

# AOE 与 LCMSMS 联用检测地下水中 68 种 抗生素类新污染物

## LCMSMS-910

**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。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 × 30 mm L., 20 μm) × 2

SPE 输液泵: A- 水, B- 甲醇

SPE 流速: 1.5 mL/min

色谱柱: Shim-pack Scepter C18-120 (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 3 μm)

正模式流动相: A 相 -5 mmol/L 乙二酸 /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

D L 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	Sulfamethoxy-pyridazine	磺胺甲氧哒嗪	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	磺胺氯哒嗪	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-Epi-anhydrotetracycline	差向脱水四环素	11.41	427	410.2	165.1	-22	-18	-16	-21	-80	-18
57	Sulfaquinolone	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  $2.0 \pm 0.5$ ，然后加入 10 mg 乙二胺四乙酸四钠和 1.0  $\mu\text{L}$  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。

### ■ 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。

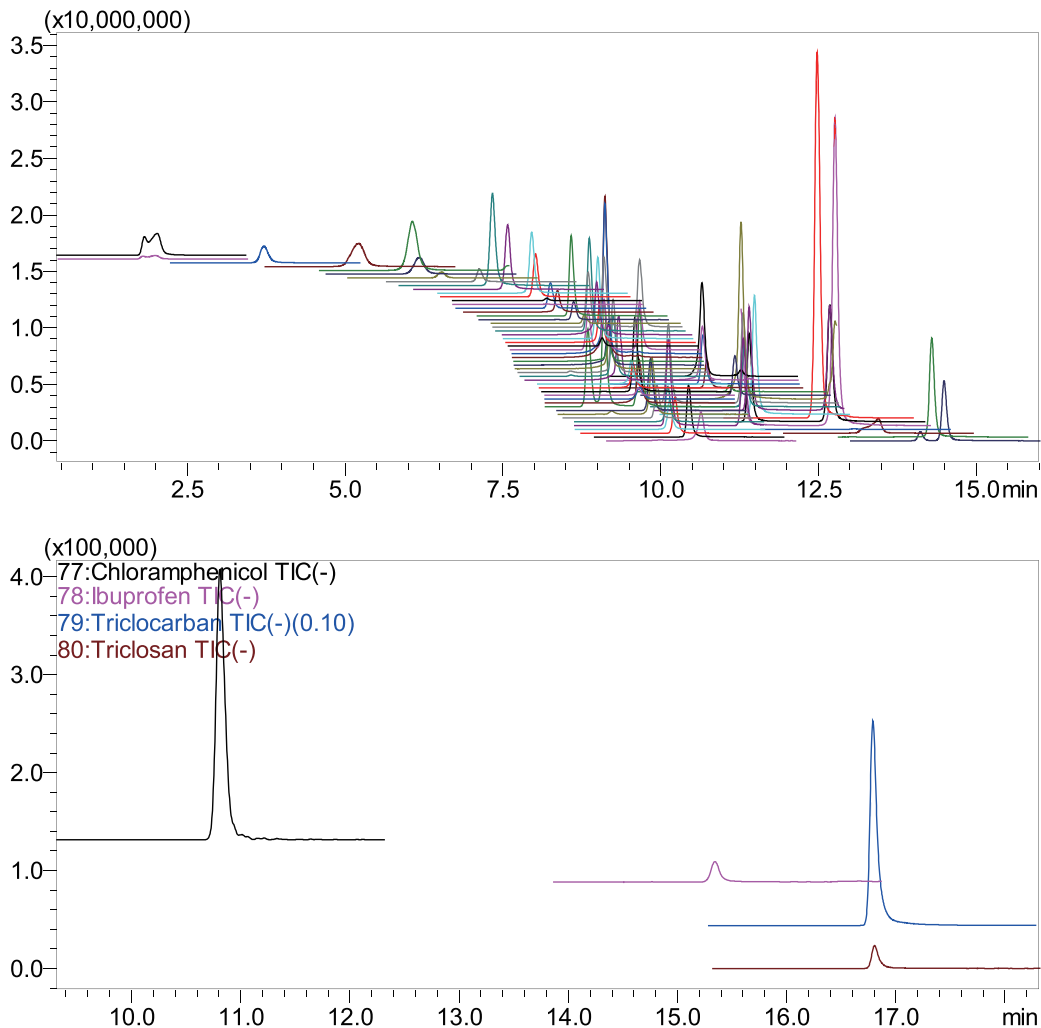
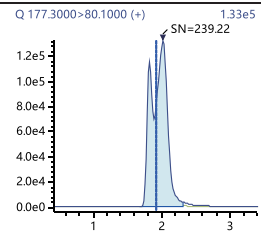
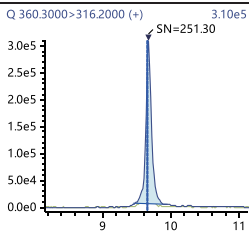
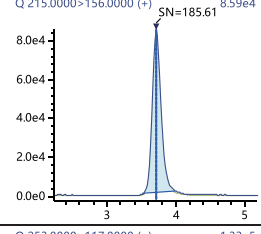
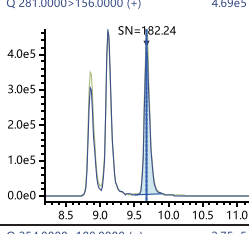
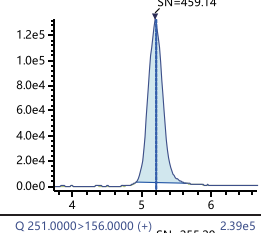
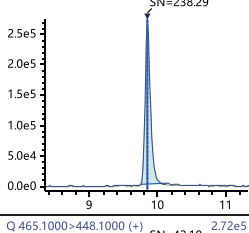
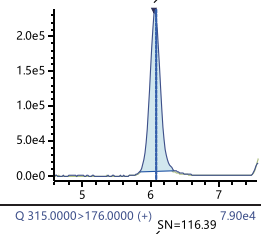
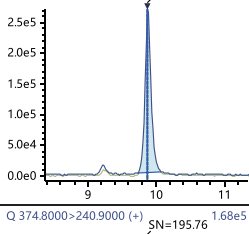
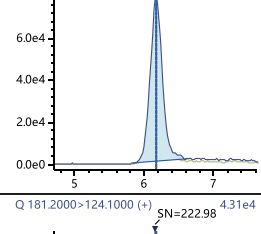
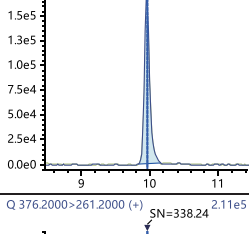
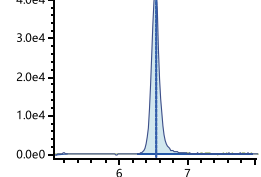
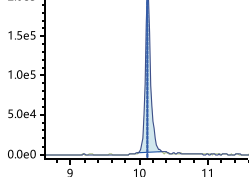
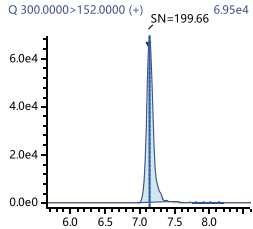
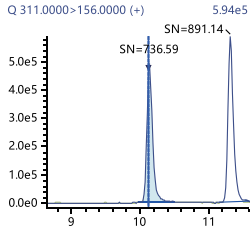
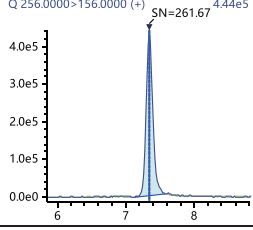
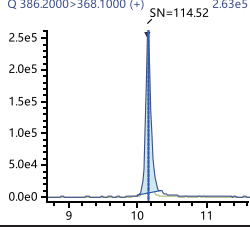
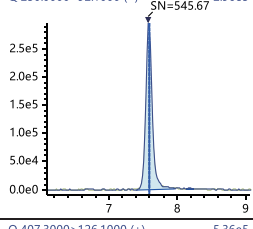
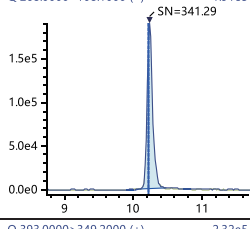
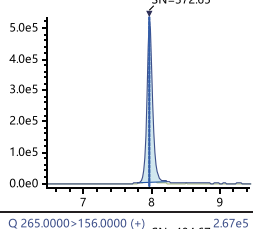
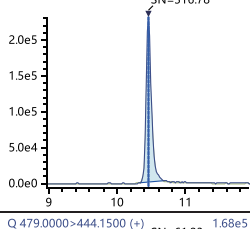
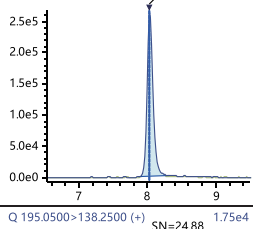
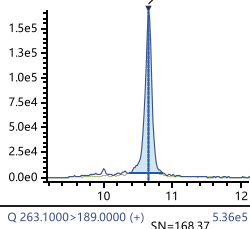
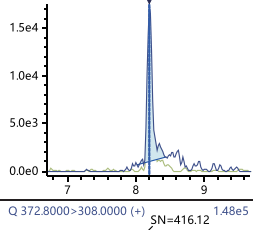
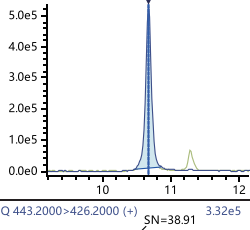
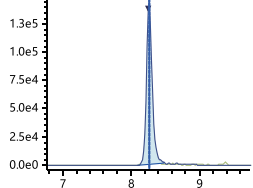
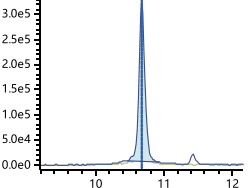
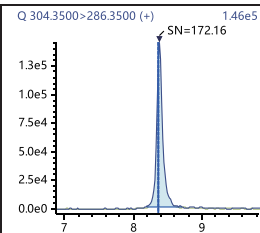
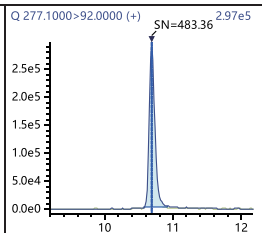
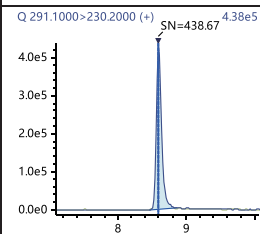
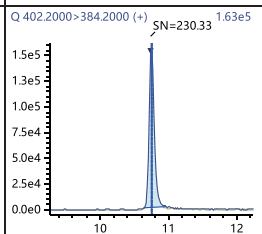
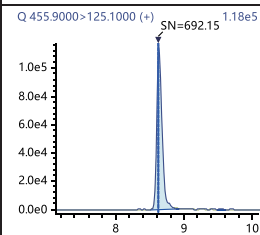
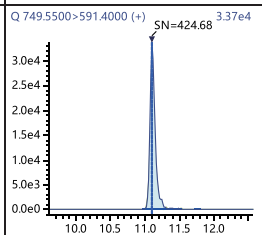
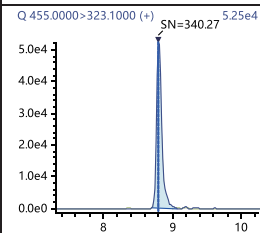
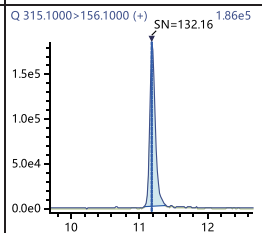
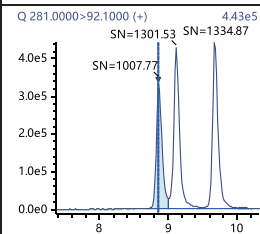
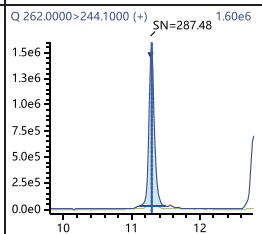
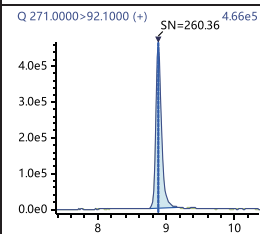
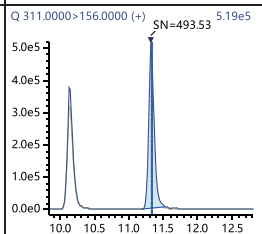
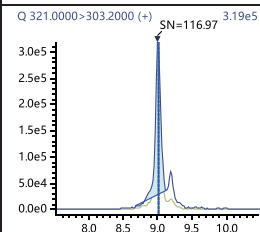
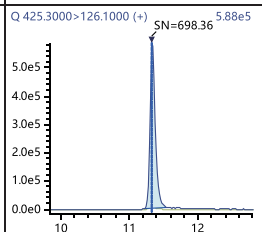


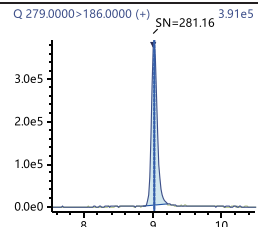
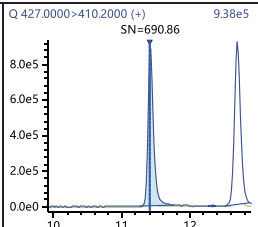
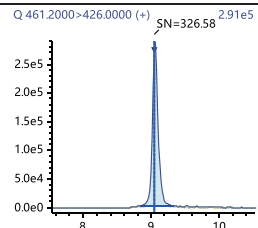
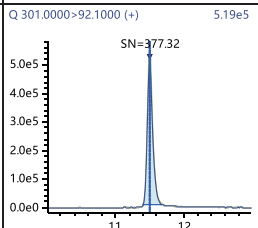
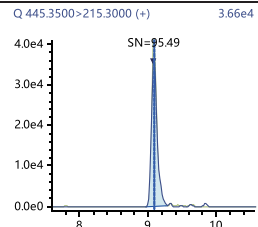
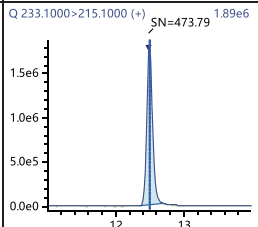
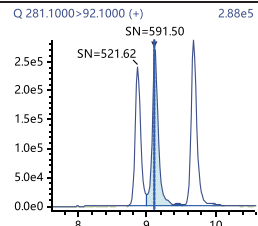
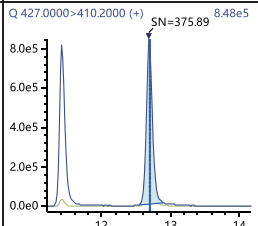
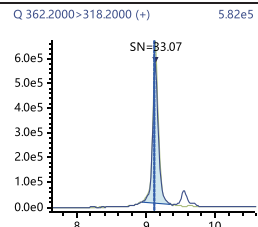
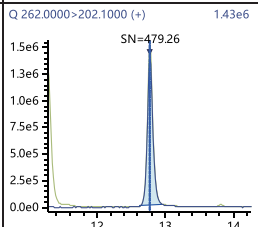
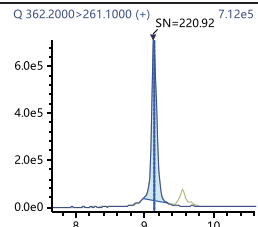
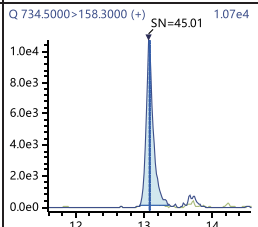
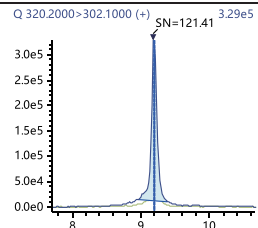
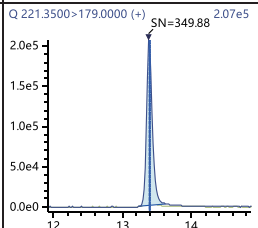
图 1 68 种新污染标准样品 LCMS-8050 检测色谱图 (50  $\mu\text{g/L}$ , 正模式, 上; 负模式, 下)

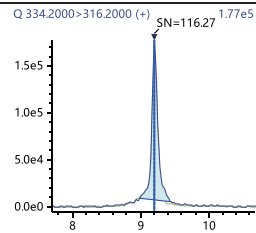
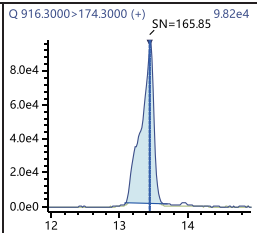
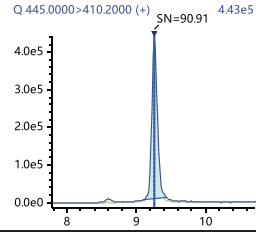
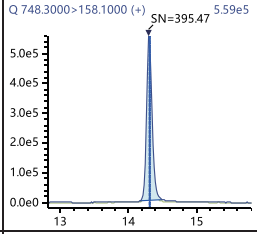
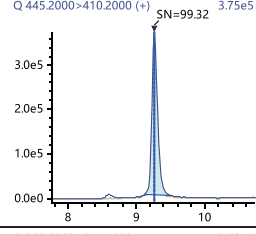
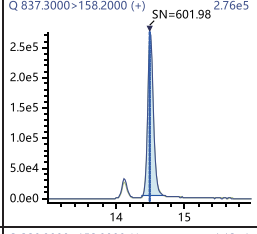
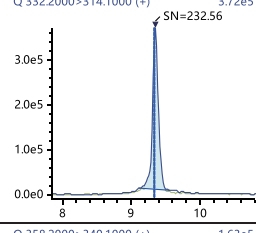
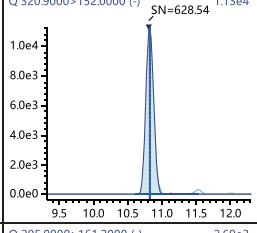
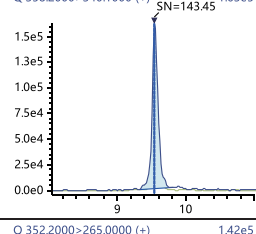
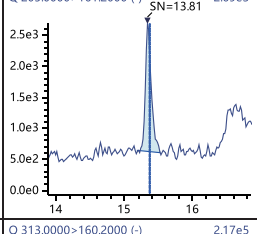
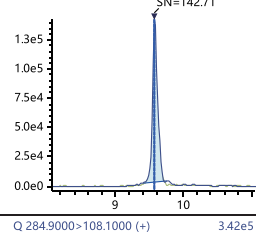
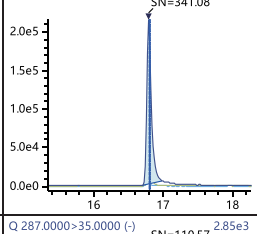
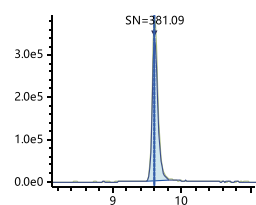
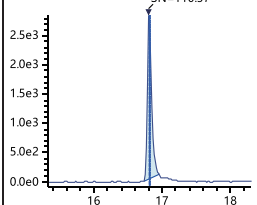
使用 68 种抗生素类新污染物 5 μg/L 标准溶液上机考察仪器灵敏度 (见图 2), 所有化合物定量通道 S/N 均高于 10, 满足方法定量检出限要求。四对异构体达到基线分离: 1、磺胺甲氧哒嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶; 2、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶; 3、差向脱水四环素、脱水四环素; 4、恶喹酸、氟甲喹。

No.	Name	MRM 色谱图	No.	Name	MRM 色谱图
1	Cotinine		36	Enrofloxacin	
2	Sulfacetamide		37	Sulfamonomethoxine	
3	Cimetidine		38	Sulfamethoxazole	
4	Sulfadiazine		39	Demeclocycline	
5	Ranitidine		40	Florfenicol	
6	1,7_Dimethylxanthine		41	Gatifloxacin	

7	Codeine	 <p>Q 300.0000&gt;152.0000 (+) SN=199.66 6.95e4</p>	42	Sulfadoxine	 <p>Q 311.0000&gt;156.0000 (+) SN=736.59 SN=891.14 5.94e5</p>
8	Sulfathiazole	 <p>Q 256.0000&gt;156.0000 (+) SN=261.67 4.44e5</p>	43	Sarafloxacin	 <p>Q 386.2000&gt;368.1000 (+) SN=114.52 2.63e5</p>
9	Sulfapyridine	 <p>Q 250.0000&gt;92.1000 (+) SN=545.67 2.96e5</p>	44	Sulfisoxazole	 <p>Q 268.0000&gt;108.1000 (+) SN=341.29 1.91e5</p>
10	Lincomycin	 <p>Q 407.3000&gt;126.1000 (+) SN=372.65 5.36e5</p>	45	Sparfloxacin	 <p>Q 393.0000&gt;349.2000 (+) SN=316.78 2.32e5</p>
11	Sulfamerazine	 <p>Q 265.0000&gt;156.0000 (+) SN=404.67 2.67e5</p>	46	Chlortetracycline	 <p>Q 479.0000&gt;444.1500 (+) SN=61.23 1.68e5</p>
12	Caffeine	 <p>Q 195.0500&gt;138.2500 (+) SN=24.88 1.75e4</p>	47	Cinoxacin	 <p>Q 263.1000&gt;189.0000 (+) SN=168.37 5.36e5</p>
13	Thiamphenicol	 <p>Q 372.8000&gt;308.0000 (+) SN=416.12 1.48e5</p>	48	Methacycline	 <p>Q 443.2000&gt;426.2000 (+) SN=38.91 3.32e5</p>

14	Piperndilic acid	 <p>Q 304.3500&gt;286.3500 (+) SN=172.16 1.46e5</p>	49	Sulfabenzamide	 <p>Q 277.1000&gt;92.0000 (+) SN=483.36 2.97e5</p>
15	Trimethoprim	 <p>Q 291.1000&gt;230.2000 (+) SN=438.67 4.38e5</p>	50	Moxifloxacin	 <p>Q 402.2000&gt;384.2000 (+) SN=230.33 1.63e5</p>
16	Cefotaxime	 <p>Q 455.9000&gt;125.1000 (+) SN=692.15 1.18e5</p>	51	Azithromycin	 <p>Q 749.5500&gt;591.4000 (+) SN=424.68 3.37e4</p>
17	Cefazolin	 <p>Q 455.0000&gt;323.1000 (+) SN=340.27 5.25e4</p>	52	Sulfaphenazole	 <p>Q 315.1000&gt;156.1000 (+) SN=132.16 1.86e5</p>
18	Sulfamethoxy pyridazine	 <p>Q 281.0000&gt;92.1000 (+) SN=1007.77 SN=1301.53 SN=1334.87 4.43e5</p>	53	Oxolinic acid	 <p>Q 262.0000&gt;244.1000 (+) SN=287.48 1.60e6</p>
19	Sulfamethizole	 <p>Q 271.0000&gt;92.1000 (+) SN=260.36 4.66e5</p>	54	Sulfadimethoxine	 <p>Q 311.0000&gt;156.0000 (+) SN=493.53 5.19e5</p>
20	Enoxacin	 <p>Q 321.0000&gt;303.2000 (+) SN=116.97 3.19e5</p>	55	Clindamycin	 <p>Q 425.3000&gt;126.1000 (+) SN=698.36 5.88e5</p>

21	Sulfamethazine		56	4_Epianhydrotetracycline	
22	Oxytetracycline		57	Sulfaquinoxaline	
23	Cefoxitin		58	Nalidixic acid	
24	Sulfameter		59	Anhydrotetracycline	
25	Levofloxacin		60	flumequine	
26	Ofloxacin		61	Erythromycin	
27	Norfloxacin		62	Atrazine_d5	

28	Pefloxacin	 <p>Q 334.2000&gt;316.2000 (+) SN=116.27 1.77e5</p>	63	Tylosin	 <p>Q 916.3000&gt;174.3000 (+) SN=165.85 9.82e4</p>
29	Doxycycline	 <p>Q 445.0000&gt;410.2000 (+) SN=90.91 4.43e5</p>	64	Clarithromycin	 <p>Q 748.3000&gt;158.1000 (+) SN=395.47 5.59e5</p>
30	Tetracycline	 <p>Q 445.2000&gt;410.2000 (+) SN=99.32 3.75e5</p>	65	Roxithromycin	 <p>Q 837.3000&gt;158.2000 (+) SN=601.98 2.76e5</p>
31	Ciprofloxacin	 <p>Q 332.2000&gt;314.1000 (+) SN=232.56 3.72e5</p>	66	Chloramphenicol	 <p>Q 320.9000&gt;152.0000 (+) SN=628.54 1.13e4</p>
32	Danofloxacin	 <p>Q 358.2000&gt;340.1000 (+) SN=143.45 1.63e5</p>	67	Ibuprofen	 <p>Q 205.0000&gt;161.2000 (-) SN=13.81 2.69e3</p>
33	lomefloxacin	 <p>Q 352.2000&gt;265.0000 (+) SN=142.71 1.42e5</p>	68	Triclocarban	 <p>Q 313.0000&gt;160.2000 (-) SN=341.08 2.17e5</p>
34	Sulfachloropyridazine	 <p>Q 284.9000&gt;108.1000 (+) SN=381.09 3.42e5</p>	69	Triclosan	 <p>Q 287.0000&gt;35.0000 (-) SN=110.57 2.85e3</p>

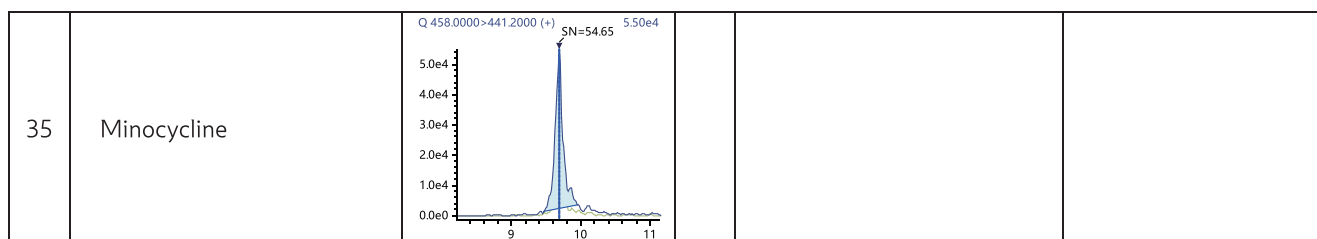


图 2 5 µg/L 68 种新污染标准样品和内标 (Atrazine\_d5, 50 µg/L) 的 MRM 色谱图

## 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 min	Linear Range ng/L	Calibration Curve	Correlation Coefficient
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	Sulfamethoxypridazine	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. RSD %	Area RSD %
1	Cotinine	2.79	54.49
2	Ranitidine	0.27	13.84
3	Cimetidine	0.39	6.21
4	Codeine	0.21	3.43
5	1,7_Dimethylxanthine	0.23	7.67
6	Lincomycin	0.10	5.95
7	Sulfathiazole	0.35	3.68
8	Cefotaxime	0.09	3.21
9	Piperndilic acid	0.07	7.90
10	Trimethoprim	0.09	3.63
11	Sulfacetamide	2.16	5.74
12	Enoxacin	0.06	5.51
13	Sulfadiazine	0.34	2.97
14	Caffeine	0.07	7.64
15	Levofloxacin	0.05	3.29
16	Cefazolin	0.17	7.01
17	Norfloxacin	0.05	4.82
18	Sulfapyridine	0.21	3.21
19	Ofloxacin	0.06	2.08

20	Danofloxacin	0.06	4.07
21	Pefloxacin	0.06	6.44
22	lomefloxacin	0.06	5.43
23	Ciprofloxacin	0.05	5.46
24	Sulfamerazine	0.09	5.86
25	Tetracycline	0.11	3.80
26	Enrofloxacin	0.05	6.34
27	Oxytetracycline	0.03	3.12
28	Doxycycline	0.06	4.68
29	Sulfamethizole	0.13	2.01
30	Cefoxitin	0.13	7.41
31	Sulfameter	0.15	4.93
32	Gatifloxacin	0.04	6.55
33	Sulfamethoxy pyridazine	0.07	4.02
34	Sarafloxacin	0.05	7.39
35	Sulfamethazine	0.11	3.31
36	Demeclocycline	0.13	6.92
37	Sparfloxacin	0.05	6.60
38	Azithromycin	0.09	13.72
39	Sulfachloropyridazine	0.16	3.29
40	Moxifloxacin	0.05	10.0
41	Sulfamethoxazole	0.23	2.54
42	Sulfamonomethoxine	0.12	8.57
43	Sulfadimethoxine	0.11	5.26
44	Methacycline	0.13	4.94
45	Chlortetracycline	0.08	3.74
46	Sulfisoxazole	0.41	2.41
47	Minocycline	0.25	5.44
48	Cinoxacin	0.04	2.31
49	4-Epianhydrotetracycline	0.09	2.61
50	Clindamycin	0.05	7.08
51	Sulfabenzamide	0.16	2.82
52	Oxolinic acid	0.03	2.84
53	Sulfaquinoxaline	0.08	3.83
54	Sulfaphenazole	0.16	4.27

55	Sulfadoxine	0.06	3.43
56	Erythromycin	0.25	20.96
57	Tylosin	0.07	6.77
58	Nalidixic acid	0.04	3.30
59	flumequine	0.02	5.45
60	Anhydrotetracycline	0.12	2.39
61	Clarithromycin	0.02	7.50
62	Roxithromycin	0.03	4.40

#### 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。

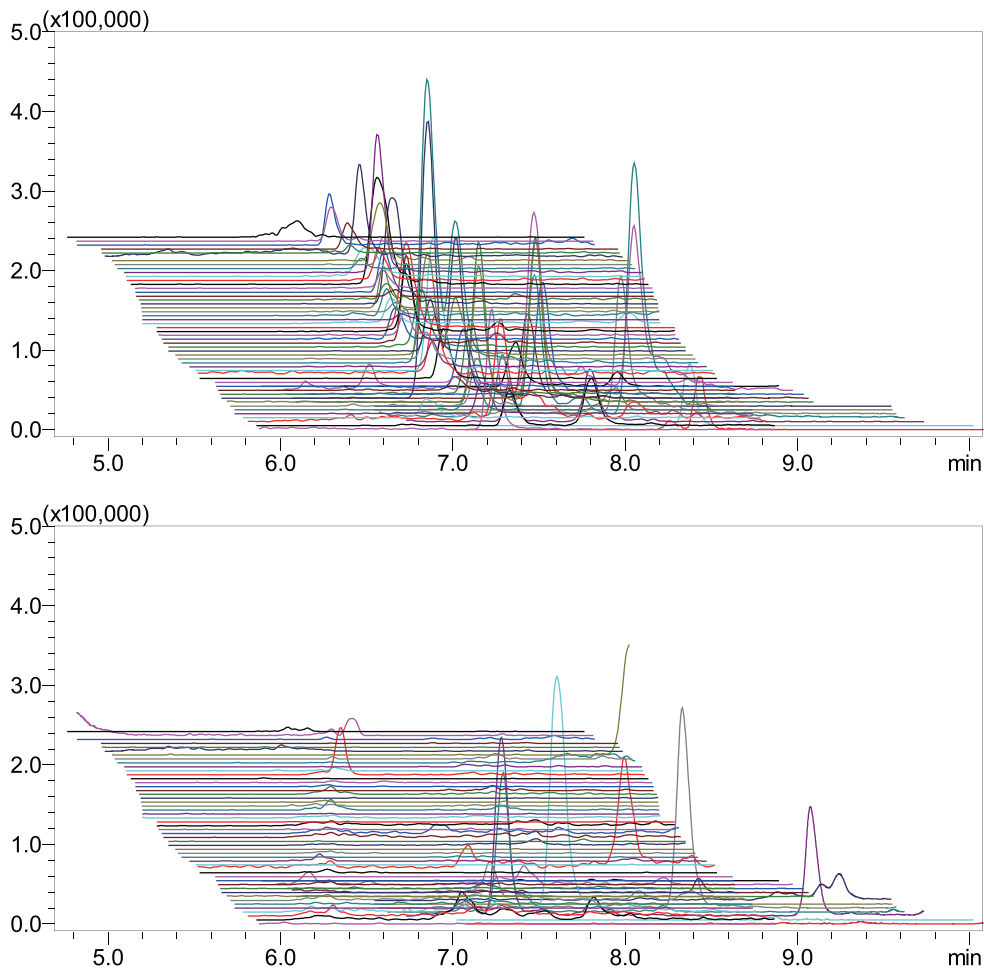
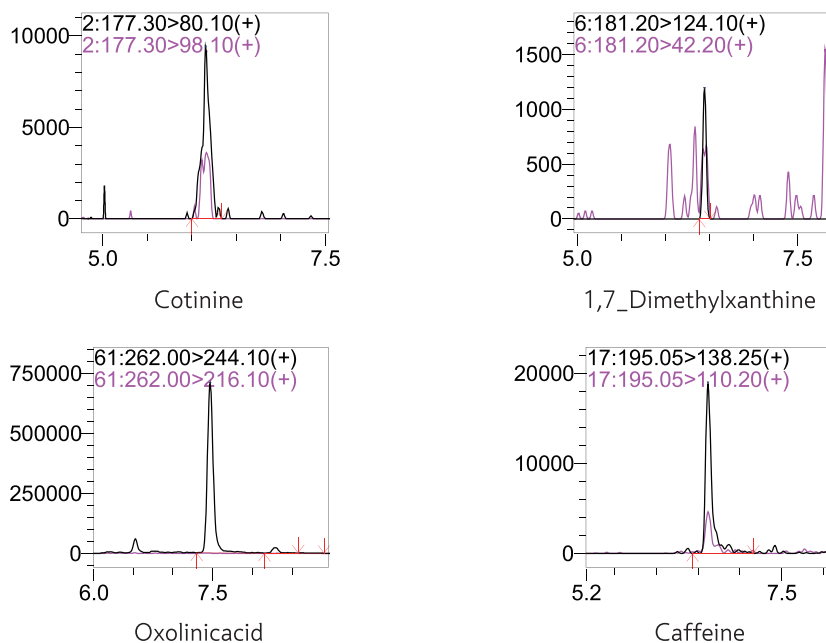


图3 系统残留考察空白样品色谱图 (上: 标曲最低浓度点 (5 ng/L) ; 下: 第三针空白蒸馏水样品)

## 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。



## ■ 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。

岛津应用云

