。

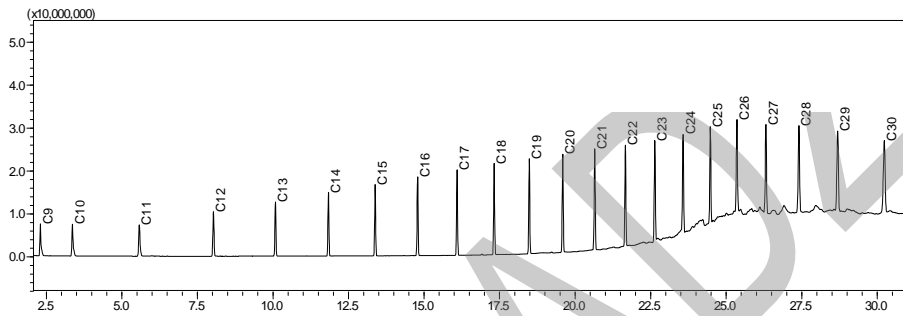


图 1 正构烷烃色谱图

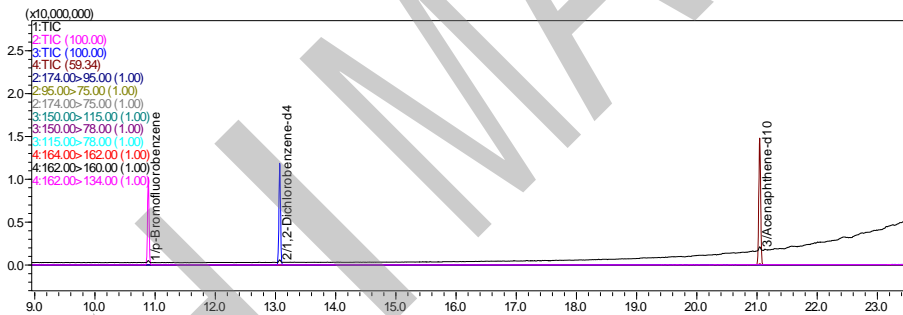


图 2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及 SmartDatabase Off-Flavor 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8050 可利用该方法对 150 种异味物质进行筛查。图 3 为 Smart Database Off-Flavor 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

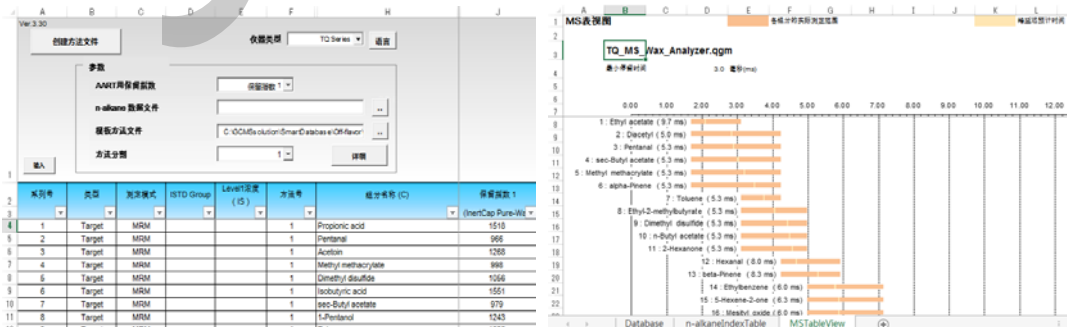


图 3 Smart Database Off-Flavor 数据库界面

2.2 土壤样品测试结果

称取土壤样品置于顶空瓶中 GCMSMS 分析，所得谱图如下图 4~图 5 所示，部分化合物 MRM 见图 10，检测到的组分结果见表 1~表 6(表中列出估算浓度大于气味阈值的化合物)。

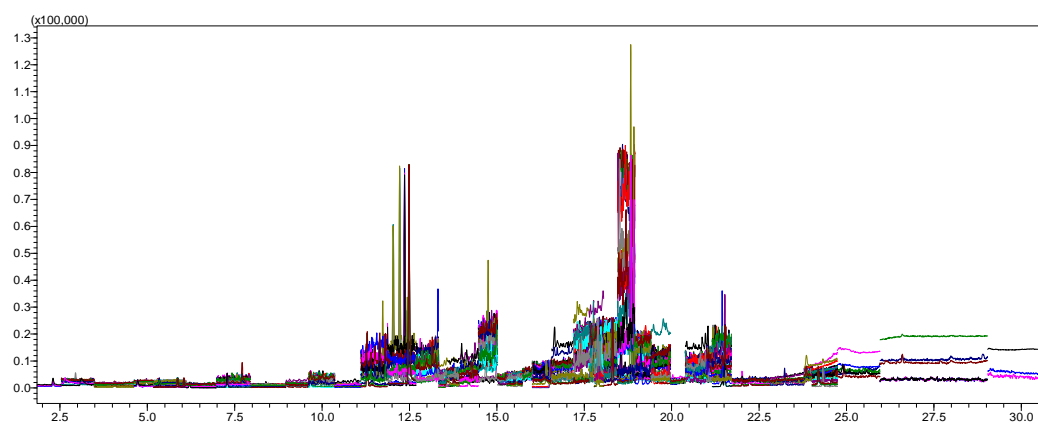


图 4 1#样品谱图

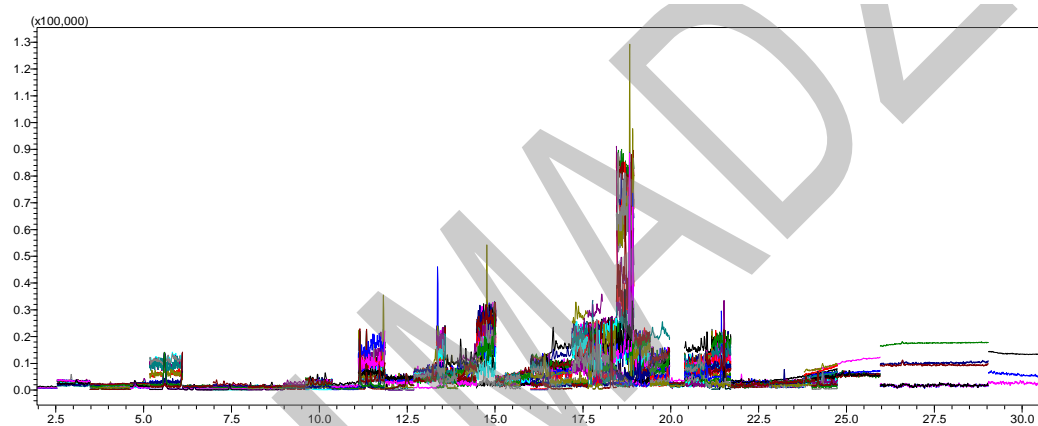


图 5 2#样品谱图

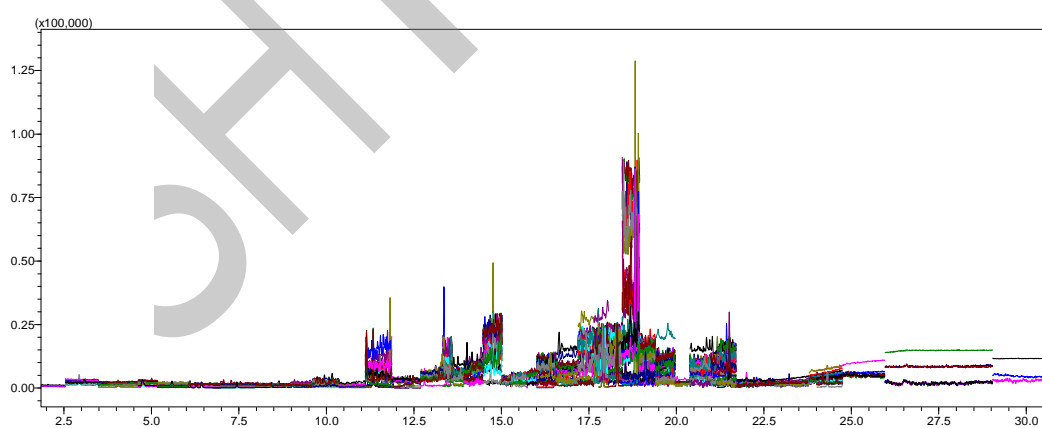


图 6 3#样品谱图

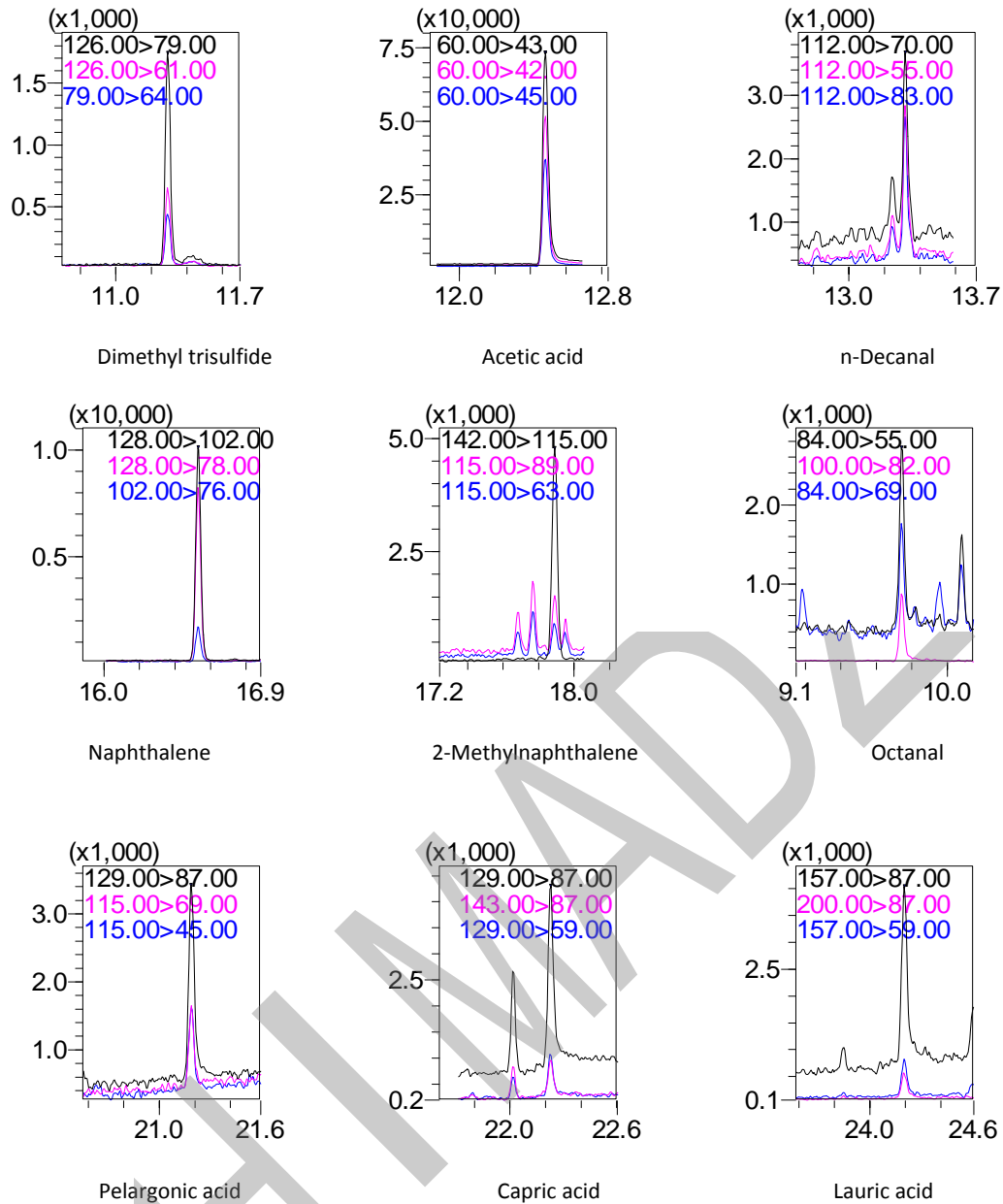


图7 部分筛查异味物质 MRM 图

表 1 1#样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	气味阈值	气味特征
1	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	3658-80-8	5	0	Sulfur
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	4197	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	110	1	Orange peel
4	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	122-78-1	19	10	Hawthorne
5	Verbenol	马鞭草烯醇	473-67-6	26	10	Sweet, Mint
6	n-Dodecanal	十二烷醛	112-54-9	178	10	Fat, Citrus, Lily
7	Naphthalene	萘	91-20-3	16	10	Tar
8	trans,trans-2,4-Nonadienal	反式-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	2	1	Fat, Wax, Fried

9	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	6	1	Sweet, Rancid
10	2-Phenylethanol	2-苯基乙醇	60-12-8	125	100	Rose, Lilac
11	p-Cresol	对甲酚	106-44-5	3	1	Phenol, Medicine
12	m-Cresol	间甲酚	108-39-4	6	0	Fecal Plastic, Fecal
13	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	128	100	Green, Fat
14	Capric acid	癸酸	334-48-5	69	10	Fat, Rancid
15	Coumarin	香豆素	202-086-7	1	1	Sweet, Green
16	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	269	100	Metal

表 2 2#样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	气味阈值	气味特征
1	Octanal	辛醛	124-13-0	103	100	Lemon
2	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	3658-80-8	5	0	Sulfur
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	128	1	Orange peel
4	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	6	0	Earth, Musty
5	Borneol	冰片	507-70-0	5	1	Earth, Musty
6	Naphthalene	萘	91-20-3	21	10	Tar
7	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	8	1	Sweet, Rancid
8	m-Cresol	间甲酚	108-39-4	2	0	Fecal Plastic, Fecal
9	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	105	100	Green, Fat
10	Capric acid	癸酸	334-48-5	42	10	Fat, Rancid
11	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	157	100	Metal

表 3 3#样品异味数据筛查结果（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	气味阈值	气味特征
1	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	3658-80-8	6	0	Sulfur
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	1362	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	112	1	Orange peel
4	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	6	0	Earth, Musty
5	Naphthalene	萘	91-20-3	21	10	Tar
6	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	8	1	Sweet, Rancid
7	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	114	100	Green, Fat
8	Capric acid	癸酸	334-48-5	54	10	Fat, Rancid
9	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	131	100	Metal

3 结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8050，结合 AOC-6000 自动 SPME 进样器和 Off-Flavor 异味分析系统对土壤中异味物质进行测定。通过采集正构烷烃和内标物数据，利用 Off-Flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的检测方法，在无测定目标组分标准品的情况下，使用软件自动计算，得到测定目标组分的半定量结果。该方法操作简单易操作，且筛查、定量速度快，适用于土壤中异味物质的筛查。

OFFFLAVOR

Off-Flavor 异味系统分析汽车内饰零部件材料中异味物质

摘要: 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database Off-Flavor 数据库建立了汽车内饰品中 150 种异味物质分析方法, 采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析, 并使用异味样品与非异味样品估算出的浓度与臭气阈值进行比较, 筛查出异味物质成分。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 适合汽车内饰品中异味物质的筛查。

关键词: 三重四极杆串联气质、异味物质、汽车内饰零部件材料

汽车, 是由钢铁、机械加工、纺织材料、化工产品、电子元器件等等很多复杂材料和工序组成的复杂产品, 各种物质共存产生各种对人体有害的味道。车内的异味来源通常有三方面。一是源于新车本身。汽车零部件的有害气体和气味没有得到充足释放; 二是源于车内装饰。装饰材料中含有的有害气体包括苯、甲醛、丙酮和二甲苯等; 除了这些汽车内部使用的材料散发出的异味外, 新车空调在初期使用时也会带出一些异味。

岛津异味分析系统是由数据库 (Smart Database) 结合 GCMS 单级质谱仪或 GCMSMS 三重四极杆串联质谱仪构成的系统, 也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪。数据库登录有对导致异味的主要成分 (约 150 种化合物) 和分析时所需的参数和感官信息

样品平衡温度: 70℃
样品平衡时间: 10min
解吸时间: 2min
萃取时间: 30min

GCMSMS 分析条件:

(气味特征和臭气阈值等)。因此, 即使是在异味分析方面知识和经验尚浅的分析人员, 也可马上开始异味成分的分析。

本文利用 HS-SPME-GCMSMS 结合岛津异味数据库, 可实现在无标准品的情况下快速建立汽车内饰品中 150 种异味物质的筛查方法, 为汽车企业对异味物质溯源以及整体汽车评价提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器+GCMS-TQ8050 三重四极杆串联气质联用仪

1.2 分析条件

SPME 参数:

SPME 纤维: 1 cm DVB/Carboxen/PDMS

老化温度: 260℃

老化时间 (萃取前): 10min

色谱柱:

InertCapPure-Wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样口温度: 250℃

柱温程序: 50℃ (5 min)_10℃/min_250℃ (10 min)

载气控制方式: 恒压控制, 83.5kPa

进样方式：分流进样
分流比：5:1
离子源温度：200 °C

接口温度：250 °C
采集模式：SCAN+MRM (MRM离子对见
Off-Flavor数据库。

1.3 样品前处理

取有异味的汽车座椅皮革和座椅泡沫，放入20mL顶空瓶中，另取无异味的对照样品采取相同的处理方式放入20ml顶空瓶中，取用带PTFE涂层硅胶垫的瓶盖密封，上机分析。

2 结果

2.1 异味系统方法建立流程

异味分析系统方法包包含一系列的分析方法和批处理文件。使用方法包中的TQ_MS_Wax_AART方法测定正构烷烃样品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图1。使用方法包中的TQ_MS_Wax_Correct_MRM方法测定4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d4、萘-d10等3个内标物标准品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。内标样品色谱图见图2。

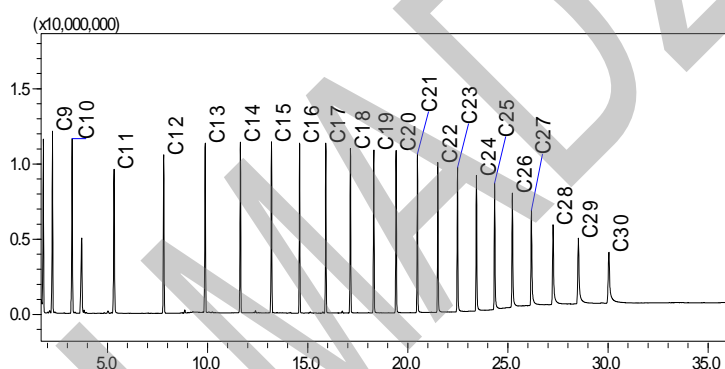


图1 正构烷烃色谱图

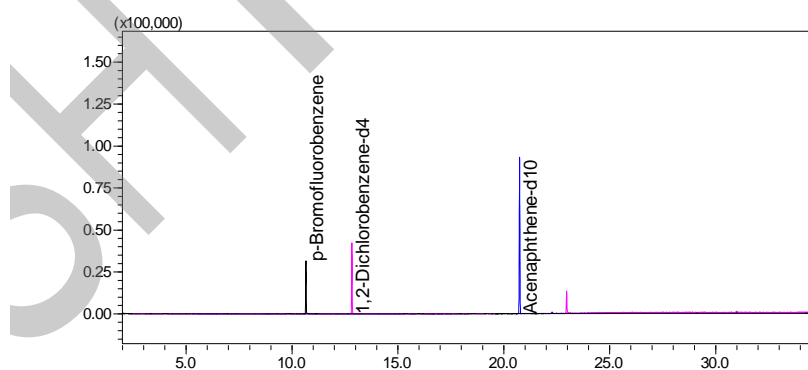


图2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及 SmartDatabase Off-Flavor 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8050 可利用该方法对 150 种异味物质进行筛查。图 3 为 Smart Database Off-Flavor 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

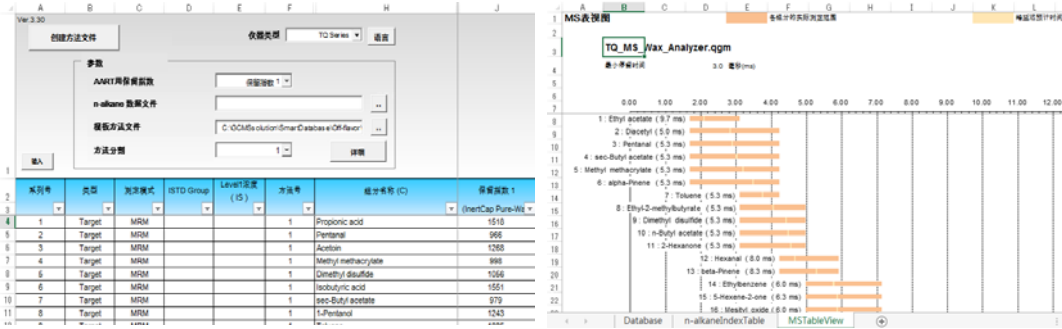


图 3 Smart Database Off-Flavor 数据库界面

2.2 汽车异味样品测试结果

称取适量异味样品置于顶空瓶中密封,利用 AOC-6000 固相微萃取(SPME)进样,GCMS-TQ8050 检测,得到样品中各异味组分的半定量浓度。汽车座椅皮革和座椅泡沫的的 SCAN 谱图和 MRM 谱图以及对照样品的相应谱图如图 4~9 所示,检测到的组分结果见表 1。

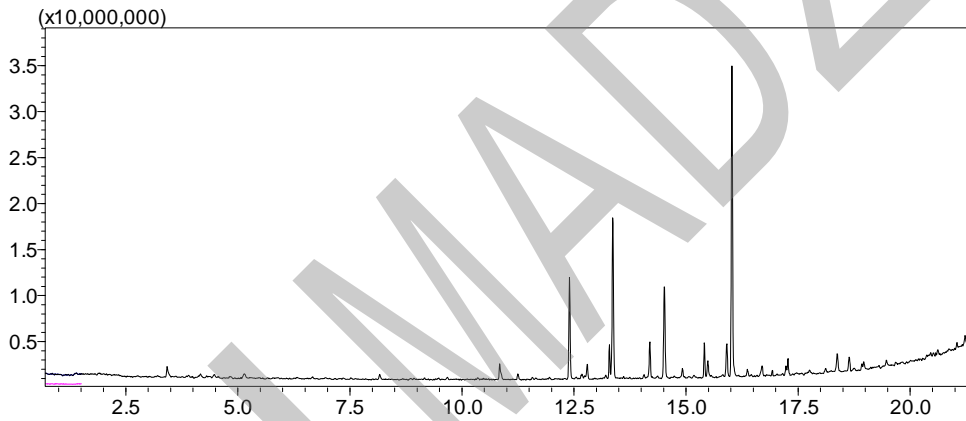


图 4 异味汽车座椅皮革 SCAN 采集 TIC 图

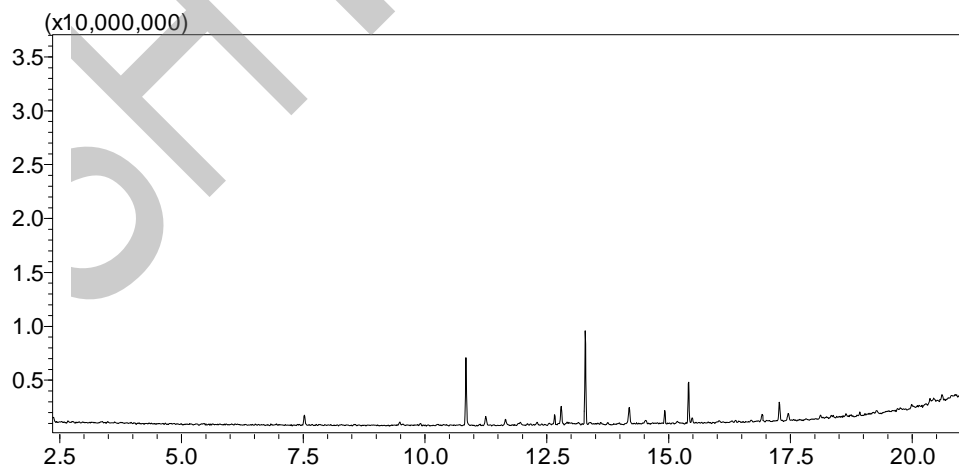
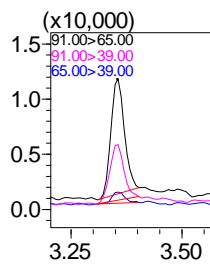
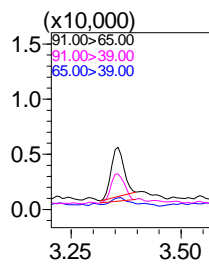


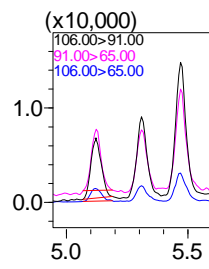
图 5 无异味汽车座椅皮革 SCAN 采集 TIC 图



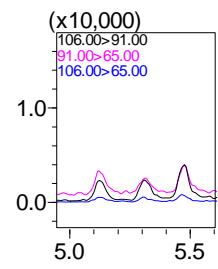
Toluene
异味样品



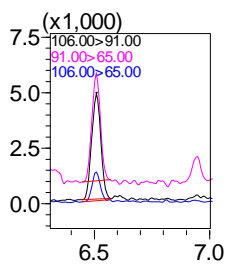
Toluene
无异味样品



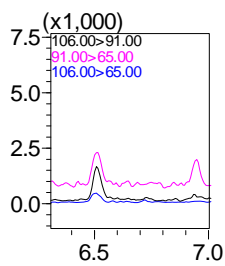
Ethylbenzene
P-Xylene
M-Xylene
异味样品



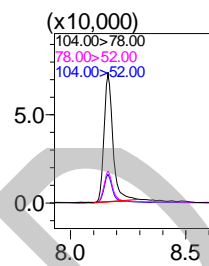
Ethylbenzene
P-Xylene
M-Xylene
无异味样品



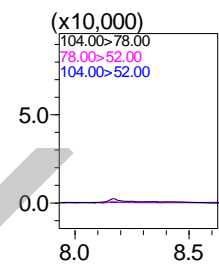
O-Xylene
异味样品



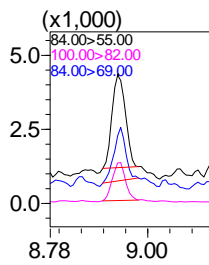
O-Xylene
无异味样品



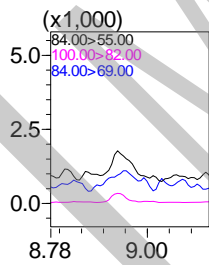
Styrene
异味样品



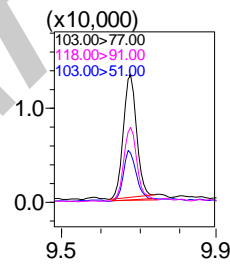
Styrene
无异味样品



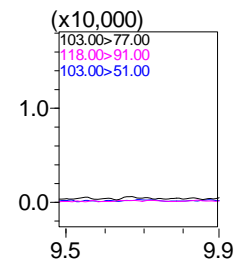
Octanal
异味样品



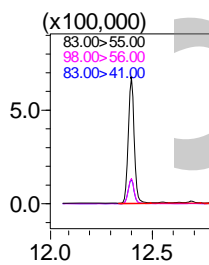
Octanal
无异味样品



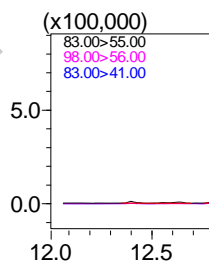
alpha-Methylbenzene
异味样品



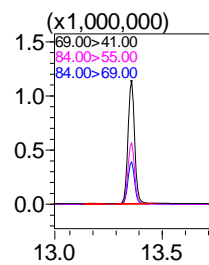
alpha-Methylbenzene
无异味样品



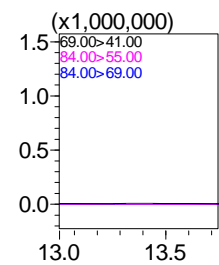
2-Ethyl-1-hexanol
异味样品



2-Ethyl-1-hexanol
无异味样品



1-octanol
异味样品



1-octanol
无异味样品

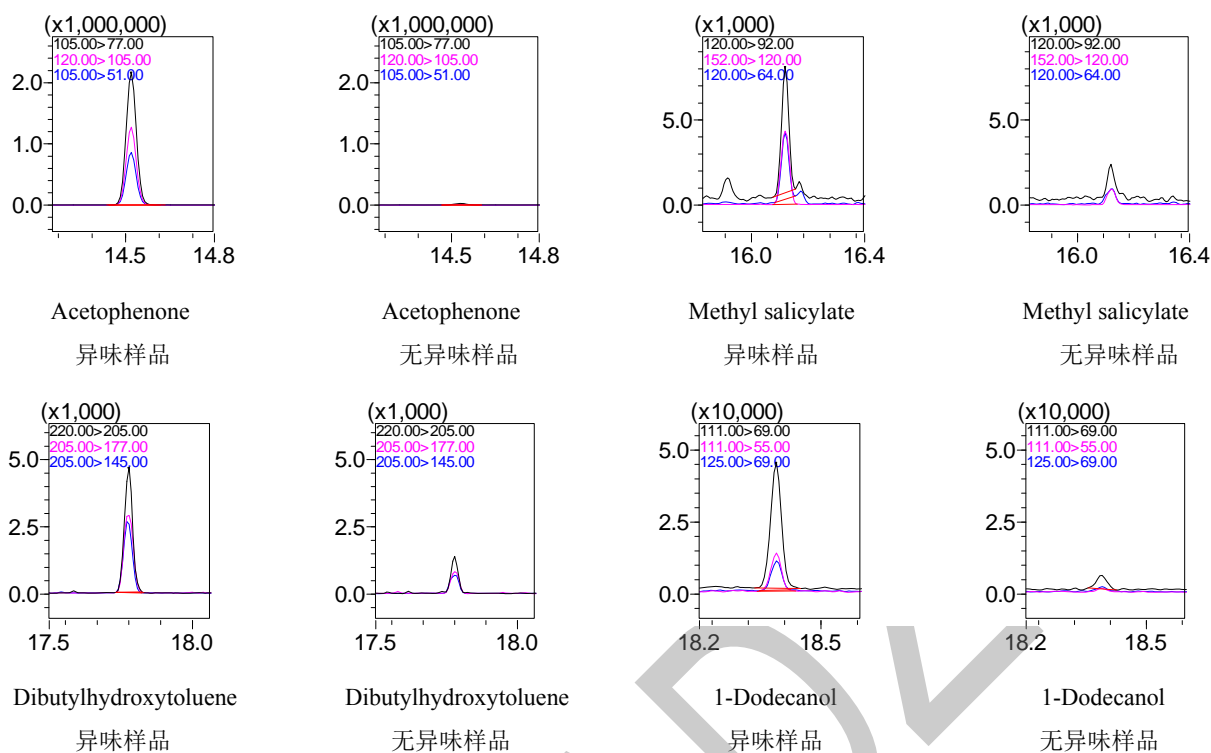


图 6 异味汽车座椅皮革与无异味座椅皮革 MRM 图对比

表 1 异味汽车座椅皮革与无异味座椅皮革数据筛查结果对比（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	异味样品 估算浓度	无异味样品 估算浓度	阈值	气味特征
1	Toluene	甲苯	108-88-3	33.72	9.71	2000	Paint
2	Ethylbenzene	乙苯	100-41-4	20.44	6.09	100	Gasoline
3	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	32.82	7.09	1000	Geranium
4	m-Xylene	间二甲苯	108-38-3	47.36	8.96	2000	Plastic
5	o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6	19.70	1.73	2000	Geranium
6	Styrene	苯乙烯	100-42-5	266.89	3.62	100	Gasoline, Balsamic
7	Octanal	辛醛	124-13-0	421.86	99.63	100	Soap, Lemon
8	alpha-Methylstyrene	甲基苯乙烯	39294-88-7	80.17	0	10	Gasoline, Balsamic
9	2-Ethyl-1-hexanol	异辛醇	104-76-7	4583.88	74.45	1000	Green, Rose
10	1-Octanol	1-辛醇	111-87-5	14263.33	74.62	100	Burnt, Chemical

11	Acetophenone	苯乙酮	99-86-2	6570.94	90.13	1000	Musty, Almond
12	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	21.55	5.83	1	Peppermint
13	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	13.70	2.31	10	Phenol
14	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	864.11	103.64	1	Fat, Wax

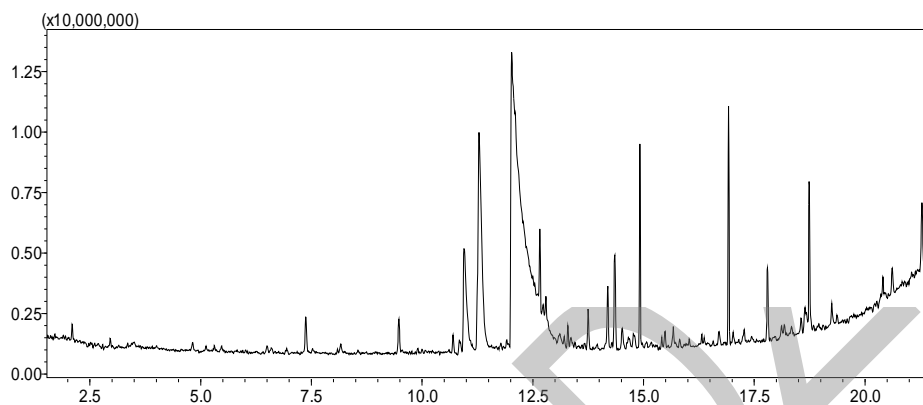


图7 异味汽车座椅泡沫 SCAN 采集 TIC 图

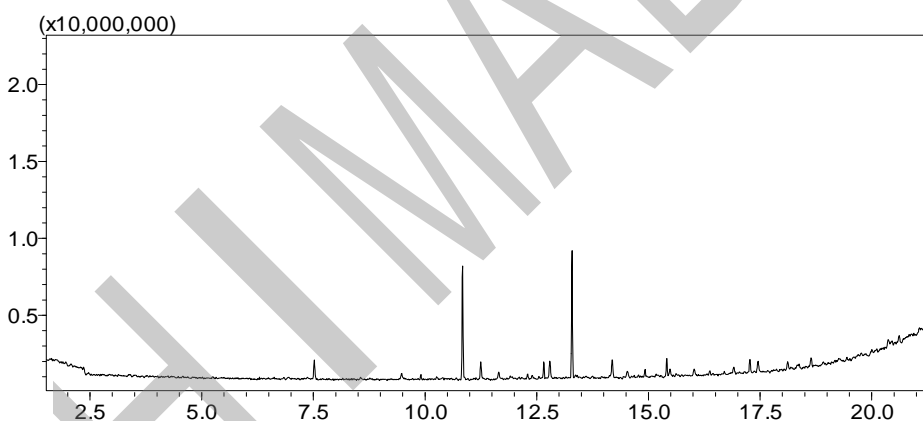
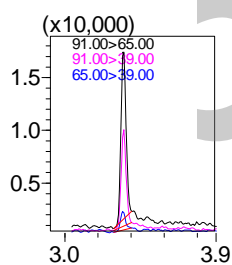
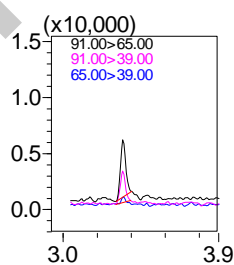


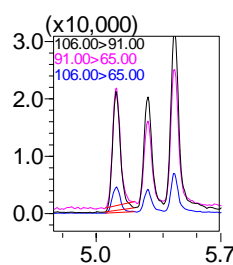
图8 无异味汽车座椅泡沫 SCAN 采集 TIC 图



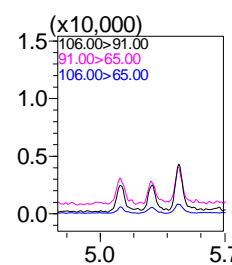
Toluene
异味样品



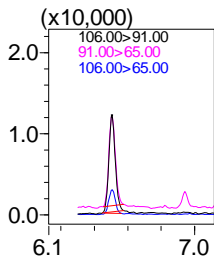
Toluene
无异味样品



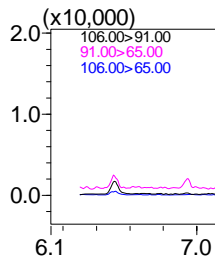
Ethylbenzene
P-Xylene
M-Xylene
异味样品



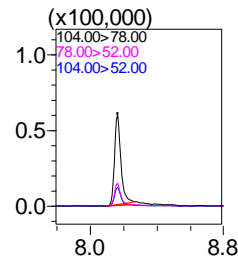
Ethylbenzene
P-Xylene
M-Xylene
无异味样品



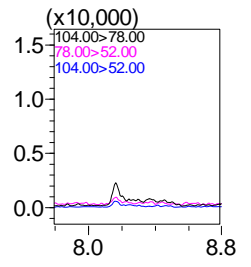
O-Xylene
异味样品



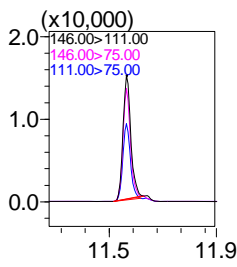
O-Xylene
无异味样品



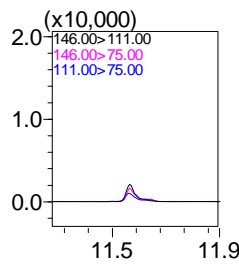
Styrene
异味样品



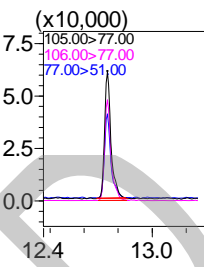
Styrene
无异味样品



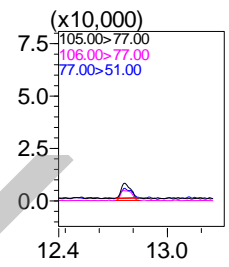
p-Dichlorobenzene
异味样品



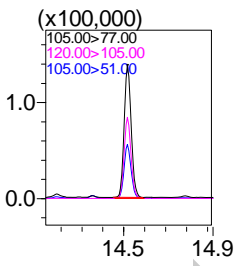
p-Dichlorobenzene
无异味样品



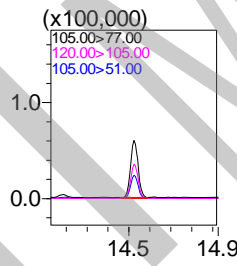
Benzaldehyde
异味样品



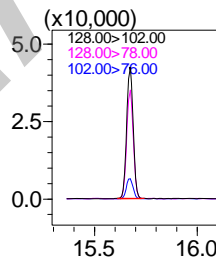
Benzaldehyde
无异味样品



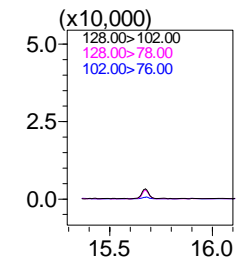
Acetophenone
异味样品



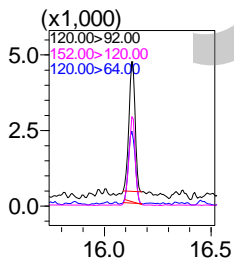
Acetophenone
无异味样品



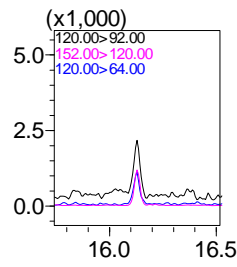
Naphthalene
异味样品



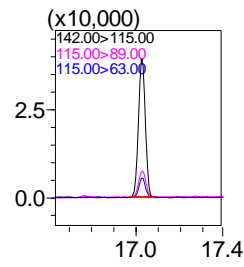
Naphthalene
无异味样品



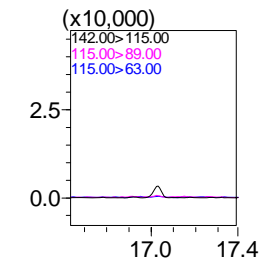
Methyl salicylate
异味样品



Methyl salicylate
无异味样品



2-Methylnaphthalene
异味样品



2-Methylnaphthalene
无异味样品

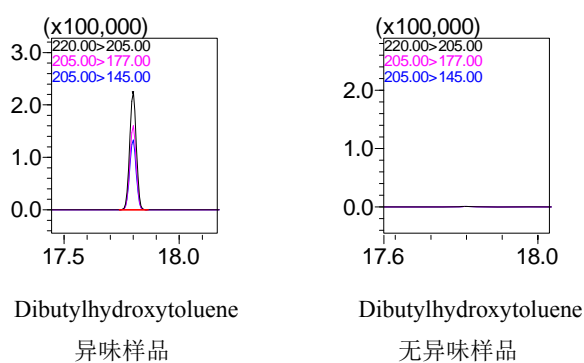


图 9 异味汽车座椅泡沫与无异味座椅泡沫 MRM 图对比

表 2 异味汽车座椅泡沫与无异味座椅泡沫数据筛查结果对比（浓度单位：pg）

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	异味样品 估算浓度	无异味样品 估算浓度	阈值	气味特征
1	Toluene	甲苯	108-88-3	56.93	13.65	2000	Paint
2	Ethylbenzene	乙苯	100-41-4	77.73	6.605	100	Gasoline
3	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	79.26	7.68	1000	Geranium
4	m-Xylene	间二甲苯	108-38-3	118.55	11.64	2000	Plastic
5	o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6	53.71	3.71	2000	Geranium
6	Styrene	苯乙烯	100-42-5	216.47	2.66	100	Gasoline, Balsamic
7	p-Dichlorobenzene	对二氯苯	106-46-7	69.45	7.01	100	Sweet
8	Benzaldehyde	苯甲醛	202-860-4	345.65	59.96	1000	Almond, burn
9	Acetophenone	苯乙酮	99-86-2	461.54	212.22	1000	Flower, Must
10	Naphthalene	萘	91-20-3	192.64	12.48	10	Tar
11	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	12.65	4.93	1	Peppermint
12	2-Methylnaphthalene	甲基萘	91-57-6	149.43	12.51	1	Sweet, Rancid
13	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	818.06	1.78	10	Phenol

3 结论

使用岛津异味分析系统结合GCMS-TQ8050三重四极杆气质联用仪，无须标准品即可建立了汽车内饰品中150种异味物质的筛查方法，通过比较异味样品和非异味样品分析所得的数据，并采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到1-辛醇、苯乙酮、甲基萘多种高于阈值的异味成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合汽车内饰品中异味物质的快速筛查。

SHIMADZU

4.环境篇



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 ^{13}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 $R^2 > 0.999$)。实际样品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SmartMRM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}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 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}C 标记替代内标 (1613-LCS), 仪器分析前加入 ^{13}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}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, $10\text{ fg}/\mu\text{L}$), 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}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}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 × 250 μm × 0.25 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	2 μL	接口温度	270 °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 °C	Q1 分辨率	Unit
色谱柱柱温程序	150 °C (3 min) → (20 °C/min) → 230 °C (18 min) → (5 °C/min) → 235 °C (10 min) → (4 °C/min) → 320 °C (1 min)	Q3 分辨率	Unit
控制模式	恒线速度控制	发射电流	250 μA
流量	1.03 mL/min	循环时间	1.1 sec
质谱条件		CID 气压力	150 kPa
		检测器电压	1.6 kV

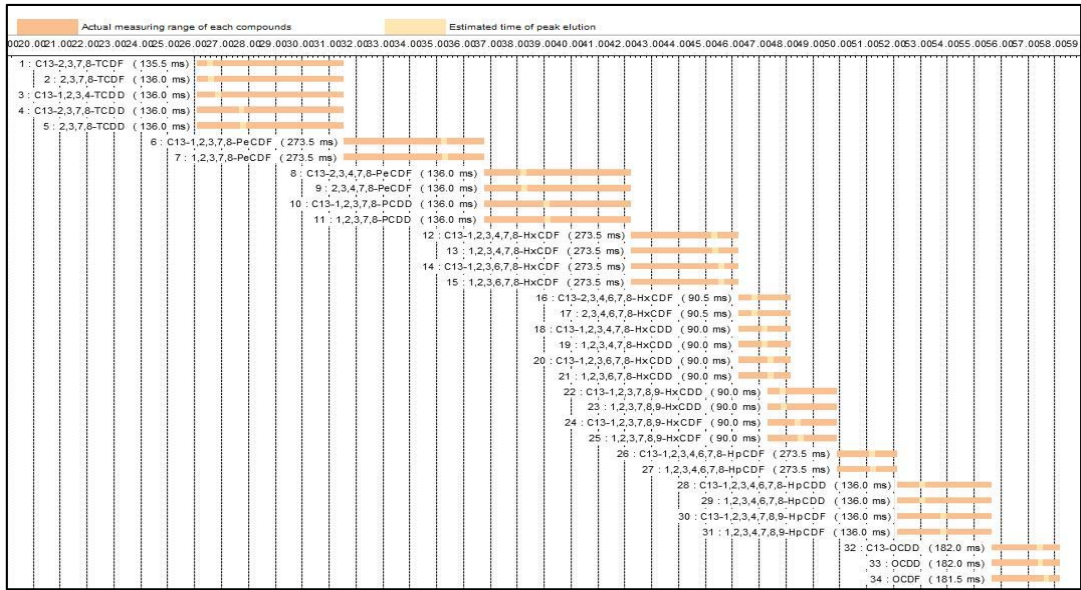


图 1 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

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

No.	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	¹³ 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	¹³ C-1,2,3,4-TCDD	26.857	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
4	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ 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	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	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	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	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	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	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	¹³ 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。

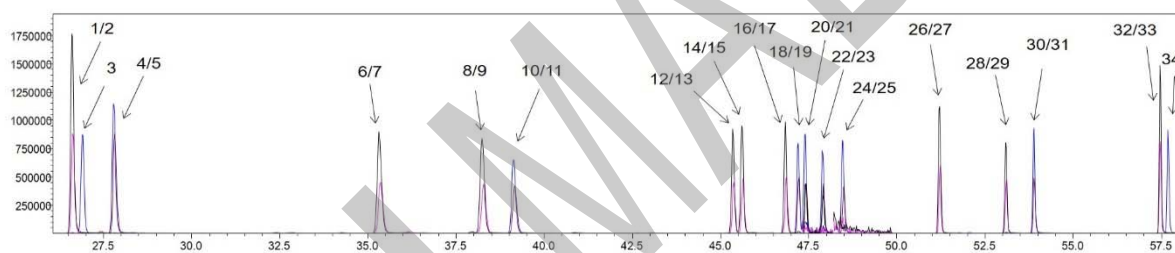


图 2. PCDD/Fs (10-100 pg/μL) 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表 2。

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: 0.1-40ng/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 分别例举了 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	$Y = 1.042322X + 3.703036e-003$	1.0000	1.12	5.0
OCDF	$Y = 1.188512X + 9.885828e-003$	0.9997	1.30	7.1

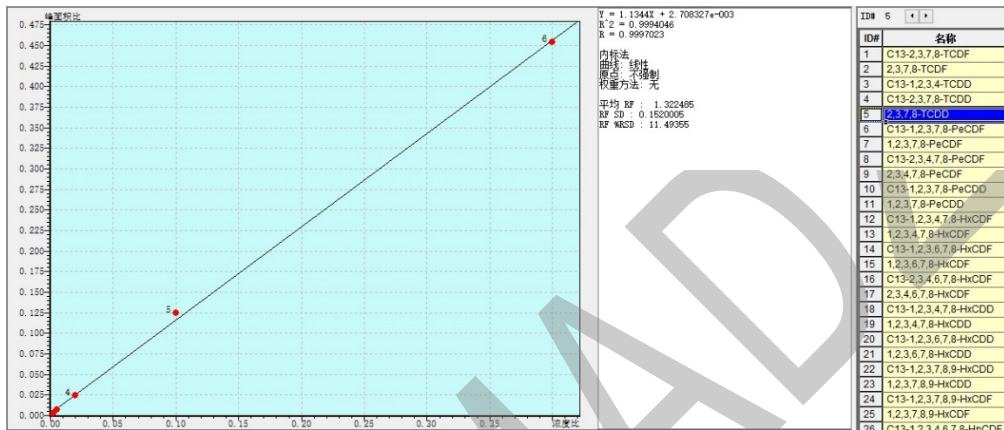


图 3. 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

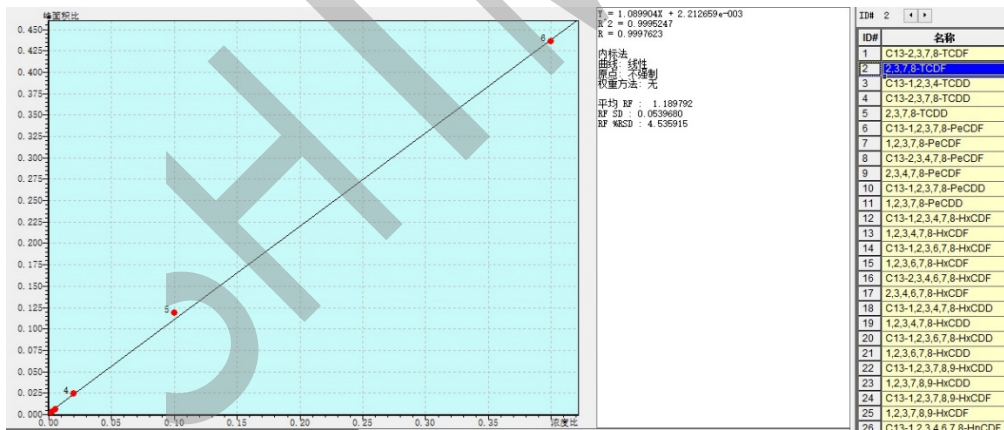


图 4. 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

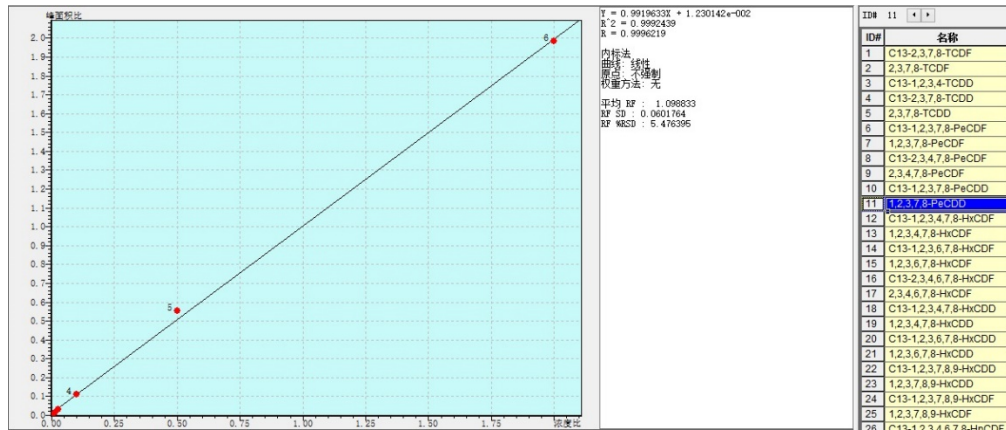
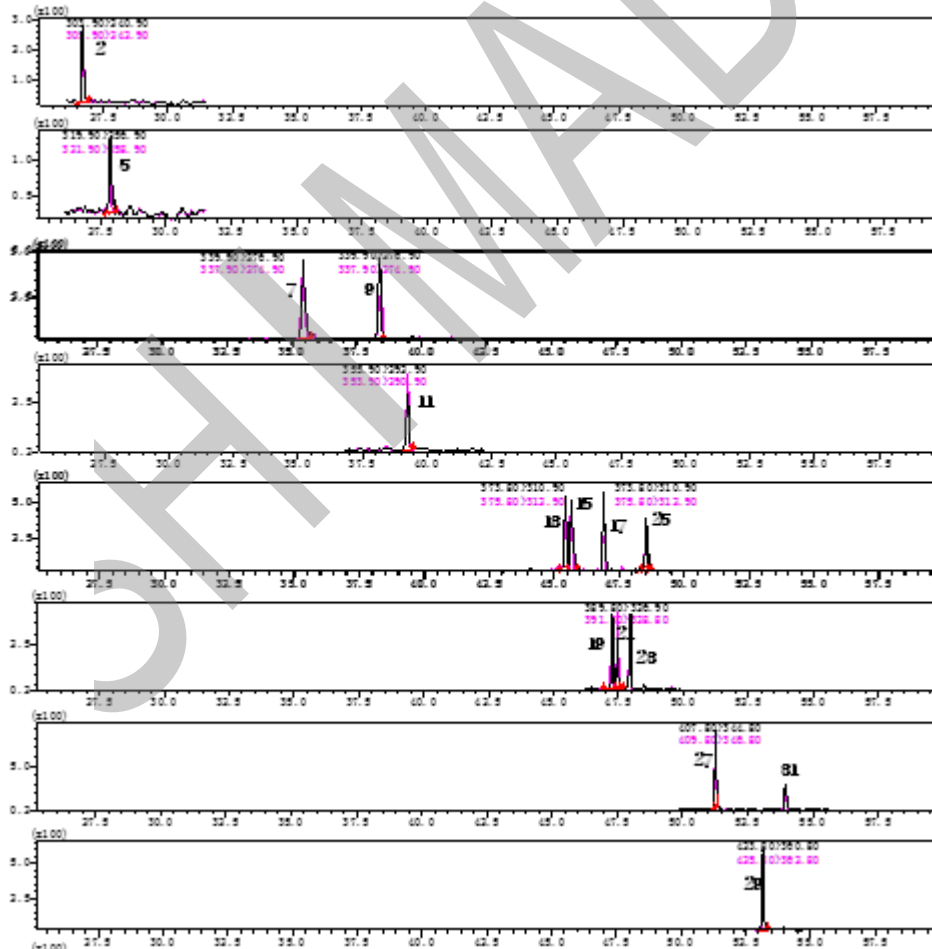


图 5. 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

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/ μ L 2,3,7,8-TCDD)，进样量为 2 μ 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。



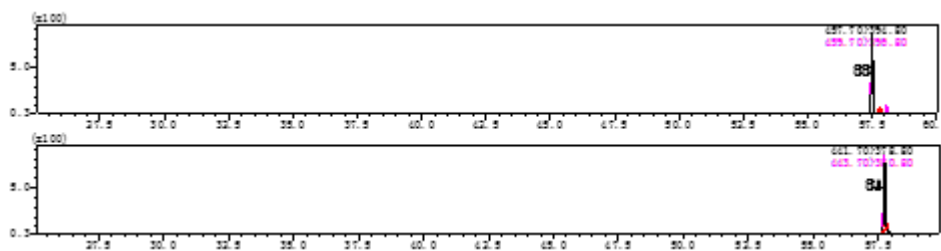


图 6. PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/ μ L, 2 μ L 进样体积)的 MRM 分析质量色谱图。

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/ μ 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 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。

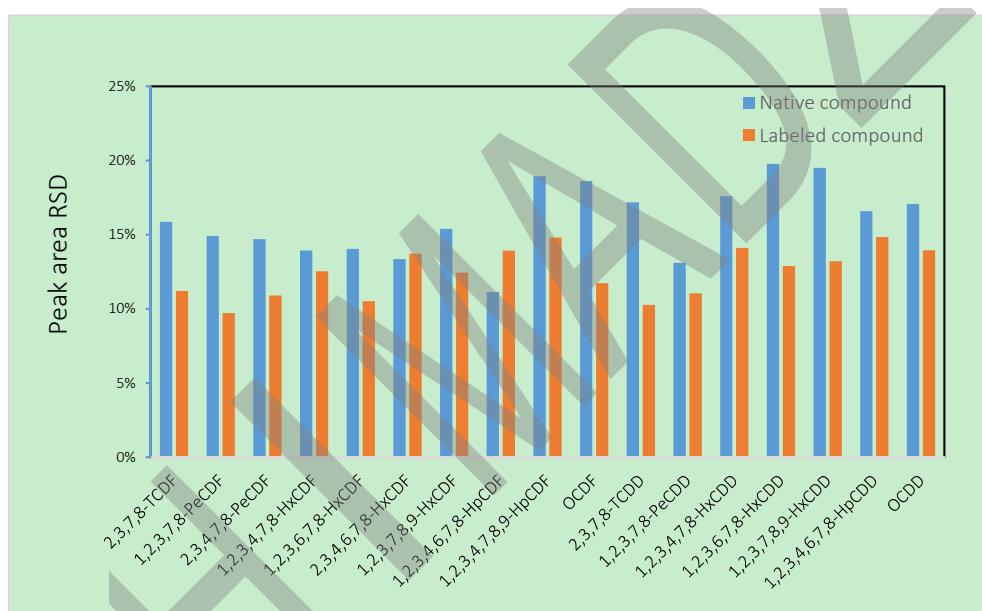


图 7. PCDD/Fs 与 13 C 标记同位素内标峰面积的重复性(n=12)

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 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/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 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g 二者相对偏差 RD<15%，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

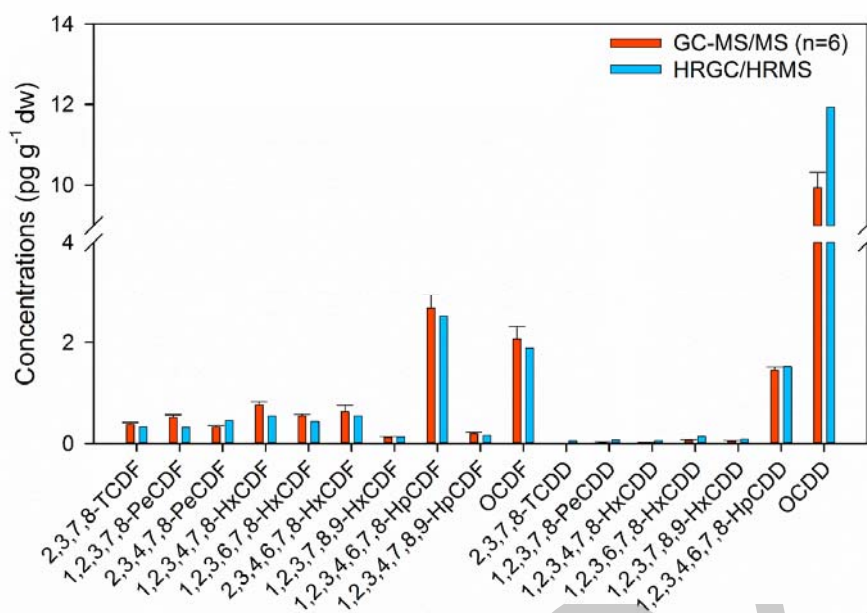


图 8. 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

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-TQ8050 能够实现对土壤中痕量 PCDD/Fs 的分析检测。

GCMS-TQ8050测定河底泥中有机磷酸酯类阻燃剂含量

摘要： 本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用仪（GCMS-TQ8050）测定河流底泥中9种有机磷酸酯类阻燃剂含量的内标方法。结果表明：在1~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分线性相关系数 r 均在0.999以上。对2 $\mu\text{g/L}$ 有机磷酸酯类化合物标准溶液进行重复性实验，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在7.42% ($n=6$) 以下，9种有机磷酸酯类化合物最低检出限（LOD）均小于0.06 $\mu\text{g/L}$ ，在40 ng/g 加标浓度下，各组分的回收率分布在53.1~124.2%之间，本文可为河流底泥中有机磷酸酯类化合物的准确测定提供一种参考。

关键词： GC-MS/MS 有机磷酸酯

有机磷酸酯（Organophosphate esters, OPEs）是由不同取代基（烷烃、氯代烷烃、芳香烃）取代磷酸分子上的氢而形成的一类重要的有机磷酸酯类阻燃剂（Organophosphorus flame retardants）。由于OPEs优异的阻燃性能以及多溴联苯醚类阻燃剂在世界范围内逐渐禁用，近年来OPEs在全球的生产量逐步增加并广泛应用于塑料、建筑材料、纺织品、家具等产品中。OPEs作为一种添加型阻燃剂，主要与化学材料混合，很容易释放到周围环境中，目前已经在多个国家与地区的多种环境介质中检出。

多项研究表明，多种OPEs具有生物毒性，氯代OPEs甚至具有致癌性。为此，OPEs已经受到了各国的高度关注。2010年10月欧洲化学品管理局风险评估委员会（RAC）将三（1,3-二氯丙基）磷酸酯（TDCP）阻燃剂列入欧盟致癌物质的分类中。

本文基于岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪GCMS-TQ8050，建立了测定河

流底泥中有机磷酸酯类阻燃剂的内标方法。此方法的优点是实验结果受化学干扰小，灵敏度高，结果准确，可为河流底泥中有机磷酸酯类阻燃剂准确定量提供参考。

2. 实验部分

2.1 仪器

三重四极杆气质联用仪（GCMS-TQ8050）

2.2 分析条件

色谱柱：

SH-Rxi-5Sil MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_5 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ _20/min_300(5min)

柱流量：1.2 mL/min

溶剂切割时间：2.5min

检测器电压：调谐电压+0.6 kV

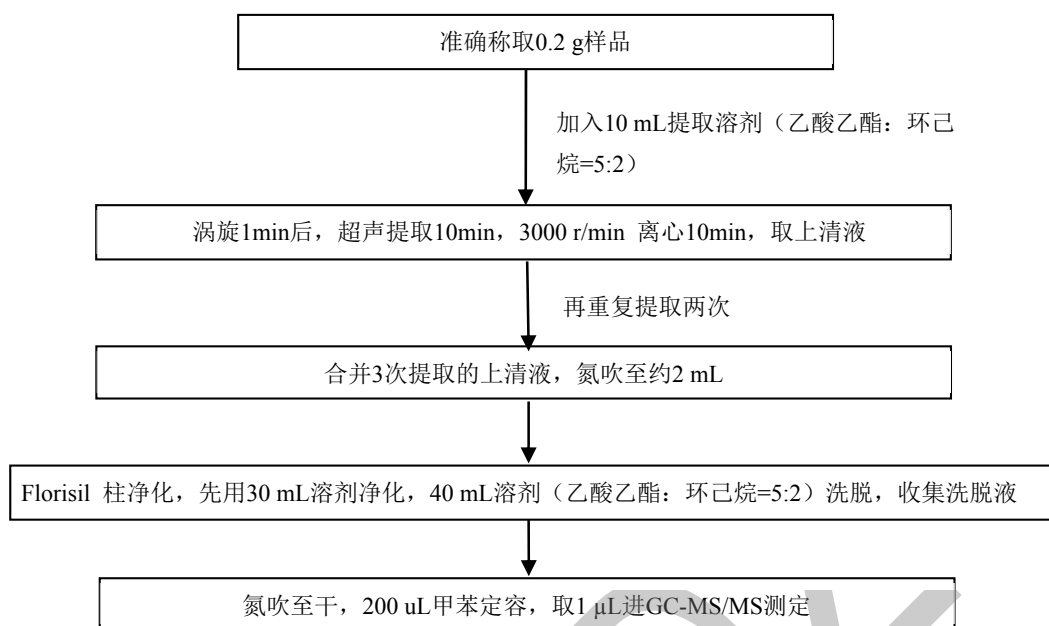
离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

MS 分辨率：Unit-Unit

采集方式：MRM，见表 1

1.2 样品前处理



2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 图

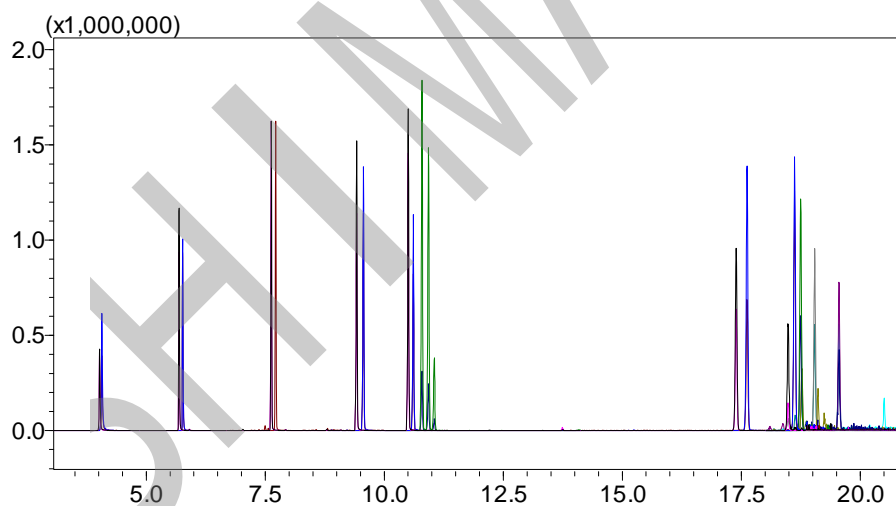


图1 有机磷酸酯类化合物 MRM 图 (50 $\mu\text{g/L}$)

表1 有机磷酸酯类化合物及对应内标物保留时间及MRM参数

No.	化合物名称	CAS.No.	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	磷酸三甲酯-d9	32176-12-8	TMP-d9	4.049	117.00>83.10	10	117.00>85.100	6
2	磷酸三甲酯	512-56-1	TMP	4.054	110.00>80.10	6	140.00>110.10	6
3	磷酸三乙酯-d15	135942-11-9	TEP-d15	5.675	167.00>103.10	10	103.00>83.10	18
4	磷酸三乙酯	78-40-0	TEP	5.768	155.00>99.10	16	155.00>127.10	6
5	磷酸三丙酯-d21	1253792-97-0	TnPP-d21	7.615	103.00>83.10	20	151.00>103.10	4
6	磷酸三丙酯	513-08-6	TnPP	7.708	99.00>81.10	16	141.00>99.10	6
7	磷酸三丁酯-d27	61196-26-7	TBP-d27	9.381	103.00>83.10	18	167.00>103.10	4
8	磷酸三丁酯	126-73-8	TBP	9.549	99.00>81.10	16	155.00>99.10	6
9	磷酸三(2-氯乙基)酯-d12	0-00-0	TCEP-d12	10.461	261.00>67.10	22	261.00>131.10	10
10	磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	TCEP	10.589	205.00>143.00	6	249.00>63.10	20
11	磷酸三(2-氯异丙基)酯-d18	0-00-0	TCPP-d18	10.774	212.00>131.10	10	293.00>103.20	30
12	磷酸三(2-氯异丙基)酯	13674-84-5	TCPP	10.913	201.00>125.10	6	277.00>99.20	28
13	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯-d15	0-00-0	TDCIPP-d15	17.349	217.00>103.10	8	197.00>79.10	12
14	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	40120-74-9	TDCIPP	17.577	209.00>99.10	6	191.00>75.10	16
15	磷酸三苯酯-d15	0-00-0	TPhP-d15	18.571	243.00>176.30	28	341.00>223.10	28
16	磷酸三苯酯	115-86-6	TPhP	18.703	325.00>169.20	22	326.00>168.20	38
17	磷酸三(2-乙基己基)酯-d51	0-00-0	TEHP-d51	18.985	103.00>83.10	20	130.00>82.20	4
18	磷酸三(2-乙基己基)酯	78-42-2	TEHP	19.492	99.00>81.00	20	113.00>71.20	4

2.2 标准曲线与质量色谱图

用甲苯配置浓度为1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液，取1 μL 标准溶液进样，以目标组分与内标物浓度比值为横坐标，目标组分与内标物峰面积比值为纵坐标，绘制标准曲线，9种有机磷酸酯类化合物标准曲线及质量色谱图如图2所示；浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 的混标连续进样6针，计算各组分峰面积的重复性。标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性结果见表2。

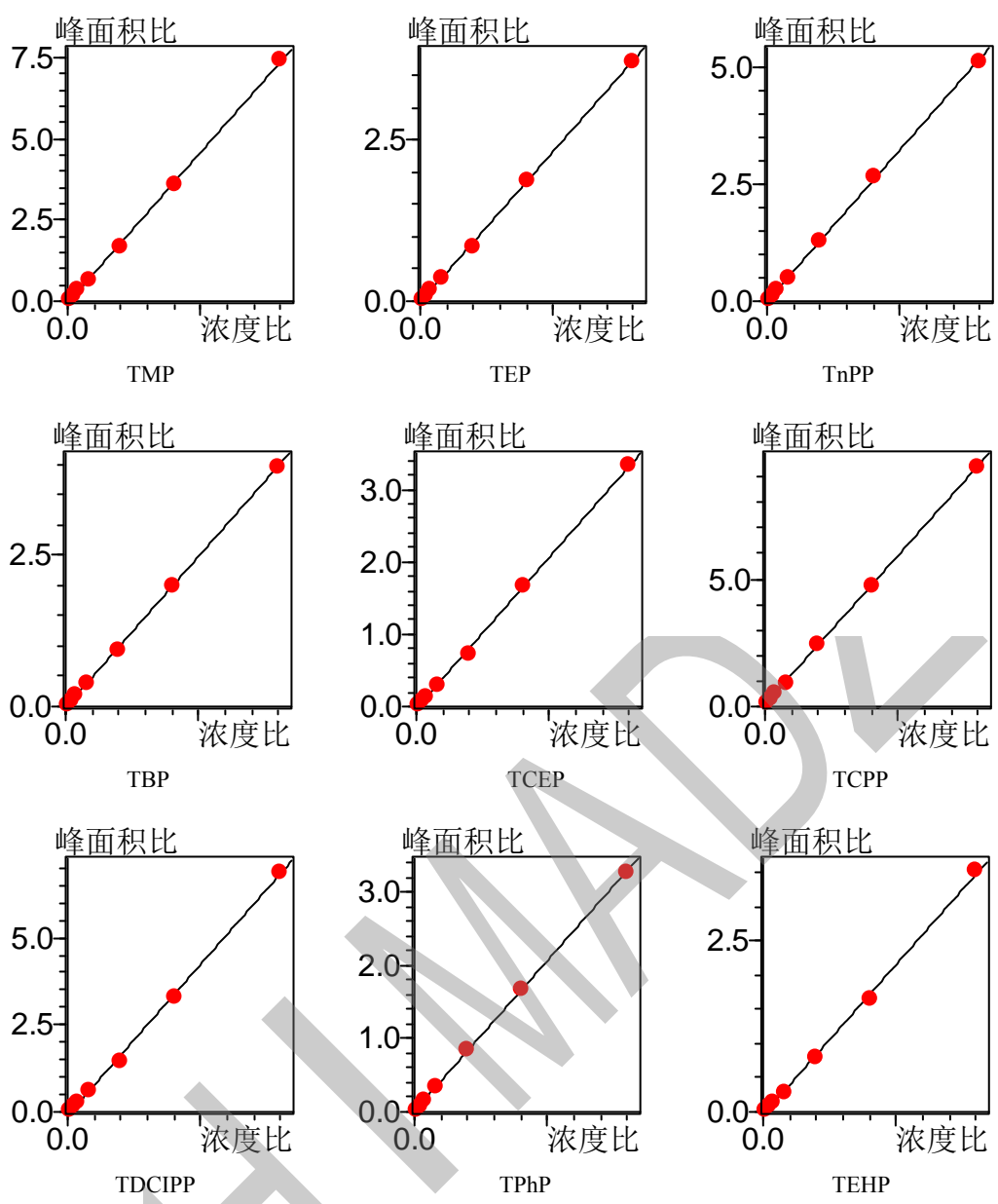
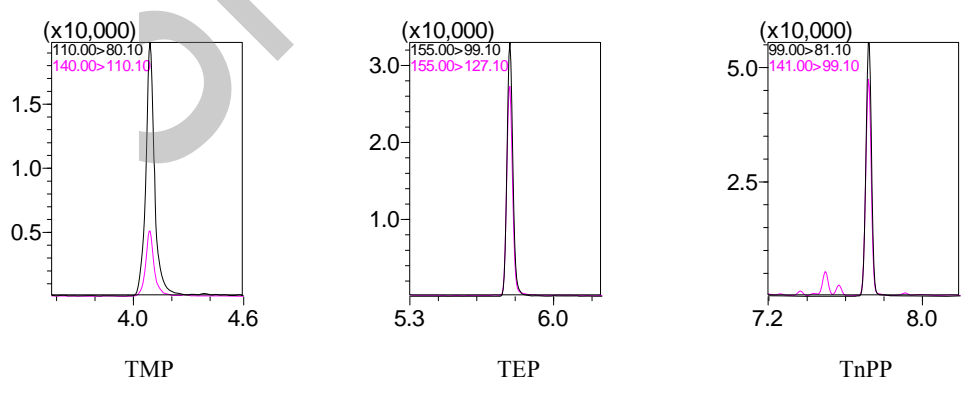


图2 有机磷酸酯类化合物标准曲线



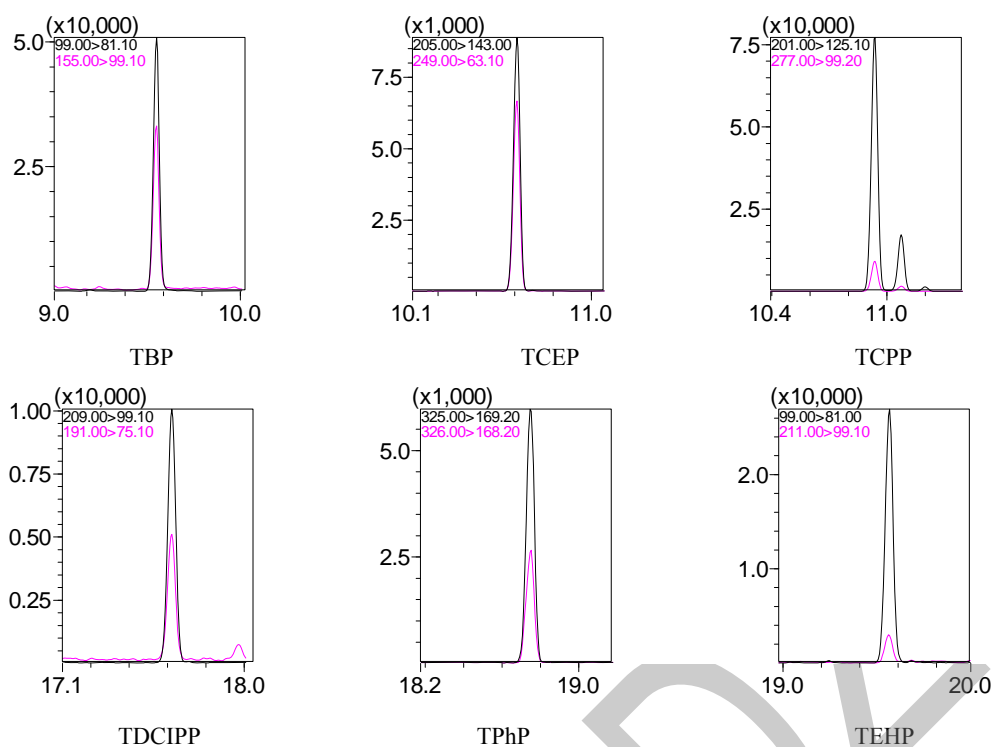


图3 有机磷酸酯类化合物质量色谱图 (2 µg/L)

表2 有机磷酸酯类化合物标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性

No.	化合物名称	标准曲线方程	相关系数 r	LOD (µg/L)	峰面积 RSD% (n=6)
1	TMP	$Y=1.8562X - 5.4805$	0.9997	0.021	2.44
2	TEP	$Y=0.9347X - 1.6086$	0.9997	0.010	3.22
3	TnPP	$Y=1.2970X - 1.8156$	0.9995	0.010	2.15
4	TBP	$Y=0.9958X - 1.2861$	0.9999	0.011	2.36
5	TCEP	$Y=0.8356X - 2.5137$	0.9993	0.052	3.43
6	TCPP	$Y=2.3370X - 8.0874$	0.9998	0.017	7.42
7	TDCIPP	$Y=1.7316X - 9.3738$	0.9991	0.016	2.41
8	TPhP	$Y=0.8202X - 1.3622$	0.9999	0.012	7.19
9	TEHP	$Y=0.8785X - 4.1030$	0.9993	0.012	4.38

2.3 重复性实验

对浓度为 2 µg/L 的 9 种有机磷酸酯类标准混合溶液连续进样 6 次, 考察重复性, 测定结果见表 2 中峰面积 RSD%。

2.4 回收率

在待测样品中添加 9 种有机磷酸酯类化合物标准混合溶液, 添加水平为 40 ng/g, 加标样品平行处理 3 份, 样品的加标回收率结果见表 3。

表 3 回收率实验结果

No.	化合物名称	添加浓度 40 ng/g	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	TMP	124.2	2.94
2	TEP	117.5	7.18
3	TnPP	109.6	1.43
4	TBP	106.8	5.70
5	TCEP	99.2	5.73
6	TCPP	53.1	2.60
7	TDCIPP	94.5	0.63
8	TPhP	106.7	5.76
9	TEHP	94.9	1.65

2.5 样品测试结果

取待测样品 0.2 g，按 1.2 样品前处理流程处进行样品前处理，GCMS-TQ8050 测定，样品定量结果如图 4 和表 4 所示。

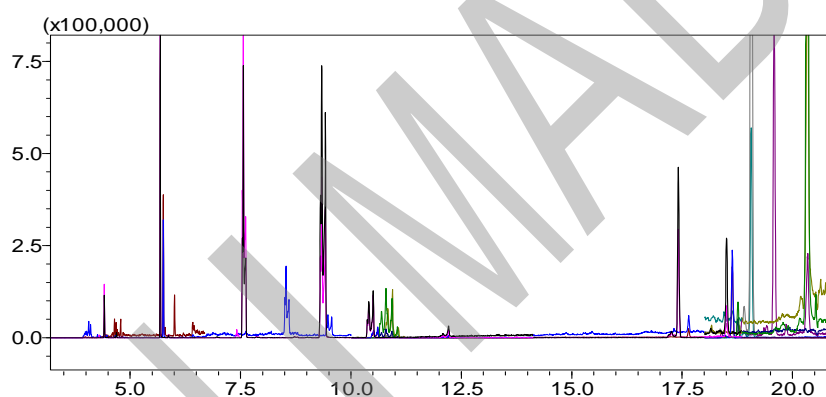


图 4 样品 MRM 图

表 4 样品测试结果

No.	化合物名称	含量 (ng/g)
1	TMP	N.D
2	TEP	8.33
3	TnPP	N.D
4	TBP	17.59
5	TCEP	16.75
6	TCPP	3.91
7	TDCIPP	7.54
8	TPhP	7.47
9	TEHP	1.11

N.D 表示未检出

3. 结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪(GCMS-TQ8050)对河流底泥中9种有机磷酸酯类阻燃剂进行测定。9种有机磷酸酯类阻燃剂标准曲线线性相关系数均大于0.999, 目标化合物的检测限均小于在0.06 $\mu\text{g/L}$ 及以下, 在40 ng/g 加标浓度下, 各组分加标回收率分布在53.1~124.2%之间, 此方法定量准确、灵敏度高, 可为河流底泥中有机磷酸酯类化合物的准确测定提供一种参考。

SHIMADU

GC-MS/MS 法测定生活饮用水中半挥发性有机物

摘要: 本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997, 各组回收率在 50~130% 之间。该方法可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

关键词: GPC-GC-MS/MS SVOCs 生活饮用水

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

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

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 52 种 SVOC 的方法。本方法的前处理只需简单地进行液液萃取, 非常方便快捷, 各组分的仪器检出限均可达到 1ng/ml 以下, 在提取过程中经过 20 倍的浓缩, 方法检出限可达到 0.05ng/ml 以下。本法简单快速, 灵敏度高, 可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-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 μm ,

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

载气线速度: 40 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.4kv

表 1. 各组分保留时间及 MRM 参数

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

40	唑啉	21.357	167.10>139.10	27	167.10>115.10	30	167.10>165.20	27
41	蒽葱	23.661	202.10>200.10	30	202.10>152.10	27	202.10>176.10	24
42	茈	24.184	202.10>200.10	33	202.10>151.00	42	202.10>175.00	36
43	邻苯二甲酸丁苄酯	25.968	149.05>65.10	24	149.05>93.00	18	206.10>149.00	15
44	苯并[a]葱	27.086	228.10>226.00	24	228.10>224.90	42	228.10>202.10	24
45	蒽	27.168	228.10>226.10	24	228.10>225.00	42	228.10>202.10	24
46	邻苯二甲酸二正丁酯	28.914	149.05>65.10	24	149.05>93.00	18	149.05>121.00	15
47	苯并[b]蒽葱	29.498	252.10>249.90	36	252.10>225.90	33	252.10>224.00	45
48	苯并[k]蒽葱	29.556	252.10>249.90	36	252.10>224.00	42	252.10>225.90	36
49	苯并[a]茈	30.158	252.10>250.00	36	252.10>226.00	33	252.10>224.00	45
50	茈并[1,2,3-cd]茈	32.843	276.15>273.90	42	276.15>271.90	42	276.15>250.00	30
51	二苯并[a,h]葱	32.931	278.15>276.00	36	278.15>274.00	45	278.15>252.00	33
52	苯并[ghi]茈	33.592	276.15>273.90	39	276.15>272.00	45	276.15>247.90	45

1.3 样品前处理

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

2 结果

2.1 标准样品谱图

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

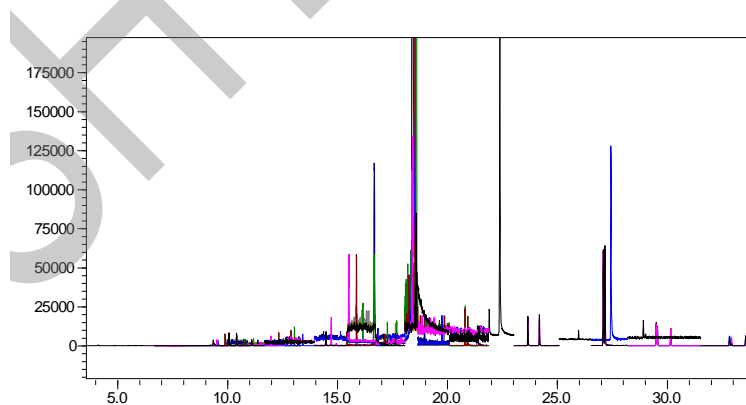


图 1 5ng/ml 标准溶液 TIC 图

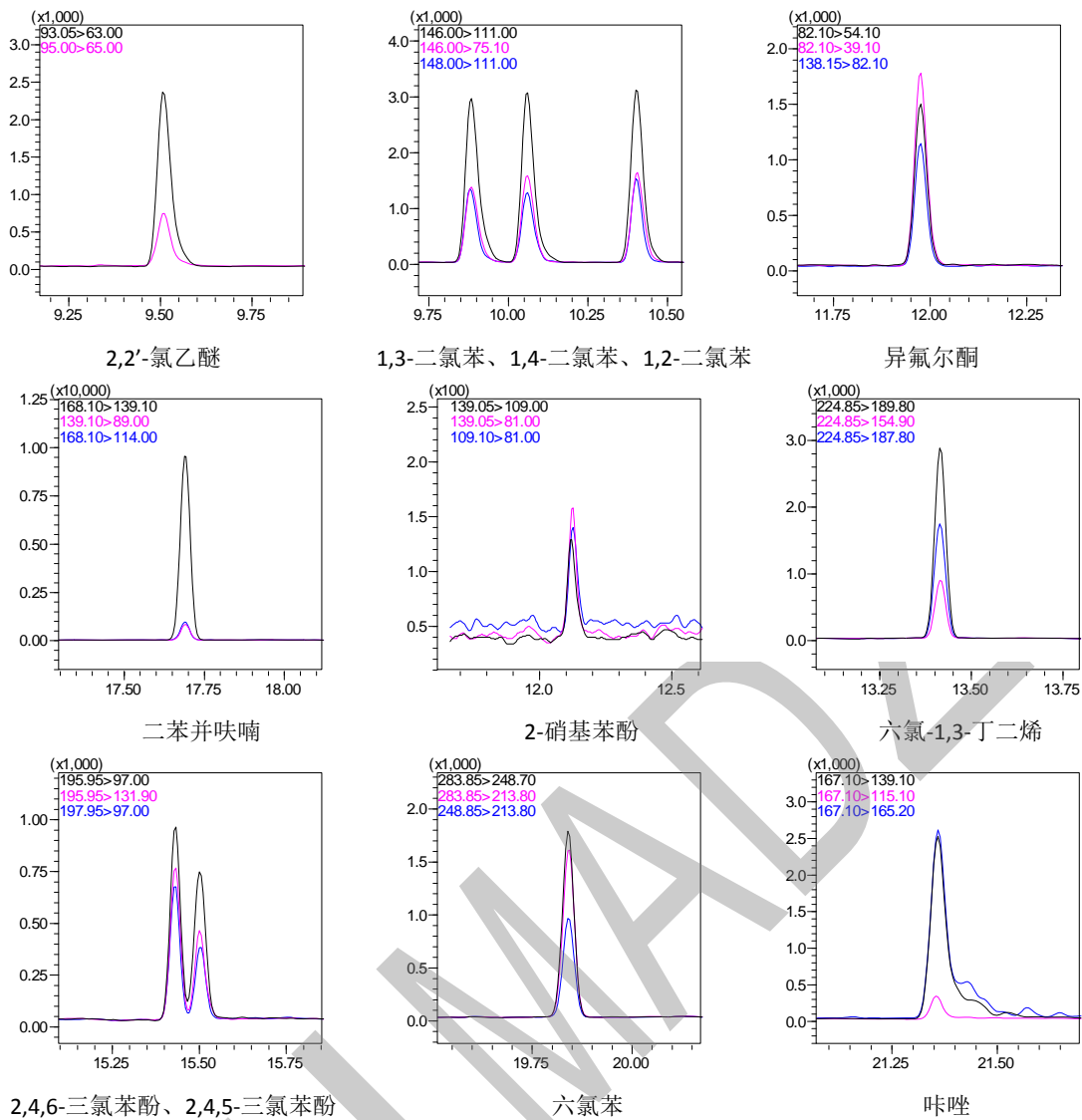
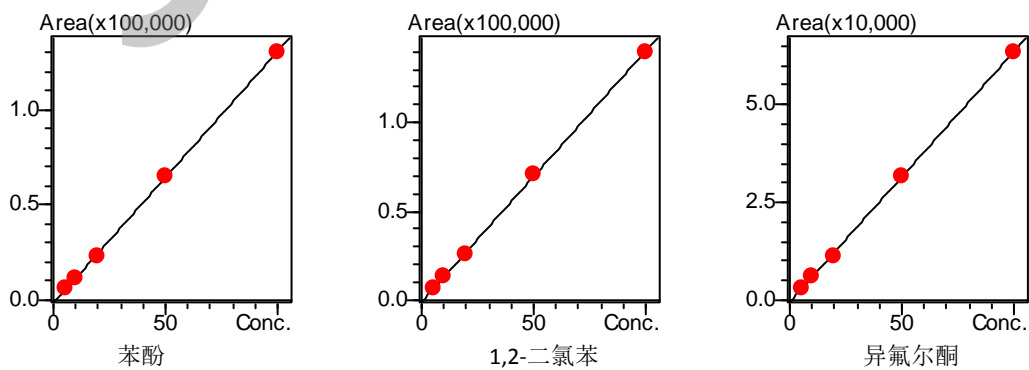


图 2 5 ng/mL 标准溶液部分化合物质量色谱图

2.2 校准曲线及灵敏度

使用 GCMS-TQ8050 测定 5、10、20、50、100 ng/ml 系列浓度的标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。部分化合物标准曲线见图 3，回归方程、相关系数、1ng/ml 标样结果信噪比见表 2。



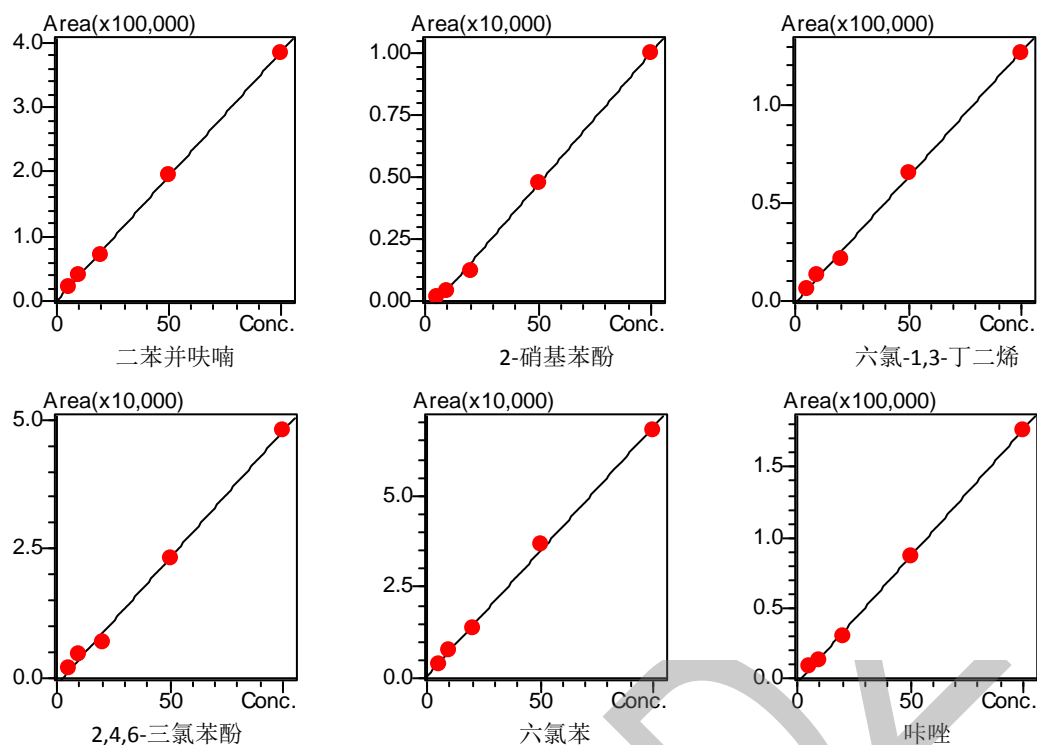


图3 校准曲线

表2 回归方程和相关系数

No.	化合物名称	相关系数 R	信噪比 (1ng/ml)	No.	化合物名称	相关系数 R	信噪比 (1ng/ml)
1	2,2'-二氯乙醚	0.9998	177	27	1,3-二硝基-2-甲基苯	0.9983	5.67
2	2-氯苯酚	0.9994	135	28	萘烯	0.9995	187.71
3	1,3-二氯苯酚	0.9996	174.33	29	间硝基苯胺	0.9983	7.2
4	1,4-二氯苯酚	0.9993	262.67	30	萘	0.9997	85.56
5	1,2-二氯苯酚	0.9998	151.5	31	二苯并呋喃	0.9997	585.25
6	2-甲基苯酚	0.9993	15.08	32	1-甲基-2,4-二硝基苯	0.9982	9.5
7	2,2'-二氯异丙醚	0.9993	12	33	芴	0.9994	800.33
8	亚硝基二丙胺	0.9993	3.43	34	4-氯二苯醚	0.9993	15.49
9	对甲基苯酚	0.9997	22.27	35	偶氮苯	0.9995	95.67
10	六氯乙烷	0.9993	167	36	4-溴二苯醚	0.9998	7.72
11	硝基苯	0.9986	5.79	37	六氯苯	0.9993	124
12	异氟尔酮	0.9998	106.67	38	菲	0.9994	248.38
13	2-硝基苯酚	0.9989	12.5	39	蒽	0.9991	138
14	2,4-二甲基苯酚	0.9997	151	40	咪唑	0.9996	254.33
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	0.9997	166.33	41	荧蒽	0.9998	353
16	2,4-二氯苯酚	0.9996	289	42	芘	0.9999	350.38

17	1,2,4-三氯苯	0.9996	264	43	邻苯二甲酸丁苯酯	0.9998	6.92
18	萘	0.9997	87.73	44	苯并[a]蒽	0.9996	1168.67
19	对氯苯胺	0.9995	40.33	45	蒽	0.9998	1882.5
20	六氯-1,3-丁二烯	0.9991	205	46	邻苯二甲酸二正丁酯	0.9995	9.01
21	4-氯-3-甲基苯酚	0.9992	247.5	47	苯并[b]荧蒽	0.9995	706.5
22	2-甲基萘	0.9998	58.12	48	苯并[k]荧蒽	0.9994	968.33
23	2,4,6-三氯苯酚	0.9988	282.5	49	苯并[a]芘	0.9995	409.17
24	2,4,5-三氯苯酚	0.9987	136	50	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9991	589.67
25	2-氯萘	0.9996	819	51	二苯并[a,h]蒽	0.9988	918
26	邻硝基苯胺	0.9978	16.33	52	苯并[ghi]芘	0.9995	583.75

2.3 重复性

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

表 3. 20 ng/ml 标样 6 次重复进样 RSD

No.	化合物	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	RSD%
1	2,2'-二氯乙醚	23461	23561	23348	23436	24559	23867	1.92
2	2-氯苯酚	18976	18386	17371	18013	17856	17913	3.01
3	1,3-二氯苯酚	31544	30477	30584	31340	31119	30536	1.49
4	1,4-二氯苯酚	30521	30350	29841	31299	30109	30662	1.65
5	1,2-二氯苯酚	26548	24203	24302	25155	25626	25292	3.47
6	2-甲基苯酚	12006	11188	12003	11767	11579	11545	2.68
7	2,2'-二氯异丙醚	3578	3963	3423	3722	3229	3538	7.03
8	亚硝基二丙胺	1333	1415	1212	1293	1397	1389	5.77
9	对甲基苯酚	15836	15122	15224	14935	14823	14095	3.79
10	六氯乙烷	15449	14722	14460	15491	13758	14384	4.54
11	硝基苯	13549	11430	12137	12279	12720	12711	5.69
12	异氟尔酮	11393	11149	11580	10596	10478	11066	3.93
13	2-硝基苯酚	1,392	1,197	1,565	1,452	1,214	1,424	10.41
14	2,4-二甲基苯酚	16791	16392	17462	15367	15310	15278	5.73
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	20014	19269	19967	19901	19204	20040	1.96
16	2,4-二氯苯酚	9992	9107	9977	9108	8678	9201	5.66
17	1,2,4-三氯苯	23756	21938	23678	22185	21643	23771	4.42
18	萘	26045	24788	26211	24927	24876	25335	2.46
19	对氯苯胺	8207	8306	8558	8076	8098	7929	2.67
20	六氯-1,3-丁二烯	23485	21131	24214	20129	20332	22929	7.86
21	4-氯-3-甲基苯酚	12714	11780	12586	12017	12579	11413	4.32
22	2-甲基萘	50318	48192	51909	47250	50099	51437	3.65

23	2,4,6-三氯苯酚	8352	7012	8285	7667	8502	7734	7.10
24	2,4,5-三氯苯酚	6224	5038	5703	6082	6613	5784	9.09
25	2-氯萘	50747	43976	47101	46501	47229	47937	4.64
26	邻硝基苯胺	2,888	2,602	2,521	3,115	3,353	3,178	11.27
27	1,3-二硝基-2-甲基苯	1,891	1,626	1,622	2,074	1,763	2,083	11.27
28	蒎烯	44045	39872	42431	41240	43006	42693	3.46
29	间硝基苯胺	1,805	1,655	1,730	1,988	2,285	2,206	13.32
30	蒎	60580	56483	59279	61016	62697	61945	3.68
31	二苯并呋喃	76625	67017	74053	75903	74214	74134	4.65
32	1-甲基-2,4-二硝基苯	2,420	1,828	1,741	2,486	2,348	2,190	14.51
33	芴	70281	62713	68773	67634	68397	67059	3.82
34	4-氯二苯醚	21881	21531	21513	23345	21092	22299	3.63
35	偶氮苯	11853	10921	10936	11015	11086	10733	3.53
36	4-溴二苯醚	16891	16164	16100	17082	15771	16042	3.19
37	六氯苯	14524	14748	13556	13738	14152	13772	3.38
38	菲	37176	37504	34427	38577	35858	34620	4.59
39	蒽	27641	28234	26666	27396	26263	26926	2.62
40	咔唑	28939	27824	25868	26538	27114	26329	4.15
41	荧蒽	87194	88427	79543	86092	84480	79973	4.44
42	芘	88719	92692	79138	87529	85399	82562	5.55
43	邻苯二甲酸丁苄酯	10738	10818	10919	10006	10160	9225	6.29
44	苯并[a]蒽	63656	72772	58832	60135	56767	55992	10.13
45	蒎	72711	82571	69587	69381	65370	64247	9.35
46	邻苯二甲酸二正丁酯	23225	23376	20765	20846	20682	21537	5.74
47	苯并[b]荧蒽	57530	61043	63865	55796	60237	61183	4.79
48	苯并[k]荧蒽	55839	58423	60244	53220	58053	55768	4.36
49	苯并[a]芘	54566	53910	52937	50742	51137	51583	2.98
50	茚并[1,2,3-cd]芘	43560	39620	39147	37732	38292	37873	5.54
51	二苯并[a,h]蒽	39814	34488	35195	33704	32594	32482	7.81
52	苯并[ghi]芘	66758	62463	63220	62460	62642	61559	2.90

2.4 加标回收率

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

表 4. 各组分加标样品回收率

No.	化合物	回收率%	No.	化合物	回收率%
1	2,2'-二氯乙醚	110.76	28	1,3-二硝基-2-甲基苯	124.18
2	2-氯苯酚	91.68	28	蒎烯	112.66
3	1,3-二氯苯酚	73.48	29	间硝基苯胺	97.32
4	1,4-二氯苯酚	72.48	30	蒎	108.42
5	1,2-二氯苯酚	80.97	31	二苯并呋喃	112.93
6	2-甲基苯酚	74.77	32	1-甲基-2,4-二硝基苯	127.05
7	2,2'-二氯异丙醚	114.55	33	芴	116.11
8	亚硝基二丙胺	115.76	34	4-氯二苯醚	111.58
9	对甲基苯酚	66.69	35	偶氮苯	119.44
10	六氯乙烷	58.50	36	4-溴二苯醚	113.00
11	硝基苯	115.69	37	六氯苯	109.56
12	异氟尔酮	116.26	38	菲	117.36
13	2-硝基苯酚	129.11	39	蒽	110.43
14	2,4-二甲基苯酚	105.18	40	咔唑	118.68
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	118.16	41	荧蒽	120.22
16	2,4-二氯苯酚	122.09	42	芘	117.51
17	1,2,4-三氯苯	80.32	43	邻苯二甲酸丁苄酯	122.60
18	萘	103.16	44	苯并[a]蒽	121.60
19	对氯苯胺	101.11	45	蒎	120.12
20	六氯-1,3-丁二烯	53.64	46	邻苯二甲酸二正丁酯	104.83
21	4-氯-3-甲基苯酚	109.17	47	苯并[b]荧蒽	119.55
22	2-甲基萘	99.76	48	苯并[k]荧蒽	119.32
23	2,4,6-三氯苯酚	129.16	49	苯并[a]芘	117.80
24	2,4,5-三氯苯酚	129.13	50	茚并[1,2,3-cd]芘	116.96
25	2-氯萘	101.90	51	二苯并[a,h]蒽	119.87
26	邻硝基苯胺	113.86	52	苯并[ghi]芘	120.07

3 结论

本文利用岛津 GCMS -TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 52 种 SVOC 的方法, 在 5~100 ng/ml 浓度范围内建立的标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997。20ng/ml 标样连续 6 次进样, 绝大多数组分峰面积 RSD 均小于 10%, 所有组分峰面积 RSD 小于 15%。2ng/ml 加标样品回收率在 53.64%~129.16%之间。本法简单快速, 灵敏度高, 可用于生活饮用水中 SVOC 的快速检测。

GC-MS/MS 法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 μm ,

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。

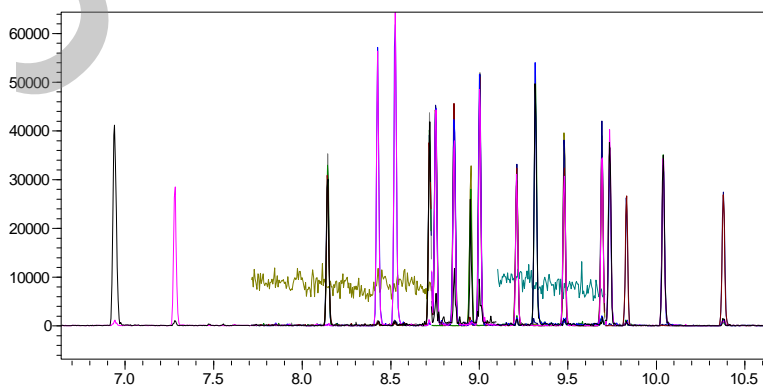


图 1 1ng/ml 标准溶液色谱图

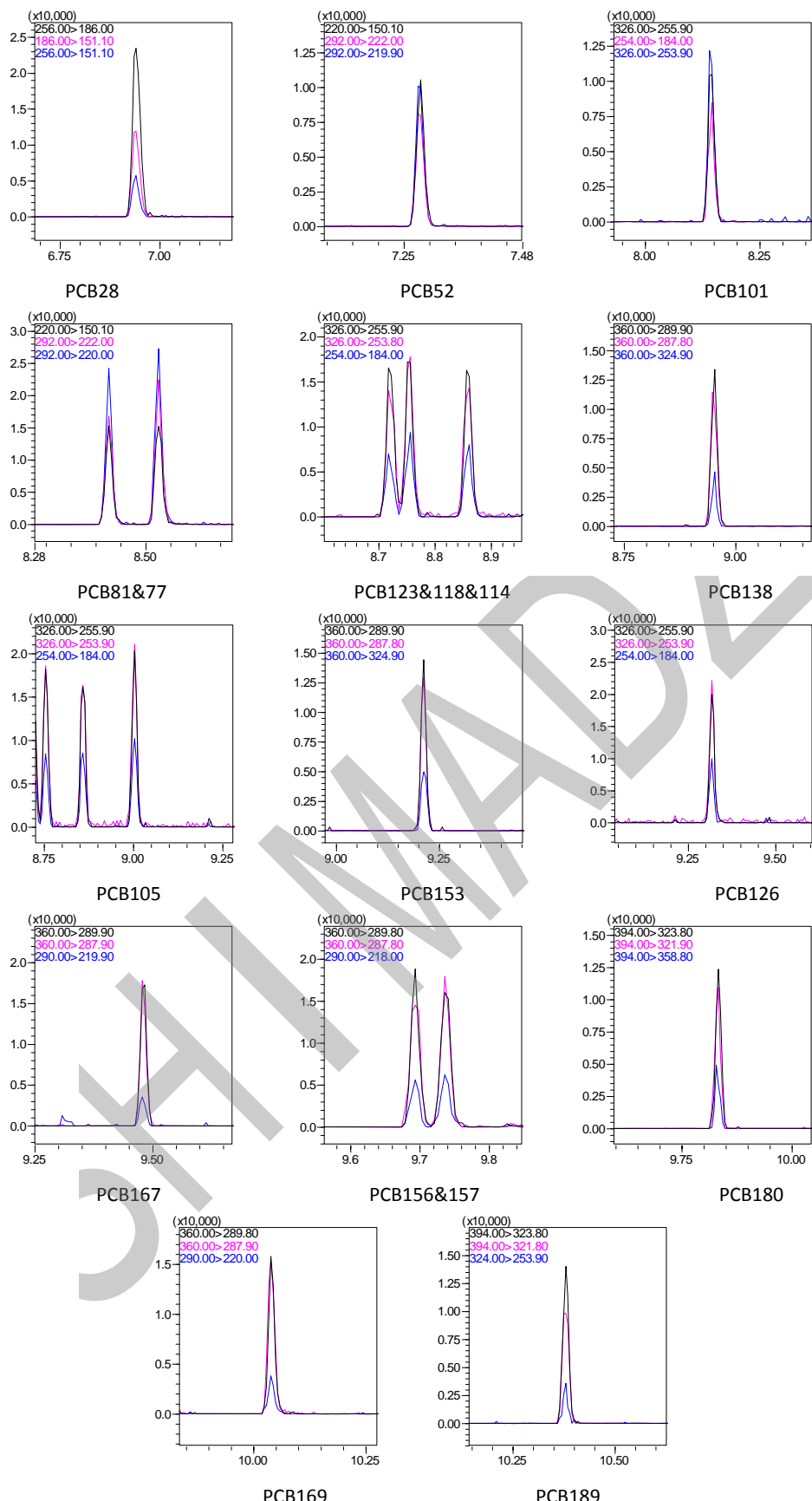
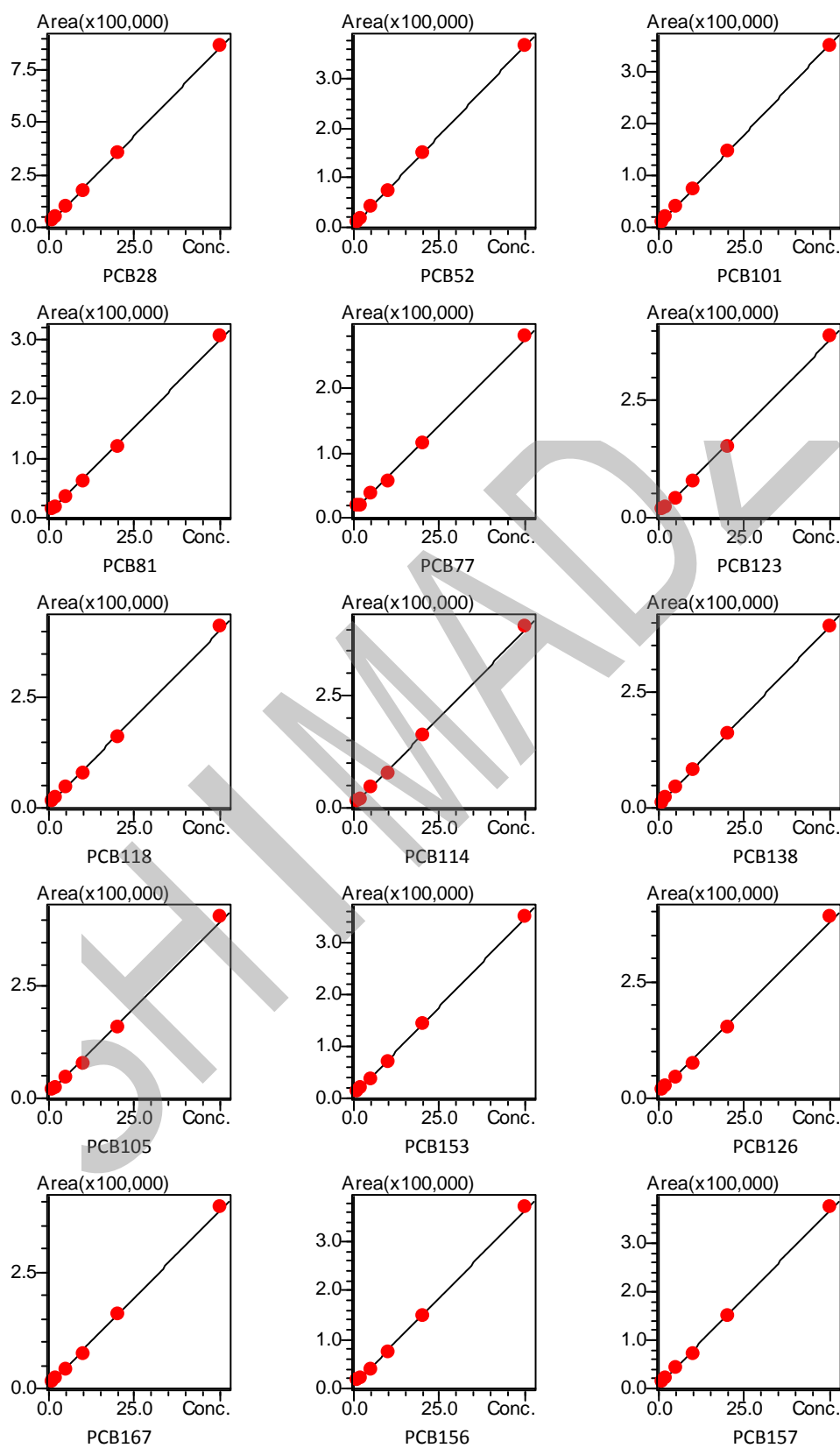


图 2 1ng/mL 标准溶液各组分量质谱图

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，见图 3，各组分线性相关系数均大于 0.999。



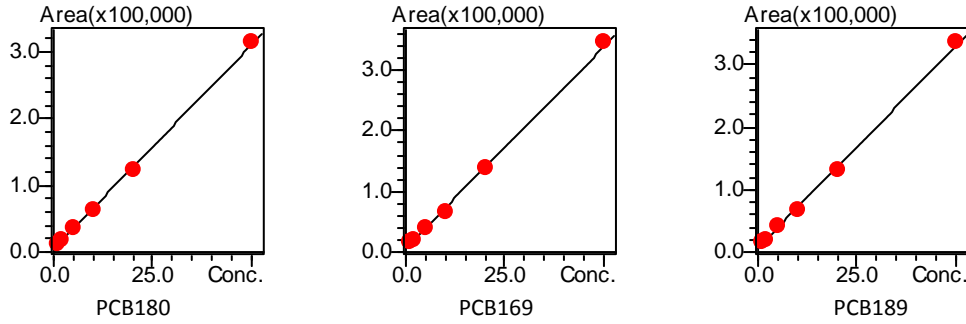


图3 校准曲线

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 μ 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。

5. 药品篇



GC-MS/MS 法测定中药材中的 18 种多环芳烃

摘要: 本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪, 建立了一种中药材中 18 种多环芳烃的测定方法。样品经正己烷+丙酮超声提取, 经固相萃取柱净化, 用 GCMSMS 检测。在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分线性关系良好, 各组分相关系数均达到 0.999 以上, 检出限在 0.06~1.01 $\mu\text{g/kg}$ 之间。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针, 各组分峰面积 RSD%均小于 5%。该方法简便快速, 能够有效检测中药材中多环芳烃的含量。

关键词: GCMS-TQ8050三重四极杆气质联用仪 中药材 多环芳烃

近些年来, 环境污染物对中草药的影响已经引起了广泛的关注, 有害物质的残留, 严重影响着中草药的品质, 已成为阻碍中草药向国际化发展的“瓶颈”。多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状、角状或团状的化学物质, 是一类非常广泛的有机污染物, 有很强的致癌、致畸、致突变性和高亲脂性, 很容易在人体内蓄积。

中草药在其生长过程中可以吸收或吸附污染空气或土壤中的 PAHs, 并且在其体内不断富集, 从而对人体健康产生危害, 中草药在其生产和加工过程中会引入一些热加工工艺, 包括炒、蒸等, 在这些高温条件下也可能导致多环芳烃化合物的生成。按中医理论, 一般中草药服用的时间较长, 用量也较大, 多环芳烃的侵入会造成严重隐患, 因此, 研究中草药中的多环芳烃含量水平对于规范中草药种植和生产, 以及降低人体健康风险, 具有重要的意义。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪, 建立一种分析中药材中 18 种多环芳烃的检测方法, 该方法简单方便, 抗干

扰能力强, 检出限低, 能够有效的监测中药材中多环芳烃的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5sil ms (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _270 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _290 $^{\circ}\text{C}$ (18 min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 36.9 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

离子化方式: EI

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

采集模式: MRM, 离子信息见表 1。

2. 样品前处理

前处理过程如下：中药材粉碎后，精密称取1.0 g粉末放入50 mL离心管中，加入20 mL正己烷+丙酮(1:1)溶液，在40℃超声提取30 min后5000 r/min离心7 min，收集上层清液，样品中再次加入20 mL正己烷+丙酮(1:1)溶液，超声提取10 min，离心后合并两次提取液，氮吹至近1 mL，转移至C18固相萃取柱上，使用前在C18固相萃取柱上加入约150mg PSA粉末，并用5 mL正己烷活化，上样后用5 mL正己烷：二氯甲烷(3:2)溶液洗脱，收集洗脱液，氮吹至近干，用2 mL正己烷溶解，过0.22 μm有机滤膜后上机分析。

3. 结果与讨论

3.1 多环芳烃标准溶液谱图

18种多环芳烃标准溶液 TIC 如图 1 所示，各组质量色谱图如图 2 所示。

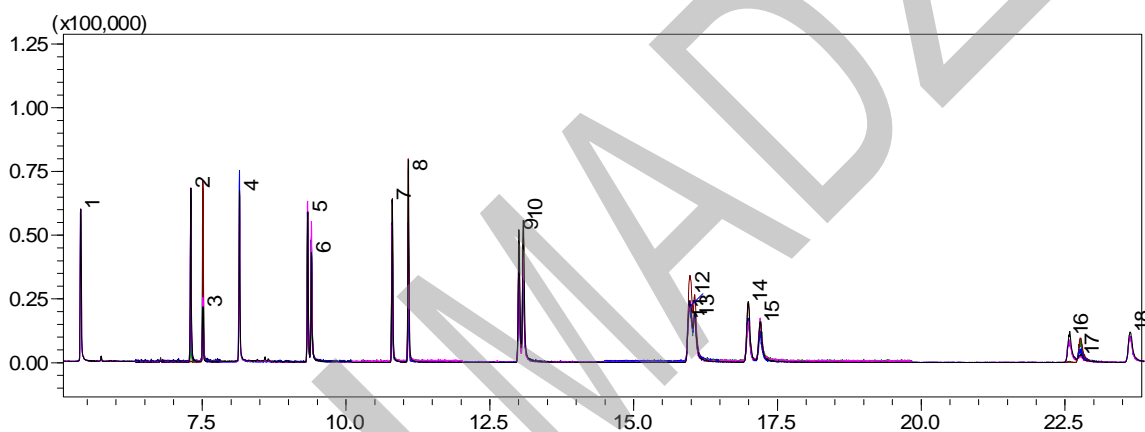
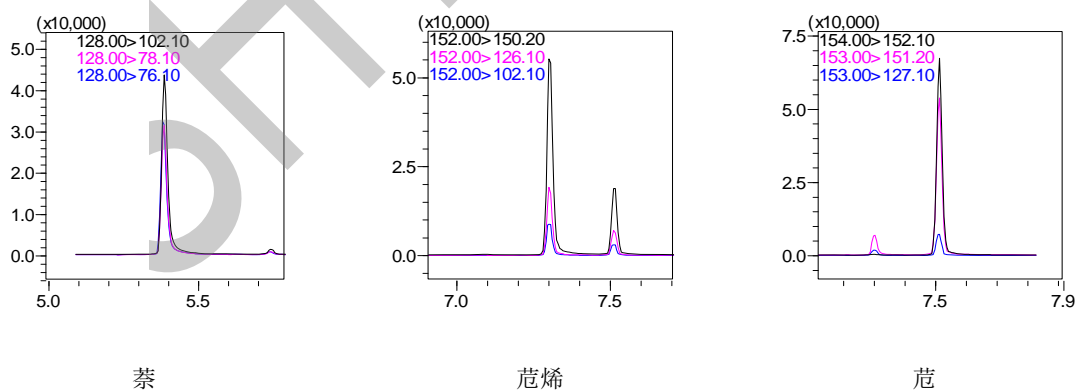
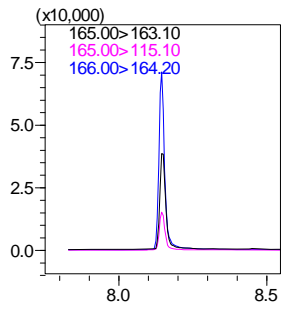
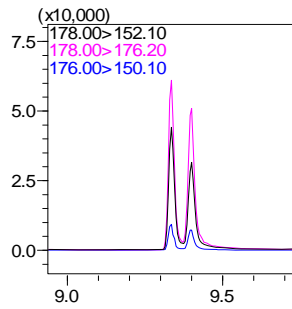


图1 多环芳烃标准溶液TIC图 (5 μg/L)

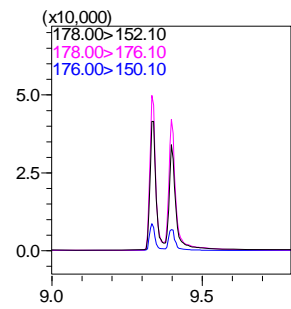




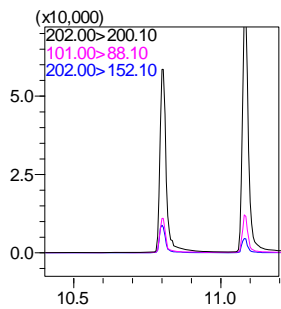
芴



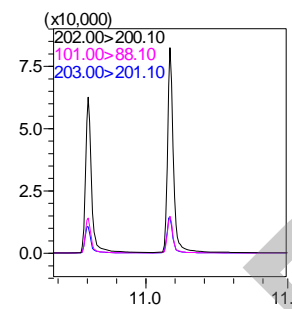
菲



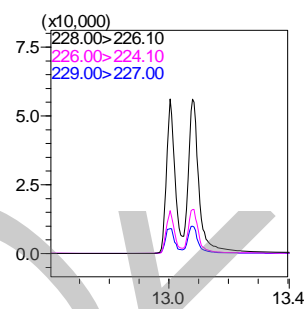
蒽



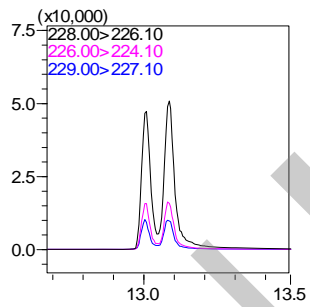
荧蒽



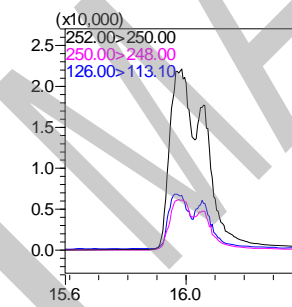
芘



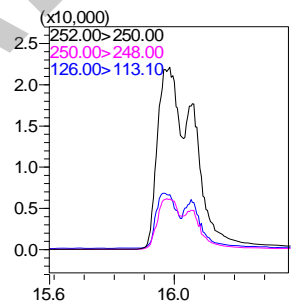
苯并[a]蒽



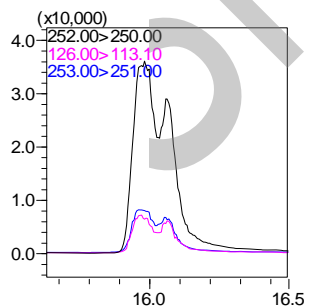
屈



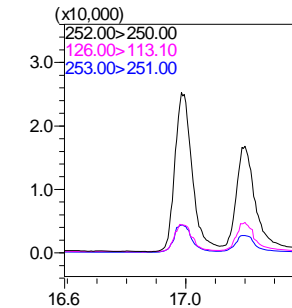
苯并[b]荧蒽



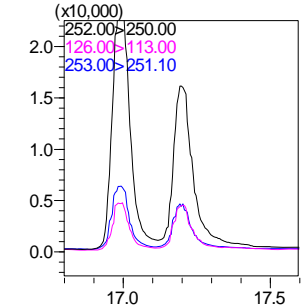
苯并[k]荧蒽



苯并[j]荧蒽



苯并[a]芘



苯并[e]芘

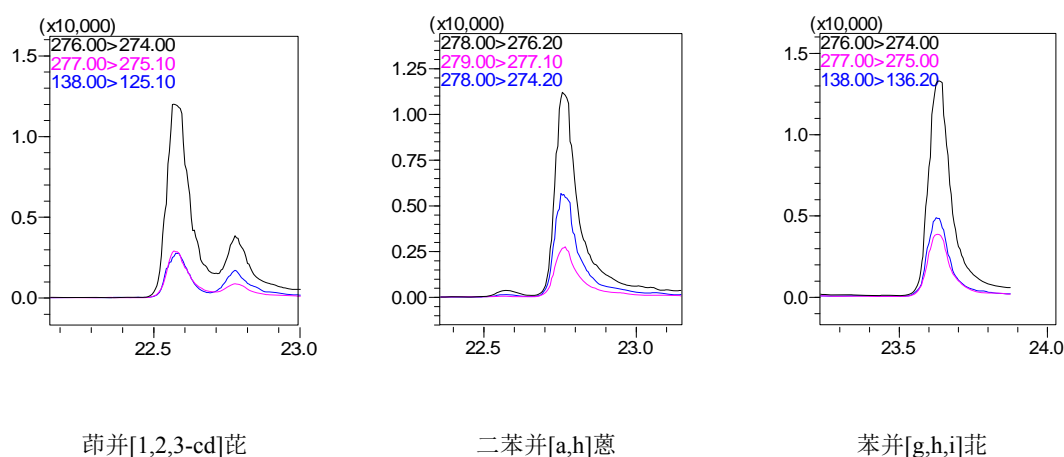


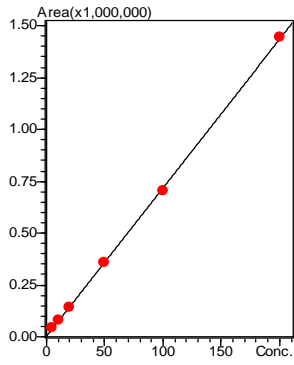
图2 多环芳烃各组分质量色谱图 (5 µg/L)

表1 多环芳烃各组分保留时间及MRM参数

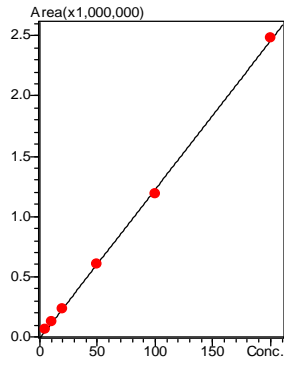
No.	中文名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	萘	5.391	128.00>102.10	21.00	128.00>78.10	24.00	128.00>76.10	30.00
2	萘烯	7.307	152.00>150.20	27.00	152.00>126.10	21.00	152.00>102.10	27.00
3	萘	7.518	154.00>152.10	30.00	153.00>151.20	27.00	153.00>127.10	24.00
4	芴	8.152	165.00>163.10	27.00	165.00>115.10	27.00	166.00>164.20	30.00
5	菲	9.338	178.00>152.10	21.00	178.00>176.20	27.00	176.00>150.10	21.00
6	蒽	9.400	178.00>152.10	21.00	178.00>176.10	24.00	176.00>150.10	21.00
7	荧蒽	10.803	202.00>200.10	36.00	101.00>88.10	27.00	202.00>152.10	36.00
8	芘	11.085	202.00>200.10	36.00	101.00>88.10	39.00	203.00>201.10	36.00
9	苯并[a]蒽	13.005	228.00>226.10	30.00	226.00>224.10	33.00	229.00>227.00	33.00
10	屈	13.082	228.00>226.10	33.00	226.00>224.10	30.00	229.00>227.10	33.00
11	苯并[b]荧蒽	15.985	252.00>250.00	42.00	250.00>248.00	36.00	126.00>113.10	12.00
12	苯并[k]荧蒽	15.985	252.00>250.00	42.00	250.00>248.00	39.00	126.00>113.10	12.00
13	苯并[j]荧蒽	16.060	252.00>250.00	33.00	126.00>113.10	39.00	253.00>251.00	33.00
14	苯并[a]芘	16.991	252.00>250.00	36.00	126.00>113.10	33.00	253.00>251.00	42.00
15	苯并[e]芘	17.200	252.00>250.00	36.00	126.00>113.00	36.00	253.00>251.10	33.00
16	茚并[1,2,3-cd]芘	22.568	276.00>274.00	39.00	277.00>275.10	36.00	138.00>125.10	15.00
17	二苯并[a,h]蒽	22.756	278.00>276.20	39.00	279.00>277.10	30.00	278.00>274.20	42.00
18	苯并[g,h,i]花	23.634	276.00>274.00	45.00	277.00>275.00	39.00	138.00>136.20	30.00

3.2 标准曲线

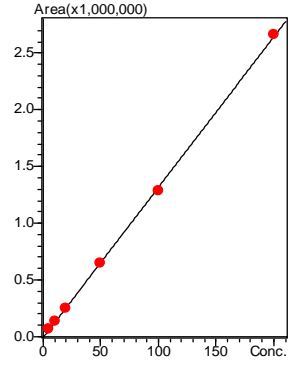
分别配制5、10、20、50、100、200 µg/L的多环芳烃混合标准溶液，取1µL进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，各组分标准曲线如图3所示，各组分标准曲线相关系数如表2所示。



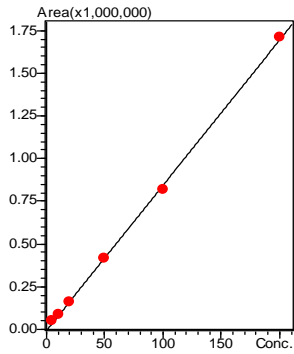
萘



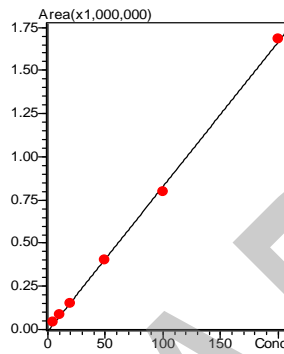
芴烯



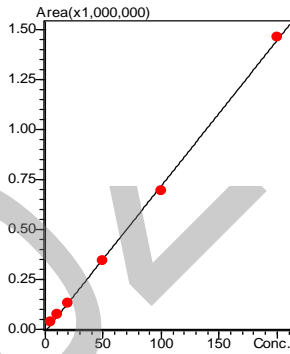
芴



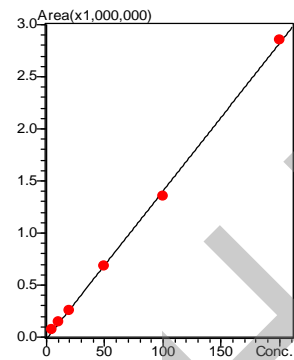
芴



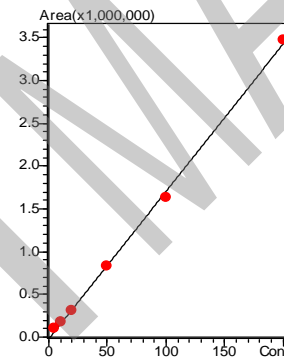
菲



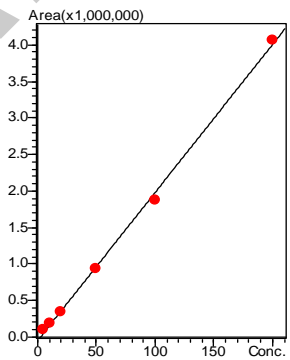
蒽



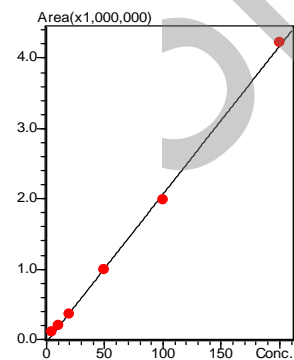
荧蒽



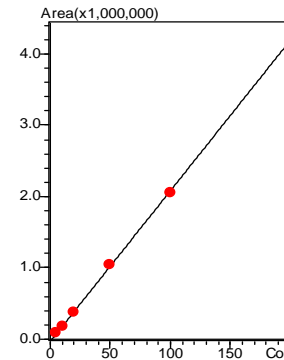
芘



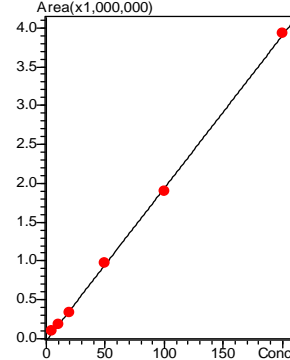
苯并[a]蒽



屈



苯并[b]荧蒽+苯并[k]荧蒽



苯并[j]荧蒽

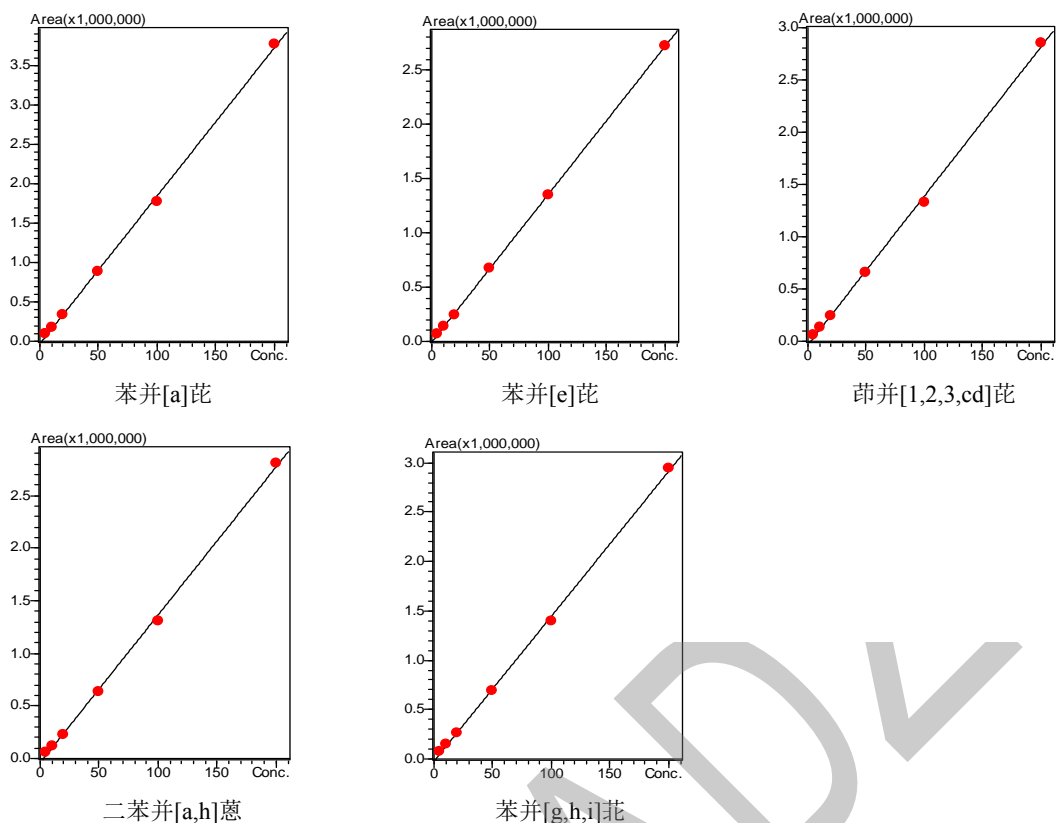


图3 多环芳烃各组分标准曲线

3.3 检出限和重复性

取 5 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液，分别连续进样 6 次，考察仪器的重复性，根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算检出限（以 3 倍信噪比计算），测定结果见表 2。

表 2 各组分检出限及峰面积重复性 (n=6)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD%(5 $\mu\text{g/L}$)	RSD%(10 $\mu\text{g/L}$)
1	萘	0.9998	0.12	4.55	2.38
2	萘烯	0.9997	0.08	2.36	2.40
3	萘	0.9998	0.12	2.86	2.27
4	芴	0.9996	0.18	3.43	2.22
5	菲	0.9996	0.24	3.11	2.32
6	蒽	0.9996	0.16	4.45	3.14
7	荧蒽	0.9996	0.07	2.98	2.66
8	芘	0.9994	0.06	4.41	3.91
9	苯并[a]蒽	0.9992	0.07	1.85	2.62
10	屈	0.9995	0.12	3.21	1.91
11	苯并[b]荧蒽+ 苯并[k]荧蒽	0.9999	0.18	3.82	2.39
12	苯并[j]荧蒽	0.9997	0.17	4.56	3.02
13	苯并[a]芘	0.9994	0.17	3.20	2.41
14	苯并[e]芘	0.9999	0.21	4.12	1.68

15	茚并[1,2,3.cd]芘	0.9994	0.31	3.46	1.93
16	二苯并[a,h]蒽	0.9994	1.01	3.13	3.03
17	苯并[g,h,i]花	0.9996	0.31	4.57	1.87

3.4 加标回收率

将多环芳烃混标溶液添加到空白中药材样品中，加标浓度为 0.05 $\mu\text{g/g}$ ，按照样品前处理方法制备，平行处理三个样品，回收率结果见表 3。

表 3 样品中 18 种多环芳烃的回收率结果

No.	化合物	添加浓度 0.05 $\mu\text{g/g}$			平均回收率 (%)
		回收率 1(%)	回收率 2(%)	回收率 3(%)	
1	萘	100.01	115.12	97.72	104.28
2	萘烯	93.80	81.72	82.41	85.98
3	萘	95.16	86.24	84.88	88.76
4	芴	93.95	89.84	83.60	89.13
5	菲	105.72	120.36	101.88	109.32
6	蒽	108.69	103.48	102.12	104.76
7	荧蒽	100.32	102.52	97.12	99.98
8	芘	102.36	113.44	103.28	106.36
9	苯并[a]蒽	105.44	106.92	103.80	105.38
10	屈	98.92	95.04	92.81	95.59
11	苯并[b]荧蒽+	96.04	103.76	97.32	99.04
	苯并[k]荧蒽				
12	苯并[j]荧蒽	99.88	98.76	97.76	98.80
13	苯并[a]芘	96.20	97.52	92.84	95.52
14	苯并[e]芘	100.9	104.28	99.12	101.43
15	茚并[1,2,3.cd]芘	98.41	101.16	94.12	97.89
16	二苯并[a,h]蒽	96.12	98.41	91.48	95.34
17	苯并[g,h,i]花	89.92	92.72	86.28	89.64

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 检测中药材中的 18 种多环芳烃，在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.06~1.01 $\mu\text{g/kg}$ 。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD%均小于 5%，精密度良好，在 0.05 $\mu\text{g/g}$ 加标水平下，各组平均回收率在 85.98-109.32%之间，该方法简单准确，灵敏度高，能够有效的检测中药材中多环芳烃的含量。

GC-MS/MS 法测定药品中 8 种挥发性亚硝胺

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 同时检测药品中 8 种挥发性亚硝胺的分析方法。在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，8 种挥发性亚硝胺组分相关系数均在 0.999 以上，在药品中添加 2 $\mu\text{g/g}$ 亚硝胺混合标准溶液，各种分回收率在 67.0~99.7%之间。此方法可为药品中挥发性亚硝胺的检测提供参考。

关键词：GC-MS/MS 药品 挥发性亚硝胺

基因毒性杂质是指化合物本身直接或间接损伤细胞 DNA，产生致突变和致癌的物质。基因毒性物质的特点是在很低的浓度时即可造成人体遗传物质的损伤，进而导致基因突变并可能促使肿瘤发生。因其毒性较强，对用药的安全性产生了强烈的威胁。近年来，已上市药品中发现痕量的基因毒性杂质残留而发生大范围的医疗事故，继而被召回的案例，时有发生，给药厂造成了巨大的经济损失。

世界各国的法规机构如 EMA、ICH、FDA 等都对基因毒性杂质做了明确的规定和要求。目前基因毒性列表中有 1574 种致癌物质，其中苯并芘、黄曲霉毒素、偶氮苯类、N-亚硝胺等物质属于高基因毒性物质。

本实验采用岛津 GCMS-TQ8050 三重四级杆气质联用仪，建立了一种测定药品中 8 种挥发性亚硝胺的方法，该方法处理简单、灵敏度高。可以为药品中挥发性亚硝胺的检测提供参考。

2. 样品制备

将药品研磨制成粉末。准确称取 0.02 g，置于试管中，准确加入 2 mL 甲醇/乙酸乙酯 (1:1) 溶液，旋涡混合 2 min，超声萃取 15 min。将该处理液过 0.22 μm 有机滤膜，上机分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050
(岛津公司)

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-Wax 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _130 $^{\circ}\text{C}$
_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _230 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

柱流量：2 mL/min

进样方式：不分流进样 (1 min)

高压进样：250 kPa (1 min)

进样量：1 μL

离子源：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压+0.6 kV

采集方式：多反应监测模式 (MRM)

MRM 采集条件见表 1。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品色谱图

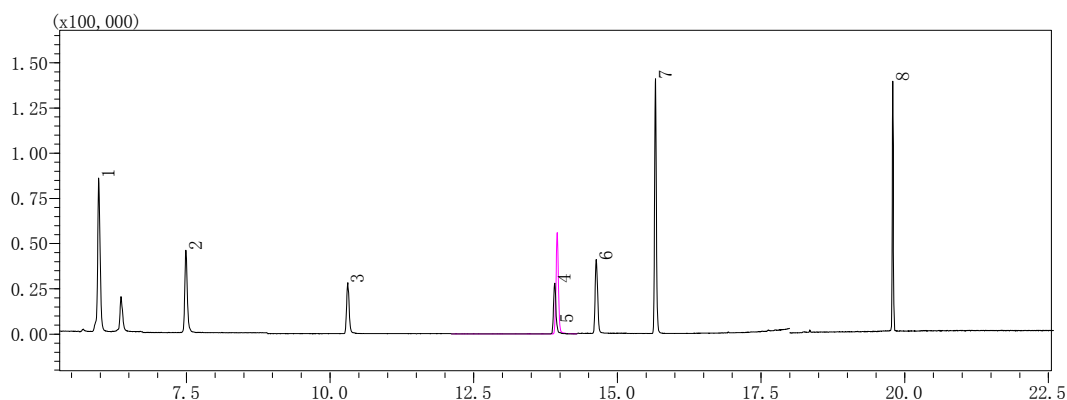


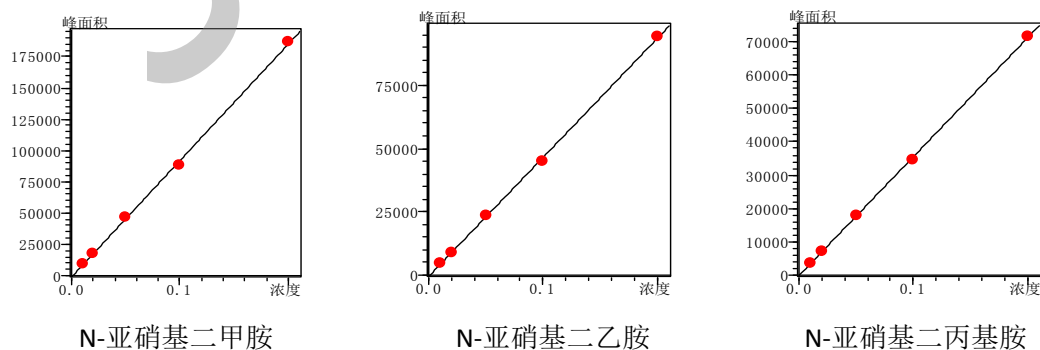
图 1 标样 MRM 色谱图 (200 $\mu\text{g/L}$)

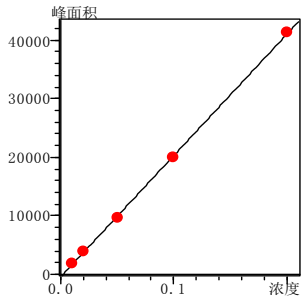
表 1 挥发性亚硝胺保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	N-亚硝基二甲胺	NDMA	62-75-9	5.826	74>44	21	74>42	7
2	N-亚硝基二乙胺	NDEA	55-18-5	7.398	102>85	5	102>57	13
3	N-亚硝基二丙基胺	NDPA	621-64-7	10.276	130>113	5	130>88	5
4	N-亚硝基二丁基胺	NDBA	924-16-3	13.911	158>99	9	158>141	5
5	N-亚硝基吡啶	NPiP	100-75-4	13.952	114>84	9	114>55	20
6	N-亚硝基吡咯烷	NPir	930-55-2	14.638	100>55	10	100>68	9
7	N-亚硝基吗啉	NMor	59-89-2	15.669	116>86	5	116>56	12
8	N-亚硝基二苯基胺	NDPhA	86-30-6	19.797	169>66	23	169>115	30

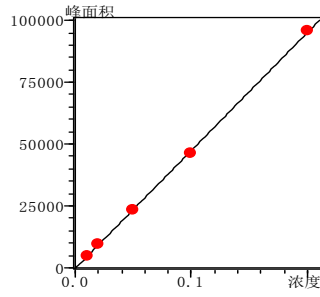
3.2 标准曲线

用甲醇/乙酸乙酯 (1:1) 溶液, 分别配制系列浓度为 10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的亚硝胺混合标准溶液, 绘制标准曲线, 标准曲线和 MRM 质量色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$) 如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。8 种挥发性亚硝胺组分标准曲线方程、相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。

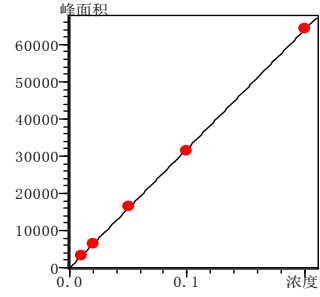




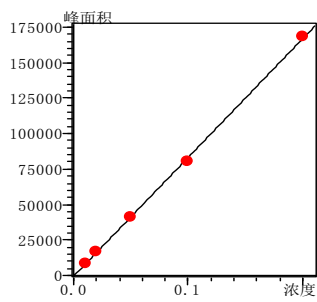
N-亚硝基二丁基胺



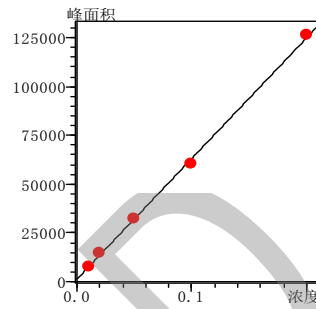
N-亚硝基哌啶



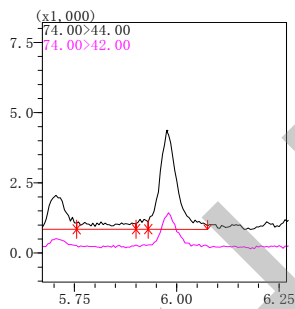
N-亚硝基吡咯烷



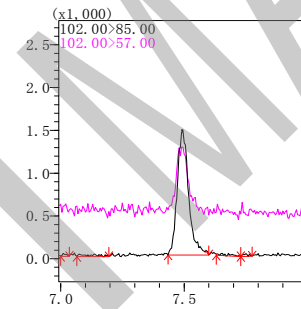
N-亚硝基吗啉



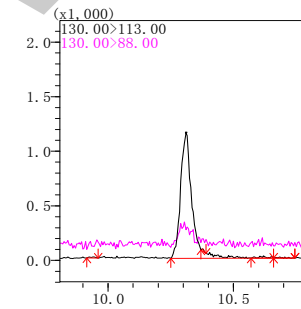
N-亚硝基二苯基胺



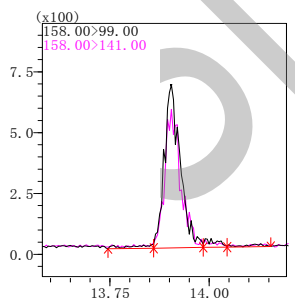
N-亚硝基二甲胺



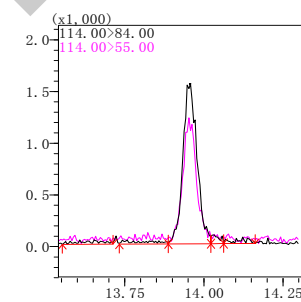
N-亚硝基二乙胺



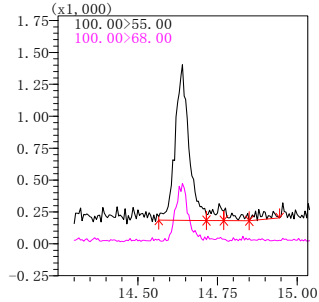
N-亚硝基二丙基胺



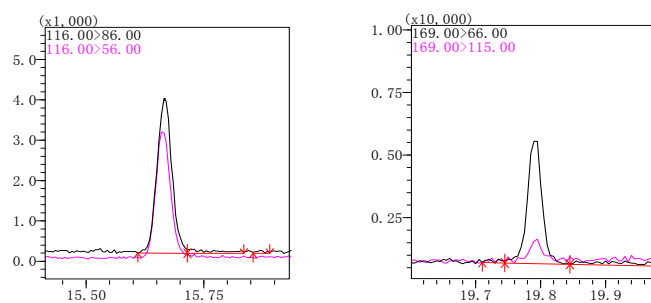
N-亚硝基二丁基胺



N-亚硝基哌啶



N-亚硝基吡咯烷



N-亚硝基吗啉

N-亚硝基二苯基胺

图 3.8 种挥发性亚硝胺标准曲线及质量色谱图 (10 μg/L)

表 2 八种挥发性亚硝胺标准曲线方程、相关系数、最低检出限 (LOD)、重复性结果(n=6)

No.	化合物名称	曲线方程	相关系数 R	LOD (μg/L)	RSD% (10 μg/L)	
					R.T.	Area
1	N-亚硝基二甲胺	Y = 930458.0X - 1149.411	0.9996	0.36	0.08	2.73
2	N-亚硝基二乙胺	Y = 469824.6X - 495.6714	0.9997	0.09	0.07	2.46
3	N-亚硝基二丙基胺	Y = 356113.6X - 116.6333	0.9998	0.07	0.06	2.97
4	N-亚硝基二丁基胺	Y = 206974.8X - 407.4842	0.9998	0.17	0.06	2.54
5	N-亚硝基哌啶	Y = 477009.0X - 292.2867	0.9998	0.12	0.03	3.12
6	N-亚硝基吡咯烷	Y = 319466.1X - 15.82242	0.9998	0.56	0.03	2.06
7	N-亚硝基吗啉	Y = 837290.9X - 609.3064	0.9997	0.07	0.02	1.30
8	N-亚硝基二苯基胺	Y = 618388.8X + 1285.851	0.9994	0.22	0.01	1.96

3.3 重复性测试

对浓度为 10 μg/L 的 8 种亚硝胺标准混合溶液，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 2。

3.4 回收率测试

在脂溶性药品和水溶性药品中分别加入 8 种挥发性亚硝胺混合标准溶液，添加浓度为 2 μg/g，各平行 6 份。按上述前处理进行加标回收率试验。样品加标回收率结果见表 3。

表 3 回收率结果 (n=6)

No.	化合物名称	脂溶性药品 (添加浓度 2 μg/g)		水溶性药品 (添加浓度 2 μg/g)	
		平均回收率(%)	RSD (%)	平均回收率(%)	RSD (%)
1	N-亚硝基二甲胺	74.0	5.53	67.0	9.86
2	N-亚硝基二乙胺	88.7	3.04	99.7	4.83
3	N-亚硝基二丙基胺	83.4	1.76	93.4	4.74
4	N-亚硝基二丁基胺	85.4	1.69	90.0	5.23
5	N-亚硝基哌啶	83.7	1.89	87.1	4.89
6	N-亚硝基吡咯烷	84.9	4.22	89.8	4.47
7	N-亚硝基吗啉	86.6	2.14	85.7	4.64
8	N-亚硝基二苯基胺	81.7	6.47	84.4	6.84

3.5 样品测试

分别对脂溶性药品和水溶性药品进行分析，两样品均未检测出上述 8 种挥发性亚硝胺。该两样品色谱图如下。

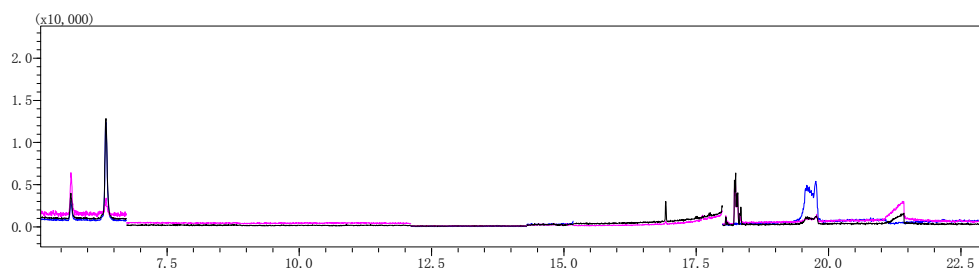


图 4 脂溶性药品 MRM 色谱图

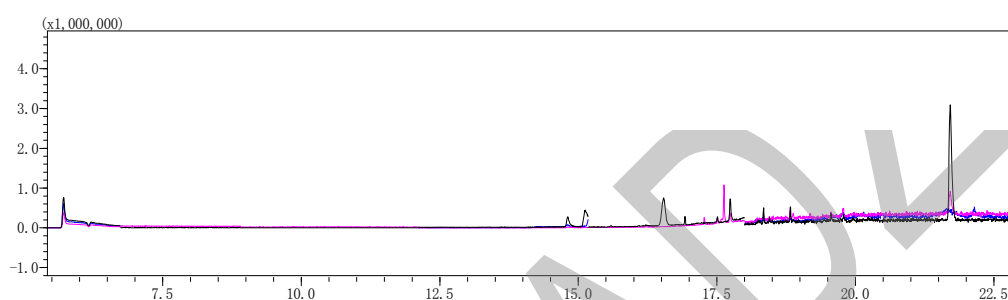


图 5 水溶性药品 MRM 色谱图

4. 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪，建立了药品中 8 种挥发性亚硝胺的检测方法。该方法前处理操作简单，重复性好。8 种挥发性亚硝胺的加标回收率在 67.0~99.7% 之间。此方法可为药品中挥发性亚硝胺的检测提供参考。

6. 烟草篇



GPC-GCMSMS 法同时测定卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺含量

摘要: 本文采用在线凝胶渗透色谱-三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS), 建立了一种同时测定主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺含量的方法。通过 GPC 系统进行净化, 去除提取液中的油脂及色素等大分子物质及其他杂质, 进样 400 μ L 到 GCMSMS 进行分析。结果显示, 方法在线性良好, 相关系数均大于 0.999, 以 3 倍信噪比计算检出限为 0.01~0.23ng/支, 各组分峰面积 RSD<8.1% (n=5), 样品加标平均回收率为 82.8%~108.6%。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 自动化程度高, 能够有效节省溶剂使用量。适合卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺的分析。

关键词: 在线凝胶渗透色谱-三重四极杆气质联用仪 卷烟 主流烟气 多环芳烃 N-亚硝胺

多环芳烃(PAHs)和N-亚硝胺 (TSNAs) 是卷烟主流烟气中主要有害物质。亚硝基降烟碱 (NNN) 和4-(甲基亚硝胺基吡啶基)-1-丁酮 (NNK)被国际癌症研究机构 (IARC) 列为强致癌物。因此, 对于主流烟气中的PAHs和TSNAs 含量的监测尤为必要。但是, 卷烟的燃烧产生的主流烟气机制复杂, 目前已被鉴定的超过 5000种化合物。而PAHs和TSNAs在主流烟气中的含量很低。对于检测和定量造成了极大地不便。

岛津在线凝胶渗透色谱-三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS) 系统, 在实现大体积进样的同时, 通过凝胶渗透色谱对样品起到了进一步净化的作用, 能够有效去除卷烟主流烟气中杂质, 从而有效提高检测灵敏度。

本文采用在线凝胶渗透色谱-三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS), 建立了一种卷烟主流烟气中多环芳烃和N-亚硝胺的快速检测方法, 该方法操作简单, 灵敏度高。

1 实验部分

1.1 仪器

在线凝胶渗透色谱-三重四极杆气质联用仪

(GPC-GCMSMS)

1.2 分析条件

GPC 条件:

色谱柱: Shodex CLNpak EV-200 (2.1mm \times 150mm)

流动相: 丙酮/乙酸乙酯 (5/5, V/V)

流速: 0.1mL/min

柱温: 40 $^{\circ}$ C

进样量: 10 μ L

样品捕集环路体积: 400 μ L

GC-MS 条件:

色谱柱: 惰性石英管: 5m \times 0.53mm

预柱: Rtx-5 MS, 5m \times 0.25mm \times 0.25 μ m

分析柱: Rtx-5 MS, 25m \times 0.25mm \times 0.25 μ m

柱温程序: 82 $^{\circ}$ C(5min)_8 $^{\circ}$ C/min_300 $^{\circ}$ C (7.75min)

PTV 进样口温度程序: 120 $^{\circ}$ C(5min)_100 $^{\circ}$ C/min_250 $^{\circ}$ C(33.4min)

进样口压力程序: 120kPa(0min)_100kPa/min_220kPa(4.4min)_(-49.8 kPa/min)_120kPa (31.0min)

隔垫吹扫程序: 5.0mL/min_(-10mL/min)_0 mL/min(6min)_10mL/min_5mL/min(32min)

不分流进样时间：7min；

接口温度：300℃；离子源温度：200℃

溶剂切割时间：18min

采集方式：MRM，采集条件见表 1

1.3 样品前处理

卷烟按照GB/T 19609-2004，ISO 4387:2000规定的条件抽吸，以剑桥滤片捕集主流烟气颗粒物，然后将滤片放入锥形瓶中并加入200 μL内标（浓度为1μg/mL）和20 mL乙酸乙酯，之后再以200 r/min的速度振荡20 min，静置，0.22μm微孔滤膜滤过后。上机分析。

2 结果与讨论

2.1 标准谱图

PAHs、TSNAs 及氘代内标 MRM 检测结果如图 1 所示，特征碎片离子见表 1。

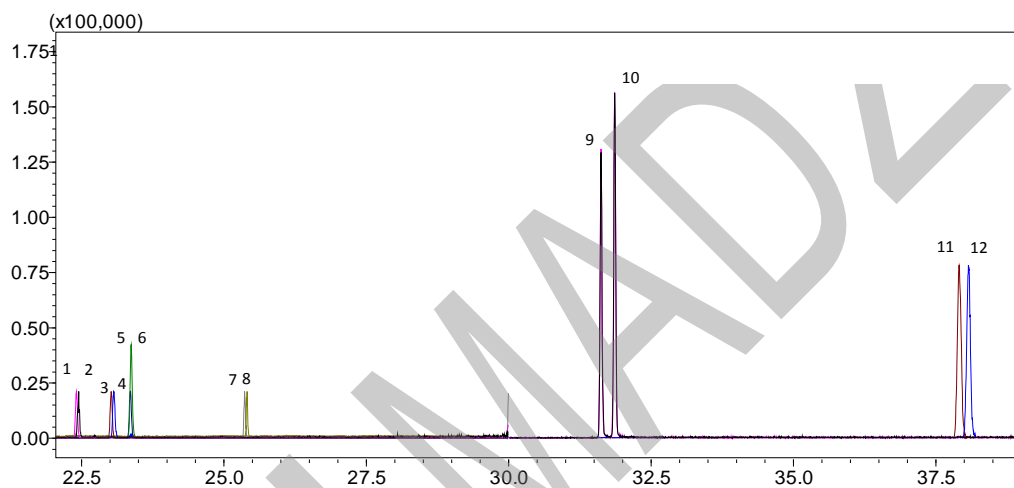


图 1 PAHs 与 TSNAs 混和标准品及氘代内标 MRM 图

表 1 PAHs、TSNAs 及氘代内标特征碎片离子 (m/z)

No.	英文名	中文名	CAS	保留时间	定量离子	定性离子
1	NNN-d4	氘代-N-亚硝基降烟碱	66148-19-4	22.409	181.00>151.00	181.00>109.00
2	NNN	N-亚硝基降烟碱	16543-55-8	22.45	177.00>147.00	177.00>105.00
3	NAT-d4	氘代-亚硝基新烟草碱	1020719-69-0	23.022	163.00>161.00	163.00>109.00
4	NAT	亚硝基新烟草碱	71267-22-6	23.073	159.00>157.00	159.00>105.00
5	NAB-d4	氘代-N-亚硝基假木贼碱	1020719-68-9	23.354	165.00>137.00	165.00>110.00
6	NAB	N-亚硝基假木贼碱	1133-64-8	23.391	161.00>133.00	161.00>106.00
7	NNK-d4	氘代-4-(甲基亚硝胺基吡啶基)-1-丁酮	764661-24-7	25.359	181.00>150.00	181.00>122.00
8	NNK	4-(甲基亚硝胺基吡啶基)-1-丁酮	64091-91-4	25.406	177.00>146.00	177.00>118.00
9	BaA	苯并(a)蒽	56-55-3	31.625	228.00>226.00	228.00>202.00
10	Chry	蒽	218-01-9	31.865	228.00>226.00	228.00>202.00
11	BaP-d12	氘代-苯并(a)芘	63466-71-7	37.911	264.00>260.00	264.00>236.00
12	BaP	苯并(a)芘	50-32-8	38.08	252.00>250.00	252.00>226.00

2.2 标准曲线

以乙酸乙酯为溶剂，配制PAHs与TSNAs混合标准溶液，分别含NNN（400ng/支）、NAT（400ng/支）、NAB（400ng/支）、NNK（436ng/支）、BaA（876ng/支）、Chry（1064ng/支）、BaP（400ng/支）。按照2倍、5倍、10倍、20倍、50倍、100倍、200倍稀释至50mL容量瓶中，200 μ L内标（浓度为1 μ g/mL）得到标准曲线各浓度点。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标进行线性拟合。各组标准曲线如下所示。根据最小浓度标准溶液数据，计算仪器检出限(3倍信噪比计算)和定量限(10倍信噪比计算)，标准曲线、检出限、定量限结果见表2。

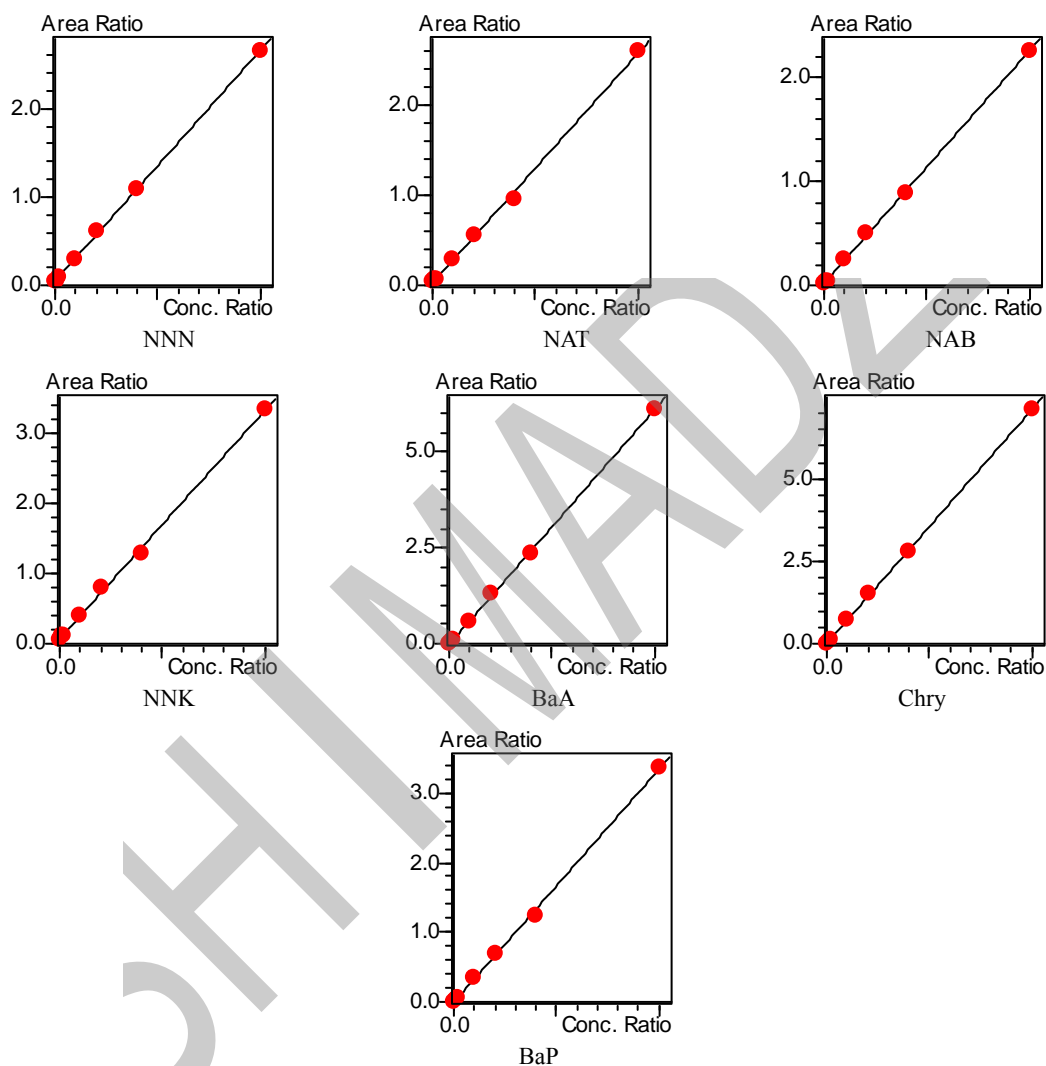


表2 各组分线性范围、相关系数、检出限及定量限

No.	化合物	线性范围(ng/支)	相关系数	检出限(ng/支)	定量限(ng/支)
1	NNN	2.00–200	0.9997	0.07	0.24
2	NAT	2.00–200	0.9991	0.03	0.09
3	NAB	2.00–200	0.9996	0.22	0.73
4	NNK	2.18–218	0.9992	0.23	0.76
5	BaA	4.38–438	0.9997	0.04	0.12
6	Chry	5.32–532	0.9997	0.03	0.10
7	BaP	2.00–200	0.9994	0.01	0.02

2.3 重复性及加标回收率

选取标准烟样品,依照前处理方法进行处理后,连续分析 5 次,计算峰面积重复性 RSD%,标准烟样品分别以 4(ng/支)、20(ng/支)、80(ng/支)三个浓度进行加标回收率实验,重复性及加标回收率结果见表 3。

表 3 重复性及加样回收率实验结果

No.	化合物	样品量	RSD%(n=5)	加标回收率%		
				4(ng/支)	20(ng/支)	80(ng/支)
1	NNN	84.1	3.9	84.0	87.8	87.5
2	NAT	98.8	4.3	103.6	99.1	95.6
3	NAB	10.8	4.6	100.8	101.8	95.2
4	NNK	85.3	8.1	85.8	83.9	82.8
5	BaA	12.5	2.9	105.0	108.6	105.4
6	Chry	16.1	3.2	102.9	105.4	104.6
7	BaP	6.3	3.3	108.3	108.5	108.3

3 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱-气质联用仪(GPC-GCMSMS)分析卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺,该方法在 GPC-GCMSMS 硬件基础上对 GPC 样品收集环做了改进,并且分别考察了不同比例流动相条件下多环芳烃与 N-亚硝胺的保留时间,实现了二者的在线净化与大体积进样,提高了工作效率,节省了溶剂消耗,该方法操作简单,快速,适合卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺的分析。



本公司三条工厂获得 ISO 认证

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
 邮政编码: 100020
 电话: (010) 8525-2310/2312
 传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼
 邮政编码: 200052
 电话: (021) 2201-3888
 传真: (021) 2201-3555

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
 邮政编码: 110001
 电话: (024) 2383-6735
 传真: (024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
 邮政编码: 610015
 电话: (028) 8619-8421/8422
 传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室
 邮政编码: 430022
 电话: (027) 8555-7910
 传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼
 邮政编码: 510010
 电话: (020) 8710-8603
 传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
 邮政编码: 710065
 电话: (029) 8838-6016
 传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
 邮政编码: 830000
 电话: (0991) 230-6271/6272
 传真: (0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871) 315-2987
 传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0278
 传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
 邮政编码: 400010
 电话: (023) 6380-6057/6058
 传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
 邮政编码: 518040
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和广场A区14层1405、1406室
 邮政编码: 450046
 电话: (0371) 8663-2981/2983
 传真: (0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
 电话: (00852) 2375-4979
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知