

水中新型污染物的自动化在线 SPE-UHPLC/MS/MS 分析

环境水基质中污染物的同时定量分析

作者

Mengmeng Zhong,
Tielong Wang, Jun Huang 和
Gang Yu
清华大学环境学院, 中国北京
Meiling Lu
安捷伦科技 (中国) 有限公司

摘要

本应用简报描述了一种自动在线固相萃取 (SPE) 与超高效液相色谱/串联质谱 (UHPLC/MS/MS) 联用的方法, 用于同时测定环境水基质中的新型有机污染物 (EOCs)。共选择 87 种 EOCs 作为目标分析物, 包括 58 种药物和个人护理用品 (PPCPs)、22 种全氟烷基化合物 (PFASs) 和 7 种有机磷阻燃剂 (PFRs)。通过优化在线 SPE 样品富集参数以及 LC/MS 分离和检测条件, 评估了该方法分析饮用水、地表水和废水出水等环境水基质中所有 87 种分析物的性能。经优化的方法具有良好的线性、分析灵敏度 (几乎所有分析物的 LOQ < 10 ng/L)、准确度和精密度, 能够可靠用于环境水基质中这些 EOCs 的高通量筛查。

前言

药物和个人护理用品 (PPCPs)、全氟烷基化合物 (PFASs) 和有机磷阻燃剂 (PFRs) 是日常生活及农业和工业活动中广泛使用的三类有机物质。由于缺乏相关法规和有效监管, 这些物质可能通过直接排放的废水或不是很有效的废水处理而进入环境。这些活动可能对居民赖以生存的饮用水资源和整个环境造成潜在危害。及时、准确地监测环境水体中的有机物污染物, 对于公众预警和评价废水处理可靠性至关重要。

此前的许多文献报道都侧重于检测水中的某一类或几类有机污染物。传统的离线 SPE 是富集分析物的主要方法, 但费时费力。在线 SPE 富集结合 LC/MS/MS 分析已被证明是一种用于分析水中有毒污染物的有前景的方法。过去十年间, 该方法已被用于分析特定种类的污染物, 例如水中的抗生素、药物和 PFASs^[1-3]。其他报道还显示在线 SPE-LC/MS/MS 联用方法在同时分析环境水基质中的多类分析物方

面的潜力^[4,5]。这种方法能够在最少的人工干预下完成水样分析, 可节省时间、溶剂和消耗品, 更加经济适用。然而, 不同种类的分析物在物理化学性质方面存在非常大的差异, 通常会限制单一方法的分析物覆盖范围。因此, 本方法的关键在于选择一种通用的在线 SPE 小柱, 在适宜的条件下尽可能多地富集各种类型的分析物。本应用简报基于最近的一项报道, 介绍了一种基于 PLRP 柱的在线 SPE 与 UHPLC/MS/MS 联用的方法, 用于同时筛查 87 种有机物质^[6], 涵盖不同环境水基质中的主要三类 EOCs (PPCPs、PFASs、PFRs)。

实验部分

材料与方法

化学标准品和同位素标记内标购自 Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)、Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) 和 Toronto Research Chemicals (Toronto, Canada)。

研究的 87 种分析物包括: 58 种 PPCPs (例如磺胺类, 喹诺酮类和 β -内酰胺类药物)、22 种 PFASs (例如全氟烷基羧酸 (PFCAs, C₄ 至 C₁₃) 和全氟烷基磺酸 (PFASs, C₄、C₆、C₈ 和 C₁₀)) 以及 7 种 PFRs。另加 37 种同位素标记内标 (ILIS) 用于 ILIS 稀释校准, 避免基质干扰引起的定量偏差。附录 (表 1) 中列出了所有分析物和 ILIS, 也指定了每种分析物的 ILIS。

所有分析均使用购自 J. T. Baker (USA) 的 HPLC 级溶剂, 使用 Milli-Q 系统 (Millipore, USA) 制备超纯水。用甲醇 (MeOH) 配制储备液, 于 4 °C 避光保存。用超纯水对储备液进行连续稀释, 得到工作溶液。

在线 SPE 设置

6 种在线 SPE 小柱均购自安捷伦科技公司 (Santa Clara, CA, USA):

- Agilent ZORBAX Bonus-RP
(部件号 821125-928)
- Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18
(部件号 821125-936)
- Agilent Bond Elut Plexa PCX
(工厂定制)
- Agilent ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl (部件号 821125-938)
- Agilent PLRP-S (部件号 5982-1271)
- Agilent ZORBAX SB-Aq
(部件号 821125-933)

除 Bond Elut Plexa PCX 和 PLRP-S 的填料粒径为 15–20 μm 外, 其余所有小柱的规格均为 2.1 \times 12.5 mm, 填料粒径为 5 μm 。

在线 SPE LC 系统配备一个 Agilent InfinityLab Quick Change 2 位/10 通快速切换阀，位于柱温箱中，由阀驱动控制来实现两根捕集柱的交替上样与洗脱。开始时，将阀位置设定为 $1 \rightarrow 2$ ，第一根捕集柱 (SPE1) 处于上样模式，第二根 SPE 小柱 (SPE2) 处于洗脱模式 (图 1A)。四元 LC 泵与自动进样器连接，将样品冲入 SPE1 中以富集分析物。SPE2 含有在前一次运行中富集的分析物，通过二元 LC 泵在分析柱前洗脱。切换到 $1 \rightarrow 10$ 位置后，二元泵输送梯度流动相以反冲模式将 SPE1 富集的分析物洗脱到分析柱中进行分离 (图 1B)。同时，通过四元泵对 SPE2 进行清洗和再活化，以备下一次上样分析。这一设置能在 SPE1 和 SPE2 上交替富集分析物，从而提高分析通量。

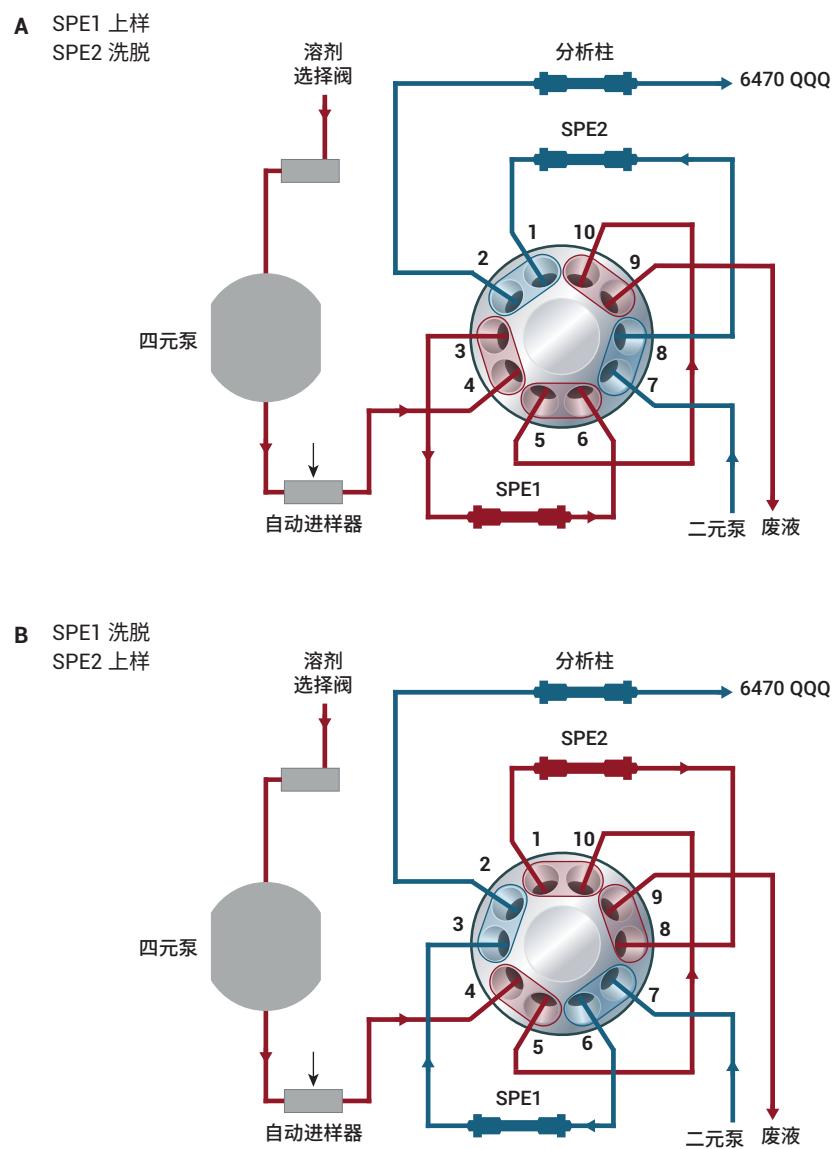


图 1. 用于两个 SPE 小柱交替上样和洗脱的阀位置

在线 SPE 条件

参数	值
富集泵	Agilent 1260 Infinity II 四元泵
自动进样器	Agilent 1260 Infinity II Multisampler
SPE 小柱	Agilent PLRP-S, 2.1 × 12.5 mm, 20 µm (部件号 5982-1271)
样品 pH	7
进样量	1.8 mL
上样/淋洗溶剂	含 2% 甲醇和 0.05% 甲酸的水溶液 (pH 4)
最大压力限值	400 bar
上样/淋洗速率	1 mL/min
清洁溶剂	甲醇/乙腈/异丙醇 (1:1:1)
清洁速率	0.6 mL/min
阀	Agilent InfinityLab Quick Change 2 位/10 通快速切换阀
阀切换时间	4 min
延迟柱	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 4.6 × 50 mm, 3.5 µm (部件号 959943-902) (在四元泵和自动进样器之间, 去除系统中的 PFCs 干扰)
梯度曲线	0–5 min: 98% A 相 (含 0.05% 甲酸水溶液), 2% B 相 (纯甲醇), 流速: 1 mL/min 5–5.01 min: 改用 100% C 相 (清洁溶剂); 流速: 0.6 mL/min

LC 分离条件

参数	值
LC	Agilent 1260 Infinity II LC
色谱柱	Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 3.0 × 50 mm, 2.7 µm (部件号 699975-302)
延迟柱	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 4.6 × 50 mm, 3.5 µm (部件号 959943-902) (在二元泵混合器和快速切换阀之间, 去除系统中的 PFCs 干扰)
流动相	A) 0.05% 甲酸水溶液 B) 乙腈
柱温	30 °C
流速	0.3 mL/min
最大压力限值	600 bar
梯度曲线	0–4 min: 5% 乙腈 4–9 min: 5%–40% 乙腈 9–16 min: 40%–100% 乙腈 16–21 min: 100% 乙腈
后运行时间	9 min

MS/MS 条件

参数	值
MS	Agilent 6470A 三重四极杆液质联用系统
电离模式	正离子和负离子 ESI
毛细管电压	3500 V (正离子/负离子模式)
喷嘴电压	500 V (正离子/负离子模式)
雾化气 (N ₂) 压力	45 psi
干燥气 (N ₂) 温度	300 °C
干燥气流速	7 L/min
鞘气 (N ₂) 温度	350 °C
鞘气流速	7 L/min
扫描模式	动态 MRM
加速电压	4 V
MRM 参数	通过 Agilent MassHunter Optimizer 获得, 列于附录中 (表 1)
软件	Agilent MassHunter 采集/定性分析/定量分析软件包

结果与讨论

选择 SPE 小柱实现最佳回收率

评估了 6 种在线 SPE 小柱在不同样品 pH 值 (3、7 和 10) 下富集的适用性。由于

目标分析物的理化性质存在显著差异，这里选取了 20 种代表性分析物来展示每根小柱的回收性能。综合比较发现，

PLRP-S 能为大多数分析物提供更佳的回收率。因此，选择使用 PLRP-S (图 2)。

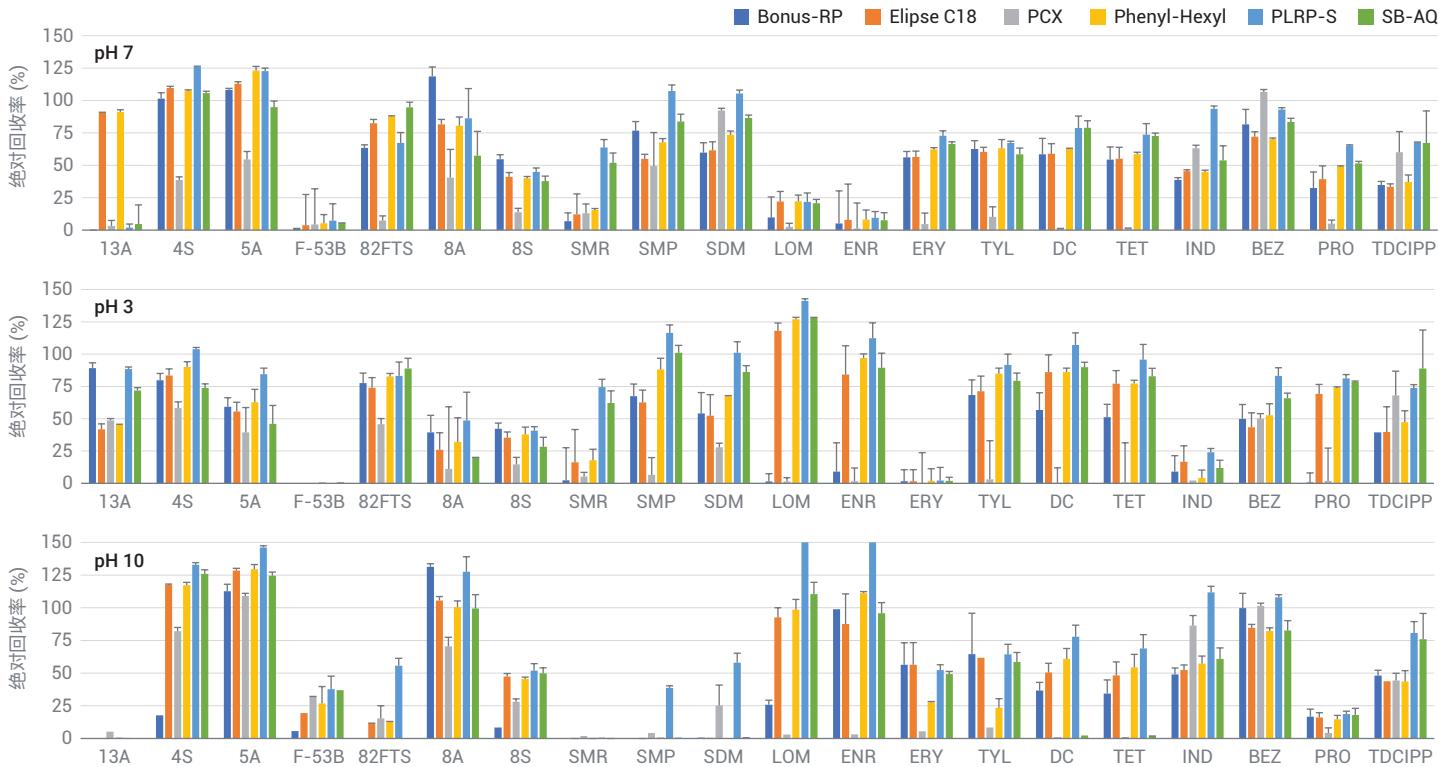


图 2. 3 种 pH 条件下，代表性分析物在 6 种不同 SPE 小柱上的绝对回收率

SPE 上样/淋洗和分析柱分离的溶剂选择

为了使大多数分析物获得更好的方法性能, 使用每组的代表性分析物对 LC 分离和在线 SPE 萃取的多个参数分别进行了测试。对流动相添加剂和分析柱前的样品 pH 值进行了正交试验设计。这是采用未配置在线 SPE 的 UHPLC 系统完成的。结果表明, 0.05% 的甲酸作为水相添加剂, 样品 pH 值为 4 时, 可以获得所有代表性分析物的最佳整体响应 (图 3A)。因此, 选择上述条件用于分析柱。

使用在线 SPE 配置, 考察了上样/淋洗溶剂和上样到 SPE 小柱前的样品 pH。如图 3B 所示, 0.05% 的甲酸溶液作为上样/淋洗溶剂, 且样品溶液 pH 为 10 时, 得到的响应优于其他组合 (图 3B 中紫色线)。其次是 0.05% 的甲酸溶液作为上样/淋洗溶剂, 样品溶液 pH 为 7 的组合 (图 3B 中红色线)。此结果与图 2 一致, 其中大多数分析物使用 PLRP-S 柱在 pH 为 7 时获得了可接受的绝对回收率。样品 pH 为 7 时, 所有代表性分析物均可获得足够高的强度, 更便于实际操作。因此, 选择 0.05% 甲酸溶液作为 SPE 柱的上样/淋洗溶液, 选择 pH 7 作为上样前的样品 pH。由于淋洗溶液将富集在 SPE 小柱上的样品带到分析柱柱头, 因此最佳的上样/淋洗溶液与分析柱对样品 pH 的要求一致。

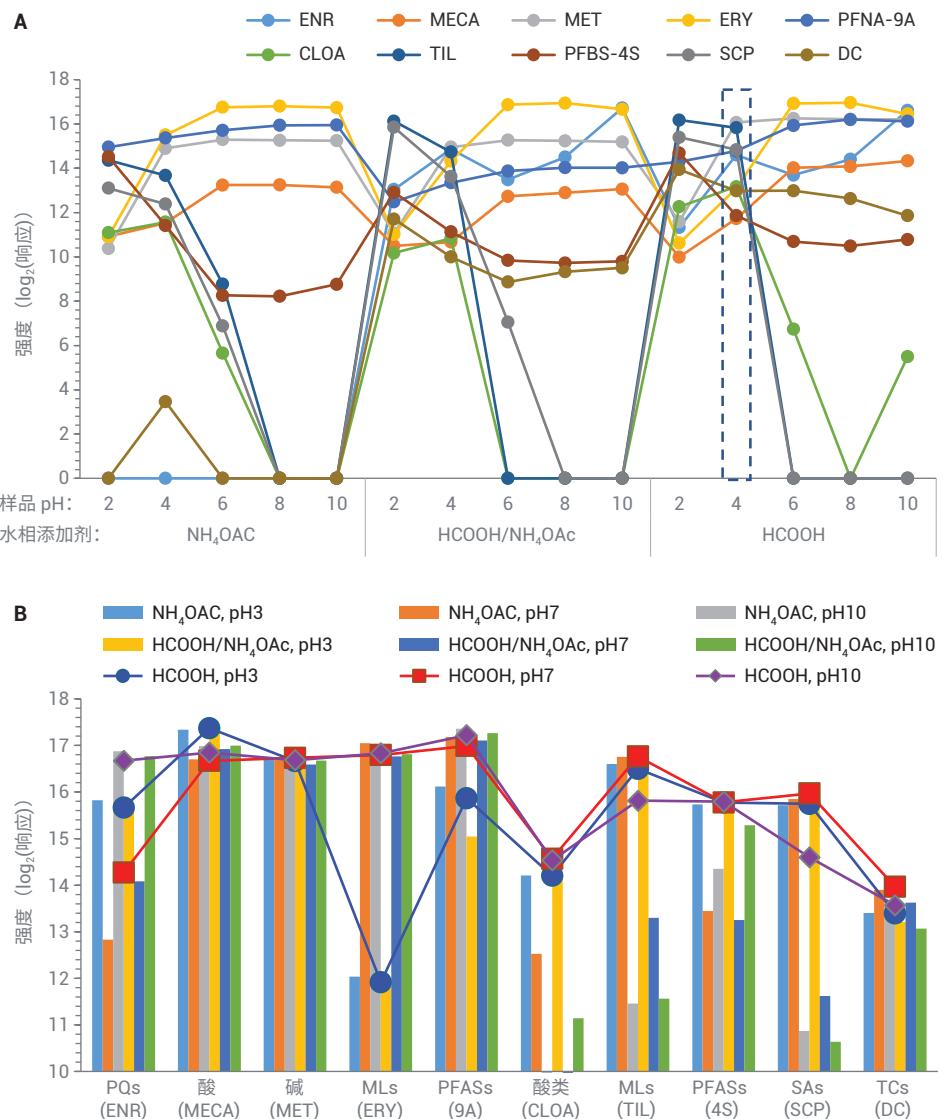


图 3. LC 分离和在线 SPE 条件的多参数优化。(A) 流动相添加剂 (5 mmol/L NH₄OAc、0.05% HCOOH 和 0.05% HCOOH/5 mmol/L NH₄OAc) 和样品 pH (2-10) 对代表性分析物响应的综合影响; (B) 水性上样/淋洗溶剂添加剂 (纯水 (pH 6-7)、0.05% HCOOH (pH 2.66) 和 0.005% 氨水 (pH 10)) 和样品 pH (3、7 和 10) 对代表性分析物响应的综合影响。注: B 中的系列标签用于上样/淋洗溶剂-样品 pH 值组合

另外，也对其他参数，包括有机溶剂、富集泵的流速和阀切换时间（后两项与淋洗体积有关）进行了优化，以确保更出色的分析物回收率。优化条件如实验部分所述。

优化条件下分析物的分离

在优化的在线 SPE 和 LC 分离条件下，从分析柱上洗脱出 87 种分析物，保留时间在 7-20 分钟范围内。在 87 种分析物中，有 3 对异构体和 7 对同质异位分析

物。尽管某些物质对的保留时间非常接近，但每对都具有特征的 MRM 离子对，不影响其确认和定量。典型的叠加 MRM 色谱图如图 4 所示。

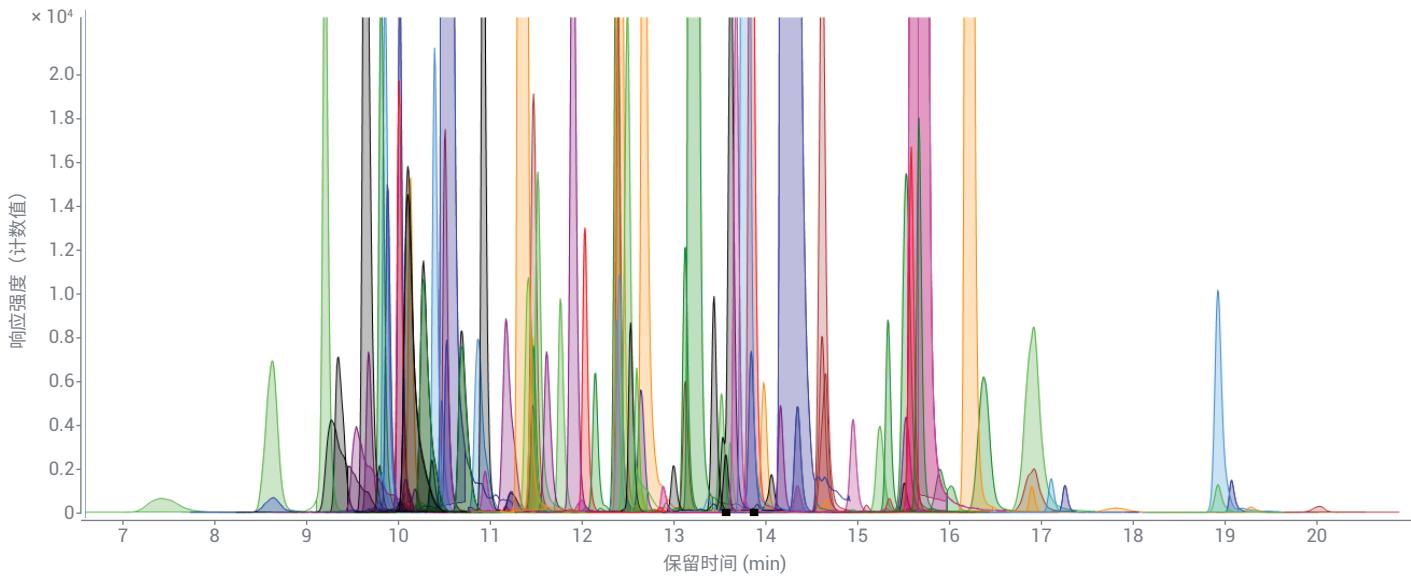


图 4. 纯水中所有 87 种分析物 (100 ng/L) 的叠加 MRM 色谱图

方法性能评估

为了尽可能减小基质效应对定量准确度的影响，采用了同位素标记的内标稀释法进行定量分析，共使用 37 种 IS 化合物，内标浓度设在 25 ng/L。采用纯水作溶剂，配制浓度在 1.0–200 ng/L 范围内的标准校正溶液，对方法线性进行评估。如图 5A 所示，87 种分析物中有 85 种的线性回归系数 (R^2) 大于 0.98，表明可对这些分析物进行定量筛查。只有双氯芬酸 (DLOA) 和 N,N-二乙基间甲苯酰胺 (DEET) 的 R^2 值偏低，分别为 0.9570 和 0.9772。这主要是由于纯水中这两种分析物的背景相对较高，因此在含量较低时只能对它们进行定性筛查。

在饮用水 (DW)、地表水 (SW) 和废水出水 (WWE) 三种环境水基质中对方法的灵敏度进行了评估。如图 5B 所示，在 DW 中，所有 85 种可定量测定的分析物 (DLOA 和 DEET 除外) 的定量限 (LOQ) 均低于 10 ng/L。在 SW 中，85 种分析物中有 7 种的 LOQ 在 10–20 ng/L 之间，其余在 10 ng/L 以下；对于 WWE，有 15 种分析物的 LOQ 在 10–20 ng/L 之间，其余分析物的 LOQ 低于 10 ng/L (图 5B)。在这 85 种分析物中，分别有 76%、65% 和 48% 的分析物在 DW、SW 和 WWE 中的 $LOQ \leq 5 \text{ ng/L}$ 。结果表明，该方法的灵敏度可以满足环境水质检测。

另外测定了三种水基质的加标样品 (加标浓度为 25 ng/L 和 100 ng/L)，以评估方法的准确度和精密度。对于所有三种水基质，超过 87% 的分析物回收率在 60%–130% 之间 (图 5C)，相应的 RSD 在 20% 以内。回收率较低的分析物主要是长链 PFASs、PFRs 和几种极性化合物。这一结果表明该方法能够准确、可靠地定量筛查其中的大部分化合物。

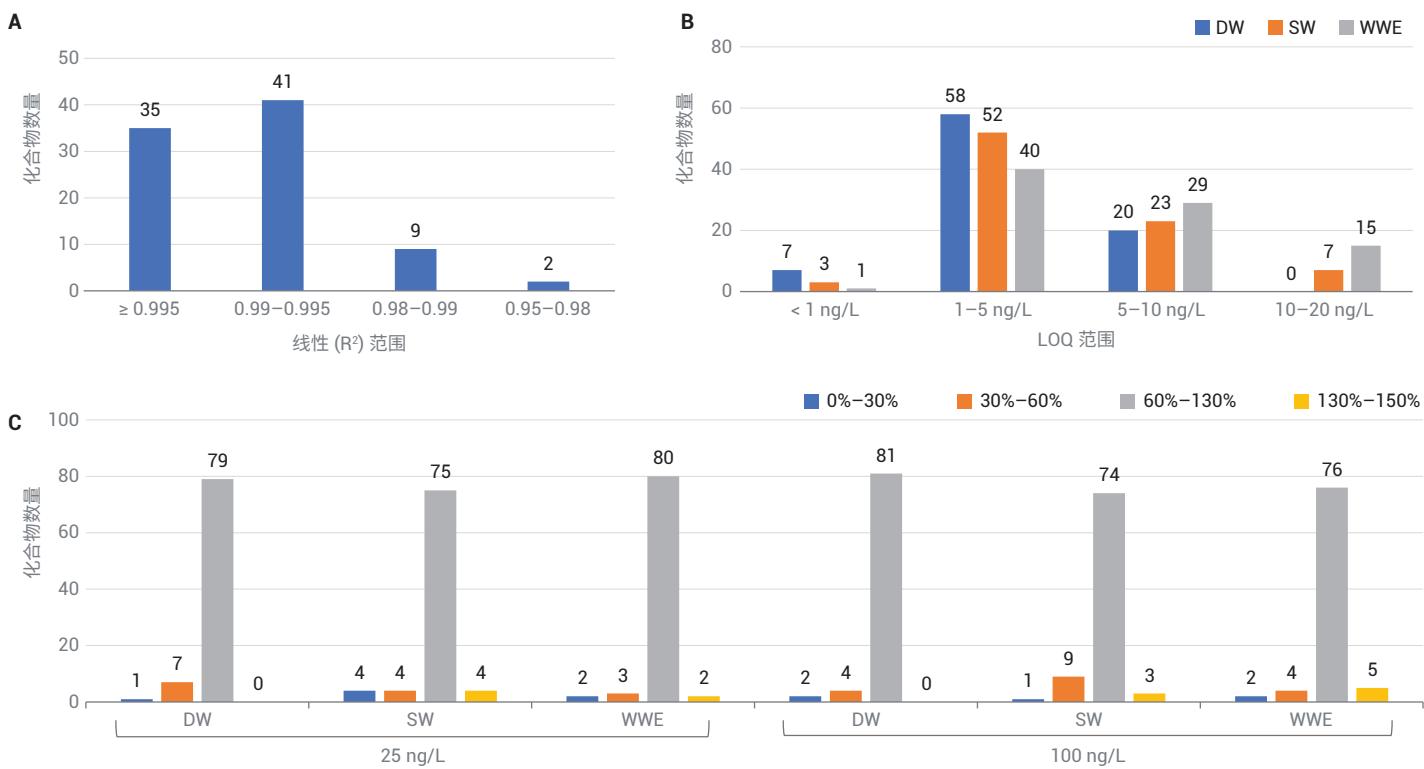


图 5. 方法性能评估。(A) 纯水中 1–200 ng/L 范围内的线性；(B) DW、SW 和 WWE 中的定量限；(C) DW、SW 和 WWE 中加标浓度为 25 ng/L 和 100 ng/L ($n = 3$) 的回收率

结论

本文描述了一种自动化在线 SPE 与 UHPLC/MS/MS 联用的方法，用于测定环境水基质中的 87 种 EOCs，包括 22 种 PFASs、58 种 PPCPs 和 7 种 PFRs。选择 PLRP-S SPE 小柱进行分析物富集，因为它具有出色的保留能力并且在优化条件下对大多数分析物都具有较高的回收率。对 LC 分离和在线 SPE 富集的多个参数进行了评估，以实现所有分析物的最佳整体性能。在测试的三种环境水基质中，大多数分析物在优化的方法下均获得了较好的线性、极低的定量限和满意的回收率和精密度。结果表明，该方法能可靠应用于实际环境水样的筛查。上述优化方法可扩展到水中其他类有机污染物的在线 SPE 分析中。

参考文献

1. Dinh, Q. T. et al. Measurement of Trace Levels of Antibiotics in River Water Using On-Line Enrichment and Triple-Quadrupole LC-MS/MS. *Talanta* **2011**, *85*, 1238–1245
2. Ferrer-Aguirre, A. et al. Simple and Quick Determination of Analgesics and Other Contaminants of Emerging Concern in Environmental Waters by On-Line Solid Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1446*, 27–33
3. Mazzoni, M. et al. An On-Line Solid Phase Extraction-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Perfluoroalkyl Acids in Drinking and Surface Waters. *J. Anal. Methods Chem.* **2015**, *942016*
4. Anumol, T. et al. Rapid Analysis of Trace Organic Compounds in Water by Automated Online Solid-Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Talanta* **2015**, *132*, 77–86
5. Wode, F. et al. Multiresidue Analytical Method for the Simultaneous Determination of 72 Micropollutants in Aqueous Samples with Ultra High Performance Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1270*, 118–126
6. Zhong, M. et al. Automated Online Solid-phase Extraction Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Investigation for Simultaneous Quantification of Per- and Polyfluoroalkyl Substances, Pharmaceuticals and Personal Care Products, and Organophosphorus Flame Retardants in Environmental Waters. *J. Chromatogr. A* **2019**, *1602*, 350–358

附录

表 1. 化合物信息、保留时间以及使用 LC/QQQ 进行多反应监测的数据采集参数

化合物	缩写	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 (m/z) 定量/定性	CE (V) 定量/定性	IS	极性
全氟丁酸	4A	10.09	212.9	60	168.9	8	¹³ C ₄ -4A	负
¹³ C ₄ -全氟丁酸	¹³ C ₄ -4A	10.09	217.0	60	171.9	5	IS	负
全氟戊酸	5A	11.55	262.9	61	218.9	5	¹³ C ₅ -5A	负
¹³ C ₅ -全氟戊酸	¹³ C ₅ -5A	11.55	268.0	60	222.9	5	IS	负
全氟己酸	6A	12.36	312.9	60	268.9/119.0	5/21	¹³ C ₂ -6A	负
¹³ C ₂ -全氟己酸	¹³ C ₂ -6A	12.36	315.0	60	269.9	5	IS	负
全氟庚酸	7A	13.11	362.8	60	168.9/319.0	17/5	¹³ C ₄ -7A	负
¹³ C ₄ -全氟庚酸	¹³ C ₄ -7A	13.11	367.1	60	321.9	5	IS	负
全氟辛酸	8A	13.82	413.1	65	368.8/168.9	5/17	¹³ C ₄ -8A	负
¹³ C ₄ -全氟辛酸	¹³ C ₄ -8A	13.82	417.1	50	371.8	5	IS	负
全氟壬酸	9A	14.60	462.9	60	418.8/218.9	5/17	¹³ C ₅ -9A	负
¹³ C ₅ -全氟壬酸	¹³ C ₅ -9A	14.60	468.1	60	422.9	5	IS	负
全氟癸酸	10A	15.51	513.1	50	468.8/268.9	9/17	¹³ C ₂ -10A	负
¹³ C ₂ -全氟癸酸	¹³ C ₂ -10A	15.51	515.1	60	469.9	5	IS	负
全氟十一烷酸	11A	16.90	563.1	88	518.9/493.2	9/29	¹³ C ₂ -11A	负
¹³ C ₂ -全氟十一烷酸	¹³ C ₂ -11A	16.90	565.0	100	519.8	8	IS	负
全氟十二烷酸	12A	18.90	613.1	103	568.9/169	9/15	¹³ C ₂ -12A	负
¹³ C ₂ -全氟十二烷酸	¹³ C ₂ -12A	18.90	615.0	120	519.8	8	IS	负
全氟十三烷酸	13A	19.27	663.1	93	618.9/168.9	9/29	¹³ C ₂ -12A	负
全氟丁烷磺酸盐	4S	12.60	298.8	128	80.0/98.9	37/33	¹³ C ₃ -4S	负
¹³ C ₃ -全氟丁烷磺酸盐	¹³ C ₃ -4S	12.60	301.8	100	79.9	32	IS	负
全氟戊烷磺酸盐	5S	13.47	348.8	136	80.0/98.9	45/37	¹³ C ₃ -6S	负
全氟己烷磺酸盐	6S	14.30	398.8	161	80.0/98.9	45/41	¹³ C ₃ -6S	负
¹³ C ₃ -全氟己烷磺酸盐	¹³ C ₃ -6S	14.30	401.8	156	80.0/98.9	49/41	IS	负
全氟庚烷磺酸盐	7S	15.19	448.8	166	80.0/98.9	49/45	¹³ C ₄ -8A	负
全氟辛烷磺酸盐	8S	16.30	498.8	172	80.0/98.9	50/45	¹³ C ₄ -8A	负
全氟癸烷磺酸盐	10S	19.05	598.8	196	80.0/98.9	61/53	¹³ C ₂ -11A	负
3,3,4,4,5,5,6,6-九氟-1-己烷磺酸	4:2FTS	12.02	327.1	123	306.9/81.0	21/29	¹³ C ₃ -4S	负
1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸	6:2FTS	13.42	427.2	128	406.9/81.0	25/37	¹³ C ₄ -7A	负
1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸	8:2FTS	13.82	527.2	171	506.8/81.0	29/41	¹³ C ₃ -6S	负
N-乙基全氟辛烷磺酰胺	EtFOSA	17.22	526.2	128	168.9/218.9	29/25	¹³ C ₂ -11A	负
N-甲基全氟辛烷磺酰胺 (MeFOSA)	MeFOSA	16.87	512.2	128	168.9/218.9	29/25	¹³ C ₂ -11A	负
6:2 氯代多氟烷基醚磺酸盐	F-53B	17.68	530.7	136	83.0	29	¹³ C ₂ -11A	负
替米考星	TIL	11.16	869.3	260	174.3/696.9	50/46	D ₃ -TIL	正
D ₃ -替米考星	D ₃ -TIL	11.16	872.6	270	177.0/696.4	50/46	IS	正
甲红霉素	CTM	12.53	748.4	165	158.0/590.3	29/21	D ₇ -ROX	正
红霉素	ERY	11.78	734.4	155	158.0/576.3	29/17	D ₇ -ROX	正
罗红霉素	ROX	12.60	837.4	165	679.3/558.3	21/25	D ₇ -ROX	正
D ₇ -罗红霉素	D ₇ -ROX	12.60	844.4	170	686.4/558.3	21/25	IS	正
泰乐菌素	TYL	11.98	916.4	240	772.3	33	D ₇ -ROX	正
克林霉素	CLD	10.93	425.1	145	126.1/377.1	29/21	D ₃ -CLD	正
D ₃ -克林霉素	D ₃ -CLD	10.93	428.1	150	129.1/380.1	29/21	IS	正

化合物	缩写	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 (m/z) 定量/定性	CE (V) 定量/定性	IS	极性
林可霉素	LCM	9.22	407.1	148	126.1/359.1	33/21	D ₃ -LCM	正
D ₃ -林可霉素	D ₃ -LCM	9.22	410.1	150	129.1	33	IS	正
氟甲喹	FLU	12.66	262.0	120	244.0/201.9	21/37	¹³ C ₃ -FLU	正
¹³ C ₃ -氟甲喹	¹³ C ₃ -FLU	12.66	265.0	120	247.0/204.9	17/37	IS	正
奥索利酸	OXA	11.51	262.0	100	244.0/215.9	17/33	¹³ C ₃ -FLU	正
萘啶酸	不适用	12.48	233.0	89	215.0/186.9	13/29	D ₅ -DA	正
D ₅ -萘啶酸	D ₅ -DA	12.48	238.0	106	220.0/188.0	13/29	IS	正
二氟沙星	DIF	10.53	400.0	140	356.1/299.0	21/33	D ₅ -LOM	正
达氟沙星	DAN	10.02	358.1	135	340.1/82.1	25/49	D ₅ -LOM	正
马波沙星	MAR	9.69	363.0	130	320.0/345.1	13/21	D ₅ -LOM	正
沙氟沙星	SAR	10.47	386.0	130	368.1/342.1	25/21	D ₅ -LOM	正
洛美沙星	LOM	10.02	352.0	130	265.0/308.1	25/17	D ₅ -LOM	正
D ₅ -洛美沙星	D ₅ -LOM	10.02	357.1	135	270.1/313.1	25/17	IS	正
环丙沙星	CIP	9.89	332.1	130	314.1/288.0	21/41	D ₈ -CIP	正
D ₈ -环丙沙星	D ₈ -CIP	10.33	340.1	134	322.1/296.0	25/29	IS	正
司帕沙星	SPA	10.51	393.1	140	349.1/292.1	21/29	D ₅ -LOM	正
培氟沙星	PEF	9.87	334.1	125	316.1/290.1	25/17	D ₅ -LOM	正
恩诺沙星	ENR	10.14	360.1	130	342.1/316.1	25/21	D ₈ -OFL	正
诺氟沙星	NOR	9.80	320.0	130	302.1/276.1	25/17	D ₈ -OFL	正
氧氟沙星	OFL	9.82	362.0	140	318.1/261.0	21/29	D ₈ -OFL	正
D ₈ -氧氟沙星	D ₈ -OFL	9.82	370.1	135	326.1/265.0	21/33	IS	正
磺胺氯哒嗪	SCP	10.87	285.0	105	155.9/92.0	13/29	¹³ C ₆ -SCP	正
¹³ C ₆ -磺胺氯哒嗪	¹³ C ₆ -SCP	10.87	291.0	100	161.9/98.0	13/33	IS	正
磺胺嘧啶	SD	8.81	250.9	100	155.9/92.1	13/33	D ₄ -SD	正
D ₄ -磺胺嘧啶	D ₄ -SD	8.81	254.9	105	160.0/96.0	17/33	IS	正
磺胺甲恶唑	SMX	11.17	254.0	104	92.0/155.9	29/17	¹³ C ₆ -SIX	正
磺胺间甲氧嘧啶	SMM	10.70	281.0	115	155.9/92.0	17/37	D ₄ -SMM	正
D ₄ -磺胺间甲氧嘧啶	D ₄ -SMM	10.70	285.0	120	155.9/96.1	17/33	IS	正
磺胺噻唑	STZ	9.27	255.9	105	155.9/92.0	13/29	D ₄ -STZ	正
D ₄ -磺胺噻唑	D ₄ -STZ	9.27	259.8	105	159.9/96.1	17/33	IS	负
磺胺甲嘧啶	SMR	9.55	262.9	115	92.0/155.9	33/17	D ₄ -STZ	正
磺胺异恶唑	SIX	11.41	267.9	105	155.9/92.0	13/33	¹³ C ₆ -SIX	正
¹³ C ₆ -磺胺异恶唑	¹³ C ₆ -SIX	11.41	274.0	115	161.9/98.0	13/29	IS	正
磺胺索嘧啶	SAAM	10.12	279.0	125	185.9/124.0	17/25	¹³ C ₆ -SCP	正
磺胺甲氧哒嗪	SMP	10.28	280.9	115	155.9/92.0	17/33	D ₃ -SMP	正
D ₃ -磺胺甲氧哒嗪	D ₃ -SMP	10.28	284.0	110	155.9/92.0	17/33	IS	正
磺胺二甲嘧啶	SMZ	10.12	278.9	120	185.9/92.0	17/33	D ₃ -SMP	正
磺胺地托辛	SDM	11.89	310.9	115	156.0/92.0	21/41	D ₄ -SDM	正
D ₄ -磺胺地托辛	D ₄ -SDM	11.89	315.0	125	156.0/96.0	25/37	IS	正
甲氧苄啶	TMP	9.65	291.1	145	230.0/264.0	25/29	D ₃ -TMP	正
D ₃ -甲氧苄啶	D ₃ -TMP	9.65	294.1	140	230.0/264.0	25/29	IS	正
多西环素	DC	10.14	445.0	130	154.0/428.5	13/18	D ₃ -DC	正
D ₃ -多西环素	D ₃ -DC	11.14	448.1	130	430.9/202.6	17/53	IS	正
美他环素	MEC	10.14	443.0	110	426.3/201.0	15/40	D ₃ -DC	正
土霉素	OTC	9.84	461.1	115	426.1/443.0	19/10	D ₆ -TET	正

化合物	缩写	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	子离子 (m/z) 定量/定性	CE (V) 定量/定性	IS	极性
氯四环素	CTC	10.37	479.0	135	462.0/444.0	14/22	D ₆ -TET	正
四环素	TET	10.14	445.1	120	154.0/410.1	29/21	D ₆ -TET	正
D ₆ -四环素	D ₆ -TET	10.14	451.3	115	416.1/160.0	21/29	IS	正
氟甲砜霉素	FF	11.20	357.8	95	337.9/185.0	5/17	D ₃ -FF	负
D ₃ -氟甲砜霉素	D ₃ -FF	11.20	360.8	95	340.9/188.0	8/20	IS	负
氯霉素	CAP	11.52	320.9	110	256.9/152.0	17/9	D ₇ -PEN-G	负
甲砜霉素	THI	11.22	355.8	110	185.0/291.9	21/9	D ₇ -PEN-G	负
吲哚美辛	IND	14.65	356.0	85	312.0/297.0	5/17	D ₄ -IND	负
D ₄ -吲哚美辛	D ₄ -IND	14.65	360.1	70	316.0/301.0	5/17	IS	负
双氯芬酸	DLOA	14.61	293.9	76	249.9/213.9	9/21	D ₄ -DLOA	负
D ₄ -双氯芬酸	D ₄ -DLOA	14.61	297.9	79	253.9/217.0	9/21	IS	负
甲芬那酸	MECA	15.32	240.0	105	196.0/192.0	17/29	D ₄ -BEZ	负
非那西丁	PHE	11.46	180.0	136	110.0/138.0	21/17	D ₇ -PEN-G	负
D ₇ -青霉素 G	D ₇ -PEN-G	12.10	342.1	170	218.0/98.0	13/61	IS	正
吉非罗齐	GEM	15.50	249.0	76	121.0/113.0	21/5	D ₄ -CLOA	负
苯扎贝特	BEZ	13.60	360.0	103	274.0/153.9	17/33	D ₄ -BEZ	负
D ₄ -苯扎贝特	D ₄ -BEZ	13.60	364.0	105	278.0/158.0	17/33	IS	负
氯贝酸	CLOA	13.55	212.9	73	126.9/85.0	17/5	D ₄ -CLOA	负
D ₄ -氯贝酸	D ₄ -CLOA	13.55	216.9	78	131.0/85.0	17/5	IS	负
美托洛尔	MET	10.40	268.1	127	74.1/116.0	25/21	D ₇ -PRO	正
心得安	PRO	11.46	260.1	122	116.0/56.1	17/33	D ₇ -PRO	正
D ₇ -心得安	D ₇ -PRO	11.46	267.1	125	123.1/79.1	21/25	IS	正
舒必利	SUL	8.63	342.1	140	112.0/213.9	29/37	IS	正
泰妙菌素	TIA	12.38	494.3	137	192.0/119.0	21/45	D ₃ -LCM	正
卡马西平	CMP	12.40	237.0	125	194.0/178.9	21/41	D ₁₀ -CMP	正
D ₁₀ -卡马西平	D ₁₀ -CMP	12.40	247.1	125	204.1/202.0	25/45	IS	正
咖啡因	CAF	9.36	194.9	120	138.0/42.2	21/45	—	正
灭蚊胺 (N,N-二乙基间甲苯酰胺)	DEET	13.20	192.1	120	119.0/91.0	17/37	D ₆ -DEET	正
D ₆ -灭蚊胺 (N,N-二乙基间甲苯酰胺)	D ₆ -DEET	13.20	198.1	135	119.0/91.0	21/37	IS	正
青霉素 G	PEN-G	12.13	335.1	165	216.9/91.0	10/58	D ₇ -PEN-G	正
喹乙醇	OLA	7.42	264.0	115	143.0/202.9	37/17	D ₄ -OLA	正
D ₄ -喹乙醇	D ₄ -OLA	7.42	268.1	125	143.0/216.0	41/25	IS	正
莫能菌素	MON	19.99	693.4	230	675.4/479.3	41/61	D ₂₇ -TNBP	正
磷酸三 (2-丁氧基乙基) 酯	TBOEP	16.21	399.2	122	299.1/199.0	13/13	D ₂₁ -TPP	正
磷酸三 (1,3-二氯异丙基) 酯	TDCIPP	15.33	430.8	143	98.9/208.9	33/17	D ₁₅ -DCIPP	正
D ₁₅ -磷酸三 (1,3-二氯异丙基) 酯	D ₁₅ -DCIPP	15.33	446.0	143	102.0	33	IS	正
磷酸三乙酯	TEP	11.35	183.0	93	98.9/81.0	21/50	D ₁₅ -TEP	正
D ₁₅ -磷酸三乙酯	D ₁₅ -TEP	11.35	198.0	93	102.0/82.0	21/50	IS	正
磷酸三异丁酯	TIBP	15.71	267.1	90	98.9/211.0	17/5	D ₂₇ -TNBP	正
三羟甲基丙烷磷酸酯	TMPP	17.11	369.0	170	165.0/91.1	49/45	D ₂₇ -TNBP	正
磷酸三正丁酯	TNBP	15.61	267.1	94	99.0/211.0	21/5	D ₂₇ -TNBP	正
D ₂₇ -磷酸三正丁酯	D ₂₇ -TNBP	15.61	294.0	94	166.0/102.0	9/21	IS	正
磷酸三正丙酯	TPP	13.76	225.0	85	99.0/183.0	17/5	D ₂₁ -TPP	正
D ₂₁ -磷酸三正丙酯	D ₂₁ -TPP	13.76	246.0	85	150.0/102.0	9/21	IS	正

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE.504236111

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2020
2020年4月1日, 中国出版
5994-1819ZHCN

