

# 液相色谱/质谱 (LC/MS)联用技术在环境污染物分析中的应用

赵起越

(北京市环境保护监测中心 北京 100044)

Email: Qiyuezhao6@hotmail.com

**摘 要** 本文综述了液相色谱-质谱联用 (LC/MS)技术的分类、发展,以及近年来国内、外利用此技术分析环境污染物的应用,为我国环保监测部门开展此方面的工作提供参考。

**关键词** 液质联用;环境污染物;分析和应用

**中图分类号** O657

## The Application of Liquid Chromatography - Mass Spectrometry in the Field of Environmental Pollution Analysis

Zhao Qiyue

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China)

**Abstract** This paper reviewed the category and development of liquid chromatography - mass spectrometry (LC/MS) and its application in analysis of various environmental pollutants, offering references for environmental monitoring departments in our country to make use of this technique

**Key words** Liquid Chromatography - mass Spectrometry (LC/MS); environmental pollution; analysis and application

## 1 引言

色谱和质谱联用技术是对复杂样品进行定性、定量分析的有力工具,其中气相色谱/质谱联用技术发展较早,已广泛用于痕量有机物的定性和定量分析<sup>[1,10]</sup>,但对极性较大、热稳定性强、难挥发性的样品使用液相色谱/质谱联用技术 (LC/MS)分析效果更好。目前,这一技术已突破了色谱、质谱连接的难题,多种商品化的接口相继问世,各领域的分析工作活跃地开展起来<sup>[11-17]</sup>。

## 2 液相色谱与质谱联用接口技术与检测器种类

液相色谱的流动相为液体,流速较大,而质谱需要在真空的环境下工作,因此,两者的连接成为 LC/MS技术的关键。几十年来,各国开发了很多种 LC/MS接口,主要有移动带 (MB)、直接液体引入 (DLI)、热喷雾 (TSP)、快原子碰撞 (FAB)、颗粒束 (PB)、大气压 (API)接口等。MB、DLI、TSP和 FAB接口出现较

早,在技术和工艺上存在较大问题,使用量逐渐减少。由于以 PB连接 HPLC与四极杆质量分析器的分析结果可以与标准谱库的谱图进行对照,因此此接口在一定范围内还有应用<sup>[18-24]</sup>。而现在 LC/MS使用最广的接口设备是大气压接口<sup>[25-29]</sup>。

大气压接口按照不同的电离方式分为电喷雾电离、大气压化学电离和大气压光电离等。

电喷雾电离 (Electrospray Ionization,简称 ESI)适于分析分子量较大的极性化合物,这种电离较温和,易形成多电荷分子碎片,但要获得较满意的分析效果,流动相的流速不能太大 (通常 <1.0 mL/min)。对此种技术进行改进,形成离子喷雾电离 (Ion Spray Ionization,简称 ISI),流动相的流速可达到 1.0 mL/min,分析灵敏度和检测限均有很大改善<sup>[30-34]</sup>。

大气压化学电离 (Atmospheric pressure chemical ionization,简称 APCI)和大气压光电离 (Atmospheric pressure photoionization,简称 APPI)对分子量不大的弱极性化合物的定性、定量比较准确。这种离子源进行的分析不易形成多电荷分子碎片,谱图较简单。其

收稿日期:2006-11-26

作者简介:赵起越 (1968-),教授级高工,从事环境保护工作。

中 APPI由于不使用高电场放电电离,对疏水性样品的分析有很大优势<sup>[35-37]</sup>。

最近,随着质谱技术的发展,出现了很多新型接口和电离方式,如基体辅助激光解析电离 (MALDI)、光电共振捕获电离 (PERCI)、解析电喷雾电离 (DESI)、实时直接分析电离 (DART)、自激发大气压化学电离 (SAAPCI)等,其中 MALDI 和 PERCI 已开始用于环境分析,其它技术在环境方面的应用还很少<sup>[38-42]</sup>。

与 LC 联用的质量分析器主要以传统的四极杆和离子阱为主,为了提高定性的准确度,常用多重四极杆串联使用,如两重、三重等,有时,也用四极杆与离子阱串联使用。傅立叶变换 - 离子回旋共振 (FT-ICR) 及飞行时间质谱 (TOF) 的使用可以增加定量的精确性,虽然现在还没有成为环境分析的常规仪器,但已成为近期质谱技术发展的主要趋势<sup>[13-14,43-45]</sup>。

3 国外污染物分析应用

3.1 农药 (含除草剂等)

农药在作物生长的过程中可以起到防虫、抗病的作用,同时也会影响作物生长,农药残留会通过食物链危害人体健康、污染环境。大部分农药分子量较大,不易挥发,使用气相色谱分析难度较大,而法规规定的农残水平通常很低,要求分析仪器对目标化合物的定性、定量准确,因此,LC/MS 成为国外分析农药残留的常规仪器<sup>[46]</sup>。

国外最早使用的接口设备是 PB 和 TSP<sup>[23]</sup>,现在应用最多的接口是 APCI<sup>[47-48]</sup>。由于多数农药的分子结构比较复杂,用单重四极杆质谱分析存在较大的基体干扰及共流出等问题,实际应用中多使用多级质谱,如三重四极 (TQ)、四极杆 - 离子阱 (Q II) 及四极杆 - 飞行时间质谱 (Q - TOF) 等。

TQ 的全扫描分析对环境未知农药的筛选十分有效,是最早的分析农残的商品化仪器,TQ 还可进行持续中性丢失 (CNL) 及反应过程监测。Q II 体积较小,自动化程度高,分析快捷,可同时存储正、负离子进行进一步分析。对不同类别的农药,该类仪器开发了多种模式,如多反应监测、选择反应监测等。为进一步提高灵敏度,Q II 技术还可以连接多重质谱 (MS<sup>n</sup>),为研究化合物离解过程提供了有力工具<sup>[57-59]</sup>。Q - TOF 分析质量精确,灵敏度高,结构简单,可同时检测多个质量数离子,与液相色谱联用可以进行水中农药的代谢物分析。

近几年国外使用 LC/MS 分析农药的应用汇总于下表。

表 1 国外 LC/MS 在农药分析上的应用

| 国家  | 检测技术                             | 分析对象                        | 简要评述                                                            | 参考文献        |
|-----|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------|
| 荷兰  | HPLC - APCI-MS                   | 水中 17 种农药                   | 其中 15 种农药的检测限在全扫描模式下为 0.03μg/L—5μg/L,在选择离子扫描模式下为 2ng/L—750ng/L  | [47]        |
| 荷兰  | HPLC - APCI-IT-MS                | 水中常用农药                      | 当取样体积为 4mL 时,检测限为 0.1—1μg/L                                     | [48]        |
| 美国  | HPLC - ESI-MS                    | 水中 16 种氨基甲酸酯、尿素及硫脲杀虫剂、除草剂   | 4 种水体中 12 种化合物的回收率在 75%—124% 之间,相对标准偏差为 11%—16%                 | [49]        |
| 西班牙 | SPE - HPLC - ESI-MS <sup>2</sup> | 水中的百草枯、敌草快等四种杀虫剂            | 检测限即可低于欧洲最大残留水平,可确认荷质比小于 200 的化合物                               | [50]        |
| 意大利 | LC - ESI-MS                      | 水体中最有代表性的 52 种除草剂           | 对不同的环境水体适用性好,可作为水体中除草剂筛选的常规方法                                   | [51]        |
| 美国  | APCI 和 ESI 串联的 HPLC/MS           | 75 种杀虫剂                     | 中性及碱性杀虫剂对 APCI 灵敏,而离子化的杀虫剂更适于 ESI                               | [52]        |
| 德国  | 在线萃取 - HPLC - MS/MS              | 地表水和饮用水中的 11 种杀虫剂           | 10mL 河水中的目标化合物的检测限在 0.4—13ng/L 之间                               | [53]        |
| 丹麦  | HPLC - MS - MS                   | 53 种杀虫剂、部分代谢物及硝基酚等          | ——                                                              | [54]        |
| 意大利 | SPE - HPLC - MS - MS             | 玉米和谷物地施用的除草剂及其转化产物在水及土壤中的残留 | 对极性和酸性除草剂的定量限水中可低于 100ng/L,土壤检测限为 3—100ng/g                     | [55] - [56] |
| 英国  | HPLC - Q II                      | 草甘膦、草胺膦及其主要代谢物              | 利用 MS <sup>2</sup> 提供的丰富结构信息,首次确定了自然态中化合物的降解过程                  | [57]        |
| 美国  | ESI - Q II - LC - MS             | 水中的尿素类除草剂                   | 应用此系统结合 SPE 可对污染物含量为 ng/L 的河水进行常规的定性定量分析                        | [58]        |
| 法国  | LC - DAD、LC - MS 和 LC - MS - MS  | 水中的 48 种隶属于 8 个组的杀虫剂        | LC - MS <sup>2</sup> 的检测限与 LC - MS 处于选择离子监测模式时相当,MS 的定性功能强于 DAD | [59]        |
| 荷兰  | 在线 SPE - LC - Q - TOF            | 水中多种农药                      | 10ppm 水平上进行精确的质量测试                                              | [60]        |

|     |                       |           |                                |      |
|-----|-----------------------|-----------|--------------------------------|------|
| 荷兰  | Q - TOF               | 水中农残      | 使用 MS 和 MS/MS 的自动切换扩大了分析物的质量范围 | [61] |
| 西班牙 | SPE - LC<br>- Q TOFMS | 地中海流域水中农药 | 使用全扫描模式计算了化合物的精确质量数和可能的元素组成    | [62] |

目前,国外 LC/MS 在农残上的应用以分析苯脲、三嗪、氨基甲酸酯、氯苯氧酸及硝基酚为主<sup>[53-55,58-63]</sup>。分析仪器主要使用 TQ 和 Q II。定量分析使用 SM。不同的农药分析需要选取不同的检测模式。一般说来,中性及碱性农药,如三嗪、氨基甲酸酯、有机磷、季胺盐农药、苯脲使用正离子 (PI) 检测,而酸性农药,如苯氧酸、磺酰脲使用负离子 (NI) 检测。有时两种模式同时使用。除了分析水体中的农药外,LC/MS 技术还可以进行农药在土、水、动物体中代谢研究<sup>[64]</sup>。

### 3.2 多环芳烃类化合物 (含硝基多环芳烃、氧化多环芳烃等)

多环芳烃 (PAHs) 及其硝基衍生物是一大类环境污染物。它们即使在很低的浓度水平也会威胁人体健康,污染环境<sup>[65-67]</sup>。过去,这类物质主要采用 HPLC 或 GC/MS 衍生进行分析。由于这类物质分子量通常较大,溶、沸点较高,使用上述两种仪器分析难于达到很满意的效果<sup>[68-71]</sup>。LC-MS 是分析此类化合物较理想的方法,早在 30 年前就有应用报道。如美国 Carnoll 等应用 API 源 HPLC-MS 分析了气体中的多环芳烃,实验与<sup>63</sup>Ni 离子源直接进样紫外 (UV) 检测进行了比较。该方法为环境空气中 PAHs 的分析创造了条件<sup>[72]</sup>。德国的 Schauer 等应用 HPLC-在线衰减-荧光检测技术、大气压化学源-飞行时间质谱 (APCI-TOF-MS) 对环境空气、汽车尾气 and 实验室制备气中的硝基 PAHs 进行了测定,并测出了氧化 PAHs 及 PAHs 化合物,其中 APCI-TOF-MS 作为 HPLC-在线衰减-荧光检测技术的补充,对分析大气颗粒物中 PAHs 与 NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 发生杂化反应提供了有力工具。该研究首次提出了 PAHs 与大气光化学物质 (NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 等) 反应形成硝基苯醌的试验证据<sup>[73]</sup>。

### 3.3 有机金属化合物分析

环境中某些金属及其化合物与人类生存关系紧密。其中金属价态不同,化合物的毒性相差很大<sup>[14]</sup>,传统的分析仪器只能分析出该金属总含量水平,不能区别各种存在形态。近几十年来,用高效液相色谱通过电感耦合 (ICPMS) 相联可以进行金属元素的形态

确认和进行定量分析<sup>[74]</sup>。如美国的 B Hymer 等使用 HPLC-ICP-MS 对环境和生物体中的 As 的各种化合物进行了分析测定,实验针对不同基体不同价态的 As 化合物采取了不同的前处理,通过优化选择仪器分析条件,对目标化合物进行了准确定量<sup>[75]</sup>。德国的 Nischwitz 等使用在线 LC-ICP-MS 对道路扬尘中的 Pt (II) 及 Pt (IV) 的氯化物进行了测试,该实验创建了一种修正 H<sub>2</sub>O 干扰的数字模式,其检测限约比 LC-UV 低 10 倍<sup>[76]</sup>。Chatterjee 通过高能 N<sub>2</sub> 微波诱导等离子质谱 (MIPMS)-LC 超声雾化 (UN) 及氰化物发生 (HG) 系统进行了硒化合物的优化测定。该系统可进行在线形态分析,硒酸盐、亚硒酸盐、三甲基硒油、硒代蛋氨酸及硒代硫氨基酸的检测限均可低于 0.15 μg/L<sup>[77]</sup>。

### 3.4 激素类物质的分析

环境中存在的激素类物质有天然的,有人工合成的,目前最受关注的是雌激素类物质,它们通常分子量较大,极性较强,需要使用 HPLC/MS 进行分析<sup>[78-79]</sup>。意大利 Lagana 等使用新型基体固相扩散-SPE-HPLC-MS/MS 分析了彩虹鲮鱼的肝和肌肉组织中雌激素毒枝菌素玉米烯酮的代谢物,实验利用湍流离子喷雾-串联质谱测试了玉米烯酮及其主要的代谢物——α-玉米烯酮,上述污染物在鲮鱼服入 48h 后在肝脏和肌肉组织中仍有检出<sup>[80]</sup>。意大利的 Pojana 等以 HPLC-ESI-IT-MS 系统分析了海边泻湖水中天然及合成的雌激素,方法可对天然与合成激素同时进行分析,大部分物质使用负离子检测,检测限为 0.1-2.6 μg/L。用该方法对威尼斯泻湖湖水中的几种目标化合物进行分析,其浓度为 2.8-33 ng/L<sup>[81]</sup>。英国的 Gomes 等使用 SPE-LC/MS 法分析了水体中 9 种天然、合成类固醇激素及它们的结合体。Gomes 等建立的方法的主要优点是类固醇类结合体与单体同步分析,无须衍生反应。他们用这个方法分析了不同的环境水体,实验结果表明:湖水及饮用水中没有检出游离态类固醇,工业污水处理厂中仅发现一种,市政污水处理厂水中的具有生物活性的游离态类固醇类物质种类最多<sup>[82]</sup>。

另外,藻类毒素也可使用 LC/MS 分析,美国 Mairzels 等使用反相 LC-ESI-TORMS 测定了不同水体中氰菌毒素,但这种方法目前还没有用于常规分析<sup>[83]</sup>。

### 3.5 其它污染物分析

这部分工作主要集中在染料、表面活性剂、树脂等工业产品的分解产物上。具体应用见下表。

表 2 国外使用 LC-MS 分析其它环境污染物的应用

| 国家  | 污染物                 | 基体   | 应用特点                                                | 文献      |
|-----|---------------------|------|-----------------------------------------------------|---------|
| 瑞典  | 有机酸酐和异氰酸盐           | 空气   | 目标化合物与尿素衍生,正、负离子同步检测                                | [84]    |
| 日本  | 8个2-苯基苯并三唑化合物       | 河水   | 使用 SPE 及 API 电离子源,水中此类污染物的检测水平达到 ng/L 以下            | [85]    |
| 波兰  | 包括单体、添加物及降解产物在内的有机物 | 医用棉花 | 实验结果与分析对象、萃取溶剂及浸提时间等因素有关                            | [86]    |
| 西班牙 | 阴离子及非离子表面活性剂        | 海底淤泥 | 首次区别检测了直链和支链乙氧基聚合物,回收率为 51—109%,检测限为 1—5 $\mu$ g/kg | [87]    |
| 美国  | 全氟辛酸和全氟辛酸磺酸盐        | 不同基体 | PFOA 和 PFOS 的检测限可达 ppb,甚至 ppt 水平                    | [88]    |
| 美国  | 高氯酸盐及消毒副产物          | 水    | —                                                   | [89-91] |

#### 4 国内污染物分析应用

国内环境监测部门中 LC/MS 分析技术还不普及,该领域的应用报道不多,主要集中在农残分析方面。金军等使用 API-CD-MS 对三嗪类、磺酰脲类除草剂及有机磷农药进行了碎片谱的研究,并与 Banoub 等使用 ESI-MS-MS 所做的结果进行了比较<sup>[92]</sup>。另外,他们还研究了磺酰脲类除草剂的 HPLC/ESMS 分析,比较了绿磺隆、胺苯磺隆 ESMS 正负离子谱图并认为它们的负离子谱有较好的响应,最小检测限可达 0.1ng<sup>[93]</sup>。潘元海等用短柱 HPLC-APC 进行了 6 种有机磷农药的快速分析,一次分析仅需 10min,与 HPLC-UV 方法相比,在 SM 模式下,大部分目标化合物的检出限小于 5ng<sup>[94]</sup>。潘元海等对三嗪类除草剂及有机磷农药进行了碰撞诱导解离 (CD) 碎片谱的研究。他们选择了适当的锥体电位,同时得到了待测化合物的分子量和结构信息,作者认为 APC/CDMS 的灵敏度虽然不很高,但在迁移区产生的 CD 谱具有与串联质谱所得 CD 谱相似的信息,因此该技术在鉴定复杂混合物中未知成分时有一定价值<sup>[95]</sup>。任晋等使用 SPE-HPLC-MS 技术在线分析了水中 7 种农药,整个过程仅需 45min,检测限低于欧共体所要求的饮用水质量标准<sup>[96]</sup>。祁彦等使用 LC/MS 的 SIR 同时测定了大豆中 10 种磺酰脲类除草剂的残留。10 种物质的加标回收率在 72.1—98.8% 之间,相对标准偏差为 0.90—7.74%,可满足出口大豆中多种农药残留的检测需要<sup>[97]</sup>。吴晓东等使用 LC/MS 对宜城市广德县水体中的豆磺隆进行了检测。现代科学仪器 2007 2

在检测的 8 个样品中有 6 个检出豆磺隆,其浓度范围在 5.5—22.3 $\mu$ g/L 之间<sup>[98]</sup>。Siyoubin 等使用 HPLC-MS/MS 研究了除草剂甲基乙氨硫的水解反应,实验证明该水解反应为一级反应,反应速率与 pH 有关。研究确认了甲基乙氨硫的 11 种水解产物,探讨了形成途径和反应机理<sup>[99]</sup>。

#### 5 小结

使用 LC/MS 分析的环境污染物大部分属于内分泌干扰物质 (Endocrine Disrupting Chemicals, 简称 EDC), 它们会干扰生物体内分泌系统的正常机能, 对人体产生多方面的影响, 属于持久性有机污染物 (POPs)。目前国外使用这一技术开展的环境分析工作范围较广, 发展较快<sup>[17,40]</sup>。IQ 和 QII 早已成为常规性的环境监测仪器, QTOFMS 的使用正在普及。而我国使用 LC/MS 进行的环境分析还仅限于农药类, 并且仪器的普及率很低, 开展的工作在深度和广度上与国外有很大差距。

随着色谱技术的发展, 小型或微型色谱柱和有效、科学的流动相组成及洗脱方式等都大大提高了 HPLC 的分离效果, 接口技术的改进和完善、MS 谱库识别技术的发展使 LC/MS 分析的检测限大大降低, 灵敏度有很大提高。随着 LC/MS 技术的日益成熟, 其在环境领域的应用也会越来越多。

#### 参考文献

- [1] Hamer T, Bzplman T, Octanol - Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air, *Environ Sci Technol* 1998, 32, 1494 - 1502
- [2] Oh J. E., Choi J. S., Chang Y. S., Gas/Particle Partitioning of PCDD & PCDF in Atmosphere Evaluation of Predicting Models, *Atmos Environ*, 2001, 35, 4125 - 4134
- [3] 朱利中, 松下秀鹤, 空气中多环芳烃的研究现状, *环境科学进展*, 1997, 5 (5), 18 - 29
- [4] Polkowska Z., kot A., Wiegowski M., et al, Organic Pollutants in Precipitation Determination of Pesticides & PAHs in Gdansk, Poland, *Atmos Environ*, 2000, 34, 1233 - 1245
- [5] 祁士华, 盛国英, 傅家谟等, 澳门大气气溶胶中多环芳烃的源解析尝试, *中国环境科学*, 2002, 22 (2), 118 - 122
- [6] Li M. A., Baugh P. J., Pyrethroid Soil Extraction, Properties of Mixed Solvents and Time Profiles Using GC/MS - NCI Analysis, *Intern J Environ Anal Chem*, 83 (11), 909 - 923
- [7] 吴建伟, 张莘民, 气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用在我国环境监测中的应用, *中国环境监测*, 1999, 15 (4), 53 - 59
- [8] Eiceman G A., Torresley J. G., Overton E., et al, Gas Chromatography, *Anal Chem*, 2004, 76, 3387 - 3394

- [9] Menzelaar H. L. C., Dworzanski J. P., Anold N. S., et al., Advances in Field Portable Mobile GC/MS Instrumentation, Field Analytical Chemistry & Technology, 2000, 4(1), 3 - 13
- [10] 李娟, 丁曦宁, 胡冠九, 等, 微波萃取 - 气相色谱、质谱法测定土壤中的有机氯农药, 中国环境监测, 2005, 21(4), 49 - 51
- [11] Parris N. A., Instrumental Liquid Chromatography, a practical manual on high - performance liquid chromatographic methods, second, completely revised editor, V., P. O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1984, Elsevier Science Publishers B., 120 - 121
- [12] 刘祥东, 梁琼麟, 罗国安, 等, 液质联用技术在医药领域中的应用, 药物分析杂志, 2005, 25, 110 - 116
- [13] Koester C. J., Mouluk A., Trends in Environmental Analysis, Anal Chem., 2005, 77, 3737 - 3754
- [14] Richardson S. D., Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues, Anal Chem., 2004, 76, 3337 - 3364
- [15] Koester C. J., Simonich S. L., Esser, B. K., Environmental Analysis, Anal Chem. 2003, 75, 2813 - 2828
- [16] Linscheid M., Westmoreland D. G., Analytical Techniques for Trace Organic Compounds - VI Application of Liquid Chromatography - Mass Spectrometry, Pure & Appl Chem., 1994, 66, 1913 - 1930
- [17] 任晋, 蒋可, 内分泌干扰剂的研究进展, 化学进展, 2001, 13, 135 - 144
- [18] Winkler P. C., Perkins D. D., Williams W. K., et al., Performance of an Improved Monodisperse Aerosol Generation Interface for Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, Anal Chem., 1988, 60, 489 - 493
- [19] Willoughby B. C., Brauner R. F., Monodisperse Aerosol Generation Interface for Combining Liquid Chromatography with Spectroscopy, Anal Chem., 1984, 56, 2626 - 2631
- [20] Ho J. S., Behymer T. D., Budde W. L., et al., Mass Transport and Calibration in Liquid Chromatography Particle Beam Mass Spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1992, 3, 662 - 671
- [21] Cappiello A., Famiglini G., Capillary - Scale Particle - Beam Liquid Chromatography - Mass Spectrometry Interface; Can Electron Ionization Sustain the Competition, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1998, 9, 993 - 1001
- [22] Bellar T. A., Behymer T. D., Budde W. L., Investigation of Enhanced Ion Abundances from a Carrier Process in High - Performance Liquid Chromatography Particle Beam Mass Spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1990, 1, 92 - 98
- [23] Betowski L. D., Pace C. M., Roby M. R., Evidence for Thermal Decomposition Contribution to the Mass Spectra of Chlorinated Phenoxyacid Herbicides Obtained by Particle Beam Liquid Chromatography Mass Spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1992, 3, 823 - 830
- [24] Behymer T. D., Bellar T. A., Budde W. L., Liquid Chromatography / Particle Beam Mass Spectrometry of Polar Compounds of Environmental Interest, Anal Chem., 1990, 62, 1686 - 1690
- [25] Gaskell S. J., Electrospray: Principles and Practice, J. Mass Spectrom., 1997, 32, 677 - 688
- [26] Avian J., The coupling of Gas and Liquid Chromatography with Mass Spectrometry, J. Mass Spectrom., 1999, 34, 157 - 168
- [27] Reemtsma T., The use of liquid chromatography - atmospheric pressure ionization - mass spectrometry in water analysis - Part II: Obstacles, trends, 2001, 20, 533 - 542
- [28] McEwen C. N., McKay R. G., A combination Atmospheric Pressure LC/MS: GC/MS Ion Source: Advantages of Dual AP - LC/MS: GC/MS Instrumentation, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2005, 16, 1730 - 1738
- [29] Horing E. C., Carroll D. I., Dzidic I., et al., Liquid chromatography - mass spectrometer - computer analytical systems, A continuous - flow system based on atmospheric pressure ionization mass spectrometry, J. Chromatography, 1974, 99, 13 - 21
- [30] Shaffer S. A., Prior D. C., Anderson G. A., et al., An Ion Funnel Interface for Improved Ion Focusing and Sensitivity, Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry, Anal Chem., 1998, 70, 4111 - 4119
- [31] Niessen W. M. A., Tinke A. P., Liquid chromatography - mass spectrometry General principles and instrumentation, J. Chromatogr. A, 1995, 703, 37 - 57
- [32] Cappiello A., Famiglini G., Mangani F., et al., New trends in the application of electron ionization to liquid chromatography - mass spectrometry interfacing, Mass Spectrometry Reviews, 2001, 20, 88 - 104
- [33] Lopez - Herrera J. M., Barreiro A., Boucard A., An Experimental Study of the Electrospraying of Water in Air at Atmospheric Pressure, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2004, 15, 253 - 259
- [34] Mann M., Meng C. K., Fenn J. B., Interpreting Mass Spectra of Multiply Charged Ions, Anal Chem., 1989, 61, 1702 - 1708
- [35] Cai S. S., Syage J. A., Comparison of Atmospheric Pressure Photoionization, Atmospheric Pressure Chemical Ionization, and Electrospray Ionization Mass Spectrometry for Analysis of Lipids, Anal Chem., 2006, 78, 1191 - 1199
- [36] Horing E. C., Carroll D. I., Dzidic I., et al., Atmospheric pressure ionization mass spectrometry studies of negative ion formation for detection and quantification purposes, J. Chromatography, 1977, 142, 481 - 495
- [37] Syage J. A., Mechanism of  $[M + H]^+$  Formation in Photoionization Mass Spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2004, 15, 1521 - 1533
- [38] Zhang X., Marcisse D. A., Murray K. K., On - line Single Droplet Deposition for MALDI Mass Spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2004, 15, 1471 - 1477
- [39] LaFranchi B. W., Petrucci G. A., Photoelectron Resonance Capture Ionization (PERCI) A Novel Technique for the Soft - Ionization of Organic Compounds, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2004, 15, 424 - 430
- [40] Takats Z., Wiseman J. M., Gologan B., et al., Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization, Science, 2004, 306, 471 - 473
- [41] Cody R. B., Laramee J. A., Durst H. D., Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions, Anal Chem., 2005, 77, 2297 - 2302
- [42] Asano K. G., Ford M. J., Tomkins B. A., et al., Self - aspirating Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source for Direct Sampling of Analytes on Surfaces and in Liquid Solutions, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2005, 19, 2305 - 2312
- [43] Belov M. E., Anderson G. A., Wingerd M. A., et al., An Automated High Performance Capillary Liquid Chromatography - Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer for High - Throughput Proteomics, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2004, 15, 212 - 232
- [44] Bristow A. W. T., Webb K. S., Intercomparison study on accurate mass measurement of small molecules in mass spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2003, 14, 1086 - 1098
- [45] Eichhorn P., Aga D. S., Identification of a Photooxygenation Product of Chlorotetracycline in Hog Lagoons Using LC/ESI - Ion Trap - MS and LC/ESI - Time - of - Flight - MS, Anal Chem., 2004, 76, 6002 - 6011
- [46] Pico Y., Blasco C., Font G., Environmental and Food Applications of

- LC - Tandem Mass Spectrometry in Pesticide - Residue Analysis: an Overview, *Mass Spectrometry Reviews*, 2004, 23, 45 - 85
- [47] Hogenboom A. C. , Slobodnik J. , Vreuls J. J. , et al , Single short column liquid chromatography with atmospheric pressure chemical ionization - (tandem) mass - spectrometric detection for trace environmental analysis, *Chromatographia*, 1996, 42, 506 - 514
- [48] Hogenboom A. C. , Niessen W. M. A. , Brinkman U. A. T. , Rapid target analysis of microcontaminants in water by on - line single - short - column liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization ion - trap mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1998b, 794, 201 - 210
- [49] Wang N. , Budde W. , Determination of Carbamate, Urea and Thiourea Pesticides and Herbicides in Water, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 997 - 1006
- [50] Castro R. , Moyano E. , Galceran M. T. , Determination of quaternary ammonium pesticides by liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2001b, 914, 111 - 121
- [51] Curini R. , Gentili A. , Marchese S. , et al , Solid - phase extraction followed by high - performance liquid chromatography - ion spray interface - mass spectrometry for monitoring of herbicides in environmental water, *J. Chromatogr. A*, 2000, 874, 187 - 198
- [52] Thuman E. M. , Ferrer I. , Barcelo D. , Choosing between atmospheric chemical ionization and electrospray ionization interfaces for the HPLC/MS analysis of pesticides, *Anal. Chem.* 2001, 73, 5441 - 5449
- [53] Asperger A. , Efer J. , Koal T. , et al , Trace determination of priority 7 pesticides in water by means of high - speed on - line solid - phase extraction - liquid chromatography - tandem mass spectrometry using turbulent - flow chromatography columns for enrichment, *J. Chromatogr. A*, 2002, 960, 109 - 119
- [54] Bossi R. , Vejrup K. V. , Mogensen B. B. , et al , Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography - tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2002, 957, 27 - 36
- [55] Lagana A. , Bacaboni A. , Leva I. D. , et al , Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters, *Anal. Chim. Acta*, 2002b, 462, 187 - 198
- [56] Lagana A. , Bacaboni A. , Leva I. D. , et al , Determination of maize and grain herbicides and their transformation products in soil by use of soil column extraction then liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *Chromatographia*, 2002a, 56, 337 - 343
- [57] Goodwin L. , Startin J. R. , Goodall D. M. , et al , Tandem mass spectrometric analysis of glyphosate, glufosinate, aminomethylphosphonic acid, and methyl - phosphinicopropionic acid, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, 17, 963 - 969
- [58] Draper W. M. , Electrospray liquid chromatography quadrupole ion trap mass spectrometry determination of phenylurea herbicides in water, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 2746 - 2755
- [59] Jeannot R. , Sabik H. , Sauvard E. , et al , Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters, *J. Chromatogr. A*, 2000, 879, 51 - 71
- [60] Hogenboom A. C. , Niessen W. M. A. , Little D. , Accurate mass determination for the confirmation and identification of organic microcontaminants in surface water using on - line solid - phase extraction liquid chromatography electrospray orthogonal - acceleration time - of - flight mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1999, 13, 125 - 133
- [61] Bobeldijk I. , Vissers J. P. C. , Keamey G. , et al , Screening and identification of unknown contaminants in water with liquid chromatography and quadrupole - orthogonal acceleration - time - of - flight tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2001, 929, 63 - 74
- [62] Ibanez M. , Sancho J. V. , Pozo O. J. , et al , Use of quadrupole time - of - flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2005, 19, 169 - 178
- [63] Calza P. , Bandino S. , Aigotti R. , et al , High - performance liquid chromatographic/tandem mass spectrometric identification of the phototransformation products of tebuconazole on titanium dioxide, *J. Mass Spectrom.*, 2002, 37, 566 - 576
- [64] Beeson M. D. , Driskell W. J. , Barr D. B. , Isotope dilution - high - performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry method for quantifying urinary metabolites of atrazine, malathion, and 2,4 - dichlorophenoxyacetic acid, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 3526 - 3530
- [65] Kavonraas I. G. , Lawrence J. , Koutarakis P. , et al , Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts, *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 4977 - 4986
- [66] 金祖亮, 董淑萍, 何宇联, 等. 大气飘尘中硝基多环芳烃的高效液相色谱分析, *环境科学*, 1985, 4(4), 25 - 29
- [67] Yang H. H. , Hsieh L. T. , Lin H. C. , et al , Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from motorcycles, *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 17 - 25
- [68] Kuo C. T. , Chen H. W. , Lin S. T. , Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on - line electrochemical reduction and fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta*, 2003, 482, 219 - 228
- [69] Dugek B. , Hajbova J. , Kocourek V. , Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and their precursors in biotic matrices, *J. Chromatogr. A*, 2002, 98(1), 127 - 143
- [70] Pyle S. M. , Betowski L. D. , Marcus A. B. , et al , Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Ion Trap Tandem Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, 8, 183 - 190
- [71] Nourse B. D. , Cox K. A. , Morand K. L. , et al , Collisional Activation of Pyrene and Anthracene in an Ion - Trap Mass Spectrometer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 2010 - 2016
- [72] Carroll D. I. , Dzidic I. , Stillwell R. N. , et al , Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry: Corona Discharge Ion Source for Use in Liquid Chromatography - Mass Spectrometer - Computer Analytical System, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 2369 - 2373
- [73] Schauer C. , Niessner R. , Poschl U. , Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection, air particulate matter, soot, and reaction product studies, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 378, 725 - 736
- [74] 黄志勇, 吴熙鸿, 胡广林, 等. 高效液相色谱、电感耦合等离子体质谱联用技术用于元素形态分析的研究进展, *分析化学*, 2002, 30, 1387 - 1393
- [75] BHymer C. , Caruso J. A. , Arsenic and its speciation analysis using high - performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1045, 1 - 13
- [76] Nischwitz V. , Michalke B. , Kettner A. , Speciation of Pt(II) and Pt(IV) in spiked extracts from road dust using on - line liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2003, 1016, 223 - 234
- [77] Chatterjee A. , Shibata Y. , Tao H. , et al , High - performance liquid

- chromatography - ultrasonic nebulizer high - power nitrogen microwave - induced plasma mass spectrometry, real - time on - line coupling for selenium speciation analysis, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1042, 99 - 106
- [78] Diaz - Cruz M. S., Lopez de Alda M. J., Lopez R., et al., Determination of estrogens and progestogens by mass spectrometric techniques (GC/MS, LC/MS and LC/MS/MS), *J. Mass Spectrom.*, 2003, 38, 917 - 923
- [79] Koch H. M., Rossbach B., Drexler H., et al., Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates - determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine, *Environ. Res.*, 2003, 93(2), 177 - 185
- [80] Lagana A., Faberi A., Fago G., et al., Application of an innovative matrix solid - phase dispersion - solid - phase tandem mass spectrometry analytical methodology to the study of the metabolism of the estrogenic mycotoxin zearalenone in rainbow trout liver and muscular tissue, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2004, 84, 1009 - 1016
- [81] Pljana G., Bonfa A., Busetti F., et al., Determination of natural and synthetic estrogenic compounds in coastal lagoon waters by HPLC - Electrospray - mass spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2004, 84, 717 - 727
- [82] Gomes R. L., Birkett J. W., Scrimshaw M. D., et al., Simultaneous determination of natural and synthetic steroid estrogens and their conjugates in aqueous matrices by liquid chromatography/mass spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2004, 85, 1 - 14
- [83] Maizels M., Budde W. L., A LC/MS Method for the Determination of Cyanobacteria Toxins in Water, *Anal. Chem.*, 76, 1342 - 1351
- [84] Dahlin J., Karlsson D., Skarping G., et al., Determination of airborne anhydrides using LC - MS monitoring negative ions of di - n - butylamine derivatives, *J. Environ. Monit.*, 2004, 6, 624 - 629
- [85] Moriwaki H., Harino H., Yoshikura T., et al., Simultaneous determination of 2 - phenylbenzotriazole - type mutagens, PBTA - 1 through - 8, in river water by liquid chromatography - tandem mass spectrometry, *J. Environ. Monit.*, 2004, 6, 897 - 902
- [86] Rogalewicz R., Batko K., Voelkel A., Identification of organic extractables from commercial resin - modified glass - ionomers using HPLC - MS, *J. Environ. Monit.*, 2004, 8, 750 - 758
- [87] Martin P. A. L., Parra A. G., Mazo E. G., Pressured liquid extraction followed by liquid chromatography - mass spectrometry for the determination of major surfactants in marine sediments, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2005, 85, 293 - 303
- [88] Schultz M. M., Barofsky D. F., Field J. A., Fluorinated Alkyl Surfactants, *Environmental Engineering Science*, 2003, 20, 487 - 501
- [89] Snyder S. A., Vanderford B. J., Rexing D. J., Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 4586 - 4593
- [90] EPA Document#: 815 - R - 05 - 007 Method 331.0 Determination of Perchlorate in Drinking Water by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry Revision 1.0, January 2005
- [91] Winkler P., Minter M., Willey J., Analysis of Perchlorate in Water and Soil by Electrospray LC/MS/MS, *Anal. Chem.*, 76, 469 - 473
- [92] 周同惠主编, 生物医药色谱新进展, 北京, 化工出版社, 1996, 105
- [93] 陈耀祖主编, 有机分析方法研究和应用, 西安, 陕西师范大学出版社, 1996, 189
- [94] 潘元海, 金军, 蒋可, 高效液相色谱 - 大气压化学电离质谱快速分析水中痕量有机磷农药, *分析化学*, 2000, 28, 666 - 671
- [95] 潘元海, 金军, 蒋可, 源内碰撞诱导解离质谱技术在农药残留分析中的应用, *分析实验室*, 2000, 19, 77 - 80
- [96] 任晋, 黄翠玲, 赵国栋, 等, 固相萃取 - 高效液相色谱 - 质谱联机在线分析水中痕量除草剂, *分析化学*, 2001, 29, 876 - 880
- [97] 祁彦, 李淑娟, 占春瑞, 等, 高效液相色谱 - 质谱法测定大豆中磺酰脲类除草剂多残留量的研究, *分析化学*, 2004, 32, 1421 - 1425
- [98] 吴晓东, 王志举, 周新欣, 液相色谱 - 质谱联用法测定水中豆磺隆的研究, *安徽化工*, 2005, 137, 55 - 56
- [99] Si Y. B., Zhang L., Takagi K., Application of coupled liquid chromatography - mass spectrometry in hydrolysis studies of the herbicide ethametsulfuron - methyl, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2005, 85, 73 - 88

## 《试剂网》进入试运行

北京中协联合试剂技术有限公司、中国分析测试协会共同建设的《试剂网》(域名: www.unireagent.com), 目前已进入试运行阶段。该网站作为中国分析测试协会指定的专业网站, 意在建立一个试剂专业信息平台, 为广大分析测试事业工作者提供服务。为此, 衷心希望大家与我们进行全方位的合作, 共同为促进分析测试事业的发展做出贡献。

中国分析测试协会实业部  
2007年 4月 10日