

液质联用技术在环境检测中的应用



前言

保护环境和治理污染是当前攸关国计民生的重大课题。其中环境检测工作为环境质量评价提供主要的评定依据，对环保工作起到至关重要的作用。随着人们健康意识的增加、环境污染的加剧，环境检测相关法规中大量增加微量有机污染物、农药、消毒副产物等指标项目。在应对低含量污染物检测方面，液质联用系统正在以其高灵敏度、高准确度以及高通量等特点在环境监测领域得到越来越广泛地应用。2017 年 4 月生态环境部在“十三五”国家环境保护标准制修订项目清单中纳入一系列基于液相色谱质谱联用系统的检测标准，以此进一步规范环境检测工作。

作为全球著名的一体化分析仪器解决方案供应商，安捷伦在环境分析和法规遵循方面拥有超过 40 年的经验，可以提供水、土壤或空气中有机和无机化合物分析的最佳解决方案，包括仪器、色谱工作站、消耗品和服务。安捷伦液质联用系统专业、灵活、稳定且可靠，其中的三重四极杆质谱系统具有多反应监测模式 (MRM)，能够克服复杂基质的干扰，提供高选择性和高灵敏度的分析结果，是目前环境样品中痕量组分定量分析的黄金标准；而高分辨飞行时间质谱具有卓越的分辨率、质量精度和同时定性定量分析能力，特别适合环境样品中未知污染物的筛查和定性分析；在线固相萃取液质系统通过大体积进样在线富集，可实现目标分析物的高通量和超高灵敏度分析，消除手动方法中因操作者反复操作 SPE 而引入的人为误差，最大程度提高分析物的回收率，从而极大降低环境水样中痕量物质检测所需的人力、时间和溶剂成本。

基于安捷伦公司技术团队持续多年的技术投入和经验积累，现已形成一套针对环境系统相关检测项目的完备方案。本应用文集重点收录不同液质平台在环境常规检测项目中的应用，可以帮助您找到适合的分析方案，让您对检测工作信心十足。



目录

三重四极杆液质联用系统

环境水体与土壤中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定	5
环境水、土壤和生物体中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定	8
土壤和沉积物中 15 种苯胺和联苯胺类化合物的测定	10
水中氨基甲酸酯类农药的测定	13
水中 19 种磺胺类抗生素的测定	16
水中 8 种亚硝胺的测定	19
水中硝基苯酚类化合物的测定	21
水中苯氧羧酸类除草剂的测定	23
水中微囊藻毒素的测定	25
水中 23 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定	27
水中丁基黄原酸的测定	30
水中 16 种有机磷农药的测定	32
水中 28 种全氟 / 多氟烷基化合物的测定	35
饮用水中卤乙酸类消毒副产物的测定	38
水中丙烯酰胺的测定	41
水中 8 种激素的测定	43
水中双酚 A 的测定	45
水中药物和个人护理用品 (PPCP) 的高通量检测	47

在线固相萃取液质联用系统 (Online SPE LC-MS)

在线 SPE-UHPLC/MS/MS 检测水中的新兴有机污染物	51
高灵敏度检测水中的痕量有机污染物	54
饮用水、地表水和地下水中的痕量除草剂的检测	58
水中微囊藻毒素的高灵敏度检测	62
水中 4 种 β 内酰胺类抗生素的检测	65

高分辨液质联用系统

使用 UHPLC/Q-TOF MS 和精确质量数据库与谱库筛查和鉴定污水处理厂出水中的新兴污染物	69
对污泥中的环境污染物同时进行靶向定量和疑似物筛查	72

三重四极杆液质联用系统

环境水体与土壤中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定

前言

本方法采用 WAX 柱, 通过改变 pH 值来控制全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 在柱上的保留能力, 完成水样及土壤提取液的富集和净化, 并用超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱采用内标法定量测定。

实验部分

样品采集与保存

样品的采集、运输及保存参照 GB 17378.3 和 HJ/T 166 一般性规定。采集的样品运输至实验室后在 4 °C 下避光保存, 2 周内完成样品前处理, 1 个月内完成样品分析。

样品前处理

取 500 mL 水样, 加入 10 ng $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 及 10 ng $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 标准替代物, 混匀后经石英滤膜过滤。然后将样品以 3–5 mL/min 的流速通过预先经 0.5% 氨水甲醇溶液、甲醇和超纯水活化的 WAX 柱。上样完毕后, 依次采用 8 mL 超纯水和 8 mL 乙酸缓冲液 (pH = 4) 淋洗小柱, 真空干燥 1 h 后, 使用 8 mL 甲醇淋洗小柱, 弃掉淋洗液。再使用 6 mL 0.5% 氨水甲醇溶液洗脱小柱, 收集洗脱液并氮吹浓缩至近干, 然后加入 10 ng $^{13}\text{C}_2$ -PFOA, 使用甲醇定容至 1 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后转移至 2 mL PP 材质的进样瓶中待测。

土壤样品干物质和水分参照 HJ 613-2011 进行测定。准确称取 5.00 g 阴干样品置于离心管中, 加入 10 ng $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 及 10 ng $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 标准替代物品。加入 10 mL 甲醇水溶液 (v/v, 1/1), 涡旋混匀后室温下 200 rpm 振荡 30 min、室温下超声提取 30 min、6000 rpm 离心 5 min。收集上清液。重复提取三次, 合并上清液, 用水稀释至甲醇含量低于 10%。然后参照水样进行净化富集。

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 2.1 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 2 mmol/L 乙酸铵水溶液, B) 乙腈, 梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：35° C

进样量：5 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	30
3	65
4	65
5	100
8	100

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI, 负离子模式

毛细管电压：2500 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 ° C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：325 ° C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	驻留时间 (ms)
PFOA	413	369*/169	80	7*/18	50
$^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$	415	370*/169	80	7*/18	50
$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	417	372*/169	80	7*/18	50
PFOS	499	99*/80	190	50*/54	50
$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	503	99*/80	190	50*/54	50

注：*代表定量离子

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

在优化后的色谱质谱条件下，目标化合物在 5 min 内实现基线分离。对于废水和底泥等复杂基质，当目标化合物流出色谱柱后，采用纯乙腈洗脱 3 min，尽可能使残留基质流出色谱柱。如果系统中 PFOA/PFOS 本底较高，可以在进样器前串联一支相同填料的色谱柱，将来自 LC 系统的干扰物进行捕集，从而将其与目标物分离，去除干扰，实现目标化合物的准确定量。

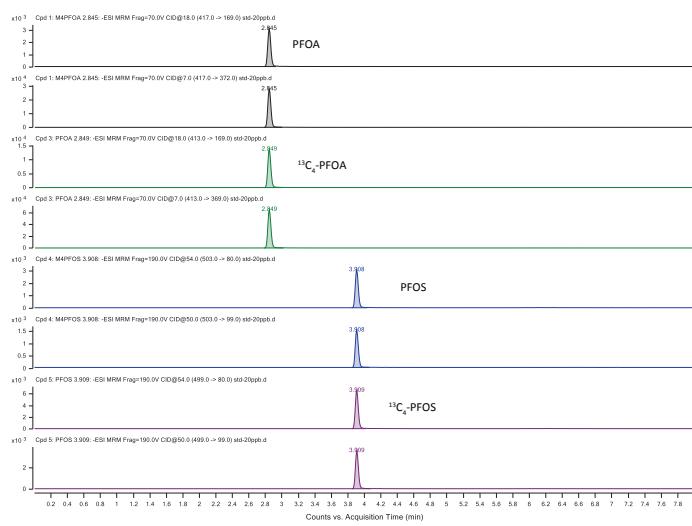


图 1. PFOA 和 PFOS 及其同位素内标 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 和 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$) 的提取 MRM 色谱图

线性范围与方法准确度和精密度

采用同位素稀释法进行定量，在 0.50–200 μ g/L 的浓度范围内 PFOA 和 PFOS 的线性良好，回归系数均达到 0.997。分别选择各种水和土壤作为基质来评价方法的准确度和精密度。考虑到环境样品中 PFOA/PFOS 的残留浓度相差较大，实验中针对不同基质采用不同的加标浓度。每个浓度水平重复 6 次测定。标准品在水样过滤或土样提取前加入，然后进行相应的提取净化过程。实验结果如表 3 所示，在测试的三个浓度水平下，PFOA 在纯水中的回收率在 91.1%–94.1% 之间，相对标准偏差 (RSD) 在 1.3%–4.8% 之间；PFOS 的回收率在 88.0%–93.8% 之间，RSD 在 0.80%–5.3% 之间。对于地表水和废水在相应的加标浓度下，PFOA 和 PFOS 的回收率分别介于 88.4%–98.8% 和 90.8%–97.3% 之间，RSD 分别介于 2.2%–14% 和 0.9%–

4.1% 之间。对于空白土、土壤与底泥，在相应的加标浓度下，PFOA 的加标回收率介于 98.5%–113% 之间，RSD 介于 0.6%–5.7% 之间；PFOS 的加标回收率在 96.8%–111% 之间，RSD 介于 0.4%–6.6% 之间。以上结果表明，本方法能够准确可靠地检测各类环境水与土壤基质中痕量的 PFOA 和 PFOS。

表 3. 各种不同水与土壤基质中加标回收率与精密度

基质	加标浓度	PFOA		PFOS	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
水空白	2.5 ng/L	91.1	2.6	88.0	5.3
	40 ng/L	94.1	1.3	93.4	0.8
	200 ng/L	92.0	4.8	93.8	5.3
河水	2.5 ng/L	90.7	14	95.5	4.1
	40 ng/L	88.4	3.5	90.8	0.9
废水	200 ng/L	98.8	2.2	97.3	2.0
土空白	0.50 µg/kg	113	1.2	111	0.7
	5.0 µg/kg	101	0.6	99.5	1.5
	20 µg/kg	98.9	0.6	98.6	0.8
土壤	5.0 µg/kg	103	1.8	97.6	0.4
	20 µg/kg	98.6	0.9	96.8	2.9
底泥	5.0 µg/kg	103	4.2	102	2.2
	20 µg/kg	104	5.7	103	6.6

结论

本法应用弱阴离子交换柱进行样品前处理，结合超高效液相色谱三重四极杆质谱和同位素稀释法测定环境水体与土壤中的 PFOA 和 PFOS。该方法可有效富集并去除复杂样品中的基质干扰，灵敏度高，线性范围宽，回收率和精密度均满足准确定量要求，可用于环境水体与土壤基质中痕量 PFOA 和 PFOS 的分析。

(详细数据参见 5994-0437ZHCN)

实际样品分析

使用本方法对北京地区地下水、地表水及周边土壤和沉积物进行了监测。监测结果表明：北京地区地表水及地下水 PFOA 和 PFOS 的残留水平处于几到几十 ng/L 浓度水平，受污染程度较低；周边地区的土壤及沉积物中 PFOA 及 PFOS 大部分均未检出。

环境水、土壤和生物体中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定

前言

本方法用于检测环境水、土壤和生物体中的六溴环十二烷（HBCD）和四溴双酚 A（TBBPA）。将样品提取后经无水硫酸钠脱水、硅胶柱净化浓缩后，使用超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用技术进行检测，采用同位素稀释法进行定量，可灵敏、准确、可靠地检测各基质样品中痕量的六溴环十二烷和四溴双酚 A，完全满足环境实验室监测要求。

实验部分

样品前处理

量取 500 mL 水样于锥形分液漏斗中，加入内标使用液和 20 mL 正己烷，剧烈振荡 2 min。静置分层后，取上层正己烷，过无水硫酸钠柱脱水。再次加入 20 mL 正己烷重复上述操作，合并 2 次萃取液，在 40 °C 水浴下旋转蒸发浓缩至近干，加入 5 mL 正己烷复溶。移取提取液至已用 10 mL 正己烷活化后的硅胶固相萃取柱 (1 g, 6 mL) 上，先用 2 mL 正己烷淋洗，再用 5 mL 二氯甲烷洗脱；洗脱液于 40 °C 下用氮气吹干，加 1.00 mL 甲醇复溶，经 0.22 μm 有机相微孔滤膜过滤后分析。

土壤、沉积物和生物样品（均质后），称取 5.00 g（准确至 0.01 g）置于 50 mL 离心管中，加入内标标准使用液和 15 mL 正己烷，涡旋振荡 1 min，超声振荡 10 min 后，在 6000 r/min 下离心 5 min，将上清液转移至旋转蒸发瓶；残渣用 15 mL 正己烷重复提取一次，所得上清液合并至旋转蒸发瓶，在 40 °C 水浴下旋转蒸发浓缩至近干，加入 5 mL 正己烷复溶，后续净化过程同上述水样净化过程。

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 2.1 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 水, B) 乙腈, 梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

进样量：5 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	30
3	65
4	65
5	100
8	100

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI, 负离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：2000 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：300 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：200 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	驻留时间 (ms)
HBCD	640.7	78.9* / 80.9	80	10* / 17	100
¹³ C ₁₂ -HBCD	652.7	78.9	80	10	100
TBBPA	542.7	78.9* / 417.9	200	67* / 46	100
¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.8	78.9	200	62	100

注：*代表定量离子

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱、质谱条件优化后，HBCD 三个同分异构体可实现基线分离，TBBPA、HBCD 及其同位素内标的典型 MRM 色谱图如图 1 所示。

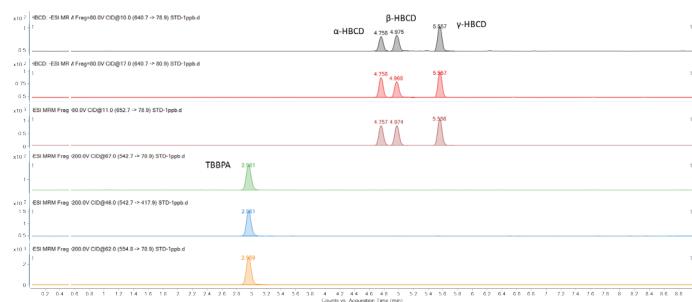


图 1. TBBPA、HBCD 及其同位素内标的 MRM 色谱图 (1 μ g/L)

线性范围与方法准确度和精密度

本方法采用同位素稀释法进行定量。在 0.1–100.0 μ g/L 的浓度范围内，TBBPA 和 HBCD 线性相关性良好，相关系数均达到 0.999。以海水、海洋沉积物和海鱼作为基质，在不同的 HBCD 加标浓度水平下评价方法的准确度。实验结果如表 3 所示，在不同的加标浓度下，各基质中 HBCD 的回收率均在 68.3 – 118.2% 之间。实验结果表明，本方法能够准确、可靠地检测各类海洋基质中痕量的 HBCD。

表 3. 海洋基质中 HBCD 加标回收率 (%)

基质	加标浓度	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
海水	2 ng/L	83.0	80.0	68.3
	20 ng/L	110.8	100.3	115.1
	40 ng/L	102.6	107.0	103.0
沉积物	0.4 ng/g	115.7	98.2	96.5
	2 ng/g	118.2	104.7	106.7
鱼	2 ng/g	84.5	102.4	83.3

结论

本方法采用硅胶柱进行样品净化和富集，使用超高效液相色谱和三重四极杆质谱联用技术，结合同位素稀释法，可测定不同基质样品中痕量的 TBBPA 和 HBCD。该方案可有效富集并去除复杂样品中的基质干扰，灵敏度高，线性范围宽，回收率满足准确定量的要求。

土壤和沉积物中苯胺类和联苯胺类化合物的测定

前言

本文采用安捷伦三重四极杆液质联用系统，建立了《土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法》标准中 15 种苯胺类和联苯胺类化合物的分析方案。

实验部分

样品前处理

参见《土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法》标准中前处理过程。

色谱条件

色谱柱：Agilent Eclipse Plus C18 (100 mm x 3.0 mm, 1.8 μ m)

流动相：A) 0.01% 甲酸水溶液，B) 0.01% 甲酸的甲醇溶液，梯度洗脱

流速：0.4 mL/min

柱温：40 °C

进样量：10 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	15
9	95
10	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：1000 V

雾化气：40 psi

鞘气温度：380 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：300 °C

干燥气流速：8 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
联苯胺	185	167	85	32
	185	141	85	28
苯胺	94	77	40	20
	94	51	40	36
4-甲基苯胺	108	91	100	20
	108	65	100	32
2-甲氧基苯胺	124	109	85	20
	124	92	85	20
3-甲基苯胺	108	91	105	20
	108	65	105	32
2-甲基苯胺	108	91	100	20
	108	65	100	32
2,4-二甲基苯胺	122	79	105	24
	122	107	105	16
4-硝基苯胺	139	122	85	12
	139	92	85	24
3-硝基苯胺	139	93	95	20
	139	76	95	36
4-氯苯胺	128	111	100	24
	128	93	100	20
2-萘胺	144	127	90	24
	144	77	90	44
2,6-二甲基苯胺	122	105	105	16
	122	79	105	24
3-氯苯胺	128	111	100	24
	128	93	100	20
3,3'-二氯联苯胺	253	217	130	24
	253	182	130	32
N-亚硝基二苯胺	199	169	80	10
	199	66	80	32

表 2. 多反应监测条件(续)

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
联苯胺-d8	193	174	109	32
苯胺-d5	99	82	120	20
3,3'-二氯联苯胺-d6	259	160	110	52
N-亚硝基二苯胺-d6	205	175	65	12

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱、质谱条件优化后，15 种苯胺类和联苯胺类化合物均可得到良好的色谱分离，浓度 0.5 μg/L 的混合标样的 MRM 色谱图如图 1 所示。

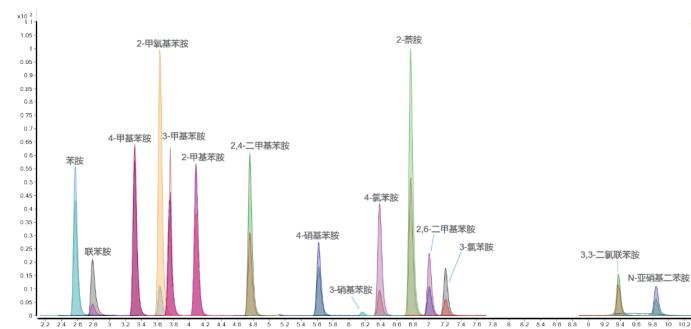


图 1. 15 种苯胺类和联苯胺类化合物 (0.5 μg/L) 的 MRM 色谱图

校准曲线

本方法采用内标法进行定量。配制 0.05–100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内 的混标工作溶液，依次进样分析，建立校准曲线，结果如图 2 所示。从中可以看出，各化合物的线性相关性良好，相关系数均达到 0.997 以上，可实现对目标物准确定量。

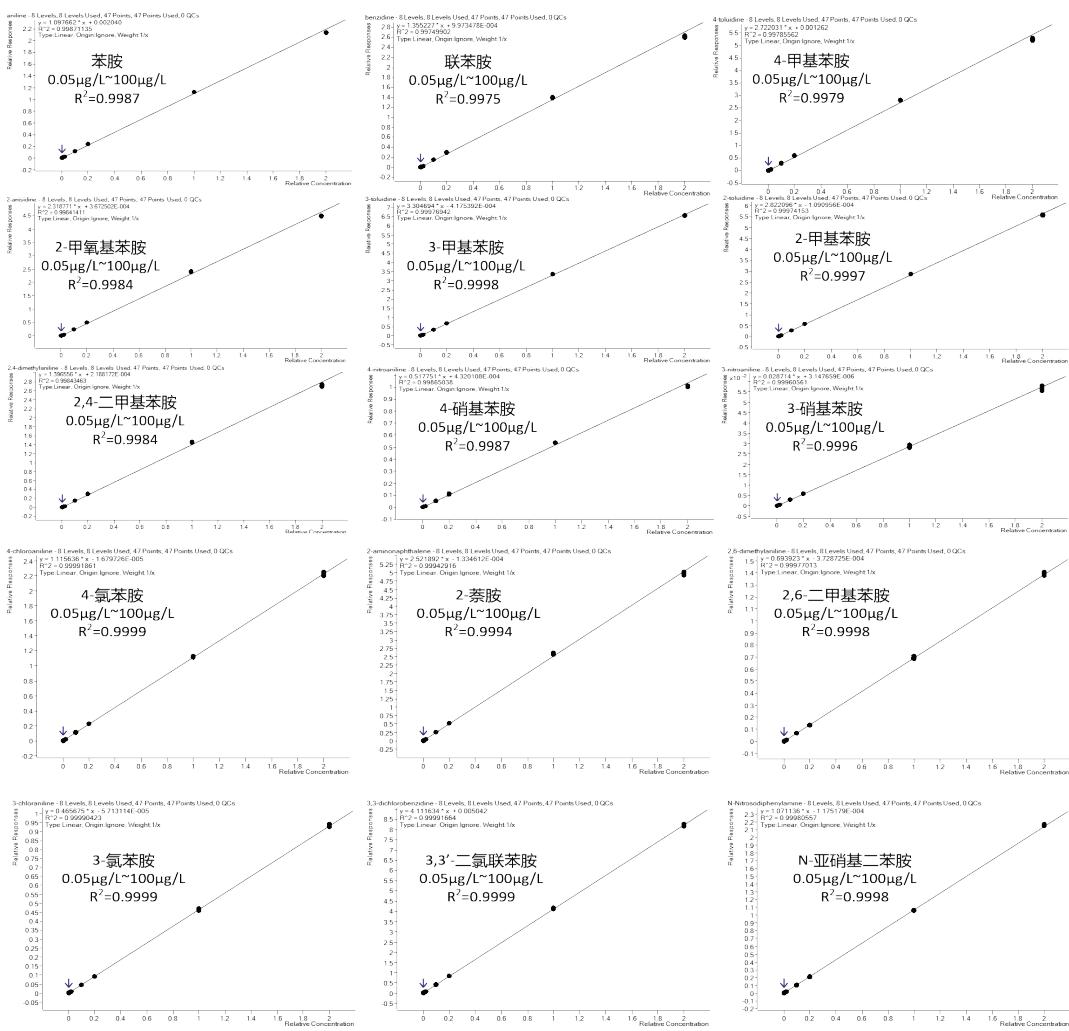


图 2. 15 种苯胺和联苯胺类化合物的校准曲线

结论

本文采用安捷伦超高效液相色谱和三重四极杆质谱联用技术，结合内标法，针对即将发布的《土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法》标准，建立了 15 种苯胺类和联苯胺类化合物的分析测试方法，该方法灵敏度高，线性范围宽，满足准确定量的要求。

水中氨基甲酸酯类农药的测定

前言

本文建立了快速检测环境样品中 15 种氨基甲酸酯分析方法。该方法快速、稳定、灵敏度高，完全满足环境实验室监测要求。

实验部分

样品前处理

环境水样经摇匀后通过 0.22 μm 滤膜过滤，添加适量内标后进样分析。

色谱条件

色谱柱：Agilent Eclipse Plus C18 (3.0 \times 150 mm, 1.8 μm)

流动相：A) 0.1% 甲酸水溶液，B) 甲醇，梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

进样量：20 μL

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
1	60
7	85
7.1	100
10	100

后平衡时间：4 min

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：300 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：350 °C

干燥气流速：5 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
抗蚜威 Pirimicarb	239.1	182.1	104	15
	239.1	72.1	104	25
速灭威 Metolcarb	166	109.1	84	9
	166	94.1	84	37
残杀威 Propoxur	210.1	168.1	68	5
	210.1	111.1	68	13
克百威 Carbofuran	222.1	165.1	92	9
	222.1	123.1	92	23
甲萘威 Carbaryl	202.1	145.1	78	5
	202.1	127.1	78	33
异丙威 Isopropcarb	194.1	137.1	94	3
	194.1	95.1	94	3
仲丁威 Fenobucarb	208.1	152.1	100	5
	208.1	95.1	100	13
猛杀威 Promecarb	208.1	151.2	96	5
	208.1	109.1	96	17
灭虫威 Methiocarb	226	169	94	9
	226	121	94	21
灭多威肟 Methomyl-oxime	106	58	78	13
	106	42	78	45
混杀威 2,3,5-Trimethacarb	194	137	92	9
	194	122	92	29
恶虫威 Bendiocarb	224	167	88	5
	224	109	88	17
氯灭杀威 Carbanolate	214	157	96	9
	214	121	96	25
灭多威 Methomyl	163.1	106.1	58	9
	163.1	88.1	58	5
3-OH克百威 3-OH Carbofuran	238	181	108	9
	238	163	108	13

表 2. 多反应监测条件(续)

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
甲萘威-D7 Carbaryl-D7	209	152	85	9
克百威-D3 Carbofuran-D3	225	165	54	9
甲硫威-D3 Methiocarb-D3	229	169	78	9
灭多威-D3 Methomyl-D3 1	166	106	60	9

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱质谱条件优化后，本方法可在 10 分钟内完成 15 种氨基甲酸酯的定性定量分析，采用梯度洗脱得到的色谱峰峰形良好，典型色谱图如图 1 所示。

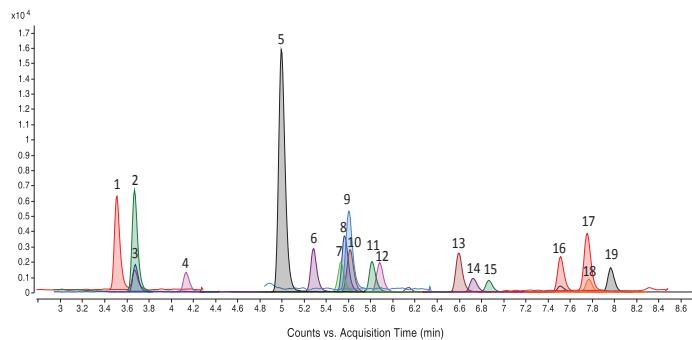


图 1. 15 种氨基甲酸酯标样和 4 种同位素内标的 MRM 色谱图

1. Methomyl-oxime; 2. Methomyl; 3. Methomyl-D3; 4. 3-OH Carbofuran; 5. Pirimicarb; 6. Metolcarb; 7. Bendiocarb; 8. Propoxur; 9. Carbofuran-D3; 10. Carbofuran; 11. Carbaryl-D7; 12. Carbaryl; 13. Isopropcarb; 14. Carbanolate; 15. 2,3,5-Trimethacarb; 16. Fenobucarb; 17. Methiocarb-D3; 18. Methomyl; 19. Promecarb

线性范围与方法准确度和精密度

本方法采用同位素稀释法进行定量，在 2–100 ng/L 浓度范围内各氨基甲酸酯线性相关性良好，线性相关系数均大于 0.999。使用空白水样配制浓度为 2.0、10 和 100 ng/L 的加标样品，平行分析 6 次，考察方法的准确度和精密度。实验结果如表 3 所示，各氨基甲酸酯的回收率均在 70.8–124.4% 之间，RSD 在 0.69–7.57% 之间。实验结果表明本方法能够准确、可靠地检测环境水中痕量氨基甲酸酯类化合物。

表 3. 氨基甲酸酯基质加标样品准确度和精密度实验结果 (n = 6)

化合物	2 ng/L		10 ng/L		100 ng/L	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
抗蚜威 Pirimicarb	70.8	3.29	83.6	2.15	106.1	4.36
速灭威 Metolcarb	106.8	1.95	83.9	3.78	99.7	4.27
残杀威 Propoxur	102.6	7.57	96.4	4.72	106.3	1.26
克百威 Carbofuran	87.4	1.05	90.7	6.32	105.1	2.67
甲萘威 Carbaryl	101.5	5.62	89.8	1.59	106.4	2.74
异丙威 Isopropcarb	78.2	2.59	88.0	0.77	108.1	1.59
仲丁威 Fenobucarb	102.5	7.98	80.1	1.49	100.6	4.82
猛杀威 Promecarb	96.7	4.62	83.7	1.48	106.6	2.88
灭虫威 Methiocarb	91.5	5.34	88.1	2.28	103.0	1.31
灭多威肟 Methomyloxime	117.2	7.10	99.7	3.27	124.4	3.40
混杀威 2,3,5-Trimethacarb	86.3	10.60	90.6	7.36	115.1	0.69
恶虫威 Bendiocarb	76.6	5.76	88.5	7.92	109.0	0.84
氯灭杀威 Carbanolate	82.6	2.86	98.0	4.04	102.4	1.13
灭多威 Methomyl	109.5	4.47	105.7	4.04	106.3	3.07
3-羟基克百威 3-OH Carbofuran	100.6	6.56	85.3	2.13	94.9	1.21

结论

本实验采用直接进样和同位素稀释法测定水中氨基甲酸酯农药，该方法具有快速、灵敏度高、准确和稳定性好等特点，能够满足环境水质分析的要求。

水中 19 种磺胺类抗生素的测定

前言

为准确监测饮用水水源、地表水和地下水等环境水体中磺胺类药物的残留水平，本文提供了一种基于液相色谱三重四极杆质谱平台同时检测 19 种磺胺类药物的快速、灵敏、准确的方法。

实验部分

样品前处理

量取 500 mL 水样，加入 EDTA 使最终浓度达到 0.5 g/L，调节水样的 pH 至 4–7 之间，加入回收替代物 (IS1、IS2 和 IS3) 后，通过石英膜过滤。将过滤后水样以约 5–10 mL/min 的流速加载到预活化的 AgilentBondElut PPL-SPE 柱 (500 mg, 6 mL) 中，用 5 mL 纯水淋洗后，真空干燥 SPE 柱，再用 7 mL 含 2% 氨水的甲醇洗脱。洗脱液在 40 °C 下用氮气干燥，使最终体积 ≤ 0.5 mL，加入进样内标 (IS4)，用纯水定容至 1mL，充分涡旋混合，在 13000 rpm 的转速下离心 5 分钟，得到上清液采用 LC/MS/MS 进行分析。

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18 (2.1 mm x 150 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 0.2% 乙酸水溶液, B) 甲醇, 梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：35 °C

进样量：2 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	10
8	40
12	65
13	95
16	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI, 正离子模式

毛细管电压：3500 V

喷嘴电压：500 V

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：325 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子	子离子	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	IS
Sulfaphenazole	315.4	92	130	43	IS3
	315.4	65	130	78	
Sulfadimethoxine	311.4	156	130	18	IS3
	311.4	92	130	34	
Sulfadaxine	311.4	156	130	22	IS2
	311.4	92	130	38	
Sulfaquinoxaline	301.4	156.1	110	16	IS3
	301.4	92.1	110	36	
Trimethoprim	291.3	261	120	28	IS2
	291.3	230.1	120	36	
Sulfachloropyridazine	285	156	100	14	IS2
	285	92	100	36	
Sulfamonomethoxine	281.3	156	70	16	IS2
	281.3	92.2	70	34	
Sulfamethoxypyridazine	281.3	92.2	100	34	IS2
	281.3	156	100	18	
Sulfamerazine	281.3	156	110	16	IS2
	281.3	92.2	110	32	
Sulfamethazine	279.3	92.1	100	32	IS2
	279.3	65.2	100	64	
Sulfabenzamide	277.2	156	80	12	IS3
	277.2	108	80	28	
Sulfamethizole	271.3	92.1	90	28	IS2
	271.3	65.1	90	56	
Sulphisoxazole	268.3	155.9	100	12	IS2
	268.3	92.1	100	30	
Sulfamerazine	265.3	92	110	32	IS2
	265.3	65.2	110	58	
Sulfathiazole	256	156.1	100	14	IS1
	256	65.2	100	56	
Sulfamethoxazole	254.3	156	100	16	IS2
	254.3	65.2	100	54	
Sulfadiazine	251.3	156	100	16	IS1
	251.3	92	100	32	
Sulfapyridine	250.3	156	110	16	IS1
	250.3	91.9	110	32	
Sulphacetamide	215.2	156	65	7	IS1
	215.2	108	65	20	
¹³ C ₆ -Sulfapyridine (IS1)	256	162	110	21	
¹³ C ₃ -Trimethoprim (IS2)	294	230	120	38	
¹³ C ₆ -Sulfadimethoxine (IS3)	317	162	130	21	
¹³ C ₆ -Sulfamethizole (IS4)	277	162	90	38	

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱、质谱条件优化后, 几组同分异构体可实现基线分离, 浓度 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的磺胺混合标样的 MRM 色谱图如图 1 所示。

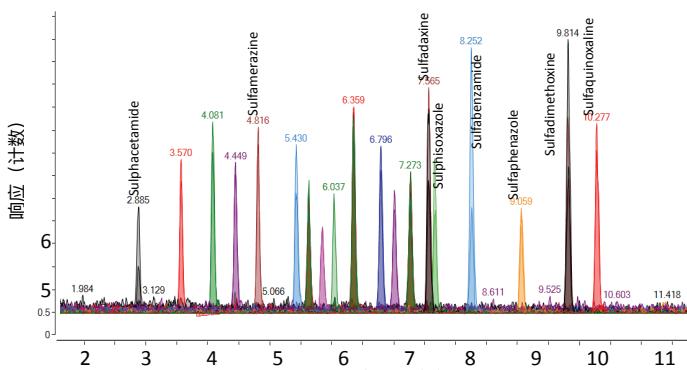


图 1. 磺胺混合标样 (0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$) 的 MRM 色谱图

方法的线性范围、准确度和精密度

本方法采用同位素稀释法进行定量, 在 0.5–200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围内所测试的磺胺类药物均表现出优异的线性, 如图 2 所示, 回归系数 (R^2) 均高于 0.996。

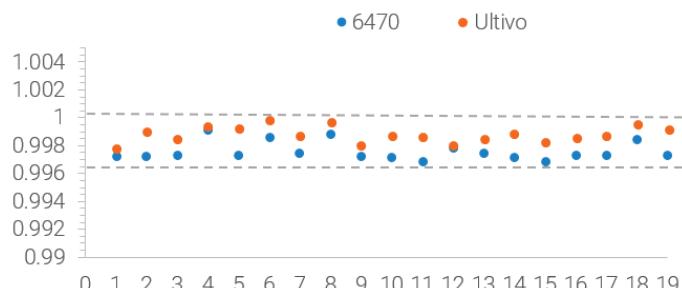


图 2. 0.5–200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内磺胺的线性回归系数 (R^2)

在 500 mL 水样中分别添加 10、100 和 200 ng 磺胺, 平行分析 6 次, 考察方法的准确度和精密度。结果如图 3 所示, 各磺胺的回收率均在 70.5%–96.4% 之间, RSD 在 0.3%–12.3% 之间, 表明本方法能够准确、可靠地检测环境水样中的痕量磺胺类化合物。

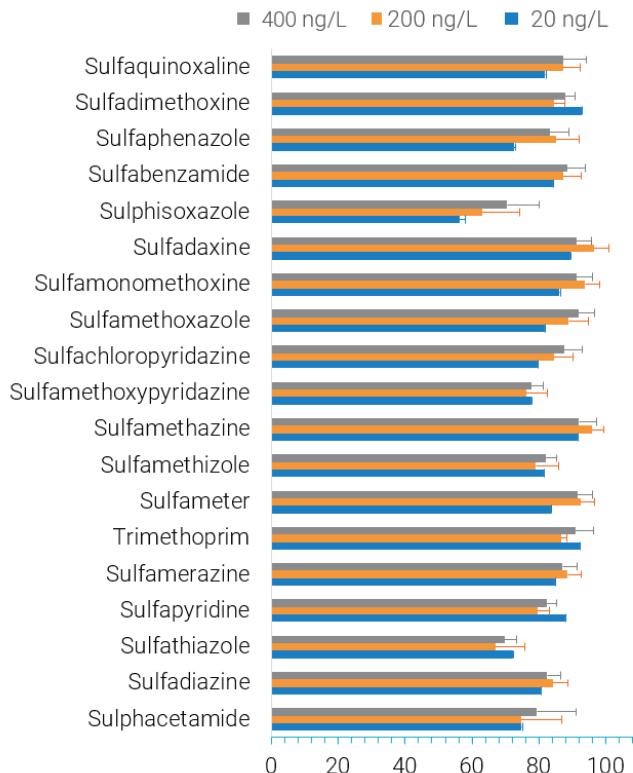


图 3. 水中三个浓度级别 (20、200 和 400 ng/L) 磺胺的回收率 (%)

结论

本文所述方法采用安捷伦专利极性官能化反相聚合物 Bond Elut PPL SPE 小柱进行样品净化和富集, 使用超高效液相色谱和三重四极杆质谱联用技术, 结合同位素稀释法, 可测定不同环境水体中的痕量的磺胺类化合物。该方法灵敏度高, 线性范围宽, 回收率和精密度均满足准确定量的要求。

(详细数据参见 5994-1676ZHCN)

水中 8 种亚硝胺的测定

前言

本文建立了液相色谱三重四极杆质谱法测定水中 8 种亚硝胺类化合物的测定方法，组分包括 N- 亚硝基二甲胺 (NDMA)、N- 亚硝基二乙胺 (NDEA)、N- 亚硝基吗啉 (NMOR)、N- 亚硝基哌啶 (NPIP)、N- 亚硝基吡咯烷 (NPYR)、N- 亚硝基甲乙胺 (NMEA)、N- 亚硝基二丁胺 (NDBA) 和 N- 亚硝基二丙胺 (NDPA)。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 2.1 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 0.1% 甲酸水溶液，B) 甲醇，梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：40 °C

进样量：10 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
1	20
5	95
7	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：APCI，正离子模式

毛细管电压：3000 V

电晕电流：4 μ A

蒸发室温度：250 °C

雾化气：35 psi

干燥气温度：325 °C

干燥气流速：4 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
NDBA	159.2	41.1/57.1	80	25/14
NDEA	103.1	47.1/75.1	90	17/9
NDMA	75.1	43.1/58	90	18/12
NDPA	131.2	43.1/89.1	80	14/9
NMEA	89.1	43.1/61.1	80	11/12
NMor	117.1	45.1/87.1	80	21/11
NPip	115.1	41.1/69.1	100	25/15
NPyr	101.1	41/55.1	90	30/19
NDPA-d14	145.1	50.1/97	100	16/11

线性范围与方法准确度和精密度

配制浓度依次为 0 μ g /L、10 μ g /L、20 μ g /L、40 μ g /L、100 μ g /L 和 200 μ g /L 的 N- 亚硝胺系列标准溶液，在该浓度范围内 8 种化合物的相关系数均大于 0.995，线性关系良好。选取地表水作为实际样品，在 5.0 μ g/L 和 20.0 μ g/L 浓度水平下进行加标回收实验，每个浓度水平下配制 6 份平行样品，直接进样分析，并计算 6 次测定的相对标准偏差和加标回收率。结果如表 3 所列，加标回收率在 93.0%–99.2% 之间，相对标准偏差 (RSD) 在 1.9%–5.3% 之间。以上实验结果表明本方法能够准确、可靠地检测地表水样中的痕量亚硝胺。

表 3. 地表水加标精密度与准确度结果 (n = 6)

化合物	5.0 μ g/L		20.0 μ g/L	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
NDMA	96.6	3.8	96.3	4.8
NMor	93.3	4.5	99.2	4.5
NMEA	94.4	2.5	99.2	3.0
NPyr	95.0	4.8	95.2	3.6
NDEA	93.5	5.3	97.9	3.2
NPip	94.0	3.9	93.0	2.7
NDPA	95.5	3.2	98.8	2.7
NDBA	95.3	2.9	98.4	1.9

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱、质谱条件优化后，可在 7 分钟内实现 8 种亚硝胺的有效分离和检测。8 种亚硝胺和同位素内标的 MRM 色谱图如图 1 所示。

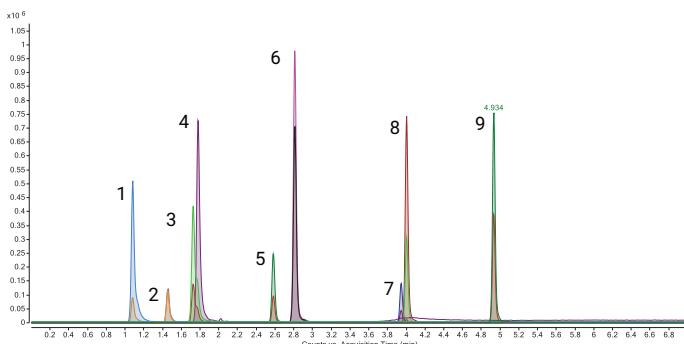


图 1. N- 亚硝胺类化合物的 MRM 色谱图 (50 μ g/L)

1:NDMA;2:NMor;3:NMEA;4:NPyr;5:NDEA;6:NPip;7:NDPA-d14;8:NDPA;9:NDBA

结论

本方法采用液相色谱三重四极杆质谱法多反应监测模式对水中 8 种亚硝胺化合物进行了分析测定，采用内标法定量，方法快速、准确、灵敏度高，能够满足现行检测需求。

水中硝基苯酚类化合物的测定

前言

本文采用超高效液相色谱和三重四极杆联用系统建立了直接进样测定水体中 4 种硝基苯酚化合物的方法。此方法与环保部最新颁布的《水质 硝基酚类化合物的测定 高效液相色谱 - 三重四极杆串联质谱法》保持了一致性，并且安捷伦三重四极杆液质联用系统具有更加优异的线性范围和灵敏度。

实验部分

色谱条件

色谱柱 : Agilent Zorbax SB-C18 (2.1 x 100 mm, 1.8 μ m)

流动相 : A) 10 mmol/L 甲酸铵 - 甲酸水溶液, pH = 4.0 ; B) 甲醇 ; 梯度见下表

流速 : 0.2 mL/min

柱温 : 30 °C

进样量 : 10 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	25
8	60
9	95
10	95

后平衡时间 : 3 min

质谱条件

离子源：ESI，负离子模式

毛细管电压：2500 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：300 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：250 °C

干燥气流速：5 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	驻留时间 (ms)
2,4,6-三硝基酚	228	182/198	110	16/12	20
2,4-二硝基酚	183	109/123	110	24/16	20
2,4-二硝基酚-d3	186	112/126	100	24/16	20
2,6-二硝基酚	183	64/79	110	24/20	20
4-硝基酚	138	46/92	100	40/20	20

线性范围与方法的准确度

用超纯水将 4 种标准品的混合溶液稀释成 10 ng/L–50 µg/L 的标准系列曲线，于每毫升标准系列溶液中加入 10.0 µL 内标标准使用液，使内标的质量浓度为 2.0 µg/L。在此浓度范围内，4 种硝基酚类化合物的线性相关系数均大于 0.996，线性关系良好。对取自成都高新区地表水的空白样品中加入 0.1 ng/mL (L1) 和 10 ng/mL (L2) 的混合标准品溶液，进样分析并计算其回收率。结果如图 2 所示，4 种硝基苯酚类化合物的回收率在 83%–118% 之间。

硝基苯酚类化合物回收率 (%)

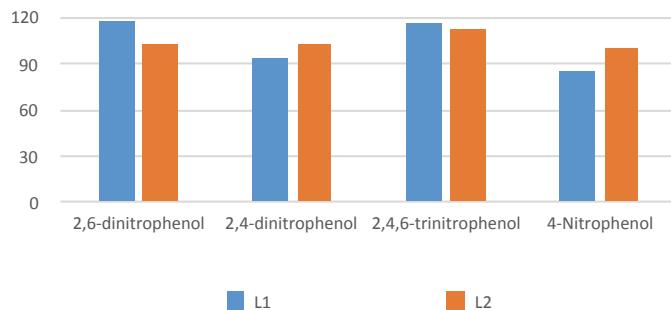


图 2. 地表水中硝基苯酚化合物加标回收率

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

本方法可在 10 分钟内对 4 种硝基苯酚类化合物完成 LC-MS/MS 的分析，典型色谱图见图 1。从图中可以看出，采用此梯度洗脱程序得到的色谱峰具有良好的分离和峰形。

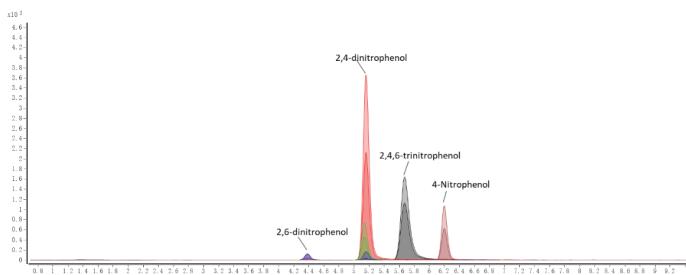


图 1. 4 种硝基苯酚类化合物和内标物的 MRM 色谱图 (10 ng/mL)

结论

本方法使用安捷伦三重四极杆液质联用系统对 4 种硝基苯酚类化合物进行检测，该方法具有快速、高灵敏度、准确和稳定性好等特点，能够满足环境水质分析的要求。

水中苯氧羧酸类除草剂的测定

前言

生态环境部于 2015 年 12 月颁布了 HJ 770-2015《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定液相色谱 / 串联质谱法》，对水中苯氧羧酸类除草剂的检测进行了规范。本文使用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统，建立了快速检测地表水中 8 种苯氧羧酸除草剂的分析方法。该方法可以在低浓度下进行测定，灵敏度是原标准方法的 50–100 倍，且仪器仍呈现了良好的稳定性。

实验部分

样品前处理

环境水样经摇匀后通过 0.22 μm 滤膜过滤，添加适量内标后进样分析。

色谱条件

色谱柱：Agilent Zorbax SB-C18 (2.1 x 100 mm, 1.8 μm)

流动相：A) 2 mmol/L 乙酸铵水溶液，B) 乙腈，梯度见下表

流速：0.2 mL/min

柱温：40 °C

进样量：10 μL

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	12
1	12
5	50
5.5	95
8	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，负离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：300 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：260 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
2,4,5-TP	269/267	197/195	70	12/12
2,4,5-T	255/253	197/195	70	10/12
2,4-DB	249/247	163/161	60	5/5
2,4-DP	235/233	163/161	70	12/12
MCPB	229/227	143/141	60	5/8
2,4-D	221/219	163/161	70	12/12
MCPP	215/213	143/141	80	12/15
MCPA	227/225	169/167	70	12/12
2,4-D- ¹³ C ₆	227/225	163/161	70	12/12

线性范围与精密度

采用本文所述方法在 50 ng/L–100 µg/L 浓度范围内对 8 种苯氧羧酸类除草剂的线性相关性进行讨论，每种化合物均采用了 8 个浓度等级，每个等级重复进样 3 次，浓度跨度大于 10⁴，各化合物线性相关系数 R² 均大于 0.99，线性相关性良好。在地表水空白基质样品溶液中添加苯氧羧酸类除草剂的混合标准溶液，加标浓度为 100 ng/L，平行分析 10 次，考察方法精密度。实验结果如表 3 所示，在低浓度加标浓度下，8 种化合物的峰面积 RSD 值均在 10% 以内，重复性良好。

表 3. 地表水空白加标样品 (100 ng/L) 峰面积的 RSD 值

进样序列号	2,4-D	MCPA	MCPP	2,4-DP	2,4,5-T	2,4,5-TP	2,4-DB	MCPB
1	1635	1485	1298	2108	4042	2986	775	677
2	1622	1618	1112	2089	3910	2976	801	617
3	1767	1603	1335	1981	3984	3243	735	625
4	1889	1485	1343	2180	4311	2763	667	586
5	1717	1495	1371	2411	4050	2872	832	710
6	1938	1332	1186	2004	3721	2811	788	702
7	1732	1476	1274	2206	4363	2791	803	663
8	1750	1427	1472	2374	4305	2686	742	587
9	1733	1351	1249	2194	3905	2634	640	614
10	1661	1357	1457	2324	3833	3340	690	659
RSD值	509	6.8	8.6	6.8	5.4	7.9	8.6	7.0

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

本方法可在 8 分钟内对 8 种苯氧羧酸类除草剂完成 LC/MS/MS 分析，采用梯度洗脱得到的色谱峰峰形良好，典型色谱图如图 1 所示。

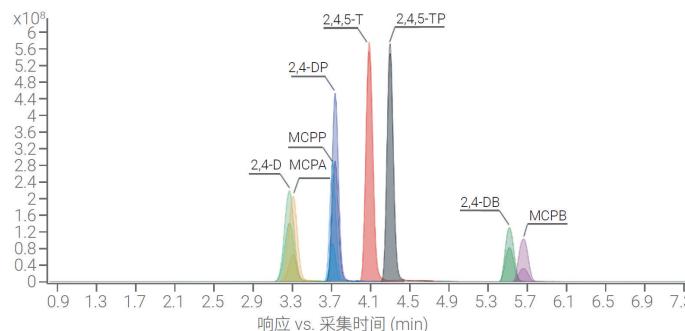


图 1. 8 种苯氧羧酸类除草剂混合标样 (50 ng/mL) 的 MRM 色谱图

实际水样的检测

采用本方法对成都市区府南河水和温江郊区地表水进行检查，结果均为未检出。

结论

本文使用三重四极杆液质联用系统成功实现了对水中 8 种苯氧羧酸类除草剂的高灵敏度、快速、稳定的定量分析。本方法各项参数完全满足水中苯氧羧酸类除草剂的限量检测和快速检测要求。

(详细数据参见 5991-8661ZHCN)

水中微囊藻毒素的测定

前言

本文建立了采用安捷伦三重四极杆液质联用系统对六种微囊藻毒素进行灵敏而精确定量分析的方法。

实验部分

样品前处理

环境水样经 0.22 μm 滤膜过滤后，直接进样分析。

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18, 3.0 x 100 mm, 2.7 μm

流动相：A) 含 0.1% 甲酸和 1 mmol/L 氟化铵的水溶液，B) 0.1% 甲酸的乙腈溶液，梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：45 °C

进样量：10 μL

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	30
8	95
10	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式

毛细管电压：4500 V

喷嘴电压：500 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：380 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：350 °C

干燥气流速：8 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
LR	995.6	213	200	58
	995.6	135	200	110
RR	520.1	213	140	35
	520.1	135	140	30
LA	910.5	213	170	50
	910.5	135	170	75
LF	986.5	213	170	68
	986.5	135	170	78
HtyR	1059.6	106.7	220	147
	1059.6	103	220	155
HiIR	1009.6	106.7	210	128
	1009.6	103	210	160

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

本方法可在 10 分钟内完成对 6 种微囊藻毒素的定性定量分析。其中 MC-RR 选择 $[M+2H]^{2+}$ 作为母离子，其他化合物采用 $[M+H]^+$ 作为母离子。图 1 为 6 种微囊藻毒素标样的典型 MRM 色谱图。

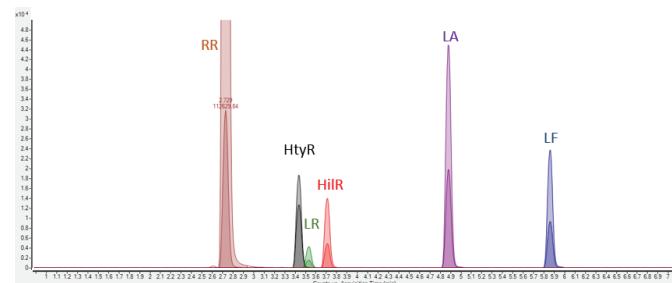


图 1. 6 种微囊藻毒素标样 (100 μg/L) 的 MRM 色谱图

线性范围与灵敏度

采用直接进样法，各化合物在 0.1–100 μg/L 浓度范围内观察到良好的线性关系。表 3 列出了各化合物的检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)，各化合物检测限在 0.01–0.1 μg/L 之间，低于饮用水和地表水法规规定的 1 μg/L 的限量标准。

表 3. 六种微囊藻毒素的检测限和定量限

	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
RR	0.01	0.05
HtyR	0.05	0.1
LR	0.1	0.5
HiIR	0.05	0.1
LA	0.05	0.1
LF	0.05	0.1

方法准确度与精密度

按定量限浓度在空白地表水样品中添加各化合物制备混合标样，平行分析 5 次，考察方法的精密度。制备浓度为 0.5 μg/L 空白地表水加标样品考察回收率。实验结果如表 4 所示，各微囊藻毒素的回收率均在 93.7%–100.3% 之间，RSD 在 1.8%–7.1% 之间，表明本方法能够准确、可靠地检测环境水中痕量的微囊藻毒素。

表 4. 微囊藻毒素回收率和重复性实验结果 (n = 5)

	回收率 (%)	RSD (%)
RR	98.0	1.8
HtyR	99.5	4.5
LR	94.8	4.2
HiIR	93.7	5.3
LA	97.0	5.5
LF	100.3	7.1

结论

本文建立了直接进样定量测定微囊藻毒素 (MCs) 的简单且灵敏的方法。该方法灵敏度满足饮用水和地表水法规的限量标准，能够准确、可靠地检测环境水中痕量的微囊藻毒素。

(详细数据参见 5994-0007EN)

水中 23 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定

前言

邻苯二甲酸酯类化合物具有很强的拟雌激素样作用，可以导致机体内分泌紊乱，对人体的健康有严重的危害。本文采用液相色谱 - 三重四极杆质谱法分离检测环境水源中 23 种邻苯二甲酸酯类化合物，该方法简单、快速，具有较高的准确度和精密度。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Poroshell 120 EC-C18, 2.1 x 100 mm, 2.7 μ m (分析柱)

Poroshell 120 EC-C18, 3.0 x 50 mm, 2.7 μ m (捕集柱，背景干扰高时连接于泵与进样器之间)

流动相：A) 含 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 乙酸铵的水溶液，B) 5 mmol/L 乙酸铵的甲醇溶液，梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

进样量：5 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	25
1	50
5	50
6	80
10	80
10.1	90
17	100
21	100

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI， 正离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：40 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：325 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
DIDP	447.3	307	104	1
DIDP	447.3	289	104	1
DIDP	447.3	149	104	25
DINP (前)	419.3	293	95	1
DINP (前)	419.3	275	95	1
DINP (前)	419.3	149	95	21
DNP (后)	419.3	275.2	95	3
DNP (后)	419.3	149	95	10
DNP (后)	419.3	126.9	95	15
DNP (后)	419.3	57.2	95	50
DEHP (前)	391.2	279	90	5
DEHP (前)	391.2	167	90	15
DEHP (前)	391.2	149	90	15
DNOP (后)	391.3	261.1	95	1
DNOP (后)	391.3	149	95	9
DNOP (后)	391.3	120.9	95	50
DBEP	367.3	248.9	90	7
DBEP	367.3	101.1	90	13
DHEPP	363.2	149	110	18
DHEPP	363.2	57.3	110	34
DNHP (后)	335.2	233	85	1
DNHP (后)	335.2	149	85	9
BMPP (前)	335.1	166.8	75	6
BMPP (前)	335.1	149	75	20
DCHP	331.2	167	72	9
DCHP	331.2	148.9	72	21

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
DPhP	319.1	225.1	70	4
DPhP	319.1	77.2	70	41
BBP	313.2	149	90	7
BBP	313.2	91.1	90	25
DEEP	311.2	221	70	1
DEEP	311.2	73.2	70	7
DNPeP (后)	307.2	149	92	15
DNPeP (后)	307.2	65.1	92	61
DiPeP (前)	307.1	219.3	92	2
DiPeP (前)	307.1	149	92	15
DMEP	283.2	207.2	70	1
DMEP	283.2	59.3	70	20
DBP (后)	279.2	205.1	72	1
DBP (后)	279.2	149	72	9
DIBP (前)	279.2	205.1	72	1
DIBP (前)	279.2	149	72	9
DPrP (后)	251.1	191	72	1
DPrP (后)	251.1	149	72	9
DiPrP (前)	251	149	72	9
DiPrP (前)	251	65	72	53
DAP	247.1	189	72	1
DAP	247.1	149	72	15
DEP	223.1	177	72	1
DEP	223.1	148.9	72	13
DMP	195.1	163	72	5
DMP	195.1	77	72	40

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱质谱条件优化后，几组同分异构体均可实现基线分离，典型邻苯二甲酸酯混合标样的 MRM 色谱图如图 1 所示。

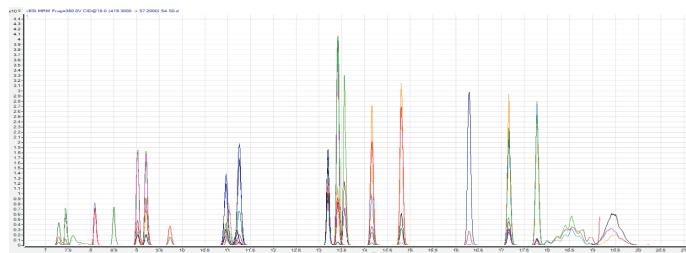


图 1. 邻苯二甲酸酯类化合物混标 (50 μg/L) 的色谱图

结论

本文采用安捷伦三重四极杆液质联用系统，建立了测定 23 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的方法，该方法在 1.0–100.0 μg/L 的浓度范围具有良好的线性关系和优异的重复性，能满足环境水样中增塑剂定量分析的需求。

校准曲线与方法精密度

本方法采用外标法进行定量，在 1.0–100.0 μg/L 的浓度范围内各氨基甲酸酯线性相关性良好，线性回归系数均达到 0.992。以地表水作为实际样品，配制浓度为 1.0 μg/L 的加标样品，平行分析 6 次，计算 6 次测定的相对标准偏差。结果如表 3 所示，各化合物相对标准偏差 (RSD) 在 1.1%–9.6% 之间，具有良好的重复性。

表 3. 地表水中邻苯二甲酸酯类精密度结果 (n = 6)

化合物	RSD (%)	化合物	RSD (%)
DMP	9.6	DCHP	2.8
DEP	2.2	DEHP	3.7
DIPrP	1.8	DPhP	3.3
DAP	1.9	DNOP	1.1
DPrP	1.7	DNP	5.6
DIBP	7.0	BMPP	2.7
DBP	5.9	DIPP	3.1
DMEP	3.6	DHXP	2.3
DEEP	3.1	DHP	1.7
DPP (DNPeP)	1.5	DINP	5.0
BBP	2.4	DIDP	5.3
DBEP	2.4		

水中丁基黄原酸的测定

前言

丁基黄原酸盐即黄药，是一种捕集能力较强的浮选药剂，在矿产浮选捕集过程中，丁基黄原酸盐大部分会留在矿石表面，但仍有很多部分随废水排入地表水，污染饮用水源和环境，因而丁基黄原酸盐已被列为集中式生活饮用水、地表水源地特定监测项目之一。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中规定丁基黄原酸标准限值为 0.005 mg/L；《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中规定标准限值为 0.001 mg/L。为了配套现行环境质量标准和污水排放标准，2018 年 12 月生态环境部发布了《水质 丁基黄原酸的测定 液相色谱 - 三重四极杆串联质谱法》(HJ 1002-2018)，采用直接进样 - 超高效液相色谱 / 质谱测定水中丁基黄原酸。该方法操作简单、快速，具有较高的准确度和精密度。

实验部分

样品前处理

采集实际样品后，置于棕色玻璃瓶中；用氨水溶液 将其 pH 调节至 9-10，于 4 °C 以下冷藏避光保存；在 48 小时内完成分析。分析前采用孔径 0.22 μm 的滤膜（亲水性聚丙烯、玻璃纤维或亲水性聚四氟乙烯）进行过滤，添加适量内标后直接进样分析。

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell HPH-C18, 50 mm x 2.1 mm, 1.9 μ m

流动相：A) 氨水溶液 (pH9.5), B) 乙腈, 梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

进样量：5 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
0.5	5
2	95
3	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI, 负离子模式

毛细管电压：2000 V

喷嘴电压：1000 V

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：150 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
丁基黄原酸	148.9	72.9/70.9	74	7/17
$^{13}\text{C}_6$ -2,4-D (内标物)	227	169	80	8

结果与讨论

质谱与色谱条件的优化

丁基黄原酸在碱性条件下稳定, 故采用氨水溶液 (pH 9.5) 和乙腈为流动相, 色谱柱需采用耐碱性的反相 C18 色谱柱。丁基黄原酸极性较大, 在反相柱上保留较弱。定量分析采用内标法, 以同位素标记的 2,4- 二氯苯氧乙酸 ($^{13}\text{C}_6$ -2,4-D) 为内标物。丁基黄原酸及同位素内标的典型 MRM 色谱图如图 1 所示。

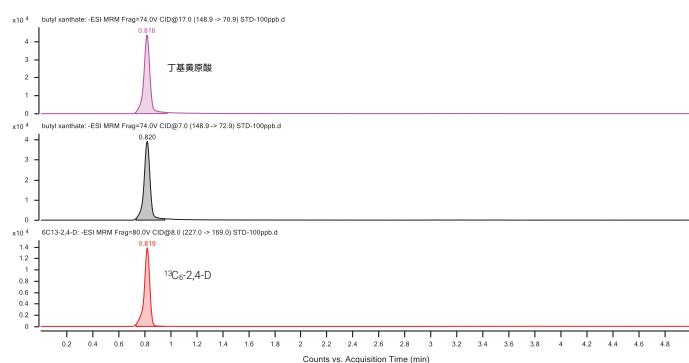


图 1. 丁基黄原酸及内标的 MRM 色谱图

校准曲线与方法的准确度和精密度

本方法采用内标法进行定量, 在 0.5–100 μ g/L 的浓度范围内丁基黄原酸线性相关性良好, 线性回归系数均达到 0.991。以地表水作为实际样品, 在 5.0 μ g/L 加标浓度下进行加标回收实验, 配制 6 份平行样品, 直接进样分析, 计算 6 次测定的相对标准偏差和加标回收率。结果见表 3, 平均加标回收率为 85.4%, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.4%。结果表明本方法能够准确、可靠地检测水中的丁基黄原酸。

表 3. 地表水中丁基黄原酸添加回收实验结果

编号	测定浓度 (μ g/L)	编号	测定浓度 (μ g/L)
1	4.29	5	4.07
2	4.36	6	4.13
3	4.38	平均值	4.27
4	4.43	RSD (%)	3.4

结论

采用安捷伦超高效液相色谱和三重四极杆质谱联用技术, 结合内标法, 可测定不同环境水体中的丁基黄原酸。该方法灵敏度高, 线性范围宽, 回收率和精密度均满足准确定量的要求。

水中 16 种有机磷农药的测定

前言

本文开发了一种快速有效分析多种水源 16 种常见有机磷农药的方法，该方法基于三重四极杆液质系统采用动态多反应监测模式 (dMRM) 实现高灵敏度的定量分析，具有方便、快速、灵敏度高等特点，满足环境水源中有机磷检测的要求。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (2.1 x 100 mm, 1.8 μ m)

流动相：A) 含 0.01% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵的水溶液；B) 含 0.01% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵的甲醇溶液；梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：45 °C

进样量：2 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
0.8	40
3.5	40
5	60
6	60
12	65
17	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI， 正离子模式

毛细管电压：3500 V

喷嘴电压：400 V

雾化气：40 psi

鞘气温度：380 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：325 °C

干燥气流速：9 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间 (min)
乙基谷硫磷	346	137.1	80	20	10.6
	346	97		32	
	346	77.1		45	
	346	160		10	
	346	132		10	
谷硫磷	318.1	261	80	14	7.71
	318.1	132		8	
毒虫畏	359.1	155.1	120	10	14.35
	359.1	99		10	
蝇毒磷	363	306.9	120	15	13.82
	363	227		20	
甲基内吸磷	231	89	80	10	4.6
	231	61		35	
敌敌畏	223	109	120	10	4.5
	221	145		15	
	221	127		20	
	221	109		15	
乐果	230	199	80	8	3.17
	230	125		20	
杀螟硫磷	278	125	120	16	9.63
	278	109		12	
倍硫磷	279.1	246.8	115	4	13.01
	279.1	168.9		12	
	279	109.1		24	
	279	105.1		20	

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间 (min)
马拉硫磷	331	285	80	5	9.41
	331	127		5	
速灭磷	225.1	193	100	15	3.55
	225.1	127		15	
氧化乐果	214	183	80	5	1.95
	214	125		20	
对硫磷	292	264	100	5	12.21
	292	236		10	
	292	97		32	
	292	94.1		45	
甲基对硫磷	264	125	120	20	8.19
	264	79		40	
三唑磷	314.1	162.1	120	20	10.13
	314.1	119		20	
敌百虫	256.9	221	120	5	3.24
	256.9	109		15	

结果与讨论

色谱和质谱条件优化

优化色谱质谱条件以得到最佳的分离度和灵敏度。图 1 显示了优化后的典型的色谱图，在 21 分钟内完成了 16 种有机磷农药的分析。

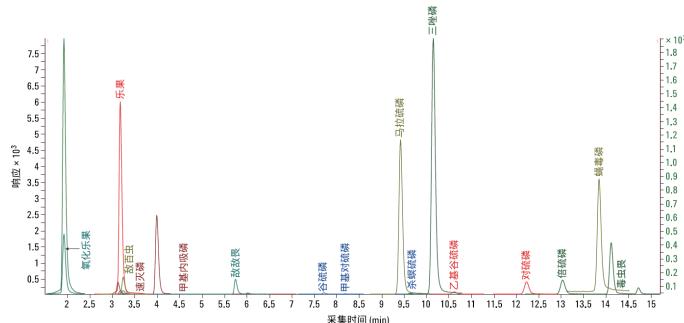


图 1. 水样中 16 种有机磷农药 (5 $\mu\text{g/L}$) 的色谱图

线性范围与方法准确度和精密度

所有化合物在 1.0–100.0 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内均得到良好的线性关系，线性回归系数 R^2 均达到 0.998。选择地下水作为基质来评价方法的准确度和精密度，配制浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 基质加标样品，平行制备分析 6 次，计算回收率和相对标准偏差 (RSD)。实验结果如表 3 所示，各有机磷化合物回收率在 75.5%–117.5% 之间 (除敌百虫外)，RSD 在 3.2%–8.1% 之间。实验结果表明该方法准确、可靠。

表 3. 有机磷加标回收率与精密度 ($n = 6$)

	回收率 (%)	RSD (%)		回收率 (%)	RSD (%)
氧化乐果	84.5	7.3	马拉硫磷	106.7	3.4
乐果	117.5	4.9	杀螟硫磷	105.0	5.0
敌百虫	142.4	4.3	三唑磷	105.8	3.2
速灭磷	110.3	4.0	乙基谷硫磷	105.8	4.5
甲基内吸磷	99.2	6.0	对硫磷	105.0	3.7
敌敌畏	92.4	3.7	倍硫磷	75.5	8.1
谷硫磷	111.9	4.6	蝇毒磷	102.5	3.4
甲基对硫磷	110.2	6.7	毒虫畏	106.9	3.2

结论

本文介绍了采用高效液相色谱三重四极杆质谱测定环境水源中 16 种有机磷农药的方法，该方法简便，高效，具有出色的回收率、重现性和灵敏度。

(详细数据参见 5991-5304CHCN)

水中 28 种全氟 / 多氟烷基化合物的测定

前言

本方法利用超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用系统筛查、鉴定并定量分析水样中 28 种痕量全氟 / 多氟烷基化合物 (PFAS)。采用水样对该方法进行评估，并用外标法进行定量分析。结果表明，在特异性、线性、检测限、准确度和精密度方面均获得了令人满意的结果。该方法可用于同时检测并定量分析试剂、自来水、地表水、地下水和废水基质中的 PFAS 残留物。

实验部分

样品前处理

将水样用甲醇稀释 (1:1 v:v)，然后过滤 (Captiva NY/GF 0.2 μm ，部件号 5190-5132)，用乙酸将 pH 调节至酸性。

色谱条件

色谱柱：Agilent Zorbax SB-C18 (100 mm x 2.1 mm, 1.8 μm)

捕集柱：Agilent Zorbax SB-C18 (50 mm x 3.0 mm, 1.8 μm) (背景干扰高时连接于泵与进样器之间)

流动相：A) 0.1% 乙酸水溶液，B) 0.1% 乙酸的甲醇溶液，梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：50 °C

进样量：30 μL

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
14	95
15	100
18	100

后平衡时间：7 min

质谱条件

离子源：ESI，负离子模式

毛细管电压：3500 V

喷嘴电压：2000 V

雾化气：30 psi

鞘气温度：375 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：250 °C

干燥气流速：8 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物组	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	保留时间 (min)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
磺酸盐	11Cl-PF30UDs	630.9	450.9	14.35	152	32
磺酸盐	11Cl-PF30UDs	630.9	83	14.35	152	32
FTS	4-2 FTS	327	306.9	10.25	125	24
FTS	4-2 FTS	327	80.9	10.25	125	44
FTS	8-2 FTS	527	506.8	13.76	170	28
FTS	8-2 FTS	527	80.9	13.76	170	40
磺酸盐	9Cl-PF30NS	530.9	350.9	13.32	152	28
磺酸盐	9Cl-PF30NS	530.9	83	13.32	152	32
酸	ADONA	377	250.9	11.76	54	8
酸	ADONA	377	85.1	11.76	54	32
酸	ADONA	377	85.1	11.76	54	32
FOSAA	d5-N-EtFOSAA	589	418.9	14.5	115	24
FTS	M2 4-2 FTS	329	309	10.25	125	20
FTS	M2 8-2 FTS	529	509	13.76	170	28
酸	M2PFDoA	614.9	570	14.96	79	8
酸	M2PFTreA	715	670	15.78	100	13
磺酸盐	M3PFBS	302	80	9.09	100	37
磺酸盐	M3PFHxS	402	80	11.48	100	53
酸	M4PFBA	217	172	6.12	60	8
酸	M4PFHpA	367	322	11.71	72	1
酸	M5PFHxA	318	273	10.59	70	4
酸	M5PFPeA	268	223	8.96	60	4
酸	M6PFDA	519	474	13.93	81	8
酸	M7PFUnA	570	525	14.48	100	12
FOSA	M8FOSA	506	77.9	13.44	125	40
酸	M8PFOA	421	376	12.58	69	8
磺酸盐	M8PFOS	507	80	12.99	100	54
酸	M9PFNA	472	427	13.3	66	8
FOSAA	N-EtFOSAA	584	483	14.5	115	16
FOSAA	N-EtFOSAA	584	418.9	14.5	115	20
FOSAA	N-MeFOSAA	570	482.9	14.28	115	12
FOSAA	N-MeFOSAA	570	419	14.28	115	20
酸	PFBA	213	169	6.12	60	8
磺酸盐	PFBS	298.9	98.9	9.09	100	33
磺酸盐	PFBS	298.9	80	9.09	100	45
酸	PFDA	513	469	13.93	81	8
酸	PFDA	513	218.7	13.93	100	16
酸	PFDoA	613	569	14.96	79	8
酸	PFDoA	613	268.7	14.96	100	20
磺酸盐	PFDS	598.9	99	14.11	100	56
磺酸盐	PFDS	598.9	80	14.11	100	72

结果与讨论

系统适用性

利用动态多反应监测 (dMRM) 检测 PFAS。在定量分析中，通过 MS/MS 离子对的相对强度比率和保留时间能够将目标分析物与潜在的干扰物区分开。图 1 为 28 种 PFAS 的典型 MRM 色谱图。

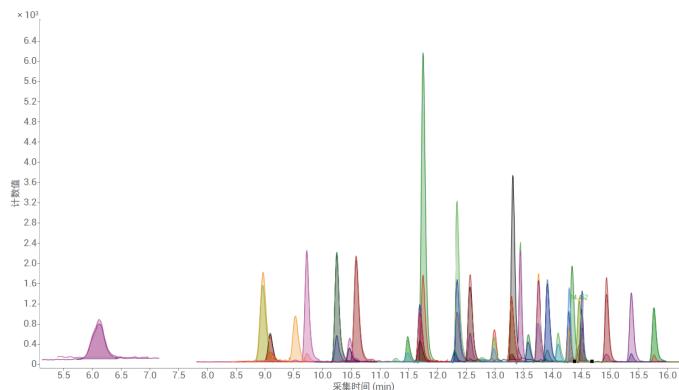


图 1. 28 种 PFAS 样品 (80 ng/L) 的 MRM 色谱图

线性范围与方法准确度和精密度

在 5–200 ng/L 的浓度范围内，对该方法进行评估。所有化合物的线性回归系数 R^2 值均高于 0.99。在萃取之前向样品中加入分析物标准溶液制备浓度为 160 ng/L 的加标样品，平行测定六次，用于测定准确度和精密度，所有样品的内标加标浓度也为 160 ng/L。图 2 显示了浓度为 160 ng/L 的 28 种 PFAS 加标样品的准确度和精密度结果。

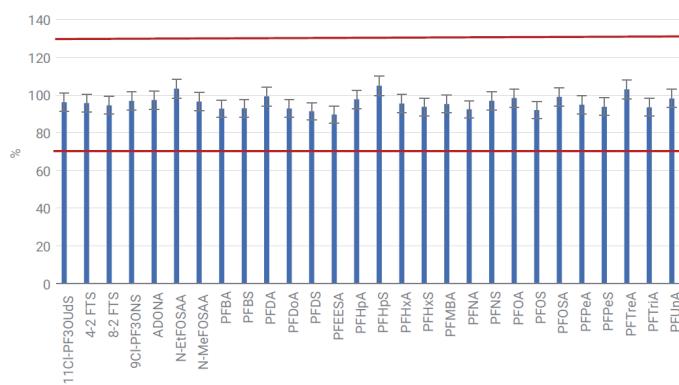


图 2. PFAS 加标样品 (160 ng/L) 的测量准确度 (加标回收率, %) 和精密度 (RSD, %),
n = 6

实际样品测试

利用经过评估的方法分析几种未知水样。样品分析结果和替代物加标回收率如表 3 所示。替代物加标回收率在 70%–130% 范围内，并且所有检测的 PFAS 均小于检测限。

表 3. 样品分析结果和替代物加标回收率

化合物	样品分析结果, ng/L						代用品加标回收率 (%), 基质中加标浓度为 160 ng/L					
	未知水样 1	未知水样 2	未知水样 3	未知水样 4	未知水样 5	未知水样 6	未知水样 1	未知水样 2	未知水样 3	未知水样 4	未知水样 5	未知水样 6
11:0:PF300US	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
4-2 FTS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M2-4-2 FTS	165.5	178.6	163.4	159.7	160.8	149.2	111	119	109	107	108	99
8-2 FTS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M2-8-2 FTS	178.1	196.0	187.1	160.8	184.8	164.1	116	128	122	105	120	107
9:1:PF303NS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
ADONA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
N-EFOSSAA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
d5-N-EFOSSAA	205.8	191.1	195.7	181.2	190.6	177.1	129	119	122	113	119	111
N-MeFOSSAA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
d3 N-MeFOSSAA	192.2	200.2	192.8	174.5	189.9	162.2	120	125	120	109	119	101
PFBA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M4PFBA	164.6	175.0	167.0	165.7	143.3	150.8	103	109	104	104	90	94
PFBS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M3PFBS	183.9	178.0	179.5	176.8	165.1	164.3	124	120	121	119	111	110
PFDA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M6PFDA	167.1	204.2	189.1	147.7	198.4	171.4	104	128	118	92	124	107
PTfDoA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M2PFDoA	180.6	187.8	195.2	156.9	193.9	193.7	113	117	122	98	121	121
PFDS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
PFEESA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
PFHxA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M4PFHxA	172.7	186.5	173.7	157.5	160.6	165.5	108	117	109	98	100	103
PFHxS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M3PFHxS	179.1	187.9	171.5	171.0	170.4	144.9	118	124	113	113	113	96
PFMBA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
PFNA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M9PFNA	187.5	198.3	200.4	180.2	180.7	161.5	117	124	125	113	113	101
PFNS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
PFDA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M8PFDA	169.2	182.1	203.8	170.2	175.2	167.9	106	114	127	106	109	105
PFOS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M8PFOS	191.8	189.1	164.7	175.3	170.2	168.2	125	123	108	114	111	110
PFOSA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M8PTfOSA	199.7	206.4	193.1	174.3	195.1	184.4	125	129	121	109	123	115
PFPeA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M5PFPeA	175.7	172.9	170.5	165.5	160.7	164.7	110	108	107	103	100	103
PFPeS	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
PTfTeA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M2PTfTeA	137.7	114.4	166.0	134.2	174.1	138.5	86	72	104	84	109	87
PTfTriA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
PTfUraA	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL	< RL						
M7PTfUraA	204.3	192.9	197.0	156.9	190.1	197.5	128	121	123	98	119	123

注：代用品回收率中的单色元表示本研究中的原生化合物无可用的稳定性同位素标准品或未包括在内

结论

本文介绍了采用高效液相色谱三重四极杆质谱测定环境水源中 16 种有机磷农药的方法，该方法简便，高效，具有出色的回收率、重现性和灵敏度。

(详细数据参见 5991-5304CHCN)

饮用水中卤乙酸类消毒副产物的测定

前言

卤乙酸作为饮用水氯化消毒中一类主要的消毒副产物，可引起 DNA 损伤，导致遗传毒性，成为饮用水监测中被广泛关注的消毒副产物，本文开发了一种快速有效分析饮用水中 11 种卤乙酸类、溴酸盐和氯酸盐消毒副产物的方法，该方法方便、快速、灵敏度高，完全满足法规中卤乙酸检测的要求。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent InfinityLab Poroshell 120 HPH-C18 (3.0 x 150 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 0.05% 甲酸水溶液，B) 甲醇，梯度见下表

流速：0.25 mL/min

柱温：40 °C

进样量：20 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
9	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，负离子模式

毛细管电压：2500 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：40 psi

鞘气温度：150 °C

鞘气流速：10 L/min

干燥气温度：120 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间 (min)
BrO ³⁻	126.9	110.9	90	24	2.71
ClO ³⁻	82.9	67.1	25	24	2.93
DCAA	127	83	85	6	4.31
MCAA	93	35	80	7	4.44
M13CAA	94	35	80	7	4.44
BCAA	173	81	49	5	4.80
MBAA	137	79	80	8	5.09
DBAA	217	173	85	3	5.38
TCAA	161	117	65	2	6.06
BDCAA	163	81	60	6	6.36
CDBAA	207	79	80	3	6.66
TBAA	251	79	50	24	6.93

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

优化色谱质谱条件以得到最佳的分离度和灵敏度。图 1 显示了优化后的典型的色谱图，在 12 分钟内完成了 11 种卤乙酸类消毒副产物的分析。

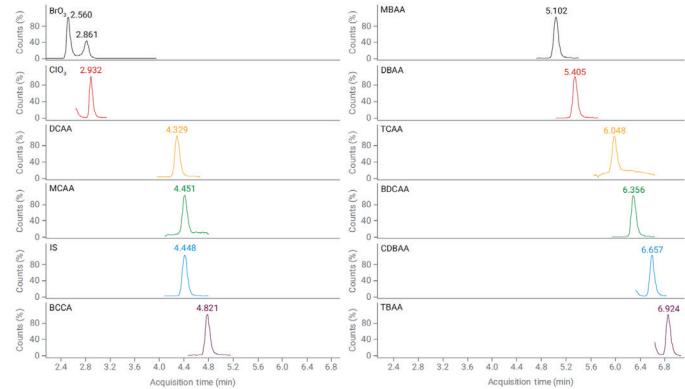


图 1. 饮用水中 11 种卤乙酸类消毒副产物 (2 μg/L) 色谱图

线性范围与方法准确度和精密度

所有化合物在 0.02–100.0 μg/L 的浓度范围内均得到良好的线性关系，线性回归系数 R^2 均达到 0.997。选择饮用水作为基质来评价方法的准确度和精密度，分别配制浓度为 1 μg/L 和 100 μg/L 卤乙酸基质加标样品，平行制备分析 6 次，计算回收率和相对标准偏差 (RSD)。实验结果如表 3 所示，各化合物的回收率在 84%–107% 之间，RSD 均小于 14%。以上结果证明该方法准确、可靠。

表 3. 饮用水中卤乙酸加标回收率与精密度 (n = 6)

	1 μg/L		100 μg/L	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
MCAA	98.0	7.0	106.7	7.4
MBAA	100.9	9.2	95.6	4.9
DCAA	100.5	0.8	94.0	3.3
DBAA	98.0	2.4	96.2	2.1
TCAA	97.4	4.2	98.7	4.7
TBAA	101.5	13.7	104.2	4.7
BCAA	99.3	4.4	98.2	3.2
BDCAA	100.7	1.7	96.4	4.0
CDBAA	98.4	9.0	88.5	12.6
BrO ³⁻	84.1	3.5	102.9	8.4
ClO ³⁻	88.9	4.9	100.0	9.4

实际样品分析

采用上述方法检测巴西圣保罗城收集的 6 个饮用水样品，实验结果如表 3 所示。其中 TCAA 在检出的卤乙酸中含量最高，超过总浓度的 80%。实际样品中 S6 样品中的卤乙酸总量超过 USEPA 规定的 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的限量标准。

表 3. 圣保罗城 6 个饮用水样品检测结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
MCAA	0.45 \pm 0.01	-	0.41 \pm 0.01	-	1.29 \pm 0.06	5.75 \pm 0.16
MBAA	-	-	-	-	0.07 \pm 0.01	0.37 \pm 0.01
DCAA	0.74 \pm 0.04	-	0.27 \pm 0.03	1.67 \pm 0.02	5.59 \pm 0.03	44.81 \pm 0.93
DBAA	-	-	-	-	0.06 \pm 0.01	0.48 \pm 0.01
TCAA	34.90 \pm 0.12	25.47 \pm 0.73	31.91 \pm 0.11	1.02 \pm 0.03	31.83 \pm 0.35	32.56 \pm 0.35
TBAA	0.25 \pm 0.01	0.16 \pm 0.02	0.28 \pm 0.03	-	0.28 \pm 0.04	0.13 \pm 0.02
BCAA	-	-	-	0.15 \pm 0.01	0.85 \pm 0.03	6.69 \pm 0.20
BDCAA	4.19 \pm 0.05	3.59 \pm 0.05	3.76 \pm 0.04	0.13 \pm 0.01	4.63 \pm 0.05	4.48 \pm 0.03
CDBAA	0.57 \pm 0.03	0.46 \pm 0.02	0.70 \pm 0.04	0.02 \pm 0.004	0.54 \pm 0.03	0.47 \pm 0.04
BrO ³⁻	-	-	-	-	-	-
ClO ³⁻	1.56 \pm 0.01	2.06 \pm 0.04	0.43 \pm 0.02	0.62 \pm 0.06	1.33 \pm 0.05	1.09 \pm 0.07
总计	41.10	29.70	37.30	3.00	45.10	95.70

结论

本文介绍了一种简单、快速、准确可靠的液质方法，用于分析饮用水中的卤乙酸、溴酸盐和氯酸盐。该方法可以直接进样，无需任何制备或预富集步骤，从而大大提高了检测效率。该方法比 USEPA 557 方法快五倍，回收率在 84.2%–107% 之间，RSD 低于 14%。实验结果表明，该方法准确可靠，适用于饮用水中卤乙酸、溴酸盐和氯酸盐的残留分析。

(详细数据参见 5994-1275EN)

水中丙烯酰胺的测定

前言

本文介绍了一种利用液相色谱质谱联用系统来分析水中丙烯酰胺的方法。该方法简便易用，重现性良好，且灵敏度高，可以满足环境中丙烯酰胺检测的实际要求。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent Polaris Amide-C18 (150 x 3.0 mm, 3 μ m)

流动相：A) 0.1% 甲酸水溶液，B) 乙腈，梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：30 °C

进样量：5 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	0
3	0
3.5	90
6.5	90
7	0
10	0

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式

毛细管电压：4000 V

喷嘴电压：0 V

雾化气：40 psi

鞘气温度：325 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：250 °C

干燥气流速：7 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
丙烯酰胺	72	55	30	10
丙烯酰胺	72	44	30	30
¹³ C-丙烯酰胺	73	56	30	10

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

丙烯酰胺极性较强，出峰早，而常规 C18 柱基本不耐受纯水流动相，一般文献中多采用 AQ 柱对丙烯酰胺进行分析。本文比较了 Agilent Poroshell 120 SB-Aq (2.7 μm, 3.0 mm x 100 mm) 色谱柱和 Agilent PolarisAmide-C18 (3 μm, 150 x 3.0 mm) 色谱柱。利用 SB-AQ 色谱柱进行分析时，丙烯酰胺的保留时间为 1 min 左右，极性干扰物对丙烯酰胺会有一定的干扰；选择 Polaris 色谱柱，丙烯酰胺的保留时间为 3.0 min 左右，可大大减小极性干扰物的影响，获得较高的回收率。图 1 显示了色谱质谱条件优化后的典型的色谱图，在 10 分钟内完成了丙烯酰胺的分析。

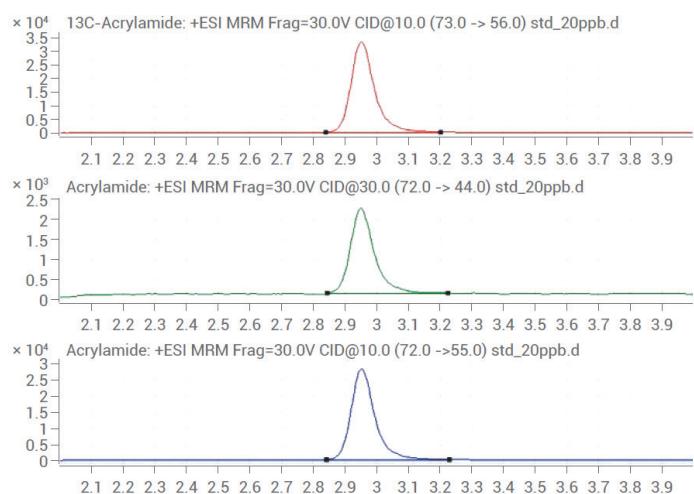


图 1. 丙烯酰胺及内标物 (20 μg/L) 色谱图

线性范围

丙烯酰胺在 2–200.0 μg/L 的浓度范围内具有良好的线性关系，线性相关系数 R² 为 0.9986，结果如图 2 所示。

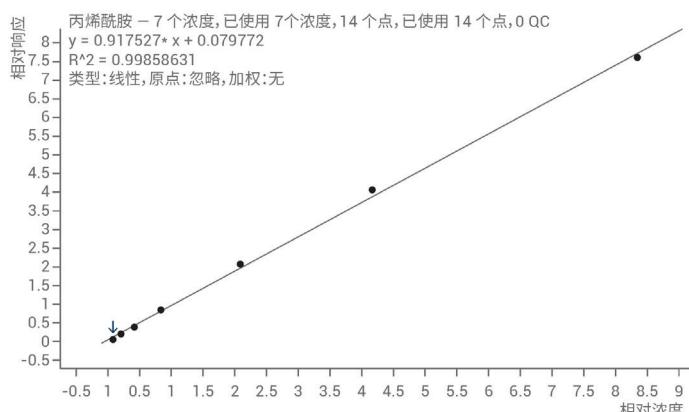


图 2. 丙烯酰胺的校准曲线

结论

本文建立了一种采用三重四极杆液质联用系统测定环境中丙烯酰胺残留的分析方法。该方法简便易用，线性范围宽，满足环境水源中丙烯酰胺的检测要求。

水中 8 种激素的测定

前言

本文开发了一种采用三重四极杆液质联用系统直接进样检测环境中 8 种激素的方法。该方法采用 100 μ L 大体积进样以提高灵敏度，可以直接检测地表水和饮用水中含量为 ng/L 级的激素，有助于节省前处理时间，同时提高检测效率和可靠性。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (150 mm x 2.1 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 5 mmol/L 乙酸铵水溶液，B) 乙腈，梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：25 °C

进样量：100 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	30
10	100
11	100

后平衡时间：4 min

质谱条件

离子源：ESI，正 / 负离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：0 V (正离子模式) / 500 V (负离子模式)

雾化气：40 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：250 °C

干燥气流速：8 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间 (min)	极性
17- α -Ethinyles-tradiol	295.2	183/145	150	40/40	6	负
17- β -Estradiol	271.2	183/145	160	45/45	5.5	负
4-Androstene-3, 17-dione	287.2	109/97	110	25/20	6.3	正
Equilin	267.1	223/143	140	35/35	6.1	负
Estriol	287.1	171/145	180	40/45	2.8	负
Estrone	269.2	183/145	150	40/40	6.2	负
Progesterone	315.2	109/97	120	25/20	8	正
Testosterone	289.2	109/97	120	25/20	5.6	正

线性范围

以图 2 所示的雌酮为例，在 1.0–500.0 ng/L 的浓度范围内具有良好的线性关系，线性回归系数 R^2 高于 0.998。所有 8 种激素均具有良好的线性。

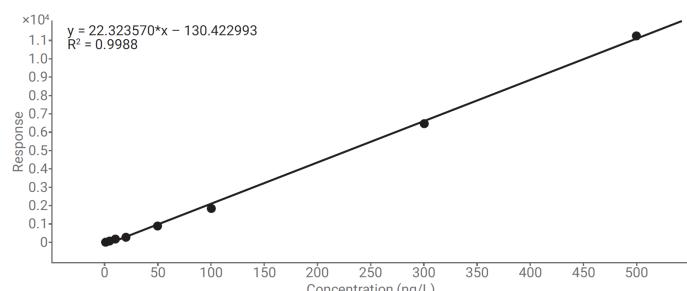


图 2. 雌酮校准曲线 (1.0–500.0 ng/L)

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

采用动态 MRM 采集方式，经色谱质谱条件优化后，可以在 15 分钟内完成了 8 种激素的分析。图 1 显示了自来水中 8 种激素 (100 ng/L) 的色谱图。

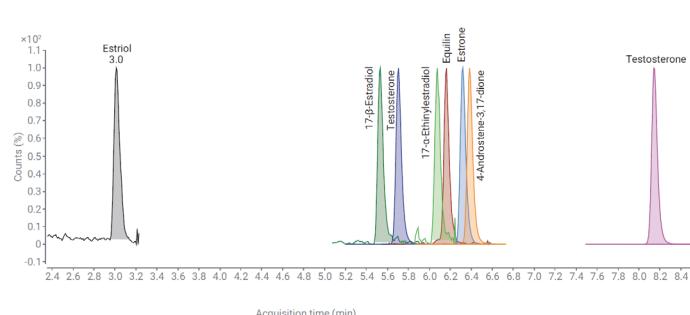


图 1. 自来水中 8 种激素 (100 ng/L) 的色谱图 (归一化)

水中双酚 A 的测定

前言

本文提供了一种采用三重四极杆液质联用系统直接进样检测双酚 A 的参考方法，适用于环境水源中双酚 A 的检测。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 3.0 mm, 2.7 μ m)

流动相：A) 2 mmol/L 乙酸铵水溶液，B) 甲醇，梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：40 °C

进样量：5 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	60
4.5	90
7	95
7.5	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，负离子模式

毛细管电压：4000 V

喷嘴电压：1500 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：380 °C

鞘气流速：10 L/min

干燥气温度：350 °C

干燥气流速：8 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	保留时间 (min)
Bisphenol A	227.1	133.1	120	24	4.12
Bisphenol A	227.1	212.1	120	16	4.12

实验结果

典型色谱图与线性范围

图 1 显示了经色谱质谱条件优化后双酚 A 的典型色谱图。在 0.5–100.0 µg/L 的浓度范围，双酚 A 具有良好的线性关系。

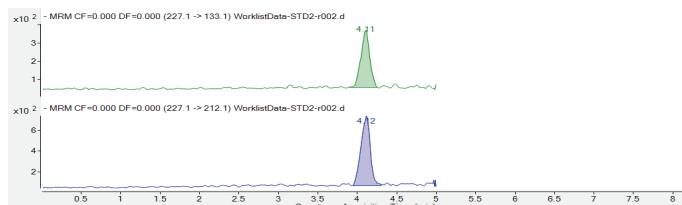


图 1. 双酚 A (1.0 µg/L) 的 MRM 色谱图

水中药物和个人护理用品 (PPCP) 的高通量检测

前言

本文采用安捷伦三重四极杆液质联用系统, 建立了测定环境水中药物和个人护理用品 (PPCP) 的分析方法。文中利用直接进样方式, 应用动态 MRM 采集模式实现了同时对环境水中 377 种 PPCP 快速准确的筛查和定量分析, 包括抗生素类 104 种、兴奋剂类 29 种、激素类 46 种、精神类 48 种、解热镇痛类 28 种、抗过敏类 13 种、心血管类 20 种、农药 48 种以及其他类 41 种。该方法具有高通量、高灵敏度和覆盖范围广等特点, 适合于环境行业 PPCP 高通量的筛查和检测。

实验部分

样品前处理

实际水样采用 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样 20 μL 进行分析。

色谱条件

色谱柱 : Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 x 100 mm, 1.8 μm

流速 : 0.3 mL/min

柱温 : 40 °C

进样量 : 20 μL

正离子模式流动相 : A) 含 5 mmol/L 乙酸铵和 0.02% 乙酸的水溶液, B) 乙腈, 梯度见下表

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
4.5	5
11	100
15	100

后平衡时间:3 min

负离子模式流动相：A) 0.005% 乙酸水溶液, B) 乙腈, 梯度见下表

表 2.

时间 (min)	B (%)
0	5
0.5	5
6	100
9	100

后平衡时间:3 min

质谱条件

离子源：ESI, 正 / 负离子模式

毛细管电压：3000 V

喷嘴电压：0 V (正) /2000 V (负)

雾化气：40 psi

鞘气温度：380 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：250 °C (正) /200 °C (负)

干燥气流速：16 L/min (正) 12 L/min (负)

动态多反应监测条件见应用简报 5991-8660ZHCN

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

通过分析混合标准溶液对仪器方法进行优化, 可在 20 min 内对 377 种 PPCP 进行有效分离。各化合物响应良好, 绝大多数化合物检测限可低于 10 ng/L, 灵敏度足够高, 无需进行样品富集。图 1 显示了 100 ng/L PPCP 混合标准样品的提取离子色谱叠加图。

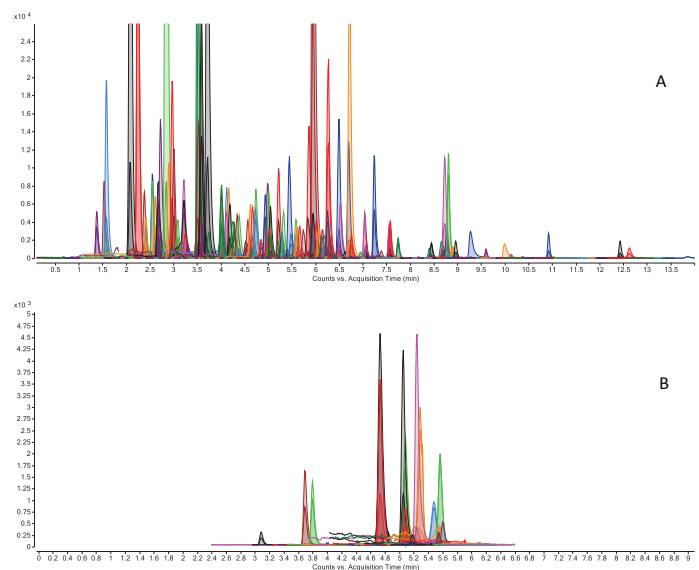


图 1. 377 种 PPCP 混合标准样溶液 (浓度 100 ng/L) 在正离子模式 (A) 和负离子模式 (B) 下的 MRM 色谱叠加图

线性范围

采用本文所述方法在 10 ng/L-100 μg/L 的浓度范围内对 377 种 PPCP 的线性相关性进行考察。如图 2 所示正离子模式下的阿特拉津和负离子模式下的布洛芬为例, 校准曲线的线性相关系数 (R^2) 分别为 0.996 和 0.995, 线性关系良好, 大多数化合物的线性相关系数均大于 0.99。

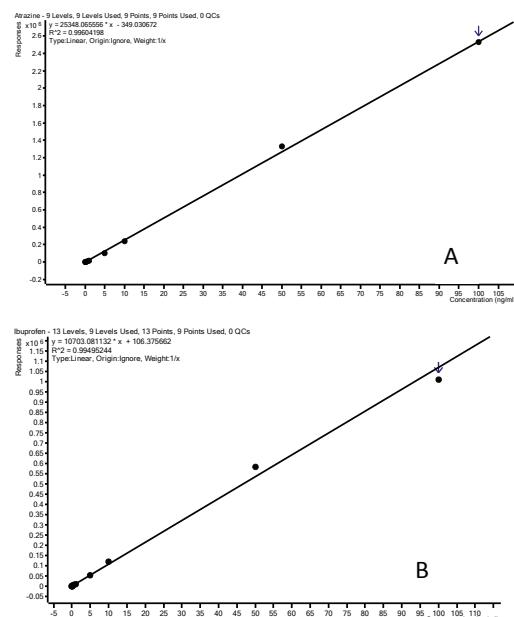


图 2. 阿特拉津 (A) 和布洛芬 (B) 的校准曲线 (浓度范围 10-10⁵ ng/L)

方法的精密度和准确度

浓度为 100 ng/L 实际水样加标样品，连续进样 7 针，计算各化合物的相对标准偏差。结果如图 3 所示，超过 78% 的化合物相对 RSD 小于 20%，表明该方法具有良好的精密度。

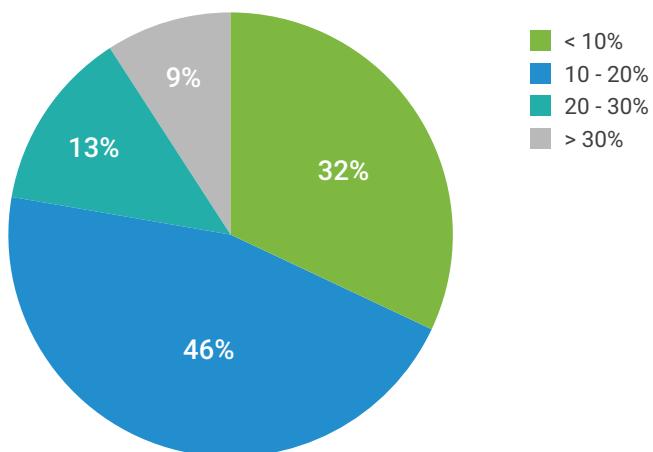


图 3. 100 ng/L 加标浓度下连续进样 7 针所得各化合物 RSD 分布图

浓度为 100 ng/L 实际水样加标样品，按方法进样定量分析，计算回收率。结果如图 4 所示，大多数样品回收率在 80%-120% 之间，回收率良好。

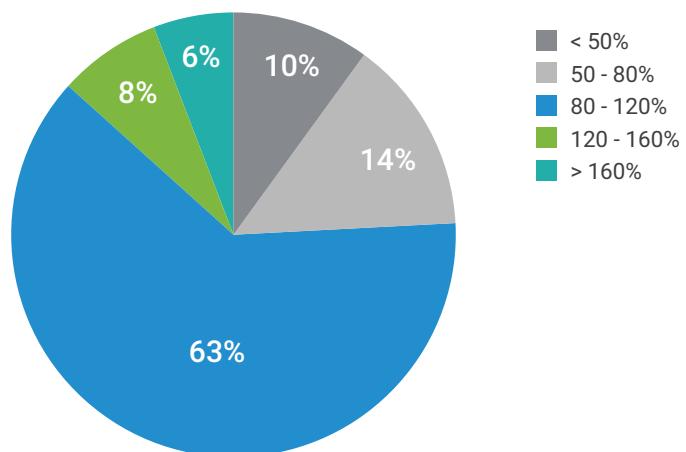


图 4. 100 ng/L 加标浓度下各化合物回收率分布图

实际样品分析

实际水样取自北京某湖泊及周边水域，在 10 个不同位置分别取 10 个水样，采用 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样 20 μL 进行分析检测。结果如表 3 所示，共检测到 13 种 PPCP，其中尼泊金甲酯浓度超过 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，林可霉素、舒必利、副黄嘌呤、阿特拉津、氟康唑、氟苯尼考在部分水样中的浓度超过 100 ng/L。

表 3. 实际水样 PPCP 检测结果 (浓度单位: ng/L)

样品编号	扑热息痛	2-氨基苯并咪唑	副黄嘌呤	舒必利	可铁宁	林可霉素	氟康唑	磺胺甲恶唑	氯苯那敏	莠去津	益康唑	尼泊金甲酯	氟甲砜霉素
1	-	5.8	45.8	47.0	19.4	82.6	43.0	24.5	13.5	84.0	43.4	9336.2	68.2
2	-	4.7	45.3	11.5	10.7	31.9	64.3	17.8	12.9	70.6	14.2	4548.3	31.0
3	4.3	-	-	3.6	8.3	10	56.5	10.0	18.1	46.9	7.3	8265.4	9.1
4	4.9	2.7	38.4	23.8	19.5	51.9	144	17.1	11.9	24.0	8.7	9906.1	15.6
5	-	9.5	29.5	53.8	28.8	104	69.6	49.1	10.6	54.6	14.7	4289.8	127.4
6	1.7	3.8	43.8	22.8	20.5	66.8	53.1	-	11.5	33.2	22.6	9879.2	12.6
7	-	7.1	69.1	90.2	23.8	160	79.9	40.7	14.2	62.6	5.4	7010.9	279.5
8	92.7	8.3	144.7	88.4	25.7	164.3	85.9	39.8	40.1	55.9	10.0	6581.0	146.9
9	-	6.1	42.5	52.7	20.3	99.8	64.2	33.9	11.2	31.3	8.9	5288.0	35.5
10	4.5	21.2	285.5	137.4	6.6	560.7	70.7	54.1	40.1	240.8	5.7	5420.9	197.9

结论

本文采用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱 /6495 三重四极杆液质联用系统，应用动态 MRM 方式成功实现了同时对环境中 377 种 PPCP 的高灵敏度、快速、简单、准确的筛查和定量分析。本方法通过直接进样方法即可满足常规检测要求，有助于省掉繁琐的样品富集和净化步骤，从而显著提高样品分析通量。

(详细数据参见 5991-8660ZHCN)

在线固相萃取液质联用系统 (Online SPE LC-MS)

在线 SPE-UHPLC/MS/MS 检测水中的 新兴有机污染物

前言

本文介绍了一种将在线 SPE 与超高效液相色谱 - 串联质谱 (UHPLC/MS/MS) 联用的方法，用于同时测定环境水基质中的新兴有机污染物 (EOC)。共筛选出 87 种污染物作为目标化合物，包括 58 种药物和个人护理用品 (PPCP)、22 种全氟烷基物质 (PFAS) 和 7 种有机磷阻燃剂 (PFR)。通过优化在线固相萃取样品富集参数和 LC/MS 分离检测条件，对该方法在饮用水、地表水和污水处理出水等环境水中的 87 种化合物进行了性能评价。优化后的方法具有良好的线性、分析灵敏度、准确度和精密度，可有效地用于环境水基质中新兴有机污染的高通量筛查。

实验部分

色谱条件

分析柱：Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (3.0 mm x 50 mm, 2.7 μ m)

富集柱：Agilent PLRP-S (2.1 x 12.5 mm, 15–20 μ m)

上样流动相：0.05% 甲酸水溶液

上样流速：1 mL/min

上样时间：4 min

流动相：A) 0.05% 乙酸水溶液，B) 乙腈，梯度见下表

流速：0.3 mL/min

柱温：30 °C

进样量：1.8 mL

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
4	5
9	40
16	100
21	100

后平衡时间：9 min

质谱条件

离子源：ESI，正 / 负离子模式

毛细管电压：3500 V

喷嘴电压：500 V

雾化气：45 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：7 L/min

干燥气温度：300 °C

干燥气流速：7 L/min

动态多反应监测条件见应用简报 5994-1819EN

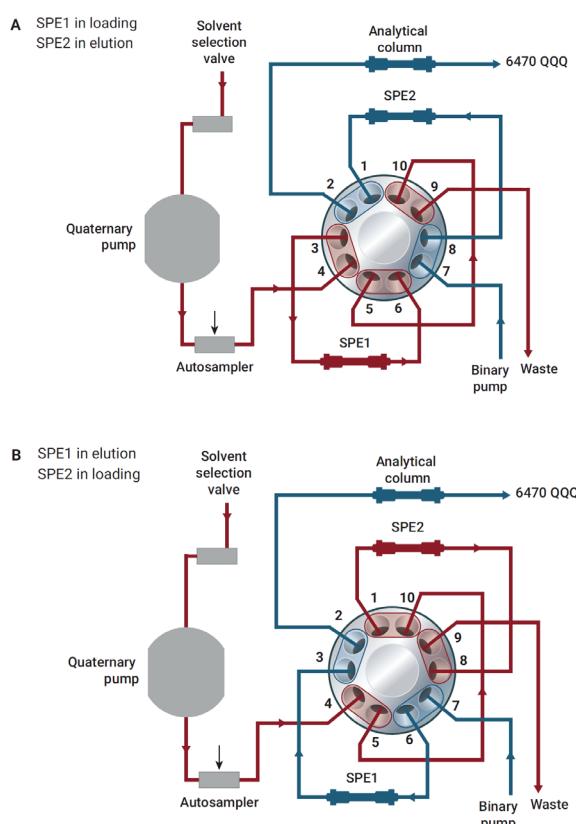


图 1. 安捷伦在线 SPE 液质联用系统示意图

采用两位十通阀控制两个 SPE 柱交替进行样品富集和分析

结果与讨论

固相萃取富集柱的选择

采用标准样品在三种 pH 值 (3, 7 和 10) 下, 对六种在线固相萃取富集柱的适用性进行评估。按目标化合物在物理化学性质方面的差异, 选出 20 种具有代表性的化合物来展示每个富集柱的回收结果。实验结果如图 2 所示。在不同 pH 值下, 利用 PLRP-S 能够使大多数化合物获得最佳回收率。因此, 选择 PLRP-S 作为富集柱。



图 2. 在不同 pH 值下六种固相萃取富集柱的绝对回收率

富集、色谱和质谱条件的优化

在优化后的在线固相萃取和色谱质谱条件下, 87 种目标化合物可有效的分离检测, 保留时间在 7–20 min 之间, 典型的 MRM 色谱叠加图如下图 3 所示。

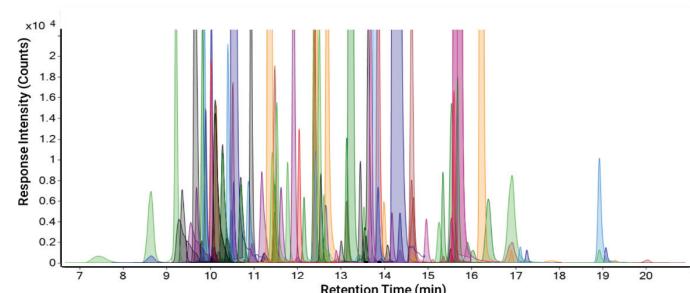


图 3. 纯水中所有 87 种分析物 (100 ng/L) 的叠加 MRM 色谱图

方法评估

为减小基质对定量准确度的影响, 选择同位素内标稀释法进行定量。方法的线性在纯水中进行评估, 实验结果如图 4A 所示, 在 1.0–200 ng/L 的浓度范围内, 87 种目标化合物中 85 种化合物的线性回归系数 (R^2) 高于 0.98, 线性关系良好, 可用于定量分析。双氯芬酸 (DLOA) 和 N,N- 二乙基间甲苯胺 (DEET) 的线性不理想, 其原因在于纯水中这两种化合物的背景很高, 因此只能对其进行定性分析。

在饮用水 (DW)、地表水 (SW) 和污水处理出水 (WWE) 三种环境水基质中对方法的灵敏度进行了评价。如图 4B 所示, 对于所有可定量测量的 85 种化合物 (不包括 DLOA 和 DEET), 在饮用水中的定量限 (LOQ) 均低于 10 ng/L; 在地表水中, 7 种化合物的定量限在 10–20 ng/L 之间, 其余化合物的定量限则低于 10 ng/L; 在污水处理出水中, 15 种分析物的定量限在 10–20 ng/L 之间, 其余分析物的定量限低于 10 ng/L。在饮用水、地表水和污水处理出水中, 85 种化合物中分别有 76%、65% 和 48% 的化合物的定量限低于 5 ng/L。这些结果表明, 该方法具有出色的灵敏度。

通过测量三种水基质中添加 25 ng/L 和 100 ng/L 标准品来评估方法的准确度和精密度, 结果如图 4C 所示。从图中可以看出, 在饮用水、地表水和污水处理出水中, 87% 以上的化合物的回收率在 60%–130% 之间, 相应的 RSD 在 20% 以内。回收率较低的分析物主要是长链 PFAS、PFR 和几种极性化合物。结果表明该方法具有良好的准确度。

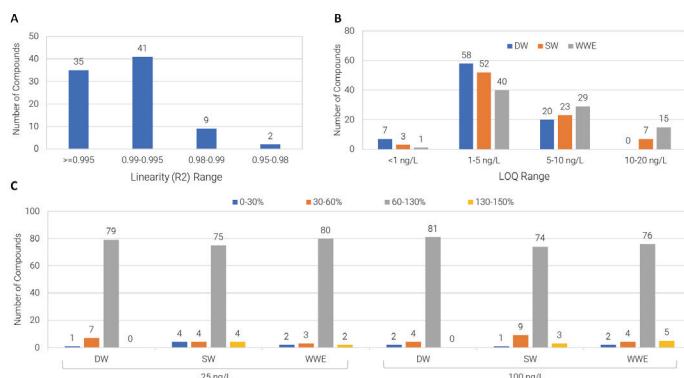


图 4. 方法评估实验结果 : A) 线性 (1.0–200 ng/L); B) 饮用水 (DW)、地表水 (SW) 和污水处理出水 (WWE) 中的定量限; C) 25 ng/L 和 100 ng/L 加标浓度下的回收率

结论

本文介绍了一种同时测定环境水中的 87 种新兴有机污染物 (EOC) 的方法, 该方法将在线 SPE 与超高效液相色谱 - 串联质谱 (UHPLC/MS/MS) 联用, 具有高通量、线性范围广、准确灵敏等特点, 能够可靠地应用于实际水样的分析。该方法可推广到水中其他有机污染物的在线 SPE 分析。

(详细数据参见 5994-1819EN)

高灵敏度检测水中的痕量有机污染物

前言

农药、药物、个人护理产品和工业化学品在日常生活中应用广泛，对水源造成了极大的污染。全球各地的法规对这些有机污染物的限值要求（尤其是在饮用水中）可能在亚 ppt 至低 ppt (ng/L) 范围之间波动。为确保这种低浓度定量分析，LC/MS 分析前通常需要进行样品富集。典型的离线富集方法是使用固相萃取或液相萃取大体积样品。这一过程不仅耗时，还会产生大量化学废弃物。在线 SPE 解决方案提供了自动化在线样品富集，极大的提高了检测的灵敏度和工作效率。本研究对一组包含 51 种污染物的化合物进行分析。所研究的分析物包括农药、农药代谢物、药品、全氟化合物、增塑剂等。在负离子模式下分析约 25% 的化合物，本文采用在线 SPE-液质联用系统，在正负离子快速切换电喷雾电离模式下，对 51 种化合物进行了检测。通过线性、检测限 (LOD) 和相对标准偏差 (RSD) 几方面证明了该系统的出色性能。

实验部分

色谱条件

分析柱：Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (3.0 mm x 250 mm, 2.7 μ m)

富集柱：Agilent PLRP (2.1 x 12.5 mm, 15–20 μ m)

上样流动相：0.1% 甲酸水溶液

上样流速：1.5 mL/min

上样时间：4 min

流动相：A) 含 0.01% 乙酸、1 mmol/L 乙酸铵和 0.1 mmol/L 氟化铵的水溶液；B) 含 0.01% 乙酸的乙腈溶液；梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：40 °C

进样量：900 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	2
4	2
6	40
16.5	98
18	98

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，正 / 负离子模式

毛细管电压：4000 V (正离子模式) / 3500 V (负离子模式)

喷嘴电压：500 V

雾化气：45 psi

鞘气温度：375 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：250 °C

干燥气流速：11 L/min

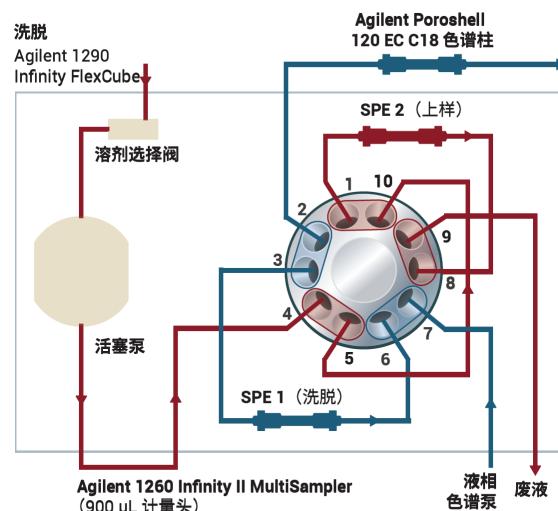
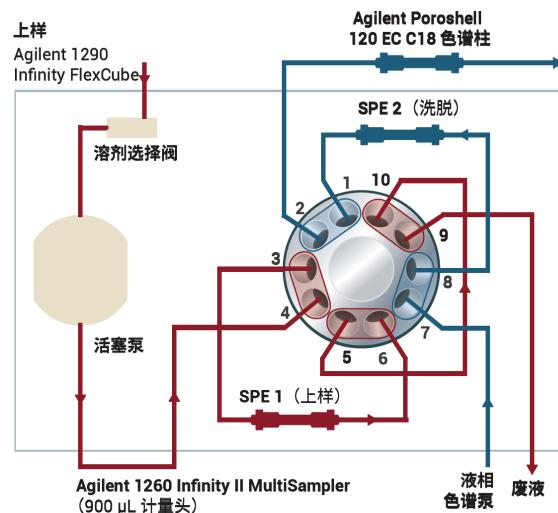


图 1. 安捷伦在线 SPE 液质联用系统示意图
采用两位十通阀控制两个 SPE 柱交替进行样品富集和分析

结果与讨论

方法线性

在乙腈中配制浓度为 0.5 mg/L 的储备液，包含除含氟化合物以外的所有分析物。将 14 μ L 上述储备液以及 3.5 μ L 含氟化合物 (2 mg/L 储备液) 加入 13.98 mL Millipore 水中，使加标浓度达到 500 ng/L。使用该溶液配制 8 个校准浓度 (200、100、50、20、10、5、2.5 和 1.25 ng/L)。每个浓度重复进样六次，采集相应数据。采用线性拟合和 1/x 加权得到的大多数校准曲线的 R^2 值优于 0.99。图 2 显示了六种典型化合物的校准曲线。

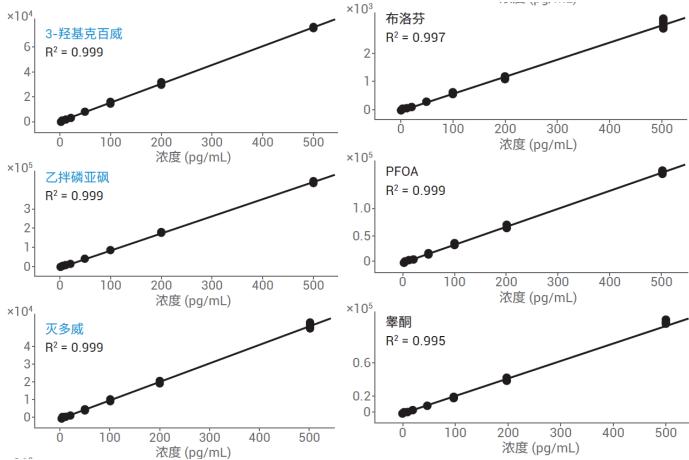


图 2. 典型化合物的校准曲线

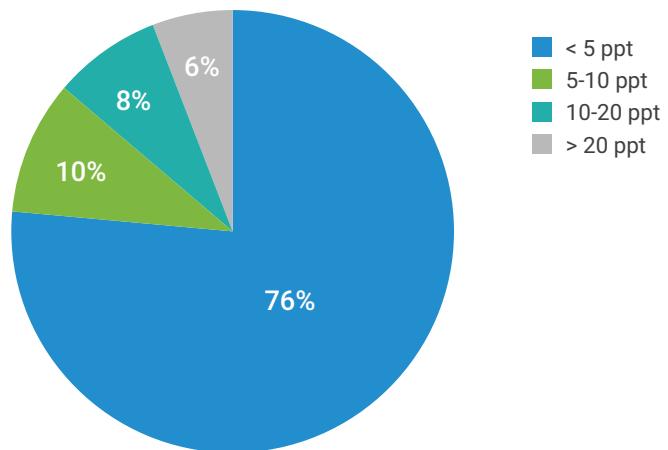


图 4. 51 种化合物的定量限分布图

方法灵敏度

图 3 显示了水中浓度为 10 ng/L 的 51 种化合物的色谱图。许多化合物可以在低于 1.25 ng/L 的最低校准点的浓度下被检出。

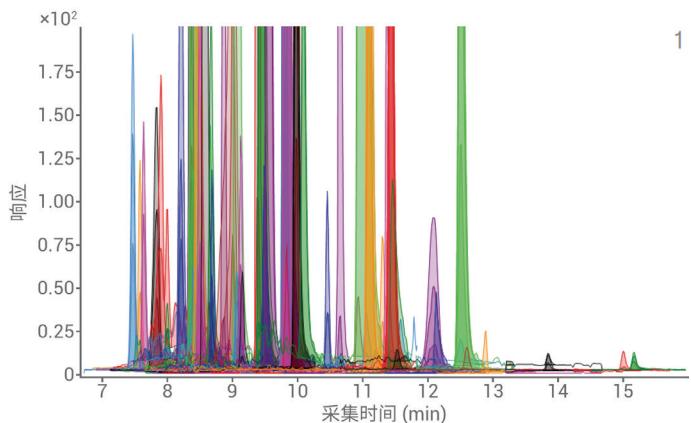


图 3. 10 ng/L 标准样品 MRM 色谱图

定量限 (LOQ) 由信噪比 (S/N) 高于 10 的最低校准点进行计算，在六次重复测定中至少有四次定量准确度要在 80%–120% 之间。图 4 显示了 51 种化合物检测灵敏度分布图。可以看出，86% 的分析物能够在低于 10 ng/L 的浓度下得到准确定量。

方法精密度

在 1.25–500 ng/L 的浓度范围内，采集六次重复进样的结果，计算各化合物定量限下的 RSD (六次重复测定中至少四次测定结果的准确度为 80–120%)。实验结果如图 5 所示。除一种化合物以外，所有 RSD 均低于 20%，反映出两个交替使用的富集小柱性能的一致性。

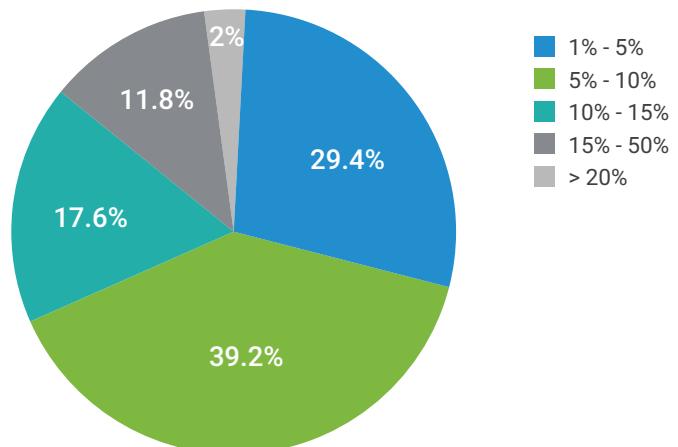


图 5. 51 种化合物精密度实验结果 (n = 6)

图 6 展示了在交替使用两个富集小柱的情况下，浓度为 20 ng/L 的样品 6 次分析的叠加色谱图。从该图中可以看出，多次进样的峰面积和保留时间具有良好的稳定性。

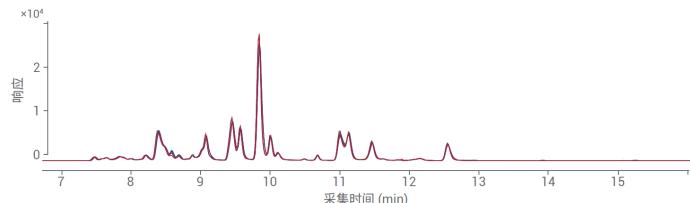


图 6. 20 ng/L 样品六次分析所得到的叠加色谱图

结论

实验结果表明，使用安捷伦在线 SPE 富集三重四极杆液质联用系统能够对水中的痕量有机污染物进行高灵敏度检测。在进样量为 900 μ L 的情况下，大多数分析物能够以低至 ng/L 级的浓度得到准确定量。除一种化合物外，均获得了优异的线性和精密度。该方法提供了与常规离线 SPE 方法相媲美的检测灵敏度，并节省了分析时间、工作量和溶剂用量。

(详细数据参见 5991-8767ZHCN)

饮用水、地表水和地下水中的痕量除草剂的检测

前言

本文介绍了采用安捷伦在线 SPE 富集液质联用系统分析水中 27 种痕量除草剂的方法。该方法符合德国 DIN 标准 38407-36，适用于测定与地表水和饮用水质量相关的中性除草剂和除草剂代谢物。

实验部分

色谱条件

分析柱：Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1 x 150 mm, 3.5 μ m)

富集柱：Agilent PLRP (2.1 x 12.5 mm, 15–20 μ m)

上样流动相：水

上样流速：1 mL/min

上样时间：2 min

流动相：A) 含 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵的水溶液；B) 含 0.1% 甲酸、5 mmol/L 甲酸铵和 5% 水的乙腈；梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：30 °C

进样量：900 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	2
2	2
2.5	2.5
12	100
22	100

后平衡时间：10 min

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式

毛细管电压：3500 V

喷嘴电压：500 V

雾化气：45 psi

鞘气温度：300 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：260 °C

干燥气流速：9 L/min

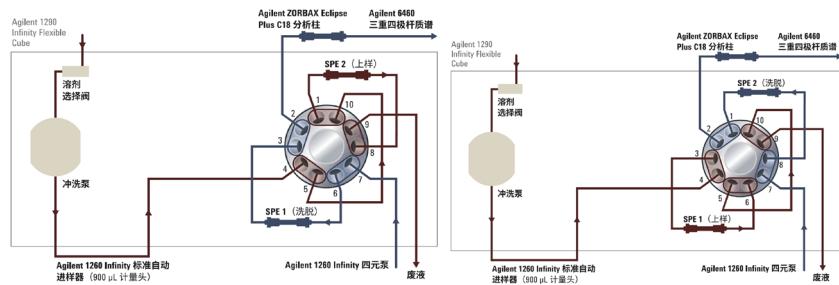


图 1. 安捷伦在线 SPE 液质联用系统示意图
采用两位十通阀控制两个 SPE 柱交替进行样品富集和分析

表 2. 多反应监测条件

	母离子	子离子 1	碰撞能量 1 (V)	子离子 2	碰撞能量 2 (V)	碎裂电压 (V)	保留时间 (min)
2,6-二氯苯甲酰胺	191	109	40	172.9	16	100	6.5
甲草胺	270.1	238.1	4	45.1	28	75	11.2
莠去津	216.1	174	16	104	28	105	8.89
脱乙基莠去津	188.1	104	28	68.1	36	105	6.73
脱异丙基莠去津	174.1	104.2	24	68.1	32	95	6.12
啶酰菌胺	343	307	16	271	32	130	10.66
除草定	261	205	8	188	28	105	7.74
卡马西平	237.1	194.1	16	192	20	135	7.93
毒虫畏	359	155	8	99	28	70	11.41
杀草敏	222	92.2	24	104.2	20	125	6.73
杀草敏	160	130.1	24	88	36	120	5.51
毒死蜱	350	97	32	198	16	95	13.53
绿麦隆	213.1/215	72.1	20	72.1	20	100	8.66
敌草隆	233.1/235	72	16	72	16	100	9.05
甜菜味	304.1	121.1	27	161.2	31	85	10.84
异丙隆	207.1	72.1	20	165	8	85	8.92
环草定	235.1	153.1	12	136.1	36	70	8.09
甲霜灵	280.2	220	8	192.1	16	70	8.89
苯嗪草酮	203.1	175.1	12	104.1	24	105	6.57
吡唑草胺	278.1	210.1	4	134.1	20	85	9.54
异丙甲草胺	284.1	252.1	12	176.1	24	90	11.14
嗪草酮	215.1	187.2	25	84	29	105	8.32
二甲戊乐灵	282.2	212.2	4	194	16	125	13.57
喹氧灵	308	196.9	36	262	52	150	13.19
西玛津	202.1	104	24	124	16	120	7.94
特丁津	230.1	174	12	104	32	105	10.05
脱乙基特丁津	202.1	146	12	104	28	80	8.06

结果与讨论

方法线性

优化色谱质谱条件，测定四种水样（包括自来水、地下水和两种不同地表水）中的 27 种除草剂。图 2 显示了 27 种除草剂的典型色谱图（自来水标准溶液，50 ng/L）。

配制含有 27 种除草剂的 1000 ng/L 储备液，逐级稀释制备一系列浓度最低为 10 ng/L 的工作溶液，分别进样分析以绘制校准曲线。大多数化合物在 10–500 ng/L 的浓度范围内具有极好的线性，相关系数高于 0.999。

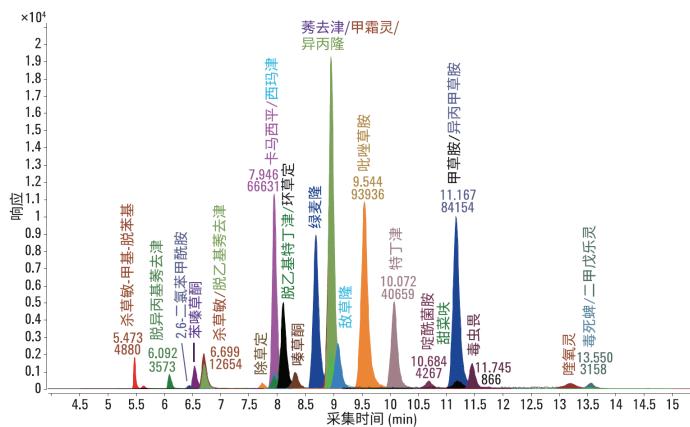


图 2. 27 种除草剂标准样品 (50 ng/L) 的 MRM 色谱图

方法准确度和精密度

分别采用自来水、地下水和地表水配制不同浓度的加标样品，平行分析 4 次，计算方法的加标回收率和相对标准偏差 (RSD)。结果列于表 3 中。从中可以看出，所分析的各种水样中的绝大部分除草剂均具有良好的表现回收率。在实验中交替使用 2 个捕集柱富集样品，各次运行之间的重现性非常出色，峰面积 RSD 普遍低于 5%。

表 3. 27 种除草剂的准确度和精密度实验结果

	自来水			地下水		
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
杀草敏	0.08	111	4.3	0.05	128	3.8
2,6-二氯苯甲酰胺	0.05	100	5.0	0.16	123	3.1
脱异丙基莠去津	0.1	112	1.7	0.08	123	1.7
苯嗪草酮	0.08	115	1.9	0.1	120	1.4
杀草敏	0.1	98	1.2	0.12	77	1.0
脱乙基莠去津	0.05	106	1.0	0.16	89	1.7
嗪草酮	0.08	115	1.9	0.1	110	1.2
除草定	0.1	129	2.0	0.08	118	2.6
西玛津	0.08	113	1.5	0.1	102	2.4
卡马西平	0.1	106	0.4	0.05	107	1.4
脱乙基特丁津	0.05	116	0.9	0.16	111	0.3
绿麦隆	0.08	113	0.9	0.1	114	0.3
吡唑草胺	0.08	119	0.3	0.05	124	1.3
甲霜灵	0.05	112	1.0	0.08	116	0.9
莠去津	0.08	130	1.6	0.05	161	2.2
环草定	0.05	111	1.1	0.12	107	2.1
异丙隆	0.12	116	0.9	0.05	114	1.5
敌草隆	0.08	119	0.9	0.05	114	1.0
甜菜味	0.1	104	6.8	0.12	117	12.3
啶酰菌胺	0.08	122	1.1	0.1	119	2.2
特丁津	0.1	127	0.6	0.12	128	0.6
甲草胺	0.08	120	0.5	0.1	129	1.3
异丙甲草胺	0.08	115	0.3	0.16	118	0.9
毒虫畏	0.05	124	1.2	0.12	121	2.1
毒死蜱	0.12	35	6.9	0.05	108	0.8
喹氧灵	0.08	96	8.9	0.16	76	3.8
二甲戊乐灵	0.1	139	8.6	0.12	103	1.5

表 3.27 种除草剂的准确度和精密度实验结果 (续)

	地表水 1			地下水 2		
	加标浓度 (µg/L)	回收率 (%)	RSD (%)	加标浓度 (µg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
杀草敏	0.319	87	3.7	0.297	57	13.2
2,6-二氯苯甲酰胺	0.1	109	3.3	0.092	84	9.9
脱异丙基莠去津	0.16	105	0.9	0.05	85	2.5
苯嗪草酮	0.05	102	2.1	0.18	79	2.5
杀草敏	0.05	94	1.8	0.16	73	7.4
脱乙基莠去津	0.1	132	1.8	0.14	116	4.1
嗪草酮	0.18	102	1.5	0.062	98	2.4
除草定	0.05	110	5.3	0.3	92	5.2
西玛津	0.16	107	2.0	0.05	99	2.2
卡马西平	0.137	121	1.2	0.274	123	0.8
脱乙基特丁津	0.08	115	2.1	0.1	111	0.8
绿麦隆	0.068	110	0.6	0.16	103	0.4
吡唑草胺	0.16	132	1.1	0.1	118	0.2
甲霜灵	0.1	115	1.2	0.353	113	1.0
莠去津	0.3	117	1.0	0.1	107	1.7
环草定	0.18	100	1.1	0.1	92	2.6
异丙隆	0.117	111	0.8	0.182	103	1.4
敌草隆	0.3	120	1.0	0.11	110	1.5
甜菜吪	0.05	112	11.9	0.3	94	3.8
啶酰菌胺	0.16	120	1.5	0.108	107	1.2
特丁津	0.05	127	0.8	0.16	113	1.4
甲草胺	0.3	124	1.5	0.05	109	2.7
异丙甲草胺	0.05	120	1.2	0.1	106	1.7
毒虫畏	0.16	122	1.5	0.1	109	3.4
毒死蜱	0.1	94	2.0	0.16	79	3.6
喹氧灵	0.1	59	4.7	0.05	44	6.0
二甲戊乐灵	0.16	87	2.2	0.05	64	7.5

结论

地下水和地表水是饮用水生产的来源，监测除草剂浓度十分重要。本文介绍了一种安捷伦在线 SPE 富集液质联用系统测定水中除草剂的方法。实验证明，对于不同水源中的大多数目标化合物，该系统能够实现高达 95% 的表观回收率，并可获得高度重现的结果，大多数化合物的峰面积精度小于 5%。自动富集处理使常规的三重四极杆质谱仪能获得更低的检测限并快速完成水样分析，无需进行耗时耗力的样品前处理或使用 SPE 柱进行离线富集。

(详细数据参见 5991-2405CHCN)

水中微囊藻毒素的高灵敏度检测

前言

本文介绍了采用安捷伦在线 SPE 富集液质联用系统检测 6 种微囊藻毒素的方法，包括 MC-RR、MC-HtyR、MC-LR、MC-HilR、MC-LA 和 MC-LF。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent Poroshell 120 EC-C18, 3.0 × 100 mm, 2.7 μ m

富集柱：Agilent PLRP, 2.1 × 12.5 mm, 15–20 μ m

上样流动相：水

上样流速：1 mL/min

上样时间：4 min

流动相：A) 0.1% 甲酸和 1 mmol/L 氟化铵的水溶液，B) 0.1% 甲酸的乙腈溶液，梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：45 °C

进样量：1800 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	30
4	30
12	95
14	95

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式

毛细管电压：4500 V

喷嘴电压：500 V

雾化气：35 psi

鞘气温度：380 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：350 °C

干燥气流速：8 L/min

表 2. 多反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	保留时间 (min)
LR	995.6	213	200	58
	995.6	135	200	110
RR	520.1	213	140	35
	520.1	135	140	30
LA	910.5	213	170	50
	910.5	135	170	75
LF	986.5	213	170	68
	986.5	135	170	78
HtyR	1059.6	106.7	220	147
	1059.6	103	220	155
HilR	1009.6	106.7	210	128
	1009.6	103	210	160

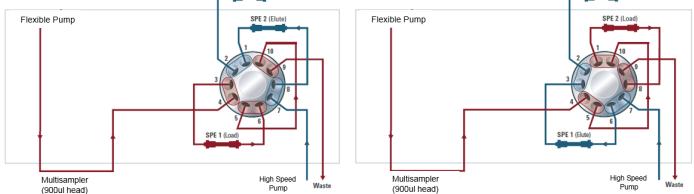


图 1. 安捷伦在线 SPE 液质联用系统示意图

采用两位十通阀控制两个 SPE 柱交替进行样品富集和分析

结果与讨论

色谱与质谱条件的优化

经色谱质谱条件的优化，可在 17 分钟内完成对 6 种微囊藻毒素的高灵敏度定量分析。其中 MC-RR 选择 $[M+2H]^{2+}$ 作为母离子，其他化合物则采用 $[M+H]^+$ 作为母离子。图 2 为 6 种微囊藻毒素标样的 MRM 色谱图。

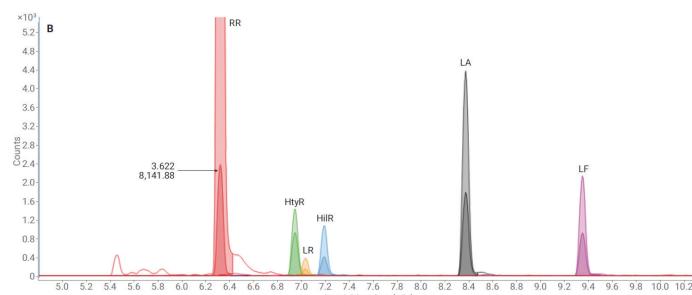


图 2. 6 种微囊藻毒素标样 (2 ng/L) 的 MRM 色谱图

线性范围与灵敏度

采用在线 SPE 富集法，各化合物在 2–2000 ng/L 的浓度范围内具有良好的线性。表 3 列出了各化合物的检测限和定量限，各化合物检测限在 0.05–0.5 ng/L 之间，可实现饮用水和地表水中痕量微囊藻毒素的直接检测。

表 3. 六种微囊藻毒素的检测限和定量限

	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
RR	0.05	0.2
HtyR	0.2	1
LR	0.5	2
HilR	0.2	1
LA	0.2	1
LF	0.2	1

方法准确度与精密度

按定量限浓度在空白地表水样品中添加各化合物制备混合标样，平行分析 5 次，考察方法的精密度。制备浓度为 2 ng/L 的空白地表水加标样品来考察回收率。结果如表 4 所示。各微囊藻毒素的回收率均在 76.6%–86.3% 之间，RSD 在 3.0%–8.8% 之间。实验结果表明本方法能够准确、可靠地检测环境中痕量的微囊藻毒素。

表 3. 微囊藻毒素回收率和重复性实验结果 (n = 5)

	回收率 (%)	RSD (%)
RR	80.4	5.8
HtyR	86.0	7.6
LR	76.6	5.3
HilR	86.3	8.8
LA	84.2	6.4
LF	82.4	3.0

结论

本文建立了在线 SPE 直接进样定量测定微囊藻毒素 (MCs) 的高灵敏方法，该方法可以直接检测地下水和饮用水中亚 ppt 含量的微囊藻毒素。

(详细数据参见 5994-0007EN)

在线 SPE 富集和直接进样法检测水中 4 种 β 内酰胺类抗生素

前言

本文介绍了利用安捷伦在线 SPE/ 直接进样自动切换液质联用系统分别采用在线富集和直接进样法检测水中 4 种内酰胺类抗生素（包括氨苄西林、阿莫西林、青霉素 V 和哌拉西林）的方法。这些化合物是 β 内酰胺类抗生素的代表，它们的环境和生态毒理学性质是科学界的研究热点。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 50 x 2.1 mm, 1.8 μ m

富集柱：Agilent PLRP, 2.1 x 12.5 mm, 15–20 μ m

上样流动相：水

上样流速：1.5 mL/min

上样时间：2 min

流动相：A) 27 nmol/L 氨水, pH 8 ; B) 13 μ mol/L 甲酸的乙腈溶液, 梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：40 °C

进样量：1500 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	5
2	5
3	25
9	38
9.1	100
12	100

后平衡时间：2 min

质谱条件

离子源：ESI，正 / 负离子模式

毛细管电压：4500 V

喷嘴电压：1000 V 正离子模式 / 1500 V 负离子模式

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：200 °C

干燥气流速：6 L/min

表 2. 多反应监测条件

	极性	母离子	碎裂电压 (V)	子离子	碰撞能量 (V)
阿莫西林	负	364.1	125	319.9	4
				222.9	8
				206.4	20
氨苄西林	负	348.1	90	304.1	4
				206.9	8
				74	36
青霉素 V	负	349.1	90	207.9	4
				113.9	16
				92.2	32
哌拉西林	正	518.2	150	159.9	8
				142.2	20
				114.9	72

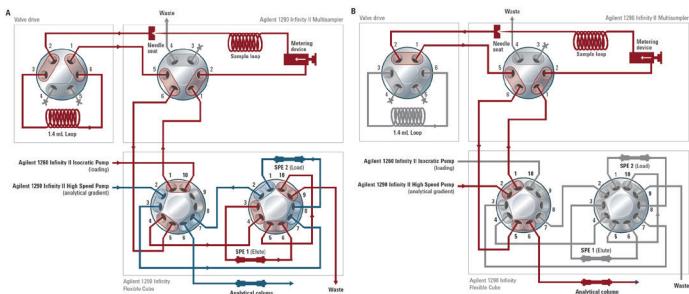


图 1. 在线 SPE/ 直接进样自动切换液质联用系统示意图：A) 在线富集模式，
B) 直接进样模式

结果与讨论

直接进样法

经色谱质谱条件优化后，可在 12 分钟内得到 4 种 β 内酰胺类抗生素良好的分离和峰形。氨水可以增强化合物响应强度，而乙腈中添加的乙酸可以使极性小的哌拉西林和青霉素 V 的峰形尖锐对称。4 种浓度分别为 100 ng/L 的内酰胺类抗生素混合标样的色谱图 (进样量 100 μ L) 如图 2 所示。按信噪比为 3:1 所对应的浓度来计算方法检测限。由表 3 所列的结果可知，各种抗生素的检测限在 1–5 ng/L 之间。将 1 μ g/L 抗生素混合标样重复分析 12 次以考察方法精密度，结果发现各种抗生素峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均小于 2%，具有优异的重复性。

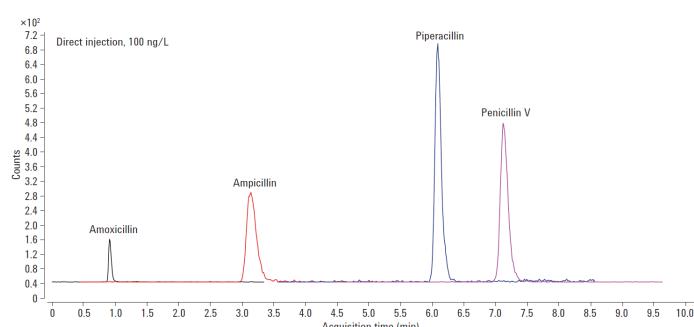


图 2. 4 种内酰胺类抗生素标样 (100 ng/L) 的 MRM 色谱图

表 3. 4 种内酰胺类抗生素直接进样法检测限和重复性实验结果

	LOD (ng/L)	RSD (%，n = 12)
阿莫西林	5	1.8
氨苄西林	1	1.5
哌拉西林	2	1.3
青霉素 V	1	1.8

在线 SPE 富集法

采用在线 SPE 富集系统进样 1.5 mL, 经 PLRP 小柱在线富集后采用与直接进样法相同的液质条件进样分析。图 3 是各种内酰胺类抗生素加标浓度为 100 ng/L 的水样通过在线 SPE 富集(进样 1.5 mL) 和直接进样(进样 100 μ L) 得到的色谱图对比, 其中标记星号的色谱峰为通过直接进样法得到的色谱峰。

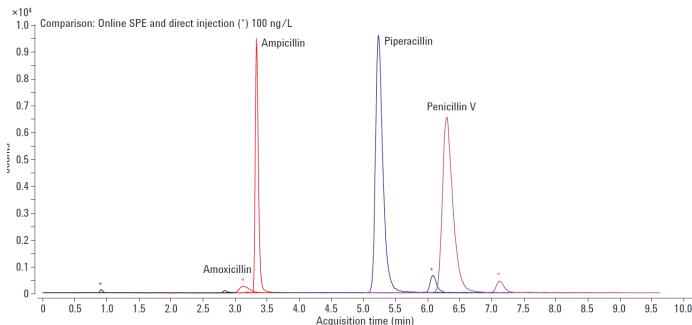


图 3. 在线 SPE 富集(进样量 1.5 mL) 和直接进样(进样量 100 μ L) 的 MRM 色谱对比图(浓度 100 ng/L, 星号表示直接进样结果)

与直接进样法相比, 氨苄西林、哌拉西林和青霉素 V 的回收率在 51.7%–94.1% 之间, 表明这三种抗生素在 PLRP 柱上具有足够的保留, 其中极性较低的哌拉西林和青霉素 V 表现出较高的回收率。而阿莫西林的回收率仅为 6.5%, 且峰形展宽, 因此该在线 SPE 富集法不适用于阿莫西林的检测。以信噪比为 3:1 计算方法检测限, 由表 4 中所列的结果可知, 各抗生素的检测限在 0.2–0.5 ng/L 之间, 为直接进样法的 1/5 左右。图 4 显示了浓度为 0.5 ng/L 的氨苄西林、哌拉西林和青霉素 V 的 MRM 色谱图。将 5 ng/L 的抗生素混合标样重复分析 5 次, 计算峰面积相对标准偏差 (RSD), 结果列于表 4 中。除阿莫西林外, 各种抗生素的 RSD 在 1.9%–5.3% 之间, 略低于直接进样法。

表 4. 内酰胺类抗生素在线 SPE 富集法实验结果

	LOD (ng/L)	RSD (% , n = 5)	回收率 (%)
阿莫西林	-	-	6.5
氨苄西林	0.2	5.3	51.7
哌拉西林	0.5	3.7	94.1
青霉素 V	0.2	1.9	83.9

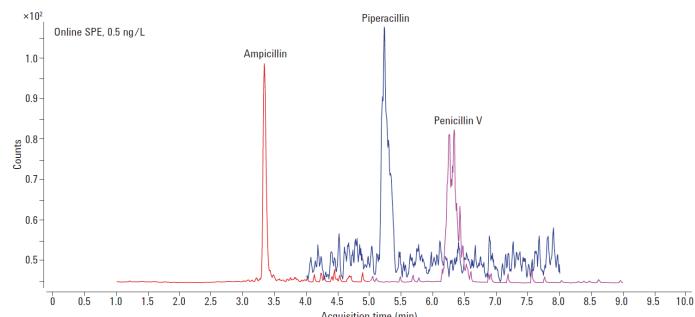


图 4. 氨苄西林、哌拉西林和青霉素 V 混合标样 (0.5 ng/L) 的 MRM 色谱图

结论

本文利用安捷伦在线 SPE/ 直接进样自动切换液质联用系统分别采用在线富集和直接进样法检测水中的 4 种内酰胺类抗生素。实验结果表明, 直接进样法检测限在 1–5 ng/L 之间, 且具有优异的精密度。而在线 SPE 富集法通过大体积进样在线富集, 可以取得更高的检测灵敏度(除阿莫西林外), 适用于水中痕量抗生素的高灵敏度高通量检测。

(详细数据参见 5991-8017EN)

高分辨液质联用系统

使用 UHPLC/Q-TOF MS 和精确质量数据库与谱库筛查和鉴定污水处理厂出水中的新兴污染物

前言

本文介绍了一种采用高分辨质谱和环境污染物筛查精确质量谱库来筛查城市污水处理厂 (WWTP) 出水中的农药、药物和个人护理用品及其代谢物和转化产物的方法。采用该方法筛查了中欧四家污水处理厂的出水样品，实验结果清晰地显示了高分辨质谱的筛查工作流程和环境专用数据库在监测筛查复杂环境样品中潜在污染物工作中的价值。

实验部分

样品前处理

水样使用玻璃纤维过滤器过滤，储存于 -20°C 下。测量前将样品解冻，转移至 HPLC 样品瓶中。

色谱条件

色谱柱：Agilent ZORBAX RRHD SB-Aq, 2.1 x 150 mm, 1.8 μm

流动相：A) 含 1 mmol/L 乙酸铵和 0.1% 乙酸的水溶液；B) 0.1% 乙酸的乙腈溶液；梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：100 μL

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	0
2	0
14	98
16	98
19	0

后平衡时间：3 min

质谱条件

离子源：ESI，正 / 负离子模式

毛细管电压：4500 V (正) / 3500 V (负)

喷嘴电压：500 V (正) / 500 V (负)

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：160 °C

干燥气流速：16 L/min

全离子 MS/MS 模式：

质量范围：50–1200 amu

扫描速率：3 幅谱图 / 秒

碰撞能量：0/20/40 V

自动 MS/MS 模式：

MS 质量范围：100–1200 amu

MS/MS 质量范围：50–1200 amu

扫描速率：5 幅谱图 / 秒

碰撞能量：20 V

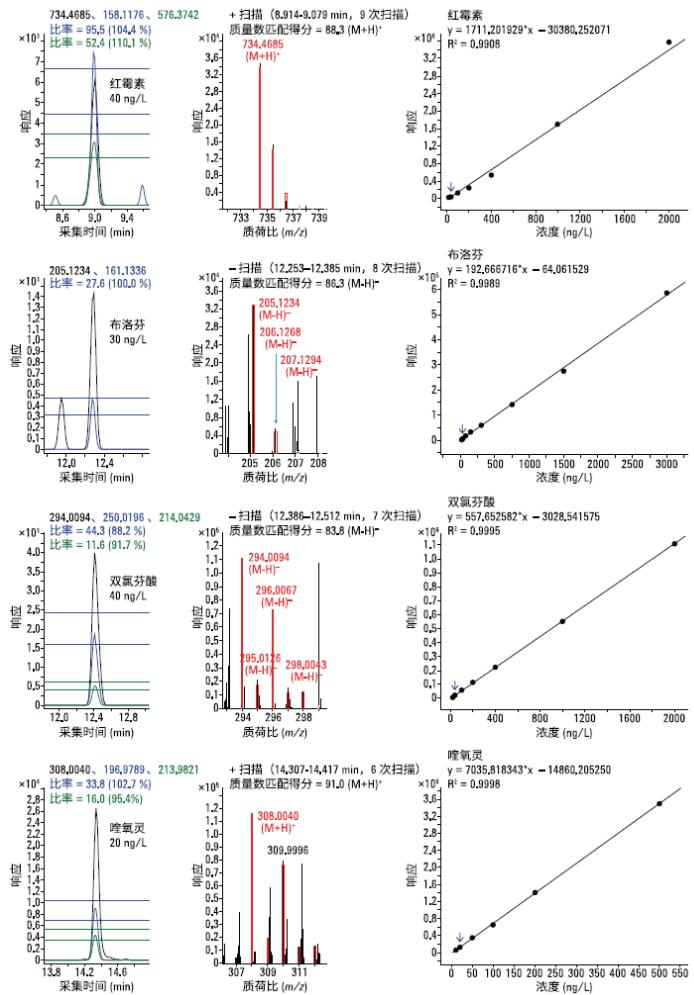


图 1. 红霉素 (正离子化模式)、布洛芬 (负离子化模式)、双氯芬酸 (负离子化模式) 和溴氯灵 (正离子化模式) 的分子离子和碎片离子的 EIC 色谱图、质谱图以及校准曲线

结果与讨论

污染物的靶向筛查与定量

采用优化后的色谱质谱条件，采集 390 种环境污染物标样的质谱数据，采用安捷伦 PCDL 数据库管理软件建立靶向数据库，收录各化合物名称、分子式、保留时间和标准二级谱图等信息。利用建立好的靶向数据库，对污水处理厂出水样品中的污染物进行靶向筛查和定量分析。在 390 种目标化合物中，在正离子化模式下检出 315 种化合物，在负离子化模式下检出 75 种化合物。通过直接进样 100 μL 至 UHPLC Q-TOF MS 系统，加标自来水样品中 60% 以上的化合物可以在 10 ng/L 或更低的浓度下检出，35% 的化合物在 10–100 ng/L 的浓度范围内被检出，而仅有 5% 的化合物在 200 ng/L 或更高的浓度下被检出。对于大多数目标化合物，可使用一个或多个特定的碎片离子作为定性离子，并且分子离子和碎片离子的质量准确度通常优于 5 ppm。图 1 显示了一些重要污染物实例的提取离子色谱图、质谱图和校准曲线。

使用环境污染物筛查 PCDL 数据库进行疑似污染物筛查的工作流程

采用安捷伦环境污染物筛查 PCDL 数据库对污水处理厂的出水样品进行更广泛的疑似污染物筛查。在定性分析中，除精确质量、同位素分布和参考保留时间外，精确质量二级碎片信息对于鉴定潜在的候选物也是至关重要的。在 Agilent MassHunter 工作站中，可采用全离子 MS/MS 和自动 MS/MS 两种工作流程，自动完成数据采集、提取分子离子和二级质谱，并与数据库中的参比谱图进行匹配，得到最终可靠的筛查结果。

全离子 MS/MS 筛查工作流程

在全离子 MS/MS 工作流程中，无需进行母离子选择，可在低能量通道中提取化合物精确质量，在高能量通道中采集不同碰撞能量下的化合物二级碎片。数据分析时采用工作站中分子式查找算法，结合环境筛查数据库提供的化合物分子式和标准二级质谱信息，自动进行精准质量、同位素分布、二级特征碎片和保留时间的匹配。图 2 显示了污水处理厂 AI 出水样品中缬沙坦的筛查结果。图 2A 为低能量通道下得到的分子离子色谱图与碎片离子色谱图的叠加图。所有五个碎片离子均与母离子共流出。这一现象也体现在图 2B 的共流出曲线中。详细的鉴定结果（包括共流出得分）如图 2C 的化合物表格所示，当分子离子的 EIC 和至少一个以上的碎片离子表现出良好的共流出时，其共流出得分会大于 90（满分 100），如同时分子离子峰和碎片离子峰的质量准确度优于 5 ppm，即可实现准确可靠的鉴定。

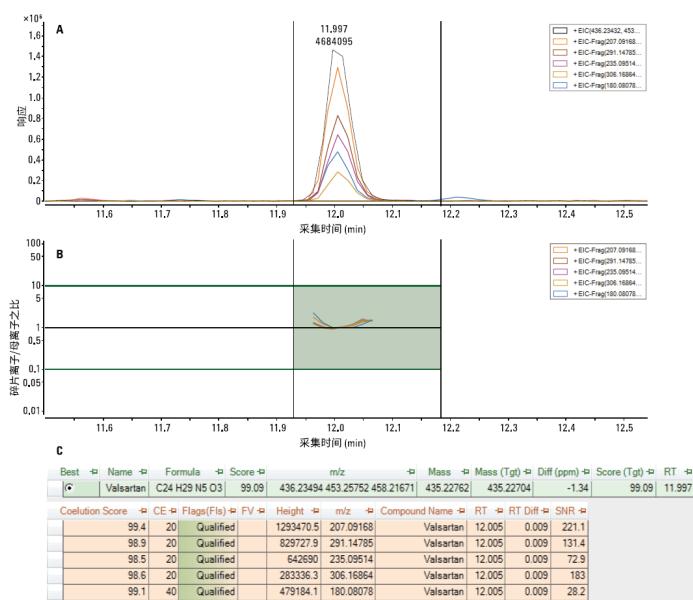


图 2. 污水处理厂 AI 的出水样品中缬沙坦的母离子和碎片离子的叠加谱图 (A)、共流出曲线 (B) 以及包括共流出得分的化合物鉴定结果 (C)

采用全离子筛查工作流程，在污水处理厂 AI 的出水中鉴定出血管紧张素受体阻滞剂坎地沙坦、厄贝沙坦和氯沙坦等，还鉴定出在之前工作流程中（靶向筛查）未检出的药物和个人护理用品，包括甲红霉素、非索非那定、西他列汀、塞利洛尔和苯基苯并咪唑磺酸等化合物。此外，还检出九种其他农药（敌草胺、嘧霉胺、咪唑菌酮、环草定、二甲吩草胺、啶酰菌胺、地乐酚、咯菌腈和戊菌唑）以及全氟辛酸 (PFOA) 和几种有机磷酸酯（磷酸三乙酯、磷酸三 (2-氯乙基) 酯、磷酸三丁酯和磷酸三苯酯）。

在 AZ 样品中，检出了缬沙坦、坎地沙坦、厄贝沙坦、非索非那定、甲红霉素、文拉法辛及其代谢物去甲基文拉法辛、西酞普兰、西替利嗪、氯吡格雷、利托那韦和全氟壬酸。

自动 MS/MS 筛查工作流程

自动 MS/MS 筛查工作流程通过采集目标化合物的精确质量 MS/MS 谱图并与谱库中的标准谱图进行匹配来验证化合物，适用于污染物含量低，碎片离子响应强度低，易受基质干扰以及没有标准谱图的完全未知化合物的定性分析等情况。图 3 显示了使用自动 MS/MS 工作流程检测的化合物示例。在 AZ 出水中检出三聚氰胺，谱库得分为 85.3，其具有若干工业用途，是农药环丙氨嗪的代谢物。在 AI 出水中检出苯甲地那铵，谱库得分为 91.5，它是已知最苦的化合物，在个人护理用品中用作苦味剂。

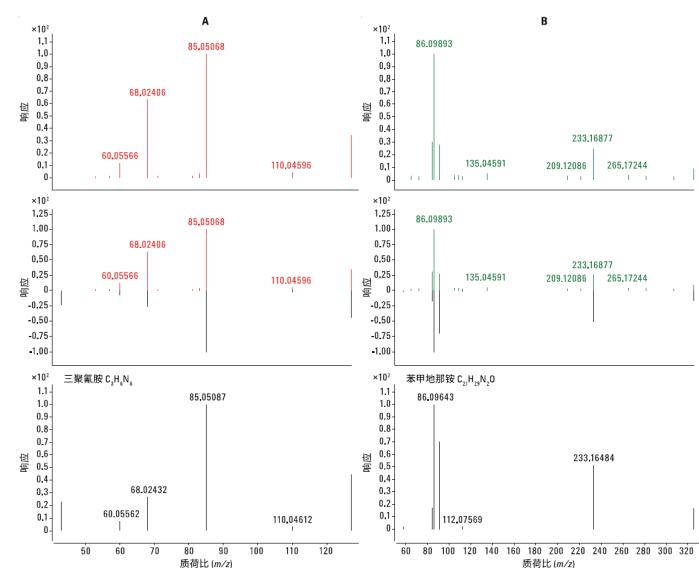


图 3. 利用自动 MS/MS 工作流程测得的污水处理厂出水样品 AZ 中三聚氰胺的 MS/MS 质谱对比图 (A) 和出水样品 AI 中苯甲地那铵的 MS/MS 质谱图 (B) 的对比

结论

本文开发了一种筛查和定量分析水样中的环境污染物的方法，并将其应用于污水处理厂出水检测中。该方法利用安捷伦环境污染物筛查 PCDL 数据库、全离子 MS/MS 及自动 MS/MS 筛查工作流程，可快速准确地完成环境水样中的污染物筛查工作。

（详细数据参见 5991-6627CHCN）

对污泥中的环境污染物同时进行靶向定量和疑似物筛查

前言

本文介绍了一种使用 Agilent 6546 LC/Q-TOF MS 系统用于环境样品中的污染物定性定量分析的工作流程。该工作流程结合安捷伦环境污染物数据库及谱库 (PCDL) 和新版 MassHunter 定量分析软件，可以同时进行靶向定量和未知物筛查分析，可一次进样在受监管化合物的定量分析的同时，筛查数千种新型污染物。

实验部分

色谱条件

色谱柱：Agilent InfinityLab Poroshell EC -C18, 2.1 × 100 mm, 1.9 μ m

流动相：正离子模式：A) 0.1% 甲酸水溶液，B) 0.1% 甲酸乙腈溶液

负离子模式：A) 1 mmol/L 氟化铵水溶液，B) 乙腈

梯度见下表

流速：0.4 mL/min

柱温：30 °C

进样量：1 μ L

表 1.

时间 (min)	B (%)
0	2
0.5	2
15.5	100
19.5	100
20	2

后平衡时间：2 min

质谱条件

离子源：ESI，正 / 负离子模式

毛细管电压：3500 V

喷嘴电压：500 V

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：12 L/min

干燥气温度：225 °C

干燥气流速：12 L/min

采集模式：全离子 MS/MS

质量范围：50–1050 m/z

扫描速率：8 幅谱图 / 秒

碰撞能量：0/10/20/40 V

结果与讨论

数据分析工作流程

在 Agilent MassHunter 工作站中，首先采用优化后的色谱质谱条件，在正负离子模式下采集样品的全离子 MS/MS 数据。然后在定量软件中从安捷伦环境污染物数据库（包含 1451 种环境污染物信息）中导入化合物，设置定量方法，每个化合物以母离子为定量离子，至少两个 MS/MS 碎片离子为定性离子。在定量软件中同时进行靶向化合物的定量分析和疑似物筛查，最后生成结果报告。整个工作流程如图 1 所示。



图 1. 靶向定量分析和疑似物筛查工作流程

靶向定量分析

通过监测污泥中添加的 23 种具有代表性的环境污染物，可以评估 6546 LC/Q-TOF 系统的定量分析性能。图 2 显示了目标化合物的典型提取离子色谱图。在 0.1–1000 μg/L 浓度范围内考察目标化合物的线性范围，各化合物线性关系良好，校准曲线如图 3 所示。表 2 中显示了各化合物的检测下限 LLOD（信噪比 S/N > 3）和校准曲线线性回归系数 (R²)。

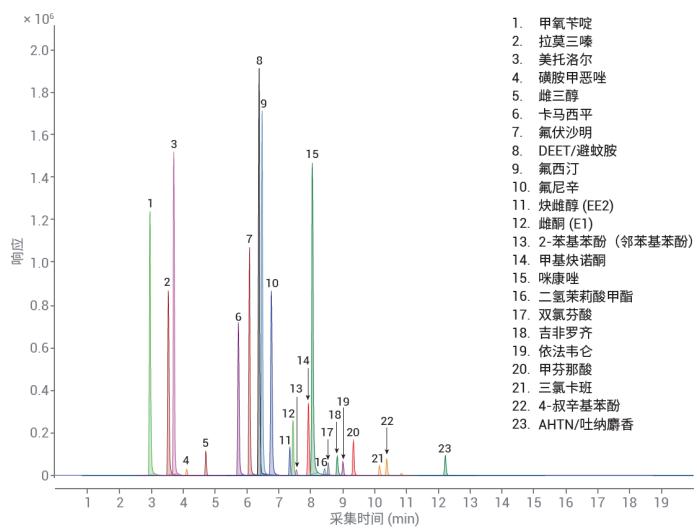


图 2. 目标化合物的提取离子色谱图

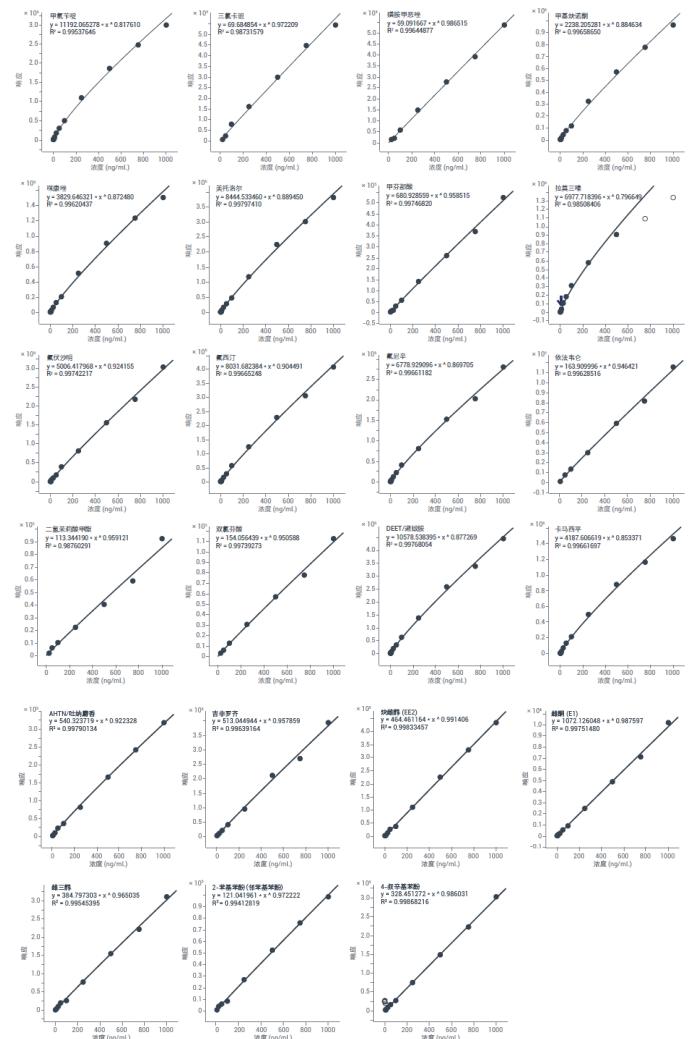


图 3. 目标化合物的校准曲线

表 2. 目标化合物检测下限和校准曲线线性回归系数

化合物名称	定量离子	R ²	LLOD (μg/L)
AHTN/吐纳麝香	[M+H] ⁺	> 0.99	5
卡马西平	[M+H] ⁺	> 0.99	1
DEET/避蚊胺	[M+H] ⁺	> 0.99	0.5
双氯芬酸	[M+H] ⁺	> 0.99	25
二氢茉莉酸甲酯	[M+H] ⁺	> 0.98	50
依法韦仑	[M+H] ⁺	> 0.99	5
氟尼辛	[M+H] ⁺	> 0.99	0.5
氟西汀	[M+H] ⁺	> 0.99	0.5
氟伏沙明	[M+H] ⁺	> 0.99	1
拉莫三嗪	[M+H] ⁺	> 0.98	0.1
甲芬那酸	[M+H] ⁺	> 0.99	5
美托洛尔	[M+H] ⁺	> 0.99	0.5
咪康唑	[M+H] ⁺	> 0.99	0.5
甲基炔诺酮	[M+H] ⁺	> 0.99	2.5
磺胺甲恶唑	[M+H] ⁺	> 0.99	50
三氯卡班	[M+H] ⁺	> 0.98	50
甲氧苄啶	[M+H] ⁺	> 0.99	0.1
雌酮(E1)	[M-H] ⁻	> 0.99	2.5
炔雌醇(EE2)	[M-H] ⁻	> 0.99	5
2-苯基苯酚(邻苯基苯酚)	[M-H] ⁻	> 0.99	0.99
吉非罗齐	[M-H] ⁻	> 0.99	5
雌三醇	[M-H] ⁻	> 0.99	5
4-叔-辛基酚 (4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚)	[M-H] ⁻	> 0.99	0.99

疑似物筛查

MassHunter 定量软件内置的 LC Screener 工具可鉴定结果标注不同颜色, 绿色表示母离子和子离子的质量精度及共流出、同位素分布和保留时间都符合设定的误差范围, 确定为阳性检出的污染物。如图 4 所示, 在负离子模式下检出了所有六种目标化合物, 此外还检出了其他两种化合物。橙色表示该化合物需要审查, 红色表示该化合物未在样品中检测到。

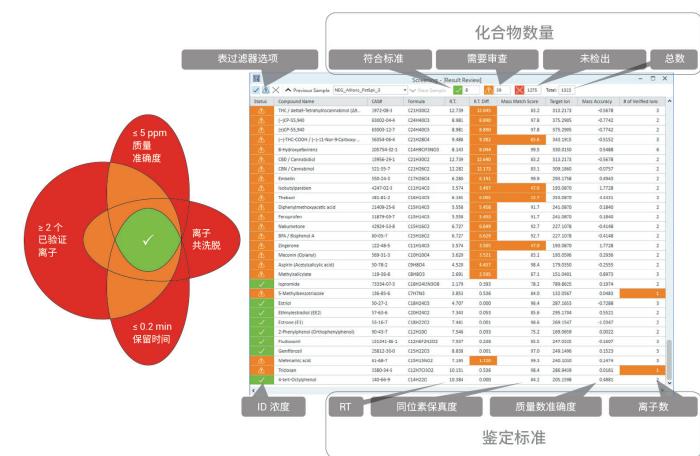


图 4. MassHunter LC Screener 工具可疑化合物筛查结果

图 5 是基质加标样品的部分汇总报告，显示了负离子模式下靶向定量和疑似物筛查结果。

Screening Summary Report									
Status	Screening Summary Report	NEG_Alltols_PstPck_3	Good	8	Warning	47	Error	1267	Final Conc.
	Formula	R.T.	RT. Diff.	DBT Score		Target Ion	Mass Accuracy	# of qualified Dots	
Qualified	Kanthanolim	C1H12025	9.411	9.310		333.1394	-0.61 PPM	3	
Qualified	Lauryl hydrogen sulfate	C1H12045	10.045	9.945		211.0877	-1.28 PPM	3	
Qualified	Hexane	C1H12046	4.923	4.823		211.0877	-1.28 PPM	3	
Qualified	THC / delta-Tetrahydrocannabinol (Δ^9 -THC)	C1H3003	12.735	12.645		313.2173	-0.57 PPM	3	
Qualified	γ -CPG-55,940	C1H4003	8.961	8.890		375.2905	-0.77 PPM	2	
Qualified	4- <i>tert</i> -Butylphenol	C1H4004	8.961	8.890		205.1592	-0.29 PPM	2	
Qualified	(-)-COOH (-)-11-Nor-9-Carboxy- tetrahydrocannabinol	C1H2804	9.485	9.382		243.1915	-0.52 PPM	3	
Qualified	4-Methylphenol (o-Cresol)	C1H1804	7.376	7.299		107.0502	7.94 PPM	2	
Qualified	Phenolformic acid	C1H1504	5.606	5.498		107.0586	-1.73 PPM	2	
Qualified	Biaphenol E	C1H41040	4.634	4.532		213.0921	0.19 PPM	2	
Qualified	PPG-10 Phenol S	C1H41045	4.634	4.532		213.0921	0.19 PPM	2	
Qualified	Gallatin	C1H22010	5.703	5.610		281.1140	-1.58 PPM	3	
Qualified	Loxatran	C1H230160	5.462	5.379		421.1549	-0.12 PPM	2	
Qualified	Resorcinol	C1H1805	14.045	13.967		193.0700	-0.40 PPM	2	
Qualified	BKF (Cyanex 2246) (2,2'-methylene-bis(6-tert- butyl-4-methylphenol))	C1H3203	12.895	12.795		239.2330	0.43 PPM	2	
Qualified	Urostanol	C1H1805	6.113	6.011		267.1187	0.45 PPM	2	
Qualified	Urostanol	C1H2004	6.115	6.037		259.2228	-0.23 PPM	2	
Qualified	Phenylnuvinic acid	C1H803	1.535	1.424		163.0401	1.24 PPM	3	
Qualified	THC / delta-Tetrahydro-9-Carboxy- tetrahydrocannabinol	C1H2804	9.486	9.382		243.1915	-0.52 PPM	3	
Qualified	4-Hydroxyavainenz	C1H4003N03	8.143	8.044		330.0150	0.55 PPM	6	
Qualified	CBN / Cannabidiol	C1H1602	12.294	12.204		239.1860	-0.08 PPM	2	
Qualified	CBN / Cannabidiol	C1H2602	12.282	12.173		309.1860	-0.08 PPM	2	
Qualified	Embelin	C1H7064	6.286	6.191		293.1758	0.49 PPM	2	
Qualified	Isobutylparaben	C1H1403	5.745	5.697		193.0700	1.07 PPM	2	
Qualified	Thiophene	C1H1403	6.165	6.088		241.0870	-0.18 PPM	2	
Qualified	Diphenylmethoxyacetic acid	C1H5403	5.558	5.458		241.0870	0.18 PPM	2	
Qualified	Fenoprofen	C1H5403	5.558	5.453		241.0870	0.18 PPM	2	
Qualified	Hexamethonium	C1H1602	6.049	5.949		227.1070	-0.37 PPM	2	
Qualified	BPA / Bisphenol A	C1H1602	6.722	6.609		227.1070	-0.41 PPM	2	
Qualified	Zingerone	C1H1604	3.574	3.505		193.0870	1.77 PPM	2	
Qualified	Meconin (Oleanic acid)	C1H1604	3.502	3.221		205.1346	-0.42 PPM	1	
Qualified	Aspirin (Acetylsalicylic acid)	C1H804	4.520	4.437		179.0350	-0.26 PPM	2	
Qualified	Caffeic acid	C1H804	4.520	4.425		179.0350	-0.26 PPM	2	
Qualified	Phenacetin	C1H1602	3.900	3.850		169.0659	0.00 PPM	2	
Qualified	2-Phenylphenol	C1H2100	7.546	7.476		169.0659	0.00 PPM	2	
Qualified	Homogenetic acid	C1H804	3.471	3.348		167.0350	-0.37 PPM	2	
Qualified	Methylsalicylate	C1H804	2.691	2.555		151.0401	0.90 PPM	3	
Qualified	2- <i>tert</i> -Butylphenol	C1H24020	7.345	7.259		193.0700	0.40 PPM	2	
Qualified	Primidone	C1H24020	7.345	7.259		217.0963	4.33 PPM	1	
Qualified	5-Methylisobenzofuran	C1H7073	3.853	3.636		132.0567	0.05 PPM	1	
Qualified	Embutin	C1H1602	4.000	3.900		205.1346	-0.42 PPM	1	
Qualified	Doxepan	C1H1110N02	6.267	6.261		285.0436	-1.38 PPM	1	
Qualified	Isotropururon	C1H21040	6.942	6.186		205.1346	-0.42 PPM	1	
Qualified	Dioxane	C1H1602	6.550	6.550		205.1346	-0.42 PPM	1	
Qualified	Naproxen	C1H1403	6.835	6.390		229.0670	0.92 PPM	1	
Qualified	Butyl 4-hydroxybenzoate (Butylparaben)	C1H1403	6.913	6.463		193.0870	1.19 PPM	1	
Qualified	2- <i>tert</i> -Butylphenol (EEZ)	C1H2100	7.345	7.259		193.0700	0.40 PPM	2	
Qualified	Estrene (E1)	C1H180220	7.165	6.001		269.1547	-1.03 PPM	2	166.2993
Qualified	2-Phenylphenol (Orthophenylphenol)	C1H2100	7.546	7.333		169.0659	0.00 PPM	2	163.2462
Qualified	Fluoroketol	C1H1602	7.973	0.238		247.0326	-0.16 PPM	3	215.1786
Qualified	Genistein	C1H1602	6.000	5.900		240.1030	0.15 PPM	3	382.1097
Qualified	Mefenamic acid	C1H5102	7.195	7.160		286.9439	0.02 PPM	1	
Qualified	Tricosane	C1H270302	10.151	0.536		205.1346	-0.42 PPM	1	
Qualified	Apigenin	C1H24020	7.000	0.000		205.1346	-0.42 PPM	1	
Qualified	4- <i>tert</i> -Octylphenol	C1H4202	10.394	0.000		205.1346	-0.42 PPM	2	413.4964

图 5. 负离子模式下基质加标样品的汇总报告 (部分)

结论

本工作流程结合环境污染物筛查数据库和 MassHunter 定量软件的新功能，可以同时进行目标化合物定量和未知物筛查分析，适用于环境样品中污染物的高通量筛查和定量工作。

(详细数据参见 5994-0750ZHCN)

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2020
2020 年 7 月, 中国出版
5994-2064ZHCN

 **Agilent**
Trusted Answers