

高效液相色谱-四极杆-高分辨飞行时间质谱直接进样测定饮用水中8种微囊藻毒素

吴洁珊^{1*}, 倪清泉², 任永霞¹, 黄晶¹, 徐日文¹, 梁宁¹, 戴正惠¹

(1. 拱北海关, 珠海 519015; 2. 珠海生产力促进中心, 珠海 519015)

摘要: 目的 建立了高效液相色谱-四极杆-高分辨飞行时间质谱测定饮用水中8种微囊藻毒素的检测方法。

方法 水样经亲水聚四氟乙烯滤膜过滤后, 采用 Poroshell 120 EC-C₁₈色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm)分离, 高效液相色谱-四极杆-高分辨飞行时间质谱检测, 采用高分辨多反应监测扫描模式进行监测, 外标法定量。

结果 8种微囊藻毒素在0.1~50.0 μg/L线范围内线性关系良好, 相关系数大于0.998以上, 方法的检出限在0.05~0.10 μg/L。在1、5、10 μg/L 3个水平浓度添加时, 其平均回收率在83.2%~105.4%, 相对标准偏差为2.5%~11.8%。**结论** 该方法简单、快速、灵敏度高、重复性好, 适合于饮用水中微囊藻毒素的日常检测。

关键词: 高分辨飞行时间质谱; 微囊藻毒素; 直接进样; 饮用水

Determination of 8 microcystins in drinking water by direct injection using high performance liquid chromatography-quadrupole-high resolution time of flight mass spectrometry

WU Jie-Shan^{1*}, NI Qing-Quan², REN Yong-Xia¹, HUANG Jing¹, XU Ri-Wen¹,
LIANG Ning¹, DAI Zheng-Hui¹

(1. Gongbei Customs, Zhuhai 519015, China; 2. Zhuhai Productivity Promotion Center, Zhuhai 519015, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 8 microcystins in drinking water by high performance liquid chromatography-quadrupole-high-resolution time-of-flight mass spectrometry. **Methods** After filtration with hydrophilic polytetrafluoroethylene filter membrane, the water samples were separated by Poroshell 120 EC-C₁₈ chromatographic column (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm), detected by high performance liquid chromatograph-four-pole high-resolution time-of-flight mass spectrometry, monitored by high-resolution multiple response monitoring scanning mode, and quantified by external standard method. **Results** The linear relationships of the 8 microcystis toxins were good in the range of 0.1~50 μg/L, the correlation coefficient was greater than 0.998, and the detection limit of the method was 0.05~0.10 μg/L. The average recoveries at 3 spiked levels (1, 5, 10 μg/L) were 83.2%~105.4%, with the relative standard deviations of 2.5%~11.8%. **Conclusions** This method is simple, fast, sensitive and reproducible, and is suitable for routine detection of microcystis toxin in drinking water.

KEY WORDS: high resolution time of flight mass spectrometry; microcystins; direct injection; drinking water

基金项目: 拱海关科技项目(ZH2017-36)

Fund: Supported by Gongbei Customs Science and Technology Projects (ZH2017-36)

*通讯作者: 吴洁珊, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留及污染物检测。E-mail: 28923734@qq.com

*Corresponding author: WU Jie-Shan, Master, Senior Engineer, Gongbei Customs, No. 501 Yinhua Road, Xiangzhou District, Zhuhai 519015, China. E-mail: 28923734@qq.com

1 引言

微囊藻毒素(microcystins, MCs)是蓝藻类有毒代谢物, 该类毒素毒性很强, 具有较强的致癌作用, 能够对人与动物的肝脏、心脏等器官以及免疫系统产生毒害作用^[1-3]。它是一类环状七肽化合物, 现今已发现微囊藻毒素有上 100 种, 其中 MC-RR, MC-LR, MC-YR 最为常见。世界卫生组织在其推荐的饮用水标准指导中也增加了微囊藻毒素(MC-LR, 1 μg/L)的限量^[4], 鉴于其毒性和危害, 在我国现行《生活饮用水卫生规范》也相应的规定 MC-LR 的限量为 0.001 mg/L^[5]。

目前, 作为水样中微囊藻毒素的常用化学分析方法主要有高效液相色谱法^[6-10]和液相色谱质谱联用法^[11-18]。但高效液相色谱法灵敏度较低, 测定是时需对大体积水样进行富集, 现行的国标 GB/T 20466-2006《水中微囊藻毒素的测定》^[9], GB/T 5750.8-2006《生活饮用水标准检验方法有机物指标》^[10], 测定时需对水样进行多次的富集, 需用上 1 L 和 5 L 水样进行富集浓缩, 才能满足检测要求。液相色谱串联质谱法具有很高的灵敏度, 其直接进样测定灵敏度可达到 0.1 μg/L 以下, 是目前微囊藻毒素最常用的检测方法。而采用高分辨质谱的分析方法比较少, 主要是采用高分辨质谱对化合物的相对分子质量进行精确测定, 实现其定性定量^[19,20]。高分辨飞行时间质谱, 其超高质量分辨率, 降低样品基质的干扰, 进一步提高了方法定性和检测灵敏, 新型的四极杆高分辨飞行时间质谱存在多种数据采集模式, 而且其多反应监测采集模式, 是对子离子相对质量进行精确测定, 进一步降低样品基质的干扰, 其灵敏度和准确性更优。结合日常检测的需求, 本实验采用高分辨飞行时间质谱直接进样测定饮用水中 8 种微囊藻毒素, 方法简单, 灵敏度高, 适合饮用水、自来水中微囊藻毒素的日常检测。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

AB X500R 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(美国应用生物系统公司); LC-30AD 液相色谱仪(日本岛津公司); TDL-40C 台式离心机(上海安亭科学仪器厂)。

微囊藻毒素-LA、微囊藻毒素-LF、微囊藻毒素-LR、微囊藻毒素-LW、微囊藻毒素-LY、微囊藻毒素-RR、微囊藻毒素-YR、微囊藻毒素-WR(浓度为 10 μg/mL, 北京曼哈格生物科技有限公司); 甲醇、甲酸、乙腈(色谱纯, 美国 TEDIA 试剂公司); 聚四氟乙烯亲水滤膜(PTFE-Q, 0.2 μm, 13 mm, 美国安捷伦公司)。

购买于本地超市桶装水和瓶装水样各 10 个, 实验室送检样品 50 个样品, 本地 10 处自来水样。

2.2 实验条件

2.2.1 样品的提取和净化

取饮用水样 1.0 mL, 过 0.2 μm 亲水性四氟乙烯滤膜于进样瓶中, 直接进样, 按仪器工作条件进行测定。

2.2.2 色谱与质谱条件

(1) 液相色谱测定条件

色谱柱: Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm); 流动相为: A 为乙腈, B 为 0.1% 甲酸水溶液, 0~3 min, A 由 10%~90%, B 由 90%~10%, 3~4 min, A 为 90%, B 为 10%, 4~8 min, A 为 10%, B 为 90%; 流速: 0.30 mL/min; 进样量: 20 μL。

(2) 质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 正离子检测模式。离子源温度: 600 °C, 气帘气(curtain gas, CUR): 30 psi, 雾化气(GS1): 55 psi, 辅助加热气(GS2): 55 psi, 碰撞气(CAD): 7 psi, 离子喷雾电压(IS): 5500 V, 高分辨多反应监测(High-resolution multiple response monitoring, MRM HR)监测参数见表 1。

表 1 各微囊藻毒素的 MRM HR 监测参数

Table 1 MRM HR parameters of MCs

| 化合物名称 | 母离子 (<i>m/z</i>) | 子离子 (<i>m/z</i>) | 去簇电压 /V | 碰撞能量 /V |
|-------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|
| MC-RR | 520.00 | 135.0805* | 38 | 28 |
| | | 620.3425 | | 27 |
| MC-YR | 523.30 | 135.0801 | 43 | 19 |
| | | 911.4627* | | 14 |
| MC-LR | 498.30 | 135.0804 | 45 | 20 |
| | | 861.4829* | | 16 |
| MC-WR | 534.80 | 135.0809 | 76 | 19 |
| | | 934.4812* | | 14 |
| MC-LA | 910.80 | 135.0809* | 32 | 64 |
| | | 107.0853 | | 66 |
| MC-LY | 1002.80 | 135.0806* | 34 | 66 |
| | | 163.1117 | | 50 |
| MC-LW | 1025.70 | 135.0801* | 36 | 74 |
| | | 213.0874 | | 42 |
| MC-LF | 986.80 | 135.0804* | 34 | 70 |
| | | 163.1120 | | 48 |

注: *为定量离子

3 结果与分析

3.1 色谱条件与质谱条件的优化

四极杆-高分辨飞行时间质谱的 MRM HR 扫描模式, 相似于普通的四极杆串联质谱, 需对待测物的母离子、子离子进行选择和仪器参数优化, 并使其达到最优效果,

MRM HR 扫描模式因其超高的分辨率,降低了基质离子的干扰,其灵敏和准确性更优。微囊藻毒素(MC)在电喷雾离子化源中可以形成单电荷离子 $[M+H]^+$ 和多电荷离子 $[M+nH]^{n+}$ 。实验中 MC-RR、MC-YR、MC-WR 和 MC-LR 以 $[M+2H]^{2+}$ 响应值更高, MC-RR 基本不出现 $[M+H]^+$ 离子,而 MC-LW、MC-LY、MC-LF 和 MC-LA 以单电荷离子 $[M+H]^+$ 响应值更高。因此,在 MRM HR 扫描模式进行测监测时, MC-RR、MC-YR、MC-WR 和 MC-LR 以 $[M+2H]^{2+}$ 做分子母离子进行子离子选择与参数优化,各参数见表 1。为了确保仪器质量轴的准确性,每 5 次进样分析,仪器自动校准 1 次。

实验也考察了 8 种微囊藻毒素在色谱柱 PAK C₁₈ ACR(2.0 mm×150 mm, 3 μm)和 Poroshell 120 EC-C₁₈(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm)的分离效果。MC-LW、MC-LY、MC-LF 和 MC-LA 在 PAK C₁₈ ACR(2.0 mm×150 mm, 3 μm)色谱柱的分离效果较差,较晚出峰,峰型较宽,灵敏度差。而 8 种微囊藻毒素在 Poroshell 120 EC-C₁₈(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm)色谱柱的分离效果好,见图 1。因此,实验采用 Poroshell 120 EC-C₁₈(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm)色谱柱进行分离。不同流动相对待测物信号存在影响,流动中有机相甲醇、乙腈对各微囊藻毒素的洗脱能力存在一定的影响,乙腈的洗脱能力较强,各微囊藻毒素的色谱峰型对称尖锐,响应值更强。而水相中乙酸铵和甲酸的浓度影响各微囊藻毒素的离子化效果,以 0.1% 甲酸水溶液作流动相时,响应值最高,因此,实验选择乙腈与 0.1% 甲酸水溶液作为流动相,进行梯度洗脱。色谱图见图 1~2。

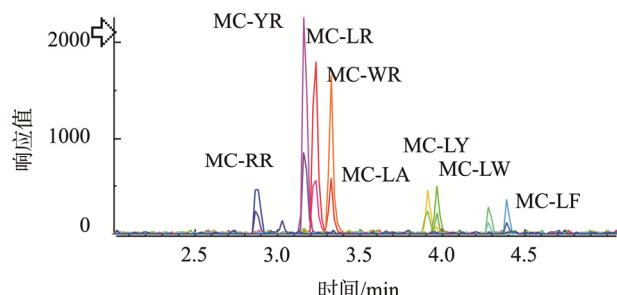


图 1 微囊藻毒素混合标准溶液($0.5 \mu\text{g}/\text{L}$)

Fig.1 Chromatogram of MCs mixed standard solution ($0.5 \mu\text{g}/\text{L}$)

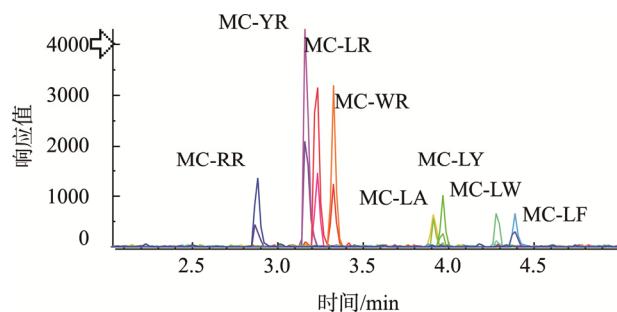


图 2 水样中添加微囊藻毒素的色谱图($1 \mu\text{g}/\text{L}$)

Fig.2 Chromatogram of drinking water spikied with MCs ($1 \mu\text{g}/\text{L}$)

3.2 样品前处理

用于水样中微囊藻毒素的样品处理方法主要有固相萃取^[6~12]、加热蒸发浓缩^[19]或直接进样分析^[13~18],固相萃取、加热蒸发浓缩可提高方法的检出限,但方法相比较于直接进样繁琐复杂,由于高辨飞行时间质谱其仪器灵敏较高,直接进样分析时,其灵敏度可达到日常检测的需求,因此,方法采用直接进样分析。

样品测定时,为了防止样品溶液中微小颗粒物对测定系统的影响,一般采用样品溶液通过滤膜后,进行测定。有文献报道,滤膜对微囊藻毒素存在吸附作用,影响其收率。实验比较了 9 种不同材料、不同规格的滤膜对微囊藻毒素的吸附作用,结果见表 2,以亲水聚四氟乙烯(hydrophilic polytetrafluoroethylene, PTFE-Q)、玻璃纤维(glass fibre, GF)、再生纤维素(regenerated cellulose, RC)、醋酸纤维(cellulose acetate, CA)材料的滤膜,对微囊藻毒素的吸附作用最小,考虑到成本,实验中选择了亲水聚四氟乙烯的滤膜进行样品处理。

3.3 线性范围、相关系数与检出限

用 5% 甲醇溶液配制浓度为 0.1、0.5、1、5、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作溶液进行测定,绘制标准曲线,以分析物峰面积对其浓度作线性回归,得到各化合物的线性回归方程,各微囊藻毒素的线性回归方程见表 3,各化合物在所分析的含量范围($0.1\sim 50 \mu\text{g}/\text{L}$)内线性关系良好,相关系数大于 0.998。分别以 3 倍信噪比(S/N)计算检测限方法的检测限,10 倍信噪比(S/N)计算方法的定量限,8 种微囊藻毒素的检出限和定限见表 3。

3.4 方法的回收率与精密度

将一定量的微囊藻毒素标准溶液添加到空白饮用水样品中,制得 3 个浓度,分别为 1、5、10 $\mu\text{g}/\text{L}$,进行 5 个平行样分析。测得的方法的平均回收率 83.2%~105.4%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 2.5%~11.8%(见表 4),符合残留分析的要求(在浓度含量为 10^{-9} 时,相对标准偏差小于 30%)^[21]。

3.5 实际样品检测

实际测定本地超市购买的桶装水和瓶装水样各 10 个、实验室送检样品 50 个样品、本地 10 处自来水样,均未检出这 8 种微囊藻毒素,结果表明目前本地市场所售的桶装水、瓶装水和自来水未被该类化合物污染。

4 结 论

本方法水样经过滤后,采用 LC-QqQ-TOF-MS 检测,MRM HR 扫描模式监测。方法灵敏度非常高、简单、快速,并具有良好的精密度与准确度,能满足中日常检测的要求,适合于众多样品的批量测定。

表2 不同材料规格滤膜处理水样中微囊藻毒素的回收率
Table 2 Recovery rates of microcystins in water samples treated with different material specifications

| 材料规格 | 回收率/% | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | MC-RR | MC-YR | MC-LR | MC-WR | MC-LA | MC-LY | MC-LW | MC-LF |
| PES (0.2 μm, 13 mm) | 87.6 | 85.6 | 105.6 | 47.9 | 78.3 | 80.1 | 24.8 | 62.2 |
| PVDF (0.2 μm, 13 mm) | 49.1 | 17.0 | 21.9 | 1.6 | 0.8 | 0 | 0 | 0.6 |
| 尼龙 (0.2 μm, 13 mm) | 88.5 | 75.3 | 94.2 | 37.9 | 44.5 | 3.3 | 0 | 1.4 |
| PTFE (0.2 μm, 13 mm) | 87.8 | 93.8 | 96.3 | 96.5 | 66.7 | 70.2 | 49.5 | 51.9 |
| PTFE-Q (0.2 μm, 13 mm) | 93.0 | 105.4 | 97.1 | 102.0 | 97.4 | 101.5 | 89.9 | 83.9 |
| GF (0.7 μm, 15 mm) | 97.3 | 96.1 | 117.1 | 103.1 | 95.3 | 91.0 | 89.4 | 82.8 |
| PES (0.2 μm, 15 mm) | 98.3 | 109.7 | 117.6 | 83.0 | 97.0 | 80.5 | 45.1 | 70.1 |
| RC (0.2 μm, 15 mm) | 114.8 | 108.5 | 121.6 | 112.0 | 113.1 | 103.8 | 88.6 | 104.7 |
| CA (0.45 μm, 28 mm) | 99.1 | 99.2 | 109.7 | 113.5 | 94.1 | 114.0 | 97.5 | 90.3 |

表3 各微囊藻毒素的线性回归方程、相关系数、检出限和定量限
Table 3 Linear regression equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of MCs

| 项目名称 | 回归方程 | 相关系数/r | 检出限/(μg/L) | 定量限/(μg/L) |
|-------|-------------------|--------|------------|------------|
| MC-RR | $Y=1870.9X-151.6$ | 0.9999 | 0.05 | 0.1 |
| MC-YR | $Y=5238.7X+2128$ | 0.9989 | 0.05 | 0.1 |
| MC-LR | $Y=4968.8X+147.5$ | 0.9997 | 0.05 | 0.1 |
| MC-WR | $Y=3126.0X-797.2$ | 0.9995 | 0.05 | 0.1 |
| MC-LA | $Y=630.50X-785.9$ | 0.9982 | 0.10 | 0.2 |
| MC-LY | $Y=500.42X-140.4$ | 0.9994 | 0.10 | 0.2 |
| MC-LW | $Y=454.7X-431.8$ | 0.9988 | 0.10 | 0.2 |
| MC-LF | $Y=516.93X-519.8$ | 0.9983 | 0.10 | 0.2 |

表4 方法的回收率和精密度
Table 4 Recovery rates and RSDs of the method

| 添加浓度 | 1 μg/L | | 5 μg/L | | 10 μg/L | |
|-------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|
| | 项目名称 | 平均回收率/% | RSD/% | 平均回收率/% | RSD/% | 平均回收率/% |
| MC-RR | 93.5 | 9.4 | 88.3 | 7.0 | 95.3 | 4.1 |
| MC-YR | 83.2 | 10.3 | 86.1 | 4.3 | 96.2 | 6.9 |
| MC-LR | 100.9 | 10.0 | 100.2 | 6.2 | 89.4 | 8.9 |
| MC-WR | 105.4 | 8.2 | 101.2 | 8.2 | 102.2 | 8.0 |
| MC-LA | 86.7 | 11.8 | 91.1 | 9.7 | 96.8 | 8.2 |
| MC-LY | 92.3 | 10.7 | 94.4 | 6.8 | 91.1 | 10.6 |
| MC-LW | 89.0 | 9.1 | 98.2 | 2.5 | 96.3 | 4.6 |
| MC-LF | 89.5 | 8.2 | 89.9 | 8.8 | 89.1 | 8.5 |

参考文献

- [1] 王小宁, 杨传玺, 宗万松. 微囊藻毒素生物毒性作用机制与调控策略的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(6): 90–95.
Wang XN, Yang CX, Zong WS. Research progress on the mechanism and regulation strategy of microcystins [J]. Environ Poll Control, 2015, 37(6): 90–95.
- [2] 张庭廷, 张胜娟. 微囊藻毒素的危害及其分析方法研究进展[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2014, 37(1): 53–57.
Zhang TT, Zhang SJ. Research progress of microcystins's harm and its analysis techniques [J]. J Anhui Normal Univ (Nat Sci), 2014, 37(1): 53–57.
- [3] 黄艺, 张郅灏. 微囊藻毒素的致毒机理和人体健康风险评价研究进展[J]. 生态环境学报, 2013, 22(2): 357–364.
Huang Y, Zhang ZH. Advances in the study of toxicology and human health risk assessment of microcystin [J]. Ecol Environ Sci, 2013, 22(2): 357–364.
- [4] Guidelines for drinking-water quality, fourth edition [Z].
- [5] GB 5749-2006 生活饮用水卫生规范[S].
GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [6] 张维昊, 徐小清. 固相萃取高效液相色谱法测定水中痕量微囊毒素[J]. 分析化学, 2001, 29(5): 522–525.
Zhang WH, Xu XQ. Determination of trace level microcystins in water using solid-phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2001, 29(5): 522–525.
- [7] 刘碧波, 肖邦定, 刘剑彤, 等. 天然水体痕量微囊藻毒素的高效液相色谱测定方法优化[J]. 分析化学, 2005, 33(11): 1577–1579.
Liu BB, Xiao BD, Liu JT, et al. Optimization of high performance liquid chromatographic method for analysis of trace microcystins in natural water bodies [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 33(11): 1577–1579.
- [8] 王阳, 徐明芳, 曾晓琼, 等. CE 和 HPLC 测定水源水体中微囊藻毒素方法比较[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 210–215.
Wang Y, Xu MF, Zeng XC, et al. Comparison of HPLC and CE for estimation of microcystins in drinking water [J]. Food Sci, 2016, 37(22): 210–215.
- [9] GB/T 20466-2006 水中微囊藻毒素的测定[S].
GB/T 20466-2006 Determination of microcystins in water [S].
- [10] GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S].
GB/T 5750.8-2006 Standard examination methods for drinking water—Organic parameters [S].
- [11] Beltrán E, Ibáñez M, Sancho JV, et al. Determination of six microcystins and nodularin in surface and drinking waters by on-line solid phase extraction-ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1266: 61–68.
- [12] Liu XY, Gao SQ, Li XY, et al. Determination of microcystins in environmental water samples with ionic liquid magnetic graphene [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2019, 176: 20–26.
- [13] 李芳, 王颖, 李献刚, 等. 液相色谱-三重四级杆串联质谱法快速检测水中微囊藻毒素-LR[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(20): 5423–5427.
Li F, Wang Y, Li XG, et al. Determination of microcystin-LR in water by high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(20): 5423–5427.
- [14] 沈斐, 许燕娟, 姜晟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中 9 种藻毒素[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(11): 1287–1291.
Shen F, Xu YY, Jiang S, et al. Rapid determination of 9 algal toxins in surface water by UHPLC-MS/MS [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2018, 54(11): 1287–1291.
- [15] 张秀尧, 蔡欣欣, 张晓艺, 等. 直接进样-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时快速测定水中 12 种微囊藻毒素和 1 种节球藻毒素[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1286–1293.
Zhang XY, Cai XX, Zhang XY, et al. Simultaneous rapid determination of 12 microcystins and one nodularin in water by direct injection-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(12): 1286–1293.
- [16] 邹康兵, 向彩红, 董玉莲. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中微囊藻毒素[J]. 化学分析计量, 2017, 26(1): 42–46.
Zou KB, Xiang CH, Dong YL. Determination of microcystin in drinking water by UPLC-MS-MS [J]. Chem Anal Meter, 2017, 26(1): 42–46.
- [17] 赵起越, 赵经帅, 刘保献, 等. 直接进样-高效液相色谱-串联质谱法测地表水中 9 种微囊藻毒素[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 594–598.
Zhao QY, Zhao JS, Liu BX, et al. Simultaneous determination of 9 microcystins in surface water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(4): 594–598.
- [18] 姜蕾, 张东. 高效液相色谱-串联质谱法同时分析水中 9 种典型藻毒素[J]. 给水排水, 2013, 39(6): 37–41.
Jiang L, Zhang D. Simultaneous determination of nine cyanotoxins in water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Water Wastewater Eng, 2013, 39(6): 37–41.
- [19] 周倩如, 何岸檐, 杨伟, 等. 水中微囊藻毒素的超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2018, 35(6): 524–527.
Zhou QR, He AY, Yang W, et al. Determination of microcystins in water by ultra high performance liquid chromatography-quadrupole-Orbitrap mass spectrometry [J]. J Environ Health, 2018, 35(6): 524–527.
- [20] Flores C, Caixach J. An integrated strategy for rapid and accurate determination of free and cell-bound microcystins and related peptides in natural blooms by liquid chromatography-electrospray-high resolution mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization

- time-of-flight/time-of-flight mass spectrometry using both positive and negative ionization modes [J]. J Chromatogr A, 2015, 1407: 76–89.
- [21] GB/T 32465-2015 化学化分析方法验证确认和内部质量控制要求[S].
GB/T 32465-2015 Requirement for verification & validation of detection methods and internal quality control on chemical analysis [S]

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



吴洁珊, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留及污染物检测。

E-mail: 28923734@qq.com