

全自动在线固相萃取分析系统 (AOE) 数据集册

— 新污染物、毒情监测 —



前言

随着我国经济的高速发展，现代生活中公共卫生问题如环境污染等日益突出，需要对环境样品中一些特定的化合物进行分析检测以解决相应问题，这些目标分析物的浓度往往多为微量甚至痕量，样品基质也十分复杂，需要对样品进行前处理操作。传统的样品前处理方法主要有液液萃取（LLE）、固相萃取（SPE）、QuEChERS 法等，在这些前处理方法中，固相萃取以其在净化和富集方面的优势被广泛使用。固相萃取可分为离线固相萃取和在线固相萃取两种操作方式。离线固相萃取萃取柱填料选择丰富、规格多样及灵活性好，但存在萃取柱单次使用、步骤繁琐、大样本量操作时费时费力、误差大等缺点。与离线固相萃取相比，在线固相萃取技术萃取柱可重复使用、可实现全自动前处理、避免人工操作带来的误差。

在线固相萃取技术是近年来热门的样品前处理技术，在多个分析领域中，被越来越多的用于代替传统的离线固相萃取，特别是大体积水样的分析。这种技术既能满足“mL”级样品的直接进样分析，又能保证目标分析物的富集效果，同时还具有自动化程度高、溶剂消耗少且稳定性好的特点。由于所需耗材和硬件都基于商品化产品，方法建立后容易进行推广和复制。

作为全球著名的分析仪器综合生产厂商，岛津自 1875 年成立以来，始终秉承创业宗旨“以科学技术向社会做贡献”的宗旨，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。针对微量甚至痕量分析物检测中的技术难点，推出全自动固相萃取分析系统（AOE 系统）。该系统将样品前处理、超高效液相色谱分离、质谱或光谱检测、数据处理等高度集成，轻松实现自动化分析，有效提升实验效率，同时大大减少了人为操作的不可控因素，降低样品分析成本。

本文集介绍岛津全自动固相萃取分析系统（AOE 系统）的硬件、原理和特点，并收录了利用该系统结合国内外水中有机污染物及毒品检测热点方向的应用报告，供相关工作人员参考。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目录

第 1 章 AOE 系统介绍	1
1.1 AOE 系统硬件	1
1.2 工作原理	1
1.3 系统特点	2
第 2 章 AOE 系统在水质检测中的应用	4
AOE-LC-MSMS 联用分析饮用水中 23 种全氟化合物	5
AOE-LC-MSMS 联用分析生活饮用水中 46 种 PPCPs (GB/T 5750-2023)	13
AOE-LC-MSMS 联用检测饮用水中 39 种 PPCPs 残留 (酸性上样)	25
AOE-LC-MSMS 联用检测饮用水中 25 种 PPCPs 残留 (碱性上样)	34
AOE-LC-MSMS 联用检测地下水中 68 种抗生素类新污染物	42
AOE-LC-MSMS 联用分析饮用水中 9 种双酚类化合物	54
AOE-LC-MSMS 联用检测饮用水中 7 种农药残留 (EPA543)	59
AOE-LC-MSMS 联用检测水质中农药指标(CJ/T 141-2018)	65
AOE-LC-MSMS 联用分析环境水中菊酯类农药	71
AOE-LC-MSMS 联用分析环境水中有机磷农药	76
第 3 章 AOE 系统在生活污水中毒品检测中的应用	81
AOE-LC-MSMS 联用分析水样中 70 种精神活性物质和代谢物及可替宁	82
AOE-LC-MSMS 联用检测生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸	94
AOE-LC-MSMS 联用分析污水中 7 种芬太尼类物质	99
AOE-LC-MSMS 联用检测污水中二甲基色胺等色胺类致幻剂	104
AOE-LC-QTOF 联用快速筛查生活污水中毒物药物	110

第 1 章 AOE 系统介绍

1.1 AOE 系统硬件

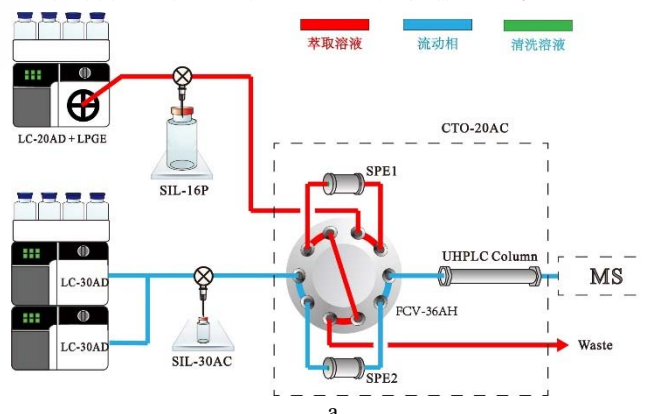
岛津全自动在线固相萃取分析系统（AOE 系统）由大体积进样专用进样器（SIL-16P）、带有溶剂选择阀的输液泵（LC-20AD with LPGE unit）、切换阀（FCV-36AH）和超高效液相色谱系统（Nexera LC-40）构成。本系统可配置二极管阵列检测器（SPD-M20A）、紫外检测器（SPD-20A, SPD-20AV）荧光检测器（RF-20AXS）、质谱检测器（LCMS-8040, LCMS-8045, LCMS-8050, LCMS-8060NX）。



图 1. 岛津 AOE 系统仪器图与专利授权证书（专利号：ZL 2017 1 0854264.7）

1.2 工作原理

样品分析从样品取样开始，样品由进样器 SIL-16P 取样。带有低压梯度比例阀的输液泵（LC-20AD）设置为输送高比例水相，推送样品至固相萃取柱 SPE 1 上，目标分析物被 SPE1 吸附。十通阀位置切换，Nexere UHPLC 系统采用梯度洗脱将目标分析物由 SPE 1 洗脱到 UHPLC 分析柱上，完成色谱峰的重聚焦和分离。在 SPE 1 洗脱的同时，带有低压梯度比例阀的输液泵分别输送有机溶剂和水，完成固相萃取柱 SPE 2 再生和平衡过程，准备下一个样品分析。整个系统如此交替循环进行。



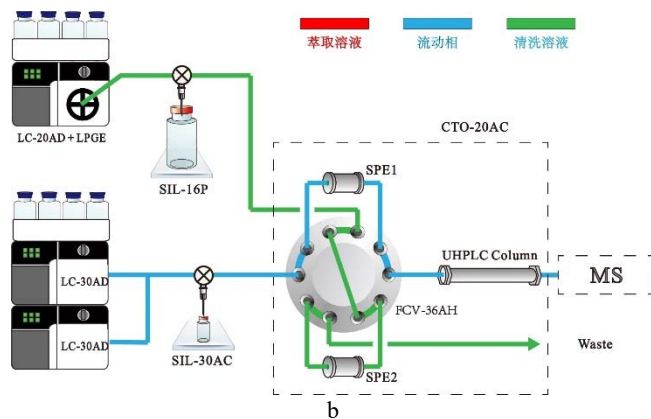


图 2. 岛津 AOE 系统工作原理 (a 为样品加载, b 为样品洗脱及 SPE 2 再生和平衡)

1.3 系统特点

岛津 AOE 系统作为水样中超痕量有机物分析极具前景的分析技术, 不仅自动化程度高, 而且还具有以下特点。

1.3.1 在线富集保障灵敏度大幅提升

在线固相萃取技术可允许“mL”级样品直接进样分析, 通过高倍浓缩, 可以有效提升系统灵敏度。以敌敌畏为目标分析物, UHPLC 系统分析 1 ng/mL 溶液未见色谱峰, AOE 系统分析 40 pg/mL 溶液 (进样 5 mL) 可见明显色谱峰。

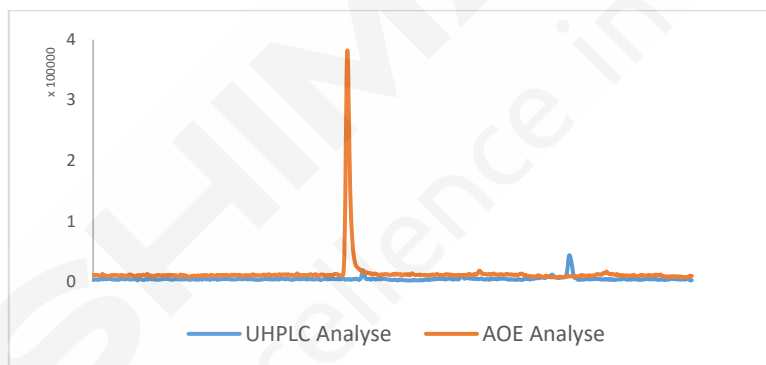


图 3. 敌敌畏在 UHPLC 系统和 AOE 系统分析对比

1.3.2 灵活设定进样体积

AOE 系统配有高精度的进样系统, 不仅满足更宽范围的进样需求, 固相萃取良好的富集性能, 为分析工作的前处理优化和灵敏度提升扫清障碍。

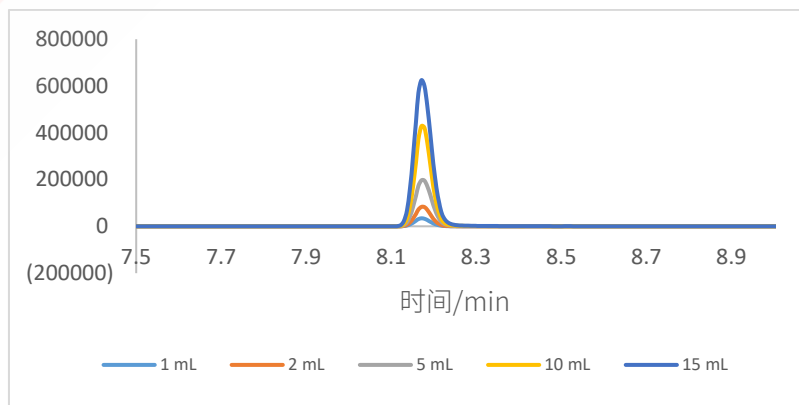


图 4. 不同进样体积下目标物色谱图

1.3.3 在线双 SPE 设计

样品分析过程中，在目标分析物由 SPE1 洗脱至 UHPLC 色谱柱分离时，固相萃取柱 SPE 2 同时进行柱再生和柱平衡，通过十通阀的切换，两根 SPE 柱交替使用，可以有效减少单个样品分析时间，提高分析效率。

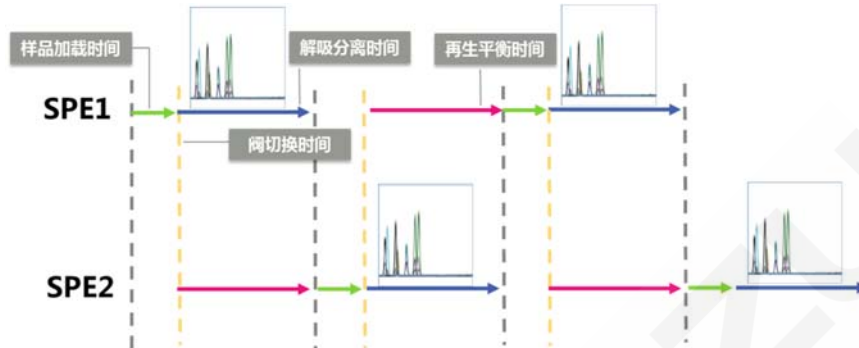


图 5. 样品分析过程示意图

1.3.4 一机多用，自由切换

AOE 系统将在线固相萃取部分与超高效液相色谱部分有效区分，同时完整保留了岛津 Nexera LC-40 超高效液相色谱系统的模块和功能，可通过工作站软件选择不同的仪器链接，轻松切换不同分析系统，轻松满足不同的分析需求。

1.3.5 节省样品分析时间

相比离线的手动 SPE 操作，AOE 在线固相萃取分析系统能够大幅节省水体样品分析的时间成本。与传统离线 SPE 处理方法相比，使用 AOE 系统可提升约 80% 分析效率。



图 6. AOE 系统分析样品用时与离线 SPE 方法样品分析用时对比

第 2 章 AOE 系统在水质检测中的应用



全氟和多氟烷基化合物 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 是一类人工合成的有机氟化物, 其结构上至少存在一个完全氟化的甲基 ($-\text{CF}_3$) 或亚甲基 ($-\text{CF}_2-$) 碳。长期的生产使用使得 PFAS 不断在环境中积累, 结合其生物累积性与生物毒性, PFAS 暴露所引发的环境与健康风险已在世界范围内引起关注。

药物和个人护理用品 (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCP) 作为一类新兴污染物日益受到人们的关注。PPCPs 种类繁多, 包括各类抗生素、止痛药、降压药、避孕药、催眠药、减肥药、发胶、染发剂、香水和杀菌剂等, PPCPs 随着人们的使用进入环境。有机农药伴随着现代农业生产过程, 这些农药残留物通过水循环过程进入地表水、地下水等环境水体。这些有机污染物进入环境水里后通常以痕量浓度存在于地表水中, 对饮用水安全产生潜在危害, 快速、准确、覆盖面广的分析方法是保障饮用水安全的重要武器。

有机污染物进入水体后, 通常浓度极低, 一般在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 水平, 通常无法直接分析检测。在线固相萃取技术是将固相萃取装置与高效液相色谱仪联用成为一个分析系统, 通过输液泵推送液体完成样品上样和洗脱, 靠切换阀来实现样品富集和分析的转换。在线固相萃取技术可允许“mL”级水样品直接进样分析, 既保证样品的富集效果, 又易与 LC-MS/MS 技术直接联用, 通过程序控制实现全自动样品前处理, 大幅降低检测限, 非常适用于痕量有机污染物分析。

本章收录利用岛津 AOE 系统+LCMSMS 分析全氟化合物、PPCPs 和有机农药的应用报告及发表文章 10 篇, 供相关参考。

AOE-LC-MSMS 联用分析饮用水中 23 种全氟化合物

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪联用建立了饮用水中全氟化合物的定量分析方法。本方法分析时间为 16 min，方法中包含饮用水的上样、富集和分析测定过程。方法学参数表明，在线性范围内相关性良好，实验中保留时间精密度相对标准偏差为 0.06%~0.17%之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 2.15%~14.65%间。不同浓度加标回收实验中，各化合物的平均加标回收率在 79.4%~151.7%，满足定量要求。

关键词：AOE +LC-MS/MS 全氟化合物 饮用水

技术特点：

- ❖ Online SPE 和 LC-MS/MS 在线联用，实现饮用水样品自动化前处理-高灵敏分析过程。
- ❖ 分析目标物覆盖 DB 32/T 4004-2021 的 17 种全氟化合物

全氟化合物(perfluorocarbons, PFASs)由于独特的物理化学性质，如降低表面张力、较好的稳定性、疏水性以及亲水性，被应用于消防材料、工业表面活性剂、杀虫剂以及纸张和纺织品表面处理剂等中。因其广泛的应用和较强的环境持久性，PFASs在全球范围内的空气、土壤、沉积物、野生动物甚至极地冰川等中被检出。PFASs具有极稳定的共价键在自然环境中不容易降解。PFASs一旦进入人体后，很难发生代谢反应排出体外，将在人体内发生蓄积，产生潜在的毒性作用。

全氟辛酸及其盐类和相关化合物(PFOA类)、全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOS类）被国际社会公认为“永久化学物质”，2022年国家将其纳入重点管控新污染物清单范围。

PFASs可以随地下水进行远距离迁移，在地下水和表层水中容易被检出。研究表明，世界各地PFOA和PFOS已经突破人工屏障（饮用水处理工艺），还被发现存在于经处理后的成品饮用水中。

本文利用岛津全自动在线固相萃取系统与三重四极杆质谱仪联用，建立一种简便、快速、准确的生活饮用水中全氟化合物的分析方法，供相关人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 AOE 系统和三重四极杆质谱 LCMS-8050，具体配置如下：

系统控制器	: CBM-20	输液泵	: LC-30D X3×2,
自动进样器	: SIL-30AC X3, SIL-16P	SPE 输液泵	: LC-20AD XR×2
柱温箱	: CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)		
色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.118	质谱仪	: LCMS-8050

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱条件 (SPE)

固相萃取柱 : Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L.×2.1 mm I.D., 20 μm)
SPE 输液泵 : A-水 (含缓冲盐) , B-甲醇

SPE 流速 : 初始流速为 0 mL/min, 初始流路为 A

进样体积 : 3000 μ L

表 1. SPE 时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
0.01	1.4	100	0
2.50	1.4	100	0
2.51	1.5	0	100
4.00	1.5	0	100
4.10	1.5	100	0
10.00	1.0	100	0
10.10	0.1	100	0

色谱条件 (UHPLC)

色谱柱 : Shim-pack Scepter C18-120(100mm \times 2.1 mm I.D., 1.9 μ m, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:227-31026-05)

流动相 : A 相-2mM 乙酸铵水溶液; B 相-乙腈

流速 : 0.3 mL/min

柱温 : 50 $^{\circ}$ C

初始阀位置 : 1

洗脱方式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 15%, 时间程序见表 2

表 2. 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
2.50	0.3	85	15
12.50	0.3	2	98
14.50	0.3	2	98
14.60	0.3	85	15

表 3. 切换阀时间程序

时间(min)	单元	处理命令	值
2.50	柱温箱	Oven Valve 2	0
14.00	柱温箱	Oven Valve 2	1

质谱条件

离子源 : ESI- 加热模块温度 : 400 $^{\circ}$ C
雾化气流速 : 3.0 L/min D L 温度 : 150 $^{\circ}$ C
加热气流速 : 10.0 L/min 接口温度 : 300 $^{\circ}$ C
干燥气流速 : 10.0 L/min 接口电压 : -1.0 kV
喷雾针位置 : +1 mm M R M 参数 : 见表 4

表 4. MRM 参数

ID	缩写	化合物	保留时间 (min)	类型	定量离子对	定性离子对	内标
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	5.224	Target	213.00>169.00	-	PFBA-IS
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	6.340	Target	263.00>219.00	263.00>69.00	PFPeA-IS

3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	7.067	Target	313.00>269.00	313.00>119.00	PFHxA-IS
4	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	7.144	Target	299.00>80.00	299.00>99.00	PFBS-IS
5	PFEESA	Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	7.465	Target	315.00>135.00	315.00>69.00	PFHpA-IS
6	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	7.644	Target	363.00>319.00	363.00>169.00	PFHpA-IS
7	PFPeS	Perfluorohexane sulfonate	7.797	Target	349.00>80.00	349.00>99.00	PFHpA-IS
8	PFOA	Perfluorooctanoic acid	8.171	Target	413.00>369.00	413.00>169.00	PFOA-IS
9	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	8.374	Target	399.00>80.00	399.00>99.00	PFHxS-IS
10	PFNA	Perfluorononanoic acid	8.675	Target	463.00>419.00	463.00>219.00	PFNA-IS
11	PFHpS	Perfluoroheptyl sulfonate	8.903	Target	449.00>80.00	449.00>99.00	PFDA-IS
12	PFDA	Perfluorodecanoic acid	9.160	Target	513.00>469.00	513.00>219.00	PFDA-IS
13	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	9.411	Target	499.00>80.00	499.00>99.00	PFOS-IS
14	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	9.646	Target	563.00>519.00	563.00>269.00	PFUdA-IS
15	PFNS	Perfluorononane sulfonate	9.902	Target	549.00>80.00	549.00>99.00	PFDoDA-IS
16	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	10.118	Target	613.00>569.00	613.00>269.00	PFDoDA-IS
17	PFDS	Perfluorodecyl sulfonate	10.373	Target	599.00>80.00	599.00>99.00	PFDoDA-IS
18	PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	10.573	Target	663.00>619.00	663.00>269.00	PFDoDA-IS
19	PFUnDS	Perfluoroundecanesulfonic acid	10.817	Target	649.00>80.00	649.00>99.00	PFTeDA-IS
20	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	11.004	Target	713.00>669.00	713.00>369.00	PFTeDA-IS
21	PFDoDS	Perfluorododecanesulfonic acid	11.229	Target	699.00>80.00	699.00>99.00	PFTeDA-IS
22	PFHxDA	Perfluoro-n-hexadecanoic acid	11.795	Target	813.00>769.00	813.00>369.00	PFTeDA-IS
23	PFODA	Perfluoro-noctadecanoic acid	12.458	Target	913.00>869.00	913.00>369.00	PFDoDA-IS
24	PFBA-IS		5.222	ISTD	217.00>172.00	----	
25	PFPeA-IS		6.339	ISTD	268.00>223.00	268.00>70.00	
26	PFHxA-IS		7.068	ISTD	315.00>270.00	315.00>119.00	
27	PFBS-IS		7.143	ISTD	302.00>80.00	302.00>99.00	
28	PFHpA-IS		7.643	ISTD	367.00>322.00	367.00>169.00	
29	PFOA-IS		8.170	ISTD	417.00>372.00	417.00>169.00	
30	PFHxS-IS		8.374	ISTD	403.00>84.00	403.00>103.00	
31	PFNA-IS		8.674	ISTD	468.00>423.00	468.00>219.00	
32	PFDA-IS		9.159	ISTD	515.00>470.00	515.00>219.00	
33	PFOS-IS		9.411	ISTD	503.00>79.95	503.00>99.05	
34	PFUdA-IS		9.645	ISTD	565.00>520.05	----	
35	PFDoDA-IS		10.118	ISTD	615.00>570.00	615.00>269.00	
36	PFTeDA-IS		11.004	ISTD	715.00>670.00	715.00>369.00	

2. 样品前处理

2.1 标准溶液配制

全氟化合物混合标准溶液和混合内标标准溶液，甲醇稀释溶解，放置于-20℃冰箱中保存。

2.2 实际样品前处理

向 4 mL 样品瓶中依次加入甲醇或者对应浓度的工作溶液、混合内标标准工作溶液和 4 mL 饮用水样品，涡旋混合均匀后即可上机分析。

3. 实验结果

3.1 色谱图

23种全氟化合物和内标的色谱图如图1所示，PFASs的峰形和分离度均表现良好。通过固相萃取富集后检测灵敏度大幅提升，部分物质线性最低点的色谱图见图2。

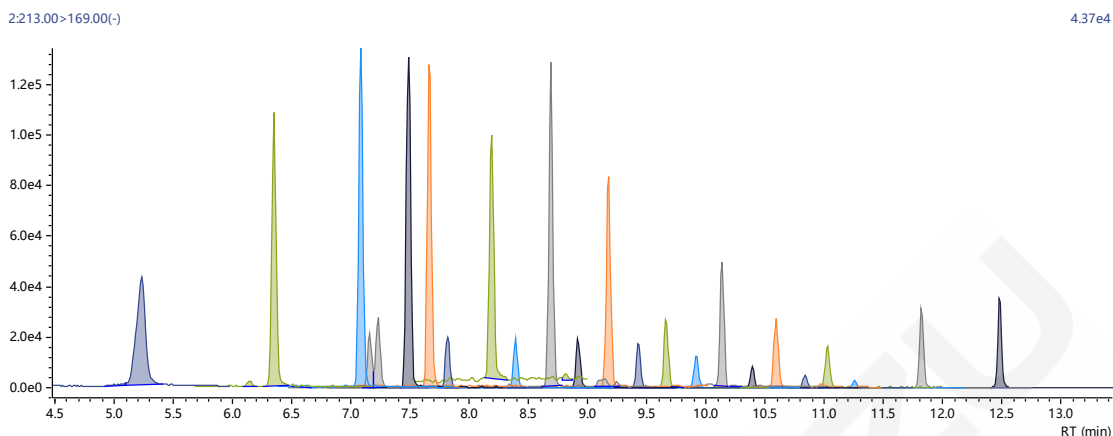
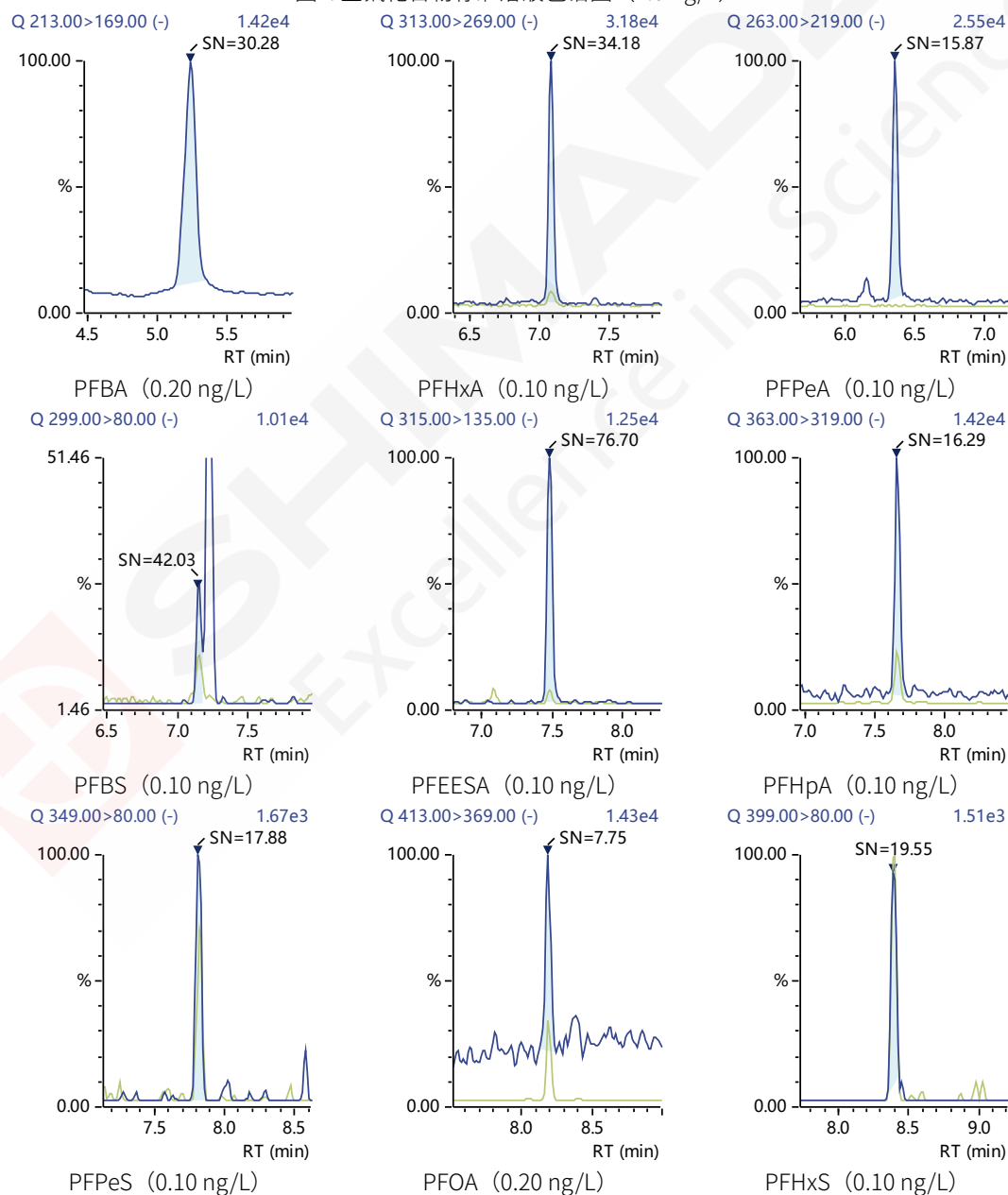
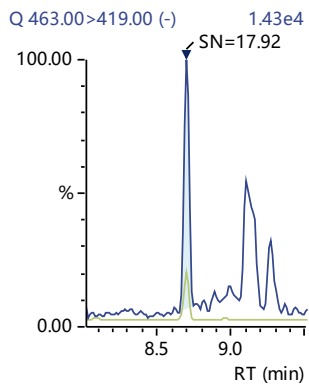
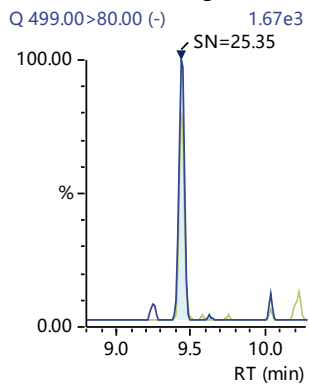


图1. 全氟化合物标准溶液色谱图 (1.0 ng/L)

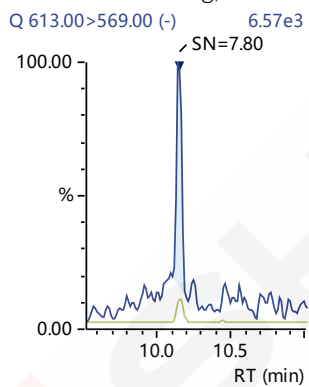




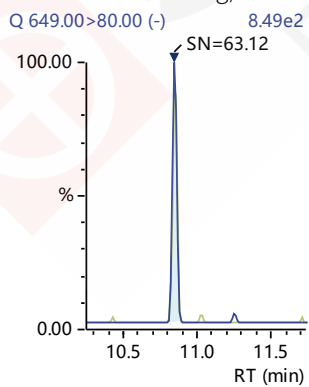
PFNA (0.10 ng/L)



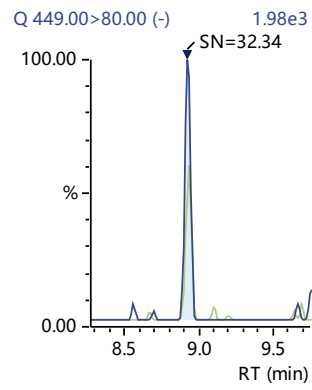
PFHpsS (0.10 ng/L)



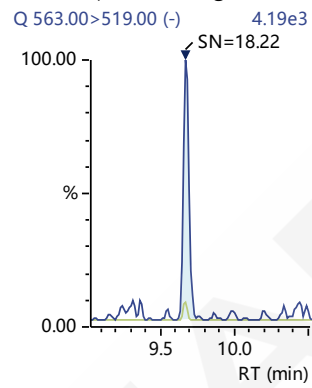
PFDoDA (0.10 ng/L)



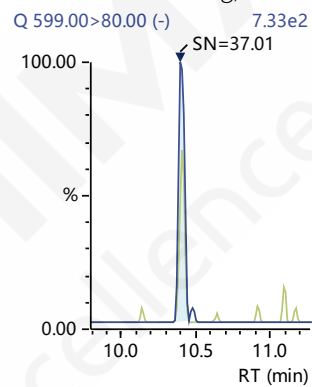
PFUnDS (0.10 ng/L)



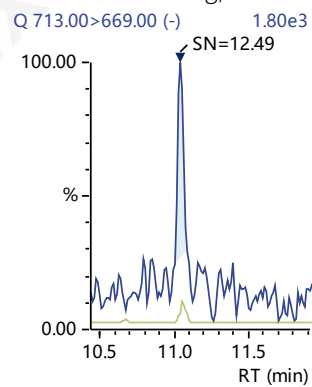
PFHpsS (0.10 ng/L)



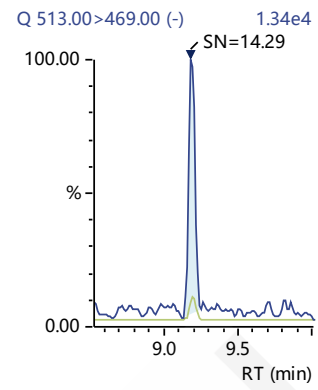
PFUnDA (0.10 ng/L)



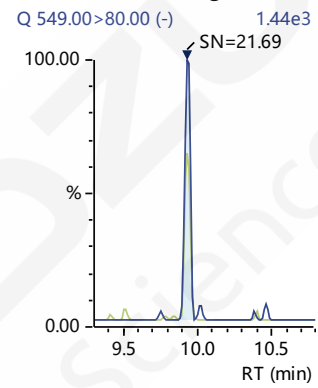
PFDS (0.10 ng/L)



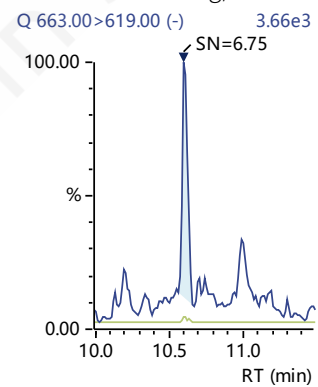
PFTeDA (0.10 ng/L)



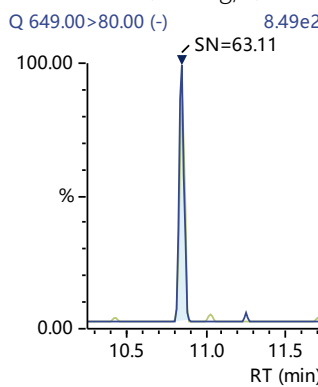
PFDA (0.10 ng/L)



PFNS (0.10 ng/L)



PFTTrDA (0.10 ng/L)



PFDoDS (0.20 ng/L)

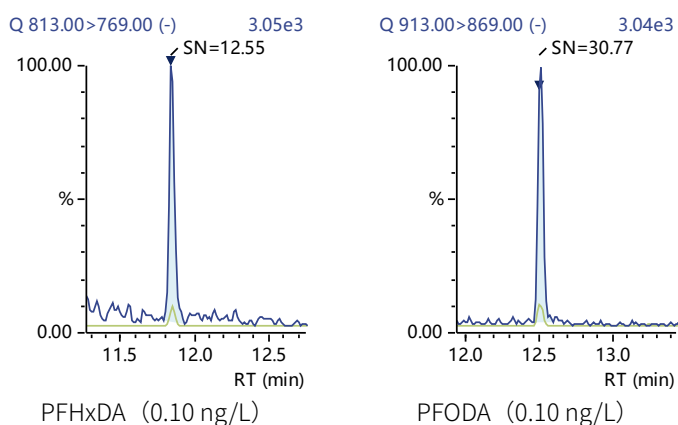


图 2.23 种全氟化合物在线定量下限的色谱图和信噪比 (SN)

3.2 校准曲线

配制并分析一系列浓度的标准溶液，采用内标法定量，以各化合物浓度为横坐标，化合物峰面积与内标峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线，各化合物的校准曲线相关系数、线性范围和准确度见表 5。

表 5. 校准曲线参数

ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R ²	准确度(%)	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R ²	准确度(%)
1	PFBA	0.2-50	0.9997	95.09-105.75	13	PFOS	0.1-50	0.9912	87.27-108.95
2	PFPeA	0.1-50	0.9971	93.06-107.06	14	PFUnDA	0.1-50	0.9941	89.26-110.78
3	PFHxA	0.1-50	0.9976	92.49-104.60	15	PFNS	0.1-50	0.9966	89.15-105.06
4	PFBS	0.1-50	0.9971	92.33-106.64	16	PFDoDA	0.1-50	0.9930	92.06-113.94
5	PFEESA	0.1-50	0.9963	90.35-108.66	17	PFDS	0.1-50	0.9935	88.87-112.00
6	PFHpA	0.1-50	0.9978	93.60-108.12	18	PFTTrDA	0.1-50	0.9954	93.03-112.50
7	PFPeS	0.1-50	0.9975	95.83-107.25	19	PFUnDS	0.2-50	0.9912	94.83-115.01
8	PFOA	0.1-50	0.9987	96.91-106.49	20	PFTeDA	0.1-50	0.9969	93.36-106.76
9	PFHxS	0.1-50	0.9980	94.51-106.55	21	PFDoDS	0.1-50	0.9908	92.78-113.39
10	PFNA	0.1-50	0.9983	93.88-104.88	22	PFHxDA	0.1-50	0.9943	88.73-113.71
11	PFHpS	0.1-50	0.9995	88.00-114.91	23	PFODA	0.1-50	0.9917	87.85-114.43
12	PFDA	0.1-50	0.9962	93.24-110.29					

3.3 精密度

分别对 2.5 ng/mL 和 10 ng/mL 的标准溶液进行 6 次重复测定，保留时间精密度相对标准偏差为 0.06%~0.17%之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 2.15%~14.65%之间，方法精密度良好，数据结果见附录表 6。

表 6. 精密度测试结果 (n=6)

ID	化合物	2.5 ng/L		10 ng/L		ID	化合物	5.0 ng/L		20.0 ng/L	
		保留时间 RSD%	RSD%	保留时间 RSD%	浓度 RSD%			保留时间 RSD%	浓度 RSD%	保留时间 RSD%	浓度 RSD%
1	PFBA	0.17	2.15	0.15	2.33	13	PFOS	0.15	8.37	0.11	7.98
2	PFPeA	0.09	2.98	0.06	3.20	14	PFUnDA	0.15	9.31	0.09	4.75
3	PFHxA	0.10	5.45	0.07	5.10	15	PFNS	0.15	9.33	0.10	11.5
4	PFBS	0.11	7.34	0.07	6.15	16	PFDoDA	0.15	5.51	0.10	3.01

5	PFEESA	0.12	2.37	0.09	4.88	17	PFDS	0.17	8.98	0.10	6.71
6	PFHpA	0.11	3.42	0.11	5.25	18	PFTTrDA	0.17	7.31	0.09	7.45
7	PFPeS	0.12	8.10	0.12	8.68	19	PFUnDS	0.17	9.71	0.10	10.69
8	PFOA	0.13	2.69	0.10	8.32	20	PFTeDA	0.17	4.68	0.10	11.43
9	PFHxS	0.15	5.14	0.10	2.16	21	PFDDoDS	0.17	7.25	0.09	10.3
10	PFNA	0.13	3.49	0.09	2.42	22	PFHxDA	0.19	10.74	0.10	14.65
11	PFHpS	0.16	7.58	0.10	7.14	23	PFODA	0.18	8.66	0.11	10.54
12	PFDA	0.16	8.04	0.10	4.62						

3.4 加标回收率

取自来水分别制备样品和加标样品，2个水平加标浓度分别为2.5 ng/L和25.0 ng/L，各浓度平行处理3份。测试结果显示：自来水样品检出8种化合物，见下表，自来水样品中各化合物的平均加标回收率在79.4%~151.7%之间，相对标准偏差在0.6%~16.4%之间。

表 7. 自来水样品检测结果 (n=3)

ID	化合物	自来水 检出浓度 (ng/L)	RSD%	2.5 ng/L			25 ng/L		
				加标 检出浓度 (ng/L)	回收率%	RSD%	加标 检出浓度 (ng/L)	回收率	RSD%
1	PFBA	1.42	1.2	4.47	122.3	2.9	30.43	121.7	0.6
2	PFPeA	0.92	2.6	4.01	123.5	4.3	30.86	123.4	1.0
3	PFHxA	1.00	5.3	3.84	113.9	2.2	29.07	116.3	4.5
4	PFBS	1.92	7.8	4.46	101.3	3.7	27.64	110.6	5.6
5	PFEESA	-	-	3.20	127.9	2.8	33.63	134.5	8.0
6	PFHpA	0.55	4.6	3.24	107.7	7.3	30.10	120.4	5.7
7	PFPeS	-	-	3.30	132.1	7.1	28.87	115.5	8.5
8	PFOA	2.02	7.6	4.77	109.9	5.8	28.33	113.3	3.5
9	PFHxS	-	6.4	3.13	125.2	3.6	25.98	103.9	4.4
10	PFNA	0.29	11.1	3.21	117.1	5.8	28.03	112.1	12.0
11	PFHpS	-	-	3.53	141.3	8.8	31.05	124.2	10.1
12	PFDA	-	-	2.85	113.9	2.0	25.28	101.1	3.9
13	PFOS	0.70	8.0	3.36	106.5	5.4	24.21	96.8	6.9
14	PFUnDA	-	-	1.98	79.4	3.2	20.64	82.6	3.5
15	PFNS	-	-	2.66	106.5	6.9	26.24	104.9	7.5
16	PFDDoDA	-	-	2.99	119.5	6.0	27.96	111.8	5.9
17	PFDS	-	-	2.55	101.9	7.8	24.69	98.7	8.0
18	PFTTrDA	-	-	3.69	147.6	3.3	37.93	151.7	12.2
19	PFUnDS	-	-	2.92	116.6	14.8	27.64	110.6	8.0
20	PFTeDA	-	-	2.76	110.2	14.6	24.79	99.2	6.4
21	PFDDoDS	-	-	3.08	123.3	13.5	29.54	118.2	9.3
22	PFHxDA	-	-	2.34	93.5	12.4	29.54	118.2	9.3
23	PFODA	-	-	2.26	90.4	16.4	28.08	112.3	8.6

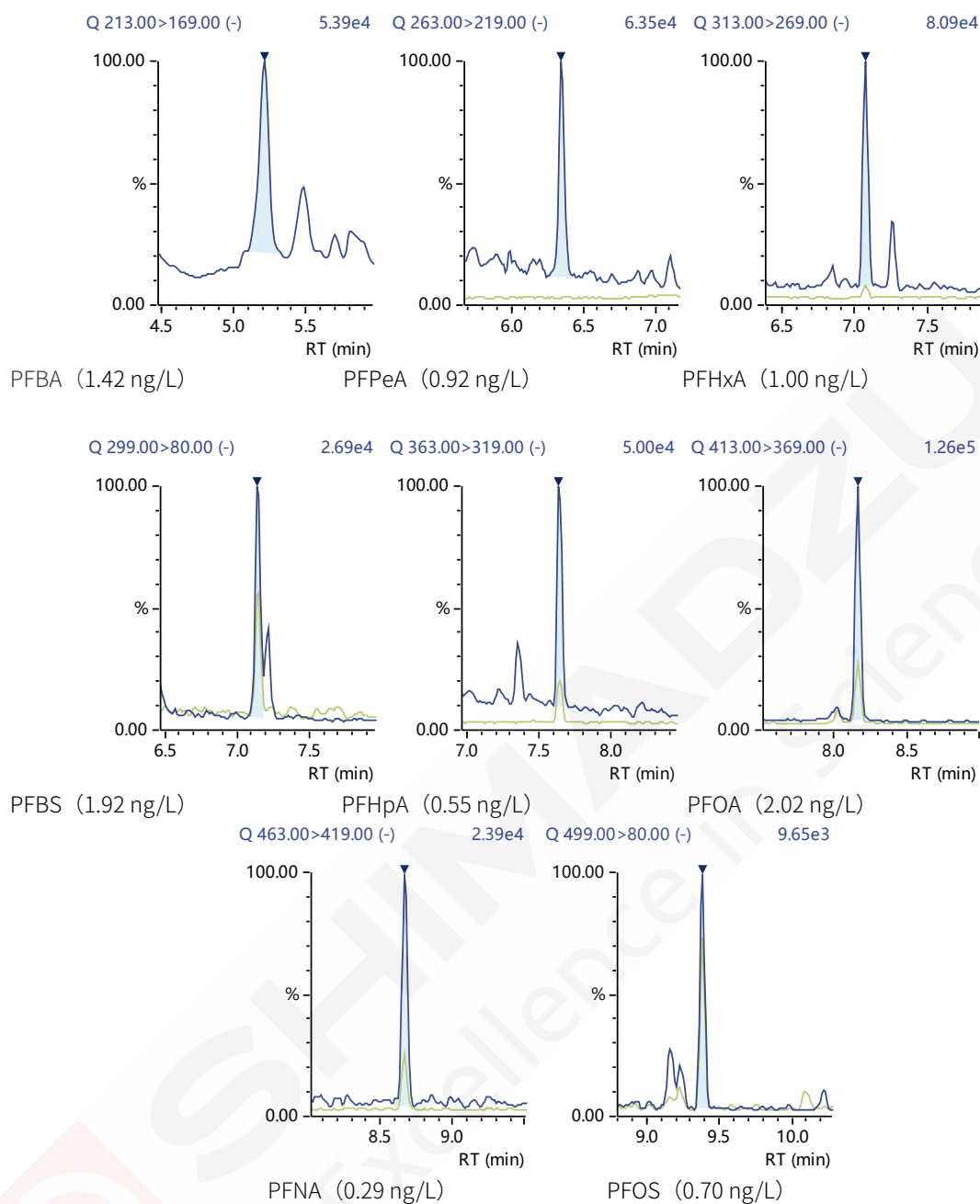


图 3. 自来水中检出化合物色谱图和浓度

4. 结论

本文利用岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速、准确的饮用水中全氟化合物的分析方法。饮用水样品仅需简单操作步骤即可上机分析，前处理过程简单快速、容易掌握。方法学实验表明，该方法线性相关性好、重复性好、回收率稳定，检测结果可靠。

AOE-LC-MSMS 联用分析生活饮用水中 46 种 PPCPs (GB/T 5750-2023)

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) 是一类新兴污染物质, 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。

1. 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 _{5R} ×2
输液泵	: LC-30AD×2	自动进样器	: SIL-30AC
柱温箱	: CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)	SPE 输液泵	: LC-20ADXR 输液泵 (内置 LPGE 单元)
流路切换阀	: FCV-20AH ₂	AOE 进样器	: SIL-16P 自动进样器

检测器：LCMS-8045

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.118

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(+)

接口电压：+0.5 kV

雾化气流速：3 L/min

加热模块温度：400°C

加热气流速：10.0 L/min

扫描模式：多反应监测(MRM)

接口温度：350°C

干燥气流速：10.0 L/min

DL 温度：150°C

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*	-17	-15	-30	IS4
					160.00	-17	-12	-14	
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
					15155.95	-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*	-16	-22	-13	IS1
					92.05	-15	-31	-14	
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	2447-57-6	10.97	310.80	156.00*	-16	-19	-13	IS1
					92.05	-16	-30	-14	
23	磺胺苯吡唑	526-08-9	11.33	314.75	155.95*	-16	-22	-29	IS2
					160.05	-15	-22	-26	
24	氟甲喹	42835-25-6	10.42	261.95	244.05*	-13	-20	-23	IS3
					202.00	-14	-32	-17	
25	噁喹酸	14698-29-4	10.39	261.85	244.00*	-14	-18	-23	IS3
					216.00	-14	-29	-21	
26	西诺沙星	28657-80-9	9.54	262.65	245.00*	-12	-17	-23	IS3
					189.00	-12	-29	-18	
27	环丙沙星	85721-33-1	7.37	331.85	314.10*	-17	-23	-19	IS3
					231.00	-17	-39	-21	
28	恩氟沙星	93106-60-6	7.85	360.30	342.20*	-29	-20	-26	IS5
					316.20	-29	-20	-24	
29	沙拉沙星	98105-99-8	8.50	385.80	368.05*	-20	-23	-24	IS10
					299.05	-20	-28	-30	
30	噻菌灵	148-79-8	6.77	201.90	175.05*	-21	-25	-20	IS9
					131.10	-22	-34	-20	
31	对乙酰氨基酚	103-90-2	5.94	152.10	110.20*	-10	-18	-21	IS6
					65.10	-11	-32	-12	
32	卡马西平	298-46-4	12.44	237.00	194.05*	-27	-21	-21	IS3
					179.05	-27	-36	-30	
33	氟西汀	54910-89-3	13.69	310.35	148.20*	-15	-9	-27	IS7
					43.95	-30	-15	-14	
34	地尔硫卓	42399-41-7	11.81	415.00	150.00*	-20	-40	-20	IS3
					35178.00	-20	-25	-20	
35	脱氢硝苯地平	67035-22-7	14.31	344.85	284.05*	-18	-29	-17	IS3
					268.10	-17	-30	-26	
36	苯海拉明	58-73-1	11.13	256.05	152.00*	-19	-35	-23	IS3
					167.00	-20	-10	-20	
37	奥美普林	6981-18-6	7.36	274.90	123.15*	-17	-25	-20	IS3
					259.10	-17	-26	-21	

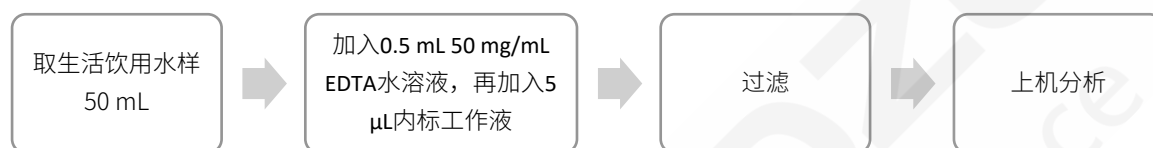
38	甲氧苄啶	738-70-5	6.97	291.10	230.20*	-20	-22	-25	IS3
					123.20	-20	-23	-13	
39	1,7-二甲基黄嘌呤	611-59-6	5.86	181.15	124.05*	-21	-21	-19	IS3
					55.05	-11	-31	-20	
40	苯甲酰磺胺	127-71-9	10.79	277.10	156.10*	-15	-13	-29	IS1
					108.10	-15	-23	-20	
41	磺胺间甲氧嘧啶	1220-83-3	7.95	280.75	155.95*	-14	-18	-26	IS1
					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	磺胺甲噻唑 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

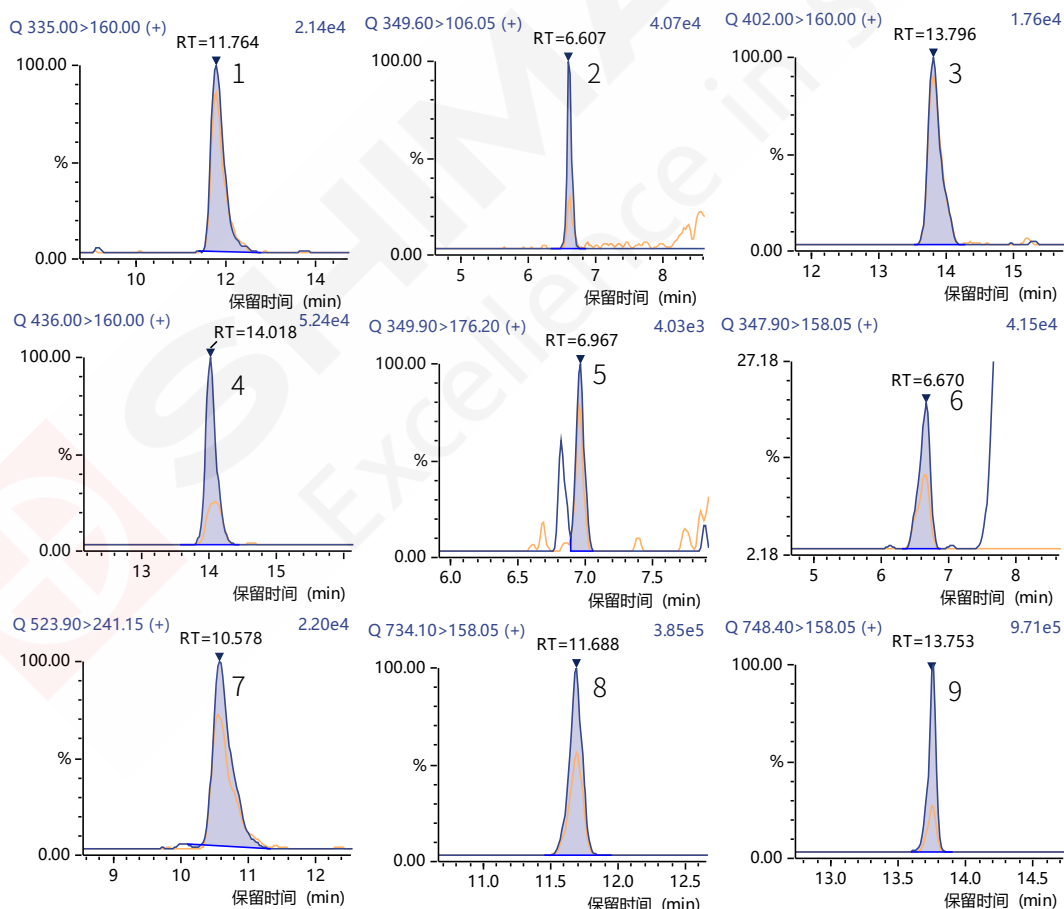
参照 GB/T 5750-2023 《生活饮用水标准检验方法》征求意见稿。使用甲醇配制 46 种 PPCPs 混合标准储备液 (10 mg/L) 和 10 种 PPCPs 混合内标物质标准溶液 (10 mg/L)。使用 5% 甲醇水溶液配制 46 种 PPCPs 混合标准中间液 (1000 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$) 及 10 种 PPCPs 混合内标物质中间液 (1000 $\mu\text{g/L}$)。取混合标准中间液, 以 0.2 mg/mL EDTA 溶液为溶剂, 配制浓度为 0.2、0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 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。

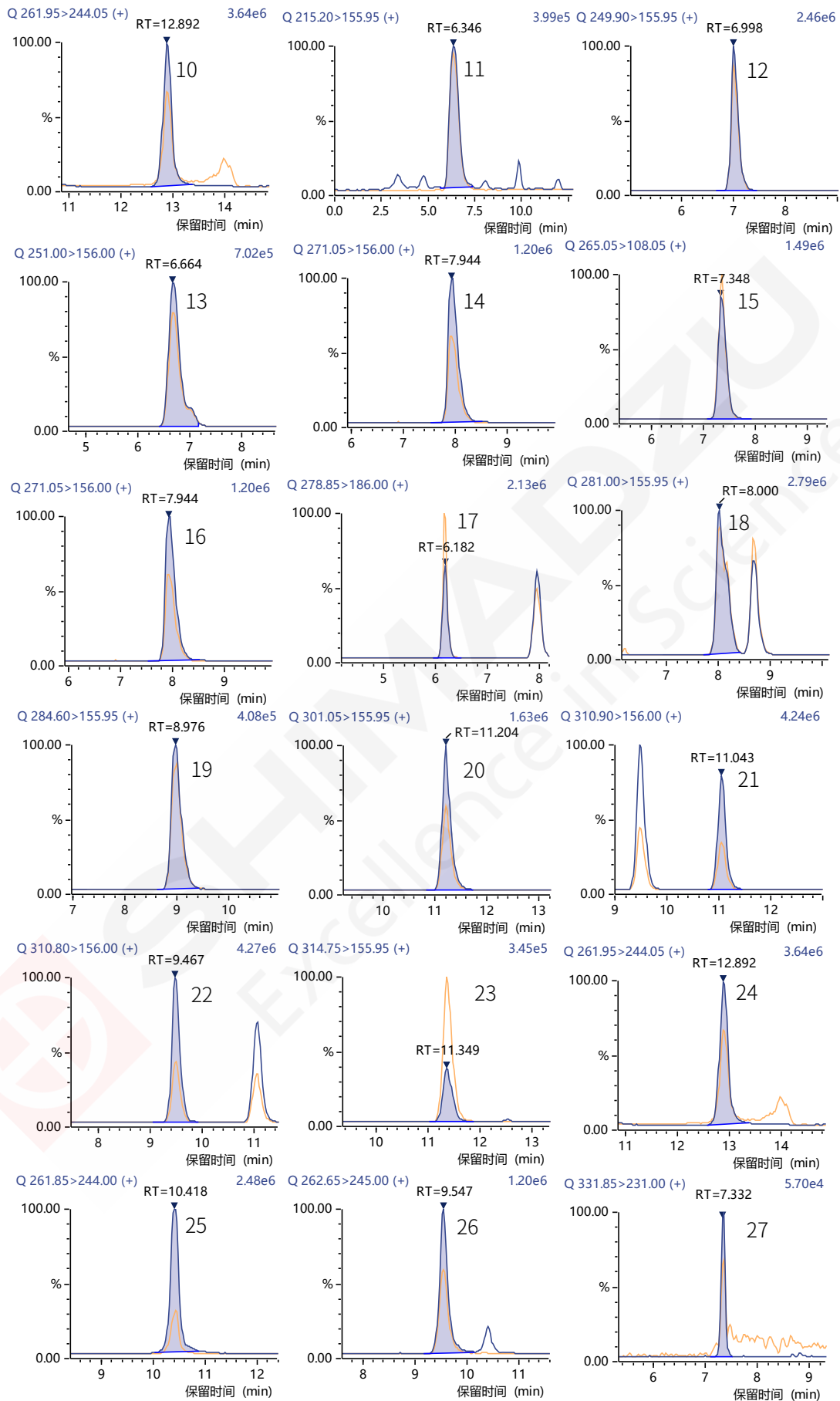
1.4 样品前处理方法

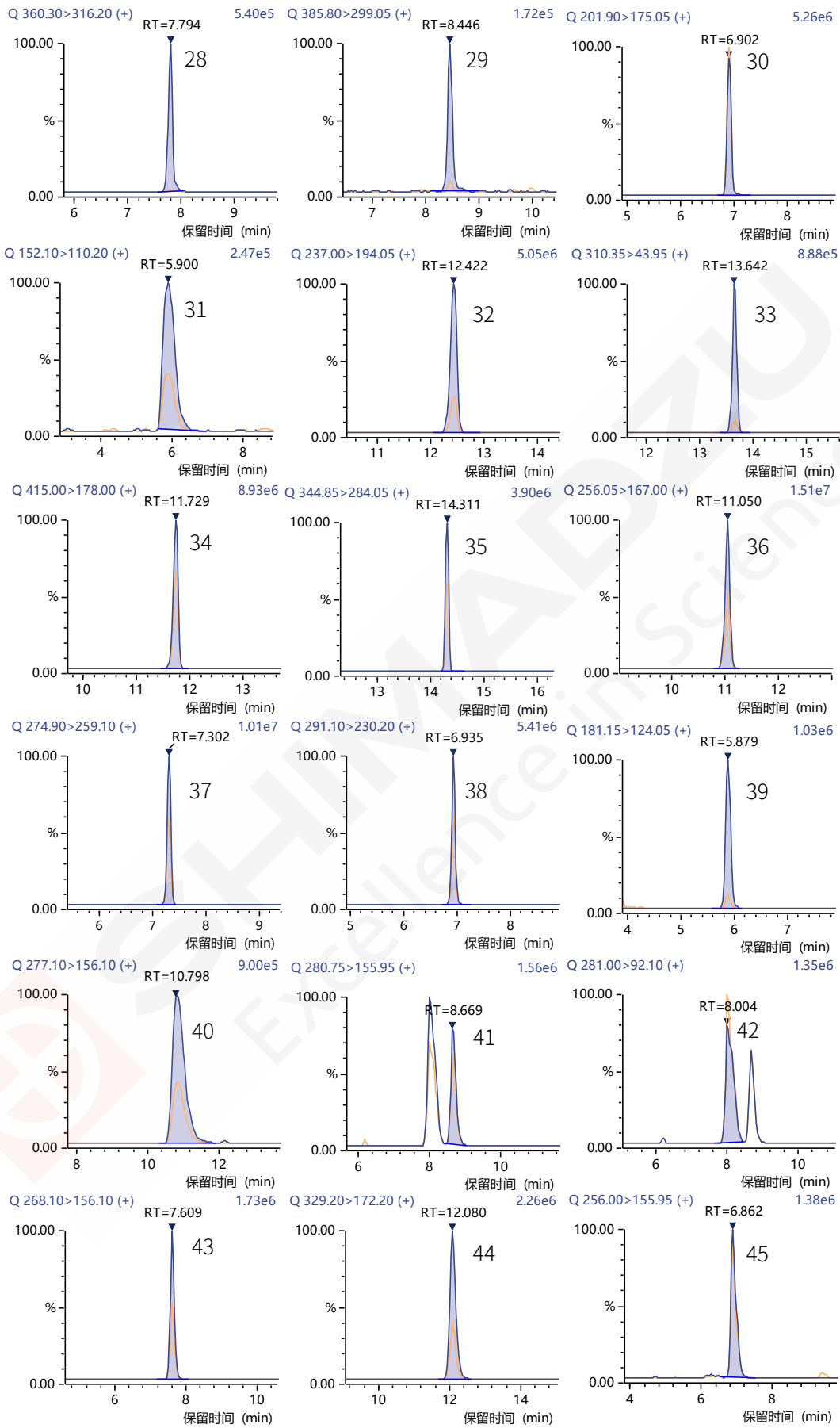


2. 结果与讨论

2.1 标准溶液的 MRM 色谱图







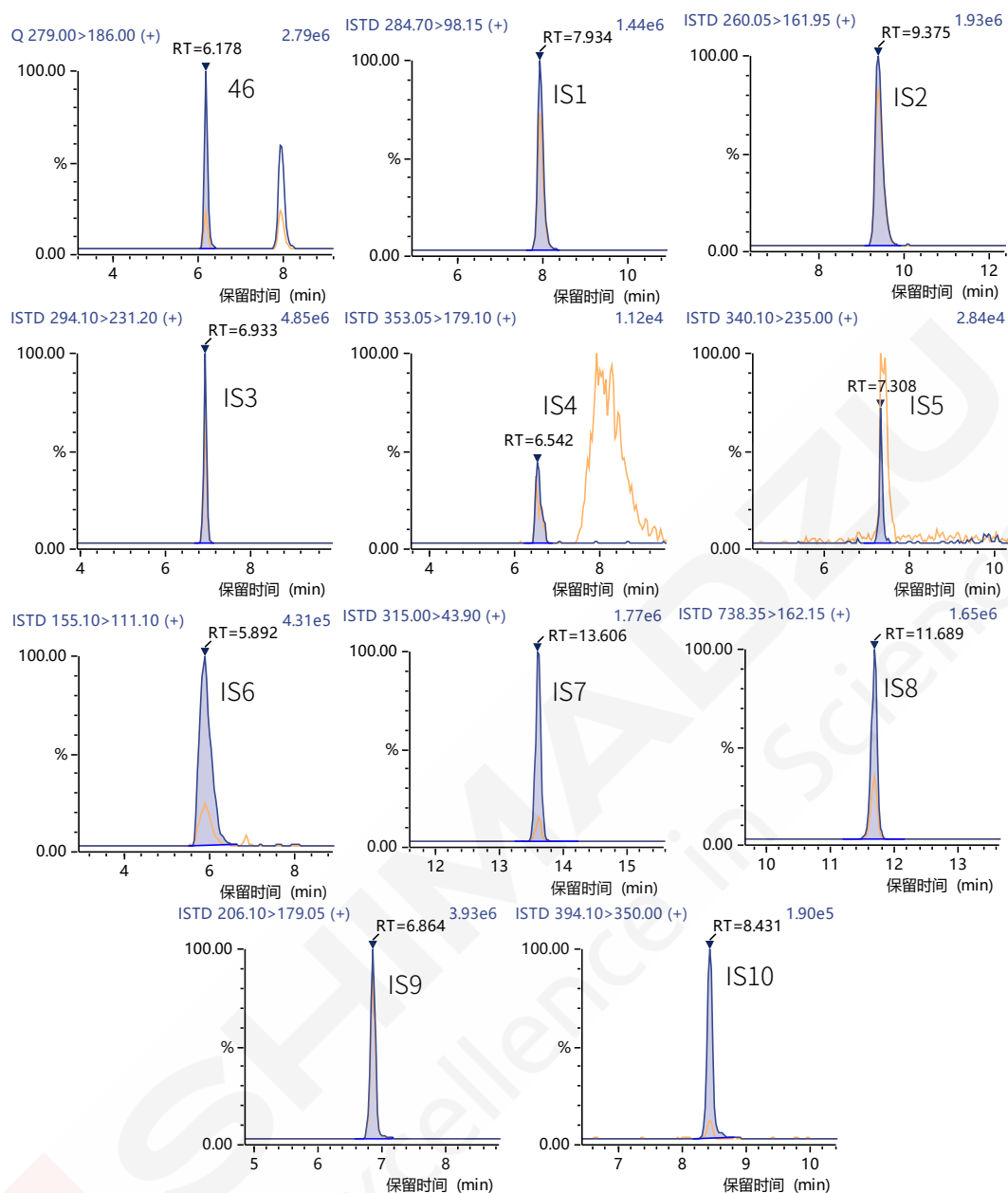


图 1. PPCPs MRM 色谱图 (50 ng/L, 化合物 ID 号同表 3)

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	噁唑酸	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	头孢噻吩	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	磺胺甲二唑	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	磺胺氯哒嗪	0.5-500	0.9996	0.2	42	磺胺甲氧哒嗪	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。

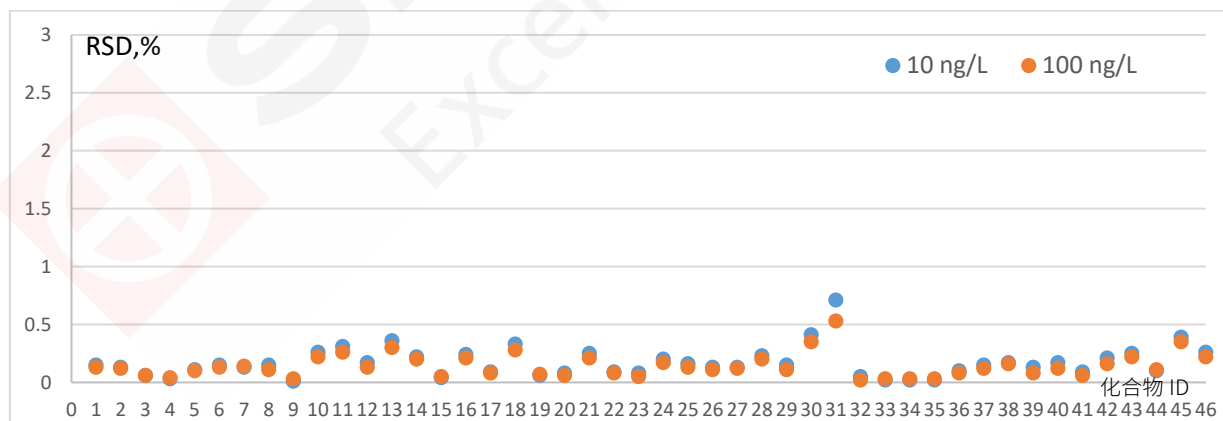


图 2. PPCPs 保留时间重复性(化合物 ID 号同表 3)

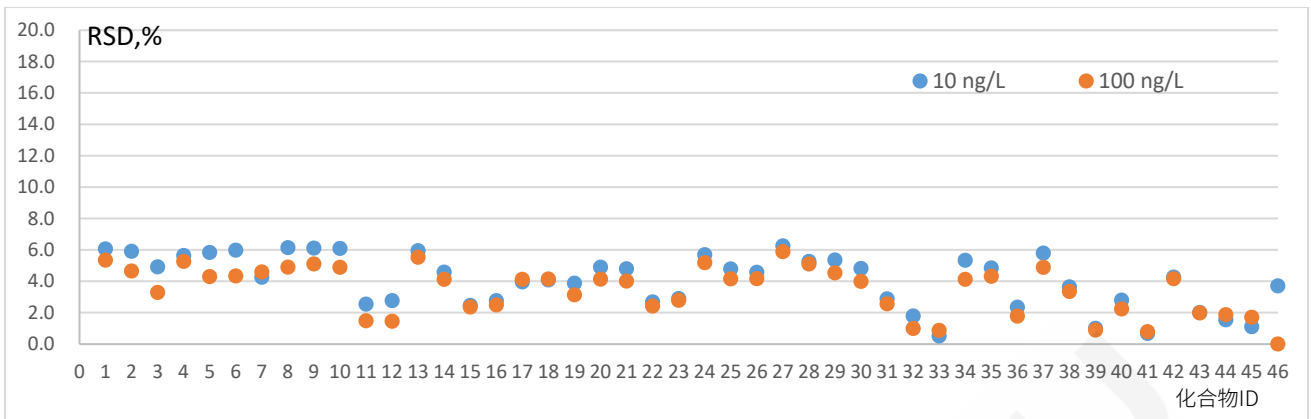


图 3. PPCPs 峰面积重复性(化合物 ID 号同表 3)

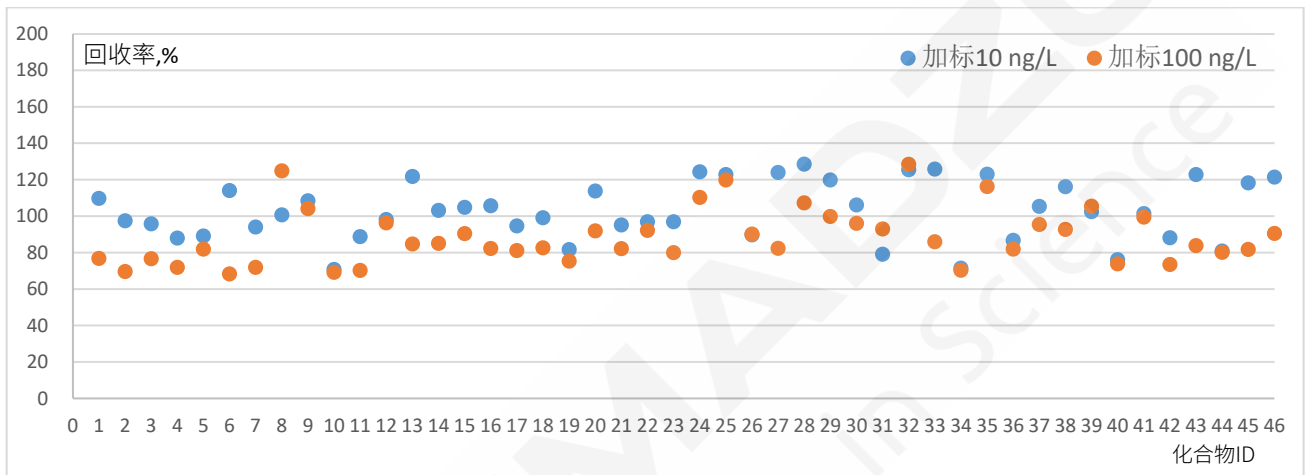


图 4. PPCPs 加标回收率(化合物 ID 号同表 3)

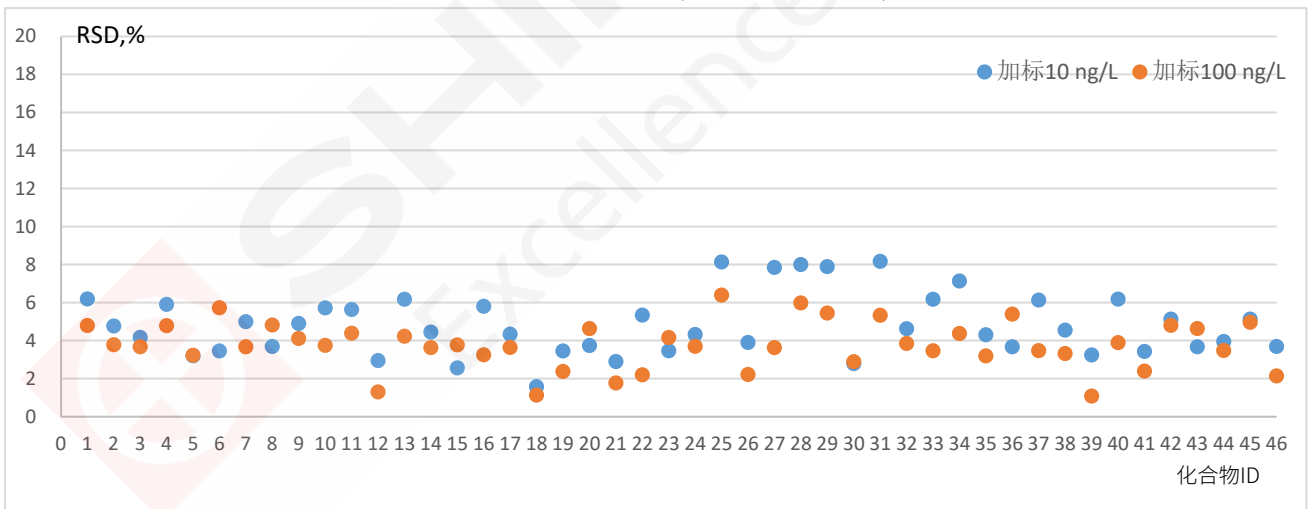


图 5. PPCPs 加标回收 RSD(化合物 ID 号同表 3)

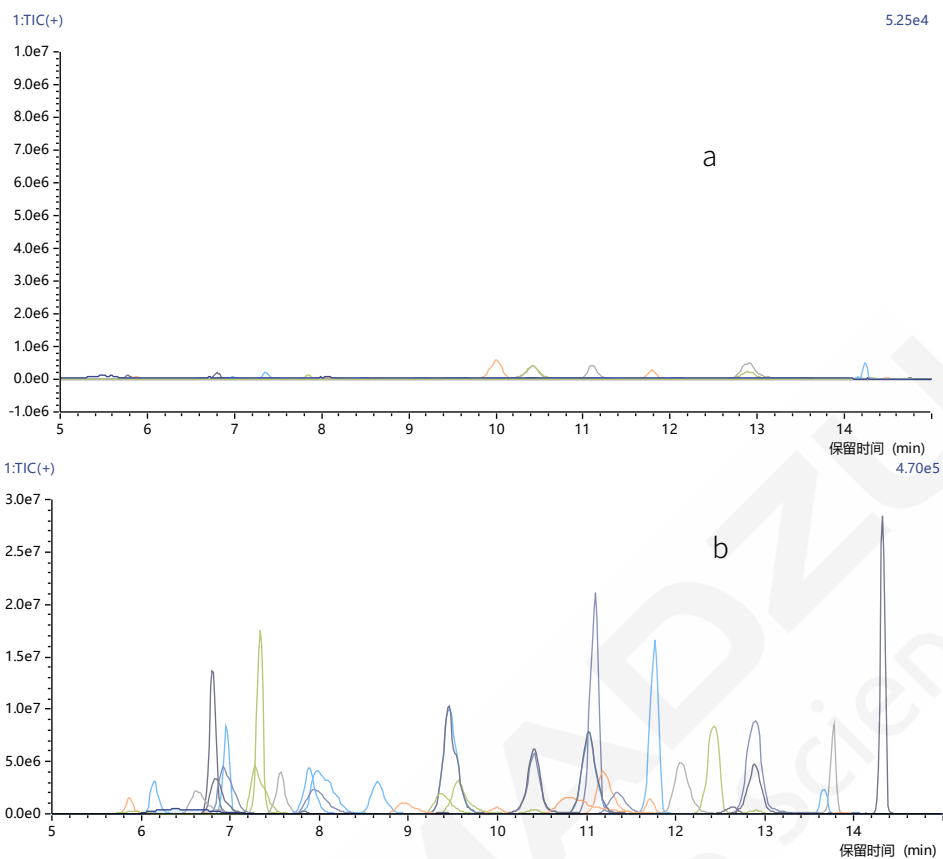


图 6. 生活饮用水样品 (a) 与加标样品 (b) 色谱图

3. 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。

AOE-LC-MSMS 联用检测饮用水中 39 种 PPCPs 残留（酸性上样）

摘要：本实验使用岛津 AOE 系统和 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 17min 完成样品在线富集和分离分析过程。

关键词：AOE 系统 LCMSMS PPCPs 饮用水

技术特点：

- ❖ 针对性优化上样条件，一针进样同时分析 39 种 PPCPs 残留。
- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程，分析通量高。

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中，其中水体中的污染尤为严峻。PPCPs 类污染物作为环境污染物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 AOE 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。

1. 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）。

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)
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	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	磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	80-32-0	285	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	156.00*	-16	-19	-13
					108.00	-16	-26	-17
23	磺胺甲恶唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	254	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	734.1	158.05*	-38	-31	-14
					576.20	-38	-20	-26
27	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxypyrimidine	57-68-1	310.9	156.00*	-16	-22	-13
					108.05	-16	-30	-17
28	磺胺喹恶啉	Sulfaquinoxaline	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	178.00*	-20	-25	-20
					109.00	-20	-52	-20
31	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazolum	526-08-9	315	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	192.05*	-15	-22	-17
					119.00	-25	-40	-19
35	克拉红霉素	Clarithromycin	81103-11-9	748.4	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	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

1.3 样品前处理方法

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，用乙腈配制混标中间液备用。在 10 mL 0.1%甲酸水 (V/V) 中加入 10 μ L 混标中间液和内标溶液，混匀后，即为相应浓度标准溶液。

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，加入内标溶液，待分析。

2. 结果与讨论

2.1 色谱图

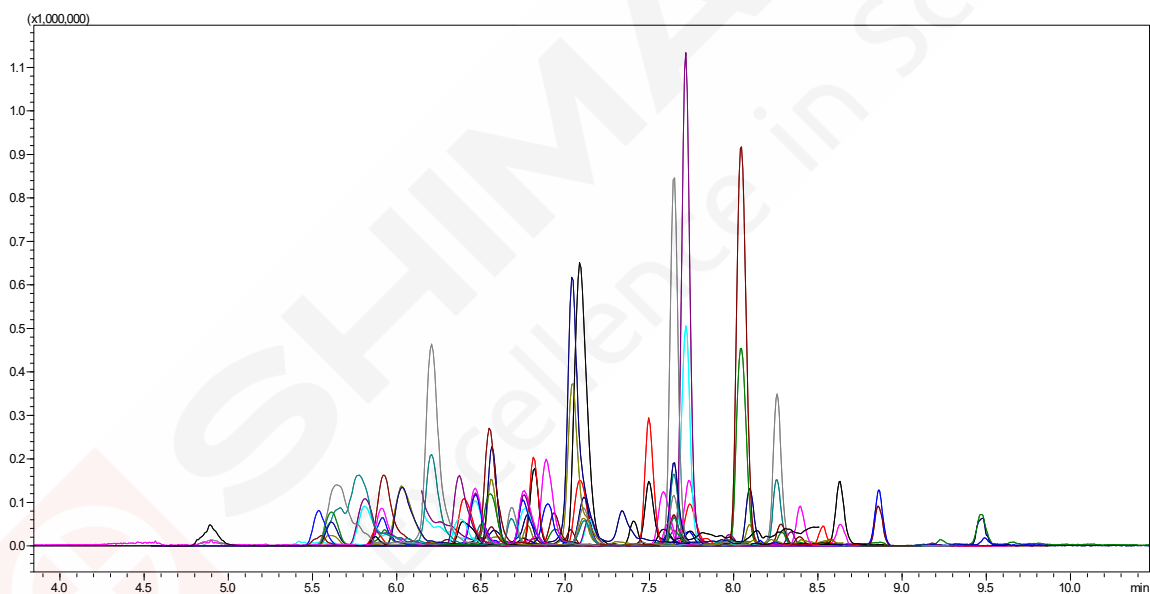


图 1. 39 种目标分析物在超纯水中色谱图 (目标物浓度 0.25-12.5 ng/L 之间)

2.2 线性曲线及检出限

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 (LOQ) 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% 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)	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	0.998	85.0-112.6	0.095	0.382
2	氨苄西林	5.542	1-1000	0.997	92.0-116.0	0.207	0.829
3	磺胺噻唑	5.635	0.25-100	0.995	88.8-111.4	0.043	0.171
4	头孢氨苄	5.618	2.5-1000	0.998	86.8-109.1	0.582	2.326
5	磺胺吡啶	5.804	0.25-100	0.996	90.0-113.7	0.050	0.200
6	头孢拉定	5.880	2.5-1000	0.997	85.5-111.2	0.623	2.492
7	头孢噻肟酸	5.899	0.5-500	0.998	90.9-115.7	0.122	0.487
8	土霉素	5.911	0.1-100	0.998	90.0-111.4	0.024	0.095
9	磺胺甲基噻唑	6.027	0.1-100	0.998	91.0-108.5	0.022	0.090
10	四环素	6.207	0.1-200	0.999	93.3-112.2	0.019	0.077
11	磺胺甲噻二唑	6.365	0.1-100	0.995	86.8-111.3	0.024	0.096
12	磺胺二甲噻唑	6.390	0.1-40	0.997	91.3-113.8	0.017	0.069
13	磺胺对甲氧基噻唑	6.461	0.1-100	0.996	87.0-117.1	0.024	0.094
14	地美环素	6.551	0.5-200	0.998	91.6-110.3	0.096	0.384
15	美托洛尔	6.568	0.2-100	0.997	89.7-112.1	0.061	0.244
16	阿奇霉素	6.695	1-100	0.999	92.0-106.1	0.239	0.955
17	磺胺间甲氧噻唑	6.750	0.1-100	0.998	89.6-109.3	0.020	0.082
18	达舒平	6.819	0.02-200	0.998	87.9-115.6	0.004	0.016
19	金霉素	6.896	0.1-200	0.999	86.9-109.2	0.022	0.086
20	磺胺氯哒嗪	6.931	0.1-100	0.998	90.9-112.5	0.018	0.073
21	西诺沙星	7.048	0.5-200	0.998	86.5-110.8	0.109	0.437
22	磺胺邻二甲氧噻唑	7.105	0.1-40	0.999	90.0-109.7	0.022	0.086
23	磺胺甲恶唑	7.141	0.2-200	0.998	88.1-117.6	0.050	0.201
24	艾芬地尔	7.511	0.1-100	0.997	92.5-118.8	0.023	0.090
25	苯酰磺胺	7.588	0.1-100	0.997	88.7-117.6	0.023	0.091
26	红霉素	7.624	2.5-1000	0.999	91.1-118.3	0.624	2.496
27	磺胺间二甲氧噻唑	7.650	0.04-40	0.997	92.0-116.8	0.009	0.035
28	磺胺喹恶啉	7.649	0.1-40	0.997	90.9-107.8	0.024	0.095
29	苯海拉明	7.662	0.01-5	0.996	90.9-114.9	0.002	0.009
30	地尔硫卓	7.732	0.01-5	0.996	90.0-114.1	0.002	0.010
31	磺胺苯吡唑	7.740	0.1-100	0.998	88.9-109.6	0.024	0.095
32	泰勒菌素	7.756	0.2-200	0.993	84.6-114.4	0.039	0.154
33	脱水红霉素	8.061	0.1-40	0.998	88.6-107.5	0.0054	0.021
34	泰妙菌素	8.117	0.02-20	0.999	89.8-110.6	0.0051	0.021
35	克拉红霉素	8.279	0.005-10	0.997	90.9-114.0	0.0012	0.005
36	氟西汀	8.360	0.1-40	0.999	89.8-109.7	0.023	0.092
37	威力霉素	8.633	0.1-100	0.996	88.5-114.7	0.024	0.097
38	甲苯磺丁脲	8.863	1-500	0.999	94.6-105.5	0.237	0.947
39	华法林	9.476	0.1-40	0.995	86.0-111.7	0.024	0.097

2.3 重复性

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	磺胺喹恶啉	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	泰勒菌素	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

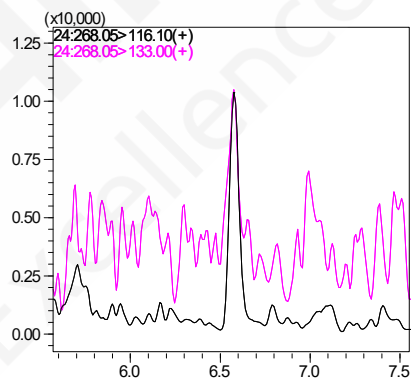


图 4. 自来水中美托洛尔色谱图

3. 结论

本文使用岛津 AOE 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，有良好的重复性、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 (ng/L)	加标浓度 1 回收率					加标 浓度 (ng/L)	加标浓度 2 回收率					加标 浓度 (ng/L)	加标浓度 3 回收率				
			超纯 水	桶装 水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水		超纯 水	桶装 水	矿泉 水 1	矿泉 水 2	自来 水		超纯水	桶装饮 用水	矿泉水 1	矿泉水 2	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	氨苄西林	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	磺胺甲基嘧啶	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	磺胺甲噻二唑	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	磺胺二甲嘧啶	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	磺胺对甲氧基嘧啶	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	磺胺间甲氧嘧啶	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	磺胺邻二甲氧嘧啶	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	磺胺喹恶啉	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	泰勒菌素	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

AOE-LC-MSMS 联用检测饮用水中 25 种 PPCPs 残留（碱性上样）

摘要：本实验使用岛津 AOE 系统和 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）。本方法选择碱性条件上样，采用 MRM 扫描模式，共分析 25 种 PPCPs 化合物，用时 18min 完成样品在线富集和分离分析过程。

关键词：AOE 系统 LCMSMS PPCPs 饮用水

技术特点：

- ❖ 针对性优化上样条件，一针进样同时分析 25 种 PPCPs 残留。
- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程，分析通量高。

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物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 AOE 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。

1. 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），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）。

1.2 分析条件

色谱条件（SPE）

清洗液	: 0.1%氨水溶液。
进样体积	: 5 mL
清洗体积	: 3 mL

色谱条件（UHPLC）

色谱柱	: ACQUITY BEH C18 (3.0 mm I.D.×100 mm L., 1.7 μm)
流动相	: A 相-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈：甲醇（1:2 V/V）
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)
1	可替宁	Cotinine	486-56-6	177.00	79.90*	-21	-26	-11
					98.10	-10	-22	-15
2	沙丁胺醇	Salbutamol	18559-94-9	240.00	148.00*	-20	-16	-20
					222.15	-25	-11	-21
3	阿替洛尔	Atenolol	29122-68-7	267.00	145.00*	-14	-27	-23
					190.05	-14	-19	-17
4	西咪替丁	Cimetidine	51481-61-9	253.00	117.00*	-17	-17	-21
					159.00	-18	-15	-22
5	雷尼替丁	Ranitidine hydrochloride	66357-35-5	315.00	176.00*	-16	-19	-20
					102.05	-16	-35	-17
6	舒必利	Sulpiride	15676-16-1	341.85	112.10*	-18	-25	-20
					214.00	-17	-33	-20
7	卡巴克络	Carbazochrome	69-81-8	237.05	164.05*	-12	-20	-15
					220.05	-12	-10	-20
8	可待因	Codeine	76-57-3	299.90	215.05*	-15	-26	-20
					165.00	-15	-41	-14
9	林可霉素	Lincomycin	154-21-2	407.00	126.10*	-20	-30	-20
					359.15	-20	-20	-20
10	噻菌灵	Resorufin	635-78-9	201.90	175.05*	-21	-25	-20
					131.10	-22	-34	-20
11	哌仑西平	Pirenzepine	28797-61-7	352.15	113.10*	-13	-21	-18
					70.10	-17	-36	-25
12	甲氧苄胺嘧啶	Bactramin	738-70-5	291.05	230.10*	-14	-25	-20
					261.05	-15	-26	-24
13	培氟沙星	Pefloxacin	70458-92-3	333.85	316.15*	-17	-21	-22
					290.15	-17	-19	-24
14	环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	331.85	314.10*	-17	-23	-19
					231.00	-17	-39	-21

15	卡巴多	Carbadox	1791337	262.65	129.05*	-29	-32	-22
					130.10	-13	-21	-21
16	奥美普林	Ormethoprim	6981-18-6	274.90	259.10	-17	-26	-21
					123.15*	-17	-25	-20
17	恩诺沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	359.90	316.15*	-18	-21	-19
					342.10	-18	-22	-21
18	克林沙星	Clinafloxacin	105956-97-6	365.75	348.05*	-19	-22	-14
					305.05	-19	-22	-18
19	双氟沙星	Difloxacin	98106-17-3	399.75	382.10*	-20	-23	-25
					356.15	-12	-21	-20
20	安替比林	Antipyrine	60-80-0	189.05	77.10*	-10	-40	-11
					56.15	-10	-32	-20
21	司帕沙星	Sparfloxacin	110871-86-8	392.95	349.15*	-21	-22	-21
					292.20	-19	-27	-21
22	乙胺嘧啶	Pyrimethamine	58-14-0	248.90	232.95*	-24	-30	-21
					128.05	-28	-46	-23
23	卡马西平	Carbamazepine	298-46-4	237.00	194.05*	-27	-21	-21
					193.05	-26	-35	-18
24	脱氢硝苯地平	Oxidized Nifedipine	67035-22-7	344.85	284.05*	-18	-29	-17
					268.10	-17	-30	-26
25	格列本脲	Glyburide	10238-21-8	494.00	369.00*	-14	-16	-23
					168.90	-15	-37	-28

*表示定量离子

1.3 样品前处理

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, 用乙腈配制混标中间液备用。在 10 mL 0.1%氨水水 (V/V) 溶液中加入 10 μ L 混标中间液和内标溶液, 混匀后, 即为相应浓度标准溶液。

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%氨水水溶液, 准确量取 10 mL 样品溶液, 加入内标溶液, 待分析。

2. 结果与讨论

2.1 色谱图

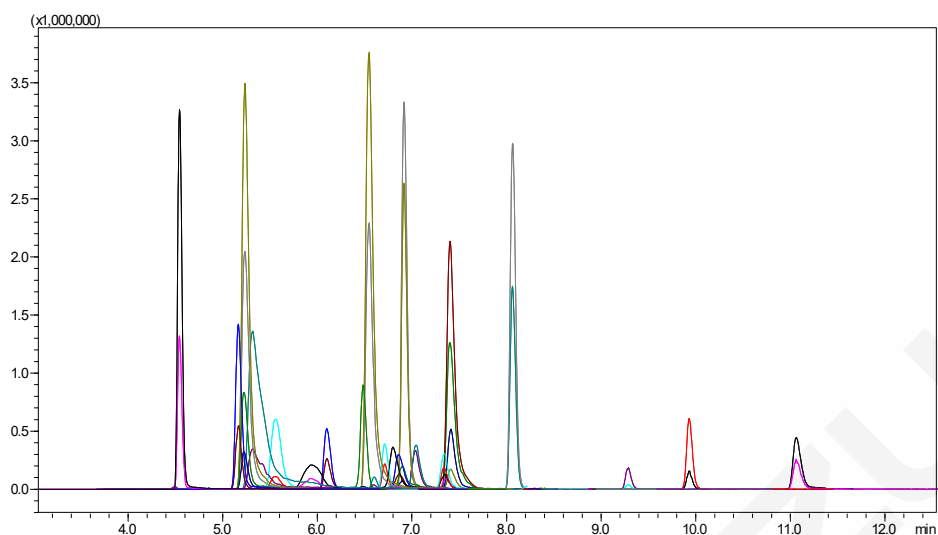


图 1. 25 种目标分析物在超纯水中色谱图 (目标物浓度 1-150 ng/L 之间)

2.2 线性曲线

用 0.1%氨水水溶液配制 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 (LOQ) 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% 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)	相关系数 (r)	准确度(%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
1	可替宁	4.546	1-400	0.996	86.4%-117.0%	0.245	0.980
2	沙丁胺醇	5.151	0.2-400	0.997	92.7%-117.0%	0.048	0.192
3	阿替洛尔	5.199	0.5-200	0.997	91.9%-111.1%	0.060	0.242
4	西咪替丁	5.212	0.4-400	0.997	94.8%-112.7%	0.091	0.362
5	雷尼替丁碱	5.256	0.4-200	0.998	92.0%-110.9%	0.077	0.308
6	舒必利	5.541	0.04-20	0.999	93.3%-105.6%	0.0066	0.027
7	卡巴克络	5.960	0.4-400	0.998	91.4%-111.1%	0.098	0.394
8	可待因	6.084	1-200	0.997	90.4%-112.1%	0.182	0.728
9	林可霉素	6.485	0.1-40	0.999	94.2%-109.7%	0.017	0.067
10	噻菌灵	6.541	0.4-400	0.999	94.7%-104.4%	0.077	0.309
11	呱仑西平	6.609	0.02-4	0.999	94.2%-107.2%	0.0043	0.017
12	甲氧苄胺嘧啶	6.726	0.1-40	0.998	92.4%-108.9%	0.020	0.079
13	培氟沙星	6.813	0.5-200	0.999	91.0%-108.7%	0.123	0.491
14	环丙沙星	6.879	1-400	0.999	90.9%-101.1%	0.204	0.818
15	卡巴多	6.914	1.5-600	0.998	92.8%-116.3%	0.261	1.044
16	奥美普林	6.923	0.5-200	0.999	94.1%-105.0%	0.123	0.493
17	恩诺沙星	7.049	0.5-200	0.998	94.8%-111.0%	0.114	0.456

18	克林沙星	7.343	2-400	0.998	93.5%-110.4%	0.467	1.869
19	双氟沙星	7.363	0.2-40	0.997	90.4%-115.4%	0.057	0.228
20	安替比林	7.412	0.2-400	0.997	87.5%-111.5%	0.038	0.153
21	司帕沙星	7.427	0.5-200	0.997	91.0%-110.1%	0.098	0.394
22	乙胺嘧啶	8.078	0.2-400	0.997	88.2%-113.3%	0.041	0.165
23	卡马西平	9.305	0.01-4	0.998	93.3%-108.3%	0.0025	0.010
24	脱氢硝苯地平	9.952	0.1-40	0.999	94.5%-105.5%	0.020	0.080
25	格列本脲	11.086	0.2-100	0.999	96.0%-110.1%	0.038	0.150

2.3 重复性

用 0.1%氨水水溶液配制低、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 0.02%-1.03%和 1.26%-10.57%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 (ng/L)	保留 时间 RSD/%	峰面积 RSD/%	浓度 (ng/L)	保留 时间 RSD/%	峰面积 RSD/%	浓度 (ng/L)	保留 时间 RSD/%	峰面积 RSD/%
1	可替宁	2	0.07	5.01	10	0.07	1.72	200	0.07	3.55
2	沙丁胺醇	1	0.24	5.23	5	0.08	4.41	100	0.25	2.90
3	阿替洛尔	1	0.49	7.75	5	0.20	2.76	100	0.36	5.13
4	西咪替丁	2	0.41	5.32	10	0.13	5.04	200	0.31	4.19
5	雷尼替丁碱	2	1.03	5.88	10	0.34	4.89	200	1.18	4.53
6	舒必利	0.2	0.39	7.99	1	0.31	2.68	20	0.39	1.34
7	卡巴克络	2	0.39	7.55	10	0.22	5.01	200	0.17	3.31
8	可待因	2	0.15	5.04	10	0.07	3.07	200	0.10	3.01
9	林可霉素	0.2	0.11	4.04	1	0.06	3.34	20	0.08	1.80
10	噻菌灵	2	0.12	4.34	10	0.04	2.76	200	0.06	1.26
11	哌仑西平	0.02	0.18	9.25	0.1	0.05	7.38	2	0.07	2.85
12	甲氧苄胺嘧啶	0.2	0.18	9.83	1	0.06	4.54	20	0.05	1.61
13	培氟沙星	1	0.20	9.69	5	0.05	1.43	100	0.04	6.91
14	环丙沙星	2	0.25	7.01	10	0.15	7.68	200	0.03	5.39
15	卡巴多	3	0.22	5.94	15	0.07	5.41	300	0.07	1.61
16	奥美普林	1	0.09	8.07	5	0.06	3.72	100	0.05	2.20
17	恩诺沙星	1	0.15	8.84	5	0.08	5.88	100	0.04	2.19
18	克林沙星	2	0.15	5.37	10	0.06	6.47	200	0.06	2.38
19	双氟沙星	0.2	0.12	7.10	1	0.05	9.49	20	0.06	6.33
20	安替比林	2	0.12	5.55	10	0.04	5.70	200	0.06	1.82
21	司帕沙星	1	0.15	10.57	5	0.07	5.55	100	0.07	3.28
22	乙胺嘧啶	2	0.09	4.63	10	0.06	1.76	200	0.05	2.04
23	卡马西平	0.02	0.05	6.87	0.1	0.04	5.88	2	0.05	1.98

24	脱氢硝苯地平	0.2	0.08	6.03	1	0.03	2.30	20	0.05	0.93
25	格列本脲	1	0.07	6.69	5	0.02	2.59	100	0.05	4.56

2.4 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，按上述方法制备样品，再加入混标溶液，浓度分别为线性范围内的低、中、高三个浓度，进样分析 (n=4)，并计算重复性和加标回收率。结果如表 4 所示，五种基质中加标回收率在 62.0%-147.4%之间。

2.5 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，自来水中检出了可替宁、噻菌灵和卡马西平，检测结果请见表 5。

表 5. 自来水样品检测结果 (n=4)

化合物	Conc.(ng/L)	RSD/%
可替宁	14.957	1.54
噻菌灵	0.353	6.63
卡马西平	0.207	1.33

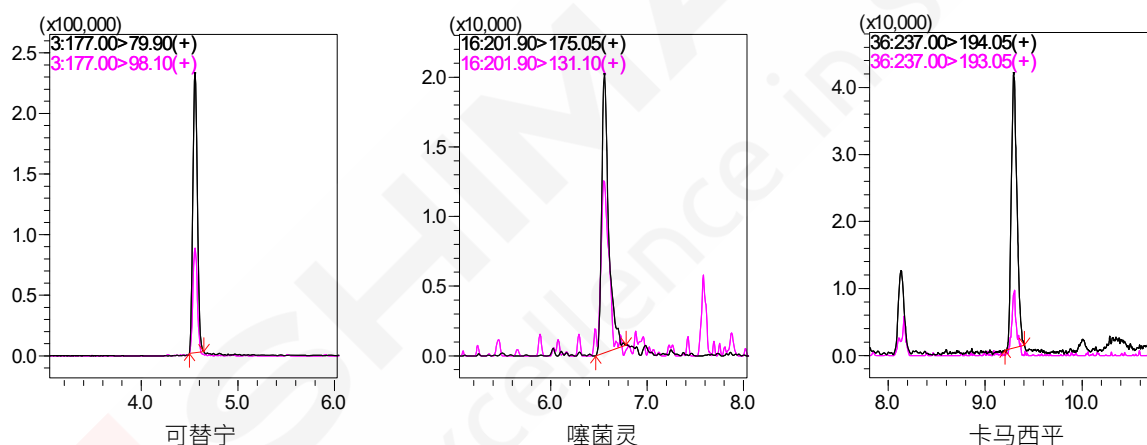


图 2. 自来水中检出目标物色谱图

3. 结论

本文使用岛津 AOE 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 18 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，能够有效的检测饮用水中 PPCPs 残留。

表 4. 五种样品加标回收率

NO.	化合物	加标浓度 (ng/L)	加标浓度 1 回收率/%					加标浓度 (ng/L)	加标浓度 2 回收率/%					加标浓度 (ng/L)	加标浓度 3 回收率/%				
			超纯水	桶装饮用水	矿泉水 1	矿泉水 2	自来水		超纯水	桶装饮用水	矿泉水 1	矿泉水 2	自来水		超纯水	桶装饮用水	矿泉水 1	矿泉水 2	自来水
1	可替宁	2	130.1	121.6	113.3	119.1	62.9	10	110.6	115.3	101.0	101.9	68.7	200	103.0	86.6	90.6	93.0	80.4
2	沙丁胺醇	1	113.9	109.9	117.9	113.0	117.3	5	104.6	104.0	106.1	103.9	104.7	100	94.3	95.4	99.7	100.0	99.6
3	阿替洛尔	1	96.6	97.8	101.0	101.9	113.6	5	110.8	95.0	103.8	108.3	111.4	100	90.2	84.7	95.3	96.3	106.9
4	西咪替丁	2	128.4	111.1	111.3	106.9	107.7	10	121.3	102.2	100.4	98.2	99.5	200	115.5	93.3	94.6	96.7	89.8
5	雷尼替丁碱	2	102.2	95.2	105.3	108.4	113.4	10	104.7	85.8	89.3	94.1	102.3	200	103.0	86.2	91.2	97.7	107.8
6	舒必利	0.2	102	90.9	82.8	79.0	97.8	1	101.6	85.9	82.1	83.9	92.8	20	104.8	97.4	89.9	92.4	106.4
7	卡巴克络	2	118.8	127.7	111.2	108.6	127.7	10	126.9	127.9	95.3	119.6	119.8	200	111.8	135.2	110.1	119.5	128.4
8	可待因	2	107.3	115.0	130.5	136.7	107.3	10	114.3	107.7	121.0	137.0	114.8	200	89.3	95.4	109.8	111.7	102.1
9	林可霉素	0.2	104.9	84.1	81.2	98.9	71.2	1	109.3	91.0	88.0	110.7	75.5	20	100.9	92.0	87.8	110.9	79.5
10	噻菌灵	2	113.3	115.2	113.7	111.0	86.1	10	102.9	102.1	100.4	102.3	94.1	200	100.1	102.8	99.7	102.2	97.3
11	哌仑西平	0.02	107.8	70.0	106.6	129.4	112.6	0.1	89.8	89.5	106.0	123.7	108.8	2	87.3	88.8	106.6	115.1	107.6
12	甲氧苄胺嘧啶	0.2	109.5	125.1	114.9	108.0	107.1	1	109.6	110.2	106.4	104.2	110.3	20	112.0	100.7	104.4	105.5	103.0
13	培氟沙星	1	91.9	102.2	50.1	41.0	61.1	5	106.1	106.5	57.2	52.4	64.9	100	102.1	96.9	58.9	59.5	63.9
14	环丙沙星	2	108.3	89.4	95.3	94.8	94.0	10	114.4	105.9	100.6	101.8	100.8	200	98.1	93.3	93.1	96.5	92.7
15	卡巴多	3	112.7	103.7	130.3	133.5	123.9	15	83	115.5	124.6	125.4	126.6	300	98.3	89.9	92.5	85.8	88.9
16	奥美普林	1	102.6	106.3	113.8	123.4	121.3	5	96.5	95.0	111.2	120.6	115.2	100	85.1	86.9	102.0	105.7	105.0
17	恩诺沙星	1	126.1	115.6	121.0	102.0	128.6	5	110	109.6	118.3	101.6	117.7	100	113.3	112.5	112.8	113.9	108.2
18	克林沙星	2	112.6	112.6	86.7	97.8	112.4	10	80.7	94.0	95.4	101.1	106.2	200	97.6	107.0	105.6	111.4	100.8
19	双氟沙星	0.2	101.2	90.1	89.8	96.6	98.5	1	93.6	100.3	110.4	99.8	123.8	20	115.5	123.0	129.1	130.2	136.1
20	安替比林	2	110.3	97.9	98.4	113.8	98.1	10	103.2	92.6	92.3	94.3	80.1	200	89.0	88.7	86.1	81.7	96.0

21	司帕沙星	1	110.6	100.5	101.0	119.5	80.7	5	114.5	101.9	100.4	105.4	80.0	100	93.7	89.9	80.9	84.6	76.7
22	乙胺嘧啶	2	128	114.0	126.0	133.1	114.0	10	117.2	104.9	109.6	118.7	106.1	200	96.0	90.6	93.0	96.4	92.3
23	卡马西平	0.02	98.5	92.9	86.3	97.5	110.0	0.1	90.3	94.0	93.5	90.0	66.0	2	90.8	102.6	93.6	92.6	101.0
24	脱氢硝苯地平	0.2	95.8	133.1	104.3	105.9	130.5	1	84.7	94.6	98.6	106.9	99.8	20	85.1	93.2	104.2	105.4	104.9
25	格列本脲	1	108.7	118.1	114.8	111.2	146.2	5	102.9	107.1	109.6	112.0	131.8	100	99.7	110.9	121.6	116.4	147.4



SHIMADZU
Excellence in Science

AOE-LC-MSMS 联用检测地下水中 68 种抗生素类新污染物

摘要： 本文使用岛津 AOE 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统，建立了地下水中 68 种抗生素类新污染物的在线分析方法。68 种化合物仪器定量限均低于 5 $\mu\text{g/L}$ ，4 对异构体达基线分离。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 12 min 内完成目标物的上样、富集、分离和测定。实际地下水样品中检出 Cotinine、1,7-Dimethylxanthine、Oxolinicacid 和 Caffeine。本方法采用内标法定量，正离子模式下 62 种化合物线性相关性良好，相关系数均在 0.995 以上。怡宝蒸馏水 50 ng/L 浓度加标实验考察方法重复性，平行测试 6 次，58 种组分的峰面积相对标准偏差低于 10%，表明系统具有良好的重复性。残留考察实验表明从第三针起残留可被忽略。本文建立的方法对多省份多类型环境水体开展在线检测，对环境水体中多种抗生素类新污染物进行了分析。

关键词： AOE LCMS-8050 联用系统 抗生素类新污染物 地下水

技术特点：

- ❖ 建立了 68 种抗生素的 LCMSMS 高通量分析方法。
- ❖ 采用在线固相萃取 (AOE) 方法，节省溶剂与手动前处理步骤，便捷环境友好。

随着全球经济的发展，人们的生活质量越来越高。然而伴随着生态的失调、环境的恶化，水污染、大气污染、土壤污染、水土流失等一系列严峻的问题正在威胁着人们的正常生活，同时也严重影响着经济的发展。

2022 年 5 月 4 日，国务院办公厅印发《抗生素类新污染物治理行动方案》，对抗生素类新污染物治理工作进行全面部署。国内外广泛关注的抗生素类新污染物主要包括国际公约管控的持久性有机污染物 (POPs)、内分泌干扰物 (EDCs)、药物和个人护理品 (PPCP)、微塑料 (MP) 等。此外，常见的抗生素类新污染物还有溴化阻燃剂、饮用水消毒副产物、药品、个人洗护用品、人造纳米材料、汽油添加剂、防污涂料及添加剂等。

岛津 AOE (Automatic Online Extraction) 在线固相萃取系统是以阀为基础的自动化前处理方案。应用在线前处理装置液质联用系统进行环境样品分析，能简化前处理操作，并减少人为操作引入的污染和误差，提高方法的准确度和精密度。在线固相萃取液相色谱技术与液相质谱联用，自动化程度高、灵敏度和准确性好，能够实现复杂基质中痕量物质的自动化检测。

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速地下水中抗生素类新污染物的分析方法。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 LC-40D XS \times 2 输液泵，LC-20AD XR 输液泵 (内置 LPGE 单元)，DGU-20A5 \times 2 在线脱气机，SIL-40C XS 自动进样器，SIL-16P 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱 (内置 FCV-36AH 十通阀)，FCV-20AH 外置流路切换阀，CBM-20A 系统控制

器, LCMS-8050 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.118 色谱工作站。68 种抗生素类新污染物列表及实验参数见表 1。

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

色谱柱: Shim-pack Scepter C18-120 (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 3 μm, ,
P/N: 227-31014-05, 岛津(上海)实验器材有限公司)

SPE 流速: 1.5 mL/min

正模式流动相: A 相-5 mmol/L 乙酸/5 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 相-甲醇/乙腈

负模式流动相: A 相-0.1%乙酸铵 0.1%乙酸水溶液, B 相-甲醇/乙腈

流速: 0.4 mL/min 柱温: 40°C

进样量: 5000 μL 洗脱方式: 梯度洗脱

LCMS-8050 质谱条件:

离子源: ESI(+, -)

接口电压: 4 kV(+), -3 kV(-)

雾化气流速: 3 L/min

加热模块温度: 300°C

加热气流速: 10.0 L/min

扫描模式: 多反应监测(MRM)

接口温度: 300°C

干燥气流速: 5.0 L/min

DL 温度: 250°C

MRM 参数: 见表 1

表 1. MRM 检测参数

No.	Name	中文名	Ret. Time	Precursor Ion m/z	Product Ion 1* m/z	Product Ion 2 m/z	Product Ion 1*			Product Ion 2		
							Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	Cotinine	可替宁	1.92	177.3	80.1	98.1	-12	-22	-17	-13	-21	-19
2	Sulfacetamide	磺胺醋酰	3.71	215	156	92	-25	-11	-17	-24	-22	-19
3	Cimetidine	西咪替丁	5.21	253	117	159.05	-17	-17	-21	-14	-19	-17
4	Sulfadiazine	磺胺嘧啶	6.08	251	156	92.3	-18	-15	-16	-18	-27	-10
5	Ranitidine	雷尼替丁	6.17	315	176	102.05	-16	-19	-20	-16	-35	-17
6	1,7-Dimethylxanthine	1,7-二甲基黄嘌呤	6.55	181.2	124.1	42.2	-20	-13	-19	-12	-37	-16
7	Codeine	可待因	7.13	300	152	165.2	-16	-55	-16	-15	-41	-14
8	Sulfathiazole	磺胺噻唑	7.35	256	156	108.1	-13	-15	-13	-13	-24	-18
9	Sulfapyridine	磺胺吡啶	7.59	250	92.1	156	-13	-27	-19	-13	-16	-14
10	Lincomycin	林可霉素	7.97	407.3	126.1	359.3	-20	-30	-20	-20	-20	-20
11	Sulfamerazine	磺胺甲基嘧啶	8.03	265	156	92.1	-13	-18	-26	-14	-30	-10
12	Caffeine	咖啡因	8.2	195.05	138.25	110.2	-14	-19	-30	-13	-23	-24
13	Thiamphenicol	甲砒霉素	8.27	372.8	308	228.9	-19	-21	-23	-19	-29	-16
14	Piperndilic acid	吡哌酸	8.37	304.36	286.35	215.3	-11	-20	-14	-11	-33	-23
15	Trimethoprim	甲氧苄氨嘧啶	8.59	291.1	230.2	123.2	-15	-24	-16	-11	-25	-13
16	Cefotaxime	头孢噻肟	8.62	455.9	125.1	167.1	-13	-47	-25	-17	-20	-30
17	Cefazolin	头孢唑啉	8.8	455	323.1	156.1	-17	-13	-29	-13	-16	-30
18	Sulfamethoxypridazine	磺胺甲氧吡嗪	8.86	281	92.1	156	-15	-28	-20	-14	-17	-19
19	Sulfamethizole	磺胺甲噻二唑	8.88	271	92.1	108.1	-10	-27	-10	-14	-24	-18
20	Enoxacin	依诺沙星	9	321	303.2	232.1	-16	-24	-23	-16	-35	-17
21	Sulfamethazine	磺胺二甲基嘧啶	9.02	279	186	92.1	-14	-17	-17	-14	-31	-19
22	Oxytetracycline	土霉素	9.05	461.2	426	443.1	-13	-20	-28	-14	-17	-19
23	Cefoxitin	头孢西丁	9.09	445.35	215.3	339.25	-10	-20	-23	-17	-14	-17
24	Sulfameter	磺胺对甲氧嘧啶	9.11	281.1	92.1	156.1	-14	-23	-19	-14	-18	-26

25	Levofloxacin	左氧氟沙星	9.12	362.2	318.2	261.1	-19	-20	-12	-18	-26	-19
26	Ofloxacin	氧氟沙星	9.14	362.2	261.1	318.2	-18	-26	-19	-19	-20	-12
27	Norfloxacin	诺氟沙星	9.2	320.2	302.1	231.1	-12	-20	-23	-12	-39	-25
28	Pefloxacin	培氟沙星	9.2	334.2	316.2	290.1	-17	-21	-22	-17	-19	-24
29	Doxycycline	强力霉素	9.26	445	410.2	154.2	-13	-21	-16	-13	-29	-30
30	Tetracycline	四环素	9.26	445.2	410.2	154	-13	-21	-26	-13	-29	-13
31	Ciprofloxacin	环丙沙星	9.34	332.2	314.1	231	-16	-21	-12	-17	-39	-21
32	Danofloxacin	达氟沙星	9.54	358.2	340.1	82.3	-10	-22	-17	-10	-40	-16
33	lomefloxacin	洛美沙星	9.57	352.2	265	308.2	-10	-23	-19	-10	-17	-23
34	Sulfachloropyridazine	磺胺氯吡嗪	9.6	284.9	108.1	156.2	-20	-24	-21	-11	-14	-11
35	Minocycline	米诺环素	9.69	458	441.2	283.2	-11	-21	-17	-17	-46	-21
36	Enrofloxacin	恩诺沙星	9.66	360.3	316.2	342.2	-18	-21	-19	-21	-25	-19
37	Sulfamonomethoxine	磺胺间甲氧嘧啶	9.68	281	156	92.1	-14	-18	-26	-14	-30	-20
38	Sulfamethoxazole	磺胺甲恶唑	9.85	254	108	156	-27	-24	-17	-12	-17	-13
39	Demeclocycline	去甲基金霉素	9.87	465.1	448.1	430.1	-17	-17	-17	-18	-22	-17
40	Florfenicol	氟苯尼考	9.96	374.8	240.9	340	-14	-24	-26	-20	-15	-25
41	Gatifloxacin	加替沙星	10.12	376.2	261.2	358.45	-14	-34	-28	-14	-22	-18
42	Sulfadoxine	磺胺邻二甲氧嘧啶	10.12	311	156	92.1	-16	-19	-13	-11	-30	-10
43	Sarafloxacin	沙拉沙星	10.16	386.2	368.1	299.1	-14	-23	-18	-20	-33	-22
44	Sulfisoxazole	磺胺异恶唑	10.22	268	108.1	156	-10	-28	-18	-18	-13	-17
45	Sparfloxacin	司帕沙星	10.46	393	349.2	292.2	-15	-21	-26	-15	-27	-22
46	Chlortetracycline	金霉素	10.65	479	444.15	154	-24	-20	-20	-31	-28	-20
47	Cinoxacin	西诺沙星	10.67	263.1	189	245.1	-13	-28	-19	-13	-15	-25
48	Methacycline	甲烯土霉素	10.68	443.2	426.2	201.2	-10	-18	-21	-16	-37	-14
49	Sulfabenzamide	苯甲酰磺胺	10.69	277.1	92	156.1	-14	-27	-21	-15	-13	-29
50	Moxifloxacin	莫西沙星	10.76	402.2	384.2	358.3	-20	-23	-15	-12	-20	-14
51	Azithromycin	阿奇霉素	11.09	749.55	591.4	158.3	-15	-35	-15	-15	-42	-15
52	Sulfaphenazole	磺胺苯吡唑	11.18	315.1	156.1	158.1	-16	-22	-29	-16	-29	-14
53	Oxolinic acid	恶喹酸	11.29	262	244.1	216.1	-10	-18	-18	-13	-29	-16

54	Sulfadimethoxine	磺胺间二甲氧嘧啶	11.33	311	156	92.1	-16	-22	-13	-16	-31	-19
55	Clindamycin	克林霉素	11.33	425.3	126.1	82.3	-12	-28	-13	-12	-55	-17
56	4_Epianhydrotetracycline	差向脱水四环素	11.41	427	410.2	165.1	-22	-18	-16	-21	-80	-18
57	Sulfaquinoxaline	磺胺喹恶啉	11.5	301	92.1	156	-16	-30	-10	-15	-17	-14
58	Nalidixic acid	萘啶酸	12.5	233.1	215.1	187	-12	-14	-23	-16	-24	-20
59	Anhydrotetracycline	脱水四环素	12.69	427	410.2	154.2	-12	-19	-16	-22	-28	-11
60	flumequine	氟甲喹	12.77	262	202.1	244.2	-10	-33	-15	-10	-20	-18
61	Erythromycin	红霉素	13.08	734.5	158.3	83.1	-22	-32	-30	-20	-54	-16
62	Atrazine_d5	阿特拉津-d5	13.39	221.35	179	137	-19	-19	-27	-22	-29	-27
63	Tylosin	泰乐菌素	13.45	916.3	174.3	772.4	-22	-39	-13	-22	-32	-32
64	Clarithromycin	克拉霉素	14.31	748.3	158.1	590.2	-28	-29	-30	-30	-21	-30
65	Roxithromycin	罗红霉素	14.49	837.3	158.2	679.4	-20	-36	-17	-20	-23	-28
66	Chloramphenicol	氯霉素	10.82	320.9	152	194.1	16	16	15	16	11	11
67	Ibuprofen	布洛芬	15.37	205	161.2		10	8	16			
68	Triclocarban	三氯卡班	16.81	313	160.2	126	16	13	15	16	23	23
69	Triclosan	三氯生	16.82	287	35		14	8	12			

注：1. *表示定量离子；2. 布洛芬、三氯生和三氯卡班在负模式下检测，其它物质在正模式下检测；3. 定量方法为内标法，阿特拉津-d5 为内标物；4. 左氧氟沙星与氧氟沙星合并定量。

1.3 标准溶液的配制

14支标准溶液母液购自天津阿尔塔，-20℃冷冻保存。使用甲醇稀释配制68种抗生素类新污染物5 µg/mL混合工作溶液，-20℃冷冻保存。取上述混合溶液用0.1%甲酸水：乙腈（8:2）配制内标法校准曲线工作溶液，考察仪器灵敏度。取5 µg/L混合工作液用怡宝蒸馏水配置AOE校准曲线工作溶液，考察AOE前处理的线性和重复性。AOE上机6个浓度点的标准曲线，标准品浓度分别为5.00 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L和200 ng/L，内标物阿特拉津-d5的加标浓度为50 ng/L。

1.4 样品前处理方法

量取地下水样品 20 mL，使用水样抽滤装置及玻璃纤维滤膜过滤样品。过滤后的水样使用盐酸调节 pH 值为 2.0 ± 0.5 ，然后加入 10 mg 乙二胺四乙酸四钠和 1.0 μl 回收率指示物溶液，摇晃均匀，装入样品瓶中待测。

注：1、样品过滤目的是预防固相萃取柱堵塞，对于清澈、透明、无明显细颗粒物的样品可不过滤。

2、加 EDTA 的目的是络合金属阳离子，防止其与四环素类含有多羟基和羰基官能团的目标物结合，从而提高 SPE 富集效率。

2. 结果与讨论

2.1 仪器灵敏度考察

在正负两种流动相条件下，分两次进样，考察 50 $\mu\text{g/L}$ 68 种抗生素类新污染物标准物质在 LCMS-8050 色谱出峰情况，见图 1。

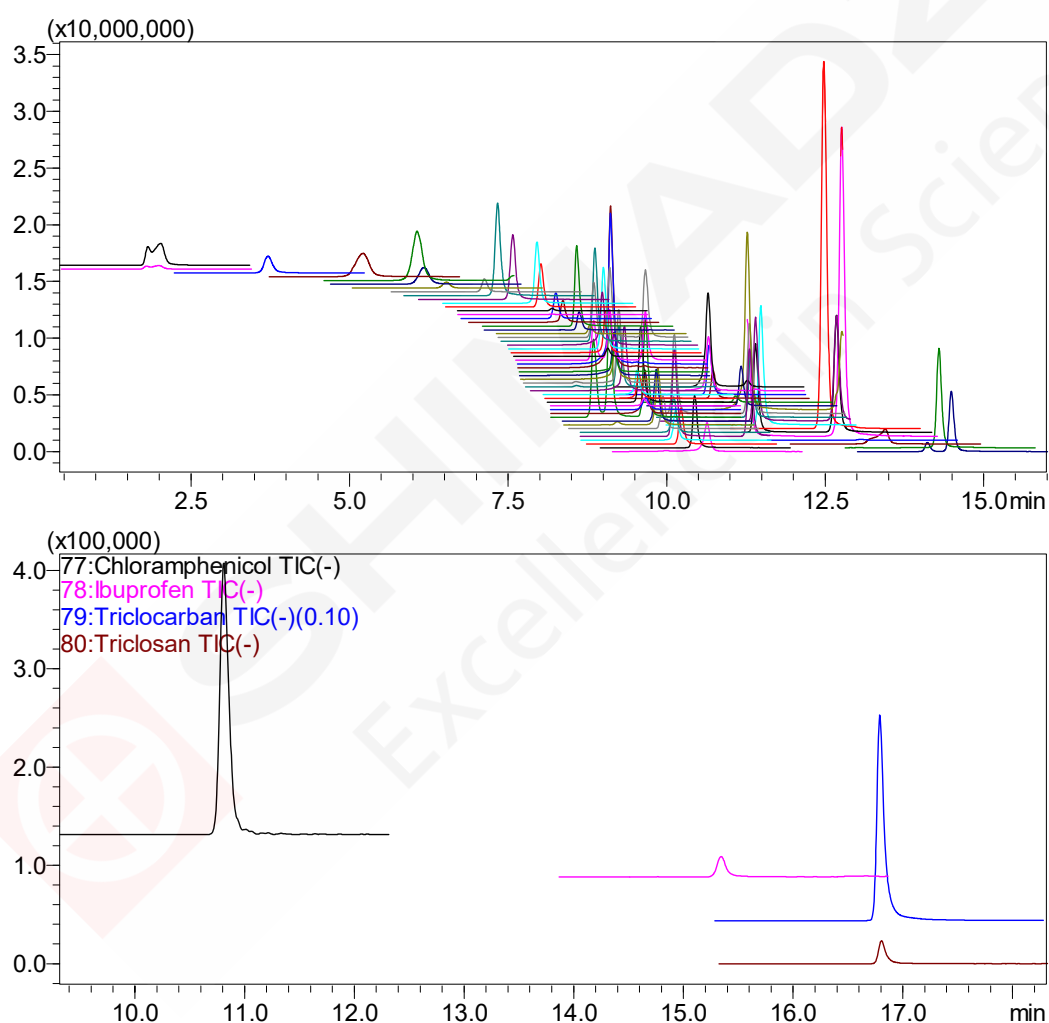
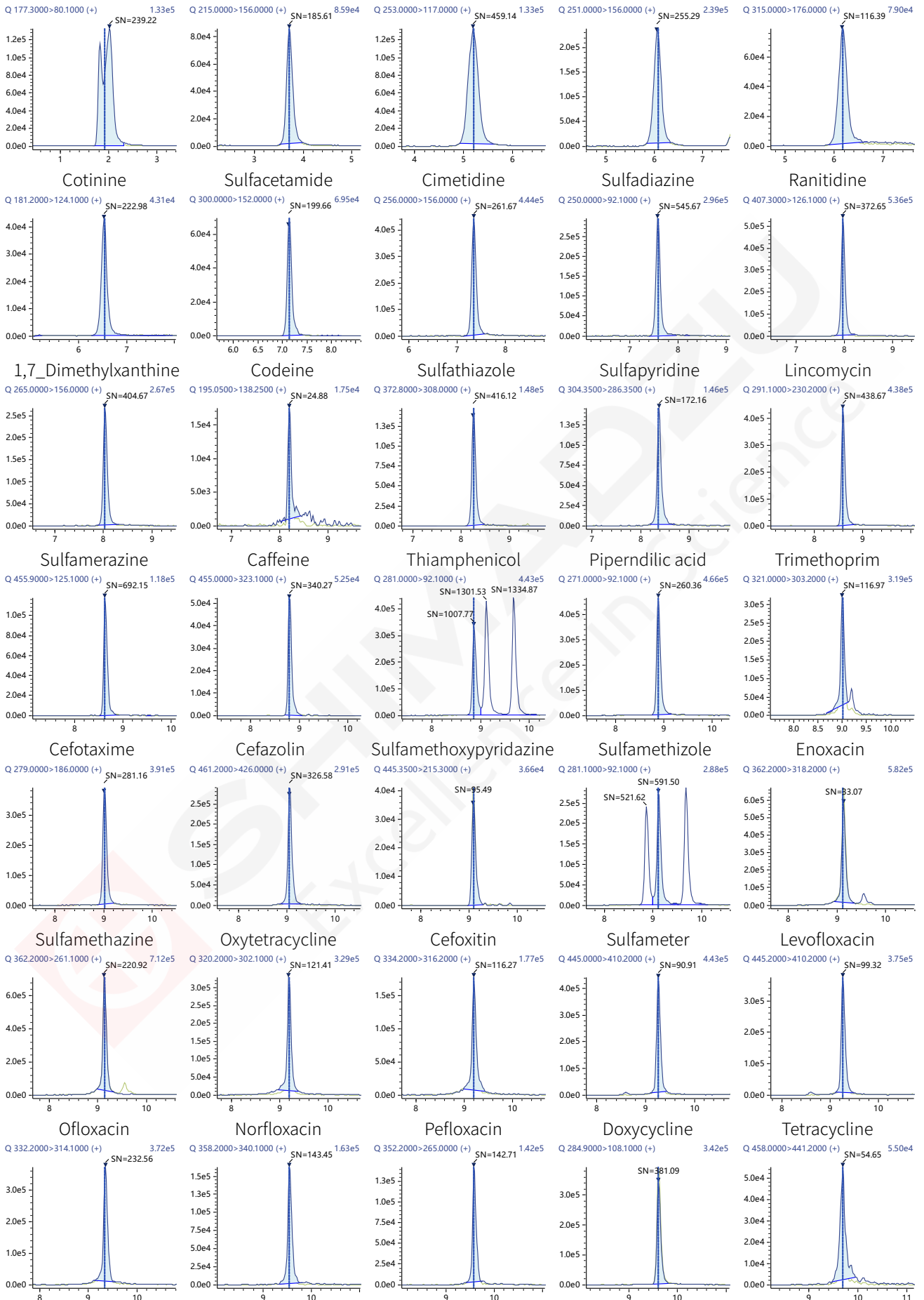
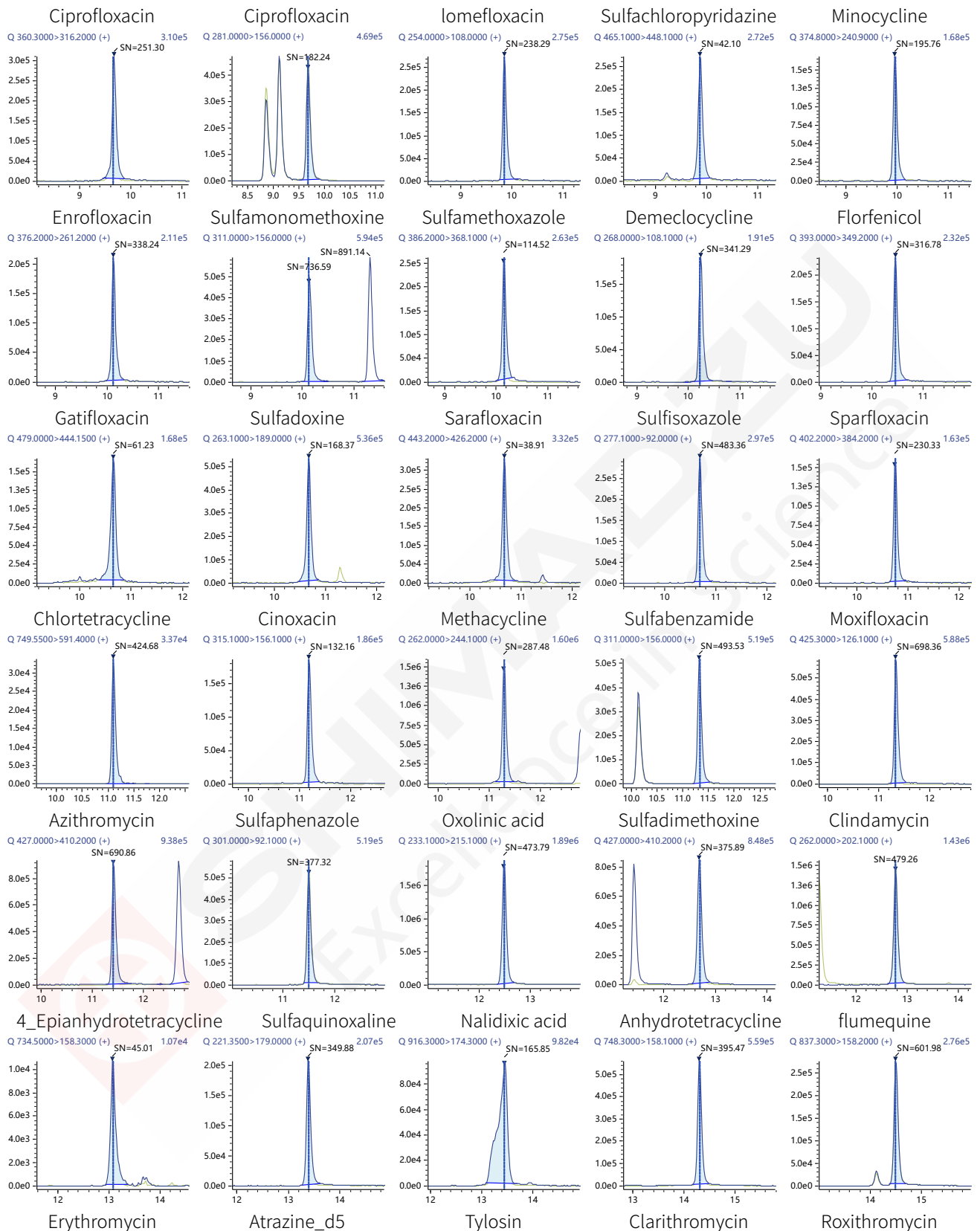


图 1. 68 种新污染标准样品 LCMS-8050 检测色谱图 (50 $\mu\text{g/L}$, 正模式, 上; 负模式, 下)

使用 68 种抗生素类新污染物 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液上机考察仪器灵敏度 (见图 2)，所有化合物定量通道 S/N 均高于 10，满足方法定量检出限要求。四对异构体达到基线分离：1、磺胺甲氧哒嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶；2、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶；3、差向脱水四环素、脱水四环素；4、恶喹酸、氟甲喹。





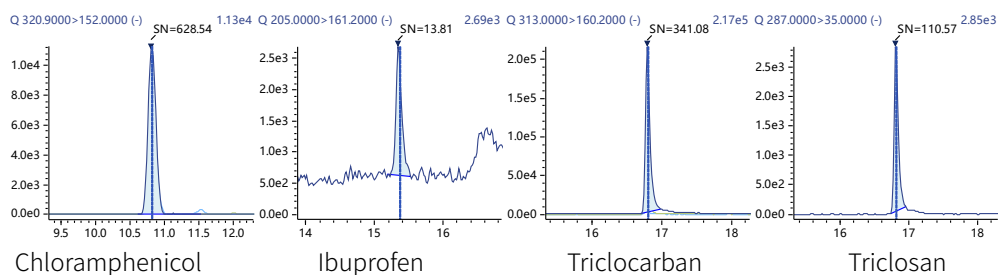


图 2. 5 µg/L 68 种新污染标准样品和内标 (Atrazine_d5, 50 µg/L) 的 MRM 色谱图

2.2 AOE 上样线性范围考察

按照 1.3 配制成各浓度混合标准溶液, 以各目标物与内标浓度比为横坐标, 目标物峰面积与内标峰面积比为纵坐标, 以阿特拉津-d5 为内标物内标法绘制标准曲线, 所得校准曲线线性关系良好, 均大于 0.995, 线性方程及相关系数见表 2。

注: 本次实验仅对正模式 62 种化合物进行 AOE 上机考察方法的线性范围。

表 2. AOE 上机校准曲线参数

NO.	Analytes	RT	Linear Range	Calibration Curve	Correlation Coefficient
		min	ng/L		
1	Cotinine	6.05	5-200	$Y = (0.0272660)X + (0.0632715)$	0.9994
2	Ranitidine	6.3	5-200	$Y = (0.0574494)X + (-0.131790)$	0.9997
3	Cimetidine	6.29	5-200	$Y = (0.0814581)X + (-0.214608)$	0.9997
4	Codeine	6.43	5-200	$Y = (0.0478022)X + (-0.141166)$	0.9994
5	1,7_Dimethylxanthine	6.42	5-200	$Y = (0.00505336)X + (0.0133455)$	0.9988
6	Lincomycin	6.47	5-200	$Y = (0.238829)X + (-1.17274)$	0.9977
7	Sulfathiazole	6.58	5-200	$Y = (0.122725)X + (0.310443)$	0.9990
8	Cefotaxime	6.63	5-200	$Y = (0.0269097)X + (-0.0511858)$	0.9999
9	Piperndilic acid	6.48	5-200	$Y = (0.0543492)X + (-0.543490)$	0.9981
10	Trimethoprim	6.54	5-200	$Y = (0.223850)X + (-0.474193)$	0.9996
11	Sulfacetamide	6.49	5-200	$Y = (0.0728960)X + (0.0484416)$	0.9991
12	Enoxacin	6.58	5-200	$Y = (0.173644)X + (-1.59764)$	0.9973
13	Sulfadiazine	6.56	5-200	$Y = (0.178137)X + (0.264585)$	0.9989
14	Caffeine	6.63	5-200	$Y = (0.0173055)X + (0.0418883)$	0.9997
15	Levofloxacin	6.61	5-200	$Y = (0.152439)X + (-0.756228)$	0.9997
16	Cefazolin	6.67	5-200	$Y = (0.00829067)X + (-0.00149800)$	0.9983
17	Norfloxacin	6.63	5-200	$Y = (0.127308)X + (-1.30080)$	0.9961
18	Sulfapyridine	6.68	5-200	$Y = (0.206219)X + (-0.132238)$	0.9998
19	Ofloxacin	6.64	5-200	$Y = (0.148983)X + (-0.658171)$	0.9994
20	Danofloxacin	6.69	5-200	$Y = (0.0946975)X + (-0.818742)$	0.9990
21	Pefloxacin	6.6	5-200	$Y = (0.115787)X + (-0.543868)$	0.9994
22	lomefloxacin	6.71	5-200	$Y = (0.0329370)X + (-0.208243)$	0.9985
23	Ciprofloxacin	6.67	5-200	$Y = (0.168663)X + (-1.62406)$	0.9976
24	Sulfamerazine	6.78	5-200	$Y = (0.140800)X + (-0.438966)$	0.9998
25	Tetracycline	6.73	5-200	$Y = (0.227635)X + (-1.31752)$	0.9988
26	Enrofloxacin	6.74	5-200	$Y = (0.0495902)X + (-0.114096)$	0.9980
27	Oxytetracycline	6.68	5-200	$Y = (0.113074)X + (-0.611592)$	0.9984

28	Doxycycline	6.77	5-200	$Y = (0.285034)X + (-1.81831)$	0.9974
29	Sulfamethizole	6.84	5-200	$Y = (0.114300)X + (0.187256)$	0.9986
30	Cefoxitin	6.9	5-200	$Y = (0.0194618)X + (0.0488543)$	0.9978
31	Sulfameter	6.86	5-200	$Y = (0.207726)X + (0.0877207)$	0.9993
32	Gatifloxacin	6.86	5-200	$Y = (0.0849841)X + (-0.497339)$	0.9984
33	Sulfamethoxy pyridazine	6.85	5-200	$Y = (0.377864)X + (-0.0776646)$	0.9998
34	Sarafloxacin	6.9	5-200	$Y = (0.178550)X + (-1.06415)$	0.9994
35	Sulfamethazine	6.9	5-200	$Y = (0.240092)X + (-0.757603)$	0.9996
36	Demeclocycline	6.91	5-200	$Y = (0.111922)X + (-0.187866)$	0.9992
37	Sparfloxacin	6.96	5-200	$Y = (0.0983297)X + (-0.445109)$	0.9987
38	Azithromycin	7.03	5-200	$Y = (0.00898615)X + (-0.0365580)$	0.9962
39	Sulfachloropyridazine	7.06	5-200	$Y = (0.146153)X + (-0.104704)$	0.9999
40	Moxifloxacin	7.04	5-200	$Y = (0.0975673)X + (-0.637873)$	0.9992
41	Sulfamethoxazole	7.12	5-200	$Y = (0.112943)X + (-0.0322483)$	0.9999
42	Sulfamonomethoxine	6.86	5-200	$Y = (0.340965)X + (-0.420869)$	0.9998
43	Sulfadimethoxine	7.18	5-200	$Y = (0.201847)X + (-0.576956)$	0.9998
44	Methacycline	7.16	5-200	$Y = (0.172749)X + (-0.956458)$	0.9992
45	Chlortetracycline	7.14	5-200	$Y = (0.126798)X + (-0.531322)$	0.9998
46	Sulfisoxazole	7.19	5-200	$Y = (0.0616994)X + (-0.0398258)$	0.9997
47	Minocycline	6.85	5-200	$Y = (0.0577133)X + (-0.201744)$	0.9983
48	Cinoxacin	7.28	5-200	$Y = (0.174136)X + (-0.135990)$	0.9999
49	4_Epianhydrotetracycline	7.36	5-200	$Y = (0.110824)X + (-0.0497507)$	0.9988
50	Clindamycin	7.24	5-200	$Y = (0.320014)X + (-1.14878)$	0.9996
51	Sulfabenzamide	7.36	5-200	$Y = (0.111079)X + (-0.229649)$	0.9997
52	Oxolinic acid	7.51	5-200	$Y = (0.549604)X + (-1.56725)$	0.9996
53	Sulfaquinoxaline	7.53	5-200	$Y = (0.167875)X + (-0.101365)$	0.9996
54	Sulfaphenazole	7.47	5-200	$Y = (0.148006)X + (-0.258409)$	0.9997
55	Sulfadoxine	7.48	5-200	$Y = (0.270654)X + (-0.722342)$	0.9996
56	Erythromycin	7.86	5-200	$Y = (0.00209759)X + (-0.0171887)$	0.9988
57	Tylosin	7.95	5-200	$Y = (0.0870320)X + (-0.293358)$	0.9977
58	Nalidixic acid	7.98	5-200	$Y = (0.485193)X + (-2.70551)$	0.9981
59	flumequine	8.09	5-200	$Y = (0.677893)X + (-3.33020)$	0.9984
60	Anhydrotetracycline	7.8	5-200	$Y = (0.162447)X + (-0.434661)$	0.9999
61	Clarithromycin	8.39	5-200	$Y = (0.143916)X + (-0.487755)$	0.9993
62	Roxithromycin	8.42	5-200	$Y = (0.0797952)X + (0.409847)$	0.9972

2.3 AOE 上样重复性考察

按照 1.3 步骤, 用蒸馏水配制 50 ng/L 标准溶液, AOE 连续上样 6 次, 考察 AOE 上机分析方法保留时间和峰面积的重复性。62 种目标物质保留时间的 RSD 均小于 3%, 除 Cotinine, Ranitidine, Azithromycin, Erythromycin 外, 其余 58 种物质峰面积的 RSD 均小于 10%, 实验数据表明除上述 4 种物质外 AOE 在线前处理方法的重复性良好。

表 3. 重复性测试 (n=6)

NO.	Analytes	R.T.	Area	NO.	Analytes	R.T.	Area
		RSD	RSD			RSD	RSD
		%	%			%	%
1	Cotinine	2.79	54.49	32	Gatifloxacin	0.04	6.55
2	Ranitidine	0.27	13.84	33	Sulfamethoxy pyridazine	0.07	4.02
3	Cimetidine	0.39	6.21	34	Sarafloxacin	0.05	7.39
4	Codeine	0.21	3.43	35	Sulfamethazine	0.11	3.31
5	1,7_Dimethylxanthine	0.23	7.67	36	Demeclocycline	0.13	6.92
6	Lincomycin	0.1	5.95	37	Sparfloxacin	0.05	6.6
7	Sulfathiazole	0.35	3.68	38	Azithromycin	0.09	13.72
8	Cefotaxime	0.09	3.21	39	Sulfachloropyridazine	0.16	3.29
9	Piperndilic acid	0.07	7.9	40	Moxifloxacin	0.05	10
10	Trimethoprim	0.09	3.63	41	Sulfamethoxazole	0.23	2.54
11	Sulfacetamide	2.16	5.74	42	Sulfamonomethoxine	0.12	8.57
12	Enoxacin	0.06	5.51	43	Sulfadimethoxine	0.11	5.26
13	Sulfadiazine	0.34	2.97	44	Methacycline	0.13	4.94
14	Caffeine	0.07	7.64	45	Chlortetracycline	0.08	3.74
15	Levofloxacin	0.05	3.29	46	Sulfisoxazole	0.41	2.41
16	Cefazolin	0.17	7.01	47	Minocycline	0.25	5.44
17	Norfloxacin	0.05	4.82	48	Cinoxacin	0.04	2.31
18	Sulfapyridine	0.21	3.21	49	4_Epianhydrotetracycline	0.09	2.61
19	Ofloxacin	0.06	2.08	50	Clindamycin	0.05	7.08
20	Danofloxacin	0.06	4.07	51	Sulfabenzamide	0.16	2.82
21	Pefloxacin	0.06	6.44	52	Oxolinic acid	0.03	2.84
22	lomefloxacin	0.06	5.43	53	Sulfaquinoxaline	0.08	3.83
23	Ciprofloxacin	0.05	5.46	54	Sulfaphenazole	0.16	4.27
24	Sulfamerazine	0.09	5.86	55	Sulfadoxine	0.06	3.43
25	Tetracycline	0.11	3.8	56	Erythromycin	0.25	20.96
26	Enrofloxacin	0.05	6.34	57	Tylosin	0.07	6.77
27	Oxytetracycline	0.03	3.12	58	Nalidixic acid	0.04	3.3
28	Doxycycline	0.06	4.68	59	flumequine	0.02	5.45
29	Sulfamethizole	0.13	2.01	60	Anhydrotetracycline	0.12	2.39
30	Cefoxitin	0.13	7.41	61	Clarithromycin	0.02	7.5
31	Sulfameter	0.15	4.93	62	Roxithromycin	0.03	4.4

2.4 系统残留考察 (Carryover)

考察系统残留的影响, 完成标准曲线最高浓度点分析后, 然后分析空白蒸馏水样品中各组分, 从第 3 针空白样品开始, 各组分及内标物的通道中残留峰峰面积均低于标准曲线最低浓度点峰面积的 20%, 表明从第 3 针空白开始系统残留可被忽略。标准曲线最低点与第 3 针空白对比色谱图见图 3。

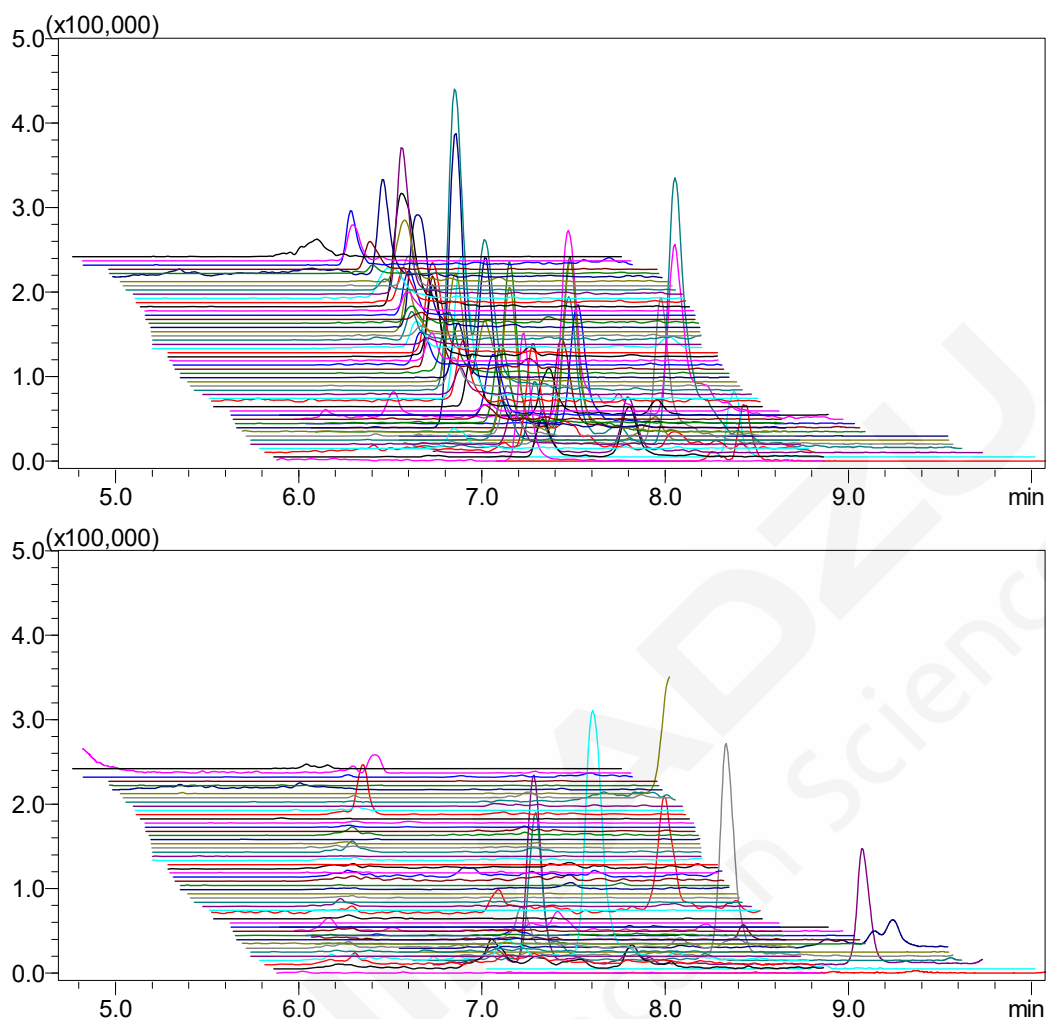


图 3. 系统残留考察空白样品色谱图 (上: 标曲最低浓度点 (5 ng/L); 下: 第三针空白蒸馏水样品)

2.5 实际样品检测

取地下水样品, 按照 1.4 步骤中制备上机测定。实际样品检测结果如图 4 所示。某地下水实际样品中检出 Cotinine、1,7_Dimethylxanthine、Oxolinicacid 和 Caffeine, 浓度分别为 2.50、1.29、14.74 和 11.64 ng/L。

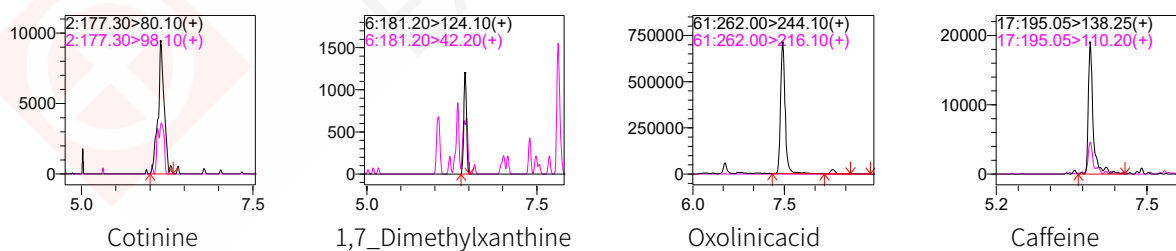


图 4. 某地下水实际样品检测色谱图

3. 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、快速的地下水中 68 种抗生素类新污染物在线分析方法, 对多省份多类型环境水体开展在线检测, 对环境水体中多种抗生素类新污染物进行了分析。

AOE-LC-MSMS 联用分析饮用水中 9 种双酚类化合物

摘要：本文利用岛津大体积全自动在线固相萃取 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立了饮用水中 9 种双酚类化合物的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 15 min 内完成上样、富集、分离和测定。利用大体积进样，大大提高各目标物的定量限，本方法使用同位素标记的内标法定量目标物质，用于校正在线固相萃取过程的基质效应，9 种双酚类化合物定量限均可达到 1 ng/L。在 1~200 ng/L 线性范围内线性相关性良好，低中高三个浓度重复性良好，低中高三个浓度水平加标实验考察回收率，各组分的回收率在 89.0~118.7%之间，方法准确可靠。

关键词：AOE 系统 在线固相萃取 双酚类 饮用水

技术特点：

- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程。
- ❖ 采用大体积进样，9 种双酚类化合物的定量限均可达到 1 ng/L。

双酚类化合物 (Bisphenol compounds, BPs) 是指一类具有两个羟苯基结构的物质，根据羟苯基和碳桥上取代基不同又可分为不同的类似物，是合成高分子材料的重要原材料之一。常见的双酚类化合物主要包括双酚 A、双酚 B、双酚 F 以及双酚 AF 等，主要应用于塑料制品、食品包装、饮用水添加剂、海鲜等方面。大量的研究发现，双酚类化合物通过物理迁移、化学迁移、生物迁移途径侵入人类和动物体内，甚至在深海哺乳动物体内也检测到了该物质，从而影响了机体的生殖系统、神经系统、消化系统、心血管系统、行为、发育和代谢性疾病的发生发展，因此，双酚类化合物引起了更多的关注。

由于饮用水中双酚类化合物含量通常较低，需要采用液液萃取、固相萃取和固相微萃取等前处理方法，对大量水样进行提取富集和净化，操作过程复杂，重复性差，耗费时间长。

本文使用岛津大体积全自动在线固相萃取 AOE 系统和三重四极杆质谱联用，建立了一种可以准确测定饮用水中双酚类化合物的方法，该方法操作简便，样品只需过滤即可上机分析，可供相关分析人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AOE 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 _{5R} ×2
输液泵：	LC-20AD XR×2	自动进样器：	SIL-20AC HT
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)
AOE 进样器：	SIL-16P 自动进样器	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.120

1.2 分析条件

液相条件

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-水溶液，萃取液 B-甲醇+乙腈+异丙醇 (v/v/v,1/1/1)，在线固相萃取条件见表 1

色谱柱：Shim-pack GIST-HP C18-AQ (50 mm×2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N:227-30807-01, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

分析泵：A 相-0.05%氨水 B 相-甲醇 柱温：50 °C

分析流速：0.3 mL/min 进样量：4000 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 20%，洗脱程序见表 2

表 1. 在线固相萃取程序

时间 (min)	萃取液 A (%)	萃取液 B (%)	流速 (mL/min)
0.01	100.0	0.0	3.0
5.10	0.0	100.0	3.0
8.00	100.0	0	3.0
12.00	100.0	0	3.0
12.10	100.0	0	0.1

表 2. 梯度洗脱条件

时间(min)	单元	处理命令	值
5.00	泵	B Conc	20
7.00	泵	B Conc	80
8.00	泵	B Conc	90
9.00	泵	B Conc	100
12.00	泵	B Conc	100
12.10	泵	B Conc	20
15.00	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式：ESI(-) 接口温度：300 °C
 雾化气流速：3.0 L/min DL 温度：250 °C
 加热气流速：10.0 L/min 加热模块温度：400 °C
 干燥气流速：10.0 L/min 接口电压：-3.5 kV
 扫描模式：多反应监测(MRM) MRM 参数：见表3

表 3. MRM 参数

序号	中文名称	简称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	双酚 A	BPA	80-05-7	227.30	212.15*	16.0	19.0	21.0
					133.10	17.0	26.0	14.0
2	双酚 AF	BPAF	1478-61-1	335.15	265.05*	12.0	23.0	18.0
					197.15	13.0	36.0	20.0
3	双酚 AP	BPAP	1571-75-1	289.25	274.15*	30.0	21.0	28.0
					211.20	14.0	26.0	14.0

4	双酚 F	BPF	620-92-8	199.20	105.15*	14.0	21.0	11.0
					93.15	13.0	22.0	17.0
5	双酚 B	BPB	77-40-7	241.05	212.10*	29.0	20.0	22.0
					226.30	12.0	19.0	10.0
6	双酚 S	BPS	80-09-1	249.10	108.05*	12.0	26.0	21.0
					92.05	12.0	36.0	17.0
7	双酚 Z	BPZ	843-55-0	267.25	223.20*	10.0	31.0	25.0
					145.10	10.0	37.0	15.0
8	双酚 E	BPE	2081-08-5	213.25	198.20*	16.0	19.0	20.0
					195.15	16.0	43.0	21.0
9	双酚 C	BPC	79-97-0	255.35	147.20*	13.0	29.0	15.0
					240.15	10.0	19.0	11.0
10	双酚 A 内标	¹³ C ₁₂ -BPA	—	239.25	224.20*	17.0	19.0	10.0
11	双酚 B 内标	¹³ C ₁₂ -BPB	—	253.20	224.25*	10.0	18.0	11.0
12	双酚 F 内标	¹³ C ₁₂ -BPF	—	211.30	99.10*	10.0	22.0	10.0
13	双酚 S 内标	¹³ C ₁₂ -BPS	—	261.15	114.10*	20.0	30.0	20.0

注：*表示定量离子对

1.3 样品前处理方法

取 0.22 μm 滤膜过滤后的饮用水样品 10 mL，加入 100 μL 1%氨水溶液，10 μL 内标工作溶液（其中 ¹³C₁₂-BPA, ¹³C₁₂-BPB, ¹³C₁₂-BPF 和 ¹³C₁₂-BPS 浓度为 50 μg/L），装入样品瓶中待测。

1.4 校准曲线的制备

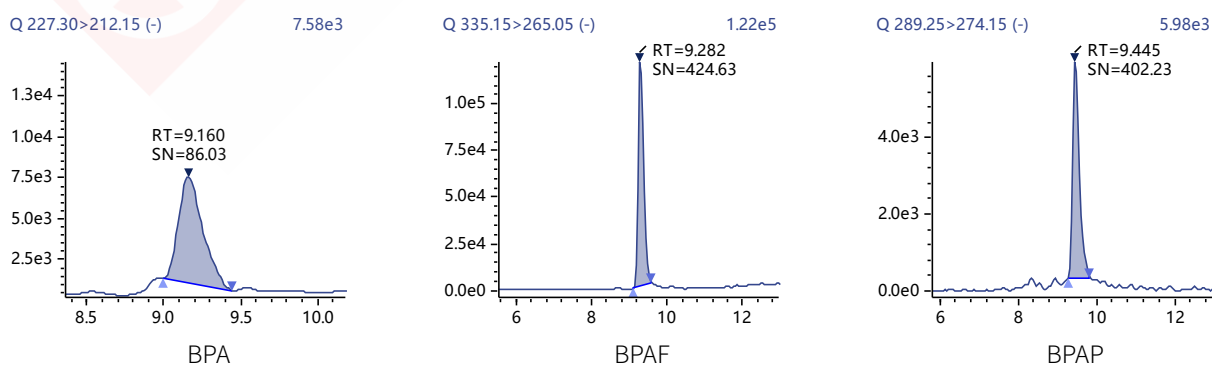
分别取9种双酚类化合物标准溶液，用甲醇稀释，配制成5 μg/mL混合工作液，放置于-20℃冰箱中保存。取混合工作液用甲醇逐级稀释配制标准工作液，浓度分别为1、2、5、10、20、50、100和200 μg/L。

准确移取10 mL超纯水，加入100 μL 1%氨水溶液，10 μL内标工作溶液和10 μL上述标准工作溶液，配制校准曲线溶液，浓度分别为1、2、5、10、20、50、100和200 ng/L，待上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 定量限溶液MRM色谱图

按1.2中的分析条件进行测定，1 ng/L的校准曲线溶液中9种双酚类化合物的S/N均大于10，灵敏度良好，符合定量要求。各化合物的MRM色谱图如下图1所示。



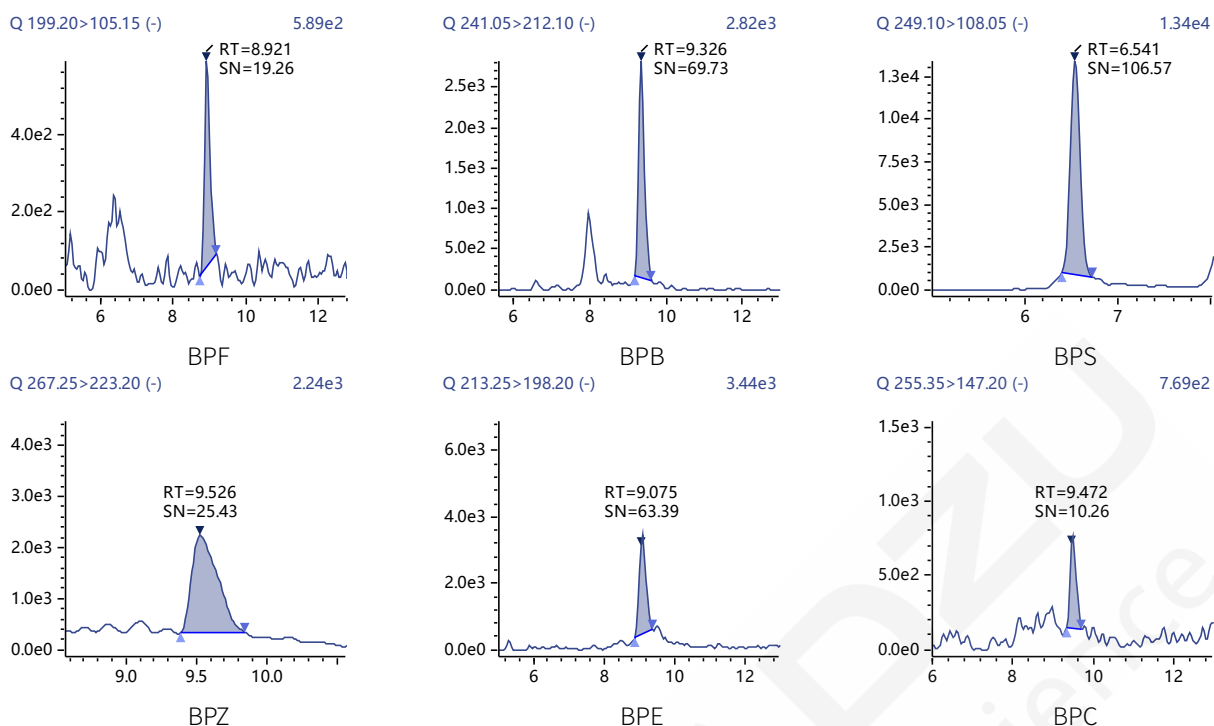


图 1. 9 种双酚类化合物定量限溶液 MRM 色谱图 (1 ng/L)

2.2 线性范围

按 1.2 中的分析条件进行测定, 以各目标物浓度为横坐标, 目标物峰面积为纵坐标, 以内标法绘制校准曲线, 所得校准曲线线性范围为 1~200 ng/L, 线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 准确度在 89.8%~115.4%之间, 相关系数等参数见表 4。

表 4. 9 种双酚类化合物校准曲线信息

序号	化合物	相关系数 R	准确度 (%)	内标物
1	BPA	0.9998	96.1~104.9	¹³ C ₁₂ -BPA
2	BPAF	0.9993	92.5~105.8	¹³ C ₁₂ -BPB
3	BPAP	0.9998	92.5~108.7	¹³ C ₁₂ -BPB
4	BPF	0.9997	95.1~110.1	¹³ C ₁₂ -BPF
5	BPB	0.9998	93.6~104.9	¹³ C ₁₂ -BPB
6	BPS	0.9995	93.6~111.6	¹³ C ₁₂ -BPS
7	BPZ	0.9995	91.1~109.6	¹³ C ₁₂ -BPB
8	BPE	0.9995	89.8~115.4	¹³ C ₁₂ -BPF
9	BPC	0.9992	90.4~110.5	¹³ C ₁₂ -BPB

2.3 精密度实验

按 1.2 中的分析条件进行测定, 选择低中高三个浓度混合作液, 分别连续进样测定 4 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的相对标准偏差如表 5 所示, RSD%分别在 0.05%~0.28%和 0.31%~7.58%之间, 实验结果表明, 该分析方法具有良好的精密度。

表 5. 保留时间和峰面积重复性结果(n=4)

序号	名称	低浓度(2 ng/L)		中浓度(50 ng/L)		高浓度(200 ng/L)	
		保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)
1	BPA	0.22	5.00	0.07	1.53	0.13	0.96
2	BPAF	0.24	1.42	0.06	1.04	0.15	1.25
3	BPAP	0.24	2.45	0.05	1.22	0.16	2.38
4	BPF	0.28	2.82	0.15	2.77	0.07	1.89
5	BPB	0.25	7.58	0.07	1.26	0.14	3.50
6	BPS	0.18	3.53	0.05	2.02	0.18	1.82
7	BPZ	0.23	4.98	0.06	2.08	0.17	2.49
8	BPE	0.22	4.26	0.06	1.42	0.13	0.31
9	BPC	0.27	5.65	0.06	5.74	0.15	1.80

2.4 加标回收率实验

取饮用水样品, 加入 9 种双酚类化合物混合工作液, 按照 1.3 处理, 得到浓度为 2、50 和 200 ng/L 的样品加标溶液, 每个水平重复测定 3 次, 加标样品的准确度和精密度结果如表 6 所示, 回收率在 89.0~118.7%之间, RSD%在 0.91~5.39%之间。

表 6. 加标回收率结果(n=3)

序号	名称	加标浓度(2 ng/L)		加标浓度(50 ng/L)		加标浓度(200 ng/L)	
		回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
1	BPA	106.6	5.07	102.1	1.22	97.9	3.09
2	BPAF	90.9	3.91	101.6	1.42	109.5	0.95
3	BPAP	107.2	2.39	98.1	1.41	107.7	1.36
4	BPF	110.7	4.49	105.2	2.17	104.6	3.34
5	BPB	101.5	4.14	104.4	0.91	106.6	1.36
6	BPS	104.1	1.56	97.6	1.15	99.4	1.33
7	BPZ	94.1	5.39	91.9	2.67	102.1	2.37
8	BPE	102.1	5.25	103.5	1.79	103.5	1.60
9	BPC	118.7	2.61	89.0	4.02	96.4	1.34

3. 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用, 建立一种简便、快速、准确、高灵敏度的饮用水中双酚类化合物的检测方法。该方法采用内标法定量建立校准曲线, 各组分线性相关性良好, 线性范围为 1~200 ng/L, 相关系数均大于 0.999, 在三个浓度水平的方法验证实验中, 保留时间和峰面积重复性良好, 加标回收实验中, 各物质回收率在 89.0~118.7%之间, 方法准确可靠, 可以为饮用水中双酚类化合物检测提供很好的参考。

AOE-LC-MSMS 联用检测饮用水中 7 种农药残留 (EPA543)

摘要: 本实验使用岛津 AOE 系统和 LCMS-8050 联用建立了饮用水中七种农药残留的检测方法。本文参考 EPA543 方法, 采用 MRM 监测, 建立了 7 种农药的检测方法。本方法进样体积为 2 mL, 线性相关性良好, 相关系数均大于 0.995。两个浓度上保留时间和峰面积的重复性良好, 相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.03%-0.08% 和 2.13%-7.85% 之间。样品的加标回收率在 80%-130% 之间, 可靠性良好。

关键词: 在线 SPE 大体积进样 LCMSMS 农药 饮用水 EPA543

技术特点:

- ❖ 采用在线 SPE 系统, 分析方法满足 EPA543 法规要求。
- ❖ 7 种目标分析物方法学参数良好, 方法可靠性高。

随着现代工业的发展, 地表水体中有机物的污染日趋严重, 已经引起各级政府的广泛重视。环境中有机污染物种类繁多, 而且含量极低, 相互作用后的情况则更为复杂, 因此要求采取灵敏度高、准确度高、重现性和选择性好的手段, 对环境中的有机污染物做出准确快速的定性和定量的检测以满足各项法规要求。

随着现代农业的发展, 农产品的生产过程中越来越多的应用到大量的农药。在我国, 农产品生产过程中农药的使用量也居高不下, 这些农药的广泛使用, 不仅造成环境的严重污染, 同时对人体健康造成危害。

本文使用岛津 AOE 系统和 LCMS-8050 联用系统建立了饮用水中七种农药残留的检测方法。在线 SPE 的使用大幅提高液体样品进样量, 减少了前处理步骤。该系统联用将样品富集、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。

1. 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), CBM-20A (系统控制器); LCMS-8050(三重四极杆质谱仪配 ESI 电离源); LabSolutions Ver5.91 (色谱工作站)。

1.2 样品信息

标准溶液: 分别称取 3-羟基呋喃丹、苯线磷亚砷、苯线磷砷、苯线磷、戊唑醇、虫酰肼粉末用乙腈配制成 1 mg/L 的母液备用, 地散磷溶液储备液为 100 mg/L。取母液适量, 用乙腈配制浓度在 0.4-1.0 μg/L 混标工作溶液备用。准确称取灭多威-d3、地散磷-d14、呋喃丹-d3 固体粉末, 用乙腈配制单标母液备用, 准确移取母液适量, 用乙腈配制浓度在 0.32-0.8 μg/L 混标工作溶液备用。

样品制备: 饮用水样品取水后, 加入 2.0 g/L 抗坏血酸、7.75 g/L Trizma 缓冲溶液和 200 mg/L 氯乙酰胺 (用于防止目标分析物生物降解), 过玻璃纤维滤膜备用。

1.3 分析条件

色谱条件 (SPE)

清洗液 : A-20 mM 乙酸铵水溶液; B-乙腈
流速 : 2 mL/min

进 样 量 : 2 mL

表 1. SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0	Pumps	Pump C Flow	2
0	Pumps	SV(Pump C)	A
4.00	Pumps	SV(Pump C)	B
4.00	Pumps	Pump C Flow	2
4.01	Pumps	Pump C Flow	4
6.00	Pumps	SV(Pump C)	A
11.00	Pumps	Pump C Flow	4

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱 : InertSustain AQ-C18 (2.10 mm I.D. × 50 mm L., 1.9 μm)
流 动 相 : A 相-20 mM 乙酸铵水溶液; B 相-乙腈
流 速 : 0.4 mL/min
柱 温 : 40°C
洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 时间程序见表 2。

表 2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.00	Pumps	Pump B Conc.	10
4.10	Pumps	Pump B Conc.	10
9.00	Pumps	Pump B Conc.	95
9.10	Pumps	Pump B Conc.	95
9.11	Pumps	Pump B Conc.	10
11.00	Controller	Stop	

注: 4.0 min 十通阀切换, 分析开始

质谱条件:

离 子 源 : ESI (+) 喷 雾 针 位 置 : +3 mm
雾 化 气 流 速 : 3 L/min 加 热 模 块 温 度 : 400°C
加 热 气 流 速 : 10.0 L/min 扫 描 模 式 : 多 反 应 监 测 (MRM)
接 口 温 度 : 300°C 干 燥 气 流 速 : 10.0 L/min
DL 温 度 : 200°C MRM 参 数 : 见 表 3

表 3. MRM 参数

N	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)
1	3-羟基咪喃丹	3-Hydroxycarbofuran	92-87-5	238.15	163.15*	-12.0	-15.0	-15.0
				238.15	181.20	-12.0	-12.0	-17.0
2	苯线磷亚砷	Fenamiphos sulfoxide	31972-43-7	320.15	233.05*	-16.0	-25.0	-22.0
				320.15	292.20	-16.0	-16.0	-29.0

3	苯胺磷砒	Fenamiphos sulfone	31972-44-8	336.15	266.10*	-10.0	-19.0	-29.0
				336.15	188.10	-10.0	-28.0	-21.0
4	苯线磷	Fenamiphos	22224-92-6	304.20	217.05*	-15.0	-23.0	-21.0
				304.20	202.10	-15.0	-35.0	-20.0
5	戊唑醇	Tebuconazole	107534-96-3	308.25	70.10*	-15.0	-23.0	-11.0
				308.25	125.05	-15.0	-33.0	-20.0
6	虫酰肼	Tebufenozide	112410-23-8	353.25	133.20*	-13.0	-21.0	-18.0
				353.25	297.25	-10.0	-8.0	-29.0
7	地散磷	Bensulide	741-58-2	398.15	314.00*	-20.0	-12.0	-20.0
				398.15	158.10	-20.0	-23.0	-29.0
8	呋喃丹-d3	Carbofuran-d3	-	225.10	165.10	-11.0	-13.0	-29.0
				225.10	123.05	-11.0	-22.0	-22.0
9	灭多威-d3	Methomyl-d3	-	166.00	88.10	-18.0	-10.0	-15.0
				166.00	106.10	-18.0	-12.0	-20.0
10	地散磷-d14	Bensulide-d14	-	412.20	315.90	-20.0	-13.0	-22.0
				412.20	141.00	-12.0	-35.0	-28.0

*表示定量离子

2. 结果与讨论

2.1 色谱图

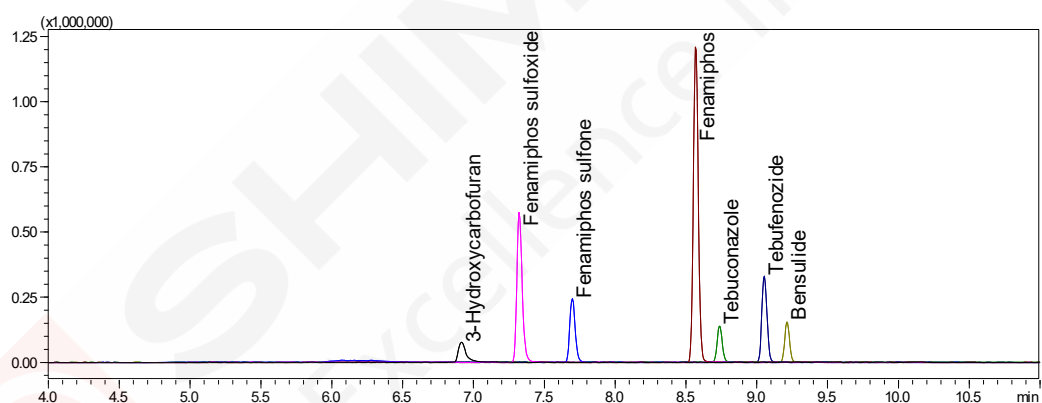


图 1. 7 种农药在超纯水中色谱图 (3-羟基呋喃丹、苯线磷砒、地散磷、
苯线磷亚砒 100 ng/L; 苯线磷、戊唑醇、虫酰肼 40 ng/L)

2.2 重复性

取浓度为 2.0-5.0 ng/L 溶液和 20.0-50.0 ng/L 溶液，平行进样 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%) 如表 4 所示。分析结果表明，两个浓度下两种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.02~0.08% 和 2.80~5.94% 之间，仪器重复性良好。

表 4. 仪器重复性考察结果 (n=6)

Analyte	Conc. Level 1/%			Conc. Level 2/%		
	Conc.	R.T.	Area	Conc.	R.T.	Area
3-Hydroxycarbofuran	5	0.07	5.87	50	0.04	4.42
Fenamiphos sulfoxide	5	0.08	3.67	50	0.03	4.42
Fenamiphos sulfone	5	0.06	3.95	50	0.04	3.03
Fenamiphos	2	0.07	2.13	20	0.05	3.15
Tebuconazole	2	0.07	3.67	20	0.04	3.19
Tebufenozide	2	0.05	2.29	20	0.03	2.67
Bensulide	5	0.05	7.85	50	0.05	6.04

2.3 线性曲线

配制标准曲线, 内标灭多威-d3、地散磷-d14 浓度为 80 ng/L, 呋喃丹-d3 浓度为 32 ng/L。3-羟基呋喃丹 (3-Hydroxycarbofuran)、苯线磷亚砷 (Fenamiphos sulfoxide)、苯胺磷砷 (Fenamiphos sulfone)、地散磷 (Bensulide) 浓度为 2.0 ng/L, 5.0 ng/L, 10 ng/L, 20 ng/L, 50 ng/L 和 100 ng/L, 苯线磷 (Fenamiphos)、戊唑醇 (Tebuconazole)、虫酰肼 (Tebufenozide) 浓度为 0.8 ng/L, 2 ng/L, 4 ng/L, 8 ng/L, 20 ng/L 和 40 ng/L, 双柱交替进样, 测试标准曲线。

表 5. 线性曲线和检出限

Analyte	Linear range (ng/L)	Linear equation	Correlation coefficient (r)	Accuracy (%)
3-Hydroxycarbofuran	2.00-100	$Y = (0.00112044)X + (-0.000550424)$	0.9993	89.6-107.2
Fenamiphos sulfoxide	2.00-100	$Y = (0.00603660)X + (0.000549186)$	0.9992	90.7-105.5
Fenamiphos sulfone	2.00-100	$Y = (0.00259273)X + (-0.000644612)$	0.9986	88.2-115.9
Fenamiphos	0.80-40.0	$Y = (0.0280999)X + (-0.000451548)$	0.9999	89.6-111.9
Tebuconazole	0.80-40.0	$Y = (0.00347445)X + (0.000546394)$	0.9993	84.5-118.9
Tebufenozide	0.80-40.0	$Y = (0.0891728)X + (0.000239535)$	0.9964	84.0-114.4
Bensulide	2.00-100	$Y = (0.0169713)X + (-0.00345877)$	0.9994	94.8-105.4

2.4 检出限

参考 EPA543 检出限 (DL) 计算方法, 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。标准曲线和检出限如表 6 所示, 本方法的检出限满足 EPA543 要求。

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

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 6. 方法检出限

Analyte	DL(ng/L)	
	This article	EPA543
3-Hydroxycarbofuran	0.47	0.99
Fenamiphos sulfoxide	0.35	0.60
Fenamiphos sulfone	0.45	0.63
Fenamiphos	0.13	0.13
Tebuconazole	0.16	0.47
Tebufenozide	0.20	0.26
Bensulide	0.40	0.64

2.5 加标回收

取桶装饮用水和自来水样品，加入标准溶液使样品溶液浓度为 2.0-5.0 ng/L 和 20.0-50.0 ng/L，进样测试，并计算重复性和加标回收率。结果如表 7 和表 8 所示，7 种农药加标回收率均在 70%-130%之间。

表 7. 桶装饮用水样品中加标回收率 (n=6)

Analyte	Added to sample (ng/L)	Mean measured concentration (ng/L)	Intra-assay RSD%	Extraction recovery%
3-Hydroxycarbofuran	5	5.490	9.06	109.8
	50	54.73	6.49	109.5
Fenamiphos sulfoxide	5	4.631	5.79	92.6
	50	48.20	3.93	96.4
Fenamiphos sulfone	5	5.105	5.49	102.1
	50	50.69	8.23	101.4
Fenamiphos	2	2.486	8.17	124.3
	20	24.82	8.33	124.1
Tebuconazole	2	2.136	6.87	106.8
	20	23.16	6.95	115.8
Tebuconazole	2	2.100	7.77	105.0
	20	19.10	8.21	95.4
Bensulide	5	4.514	7.93	90.3
	50	44.44	5.33	88.9

表 8. 自来水样品中加标回收率 (n=6)

Analyte	Added to sample (ng/L)	Mean measured concentration (ng/L)	Intra-assay RSD%	Extraction recovery%
3-Hydroxycarbofuran	5	5.550	5.24	111.0
	50	54.77	7.81	109.5
Fenamiphos sulfoxide	5	4.513	8.82	90.3
	50	46.64	7.49	93.3
Fenamiphos sulfone	5	5.666	9.24	113.3
	50	60.48	6.33	121.0

Fenamiphos	2	2.215	9.67	110.7
	20	22.01	8.39	110.1
Tebuconazole	2	2.273	6.02	113.7
	20	25.81	7.08	129.1
Tebuconazole	2	2.082	8.52	104.0
	20	22.11	8.77	110.6
Bensulide	5	4.683	4.52	93.7
	50	44.41	1.73	88.8

2.7 实际样品测试

使用该方法，测试饮用自来水样品，其中虫酰肼有检出，测试结果如表 9 和图 4 所示。

表 9. 实际水样检测结果 (n=4)

Analyte	Conc.(ng/L)
3-Hydroxycarbofuran	N.D.
Fenamiphos sulfoxide	N.D.
Fenamiphos sulfone	N.D.
Fenamiphos	N.D.
Tebuconazole	7.03
Tebufenozide	N.D.
Bensulide	N.D.

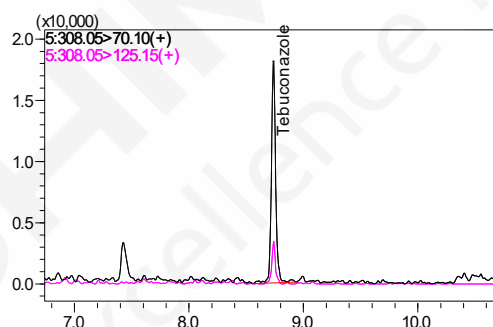


图 4. 自来水样品中检出虫酰肼色谱图

3. 结论

本文使用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱 LCMS-8050 联用建立了饮用水中 7 种农药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 11 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，可用于饮用水中农药残留检测。

AOE -LCMSMS 联用检测水质中农药指标(CJ/T 141-2018)

摘要：本实验使用岛津在线 SPE 大体积进样和 LCMS-8050 联用系统建立了水中 11 种农药残留的检测方法。本方法采用酸性条件（0.1%甲酸水溶液）上样，进样体积为 5 mL，用时 14 min 完成样品在线富集和分离分析过程。该方法在线性范围：乐果、呋喃丹、阿特拉津 4.0-160.0 ng/L；敌敌畏、五氯酚 200.0-8000.0 ng/L；甲基对硫磷、毒死蜱 500.0-8000.0 ng/L；马拉硫磷、对硫磷、灭草松、2,4-滴 20.0-800.0 ng/L 内线性良好，相关系数均大于 0.999。11 种农药的仪器检出限和定量限范围分别为：检出限 0.44-76.01 ng/L；定量限 1.76-304.04 ng/L。精密度实验中，11 种农药的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.02%-0.14%和 0.41%-3.92%之间。11 种农药的加标回收率在 58.9-111.2%之间。

关键词：在线 SPE 大体积进样 LCMSMS 农药残留 环境水

技术特点：

- ❖ 参考 CJ/T 141-2018 行业标准，建立水质中农药指标的分析方法。
- ❖ 本方法样品前处理简单、快速、分析通量高。

本文参考了行标《CJ/T 141-2018 城镇供水水质标准检验方法》，该标准是国内饮用水行业通用的标准，为水质行业必检项目。为应对现阶段水质行业的检测需求，利用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8050 联用系统建立了水中农药残留的检测方法。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。

水中的农药残留浓度通常为 ng/L 水平，在现有方法中，水样前处理需要借助固相萃取柱富集、浓缩、重溶后再进样分析，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液体样品的进样量并完成样品前处理，该技术与液质技术联用于水中农药残留分析具有明显优势。

1. 实验条件

1.1 仪器

具体配置为：LC-30AD×2（流动相输液泵），LC-20AD（配有低压梯度单元，SPE 输液泵），SIL-16P（大体积进样自动进样器），CTO-20AC（柱温箱，配高压十通阀），CBM-20A（系统控制器）；LCMS-8050(三重四极杆质谱仪配 ESI 电离源)；LabSolutions Ver5.91（色谱工作站）。

1.2 分析条件

色谱条件

清洗液：0.1%甲酸水溶液

进样体积：5 mL

清洗体积：3 mL

色谱柱：Shim-pack Velox PFPP (2.1 mm I.D.×100 mm L., 2.7 μm)

流动相：A 相-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈

流速：0.3 mL/min

柱温：30℃

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度30%；0-4 min, 30%；4-6 min 30%-50%，6-8 min 50%-90% 8-11 min 90%

质谱条件

离子源	: ESI (+, -)	DL 温度	: 250℃
雾化气流速	: 3 L/min	加热模块温度	: 400℃
加热气流速	: 10.0 L/min	扫描模式	: 多反应监测(MRM)
接口温度	: 300℃	干燥气流速	: 10.0 L/min
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	CE(V)
1	乐果	Dimethoate	60-51-5	331.15	126.90*	-13.0
					99.00	-24.0
2	呋喃丹	Carbofuran	1563-66-2	222.10	165.15*	-12.0
					123.00	-22.0
3	敌敌畏	Dichlorphos	62-73-7	220.85	108.85*	-17.0
					78.75	-28.0
4	阿特拉津	Atrazine	1912-24-9	216.00	174.05*	-17.0
					96.00	-25.0
5	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	263.80	125.00*	-18.0
					231.75	-19.0
6	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	331.15	126.90*	-13.0
					99.00	-24.0
7	对硫磷	Parathion	56-38-2	291.90	264.00*	-10.0
					235.90	-15.0
8	灭草松	Bentazone	25057-89-0	241.05	199.00*	-11.0
					106.90	-26.0
9	毒死蜱	Dursban	2921-88-2	350.00	197.90*	-21.0
					96.95	-32.0
10	2,4-滴	2,4-D	94-75-7	218.75	161.05*	13.0
					124.90	27.0
11	五氯酚	Ptachlorophenol	52918-63-5	264.60	34.90*	27.0
					37.25	26.0

*表示定量离子

1.3 标准溶液配制

分别取 11 种农药标准品适量，用 0.1%甲酸水溶液配制成不同浓度的混合标准工作溶液，现配现用。

1.4 供试品溶液制备

取一定体积的水样，过水相滤膜，按照体积比加入 0.1%甲酸水溶液，待分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

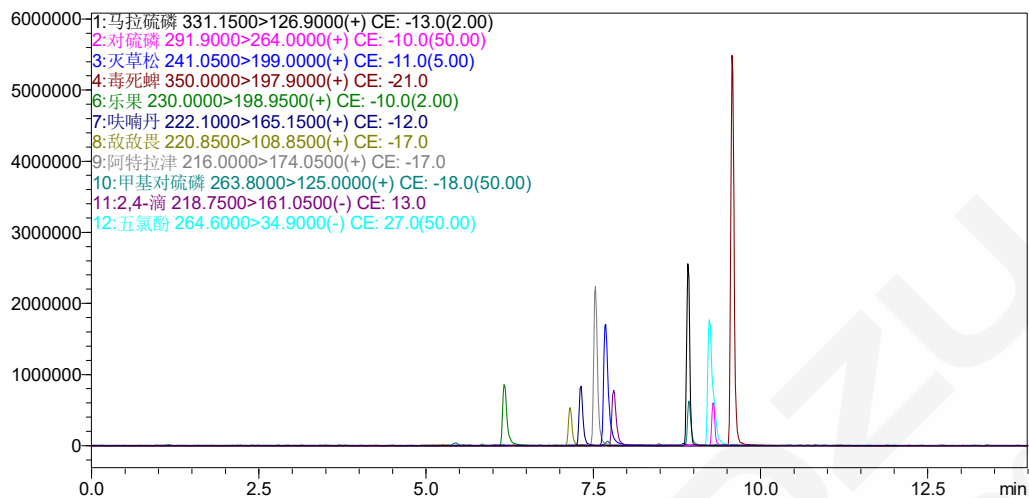
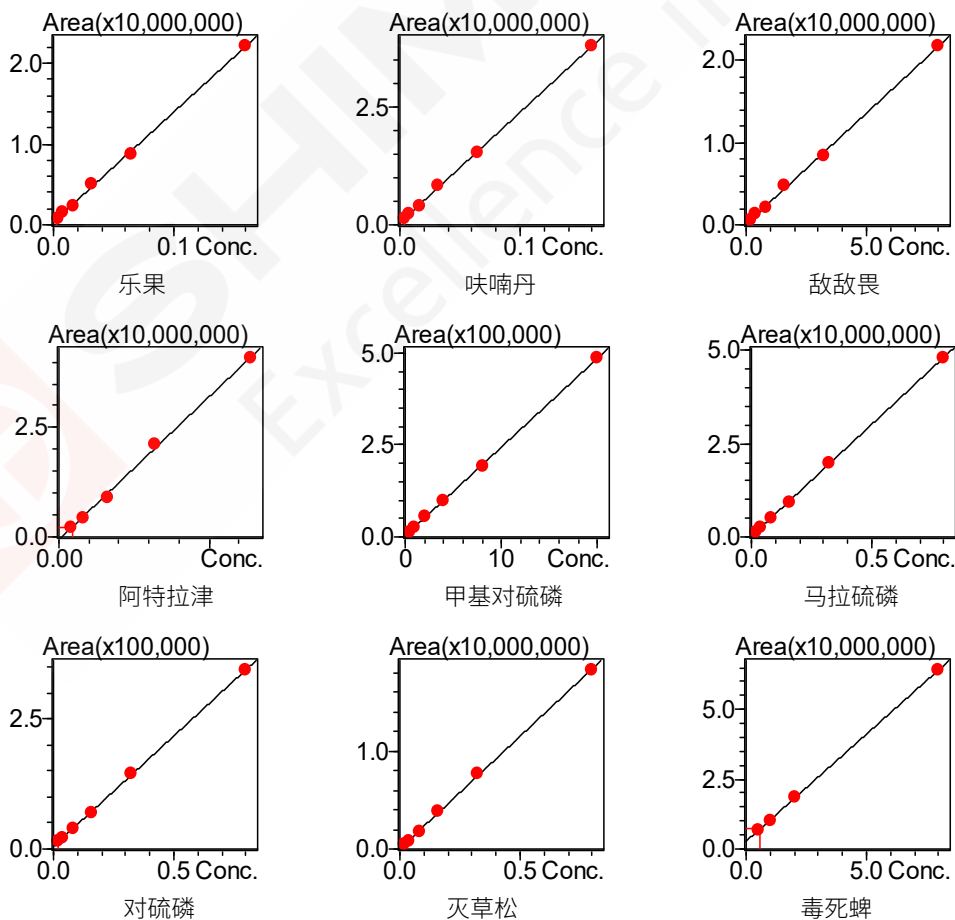


图 2.11 种农药混合标准溶液色谱图 (浓度 16.0-2000.0 ng/L)

2.2 标准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，双柱交替进样，采用外标法建立标准曲线，结果如图 3 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 (LOQ) 以四倍检出限计算，结果如表 2 所示。



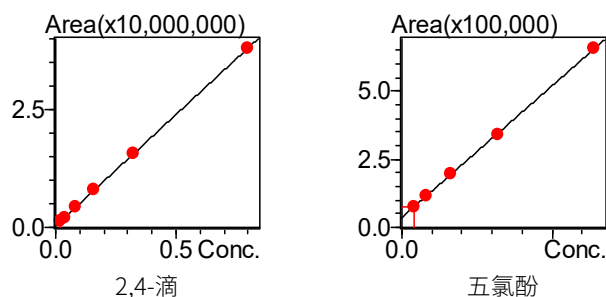


图 3.11 种农药标准曲线

表 2. 标准曲线、检出限及定量限结果

化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 (r)	准确度(%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
乐果	4.0-160.0	0.9996	85.0-109.1	0.78	3.12
呋喃丹	4.0-160.0	0.9999	92.5-104.9	0.44	1.76
敌敌畏	200.0-8000.0	0.9996	91.3-109.0	16.20	64.80
阿特拉津	4.0-64.0	0.9992	93.3-110.2	0.47	1.88
甲基对硫磷	500.0-8000.0	0.9999	94.9-105.8	16.03	64.12
马拉硫磷	20.0-800.0	0.9998	95.0-103.9	2.92	11.68
对硫磷	20.0-800.0	0.9999	95.8-104.0	2.41	9.68
灭草松	20.0-800.0	0.9996	86.2-106.1	1.84	7.36
毒死蜱	500.0-8000.0	0.9999	92.9-107.0	76.01	304.04
2,4-滴	20.0-800.0	0.9999	90.0-103.7	3.32	13.28
五氯酚	200.0-3200.0	0.9998	96.7-103.2	4.73	18.92

2.3 精密度实验

按照 1.2 分析条件测定，选择低、中、高浓度混合标准溶液依次连续进样测定 6 次，计算目标化合物的峰面积和保留时间相对标准偏差 (RSD%)。具体结果见表 3，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.02%-0.14%和 0.41%-3.92%之间，结果表明该仪器具有良好精密度。

表 3. 精密度的结果 (n=6)

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	浓度 ng/L	R.T. RSD%	Area RSD%	浓度 ng/L	R.T. RSD%	Area RSD%	浓度 ng/L	R.T. RSD%	Area RSD%
乐果	4.0	0.05	2.11	16.0	0.05	2.78	64.0	0.08	1.63
呋喃丹	4.0	0.02	1.19	16.0	0.02	1.72	64.0	0.13	0.47
敌敌畏	200.0	0.04	2.11	800.0	0.02	1.03	3200.0	0.12	1.40
阿特拉津	4.0	0.02	3.92	16.0	0.03	2.16	64.0	0.13	1.50
甲基对硫磷	500.0	0.05	1.73	2000.0	0.04	0.91	8000.0	0.11	1.30
马拉硫磷	20.0	0.03	3.48	80.0	0.046	2.13	320.0	0.12	1.74
对硫磷	20.0	0.02	2.92	80.0	0.04	1.54	320.0	0.09	1.02
灭草松	20.0	0.04	2.78	80.0	0.04	0.69	320.0	0.14	0.88
毒死蜱	500.0	0.03	2.57	2000.0	0.03	3.70	8000.0	0.10	3.53
2,4-滴	20.0	0.03	1.45	80.0	0.06	1.06	320.0	0.13	1.47
五氯酚	200.0	0.02	0.41	800.0	0.05	2.10	3200.0	0.10	0.64

2.4 实际样品测试

按 1.2 中分析条件对水样：自来水及饮用水样品进行测定，结果表明，自来水中检出阿特拉津，浓度为 13.0 ng/L。饮用水中未检出农药。自来水中阿特拉津色谱图见图 4。

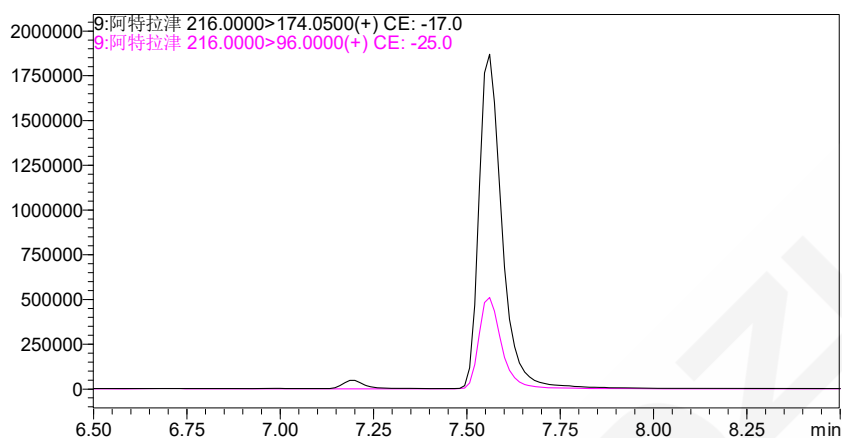
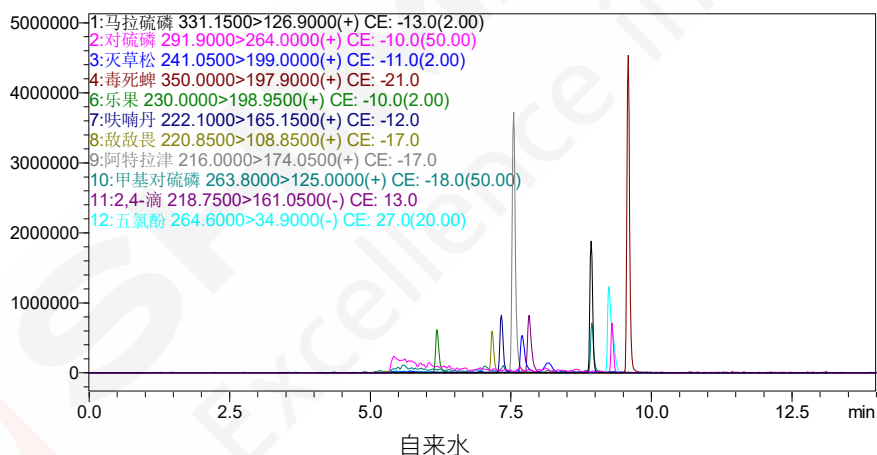


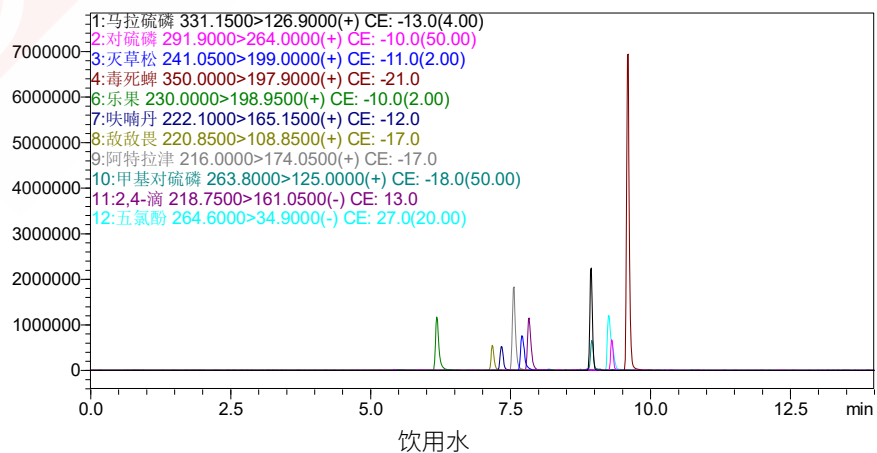
图 4. 自来水中阿特拉津检出色谱图

2.5 加标回收率

取一定体积的饮用水样品，分别配制成线性范围内的低、中、高浓度的样品加标溶液，考察加标回收率。样品加标色谱图见图 5，加标回收率结果如表 4 所示。由表 4 可知，样品中的 11 种农药回收率为 58.9-111.2%。



自来水



饮用水

图 5. 水样加标色谱图 (加标浓度 4.0-500.0 ng/L)

表 4. 加标回收率结果 (n=4)

化合物	自来水						饮用水					
	低浓度		中浓度		高浓度		低浓度		中浓度		高浓度	
	浓度 (ng/L)	回收 率%	浓度 (ng/L)	回收 率%	浓度 (ng/L)	回收 率%	浓度 (ng/L)	回收 率%	浓度 (ng/L)	回收 率%	浓度 (ng/L)	回收 率%
乐果	4.0	59.2	16.0	63.1	64.0	80.2	4.0	71.5	16.0	102.6	64.0	99.7
呋喃丹	4.0	73.5	16.0	65.2	64.0	85.4	4.0	74.6	16.0	94.5	64.0	102.2
敌敌畏	200.0	101.2	800.0	98.6	3200.0	102.0	200.0	100.0	800.0	100.5	3200.0	102.9
阿特拉津	8.0	72.6	16.0	74.6	32.0	88.9	8.0	85.5	16.0	87.0	32.0	92.2
甲基对硫磷	500.0	102.0	2000.0	102.2	4000.0	103.4	500.0	104.6	2000.0	101.0	4000.0	103.1
马拉硫磷	20.0	65.0	80.0	63.3	320.0	81.7	20.0	111.2	80.0	92.0	320.0	101.2
对硫磷	20.0	82.4	80.0	104.3	320.0	98.3	20.0	88.7	80.0	107.4	320.0	106.0
灭草松	20.0	90.3	80.0	80.6	320.0	92.2	20.0	95.0	80.0	104.4	320.0	107.4
毒死蜱	500.0	58.9	2000.0	107.1	4000.0	101.7	500.0	108.1	2000.0	108.5	4000.0	106.0
2,4-滴	20.0	106.9	80.0	94.6	320.0	99.4	20.0	108.2	80.0	96.8	320.0	99.8
五氯酚	200.0	103.2	800.0	106.8	1600.0	104.5	200.0	106.2	800.0	109.7	1600.0	108.2

3. 结论

本文参考行标《CJ/T 141-2018 城镇供水水质标准检验方法》，利用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8050 联用系统建立了水中农药残留的检测方法。该方法在 11 种农残化合物线性范围内线性良好，相关系数均大于 0.999。11 种农药的仪器检出限和定量限范围分别为：检出限 0.44-76.01 ng/L；定量限 1.76-304.04 ng/L，结果表明，11 种农药的仪器检出限和定量限均满足并且优于国标要求。精密度实验中，11 种农药的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.02%-0.14%和 0.41%-3.92%之间，仪器精密度良好。11 种农药的水样加标回收率在 58.9-111.2%之间，该方法的加标回收率结果良好。该系统适用于环境、水质监测等相关行业对水中农药残留的分析。

AOE -LCMSMS 联用分析环境水中菊酯类农药

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045，建立了环境水中菊酯农药的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 15 min 内完成上样、富集、分离和测定。本方法使用同位素标记的内标法定量目标物质，用于校正在线固相萃取过程的基质效应，在此基础上完成完整方法学验证：化合物线性相关性、重复性良好；低、中、高三个浓度水平加标实验考察回收率，各组分的回收率在 1.0-114.8%之间，方法准确可靠。

关键词：AOE 系统-LCMS-8045 联用 菊酯类农药 环境水

技术特点：

- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程。
- ❖ 通过优化流动相、SPE 柱等条件，极大提高菊酯类农药响应。

菊酯类农药是广谱性杀虫剂，包括氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯等，具有速效、高效、低毒、低残留，对作物安全等特点。但其对鱼类的毒性非常大，是鱼塘投毒案件中经常使用的农药种类。由于鱼塘面积一般较大，投毒后水体中农药浓度非常低，这给水体投毒案件相关检测工作带来较大难度。

目前检测水样中菊酯类农药主要采用气相色谱法、气相色谱-质谱联用法以及液相色谱-质谱联用法等。由于鱼塘投毒后，水体中毒物浓度非常低，因此进样前需要使用液液萃取、固相萃取等前处理方法，对大量水样进行提取富集和净化，操作过程复杂，耗费时间长。而地市公安机关由于人员少，案件多，因此采用上述检测方式难以保证样品检测的时效性。

本文使用岛津全自动固相萃取系统和三重四极杆质谱联用系统，建立了一种可以准确测定环境水中菊酯类农药检测方法，该方法操作简便，样品经过滤即可上机分析，在实际案件检测中有较强的参考意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R} ×2
输液泵：	LC-30AD×2	自动进样器：	SIL-30AC
柱温箱：	CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)	SPE 输液泵：	LC-20ADXR 输液泵 (内置 LPGE 单元)
流路切换阀：	FCV-20AH ₂	AOE 进样器：	SIL-16P 自动进样器
检测器：	LCMS-8045	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.118

1.2 分析条件

液相条件

液相色谱条件:

固相萃取柱: XBridge C18 Direct Connect HP (30 mm L×2.1 mm I.D., 10 μm)

SPE 输液泵: 萃取液 A-5%甲醇水溶液, 萃取液 B-甲醇+乙腈+异丙醇 (v/v/v, 1/1/1),
在线固相萃取条件见表 1

色 谱 柱 : Shim-pack GIST C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 2.0 μm,
P/N:227-30001-04, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

SPE 流 速 : 3 mL/min 流 动 相 : A 相-2mM 氯化铵 B 相-甲醇

流 速 : 0.3 mL/min 柱 温 : 40°C

进 样 量 : 2000 μL 洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, 洗脱程序见表 2

表 1. 在线固相萃取程序

时间 (min)	萃取液 A (%)	萃取液 B (%)	流速 (mL/min)
0.01	100.0	0.0	3.0
2.50	100.0	0.0	3.0
2.51	100.0	0.0	0.0
7.50	0.0	100.0	0.0
7.51	0.0	100.0	3.0
9.00	100.0	0.0	3.0
14.00	100.0	0.0	3.0

表 2. 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	15.0	85.0
2.00	15.0	85.0
8.00	5.0	95.0
9.00	5.0	95.0
9.10	15.0	85.0
14.00	15.0	85.0

质谱条件

离子化模式 : ESI+ 接 口 温 度 : 300°C

接 口 电 压 : 4.5 kV DL 温 度 : 100°C

雾化气流速 : 氮气 3.0 L/min 加 热 块 温 度 : 400°C

加 热 气 流 速 : 空气 10 L/min 喷 雾 针 位 置 : +4 位

干 燥 气 流 速 : 氮气 10 L/min 扫 描 模 式 : 多反应监测(MRM)

碰 撞 气 : 氦气 230 kPa MRM 参 数 : 见表 3

表 3. MRM 参数

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	氯氰菊酯	Cypermethrin	52315-07-8	432.90	191.05*	-22	-16	-18
					181.10	-16	-40	-16
2	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	522.80	280.90*	-26	-17	-30
					181.10	-26	-41	-18
3	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	350.20	125.10*	-13	-13	-21
					97.20	-13	-31	-19
4	氯氰菊酯-D5	Cypermethrin-D5	—	438.15	191.05*	-10	-17	-11
					127.10	-16	-29	-22
5	溴氰菊酯-D5	Deltamethrin-D5	—	527.85	280.90*	-26	-17	-29
					185.10	-26	-41	-18
6	甲氰菊酯-D5	Fenpropathrin - D5	—	355.25	125.10*	-11	-13	-11
					97.10	-10	-32	-15

注：*表示定量离子对

1.3 样品前处理方法

取7 mL环境水样品加入3 mL甲醇，离心后过0.22 μm滤膜，然后按照1: 1000比例加入内标工作液（其中氯氰菊酯-D5、溴氰菊酯-D5为100 μg/L，甲氰菊酯-D5为10 μg/L），装入样品瓶中待测。

1.4 校准曲线的制备

分别取3种菊酯类农药标准溶液，用乙腈稀释，配制混合工作液，放置于-20℃冰箱中保存。取混合工作液用乙腈逐级稀释方法配制标准工作液，其中氯氰菊酯、溴氰菊酯浓度分别为10、20、50、100、200、500、1000 μg/L，甲氰菊酯为1、2、5、10、20、50、100 μg/L。在30%甲醇水溶液中按照1000:1依次加入上述标准工作液和内标工作液，配制校准曲线溶液，待分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

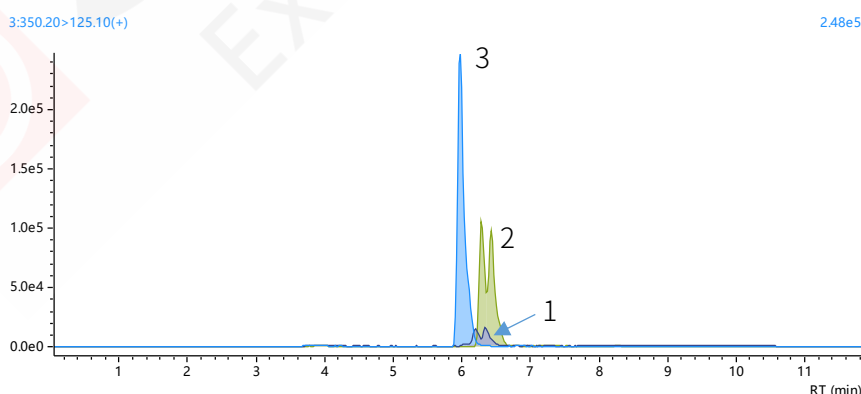


图 1. 菊酯类农药 MRM 色谱图

(1: 20 ng/L 氯氰菊酯、2: 20 ng/L 溴氰菊酯、3: 2 ng/L 甲氰菊酯)

2.2 线性范围与检出限

将上述混合标准系列工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用内法定量。以浓度为横坐标，峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线，其校准曲线信息见图 2 及表 4。

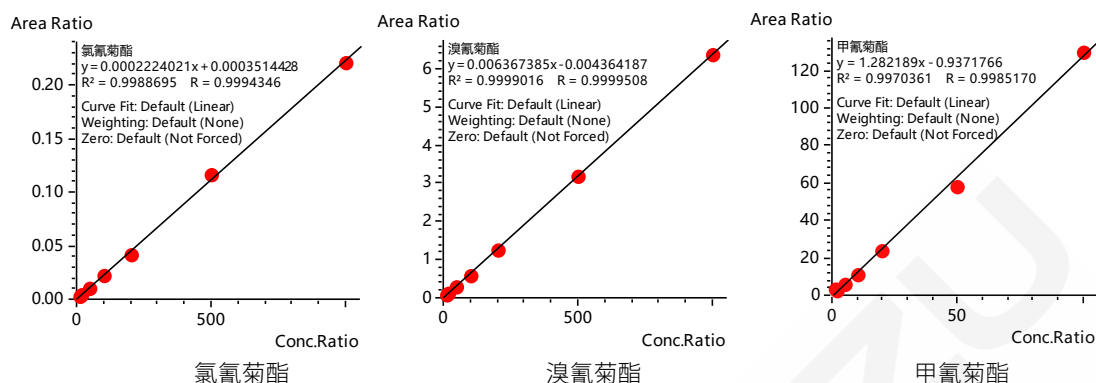


图 2.3 种菊酯类农药校准曲线

表 4.3 种菊酯类农药校准曲线信息

序号	化合物	线性范围 (ng/L)	准确度 (%)	相关系数 R	定量限 (ng/L)
1	氯氰菊酯	10-1000	94.0-107.3	0.9994	3.69
2	溴氰菊酯	10-1000	94.2-111.8	0.9999	0.38
3	甲氰菊酯	1-100	91.2-106.4	0.9985	0.05

2.3 精密度实验

对高中低 3 个浓度的菊酯类混合标准工作溶液连续测定 6 次，其中甲氰菊酯为 2、10、50 ng/L，氯氰菊酯、溴氰菊酯浓度为 20、100、500 ng/L，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。菊酯类农药保留时间和峰面积的相对标准偏差不高 0.14%和 9.94%，显示仪器精密度良好。

表 5. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	化合物	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		R. T. RSD/%	Aera RSD/%	R. T. RSD/%	Aera RSD/%	R. T. RSD/%	Aera RSD/%
1	氯氰菊酯	0.06	9.94	0.14	4.44	0.05	2.68
2	溴氰菊酯	0.10	9.84	0.08	4.07	0.03	2.40
3	甲氰菊酯	0.08	5.97	0.05	3.14	0.05	3.12

2.4 加标回收率实验

取河水样品，加入菊酯类农药混合标准品储备溶液，其中甲氰菊酯加标浓度分别为 2、10、50 ng/L；氯氰菊酯、溴氰菊酯加标浓度分别为 20、100、500 ng/L，按照 1.3 平行处理 3 份，菊酯类农药平均加标回收率结果在 81.0-114.8%之间（见表 6）。

表 6. 加标回收率结果(n=3)

序号	名称	样品浓度 (ng/L)	加标 1		加标 2		加标 3	
			回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
1	氯氰菊酯	N.D.	102.1	1.73	107.9	4.96	102.0	2.06
2	溴氰菊酯	N.D.	96.8	8.76	100.2	1.45	81.0	3.04
3	甲氰菊酯	N.D.	114.8	2.94	94.5	3.87	81.3	1.07

3. 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度的环境水中菊酯类农药检测方法。该方法采用内标法定量建立校准曲线，各组分线性相关性良好，线性相关系数均大于 0.999；在三个浓度水平的方法验证实验中，保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性，RSD 分别不超过 0.14%和 9.94%。加标回收实验中，各物质回收率在 81.0-114.8%之间，方法准确可靠。该方法操作简捷、灵敏度高、分析速度快，可以为环境水中菊酯类农药检测提供很好的借鉴和参考。



AOE -LCMSMS 联用分析环境水中有机磷农药

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045，建立了环境水中 6 种有机磷农药的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 15 min 内完成有机磷农药的上样、富集、分离和测定。本方法使用同位素标记的内标法定量目标物质，用于校正在线固相萃取过程的基质效应，在此基础上完成完整方法学验证：化合物线性相关性、重复性良好；低、中、高三个浓度水平加标实验考察回收率，各组分的回收率在 81.2-112.4%之间，方法准确可靠。

关键词：AOE 系统-LCMS-8050 联用 有机磷农药 环境水

技术特点：

- ❖ 采用在线 SPE，大大简化前处理流程。
- ❖ 通过优化在线 SPE 等条件，极大提高甲基对硫磷等响应。

有机磷杀虫剂是一类常用的含磷有机合成杀虫剂，品种繁多，药效高，使用浓度低，广泛用于防治植物病、虫害，但容易造成人、畜急性中毒，毒性主要来自抑制乙酰胆碱酯酶引起的神经毒性。大多数品种容易分解失效。目前，广泛使用的有机磷杀虫剂品种主要有对硫磷、甲基对硫磷、乐果、敌敌畏、马拉硫磷、辛硫磷、敌百虫等。

大量研究表明，微量的有机磷杀虫剂对水域生态系统已经产生了一定危害，因此水质中有机磷农残污染也随之成为水环境研究的热点问题。对于水质中微量有机磷农残的检测技术方法仍然存在准确性和灵敏度较差等诸多的难题，因此，研究准确而灵敏地检测水质中有机磷农残含量的方法，对于评价其水质生态风险等问题具有非常重要的意义。

本文使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统，建立了一种可以准确测定水质中 6 种有机磷农药检测方法，该方法操作简便，可用于实际环境水样品的检测。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器	： CBM-20A	脱气机	： DGU-20A _{5R} ×2
输液泵	： LC-30AD×2	自动进样器	： SIL-30AC
柱温箱	： CTO-20AC	SPE 输液泵	： LC-20ADXR 输液泵 (内置 FCV-36AH 十通阀)
流路切换阀	： FCV-20AH ₂	AOE 进样器	： SIL-16P 自动进样器
检测器	： LCMS-8045	色谱工作站	： LabSolutions Ver. 5.118

1.2 分析条件

液相条件

液相色谱条件

固相萃取柱： XBridge C18 Direct Connect HP (30 mm L×2.1 mm I.D., 10 μm)
SPE 输液泵： 萃取液 A-2%甲醇水溶液，萃取液 B-甲醇+乙腈+异丙醇 (v/v/v, 1/1/1) ,在线固相萃取条件见表 1
色 谱 柱： Shim-pack GIST Phenyl (100 mm×2.1 mm I.D., 2.0 μm, P/N:227-30207-04, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)
SPE 流 速： 3 mL/min 流 动 相： A相-5mM 甲酸铵+0.1%甲酸水
B相-甲醇
流 速： 0.3 mL/min 柱 温： 40°C
进 样 量： 2000 μL 洗 脱 方 式： 梯度洗脱,洗脱程序见表 2

表 1. 在线固相萃取程序

时间 (min)	萃取液 A (%)	萃取液 B (%)	流速 (mL/min)
0.01	100.0	0.0	3.0
1.50	100.0	0.0	3.0
1.60	100.0	0.0	0.0
7.50	0.0	100.0	0.0
7.60	0.0	100.0	3.0
9.50	100.0	0.0	3.0
14.50	100.0	0.0	3.0

表 2. 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	55.0	45.0
1.50	55.0	45.0
7.50	5.0	95.0
8.50	5.0	95.0
8.60	55.0	45.0
14.50	55.0	45.0

质谱条件

离子化模式：ESI+ 接 口 温 度：350°C
接 口 电 压：0.5 kV DL 温 度：200°C
雾化气流速：氮气 3.0 L/min 加 热 块 温 度：400°C
加热气流速：空气 20 L/min 喷 雾 针 位 置：+3位
干燥气流速：氮气 5 L/min 扫 描 模 式：多反应监测(MRM)
碰 撞 气：氩气 230 kPa MRM 参 数：见表3

表 3. MRM 参数

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	220.90	109.05*	-11	-17	-17
					79.05	-11	-27	-30
2	乐果	Dimethoate	60-51-5	229.90	199.05*	-16	-10	-19
					125.00	-16	-21	-21
3	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	331.10	127.05*	-17	-13	-21
					99.00	-17	-22	-16
4	对硫磷	Parathion	56-38-2	291.90	236.00*	-22	-15	-26
					264.10	-20	-10	-17
5	内吸磷	Demeton S/O	126-75-0/ 298-03-3	259.10	89.15*	-19	-34	-22
					61.15	-13	-15	-15
6	甲基对硫磷	Parathion methyl	298-00-0	264.10	125.10*	-18	-19	-23
					232.00	-20	-18	-23
7	敌敌畏-D6	Dichlorvos-D6	—	226.95	115.05*	-16	-18	-19
					94.95	-15	-33	-16
8	乐果-D6	Dimethoate-D6	—	236.00	205.05*	-12	-10	-20
					131.05	-12	-21	-11
9	马拉硫磷-D6	Malathion-D6	—	337.00	127.05*	-17	-13	-21
					99.00	-12	-23	-16
10	对硫磷-D6	Parathion-D6	—	320.05	238.05*	-15	-17	-23
					124.05	-11	-31	-11
11	内吸磷-D10	Demeton S/O-D10	—	269.05	89.05*	-10	-13	-15
					61.05	-10	-36	-24
12	甲基对硫磷-D6	Parathion methyl-D6	—	270.00	235.00*	-10	-18	-14
					130.95	-14	-18	-22

注：*表示定量离子对

1.3 样品前处理方法

取10 mL环境水样品离心，过0.22 μm滤膜，然后按照1: 1000的比例加入内标工作液（其中敌敌畏-D6、乐果-D6、马拉硫磷-D6、对硫磷-D6为10 μg/L，内吸磷-D10、甲基对硫磷-D6为100 μg/L），装入样品瓶中待测。

1.4 校准曲线的制备

分别取6种有机磷标准溶液，用乙腈稀释，配制混合工作液，放置于-20°C冰箱中保存。取混合工作液用乙腈逐级稀释方法配制标准工作液，其中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷浓度分别为1、2、5、10、25、50、100 μg/L，内吸磷、甲基对硫磷为10、20、50、100、250、500、1000 μg/L。在纯水溶液中按照1000:1依次加入上述标准工作液和内标工作液，配制校准曲线溶液，待分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

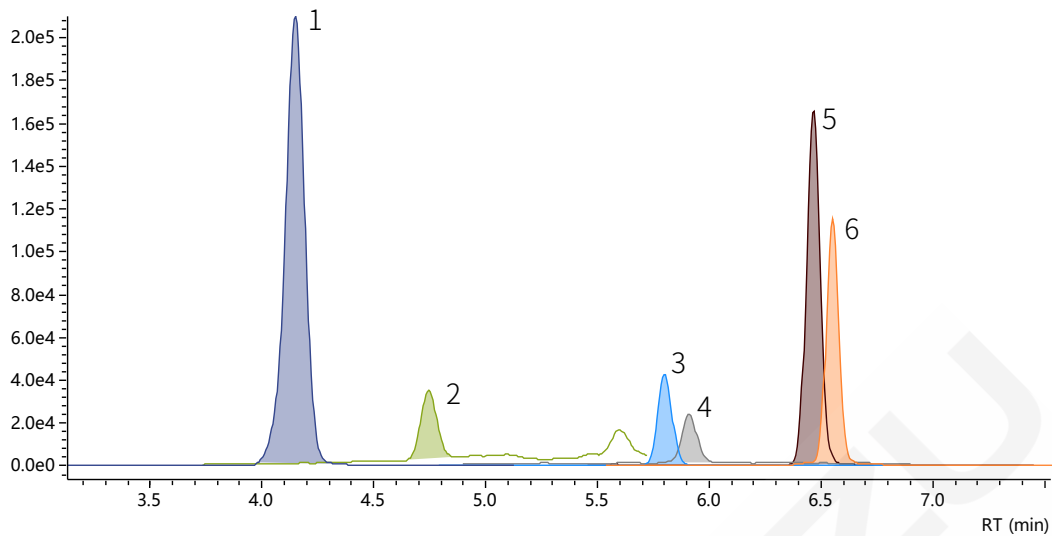


图 1. 有机磷农药 MRM 色谱图

(1: 乐果、2: 敌敌畏、3: 内吸磷、4: 甲基对硫磷、5: 马拉硫磷、6: 对硫磷)

2.2 线性范围与检出限

将上述混合标准系列工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用内法定量。以浓度为横坐标，峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线，其校准曲线信息见图 2 及表 4。

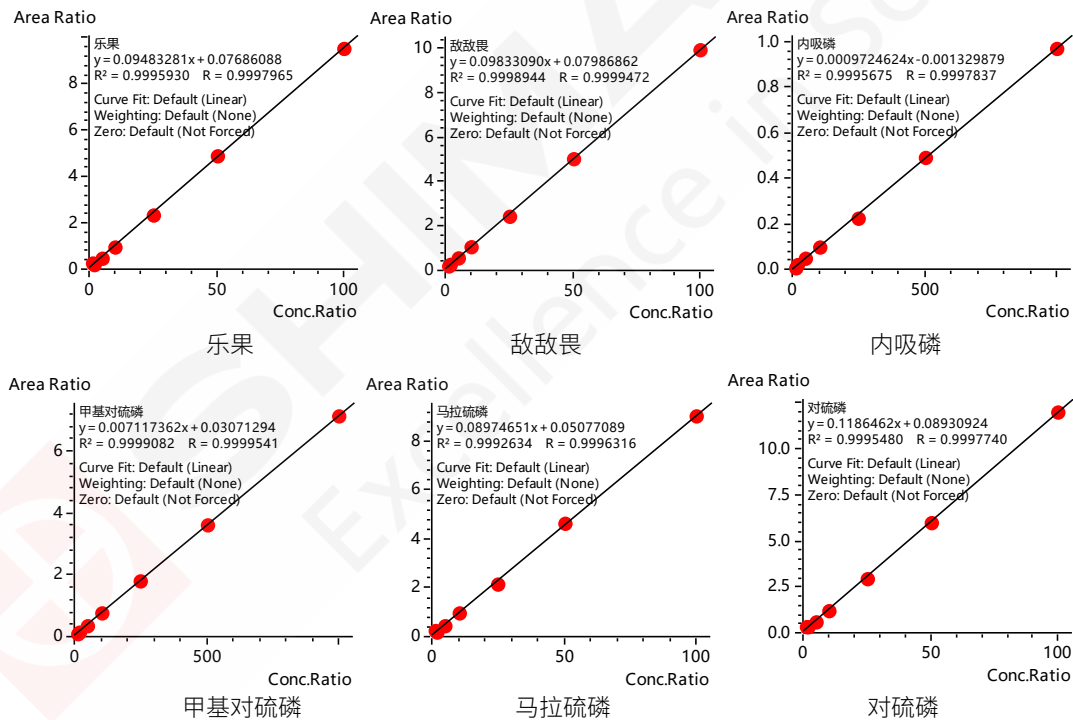


图 2. 6 种有机磷农药校准曲线

表 4. 6 种有机磷校准曲线信息

序号	化合物	线性范围 (ng/L)	准确度 (%)	相关系数 R	定量限 (ng/L)
1	乐果	1-100	82.3-102.3	0.9998	0.03
2	敌敌畏	1-100	90.2-104.1	1.0000	0.29
3	内吸磷	10-1000	93.7-113.9	0.9998	2.18
4	甲基对硫磷	10-1000	84.2-102.3	0.9999	1.75

5	马拉硫磷	1-100	92.1-101.8	0.9996	0.06
6	对硫磷	1-100	87.4-101.8	0.9997	0.16

2.3 精密度实验

对高中低 3 个浓度的有机磷农药混合标准工作溶液连续测定 6 次，其中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷浓度为 2、10、50 ng/L，内吸磷、甲基对硫磷浓度为 20、100、500 ng/L，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。6 种有机磷农药保留时间和峰面积的相对标准偏差不高 0.17%和 7.69%，显示仪器精密度良好。

表 5. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	化合物	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		R. T.	Aera	R. T.	Aera	R. T.	Aera
		RSD/%	RSD/%	RSD/%	RSD/%	RSD/%	RSD/%
1	乐果	0.17	7.67	0.09	5.63	0.08	3.01
2	敌敌畏	0.11	2.79	0.07	2.60	0.09	2.67
3	内吸磷	0.06	5.24	0.06	2.39	0.05	5.13
4	甲基对硫磷	0.06	7.69	0.07	3.76	0.06	1.66
5	马拉硫磷	0.03	4.68	0.04	3.21	0.04	1.24
6	对硫磷	0.04	5.71	0.04	2.41	0.04	1.29

2.4 加标回收率实验

取河水样品，加入有机磷农药混合标准品储备溶液，其中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷加标浓度分别为 2、10、50 ng/L；内吸磷、甲基对硫磷浓度分别为 20、100、500 ng/L，按照 1.3 平行处理 3 份，有机磷农药平均加标回收率结果在 81.2-112.4%之间（见表 6）。

表 6. 加标回收率结果(n=3)

序号	名称	样品浓度 (ng/L)	加标 1		加标 2		加标 3	
			回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
1	乐果	N.D.	85.2	6.41	90.1	5.12	97.5	2.16
2	敌敌畏	N.D.	89.7	4.75	96.7	3.08	93.9	1.24
3	内吸磷	N.D.	112.4	4.34	97.2	9.09	100.5	5.74
4	甲基对硫磷	N.D.	81.2	9.53	96.0	2.44	99.7	2.39
5	马拉硫磷	N.D.	88.5	4.75	95.0	4.70	101.5	2.12
6	对硫磷	N.D.	88.9	6.19	93.0	1.39	102.0	0.90

3. 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度的环境水中 6 种有机磷农药检测方法。该方法采用内标法定量建立校准曲线，各组线性相关性良好，线性相关系数均大于 0.999；在三个浓度水平的方法验证实验中，保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性，RSD 分别不超过 0.17%和 7.67%。加标回收实验中，各物质回收率在 81.2-112.4%之间，方法准确可靠。该方法操作简捷、灵敏度高、分析速度快，可以为环境水中有机磷农药检测提供很好的借鉴和参考。

第 3 章 AOE 系统在生活污水中毒品检测中的应用



污水中毒品检测是了解区域毒情的新兴的重要技术手段，通过测定未经处理生活污水中的毒品及其代谢产物的浓度，并应用相应数学模型计算，可将测得的毒品浓度 (ng/L) 推算为该区域内吸毒人员服用的某种类型的毒品数量(单位：药剂量/日/1000 居民)。根据样品测定结果，公安机关不仅可以锁定毒品滥用区域，还可以根据污水管网的分布，进行精准溯源，帮助公安部门在禁毒工作中，准确判断，精准打击。另外，通过分析某个区域长期持续检测的结果，还可以准确把握毒品消费量、类别和流行趋势。

污水毒品检测主要的技术难点是目标分析物浓度极低和样品基质复杂。超高效液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 技术具有快速、高效、灵敏度高的优势，其多反应监测模式 (MRM) 可以有效避免因基质干扰而造成的假阳性现象，是痕量有机物分析的首选技术手段。公安部针对污水毒品检测项目，陆续推出了《JD/Y JY02.10-2021 水样中 21 种毒品及代谢物与可替宁的测定》、《JD/Y JY02.15-2023 水样中依托咪酯等 71 种精神活性物质和代谢物及可替宁检验》等检测标准，其中《JD/Y JY02.10-2021》收录了在线固相萃取-液相色谱质谱联用法，也是目前主流使用的检测方法之一。岛津 AOE 系统，采用在线固相萃取-液相色谱联用技术，可实现水样的前处理和目标分析物的分离检测自动化完成，提高样品利用率，保证分析方法的灵敏度。

本章收录了利用岛津 AOE 系统+LCMSMS 联用分析生活污水中毒品及代谢物的应用报告和发表文章 5 篇，供相关人员参考。

AOE-LCMSMS 联用分析水样中 70 种精神活性物质和代谢物及可替宁

摘要：本文利用岛津大体积全自动在线固相萃取 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用，建立了 70 种精神活性物质和代谢物及可替宁的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 20 min 内完成上样、富集、分离和测定。利用大体积进样，大大提高各目标物的检出限，本方法采用内标法定量，正离子模式下 70 种目标物线性相关性良好，相关系数均在 0.99 以上。对浓度为 10 ng/L 的质控样品（其中 Cotinine、Caffeine 浓度为 200 ng/L）重复测定 6 次，回收率在 77.5%~116.9%之间，RSD 在 1.94%~13.70%之间，表明仪器有很好的重复性，方法准确可靠。

关键词：AOE 系统 在线固相萃取 精神活性物质和代谢物 水样

技术特点：

- ❖ 采用大体积进样，70 种目标物的检出限均低于标准检出限。
- ❖ Peakintelligence™可以有效解决传统积分模式下色谱峰识别的问题，提高实验室数据质量。

精神活性物质（Psychoactive Substances, PSs）是对人体中枢神经系统产生强烈兴奋或抑制作用的一类化合物。PSs 具有较强的生物活性和成瘾性不仅严重扰乱社会治安，危害人体健康，也因其分布广泛、难以完全降解等特点对生态环境具有潜在风险。

明确 PSs 的消费和滥用情况是制定相应政策和执法策略的基础。PSs 被吸食后，PSs 或其代谢产物会随代谢过程排出，最终进入排污系统，研究者可以通过监测生活污水中的 PSs 及其代谢物来获得目标 PSs 消费的总量及实时情况。与传统方法相比，污水分析成本低、耗时短、客观性强，可以反映不同类型 PSs 的实际消费量以及短时间内的消费趋势，同时对滥用发展趋势进行预测，对于打击毒品犯罪、服务和保障人民群众的人身安全以及维护社会稳定具有重要的意义。

本文使用岛津大体积全自动在线固相萃取 AOE 系统和三重四极杆质谱联用，建立了一种可以准确测定水样中 70 种精神活性物质和代谢物的方法，该方法操作简便，样品只需过滤即可上机分析，可供相关分析人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AOE 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R} ×2
输液泵：	LC-30AD×2	AOE 进样器：	SIL-16P 自动进样器
柱温箱：	CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)	SPE 输液泵：	LC-20AD _{XR} (内置 LPGE 单元)
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 : Oasis HLB Direct Connect HP (2.1 mm I.D. × 30 mm L., 20 μm)

柱:

SPE 输液 : 萃取液 A-水溶液, 萃取液 B-甲醇+乙腈+异丙醇 (v/v/v,1/1/1),

泵: 萃取液 C-50%甲醇水溶液 (0.1%甲酸), 在线固相萃取条件见表 1

色谱柱 : C18 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.8 μm)

流动相 : A-0.1%甲酸水溶液; B-乙腈

进样体积 : 1000 μL 进样体积 : 1000 μL

流速 : 0.4 mL/min 流速 : 0.4 mL/min

洗脱方式 : 梯度洗脱, B 相起始浓度为 3%, 时间程序如表 1 所示。

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)
0.01	100	0	0	3.0
3.00	0	0	100	3.0
5.00	0	100	0	3.0
7.00	100	0	0	3.0
10.00	100	0	0	3.0
10.10	100	0	0	0.5
12.10	100	0	0	0.5

表 2. 梯度洗脱条件

时间(min)	单元	处理命令	值
3.00	泵	B Conc	3
8.40	泵	B Conc	35
13.90	泵	B Conc	100
15.90	泵	B Conc	100
16.00	泵	B Conc	3
20.00	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式 : ESI+

雾化气流速 : 3.0 L/min

接口电压 : 1 kV

干燥气流速 : 10.0 L/min

接口温度 : 350 °C

加热气流速 : 10.0 L/min

DL 温度 : 250 °C

碰撞气 : 氦气

加热模块温度 : 400 °C

扫描模式 : 多反应监测(MRM)

表 3. MRM 参数

序号	中文名称	英文名称	前体离子	产物离子	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	可替宁	Cotinine	177.1	80.0	-25	-27	-29
				98.0*	-24	-24	-16
2	可待因	Codeine	300.2	215.1*	-19	-27	-20
				199.1	-18	-28	-18
3	3,4-亚甲二氧基苯丙胺	MDA	180.1	105.1*	-20	-23.0	-16
				163.2	-20	-14	-29
4	3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺	MDMA	194.2	105.1*	-13	-24.0	-17
				163.1	-13	-16	-15
5	可卡因	Cocaine	304.3	150.1*	-22	-27	-29
				182.2	-21	-21	-17
6	苯甲酰爱康宁	Benzoylcegonine	290.0	105.0*	-19	-30	-17
				168.1	-15	-20	-16
7	吗啡	Morphine	286.1	165.1*	-19	-40	-30
				201.1	-11	-27	-21
8	O6-单乙酰吗啡	O6-Morphine	328.2	165.1*	-17	-43	-29
				211.0	-17	-27	-21
9	甲基苯丙胺	Methamphetamine	150.1	91.1	-18	-23	-14
				119.1	-17	-16	-19
10	苯丙胺	Amphetamine	136.1	91.1*	-15	-20	-14
				21	-17	-15	-22
11	氯胺酮	Ketamine	238.2	125.1*	-28	-28	-22
				207.1	-28	-15	-20
12	去甲氯胺酮	Norketamine	224.1	125.1*	-15	-23	-22
				179.1	-26	-15	-29
13	依托咪酯	Etomidate	245.2	105.2*	-16	-25	-17
				141.1	-13	-11	-23
14	依托咪酯酸	Etomidate acid	217.2	95.0	-12	-25	-18
				113.0*	-25	-11	-18
15	咖啡因	Caffeine	195.0	110.0*	-11	-23	-19
				138.1	-11	-21	-24
16	曲马多	Tramadol	264.2	58.2*	-30	-25	-23
				246.2	-14	-12	-24
17	美沙酮	Methadone	310.2	105.0*	-16	-30	-18
				265.2	-16	-16	-27
18	(2E)-2-亚乙基-1,5-二甲基-3,3-二苯基吡咯烷	EDDP	278.2	234.2	-18	-32	-23
				249.2*	-18	-25	-25
19	4-苯胺基-N-苯乙基哌啶	4-ANPP	281.2	105.1*	-14	-32	-17
				188.2	-18	-18	-18
20	芬太尼	Fentanyl	337.2	105.1*	-17	-40	-17
				188.1	-18	-25	-18
21	去苯乙基芬太尼	Norfentanyl	233.2	56.1*	-12	-30	-20
				84.1	-15	-20	-14
22	舒芬太尼	Sufentanil	387.2	111.0*	-20	-40	-18
				238.1	-20	-22	-23
23	去苯乙基乙酰芬太尼	Noracetylfentanyl	219.2	84.0*	-15	-19	-29
				136.0	-11	-18	-23

24	乙酰芬太尼	Acetylfentanyl	323.3	105.1*	-17	-37	-17
				188.2	-17	-23	-18
25	瑞芬太尼	Remifentanyl	377.2	113.1*	-19	-30	-18
				317.3	-19	-18	-20
26	4-甲氧基甲基苯丙胺	PMMA	180.1	121.1*	-21	-22	-21
				149.1	-22	-15	-26
27	伪麻黄碱	Pseudoephedrine	166.2	133.1*	-27	-23	-24
				148.2	-19	-15	-26
28	甲卡西酮	Methcathinone	164.2	131.2*	-19	-22	-23
				146.2	-19	-17	-27
29	/	N-sec-Butyl pentylone	234.2	118.1	-27	-25	-20
				160.1*	-28	-18	-26
30	地芬诺酯	Dipentylone	250.2	100.2*	-16	-23	-18
				205.2	-16	-16	-20
31	甲氧麻黄酮	Mephedrone	178.2	145.2*	-21	-22	-27
				160.2	-21	-15	-30
32	氯胺酮	Fluoroketamine	222.2	191.1*	-11	-14	-18
				109.0	-12	-30	-17
33	去甲氯胺酮	Norfluoroketamine	208.1	109.1*	-24	-27	-18
				191.1	-27	-14	-18
34	甲基胺酮	2-MDCK	218.2	105.2*	-25	-27	-18
				187.2	-15	-14	-19
35	溴胺酮	Bromoketamine	282.1	169.0*	-18	-32	-29
				172.1	-19	-20	-16
36	乙基氯胺酮	2-FXE	236.3	109.1*	-16	-28	-18
				163.1	-16	-17	-30
37	替来他明	Tiletamine	224.1	179.1	-11	-13	-30
				151.1*	-11	-19	-26
38	去氧甲氧基乙胺	DMXE	232.2	105.1*	-12	-31	-17
				187.2	-12	-15	-18
39	2-(乙氨基)-2-苯基环己-1-酮	2-oxo-PCE	218.2	91.1	-26	-31	-14
				173.2*	-15	-14	-16
40	3-[1-(哌啶-1-基)环己基]苯酚	3-OH-PCP	260.3	86.2*	-30	-13	-29
				107.1	-30	-32	-17
41	地西泮	Diazepam	285.2	154.1*	-19	-27	-14
				193.2	-18	-31	-19
42	溴唑仑	Bromazolam	353.1	205.1*	-24	-44	-19
				325.1	-18	-30	-20
43	依替唑仑	Etizolam	343.1	259.1	-22	-25	-16
				314.1*	-18	-27	-20
44	艾司唑仑	Estazolam	295.1	205.2*	-15	-39	-20
				267.1	-16	-26	-27
45	尼美西泮	Nimetazepam	296.2	221.2*	-20	-35	-22
				250.2	-19	-25	-25
46	托帕利酯	Troparil	260.2	82.1*	-14	-31	-30
				84.1	-17	-28	-30
47	地佐辛	Dezocine	246.2	147.1	-14	-19	-27
				97.1*	-14.0	-17	-15

48	哌替啶	Pethidine	248.2	70.1	-13	-29	-27
				220.2*	-13	-22	-21
49	安眠酮	Methaqualone	251.2	91.1*	-29	-43	-15
				132.1	-13	-27	-22
50	4-羟基-N-甲基-N-异丙基色胺	4-OH-MIPT	233.2	86.1*	-12	-16	-15
				160.1	-16	-19	-27
51	利多卡因	Lidocaine	235.2	58.2*	-15	-37	-22
				86.2	-12	-23	-14
52	甲苯噻嗪	Xylazine	221.1	90.1*	-26	-24	-15
				164.1	-27	-27	-28
53	N-(1-氨基-3,3-二甲基-1-氧代丁-2-基)-1-丁基-1H-吡啶-3-甲酰胺	SC-109	331.1	201.2*	-12	-25	-19
				286.3	-19	-17	-30
54	/	SC-0818	344.2	213.2	-18	-24	-21
				298.3*	-23	-15	-19
55	3,3-二甲基-2-[1-(4-戊烯-1-基)-1H-吡啶-3-甲酰胺基]丁酸	SC-104	358.2	213.2*	-23	-26	-21
				298.3	-23	-16	-30
56	3,3-二甲基-2-[1-(4-丁醇)吡啶-3-甲酰胺基]丁酸甲酯	SC-0905	361.2	144.1*	-24	-34	-28
				216.2	-24	-19	-21
57	2-[1-(4-氟丁基)-1H-吡啶-3-甲酰胺基]-3,3-二甲基丁酸甲酯	SC-105	363.2	144.0*	-24	-42	-25
				218.1	-23	-23	-21
58	2-[1-(5-氟戊基)-1H-吡啶-3-甲酰胺基]-3,3-二甲基丁酸甲酯	5F-MDMB-PICA	377.2	144.1*	-25	-40	-25
				232.1	-19	-22	-23
59	3,3-二甲基-2-[1-(5-氟戊基)吡啶-3-甲酰胺基]丁酸乙酯	5F-EDMB-PICA	391.2	144.1*	-20	-41	-27
				232.1	-25	-21	-23
60	麦角乙二胺	LSD	324.2	208.1*	-17	-31	-21
				223.2	-17	-25	-22
61	3-氟苯甲唑	3-FPM	196.1	135.1*	-24	-24	-23
				115.1	-25	-29	-18
62	地芬诺酯	Diphenoxylate	453.2	187.1*	-24	-35	-18
				379.3	-23	-26	-25
63	芬特明	Phentermine	150.1	91.1	-17	-23	-15
				133.1*	-18	-15	-23
64	丁丙诺啡	Buprenorphine	468.4	101.2	-15	-41	-19
				396.3*	-18	-41	-24
65	哌醋甲酯	Methylphenidate	234.1	56.1	-29	-50	-20
				84.1*	-28	-23	-30
66	安非拉酮	Amfepramone	206.2	100.2*	-24	-25	-16
				105.0	-11	-23	-18
67	那可汀	Noscapine	414.2	205.1*	-27	-49	-19
				220.1	-22	-23	-21
68	蒂巴因	Thebaine	312.2	58.1*	-16	-24	-23
				266.0	-20	-18	-26
69	罂粟碱	Papaverine	340.2	202.1*	-18	-28	-20
				324.2	-23	-33	-21
70	羟考酮	Oxycodone	316.2	241.2*	-16	-29	-24
				298.2	-21	-20	-30
71	可替宁-D ₃	Cotinine-D ₃	180.1	80.0	-20	-25	-30
				100.9*	-21	-23	-16

72	吗啡-D ₃	Morphine-D ₃	289.2	165.1* 201.1	-19 -17	-39 -27	-30 -20
73	甲卡西酮-D ₃	Methcathinone-D ₃	167.2	131.2* 146.2	-20 -27	-23 -21	-22.0 -26.0
74	伪麻黄碱-D ₅	Pseudoephedrine-D ₅	169.2	136.2* 151.2	-10 -10	-22 -16	-22 -26
75	可待因-D ₃	Codeine-D ₃	303.1	215.2* 165.0	-15 -15	-28 -47	-21 -29
76	苯丙胺-D ₅	Amphetamine-D ₅	141.2	93.1* 124.1	-17 -17	-23 -15	-16 -20
77	去苯乙基乙酰芬太尼 ¹³ C ₆	Noracetylfentanyl- ¹³ C ₆	225.2	84.0* 142.0	-25 -15	-19 -12	-30 -22
78	3,4-亚甲二氧基苯丙胺-D ₅	MDA-D ₅	185.1	110.1* 168.2	-22 -22	-24 -12	-20 -30
79	O ⁶ -单乙酰吗啡-D ₃	O ⁶ -Morphine-D ₃	331.2	165.1* 211.0	-17 -18	-43 -29	-28 -21
80	咖啡因-D ₃	Caffeine-D ₃	198.1	141.1* 113.1	-24 -13	-16 -11	-26 -19
81	甲基苯丙胺-D ₅	Methamphetamine-D ₅	155.0	92.1* 121.1	-18 -19	-23 -15	-15 -21
82	去甲氯胺酮-D ₄	Norfluoroketamine-D ₄	212.1	113.1* 195.1	-25 -24	-30 -20	-19 -19
83	3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺-D ₅	MDMA-D ₅	199.2	107.1* 165.1	-23 -13	-26 -15	-19 -30
84	4-甲氧基甲基苯丙胺-D ₃	PMMA-D ₃	183.1	121.1* 149.1	-23 -23	-23 -16	-20 -14
85	去甲氯胺酮-D ₄	Norketamine-D ₄	228.1	129.1* 211.1	-27 -26	-25 -12	-23 -20
86	氯胺酮-D ₄	Ketamine-D ₄	242.0	129.0* 211.1	-13 -17	-29 -15	-22 -20
87	去苯乙基芬太尼-D ₅	Norfentanyl-D ₅	238.2	182.1* 84.1	-15 -12	-16 -20	-17 -14
88	氟胺酮-D ₄	Fluoroketamine-D ₄	226.1	113.1* 195.1	-26 -29	-28 -15	-19 -18
89	苯甲酰爱康宁-D ₃	Benzoylcegonine-D ₃	293.0	105.0* 171.1	-20 -20	-32 -21	-16 -28
90	曲马多-D ₃	Tramadol-D ₃	267.2	58.2* 249.2	-30 -14	-23 -11	-22 -25
91	N-蒂巴因-D ₃	Thebaine-D ₃	315.2	61.1* 266.0	-17 -17	-24 -20	-22 -27
92	麦角乙二胺-D ₃	LSD-D ₃	327.4	208.2* 281.2	-22 -21	-27 -20	-20 -28
93	可卡因-D ₃	Cocaine-D ₃	307.2	153.1* 185.2	-20 -16	-25 -22	-26 -18
94	罂粟碱-D ₆	Papaverine-D ₆	346.2	208.1* 330.2	-18 -18	-29 -33	-20 -21
95	那可汀-D ₃	Noscapine-D ₃	417.3	208.1* 223.1	-29 -29	-44 -24	-20 -22

96	4-苯胺基-N-苯乙基哌啶-D ₅	4-ANPP-D ₅	286.3	105.1* 188.2	-15 -19	-32 -19	-18 -18
97	芬太尼-D ₅	Fentanyl-D ₅	342.3	105.1* 188.1	-17 -18	-40 -25	-17 -18
98	(2E)-2-亚乙基-1,5-二甲基-3,3-二苯基吡咯烷-D ₃	EDDP-D ₃	281.2	234.2* 249.2	-18 -15	-32 -25	-23 -24
99	舒芬太尼-D ₅	Sulfentanyl-D ₅	392.3	111.0* 238.1	-14 -14	-37 -22	-18 -24
100	美沙酮-D ₃	Methadone-D ₃	313.3	105.0* 268.2	-20 -21	-29 -16	-18 -27
101	地西洋-D ₅	Diazepam-D ₅	290.2	154.1* 198.2	-19 -15	-29 -33	-14 -18

注：*表示定量离子对

1.3 样品前处理方法

用5 mL注射器吸取水样检材5 mL，经针头过滤器加入15 mL离心管中，再加入50 μ L 5 μ g/L混合内标溶液，涡旋混匀，加入进样小瓶中，待分析。

2. 结果与讨论

2.1 Peakintelligence™ 色谱峰智能算法积分

本实验色谱图积分处理使用的是Peakintelligence™色谱峰智能算法。在处理低浓度样品或复杂基质样品时，传统的积分模式有时因为默认积分参数不合适目标峰漏积分或者把杂质峰作为目标物进行错误积分的情况，需要实验人员调整积分参数或手动进行识别。而Peakintelligence无需设置任何积分参数，即可自动、快速、准确完成目标物色谱峰的积分，减少实验人员的校验积分的工作量，提高工作效率，见图1。

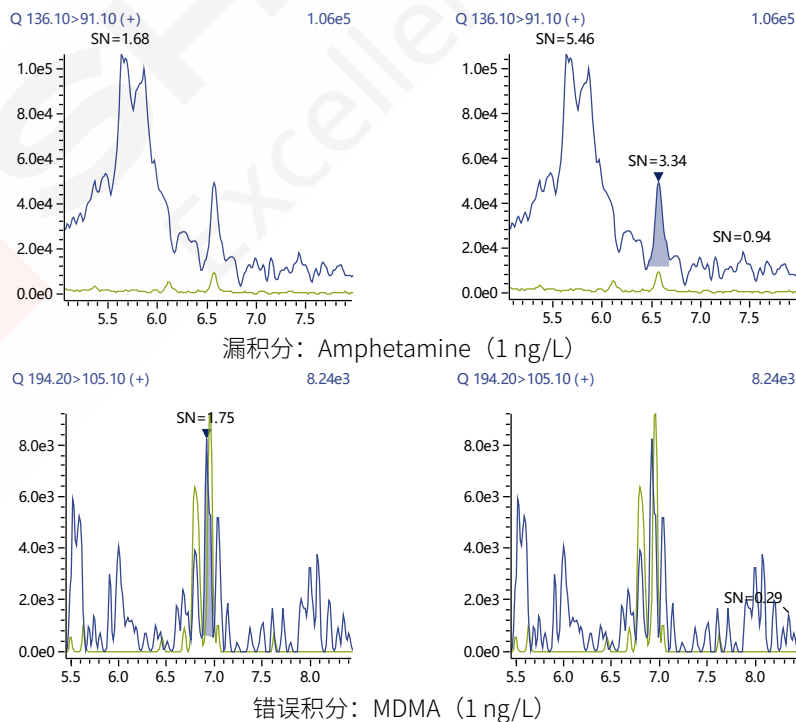


图 1. 传统积分方式(左)和 peakintelligence(右)积分结果

2.2 标准样品谱图

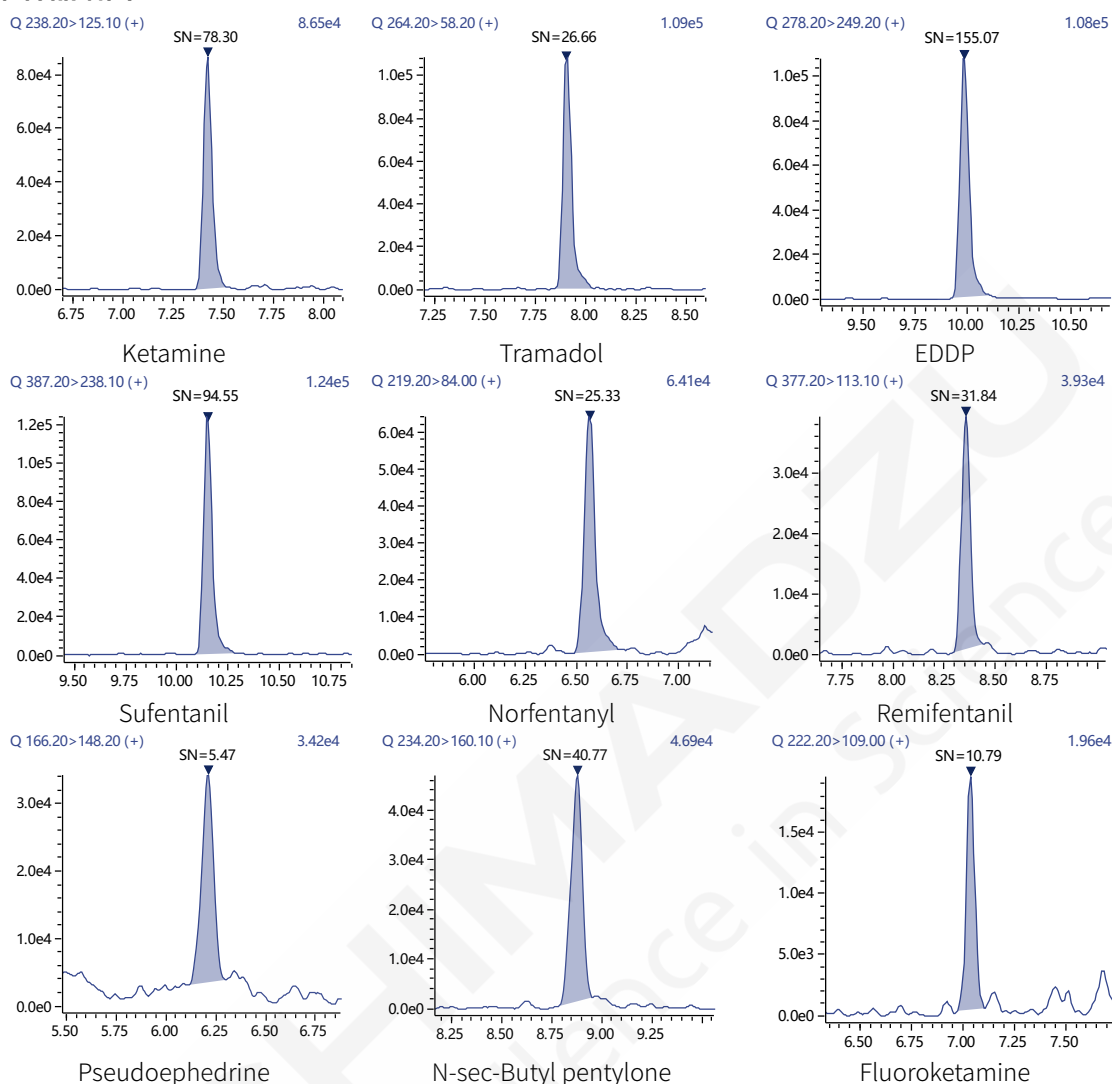


图 2. 部分目标物 MRM 色谱图 (1 ng/L)

2.3 线性范围

准确移取5 mL超纯水，加入适量标准溶液，配置成浓度分别为1、5、10、20、50、100、150 ng/L系列标准溶液（其中Cotinine、Caffeine浓度分别为20、100、200、400、1000、2000、3000 ng/L），按1.2中的分析条件进行测定，以标准添加样品中目标物和相应同位素内标的定量离子对峰面积比为纵坐标，标准添加样品中目标物的浓度为横坐标，绘制校准曲线，线性关系良好，相关系数均大于0.99，准确度在70.3%~119.0%之间，相关系数等参数见表4。

表 4. 校准曲线参数 (权重 1/C)

序号	目标物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R	准确度 (%)	内标物	检出限 (ng/L)
1	Cotinine	20~3000	0.9999	92.2~107.5	Cotinine-D ₃	20
2	Codeine	1~150	0.9996	88.5~106.4	Codeine- D ₃	5
3	MDA	1~150	0.9998	93.6~107.2	MDA-D ₅	10
4	MDMA	1~150	0.9982	90.2~108.7	MDMA-D ₅	5
5	Cocaine	1~150	0.9991	93.6~104.0	Cocaine- D ₃	5
6	Benzoylcegonine	1~150	0.9989	83.9~113.8	Benzoylcegonine-D ₃	5
7	Morphine	1~150	0.9986	93.2~106.6	Morphine-D ₃	5

8	O ⁶ -Morphine	1~150	0.9997	92.8~107.5	O6-Morphine-D ₃	5
9	Methamphetamine	1~150	0.9982	83.4~110.8	Methamphetamine-D ₅	5
10	Amphetamine	1~150	0.9961	86.9~116.4	Amphetamine-D ₅	5
11	Ketamine	1~150	0.9994	94.6~110.5	Ketamine-D ₄	5
12	Norketamine	1~150	0.9995	95.2~104.2	Norketamine-D ₄	5
13	Etomidate	1~150	0.9992	94.0~105.9	Diazepam-D ₅	5
14	Etomidate acid	5~150	0.9977	81.5~110.7	Diazepam-D ₅	5
15	Caffeine	20~3000	0.9993	78.4~117.8	Cocaine-D ₃	20
16	Tramadol	1~150	0.9986	96.1~106.6	Tramadol-D ₃	20
17	Methadone ⁵	1~150	0.9997	93.4~104.5	Methadone-D ₃	5
18	EDDP	1~150	0.9999	97.0~103.4	EDDP-D ₃	5
19	4-ANPP	1~150	0.9997	92.1~109.2	4-ANPP-D ₅	5
20	Fentanyl	1~150	0.9994	91.1~106.9	Fentanyl-D ₅	5
21	Norfentanyl	1~150	0.9990	89.8~108.0	Norfentanyl-D ₅	5
22	Sufentanil	1~150	0.9997	95.8~103.3	Sulfentanyl-D ₅	5
23	Noracetylfentanyl	1~150	0.9994	84.1~106.8	Noracetylfentanyl- ¹³ C ₆	5
24	Acetylfentanyl	1~150	0.9950	84.4~109.1	Norfentanyl-D ₅	5
25	Remifentanil	1~100	0.9955	80.6~118.3	Sulfentanyl-D ₅	5
26	PMMA	1~150	0.9998	95.5~104.5	PMMA-D ₃	5
27	Pseudoephedrine	1~150	0.9979	79.2~110.3	Pseudoephedrine-D ₃	5
28	Methcathinone	1~150	0.9932	87.5~111.1	Methcathinone-D ₃	5
29	N-sec-Butyl pentylone	1~150	0.9963	90.4~118.2	Methcathinone-D ₃	5
30	Dipentylone	1~150	0.9969	70.9~116.2	Methcathinone-D ₃	5
31	Mephedrone	1~150	0.9960	75.8~114.2	Methcathinone-D ₃	5
32	Fluoroketamine	1~150	0.9970	90.2~115.0	Fluoroketamine-D ₄	5
33	Norfluoroketamine	1~150	0.9944	85.1~110.8	Norfluoroketamine-D ₄	5
34	2-MDCK	1~150	0.9968	86.1~113.5	Ketamine-D ₄	5
35	Bromoketamine	1~150	0.9992	88.2~111.0	Ketamine-D ₄	5
36	2-FXE	1~150	0.9986	75.2~111.5	Ketamine-D ₄	5
37	Tiletamine	1~150	0.9995	88.6~106.1	Ketamine-D ₄	5
38	DMXE	1~150	0.9962	84.0~115.5	Ketamine-D ₄	5
39	2-oxo-PCE	1~150	0.9949	86.5~111.0	Fluoroketamine-D ₄	5
40	3-OH-PCP	1~150	0.9988	86.8~110.5	Ketamine-D ₄	5
41	Diazepam	1~150	0.9999	92.0~106.4	Diazepam-D ₅	5
42	Bromazolam	1~150	0.9995	95.2~106.8	Diazepam-D ₅	5
43	Etizolam	1~150	0.9998	89.9~109.5	Diazepam-D ₅	5
44	Estazolam	1~150	0.9995	94.0~103.0	Diazepam-D ₅	5
45	Nimetazepam	1~150	0.9998	97.4~104.5	Diazepam-D ₅	5
46	Troparil	1~150	0.9991	84.6~108.8	O6-Morphine-D ₃	10
47	Dezocine	1~150	0.9950	79.1~114.2	Benzoyllecgonine-D ₃	5
48	Pethidine	1~150	0.9992	95.2~103.5	Norfluoroketamine-D ₄	5
49	Methaqualone	1~150	0.9998	96.0~104.8	Diazepam-D ₅	5
50	4-OH-MiPT	1~150	0.9980	90.8~108.6	Methcathinone-D ₃	15
51	Lidocaine	1~150	0.9975	70.3~117.1	Fentanyl-D ₅	5
52	Xylazine	1~150	0.9994	90.2~106.9	Thebaine-D ₃	10
53	SC-109	1~150	0.9914	86.3~118.6	Fentanyl-D ₅	5
54	SC-0818	1~150	0.9986	82.0~118.7	Norfluoroketamine-D ₄	5
55	SC-104 100	1~150	0.9979	84.6~111.9	Norfluoroketamine-D ₄	5
56	SC-0905	1~150	0.9976	89.3~109.2	Fentanyl-D ₅	5
57	SC-105	1~150	0.9950	84.6~111.8	Fentanyl-D ₅	5
58	5F-MDMB-PICA	1~150	0.9991	84.9~101.8	Fentanyl-D ₅	5

59	5F-EDMB-PICA	1~150	0.9982	85.8~117.4	4-ANPP-D ₅	5
60	LSD	1~150	0.9994	84.4~111.7	LSD-D ₃	5
61	3-FPM	1~150	0.9974	86.2~112.9	Norfentanyl-D ₅	10
62	Diphenoxylate	1~150	0.9939	70.6~103.4	4-ANPP-D ₅	5
63	Phentermine	1~150	0.9959	77.3~114.1	Amphetamine-D ₅	5
64	Buprenorphine	1~150	0.9965	83.6~117.1	Sulfentanyl-D ₅	5
65	Methylphenidate100	1~150	0.9972	74.5~119.0	Fentanyl-D ₅	5
66	Amfepramone	1~150	0.9915	85.5~113.1	Methcathinone-D ₃	5
67	Noscapine	1~150	0.9978	80.3~109.6	Noscapine-D ₃	5
68	Thebaine	1~150	0.9989	93.4~109.0	Thebaine-D ₃	10
69	Papaverine	1~150	0.9950	95.0~104.0	Papaverine-D ₆	5
70	Oxycodone	1~150	0.9915	80.2~112.2	Methcathinone-D ₃	5

2.4 重复性实验

配置浓度为5 ng/L混合标准溶液（其中Cotinine、Caffeine浓度为100 ng/L），重复测定6次，考察仪器的重复性，测定结果如表5所示：各目标物的保留时间和峰面积的RSD分别在在0.02%~0.83%和2.48%~14.08%之间。

表 5. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	目标物	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)	序号	目标物	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)
1	Cotinine	0.08	3.30	36	2-FXE	0.04	8.99
2	Codeine	0.04	8.17	37	Tiletamine	0.03	8.33
3	MDA	0.05	11.67	38	DMXE	0.04	10.23
4	MDMA	0.05	4.77	39	2-oxo-PCE	0.04	11.41
5	Cocaine	0.04	9.45	40	3-OH-PCP	0.05	10.99
6	Benzoyllecgonine	0.03	10.76	41	Diazepam	0.03	6.66
7	Morphine	0.34	2.48	42	Bromazolam	0.03	5.81
8	O ⁶ -Morphine	0.04	7.12	43	Etizolam	0.03	8.84
9	Methamphetamine	0.04	5.04	44	Estazolam	0.03	10.36
10	Amphetamine	0.04	10.45	45	Nimetazepam	0.03	8.21
11	Ketamine	0.05	7.10	46	Tropanil	0.04	12.47
12	Norketamine	0.04	11.59	47	Dezocine	0.83	5.79
13	Etomidate	0.03	10.61	48	Pethidine	0.04	8.22
14	Etomidate acid	0.09	11.53	49	Methaqualone	0.03	6.25
15	Caffeine	0.03	10.42	50	4-OH-MIPT	0.07	9.16
16	Tramadol	0.04	10.66	51	Lidocaine	0.04	11.61
17	Methadone	0.03	3.55	52	Xylazine	0.04	6.29
18	EDDP	0.03	2.59	53	SC-109	0.03	12.33
19	4-ANPP	0.03	9.84	54	SC-0818	0.02	5.46
20	Fentanyl	0.03	4.52	55	SC-104	0.02	5.44
21	Norfentanyl	0.04	7.35	56	SC-0905	0.03	6.01
22	Sufentanil	0.03	3.12	57	SC-105	0.02	2.54
23	Noracetylfentanyl	0.04	2.72	58	5F-MDMB-PICA	0.02	7.03
24	Acetylfentanyl	0.04	7.46	59	5F-EDMB-PICA	0.02	6.53
25	Remifentanil	0.05	10.63	60	LSD	0.04	8.70
26	PMMA	0.04	5.95	61	3-FPM	0.05	9.03

27	Pseudoephedrine	0.04	6.18	62	Diphenoxylate	0.77	14.08
28	Methcathinone	0.05	3.03	63	Phentermine	0.03	9.22
29	N-sec-Butyl pentylone	0.03	5.66	64	Buprenorphine	0.03	10.58
30	Dipentylone	0.03	13.58	65	Methylphenidate	0.04	12.55
31	Mephedrone	0.04	6.55	66	Amfepramone	0.03	7.71
32	Fluoroketamine	0.04	13.94	67	Noscapine	0.04	11.56
33	Norfluoroketamine	0.03	7.17	68	Thebaine	0.04	8.69
34	2-MDCK	0.04	9.85	69	Papaverine	0.03	9.81
35	Bromoketamine	0.04	11.31	70	Oxycodone	0.04	10.78

2.5 加标回收率实验

取空白环境水样品，加入混合标准溶液，配置浓度为 10 ng/L 的质控样品（其中 Cotinine、Caffeine 浓度为 200 ng/L），重复测定 6 次，加标样品的准确度和精密度结果如表 6 所示，回收率在 77.5%~116.9% 之间，RSD 在 1.94%~13.70% 之间。

表 6. 加标回收率结果(n=6)

序号	目标物	平均回收率 (%)	RSD (%)	序号	目标物	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	Cotinine	95.9	2.14	36	2-FXE	93.9	4.31
2	Codeine	104.0	3.37	37	Tiletamine	102.0	3.72
3	MDA	99.1	8.04	38	DMXE	82.5	6.42
4	MDMA	93.4	4.45	39	2-oxo-PCE	97.6	10.8
5	Cocaine	96.7	4.68	40	3-OH-PCP	87.8	10.6
6	Benzoylcegonine	99.3	6.30	41	Diazepam	101.5	1.94
7	Morphine	94.1	3.09	42	Bromazolam	89.9	3.57
8	O6-Morphine	98.6	6.81	43	Etizolam	112.7	2.33
9	Methamphetamine	101.6	5.82	44	Estazolam	97.2	3.38
10	Amphetamine	95.4	13.2	45	Nimetazepam	95.8	5.80
11	Ketamine	92.6	5.10	46	Troparil	87.3	12.6
12	Norketamine	100.6	4.62	47	Dezocine	90.5	12.0
13	Etomidate	101.0	2.89	48	Pethidine	81.5	9.28
14	Etomidate acid	74.2	10.76	49	Methaqualone	105.6	5.07
15	Caffeine	96.9	2.60	50	4-OH-MiPT	77.5	13.70
16	Tramadol	100.7	5.33	51	Lidocaine	116.9	5.58
17	Methadone	89.9	4.22	52	Xylazine	78.0	3.24
18	EDDP	98.4	2.51	53	SC-109	109.6	11.70
19	4-ANPP	105.9	2.35	54	SC-0818	89.2	3.30
20	Fentanyl	97.8	7.42	55	SC-104	90.7	9.54
21	Norfentanyl	89.3	11.1	56	SC-0905	115.2	7.01
22	Sufentanil	95.2	2.32	57	SC-105	106.1	12.00
23	Noracetylfentanyl	102.9	2.05	58	5F-MDMB-PICA	98.7	12.30
24	Acetylfentanyl	108.7	10.4	59	5F-EDMB-PICA	114.6	6.82
25	Remifentanil	105.7	11.1	60	LSD	97.1	5.29
26	PMMA	97.0	2.62	61	3-FPM	109.1	9.67
27	Pseudoephedrine	84.4	5.66	62	Diphenoxylate	84.9	13.2

28	Methcathinone	85.3	11.3	63	Phentermine	110.8	8.25
29	N-sec-Butyl pentylone	101.0	7.59	64	Buprenorphine	101.4	4.45
30	Dipentylone	111.4	4.76	65	Methylphenidate	106.9	7.87
31	Mephedrone	102.2	7.64	66	Amfepramone	101.4	4.07
32	Fluoroketamine	102.3	4.30	67	Noscapine	107.6	5.69
33	Norfluoroketamine	94.7	12.3	68	Thebaine	92.3	4.98
34	2-MDCK	94.0	7.89	69	Papaverine	97.6	4.59
35	Bromoketamine	107.1	8.04	70	Oxycodone	116.7	6.82

3. 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度的水中 70 种精神活性物质和代谢物的检测方法。该方法采用内标法定量建立校准曲线，在 1~150 ng/L（其中 Cotinine、Caffeine 浓度为 20~3000 ng/L）浓度范围内，70 种目标物线性相关性良好，相关系数均大于 0.99。配置浓度为 10 ng/L 的质控样品（其中 Cotinine、Caffeine 浓度为 200 ng/L），重复测定 6 次，回收率在 77.5%~116.9%之间，RSD 在 1.94%~13.70%之间，方法准确可靠，可以为水中精神活性物质和代谢物检测提供很好的参考。

AOE-LCMSMS 联用检测生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和 LCMSMS 质谱联用，建立了生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸同时分析的方法。该方法采用内标法定量，对方法的线性、精密度及加标回收率进行考察，结果显示：该方法线性良好，线性相关系数均在 0.996 以上，低、中、高三个浓度水平加标实验考察回收率及重复性，平行测试 3 次，各组分的加标回收率在 86.1%~111.9%之间，平行测定三次的相对标准偏差在 1.33%~5.93%之间，方法准确可靠。

关键词：AOE 系统 四氢大麻酚 四氢大麻酸 生活污水

技术特点：

- ❖ 针对四氢大麻酚和四氢大麻酸建立 AOE+LCMSMS 分析方法。
- ❖ 本方法灵敏度高，样品前处理简单、快速，分析结果准确。

大麻是世界范围内滥用最为严重的毒品之一，其中四氢大麻酚（THC）是首要的精神活性成分，能使人致幻成瘾，并可对人体产生多种毒害作用。THC 在人体内相关酶的催化下先生成活性代谢产物 11-羟- Δ^9 -四氢大麻酚和 8-羟- Δ^9 -四氢大麻酚，然后进一步代谢为非活性的四氢大麻酸(THC-COOH)和极少量的 8, 11-二羟- Δ^9 -四氢大麻酚，其中 THC-COOH 是 THC 在体内的主要代谢产物，THC 及其代谢物随着人体代谢排放入生活污水中。

污水中毒品检测是了解区域毒情的新兴的重要技术手段，准确测定污水中毒品的浓度，是污水毒品检测技术能够发挥作用的重要前提，但毒品排放之后随着水体的流动而扩散、稀释，大部分毒品的最终检测浓度极低，往往需要通过固相萃取技术对分析物富集和去除部分杂质，并与 LC-MS/MS 技术联用，提升检测灵敏度。岛津针对污水毒品检测中前处理过程较为繁琐的痛点和难点，推出全自动固相萃取分析系统（AOE 系统），该系统将样品前处理、超高效液相色谱分离、质谱检测、数据处理等高度集成，成功实现了生活污水样品直接上样分析，大大简化样品分析过程。

本文利用 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸的分析方法。供相关人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A ₅ × 2
输液泵：	LC-30AD × 2	自动进样器：	SIL-30AC
输液泵：	LC-20AD（内置 LPGE 单元）	自动进样器：	SIL-16P
柱温箱：	CTO-20AC（内置 FCV-36AH 十通阀）	色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.97
质谱仪：	LCMS-8050		



图 1. 岛津 AOE 系统

1.2 分析条件

色谱条件 (SPE):

- 固相萃取柱 : Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L. × 2.1 mm I.D., 20 μm)
- SPE 输液泵 : A-水, B-甲醇/乙腈/异丙醇 (1/1/1, v/v/v)
- SPE 流速 : 3 mL/min
- 进样量 : 2000 μL

表 1. SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0	Pumps	Pump C Flow	0.5
0.01	Pumps	Pump C Flow	3
3.00	Pumps	SV(Pump C)	B
5.00	Pumps	SV(Pump C)	A
8.00	Pumps	Pump C Flow	3
8.01	Pumps	Pump C Flow	0.5

色谱条件 (UHPLC):

- 色谱柱 : Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm L. × 2.1 mm I.D., 3 μm)
- 流动相 : A相-0.1 mM 乙酸铵+0.1 mM 氟化铵水溶液; B相-乙腈/甲醇 (1/1)
- 流速 : 0.4 mL/min
- 柱温 : 40°C
- 洗脱方式 : 梯度洗脱, B相初始浓度为 80%, 时间程序见表 2

表 2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	80
5.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.10	Pumps	Pump B Conc.	80
9.00	Controller	Stop	

LCMS-8050 质谱条件:

- 离子源 : ESI (-)
- 接口电压 : -3.5 kV
- 雾化气流速 : 3 L/min
- 加热模块温度 : 400°C

DL 温度 : 200°C
接口温度 : 300°C
MRM 参数 : 见表 3

扫描模式 : 多反应监测(MRM)
干燥气流速 : 10.0 L/min
加热气流量 : 10.0 L/min

表 3. MRM 参数

No.	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	THC	313.10	245.35*	15	27	11
			191.25	11	27	20
2	THC-IS	316.20	248.40*	11	27	16
			194.35	11	28	21
3	THC-COOH	343.10	191.90*	17	32	20
			245.30	16	27	11
4	THC-COOH-IS	346.10	194.35*	16	31	12
			248.35	17	29	11

1.3 标准溶液配制

分别取四氢大麻酚和四氢大麻酸标准溶液, 用甲醇稀释, 配制混合工作液, 放置于-20°C冰箱中保存。分别取内标溶液, 用甲醇稀释, 配制混合内标工作液, 浓度为 10 µg/L, 放置于-20°C冰箱中保存。取混合工作液用甲醇以逐级稀释方法配制校准曲线工作液, 浓度分别为 0.5、1、2、5、10、20、50、100 µg/L。将超纯水与乙腈按照 7: 3 比例混合均匀作为标准曲线稀释溶液, 将校准曲线工作液按照 1: 1000 比例稀释, 按照 1:1000 的比例加入内标工作液和 1:100 的比例加入 30%的乙酸铵溶液, 摇匀装入样品瓶中待测。

1.4 样品的预处理

未经处理的生活污水样品, 放置于-20°C冰箱中保存。测试前, 解冻待测样品, 取14 mL样品溶液加入 6 mL乙腈混合均匀, 然后过PTFE滤膜。准确移取样品, 按照1: 1000的比例加入内标工作液和1:100比例加入30%的乙酸铵溶液, 摇匀装入样品瓶中待测。

2. 结果与讨论

2.1 AOE 上样-萃取流程

经过预处理的污水样品经大体积自动进样器 (SIL-16P) 取样后被 SPE 输液泵推送至固相萃取柱 SPE1 上, 四氢大麻酚和四氢大麻酸被 SPE1 吸附, 在 3 min 时通过十通阀流路切换, 超高效液相色谱系统采用梯度洗脱将目标分析物由 SPE1 洗脱到 UHPLC 分析柱上, 完成色谱峰的重聚焦和分离。在 SPE1 洗脱的同时, 带有低压梯度比例阀的输液泵分别输送有机溶剂和水, 完成固相萃取柱 SPE2 的再生和平衡, 准备下一个样品分析。

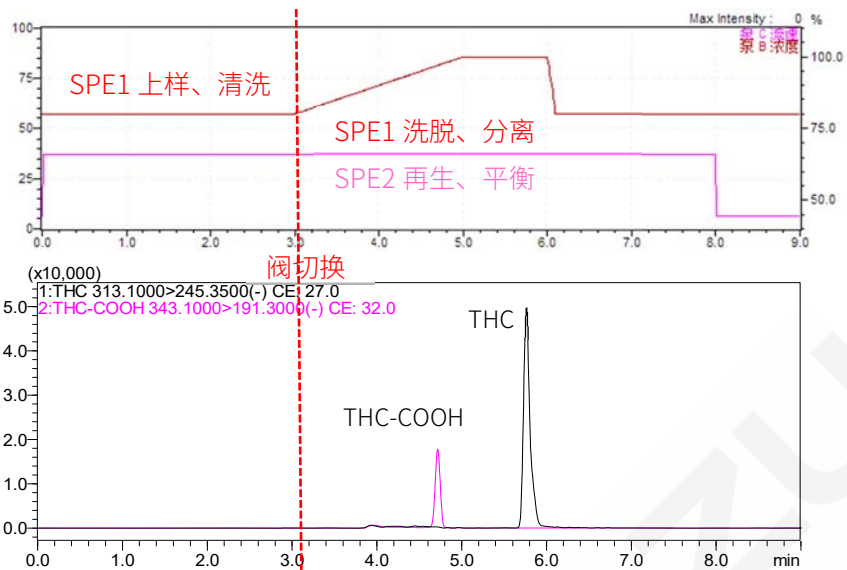


图 2. AOES 洗脱上样萃取流程及结果

2.2 MRM 色谱图

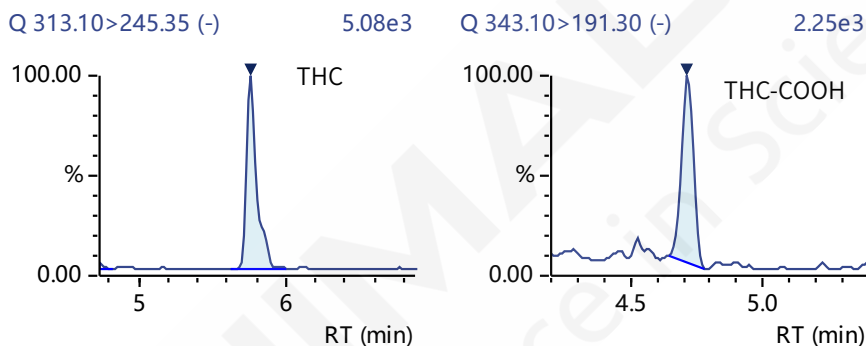


图 3. THC 和 THC-COOH 标准溶液 (0.5 ng/L) MRM 色谱图

2.3 线性范围

按照 1.3 配制各浓度混合标准溶液，以内标法绘制标准曲线，标准曲线如图 4，曲线结果如下表 4 所示，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数均大于 0.996，准确度在 90.6%-112.5%之间。

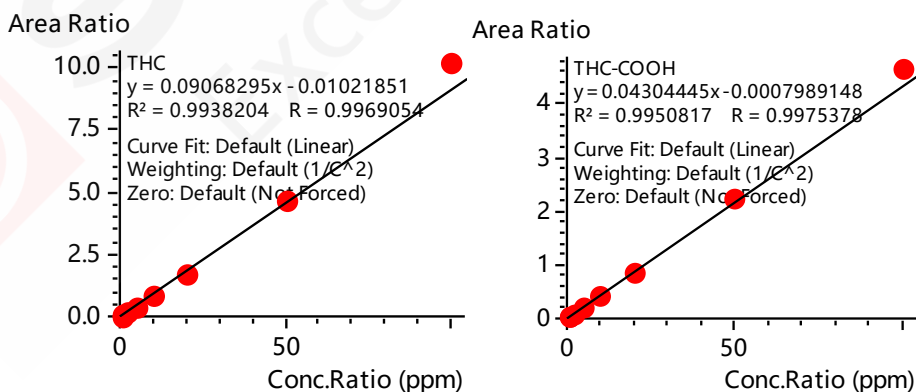


图 4. THC 和 THC-COOH 标准曲线

表 4. 标准曲线结果

化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数	准确度 (%)	定量限 (ng/L)	检出限 (ng/L)
THC	0.5-100	0.996	92.7-112.5	0.10	0.03
THC-COOH	0.5-100	0.997	90.6-107.9	0.38	0.12

2.4 仪器精密度

按照 1.3 步骤配制低、中、高浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性，结果如下表 5 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD%)分别小于 0.14%和 3.12%，仪器精密度良好。

表 5. 重复性测试 (n=6)

化合物	浓度	保留时间	峰面积	浓度	保留时间	峰面积	浓度	保留时间	峰面积
	ng/L	RSD%	RSD%	ng/L	RSD%	RSD%	ng/L	RSD%	RSD%
THC	5	0.03	1.09	20	0.03	2.11	50	0.06	1.27
THC-COOH	5	0.14	3.12	20	0.13	1.99	50	0.14	1.01

2.5 基质加标实验

取生活污水样品，按照 1.4 步骤中制备样品和低、中、高三个不同浓度的加标样品，各样品平行测定 3 次。测试结果显示：加标回收率在 86.1%~111.9%之间，平行测定三次的相对标准偏差在 1.33%~5.93%之间，说明本方法准确性良好。

表 6. 基质加标实验结果 (n=3)

化合物	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (5 ng/L)		加标浓度 (20 ng/L)		加标浓度 (50 ng/L)	
		回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
THC	N.D.	86.1	3.31	105.0	4.05	111.9	2.45
THC-COOH	N.D.	91.3	5.93	89.6	1.33	87.2	3.36

3. 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、准确的生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸同时分析的方法。该方法采用内标法建立校准曲线，各组分线性相关性良好。低、中、高三个浓度水平验证仪器精密度，保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性。加标回收实验中，各物质回收率在 86.1%~111.9%之间，方法准确可靠。该方法操作简捷、灵敏度高、分析速度快，可以为公安行业中生活污水中大麻的检测提供很好的借鉴和参考。

AOE-LCMSMS 联用分析污水中 7 种芬太尼类物质

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX，建立了污水中 7 种芬太尼类物质的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 22 min 内完样品的上样、富集、分离和测定。该方法采用内标法定量，在 0.05-10ng/L 的范围内，芬太尼类物质线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好；高中低标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD%)分别在 0.02~0.04%和 1.00~5.10%之间，重复性良好；高中低三个浓度的加标回收率在 63.0 ~89.3%之间，平行 3 份加标样品的相对标准偏差(RSD%)在 0.55~10.60%之间，方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

关键词：AOE 系统-LCMS-8060NX 联用 污水 芬太尼类物质

技术特点：

- ❖ 建立芬太尼类毒品的 AOE+LCMSMS 分析方法。
- ❖ 本方法灵敏度高，样品前处理简单、快速，分析结果准确。

芬太尼类物质是最近几年才出现，并且在美国、加拿大等国迅速发展蔓延的新型合成毒品。以芬太尼类物质为代表的新型毒品来势凶猛，已在一些国家大规模流行滥用，造成大量人员死亡，引发严重社会问题。由于该类物质毒性强、品种多、变异快、查缉难，已成为当前国际禁毒领域面临的一大难题。

在我国，芬太尼类物质一直是严格管控的强效麻醉性镇痛药，在2018年底举行的中美元首会晤上，两国领导人就“对芬太尼类物质进行管控”达成了共识。去年4月1日，公安部、国家卫生健康委员会、国家药品监督管理局联合发布《关于将芬太尼类物质列入〈非药用类麻醉药品和精神药品管制品种增补目录〉的公告》，芬太尼类物质被整类列管。

本文利用岛津AOE系统(全自动固相萃取分析系统)和三重四极杆质谱仪LCMS-8060NX联用，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度污水中芬太尼类物质的检测方法。供相关人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R} ×2
输液泵：	LC-30AD×2	自动进样器：	SIL-30AC
柱温箱：	CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)	SPE 输液泵：	LC-20ADXR 输液泵 (内置 LPGE 单元)
AOE 进样器：	SIL-16P 自动进样器	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.99 SP2

1.2 分析条件

液相色谱条件：

固相萃取柱	： Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L. × 2.1 mm I.D., 20 μm)
SPE 输液泵	： A-水, B-50%甲醇水含 0.1%甲酸, C-甲醇：乙腈：异丙醇 (1:1:1, v/v/v)
SPE 流速	： 3 mL/min

1.4 样品前处理方法

取 10 mL 污水样品离心，过 0.22 μm 滤膜，然后按照 1:1000 的比例加入内标工作液和 1:100 加入 30% 的乙酸铵溶液，装入样品瓶中待测。

2. 结果与讨论

2.1 标准溶液的 MRM 色谱图

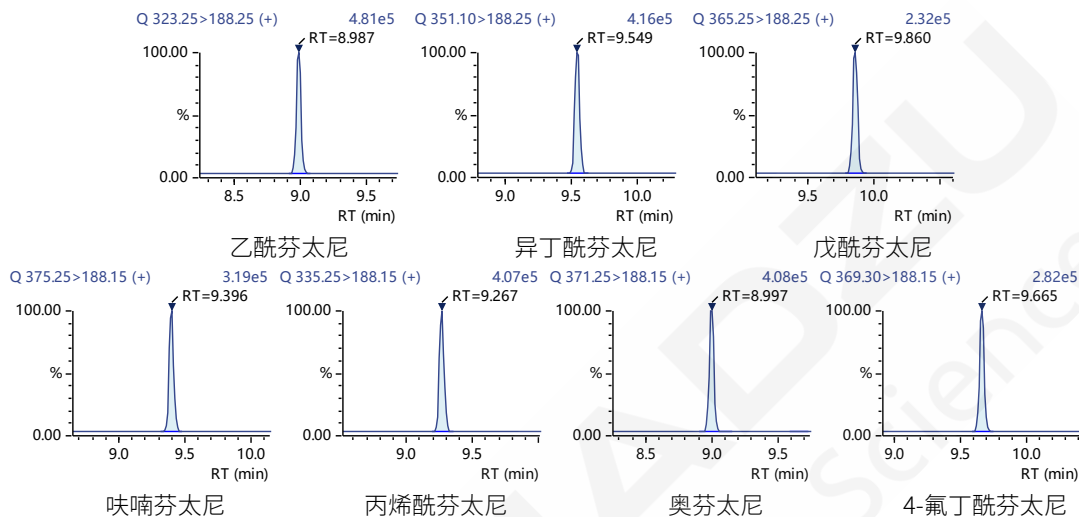


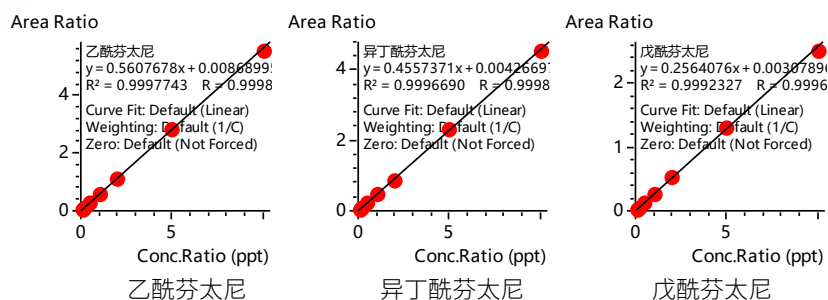
图 1. 芬太尼类物质 MRM 色谱图 (1 ng/L)

2.2 线性范围

按照 1.3 配制成各浓度混合标准溶液，以各目标物浓度为横坐标，目标物峰面积与内标峰面积为纵坐标，以内标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数均达到或大于 0.999，线性方程及相关系数见表 2。

表 2. 校准曲线参数

序号	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R ²	精确度%	定量限 (ng/L)
1	乙酰芬太尼	0.05-10	0.9999	98.1-103.3	0.02
2	异丁酰芬太尼	0.05-10	0.9998	93.9-111.1	0.01
3	戊酰芬太尼	0.05-10	0.9996	89.4-114.0	0.01
4	呋喃芬太尼	0.05-10	0.9998	96.2-104.3	0.01
5	丙烯酰芬太尼	0.05-10	0.9997	94.9-107.7	0.01
6	奥芬太尼	0.05-10	0.9996	94.0-108.6	0.01
7	4-氟丁酰芬太尼	0.05-10	0.9999	91.0-103.8	0.01



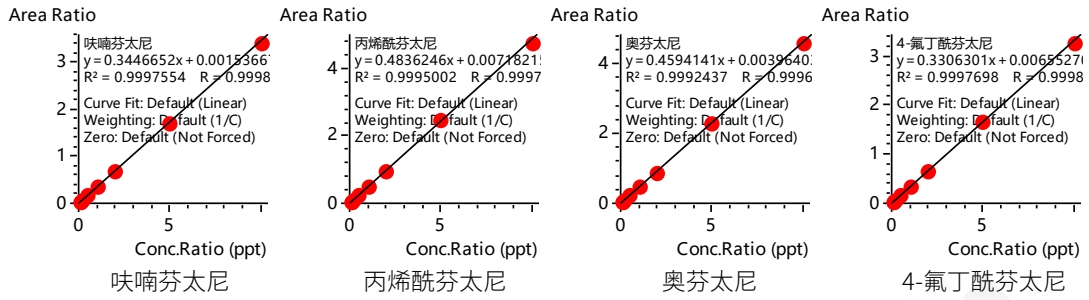


图 2.芬太尼类物质校准曲线

2.3 重复性

按照 1.3 步骤配制低、中、高浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。芬太尼类物质的保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02~0.04%和 1.00~5.10%之间，数据表明方法重复性良好。

表 3. 重复性测试 (n=6)

序号	样品名称	RSD% (0.2 ng/L)		RSD% (1 ng/L)		RSD% (5 ng/L)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	乙酰芬太尼	0.03	3.19	0.02	2.67	0.04	2.33
2	异丁酰芬太尼	0.03	5.10	0.02	3.72	0.04	2.28
3	戊酰芬太尼	0.03	3.38	0.02	2.51	0.03	3.36
4	呋喃芬太尼	0.03	3.27	0.02	2.05	0.04	4.69
5	丙烯酰芬太尼	0.03	4.40	0.02	1.00	0.04	3.25
6	奥芬太尼	0.03	2.59	0.02	3.58	0.04	2.36
7	4-氟丁酰芬太尼	0.03	3.91	0.02	2.26	0.03	4.02

2.4 加标回收实验

取污水样品，按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度如下表 4 所示，各样品平行测定 3 次。测试结果显示：芬太尼类物质的加标回收率在 63.0 ~89.3%之间，相对标准偏差在 0.55~ 10.60%之间，说明本方法准确性良好。

表 4. 基质加标实验结果 (n=3)

序号	名称	样品浓度 (ng/L)	加标 (0.2 ng/L)		加标 (1 ng/L)		加标 (5 ng/L)	
			回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
1	乙酰芬太尼	N.D.	87.0	10.20	87.0	2.10	89.3	0.55
2	异丁酰芬太尼	N.D.	63.0	5.15	69.4	1.25	67.2	1.23
3	戊酰芬太尼	N.D.	82.0	1.09	83.6	0.95	84.1	2.72
4	呋喃芬太尼	N.D.	68.0	4.84	74.1	4.10	67.1	1.21
5	丙烯酰芬太尼	N.D.	89.0	6.81	83.9	1.88	84.3	1.10
6	奥芬太尼	N.D.	66.5	5.15	70.6	1.70	72.1	2.43
7	4-氟丁酰芬太尼	N.D.	72.5	10.60	78.5	1.70	80.1	0.85

注：N.D.表示未检出。

3. 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度的污水中芬太尼类物质的检测方法。该方法采用内标法定量，验证数据表明：该方法线性、重复性、加标回收率良好，方法准确可靠，可以为污水中芬太尼类物质检测提供很好的借鉴和参考。



AOE-LCMSMS 联用检测污水中二甲基色胺等色胺类致幻剂

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，建立了生活污水中二甲基色胺等色胺类致幻剂的定量分析方法。本方法在 14 min 内完成 7 种色胺类物质的上样、富集、分析和测定，本方法中 7 种色胺类物质的检测限均低于 0.05 ng/L。分别考察了方法线性相关性、准确度和精密度性能，化合物线性相关性良好，相关系数在 0.995 以上。低、中、高三个浓度水平加标回收满足定量要求。

关键词：AOE+LC-MS/MS 色胺类致幻剂 生活污水

技术特点：

- ❖ 利用 AOE 系统实现污水样品中 7 种色胺类致幻剂在线富集-液质联用分析。
- ❖ 建立检测限均低于 0.05 ng/L 色胺类致幻剂高灵敏度定量分析方法。

二甲基色胺是我国精神药品管制目录中的第一类精神药品，属于色胺类新精神活性物质。色胺类致幻剂是一类含有色胺结构框架、具有致幻作用的化合物，服用后能使人产生致幻的作用，对正常人体有较大伤害。

污水毒品检测是近年来新兴的毒品检测技术，通过测定未经处理生活污水中的毒品及其代谢产物的浓度，并应用相应数学模型计算，可将测得的毒品浓度 (ng/L) 推算为该区域内某种毒品的消费量(单位：药剂量/日/1000居民)。这种方法既可以作为区域毒品滥用的监测手段，还可以用于宏观掌握该区域的吸毒情况，也利用大数据分析了解最新毒情，变化趋势，制定针对性政策，为禁毒防控体系作出贡献。

本文利用岛津AOE系统和三重四极杆质谱在线联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中色胺类物质的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱 LCMS-8050，具体配置如下：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-405×2
输液泵：	LC-40D X3	自动进样器：	SIL-40C X3
输液泵：	LC-40D XR (内置 LPGE 单元)	自动进样器：	SIL-16P
柱温箱：	CTO-40C (内置 FCV-36AH 十通阀)	色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.113
质谱仪：	LCMS-8050		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱条件 (SPE)

固相萃取柱：Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L. × 2.1 mm I.D., 20 μm)

SPE 输液泵：A-水，B-甲醇/乙腈/异丙醇 (1/1/1, v/v/v)
C-0.1%甲酸 50%甲醇水溶液

S P E 流 速：初始流速为 0.5 mL/min

进 样 量 : 3000 μ L

表 1. SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump C Flow	3
2.80	Pumps	SV(Pump C)	C
5.00	Pumps	SV(Pump C)	B
7.00	Pumps	SV(Pump C)	A
11.00	Pumps	Pump C Flow	3
11.01	Pumps	Pump C Flow	0.5

注: FCV-36AH 十通阀切换时间为 2.8 min

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱 : Shim-pack GIST AQ-C18 (100 mm \times 2.1 mm I.D., 1.9 μ m, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-30807-02)

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 $^{\circ}$ C

洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 8%, 时间程序见表 2

表 2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.80	Pumps	Pump B Conc.	8
6.50	Pumps	Pump B Conc.	18.5
12.00	Pumps	Pump B Conc.	100
13.00	Pumps	Pump B Conc.	100
13.10	Pumps	Pump B Conc.	8
14.00	Controller	Stop	

质谱条件

离 子 源 : ESI+ 加 热 模 块 温 度 : 350 $^{\circ}$ C

雾 化 气 流 速 : 3.0 L/min D L 温 度 : 250 $^{\circ}$ C

加 热 气 流 速 : 15.0 L/min 接 口 温 度 : 400 $^{\circ}$ C

干 燥 气 流 速 : 5.0 L/min 接 口 电 压 : 0.5kV

M R M 参 数 : 见表 3

表 3. MRM 参数

序号	化合物	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias	Collision Energy	Q3 Pre Bias	内标
1	5-MeO-MIPT	247.25	86.15* 174.20	-10 -10	-15 -19	-18 -20	可卡因-D3
2	5-OH-DIPT	261.20	160.30* 114.00	-10 -19	-22 -15	-17 -22	MDMA-D5
3	5-MeO-DIPT	275.20	174.15* 114.10	-20 -19	-21 -16	-12 -22	MDMA-D5

4	5-MeO-DMT	219.25	58.10*	-18	-15	-21	MDMA-D5
			174.20	-16	-16	-19	
5	5-MeO-DALT	271.15	159.05*	-19	-33	-16	可卡因-D3
			110.40	-11	-15	-12	
6	4-Acetoxy-DIPT	303.25	160.20*	-12	-29	-18	MDMA-D5
			202.20	-12	-20	-22	
7	DMT	189.20	58.00*	-13	-16	-10	MDMA-D5
			144.10	-14	-16	-10	
8	MDMA-D5	199.15	165.10*	-10	-13	-29	--
			107.05	-10	-24	-18	
9	可卡因-D3	307.10	185.10*	-22	-21	-17	--
			153.10	-15	-26	-26	

注：*表示定量离子

1.3 标准溶液配制

1.3.1 化合物信息

表 4. 标准品信息

序号	中文名	英文名	CAS 号
1	5-甲氧基-N-甲基-N-异丙基色胺	5-MeO-MIPT	96096-55-8
2	5-羟基-N,N-二异丙基色胺	5-OH-DIPT	36288-76-3
3	5-甲氧-N,N-二异丙基色胺	5-MeO-DIPT	4021-34-5
4	5-甲氧基-N,N-二甲基色胺	5-MeO-DMT	1019-45-0
5	5-甲氧-N,N-二烯丙基色胺	5-MeO-DALT	928822-98-4
6	4-乙酰氧基-N,N-二异丙基色胺	4-Acetoxy-DIPT	936015-60-0
7	N,N-二甲基色胺	DMT	61-50-7

1.3.2 标准溶液配制

分别取色胺类毒品混合标准溶液，用甲醇稀释，配制混合工作液，放置于-20℃冰箱中保存。分别取毒品内标溶液，用甲醇稀释，配制内标混合工作液，放置于-20℃冰箱中保存。

取混合工作液用甲醇以逐级稀释方法配制内标法校准曲线工作液，色胺类物质的浓度依次为 0.05 ng/mL、0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL，内标浓度为 10 ng/mL。在超纯水中加入 30% 乙酸铵溶液使溶液配置成 pH 约为 7 的缓冲溶液，内标法校准曲线工作液按照 1: 1000 比例稀释，待分析。

1.4 实际样品前处理

准确移取未经处理的生活污水样品 10 mL，加入 30% 乙酸铵水溶液 100 μ L 调节 pH 大约为 7，加入内标溶液 10 μ L，混合后过 0.22 μ m 滤膜后，装入样品瓶中待测。

2. 实验结果

2.1 色谱图

色胺类物质在校准曲线最低浓度 (0.05 ng/L) 的色谱图如下，各物质的灵敏度高，信噪比 (S/N, ASTM) 满足定量要求。

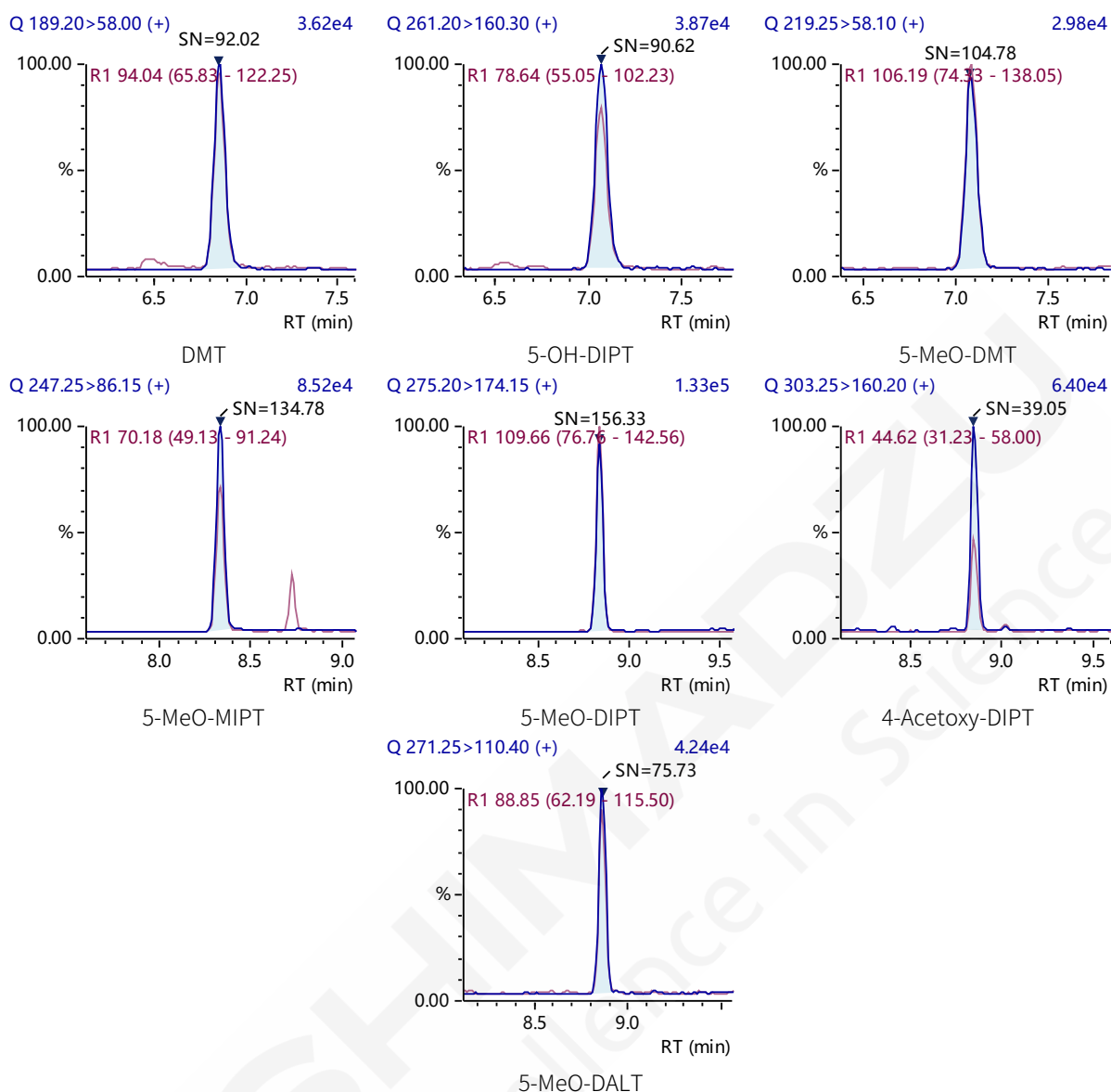


图 1.7 七种胺类物质在校准曲线最低点 (0.05 ng/L) 的色谱图和信噪比

2.2 校准曲线

按照 1.3.2 步骤分析配制一系列浓度的标准溶液, 采用内标法定量, 以各目标物浓度为横坐标, 目标物峰面积与内标峰面积比为纵坐标, 绘制校准曲线, 各目标物的校准曲线方程、相关系数、线性范围和校准品准确度见表 5。

表 5. 校准曲线参数(1/C² 加权)

序号	化合物	保留时间	相关系数 R ²	线性范围 (ng/L)	准确度(%)
1	DMT	6.865	0.9986	0.05~10	96.5-105.8
2	5-OH-DIPT	7.078	0.9994	0.05~10	96.0-102.0
3	5-MeO-DMT	7.093	0.9984	0.05~10	95.1-106.5
4	5-MeO-MIPT	8.333	0.9985	0.05~10	96.0-106.5
5	5-MeO-DIPT	8.838	0.9946	0.05~10	86.4-108.5
6	4-Acetoxy-DIPT	8.853	0.9967	0.05~10	89.9-105.9
7	5-MeO-DALT	8.868	0.9955	0.05~10	90.6-108.3

2.3 精密度

分别对低、中、高浓度的标准溶液进行 6 次重复测定，保留时间精密度相对标准偏差为 0.01%~0.05% 之间，峰面积精密度相对标准偏差在 0.39%~11.28%之间，满足方法要求，数据结果见附录表 6。

表 6. 精密度测试结果 (n=6)

序号	名称	0.2 ng/L		1.0 ng/L		5.0 ng/L	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
		RSD%	RSD%	RSD%	RSD%	RSD%	RSD%
1	DMT	0.03	1.01	0.04	2.23	0.03	0.39
2	5-OH-DIPT	0.04	1.90	0.04	0.79	0.04	1.53
3	5-MeO-DMT	0.02	1.06	0.05	0.89	0.04	0.88
4	5-MeO-MIPT	0.03	0.91	0.02	1.09	0.02	0.29
5	5-MeO-DIPT	0.02	1.06	0.01	2.74	0.01	1.15
6	4-Acetoxy-DIPT	0.02	2.13	0.01	4.36	0.01	0.86
7	5-MeO-DALT	0.01	11.28	0.02	3.68	0.01	1.09

2.4 加标回收

取生活污水样品，按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，低中高 3 个水平加标浓度如下表 5 所示，各浓度平行处理 4 份。测试结果显示：各水平的平均加标回收率在 70.40%~116.70%之间，相对标准偏差在 0.91%~5.70%之间。

表 7. 基质加标实验结果 (n=4)

序号	化合物	样品浓度 ng/L	加标浓度 0.5 ng/L		加标浓度 1.0 ng/L		加标浓度 5.0 ng/L	
			回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
1	DMT	0.278	72.80	1.75	82.20	0.91	80.68	0.64
2	5-OH-DIPT	<LLOQ*	101.80	3.28	116.70	2.43	103.60	0.84
3	5-MeO-DMT	<LLOQ	70.40	1.88	83.20	1.10	77.44	1.72
4	5-MeO-MIPT	<LLOQ	81.00	6.17	94.60	1.70	98.64	5.70
5	5-MeO-DIPT	<LLOQ	79.80	2.17	92.40	1.82	83.52	1.60
6	4-Acetoxy-DIPT	<LLOQ	80.60	2.66	93.00	2.33	82.52	3.35
7	5-MeO-DALT	<LLOQ	79.60	3.59	101.10	4.83	95.82	1.32

* LLOQ 为 0.05 ng/L。

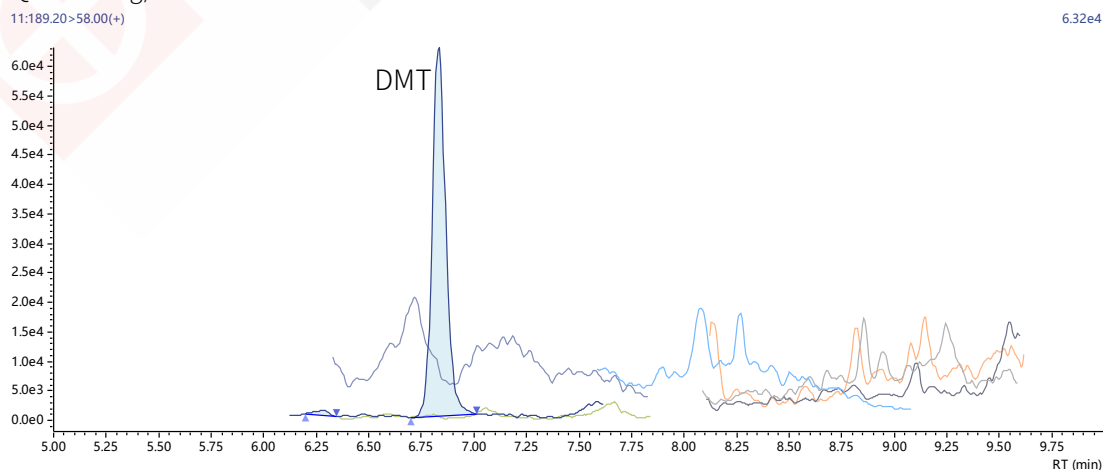


图 2. 生活污水样品色谱图

3. 结论

本文利用岛津全自动在线固相萃取 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中 7 种色胺类种毒品分析的分析方法。生活污水样品仅需简单操作步骤即可上机分析，前处理过程简单快速、容易掌握。方法学实验表明，该方法线性相关性好、重复性好、回收率稳定，检测结果可靠。综上，本方法前处理简单快速，适合高通量分析，供公安理化检测人员参考。



AOE-LCQTOF 联用快速筛查生活污水中毒物药物

摘要：本文利用岛津全自动在线固相萃取液相色谱联用系统-四极杆飞行时间串联质谱仪，结合《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》建立了生活污水中毒物药物的快速筛查方法。利用该方法对 3 份生活污水样品中毒物药物进行定性分析，结果显示：三份污水样品分别筛查出 16、21 和 32 个化合物，所有化合物的 MS1 质荷比偏差小于±5ppm，二级谱图的相似度得分均大于 54。使用该方法，可通过一针进样，快速完成目标物的定性筛查，结果准确可靠。

关键词：四极杆飞行时间串联质谱仪 生活污水 毒物药物

技术特点：

- ❖ 利用《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》可实现生活污水中毒物药物的快速定性
- ❖ 本方法质量稳定性好，灵敏度高，快速筛查效率高。

毒品的泛滥直接危害人民的身心健康,给社会经济发展带来巨大威胁。因此如何预防毒品的使用及滥用成世界性问题，如何监测毒品的滥用情况也成为禁毒的一项重要工作。

污水毒品检测技术是了解区域毒情的重要手段，通过准确定量各类毒品的浓度可以推算出区域毒品消费量。当前毒品种类变化越来越快，飞行时间质谱不仅能够快速定性区域内已知毒品，更能够鉴定新出现的毒品，掌握毒品消费趋势。区别与三重四极杆质谱的分析模式，飞行时间质谱具有分析目标物广泛、质荷比检测准确度高、二级谱图准确度高等特点，非常适合做定性分析。

本文使用岛津LCMS-9050超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱仪，建立了一种对生活污水中毒物药物快速定性的分析方法。对3份污水样品进行了分析，可快速筛查出样品中的毒物药物，该方法准确可靠。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置为：

输 液 泵	: LC-40B X3×2	系 统 控 制 器	: CBM-20
输 液 泵	: LC-40D XR (内置 LPGE 单元)	自 动 进 样 器	: SIL-40C X3
自 动 进 样 器	: SIL-16P	在 线 脱 气 机	: DGU-405×2
柱 温 箱	: CTO-40C(内置 FCV-36AH 十通阀)	飞 行 时 间 质 谱 仪	: LCMS-9050
色 谱 工 作 站	: LabSolutions Ver. 5.118; LabSolutions Insight Ver. 4.0SP2		



图1. LCMS-9050仪器图片

1.2 分析条件

色谱条件 (SPE)

固相萃取柱 : Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L. × 2.1 mm I.D., 20 μm)

SPE 输液泵 : A-水, B-甲醇/乙腈/异丙醇 (1/1/1, v/v/v)

C-0.1%甲酸 50%甲醇水溶液

S P E 流 速 : 初始流速为 0.5 mL/min, 初始流路为 A

进 样 量 : 2000 μL

表 1. SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	泵	C Flow	3
2.80	泵	SV(C)	C
5.00	泵	SV(C)	B
7.00	泵	SV(C)	A
11.00	泵	C Flow	3
11.01	泵	C Flow	0.1

注: FCV-36AH 十通阀切换时间为 2.8 min

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱 : Shim-pack GIST AQ-C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 3 μm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:)

流 动 相 : A 相-0.1 %甲酸水溶液; B 相-乙腈

流 速 : 0.3 mL/min

柱 温 : 40°C

洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 5%, 时间程序见表 2

表 2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.80	泵	B.Conc	5
22.00	泵	B.Conc	98
25.00	泵	B.Conc	98
25.10	泵	B.Conc	5
30.00	控制器	Stop	

质谱条件

离子源	: ESI(+)	加热模块温度	: 400°C
雾化气流速	: 3.0 L/min	DL 温度	: 250°C
加热气流速	: 10.0 L/min	接口温度	: 400°C
干燥气流速	: 10.0 L/min	扫描模式	: MS Scan(m/z 100 - 600) DDA MS/MS (m/z 50 -600)

1.4 样品前处理

1.4.1 样品前处理



图2. 样品前处理过程

1.4.2 质控样品配制

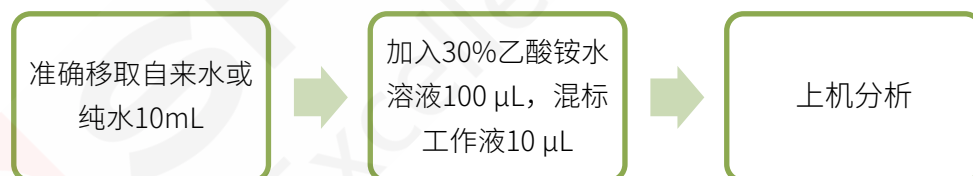


图3. 质控样品配制

2. 结果与讨论

2.1 稳定性

18种《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》中的化合物配制质控样品，化合物主要为毒品、安眠镇静药物等。将质控样品连续重复 5 次进样分析，分别统计所有化合物的质荷比偏差，所有化合物的质荷比偏差均小于 2 ppm，保留时间和峰面积的相对标准偏差小于 0.54%和 6.06%。



图 4. 质控样品连续分析的质荷比偏差

表 3. 质控样品保留时间和峰面积稳定性 (n=5)

序号	化合物	保留时间 RSD	峰面积 RSD	序号	化合物	保留时间 RSD	峰面积 RSD
1	吗啡	0.54%	2.96%	10	美沙酮	0.05%	1.14%
2	O6-单乙酰吗啡	0.06%	1.95%	11	海洛因	0.06%	2.27%
3	甲基苯丙胺	0.07%	1.50%	12	劳拉西洋	0.02%	6.06%
4	可卡因	0.05%	1.57%	13	地西洋	0.02%	1.50%
5	可待因	0.03%	1.62%	14	麻黄碱	0.05%	2.59%
6	苯甲酰爱康宁	0.03%	1.45%	15	氯硝西洋	0.05%	4.52%
7	MDA	0.02%	1.68%	16	艾司唑仑	0.11%	3.76%
8	MDMA	0.07%	2.51%	17	阿普唑仑	0.07%	3.94%
9	氯胺酮	0.04%	1.64%	18	哌替定	0.03%	1.58%

2.2 灵敏度

分析 10 ng/L 质控样品，所有物质均可检出；并利用得到二级质谱图，进行谱图检索确认。

1:328.1543 +/- 3.0ppm(+)

1.47e4

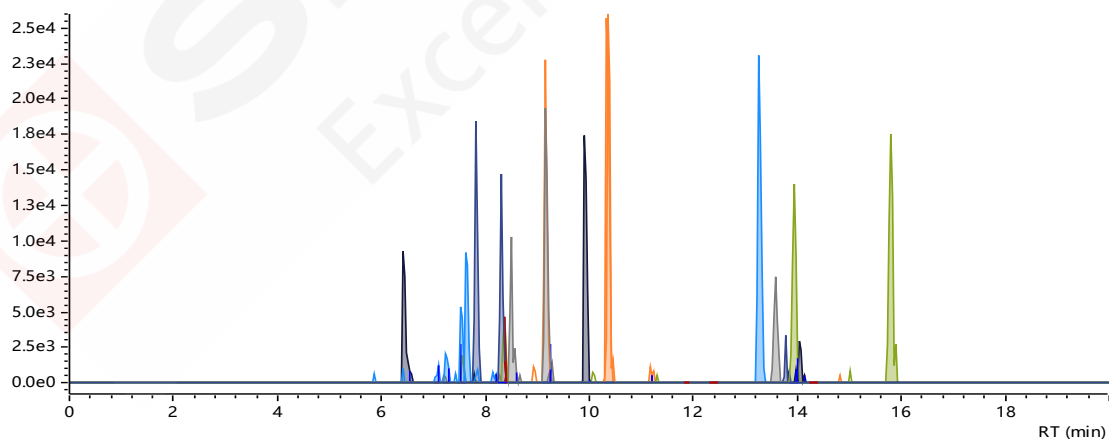


图 5. 10 ng/L 质控样品色谱图

2.3 污水样品分析

使用 DDA(+)模式对三份污水样品进行分析，结合《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》，使用 Insight Explore 软件的批量搜库功能，对每个样品中的毒物药物进行快速筛查。数据处理步骤如下：

导入质谱库中筛查化合物列表, 设置积分参数

导入二级质谱库“法医毒物QTOF质谱库”

编辑“Flags”参数, 设置定性筛选条件

导入样品数据, 批量搜库, 快速查看数据

2.4 样品结果

利用上述方式进行批量筛查, 3份污水样品分别筛查出16、21和32个化合物, 所有化合物的MS1质荷比偏差小于 $\pm 5\text{ppm}$, 二级谱图的相似度得分均大于54。具体如下表4:

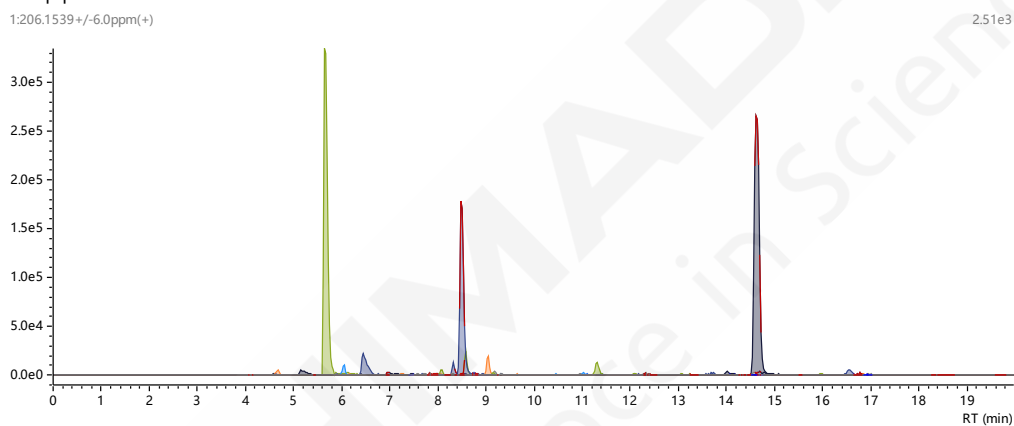


图6. 污水样品1中检出的物质提取离子色谱图

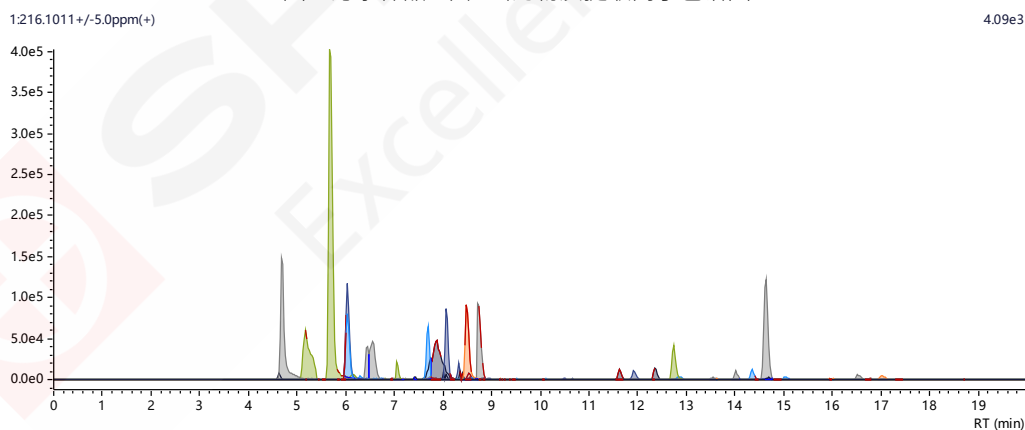


图7. 污水样品2中检出的物质提取离子色谱图

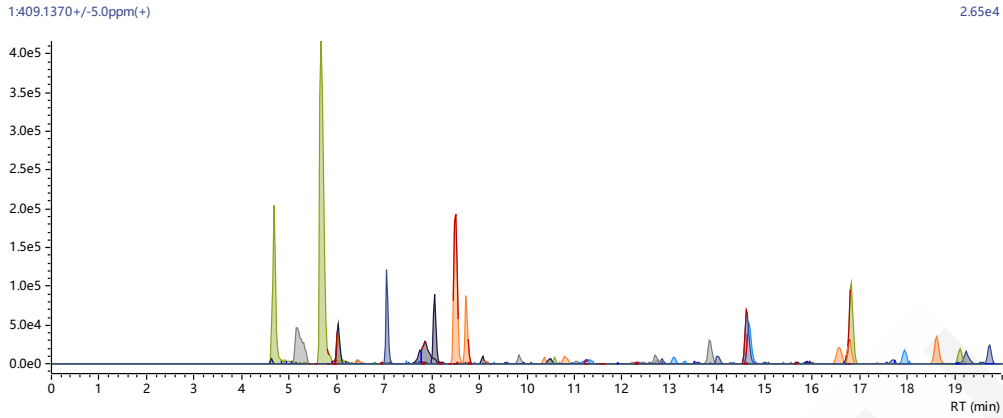


图8. 污水样品3中检出的物质提取离子色谱图

表 4. 三份污水样品搜库检索结果

序号	化合物	污水样品-1				污水样品-2				污水样品-3			
		是否 检出	保留 时间 (min)	MS1 m/z 偏差 (ppm)	MS2 搜库 相似 度	是否 检出	保留 时间 (min)	MS1 m/z 偏差 (ppm)	MS2 搜库 相似 度	是否 检出	保留时间 (min)	MS1 m/z 偏差 (ppm)	MS2 搜库 相似 度
1	乙胺丁醇	√	4.663	1.170	68	√	4.689	0.39	95	√	4.683	1.949	95
2	二甲双胍	√	5.139	1.998	94	√	5.169	0.615	95	√	5.16	1.845	96
3	拉米夫定	√	6.040	0.782	100	√	6.030	-0.357	99	√	6.023	1.826	100
4	吗啡	√	6.439	2.062	100	√	6.428	1.643	100	√	6.424	1.328	100
5	西米替丁	N.D.*	-	-	-	√	7.051	0.395	92	√	7.047	1.817	98
6	麻黄碱	N.D.	-	-	-	√	7.683	1.565	93	N.D.	-	-	-
7	对乙酰氨基酚	√	7.865	1.249	83	√	7.866	-0.132	95	√	7.844	1.052	94
8	多菌灵	√	8.057	1.458	62	√	8.064	0.729	92	√	8.053	0.781	94
9	O6-单乙酰吗啡	√	8.312	0.213	67	√	8.313	1.798	71	N.D.	-	-	-
10	咖啡因	√	8.487	0.461	99	√	8.490	0.205	99	√	8.486	1.589	99
11	甲基苯丙胺	√	8.531	0.933	82	√	8.526	0.733	93	√	8.516	0.866	100
12	金刚烷胺	√	8.729	0.001	97	√	8.723	1.315	99	√	8.719	2.366	99
13	氨碘必利	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	9.064	0.945	63
14	氯胺酮	√	9.161	0.798	75	√	9.180	4.746	54	N.D.	-	-	-
15	安替比林	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	9.830	1.534	71
16	克林霉素	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.359	2.940	67
17	噻虫胺	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.472	2.320	66
18	氯苯那敏	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.572	2.399	74
19	去甲氯氮平	√	10.409	-4.727	84	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-
20	吡虫啉	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.787	1.836	78
21	氯氮平	√	11.020	1.498	60	N.D.	-	-	-	√	11.031	1.987	66
22	啶虫脒	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	11.237	2.107	97
23	依那普利	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	11.294	-1.007	73
24	右美沙芬	N.D.	-	-	-	√	11.616	2.094	100	√	12.308	1.972	65
25	苯海拉明	N.D.	-	-	-	√	11.916	2.537	70	N.D.	-	-	-
26	EDDP	N.D.	-	-	-	√	12.730	1.330	77	√	12.692	2.229	68
27	阿苯达唑	N.D.	-	-	-	√	12.849	1.015	74	√	12.837	2.443	93
28	美沙酮	N.D.	-	-	-	√	13.593	0.032	79	√	13.318	-3.610	66
29	克百威	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	13.843	2.431	97
30	避蚊胺	√	14.616	1.665	86	√	14.625	1.509	89	√	14.612	2.55	88

31	莠去津	√	14.679	-0.925	99	√	14.685	1.527	97	√	14.658	1.620	79
32	烯酰吗啉	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	15.901	4.200	60
33	嘧菌酯	√	16.785	0.148	100	N.D.	-	-	-	√	16.811	2.598	72
34	双氯酚酸	N.D.	-	-	-	√	17.024	1.419	94	N.D.	-	-	-
35	丙环唑	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	17.940	1.696	76
36	苯醚甲环唑	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	18.609	2.635	66
37	吡唑醚菌酯	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	19.099	3.015	85
38	肟菌酯	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	19.720	1.833	75

*注：N.D.表示未检出

3. 结论

本文利用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，结合《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》快速对 3 份生活污水样品中毒物药物进行筛查。结果显示：三份污水样品分别筛查出 16、21 和 32 个化合物，所有化合物的 MS1 质荷比偏差小于±5ppm，二级谱图的相似度得分均大于 54。该方案可以实现一针进样，快速完成目标物的定性筛查，具有一定的实际应用价值，供相关人员参考。

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

本公司在此对中国地图标注信息的行为仅限于表明本公司在中国各地分支机构的区域分布状况, 不作为任何测绘、绘制或其他用途。

本产品资料所宣传的内容, 以本版本为准, 资料中的试验数据除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知。

印刷日期: 2024

岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
邮政编码: 610063 B座12层
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601
邮政编码: 400011
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市南山区粤海街道高新南七道18号高新技术产业园区R3-B座一楼
邮政编码: 518057
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI,KOWLOON,HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
电话: 81(75)823-1111 传真: 81(75)811-3188
URL: <http://www.shimadzu.com>

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所
的注册商标或商标。本书中有未标明 TM 标志和 © 标志之处。
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。