

# 液质联用法测定环境水样中 18 种磺胺及增效剂

## LCMSMS-956

**摘要：** 本文利用岛津三重四极杆液质联用仪，并参照生态环境部发布的《水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法》（征求意见稿），建立了海水、污水中磺胺类抗生素的分析方法。18 磺胺及增效剂在 2~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，线性关系良好，相关系数  $r$  均大于等于 0.995。在 0.01  $\mu\text{g/L}$  加标浓度下，18 磺胺及增效剂回收率分布在 70.0% ~ 112.0% 之间。

**关键词：** 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 水质 抗生素 磺胺 增效剂

### 技术特点：

- ❖ 生活污水、海水等高有机物、高盐水样未受明显干扰，方法抗污染性强；
- ❖ 三种  $m/z$  281（磺胺甲氧嘧啶等）、二种  $m/z$  311（磺胺地索辛等）同分异构体完全分离。

磺胺类抗生素，具有对氨基苯磺酰胺结构，被广泛应用于人体疾病治疗、水产品和畜类疾病预防和治疗过程，实际使用时常与抗菌增效剂甲氧苄氨嘧啶（TMP）联用，增强疗效。磺胺类抗生素半衰期短，但是持续大量使用，在环境中出现了“假持续”现象，进而呈现出环境持久性、生物累积性、长距离可迁移性等类似于持久性有机污染物的特点。

2023 年 10 月，生态环境部发布了《水质 18 种

磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法》（征求意见稿），规定了地表水、地下水、生活污水、工业污水以及海水中 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定参数，采用 HLB 固相萃取法或直接进样方式，液相色谱 - 串联质谱定量。

本文参考意见稿，建立了海水、污水中磺胺类抗生素的分析方法，该方法灵敏度高，重复性好，满足法规要求。

## ■ 实验条件

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 Nexera LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置如下：

系统控制器：	CBM-20A	柱温箱：	CTO-20A
输液泵：	LC-30AD×2	三重四极杆质谱仪：	LCMS-8050
自动进样器：	SIL-30AC	色谱工作站：	LabSolutions Ver 5.118

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Velox SP-C18（100 mm×2.1 mm I.D., 1.8  $\mu\text{m}$ ）  
（岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 227-32001-03）

流动相：A 相 -0.1% 乙酸水溶液；B 相 - 甲醇

柱温：35 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：2  $\mu\text{L}$

流速：0.3 mL/min

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 10%，时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	Command	Value
0.20	泵	B. Conc	10
1.00	泵	B. Conc	25
4.00	泵	B. Conc	30
4.50	泵	B. Conc	60
7.00	泵	B. Conc	60
7.10	泵	B. Conc	10
10.00	控制器	Stop	

## 质谱条件

离子源 : ESI +	DL 管 温 度 : 250°C
接口电压 : 4.5 kV	加热模块温度 : 400°C
雾化气 : 氮气 3.0 L/min	接 口 温 度 : 300°C
加热气 : 空气 10 L/min	干 燥 气 : 氮气 10 L/min
碰撞气 : 氩气 (230 kPa)	MRM 参 数 : 见表 2

表 2 MRM 参数

序号	目标物	保留时间 (min)	前体离子 (m/z)	产物离子 1 (m/z)	产物离子 2 (m/z)	CE1 (eV)	CE2 (eV)	内标组
1	磺胺醋酰	2.050	215.0	156.0*	108.0	-11	-19	磺胺吡啶 C6
2	磺胺吡啶	3.212	250.0	156.0*	92.0	-16	-16	磺胺吡啶 C6
3	磺胺嘧啶	2.511	251.1	92.1*	156.1	-27	-15	磺胺吡啶 C6
4	磺胺噻唑	2.914	256.0	156.0*	108.1	-15	-24	磺胺吡啶 C6
5	磺胺甲基嘧啶	3.578	265.1	108.1*	156.0	-26	-18	磺胺吡啶 C6
6	磺胺对甲氧嘧啶	5.880	281.0	156.0*	108.0	-17	-26	磺胺地索辛 C6
7	磺胺甲氧基吡嗪	5.584	281.1	92.1*	156.1	-29	-16	磺胺地索辛 C6
8	磺胺甲氧嘧啶	4.595	280.8	156.0*	108.1	-18	-25	磺胺地索辛 C6
9	甲氧苄啶	5.152	291.2	261.1*	230.2	-25	-23	甲氧苄氨嘧啶 C6
10	磺胺甲噻二唑	4.916	271.1	156.0*	108.2	-15	-24	磺胺地索辛 C6
11	磺胺二甲嘧啶	5.238	278.9	186.0*	92.1	-17	-31	磺胺地索辛 C6
12	磺胺二甲异恶唑	5.994	268.0	156.0*	92.1	-13	-27	磺胺地索辛 C6
13	磺胺氯吡嗪	5.761	284.6	156.0*	92.1	-16	-29	磺胺地索辛 C6
14	磺胺甲恶唑	5.834	253.7	156.0*	92.1	-17	-28	磺胺地索辛 C6
15	磺胺地索辛	6.707	311.0	156.0*	108.0	-21	-28	磺胺地索辛 C6
16	磺胺邻二甲氧嘧啶	6.008	310.9	156.0*	92.1	-22	-31	磺胺地索辛 C6
17	磺胺苯酰	6.162	276.8	156.0*	108.0	-13	-23	磺胺地索辛 C6
18	磺胺苯吡唑	6.375	315.0	156.0*	92.1	-21	-27	磺胺地索辛 C6
19	磺胺喹恶啉	6.978	301.0	156.0*	108.0	-17	-27	磺胺地索辛 C6

20	磺胺吡啶 C <sub>6</sub> <sup>13</sup>	3.214	256.0	162.0	-16	内标
21	甲氧苄氨嘧啶 C <sub>6</sub> <sup>13</sup>	5.147	294.0	261.0	-26	内标
22	磺胺地索辛 C <sub>6</sub> <sup>13</sup>	6.707	317.0	162.0	-21	内标

\* 表示定量离子

### 1.3 标准溶液的配制

中间工作液：取混标母液（100 μg/mL）100 μL，以乙腈定容至 1 mL，即为中间工作液 10 μg/mL；

内标工作液：取内标母液（100 μg/mL）适量，甲醇稀释至 1 μg/mL；

标准曲线：取中间工作液适量，配制目标化合物的质量浓度分别为 2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 和 200 μg/L 的标准曲线溶液，分别取 1.0 mL 制备好的标准系列，加入内标使用液 50.0 μL，混匀待测。

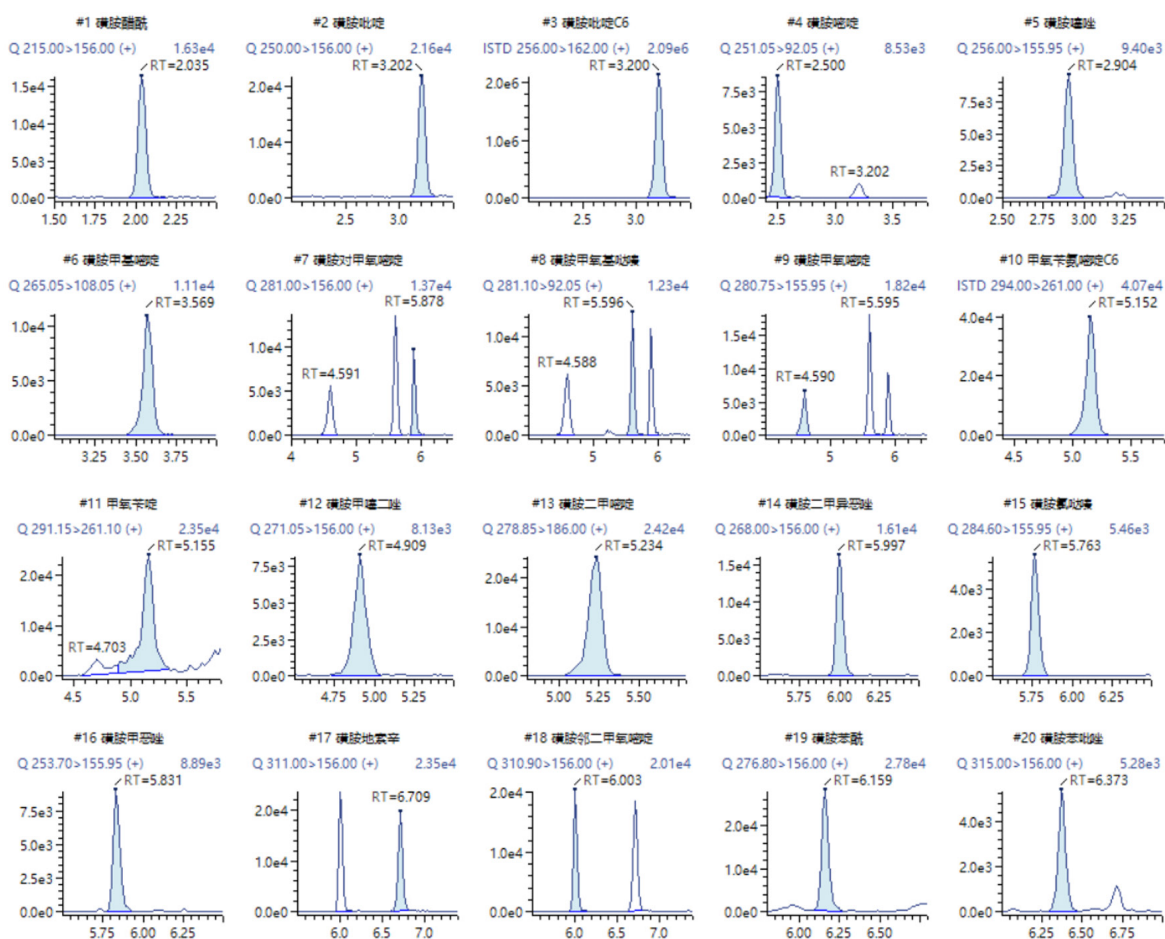
### 1.4 样品前处理

0.5 L 水样经 PTFE 滤膜过滤，加入 500 mg EDTANa<sub>2</sub>，混匀。SHIMSEN Styra HLB (500 mg/6 mL, P/N: 380-00855-03, SGLC) 固相萃取柱经甲醇、水活化后，以 10-15 mL/min 上样，10 mL 水清洗，吹干，以 8 mL 甲醇洗脱，洗脱流速 3 mL/min，收集洗脱液，氮吹至近干，甲醇定容至 1.0 mL。加内标工作液 50 μL 待测。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液 MRM 色谱图

1.0 μg/L 混标上机测定，谱图如下所示，磺胺甲氧嘧啶、磺胺地索辛等 2 组同分异构体分离良好。



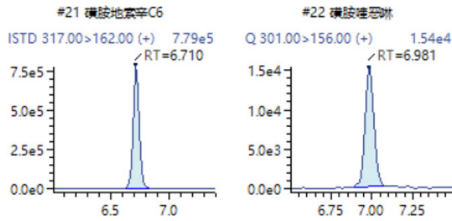


图 1 1.0 µg/L 混合标准溶液 MRM 色谱图

## 2.2 校准曲线及灵敏度

将 2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L 和 200 µg/L 的校准曲线溶液工作溶液上机测试，内标法定量。以浓度比为横坐标，面积比为纵坐标，绘制校准曲线如下图所示，相关系数  $r$  均  $\geq 0.995$ ，校准曲线方程及相关系数如下表所示。取空白样品 7 份，加标 0.010 µg/L，上机测定，以  $MDL=3.14 \times S$ ， $LOQ=4 \times MDL$ ，计算检出限、测定下限。方法检出限为 0.002 ~ 0.006 µg/L，定量限为 0.008 ~ 0.024 µg/L。如下表 3 所示。

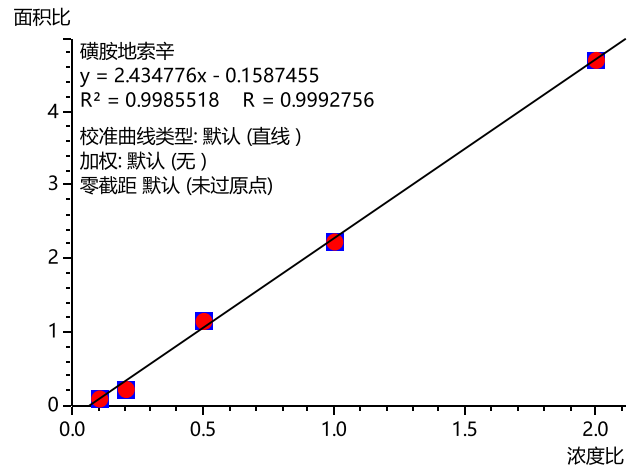
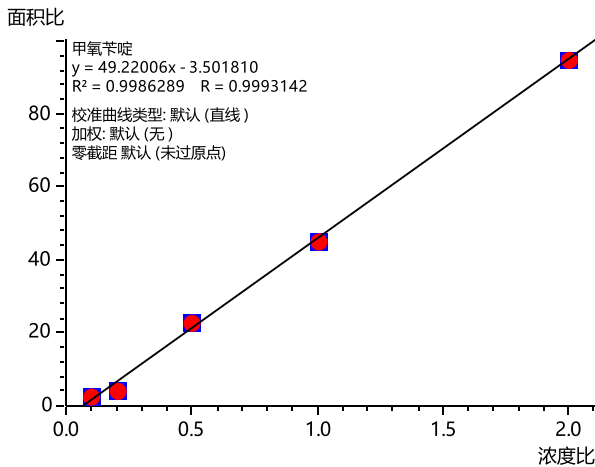
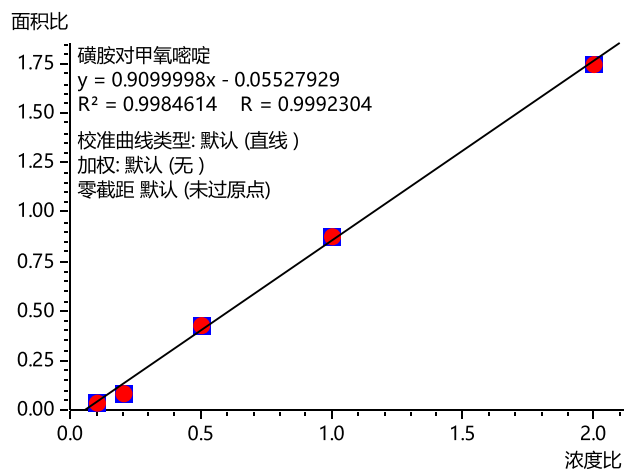
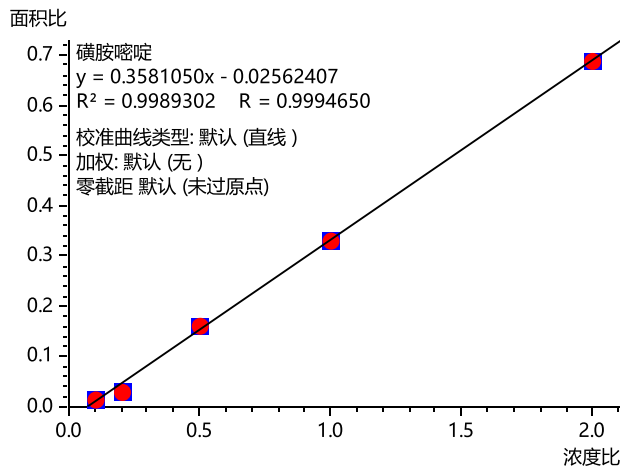


图 2 校准曲线图 (部分)

表 2 校准曲线结果

序号	目标物	相关系数 r	检出限 $\mu\text{g/L}$	测定下限 $\mu\text{g/L}$
1	磺胺醋酰	0.999	0.003	0.012
2	磺胺吡啶	0.999	0.006	0.024
3	磺胺嘧啶	1.000	0.002	0.008
4	磺胺噻唑	0.999	0.002	0.008
5	磺胺甲基嘧啶	0.999	0.005	0.02
6	磺胺对甲氧嘧啶	0.999	0.003	0.012
7	磺胺甲氧基哒嗪	0.998	0.002	0.008
8	磺胺甲氧嘧啶	0.998	0.002	0.008
9	甲氧苄啶	0.999	0.002	0.008
10	磺胺甲噻二唑	1.000	0.002	0.008
11	磺胺二甲嘧啶	0.998	0.003	0.012
12	磺胺二甲异恶唑	0.999	0.002	0.008
13	磺胺氯哒嗪	0.999	0.002	0.008
14	磺胺甲恶唑	0.997	0.002	0.008
15	磺胺地索辛	0.999	0.002	0.008
16	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.999	0.002	0.008
17	磺胺苯酰	0.999	0.002	0.008
18	磺胺苯吡唑	0.995	0.002	0.008
19	磺胺喹恶啉	1.000	0.003	0.012

### 2.3 加标回收率

以海水样品为基质，进行加标回收率考察，加标浓度为  $0.010 \mu\text{g/L}$ ，平行测定 6 次，实测加标回收率在 70.0% ~ 112.0% 之间，精密度在 4.3% ~ 22.0% 之间。如下表 3 所示。

表 3 回收率考察结果

序号	目标物	加标回收率	RSD%	序号	目标物	加标回收率	RSD%
1	磺胺醋酰	70.0	9.3	11	磺胺氯哒嗪	90.0	8.5
2	磺胺嘧啶	71.7	22.0	12	磺胺甲恶唑	100.0	6.5
3	磺胺噻唑	85.0	6.8	13	磺胺对甲氧嘧啶	90.0	6.0
4	磺胺吡啶	105.0	4.3	14	磺胺邻二甲氧嘧啶	96.7	6.9
5	磺胺甲基嘧啶	76.7	15.0	15	磺胺二甲异恶唑	88.3	7.2
6	甲氧苄啶	108.0	7.0	16	磺胺苯酰	103.0	6.1
7	磺胺甲氧嘧啶	112.0	4.5	17	磺胺苯吡唑	112.0	5.3
8	磺胺甲噻二唑	86.7	5.5	18	磺胺地索辛	85.0	6.9
9	磺胺二甲嘧啶	91.7	5.6	19	磺胺喹恶啉	71.7	7.9

## ■ 结论

本文参照《水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(征求意见稿), 利用三重四极杆液质联用仪建立了 18 种磺胺及增效剂的测定方法。2~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数  $r$  均大于等于 0.995。在 0.010  $\mu\text{g/L}$  加标浓度下, 海水中磺胺类抗生素回收率分布在 70.0% ~ 112.0% 之间。该方法适用于环境水质分析。

岛津应用云

