

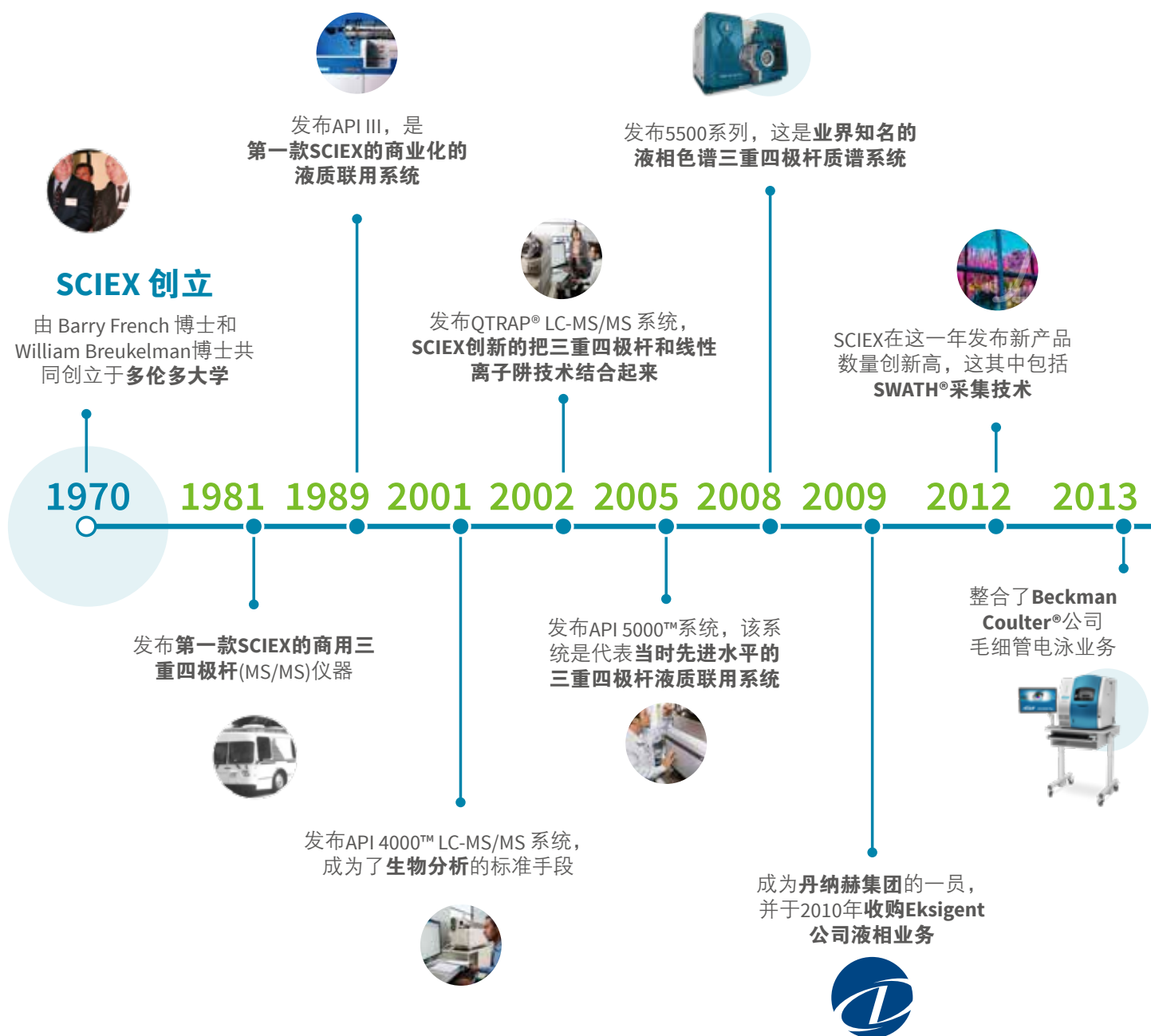
# GB 5749-2022 《生活饮用水卫生标准》 应用文集

守护饮用水安全与健康

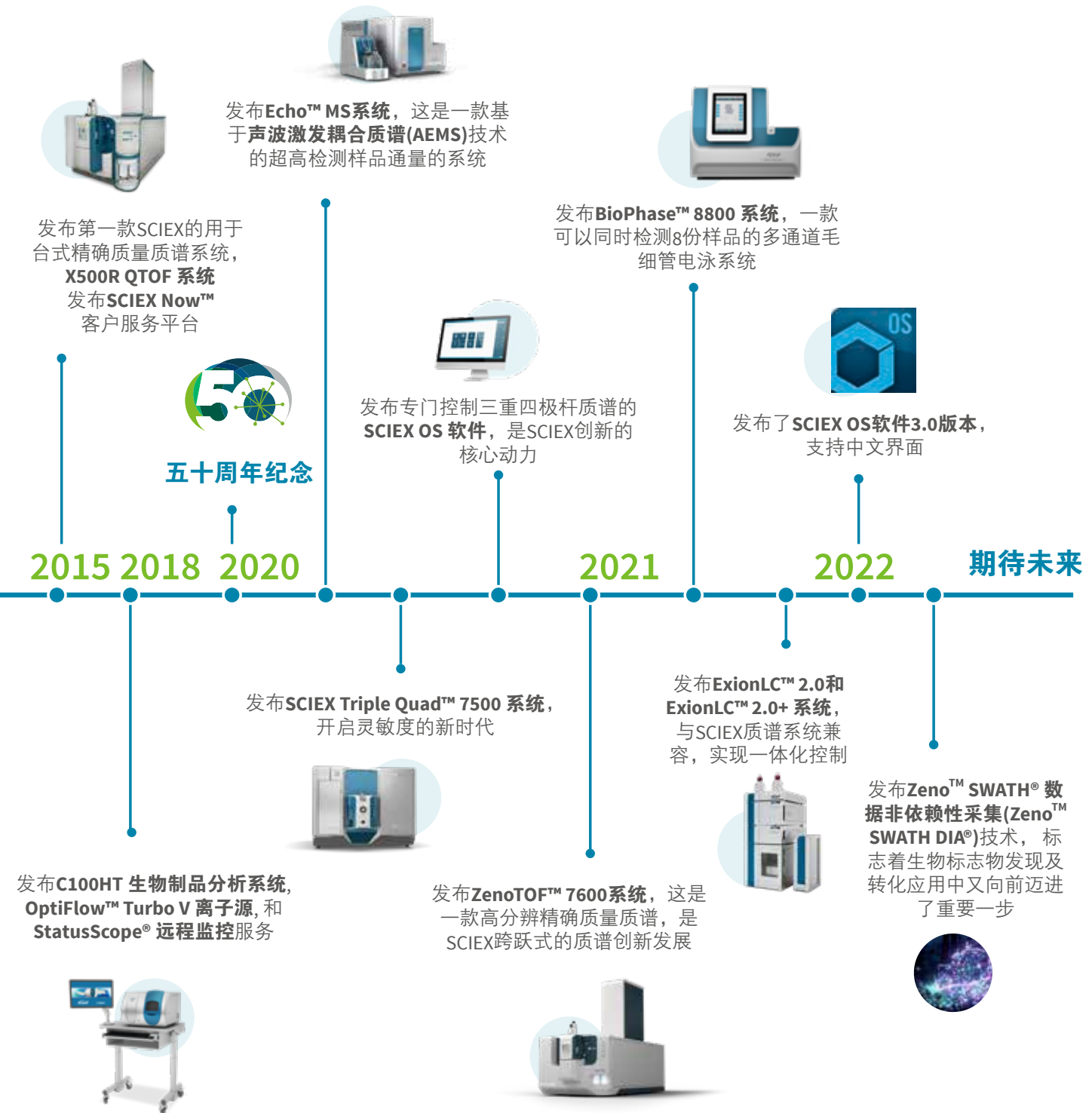


# SCIEX 质谱 -- 超过 50 年的创新历程

SCIEX 在质谱技术领域拥有超过 50 年的创新经验。从 1981 年致力于开发突破性的技术和解决方案。



成功推出第一台 SCIEX 的商业化三重四极杆质谱系统开始，一直



# 前言

2022年3月15日，国家卫生健康标准委员会正式发布了GB5749-2022新版《生活饮用水卫生标准》，该标准为强制性国家标准，并将于2023年4月1日正式全面实施。标准正文中的水质指标由GB5749-2006的106项调整到97项，修订后的文本包括常规指标43项和扩展指标54项。

液相色谱-串联质谱法（LC-MS/MS）凭借其灵敏度高、准确度高、稳定、快速、高通量的特点，在新版GB/T 5750征求意见稿检测方法中有多个检测项目推荐使用LC-MS/MS方法：如在常规检项中新纳入的消毒副产物中2项卤代乙酸（二氯乙酸、三氯乙酸）和2项卤氧酸（亚氯酸盐、氯酸盐）指标，扩展指标中5项农药残留（灭草松、呋喃丹、莠去津、2,4-滴、五氯酚），微囊藻毒素（微囊藻毒素-LR）和丙烯酰胺等，以及参考指标中农药甲基对硫磷、全氟化合物（全氟辛酸、全氟辛烷磺酸）和环境激素（双酚A）等。此外，新版GB/T 5750征求意见稿中，甲萘威和氟苯脲等11种苯基尿素类农药，39种药物与个人护理品PPCP，戊二醛等项目均采用LC-MS/MS方法进行检测。

据统计，在GB5749-2022《生活饮用水卫生标准》中可使用LC-MS/MS检测的化合物占全部检测项目的近1/4。可见，液相色谱-串联质谱技术正在饮用水监控和安全研究中发挥重要作用。同时，面对未来不确定性的水中新污染物的发现，LC-MS/MS也是应对突发事件，快速响应不可或缺的分析检测技术之一。

本应用文集针对新版GB5749-2022《生活饮用水卫生标准》的监测项目，在SCIEX液相色谱质谱联用系统上建立了多个LC-MS/MS分析方法，帮助技术检测人员节省方法开发的时间，提高工作效率和分析通量。为顺利开展新版GB5749的监测工作提供科学有效、简单快速的方法支持。

# 内容提要

<b>一、有机物指标类</b>	<b>6</b>
➔ 1-1 基于 SCIEX 三重四极杆质谱系统对生活饮用水中丙烯酰胺残留量的测定	6
➔ 1-2 生活饮用水中 11 种全氟化合物的定量分析检测	9
➔ 1-3 生活饮用水中 PPCPs 残留量的测定	12
➔ 1-4 生活饮用水中双酚 A 类内分泌干扰物残留量的测定	16
➔ 1-5 SCIEX LC-MS/MS 系统快速定量测定饮用水中 5 种微囊藻毒素	20
➔ 1-6 液相色谱串联质谱法快速测定水中的戊二醛的含量	23
➔ 1-7 液相色谱串联质谱法快速测定水中八种环烷酸的含量	26
<b>二、农药指标类</b>	<b>29</b>
➔ 2-1 LC-MS/MS 快速检测生活饮用水中农药残留	29
<b>三、消毒副产物指标类</b>	<b>33</b>
➔ 3-1 基于 SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS 系统对自来水中 12 种卤代羧酸定量分析	33
➔ 3-2 饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸 3 种消毒副产物的快速测定方法	37
➔ 3-3 SCIEX LC-MS/MS 系统快速定量饮用水中 4 种氯酚类化合物	39
<b>四、无机非金属指标类</b>	<b>42</b>
➔ 4-1 氯酸盐和高氯酸盐的 LC-MS/MS 在饮用水中定量分析检测	42
<b>五、其他</b>	<b>45</b>
➔ 5-1 SCIEX 在饮用水地下水地表水中有机污染物测定的整体解决方案	45
➔ 5-2 直接进样法测定饮用水中全氟化合物的解决方案	50
➔ 5-3 环境水中 176 种 PPCPs 及农药污染物的筛查和定量方法	53
➔ 5-4 饮用水中 23 种塑化剂的液质快速检测方法	56
➔ 5-5 LC-MS/MS 法测定饮用水中 13 种亚硝胺类消毒副产物的整体解决方案	60
➔ 5-6 SCIEX Triple Quad™ 3500 系统快速测定水中污染物丁基黄原酸	64

# 基于SCIEX三重四极杆质谱系统对生活饮用水中丙烯酰胺残留量的测定

## Determination of the Migration Content of Acrylamide in Drinking Water by SCIEX LC-MS/MS System

程龙, 郇宇, 刘冰洁, 郭立海

Cheng Long, Huan Yu, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国

SCIEX China

**Keywords:** Acrylamide, LC-MS/MS

### 引言

丙烯酰胺 (Acrylamide) 是聚丙烯酰胺的单体。聚丙烯酰胺用作絮凝剂, 在饮用水的处理中有助于水的澄清。丙烯酰胺是一种无色、无臭、透明片状晶体。可溶于水、醇、丙酮、醚和三氯甲烷, 微溶于甲苯, 不溶于苯和庚烷。相对分子质量为71.08, 结构式如图(1)所示。它是一种公认的神经毒素和准致癌物, 动物实验和体外细胞实验都证明丙烯酰胺还可导致遗传物质发生改变, 早在2005年国际癌症研究机构就已将其列为2A级致癌物质。急性毒性实验证明丙烯酰胺有神经毒性、生育、发育毒性, 可导致遗传物质的改变和癌症的发生。世界卫生组织和我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 都规定饮用水中的丙烯酰胺最高限量不得超过0.5 µg/L。自然水源受到丙烯酰胺的污染问题已是一个很突出的问题。这些饮用水及其水源水中存在的丙烯酰胺可能会通过饮用水摄入被人体吸收, 给健康带来极大的危害。为了评价丙烯酰胺对水生态环境和饮用水源的影响, 建立一种快速、有效且高灵敏度的方法进行定量分析饮用水及其水源样品中丙烯酰胺残留是必然要求。

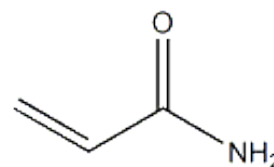


图1. 丙烯酰胺的结构式

本文运用SCIEX Triple Quad™系统对生活饮用水中丙烯酰胺残留量进行测定。参照GB/T 5750.8建立生活饮用水中丙烯酰胺残留量的检测方法。

### 实验方法特点:

1. 建立LC-MS/MS方法, 5 min内完成生活饮用水中丙烯酰胺残留量的测定, 快速高效;
2. 灵敏度高、准确度高, 重复性好, 可自动富集大体积水样, 线性范围2 µg/L-50 µg/L, 各浓度点的准确度均在90-110%之间, 且r均大于0.999, 线性相关性良好;
3. 方法的定量限高于GB/T 5750.8中对生活饮用水中丙烯酰胺残留量的限量要求。

RUO-MKT-02-14758-ZH-A

内容提要







## 实验方法

### 1. 色谱条件

a) 色谱柱: Luna Omega Polar C18 (3×100 mm, 2.1 μm, 100 Å), 或性能相当者;

b) 流动相: A为0.1%甲酸水溶液, B为甲醇, 梯度洗脱程序(表1);

c) 流速: 350 μL/min;

d) 柱温: 40°C;

e) 进样量: 10 μL。

表1. 梯度洗脱程序表

梯度时间/min	流动相A/%	流动相B/%
0	90	10
2.0	20	80
3.5	20	80
3.6	90	10
5.0	90	10

### 2. 质谱方法

扫描方式: MRM

离子源: ESI+源

离子源参数:

电压 IS: 5500 V (+)

源温度 TEM: 450°C

气帘气 CUR: 25 psi

碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 50 psi

表2. 丙烯酸酰胺以及内标的MRM参数信息

化合物	Q1	Q3	ID	DP	CE
Acrylamide	72	55	Acrylamide-1	38	15
	72	44	Acrylamide-2	38	26
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> Acrylamide	75	58	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> Acrylamide-1	38	15
	75	45	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> Acrylamide-2	38	26

RUO-MKT-02-14758-ZH-A

### 3. 样品前处理

**活化:** 活性炭固相萃取柱(Cleanert ACA, 500 mg/6 mL, P/N:ACA5006。)使用前依次用5 mL甲醇、5 mL水活化;

**富集:** 取备用水样100 mL, 加入50 μL浓度为100 μg/L <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酸酰胺内标工作液, 混匀, 内标物在水中浓度为0.050 μg/L, 搭配MULTI-SPE M08固相萃取装置大体积上样, 水样以约5 mL/min速度通过固相萃取柱。

**干燥:** 用氮气吹2 min, 使固相萃取柱干燥;

**洗脱:** 用10 mL甲醇洗脱;

**浓缩:** 洗脱液在40°C用氮气吹至近干;

**定容:** 再用水定容至1 mL, 过0.22 μm水系滤膜, 待上机。

## 实验结果

### 1. 丙烯酸酰胺的提取离子流色谱图:

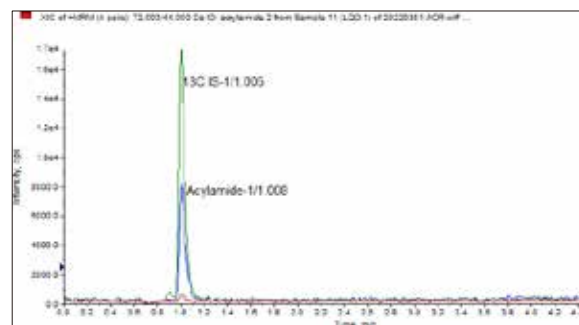


图2. 样品加标0.02 μg/L丙烯酸酰胺的提取离子流图

### 2. 线性范围、回归方程、回归系数以及检出限:

丙烯酸酰胺在2~50 μg/L均具有良好的线性, 其回归系数  $r > 0.999$ , 详见表2。

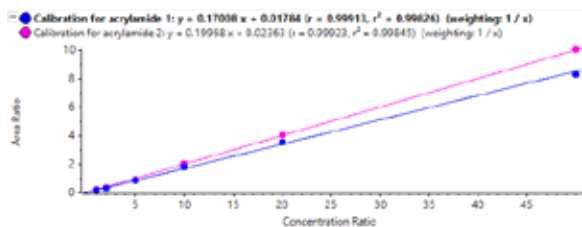


图3. 丙烯酰胺的标准曲线

### 3. 方法精密度与准确度:

根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中对丙烯酰胺的限量要求不得超过0.0005 mg/L, 本实验分别选择为0.02  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ 、0.5  $\mu\text{g/L}$ 三个梯度进行加标测定, 每组添加浓度平行测定6次, 计算回收率与精密度结果, 由表3可得, 丙烯酰胺添加浓度的回收率均在90%~108%之内, 相对标准偏差RSD小于3%; 表明样品在Turbo V™离子源作用下, 具有良好的重现性。

表3. 加标回收实验结果

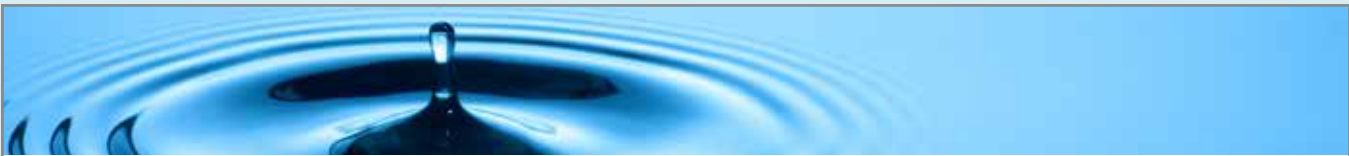
化合物	理论加标浓度( $\mu\text{g/L}$ )	平均检测结果( $\mu\text{g/L}$ )	回收率%	RSD%
Acrylamide	0.02	0.0206	103.2	2.3
	0.1	0.1068	106.8	1.9
	0.5	0.4643	92.9	2.5

## 总结

1. 本文基于SCIEX Triple Quad™系统, 建立生活饮用水中丙烯酰胺残留量的测定的LC-MS/MS方法。一针进样, 5min完成检测, 简便快速;
2. 该方法灵敏度高、准确度高, 重复性好, 可自动富集大体积水样, 线性范围2  $\mu\text{g/L}$ -50  $\mu\text{g/L}$ , 各浓度点的准确度均在90-110%之间, 且r均大于0.999, 线性相关性良好;
3. 方法的定量限高于GB/T 5750.8中对生活饮用水中丙烯酰胺残留量的限量要求。

RUO-MKT-02-14758-ZH-A





## 生活饮用水中11种全氟化合物的定量分析检测

# Quantitative Analysis of 11 Perfluorinated Compounds in Drinking Water

张小刚, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Zhang Xiaogang, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

SCIEX China

**Key Words :** Perfluorinated Compounds , Drinking Water

### 引言

全氟化合物 (PFCs) 是指化合物分子中与碳原子链接的氢原子全部被氟原子所取代的一类有机化合物, 因其优异的稳定性、耐高温性等性能而被广泛应用。全氟化合物即使在高温、氧化等条件下也不容易降解, 具有持久性和生物累积性, 已被列入新型持久性有机污染物。PFCs在水中溶解度大, 能在水中中长期大量存在, 其污染成为关系到环境和人类健康的重要议题。

2022年3月15日, 国家卫生健康标准委员会正式发布了GB5749-2022新版《生活饮用水卫生标准》将全氟辛酸 (PFOA)、全氟辛烷磺酸 (PFOS) 列入其中, 并规定了二者的限量分别为0.08  $\mu\text{g/L}$ 和0.04  $\mu\text{g/L}$ 。本文参照GB/T 5750.8建立了一套完整的以大体积水样富集固相萃取净化为前处理, 液质联用法分析生活饮用水中11种全氟化合物残留量的测定方案。

### 本实验方法具有如下特点:

- 1、本方法灵敏度可达到飞克级别, 满足GB/T 5750.8征求意见稿中11种全氟化合物的检测需求。

- 2、方法高效: 一针9分钟完成水质中11种全氟化合物的定量分析检测。

## 1 实验方法

### 1.1 样品前处理

**预处理:** 量取1 L水样, 加入4.625 g乙酸铵后调节pH至6.8~7.0;

**活化:** PWAX固相萃取柱(Agela, 150 mg/6 mL)使用前依次用5 mL氨水-甲醇(氨水0.1%)、7 mL甲醇、10 mL超纯水活化;

**富集:** 取预处理水样通过大体积上样固相萃取装置全部过柱, 水样以约8 mL/min流速通过;

**淋洗:** 上样结束后分别用5 mL 25 mM乙酸铵 (pH=4) 和10 mL超纯水淋洗;

**吹干:** 抽取压干小柱保持10 min;

**洗脱:** 依次用5 mL 甲醇和8 mL氨水-甲醇(氨水0.1%)进行洗脱, 收集全部洗脱液于15 mL聚丙烯离心管中;

**氨吹:** 洗脱液在 $< 40^\circ\text{C}$ 用氮气吹至近干, 再用甲醇水溶液(3+7, v/v)定容至1 mL, 混匀待测。

### 1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™系统

RUO-MKT-02-15202-ZH-A



色谱柱：Kinetex EVO C18 (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)

流动相：A为5 mmol/L乙酸铵溶液，B为甲醇

流速：0.35 mL/min

柱温：40 °C

洗脱程序：梯度洗脱 (表1)

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A%	B%
0.0	70	30
1.0	70	30
2.5	20	80
5.0	5	95
7.0	5	95
7.1	70	30
9.0	70	30

### 1.3 质谱条件

扫描模式：多反应监测MRM，负离子模式，MRM离子对见 (表2)

离子源：ESI源；喷雾电压 (IS)：-4500 V；离子源温度 (TEM)：450 °C；气帘气 (CUR)：25 psi；碰撞气 (CAD)：Medium；雾化气 (GS1)：50 psi；辅助雾化气 (GS2)：50 psi。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件，比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相，最终选择的色谱柱是Kinetex EVO C18 (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)，流动相为A为5 mmol/L乙酸铵溶液，B为甲醇，保证11种全氟化合物有较好的保留 (图1)，并且有效的避开基质干扰，定量结果更准确。

表2. 离子对信息

化合物	母离子	子离子	去簇电压 (V)	碰撞能 (eV)
全氟丁酸 (PFBA)	212.9	168.9*	-30	-12
	212.9	96.9*	-30	-20
全氟戊酸 (PFPA)	262.9	218.9*	-40	-11
	262.9	68.9	-40	-22
全氟丁烷磺酸 (PFBS)	298.9	80*	-70	-65
	298.9	99	-70	-36
全氟己酸 (PFHXA)	312.9	268.9*	-50	-11
	312.9	119	-50	-26
全氟庚酸 (PFHPA)	362.9	168.9*	-30	-21
	362.9	119	-30	-27
全氟己烷磺酸 (PFHXS)	398.9	80*	-70	-75
	398.9	99	-70	-79
全氟辛酸 (PFOA)	412.9	168.9*	-30	-25
	412.9	218.9	-30	-15
全氟庚烷磺酸 (PFHPS)	448.9	80*	-100	-104
	448.9	99	-100	-88
全氟壬酸 (PFNA)	462.9	218.9*	-50	-22
	462.9	168.9	-50	-25
全氟辛烷磺酸 (PFOS)	499	80*	-90	-108
	499	99	-90	-97
全氟癸酸 (PFDA)	512.9	218.9*	-31	-24
	512.9	268.9	-31	-23

注：表2中标“\*”为定量离子。

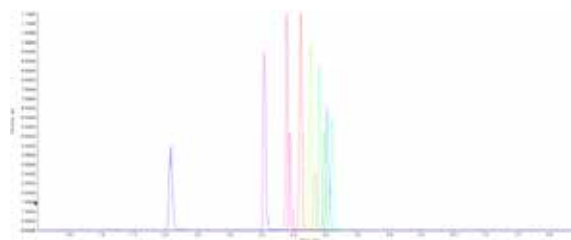


图1. 11种全氟化合物的典型色谱图

RUO-MKT-02-15202-ZH-A



## 2.2 方法考察了回收率及线性

自来水样本添加5.0 ng/L、10 ng/L和50 ng/L三个浓度，平均回收率在70.0%-117.8%间（表3），实验结果表明该方法具有较好的回收率。基质加标曲线相关系数  $r > 0.998$ （图2），表明线性良好。该实验方法完全满足标准GB/T 5750.8中全氟化合物的定量检测要求。

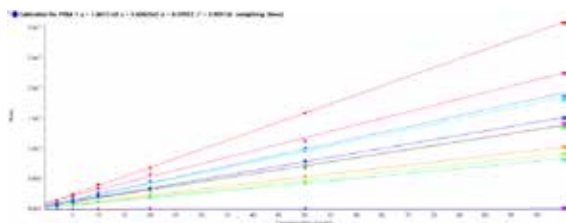


图2. 11种全氟化合物的标准曲线

## 2.3 真实样本的测试

取实验室末端自来水水样，按照上述操作过程进行11种全氟化合物残留量测定。结果表明，在该自来水样品中，PFBA, PFBS, PFOA均有微量检出，但均未超过定量下限，满足生活饮用水卫生标准对全氟化合物的限量要求。同时对该自来水样进行10 ng/L浓度加标回收测定，加标结果扣除本底，回收率均满足70%~120%之间，方法稳定，适用性良好。

## 3 小结

本文采用SCIEX三重四极杆质谱系统，依据生活饮用水标准检验方法（GB/T 5750.8）建立了水质中11种全氟化合物的快速定量方法。实验详细优化了前处理、仪器条件等，该方法灵敏度高、效率高，结合SCIEX OS软件的批量数据处理功能，足以满足水质中全氟化合物大量样本的分析检测。

表3. 11种全氟的回收率

化合物	理论加标浓度(ng/L)	平均检测结果(ng/L)	回收率(%)
PFBA	5	4.21	84.3%
	10	10.19	101.9%
	50	41.17	82.3%
PFPA	5	4.04	80.9%
	10	11.18	111.8%
	50	44.67	89.3%
PFBS	5	4.43	88.5%
	10	11.78	117.8%
	50	51.86	103.7%
PFHXA	5	4.01	80.2%
	10	11.21	112.1%
	50	47.79	95.6%
PFHPA	5	5.06	101.2%
	10	11.41	114.1%
	50	44.52	89.0%
PFHXS	5	4.51	90.2%
	10	11.67	116.7%
	50	49.23	98.5%
PFOA	5	4.39	87.9%
	10	11.25	112.5%
	50	44.72	89.4%
PFHPS	5	3.50	70.0%
	10	9.87	98.7%
	50	46.07	92.1%
PFNA	5	3.78	75.7%
	10	9.64	96.4%
	50	44.46	88.9%
PFOS	5	4.52	90.4%
	10	9.58	95.8%
	50	38.68	77.4%
PFDA	5	3.91	78.3%
	10	7.57	75.7%
	50	39.19	78.4%

RUO-MKT-02-15202-ZH-A



# 生活饮用水中PPCPs残留量的测定

## Determination of PPCPs residues in drinking water

张小刚<sup>1</sup>, 王皎<sup>2</sup>, 杨总<sup>1</sup>, 杨娟<sup>2</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>

Zhang Xiaogang<sup>1</sup>, Wang Jiao<sup>2</sup>, Yang Zong<sup>1</sup>, Yang Juan<sup>2</sup>, Liu Bingjie<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SCIEX 中国; <sup>2</sup> 天津博纳艾杰尔科技有限公司, 天津

<sup>1</sup> SCIEX China; <sup>2</sup> Agela Technologies

**Keywords:** PPCPs, Drinking Water

### 引言

药品及个人护理用品 (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs) 是新兴污染物的代表, 包括各种抗生素、人工合成麝香、医疗用药、杀菌剂、洗涤剂 etc 日常生活必需品<sup>[1]</sup>。PPCPs类污染物具有较强的生物活性、炫光性和极性, 能以各种不同的形式和途径进入环境, PPCPs已经被检测发现普遍存在于环境水样甚至饮用水中, 其含量低, 大多以痕量水平存在<sup>[2]</sup>, 一般不会引发急性中毒, 但它具有稳定性和累积性, 能长期存在于环境中不被降解和去除, 也能随食物链发生迁移转换, 使得人类的健康长期暴露在它的潜在危险之下, 持久后果更为可怕<sup>[3]</sup>。因此对水源中PPCPs污染状况的研究工作意义重大。本文参照GB/T 5750.8建立了一套完整的以大体积水样富集固相萃取净化为前处理, 液质联用法分析生活饮用水中39种PPCPs的测定方案。

### 本实验方法具有如下特点:

- 1、本方法灵敏度可达到飞克级别, 满足GB/T 5750.8中39种PPCPs的检测需求;
- 2、方法高效: 一针9分钟完成水质中39种化合物的定量分析检测;
- 3、该方法适应性好, 提供了从前处理到最后的上机测试等整体解决方案, 拿来即用。

RUO-MKT-02-15368-ZH-A

### 1 实验方法

#### 1.1 样品前处理

**水样预处理:** 取1L水样, 加入10 μL 浓度为1000 μg/L 四种内标混合作液, 混匀, 再加入0.5 g金属螯合剂乙二胺四乙酸二钠, 调节PH至4.5左右, 充分超声混匀, 备用。

**活化:** Cleanert PEP固相萃取柱(天津博纳艾杰尔科技有限公司), 使用前依次用 10 mL 甲醇、10 mL水活化;

**富集:** 取备用水样通过大体积上样固相萃取装置全部上柱, 水样以约 6 mL/min 速度通过。

**淋洗:** 用10mL纯水淋洗, 压干小柱;

**洗脱:** 用 15 mL 乙腈分 3 次洗脱, 合并洗脱液;

**浓缩:** 洗脱液在40 °C用氮气吹至近干, 再用10%乙腈溶液定容至1 mL。

#### 1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™系统

色谱柱: Luna Omega Polar C18(100 × 3.0 mm, 3 μm)

流动相: A为0.1%甲酸水溶液,

B为0.1%甲酸乙腈

流速: 0.45 mL/min

柱温: 40 °C





洗脱程序：梯度洗脱（表1）

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A%	B%
0.0	90	10
3.0	50	50
4.5	10	90
6.5	10	90
6.6	90	10
9.0	90	10

### 1.3 质谱条件

扫描模式：多反应监测MRM，正离子模式，MRM离子对见（表2）

表2. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
青霉素 G penicillin G	335.2	160.1*	60	18
	335.2	176.2	60	18
氨苄西林 ampicillin	350.1	192	60	20
	350.1	106*	60	23
苯唑西林 oxacillin	402.2	160.1*	60	18
	402.2	243.1	60	18
氯唑西林 cloxacillin	436.2	160.1*	60	18
	436.2	277.1	60	18
头孢拉定 Cephradine	350.1	176.1*	60	16
	350.1	158	60	12
头孢氨苄 Cephalexin	348	157.9*	55	13
	348	174	55	21
头孢噻吩 Ceftiofur	524	241*	60	23
	524	124.8	60	80
红霉素 Erythromycin	734.5	576.4*	30	26
	734.5	158.1	30	36
克拉霉素 Clarithromycin	748.5	590.4*	40	29
	748.5	158	40	40

表2. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数（续）

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
泰乐菌素 Tylosin	916.6	174*	150	47
	916.6	772.5	150	43
磺胺醋酰 Sulfacetamide	215	156*	52	17
	215	108	52	29
磺胺吡啶 Sulfapyridine	250	156.1*	60	23
	250	108	60	36
	250	92	60	41
磺胺嘧啶 Sulfadiazine	251.1	156*	40	22
	251.1	92	40	38
磺胺甲噁唑 Sulfamethoxazole	254.1	156*	65	22
	254.1	108	65	36
	254.1	92	65	39
磺胺甲基嘧啶 Sulfamerazine	265.1	156*	82	23
	265.1	172	82	23
	265.1	92	82	35
磺胺甲二唑 Sulfamethizol	271	156.1*	65	21
	271	108	65	36
磺胺二甲嘧啶 Sulfamethazine	279.1	186.1*	60	23
	279.1	156	60	27
磺胺对甲氧嘧啶 Sulfamer	281.1	156.1*	70	23
	281.1	108.1	70	35
	281.1	92.1	70	40
磺胺氯吡啶嗪 Sulfachloropyridazine	285.1	156*	65	21
	285.1	108.1	65	37
磺胺喹噁啉 Sulfachinoxaline	301.1	156.1*	80	24
	301.1	108	80	36
	301.1	92.1	80	43
磺胺间二甲氧嘧啶 Sulfadimethoxine	311.1	156.1*	70	28
	311.1	218	70	28
磺胺邻二甲氧嘧啶 Sulfadoxine	311.1	156.1*	70	30
	311.1	108.2	70	37
磺胺苯吡唑 Sulfaphenazole	315	156*	90	27
	315	108	90	40

RUO-MKT-02-15368-ZH-A

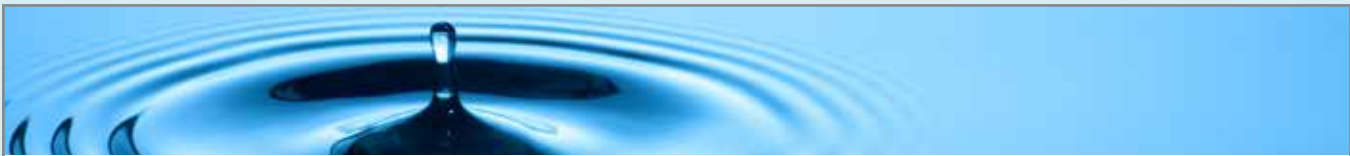


表2. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数 (续)

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
氟甲喹	262.1	244.1*	77	23
Flumequin	262.1	202.1	77	42
噁喹酸 Oxolinic acid	262	244.1*	70	26
	262	216.1	70	40
西诺沙星 Cinoxacin	263.1	217.1*	60	30
	263.1	245	60	22
环丙沙星 Ciprofloxacin	332.1	231*	115	50
	332.1	288.1	115	26
恩诺沙星 Enrofloxacin	360.1	316.1*	80	28
	360.1	245.1	80	36
沙拉沙星 Sarafloxacin	386.1	342.1*	90	28
	386.1	299.1	90	37
噻菌灵 Thiabendazole	202	175*	60	37
	202	130.9	60	48
对乙酰氨基酚 Acetaminophen	152.1	110*	76	23
	152.1	93	76	31
	152.1	65	76	43
卡马西平 Carbamazepine	237	194.1*	80	33
	237	179.1	80	53
	237	165.1	80	50
氟西汀 Fluoxetine	310.1	148.1*	65	12
	310.1	91	65	95
	310.1	44	65	45
地尔硫卓 Diltiazem	415.2	178*	90	32
	415.2	370.1	90	23
脱氢硝苯地平 Dehydronifedipine	345	284*	91	41
	345	268	91	41
苯海拉明 Diphenhydramine	256.1	167*	60	19
	256.1	165.1	60	57
	256.1	152.1	60	51
奥美普林 Ormetoprim	275.1	259.1*	40	38
	275.1	123	40	31
甲氧苄啶 Trimethoprim	291.1	230.1*	60	33
	291.1	123.1	95	34

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
1,7-二甲基黄嘌呤 1,7-Dimethylxanthine	181	123.9*	81	27
	181	69	81	43
	181	55	81	50
头孢氨苄 D5 d5-Cefalexin	353.1	111	55	28
	353.1	179	55	21
	353.1	158*	55	25
对乙酰氨基酚 D3 d3-Paracetamol	155	65*	76	34
	155	93	76	30
	155	111	76	25
红霉素 13C-D3 d3-Erythromycin	737.5	161*	35	36
	737.5	83	35	50
	737.5	579.4	35	26
1,7-二甲基黄嘌呤-D3 d3-Paraxanthine	184	124*	81	27
	184	69	81	43
	184	96	81	30

注: 表2中标“\*”为定量离子

离子源: ESI源;

喷雾电压 (IS): 5500 V; 离子源温度 (TEM): 650°C;

气帘气 (CUR): 35 psi; 碰撞气 (CAD): 8 psi;

雾化气 (GS1): 55 psi; 辅助雾化气 (GS2): 55 psi

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件, 比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相, 最终选择的色谱柱是Luna Omega Polar C18(100×3.0 mm, 3 μm), 流动相为A为0.1%甲酸水溶液, B为0.1%甲酸乙腈, 保证39种PPCPs有较好的保留及峰型(图1), 定量结果更准确。

RUO-MKT-02-15368-ZH-A



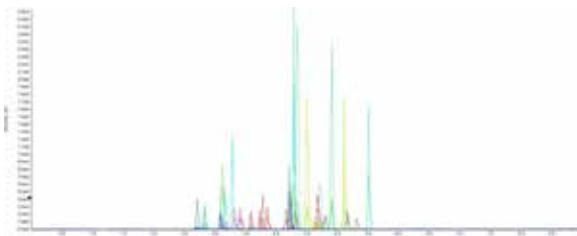


图1. 39种PPCPs的典型色谱图

## 2.2 方法线性和回收率考察

在0.1 ng/L-100 ng/L范围内配制39种PPCPs的基质标曲，相关系数 $r > 0.999$ （图2），表明线性良好。对生活饮用水水样进行加标回收测定，分别添加PPCPs低（5 ng/L）、中（10 ng/L）、高（100 ng/L）三个浓度水平，按照上述建立的方法进行样品处理及测定，每组添加浓度平行测定6次，回收率均在70%到120%之间，重复性在10%以内。该方法经过多次的验证，完全满足GB/T 5750.8的检测要求。

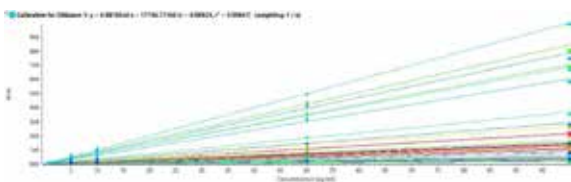


图2. 39种PPCPs的基质标曲

## 3 小结

本文采用SCIEX三重四极杆质谱系统，依据生活饮用水标准检验方法（GB/T 5750.8）建立了水质中39种PPCPs的快速定量方法。实验详细优化了前处理、仪器条件等，该方法灵敏度高、效率高，结合SCIEX OS软件的批量数据处理功能，足以满足水质中PPCPs大量样本的分析检测。

## 参考文献

- [1] 刘莹, 管运涛, 水野忠雄, 等. 药品和个人护理用品类污染物研究进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009(3): 368-372.
- [2] 邹艳敏, 吴向阳, 仰榴青. 水环境中药品和个人护理用品污染现状及研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2010(6): 14-19.
- [3] 安婧, 周启星. 药品及个人护理用品(PPCPs)的污染源、环境残留及生态毒性[J]. 生态学杂志, 2009(9): 1878-1890.

RUO-MKT-02-15368-ZH-A





## 生活饮用水中双酚A类内分泌干扰物残留量的测定

# Determination of bisphenol A endocrine disruptors residues in drinking water

郇宇, 张小刚, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Huan Yu, Zhang Xiaogang, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

SCIEX China

**Key Words:** Bisphenol A, Drinking Water

### 引言

双酚A ( Bisphenol A, 简写作BPA ), 是工业上用来合成聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂等高分子材料的重要单体, 广泛应用于制造塑料食品容器, 如保鲜盒、婴儿奶瓶和矿泉水瓶等。研究发现双酚A为代表的双酚类化合物 ( 常见的还有双酚B、双酚F和双酚S等 ) 有类似雌激素的作用, 即使很低的剂量也有诱发儿童性早熟、导致内分泌失调等危害。由于双酚A的广泛应用, 且不易降解, 近年来不断有地表水、地下水甚至饮用水中检出双酚A报道, 双酚A的水体污染已成为饮用水安全领域的一个重要问题。现行GB 5749-2006, 以及2022年3月发布的GB 5749-2022版《生活饮用水卫生标准》, 都将双酚A作为饮用水安全的参考指标, 限值0.01mg/L。本文参照生活饮用水标准检测方法 ( 征求意见稿 ) GB/T 5750.8-74.1生活饮用水中双酚A残留量测定方法, 建立了包括大体积水样富集净化的前处理方案在内的酚类内分泌干扰物的液质测定方法, 待测物包括双酚A、双酚B、双酚F和另外两种烷基酚类内分泌干扰物4-壬基酚和4-辛基酚。

### 本实验方法具有如下特点:

1、本方法灵敏度可达到飞克级别, 满足GB/T 5750.8征求

意见稿中5种双酚A类内分泌干扰物的检测需求。

2、方法回收率高、稳定性好: 空白基质添加0.5、5、50  $\mu\text{g/L}$ 三个浓度, 每个添加浓度重复6次, 平均回收率在85%-120%间, 相对标准偏差小于10%。

### 化合物信息

表1. 化合物信息

中文名称	英文名称	CAS号	分子式
双酚A	Bisphenol A	80-05-7	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$
双酚B	Bisphenol B	77-40-7	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$
双酚F	4,4'-methylene bisphenol	620-92-8	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$
4-壬基酚	4-Nonylphenol	104-40-5	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$
4-辛基酚	4-Octylphenol	1806-26-4	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$
4-壬基酚-D <sub>5</sub>	4-n-Nonylphenol-D <sub>5</sub>	358730-95-7	$\text{C}_{15}\text{D}_5\text{H}_{19}\text{O}$

### 实验部分

#### 3.1 仪器、试剂与材料

##### 3.1.1 主要仪器设备

大体积上样固相萃取装置 (Agela MULTI-SPE M08);

氮吹浓缩仪 (Agela Cleanert V96)。

##### 3.1.2 试剂材料

RUO-MKT-02-15236-ZH-A

内容提要





固相萃取柱：Cleanert PEP-2, 200 mg/6mL, P/N: PE2006-2;

实验用水、甲醇均为色谱级，氨水为分析纯。

### 3.1.3 样品

纯净水样作为空白样品，备用。

### 3.1.4 标准品

双酚A、双酚B、双酚F、4-辛基酚、4-壬基酚、4-壬基酚-D<sub>5</sub> (100 mg/L)标准溶液外购，避光-18℃保存；

双酚A、双酚B、双酚F、4-辛基酚、4-壬基酚、4-壬基酚-D<sub>5</sub>中间溶液(1 mg/L)由原液稀释而成，避光4℃保存；

双酚A、双酚B、双酚F、4-辛基酚、4-壬基酚、4-壬基酚-D<sub>5</sub>工作溶液(100 µg/L)现用现配。

## 3.2 样品前处理方法

**活化：**PEP-2固相萃取柱使用前依次用5 mL 甲醇、10 mL 水活化；

**富集：**取备用水样100 mL，加入50 µL 浓度为100 µg/L 4-壬基酚-D<sub>4</sub>内标工作液，混匀，内标物在水中浓度为0.050 µg/L，水样以约5 mL/min 速度通过固相萃取柱。

**干燥：**用氮气吹2 min，使固相萃取柱干燥；

**洗脱：**用15 mL 甲醇分3次洗脱，洗脱液下降滴速控制在1滴/3s左右；

**洗脱液浓缩：**洗脱液在50℃用氮气吹至近干，再用50%甲醇溶液定容至1 mL。

## 3.3 仪器检测条件

### 3.3.1 色谱条件

色谱柱：Kinetex EVO C18 (2.1×100mm, 1.7 µm, 100Å)；P/N:00D-4726-AN

流动相A相：0.01%氨水水溶液；

流动相B相：甲醇；

流速：0.3 mL/min；

柱温：40℃；

梯度程序见表2；

表2. 梯度条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	A (%)	B (%)
0	0.3	60	40
1.0	0.3	60	40
4.0	0.3	5	95
7.5	0.3	5	95
7.6	0.3	60	40
9.5	0.3	60	40

### 3.3.2 质谱条件

离子源类型：电喷雾离子源 (ESI-)

扫描方式：多反应监测负离子模式 (MRM)

喷雾针电压：-4500 V 离子源温度：500℃

加热器 (GS1)：50 psi 辅助加热气 (GS2)：50 psi

气帘气 (CUR)：30 psi 碰撞气 (CAD)：8

为获得较好的稳定和灵敏度，各化合物 (包括内标) 监测离子对的去簇电压 (DP) 和碰撞电压 (CE) 等参数均经过系统优化，质谱参数见表3。

表3. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数

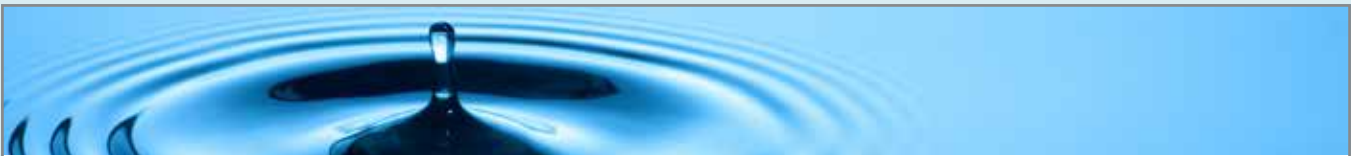
化合物	Q1	Q3	DP/V	CE/V
BPA	227	212*	-90	-24
	227	133	-90	-31
BPB	241	212*	-83	-24
	199	93*	-90	-28
BPF	199	105	-90	-28
	205	106*	-70	-24
4-OP	219.2	106.1*	-90	-24
4-NP	223.1	110	-110	-27

注1：表3中标“\*”为定量离子。

注2：双酚B、4-NP和4-OP都只有一对MRM

注3：4-NP-D<sub>5</sub>为氘五取代内标，但是有一个氘在酚羟基上，其母离子为[M-D]

RUO-MKT-02-15236-ZH-A



### 3.4 结果与讨论

#### 3.4.1 线性范围

分别吸取BPA、BPB、BPF、4-OP、4-NP的标准工作溶液适量，使用50%甲醇溶液稀释，配制成浓度为0.1 μg/L、0.5 μg/L、1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、50 μg/L（其中内标4-NP-D<sub>4</sub>浓度为5 μg/L）的混标线性工作溶液，标准曲线见图1。均得到线性良好 $r^2 \geq 0.999$ 的线性回归方程，见表4（双酚类采用外标法定量，4-NP、4-OP以4-NP-D<sub>5</sub>为内标定量）。

表4. 标准曲线

化合物	线性方程	相关系数
BPA	Y=8948.78958X+1285.67803	0.99964
BPB	Y=14923.66589X+351.00256	0.99956
BPF	Y=3595.76330X+323.85210	0.99918
4-NP	Y=0.17843X+0.00865	0.99945
4-OP	Y=0.22237X+0.00572	0.99938

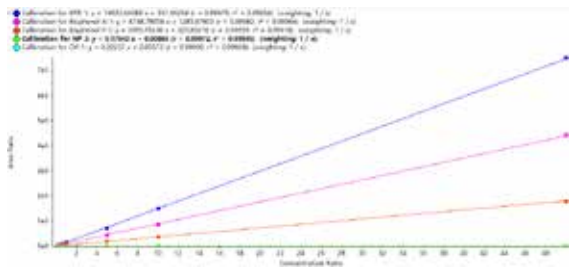


图1. 标准曲线（0.1 μg/L~50 μg/L）

#### 3.4.2 方法精密度与准确度

GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中对双酚A的限量要求不得超过0.01 mg/L，本实验分别选择为0.5、5、50 μg/L三个梯度进行加标测定，每组添加浓度平行测定6次，计算回收率与精密度结果，由表5可得，双酚A各化合

物添加浓度的回收率均在85%~120%之内，相对标准偏差RSD小于10%；同位素内标4-NP-D<sub>4</sub>回收稳定；实验色谱图见图3/4。

#### 3.4.3 讨论

本方法中双酚A、双酚B、双酚F三个化合物直接采用外标法定量回收稳定性良好，满足方法学要求。4-壬基酚、4-辛基酚考虑其化学结构存在较长直碳链结构，过柱富集时与PEP-2结合紧密，在洗脱时存在一定损失，需要增加洗脱体积降低洗脱流速，以4-NP-D<sub>4</sub>为内标进行校正定量。

另外，双酚类化合物为合成碳酸酯塑料的原材料，实验过程中应避免污染引入，每批样品分析过程应包括试剂空白、过程空白等质控。本实验试剂空白、过程空白均未检出（见图2），耗材试剂符合要求无本底带入。

表5. 加标回收实验结果

化合物	理论加标浓度 μg/L	平均检测结果 μg/L	回收率%	RSD%
BPA	0.5	0.50	100.7%	8.2%
	5	4.94	98.8%	2.7%
	50	48.26	96.5%	2.7%
BPB	0.5	0.45	90.5%	8.2%
	5	4.59	91.8%	5.5%
	50	45.94	91.9%	3.1%
BPF	0.5	0.44	87.8%	9.6%
	5	4.75	95.0%	7.3%
	50	47.73	95.5%	4.0%
4-OP	0.5	0.58	115.7%	4.6%
	5	5.90	118.0%	2.8%
	50	58.36	116.7%	1.3%
4-NP	0.5	0.49	98.7%	6.5%
	5	5.00	100.1%	2.8%
	50	50.70	101.4%	2.4%

RUO-MKT-02-15236-ZH-A



### 3.5 实验谱图

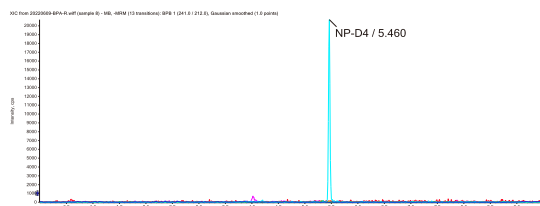


图2. 过程空白总XIC色谱图

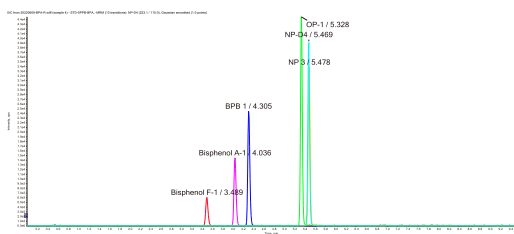


图3. 加标总XIC色谱图

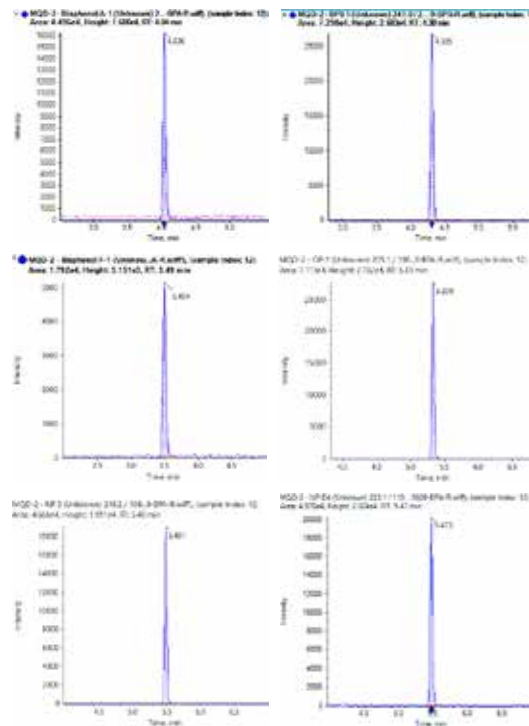


图4. BPA/BPB/BPF/4-OP/4-NP/4-NP-D<sub>5</sub>提取色谱图

## 结论

本文重现了GB/T 5750.8-74.1生活饮用水中双酚A等残留量液相色谱-质谱法的测定。使用 MULTI-SPE M08 大体积上样固相萃取装置搭配 Cleanert PEP-2固相萃取小柱对水样进行净化和富集，液相色谱串联质谱同位素内标法检测。实验中线性良好 $R^2 \geq 0.999$ ，平行性稳定，最低检出限浓度分别为：双酚A、双酚F、4-壬基酚， $0.005 \mu\text{g/L}$ ；双酚B、4-辛基酚， $0.001 \mu\text{g/L}$ 。各化合物三水平添加回收率在85%~120%之间，RSD值均小于10%，能够满足标准检测方法要求。

RUO-MKT-02-15236-ZH-A



# SCIEX LC-MS/MS系统快速定量测定饮用水中5种微囊藻毒素

## Rapid Identification and Quantification of Five Microcystins in Drinking Water by SCIEX LC-MS/MS System

马小锋, 刘冰洁, 郭立海

Ma Xiaofeng, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

SCIEX, China

**Keywords:** LC-MS/MS, Microcystins, Drinking Water

随着水体富营养化程度的加剧, 蓝藻水华的发生时常发生, 蓝藻水华后会产生次生代谢产物——微囊藻毒素 (Microcystins, MCs)。MCs 是一类具有生物活性的环状七肽化合物, 具有明显的肝细胞毒性, 加热煮沸不能将其破坏。为了保障饮用水安全, 即将发布的 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》中给出了 5 种微囊藻毒素 MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW、MC-LF 的检测方法, 并在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 明确规定了饮用水中 MC-LR 的浓度限值为 1  $\mu\text{g/L}$ 。

本实验采用 SCIEX LC-MS/MS 系统 (图 1) 并基于新 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》建立了方法中的 5 种微囊藻毒素 LC-MS/MS 定量解决方案。



图1 SCIEX LC-MS/MS系统

RUO-MKT-02-14915-ZH-A

**本实验方法具有如下特点:**

- 时间短, 7分钟完成5种微囊藻毒素分析 (图 2)。
- 拿来即用, 完全符合新GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》中5种微囊藻毒素的方法要求。

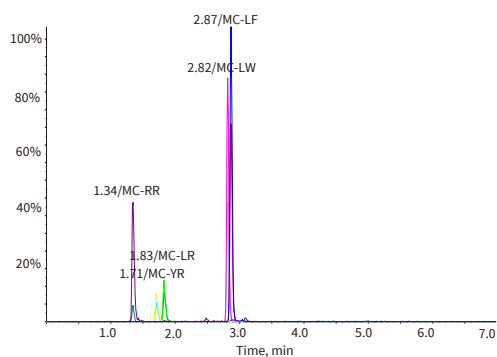


图2 5种微囊藻毒素色谱图

### 1. 样品前处理

取适量自来水过膜后上机测试。

### 2. 实验方法

#### 2.1 液相方法





液相：SCIEX ExionLC™ 系统

色谱柱：Phenomenex Kinetex, F5 (2.6 μm, 2.1 × 100 mm)

流动相：A 相：水（含 0.2% 甲酸） B 相：乙腈

流速：0.4 mL/min

进样量：20 μL

洗脱程序：梯度洗脱（表 1）

表1 液相洗脱程序

时间（分钟）	A 相(%)	B 相(%)
0.0	60	40
3.0	20	80
5.0	20	80
5.1	60	40
7.0	60	40

## 2.2 质谱方法

电离模式：电喷雾电离（electrospray ionization, ESI），正离子模式。

离子源参数：

气帘气：30 psi；

源温度：550°C；

碰撞气：8；

喷雾气：55 psi；

辅助加热气：55 psi。

离子对信息（表 2）

表 2 离子对信息表

母离子	子离子	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (V)
995.6	213.0	MC-LR 1	50	65
995.6	375.1	MC-LR 2	50	69
519.9	135.1	MC-RR 1	50	33
519.9	127.0	MC-RR 2	50	42
1045.6	213.1	MC-YR 1	50	63
1045.6	375.1	MC-YR 2	50	67
1025.4	135.0	MC-LW 2	50	100
1025.4	375.0	MC-LW 1	50	45
986.5	135.1	MC-LF 1	50	96
986.5	375.1	MC-LF 2	50	45

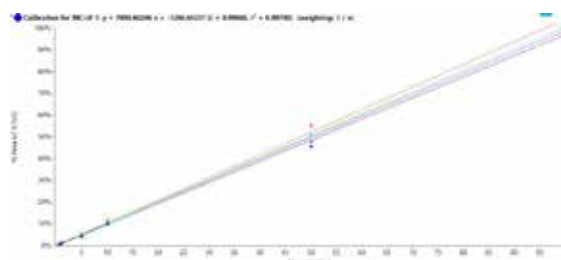


图3 5种微囊藻毒素线性图

## 3.实验结果

3.1 5种微囊藻毒素在0.5 μg/L -100 μg/L线性图（图3）。相关系数 $R^2 > 0.995$ 。

3.2 根据《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）的限量MC-LR 1 μg/L加标浓度下5种微囊藻毒素色谱图（图4）。

## 4.讨论

在优化微囊藻毒素质谱条件过程中发现某些微囊藻毒素更容易带双电荷(2H<sup>+</sup>)，且其响应明显高于带单电荷(H<sup>+</sup>)的离子，比如在同一浓度下 MC-LR 带双电荷的响应比带单电荷的响应高出一个数量级（图5）。为了达到更好的灵敏度，在必要时可使用带双电荷的离子用作分析（表3）。

RUO-MKT-02-14915-ZH-A

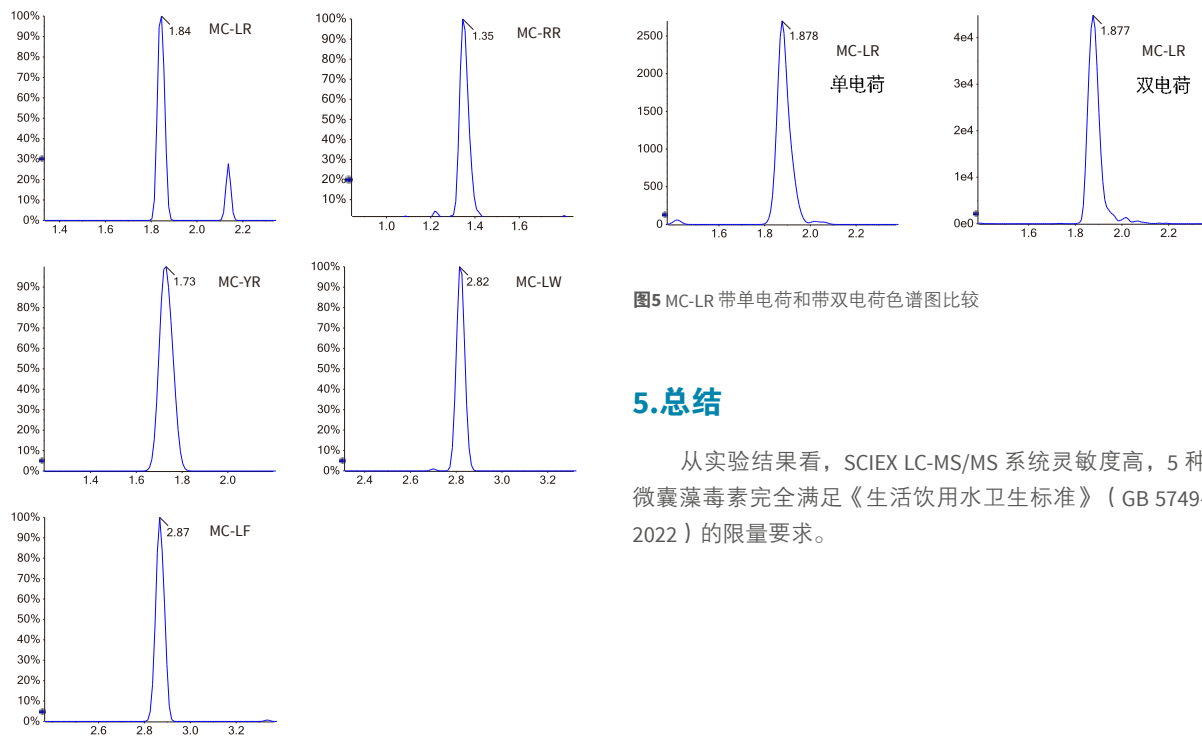


图4 1 µg/L加标浓度下5种微囊藻毒素色谱图

表 3 带双电荷微囊藻毒素离子对参数

母离子	子离子	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (V)
498.5	135.1	MC- LR 1	20	20
498.5	861.5	MC- LR 2	20	16
523.5	135.1	MC-YR 1	43	19
523.5	911.5	MC-YR 2	43	14
513.3	135.1	MC-LW 1	20	17
513.3	891.4	MC-LW 2	20	13

RUO-MKT-02-14915-ZH-A

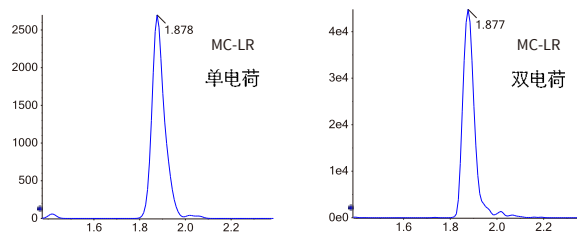


图5 MC-LR带单电荷和带双电荷色谱图比较

## 5. 总结

从实验结果看, SCIEX LC-MS/MS 系统灵敏度高, 5 种微囊藻毒素完全满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 的限量要求。

## 液相色谱串联质谱法快速测定水中的戊二醛的含量

### Rapid Determination of Glutaraldehyde in Water by LC-MS/MS

郭琳琳, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Guo Linlin, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

**关键词:** 戊二醛; 2,4-二硝基苯肼; 水; 液相色谱串联质谱法

**Keywords:** Glutaraldehyde; DNPH; Water; LC-MS/MS

戊二醛是带有刺激性气味的无色透明油状液体, 是一种优良的杀菌消毒机, 被广泛应用于医药、卫生、石油化工和科研领域。戊二醛对人体组织有一定毒性, 有报道表示戊二醛具有明显的黏膜毒性和皮肤刺激性, 接触戊二醛的人员出现不同程度的喷嚏、头痛、流泪、皮疹和慢性咳嗽<sup>[1]</sup>。戊二醛是英国危险物质安全管理处控管的化学物质之一, 英国健康安全行政部对于必须暴露于戊二醛工作环境中的职业, 制定了0.2 mg/kg的安全接触标准。在欧盟日用消费品中无有害物质的生态标签中, 戊二醛被列为禁止使用的有毒或有害物质。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 附录a中规定其标准限值为0.07 mg/L。目前, 戊二醛的检测方法主要有滴定法和仪器法。滴定法只适用于高浓度戊二醛溶液的检测, 且滴定终点不容易掌握, 而且需要使用大量的盐酸羟胺和乙醇, 反应过程中副产物对戊二醛浓度的标定存在一定的影响。2022年1月份发布的GB/T 5750.8征求意见稿中, 水中戊二醛的检测液相色谱串联质谱法, 最低检测质量浓度为1.00 µg/L。因此, 本文建立了一种准确、高效、灵敏的检测方法。

本实验采用衍生法, 水中戊二醛与2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成戊二醛-2,4-二硝基苯腙(戊二醛-DNPH), 滤膜过滤后进样, 经液相色谱仪分离后进入

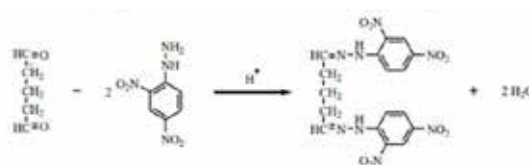


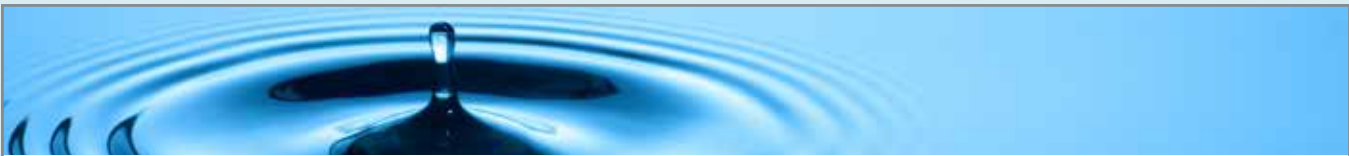
图1. 戊二醛与DNPH的反应示意图

串联质谱仪, 采用多反应监测(MRM)模式, 选取响应高异构体作为定性定量离子, 根据保留时间和特征离子峰定性, 外标法定量。

#### 本实验的优势和特点:

- 1、快速高通量, 采用ESI负模式扫描, 一针12 min内完成水中戊二醛的准确定性和定量。
- 2、灵敏度高, 水中戊二醛的线性范围为0.05-100 µg/L, 定量限为0.05 µg/L, r值为0.99946。完全满足GB 5749-2022的限值要求, 并且远低于GB/T 5750.8中的最低检测质量浓度。
- 3、重现性好, 三个不同浓度下的多份质控样本的RSD在0.47%-1.83%范围内。
- 4、前处理方法简单, 水样经过室温衍生后直接上样, 快速易操作。

RUO-MKT-02-14763-ZH-A



## 实验方法

### 1、样品前处理

取1.00 mL水样，加入3.50 mL乙腈和0.05 mL 2,4-二硝基苯肼[准确称取0.2378 g 2,4-二硝基苯肼，用高氯酸溶液(1+4)溶解，并定容至100 mL， $c(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4)=12 \text{ mmol/L}$ ]，立即混匀，室温下反应30 min，经0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行测定。

### 2、液相方法

色谱柱：Phenomenex F5, 2.6  $\mu\text{m}$ , 3.0mm  $\times$  100mm

流动相：A：水 B：乙腈

进样量：10  $\mu\text{L}$

梯度洗脱程序：如表1所

表1. 液相梯度设置

Time/min	A/%	B/%
0	95	5
0.5	60	40
7	15	60
10	15	98
10.1	95	5
12	95	5

### 3、质谱方法

扫描方式：MRM采集模式，负离子扫描

离子源：ESI源

离子源参数：

IS电压：-4500 V 源温度 TEM: 550 $^{\circ}\text{C}$

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 60 psi 辅助气 GS2: 70 psi

离子对参数如表2所示。

表2. 化合物离子对参数

Compound	Q1	Q3	ID	Time(ms)	DP	CE
戊二醛-DNPH	459	163	戊二醛-DNPH 1	200	-50	-30
	459	182	戊二醛-DNPH 2	200	-50	-35

## 结果与讨论

1、总离子流图如图2所示，戊二醛-DNPH的异构体得到良好的分离。

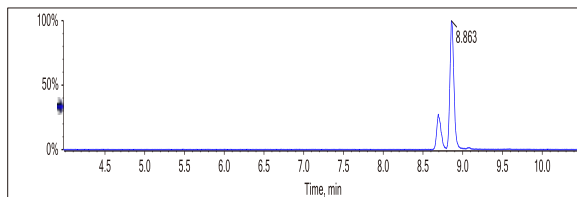


图2. 戊二醛-DNPH的总离子流图

### 2、样品中戊二醛的线性范围

在自来水样品中，水中戊二醛的浓度范围在0.05-100  $\mu\text{g/L}$ 的线性关系良好， $r$ 值为0.99946，保证了不同浓度样品的定量准确性。

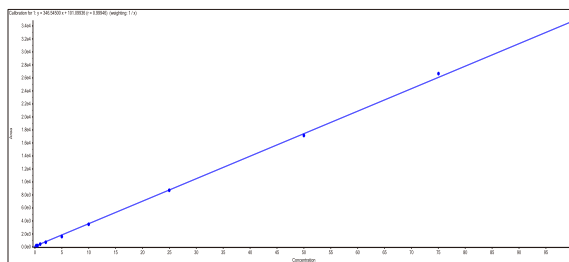


图3. 水中戊二醛的线性范围

RUO-MKT-02-14763-ZH-A



### 3、方法定量下限:

水中戊二醛的定量下限为0.05  $\mu\text{g/L}$ ，远低于GB/T 5750.8中的最低检测质量浓度1.00  $\mu\text{g/L}$ 。

### 4、方法重现性:

配置戊二醛浓度为0.05  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 和100  $\mu\text{g/L}$ 的三个浓度的自来水水质控样本，按照样本前处理进行操作，每个浓度批次重复三次，相对标准偏差RSD为0.47%-1.83%。

### 实际样本的检测

测试自来水中戊二醛的含量，按照样品前处理过程操作，未检测出戊二醛。

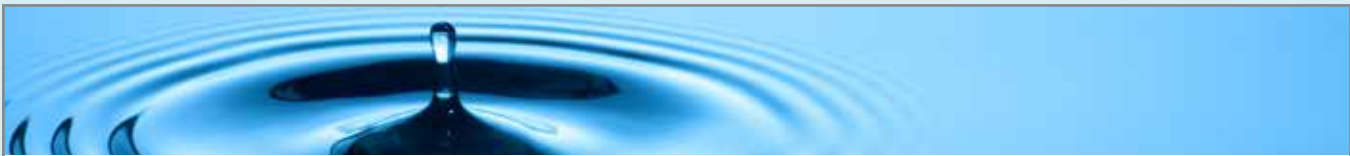
## 总结

本文建立了快速检测水中的戊二醛方法；SCIEX的Turbo V™离子源，离子源主动排废技术和极强的抗污染能力，保证了日常大批量样本检测的高灵敏度、稳定性和耐用性。SCIEX脉冲技术的检测器技术，不仅具有更好的负离子灵敏度且保证了质控样品和标准曲线在低浓度点的定量准确度和稳定性。

## 参考文献:

- [1] 高宇,梁淼.柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法测定水中戊二醛[J].环境与发展:2020,11:103-104.

RUO-MKT-02-14763-ZH-A



## 液相色谱串联质谱法快速测定水中八种环烷酸的含量

### Rapid Determination of Naphthenic Acids in Water by LC-MS/MS

郭琳琳, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Guo Linlin, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

**关键词:** 环烷酸; 水; 直接进样; 液相色谱串联质谱法

**Keywords:** Naphthenic Acids; Water; Direct injection; LC-MS/MS

环烷酸 (naphthenic acids, NAs) 主要是一类含一个或多个饱和环结构的一元羧酸。环烷酸属于化学性质稳定、难挥发的有机物, 是石油的天然组分, 根据是有产地的不同, 其中所含环烷酸的组分成分亦有不同。环烷酸的毒性还与其化学结构有关, 其分子中所包含的饱和环越多, 毒性越小<sup>[1]</sup>。环烷酸是一种对生物有毒的有机化合物, 具有极大的生态毒性, 对水生生物的危害尤为严重。环烷酸经常出现在受油砂开采影响地区的水中, 会随着油田采出水处理的排放蓄积到大自然中造成严重的生态污染。虽然排出的水可以储存在尾矿库中, 以防止环境污染, 但地下水泄漏和溢出仍然可能发生。环烷酸污染的水除了毒性大, 还有腐蚀性, 会损坏管道和炼油设备, 进一步增加环境污染的机会。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 附录a中规定环烷酸的标准限值为1.0 mg/L。

水或石油中的环烷酸的测试方法包括傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR)、液相色谱法 (LC)、气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)、点喷射离子化傅里叶变换回旋共振质谱 (ESI-FT-ICR MS) 等。采用傅里叶变换红外光谱法可以对环烷酸污染进行鉴别和量化, 但在量化方面存在一些问题。气相色谱-质谱 (GC-MS) 为环烷酸及其衍生物的测定提

供了一种更稳定和灵敏的测量方法, 但是需要复杂的SPE萃取。液相色谱串联质谱法采用水样酸化后, 直接上机检测的方法, 简便易操作, 灵敏度和稳定性都得到了极大的提升。因此, 液相色谱串联质谱法测定水中的环烷酸, 具有重要的意义。

#### 本实验的优势和特点:

- 1、快速高通量, 采用ESI负模式扫描, 一针7 min内完成水中八种环烷酸的准确定性和定量。
- 2、灵敏度高, 方法线性好。水中环戊基甲酸的线性范围为2.50-1000 µg/L, 环戊基乙酸/环己基甲酸的线性范围为1.00-400 µg/L, 其他五种环烷酸的线性范围为0.50-200 µg/L。八种环烷酸的r值均大于0.998。完全满足GB 5749-2022的限值要求, 并且远低于GB/T 5750.8中的最低检测质量浓度。
- 3、重现性好, 三个不同浓度下的多份质控样本的RSD在0.32%-1.76%范围内。
- 4、前处理方法简单, 水样经过酸化后直接上样, 快速易操作。

#### 实验方法

##### 1、样品前处理

水样经0.22 µm滤膜过滤, 按照水样体积比1:1000加入甲酸后直接测定<sup>[2]</sup>。

RUO-MKT-02-14764-ZH-A





## 2、液相方法

色谱柱：Phenomenex F5, 2.6um, 3.0mm × 100mm

流动相：A：水 B：乙腈

进样量：10 μL

梯度洗脱程序：如表1所示

表1. 液相梯度设置

Time/min	A/%	B/%
0	60	40
3	60	40
4	5	95
5	5	95
5.1	60	40
7	60	40

## 3、质谱方法

扫描方式：MIM采集模式，负离子扫描

离子源：ESI源

离子源参数：

IS电压：-4500 V源温度 TEM: 550°C

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 50 psi 辅助气 GS2: 55 psi

离子对参数如表2所示。

表2. 化合物离子对参数

Compound	Q1	Q3	Time(ms)	DP	CE
环戊基甲酸	112.97	112.97	100	-35	-17
环戊基乙酸 /环己基甲酸	126.97	126.97	100	-35	-18
环戊基丙酸	141.09	141.09	100	-35	-18
环己基乙酸	140.97	140.97	100	-35	-18
环己基丙酸	155.03	155.03	100	-40	-20
环己基丁酸	169.1	169.1	100	-40	-22
环己基戊酸	183.1	183.1	100	-40	-23

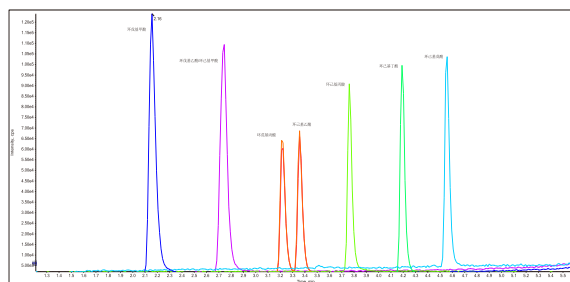


图1. 八种环烷酸的提取离子流图

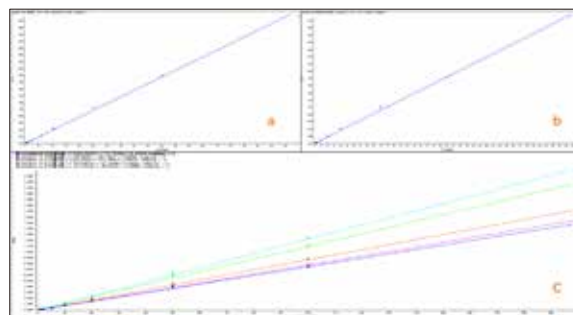


图2. 水中环烷酸的线性范围

## 结果与讨论

1、总离子流图如图2所示，环烷酸化合物得到良好的分离。

2、水中环烷酸的线性范围

水中环烷酸的在浓度范围线性关系良好，保证了不同浓度样品的定量准确性。

RUO-MKT-02-14764-ZH-A



表3. 水中环烷酸的线性范围

中文名	线性范围 $\mu\text{g/L}$	相关系数 $r$
环戊基甲酸	2.50-1000	0.99861
环戊基乙酸/环己基甲酸	1.00-400	0.99824
环戊基丙酸	0.50-200	0.99873
环己基乙酸	0.50-200	0.99863
环己基丙酸	0.50-200	0.99835
环己基丁酸	0.50-200	0.99892
环己基戊酸	0.50-200	0.9995

### 3、方法定量下限:

水中环戊基甲酸的定量限为 $2.50 \mu\text{g/L}$ ，环戊基乙酸/环己基甲酸的定量限为 $1.00 \mu\text{g/L}$ ，其他五种环烷酸的定量限为 $0.50 \mu\text{g/L}$ 。

### 4、方法重现性:

配置三个浓度的环烷酸自来水水质控样本，按照样本前处理进行操作，每个浓度批次重复三次，相对标准偏差RSD为0.32%-1.76%。

表4. 本方法和GB/T5750.8中的最低检测质量浓度对比

化合物名称	最低检测质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	
	GB/T 5750.8	本方法
环戊基甲酸	6.9	2.5
环戊基乙酸/环己基甲酸	3.85	1
环戊基丙酸	1.82	0.5
环己基乙酸	1.9	0.5
环己基丙酸	1.68	0.5
环己基丁酸	1.89	0.5
环己基戊酸	1.81	0.5

### 实际样本的检测

测试自来水中环烷酸的含量，按照样品前处理过程操作，未检测出环烷酸。

### 总结

本文建立了快速检测水中的环烷酸方法；SCIEX的Turbo V™离子源，离子源主动排废技术和极强的抗污染能力，保证了日常大批量样本检测的高灵敏度、稳定性和耐用性。SCIEX脉冲技术的检测器技术，不仅具有更好的负离子灵敏度且保证了质控样品和标准曲线在低浓度点的定量准确度和稳定性。

### 参考文献:

- [1] 蒋梦琪,黄远星,等.利用固相萃取和气相色谱-质谱联用法测定水中的环烷酸[J].广州化工:2014,40(12):123-125.

RUO-MKT-02-14764-ZH-A



## LC-MS/MS快速检测生活饮用水中农药残留

# Determination of trace amounts of Pesticides in Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

李广宁, 李志刚, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Guangning, Li Zhigang, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

**Keywords:** SCIEX Triple Quad; Drinking Water; Pesticides

### 引言

2022年元旦刚过, 饮用水行业就迎来了重磅消息: 全国标准信息公共服务平台上发布了新的《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750的征求意见稿, 其中征求意见稿的第九部分GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法 第9部分: 农药指标》明确了饮用水中痕量农残的检测项目及指标, 新标准与GB/T 5750.9-2006相比, 新增了12个新指标和9个检验方法。新增的方法中, 其中有3个项目明确使用液质联用的方法进行相关检测, 即呋喃丹、草甘膦、灭草松、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷的检测方法及11种苯基尿素类杀虫剂等检验方法。

针对新的《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750标准, 我们在SCIEX液相色谱质谱系统上采用饮用水直接进样的方式开发了痕量农药的检测方法, 相对传统的GC, LC分析方法, 该方法具有以下特点:

1. 灵敏度高, 无需进行萃取等富集操作提高灵敏度。
2. 通量高, 无需前处理, 可直接进样完成相关分析。
3. 覆盖面广, 一针进样正负切换采集, 基本做到了对GB/T 5750新标准液质农残检测项目的覆盖。

RUO-MKT-02-14984-ZH-A

4. 抗基质干扰: SCIEX Turbo V™离子源具有强大的抗基质干扰能力, 减少仪器的维护频次。

### 仪器设备

SCIEX ExionLCT™ 系统 + SCIEX Triple Quad™ 系统



### 样品处理:

饮用水直接上样

### 色谱方法:

色谱柱: C18

流动相: A: 5 mM 甲酸铵水溶液 B: 甲醇





梯度洗脱:

Time [min]	Flow [mL/min]	B[%]
0.00	0.3000	5
0.30	0.3000	80
8.00	0.3000	98
12.00	0.3000	98
12.10	0.3000	5
15.00	0.3000	5

流速: 0.3 mL/min;

柱温: 40°C;

### 质谱方法:

扫描方式: MRM 正负同时采集

离子源: ESI

离子源参数:

IS电压: 5500 V/(-4500 V)

气帘气 CUR: 30 psi

雾化气 GAS1: 40 psi

辅助加热器 GAS2: 55 psi

源温度 TEM: 450°C

碰撞气 CAD: Medium

离子对列表见附表

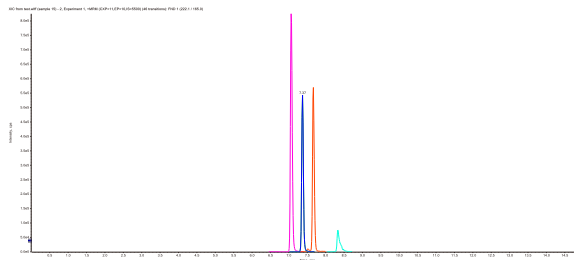


图1 饮用水中痕量农残的提取离子流色谱图 (正模式)

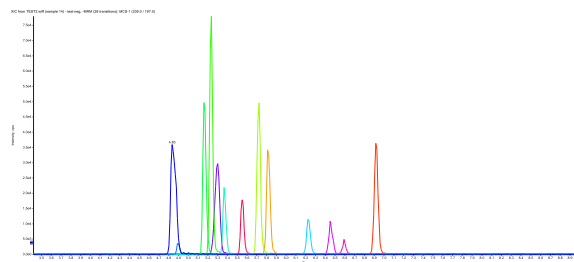


图2 饮用水中痕量农残的提取离子流色谱图 (负模式)

## 实验结果

化合物提取离子流色谱图 (图1)

### 1. 方法线性范围

使用空白饮用水基质配制0.01~50 ng/mL标准测试液, 相关曲线见图3, 如图所示, 所有化合物回归系数  $r > 0.996$ , 方法从低浓度点到高浓度点均具有良好的准确度。不同化合物的线性范围见表1。

表1 饮用水中痕量农残的线性范围

化合物	线性范围 (ng/mL)	化合物	线性范围 (ng/mL)
甲基对硫磷	0.2-50	杀铃脲	0.01-50
呋喃丹	0.05-50	氟丙氧脲	0.05-50
甲萘威	0.05-50	敌草隆	0.01-50
莠去津	0.05-50	氯虫苯甲酰胺	0.01-50
灭草松	0.05-50	利谷隆	0.02-50
2,4-滴	0.05-50	甲氧隆	0.05-50
氟苯脲	0.02-50	氟啶脲	0.01-50
氟虫脲	0.05-50	氟铃脲	0.01-50
除虫脲	0.01-50	-	-

RUO-MKT-02-14984-ZH-A

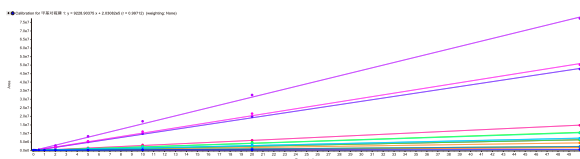


图3 饮用水中痕量农药的校准曲线

## 2. 检出限值

使用饮用水空白基质加标考察方法灵敏度，本检测方法可满足GB5750中关于饮用水的相关检测需求。具体检测限值见附表2。

## 总结

本实验在SCIEX Triple Quad™ 系统上，建立了饮用水中17种农药残留的液质检测方法，方法采用直接进样的方式，操作简便，通量高，且可满足《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750的征求意见稿中的相关要求，可用于相关水检测项目的分析使用。

## 参考文献

1. GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法 第9部分：农药指标》征求意见稿

表2 饮用水中痕量农药的灵敏度

化合物	GB5750方法		本方法	
	处理方式 (ng/mL)	检测限值 (ng/mL)	处理方式 (ng/mL)	检测限值 (ng/mL)
甲基对硫磷	直接进样	0.2	直接进样	0.2
呋喃丹	直接进样	0.15	直接进样	0.01
甲萘威	直接进样	0.5	直接进样	0.05
莠去津	直接进样	0.1	直接进样	0.02
灭草松	直接进样	0.5	直接进样	0.02
2,4-滴	直接进样	0.5	直接进样	0.05
氟苯脲	直接进样	0.02	直接进样	0.02
氟虫脲	直接进样	0.05	直接进样	0.05
除虫脲	直接进样	0.03	直接进样	0.01
杀铃脲	直接进样	0.02	直接进样	0.01
氟丙氧脲	直接进样	0.05	直接进样	0.05
敌草隆	直接进样	0.01	直接进样	0.005
氯虫苯甲酰胺	直接进样	0.05	直接进样	0.01
利谷隆	直接进样	0.03	直接进样	0.02
甲氧隆	直接进样	0.05	直接进样	0.05
氟啶脲	直接进样	0.01	直接进样	0.01
氟铃脲	直接进样	0.02	直接进样	0.01

RUO-MKT-02-14984-ZH-A





**附录：** 饮用水中痕量农残的质谱离子对参数

化合物	加合方式	Q1	Q3	DP	CE
甲基对硫磷	[M+H] <sup>+</sup>	264	232	80	24
			125		26
呋喃丹	[M+H] <sup>+</sup>	222.1	165	68	17
			123.1		30
甲萘威	[M+H] <sup>+</sup>	202.1	145.1	50	18
			127.1		40
莠去津	[M+H] <sup>+</sup>	216	174	75	25
			132		34
灭草松	[M-H] <sup>-</sup>	239	197	-120	-28
			132.1		-36
2,4-滴	[M-H] <sup>-</sup>	219	161	-50	-19
			125		-38
氟苯脲	[M-H] <sup>-</sup>	379.1	196	-75	-32
			358.9		-11
氟虫脲	[M-H] <sup>-</sup>	487	156.3	-80	-20
			467		-14
除虫脲	[M-H] <sup>-</sup>	308.9	288.9	-70	-13
			156		-15
氟啶脲	[M-H] <sup>-</sup>	539.9	520.1	-85	-20
			356.6		-31
氟铃脲	[M-H] <sup>-</sup>	459.1	439	-70	-17
			403.1		-19
杀铃脲	[M-H] <sup>-</sup>	357	154	-90	-18
			85		-65
敌草隆	[M-H] <sup>-</sup>	230.9	186	-80	-23
			150		-33
氯虫苯甲酰胺	[M-H] <sup>-</sup>	482	204	-85	-17
			202		-17
利谷隆	[M-H] <sup>-</sup>	247	160	-65	-18
			232		-19
氟丙氧脲	[M-H] <sup>-</sup>	508.9	326	-80	-28
			175		-52
甲氧隆	[M-H] <sup>-</sup>	227	212.2	-63	-17
			168		-32

RUO-MKT-02-14984-ZH-A





## 基于SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统对自来水中12种卤代羧酸定量分析

### Quantitative Analysis of 12 Halogenated Carboxylic Acids in Tap Water by SCIEX Triple Quad™ 3500

陈西, 赵祥龙, 刘冰洁, 郭立海  
Chen xi, Zhao xianglong, Liu bingjie, Guo lihai

SCIEX中国  
SCIEX China

**Key Words:** Triple Quad™ 3500; Tap Water; HAAs; DBPs

#### 前言

氯化消毒法是目前普遍采用的饮用水消毒方法, 在消毒过程中, 化学消毒剂会与水体中存在的天然有机物反应生成消毒副产物 (Disinfection by-products, DBPs), 如卤代乙酸 (haloacetic acids, HAAs)。据相关研究报道, HAAs占总DBPs浓度的11.8%, 但其对DBPs总致癌风险的贡献占91.9%以上<sup>[1]</sup>, 且具有潜在的基因毒性。相关研究表明饮用水中除HAAs外还存在长链的卤代羧酸 (Halogenated carboxylic acids, HCAs), 也具有一定的遗传毒性和细胞毒性。

为了保障饮用水安全, 美国环境保护署 (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) 规定了五种HAAs总的最大容许浓度限值为0.060 mg/L, 且二氯乙酸 (DCAA) 不得检出, 三氯乙酸 (TCAA) 的浓度不能超过0.2 mg/L<sup>[2]</sup>。世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 规定一氯乙酸 (MCAA) DCAA和TCAA的最大容许浓度分别为0.02 mg/L、0.05 mg/L和0.02 mg/L<sup>[3]</sup>。我国生活饮用水卫生标准要求DCAA和TCAA的浓度限值分别为0.05 mg/L和0.1 mg/L<sup>[4]</sup>。

由于其沸点高、极性强、且在饮用水中的低含量 (ng/L~ μg/L级别) 的特点, HAAs的实际测定较为困难。本文参考《城镇供水水质标准检验方法》, 基于SCIEX Triple Quad™ 3500系统建立了9种HAAs及三种卤代羧酸的液质检测方法。该方法简单、快速、灵敏度高、稳定性好, 满足现有检测标准, 可为饮用水安全监控提供技术支持和进一步的风险监测。

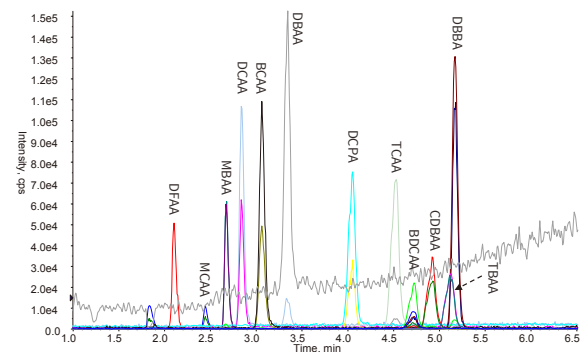


图1. 化合物在10 ng/mL时的提取离子流色谱图

RUO-MKT-02-13229-ZH-A



## 本方案技术特点和优势：

### 1. 灵敏度高

本方法中各化合物定量下限 (LLOQ) 低至0.1~0.5 ng/mL, 远高于标准要求, 适用于本公司不同型号三重四极杆质谱产品。

### 2. 线性范围宽

所有化合物在LLOQ~300 ng/mL 的超宽浓度范围内拥有良好的线性关系, 相关性系数 $r > 0.999$ , 可有效减少用户在检测不同样品过程中的稀释步骤。

### 3. 高通量

样品前处理简单, 检测时间短, 只需8 min即可同时检测12种化合物; 结合SCIEX OS软件可快速进行批量样本的定量定性工作。

## 实验方法

### 1. 液相条件:

色谱柱: HSS T3 3.0 × 100 mm 1.8 μm;

流动相: A相: 0.01%乙酸水溶液 B相: 甲醇

流速: 0.3 mL/min;

色谱柱温度: 40°C;

进样量: 10 μL;

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	90	10
0.5	65	35
5.0	40	60
5.2	10	90
6.0	10	90
6.1	90	10
8.0	90	10

### 2. 质谱方法:

离子源: ESI源, 负离子模式

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气 CAD: 5

雾化气 GS1: 45 psi

辅助气 GS2: 50 psi

IS电压: -4500 V

源温度 TEM: 400°C

### 3. 样品制备

参照CJ/T 141-2018标准, 样本经过乙酸酸化、过膜, 直接进样。

表1. 12种卤乙酸的质谱参数

化合物	缩写	母离子	子离子	去簇电压 (DP)	碰撞能量 (CE)
一氯乙酸	MCAA	92.9	35	-26	-17
		95	37	-26	-14
一溴乙酸	MBAA	136.9	78.9	-26	-17
		138.7	80.7	-26	-17
二氯乙酸	DCAA	126.9	82.9	-24	-13
		128.7	84.9	-24	-13
一氯一溴乙酸	BCAA	172.7	80.9	-15	-28
		172.7	128.9	-15	-15
二溴乙酸	DBAA	218.8	80.8	-26	-35
		216.8	172.8	-26	-16
三氯乙酸	TCAA	160.8	116.8	-12	-11
		118.8	35	-25	-17
一溴二氯乙酸	BDCAA	206.8	162.8	-15	-9
		162.8	80.9	-40	-16
一氯二溴乙酸	CDBAA	206.8	78.9	-10	-25
		206.8	80.9	-10	-24
三溴乙酸	TBAA	250.8	78.9	-10	-35
		252.8	80.8	-10	-35
二溴丁酸	DBBA	164.8	79	-24	-18
		166.8	80.8	-24	-12
二氟乙酸	DFAA	94.9	51	-35	-16
		140.9	96.9	-35	-11
2,2-二氯丙酸	DCPA	140.9	104.9	-35	-10
		140.9	104.9	-35	-10

RUO-MKT-02-13229-ZH-A



## 结果与讨论

### 1. 定量限

该方法中所有化合物的定量下限 (LLOQ) 低至0.1~0.5 ng/mL (图2), 远低于城镇供水水质标准检验方法 (CJ/T 141-2018) 中的要求 (表2)。

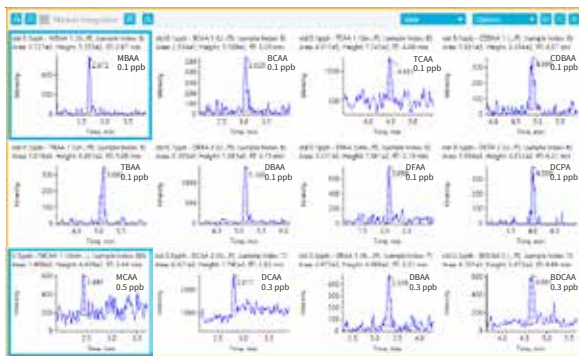


图2. 各化合物定量限的提取离子流图 (XIC)

表2. 化合物在本方案及标准中的定量下限对比

化合物名称	缩写	LLOQ (ng/mL)	城镇供水水质标准检验方法 LLOQ (ng/mL)
一氯乙酸	MCAA	0.5	2.2
一溴乙酸	MBAA	0.1	1.9
二溴乙酸	DBAA	0.3	0.56
二氯乙酸	DCAA	0.3	1
三氯乙酸	TCAA	0.1	4.4
一溴一氯乙酸	BCAA	0.1	1.4
一溴二氯乙酸	BDCAA	0.3	19
一氯二溴乙酸	CDBAA	0.1	19
三溴乙酸	TBAA	0.1	8.8
二溴丁酸	DBBA	0.1	N/A
二氯丙酸	DCPA	0.1	N/A
二氯乙酸	DFAA	0.1	N/A

RUO-MKT-02-13229-ZH-A

### 2. 线性范围

12种卤乙酸在LLOQ-300 ng/mL范围线性关系良好 ( $r > 0.999$ ), 保证了不同浓度水平样品的准确定量 (图3)。

### 3. 加标回收率

以自来水为溶剂, 分别配制2 ng/mL、10 ng/mL和50 ng/mL三个浓度样品, 每个浓度平行配制6份, 扣除自来水中卤乙酸本底, 加标回收率均在87%~111%之间, 相对标准偏差 (RSD%) 在6.7%以内, 表明该方法不受样品基质干扰 (表3)。

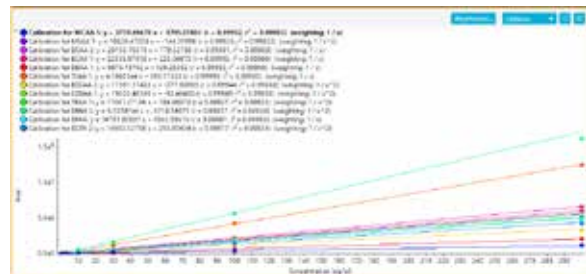


图3. 12种卤乙酸的标准曲线

表3. 卤乙酸在不同浓度的加标回收率结果

化合物	2 ng/mL		10 ng/mL		50 ng/mL	
	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %
MCAA	94.42 ± 5.6	5.95	93.47 ± 3.4	3.58	98.36 ± 1.5	1.57
MBAA	102.92 ± 1.7	1.67	99.40 ± 1.8	1.83	102.62 ± 0.8	0.81
DCAA	106.58 ± 4.8	4.51	89.78 ± 2.2	2.46	99.98 ± 0.9	0.89
BCAA	94.67 ± 1.8	1.94	96.83 ± 2.2	2.22	105.18 ± 1.0	0.93
DBAA	100.25 ± 2.3	2.27	99.27 ± 3.4	3.37	106.69 ± 1.7	1.56
TCAA	99.75 ± 8.3	6.70	98.18 ± 3.6	3.48	103.57 ± 1.5	1.44
BDCAA	89.25 ± 2.2	2.47	97.32 ± 1.5	1.52	101.55 ± 2.2	2.12
CDBAA	102.42 ± 2.3	2.21	98.23 ± 2.1	2.12	103.48 ± 2.0	1.92
TBAA	101.75 ± 1.2	1.19	100.62 ± 3.0	2.96	104.43 ± 1.0	0.98
DBBA	101.08 ± 2.3	2.31	99.00 ± 1.6	1.64	102.78 ± 0.5	0.49
DFAA	95.25 ± 3.7	3.85	96.28 ± 1.7	1.74	103.68 ± 0.7	0.69
DCPA	100.92 ± 3.1	3.04	97.83 ± 1.7	1.75	102.93 ± 1.8	1.76



#### 4. 重复性

加标回收率样品, 各浓度任选一个样品, 连续进样6次, 考察方法的重复性, 各浓度样品连续进样各化合物峰面积RSD值均在3.19%以下(表4)表明该方法有良好的重复性。

表4. 不同浓度样品连续进样RSD% (n=6)

化合物	加标浓度 (ng/mL)		
	2	10	50
MCAA	2.49	2.16	1.95
MBAA	2.68	1.38	1.84
DCAA	0.34	0.47	0.44
BCAA	1.77	1.93	1.02
DBAA	1.90	0.61	2.40
TCAA	1.61	1.60	1.07
BDCAA	1.35	1.08	0.77
CDBAA	1.08	1.59	1.71
TBAA	3.19	1.07	1.16
DBBA	1.43	1.02	0.90
DFAA	1.52	1.16	1.07
DCPA	2.00	1.64	1.18

表5. 实际样品测定结果

化合物浓度 (ng/mL)	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
MBAA	0.11	/	/	/	/
DCAA	3.47	3.35	0.34	2.36	/
BCAA	0.89	1.02	/	0.79	0.47
DBAA	/	/	/	/	0.24
TCAA	1.89	2.58	/	2.23	/
BDCAA	0.97	0.94	/	0.90	/
CDBAA	0.15	0.16	/	0.17	/

#### 5. 样品测定

利用该方法分别对5个不取水点的自来水进行检测, 卤代羧酸含量见表5, 样品3中消毒副产物种类和含量更少, 与取水点位于管线末端的实际情况相符, 进一步说明该方法能准确反应实际样品状况。

#### 总结

本文利用SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统, 依据城镇供水水质标准检验方法 (CJ/T 141-2018) 建立了自来水中12种卤乙酸的定量方法, 该方法前处理简单, 灵敏度高, 重复性好, 在超宽浓度范围内有良好的线性关系。方法洗脱时间仅8 min, 配合SCIEX OS软件的批量数据处理功能, 非常适用于大样本的高通量检测。

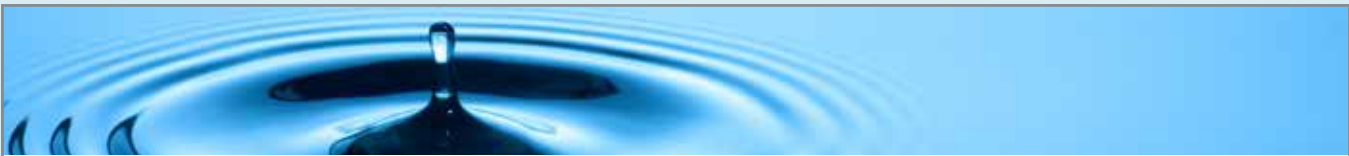
#### 参考文献

- [1] 张晓健, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J]. 给水排水动态, 2000(3):12-18.
- [2] USEPA. Drinking Water Regulations: Stage 2, Disinfectants and Disinfection by Products Rule[S]. 2006.
- [3] WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum[S]. Geneva: 2017.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.



基于 ExionLC™ 系统的 SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统

RUO-MKT-02-13229-ZH-A



# 饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸3种消毒副产物的快速测定方法

## Rapid Determination of Chlorite, Bromate and Iodoacetic Acid in Drinking Water

孙雯雯, 刘冰洁, 郭立海

Sun Wenwen, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

SCIEX China

**Keywords:** Chlorite, Bromate, Iodoacetic acid

### 引言

亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸为生活饮用水在消毒过程中产生的消毒副产物, 对身体健康有一定危害。GB 5749-2022《生活饮用水标准》已于2022年03月15日发布, 其中规定亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸的限值分别为0.7 mg/L, 0.01 mg/L和0.02 mg/L。新版的GB 5750《生活饮用水标准检验方法》第10部分: 消毒副产物中亚氯酸盐, 溴酸盐比GB 5750-2006版本增加了高效液相色谱-串联质谱的检测方法, 亚氯酸盐检出限为19 µg/L, 溴酸盐检出限为2.5 µg/L。SCIEX推出了使用高效液相色谱-串联质谱快速测定生活饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸的检测方法。该方法灵敏度高, 前处理简单, 直接进样测定亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸的检出限分别为0.2 µg/L, 0.1 µg/L和0.1 µg/L, 优于GB 5750标准要求的检出限, 完全满足GB 5749-2022中的限量要求。

### 实验方法

**液相条件:**

色谱柱: 表面带有正电荷的氟苯基柱, 1.7 µm, 2.1 × 100 mm

流动相A: 水 (含有0.001%甲酸)

流动相B: 甲醇

进样量: 1 µL

流速: 0.3 mL/min;

柱温: 40 °C;

洗脱程序:

表1. 液相梯度

时间 (min)	A%	B%
0	75	25
3	5	95
6	5	95
6.1	75	25
8	75	25

**质谱条件:**

离子源: ESI

RUO-MKT-02-14820-ZH-A



气帘气CUR: 40 psi;      碰撞气CAD: Medium;  
 IS电压: -4500 V;      源温度: 650 °C;  
 雾化气GAS 1: 75 psi;      辅助气GAS 2: 85 psi

表2. 离子对信息

Name	Q1	Q3	CE	CXP	DP
溴酸盐 1	128.9	112.9	-30	-10	-70
溴酸盐 2	126.9	110.8	-30	-10	-70
亚氯酸盐 1	66.9	50.9	-17	-7	-40
亚氯酸盐 2	66.9	34.9	-28	-5	-40
碘乙酸 1	184.9	126.9	-14	-10	-40
碘乙酸 2	185.9	126.9	-14	-10	-40

### 前处理方法:

水样经0.22 μm膜过滤后直接进行测定。

## 实验结果:

### 1 线性范围和定量限

溴酸盐和碘乙酸在0.2~100 μg/L范围内均具有良好的线性，亚氯酸盐在0.5-100 μg/L范围内具有良好的线性，线性相关系数r大于0.999。溴酸盐和碘乙酸检出限为0.1 μg/L，亚氯酸盐检出限为0.2 μg/L。

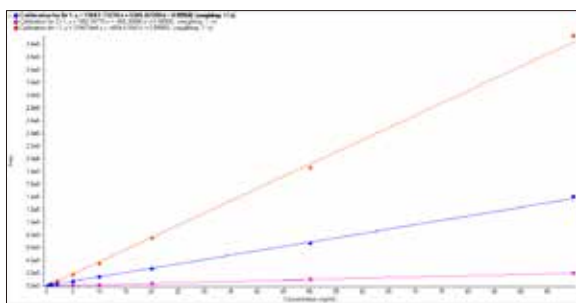


图1. 3种物质标准曲线和线性相关系数

RUO-MKT-02-14820-ZH-A

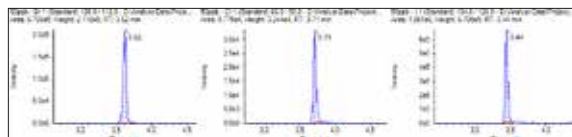


图2. 3种物质的提取离子流图

### 2 重复性

分别测试了1.0 μg/L和10 μg/L的自来水加标样本各6个，亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸平均回收率在95.3%~102.5%范围内，相对标准偏差小于3%，表明该检测方法重复性良好，数据稳定可靠。

表3. 不同浓度加标样品3种物质的平均回收率和RSD

添加浓度	平均回收率(%)		RSD(%)	
	1.0 μg/L	10.0 μg/L	1.0 μg/L	10.0 μg/L
亚氯酸盐	95.6	102.3	2.65	0.78
溴酸盐	95.3	100.5	2.88	1.76
碘乙酸	102.5	100.9	1.55	1.20

### 小结:

本实验基于SCIEX三重四极杆质谱技术建立了一针进样同时检测生活饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸的LC-MS/MS检测方案。实验数据显示该方法灵敏度高、重复性好。为生活饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和碘乙酸的测定提供了一个快速、可靠的方法。



## SCIEX LC-MS/MS系统快速定量饮用水中4种氯酚类化合物

# Rapid Identification and Quantification of Four Chlorophenols in Drinking Water by SCIEX LC-MS/MS System

马小锋, 刘冰洁, 郭立海

Ma Xiaofeng, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX, China

**Keywords:** LC-MS/MS, Chlorophenols, Drinking Water

氯化法消毒因经济实惠、效果好而常被用于饮用水的消毒, 但消毒过程中, 水中的酚类物质易被氧化生成氯酚类化合物。氯酚类化合物在环境中难以降解, 在生物体内容易蓄积, 即使含量极低, 也可导致生物的内分泌失调, 具有致畸、致癌、致基因突变的潜在毒性。所以在将发布的GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》中给出了2,4,6-三氯酚和五氯酚的检测方法, 并在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)明确规定了饮用水中2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度限值为200  $\mu\text{g/L}$ 和9  $\mu\text{g/L}$ 。

本实验采用SCIEX LC-MS/MS系统(图1)并基于新GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》建立了4种氯酚类化合物的LC-MS/MS定量解决方案。结果显示, 4种氯酚类化合物

的定量限在0.5  $\mu\text{g/L}$ 以下, 完全满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)的限量要求。

### 本实验方法具有如下特点:

- 时间短, 5分钟完成4种氯酚类化合物分析(图2)。
- 灵敏度高, 无须浓缩、直接进样, 完全满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)的限量要求。

#### 1. 样品前处理

取适量自来水过膜后上机测试。



图1 SCIEX LC-MS/MS系统

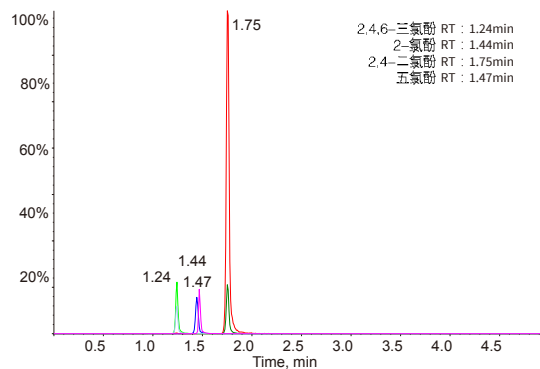


图2 4种氯酚类化合物色谱图

RUO-MKT-02-14914-ZH-A



## 2. 实验方法

### 2.1 液相方法

液相：SCIEX ExionLC™ 系统  
 色谱柱：Phenomenex Gemini NX-C18, 30 × 2.0 mm, 3 μm  
 流动相：A相：水（含5mM NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>） B相：乙腈  
 流速：0.5 mL/min  
 进样量：20 μL  
 洗脱程序：梯度洗脱（表1）

表1 液相洗脱程序

时间（分钟）	A相(%)	B相(%)
0.0	90	10
2.0	35	65
2.1	10	90
3.0	10	90
3.1	90	10
5.0	90	10

### 2.2 质谱方法

电离模式：大气压化学电离（atmospheric pressure chemical ionization, APCI），负离子模式。

离子源参数：

气帘气：30 psi； 源温度：400℃；

碰撞气：8； 喷雾气：55 psi；

针电流：-3 μA。

离子对信息（表2）

表2 离子对信息表

母离子	子离子	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (V)
194.9	35.0	2,4,6-Trichlorophenol 1	-70	-49
196.9	35.0	2,4,6-Trichlorophenol 2	-70	-49
127.0	35.0	2-Chlorophenol 1	-60	-28
127.0	127.0	2-Chlorophenol 2	-80	-9
161.0	125.0	2,4-Dichlorophenol 1	-60	-21
163.0	124.9	2,4-Dichlorophenol 2	-60	-21
264.9	35.0	Pentachlorophenol 1	-70	-45
262.9	35.0	Pentachlorophenol 2	-70	-45

## 3. 实验结果

### 3.1 线性

4种氯酚类在0.5 μg/L-100 μg/L有良好的线性（图3）。相关系数R<sup>2</sup> > 0.995。

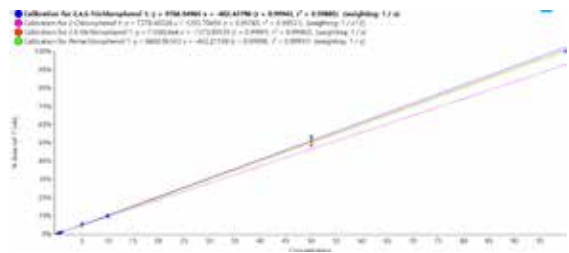


图3 4种氯酚类化合物线性图

### 3.2 灵敏度

0.5 μg/L自来水加标浓度下4种氯酚类化合物色谱图（图4）。结果显示，四种氯酚类化合物灵敏度高，轻松应对标准要求。

RUO-MKT-02-14914-ZH-A

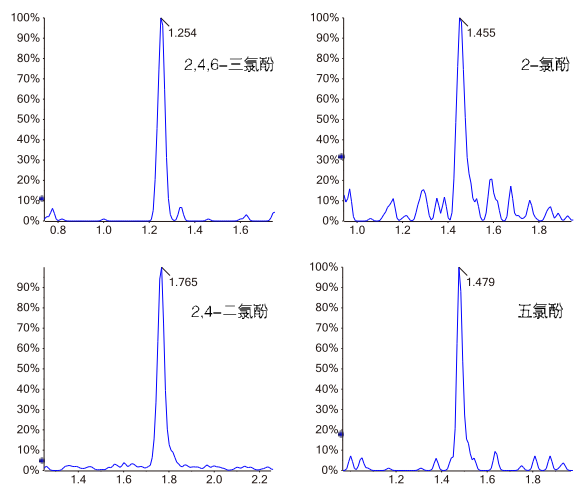
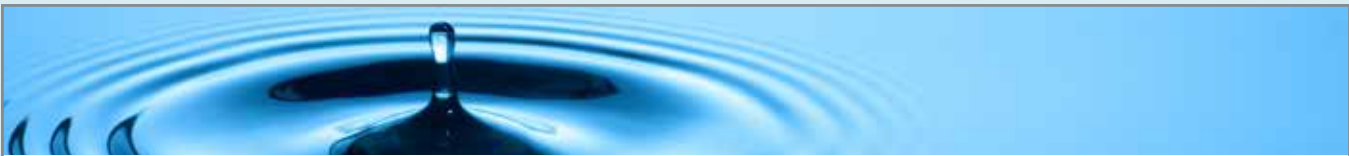


图4 0.5 µg/L加标浓度下4种氯酚类化合物色谱图

#### 4.总结

从实验结果看，SCIEX LC-MS/MS 灵敏度高，4种氯酚类化合物完全满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）的限量要求。

RUO-MKT-02-14914-ZH-A



## 氯酸盐和高氯酸盐的LC-MS/MS在饮用水种定量分析检测

# Simultaneous Determination of Perchlorate and Chlorate in drinking water by LC-MS /MS

刘青, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Liu Qing, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX 中国

SCIEX China

**Key Words:** Perchlorate, Chlorate

### 引言

氯酸盐和高氯酸盐是一种新型环境污染物, 具有高扩散性和持久性, 它可以干扰人体甲状腺的正常功能, 从而影响人体生长发育。饮用水中氯酸盐和高氯酸盐的测定对于保证人体健康有重要意义, 也是目前国际国内研究的热点问题。水专项全国调查发现, 我国地表水和地下水中高氯酸盐的检出率很高, 其中长江流域污染最严重, 本文依照GB 5749《生活饮用水卫生标准》, 利用SCIEX液相色谱串联三重四极杆质谱建立了饮用水中氯酸盐和高氯酸盐的液相色谱串联三重四极杆质谱(LC-MS/MS)解决方案, 结果完全符合GB 5749的要求。

## 1 实验方法

### 1.1 样品前处理

饮用水:

准确移取1.0 mL饮用水, 加入混合同位素内标液, 涡旋震荡10 s, 经0.22  $\mu\text{m}$ 再生纤维素滤膜过滤后, 取续滤液供液相色谱-串联质谱仪测定。

### 1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™ AD 系统

色谱柱: Acclaim Trinity P1复合离子交换柱

(50 mm  $\times$  2.1 mm, 3  $\mu\text{m}$ ), 或性能相当者。

流动相: A为20 mmol/L甲酸铵溶液;

B为乙腈。流速: 0.5 mL/min

柱温: 40°C

洗脱程序: 梯度洗脱(表1)

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A%	%B
0.5	65	35
4	35	65
5	10	90
7	10	90
8	65	35

### 1.3 质谱条件

扫描模式: 多反应监测MRM扫描模式, 负离子模式, MRM离子对见(表2)

RUO-MKT-02-13800-ZH-A

内容提要



离子源：ESI源；

离子源参数：

喷雾电压（IS）：-4500V； 离子源温度：600℃；

气帘气（CUR）：25psi； 碰撞气（CAD）：High；

雾化气（GS1）：60psi； 辅助雾化气（GS2）：70psi

表2. 离子对信息

母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	保留时间 (min)	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
83.0	67.0	2.61	氯酸根1	-52	-12
85.0	69.0	2.61	氯酸根 2	-52	-43
99.0	83.0	4.60	高氯酸根1	-80	-35
101.0	85.0	4.60	高氯酸根2	-80	-35
89.0	71.0	2.61	氯酸根-1803	-45	-15
107.0	89.0	4.60	高氯酸盐-1804	-45	-32

## 2 实验结果

**2.1 方法重复性考察：**饮用水中氯酸盐和高氯酸盐 0.15 μg/L浓度下连续进样6针，所有化合RSD<2.5%（表3）。

表3. 氯酸盐和高氯酸盐0.15 μg/L下重复性

化合物名称	浓度	重复进样次数	标准偏差%
氯酸盐	0.15μg/L	6	2.15
高氯酸盐	0.15μg/L	6	1.67

**2.2 回归曲线：**氯酸盐（0.05-10 μg/L）和高氯酸盐（0.005-10 μg/L）的回归曲线（图1），线性良好（ $r > 0.999$ ）。

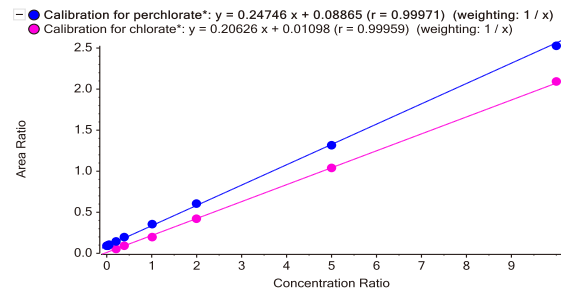


图1. 氯酸盐（0.05-10 μg/L）和高氯酸盐（0.005-10 μg/L）的回归曲线

**2.3 提取回收率的考察：**本实验采用饮用水水氯酸盐和高氯酸盐分别做 0.15 μg/L，结果表明回收率在 80%~120%（表4）（表5）。

表4. 高氯酸盐回收结果

化合物名称	平均回收率%	平行加标样品	标准偏差%
饮用水	96.9	3	2.12

表5. 氯酸盐回收结果

化合物名称	平均回收率%	平行加标样品	标准偏差%
饮用水	89.9	3	3.11

**2.4 方法满足标准要求：**本方法中氯酸盐的检测浓度分别为0.05 μg/L（图2），高氯酸盐的检测浓度为0.005 μg/L（图3）远低于GB 5749饮用水种高氯酸盐，氯酸盐的定量限为0.7mg/L的要求。

RUO-MKT-02-13800-ZH-A

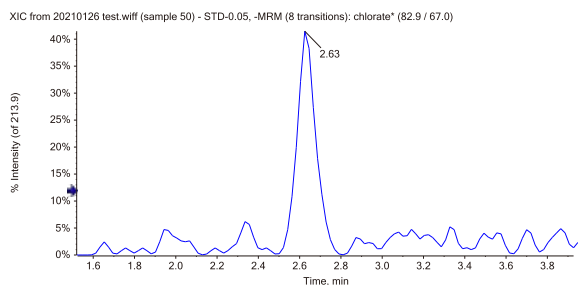


图2. 0.05 ng/L氯酸盐

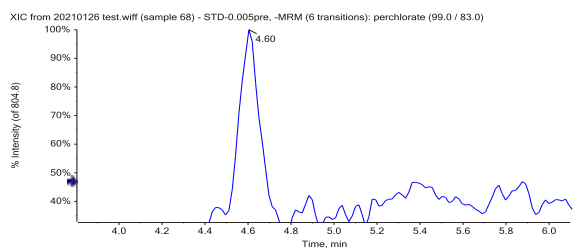


图3. 0.005 μg/L高氯酸盐

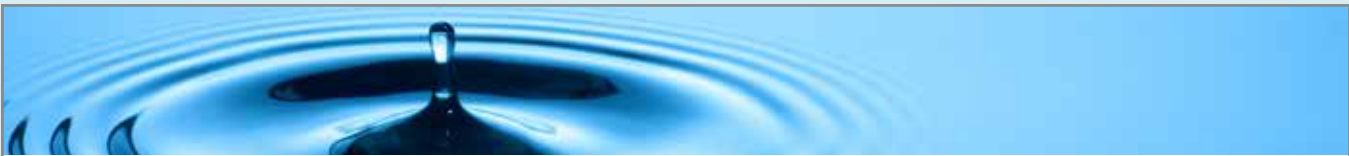
### 3 小结

本文建立了高效液相色谱串联质谱快速检测饮用水氯酸盐和高氯酸盐。在氯酸盐（0.05-10μg/L）和高氯酸盐（0.005-10μg/L）的浓度范围内线性相关系数 $r > 0.999$ ，在0.15μg/L饮用水加标2种化合物在0.15 μg/L浓度下连续进样6针，所有化合RSD<2.5%，加标回收率在80%-120%。

本方法中氯酸盐的检测浓度分别为0.05 μg/L；高氯酸盐的定量限分别为0.005μg/L，远低于远低于GB 5749饮用水种高氯酸盐，氯酸盐0.7mg/L的要求，完全满足检验实验的需求，为饮用水相关检测单位提供重要的参考。

RUO-MKT-02-13800-ZH-A





## SCEIX在饮用水地下水地表水中有机污染物测定的整体解决方案

—— 无需富集，大体积进样即可满足国家标准限量要求

### A Solution for the Determination of Organic Contaminants in Drinking Water, Ground Water and Surface Water by Direct Injection with SCIEX Triple Quad™ 3500 System

翟南南，孙小杰，刘冰洁，郭立海

Zhai Nannan, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

**Key Words:** LC-MS/MS, Drinking Water, Ground Water, Surface Water, Triple Quad™ 3500

我国目前出台的对于水环境中检测的标准有地表水环境质量标准（GB3838-2002）、生活饮用水国家标准（GB5749-2006）、生活饮用水国家标准报批稿（GB5749-2021）和地下水质量标准（GB14848-2017）共规定了可用LC-MS/MS法测定的约21种化合物的限量值。

本文采用SCIEX Triple Quad™ 3500系统，建立了水中23种化合物的定量方法（增加了2种微囊藻毒素类化合物），为水环境中该23种化合物的残留问题提供了简单快速的解决方案。

#### 本方法具有以下特点：

1. 本方法覆盖了GB 3838-2002，GB 5749-2006，GB 5749-2021（报批稿），GB 14848-2017中21种化合物
2. 23种化合物的测定下限完全满足GB 3838-2002，GB 5749-2006，GB 5749-2021（报批稿），GB 14848-2017要求

3. 水样品直接进样，无需富集，简单、快速，省时、省力

#### 仪器设备

SCIEX ExionLCT™系统+ SCIEX Triple Quad™ 3500系统



#### 样品前处理

- 饮用水过滤后，进行LC-MS/MS分析

#### 液相方法

色谱柱：Phenomenex Kinetex Biphenyl  
(50 × 3.0 mm, 2.6 μm)

RUO-MKT-02-13799-ZH-A



流动相：A：水（5mM甲酸铵）；B：甲醇

流速：0.4 mL/min；

柱温：40℃；

梯度洗脱

时间 (min)	A (%)	B (%)
0.00	95	5
0.50	95	5
2.00	5	95
5.00	5	95
5.10	95	5
7.00	95	5

### 质谱方法

本方法分为ESI源正离子模式检测，ESI源负离子模式检测，APCI源负离子模式检测

离子源参数	ESI+	ESI-	APCI-
碰撞气CAD	8 psi	8 psi	8 psi
雾化气GS1	60 psi	60 psi	60 psi
辅助气GS2	70 psi	70 psi	/
电晕针电流NC	/	/	3 μA
气帘气CUR	25 psi	25 psi	25 psi
源温度TEM	600℃	600℃	250℃
IS电压	5500	-4500	/

备注：各化合物质谱参数见附表

### 实验结果

#### 1. 23种化合物的典型色谱图

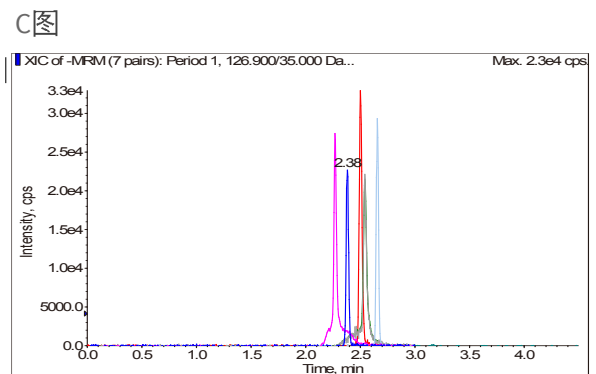
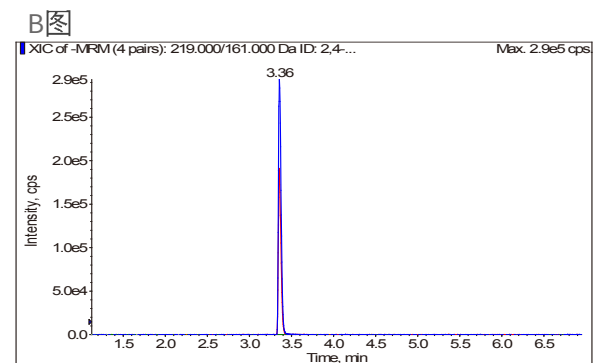
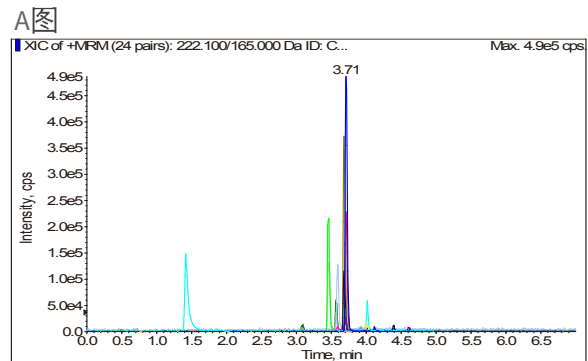


图1. 水中23种化合物的色谱图（A图：ESI+，B图：ESI-，C图：APCI-）

RUO-MKT-02-13799-ZH-A

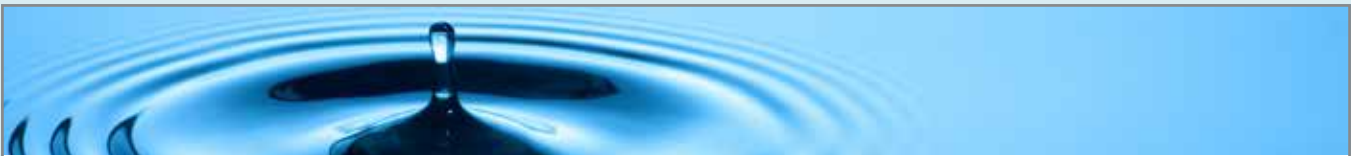


2. 该方法的测定下限满足/优于现行标准（见表1）

表1. 本方法和GB 3838-2002, GB 5749-2006, GB 5749-2021（报批稿），GB 14848-2017测定下限

序号	化合物	英文名	测定下限 (µg/L)			
			GB3838-2002	GB5749-2021	GB14848-2017	本方法
1	2,4-滴	2,4-D		30	0.1	0.025
2	呋喃丹(克百威)	Carbofuran		7	0.05	0.005
3	涕灭威	Aldicarb			0.05	0.005
4	敌敌畏	Dichlorvos	50	1	0.05	0.025
5	甲基对硫磷	Parathion-methyl	2	9	0.05	0.05
6	马拉硫磷	Malathion	50	250	0.05	0.01
7	乐果	Dimethoate	80	6	0.05	0.005
8	毒死蜱	Chlorpyrifos		30	0.05	0.01
9	百菌清	Chlorothalonil	10	10	0.05	0.05
10	莠去津(阿特拉津)	Atrazine	3	2	0.05	0.005
11	氯苯酚	2-Chlorophenol				0.5
12	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	93			0.5
13	2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	200	200		0.1
14	五氯酚	Pentachlorophenol	9	9		0.02
15	对硫磷	Parathion	3	3		0.1
16	灭草松	Bentazone		300		0.025
17	甲萘威	Carbaryl	50			0.025
18	丙烯酰胺	Acrylamide	0.5	0.5		0.025
19	溴氰菊酯	Deltamethrin		20		1.0
20	乙草胺	Acetochlor		20		0.5
21	微囊藻毒素-LR	Microcystin-LR	1	1		0.05
22	微囊藻毒素-RR	Microcystin-RR				0.05
23	微囊藻毒素-YR	Microcystin-YR				0.05

RUO-MKT-02-13799-ZH-A

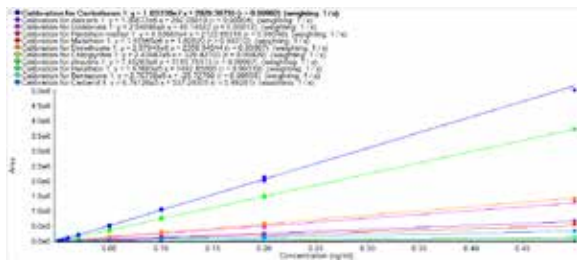


3. 线性范围：在水中，各化合物的线性良好 ( $r > 0.99$ )，可真正用于实际样品的检测

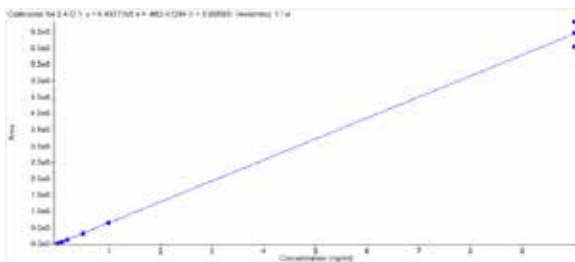
## 总结

本文在SCIEX Triple Quad™ 3500 系统上，建立了一套LC-MS/MS方法，该方法完全能覆盖目前水环境中国家标准中要求的使用液质联用测定的化合物的检测要求，且该方法的测定下限优于现行标准，为客户提供了准确定量水质中农药残留的LC-MS/MS检测方法。

A图



B图



C图

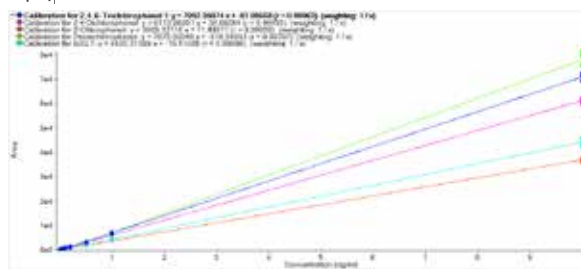


图2. 水中23种化合物的线性曲线 (A图: ESI+, B图: ESI-, C图: APCI-)

附表： 23种化合物的质谱参数

检测模式	Compound	Q1	Q3	DP	CE
ESI +	丙烯酰胺 Acrylamide	72	55.1	30	15
	呋喃丹 (克百威) Carbofuran	222.1	165	70	17
	涕灭威 Aldicarb	116.1	89	47	10
	敌敌畏 Dichlorvos	221	109	70	23
	甲基对硫磷 Parathion-methyl	264	124.9	40	26
	马拉硫磷 Malathion	331	127	64	17
	乐果 Dimethoate	230	125	56	29
	毒死蜱 Chlorpyrifos	350	198	82	29
	莠去津 (阿特拉津) Atrazine	216.1	174	71	23
			216.1	104	71

RUO-MKT-02-13799-ZH-A



23种化合物的质谱参数 (续)

检测模式	Compound	Q1	Q3	DP	CE
ESI +	对硫磷 Parathion	292	236	80	20
		292	264	80	15
	灭草松 Bentazone	241	199	20	15
		241	107	20	35
	甲萘威 Carbaryl	202.1	145	54	15
		202.1	127	54	40
	溴氰菊酯 Deltamethrin	523.1	281	40	21
		523.1	506	40	13
	乙草胺 Acetochlor	270.2	133.1	36	47
		270.2	148	36	29
	微囊藻毒素-LR Microcystin-LR	498.4	135.1	40	16
		498.4	103.1	40	75
	微囊藻毒素-RR Microcystin-RR	519.9	135.1	70	45
		519.9	103.1	70	90
	微囊藻毒素-YR Microcystin-YR	523.4	135.1	65	20
	523.4	103.1	65	75	
ESI -	2,4-滴 2,4-D	219	161	-40	-19
		221	163	-40	-19
APCI -	百菌清 Chlorothalonil	244.8	181.8	-60	-39
		244.8	244.8	-60	-10
	氯苯酚 2-Chlorophenol	126.9	35	-39	-40
	2,4-二氯苯酚 2,4-Dichlorophenol	160.9	35	-70	-40
	2,4,6-三氯酚 2,4,6-Trichlorophenol	194.9	35	-100	-50
		194.9	159	-100	-30
	五氯酚 Pentachlorophenol	264.7	35	-70	-61
		264.7	36.9	-70	-56

RUO-MKT-02-13799-ZH-A



## 直接进样法测定饮用水中全氟化合物的解决方案

# A Solution for the Determination of Perfluorinated Compounds(PFCs) in Drinking Water by Direct Injection with SCIEX Triple Quad™ 3500 System

翟南南, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Zhai Nannan, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

**Key Words:** LC-MS/MS, Perfluorinated Compounds (PFCs), Drinking Water, Triple Quad™ 3500

饮用水的安全问题一直以来是备受大家关注的问题, 我们平时常关注的影响水质安全的指标主要有微生物、重金属、消毒副产物和其它有毒性的有机和无机物质的含量。近年来, 有一种物质悄然的成为饮用水安全的潜在隐患-全氟化合物。

全氟化合物 (PFCs) 是一种人工合成的化学物质, 它是一类具有特殊结构的有机化合物 (碳相连的氢元素全都被氟元素所取代)。PFCs结构的特殊性赋予了其很强的化学稳定性, 从而使PFCs在工业产品和家用产品制造领域得到广泛应用。随着其应用越来越广, 其排放量也在不断增加, 最终PFCs会回到环境和水体中。由于其化学稳定性强, 所以很难被氧化和降解, 如果水体中的PFCs浓度较高进入人体中会对人体带来伤害, 所以需要对其浓度进行准确检测和严格把控。

本文选取了11种典型的全氟化合物, 采用直接进样的方式, 在SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统上, 建立了饮用水中全氟化合物的快速测定方法, 为饮用水中全氟化合物的监测提供了快速有效的技术支持。

### 本方法具有以下特点:

1. 本方法灵敏度高, 11种化合物的检测灵敏度均达到ng/L级别
2. 本方法分析时间仅为7分钟, 大大提高了通量
3. 本方法提供了11种全氟化合物的质谱条件、液相条件, 拿来即用
4. 本方法采用大体积直接进样的方法, 省去繁琐的样品前处理过程

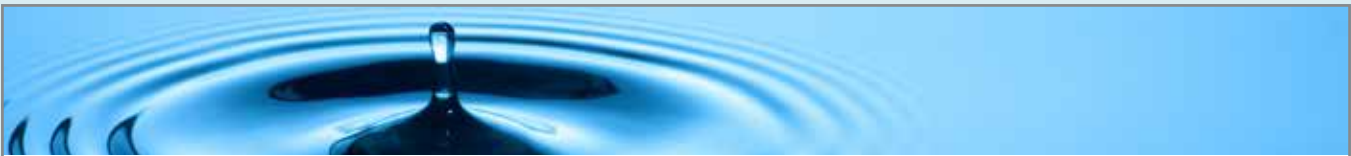
### 仪器设备

SCIEX ExionLC™系统+ SCIEX Triple Quad™ 3500系统



RUO-MKT-02-13694-ZH-A

内容提要



## 样品前处理

- 饮用水过滤后，进行LC-MS/MS分析

### 液相方法

色谱柱：Phenomenex Kinetex F5  
(100 × 3.0 mm, 2.6 μm)

流动相：A：水（0.01%甲酸）；

B：乙腈

流速：0.5 mL/min；

柱温：40℃

梯度洗脱

时间 (min)	A (%)	B (%)
0.00	97	30
2.50	97	65
4.00	85	99
5.00	25	99
5.10	5	30
7.00	97	30

### 质谱方法

离子源：ESI源，负离子模式

离子源参数：

IS电压：-4500 V

气帘气 CUR: 25 psi

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 60 psi

源温度 TEM: 550℃

碰撞气 CAD: 8 psi

备注：各化合物质谱参数见附表

## 实验结果

1. 11种化合物的典型色谱图

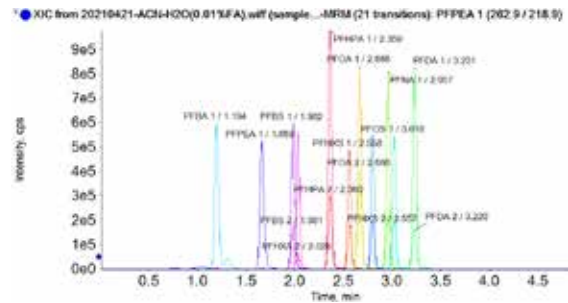


图1. 自来水中11种全氟化合物的色谱图

2. 11种化合物的检测灵敏度达ng/L级别，满足实际样品的测定需求

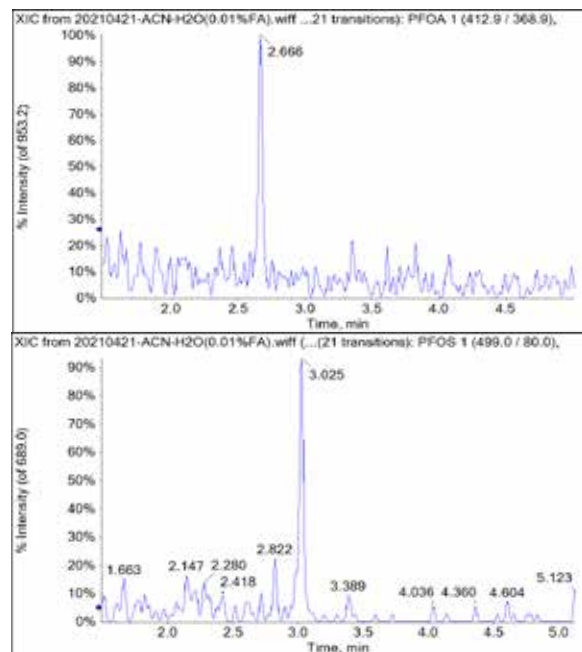


图2. 自来水中1ng/L PFOA和PFOS色谱图

3. 该方法的基质效应考察：11种化合物在三个浓度水平下的基质效应在80%-113%之间。

RUO-MKT-02-13694-ZH-A



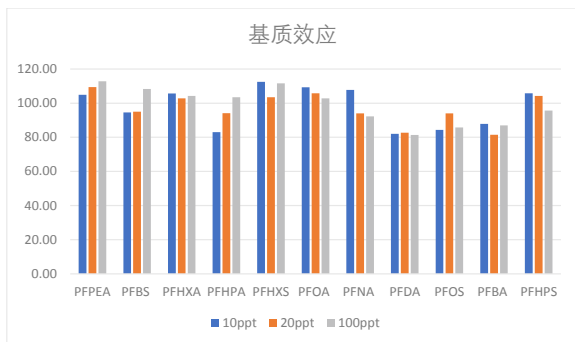


图3. 自来水中各化合物基质效应统计图

4. 该方法的线性关系好,  $r > 0.99$ , 且该方法重现性好, 连续进样1000针后CV% < 2%。

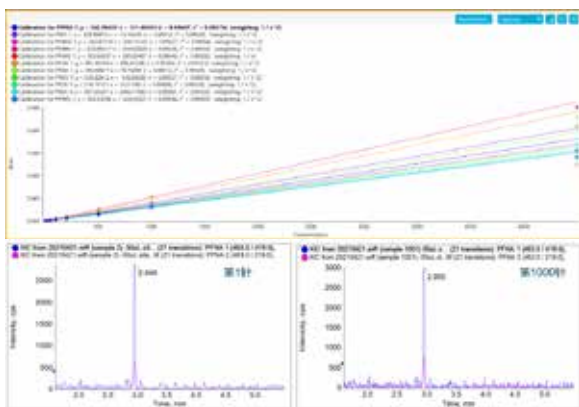


图4. 自来水中各化合物线性及重现性图谱展示

## 总结

本方法在SCIEX Triple Quad™ 3500 系统上建立了一套快速测定饮用水中11种典型全氟化合物的LC-MS/MS方法。该方法分析时间短, 灵敏度高, 满足饮用水中痕量PFCs残留的测定。该方法采用大体积直接进样的方式, 无需SPE富集, 简单易操作。

RUO-MKT-02-13694-ZH-A

附表: 11种全氟化合物的质谱参数

Compound	Q1	Q3	DP	CE
全氟丁酸PFBA	212.9	168.9	-5	-12
全氟戊酸 PFPEA	262.9	218.9	-40	-11
全氟丁烷磺酸钾 (全氟丁基磺酸) PFBS	298.9	80	-70	-65
全氟己酸 PFHXA	312.9	268.9	-50	-11
全氟庚酸 PFHPA	362.9	318.9	-30	-13
全氟己基磺酸 PFHXS	398.9	80	-70	-75
全氟辛酸 PFOA	412.9	368.9	-30	-15
全氟庚烷磺酸 PFHPS	448.7	79.9	-100	-104
全氟壬酸 PFNA	463	419	-50	-15
全氟壬酸 PFNA	463	219	-50	-22
十七氟辛烷磺酸 (全氟辛烷磺酸) PFOS	499	80	-90	-108
十九氟癸酸 (全氟癸酸) PFDA	512.9	99	-90	-97
十九氟癸酸 (全氟癸酸) PFDA	512.9	468.9	-31	-16
十九氟癸酸 (全氟癸酸) PFDA	512.9	218.9	-33	-24

# 环境水中176种PPCPs及农药污染物的筛查和定量方法

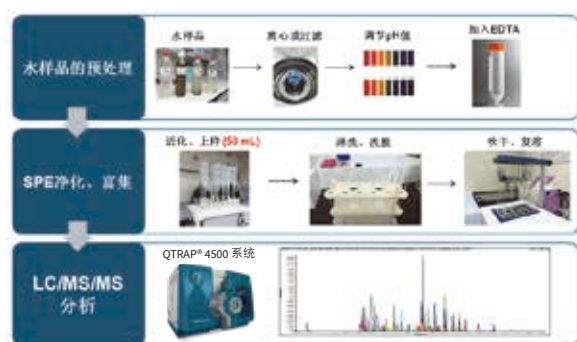
## 液相色谱三重四极杆线性离子阱复合质谱QTRAP® 4500系统

贾彦波, 朱怀恩, 赵贵平, 刘华芬

SCIEX 中国

近年来, 环境水中的新型微量有机污染物——药物和个人护理品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) 已引起公众和学术界的广泛关注, 检测分析环境水中PPCPs的挑战在于存在水体中的PPCPs浓度非常低 (ng/L, ppt级别), 且污染物种类来源广泛; 本文介绍了用SCIEX QTRAP® 4500系统建立了一套环境水中176种PPCPs的筛查和定量分析方法, 并获得了非常好的结果。

### 环境水样品的分析流程:



#### 1. 176种有机污染物 (PPCPs和农药) 的种类

抗生素和激素:  $\beta$ -内酰胺类 (18), 喹诺酮类 (16), 磺胺类 (18), 大环内酯类 (11), 四环素类 (13), 激素类 (14);

其它药品和护理品: 精神类 (15), 糖尿病类 (6),  $\beta$ -Blocker (4), 哮喘、镇咳 (5), 兴奋剂 (4), 心血管类 (12), 广谱抗菌 (7), 解热镇痛 (6), 胃酸和抗凝剂 (3);

农药: 氨基甲酸酯类 (16), 苯氧羧酸类 (8)。

#### 2. 样品前处理——简单、快速

水样品量需50 mL, 极大地降低了SPE的上样时间; 采用3 mL, 60 mg的小体积SPE柱, 最后洗脱体积仅3 mL, 大大降低了氮气吹干洗脱液的时间, 整个样品处理过程仅需2个小时左右。

#### 3. LC-MS/MS方法分组少, 分析时间短---高通量

质谱采用电喷雾 (ESI) 正负离子化、MRM采集方式, 同一液相色谱方法, LC-MS/MS分析时间为13.5 min。

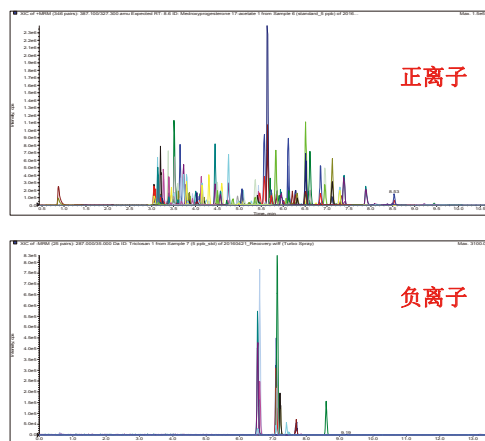
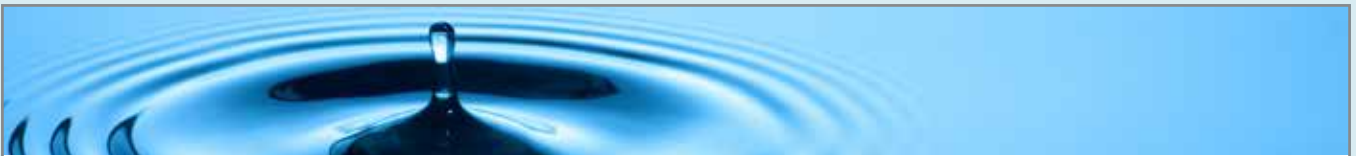


图1. 176种浓度为5 ng/mL的PPCPs标准品色质谱图。

#### 4. LC-MS/MS方法灵敏度高, 筛查和定量结果可靠

1) 与美国EPA 16941方法相比, 本方法具有更高的灵敏度。

RUO-MKT-02-4429-ZH-A



	EPA 1694 <sup>1</sup> IPR* Criteria			本方法**		
	LLOQ (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	LLOQ (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)
N-乙酰对氨基酚	200	55-108	30	1	100.5	4.7
无水四环素	50	8-127	30	1	68.3	12.3
咖啡因	50	55-111	30	1	80.1	4.8
1,7-二甲基黄嘌呤	500	55-124	30	1	97.8	9.0
头孢噻肟	20	9-168	36	5	124.1	10.7
沙拉沙星	200	18-180	32	5	97.4	7.5
青霉素V	20	6-180	30	5	92.8	8.6
三氟森	200	55-108	30	10	114.1	4.8
磺胺	50	6-170	71	10	94.7	5.3
氟苯青霉素	5	6-180	70	5	88.4	11.6
林可霉素	10	6-108	60	1	92.3	1.3
苯唑西林	10	6-180	30	5	99.6	1.0
罗红霉素	1	42-108	30	1	92.3	4.1
三甲氧苄啶嘧啶	5	55-114	30	1	114.6	4.7
脱氢硝苯地平	2	47-108	30	1	111.7	3.5
氟西汀	10	54-112	30	1	100.9	2.5
诺孕酮	10	39-108	30	1	92.6	2.9
杀鼠灵	5	55-108	30	1	108.4	3.1
甲地孕酮	NA***	NA	NA	1	119.9	1.4
雌二醇	NA	NA	NA	10	100.6	8.3
安宫黄体酮	NA	NA	NA	1	102.1	2.7
倍他洛尔	NA	NA	NA	1	105.3	4.5

\*: IPR: Initial precision and recovery \*\*：浓度50 ng/L, N = 3 \*\*\*: EPA1694 不包括的化合物。

2) 可快速筛查出环境水样品中未知的有机污染物。

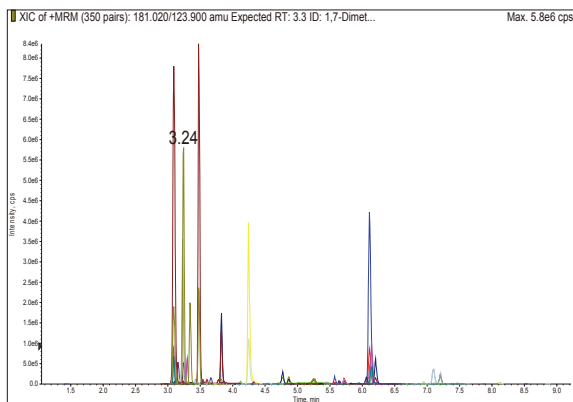


图2. 某城市污水处理厂入口处污水样品的色谱图。

RUO-MKT-02-4429-ZH-A

表1. 某城市污水处理厂入口处污水的筛查结果。

大环内酯类 (7)	喹诺酮类 (3)	兴奋剂、镇咳、哮喘 (7)	精神类疾病 (4)
阿奇霉素 (澄清红霉素)	磺胺甲基异恶唑 (新诺明)	咖啡因	多虑平
林可霉素 (洁霉素)	磺胺嘧啶 (磺胺哒唑)	1,7-二甲基黄嘌呤	舒必利
罗红霉素	三甲氧苄啶嘧啶	可替宁	卡巴咪唑 (卡马西平)
甲红霉素 (克拉霉素)	磺胺二甲(基)嘧啶	右美沙芬	奥沙西洋
克林霉素	磺胺吡啶	可待因	日常生活抗菌 (4)
红霉素	<b>β-内酰胺类 (4)</b>	二羟丙茶碱	甘宝素
脱水红霉素	头孢氨卡	沙丁胺醇	三氯卡巴 (三氯卡班)
<b>四环素类 (4)</b>	3-去乙酰基头孢噻肟	<b>高血压 (8)</b>	氟康唑
四环素	头孢拉定	厄贝沙坦	糖皮质激素 (唯菌灵)
无水四环素	头孢噻肟	替米沙坦	<b>氨基甲酸酯类农药 (5)</b>
地霉素(土霉素)	<b>胃酸 (2)</b>	缬沙坦	灭多威
氯四环素	甲硝咪唑、西咪替丁	洛沙坦	克百威 (呋喃丹)
<b>解热镇痛 (4)</b>	雷尼替丁(甲硝咪唑)	地尔硫卓	残余威
N-乙酰对氨基酚	<b>糖尿病 (4)</b>	脱氢硝苯地平	异丙威
安替比林	格列齐特	阿替洛尔	仲丁威
氨基比林	格列本脲	索他洛尔	<b>抗过敏、晕车 (1)</b>
非那西丁	瑞格列奈	<b>激素类 (4)</b>	茶海拉明
<b>局部麻醉 (1)</b>	格列美脲	甲地孕酮	<b>抗凝剂、鼠药 (1)</b>
利多卡因		17a-雌二醇	华法令
		安宫黄体酮 (醋酸甲孕酮)	<b>心血管 (1)</b>
		可的松	西地那非

3) 准确定量环境水样品中有机污染物的浓度。

表2. 某城市污水处理厂入口处污水中环丙沙星的浓度为23.02 ng/L。

Sample Name	Sample Type	Component Name	Actual Concentration	Area	Calculated Concentration	Accuracy
5	Standard	Ciprofloxacin I	5.00	1.60e4	5.14	102.73
10	Standard	Ciprofloxacin I	10.00	2.59e4	9.39	93.93
25	Standard	Ciprofloxacin I	25.00	6.64e4	26.77	107.06
100	Standard	Ciprofloxacin I	100.00	2.26e5	95.64	95.64
250	Standard	Ciprofloxacin I	250.00	5.98e5	250.07	100.03
500	Standard	Ciprofloxacin I	500.00	1.17e6	502.58	100.50
Sample	Unknown	Ciprofloxacin I	N/A	5.76e4	23.02	N/A

5. 该方法包括详细且完整的实验操作流程，从样品前处理，到LC-MS/MS方法，定量方法及结果报告模板，并经实验内与实验室间方法学验证，是真正“拿来即用”的LC-MS/MS方法，大大节省了方法开发的时间。



## 总结

本文建立了一套检测环境水中176种PPCPs和农药污染物的筛查和定量LC-MS/MS方法，覆盖有机污染物种类广，样品前处理快速、简单，LC-MS/MS方法具有分析时间短，通量高，检测灵敏度高等特点，可快速筛查和定量环境水样品中的未知有机污染物。该方法包括了详细的实验操作流程，大大节省了方法开发时间，是真正“拿来即用”的LC-MS/MS方法。

## 参考文献：

1. Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS.

RUO-MKT-02-4429-ZH-A

# 饮用水中23种塑化剂的液质快速检测方法

## Determination of 23 Phthalate Esters in Drinking Water By LC-MS/MS

张景然, 刘冰洁, 李立军, 郭立海  
Zhang Jingran, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX 中国  
SCIEX China

**Key Words:** Phthalate esters; Drinking water; LC-MS/MS;

邻苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PAEs) 是邻苯二甲酸形成的酯的统称, 又称酞酸酯, 是常见的增塑剂。因其加工性能良好且成本低, 被广泛的应用到化妆品、包装材料、农药、玩具等生产过程中。近年来随着塑料垃圾的大量增加, 邻苯二甲酸酯不断的进入环境, 目前已成为全球性的污染物之一。邻苯二甲酸酯为生物内分泌干扰素, 可干扰人体激素分泌, 在体内长期积累会导致畸形、癌变和致突变。

近几年, PAEs 在各种饮用水环境及水产品中的检出引起了广泛的关注, 许多国家和地区已经制定了饮用水中邻苯二甲酸酯类物质的相关标准。美国环境保护署对邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯控制质量浓度为 6  $\mu\text{g/L}$ 。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 规定了生活饮用水中邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯的控制浓度分别为 8  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$ 、3  $\mu\text{g/L}$ 。本方法基于 SCIEX Triple Quad™ 仪器, 建立了饮用水中 23 种邻苯二甲酸酯的 LC-MS/MS 分析方法。

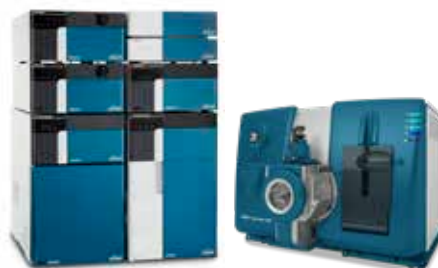
### 实验方法特点

1. 饮用水经高速离心后可直接进样分析, 无需富集或溶剂转换, 方法简单快速灵敏度高。

2. 采用 Kinetex Biphenyl 色谱柱, 10 min 即可完成 23 种的液相色谱分离, 且同分异构体分离良好。
3. 通过在液相系统中增加捕集柱, 可以有效降低流动相和管路中的本底干扰。

### 仪器设备

液质系统: SCIEX ExionLC™ 系统 + SCIEX Triple Quad™ 系统



### 实验方法

#### 前处理方法:

取 5 mL 饮用水, 高速离心后取 1 mL 转移至 1.5 mL 棕色玻璃样品瓶中, 待进样分析。

RUO-MKT-02-10732-ZH-A

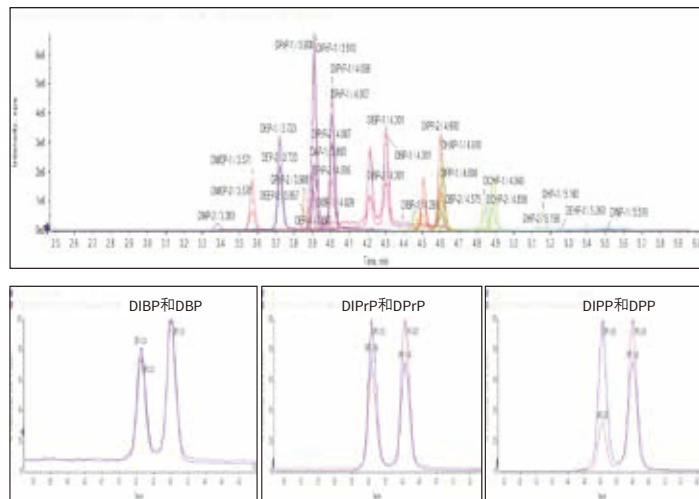


图1. 23种邻苯二甲酸酯类化合物MRM提取离子流色谱图。

### 液相方法:

色谱柱: Phenomenex Kinetex Biphenyl  
100 × 3.0 mm, 2.6 μm

捕集柱: Phenomenex Kinetex C18  
(50 × 4.6 mm, 2.6 μm);

流动相A: 0.1%甲酸的水溶液;

流动相B: 0.1%甲酸的甲醇溶液;

流速: 0.4 mL/min;

柱温: 40 °C;

洗脱方式: 梯度洗脱;

### 质谱方法:

扫描方式: 多反应监测 (MRM);

离子源: ESI+

IS电压: 3000 V

源温度 TEM: 450 °C

气帘气 CUR: 40 psi

碰撞气 CAD: 7

雾化气 GS1: 45 psi

辅助气 GS2: 40 psi

## 结果与讨论

### 实验本底

邻苯二甲酸酯作为常见塑化剂, 广泛的存在于有机溶剂及塑料制品中。实验过程中应避免使用塑料制品, 并对实验中所使用的试剂、实验材料进行本底考察验证。本方法前处理方法简单, 可有效避免实验过程中的污染和本底干扰等问题。并通过捕集柱的使用, 最大限度的降低了液相系统的本底问题 (详见图2)。

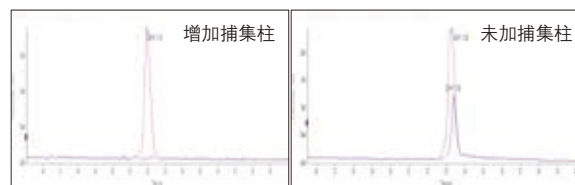


图2. 捕集柱对液相系统本底影响对比图 (红线为DEHP标准品图, 蓝线为空白梯度图)。

RUO-MKT-02-10732-ZH-A



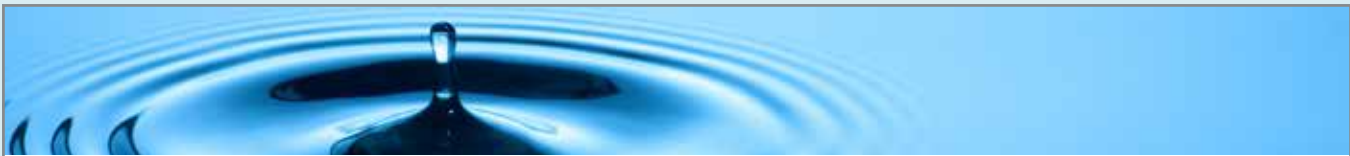


表1. 23种塑化剂的线性方程及定量限。

编号	中文名	简写	线性范围, $\mu\text{g/L}$	线性方程	相关系数r	定量限, $\mu\text{g/L}$
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	1-100	$y = 2.10918e5 x + 2.76634e5$	0.9990	0.50
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	1-100	$y = 2.36484e5 x + 4.64645e5$	0.9996	0.20
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	0.1-100	$y = 1.48601e5 x + -10569.54408$	0.9997	0.02
4	邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	0.1-100	$y = 3.26333e5 x + 4.03621e5$	0.9985	0.02
5	对苯二甲酸二异丙酯	DIPrP	0.1-100	$y = 2.41646e5 x + 9.57886e4$	0.9992	0.01
6	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	1-100	$y = 1.53209e5 x + -1.51001e5$	0.9973	1.00
7	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	1-100	$y = 1.85440e5 x + 1.40197e6$	0.9990	0.80
8	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	0.1-100	$y = 1.44607e5 x + -7.24808e4$	0.9996	0.01
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	0.1-100	$y = 6.02576e4 x + -5.74517e4$	0.9985	0.10
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	0.1-100	$y = 1.39511e5 x + -6.80252e4$	0.9991	0.03
11	邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	0.1-100	$y = 1.00124e5 x + -6.72314e4$	0.9994	0.01
12	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	0.1-100	$y = 5.36560e4 x + -11628.18777$	0.9993	0.04
13	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	0.1-100	$y = 4.94897e4 x + -16148.92318$	0.9989	0.04
14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	0.1-100	$y = 1.04890e5 x + -9.71292e4$	0.9989	0.02
15	邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	BMPP	0.1-100	$y = 1.51165e5 x + -9.22654e4$	0.9995	0.02
16	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	0.1-100	$y = 1.47388e5 x + -8.83857e4$	0.9990	0.01
17	邻苯二甲酸二庚酯	DHP	0.1-100	$y = 7.57822e4 x + -6.70860e4$	0.9982	0.01
18	邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	0.1-100	$y = 9.55361e4 x + -4.64194e4$	0.9992	0.03
19	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	1-100	$y = 28863.58580 x + 1.00282e5$	0.9974	0.20
20	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	1-100	$y = 6.17214e4 x + -7.77608e4$	0.9986	0.30
21	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	1-100	$y = 7.56735e4 x + 3.11357e5$	0.9985	0.20
22	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	1-100	$y = 1.28049e4 x + -2/58158e4$	0.9977	1.00
23	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	1-100	$y = 16036.92458 x + 2753.24917$	0.9985	0.50

### 标准曲线及检出限

本方法中23种塑化剂的线性关系良好，相关系数均大于0.995，定量限满足相关标准的要求，详见表1。

### 方法重现性

使用阴性饮用水样品进行添加回收实验，添加浓度为5  $\mu\text{g/L}$ ，平行6份。实验结果表明（见表2）23种邻苯二甲酸酯的重现性RSD均小于3%。

### 总结

1. 本文应用SCIEX Triple Quad™系统，建立了饮用水中23种邻苯二甲酸酯的定量检测方法。一针进样仅需10 min，且同分异构体分离情况良好，省时省力。
2. SCIEX 专利技术的Turbo V™离子源，专利的离子源温度设计和主动排空功能带来高离子化效率和极强的抗污染能力。在日常大批量样本检测过程中仍保证的稳定的高灵敏度和重现性。
3. 该方法能快速准确的对饮用水中的邻苯二甲酸酯进行定量分析，化合物灵敏度远高于标准要求。

RUO-MKT-02-10732-ZH-A





表2. 23种邻苯二甲酸酯的重现性结果 (n=6)。

编号	中文名	简写	RSD, %
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	1.52
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	2.28
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	2.80
4	邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	1.17
5	对苯二甲酸二异丙酯	DIPrP	2.45
6	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	2.40
7	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	2.03
8	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	2.64
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	2.34
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	1.87
11	邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	2.64
12	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	1.75
13	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	1.79
14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	1.25
15	邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	BMPP	1.50
16	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	2.02
17	邻苯二甲酸双庚酯	DHP	1.70
18	邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	0.92
19	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	2.40
20	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	2.21
21	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	1.30
22	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	2.90
23	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	2.01

23种邻苯二甲酸酯的MRM列表。(续)

中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE
邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	251	149	50	26
		251	191	50	12
对苯二甲酸二异丙酯	DIPrP	251	149	55	23
		251	191	55	13
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	279	149	60	19
		279	205	60	10
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	279	149	60	19
		279	205	60	10
邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	283	207	60	11
		283	59	60	33
邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	307	219	60	11
		307	149	60	24
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	307	219	70	12
		307	149	70	21
邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	311	221	72	11
		311	73	72	16
邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	313	149	70	21
		313	205	70	11
邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	319	225	75	17
		319	77	75	50
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	331	167	70	19
		331	249	70	15
邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	BMPP	335	167	63	18
		335	251	63	11
邻苯二甲酸二己酯	DHXP	335	149	70	34
		335	233	70	11
邻苯二甲酸双庚酯	DHP	363	149	85	25
		363	247	85	13
邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	367	101	80	17
		367	249	80	12
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	391	167	80	19
		391	279	80	14
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	391	261	90	12
		391	149	90	29
邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	419	275	90	13
		419	149	90	30
邻苯二甲酸二壬酯	DNP	419	275	100	12
		419	149	100	23
邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	447	149	110	40
		447	289	110	14

## 参考文献

1. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006

## 附录 23种邻苯二甲酸酯的MRM列表。

中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	195	163	50	17
		195	135	50	32
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	223	149	50	25
		223	177	50	15
邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	247	189	55	11
		247	135	55	20

RUO-MKT-02-10732-ZH-A

# LC-MS/MS法测定饮用水中13中亚硝胺类消毒副产物的整体解决方案

## The Solution of Analysis 13 Nitrosamines in Drinking Water by LC-MS/MS

马小锋<sup>1</sup>, 李立军<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>, 秦秋明<sup>2</sup>

Ma Xiaofeng, Li Lijun, Guo Lihai, Qin Qiuming

<sup>1</sup> SCIEX China; <sup>2</sup> 上海微谱化工技术有限公司SCIEX China, Shanghai

**Key words:** drinking water, nitrosamines, QTRAP®

亚硝胺是目前已知的亚硝胺类消毒副产物之一，国际癌症研究机构将其认定为2A类致癌物质。世界卫生组织（WHO）确定饮用水中NDMA的准则值为100 ng/L，而我国尚无饮用水中亚硝胺水质标准。

但自2016年一篇题为《亚硝胺成致癌“隐形杀手”，水质标准亟待出台》的文章在某媒体刊出后，亚硝胺类化合物迅速引起社会和分析检测领域的广泛关注针对舆论关注的热点，为积极响应国家和社会公众诉求，配合国家努力构建从水源地到水龙头的多级安全屏障和全过程监管体系，本文采用QTRAP® 4500系统（图1），建立了13种亚硝胺类化合物的定量定性方法（图2），为饮用水中亚硝胺类消毒副产物的准确测定提供了简单快速的解决方案。

### 本实验方法具有如下特点：

- 高通量，一针7分钟，同时测定自来水中13种亚硝胺并准确定量。
- 检出限小于10 ng/L，远低于WHO规定的100 ng/L的标准值。
- 可采用MRM-IDA-EPI的采集方式，即定量又定性。

RUO-MKT-02-10070-ZH-A



图1. SCIEX ExionLC™系统 + QTRAP® 4500系统。

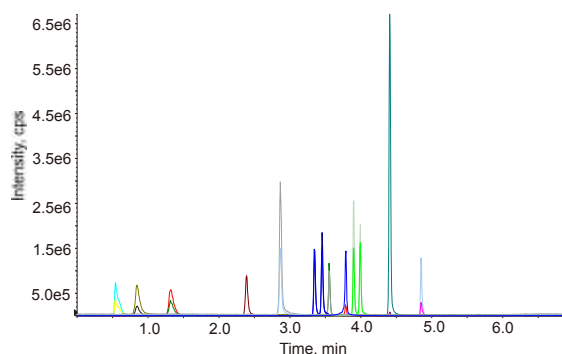


图2. 13种亚硝胺色谱图。



## 1. 样品前处理

SPE: Cleanert PEP-2 SPE 200 mg/6 mL (Agela Technologies) + 活性炭柱

### 样品富集过程:

- 称取一定量的碳酸氢铵调节水的pH~8
- 依次使用二氯甲烷和甲醇活化, 用水平衡SPE柱
- 以3-5 mL/min上样, 上样完毕后使用超纯水淋洗
- 使用二氯甲烷洗脱, 氮气吹到一定量, 最后使用水定容, 进行LC-MS/MS分析

## 2. 实验方法

### 2.1 液相方法

液相: SCIEX ExionLC™ AC

色谱柱: Kinetex,Biphenyl 2.6μm, 2.1 × 100mm

流动相: A: 水; B: 甲醇

流速: 0.5 mL/min

进样量: 20 μL

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

### 2.2 质谱方法

表1. 液相洗脱程序。

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	95	15
4.0	5	95
5.0	5	95
5.1	85	15
7.0	85	15

离子源: APCI源, 正离子模式

离子源参数:

气帘气 CUR: 30 psi

源温度 TEM: 400°C

雾化气 GS1: 50 psi

NC: 3 mA

碰撞气 CAD: Medium

离子对信息 (表2) 及化合物名称列表 (表3):

表2. 离子对信息表。

Q1	Q3	dwel time	ID	DP	EP	CE	CXP
151	77	15	1.1	57	10	26	7
151	121	15	1.2	57	10	16	7
137	66.1	15	2.1	55	10	26	10
137	107	15	2.2	55	10	17	10
299.2	57	15	3.1	97	10	43	5
299.2	71.2	15	3.2	97	10	29	5
227.1	91.1	15	4.1	48	10	26	8
227.1	181.2	15	4.2	48	10	14	8
135	74.1	15	5.1	45	10	18	5
135	104	15	5.2	45	10	8	5
159	57.1	15	6.1	55	10	20	9
159	103	15	10.1	55	10	14	9
131	89	15	7.1	50	10	13	7
103	75.1	15	8.1	50	10	15	8
75	43.1	15	9.1	40	10	22	5
75	58	15	9.2	40	10	16	5
131	89.1	15	11.1	45	10	12	12
117	86	15	12.1	55	10	19	10
117	45.1	15	12.2	55	10	25	10
115	69.1	15	13.1	60	10	20	5
115	41.1	15	13.2	60	10	31	5

RUO-MKT-02-10070-ZH-A

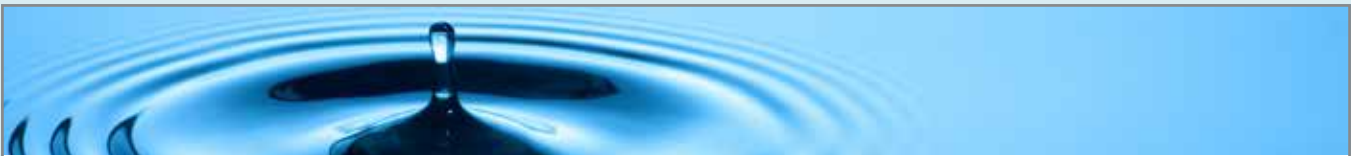


表3. 化合物名称列表。

序列号	化合物名称	CAS NO.
1	N-亚硝基-N-乙基苯胺	612-64-6
2	N-甲基-N-亚硝基苯胺	614-00-6
3	N-亚硝基-N, N-二(3,5,5-三甲己基)胺	1207995-62-7
4	N-硝基联苄基胺	5336-53-8
5	乙二醇亚硝胺	1116-547
6	N-亚硝基二异丁胺	997-95-5
7	N-亚硝基二异丙胺	601-77-4
8	二乙基亚硝胺	55-18-5
9	N-亚硝基二甲胺	62-75-9
10	N-亚硝基二丁胺	924-16-3
11	二丙基亚硝胺	621-64-7
12	N-亚硝基吗啉	59-89-2
13	N-亚硝基哌啶	100-75-4

### 3. 实验结果

3.1 水中13种亚硝胺类化合物的线性曲线（图3），线性良好（ $r^2 > 0.99$ ）

3.2 检出限：13个亚硝胺类化合物的检出限小于10 ng/L，远低于WHO规定的100 ng/L的标准值

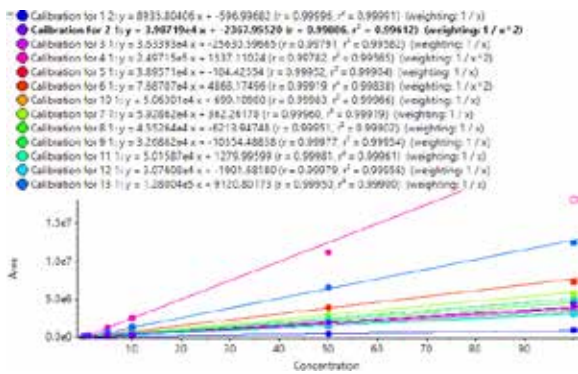


图3. 各亚硝胺线性。

RUO-MKT-02-10070-ZH-A

3.3 QTRAP®独有的MRM-IDA-EPI扫描方式，不仅可以定量，而且可以在采集MRM数据的同时采集一张二级质谱图，加强定性。

以乙二醇亚硝胺（CAS：1116-547）为例，从其标准品的二级质谱图（图4）上可以看出，除了在定量中使用的一对MRM以外，其还有其他多个子离子。在测试样品的时候，就可以通过样品的EPI二级图和Analyst®中的标准谱库作比较（图5），而加强对化合物定性。其丰富的子离子比只用一对MRM离子对在定性方面更出色。

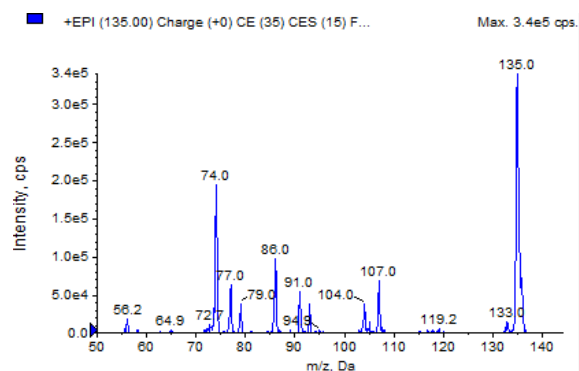


图4. 乙二醇亚硝胺标品的二级质谱图。

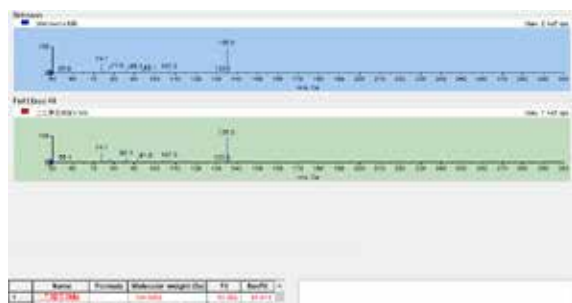


图5. 样品中乙二醇亚硝胺与标品的二级质谱图对比结果展示及匹配得分。



## 4.总结

本文针对亚硝胺类化合物，在QTRAP® 4500系统上，建立了包括样品前处理，数据采集和数据处理等完善的定量方法。此方法为客户提供了完整的解决方案，可用于SCIEX 3500, 4500, 5500, 6500系列产品，省去方法开发时间。该方法具有样品前处理过程简单，分析时间短，灵敏度高的优点，可对饮用水中亚硝胺类消毒副产物进行准确性定量分析。

RUO-MKT-02-10070-ZH-A

# SCIEX Triple Quad™ 3500系统快速测定水中污染物丁基黄原酸

## Quick Determination Potassium Butyl Xanthate in water by SCIEX Triple Quad™ 3500 System

杨总<sup>1</sup>, 李苇<sup>2</sup>, 李立军<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>

Yang Zong<sup>1</sup>, Li Wei<sup>2</sup>, Li Lijun<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SCIEX 中国; <sup>2</sup> 湖北省环境科学研究院

<sup>1</sup> SCIEX China; <sup>2</sup> Hubei Institute of Environment Sciences, Hubei Province, China;

**关键词:** 丁基黄原酸; 3500质谱; 水

**Keywords:** potassium butyl xanthate; 3500 mass spectrometry; water

### 引言

丁基黄原酸 (PBX, 分子式 $C_5H_{10}OS_2$ ) 是一种无色或带浅黄色的油状液体, 俗称黄药, 化学性质不稳定, 在酸性条件下容易分解。通常情况下, 丁基黄原酸作为一种捕集能力较强的浮选药剂、橡胶硫化促进剂, 广泛应用于各种有色金属硫化矿的混合浮选。据有相关文献报道丁基黄原酸对人畜的危害主要表现在伤及神经系统和肝功能, 甚至对生殖系统有不良影响, 因此选矿废水的不完全处理以及排放会严重污染周围的饮用水源, 破坏附近水域生态平衡, 危害人体健康, 于是丁基黄原酸成为环境水质监测的重点研究对象。在中华人民共和国环境保护最新标准HJ 1002-2018中, 对饮用水及饮用水源地水质标准检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ , 以往的分光光度法、色谱法等很难满足检测的要求, 本实验针对水中丁基黄原酸, 建立了一种高灵敏、快速的液相色谱串联质谱的分析方法, 方法完全满足最新标准HJ 1002-2018D 分析检测要求。该方法对于环境水中污染物丁基黄原酸的分析检测有着重要的参考意义。



SCIEX ExionLC™系统和SCIEX Triple Quad™ 3500系统

### 该方法的特点和优势

1. 方法检出限为 $0.1 \mu\text{g/L}$ , 完全满足标准的要求 (HJ 1002-2018的检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ );
2. 丁基黄原酸极性较强, 该方法详细优化了色谱条件之后有较好的保留, 避免基质干扰;

### 1 实验方法

#### 1.1 液相色谱条件

色谱柱: ZORBAX Extend-C18 Rapid Resolution HD 2.1 X 100mm 1.8-Micron

RUO-MKT-02-10004-ZH-A

内容提要







流动相：水相（水中含有20 mM乙酸铵，用氨水调节pH=9.5），有机相为乙腈

## 1.2 质谱条件

扫描模式：多反应监测（MRM），负离子扫描，MRM离子对见表1

表1. 丁基黄原酸MRM离子对。

Q1	Q3	DP	CE
148.9	71	-38	-23
148.9	73	-38	-14.5

离子源：ESI源；离子源参数：喷雾电压（IS）：-4500 V（-）；离子源温度：600 ℃；气帘气（CUR）：35 psi；碰撞气（CAD）：7 psi；雾化气（GS1）：55 psi；辅助雾化气（GS2）：60 psi

## 2 实验结果

### 2.1 丁基黄原酸典型的提取离子色谱图

该方法一针进样5 min，由图1可知，丁基黄原酸出峰时间为2.538 min，表明该化合物有较好的色谱保留行为。在基质浓度为0.1 μg/L，信噪比（Peak-to-Peak S/N）为13，足够满足最新标准HJ 1002-2018检出限的要求（该标准检出限为0.2 μg/L）。

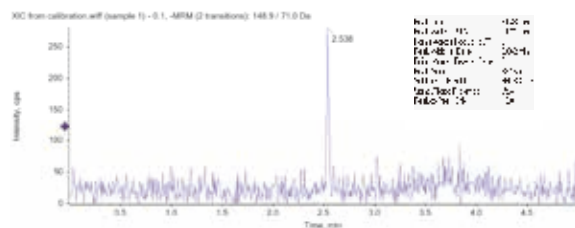


图1. 在基质中丁基黄原酸浓度为0.1μg/L提取离子色谱图。

### 2.2 重复性、回归曲线

实验考察了方法的重复性，在基质中添加0.2 μg/L的丁基黄原酸，由图2可知，连续进样6针，峰面积的RSD%值为1.06%。在浓度范围0.1~100 μg/L，回归曲线相关性良好（图3），相关系数r大于0.999，结果表明足以满足定量分析的要求。

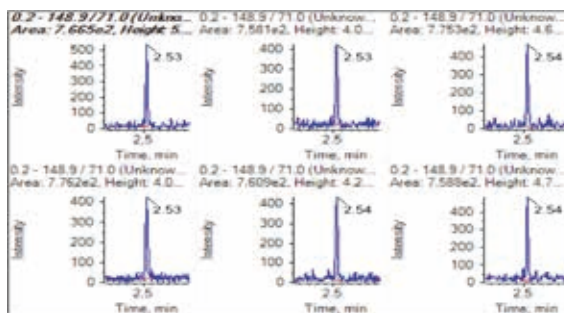


图2. 在基质中丁基黄原酸浓度为0.2 μg/L连续6针的提取离子色谱图。

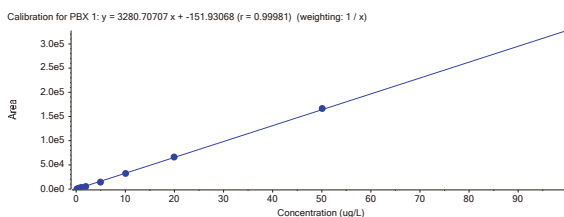


图3. 在浓度范围0.1 ~ 100 μg/L的丁基黄原酸的回归曲线。

## 3 小结

本文采用SCIEX Triple Quad™ 3500系统建立了快速分析检测水中污染物丁基黄原酸的液相色谱串联质谱LC-MS/MS方法。该方法详细优化了色谱条件，使得丁基黄原酸保留较好，避免基质干扰。该方法灵敏度高，足以满足最新标准HJ 1002-2018中对饮用水及饮用水源地水质中丁基黄原酸的分析检测要求。该方法对于环境水中污染物丁基黄原酸的分析检测有着重要的参考意义。

RUO-MKT-02-10004-ZH-A



# SCIEX NOW™支持网络

## SCIEX Now

- 管理您的仪器。
- 提交和管理支持案例、跟踪状态和历史记录。
- 访问在线培训课程和文章。
- 管理链接到您注册仪器的软件许可证。
- 通过连接到 StatusScope®远程监控, 查看和报告关键仪器统计数据。
- 提交问题和评论, 成为 SCIEX 社区的一员。
- 根据您的情况, 接收来自 SCIEX 的通知, 和应用方案。

联系 SCIEX NOW

## SCIEX Now™ 学社

SCIEX Now学社成功计划提供定制的液质联用和毛细管电泳技术培训, 以满足您的确切需求。

通过一系列可用的培训方法和认证, 您可以构建适合您的实验室和用户的质谱计划。

从清楚了解您想要的学习成果开始, 我们旨在通过设计和提供一个专注于知识进步和保留的计划来帮助您提高实验室生产力和一致性。

咨询更多

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-27410-A

### SCIEX中国

北京分公司  
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院1号  
楼5层  
电话: 010-5808-1388  
传真: 010-5808-1390

全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419-7201  
传真: 021-2419-7333

官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州办公室  
广州国际生物岛星岛环北路1号  
B2栋501、502单元  
电话: 020-8842-4017

官方微信: SCIEX-China



The Power of Precision