

# AOE 系统与 LC-MS/MS 联用分析生活饮用水中 46 种 PPCPs

## LCMSMS-836

**摘要：** 本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，参考 GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》，建立了生活饮用水中 46 种 PPCPs 的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 25 min 内完成样品的上样、富集、分离和测定。本方法采用内标法定量，化合物线性、重复性良好，不同浓度水平加标实验考察回收率，46 种 PPCPs 的加标回收率在 68.3~128.5% 之间，相对标准偏差在 1.07~7.99% 之间，方法可靠性良好。

**关键词：** AOE 系统 三重四极杆质谱仪 PPCPs 生活饮用水

### 技术特点：

- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程。
- ❖ 一针进样同时分析 46 种 PPCPs
- ❖ 应对 GB/T 5750-2023 中 39 种 PPCPs 项目的检测。

药物及个人护理品 (PPCPs) 是一类新兴污染物，包括抗生素类药品、解热镇痛药、神经系统用药、心血管系统用药等。PPCPs 主要通过生活污水处理厂出水、医院废水、工业废水、未经处理的生活污水、处理或未经处理的畜牧养殖厂废水等排入环境水体，从而污染环境。由于常规的供水处理厂对水源水中 PPCPs 的处理能力有限，导致饮用水中可能存在潜在的 PPCPs 污染。

生活饮用水中 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。岛津 AOE 系统 (全

自动固相萃取分析系统) 可用于样品的上样、富集，配合 LCMSMS 进行分离和检测，实现了全过程的自动化，大大简化前处理流程。

目前 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》没有对生活饮用水中药品及个人护理品指标设定标准限值要求，其对应的检验方法 GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》建立了 LC-MS/MS 测定生活饮用水中 39 种 PPCPs 的方法。本文在 GB/T 5750-2023 的基础上，利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，实现在线 SPE，大大简化前处理流程，建立一种简便、快速的环境水中 46 种 PPCPs 检测方法。供相关人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A <sub>5R</sub> ×2
输液泵：	LC-20ADXR×2	自动进样器：	SIL-20ACXR
柱温箱：	CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)	SPE 输液泵：	LC-20AD 输液泵 (内置 LPGE 单元)
流路切换阀：	FCV-20AH <sub>2</sub> 流路切换阀	AOE 进样器：	SIL-16P 自动进样器
检测器：	LCMS-8050	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.120

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

固相萃取柱 : Oasis HLB Direct Connect HP (2.1 mm I.D. × 30 mm L., 20 μm)  
 SPE 输液泵 : 萃取液 A-水, 萃取液 B-甲醇+乙腈+异丙醇(1+1+1), 萃取液 C-甲醇+水(1+1, 含 0.1%FA)  
 色谱柱 : Shim-pack GIST C18 (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2 μm, P/N:227-30160-04, 岛津(上海)实验器材有限公司)  
 SPE 流速 : 3 mL/min 流动相 : A相 -0.1% 甲酸水 B相 - 乙腈  
 流速 : 0.35 mL/min 柱温 : 40°C  
 进样量 : 5000 μL 洗脱方式 : 梯度洗脱

表 1 在线固相萃取程序

时间 (min)	萃取液 A (%)	萃取液 B (%)	萃取液 C (%)	流速 (mL/min)	CTO.RVR
0.01	100.0	0.0	0.0	3.0	0
2.20	100.0	0.0	0.0	3.0	1
2.21	100.0	0.0	0.0	0.0	1
14.50	0.0	0.0	100.0	0.0	0
14.60	0.0	0.0	100.0	3.0	0
16.50	0.0	100.0	0.0	3.0	0
19.50	100.0	0.0	0.0	3.0	0

表 2 在线固相萃取法梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	95.0	5.0
5.20	80.0	20.0
8.20	70.0	30.0
12.20	60.0	40.0
13.20	30.0	70.0
14.20	5.0	95.0
14.70	95.0	5.0

质谱条件

离子源 : ESI(+)  
 雾化气流速 : 3 L/min  
 加热气流速 : 10.0 L/min  
 接口温度 : 350°C  
 D L 温度 : 150°C  
 接口电压 : +0.5 kV  
 加热模块温度 : 400°C  
 扫描模式 : 多反应监测 (MRM)  
 干燥气流速 : 10.0 L/min  
 MRM 参数 : 见表 3

表 3 MRM 参数

序号	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)	内标
1	青霉素 G	61-33-6	11.84	335.00	176.00* 160.00	-17 -17	-15 -12	-30 -14	IS4

2	氨苄西林	69-53-4	6.77	349.60	106.05*	-17	-22	-16	IS4
					114.05	-17	-31	-18	
3	苯唑西林	66-79-5	13.87	402.00	243.05*	-20	-16	-25	IS4
					160.00	-12	-15	-14	
4	氯唑西林	61-72-3	14.00	436.00	277.00*	-13	-20	-21	IS4
					160.00	-13	-15	-12	
5	头孢拉定	38821-53-3	7.10	349.90	157.95*	-18	-12	-30	IS4
					176.20	-18	-16	-15	
6	头孢氨苄	15686-71-2	6.81	347.90	158.05*	-18	-11	-14	IS4
					174.00	-19	-17	-16	
7	头孢噻吩	80370-57-6	10.54	523.90	241.15*	-26	-19	-24	IS4
					125.00	-26	-55	-20	
8	红霉素	114-07-8	11.74	734.10	158.05*	-38	-31	-14	IS8
					576.20	-38	-20	-26	
9	克拉红霉素	81103-11-9	13.79	748.40	158.05*	-22	-29	-29	IS3
					590.25	-22	-21	-26	
10	泰乐菌素	1401-69-0	12.68	916.40	174.15*	-20	-40	-12	IS9
					101.10	-20	-52	-19	
11	磺胺醋酰	144-80-9	6.45	215.20	155.95*	-11	-10	-25	IS1
					92.10	-11	-24	-15	
12	磺胺吡啶	144-83-2	6.88	249.90	155.95*	-13	-16	-14	IS1
					92.10	-13	-28	-14	
13	磺胺嘧啶	68-35-9	6.59	251.00	156.00*	-30	-15	-29	IS1
					92.10	-30	-25	-17	
14	磺胺甲噁唑	723-46-6	7.88	253.70	92.05*	-26	-28	-14	IS2
					155.95	-12	-17	-13	
15	磺胺甲基嘧啶	127-79-7	7.26	265.05	108.05*	-13	-26	-17	IS1
					155.95	-13	-18	-26	
16	磺胺甲二唑	144-82-1	7.88	271.05	156.00*	-14	-15	-26	IS2
					108.15	-14	-24	-18	
17	磺胺二甲嘧啶	57-68-1	7.83	278.85	186.00*	-14	-17	-17	IS1
					92.10	-14	-31	-14	
18	磺胺对甲氧嘧啶	651-06-9	7.94	281.00	155.95*	-14	-18	-26	IS1
					92.10	-14	-30	-15	
19	磺胺氯哒嗪	80-32-0	8.89	284.60	155.95*	-14	-16	-13	IS2
					92.10	-30	-29	-14	
20	磺胺喹噁啉	59-40-5	11.18	301.05	155.95*	-15	-17	-14	IS2
					92.25	-15	-30	-15	

21	磺胺间二甲氧嘧啶	122-11-2	9.45	310.90	156.00* 92.05	-16 -15	-22 -31	-13 -14	IS1
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	2447-57-6	10.97	310.80	156.00* 92.05	-16 -16	-19 -30	-13 -14	IS1
23	磺胺苯吡唑	526-08-9	11.33	314.75	155.95* 160.05	-16 -15	-22 -22	-29 -26	IS2
24	氟甲喹	42835-25-6	10.42	261.95	244.05* 202.00	-13 -14	-20 -32	-23 -17	IS3
25	噁唑酸	14698-29-4	10.39	261.85	244.00* 216.00	-14 -14	-18 -29	-23 -21	IS3
26	西诺沙星	28657-80-9	9.54	262.65	245.00* 189.00	-12 -12	-17 -29	-23 -18	IS3
27	环丙沙星	85721-33-1	7.37	331.85	314.10* 231.00	-17 -17	-23 -39	-19 -21	IS3
28	恩氟沙星	93106-60-6	7.85	360.30	342.20* 316.20	-29 -29	-20 -20	-26 -24	IS5
29	沙拉沙星	98105-99-8	8.50	385.80	368.05* 299.05	-20 -20	-23 -28	-24 -30	IS10
30	噻菌灵	148-79-8	6.77	201.90	175.05* 131.10	-21 -22	-25 -34	-20 -20	IS9
31	对乙酰氨基酚	103-90-2	5.94	152.10	110.20* 65.10	-10 -11	-18 -32	-21 -12	IS6
32	卡马西平	298-46-4	12.44	237.00	194.05* 179.05	-27 -27	-21 -36	-21 -30	IS3
33	氟西汀	54910-89-3	13.69	310.35	148.20* 43.95	-15 -30	-9 -15	-27 -14	IS7
34	地尔硫卓	42399-41-7	11.81	415.00	150.00* 178.00	-20 -20	-40 -25	-20 -20	IS3
35	脱氢硝苯地平	67035-22-7	14.31	344.85	284.05* 268.10	-18 -17	-29 -30	-17 -26	IS3
36	苯海拉明	58-73-1	11.13	256.05	152.00* 167.00	-19 -20	-35 -10	-23 -20	IS3
37	奥美普林	6981-18-6	7.36	274.90	123.15* 259.10	-17 -17	-25 -26	-20 -21	IS3
38	甲氧苄啶	738-70-5	6.97	291.10	230.20* 123.20	-20 -20	-22 -23	-25 -13	IS3
39	1,7-二甲基黄嘌呤	611-59-6	5.86	181.15	124.05* 55.05	-21 -11	-21 -31	-19 -20	IS3

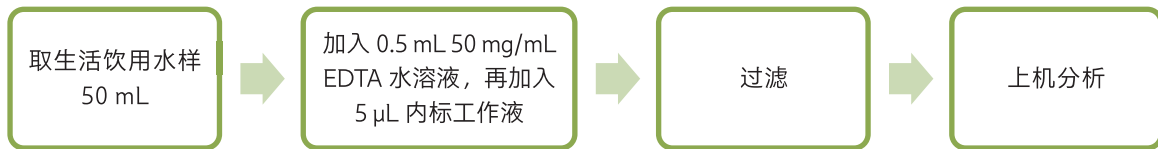
40	苯甲酰磺胺	127-71-9	10.79	277.10	156.10*	-15	-13	-29	IS1
					108.10	-15	-23	-20	
41	磺胺间甲氧嘧啶	1220-83-3	7.95	280.75	155.95*	-14	-18	-26	IS1
					92.05	-14	-29	-16	
42	磺胺甲氧哒嗪	80-35-3	8.64	281.00	156.00*	-30	-17	-30	IS1
					92.10	-30	-30	-17	
43	磺胺二甲唑	729-99-7	7.53	268.10	156.10*	-30	-15	-29	IS2
					113.10	-30	-22	-21	
44	磺胺吡唑	852-19-7	12.05	329.20	172.20*	-12	-29	-17	IS2
					145.20	-10	-46	-15	
45	磺胺噻唑	72-14-0	6.80	256.00	155.95*	-13	-15	-13	IS2
					108.05	-13	-24	-18	
46	磺胺索嘧啶	515-64-0	6.14	279.00	156.00*	-27	-19	-16	IS1
					186.00	-30	-17	-19	
47	磺胺二甲嘧啶 13C6 (IS1)	77643-91-5	7.87	284.70	162.20*	-30	-20	-20	
					98.15	-30	-30	-15	
48	磺胺甲噁唑 13C6 (IS2)	1196157-90-0	9.34	260.05	161.95*	-17	-15	-16	
					98.10	-17	-28	-21	
49	甲氧苄啶 13C3 (IS3)	1189970-95-3	6.98	294.10	262.05*	-10	-26	-29	
					231.20	-10	-24	-16	
50	头孢氨苄 D5 (IS4)	15686-71-2	6.80	353.05	158.05*	-12	-10	-16	
					179.10	-12	-15	-19	
51	环丙沙星 D8 (IS5)	1216659-54-9	7.35	340.10	322.10*	-11	-21	-22	
					235.00	-11	-38	-24	
52	对乙酰氨基酚 D3 (IS6)	60902-28-5	5.90	155.10	111.10*	-10	-18	-12	
					93.05	-24	-24	-10	
53	氟西汀 D5 (IS7)	1173020-43-3	13.68	315.00	153.15*	-19	-10	-23	
					43.90	-15	-22	-13	
54	红霉素 13C -D3 (IS8)	2378755-50-9	11.75	738.35	162.15*	-26	-31	-17	
					580.20	-26	-21	-28	
55	噻菌灵 D4 (IS9)	1190007-20-5	6.73	206.10	179.05*	-13	-26	-19	
					135.15	-13	-34	-14	
56	沙拉沙星 D8 (IS10)	1352879-52-7	8.47	394.10	376.00*	-13	-23	-18	
					350.00	-13	-20	-25	

注：\* 表示定量离子

### 1.3 标准溶液的配制

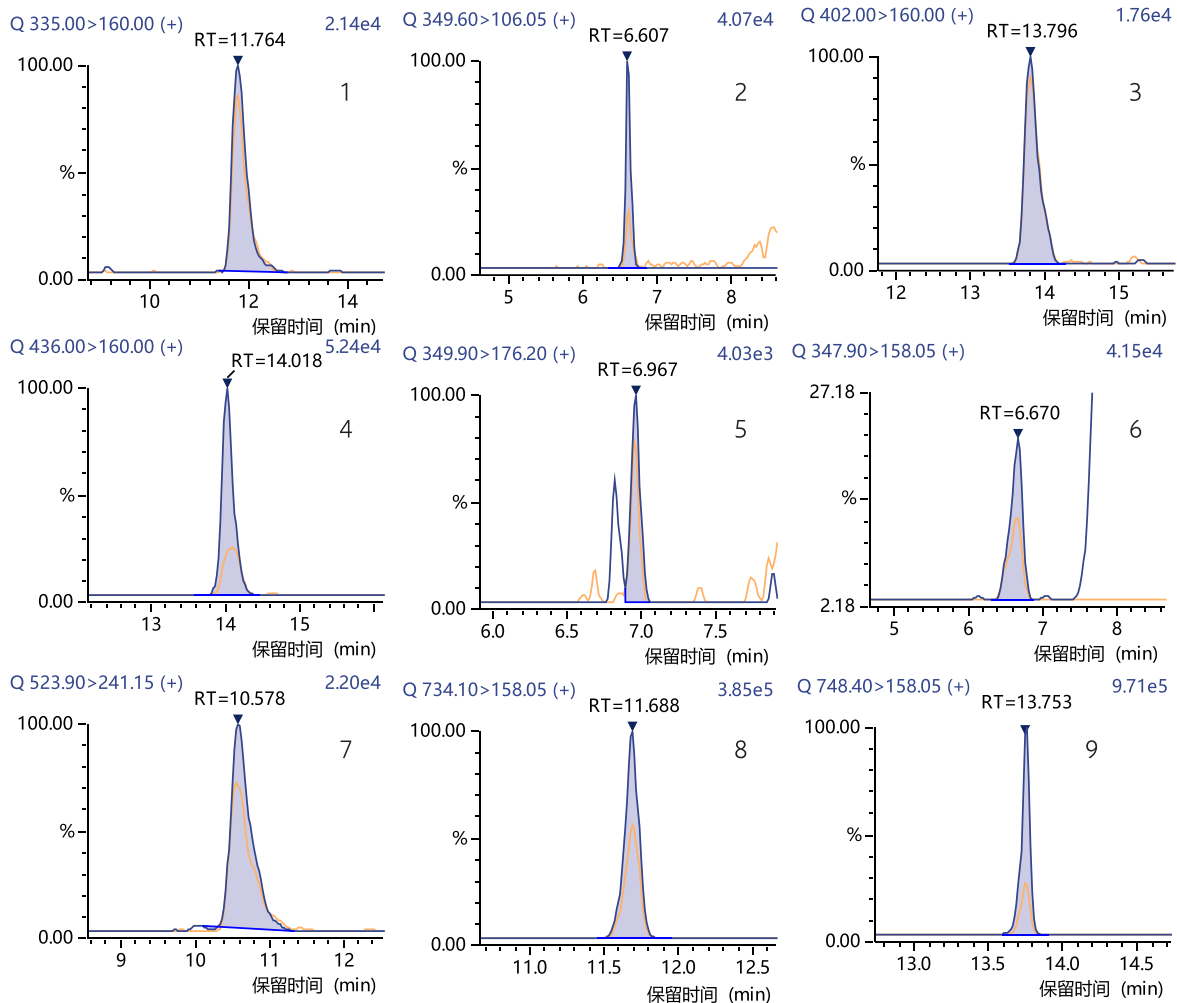
参照 GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》征求意见稿。使用甲醇配制 46 种 PPCPs 混合标准储备液 (10 mg/L) 和 10 种 PPCPs 混合内标物质标准溶液 (10 mg/L)。使用 5% 甲醇水溶液配制 46 种 PPCPs 混合标准中间液 (1000 μg/L 和 100 μg/L) 及 10 种 PPCPs 混合内标物质中间液 (1000 μg/L)。取混合标准中间液, 以 0.2 mg/mL EDTA 溶液为溶剂, 配制浓度为 0.2、0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 ng/mL 的标准工作溶液, 每个溶液中添加 100 μL 混合内标中间液。在 0.2 mg/mL EDTA 溶液中按照 1000:1 依次加入上述标准工作液, 配制 0.2、0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 ng/L 校准曲线溶液, 待分析。

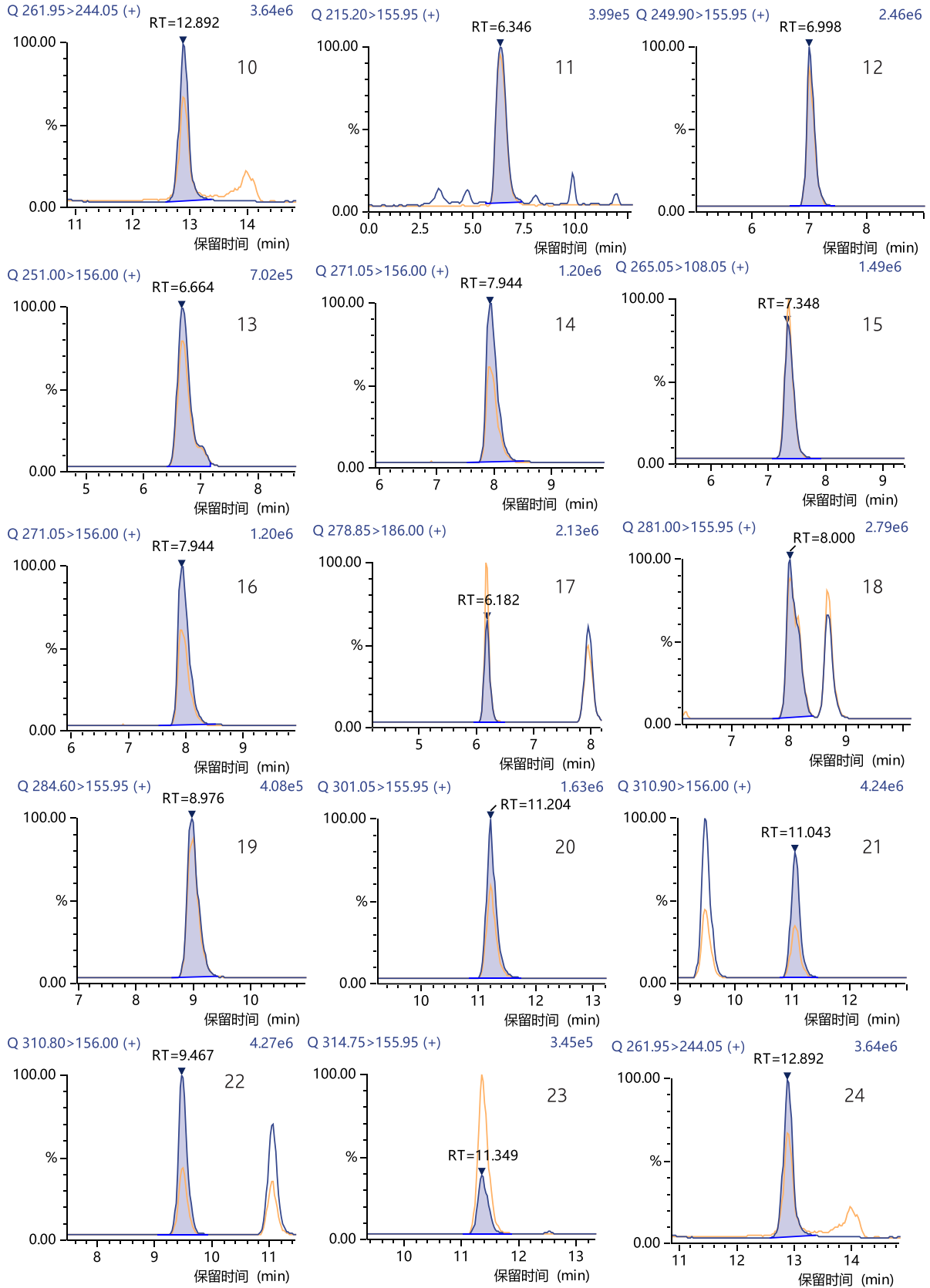
### 1.4 样品前处理方法

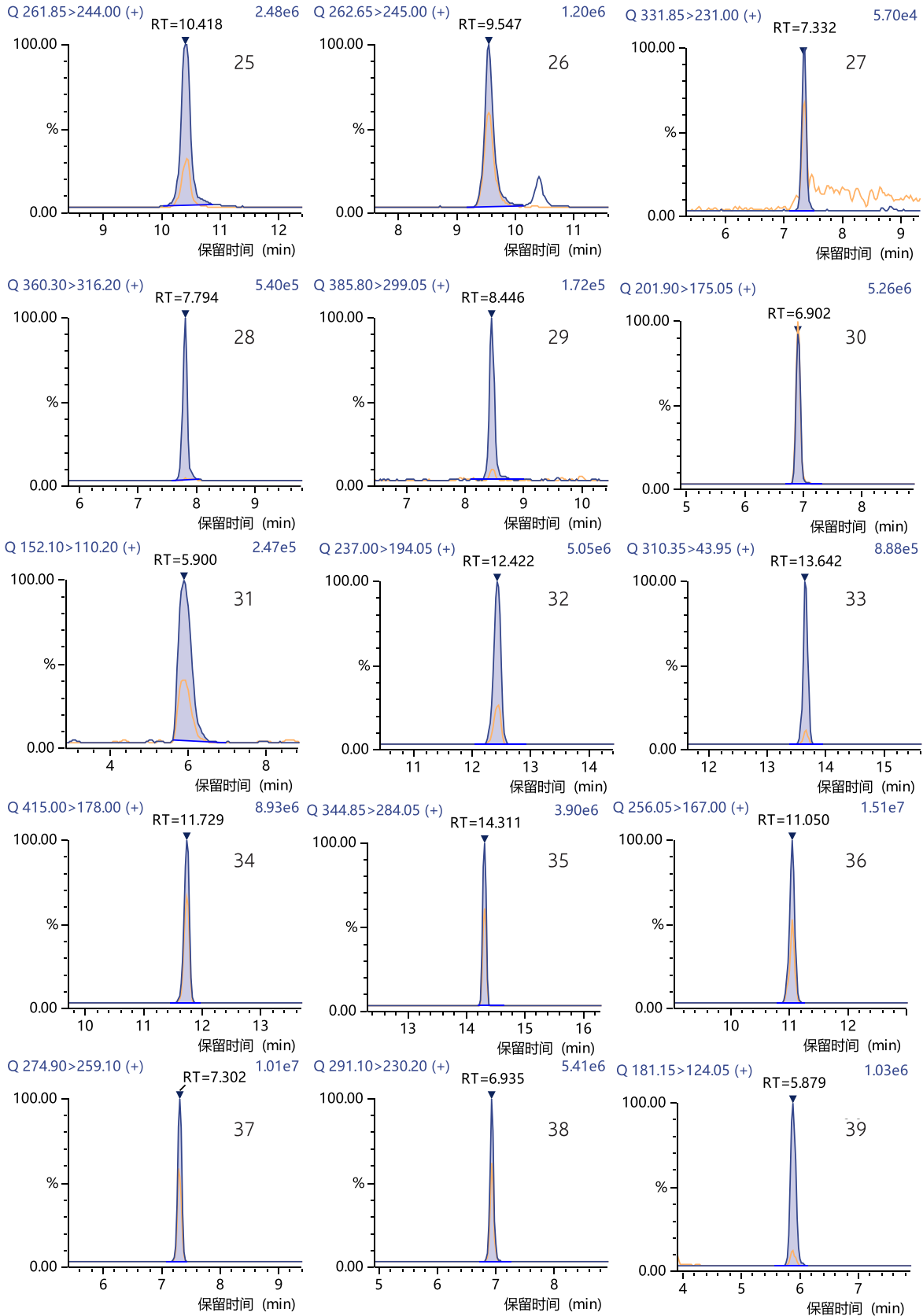


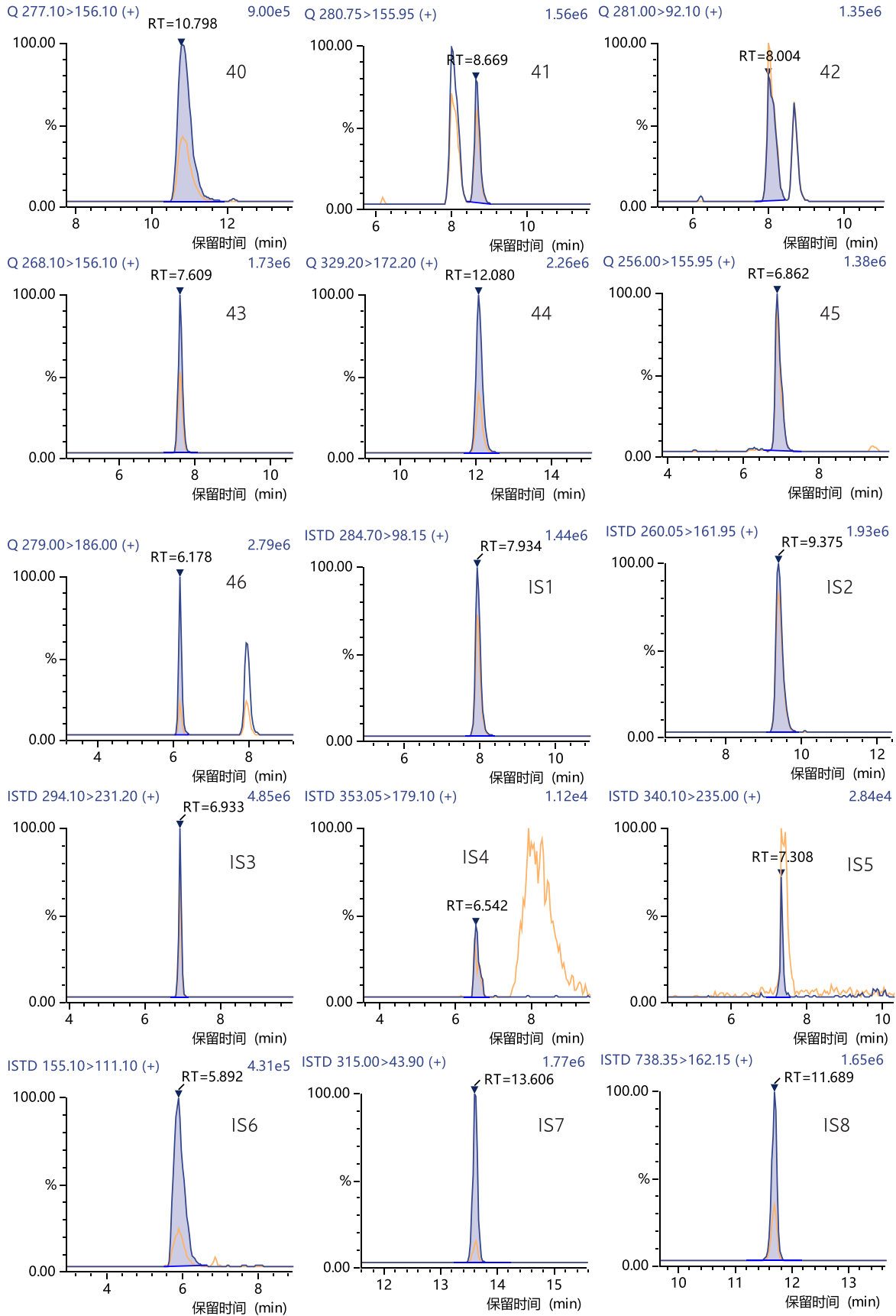
## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液的 MRM 色谱图









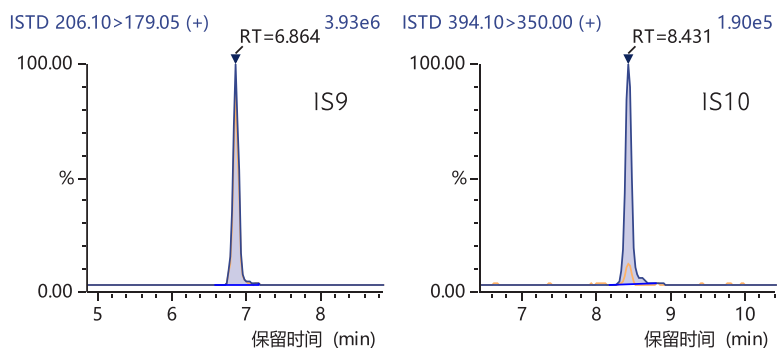


图1 PPCPs MRM 色谱图 (50 ng/L, 化合物 ID 号同表 3)

## 2.2 校准曲线

按照 1.2 项下分析条件, 标准系列溶液按照浓度从低到高的顺序依次上机测定, 以待测物峰面积与相应内标物质峰面积的比值为纵坐标, 其对应的质量浓度比为横坐标, 绘制校准曲线, 部分化合物校准曲线如图 3 所示。根据各化合物最低浓度点标样数据, 以 3 倍信噪比计算 46 种 PPCPs 检出限, 各化合物检出限及线性相关系数如表 4 所示。

表 4 各组分相关系数及检出限

序号	化合物名称	线性范围 (ng/L)	相关系数 (r)	检出限 (ng/L)	序号	化合物名称	线性范围 (ng/L)	相关系数 (r)	检出限 (ng/L)
1	青霉素 G	5-500	0.9994	2	24	氟甲喹	0.2-200	0.9993	0.1
2	氨苄西林	5-500	0.9984	2	25	噻嗪酸	0.2-200	0.9980	0.1
3	苯唑西林	1-500	0.9987	0.5	26	西诺沙星	0.5-500	0.9999	0.2
4	氯唑西林	5-500	0.9995	2	27	环丙沙星	5-500	0.9954	2
5	头孢拉定	5-500	0.9987	2	28	恩氟沙星	1-500	0.9984	0.5
6	头孢氨苄	5-500	0.9999	2	29	沙拉沙星	2-500	0.9990	1
7	头孢噻唑	5-500	0.9994	2	30	噻菌灵	0.5-500	0.9985	0.2
8	红霉素	0.5-500	0.9962	0.2	31	对乙酰氨基酚	5-500	0.9970	2
9	克拉红霉素	0.5-500	0.9969	0.2	32	卡马西平	0.5-200	0.9990	0.2
10	泰乐菌素	0.5-500	0.9963	0.2	33	氟西汀	1-100	0.9998	0.5
11	磺胺醋酰	5-500	0.9983	2	34	地尔硫卓	0.2-50	0.9982	0.1
12	磺胺吡啶	0.5-500	0.9997	0.2	35	脱氢硝苯地平	0.2-50	0.9987	0.1
13	磺胺嘧啶	0.5-500	0.9984	0.2	36	苯海拉明	0.1-50	0.9985	0.02
14	磺胺甲噁唑	0.5-500	0.9984	0.2	37	奥美普林	0.05-100	0.9989	0.02
15	磺胺甲基嘧啶	0.5-500	0.9992	0.2	38	甲氧苄啶	0.2-500	0.9994	0.1
16	磺胺二甲嘧啶	0.5-500	0.9998	0.2	39	1,7-二甲基黄嘌呤	0.2-500	0.9994	0.1
17	磺胺二甲嘧啶	0.5-500	0.9997	0.2	40	苯甲酰磺胺	0.5-500	0.9992	0.2
18	磺胺对甲氧嘧啶	0.5-500	0.9993	0.2	41	磺胺间甲氧嘧啶	0.5-500	0.9992	0.2
19	磺胺氯噻嗪	0.5-500	0.9996	0.2	42	磺胺甲氧噻嗪	0.5-500	0.9991	0.2
20	磺胺喹噁啉	0.5-500	0.9994	0.2	43	磺胺二甲唑	0.5-500	0.9999	0.2
21	磺胺间二甲氧嘧啶	0.5-500	0.9989	0.2	44	磺胺吡唑	0.5-500	0.9993	0.2

22	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.5-500	0.9993	0.2	45	磺胺噻唑	0.5-500	0.9999	0.2
23	磺胺苯吡唑	0.5-500	0.9995	0.2	46	磺胺索嘧啶	0.5-500	0.9990	0.2

### 2.3 重复性

按照 1.3 步骤配制不同浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。46 种 PPCPs 的保留时间和峰面积的 RSD 分别不超过 0.41% 和 6.14%，数据表明方法重复性良好。

### 2.4 基质加标实验及样品测试

取样品，按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，各加标回收点平行测定 3 次。其中样品中未检出 46 种 PPCPs。加标样品测试结果显示：46 种 PPCPs 的加标回收率在 68.3~128.5% 之间，相对标准偏差在 1.07~7.99% 之间，说明本方法准确性较好。

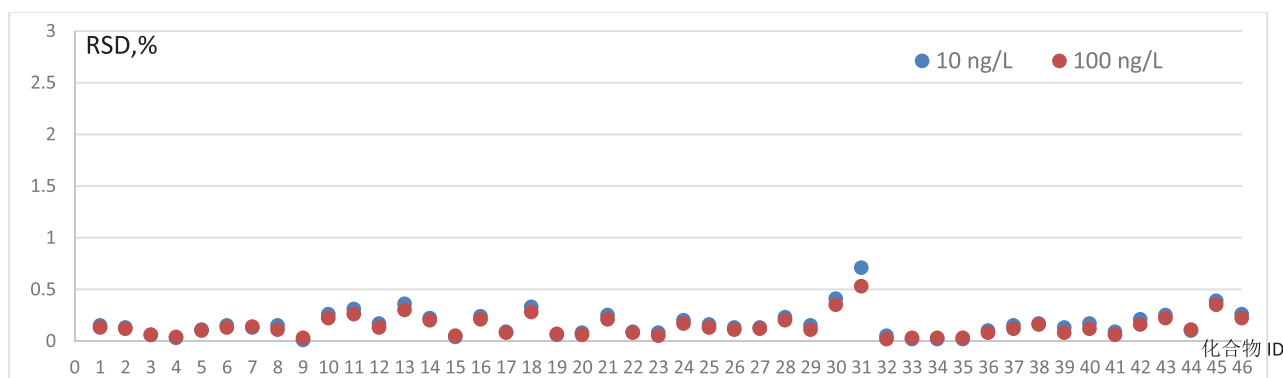


图 2 PPCPs 保留时间重复性 (化合物 ID 号同表 3)

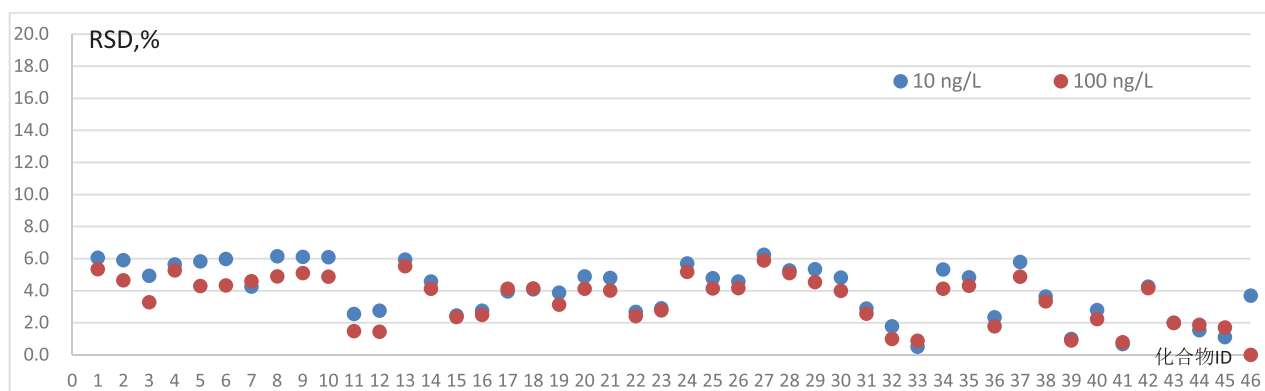


图 3 PPCPs 峰面积重复性 (化合物 ID 号同表 3)

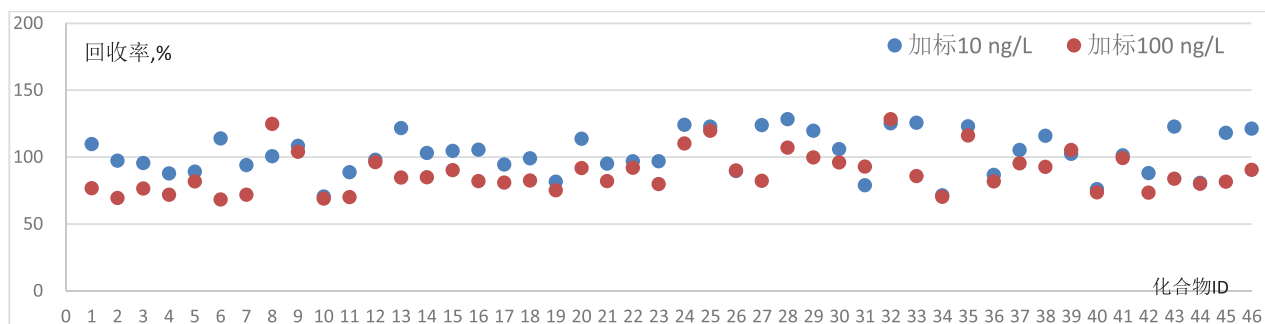


图 4 PPCPs 加标回收率 (化合物 ID 号同表 3)

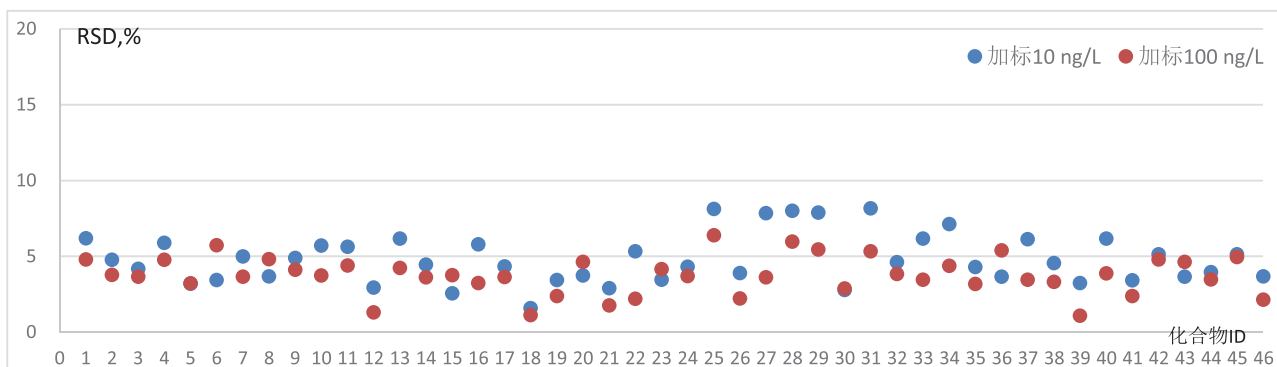


图5 PPCPs 加标回收 RSD( 化合物 ID 号同表3)

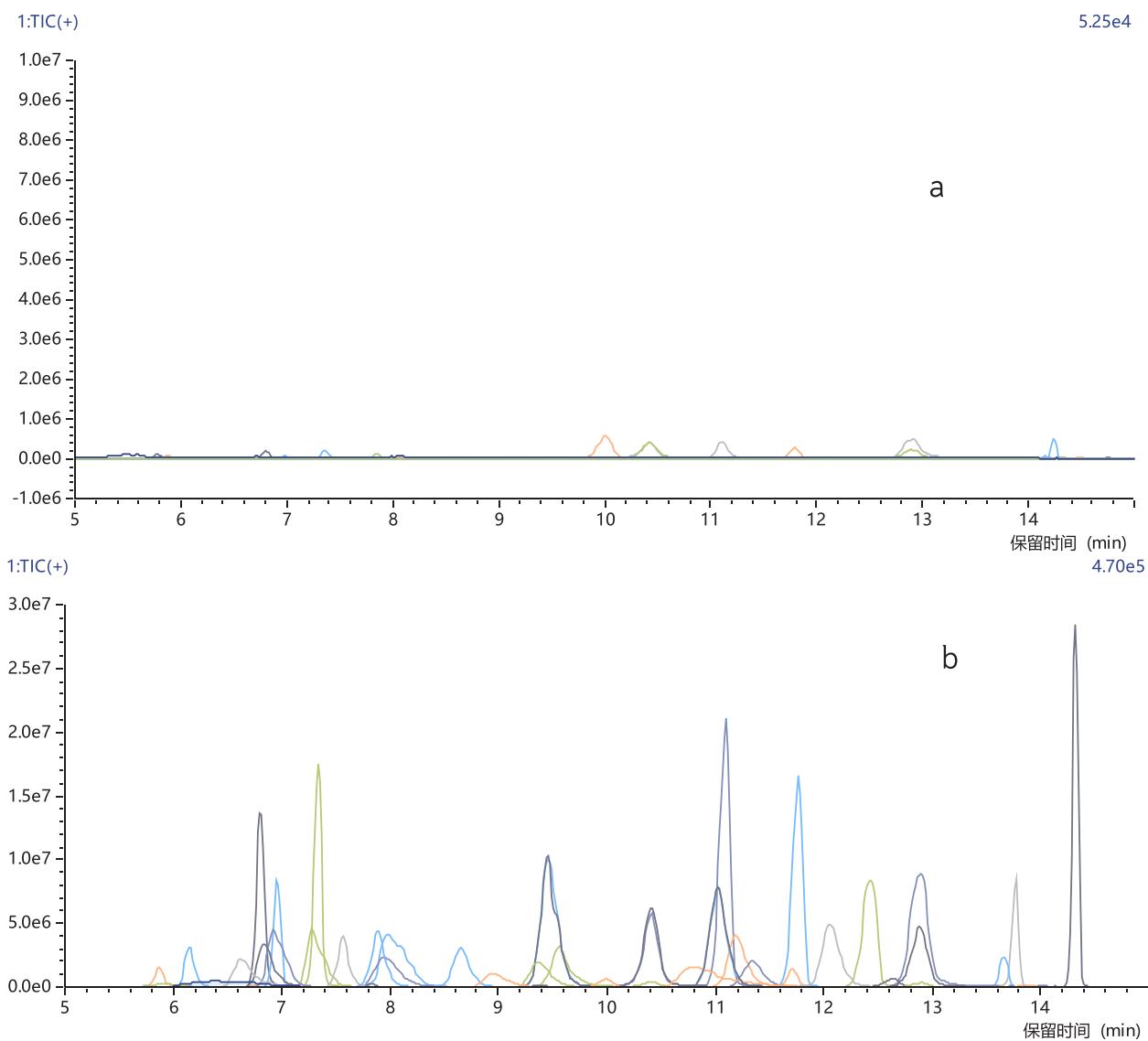


图6 生活饮用水样品 (a) 与加标样品 (b) 色谱图

## ■ 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，建立一种简便、快速的生活饮用水中 46 种 PPCPs 检测方法。该方法采用在线 SPE 富集，大大简化样品前处理，该方法可以为生活饮用水中 PPCPs 污染物检测提供很好的借鉴和参考。

岛津应用云

