

# 赛默飞液相色谱串联质谱法快速测定GB5749-2022生活饮用水卫生标准中的扩展指标

孙银 彭倩 崔舒云 郭藤 徐牛生  
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

**关键词：**TSQ Fortis Plus，三重四极杆质谱仪，生活饮用水，GB 5749，GB/T 5750

## 摘要

本文基于赛默飞TSQ Plus液相色谱串联三重四极杆质谱平台，建立了生活饮用水中8种农残及有机物指标的快速测定方法，将原有四个检测标准方法进行整合，一次直接进样、快速检测，可减少实验前处理流程，大大提高仪器的使用效率。方法选用赛默飞Acclaim RSLC 120 C18柱，以甲醇-水（水相中含0.1%甲酸）为流动相进行梯度洗脱，流速0.3 mL/min，柱温35 °C，对常见水样进行方法学验证评估。结果表明在0.2~100 ng/mL浓度范围内，8种农残及有机物指标的线性相关系数均大于0.999；在1.0、10.0、50.0 ng/mL三个不同浓度水平样品加标回收率在95.0%~115.0%之间，相对标准偏差在5.0%以内。该方法采用直接进样，实用性强、整合度高、检测结果稳定可靠，能够满足生活饮用水GB5749-2022的检测限量要求。

## 引言

现代农业生产中，为提高农作物的产量，有机磷、有机氯、氨基甲酸酯、除草剂以及生长调节剂类农药被广泛应用。未被充分利用的农药会经自然循环系统，通过地表径流，地下水系统等途径进入水环境，影响水环境质量。水体中的农药残留可能会严重影响人和动物的生命健康，而生活饮用水中农药污染在整个农药环境污染中占有重要地位。同时许多自然水体中，由于蓝藻水华产生的微囊藻毒素，以及饮用水消毒过程中，絮凝剂聚丙烯酰胺释放的丙烯酰胺单体，都会对人体健康带来隐患。因此强化对饮用水中高风险有机物的监测是非常必要的。

最新发布的GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》对2006版的监测指标进行了修订，新标准中的LC-MS/MS的日常检测有机物指标主要有：灭草松、呋喃丹、莠去津、2,4-滴、五氯酚、丙烯酰胺和微囊藻毒素-LR等7种，涉及到的4个检测方法主要分布在GB/T 5750.8《生活饮用水标准检验方法第8部分：有机物指标》以及GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法第9部分：农药指标》中，其中有2个检测方法需要进行固相萃取，过程相对比较复杂，费时费力。基于上述有机物指标，我们对

GB/T 5750标准中四个检测方法进行了整合，采用赛默飞三重四极杆液质联用仪TSQ Fortis Plus，通过直接进样方法建立了生活饮用水中7种有机物的检测方法。该方法无需复杂的固相萃取流程，采用直接进样，灵敏度高；四个检测方法合为一次数据采集，可极大提高实验室仪器使用效率；一针进样正负模式同时采集，完全覆盖GB5749中日常检测的有机物指标。

## 实验部分

### 1 仪器配置

Thermo Scientific™ Vanquish Flex高效液相色谱仪

Thermo Scientific™ TSQ Fortis Plus三重四极杆质谱仪

### 2 试剂及标准品

多农残、丙烯酰胺、微囊藻毒素-LR标准品，质谱纯甲醇，超纯水，质谱纯甲酸。

### 3 仪器分析条件

#### 3.1 液相色谱条件

色谱柱：Acclaim RSLC 120 C18, 150×2.1 mm, 2.2μm (P/N: 071399)；流动相：水相-0.1%甲酸水；有机相-甲醇；流速：0.3 mL/min；柱温：35 °C；液相洗脱梯度见表1；

表1 液相色谱洗脱梯度

时间	A%	B%	流速mL/min
0.00	98.0	2.0	0.3
3.00	98.0	2.0	0.3
5.00	0	100.0	0.3
7.00	0	100.0	0.3
7.01	98.0	2.0	0.3
10.0	98.0	2.0	0.3

### 3.2 质谱参数条件

离子源：可加热电喷雾离子源（H-ESI）；监测模式：选择反应监测模式(SRM)；扫描模式：正/负离子模式同时扫描；质谱条件：喷雾电压：正模式：4500V/负模式：3000 V；蒸发温度：350 ℃；离子传输管温度：300 ℃；鞘气：35 Arb；辅助气：10 Arb，Q1分辨率（FWHM）：0.7，Q2分辨率（FWHM）：1.2；碰撞气压力：2 mTorr；多种农残选择反应监测（SRM）离子对参数见表2。

表2 饮用水检测8种有机物指标的质谱参数

化合物	加合模式	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能(V)	Tube Lens(m/z)	Source Fragmentation(V)
丙烯酰胺	[M+H] <sup>+</sup>	72.0	54.9	11.0	63	21.2
			27.1	20.0		
藻毒素-LR	[M+H] <sup>+</sup>	995.6	135.1*	55.0	166	24.5
			553.3	47.2		
呋喃丹	[M+H] <sup>+</sup>	222.2	165.1*	11.6	84	9.8
			123.1	20.9		
甲萘威	[M+H] <sup>+</sup>	202.1	145.0*	10.2	105	0
			126.9	29.0		
莠去津	[M+H] <sup>+</sup>	216.1	174.0*	17.1	89	18.0
			104.0	27.3		
2,4-滴	[M-H] <sup>-</sup>	218.9	161.0	11.9	78	8.2
			125.0	25.7		
灭草松	[M-H] <sup>-</sup>	239.0	132.1	25.1	81	14.7
			197.0	19.3		
五氯酚	[M-H] <sup>-</sup>	265.0	265.0	5.0	69	8.0
		267.0	267.0	5.0	70	10.0

带\*为定量离子

### 3.3 标准溶液的配置

#### 3.3.1 标准品

呋喃丹、甲萘威、莠去津、2,4-D、灭草松、五氯酚、丙烯酰胺和微囊藻毒素-LR等8种标准溶液，浓度均为100.0 μg/mL(购于天津阿尔塔科技)。

#### 3.3.2 储备液

精确吸取上述8种适量的标准品溶液，逐步稀释，最后用水稀释配置成1.0 μg/mL的储备液。

#### 3.3.3 标准曲线溶液

用实验室去离子水为溶剂，通过逐级稀释的方式分别制备浓度0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0和100.0 ng/mL的标准工作曲线。

### 3.4 样品前处理

取适量水样样品过亲水PTFE滤膜过滤，取中段过滤后的水样1.0 mL，置于棕色样品瓶中，混匀后直接上机检测。

## 4 结果与讨论

### 4.1 标准品的色谱图

8种有机物采集的离子流图，如图1所示。采用赛默飞Acclaim RSLC 120 C18对GB5749饮用水卫生指标中规定的8个限量指标进行快速分析检测，可以得到优异的峰形和良好的保留。

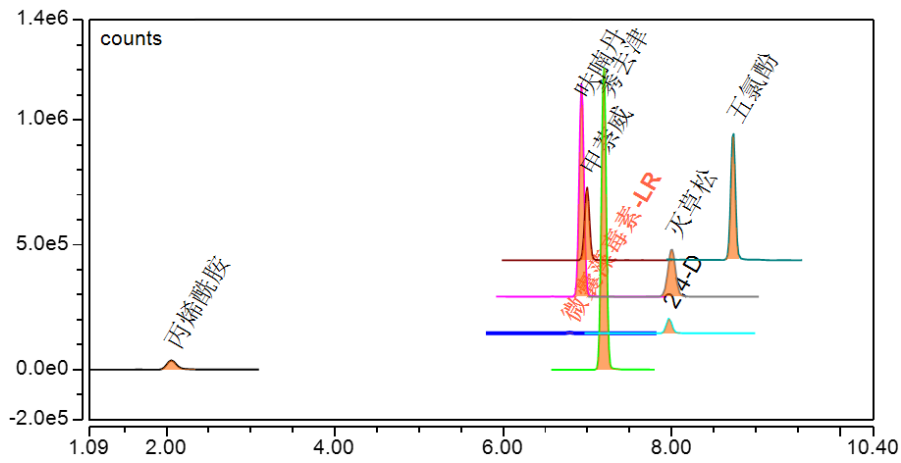


图1. 8种有机物指标的谱图

#### 4.2 线性范围及检测限

以实验室超纯水为溶剂，配制了系列浓度的标准曲线点，实验以各个组分的浓度与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线，线性结果关系如图2所示。在0.2-100.0 ng/mL的线性范围内，所得8种有机物指标的标曲线性相关系数均在 $R^2=0.999$ 以上，表明线性关系良好。

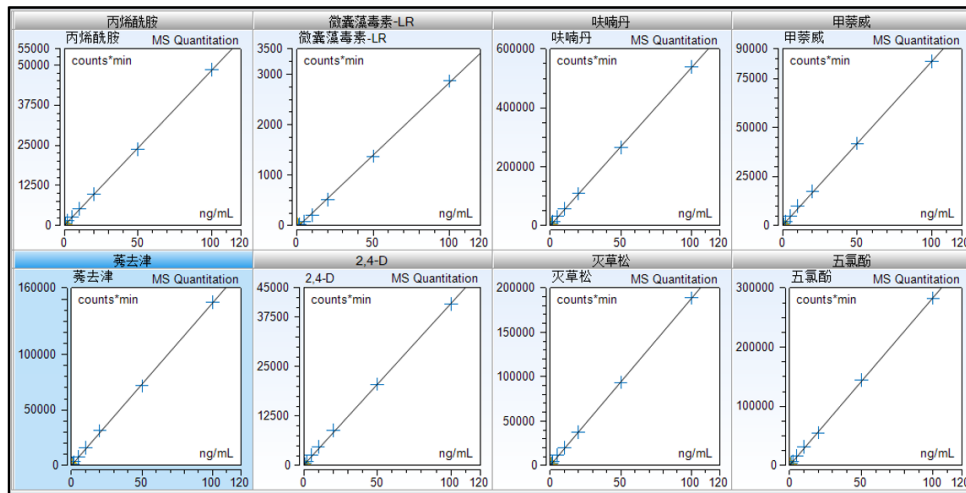


图2. 8种有机物指标的标准曲线

图3为8种有机物指标的提取离子流的展示，在低至0.5 ng/mL的条件下，该方法仍然可以获得非常好的响应，采用直接进样的方式即可满足生活饮用水卫生标准的限值以及检测方法检测限的要求。以低浓度样品的3倍信噪比计算8种有机物的方法检出限 (LOD)，详见表3。

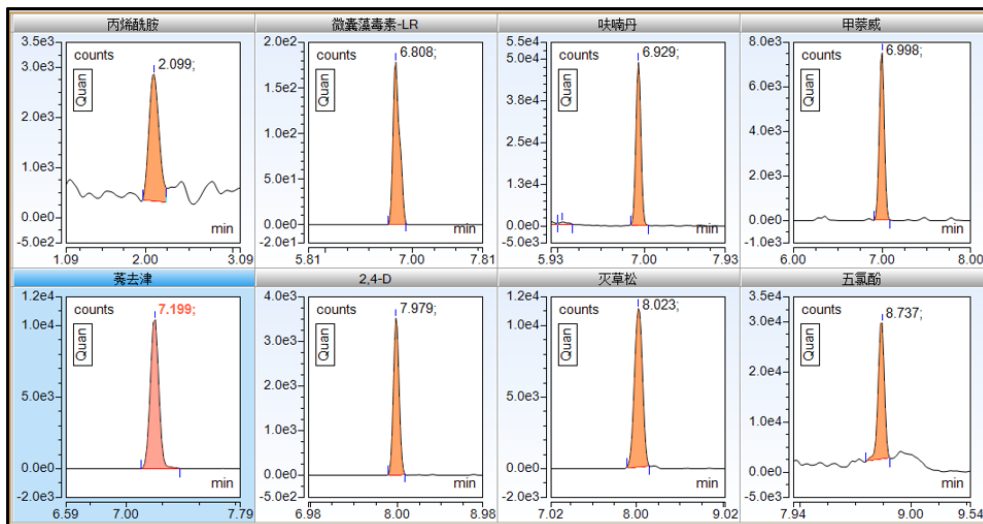


图3. 0.5ng/mL条件下8种有机物指标提取离子流图

表3 饮用水中8种有机物的保留时间、线性以及检测限等参数

化合物	保留时间 (min)	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数 R <sup>2</sup>	LOD (ng/mL)
丙烯酰胺	2.09	0.2~100	$y = 123.76 + 482.09x$	0.9998	0.004
微囊藻毒素-LR	6.81	0.5~100	$y = -37.30 + 28.78x$	0.9989	0.02
呋喃丹	6.92	0.2~100	$y = 704.29 + 5361.47x$	0.9999	0.007
甲萘威	6.99	0.2~100	$y = -511.07 + 2226.25x$	0.9991	0.004
莠去津	7.18	0.2~100	$y = 1471.85 + 7112.52x$	0.9995	0.001
2,4-D	7.98	0.2~100	$y = 173.83 + 408.00x$	0.9994	0.01
灭草松	8.02	0.2~100	$y = 313.34 + 1879.58x$	0.9999	0.006
五氯酚	8.34	0.2~100	$y = 581.62 + 2834.04x$	0.9997	0.009

### 4.3 方法准确度和精密度

实验取实验室自来水，以及品牌矿泉水作为验证基质，分别添加低、中、高三个浓度水平（分别为1.0、10.0和50.0 ng/mL），每个加标水平重复测定6次，来评价方法的准确度和精密度，方法学验证结果如表4所示。从表中可以看出两种基质样品中8种有机物指标的回收率在95.0%–115.0%之间，所有组分的相对标准偏差均小于5.0%，表明该方法具有良好的准确度和精密度，检测结果稳定可靠。

表4 饮用水中8种有机物指标的方法学验证结果

化合物	自来水			矿泉水		
	添加水平 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (% , n=6)	添加水平 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (% , n=6)
丙烯酰胺	1.0	101.6	1.67	1.0	105.2	2.09
	10.0	108.9	1.56	10.0	111.6	1.07
	50.0	100.4	0.82	50.0	100.1	0.44
微囊藻毒素-LR	1.0	102.3	4.12	1.0	95.5	4.80
	10.0	109.8	2.29	10.0	103.0	3.31
	50.0	98.7	1.37	50.0	98.2	1.68
呋喃丹	1.0	105.4	2.19	1.0	103.9	1.82
	10.0	101.7	1.68	10.0	110.8	1.41
	50.0	97.5	0.23	50.0	99.6	0.37
甲萘威	1.0	103.9	2.06	1.0	102.9	1.98
	10.0	109.1	1.23	10.0	100.3	1.77
	50.0	98.5	0.66	50.0	99.7	0.29
莠去津	1.0	97.3	1.42	1.0	98.5	2.08
	10.0	108.6	1.18	10.0	100.5	0.99
	50.0	106.0	0.60	50.0	99.9	0.21
2,4-D	1.0	95.8	3.67	1.0	96.1	2.96
	10.0	102.7	2.51	10.0	99.4	2.08
	50.0	100.2	0.94	50.0	101.9	1.19
灭草松	1.0	104.2	2.35	1.0	97.5	2.09
	10.0	100.9	1.47	10.0	98.9	1.78
	50.0	99.7	0.58	50.0	101.1	0.64
五氯酚	1.0	106.3	2.06	1.0	99.5	1.29
	10.0	108.7	1.83	10.0	101.4	0.98
	50.0	100.6	0.41	50.0	97.6	0.33

## 结论

本文采用赛默飞液相色谱三重四极杆串联质谱平台对GB5749中规定的丙烯酰胺、微囊藻毒素-LR、及多种类型的农药进行同时进样快速检测。该方法采用赛默飞Acclaim RSLC 120 C18色谱柱对多种农残实现定量定性。方法采用前处理简单，化合物组分保留效果好、灵敏度高、方案针对性强，直接进样即可满足GB5749-2022法规的限量要求。

## 参考文献

GB/T 5750.8《生活饮用水标准检验方法第8部分：有机物指标》编制说明。

GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法第9部分：农药指标》编制说明。

GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》。



赛默飞  
官方微信

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

thermo scientific