

在线 SPE 大体积进样 – 三重四极杆质谱仪检测饮用水中 PPCPs 残留 (酸性上样)

LCMSMS-345

摘要： 本实验使用岛津在线 SPE 大体积进样和 LCMS-8045 联用系统建立了饮用水中 PPCPs 残留的检测方法。根据化合物在 SPE 柱的保留，PPCPs 化合物的上样条件分为酸性 (0.1% 甲酸水溶液) 和碱性 (0.1% 氨水溶液)。本方法选择酸性条件上样，采用 MRM 扫描模式，共分析 39 种 PPCPs 化合物，用时 17 min 完成样品在线富集和分离分析过程。本方法进样体积为 5 mL，采用内标法定量，39 种化合物在线性范围内相关性良好，相关系数均大于 0.995。低、中、高三个浓度，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别在 0.06%-0.42% 和 1.74%-9.96% 之间，仪器重复性良好。五种水样中加标回收率在 53.2%-160.5% 之间，方法准确可靠。

关键词： 在线 SPE 大体积进样 LCMSMS PPCPs 饮用水

PPCPs 是药品和个人护理用品的总称，主要应用于化妆品、医药、保健品、食品添加剂等行业中，它伴随着人类的生产、生活，并被持续不断地排入土壤和水体中，其中水体中的污染尤为严峻。PPCPs 类污染物作为环境污染中一组重要的检测指标，近年来越来越受到关注，其检测已经成为重要研究目标之一。

水体中 PPCPs 残留的浓度通常在 ng/L 水平，在现有方法中，水样前处理通常需要借助固相萃取柱富集、浓缩、重溶后再进样分析，但该过程费时、费力，且容

易出现误差。在线 SPE 富集技术能够大幅增加了液体样品的进样量同时完成样品前处理，该技术与液质技术联用于水中痕量 PPCPs 残留分析非常有优势。

本文使用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8045 联用系统建立了饮用水中 PPCPs 残留的检测方法。该方法利用在线 SPE 与液质技术联用，大大减少了前处理步骤，将样品前处理、目标物分离和质谱检测一体化、自动化，减少人为误差，保证结果稳定性，同时缩短了样品前处理时间，提高了分析效率。

实验部分

1.1 仪器

LC-30AD×2(流动相输液泵)，LC-20AD(配有低压梯度单元，SPE 输液泵)，SIL-30AC(UHPLC 自动进样器)，SIL-16P(大体积进样自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱，配高压十通阀 FCV-36AH)，CBM-20A(系统控制器)；LCMS-8045(三重四极杆质谱仪配 ESI 电离源)；LabSolutions Ver5.91(色谱工作站)。

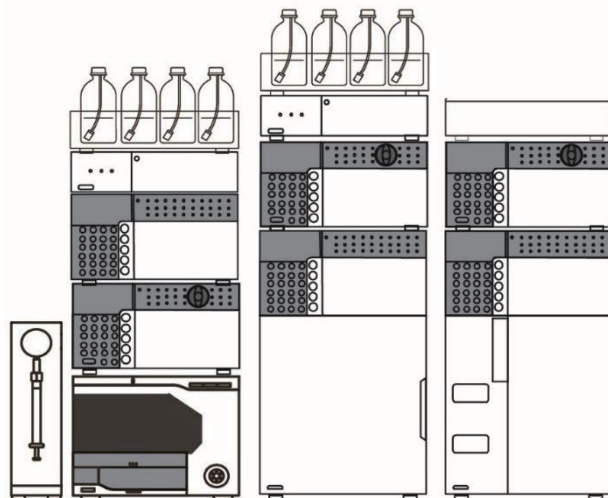


图1 在线SPE大体积进样系统示意图

1.2 样品信息

标准溶液：称取目标分析物固体粉末并配制 1 g/L 标准储备液。分别取每个化合物母液适量，用乙腈配制混标工作溶液备用。

样品制备：取一定体积的水样过玻璃纤维滤膜后，按照体积比加入 0.1% 甲酸溶液，准确量取 10 mL 样品溶液，加入内标，待分析。

1.2 分析条件

色谱条件 (SPE)

清洗液：0.1% 甲酸水溶液

进样体积：5 mL

清洗体积：2 mL

色谱条件 (UHPLC)

色谱柱：ACQUITY BEH C18 (3.0 mm I.D.
×100 mm L., 1.9 μm)

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水溶液；B 相 - 乙腈

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱。

质谱条件：

离子源：ESI，正模式

雾化气流速：3.0 L/min

干燥气流速：10 L/min

加热气流速：10 L/min

接口温度：400°C

离子源温度：300°C

DL 温度：200°C

MRM 参数：见表 1

表1 MRM参数

No.	名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	1,7-二甲基黄嘌呤	1,7-Dimethylxanthine	611-59-6	181.15	124.05*	-21	-21	-19	55.05	-11	-31	-20
2	氨苄西林	Ampicillin	69-53-4	349.60	106.05*	-17	-22	-16	114.05	-17	-31	-18
3	磺胺噻唑	sulfathiazole	72-14-0	256.00	155.95*	-13	-15	-13	108.05	-13	-24	-18
4	头孢氨苄	Cephalexin	15686-71-2	347.90	158.05*	-18	-11	-14	174.00	-19	-17	-16
5	磺胺吡啶	Sulfapyridine	144-83-2	249.90	155.95*	-13	-16	-14	108.05	-13	-25	-17
6	头孢拉定	Cefradine	38821-53-3	349.90	176.20*	-18	-16	-15	157.95	-18	-12	-30
7	头孢噻肟酸钠	Cefotaxime Sodium	63527-52-6	456.00	125.05*	-13	-50	-21	396.00	-13	-12	-25
8	土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	461.00	426.10*	-13	-20	-28	201.00	-13	-41	-19
9	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine free acid	127-79-7	265.05	155.95*	-13	-18	-26	108.05	-13	-26	-17
10	四环素	Tetracycline	60-54-8	445.00	410.05*	-13	-21	-26	154.00	-13	-29	-13
11	磺胺甲噻二唑	Sulfamethizole	144-82-1	271.05	156.00*	-14	-15	-26	108.15	-14	-24	-18
12	磺胺二甲嘧啶	Sulfadimidine	57-68-1	279.00	186.00*	-14	-17	-17	124.05	-14	-23	-19
13	磺胺对甲氧基嘧啶	Sulfameter	651-06-9	281.00	155.95*	-14	-18	-26	92.10	-14	-30	-15
14	地美环素	Demeclocycline hydrochloride	64-73-3	465.00	448.00*	-24	-18	-29	430.00	-10	-25	-19
15	美托洛尔	Metoprolol	37350-58-6	268.05	116.10*	-14	-19	-18	133.00	-14	-25	-22
16	阿奇霉素	Azithromycin	83905-01-5	749.55	591.25*	-22	-30	-28	158.05	-22	-39	-30
17	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	281.00	155.95*	-14	-18	-26	108.10	-14	-25	-16
18	达舒平	Disopyramide	671200	339.95	239.05*	-20	-16	-20	194.05	-20	-45	-20
19	金霉素	Aureomycin	57-62-5	478.95	444.15*	-24	-24	-20	154.00	-14	-31	-28
20	磺胺氯吡啶	Sulfachloropyridazine	80-32-0	285.00	155.95*	-14	-16	-13	108.05	-14	-24	-17

21	西诺沙星	Cinoxacin	28657-80-9	262.95	245.15*	-13	-15	-25	189.15	-13	-28	-19
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulphadoxine	2447-57-6	311.00	156.00*	-16	-19	-13	108.00	-16	-26	-17
23	磺胺甲恶唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	254.00	155.95*	-12	-17	-13	108.00	-27	-24	-17
24	艾芬地尔	Ifenprodil	23210-56-2	325.95	176.10*	-16	-22	-20	105.10	-16	-38	-17
25	苯酰磺胺	Sulfabenzamide	127-71-9	276.95	156.00*	-14	-13	-14	108.05	-30	-23	-17
26	红霉素	Erythromycin	114-07-8	734.10	158.05*	-38	-31	-14	576.20	-38	-20	-26
27	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxypyrimidine	57-68-1	310.90	156.00*	-16	-22	-13	108.05	-16	-30	-17
28	磺胺喹恶啉	Sulfaquinolone	59-40-5	301.05	155.95*	-15	-17	-14	108.10	-15	-26	-17
29	苯海拉明	Diphenhydramine	58-73-1	256.05	167.00*	-20	-15	-20	152.00	-19	-35	-23
30	地尔硫卓	Diltiazem	42399-41-7	415.00	178.00*	-20	-25	-20	109.00	-20	-52	-20
31	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazolum	526-08-9	315.00	158.05*	-16	-29	-14	155.95	-16	-22	-29
32	泰勒菌素	Tylosin	1401-69-0	916.45	174.05*	-26	-39	-30	101.10	-26	-50	-16
33	脱水红霉素	Anhydroerythromycin	23893-13-2	716.25	158.00*	-38	-31	-29	558.20	-20	-21	-26
34	泰妙菌素	Tiamulin	125-65-5	494.00	192.05*	-15	-22	-17	119.00	-25	-40	-19
35	克拉红霉素	Clarithromycin	81103-11-9	748.40	158.05*	-22	-29	-29	590.25	-22	-21	-26
36	氟西汀	Fluoxetine	54910-89-3	310.35	43.95*	-30	-15	-14	148.20	-15	-9	-27
37	威力霉素	virginiamycin	11006-76-1	526.15	508.10*	-26	-15	-22	354.95	-36	-18	-10
38	甲苯磺丁脲	Tolbutamide	64-77-7	271.00	91.10*	-28	-33	-14	74.10	-29	-14	-11
39	华法林	Warfarin	81-81-2	309.05	163.00*	-16	-16	-14	251.00	-15	-21	-25

*表示定量离子

结果与讨论

2.1 在线 SPE 大体积进样系统原理介绍

岛津在线 SPE 大体积进样系统配有大批量进样专用自动进样器、带有低压梯度比例阀的输液泵、切换阀和超高效液相系统。该系统配置简单，大批量进样系统与超高效液相系统方便切换。该系统工作时，采用双 SPE 柱交替使用模式，带有低压梯度比例阀的输液泵用于完成样品溶液推送上样、SPE 柱的清洗和平衡，富集样品后的 SPE 柱与超高效液相分离柱串联，利用流动相完成样品的解吸和分离。通过十通阀位置的切换，两根 SPE 柱分别与超高效液相柱串联，交替使用，大大提高了样品的分析效率。

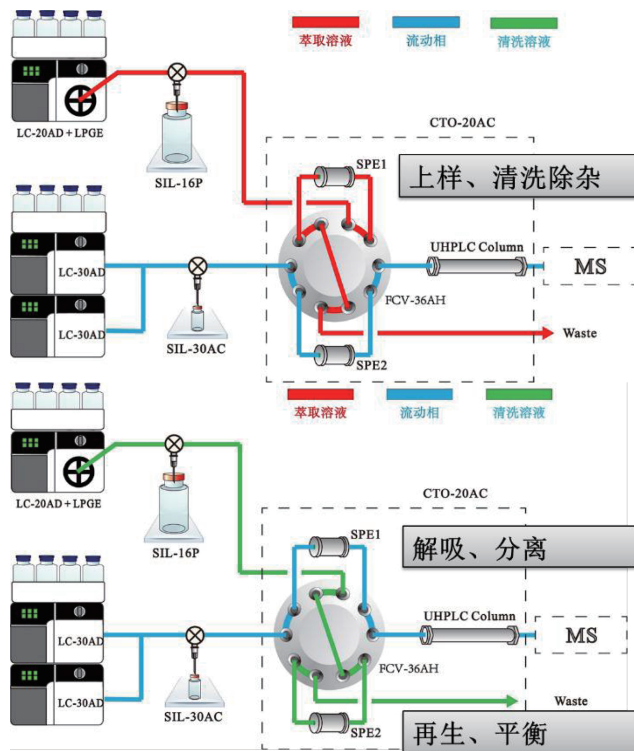


图2 在线SPE大体积进样系统工作原理图

2.2 色谱图

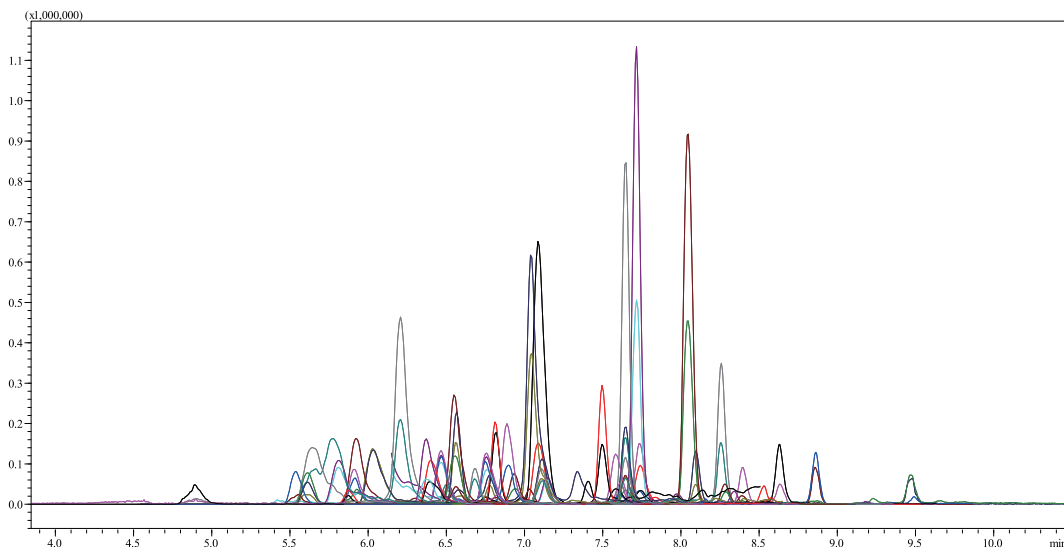


图3 39种目标分析物在超纯水中色谱图(目标物浓度0.25-12.5 ng/L之间)

2.3 线性曲线

用 0.1% 甲酸水溶液配制 PPCPs 混合标准溶液，并加入内标溶液。双柱交替进样，得到标准曲线，如表 2 所示。将标准曲线最低点连续重复进样 7 次，计算 7 次进样的浓度偏差，按照下面公式计算检出限 (LOD)，定量限 (LOD) 以四倍检出限计算。

$$LOD = t_{(n-1,0.99)} * S$$

DL—— 方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$ —— 自由度为 n-1，置信度为 99% 是的 t 分布，n=7 时，该值为 3.143；

S—— n 次平行测定的标准偏差。

表2 线性曲线和检出限

NO.	化合物	保留时间	线性范围 (ng/L)	线性方程	相关系数 (r)	准确度 (%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
1	1,7-二甲基黄嘌呤	4.846	1-500	$Y = (0.000594685)X + (0.000847341)$	0.998	85.0-112.6	0.095	0.382
2	氨苄西林	5.542	1-1000	$Y = (0.00897773)X + (-0.00233788)$	0.997	92.0-116.0	0.207	0.829
3	磺胺噻唑	5.635	0.25-100	$Y = (0.0226189)X + (0.00205058)$	0.995	88.8-111.4	0.043	0.171
4	头孢氨苄	5.618	2.5-1000	$Y = (0.00117432)X + (-0.00148654)$	0.998	86.8-109.1	0.582	2.326
5	磺胺吡啶	5.804	0.25-100	$Y = (0.0179116)X + (3.80921e-005)$	0.996	90.0-113.7	0.050	0.200
6	头孢拉定	5.880	2.5-1000	$Y = (0.000660456)X + (-0.000813684)$	0.997	85.5-111.2	0.623	2.492
7	头孢噻肟酸	5.899	0.5-500	$Y = (0.00326313)X + (0.000231445)$	0.998	90.9-115.7	0.122	0.487
8	土霉素	5.911	0.1-100	$Y = (0.0332723)X + (0.000841869)$	0.998	90.0-111.4	0.024	0.095
9	磺胺甲基嘧啶	6.027	0.1-100	$Y = (0.0101908)X + (0.000237621)$	0.998	91.0-108.5	0.022	0.090
10	四环素	6.207	0.1-200	$Y = (0.0415024)X + (0.000566572)$	0.999	93.3-112.2	0.019	0.077
11	磺胺甲噻二唑	6.365	0.1-100	$Y = (0.00969728)X + (0.000563224)$	0.995	86.8-111.3	0.024	0.096
12	磺胺二甲嘧啶	6.390	0.1-40	$Y = (0.0562842)X + (0.00184310)$	0.997	91.3-113.8	0.017	0.069
13	磺胺对甲氧基嘧啶	6.461	0.1-100	$Y = (0.00680290)X + (0.000233573)$	0.996	87.0-117.1	0.024	0.094
14	地美环素	6.551	0.5-200	$Y = (0.0198242)X + (0.00233064)$	0.998	91.6-110.3	0.096	0.384
15	美托洛尔	6.568	0.2-100	$Y = (0.105043)X + (0.00658111)$	0.997	89.7-112.1	0.061	0.244
16	阿奇霉素	6.695	1-100	$Y = (0.00745002)X + (0.0119361)$	0.999	92.0-106.1	0.239	0.955
17	磺胺间甲氧嘧啶	6.750	0.1-100	$Y = (0.00672186)X + (0.000358052)$	0.998	89.6-109.3	0.020	0.082
18	达舒平	6.819	0.02-200	$Y = (0.748627)X + (0.0206196)$	0.998	87.9-115.6	0.004	0.016
19	金霉素	6.896	0.1-200	$Y = (0.0186036)X + (1.13886e-005)$	0.999	86.9-109.2	0.022	0.086
20	磺胺氯哒嗪	6.931	0.1-100	$Y = (0.00317991)X + (7.00169e-007)$	0.998	90.9-112.5	0.018	0.073
21	西诺沙星	7.048	0.5-200	$Y = (0.0128374)X + (0.0136524)$	0.998	86.5-110.8	0.109	0.437
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	7.105	0.1-40	$Y = (0.0103830)X + (0.000975659)$	0.999	90.0-109.7	0.022	0.086

23	磺胺甲恶唑	7.141	0.2-200	$Y = (0.0364517)X + (0.00560788)$	0.998	88.1-117.6	0.050	0.201
24	艾芬地尔	7.511	0.1-100	$Y = (0.231272)X + (0.000867707)$	0.997	92.5-118.8	0.023	0.090
25	苯酰磺胺	7.588	0.1-100	$Y = (0.0203758)X + (0.00127471)$	0.997	88.7-117.6	0.023	0.091
26	红霉素	7.624	2.5-1000	$Y = (0.00394249)X + (0.00769869)$	0.999	91.1-118.3	0.624	2.496
27	磺胺间二甲氧嘧啶	7.650	0.04-40	$Y = (0.0196858)X + (9.53725e-006)$	0.997	92.0-116.8	0.009	0.035
28	磺胺喹恶啉	7.649	0.1-40	$Y = (0.00718435)X + (0.000426526)$	0.997	90.9-107.8	0.024	0.095
29	苯海拉明	7.662	0.01-5	$Y = (0.832228)X + (0.00875506)$	0.996	90.9-114.9	0.002	0.009
30	地尔硫卓	7.732	0.01-5	$Y = (1.19670)X + (0.00845529)$	0.996	90.0-114.1	0.002	0.010
31	磺胺苯吡唑	7.740	0.1-100	$Y = (0.00489437)X + (0.000194498)$	0.998	88.9-109.6	0.024	0.095
32	泰乐菌素	7.756	0.2-200	$Y = (0.0589055)X + (0.00861787)$	0.993	84.6-114.4	0.039	0.154
33	脱水红霉素	8.061	0.1-40	$Y = (1.70192)X + (0.144003)$	0.998	88.6-107.5	0.0054	0.021
34	泰妙菌素	8.117	0.02-20	$Y = (0.499241)X + (0.000718066)$	0.999	89.8-110.6	0.0051	0.021
35	克拉红霉素	8.279	0.005-10	$Y = (2.51410)X + (0.00776605)$	0.997	90.9-114.0	0.0012	0.005
36	氟西汀	8.360	0.1-40	$Y = (0.00803393)X + (0.000505854)$	0.999	89.8-109.7	0.023	0.092
37	威力霉素	8.633	0.1-100	$Y = (0.111923)X + (0.00131563)$	0.996	88.5-114.7	0.024	0.097
38	甲苯磺丁脲	8.863	1-500	$Y = (0.00247447)X + (0.000824500)$	0.999	94.6-105.5	0.237	0.947
39	华法林	9.476	0.1-40	$Y = (0.0211345)X + (0.000619998)$	0.995	86.0-111.7	0.024	0.097

2.4 重复性

基用 0.1% 甲酸水溶液配制低、中、高三个不同浓度 PPCPs 混合标准溶液，连续进样 6 针，计算目标化合物的峰面积和保留时间相对标准偏差 (RSD%)。结果如表 3 所示，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.06%-0.42% 和 1.74%-9.96% 之间，仪器重复性良好。

表3 仪器重复性考察结果(n=6)

No	化合物	浓度 1 (ng/L)	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	浓度 2 (ng/L)	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	浓度 3 (ng/L)	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	1.7-二甲基黄嘌呤	5	0.23	3.86	50	0.10	4.07	250	0.24	4.12
2	氨苄西林	10	0.35	5.66	100	0.34	7.61	500	0.42	3.71
3	磺胺噻唑	1	0.23	3.86	10	0.29	5.97	50	0.29	7.51
4	头孢氨苄	10	0.37	3.58	100	0.36	6.90	500	0.42	4.66
5	磺胺吡啶	1	0.17	7.18	10	0.23	8.40	50	0.35	9.01
6	头孢拉定	10	0.29	5.17	100	0.32	6.00	500	0.37	5.24

7	头孢噻肟酸	5	0.28	3.73	50	0.29	7.95	250	0.36	6.51
8	土霉素	1	0.32	9.96	10	0.30	6.34	50	0.36	4.82
9	磺胺甲基嘧啶	1	0.18	5.38	10	0.20	3.89	50	0.31	8.28
10	四环素	2	0.19	6.39	20	0.20	7.26	100	0.26	5.49
11	磺胺甲噻二唑	1	0.13	0.94	10	0.17	4.84	50	0.24	2.82
12	磺胺二甲嘧啶	0.4	0.11	4.62	4	0.17	8.94	20	0.25	9.61
13	磺胺对甲氧基嘧啶	1	0.14	5.35	10	0.15	7.59	50	0.22	9.48
14	地美环素	2	0.09	7.96	20	0.11	9.31	100	0.18	6.98
15	美托洛尔	2	0.11	1.86	20	0.11	7.11	100	0.17	8.04
16	阿奇霉素	1	0.09	3.44	10	0.06	9.95	50	0.13	6.08
17	磺胺间甲氧嘧啶	1	0.11	6.18	10	0.11	8.08	50	0.18	8.55
18	达舒平	0.2	0.07	5.00	2	0.09	5.97	10	0.14	3.11
19	金霉素	2	0.11	5.17	20	0.08	8.51	100	0.14	6.56
20	磺胺氯哒嗪	1	0.05	5.19	10	0.10	5.56	50	0.16	6.86
21	西诺沙星	2	0.10	5.62	20	0.10	5.72	100	0.16	6.30
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.4	0.06	7.13	4	0.10	8.16	20	0.14	8.03
23	磺胺甲恶唑	2	0.10	8.63	20	0.10	6.83	100	0.16	7.98
24	艾芬地尔	1	0.08	2.07	10	0.08	4.70	50	0.13	4.75
25	苯酰磺胺	1	0.06	6.01	10	0.08	7.97	50	0.15	5.89
26	红霉素	10	0.09	5.51	100	0.08	4.37	500	0.12	6.83
27	磺胺间二甲氧嘧啶	0.4	0.08	3.72	4	0.08	7.87	20	0.14	6.88
28	磺胺噻恶啉	0.4	0.08	5.52	4	0.08	6.70	20	0.14	6.77
29	苯海拉明	0.1	0.08	4.28	1	0.08	8.80	5	0.12	6.70
30	地尔硫卓	0.1	0.08	0.84	1	0.08	6.71	5	0.11	4.80
31	磺胺苯吡唑	1	0.06	6.79	10	0.08	8.25	50	0.13	4.26
32	泰乐菌素	2	0.09	4.42	20	0.08	3.93	100	0.11	5.83
33	脱水红霉素	0.4	0.07	2.70	4	0.07	2.48	20	0.10	2.79
34	泰妙菌素	0.2	0.07	2.82	2	0.07	5.92	10	0.10	5.51
35	克拉红霉素	0.1	0.07	1.74	1	0.06	1.87	5	0.10	3.41
36	氟西汀	0.4	0.08	6.11	4	0.06	3.25	20	0.10	3.47
37	威力霉素	1	0.07	4.06	10	0.06	3.65	50	0.11	3.94
38	甲苯磺丁脲	5	0.08	4.85	50	0.06	4.51	250	0.09	5.95
39	华法林	0.4	0.06	6.23	4	0.06	8.36	20	0.10	6.08

2.5 加标回收

分别取一定体积的超纯水、桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 和自来水样品，按上方法制备样品，再加入标准溶液，浓度分别为线性范围内的低、中、高三个浓度，进样分析 (n=4)，并计算加标回收率。结果如表 4 所示，五种基质中加标回收率在 53.2%-160.5% 之间。

2.6 实际样品测试

使用该方法，分别测试了桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 和饮用自来水样品，其中桶装饮用水、矿泉水 1、矿泉水 2 均为未检出上述化合物，自来水中检出了美托洛尔，浓度为 0.229 ng/L。

表5 自来水样品检测结果(n=3)

化合物	Conc.(ng/L)	RSD(%)
美托洛尔	0.229	6.78

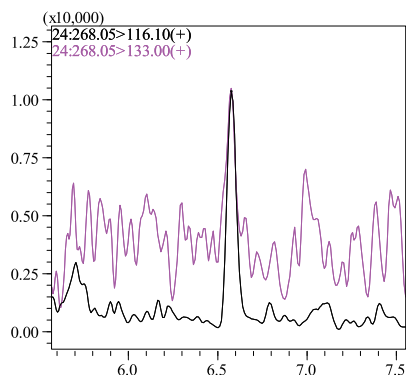


图4 自来水中美托洛尔色谱图

结论

本文使用岛津在线 SPE 大体积进样系统和三重四极杆质谱 LCMS-8045 联用建立了饮用水中 PPCPs 残留的定量检测方法。该系统采用在线 SPE 富集，将样品前处理、分离、定性定量分析结合在一起，配合串联质谱检测，可以大大简化样品前处理、保证检测结果的准确性。该方法在 17 min 内完成上样、解吸、分离和检测，有较好的重复性、回收率和较宽的线性范围，可用于饮用水中 PPCPs 检测。

表4 样品加标回收率

NO.	化合物	加标浓度1 回收率				加标浓度2 回收率				加标浓度3 回收率									
		加标浓度		回收率		加标浓度		回收率		加标浓度		回收率							
		浓度 (ng/L)	桶装饮用水	矿泉水	自来水	浓度 (ng/L)	桶装饮用水	矿泉水	自来水	浓度 (ng/L)	桶装饮用水	矿泉水	自来水						
1	1,7-二甲基黄嘌呤	5	80.9	111.6	78.4	89.5	106.1	50	105.0	108.9	85.7	95.7	92.8	250	103.5	127.4	96.0	110.7	101.8
2	氟苯西林	10	92.7	111.2	87.0	86.6	72.2	100	113.1	111.3	91.8	87.7	65.4	500	98.4	128.5	111.3	105.0	96.6
3	磺胺噻唑	1	107.3	116.6	87.0	116.9	89.3	10	122.7	122.2	85.2	106.6	79.3	50	109.5	127.4	100.9	117.8	94.7
4	头孢氨苄	10	100.1	128.2	126.2	128.4	64.1	100	129.2	127.3	126.8	146.0	72.2	500	72.0	129.8	121.8	123.2	120.3
5	磺胺吡啶	1	99.3	88.9	97.4	100.2	108.6	10	97.8	100.5	93.2	94.0	95.1	50	99.8	91.0	99.4	90.6	102.1
6	头孢拉定	10	116.6	129.3	126.6	130.7	77.1	100	111.2	129.1	128.9	160.5	88.2	500	92.9	111.8	130.3	128.6	129.4
7	头孢噻肟酸	5	118.9	109.4	129.0	84.7	60.3	50	107.0	106.3	122.2	81.6	72.0	250	112.3	90.9	120.7	89.3	93.4
8	土霉素	1	111.3	105.1	74.9	95.0	115.3	10	101.5	101.8	62.1	94.9	118.6	50	119.1	99.6	67.9	101.7	109.2
9	磺胺甲基噻唑	1	122.5	117.9	79.1	110.5	65.3	10	111.4	111.0	78.8	104.9	67.3	50	100.7	115.6	81.3	109.2	71.2
10	四环素	2	106.4	102.7	114.1	108.4	123.7	20	107.7	107.4	108.1	109.6	105.0	100	105.1	100.1	101.7	103.6	100.5
11	磺胺甲噻唑	1	95.0	117.9	92.7	106.1	75.2	10	103.9	119.7	95.2	98.6	53.2	50	89.5	115.6	88.3	92.4	70.9
12	磺胺二甲噻唑	0.4	95.2	100.5	101.0	105.1	111.3	4	99.2	99.2	96.6	94.9	107.4	20	89.3	94.6	89.1	88.8	89.4
13	磺胺对甲氧基噻唑	1	106.2	112.6	71.9	107.7	67.3	10	100.1	106.0	71.2	96.2	56.5	50	91.0	104.6	77.1	91.4	65.8
14	地美环素	2	117.3	117.1	112.2	114.2	89.5	20	123.3	123.3	112.4	120.3	93.8	100	116.1	111.9	105.7	111.3	98.6
15	美托洛尔	2	114.5	117.8	122.8	110.8	125.1	20	116.7	118.5	116.8	111.4	128.0	100	97.9	110.4	108.1	101.2	129.5
16	阿奇霉素	1	130.3	124.2	109.1	121.3	108.6	10	109.2	102.2	98.6	108.8	100.1	50	106.1	89.9	88.9	97.5	84.7
17	磺胺间甲氧噻唑	1	119.2	94.1	73.6	93.4	76.1	10	95.3	100.1	71.9	95.3	63.7	50	96.0	99.2	72.5	96.9	64.9
18	达舒平	0.2	82.9	93.5	69.8	79.5	97.5	2	95.6	94.4	73.9	79.1	86.0	10	89.5	99.3	79.7	87.2	94.7
19	金霉素	2	111.3	108.5	95.6	113.0	107.2	20	108.4	128.9	108.8	115.7	110.5	100	108.3	109.2	96.7	104.3	93.5
20	磺胺氯哒嗪	1	122.4	117.8	98.9	116.1	95.0	10	127.4	125.2	100.2	121.4	105.3	50	128.2	119.5	116.2	120.3	114.7
21	西诺沙星	2	71.0	71.5	80.4	65.8	106.1	20	79.4	86.5	92.9	75.0	98.0	100	72.5	66.8	96.5	78.8	97.9
22	磺胺邻二甲氧噻唑	0.4	102.9	105.5	101.1	108.4	96.5	4	105.3	107.9	103.1	104.7	99.0	20	113.5	121.7	112.7	118.6	112.3
23	磺胺甲恶唑	2	127.2	127.4	102.3	107.3	99.7	20	125.2	127.3	105.7	113.7	103.1	100	125.8	124.1	108.5	128.3	113.7
24	艾芬地尔	1	111.5	109.4	121.7	116.7	126.8	10	111.4	106.6	116.1	111.4	121.7	50	99.6	108.2	117.5	105.4	119.4

25	苯酰磺胺	1	127.7	129.0	126.7	133.4	115.5	10	130.3	127.2	121.6	123.4	117.2	50	128.8	129.6	117.6	127.0	123.7
26	红霉素	10	96.2	97.0	87.0	97.6	83.0	100	94.9	97.1	87.4	98.5	79.5	500	96.5	96.0	90.8	97.3	87.0
27	磺胺间二甲氧嘧啶	0.4	130.4	128.0	118.9	128.2	124.5	4	124.4	127.7	124.2	124.2	122.9	20	129.1	117.8	119.8	124.7	114.8
28	磺胺噻恶琳	0.4	100.2	117.3	94.4	81.4	70.8	4	128.0	130.1	90.6	124.3	74.1	20	128.5	125.3	98.0	131.2	88.8
29	苯海拉明	0.1	120.2	108.0	108.3	104.6	108.0	1	98.5	106.1	104.6	108.0	109.9	5	91.9	90.1	95.1	89.7	94.9
30	地尔硫卓	0.1	115.5	114.0	105.0	103.7	107.0	1	104.4	111.1	100.1	104.8	111.4	5	89.7	85.1	87.2	83.2	90.5
31	磺胺苯吡唑	1	117.7	110.0	115.9	114.9	92.3	10	104.0	101.8	105.4	104.9	97.9	50	111.9	109.2	113.6	122.2	95.5
32	泰勒斯素	2	128.3	129.9	119.7	129.0	127.9	20	130.4	129.9	121.2	129.7	124.1	100	128.3	129.1	122.6	119.6	122.3
33	脱水红霉素	0.4	95.3	109.0	86.0	95.5	108.3	4	109.1	107.6	89.2	97.3	98.4	20	102.4	101.3	90.2	95.5	93.4
34	泰妙菌素	0.2	95.2	114.0	84.8	93.7	81.5	2	103.1	108.0	81.7	90.6	75.7	10	94.5	100.0	84.7	90.3	83.2
35	克拉红霉素	0.1	117.6	99.0	106.4	120.0	95.0	1	112.5	88.1	95.5	108.7	79.9	5	123.6	95.4	106.0	118.8	82.2
36	氟西汀	0.4	84.5	94.0	94.6	88.8	92.0	4	94.7	92.9	93.6	95.7	98.6	20	90.8	80.5	82.7	84.3	79.9
37	威力霉素	1	103.8	101.8	80.6	92.9	93.4	10	98.6	92.4	74.1	84.6	75.2	50	93.7	79.5	78.5	89.0	67.6
38	甲苯磺丁脲	5	112.4	112.2	108.0	98.2	112.3	50	103.9	100.0	99.9	95.0	105.8	250	96.3	96.0	100.5	96.8	102.2
39	华法林	0.4	125.7	104.0	115.4	95.7	62.5	4	93.3	99.4	103.5	101.3	68.5	20	98.2	86.2	101.9	90.6	76.6