

直接检测饮用水和瓶装水中农残和PPCPs的LC-MS/MS方法

Direct aqueous analysis of pesticides and PPCPs in drinking and bottled water at parts per trillion levels

Jianru Stahl-Zeng¹, Bertram Nieland⁴, Phil Taylor², Jack Steed², Ian Moore³, Ronny Bosch⁵, Bernard Bajema⁵

¹ SCIEX, Germany, ² SCIEX, United Kingdom, ³ SCIEX, Canada, ⁴ SCIEX, Netherlands, ⁵ Vitens, Netherlands

Key Words : LC-MS/MS, pesticide residues, PPCPs, SCIEX OS, SCIEX Triple Quad™ 7500 QTRAP® Ready

饮用水分析的限量值 (prescribed consent values, PCV) 极低且严格。水供应商和公用事业公司需要确保他们送去装瓶或进入供水网络的最终水产品是安全的, 并且符合国家的法规要求。^{1,2,3} 水可能是一个具有挑战性的基质, 尤其是在进入水处理过程之前的来自河流、湖泊或水库的水。因此, 为自来水公司提供服务的实验室必须有高灵敏度的仪器, 来精确的定量超出PCV限值的数据和面对各种基质的挑战。

本文主要介绍SCIEX与Vitens Water公司 (荷兰最大的饮用水供水公司) 合作进行的一系列实验来对不同种水样中431种化合物进行测定 (包括杀虫剂等农残及PPCPs)。本文探索了SCIEX Triple Quad™ 7500 LC-MS/MS系统 - QTRAP® Ready的灵敏度水平、采集数据的重现性和使用SCIEX OS软件进行数据处理的简单性。

SCIEX 7500系统用于饮用水分析的主要优势:

- 灵敏度高:** 可满足饮用水中痕量分析物 (ng/L级别) 的检测限值
- 两大创新技术:** 采用E Lens™技术的OptiFlow Pro™离子源和D Jet™离子导向技术18, 增加离子化效率和离子捕获传输效率, 带来高灵敏度
- 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
- 数据处理简单:** SCIEX OS软件集数据采集、数据处理和数据管理于一体, 简单易操作
- 轻松实现“一机两用”:** QTRAP Ready功能可使客户快速将仪器升级, 实现既能拥有定量的三重四极杆功能外, 还可以获得线性离子阱扫描的定性功能

样品前处理

水样直接进样分析

分析的样品如下:

- 纯化水 (经MiliQ纯水机纯化产生)、自来水 (SCIEX Concord实验室)
- 依云瓶装水和斐济瓶装水
- 加入431种混标的样品 (包括46种内标)
- 0.1~500 ng/L范围内不同水样配制的12个标曲点
- 未知空白样品

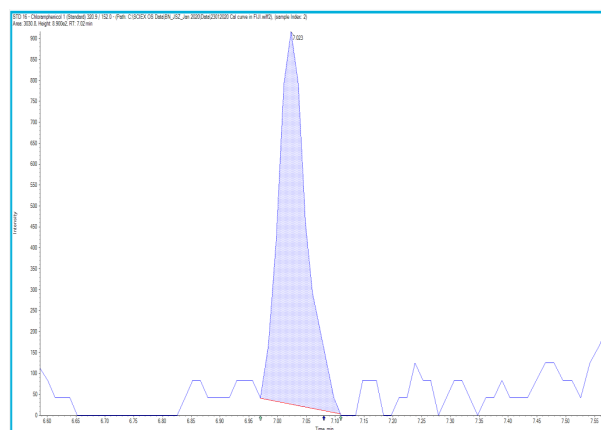


图1. 斐济矿泉水中添加0.1 ng/L的氯霉素直接的水进样分析方法省去了繁琐的样品制备的需要

液相方法

ExionLC™ 液相系统

色谱柱: Phenomenex Luna Omega C18
(100 Å, 1.6 µm, 100 × 2.1 mm P/N 00F-4742-AN)

流动相: A: 水 (0.1%甲酸, 5 mM 甲酸铵)
B: 甲醇 (0.1%甲酸, 5 mM 甲酸铵)

流速: 0.5 mL/min;

柱温: 40°C;

进样量: 500 µL

表1. 梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	99	1
0.50	99	1
16.0	1	99
21.0	1	99
21.1	99	1
25.0	99	1

质谱方法

SCIEX Triple Quad 7500 LC-MS/MS系统 - QTRAP Ready



OptiFlow Pro™离子源: 分析流速ESI源

采集模式: Scheduled MRM™, 正负离子模式同时 (切换时间 5 ms)

E Lens™技术

表2. 质谱参数设置

参数	设置	参数	设置
采集模式	MRM	气帘气CUR	32 psi
电离模式	ESI	雾化气 GS1	30 psi
极性	±	辅助气 GS2	70 psi
碰撞气CAD	9	源温度	500°C

数据分析

SCIEX OS软件

采用“自动积分”功能可对色谱峰, 基线进行自动的识别和积分, 减少人为手动积分, 准确且省时。

方法开发和优化

431种农残和PPCPs的混标由Vitens water实验人员配制, 溶于乙腈。用MiliQ 水稀释一系列标准曲线, 浓度分别为校准空白、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200和500 ng/L。

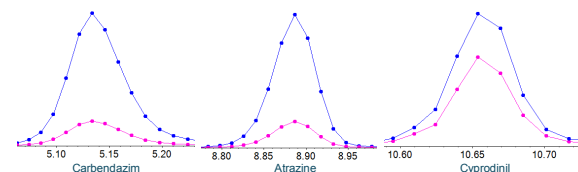
在商店购买的瓶装斐济水、依云水和SCIEX Concord实验室的自来水中加入浓度在0.1至500 ng/L之间的不同浓度标品。优化色谱梯度和SCIEX 7500系统的条件, 使所有的峰都有足够的采集点数 (表1和表2)。

由于在本方法中分析的化合物种类多, 采用正负极性转换来使检测化合物数目最大化。极性转换速度快, 保证了所有化合物都能获得良好的峰型和足够的采集点数 (图2, 50ng/L)。正离子模式显示的两种杀菌剂是多菌灵和环丙嘧啶。多菌灵⁴是一种苯并咪唑类杀菌剂, 用于水果、蔬菜和谷类食品; 环丙嘧啶⁵用于治疗作物上的钩虫病暴发。莠去津⁶是一种用于玉米种植的除草剂。

负离子模式显示的化合物全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 是全氟烷基和多氟烷基物质 (PFAS)。⁷这些化合物用于工业应用, 如炊具制造、室内装潢工业和消防。此外, 还选择了用于种植马铃薯、花生和葡萄藤的杀菌剂氟啶胺⁸。

所有的化合物都得到了很好的色谱分离 (图3), 为准确定量打好坚实基础。

XIC Data Points – Positive Mode



XIC Data Points – Negative Mode

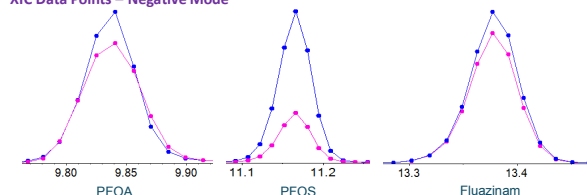


图2. 快速的极性切换条件下能够保证高质量的数据

优化该方法以保证每个色谱峰有足够的点数来满足准确定量和法规的要求。色谱图分别为: 正离子, 50 ng/L浓度下多菌灵、莠去津、环丙嘧啶; 负离子, PFOA、PFOS、氟啶胺

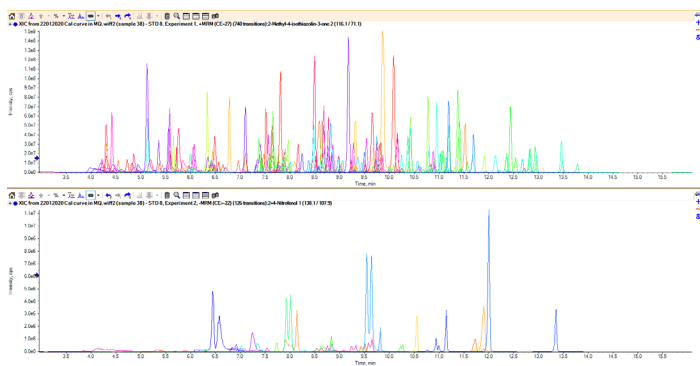
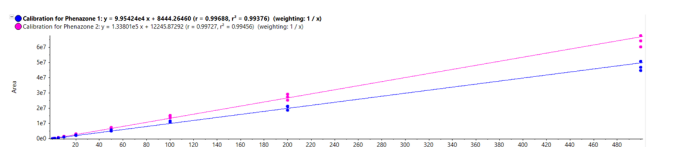


图3. 431种化合物的典型色谱图

上：正离子模式，下：负离子模式，所有化合物分离都得到很好的分离

标准曲线

用纯化水稀释一系列标准曲线来评估SCIEX Triple Quad 7500系统 - QTRAP Ready 的灵敏度及其LOQ值。为了尽可能的覆盖到更多的分析物，标准曲线的范围设置为0.1~500 ng/L。使用SCIEX OS软件进行数据处理，可快速的获得标曲及相关统计数据（图4和图5）。离子比率置信列表显示所有浓度均通过，没有不合格标记。大多数化合物线性关系良好。此外，SCIEX OS软件具有自动去除标曲中不符合设置要求的点，并根据去除后的所有点进行标曲拟合，无需人工手动一一校准去除。



Index	Sample Name	Sample Type	Component Name	Component Type	Component Group Name	Actual Concentration	Area	Retention Time	Signal / Noise	Used	Calculated Concentration	Ion Ratio	Ion Ratio Confidence
923	STD 16	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	0.10	21275.8	6.16	11.3	☑	4.565e-2	0.89	✓
17	STD 15	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	0.20	37733.9	6.15	28.2	☑	1.687e-1	0.87	✓
26	STD 14	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	0.50	67716.0	6.17	27.9	☑	3.930e-1	0.88	✓
35	STD 13	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	1.00	154528.1	6.17	44.9	☑	1.042e0	0.77	✓
43	STD 12	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	2.00	335476.6	6.17	118.5	☑	2.395e0	0.67	✓
52	STD 11	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	5.00	725149.5	6.17	438.0	☑	5.308e0	0.73	✓
61	STD 10	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	10.00	1573328.9	6.17	295.3	☑	1.165e1	0.71	✓
69	STD 9	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	20.00	2957920.5	6.18	627.1	☑	2.200e1	0.70	✓
78	STD 8	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	50.00	7441689.9	6.15	1533.3	☑	5.552e1	0.76	✓
87	STD 7	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	100.00	14790475.2	6.18	2688.3	☑	1.105e2	0.72	✓
95	STD 6	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	200.00	27399055.8	6.17	5610.4	☑	2.047e2	0.77	✓
10	STD 5	Standard	Phenazone 1	Quantifiers	Phenazone	500.00	64296556.3	6.16	10642.9	☑	4.805e2	0.73	✓

图4. 正离子模式下标曲线性和离子比率举例（化合物安替比林）

SCIEX OS软件显示创建校准曲线所涉及的所有数据。用户可以使用标记工具查看并快速识别任何问题。因此，可设置的离子比率分数判定标准满足水检测的法规要求

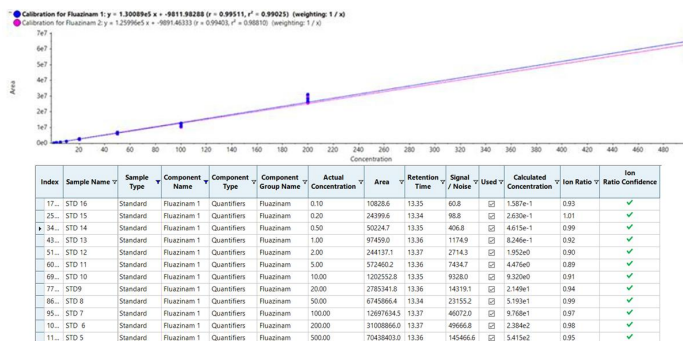


图5. 负离子模式下标曲线性和离子比率举例（化合物氟吡啶胺）

SCIEX OS软件显示创建校准曲线所涉及的所有数据。用户可以使用标记工具查看并快速识别任何问题。因此，可设置的离子比率分数判定标准满足水检测的法规要求

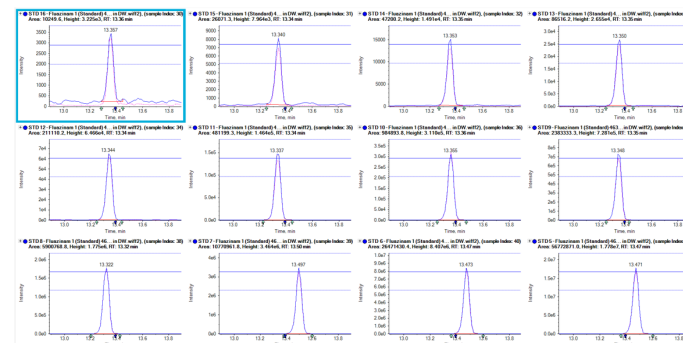


图6. 负离子模式下氟吡啶胺在0.1 ~ 500 ng/L范围内的提取离子色谱图

如图所示，SCIEX OS软件能够轻松、清晰地显示定量和定性离子色谱的重叠，并以离子比率线的形式显示离子比率的偏差，可以直观地判断结果是通过还是失败

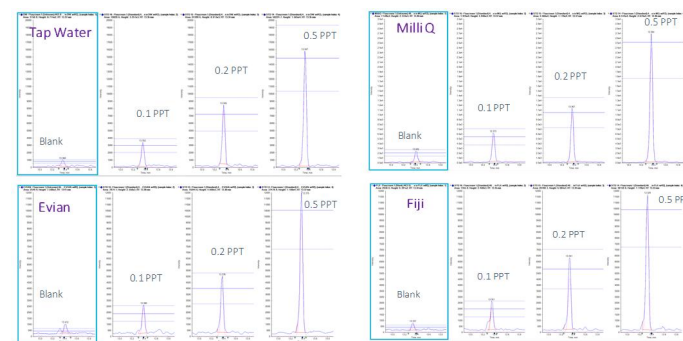


图7. 自来水、纯化水、依云瓶装水和斐济瓶装水中加入低浓度氟吡啶胺的色谱图

如图所示，SCIEX OS软件的“Analytics”模块展示了空白样品和0.1 ~ 0.5 ppt的MRM色谱峰面积，可显示定量和定性离子的离子比率。空白样品中非常小的色谱峰表明样品被污染，同时也说明了SCIEX Triple Quad 7500系统 - QTRAP Ready的灵敏度非常高

定量灵敏度的新高度

本文在SCIEX Triple Quad 7500 LC-MS/MS系统 - QTRAP Ready上做的一系列实验，均得到了很好的灵敏度，由于离子化效率和离子捕获功能的提升，很多化合物的检测限达到0.1ng/L。图8显示了与空白瓶装水相比，添加了低浓度的六种不同化合物的瓶装水的数据，所有数据均通过直接进样获得。

图8显示了直接进样即可达到亿万分之一的灵敏度极限。直接进样的样品前处理方法，省事省力省钱；而且因为无需样品制备步骤，可以降低交叉污染的风险，避免假阳性结果的出现。

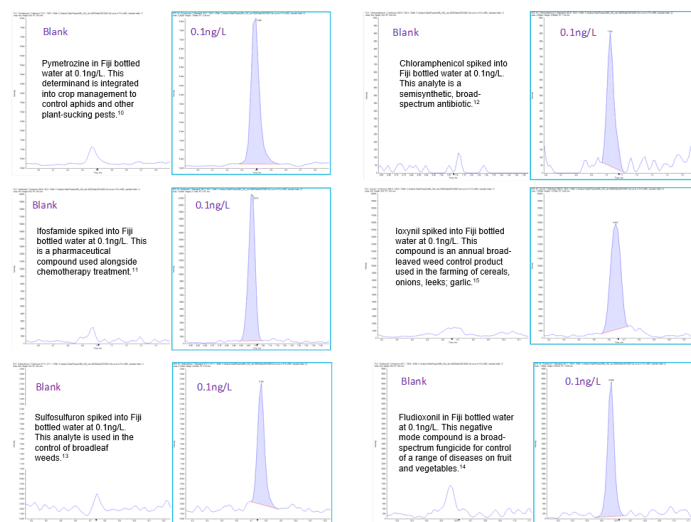


图8. 瓶装水中不同化合物的色谱图 (0.1 ng/L)

左图：正离子模式下化合物

左上：斐济瓶装水中加入0.1 ng/L吡蚜酮，这个检测被整合到作物管理中，以控制蚜虫和其他植物吸虫¹⁰；

左中：斐济瓶装水中加入0.1 ng/L异环磷酰胺，这是用于化疗的药物¹¹；

左下：斐济瓶装水中加入0.1 ng/L磺酰磺隆，其是用于控制阔叶杂草的农药¹³；

右图：负离子模式下化合物

右上：斐济瓶装水中加入0.1 ng/L氯霉素，使用广泛的抗生素¹²；

右中：斐济瓶装水中加入0.1 ng/L洛昔尼，用于控制谷物等农场的杂草¹⁵；

右下：斐济瓶装水中加入0.1 ng/L氟菌腈，广泛用于控制水果蔬菜病虫害¹⁴

麦草畏分析

麦草畏的测定难度较大的化合物之一，这种除草剂用于农作物和谷物的商业化种植，用于除去一年生与多年生阔叶杂草，也可用于控制放牧草场的灌木和蕨类植物，以及豆类和仙人掌。¹⁷麦草畏具有极高的水溶性 (500 ng/L)，因此备受水研究实验室的关注。对于麦草畏来说，直接进样分析是有难度的，且很难达到亿万分之一的检测灵敏度。

本方法中，当用一个MRM离子通道进行定量时，麦草畏的检测限 (LOD) 为5 ng/L (5 ppt)，当用两个MRM离子通道进行定量

时，通过离子比率的校正，麦草畏的定量限 (LLOQ) 为10 ng/L。图9展示了纯化水中加入5 ng/L ~ 50 ng/L麦草畏的色谱图，所获得的峰值清楚地显示了两个离子通道的离子比率，以确保结果的可靠性。

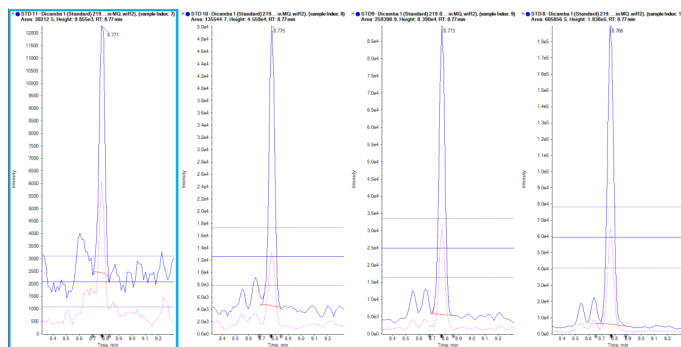


图9. 麦草畏的灵敏度

直接进样500 μL后麦草畏不同浓度下的峰面积图：5、10、20和50 ng/L

重现性结果

灵敏度高和重现性好是评价仪器是否优秀的两大重要指标。图10展示了低浓度水平下安替比林在基质样品中重现性，可以看出，即使在ng/L级别这样极低的浓度下，保证高准确度和精密度的同时，CV%值仍然很小，重现性好。安替比林在检测限浓度下的CV%=6.76。

Row	Component Name	Actual Concentration	Num. Values	Mean	Standard Deviation	Percent CV	Accuracy
1	Phenazone 1	0.10	3 of 3	8.151e-2	5.509e-3	6.76	81.51
2	Phenazone 1	0.20	3 of 3	2.059e-1	3.638e-2	1.77	102.94
3	Phenazone 1	0.50	3 of 3	5.255e-1	3.191e-1	0.61	105.09
4	Phenazone 1	1.00	3 of 3	8.489e-1	5.448e-1	6.42	84.89
5	Phenazone 1	2.00	3 of 3	2.140e0	5.628e-2	2.63	106.99
6	Phenazone 1	5.00	3 of 3	4.345e0	5.723e-1	13.17	86.91
7	Phenazone 1	10.00	3 of 3	1.160e1	9.351e-1	8.06	116.01
8	Phenazone 1	20.00	3 of 3	2.215e1	7.684e-1	3.47	110.76
9	Phenazone 1	50.00	3 of 3	5.484e1	3.838e0	7.00	109.67
10	Phenazone 1	100.00	3 of 3	9.837e1	9.631e0	9.79	98.37
11	Phenazone 1	200.00	3 of 3	1.937e2	7.592e0	3.92	96.85

图10. SCIEX 7500系统在低浓度下的重现性结果

直接进样在ng/L级别浓度下，该方法的准确度和精密度均满足法规要求

结论

本方法通过水中431种化合物的定量分析，证明了SCIEX Triple Quad 7500 LC-MS/MS系统 - QTRAP Ready灵敏度高，在低浓度化合物 (ng/L级别的痕量测定) 的测定分析领域具有很大潜力；样品直接进样分析，无需复杂前处理过程，提高了工作效率；采用直接进样的方式即可使水研究实验室超越现在的灵敏度极限；SCIEX OS软件操作简单灵活。采用本文的工作流程可大大缩短从采样到出报告的时间，这将对水环境的监测和质量把控工作提供积极的影响。

本方法可以根据客户的实际需求进行化合物的扩充，也可以应用到其他低浓度痕量物质的测定工作流程中。创新的SCIEX 7500系统可以有效降低基质效应，提高灵敏度，这必将引领水行业进入一个新的分析时代。

参考文献

1. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption
2. Safe Drinking Water Act (SDWA)
3. The Water Supply (Water Quality) Regulations 2018
4. Carbendazim - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
5. Cyprodinil - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
6. Atrazine - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
7. Analysis of EPA Method 537 per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) using microflow liquid chromatography SCIEX technical note RUO-MKT-02-11534-A.
8. Fluazinam - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
9. Phenazone - National Library of Medicine - National Center for Biotechnology Information
10. Pymetrozine - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/562.htm>
11. Cybutryne - National Library of Medicine - National Center for Biotechnology Information <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cybutryne>
12. Ifosfamide - National Library of Medicine - National Center for Biotechnology Information
13. Chloramphenicol - National Library of Medicine - National Center for Biotechnology Information
14. Sulfosulfuron - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
15. Fludioxonil - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
16. Ioxynil - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
17. Dicamba - University of Hertfordshire - Pesticide Properties DataBase
18. Enabling new levels of quantification. SCIEX technical note RUO-MKT-02-11886-A.

致谢

Vitens是一家总部位于荷兰的饮用水公司，希望水能为人们服务。他们试图通过提供卓越的服务、有用的产品和服务以及可靠的信息来实现这一目标。位于Leeuwarden的最先进的Vitens实验室对饮用水的质量进行了仔细的监测，从源头到客户。每天，实验室处理数百个样品，分析基本上是自动化的。它的物流资源和先进的测量设备保证了高效率和高质量的数据生成。实验室实施了符合ISO/IEC 17025的质量管理体系。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。© 2020 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.

RUO-MKT-02-11877-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：[ABSciex-China](https://www.absciex.com.cn)