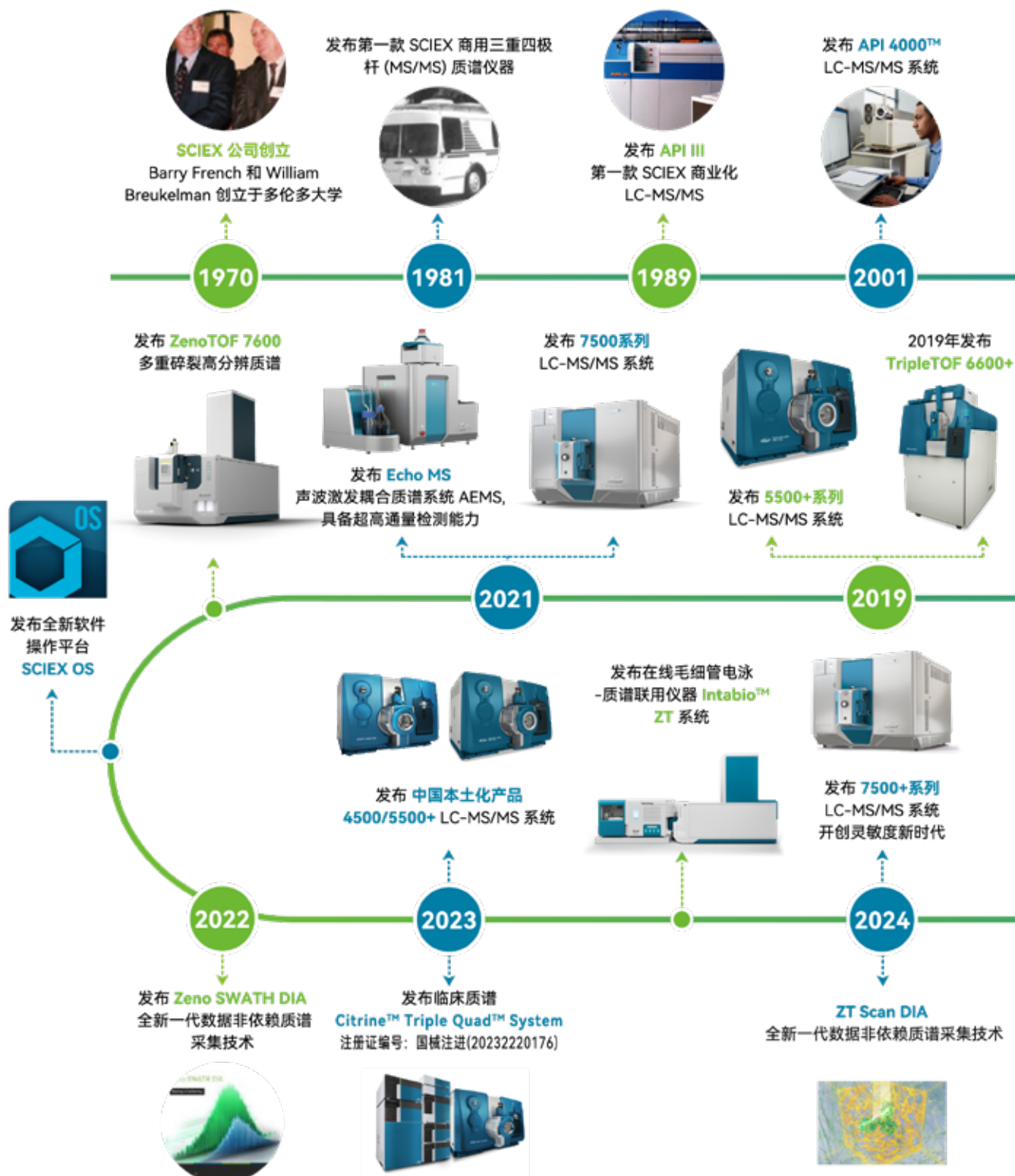


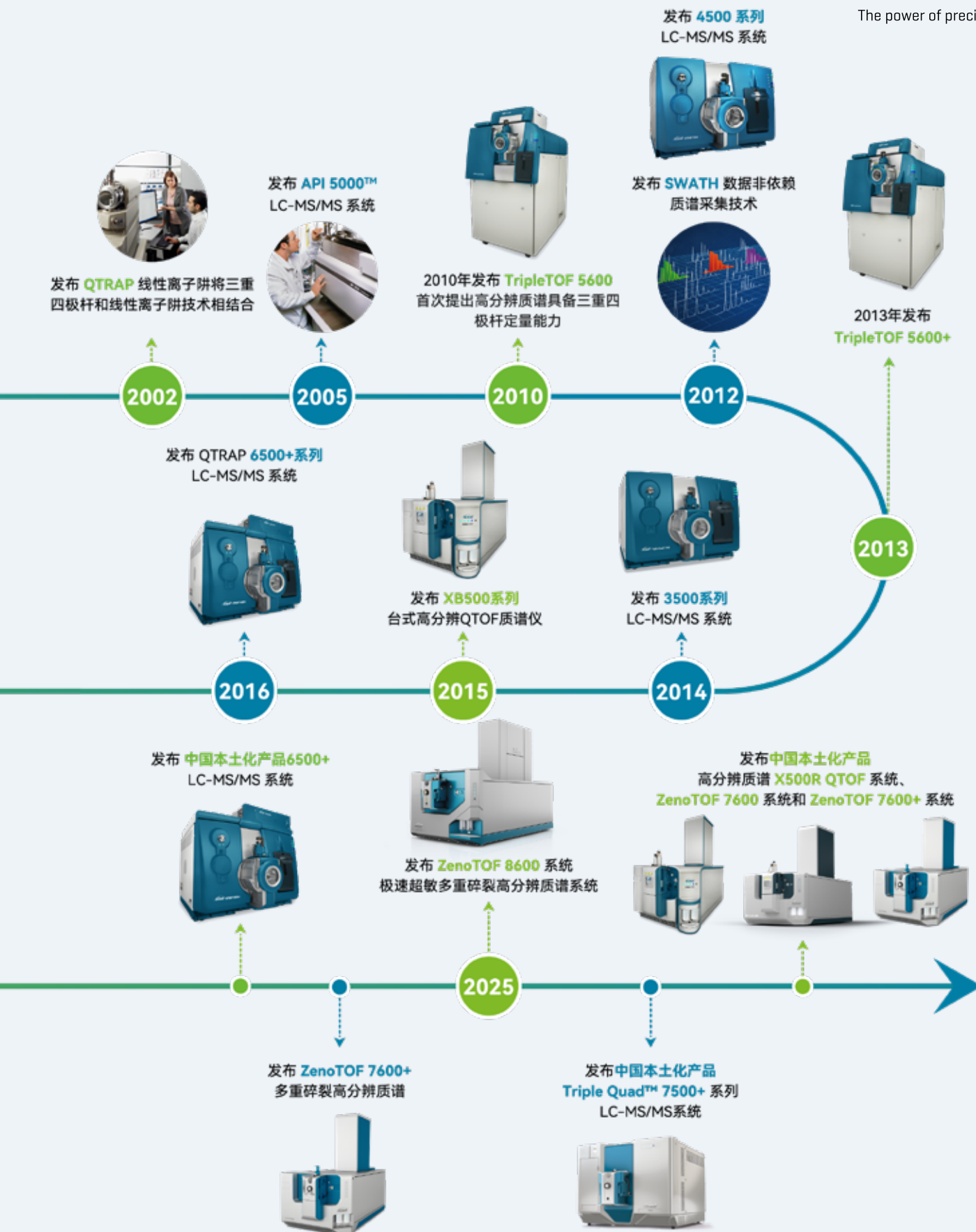
聚焦新污染物，赋能组学科研

——SCIEX 环境应用文集



超过 50 年的创新历程





内容提要

一、新污染物类.....6

1-1 基于 SCIEX Triple Quad™ 6500+ 系统直接进样法测定水体中痕量全氟及多氟化合物 - 直接进样法6

1-2 水体中 130 种全氟及多氟化合物的 LC-MS/MS 快速定量方法 - 直接进样法10

1-3 基于 SCIEX 高灵敏度液质系统直接进样法快速测定水中数百种新污染物 - 直接进样法21

1-4 应用 SCIEX LC-MS/MS 液质联用系统快速测定水样中 28 种内分泌干扰物 - 直接进样法24

1-5 直接进样法测定水质中 20 种新烟碱类农药及其代谢物 - 直接进样法.....29

1-6 LC-MS/MS 法测定水质中苯氧羧酸类除草剂的整体解决方案 - 直接进样法33

1-7 LC-MS/MS 法快速测定水质中 16 种氨基甲酸酯类农药的整体解决方案 - 直接进样法36

1-8 Triple Quad™ 3500 直接进样法检测水中 14 种磺酰脲类除草剂 - 直接进样法39

1-9 大体积进样直接检测水中 247 种 PPCPs 及农药残留的 LC-MS/MS 快速筛查和
定量方法 - 大体积进样法43

1-10 SCIEX Online SPE-Triple Quad 系统测定水质中 75 种全氟及多氟烷基化合物 - Online SPE 法56

1-11 基于 Online SPE-SCIEX 质谱联用系统对水中近 600 种 PPCPs 及农药进行
快速筛查和定量 - Online SPE 法62

1-12 Online SPE-SCIEX 液质联用系统测定水样中 24 种内分泌干扰物 - Online SPE 法66

1-13 使用 LC-MS/MS 方法对垃圾填埋场周围环境介质中的全氟物质进行分析70

1-14 地表水中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的同时检测.....76

1-15 沉积物中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的同时检测.....81

1-16 LC-MS/MS 法快速测定水质中 16 种氨基甲酸酯类农药的整体解决方案87

1-17 土壤中 74 种农药及其代谢物的液质快速检测方法.....90

1-18 固体废弃物中 57 种化合物的 LC-MS/MS 快速筛查和定量方法96

二、饮用水类.....100

2-1 离子色谱质谱联用法用于饮用水中卤代乙酸测定 - 直接进样法 100

2-2 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 - 直接进样法 103

2-3 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 - 直接进样 105

2-4 QTRAP® 6500+ 系统直接进样法同时检测生活饮用水中 57 种抗生素 - 直接进样法 109

2-5 LC-MS/MS 快速检测生活饮用水中农药残留 - 直接进样法 113

4 聚焦新污染物，赋能组学科研——SCIEX 环境应用文集

2-6 液体消毒剂中 6 种季铵盐的定量分析检测 - 直接进样法	117
2-7 SCIEX LC-MS/MS 系统快速定量饮用水中 4 种氯酚类化合物 - 直接进样法	119
2-8 饮用水中 23 种塑化剂的液质快速检测方法 - 直接进样法	122
2-9 液相色谱串联质谱法快速测定水中八种环烷酸的含量 - 直接进样法	126
2-10 液相色谱串联质谱法快速测定水中的戊二醛的含量 - 直接进样法	129
2-11 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 - 大体积进样法	132
2-12 Triple Quad™ 5500 在检测自来水中 13 种卤代酰胺的应用	135
2-13 X500R 高分辨质谱快速测定水质中 8 种微囊藻毒素	140
2-14 采用 SCIEX 质谱快速准确定量分析水中的 9 种微囊藻毒素	144
2-15 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	147
2-16 氯酸盐和高氯酸盐的 LC-MS/MS 定量分析检测	151
2-17 生活饮用水中 11 种全氟化合物的定量分析检测	154

三、环境科研，暴露组学类.....157

3-1 大队列研究：妊娠期暴露于高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐与儿童神经发育的相关性.....	157
3-2 使用 LC-MS/MS 方法对中国六个特大城市人类尿液样本中的卤乙酸进行测定.....	162
3-3 高通量非靶向代谢组学研究低浓度的六溴环十二烷同分异构体对拟南芥代谢的影响.....	167
3-4 手性农药戊唑醇对生菜代谢组和脂质组的立体选择性影响	171
3-5 手性 PCB 91 在蚯蚓体内代谢组学和脂质组学的研究.....	176
3-6 SCIEX LC-MS/MS 系统快速测定血液中尼古丁及其代谢物	182
3-7 土壤中氟环唑代谢物的鉴定	185
3-8 应用 SCIEX 高质量精度质谱高通量分析环境新型有机污染物	188
3-9 离子色谱 - 飞行时间质谱联用测定饮用水中卤代乙酸	194
3-10 ZenoTOF® 7600 系统 Zeno™Trap 及 EAD 碎裂新技术在新污染物筛查中的应用	199
3-11 MetabolitePilot™ 软件结合 SCIEX QTOF 系统在环境中抗生素降解研究中的应用.....	204
3-12 LightSight 软件结合 QTRAP® 质谱系统在土壤中氨基甲酸酯类农药代谢物鉴定的应用.....	207
3-13 X500R QTOF 系统测定 PM2.5 中短、中、长链氯化石蜡含量	210
3-14 X500R 高分辨质谱在环境中抗生素降解研究中的应用.....	213



基于SCIEX Triple Quad™ 6500+系统直接进样法测定水体中痕量全氟及多氟化合物

Rapid quantification of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water by direct injection method using the SCIEX Triple Quad™ 6500+ System

陈慧敏，杨总，刘冰洁

Chen Huimin, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX China

Key words: Triple Quad™ 6500+; Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances; Direct injection

引言

全氟及多氟化合物（Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFAS）是一类人工合成的含氟有机化合物，广泛应用于工业制造（如防水涂层、不粘锅、消防泡沫等）和消费品领域。由于PFAS具有毒性、不易降解和生物蓄积性，对生态系统和人类健康构成潜在威胁，因此已被列入《斯德哥尔摩公约》管控清单。国内外多个标准法规进行相关化合物监测，如国内相关标准如 HJ-1334-2023、DB32/T 4004-2021、GB/T 5750-2023和T/GAIA 022-2023，国外标准如EPA 537、EPA 537.1、EPA 533和EPA 8327等，为饮用水、地表水、地下水等不同水体中PFAS的监测提供了参考依据。

水质标准中PFAS检测限浓度要求极为严格，通常为ng/L甚至pg/L级，一般需要将样品浓缩几十至上千倍后才能进样检测，前处理工作量较大。为在满足国内外标准对PFAS检测灵敏度要求的同时，避免浓缩步骤、实现直接进样以提高工作效率，本方案采用SCIEX Triple Quad™ 6500+ System建立了环境水体中全氟及多氟化合物的快速定量方法。

该方法具有以下特点：

- 1. 覆盖全面：**覆盖目前国内标准关注的所有全氟化合物，以及国外标准中大部分化合物。
- 2. 灵敏度高：**直接进样即可满足现行水质相关标准的检测要求。
- 3. 分析高效：**仅需14分钟，就可同时测定36种全氟及多氟化合物。

1. 实验部分

1.1. 样品前处理：

取环境水样，加入内标混匀后，经高速离心取0.5 mL上清液，再加入0.5 mL甲醇混匀，以供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2. 色谱方法：

分析柱：Poroshell 120 EC-C18 (2.1 × 100 mm, 2.7 μm)

捕集柱：Phenomenex Luna Omega PS C18 (2.1 × 100 mm, 3 μm)

流动相：A：水（2 mM乙酸铵）；B：乙腈

MKT-36440-A



柱温：40℃

洗脱程序：梯度洗脱（表1）

表1. 液相洗脱梯度

Time (min)	Flow (mL/min)	B (%)
0	0.35	15
8.5	0.35	98
10.5	0.35	98
10.6	0.35	15
14	0.35	15

1.3. 质谱方法：

扫描方式：电喷雾电离（electrospray ionization, ESI），负离子模式

离子源参数：

气帘气 (CUR)：30 psi； 碰撞气 (CAD)：10；
喷雾电压 (IS)：-4500 V； 离子源温度 (TEM)：400℃；
雾化气 (GAS1)：60 psi； 辅助加热气 (GAS2)：60 psi；

MRM离子对见附表

2. 实验结果与讨论：

2.1. 色谱图

36种全氟及多氟化合物的典型色谱图（如图1），各化合物灵敏度满足水质各标准中的检测要求。

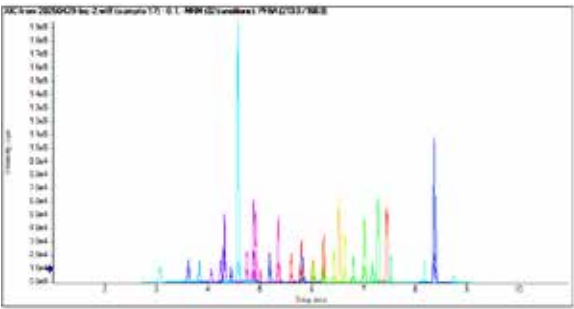


图1. 36种全氟及多氟化合物的提取离子流色谱图

2.2. 标准曲线考察

针对36种全氟及多氟化合物，采用内标法，在线性范围内线性关系良好，线性相关性系数r均达到0.996以上（如图2）。

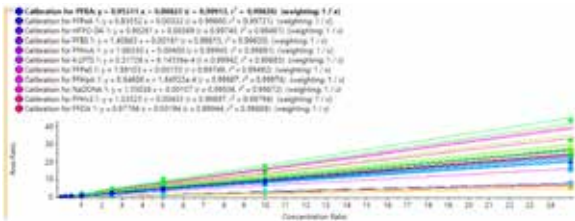


图2. 36种全氟及多氟化合物的标准曲线

2.3. 重复性和回收率考察

以实际地表水样为基质，在1、5、10 ng/L三个添加浓度水平下（n=3），所有目标化合物的平均加标回收率在87%~105%之间，满足准确定量要求。对1 ng/L的标准溶液连续进样6针，各化合物色谱峰响应的相对标准偏差（RSD）均小于3%。具体色谱图参见图3。方法学验证结果表明，本方法具有良好的准确度与重现性。

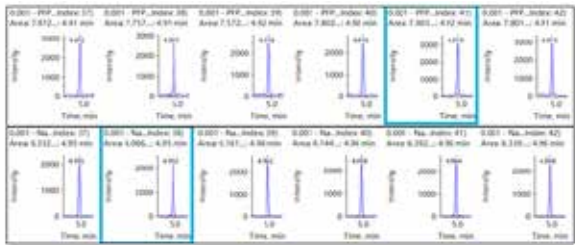


图3. PFPeS色谱图(上)和NADONA色谱图（下）

3. 小结

本方案基于SCIEX Triple Quad™ 6500+ 系统，建立了水样中36种全氟及多氟化合物（PFAS）的快速液质联用检测方法。该方法覆盖范围广、灵敏度高、分析速度快、结果准确，可直接进样，满足现行水质标准对PFAS的检测限要求，显著提升了水体中PFAS的分析检测效率。

MKT-36440-A



附表1 36种全氟化合物质谱离子对列表

母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	保留时间 (min)	ID	DP (V)	CE (V)	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	保留时间 (min)	ID	DP (V)	CE (V)
213	168.9	2.03	PFBA	-19	-13	530.9	83	6.45	9Cl-PF3ONS-2	-50	-70
263	218.9	3.4	PFPeA-1	-26	-11	549	80	6.56	PFNS-1	-6	-120
284.9	169	4.29	HFPO-DA-1	-5	-11	549	99	6.57	PFNS-2	-6	-107
284.9	185	4.29	HFPO-DA-2	-5	-23	562.9	518.9	6.36	PFUdA-1	-29	-15
298.9	80	4.14	PFBS-1	-70	-65	562.9	268.9	6.37	PFUdA-2	-29	-26
298.9	99	4.14	PFBS-2	-70	-36	570	419	5.99	N-MeFOSAA-1	-40	-27
312.9	268.9	4.09	PFHxA-1	-11	-11	570	218.9	5.99	N-MeFOSAA-2	-40	-34
312.9	119	4.09	PFHxA-2	-11	-26	584	419	6.17	N-EtFOSAA-1	-40	-27
326.9	306.8	3.89	4:2FTS-1	-50	-29	584	219	6.17	N-EtFOSAA-2	-40	-35
326.9	81.1	3.89	4:2FTS-2	-50	-52	598.8	79.9	6.95	PFDS-1	-100	-137
349	80	4.75	PFPeS-1	-80	-83	598.8	98.9	6.95	PFDS-2	-100	-118
349	99	4.75	PFPeS-2	-80	-37	612.8	569	6.75	PFDoA-1	-20	-19
362.9	318.9	4.62	PFHpA-1	-20	-14	612.8	168.9	6.74	PFDoA-2	-20	-33
362.9	168.9	4.62	PFHpA-2	-20	-24	630.9	450.8	7.21	11Cl-PF3OUdS-1	-50	-41
376.9	251	4.8	NaDONA-1	-10	-14	630.9	83	7.22	11Cl-PF3OUdS-2	-50	-84
376.9	84.9	4.8	NaDONA-2	-10	-34	662.8	618.8	7.12	PFTTrDA-1	-40	-17
398.9	80	5.25	PFHxS-1	-70	-75	662.8	168.9	7.12	PFTTrDA-2	-40	-34
398.9	99	5.25	PFHxS-2	-70	-79	712.8	668.8	7.48	PFTeDA-1	-40	-17
412.9	368.9	5.09	PFOA-1	-30	-15	712.8	168.9	7.49	PFTeDA-2	-40	-39
412.9	168.9	5.08	PFOA-2	-30	-25	813	768.9	8.14	PFHxDA-1	-70	-20
426.8	407	4.88	6:2FTS-1	-40	-34	813	168.9	8.13	PFHxDA-2	-70	-35
426.8	80.9	4.9	6:2FTS-2	-40	-74	913	868.9	8.69	PFODA-1	-70	-25
448.7	79.9	5.71	PFHpS-1	-100	-104	913	168.9	8.69	PFODA-2	-70	-38
448.7	98.9	5.71	PFHpS-2	-100	-88	314.9	134.9	4.43	PFEESA-1	-30	-30
462.9	418.9	5.51	PFNA-1	-19	-14	314.9	83	4.43	PFEESA-2	-30	-23
462.9	218.9	5.52	PFNA-2	-19	-23	228.9	84.9	2.74	PFMPA-1	-5	-13
498	78	7.38	PFOSA-1	-40	-88	228.9	184.9	2.78	PFMPA-2	-5	-9
498	169	7.39	PFOSA-2	-40	-38	278.9	85	3.64	PFMBA-1	-5	-13
498.9	80	6.16	PFOS-1	-60	-96	278.9	235	3.61	PFMBA-2	-5	-9
498.9	99	6.15	PFOS-2	-60	-99	368.9	169	5.07	11H-PFDA-1	-30	-30
512.9	218.9	5.95	PFDA-1	-33	-24	368.9	219	5.08	11H-PFDA-2	-30	-20
512.9	468.9	5.95	PFDA-2	-33	-16	545	481	5.75	1H-PFHpA-1	-20	-18
526.9	506.8	5.74	8:2FTS-1	-50	-37	545	169	5.75	1H-PFHpA-2	-20	-28
526.9	80.9	5.75	8:2FTS-2	-50	-84	980	806	8.31	HPFPP-1	-20	-36
530.9	351	6.45	9Cl-PF3ONS-1	-50	-36	980	544	8.31	HPFPP-2	-20	-81

MKT-36440-A



附表2 36种全氟化合物质谱离子对列表

母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	保留时间 (min)	ID	DP (V)	CE (V)
217	172	2.03	PFBA-13C4	-19	-13
314.9	269.9	4.09	PFHxA-13C2	-11	-11
417	372	5.08	PFOA-13C4	-40	-15
502.9	80	6.15	PFOS-13C4	-60	-96
467.9	422.9	5.51	PFNA-13C5	-19	-14
402.9	83.9	5.25	PFHxS-18O2	-70	-75
514.9	469.9	5.95	PFDA-13C2	-33	-16
564.9	519.9	6.37	PFUnDA-13C2	-29	-15
286.9	169	4.3	HFPO-DA-13C3	-5	-11
589	419	6.17	NEtFOSAA-D5	-40	-27
615	570	6.74	PFDoDA-13C2	-20	-19
414.9	370	5.08	PFOA-13C2	-40	-15

MKT-36440-A



水体中130种全氟及多氟化合物的LC-MS/MS快速定量方法

Rapid quantification of 130 perfluorinated and polyfluorinated compounds in water by LC-MS/MS

赵刘清¹, 夏瑜², 施静², 杨总¹, 刘冰洁¹

Zhao Liuqing¹, Xia Yu², Shi Jing², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹

¹ SCIEX China; ² 苏州市疾病预防控制中心

Key words: Triple Quad™ 7500+; Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds

引言

全氟及多氟化合物 (Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 是一类人工合成的含氟有机化合物, 广泛应用于工业制造 (如防水涂层、不粘锅、消防泡沫) 和消费品领域。由于PFAS分子中C-F键的高稳定性, 其在环境中极难降解, 可通过水循环、大气传输等途径广泛迁移, 并因本身毒性和生物蓄积性对生态系统和人类健康构成潜在威胁。研究表明, 部分PFAS (如PFOS、PFOA) 与内分泌干扰、免疫抑制及致癌性密切相关, 已被列入《斯德哥尔摩公约》管控清单, 并受到美国环保署 (EPA) 和世界卫生组织 (WHO) 的高度关注。

水体是PFAS污染的主要载体, 其环境赋存浓度通常为 ng/L 甚至 pg/L 级, 对分析方法提出极高要求。此外, PFAS 替代品 (如短链PFAS、氟调聚醚等) 已经推广使用, 而现有分析方法多聚焦于传统PFAS, 对新衍生物及异构体的识别能力不足, 导致污染评估存在显著盲区。本方案采用 SCIEX Triple Quad™ 7500+ System 建立了环境水体中130种全氟及多氟化合物的快速定量方法, 该方法具有以下几个特点:

1. 本方法覆盖范围广, 包括全氟羧酸、全氟磺酸、全氟磺酰胺、调聚物磺酸盐、氟调聚物、多氟膦酸及其它

全氟替代物共130种, 远超目前国内外标准关注的种类与数目。

2. 本方法灵敏度高, 绝大多数全氟化合物检出限可达 fg 级别。
3. 本方法分析通量高, 同时测定130种全氟化合物及32种内标。
4. 本方法实用性强, 以环境水样为基质考察回收率和重复性, 每个浓度重复6份, 加标回收率均在78.9%~118.5%之间, 相对标准偏差 (RSD%) 小于5%。

1. 实验部分

1.1. 样品前处理:

环境水样0.5 mL加入内标, 加入0.5 mL甲醇, 混匀后离心, 取上清液, 以供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2. 色谱方法:

分析柱: C18 (2.1 × 100mm, 2.7 μm)

捕集柱: Phenomenex Luna Omega PS C18 (2.1 × 100mm, 3 μm)

流动相: A: 水 (4 mM 乙酸铵);

B: 乙腈

柱温: 40 °C

MKT-35421-A



洗脱程序：梯度洗脱（表1）

表1. 液相洗脱梯度

Time (min)	Flow(mL/min)	B (%)
0	0.35	10
0.5	0.35	10
1.5	0.35	30
3	0.35	35
9	0.35	50
14	0.35	75
15	0.35	99
17	0.35	99
17.1	0.35	10
20	0.35	10

1.3. 质谱方法：

扫描方式：电喷雾电离（electrospray ionization, ESI），正负切换

离子源参数：

喷雾电压 (IS): 2200 V; 气帘气 (CUR): 32 psi;
离子源温度(TEM): 350℃; 辅助加热气(GAS2): 70psi;
雾化气 (GAS 1): 35 psi;
MRM离子对见附表

2. 实验结果与讨论：

2.1. 色谱质谱条件优化

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：C18 (2.1×100 mm, 2.7 μm)，捕集柱：Luna Omega PS C18(2.1×100mm, 3 μm)，流动相A为 4 mM乙酸铵，B为乙腈，兼顾了各化合物的峰型和灵敏度（如图1所示）。

2.2. 灵敏度、线性、回收率和重复性考察

基于Triple Quad™ 7500+的灵敏度优势，本方法采用直接进样法对PFAS进行检测。经统计，绝大多数化合物灵敏度达到fg级别，满足环境水体中全氟化合物的检测要求。考虑到不同水体对全氟定量准确度的影响，方法采用内标法进行校正，130种全氟化合物在1-2000 ng/L的浓度范围

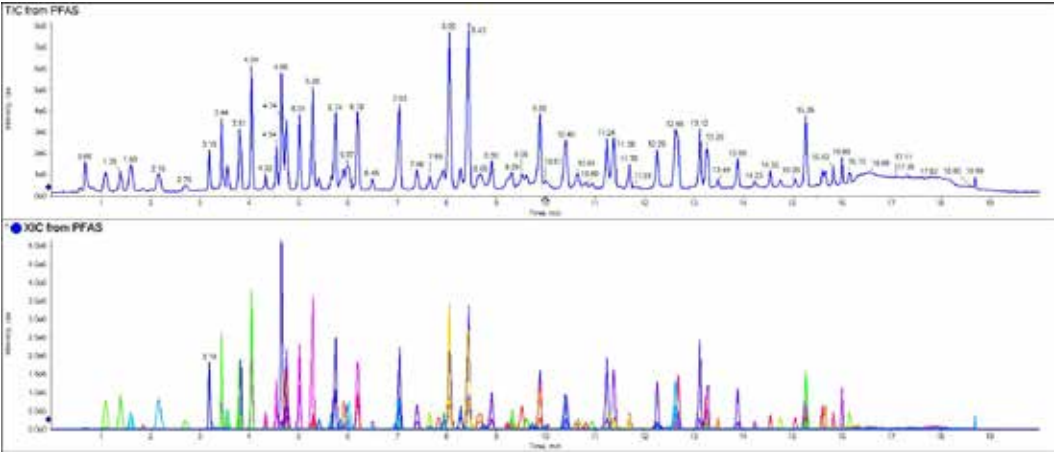


图1. 130种全氟及多氟化合物的总离子流色谱图（上）和提取离子色谱图（下）

MKT-35421-A

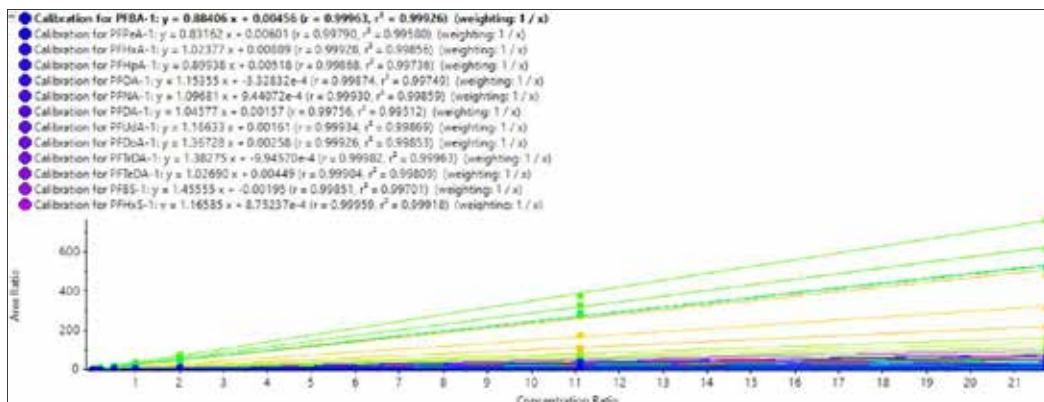


图2. 130种全氟及多氟化合物的标准曲线

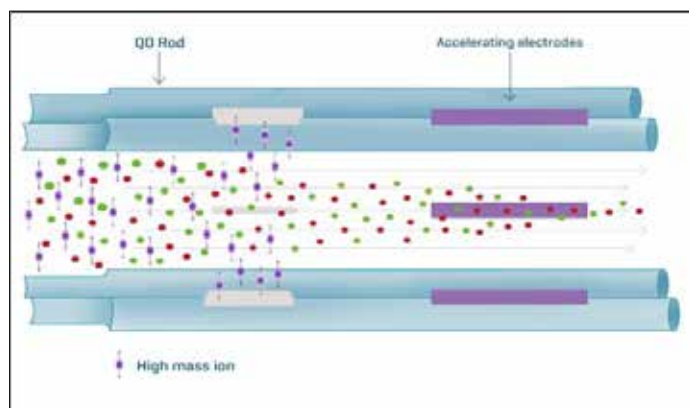


图3. Q0加速电极（紫色模块）

内的线性相关性系数 r^2 均达到0.995以上（如图2），表明线性关系良好。

为考察方法在实际样品中的准确度和重复性，在自来水中分别添加混合标品，配制成1 ng/L、5 ng/L和10 ng/L三个浓度的样品，每个浓度重复6份，样品加标回收率均在78.9 %~118.5%之间，相对标准偏差（RSD%）在5%（ $n=6$ ）以内，实验结果表明该方法具有较好的回收率以及良好的重复性。

2.3. 通量考察

SCIEX Triple Quad™ 7500+系统在Q0区域后半段增设了加速电极（图3），使离子加速通过Q0。该技术将7500+系统单位时间内的MRM通量提升至800+ MRM/s，因此可以实现不分段采集一针进样轻松检测数百个MRM通道，灵敏度和分段采集效果相当（图4）。且测试发现，不分段扫描时驻留时间最低可设置0.1 ms，可保证灵敏不下降（图5）。

MKT-35421-A

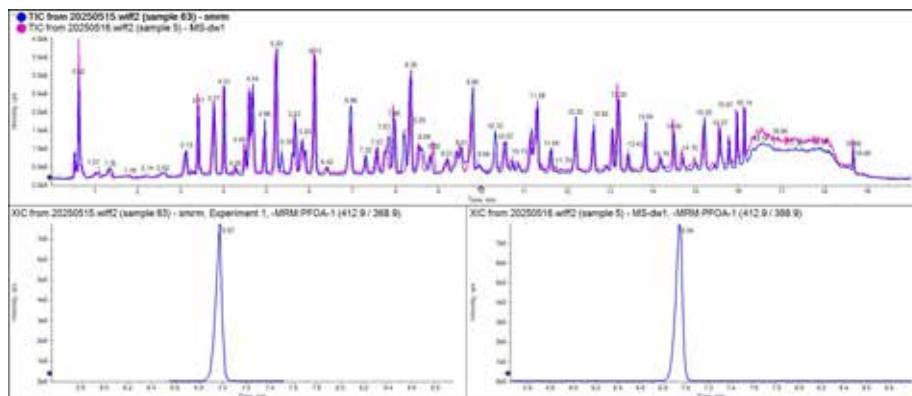


图4. 分段扫描（蓝）与不分段扫描（紫）TIC图，PFOA分段（左下）与不分段（右下）

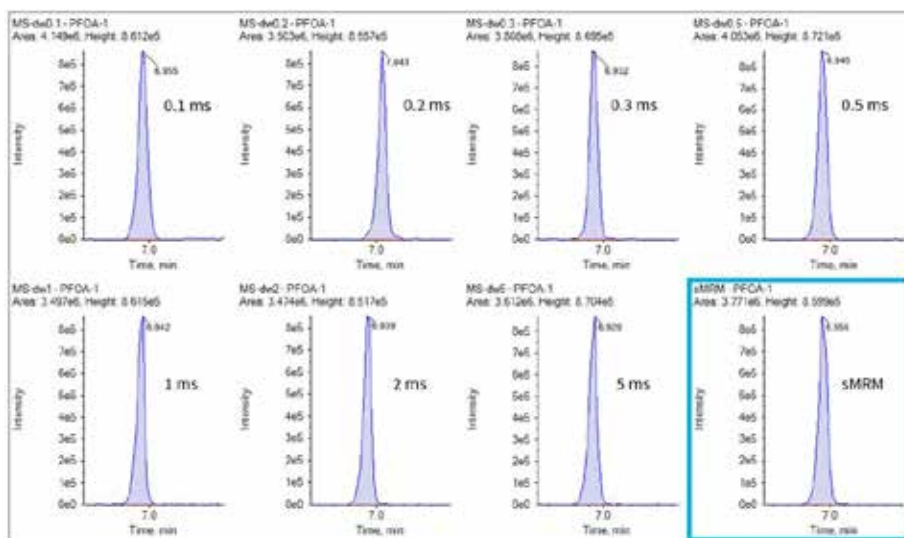


图5. 不同驻留时间下PFOA响应比较

3. 小结

本文采Triple Quad™ 7500+ 系统结合SCIEX ExionLC™ AE 建立了水样中 130种全氟及多氟化合物的快速液质联用检测方法，该方法具有覆盖范围广，灵敏度高，分析

速度快、准确度高等特点，足以满足水样直接进样的检测要求，对于水体中全氟化合物的分析检测具有重要的参考意义。

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	Q0D(V)
1	羧酸	76-05-1	C ₂ HF ₃ O ₂	TFA 1	0.65	113	69	-16	-10
TFA 2				0.65	113	113	-5	-10	
2		422-64-0	C ₃ HF ₅ O ₂	PFPrA 1	1.37	163	119	-14	-10
				PFPrA 2	1.37	163	69	-44	-10
3		377-73-1	C ₄ HF ₇ O ₃	PFMPA 1	3.41	228.9	84.9	-13	-10
				PFMPA 2	3.41	228.9	184.9	-9	-10
4		640-688-5	C ₅ HF ₉ O ₃	PFMBA 1	4.01	278.9	85	-13	-10
				PFMBA 2	4	278.9	235	-9	-10
5		375-22-4	C ₄ HF ₇ O ₂	PFBA-1	3.17	213	168.9	-11	-40
				PFBA-2	3.16	213	19	-45	-40
6		2706-90-3	C ₅ HF ₉ O ₂	PFPeA-1	3.8	263	218.9	-11	-40
				PFPeA-2	3.8	263	69	-55	-40
7		307-24-4	C ₆ HF ₁₁ O ₂	PFHxA-1	4.62	312.9	269.1	-13	-40
				PFHxA-2	4.62	312.9	119.2	-26	-40
8		375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂	PFHpA-1	5.75	362.9	318.9	-19	-40
				PFHpA-2	5.75	362.9	168.9	-23	-40
9		335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂	PFOA-1	7.31	412.9	368.9	-17	-20
				PFOA-2	7.31	412.9	168.9	-23	-20
10		375-95-1	C ₉ HF ₁₇ O ₂	PFNA-1	9.18	462.9	418.9	-18	-20
				PFNA-2	9.18	462.9	218.9	-25	-20
11		335-76-2	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	PFDA-1	11.11	512.9	468.9	-20	-20
				PFDA-2	11.11	512.9	218.9	-24	-20
12		2058-94-8	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	PFUdA-1	12.14	562.9	518.9	-19	-40
				PFUdA-2	12.14	562.9	268.9	-28	-40
13		307-55-1	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	PFDoA-1	12.87	612.8	568.8	-20	-40
				PFDoA-2	12.87	612.8	168.9	-35	-40
14		72629-94-8	C ₁₃ HF ₂₅ O ₂	PFTTrDA-1	13.48	662.8	618.8	-21	-40
				PFTTrDA-2	13.48	662.8	168.9	-38	-40
15		376-06-7	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂	PFTTeDA-1	14.03	712.8	668.8	-21	-40
				PFTTeDA-2	14.03	712.8	168.9	-35	-40
16		141074-63-7	C ₁₅ HF ₂₉ O ₂	PFPeDA 1	14.5	762.9	719	-20	-5
				PFPeDA 2	14.5	762.9	168.8	-39	-5
17		67905-19-5	C ₁₆ HF ₃₁ O ₂	PFHxDA-1	15	813	768.9	-24	-10
				PFHxDA-2	15.01	813	168.9	-37	-10
18		16517-11-6	C ₁₈ HF ₃₅ O ₂	PFODA-1	15.77	912.8	868.8	-24	-10
				PFODA-2	15.77	912.8	168.9	-40	-10
19		172155-07-6	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	PF-3,7-DMOA 1	11.1	513	469	-13	-40
				PF-3,7-DMOA 2	11.09	513	269	-28	-40
20		NA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	iso-PFNA 1	8.65	462.9	418.9	-18	-20
				iso-PFNA 2	8.65	462.9	218.9	-25	-20
21		1546-95-8	C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₂	HPFHpA 1	4.68	345	281	-15	-5
				HPFHpA 2	4.68	345	131	-35	-5
22		34598-33-9	C ₁₁ H ₅ F ₁₇ O ₂	4HPFUnA 1	10.54	491	387	-21	-40
				4HPFUnA 2	10.55	491	317	-51	-40

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表（续）

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	Q0D(V)
23	羧酸	375-83-7	C ₇ HF ₁₅	1H-PFHpA 1	7.29	368.9	169	-30	-10
1H-PFHpA 2				7.29	368.9	219	-20	-10	
24		1765-48-6	C ₁₀ H ₁₂ F ₈ O ₂	11H-PFDA 1	10.45	545	481	-18	-10
				11H-PFDA 2	10.45	545	169	-28	-10
25	27854-31-5	C ₁₀ H ₃ F ₁₇ O ₂	H2PFDA 1	8.44	476.9	393	-22	-5	
H2PFDA 2			8.43	476.9	413	-11	-5		
26		1493-13-6	CHF ₃ O ₃ S	PFMS 1	1.02	149	80	-31	-10
PFMS 2				1.02	149	99	-38	-10	
27		354-88-1	C ₂ HF ₅ O ₃ S	PFEtS 1	2.72	199	80	-33	-10
				PFEtS 2	2.71	199	99	-35	-10
28	423-41-6	C ₃ HF ₇ O ₃ S	PFPrS 1	3.76	249	80	-55	-10	
PFPrS 2			3.76	249	99	-36	-10		
29	375-73-5	C ₄ HF ₉ O ₃ S	PFBS-1	4.72	298.9	80	-63	-80	
PFBS-2			4.72	298.9	99	-36	-80		
30	355-46-4	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	PFHxS-1	7.75	398.9	80	-79	-80	
PFHxS-2			7.75	398.9	99	-75	-80		
31	375-92-8	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	PFHpS-1	9.77	448.9	79.9	-98	-80	
PFHpS-2			9.77	448.9	98.9	-86	-80		
32		1763-23-1	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	PFOS-1	11.55	498.9	80	-102	-80
PFOS-2				11.54	498.9	99	-95	-80	
33		2706-91-4	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S	PFPeS-1	6.01	349	80	-80	-80
				PFPeS-2	6.01	349	99	-78	-60
34	68259-12-1	C ₉ HF ₁₅ O ₃ S	PFNS-1	12.47	549	80	-86	-60	
PFNS-2			12.47	549	99	-84	-60		
35	335-77-3	C ₁₀ HF ₂₁ O ₃ S	PFDS-1	13.16	598.8	79.9	-112	-60	
PFDS-2			13.16	598.8	98.9	-106	-60		
36	79780-39-5	C ₁₂ HF ₂₅ O ₃ S	PFDoS-1	14.27	699	80	-117	-60	
PFDoS-2			14.27	699	99	-102	-60		
37	174675-49-1	C ₁₃ HF ₂₇ O ₃ S	PFTrDS 1	14.75	748.9	279.9	-75	-5	
PFTrDS 2			14.74	748.9	229.9	-76	-5		
38	749786-16-1	C ₁₁ HF ₂₃ O ₃ S	PFUdS 1	13.74	648.9	79.9	-140	-100	
PFUdS 2			13.74	648.9	99	-140	-100		
39	2481740-05-8	C ₈ ClF ₁₆ HO ₃ S	8Cl-PFOS-1	11.83	514.8	79.9	-100	-10	
8Cl-PFOS-2			11.83	514.8	98.9	-97	-10		
40	15756426-58-1	C ₈ HClF ₁₆ O ₄ S	9Cl-PF3ONS-1	12.24	530.9	351	-36	-60	
9Cl-PF3ONS-2			12.24	530.9	83	-70	-60		
41	763051-92-9	C ₁₀ HClF ₂₀ O ₄ S	11Cl-PF3OUdS-1	13.59	630.9	450.8	-41	-60	
11Cl-PF3OUdS-2			13.59	630.9	83	-84	-60		
42	113507-82-7	C ₄ HF ₉ O ₄ S	PFEESA-1	5.25	314.9	83	-25	-20	
PFEESA-2			5.25	314.9	134.9	-32	-20		
43	磺酸	NA	iso-PFNS 1	12.23	549	80	-86	-60	
iso-PFNS 2			12.23	549	99	-84	-60		
44	646-83-3	C ₈ HF ₁₅ O ₃ S	PFECHS 1	9.43	461	381	-40	-40	
PFECHS 2			9.43	461	98.9	-60	-40		

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表（续）

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	Q0D(V)
45		2355-31-9	$C_{11}H_6F_{17}NO_4S$	N-MeFOSAA-1	11.27	570	419	-27	-60
				N-MeFOSAA-2	11.27	570	218.9	-34	-60
46		2991-50-6	$C_{12}H_8F_{17}NO_4S$	N-EtFOSAA-1	11.72	584	419	-27	-60
				N-EtFOSAA-2	11.72	584	219	-35	-60
47		41997-13-1	$C_6H_2F_{13}NO_2S$	FHxSA 1	10.51	398	78	-70	-40
				FHxSA 2	10.51	398	169	-33	-40
48		2806-24-8	$C_{10}H_4F_{17}NO_4S$	FOSAA 1	10.41	556	498	-40	-40
				FOSAA 2	10.41	556	419	-37	-40
49		754-91-6	$C_8H_2F_{17}NO_2S$	FOSA-I-1	13.24	497.8	77.9	-95	-40
				FOSA-I-2	13.24	497.8	477.8	-32	-40
50		4151-50-2	$C_{10}H_6F_{17}NO_2S$	N-EtFOSA-M-1	15.51	526	168.9	-36	-10
				N-EtFOSA-M-2	15.51	526	218.9	-33	-10
51		31506-32-8	$C_9H_4F_{17}NO_2S$	N-MeFOSA-M-1	15.06	511.9	168.9	-38	-10
				N-MeFOSA-M-2	15.06	511.9	218.9	-34	-10
52		1691-99-2	$C_{12}H_{10}F_{17}NO_3S$	N-EtFOSE 1	15.36	616	45	-58	-5
				N-EtFOSE 2	15.36	630	58.9	-71	-5
53		30334-69-1	$C_4H_2F_9NO_2S$	FBSA 1	6.06	298	77.9	-59	-5
				FBSA 2	6.06	298	63.9	-97	-5
54	磺酰胺	34454-97-2	$C_7H_8F_9NO_3S$	N-MeFBSE 1	10.39	402	45	-48	-5
				N-MeFBSE 2	10.38	416	59	-48	-5
55		24448-09-7	$C_{11}H_8F_{17}NO_3S$	N-MeFOSE-1	14.9	616	59	-64	-10
				N-MeFOSE-2	14.9	602	45	-54	-10
56		82765-77-3	$C_7H_2F_{15}NO_2S$	FHpSA 1	12.21	448	77.9	-74	-10
				FHpSA 2	12.21	448	64	-150	-10
57		4262-70-8	$C_{10}H_2F_{21}NO_2S$	FDSA-I 1	14.73	598	169	-46	-10
				FDSA-I 2	14.73	598	77.9	-100	-10
58		68298-12-4	$C_5H_4F_9NO_2S$	N-MeFBSA-M 1	11	312.1	219	-24	-10
				N-MeFBSA-M 2	10.99	312.1	65	-47	-10
59		82765-76-2	$C_5H_2F_{11}NO_2S$	FPeSA-I 1	8.08	348	64	-118	-10
				FPeSA-I 2	8.08	348	77.9	-56	-10
60		40630-67-9	$C_6H_6F_9NO_2S$	N-EtFBSA-M 1	12.23	326.1	219	-25	-10
				N-EtFBSA-M 2	12.23	326.1	126	-25	-10
61		68259-15-4	$C_7H_4F_{13}NO_2S$	N-Me-FHxSA 1	13.57	412	169	-33	-10
				N-Me-FHxSA 2	13.57	412	119	-44	-10
62		34449-89-3	$C_8H_{10}F_9NO_3S$	N-EtFBSE-M 1	11.77	430	59	-47	-5
				N-EtFBSE-M 2	11.77	416	45	-50	-5
63		34455-29-3	$C_{15}H_{19}F_{13}N_2O_4S$	N-CMAmP-6:2FOSA 1	8.4	571	440	45	20
				N-CMAmP-6:2FOSA 2	8.4	571	468	41	20

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表（续）

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	Q0D(V)
64	磺酰胺	38850-51-0	$C_{12}H_{15}F_{13}N_2O_2S$	N-TAmP-FHxSA 1	8	499	60	91	20
N-TAmP-FHxSA 2				8.01	499	348	50	20	
65		171184-14-8	$C_{12}H_{14}F_{11}NO_2$	5: 3FTB 1	5.62	414.1	58	81	10
				5: 3FTB 2	5.62	414.1	104	38	10
66		171184-02-4	$C_{12}H_{13}F_{12}NO_2$	5: 1: 2FTB 1	5.83	432.1	58	88	10
				5: 1: 2FTB 2	5.83	432.1	372	46	10
67		50598-28-2	$C_{11}H_{13}F_{13}N_2O_2S$	N-AP-FHxSA 1	16.5	485.1	85	55	10
				N-AP-FHxSA 2	9.3	485.1	58	110	10
68		68555-77-1	$C_9H_{13}F_9N_2O_2S$	N-AP-FBSA 1	5.36	385.1	85	34	10
				N-AP-FBSA 2	5.36	385.1	58	89	10
69		68555-78-2	$C_{10}H_{13}F_{11}N_2O_2S$	N-AP-FPeSA 1	7.08	435.1	85	35	10
				N-AP-FPeSA 2	7.08	435.1	58	100	10
70		13417-01-1	$C_{13}H_{13}F_{17}N_2O_2S$	N-AP-FOSA 1	12.84	585.1	85	69	10
				N-AP-FOSA 2	12.84	585.1	58	110	10
71		34455-22-6	$C_{13}H_{17}F_{13}N_2O_2S$	N-AP-6:2FOSA 1	10.43	513.1	58	110	10
				N-AP-6:2FOSA 2	10.42	513.1	439.9	44	10
72		80475-32-7	$C_{13}H_{17}F_{13}N_2O_3S$	N-OxAmP-6:2FOSA 1	8.82	529.1	440	39	10
				N-OxAmP-6:2FOSA 2	8.82	529.1	468	37	10
73		13252-13-6	$C_6HF_{11}O_3$	HFPO-DA-1	4.97	328.9	185	-32	-10
				HFPO-DA-2	4.97	328.9	169	-17	-10
74	919005-14-4	$C_7H_2F_{12}O_4$	NaDONA-1	6.27	376.9	251	-14	-10	
			NaDONA-2	6.27	376.9	84.9	-34	-10	
75	151772-58-6	$C_5HF_9O_4$	3,6-OPFHpa-1	4.51	295	85	-38	-20	
			3,6-OPFHpa-2	4.51	295	201	-12	-20	
76	醚键	377-73-1	$C_4HF_7O_3$	PF4OPeA-1	3.43	228.9	84.9	-13	-40
640-688-5		$C_5HF_9O_3$	PF5OHxA-1	4.02	278.9	85	-15	-40	
			PF5OHxA-2	4.02	278.9	235	-9	-40	
13252-14-7		$C_9HF_{17}O_4$	HFPO-TA-1	10.26	495	185	-19	-40	
			HFPO-TA-2	10.26	495	119	-61	-40	
55621-18-6		$C_8H_2F_{12}O_7$	PF8O3A2 1	3.43	437.1	229.1	-30	-10	
			PF8O3A2 2	3.43	437.1	323	-20	-10	
674-13-5		$C_3HF_5O_3$	PFMOAA 1	1.86	178.9	85	-26	-5	
			PFMOAA 2	1.86	178.9	135	-10	-5	
39492-90-5	$C_6HF_{11}O_6$	PFO4DA 1	6.27	377	85	-28	-10		
39492-88-1	$C_4HF_7O_4$	PFO2HxA 1	3.63	244.8	85	-26	-40		
		PFO2HxA 2	3.63	244.8	178.9	-7	-40		
40143-76-8	$C_6H_2F_{13}O_3P$	PFHxPA	3.41	399	78.8	-72	-40		
40143-78-0	$C_8H_2F_{17}O_3P$	PFOPA	4.63	499	78.9	-111	-80		
52299-26-0	$C_{10}H_2F_{21}O_3P$	PFDPA	6.69	599	79.2	-106	-80		
40143-77-9	$C_{12}HF_{26}O_2P$	6:6 PFPI-1	13.55	700.9	400.8	-70	-10		
		6:6 PFPI-2	13.55	700.9	62.9	-108	-10		
610800-34-5	$C_{14}HF_{30}O_2P$	6:8 PFPI-1	14.47	800.9	400.9	-74	-10		
		6:8 PFPI-2	14.47	800.9	500.8	-76	-10		
40143-79-1	$C_{16}HF_{34}O_2P$	8:8 PFPI-1	15.23	900.7	500.8	-88	-10		
		8:8 PFPI-2	15.23	900.7	63	-118	-10		

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表（续）

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	Q0D(V)
89	磷酸及 磷酸酯	57678-01-0	$C_8H_6F_{13}O_4P$	6:2PAP-1	5.23	443	97	-35	-40
				6:2PAP-2	5.22	443	79.1	-89	-40
90		57678-03-2	$C_{10}H_6F_{17}O_4P$	8:2PAP-1	8.07	542.8	78.9	-85	-40
				8:2PAP-2	8.09	542.8	97	-20	-40
91		975-653-6	$C_{16}H_9F_{26}O_4P$	6:2diPAP-1	13.37	789	96.8	-83	-40
				6:2diPAP-2	13.37	789	79.1	-98	-40
92		678-41-1	$C_{20}H_5F_{34}O_4P$	8:2diPAP-1	15.2	988.7	542.8	-34	-40
				8:2diPAP-2	15.19	988.7	79.1	-125	-40
93		2252239-09-9	$C_8H_2ClF_{16}O_3P$	CL-PFOPA 1	4.8	515	79	-91	-10
94		1283087-54-6	$C_6H_2ClF_{12}O_3P$	Cl-PFHxPA 1	3.54	415	79	-91	-10
95		943913-15-3	$C_{18}H_9F_{30}O_4P$	6:2/8:2diPAP 1	14.32	888.9	79	-134	-10
				6:2/8:2diPAP 2	14.32	888.9	96.9	-96	-10
96		67969-69-1	$C_{12}H_{11}F_{17}NO_6PS$	SAmPAP 1	9.79	650	526	-35	-10
				SAmPAP 2	9.79	650	123	-33	-10
97		2965-52-8	$C_{24}H_{19}F_{34}N_2O_8PS_2$	diSAmPAP 1	16.01	1202.9	649.9	-58	-10
				diSAmPAP 2	16.01	1202.9	525.9	-65	-10
98	757124-72-4	$C_6H_5F_9O_3S$	4:2FTS-1	4.29	326.9	306.8	-29	-40	
			4:2FTS-2	4.29	326.9	81.1	-60	-40	
99	27619-97-2	$C_8H_5F_{13}O_3S$	6:2FTS-1	6.63	426.8	407	-34	-40	
			6:2FTS-2	6.63	426.8	80.9	-74	-40	
100	39108-34-4	$C_{10}H_5F_{17}O_3S$	8:2FTS-1	10.32	526.9	506.8	-39	-40	
			8:2FTS-2	10.31	526.9	80.9	-86	-40	
101	120226-60-0	$C_{12}H_5F_{21}O_3S$	10:2FTS-1	12.53	626.8	606.8	-46	-40	
			10:2FTS-2	12.53	626.8	80.9	-108	-40	
102	356-02-5	$C_6H_5F_7O_2$	3:3FTCA 1	3.53	241.1	177	-10	-10	
			3:3FTCA 2	3.53	241.1	117	-40	-10	
103	914637-49-3	$C_8H_5F_{11}O_2$	5:3 FTCA 1	5.29	341	237	-20	-5	
			5:3 FTCA 2	5.29	341	217	-33	-5	
104	53826-12-3	$C_8H_3F_{13}O_2$	6:2 FTCA 1	5.32	377	293	-31	-5	
			6:2 FTCA 2	5.32	377	63	-23	-5	
105	812-70-4	$C_{10}H_5F_{15}O_2$	7:3FTCA 1	8.47	441	337	-17	-5	
			7:3FTCA 2	8.48	441	317	-28	-5	
106	27854-31-5	$C_{10}H_3F_{17}O_2$	8:2 FTCA 1	8.45	477	393	-34	-5	
			8:2 FTCA 2	8.45	477	63	-41	-5	
107	53826-13-4	$C_{12}H_3F_{21}O_2$	10:2FTCA 1	11.77	577	493	-24	-5	
			10:2FTCA 2	11.78	577	63	-47	-5	
108	70887-88-6	$C_8H_2F_{12}O_2$	6:2 FTUCA 1	5.26	357	293	-19	-5	
			6:2 FTUCA 2	5.26	357	243	-51	-5	
109	70887-84-2	$C_{10}H_2F_{16}O_2$	8:2 FTUCA 1	8.37	457	393	-24	-5	
			8:2 FTUCA 2	8.37	457	343	-56	-5	
110	70887-94-4	$C_{12}H_2F_{20}O_2$	10:2 FTUCA 1	11.73	557	493	-30	-5	
			10:2 FTUCA 2	11.74	557	243	-51	-5	
111	2043-47-2	$C_6H_5F_9O$	4:2 FTOH 1	8.46	309	45	-40	-5	
			4:2 FTOH 2	8.46	323	59	-50	-5	

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表 (续)

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	QOD(V)
112	调聚物	865-86-1	$C_{12}H_5F_{21}O$	5:2 FTOH-1	11.09	373	59	-55	-5
				5:2 FTOH-2	11.09	359	45	-55	-5
113		647-42-7	$C_8H_5F_{13}O$	6:2 FTOH-1	11.83	423	59	-55	-5
				6:2 FTOH-2	11.83	409	45	-55	-5
114		24015-83-6	$C_9H_5F_{15}O$	7:2sFTOH-1	13.93	473	59	-60	-5
				7:2sFTOH-2	13.93	459	45	-60	-5
115		678-39-7	$C_{10}H_5F_{17}O$	8:2 FTOH-1	14.36	523	59	-64	-5
				8:2 FTOH-2	14.36	509	45	-54	-5
116		865-86-1	$C_{12}H_5F_{21}O$	10:2 FTOH 1	16.03	609	45	-60	-5
				10:2 FTOH 2	16.03	623	59	-55	-5
117		39239-77-5	$C_{14}H_5F_{25}O$	12:2 FTOH-1	16.63	723	59	-60	-5
				12:2 FTOH-2	16.63	709	45	-60	-5
118	其它	3108-24-5	$C_{10}H_5F_{15}O_2$	Et-PFOA 1	8.47	440.9	337	-16	-40
				Et-PFOA 2	8.47	440.9	317	-30	-40
119		70887-94-4	$C_{12}H_2F_{20}O_2$	FDUEA 1	11.73	556.9	492.9	-18	-10
				FDUEA 2	11.73	556.9	442.9	-57	-10
120		307-35-7	$C_8F_{18}O_2S$	POSF 1	11.53	500.9	81.8	-109	-10
				POSF 2	11.53	500.9	100.8	-92	-10
121		58943-98-9	$C_{18}H_{18}F_{24}N_3O_6P_3$	HPFPP 1	14.92	980	806	-36	-10
				HPFPP 2	14.92	980	544	-81	-10
122		34454-97-2	$C_7H_8F_9NO_3S$	4:2 FSOH 1	10.38	416	59	-48	-5
				4:2 FSOH 2	10.37	402	45	-45	-5
123		355-66-8	$C_6H_4F_8N_2O_2$	Octafluoroadipamide-1	3.43	287	243.9	-12	-5
				Octafluoroadipamide-2	3.43	287	204	-23	-5
124		243139-64-2	$C_6H_3F_7O_2$	3-(Perfluoroisopropyl)-2-propenoic acid-1	3.55	238.9	169	-23	-5
				3-(Perfluoroisopropyl)-2-propenoic acid-2	3.55	238.9	175	-15	-5
125		252237-40-4	$C_6H_6F_{13}O_3P$	2-(Perfluorohexyl)ethylphosphonic acid-1	6.42	427	407.1	-28	-10
				2-(Perfluorohexyl)ethylphosphonic acid-2	6.42	427	387	-35	-10
126		801212-59-9	$C_7HF_{13}O_3$	Perfluoro-4-isopropoxybutanoic acid-1	5.96	379	185	-22	-10
				Perfluoro-4-isopropoxybutanoic acid-2	5.96	379	69.1	-60	-10
127		55621-21-1	$C_6H_2F_8O_6$	Perfluoro-3,6-dioxaoctane-1,8-dioic acid-1	1.58	321	206.9	-20	-10
				Perfluoro-3,6-dioxaoctane-1,8-dioic acid-2	1.58	321	113	-36	-10
128		3825-26-1	$C_8H_4F_{15}NO_2$	Ammonium perfluorooctanoate-1	6.95	413	168.9	-26	-10
				Ammonium perfluorooctanoate-2	6.95	413	218.9	-24	-10
129		65294-16-8	$C_{12}HF_{23}O_5$	Pf-(2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecanoic) acid 1	12.56	351	184.9	-25	-10
				Pf-(2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecanoic) acid 2	12.56	351	169.1	-22	-10
130		679-12-9	$C_4H_2F_6O_2$	4H-Perfluorobutanoic acid	2.1	194.9	131	-17	-10

MKT-35421-A



附表. 130种全氟化合物质谱离子对列表（续）

序号	类别	CAS	分子式	名称	保留时间 (min)	母离子	子离子	CE(V)	Q0D(V)
131	内标	1017281-29-6	¹³ C ₄ HF ₇ O ₂	M4PFBA	3.14	217	172	-13	-40
132		2283397-79-3	¹³ C ₅ HF ₉ O ₂	MPFPeA	3.77	268	223	-13	-10
133		2708218-84-0	¹³ C ₃ CHF ₉ O ₃ S	M3PFBS	4.7	302	80	-59	-40
134		2328024-54-8	¹³ C ₅ CHF ₁₁ O ₂	M5PFHxA	4.59	318	273	-15	-10
135		N/A	¹³ C ₂ C ₄ H ₅ F ₉ O ₃ S	M2 4:2FTS	4.28	329	81	-52	-40
136		2328024-55-9	¹³ C ₄ C ₃ HF ₁₃ O ₂	M4PFHpA	5.72	367	322	-15	-40
137		1350614-84-4	¹³ C ₈ HF ₁₅ O ₂	M8PFOA	7.28	421	376	-15	-40
138		2708218-89-5	¹³ C ₂ C ₆ H ₄ F ₁₃ SO ₃ Na	M2 6:2FTS	6.63	429	81	-70	-40
139		2283397-80-6	¹³ C ₉ HF ₁₇ O ₂	M9PFNA	9.15	472	427	-16	-40
140		1365803-60-6	¹³ C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	M8FOSA	13.23	506	78	-85	-40
141	内标	N/A	¹³ C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	M8PFOS	11.53	507	80	-110	-40
142		2328024-56-0	¹³ C ₆ C ₄ HF ₁₉ O ₂	M6PFDA	11.08	519	474	-18	-40
143		N/A	¹³ C ₂ C ₈ H ₅ F ₁₇ O ₃ S	M2 8:2FTS	10.31	529	80.9	-84	-40
144		N/A	¹³ C ₇ C ₄ HF ₂₁ O ₂	M7PFuDA	12.11	570	525	-19	-40
145		N/A	2H ₃ C ₁₁ H ₃ F ₁₇ NO ₄ S	d3-N-MeFOSAA	11.23	573	419	-27	-40
146		1265205-97-7	2H ₅ C ₁₂ H ₃ F ₁₇ NO ₄ S	d5-N-EtFOSAA	11.66	589	419	-27	-40
147		960315-52-0	¹³ C ₂ C ₁₀ HF ₂₃ O ₂	M2PFDaA	12.84	615	570	-18	-40
148		N/A	¹³ C ₂ C ₁₂ HF ₂₇ O ₂	M2PFTeDA	14.01	715	670	-19	-40
149		2708218-86-2	¹³ C ₃ C ₃ HF ₁₃ O ₃ S	M3PFHxS	7.73	402	80	-73	-40
150		N/A	¹³ C ₃ C ₃ HF ₁₁ O ₃	M3HFPO-DA	4.95	287	168.9	-12	-10
151	内标	936109-37-4	2HC ₉ H ₃ F ₁₇ NO ₂ S	d-N-MeFOSA	15.04	515	169	-34	-70
152		936109-40-9	2HC ₁₀ H ₅ F ₁₇ NO ₂ S	d-N-EtFOSA	15.48	531	169	-38	-70
153		1265205-95-5	2H ₇ C ₁₁ HF ₁₇ NO ₃ S	d7-N-MeFOSE	14.9	609	45	-70	-10
154		1265205-96-6	2H ₉ C ₁₂ HF ₁₇ NO ₃ S	d9-N-EtFOSE	15.33	625	45	-60	-15
155		872398-78-2	¹³ CC ₇ H ₂ F ₁₂ O ₂	MFHUEA	5.24	359	294	-23	-5
156		N/A	¹³ C ₂ C ₁₄ HF ₃₁ O ₂	M2PFHxDA	14.98	814.8	770	-21	-35
157		N/A	¹³ C ₄ C ₁₂ H ₉ F ₂₆ O ₄ P	M4-6:2diPAP 1	13.35	792.9	96.9	-88	-65
				M4-6:2diPAP 2	13.36	792.9	445	-29	-65
158		N/A	¹³ C ₄ C ₁₆ H ₈ F ₃₄ O ₄ P	M4-8:2diPAP 1	15.19	992.9	96.9	-106	-40
		N/A		M4-8:2diPAP 2	15.17	992.9	545	-38	-40
159	内标	872398-80-6	¹³ CC ₁₁ H ₂ F ₂₀ O ₂	MFDEUA	11.72	558.8	494	-29	-10
160		N/A	¹³ CCHF ₃ O ₂	MTFA 1	0.65	114	69	-17	-10
				MTFA 2	0.65	114	19	-45	-10
161		N/A	¹³ C ₃ HF ₅ O ₂	M3PFPrA 1	1.48	166	121	-16	-10
				M3PFPrA 2	1.48	166	70	-49	-10
162		N/A	¹³ C ₃ C ₁₂ H ₁₉ F ₁₃ N ₂ O ₄ S	M3N-CMAmP-6:2FOSA	8.4	574.1	107	40	5

MKT-35421-A



基于SCIEX高灵敏度液质系统直接进样法快速测定水中数百种新污染物

Determination of Emerging Contaminants in Ambient Water on SCIEX Triple Quad™ 7500 System

李广宁, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海
Li Guangning, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai
SCIEX 中国

Key Words: Emerging Contaminants, Ambient Water, SCIEX Triple Quad™ 7500 System, QTRAP® Ready, 快速, 高通量高, 高灵敏度

引言

新污染物 (Emerging Contaminants, 简称ECs) 是指那些具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征, 但目前尚未被纳入管理或已有管理措施不足的有毒有害化学物质。新污染物主要来源于工农业生产, 以及日常生活排放等, 这类排放物往往具有种类繁多, 隐蔽性强, 不易降解, 且在环境样本中浓度较低却具有生物累积等特点。我国对新污染物治理高度重视, 2022年12月29日, 由生态环境部牵头更新了2023年新版《重点管控新污染物清单》(下指清单), 并已于今年3月1日正式施行。清单主要将新污染物分为四大类, 14种主要的新型污染物如全氟化合物, 抗生素类, 内分泌干扰物及常见不易降解农药残留作为重点监控物质纳入监管或直接禁用。

由于新污染物主要分布在环境样本中, 其检测难点在于种类多, 含量低, 基质复杂等特点, 所以往往需要针对不同类型污染物采用不同检测方法, 且需要进行复杂的前处理流程将目标污染物进行浓缩处理后才能达到灵敏度要求等特点。由于前处理通量不高, 难以一个前

处理方法兼顾所有化合物。且操作复杂, 故在不同实验室和实验人员之间方法转移困难, 不利于结果的平行比对。

我们依托SCIEX新一代TripleQuad™ 7500系统, 利用其优异的耐基质, 高灵敏度等特性, 针对以上分析难点, 采用直接进样法建立了环境水样中429种新型污染物的分析方案。

该方案的特点和优势:

1. 与传统的离线富集方法相比, 直接进样法操作简单, 整个过程对目标物损失最小, 且通量较高, 可大量节约前处理带来的试剂消耗和人力时间浪费。
2. SCIEX TripleQuad™ 7500系统可提供优异的灵敏度和出色的抗基质干扰能力, 可在22分钟内快速对429种新型污染物进行定性和定量分析;
3. 与ONLINE-SPE法相比, 依托SCIEX TripleQuad™ 7500系统优异的灵敏度, 采用直接进样法分析, 操作更简单, 无需在样品分析时针对进样阀和Online SPE萃取柱进行复杂的方法设置和验证, 具有更优异的方法重现性。从而有利于不同仪器, 不同实验室之间进行快速方法移植。
4. 方案覆盖面全, 基本囊括常见的日常生产生活中排放

RUO-MKT-02-15639-ZH-A



的PPCPs类，抗生素类，常见农药残留及部分工业生产排放的有机污染物。

5. 灵敏度高，准确度好：大部分新污染物化合物定量灵敏度可达到pg级别，且定量线性关系良好，定量准确可靠。



SCIEX Triple Quad™ 7500 LC-MS/MS 系统 – QTRAP® Ready

1 实验方法

1.1 液相色谱条件

色谱柱：C18 1.7 μm 100 × 3.0 mm
流速：0.4 mL/min
流动相： 正模式：A相H₂O 含0.1%甲酸，B相MeOH/ACN 85:15；

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	95	5
1	95	5
8	60	40
12.5	30	70
17	5	95
20	5	95
20	5	95
20.1	95	5

负模式： A相 H₂O含5 mmol/L 甲酸铵，B相MeOH含5 mmol/L 甲酸铵；

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	95	5
1	95	5
12	5	95
17.5	5	95
20.1	95	5

1.2 质谱条件

采集离子对： MRM离子对见附表1
离子源：电喷雾电离源；
离子源参数：

离子源参数

气帘气 (Curtain Gas, CUR)	40 psi
碰撞气 (Collision Gas, CAD)	10 psi
电离电压 (IonSpray Voltage, IS)	2000 v/-2500v
辅助气温度 (Temperature, TEM)	400℃
雾化气 (Ion Source Gas, GS1)	35 psi
辅助加热气 (Ion Source Gas, GS2)	65 psi

2 结果与讨论

2.1 针对本文涉及到的429种新污染物，化合物种类见图1，部分色谱图见图2。

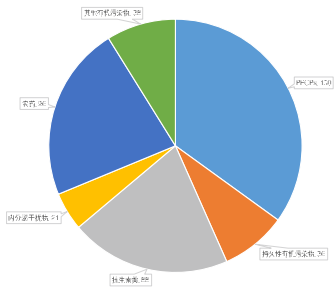


图1. 429种新型有机污染物涉及类型

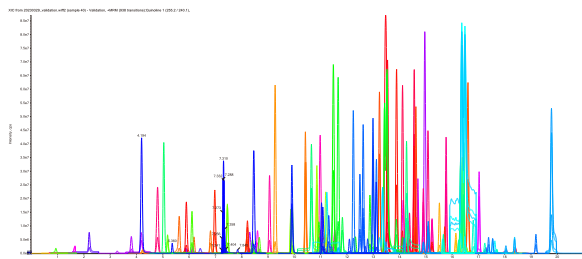


图2. 新污染物提取离子流色谱图

2.2 方法的灵敏度及线性

采用空白环境基质水样加标，配置一定浓度标准样本进行测试，线性关系良好，线性相关系数 $R>0.995$ 。

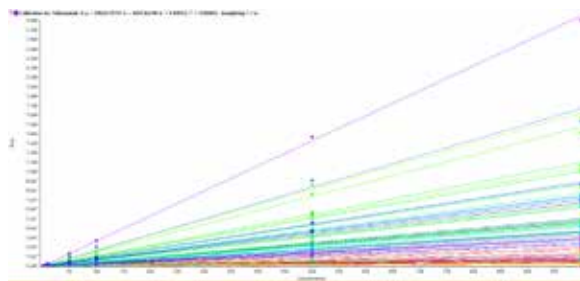


图3. 部分新污染物的线性关系（0.1 - 1000 pg/mL）

2.3 稳定性考察

配置6份浓度为1pg/mL的基质加标样品进样分析，考察重现性，绝大多数化合物的RSD%分布在1.6%-5.2%之间。如下图所示，磺胺嘧啶，氧氟沙星，阿奇霉素，阿苯达唑等不同类别的抗生素在添加浓度1 pg/mL下，6份基质添加样品分别进样，其RSD%分别为2.96%、3.11%、2.34%、4.50%，说明仪器在复杂基质采集中具有良好的稳定性和耐受性。

2.4 利用QTRAP® 同时定量定性分析

利用SCIEX Triple Quad™ 7500系统的复合线性离子阱



图4. 不同类型抗生素在低浓度基质添加下的稳定性（部分）

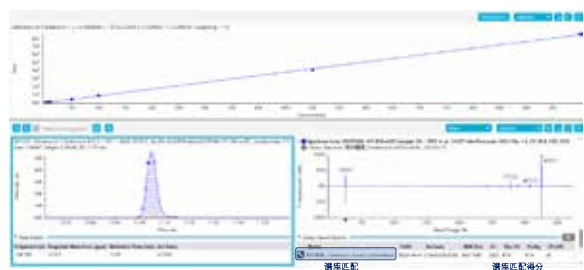


图5. 采用MRM-IDA-EPI模式对环境水样同时定量及定性分析

功能，采用MRM-IDA-EPI 模式，一针进样得到MRM 定量数据的同时，可得到丰富的二级碎片谱，与标准谱库进行比较，有效排除假阳性和假阴性，使得定性结果更准确。

3 小结

本实验基于SCIEX Triple Quad™ 7500系统优异的灵敏度，建立了429种新污染物的定量检测方法，实验显示，大部分化合物在SCIEX Triple Quad™ 7500系统下具有优异的灵敏度，可达到pg级别的检出浓度，同时具有良好的线性，提供准确的定量结果，可对环境中污染物进行快速定性和定量分析。与离线富集和在线富集两种分析模式相比，直接进样法分析环境水样具有优异的高通量优势，为分析节省大量的人力和时间成本，另外由于其操作简便，故具有更好的稳定性且利于不同实验室之间进行方法的移植和比对，尤其适配大量环境样本中新污染物的分析和筛查工作。



应用SCIEX LC-MS/MS液质联用系统快速测定水样中28种内分泌干扰物

Rapid Detection of 28 endocrine disrupting chemicals in water with SCIEX LC-MS/MS System

艾梦杰，杨总，刘冰洁

Ai Mengjie, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX, China

Key words: SCIEX Triple Quad; endocrine disrupting chemicals;

引言

环境内分泌干扰物（Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs），又称环境激素，是一类外源性化学物质，能够干扰生物体内分泌系统的正常功能，引发内分泌紊乱，导致生殖与免疫系统异常，甚至具有致癌风险。EDCs化学性质稳定、半衰期长、难以降解，并可通过食物链富集，因此即使在极低浓度下仍存在长期暴露风险。常见的EDCs包括农药和除草剂、邻苯二甲酸酯类、烷基酚和双酚A类、激素类等。

我国自2020年起不断加强新污染物治理工作，并将内分泌干扰物列为重点管控对象。2022年12月，生态环境部联合多个部门印发《重点管控新污染物清单（2023年版）》，明确将壬基酚等EDCs列入重点管控名单，禁止其用于农药生产、壬基酚聚氧乙烯醚制造以及化妆品成分。因此，开展对内分泌干扰物等新污染物的监测及相关检测技术研究显得尤为重要。

目前我国环境监测系统已建立水体中烷基酚类及双酚A等物质的标准检测方法，常用方法包括固相萃取-高效液相色谱法（SPE-HPLC）和固相萃取-高效液相色谱串联质谱法（SPE-HPLC-MS/MS）。

这些方法通常需对水样进行离线或在线固相萃取富集，前处理过程较为复杂。

针对以上问题，SCIEX开发了一种直接进样同时检测水中28种内分泌干扰物的分析方法，具有以下优势：

- 1、高效便捷：**样品无需复杂前处理，直接进样，单针分析时间仅需10分钟；
- 2、灵敏度高：**28种目标物的检测限均满足行业检测要求；
- 3、通量高、覆盖广：**一针进样即可实现28种EDCs的同时定性定量；
- 4、稳健可靠：**方法经过充分验证，线性关系良好，稳定性强，符合方法学规范。

仪器设备

SCIEX Exion LC™系统 + SCIEX Triple Quad™系统



RUO-MKT-02-36298-ZH-A



化合物信息

表1.化合物信息

化合物名称	CAS号	分子式
双酚A	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
双酚AF	1478-61-1	C ₁₅ H ₁₀ F ₆ O ₂
双酚AP	1571-75-1	C ₂₀ H ₁₈ O ₂
双酚B	77-40-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₂
双酚 E	2081-08-5	C ₁₄ H ₁₂ O ₂
双酚S	80-09-1	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S
双酚Z	843-55-0	C ₁₈ H ₂₀ O ₂
4-n-壬基酚	104-40-5	C ₁₅ H ₂₄ O
4-支链壬基酚（支链异构体混合物）	84852-15-3	C ₁₅ H ₂₄ O
4-丁基苯酚	1638-22-8	C ₁₀ H ₁₄ O
4-戊基苯酚	14938-35-3	C ₁₁ H ₁₆ O
4-己基苯酚	2446-69-7	C ₁₂ H ₁₈ O
4-庚基苯酚	1987-50-4	C ₁₃ H ₂₀ O
4-辛基酚	1806-26-4	C ₁₄ H ₂₂ O
4-叔丁基苯酚	98-54-4	C ₁₀ H ₁₄ O
4-叔辛基苯酚	140-66-9	C ₁₄ H ₂₂ O
17 α -雌二醇	57-91-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
雌二醇	50-28-2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
炔雌醇	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
雌三醇	50-27-1	C ₁₈ H ₂₄ O ₃
(E,Z)-己烯雌酚	6898-97-1	C ₁₈ H ₂₀ O ₂
雌酮	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂
2，4-二氯酚	20-83-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
2,4,6-三氯酚	88-06-2	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
2,3,4,6-四氯酚	58-90-2	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
2,3,4,5-四氯酚	4901-51-3	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
2,3,5,6-四氯酚	935-95-5	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
五氯酚	87-86-5	C ₆ Cl ₅ OH

实验方法

1. 色谱条件

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18 2.6 μm 3.0 × 50 mm
捕集柱：Phenomenex Kinetex C18 2.6 μm 3.0 × 100 mm
流动相：A：水（含0.02 mM氟化铵）；B：乙腈；
流速：0.4 mL/min；
柱温：40 ℃；
洗脱程序：梯度洗脱（表2）

表2. 梯度条件

Time (min)	B(%)
0	20
6	90
8	90
8.1	20
10	20

2. 质谱条件

喷雾电压IS: -4500 V
气帘气 CUR: 35 psi
雾化气 GS1: 50 psi
源温度 TEM: 500 ℃
碰撞气 CAD: 8
辅助气 GS2: 55 psi

表3. 离子对参数

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
双酚A-1	3.93	227	212	-90	-24
双酚A-2	3.93	227	133	-90	-31
双酚AF-1	4.62	335.1	177.1	-117	-58
双酚AF-2	4.62	335.1	265	-117	-31
双酚AP-1	4.57	289.1	274.1	-115	-27
双酚AP-2	4.57	289.1	195.1	-115	-38
双酚B-1	4.27	241	212	-83	-24



表3. 离子对参数（续）

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
双酚B-2	4.27	241	211	-83	-38
双酚E-1	3.68	213.1	198.2	-110	-23
双酚E-2	3.68	213.1	119.2	-110	-30
双酚S-1	2.73	249	108	-85	-35
双酚S-2	2.73	249	92	-85	-45
双酚Z-1	4.66	267.1	173	-130	-36
双酚Z-2	4.66	267.1	223	-130	-42
4-n-壬基酚-1	7.06	219	106	-95	-24
4-支链壬基酚-1	6.55	219	133	-90	-47
4-支链壬基酚-2	6.55	219	147	-90	-30
4-丁基苯酚-1	4.79	149.1	106.1	-75	-19
4-戊基苯酚-1	5.27	163.1	106.1	-80	-21
4-己基苯酚-1	5.74	177.1	106.1	-70	-25
4-庚基苯酚-1	6.2	191.1	106.1	-75	-26
4-辛基酚-1	6.63	205.1	106.1	-85	-26
4-辛基酚-2	6.03	205.1	133.1	-57	-27
4-叔丁基苯酚-1	4.49	149	133	-80	-30
4-叔丁基苯酚-2	4.49	149	117	-80	-52
4-叔辛基苯酚-1	6.03	205	133	-95	-32
4-叔辛基苯酚-2	6.03	205	134	-95	-21
雌二醇-1	4.1	270.9	182.9	-106	-57
雌二醇-2	4.1	270.9	145	-106	-55
雌三醇-1	2.8	286.9	144.9	-120	-55
雌三醇-2	2.8	286.9	170.9	-120	-51
雌酮-1	4.41	269	144.9	-130	-51
雌酮-2	4.41	269	159	-130	-48
己烯雌酚-1	4.67	267.1	251.1	-100	-35
己烯雌酚-2	4.67	267.1	237.1	-100	-37
炔雌醇-1	4.34	295	144.8	-130	-53
炔雌醇-2	4.34	295	268.8	-130	-43

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
17 α -雌二醇-1	4.23	270.9	145	-106	-55
17 α -雌二醇-2	4.23	270.9	239.2	-106	-55
2,4-二氯酚-1	4.22	160.9	125	-40	-24
2,4-二氯酚-2	4.22	160.9	88.9	-40	-31
2,4,6-三氯酚-1	4.63	194.9	35	-50	-50
2,4,6-三氯酚-2	4.63	196.9	37	-50	-50
2,3,4,6-四氯酚-1	4.74	229	35	-50	-55
2,3,4,6-四氯酚-2	4.74	231	35	-50	-55
2,3,4,5-四氯酚-1	5.16	229	193	-70	-29
2,3,4,5-四氯酚-2	5.16	231	195	-70	-29
2,3,5,6-四氯酚-1	4.44	229	193	-70	-25
2,3,5,6-四氯酚-2	4.44	231	195	-70	-25
五氯苯酚-1	4.35	264.8	35	-80	-56
五氯苯酚-2	4.35	264.8	37	-80	-56

实验结果

1. 实验条件的优化

实验中对色谱条件进行了详细优化，通过比较不同品牌和型号的色谱柱以及流动相组成，进一步提高了方法的灵敏度，从而实现了更准确的定量结果。在优化有机相的过程中，比较了甲醇和乙腈对化合物灵敏度的影响，结果显示双酚A在乙腈中的灵敏度比在甲醇中高约8倍（图1），其他多数化合物在乙腈体系中亦表现出更高的响应，因此最终选择乙腈作为有机相。进一步通过优化氟化铵在流动相中的添加量，有效提高了目标化合物的响应强度（图2），确定选用0.02 mM氟化铵作为流动相A的添加剂。针对4-支链壬基酚存在的严重干扰问题，通过优化捕集柱条件实现了干扰峰与目标峰的有效分离（图3）。经上述色谱条件系统优化后，所有28种内分泌干扰物均获得良好的峰形和较高的灵敏度（图4）。

RUO-MKT-02-36298-ZH-A

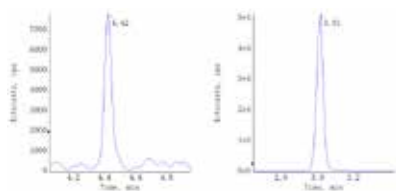


图1. 双酚A的典型色谱图（左：甲醇；右：乙醇）

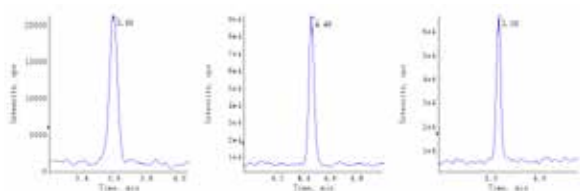


图2. 4-叔丁基苯酚的典型色谱图（左：纯水；中：0.02 mM氟化铵；右：0.1 mM氟化铵）

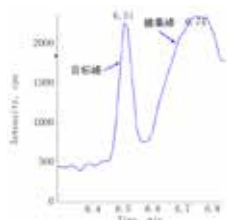


图3. 4-叔丁基苯酚的典型色谱图

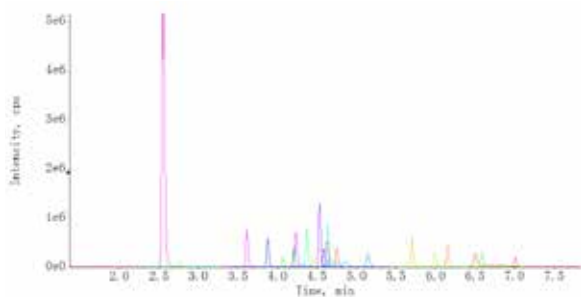


图4. 28种内分泌干扰物的典型色谱图

2. 方法线性和重复性

采用空白基质加标法配制系列标准工作溶液。结果显示，28种内分泌干扰物在相应浓度范围内线性关系良好，相关系数(r)均大于0.995（图5）。连续进样6次，各化合物峰面积的相对标准偏差（RSD）均小于3%。以双酚A为例，低、中、高三个浓度水平的峰面积RSD分别为2.95%、1.47%和2.50%（图6），表明该方法重复性良好。综上所述，本方法灵敏度、线性及精密度均符合痕量残留量分析的要求。

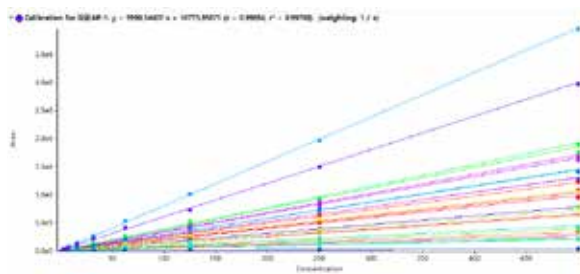


图5. 28种内分泌干扰物标准曲线



图6. 双酚A的重复性结果（ $n=6$ ）



3. 实际样本测定

通过对某市地表水中内分泌干扰物的含量测定，结果检出双酚A（图7）。该实验方法完全满足定量检测的要求。

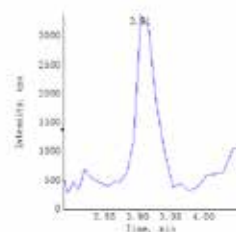


图7. 某市地表水种双酚A色谱峰

参考文献

- [1] 商弘颖,王海勇,王剑,等.环境内分泌干扰物检测技术研究进展[J].广州化工, 2025, 53(10):160-162,173.
- [2] 阳陈,张欢燕.固相萃取/高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水中12种酚类内分泌干扰物[J].化学分析计量, 2025, 34(1):58-63.DOI:10.3969/j.issn.1008-6145.2025.01.010.
- [3] 沈朝烨,裴赛峰,陈宇航,等.饮用水中16种双酚类化合物的在线固相萃取超高效液相色谱串联质谱法测定方法研究[J].环境与职业医学, 2024, 41(10):1173-1179.

总结

本方案基于SCIEX先进的LC-MS/MS技术平台，成功建立了水体中28种内分泌干扰物的高通量快速检测方法。该方案显著克服了传统方法前处理繁琐、分析周期长、通量低等瓶颈，具备操作简便、灵敏度高、重现性好的显著优势。可为环境监测部门、第三方检测机构及科研单位提供高效可靠的技术手段，有力支撑新污染物EDCs的日常监测、风险筛查与相关科学研究，为保障环境生态安全与公众健康提供精准、高效的检测数据支撑。

RUO-MKT-02-36298-ZH-A



直接进样法测定水质中20种新烟碱类农药及其代谢物

Determination of 20 neonicotinoid pesticides and their metabolites in water by direct injection method with SCIEX Triple Quad™ System

柯帆¹, 金玉娥², 赵刘清¹, 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Ke Fan¹, Jin Yu e², Zhao Liuqing¹, Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX, China

² 上海市疾病预防控制中心

Keywords: Neonicotinoid pesticides; metabolites; water; Triple Quad

引言

新烟碱类农药自上世纪80年代问世以来, 目前已成为应用最广泛, 市场占有率最高的一类杀虫剂。新烟碱类农药的大量使用加上低挥发性、高水溶性和土壤中半衰期较长等特点导致其在水环境中普遍存在。据文献报道, 我国地表水中新烟碱类农药浓度已经威胁到水生生物的安全^[1], 并通过饮用水和食物等方式进入食物链, 给人类健康带来极大的安全隐患^[2]。2023年DB46《水质 新烟碱类农药的测定 液相色谱-三重四级杆质谱法》(征求意见稿)发布, 该标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中8种新烟碱类农药的测定。

SCIEX 针对常见的新烟碱类农药建立了一针进样检测水质中20种新烟碱类农药及其代谢物的检测方法, 该方法的优点和特点如下:

1. 该方法简单高效, 灵敏度达到皮克级别以下, 对于水质采用直接进样法, 无需复杂浓缩前处理
2. 一针进样正负切换同时定性和定量20种新烟碱类农

药, 不损失灵敏度, 方法通量高、覆盖广

3. 直接进样法便于不同实验室间的平行转移。该方法学经过多方验证, 线性关系良好, 稳定性好, 回收率符合方法学要求

仪器设备



SCIEX Exion LC™系统 + SCIEX Triple Quad™系统

化合物信息 (见表1)

实验方法

1. 样品前处理

直接进样法: 准确移取 2 mL 的样品, 经 0.22 μm 滤膜

RUO-MKT-02-15943-ZH-A



表1. 化合物信息

化合物名称	缩写	CAS号	分子式
吡虫啉	IMI	105827-78-9	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂
噻虫啉	THCP	111988-49-9	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S
噻虫嗪	THM	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S
噻虫胺	CLO	210880-92-5	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
氯噻啉	IMIT	105843-36-5	C ₇ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
烯啶虫胺	NIT	120738-89-8	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₄ O ₂
啉虫脒	ACE	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄
氟啉虫脒脒	SUL	946578-00-3	C ₁₀ H ₁₀ F ₃ N ₃ OS
呋虫胺	DIN	165252-70-0	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃
环氧虫啉	CYC	1203791-41-6	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₄ O ₃
啉虫脒	PRO	948994-16-9	C ₁₇ H ₂₃ ClN ₄ O ₃
6-氯烟酸	6-CN	5326-23-8	C ₆ H ₄ ClNO ₂
去甲基啉虫脒	DM-ACE	190604-92-3	C ₉ H ₉ ClN ₄
呋虫胺代谢物	UF	457614-34-5	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂
5-OH吡虫啉	5OH-IMI	380912-09-4	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₃
烯式吡虫啉	IMI-OF	115086-54-9	C ₉ H ₈ ClN ₅ O ₂
吡虫啉脒	IMI-U	120868-66-8	C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O
去硝基烯式吡虫啉	DN-IMI	187022-17-9	C ₉ H ₉ ClN ₄
吡虫啉-胍盐酸盐	IMI-G	127202-53-3	C ₉ H ₁₁ ClN ₄ ·HCl
氟吡呋喃酮	FLU	951659-40-8	C ₁₂ H ₁₁ ClF ₂ N ₂ O ₂

内标：啉虫脒-d3、噻虫胺-d3、吡虫啉-d4、呋虫胺-d3、噻虫啉-d4、氯噻啉-d4、烯啶虫胺-d3

过滤，弃去初滤液后，移取 1.0 mL 过滤后的样品于棕色进样瓶中，加入内标使用液，混匀待测。

2. 色谱条件

色谱柱：C18, 1.8 μm, 2.1 mm × 100 mm；
流动相：A：水（含5 mmol/L甲酸铵和0.05 %甲酸）；
B：乙腈；
流速：0.3 mL/min；
柱温：40 °C；
洗脱程序：梯度洗脱（表2）

表2. 梯度条件

Time (min)	B(%)
0.00	20
5.00	98
7.00	98
7.10	20
9.00	20

3. 质谱条件

喷雾电压IS: 5500 V/-4500 V 源温度 TEM: 450 °C
气帘气 CUR: 35 psi 碰撞气 CAD: 10
雾化气 GS1: 50 psi 辅助气 GS2: 50 psi

表3. 离子对参数

Name	Q1 mass	Q3 mass	ID	DP	CE
呋虫胺代谢物	159	67	UF1	36	25
	159	58	UF2	36	42
呋虫胺	203	87	DIN1	25	20
	203	73	DIN2	25	26
去硝基烯式吡虫啉	209	126	DN-IMI1	50	27
	209	90	DN-IMI2	50	43
去甲基啉虫脒	209	126	DM-ACE1	50	25
	209	90	DM-ACE2	50	43
吡虫啉-胍盐酸盐	211	126	IMI-G1	70	31
	211	99	IMI-G2	70	53
吡虫啉脒	212	128	IMI-U1	60	27
	212	126	IMI-U2	60	31
啉虫脒	223	126	ACE1	55	30
	223	56	ACE2	55	18.5
噻虫胺	250.1	169	CLO1	30	16
	250.1	132	CLO2	30	20
噻虫啉	253.1	126	THCP1	60	27
	253.1	98.9	THCP2	60	55
吡虫啉	256.1	209	IMI1	40	20
	256.1	175.1	IMI2	40	26



表3. 离子对参数（续）

Name	Q1 mass	Q3 mass	ID	DP	CE
氯噻啉	262	181	IMIT1	30	19
	262	122	IMIT2	30	37
烯啶虫胺	271.1	126	NIT1	30	33
	271.1	224.1	NIT2	30	19
5-OH吡虫啉	272.1	225	5-OH IMI1	30	20
	272.1	191.1	5-OH IMI2	30	23
氟吡呋喃酮	289	126	FLU1	70	27
	289	90	FLU2	70	59
噻虫嗪	292	181	THM1	30	30
	292	131.9	THM2	30	25
环氧虫啉	323.1	126	CYC1	70	45
	323.1	276.1	CYC2	70	25
啉虫啉	367.1	263.1	PRO1	80	22
	367.1	306.1	PRO2	80	35
6-氯烟酸	156	112	6-CN1	-10	-15
	156	35	6-CN2	-10	-38
烯啶虫啉	252	205	IMI-OF1	-10	-18
	252	46	IMI-OF2	-10	-46
氟啶虫胺腈	276	213	SUL1	-30	-22
	276	212	SUL2	-30	-20
啉虫脒-d3	226.2	126.1	ACE-d3	45	30
噻虫胺-d3	253.1	132	CLO-d3	35	20
吡虫啉-d4	260.1	179.2	IMI-d4	35	25
呋虫胺-d3	206.1	132.1	DIN-d3	20	19
噻虫啉-d4	257.1	190.1	THCP-d4	35	21
氯噻啉-d4	266.1	185.1	IMIT-d4	30	22
烯啶虫胺-d3	274.1	228.1	NIT-d3	40	18

实验结果

1. 实验条件的优化

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，进一步提高了方法灵敏度，且有效分离待测物中的同分异构体和同位素干扰峰（图1），定量结果更准确。

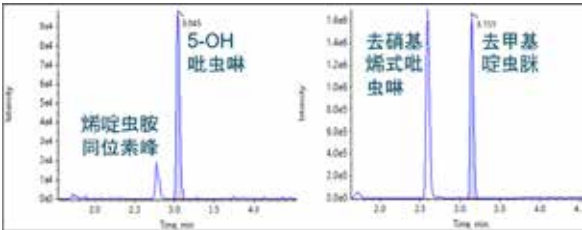


图1. 待测物中的同位素干扰峰和同分异构体得到良好分离

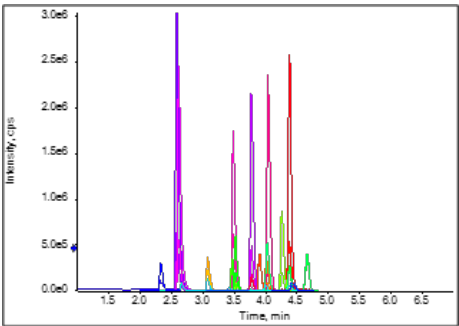


图2. 20 种新烟碱类农药及其代谢物的提取离子流图

2. 方法线性

20 种新烟碱类农药及其代谢物线性关系良好，回归系数r均大于0.998（图3）。

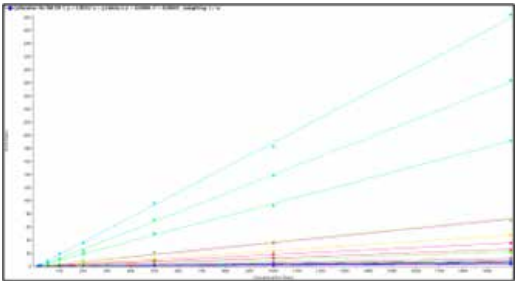


图3. 20 种新烟碱类农药及其代谢物标准曲线



3. 方法重复性和回收率

利用实际地表水平行制备六份低浓度加标溶液（添加浓度为50 ng/L）进样分析，考察回收率和相对标准偏差。结果表明回收率在85-110 %之间，6针平行低浓度样品的相对标准偏差均小于3.42 %（表4），表明该方法具有良好的准确度及稳定性。该实验方法完全满足标准及风险监测定量检测的要求。

表4. 回收率和重复性考察结果

分析物	回收率 %	RSD %	分析物	回收率 %	RSD %
吡虫啉	105.4	2.71	啶虫啉	109.7	2.38
噻虫啉	96.2	2.59	6-氯烟酸	86.1	2.60
噻虫嗪	102.9	3.42	去甲基啶虫脒	85.0	2.76
噻虫胺	96.2	3.13	呋虫胺代谢物	85.1	1.00
氯噻啉	104.1	3.21	5-OH吡虫啉	108.4	2.93
烯啶虫胺	103.0	2.16	烯啶虫啉	93.0	2.70
啶虫脒	92.0	1.02	吡虫啉脒	103.0	3.13
氟啶虫胺腈	89.4	3.13	去硝基烯啶虫啉	105.5	3.12
呋虫胺	93.2	2.60	吡虫啉-胍盐酸盐	105.1	2.55
环氧虫啉	90.7	2.88	氟吡呋喃酮	104.1	3.10

小结

本文采用高效液相色谱串联三重四极杆质谱快速定量分析检测水中20种新烟碱类农药及其代谢物的方法。该方法灵敏度高；线性关系良好， $r > 0.998$ ；重复性好， $RSD\% \leq 3.42\%$ ；实际地表水低浓度加标回收率在85 %-110 % 之间。该方法足以满足标准定量检测要求，在水环境领域检测新烟碱类农药具有重要的参考意义。

参考文献

[1] 范丹丹,刘红玲,杨柳燕.我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁[J].环境科学,2022,43(6):2987-2995.

[2] 李田田,郑珊珊,王晶,等.新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J].生态毒理学报,2018(4):9-21.



LC-MS/MS法测定水质中苯氧羧酸类除草剂的整体解决方案

LC-MS/MS Method for Rapid Determination of Phenoxy Acid Herbicides In Water

---完全满足环保部HJ 770-2015标准要求

翟南南 (Zhai Nannan) , 贾彦波 (Jia Yanbo) , 靳文海 (Jin Wenhai)

SCIEX, 亚太应用支持中心 (北京) , 中国

Key Words: Phenoxy Acid Herbicides, Triple Quad™ 3500

苯氧羧酸类除草剂是第一类投入商业生产的选择性除草剂, 因该类化合物的极性特征导致其易溶于水中, 因此会在农田生态系统中迁移, 引起土壤、水质等环境污染。而水是人类以及动物体赖以生存和发展的不可缺少的最重要的物质资源且是最直接摄取的物质能源, 一旦苯氧羧酸类农药残留通过水进入体内, 可引起人类软组织恶性肿瘤, 动物体则表现出胎盘毒性, 这将会对人畜健康造成危害。现今, 以苯氧羧酸为代表的除草剂使用后引起的药物残留问题越来越引起国际社会的关注。我国环境保护部于2015年11月20日批准且于同年12月15日起实施的《水质苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(即HJ 770-2015), 该方法为行业内唯一液质标准。

本文采用SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统, 建立了8种苯氧羧酸类除草剂的定量方法, 为水质中苯氧羧酸类除草剂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. 本文测定了8种苯氧羧酸类除草剂, 全部涵盖了HJ 770-2015中8种苯氧羧酸除草剂

2. 8种苯氧羧酸的测定下限均优于HJ 770-2015 标准方法中的测定下限

3. 样品前处理简单、快速: 水样品直接进样

仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 +Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统



样品前处理

直接进样

液相方法

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5 (50 × 3.0 mm, 2.6 μm)

RUO-MKT-02-8730-ZH-A



流动相：A：水（0.1%甲酸）；

B：乙腈（0.1%甲酸）

流速：0.4 mL/min；

柱温：40℃；

进样量：50 μL

梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	70	30
1.00	70	30
2.00	5	95
3.50	5	95
3.51	70	30
5.00	70	30

表1. 8种苯氧羧酸类化合物质谱参数。

Compound	Q1	Q3	DP	CE
4-（2-甲基-4-氯苯氧基）- 丁酸MCPB	227	141	-45	-15
	229	143	-45	-18
4-（2,4-二氯苯氧基）-丁酸 2,4-DB	161	125	-40	-21
	247	161	-40	-18
2,4,5-滴丙酸	267	195	-50	-21
2,4,5-TP	269	197	-50	-21
2,4,5-三氯苯氧乙酸	253	195	-40	-22
2,4,5-T	255	197	-40	-24
2,4-滴丙酸	233	161	-40	-22
2,4-DP	235	163	-40	-22
2-（2-甲基-4-氯苯氧基）- 丙酸MCPB	213	141	-50	-22
	215	143	-50	-22
2-甲基-4-氯苯氧乙酸 MCPA	199	141	-50	-22
	201	143	-50	-22
2,4-二氯苯氧乙酸	219	161	-40	-19
2,4-D	221	163	-40	-19

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: 20 psi

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 60 psi

源温度 TEM: 600℃

碰撞气 CAD: 9 psi

实验结果

1. 8种苯氧羧酸类化合物的典型色谱图（图1）

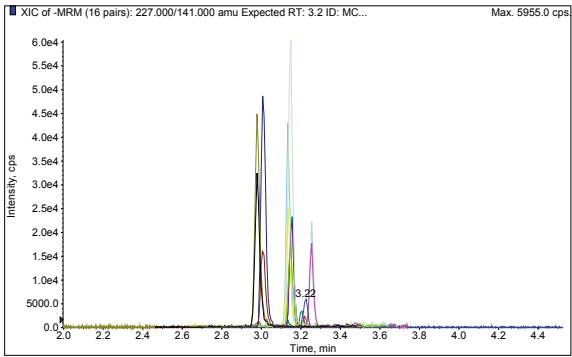


图1. 水中8种苯氧羧酸的色谱图（10 ng/L）。

MCPB, Rt 3.21 min; 2,4-DB, Rt 3.19 min; 2,4,5-TP, Rt 3.24 min; 2,4,5-T, Rt 3.14 min; 2,4-DP, Rt 3.12 min; MCPB, Rt 3.16 min; MCPA, Rt 3.00 min; 2,4-D, Rt 2.97 min

2. 线性范围：在水中，各物质在各自线性范围内线性良好（ $r > 0.99$ ），线性范围宽，保证不同浓度水平样品的准确定量。

RUO-MKT-02-8730-ZH-A



表2. 本方法和HJ 770-2015的测定下限。

序号	化合物	英文名	CAS号	测定下限 (µg/L)	
				本方法	HJ 770-2015
1	4- (2-甲基-4-氯苯氧基) -丁酸	MCPB	1563-66-2	0.25	2.0
2	4- (2,4-二氯苯氧基) -丁酸	2,4-DB	63-25-2	0.25	1.6
3	2,4,5-滴丙酸	2,4,5-TP	2655-15-4	0.05	1.6
4	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	2631-37-0	0.05	2.0
5	2,4-滴丙酸	2,4-DP	1129-41-5	0.05	2.0
6	2- (2-甲基-4-氯苯氧基) -丙酸	MCPB	3766-81-2	0.05	1.6
7	2-甲基-4氯苯氧乙酸	MCPA	16752-77-5	0.05	2.0
8	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	22781-23-3	0.005	1.2

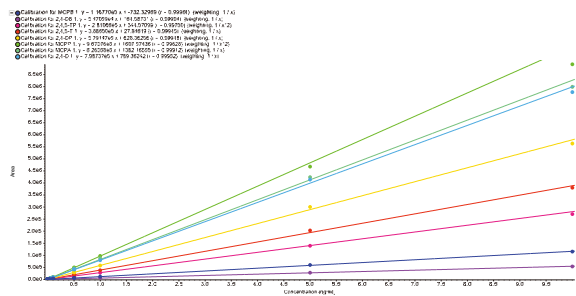


图2. 水中8种苯氧羧酸的线性曲线。

3. 该方法的测定下限优于现行标准。

序号	英文名	线性范围 (µg/L)
1	MCPB	0.25-50
2	2,4-DB	0.25-50
3	2,4,5-TP	0.05-50
4	2,4,5-T	0.05-50
5	2,4-DP	0.05-50
6	MCPB	0.05-50
7	MCPA	0.05-50
8	2,4-D	0.005-50

总结

本文在Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS平台上，建立了一套测定水中8种苯氧羧酸类除草剂的LC-MS/MS检测方法，该方案完全满足环保部颁布的HJ 770-2015标准要求。为客户提供包括样品前处理，LC-MS/MS方法，定量方法及结果报告模板的完整解决方案。且本方法经过实验室内和实验室间的方法学验证，是经得起“考验”的方法，可用于实际水样品中苯氧羧酸类除草剂残留的准确定量。



LC-MS/MS法快速测定水质中16种氨基甲酸酯类农药的整体解决方案

LC-MS/MS Method for Rapid Determination of 16 Carbamate Pesticides In Water

---完全满足环保部HJ 827-2017标准要求

翟南南 (Zhai Nannan), 贾彦波 (Jia Yanbo), 靳文海 (Jin Wenhai)

SCIEX, 亚太应用支持中心 (北京), 中国

Key Words: Carbamate Pesticides, Triple Quad™ 3500

氨基甲酸酯类农药因对多种害虫有良好的杀虫效果而被广泛用于农业生产中, 自70年代末就成为和有机磷、拟除虫菊酯并驾齐驱的三大农药之一。但随着有机磷农药的禁用和限用, 氨基甲酸酯类农药的使用量逐年增加且滥用现象日益增多。由于氨基甲酸酯具有较高的溶解性, 因此残留的农药可渗入地下水从而进入饮用水系统中, 严重危害了人体健康和生态环境。

因此能够寻找到一种快速有效的检测方法对该类农药进行准确检测显得尤为必要。环境保护部于2017年3月30日颁布了《水质 氨基甲酸酯类农药的测定超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(即HJ 827-2017), 该标准为国家首次发布规范水中氨基甲酸酯类农药的监测方法的标准, 并于2017年5月1日起实施。本文秉着保护环境, 保护人们健康的宗旨, 紧跟国家脚步采用SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统, 建立了16种氨基甲酸酯类农药的定量方法, 为水质中氨基甲酸酯类农药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. 本文测定了16种氨基甲酸酯类农药, 全部涵盖了HJ 827-2017中15种氨基甲酸酯农药

2. 16种氨基甲酸酯的测定下限均优于HJ 827-2017 标准方法中的测定下限
3. 样品前处理简单快速: 水样直接进样

仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 + Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS系统



样品前处理

直接进样

液相方法

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5 (50 × 3.0 mm, 2.6 μm)

流动相: A: 水 (0.1%甲酸); B: 乙腈 (0.1%甲酸)

RUO-MKT-02-8729-ZH-A



流速：0.4 mL/min；

柱温：40 ℃；

进样量：50 μL

梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	97	3
1.00	97	3
1.10	85	15
8.50	25	75
8.60	5	95
9.00	5	95
9.01	97	3
10.0	97	3

质谱方法

离子源：ESI源，正离子模式

离子源参数：

IS电压：5500 V

气帘气 CUR: 30 psi

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 60 psi

源温度 TEM: 600 ℃

碰撞气 CAD: 9 psi

实验结果

1. 16种氨基甲酸酯类化合物的典型色谱图（图1）

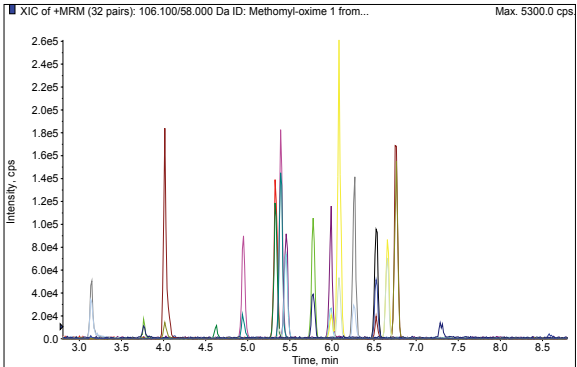


图1. 水中16种氨基甲酸酯的色谱图。

表1. 16种氨基甲酸酯类化合物质谱参数。

Compound	Q1	Q3	DP	CE
克百威（呋喃丹） Carbofuran	222.1	165.0	40	17
		123.0	40	28
3-羟基呋喃丹 3-Hydroxycarbofuran	238.1	181.1	30	17
		163.0	30	23
甲萘威 Carbaryl	202.1	145.0	20	16
		127.0	20	38
残杀威 Propoxur	210.0	111.0	20	19
		168.0	20	12
混杀威 2,3,5-Trimethacarb	194.1	137.1	25	17
		122.0	25	35
抗蚜威 Pirimicarb	239.1	182.1	40	21
		195.1	40	20
猛杀威 Promecarb	208.1	151.1	25	13
		109.0	25	22
灭虫威（甲硫威） Mercaptodimethur	226.1	169.0	25	13
		121.0	25	25
速灭威 Metocarb	166.0	109.0	20	16
		94.0	20	40
异丙威 Isoproc carb	194.0	95.0	30	20
		152.0	30	12
仲丁威 Fenobucarb	208.1	95.0	30	19
		152.0	30	12
氯灭杀威 Carbanolate	214.0	157.0	25	15
		121.0	25	29
灭多威 Methomyl	163.0	88.0	20	14
		106.0	20	15
灭多威肟 Methomyl-oxime	106.1	58.0	30	16
		88.0	30	13
恶虫威 Bendiocarb	224.1	167.0	25	13
		109.0	25	25
涕灭威（铁灭克） Aldicarb	116.1	89.0	25	14
		70.0	25	14

RUO-MKT-02-8729-ZH-A



2. 线性范围：在水中，各物质在各自线性范围内线性良好（ $r > 0.99$ ），线性范围宽，保证不同浓度水平样品的准确定量。

序号	英文名	线性范围（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	克百威(呋喃丹)	0.05-5
2	3-羟基呋喃丹	0.05-5
3	甲萘威	0.05-5
4	残杀威	0.005-5
5	混杀威	0.005-5
6	抗蚜威	0.005-5
7	猛杀威	0.005-5
8	灭虫威(甲硫威)	0.005-5
9	速灭威	0.005-5
10	异丙威	0.005-5
11	仲丁威	0.005-5
12	氯灭杀威	0.005-5
13	灭多威	0.05-5
14	灭多威肟	0.05-5
15	恶虫威	0.005-5
16	涕灭威(铁灭克)	0.05-5

3. 该方法的测定下限优于现行标准。

表2. 本方法和HJ 827-2017的测定下限。

序号	化合物	英文名	CAS号	测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）	
				本方法	HJ 827-2017
1	克百威(呋喃丹)	Carbofuran	1563-66-2	0.05	0.4
2	3-羟基呋喃丹	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	0.05	1.6
3	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	0.05	1.2
4	残杀威	Propoxur	114-26-1	0.005	1.6
5	混杀威	2,3,5-Trimethacarb	2655-15-4	0.005	1.2
6	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	0.005	0.8
7	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	0.005	0.8
8	灭虫威(甲硫威)	Mercaptodimethur	2032-65-7	0.005	0.8
9	速灭威	Metocarb	1129-41-5	0.005	1.2
10	异丙威	Isoproc carb	2631-40-5	0.005	0.8
11	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	0.005	0.8
12	氯灭杀威	Carbanolate	671-04-5	0.005	0.8
13	灭多威	Methomyl	16752-77-5	0.05	2.4
14	灭多威肟	Methomyl-oxime	13749-94-5	0.05	8.0
15	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	0.005	2.4
16	涕灭威(铁灭克)	Aldicarb	116-06-3	0.05	N/A

NA: HJ 827-2017中无该化合物标准。

总结

本文在SCIEX Triple Quad™ 3500平台上，建立了一套测定水中16种氨基甲酸酯类农药的LC-MS/MS检测方法，该方案完全满足环保部最新颁布HJ 827-2017标准要求。该方法样品处理简单、快速，方法灵敏度高，定量准确，包括从样品前处理，到LC-MS/MS方法，定量方法及结果报告模板详细且完整的实验操作流程，大大节省了方法开发的时间，也可用于SCIEX Triple Quad™ 4500，5500，6500 LC-MS/MS系列产品。

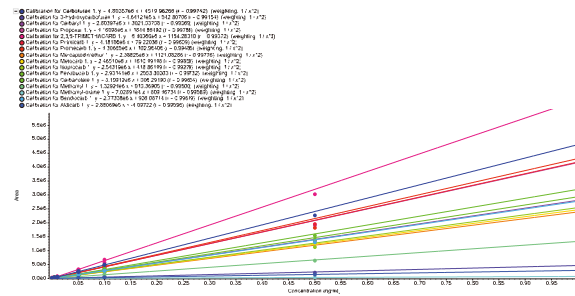


图2. 水中16种氨基甲酸酯的线性曲线。

RUO-MKT-02-8729-ZH-A



Triple Quad™ 3500 直接进样法检测水中14种磺酰脲类除草剂

A Rapid Screening and Quantitative LC-MS/MS Method of 14 Sulfonylurea Herbicides Residues in Water by Direct Injection using Triple Quad™ 3500

张崇, 刘冰洁, 李立军, 郭立海
Zhang Chong, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai
SCIEX应用技术中心

Key Words: Triple Quad™ 3500 system, Sulfonylurea Herbicides, Water, Direct injection

前言

磺酰脲类除草剂是 20 世纪后期开发的一类广谱、高效、高选择性、低毒的除草剂, 是目前世界上应用最广泛、用量最大的除草剂之一, 广泛用于防治水稻、麦、大豆、玉米、油菜田杂草及草坪等非耕地杂草。该类除草剂不易挥发、不易光解, 在农作物中长期残留; 随着雨水的冲刷, 在土壤、沉积物和水体中也存在一定残留。目前针对土壤、地表水、饮用水中磺酰脲类除草剂的检测多需要样品浓缩后再进行液质分析。主要的浓缩方法有液液萃取 (Liquid-liquid extraction, LLE) 和固相萃取 (Solid-phase extract, SPE) 等方式, 前处理不仅耗时, 且消耗大量有机试剂, 精密度和准确度较差, 对操作者的要求较高。

本实验采用 Triple Quad™ 3500 液相色谱质谱联用系统, 建立了 14 种磺酰脲类除草剂的快速筛查和定量方法。与现有《土壤中磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法》(NY/T 2067-2011)、《水质 磺酰脲类农药的测定-高效液相色谱法》(HJ 1018-2019) 相比, 本方法全部覆盖了国内常用的甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆、吡嘧磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、苯磺隆等除草剂品种, 具有简

单、快速、灵敏度高、准确性好等优点, 为工业污水、地表及饮用水中磺酰脲类除草剂的检测提供了简单快速的解决方案。

本方法具有以下特点:

1. 快速高通量: 本方法一针进样只需 6 分钟, 正负离子同时检测, 快速完成 14 种磺酰脲类除草剂的定性、定量分析, 且同分异构体分离良好。
2. 无需前处理: 水样直接进样方式, 无需复杂、繁琐的固相萃取、吹干、复溶等前处理, 可极大的减少样品准备时间, 简单高效。
3. 高灵敏度: 直接进样法, 水样中的定量限完全满足我国《农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿)、欧盟《用水法则》(75/440/EEC) 及《饮用水水质指令》(80/778/EC) 中地表水及饮用水中磺酰脲类农药的限值规定, 体现了仪器在正负切换时极好的稳定性及灵敏度。

试验方法

1. 样品前处理

水样直接进样分析。

RUO-MKT-02-10554-ZH-A



2. 液相条件

液相：Exion LC 30AD™系统

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

流速：0.4 ml/min

柱温：40℃

进样量：50 μl

梯度洗脱。

3. 质谱条件

SCIEX Triple Quad™3500

离子源：ESI源，正/负离子切换模式

离子源参数：

IS电压：-4500V 气帘气：30psi

雾化气GS1：35psi 辅助气GS2：40psi

源温度TEM：400℃ 碰撞气CAD：7

实验结果

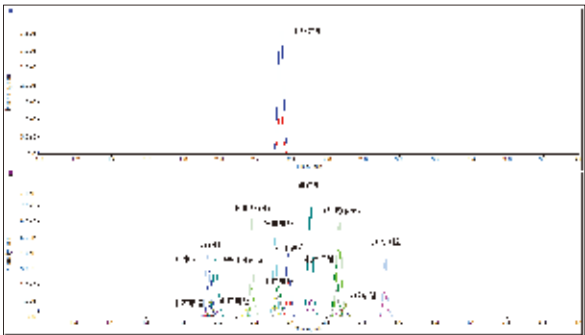


图1. 一针正负同时检测水中14种磺酰脲类除草剂的色谱图。

表1. 14种磺酰脲类除草剂质谱参数。

中文名	英文名	母离子形式	RT /min	Q1	Q3	DP	CE
甲噻磺隆	Sulfometuron-Methyl	+H	2.34	365	150.1	89	23
				365	107	89	61
甲基噻吩磺隆	Thifensulfuron-Methyl	-H	1.99	386	138.9	-50	-30
				386	219.8	-50	-15
醚苯磺隆	Triasulfuron	-H	2.32	399.9	139	-65	-24
				399.9	198	-65	-14
苄噻磺隆	Bensulfuron-Methyl	-H	2.70	409	154	-70	-33
				409	254	-70	-15
烟噻磺隆	Nicosulfuron	-H	1.96	409	154	-70	-33
				409	122	-70	-52
胺苯磺隆	Ethametsulfuron-Methyl	-H	2.38	409.1	168.1	-80	-21
				409.1	140	-75	-44
氯噻磺隆	Chlorimuron-ethyl	-H	2.92	413.1	158	-55	-19
				413.1	122	-55	-38
吡噻磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	-H	2.66	413	231.9	-80	-28
				413	154	-80	-37
砒噻磺隆	Rimsulfuron	-H	2.16	430.1	179.1	-70	-17
				430.1	185.8	-70	-20
环氧噻磺隆	Oxasulfuron	-H	2.19	405	182	-80	-20
				405	121.9	-80	-40
氟磺隆	Prosulfuron	-H	2.51	418	139	-75	-25
				418	252.1	-75	-18
甲基氟噻磺隆	Primisulfuron-Methyl	-H	2.67	466.9	226	-80	-20
				466.9	176	-80	-40
氯磺隆	Chlorsulfuron	-H	1.96	356	139	-55	-35
				356	107	-55	-58
甲磺隆	Metsulfuron-Methyl	-H	1.95	380	139	-55	-30
				380	106.9	-55	-60

RUO-MKT-02-10554-ZH-A



表2. 水样中14种磺酰脲类除草剂线性范围。

序号	中文名	英文名	线性范围 (μg/L)	线性方程	相关系数r
1	甲基噻吩磺隆	Thifensulfuron-Methyl	0.05-200	y=5.95e4 X+201.83	0.9980
2	醚苯磺隆	Triasulfuron	0.05-200	y=5.87e4 X+643.84	0.9963
3	苄嘧磺隆	Bensulfuron-Methyl	0.05-100	y=1.60e4 X-28.64	0.9973
4	烟嘧磺隆	Nicosulfuron	0.05-200	y=1.29e4 X+1035.77	0.9953
5	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-Methyl	0.02-50	y=4.02e4 X+3023.5	0.9993
6	氯嘧磺隆	Chlorimuron-ethyl	0.02-200	y=5.75e4 X-261.87	0.9962
7	吡嘧磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	0.02-100	y=5.37e4 X+1896.35	0.9975
8	砒嘧磺隆	Rimsulfuron	0.02-200	y=6.92e3 X+209.22	0.9977
9	甲嘧磺隆	Sulfometuron-Methyl	0.02-10	y=6.88e5 X+25606.4	0.9972
10	环氧嘧磺隆	Oxasulfuron	0.02-200	y=6.14e4 X-103.14	0.9978
11	氟磺隆	Prosulfuron	0.02-200	y=1.23e5 X-1966.62	0.9979
12	甲基氟嘧磺隆	Primisulfuron-Methyl	0.02-100	y=1.05e5 X+541.60	0.9991
13	氯磺隆	Chlorsulfuron	0.02-200	y=4.11e4 X+857.10	0.9997
14	甲磺隆	Metsulfuron-Methyl	0.02-50	y=7.49e5 X-901.90	0.9981

1. 14种磺酰脲类化合物的典型色谱图（见图1）

2. 线性范围：

14种磺酰脲在各自线性范围内线性良好（ $r > 0.995$ ），线性范围宽，保证不同浓度水平样品的准确定量

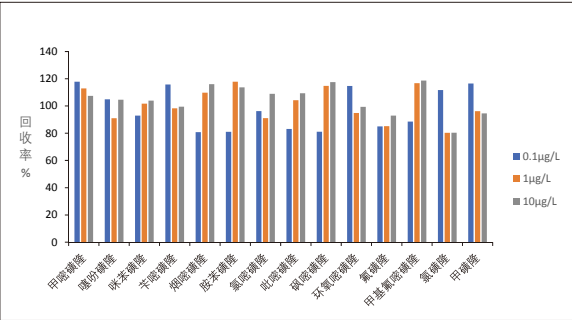


图2. 水样中14种磺酰脲的加标回收率。

（见表2）。

3. 回收率

我国及欧盟规定饮用水、地表水、工业废水中磺酰脲类除草剂单体的限值分别为0.1、1、10 μg/L，因此在水样中分别添加0.1、1、10 μg/L的14种磺酰脲混合标准品，直接进样经LC-MS/MS检测，回收率为80.3-116.3.0 %（见图2），重现性（ $n=6$ ），RSD为1.34-2.94%（见图3）。

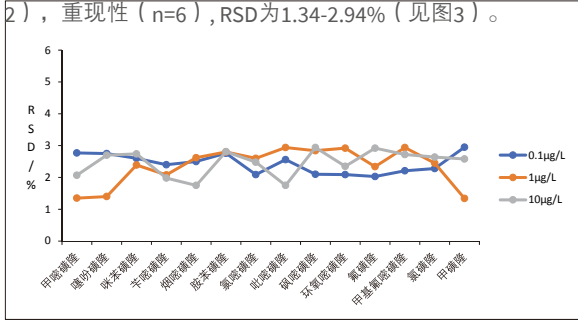


图3. 水样中14种磺酰脲的加标分析重现性。



总结

本文在SCIEX Triple Quad™ 3500平台上，建立了一套测定水样中14种磺酰脲类除草剂的LC-MS/MS检测方法。

该方法采用直接进样方式，减少了繁杂的前处理过程，可以有效降低目标物损失，极大的节约时间和经济成本。

该方法分析时间仅为6分钟，检测化合物覆盖了国内常用的全部磺酰脲类除草剂。方法灵敏度高，水中的定量限可达ng/L级；重现性好，可满足国内及欧盟对工业废水、地表水及饮用水中磺酰脲类除草剂的限量检测要求。

参考文献

1. ERIA, HIDEKO K, MASANORIA, et al. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection.[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 507(2): 211-218
2. 谢建军, 吴俊辉, 等。高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中11种磺酰脲类除草剂残留量. [J]. 酿酒科技, 2017, 277 (7) : 115-123

RUO-MKT-02-10554-ZH-A



大体积进样直接检测水中247种PPCPs及农药残留的LC-MS/MS快速筛查和定量方法

A Rapid Screening and Quantitative LC-MS/MS Method of 247 PPCPs and Pesticide Residues in Water by Large Volume Injection

翟南南¹, 贾彦波¹, 靳文海², Jianru Stahl-Zeng²

Zhai Nannan¹, Jia Yanbo¹, Jin Wenhai¹, Jianru Stahl-Zeng²

¹ SCIEX, China; ² SCIEX Europe

Key Words : LC-MS/MS, pesticide residues, PPCPs, large volume injection, QTRAP® 6500+

近年来,随着水环境的污染状况越来越重,人们对如何把控及监测水环境中的污染物也越来越关注。由于水环境中的污染物(主要来源为农药残留及药物和个人护理用品PPCPs)浓度低、检测难度大,因此往往需要将样品浓缩后再进行液质分析。主要的样品浓缩方法且为国标中应用较广的方法有液液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE)和固相(Solid-phase extract, SPE),但LLE和SPE前处理方法都有耗时、消耗大量有毒试剂、精密度和准确度较差的缺点。

本文主要针对水环境中PPCPs及农药残留问题,在QTRAP® 6500+ LC-MS/MS系统上,采用大体积进样(Large Volume Injection, LVI)的方式,建立了247种化合物的快速筛查和定量方法,与国标LLE和SPE方法相比,LVI法具有简单、快速、绿色、精密度高、准确度高、消耗样品量小的优点,为水环境中PPCPs及农药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. 本方法分析化合物种类多,包括农药、磺胺类、喹诺酮类、四环素类、 β -内酰胺类、大环内酯类、激素类、精神类等16类化合物

2. 本方法采用一针进样智能化分时间段MRM(Scheduled MRM)、正负离子同时检测247种农药,分析时间仅13.5分钟,大大提高了通量
3. 本方法提供了247种化合物的质谱条件、液相条件以及保留时间,大大节省方法开发时间,提高工作效率
4. 本方法灵敏度高,重现性好,保证筛查和定量结果的准确性
5. 样品前处理简单、水样品直接进样,无需富集,简单、快速,省时、省力

仪器设备

SCIEX ExionLC™系统 + QTRAP® 6500+系统



RUO-MKT-02-9447-ZH-A



样品前处理

水样直接进样分析

液相方法

色谱柱：Phenomenex Kinetex F5
(50 × 3.0 mm, 2.6 μm)

流动相：A：水（ 0.1%甲酸 ）；
B：乙腈（ 0.1%甲酸 ）

流速：0.4 mL/min；

柱温：40 ℃；

进样量：100 μL

梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	97	3
1.00	97	3
1.10	85	15
9.50	25	75
9.60	5	95
11.5	5	95
11.6	97	3
13.5	97	3

质谱方法

离子源：ESI源，正/负离子模式

离子源参数：

IS电压: 5500/-4500 V 气帘气 CUR: 30 psi
雾化气 GS1: 50 psi 辅助气 GS2: 60 psi
源温度 TEM: 500 ℃ 碰撞气 CAD: Medium

备注：各化合物质谱参数见附表1

表1. 自来水、市售矿泉水及添加样品测定结果（以氟康唑为例）。

Sample Name	Sample Type	Component Name	Actual Concentration	Area	Retention Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
BLANK	Blank	Fluconazole 1	N/A	N/A	N/A	☑	N/A	N/A
0.001ppb	Standard	Fluconazole 1	0.001	1.964e3	3.96	☑	0.0010	99.14
0.01ppb	Standard	Fluconazole 1	0.010	1.577e4	3.96	☑	0.0107	107.17
0.05ppb	Standard	Fluconazole 1	0.050	7.563e4	3.97	☑	0.0529	105.76
0.1ppb	Standard	Fluconazole 1	0.100	1.466e5	3.97	☑	0.1029	102.87
0.5ppb	Standard	Fluconazole 1	0.500	7.031e5	3.98	☑	0.4949	98.98
1ppb	Standard	Fluconazole 1	1.000	1.422e6	3.96	☑	1.0015	100.15
5ppb	Standard	Fluconazole 1	5.000	6.745e6	3.96	☑	4.7505	95.01
10ppb	Standard	Fluconazole 1	10.000	1.291e7	3.98	☑	9.0915	90.91
solvent	Solvent	Fluconazole 1	N/A	N/A	N/A	☑	N/A	N/A
Blank+0.001ppb	Quality Control	Fluconazole 1	0.001	1.819e3	3.99	☑	0.0009	88.95
Blank+0.01ppb	Quality Control	Fluconazole 1	0.010	1.448e4	3.99	☑	0.0098	98.10
▶ Mineral water	Unknown	Fluconazole 1	N/A	N/A	N/A	☑	N/A	N/A
Tap water	Unknown	Fluconazole 1	N/A	N/A	N/A	☑	N/A	N/A
Tap water+0.001ppb	Quality Control	Fluconazole 1	0.001	2.142e3	3.97	☑	0.0011	111.72
Tap water+0.01ppb	Quality Control	Fluconazole 1	0.010	1.655e4	3.97	☑	0.0113	112.63
Mineral water+0.001ppb	Quality Control	Fluconazole 1	0.001	2.147e3	4.02	☑	0.0011	112.07
Mineral water+0.01ppb	Quality Control	Fluconazole 1	0.010	1.529e4	3.99	☑	0.0104	103.75

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



实验结果

1. 247种农药的典型色谱图

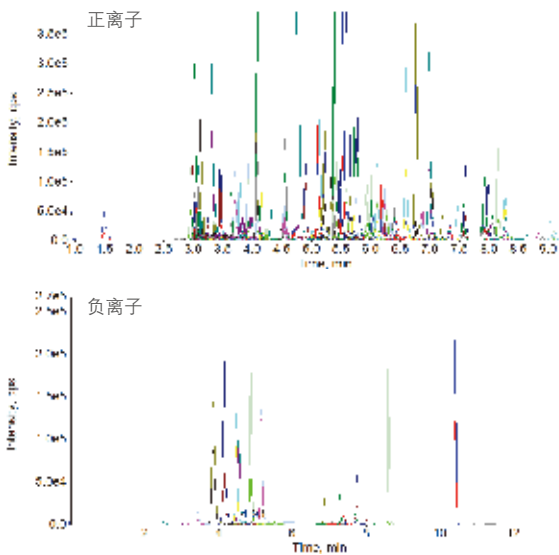


图1. 水中247种PPCPs及农药的色谱图（0.1 μg/L）。

2. 该方法有81.8%的化合物的定量限为0.01 μg/L，32.4%的化合物的定量限为0.001 μg/L，灵敏度高，重现性好，可用于实际水质样品的测定。

备注：各化合物定量限和重现性见附表2

3. 实际样品测定：通过该方法分别对自来水、市售某品牌矿泉水及空白水添加一定浓度化合物的样品进行筛查和定量，结果表明：自来水和市售矿泉水水中均未检测出残留。添加一定浓度的样品的准确度在85%~115%之间，说明该方法准确可靠。

总结

本方法针对水环境中有机污染物残留问题，采用大体积进样的方式，在QTRAP® 6500+系统上建立了一套测定水中247种PPCPs和农药的LC-MS/MS快速筛查和定量检测方法。该方法分析时间仅为13.5分钟且样品无需前处理直接进样分析，节约时间和金钱成本。该方法灵敏度高，重现性好，可用于实际水环境中PPCPs和农药的准确测定，为水环境的把控和监测保驾护航。

附表1. 247种化合物的质谱参数和保留时间。

Q1	Q3	RT	Name
181.0	123.9	3.11	1,7 Dimethylxanthine 1
181.0	69.0	3.11	1,7 Dimethylxanthine 2
160.0	87.9	2.90	2-(4-Chlorophenoxy)-2-Methylpropionic Acid 1
160.0	116.8	2.90	2-(4-Chlorophenoxy)-2-Methylpropionic Acid 2
160.0	130.0	2.90	2-(4-Chlorophenoxy)-2-Methylpropionic Acid 3
194.1	137.1	6.65	2,3,5 TRIMETHACARB 1
194.1	122.0	6.65	2,3,5 TRIMETHACARB 2
190.0	173.0	3.46	2,6 Dichlorbenzamid 1
190.0	145.0	3.46	2,6 Dichlorbenzamid 2
291.1	179.0	10.84	2-Ethylhexyl 4-Methoxycinnamate 1
291.1	161.0	10.84	2-Ethylhexyl 4-Methoxycinnamate 2
291.1	133.0	10.84	2-Ethylhexyl 4-Methoxycinnamate 3
238.1	181.1	4.03	3 Hydroxycarbofuran 1
238.1	163.0	4.03	3 Hydroxycarbofuran 2
461.2	426.2	3.55	4 Epioxytetracycline 1
461.2	443.2	3.55	4 Epioxytetracycline 2

Q1	Q3	RT	Name
445.1	410.1	3.76	4 Epitetracycline 1
445.1	427.1	3.76	4 Epitetracycline 2
246.0	228.0	11.84	4-Acetylaminopyrine 1
246.0	104.0	11.84	4-Acetylaminopyrine 2
152.1	109.9	3.04	Acetaminophen 1
152.1	93.0	3.04	Acetaminophen 2
116.1	89.0	5.00	Aldicarb 1
116.1	70.0	5.00	Aldicarb 2
309.1	281.1	6.11	Alprazolam 1
309.1	205.0	6.11	Alprazolam 2
228.0	186.0	4.98	Ametryn 1
228.0	96.0	4.98	Ametryn 2
232.0	96.9	3.12	Aminophenazone 1
232.0	113.0	3.12	Aminophenazone 2
409.1	294.1	6.02	Amlodipine 1
409.1	237.8	6.02	Amlodipine 2



附表1. 247种化合物的质谱参数和保留时间。(续)

Q1	Q3	RT	Name
366.2	113.9	5.41	Amoxicillin 1
366.2	208.0	5.41	Amoxicillin 2
382.3	333.0	5.91	Ampicillin +CH ₃ OH 1
382.3	160.0	5.91	Ampicillin +CH ₃ OH 2
350.2	106.0	3.30	Ampicillin +H 1
350.2	160.0	3.30	Ampicillin +H 2
146.0	117.0	1.52	Anhydroerythromycin A 1
146.0	66.0	1.52	Anhydroerythromycin A 2
146.0	53.9	1.52	Anhydroerythromycin A 3
267.1	144.9	3.03	Atenolol 1
267.1	190.0	3.03	Atenolol 2
198.0	156.0	3.35	Atrazin 2 hydroxy 1
198.0	86.0	3.35	Atrazin 2 hydroxy 2
375.4	591.5	4.21	Azithromycin 1
375.4	158.1	4.21	Azithromycin 2
224.1	167.0	5.98	Bendiocarb 1
224.1	109.0	5.98	Bendiocarb 2
308.2	115.9	4.99	Betaxolol 1
308.2	97.9	4.99	Betaxolol 2
362.0	139.0	7.01	Bezafibrate 1
362.0	316.1	7.01	Bezafibrate 2
326.1	116.1	4.42	Bisoprolol 1
326.1	89.0	4.42	Bisoprolol 2
343.0	307.0	7.71	Boscalid 1
343.0	140.0	7.71	Boscalid 2
261.0	205.0	4.15	Bromacil 1
261.0	188.0	4.15	Bromacil 2
195.0	138.0	3.38	Caffeine 1
195.0	110.0	3.38	Caffeine 2
263.2	231.0	3.51	Carbadox 1
263.2	145.0	3.51	Carbadox 2
237.0	193.9	5.37	Carbamazepine 1
237.0	192.9	5.37	Carbamazepine 2
214.0	157.0	6.89	Carbanolate 1
214.0	121.0	6.89	Carbanolate 2
202.1	145.0	6.35	Carbaryl 1
202.1	127.0	6.35	Carbaryl 2
237.0	118.0	5.17	Carbetamid 1
237.0	192.0	5.17	Carbetamid 2
364.0	114.0	3.01	Cefadroxil 1
364.0	208.0	3.01	Cefadroxil 2
463.0	347.0	4.61	Cefamandole lithium 1
463.0	158.1	4.61	Cefamandole lithium 2
424.1	292.0	3.12	Cefapirin 1
424.1	152.0	3.12	Cefapirin 2
454.9	323.0	3.72	Cefazolin 1
454.9	155.8	3.72	Cefazolin 2
512.0	240.9	6.39	Cefetamet pivoxyl 1

Q1	Q3	RT	Name
512.0	125.9	6.39	Cefetamet pivoxyl 2
456.0	166.9	3.50	Cefotaxime 1
456.0	125.0	3.50	Cefotaxime 2
348.0	157.9	3.28	Cephalexin 1
348.0	174.0	3.28	Cephalexin 2
350.0	175.9	3.37	Cephadrine 1
350.0	157.9	3.37	Cephadrine 2
716.4	558.3	5.69	Chloridazon-Methyl-Desphenyl 1
716.4	158.0	5.69	Chloridazon-Methyl-Desphenyl 2
291.0	72.0	7.60	Chloroxuron 1
291.0	218.0	7.60	Chloroxuron 2
479.1	462.0	4.44	Chlortetracycline 1
479.1	444.0	4.44	Chlortetracycline 2
213.0	72.0	6.05	Chlortoluron 1
213.0	46.0	6.05	Chlortoluron 2
253.2	159.0	2.74	Cimetidine 1
253.2	95.0	2.74	Cimetidine 2
263.1	217.1	4.68	Cinoxacin 1
263.1	189.0	4.68	Cinoxacin 2
332.1	288.1	3.82	Ciprofloxacin 1
332.1	245.1	3.82	Ciprofloxacin 2
748.5	590.4	6.33	Clarithromycin 1
748.5	158.0	6.33	Clarithromycin 2
277.0	203.0	4.09	Clenbuterol 1
277.0	168.1	4.09	Clenbuterol 2
293.0	196.9	6.21	Climbazole 1
293.0	140.9	6.21	Climbazole 2
366.2	305.1	4.13	Clinafloxacin 1
366.2	236.1	4.13	Clinafloxacin 2
425.3	126.1	4.34	Clindamycin 1
425.3	377.1	4.34	Clindamycin 2
316.1	270.0	6.02	Clonazepam 1
316.1	214.0	6.02	Clonazepam 2
250.0	169.0	4.06	Clothianidin 1
250.0	132.1	4.06	Clothianidin 2
436.1	160.0	6.82	Cloxacillin +H 1
436.1	277.0	6.82	Cloxacillin +H 2
468.2	160.0	6.82	Cloxacillin+CH ₃ OH 1
468.2	178.0	6.82	Cloxacillin+CH ₃ OH 2
300.2	215.0	3.19	Codeine 1
300.2	152.0	3.19	Codeine 2
361.2	163.2	5.15	Cortisone 1
361.2	121.1	5.15	Cortisone 2
177.0	80.0	1.36	Cotinine 1
177.0	98.0	1.36	Cotinine 2
254.0	198.0	5.83	Cybutryn 1
254.0	83.0	5.83	Cybutryn 2
292.0	125.0	6.98	Cyproconazol 1

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表1. 247种化合物的质谱参数和保留时间。（续）

Q1	Q3	RT	Name	Q1	Q3	RT	Name
292.0	70.0	6.98	Cyproconazol 2	330.0	121.0	7.73	Epoxyconazol 1
345.0	284.0	6.94	Dehydronifedipine 1	332.0	121.0	7.73	Epoxyconazol 2
345.0	268.0	6.94	Dehydronifedipine 2	716.5	158.0	5.75	Erythromucin H2O 2
414.0	240.9	3.07	Desacetylcefotaxime 1	734.5	576.4	5.47	Erythromycin 1
414.0	124.9	3.07	Desacetylcefotaxime 2	734.5	158.0	5.47	Erythromycin 2
170.1	128.1	4.84	Desethyl atrazin 2 hydroxy 1	716.5	558.4	5.75	Erythromycin H2O 1
170.0	86.0	4.84	Desethyl atrazin 2 hydroxy 2	255.1	159.1	6.44	Estradiol 1
145.9	104.0	0.00	Desethyl desisopropyl atrazin 1	255.1	133.2	6.44	Estradiol 2
145.9	105.5	0.00	Desethyl desisopropyl atrazin 2	271.0	132.9	7.20	Estronel 1
188.0	146.0	3.99	Desethylatrazin 1	271.0	159.0	7.20	Estronel 2
188.0	104.0	3.99	Desethylatrazin 2	287.0	121.0	8.21	Ethofumesat 1
202.0	146.0	5.30	Desethylsebuthylazin 1	287.0	259.0	8.21	Ethofumesat 2
202.0	104.0	5.30	Desethylsebuthylazin 2	208.1	95.0	7.16	Fenobucarb 1
202.0	146.0	5.31	Desethylterbutylazin 1	208.1	152.0	7.16	Fenobucarb 2
204.0	148.0	5.31	Desethylterbutylazin 2	302.0	88.0	8.19	Fenoxycarb 1
174.0	104.0	3.50	Desisopropylatrazin 1	302.0	116.0	8.19	Fenoxycarb 2
174.0	96.0	3.50	Desisopropylatrazin 2	165.0	72.0	3.99	Fenuron 1
219.0	127.0	6.16	Desmethyl Isoproturon 1	165.0	46.0	3.99	Fenuron 2
219.0	162.0	6.16	Desmethyl Isoproturon 2	307.0	220.1	3.96	Fluconazole 1
272.2	171.0	5.09	Dextromethorphan 1	307.0	237.9	3.96	Fluconazole 2
272.2	215.1	5.09	Dextromethorphan 2	364.0	194.0	8.38	Flufenacet 1
614.6	360.8	0.58	Diatrizoic Acid 1	364.0	152.0	8.38	Flufenacet 2
614.6	233.0	0.58	Diatrizoic Acid 2	262.1	202.1	5.86	Flumequin 1
285.1	154.0	6.43	Diazepam 1	262.1	174.0	5.86	Flumequin 2
285.1	193.0	6.43	Diazepam 2	310.2	148.0	6.69	Fluoxetine 1
470.1	160.1	6.84	Dicloxacillin 1	310.2	91.0	6.69	Fluoxetine 2
470.1	311.1	6.84	Dicloxacillin 2	316.0	165.0	8.11	Flusilazol 1
400.1	356.1	4.53	Difloxacin 1	316.0	247.0	8.11	Flusilazol 2
400.1	299.1	4.53	Difloxacin 2	345.2	121.0	4.02	Formoterol 1
391.2	355.2	4.13	Digoxigenin 1	345.2	148.8	4.02	Formoterol 2
391.2	337.2	4.13	Digoxigenin 2	494.2	369.0	7.93	Glibenclamide 1
651.3	97.1	5.15	Digoxin+H 1	494.2	169.0	7.93	Glibenclamide 2
781.3	651.3	5.15	Digoxin+H 2	324.1	126.9	7.12	Gliclazide 1
415.1	178.0	5.62	Diltiazem 1	324.1	109.8	7.12	Gliclazide 2
415.1	149.8	5.62	Diltiazem 2	491.2	352.0	7.91	Glimepiride 1
327.0	205.0	8.35	Dimoxystrobin 1	491.2	126.2	7.91	Glimepiride 2
256.1	167.0	5.42	Diphenhydramine 1	446.2	321.2	6.37	Glipizide 1
256.1	164.9	5.42	Diphenhydramine 2	446.2	103.0	6.37	Glipizide 2
255.0	180.9	3.13	Diprophylline 1	363.2	105.0	5.00	Hydrocortisone 1
255.0	124.0	3.13	Diprophylline 2	363.2	121.1	5.00	Hydrocortisone 2
280.1	107.0	5.69	Doxepin 1	281.0	85.9	6.12	Imipramine 1
280.1	165.0	5.69	Doxepin 2	281.0	193.0	6.12	Imipramine 2
445.0	428.1	4.75	Doxycycline 1	508.0	167.0	7.41	Iodosulfuron methyl 1
445.0	154.1	4.75	Doxycycline 2	508.0	141.0	7.41	Iodosulfuron methyl 2
321.0	234.0	3.61	Enoxacin 1	429.2	207.1	6.09	Irbesartan 1
321.0	277.0	3.61	Enoxacin 2	429.2	195.0	6.09	Irbesartan 2
360.0	316.1	4.07	Enrofloxacin 1	194.0	95.0	6.55	Isoprocarb 1
360.0	245.1	4.07	Enrofloxacin 2	194.0	152.0	6.55	Isoprocarb 2

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表1. 247种化合物的质谱参数和保留时间。(续)

Q1	Q3	RT	Name
207.0	72.0	6.21	Isoproturon 1
207.0	165.0	6.21	Isoproturon 2
314.0	116.0	8.54	Kresoxim methyl 1
314.0	267.0	8.54	Kresoxim methyl 2
313.2	91.0	7.12	Levonorgestrel 1
313.2	245.2	7.12	Levonorgestrel 2
235.1	85.9	3.62	Lidocaine 1
235.1	99.0	3.62	Lidocaine 2
407.3	126.1	3.20	Lincomycin 1
407.3	359.2	3.20	Lincomycin 2
249.0	160.0	7.46	Linuron 1
249.0	182.0	7.46	Linuron 2
352.0	265.0	3.91	Lomefloxacin 1
352.0	308.1	3.91	Lomefloxacin 2
321.1	275.1	5.74	Lorazepam 1
321.1	229.1	5.74	Lorazepam 2
423.1	206.9	6.06	Losartan 1
423.1	179.9	6.06	Losartan 2
387.1	327.3	8.33	Medroxyprogesterone 17 acetate 1
387.1	123.0	8.33	Medroxyprogesterone 17 acetate 2
343.2	187.1	7.22	Megestrol 1
343.2	267.2	7.22	Megestrol 2
226.1	169.0	7.33	Mercaptodimethur 1
226.1	121.0	7.33	Mercaptodimethur 2
280.0	160.0	6.11	Metalaxyl 1
280.0	220.0	6.11	Metalaxyl 2
222.0	165.0	5.88	Methabenzthiazuron 1
222.0	150.0	5.88	Methabenzthiazuron 2
163.0	88.0	3.48	Methomyl 1
163.0	106.0	3.48	Methomyl 2
106.1	58.0	2.37	Methomyl oxime 1
106.1	88.0	2.37	Methomyl oxime 2
303.2	109.0	6.80	Methyltestosterone 1
303.2	97.0	6.80	Methyltestosterone 2
259.0	170.0	6.58	Metobromuron 1
259.0	148.0	6.58	Metobromuron 2
166.0	109.0	5.40	Metocarb 1
166.0	94.0	5.40	Metocarb 2
268.1	116.0	3.87	Metoprolol 1
268.1	159.0	3.87	Metoprolol 2
382.0	167.0	6.13	Metsulfuron methyl 1
382.0	199.0	6.13	Metsulfuron methyl 2
225.0	127.0	4.60	Mevinphos 1
225.0	193.0	4.60	Mevinphos 2
416.9	158.8	8.04	Miconazole 1
416.9	160.9	8.04	Miconazole 2
326.1	291.1	5.16	Midazolam 1
326.1	249.0	5.16	Midazolam 2

Q1	Q3	RT	Name
215.0	126.0	6.36	Monolinuron 1
215.0	148.0	6.36	Monolinuron 2
232.1	214.0	3.27	Mono-Methyl Terephthalate 1
232.1	103.9	3.27	Mono-Methyl Terephthalate 2
296.0	134.0	5.00	N-Acetyl Sulfamethoxazole 1
296.0	198.0	5.00	N-Acetyl Sulfamethoxazole 2
310.1	254.1	3.32	Nadolol 1
310.1	201.0	3.32	Nadolol 2
415.2	199.0	5.65	Nafcillin 1
415.2	170.9	5.65	Nafcillin 2
233.0	187.0	5.42	Nalidixic acid 1
233.0	159.0	5.42	Nalidixic acid 2
282.2	236.1	5.64	Nitrazepam 1
282.2	180.0	5.64	Nitrazepam 2
299.2	231.2	6.55	Norethindrone 1
299.2	109.1	6.55	Norethindrone 2
320.1	276.1	3.73	Norfloxacin 1
320.1	233.1	3.73	Norfloxacin 2
370.2	91.1	8.26	Norgestimate 1
370.2	124.0	8.26	Norgestimate 2
362.2	318.1	3.76	Ofloxacin 1
362.2	261.1	3.76	Ofloxacin 2
688.4	158.2	5.06	Oleandomycin 1
688.4	544.3	5.06	Oleandomycin 2
396.0	352.0	4.14	Orbifloxacin 1
396.0	295.2	4.14	Orbifloxacin 2
275.2	259.1	3.66	Ormetoprim 1
275.2	123.0	3.66	Ormetoprim 2
434.2	160.0	6.61	Oxacillin +CH ₃ OH 1
434.2	144.0	6.61	Oxacillin +CH ₃ OH 2
402.2	160.0	6.43	Oxacillin +H 1
402.2	243.0	6.43	Oxacillin +H 2
287.1	241.0	5.58	Oxazepam 1
287.1	269.0	5.58	Oxazepam 2
262.0	216.1	4.95	Oxolinic acid 1
262.0	160.0	4.95	Oxolinic acid 2
461.2	426.2	3.55	Oxytetracycline 1
461.2	426.2	3.58	Oxytetracycline 1
461.2	443.2	3.55	Oxytetracycline 2
461.2	443.2	3.58	Oxytetracycline 2
334.1	316.1	3.81	Pefloxacin 1
334.1	290.2	3.81	Pefloxacin 2
367.3	160.0	5.41	Penicillin G +CH ₃ OH 1
367.3	217.0	5.41	Penicillin G +CH ₃ OH 2
335.2	176.0	5.52	Penicillin G +H 1
335.2	160.0	5.52	Penicillin G +H 2
383.1	160.0	5.90	Penicillin V+CH ₃ OH 1
383.1	114.0	5.90	Penicillin V+CH ₃ OH 2

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表1. 247种化合物的质谱参数和保留时间。(续)

Q1	Q3	RT	Name
351.2	160.0	5.90	Penicillin V+H 1
351.2	114.0	5.90	Penicillin V+H 2
180.1	138.0	4.49	Phenacetin 1
180.1	110.0	4.49	Phenacetin 2
189.0	104.0	3.75	Phenazone 1
189.0	130.0	3.75	Phenazone 2
301.1	168.0	7.45	Phenmedipham 1
301.0	136.0	7.45	Phenmedipham 2
368.0	182.0	9.16	Phosalon 1
368.0	111.0	9.16	Phosalon 2
299.0	129.0	9.21	Phoxim 1
299.0	77.0	9.21	Phoxim 2
368.0	205.0	9.09	Picoxystrobin 1
386.0	145.0	9.09	Picoxystrobin 2
359.2	147.2	5.10	Prednisone 1
359.2	341.2	5.10	Prednisone 2
376.0	308.1	7.30	Prochloraz 1
376.0	266.1	7.30	Prochloraz 2
208.1	151.1	7.43	Promecarb 1
208.1	109.0	7.43	Promecarb 2
242.0	158.0	5.60	Prometryn 1
242.0	200.0	5.60	Prometryn 2
189.0	102.0	3.07	Propamocarb 1
189.0	74.0	3.07	Propamocarb 2
212.0	128.0	3.75	Propazin 2 hydroxy 1
212.0	170.0	3.75	Propazin 2 hydroxy 2
210.0	111.0	5.76	Propoxur 1
210.0	168.0	5.76	Propoxur 2
231.1	189.1	5.62	Propyphenazone 1
231.1	201.0	5.62	Propyphenazone 2
271.0	180.1	3.95	Rac Trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxy Carbamazepine 1
271.0	210.0	3.95	Rac Trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxy Carbamazepine 2
315.1	176.0	3.09	Ranitidine 1
315.1	101.9	3.09	Ranitidine 2
453.3	230.2	6.64	Repaglinde 1
453.3	162.0	6.64	Repaglinde 2
837.6	679.5	6.41	Roxithromycin 1
837.6	158.1	6.41	Roxithromycin 2
240.2	148.1	2.90	Salbutamol 1
240.2	166.0	2.90	Salbutamol 2
386.0	342.3	4.43	Sarafloxacin 1
386.0	299.0	4.43	Sarafloxacin 2
230.0	174.0	6.86	Sebutylazin 1
230.0	104.0	6.86	Sebutylazin 2
475.2	283.1	5.34	Sildenafil 1
475.2	58.0	5.34	Sildenafil 2
273.1	132.9	3.03	Sotalol 1

Q1	Q3	RT	Name
273.1	255.0	3.03	Sotalol 2
393.0	349.2	4.50	Sparfloxacin 1
393.0	292.0	4.50	Sparfloxacin 2
298.0	144.0	7.07	Spiroxamine 1
298.0	100.0	7.07	Spiroxamine 2
277.1	156.0	4.87	Sulfabenzamide 1
277.1	108.0	4.87	Sulfabenzamide 2
285.1	156.0	4.13	Sulfachloropyridazine 1
285.1	108.1	4.13	Sulfachloropyridazine 2
251.1	156.0	3.17	Sulfadiazine 1
251.1	92.0	3.17	Sulfadiazine 2
311.1	156.1	5.07	Sulfadimethoxine 1
311.1	218.0	5.07	Sulfadimethoxine 2
311.1	156.1	4.56	Sulfadoxine 1
311.1	108.2	4.56	Sulfadoxine 2
265.2	156.1	3.43	Sulfamerazine 1
265.2	172.1	3.43	Sulfamerazine 2
279.1	186.1	3.64	Sulfamethazine 1
279.1	156.0	3.64	Sulfamethazine 2
271.0	156.1	3.75	Sulfamethizole 1
271.0	108.0	3.75	Sulfamethizole 2
254.1	156.0	4.82	Sulfamethoxazole 1
254.1	108.0	4.82	Sulfamethoxazole 2
281.0	126.1	3.82	Sulfamethoxypyridazine 1
281.0	156.0	3.82	Sulfamethoxypyridazine 2
173.0	93.0	1.65	Sulfanilamide 1
173.0	76.0	1.65	Sulfanilamide 2
315.0	156.0	5.13	Sulfaphenazole 1
315.0	108.0	5.13	Sulfaphenazole 2
250.1	156.1	3.32	Sulfapyridine 1
250.1	108.0	3.32	Sulfapyridine 2
301.1	156.0	5.06	Sulfaquinoxaline 1
301.1	108.0	5.06	Sulfaquinoxaline 2
256.0	156.0	3.30	Sulfathiazole 1
256.0	108.0	3.30	Sulfathiazole 2
268.1	156.1	4.56	Sulfisoxazole 1
268.1	113.2	4.56	Sulfisoxazole 2
215.0	156.0	2.83	Sulphacetamide 1
215.0	108.0	2.83	Sulphacetamide 2
342.2	213.9	3.20	Sulpiride 1
342.2	111.8	3.20	Sulpiride 2
334.0	117.0	8.94	Tebufenpyrad 1
334.0	145.0	8.94	Tebufenpyrad 2
515.1	497.2	6.10	Telmisartan 1
515.1	276.1	6.10	Telmisartan 2
301.0	255.1	6.30	Temazepam 1
301.0	177.0	6.30	Temazepam 2
226.0	170.0	4.82	Terbumeton 1
226.0	114.0	4.82	Terbumeton 2

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表1. 247种化合物的质谱参数和保留时间。(续)

Q1	Q3	RT	Name
212.0	156.0	3.83	Terbutylazin 2 hydroxy 1
212.0	114.0	3.83	Terbutylazin 2 hydroxy 2
184.0	128.0	2.99	Terbutylazin desethyl 2 hydroxy 1
184.0	86.0	2.99	Terbutylazin desethyl 2 hydroxy 2
242.0	186.0	5.68	Terbutryn 1
242.0	96.0	5.68	Terbutryn 2
230.0	174.0	6.86	Terbutylazin 1
230.0	104.0	6.86	Terbutylazin 2
289.2	97.2	6.49	Testosterone 1
289.2	109.1	6.49	Testosterone 2
345.2	97.0	8.96	Testosterone propionate 1
345.2	109.0	8.96	Testosterone propionate 2
445.1	410.1	3.75	Tetracycline 1
445.1	410.2	3.81	Tetracycline 1
445.1	427.1	3.75	Tetracycline 2
445.1	427.1	3.81	Tetracycline 2
202.2	175.0	3.34	Thiabendazole 1
202.2	130.9	3.34	Thiabendazole 2
388.0	205.0	5.81	Thifensulfuron methyl 1
388.0	167.0	5.81	Thifensulfuron methyl 2
869.5	696.5	5.17	Tilmicosin 1
869.5	174.2	5.17	Tilmicosin 2
271.1	155.0	6.20	Tolbutamide 1
271.1	91.1	6.20	Tolbutamide 2
364.0	334.0	4.25	Topramezone 1
364.0	125.0	4.25	Topramezone 2
271.2	199.1	5.89	Trenbolone 1
271.2	165.0	5.89	Trenbolone 2
295.0	135.0	5.47	Triamiphos 1
295.0	44.0	5.47	Triamiphos 2
343.1	308.1	6.24	Triazolam 1
343.1	239.0	6.24	Triazolam 2
396.0	155.0	7.15	Tribenuron methyl 1
396.0	155.0	7.32	Tribenuron methyl 1
396.0	181.0	7.15	Tribenuron methyl 2
396.0	181.0	7.32	Tribenuron methyl 2
315.1	126.8	9.12	Triclocarban 1
315.1	92.9	9.12	Triclocarban 2
493.0	264.0	8.26	Triflusaluron methyl 1
493.0	96.0	8.26	Triflusaluron methyl 2
291.1	230.1	3.46	Trimethoprim 1
291.1	123.1	3.46	Trimethoprim 2
436.2	206.9	7.19	Valsartan 1
436.2	235.0	7.19	Valsartan 2

Q1	Q3	RT	Name
824.3	205.0	7.68	Virginiamycin S1 1
824.3	663.2	7.68	Virginiamycin S1 2
526.2	508.3	6.24	Virginiamycins M1 1
526.2	355.1	6.24	Virginiamycins M1 2
309.1	162.8	7.00	Warfarin 1
309.1	251.1	7.00	Warfarin 2
308.1	235.0	4.39	Zolpidem 1
308.1	263.0	4.39	Zolpidem 2
253.0	195.0	4.94	2,4,5-T 1
255.0	197.0	4.94	2,4,5-T 2
267.0	195.0	5.56	2,4,5-TP 1
269.0	197.0	5.56	2,4,5-TP 2
219.0	161.0	4.22	2,4-D 1
221.0	163.0	4.22	2,4-D 2
161.0	125.0	7.29	2,4-DB 1
247.0	161.0	7.29	2,4-DB 2
233.0	161.0	4.87	2,4-DP 1
235.0	163.0	4.87	2,4-DP 2
219.2	200.6	4.91	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol 1
219.2	172.7	4.91	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol 2
294.0	250.0	7.46	Diclofenac Acid 1
294.0	214.0	7.46	Diclofenac Acid 2
295.1	144.8	7.05	Ethinylestradiol 1
295.1	267.0	7.05	Ethinylestradiol 2
462.8	415.8	10.42	Fluazinam 1
462.8	397.8	10.42	Fluazinam 2
249.2	121.0	8.60	Gemfibrozil 1
249.2	106.0	8.60	Gemfibrozil 2
205.1	159.0	7.75	Ibuprofen 1
205.1	161.0	7.75	Ibuprofen 2
775.8	126.8	2.46	Iomeprol 1
789.8	126.7	3.00	Iopromide 1
199.0	141.0	4.51	MCPA 1
201.0	143.0	4.51	MCPA 2
227.0	141.0	7.39	MCPB 1
229.0	143.0	7.39	MCPB 2
213.0	141.0	5.25	MCPP 1
215.0	143.0	5.25	MCPP 2
179.0	119.9	3.66	Mono-Methyl Terephthalate 1
179.0	75.9	3.66	Mono-Methyl Terephthalate 2
229.1	169.0	6.88	Naproxen 1
229.1	141.1	6.88	Naproxen 2
287.0	35.0	9.22	Triclosan 1
289.0	35.0	9.22	Triclosan 2

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表2. 247种化合物的线性、定量限和重现性。

中文名	英文名	线性	r	定量限	RSD%
1,7-二甲基黄嘌呤	1,7 Dimethylxanthine	0.001-10	0.99759	0.001	1.2
2-(4-氯苯氧基)-2-甲基丙酸	2-(4-Chlorophenoxy)-2-Methylpropionic Acid	0.05-10	0.99507	0.05	9.0
混杀威	2,3,5 Trimethacarb	0.005-5	0.99576	0.005	5.4
2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	0.01-10	0.99776	0.01	9.7
2,4,5-滴丙酸	2,4,5-TP	0.005-10	0.99694	0.005	2.4
2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	0.005-50	0.99551	0.005	4.7
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	2,4-DB	0.005-100	0.99544	0.005	5.2
2,4-滴丙酸	2,4-DP	0.005-100	0.99627	0.005	3.5
2,6-二氯苯甲酰胺	2,6 Dichlorbenzamid	0.01-10	0.99465	0.01	4.2
2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	0.05-100	0.99378	0.05	8.4
甲氧基肉桂酸辛酯;对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯	2-Ethylhexyl 4-Methoxycinnamate	0.1-10	0.99395	0.1	5.2
3-羟基咪唑丹	3 Hydroxycarbofuran	0.001-1	0.99414	0.001	2.9
4-差向土霉素	4 Epioxytetracycline	0.1-10	0.99443	0.1	9.7
4-差向四环素	4 Epitetracycline	0.1-10	0.99642	0.1	2.6
4-乙酰氨基安替比林	4-Acetylaminoantipyrine	1-100	0.99155	1	2.1
N-乙酰对氨基酚	Acetaminophen	0.01-10	0.99336	0.01	10.1
涕灭威(铁灭克)	Aldicarb	0.005-5	0.99289	0.005	2.8
阿普唑仑	Alprazolam	0.01-10	0.9985	0.01	3.6
莠灭净	Ametryn	0.001-10	0.99556	0.001	6.4
氨基比林	Aminophenazone	0.001-1	0.9953	0.001	6.3
氯氯地平	Amlodipine	0.1-10	0.99648	0.1	6.3
阿莫西林	Amoxicillin	0.5-100	0.99713	0.5	8.4
氨苄青霉素(安比西林)	Ampicillin +H	0.01-100	0.99163	0.01	6.5
脱氢红霉素 A	Anhydroerythromycin A	0.5-100	0.99339	0.5	5.8
阿替洛尔	Atenolol	0.001-1	0.99483	0.001	3.7
2-羟基阿特拉津	Atrazin 2 hydroxy	0.005-1	0.99625	0.005	9.4
阿奇霉素(叠氮红霉素)	Azithromycin	0.005-1	0.99195	0.005	0.1
恶虫威	Bendiocarb	0.01-100	0.99276	0.01	4.6
倍他洛尔	Betaxolol	0.005-1	0.99509	0.005	4.6
苯扎贝特	Bezafibrate	0.005-100	0.99625	0.005	8.7
比索洛尔	Bisoprolol	0.01-10	0.99727	0.01	3.9
啶酰菌胺	Boscalid	0.01-10	0.99994	0.01	3.9
除草定	Bromacil	0.01-1	0.99193	0.01	1.2
咖啡因	Caffeine	0.01-10	0.99815	0.01	5.6
卡巴多, 卡巴氧	Carbadox	0.05-5	0.99329	0.05	8.4
卡马西平	Carbamazepine	0.001-1	0.99352	0.001	6.6
氯灭杀威	Carbanolate	0.005-100	0.99419	0.005	6.6
甲萘威	Carbaryl	0.01-10	0.99764	0.01	2.5
双酰草胺	Carbetamide	0.005-1	0.99299	0.005	8.0
头孢羟氨苄	Cefadroxil	0.05-10	0.99523	0.05	4.1
头孢孟多锂	Cefamandole lithium	0.1-100	0.99589	0.1	9.2
头孢匹啉	Cefapirin	0.01-10	0.99732	0.01	4.2
头孢唑啉	Cefazolin	0.01-10	0.99716	0.01	1.5
头孢他美酯	Cefetamet pivoxyl	0.001-10	0.99724	0.001	0.9
头孢噻肟	Cefotaxime	0.01-10	0.99602	0.01	4.2
头孢氨苄	Cephalexin	0.01-10	0.99203	0.01	8.2
头孢拉定	Cephadrine	0.05-10	0.99437	0.05	6.5
脱苯基甲基氯草敏	Chloridazon-Methyl-Desphenyl	0.1-100	0.99675	0.1	4.6
枯草隆	Chloroxuron	0.001-5	0.99771	0.001	2.4
金霉素	Chlortetracycline	0.01-50	0.99592	0.01	5.8

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表2. 247种化合物的线性、定量限和重现性。(续)

中文名	英文名	线性	r	定量限	RSD%
绿麦隆	Chlortoluron	0.001-1	0.99242	0.001	10.0
甲腈咪胺, 西咪替丁	Cimetidine	0.001-10	0.99474	0.001	5.9
西诺沙星	Cinoxacin	0.005-1	0.9931	0.005	7.6
环丙沙星	Ciprofloxacin	0.05-10	0.9908	0.05	8.6
甲红霉素(克拉霉素)	Clarithromycin	0.01-10	0.99441	0.01	3.7
克仑特罗	Clenbuterol	0.001-1	0.99172	0.001	1.4
甘宝素	Climbazole	0.001-10	0.99605	0.001	7.2
克林沙星	Clinafloxacin	0.005-100	0.99515	0.005	0.8
克林霉素	Clindamycin	0.001-1	0.99027	0.001	9.1
氯硝西洋	Clonazepam	0.001-10	0.99846	0.001	3.2
克虫定, 噻虫胺	Clothianidin	0.05-10	0.99177	0.05	4.8
邻氯青霉素	Cloxacillin+CH3OH	0.01-100	0.99581	0.01	3.0
可待因	Codeine	0.01-10	0.99176	0.01	8.1
可的松	Cortisone	0.05-10	0.99873	0.05	3.1
可替宁	Cotinine	0.001-10	0.99273	0.001	1.9
2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪	Cybutryn	0.001-1	0.99839	0.001	9.4
环唑醇	Cyproconazol	0.001-10	0.99965	0.001	1.3
脱氢硝苯地平	Dehydronifedipine	0.005-0.5	0.99543	0.005	2.3
3-去乙酰基头孢噻肟	Desacetylcefotaxime	0.05-10	0.9987	0.05	3.1
莠去津-脱乙基-二羟基	Desethyl atrazin 2 hydroxy	0.05-10	0.99202	0.05	7.9
莠去津-脱乙基-脱异丙基	Desethyl desisopropyl atrazin	1-10	0.99423	1	4.7
莠去津-脱乙基	Desethylatrazin	0.01-10	0.99358	0.01	2.4
去乙基顺丁烯二嗪	Desethylsebuthylazin	0.001-10	0.99569	0.001	0.6
特丁津-脱乙基	Desethylterbutylazine	0.001-10	0.99404	0.001	6.9
莠去津-脱异丙基	Desisopropyl atrazin	0.01-10	0.99647	0.01	2.1
1-(3,4-二氯苯基)-3-甲基脲(去甲基异丙隆)	Desmethyl Isoproturon	0.01-10	0.99422	0.01	7.3
右美沙芬	Dextromethorphan	0.01-5	0.99603	0.01	6.8
泛影酸	Diatrizoic Acid	0.01-10	0.99719	0.01	7.6
地西洋; 安定	Diazepam	0.001-5	0.99694	0.001	3.1
双氯芬酸	Diclofenac Acid	0.05-100	0.99205	0.05	1.6
双氯西林	Dicloxacillin	0.01-100	0.99644	0.01	10.1
双氟沙星	Difloxacin	0.01-10	0.99458	0.01	6.1
异羟基洋地黄毒甙元	Digoxigenin	0.05-5	0.99407	0.05	2.6
地高辛	Digoxin+H	0.5-100	0.99359	0.5	10.8
地尔硫卓	Diltiazem	0.005-5	0.99314	0.005	6.7
醚菌胺	Dimoxystrobin	0.005-1	0.99468	0.005	2.6
苯海拉明	Diphenhydramine	0.005-1	0.9963	0.005	5.2
二羟丙茶碱	Diprophylline	0.01-10	0.99849	0.01	3.1
多虑平	Doxepin	0.005-1	0.99775	0.005	4.7
强力霉素	Doxycycline	0.01-10	0.99383	0.01	1.9
依诺沙星	Enoxacin	0.05-10	0.99654	0.05	4.2
恩诺沙星	Enrofloxacin	0.001-10	0.99264	0.001	9.4
氟环唑	Epoxyconazol	0.001-10	0.99988	0.001	3.7
红霉素	Erythromycin	0.001-10	0.99113	0.001	6.1
脱水红霉素	Erythromycin H2O	0.01-50	0.99431	0.01	10.5
雌二醇; 17β-雌二醇	Estradiol	0.01-10	0.99946	0.01	7.5
雌酮	Estronel	0.5-100	0.99587	0.5	8.1
炔雌醇	Ethinylestradiol	0.1-100	0.99628	0.1	5.2
乙氧呋草黄	Ethofumesat	0.05-10	0.99941	0.05	3.2
仲丁威	Fenobucarb	0.01-5	0.9946	0.01	8.2

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表2. 247种化合物的线性、定量限和重现性。(续)

中文名	英文名	线性	r	定量限	RSD%
苯氧威	Fenoxycarb	0.05-10	0.99266	0.05	7.6
非草隆	Fenuron	0.1-10	0.99576	0.1	1.7
氟啶胺	Fluazinam	0.001-0.1	0.99401	0.001	2.2
氟康唑	Fluconazole	0.001-10	0.99801	0.001	1.5
氟噻草胺	Flufenacet	0.001-10	0.99968	0.001	8.3
氟甲唑	Flumequin	0.001-10	0.99589	0.001	2.5
氟西汀	Fluoxetine	0.01-100	0.99767	0.01	7.7
氟硅唑	Flusilazol	0.001-10	0.99479	0.001	6.8
福莫特罗	Formoterol	0.001-10	0.99484	0.001	6.8
吉非罗齐	Gemfibrozil	0.005-100	0.99697	0.005	8.4
格列本脲	Glibenclamide	0.001-10	0.99903	0.001	4.0
格列齐特	Gliclazide	0.005-1	0.99603	0.005	8.5
格列美脲	Glimepiride	0.001-10	0.99186	0.001	9.6
格列吡嗪	Glipizide	0.001-10	0.99983	0.001	1.4
氢化可的松	Hydrocortisone	0.05-10	0.99357	0.05	11.0
布洛芬	Ibuprofen	0.01-100	0.99582	0.01	7.9
丙咪嗪	Imipramine	0.005-1	0.9967	0.005	7.5
甲基碘磺隆	Iodosulfuron methyl	0.001-10	0.99529	0.001	7.4
碘美普尔	Iomeprol	0.005-100	0.99512	0.005	9.2
碘普罗胺	Iopromide	0.05-100	0.99468	0.05	6.1
厄贝沙坦	Irbesartan	0.001-1	0.99756	0.001	2.4
异丙威	Isoprocab	0.05-10	0.99556	0.05	6.6
异丙隆	Isoproturon	0.001-1	0.9942	0.001	6.6
醚菌酯	Kresoxim methyl	0.01-10	0.99499	0.01	6.8
甲基炔酮, 左炔诺孕酮	Levonorgestrel	0.05-10	0.99767	0.05	9.9
利多卡因	Lidocaine	0.005-1	0.99208	0.005	7.4
林可霉素(洁霉素)	Lincomycin	0.001-10	0.9984	0.001	8.4
利谷隆	Linuron	0.001-10	0.99608	0.001	9.6
洛美沙星, 罗米沙星	Lomefloxacin	0.01-10	0.9921	0.01	8.8
氯羟去甲安定、劳拉西洋	Lorazepam	0.01-10	0.99929	0.01	5.7
洛沙坦	Losartan	0.001-1	0.99514	0.001	2.5
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	0.005-100	0.99854	0.005	5.6
4-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丁酸	MCPB	0.01-10	0.99708	0.01	6.5
2-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丙酸	MCPB	0.005-100	0.99839	0.005	10.3
安宫黄体酮(醋酸甲孕酮)	Medroxyprogesterone 17 acetate	0.01-10	0.99745	0.01	6.1
甲地孕酮	Megestrol	0.01-10	0.99517	0.01	3.6
灭虫威(甲硫威)	Mercaptodimethur	0.001-100	0.99279	0.001	5.9
甲霜灵	Metalaxyl	0.001-1	0.99735	0.001	2.0
甲基苯噻隆	Methabenzthiazuron	0.001-1	0.99677	0.001	10.6
灭多威	Methomyl	0.01-0.5	0.99444	0.01	0.1
灭多威肟	Methomyl oxime	0.01-50	0.99763	0.01	10.8
甲睾酮	Methyltestosterone	0.001-10	0.99796	0.001	6.5
溴谷隆	Metobromuron	0.01-10	0.99664	0.01	5.3
速灭威	Metocarb	0.005-10	0.99583	0.005	2.7
美托洛尔	Metoprolol	0.01-10	0.99503	0.01	6.0
甲磺隆	Metsulfuron methyl	0.001-10	0.99821	0.001	4.2
速灭磷	Mevinphos	0.01-10	0.99397	0.01	5.9
霉可唑(咪康唑)	Miconazole	0.001-0.5	0.99394	0.001	10.1
咪唑唑仑	Midazolam	0.001-1	0.99622	0.001	8.4
绿谷隆	Monolinuron	0.01-1	0.99483	0.01	3.9

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表2. 247种化合物的线性、定量限和重现性。(续)

中文名	英文名	线性	r	定量限	RSD%
对苯二甲酸单甲酯	Mono-Methyl Terephthalate	0.01-100	0.99817	0.01	1.3
对苯二甲酸单甲酯	Mono-Methyl Terephthalate	0.05-10	0.99862	0.05	3.2
醋磺胺甲噁唑	N-Acetyl Sulfamethoxazole	0.01-10	0.99518	0.01	1.6
纳多洛尔	Nadolol	0.005-0.5	0.99212	0.005	8.6
萘夫西林	Nafcillin	0.01-100	0.99428	0.01	4.5
萘啶酸	Nalidixic acid	0.001-1	0.99472	0.001	2.6
萘普生	Naproxen	0.005-10	0.99545	0.005	0.1
硝西泮	Nitrazepam	0.001-10	0.99989	0.001	2.6
快诺酮	Norethindrone	0.01-10	0.99793	0.01	9.7
诺氟沙星	Norfloxacin	0.1-10	0.99273	0.1	4.3
诺孕酯	Norgestimate	0.5-10	0.99796	0.5	0.7
氧氟沙星	Ofloxacin	0.001-10	0.99441	0.001	7.1
竹桃霉素	Oleandomycin	0.005-10	0.99421	0.005	5.5
奥比沙星	Orbifloxacin	0.01-10	0.99403	0.01	7.7
奥美普林	Ormetoprim	0.005-0.5	0.99116	0.005	1.2
苯唑西林	Oxacillin +H	0.001-10	0.99517	0.001	8.1
奥沙西洋	Oxazepam	0.001-10	0.99743	0.001	3.2
恶喹酸 (奥索利酸)	Oxolinic acid	0.001-1	0.99691	0.001	2.1
地霉素(土霉素)	Oxytetracycline	0.01-10	0.99411	0.01	2.4
土霉素	Oxytetracycline	0.005-50	0.99272	0.005	3.9
培氟沙星	Pefloxacin	0.05-10	0.99404	0.05	5.5
盘尼西林G (青霉素)	Penicillin G +CH3OH	0.005-100	0.99286	0.005	0.6
苯氧甲基青霉素(青霉素V)	Penicillin V+CH3OH	0.001-100	0.99468	0.001	9.7
非那西丁	Phenacetin	0.01-1	0.99566	0.01	7.1
安替比林	Phenazone	0.001-1	0.9951	0.001	9.4
甜菜宁, 苯敌草	Phenmedipham	0.001-5	0.99568	0.001	7.1
伏杀磷	Phosalon	0.001-10	0.9917	0.001	0.3
辛硫磷	Phoxim	0.001-10	0.99685	0.001	5.8
吡氧菌酯	Picoxystrobin	0.005-10	0.99721	0.005	9.3
泼尼松 (脱氢可的松)	Prednisone	0.05-10	0.99729	0.05	9.5
咪鲜胺	Prochloraz	0.05-10	0.99593	0.05	0.7
猛杀威	Promecarb	0.005-5	0.99503	0.005	0.6
扑草净	Prometryn	0.001-1	0.99434	0.001	0.1
霜霉威	Propamocarb	0.001-1	0.99618	0.001	1.7
扑灭津-2-羟基	Propazin 2 hydroxy	0.001-10	0.99861	0.001	8.1
残杀威	Propoxur	0.05-10	0.99458	0.05	0.9
异丙安替比林	Propyphenazone	0.01-10	0.99515	0.01	0.3
反式-10,11-二羟基-10,11-二氢卡马西平	Rac Trans-0,-Dihydro-0,-Dihydroxy Carbamazepine	0.01-1	0.9955	0.01	2.7
雷尼替丁(甲硝咪胍)	Ranitidine	0.01-1	0.99702	0.01	3.0
瑞格列奈	Repaglinide	0.01-10	0.99483	0.01	1.8
罗红霉素	Roxithromycin	0.01-10	0.99655	0.01	3.2
沙丁胺醇	Salbutamol	0.001-1	0.99354	0.001	6.2
沙拉沙星	Sarafloxacin	0.01-10	0.99547	0.01	3.9
另丁津	Sebutylazin	0.001-10	0.99583	0.001	2.3
西地那非	Sildenafil	0.005-10	0.99293	0.005	8.6
索他洛尔	Sotalol	0.001-1	0.99315	0.001	7.6
司帕沙星	Sparfloxacin	0.01-10	0.9926	0.01	5.3
螺杆菌胺	Spiroamine	0.01-10	0.99375	0.01	2.7
苯酰磺胺	Sulfabenzamide	0.001-10	0.99619	0.001	9.8

RUO-MKT-02-9447-ZH-A



附表2. 247种化合物的线性、定量限和重现性。（续）

中文名	英文名	线性	r	定量限	RSD%
磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	0.01-10	0.99968	0.01	6.3
磺胺嘧啶 (磺胺哒嗪)	Sulfadiazine	0.01-10	0.99513	0.01	5.0
磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	0.001-10	0.99555	0.001	1.7
磺胺邻二甲氧嘧啶 (磺胺多辛)	Sulfadoxine	0.005-1	0.994	0.005	8.4
磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	0.01-1	0.99747	0.01	6.5
磺胺二甲(基)嘧啶	Sulfamethazine	0.001-5	0.99523	0.001	4.4
磺胺甲噻二唑	Sulfamethizole	0.01-10	0.99617	0.01	0.2
磺胺甲基异噻唑	Sulfamethoxazole	0.005-0.5	0.99217	0.005	0.7
磺胺甲氧吡嗪	Sulfamethoxypyridazine	0.01-1	0.99557	0.01	4.2
磺胺	Sulfanilamide	0.05-10	0.99841	0.05	4.3
磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	0.01-1	0.99689	0.01	8.9
磺胺吡啶	Sulfapyridine	0.01-1	0.99684	0.01	8.8
磺胺喹恶啉	Sulfaquinoxaline	0.001-10	0.99461	0.001	8.9
磺胺噻唑	Sulfathiazole	0.01-1	0.99871	0.01	9.5
磺胺二甲异恶唑 (磺胺异噻唑)	Sulfisoxazole	0.001-10	0.99726	0.001	0.4
磺胺醋酐	Sulphacetamide	0.05-10	0.99452	0.05	6.5
舒必利	Sulpiride	0.005-1	0.99508	0.005	5.3
吡嗪胺	Tebufenpyrad	0.01-10	0.99051	0.01	4.6
替米沙坦	Telmisartan	0.005-0.5	0.99459	0.005	9.0
替马西洋	Temazepam	0.01-10	0.99491	0.01	5.6
特丁通	Terbumeton	0.001-5	0.9944	0.001	5.8
特丁津-2-羟基	Terbuthylazin 2 hydroxy	0.001-10	0.99749	0.001	0.6
特丁津-脱乙基-2-羟基	Terbuthylazin desethyl 2 hydroxy	0.001-10	0.99908	0.001	1.4
特丁草净	Terbutryn	0.001-5	0.99579	0.001	1.2
特丁津	Terbutylazin	0.001-10	0.99537	0.001	7.4
睾丸酮	Testosterone	0.001-10	0.9981	0.001	2.0
丙酸睾丸素 (丙酸睾酮)	Testosterone propionate	0.01-1	0.99964	0.01	0.7
四环素	Tetracycline	0.05-10	0.99503	0.05	7.0
四环素	Tetracycline	0.01-50	0.99424	0.01	5.7
噻苯咪唑 (噻菌灵)	Thiabendazole	0.001-5	0.9941	0.001	6.4
甲基噻吩磺隆	Thifensulfuron methyl	0.01-10	0.99554	0.01	1.3
替米考星	Tilmicosin	0.01-1	0.99394	0.01	1.7
甲苯磺丁脲	Tolbutamide	0.01-10	0.99424	0.01	3.7
苯唑草酮	Topramezone	0.05-10	0.99672	0.05	6.9
群勃龙; β -群勃龙; 孕三烯酮	Trenbolone	0.01-10	0.9976	0.01	5.2
威菌磷	Triamphos	0.001-10	0.9956	0.001	5.0
三唑仑	Triazolam	0.001-10	0.99309	0.001	1.6
苯磺隆	Tribenuron methyl	0.001-10	0.99606	0.001	6.6
苯磺隆	Tribenuron methyl	0.005-1	0.99287	0.005	6.2
三氯卡巴 (三氯卡班)	Triclocarban	0.01-10	0.9984	0.01	5.9
三氯森	Triclosan	0.05-100	0.99873	0.05	0.3
氟胺磺隆	Triflurosulfuron methyl	0.001-10	0.99934	0.001	8.8
甲氧苄氨嘧啶	Trimethoprim	0.001-1	0.99656	0.001	1.8
缬沙坦	Valsartan	0.01-5	0.99653	0.01	8.4
维吉尼霉素 S1	Virginiamycin S	0.005-100	0.99684	0.005	6.0
维吉尼霉素 M1	Virginiamycins M	0.005-1	0.99243	0.005	3.1
华法令	Warfarin	0.001-1	0.99619	0.001	9.4
唑吡坦	Zolpidem	0.005-1	0.99624	0.005	3.2



SCIEX Online SPE-Triple Quad 系统测定水质中75种全氟及多氟烷基化合物

Determination of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in Water matrix by SCIEX Online SPE-Triple Quad

张小刚，张崇，邹宇，杨总，刘冰洁

Zhang Xiaogang, Zhang Chong, Huan Yu, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX应用技术中心，上海

关键词：在线固相萃取（On-line SPE），水质，全氟及多氟烷基化合物

前言

全氟及多氟烷基化合物（PFAS）是一类人工合成的有机氟化合物，因其独特的疏水、疏油性和化学稳定性，被广泛应用于工业生产和消费品中。然而，PFAS具有持久性、生物累积性和毒性，对环境和人类健康构成严重威胁。它们难以在自然环境中降解，可在水体、土壤和生物体内长期存在，并通过食物链累积，最终影响人类健康。研究表明，PFAS暴露可能导致内分泌紊乱、免疫抑制、肝脏损伤、发育毒性甚至癌症。

在水环境中，PFAS污染尤为突出。由于其在工业生产、消防泡沫、纺织品和食品包装中的广泛使用，PFAS通过废水排放、雨水冲刷等途径进入水体。它们在水中的浓度通常极低（ng/L级别），据相关报道对生态系统和人体健康产生显著影响。此外，PFAS具有高度流动性，可在地下水和地表水中长距离迁移，导致污染范围扩大。

为了准确监测水中的PFAS污染，液质联用（LC-MS）技术因其高灵敏度和高选择性成为首选分析方法。然而，水样基质复杂，PFAS浓度极低，传统的前处理方法（如离线固相萃取）步骤繁琐、耗时长且易引入误差。在线固相萃取（On-line SPE）结合LC-MS技术能够实现自动化、高

效、精准的分析。On-line SPE可直接处理复杂水样，减少人为操作误差，提高分析效率，同时降低检测限，适用于痕量PFAS的检测。该技术在水环境监测中具有重要应用价值，为PFAS污染的控制和治理提供了可靠的技术支持，有助于更好地评估污染风险并制定有效的管理措施。

基于此，该实验建立了一种On-line SPE系统和SCIEX Triple Quad系统联用，分析水质中75种全氟及多氟烷基化合物的分析方法。

本方法具有以下特点：

- 1、通量大：**无需复杂前处理过程，一针进样分析检测75种全氟及多氟烷基化合物，种类覆盖广和全；
- 2、灵敏度高：**75种全氟及多氟烷基化合物采用On-line SPE富集，可实现ng/L浓度的测定，具有超高的灵敏度，完全满足国内外标准的检测需求；
- 3、方法学参数：**方法经过多次验证，稳定性好，线性相关性好，回收率高，例如针对饮用水标准中GB/T 5750.8-2023中的全氟化合物回收率在84.9-117.7%间，精密度小于10%；
- 4、兼容性好：**设备可以在On-line SPE-MS/MS和常规的UPLC-MS/MS之间快速切换，操作简单快捷，满足常规检测和大体积进样的无缝对接的需求；

MKT-36605-A



试验方法

1.样品前处理

移取水样8 mL于50 mL具盖离心管中，加入浓度为50 μg/L的混合同位素内标工作溶液8 μL及浓度为1mol/L的乙酸铵溶液32 μL，混匀，然后8000 r/min 离心5 min，取上清液供仪器测定。

2.液相条件

色谱柱及流动相条件：分析柱：Poroshell 120 EC-C18 (100×2.1 mm, 2.7 μm)；捕集柱：Omega PS C18 (100×3.0 mm, 3 μm)；流速0.4 mL/min；流动相A：水（含4 mM乙酸铵）；B：乙腈，梯度见表1。

SPE柱及流动相条件：EVOLUTE EXPRESS ABN(30×2.1 mm, 20 μm)；A：4mM乙酸铵水溶液（含0.02%甲酸）、B：甲醇，梯度见表2。

阀切换程序见表3。

柱温：40℃

梯度洗脱条件：

表1. 泵1 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	B %
0	0.4	80	20
2	0.4	80	20
8	0.4	5	95
11	0.4	5	95
11.5	0.4	80	20
16	0.4	80	20

表2 泵2 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	B %
0	1	100	0
2	1	100	0
2.2	1	0	100
7	1	0	100
7.1	2	100	0
16	2	100	0

表3 阀切换程序

时间	处理命令
0	A
2	B
10	A

3. 质谱条件

SCIEX Triple Quad系统

离子源：ESI源，负离子模式

离子源参数：

IS电压：4500 V 气帘气：30 psi

雾化气GS1：50 psi 辅助气GS2：55 psi

源温度TEM：350℃ 碰撞气CAD：9

表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压DP(V)	碰撞能量CE(eV)
全氟-1-辛烷磺酰胺	FOSA-1	497.8	77.9	-30	-95
	FOSA-2	497.8	477.8	-30	-34
双[2-(全氟己基)乙基]磷酸	6:2diPAP-1	789	79.1	-80	-150
	6:2diPAP-2	789	96.8	-80	-85
双(2-(全氟辛基))磷酸	8:2diPAP-1	988.7	542.8	-100	-34
	8:2diPAP-2	988.7	79.1	-100	-125
双全氟辛基磷酸	8:8 PFPI-1	900.7	500.8	-20	-90
	8:8 PFPI-2	900.7	63	-20	-110
1H, 1H, 2H, 2H-全氟己烷磺酸	4:2 FTS-1	326.9	306.8	-50	-29
	4:2 FTS-2	326.9	81.1	-50	-52
1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸	8:2 FTS-1	526.9	506.8	-50	-37
	8:2 FTS-2	526.9	80.9	-50	-84
1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷磺酸	10:2 FTS-1	626.8	606.8	-80	-44
	10:2 FTS-2	626.8	80.9	-80	-108
3-全氟戊基丙酸	5:3 FTCA-1	340.9	236.9	-40	-17
	5:3 FTCA-2	340.9	216.9	-40	-32
2-全氟己基乙酸	6:2 FTCA-1	376.9	293	-30	-19
	6:2 FTCA-2	376.9	62.8	-30	-9

MKT-36605-A



表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数（续）

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)	化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
3-全氟庚基丙酸	7:3 FTCA-1	440.9	337	-45	-16	7H-十二氟庚酸	HPFHpA-1	345	280.9	-45	-14
	7:3 FTCA-2	440.9	317	-45	-28		HPFHpA-2	345	130.9	-45	-31
全氟辛基乙酸	8:2 FTCA-1	476.9	393	-40	-19	九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基丁烷-1-磺酰胺	MeFBSE-1	356.9	292.9	-30	-16
	8:2 FTCA-2	476.9	62.9	-40	-31		MeFBSE-2	356.9	242.9	-30	-45
2H-全氟-2-辛烯酸	6:2 FTUCA-1	356.8	292.9	-40	-17	N-[3-(二甲基氨基)丙基]十三氟己烷磺酰胺	N-AP-FHxSA-1	482.9	168.9	-160	-35
	6:2 FTUCA-2	356.8	243	-40	-46		N-AP-FHxSA-2	482.9	318.9	-160	-32
2H-全氟-2-癸烯酸	8:2 FTUCA-1	456.9	393	-40	-16	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA-1	526	168.9	-58	-38
	8:2 FTUCA-2	456.9	342.9	-40	-52		N-EtFOSA-2	526	218.9	-58	-33
1H,1H,2H,2H-全氟-1-辛醇	6:2 FTOH-1	426.9	407	-20	-34	N-乙基全氟-1-辛烷磺酰胺乙酸	N-EtFOSAA-1	584	419	-40	-27
	6:2 FTOH-2	426.9	80.9	-20	-74		N-EtFOSAA-2	584	219	-40	-35
全氟-3,6-二噁庚酸	3,6-OPFHpA-1	295	201	-5	-10	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	N-MeFOSA-1	511.9	168.9	-30	-36
	3,6-OPFHpA-2	295	85	-5	-30		N-MeFOSA-2	511.9	218.9	-30	-34
2H,2H,3H,3H-全氟癸酸	4HPFUnA-1	490.9	387	-60	-18	N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙酸	N-MeFOSAA-1	570	419	-40	-27
	4HPFUnA-2	490.9	367	-60	-30		N-MeFOSAA-2	570	218.9	-40	-34
1H,1H,2H,2H-全氟辛基膦酸	6:2 PAP-1	443	97	-63	-31	2-(N-甲基全氟辛基磺酰胺)乙醇	N-MeFOSE-1	616	59	-20	-70
	6:2 PAP-2	443	79.1	-63	-83		N-MeFOSE-2	602	45	-20	-70
8Cl-全氟辛烷磺酸	8Cl-PFOS-1	514.8	79.9	-30	-100	全氟-3,7-二甲基辛酸	PF-3,7-DMOA-1	512.8	468.9	-50	-12
	8Cl-PFOS-2	514.8	98.9	-30	-97		PF-3,7-DMOA-2	512.8	218.9	-50	-28
9-氯全氟-3-壬氧基磺酸	9CL-PF3ONS-1	530.8	350.9	-40	-37	全氟十二烷磺酸	PFDoS-1	699	80	-80	-115
	9CL-PF3ONS-2	530.8	82.9	-40	-67		PFDoS-2	699	99	-80	-100
11氯-3氯杂全氟十一烷磺酸	11Cl-PF3OUdS-1	630.9	450.8	-50	-41	全氟癸基膦酸	PFDPa	599	79.2	-100	-102
	11Cl-PF3OUdS-2	630.9	83	-50	-84	全氟对乙基环己基磺酸	PFecHS-1	501	81.9	-120	-106
8-氯-(全氟辛基)膦酸	Cl-PFOPA	515	79	-120	-91		PFecHS-2	501	100.9	-120	-95
2-(N-乙基全氟辛基磺酰胺)乙醇	EtFOSE-1	569.9	419	-40	-28	全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸	PFEESA-1	314.9	134.9	-120	-30
	EtFOSE-2	569.9	219	-40	-35		PFEESA-2	314.9	83	-120	-23
全氟丁基磺酰胺	FBSA-1	298	78	-55	-48	全氟辛基膦酸	PFOPA	499	78.9	-75	-107
	FBSA-2	298	119	-55	-25	全氟十五烷酸	PFPeDA-1	762.9	719	-70	-20
全氟正己基磺酰胺	FHxSA-1	398	78	-20	-66		PFPeDA-2	762.9	168.8	-70	-39
	FHxSA-2	398	169	-20	-36	全氟十三烷酸	PFTrDS-1	748.9	79.8	-40	-130
全氟辛烷磺酰氨基乙酸	FOSAA-1	556	498	-19	-40		PFTrDS-2	748.9	98.9	-40	-125
	FOSAA-2	556	419	-19	-37	全氟-1-十一烷磺酸	PFUnS-1	648.9	79.8	-70	-120
全氟-2-丙氧基丙酸	HFPO-DA-1	328.9	185	-20	-29		PFUnS-2	648.9	98.9	-70	-115
	HFPO-DA-2	328.9	169	-20	-15	全氟己基全氟辛基次膦酸	6:8 PFPi-1	800.9	500.9	-20	-78
							6:8 PFPi-2	800.9	400.9	-20	-78

MKT-36605-A



表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数（续）

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
1H,1H,2H,2H-甲基丙烯酸全氟酯	8:2 FTMA-1	530.9	350.8	-100	-35
	8:2 FTMA-2	530.9	82.8	-100	-69
2-(全氟癸基)甲基丙烯酸乙酯	10:2 FTMA-1	630.9	450.9	-70	-41
	10:2 FTMA-2	630.9	82.9	-70	-85
2H-全氟-2-十二烯酸	FDUEA-1	556.9	492.9	-60	-18
	FDUEA-2	556.9	442.9	-60	-57
全氟-3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二酸	PF8O3A2-1	437.1	229.1	-50	-30
	PF8O3A2-2	437.1	323	-50	-20
全氟辛基磺酰氟	POSF-1	500.9	81.8	-120	-109
	POSF-2	500.9	100.8	-120	-92
全氟丁酸	PFBA	213	168.9	-30	-11
全氟戊酸	PFPeA-1	263	218.9	-30	-11
	PFPeA-2	263	63	-30	-29
全氟己酸	PFHxA-1	312.9	268.9	-35	-13
	PFHxA-2	312.9	119	-35	-26
全氟庚酸	PFHpA-1	362.9	318.9	-35	-15
	PFHpA-2	362.9	168.9	-35	-21
全氟辛酸	PFOA-1	412.9	368.9	-35	-15
	PFOA-2	412.9	168.9	-35	-25
全氟壬酸	PFNA-1	462.9	418.9	-40	-14
	PFNA-2	462.9	218.9	-40	-23
全氟癸酸	PFDA-1	512.9	468.9	-60	-16
	PFDA-2	512.9	218.9	-60	-24
全氟十一酸	PFUdA-1	562.9	518.9	-60	-19
	PFUdA-2	562.9	268.9	-60	-26
全氟十二酸	PFDoA-1	612.8	568.8	-60	-19
	PFDoA-2	612.8	168.9	-60	-31
全氟十三酸	PFTrDA-1	662.8	618.8	-60	-17
	PFTrDA-2	662.8	168.9	-60	-34
全氟十四酸	PFTeDA-1	712.8	668.8	-30	-17
	PFTeDA-2	712.8	168.9	-30	-37
全氟十六酸	PFHxDA-1	813	768.9	-70	-20
	PFHxDA-2	813	168.9	-70	-35

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
全氟十八酸	PFODA-1	913	868.9	-70	-22
	PFODA-2	913	168.9	-70	-38
全氟丁基磺酸	PFBS-1	298.9	80	-70	-60
	PFBS-2	298.9	99	-70	-48
全氟戊基磺酸	PFPeS-1	349	80	-80	-80
	PFPeS-2	349	99	-80	-80
全氟己基磺酸	PFHxS-1	398.9	80	-70	-80
	PFHxS-2	398.9	99	-70	-80
全氟庚基磺酸	PFHpS-1	448.7	79.9	-100	-85
	PFHpS-2	448.7	98.9	-100	-80
全氟辛基磺酸	PFOS-1	498.9	80	-60	-100
	PFOS-2	498.9	99	-60	-95
全氟壬基磺酸	PFNS-1	549	80	-80	-100
	PFNS-2	549	99	-80	-95
全氟癸基磺酸	PFDS-1	598.8	79.9	-100	-100
	PFDS-2	598.8	98.9	-100	-100
4,8-二氧-3H-全氟壬酸	ADONA-1	376.9	251	-10	-14
	ADONA-2	376.9	84.9	-10	-34
9-氯-全氟-3-氧杂九磺酸	9Cl-PF3ONS-1	530.9	351	-50	-36
	9Cl-PF3ONS-2	532.9	353	-50	-36
双1H,1H,2H,2H-全氟癸基磷酸酯	8:2diPAP-1	988.7	542.8	-100	-34
	8:2diPAP-2	988.7	79.1	-100	-100
1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸	6:2FTS-1	426.8	407	-20	-34
	6:2FTS-2	426.8	80.9	-20	-74
1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基磺酸	10:2FTS-1	626.8	606.8	-80	-44
	10:2FTS-2	626.8	80.9	-80	-108
双全氟己基膦酸	6:6 PFPI-1	700.9	400.8	-27	-72
	6:6 PFPI-2	700.9	62.9	-27	-100
内标1	¹³ C ₄ -PFBA	217	172	-30	-13
内标2	¹³ C ₅ -PFPeA	268	223	-30	-11
内标3	¹³ C ₅ -PFHxA	318	273	-35	-11
内标4	¹³ C ₄ -PFHpA	367	322	-35	-14
内标5	¹³ C ₆ -PFOA	421	376	-35	-15
内标6	¹³ C ₉ -PFNA	472	427	-40	-14
内标7	¹³ C ₆ -PFDA	519	474	-60	-16

MKT-36605-A



表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数（续）

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
内标8	¹³ C ₇ -PFUnDA	570	525	-60	-15
内标9	¹³ C ₂ -PFDoA	615	570	-60	-19
内标10	¹³ C ₂ -PFTeDA	715	670	-30	-17
内标11	¹³ C ₃ -PFBuS	302	80	-70	-65
内标12	¹³ C ₈ -PFOS	507	80	-60	-96
内标13	¹³ C ₃ -PFHxS	402	80	-70	-75
内标14	¹³ C ₆ -FOSA	506	78	-30	-91
内标15	D3-N-MePFOSAA	573	419	-30	-27
内标16	D5-N-EtPFOSAA	589	419	-58	-27
内标17	¹³ C ₂ -4:2 FTS	329	309	-50	-29
内标18	¹³ C ₂ -6:2 FTS	429	81	-20	-74
内标19	¹³ C ₂ -8:2 FTS	529	509	-50	-37
内标20	¹³ C ₄ 8:2 -diPAP	992.9	96.9	-100	-98

4. 实验结果

4.1 75种全氟及多氟烷基化合物的典型离子提取色谱图（见图1）

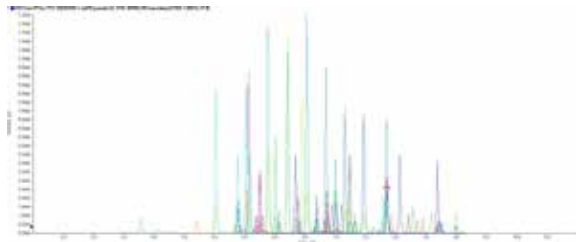


图1. 75种全氟及多氟烷基化合物的典型离子提取色谱图

4.2 线性回归方程

采用水样本加标，配置浓度在1-100 ng/L范围内的系列标准曲线，全部75种化合物线性关系良好，相关系数r均大于0.995，见图2。

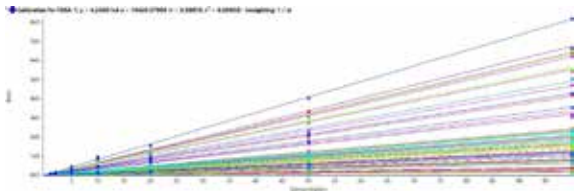


图2. 75种全氟及多氟烷基化合物的线性关系曲线

4.3 回收率与精密度

在水质样本中分别添加浓度为5.0 ng/L、10.0 ng/L、50.0 ng/L的全氟及多氟烷基化合物，每个浓度6个平行，绝大部分化合物的提取回收率在70-130%间，精密度在15%以内；以GB/T 5750.8-2023中测定的11种全氟化合物为例，其回收率及相对标准偏差（RSD）如表5所示。

表5. 11种全氟化合物回收率与精密度

化合物	添加量(ng/L)	回收率(%)	RSD(%)
PFBA	5.0	105.4	6.6
	10.0	100.9	4.9
	50.0	104.1	1.3
PFPeA	5.0	110.6	1.5
	10.0	109.2	1.8
	50.0	112.0	1.8
PFBS	5.0	111.5	6.5
	10.0	104.3	6.8
	50.0	110.4	4.5
PFHxA	5.0	115.5	2.6
	10.0	104.1	5.2
	50.0	117.7	8.3
PFHpA	5.0	91.8	6.0
	10.0	84.9	7.7
	50.0	92.0	6.7
PFHxS	5.0	105.0	6.7
	10.0	93.2	7.9
	50.0	103.1	6.6

MKT-36605-A



表5. 11种全氟化合物回收率与精密度（续）

化合物	添加量(ng/L)	回收率(%)	RSD(%)
PFOA	5.0	108.8	5.3
	10.0	108.0	5.9
	50.0	102.4	4.6
PFHpS	5.0	101.8	8.3
	10.0	104.7	7.1
	50.0	88.3	9.0
PFNA	5.0	97.4	4.4
	10.0	104.5	5.9
	50.0	114.8	5.5
PFOS	5.0	108.1	7.3
	10.0	106.0	5.2
	50.0	108.0	6.6
PFDA	5.0	100.1	7.5
	10.0	105.7	7.2
	50.0	106.9	4.7

4.4 实际样本测试

取真实环境水质样本进行检测，结果显示诸多阳性检出，例如PFHxA及PFBS两种全氟化合物，测定值分别为27.94 ng/L、6.32 ng/L，结果表明该方法足以满足环境水质样本的检测需求。

总结

本研究开发了一种结合On-line SPE系统与SCIEX Triple Quad系统的分析方法，用于检测水质中的75种全氟及多氟烷基化合物。该方法前处理步骤简便，显著节省了时间和人力成本，提升了工作效率；其灵敏度高、重复性和准确性好，经过多次实际样品测试，结果稳定可靠，在环境水质样本中检测具有重要的参考意义。



基于Online SPE-SCIEX质谱联用系统对水中近600种PPCPs及农药进行快速筛查和定量

A Rapid Screening and Quantitative Online-SPE- LC-MS/MS Method of nearly 600 PPCPs and Pesticide Residues in Water

柯帆，程龙，杨总，刘冰洁

Ke Fan, Chen Long, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX China

Key words: LC-MS/MS; Online SPE; PPCPs; Pesticide Residues

引言

随着工业化与城市化进程的不断深入，药物及个人护理品（Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs）和农药残留作为新型环境污染物，已对全球水环境安全构成严重威胁。PPCPs包含抗生素、激素、精神类药物等多种化合物，它们通过医疗废水、农业径流等途径进入水环境后，即使在纳克级（ng/L）的超低浓度下，仍可能经食物链产生生物富集，引发内分泌干扰效应和抗生素抗性基因扩散等生态风险。与此同时，农药残留（如有机磷类、拟除虫菊酯类）因其使用范围广、残留周期长，对水生生物及人类健康带来长期潜在危害。

在检测技术方面，传统方法多依赖固相萃取（SPE）等离线前处理步骤，存在操作繁琐、耗时长、有机溶剂消耗大等局限，难以适应大规模水样高通量筛查的实际需求。近年来，液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）技术凭借其高灵敏度和多目标物同步分析能力，已成为环境污染物分析的主流手段。然而，传统LC-MS/MS系统需与离线SPE联用，不仅流程复杂，且增加了人为误差的风险。在此背景下，在线固相萃取（Online SPE）技术通过将SPE柱与液相色谱系统直接耦合，实现了从样品前处理、分离到检测

的全流程自动化，显著提升了分析效率，并降低了溶剂消耗。

本方案整合了Online SPE技术的高效自动化前处理能力与SCIEX三重四极杆质谱系统的高灵敏度和抗基质干扰性能，通过系统优化色谱柱类型、流动相组成和梯度洗脱程序，构建了一套适用于环境水中近600种PPCPs及农药残留物的快速筛查与精准定量分析体系。

方案优势（Online SPE-SCIEX LC-MS/MS系统）

本方案整合了珂睿在线固相萃取（Online SPE）技术的自动化前处理优势与SCIEX三重四极杆质谱的高灵敏度检测能力，形成了一套高效可靠的分析体系。整体方案具有以下突出特点：

- 1. 一体化全自动分析：**将复杂的样品前处理和仪器分析步骤整合到全自动平台，实现了从“样品瓶到报告”的全流程自动化，显著提升了工作效率，同时有效减少了人为操作误差。
- 2. 高通量覆盖：**方案检测范围广泛，不仅覆盖生态环境部发布的最新环境监测标准中所列化合物，还扩展至多种日常排放的PPCPs（如抗生素、减肥药、激素、精神类药物、心血管药物、降糖药、解热镇痛药等）和常见农药残留，具备优异的多类型污染物同步筛查能力。

MKT-36586-A



3. **高灵敏度检测：**方法灵敏度卓越，超过80%的目标化合物方法检出限（MDL）可达1 ng/L或更低水平，完全满足现行相关环境标准及科研领域对痕量污染物的检测需求。
4. **方法稳健，结果可靠：**经系统方法学验证，本方法在线性、精密度与准确度等关键指标上表现优异，具有良好的重复性与可靠性，能够确保检测数据的准确与可信。



图1. SCIEX Triple Quad™质谱串联珂睿在线SPE液相系统

实验方法

1. 液相方法（正模式）：

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

在线固相萃取柱：Oasis® HLB Direct Connect HP 20 μm（2.1 mm × 30 mm）

针外壁清洗液：甲醇

P1泵流动相 A相：纯水 B相：甲醇

P2泵流动相 A相：水（0.1%甲酸+1 mM甲酸铵）

B: 乙腈

柱温：40℃

洗脱程序：

表1. P1泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	2.0	95	5
8	2.0	95	5
8.1	2.0	5	100
18	2.0	5	100
18.1	2.0	95	5
20	2.0	95	5

表2. P2泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	0.6	90	10
2	0.6	90	10
3	0.6	70	30
13	0.6	30	70
14	0.6	5	95
17	0.6	5	95
17.1	0.6	90	10
20	0.6	90	10

表3. 阀切换程序

Time(min)	阀门状态
0.0	A
1.5	B
10.0	A

2. 液相方法（负模式）：

色谱柱和在线固相萃取柱同正模式

针外壁清洗液：甲醇

P1泵流动相 A相：纯水 B相：甲醇

P2泵流动相 A相：水（0.5 mM氟化铵） B: 乙腈

柱温：40℃

洗脱程序：

MKT-36586-A



表1. P1泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	2.0	95	5
10	2.0	95	5
10.1	2.0	5	95
18	2.0	5	95
18.1	2.0	95	5
20	2.0	95	5

表2. P2泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	0.6	90	10
1.5	0.6	90	10
2	0.6	70	30
11	0.6	5	95
14	0.6	5	95
14.1	0.6	90	10
20	0.6	90	10

表3. 阀切换程序

Time(min)	阀门状态
0.0	A
1.5	B
7	A

3. 质谱方法:

离子源: ESI源

扫描模式: MRM (离子对见附表1)

源气参数:

Curtain gas (psi): 35 CAD gas: medium

Ionspray voltage (V): 5500/-4500 Temperature(°C): 450

Ion source gas1 (psi): 55 Ion source gas2 (psi): 60

结果与讨论

1. 提取离子流色谱图

图2展示了本方案在正、负模式下混合标准溶液的目标化合物提取离子流色谱图 (XIC), 体现了系统在复杂多组分分析中的良好分离性能。

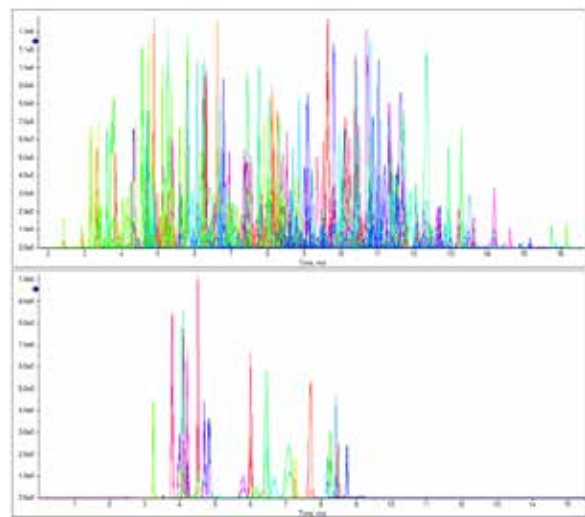


图2. 化合物提取离子流图 (上: 正模式; 下: 负模式)

2. 灵敏度

在灵敏度方面, 如图3所示, 本方法对近600种PPCPs及农药化合物的检测能力优异: 超过80%的目标化合物方法检测限 (MDL) 可低至1 ng/L及以下, 且在5 ng/L的浓度水平下, 高达95%的化合物可被准确检出。

3. 线性和精密度

采用空白基质样本配置标准曲线进行测试, 结果显示: 各目标物在相应浓度范围内均呈现良好的线性关系 (图4)。为考察方法的精密度, 平行配置了6份浓度为1 ng/L的基质加标样品进行连续进样分析。结果表明, 绝大多数化合物的峰面积相对标准偏差 (RSD) 在10%以内 (图5), 体现了该方法优异的稳定性和基质耐受性。

MKT-36586-A



图3. 化合物灵敏度情况统计

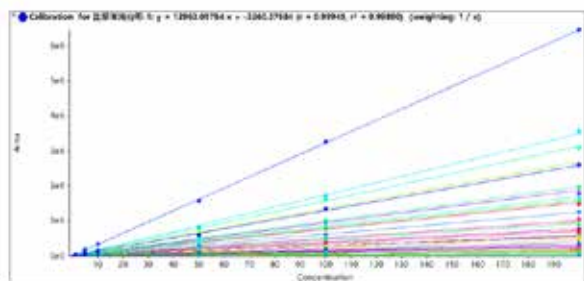


图4. 部分PPCPs的线性关系 (1-200 ng/L)

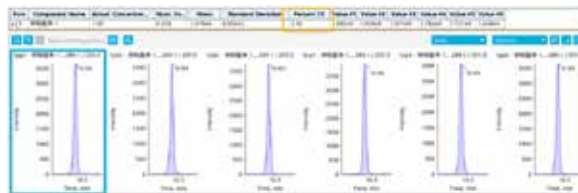


图5. 基质加标1 ng/L浓度并连续进样6针，异稻瘟净的峰面积稳定

总结

本实验基于Online SPE-SCIEX三重四极杆系统优异的灵敏度，建立了近600种PPCPs及农药的筛查、定量检测方法，实验显示，大部分化合物具有优异的灵敏度，可达到pg级别的检出浓度，同时具有良好的线性，能提供准确的定量结果，为环境水体监测领域提供了一个强大、高效、可靠的技术工具。



基于Online SPE-SCIEX 液质联用系统测定水样中24种内分泌干扰物

Determination of 24 endocrine disrupting chemicals in water with Online SPE-SCIEX system

柯帆，杨总，刘冰洁

Ke Fan, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX China

Key words: LC-MS/MS ; Online SPE ; Endocrine disrupting chemicals

引言

环境内分泌干扰物（Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs），也称为环境激素，是一类外源性化学物质。它们能够干扰生物体内分泌系统的正常功能，引起内分泌紊乱，进而导致生殖和免疫系统异常，甚至增加致癌风险。EDCs具有化学性质稳定、半衰期长、不易降解等特点，并可通过食物链富集，因此即使在极低浓度下仍存在长期暴露风险。常见的EDCs包括农药和除草剂、邻苯二甲酸酯类、烷基酚和双酚A类、激素类物质等。

我国自2020年起不断加强新污染物治理工作，并将内分泌干扰物列为重点管控对象。2022年12月，生态环境部联合多个部门印发《重点管控新污染物清单（2023年版）》，明确将壬基酚等EDCs列入重点管控名单，禁止其用于农药生产、壬基酚聚氧乙烯醚制造以及化妆品成分。因此，开展对内分泌干扰物等新污染物的监测及相关检测技术研究显得尤为重要。

因此，SCIEX开发了基于在线固相萃取（Online SPE）与液质联用（LC-MS/MS）技术相结合的分析方案，能够高效、可靠地完成水样中24种内分泌干扰物的定量测定。

方案优势（Online SPE-SCIEX LC-MS/MS系统）

本方案整合了珂睿Online SPE技术的自动化前处理优势与SCIEX 三重四极杆质谱的高灵敏度特性，形成了一套高效、可靠的检测体系。整体方案具有以下突出优势：

- 1. 方法稳健，结果可靠：**本方法结合了SPE技术优异的净化能力和LC-MS/MS技术高特异性、高灵敏度的检测优势，具备较强的抗基质干扰能力，分析结果在稳定性、重复性及准确性方面表现优异，全面符合方法学验证的相关要求。
- 2. 符合法规要求：**该方法在线性范围、灵敏度、重复性和准确度等关键性能指标方面上，均达到甚至高于国内相关领域的标准规定，为环境监测提供了有力依据。



图1. SCIEX Triple Quad™质谱串联珂睿在线SPE液相系统

MKT-36581-A



实验方法

1. 液相方法：

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

在线固相萃取柱：Oasis®HLB Direct Connect HP 20 μm（2.1 mm × 30 mm）

针外壁清洗液：甲醇

P1泵流动相 A相：纯水 B相：甲醇

P2泵流动相 A相：水（0.5 mM氟化铵） B：乙腈

柱温：40℃

洗脱程序：

表1. P1泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	2.0	95	5
10	2.0	95	5
10.1	2.0	5	95
18	2.0	5	95
18.1	2.0	95	5
20	2.0	95	5

表2. P2泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	0.6	90	10
1.5	0.6	90	10
1.8	0.6	55	45
6	0.6	50	50
6.1	0.6	10	90
11	0.6	5	95
14	0.6	5	95
14.1	0.6	90	10
20	0.6	90	10

表3. 阀切换程序

Time(min)	阀门状态
0.0	A
1.5	B
8	A

2. 质谱方法：

离子源：ESI源，负离子模式

扫描模式：MRM（离子对见附表1）

源气参数：

Curtain gas (psi): 35 CAD gas: high

Ionspray voltage (V): -4500 Temperature(℃) : 450

Ion source gas1 (psi): 55 Ion source gas2 (psi): 60

3. 样品前处理、标准曲线配置

水样调pH中性后取一定体积加入甲醇使甲醇体积占比30%，混匀后过滤即可进样。配置标准曲线的溶剂使用水-甲醇（体积比7：3），且注意配置过程中尽量使用玻璃容器，某些品牌的塑料离心管会吸附此类化合物造成信号严重下降。

结果与讨论

1. 提取离子流色谱图：

本文涉及到的24种内分泌干扰物提取离子流色谱图如下（图2），所有化合物都有较好的保留，且通过捕集柱实现了干扰峰与目标峰的有效分离（图3）。

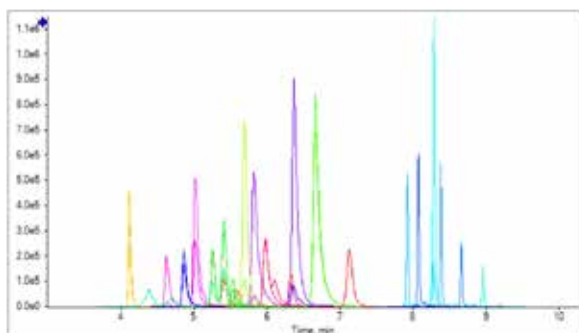


图2. 24种内分泌干扰物提取离子流色谱图

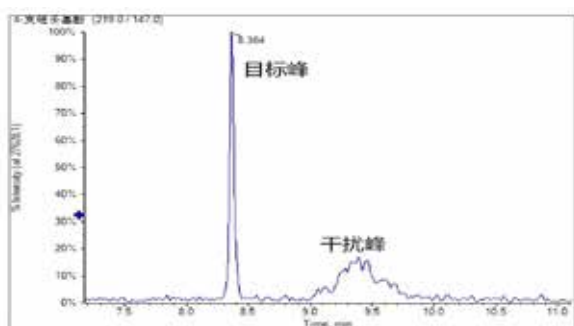


图3. 通过捕集柱实现4-支链壬基酚目标峰与干扰峰的有效分离

2. 灵敏度、线性、精密度

本方法灵敏度高，检测下限可达pg级别。在2-500 ng/L的线性范围内，所有化合物均具有良好的线性关系，相关系数 r 均大于0.998（图4）。在空白基质中标标10 ng/L浓度并连续进样6针，各化合物的峰面积重复性好，相对标准偏差（RSD）均在5%以内（图5），完全符合团体标准《水中内分泌干扰物的测定 在线固相萃取-液相色谱-三重四极杆质谱法》的相关检测要求。

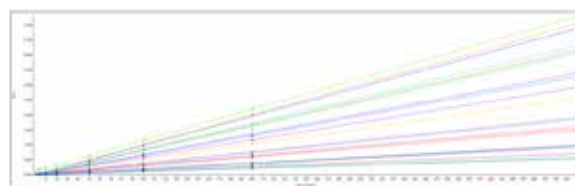


图4. 24种EDCs的线性关系

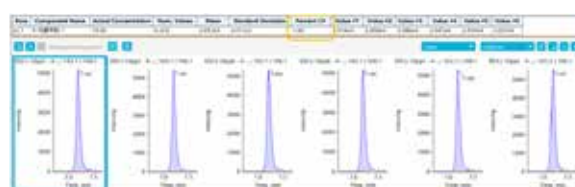


图5. 空白基质加标10 ng/L 并连续进样6针，4-戊基苯酚峰面积稳定

总结

基于Online SPE-SCIEX三重四极杆系统的检测方案，是当前用于水样中多类别污染物及相关代谢物痕量分析的重要手段之一。它成功地解决了复杂基质、痕量浓度、高通量需求等核心难题，为环境水体监测领域提供了一个强大、高效、可靠的技术工具，可为环境监测部门、第三方检测机构及科研单位提供高效可靠的技术手段，有力支撑新污染物EDCs的日常监测、风险筛查与相关科学研究，为保障环境生态安全与公众健康提供精准、高效的检测数据支撑。

MKT-36581-A



附表1 化合物MRM质谱参数

化合物	ID	Q1	Q3	DP	CE
双酚A	双酚A-1	227	212	-90	-24
	双酚A-2	227	133	-90	-31
双酚AF	双酚AF-1	335.1	177.1	-117	-58
	双酚AF-2	335.1	265	-117	-31
双酚AP	双酚AP-1	289.1	274.1	-115	-27
	双酚AP-2	289.1	195.1	-115	-38
双酚B	双酚B-1	241	212	-83	-24
	双酚B-2	241	211	-83	-38
双酚E	双酚E-1	213.1	198.2	-110	-23
	双酚E-2	213.1	119.2	-110	-30
双酚S	双酚S-1	249	108	-85	-35
	双酚S-2	249	92	-85	-45
双酚Z	双酚Z-1	267.1	173	-130	-36
	双酚Z-2	267.1	223	-130	-42
4-n-壬基酚	4-n-壬基酚-1	219	106	-76	-28
4-支链壬基酚	4-支链壬基酚-1	219	133	-90	-47
	4-支链壬基酚-2	219	147	-90	-30
4-丁基苯酚	4-丁基苯酚-1	149.1	106.1	-75	-19
4-戊基苯酚	4-戊基苯酚-1	163.1	106.1	-80	-21
4-己基苯酚	4-己基苯酚-1	177.1	106.1	-70	-25
4-庚基苯酚	4-庚基苯酚-1	191.1	106.1	-75	-26

化合物	ID	Q1	Q3	DP	CE
4-辛基酚	4-辛基酚-1	205.1	106.1	-85	-26
4-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚-1	149	133	-50	-26
	4-叔丁基苯酚-2	149	117	-50	-52
4-叔辛基苯酚	4-叔辛基苯酚-1	205	133	-95	-32
	4-叔辛基苯酚-2	205	134	-95	-21
雌二醇	雌二醇-1	270.9	182.9	-106	-57
	雌二醇-2	270.9	145	-106	-55
雌三醇	雌三醇-1	286.9	144.9	-120	-55
	雌三醇-2	286.9	170.9	-120	-51
雌酮	雌酮-1	269	144.9	-130	-51
	雌酮-2	269	159	-130	-48
己烯雌酚	己烯雌酚-1	267.1	251.1	-100	-35
	己烯雌酚-2	267.1	237.1	-100	-37
炔雌醇	炔雌醇-1	295	144.8	-130	-53
	炔雌醇-2	295	268.8	-130	-43
17 α -雌二醇	17 α -雌二醇-1	270.9	145	-106	-55
	17 α -雌二醇-2	270.9	239.2	-106	-55
2,3,4,5-四氯酚	2,3,4,5-四氯酚-1	229	193	-70	-29
	2,3,4,5-四氯酚-2	231	195	-70	-29
2,3,5,6-四氯酚	2,3,5,6-四氯酚-1	229	193	-70	-25
	2,3,5,6-四氯酚-2	231	195	-70	-25

MKT-36581-A



使用LC-MS/MS对中国某垃圾填埋场周边多介质环境中的传统及新兴全氟和多氟烷基物质 (PFASs) 进行分析

Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in multi-media around a landfill in China: Implications for the usage of PFASs alternatives

许昶^{1,2}, 刘朝阳¹, 宋昕^{1,2*}, 丁小燕^{1,2}, 丁达^{1,2}, 赵刘清³

¹ Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³ SCIEX China

1. 引言

全氟和多氟烷基化合物(PFASs)由于其化学、热稳定性和两亲性,被广泛用于工业和家用产品,包括表面活性剂、农药、润滑剂和高性能化学品。PFASs主要在生产和使用含PFASs产品的过程中排放,目前其在环境中已无处不在。因具有环境持久性、毒性、长距离迁移和生物累积性等特点,PFASs引起了世界各国的广泛关注。迄今为止,垃圾填埋场周围环境介质中的PFASs尚未引起太多关注。在这项研究中,涉及六种传统长链PFASs,六种短链化合物和五种新兴替代品,共计17种PFASs。本项工作研究了PFASs在地表水、地下水和沉积物中的分布情况,并评估通过饮用地下水带来的暴露风险。

2. 实验方法

2.1 样品前处理

样品用冰柜运至实验室,一周内提取所有水样。沉积物样品到达实验室后,风干后研磨,用2 mm筛网筛过,室温下保存于PP瓶中,待提取。

将水样静置24小时以沉淀沉淀物,取500 mL上清液使用 Supelco 真空固相萃取装置和 Oasis WAX 柱 (6 cc,

150 mg, 30 μ m, Waters, Milford, MA, USA) 进行固相萃取。用 4 mL 0.1% 的氨水/甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL 超纯水预处理后,向水样中加入 5 ng 内标,以大约每秒 1 滴的速度将水样加载到柱子上。加载水样后,用 4 mL 25 mM 醋酸铵 (pH = 4) 冲洗,抽干,然后用 4 mL 甲醇和 4 mL 0.1% 的氨水/甲醇溶液洗脱。收集的洗脱液用温和的氮气气流浓缩至 1 mL,并通过尼龙过滤器 (13 mm, 0.22 μ m 荣华,南京,中国) 过滤到带有聚乙烯隔垫的 1.5 mL 聚丙烯自动进样瓶中。所有提取物在 4°C 下保存,直至上机分析。

将 2 g 干燥的沉积物样品转移到 50 mL 聚丙烯离心管中,然后加入 5 ng 内标。用 2 mL 100 mM 的氢氧化钠/甲醇溶液 (8:2 / 甲醇:超纯水) 对沉积物样品进行过夜消解。在提取之前,将沉积物样品超声处理 30 分钟。向样品中加入 20 mL 甲醇,并将混合物在 250 rpm /min 下振荡 30 分钟。向混合物中加入 0.1 mL 盐酸(2M),然后通过离心 (3000 rpm /min, 15 min) 分离混合物。除了用 10 mL 甲醇代替 20 mL 甲醇外,重复提取一次。将两次上清液收集在一个新的 50 mL 试管中,并使用温和的氮气气流将其浓缩至 1 mL。使用 Supelco ENVI-Carb (250 mg, 3 mL, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) 和 Oasis WAX 柱 (6 cc, 150 mg, 30 μ m, Waters, Milford, MA, USA) 进一步纯化。Supelco ENVI-Carb 柱通过三次注入 1 mL 甲醇进行预处理。加载

MKT-34435-A



浓缩液并收集，分别用三份 1 mL 甲醇清洗试管和柱子。
在 ENVI-Carb 净化后，将提取物用超纯水稀释至 200 mL，
并按照水样的相同程序进行 Oasis WAX-SPE 净化。最终的
1 mL 提取物在 4℃ 下保存，直至上机分析。

2.2 液相色谱条件

色谱柱：C18 (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)
流动相：A 为水 (2 mM 乙酸铵) ; B 为乙腈
流速：0.3 mL/min
梯度条件：见表 1

2.3 质谱条件

采集方式：MRM
扫描模式：详细质谱条件见表 2，MRM 离子对见表 3

表 1. 液相梯度洗脱程序

Time (min)	A %	B %
0	80	20
1	80	20
12	10	90
15	10	90
16	80	20
20	80	20

表 2. 质谱条件

质谱条件	参数
电喷雾电离 (ESI)	负
气帘气 CUR (psi)	35
碰撞气 CAD (psi)	9
喷雾电压 IS (V)	-4500
温度 TEM (°C)	500

表 3. MRM 参数

分析物	简称	离子对	DP (V)	CE (V)	内标
Perfluoroalkyl carboxylic acids	PFCAs				
Perfluorobutanoic acid	PFBA	212.9 → 168.9	30	13	¹³ C ₄ PFBA
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	262.9 → 218.9	30	12	¹³ C ₄ PFBA
		262.9 → 69.0	30	53	
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	312.9 → 268.9	40	13	¹³ C ₄ PFHxA
		312.9 → 119.0	40	27	
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	362.9 → 318.9	45	14	¹³ C ₄ PFHxA
		363.0 → 169.0	45	23	
Perfluorooctanoic acid	PFOA	412.9 → 368.9	42	16	¹³ C ₄ PFOA
		412.9 → 168.8	45	25	
Perfluorononanoic acid	PFNA	462.8 → 418.9	48	16	¹³ C ₄ PFNA
		462.8 → 218.8	50	24	
Perfluorodecanoic acid	PFDA	513.1 → 468.9	55	17	¹³ C ₄ PFDA
		513.1 → 219.0	55	27	
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	562.9 → 518.9	63	17	¹³ C ₄ PFUnDA
		563.0 → 319.0	63	26	
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	612.8 → 569.0	54	19	¹³ C ₂ PFDoA
		612.8 → 168.9	60	37	

MKT-34435-A



表3. MRM参数 (续)

分析物	简称	离子对	DP (V)	CE (V)	内标
Perfluoroalkane sulfonic acids	PFSAs				
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	298.8 → 79.9	80	63	¹⁸ O ₂ PFHxS
		298.8 → 98.8	80	53	
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	398.9 → 80.0	105	88	¹⁸ O ₂ PFHxS
		398.9 → 99.0	105	85	
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	498.9 → 80.0	120	105	¹³ C ₄ PFOS
		498.9 → 99.0	120	90	
替代物					
Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	329.0 → 168.8	10	18	¹³ C ₄ PFHxA
		329.0 → 285.0	10	9	
Ammonium 4, 8-dioxo-3H-perfluorononanoate	ADONA	376.8 → 250.8	38	18	¹³ C ₄ PFHxA
		376.8 → 84.9	40	58	
6:2 fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTS	426.9 → 406.9	100	35	¹⁸ O ₂ PFHxS
		426.9 → 81.0	100	60	
Hexafluoropropylene oxide trimer acid	HFPO-TA	495.0 → 185.0	20	12	¹³ C ₄ PFNA
		495.0 → 119.0	20	22	
6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid	F-53B	531.0 → 351.1	100	38	¹³ C ₄ PFOS
		531.0 → 82.9	100	70	
内标					
¹³ C ₄ Perfluorobutanoic acid	¹³ C ₄ PFBA	216.8 → 171.9	30	13	-
¹³ C ₄ Perfluorohexanoic acid	¹³ C ₄ PFHxA	314.8 → 269.8	31	13	-
¹³ C ₄ Perfluorooctanoic acid	¹³ C ₄ PFOA	417.1 → 372.1	50	15	-
¹³ C ₄ Perfluorononanoic acid	¹³ C ₄ PFNA	467.9 → 422.9	55	16	-
¹³ C ₄ Perfluorodecanoic acid	¹³ C ₄ PFDA	514.8 → 469.9	62	17	-
¹³ C ₄ Perfluoroundecanoic acid	¹³ C ₄ PFUnDA	564.9 → 520.0	70	19	-
¹³ C ₂ Perfluorododecanoic acid	¹³ C ₂ PFDoDA	615.0 → 570.0	60	20	-
¹⁸ O ₂ Perfluorohexane sulfonate	¹⁸ O ₂ PFHxS	403.0 → 84.0	100	80	-
¹³ C ₄ Perfluorooctane sulfonate	¹³ C ₄ PFOS	502.8 → 79.8	130	103	-

2.4 数据统计分析

地下水用于清洗蔬菜和衣物，并作为调查地区的备用饮用水。本研究估算了通过地下水摄入PFASs的估计日摄入量(EDI)，以评估当地居民潜在的公共健康风险。

EDI (ng/kg bw/day)计算方法如下: $EDI=C \times Q/BW$

式中，C为地下水中PFASs (ng/L)，Q为平均日耗水量 (L/d)，Bw为平均体重(kg)。

MKT-34435-A



采用危害比(HR)估算当地居民直接饮用地下水的健康风险: $HR=EDI/RfD$

采用了PFOA 333 ng/kg bw/day和PFOS 25 ng/kg bw/day的参考剂量^[1]。当HR > 1时, 认为存在人体接触PFASs的潜在风险。

3. 结果分析

3.1 方法学

配置0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 和 100 ng/mL 的曲线, 加入 5 ng 的内标, 使内标最终浓度为 5 ng/mL, 用于对PFASs进行定量, 每个目标分析物的线性相关系数 $r^2>0.99$ 。检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 以信噪比为 3 和 10 计算得出。浓度低于LOD的单个全氟烷基物质利用LOD / $\sqrt{2}$ 计算, 低于LOQ的利用LOQ / 2。不同目标分析物的LOQ、LOD、基质加标回收率(MSR)和检测频率(DF) (%)。水的基质加标回收率 (MSRs) 在 73.0% 至 109% 之间, 沉积物的在 60.6% 至 102% 之间。

3.2 地表水测定结果

如图1所示, 地表水中17种PFASs的总浓度(Σ PFASs) 在 110 ~ 236 ng/L 之间。PFOA(69.0 ± 24.5 ng/L)是地表水中主要成分, 对 Σ PFASs 的平均贡献为 $44.8 \pm 16.6\%$ 。PFBA(33.5 ± 25.1 ng/L)是第二主要的PFAS, 对 Σ PFASs 的平均贡献为 $20.0 \pm 11.0\%$, 其次是PFHxA, PFPeA和PFHpA。长链PFCAs (C9-C12)仅在相对较低的浓度或低于LOD时观察到。低浓度检测PFBS(4.73 ± 5.52 ng/L)、PFHxS(4.37 ± 3.60 ng/L)和PFOS(4.35 ± 11.89 ng/L)。地表水 Σ PFASs 浓度最高的位置SW06为236 ng/L, 位于垃圾填埋场污水处理排放点下坡处, 距离垃圾填埋场最近。与其他位置不同, 在SW06 中, PFBA (110 ng/L)是主要化合物, 对 Σ PFASs 的贡献为 46.7%, 其次是PFPeA、PFOA和PFBS。

3.3 地下水测定结果

地下水样品中 Σ PFASs 的浓度范围为 17.3 ~ 163 ng/L (图2)。与地表水样品中观察到的PFAS分布不同,

表4. 目标分析物的LOQ、LOD、基质加标回收率(MSR)和检测频率(DF) (%)

分析物	LOD	LOQ	水/(ng/L)		沉积物/(ng/g dw)	
			MSR(%)	DF	MSR(%)	DF
			Mean ± SD	(%)	Mean ± SD	(%)
PFCAs						
PFBA	0.2	0.5	99.27 ± 2.85	34(100)	87.65 ± 2.97	13(100)
PFPeA	0.2	0.5	80.72 ± 8.05	34(100)	90.1 ± 8.06	13(100)
PFHxA	0.1	0.5	94.29 ± 2.22	34(100)	92.84 ± 1.85	13(100)
PFHpA	0.1	0.5	102.92 ± 0.98	34(100)	92.95 ± 0.09	10(76.92)
PFOA	0.03	0.1	95.28 ± 1.98	34(100)	90.77 ± 1.41	13(100)
PFNA	0.1	0.2	97.41 ± 3.86	34(100)	93.51 ± 3.67	3(23.08)
PFDA	0.05	0.1	101.04 ± 1.27	34(100)	93.49 ± 6.74	10(76.92)
PFUdA	0.03	0.1	99.5 ± 0.7	32(94.17)	83.96 ± 0.23	10(76.92)
PFDoA	0.03	0.1	103.31 ± 5.22	21(61.8)	87.11 ± 3.31	7(53.85)
PFASs						
PFBS	0.02	0.05	89.36 ± 2.74	34(100)	99.44 ± 1.74	12(92.31)
PFHxS	0.01	0.03	90.41 ± 2.24	34(100)	89.37 ± 0.11	12(92.31)
PFOS	0.01	0.03	99.46 ± 4.85	34(100)	97.09 ± 1.25	13(100)
替代物						
HDPO-TA	0.05	0.3	99.53 ± 8.68	21(61.8)	62.94 ± 2.79	1 (7.69)
ADONA	0.006	0.02	93.05 ± 2.6	1(2.9)	80.15 ± 3.35	1 (7.69)
HFPO-DA	0.006	0.02	82.23 ± 3.97	7(20.6)	70.38 ± 4.74	13(100)
6:2FTS	0.06	0.2	79.73 ± 0.64	32(94.17)	73.35 ± 0.04	13(100)
F-53B	0.004	0.01	88.99 ± 6.33	34(100)	90.15 ± 1.31	13(100)

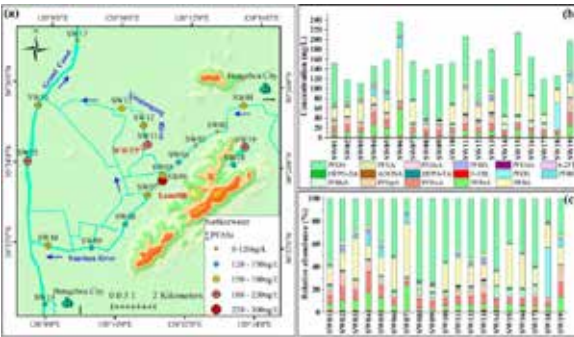


图1. 地表水中PFASs的空间分布及个体相对丰度



PFBA(20.3 ± 10.4 ng/L)是主要成分, 对 Σ PFASs的平均贡献为 $33.9 \pm 15.1\%$, 其次是PFOA、PFPeA、PFHxA和PFHpA(图2)。地下水中PFNA和PFDA的贡献显著高于地表水($p < 0.01$)。地下水样品中PFBS(2.07 ± 1.73 ng/L)、PFHxS(0.41 ± 0.23 ng/L)和PFOS(1.19 ± 0.79 ng/L)含量均较低。HFPO-TA、ADONA和HFPO-DA的检测较少, 但F-53B和6:2 FTS在所有地下水样品中均检测到, 最高水平分别为 5.01 ng/L和 0.52 ng/L。

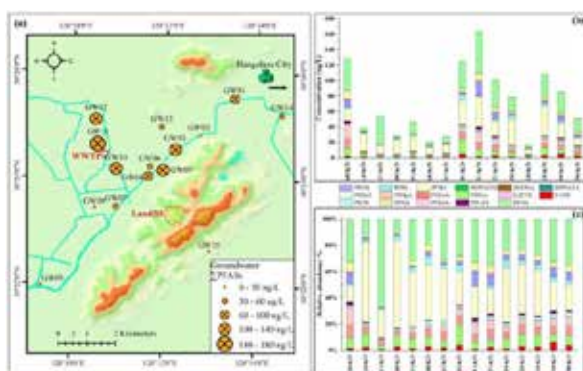


图2. 地下水中PFASs的空间分布及个体相对丰度

3.4 沉积物测定结果

沉积物样品中 Σ PFASs浓度范围为 $7.91 \sim 164$ ng/g dw。有趣的是, PFBA(12.2 ± 10.6 ng/g)是主要的PFAS, 占 Σ PFASs的 $37.4 \pm 10.6\%$, 其次是HFPO-DA和PFPeA, 与地表水不同, 沉积物样品中PFHxA、PFHpA和PFOA的贡献率较低。长链PFCAs (C9-C12)和PFASs (C4、C6和C8)的浓度相对较低, 或低于LODs, 与地表水的浓度一致。HFPO-DA仅在19个低浓度地表水样品中的6个中检测到, 但在沉积物样品中的检出率是100%, 对 Σ PFASs的贡献更高。

3.5 地下水中PFASs对垃圾填埋场附近居民的潜在健康风险

通过计算基于三个年龄组 (幼儿、儿童和青少年以及成年人) 的每日地下水消耗量的EDI, 评估了通过饮用地下水途径的潜在人体暴露风险 (表5)。PFASs的EDI范围为 0.40 至 4.77 ng/kg bw/day, 并且幼儿的EDI在统计上高于儿童和青少年以及成年人, 这是因为幼儿每单位体重的饮水量更高。在本研究中, Σ PFASs (幼儿: 2.09 ± 1.28 ng/kg bw/day) 高于中国江苏非工业区通过饮用地下水的每日摄入量 (幼儿: 1.24 ng/kg bw/day)^[2], 这表明由于垃圾填埋场的影响带来了额外的风险。幼儿的PFOA和PFOS的平均每日摄入量分别为 0.66 ± 0.46 ng/kg bw/day和 0.03 ± 0.02 ng/kg bw/day, 高于天津、南昌、沈阳和武汉的自来水来源的每日摄入量^[3]。然而PFOA和PFOS的每日摄入量范围为 $0.06 - 1.58$ ng/kg bw/day和 3.69×10^{-3} 至 0.07 ng/kg bw/day, 远低于其参考剂量 (PFOA: 333 ng/kg bw/day, PFOS: 25 ng/kg bw/day)。因此, 危害比显著小于1, 这表明通过饮用地下水, PFOA和PFOS对当地居民的潜在风险较低。尽管新出现的替代品 (例如 F-53B) 可能毒性更大, 但由于缺乏参考剂量, 无法评估这些化合物的健康风险。

4. 总结

本研究建立了一种同时测定17种PFASs的液质检测方法, 适用于水和沉积物中PFASs的测定。分析表明, 垃圾填埋场是周围环境中PFASs的重要来源。地表水、地下水和底泥样品中PFASs总浓度分别为 $110 \sim 236$ ng/L、 $17.3 \sim 163$ ng/L和 $7.91 \sim 164$ ng/g dw。总体而言, PFOA是地表水中主要的PFAS, 但在垃圾填埋场附近采集的地表水样品中检测到PFBA和PFPeA浓度升高, 这表明垃圾填埋场对这些化合物有贡献。地下水和沉积物中以PFBA为主。虽然EDI计算结果显示, 通过饮用水摄入PFOA和PFOS的潜在健康风险较小, 但需要全面评估垃圾填埋场周边居民由PFASs所带来的潜在健康风险。

MKT-34435-A



表5.各年龄组通过地下水摄入全氟烷烃的估计每日摄入量(EDI, ng/kg bw/day)和危害比(HR)

取样位置	Σ PFASs EDI (ng/kg bw/day)			PFOA EDI (ng/kg bw/day)			PFOS EDI (ng/kg bw/day)			HRs of PFOA (10 ⁻⁴)			HRs of PFOS (10 ⁻⁴)		
	幼儿	儿童&青少年	成年人	幼儿	儿童&青少年	成年人	幼儿	儿童&青少年	成年人	幼儿	儿童&青少年	成年人	幼儿	儿童&青少年	成年人
GW01	2.31	1.85	1.83	0.56	0.45	0.45	0.05	0.04	0.04	16.95	13.60	13.43	19.57	15.71	15.51
GW02	0.51	0.41	0.40	0.12	0.10	0.10	0.01	0.01	0.01	3.61	2.90	2.86	3.86	3.09	3.06
GW03	3.18	2.56	2.52	0.87	0.70	0.69	0.07	0.05	0.05	26.07	20.93	20.66	26.88	21.58	21.30
GW04	2.50	2.01	1.98	0.82	0.66	0.65	0.07	0.06	0.06	24.73	19.85	19.60	28.62	22.97	22.68
GW05	3.78	3.03	2.99	1.24	0.99	0.98	0.04	0.03	0.03	37.11	29.79	29.41	14.27	11.45	11.31
GW06	1.50	1.20	1.19	0.53	0.43	0.42	0.03	0.03	0.03	15.90	12.76	12.60	13.93	11.18	11.04
GW07	1.14	0.91	0.90	0.14	0.11	0.11	0.01	0.01	0.01	4.28	3.44	3.40	5.63	4.51	4.46
GW08	0.83	0.67	0.66	0.08	0.07	0.06	0.01	0.01	0.01	2.45	1.97	1.94	3.79	3.04	3.00
GW09	0.60	0.48	0.47	0.12	0.10	0.09	0.02	0.01	0.01	3.56	2.85	2.82	7.16	5.75	5.68
GW10	3.65	2.93	2.89	1.04	0.83	0.82	0.06	0.05	0.05	31.12	24.98	24.66	23.28	18.68	18.45
GW11	4.77	3.83	3.78	1.58	1.27	1.25	0.05	0.04	0.04	47.38	38.03	37.55	20.39	16.37	16.16
GW12	2.95	2.37	2.34	1.05	0.84	0.83	0.07	0.06	0.05	31.52	25.30	24.98	27.44	22.03	21.75
GW13	1.55	1.24	1.22	1.04	0.83	0.82	0.00	0.00	0.00	31.24	25.07	24.76	1.86	1.49	1.47
GW14	1.35	1.09	1.07	0.43	0.35	0.34	0.02	0.01	0.01	12.95	10.39	10.26	6.97	5.60	5.52
GW15	0.80	0.64	0.64	0.25	0.20	0.20	0.01	0.01	0.01	7.51	6.03	5.95	5.75	4.61	4.56

注：通过消耗地下水估计的全氟磺酸日摄入量(EDI, ng/kg-bw/day)可根据摄入量按体重平均计算。考虑到体重和摄取率因年龄而异，对三个年龄组的EDIs进行了估计:幼儿(1-5岁)、儿童和青少年(6-17岁)和成人(≥18岁)。



地表水中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的同时检测

Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated fire retardants in surface water

谢永洪¹, 艾莲¹, 陈西², 刘强¹, 杨总², 刘冰洁²

Xie yonghong¹, Ai lian¹, Chen xi², Liu qiang¹, Yang zong², Liu bingjie²

¹ 四川省生态环境监测总站; ² SCIEX中国

¹ Sichuan Province Ecological Environment Monitoring Station; ² SCIEX China

Key words: polybrominated diphenyl ethers; novel brominated fire retardants; surface water; Triple Quad

前言

溴代阻燃剂是一类含溴的有机阻燃剂, 由于其耐久性好、廉价和不降低合成材料性质等优点, 被广泛应用于建筑材料、塑料、家用产品和电子产品等领域^[1]。多溴联苯醚(PBDEs)是全球三大溴代阻燃剂之一, 由于其环境持久性、生物富集性和生物毒性, 四溴、五溴、六溴、七溴、八溴和十溴取代的PBDEs于2009年被列入斯德哥尔摩公约POPs清单^[2], 其中十溴联苯醚(BDE-209)于2017年被世界卫生组织国际癌症研究机构列入三类致癌物清单。在我国, 国务院办公厅印发了《新污染物治理行动方案》, 十溴联苯醚被列入《重点管控新污染清单(2023版)》, 禁止生产和限制使用^[3]。在此背景下, 新型溴代阻燃剂(NBFRs)作为PBDEs的替代物被大量投入使用。然而, NBFRs与传统溴代阻燃剂化学结构高度相似, 可能导致类似的环境残留、生物蓄积及健康风险问题^[4]。因此, 对环境中的PBDEs和NBFRs进行监测具有重要意义。

PBDEs和NBFRs在环境介质中的含量较低(一般仅pg/L~ng/L^[5-6]), 极性较弱, 常常浓缩后再使用气相色谱串联质谱(GC-MS)进行检测。但由于溴代阻燃剂沸点跨度较大(约350~800℃), 易导致色谱分离时间延长、分析效率降低, 且部分化合物如十溴二苯乙烷

(Decabromodiphenyl Ethane, DBDPE)、BDE-209在高温条件下稳定性较差, 进一步增加检测难度。本文基于SCIEX Triple Quad™液质联用系统, 利用APCI离子源, 使用同位素稀释内标法对地表水中8种PBDEs和11种NBFRs进行同时检测, 为履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》和新污染物治理行动背景下新污染物普查大量地表水样品的分析提供了方法基础。

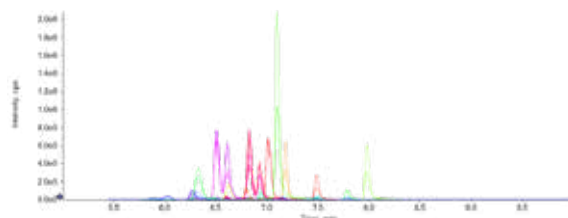


图1. 19种溴代阻燃剂和6种内标的提取离子流色谱图

本方案技术特点和优势:

1、高通量

一针进样, 11 min内可同时分析19种溴代阻燃剂, 适合大量样本分析。

2、高灵敏度

本方案使用大气压化学电离(APCI)源, 离子源更换不需要工具, 1 min内即可完成。利用经验证的前处理

MKT-35077-A



方法，能使达到1~40 pg/L之间的检出限，方法灵敏度高，能满足水样中pg/L级的目标化合物检测需求。

3、同位素稀释内标法定量

使用同位素稀释内标法进行定量，可有效校正基质效应和提取过程带来的偏差，使定量结果更准确。

实验方法

1. 液相条件:

色谱柱: C8 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) ;
流动相: A相: 水 B相: 甲醇
流速: 0.3 mL/min;
色谱柱温度: 40℃;
洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	70	30
1.0	40	60
6.0	2	98
8.5	2	98
8.6	70	30
11.0	70	30

2. 质谱方法:

电离模式: APCI, 负离子模式
气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium
雾化气 GS1: 35 psi 源温度 TEM: 300℃
电晕针电流: 3 μA

3. 样品制备

量取1 L 经水相微孔滤膜过滤后的地表水样品至洁净的棕色玻璃瓶中，加入30 mL 甲醇，轻微震荡；再加入提取内标，采用Oasis HLB 固相萃取小柱对水样中的目标物进

行富集；10 mL 二氯甲烷/正己烷 (9:1, v/v) 洗脱，收集洗脱液，氮吹至近干；0.1 mL 甲醇复溶后15000 r/min离心，移取45 μL (单位之间空格) 上清液至具150 μL 内衬管的进样瓶中；加入5 μL ¹³C₁₂-BDE-206 进样内标，上机分析。

结果与讨论

1. 电离形式

由于APCI源的电离特性需要较高流速才能有更好的电离效率，使用三通进样方式对化合物的质谱条件优化。即针泵低流速输送标准溶液，液相以0.3 mL/min输送流动相，二者在三通处汇合，共同进入离子源。溴代阻燃剂类化合物电离方式比较特殊，不是常规的[M+H]⁺和[M-H]⁻，因此通过含Br化合物的同位素分布特征来确认母离子的质荷比(m/z)。

为了探究推导溴代阻燃剂的电离方式，使用SCIEX X500R QTOF高分辨质谱APCI离子源进行全扫描，通过精确质量数和同位素分布进行了验证。由表1可以看出，监测的溴代阻燃剂在APCI离子源中可能发生如下物理或化学变化来形成带电离子：

- (1) 直接脱H⁺带负电；
- (2) 加和一个O₂⁻带负电；
- (3) 其中一个或多个Br被OH取代；
- (4) 脱去一分子HBr；
- (5) 其他苯环上的官能团发生源内裂解。

在实际过程中，不同溴代阻燃剂类化合物还可能在电离过程中发生以上1个或多个变化，形成最终的母离子。如研究的TBBPA-DAE为脱去一个HBr再加和一个O₂⁻带负电。值得注意的是，这类化合物在实测时可能是多个电离形式并存，如其中TBBPA-DAE正是[M-HBr+O₂]⁻和[M-Br+O]⁻两种并存的电离形式均表现出优势电离而同时被关注到的结果。由图2可以看到化合物的理论质荷比和同位素分布模式 (图2A) 模式与实际扫描结果 (图2B) 高度一致，质荷比质量偏差在-1.6~1.6 ppm之间。



2. 灵敏度及线性范围

为了验证样品处理过程是否会引入干扰，用纯水空白代替实际样品进行全程序空白的测定，空白测定结果均低于定量限。本文采用同位素稀释内标法定量，以¹³C₁₂-BDE-206为进样内标，提取内标及线性方程见表2，

所有待测物在定量下限~200 μg/L范围内均呈良好的线性关系（ $r \geq 0.998$ ）。所有待测物的检出限均在1~40 pg/L之间，方法灵敏度高，能满足水样中pg/L级的目标化合物检测需求。

表1. 各化合物质谱参数及电离模式

化合物名称		母离子 (Da)	子离子 (Da)	DP (V)	CE (V)	电离形式
目标化合物	2,4,4'-三溴联苯醚 (BDE-28)	342.8	79.0/81.0	-55	-53	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47)	422.7	81.0/79.0	-20	-35	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5-五溴联苯醚 (BDE-99)	500.8	81.0/79.0	-60	-65	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',6-五溴联苯醚 (BDE-100)	500.9	79.0/81.0	-50	-45	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚 (DE-153)	578.8	79.0/81.0	-80	-70	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚 (BDE-154)	578.7	79.0/81.0	-70	-55	[M-Br+O] ⁻
	2,2',3,4,4',5,6'-七溴联苯醚 (BDE -183)	658.6	81.0/79.0	-60	-75	[M-Br+O] ⁻
	十溴联苯醚 (BDE-209)	894.3/896.3	734.9/736.8	-80	-40	[M-Br+O] ⁻
	六氯二溴辛烷 (HCDBCO)	571.9	79.0/81.0	-30	-35	[M+O ₂] ⁻
	二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (EHTBB)	485.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻
	2,3,4,5,6-五溴乙苯 (PBEB)	436.7	79.0/81.0	-45	-60	[M-Br+O] ⁻
	2,3,4,5-四溴-苯二羧酸双(2-乙基己基)酯 (TBPH)	641.1	79.0/81.0	-120	-81	[M-Br+O] ⁻
	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)	330.8	81.0/79.0	-45	-54	[C ₆ Br ₃ H ₂ O] ⁻
	六溴苯 (HBB)	356.7/358.7	79	-25	-45	[M-Br+O] ⁻
	1,4-二甲基-2,3,5,6-四溴苯 (pTBX)	356.7/358.7	79	-25	-45	[M-Br+O] ⁻
	八溴S醚 (TBBP-DBPE)	964.6	81.0/79.0	-30	-57	[M-H] ⁻
	2,2-双(4-烯丙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷 (TBBPA-DAE)	573/558.9	532.9/517.9	-70	-20	[M-HBr+O ₂] ⁻ / [M-Br+O] ⁻
	十溴二苯乙烷 (1,2-Bis(DBDPE)	906.4	79.0/81.0	-50	-85	[M-Br+O] ⁻
	双(2,3-二溴丙氧基)四溴双酚 (TBBPA-DBPE)	975.8	81.0/79.0	-70	-50	[M+O ₂] ⁻
	3,3',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-77)	420.9	79.0/81.0	-65	-75	[M-Br+O] ⁻
提取内标	2,2',3,3',4,4'-六溴odiphenyl联苯醚 (BDE-128)	578.6	79.0/81.0	-70	-75	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -六溴苯 (¹³ C ₁₂ -HBB)	492.6	79.0/81.0	-50	-69	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (¹³ C ₁₂ -EHTBB)	508.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -十溴联苯醚 (¹³ C ₁₂ -BDE-209)	906.5	746.4/748.4	-60	-40	[M-Br+O] ⁻
进样内标	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚 (¹³ C ₁₂ -BDE-206)	828.7	79.0/669.5	-60	1.7	[M-Br+O] ⁻

MKT-35077-A

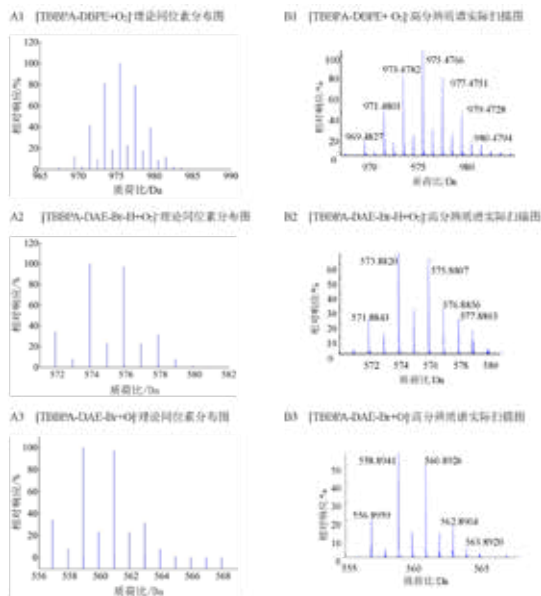


图2. 典型化合物理论同位素分布和实际高分辨全扫描图

3. 加标回收率

1L地表水样品中分别加入0.5 ng和10 ng目标化合物，每个浓度水平配制多个样本，得到样品测定值和加标测定值，以此计算平均回收率。如表3所示，0.5 ng和10 ng加标浓度下，回收率分别为63.3%~118%（n=5）和40.2%~90.7%（n=6），低浓度加标回收率高于高浓度。其中，BDE-209、DBDPE、TBBPA-DBPE、BDE-183高浓度回收率稍低，为40%左右，且低浓度时重复性稍差，这可能是与前处理小柱和洗脱溶剂选择有关。其余化合物平均回收率在50%以上，与其他采用同位素内标法定量的国家生态环境保护标准方法^[7,8]相当。

4. 实际样品分析

采集沱江流域26个不同点位地表水样品进行测定，目标化合物的浓度水平和检出情况如图3所示。19种BFRs均有不同程度检出，检出率在18.5%~92.6%之间，多溴联苯醚主要的检出物质为BDE-99，新型溴代阻燃剂主要检出DBDPE和pTBX。

表2. 各待测物线性方程及对应提取内标

目标化合物 Target compounds	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	提取内标 Extract internal standards
BDE-28	$y=0.8666x+0.0089$	0.9998	BDE-77
BDE-47	$y=1.821x+0.0157$	0.9992	
BDE-99	$y=3.133x+0.0881$	0.9992	
BDE-100	$y=3.299x+0.0494$	0.999	BDE-128
BDE-153	$y=1.330x+0.0217$	0.999	
BDE-154	$y=3.430x+0.0353$	0.9993	
BDE-183	$y=3.562x+0.0440$	0.9991	
BDE-209	$y=3.663x+0.0018$	0.9994	¹³ C ₁₂ -BDE-209
HCDBCO	$y=0.5120x+0.0042$	0.998	BDE-128
EHTBB	$y=0.9634x+0.0078$	0.9996	¹³ C ₁₂ -EHTBB
PBEB	$y=1.909x+0.0104$	0.9997	BDE-77
TBPH	$y=3.038x+0.0114$	0.9991	BDE-128
BTBPE	$y=9.395x+0.0858$	0.9995	¹³ C ₁₂ -EHTBB
HBB	$y=1.485x+0.0109$	0.9998	¹³ C ₁₂ -HBB
pTBX	$y=0.2281x+0.0014$	0.9994	¹³ C ₁₂ -EHTBB
TBBP-DBPE	$y=0.4996x+0.0208$	0.9992	
TBBPA-DAE	$y=0.2612x-0.0027$	0.9994	
DBDPE	$y=0.6910x+0.0094$	0.998	BDE-77
TBBPA-DBPE	$y=0.2497x-0.0025$	0.998	

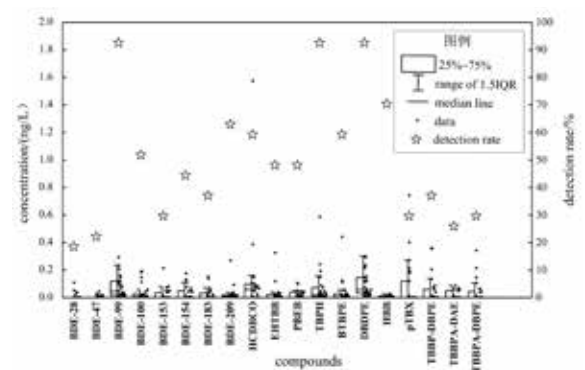


图3. 四川沱江流域地表水中8种PBDEs和11种NBFRs的含量水平

MKT-35077-A



表3. 地表水加标回收率

化合物	加标回收率 %		化合物	加标回收率 %	
	0.5 ng (n=5)	10 ng (n=6)		0.5 ng (n=5)	10 ng (n=6)
BDE-28	95.3	79.2	PBEB	69.2	61
BDE-47	93.9	76.1	TBPH	94.9	82.5
BDE-99	101	86	BTBPE	87.1	52.4
BDE-100	100	86.3	HBB	82.5	53.3
BDE-153	71.8	65.5	pTBX	94.2	70.7
BDE-154	84.5	63.3	TBBP-DBPE	118	67.8
BDE-183	90.3	40.3	TBBPA-DAE	109	90.7
BDE-209	63.3	41	DBDPE	98	44.8
HCDBCO	100	67	TBBPA-DBPE	109	40.2
EHTBB	118	53	/	/	/
TBBPA-DBPE	92.6	92.1			116

总结

本方案基于SCIEX Triple Quad™ 建立了SPE-HPLC-MS/MS一针进样 同时测定地表水中8 种PBDEs 和11 种NBFRs 的分析方法。该方法采用APCI源进行电离，并使用同位素稀释内标法定量，结果稳定、可靠，灵敏度高，有利于生态环境标准的形成，为履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》和研究BFRs 类新污染在环境介质中“筛、评、控”提供方法支撑。

参考文献

[1] 吴玉丽, 肖羽堂等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚A 在环境中污染现状的研究进展[J]. 环境化学, 2021.

[2] Sahlstrom L M O, Sellstrom U, De Wit C A, Lignell S, Darnerud P O. Estimated intakes of brominated flame retardants via diet and dust compared to internal concentrations in a Swedish mother-toddler cohort[J]. Int J Hyg Environ Health, 2015.

[3] 谢永洪, 廖乾邑等. 高效液相色谱串联三重四极杆质谱法同时测定地表水中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂[J]. 分析试验室, 2025.

[4] Zhou S, Fu M, Luo K, Qiao Z, Peng C, Zhang W. Fate and toxicity of legacy and novel brominated flame retardants in a sediment-water-clam system: Bioaccumulation, elimination, biotransformation and structural damage[J]. Sci Total Environ, 2022.

[5] Jafarabadi A R, Dashtbozorg M, Raudonyt-Svirbutaviien E, Bakhtiari A R. First report on polybrominated diphenyl ethers in the Iranian Coral Islands: Concentrations, profiles, source apportionment, and ecological risk assessment[J]. Chemosphere, 2020,.

[6] Liu B L, Ding L J, Lv L Y, Yu Y, Dong W H. Organophosphate esters (OPEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust: A systematic review on concentration, spatial distribution, sources, and human exposure[J]. Chemosphere, 2023.

[7] HJ 1333-2023 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法[S].

[8] HJ 952-2018 土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法[S].



沉积物中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的同时检测

Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in sediments

谢永洪¹, 艾莲¹, 陈西², 李貌³, 刘强¹, 杨总², 刘冰洁²

Xie yonghong¹, Fu shuhui¹, Shi zhen¹, Chen xi², Yang zong², Liu bingjie²

¹ 四川省生态环境监测总站; ² SCIEX中国; ³ 西南交通大学地球科学与环境工程学院

¹ Sichuan Province Ecological Environment Monitoring Station; ² SCIEX China; ³ Faculty of Geosciences & Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University;

Key words: novel brominated flame retardants; polybrominated diphenyl ethers; sediment; Triple Quad

前言

溴代阻燃剂因具有价格低廉、良好热稳定性、优秀阻燃性等优点被广泛应用于建材、电子、纺织、塑料、交通、化工、石油等领域^[1]。多溴联苯醚(PBDEs)是过去10年使用量最大的三种传统溴系阻燃剂(Legacy brominated fire retardants, LBFRs)之一^[2], 因其具有环境持久性、长距离迁移能力、生物蓄积性及潜在毒性, 于《斯德哥尔摩公约》中被列为持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)^[3], 并因全球性管控政策逐步被各国限制生产和使用。在此背景下, 新型溴代阻燃剂(Novel brominated fire retardants, NBFRs)作为替代品走向市场^[4]。但这类化合物因为与LBFRs具有相似的结构和化学性质, 也可能对生态环境和人体健康造成严重威胁。目前, PBDEs和NBFRs已在全球水、土壤和大气等各类环境介质^[5-7]、生物^[8]及人体体液^[9]中被检出。

沉积物是一种流动性较差的环境介质, 由于BFRs的疏水性和沉积物的黏着性和再悬浮性, 沉积物是各类BFRs在环境中的主要存储介质和“汇”, 也是学者们重点关注的研究对象, 因此开发准确度高、适用性广、可操作性强

的定量方法, 对于了解BFRs在沉积物中污染特征及潜在污染源, 衡量BFRs的健康风险及新污染物治理具有重要意义。目前, BFRs主要的检测方法为气相色谱质谱(GC-MS)和液相色谱质谱(LC-MS)。考虑到部分BFRs分子量大、难挥发或热稳定性差的特性, 以及待测基质的复杂性, LC-MS技术在高通量检测中可能更具优势。

本研究基于快速、简便的加速溶剂萃取(Accelerated solvent extraction, ASE)技术, 结合单个氟罗里硅土小柱和小体积硫酸净化的方法, 建立了一种选择性强、灵敏度高的高效液相色谱-大气压化学电离-串联四级杆质谱-同位素内标定量同时测定沉积物中8种PBDEs和10种NBFRs的分析方法^[10], 能对沉积物中pg/g级BFRs进行准确定量, 为BFRs污染监测、行业标准制定及新污染物管控提供了可靠技术支撑。

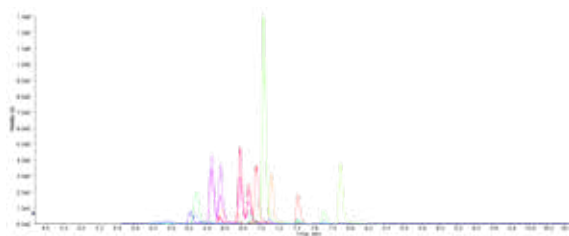


图1. 18种溴代阻燃剂和6种内标的提取离子流色谱图

MKT-35079-A



本方案技术特点和优势：

- 1、高通量
一针进样，11 min 内可同时分析18种溴代阻燃剂，适合大量样本分析。
- 2、高灵敏度
本方案使用大气压化学电离（APCI）源，离子源更换不需要工具，1 min内即可完成。利用经验证的前处理方法，检出限能达到pg/g，方法灵敏度高，能满足沉积物中pg/L级的目标化合物检测需求。
- 3、同位素稀释内标法定量
使用同位素稀释内标法进行定量，可有效校正基质效应和提取过程带来的偏差，使定量结果更准确。

实验方法

1. 液相条件：

色谱柱：C8 色谱柱（2.1 mm×100 mm，1.7 μm）；
流动相：A相：水 B相：甲醇
流速：0.3 mL/min；
色谱柱温度：40℃；
洗脱程序：

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	70	30
1.0	40	60
6.0	2	98
8.5	2	98
8.6	70	30
11.0	70	30

2. 质谱方法：

电离模式：APCI，负离子模式

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium
雾化气 GS1: 35 psi 源温度 TEM: 300℃
电晕针电流: 3 μA

3. 样品制备

将预冻后的沉积物样品经冷冻干燥后均化呈流沙状，准确称取2 g样品，与4 g硅藻土、2 g铜粉混合均匀，加入10 μL混合提取内标使用液，以二氯甲烷/正己烷(1:1, V/V)为萃取溶剂，采用快速溶剂萃取，收集萃取液经真空平行蒸发浓缩至约1.5 mL，加入约1 mL浓硫酸萃取净化，吸出上层有机相于10 mL氮吹管中，再加入约1 mL正己烷，润洗硫酸，重复2~3次，合并有机相，氮吹转溶剂为正己烷，水洗呈中性后，过Florisil PR（规格）固相萃取小柱净化，10 mL二氯甲烷/正己烷（9:1, v/v）、5 mL甲醇依次洗脱后，收集洗脱液，氮吹至干，0.1 mL甲醇复溶，并将复溶液全部转移至微量离心管中，15000 r/min离心5 min，移取45 μL上清液至具150 μL内衬管的进样瓶中，加入5 μL ¹³C₁₂-BDE-206进样内标使用液，待上机分析。

注意：为避免干扰，实验过程中所使用的玻璃器皿洗洁精清洗后，依次用自来水和纯水冲洗，烘干（容量瓶晾干），依次用甲苯、甲醇润洗2~3次（必要时超声），通风橱内晾干，备用。硅藻土、石英砂、无水硫酸钠500℃烘2 h后，冷却，取出，装入试剂瓶，密封，干燥器中保存，备用。

结果与讨论

1. 前处理方法优化

加压流体提取是在高温高压下进行萃取，以实现短时间内萃取出样品中的目标化合物，相较于传统的索氏提取法具有溶剂用量少、提取时间短、萃取效率高、可自动化操作的优点，是目前土壤和沉积物中有机化合物提取的常用方法。本实验用石英砂代替沉积物空白，对提取溶剂和时间进行了考察，结果如图2所示。二氯甲烷/正己烷(1:1, V/V)作为萃取3 min回收率更好。

MKT-35079-A

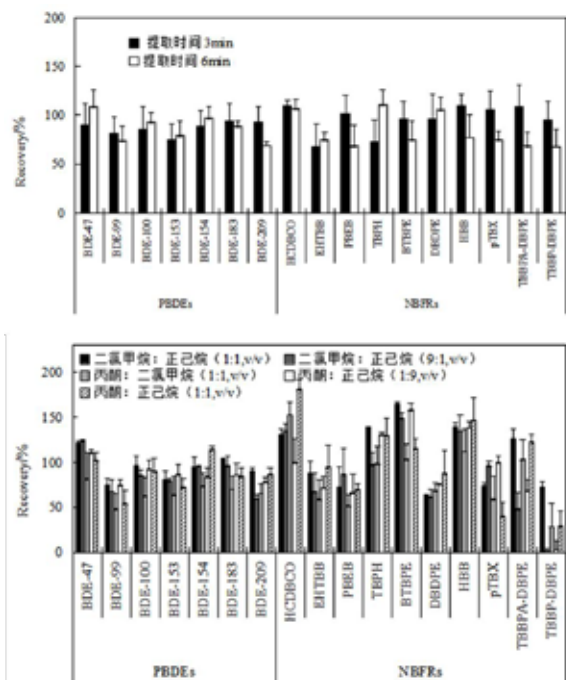


图2. 提取时间和溶剂对回收率的影响

沉积物样品基质复杂，萃取后往往需要进行进一步进化，以保护仪器设备并降低基质干扰。本研究根据已有文献报道进行改进，采用简单的Florisil PR固相萃取小柱（1g/6mL）净化，配合小体积酸洗，并对样品取样量进行了优化。在加标量5ng的前提下，对比取样量2g(A)、5g(B)、10g(C)的净化效果，实验结果见图3。可以看出，当沉积物取样量为2g时，色谱图更干净，化合物响应更高，因此，选择2g作为本方法的取样量。

2. 灵敏度及线性范围

试验中以石英砂代替实际样品进行全程序空白测定，空白测定结果均低于定量限。本文采用同位素稀释内标法定量，以 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-206为进样内标，提取内标及线性方程见表2，所有待测物在1~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内均呈良好的线性关系（ $r \geq 0.999$ ）。所有待测物的检出限均在1~19 pg/g 之间，方法灵敏度高，满足沉积物中 pg/g 级的目标化合物的检测需求。

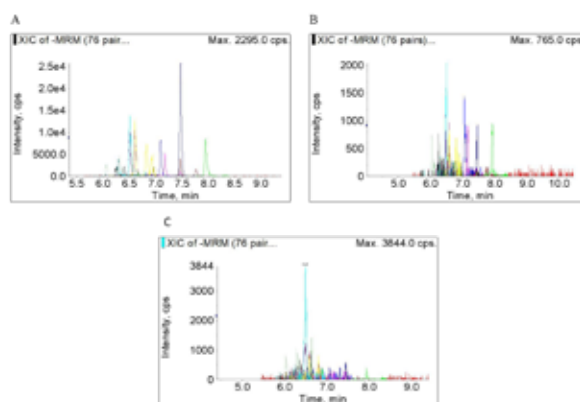


图3. 不同取样量条件下的净化效果图

3. 加标回收率

采集某流域沉积物样品，分别加入0.5、2和10ng目标化合物标准溶液，按照上述前处理方法进行处理，每个浓度平行配制多份。测定结果扣除空白基质的本底后，计算加标回收率（表3）。结果表明，在低、中、高三个加标浓度水平下样品加标回收率分别为68.9~111%（ $n=5$ ）、67.9~110.7%（ $n=6$ ）和52.8~116%（ $n=5$ ），满足检测要求。



表1. 各化合物质谱参数及电离模式

	化合物	母离子 (Da)	子离子 (Da)	DP (V)	CE (V)	电离形式
目标化合物 (target compound)	2,4,4'-三溴联苯醚 (2,4,4'-Tribromodiphenyl ether, BDE-28)	342.8	79.0/81.0	-55	-53	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4'-四溴联苯醚 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether, BDE-47)	422.7	81.0/79.0	-20	-35	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5-五溴联苯醚 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether, BDE-99)	500.8	81.0/79.0	-60	-65	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',6-五溴联苯醚 (2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether, BDE-100)	500.9	79.0/81.0	-50	-45	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether, BDE-153)	578.8	79.0/81.0	-80	-70	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚 (2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether, BDE-154)	578.7	79.0/81.0	-70	-55	[M-Br+O] ⁻
	2,2',3,4,4',5,6'-七溴联苯醚 (2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether, BDE -183)	658.6	81.0/79.0	-60	-75	[M-Br+O] ⁻
	十溴联苯醚 (Decabromodiphenyl oxide, BDE-209)	894.3/896.3	734.9/736.8	-80	-40	[M-Br+O] ⁻
	六氯二溴辛烷 (Hexachlorocyclopentenyl-dibromocyclooctane, HCDBCO)	571.9	79.0/81.0	-30	-35	[M+O ₂] ⁻
	二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate, EHTBB)	485.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻
	2,3,4,5,6-五溴乙苯 (2,3,4,5,6-Pentabromoethylbenzene, PBEB)	436.7	79.0/81.0	-45	-60	[M-Br+O] ⁻
	2,3,4,5-四溴-苯二羧酸双(2-乙基己基)酯 (Bis(2-Ethylhexyl)Tetrabromophthalate, TBPH)	641.1	79.0/81.0	-120	-81	[M-Br+O] ⁻
	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane, BTBPE)	330.8	81.0/79.0	-45	-54	C ₆ Br ₃ H ₂ O ⁻
	十溴二苯乙烷 (1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane, DBDPE)	906.4	79.0/81.0	-50	-85	[M-Br+O] ⁻
	六溴苯 (Hexabromobenzene, HBB)	486.6	79.0/81.0	-50	-67	[M-Br+O] ⁻
	1,4-二甲基-2,3,5,6-四溴苯 (1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetrabromobenzene, pTBX)	356.7/358.7	79.0	-25	-45	[M-Br+O] ⁻
	八溴S醚 (Tetrabromobisphenol S Bis-(2,3-dibromopropyl ether, TBBP-DBPE)	964.6	81.0/79.0	-30	-57	[M-H] ⁻
	双(2,3-二溴丙氧基)四溴双酚 (Tetrabromobisphenol A-dibromopropyl ether, TBBPA-DBPE)	975.8	81.0/79.0	-70	-50	[M+O ₂] ⁻
进样内标	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl ether, ¹³ C ₁₂ -BDE-206)	828.7	79.0/669.5	-60	-85/-50	[M-Br+O] ⁻
提取内标	3,3',4,4'-四溴联苯醚 (3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether, BDE-77)	420.9	79.0/81.0	-65	-75	[M-Br+O] ⁻
	2,2',3,3',4,4'-六溴联苯醚 (2,2',3,3',4,4'-Hexabromodiphenyl ether, BDE-128)	578.6	79.0/81.0	-70	-75	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ 六溴苯 (Hexabromo[¹³ C ₁₂]benzene, ¹³ C ₁₂ -HBB)	492.6	79.0/81.0	-50	-69	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromo[¹³ C ₁₂]benzoate, ¹³ C ₁₂ -EHTBB)	508.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -十溴联苯醚 (Decabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl oxide, ¹³ C ₁₂ -BDE-209)	906.5	746.4/748.4	-60	-40	[M-Br+O] ⁻

MKT-35079-A



表2. 各待测物线性方程及对应提取内标

NO.	目标化合物 Compound	回归方程 regression equation	相关系数 correlation coefficient	提取内标 Extract internal standards
1	BDE-28	$y = 0.8376x + 0.0181$	0.9996	BDE-77
2	BDE-47	$y = 1.825x + 0.0086$	0.9991	
3	BDE-99	$y = 2.905x + 0.1225$	0.9994	
4	BDE-100	$y = 2.411x + 0.0544$	0.9994	BDE-128
5	BDE-153	$y = 1.167x - 0.0071$	0.9993	
6	BDE-154	$y = 4.028x + 0.0231$	0.9995	
7	BDE-183	$y = 1.676x + 0.0463$	0.9992	¹³ C ₁₂ -BDE-209
8	BDE-209	$y = 3.852x + 0.0113$	0.9997	
9	HCDBCO	$y = 0.5297x + 0.0004$	0.9997	
10	EHTBB	$y = 2.320x + 0.0236$	0.9997	¹³ C ₁₂ -EHTBB
11	PBEB	$y = 0.7339x + 0.0084$	0.9998	
12	TBPH	$y = 6.655x + 0.0275$	0.9994	
13	BTBPE	$y = 3.115x + 0.2287$	0.9996	¹³ C ₁₂ -EHTBB
14	DBDPE	$y = 0.6168x + 0.0189$	0.9994	
15	HBB	$y = 1.485x + 0.0109$	0.9998	
16	pTBX	$y = 0.2008x + 0.0021$	0.9993	¹³ C ₁₂ -EHTBB
17	TBBP-DBPE	$y = 2.574x + 0.0040$	0.9993	
18	TBBPA-DBPE	$y = 0.2232x - 0.0008$	0.9994	

表3. 沉积物样品加标回收率

化合物 Compound	加标回收率 %		
	0.5ng (n=5)	2ng (n=6) ^a	10ng (n=5)
BDE-28	97.6	75.5	80.0
BDE-47	91.0	76.8	78.6
BDE-99	74.0	81.1	59.5
BDE-100	77.6	79.6	57.0
BDE-153	72.2	81.2	56.6
BDE-154	78.8	67.9	59.9
BDE-183	68.9	110.7	65.1
BDE-209	111	83.7	67.1
HCDBCO	94.6	74.5	53.9
EHTBB	77.7	74.4	52.8
PBEB	84.6	80.1	57.4
TBPH	94.3	68.0	86.8
BTBPE	71.7	94.2	55.9
DBDPE	90.7	97.5	115
HBB	89.1	85.5	74.2
pTBX	100	80.7	62.8
TBBP-DBPE	92.2	89.9	116
TBBPA-DBPE	92.6	92.1	116

4. 实际样品分析

对2023年6月在四川沱江流域采集的27个沉积物样品进行检测，目标化合物的浓度水平和检出情况如图3所示。27个样品中除EHTBB和BTBPE未检出外，其余16种化合物均有不同程度检出，特别是BDE-153、BDE-209、PBEB、TBPH、DBDPE、pTBX检出率均为100%。就18种BFRs在样品中组成占比而言，BDE-209和DBDPE为主要污染物，在沉积物中浓度分别0.014~15.9 ng/g和0.195~3.10 ng/g，占比分别为1.4%~67.1%和4.6~57.2%，这一结果与南非瓦尔河流域^[11]、中国珠江三角洲地区^[12]、中国南海^[13]等地研究结果类似。

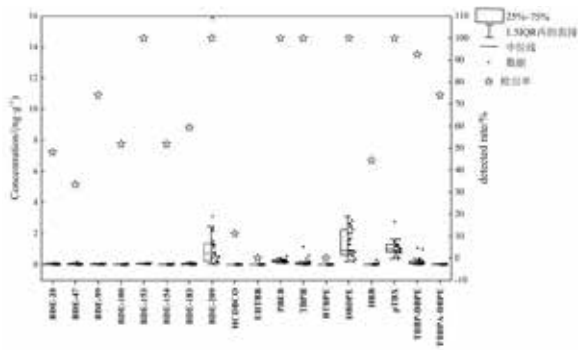


图3. 四川沱江流域沉积物中18种溴代阻燃剂的含量水平

总结

本方案基于SCIEX Triple Quad™ 建立了ASE-HPLC-MS/MS一针进样同时测定地表水中8种PBDEs和10种NBFR的分析方法。该方法采用APCI源进行电离，并使用同位素稀释内标法定量，结果稳定、可靠，灵敏度高，方法稳定、可靠、灵敏度高，准确度好，易于重现和推广，有利于BFRs类新污染物相关行业标准的形成。



参考文献

- [1] 陈海, 孙云娜, 魏东洋. 广东化工, 2011, 38(8): 91-92.
- [2] 吴玉丽, 肖羽堂, 王冠平, 石伟, 孙临泉, 陈艳芳, 李丹. 环境化学, 2021, 40(2): 384-403.
- [3] UNEP. United Nations Environment Program. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Stockholm, 22 May 2001, Adoption of Amendments to Annexes A, B and C, Stockholm, Sweden, 2009.
- [4] EZECHIAS M, COVINO S, CAJTHAML T. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2014, 110, 153-167.
- [5] WANG N, LAI C, XU F, HUANG D, ZHANG M, ZHOU X, XU M, LI Y, LI L, LIU S, HUANG X, NIE J, LI H. Sci. Total Environ., 2023, 904: 166180.
- [6] CHEN Y, XIAN H, ZHU C, LI Y, PEI Z, YANG R, ZHANG Q, JIANG G. J. Hazard. Mater., 2024, 465: 133044.
- [7] WU Z, SUN H, LIU X, LIN T, GUO T, WANG W, GUO Z, YAO Z. Atmos. Environ., 2023, 314: 120125.
- [8] BERGER M, SHAW S, ROLSKY C, HARRIS J, GUO Y, KANNAN K. Chemosphere, 2023, 318:137968.
- [9] SCHREDER E, ZHENG G, SATHYANARAYANA S, GUNAJE N, HU M, SALAMOVA A. Environ. Pollut., 2023, 334: 122028.
- [10] 谢永洪, 付淑惠, 史箴等. 环境化学, 2025, 44(10).
- [11] ANIM A K, DRAGE D S, GOONETILLEKE A, et al. Distribution of PBDEs, HBCDs and PCBs in the Brisbane River Estuary sediment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 120 (1/2) : 165-173.
- [12] JEON J W, KIM C S, KIM L, et al. Distribution and diastereoisomeric profiles of hexabromocyclododecanes in air, water, soil, and sediment samples in South Korea: Application of an optimized analytical method[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 181: 321-329.
- [13] 孙晶, 谭力, 胡浩彬, 冯有龙, 樊夏雷, 杭太俊, 曹玲, 杨功俊, 李珂瑜, 王沁怡. 药物分析杂志, 2022, 42(10):1780-1797.

MKT-35079-A



LC-MS/MS法快速测定水质中16种氨基甲酸酯类农药的整体解决方案

完全满足环保部HJ 827-2017标准要求

翟南南，贾彦波，靳文海

SCIEX，亚太应用支持中心（北京），中国

氨基甲酸酯类农药因对多种害虫有良好的杀虫效果而被广泛用于农业生产中，自70年代末就成为和有机磷、拟除虫菊酯并驾齐驱的三大农药之一。但随着有机磷农药的禁用和限用，氨基甲酸酯类农药的使用量逐年增加且滥用现象日益增多。由于氨基甲酸酯具有较高的溶解性，因此残留的农药可渗入地下水从而进入饮用水系统中，严重危害了人体健康和生态环境。

因此能够寻找到一种快速有效的检测方法对该类农药进行准确检测显得尤为必要。环境保护部于2017年3月30日颁布了《水质 氨基甲酸酯类农药的测定超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（即HJ 827-2017），该标准为国家首次发布规范水中氨基甲酸酯类农药的监测方法的标准，并于2017年5月1日起实施。本文秉着保护环境，保护人们健康的宗旨，紧跟国家脚步采用QTRAP® 4500液相色谱质谱联用系统，建立了16种氨基甲酸酯类农药的定量方法，为水质中氨基甲酸酯类农药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. 本文测定了16种氨基甲酸酯类农药，全部涵盖了HJ 827-2017中15种氨基甲酸酯农药
2. 16种氨基甲酸酯的测定下限均低于 0.001 µg/L，优于HJ 827-2017 标准方法中的测定下限
3. 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

仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 + QTRAP® 4500质谱系统



样品前处理

- 取50 mL过滤后的水样
- 调节水样pH为3
- 称取25 mg EDTA加入水样中，混匀
- SPE富集、净化
- 洗脱液N₂吹干
- 残渣使用500 µL复溶溶液（甲醇/水 (v/v) = 20/80）复溶，涡旋混匀进LC-MS/MS分析

RUO-MKT-02-6982-ZH-A



液相方法

色谱柱：Phenomenex Kinetex F5 (50 × 3.0 mm, 2.6 μm)
流动相：A：水（0.1%甲酸）；B：乙腈（0.1%甲酸）
梯度洗脱
流速：0.4 mL/min；
柱温：40℃；
进样量：5 μL

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	97	3
1.00	97	3
1.10	85	15
9.50	25	75
9.60	5	95
11.5	5	95
11.6	97	3
13.5	97	3

质谱方法

离子源：ESI源，正离子模式
离子源参数：
IS电压：5500 V 气帘气 CUR：30 psi
雾化气 GS1：50 psi 辅助气 GS2：60 psi
源温度 TEM：600℃ 碰撞气 CAD：Medium

实验结果

1. 16种氨基甲酸酯类化合物的典型色谱图

2. 线性范围：

在水中，各物质在0.001-1 μg/L线性良好（r > 0.99），线性范围宽，保证不同浓度水平样品的准确定量。

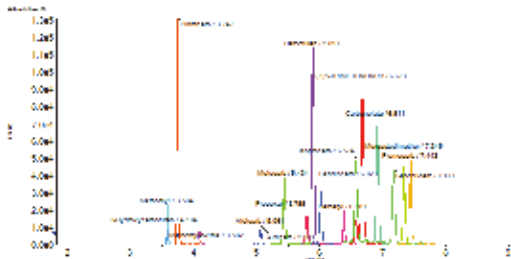


图1. 水中16种氨基甲酸酯的色谱图（0.01 μg/L）。

表1. 16种氨基甲酸酯类化合物质谱参数。

Compound	Q1	Q3	DP	CE
克百威（呋喃丹） Carbofuran	222.1	165.0 123.0	40 40	17 28
3-羟基呋喃丹 3-Hydroxycarbofuran	238.1	181.1 163.0	30 30	17 23
甲萘威 Carbaryl	202.1	145.0 127.0	20 20	16 38
残杀威 Propoxur	210.0	111.0 168.0	20 20	19 12
混杀威2,3,5-Trimethacarb	194.1	137.1 122.0	25 25	17 35
抗蚜威 Pirimicarb	239.1	182.1 195.1	40 40	21 20
猛杀威 Promecarb	208.1	151.1 109.0	25 25	13 22
灭虫威（甲硫威） Mercaptodimethur	226.1	169.0 121.0	25 25	13 25
速灭威 Metocarb	166.0	109.0 94.0	20 20	16 40
异丙威 Isoproc carb	194.0	95.0 152.0	30 30	20 12
仲丁威 Fenobucarb	208.1	95.0 152.0	30 30	19 12
氯灭杀威 Carbanolate	214.0	157.0 121.0	25 25	15 29
灭多威 Methomyl	163.0	88.0 106.0	20 20	14 15
灭多威肟 Methomyl-oxime	106.1	58.0 88.0	30 30	16 13
恶虫威 Bendiocarb	224.1	167.0 109.0	25 25	13 25
涕灭威（铁灭克） Aldicarb	116.1	89.0 70.0	25 25	14 14

RUO-MKT-02-6982-ZH-A

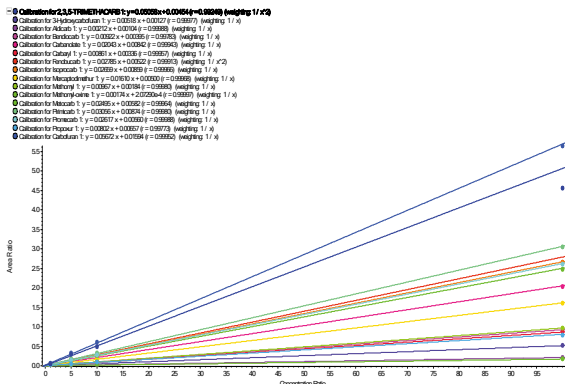


图2. 水中16种氨基甲酸酯的线性曲线。

3. 该方法的测定下限优于现行标准。

表2. 本方法和HJ 827-2017的测定下限。

序号	化合物	英文名	CAS号	测定下限 (µg/L)	
				本方法	HJ 827-2017
1	克百威(呋喃丹)	Carbofuran	1563-66-2	0.001	0.020
2	3-羟基呋喃丹	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	0.001	0.036
3	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	0.001	0.040
4	残杀威	Propoxur	114-26-1	0.001	0.032
5	混杀威	2,3,5-Trimethacarb	2655-15-4	0.001	0.028
6	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	0.001	0.008
7	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	0.001	0.016
8	灭虫威(甲硫威)	Mercaptodimethur	2032-65-7	0.001	0.016
9	速灭威	Metocarb	1129-41-5	0.001	0.016
10	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5	0.001	0.012
11	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	0.001	0.028
12	氯灭杀威	Carbanolate	671-04-5	0.001	0.024
13	灭多威	Methomyl	16752-77-5	0.001	0.048
14	灭多威肟	Methomyl-oxime	13749-94-5	0.001	0.124
15	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	0.001	0.028
16	涕灭威(铁灭克)	Aldicarb	116-06-3	0.001	N/A

NA: HJ 827-2017中无该化合物标准

RUO-MKT-02-6982-ZH-A

总结

本文在QTRAP® 4500平台上，建立了一套测定水中16种氨基甲酸酯类农药的LC-MS/MS检测方法，该方案完全满足环保部最新颁布HJ 827-2017标准要求。该方法样品处理简单、快速，方法灵敏度高，定量准确，包括从样品前处理，到LC-MS/MS方法，定量方法及结果报告模板详细且完整的实验操作流程，大大节省了方法开发的时间，也可用于SCIEX 3500, 4500, 5500, 6500系列产品。



土壤中74种农药及其代谢物的液质快速检测方法

Determination of 74 Pesticides and metabolites in Soil 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中国应用支持中心

SCIEX China, Shanghai

Key Words: Pesticides and metabolites; Soil;
QuEChERS; LC-MS/MS;

引言

为贯彻落实《中共中央国务院关于全面加强生态环境保护 坚决打好污染防治攻坚战的意见》和全国生态环境保护大会精神,农业农村部于2018年出台了《关于深入推进生态环境保护工作的意见》,意见中指出应完善农业资源环境监测网络,开展农业面源污染例行监测,摸清农业污染源基本信息,掌握农业面源污染的总体状况和变化趋势。

为了了解和掌握我国典型农业区农药面源污染的现状,并探索建立农药面源污染定点监测机制,农药使用面源污染定点监测工作已全面开展。在监测规定的90多种农药清单中,有74种农药及其代谢物适用于LC-MS/MS的检测分析。本方法基于SCIEX Triple Quad™仪器,结合QuEChERS前处理技术,建立了土壤中74种农药及其代谢物的快速检测方法。

实验方法特点

1. 本方法采用正负模式同时采集,一针进样即可完成74种农药及其代谢物的数据采集工作,简单方便,省时省力。

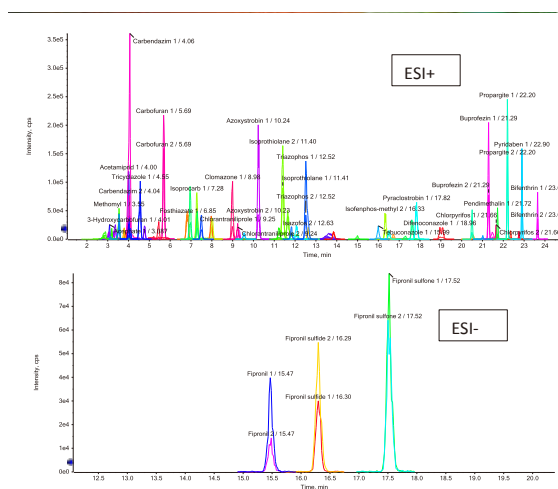


图1. 74种农药及其代谢物MRM提取离子流色谱图。

2. 本方法提供了74种农药及其代谢物完整的液相和质谱方法,缩短方法开发时间,提高工作效率。

仪器设备

液质系统: SCIEX ExionLC™液相 + Triple Quad™ 质谱系统

RUO-MKT-02-10608-ZH-A



液质系统：SCIEX ExionLC™液相 + Triple Quad™ 质谱系统

实验方法

前处理方法：

- 1
 - 称取5 g土壤样品于50 mL离心管；
 - 加入5 mL水混匀并静置30 min；
- 2
 - 加入10 mL乙腈，振荡提取30 min；
 - 加入QuEChERS提取包，手动振荡1 min并离心；
- 3
 - 取6 mL上清液加入QuEChERS净化管中，手动振荡1 min并离心；
 - 取1 mL上清液，0.22 μm针式过滤器过滤，待进样。

液相方法：

色谱柱：Phenomenex Kinetex Biphenyl

100 × 3.0 mm, 2.6 μm

流速：0.4 mL/min；

柱温：40 °C；

进样量：5 μL；

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+/-源

IS电压：5500 V（+） / -4500 V（-）

源温度 TEM: 450 °C

气帘气 CUR: 25 psi

碰撞气 CAD: 7

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 40 psi

结果与讨论

标准曲线及检出限

将空白土壤样品按照“前处理方法”提取净化后，得到空白基质，使用空白基质配制线性范围为0.1-100 ng/mL的基质标准溶液。实验结果表明（见表1），各目标化合物的线性关系良好，相关系数均大于0.995，检测结果满足果蔬中农药残留的检测要求。

方法重现性

使用阴性土壤样品进行添加回收实验，添加浓度为5 ng/g，平行6份。实验结果表明（见表2），该方法的重现性满足农残检测要求。

总结

1. 本文应用SCIEX Triple Quad™系统，正负模式同时采集，建立了土壤中74种农药及其代谢物的定量检测方法。一针进样即可同时采集所有农药的数据，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土壤中74种农药及其代谢物进行定量分析，化合物灵敏度远高于标准要求。

RUO-MKT-02-10608-ZH-A



表1. 74种农药及其代谢物的线性方程及定量限。

编号	名称	Name	相关系数 r	定量限 ng/mL	编号	名称	Name	相关系数 r	定量限 ng/mL
1	三羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	0.9976	0.03	38	己唑醇	Hexaconazole	0.9999	0.02
2	乙酰甲胺磷	Acephate	0.9995	0.03	39	氟铃脲	Hexaflumuron	0.9984	0.01
3	啉虫脒	Acetamiprid	0.9958	0.01	40	吡虫啉	Imidacloprid	0.9992	0.02
4	乙草胺	Acetochlor	0.9999	0.10	41	氯唑磷	Isazofos	0.9999	0.01
5	甲草胺	Alachlor	0.9999	0.10	42	水胺硫磷	Isocarbofos	0.9980	0.01
6	涕灭威	Aldicarb	0.9996	0.01	43	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	0.9989	0.05
7	涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	0.9988	0.02	44	异丙威	Isoprocab	0.9999	0.03
8	涕灭威亚砒	Aldicarb sulfoxide	0.9999	0.02	45	稻瘟灵	Isoprothiolane	0.9984	0.01
9	莠去津	Atrazine	0.9950	0.02	46	马拉硫磷	Malathion	0.9988	0.01
10	脱乙基莠去津	Atrazine-desethyl	0.9996	0.02	47	甲胺磷	Methamidophos	0.9999	0.02
11	脱异丙基莠去津	Atrazine-desisopropyl	0.9988	0.02	48	灭多威	Methomyl	0.9979	0.02
12	羟基莠去津	Atrazine-hydroxy	0.9996	0.02	49	氧乐果	Omethoate	0.9999	0.05
13	啉菌酯	Azoxystrobin	0.9976	0.01	50	多效唑	Paclobutrazol	0.9998	0.01
14	苄嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	0.9999	0.01	51	对硫磷	Parathion	0.9982	0.10
15	联苯菊酯	Bifenthrin	0.9999	0.01	52	甲基对硫磷	Parathion-methyl	0.9994	0.04
16	噻嗪酮	Buprofezin	0.9950	0.02	53	二甲戊灵	Pendimethalin	0.9970	0.01
17	丁草胺	Butachlor	0.9981	0.04	54	甲拌磷	Phorate	0.9995	0.01
18	多菌灵	Carbendazim	0.9959	0.02	55	甲拌磷砒	Phorate sulfone	0.9981	0.01
19	克百威	Carbofuran	0.9996	0.02	56	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	0.9989	0.01
20	氯虫苯甲酰胺	Chlorantraniliprole	0.9996	0.02	57	辛硫磷	Phoxim	0.9999	0.01
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	0.9997	0.02	58	腐霉利	Procymidone	0.9994	0.10
22	异噁草松	Clomazone	0.9996	0.01	59	丙溴磷	Profenofos	0.9954	0.01
23	噻虫胺	Clothianidin	0.9993	0.05	60	炔螨特	Propargite	0.9956	0.01
24	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	0.9920	0.10	61	丙环唑	Propiconazole	0.9994	0.02
25	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	0.9990	0.05	62	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	0.9998	0.01
26	溴氰菊酯	Deltamethrin	0.9996	0.02	63	吡啶磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	0.9999	0.05
27	敌敌畏	Dichlorvos	0.9980	0.05	64	哒螨灵	Pyridaben	0.9999	0.02
28	苯醚甲环唑	Difenoconazole	0.9999	0.01	65	啉霉胺	Pyrimethanil	0.9999	0.02
29	氟环唑	Epoxiconazole	0.9987	0.02	66	戊唑醇	Tebuconazole	0.9999	0.02
30	甲氧菊酯	Fenpropathrin	0.9992	0.01	67	特丁硫磷	Terbufos	0.9970	0.02
31	氟戊菊酯	Fenvalerate	0.9990	0.10	68	氯氰菊酯	theta-Cypermethrin	0.9999	0.05
32	氟虫腈	Fipronil	0.9995	0.02	69	噻虫嗪	Thiamethoxam	0.9995	0.02
33	氟虫腈亚砒	Fipronil sulfide	0.9998	0.02	70	三唑酮	Triadimefon	0.9999	0.02
34	氟虫腈砒	Fipronil sulfone	0.9998	0.01	71	三唑磷	Triazophos	0.9992	0.01
35	氟苯虫酰胺	Flubendiamide	0.9954	0.10	72	苯磺隆	Tribenuron-methyl	0.9999	0.01
36	氯吡脲	Forchlorfenuron	0.9990	0.02	73	敌百虫	Trichlorfon	0.9952	0.02
37	噻唑磷	Fosthiazate	0.9996	0.01	74	三环唑	Tricyclazole	0.9997	0.01

RUO-MKT-02-10608-ZH-A



表2. 74种农药的重现性结果（n=6）。

编号	名称	Name	RSD,%	编号	名称	Name	RSD,%
1	三羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	5.39	38	己唑醇	Hexaconazole	4.20
2	乙酰甲胺磷	Acephate	2.04	39	氟铃脲	Hexaflumuron	8.42
3	啉虫脒	Acetamiprid	8.34	40	吡虫啉	Imidacloprid	9.11
4	乙草胺	Acetochlor	2.23	41	氯唑磷	Isazofos	5.61
5	甲草胺	Alachlor	3.54	42	水胺硫磷	Isocarbophos	5.04
6	涕灭威	Aldicarb	12.49	43	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	5.18
7	涕灭威砒	Aldicarb Sulfone	6.42	44	异丙威	Isoprocarb	3.43
8	涕灭威亚砒	Aldicarb sulfoxide	8.09	45	稻瘟灵	Isoprothiolane	5.45
9	莠去津	Atrazine	5.29	46	马拉硫磷	Malathion	5.16
10	脱乙基莠去津	Atrazine-desethyl	9.74	47	甲胺磷	Methamidophos	1.45
11	脱异丙基莠去津	Atrazine-desisopropyl	13.50	48	灭多威	Methomyl	3.76
12	羟基莠去津	Atrazine-hydroxy	11.89	49	氧乐果	Omethoate	3.39
13	啉菌酯	Azoxystrobin	8.77	50	多效唑	Paclobutrazol	4.52
14	苄嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	6.55	51	对硫磷	Parathion	10.85
15	联苯菊酯	Bifenthrin	5.16	52	甲基对硫磷	Parathion-methyl	11.50
16	噻嗪酮	Buprofezin	5.86	53	二甲戊灵	Pendimethalin	10.25
17	丁草胺	Butachlor	4.21	54	甲拌磷	Phorate	6.45
18	多菌灵	Carbendazim	3.03	55	甲拌磷砒	Phorate sulfone	5.76
19	克百威	Carbofuran	10.16	56	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	2.75
20	氯虫苯甲酰胺	Chlorantraniliprole	1.74	57	辛硫磷	Phoxim	5.43
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	6.35	58	腐霉利	Procymidone	9.47
22	异噁草松	Clomazone	4.27	59	丙溴磷	Profenofos	7.44
23	噻虫胺	Clothianidin	4.05	60	炔螨特	Propargite	7.58
24	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	4.20	61	丙环唑	Propiconazole	5.58
25	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	3.70	62	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	8.00
26	溴氰菊酯	Deltamethrin	3.99	63	吡啶磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	4.54
27	敌敌畏	Dichlorvos	5.51	64	哒螨灵	Pyridaben	8.24
28	苯醚甲环唑	Difenoconazole	7.52	65	啉霉胺	Pyrimethanil	4.33
29	氟环唑	Epoxiconazole	4.81	66	戊唑醇	Tebuconazole	8.34
30	甲氧菊酯	Fenpropathrin	10.54	67	特丁硫磷	Terbufos	6.32
31	氰戊菊酯	Fenvalerate	3.30	68	氯氰菊酯	theta-Cypermethrin	3.30
32	氟虫腈	Fipronil	7.88	69	噻虫嗪	Thiamethoxam	6.84
33	氟虫腈亚砒	Fipronil sulfide	7.86	70	三唑酮	Triadimefon	6.77
34	氟虫腈砒	Fipronil sulfone	9.24	71	三唑磷	Triazophos	8.23
35	氟苯虫酰胺	Flubendiamide	6.86	72	苯磺隆	Tribenuron-methyl	7.74
36	氯吡脲	Forchlorfenuron	4.12	73	敌百虫	Trichlorfon	5.06
37	噻唑磷	Fosthiazate	3.77	74	三环唑	Tricyclazole	5.32



参考文献

1. Multiresidue analysis of 36 pesticides in soil using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method by liquid chromatography with tandem quadruple linear ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2015, 38(17):3047-3054.

附录 74种农药及其代谢物的MRM列表。

名称	Q1	Q3	DP	CE
三羟基克百威	238	181	70	16
	238	163	70	18
乙酰甲胺磷	184	143	50	12
	184	125	50	25
啉虫脒	223	126	65	28
	223	99	65	60
乙草胺	270.1	224.1	20	15
	270.1	148.1	20	22
甲草胺	270	238	50	13
	270	162	50	28
涕灭威	208	116	20	11
	208	89	20	25
涕灭威砒	240.1	148	30	17
	240.1	166	30	16
涕灭威亚砒	207	132	55	9
	207	89	55	20
莠去津	216.1	174	85	23
	216.1	104	85	39
脱乙基莠去津	188.1	146	85	20
	188.1	104	85	37
脱异丙基莠去津	174.1	132	85	24
	174.1	146	85	22
羟基莠去津	198.1	156	85	24
	198.1	114	85	30
噁菌酯	404.1	372	80	20
	404.1	344.1	80	34
苄嘧磺隆	411.1	149	40	26
	411.1	182	40	26
联苯菊酯	440.3	181.1	40	22
	440.3	166.2	40	58

名称	Q1	Q3	DP	CE
噻嗪酮	306.2	201.1	60	17
	306.2	116.2	60	22
丁草胺	312.1	238	20	15
	312.1	162	20	32
多菌灵	192	160	80	25
	192	132	80	41
克百威	222.1	165	70	16
	222.1	123.1	70	29
氯虫苯甲酰胺	483.9	452.9	45	25
	483.9	285.9	45	19
毒死蜱	350	198	75	28
	350	97	75	45
异噁草松	240.1	125	73	28
	240.1	89.1	73	65
噻虫胺	250	169.1	35	17
	250	132	35	21
氟氯氰菊酯	451	191	40	19
	453	193	40	19
氯氟氰菊酯	467.1	225	45	20
	469.1	227	45	20
溴氰菊酯	523	281	55	23
	523	506	55	16
敌敌畏	221	109	70	23
	221	127	70	27
苯醚甲环唑	406.1	251	105	35
	406.1	337	105	24
氟环唑	330	121	85	55
	330	101	85	70
甲氧菊酯	350.3	125.2	85	23
	350.3	97.2	85	46
氰戊菊酯	437	167	40	19
	439	169	40	19
氟虫腈	435	330	-25	-24
	435	250	-25	-38
氟虫腈亚砒	419	262	-20	-35
	419	383	-20	-22
氟虫腈砒	451	415	-28	-26
	451	282	-28	-38
氟苯虫酰胺	705.1	531.1	150	55
	705.1	571.1	150	45
氯吡脞	248.1	129	50	23
	248.1	93	50	47



附录 74种农药及其代谢物的MRM列表（续）。

名称	Q1	Q3	DP	CE	名称	Q1	Q3	DP	CE
噻唑磷	284	228	65	14	甲拌磷亚砷	277	199	25	13
	284	104	65	30		277	153	25	19
己唑醇	314.1	70.1	85	45	辛硫磷	299	129	55	18
	314.1	159	85	40		299	153	55	10
氟铃脲	460.9	158	90	24	腐霉利	284	256	90	24
	460.9	141	90	59		286	258	90	24
吡虫啉	256.1	175	45	27	丙溴磷	373	302.9	80	25
	256.1	209	45	22		373	345.2	80	18
氯唑磷	316	164	70	23	炔螨特	368	231	20	14
	316	122	70	35		368	175	20	21
水胺硫磷	231	121	100	26	丙环唑	342.1	159	70	43
	231	109	100	38		344.1	161	70	43
甲基异柳磷	332	121	20	43	吡唑醚菌酯	388.1	194	50	18
	332	231	20	19		388.1	163	50	36
异丙威	194	95	57	19	吡啶磺隆	415.1	182	30	25
	194	137	57	12		415.1	139	30	59
稻瘟灵	291.1	231.1	35	16	哒螨灵	365	309	77	17
	291.1	189	35	30		365	147	77	34
马拉硫磷	331	127	70	16	啉霉胺	200	183	30	33
	331	99	70	32		200	168	30	40
甲胺磷	142	94	57	19	戊唑醇	308	70	95	49
	142	125	57	18		308	125	95	47
灭多威	163	88	38	12	特丁硫磷	289.1	103.1	53	13
	163	106	38	14		289.1	233.2	53	9
氧乐果	214	182.9	60	16	氯氰菊酯	433.1	191	45	20
	214	109	60	36		435.1	193	45	20
多效唑	294	70	90	40	噻虫嗪	292	211	30	16
	294	125	90	45		292	181	30	30
对硫磷	292	236	73	20	三唑酮	294	197	70	21
	292	264	73	15		294	225	70	17
甲基对硫磷	264	232	78	21	三唑磷	314	162	80	24
	264	125	78	26		314	119.1	80	50
二甲戊灵	282.1	212	40	15	苯磺隆	396.1	155	30	18
	282.1	194	40	28		396.1	181	30	27
甲拌磷	261	75	51	21	敌百虫	256.9	109	65	21
	261	47	51	53		256.9	221	65	16
甲拌磷砷	293	96.9	65	50	三环唑	190	163.1	70	32
	293	114.7	65	35		190	136	70	38



固体废物中57种化合物的LC-MS/MS快速筛查和定量方法

A Rapid Screening and Quantification Method of 57 Compounds in Solid Waste by LC-MS/MS

翟南南 (Nannan Zhai), 贾彦波 (Yanbo Jia), 邓继峰 (Jifeng Deng), 靳文海 (Wenhai Jin)

SCIEX, 亚太应用支持中心 (北京), 中国

Key Words: Solid Waste, Triple Quad™ 3500

为了防治我国固体废物污染环境,保障人体健康,维护生态安全,促进经济社会可持续发展。我国出台了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,为了更好的贯彻该法案,国家环境保护总局和国家质量监督检验检疫总局于2007年批准了《危险废物鉴别标准通则》等7项标准为国家固体废物污染环境防治技术标准。与此同时,为严格把控固体废物进出口情况,我国海关总署、生态环境部颁布了海关总署公告2018年第48号(2018年6月1日实施)和海关总署生态环境部公告2018年第79号(2019年1月1日实施),公告严格规定了进口可用作原料的固体废物装运前检验监督管理实施细则。

固体废物种类繁多,如工业废物、农业废物、放射性废物、矿业废物和城市垃圾等,且产生源分散、产量大、组成复杂、形态与性质多变。因其难降解或难处理、排放(固体废物数量与质量)具有不确定性与隐蔽性等因素导致固体废物在其产生、排放和处理过程中对资源、生态环境、人民身心健康造成危害,甚至阻碍社会经济的持续发展。对固体废物中有害物质检测显得尤为重要。

本方法主要针对《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中要求液质联用方法测定的57种化合物而开发的。基于Triple Quad™ 3500液相色谱质谱联用系统,建立了高通量的测定方法,为固体废弃物的检测提供了简单快速的解决方案。

本方法具有以下特点:

1. 本方法采用正负同时采集,可实现一针进样同时测定57种化合物,分析时间仅20分钟,大大提高了通量
2. 本方法提供了57种化合物的质谱条件、液相条件,大大节省方法开发时间,提高工作效率

仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 + Triple Quad™ 3500质谱系统



样品前处理

参考《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)样品处理方法

液相方法

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

RUO-MKT-02-8701-ZH-A



流动相：A：水（5 mM甲酸铵；B：乙腈（5 mM甲酸铵）

流速：0.4 mL/min；

柱温：40 °C；

进样量：5 μ L

梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.0	95	5
0.5	95	5
3.0	40	60
7.0	20	80
15.0	10	90
16.0	5	95
16.5	3	97
17.0	3	97
17.1	95	5
20.0	95	5

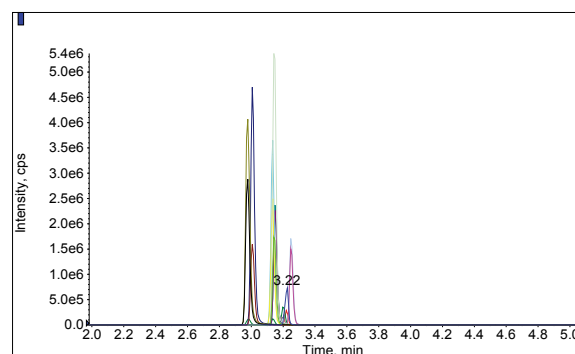
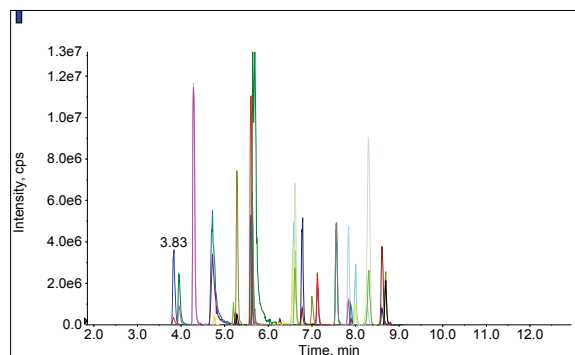


图1. 57种化合物的典型色谱图。

质谱方法

离子源：ESI源，正负离子模式

离子源参数：

IS电压：5500 V/-4500 V 帘气 CUR: 30 psi

雾化气 GS1: 50 psi 辅助气 GS2: 60 psi

源温度 TEM: 550 °C 碰撞气 CAD: 9 psi

备注：各化合物质谱参数见附表

2. 该方法线性好 ($r > 0.99$)，可放心用于实际样品测定

实验结果

1. 一针进样，正负同时采集，20分钟内测定57种化合物，分析时间短

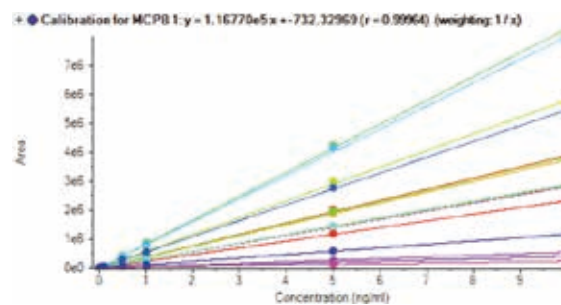


图2. 苯氧羧酸类化合物线性结果。

RUO-MKT-02-8701-ZH-A



总结

本方法主要针对《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）中要求液质联用方法测定的57种化合物而开发的，是基于Triple Quad™ 3500平台建立的一套LC-MS/MS快速筛查的检测方法。该方法采用正负离子同时测定，一针进样，20分钟内同时检测57种化合物，分析时间短，且该方法线性良好，可用于固体废物的检测工作中。

附表 57种化合物的质谱参数。

Compound	Q1	Q3	DP	CE
分散红1 Disperse Red 1	315.1	134.1	150	32
	315.1	255.1	150	40
分散橙3 Disperse Orange 3	243.1	122.0	130	25
	243.1	91.9	130	34
分散棕1 Disperse Brown 1	433.1	356.9	150	42
	433.1	197.0	150	42
分散蓝3 Disperse Blue 3	297.3	252.2	180	27
	297.3	235.0	180	43
咖啡因 Caffeine	195.2	138.2	50	29
	195.2	110.0	50	32
灭多威 Methomyl	163.0	106.0	38	13
	163.0	88.0	38	13
久效威 Thiofanox	219.3	57.1	24	16
	219.3	76.1	24	16
伐灭磷 Famphur	326.1	281.1	63	28
	326.1	217	63	21
磺草灵 Asulam	379.9	69.0	161	65
	379.9	119.0	161	27
敌敌畏 Dichlorvos	221.0	109.0	70	23
	221.0	127.0	70	25
乐果 Dimethoate	230.0	125.0	61	29
	230.0	199.1	61	13
乙拌磷 Disulfoton	275.1	89.0	36	15
	275.1	61.0	36	35
丰索磷 Fensulfothion	309.0	157.1	35	33
	309.0	173.0	35	31
脱叶亚磷 Merphos	315.1	169.0	50	21
	315.1	113.0	50	34

Compound	Q1	Q3	DP	CE
甲基对硫磷 Parathion-methyl	264.0	125.0	85	25
	264.0	232.0	85	23
久效磷 Monocrotophos	224.0	127.0	86	21
	224.0	98.0	86	17
二溴磷 Dibrom	380.9	127.0	60	20
	382.9	127.0	60	20
甲拌磷 Phorate	261.0	75.0	51	21
	261.0	199.0	51	10
敌百虫 Trichlorfon	256.9	109.1	86	25
	256.9	127.0	86	25
三（2,3-二溴丙基）磷酸酯 (2,3-dibromopropyl) phosphate	515.0	119.9	70	21
	515.0	167.0	70	33
涕灭威 Aldicarb	116.1	89.0	25	14
	116.1	70.0	25	14
涕灭威砒 Aldicarb Sulfone	240.1	148.0	36	19
	240.1	76.0	36	19
涕灭威亚砒 Aldicarb-sulfoxid	207.2	132.0	51	11
	207.2	88.9	51	19
灭害威 Aminocarb	209.3	137.1	37	33
	209.3	152.1	37	19
燕麦敌 Diallate	270.0	109.0	30	39
	270.0	228.0	30	17
苯菌灵 Benomy	291.1	160.0	21	38
	291.1	192.1	21	18
除草定 Bromacil	261.0	205.0	65	21
	261.0	188.0	65	41
恶虫威 Bendiocarb	224.1	167.0	25	13
	224.1	109.0	25	25
甲萘威 Carbaryl	202.1	145.0	86	15
	202.1	127.0	86	45
多菌灵 Carbendazim	192.2	160.2	76	27
	192.2	132.1	76	41
3-羟基克百威 3-Hydroxycarbofuran	238.1	163.0	86	21
	238.1	181.0	86	16
克百威 Carbofuran	222.2	123.1	66	29
	222.2	165.2	66	15
枯草隆 Chloroxuron	291.2	72.1	64	47
	291.2	218.1	64	34
氯苯胺灵 Chlorpropham	214.0	172.1	36	13
	214.0	154.2	36	25

RUO-MKT-02-8701-ZH-A



附表 57种化合物的质谱参数。(续)

Compound	Q1	Q3	DP	CE
敌草隆 Diuron	233.1	72.0	76	33
	233.1	46.1	76	31
非草隆 Fenuron	165.1	72.0	31	31
	165.1	120.0	31	24
伏草隆 Fluometuron	233.1	46.0	65	35
	233.1	72.1	65	35
利谷隆 Linuron	249.1	160.0	81	23
	249.1	182.1	81	21
灭虫威 (甲硫威) Mercaptodimethur	226.1	169.0	25	13
	226.1	121.0	25	25
灭多威 Methomyl	163.0	88.0	20	14
	163.0	106.0	20	15
兹克威 Zectran	223.3	151.2	40	32
	223.3	166.2	40	20
灭草隆 Monuron	199.2	72.2	71	27
	199.2	126.3	71	35
草不隆 Neburon	275.0	88.0	76	23
	275.0	114.0	76	21
杀线威 Oxamyl	237.1	72.0	43	25
	237.1	90.1	43	11
苯胺灵 Chlorpropham	214.0	172.1	36	13
	214.0	154.2	36	25
残杀威 Propoxur	210.0	111.0	20	19
	210.0	168.0	20	12

Compound	Q1	Q3	DP	CE
环草隆 Siduron	233.3	137.2	86	21
	233.3	94.0	86	31
茅草枯 Dalapon	140.9	97.0	-20	-13
	140.9	60.9	-20	-19
麦草畏 Dicamba	219.0	175.0	-7	-11
	219.0	144.9	-7	-16
4- (2-甲基-4-氯苯氧基) -丁酸 MCPB	227.0	141.0	-45	-15
	229.0	143.0	-45	-18
4- (2,4-二氯苯氧基) -丁酸 2,4-DB	161.0	125.0	-40	-21
	247.0	161.0	-40	-18
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	267.0	195.0	-50	-21
	269.0	197.0	-50	-21
2,4,5-三氯苯氧乙酸 2,4,5-T	253.0	195.0	-40	-22
	255.0	197.0	-40	-24
2,4-滴丙酸 2,4-DP	233.0	161.0	-40	-22
	235.0	163.0	-40	-22
2- (2-甲基-4-氯苯氧基) -丙酸 MCPB	213.0	141.0	-50	-22
	215.0	143.0	-50	-22
2-甲基-4氯苯氧乙酸 MCPA	199.0	141.0	-50	-22
	201.0	143.0	-50	-22
2,4-二氯苯氧乙酸 2,4-D	219.0	161.0	-40	-19
	221.0	163.0	-40	-19
地乐酚 Dinoseb	239.0	193.0	-45	-36
	239.0	163.0	-45	-44



离子色谱质谱联用法用于饮用水中卤代乙酸测定

Determination of Haloacetic Acid in Drinking Water by Ion Chromatography-Mass Spectrometry

孙小杰¹, 姜振邦¹, 贾彦波¹, 王祝伟¹, 刘宏伟¹, 李立军¹, 郭立海¹
Sun Xiaojie, Jiang Zhenbang, Jia Yanbo, Wang Zhuwei, Liu Hongwei, Li Lijun, Guo Lihai

¹ SCIEX中国应用支持中心, 上海

Key Words: Water; Ion Chromatography; Mass Spectrometry; Haloacetic Acid

引言

饮用水中的卤代乙酸 (HAA) 是水质消毒过程中产生的一种有害物质。研究就已表明卤代乙酸有致癌作用^[1,2]。美国国家环保局公布的饮用水第一阶段控制法中规定5种HAA的最大运行浓度为60 ng/mL^[3]。进行研究, 我国也有相关标准对二氯乙酸和三氯乙酸做出限量要求, 《国家城市供水水质标准》要求此两种氯乙酸不高于60 ng/mL^[4]。目前饮用水中HAA的测定方法主要有衍生化气相色谱法, 离子色谱法和流动注射串联质谱法^[5-8]。气相法需要衍生操作繁琐, 单纯离子色谱法存在常规阴离子干扰, 分析时间较长且灵敏度低, 流动注射串联质谱法不经过色谱分离存在同类卤代乙酸之间的子离子干扰。

本文建立了基于离子色谱和三重四极杆串联质谱仪针对卤代乙酸的检测方法。本方法简单、快速、灵敏度高、稳定性好, 远远满足现有检测标准, 可为饮用水安全监控提供有效技术支持。

样品前处理

矿泉水样品经0.22 μm微孔滤膜过滤后转移至2 mL进样小瓶, 直接进样分析。

测试条件

940型离子色谱仪, 配889型自动进样器 (瑞士万通公司)

API 3200™ LC-MS/MS System 型三重四极杆质谱仪, 配ESI离子源 (SCIEX)

流动相: 6 mmol/L碳酸钠水溶液, 等度洗脱

表 1. 八种卤代乙酸的质谱采集参数。

化合物	Q1	Q3	DP	CE
MCAA	92.8	92.8*	-18	-7
	126.7	82.9*	-48	-18
DCAA	128.7	84.9	-48	-18
	162.7	162.7*	-30	-7
MBAA	136.8	78.8*	-17	-20
	138.8	80.9	-17	-20
DBAA	216.6	172.9*	-23	-15
	216.6	78.9	-23	-45
BcAA	172.7	128.7*	-20	-15
	172.7	80.9	-30	-32
DcBAA	206.9	78.9*	-22	-25
	206.9	80.9	-22	-25
TBAA	250.8	78.9*	-30	-30
	254.7	80.9	-30	-30

注: 带 * 的为定量离子

RUO-MKT-02-10664-ZH-A



流速：0.8 mL/min

色谱柱：Metrosep A supp 5（5×50 mm）

进样体积：20 μL

柱温：40℃

抑制器再生：5%稀硫酸

喷雾电压：-4500 v 离子源温度：550℃

气帘气：20 psi GS1:60 psi

GS2:50 psi 碰撞气：6

线性关系、精密度与检出限

分别精确称取 10 mg（0.01）标准品粉末，溶解于 10 mL 去离子水中配制成1000 mg/mL的标准储备液，放置于4℃冰箱待用。以去离子水作为溶剂，采用重量稀释法，将8种卤代乙酸配制成混合系列标准溶液，浓度依次为0.5、1、2、5、10、20、50和100 ng/mL，考察线性关系。线性相关系数 r^2 均大于0.99，线性关系良好。采用上述仪器分析方法，对8种卤代乙酸进行精密度测试（20 ng/mL n=9），实验结果证明8种卤代乙酸的相对标准偏差RSD%均小于10%，LOD以S/N>3计算。见表2

表 2. 八种卤代乙酸的线性范围、线性相关系数及LOD、LOQ、RSD。

化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关 系数(r^2)	LOD (ng/mL)	RSD% (n=9)
MCAA	2.0 – 100.0	$Y=3066.5x+3808.7$	0.9995	1.21	9.74%
DCAA	1.0 – 100.0	$Y=1948.4x+13.9$	0.9988	0.62	1.73%
TCAA	5.0 – 100.0	$Y=869.0x+5837.3$	0.9990	3.21	9.92%
MBAA	1.0 – 100.0	$Y=1852.1x+459.5$	0.9994	0.63	6.36%
DBAA	1.0 – 100.0	$Y=6748.6x+1118.9$	0.9993	0.49	3.41%
BcAA	2.0 – 100.0	$Y=5395.9x+771.0$	0.9985	1.66	4.73%
DcBAA	2.0 – 100.0	$Y=1187.7x+42.5$	0.9990	1.62	2.51%
TBAA	2.0 – 100.0	$Y=3895.7x-27.0$	0.9989	0.83	8.96%

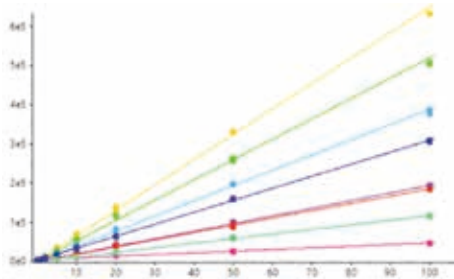


图1. 8种卤代乙酸标准曲线。

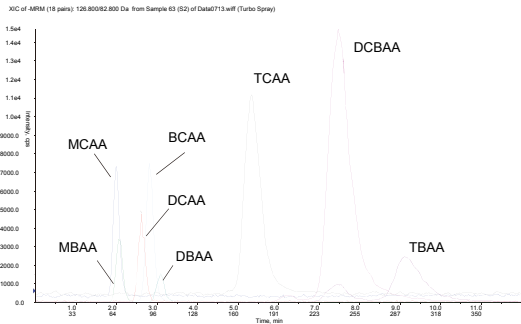


图2. 8种卤代乙酸的色谱图。

结论

本文建立了一种离子色谱串联质谱联用方法用于检测饮用水中卤代乙酸，本方法无需萃取、衍生化等前处理操作，过滤后可直接进样检测，样品分析时间为12分钟，方法简便、快速，灵敏度高。适用于饮用水安全中消毒副产物卤代乙酸的检测。



参考文献

1. Anthony B, DeAngelo, F. Bernard Daniel, Bernard M. Most, Greg R.Olson. Toxicology[J], 1996, 114, 207-221.
2. J. McHugh Law, Lucy Lopez, Anthony B. DeAngelo. Toxicologist Letters[J],1998, 94, 19-27.
3. US EPA. National Primary Drinking Water Regulation:Interim Enhanced Surface Water Treatment, 1998,63(241):69 477
4. CJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S]
5. 刘建勇, 牟世芬, 林爱武等, 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中 9种卤代乙酸和6种阴离子, 色谱, 2003,21 (2) : 181-183
6. 张金松, 范晓军 国际饮用水水质标准[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 2001
7. 杨进, 周世伟 饮用水中卤代乙酸分析方法研究[J], 中国卫生杂志, 2001 (03) : 14-16
8. Magnuson M L, Kelty C A, Microextraction of Nine Haloacetic Acids in Drinking Water at Microgram per Liter Levels with Electrospray-Mass Spectrometry of Stable Association Complexes[J], Anal Chem 2000,72(10):2308

RUO-MKT-02-10664-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。

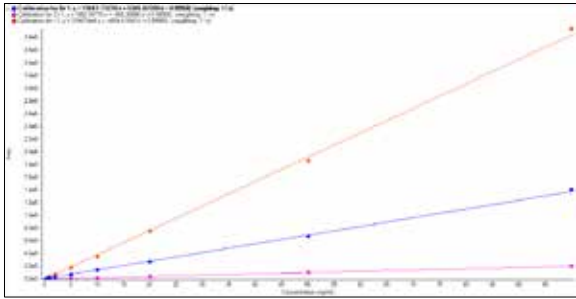


图1. 3种物质标准曲线和线性相关系数

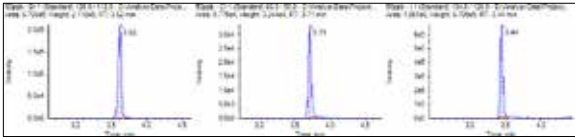


图2. 3种物质的提取离子流图

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。

RUO-MKT-02-14820-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 lihaili

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^[1], 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^[2]。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^[3]。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^[4]。

由于其沸点高、极性较强、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。

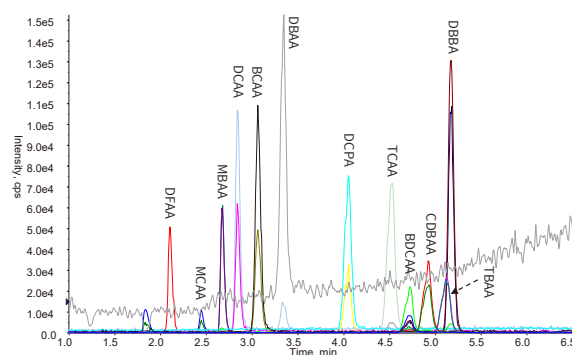


图1. 化合物在10 ng/mL时的提取离子流色谱图

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℃；
 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℃

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）。

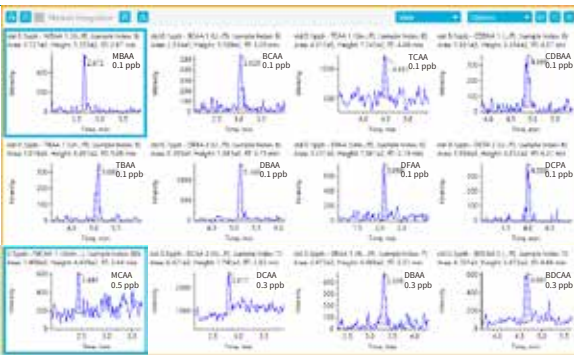


图2. 各化合物定量限的提取离子流图（XIC）

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

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）。

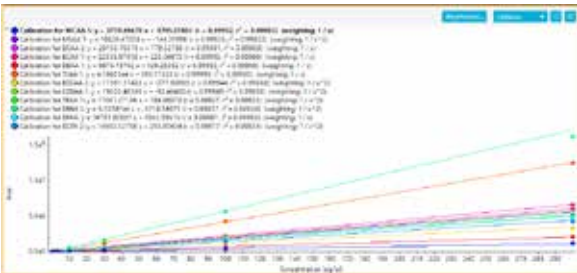


图3. 12种卤乙酸的标准曲线

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



QTRAP® 6500+系统直接进样法同时检测生活饮用水中57种抗生素

QTRAP® 6500+ system direct sampling method for simultaneous detection of 57 antibiotics in drinking water

李志远¹, 付晓燕², 孙小杰¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Li Zhiyuan¹, Fu Xiaoyan², Sun Xiaojie¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX China, ² 辽宁省大连生态环境监测中心

Key words: QTRAP® 6500+ system, antibiotics, drinking water, direct sampling

生活饮用水中抗生素检测难点

1. 抗生素种类繁多, 性质又各不相同, 同时检测可能存在一些问题, 比如, 四环素类化合物存在差向异构体; 喹诺酮类化合物存在吸附现象等等。
2. 抗生素在环境水体中的含量很低 (ng/L), 需要浓缩。
3. 常规需要固相萃取法, 缺点是难以兼顾种类性质各不相同的抗生素, 且耗费时间较长。

QTRAP® 6500+系统直接进样法特点

1. QTRAP® 6500+系统灵敏度高, 水样经过0.22 μm微孔滤膜过滤后可直接进样。
2. QTRAP® 6500+系统配备IonDrive™ Turbo V™离子源, 抗基质干扰能力强, 生活饮用水、地表水、河流域水等均可以实现滤膜过滤后直接进样。
3. QTRAP® 6500+系统配备IonDrive™ High Energy 检测器, 可实现5 ms超快速正负离子切换且不损失灵敏度, 一针进样即可完成57种抗生素的检测。

实验方法

色谱条件:

A相: 水+0.1甲酸 B相: 乙腈+0.1甲酸

色谱柱: Proshell 120 EC-C18, 3×100 mm, 2.7 μm

流速: 0.8 mL/min

大体积进样

质谱条件: (正负离子同时扫描)

离子源参数

Curtain gas (psi): 30

CAD gas: 8

ionspray voltage (V): 2500/-4500

Temperature(°C): 600

Ion source gas1 (psi): 45

Ion source gas2 (psi): 45

MRM离子对信息 (共57种抗生素) 见表1

标准曲线的制备

取50 mL水到50 mL离心管中, 加入25 mg EDTA, 再加入15 μL盐酸(36~38%), 制得水样的pH约为3, 取该溶液逐级稀释获得标准曲线。



样品制备

取50 mL水样到50 mL离心管中，加入25 mg EDTA，再加入15 μ L盐酸(36~38%)，制得水样的pH为3，样品经过滤膜过滤后，进样分析。

实验结果

1. 57种抗生素提取离子流色谱图展示：

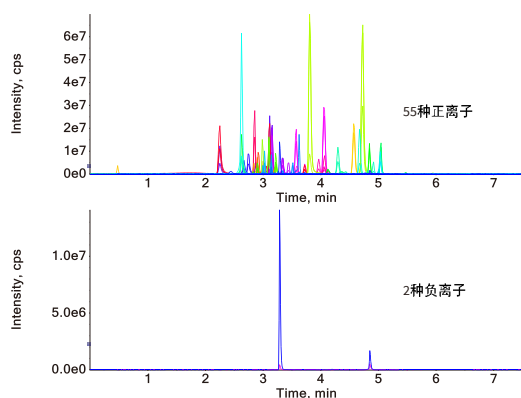


图1. 57种抗生素提取离子流色谱图

2. 标准曲线展示：采用大体积进样方式，57种抗生素的定量限均可达到ng/L水平。

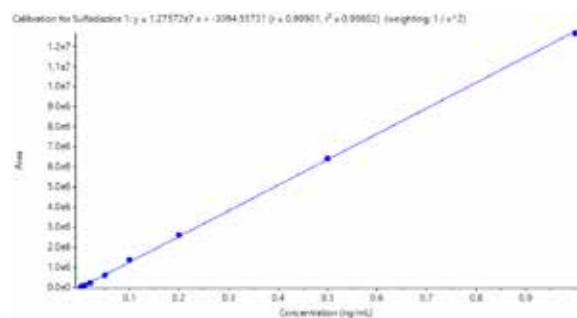


图2. 磺胺嘧啶标准曲线举例

RUO-MKT-02-14608-ZH-A

3. 基质样品重现性考察：生活饮用水基质加标（0.05 μ g/L），6针连续进样，57种抗生素峰面积的RSD值均在2%以内，如图3所示：

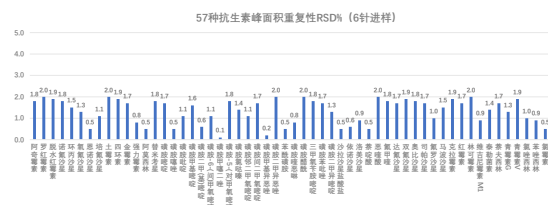


图3. 57种抗生素基质样品加标重现性统计

4. 基质干扰考察，相同浓度（0.05 μ g/L）生活饮用水样品与纯溶剂样品进行对比，数据统计显示，57种抗生素基质抑制的百分比不超过13%，如图4所示：

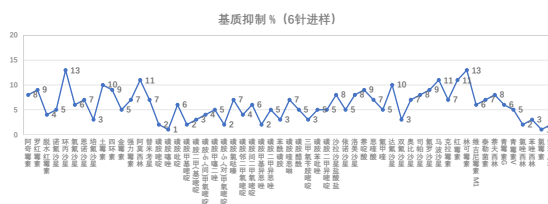


图4. 57种抗生素基质抑制统计

总结

1. 本文通过QTRAP® 6500+系统开发了一针进样分析生活饮用水中57种不同种类的抗生素的检测方法，包括大环内酯类、喹诺酮类、四环素类、氯霉素类、磺胺增效剂、磺胺类、 β -内酰胺类，其中有55种为正离子，2种为负离子。QTRAP® 6500+系统配备IonDrive™ High Energy检测器，可以实现5 ms超快速的正负离子切换，并且不损失灵敏度。



2. 本方法采用的是高流速且大体积进样的方式，结合QTRAP® 6500+系统强大的定量能力，57种抗生素的定量限均可达到ng/L水平，可满足生活饮用水中抗生素检测的灵敏度需求。

3. 抗生素种类繁多，且性质各不相同，前处理一般会采用多种固相萃取法相结合才能完全覆盖，操作复杂，一般耗时可达几小时，并且回收率难以保证，本方法采用直接滤膜（0.22 μm）过滤法，前处理操作简单，1min以内即可完成。
4. QTRAP® 6500+系统配备IonDrive™ Turbo V™离子源，抗基质干扰能力强，为直接进样法提供了可能，生活饮用水、地表水、河流域水等均可以实现滤膜过滤后直接进样。

表1 MRM离子对信息列表（共57种抗生素）

编号	中文名称	扫描方式	Q1	Q3	DP	CE
1	阿奇霉素	正离子	749.6	591.5	110	31
			749.6	116.1	110	70
2	罗红霉素	正离子	837.6	679.5	80	30
			837.6	158.1	80	41
3	脱水红霉素	正离子	716.6	558.4	100	23
			716.6	540.3	100	27
4	诺氟沙星	正离子	320.1	276.1	80	26
			320.1	233.1	80	35
5	环丙沙星	正离子	332.1	288.1	80	25
			332.1	314	80	30
6	氧氟沙星	正离子	362.2	318.1	80	26
			362.2	261.1	80	38
7	恩诺沙星	正离子	360	316.1	80	25
			360	245.1	80	35
8	培氟沙星	正离子	334.1	316.1	80	27
			334.1	290.2	80	25
9	土霉素	正离子	461.2	426.2	80	27
			461.2	443.2	80	20
10	四环素	正离子	445.1	410	95	28
			445.1	427	95	19
11	金霉素	正离子	479.1	444	80	28
			479.1	462	80	24
12	强力霉素	正离子	445	428	95	25
			445	154	95	38
13	阿莫西林	正离子	366.2	113.9	60	26
			366.2	208	60	19
14	替米考星	正离子	435.3	695.2	90	23
			435.3	522.3	90	31
15	磺胺嘧啶	正离子	251.1	156	40	22
			251.1	92	40	38
16	磺胺噻唑	正离子	256	156	40	22
			256	108	40	32
17	磺胺吡啶	正离子	250.1	156.1	40	23
			250.1	108	40	32
18	磺胺甲基嘧啶	正离子	265.2	156.1	82	25
			265.2	172.1	82	25
19	磺胺二甲(基)嘧啶	正离子	279.11	186.1	60	23
			279.11	156	60	27
20	磺胺-6-(间)甲氧嘧啶	正离子	281.1	156	75	25
			281.1	126.1	75	30
21	磺胺甲噻二唑	正离子	271	156.1	65	21
			271	108	65	36
22	磺胺-5-(对)甲氧嘧啶	正离子	281.1	156.1	70	25
			281.1	108.1	70	35
23	磺胺氯吡嗪	正离子	285.1	156	65	22
			285.1	108.1	65	37
24	磺胺邻二甲氧嘧啶	正离子	311.11	156.1	70	30
			311.11	108.1	70	70



表1 MRM离子对信息列表（共57种抗生素）（续）

编号	中文名称	扫描方式	Q1	Q3	DP	CE	编号	中文名称	扫描方式	Q1	Q3	DP	CE
25	磺胺间二甲氧嘧啶	正离子	311.1	156.1	70	28	42	奥比沙星	正离子	396	352	80	24
			311.1	218	70	28				396	295.2	80	32
26	磺胺甲基异恶唑	正离子	254.1	156	65	22	43	司帕沙星	正离子	393	349.2	80	30
			254.1	108	65	36				393	292	80	38
27	磺胺二甲异恶唑	正离子	268.1	156.1	82	22	44	氟罗沙星	正离子	370	326.1	80	27
			268.1	113.2	82	25				370	269.2	80	35
28	苯酰磺胺	正离子	277.1	156	60	19	45	马波沙星	正离子	363.1	320.1	80	23
			277.1	108	60	32				363.1	72	80	46
29	磺胺喹恶啉	正离子	301.1	156	80	24	46	克拉霉素	正离子	748.5	590.4	40	29
			301.1	108	80	36				748.5	158.0	40	40
30	磺胺醋酰	正离子	215	156	52	17	47	红霉素	正离子	734.5	576.4	30	26
			215	108	52	29				734.5	158.0	30	36
31	三甲氧苄胺嘧啶	正离子	291.1	230.1	95	33	48	林可霉素	正离子	407.3	126.1	30	32
			291.1	123.1	95	34				407.3	359.2	30	27
32	磺胺苯吡唑	正离子	315	156	90	27	49	维吉尼霉素 M1	正离子	526.2	508.3	90	18
			315	108	90	40				526.2	355.1	90	25
33	磺胺二甲异噻唑	正离子	279.1	124.1	80	30	50	泰乐菌素	正离子	916.6	174	150	47
			279.1	186.1	80	23				916.6	772.5	150	43
34	沙拉沙星盐酸盐	正离子	386	342.3	80	25	51	萘夫西林	正离子	415.2	199.0	115	22
			386	299	80	38				415.2	170.9	115	53
35	依诺沙星	正离子	321	303	80	24	52	青霉素G	正离子	367.3	160.0	30	21
			321	234	80	30				367.3	217.0	30	28
36	洛美沙星	正离子	352	265	80	33	53	青霉素V	正离子	383.1	160.0	50	23
			352	308.1	80	28				383.1	114.0	50	54
37	萘啶酸	正离子	233	215	68	18	54	氯唑西林	正离子	436.2	160.1	60	18
			233	187	68	34				436.2	277.1	60	18
38	恶喹酸	正离子	262	244.1	70	26	55	苯唑西林	正离子	434.2	160.0	20	24
			262	216.1	70	40				434.2	144.0	20	40
39	氟甲喹	正离子	262.1	244.1	77	23	56	氯霉素	负离子	320.9	152	-75	-24
			262.1	202.1	77	42				320.9	257	-75	-17
40	达氟沙星	正离子	358.1	340.1	77	30	57	氟苯尼考	负离子	356	119	-80	-23
			358.1	314.1	77	24				356	219.2	-80	-16
41	双氟沙星	正离子	400.1	356.1	80	28							
			400.1	299.1	80	41							

RUO-MKT-02-14608-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

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。

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。

仪器设备

SCIEX ExionLC™ 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

RUO-MKT-02-14984-ZH-A



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℃；

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℃	碰撞气 CAD: Medium
离子对列表见附表	

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。

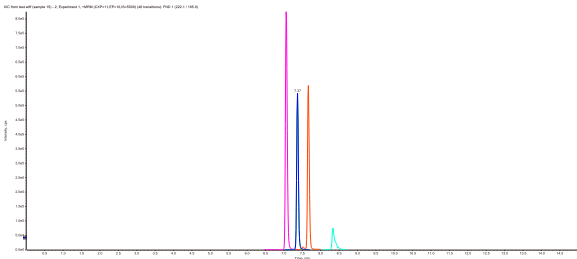


图1 饮用水中痕量农残的提取离子流色谱图（正模式）

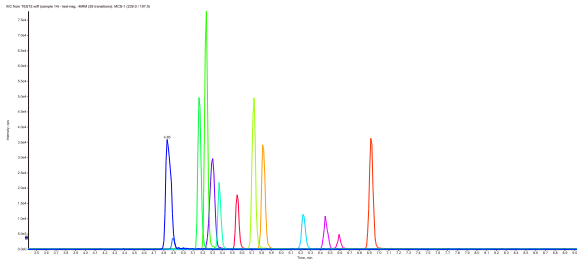


图2 饮用水中痕量农残的提取离子流色谱图（负模式）

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	-	-

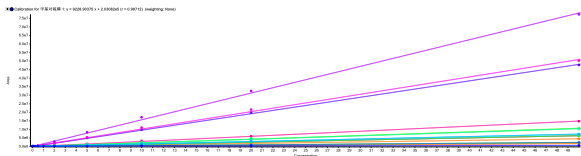


图3 饮用水中痕量农残的校准曲线

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 饮用水中痕量农残的灵敏度

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
咪喃丹	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



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

RUO-MKT-02-14984-ZH-A



液体消毒剂中6种季铵盐的定量分析检测

Quantitation of 6 Quaternary Ammonium Compounds in Liquid Disinfectants by LC-MS/MS

陈玉锬, 刘冰洁, 郭立海

Chen Yukun, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用技术中心

英文关键词: QACs, Disinfectants, Quantitation

前言

季铵盐是一类广泛用作杀菌剂的阳离子表面活性剂。近年来随着各国陆续出台政策禁止或限制如三氯生、对羟基苯甲酸酯等防腐剂抗菌剂在个人护理品中的使用,季铵盐由于其低毒安全的特性而逐渐替代品。在2002年“非典”流行期间,季铵盐被确证可有效杀死SARS冠状病毒。因此在2019年新冠病毒开始大规模流行后,该类消毒剂的用量呈爆发式增长。

为了保证消毒产品的杀菌消毒作用的有效性,检测产品中的有效成分含量至关重要。本方法建立了基于LC-MS/MS分析液体消毒剂中6种季铵盐的定量方法,对标GB/T 39873-2021《消毒剂中季铵盐的测定 液相色谱-串联质谱法》^[1]。

实验方法

样品前处理

取适量样品,根据产品的有效含量用0.5%甲酸甲醇稀释适当倍数,充分涡旋后取1 mL上清液过0.22 μm滤膜后上机检测。

液相条件

液相色谱仪: SCIEX ExionLC™系统

分析柱: C18色谱柱

流速: 0.3 mL/min

流动相A: 水(0.1%甲酸) 流动相B: 乙腈

柱温: 40℃

洗脱程序: 梯度洗脱(如表1)

表1. 流动相洗脱程序

Time (min)	A%	B%
0	60	40
1	60	40
5	0	100
7	0	100
7.1	60	40
9	60	40

质谱条件

离子源: ESI正模式

离子源参数:

MKT-31749-A



气帘气 (CUR): 30 psi 碰撞气 (CAD): 9 (Medium)
离子源温度 (TEM): 450 °C 离子喷雾电压 (IS): 5500 V
雾化气 (Gas1): 55 psi 辅助加热气 (Gas2): 55 psi

实验结果

1 标准曲线及灵敏度结果

6种季铵盐在ng/mL范围内均具有良好的线性关系 (r > 0.997) , 灵敏度优于GB/T 39873-2021《消毒剂中季铵盐的测定 液相色谱-串联质谱法》的检出限, 完全满足检测要求。

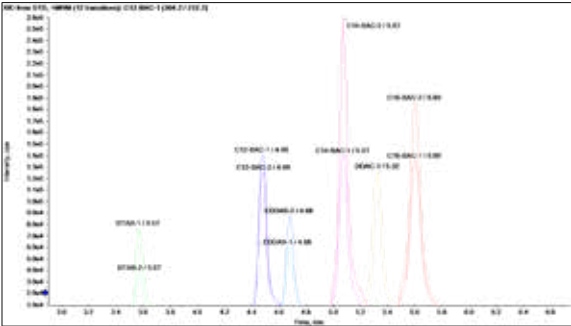


图1. 6种季铵盐的提取离子流色谱图

表2. 6种季铵盐离子对信息表

中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE
十二烷基	C12-BAC	304.2	212.1	150	25
二甲基苄基氯化铵		304.2	91	150	25
十四烷基二	C14-BAC	332.2	240.1	140	32
甲基苄基氯化铵		332.2	91	140	34
十六烷基	C16-BAC	360.2	268.1	170	34
二甲基苄基氯化铵		360.2	91	170	37
二癸基	DDAC	326	186	130	39
二甲基氯化铵		326	184	130	42
十二烷基	DTAB	228	60	140	34
三甲基溴化铵		228	43	140	51
十二烷基二甲基-	EDDAB	334	166	100	36
2-苯氧基-乙基溴化铵		334	72	100	42

2 重复性结果

位于定量限附近浓度的标准品连续进样6针, 6种季铵盐的标准偏差在0.98-1.79%之间, 仪器的稳定性良好 (表3) 。

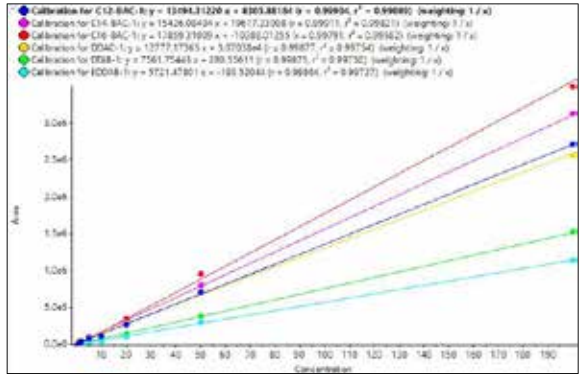


图2. 6种季铵盐的标准曲线图

表3. 6种季铵盐连续进样重复性

化合物名称	连续进样标准偏差 (%)
C12-BAC	1.62
C14-BAC	1.54
C16-BAC	0.98
DDAC	1.20
DTAB	1.76
EDDAB	1.79

总结

建立了一种基于 SCIEX LC-MS/MS 快速检测液体消毒剂中 6 种季铵盐的方法。该方法对标GB/T 39873-2021《消毒剂中季铵盐的测定 液相色谱-串联质谱法》, 灵敏度优于标准的要求。

参考文献

[1] GB/T 39873-2021 消毒剂中季铵盐的测定 液相色谱-串联质谱法[S].



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 µg/L和9 µg/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

物的定量限在0.5 µg/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

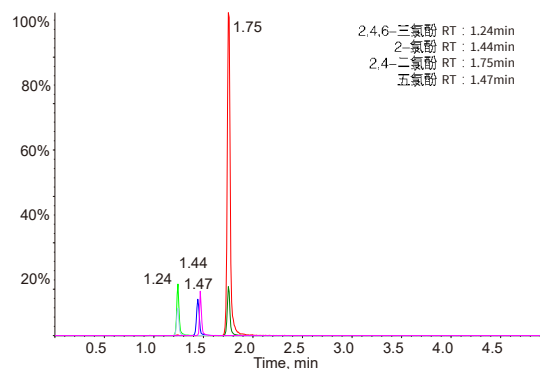


图2 4种氯酚类化合物色谱图

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 NH₄HCO₃） 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R² > 0.995。

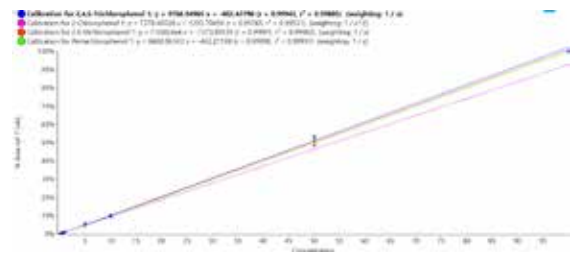


图3 4种氯酚类化合物线性图

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。

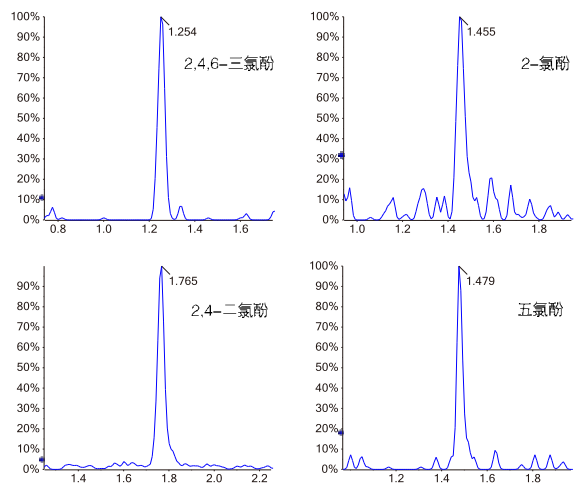


图4 0.5 µg/L加标浓度下4种氯酚类化合物色谱图

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。



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

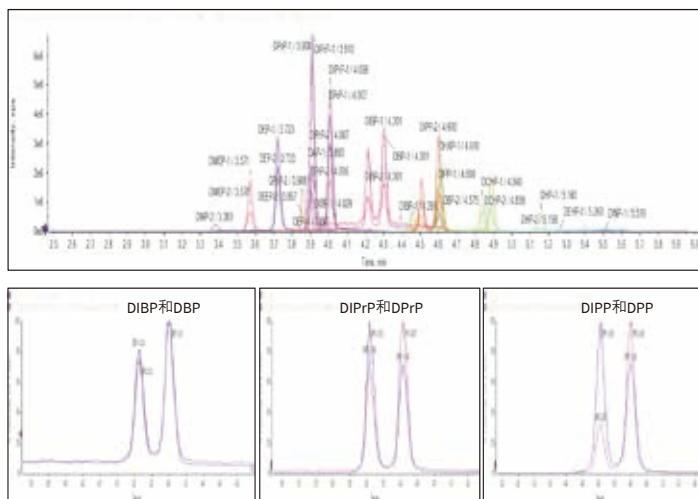


图1. 23种邻苯二甲酸酯类化合物MRM提取离子流色谱图。

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）。

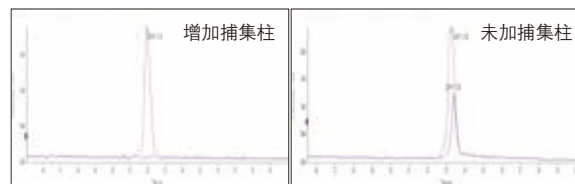


图2. 捕集柱对液相系统本底影响对比图（红线为DEHP标准品图，蓝线为空白梯度图）。

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, µg/L	线性方程	相关系数r	定量限, µg/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	邻苯二甲酸双庚酯	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 µg/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。



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

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

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



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^[1]。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 $\mu\text{g/L}$, 环戊基乙酸/环己基甲酸的线性范围为1.00-400 $\mu\text{g/L}$, 其他五种环烷酸的线性范围为0.50-200 $\mu\text{g/L}$ 。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^[2]。

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℃

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

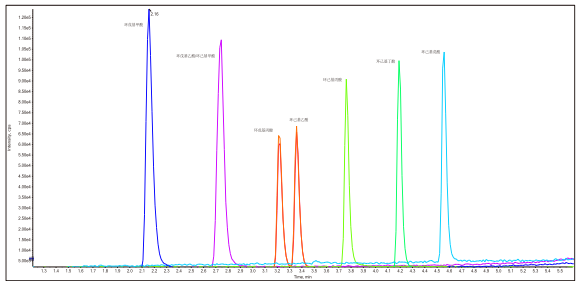


图1. 八种环烷酸的提取离子流图

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。

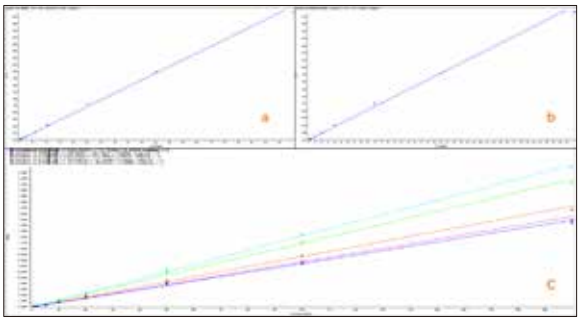


图2. 水中环烷酸的线性范围



表3. 水中环烷酸的线性范围

中文名	线性范围μg/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 μg/L，环戊基乙酸/环己基甲酸的定量限为1.00 μg/L，其他五种环烷酸的定量限为0.50 μg/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 (μg/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.



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^[1]。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

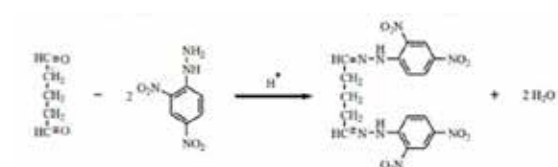


图1. 戊二醛与DNPH的反应示意图

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 μm 滤膜过滤后进行测定。

2、液相方法

色谱柱：Phenomenex F5, 2.6 μm , 3.0mm $\times$ 100mm
流动相：A：水 B：乙腈
进样量：10 μL
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。

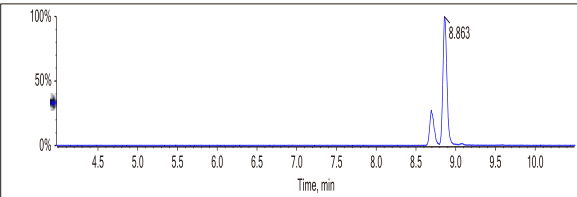


图2. 戊二醛-DNPH的总离子流图

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。

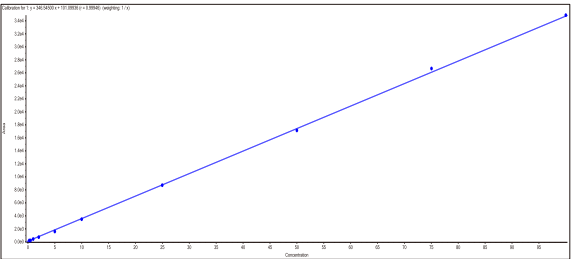


图3. 水中戊二醛的线性范围



3、方法定量下限:

水中戊二醛的定量下限为0.05 µg/L, 远低于GB/T 5750.8中的最低检测质量浓度1.00 µg/L。

4、方法重现性:

配置戊二醛浓度为0.05 µg/L、1.00 µg/L和100 µg/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.



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, 邹宇, 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 $\mu\text{g/L}$ 。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。

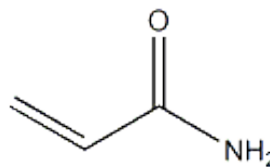


图1. 丙烯酰胺的结构式

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 $\mu\text{g/L}$ -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



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℃;
- 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℃
 - 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. 丙烯酰胺以及内标的MRM参数信息

化合物	Q1	Q3	ID	DP	CE
Acylamide	72	55	Acylamide-1	38	15
	72	44	Acylamide-2	38	26
¹³ C ₃ Acrylamide	75	58	¹³ C ₃ Acrylamide-1	38	15
	75	45	¹³ C ₃ Acrylamide-2	38	26

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 13C3-丙烯酰胺内标工作液, 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℃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. 丙烯酰胺的提取离子流色谱图:

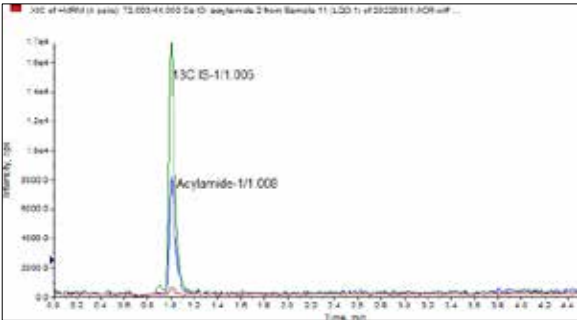


图2. 样品加标0.02 μg/L丙烯酰胺的提取离子流图

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。

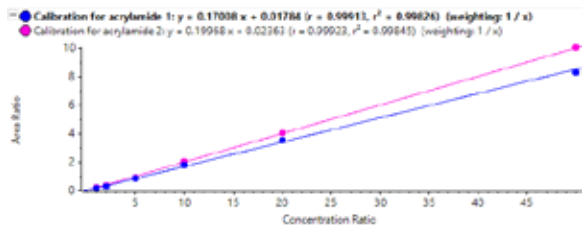


图3. 丙烯酰胺的标准曲线

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 μg/L、0.1 μg/L、0.5 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(μg/L)	平均检测结果(μg/L)	回收率%	RSD%
Acylamide	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 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。



Triple Quad™ 5500在检测自来水中13种卤代酰胺的应用

Detection of 13 Haloamides in Drinking Water by Triple Quad™ 5500

马小锋¹、程海燕¹、李立军¹、郭立海¹、刘文卫²
Ma Xiaofeng¹、Chen Haiyan¹、Li Lijun¹、Guo Lihai¹、Liu Wenwei²
¹, SCIEX亚太应用支持中心, 上海; ², 无锡市疾控中心

Key words: Haloamides Drinking Water LC-MS/MS MRM

引言

卤代酰胺 (Haloamides) 具有极强的致癌、致畸和致突变性, 是饮用水处理领域开始关注的一种新型含氮卤代消毒副产物^[1-2]。这类物质分子质量小、结构简单、可水解, 具有很强的极性和亲水性, 可广泛存在于消毒后的出厂水中。鉴于其较强的“三致”特性, 所以对其在自来水中的含量研究就非常有必要。但由于卤代酰胺结构中氢与邻近酰胺基之间的结合非常牢固, 虽然它们的分子质量较低, 但不易挥发, 同时在酸性和碱性条件下易发生水解, 因此这些独特性质给水中卤代酰胺的实际浓度测定带来了较大的困难。目前, 卤代酰胺的测定的种类不全、方法不多, 国内外还没有一个标准的测定方法, 我国国家标准 GB5749-2006 生活饮用水水质卫生要求毒理指标中也未包括卤代酰胺类有机化合物。国际上的检测方法主要有硅烷化 GC-MS 法、酸催化水解法、LLE-GC-ECD 法^[3]。此三种方法的灵敏度不一, 最重要的是都需要较为复杂的前处理方法, 耗时较长。本文采用高效液相色谱串联质谱法建立了 13 种卤代酰胺的分析方法, 该方法灵敏度高, 不需要前处理, 可直接进样, 耗时少。对于自来水中卤代酰胺的监测具有很大的帮助。



图1. SCIEX ExionLC™ AC + Triple Quad™ 5500 LC-MS/MS系统。

本实验方法特点

本实验采用 Triple Quad™ 5500 三重四极杆 (图 1) 建立了 13 种卤代酰胺的检测方法。方法具有如下特点:

1. 高通量, 一针6分钟, 同时测定自来水中13种卤代酰胺并准确定量 (图2)。

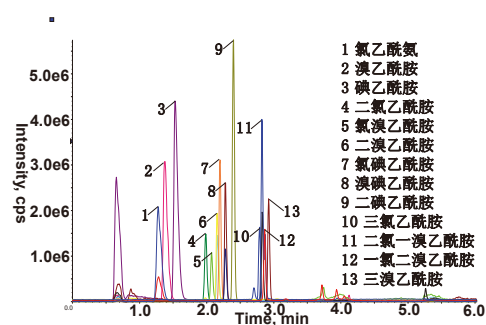


图2. 卤代酰胺色谱图。

RUO-MKT-02-8843-ZH-A



- 2. 快速正负切换，保证检测化合物的高灵敏度。
- 3. 无需富集浓缩，即可最低到达ng/L级别的浓度检测。
- 4. 极强的抗污染能力。自来水只需简单的离心去杂后即可进样，保证结果的准确性。
- 5. 该方法对以后建立自来水中卤代酰胺的检测具有一定的指导意义。

实验方法

液相条件：

液相：SCIEX ExionLC™ AC；
色谱柱：HSS T3, 2.5 μm, 2.1 × 150 mm；
流动相：A 相为 0.1% 乙酸水，B 相为乙腈；
流速：0.4 mL/min；
色谱柱温度：40 °C；
进样量：20 μL；
进样器温度：15 °C；
洗脱程序：梯度洗脱（表 1）；

表1. 液相洗脱梯度。

时间	A(%)	B(%)
0.0	90	10
2.8	30	70
2.9	0	100
4.0	0	100
4.1	90	10
6.0	90	10

质谱条件：

离子源参数（表 2）

表2. 离子源参数。

Curtain Gas (CUR)	30
Collision Gas	Medium
Ion Spray voltage (IS)	5500/-4500
Temperature (TEM)	450
Nebulizer Gas (GS1)	55
Heater Gas (GS2)	55

离子对信息（表 3）：

表3. 各卤代酰胺参数。

化合物名称	母离子	子离子	DP	CE
氯乙酰胺	94	58.1	55	20
	94	48.9	80	23
二氯乙酰胺	128	64.1	60	24
	128	92	60	17
溴乙酰胺	138	59	80	21
三氯乙酰胺	162	97.9	60	25
氯溴乙酰胺	174	92.9	60	23
碘乙酰胺	186	59	65	25
二溴乙酰胺	217.9	137	65	26
	217.9	139	65	26
氯碘乙酰胺	220	93	65	19
溴碘乙酰胺	263.9	137	70	23
	263.9	119.9	70	47
三溴乙酰胺	295.8	216.7	60	28
二碘乙酰胺	311.8	185.1	73	22
二氯一溴乙酰胺	206	162.8	-60	-11
	206	80.8	-60	-21
一氯二溴乙酰胺	250	206.9	-60	-12

样品前处理

分别取浙江丽水市、浙江衢州市、浙江杭州市、上海市自来水 1 mL，12000 rpm 离心 5 min 后直接测试。

试验结果

线性：各目标物线性相关系数大于 0.99（表 4）

RUO-MKT-02-8843-ZH-A



表4. 各卤代酰胺线性。

化合物名称	线性方程	线性范围 (μg/L)	R
氯乙酰胺	$y=6.45e4x-2225.01$	0.1-100	0.999
二氯乙酰胺	$y=14995.99x-0.85$	0.05-500	0.996
溴乙酰胺	$y=9.39e4x-3462.47$	0.1-100	0.998
三氯乙酰胺	$y=6805.29x+684.67$	0.1-100	0.999
氯溴乙酰胺	$y=13878.08x-4384.96$	1-100	0.997
碘乙酰胺	$y=2.63e5x-7586.15$	0.5-500	0.994
二溴乙酰胺	$y=24740.28x+2333.7$	0.5-100	0.999
氯碘乙酰胺	$y=9.17e4x-978.96$	0.05-50	0.992
溴碘乙酰胺	$y=8.39e4x+3163.84$	0.1-100	0.998
三溴乙酰胺	$y=5246.11x+294.28$	0.5-100	0.998
二碘乙酰胺	$y=2.73e5x-1862.18$	0.025-50	0.996
二氯一溴乙酰胺	$y=3.34e4x+1329.10$	0.5-100	0.998
一氯二溴乙酰胺	$y=9416.03x+7.36e4$	0.5-500	0.997

色谱图: 检出限浓度处色谱图 (图 3) 及检出限浓度 (表 5)

表5. 各卤代酰胺检出限。

化合物名称	检出限浓度 (μg/L)
氯乙酰胺	0.2
二氯乙酰胺	0.05
溴乙酰胺	0.3
三氯乙酰胺	0.5
氯溴乙酰胺	1
碘乙酰胺	0.1
二溴乙酰胺	0.3
氯碘乙酰胺	0.05
溴碘乙酰胺	0.025
三溴乙酰胺	0.3
二碘乙酰胺	0.025
二氯一溴乙酰胺	0.5
一氯二溴乙酰胺	0.2

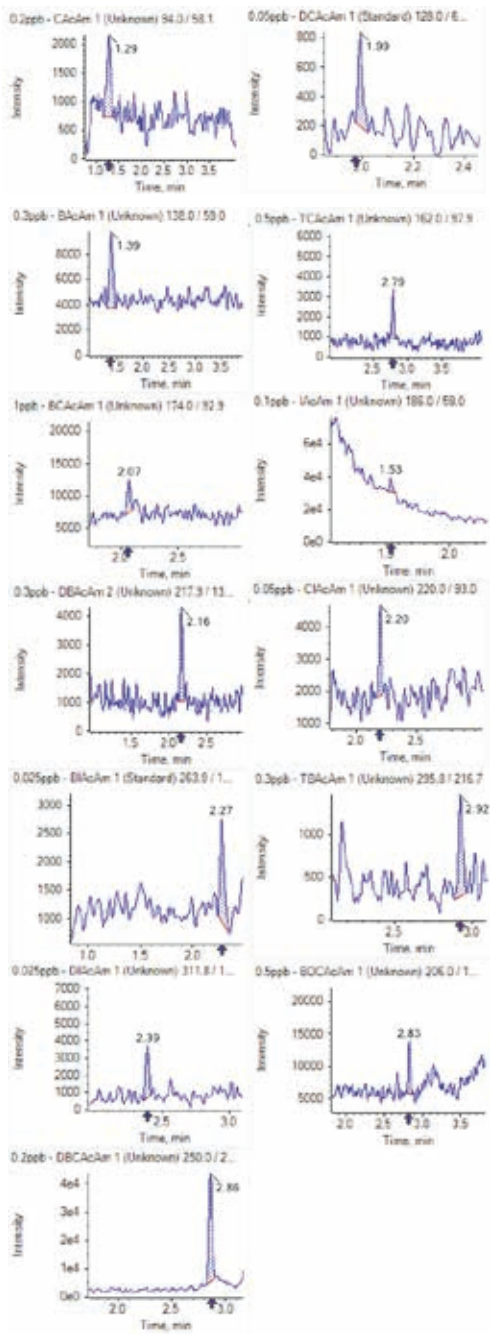


图3. 各卤代酰胺检出限处色谱图。



加标回收

取实验室自来水测试作为空白，加标终浓度为 1 μg/L、10 μg/L、50 μg/L 的标液进行加标测试，考察方法可靠性。结果见表 6

重复性

连续进样六针，考察方法重复性 (浓度：10 μg/L)，结果见表 7。

表7. 各卤代酰胺重复性。

化合物名称	RSD (%)
氯乙酰胺	2.79
二氯乙酰胺	2.98
溴乙酰胺	2.89
三氯乙酰胺	2.45
氯溴乙酰胺	2.51
碘乙酰胺	2.25
二溴乙酰胺	2.77
氯碘乙酰胺	2.07
溴碘乙酰胺	2.89
三溴乙酰胺	2.42
二碘乙酰胺	2.63
二氯一溴乙酰胺	1.63
一氯二溴乙酰胺	2.81

样品测试

分别在浙江丽水市、浙江衢州市、浙江杭州市、上海市随机采集自来水测试，检测到二氯乙酰胺，检测结果见表 8 和谱图结果见图 4。

表6. 加标回收率。

化合物名称	加标点 (μg/L)	实测值	回收率
氯乙酰胺	1	0.98	98.0%
	10	10.1	101.0%
	50	44.7	89.4%
二氯乙酰胺	1	1.18	118.0%
	10	10.6	106.0%
	50	42.3	84.6%
溴乙酰胺	1	0.89	89.0%
	10	9.4	94.0%
	50	45.5	91.0%
三氯乙酰胺	1	0.87	87.0%
	10	9	90.0%
	50	49.8	99.6%
氯溴乙酰胺	1	0.97	97.0%
	10	10	100.0%
	50	43.6	87.2%
碘乙酰胺	1	1.03	103.0%
	10	11.2	112.0%
	50	45.9	91.8%
二溴乙酰胺	1	0.95	95.0%
	10	10.7	107.0%
	50	47	94.0%
氯碘乙酰胺	1	0.84	84.0%
	10	10.8	108.0%
	50	44.9	89.8%
溴碘乙酰胺	1	1.03	103.0%
	10	10.8	108.0%
	50	53.4	106.8%
三溴乙酰胺	1	1.08	108.0%
	10	11.1	111.0%
	50	45.1	90.2%
二碘乙酰胺	1	0.95	95.0%
	10	11.7	117.0%
	50	49.5	99.0%
二氯一溴乙酰胺	1	0.97	97.0%
	10	9	90.0%
	50	44.6	89.2%
一氯二溴乙酰胺	1	1.07	107.0%
	10	8.6	86.0%
	50	42.6	85.2%



表8. 样品测试结果。

	丽江市	衢州市	杭州市	上海市
二氯乙酰胺	1.3	1.3	0.4	1.7

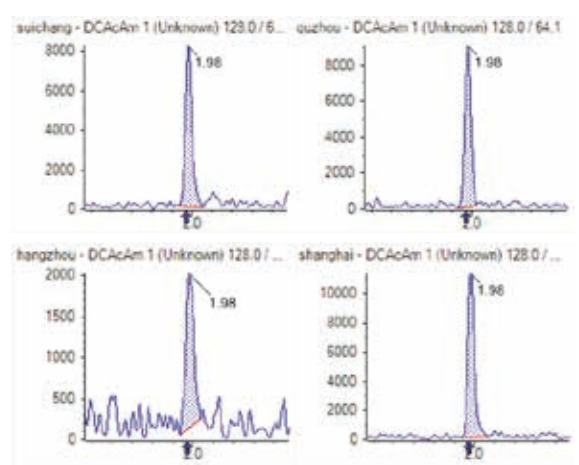


图4. 样品测试结果图谱。

总结

- 1. 13种卤代酰胺在三重四极杆质谱仪上均有良好响应，检测线限可低至0.025 µg/L。
- 2. 该方法线性好，各目标物均无干扰，线性相关系数大于0.99
- 3. 在基质考察中，通过加标发现各目标物回收率在80%-120%之间，几乎无基质效应，该方法可直接用于自来水中卤代酰胺的测试，无需前处理。
- 4. 连续进样6针，RSD在3%以内，重复性良好。

讨论

在检测一氯二溴乙酰胺时发现空白也有出峰情况，经 Triple Quad™ 6500 检测空白并未出现出峰情况，说明此峰是来源于流路污染。

参考文献

1. Richardson S D,Thruston A D Jr,Caughran T V,et al.Identification of new ozone disinfection by- products indrinking water(J).Environ Sci Technol,1999, 33(19) :3368 - 3377.

Plewa M J, Muellner M G,Richardson S D, et a. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity andgenotoxicity of haloacetamides: an emerging class of ni-trogenous drinking water disinfection by- products(J). Environ Sci Technol,2008,42(3) :955 - 961.

Howard S Weinberg,Stuart W Krasner,Susan D Richardson, et al.The Occurrence of disinfection by- prod-ucts (DBPS) of health concern in drinking water: resultsof a nationwide DBP occurrence study(EB/OL).[http://epa.gov/athens/publications/reports/EPA_600_R02_068. Pdf](http://epa.gov/athens/publications/reports/EPA_600_R02_068.Pdf),2002-0930



X500R 高分辨质谱快速测定水质中8种微囊藻毒素

Rapid Identification and Quantification of Eight Microcystins in Water on the X500R QTOF System

孙雯雯, 赵祥龙, 李立军, 郭立海

Sun Wenwen, Zhao xianglong, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX亚太应用支持中心 广州

SCIEX China, Guangzhou

Key words: X500R QTOF, microcystins, MRM^{HR}, water

引言

随着中国水体的富营养化程度逐渐加剧, 蓝藻水华和赤潮的发生逐渐增加, 蓝藻水华后产生次生代谢产物---微囊藻毒素 (Microcystins, MC), MC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, 加热煮沸不能将毒素破坏。世界卫生组织 (WHO) 和中国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 已经明确规定了水中MC-LR的浓度限值为1 µg/L。由于多肽中两种可变氨基酸组成的不同, 具有多种异构体。本文使用SCIEX X500R QTOF系统建立了MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LA、MC-LY、MC-LW、MC-LF、MC-WR (L、R、Y、F、W、A分别代表亮氨酸、精氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、丙氨酸) 等多种微囊藻毒素的MRM^{HR}方法, 同时应用于水质中微囊藻毒素定量, 为水质的污染情况检测提供一个高效、准确的方法。

方法的优势

- 方法检出限低, 最低可达到0.05 ng/mL。
- 在0.05-50 ng/mL具有良好的线性相关性, r均大于0.999。

- 采集的子离子是高分辨的二级, 使方法抗基质干扰能力强, 同时SCIEX OS软件可以查看离子比, 可以避免因假阳性而产生误判。



图1. 高分辨质谱X500R系统。

实验方法

液相条件:

色谱柱: C18, 1.8 µm, 2.1 × 100 mm

流动相: A相水 (0.2%甲酸), B相乙腈;

流速: 0.4 mL/min;

柱温: 40 °C;

洗脱程序: 梯度洗脱;

RUO-MKT-02-9897-ZH-A



表1. 8种微囊藻毒素MRM^{HR}参数。

化合物名称	母离子	子离子	DP	CE
MC-RR 1	520	135.0805	38	28
MC-RR 2	520	620.3425	38	27
MC-YR 1	523.3	135.0801	43	19
MC-YR 2	523.3	911.4627	43	14
MC-LR 1	498.3	135.0804	45	20
MC-LR 2	498.3	861.4829	45	16
MC-WR 1	534.8	135.0809	76	19
MC-WR 2	534.8	934.4812	76	14
MC-LA 1	910.8	135.0809	32	64
MC-LA 2	910.8	107.0853	32	66
MC-LY 1	1002.8	135.0806	34	66
MC-LY 2	1002.8	163.1117	34	50
MC-LW 1	1025.7	135.0801	36	74
MC-LW 2	1025.7	213.0874	36	42
MC-LF 1	986.8	135.0804	34	70
MC-LF 2	986.8	163.112	34	48

质谱条件:

扫描方式：一级扫描范围100至1200 Da
 采用Scheduled MRM^{HR}扫描进行定量分析；
 ESI离子源参数：
 气帘气CUR：30 psi； 碰撞气CAD：7 psi；
 IS电压：5500 V； 源温度：550 °C；
 雾化气GAS 1：55 psi； 辅助气GAS 2：55 psi

MRM^{HR}是SCIEX高分辨质谱特有的一种扫描模式，其工作原理是Q1进行母离子的选择，在碰撞室发生碎裂，TOF管采集设定的子离子范围的信号，一针可以采集多个离子对，类似于三重四级杆的MRM采集模式（如图2）



图2. High Resolution MRM（MRM^{HR}）。

MRM^{HR}参数设置方法：

- 1 如果三重四级杆已有方法MRM方法可以直接转化到X500R上。
- 2 离子对信息可以直接从高分辨的二级谱库中导入到MRM^{HR}方法列表中（如图3），每个化合物可以根据谱库中二级子离子的灵敏度排序可以导入5个离子对信息，导入成功的MRM^{HR}列表包含了驻留时间，去簇电压DP，碰撞能量CE等重要的质谱参数。如果谱库中没有该化合物，可以将IDA采集的数据直接加入到谱库中，自建谱库。



图3. MRM^{HR}方法编辑界面。



- 3 使用仪器的Guided MRM^{HR}功能进行优化，只需要输入母离子的质量数、电荷数目、寻找的子离子个数，软件自动进行优化DP值，寻找子离子，优化CE值，最后直接生成MRM^{HR}的方法（图4）。



图4. Guided MRM^{HR}工作流程。

MRM^{HR}采集模式具有以下特点：

1. 具有与三重四级杆MRM扫描模式媲美的高灵敏度。
2. 数据质量远高于传统高分辨定量模式，在X500R超快的扫描速度下（100Hz）可以获得高通量的高分辨二级离子，能够很好的避免复杂基质的干扰。
3. MRM^{HR}采集数据可准确计算离子丰度比，辅助进行定性确认。

前处理方法

水样过0.22μm滤膜后上机测定。

实验结果

在上述条件下8种微囊藻毒素的TOF MS提取离子流色谱图。

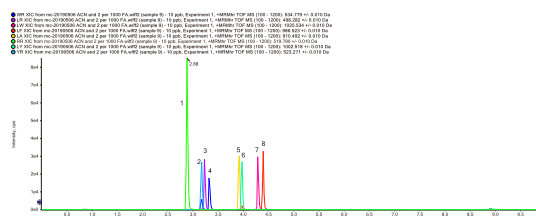


图5. 8种微囊藻毒素的TOF MS提取离子流色谱图。

1MC-RR; 2 MC-YR; 3MC-LR; 4 MC-WR; 5 MC-LA;6 MC-LY; 7 MC-LW; 8 MC-LF

1. 色谱的选择

实验对比含不同流动相对8种微囊藻毒素质谱响应的的影响，使用乙腈微囊藻毒素的响应会优于甲醇，因此选用乙腈做为有机相。因为本实验采用的正电离模式，加入酸，有利于微囊藻毒素的电离，实验对比了0.1%甲酸的水和0.2%甲酸的水，0.2%甲酸的水的响应优于0.1%甲酸的水，同时实验了不同浓度的乙酸铵溶液，发现乙酸铵的加入会抑制响应，因此选用0.2%甲酸的水溶液作为弱极性洗脱溶剂。

2 质谱条件的选择

8种微囊藻毒素在ESI模式下其中MC-LA, MC-LY, MC-LW, MC-LF [M+H]⁺响应优于[M+H]²⁺，因此母离子选择[M+H]⁺，MC-RR, MC-YR, MC-LR, MC-WR [M+H]²⁺响应优于 [M+H]⁺。因此母离子选择[M+H]⁺，选择母离子后，对母子进行打碎，选择响应比较高的两个子离子，建立了MRM^{HR}方法。

3. 抗干扰能力强

MRM^{HR}扫描时比一级TOF MS扫描又多做了一次选择，具有更强的选择性和抗基质干扰能力，信噪比比TOF MS显著提升（图6）。

4. 定量结果展示

8种微囊藻毒素在浓度0.05 ~ 50 ng/mL范围有良好的线性相关性（图7），相关系数均大于0.999，完全满足定量分析的要求。8种微囊藻毒素检出限0.05 ng/mL。

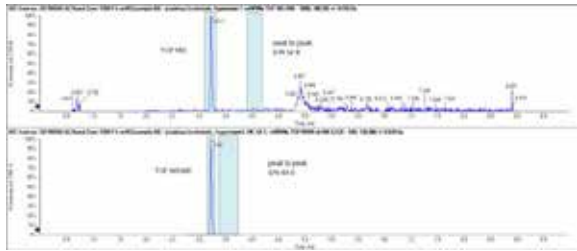


图6. 基质溶液中添加0.5 ng/mL MC-LR在两种模式下的信噪比。

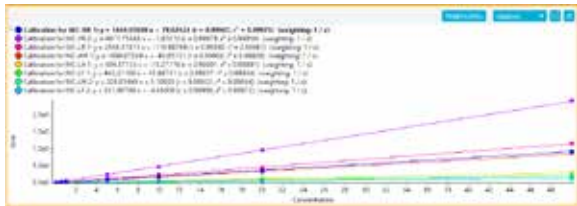


图7. 8种微囊藻毒素的线性图。

5 定性结果展示

按照国标（图9）或者欧盟法规（表2）要求给化合物定性都要对相对离子度进行确认，SCIEX OS 软件可以定义比值波动范围。设定后如果样品的离子比超出设定范围，软件会给出提示，帮助用户快速进行定性判定。

小结

本文建立了8种微囊藻毒素的MRM^{HR}方法，为水中微囊藻毒素的污染情况提供一种检测手段。

X500R是SCIEX公司新型的液相色谱串联高分辨质谱，拥有独特的MRM^{HR}扫描模式，这种扫描模式既有三重四极杆仪器一样的高灵敏度，又可以在超快的扫描速度下有选择性得获得高分辨的子离子，利用子离子的面积进行定量分析，定性离子和定量离子的离子丰度比进行定性分析，使定性更准确。同时SCIEX OS软件简单易学，界面直观，帮助用户提高工作效率。

RUO-MKT-02-9897-ZH-A

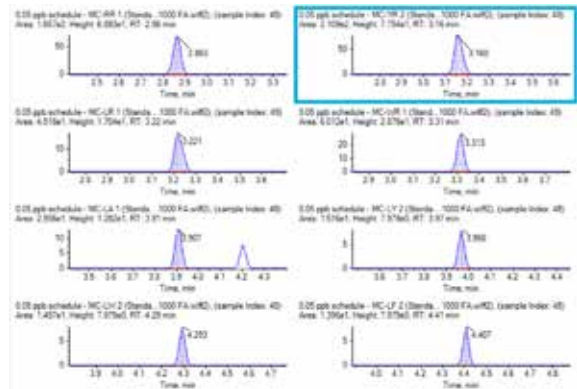


图8. 0.05 ng/mL 8种微囊藻毒素的色谱图。

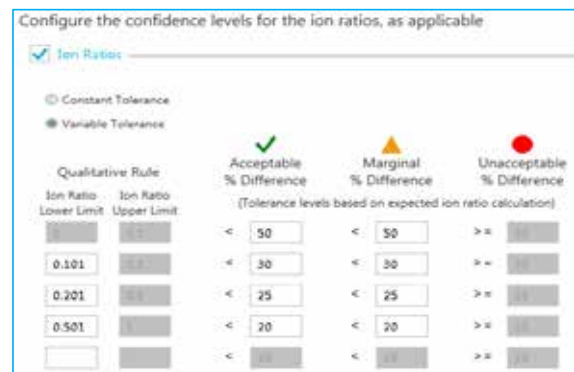


图9. 按照国标要求进行离子比设定界面。

表2. 欧盟SANTE/11945/2015法规。

MS detector / characteristics	Typical systems (examples)	Acquisition	Requirements for identification	
			minimum number of ions	other
Unit mass resolution	quadrupole, ion trap, TOF	full scan, limited m/z range, SIM	2 ions	
MRM/MS	triple quadrupole, ion trap, Q-ToF, Q-Orbitrap	selected or multiple reaction monitoring (SRM, MRM), mass resolution for precursor ion equal to or better than unit mass resolution	2 product ions	SM 2 3 ^a
Accurate mass measurement	high resolution MS (Q-ToF, FT-ICR, Orbitrap, Q-Orbitrap)	full scan, limited m/z range, SIM, fragmentation with or without precursor ion selection, or combination thereof	2 ions with mass accuracy ≤ 5 ppm ^b	Analyte peaks in the extracted ion chromatograms must fully overlap.
		combined single stage MS and MS/MS with mass resolution for precursor ion equal to or better than unit mass resolution	2 ions, 1 more resolution, (deprotonated) molecules at sufficient ion with mass error ≤ 5 ppm ^b and 1 MS/MS product ion ^c	Ion ratio within $\pm 30\%$ (relative) of average of calibration standards from same sequence.

^a preferably including the molecular ion, (or preprotonated molecular precursor ion)
^b including at least one fragment ion
^c m/z ≤ 1 mDa for $m/z > 200$
^d ion specific requirements for water desolvation
^e if scan noise is present, a signal should be present in at least 3 subsequent scans



采用SCIEX质谱快速准确定量分析水中的9种微囊藻毒素

Simultaneous Determination of Microcystins in Water by LC-MS/MS

陈慧敏¹, 孙慧婧², 张蓓蓓², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹
Chen Huimin¹, Sun Huijing², Zhang Beibei², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹
SCIEX, China¹
Jiangsu Environmental Monitoring, China²

Keywords: Microcystins, MRM, Water

引言

随着中国水体的富营养化程度逐渐加剧, 蓝藻水华和赤潮的发生逐渐增加, 蓝藻水华后产生一系列毒素, 其中微囊藻毒素 (Microcystins, MC) 出现频率高, 产出量大, 危害严重。MC属于环七肽肝毒素, 具有明显的肝细胞毒性, 神经毒性, 基因毒性, 胚胎毒性。世界卫生组织 (WHO) 和中国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 已经明确规定了水中MC-LR的浓度限值为1 μg/L。由于MC结构中两种可变氨基酸组成的不同, 具有多种异构体, 其中MC-HtyR、MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LA、MC-LY、MC-LW、MC-LF、MC-WR (L、R、Hty、Y、F、W、A分别代表亮氨酸、精氨酸、同型酪氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、丙氨酸) 最为普遍。

本文提供水质中这9种微囊藻毒素的相应LC-MS/MS定量方法, 为水质的污染情况检测提供一个高效、准确的方案。本方案具有以下优点:

1. 本方法灵敏度高, 各化合物检出限在0.01~0.1 μg/L。
2. 具有良好的线性相关性, r均大于0.998。
3. 重现性, 回收率符合方法学要求。

仪器设备

SCIEX ExionLC™系统 + SCIEX Triple Quad™系统



色谱条件

色谱柱: C18色谱柱;
流动相: A: 水 (0.2%甲酸); B: 乙腈;
柱温: 40 °C
洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (mL/min)	有机相 (%)
1	0.4	10
6	0.4	90
7.5	0.4	90
7.6	0.4	10
9	0.4	10

RUO-MKT-02-13130-ZH-A



质谱条件

离子源：ESI源，正离子模式

离子源参数：

喷雾电压 IS:5500 V 气帘气 CUR: 30 psi

雾化气 GS1: 50 psi 辅助加热气 GS2: 55 psi

碰撞气 CAD: Medium 源温度 TEM: 550 °C

9种微囊藻毒素在ESI正模式下其中MC-LA和MC-LF的 [M+H]⁺响应优于[M+H]²⁺，因此母离子选择[M+H]⁺，MC-HtyR、MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LY、MC-LW和MC-WR [M+H]²⁺响应优于 [M+H]⁺。因此母离子选择[M+H]²⁺，选择母离子后，对母离子进行打碎，选择响应比较高的两个子离子，建立了MRM方法，详细参数见表2。

表2. 离子对参数

分析物	母离子	子离子	驻留时间 (msec)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (eV)
MC-RR 1	519.9	135	20	50	35
MC-RR 2	519.9	620.4	20	50	36
MC-YR 1	523.2	911.4	20	30	15
MC-YR 2	523.2	135	20	30	15
MC-HtyR 1	530.4	135.1	20	20	15
MC-HtyR 2	530.4	925.5	20	20	15
MC-LR 1	498.3	861.4	20	20	14
MC-LR 2	498.3	135.2	20	20	15
MC-WR 1	534.9	934.6	20	28	15
MC-WR 2	534.9	135	20	28	15
MC-LA 1	910.6	776.4	20	20	26.4
MC-LA 2	910.6	375.2	20	20	41
MC-LY 1	501.6	485.7	20	20	10
MC-LY 2	501.6	135.1	20	20	12
MC-LW 1	513.3	891.4	20	20	13
MC-LW 2	513.3	135	20	20	17
MC-LF 1	986.6	852.5	20	30	30
MC-LF 2	986.6	478.2	20	30	37

实验结果

1. 9种微囊藻毒素和内标的典型色谱图如图一，各化合物（1 μg/L）的提取离子流图如图二。各化合物的检出限在0.01~0.1 μg/L。

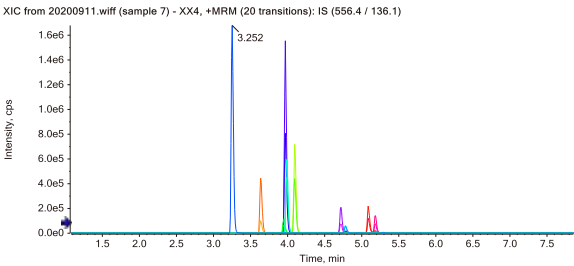


图1. 9种微囊藻毒素标准品和内标典型色谱图

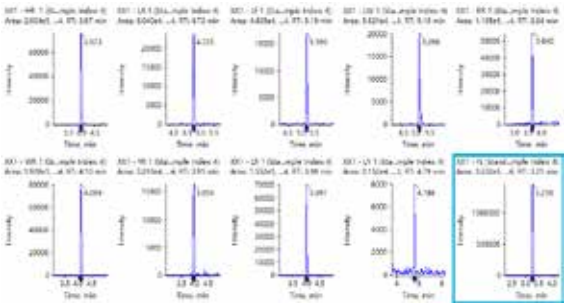


图2. 9种微囊藻毒素标准品（1 ng/mL）和内标亮氨酸脑啡肽的提取离子流图

2. 标准曲线

9种微囊藻毒素各自具有良好线性关系，回归系数r均大于0.998，完全满足检测需求。各标准曲线的回归方程和回归系数见图3。

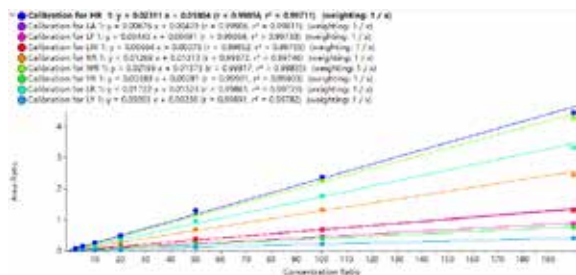


图3. 9种微囊藻毒素标准曲线

3. 重现性和回收率考察

利用实际地表水平行制备六份加标溶液（添加浓度为2 μg/L），进样分析。利用峰面积进行回收率和相对标准偏差计算，结果表明回收率在85-110 %，6针平行样品的相对标准偏差均小于2 %，回收率和相对标准偏差均满足测试要求。详细结果见表3。

表3. 回收率和重现性考察结果

分析物	回收率 %	相对标准偏差 (RSD %)
MC-RR	98.1	1.51
MC-YR	89.2	1.82
MC-HtyR	99.3	1.32
MC-LR	90.5	1.44
MC-WR	95.8	0.78
MC-LA	101.3	1.31
MC-LY	97.7	1.89
MC-LW	96.2	1.09
MC-LF	98.8	1.15

RUO-MKT-02-13130-ZH-A

小结

本文采用高效液相色谱串联三重四极杆质谱建立了水中9种微囊藻毒素的LC-MS/MS快速定量方法。该方法的灵敏度高，检测限可达到0.01 μg/L ~0.1 μg/L，满足日常检测限量需求；各化合物均具有良好线性关系，且相关系数均大于0.998；方法重现性好，且加标回收率在85 %~110 %满足实际样本检测需求。该方法在水环境领域检测微囊藻毒素具有重要的参考意义。



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

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

马小锋¹, 李立军¹, 郭立海¹, 秦秋明²

Ma Xiaofeng, Li Lijun, Guo Lihai, Qin Qiuming

¹ SCIEX China; ² 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。



图1. SCIEX ExionLC™系统 + QTRAP® 4500系统。

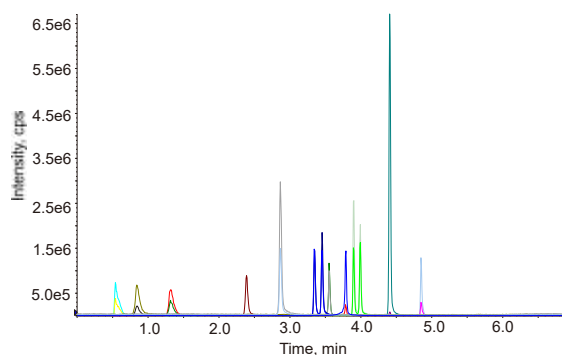


图2. 13种亚硝胺色谱图。

RUO-MKT-02-10070-ZH-A



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℃
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



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(3,5,5-三甲基己基)胺	1207995-62-7
4	N-硝基联苳基胺	5336-53-8
5	二乙醇亚硝胺	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

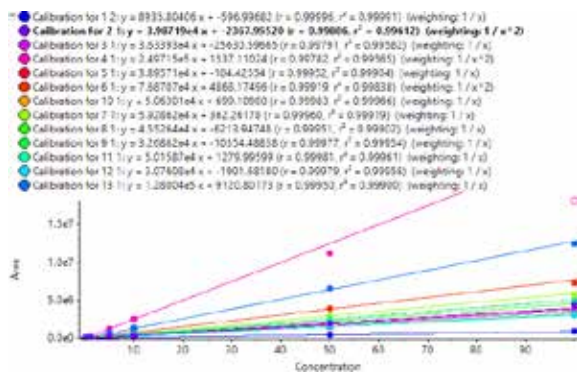


图3. 各亚硝胺线性。

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。

以二乙醇亚硝胺（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。

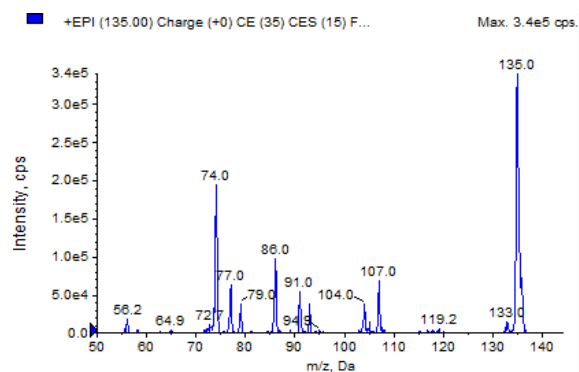


图4. 二乙醇亚硝胺标品的二级质谱图。

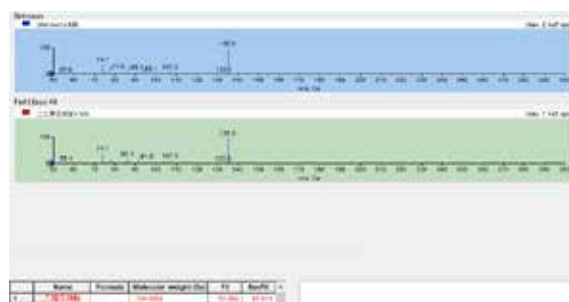


图5. 样品中二乙醇亚硝胺与标品的二级质谱图比对结果展示及匹配得分。



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定性定量分析。

RUO-MKT-02-10070-ZH-A



氯酸盐和高氯酸盐的LC-MS/MS定量分析检测

Simultaneous Determination of Perchlorate and Chlorate by LC-MS /MS

刘青, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Liu Qing, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX Application Support Center, 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。食品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。本文依照《2020年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》和BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》利用SCIEX液相色谱串联三重四极杆质谱建立了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。

1 实验方法

1.1 样品前处理

包装饮用水:

准确移取1.0 mL试样, 加入混合同位素内标液, 涡旋震荡10s, 经0.22 μ 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。

半固体调味料:

准确称取2 g (精确至0.001 g) 试样置于50 mL具塞

离心管中, 加入同位素内标使用液, 准确加入7.0 mL超纯水, 13.0 mL色谱甲醇, 10000 r/min均质30 s, 10000 r/min常温离心10 min, 取上清液待净化。吸取约3.0 mL上述上清液, 按标准过固相萃取柱及0.22 μ m再生纤维素滤膜, 弃去约1 mL流出液, 收集续滤液, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

婴儿配方乳粉:

准确称取2 g (精确至0.001 g) 试样置于50 mL具塞离心管中, 加入混合同位素内标液, 准确加入5.0 mL 0.1 % 甲酸水溶液, 迅速混匀, 置于45°C水浴超声20 min, 涡旋振荡5 min, 再准确加入10.0 mL色谱甲醇, 混匀, 10000 r/min常温离心10 min, 取上清液待净化按照1.2净化过程净化收集续滤液, 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: 复合离子交换柱 (50 mm $\times$ 2.1 mm, 3 μ 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)

RUO-MKT-02-12882-ZH-A



表1. 液相梯度洗脱

时间(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）

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）：25 psi；碰撞气（CAD）：High；

雾化气（GS1）：60 psi；辅助雾化气（GS2）：70 psi

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-18O3	-45	-15
107.0	89.0	4.60	高氯酸盐-18O4	-45	-32

2 实验结果

2.1 方法灵敏度满足标准要求：本方法高氯酸盐在水、乳粉、半固体调味料定量限0.005 μg/L、0.015 μg/kg、0.0125 μg/kg；氯酸盐在水、乳粉、半固体调味料中的定量限0.05 μg/L、0.15 μg/kg、0.125 μg/kg，远低于

《2020年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》氯酸盐的定量限为45.0 μg/kg；高氯酸盐的定量限为3.0 μg/kg，同时远低于BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》中的包装饮用水中氯酸盐定量限为2.0 μg/L；高氯酸盐定量限为1.0 μg/L；配方乳粉中氯酸盐定量限15.0 μg/kg；高氯酸盐的定量限为7.5 μg/kg的要求。

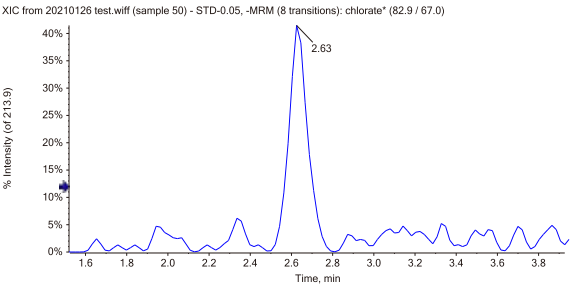


图1. 0.05 ng/L氯酸盐

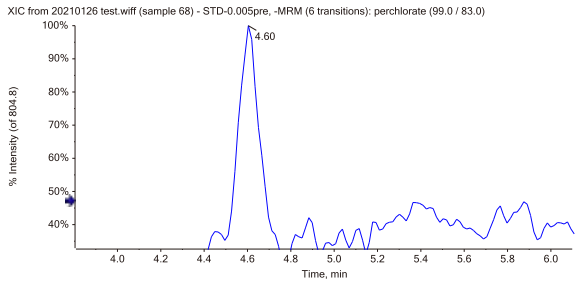


图2. 0.005 ng/mL高氯酸盐

2.2 回归曲线：氯酸盐（0.05-10 ng/mL）和高氯酸盐（0.005-10 ng/mL）的回归曲线（图3），线性关系良好（r>0.999）。

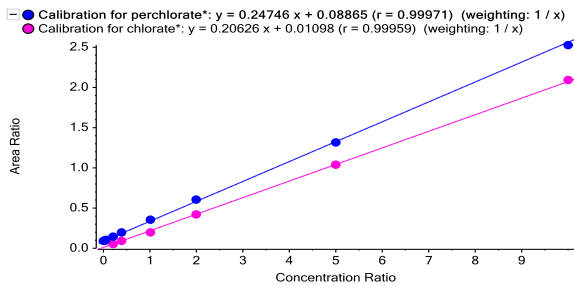


图3. 氯酸盐（0.05-10 ng/mL）和高氯酸盐（0.005-10 ng/mL）的回归曲线

2.3 方法重复性考察：乳粉样品氯酸盐和高氯酸盐按照0.375 $\mu\text{g/kg}$ 进行加标实验，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0.375 $\mu\text{g/kg}$ 加标重复性

化合物名称	浓度（ $\mu\text{g/kg}$ ）	重复进样次数	标准偏差%
氯酸盐	0.375	6	2.15
高氯酸盐	0.375	6	1.67

2.4 提取回收率的考察：本实验采用水、半固体调味料、乳粉氯酸盐和高氯酸盐分别按照0.15 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/kg}$ 、0.375 $\mu\text{g/kg}$ 进行3样品平行加标实验，按照上述基质的前处理方案进行处理，结果表明回收率在80%~120%（表4）和平行回收率RSD<5%（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%
水	96.9	3	2.12
乳粉	84.7	3	3.13
半固体调味料	93.2	3	4.57

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%
水	89.9	3	3.11
乳粉	84.7	3	2.15
半固体调味料	93.2	3	3.58

3 小结

本文应用高效液相色谱串联质谱建立了快速检测水、半固体调味料、乳粉等样品中的氯酸盐和高氯酸盐的方法。在氯酸盐（0.05-10 ng/mL）和高氯酸盐（0.005-10 ng/mL）的浓度范围内线性关系良好，相关系数 $r > 0.999$ 在基质加标0.15 ng/mL浓度下连续进样6针，所有化合RSD<2.5%。加标回收率在80%~120%。

本方法在水、半固体调味料、乳粉高氯酸盐定量限0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.015 $\mu\text{g/kg}$ 、0.0125 $\mu\text{g/kg}$ ；氯酸盐的水、半固体调味料、乳粉高氯酸盐标准物质0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.15 $\mu\text{g/kg}$ 、0.125 $\mu\text{g/kg}$ ，远低于《2020年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》、BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》中的水、半固体调味料、乳粉限量的要求，实验选取定量限最低的水和基质最复杂的乳粉基质，充分考虑到实验的需求，保障不同型号仪器和不同复杂基质的需求，完全满足检验实验的需求，在疾控、质检等相关检测单位有重要的参考意义。



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，能在水体中长期大量存在，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 µg/L和0.04 µg/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；

氮吹：洗脱液在< 40 °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。

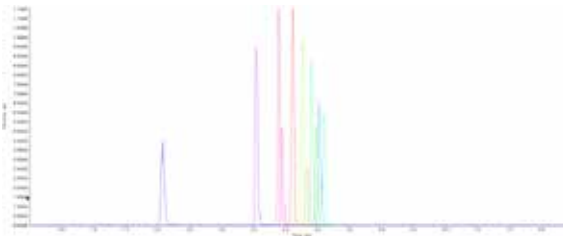


图1. 11种全氟化合物的典型色谱图



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。

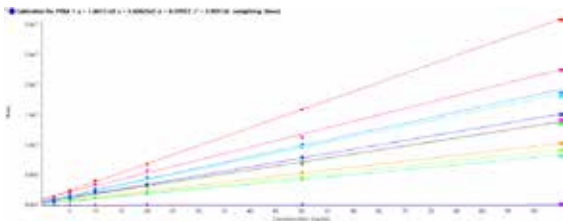


图2. 11种全氟化合物的标准曲线

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%



大队列研究：妊娠期暴露于高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐与儿童神经发育的相关性

Large cohort study: Association of exposure to perchlorates, thiocyanates, and nitrates during pregnancy with childhood neurodevelopment

万延建¹, 赵刘清², 杨总², 刘冰洁², 郭立海²

Wan Yanjian¹, Zhao Liuqing², Yang Zong², Liu Bingjie², Guo Lihai²

¹ Wuhan Center for Disease Control and Prevention, Wuhan

² SCIEX Asia Pacific Application Support Center, Shanghai, China

Key word: urinary perchlorate, urinary thiocyanate, urinary nitrate, sensitive window of neurodevelopment, three trimesters

引言

高氯酸盐是一种无机阴离子和强氧化剂，广泛用于生产固体火箭燃料、烟花、信号弹、推进剂等产品；硫氰酸盐用于抗生素制剂、杀虫剂、液体火箭燃料、粘合剂和火柴；硝酸盐可以自然产生，但被广泛用于合成肥料、食品保鲜、军需品和炸药的生产；三种污染物普遍存在于环境、日用品、食物等，它们对环境健康的影响越来越受到关注。实验和流行病学研究均表明，硫氰酸盐和硝酸盐可与高氯酸盐共同抑制碘的摄取，这表明应同时考虑它们的暴露风险。先前的研究表明，高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐在环境水平上的暴露可能会影响怀孕期间甲状腺激素的产生。在这项研究中，收集了1028名孕妇三个孕期的尿液样本，以揭示怀孕期间高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐的暴露情况。此外，还收集了一些儿童的尿液样本，以评估

儿童接触情况，且对他们的孩子在2岁时进行神经发育评估。实验采用SCIEX Triple Quad™ System建立了尿液中高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐的快速定量方法，用于研究中国孕妇暴露于高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐与后代神经发育的孕期特异性关联。

实验方法

1.1 样品前处理

尿液解冻后，取100 μL转入2 mL离心管，加入同位素内标，然后用甲酸水溶液(v/v, 5/10,000)稀释至0.5 mL，涡旋，11000 g离心30分钟。过滤后的样品转移到琥珀色LC小瓶中，在-20℃保存直到分析。

1.2 液相色谱条件

色谱柱：CSH Fluoro-Pheny (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)

流动相：A为0.05%甲酸水；B为乙腈

流速：0.3 mL/min

运行时间：11.5分钟

MKT-32057-A



梯度条件：见表1

表1. 液相梯度洗脱程序

Time (min)	A %	B %
0.5	75	25
6	5	95
8	5	95
8.55	75	25
11.5	75	25

1.3 质谱条件

采集方式：MRM

扫描模式：详细质谱条件见表2，MRM离子对见表3

表2. 质谱条件

质谱条件	参数
电喷雾电离（ESI）	负模式
气帘气CUR（psi）	35
碰撞气CAD（psi）	Medium
喷雾电压IS（V）	-4500
温度TEM（℃）	650

表3. MRM参数

Analytes	Q1	Q3	DP(V)	CE(V)	RT (min)
I ⁻	126.8	126.8	-60	-20	4.74
NO ₃ ⁻ 1	62	46	-100	-45	4.65
NO ₃ ⁻ 2	62	32	-100	-35	4.65
¹⁵ NO ₃ ⁻	63	47	-80	-40	4.65
ClO ₄ ⁻ 1	99	83	-70	-34	5.78
ClO ₄ ⁻ 2	101	85	-70	-34	5.78
Cl ₁₈ O ₄ ⁻	106.9	88.95	-44	-32	5.78
SCN ⁻	58	58	-60	-15	5.57
S ₁₃ CN ⁻	58	58	-60	-15	5.57

1.4 质量控制

质量控制包括校准曲线、同位素标记内标定量、程序空白、重复和基质尖峰。简单地说，在每批30个样品中加入一组质量控制样品(包括程序空白、重复和基质加标)。在仪器分析过程中，在每个批次之后还监测了空白和仪器灵敏度漂移。

2 实验结果

2.1 测定结果

在任何空白中都没有检测到目标分析物。根据基质加标样品，目标分析物的平均回收率为85% ~ 107%。目标分析物的日内和日间平均变异系数均小于8%，分别为0.47 ~ 5.80和0.60 ~ 7.47%。

三种分析物的检出率和尿浓度(未调整和SG调整)呈现在表4中。在所有样品中均检测到这三种分析物。三个月的ICCs（类内相关系数）较低(范围为0.03至0.18)。所有样品中高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐(基于每个参与者的三个样品的平均浓度)经SG调整后的中位数浓度分别为15.2 ng/mL、404 ng/mL和71.2 μg/mL。三种分析物的尿浓度呈弱至中度相关。这项研究发现，与其他国家(北美、欧洲和亚洲其他国家)相比，高氯酸盐和硝酸盐的浓度更高，但硫氰酸盐的浓度相似或更低。

2.2 高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐的暴露与妊娠期孕妇及后代健康效应的研究

MDI(精神发育指数)与妊娠前三个月和妊娠中期硫氰酸盐双倍增加之间呈负相关。孕早期尿PEC（高氯酸盐当量浓度）也与子代MDI评分呈负相关。此外，妊娠早期硫氰酸盐、硝酸盐和PEC与后代MDI评分呈显著负相关。当按儿童性别分层时，所有重要的关系都只在男孩中发现。在对潜在混杂因素进行调整后，MDI与早期妊娠期间男孩尿硫氰酸盐、硝酸盐和PEC浓度呈负相关。高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐暴露与儿童性别对后代神经发育无显著交互作

MKT-32057-A



表4. 中国武汉1028名孕妇尿液中高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐的浓度

analytes	MDL	DF (%)	mean	GM	percentiles					ICC	mean	GM	percentiles					ICC
					5th	25th	50th	75th	95th				5th	25th	50th	75th	95th	
unadjusted																		
perchlorate (ng/mL)	0.15									0.03								0.07
first trimester		100	25.0	13.0	3.10	7.11	12.3	21.0	71.8		26.1	14.7	4.30	8.38	13.1	22.4	72.3	
second trimester		100	22.9	13.1	3.27	7.25	12.1	21.9	69.0		22.6	13.8	4.01	7.88	12.5	22.2	62.4	
third trimester		100	19.3	12.2	3.09	6.71	11.6	21.4	56.5		19.7	12.9	3.80	7.50	12.0	20.9	62.7	
average		100	22.4	15.9	5.62	9.77	14.6	23.4	55.4		22.8	16.7	6.68	10.3	13.2	24.2	58.6	
thiocyanate (ng/mL)	2.50									0.17								0.18
first trimester		100	375	278	66.6	177	295	488	962		413	314	79.3	200	329	526	1022	
second trimester		100	466	380	107	253	418	623	1009		480	398	140	272	390	596	1121	
third trimester		100	405	328	95.8	228	349	543	897		455	347	104	225	345	546	1121	
average		100	415	375	174	284	390	521	751		449	397	178	286	404	556	905	
nitrate (µg/mL)	2.50									0.04								0.04
first trimester		100	105	59.2	14.0	31.9	57.0	107	258		98.4	66.8	20.4	41.5	64.0	103	252	
second trimester		100	104	61.9	13.5	34.3	59.7	111	290		90.6	64.8	20.8	39.4	63.2	103	221	
third trimester		100	86.9	55.2	13.5	30.1	54.8	95.3	241		81.7	58.3	15.7	35.4	57.3	97.2	215	
average		100	99.1	73.3	25.8	46.7	69.7	107	221		90.2	73.8	32.0	50.3	71.2	104	196	
PEC (µM)																		
first trimester			7.79	4.61	1.17	2.62	4.48	7.93	19.0		7.35	5.20	1.73	3.38	4.94	7.65	18.8	
second trimester			7.80	4.90	1.17	2.82	4.78	8.45	20.8		6.87	5.13	1.80	3.22	4.93	7.80	15.9	
third trimester			6.50	4.36	1.19	2.49	4.32	7.12	17.8		6.21	4.60	1.34	2.82	4.55	7.28	15.9	
average			7.36	5.63	2.16	3.71	5.34	7.94	15.7		6.81	5.70	2.57	3.95	5.45	7.81	14.3	

*Abbreviations: MDL, method detection limit; DF, detection frequency; GM, geometric mean; ICC, intraclass correlation coefficient, which were calculated using linear mixed-effects models; SG, specific gravity; PEC, perchlorate equivalent concentration. Average: on the basis of the average concentration of the three samples from each participant.

表5. 尿高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐浓度与后代MDI评分的关系(N = 1028)

Chemicals	All				Boys				Girls				Iodine <150 µg/L				Iodine ≥150 µg/L			
	β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR	$P_{\text{interaction}}$	β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR	$P_{\text{interaction}}$
Perchlorate																				
average	-0.88 (-2.21, 0.45)	0.19	0.26		-1.55 (-3.45, 0.35)	0.11	0.20		-0.15 (-1.08, 0.69)	0.88	0.88	0.30	-1.56 (-3.51, 0.38)	0.08	0.08		-0.09 (-2.12, 1.95)	0.93	0.98	0.32
1st trimester	-0.43 (-1.49, 0.62)	0.42	0.42		-1.00 (-2.47, 0.47)	0.18	0.18		0.15 (-1.34, 1.64)	0.84	0.84		-1.01 (-2.45, 0.43)	0.17	0.17		-0.31 (-1.94, 1.31)	0.70	0.70	
2nd trimester	-0.57 (-1.67, 0.53)	0.19	0.17		-0.62 (-2.16, 0.91)	0.43	0.52		-0.76 (-2.02, 0.50)	0.24	0.47	0.81	-0.31 (-1.61, 0.99)	0.64	0.72		-1.04 (-2.75, 0.68)	0.24	0.47	0.41
3rd trimester	-0.49 (-1.51, 0.59)	0.47	0.66		-0.67 (-2.23, 0.89)	0.40	0.41		-0.25 (-1.74, 1.25)	0.74	0.75		-0.10 (-1.47, 1.27)	0.89	0.95		-1.14 (-3.20, 0.92)	0.28	0.67	
P_{trend}	0.52				0.50				0.87				0.58				0.49			
Thiocyanate																				
average	-2.31 (-4.15, -0.47)	0.01	0.05		-2.51 (-5.19, 0.18)	0.07	0.20		-1.94 (-4.43, 0.54)	0.13	0.50	0.69	-2.67 (-5.13, -0.21)	0.003	0.08		-2.44 (-5.38, 0.43)	0.10	0.41	0.90
1st trimester	-1.56 (-2.82, -0.20)	0.02	0.04		-2.03 (-4.02, -0.04)	0.05	0.05		-0.88 (-2.54, 0.53)	0.24	0.84		-1.74 (-3.45, -0.03)	0.05	0.05		-1.74 (-3.62, 0.14)	0.07	0.28	
2nd trimester	-1.55 (-3.14, 0.04)	0.06	0.22		-1.70 (-4.10, 0.69)	0.16	0.52		-1.41 (-3.46, 0.64)	0.18	0.47	0.82	-0.58 (-2.64, 1.47)	0.58	0.72		-3.36 (-6.03, -0.69)	0.01	0.05	0.11
3rd trimester	0.64 (-0.69, 1.98)	0.35	0.66		1.11 (-0.97, 3.20)	0.30	0.41		0.32 (-1.42, 2.06)	0.72	0.75		1.09 (-0.60, 2.79)	0.21	0.83		-0.61 (-2.66, 1.45)	0.56	0.67	
P_{trend}	0.01				0.04				0.30				0.39				0.05			
Nitrate																				
average	-0.9 (-2.49, 0.69)	0.27	0.27		-1.41 (-3.32, 0.90)	0.25	0.25		-0.6 (-2.67, 1.48)	0.57	0.76	0.54	-1.89 (-4.03, 0.24)	0.08	0.08		0.29 (-2.22, 2.80)	0.82	0.98	0.20
1st trimester	-1.22 (-2.49, 0.03)	0.04	0.06		-2.25 (-3.92, -0.58)	0.01	0.02		-0.22 (-1.82, 1.38)	0.79	0.84		-1.81 (-3.45, -0.17)	0.03	0.06		-1.65 (-3.33, 0.74)	0.25	0.34	
2nd trimester	0.19 (-1.02, 1.4)	0.75	0.99		0.72 (-1.22, 2.66)	0.47	0.52		-0.45 (-2.1)	0.57	0.57	0.62	0.37 (-1.16, 1.91)	0.63	0.72		0.39 (-1.78, 2.56)	0.72	0.96	0.79
3rd trimester	0.25 (-0.87, 1.39)	0.66	0.66		0.69 (-0.95, 2.34)	0.41	0.41		-0.3 (-1.82, 1.22)	0.70	0.75		0.06 (-1.29, 1.42)	0.93	0.93		0.64 (-1.47, 2.75)	0.55	0.67	
P_{trend}	0.16				0.02				0.93				0.14				0.58			
PEC																				
average	-1.18 (-2.87, 0.50)	0.17	0.26		-1.87 (-4.42, 0.68)	0.15	0.20		-0.72 (-2.02, 0.59)	0.52	0.76	0.83	-2.28 (-4.55, -0.00)	0.05	0.08		0.04 (-2.64, 2.72)	0.98	0.98	0.2
1st trimester	-1.47 (-2.72, -0.23)	0.02	0.04		-2.61 (-4.36, -0.86)	<0.001	0.01		-0.33 (-2.02, 1.35)	0.70	0.84		-2.85 (-3.77, -0.32)	0.02	0.02		-1.41 (-3.29, 0.47)	0.14	0.23	
2nd trimester	0.01 (-1.20, 1.3)	0.99	0.99		0.51 (-1.56, 2.57)	0.63	0.63		-0.6 (-2.26, 1.07)	0.48	0.57	0.61	0.3 (-1.14, 1.09)	0.72	0.72		-0.02 (-2.37, 2.33)	0.99	0.99	0.76
3rd trimester	0.23 (-0.93, 1.48)	0.65	0.66		0.56 (-1.23, 2.35)	0.40	0.41		-0.34 (-1.97, 1.3)	0.69	0.78		0.34 (-1.32, 1.99)	0.85	0.93		0.5 (-1.77, 2.77)	0.67	0.67	
P_{trend}	0.09				0.01				0.39				0.18				0.40			

用(交互作用 $P > 0.05$)。当根据怀孕期间母亲的碘水平分层时，妊娠早期硫氰酸盐、硝酸盐和PEC浓度与后代神经发育的显著负相关仅在具有妊娠期碘缺乏水平的妇女中观察到。没有观察到母亲暴露于高氯酸盐、硫氰酸盐或硝酸盐与后代PDI(精神运动发展指数)的显著关系。高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐暴露与母体碘水平对子代神经发育无显著交互作用(交互作用 $P > 0.05$)。

在没有HDP(妊娠期高血压)和GDM(妊娠期糖尿病)的女性($N = 911$)中，三种分析物与后代神经发育之间的关系如图1所示。调整协变量后，妊娠中期尿硫氰酸盐浓度与子代MDI评分呈显著负相关。妊娠期平均硫氰酸根浓度也与后代MDI评分降低显著相关。这些结果与所有参与者的初步分析相似。

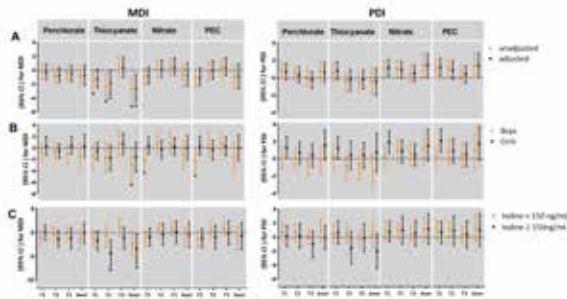


图1. 母体高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐暴露与后代神经发育的关系[精神发育指数(MDI)和精神运动发育指数(PDI)]

图2显示了妊娠期和儿童期目标分析物浓度与后代神经发育的关系。在调整协变量(图2A1)后, 妊娠早期硫氰酸盐的双倍增加与后代MDI评分降低4.82分相关。然而, 没有发现1岁时目标分析物浓度与后代神经发育有显著关联(图2A1和A2)。同样, 当检查怀孕期间和2岁时这三种分析物浓度与后代神经发育的关系时, 只有妊娠早期和妊娠中期硫氰酸盐浓度与MDI评分下降有显著相关性(图2B1)。对孕早期、中期和晚期, 以及1岁和2岁时三种分析物浓度与

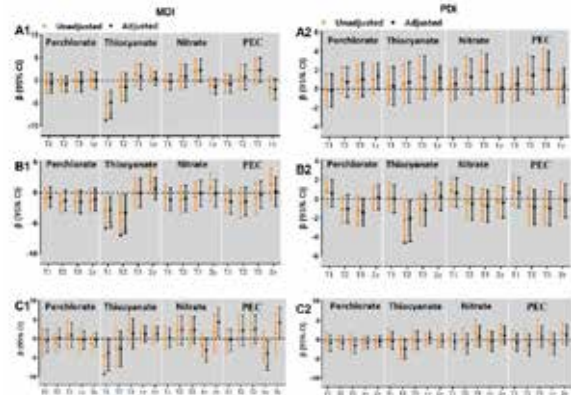


图2. 不同时期尿高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐浓度与后代神经发育的关系

后代神经发育的分析也显示, 孕早期硫氰酸盐浓度与后代MDI评分之间存在显著关系(图2C1)。当将妊娠期和儿童期暴露纳入同一模型时, 只有孕早期和孕中期暴露与儿童神经发育显著相关(图2)。这些发现与所有参与者的初步分析相似。

表6. 尿高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐浓度与后代PDI评分的关系(N = 1028)

Chemicals	All				Boys				Girls				In utero <150 µg/L				In utero >150 µg/L				P _{interaction}
	β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR		β^a (95% CI)	P	P-FDR		
Perchlorate																					
average	0.50 (-0.55, 1.56)	0.35	0.46		-0.24 (-1.65, 1.18)	0.74	0.74		1.45 (-0.14, 3.04)	0.07	0.22	0.17	0.59 (-0.87, 2.05)	0.43	0.57		0.07 (-1.54, 1.69)	0.93	0.93		0.57
1st trimester	0.54 (-0.32, 1.40)	0.22	0.29		-0.27 (-1.48, 0.93)	0.66	0.99		1.43 (0.21, 2.65)	0.02	0.03		0.55 (-0.98, 1.88)	0.30	0.40		0.07 (-1.24, 1.39)	0.91	0.91		
2nd trimester	0.22 (-0.94, 1.09)	0.62	0.82		-0.02 (-1.21, 1.17)	0.98	0.98		0.41 (-0.84, 1.66)	0.52	0.68	0.43	0.43 (-0.66, 1.45)	0.46	0.46		0.25 (-1.42, 1.93)	0.77	0.77		0.54
3rd trimester	-0.29 (-1.33, 0.60)	0.52	0.74		-0.50 (-1.69, 0.69)	0.41	0.59		-0.05 (-1.38, 1.27)	0.94	0.94		0.12 (-0.96, 1.20)	0.83	0.83		-1.41 (-3.17, 0.36)	0.12	0.47		
P _{time}	0.49				0.85				0.16				0.67				0.44				
Thiocyanate																					
average	-0.40 (-1.87, 1.06)	0.59	0.59		-1.07 (-3.07, 0.94)	0.33	0.46		0.41 (-1.76, 2.57)	0.71	0.71	0.42	-0.02 (-1.97, 1.93)	0.98	0.98		-1.23 (-3.55, 1.09)	0.30	0.44		0.25
1st trimester	0.46 (-0.52, 1.44)	0.36	0.36		-0.02 (-1.46, 1.42)	0.97	0.99		0.91 (-0.39, 2.21)	0.17	0.17		0.28 (-1.04, 1.59)	0.68	0.68		0.28 (-1.28, 1.84)	0.73	0.91		
2nd trimester	-0.11 (-1.26, 1.04)	0.85	0.85		-0.44 (-2.10, 1.22)	0.61	0.81		0.35 (-1.21, 1.91)	0.66	0.66	0.78	0.85 (-0.51, 2.21)	0.22	0.29		-1.42 (-3.60, 0.77)	0.20	0.48		0.57
3rd trimester	-0.12 (-1.11, 0.88)	0.82	0.82		-0.59 (-1.83, 1.02)	0.59	0.59		0.50 (-1.14, 1.73)	0.68	0.94		-0.28 (-1.46, 0.89)	0.64	0.83		0.06 (-1.73, 1.85)	0.95	0.95		
P _{time}	0.78				0.94				0.60				0.51				0.59				
Nitrate																					
average	1.21 (-0.05, 2.48)	0.06	0.16		1.12 (-0.67, 2.91)	0.22	0.68		1.29 (-0.32, 3.09)	0.16	0.22	0.99	0.87 (-0.31, 2.50)	0.31	0.57		1.18 (-0.84, 3.19)	0.26	0.44		0.28
1st trimester	0.95 (-0.04, 1.87)	0.04	0.08		0.01 (-1.23, 1.24)	0.99	0.99		1.99 (0.69, 3.29)	0.00	0.01		0.78 (-0.40, 2.05)	0.23	0.40		0.71 (-0.68, 2.07)	0.31	0.86		
2nd trimester	0.7 (-0.24, 1.64)	0.15	0.52		0.88 (-0.47, 2.23)	0.20	0.51		0.39 (-0.91, 1.7)	0.56	0.66	0.98	0.76 (-0.38, 1.9)	0.19	0.29		0.97 (-0.88, 2.81)	0.30	0.48		0.23
3rd trimester	0.35 (-0.52, 1.22)	0.43	0.74		0.61 (-0.59, 1.82)	0.32	0.59		0.14 (-1.11, 1.38)	0.83	0.94		0.46 (-0.63, 1.54)	0.41	0.83		0.1 (-1.52, 1.72)	0.90	0.95		
P _{time}	0.15				0.47				0.65				0.37				0.62				
PEC																					
average	1.21 (-0.13, 2.55)	0.06	0.16		0.92 (-0.08, 2.82)	0.34	0.46		1.47 (-0.44, 3.39)	0.13	0.22	0.79	0.92 (-0.88, 2.72)	0.32	0.57		1.05 (-1.07, 3.17)	0.33	0.44		0.56
1st trimester	1.01 (-0.05, 1.97)	0.04	0.08		-0.11 (-1.42, 1.2)	0.87	0.99		2.23 (0.87, 3.59)	0.00	0.01		0.91 (-0.41, 2.24)	0.18	0.40		0.59 (-0.88, 2.07)	0.43	0.86		
2nd trimester	0.7 (-0.31, 1.71)	0.17	0.52		0.85 (-0.61, 2.31)	0.25	0.51		0.44 (-0.98, 1.84)	0.53	0.66	0.96	0.82 (-0.4, 2.05)	0.19	0.29		0.92 (-1.06, 2.9)	0.36	0.48		0.28
3rd trimester	0.28 (-0.44, 1.2)	0.55	0.74		0.49 (-0.78, 1.77)	0.45	0.59		0.12 (-1.2, 1.44)	0.86	0.94		0.41 (-0.74, 1.55)	0.49	0.83		-0.07 (-1.8, 1.67)	0.94	0.95		
P _{time}	0.17				0.59				0.63				0.34				0.73				

MKT-32057-A



如图3所示，在调整后的WQS（加权分位数和）回归模型中，妊娠早期和中期WQS指数与子代MDI呈负相关妊娠晚期WQS指数与子代MDI评分无显著相关性。妊娠期平均暴露WQS指数每增加一个单位，子代MDI评分降低2.07分。WQS结果表明，硫氰酸盐是目标分析物中导致后代智力发育障碍的主要因素(图2A)。WQS指数与子代PDI之间的相关性不显著(图2B)。妊娠期间共同暴露于目标分析物与后代神经发育的关系:BKMR（贝叶斯核机回归）分析。研究发现，在妊娠头三个月期间，同时暴露于这三种化学物质对后代MDI有显著的负面影响(图4A)。孕早期尿硫氰酸盐浓度(第75百分位vs第25百分位)与子代MDI以及其他两种分析物在第25、50或75百分位的暴露水平呈显著负相关(图4B)。图4C显示了这三种分析物与后代MDI之间的暴露反应关系，另外两种分析物在其第50百分位数处。孕早期接触硫氰酸盐与子代MDI呈倒u型关系(图4C)。三种分析物之间没有观察到相互作用(图4D)。

3 总结

本研究采用SCIEX Triple Quad™ System建立了尿液中高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐的检测方法，该方法灵敏度高，稳定性好，适用于大批量生物样本的分析。在这项研究中，基于中国武汉的一个出生队列，研究了产前暴露于高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐与后代神经发育的关系。妊娠前三个月尿硫氰酸盐和硝酸盐浓度与后代MDI下降显著相关，尤其是男孩和母亲在怀孕期间缺碘的人。此外，共暴露于这三种分析物(特别是在妊娠早期和中期)显著降低了MDI，并且观察到尿硫氰酸盐浓度与后代MDI之间呈倒u型关系。

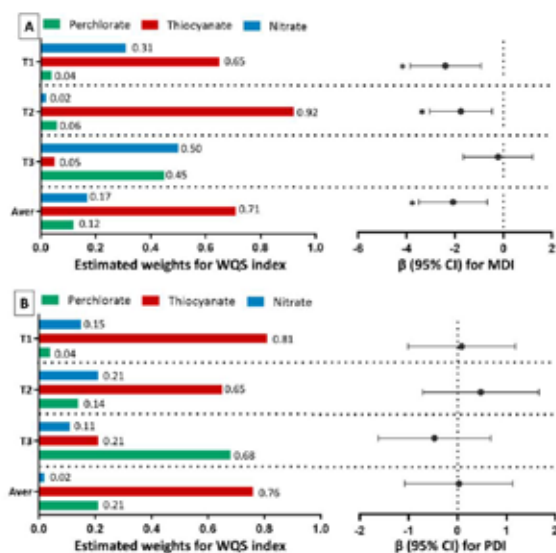


图3. 使用加权分位数和(WQS)回归模型(N = 1,028名参与者, N = 3,084份尿液样本)研究母体高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐共暴露与后代智力发展指数(MDI) (A)和精神运动发展指数(PDI) (B)的关系。

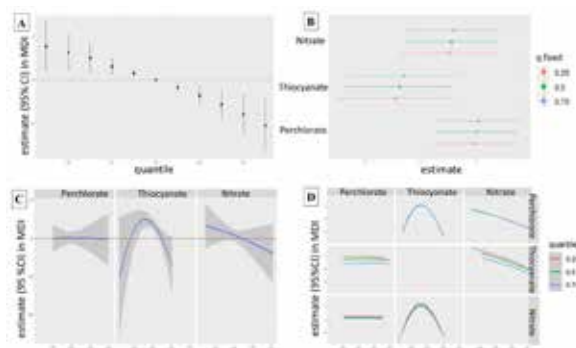


图4. 利用BKMR模型(N = 1,028名参与者, N = 3,084份尿液样本)研究孕早期产妇产尿高氯酸盐、硫氰酸盐和硝酸盐浓度与后代智力发育指数(MDI)的关系。



使用LC-MS/MS方法对中国六个特大城市人类尿液样本中的卤乙酸进行测定

Measurement of haloacetic acids in human urine samples from six megacities of China by LC-MS/MS

万延建¹, 赵刘清², 杨总², 刘冰洁², 郭立海²

Wan Yanjian¹, Zhao Liuqing², Yang Zong², Liu Bingjie², Guo Lihai²

¹ Wuhan Center for Disease Control and Prevention, Wuhan

² SCIEX Asia Pacific Application Support Center, Shanghai, China

Key word: TCAA, DCAA, Urine, Excretion rate, In-source fragmentation

引言

在水处理的氯化过程中氯化剂通过与水中的天然有机物反应产生消毒副产物 (DBPs)。卤乙酸 (HAAs) 是最常见的DBPs之一。有5种HAAs包括一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA) 和二溴乙酸 (DBAA), 受美国环境保护署 (USEPA) 监管。中国定期监测饮用水中的TCAA和DCAA, 并将其参考限值分别设定为100和50 $\mu\text{g/L}$ (GB 5749-2022), 部分原因是它们在五种HAAs中浓度相对较高。

尿TCAA已被证实是饮用经过氯化处理的自来水的生物标志物, 现有的人体研究表明, TCAA在体内代谢不良, 主要以尿液形式排出, 半衰期约为2-4天。大约75%被吸收的TCAA会以母体形式通过尿液排出体外。然而, DCAA、MBAA和DBAA的浓度通常被报道为低于检测限LOD, 因为它们代谢迅速或暴露剂量低。TCAA和DCAA已被确定可能对人体致癌。

此前, 一些研究使用电子捕获检测器检测尿液HAAs, 特异性较差, 无法区分靶峰和干扰。固相萃取和液液萃取已被用于样品预处理, 使用相对较大的样品体积 (可达10 mL) 或大量同位素标记的内标 (每个样品100-500 ng) 进行TCAA检测, 这些因素在一定程度上阻碍了先前HAA检测方法在生物监测中的应用。为了解决这些问题, 本研究建立了一种相对省力、灵敏的尿TCAA和DCAA检测方法。利用这种改进的方法, 我们测定了中国普通人群尿液样本中的HAAs浓度, 并进一步评估了地区、季节、城市/农村地区 and 人口特征对其浓度的影响。最后, 根据其尿液浓度计算HAAs的估计每日摄入量 (EDI)。

实验方法

1.1 样品前处理

晨尿尿样采集于50 mL聚丙烯 (PP) 管中, 用干冰运输至指定实验室, 保存于 -80°C , 待分析。在每个尿液样本的等分液 (0.1 mL) 中加入2 ng每种同位素标记的内标。然后将样品用甲酸水 (v/v, 5/10,000) 稀释至0.5 mL, 涡旋, 11000 g离心30分钟。过滤后的样品转移到琥珀色LC小瓶中, 在 -20°C 保存直到分析。

MKT-32056-A



1.2 液相色谱条件

色谱柱: CSH Fluoro-Pheny (150 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)

流动相: A为0.1%甲酸水; B为乙腈

流速: 0.3 mL/min

运行时间: 14.1分钟

梯度条件: 见表1

表1. 液相梯度洗脱程序

Time (min)	A %	B %
0	95	5
0.5	95	5
1.0	60	40
8.0	35	65
8.5	5	95
11.5	5	95
11.6	95	5
14.1	95	5

1.3 质谱条件

采集方式: MRM

扫描模式: 详细质谱条件见表2, MRM离子对见表3

表2. 质谱条件

质谱条件	参数
电喷雾电离 (ESI)	负模式
气帘气CUR (psi)	35
碰撞气CAD (psi)	Medium
喷雾电压IS (V)	-4500
温度TEM (°C)	450

表3. MRM参数

Analytes	Q1	Q3	DP(V)	CE(V)	RT (min)
TCAA 1	116.85	34.95	-35	-18	8.73
TCAA 2	118.85	36.95	-35	-18	8.73
DCAA 1	82.95	34.95	-50	-17	7.54
DCAA 2	84.95	36.95	-50	-17	7.54
TCAA-13C2	117.90	34.97	-40	-19	8.73
DCAA-d1	83.95	34.95	-50	-17	7.54

1.4 数据统计分析

TCAA的EDI (估计每日摄入量), 计算公式如下:EDI =C × V/F × BW, 其中C为经SG (比重) 调整后的尿样TCAA浓度; F为尿中TCAA的排泄分数; 根据国际放射防护委员会的数据, V是人体每日尿排泄量 (升/天), 估计男性约为1.6升/天, 女性约为1.2升/天; 根据中国国家卫生健康委员会的数据, BW是成年人 (≥20岁) 的体重, 估计男性和女性分别约为69.6和59.0 kg。计算的TCAA EDI与慢性参考剂量 (cRfD) 0.02 mg/kg-bw/day进行比较。

由于这些因素可能导致暴露源的变化, 环境污染物往往表现出区域、城市/农村、人口和季节差。因此, 我们试图研究这些因素是否会影响HAA暴露水平。考虑到TCAA浓度的非正态分布, 25、50和75百分位数被用来描述未调整和SG调整的尿TCAA浓度。使用Kruskal-Wallis检验来探讨城市和城市/农村地区在寒冷和温暖季节的差异。采用线性混合效应模型检验不同人口亚组间尿TCAA浓度的显著差异。模型采用限定最大似然法拟合, 采用固定效应 (年龄、性别、BMI) 和随机效应 (城市、城乡、季节) 进行拟合。采用SAS软件 (9.4版) 进行统计分析。在这些模型中, 经SG调整后的TCAA浓度采用自然对数 (ln) 变换, 以近似方差齐性和残差正态分布。



2 实验结果

2.1 测定结果

为了尽量减少尿液稀释对化学物质浓度的影响,使用尿SG来调整HAA浓度。 $CSG = C * [(SG_{median} - 1)/(SG - 1)]$, 其中C为测定浓度,SGmedian为所有尿样的SG值中位数,SG为每个尿样的比重。配置浓度为0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 ng/mL的校准曲线,线性相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。DCAA和TCAA的平均回收率分别为94.4%和96.5%。采用10倍信噪比法定测定TCAA和DCAA的仪器定量限(LOQ)分别为0.10和0.05 $\mu\text{g/L}$,考虑稀释系数和LOQ,相应的方法检出限分别为0.50和0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

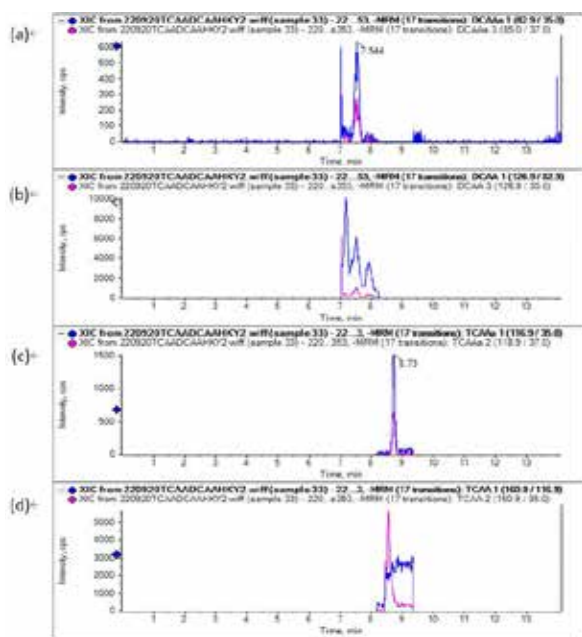


图1. 尿液样本中二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)的代表性色谱图:(a)DCAA源内裂解碎片做母离子;(b) DCAA常规离子;(c) TCAA源内裂解碎片做母离子;(d)TTCAA常规离子

采用源内裂解碎片作为前体离子进行多反应监测(MRM),DCAA具有较好的信噪比(图1a);在MRM中使用常规前体离子,可以观察到DCAA的严重干扰(图1b);采用源内裂解碎片作为MRM的前体离子,可以观察到TCAA对噪声的良好信号(图1c);在MRM中使用常规前体离子,可以观察到对TCAA的严重干扰(图1d)。日间精度($n=6$)和日内精度($n=6$)分别在8.3%和7.6%以内。

2.2 不同城市来源尿液种TCAA含量比较

6个城市经SG调整后的TCAA中位数浓度由高到低依次为:暖季 $13.3 \mu\text{g/L}$ (武汉) $> 10.3 \mu\text{g/L}$ (大连) $> 4.24 \mu\text{g/L}$ (上海) $> 3.15 \mu\text{g/L}$ (兰州) $> 2.51 \mu\text{g/L}$ (成都) $> 0.92 \mu\text{g/L}$ (太原),冬季 $9.62 \mu\text{g/L}$ (武汉) $> 8.95 \mu\text{g/L}$ (大连) $> 7.15 \mu\text{g/L}$ (上海) $> 2.40 \mu\text{g/L}$ (成都) $> 1.87 \mu\text{g/L}$ (兰州) $> 1.01 \mu\text{g/L}$ (太原)。不同城市间TCAA浓度差异显著($p < 0.0001$)。武汉(长江流域)TCAA浓度分析明显高于其他大部分城市。相比之下,太原(黄河流域)居民的尿TCAA浓度明显低于其他大多数城市。总体而言,长江流域TCAA浓度显著高于黄河流域($p < 0.0001$)。无论季节如何,大连(辽河流域)与武汉的浓度差异不显著,辽河流域与长江流域的差异也不显著。在长江流域内,无论是暖季还是冬季,成都的TCAA浓度都低于上海和武汉。

2.3 城乡来源尿液中TCAA含量比较

图2显示了城乡居民尿液TCAA浓度的显著差异。在暖季和冬季,6个城市居民的TCAA浓度都是农村居民的7-13倍。图3显示,温暖季节6个城市参与者尿液TCAA浓度(SG调整后中位数浓度: $10.3 \mu\text{g/L}$)显著高于寒冷季节参与者($8.55 \mu\text{g/L}$)($p < 0.01$)。特别是在武汉观察到显著的差异($p < 0.0001$)。相比之下,上海地区在寒冷季节尿液TCAA浓度明显较高。

MKT-32056-A

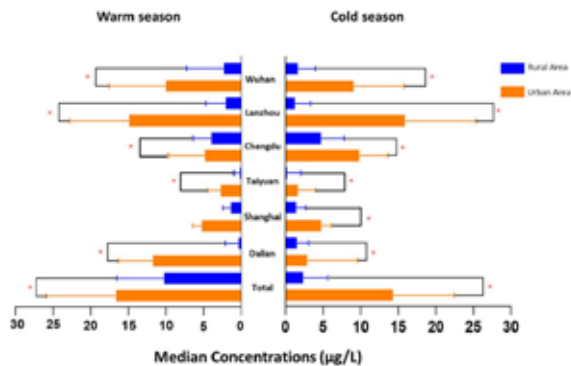


图2. 六市城乡成人不同季节尿TCAA浓度比较分析采用Wilcoxon秩和检验;*p < 0.05。

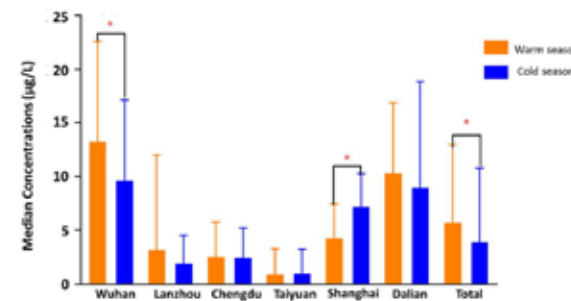


图3. 不同季节成人TCAA浓度中位数。由于不同季节重复采样，采用线性混合效应模型进行分析;*p < 0.05。

2.4 其他因素

表4显示，教育水平、城乡、流域和城市与TCAA浓度显著相关（ $p < 0.05$ ），而其他选定的人口统计学特征，如年龄、性别和BMI，与TCAA浓度无关。然而，教育水平与城市/农村地区相关（ $r = 0.5$ ； $p < 0.0001$ ），城市/农村地区对TCAA浓度的影响较大；流域与城市相关（ $r = 0.82$ ； $p < 0.0001$ ），城市的影响更大。因此，在随后的多变量分析中没有考虑教育程度和河流流域（表5）。

表4. 人口统计学特征对三氯乙酸(TCAA)浓度的影响

	Estimate*	t value	p
Age /years			
>60	Reference	–	–
46-60	0.07	0.52	0.60
20-45	0.09	0.63	0.53
Sex			
Female	Reference	–	–
Male	-0.11	-0.94	0.35
BMI /kg/m²			
Overweight (24)	Reference	–	–
Normal (18.5BMI<24)	0.03	0.25	0.81
Underweight (<18.5)	0.007	0.02	0.98
Education			
>high school	Reference	–	–
high school	-0.45	-2.65	0.01
<high school	-0.87	-6.34	<0.0001
Urban-rural area			
Rural	Reference	–	–
Urban	1.18	11.4	<0.0001
River Basin			
Yangtze River Basin	Reference	–	–
Yellow River Basin	-0.89	-8.65	<0.0001
Liao River Basin	0.03	0.18	0.85
City			
Central China (Wuhan)	Reference	–	–
Northwest China (Lanzhou)	-0.91	-6.98	<0.0001
Southwest China (Chengdu)	-1.23	-9.48	<0.0001
North China (Taiyuan)	-1.76	-12.90	<0.0001
East China (Shanghai)	-0.56	-4.05	<0.0001
Northeast China (Dalian)	-0.40	-2.91	0.0037

* 采用线性混合效应模型(LMM)进行分析。



表5显示了基于多变量模型的与TCAA暴露水平相关的因素，包括城市、季节、地区、年龄、性别和BMI。结果显示，城市、季节和城乡地区对尿TCAA浓度有显著影响（ $p < 0.05$ ）。

表5. 独立预测变量的多变量分析

Independent variables	Estimate*	t	p
City			
Central China (Wuhan)	0.60	4.19	<0.0001
Northwest China (Lanzhou)	-0.36	-2.23	0.03
Southwest China (Chengdu)	-0.72	-4.23	<0.0001
North China (Taiyuan)	-1.21	-7.62	<0.0001
East China (Shanghai)	-0.05	-0.31	0.76
Northeast China (Dalian)	Reference	–	–
Season			
Warm	0.20	3.56	0.0004
cold	Reference	–	–
Urban-rural			
Urban	1.15	13.51	<0.0001
rural	Reference	–	–
Age (continuous)	0.0003	0.09	0.93
Sex			
male	-0.16	-1.9	0.06
female	Reference	–	–
BMI (continuous)	-0.004	-0.27	0.79

* 采用线性混合效应模型(LMM)进行分析。

2.5 根据其尿液浓度计算HAA的估计每日摄入量(EDI)

表6显示了六个城市在两个季节中男性和女性的TCAA EDI。男性和女性之间的EDI没有差异。武汉受试者在暖季TCAA的EDI最高(男性1.16 $\mu\text{g}/\text{kg-bw/day}$ ，女性1.11 $\mu\text{g}/\text{kg-bw/day}$ ，对应于第95个百分点)，但仍远低于cRfD的0.02 $\text{mg}/\text{kg-bw/day}$ ，表明TCAA的EDI对一般中国成年人来说是相对安全的。然而，幼儿和儿童的暴露评估需要进一步调查。

表6.TCAA每日摄入量(EDI; $\mu\text{g}/\text{kg-bw/day}$)

	Ordinary exposure scenario		High exposure scenario	
	Male	Female	Male	Female
Warm season				
Total	0.19	0.15	0.89	0.87
Central China(Wuhan)	0.36	0.40	1.16	1.11
Northwest China(Lanzhou)	0.17	0.09	0.87	0.48
Southwest China(Chengdu)	0.09	0.08	0.25	0.24
North China(Taiyuan)	0.03	0.04	0.39	0.48
East China(Shanghai)	0.13	0.11	0.33	0.48
Northeast China (Dalian)	0.31	0.29	0.67	1.08
Cold season				
Total	0.09	0.12	0.91	0.73
Central China(Wuhan)	0.27	0.31	1.11	0.71
Northwest China(Lanzhou)	0.07	0.08	0.32	0.67
Southwest China(Chengdu)	0.05	0.07	0.20	0.33
North China(Taiyuan)	0.03	0.04	0.44	0.28
East China (Shanghai)	0.16	0.21	0.56	0.77
Northeast China(Dalian)	0.27	0.25	1.00	0.75

3 总结

本研究建立了一种简单、灵敏度高的尿TCAA和DCAA检测方法。提示尿TCAA在中国人群中的检出率是高，但在不同地区有所不同。然而，DCAA很少被检测到。较高的TCAA浓度更有可能出现在中国中部、城市地区和暖季。在大多数城市，温暖季节通常有较高的TCAA浓度；而对于沿海城市上海，海水入侵可能导致冷季TCAA浓度升高。



高通量非靶向代谢组学研究低浓度的六溴环十二烷同分异构体对拟南芥代谢的影响

Effects of low-levels of three hexabromocyclododecane diastereomers on the metabolic profiles of pak choi leaves using high-throughput untargeted metabolomics approach

郭琳琳、张艳伟、刘冰洁、李立军、郭立海
Guo Linlin, Zhang Yanwei, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai
SCIEX China

Key Words: HBCDs diastereomers, Metabolomics, Phytotoxicity, Mechanism, MarkerView™, TripleTOF® 6600

六溴环十二烷 (HBCDs)，作为一种隔热阻燃剂，广泛用作建筑材料、室内装潢纺织品等产品^[1]。HBCDs于2013年被斯德哥尔摩公约列为一种新型持久性有机污染物^[2]，其在环境中的半衰期长（在空气、水和沉积物中的半衰期分别为51、1440和5760h），还具有迁移性和生物蓄积性，因此，在环境中广泛传播^[3]。由于其广泛的应用和持续污染的特性，HBCDs无论是在非生物样本还是生物样本中都被检测到，并且具有很高的浓度水平^[4]。但是，HBCDs在植物中的暴露对生理代谢的研究尚属空白。

通过代谢组学方法可以识别多种生物标志物，这些生物标志物的识别将有助于阐明HBCDs潜在的毒性机理。代谢组学方法已被用于研究HBCDs对动物（包括小鼠和HepG2细胞）的毒性。然而，据我们所知，HBCDs在植物体内的毒性还没有使用代谢组学方法进行研究。HBCDs有16种立体构象，其中 α 、 β 、 γ -HBCDs几乎占环境中HBCDs总量的100%，是最受关注的目标HBCDs。这三种HBCDs在萝卜、小麦的叶和根中均已被检测到。从田间环

境中采集样本，检测到萝卜叶片中HBCDs浓度最高，达到27.8 ng/g干重 (dw)，且叶片中HBCDs浓度高于根部。在实验室中培养拟南芥非常容易，生长周期短，约30天左右，可以大大提高实验效率。因此，本实验主要研究HBCDs对拟南芥的毒性及其机理。

技术特点

- 1、TripleTOF® 6600质谱系统，配备DuoSpray™ Turbo V™ 离子源（见图1），专利技术的 DuoSpray™ Turbo V™ 离子源使用增强的气流动力学和优化的加热器装置，可耐受更高的流速，提供了更强的抗污染能力和更好的稳定性，从而提高样本检测结果的可靠性和重现性。因此，对于复杂基质样品可以实现更简单的前处理。
- 2、实验通过TOF MS-IDA-MS/MS模式采集数据，可以实现一针进样，同时采集化合物的一级母离子和二级子离子。
- 3、组学分析时，通过MarkerView™软件分析差异成分，找出有统计学意义的差异组分，以便进行进一步的化合物鉴定、代谢通路和毒性机理分析。

RUO-MKT-02-10504-ZH-A



实验方法

样品准备: 水培实验用拟南芥种子，用 10% H₂O₂ 溶液消毒10分钟，再用纯净水冲洗干净。将种子在湿润的滤纸上发芽2-3天，发芽后的种子播种后，生长约10天（至四叶期）。将幼苗在自来水中清洗，去除附着的颗粒，然后小心翼翼地将幼苗转移到盛有营养液的玻璃罐中。三组暴露组分别以含有 α-HBCDs、β-HBCDs 和 γ-HBCDs 营养液进行培养，对照组为不含HBCDs的营养液培养，每组进行6个平行样本。分别采集处理后的第7天和第21天收集叶片样本，立即冷冻于液氮中，所有样品置于-80℃冰箱中储存。

样品制备: 叶片用液氮冷冻研碎，然后用冷冻干燥机进行冷冻干燥。称取20毫克的样品，转移到2 mL的离心管中。添加4种非内源性代谢物（L-tryptophan-d5、d3-癸醇肉碱、DG（12:0/12:0）、PC（17:0/17:0））。分析时，依次加入甲醇200 μL，MTBE 540 μL，水360 μL，涡旋30 s。室温下静置10 min，溶液出现分层，将两相溶液都转移到新离心管中。在氮气作用下缓慢吹干，加入0.1 mL溶剂（甲醇/水= 1:4）中复溶。13000 r/min离心5 min后，将上清液转入样品瓶中进行分析。

仪器设备

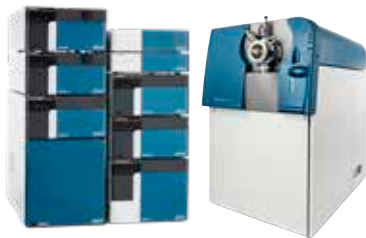


图1. SCIEX Exion LC™ 液相系统+TripleTOF® 6600* 质谱系统。

色谱条件:

ZORBAX SB-Aq柱，2.1 × 100 mm，1.8 μm
进样量：5 μL；
自动进样器温度：4℃；
流速：0.35mL/min
梯度程序如下:

Time (min)	A%，水 (含0.1%甲酸)	B% 乙腈
0	95	5
1	95	5
4	80	20
13	60	40
14	20	80
15	0	100
15.1	95	5

质谱条件:

源参数	采用ESI源	正、负离子模式
TOFMS	CUR	30 psi
	GS1	50 psi
	GS2	50 psi
	IS	+4500 V、-4500 V
	TEM	500℃
TOFMS	Declustering Potential (DP)	80 eV
	Collision Energy (CE)	10 eV
	TOF Mass Range	100-1250 Da
TOFMSMS	High Sensitivity mode	
	MS/MS Mass Range	50-1250 Da
	Collision Energy (CE)	35 eV
	CE Spread (CES)	15 eV

RUO-MKT-02-10504-ZH-A



高性能的TripleTOF® 6600质谱系统，搭载SCIEX Exion LC™ 液相色谱系统，对于数据的采集提供强有力的硬件支持，完全满足代谢组学的检测需求。

数据分析工具

通过MarkerView™软件进行PCA主成分分析（此方法可比较多个样本的数据，揭示数据集间的分组，并在得分图中用图形显示分组情况。从载荷图中可以获得样品聚类有用的信息，并且能够说明哪些代谢物或生物标记物被向上或向下调节。主成分变量分组可帮助发现离子峰之间的关系，并将相关的峰手动或自动分配到一个特定组中。）

采用MarkerView™软件进行t检验分析，计算出三个HBCDs同分异构体暴露组与对照组在同一时间点植物代谢过程的影响，得出各峰的响应对比和p值，用 $p < 0.05$ 的峰值来指示潜在的生物标志物。用t检验分析不同时间点和处理之间代谢物的变化，用Bonferroni校正法调整p值进行多重检验。

数据结果

- 1、对采集的数据通过的PCA分析，结果显示四组样品之间有明显差异，各组样品内的平行性好，采集样品数据质量高，分组情况如图2所示。
- 2、根据t检验中 $p < 0.05$ 的峰，筛选出来暴露组和对照组之间的有显著差异60个峰，并将这些峰进行具体分析和鉴定，包括9种氨基酸、7种核酸、6种苯丙氨酸、5种脂肪酰类化合物、3种黄酮类化合物、2种有机酸、2种维生素及其辅助因子。以及其他的19个代谢物。
- 3、将异黄蛋白、绿原酸、乳糖、甘油-3-磷酸胆碱（GPC）、 β -D-葡萄糖、木质素、芥子酸、4-乙酰氨基丁醛、芦丁、同香草酸、脯氨酸、咖啡酸、3-甲氧基-4-羟苯乙醇醛（MHPGA）13种代谢产物作为判断植物是否HBCDs中毒的生物标志物。
- 4、拟南芥在三种HBCDs同分异构体浓度为0.05ng/mL溶液中的培养和累积后，得出结论，三种HBCDs在白菜叶中的毒性顺序依次为 γ -HBCD $>$ α -HBCD $>$ β -HBCD。

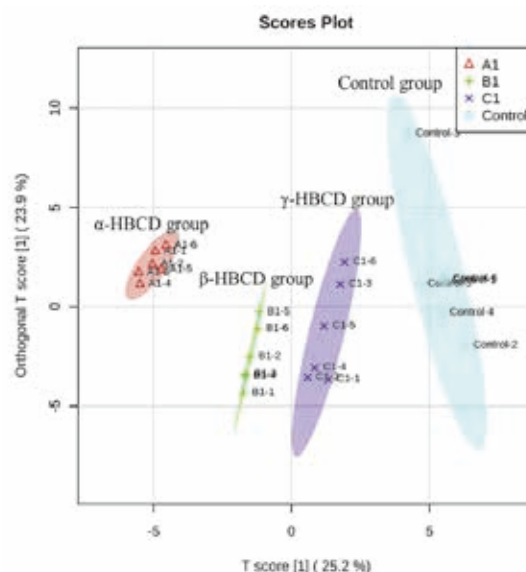


图2. 各组样品的SCORE图^[1]。

- 5、HBCDs可诱导脂质代谢、碳水化合物代谢、氨基酸代谢、其他次生代谢产物生物合成等。多种代谢途径均发生显著变化（如图3所示）。
- 6、HBCDs的毒性机理为：HBCDs抑制葡萄糖转运和减少糖酵解代谢酶，由于HBCDs干扰通过膜蛋白的氨基酸运输，降低了 Na^+/K^+ ATP酶和ATP水平，细胞壁对HBCDs的吸附可能进一步抑制氨基酸和碳水化合物的吸收。ATP的减少和糖酵解的抑制进一步影响脂质、碳水化合物、核苷酸、氨基酸和次生代谢产物的代谢。HBCDs能透过细胞壁和细胞膜，激活抗氧化活性体系，通过上调脱氢抗坏血酸、黄酮类化合物（木犀草素、芦丁）和脯氨酸，抑制ROS的积累，减轻对植物细胞的氧化损伤；同时，信号分子（水杨酸）引发了植物的次生代谢，莽草酸酯（分支酸、琥珀酸和酪氨酸）和木质素（芥子酸、绿原酸和松柏醛）的上调可能是为了提高防御系统中的黄酮类化合物（木樨草素和芦丁）的水平，进一步抵抗HBCDs毒性损伤。最终，HBCDs的毒性损伤与植物胁迫反应达到平衡状态。



图3. 与脂质、碳水化合物、核苷酸、次生代谢物和氨基酸代谢相关的代谢物发生显著变化^[1]。

本文研究了HBCDs三种同分异构体在白菜叶中的代谢和毒性机理。数据结果表明, HBCDs的三种同分异构体的毒性顺序为 γ -HBCD > α -HBCD > β -HBCD。13种代谢物被鉴定为潜在的生物标志物, 用于辨别植物叶片中HBCDs毒性的存在。HBCDs可诱导脂质、碳水化合物、氨基酸和其他次生代谢产物的生物合成的改变。推断出HBCDs的毒性机理为吸附细胞壁、抑制转运酶活性影响多种代谢途径发生显著变化, 同时激活抗氧化系统, 减少氧化损伤, 触发植物的次生代谢, 促进防御化合物的生物合成, 更好防御HBCDs带来的毒性损伤。

- 本实验展示了TripleTOF® 6600 质谱系统 in 环境代谢组学领域的优势，获得高分辨率的质谱数据（TOF-MS和TOF-MS/MS），能够提供高效快捷一体化的解决方案，为客户提供强有力数据支持。该方法的主要技术特点如下：
- 配备了DuoSpray™Turbo V 离子源的TripleTOF® 6600质谱

参考文献

RUO-MKT-02-10504-ZH-A



手性农药戊唑醇对生菜代谢组和脂质组的立体选择性影响

Stereoselective metabolomic and lipidomic responses of lettuce (*Lactuca sativa* L.) exposing to chiral triazole fungicide tebuconazole

赵刘清¹, 贺泽英², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Zhao Liuqing¹, He Zeying², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

SCIEX China¹

农业部农产品质量安全环境因素控制重点实验室, 农业农村部环境保护科研监测所, 天津, 中国²

Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture, Agro-Environmental Protection Institute, Tianjin, PR China²

Keywords: Tebuconazole; Stereoselective; Metabonomics; Lipidomics; Lettuce

1、引言

三唑类杀菌剂是目前应用最为广泛的杀菌剂品种之一, 超过84%的三唑类杀菌剂具有手性。其外消旋体和对映体在农产品中的对映体选择性残留动态及对非靶标生物的选择性毒性已有较多研究报道。但是农药施用后对农产品自身营养功能品质和代谢影响的研究甚少。目前基于质谱技术的靶向和非靶向代谢组学技术已经得到了较为广泛的应用, 能够在代谢物水平上研究生物体对外源污染物的应激反应。为了深入研究三唑类杀菌剂施用后农产品品质的变化情况, 本实验选取戊唑醇, 以生菜为研究目标, 在对映体水平上考察戊唑醇对生菜代谢和脂质的立体选择性影响。

实验方案的优势和特点如下:

- 1、实验建立基于超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱的蔬菜代谢组学和脂质组学的非靶向代谢组学方法。研究了戊唑醇外消旋体和不同手性对映体对生菜代谢组和脂质组的立体选择性影响。
- 2、在超快的扫描速度下 (133Hz), 实现一针进样同时获得样本中全面丰富的一级和二级质谱图信息, 并且兼顾分辨率和灵敏度, 使得鉴定结果更加全面。该实验连续采集样本数天, 质控样品重复性好, 表明仪器具有强大的抗污染能力, 保证了整个方法具有优异的稳定性。
- 3、SCIEX OS软件结合高分辨天然产物二级标准谱库, 可快速进行谱库的匹配, 保证鉴定的结果快速、准确, 通过通路分析发现戊唑醇对生菜的碳水化合物代谢、氨基酸代谢、核酸代谢、苯丙素和类黄酮代谢、维生素和脂类代谢等有影响。
- 4、结果表明, 戊唑醇对生菜的植物代谢和脂类代谢均有显著影响, 且具有显著的立体选择性, 戊唑醇对生菜具有立体选择性毒性。

RUO-MKT-02-14989-ZH-A



2、实验方法

2.1 样品前处理

样品使用液氮研磨成细粉，然后使用冷冻干燥机（Christ Alpha-4, Osterode, 德国）冻干。称取20毫克的粉末，在萃取过程中分别加入甲醇200 μ L、MTBE 540 μ L 和水360 μ L，在加入溶剂前后分别旋涡30 s。自动震荡提取5 min后，室温静置平衡10 min使固液分离。将离心管在4 $^{\circ}$ C，15 000 rpm条件下离心10 min。上层为MTBE（甲基叔丁基醚）相，含有脂类等相对疏水的代谢物；下层为甲醇和水，含相对亲水的代谢物。从MTBE相取300 μ L 上清液，从甲醇和水相取250 μ L，分别置于2 mL 塑料离心管中。将上清液在40 $^{\circ}$ C水浴条件下氮吹至近干。MTBE相使用1 mL溶剂（乙腈/异丙醇/水= 65:30:5，v/v/v）复溶，然后在10 $^{\circ}$ C，15 000 rpm条件下离心10分钟后，将上清液转入样品瓶中进行脂质组分析。甲醇和水相氮吹后先使用100 μ L溶剂（甲醇/水= 1:4，v/v）复溶，然后在4 $^{\circ}$ C，15 000 rpm条件下离心10分钟，将上清液转入样品瓶中进行代谢组学分析。

对于代谢组学和脂质组学分析，每个样品分别取20 μ L 混合后制备成质量控制（QC）样品，用于数据采集过程中的质量控制。在数据采集过程中，每5个样品插入一针QC 样品。

2.2 质谱条件

质谱型号：ZenoTOF® 7600系统

采集方式：TOF MS-IDA-MS/MS

去簇电压DP: 60 V

碰撞能量CE: 35 $\pm$ 15 eV

一级质谱图扫描范围：100-1250 Da

二级质谱图扫描范围：50-1250 Da

扫描模式：详细质谱条件见表1

表1 质谱条件

质谱条件	参数
电喷雾电离（ESI）	正/负
气帘气CUR（psi）	35
碰撞气CAD（psi）	7
喷雾电压IS（V）	5500/-4500
温度TEM（ $^{\circ}$ C）	550
雾化气GS1（psi）	55
辅助雾化气GS2（psi）	55

3、结果与讨论

3.1 代谢组学分析

使用UPLC-QTOF-MS方法检测并半定量了数千种代谢产物。进行OPLS-DA是为了在监督模式下分析对照组和处理组之间的差异（图1）。可以看出，QC样品紧密聚集，表明数据质量良好且分析方法具有可重复性。三个处理组之间较好分离。这代表生菜在戊唑醇处理后代谢物水平发生变化，且戊唑醇不同对映体对生菜代谢物具有立体选择性影响。在对照组与处理组之间进行倍数变化（FC）分析和t检验，并通过对对照组与单个处理组之间的OPLS-DA分析筛选出VIP值> 1的代谢物。最后，筛选出p < 0.05，FC > 1.5 和VIP值> 1的显著变化的代谢物69个。

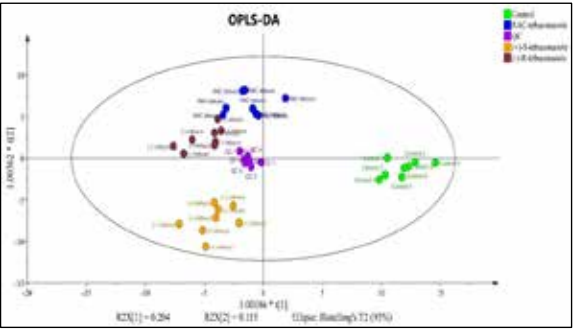


图1. 暴露于戊唑醇不同对映异构体生菜代谢物水平的正交偏最小二乘判别分析图（OPLS-DA）R2X（cum）= 0.78，R2Y（cum）= 0.91，Q2（cum）= 0.748

RUO-MKT-02-14989-ZH-A



在这69种代谢物中，使用本地二级库共鉴定出37个，包括氨基酸及其衍生物（10个），核苷酸（9个），维生素（7个），苯丙烷和类黄酮（3个），有机酸（4个）及其他（4个）。热图（图2）显示37种代谢物分为两组，戊唑醇暴露后23种代谢物上调，14种代谢物下调。在暴露于RAC-、(+)-S-和(-)-R-戊唑醇的生菜中均有21种代谢物有相同的变化趋势。5'-甲基硫代腺苷，腺嘌呤，2'-脱氧腺苷，4-羟基苯甲醛，松柏醛，肉豆蔻酸，泛酸，鸟嘌呤，L-苏氨酸，烟酸，葫芦巴碱，尿嘧啶和核黄素的水平显著上调，而S-5'-腺苷-L-甲硫氨酸，L-丙氨酸，咖啡酸，4-羟基-2-喹咪羧酸，芦丁，黄嘌呤，次黄嘌呤和黄蝶呤的含量显著下调。

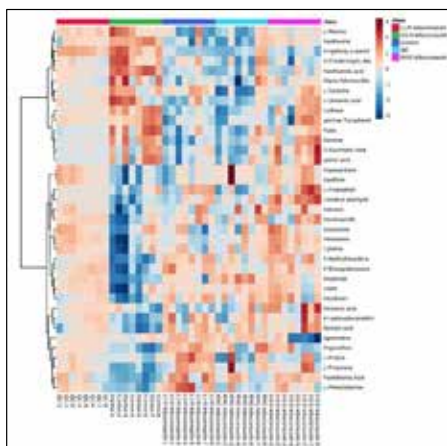


图2. 对照组和暴露组之间有显著变化的代谢产物的热图

对发生显著变化的代谢物进行了通路分析，发现戊唑醇对生菜的碳水化合物代谢、氨基酸代谢、核酸代谢、苯丙素和类黄酮代谢、维生素和脂类代谢均有影响（图3）。

在RAC-、(+)-S-和(-)-R-戊唑醇处理的样品中观察到代谢物的不同变化。戊唑醇刺激显著激活了核苷酸代谢和烟酸代谢网络，(+)-S-戊唑醇与(-)-R-戊唑醇处理组后碳水化合物代谢通路表现出显著的对映选择性差异。甘氨酸、丝氨酸和苏氨酸代谢通路中有5个代谢物在处理组后发生显著变化。苯丙素生物合成

通路有6个代谢物发生显著变化，其中芥子醛只在(+)-S-戊唑醇处理后显著上调。嘌呤代谢通路中有7个代谢物在处理组后发生显著变化，除黄嘌呤和次黄嘌呤之外，其余代谢物在不同暴露组处理后呈现出较统一的上调趋势（图4）。

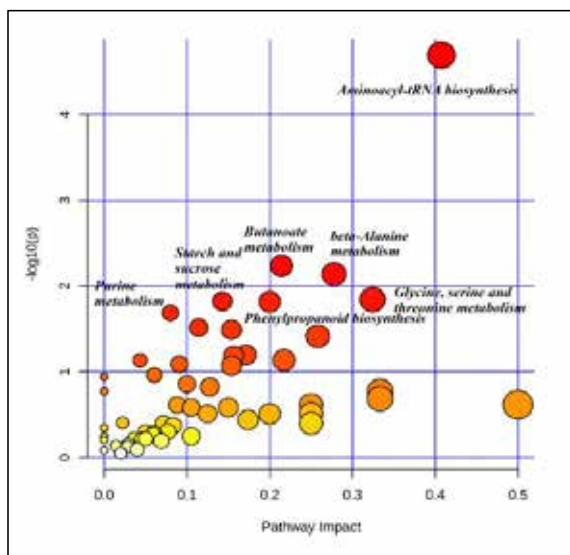


图3. 根据路径富集分析中的p值和路径拓扑分析中的路径影响值匹配的干扰路径(黄色到红色表示代谢物在数据中具有不同的显著性水平，红色 $p < 0.05$)

戊唑醇的施用会导致碳水化合物代谢中涉及的几种代谢物的水平发生变化，并且具有极大的对映选择性。在生菜中，Rac- 和 (-)-R-戊唑醇处理后，蔗糖含量显著下调，但在(+)-S-戊唑醇处理后，没有发现显著差异。对于其他一些代谢产物，D-果糖，D-葡萄糖和UDP- α -D-半乳糖，也观察到了相同的趋势（图4）。蔗糖是高等植物中的主要碳结构和运输形式，作为可溶性糖，它可能参与ROS产生的代谢途径。外源可溶性糖施用也能增强植物的抗氧化能力。杀菌剂处理后可溶性糖的减少可能是生菜对氧化应激的反应。

3.2 脂质组学分析

脂质组学数据按照代谢组学的方法进行分析，共检测206种脂质，OPLS-DA评分图（图5）也可以清楚地表现出处理组与对照组明显的区分。



图4. 戊唑醇暴露影响生菜的途径和相关代谢产物。(红色方块:上调;绿色方块:下调;黑色方块:无明显变化;从左到右, Rac-戊唑醇/对照, (+)-S-戊唑醇/对照, (-)-R-戊唑醇/对照。斜体表示初步鉴定的代谢物。虚拟框表示途径中的代谢物,但在本研究中未检测到)

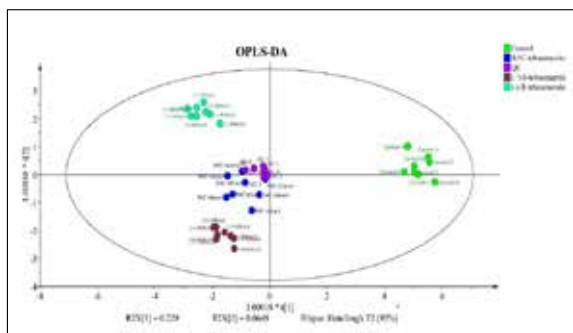


图5. 戊唑醇外消旋体和不同对映异构体对生菜脂质影响的正交偏最小二乘判别分析图 (OPLS-DA) $R^2X(\text{cum})=0.882$, $R^2Y(\text{cum})=0.947$, $Q^2(\text{cum})=0.763$

63种脂类在暴露组和对照组之间存在差异表达,包括7种游离脂肪酸、35种甘油磷脂、16种甘油酯和5种磷酸化衍生物甘油焦磷酸酯(DGPP)。这些脂质在生长过程中的生理调节和代谢中起着重要作用。在戊唑醇暴露后,63种脂质中有22种脂质下调,其他41种脂质上调(图6)。戊唑醇暴露后,各组游离脂肪酸均呈上调趋势。FFA 22:0、FFA 24:0、FFA 24:1对映选择性显著,只有(+)-S-戊唑醇暴露后,它们才上调,而Rac-和(-)-戊唑醇暴露后则没有变化。PC 32:4和PC 32:5的变化最大,分别增加4.32~8.36倍和5.57~12.52倍。甘油磷脂和甘油酯的变化趋势并不一

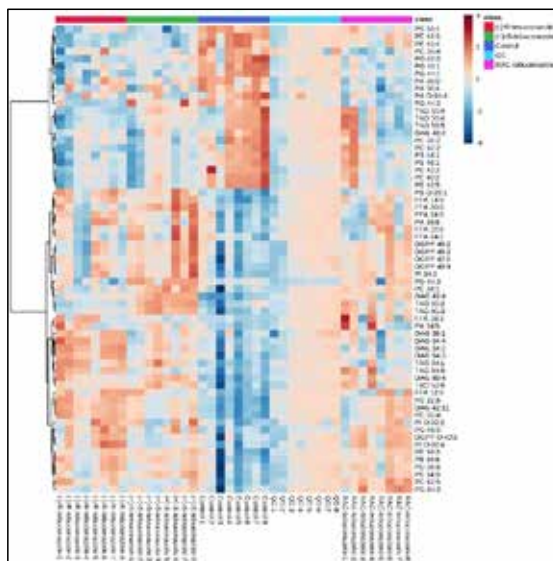


图6. 对照组和暴露组之间差异性脂类代谢产物的热图

致。总的来说,(-)-R-戊唑醇对甘油酯的影响比Rac-和(+)-S-戊唑醇更显著。

不饱和脂肪酸是植物细胞中的一类重要代谢物质,是细胞膜的主要组成成分,对调节细胞的生理功能起着重要作用。不饱和脂肪酸的合成始于饱和脂肪酸的去饱和作用,在 Δ^9 脂肪酸去饱和酶(SAD,硬脂酰-ACP去饱和酶)的作用下,催化合成棕榈油酸和油酸。棕榈油酸和油酸合成后离开叶绿体,然后被运到其他细胞器中继续进行去饱和作用,不同植物或同一植物的不同组织部位在合成不饱和脂肪酸种类和数量上存在差异;而编码不饱和酸去饱和酶的基因受到赤霉素、茉莉酸激素信号,以及温度、光照、胁迫等多种因子的表达调控。植物细胞膜中不饱和脂肪酸的变化是许多植物应对胁迫的重要生理反应。膜中脂肪酸的饱和度越高,膜的流动性越差。亚麻酸具有显著的抗氧化和抗炎活性,并且可以调节细胞膜的流动性,植物细胞可以使用亚麻酸来合成信号分子茉莉酸,从而激活植物抵抗昆虫伤害和许多病原体的防御能力并调节植物的生长。

RUO-MKT-02-14989-ZH-A



4、结论

本文使用SCIEX ZenoTOF® 7600系统建立了生菜代谢组学和脂质组学方法。戊唑醇的施用会引起生菜代谢组和脂质组的紊乱，具有立体选择性作用。共鉴定出100个特征代谢产物。戊唑醇对映体对生菜代谢的影响体系现在9个方面，包括碳水化合物代谢、氨基酸代谢、核酸代谢、苯丙素和类黄酮代谢、维生素、游离脂肪酸、甘油磷脂、甘油酯和DGPP。Rac-、(+)-S-和(-)-R-戊唑醇处理后，生菜部分代谢物表现出相同的变化趋势，部分代谢物表现出明显的立体选择性效应。本研究为手性三唑类农药戊唑醇对生菜的环境风险评价提供了依据。

RUO-MKT-02-14989-ZH-A



手性PCB 91在蚯蚓体内代谢组学和脂质组学的研究

Study on Metabolomics and Lipidomics of Chiral PCB 91 in Earthworm

李志远¹、贺泽英²、程海燕¹、刘冰洁¹、李立军¹、郭立海¹

Li Zhiyuan¹, He Zeying², Liu Bingjie¹, Li Lijun¹, Guo Lihai¹

SCIEX China¹

农业部农产品质量安全环境因素控制重点实验室, 农业农村部环境保护科研监测所, 天津, 中国²

Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture, Agro-Environmental Protection Institute, Tianjin, PR China²

Key words: PCB 91, Metabolomics, Lipidomics, TripleTOF™ 5600⁺ system, MarkerView™, LipidView™

背景

多氯联苯 (PCBs) 是一类重要的普遍存在的持久性有机污染物, 许多国家都禁止生产。但由于多氯联苯在某些工业过程中会产生, 比如电子垃圾回收, 油漆生产和粘合剂等。因此, 多氯联苯仍广泛存在于世界各地的空气、土壤、沉积物和生物样品中。实验室和流行病学研究表明, PCB暴露对人体健康有不良影响, 可能会导致癌症、神经系统疾病和其他非癌症疾病。

环境代谢组学 (Metabolomics) 已被广泛用于多氯联苯暴露的研究。代谢组学能够在一定条件下快速筛选大量代谢产物, 发现有意义的代谢趋势。代谢变化可以让我们深入了解环境毒理学和分子机制。这些机制支撑着有机体的正常功能与其环境之间的相互关系。液相色谱串联高分辨率质谱联用技术, 如UPLC-QTOF, 由于其灵敏度高、采集速度快、质量检测准确, 是一种热门的代谢组学研究技术。此外, 近年来, 脂质组学 (Lipidomics) 在组学研究中蓬勃发展, 脂质组学是代谢组学的一个子领域, 旨在检测和量化生物样本中脂类的存在。脂质在生物学中起着至

关重要的作用并已在人类疾病和植物科学中进行了研究。

技术特点

1. TripleTOF™ 5600⁺系统, 配备DuoSpray™ Turbo V™离子源 (见图1), Turbo V™离子源使用增强的气流动力学和优化的加热器配置提升更高流速下的可靠性、重现性和稳定性, 离子产量得以提高, 此外, 其提供了更强的抗污染能力和更好的稳定性, 对于复杂基质样品的分析可以实现更简单前处理要求。
2. 实验通过TOF MS-IDA-MS/MS模式采集数据 (见图2), 可以实现一针进样, 同时采集不同组分化合物的一级母离子和二级子离子。



图1. DuoSpray™ Turbo V™离子源。

RUO-MKT-02-10115-ZH-A

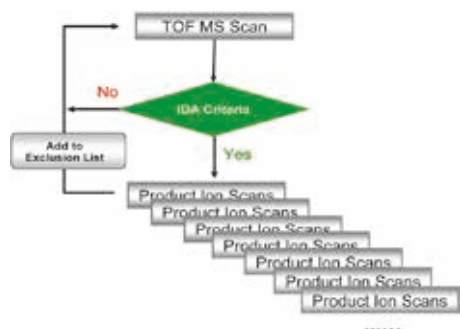


图2. TOF MS-IDA-MS/MS扫描模式。

3. 数据处理时，高分辨率 MS/MS 代谢物二级谱库是分析大批量 MS/MS 数据的最快方式，可用于进行准确的化合物检测与鉴定，供实验室提高效率和缩短结果处理时间。
4. 通过LipidView™软件可以依据模板方法自动处理数据、可进行方法编辑和选择、鉴定脂质种类、全面消除同位素干扰、基于多内标的定量、可视化和结果报告。
5. 组学分析时，通过MarkerView™软件分析差异成分，找出有统计学意义的差异组分，进行标记。

实验方法^[1]

代谢组学和脂质组学

在代谢组学和脂质组学研究中，使用(+)、(-)和(±)-PCB 91对土壤进行污染，每次暴露的最终浓度为500 µg/kg_{dwt}。加入蚯蚓的土壤和质控土壤（每组10个重复），并在暴露10天后收集。将蚯蚓肠道内容物净化3h后，在液氮中快速冷冻，在球磨机中磨碎。均质样品转移到10 mL玻璃离心管中，用于代谢组学和脂质组学的研究（1 g作为脂质组学样品，0.5 g作为代谢组学样品）。

代谢组学和脂质组学样品制备

代谢组学样品制备：使用5 mL氯仿/甲醇/水混合物（20:50:20, v/v/v）进行萃取。加入萃取溶剂后，涡旋

3 min。重复提取三次合并萃取液，离心5 min，最后用甲醇稀释5倍，PTEE膜（0.22 µm）过滤，进行LC-MS/MS分析。

脂质组学样品制备：将3.75 mL氯仿/甲醇（1/2, v/v）加入含1 g样品的10 mL玻璃离心管中，涡旋，加入1.25 mL氯仿，涡旋，最后加入1.25 mL水，搅拌均匀。样品在室温下离心5 min，得到两相体系（上层为水相，下层为有机相）。收集下层有机相于1.5 g离心管中，40 °C水浴下氮气流下吹干，5 mL异丙醇复溶后，进行LC-MS/MS分析。

仪器设备

高性能的TripleTOF™ 5600+系统，搭载SCIEX Exion LC™液相色谱系统，对于数据的采集提供强有力的硬件支持，完全满足代谢组学和脂质组学的检测需求。



SCIEX Exion LC™ 液相系统
TripleTOF™ 5600+ 系统

色谱条件：

代谢组学

Phenomenex Kinetex C18柱，2.1 × 100 mm，2.6 µm

进样量2 µL；

柱温50°C；

流速：0.3 mL/min

梯度程序如下：



Time (min)	A%, 水 (含0.1%甲酸)	B%, 甲醇
0	90	10
1	90	10
8	10	90
12	10	90
12.1	90	10
15	90	10

脂质组学:

其他参数与代谢组学相同，梯度程序如下:

Time (min)	A%, 乙腈/水 (60/40, v/v) 含5 mM 乙酸铵	B%, 异丙醇/乙腈 (90/10, v/v) 含5 mM 乙酸铵
0	85	15
1	85	15
3	52	48
8	18	82
11	1	99
13	1	99
13.1	85	15
15	85	15

质谱条件:

源参数	采用ESI源	正、负离子模式
	CUR	35 psi
	GS1	55 psi
	GS2	55 psi
	IS	+5500V、-4500V
	TEM	550°C
TOFMS	Declustering Potential (DP)	80 eV
	Collision Energy (CE)	10 eV
	TOF Mass Range	100-1250 Da
IDA mode	Which exceeds	100 cps
TOFMSMS	High Sensitivity mode	
	MS/MS Mass Range	50-1250 Da
	Collision Energy (CE)	35 eV
	CE Spread (CES)	15 eV

数据分析工具

通过MarkerView™软件进行PCA主成分分析（此方法可比较多个样本的数据，揭示数据集间的分组，并在得分图中用图形显示分组情况。从载荷图中可以获得样品聚类有用的信息，并且能够说明哪些代谢物或生物标记物被向上或向下调节。主成分变量分组可帮助发现离子峰之间的关系，并将相关的峰手动或自动分配到一个特定组中。如图1所示。）此外，还通过MarkerView™软件进行了t检验，为了确定暴露峰值强度与对照组之间的差异。通过对对照组代谢产物和脂类的平均峰面积除以暴露组的峰面积，计算折线变化，并从MarkerView™导出p值。并研究了手性PCB 91暴露反应中涉及的代谢通路。

此外，对一针进样得到的高质量一级和二级质谱数据，使用SCIEX 专业的高分辨代谢产物二级谱库进行化合物鉴定，发现暴露组与对照组代谢产物存在显著差异（ $p < 0.05$ ）。另外通过LipidView™软件（LipidView™软件中脂质碎片数据库收录了50多个脂质类别，脂质碎片数据库中超过25,000条脂质种类信息，列出超过 600 种表征

MarkerView™ 软件

仅限研究使用，不可用于诊断程序。

MarkerView 软件是一个功能强大的程序，专为代谢组学和蛋白质组学生物标记物分析应用设计，可以让您迅速方便地查看在所有 SCIEX 质谱仪上采集的数据，进行测定复杂样品中内源性化合物的上调和下调变化。

- 功能强大的分析工具，无论在有分类还是无分类的工作流程中，都能便捷轻松地处理数据。
- 交互式可视化工具可以帮助您在进一步分析之前排除噪音和变量，如内源性代谢物。
- 分析数据由数据库驱动，轻松跟踪工作，并记录下游的生物标记物。
- 与 SCIEX 的 MALDI 和 ESI 质谱平台兼容，因此您可以使用最符合自己需求的系统。

LipidView软件

仅限研究使用，不可用于诊断程序。

LipidView 软件是一款数据可视化工具，可以对脂质质谱数据进行快速和准确的分子鉴定和定量。脂质碎片数据库中包含超过 25,000 条脂质碎片信息。LipidView 软件通过脂质碎片数据库中的脂质碎片和碎片离子质量进行碎片分析，并可能输出数字化和图形化的数据。适用于多种脂质分子种类，包括甘油酯和长链醇醚的分析。LipidView 软件简化了多个关键步骤，例如可识别脂质分子并自动处理数据。可进行方法编辑和选择，固定脂质碎片，全面消除背景干扰。基于多板的定量，可优化和快速报告。与 SCIEX QTRAP 或 TripleTOF 系统相结合，这种完整的硬件和软件包提供独一无二的数据采集和自动数据流程，可以进行脂质分析。

图1. MarkerView™和LipidView™软件。

RUO-MKT-02-10115-ZH-A



脂质碎片。如图1所示。)自动鉴定出暴露组和对照组之间存在显著差异的脂质。

数据结果^[1]

代谢组学数据结果

基于非靶向高分辨率数据(阳性和阴性模式)进行PCA分析,探索蚯蚓对两种阿托异构体和(±)-PCB 91暴露反应的潜在生物标志物。PCA分析显示其明确区分了阳性和阴性模式下的四组(对照组、(+)-、(-)-和(±)-PCB 91)。

t检验结果显示,108种代谢物因接触手性PCB 91而发生显著变化。通过高分辨二级谱库准确匹配,鉴定出42个代谢物,它们属于几个类别:氨基酸及其衍生物(15个代谢物)、核苷(11个代谢物)、脂肪酸(7个代谢物)、二羧酸(2个代谢物)、维生素(2个代谢物)和其他(5个代谢物)。结果见表1,其给出了已鉴定的代谢物信息,包括P-value值和fold change值。

手性PCB 91异构体对蚯蚓代谢的影响可能与其代谢途径有关。对显著变化的代谢产物进行了Pathway分析。发现了数百条通路,其中涉及的代谢物发生了显著变化的有氨基酸代谢、能量代谢、神经发育和核苷酸代谢等典型通路。

从15种氨基酸及其衍生物中观察到Glu、Gln、Phe、Leu、Pro、Asp及其参与神经发育的变化,涉及Phe、Tyr代谢、Gly、Ser、Thr代谢、Asp生物合成、Glu、Gln代谢等多种氨基酸通路。此外,脂肪酸生物合成途径中涉及的十二酸、硬脂酸和油酸,在神经系统发育过程中也起着多种信号通路的作用。这些代谢物在(+)-PCB 91暴露后均下调,(-)-和(±)-PCB 91暴露后未发生变化,显示出明显的立体选择性作用。苯丙氨酸调节神经发育和功能,Pro、Gln、Leu、His、Asn和Trp在神经递质功能中起重要作用。天冬氨酸和谷氨酸是主要的兴奋性神经递质,Ser也是一种新型的神经递质。腺苷,另一种神经递质,在(+)-PCB 91暴露后也有所下调。腺苷衍生物ADP在能量传递中起着重要作用,而各种好氧脱氢酶的辅酶

黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)在(+)-PCB 91暴露后也有所下调,其参与神经发育和氨基酸代谢。事实上,PCB暴露与神经退行性疾病有关。与正常对照组相比,遗传神经发育障碍患者的大脑中PCB 95水平更高。因此,参与神经发育的代谢物的下调提示蚯蚓暴露于手性PCB 91时存在立体选择性的神经效应。

TCA循环代谢产物的变化、脂肪酸生物合成以及部分氨基酸的变化表明手性PCB 91对蚯蚓能量代谢有影响。参与能量转移的腺苷、单磷酸腺苷(AMP)和ADP在(-)-和(±)-PCB 91暴露后上调,这一情况并不常见。作为能量来源的长链脂肪酸,以及细胞膜的成分,在(+)-PCB 91暴露后被下调。Gln和Asp也出现了同样的现象。

嘌呤、嘧啶、核黄素代谢受(+)-PCB 91的影响,基于AMP、dAMP、UMP、FAD、FMN等相关代谢物,表明核苷酸代谢也受到了干扰。

脂质组学数据结果

脂质组学数据按代谢组学描述的相同方式进行数据处理,PCA分析也显示出明显的组间差异。25种脂质在暴露组和对照组中有差异性表达,其中6种脂质为LPC,6种脂质为LPE,8种脂质为LPI,5种脂质为LPS。这些脂质P-value值和fold change值见表1,这些结果表明,PCB 91具有显著的立体选择性影响,(+)-阿托异构体暴露是导致蚯蚓脂质代谢紊乱的主要因素,代谢组学证实了这一点。

溶血磷脂(LPLs)是磷脂的去酰化形式,不仅是细胞膜的结构成分,而且是影响多种过程的生物活性分子,如致癌、神经发生、免疫、血管发育或代谢疾病的调控。LPLs包括溶血磷脂酸(LPA)、S1P、LPG、LPE、LPC、LPI和LPS,已被证明可诱导多种细胞反应,如刺激增殖、迁移、肥大细胞脱颗粒、抑制凋亡。最近的一项研究表明,LPS、LPI、LPA和S1P通过其特定的细胞表面GPCRs传递信号,LPC和LPE也被报道通过假定的GPCRs发挥作用。LPLs水平的变化表明手性PCB 91对细胞内信号传导和调控细胞生长发育具有立体选择性作用,这与代谢组学研究结果一致。



表1. 控制组和暴露组之间已鉴定代谢物和脂类的P-value值、fold change值^[1]。

class	name	(+)PCB 91		(-)PCB 91		Rac- PCB 91	
		p-Value	fold change	p-Value	fold change	p-Value	fold change
Metabolites	1-Methyladenosine	0.0106	1.84 ↓	0.8021	1.04 -	0.5034	0.91 -
	3-Methylxanthine	1.47E-08	1.66 ↓	0.0012	1.16 ↓	0.0025	1.20 ↓
	5'-Methylthioadenosine	9.96E-09	1.87 ↓	0.9718	1.00 -	0.8027	1.01 -
	Adenosine	5.69E-05	1.39 ↓	0.0503	0.83 ↑	0.0442	0.86 ↑
	Adenosine monophosphate	0.0037	0.84 ↑	1.04E-08	0.58 ↑	2.62E-09	0.56 ↑
	dAMP	2.01E-05	2.22 ↓↓	0.1044	1.02 -	0.9896	1.00 -
	ADP	0.0043	1.22 ↓	0.0005	0.74 ↑	3.11E-05	0.73 ↑
	Dodecanoic acid	5.69E-05	1.42 ↓	0.3943	1.08 -	0.0706	1.13 -
	FAD	4.44E-15	2.99 ↓↓	0.1275	1.11 -	0.2164	1.08 -
	FMN	1.29E-14	1.92 ↓	0.0902	1.07 -	0.0054	1.13 -
	Fumaric acid	3.77E-10	1.49 ↓	0.0046	1.09 -	0.0033	1.09 -
	Glucose 6-phosphate	4.05E-06	1.72 ↓	0.2599	1.11 -	0.0532	1.17 -
	Guanosine	6.82E-07	1.90 ↓	0.0431	1.17 ↓	0.4334	1.07 -
	Heptadecanoic acid	1.70E-10	1.74 ↓	0.6923	0.98 -	0.1662	1.06 -
	Indoleacrylic acid	1.49E-06	1.97 ↓	0.0065	1.33 ↓	0.0244	1.25 ↓
	L-Asparagine	0.0004	1.40 ↓	0.2560	1.10 -	0.6256	1.01 -
	L-Aspartate	5.90E-05	1.54 ↓	0.0263	1.22 -	0.1785	1.13 -
	L-Cystathionine	4.04E-06	1.35 ↓	0.0116	0.88 ↑	0.1646	0.93 -
	L-Glutamic acid	2.47E-07	1.65 ↓	0.0505	1.13 -	0.2117	1.08 -
	L-Glutamine	0.0008	1.22 ↓	0.3705	1.05 -	0.1100	1.02 -
	L-Histidine	0.0003	1.65 ↓	0.0605	1.26 -	0.3684	1.09 -
	Linoleic acid	4.08E-05	1.56 ↓	0.7321	0.97 -	0.2839	1.09 -
	L-Leucine	4.13E-06	1.83 ↓	0.0057	1.33 ↓	0.1438	1.15 -
	L-Malic acid	5.79E-10	1.41 ↓	0.0378	1.04 -	0.0092	1.06 -
	L-Methionine	6.77E-09	1.73 ↓	0.0005	1.24 ↓	0.0002	1.31 ↓
	L-Phenylalanine	1.19E-06	1.93 ↓	0.0245	1.25 ↓	0.2589	1.10 -
	L-Proline	0.0042	1.68 ↓	0.2076	1.02 -	0.6513	1.03 -
	L-Serine	9.75E-06	1.84 ↓	0.1667	1.12 -	0.2935	1.09 -
	L-Threonine	0.0001	1.93 ↓	0.0010	1.46 ↓	0.0420	1.29 ↓
	L-Tryptophan	2.66E-06	2.01 ↓↓	0.0090	1.35 ↓	0.0361	1.25 -
	Maltotriose	8.35E-07	1.75 ↓	0.2438	1.10 -	0.0262	1.21 -
	N-Alpha-acetyllysine	2.01E-07	1.62 ↓	0.0013	1.25 ↓	0.0057	1.18 ↓
	Nicotinic acid	3.70E-08	1.57 ↓	1.41E-06	1.39 ↓	2.86E-05	1.39 ↓
	N-Methyl-α-aminoisobutyric acid	5.14E-09	0.74 ↑	9.78E-09	0.66 ↑	1.21E-10	0.66 ↑
	Nonadecanoic acid	0.0866	1.12 -	3.74E-06	1.68 ↓	0.2994	0.91 -
	Oleic acid	1.16E-05	1.46 ↓	0.6999	0.98 -	0.2961	1.04 -
	Phthalic acid	8.11E-13	1.79 ↓	8.58E-06	1.21 ↓	0.0001	1.20 ↓
	Riboflavin	7.47E-12	2.16 ↓↓	0.6499	0.98 -	0.0798	1.09 -
	Stearic acid	5.95E-08	1.40 ↓	0.9748	1.00 -	0.0273	1.09 -
	Tridecanoic acid	2.12E-05	1.71 ↓	0.9180	1.01 -	0.3806	1.08 -
	Tryptophanol	7.37E-09	2.21 ↓↓	0.2996	0.89 -	0.6347	1.04 -
	Uridine 5'-monophosphate	6.50E-05	1.63 ↓	0.3979	1.09 -	0.7727	1.03 -
Lipids	LPC 16:0	9.48E-09	1.45 ↓	0.2627	0.95 -	7.28E-08	1.39 ↓
	LPC 18:0	2.32E-05	1.21 ↓	1.67E-10	1.87 ↓	0.2431	1.06 -
	LPC 18:1	4.12E-07	1.47 ↓	0.6731	0.97 -	4.03E-06	1.41 ↓
	LPC 20:3	0.0063	1.38 ↓	0.3831	0.91 -	0.0030	1.42 ↓
	LPC 20:4	8.04E-06	1.45 ↓	0.8222	1.02 -	2.23E-05	1.36 ↓
	LPC 20:5	7.30E-09	1.53 ↓	0.1008	1.08 -	1.96E-09	1.47 ↓
	LPE 18:0	3.25E-05	0.78 ↑	0.2275	0.95 -	0.1095	0.93 -
	LPE 18:1	2.26E-06	1.40 ↓	0.2775	0.91 -	0.1898	0.90 -
	LPE 18:2	1.5E-10	1.41 ↓	0.3320	0.96 -	0.0192	1.12 ↓
	LPE 20:1	0.00123	1.25 ↓	0.1764	1.10 -	8.13E-05	0.62 ↑
	LPE 20:4	5.65E-09	1.73 ↓	0.8286	1.01 -	0.8950	1.01 -
	LPE 20:5	1.34E-10	1.81 ↓	0.2557	0.95 -	0.9355	1.00 -
	LPI 16:0	4.64E-09	2.49 ↓↓	0.2579	1.10 -	0.1224	1.12 -
	LPI 18:1	1.14E-07	1.73 ↓	0.2550	1.07 -	0.0841	1.11 -
	LPI 18:2	5.58E-07	1.66 ↓	0.0239	1.17 -	0.0726	1.14 -
	LPI 20:1	8.77E-07	1.61 ↓	0.5267	1.04 -	0.3631	1.06 -
	LPI 20:2	1.91E-05	1.72 ↓	0.3467	1.09 -	0.0742	1.16 -
	LPI 20:3	3.88E-05	1.59 ↓	0.3122	1.07 -	0.3025	1.08 -
	LPI 20:4	1.41E-07	1.74 ↓	0.1038	1.10 -	0.1235	1.11 -
	LPI 20:5	0.00012	1.67 ↓	0.4654	1.07 -	0.9449	0.99 -
	LPS 18:1	1.99E-06	1.74 ↓	0.0894	1.13 -	0.2227	1.10 -
	LPS 20:0	5.56E-06	1.50 ↓	0.6885	0.97 -	6.35E-06	1.51 ↓
	LPS 20:4	8.20E-09	1.77 ↓	0.4449	0.92 -	0.3650	1.06 -
	LPS 22:1	8.88E-08	1.83 ↓	0.5695	0.97 -	0.5832	1.03 -
	LPS 22:4	7.86E-12	2.35 ↓↓	0.1748	1.09 -	0.1326	1.10 -

↓ down regulated; ↑ up regulated; - no significant change; ↓↓ down regulated with fold change over 2.

RUO-MKT-02-10115-ZH-A



结论^[1]

本文研究了手性PCB 91在蚯蚓体内的代谢作用。代谢组学和脂质组学分析表明，即使在低BSAF下与(-)-PCB 91相比，(+)-PCB 91显著改变了108种代谢物和25溶血磷脂的表达，这主要是由(+)-PCB91引起的，这显示出明显的立体选择性影响。本研究为手性多氯联苯暴露环境风险的综合评价提供了新的视角。

总结

本实验展示了TripleTOF™ 5600⁺ 系统在环境代谢组学和脂质组学领域的优势，获得高分辨率的质谱数据（TOF-MS和TOF-MS/MS），能够提供高效快捷一体化的解决方案，为客户提供强有力数据支持。该方法的主要技术特点如下：

1. 配备了DuoSpray™Turbo V 离子源的TripleTOF™ 5600⁺质谱系统，在数据采集时依靠高分辨数据采集模式（TOF MS-IDA-MS/MS扫描模式），整个组学样品采集过程只需一针进样，即可获得高分辨的一级数据，同时可以采集到更多的二级质谱数据，这就减少了分析人员需要多次采集数据的烦恼，大大缩短了数据采集的时间。
2. 化合物鉴定时，SCIEX代谢物高分辨MS/MS数据库可以进行数据匹配分析，此外，还可通过质量准确度、同位素丰度等信息进行高分辨数据解析，这就大大缩减实验人员结构解析耗费的时间和精力。

3. LipidView™软件中的数据库收录了大量脂质种类信息，用于脂质化合物的鉴定，软件可依据模板方法自动处理数据，这就为脂质的鉴定提供了更简单更智能的数据处理过程，为繁琐的脂质鉴定大大缩短实验人员的鉴定时间。
4. MarkerView™软件能够快速进行数据的导入和PCA分析，T 检验等统计分析，帮助实验人员快速找到不同组分的差异离子，为实验人员解决了海量数据处理的困难，是代谢组学和脂质组学分析的利器。

参考文献

- [1] Zeying He, Yuehua Wang, Yanwei Zhang, Haiyan Cheng, Xiaowei Liu. Stereoselective bioaccumulation of chiral PCB 91 in earthworm and its metabolomic and lipidomic responses. *Environmental Pollution* 238 (2018) 421-430.



SCIEX LC-MS/MS系统快速测定血液中尼古丁及其代谢物

Rapid Determination of Nicotine and Its Metabolites in Blood by SCIEX LC-MS / MS System

孙雯雯, 刘冰洁, 郭立海

Sun Wenwen, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用支持中心

SCIEX China

Keywords: Nicotine, Cotinine, 3-hydroxycotinine, MRM

引言

环境烟草烟雾 (ETS), 亦称被动吸烟、二手烟, 是指由卷烟或其它烟草产品燃烧端释放出的及由吸烟者呼出的烟草烟雾所形成的混合烟雾。其也是一类危害最广泛、最严重的室内空气污染。环境烟草烟雾暴露和肺癌、心脏病以及呼吸道感染等疾病的发病率密切相关, 是国际癌症研究中心 (IARC) 发布的I类致癌物之一^[1]。人体血液中尼古丁及其代谢物可替宁、3-羟基可替宁的浓度可以作为评价环境烟草烟雾暴露的生物标志, 用于估计人体烟草暴露的剂量和程度。

SCIEX推出基于三重四极杆技术的血液中尼古丁、可替宁、3-羟基可替宁的快速准确的检测方法, 以便实现人体在环境烟草烟雾中的暴露程度的科学评估。

实验方法

液相条件:

色谱柱: BEH C18, 1.7 μm , 2.1 $\times$ 50 mm

捕集柱: Synergi C18, 4 μm , 3.0 $\times$ 50 mm

进样量: 1 μL

流速: 0.3 mL/min;

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$;

洗脱程序:

表1. 液相梯度

时间 (min)	A%	B%
0	90	10
4	10	90
6	10	90
6.5	90	10
10	90	10

质谱条件:

离子源: ESI

气帘气CUR: 30 psi;

碰撞气CAD: Medium;

IS电压: 3500 V;

源温度: 450 $^{\circ}\text{C}$;

雾化气GAS 1: 55 psi;

辅助气GAS 2: 55 psi

前处理方法

取唾液或血浆样本, 加入一定量乙腈沉淀蛋白, 涡旋

RUO-MKT-02-15328-ZH-A



混合30 s，离心 10 min，准确移取上清液，氮气下吹干，复溶，进样分析。

实验结果

1. 线性范围和定量限

可替宁和3-羟基可替宁在0.02~10 ng/mL范围内均具有良好的线性，尼古丁在0.5-10 ng/mL范围内具有良好的线性，线性相关系数 r 大于0.999。可替宁、3-羟基可替宁定量限0.02 ng/mL，尼古丁定量限为0.5 ng/mL。

表2. 离子对信息

Name	Q1	Q3	Dwell (ms)	CE (V)	DP (V)
continine 1	177.2	80	30	30	50
continine 2	177.2	98.1	30	27	50
hydeoxy continine 1	193.1	80	30	32	50
hydeoxy continine 2	193.1	134.1	30	25	50
continine IS 1	180.1	80.1	30	31	60
continine IS 2	180.1	101.3	30	29	60
hydeoxy continine IS 1	196.2	80.1	30	34	60
hydeoxy continine IS 2	196.2	134.1	30	25	60
nicotine 1	163	130	30	30	70
nicotine 2	163	117	30	35	70

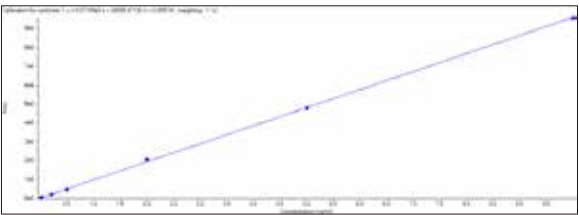


图1. 可替宁标准曲线和线性相关系数

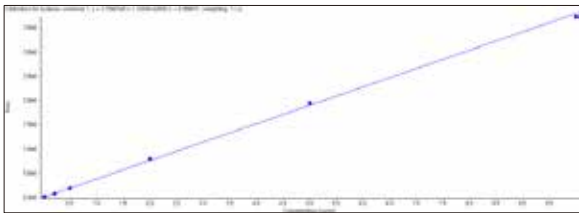


图2. 3-羟基可替宁标准曲线和线性相关系数

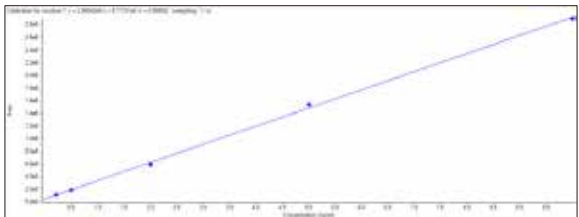


图3. 尼古丁标准曲线和线性相关系数

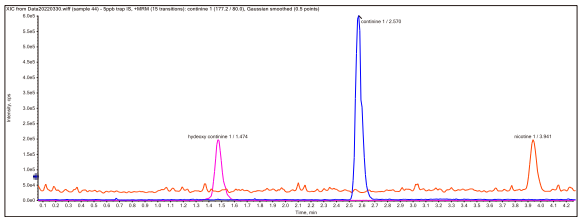


图4. 3种物质的提取离子流图

2. 重复性

配置0.5 ng/mL标准血液样本6个，按照上述前处理方法操作，可替宁的RSD为1.36%，3-羟基可替宁RSD为1.28%，尼古丁RSD为2.53%，表明该检测方法重复性良好，数据稳定可靠。



Row	Component Name	Sampl...	Num...	Mean	Standar...	Perce...
1	continine 1	0.5ppb	6 of 6	4.929e5	6.726e3	1.36
2	hydeoxy continine 1	0.5ppb	6 of 6	1.861e5	2.377e3	1.28
▶ 3	nicotine 1	0.5ppb	6 of 6	1.983e5	5.015e3	2.53

图5. 0.5 ng/mL血液加标样本 中3种物质的RSD

参考文献

- [1] 毛志成, 张莉等. 咸宁城区被动吸烟人群尿中可替宁和3-羟基可替宁的检测[J]. 职业与健康, 2020, 36 (9): 1184-1192.

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血液中尼古丁及其代谢物可替宁、羟基可替宁的LC-MS/MS检测方案。实验数据显示该方法灵敏度高、重复性好, 可以用做血液中此类物质的快速准确的检测, 为评估人体在环境烟草烟雾中的暴露程度高效提供科学依据。

RUO-MKT-02-15328-ZH-A



土壤中氟环唑代谢产物的鉴定

Identification of epoxiconazole metabolites with the SCIEX ZenoTOF® 7600 system

张景然¹, 贺泽英², 孙小杰¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Zhang Jinran¹, He Zeying², Sun Xiaojie¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX 中国; ² 农业农村部环境保护科研监测所

Keywords: Epoxiconazole, Metabolites, SCIEX ZenoTOF® 7600 system, Molecule Profiler

引言

氟环唑作为畅销的三唑类杀菌剂, 广泛的应用于农业生产过程中, 在提高农产品产量的同时, 残留的氟环唑也会转移到土壤中, 对环境产生潜在危害。氟环唑的降解速度缓慢且容易受到环境类型等因素的影响, 对其代谢物的鉴定和研究将有助于进一步阐明氟环唑对环境的潜在影响。

本方案基于SCIEX ZenoTOF® 7600系统, 对土壤中氟环唑的代谢产物进行鉴定分析。土壤样品经过前处理后, 经SCIEX ZenoTOF® 7600系统进行数据采集, 结合SCIEX OS软件与Molecule Profiler专用代谢物分析软件进行数据处理, 对氟环唑相关代谢产物进行快速的发现与鉴定。使用手性色谱柱在SCIEX Qtrap®质谱系统对鉴定的代谢产物进行拆分检测, 为代谢产物的毒性与代谢规律的研究提供参考。

实验方案特点:

1. 基于SCIEX ZenoTOF® 7600系统快速的扫描速度 (133Hz), 一针进样可以同时采集到高质量的一级和二级数据, 增加代谢产物发现的数量和鉴定准确性;

2. SCIEX OS软件结合专用代谢物分析软件Molecule Profiler, 流程化操作可以快速提取代谢产物一级和二级数据信息并进行比对鉴定, 操作简单, 准确性高;
3. SCIEX Qtrap®质谱系统的MRM-IDA-EPI采集模式, 灵敏度高, 一针进样在检测低含量代谢产物的同时, 提供二级数据增强定性结果的准确性。

仪器设备

液质系统: SCIEX ExionLC™2.0系统 + SCIEX ZenoTOF® 7600系统



液相方法

色谱柱: C18 (2.1 × 100 mm, 1.8 μm)

流动相: A相为水 (含2mM甲酸铵和0.01%甲酸), B相为甲醇 (含2mM甲酸铵和0.01%甲酸)。

RUO-MKT-02-15370-ZH-A



流动相梯度条件见表1；

表1. 流动相梯度条件

TIME(min)	B (%)
0	3
1	3
1.5	15
2.5	50
18	70
23	98
27	98
27.1	3
30	3

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

质谱方法

离子源：ESI+（正离子模式）

喷雾电压(IS): 5500 V； 离子源温度(TEM): 350 °C；

气帘气(CUR): 35 psi； 碰撞气(CAD): 9 psi；

雾化气(GS1): 50 psi； 辅助雾化气(GS2): 50psi

结果与讨论

氟环唑代谢产物的鉴定

使用SCIEX OS软件结合Molecule Profiler进行代谢物的发现及鉴定，同时结合SCIEX OS软件的Fragments Pane插件进行质谱数据的解析。本次实验中共鉴定出5种氟环唑的代谢产物，其中4种为羟基化代谢产物（编号为M-OH 1、M-OH 2、M-OH3和M-OH4），1种为甲氧基化代谢产物（编号为M-OCH3）。根据代谢产物二级碎片信息与氟环唑母体二级碎片差异，拟合出代谢产物的结构式和二级碎片归属，详见图1-图5。

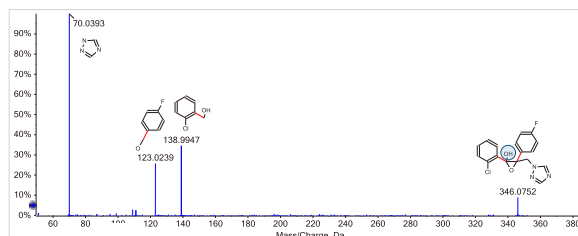


图1. 氟环唑代谢产物M-OH 1（Rt=10.93min）结构解析示例

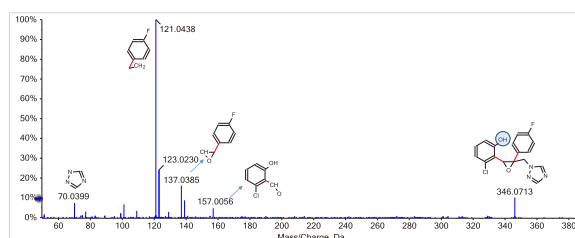


图2. 氟环唑代谢产物M-OH 2（Rt=11.50min）结构解析示例

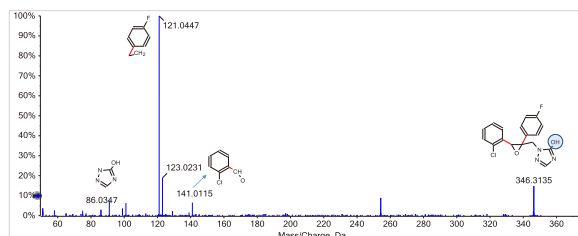


图3. 氟环唑代谢产物M-OH 3（Rt=13.07min）结构解析示例

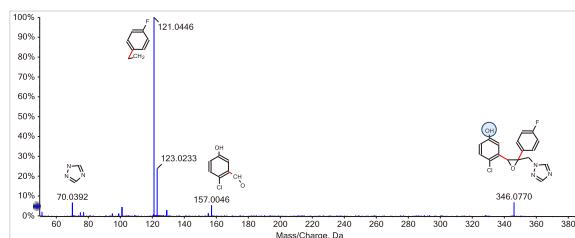


图4. 氟环唑代谢产物M-OH 4（Rt=14.04min）结构解析示例

RUO-MKT-02-15370-ZH-A

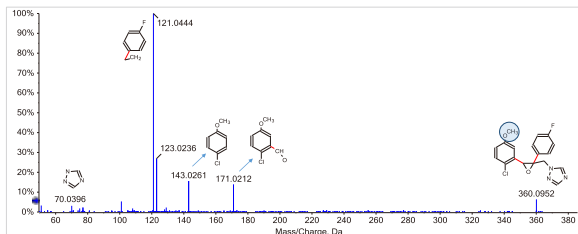


图5. 氟环唑代谢产物M-OCH3 (Rt=15.92min) 结构解析示例

氟环唑代谢产物的手性拆分

氟环唑分子具有2个手性中心，共4种立体异构体，其商业化的产品为顺式氟环唑外消旋体，构型分别为2R, 3S-(+)-氟环唑和2R, 3S-(-)-氟环唑。

将已鉴定的代谢产物二级数据信息转化为MRM方法信息（详见表2），在SCIEX Qtrap®质谱系统上，采用MRM-IDA-EPI的采集模式，结合 Lux 3u Cellulose-1 (2.0 × 150 mm, 3 μm)手性色谱柱，可以将5种代谢产物的异构体进行手性拆分，详见图6和图7（以代谢产物M-OCH3为例）。

表2. 氟环唑代谢产物MRM信息

代谢产物编号	Q1	Q3	DP	CE
M-OH	346	70	60	55
M-OH 1	346	139	60	30
M-OH 2	346	121	60	25
M-OH 3	346	86	60	55
M-OH 4	346	157	60	25
M-OCH3	360	121	50	25

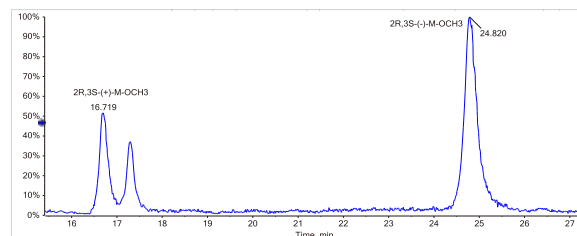


图6. 氟环唑代谢产物M-OCH3手性拆分离谱图 (Rt=16.72min为2R,3S-(+)-M-OCH3, Rt=24.82min为2R,3S-(-)-M-OCH3)

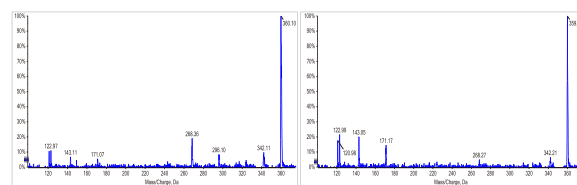


图7. 氟环唑代谢产物M-OCH3 EPI质谱图（左图：2R,3S-(+)-M-OCH3，右图：2R,3S-(-)-M-OCH3）

总结

本文使用ZenoTOF® 7600系统对氟环唑代谢产物进行鉴定，SCIEX OS软件结合专用代谢物分析软件Molecule Profiler，将繁琐的代谢产物发现与鉴定工作流程化、自动化，操作简便，结果准确性高。在SCIEX QTRAP®质谱系统上，采用MRM-IDA-EPI的采集模式，对代谢产物进行了手性拆分，一针进样可以同时采集到定量与定性数据，灵敏度高，准确性好，为代谢产物的深入研究提供方法参考。



应用SCIEX高质量精度质谱高通量分析环境新型有机污染物

High Throughput Analysis of Emerging Contaminants in Ambient Water by High Resolution Mass Spectrometry

李广宁, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Guangning, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

Key Words: Emerging Contaminants, Ambient Water, X500R, PPCPs, Antibiotics, Pesticide residue

新污染物 (Emerging Contaminants, 简称ECs) 是指那些具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征的有毒有害化学物质。这些有毒有害化学物质对生态环境或者人体健康存在较大风险, 但尚未纳入环境管理或者现有管理措施不足。我国对新污染物治理高度重视, 2022年12月29日, 由生态环境部牵头更新了2023年新版《重点管控新污染物清单》(下指清单), 并将于今年3月1日正式施行。今年年初, 以此清单为主要依据, 各省市陆续出台了各自的新污染物治理方案。



图1. 国家《重点管控新污染物清单》及其分类

由于新污染物具有危害严重, 隐蔽性高, 持久性强, 来源广泛和治理复杂等特征。所以其治理总体思路是通过对有毒有害化学物质环境进行风险筛查和评估, “筛” “评” 出需要重点管控的新污染物。

我们依托SCIEX高灵敏耐基质的液质联用仪, 分别从

靶向, 拟靶向及非靶向筛查方向建立了相应的应用解决方案, 可迅捷高效的完成环境新污染物相关“筛” “评” 工作。

该方案具有以下特点:

1. 靶向方案覆盖面全: 方案基本覆盖《清单》规定的须LCMS检测的污染物需求, 并在此基础上针对全氟化合物, 阻燃剂, 烷基酚类, 药品及个人护理品, 紫外吸收剂及常见不易代谢的农药类等有所拓展。
2. 实验方案包含完整的化合物信息, 包含分子式, 加合方式, 色谱条件, 质谱条件, 保留时间, 二级质谱谱库等信息, 可拿来即用, 节省方法开发时间。
3. 结合SCIEX OS软件强大的特征碎片离子及中性丢失匹配功能, 使用拟靶向的方式可从大量的质谱数据信息中迅速筛选出具有相同结构特点的新型的未知污染物, 并利用数据库或SCIEX OS软件进行相关鉴定, 流程快速方便。
4. 耐基质: SCIEX质谱标配的Turbo V™离子源和气帘气接口设计, 具有很强的抗污染能力, 可用于分析相对较“脏”的环境样本而无明显的基质效应。
5. 高灵敏: 针对部分具有定量需求的化合物, SCIEX高分辨质谱除可使用一级质谱信息进行定量外, 独特的类四级杆定量模式MRM^{HR}提供更低的检出低限及更强的选择特异性。

RUO-MKT-02-15626-ZH-A



6. 准确度高：数据依赖型采集IDA模式结合的自动背景扣除DBS技术，可避免强背景干扰下的二次重复采集，提高实验通量。创新的SWATH®数据非依赖型采集技术，能够将母离子分成不同的采集窗口，并得到连续的全质量轴二级谱图。结合丰富的SCIEX本地数据库及网络数据库，提供高精度的一级和二级匹配信息，让化合物的鉴定更加准确可靠。

高分辨质谱筛查流程

四级杆-飞行时间（QTOF）质谱作为一种高质量精度质谱，目前已大量应用于农药，兽药及环境污染物的筛查工作。根据不同的应用方向，SCIEX提供从靶向、拟靶向到非靶向筛查三种不同的工作流程，筛查结果以高精度的一级质量精度，同位素偏差及高质量的二级图谱吻合度为判断依据，具有准确度高，判断快捷等优势。

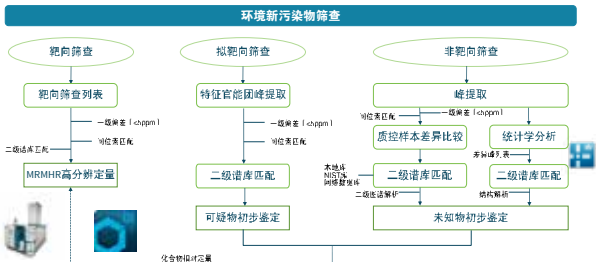


图2. SCIEX 环境新污染物筛查流程

色谱方法：

色谱柱：C18 1.7μm 100 mm × 3.0 mm。
正模式：A相H₂O 含0.1%甲酸，B相MeOH/ACN 85:15。
负模式：A相 H₂O含5mmol/L甲酸铵，B相MeOH含5mmol/L甲酸铵。

质谱方法：

扫描方式：IDA / SWATH® 采集模式

离子源：ESI
CDS自动校正
离子源参数：
IS电压: 5500V/-4500V 气帘气CUR: 30 psi
雾化气GS1: 45 psi 辅助气GS2: 60 psi
源温度TEM: 500℃ 碰撞气CAD: 7
去簇电压 DP: (±) 80V 碰撞能量CE ± CES: (±) 35 ± 15V

结果与讨论：

1. 靶向筛查

基于2023版《重点管控新污染物清单》，我们建立了463种有机污染物的靶向筛查方案，方案基本囊括《清单》包括的PPCPs类，抗生素类，内分泌干扰物，农药及其他有机干扰物。

表1. 新污染物靶向筛查分类

个人护理及护理品		持久性有机污染物		抗生素类		内分泌干扰物	
安眠镇静类	11	全氟化合物	22	大环内酯类	13	邻苯二甲酸酯类	20
激素类	61	阻燃剂	14	磺胺类	21	烷基酚类	8
降糖类	6	其他有机污染物		喹诺酮类	22	其他	1
降压类	9	芳香胺	16	氯霉素类	3	农药	
解热镇痛类	20	化工类原料	19	四环素类	5	除草剂	40
精神类药物	21	偶氮类染料	2	硝基咪唑类	13	杀虫剂	33
肾上腺素	8	真菌毒素	6	驱虫类	4	杀菌剂	25
受体类药物	10	紫外线吸收剂	3	其他	7	-	-
其他	11	其他	9	-	-	-	-

我们建立了完整的靶向筛查方法，包含各化合物相应的分子式，CAS 编号，加合方式，参考保留时间，以及其对应的二级质量谱库，见表2及图3。



表2. 部分新污染物靶向筛查列表

中文名称	英文名称	CAS No.	分子式	加合方式	参考保留时间(min)
唑吡坦	Zolpidem	82626-48-0	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O	[M+H] ⁺	9.39
阿米替林	Amitriptyline	50-48-6	C ₂₀ H ₂₃ N	[M+H] ⁺	12.47
苧咪菊酯	Resmethrin(I)	10453-86-8	C ₂₂ H ₂₆ O ₃	[M+H] ⁺	18.05
克仑特罗	Clenbuterol	21898-19-1	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	8.4
甲基泼尼松龙	Methylprednisolone	83-43-2	C ₂₂ H ₃₀ O ₅	[M+H] ⁺	13.3
精喹不灵乙酯	Quizalofop-p-ethyl	100646-51-3	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	[M+H] ⁺	16.54
2-甲基-4-氯丙酸	Mecoprop	93-65-2	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	[M-H] ⁻	9.35
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	[M+H] ⁺	11.2
可替宁	Cotinine	486-56-6	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	2
壬基酚聚氧乙烯醚	4-NonylPhenolDiethoxylate	20427-84-3	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	[M+H] ⁺	18.31
三氯生	Triclosan	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	[M-H] ⁻	12.71
甲苯咪唑	mebendazole	31431-39-7	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃	[M+H] ⁺	12.22
喹啉	Quinoline	91-22-5	C ₉ H ₇ N	[M+H] ⁺	7.29
莠去津-脱乙基	Artrazine-dsethyl	6190-65-4	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	[M+H] ⁺	9.49
磷酸三异丁酯	Tri-iso-butyl phosphate	126-71-6	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	[M+H] ⁺	16.37
米诺环素	Minocycline	10118-90-8	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₇	[M+H] ⁺	6.84
氟苯尼考	Florfenicol	73231-34-2	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FN ₂ O ₄ S	[M-H] ⁻	6.67



图3. 新污染物二级谱库示例

SCIEX OS软件可自动根据化合物的质量误差、同位素分布、保留时间和二级碎片谱图“四大关”对目标化合物进行筛查验证，保证结果的准确性。

利用靶向筛查方案，我们采集数条河流样品进行新污染物筛查分析，发现在个人护理及药物在部分河流中有检出，其中喹诺酮类药物，大环内酯类抗生素检出率较高，另外除虫类，除草类农药残留也在一部分河流水样中有相关检出。

2. 拟（半）靶向筛查

随着日常生产生活中大量工业化学品的使用，有些化学品在复杂的环境条件下并不会保持原有分子结构一成不变，其会在适应的条件下发生结构修饰变化，形成新的环境代谢产物。此外，还有一些较稳定的有机污染物，由于早期人们对其认识不够，导致其不断“合法”汇入到环境沉积物中，从而在使用靶向筛查方法不可避免会出现“漏筛”的情况。我们利用SCIEX OS软件强大的二级特征碎片离子及中性丢失提取功能，可在复杂的样品数据中迅速提



图4. 新污染物提取离子流图

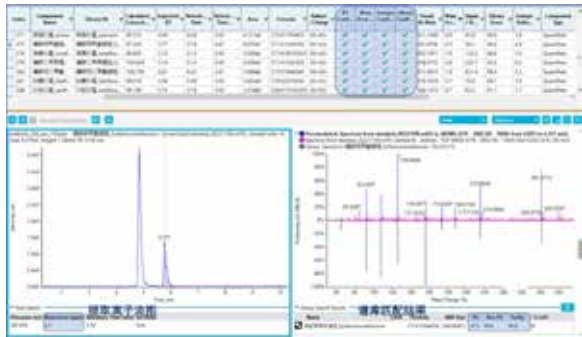


图5. 靶向筛查结果验证

表3. 部分环境样品新污染物靶向筛查结果

化合物	Sample09 ng/L	Sample15 ng/L	Sample23 ng/L	Sample25 ng/L	Sample28 ng/L	Sample35 ng/L	Sample43 ng/L	Sample44 ng/L
去氢硝苯地平	-	-	3.5	-	-	-	-	-
多效唑	14.2	-	3.1	2.8	-	3.4	3.5	2.4
二氯喹啉酸	74.0	-	8.2	13.4	-	11.9	74.5	12.9
磺胺甲噁唑	-	1.5	-	0.8	-	-	3.5	-
氧氟沙星	-	1.6	-	-	-	-	-	-
克拉霉素	-	-	3.6	-	-	-	-	-
氟吡菌胺	-	-	-	0.5	-	-	-	-
缬沙坦	20.9	-	19.2	-	-	-	-	-
双草醚	-	-	-	-	-	-	34.2	12.8
吡啶磺隆	6.0	0.8	2.0	0.8	0.2	1.1	8.9	1.2
多菌灵	2.8	-	1.2	-	-	2.1	9.3	2.0
吡虫啉	11.7	3.4	12.1	-	-	-	-	-
咖啡因	30.6	-	61.7	6.3	-	-	-	-
左氧氟沙星	-	1.6	-	-	-	-	-	-
替米沙坦	6.3	3.7	8.1	-	-	-	5.6	1.6
噻虫嗪	-	1.4	-	-	-	-	-	-
啉菌酯	13.9	0.3	1.8	1.4	-	0.8	2.3	1.0
罗红霉素	-	-	3.0	-	-	-	-	-

RUO-MKT-02-15626-ZH-A



取具有相似特征的同系列化合物污染物，结合SCIEX强大的二级数据库和软件的碎片结构自动匹配功能，可高效对其进行鉴定，从而弥补靶向筛查的遗漏。

以全氟羧酸类化合物为例，其在负模式下容易断裂C-C键产生 $[C_2F_5^-]$ ， $[C_3F_7^-]$ ， $[C_4F_9^-]$ ，中性丢失 $[CF_2]$ （约50Da），形成 m/z 为118.99，168.99，218.99的质谱碎片，因此，可采用 m/z 118.99，168.99，中性丢失49.99作为其特征碎片对质谱数据进行过滤，可轻松得到具有相似质谱碎片和中性丢失的一系列质谱信息。

通过数据库搜索，可得到 m/z 312.97,362.97等化合物为全氟己酸，全氟庚酸等，使用Fragment Pane碎片自动匹配功能，可自动匹配318.98等离子分别为为1个H取代的全氟己烷，全氟庚烷，全氟辛烷等。

同样的，对于具有类似特征碎片或中性丢失的一系列化合物，如磺胺类，喹诺酮类等，均可采用相应的特征碎片或中性丢失进行相应的分析，这一软件功能也可用于具有相同代谢物基团的类似的有机污染物筛查工作。

3. 非靶向筛查

对于筛查方向未知的非靶向筛查，软件可自动比较空白样本和目标样本之间的差异实现相关的鉴定工作。当目标样本数量较大且具有一定统计学意义时，可通过代谢组学分析模式进行相应的PCA统计分析找到具有显著差异的

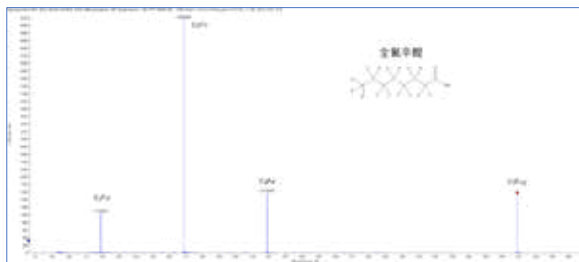


图6. 全氟辛酸的典型二级质谱图



图7. SCIEX OS的特征碎片及中性丢失过滤功能

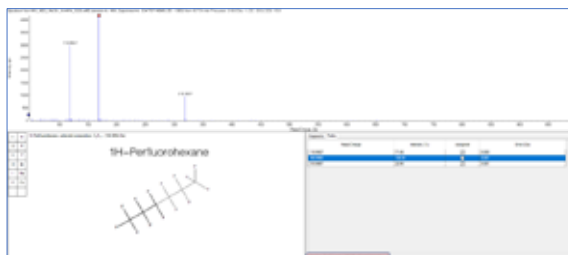


图8. 利用Fragments Pane进行化合物鉴定

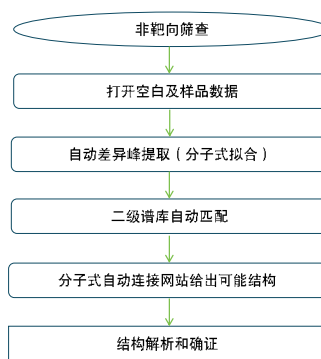


图9. SCIEX Non-Targeted筛查流程



目标物进行鉴定，但当样品量较少则有赖于通过比较污染物在空白样本及目标样本在响应上差异的方式，结合较全面的数据库搜索，完成相应的筛查工作。

结合在线ChemSpider搜索及数据库匹配结果，可快速准确的完成非靶向筛查数据分析。

总结

针对紧迫的新污染物监测需求，SCIEX有针对性的推出一整套环境中新污染物的检测方案，方案从靶向定量，拟靶向筛查到非靶向的未知污染物筛查鉴定，均可无缝衔接，帮您轻松解决环境新污染物监测中的难题，更好更快的完成相应监测任务。



图10. SCIEX Non-targeted筛查结果验证



离子色谱-飞行时间质谱联用测定饮用水中卤代乙酸

Determination of Halo-acetic Acid in Drinking Water by Ion Chromatography-QTOF Mass Spectrometry

郇宇, 秦孟姣, 杨总, 郭立海

SCIEX中国应用支持中心, 上海

Key word: Drinking Water; Halo-acetic Acid; Ion Chromatography; QTOF Mass Spectrometry; New disinfection by-products

消毒剂在水处理工艺中不可或缺, 但消毒过程中消毒剂与水源水中含有的卤素离子及天然有机物等反应生成消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs), 对人体造成健康危害, 其中卤氧化物和卤乙酸 (HAAs) 受到国内外重点关注。卤氧化物是无机含氧阴离子, 包括溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐等。HAAs是卤素取代有机酸, 难降解、具有显著细胞毒性和基因毒性, 与人类多种癌症的发病存在联系。

为了保障饮用水的质量安全, GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准 规定了二氯乙酸、三氯乙酸, 溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐等五种消毒副产物的限量; 此外碘乙酸作为参考指标、一氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸则在GB 5750-2023对应检测方法中被同时检测。在GB 5750-2023中, 离子色谱和液相色谱质谱法都被用于卤代乙酸等消毒副产物的检测, SCIEX公司已经开发了针对常规消毒副产物的离子色谱-质谱联用方法, 基于三重四极杆MRM模式定量, 灵敏度高且分析速度快, 完全满足国标要求。

近年来发现碘代/溴代卤乙酸毒性远高于已受监管的氯代HAAs, 新的检测方法需要覆盖全部卤代乙酸, 由于卤代乙酸为结构类似物, 且容易源内裂解, 当多种卤代乙酸同时存在时其MRM通道信号会相互干扰; 且存在可能的其它新型消毒副产物如卤代甲磺酸等的干扰; 为此本实验尝

试了离子色谱-QTOF高分辨质谱法联用技术检测卤代乙酸等消毒副产物, 对11种卤代乙酸和5种卤氧化物离子 (溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和碘酸盐, 其中高氯酸盐一般归类为无机离子污染物) 同时定性和定量, 优化色谱条件区分相互干扰的待测物, 采用MRM^{HR}模式, 离子色谱-QTOF的检测限和线性范围满足国标要求。

本实验总结了卤代乙酸和卤氧化物离子在离子色谱的保留规律, 从而有效的分离这些消毒副产物, 避免了相互干扰; 并鉴定到自来水样品中存在新型消毒副产物的二氯甲磺酸和氯溴甲磺酸。说明离子色谱串联高分辨质谱在消毒副产物的精确定性方面, 具有独特的优势。

样品前处理: 水样经0.22 μm微孔滤膜过滤后转移至2 mL塑料进样小瓶, 直接进样分析 (注意: 玻璃进样瓶可能有低浓度的硫酸根和氯离子干扰)

实验条件:

CIC-D 160+ 离子色谱仪, 配SHA-18i进样器 (青岛盛瀚)

X500R QTOF质谱仪, 配ESI离子源

流动相为NaOH溶液, 由淋洗液发生器产生, 梯度洗脱

流速 1.0 mL/min

色谱柱: Dinox IonPac AS19

(预柱 4 × 50 mm, 分析柱 4 × 250 mm)

RUO-MKT-02-33072-ZH-A



时间/min	浓度(mmol/L)
0.0	10
10.0	10
34.0	50
34.1	10
40.0	10

柱温35度

膜抑制器，抑制电流为125mA

质谱参数：

喷雾电压(IS): -4500V 反吹气(CUR): 35 psi

碰撞气(CAD): 9 喷雾气GS1/辅助加热气GS2: 60 psi

离子源温度(TEM): 550C 一级质谱扫描范围: 30-670 amu

结果分析：

1. 卤代消毒副产物的质谱裂解规律、离子色谱保留和定性分析

卤代乙酸的质谱碎裂规律，通常只有两类模式，即[M-H]⁻的脱羧和碎裂为卤素离子，而且卤代乙酸容易源内裂解（其DP电压通常都很小，且卤代程度越高源内裂解越严重），在离子源中也会脱羧碎裂成[M-H-CO₂]⁻离子。由于脱羧导致质荷比减44，而氯和溴原子量相差也是44，所以测定多种卤代乙酸的时候，会出现多种MRM串扰（一氯一溴乙酸干扰二氯乙酸、一氯二溴乙酸干扰二氯一溴乙酸、三溴乙酸干扰一氯二溴乙酸等），必须对全部待测的卤代乙酸进行色谱分离。采用表面带电杂化的氟苯基色谱柱，也能在一定程度上分离上述待测物，但是色谱条件的优化难度较大。

卤代乙酸的离子色谱分离则具有很强的规律性，表现为：随着取代卤素离子的数量和原子量的增加，色谱保留增大。即一卤代乙酸（一氯乙酸6.87<一溴乙酸7.31<一碘乙酸7.62）这一组，色谱保留时间都在二卤代乙酸（二

表1. 卤代乙酸的MRM参数列表

MRM ID	待测物	保留时间	母离子	子离子	DP/V	CE/eV
MCAA 1	一氯乙酸	6.87	92.9	34.969	-20	-20
MCAA 2	一氯乙酸	6.87	94.9	36.966	-20	-20
DCAA 1	二氯乙酸	9.90	126.9	82.946	-35	-17
DCAA 2	二氯乙酸	9.90	128.9	84.943	-35	-17
TCAA 1	三氯乙酸	17.76	160.9	34.969	-28	-30
TCAA 2	三氯乙酸	17.76	162.9	34.969	-28	-30
TCAA 3	三氯乙酸	17.76	116.9	34.969	-35	-30
MBAA 1	一溴乙酸	7.31	136.9	78.919	-18	-20
MBAA 2	一溴乙酸	7.31	138.9	80.917	-18	-20
DBAA 1	二溴乙酸	11.53	216.8	78.919	-20	-40
DBAA 2	二溴乙酸	11.53	216.8	172.843	-20	-18
TBAA 1	三溴乙酸	23.00	250.8	78.919	-40	-30
TBAA 2	三溴乙酸	23.00	252.8	80.917	-40	-30
TBAA 3	三溴乙酸	23.00	250.8	250.754	-40	-10
MIAA 1	一碘乙酸	7.62	184.9	184.911	-25	-10
MIAA 2	一碘乙酸	7.62	184.9	126.905	-25	-30
DIAA 1	二碘乙酸	14.87	310.8	266.817	-25	-17
DIAA 2	二碘乙酸	14.87	310.8	126.905	-25	-30
CBAA 1	一氯一溴乙酸	10.54	171.0	78.919	-35	-30
CBAA 2	一氯一溴乙酸	10.54	171.0	126.897	-35	-17
DCBAA 1	二氯一溴乙酸	19.22	206.8	78.919	-25	-28
DCBAA 2	二氯一溴乙酸	19.22	206.8	80.917	-25	-28
DCBAA 3	二氯一溴乙酸	19.22	206.8	162.854	-25	-15
DCBAA 4	二氯一溴乙酸	19.22	162.9	78.919	-35	-32
DCBAA 5	二氯一溴乙酸	19.22	204.8	78.919	-25	-32
DBCAA 1	一氯二溴乙酸	20.95	250.8	78.919	-25	-35
DBCAA 2	一氯二溴乙酸	20.95	252.8	80.917	-25	-35
DBCAA 3	一氯二溴乙酸	20.95	248.8	78.919	-25	-35

注：1. 一碘乙酸仅有一个较强的碎裂（形成碘离子作为子离子），但高分辨质谱可以使用母离子母离子的模式构建MRM，其中子离子为高分辨
2. 二氯一溴乙酸、一氯二溴乙酸和三溴乙酸彼此之间因为源内裂解而相互干扰，所以选择较多的离子对来辅助判断
3. MRM^{HR}模式下，子离子建议输入高分辨理论值，便于定量时采用窄的质量提取宽度，以减小背景干扰

RUO-MKT-02-33072-ZH-A



氯乙酸9.90<一氯一溴乙酸10.54<二溴乙酸11.53<二碘乙酸14.87)之前,同样二卤代乙酸都在三卤代乙酸之前。适当的拉长淋洗液梯度,即可实现卤代乙酸的完全分离。采用上述梯度,也基本上避开了自来水中常见阴离子:氯离子、硝酸根、硫酸根和磷酸根的干扰。

卤氧化物离子的碎裂方式也是有两种模式:脱氧和碎裂成卤素离子本身,所以在二级质谱上,溴酸根和一氯一溴乙酸也有一个通道是干扰的(126.978.919;其碎裂方式为CHClBrCOO-171源内裂解CHClBr-126.9Br-78.919,而

溴酸根为BrO₃-126.9 Br- 78.919)卤氧化物离子的离子色谱保留呈现两种趋势,即随着卤素价态的升高,保留显著增加-亚氯酸根6.71<氯酸根11.79<高氯酸根31.57;而随着卤素原子量增加(从氯到碘),保留显著下降:碘酸根4.97<溴酸根7.12<氯酸根11.79。在本实验梯度中,卤氧化物离子能够和卤乙酸良好分离,不互相干扰。

表2. 卤氧离子的MRM参数列表

MRM ID	待测物	保留时间	母离子	子离子	DP/V	CE/eV
HClO2 1	亚氯酸根	6.71	67	50.964	-40	-30
HClO2 2	亚氯酸根	6.71	69	52.961	-40	-30
HClO3 1	氯酸根	11.79	83	66.959	-40	-30
HClO3 2	氯酸根	11.79	85	68.956	-40	-30
HBrO3 1	溴酸根	7.12	126.9	78.919	-40	-35
HBrO3 2	溴酸根	7.12	128.9	80.917	-40	-35
HClO4 1	高氯酸根	31.57	98.9	82.954	-40	-30
HClO4 2	高氯酸根	31.57	100.9	84.951	-40	-30
HIO3 1	碘酸根	4.97	174.9	158.896	-40	-30
HIO3 2	碘酸根	4.97	174.9	126.906	-40	-38
HIO3 3	碘酸根	4.97	174.9	174.89	-40	-15
SCN 1	硫氰酸根	29.33	58	57.976	-40	-20
SCN 2	硫氰酸根	29.33	58	26.004	-40	-40

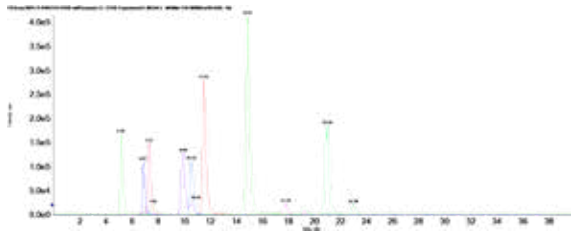


图1. 11种卤代乙酸的MRM^{HR}色谱图

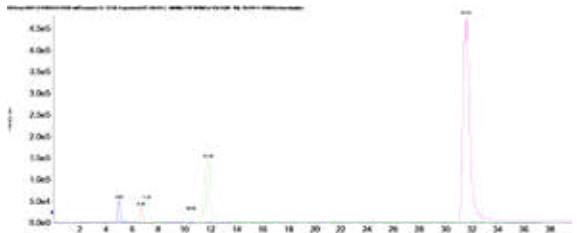


图2. 5种卤氧化物离子的MRM^{HR}色谱图(其中10.5分钟的峰来自于氯一溴乙酸对溴酸根MRM的干扰)

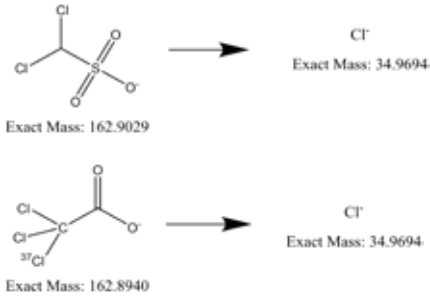
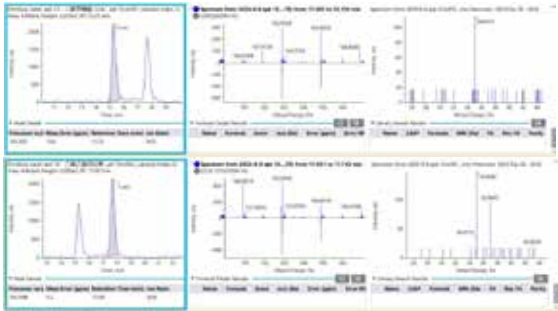


图3. 实际水样中二氯甲磺酸(保留时间15.25)和三氯乙酸(同位素峰,保留时间17.69)的质谱相互干扰和对应二级质谱碎裂方式;其一级质谱精确质量数差异在TOF检测模式下可以被分辨(0.01Da,~50ppm),但是如果保留时间相同,彼此之间还是有干扰的。



在实际水样中，本次实验还发现了一类新型的消毒副产物：卤代甲磺酸，包括二氯甲磺酸和氯溴甲磺酸两种，它们分别干扰三氯乙酸和二氯一溴乙酸的同位素离子，但保留时间和母离子精确质量数不同，可以进行区分（子离子因为是碎裂下来的卤素离子，所以是不能区分的），这也说明了采用离子色谱-QTOF分析卤代消毒副产物的优势，即能更有效的色谱分离未知的消毒副产物，从而判断干扰物的来源，保证定性的质量。

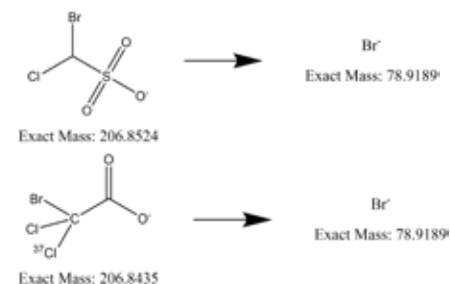
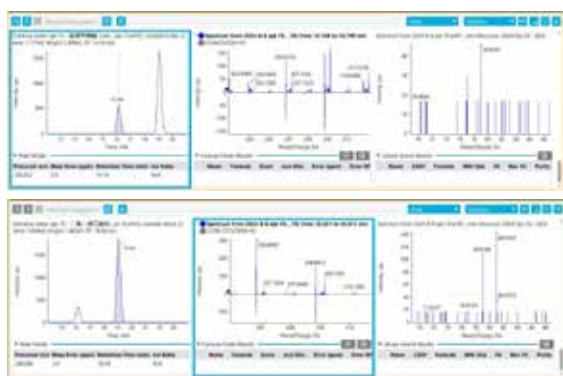
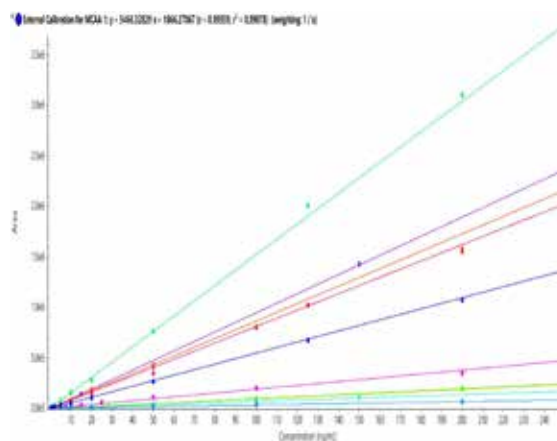


图4. 实际水样中氯溴甲磺酸（保留时间16.14）和二氯一溴乙酸（同位素峰，保留时间19.04）的质谱相互干扰和对应二级质谱碎裂方式

2. 曲线范围和回收率

从各种卤代乙酸的标准溶液，以去离子水配制到20mg/L的混标溶液，然后用去离子水配制1 ng/mL, 2 ng/mL, 5 ng/mL最高到250 ng/mL的标准曲线工作溶液，11



种卤代乙酸的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，线性关系良好。

在自来水中加标10ng/mL, 20ng/mL, 50ng/mL水平的卤代乙酸，回收率都在 70~120%之间。本次实验自来水中含有约10ng/mL水平的各种卤氧化物离子，所以不适合计算回收率。

结论：

本文建立了一种离子色谱串联高分辨质谱联用方法用于检测饮用水中卤代乙酸和卤氧化物消毒副产物的方法，水样经过滤后直接进样，方法简便；采用MRM^{HR}模式，定量性能满足国标要求。通过摸索质谱裂解规律和优化离子色谱淋洗梯度，本方法能完全分离以上各类消毒副产物，有效避免了质谱串扰；并发现了饮用水中存在的新消毒副产物，说明离子色谱联用QTOF实验技术对于深入研究新型消毒副产物在定性确认方面有特殊优势。



参考文献:

- 1、GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准
- 2、GB 5750.10-2023 生活饮用水标准检验方法 第十部分 消毒副产物指标
- 3、RUO-MKT-02-10664-ZH-A 离子色谱质谱联用法用于饮用水中卤代乙酸测定
- 4、高效液相色谱-串联质谱法同步测定饮用水18 种常见消毒副产物的残留 《上海预防医学》2023年第七期
- 5、Halomethanesulfonic acids - a new class of polar disinfection by-products: standard synthesis, occurrence, and indirect assessment of mitigation options.
Environmental Science and Technology, 2019年8月第15期

RUO-MKT-02-33072-ZH-A



ZenoTOF® 7600 系统Zeno™ Trap及EAD碎裂新技术在新污染物筛查中的应用

Zeno™ Trap and EAD in the screening of Emerging Contaminants by using SCIEX ZenoTOF® 7600 system

李志远, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Zhiyuan, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

Key words: ZenoTOF® 7600 system, Emerging Contaminants, Zeno™ Trap, Zeno™ SWATH® DIA, EAD, screening

前言

根据《中华人民共和国环境保护法》《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》以及国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》等相关法律法规和规范性文件,制定的《重点管控新污染物清单(2023版)》(下指清单),自2023年3月1日起正式施行。

新污染物(Emerging Contaminants, 简称ECs)越来越受到广泛的关注,清单主要包括四类14种类新污染物:编号1-9是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》明确的持久性有机污染物(POPs)、编号10-11是已列入有毒有害大气污染物名录或有毒有害水污染物名录、需实施重点管控的新污染物、编号12是是近期社会高度关注的环境内分泌干扰物壬基酚、编号13是国内外高关注的抗生素类物质、编号14是我国已淘汰的持久性有机污染物。

本方案依托SCIEX的高分辨质谱ZenoTOF® 7600系统(如图1),建立了463种新污染物的高通量定性筛查方法,同时可以完成高灵敏度的快速定量分析。



图1. ZenoTOF® 7600系统

ZenoTOF® 7600系统高通量快速筛查新污染物技术特点

- 方法完善:** 方案中包括色谱柱、流动相以及色谱梯度等色谱条件推荐,无需重新摸索,拿来即用。
- 覆盖范围广:** 方案涵盖了《重点管控新污染物清单(2023版)》中规定的须LC-MS检测的新污染物检测需求,并在此基础上针对全氟化合物、阻燃剂、烷基酚类、药品及个人护理品、紫外吸收剂及常见不易代谢的农药类有所拓展,共收集并检测包括463种新污染物进行高通量快速筛查。
- 谱库范围全:** 包括463种新污染物高通量筛查所需要的

RUO-MKT-02-15880-ZH-A



- 化合物参数列表详细信息，包含分子式、加合方式、色谱/质谱条件、保留时间、化合物二级质谱谱库等信息，拿来即用。
4. **灵敏度高**：Zeno™ Trap技术可以大大提升新污染物二级定性和定量的灵敏度水平。
 5. **准确度高**：电子激活解离（EAD）碎裂技术，可获得更丰富的碎片信息，有效提升定性和未知物解析准确度。
 6. **定性定量同时完成**：全新的Zeno™ SWATH® DIA技术，一针进样，可以同时完成谱库检索快速定性及高分辨二级碎片定量。

推荐色谱条件：

色谱柱：C18, 3.0 × 100mm, 1.7 μm

正离子模式：A相：水 含0.1%甲酸；B相：甲醇:乙腈=85:15 (v/v)

梯度洗脱程序如下：

Time [min]	Flow [mL/min]	B.Conc [%]
0	0.4	5
1	0.4	5
8	0.4	40
12.5	0.4	70
17	0.4	95
20	0.4	95
20.1	0.4	5
22	0.4	5

负离子模式：A相：水 含5 mM甲酸铵；B相：甲醇含5 mM甲酸铵

梯度洗脱程序如下：

Time [min]	Flow [mL/min]	B.Conc [%]
0	0.4	5
1	0.4	5
12	0.4	95
17.5	0.4	95
17.6	0.4	95
20	0.4	5

ZenoTOF® 7600系统新污染物高通量筛查方案

拿来即用：463种新污染物，无需摸索色谱质谱条件，提取离子流图，如图2。

谱库完善：463种新污染物，列表详细信息，包含分子式、加合方式、保留时间等，如表1，化合物二级质谱谱库拿来即用，通过SCIEX OS快速检索匹配，如图3。



图2. 新污染物提取离子流图

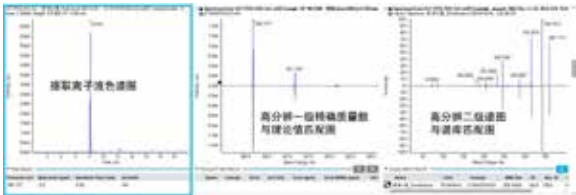


图3. 恩诺沙星通过SCIEX OS软件快速搜索获得的定性结果

RUO-MKT-02-15880-ZH-A



表1. 部分新污染物靶向筛查列表

中文名称	英文名称	CAS No.	分子式	加合方式	保留时间
舒林酸	Sulindac	38194-50-2	C ₂₀ H ₁₇ FO ₃ S	[M+H] ⁺	13.43
托麦汀	Tolmetin	26171-23-3	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	[M+H] ⁺	13.56
恩诺沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	[M+H] ⁺	8.08
替米考星	tilmicosin	108050-54-0	C ₄₆ H ₈₀ N ₂ O ₁₃	[M+H] ⁺	11.07
克球酚	Clopidol	2971-90-6	C ₇ H ₇ Cl ₂ NO	[M+H] ⁺	5.96
金刚烷胺	Amantadine	768-94-5	C ₁₀ H ₁₇ N	[M+H] ⁺	7.9
西诺沙星	Cinoxacin	28657-80-9	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	[M+H] ⁺	9.42

.....

Zeno™ Trap技术在新污染物高通量筛查中的作用

提升二级灵敏度：Zeno™ Trap技术是增加在ZenoTOF® 7600系统碰撞室后端的捕集装置，通过提高离子占空比，确保碰撞室产生的超高90%的二级碎片离子被TOF分析检测，减少了二级离子损失。

举例如下：

新污染物筛查实验中，样品浓度相对较低，通过Zeno™ Trap off 和Zeno™ Trap on分别采集的MS/MS谱图对比发现，噻嗪酮的二级谱图灵敏度提升至少20倍以上（如图4），图谱质量提升明显，有助于二级谱库的检索和结构解析。

Zeno™ SWATH® DIA技术高通量快速定量新污染物

高灵敏度的SWATH®定量：Zeno™ Trap技术与SWATH®技术的结合，将母离子的质量范围分成多个可变的质量窗口，每个窗口内的所有离子一起碰撞碎裂，并在Zeno™ Trap阱中进行离子富集，之后再得到整个质量范围内的所有离子的碎片信息。

举例如下：（灵敏度提升）

以磺胺噻唑为例（见图5），利用Zeno™ SWATH® DIA技术后的定量峰面积比传统的SWATH® DIA技术的二级碎片定量峰面积增加了10倍以上，Zeno™ Trap对定量灵敏度的提升有很大的作用。

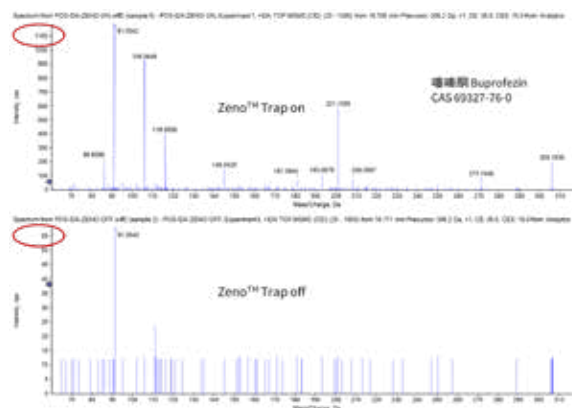


图4. 噻嗪酮Zeno™ Trap off和Zeno™ Trap on二级谱图对比

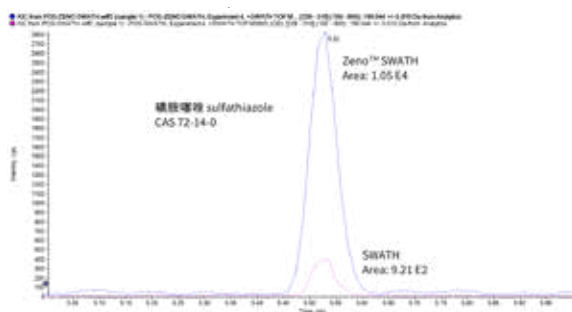


图5. 磺胺噻唑Zeno™ SWATH和SWATH对比图



以林可霉素标准曲线展示：(采用Zeno™ SWATH® DIA技术下的二级定量)

林可霉素的母离子精确质量数407.2210 Da，碎片选取389.2105 Da，经过软件自动提取，可以获得碎片离子的色谱图进行高灵敏度定量，同时母离子精确质量数也可完成与理论值的快速比对，另外软件自动获取林可霉素解卷积之后的二级谱图，并直接快速进行谱库检索，给出谱库匹配得分，同时完成定量和定性数据分析，详情见下图6。

EAD碎裂技术对化合物精细结构解析的帮助

全新的碎裂模式：电子激活解离（Electron activated dissociation, EAD）碎裂技术，通过独立捕获前体离子和自由电子，实现有效的自由基断裂，与传统的碰撞诱导解离技术（Collision induced dissociation, CID）碎裂技术相比EAD可获得更加丰富的碎片信息，与CID碎裂产生的二级碎片有良好的互补性，可以有效提升定性和未知化合物精细结构解析的准确性。

以吲哚美辛为例：

CID裂解模式下，可以找到其响应较高的二级碎片为：110.9、138.9、174.0；而在EAD碎裂模式下我们能看到更多的二级碎片信息，碎片包括：110.9、131.0、139.0、159.0、174.0、219.0、299.0，这些碎片在吲哚美辛的结构解析中都能有合理的碎裂规律解释（如图7），更为丰富的碎片信息对化合物的定性和精细结构确证有更为重要的作用。

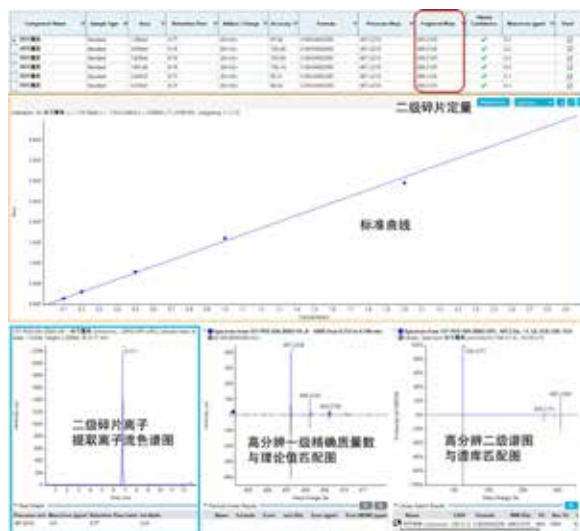


图6. Zeno™ SWATH® DIA技术同时完成林可霉素的定量和定性举例

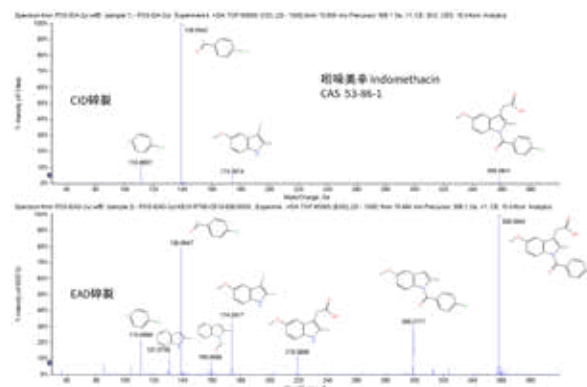


图7. EAD与CID碎裂模式下的二级碎片精细结构解析对比图

RUO-MKT-02-15880-ZH-A



总结

1. 本文在ZenoTOF® 7600系统上，建立了463种新污染物的高分辨LC-MS/MS的检测方法，涵盖了《重点管控新污染物清单（2023版）》中规定的须LC-MS检测的新污染物检测需求，以此为基础，针对全氟化合物、阻燃剂、烷基酚类、药品及个人护理品、紫外吸收剂及常见不易代谢的农药类等也包含在该方案中。
2. SCIEX提供的完整解决方案，无需再摸索条件，拿来即用。包括色谱柱、流动相、色谱梯度等推荐色谱条件，还包括463种新污染物高通量筛查所需要的化合物参数列表详细信息，包含分子式、加合方式、保留时间、化合物二级质谱谱库等信息。
3. ZenoTOF® 7600系统配备的Zeno™ Trap技术，使化合物的二级质谱图有着更好的图谱质量，保证鉴定过程的高准确性。
4. 全新的Zeno™ SWATH® DIA技术，一针进样，即可实现高灵敏度的二级碎片定量，以及快速二级定性。
5. ZenoTOF® 7600系统配备的电子激活解离（EAD）碎裂技术，有着更为丰富的二级碎片信息，可以有效提升定性和未知物精细结构解析的准确度。

RUO-MKT-02-15880-ZH-A



MetabolitePilot™软件结合SCIEX QTOF系统在环境中抗生素降解研究中的应用

Application of MetabolitePilot™ Software Combined with SCIEX QTOF System in Antibiotic Degradation Research in Environment

穆朋倩¹, 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹, 陈书鑫², 王静²

Mu Pengqian¹, Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹, Chen Shuxin², Wang Jing²

¹ SCIEX应用支持中心, 中国; ² 浙江省生态环境厅, 杭州

¹ SCIEX China, Shanghai; ² Zhejiang Provincial Department of Ecology and Environment, Hangzhou

Key Words: MetabolitePilot, Antibiotic, Degradation, Identification

抗生素是临床以及兽医诊所中应用非常广泛的药物, 具有良好的抑制和杀灭细菌、真菌等微生物的作用^[1]。但其通常不能完全被生物体代谢吸收, 随后将通过尿液、粪便排泄等途径进入水体, 而大部分污水厂是针对传统意义上的污染物去除进行设计, 导致此类微污染物不能被有效去除。这也造成了抗生素的耐药性细菌及基因的产生和广泛传播, 已经成为全球公共健康的巨大威胁。

因此, 对于水体中抗生素的残留去除研究具有重要的意义。其中以光催化氧化技术为代表的光化学氧化技术, 是近年来兴起的一种新型污水处理技术, 能够有效降解水中复杂的有机物, 但其形成的降解产物可能伴有二次污染。因此, 光催化氧化技术中抗生素的降解过程及其降解产物变化情况的研究, 在绿色环保、高效去除水体中抗生素的研究中非常必要的。

SCIEX专门的MetabolitePilot™软件是与QTOF系列质谱结合使用的一款专业完成代谢产物鉴定工作的软件, 软件涵盖了国内外权威文献的代谢物转化类型, 包含近百种体内/体外生物转化列表, 并可根据实验方案编辑生物转化列表; 软件可自动批次处理样品与空白比较, 发现代谢物,

并进行代谢物的结构阐明。具有直观的代谢产物列表、XIC提取离子流图、高分辨率和高质量精度的一级母离子和二级碎片信息、可能的分子式和结构式, 可以快速的预测和查找代谢产物。

本实验使用SCIEX QTOF系统结合MetabolitePilot™软件完成了WO₃红外协同催化降解甲氧苄啶(TMP)过程中的降解产物鉴定, 工作流程如下:



图1. QTOF系统结合MetabolitePilot™软件代谢物鉴定流程

本实验方法具有如下特点:

- SCIEX高分辨质谱系统具有超快的扫描速度, 一针进样就可获得高质量的一级和二级质谱信息。

RUO-MKT-02-13600-ZH-A



- 结合动态背景扣除 (DBS) 技术及采用CE±CES (扩展能量), 以及数据依赖式采集 (IDA) 技术保证低浓度的目标化合物也能得到完整丰富的二级质谱图。
- MetabolitePilot™软件自动进行样品与对照比较, 直接给出降解产物的分子式、结构式等信息, 数据分析简单快速。

1. 实验部分

1.1 样品处理

本实验以氙灯为光源, WO₃为催化剂对TMP进行光降解, 详细过程见参考文献^[2]。

1.2 色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex, C18 (2.6 μm, 2.1 × 100 mm)

流动相: A相: 水 (含0.1%甲酸) B相: 甲醇

流速: 0.3 mL/min

进样量: 2 μL

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相洗脱程序

时间 (min)	A 相 (%)	B 相 (%)
0.0	95	5
1	95	5
9	5	95
13	5	95
13.1	95	5
15	95	5

1.3 质谱条件

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

扫描方式: TOF MS-IDA-MS/MS

气帘气CUR: 30 psi; 源温度TEM: 550℃;

碰撞气CAD: 中; 喷雾气GS1: 55 psi;

辅助加热气GS2: 60 psi; 去簇电压DP: 80V;

碰撞能量: 35 ± 15 eV TOF MS 扫描范围: 100-1000 Da

MS/MS MS 扫描范围: 50-1000 Da

2. 结果与讨论

2.1 数据质量

SCIEX 高分辨质谱系统具有超快的扫描速度 (100Hz), 同时采集1张高分辨的一级质谱图和10张二级高分辨率质谱图只需要0.01min (图2)。并且智能化的动态背景扣除技术能保证所有采集到的二级质谱信息有效, 保证低浓度的目标物也能采到高质量的二级谱图, 如图3所示一级质谱图中, m/z 148.0233响应很高, 但提取离子流图(XIC)中没有明显色谱峰, 不会触发二级扫描; 而m/z 174.9918响应低, XIC有明显色谱峰, 触发到了二级扫描。

2.2 数据分析

MetabolitePilot™软件已内置上百种代谢途径, 只需要将数据导入软件, 软件可自动对比样品与对照差异, 给出

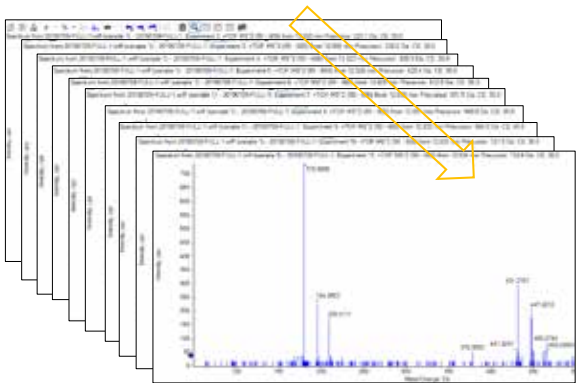


图2. 采集一张TOF MS谱图和10张TOF MS/MS谱图只需0.01min



高分辨率的一级和二级质谱信息、提取离子流图以及转化途径，生成直观的降解产物列表以及可能的分子式、结构式（图4），大大减少了数据分析的时间，即使实验人员的有机化学知识较弱也可轻松完成数据处理。

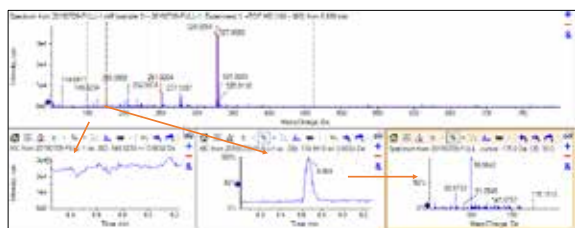


图3. DBS技术保证低浓度的化合物得到优质的二级谱图。



图4. MetabolitePilot™软件自动完成数据分析，给出降解产物的提取离子流图、高分辨率的一级和二级质谱信息、结构式等信息。

2.2 降解产物及降解途径

根据 MetabolitePilot™分析结果，共找到24个甲氧苄啶的降解产物，包括5个同分异构体。甲氧苄啶在WO₃红外协同催化体系中的降解途径如图5所示，共有4条降解途径^[2]。证明了甲氧苄啶结构中C9、C7、O13、O17及O15是最易受自由基攻击的位点。反应主要为裂解、去甲基化、羟基取代、氧化等。为后续降解产物的活性和毒性研究打下了良好的基础。

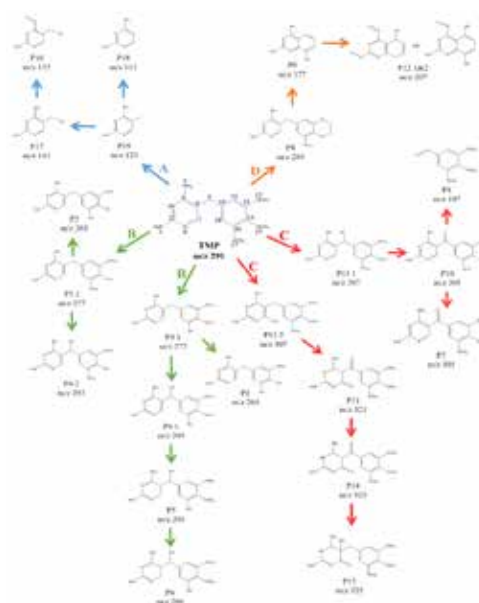


图5. 甲氧苄啶降解途径

3.小结

环境中抗生素降解产物种类繁多，性质未知，结构鉴定过程复杂耗时，SCIEX高分辨质谱系统结合 MetabolitePilot™软件不仅能可一针进样提供高质量的一级和二级质谱信息，并可自动给出直观、明了的数据处理结果，减少时间成本和经济成本，为降解产物的研究提供完整的解决方案。

参考文献

- [1] 邹艳敏, 吴向阳, 仰榴青等. 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, 22(6).
- [2] Shuxin Chen, Jing Wang, Qinqin Sun, et al. The enhancement of infrared light on degradation of trimethoprim[J]. Catalysis Communications 2021, 156, 106113.



LightSight®软件结合QTRAP®质谱系统在土壤中氨基甲酸酯类农药代谢物鉴定的应用

Identification of Carbamate Pesticide Metabolites in Soil with LightSight® Software Combined with QTRAP System

于洁, 李立军, 郭立海
Yu Jie, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX中国应用支持中心, 上海
SCIEX China, Shanghai

Key Words: LightSight®; QTRAP; Soils; Carbamate pesticides metabolites

引言

氨基甲酸酯农药是在农业生产上广泛使用的一种农药, 这些药物在进入土壤后, 在土壤微生物、外界环境的作用下, 可发生相应的氧化, 降解过程进而形成其相应的代谢产物; 研究这些药物在土壤中的变化情况, 对于研究药物的降解、药效过程具有至关重要的作用。

SCIEX QTRAP® 质谱系统独特的复合扫描模式, 可以在一针进样的同时获得MRM色谱峰和增强型二级碎片, MRM离子通道色谱峰定量, EPI扫描模式保证了低浓度化合物也能够获得高质量的二级图谱, 从而能够简便、快速的完成样品中不同浓度化合物的结构鉴定工作。

SCIEX专门的LightSight® 软件是与QTRAP系列质谱结合使用的一款专业完成代谢产物鉴定工作的软件, 软件涵盖了国内外权威文献的代谢物转化类型, 包含近百种体内/体外生物转化列表; 可根据母药相关信息, 同时建立多种IDA采集方法(最多可建立8个), 各种方法相互补充以采集到最全面的代谢产物图谱信息。软件可通过样品与空白对比, 针对不对采集方法设定数据处理参数和选择生物转化

类型, 简便快速的完成数据处理工作: 具有直观的代谢产物列表、XIC图谱、母药和代谢产物的MSMS图谱及其对比信息, 因此可以快速的预测和查找代谢产物。

因此本实验使用SCIEX QTRAP 质谱系统结合Light Sight 软件完成了对涕灭威、灭多威、和乙硫苯威三种药物在土壤中的代谢产物鉴定工作。工作流程如下:



图1. QTRAP 质谱结合LightSight®软件代谢物鉴定流程。

仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 + QTRAP® 质谱系统

RUO-MKT-02-10663-ZH-A



样品前处理

样品前处理方法如下:

按照HJ/T 166的相关要求采集和保存土壤样品, 土壤样品添加氨基甲酸酯类农药, 在室外暴露放置1个月, 然后按照如下样品前处理操作检测:

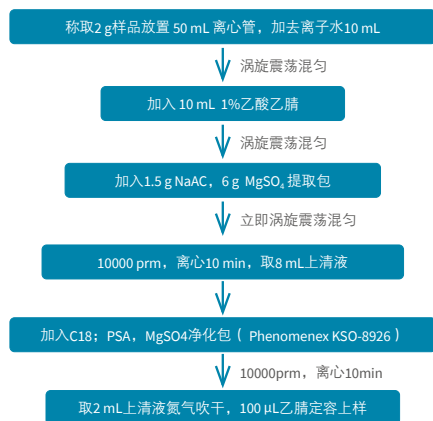


图2. QuEChERS 土壤样品前处理过程。

实验方法

1. 液相条件:

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5, 2.6 μ m, 3.0 mm $\times$ 100 mm;

流动相: A相: 0.1% 甲酸 +5 mM乙酸铵水溶液
B相: 乙腈

流速: 0.45 mL/min

色谱柱温度: 40 $^{\circ}$ C

进样量: 2 μ L

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.00	95	5
2	95	5
6	5	95
8	5	95
8.1	95	5
10	95	5

2. 质谱方法:

离子源: ESI源, 正离子模式

气帘气 CUR: 35 psi

碰撞气 CAD: Medium

离子化电压: 5500 V

离子源温度 TEM: 550 $^{\circ}$ C

雾化气GS1: 55 psi

辅助雾化气GS2: 55psi

扫描方式: pMRM-IDA-EPI目标性查找可预测代谢产物

动态背景扣除: DBS开启

选择生物转换列表, 结合原型, 自动生成MRM列表



图3. LightSight®软件可自动生成MRM列表。

RUO-MKT-02-10663-ZH-A



实验结果

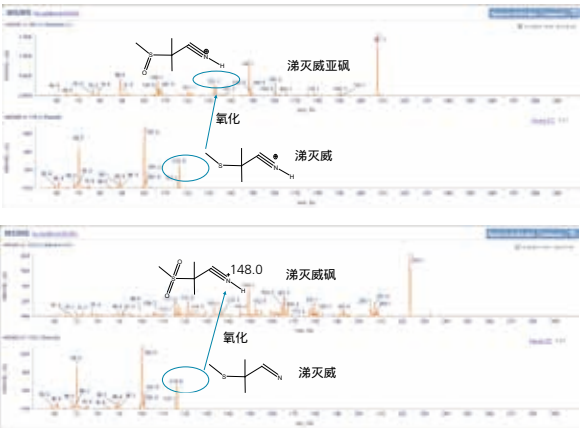
鉴定到的代谢物结果如下:

Peak ID	Biotransformation	Mass Shift	Expected m/z	Q1 / Q3	R.T. (min)
	Aldicarb	0	116.1	116.1 / 89.0	5.57
M1	Aldicarb_Oxidation	16	207	207.0 / 89	4.32
M2	Aldicarb_Di_Oxidation	32	223	223.0 / 148	4.7

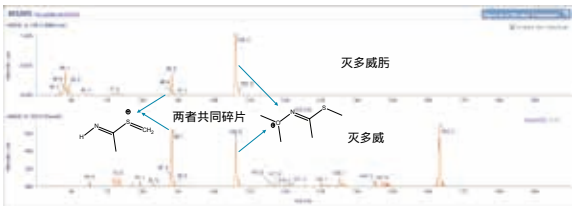
Peak ID	Biotransformation	Mass Shift	Expected m/z	Q1 / Q3	R.T. (min)
	Methomyl	0	163	163.0 / 88	4.53
M1	Loss of C ₂ H ₃ NO	-18	106	106.0 / 88	4.53

Peak ID	Biotransformation	Mass Shift	Expected m/z	Q1 / Q3	R.T. (min)
	Ethiofencarb	0	225.9	225.9 / 107.2	5.97
M1	Ethiofencarb_Oxidation	16	242	242.0 / 107.0	4.9
M2	Ethiofencarb_Di_Oxidation	32	372.2	258.0 / 123.0	5.14

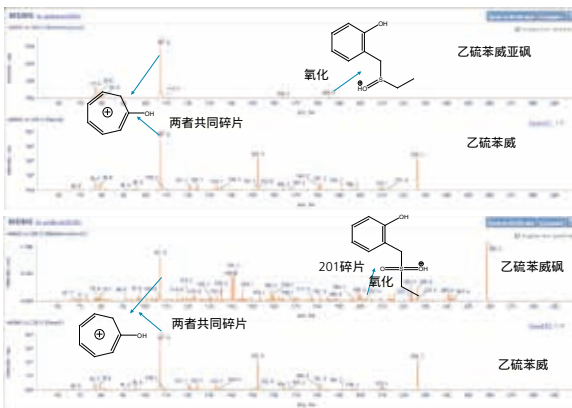
涕灭威代谢物谱图解析:



灭多威碎片解析:



乙硫苯威碎片解析:



总结

本次实验使用SCIEX 专业的代谢物鉴定软件LightSight®的pMRM 工作模式结合SCIEX QTRAP®质谱独特的EPI模式共发现了土壤中5个氨基甲酸酯农药的代谢物, 主要代谢类型有氧化和降解。

pMRM-IDA-EPI作为预扫描模式发现代谢产物, 能够查找更全面, 更有利于低浓度代谢产物检出; LightSight®软件在完成代谢物鉴定工作方面有其特有的优势, 可自动生成采集方法, 还可以通过样品与空白比对发现代谢产物并完成鉴定, 使得代谢产物鉴定工作从方法建立到数据处理简便易行。

RUO-MKT-02-10663-ZH-A



X500R QTOF系统测定PM2.5中短、中、长链氯化石蜡含量

Determination of short, medium, and long chain chlorinated paraffin content in PM2.5 using X500R QTOF system

孙雯雯, 刘冰洁, 郭立海
Sun Wenwen, Liu Bingjie, Guo Lihai,
SCIEX中国应用支持中心
SCIEX China

Key words: X500R, Chlorinated paraffin, PM2.5

引言

氯化石蜡 (CPs) 是一类多氯烷烃类混合物, 广泛用于塑料制品中。根据碳链长度, CPs 分为短链氯化石蜡 (SCCPs, C10 ~ 13)、中链氯化石蜡 (MCCPs, C14 ~ 17) 和长链氯化石蜡 (LCCPs, C18 ~ 30)。由于SCCPs毒性比较大, 2017 年被正式列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附件 A 受控 POPs 清单。在我国, SCCPs 被生态环境部将列入重点管控新污染物清单。MCCPs 和 LCCPs 作为 SCCPs 的替代产品正在被越来越多的使用, 所以监测环境中的短、中、长链氯化石蜡都有必要。CPs 组成复杂, 单纯色谱技术无法将其分离。同时它们在质谱上还存在质量干扰, 低分辨质谱无法区分, 例如: 部分低氯代的 MCCPs 与高氯代的 SCCPs 分子量相近 (精确质量差值在 1Da 内)。而高分辨质谱拥有相对较高的分辨率, 能够对二者进行有效区分。本文使用 X500R QTOF 系统对从中国南方珠江三角洲六个城市采集的 PM2.5 样本中的短链氯化石蜡 (SCCPs)、中链氯化石蜡和长链氯化石蜡 (LCCPs) 同时进行了定量和定性分析。

该方法优势:

1. X500R QTOF 系统的高分辨率, 可以区分质量接近的两种物质, 避免质量干扰。

2. X500R QTOF 系统稳定性良好, 使得测量的同位素丰度和理论同位素丰度匹配良好, 增加定性准确度。
3. OS 软件能够快速得出同位素峰的提取离子流色谱图 (XIC) 峰面积比, 使定性工作简单易操作。

实验方法

液相条件:

色谱柱: C18, 1.7 μm , 2.1 $\times$ 50 mm

流动相A: 水(含有 10 mM 乙酸铵)

流动相B: 甲醇

流速: 0.4 mL/min;

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$;

洗脱程序:

表1. 液相梯度

时间 (min)	A%	B%
0	60	40
0.5	60	40
2.5	0	100
4	0	100
4.1	60	40
8.6	60	40

RUO-MKT-02-15729-ZH-A



质谱条件:

离子源: ESI; 气帘气CUR: 30 psi;
离子化电压IS: -4500 V; 源温度TEM: 600 °C;
雾化气GAS 1: 55 psi; 辅助气GAS 2: 55 psi
采集方式: TOF MS 180-1200 Da

样品收集:

PM_{2.5}样本来自珠三角6个城市。采样器与石英纤维过滤器相连, 夏季与冬季采用不同流速进行采样, 收集24小时后, 将过滤器包裹在铝箔中, 低温保存, 待测^[2]。

样品处理:

取过滤器的1/8, 加入3 mL二氯甲烷和正己烷 (1:1, v:v) 的混合物超声提取20分钟。重复提取两次, 合并的提取液, 氮吹浓缩至2 mL。然后用填料为Florisisil (14g, 用1.5%的水去活化)、中性硅胶 (2g)、酸性硅胶 (10g, 44%) 和4g无水硫酸钠的多层固相萃取柱净化。将流出物旋转蒸发浓缩至近干, 用100 μl甲醇 (含有¹³C₆-三氯卡班作为内标) 溶解, 用于仪器分析^[2]。

定量和定性测定:

在UPLC-QTOF-MS中监测[M-H]⁻离子, 并分别选择[M-H]⁻的同位素簇的两个丰度最大离子作为定量和定性离子。共测定了C₁₀Cl₄至C₁₃Cl₁₂短链氯化石蜡的36个同系物、C₁₄Cl₄至C₁₇Cl₁₃中链氯化石蜡的40个同系物和C₁₈Cl₄至C₂₇Cl₁₅长链氯化石蜡115个同系物 (如图1)。短链氯化石蜡、中链氯化石蜡和长链氯化石蜡同系物的鉴定是通过[M-H]⁻离子

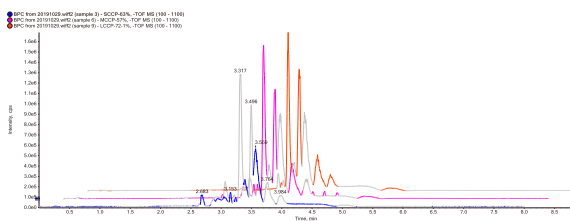




图4. OS软件处理方法设定



图5. OS软件结果表显示

实验结果

本实验对珠江三角洲两个季节和六个城市环境PM2.5中的CPs浓度进行测试，内标法定量。定量方法参考Reth课题组提出的短链氯化石蜡含量和总响应因子两者的线性关系，用线性关系计算样品中氯化石蜡的含量^[1]，中链氯化石蜡和长链氯化石蜡也参考此方法进行定量。样本中短链氯化石蜡、中链氯化石蜡和长链氯化石蜡的检出率均高于90%，表明CPs在珠三角周边环境分布广泛^[2]。

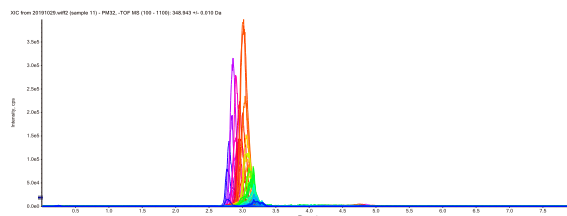


图6. 样本中短、中、长链氯化石蜡提取离子流图

小结

本实验基于SCIEX X500R QTOF系统对珠江三角洲两个季节和六个城市PM2.5中的CPs浓度进行了测定，结果表明X500R QTOF系统的分辨率和稳定性有利于对于氯化石蜡的测定，并且OS软件让数据处理工作简洁快速，适合用来做氯化石蜡类新污染物的定性和定量研究工作。

参考文献

- [1] 王雪光 (2017) GPC-GC/ECNI-MS 联用检测母乳中短链氯化石蜡的浓度及同系物组分分布特征. C.
- [2] Jingwen Huang, Lei Zhao. Characterization of short-, medium- and long-chain chlorinated paraffins in ambient PM2.5 from the Pearl River Delta, China. Environment International[J]. 2023(175)107932. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107932>



X500R高分辨质谱在环境中抗生素降解研究中的应用

Application of X500R QTOF System in Antibiotic Degradation Research in Environment

陈西¹, 赵祥龙¹, 程海燕¹, 李立军¹, 郭立海¹, 赖波², 闫剑飞²

Chen xi¹, Zhao xianglong¹, Chen haiyan¹, Li lijun¹, Guo lihaili¹, Lai bo², Yan jianfei²

¹ SCIEX亚太应用支持中心, 上海; ² 四川大学建筑与环境学院, 成都

¹ SCIEX China, Shanghai; ² Sichuan University, Chengdu

关键词: X500R QTOF; SCIEX OS; 水质; 抗生素; 降解; 结构鉴定

Key words: X500R QTOF; SCIEX OS; water; Antibiotic; Degradation; Identification

引言

抗生素是由微生物或其他高等动植物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其他活性物质的一类次级代谢产物^[1], 也包括由化学方法合成和半合成的类似化合物, 是世界上生产量和使用量最大的药物。抗生素的大量使用, 使其在环境中的残留量不断增加, 同时也导致了耐药细菌和耐药基因的快速出现。抗生素耐药性已被世界卫生组织 (WTO) 列为全球健康面临的重大威胁之一。

环境中的抗生素会发生降解反应, 其代谢及降解产物与母体抗生素相比, 往往活性降低, 毒性风险却大幅增加^[2]。水环境中抗生素的来源主要分为生活污水、制药废水、医疗废水和养殖废水的排放, 污水处理厂对抗生素去除效果的好坏则成为控制抗生素进入环境的关键环节^[1]。而抗生素的去除率和是否存在二次污染的风险则是污水处理是否有有效的评价标准。我国抗生素的使用量远远高于西方发达国家, 因此有必要对抗生素降解途径以及有毒有害降解产物进行研究。

X500R QTOF 拥有智能化的工作流程、稳定耐用的硬件和功能强大、简单易用的软件系统, 是全新一代的高分辨系统, 非常适用于复杂基质中的未知物分析。本文以磺胺甲恶唑 (SMX) 在CuFe₂O₄/HA体系中的高级氧化降解研究^[3]为例, 介绍了利用X500R高分辨质谱进行降解产物研究的一般流程 (图1) :

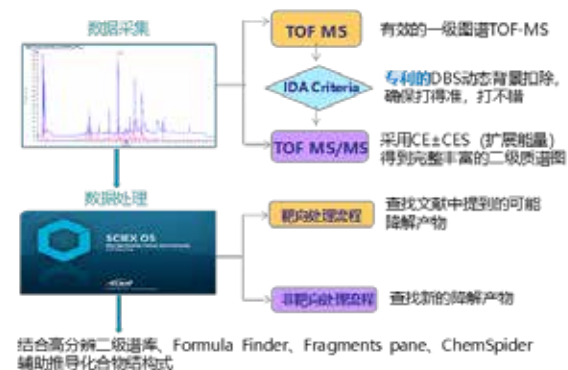


图1. 降解产物分析流程。

降解产物研究难点:

- 基质复杂, 无法采集到目标化合物, 特别是低含量产物的全部二级图
- 产物性质未知, 二级扫描时无法预估碎裂能量, 采集



的二级图，碎片质量差或不够丰富

- 数据庞杂，样品量大，通过人工无法快速获得有效信息
- 软件复杂，学习掌握困难
- 结构解析困难

X500R QTOF高分辨系统优势：

- 超快扫描速度（最高100Hz），一针进样同时得到一级和二级质谱图。
- 结合专利的动态背景扣除（DBS）技术，采用CE±CES（扩展能量），增强版数据依赖采集（IDA）保证二级打得准，低浓度化合物也能得到完整丰富的二级质谱图。
- 搭载功能强大的SCIEX OS软件，兼具易用性、多功能性和灵活性，简单易学，多个功能辅助进行结构解析，可快速进行样品定性的批量处理。

实验方法

1. 液相条件：

色谱柱：Phenomenex Kinetex F5, 2.6 μ m, 2.1 mm $\times$ 100 mm;

流动相：A相：2 mM 甲酸铵（0.02%FA） B相：甲醇

流速：0.4 mL/min；

色谱柱温度：40 $^{\circ}$ C；

进样量：10 μ L；

洗脱程序：

2. 质谱方法：

离子源：ESI源，正离子模式

扫描方式：TOF-IDA-MS/MS

Time(min)	A (%)	B (%)
0.00	95	5
3.00	60	40
13.0	5	95
17.0	5	95
17.1	95	5
20.0	95	5

扫描范围：m/z 50-1000

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气 CAD: 8

IS电压: 5500 V

源温度 TEM: 450 $^{\circ}$ C

DP电压: 80 V

碰撞能量: 35 $\pm$ 15

3. 样品制备

降解过程请见参考文献^[3]，降解后溶液直接以13000 rpm离心，取上清液，进样测定。

结果与讨论

1. 数据质量

本实验一针进样共采集到4700多张有效二级谱图（图2 B），其中采集一张一级质谱图和10张二级质谱图仅需0.01 min（图2 A）。得益于DBS技术，二级数据的采集更有选择性，只选择出峰的化合物打二级，有效减少了复杂基质的干扰，保证极低浓度的疑似降解产物也采集到了高质量的二级图（图3）。

2. 数据处理流程

SCIEX OS软件内嵌靶向（Targeted）和非靶向（Non-targeted）两种简单工作流程，只需要轻松导入样品数据，按照系统提示进行设置，就能快速给出简单直观的结果。图4为将文献中已知降解产物分子式导入软件，得出的结果。图5为软件将样品及空白数据进行对比找出的差异峰结果。

RUO-MKT-02-9863-ZH-A

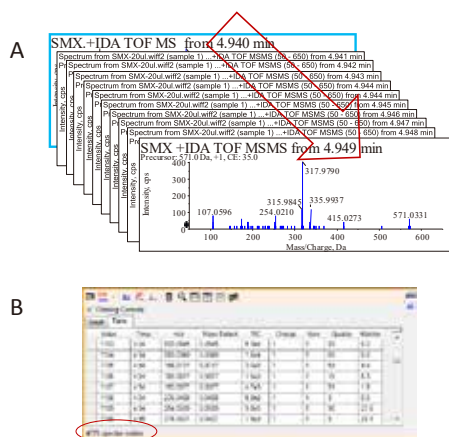


图2. 超快扫描速度，实现一针进样同时得到目标化合物的一级和二级谱图。(A) 采集一张TOF MS谱图和10张TOF MSMS谱图只需0.01min。(B) 整个洗脱过程共采集到4775个化合物的二级质谱图。

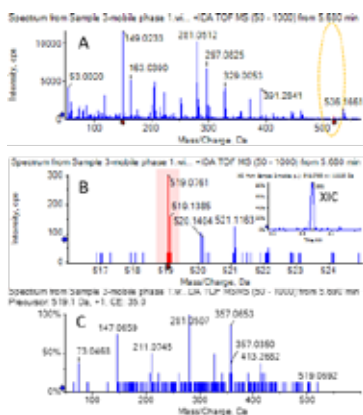


图3. DBS功能使浓度极低的化合物得到优质的二级谱图。一级质谱图中，化合物m/z 519.0761含量很低（图A）。但由于该化合物在此时间形成了色谱峰而得到了打二级的机会（图B，粉红色区域表示打到了二级），从而得到了质量较好的二级质谱图（图C）。

RUO-MKT-02-9863-ZH-A



图4. 靶向数据处理结果。软件根据分子式对目标峰进行提取，对目标峰的质量数、同位素进行比较，并搜索二级谱库，得出匹配结果，以“红绿灯”形式显示。

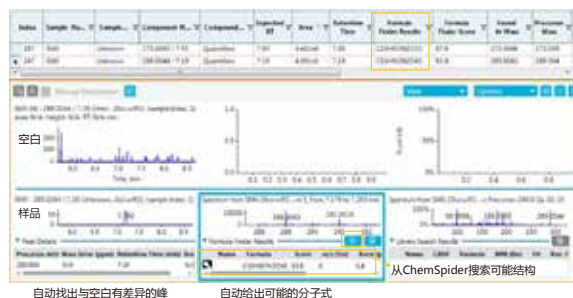


图5. 非靶向数据处理结果。软件将样品和空白数据进行对比，给出样品有而空白无的化合物，并计算出分子式。

3. 结构解析

对降解产物进行结构解析前，需要对母体化合物的碎片进行归属，这有助于根据碎片的差异推断产物发生变化的结构位点和方式。这往往要求实验人员具有一定程度的有机化学知识，而SCIEX OS软件自带的Fragments pane功能能够帮助客户进行碎片解析，只需导入母体结构的.mol文件，并与实际二级谱图链接起来，就能够得到碎片解析结果了（图6 A）。同时，对于推断出的降解产物结构，也可以用此方法与采集到的二级谱图进行匹配，通过软件给出的匹配百分比，可以辅助我们对结构进行判断（图6 B）。



SCIEX OS软件还可以与Chemspider网站进行链接，只需一个按钮（图5），就可以根据分子式帮助我们搜索到可能的化合物结构，同时将结构式与二级谱图进行匹配，得到匹配百分比（图7），从而帮助我们找到降解产物可能的结构。

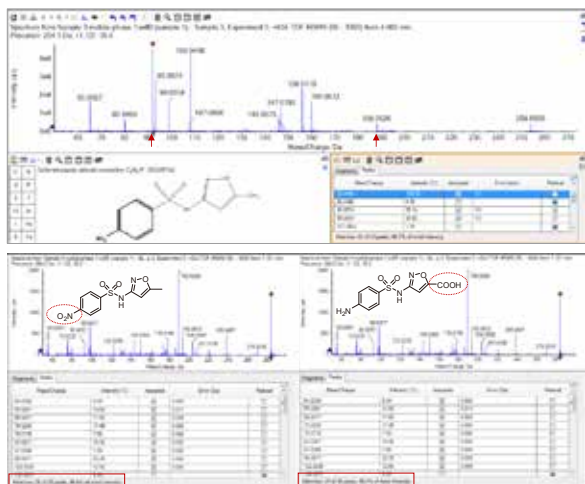


图6. Fragments pane自动进行结构解析和碎片匹配。(A)与右侧表格中选中的碎片相匹配的结构会在左侧结构图上以黑色加粗形式显示出来。(B)某降解产物计算分子式与母体相比多一个O，少2H，推测结构有两种可能，将画出的结构式导入软件与二级谱图进行匹配，得出匹配百分比，比匹配的碎片显示为红色。



图7. Chemspider根据软件计算出的分子式检索化合物，并与二级碎片进行模拟匹配。

4. 降解产物及降解途径

通过靶向和非靶向两种工作流程，我们共找到14个磺胺甲恶唑的降解产物，据分析，这些降解产物属于6个可能的降解途径（图8）。证明了磺胺甲恶唑结构中C2, C4, C6, S7, N8, O9, O10, 和N11 是最容易受自由基攻击的位点^[3]。同时为后续降解产物的活性和毒性研究打下了良好的基础。

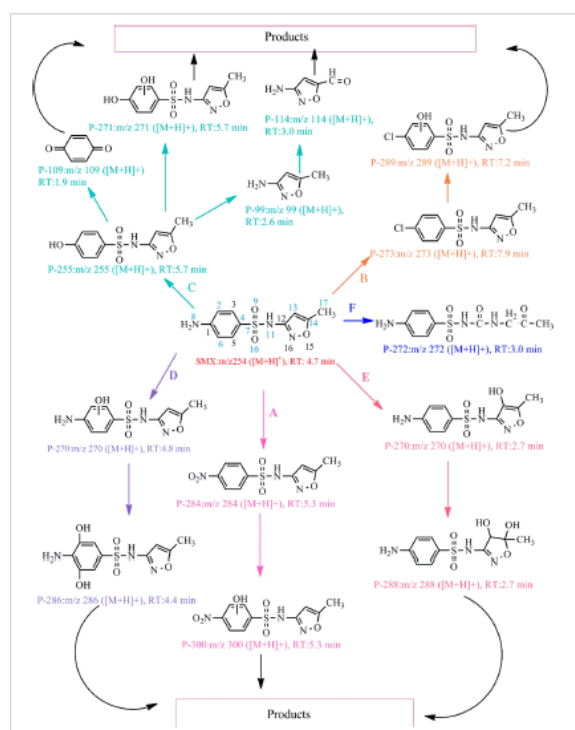


图8. SMX在CuFe₂O₄/HA体系中的氧化降解途径^[3]。



总结：

1. 本文以磺胺甲恶唑为例，详细阐述了SCIEX X500R QTOF液质联用系统在降解产物研究中的靶向和非靶向数据处理流程。本实验共找到分属于6条降解途径的14个降解产物。
2. 环境中抗生素降解产物种类繁多，基质复杂，结构未知，而SCIEX X500R QTOF液质联用系统拥有超快的扫描速度和加入了独有技术（DBS）的合理扫描方式，能够一针进样同时得到感兴趣（包括低浓度）化合物的一级和二级质谱图，减少重复进样，节约时间和经济成本。
3. 高分辨质谱产生的数据量大，降解产物结构鉴定过程复杂，专业性强。功能强大的SCIEX OS软件，操作简单直观，高自动化程序能够进行定性的批量处理，帮助用户轻松实现科研目标。
4. SCIEX X500R QTOF系统将稳定、耐用的硬件和功能强大的软件相结合，可以为降解产物研究提供方便、完整的解决方案。

参考文献

- [1] 罗玉，黄斌，金玉等. 污水中抗生素的处理方法研究进展[J]. 化工进展2014, 33(9).
- [2] 李伟明，鲍艳宇，周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报 2012, 23(8).
- [3] Jianfei Yan, Jiali Peng, Leiduo Lai, et al., Activation of CuFe₂O₄ by Hydroxylamine for Oxidation of Antibiotic Sulfamethoxazole [J]. Environ. Sci. Technol. 2018, 52, 14302-14310.

附表A: 90种那非类非法添加化合物列表。

序号	英文名	分子式	中文
1	Sildenafil	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	西地那非
2	Imidazosagatriazinone	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂	脱硫伐地那非
3	Gendenafil	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₃	庆地那非
4	Acetil acid	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄	那非乙酸
5	Chloropretadalafil	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₅	他达拉非甲基氯化物
6	Piperiacetildenafil	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₃	苯噻啉红地那非
7	Carbodenafil	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₃	卡巴地那非
8	Aildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	艾地那非
9	Homosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	豪莫西地那非
10	Vardenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	伐地那非
11	Hydroxyvardenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	羟基伐地那非
12	Hydroxychlorodenafil	C ₂₃ H ₃₂ ClN ₆ O ₃	羟基氯地那非

序号	英文名	分子式	中文
13	N-Butyltadalafil	C ₂₉ H ₃₅ N ₅ O ₄ N	丁基他达拉非
14	Desmethylcarbodenafil	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ O ₃	去甲基卡巴地那非
15	Dimethylacetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	二甲基红地那非
16	N-Octylnortadalafil	C ₂₉ H ₃₃ N ₅ O ₄	N-辛基去甲他达拉非
17	Hydroxythiovardenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S ₂	羟基硫伐地那非
18	Cyclopentynafil	C ₂₆ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	环戊那非
19	Benzylsildenafil	C ₂₈ H ₃₄ N ₆ O ₄ S	苄西地那非
20	Cinnamylidenafil	C ₃₂ H ₃₈ N ₆ O ₃	桂地那非
21	Acetylwardenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	乙酰伐地那非
22	Desmethylthiosildenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₃ S ₂	去甲基硫伐地那非
23	Isobutylsildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	异丁基西地那非
24	Thioquinapiperfil	C ₂₄ H ₂₈ N ₆ OS	硫喹那非



附表A: 90种那非类非法添加化合物列表。(续)

序号	英文名	分子式	中文
25	Aminosildenafil	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₄ S	氨基西地那非
26	Dithiodesethyl carbodenafil	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ OS ₂	二硫代去乙基卡巴地那非
27	Sildenafil impurity	1 ₂ C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₅ S ₂	西地那非杂质12
28	Propoxyphenyl aildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ S	丙氧苯基艾地那非
29	Depiperazinothiosildenafil	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂	脱哌嗪基硫代西地那非
30	Pseudovardenafil	C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₄ S	伪伐地那非
31	N-Desmethylsildenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	N-去甲基西地那非
32	Acetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	红地那非
33	Avanafil	C ₂₃ H ₂₆ ClN ₇ O ₃	阿伐那非
34	Thiohomosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	硫代豪莫西地那非
35	Udenafil	C ₂₅ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	乌地那非
36	Hydroxythiohomosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S ₂	羟基硫代豪莫西地那非
37	Norneovardenafil	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄	那莫伐地那非
38	Nitrodenafil	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₄	硝地那非
39	Nortadalafil	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄	去甲基他达拉非
40	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ S ₂	丙氧苯基硫代羟基豪莫西地那非
41	Acetaminotadalafil	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₅	乙酰胺基他达拉非
42	2-Hydroxypropylnortadalafil	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₅	2-羟丙基去甲他达拉非
43	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₅ S	丙氧苯基羟基豪莫西地那非
44	Propoxyphenyl thioaildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₃ S ₂	丙氧苯基硫代艾地那非
45	Dapoxetine	C ₂₁ H ₂₃ NO	达泊西汀
46	N-Desethylacetildenafil	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ O ₃	N-去乙基红地那非
47	N-Boc-N-desethyl acetildenafil	C ₂₈ H ₃₈ N ₆ O ₅	N-叔丁氧羰基-N-去乙基红地那非
48	O-Desethylsildenafil	C ₂₀ H ₂₆ N ₆ O ₄ S	O-去乙基西地那非
49	PyrazoleN-desmethylsildenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	吡唑N-去甲基西地那非
50	Didescarbonsildenafil	C ₂₀ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	双去碳西地那非
51	N-Desethyl-N-methylvaridenafil	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	N-去乙基-N-甲基伐地那非
52	Dichlorodenafil	C ₁₉ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	双氯地那非
53	Piperazonifil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₄	哌唑那非
54	Hydroxythioacetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃ S	羟基硫代红地那非
55	Tadalafil dichloro impurity	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₅	他达拉非二氯代杂质
56	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₅ S	去甲基哌嗪基西地那非磺酸

序号	英文名	分子式	中文
57	Sildenafil impurity 14	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₅ S ₂	西地那非杂质14
58	Propoxyphenylisobutyl aildenafil	C ₂₅ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	丙氧苯基异丁基艾地那非
59	Vardenafil dimer	C ₃₈ H ₄₆ N ₁₀ O ₈ S ₂	伐地那非二聚体
60	Sildenafil dimer impurity	C ₃₈ H ₄₆ N ₁₀ O ₈ S ₂	西地那非二聚体杂质
61	Lodenafil carbonate	C ₄₇ H ₆₂ N ₁₂ O ₁₁ S ₂	罗地那非碳酸酯
62	Tadalafil	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄	他达拉非
63	Xanthoanthrafil	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₆	苯酰胺那非
64	Aminotadalafil	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₄	氨基他达拉非
65	Noracetildenafil	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₃	那红地那非
66	Norneosildenafil	C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₄ S	那莫西地那非
67	N-Desethylvaridenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	N-去乙基伐地那非
68	Hydroxyacetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₄	羟基红地那非
69	Thiosildenafil	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₃ S ₂	硫代西地那非
70	Hydroxyhomosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	羟基豪莫西地那非
71	Chlorodenafil	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₄ O ₃	氯地那非
72	Descarbonsildenafil	C ₂₁ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	去碳西地那非
73	Dithio-desmethylcarbodenafil	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ OS ₂	二硫代去甲基卡巴地那非
74	Oxohongdenafil	C ₂₅ H ₃₂ N ₆ O ₄	酮红地那非
75	Dioxohongdenafil	C ₂₅ H ₃₀ N ₆ O ₅	双酮红地那非
76	Propoxyphenylsildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	丙氧苯基西地那非
77	Yohimbine	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	育亨宾
78	N-Ethyltadalafil	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₄	N-乙基他达拉非
79	Vardenafil oxopiperazine	C ₂₁ H ₂₆ N ₆ O ₅ S	伐地那非哌嗪酮
80	Sildenafil N-oxide	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₅ S	西地那非N-氧化物
81	Vardenafil N-oxide	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	伐地那非N-氧化物
82	2-Hydroxyethylnortadalafil	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₅	2-羟乙基去甲他达拉非
83	Vardenafil acetyl analogue	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₃	伐地那非乙酰基类似物
84	Mirodenafil	C ₂₆ H ₃₇ N ₅ O ₅ S	米罗那非
85	Mutaprodenafil	C ₂₇ H ₃₅ N ₉ O ₅ S ₂	亚硝地那非
86	Desethylcarbodenafil	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ O ₃	去乙基卡巴地那非
87	N-Phenylpropenyltadalafil	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₄	N-苯丙烯基他达拉非
88	Thioaildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	硫代艾地那非
89	Propoxyphenyl thiosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	丙氧苯基硫代西地那非
90	Propoxyphenyl thiohomosildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₃ S ₂	丙氧苯基硫代豪莫西地那非

RUO-MKT-02-9863-ZH-A



附表B: 90种那非类非法添加化合物的质谱方法

序号	化合物	母离子 Q1	子离子 Q3	去簇 电压 (V)	碰撞 能量 (V)	保留 时间 (min)
1	Sildenafil	475.2	283.1	100	51	5.24
		475.2	100.1*	100	34	
2	Imidazosagatriazinone	313.2	285.1*	100	34	13.79
		313.2	256	100	39	
3	Gendenafile	355.2	327.1*	110	33	11.11
		355.2	285	110	40	
4	Acetil acid	357.2	329.1*	110	35	9.15
		357.2	285.1	110	42	
5	Chloropretadalafil	427.1	274	70	45	13.3
		427.1	135*	70	25	
6	Piperiacetildenafil	438.2	297.1	80	52	5.08
		438.2	98.1*	80	39	
7	Carbodenafil	453.3	339.1*	80	32	4.83
		453.3	311.1	80	43	
8	Aildenafil	489.2	113.1*	100	37	5.43
		489.2	99.1	100	65	
9	Homosildenafil	489.2	113.1*	100	37	5.33
		489.2	72.2	100	77	
10	Vardenafil	489.2	312.1	100	54	5.44
		489.2	151*	100	50	
11	Hydroxyvardenafil	505.2	312.1	80	54	4.92
		505.2	151*	80	50	
12	Hydroxychlorodenafil	391.2	313.1*	100	47	10.77
		391.2	285.1	100	42	
13	N-Butyltadalafil	432.2	310.1*	50	20	12.75
		432.2	135	50	31	
14	Desmethylcarbodenafil	439.2	339.1*	70	31	4.8
		439.2	311.1	70	44	
15	Dimethylacetildenafil	467.3	166	80	65	5
		467.3	127.1*	80	39	
16	N-Octylnortadalafil	488.3	169	80	56	15.25
		488.3	366.2*	80	23	
17	Hydroxythiovardenafil	521.2	167*	125	70	7.23
		521.2	99.1	125	69	
18	Cyclopentynafil	529.3	461.2*	125	38	6.36
		529.3	98.1	125	68	
19	Benzylsildenafil	551.2	377.1*	110	39	7.46
		551.2	134.1	110	65	
20	Cinnamylidenafil	555.3	117*	80	55	6.66
		555.3	115.1	80	95	
21	Acetylvaridenafil	467.3	151	80	53	5
		467.3	111.1*	80	38	
22	Desmethylthiosildenafil	477.2	327.1	80	40	7.2
		477.2	299.1*	80	47	
23	Isobutylsildenafil	489.2	297.1*	80	50	5.68
		489.2	100.1	80	37	

序号	化合物	母离子 Q1	子离子 Q3	去簇 电压 (V)	碰撞 能量 (V)	保留 时间 (min)
24	Thioquinapiperfil	449.2	204*	70	31	5.59
		449.2	186	70	48	
25	Aminosildenafil	406.2	364.1*	100	33	9.39
		406.2	299.1	100	45	
26	Dithiodeseethyl carbodenafil	457.2	371.1*	80	32	7.29
		457.2	343	80	44	
27	Sildenafil impurity 12	499.2	371.1	105	35	7.85
		499.2	343*	105	50	
28	Propoxyphenyl aildenafil	503.2	283*	100	50	5.96
		503.2	113.2	100	37	
29	Depiperazinothiosildenafil	409.1	381.1	168	37	15.66
		409.1	167.1*	168	45	
30	Pseudovardenafil	460.2	312.1	110	50	10.75
		460.2	151*	110	48	
31	N-Desmethylsildenafil	461.2	311.1	100	41	5.22
		461.2	283*	100	50	
32	Acetildenafil	467.3	127.1	100	39	4.99
		467.3	111.1*	100	37	
33	Avanafil	484.2	375.1*	75	36	5.27
		484.2	155	75	56	
34	Thiohomosildenafil	505.2	299	115	52	7.57
		505.2	113.1*	115	37	
35	Udenafil	517.3	283*	100	58	5.62
		517.3	112.1	100	43	
36	Hydroxythiohomosildenafil	521.2	129.1	100	38	7.22
		521.2	99.1*	100	66	
37	Norneovardenafil	357.2	329.1	90	35	6.61
		357.2	151*	90	39	
38	Nitrodenafil	358.2	330.1*	100	34	13.33
		358.2	284.1	100	43	
39	Nortadalafil	376.1	254	72	17	8.5
		376.1	204*	72	73	
40	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafil	535.2	299.1	110	50	7.81
		535.2	99.1*	110	66	
41	Acetaminotadalafil	433.2	135	50	27	8.41
		433.2	204*	90	84	
42	2-Hydroxypropylnortadalafil	434.2	312.1*	85	23	8.86
		434.2	135	85	31	
43	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil	519.2	283	72	55	5.64
		519.2	99.1*	72	68	
44	Propoxyphenyl thioaildenafil	519.2	299*	72	50	8.07
		519.2	113.1	72	39	
45	Dapoxetine	306.2	157*	40	34	6.27
		306.2	127	40	65	
46	N-Desethylacetildenafil	439.2	166	100	62	6.97
		439.2	99.1*	100	37	



附表B: 90种那非类非法添加化合物的质谱方法 (续)

序号	化合物	母离子 Q1	子离子 Q3	去簇 电压 (V)	碰撞 能量 (V)	保留 时间 (min)
47	N-Boc-N-desethyl acetildenafil	539.3	439.2*	40	29	6.93
		539.3	99.1	40	44	
48	O-Desethylsildenafil	447.2	299.1	99	39	5.38
		447.2	283*	99	37	
49	Pyrazole N-desethylsildenafil	461.2	269	100	50	4.79
		461.2	100.1*	100	34	
50	Didescarbonsildenafil	449.2	311.1	100	39	4.93
		449.2	283.1*	100	48	
51	N-Desethyl-N- methylwardenafil	475.2	312.1	100	52	6.75
		475.2	151*	100	48	
52	Dichlorodenafil	407.1	379*	100	38	15.66
		407.1	350	100	42	
53	Piperazonifil	483.2	166	100	67	5.17
		483.2	436.2*	100	40	
54	Hydroxythioacetildenafil	499.2	127.1	100	37	6.41
		499.2	143.1*	100	41	
55	Tadalafil dichloro impurity	461.1	204*	80	84	14.19
		461.1	135	80	25	
56	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid	393.1	365.1*	160	35	11.91
		393.1	256	160	49	
57	Sildenafil impurity 14	485.2	371.1*	100	34	7.66
		485.2	343	100	50	
58	Propoxyphenylisobutyl aildenafil	517.3	297.3*	100	52	6.55
		517.3	113	100	38	
59	Vardenafil dimer	835.3	312.1	170	69	14.63
		835.3	284	170	68	
60	Sildenafil dimer impurity	835.3	283.2	170	69	14.62
		835.3	299.3	170	67	
61	Lodenafil carbonate	518.4	112.2	100	34	5.63
		518.4	284.2	100	55	
62	Tadalafil	390.1	268	82	17	9.16
		390.1	135	82	28	
63	Xanthoanthrafil	390.1	151.1	30	17	9.34
		390.1	107.2	30	71	
64	Aminotadalafil	391.1	269	72	16	8.37
		391.1	204	72	80	
65	Noracetildenafil	453.3	166	130	64	4.9
		453.3	97.1*	130	37	
66	Norneosildenafil	460.2	299.1	52	50	14.22
		460.2	282.9*	52	51	
67	N-Desethylwardenafil	461.2	312.1	120	52	10.78
		461.2	151*	120	45	
68	Hydroxyacetildenafil	483.3	143.1	100	40	4.88
		483.3	127.1*	100	38	
69	Thiosildenafil	491.2	299	120	50	7.32
		491.2	100.1*	120	36	
70	Hydroxyhomosildenafil	505.2	129.1	120	38	5.22
		505.2	99.1*	120	70	
71	Chlorodenafil	389.1	361.1*	110	37	12.86
		389.1	285	110	45	
72	Descarbonsildenafil	463.2	311.1	90	41	5
		463.2	283.1*	90	51	
73	Dithio- desmethylcarbodenafil	471.2	371.1*	105	32	7.52
		471.2	343.1	105	47	
74	Oxohongdenafil	481.3	297.1	90	59	7.02
		481.3	410.2*	90	41	
75	Dioxohongdenafil	495.2	311.1	140	54	8.61
		495.2	127.1*	140	44	
76	Propoxyphenylsildenafil	489.2	283.1	115	47	5.7
		489.2	166.2*	115	71	
77	Yohimbine	355.2	212	98	32	4.68
		355.2	144*	98	38	
78	N-Ethyltadalafil	404.2	282.1*	80	17	9.71
		404.2	135	80	33	
79	Vardenafil oxopiperazine	475.2	312.1	110	47	6.76
		475.2	151*	110	65	
80	Sildenafil N-oxide	491.2	404.1	110	38	5.56
		491.2	99.1*	110	60	
81	Vardenafil N-oxide	505.2	477.2	100	28	5.1
		505.2	151*	100	78	
82	2-Hydroxyethylnortadalafil	420.2	298.1*	80	22	8.42
		420.2	169	80	50	
83	Vardenafil acetyl analogue	438.2	98.1*	125	37	5.08
		438.2	151	125	50	
84	Mirodenafil	532.3	296.1*	125	49	6.81
		532.3	99.1	125	70	
85	Mutaprodenafil	630.2	312.1	110	45	6.72
		630.2	141.9*	110	30	
86	Desethylcarbodenafil	425.2	339.1*	90	31	4.77
		425.2	311.1	90	44	
87	N-Phenylpropenyltadalafil	505.2	383.0*	100	25	13.86
		505.2	261.9	100	35	
88	Thioaildenafil	505.2	113.1*	120	38	7.59
		505.2	99.1	120	62	
89	Propoxyphenyl thiosildenafil	505.2	313.1	120	45	7.89
		505.2	299*	120	50	
90	Propoxyphenyl thiohomosildenafil	519.2	299*	115	48	5.61
		519.2	113.1	115	37	

RUO-MKT-02-9863-ZH-A

SCIEX Now™支持网络

一站式满足您所有的支持需求

产品和数据安全

合规性服务提升您的信心，帮助您保护数据安全，确保数据完整性，以及数据管理系统的溯源性。

新手上路

我们将帮助您在SCIEX Now 学习中心在线注册，邀请您在SCIEX Now 学习中心注册学习，并向您发送欢迎电子邮件。

实验室增强服务

SCIEX实验室增强服务计划，为您的实验室提供整体服务解决方案，以提高工作效率并减少系统停机时间。



自我学习资源

我们的知识库和社区，将帮助您提升科学知识水平，并从SCIEX专家或者同行那里找到您所需要的答案。

全工作流程技术支持

只要您在实验过程中，遇到困难挑战，SCIEX 支持团队都会帮助您高效地解决问题，实现科学目标。

SCIEX Now 学习中心

优质的内容，个性化的学习方式 - 使用全新的科学记忆方式设计的课程。

立即开始成功之路： sciex.com.cn/support

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. 或在某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36874-A



SCIEX 中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路18号院
A座一层
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层
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：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](https://www.sciex.com.cn)

