

AB SCIEX公司的LC/MS/MS系统以其优异的高灵敏度、重现性以及高抗污染能力在分析复杂基质中低含量的化合物时，能提供优异的定量和定性结果。

全新的QTRAP® 5500 LC/MS/MS系统将定量定性分析能力提升到一个新的水平：**如果有MRM信号，就能获得相应的二级质谱图**



QTRAP® 5500 LC/MS/MS系统



AB SCIEX公司环境分析 解决方案专辑

美国AB SCIEX公司简介

美国AB SCIEX公司是近30年来专注从事高端质谱研发、生产、销售和技术服务的高科技公司。现隶属于美国Danaher集团旗下，是全球最大质谱仪器生产厂家。美国AB SCIEX公司致力于生命科学技术、药物开发、食品安全、环境保护等重要相关领域的研究和分析技术的创新，愿与广大的中国科学工作者一起不断努力，为人类创造更好的未来。目前，美国AB SCIEX公司为食品安全、环境保护、法医检测、临床检查等应用市场客户提供先进的质谱产品、技术和解决方案；为蛋白质和药物等小分子分析提供创新的技术和分析诊断工具；为生命科学研究的客户提供包括仪器、试剂、软件和技术服务在内的一体化科学解决方案。美国AB SCIEX公司是世界上有机质谱仪、生物质谱仪最主要的供应商，在全球市场占有率与用户满意度排行榜上高居榜首。



LC/MS/MS技术在全球领先的
美国AB SCIEX 公司



美国AB SCIEX 公司的生产基地

AB SCIEX公司亚太区技术支持中心落户中国（上海）

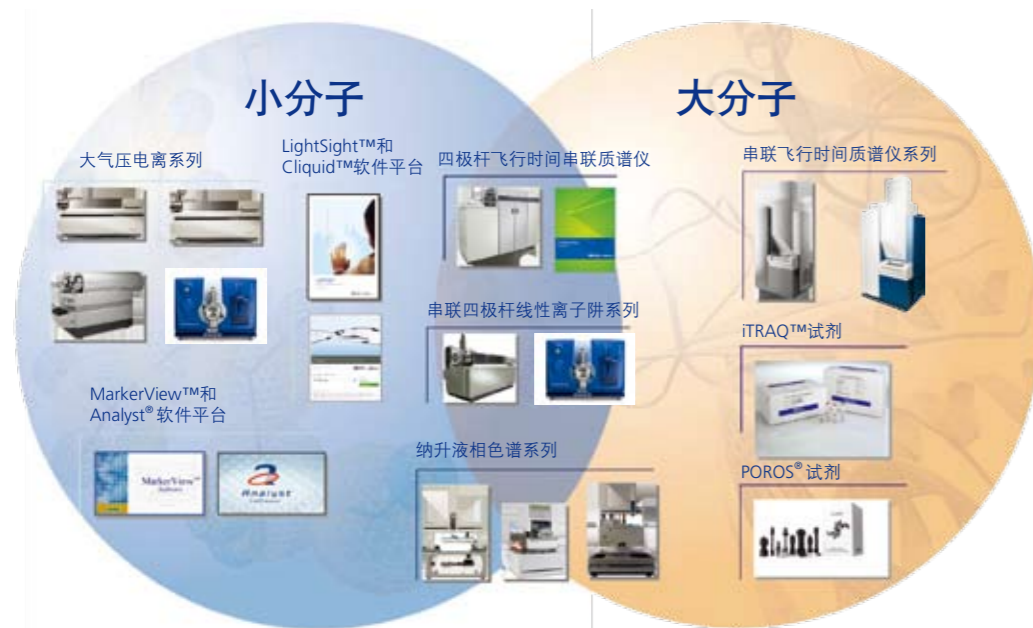
亚太技术应用支持中心的宗旨

2007年3月14日，AB SCIEX公司宣布，其隶属全球应用实验中心之一的亚太区技术应用支持中心（简称亚太技术支持中心）在中国上海正式启用。该技术中心拥有5个演示实验室，配备了AB SCIEX公司的多套质谱分析仪器系列。其主要应用范围贯穿了生命科学的多个领域，包括制药和生物技术研究、医疗卫生和临床研究、环境和食品安全检测以及刑侦法医分析等。新成立的亚太技术应用支持中心的宗旨是为中国和亚太地区的客户提供“一站式”服务。中心拥有10多位应用及培训专家并为客户提供全方位的技术服务和支撑。



亚太技术支持中心的技术和应用范围

AB SCIEX公司亚太技术支持中心涵盖了从小分子到生物大分子的各个领域。可为新药研究、天然产物活性成分分析提供技术支持，为生命科学的蛋白质组学和生物标志物提供技术平台，中心还建立了环境和食品安全分析的最新多残留分析方法。



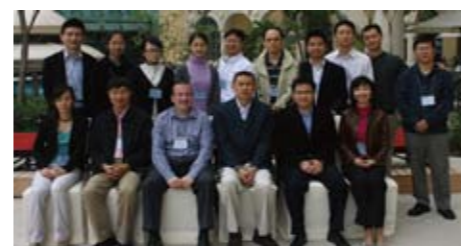
亚太技术支持中心的仪器展示和样品分析

亚太技术支持中心热忱地向各个领域的用户展示公司的最新质谱技术，也欢迎用户前来技术中心进行参观、咨询和合作。中心还可协助用户进行分析方法的开发和建立，向用户展示整体的分析方案和实验室管理流程。



亚太技术支持中心的应用和技术培训

亚太技术支持中心拥有10多位经验丰富技术全面的质谱技术专家，承担着综合性和系统性的技术和应用培训课程。中心可向用户提供全方位的培训课程，包括基础质谱理论课程和仪器操作规程课程，也可面向高端质谱用户提供特殊技术需求的培训课程。



亚太技术支持中心的远程服务

随着中国通讯技术的极大发展，亚太技术支持中心可进行远程技术支持，包括电话、Skype、E-mail、Webex、Webinar等多种通信工具对用户进行远程指导和培训，另外，AB SCIEX公司全球共有13个技术中心，公司内部已实现13个技术中心的全球联网，实现资源共享，共同交流世界各地的先进应用技术，为中国用户提供最新的应用服务。



AB SCIEX API 3200™ LC/MS/MS系统

性价比出众的API 3200™三重四极杆串联质谱系统



- 创新的Turbo V™离子源 — 即插即用式探头，离子化效率高，灵敏度高，适应宽液相流速范围
- LINAC®碰撞室专利技术 — 快速扫描能力
- 专利气帘接口 — 降低交叉污染，提高离子化效率
- 高级采集功能和Analyst®软件处理数据功能 — 方法自动建立和分析
- 可选的DuoSpray™离子源 — 快速方法开发和增加分析通量
- 可选的PhotoSpray®离子源 — 扩展了仪器的应用领域
- 可选的NanoSpray®离子源 — 提高了低流速条件下的分析灵敏度

AB SCIEX API 4000™ LC/MS/MS系统

基准实验室首选的API 4000™三重四极杆串联质谱系统



- 创新的Turbo V™离子源 — 即插即用式探头，离子化效率高，灵敏度高，适应宽液相流速范围
- 专利气帘接口技术 — 抗污染能力强，可靠性和重复性好
- LINAC®碰撞室专利技术 — 提高扫描速度，无交叉污染，离子传输率高
- 具备所有MS/MS的扫描功能 — 子离子扫描、母离子扫描、中性丢失扫描和MRM扫描
- 质谱扫描范围最大到3000m/z；线性范围高达4x10⁶，灵敏度可以满足世界上最严格的法规要求。
- Analyst®软件可进行质谱方法的自动优化，软件操作方便

目 录

1 美国AB SCIEX 公司简介	封二
2 美国AB SCIEX 公司——世界领先的质谱技术.....	2
3 环境分析领域面临的严峻挑战.....	3
4 环境分析的整体解决方案——“可立快”（Cliquid™）技术.....	4
5 LC/MS/MS的工作流程和特点	9
6 AB SCIEX 公司质谱仪的技术性能特点	13
7 AB SCIEX 公司的QTRAP®技术同时定量定性分析模式.....	18
8 中国对水环境控制监测主要依据的两个国家标准.....	20
9 国际、国内环境样品中最新热点化合物的分析方法.....	22
10 LC/MS/MS技术分析检测河水中100种内分泌物干扰素及 药品和个人护肤品（PPCP）	23
11 LC/MS/MS技术定量分析饮用水中50种杀虫剂残留	28
12 离子色谱串联四极杆质谱联用技术定量分析水中卤代乙酸和溴酸盐残留.....	31
13 LC/MS/MS技术定量分析地表水中的爆炸物残留	35
14 土壤和蔬菜中的多残留农药快速分析方法.....	39
15 LC/MS/MS技术检测酰胺类除草剂在水中的降解产物	43
16 LC/MS/MS分析环境样品中的全氟化合物（PFC）	46
17 海洋贝类毒素的LC/MS/MS分析方法	50
18 水环境中3种微囊藻毒素的LC/MS/MS定量分析	58
19 水环境中合成类固醇的LC/MS/MS分析方法	62
20 用AB SCIEX 4000 QTRAP®技术筛查和确证饮用水中的污染残留物.....	65
21 液相色谱大气压光电电离源串联四极杆质谱同时测定16种多环芳烃残留.....	69
22 水环境中丙烯酰胺的LC/MS/MS定量分析方法	73
23 LC/MS/MS技术快速高灵敏定量分析饮用水中11种有机季铵盐	74

美国AB SCIEX公司 — 世界领先的质谱技术

- 1910年 世界上第一台质谱仪雏形在英国卡文迪许(Caendish)实验室研制
- 1953年 Wolfgang Paul提出了四极杆质谱仪的概念
- 1980年 世界上第一台串联质谱仪MS/MS出现
- 1982年 AB SCIEX 公司高级科学家J. Henion, T. Covey发明APCI/MS/MS
- 1983年 AB SCIEX 公司（原PerSeptive Biosystems）推出了第一台热喷雾接口MS
- 1985-1988年 J. Fenn等发明Electrospray电喷雾技术
- 1987年 AB SCIEX 公司高级科学家A.Bruins, T.Covey等发明了大气压离子化技术IonSpray, 在常温、常压下实现了离子化过程
- 1987年 AB SCIEX 公司科学家Chernushevich,I.V.等发明LC-QQ-TOF™并申请专利
- 1989年 AB SCIEX 公司推出世界上第一台商业化API III™ LC/MS/MS串联四极杆质谱仪
- 1990年 AB SCIEX 公司推出了世界上第一台性能卓越的MALDI-TOF MS
- 1995年 AB SCIEX 公司推出了世界上第一台台式串联质谱API 300™ LC/MS/MS
- 1995年 AB SCIEX 公司首家发明了DE™专利技术, 极大地提高MALDI-TOF MS的分辨率
- 1997年 AB SCIEX 公司成功地把ESI与TOF技术完美地结合在一起, 推出了LC-API/TOF系统
- 1999年 AB SCIEX 公司的API 3000™ LC/MS/MS被LC/MS/MS行业设定为黄金标准 (Gold Standard)
- 1999年 AB SCIEX 公司推出了液相色谱串联四极杆-飞行时间质谱Qstar® QQ-TOF质谱仪
- 2000年 AB SCIEX 公司首次采用Q2离子储存技术, 克服了传统Q-TOF检测小分子离子效率低的问题
- 2000年 AB SCIEX 公司首次成功地把MALDI离子源应用于Qstar Pulsar® i QQ-TOF, 并能与API离子源切换
- 2001年 AB SCIEX 公司推出大气压光化学电离源 (APPI), 用于弱极性化合物的分析
- 2001年 AB SCIEX 公司成功地推出了世界上唯一真正的串联飞行时间质谱4700 TOF-TOF™
- 2001年 AB SCIEX 公司和华盛顿大学合作, 独家推出ICAT®试剂和软件, 用于蛋白质差异表达的质谱定性和定量测定
- 2002年 AB SCIEX 公司在世界上首次实现四极杆技术与线性离子阱技术的结合, 成功地推出了新一代串联四极杆质谱QTRAP® LC/MS/MS
- 2003年 AB SCIEX 公司成功推出Celera Discovery System数据库
- 2004年 AB SCIEX 公司首次推出组织成像技术 (Tissue Imaging), 成功地实现组织切片直接质谱分析药物的分布
- 2004年 AB SCIEX 公司推出另一种用于差异蛋白质定性定量分析的iTRAQ®试剂和软件, 实现了蛋白质的绝对定量
- 2005年 AB SCIEX 公司推出最新设计的API 3200™及3200 QTRAP®串联四极杆质谱系统
- 2006年 AB SCIEX 公司推出基于食品安全, 环境分析, 毒物筛查, 医学检测的LC/MS/MS方法平台—“可立快”方法软件包
- 2008年 AB SCIEX 公司推出全新设计的5500及QTRAP® 5500系统
- 2009年 AB SCIEX 公司推出灵敏度更高的MALDI-TOF-TOF 5800系统

环境分析领域面临的严峻挑战

从上世纪八十年代，中国开始实行改革开放政策以来，中国在各方面都有了巨大的变化，同时对环境也造成了极大的破坏，目前中国废水排放量增长很快，1990年总计，全国废水排放量（不包括乡镇工业）为354亿吨，其中工业废水排放量为249亿吨。从构成看，工业废水得到一定控制，生活污水排放量不断提高，但工业废水中的污染物并没有显著减少，有些还在增加。由于我国废水处理率低，大部分未经处理直接或间接排入水体，水体污染十分突出。我国长江、黄河、珠江干流水质尚好，淮河、松花江、辽河等水系污染物不断加重。河流的城市段污染明显，小河重于大河，北方重于南方，在评价的94个河流城市段中，65个受到不同程度的污染，占69.1%，主要以氨氮、挥发酚和耗氧有机物为主。监测表明，城市地表水中污染物不断增加，多数城市地下水局部水质有所恶化。据调查，全国约有1.7亿人饮用受有机物污染的水。我国湖泊水体的富营养化也日趋严重，城市饮用水源污染导致的污染事故不断上升。在我国部分沿海地区及内湖区域，发生大规模藻类激增现象，对人民生活和生产影响很大。我国沿岸海域也存在着不同程度的污染，主要污染物是石油类、营养盐、有机物和重金属，近海海域富营养化突出，赤潮发生频繁，所以治理与控制水环境污染问题已是中国未来发展的关键所在。

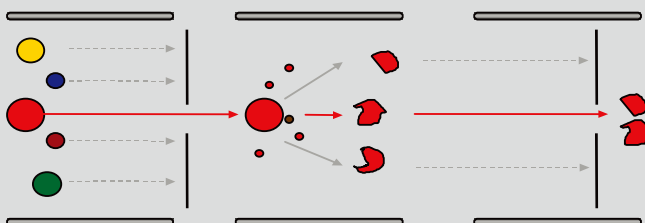


环境分析的整体解决方案

— “可立快” (Cliquid™) 技术

在环境分析领域，随着人类生产活动日益增多，科学技术的不断进步，发明和发现了成千上万种各类农药 / 兽药等化合物用于农业生产活动中，在使用这类化合物过程中，也会不同程度地污染我们赖以生存的水环境，大气环境，土壤环境等，这会对我们人类的健康造成极大的危害；所以世界各国的相关机构针对环境问题制定了严格的法规，如饮用水的农药污染物残留限量标准，地表水中的各种污染物残留限量标准等，这些标准要求监测环境中更低含量的各种污染物，需要分析的样品量也日益剧增，因此，要求采用的分析技术的结果更可靠、选择性更强、灵敏度更高、速度更快。传统的分析方法如气相色谱法-FID/ECD/FPD/NPD检测器、薄层层析法、液相色谱法-UV/FLD、红外光谱法、气质联用技术等方法，样品制备工作量大、分析时间长、有些方法的特异性差，已不能完全满足现在的要求，所以，越来越多的实验室都采用了LC/MS/MS技术，它成为环境领域首选的分析技术。针对环境领域分析的挑战，美国AB SCIEX 公司推出的环境分析创新技术“可立快” (Cliquid™)方法平台，通过一个直接点击界面，提供了预先设置的分析方法和报告工具，从设定到分析结果只需简单的4步流程，极大地简化了复杂的环境样品分析过程。

美国AB SCIEX公司的API系列串联四极杆质谱仪和新一代串联质谱QTRAP®系列的MRM多反应监测模式不仅具有结果更可靠、选择性更强、灵敏度更高、速度更快的特点，而且新一代串联质谱QTRAP®还能提供可靠的定性数据 (EPI功能)。



针对环境领域分析的挑战，美国AB SCIEX公司新推出的环境分析创新技术“可立快” (Cliquid™)方法平台，通过一个直接点击界面，提供了预先设置的分析方法和结果报告工具，从设定到分析结果报告输出，只需简单的4步流程，极大地简化了复杂的环境样品分析过程。

“可立快” Cliquant™从设定方法，到获得分析结果只需简单的4步流程

第一步，选择测试方法。只需点击相应的闪烁按钮，系统将自动调取进行该测试需要的所有HPLC和MS/MS参数。



第二步，建立样品表。输入样品名称、样品位置、样品类型（如空白样品、标准样品或未知物样品），以及其它信息（标准浓度、样品重量和稀释因子），系统将自动计算出最终浓度。



第三步，选择报告格式。可以使用各种预先设置和定制的报告模版，包括保存报告的文件格式是word文档还是pdf文档文件；报告生成后是打印还是自动发送电子信函。系统可以在每次分析后提供一份总报告。



第四步，提交样品。将样品信息传送到LC/MS/MS系统，然后启动分析。



“可立快” – Cliquid™ 预先设定常用测定方法，分析数百种环境领域可能要监控的化合物

“可立快” – Cliquid™ 技术可以独立销售，也可以作为总解决方案打包销售。“可立快” – Cliquid™ 的所有方法可以在 API 2000™、API 3000™、API 3200™、API 4000™、API 5000™、5500™ 系列和 3200 QTRAP®、4000 QTRAP®、QTRAP® 5500 系列 LC/MS/MS 质谱仪上使用，并很方便实现方法的转换。

“可立快” – Cliquid™ 在环境领域可供选择的预设置的测定方法包括：

- 农药 — 三嗪类；农药 — 苯基脲类；
- 农药 — 氨基甲酸酯类；农药 — 有机磷类；
- 农药 — 苯氧羧酸类农药；
- 己烯雌酚；
- 合成固类醇激素类；
- 丙烯酰胺；
-

“可立快” – Cliquid™ 还可以让您自动进行“系统适用性实验”，确证该系统处于正常状态，运行您选择的检测项目，并提供相应的报告。



“可立快” – Cliquid™ 预先提供了每种检测项目的实验条件和方法

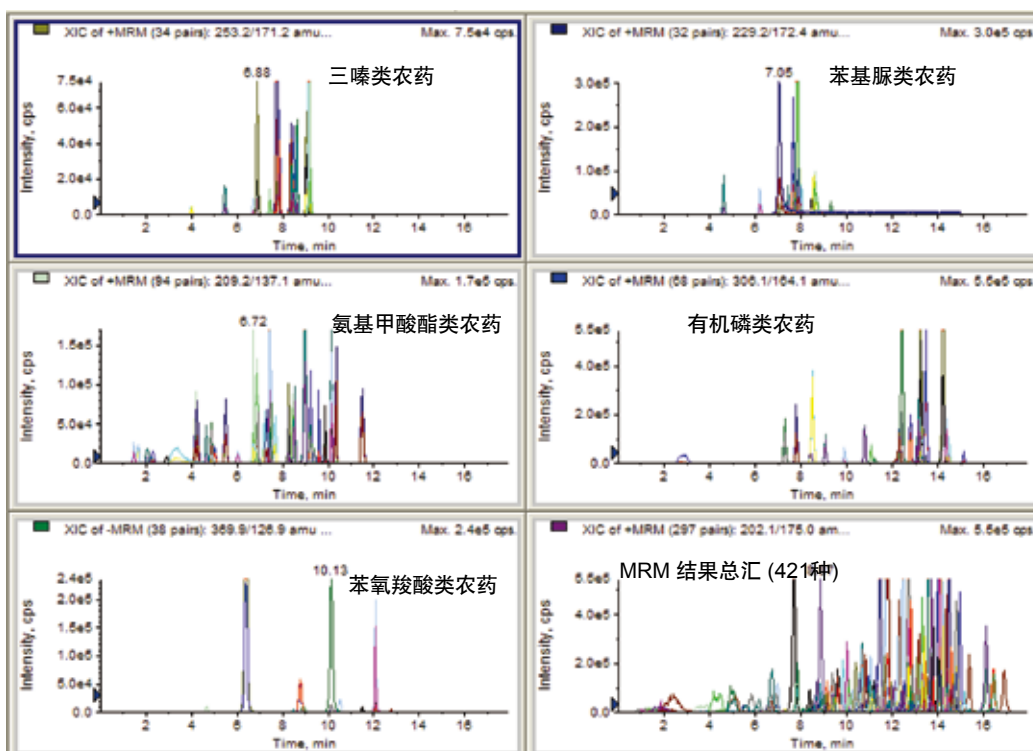
“可立快” – Cliquid™ 预先提供的检测项目的实验条件和方法包括：

- 化学品订购信息；
- 样品前处理方法（推荐）；
- HPLC实验条件与方法；
- MS/MS实验条件与方法；
- 保留时间；
- 参考文献。

使您应用更加得心应手。

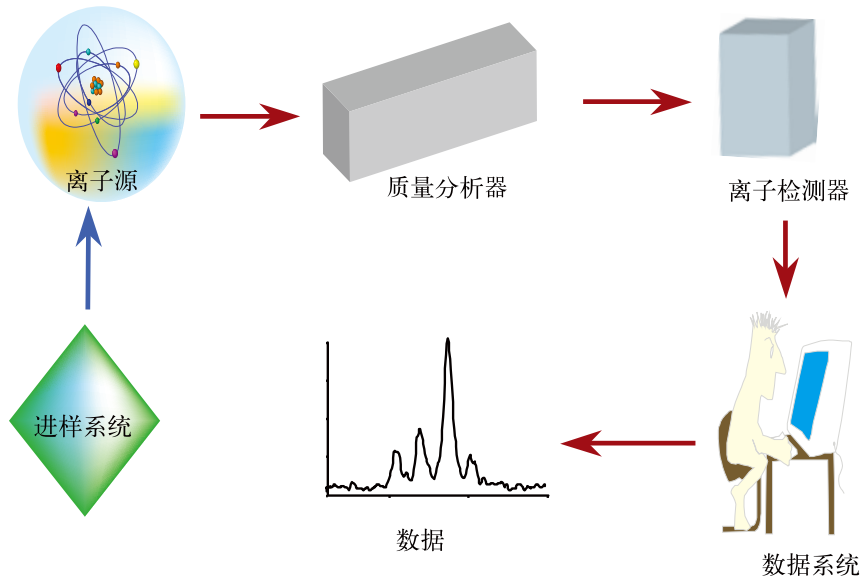
“可立快”提供的样品信息和样品前处理信息；“可立快”提供的液相色谱方法和质谱方法；环境分析的整体解决方案。

“可立快” – Cliquid™ 软件平台分析测试环境中农药残留实例



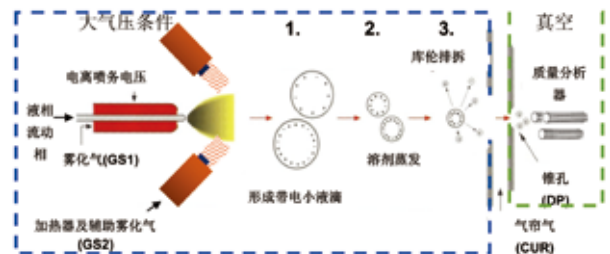
LC/MS/MS的工作流程和特点

质谱工作原理



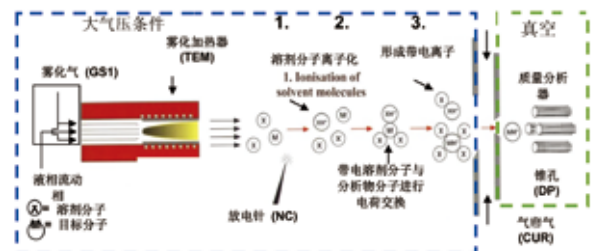
电喷雾离子源 (ESI)

1. 形成带电液滴
2. 液滴蒸发，液滴里的场强增加
3. 离子从液滴中迸发出来，在接口处聚焦



大气压化学电离离子源 (APCI)

1. 溶液在气流作用下形成气溶胶，蒸发，电晕放电使溶剂电离，使质子转移或电子捕获，使样品带电。
2. 通常样品带一个电荷，可能有少量碎片。
3. 适于分析极性小或中性的分子。

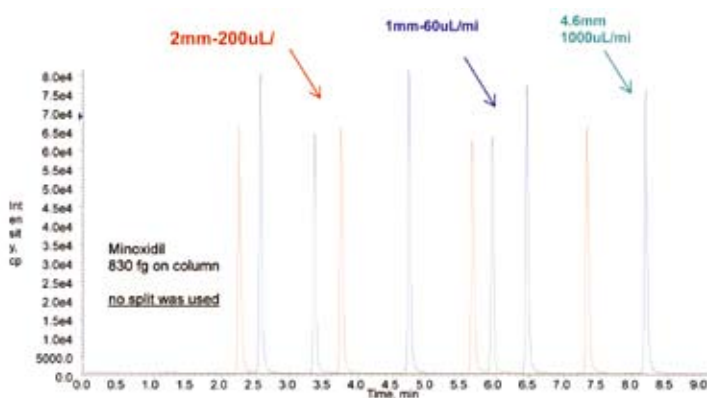




TurboV™离子源特点:

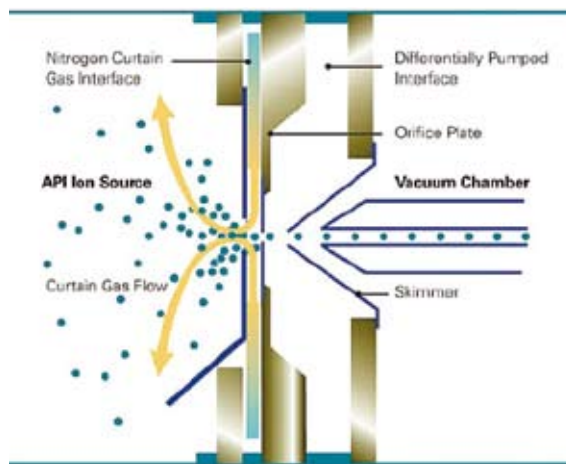
1. 新型陶瓷加热技术、双涡流气化技术，使样品的离子化效率最大化。
2. ESI流速为2~2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ ；APCI流速可达~3000 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。
3. 新型离子取样界面设计更符合离子运动动力学，保证了更高灵敏度。
4. APCI离子源自清洁探头设计允许HPLC的流量更高，分析通量更高；“即插即用型”ESI和APCI接口切换设计使用更方便。

TurboV™离子源在不同流速下的灵敏度比较



气帘气接口

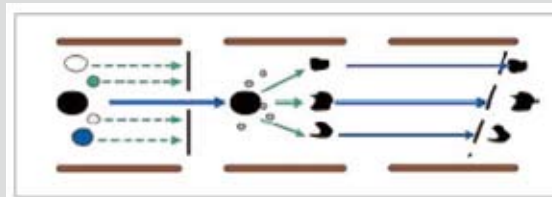
1. 气帘接口是目前世界上性能超群的接口，它采用小流量反向氮气流吹扫的方法，增加溶剂的雾化，大大提高灵敏度。
2. 可十分有效地防止接口的污染，反向氮气流有效保护取样孔免受微粒的污染。
3. 适合于液相色谱非挥发性缓冲剂及各种流动相条件。



串联四极杆质量分析器 — 扫描方式

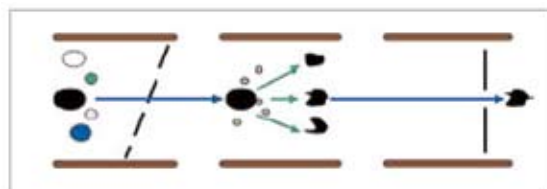
1. 子离子扫描 (Product Ion Scan) :

☆ Q1设定选择母离子Q2碰撞解离, Q3扫描子离子; 提供结构信息和碎片离子的鉴定。



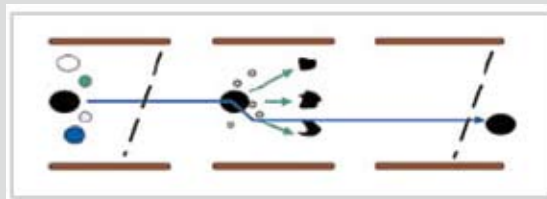
2. 母离子扫描 (Precursor Scan) :

☆ Q1扫描母离子, Q2碰撞解离, Q3选择子离子; 寻找特征离子的来源, 常用于药物代谢、农/兽药残留分析。



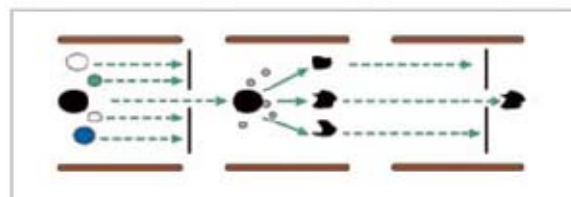
3. 中性丢失扫描 (Constant Neutral Loss) :

☆ Q1扫描母离子, Q2碰撞解离, Q3扫描子离子, 同时保持Q1和Q3的差值不变 (丢失同一质量的中性碎片); 常用于蛋白质修饰如磷酸化、糖基化等, 以及化合物离子中脱水分子等中性碎片的检测。

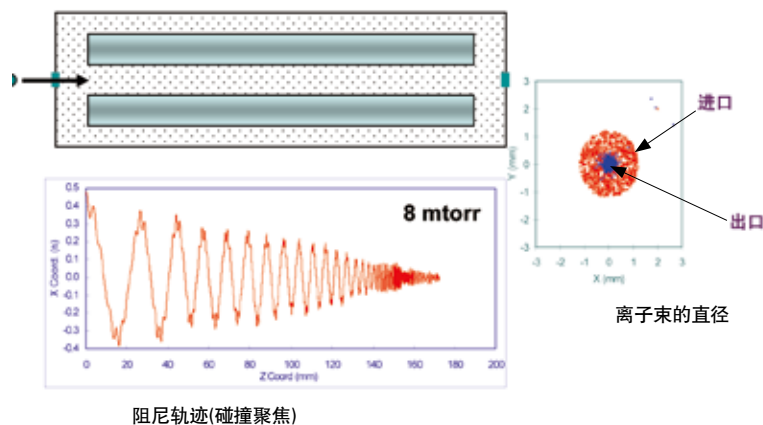


4. 多反应监测 (MRM) :

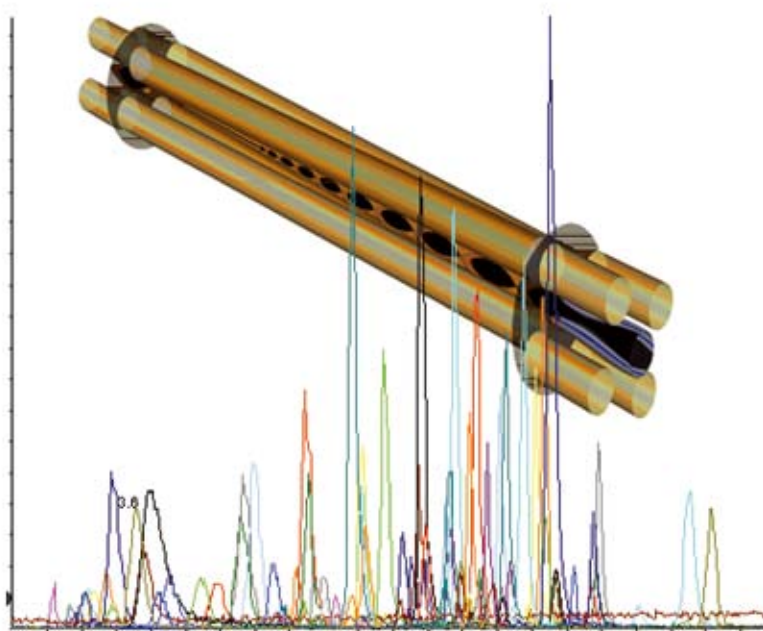
☆ Q1设定选择母离子, Q2碰撞解离, Q3设定选择子离子; 最大化地增加化合物的信噪比; 常用于定量和快速筛选化合物, 如环保检测。



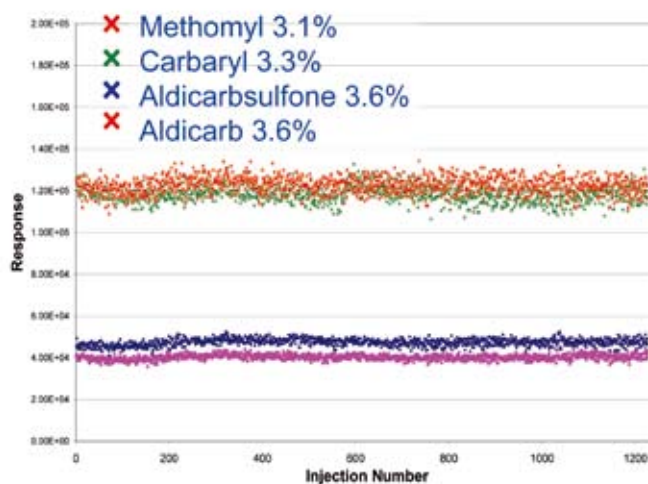
美国AB SCIEX公司的LINAC®高压碰撞室专利技术特点



1. 传统的串联四极杆质谱系统中，当多反应监测中存在相同质荷比的子离子时，由于碎片质谱离子在碰撞室中的滞留，会产生“记忆效应”（俗称“鬼峰”）。专利LINAC[®]设计使离子连续加速，快速通过碰撞池，到达Q3，可有效地消除了这种现象。
2. 同时进行多组分分析，提高分析速度。
3. 减少离子驻留时间，并且没有灵敏度损失；利于离子传输。
4. 更利于方法开发。



超强的稳定性和耐用性技术



空白土壤样品加标样 (50 ng/mL)；超过1200次进样 (3.5天)

AB SCIEX公司质谱仪的技术性能特点



API 2000™ LC/MS/MS系统

常规实验室首选的API 2000™三重四极杆串联质谱系统

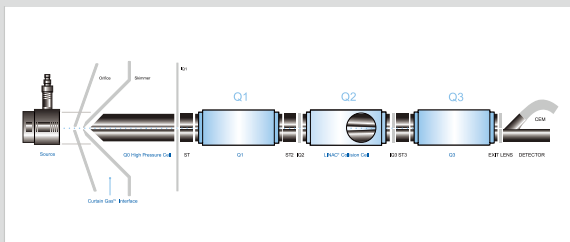
API 2000™ LC/MS/MS系统是使用方便的台式三重四极杆串联质谱仪，可满足常规实验室的分析要求。此系统采用了AB SCIEX公司的专利技术；维护操作简单，即插即用式离子源，对样品有超强的适应性，应用范围十分广泛，它的特点包括：

☆ 专利气帘接口技术—抗污染能力强，可靠性和重复性好

☆ LINAC®碰撞室技术—提高扫描速度，无交叉污染

☆ 具备所有MS/MS的扫描功能—子离子扫描、母离子扫描功能、中性碎片丢失扫描和MRM扫描，有很好的选择性和灵敏度，质谱扫描范围最大到 m/z 1800

☆ Analyst®软件可进行质谱方法的自动优化，软件操作方便



API 3200™ LC/MS/MS系统

集优异性能于一身的性价比最好的API 3200™三重四极杆串联质谱系统

API 3200™ LC/MS/MS系统集合了公司的最新质谱技术，其性能可满足最严格法规要求的应用领域，是小分子高通量定量分析实验室首选的仪器。此仪器可用于所有定量分析领域如环境分析、食品安全分析、临床研究和药物研究领域，其数据的可靠性和重现性非常好；如行业领先的API 5000™和API 4000™系统一样，API 3200™也能提供高质量的分析数据，它的硬件包括：

☆ 创新的Turbo V™离子源—即插即用式探头，离子化效率高，定量分析灵敏度高，适应宽范围的液相流速

☆ LINAC®碰撞室技术—快速扫描能力

☆ 专利气帘接口—降低交叉污染，提高离子化效率

☆ 高效率的软件应用—包括自动方法的开发

☆ 高级采集功能和Analyst®软件处理数据功能—方法自动建立和分析

☆ 可选的DuoSpray™离子源—快速方法开发和增加分析通量

☆ 可选的PhotoSpray®离子源—扩展了仪器的应用领域

☆ 可选的NanoSpray®离子源—提高了低流速条件下的分析灵敏度



API 4000™ LC/MS/MS系统

行业标准的高性能定量和定性分析
API 4000™三重四极杆串联质谱系统

行业标准的API 4000™ LC/MS/MS系统能为药物开发的每一阶段包括药物研发到临床实验提高高质量的定量分析和定性分析数据。此系统优异的灵敏度也可确保在食品、环境样品中的药物残留痕量分析，刑侦毒物样品分析以及临床研究分析中数据的可靠性。结合功能强大的Analyst®软件，此系统可提供药物开发中对DMPK信息的快速访问。API 4000™系统包括：

- ☆ 创新的Turbo V™离子源—离子化效率高，高灵敏度的定量分析，适应宽范围的液相流速

- ☆ LINAC®碰撞室技术—快速扫描功能

- ☆ 专利的气帘接口—降低交叉污染，提高离子化效率

- ☆ 可适应液相的高流速性能-降低离子抑制现象，自清洁探头设计，可靠的接口设计为高通量、高效率分析提供了保证

- ☆ 可选的DuoSpray™离子源—快速方法开发和增加分析通量

- ☆ 可选的PhotoSpray®离子源—扩展了仪器的应用领域

- ☆ 行业标准的视窗分析Analyst®软件也是GLP认证的工具，也符合21 CFR PART 11法规

- ☆ 可选的NanoSpray®离子源—提高了低流速条件下的分析灵敏度



API 5000™ LC/MS/MS系统

用于复杂生物样品分析，超灵敏的API 5000™三重四极杆串联质谱仪

API 5000™ LC/MS/MS系统有很宽的线性动态范围，无可比拟的定量分析灵敏度，特别适合复杂基质中低浓度组分的定量分析，比行业标准的API 4000™系统有更高的灵敏度。对小分子化合物进行定量分析时，可提供无与伦比的准确性和重现性。

为了满足DMPK和ADME研究的最高灵敏度要求，API 5000™系统安装了全新的Qjet™离子导入聚焦装置和技术完善的Turbo V™离子源，以及功能强大的新一代Analyst®软件，形成了更适合药物开发研究每一阶段的经久耐用、高通量分析的平台，它具有更高水平的定量性能。此系统性能稳定，使用方便，其特点有：

- ☆ 创新设计的Qjet™离子导入聚焦装置，通过有效地捕获和聚焦更多的离子进入质量分析器从而极大地提高了系统的灵敏度

- ☆ 专利地LINAC®碰撞室确保 MS/MS模式中有最大的离子传输效率，同时能有效地防止交叉污染，为多残留化合物分析以及多反应监测(MRM)提供了保障

- ☆ 专利的气帘接口技术—降低了污染，提高了效率

- ☆ Turbo V™离子源—可适应液相的高流速性能，有效防止离子抑制现象，自清洁探头设计和可靠的接口设计

- ☆ 可选的DuoSpray™离子源—快速方法开发和增加分析通量

- ☆ 可选的PhotoSpray®离子源—扩展了仪器的应用领域



三重四极杆5500™ LC/MS/MS系统

用于最复杂基质样品分析，定量分析灵敏度最高的三重四极杆串联质谱仪

三重四极杆5500™ LC/MS/MS系统具有超宽的定量线性动态范围，无可比拟的定量分析灵敏度，特别适合做最复杂基质样品中超低浓度组分的定量分析，对小分子化合物进行定量分析时，可提供无与伦比的数据准确性和重现性。

为了满足DMPK和ADME研究要求的最高灵敏度，三重四极杆5500™系统配置了公司最新的专利技术QJet™-2离子导入聚焦装置和技术完善的Turbo V™离子源，以及功能强大的新一代Analyst 1.5®软件，组成了更适合药物开发研究每一阶段的经久耐用、高通量分析平台，它具有超高的定量性能。5500™系统性能稳定，使用更便捷，其主要特点有：

☆ 创新的QJet™-2离子导入技术：极大地提高了系统的灵敏度，改善了真空的分配

☆ 创新的弯曲LINAC®碰撞室：提高了离子传输速度，增加了离子容量，同时能有效地防止交叉污染，改善了质谱数据质量

☆ 创新的AcQuRate™脉冲离子计数探测器：确保系统的重现性和准确性

☆ 创新的eQ™电子学设计：确保进行快速扫描和快速正负切换扫描

☆ 专利的气帘气接口技术：降低了污染，提高工作效率

☆ Turbo V™离子源：这是一款久经考验的高性能离子源，可适应范围的液相流速要求，有效防止电喷雾的离子抑制现象，具有自清洁探头的功能

☆ 最新版Analyst 1.5®软件提供了最新的定量分析工具包，而且具有智能化的s-MRM数据采集模式



3200 QTRAP® LC/MS/MS系统

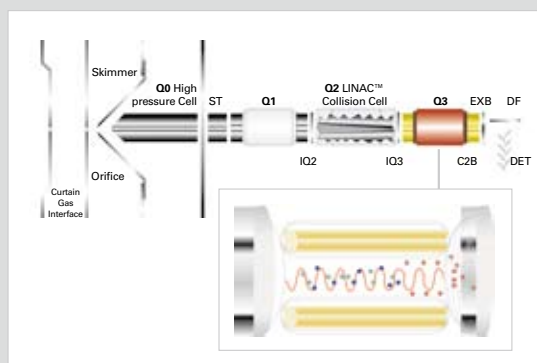
串联四极杆—线性离子阱技术的新型质谱平台：3200 QTRAP®

3200 QTRAP® LC/MS/MS系统采用专利技术所建立的一个高性能串联四极杆线性离子阱质谱。利用串联四极杆质谱技术的选择性和耐用性，在线结合线性离子阱的MS/MS全扫描高灵敏度特性，所建立的独特技术平台，确保您能够在一个系统上进行小分子和药物代谢物鉴定和定量分析。

☆ 具有串联四极杆质谱仪的定性和定量性能，包括真正的母离子扫描、中性丢失扫描、MRM和宽的线性动态范围

☆ 具有线性离子阱性能，包括对化合物的结构确证和鉴别，扫描方式有MS/MS、MS/MS/MS、增强分辨率扫描和高灵敏度的全扫描

☆ Analyst®软件提供了最新的定性分析工具，包括质谱图谱库检索功能和质谱碎片解析





4000 QTRAP® LC/MS/MS系统

串联四极杆—线性离子阱技术的新型质谱系统：4000 QTRAP®

4000 QTRAP® LC/MS/MS系统在同一台质谱上能提供超高灵敏度的定量分析和定性分析功能。串联四极杆的扫描方式和线性离子阱的扫描方式相组合，使其成为药物发现、ADME、毒理研究、代谢组学、法医学、临床研究、环境和食品安全的超微量分析等诸多领域的利器。它是超低含量组分的快速、自动化定量、定性分析的理想工具。此系统功能强大，包括：

☆ 高灵敏度的扫描MS、CID-MS/MS、MS³功能以及真正高选择性和高灵敏度的MRM扫描方式、母离子扫描方式、中性丢失扫描方式

☆ 线性离子阱与串联四极杆的专利碰撞室减少了扫描的循环时间且没有低质量截止点，能够输出高品质的可供质谱库检索的MS/MS质谱图

☆ MS³数据进行化合物的结构解析

☆ Analyst®软件提供了最新的定量分析工具包，质谱库和碎片解析功能



QTRAP® 5500 LC/MS/MS系统

串联四极杆线性离子阱技术的最新质谱系统：QTRAP® 5500

QTRAP® 5500 LC/MS/MS系统在同一台质谱上能提供超高灵敏度的定量分析数据和定性分析数据（能做MRM，就能做MS/MS）。此系统能将串联四极杆的扫描方式和线性离子阱的扫描方式完美地结合在一起，使其成为药物发现，ADME/毒理研究，代谢组学，法医学，临床研究，环境和食品安全分析等诸多领域的超级分析平台，它是超低含量组分的快速、自动化定量、定性分析的最理想工具。其主要特点有：

☆ 创新的QJet™-2离子导入技术：极大地提高了系统的灵敏度，改善了真空的分配

☆ 创新的弯曲LINAC®碰撞室：提高了离子传输速度，增加了离子容量，同时能有效地防止交叉污染，改善了质谱数据质量

☆ 创新的Q3线性加速技术：极大地提高了MS/MS扫描能力

☆ 独特的“杆-阱扫描” (MRM-IDA-EPI)方式：可以建立高质量的EPI质谱库

☆ 创新的AcQuRate™脉冲离子计数检测器：确保系统的重现性和精确性

☆ 创新的eQ™电子学设计：确保进行快速扫描和快速正负切换扫描

☆ 专利的气帘气接口技术：降低了污染，提高工作效率

☆ Turbo V™离子源：这是一款久经考验的高性能离子源，可适应范围的液相流速要求，有效防止电喷雾的离子抑制现象，具有自清洁探头的功能

☆ 最新版Analyst 1.5®软件提供了最新的定量分析工具包，而且具有智能化的s-MRM数据采集模式



TRIPLE TOF™ 5600高分辨LC/MS/MS

美国 AB SCIEX公司最新TripleTOF™ 5600LC/MS/MS高分辨质谱系统，是世界上第一台具有精确质量数和高分辨进行同时定量和定性分析的LC/MS/MS系统，该系统具有快速扫描速度和串联四极杆质谱系统的定量灵敏度能力，集质谱系统的高分辨、准确质量数稳定性、高灵敏度和高速度扫描特点于一个质谱平台，具有以下技术特点：

- ☆ 灵敏度高：达到高端QQQ的MRM的定量灵敏度
- ☆ 高分辨：即便在低质量端也达到30,000的分辨率
- ☆ 高质量准确度：外标1ppm
- ☆ 超快的分析速度：扫描速度每秒100张MS或MS/MS谱图，是其它高分辨质谱的5-10倍，达到了三重四级杆MRM的扫描速度
- ☆ 定量线性范围宽：达到5个数量级



- 1 具有创新技术的加速TOF™质量分析器
- 2 磁悬浮分子涡轮泵设计
- 3 LINAC®碰撞室
- 4 专利的QJet 2离子导向技术
- 5 专利的QO 高气压离子聚焦技术
- 6 NanoSpray III离子源
- 7 自动校正输送校正液设计



认证环境中的Analyst®软件

根据GLP和 21 CFR 11标准要求设计整套Analyst®软件。

- ☆ 提供了在一台计算机上控制多台仪器、项目（Project）间的安全性设置。
- ☆ 提供了可配置的审计图功能，以防止多余的或不必要的事件发生。
- ☆ 提高了网络数据采集性能，使得数据储存和数据备份更好。
- ☆ 以角色为基础的结构允许实验室使Analyst®软件用户化，更好地符合实验室的要求。
- ☆ 增强的确认包对软件升级提供了一整套的确认材料。

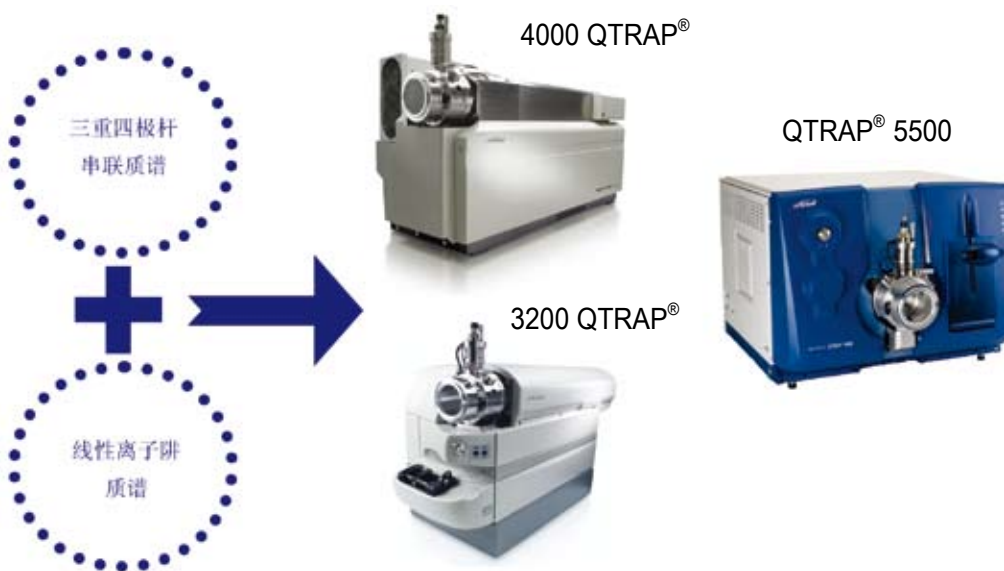


远程仪器监测

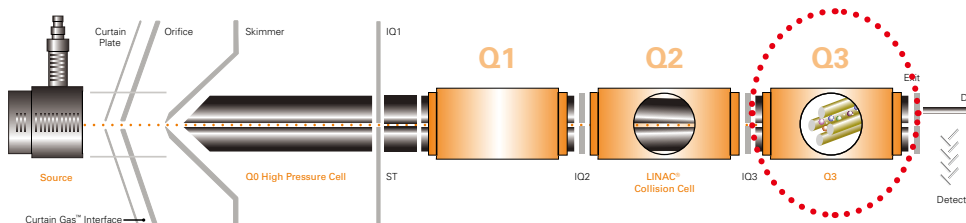
AB SCIEX 公司的智能监测服务（Smart Monitoring）使得仪器的正常运行时间最大化。通过智能监测，我们可以通过互联网远程和积极跟踪主要的系统参数，在仪器存在潜在的问题影响您的实验室的效率前识别出它们。使用远程优先监测和远程诊断相结合，我们的绝大多数用户显著地增加了仪器的正常运行时间。

AB SCIEX公司的QTRAP®技术同时定量定性分析模式

串联四极杆-线性离子阱复合质谱技术



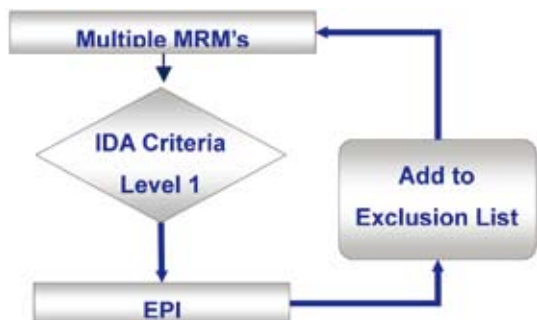
Qtrap: 解决同时定量定性问题



灵敏度、稳定性、重现性完全一致

三重四极杆串联质谱	复合扫描方式	线性离子阱质谱
<ul style="list-style-type: none"> 多反应离子监测 MRM 子离子扫描 母离子扫描 中性丢失扫描 全扫描 SIM 	<ul style="list-style-type: none"> MRM-EPI (子离子扫描) MRM-MS³ 母离子扫描-EPI 中性丢失扫描-EPI EMS-EPI 	<ul style="list-style-type: none"> 增强子离子扫描 (EPI) MS³ 增强全扫描 (EMS) 增强多电荷扫描 (EMC) 增强高分辨扫描 时间延迟碎裂扫描 (TDF)

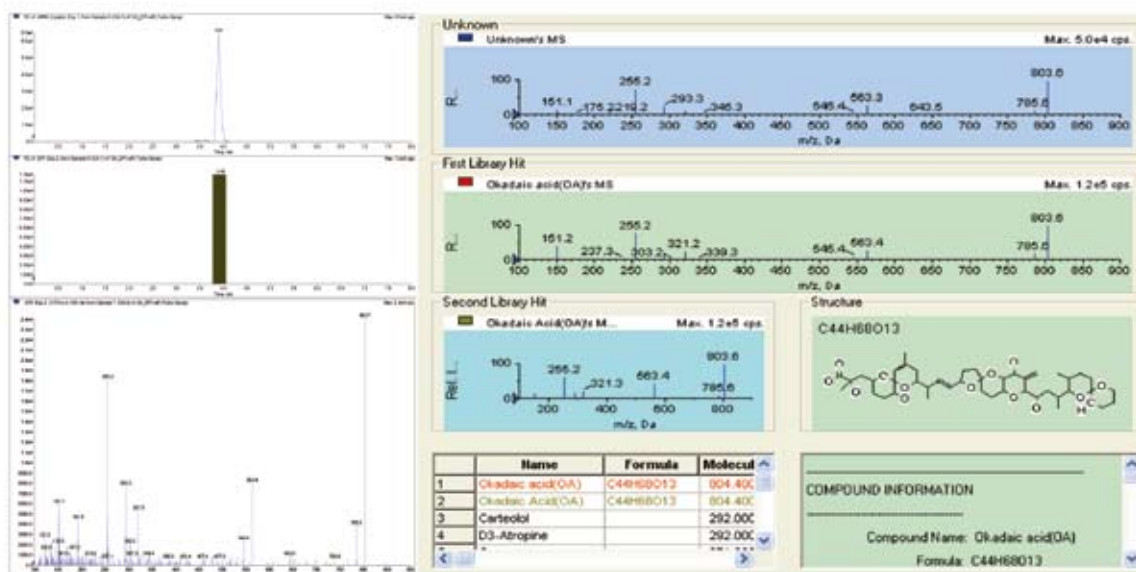
定量和定性一次完成… (MRM触发EPI实验)



- MRM 扫描可作为 IDA 预扫描
- 利用 MRM 的高选择性和高灵敏度
- 利用 LINAC® 碰撞室可检测多种离子对 (一次进样可检测 ~1000 对离子对)
- MRM 然后触发 EPI 扫描, 在线采集 MS/MS 图谱用于确证
- MRM 数据仍能用于定量

IDA (Information Dependent Acquisition, 信息相关采集)

MRM-IDA-EPI 扫描方式同时定量定性分析



中国对水环境控制监测主要依据的两个国家标准

1 中国生活饮用水卫生标准GB 5749-2006

2 中国地表水环境质量标准GB 3838-2002

在这两个标准中分别列出了109项和106项需要监控的物质或相关物质，其中绝大多数是对无机物或相应盐的监控，还详细规定了残留限量值。而能用LC/MS/MS定量分析的有机物残留分别是21项和18项，具体物质和限量见下表

中国生活饮用水卫生标准 GB 5749—2006（此标准中所列的可用LC/MS/MS定量分析的残留物）

序号	饮用水中残留物	最高限量值(mg/L)	本手册分析方法编号
1	2,4,6-三氯酚	0.2	
2	七氯酚	0.0004	
3	马拉硫磷	0.25	
4	五氯酚	0.009	
5	乐果	0.08	1
6	对硫磷	0.003	2
7	灭草松	0.3	2
8	甲基对硫磷	0.02	2
9	百菌清	0.01	1
10	呋喃丹	0.007	5
11	林丹	0.002	5
12	毒死蜱	0.03	5
13	草甘膦	0.7	
14	敌敌畏	0.001	2
15	莠去津	0.002	1,2,5,11
16	溴氰菊酯	0.02	1
17	2,4-滴	0.03	1
18	滴滴涕	0.001	2
19	丙烯酰胺	0.0005	13
20	苯并芘	0.00001	12
21	微囊藻毒素-LR	0.001	9

中国地表水环境质量标准GB-3838-2002（此标准中所列可用LC/MS/MS定量分析的残留物）

序号	地表水中残留物	最高限量值(mg/L)	本手册分析方法编号
1	2,4-二氯苯酚	0.093	
2	2,4,6-三氯苯酚	0.2	
3	五氯酚	0.009	
4	丙烯酰胺	0.0005	13
5	邻苯二甲酸二丁酯	0.003	1
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008	1
7	滴滴涕	0.001	2
8	林丹	0.002	2
9	对硫磷	0.003	2
10	甲基对硫磷	0.002	2
11	马拉硫磷	0.05	2
12	乐果	0.08	1
13	百菌清	0.01	1
14	甲萘威	0.05	5
15	溴氰菊酯	0.02	1
16	阿特拉津	0.003	1,2,5,11
17	苯并芘	0.000028	12
18	微囊藻毒素-LR	0.001	9

国际、国内环境样品中最新热点化合物的分析方法

- 1 LC/MS/MS技术分析检测河水中100种内分泌物干扰素及药品和个人护肤品（PPCP）
- 2 LC/MS/MS技术定量分析饮用水中50种杀虫剂残留
- 3 离子色谱串联四极杆质谱联用技术定量分析水中卤代乙酸和溴酸盐残留
- 4 LC/MS/MS技术定量分析地表水中的爆炸物残留
- 5 土壤和蔬菜中的多残留农药快速分析方法
- 6 LC/MS/MS技术检测和酰胺类除草剂在水中的降解产物
- 7 LC/MS/MS分析环境样品中的全氟化合物（PFC）
- 8 海洋贝类毒素的LC/MS/MS分析方法
- 9 水环境中3种微囊藻毒素的LC/MS/MS定量分析
- 10 水环境中合成类固醇的LC/MS/MS分析方法
- 11 用AB SCIEX 4000 QTRAP®技术筛查和确证饮用水中的污染残留物
- 12 液相色谱大气压光电电离源串联四极杆质谱同时测定16种多环芳烃残留
- 13 水环境中丙烯酰胺的LC/MS/MS定量分析方法
- 14 LC/MS/MS技术快速高灵敏定量分析饮用水中11种有机季铵盐



1、LC/MS/MS技术分析检测河水中100种内分泌物干扰素及药品和个人护肤品（PPCP）

背景

环境荷尔蒙的定义：1997年日本横滨市立大学井口泰泉教授和NHK所创，日文为“环境ホルモン”，这一概念现在为国际接受，泛指“来自环境的内分泌干扰化学物质”，主要指环境中的人工合成化学物质，英文为Endocrine Disrupting Chemicals，简称为EDCs。

环境荷尔蒙的作用：用于多种领域的人工合成化学物质排放到水环境、土壤环境、大气环境中后，再通过食物链的方式被生物体吸收（包括人类），它们能模拟生物体（包括人类）内的天然荷尔蒙的作用，影响生物体内的最基本生理调节机能，造成生物体自身内分泌物系统失调，发生各种病变。

内分泌干扰素化合物(EDCs) 是一类涉及范围广泛的污染物，它来自于不同的领域如农业产生过程中所使用的杀虫剂和除草剂，个人护理用品，医药品，以及多种合成类固醇等，这些物质可扰乱哺乳动物和鱼类的内分泌功能，现在科学家已对EDCs的生物学影响给予了高度关注。为了恰当评价这些物质对环境的影响，就非常有必要精确监控这些物质；所以我们建立了用LC/MS/MS技术检测分析100种EDCs的方法。此方法显示了优异的灵敏度和选择性定量分析和确认这些物质。

本方法中残留物乐果、百菌清、溴氰菊酯、阿特拉津（莠去津）、2, 4-滴是二个与水有关的国家标准中所列要定量检测的项目。

前处理方法

样品经过固相萃取柱进行提取；用10升圆底筒取河水10升并在4℃±1℃条件下保存，水样经固相萃取柱Phenomenex Strata-X 200 mg/6 mL萃取，在使用固相萃取柱前，首先用20 mL甲醇和40 mL水进行活化，用实验控制样品和基质添加样品来控制萃取回收率，以每分钟25 mL的速度上样1升水样，然后用氮气吹扫固相萃取柱15分钟，使其充分干燥，最后用乙腈淋洗SPE，收集淋洗液10 mL到棕色瓶中，在4℃±1℃条件下保存，待分析。

实验方法

液相色谱采用岛津的二元高压泵系统，带自动进样器和自动脱气包，色谱柱为：Phenomenex Ultracarb (20) C18 250x4.5 mm 5μm，柱温为30℃，流动相A是含0.01%甲酸的水，流动相B是含0.01%甲酸的乙腈，总流速为600 mL/min，梯度洗脱

时间（分）	流动相A%	流动相B%
0	95	5
1	95	5
24	50	50
49	4	96
50	95	5
60	95	5

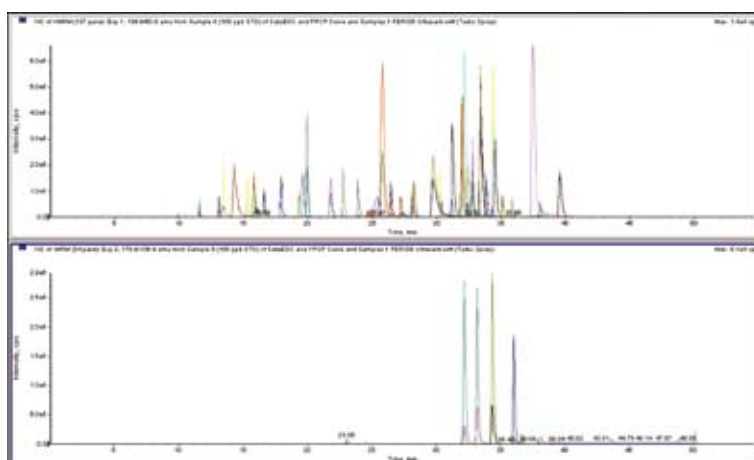
质谱系统为AB SCIEX公司的API 4000串联四极杆质谱系统，离子源是具有复合功能的DuoSpray离子源，它可同时进行ESI和APCI电离，以及TurboV离子源，数据采集方式是MRM，所有化合物都采用两对离子对，每对MRM的驻留时间为5ms，灵敏度高的MRM离子对，进行定量检测，而确认方式通过两对离子对的比值进行；总的循环时间为3秒，质谱仪其它参数分别为：CUR 20, CAD 7, GS1 75, GS2 65, IS 5000,

Negative Ion Transitions									
Compound	TYPE	QUANTIFIER		QUALIFIER	Compound	TYPE	QUANTIFIER		QUALIFIER
		Q1	Q3	Q1			Q3	Q1	Q3
Acetylsalicylic Acid	Analgesic	178.8	136.9	178.8	92.9	Estrone	Estrogen	269.0	145.2
Ibuprofen	Analgesic	205.0	161.0	205.0	159.0	Estradiol	Estrogen	271.0	145.1
Naproxen	Analgesic	228.9	183.0	228.9	154.9	Estrin	Estrogen	287.0	171.1
Warfarin	Anti-coagulant	307.0	161.0	307.0	250.0	Ethinylestradiol	Estrogen	295.0	145.2
Diclofenac	Anti-rheumatic	294.0	249.9	294.0	213.9	Tetrabromobisphenol A	Flame retardant	442.9	102.9
Carbadox	Antibiotic	261.0	122.0			2,4-D	Herbicide	218.9	160.9
Ticlosan (Ilgasan)	Antibiotic	266.8	35.0			Chlorthalidone	Metabolite of Lipid Regulator	213.0	126.9
Chlorthalidone	Antibiotic	321.9	257.9	322.0	153.0	Isoprenaline	X-ray contrast agent	790.0	127.0
Gemfibrozil	Anti-cholesterol	248.9	121.1			2,4-Dichlorobenzoic Acid		188.9	100.8
								188.9	144.8

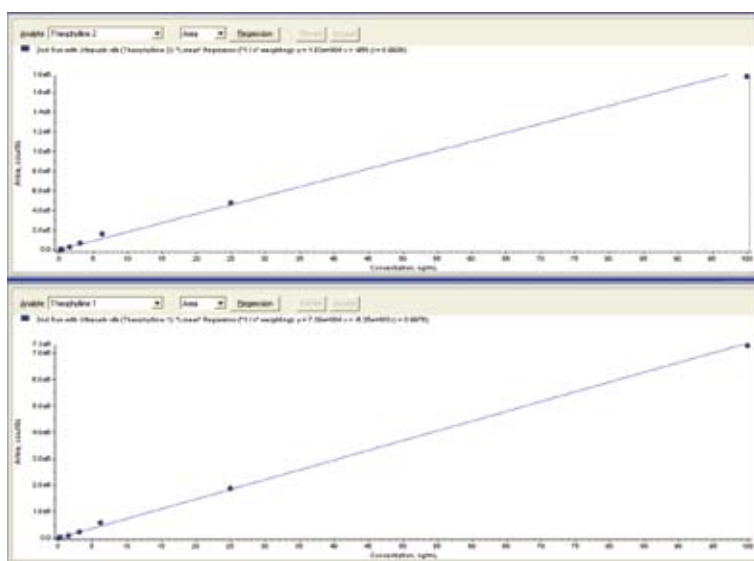
TEM 600。

Positive Ion Transitions									
Compound	TYPE	QUANTIFIER ION		QUALIFIER ION	Compound	TYPE	QUANTIFIER ION		QUALIFIER ION
		Q1	Q3	Q1			Q3	Q1	Q3
Acetaminophen	Analgesic	152.4	110.0	152.4	65.1	Estradiol - APCI	Estrogen	255.1	159.0
Ketoprofen	Analgesic	254.9	105.0	254.9	77.0	Ethinylestradiol - APCI	Estrogen	279.1	133.0
Codine	Analgesic	300.5	215.2	300.5	165.1	Hydroxyprogesterone - APCI	Estrogen	331.1	97.1
Hydrocodone	Analgesic	303.5	199.1	303.5	171.1	Progesterone	Estrogen	315.4	108.9
Androstenedione	Androgen	287.2	97.0	287.4	97.2	Equilin	Estrogen replacement	269.2	211.1
Testosterone	Androgen	289.5	97.2	289.5	109.1	Diethylstilbestrol	Estrogen replacement	269.2	135.1
Dilantin	Anti-convulsant	253.0	182.0			TCEP	Flame Retardant	285.0	222.8
Meprobamate	Anti-anxiety	219.5	158.1	219.5	115.1	Simazine	Herbicide	202.1	132.0
Sulfadiazine	Antibiotic	251.0	91.9	251.0	64.9	Isoproturon	Herbicide	207.0	71.9
Sulfamethoxazole	Antibiotic	254.3	92.2	254.3	108.1	Chlorthalidone	Herbicide	213.1	72.0
Sulfathiazole	Antibiotic	256.3	156.1	256.3	92.1	Atrazine	Herbicide	216.6	174.1
Sulfamerazine	Antibiotic	265.4	92.1	265.4	108.0	Chlorthalidone	Herbicide	222.0	104.0
Sulfamethazole	Antibiotic	271.1	156.0	271.1	92.1	Propazine	Herbicide	230.2	146.0
Sulfathiazole	Antibiotic	279.4	92.1	279.4	124.2	Diuron	Herbicide	233.3	72.1
Sulfachloropyridazine	Antibiotic	265.1	91.9	265.1	65.0	Hexacone	Herbicide	253.1	171.1
Trimethoprim	Antibiotic	291.4	230.2	291.4	123.2	Simacil	Herbicide	261.3	205.1
Sulfadiazine	Antibiotic	311.3	156.2	311.3	92.1	Metazachlor	Herbicide	278.1	134.0
Ciprofloxacin	Antibiotic	332.1	298.0			Metolachlor	Herbicide	284.2	251.9
Penicillin G	Antibiotic	335.0	176.0	335.0	217.0	DEET	Insect Repellent	192.1	118.9
Ampicillin	Antibiotic	366.3	114.0	366.3	208.1	Bezafibrate	Lipid Regulator	362.0	139.0
Lincomycin	Antibiotic	407.5	126.1	407.5	369.1	Diazepam	Muscle-relaxant	285.3	154.1
Doxycycline	Antibiotic	445.3	428.1	445.3	339.2	Ovulation Inhibitor	Ovulation Inhibitor	299.5	109.0
Tetracycline	Antibiotic	445.3	410.2	445.3	154.1	Theophylline	Stimulant	181.4	124.1
Oxytetracycline	Antibiotic	461.4	426.3	461.4	443.2	Theobromine	Stimulant	181.4	136.1
Chlortetracycline	Antibiotic	479.3	452.1	479.3	154.1	Caffeine	Stimulant	195.5	136.1
Vigamycin	Antibiotic	526.1	109.1	526.1	67.0	Oxybenzone	Sunscreen	229.4	151.1
Monensin	Antibiotic	683.6	461.3	683.6	479.4	Sildenafil	Vegetable regulator	475.1	100.1
Erythromycin	Antibiotic	734.7	158.2	734.7	576.5	Vardenafil	Vegetable regulator	480.3	72.1
Roxithromycin	Antibiotic	837.5	679.5	837.5	158.0	Salicylic Acid		138.9	60.8
Tylosine Tetrates	Antibiotic	916.5	174.2	916.5	772.5	Cotinine		177.4	80.0
Meclocycline	Antibiotic	477.2	460.2			4-aminopyrene		204.0	55.9
Sulfasalazine	Antibiotic	311.1	156.0			Katrolac		256.0	104.9
Sulfachloropyridazine	Antibiotic	265.0	156.0			Fenoprop		269.2	180.9
Nerifloxacin	Antibiotic	320.1	276.1			Medifenamic Acid		296.1	276.0
Ersifloxacin	Antibiotic	360.1	316.2			Fluocicam		332.3	95.1
Fluzelone	Anti-depressant	310.0	147.6			Nilodipine		347.0	315.0
Carbamazepine	Anti-seizure	237.1	194.0	237.1	193.0	Indomethacin		358.0	136.9
Pentoxifylline	Blood Viscosity Reducing Agent	279.4	181.1	279.4	138.0	Diatrizeate		614.7	360.8

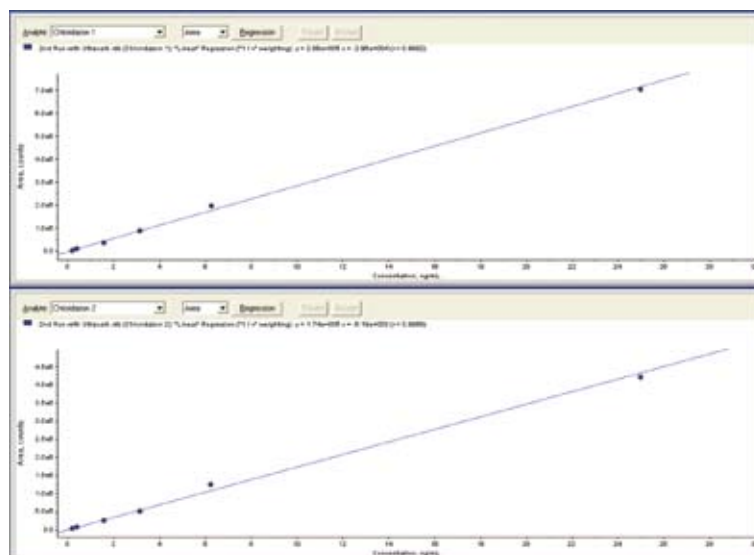
18种内分泌干扰素的负离子MRM定量定性信息



82种内分泌干扰素的正离子MRM定量定性信息



100种内分泌干扰素标准品的ESI正负扫描MRM总离子流图

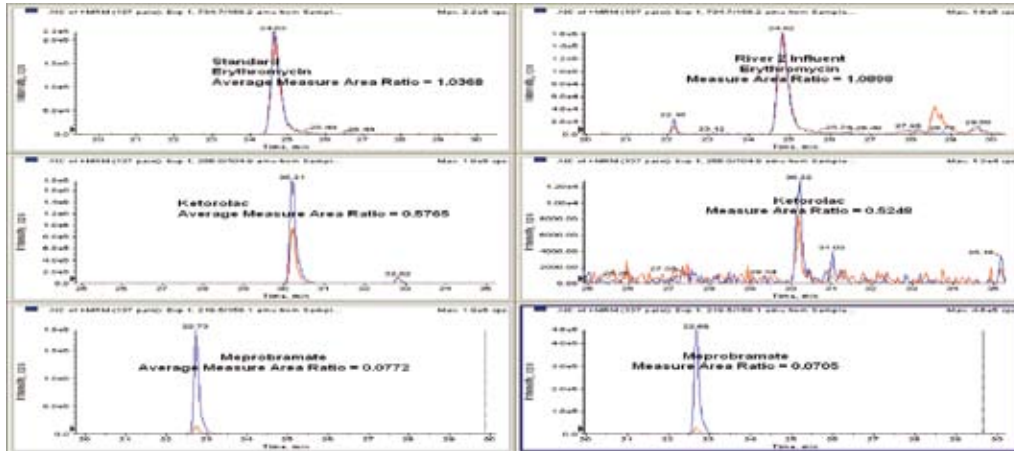


其中茶碱的定量线性校正曲线(R2 > 0.995)

其中农药绿麦隆的定量线性校正曲线(R2 > 0.991)

河水样品的收集方法

对横夸乡村和都市不同区域的多条河流进行取样；图5和表2是经过某一都市的河水不同支流和排水管网样品的分析结果。取样范围是以水处理厂为起点上游400百米，以及以水处理厂为起点下游600百米。



某一河水中的部分内分泌干扰素残留MRM色谱图

Compound	River 1-influent (ng/L)	River 1-effluent (ng/L)	
Acetaminophen	11.0		<1
Bromacil	10.8	24.6	2.3
Caffeine	505.0	281.0	0.6
Carbamazepine	12.1	20.0	1.7
Chlorotoluron	2.3	2.3	1.0
Codeine		13.0	>1
Cotinine	8.7	36.2	4.2
DEET	21.4	15.0	0.7
Diuron	26.5	18.2	0.7
Erythromycin	3.1	25.4	8.2
Estradiol	37.4		<1
Isoproturon	6.1	1.0	0.2
Ketorolac	7.4	1.5	0.2
Meprobamate	39.2	44.9	1.1
Monensin	7.2	4.8	0.7
Pentoxifylline	3.2	3.7	1.1
Sulfadiazine	14.3	19.3	1.3
Sulfamerazine	18.7	7.7	0.4
Sulfamethazine	2.7	8.6	3.1
Sulfamethoxazole	65.0	23.2	0.4
Sulfathiazole	3.8		<1
Trimethoprim	53.2	167.0	3.1

河水上下游内分泌干扰素的定量分析结果

结论

用LC/MS/MS技术分析监控不同类型、多组分的内分泌干扰素化合物是一种高效、便利的策略。MRM采集方式可以准确定量分析河水中极低含量的有害化合物，而定性确认则利用串联质谱技术中独特的两对离子比值进行可靠的确认。

2、LC/MS/MS技术定量分析饮用水中50种杀虫剂残留

背景

自然水源受到农业生产中杀虫剂的污染问题已是一个很突出的问题。为了评价杀虫剂对水生态环境和饮用水源的影响，就要求建立检测分析水环境样品中这些杀虫剂的方法；首先杀虫剂对水源的污染就会导致这些化合物在有机植物如农作物中的积累，而通过食物链的传导作用，这些杀虫剂可能会被人类身体吸收；当这些杀虫剂在人类身体中积累到一定剂量，就会对人类健康带来极大危害。因此，建立一种快速，简单，有效的方法进行定量分析水环境样品，饮用水样品中农业杀虫剂多残留是必然的要求。

在过去的十几年间的农业现代化生产中，杀虫剂的数量正稳定的增长；用不同的LC/MS/MS技术分析不同基质样品中的杀虫剂方法是很容易实现的，大气压电离技术（API）可以分析检测不同种类的杀虫剂，饮用水标准中对绝大多数杀虫剂设定了允许的最高残留限量值（MRL），如欧盟饮用水质量标准98/93中规定每种杀虫剂的MRL不得超过0.1 µg/L。饮用水中的杀虫剂最高残留限量值必须由饮用水提供商或合格的分析实验室控制；最佳分析方法就是多残留杀虫剂的筛查方法，而LC/MS/MS技术中的多反应监测（MRM）恰好能提供高灵敏度、高选择性，多目标的定量定性分析，本方法就是用AB SCIEX公司的高灵敏度串联四极杆质谱系统API 5000对饮用水样品中不同种类的多残留杀虫剂进行定量分析检测。

50种农药残留物

甲草胺，莠灭净，莠去津，谷硫磷，乙基谷硫磷，除草定，多菌灵，氯溴隆，滴滴涕，氟啶脲，杀草敏，绿麦隆，枯草隆，绿黄隆，草净津，二丁基阿特拉津，莠去津-异丙基，抑菌灵，敌草隆，敌敌畏，氟虫脲，伏草隆，己唑醇，异丙隆，利谷隆，MCPA-butotyl, MCPA-ethylhexylester, 甲霜灵，苯噻草酮，吡唑草胺，噻唑隆，秀谷隆，异丙甲草胺，磺草唑胺，甲氧隆，噻草酮，绿谷隆，灭草松，草不隆，对硫磷，乙基对氧磷，甲基对硫磷，马拉硫磷，扑草净，扑灭津，西玛津，特丁津，去草净，噻苯唑，噻虫啉，其中滴滴涕、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、灭草松、敌敌畏是国家标准中规定了最高残留限量并要检测的项目。

实验方法

前处理方法

地表水、瓶装水、自来水样品分别用0.2 µm的膜进行简单过滤，然后直接用LC/MS/MS系统进行杀虫剂及其代谢物的检测分析。

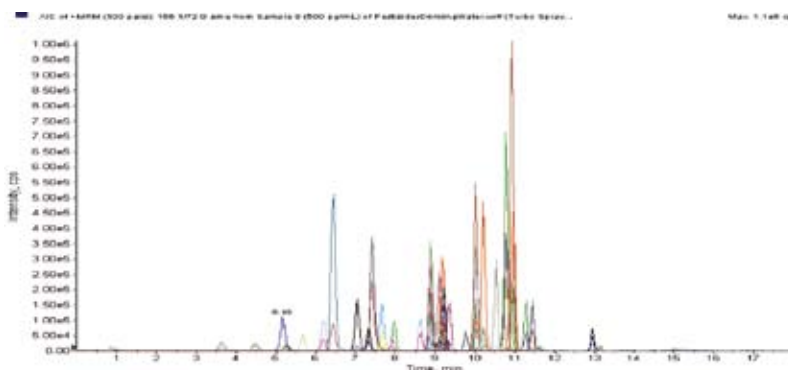
液相色谱方法

液相色谱采用带有自动脱气包的二元高压泵系统，色谱柱为50 x 2 mm 4 µm (Phenomenex, Aschaffenburg, Germany)；流动相A是水，流动相B是甲醇，每种流动相中都含有5 mmol/L的甲酸铵；流速为200 µL/min，梯度洗脱：起始A相是80%，线性变化经11分钟后变为10%，然后保持5分钟，回到起始点，平衡9分钟；进样量为20 µL。

质谱方法

在分析这些杀虫剂时，与APCI相比，ESI的灵敏度更好；质谱系统是AB SCIEX公司的API 5500。加热温度为430 °C，GS1/GS2分别为45/65 psi，喷雾电压为5500 V，气帘气为20 psi是最佳参数；碰撞气为

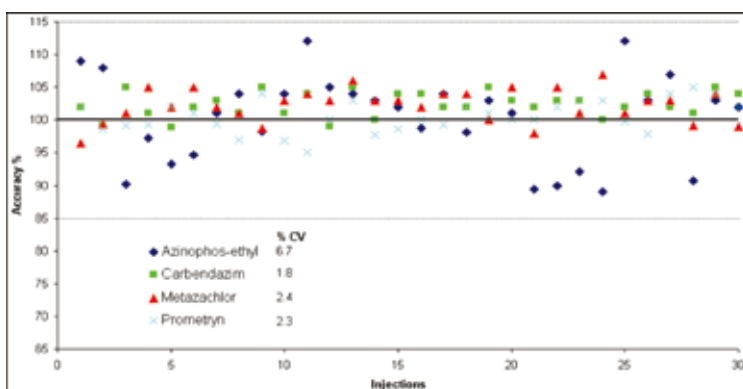
7, 循环时间要控制在每个色谱峰上有足够多的扫描数据点, 以保证数据的重现性; 分析方法中有100个MRM, 所以每个MRM的驻留时间为22 ms, 切换时间为2ms, 总循环时间为2.4 s, 才能保证每个色谱峰有足够多的数据点 (大于10)



浓度为0.5 µg/L的50种杀虫剂的标准样品的MRM总离子流图

方法的重现性

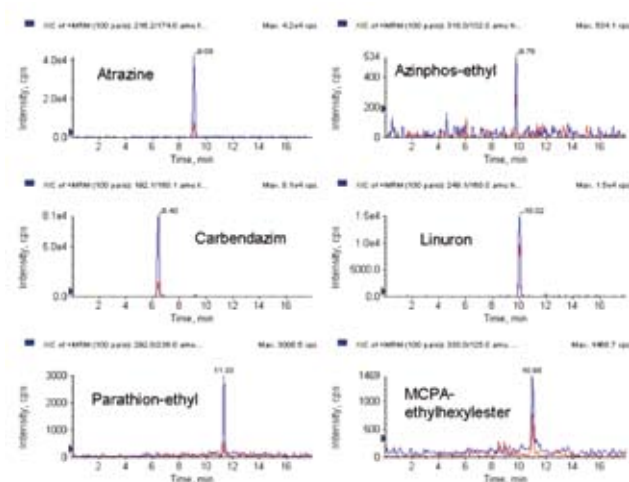
下面数据说明, 该方法的重现性非常好, 可以满足数据可靠性, 重现性的要求



其中四种残留物30次重复进样的精确度和变异系数

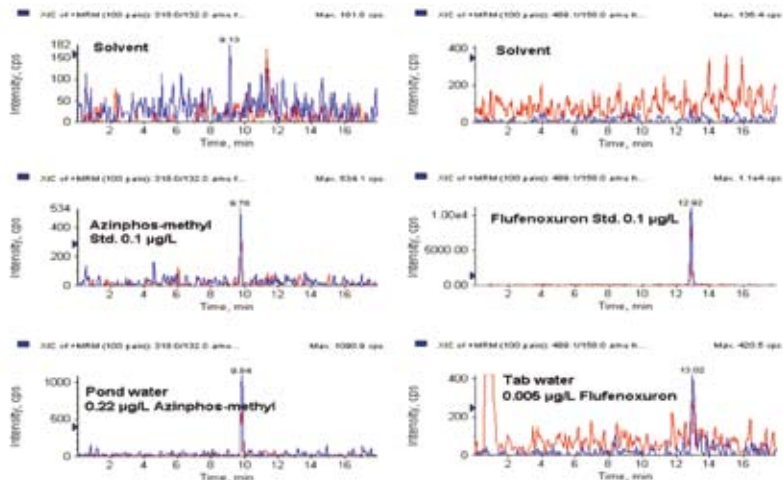
方法的灵敏度

下面数据是浓度为0.1 µg/L的六种水中农药残留的灵敏度测试, 完全能满足最严格的法规要求



浓度为0.1 µg/L的六种目标化合物的MRM色谱图

实际水样品的检测分析结果



结论

目标物由两对MRM离子比确认；上面数据充分展现了API 5000系统的优异灵敏度和选择性，一般情况下，乙基谷硫磷的离子流响应都很低，但用API 5000系统检测时，乙基谷硫磷的MRM离子流响应足以定量分析0.1 µg/L浓度的样品，包括第二对离子的确认，所以API 5000串联四极杆质谱系统能够对离子化效率低的饮用水中的杀虫剂定量分析检测。

当分析如矿泉水，自来水或地表水时，甲基谷硫磷的最高允许残留限量值不能大于0.1 µg/L。首先在一工业园附近的水池中取水样，进行分析，发现池水中含某些杀虫剂残留，但远低于规定的最高残留限量，如氟虫脲，地表水中多数杀虫剂及其代谢物残留含量都在MRL以下，而且地表水本身基质并不会影响到定量分析杀虫剂的检出限。

3、离子色谱串联四极杆质谱联用技术定量分析水中卤代乙酸和溴酸盐残留

背景

研究表明，饮用水中如果含有卤代乙酸(HAAs)化合物残留，可能会导致胚胎毒性作用，氯代乙酸HAAs：氯乙酸(MCAA)，二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)通常是由含氯的消毒剂用于水中消毒时形成的；溴代乙酸HAAs：溴乙酸(MBAA)，二溴乙酸(DBAA)和三溴乙酸(TBAA)通常是由含溴的消毒剂用于水源消毒时形成；此外，也会形成氯溴乙酸(BCAA)。现在饮用水用大量含卤素的消毒剂消毒，但同时，这些消毒剂产生的多种卤代乙酸，也与如膀胱癌、肾癌、直肠癌等有关。DCAA和TCAA是动物致癌物，溴乙酸据报告有诱导肾炎、肝脏疾病以及神经疾病的作用，它比氯乙酸更有可能诱发肿瘤的发生。

HAAs的分析方法参照美国EPA 552方法指导，MCAA, DCAA, TCAA, MBAA和DBAA在此方法指导中规定：饮用水中这5种化合物残留的总浓度不能大于60 µg/L，检测方法是气相色谱配电子捕获检测器(GC-ECD)，此检测方法中，要求对水样的前处理方法用硫酸酸化水样，其酸度要达到pH=0.5，再用液/液萃取，两时间热甲醇的衍生化；其检出限在几百ng/L范围之内。

溴酸盐(BrO₃⁻)是一种含有溴离子的氧化物在用于消毒饮用水时形成的副产物，它对人类健康有极大危害。世界卫生组织(WHO)和美国环境保护署(EPA)认为溴酸盐类化合物即使在µg/L水平也是潜在的致癌物。美国EPA评估饮用水中溴酸盐浓度为5 µg/L时，人类患癌症的风险是万分之一。

美国EPA分析溴酸盐的方法是300系列，即使用电导检测器或用等离子电离质谱(ICP-MS)进行检测，然而这些方法存在的问题是当溴酸盐浓度低于5.0 µg/L时，需要在极高的离子浓度下进行检测。美国EPA也规定了饮用水中溴酸盐浓度年平均不能超过10 µg/L。

因为卤代乙酸和溴酸盐具有的高毒性和致癌性风险，就需要可靠、简单、快速的分析方法，来监控这些饮用水中的残留物。

离子色谱(IC)/串联四极杆质谱联用技术可以很好地定量分析检测卤代乙酸和溴酸盐类残留。离子色谱是液相色谱技术的一种，它是利用离子交换树脂做为固定相，用流动相的离子对试剂，用于分析离子型化合物的方法，串联质谱技术利用其独特的多反应监测(MRM)扫描来检测目标化合物；与其它检测器相比，质谱甚至在复杂基质条件下，其化学背景噪声也很小，所以具有极高的灵敏度。

实验化学品

去离子超纯水(18 MΩ)，色谱纯级乙腈，六种卤代乙酸混标(2000 µg/mL MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA, BCAA, 纯度≥99%)。

离子色谱方法

戴安ICS-2500系统包括GS50泵，EG50淋洗液发生器，AS50自动进行样器，LC30柱温箱；AXP-MS辅助泵。色谱柱为Dionex IonPac AS20 (250x2mm)加保护柱IonPac AG20 (50x2mm) 和ASRS MS (2mm)离子抑制器。

戴安IonPac AS20色谱柱是一种大容量，羟基选择阴离子交换材料，专门用于分离不同基质样品中的强极性阴子，色谱柱温度为30 °C，进样体积为100 µL。

离子色谱洗脱梯度表

时间 (分)	流速 (mL/min)	氢氧化钾浓度 (mM)
0	0.3	4
10	0.3	5
15	0.3	10
22	0.3	11
25	0.3	15
33	0.3	45

质谱方法

AB SCIEX公司的API 3200™ LC/MS/MS系统，电离方式：ESI-，

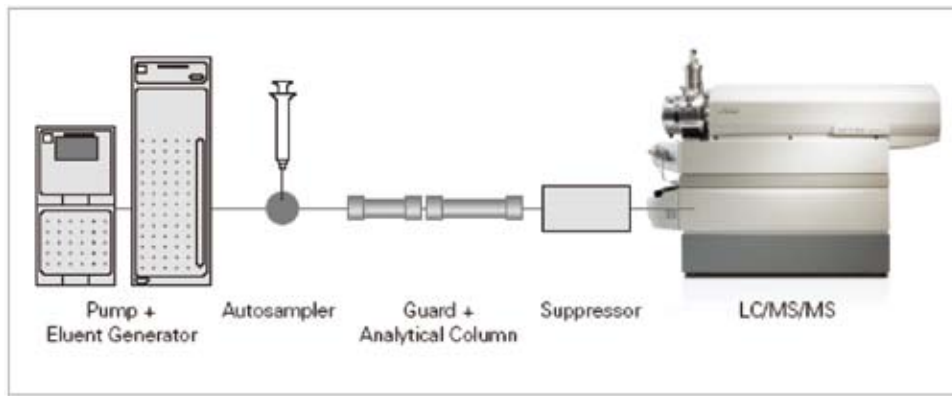
离子源参数：TEM=550℃；CUR=10psi；GS1=60psi；GS2=70psi；IS=-4500V；CAD=7。每对MRM离子对的驻留时间为100ms。

七种目标物的MRM参数

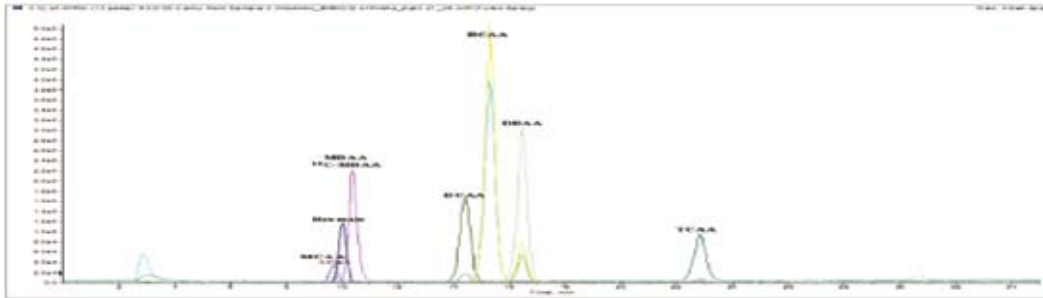
目标物	MRM离子对	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
MCAA	93/35	-15	-15	-2
	93/49	-15	-20	-2
DCAA	127/83	-10	-15	-2
	127/35	-10	25	-2
TCAA	161/117	-15	-15	-2
	161/35	-15	-20	-2
MBAA	137/79	-10	-15	-2
	137/81	-10	-15	-2
DBAA	215/79	-20	-30	-2
	215/79	-20	-30	-2
BCAA	171/79	-15	-15	-2
	171/127	-15	-15	-2
溴酸根	138/79	-10	-15	-2

结果分析

淋洗液发生器用于产生高纯度的氢氧化钾溶液，电解离子抑制器的作用是在样品进入检测器前，用水合氢离子[H₃O]⁺取代金属阳离子；离子抑制器可循环使用，原理是通过电解水产生水合氢离子[H₃O]⁺和氢氧根负离子[OH]⁻，主要配置包括一个辅助泵，用于为质谱输送90%的乙腈和10%的二次超纯水，这路溶剂在色谱柱后通过静态混合器加入，主要作用是给质谱电喷雾电离提高灵敏度。



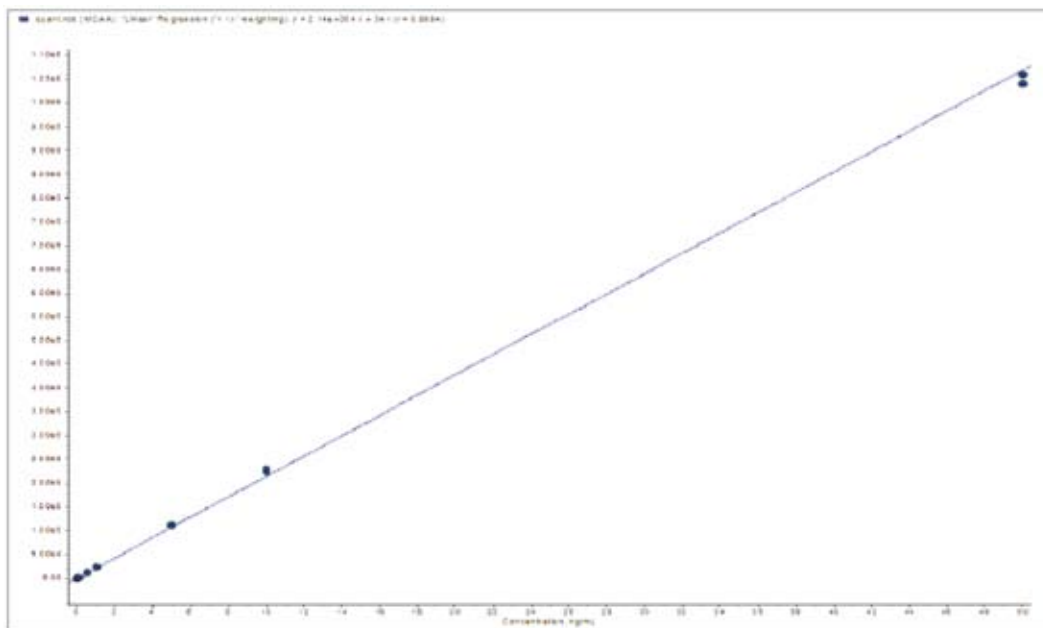
离子色谱/串联四极杆质谱联用系统的连接图



IC-MS/MS定量分析七种目标化合物的总离子图 (1 µg/L)

为了达到最好的选择性和灵敏度，质谱采集方式采用多反应监测MRM方式。七种目标物的定量采用内标定量，选择C¹³同位素溴乙酸为内标，其定量校正曲线可以用定量分析。

下图是MCAA (MRM93/35) 的定量校正曲线，线性范围是从0.05 µg/L到50.0 µg/L，内标C¹³同位素溴乙酸的浓度是1 µg/L。七种目标物的线性定量校正曲线的相关系数均好于0.99；定量限按信噪比大于10计算，MBAA, DCAA和BCAA的定量限最低，而TCAA的定量限最高；同时也评价了当水中分别加入硫酸 (100 mg/L)，硝酸 (100 mg/L)，盐酸 (50 mg/L) 时，其定量结果几乎是一致的。

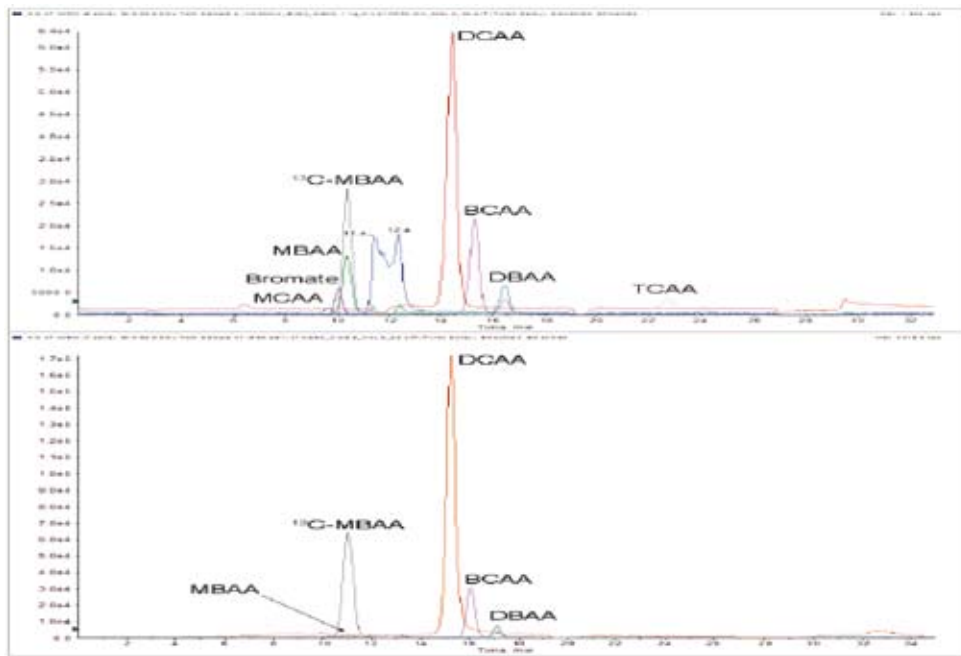


二次超纯去离子水中MCAA的定量校正曲线，线性范围为0.005 µg/L到50.0 µg/L

七种目标化合物的定量限和稳定性结果

目标物	MRM离子对	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	定量线性范围	相关系数R ²
MCAA	93/35	0.05	0.05-50	0.9994
DCAA	127/83	0.01	0.01-10	0.9999
TCAA	161/117	0.5	0.5-50	0.9949
MBAA	137/79	0.01	0.01-10	0.9996
DBAA	215/171	0.1	0.1-50	0.9992
BCAA	171/79	0.01	0.01-10	1
溴酸根离子	138/79	0.01	0.01-10	0.9991

下图分别是基质添加水样中七种目标物（浓度为 $1\mu\text{g/L}$ ）以及内标（浓度为 $2\mu\text{g/L}$ ）总离子流色谱图（上图）和实际水样的总离子流图（下图）



两种水样的总离子流图

结论

IC-MS/MS技术可以有效、明确、高灵敏度地定量分析检测饮用水以及各种水环境中的卤代乙酸化合物和溴酸盐类化合物，本方法不要求对样品进行任何复杂的前处理，就可快速、简单地定量分析这类化合物，而且定量检出限浓度可以达到 ng/L 级。

4、LC/MS/MS技术定量分析地表水中的爆炸物残留

引言

上世纪1918年到1967年间，大约有8200吨炸药如三硝基甲苯(TNT)等炸药流入了瑞士的主要湖水中，而且这些对生态十分有害的化学物质并没有引起人们的足够重视。由于包装这些爆炸物的容器发生锈蚀，造成泄露，致使爆炸物泄露到环境中，所以需要经常性地监控湖水的水质，由于爆炸物在湖水中的扩散，可能湖水中的爆炸物残留浓度不是很大，所以监控这些物质时，需要建立高灵敏度的检测分析方法，具有电喷雾电离功能的LC/MS/MS系统是定量分析检测这些爆炸物的最佳选择。

实验方法

爆炸物及其降解产生的标准品

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、2,4-二氨基-6-硝基甲苯(2,4-DA-6-NT)、2,6-二氨基-4-硝基甲苯(2,6-DA-4-NT)、2-氨基-4,6-二硝基甲苯(2-A-4,6-DNT)、4-氨基-2,6-二硝基甲苯(4-A-2,6-DNT)、黑索金(RDX)、硝化甘油(NG)、奥克托金(HMX)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、特屈儿。

样品前处理

取50 mL水样，经过固相萃取小柱萃取，后经各种处理，定容，待分析；用LC/MS/MS方法分析经SPE处理的水样以及水样经过滤后的样品，取不同湖水深度的水样经前处理后在四十八小时内分析，并比较了两种前处理的结果。如果水样需要长时间保存，则需要在水样中加入乙酸使水样的酸度达到pH 3.5，同进再加入2%的乙腈。

液相色谱方法

液相色谱仪：安捷伦1200二元高压系统

色谱柱：Waters Xbridge Phenyl 2.1 x 150 mm, 3.5 μm

流动相：A: 含有2.5 mM乙酸铵的超纯水

B: 含有2.5 mM乙酸铵的甲醇

梯度洗脱：在13分钟内由(A/B): 55/45线性变化为30/70，平衡10分钟

流速：200 μL/min

进样量：100 μL

色谱柱温度：40 °C

质谱方法

质谱系统：AB SCIEX API 5000™ 三重四极杆串联质谱系统

电离方式：ESI+, ESI-

质谱参数：气帘气：20 psi, GS1: 40 psi, GS2: 40 psi, TEM:350 °C, CAD: 7, IS:5500V (正)和-4500V (负)

采集方式：MRM（正离子方式采集时间为0到4.5 min，负离子方式采集时间为4.5到15 min）。

目标物	保留时间 (分钟)	分子量	母离子	MRM	离子比率
2,4-二氨基-6-硝基甲苯	3.7	167	168[M+H] ⁺	168/121,168/77	0.43
2,6-二氨基-4-硝基甲苯	4.1	167	168[M+H] ⁺	168/121,168/77	0.37
奥克托金	5	296		355/46,355/147	0.4
黑索金	6.5	222		281/46,281/93	0.04
硝化甘油	9.6	227		286/62,286/46	0.83
4-氨基-2,6-二硝基甲苯	9.9	197	196[M-H] ⁻	196/46,196/136	0.06
特屈儿	11.9	287	286[M-H] ⁻		0.83
三硝基甲苯	12	227	226[M-H] ⁻	226/46,226/196	0.49
季戊四醇四硝酸酯	13.1	316		375/62,375/46	0.44

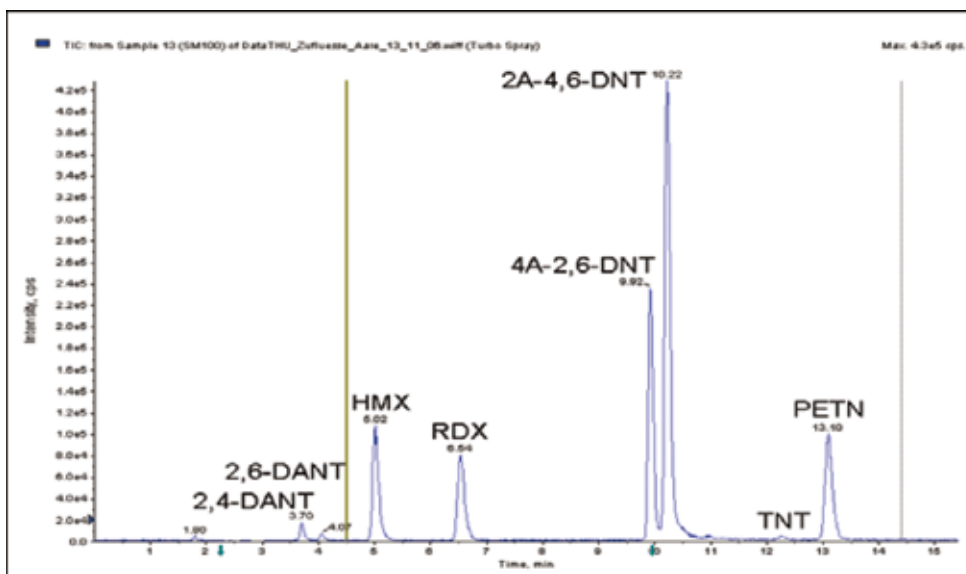
九种爆炸物的MRM信息

定量校正曲线建立

用超纯水和空白基质水分别配置标准曲线浓度点，线性范围为1-100 ng/L，标准样品在4℃且避光的条件下保存，在此条件下，标准品可保存三个月，只有三硝基甲苯和特屈儿需要现配。

方法确认

固相萃取前处理的回收率在89%~110%之间；各种空白水样中均不含目标爆炸物；线性曲线采用7个等距浓度点，线性相关系数R²好于0.995，定量限（LOQ）为十倍信噪比，检出限（LOD）为三倍信噪比；二氨基硝基甲苯，三硝基甲苯，硝化甘油的定量限为1 ng/L，4-氨基-2,6-二硝基甲苯，季戊四醇四硝酸酯，黑索金，奥克托金的定量限为0.03 ng/L。

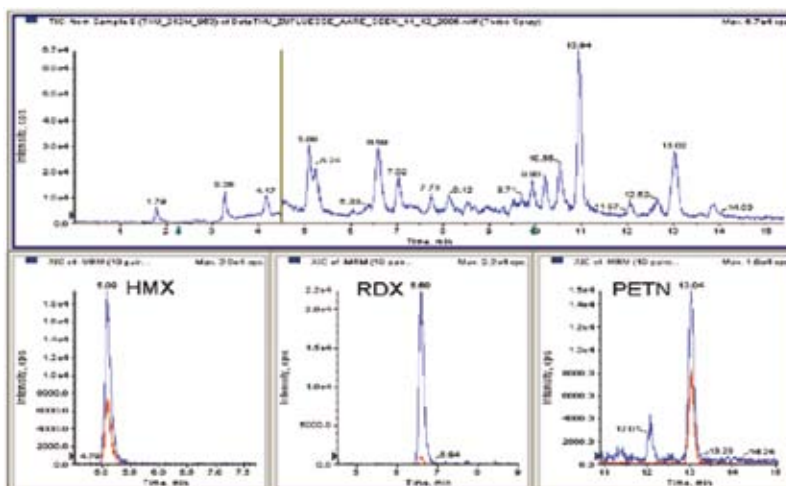


浓度为100 ng/L的标准溶液的总离子流图，0到4.5分钟是正离子采集，4.5分钟到15分钟是负离子采集

结果与讨论

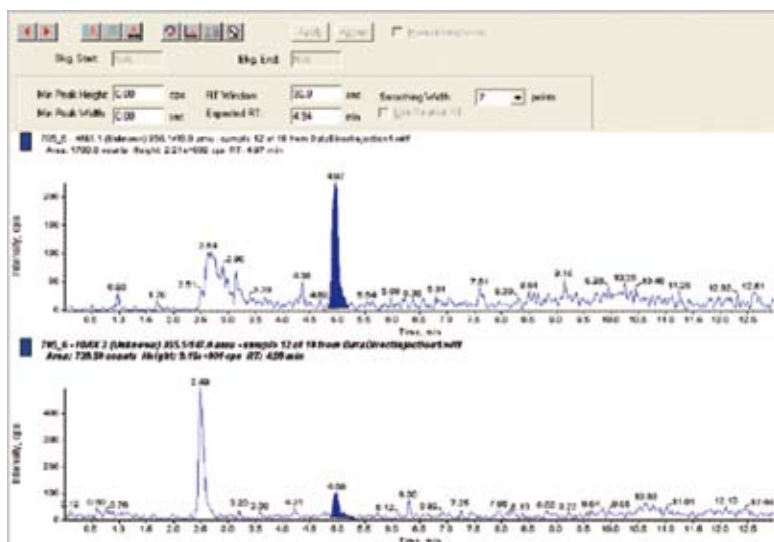
实验数据表明，用质谱检测水样品中的这些爆炸物残留时，电喷雾电离（ESI）方式是最好的选择。对于这些爆炸物，也尝试了用大气压化学电离APCI和大气压光致电离APPI技术进行电离，但结果表明，其灵敏度非常低。两对MRM离子对比值用于确认这些化合物，其依据是欧盟2002/657/EC方法，目标物的离子化参数都是通过直接流动注射直接进样，软件自动优化获得；在优化参数过程中，雾化温度的控制非常重要；三硝基甲苯、硝化甘油和特屈儿对热非常不稳定，其雾化温度只能控制在350℃以下，而且硝化甘油和特屈儿在水环境中也不可能长时间存在，所以没有将这两种化合物包括在此方法中。用传统反相C18色谱分离这些化合物时，很难将同分异构体二氨基硝基甲苯和氨基二硝基甲苯分开。

假设湖水中爆炸物的浓度非常低，因此，首先通过固相萃取小柱富集，将水样浓缩100倍，进行LC/MS/MS分析，通过定量计算，爆炸物浓度为0.1-0.4 ng/L，而且，不同湖水深度的水样其爆炸物残留浓度相差很小，说明爆炸物在湖水的分布是非常均匀的。



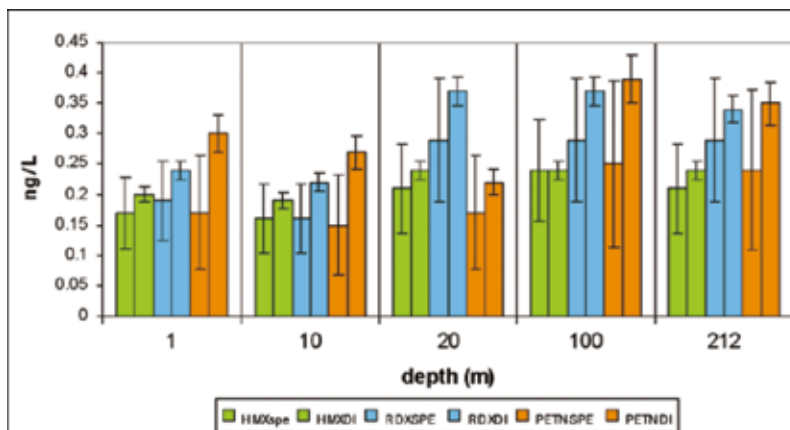
在212米深湖水下，水样的LC/MS/MS总离子流图，其中检测出奥克托金（HMX）、季戊四醇四硝酸酯（PETN）和黑索金（RDX）

该水样经简单过滤后，用LC/MS/MS分析，进样量100 μL，定量检测出奥克托金（HMX）的浓度为0.21 ng/L，两对MRM离子比率为0.42，与标准样品的离子比率非常相近（0.40）。根据欧盟2002/657/EC方法，可确认此峰为奥克托金。



212米深湖水取样，经简单过滤后，进行LC/MS/MS定量分析，奥克托金的MRM质量色谱图

下图是固相萃取前处理和简单过滤前处理水样后，分析湖水中不同深度水样中奥克托金(HMX)、黑索金(RDX)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)的结果比较图。两种水样前处理后的结果比较一致；经固相萃取后，低含量目标物的回收率小于100%，但离子抑制现象会有所增强，而水样经过简单过滤后，再分析样品，其检测的不确定性大为减小。



两种前处理方法后，用LC/MS/MS分析三种爆炸物的比较结果

结论

LC/MS/MS技术可以高灵敏度定量分析水样中的爆炸物如三硝基甲苯 (TNT)、黑索金(RDX)、奥克托金(HMX)和季戊四醇四硝酸酯(PETN)；同时利用每个化合物的两对MRM离子对比可以有选择地定性确认目标物。通过直接流动注射，在AB SCIEX API 5000质谱系统上，进行自动优化，可以获得目标物最佳ESI正负离子化参数；通过比较两种前处理方法的结果，获得了比较一致的分析结果，另外，简单过滤水样，再分析，其结果的重现性更好。

5、土壤和蔬菜中的多残留农药快速分析方法

背景

定量分析食品和环境样品中的农药残留时，准确可靠地分析这些农药残留就要求使用灵敏度高，选择性好的LC/MS/MS技术。本方法就是采用LC/MS/MS技术在十五分钟内可同时分析土壤和蔬菜样品中55种农药残留，并重点考察了碰撞室参数对分析结果的影响，以及用LC/MS/MS技术分析农药残留的优点。本方法中残留物林丹、甲萘威、呋喃丹和毒死蜱在国家标准中规定了最高残留限量并要检测的项目。

前处理方法

55种农药见表1，标准溶液用水/乙腈（v/v=50/50）溶液配置，其浓度范围为0.1 – 250 µg/L。

韭菜样品前处理方法

取25克韭菜样品，均质后，加入250毫升丙酮，充分萃取；取20毫升上清液进行液液萃取（2x50mL二氯甲烷），取二氯甲烷层，用旋转蒸发仪蒸干，最后用2mL溶液（水/乙腈v/v=50/50）定容，定容样品中加入浓度为10 µL/L的混标10 µL。

土壤样品的前处理方法

土壤样品的前处理方法与韭菜样品一样，只是在用丙酮提取时，加入一定量的甲酸。

实验方法

液相色谱方法

液相系统采用岛津公司的二元高压系统，色谱柱为C18, 5 µm, 250x2.1 mm，流动相为A：含有10 mM甲酸铵和0.1%甲酸的超纯水，B：含0.1%甲酸的乙腈，流速为200 µL/min，进样体积为10 µL。

质谱方法

质谱仪采用AB SCIEX公司的API 3200 LC/MS/MS系统，电离方式为ESI+

表1. 55种农药的MRM以及检出限

Analytes	MRM transition	Retention Time (min)	LOD µg.L ⁻¹ (S/N)	Linearity (0.1-250 µg.L ⁻¹)	Recovery % Leek extract	Recovery % Soil extract
Acetochlor	270.2/224.2	9.1	5 (3)	0.999	121	127
Alachlor	270.2/238.2	9.0	5 (3)	0.998	103	103
Aldicarb	208.1/116.0	4.7	50 (4)	0.996	nd	Nd
Ametryn	228.2/186.1	6.7	0.5 (8)	0.999	43	73.5
Atrazine	216.1/174.1	6.2	0.1 (6)	0.999	94	103
Azoxystrobin	404.2/372.0	7.1	0.1 (6)	1.000	117	127
Carbaryl	202.1/145.2	5.7	1 (6)	0.997	83	83
Carbofuran	222.1/165.1	5.8	0.1 (4)	0.999	74	99
Chlorotoluron	213.1/72.1	5.6	0.5 (8)	0.999	51	110
Cyanazine	241.1/214.0	4.9	1 (3)	1.000	95	119
Cyproconazole	292.0/70.0	7.0	1 (6)	1.000	98	107
DEA	188.1/146.2	4.1	0.5 (4)	1.000	76.5	98.2
Desmetryn	214.1/172.1	5.7	0.5 (8)	0.999	34.1	71.9
DIA	174.1/68.1	7.5	1 (4)	1.000	102	106
Difenoconazole	406.0/251.0	9.7	25 (5)	0.980	Nd	Nd
Dimetufuron	339.2/72.1	6.1	0.5 (3)	1.000	124	140

Dimethenamide	276.1/244.1	7.7	0.1 (4)	0.999	69	108
Diuron	233.0/72.0	6.0	1 (5)	0.998	56	104
Epoxyconazole	330.0/121.0	7.4	0.5 (3)	1.000	109	107
Ethiofencarbe	226.1/107.0	5.9	5(5)	0.998	90	101
Fenoxycarbe	302.2/87.8	8.2	1 (6)	0.999	37	96
Fluthiamide	364.1/194.2	8.6	2.5 (12)	0.999	66.7	100
Furathiocarbe	383.2/195.1	12.6	0.5 (11)	1.000	116	172
Hexaconazole	314.1/70.2	8.6	0.5 (3)	1.000	80	120
Hexazinone	253.2/171.2	4.3	0.5 (3)	0.999	76.4	133
Imidaclopride	256.1/209.1	3.8	2.5 (4)	0.998	66	109
Isoproturon	207.2/72.1	5.8	0.1 (6)	0.999	60	108
Kresoximmethyl	314.2/206.2	9.3	25 (3)	0.976	nd	nd
Linuron	249.0/159.9	7.5	10 (14)	0.998	29	96
Metazachlor	278.1/210.0	6.4	0.5 (3)	0.998	61.1	127
Methabenzthiazuron	222.1/165.1	5.8	0.1 (4)	1.000	74	99
Methiocarbe	226.1/169.0	7.2	10 (3)	0.950	0	56
Methomyl	163.1/88.1	4.6	10 (3)	0.998	139	199
Metolachlor	284.2/252.1	9.1	0.1 (8)	0.999	57	114
Metoxuron	229.1/72.1	4.4	0.5 (4)	0.999	94.5	125
Monolinuron	215.1/125.9	6.1	2.5 (3)	0.995	26	84
Myclobutanil	289.2/70.2	7.3	1 (3)	1.000	106	124
Neburon	275.1/57.1	9.1	2.5 (6)	0.999	70	134
Pencycuron	329.2/125.1	10.6	0.1 (5)	0.999	90	142
Pendimethaline	282.2/212.2	13.8	1 (7)	1.000	114	113
Pirimicarb	239.2/72.0	5.6	0.1 (5)	0.999	61.2	83.7
Prometryn	242.2/158.2	7.9	0.5 (13)	0.999	60.4	78
Propachlor	212.1/170.0	6.7	0.5 (5)	0.996	37	102
Propiconazole	342.1/158.9	9.1	0.5 (5)	0.999	84	129
Prosulfocarbe	252.1/91.1	12.3	5 (0.5)	0.998	65	111
Sebutylazine	230.1/174.0	7.0	0.5 (6)	1.000	93.7	106
Simazine	202.1/124.2	5.2	1 (12)	1.000	93.5	93.1
Tebuconazole	308.2/70.1	8.0	0.5 (5)	1.000	114	121
Terbutreton	226.2/170.1	5.7	0.5 (11)	0.999	66	86
Terbutyne	242.2/186.2	8.1	0.1 (4)	0.998	61.8	85
Terbutylazine	230.1/174.1	7.5	0.1 (3)	0.999	86	101
Tetraconazole	372.0/159.0	7.3	1 (3)	1.000	107	106
Thiodicarb	355.1/88.2	4.6	2.5 (3)	0.999	121	123
Triadimefon	294.0/197.0	7.6	0.5 (4)	1.000	82	96
Triadimenol	296.0/70.0	6.5	2.5 (13)	0.999	84	134

结果与讨论

由于串联四极杆质谱的MRM采集方式具有很好的选择性和灵敏度，一般情况下，不特别要求色谱完全分离所有的化合物，然而，在某些特殊情况下，仍要求色谱对目标物进行很好的分离。

1. 下图是一些具有相同子离子质谱碎片的化合物

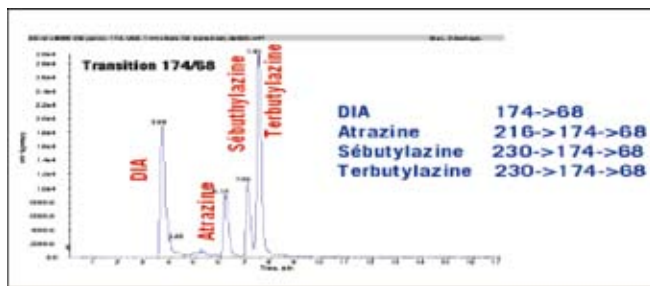
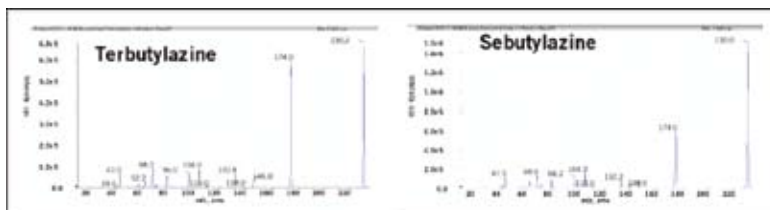


图1. 四种化合物有相同的子离子质谱碎片

2. 化合物具有相同的MRM，如化合物特丁津和另丁津，其二级质谱图如下



3. 不同母离子，但具有相同子离子的化合物见表2，如果碰撞室参数设置不好，可能会有交叉干扰现象；AB SCIEX公司的API 3200系统，具有LINAC™碰撞技术，不会发生交叉干扰现象，下图说明，即使MRM的驻留时间为10ms，也不会发生交叉干扰现象。

Methabenzthiazuron	222/165
Carbofuran	222/165
Fenoxycarb	302/88
Methomyl	163/88
Thiodicarb	355/88
Terbutylazine	230/174
Sebutylazine	230/174
Atrazine	216/174
Triadimenol	296/70
Tebuconazole	302/70
Cyproconazole	292/70
Hexaconazole	314/70
Myclobutanil	289/70
Metoxuron	229/72
Chlortholuron	213/72
Diuron	233/72
Isoproturon	207/72
Pirimicarb	239/72

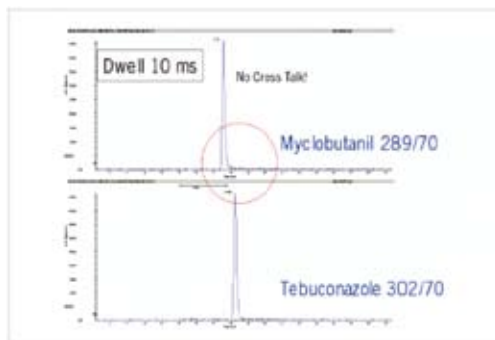


表2. 具有相同子离子的化合物

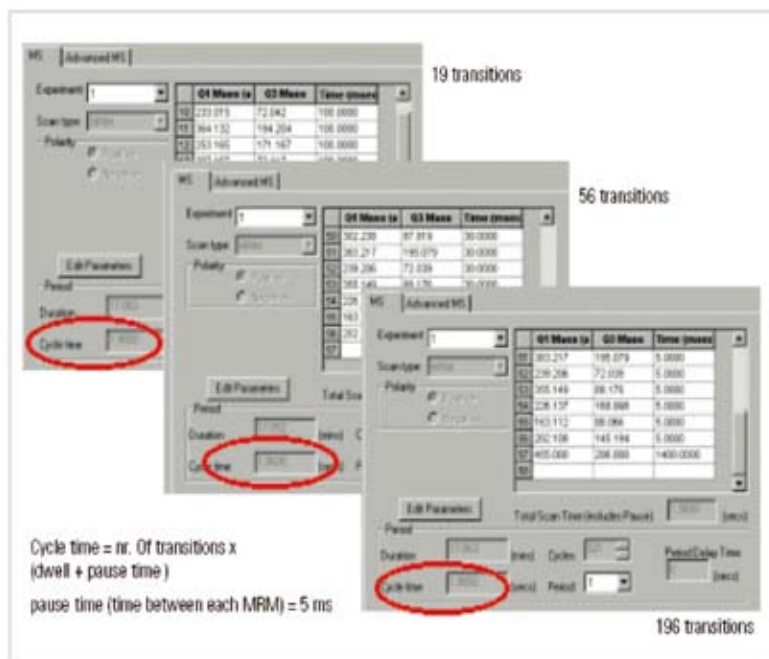
图2. 清菌唑和戊唑醇的MRM色谱峰，它们具有

相同的子离子m/z70，没有交叉干扰现象

AB SCIEX LINAC碰撞室技术在分析多农药残留的优点

LINAC碰撞室技术不仅可避免交叉干扰现象，且还可减小MRM的驻留时间而不降低检测灵敏度，这样就可同时检测大于100对MRM离子对，而不降低灵敏度，因此就可实现同时分析检测多组分目标。图3是三个实验的设计方案，每个实验中监控目标物依次增加，也就意味着每对MRM的驻留时间在减小，才能保证三个实验总的循环时间不变。

每个色谱峰的扫描点数必须大于10，才能确保定量数据的重现性和准确性，这在定量分析中非常重要；在这三个实验方案中，所监控的MRM离子对分别是196，56，19个，而相应的驻留时间分别是5，30，100毫秒。图4是不同的驻留时间检测分析环啉酮残留的色谱峰，当驻留时间减小到1毫秒时，其灵敏度也没有损失；图5是驻留时间对八种农药残留的时的定量检出限的影响统计数据，说明只有当驻留时间小于10毫秒时，才对定量检出限有影响。通过大量实验证明，在分析超过100多种农药残留时，选择驻



留时间为30毫秒，既能满足定量检出限的要求，又能保证定量数据的重现性。

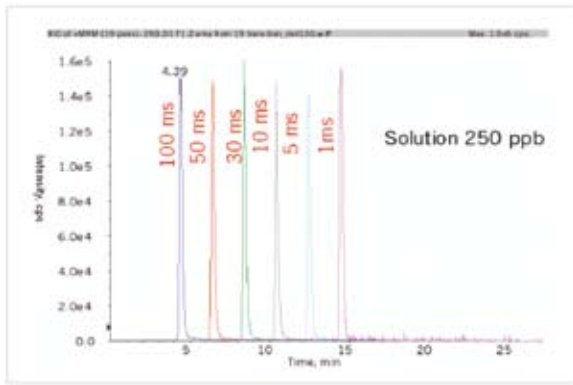


图3. 三个实验的 MS/MS (MRM)方法

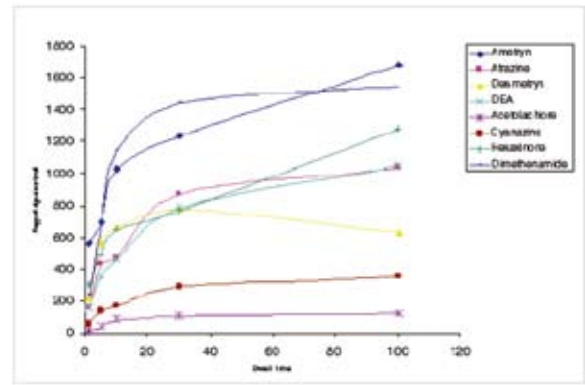


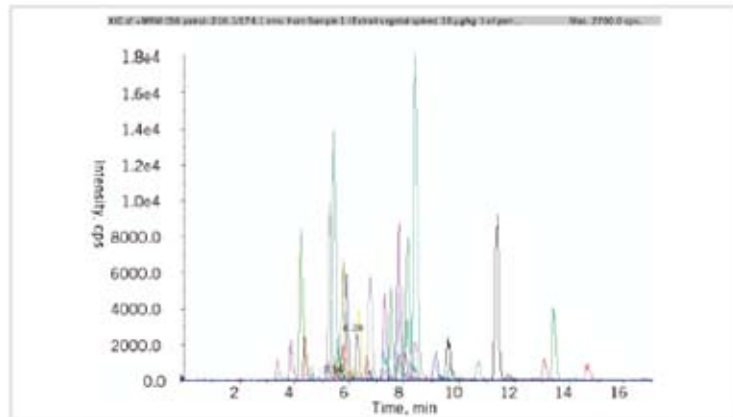
图4. 驻留时间对分析环嗪酮灵敏度的影响

图5. 驻留时间对定量检出限的影响

韭菜样品和土壤样品中农药残留的分析

图6是韭菜中55中农药残留（添加浓度为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ ）的总离子流色谱图。展现了在复杂基质中串联四极杆定量分析多残留的高灵敏度、好选择性。

土壤样品基质也表现出一致性的定量结果，这说明本方法在分析复杂基质中多农药残留时，其结果



是非常稳定的，表1是定量分析结果。

6、LC/MS/MS技术检测和酰胺类除草剂在水中的降解产物

(美国EPA 535方法)

背景

美国EPA 535方法主要是分析饮用水和地表水中酰胺类除草剂的降解产物乙烷磺酸(ESA) 和苯胺羧酸(OA)。酰胺类除草剂主要用于控制农田中杂草的生长。本方法中, 主要监控降解产物甲草胺、乙草胺、异丙甲草胺, 所有化合物的最低浓度最小残留量(LCMRL)在0.012到0.014 $\mu\text{g/L}$ 之间; 同时方法中也包括了对噻吩草胺、氟噻草胺、毒草胺的检测。内标物是二甲草胺ESA和丁草胺ESA。

即使用二级质谱扫描, 甲草胺ESA和乙草胺ESA的子离子碎片质谱图(图1)非常相近, 因为它们是同分异构体, 都有相同的二级质谱碎片离子 m/z 80和121。所以只能靠液相色谱的分离来解决(图2)。

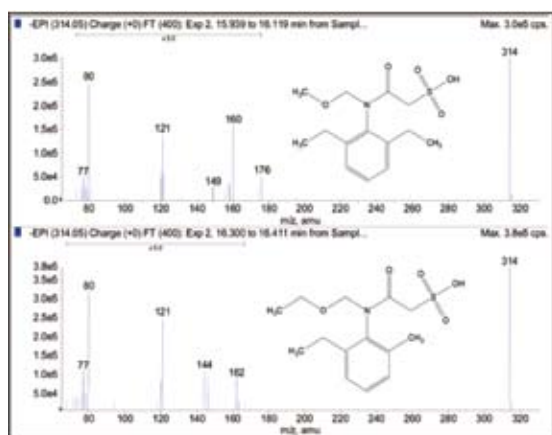


图1. 甲草胺ESA (上) 和乙草胺ESA (下) 的子离子扫描图

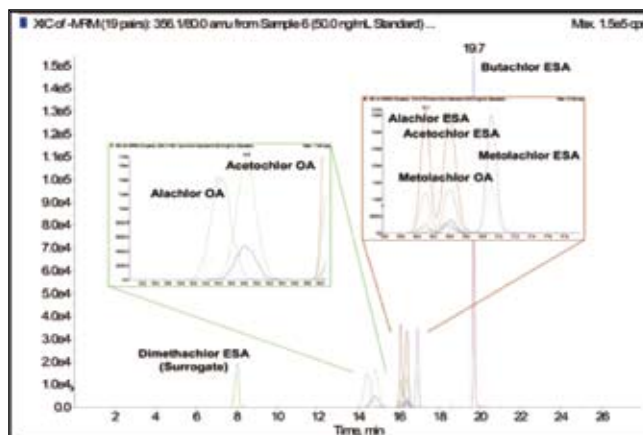


图2. 色谱柱为: Restek Ultra C18 3 μm 100x2.1 mm, 梯度洗脱, 两个同分异构体甲草胺ESA 和乙草胺ESA的分离因子达到3.5

通过连续几天分析标准样品和实际样品, 结果表明色谱峰的保留时间非常稳定。图1中的两种子离子扫描图中, 甲草胺ESA的子离子 m/z 158, 160, 176, 而乙草胺的子离子 m/z 144, 146, 162有差异, 但这些子离子并不如 m/z 80和121灵敏, 因此没有选择; 如果选择独立的子离子, 两种化合物就无需基线分离, 但灵敏度会有一定损失。

考虑到水中总有机碳对目标物电离的影响即离子抑制效应, 测试了基质添加回收率实验以及内标回收率实验, 数据表明本方法可靠性良好。

实验方法

质谱采用AB SCIEX公司API 3200™ LC/MS/MS系统, 电离方式: ESI-, 采集模式: MRM (目标物的MRM见表1), 质谱参数为: 气帘气: 25 psi, 喷雾电压: -4500V, GS1: 50 psi, GS2: 50 psi, 气化温度: 500℃, 碰撞气: Medium, 驻留时间: 50 ms。

液相色谱系统采用安捷伦1200二元高压系统, 带有自动进样器和柱温箱, 色谱柱为Restek Ultra C18 3 μm 100x2.1 mm, 流动相A: 5mM乙酸钠的纯水, 流动相B: 甲醇, 梯度洗脱, 梯度表见表2, 进样体积为 25 μL 。

表1. 目标物的MRM

目标物	MRM1	MRM2	离子比率范围
甲草胺OA	264/160	264/158	0.24-0.36
乙草胺OA	264/146	264/144	0.23-0.35
甲草胺ESA	314/80	314/121	0.28-0.42
异丙甲草胺OA	278/206	278/174	0.10-0.15
乙草胺ESA	314/80	314/121	0.33-0.50
异丙甲草胺ESA	328/80	328/121	0.32-0.48
二甲草胺ESA	300/80	300/121	0.24-0.45
丁草胺(内标)	356/80		

表2. 液相色谱流动相梯度表

时间 (分)	流速 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	流动相A%	流动相B%
0	250	80	20
4	250	70	30
10	250	70	30
15	250	50	50
17	250	15	85
18.1	250	15	85
28	250	80	20

样品前处理方法

水样用固相萃取小柱Restek Carbor 90 mg/6.0 mL萃取。固相小柱使用前，要经含10 mM的乙酸铵甲醇20 mL活化，再用30 mL纯水平衡；在萃取过程中不允许小柱有干涸现象；取250 mL水样，加入25-30 mg氯化胺，再加入混合标样（浓度为12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）5 μL ，混均后，上样（真空抽速为10-15 mL/min）。上完样后，用纯水5 mL洗脱一次，再用氮气吹干；后用含10 mM乙酸铵的甲醇15 mL进行淋洗小柱，收集淋洗液，淋洗液在水浴中（60-70 $^{\circ}\text{C}$ ）用氮气流吹干，最后用含5 mM乙酸铵的水定容至1 mL，待分析。

定量校正曲线的建立

用含5 mM乙酸铵的水溶液配置六个不同浓度点分别是0.5, 1.0, 10.0, 50.0, 100.0, 125.0 ng/mL，建立定量校正曲线，通过1/x加权，其线性相关系数好于0.995，储备液用甲醇溶解，并保存在4 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中。

讨论

为了确认目标物最小检出限，对七个空白添加样品进行重复分析，这七个空白添加浓度为0.013 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；七个空白添加样品平行前处理实验，两对MRM离子对的色谱峰的信噪比要求大于3:1，按照美国EPA535方

法，计算最低浓度最小残留限量（LCMRL），所有目标物的检出限都好于0.004 µg/L。（见表3）

目标物	LCMRL	萃取检出限 (µ/L)	样品检出限 (µ/L)	过柱定量限 (fg)
甲草胺OA	0.013	0.868	0.003	86.8
乙草胺OA	0.014	0.843	0.003	84.3
甲草胺ESA	0.013	0.569	0.002	56.9
异丙甲草胺OA	0.013	0.651	0.003	65.1
乙草胺ESA	0.012	0.897	0.004	89.7
异丙甲草胺ESA	0.012	0.576	0.002	57.6

表3. 七种化合物的定量检出限

在定量分析中，除了要求检出限外，另一个重要参数就是定量的精确度；四个空白通过添加标准物，配成浓度为0.2 µg/L的样品，通过定量分析，计算其重现性 (%RSD)，要求所有目标物峰面积的标准偏差均要小于20%，这样才能说明定量数据的可靠，准确。实验数据见表4。

目标物	平均回收率 (%)	RSD (%)
甲草胺OA	96.6	8.5
乙草胺OA	97	8.9
甲草胺ESA	92.5	8.6
异丙甲草胺OA	95	8.5
乙草胺ESA	94.3	8
异丙甲草胺ESA	94.8	8.9
二甲草胺ESA	100.1	9.2

表4. 七种化合物的前处理回收率

结论

用外标和内标对目标物进行定量分析，在连续48小时的分析过程中，两种方法都表现出定量结果的一致性，其回收率和平均标准偏差都能达到美国EPA 535方法的要求，如果用内标法进行定量分析时，AB SCIEX公司的API 3200质谱系统展现了超长的稳定性和数据的一致性，根据QC数据的结果，可以说用质谱分析水中的这类物质时，不存在离子抑制现象，这也是保证数据可靠性重要一环。

7、LC/MS/MS分析环境样品中的全氟化合物（PFC）

背景

全氟化合物的使用已经有八十多年的历史。由于PFC的疏水、疏油特点，作为表面防污处理剂大量用于纺织品，皮革制品，家具和地毯等，作为中间体用于生产泡沫灭火剂、地板上光剂、农药和灭白蚁药剂义齿洗涤剂、洗发香波等他表面活性剂产品。一些用PFOS合成的特殊洗涤剂目前广泛应用于电子计算机、移动电话及电子零配件生产领域，光盘的表面材料也广泛的用到PFOS。PFOS也被人们大量用于处理纸制食品包装材料的表面处理，防止食品粘附在食品袋上。

氟具有最大的电负性，使得碳氟键具有强极性并且是自然界中键能最大的共价键之一(键能大约110 kcal/mol)。这使得全氟化合物普遍具有很高的稳定性，能够经受强的加热、光照、化学作用、微生物作用和高等脊椎动物的代谢作用而很难降解（在人体内半衰期1428天）。

PFOS以及其他全氟表面活性剂是一类持久性的有机污染物质。研究表明，PFOS即使在浓硝酸溶液中煮沸1h也不分解，只有在高温焚烧时才发生裂解，目前世界上发现的最难降解的有机污染物之一。

基于以上描述，在国际上，PFOS被归为持久性有机污染物（POPs），持久性有机污染物（POPs）是指持久存在于环境中，通过食物网积聚，并对人类健康及环境造成不利影响的化学物质。

此类物质的性质

第一，蓄积性。就是它能够长期的在环境里存留。

第二，收放性。它的特点是通过食物链可以逐级的放大。

第三，半挥发性，就是它有一定的挥发程度，这个特性决定了它可以在全球转运，而且它可以长距离的转运到一些地区。

2006年12月27日正式公布并同时生效的欧盟《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》（即PFOS指令）将于2008年6月27日正式实施。指令规定，以PFOS为构成物质或要素的，若浓度或质量等



于或超过0.005%的将不得销售；而在成品和半成品中使用PFOS浓度或质量等于或超过0.1%的，则成品、半成品及零件也将被列入禁售范围。

基于以上原因，现在世界各国都在制定相关标准进行分析PFC；由于全氟化合物的性质完全不同于大多数持久性有机化学污染物，而且分析也非常困难，AB SCIEX公司建立了LC/MS/MS分析这类化合物的定量分析方法，此方法展现了良好的灵敏度和选择性。

实验材料

全氟化合物包括

全氟丙酸 (PFPrA)，全氟丁酸 (PFBA)，全氟戊酸 (PFPA)，全氟己酸 (PFHxA)，全氟庚酸 (PFHpA)，全氟辛酸 (PFOA)，全氟壬酸 (PFNA)，全氟癸酸 (PFDA)，全氟十一烷酸 (PUnA)，全氟十二烷酸 (PFDoA)，全氟十三烷酸 (PFTA)，全氟十四烷酸 (PFTeA)，全氟丁基磺酸 (PFBS)，全氟己烷磺酸 (PFHxS)，全氟辛烷磺酸 (PFOS)，全氟癸烷磺酸 (PFDS)，全氟辛基磺酰胺 (PFOSA)

样品前处理

样品容器只能使用聚乙烯和聚丙烯材料做成的容器如试管，烧杯等。这是因为全氟化合物无处不在，使用其它容器，可能会造成LC/MS/MS的本底背景高，分析样品的灵敏度下降等问题。所以水样首先用0.2 μ m的过滤膜过滤，然后手动上样方式用固相萃取小柱（RP和WAX）进行萃取收集或用汉森离子对方法进行液液萃取（如果萃取液进行氟化处理，会提高萃取效率）。

液相色谱方法

将液相系统中所有含氟的管线，过滤头，密封垫，润滑剂等部件去除。

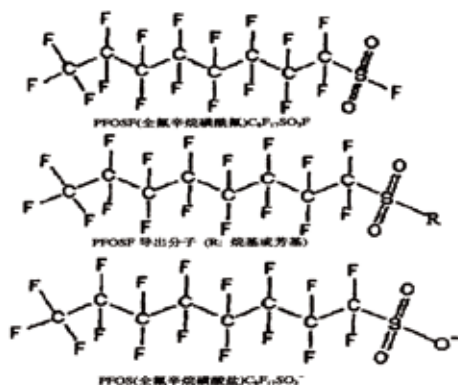
液相系统为岛津UFLC XR系统，色谱柱：分析柱：ZOBAX Eclipse Plus C18，2.1x30mm 1.8 μ m；预吸附柱：ZOBAX Eclipse XDB-C18，2.1x50mm 1.8 μ m；柱温：60 $^{\circ}$ C，流动相为含有乙酸铵的超纯水/乙腈，梯度洗脱，进样体积 20 μ L。

质谱方法

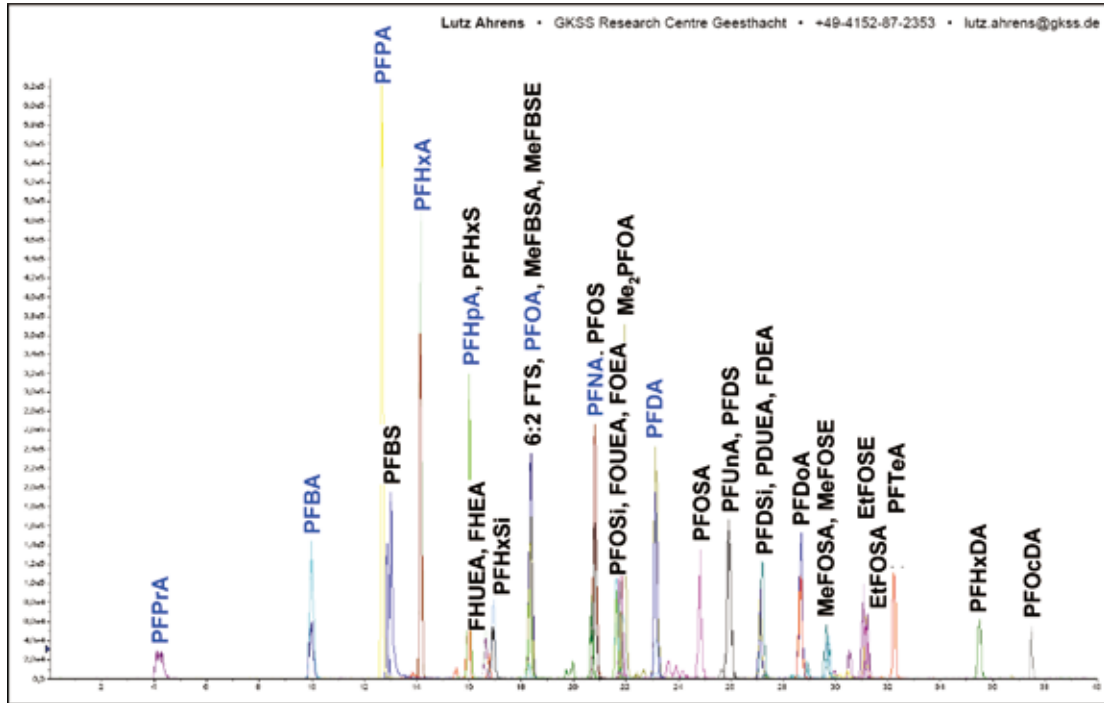
AB SCIEX公司4000 QTRAP[®] LC/MS/MS串联四极杆质谱系统，电离方式：ESI-

采集方式：MRM方式，全氟酸采用： $[M-H]^{-} \rightarrow [M-H-COO]^{-}$ ，全氟烷磺酸采用： $[M-H]^{-} \rightarrow SO_3^{-}$ 或 FSO_3^{-}

结果分析

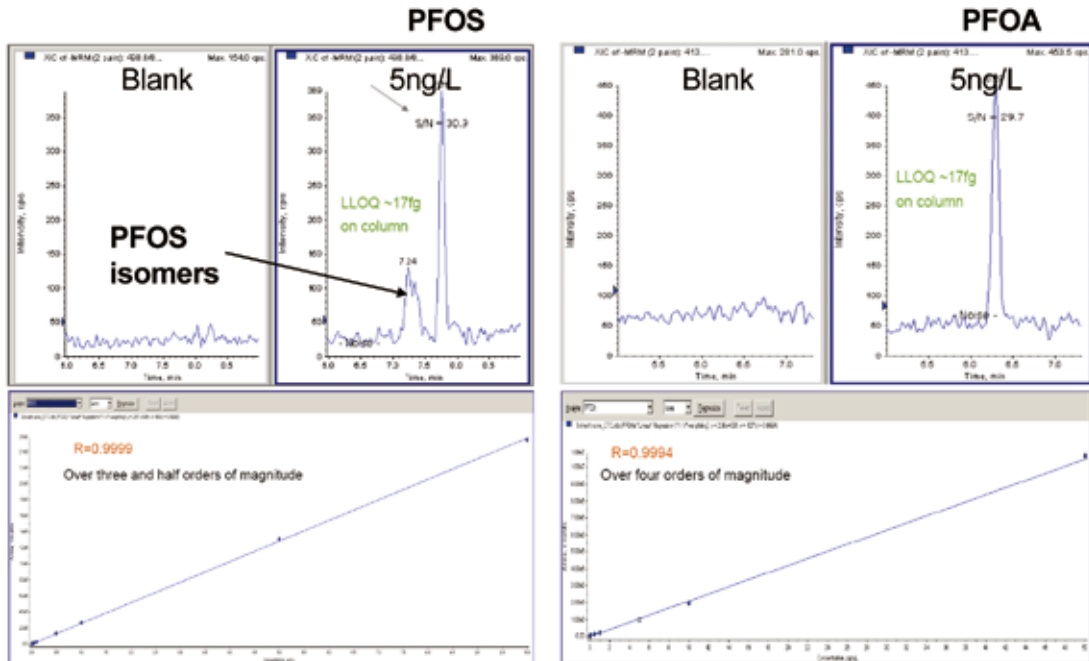


全氟化合物的结构:

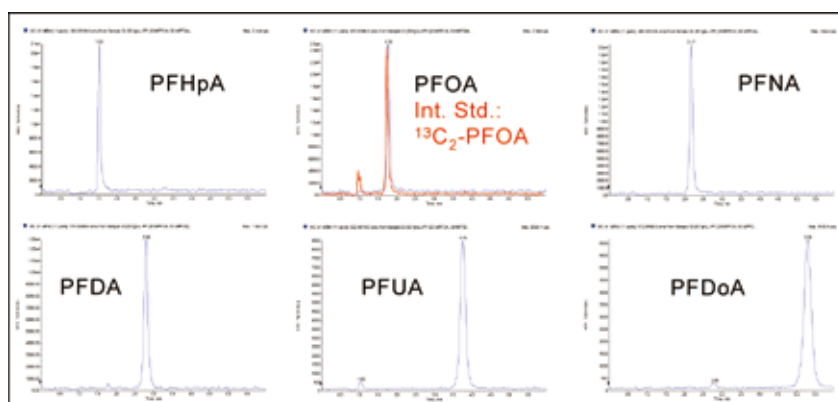


下图是全氟化合物（PFC）的LC/MS/MS总离子流图

为了进一步降低本底干扰，可不接液相系统的在线脱气机，即从溶剂瓶直接将液体引入液相泵。预吸附柱接于液相流动相混匀器出口与自动进样器入口处；分析柱正常使用；这样才能充分降低本底背景



的影响。



LC/MS/MS分析PFOS和PFOA的检出限量线性校正曲线
地表水中部分全氟化合物的检出限（10 ng/L）

结论

LC/MS/MS系统在分析环境样品的全氟化全物（PFC）时，表现出优良的灵敏度和选择性；通过优化样品前处理过程以及将超快速液相系统与高灵敏的AB SCIEX公司串联四极杆质谱相联用，不仅极大改善了分析结果的可靠性，而且能显著降低背景干扰对分析结果的影响。此外当使用内标法定量分析全氟化合物时，可以有效地减少样品基质对分析结果的影响。

8、海洋贝类毒素的LC/MS/MS分析方法

背景

海上漂浮的藻类曾经被诗人称为“自由自在美丽漂荡的精灵”，但近几年却成了可怕的“海怪”，它会因环境的影响而高速繁殖，浓度达到一定值时，水面因之变色，形成赤潮。赤潮所含藻类几乎都有毒性，这类毒素是目前已知的最毒的有机化合物，人食用了含有贝类毒素的贝类后可能引起多种中毒现象。贝类毒素的形成主要是由于海洋贝类生物在食用海洋藻类的过程中，对这些海洋藻类经进行刺激后，海洋藻类会代谢出各种代谢物，这些藻类代谢物就是所谓的海洋贝类毒素，最后通过食物链的途径，会对人类健康造成极大危害。

海洋赤潮现象

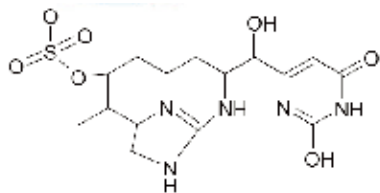
赤潮是一种海洋生态异常现象，是海洋生态系统受损与退化的表征与警示。产生赤潮的浮游生物约有一百多种，主要有夜光虫、裸甲藻、铠角虫、鼎型虫、角毛硅藻、根管藻、盒型藻、小定鞭金藻、束毛藻等。



淡水中的生物毒素

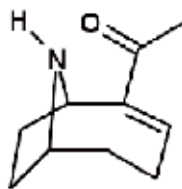
淡水中的生物毒素对饮用水，人和动物生存（比如牛，狗等）存在着巨大的隐患和风险。淡水中的生物毒素有：

柱孢藻毒素

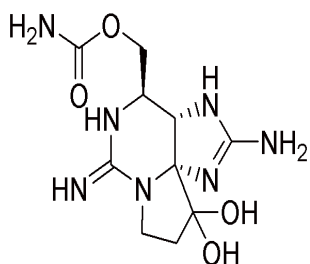


Cylindrospermopsin

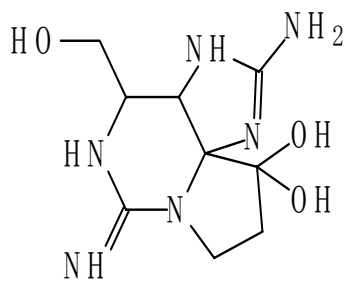
鱼腥藻毒素



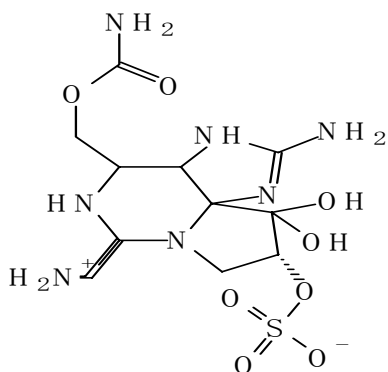
石房蛤毒素Saxitoxin (STX)



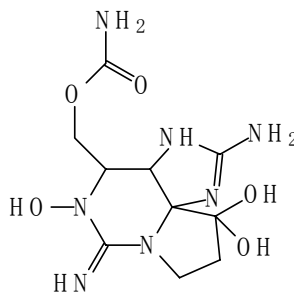
Decarbamoylsaxitoxin (dcSTX)



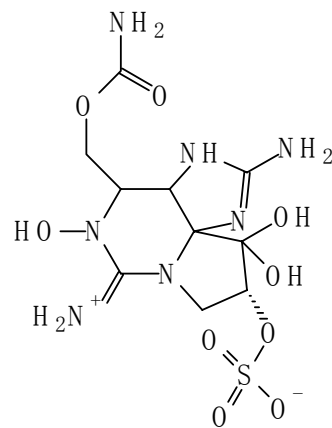
膝沟藻毒素Gonyautoxin2 (GTX2)



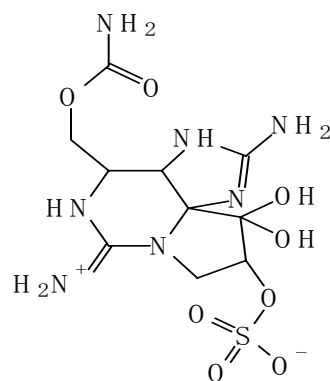
新石房蛤毒素Neosaxitoxin (NeoSTX)



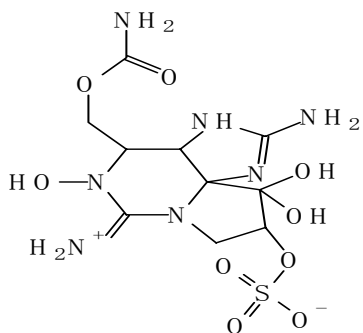
膝沟藻毒素Gonyautoxin1 (GTX1)



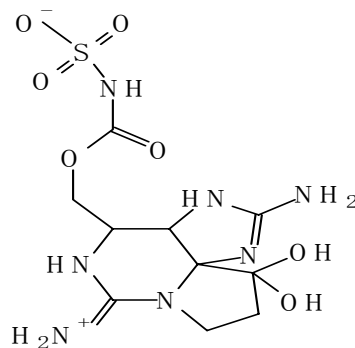
膝沟藻毒素 Gonyautoxin3 (GTX3)



膝沟藻毒素 Gonyautoxin4 (GTX4)



N-磺酸氨基甲酰类毒素 GTX5(B1)



微囊藻毒素类

这类藻毒素是由七个氨基酸组成的一类大环内脂类生物毒素，具体结构如下

Chemistry and Detection of Microcystins

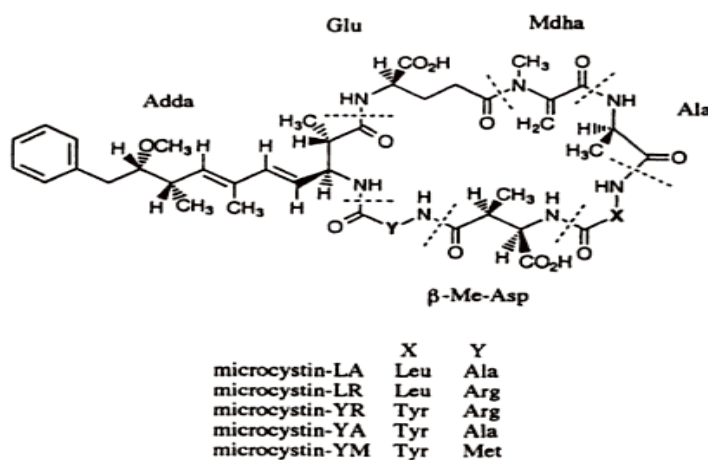
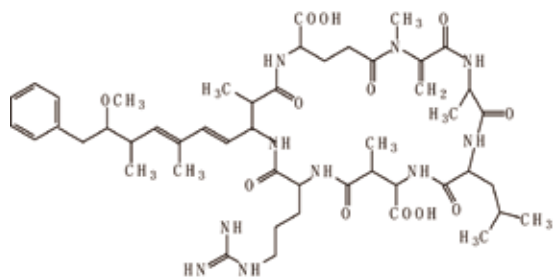
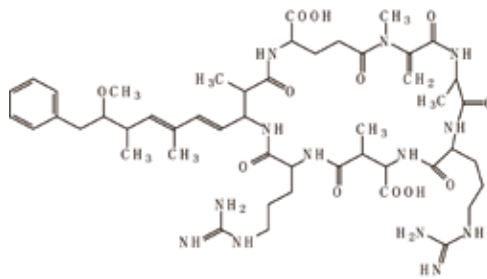


FIGURE 1. Structures of five microcystins by Botes et al. [1985].

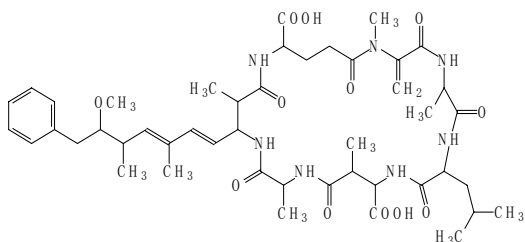
微囊藻毒素-LR



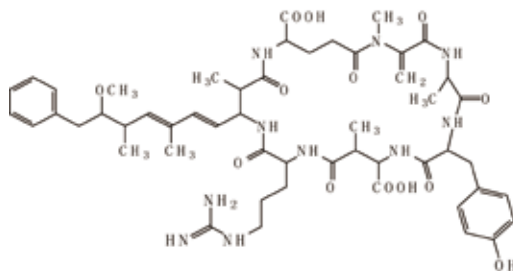
微囊藻毒素-RR



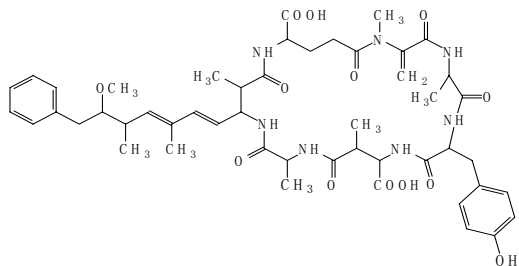
微囊藻毒素-LA



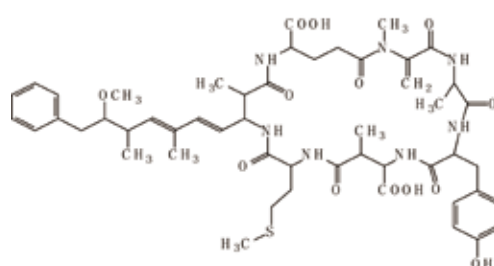
微囊藻毒素-YR



微囊藻毒素-YA



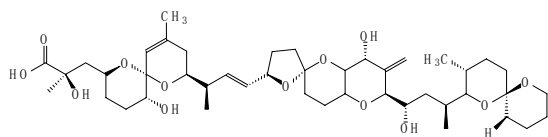
微囊藻毒素- YM



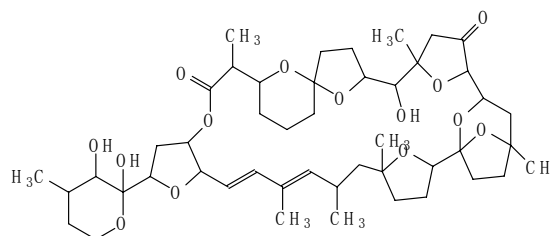
1 用LC/MS/MS定量分析脂溶性腹泻性海洋贝类毒素方法

腹泻性贝类毒素是海洋有毒甲藻产生的一种脂溶性物质，其化学结构是聚醚或大环内酯化合物。OA为酸性成分，PTX为中性成分，YTX为硫酸盐化合物。

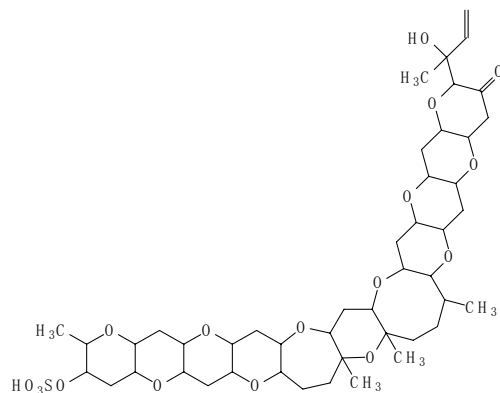
大田海绵毒素 (OA)



蛤毒素 (PTXs)



虾夷扇贝毒素 (YTX)



腹泻性贝类毒素前处理

甲醇/水对样品进行提取，离心取上清液加正己烷，弃正己烷层再加水和氯仿，取氯仿层，水浴吹干，以正己烷丙酮混合溶液溶解，再过硅胶萃取柱，过0.45 μm滤膜上质谱分析。

实验方法

色谱条件

岛津20-AD二元高压液相系统

色谱柱：Waters Symmatry 2.1 x 150 mm 5 μm C8

柱温：25度

进样体积：10 μL

流动相：A/B=水/乙腈(pH<3)，梯度洗脱

时间(分)	流速(mL/min)	流动相A(%)	流动相B(%)
0	0.2	20	80
10	0.2	90	10
13	0.2	90	10
13.1	0.2	20	80
20	0.2	20	80

质谱条件

AB SCIEX API 4000串联四极杆质谱系统

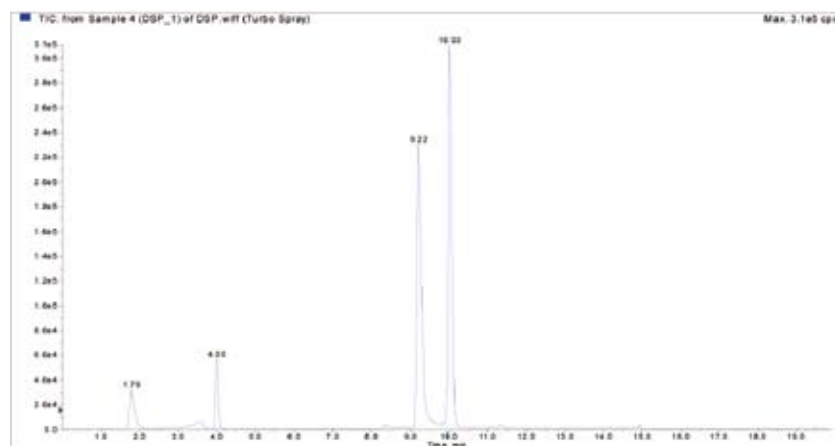
离子源参数: IS=5500, TEM=600,
CUR=10, GS1=50, GS2=40

电离方式: ESI-/ESI+切换扫描

采集方式: MRM

Q1	Q3	驻留时间(ms)	DP	CE	ID
877	823.8	100	100	35	PTX2
877	805.8	100	100	35	PTX2
508.4	490.3	100	210	46	GYM
508.4	392.3	100	210	51	GYM
803.5	255.1	100	-100	-66	OA
803.5	563.2	100	-100	-60	OA

三种化合物的总离子流图



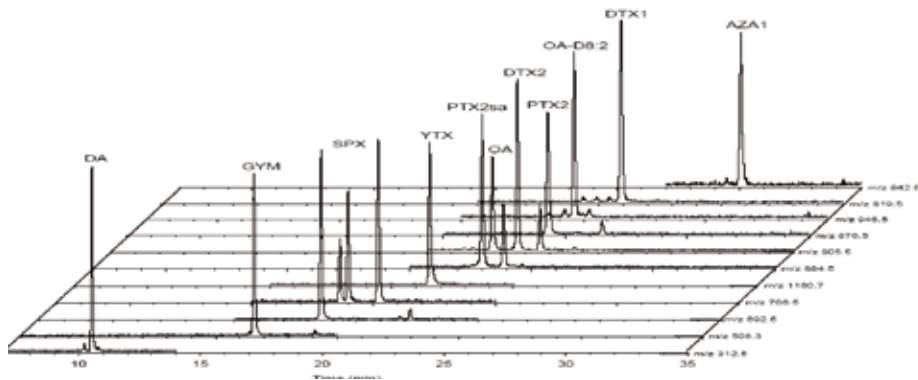
2 LC/MS/MS同时分析多种脂溶性海洋贝类毒素

分析条件

液相色谱仪是岛津二元高压梯泵系统

色谱柱：Hypersil BDH-C8 150x2mm

流动相：2mM醋酸铵+50mM甲酸（pH=3），用乙腈梯度洗脱5-95%



3 LC/MS/MS方法分析水溶性海洋生物贝类毒素--麻痹性贝类毒素

麻痹性贝类毒素为海洋有毒甲藻产生的一类水溶性四氢嘌呤衍生物。STX、neoSTX、GTX1、GTX2、GTX3、GTX4为氨基甲酸酯类毒素，dcSTX为脱氨甲酰基类毒素。

样品前处理方法

稀醋酸对样品进行提取，离心，取上清液过HLB萃取柱，再过0.45 μ m滤膜上质谱分析。

实验方法

这类毒素是一类水溶性化合物，在反相色谱上很难保留，所以用LC/MS/MS分析这类毒类时，对色谱柱的选择性要求非常高。本方法是采用亲水性的HILIC色谱柱进行色谱分离，这种类型的色谱柱对水溶性的有机碱性化合物有好的色谱保留。

液相方法

岛津20-AD二元高压液相系统

色谱柱：AMIDE-80 2x150mm 5 μ m C8

色谱柱温度：25度

进样体积：20 μ L

流动相：0.2mL/min，乙腈/水=62/38（2mM醋酸铵，pH3.5）

质谱方法

质谱仪：AB SCIEX API 4000三重四极杆串联质谱仪

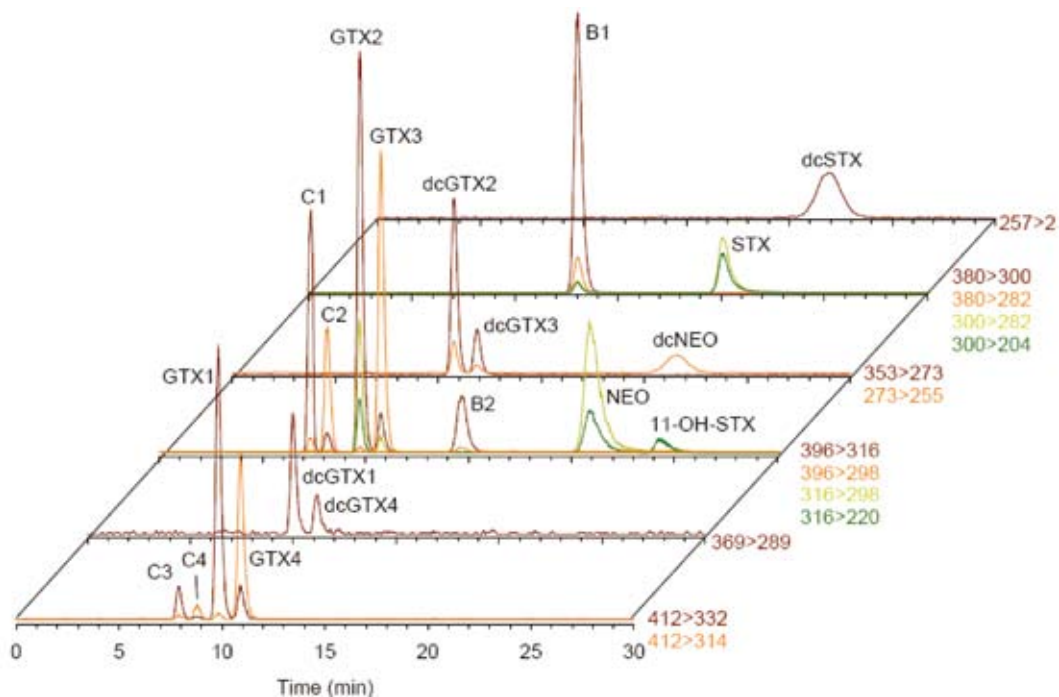
电离方式：ESI+

离子源参数：

Curtain gas=10, Collision gas= 5, Ionspray Voltage=5000, Temperature=600, Ion Source gas1=45, Ion Source gas2=45, Interface Heater=on, Entance Potential=10, Collision cell exit Potential=3.5

采集方式：MRM

Q1	Q3	驻留时间	DP	CE	ID
300.2	204.1	40	75	28	STX
300.2	282.2	40	75	27	STX
257.2	222.1	40	60	34	dcSTX
257.2	239.1	40	60	23	dcSTX
380.2	300.1	40	75	23	B1
380.2	282.2	40	75	20	B1
316.1	298.2	40	60	34	NeoSTX ,11-OH-
316.1	220.1	40	60	34	NeoSTX ,11-OH-
273.1	225.2	40	60	35	dcNeoSTX
273.1	255.2	40	60	25	dcNeoSTX
412.1	332.1	40	55	21	GTX1,4
412.1	314.2	40	55	30	GTX1,4
396.1	316.2	40	55	22	GTX2,3 ,C1,2,B2
396.1	298.2	40	55	30	GTX2,3
353.1	273.2	40	55	23	dcGTX2,3 ,C3,C4
353.1	255.2	40	55	30	dcGTX2,3 ,C3.C4



水溶性海洋贝类毒素的总离子图

9、水环境中3种微囊藻毒素的LC/MS/MS定量分析

微囊藻素是一种蓝绿藻类毒素。早在一百多年以前，人类就已了解这类毒素存在于湖水、池塘和地下室中的蓝绿藻，由于它能产生环状七肽肝毒素（微囊藻毒素），可致家畜死亡和人类肝中毒，目前蓝绿藻类毒素已成为许多国家和地区市政供水的环保监控项目之一。

本方法建立了用LC/MS/MS定量分析水环境中三中这类毒素的方法，它们是微囊藻毒素-LR，RR，YR。

实验方法

色谱条件

液相色谱仪：岛津二元高压泵系统

色谱柱：Shim-Pack XR 2.0x50mm

流动相：A：含0.1%甲酸水溶液，B：含0.1%甲酸乙腈溶液

流速：200 $\mu\text{L}/\text{min}$

质谱条件

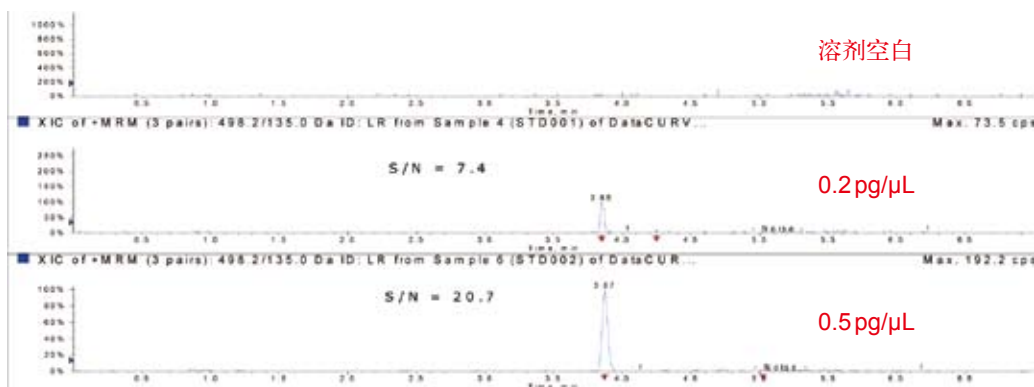
质谱系统：AB SCIEX API 3200串联四极杆质谱系统

电离方式：ESI+

离子源参数：Curtain gas=10, Collision gas= 5, Ionspray Voltage=5500, Temperature=550, Ion Source gas1=45, Ion Source gas2=45, Interface Heater=on, Entance Potential=10, Collision cell exit Potential=3.5

Q1	Q3	驻留时间	DP	CE	化合物名称
498.2	135	100	120	53	MCY_LR
519.7	135	100	120	50	MCY_RR
523.2	135	100	120	60	MCY_YR

采集方式：MRM

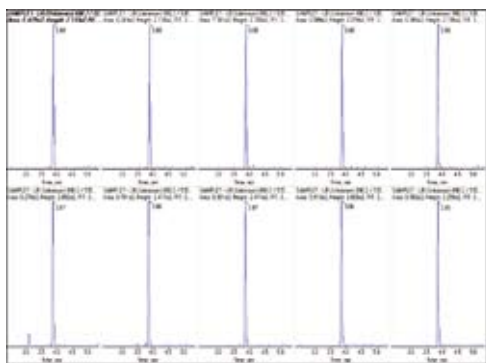


微囊藻毒素-LR的定量灵敏度结果

样品序号	样品浓度(ppb)	重复次数	平均峰面积	重现性 (CV%)	准确度
1	0.5	3 of 3	5.46E-01	3.14	109.28
2	1	3 of 3	9.70E-01	5.27	97
3	2	3 of 3	1.92E+00	1.93	96.13
4	20	3 of 3	1.95E+01	0.61	97.29
5	200	3 of 3	2.01E+02	0.39	100.3

微囊藻毒素-LR线性范围0.5~200 ppb，重现性RSD=0.4~5.3%，准确度96~109%。

微囊藻毒素-LR基质加标样品的定量分析结果

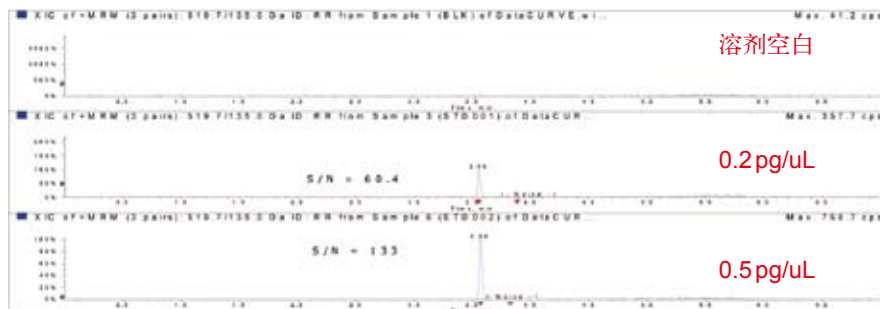


1号样品重复十次的色谱图



2号样品重复十次的色谱图

通过精确定量分析1号样品中微囊藻毒素-LR的浓度为0.63ng/mL，重现性RSD=5.7%，2号样品中微囊藻毒素-LR的浓度为4.2ng/mL，重现性RSD=2.9%。



微囊藻毒素-RR的定量灵敏度结果

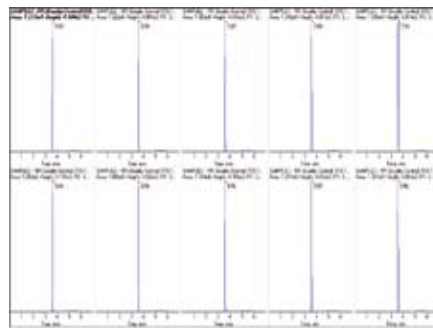
样品序号	样品浓度(ppb)	重复次数	平均峰面积	重现性 (CV%)	准确度
1	0.5	3 of 3	5.99E-01	2.13	119.71
2	1	3 of 3	9.90E-01	1.58	99.01
3	2	3 of 3	1.66E+00	1.29	82.78
4	20	3 of 3	1.96E+01	1.41	98.2
5	200	3 of 3	2.01E+02	0.86	100.31

微囊藻毒素-RR线性范围0.5~200 ppb, 重现性RSD=0.9~2.1%, 准确度83~120%。

微囊藻毒素-RR基质加标的定量分析结果

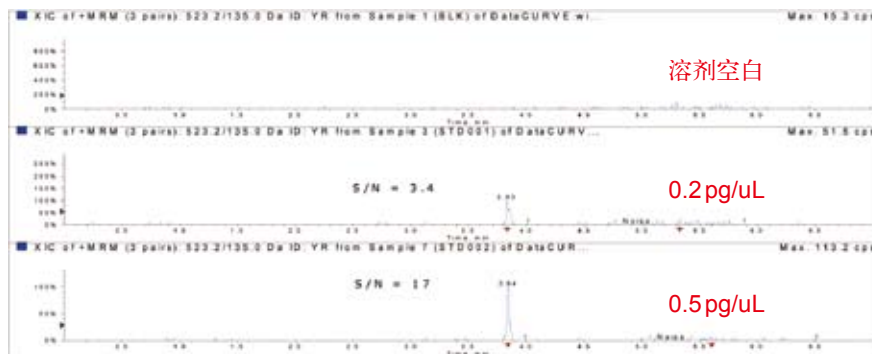


1号样品重复十次的色谱图



2号样品重复十次的色谱图

通过精确定量分析1号样品中微囊藻毒素-RR的浓度为0.6 ng/mL, 重现性RSD=3.6%, 2号样品中微囊藻毒素-RR的浓度为3.6 ng/mL, 重现性RSD=5.1%。

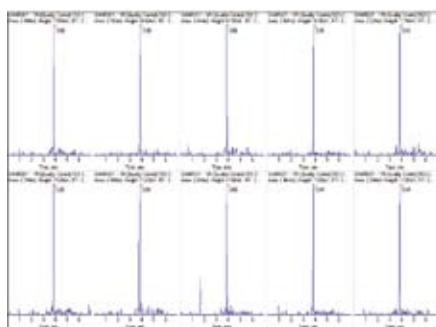


微囊藻毒素-YR的定量灵敏度结果

样品序号	样品浓度(ppb)	重复次数	平均峰面积	重现性 (CV%)	准确度
1	0.5	3 of 3	5.75E-01	5.43	114.9
2	1	3 of 3	1.06E+00	7.46	106.4
3	2	3 of 3	1.87E+00	3.84	93.67
4	20	3 of 3	1.67E+01	1.07	83.37
5	200	3 of 3	2.03E+02	1.34	101.66

微囊藻毒素-YR线性范围0.5~200 ppb, 重现性RSD=1.1~7.5%, 准确度83~115%。

微囊藻毒素-YR基质加标样品的定量分析结果



1号样品重复十次的色谱图

2号样品重复十次的色谱图

通过精确定量分析1号样品中微囊藻毒素-YR的浓度为0.66 ng/mL，重现性RSD=4.1%，2号样品中微囊藻毒素-RR的浓度为4.6 ng/mL，重现性RSD=2.6.1%。

结论

LC/MS/MS定量分析海洋贝类毒素以及江河，湖泊等水环境中的藻素毒素类化合物，具有极高的选择性和灵敏度，AB SCIEX的串联四极杆质谱还具有极好的数据稳定性和重现性，可以完全满足对海洋，

10、水环境中合成类固醇的LC/MS/MS分析方法

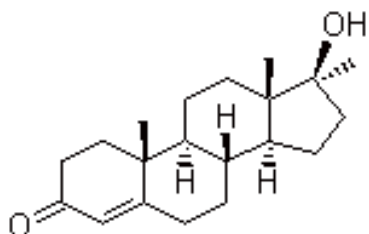
背景

合成类固醇是一类可以增加人体代谢，促进人体器官发育的一类现代合成物质，它们可以改善人体机能，但是过量使用也会对人们带来极大的危害，当这类物质排放到水环境时，会造成水的富营养化，严重破坏水环境，如果通过食物链的形式再传递给人类，会使人类不经意吸收这种物质，造成人类各种严重的疾病，所以我们有必要监控水环境中这类物质。

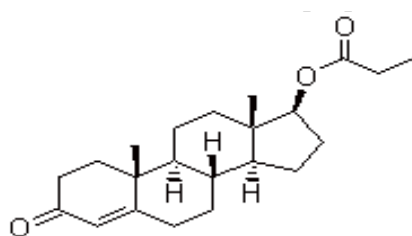
实验方法

本方法选择了六种这类物质，结构如下

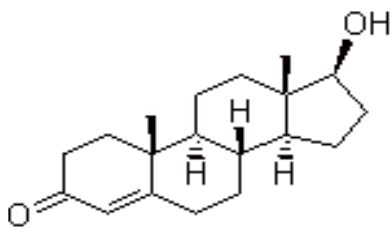
甲基睾酮 (methyltestosterone)



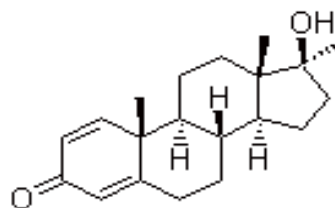
丙酸睾酮 (Testosterone propionate)



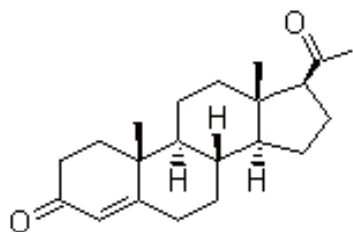
睾酮 (Testosterone)



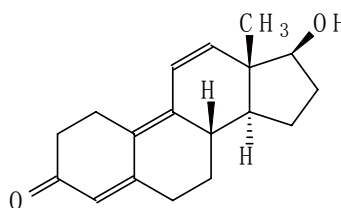
大力补 (Metandienone)



黄体酮 (Progesterone)



勃龙 (Trienolone)



液相方法

仪器：Agilent 1200四元系统

进样量：30 μ L

色谱柱：Waters Xbridge 2.1 x 150 mm, 5 μ m

流动相：A：水(0.1%FA)，B：甲醇，梯度洗脱

时间(分)	流速(μ L/min)	A%	B%
0	200	25	75
4	200	10	90
9	200	10	90
9.1	200	25	75
15	200	25	75

质谱条件

质谱仪：AB SCIEX API 3200串联四极杆线性离子阱质谱系统

电离方式：ESI+

采集方式：MRM

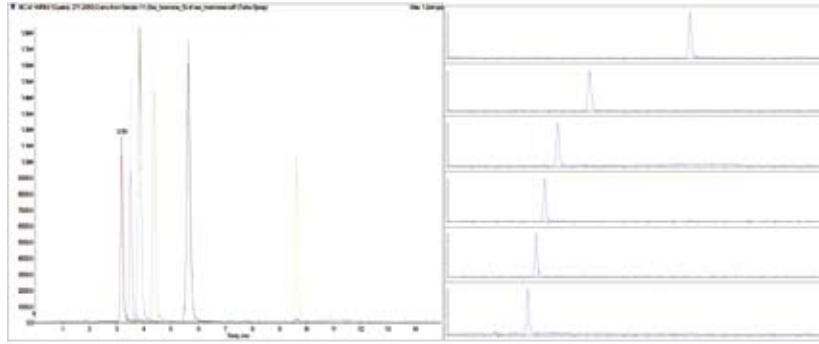
离子源参数：

Curtain gas=10, Collision gas= 5, Ionspray Voltage=5500, Temperature=600, Ion Source gas1=50, Ion Source gas2=40, Interface Heater=on, Entance Potential=10, Collision cell exit Potential=3

六种合成类固醇的MRM

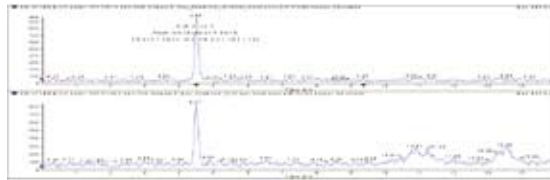
Q1	Q3	Dwell(msec)	DP	CE	Name
271.2	253.2	100	60	28	Trienolone
271.2	199.2	100	60	32	
289.2	97.2	100	50	30	Testosterone
289.2	109.3	100	50	35	
301.2	121.2	100	50	35	Metandienone
301.2	149.2	100	50	20	
315.2	97.1	100	55	35	Progesterone
315.2	109.2	100	55	30	
345.2	97.2	100	55	36	Testosterone propionate
345.2	109.2	100	55	40	
303.2	97.2	100	55	40	methyltestosterone
303.2	109.2	100	55	35	

六种合成类固醇的总离子流图



结论

这六种合成类固醇的最低检出限都在0.1 ppb以下，可以完全满足目前国内外水环境要求的最低检出限标准，下图是甲基睾酮的检出限(0.1 ppb)



11、用AB SCIEX 4000 QTRAP[®]技术筛查和确证 饮用水中的污染残留物

背景

对饮用水中污染物残留的检测和监控是十分必要和需要非常关注的问题。根据饮用水中污染物残留的理化性质不同，有必要采取不同的措施来应对，此外，对饮用水中残留物的高灵敏度检测和快速确认更是必须的，如果能准确快速确认污染残留物，为有效控制污染物对人类健康的影响，所以非常有必要建立饮用水中多残留物的筛查和确证方法。

使用精确质量数和MS/MS进行残留物的筛查和确认

筛查残留物的方法之一就是精确质量数的方法进行，它主要是通过测量残留物的精确质量数就可以计算出其化学组成，从而对其进行确认；此种方法中，首先要求质谱系统能准确校正精确质量数，才能准确测出化学组成，如果校正精确数的误差超出一定范围 (<2 ppm)，对残留物的确认会带来极大的不确定性，如图1中显示的数据，同一个精确质量数，给出两个不同化合物的结构 (Prometryn和去草净)。在环境样品中，相同质量数的化合物至少有几百个，如图2，这样用精确质量数筛查和确认环境样品中的残留污染物是非常困难的工作，甚至不可能的工作。在图1中，即使用液相色谱进行分离，这两个化合物也很难有很好的分离，保留时间几乎一致 (图3)。然而Prometryn和去草净却具有完全不同的二级质谱碎片 (图1)，因此用残留物的二级质谱图进行筛查和确认是一种非常好的方式。

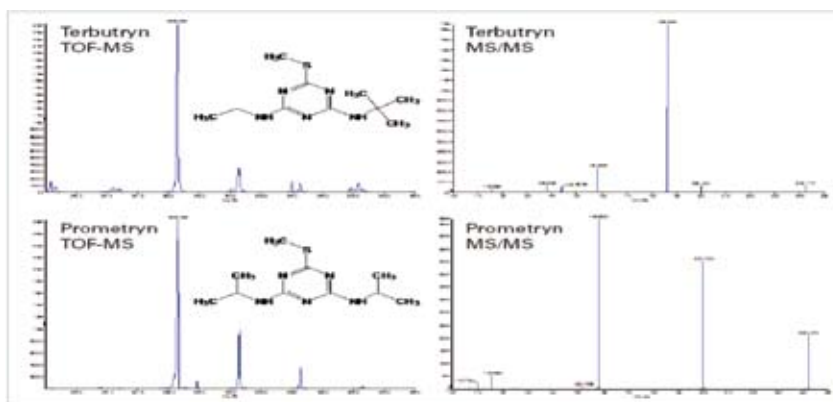


图1. 分别是 Prometryn (上)和去草净Terbutryn (下)的精确质量数质谱图和二级质谱图

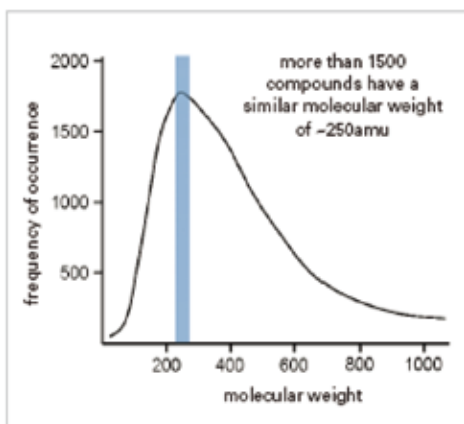


图2. 分子量在100-1000 Da范围内的化合物分布

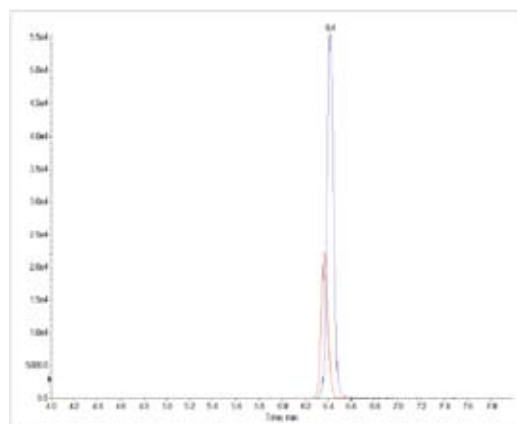


图3. Prometryn和去草净的总离子流色谱图，保留时间相差6

常规筛查方法和多目标物残留的触发筛查方法

现在有两种方法进行残留物的筛查。第一种方法是对完全未知的化合物残留进行筛查，常规筛查方法是用飞行时间质谱，四极杆质谱或离子阱质谱在某一质量范围内进行全扫描，当发现某一质荷比的离子流强度大于设定值时，自动触发子离子扫描，最后，用子离子扫描质谱图在质谱库里检索，以进行确认；色谱峰保留时间的比较可确认残留物的唯一性；第二种方法也叫多目标物残留触发筛查方法，此方法中，首先预先设定目标化合物的准分子离子（SIM单离子监测）或子母离子对（MRM多反应监测）实验，通常情况下，都会选择MRM方法，因为这种方法具有极高的灵敏度和良好的选择性，当某一化合物残留的离子流强度超过设定值时，就会收集相应的全部子离子质谱碎片，输出一张子离子扫描质谱图，并与相应的质谱库进行对比，以进行确认；此离子收集过程中，具有动态排除功能，以保证子离子质谱图的唯一性，所以即使是共流出物，也能很好地进行质谱图和匹配，如图4，目前此质谱库已有2000多个化合物的子离子质谱图。

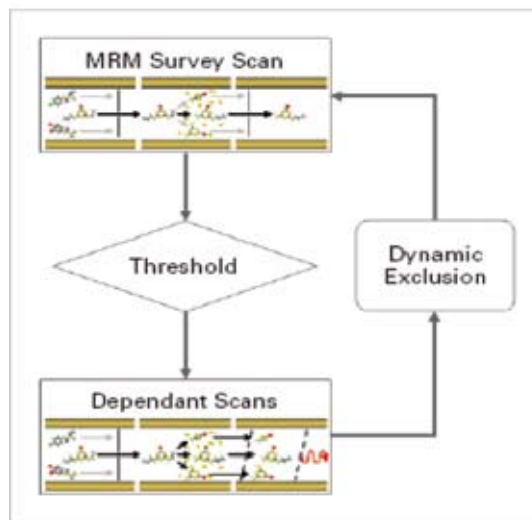


图4. 多目标物触发筛查方法流程

这种技术是AB SCIEX公司QTRAP®系统独有的技术，它将串联四极杆质谱技术与线性离子阱质谱技术完美结合在一起；它具有串联四极杆质谱的全有扫描功能，包括MRM扫描，同时还具有线性离子阱的六种扫描功能，如增强子离子扫描（EPI），它可以同时进行四极杆扫描加线性离子阱扫描，如MRM-EPI扫描，这就兼顾了MRM扫描的高灵敏度和高选择性，同时还具高灵敏度的EPI扫描功能，理想地具备了多目标物的同时筛查和确认工具。

实验方法

为了获得最大灵敏度，本方法考察了正离子扫描和负离子扫描在两种方法的表现，另外在液相色谱的流动相中加了必要的缓冲盐。

液相色谱方法

液相色谱系统：岛津二元高压泵系统20-AD，带自动进样器，柱温箱。

正离子方式的流动相A：含有2mM 乙酸铵的纯水，B：含0.1%甲酸的甲醇

负离子方式的流动相A：纯水，B：含0.1% 氨水的甲醇

多目标物触发筛查的液相方法采用Merck公司的C18色谱柱，用大流速快梯度方法（流速为1200 μL/min不分流，分析时间为1.5分钟），进样体积为50 μL。

常规筛查方法中液相方法采用短色谱柱C18 (50mm 5μm)，进行分离，用大流速，（流速1200 μL/min），梯度为在16分钟内25% B升到100% B，进样体积为50 μL。

质谱方法

质谱仪：AB SCIEX 4000 QTRAP® LC/MS/MS系统

在多目标物触发筛查方法和常规未知物筛查方法中均采用触发增强子离子扫描（EPI）方式，EPI扫描质量范围为50至750 amu，扫描速度为4000 amu/s，碰撞能量为35 V，碰撞能量扩展为20 V，多目标触发筛查方法采用MRM-EPI扫描，常规未知物筛查方法采用Q3扫描，质量范围为90至750 amu，去簇电压DP=60 V。

离子源其它参数为：

Curtain gas 25 psi, Gas1 50 psi, Gas2 60 psi, CAD gas 10, Temperature 650 °C

IonSpray™ Voltage:

Negative Polarity -4500 V

Positive Polarity +5500 V

结果与讨论

图5和图6是用MRM-EPI扫描方式对矿泉水和井水中含有100 ppb的Terbutylazine和MCPP的分析得到的数据。具有LINAC®碰撞技术的4000 QTRAP®系统能同时监控几百对MRM离子对，这些MRM离子对

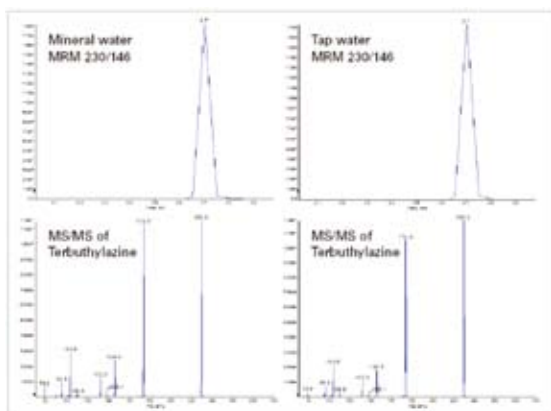


图5. 矿泉水中100 ng/mL Terbutylazine的MRM-EPI扫描数据

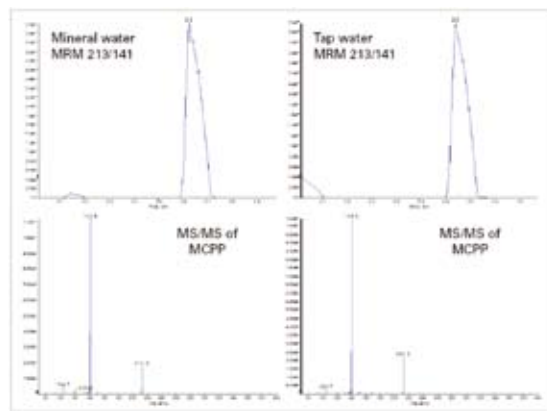


图6. 矿泉水中100 ng/mL MCPP的MRM-EPI扫描数据

可同时触发增强子离子扫描（EPI）而其扫描时间大约为2.5秒，却并不会损失定量灵敏度和子离子扫描灵敏度。

由于矿泉水中含有大量钠离子，目标物在电离时会形成加钠离子，从而影响到MRM灵敏度，但是，图5和图6的数据表明，在定量分析水中Terbutylazine和MCPP残留时，MRM灵敏度没有受到任何影响。

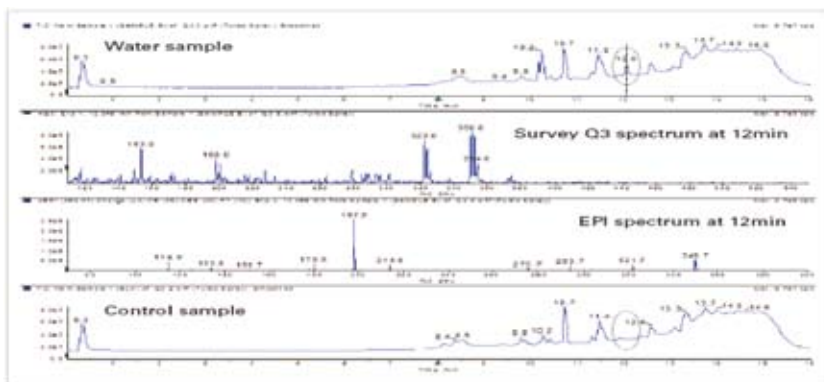


图7是用常规未知物筛查方法的数据，当用空白样品与含有100 ppb目标物的样品进行对照分析，只

能在样品中检测出质荷比为 $m/z=350$ amu的目标物；而用增强子离子扫描（EPI）质谱与谱库对照就可发现此目标物是毒死蜱。

图7. 用Q3全扫描和EPI扫描方法分析空白水样和控制水样的结果

为了比较两种方式的灵敏度，本实验选用了大约70个化合物，这70个化合物包括有机磷农药，鼠药等可能在水环境中出现的物质。首先测试了这两种方法触发EPI的检出限（LOD）；用常规未知物筛查方法分析样品时，设置的Q3扫描触发母离子流强度为500,000 cps（因为背景噪声大约为500,000 cps）；当用

TABLE 1. COMPARISON OF SENSITIVITIES BETWEEN THE GENERAL UNKNOWN SCREENING (GUS) AND MULTI TARGET SCREENING (MTS) APPROACHES								
Compound Name	Compound Class	Polarity	Multi Target Screening			General Unknown Screening		
			MRM	Intensity at 1 μ g/L	-LOD (μ g/L)	Q3 Mass	Intensity at 10ppb	-LOD (μ g/L)
Brodifacoum	rat poison	negative	521.0/79.0	5.80E+04	0.05	521.0	7.70E+05	5.0
Chlorophacinone	rat poison	negative	373.0/201.1	1.23E+04	0.20	373.0	3.40E+05	15.0
Difenacoum	rat poison	negative	443.1/135.0	1.40E+04	0.25	443.1	1.80E+06	1.25
Difethialone	rat poison	negative	537.0/79.0	6.00E+04	0.07	537.0	1.40E+06	5.0
Flocoumafen	rat poison	negative	541.1/161.0	1.30E+04	0.12	541.1	1.40E+06	2.0
Warfarin	rat poison	negative	307.0/161.1	1.80E+04	0.20	307.0	1.80E+05	40.0
Endothal	rat poison	negative	185.0/141.0	6.00E+03	2.0	185.0	-	100
DNOC	cresol	negative	197.0/137.1	5.00E+04	0.10	197.0	2.00E+06	1.25
Azinphos-ethyl	organo-phosphorus	positive	346.0/160.1	5.13E+03	1.0	346.0	6.50E+04	200
Demeton-S-methyl	organo-phosphorus	positive	231.0/89.0	1.00E+04	0.50	231.0	2.30E+05	20.0
Dichlorvos	organo-phosphorus	positive	221.0/127.0	9.33E+02	10.0	221.0	4.00E+04	200
Disulfoton	organo-phosphorus	positive	275.1/89.0	2.00E+03	5.0	275.1	2.00E+04	2000
Propetamphos	organo-phosphorus	positive	282.1/156.0	2.20E+03	2.5	282.1	5.20E+04	200
Tebupirimfos	organo-phosphorus	positive	319.0/153.1	1.90E+04	0.50	319.0	2.90E+05	20.0
Parathion-ethyl	organo-phosphorus	positive	292.1/236.0	4.73E+03	2.0	292.1	1.00E+04	500
Parathion-methyl	organo-phosphorus	positive	281.1/264.3	5.00E+02	10.0	264.1	2.00E+04	400

多目标触发EPI筛查方法分析样品时，MRM触发EPI的离子流强度设置为5000 cps（MRM背景噪声非常小）。多目标触发筛查方法的色谱条件用于两种工作方式的比较，结果是多目标触发筛查方法的灵敏度远远好于常规未知物筛查方法，平均LOD都高出两个数量级。

结论

AB SCIEX公司的4000 QTRAP[®] LC/MS/MS技术可以对水环境样品进行多目标触发筛查和常规未知物的筛查，并确认残留污染目标物；多目标触发筛查方法可快速高灵敏度地筛查和确认水样中有机污染

12、液相色谱大气压光电电离源串联四极杆质谱同时测定 16种多环芳烃残留

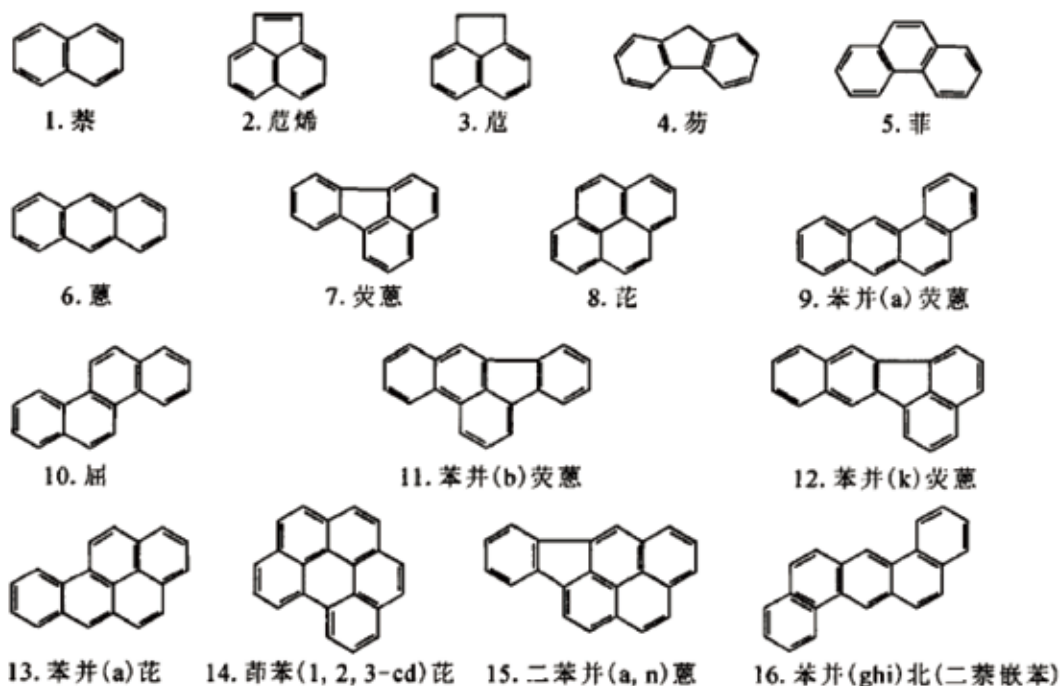
背景

对于多环芳烃类物质，由于化合物结构的复杂性，特殊的稠环结构特点，其物理化学性质非常稳定。这类物质主要是通过焚烧各种有机物如塑料制品、农作物桔杆以及煤炭燃烧过程中产生，然后通过气体排放的形式，进入大气环境中，最后进入水体、土壤环境中，造成对环境的污染。由于这类物质的结构非常稳定，所以很难的在短时间内降解，特别是其中的苯并芘，毒性最大，被认为是高活性致癌物，所以我国饮用水标准和地表水标准中都对其规定了最高允许残留限量，所以检测和控制环境中的这类物质是非常有意义的工作。

由于这类物质是非极性化合物，过去一直用气相色谱和气相色谱质谱技术进行检测，但是，由于这两种技术自身的特点，定量分析的灵敏度和重现性不是很理想，本方法尝试用液相色谱串联质谱技术定量检测这类物质。这类物质由于没有可供电喷雾（ESI）和大气压化学电离（APCI）的反应侧链基团，所以本方法尝试采用大气压光电电离源（APPI）作为液相色谱串联质谱分析方法的离子化源；取得了非常好的效果，这既是对该类有机污染化合物定量分析方法途径的有利补充，也是国内质谱分析领域针对非极性或弱极性化合物离子化模式分析新手段的最新应用。

实验方法

16种多环芳烃的结构如下：



液相方法

液相色谱系统：美国安捷伦1100四元泵系统

色谱柱：沃特世 PAH C184.6 mm x 250 mm, 5 μ m

柱温：30℃

进样量：20 μL

流动相：初始V(水): V(乙晴)—50: 50, 保持8 min后, 经过20 min过渡到V(水): V(乙晴)—0: 100, 保持20 min后, 再经过1 min恢复至初始比例, 保持5 min; 流速: 1000 μL/min

质谱方法

质谱系统：AB SCIEX API 3000三重四极杆串联质谱仪系统, 配有大气压光电电离(APPI)离子源

APPI源：VWD灯保护氮气流速 4 L/分钟

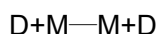
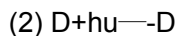
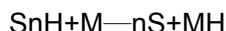
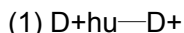
电离方式：APPI+

离子源参数：IS: 1450 V, 雾化气: 12 mL/min, 气帘气: 9 mL/min, 离子源温度: 450℃; 碰撞池出口电压: 13 V, 碰撞池入口电压: 12 V; 碰撞气: 5 mL/min。

数据采集方式：多反应监测 (MRM)。

APPI离子源电离原理

本研究采用的APPI源离子化过程是通过实验中引入掺杂剂(甲苯), 让甲苯捕获APPI源中VWD紫外灯释放的光子能量, 使甲苯在能量传递过程中电离, 继而让甾体或稠环类物质竞争性再次捕捉到甲苯分子上正电荷, 实现目标化合物离子化后, 进行质谱分析器的检测。大气压光电电离源主要离子化过程及工作原理如下:



实验经过Q1全扫描模式分别寻找16种多环芳烃类的母离子, 证明离子化进程遵循(2)过程。其中(1)主要为溶液中电子及能量转移过程(solvent transfer process); (2)主要为目标物中电子及能量转移过程(charge transfer process)。

质谱离子化模式及电离条件的选择和建立

本实验的难点在于化合物的电离。首先尝试使用ESI和APCI源摸索质谱条件, 效果并不理想, 总离子流低, Q1全扫描特征母离子响应不明显, 针对该组化合物的特点, 采用APPI源, 通过改变方式, 将连续推注针阀PEEK管端与HPLC接色谱柱的PEEK管端以三通连接方式共同导入所使用的APPI源LC入口, 进行质谱条件实验。设定HPLC四元泵以200 μL/min-1左右且适合各化合物液相等度分离的流动相比例运行, 再辅助以150℃左右的雾化加热, 使得APPI电离方式得到发挥。HPLC-MS/MS作为仪器分析的实验方法得以正常进行。

结果分析

在数据采集方法中, 由于这类物质具有很好的共轭性, 所以在用APPI+电离过程中只形成M⁺离子, 在进行二级质谱扫描时, 很难产生相应的子离子质谱碎片, 所以数据采集方式采用M和M⁺方式, 同分异构体的定量利用色谱的分离特性, 将其完全分离。表1是16种多环芳烃的质谱采集方式和相应的保留时间信

息。

化合物	Q1	Q3	CE	DP	驻留时间 (ms)	保留时间 (分钟)	定量检出限 (pg)
萘	128	128	10	40	50	10.37	100
萘烯	152	152	10	40	50	12.55	200
萘	154	154	10	40	50	15.28	10
芴	166	166	10	40	50	16.17	20
菲	178	178	10	40	50	17.78	5
蒽	178	178	10	40	50	19.55	5
荧蒽	202	202	10	40	50	20.97	10
芘	202	202	10	40	50	22.07	10
苯并 (a) 蒽	228	228	10	40	50	25.95	5
屈	228	228	10	40	50	27.04	5
苯并 (b) 荧蒽	252	252	10	40	50	29.51	10
苯并 (k) 荧蒽	252	252	10	40	50	31.02	10
苯并 (a) 芘	252	252	10	40	50	32.13	10
茚并 (1,2,3-cd) 芘	276	276	10	40	50	35.06	20
二苯并 (a,n) 蒽	276	276	10	40	50	36.76	20
苯并 (ghi) 北 (二萘嵌	278	278	10	40	50	34.26	20

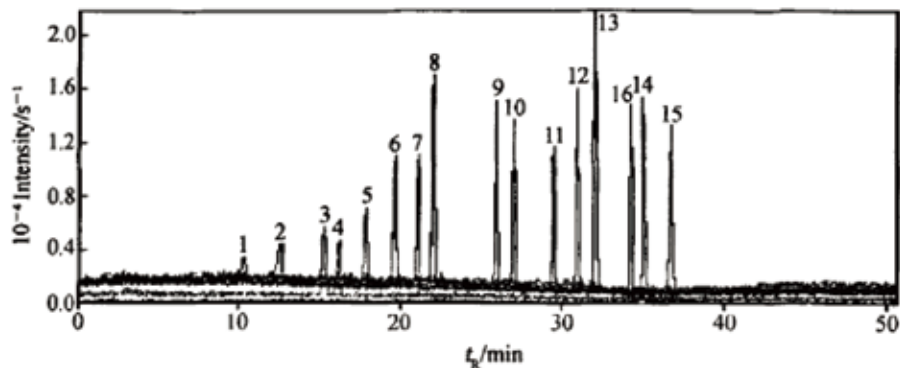


表1. 16种化合物的MRM, 保留时间以及检出限

图1. 16种多环芳烃混合标准品多反应监测(MRM)色谱图

方法回收率

为减少基质对定量的影响, 需要用空白样品液配制一系列基质标准工作液, 并分别进样来绘制标准曲线, 保证所测样品中各物质峰响应值均在仪器的线性范围内。使用本方法检测的16种多环芳烃标准物质的回收率列于表2。

精密度

添加浓度在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 16种多环芳烃的测定回收率及精密度数据是按照GB/T 6379规定确定的, 获得重复性和再现性的值以95%可信度来计算。线性方程及相关系数列于表3。

表 2 16 种多环芳烃在样品中不同添加水平的回收率和精密度实验数据

Table 2 Results of average recovery and precision of 16 PAHs in the negative samples (n=9)

化合物名称	添加水平/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			回收率均值/%			变异系数 RSD/%		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
萘	0.2	0.5	1.0	75.0	82.40	82.20	2.61	1.45	1.43
萘烯	0.2	0.5	1.0	77.7	84.62	82.68	1.27	2.55	2.26
萘	0.2	0.5	1.0	78.0	82.70	86.98	1.38	2.00	2.71
蒽 e	0.2	0.5	1.0	76.8	83.20	83.94	2.60	1.23	2.94
菲	0.2	0.5	1.0	75.1	82.20	82.74	1.74	1.44	2.73
蒹	0.1	0.5	1.0	76.8	86.96	86.78	1.14	1.26	1.18
荧蒹	0.1	0.5	1.0	85.1	85.14	85.14	2.25	2.25	2.35
芘	0.1	0.5	1.0	85.0	85.94	86.32	2.61	3.44	3.12
苯并(a)蒹	0.1	0.5	1.0	86.6	85.88	87.12	2.27	2.40	1.13
屈	0.1	0.5	1.0	84.5	85.34	88.92	2.55	1.55	1.99
苯并(b)荧蒹	0.1	0.5	1.0	84.6	85.50	91.52	0.716	1.39	2.51
苯并(k)荧蒹	0.1	0.5	1.0	85.4	85.24	93.36	2.02	2.18	2.05
苯并(a)芘	0.1	0.5	1.0	86.1	89.02	91.06	1.62	1.23	1.55
苝苯(1,2,3-cd)芘	0.1	0.5	1.0	85.6	85.42	91.04	1.56	1.81	1.35
二苯并(a, n)蒹	0.1	0.5	1.0	86.2	86.38	89.42	1.14	1.68	1.49
苯并(ghi)北(二苯并蒹)	0.1	0.5	1.0	85.8	84.72	89.88	1.70	2.42	1.40

表 3 16 种多环芳烃检测的线性方程及相关系数

Table 3 The linear equation and coefficient of determination of 16 PAHs

化合物名称	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相关系数	线性方程
萘	0.2~5.0	0.969 9	$Y=160X+2.01 \times 10^3$
萘烯	0.2~5.0	0.980 3	$Y=386X+2.93 \times 10^4$
萘	0.2~5.0	0.987 5	$Y=1.03 \times 10^3 X+3.74 \times 10^4$
蒽	0.2~5.0	0.988 9	$Y=833X+2.71 \times 10^4$
菲	0.2~5.0	0.989 2	$Y=1.09 \times 10^3 X+3.14 \times 10^4$
蒹	0.1~5.0	0.988 0	$Y=1.69 \times 10^3 X+6.5 \times 10^4$
荧蒹	0.1~5.0	0.988 9	$Y=1.65 \times 10^3 X+5.42 \times 10^4$
芘	0.1~5.0	0.982 7	$Y=2.27 \times 10^3 X+1.2 \times 10^5$
苯并(a)蒹	0.1~5.0	0.986 7	$Y=2.11 \times 10^3 X+8.74 \times 10^4$
屈	0.1~5.0	0.987 9	$Y=2.05 \times 10^3 X+7.26 \times 10^4$
苯并(b)荧蒹	0.1~5.0	0.979 3	$Y=1.6 \times 10^3 X+9.25 \times 10^4$
苯并(k)荧蒹	0.1~5.0	0.983 7	$Y=2 \times 10^3 X+1.12 \times 10^5$
苯并(a)芘	0.1~5.0	0.988 5	$Y=3.99 \times 10^3 X+1.1 \times 10^5$
苝苯(1,2,3-cd)芘	0.1~5.0	0.986 6	$Y=2.27 \times 10^3 X+9.71 \times 10^4$
二苯并(a, n)蒹	0.1~5.0	0.983 2	$Y=2.53 \times 10^3 X+1.27 \times 10^5$
苯并(ghi)北(二苯并蒹)	0.1~5.0	0.987 1	$Y=2.19 \times 10^3 X+7.69 \times 10^4$

结论

本研究运用HPLC-APPI(+)-MS/MS法对环境中,特别是水环境和土壤环境中的16种多环芳烃残留量进行分析测定,可同时准确鉴别水和土壤中的16种多环芳烃。该方法简明、可靠,克服了HPLC-

13、水环境中丙烯酰胺的LC/MS/MS定量分析方法

实验方法

液相色谱方法

液相色谱：岛津二元高压泵20-AD系统，包括柱温箱，自动进样器，自动脱气机

色谱柱：Phenomenex Luna 3 μ C18 150x3mm

柱温：30 $^{\circ}$ C

进样体积：20 μ L

流动相A：水 + 0.1%甲酸

流动相B：甲醇 + 0.1%甲酸

等度洗脱：A: B=90: 10, 10分钟。

质谱方法

质谱系统：AB SCIEX API 3200串联四极杆质谱系统

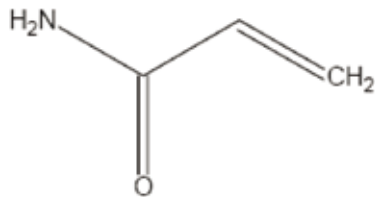
电离方式：ESI+

离子源参数：CUR: 20psi, CAD: 5, IS: 5000V, TEM: 550 $^{\circ}$ C, GS1: 40psi, GS2: 60psi

采集方式：MRM

化合物	Q1	Q3	驻留时间(ms)	DP	CE
丙烯酰胺	72.1	54.9	100	26	15
	72.1	44.1	100	26	25
D3-丙烯酰胺	75.1	58.1	100	26	15

丙烯酰胺的结构



结果分析

本方法采用丙烯酰胺的同位素内标进行定量分析，所以前处理方法可以非常简单，只要将水样进行简单过滤后，进行浓缩，最后用定容至1mL，就可进行LC/MS/MS分析，特别要说明的是，由于丙烯酰胺是水溶性物质，所以在定容时，最好用流动相进行定容。

14、LC/MS/MS技术快速高灵敏定量分析饮用水中11种有机季铵盐

背景

有机季铵盐如百草枯和敌草快等是一类无选择性，无系统性的除草剂，它们广泛地用于控制农业生产过程中的阔叶植物杂草的生长；在农业种植过程中，这些除草剂的使用是非常重要的，因为阔叶杂草类植物对农作物赖以生长的水、光和营养物质有非常强的竞争优势，其结果是如阔叶类杂草植物不能被有效抑制其生长，农作物的产量将会下降80%。但是，这类型的除草剂不仅有毒，而且当其它农作物吸收了这类型的农药后，会改变农作物系统的氧化还原生物特性，严重影响农作物的自然属性。

这类农药是有机季铵盐类，它们是典型的离子型化合物，所以用传统的反相色谱分离这类化合物时，它们几乎没有任何保留。美国环境保护署(EPA)建立了敌草快在饮用水中的最大残留限量是不能高于20 µg/L。

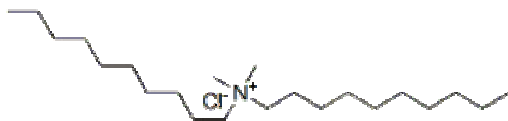
美国EPA 549.2方法中，分析这类除草剂首先用C8 SPE 离子对溶液进行富集提取，然后用离子对流动相反相色谱进行分离，紫外检测器或二极管阵列检测器检测。这种方法不仅需要花费大量时间，而且要求前处理大量样品；此外，离子对流动相反相色谱分离时，数据的稳定性和重现性均不好。

现在，随着色谱柱技术的突破，分析有机季铵盐类化合物的色谱方法变得非常简单容易，这就是最新的亲水色谱柱HILIC，它在传统反相流动相条件下，很容易保留有机季铵盐类化合物，当用HILIC-HPLC-MS-MS方法分析这类物质时，检测限非常高，选择性非常好，LOD可以达到ng/L级，而且数据的稳定性和重现性也非常优良。

实验方法

11种有机季铵盐及结构分别是：

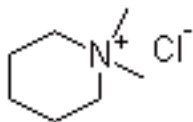
二甲基二癸基氯化铵



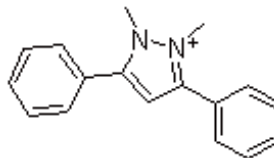
矮壮素



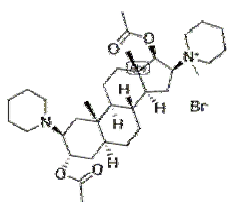
甲哌啶



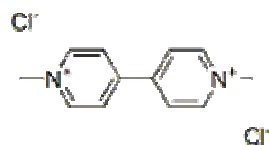
野麦枯



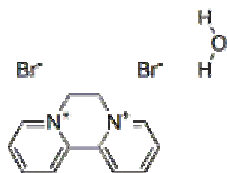
维库溴铵



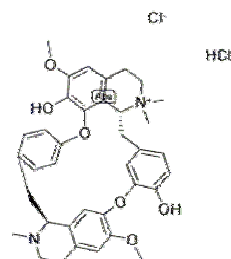
百草枯



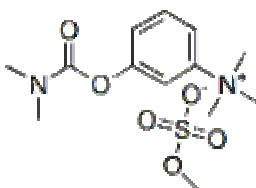
敌草快



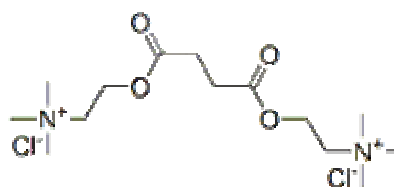
筒箭毒碱



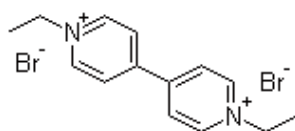
甲硫酸新斯的明



氯化琥珀酰胆碱



乙基紫精



液相色谱条件

岛津二元高压泵UFLC系统

色谱柱: Atlantis HILLIC Silica 2.1x150 mm 5 μm

流动相: A: 含10 mM乙酸铵和0.1%甲酸的水溶液,

B: 含10 mM乙酸铵和0.1%甲酸的95%乙腈/水 (v/v) 溶液

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40℃

色谱梯度	
Time (分钟)	B (%)
0	90
8	10
9.2	10
9.5	90
18	90

质谱条件

AB SCIEX API 3200系统

离子化模式：ESI+

离子源参数：CUR：15，IS：5500，TEM：650，GS1：45，GS2：45，CAD：6。

采集方式：MRM

11种有机季铵盐的MRM参数和保留时间

英文名称	中文名称	Q1	Q3	RT (min)
Chloromequat	矮壮素	122.0	58.1	5.2
DDAC	二甲基二癸基氯化铵	326.4	57.2	2.7
Difenzoquat	野麦枯	249.2	130.1	3.5
Diquat	敌草快	183.2	157.1	8.2
Ethyl viologen	乙基紫精	213.2	185.2	8.6
Mepiquat	甲哌啶	114.1	98.1	6.0
Neostigmine	甲硫酸新斯的明	223.2	72.1	4.9
Paraquat	百草枯	185.2	144.1	8.5
Succinylcholine	氯化琥珀酰胆碱	145.3	93.6	7.8
Vecuronium bromide	维库溴铵	515.5	356.4	6.2
d-Tubocurarine	筒箭毒碱	609.5	386.3	5.8

结果与讨论

11个有机季铵盐除草剂中，有7个是单季铵结构，它们是矮壮素、二甲基二癸基氯化胺、野麦枯、甲哌啶、甲硫酸新斯的明、维库溴铵和筒箭毒碱，其质谱基峰是 M^+ ；还有四个是双季铵结构，它们是敌草快、乙基紫晶、百草枯和氯化琥珀酰胆碱，其中敌草快、乙基紫晶和百草枯的质谱基峰是 $[M-H]^+$ ，同是也能看到 $[M]^{2+}$ 和 M^+ 质谱离子，但强度很低；而氯化琥珀酰胆碱的质谱基峰是双电荷离子 $[M]^{2+}$ ，所以在选择MRM离子对中的母离子时，均按以上扫描进行，图1分别是敌草快和百草枯的质谱图。图2是11种有机季铵盐除草剂的MRM总离子流色谱图，11个化合物在8分钟内能全部分离。

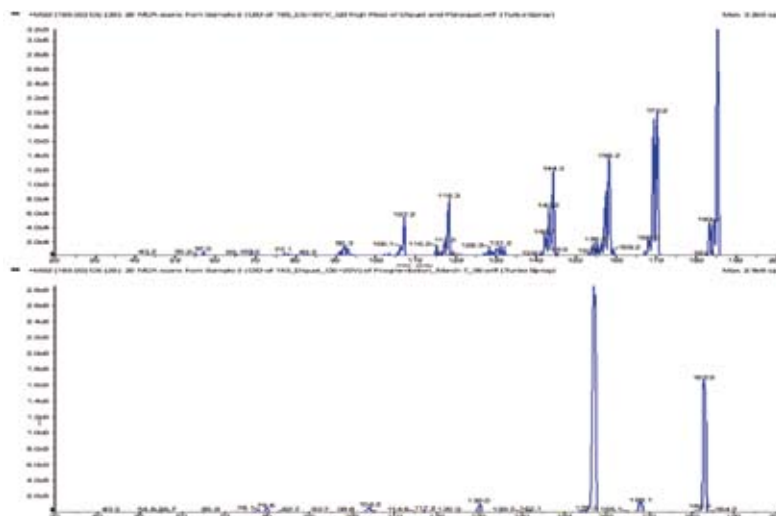


图1. 敌草快和百草枯的质谱图

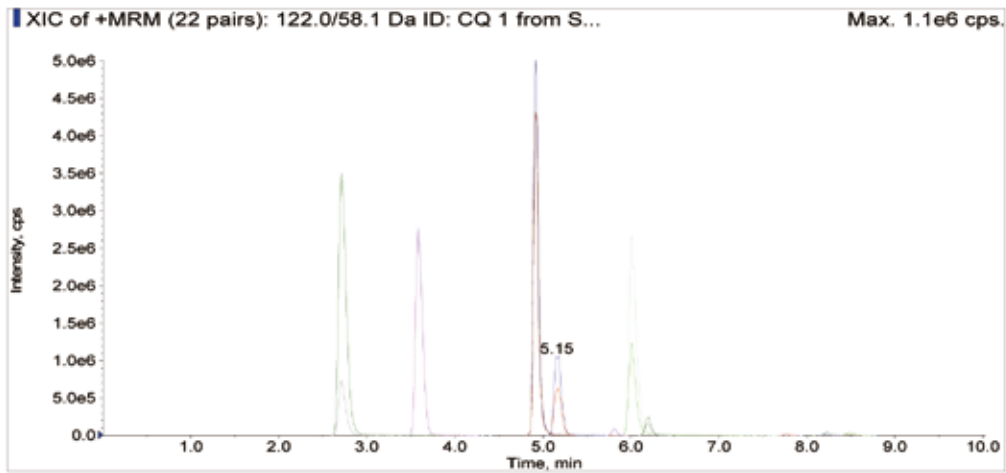


图2. 11种有机季铵盐除草剂的MRM总离子流图

定量结果的灵敏度和重现性

11种有机季铵盐的最低检出限为0.01 ng/L，其灵敏度已高于美国EPA规定的1000倍，由于采用了MRM方式进行数据采集，可完全避免水中复杂基质如无机盐等的干扰，数据的重现性见表2。

Expected Concentration	Sample Name	Number Of Values Used	Mean	Standard Deviation	%CV	Accuracy
0.005000	STD_01N	1 of 1	0.004921	N/A	N/A	9.425207
0.010000	STD_02N	1 of 1	0.010366	N/A	N/A	13.658941
0.020000	STD_03N	1 of 1	0.020593	N/A	N/A	12.965492
0.050000	STD_04N	1 of 1	0.045794	N/A	N/A	9.587589
0.100000	STD_05N	1 of 1	0.101174	N/A	N/A	11.173829
0.200000	STD_06N	1 of 1	0.181080	N/A	N/A	9.540113
0.500000	STD_07N	1 of 1	0.508523	N/A	N/A	11.704586
1.000000	STD_08N	1 of 1	0.997273	N/A	N/A	9.727278
5.000000	STD_09N	1 of 1	5.220530	N/A	N/A	14.410593
10.000000	STD_10N	1 of 1	10.580637	N/A	N/A	15.806370

Sample Name	Sample Type	Acquisition Date	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Peak Height (cps)	Analyte Concentration (ng/mL)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Accuracy (%)
1 0.05ppbSample	Standard	4/2010 2:53:08 AM	4.70e+004	9.35e+003	0.0500	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00	N/A
2 0.05ppbSample	Standard	4/2010 3:11:35 AM	4.82e+004	9.52e+003	0.0500	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00	N/A
3 0.05ppbSample	Standard	4/2010 3:30:04 AM	4.89e+004	9.59e+003	0.0500	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00	N/A
4 0.05ppbSample	Standard	4/2010 3:48:31 AM	4.75e+004	9.85e+003	0.0500	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00	N/A
5 0.05ppbSample	Standard	4/2010 4:07:00 AM	4.64e+004	9.34e+003	0.0500	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00	N/A
6 0.05ppbSample	Standard	4/2010 4:25:29 AM	4.74e+004	9.33e+003	0.0500	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00	N/A

真实的连续进样

Expected Concentration	Sample Name	Number Of Values Used	Mean	Standard Deviation	%CV
0.050000, 0.050000	0.05ppbSample	6 of 6	47566.666667	882.420912	1.855125

表2. 野麦枯的重现性数据

结论

用最新亲水色谱柱HILIC，可以完全在传统反相流动相的条件下，分离11种有机季铵盐除草剂，而且色谱峰形非常对称，这为LC/MS/MS定量分析提供了良好的色谱条件，再配上AB SCIEX公司的API 3200™ LC/MS/MS系统，其定量灵敏度可以达到0.01 ng/L，数据的重现性也好于4%(CV)，LC/MS/MS方法定量分析这类除草剂时，比传统的离子对流动相LC-UV方法省去更多的时间和样品。