

吴孟李, 张琪雨, 吴艳龙, 等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中 39 种药品及个人护理品[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 111-123.

WU M L, ZHANG Q Y, WU Y L, et al. Determination of 39 pharmaceuticals and personal care products in drinking water by solid phase extraction-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 111-123.

固相萃取-高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中 39 种药品及个人护理品

吴孟李^{1,2}, 张琪雨^{1,2,*}, 吴艳龙^{1,2}, 曾志鹏^{1,2}, 胡颖斌^{1,2}, 张祥汉^{1,2}

(1. 国家城市排水监测网珠海监测站, 广东珠海 519000; 2. 珠海市供水与排水治污中心, 广东珠海 519000)

摘要 文章建立了应用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱同时测定生活饮用水中 39 种药品及个人护理品的分析方法。样品经 HLB 固相萃取小柱萃取后, 浓缩直接进高效液相色谱-质谱联用仪进行分析, 以 Agilent PFP 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm) 进行分离, 甲醇-0.1% 甲酸水溶液为流动相梯度洗脱, 采用电喷雾 AJS 离子源正离子 (ESI) 模式扫描, 多反应监测模式 (MRM) 进行检测。结果显示: 39 种药品及个人护理品在 0.05~100 μg/L 的不同线性范围均呈现良好的线性关系 ($r=0.9954\sim0.9999$), 方法检出限为 0.029~1.300 ng/L。39 种药品及个人护理品对生活饮用水实际样品低、中、高 3 个加标水平下的加标回收率分别为 63.0%~123.0%、70.1%~126.0%、78.7%~122.0%, 相对标准偏差分别为 1.4%~19.0%、0.7%~9.3%、0.6%~9.8%。该检测方法实现了普通高效液相色谱质谱仪同时测定 39 种药品及个人护理品且能满足国家标准的精密度和准确度, 具有操作简单、灵敏度高等优点, 适用于生活饮用水中药品及个人护理品的检测。

关键词 固相萃取 液质联用 生活饮用水 药品 个人护理品

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)08-0111-13

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.016

Determination of 39 Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water by Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

WU Mengli^{1,2}, ZHANG Qiyu^{1,2,*}, WU Yanlong^{1,2}, ZENG Zhipeng^{1,2}, HU Yingbin^{1,2}, ZHANG Xianghan^{1,2}

(1. Zhuhai Monitoring Station of National Urban Drainage Monitoring Network, Zhuhai 519000, China;

2. Zhuhai Water Supply and Drainage Pollution Control Center, Zhuhai 519000, China)

Abstract An analytical method for the simultaneous determination of 39 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water using solid-phase extraction, high-performance liquid chromatography, and tandem mass spectrometry was established. After being extracted by HLB solid phase extraction column, the sample was concentrated and directly sent to the high performance liquid chromatography-mass spectrometer for analysis. The Agilent PFP column (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm) was used for separation. Methanol-0.1% formic acid aqueous solution was used as the mobile phase for gradient elution. The electrospray AJS ion source positive ion (ESI) mode was used for scanning, and the multi reaction monitoring mode (MRM) was used for detection. The results showed that 39 PPCPs exhibit good linear relationships within different linear ranges of 0.05~100 μg/L ($r=0.9954\sim0.9999$), and the detection limit of the method was from 0.029 to 1.300 ng/L. The recovery rates of 39 PPCPs for actual samples of drinking water at low, medium, and high spiking levels were 63.0%~123.0%, 70.1%~126.0%, and 78.7%~122.0%, respectively, with relative standard deviations of 1.4%~19.0%, 0.7%~9.3%, and 0.6%~9.8%. This detection method achieves the simultaneous determination of 39 PPCPs using a conventional high-performance liquid chromatography mass spectrometer, and can meet the precision

[收稿日期] 2024-05-15

[基金项目] 广东省自然科学基金项目(2021A1515010365)

[作者简介] 吴孟李(1969—), 男, 高级工程师, 研究方向为供排水与水资源水质、环境保护及智慧水务, E-mail: 1185115427@qq.com。

[通信作者] 张琪雨(1991—), 女, 高级工程师, 研究方向为水质监测与评价, E-mail: 316591416@qq.com。

and accuracy requirements of national standard. It has the advantages of simple operation and high sensitivity, and is suitable for the detection of PPCPs in drinking water.

Keywords solid phase extraction liquid chromatography-mass spectrometry drinking water pharmaceuticals personal care product

水环境是人类赖以生存的基础环境,而药品与个人护理品(PPCPs)是人类生活和生存的必需品^[1]。PPCPs 作为一类新型的污染物,近年来受到广泛关注。它主要包括抗生素、消炎药、激素、心血管及神经系统用药、兽药等,在环境介质及生物体内被广泛检出。我国是一个 PPCPs 生产和消费使用大国。在我国主要的河流,如长江、黄浦江、九龙江、珠江等均有不同程度地检出。而这些河流是我国主要的水源地,直接影响饮用水安全^[2]。PPCPs 在水环境中频繁检出,是一类受到国内外环保部门普遍关注的新污染物。准确掌握水环境中 PPCPs 存在的种类及浓度水平,获取水环境中各类 PPCPs 的基础污染数据,是环境管理部门进行新污染物管控的重要基础^[3]。药品被人吃进肚子后并不会完全被人体吸收,未被吸收的部分就会随着排泄物进入城市污水系统,而外用的护理品则直接通过日常的清洗、游泳等途径排放,甚至把没用完的扔入垃圾堆,如果处理不当的话,它们也会通过渗透等途径进入水体。进入水体的 PPCPs 会通过饮用水和食物危害人体^[4]。

PPCPs 作为一种新污染物日益受到人们的关注。PPCPs 种类繁多,包括各类抗生素、人工合成麝香、止痛药、降压药、避孕药、催眠药、减肥药、发胶、染发剂和杀菌剂等。许多 PPCPs 组分具有较强的生物活性、旋光性和极性,大都以痕量浓度存在于环境中^[5]。兽类医药、农用医药、人类服用医药以及化妆品的使用是其导入环境的主要方式。由于该类物质在被去除的同时也在源源不断地被引入到环境中,人们还将其称为“伪持续性”污染物^[6]。城市污水是一种重要的资源,其处理的好坏将直接影响到人体的健康和受纳水体的水质^[7]。大多数 PPCPs 以原始或被转化形式排入到污水中随污水进入污水处理厂。欧洲和北美都曾有文献^[8-9]报道在城市污水处理厂排放口检测到一定浓度的 PPCPs 和天然雌激素。

2022 年版《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2022)^[10]正式将 PPCPs 的检测方法加入,说

明我国对饮用水中 PPCPs 含量愈发关注,也对水质检测提出了越来越高的要求。目前,检测水中 PPCPs 的方法大多应用超高效液相色谱-串联质谱法,如《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)^[11]中的 PPCPs 检测方法 90.1 则为超高效液相色谱串联质谱法,得益于超高效液相色谱的高柱效,可极大地提高 PPCPs 检测的灵敏度。但超高效液相色谱-串联质谱仪现普及度不高,大多数实验室的液质联用仪只配备了高效液相色谱仪,无法直接应用国标方法开展检测。本方法研究使用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱仪测定饮用水 39 种 PPCPs 均能达到国标方法的灵敏度和检出限,对同行有一定的参考借鉴作用^[12-14]。

1 试验材料和方法

1.1 仪器

高效液相色谱-串联质谱仪(Agilent 1260-6460QQ),AJS ESI 离子源;固相萃取仪(Thermo Scientific, Dionex Autotrace 280);氮吹仪(organomation associates, Inc. N-EVAP 112)。

1.2 试验试剂与耗材

1.2.1 试剂

甲醇(默克,色谱纯);甲酸(默克,质谱纯);纯水(屈臣氏蒸馏水)。39 种 PPCPs 标准溶液:对乙酰氨基酚(100 mg/L)、磺胺醋酰(100 mg/L)、1,7-二甲基黄嘌呤(100 mg/L)、磺胺嘧啶(100 mg/L)、头孢氨苄(100 mg/L)、磺胺吡啶(100 mg/L)、头孢拉定(100 mg/L)、氨苄西林(100 mg/L)、甲氧苄啶(100 mg/L)、磺胺甲基嘧啶(100 mg/L)、磺胺二甲嘧啶(100 mg/L)、奥美普林(100 mg/L)、磺胺对甲氧嘧啶(100 mg/L)、磺胺甲二唑(100 mg/L)、噻菌灵(100 mg/L)、磺胺氯噻嗪(100 mg/L)、磺胺邻二甲氧嘧啶(100 mg/L)、磺胺甲恶唑(100 mg/L)、头孢噻吩(100 mg/L)、磺胺苯吡唑(100 mg/L)、青霉素(100 mg/L)、卡马西平(100 mg/L)、磺胺喹恶啉(100 mg/L)、西诺沙星(100 mg/L)、磺胺间二甲氧嘧啶(100 mg/L)、氟甲喹(100 mg/L)、苯唑西林

(100 mg/L)、氯唑西林(100 mg/L)、脱氢硝苯地平(100 mg/L)、苯海拉明(100 mg/L)、环丙沙星(100 mg/L)、恩氟沙星(100 mg/L)、地尔硫卓(100 mg/L)、恶喹酸(100 mg/L)、泰乐菌素(100 mg/L)、沙拉沙星(100 mg/L)、红霉素(100 mg/L)、氟西汀(100 mg/L)、克拉红霉素(100 mg/L)。

1.2.2 耗材

针孔滤膜为 PES 水相系,孔径为 0.22 μm,直径为 25 mm;采样瓶为 1 000 mL 棕色聚丙烯瓶;一次性注射器容量为 10 mL;容量瓶容量为 10、50、100 mL;HLB 固相萃取柱(200 mg,6 mL)。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件

流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵溶液;流动相 B 为甲醇溶液(0.1% 甲酸);色谱柱为 Agilent PFP 2.7 μm, 21 mm×100 mm;柱温为恒温 35 ℃;流速为 0.4 mL/min;进样量为 2 μL。液相流动相梯度洗脱程序如表 1 所示。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	A	B
0.0	90.0%	10.0%
5.0	0.0	100.0%
12.0	0.0	100.0%
12.5	90.0%	10.0%
19.0	90.0%	10.0%

1.3.2 质谱条件

质谱检测模式为正模式;干燥气温度为 325 ℃,干燥气流速为 6 L/min;鞘气温度为 350 ℃,鞘气流速为 11 L/min;雾化器压力为 0.207 MPa;毛细管电压为 3 500 V;喷嘴电压为 500 V。各目标化合物的母离子、子离子及质谱条件设置如表 2~表 3 所示。

表 2 质谱扫描模式

项目	内容
开始时间	0
扫描模式	MRM
离子源	AJS ESI
增益电压	400 V

表 3 各目标化合物母离子、子离子和质谱条件

Tab. 3 Mother Ions, Daughter Ions, and Mass Spectrometry Conditions of Each Target Compound

化合物名称	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	驻留时间/s	碎裂电压/V	碰撞能/V	离子源模式
对乙酰氨基酚	151.8	92.7	1.5	246	24	正模式
对乙酰氨基酚	151.8	64.9	1.5	246	40	正模式
对乙酰氨基酚 D3	155.1	92.9	1.5	150	22	正模式
对乙酰氨基酚 D3	155.1	64.9	1.5	150	28	正模式
氨苄西林	350.1	160	1.5	110	6	正模式
氨苄西林	350.1	106	1.5	110	12	正模式
卡马西平	237.1	194.1	1.5	146	16	正模式
卡马西平	237.1	193.1	1.5	146	36	正模式
头孢拉定	350.1	158	1.5	192	92	正模式
头孢拉定	350.1	140	1.5	192	52	正模式
头孢拉定	350.1	105.8	1.5	192	20	正模式
头孢噻夫	524	241	1.5	138	12	正模式
头孢噻夫	524	210	1.5	138	20	正模式
头孢氨苄	348	140	1.5	192	100	正模式
头孢氨苄	348	106	1.5	192	100	正模式
头孢氨苄 D5	353.1	179.1	1.5	80	15	正模式
头孢氨苄 D5	353.1	110.9	1.5	80	22	正模式
西诺沙星	263	245	1.5	263	12	正模式
西诺沙星	263	189	1.5	263	28	正模式

(续表3)

化合物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	碎裂电压/V	碰撞能/V	离子源模式
环丙沙星	332.1	314.1	1.5	138	16	正模式
环丙沙星	332.1	245	1.5	138	24	正模式
环丙沙星	332.1	231	1.5	138	36	正模式
环丙沙星 13C3-15	336.1	245	1.5	138	28	正模式
环丙沙星 13C3-15	336.1	235	1.5	138	40	正模式
克拉红霉素	748.5	590.4	1.5	160	18	正模式
克拉红霉素	748.5	158	1.5	160	30	正模式
氯唑西林	436	277	1.5	110	10	正模式
氯唑西林	436	160	1.5	110	6	正模式
脱氢硝苯地平	345	284	1.5	100	25	正模式
脱氢硝苯地平	345	268	1.5	100	25	正模式
地尔硫卓	415.2	178	1.5	100	25	正模式
地尔硫卓	415.2	109	1.5	100	50	正模式
1,7-二甲基黄嘌呤	181	124	1.5	84	20	正模式
1,7-二甲基黄嘌呤	181	69	1.5	84	36	正模式
1,7-二甲基黄嘌呤	256	167	1.5	100	10	正模式
苯海拉明	256	167	1.5	100	10	正模式
苯海拉明	256	152	1.5	100	30	正模式
恩氟沙星	360	342.1	1.5	138	20	正模式
恩氟沙星	360	316.2	1.5	138	16	正模式
红霉素	734.5	576.3	1.5	138	12	正模式
红霉素	734.5	158.1	1.5	138	32	正模式
红霉素	734.5	82.6	1.5	138	76	正模式
红霉素 13C-D3	738.3	162	1.5	300	40	正模式
红霉素 13C-D3	738.3	83	1.5	300	73	正模式
氟甲喹	262	244	1.5	84	16	正模式
氟甲喹	262	202	1.5	84	36	正模式
氟西汀	310.1	148	1.5	93	0	正模式
氟西汀	310.1	91	1.5	93	100	正模式
氟西汀 D5	315.1	153	1.5	84	0	正模式
氟西汀 D5	315.1	94.9	1.5	84	100	正模式
奥美普林	275	123	1.5	100	25	正模式
奥美普林	275	81	1.5	100	40	正模式
苯唑西林	402.1	243.1	1.5	100	8	正模式
苯唑西林	402.1	160	1.5	100	12	正模式
恶喹酸	262	244	1.5	84	16	正模式
恶喹酸	262	216	1.5	84	28	正模式
恶喹酸	262	160	1.5	84	44	正模式
青霉素 G	335.1	176	1.5	90	6	正模式

(续表3)

化合物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	碎裂电压/V	碰撞能/V	离子源模式
青霉素 G	335.1	160	1.5	90	5	正模式
沙拉沙星	386.1	368.1	1.5	138	20	正模式
沙拉沙星	386.1	342.1	1.5	138	16	正模式
沙拉沙星	386.1	299.1	1.5	138	28	正模式
沙拉沙星 D8	394.2	303	1.5	138	28	正模式
沙拉沙星 D8	394.2	274	1.5	138	44	正模式
磺胺醋酰	215.1	156.1	1.5	70	5	正模式
磺胺醋酰	215.1	92	1.5	70	20	正模式
磺胺氯哒嗪	285	156	1.5	100	10	正模式
磺胺氯哒嗪	285	108	1.5	100	25	正模式
磺胺嘧啶	251.1	156	1.5	100	10	正模式
磺胺嘧啶	251.1	108	1.5	100	22	正模式
磺胺间二甲氧嘧啶	311	156	1.5	130	20	正模式
磺胺间二甲氧嘧啶	311	92	1.5	130	30	正模式
磺胺邻二甲氧嘧啶	311.1	92	1.5	120	30	正模式
磺胺甲基嘧啶	265.1	172	1.5	110	12	正模式
磺胺甲基嘧啶	265.1	156	1.5	110	15	正模式
磺胺对甲氧嘧啶	281	156	1.5	110	15	正模式
磺胺对甲氧嘧啶	281	108	1.5	110	25	正模式
磺胺二甲嘧啶	279.1	186.1	1.5	90	6	正模式
磺胺二甲嘧啶	279.1	92	1.5	90	6	正模式
磺胺二甲嘧啶 13C6	285	186	1.5	90	6	正模式
磺胺二甲嘧啶 13C6	285	98	1.5	90	6	正模式
磺胺甲二唑	271.3	156	1.5	100	10	正模式
磺胺甲二唑	271.3	108	1.5	100	22	正模式
磺胺甲恶唑	254.1	156	1.5	100	10	正模式
磺胺甲恶唑	254.1	108	1.5	100	25	正模式
磺胺甲恶唑 13C6	260	162	1.5	84	12	正模式
磺胺甲恶唑 13C6	260	98	1.5	84	28	正模式
磺胺苯吡唑	315	222	1.5	130	15	正模式
磺胺苯吡唑	315	158	1.5	130	30	正模式
磺胺吡啶	250.1	184	1.5	110	15	正模式
磺胺吡啶	250.1	156	1.5	110	10	正模式
磺胺喹恶啉	301.1	156	1.5	110	11	正模式
磺胺喹恶啉	301.1	108	1.5	110	22	正模式
噻菌灵	202	174.9	1.5	130	36	正模式
噻菌灵	202	131	1.5	130	25	正模式
噻菌灵 D4	206	178.9	1.5	130	24	正模式
噻菌灵 D4	206	134.9	1.5	130	32	正模式

(续表3)

化合物名称	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	驻留时间/s	碎裂电压/V	碰撞能/V	离子源模式
甲氧苄啶	291.1	230	1.5	100	20	正模式
甲氧苄啶	291.1	123	1.5	100	20	正模式
甲氧苄啶 13C3	294	231	1.5	100	20	正模式
甲氧苄啶 13C3	294	123	1.5	100	20	正模式
泰乐菌素	916.5	174	1.5	240	42	正模式
泰乐菌素	916.5	101	1.5	240	54	正模式

1.3.3 样品采集与保存

水样采集用棕色玻璃采样瓶作容器。密封避光,0~4℃冷藏保存,保存时间为7d。

1.3.4 固相萃取步骤

量取1L水样,加入5.848g磷酸二氢钾、3.8mL磷酸调节pH值约为2,再加入0.5g乙二胺四乙酸二钠混匀,用HLB固相萃取柱进行富集净化,上样前分别用10mL甲醇和10mL纯水活化平衡固相萃取柱,以6mL/min的流速上样后,用10mL纯水淋洗,在负压下固相萃取柱干燥10min后,用10mL甲醇进行洗脱。水样经0.22μm水相针孔滤膜过滤后,取1mL滤液于2mL进样瓶中。

1.3.5 工作曲线

分别准确移取对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺嘧啶、头孢氨苄、磺胺吡啶、头孢拉定、氨苄西林、甲氧苄啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、奥美普林、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲二唑、噻菌灵、磺胺氯哒嗪、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、头孢噻吩、磺胺苯吡唑、青霉素、卡马西平、磺胺喹恶啉、西诺沙星、磺胺间二甲氧嘧啶、氟甲喹、苯唑西林、氯唑西林、脱氢硝苯地平、苯海拉明、环丙沙星、恩氟沙星、地尔硫卓、恶喹酸、泰乐菌素、沙拉沙星、红霉素、氟西汀、克拉红霉素标准使用液(质量浓度为1mg/L)0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、125.0、200.0、250.0、400.0、500.0、1000.0μL于10mL容量瓶中,加水定容至刻度,得到0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、12.50、20.00、25.00、40.00、50.00、100.00μg/L标准系列溶液。

2 结果和讨论

2.1 色谱条件的优化

本方法使用的液质联用仪中的液相色谱部分非超高效液相色谱,而高效液相色谱柱效远低于超高

效液相色谱,因此须对应调整液相条件以确保目标化合物的灵敏度。本试验色谱条件的优化主要基于液相柱压考虑,选用适用于普通高效液相色谱的色谱柱,试验使用色谱柱型号为安捷伦C18色谱柱120PFPP(100mm×2.1mm,2.7μm),区别于生活饮用水国家标准上HSST3色谱柱(100mm×2.1mm,1.8μm),能满足在高效液相色谱仪的柱压条件。由于色谱柱的改变,流动相条件也对应进行调整:将方法流动相从国标方法的0.1%甲酸水溶液和甲醇,调整为5mmol/L乙酸铵水溶液和0.1%甲酸甲醇溶液,铵离子的加入有助于提高目标物离子的响应。在确保柱压的前提下适当提高流速至0.4mL/min,加快目标物出峰速度。

在梯度淋洗程序上,本方法将淋洗梯度进行调整,在梯度淋洗的前5min一直保持A通道(5mmol/L乙酸铵溶液)的比例至90%,5.0~12.5min时调整B通道(0.1%甲酸甲醇溶液)比例保持100%,在12.5~19.0min再将A通道(5mmol/L乙酸铵溶液)比例加至90%到结束。通过调节不同时间段内不同极性淋洗液的比例,有助于加速各目标化合物的出峰,从而提高检测效率。试验过程中,通过调节流动相的淋洗梯度,先基本保证所有目标物在不同淋洗阶段流出,目标物响应值则通过调节质谱条件进一步优化。经试验,进样量为2μL时,各目标物的响应值均可满足检测要求,图1为39种PPCPs质量浓度为25.0μg/L标准样品色谱质谱图。

2.2 质谱条件的优化

由于色谱条件的改变,质谱条件需进行相应调整。由于流动相加入了铵,可确定质谱使用正模式,其他的基本设置条件未经过太大的调整,试验离子源参数:干燥气温度为230℃,干燥气流速为5L/min;雾化器压力为0.103MPa;毛细管电压为2500V;鞘气温度为350℃,鞘气流速12L/min。标

准方法离子源参数:温度为 150 ℃;脱溶剂温度为 500 ℃;气流量为 1 000 L/h。各目标物的母离子、子离子质量数均通过单标试验结合仪器数据库确定。在初步确认各物质基团质量数范围后,对目标物定性方式进一步细化,即通过单独调整每个物质的碰撞能和碎裂电压以确定最终质量数,有效避免干扰。

2.3 方法评价

2.3.1 方法线性与检出限

按照各目标物的线性范围读取标准系列,以各目标化合物的浓度值为横坐标、响应值为纵坐标进行线性拟合。各目标物的曲线相关系数 r 均大于 0.995,在各浓度范围内线性良好。方法检出限和测定下限试验参考《生活饮用水标准检验方法 第 8

部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)中 90.1 的最低检测质量浓度,将各目标物的标准使用液加入 1 L 纯水中进行配制按照固相萃取程序浓缩至 1 mL,水样经 0.22 μm 水相针孔滤膜过滤后上机进行平行 7 次测定,计算各目标物的方法检出限和测定下限,若计算所得的方法检出限不在配制浓度的 3~5 倍浓度将对配制浓度进行适当调整重新测定,使大多数目标物质符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)检出限测定要求。试验所得各化合物的检出限为 0.029~1.300 ng/L,能够满足生活饮用水痕量浓度样品的检测要求。各目标化合物的校准曲线方程、线性相关系数、线性范围、方法检出限和测定下限如表 4、表 5 所示。

表 4 39 种 PPCPs 的校准曲线方程、线性相关系数和线性范围

Tab. 4 Calibration Curve Equations, Linear Correlation Coefficients and Linear Range of 39 PPCPs

化合物	标准曲线方程	r	线性质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
磺胺醋酰	$y = 5.476\ 604x$	0.999 6	0.05~100.00
1,7-二甲基黄嘌呤	$y = 10\ 582.217\ 625x$	0.998 9	0.5~50.00
磺胺嘧啶	$y = 5.657\ 461x$	0.998 9	0.5~25.00
磺胺吡啶	$y = 7.287\ 931x$	0.998 4	0.2~20.00
头孢拉定	$y = 187.048\ 388x$	0.997 9	1.00~100.00
氨苄西林	$y = 2\ 182.783\ 012x$	0.999 7	10.0~100.00
甲氧苄啶	$y = 38\ 583.882\ 987x$	0.999 6	0.20~25.00
磺胺甲基嘧啶	$y = 3.254\ 725x$	0.997 4	0.20~20.00
磺胺二甲嘧啶	$y = 10\ 613.916\ 774x$	0.998 4	0.20~40.00
奥美普林	$y = 69\ 202.049\ 809x$	0.999 7	0.50~25.00
磺胺对甲氧嘧啶	$y = 2.744\ 028x$	0.999 7	0.20~25.00
磺胺甲二唑	$y = 9\ 388.901\ 240x$	0.997 9	0.05~20.00
噻菌灵	$y = 32\ 270.083\ 723x$	0.999 9	0.05~100.00
磺胺氯哒嗪	$y = 1.835\ 823x$	0.998 4	0.10~20.00
磺胺邻二甲氧嘧啶	$y = 17.003\ 582x$	0.999 6	0.20~50.00
磺胺甲恶唑	$y = 1.541\ 494x$	0.998 9	0.05~20.00
磺胺苯吡唑	$y = 13\ 325.803\ 188x$	0.998 9	0.20~50.00
头孢噻吩	$y = 1\ 131.577\ 041x - 1\ 512.525\ 874$	0.996 9	1.00~50.00
卡马西平	$y = 85\ 324.327\ 810x$	0.999 8	0.05~20.00
磺胺喹恶啉	$y = 6\ 945.985\ 022x$	0.998 9	0.20~20.00
西诺沙星	$y = 2\ 302.382\ 982x$	0.996 4	1.00~40.00
磺胺间二甲氧嘧啶	$y = 50\ 182.475\ 586x + 1\ 199.404\ 568$	0.999 8	0.05~50.00
脱氢硝苯地平	$y = 37\ 037.524\ 271x$	0.997 9	0.05~50.00
环丙沙星	$y = 23\ 531.553\ 583x - 26\ 149.993\ 509$	0.997 9	1.00~50.00
苯海拉明	$y = 155\ 042.525\ 804x$	0.996 9	0.50~100.00
恩氟沙星	$y = 19\ 245.104\ 778x$	0.999 7	0.50~100.00

(续表4)

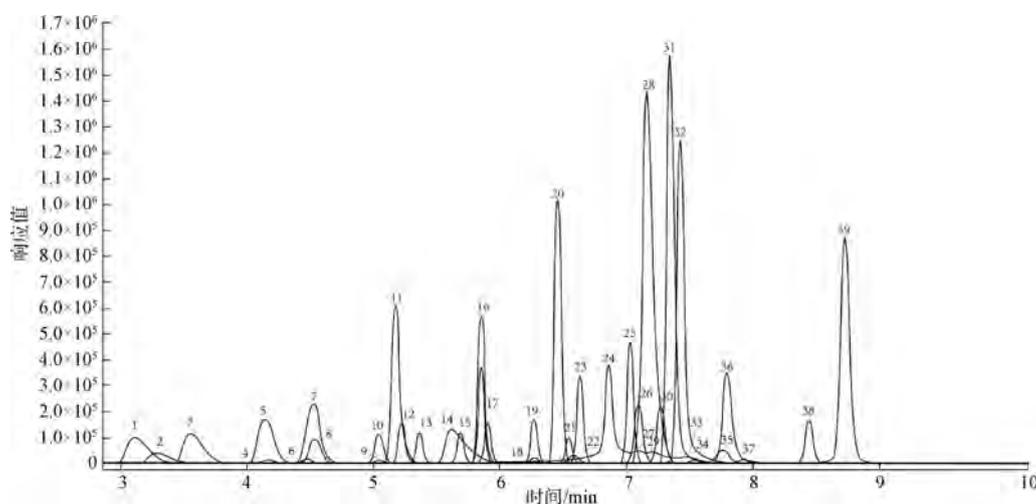
化合物	标准曲线方程	<i>r</i>	线性质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
对乙酰氨基酚	$y = 891.597188x - 130.632330$	0.9969	0.50~20.00
地尔硫卓	$y = 140141.914579x$	0.9989	0.05~100.00
恶唑酸	$y = 122887.652298x - 4153.511851$	0.9997	0.05~25.00
氟甲喹	$y = 232712.682280x$	0.9984	0.05~25.00
泰乐菌素	$y = 8087.316885x$	0.9995	0.50~50.00
沙拉沙星	$y = 31891.733453x$	0.9959	0.50~25.00
红霉素	$y = 964.542497x$	0.9954	2.00~50.00
氟西汀	$y = 16237.005884x$	0.9984	1.00~50.00
克拉红霉素	$y = 91351.800011x$	0.9997	0.05~100.00
头孢氨苄	$y = 93.0195x - 9.019472$	0.9979	0.50~50.00
青霉素	$y = 431.728576x + 112.570094$	0.9979	0.50~50.00
苯唑西林	$y = 321.664715x - 34.200281$	0.9996	0.50~50.00
氯唑西林	$y = 150.205732x - 10.232178$	0.9989	0.50~100.00

表5 39种 PPCPs的检出限和测定下限
Tab. 5 Detection Limit, and Lower Limit of Determination for 39 PPCPs

化合物	检出限测定初始质量 浓度/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	首次测定检出限/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	调整后测定质量浓度/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	方法检出限/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定下限/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
磺胺醋酰	1	1.01	0.5	0.18	0.8
1,7-二甲基黄嘌呤	0.2	0.039	0.5	0.14	0.6
磺胺嘧啶	0.4	/	/	0.11	0.5
磺胺吡啶	0.1	/	/	0.044	0.2
头孢拉定	1	0.14	5	0.81	4
氨苄西林	4	/	/	1.3	6
甲氧苄啶	0.5	0.078	1	0.24	1
磺胺甲基嘧啶	0.2	0.033	0.5	0.15	0.6
磺胺二甲嘧啶	0.2	0.085	0.5	0.16	0.7
奥美普林	0.5	/	/	0.14	0.6
磺胺对甲氧嘧啶	0.2	0.036	0.5	0.15	0.6
磺胺甲二唑	0.1	0.019	0.2	0.041	0.2
噻菌灵	0.5	/	/	0.17	0.7
磺胺氯哒嗪	0.1	0.011	0.2	0.064	0.3
磺胺邻二甲氧嘧啶	0.2	0.026	0.5	0.11	0.5
磺胺甲恶唑	0.1	0.018	0.3	0.083	0.4
磺胺苯吡唑	0.1	0.011	0.5	0.071	0.3
头孢噻吩	1	0.17	1.5	0.44	2
卡马西平	0.2	/	/	0.042	0.2
磺胺喹恶啉	0.2	0.038	0.3	0.084	0.4
西诺沙星	1	/	/	0.32	2
磺胺间二甲氧嘧啶	0.1	0.019	0.2	0.041	0.2

(续表5)

化合物	检出限测定初始质量浓度/(ng·L ⁻¹)	首次测定检出限/(ng·L ⁻¹)	调整后测定质量浓度/(ng·L ⁻¹)	方法检出限/(ng·L ⁻¹)	测定下限/(ng·L ⁻¹)
脱氢硝苯地平	0.1	/	/	0.033	0.2
环丙沙星	1	0.49	0.4	0.089	0.4
苯海拉明	0.2	/	/	0.059	0.3
恩氟沙星	0.4	0.15	0.3	0.14	0.6
对乙酰氨基酚	0.2	/	/	0.043	0.2
地尔硫卓	0.1	0.043	0.05	0.014	0.06
恶喹酸	0.5	0.092	0.8	0.19	0.8
氟甲喹	0.1	/	/	0.029	0.2
泰乐菌素	1	0.40	0.5	0.16	0.7
沙拉沙星	0.4	0.071	0.6	0.16	0.7
红霉素	1	0.15	2	0.66	3
氟西汀	1	/	/	0.26	2
克拉红霉素	0.2	0.038	0.3	0.079	0.4
头孢氨苄	0.5	/	/	0.13	0.6
青霉素	0.5	/	/	0.13	0.6
苯唑西林	1	0.18	2	0.51	3
氯唑西林	4	1.78	1	0.347	2



注:1—磺胺醋酰;2—1,7-二甲基黄嘌呤;3—磺胺嘧啶;4—头孢氨苄;5—磺胺吡啶;6—氨苄西林;7—甲氧苄啶;8—磺胺甲基嘧啶;9—头孢拉定;10—磺胺二甲嘧啶;11—奥美普林;12—磺胺对甲氧嘧啶;13—磺胺甲二唑;14—噻菌灵;15—磺胺氯吡嗪;16—磺胺邻二甲氧嘧啶;17—磺胺甲恶唑;18—头孢噻吩;19—磺胺苯吡啶;20—卡马西平;21—磺胺喹恶啉;22—西诺沙星;23—磺胺间二甲氧嘧啶;24—氟甲喹;25—脱氢硝苯地平;26—环丙沙星;27—青霉素;28—苯海拉明;29—恶喹酸;30—恩氟沙星;31—地尔硫卓;32—氯唑西林;33—对乙酰氨基酚;34—苯唑西林;35—泰乐菌素;36—沙拉沙星;37—红霉素;38—氟西汀;39—克拉红霉素。

图 1 39 种 PPCPs 质量浓度为 25.0 μg/L 标准样品色谱质谱图

Fig. 1 Chromatograms of Standard Samples with Mass Concentration of 25.0 μg/L for 39 PPCPs

2.3.2 精密度

分别准确移取 2.5、8.0、15.0 μL 对乙酰氨基

酚,2、20、80 μL 磺胺醋酰,1、15、30 μL 1,7-二甲基黄嘌呤,1、10、20 μL 磺胺嘧啶,1、5、20 μL 头孢氨

下,1、5、10 μL 磺胺吡啶,1、15、50 μL 头孢拉定,5、15、40 μL 氨苄西林,1、10、20 μL 甲氧苄啶,1、10、20 μL 磺胺甲基嘧啶,1、15、25 μL 磺胺二甲嘧啶,1、15、25 μL 奥美普林,1、10、25 μL 磺胺对甲氧嘧啶,1、8、15 μL 磺胺甲二唑,1、25、50 μL 噻菌灵,1、8、15 μL 磺胺氯哒嗪,1、25、50 μL 磺胺邻二甲氧嘧啶,1、10、20 μL 磺胺甲恶唑,2、15、40 μL 头孢噻吩,1、20、40 μL 磺胺苯吡唑,1、5、20 μL 青霉素,1、10、15 μL 卡马西平,1、10、15 μL 磺胺喹恶啉,1、10、30 μL 西诺沙星,1、15、35 μL 磺胺间二甲氧嘧啶,1、8、15 μL 氟甲喹,1、5、20 μL 苯唑西林,1、5、20 μL 氯唑西林,1、20、40 μL 脱氢硝苯地平,1、25、50 μL 苯海

拉明,1.5、10、50 μL 环丙沙星,1、20、50 μL 恩氟沙星,1、25、50 μL 地尔硫卓,1、15、25 μL 恶唑酸,1、15、25 μL 泰乐菌素,0.5、15.0、50.0 μL 沙拉沙星,10、15、40 μL 红霉素,1、15、30 μL 氟西汀,1、20、40 μL 克拉红霉素标准使用液(质量浓度为1 mg/L)加入1 L 出厂水中,通过固相萃取定容至1 mL,经0.22 μm 水相针孔滤膜过滤后上机测定。低、中、高浓度分别测定6次,计算各生活饮用水加标样品的相对标准偏差(表6),其中低浓度加标相对标准偏差为1.4%~19.0%,中浓度加标相对标准偏差为0.7%~9.3%,高浓度加标相对标准偏差为0.6%~9.8%。

表6 出厂水中各目标化合物的低、中、高浓度加标相对标准偏差

Tab. 6 Relative Standard Deviation of Low, Medium, and High Concentration Spiked Target Compounds in Finished Water

化合物	生活饮用水加标相对标准偏差					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	本试验	国标方法	本试验	国标方法	本试验	国标方法
磺胺醋酰	3.4%	2.2%~11.0%	2.7%	3.5%~17.0%	1.4%	3.0%~13.0%
1,7-二甲基黄嘌呤	4.7%	1.4%~11.0%	2.9%	3.1%~16.0%	2.0%	1.1%~14.0%
磺胺嘧啶	2.3%	2.0%~11.0%	3.2%	3.5%~17.0%	3.1%	3.7%~12.0%
磺胺吡啶	3.4%	2.6%~8.7%	3.6%	2.2%~17.0%	2.4%	2.9%~20.0%
头孢拉定	7.3%	5.2%~27.0%	9.3%	3.0%~15.0%	5.5%	2.6%~11.0%
氨苄西林	7.4%	5.0%~16.0%	5.1%	4.1%~17.0%	2.4%	0.40%~14.00%
甲氧苄啶	5.1%	1.9%~8.5%	0.7%	2.0%~12.0%	1.0%	1.7%~6.8%
磺胺甲基嘧啶	4.9%	3.1%~9.2%	4.6%	2.2%~8.0%	4.1%	2.6%~16.0%
磺胺二甲嘧啶	8.5%	1.9%~9.3%	2.7%	1.7%~16.0%	1.8%	1.0%~13.0%
奥美普林	2.1%	2.4%~8.0%	0.8%	3.5%~15.0%	1.1%	2.1%~8.3%
磺胺对甲氧嘧啶	7.1%	2.7%~12.0%	5.6%	3.9%~16.0%	4.7%	2.1%~12.0%
磺胺甲二唑	7.4%	5.3%~9.8%	3.1%	3.5%~18.0%	1.3%	1.9%~14.0%
噻菌灵	7.4%	3.6%~9.1%	1.1%	2.4%~14.0%	0.8%	1.0%~6.2%
磺胺氯哒嗪	11.0%	3.8%~11.0%	7.1%	2.6%~18.0%	3.5%	1.0%~11.0%
磺胺邻二甲氧嘧啶	5.1%	2.5%~10.0%	4.1%	1.8%~17.0%	4.3%	1.7%~13.0%
磺胺甲恶唑	6.8%	1.6%~6.9%	3.4%	3.3%~12.0%	3.2%	1.2%~5.6%
磺胺苯吡唑	7.9%	3.4%~9.2%	1.8%	1.7%~16.0%	0.9%	2.7%~8.8%
头孢噻吩	9.0%	5.4%~15.0%	4.3%	4.0%~16.0%	4.4%	3.1%~7.9%
卡马西平	2.2%	2.0%~7.3%	2.2%	2.8%~17.0%	0.9%	3.5%~6.0%
磺胺喹恶啉	8.0%	3.5%~11.0%	2.6%	1.7%~16.0%	2.5%	3.5%~12.0%
西诺沙星	12.0%	1.8%~9.8%	7.3%	3.7%~25.0%	9.8%	0.7%~18.0%
磺胺间二甲氧嘧啶	4.0%	2.8%~8.1%	1.3%	1.4%~18.0%	1.4%	3.5%~12.0%
脱氢硝苯地平	3.5%	1.8%~8.1%	1.1%	1.4%~12.0%	0.6%	1.2%~6.5%
环丙沙星	2.3%	6.0%~8.2%	5.9%	6.8%~15.0%	2.9%	2.7%~14.0%

(续表6)

化合物	生活饮用水加标相对标准偏差					
	低浓度		中浓度		高浓度	
	本试验	国标方法	本试验	国标方法	本试验	国标方法
苯海拉明	1.4%	2.2%~20.0%	0.8%	2.8%~19.0%	1.5%	2.9%~17.0%
恩氟沙星	9.0%	1.9%~20.0%	5.6%	4.1%~16.0%	6.5%	1.6%~12.0%
对乙酰氨基酚	19.0%	2.1%~14.0%	5.9%	7.7%~14.0%	6.0%	2.7%~12.0%
地尔硫卓	3.1%	2.2%~11.0%	1.0%	1.7%~16.0%	0.8%	3.4%~12.0%
恶唑酸	1.4%	1.4%~9.5%	6.4%	4.1%~14.0%	4.9%	1.9%~14.0%
氟甲喹	2.8%	1.1%~10.0%	6.3%	3.5%~16.0%	6.4%	2.1%~13.0%
泰乐菌素	6.3%	4.0%~10.0%	2.1%	4.7%~27.0%	2.9%	3.9%~14.0%
沙拉沙星	9.1%	1.7%~13.0%	7.2%	4.4%~16.0%	4.2%	1.7%~7.8%
红霉素	9.3%	1.2%~6.9%	7.2%	3.5%~12.0%	7.8%	2.5%~16.0%
氟西汀	8.9%	2.7%~11.0%	2.6%	1.7%~13.0%	2.4%	4.6%~11.0%
克拉红霉素	2.5%	2.8%~7.7%	1.2%	1.8%~17.0%	0.7%	5.6%~8.3%
头孢氨苄	7.1%	1.1%~14.0%	4.2%	3.4%~11.0%	2.2%	4.9%~17.0%
青霉素 G	8.4%	5.8%~15.0%	9.2%	4.8%~17.0%	5.3%	4.4%~16.0%
苯唑西林	3.6%	4.0%~17.0%	2.3%	3.1%~15.0%	1.6%	1.4%~16.0%
氯唑西林	8.0%	0.60%~26.0%	2.6%	4.5.0%~14.0%	1.2%	3.9%~18.0%

2.3.3 实际水样和回收率

按照 2.3.2 小节精密度测定的配制方法和前处理过程,对珠海市某水厂出厂水样品进行低、中、高浓度加标,各加标样品分别测定 6 次,计算各生活饮

用水的加标回收率(表 7)。各目标物的低浓度加标回收率为 63.0%~123.0%,中浓度加标回收率为 70.1%~126.0%,高浓度加标回收率为 78.7%~122.0%。

表 7 出厂水中各目标化合物的低、中、高浓度加标回收率

Tab. 7 Standard Recovery Rates of Low, Medium, and High Concentrations of Target Compounds in Finished Water

化合物	生活饮用水加标回收率						
	本底浓度	低浓度		中浓度		高浓度	
		本试验	国标方法	本试验	国标方法	本试验	国标方法
磺胺醋酰	ND	102%~111%	91.9%~107.0%	99%~106%	92.7%~116.0%	103%~108%	89.3%~120.0%
1,7-二甲基黄嘌呤	ND	85.7%~98.3%	91.4%~114.0%	83.3%~89.3%	73.4%~118.0%	96.0%~102.0%	77.5%~100.0%
磺胺嘧啶	ND	98.0%~105.0%	74.8%~115.0%	71.3%~77.7%	76.9%~103.0%	88.5%~96.5%	87.8%~109.0%
磺胺吡啶	ND	96.8%~106.0%	101%~109%	112%~122%	87.2%~115.0%	114%~122%	93.2%~111.0%
头孢拉定	ND	99.1%~123.0%	63.2%~114.0%	86.0%~109.0%	87.8%~120.0%	82.6%~95.8%	86.4%~120.0%
氨苄西林	ND	82.8%~102.0%	78.3%~118.0%	78.6%~88.0%	67.6%~114.0%	93.0%~98.8%	80.8%~109.0%
甲氧苄啶	ND	88.4%~102.0%	75.0%~112.0%	109%~111%	80.0%~110.0%	110%~114%	95.7%~116.0%
磺胺甲基嘧啶	ND	96.7%~111.0%	72.0%~114.0%	84.7%~97.9%	65.9%~114.0%	83.5%~94.0%	64.2%~119.0%
磺胺二甲嘧啶	ND	93.8%~113.0%	94.7%~110.0%	84.0%~90.7%	82.8%~113.0%	105%~110%	94.9%~112.0%
奥美普林	ND	98.3%~104.0%	80.3%~103.0%	76.7%~78.0%	67.9%~107.0%	90.4%~93.2%	72.0%~105.0%
磺胺对甲氧嘧啶	ND	96.4%~119.0%	90.7%~117.0%	104%~120%	84.7%~116.0%	86.4%~97.6%	90.8%~109.0%
磺胺甲二唑	ND	92.1%~111.0%	75.0%~117.0%	83.8%~90.5%	82.2%~104.0%	95.3%~98.0%	86.9%~112.0%
噻菌灵	ND	84.8%~99.1%	61.0%~110.0%	90.0%~92.4%	77.5%~110.0%	87.2%~88.6%	72.8%~109.0%

(续表7)

化合物	生活饮用水加标回收率						
	本底 浓度	低浓度		中浓度		高浓度	
		本试验	国标方法	本试验	国标方法	本试验	国标方法
磺胺氯哒嗪	ND	89.9%~118.0%	62.3%~116.0%	70.1%~83.6%	60.0%~103.0%	80.7%~88.0%	63.2%~111.0%
磺胺邻二甲氧嘧啶	ND	99.4%~114.0%	97.1%~120.0%	89.2%~99.6%	88.3%~120.0%	87.0%~97.8%	96.3%~120.0%
磺胺甲恶唑	ND	85.7%~104.0%	73.0%~112.0%	91.8%~101%	86.2%~111.0%	94.0%~100%	85.9%~114.0%
磺胺苯吡唑	ND	88.9%~112.0%	77.6%~111.0%	82.5%~86.0%	82.5%~116.0%	85.5%~87.8%	76.1%~119.0%
头孢噻吩	ND	68.0%~82.0%	68.1%~115.0%	84.0%~92.0%	78.3%~117.0%	83.5%~94.0%	75.9%~114.0%
卡马西平	ND	102%~109%	91.0%~102.0%	84.8%~89.1%	82.8%~109.0%	104%~107%	81.1%~103.0%
磺胺喹恶啉	ND	86.0%~106.0%	80.9%~114.0%	72.3%~76.7%	82.0%~111.0%	97.3%~105%	86.8%~119.0%
西诺沙星	ND	78.9%~105.0%	109%~120%	96.5%~121%	64.7%~114.0%	92.0%~117%	86.4%~110.0%
磺胺间二甲氧嘧啶	ND	91.3%~99.6%	94.3%~115.0%	103%~107%	87.9%~118.0%	94.0%~96.0%	101%~120.0%
脱氢硝苯地平	ND	111%~122%	92.3%~119.0%	102%~105%	93.8%~104.0%	95.8%~97.2%	93.4%~105.0%
环丙沙星	ND	85.3%~87.3%	97.3%~117.0%	73.5%~85.2%	83.7%~118.0%	84.0%~91.0%	73.9%~113.0%
苯海拉明	ND	110%~113%	79.7%~104.0%	101%~102%	77.9%~103.0%	99.2%~103%	76.1%~113.0%
恩氟沙星	ND	71.0%~92.8%	81.2%~108.0%	80.0%~94.5%	69.3%~103.0%	91.8%~105%	83.0%~120.0%
对乙酰氨基酚	ND	73.2%~119.0%	96.7%~116.0%	73.9%~86.5%	87.6%~116.0%	78.7%~94.7%	87.1%~111.0%
地尔硫卓	ND	92.8%~102.0%	91.0%~117.0%	103%~106%	95.1%~108.0%	102%~103%	87.1%~103.0%
恶喹酸	ND	94.5%~98.4%	76.3%~124.0%	76.7%~92.7%	66.3%~104.0%	79.6%~91.2%	73.1%~106.0%
氟甲唑	ND	84.1%~91.3%	85.7%~115.0%	72.5%~84.0%	71.5%~105.0%	80.0%~91.3%	81.2%~114.0%
泰乐菌素	ND	77.9%~92.5%	76.1%~112.0%	96.7%~103%	62.5%~123.0%	94.0%~101%	80.2%~124.0%
沙拉沙星	ND	83.6%~103.0%	90.0%~115.0%	75.3%~93.3%	75.9%~98.9%	94.6%~107	67.7%~119.0%
红霉素	ND	72.7%~90.8%	103%~120%	103%~126%	89.7%~120.0%	84.5%~103%	98.7%~120.0%
氟西汀	ND	84.6%~108.0%	84.7%~122.0%	86%~92%	81.9%~108.0%	86.0%~91.3%	87.0%~113.0%
克拉红霉素	ND	92.7%~99.1%	81.6%~113.0%	108%~112%	67.4%~118.0%	100%~102%	69.9%~98.4%
头孢氨苄	ND	96.6%~117.0%	78.4%~120.0%	85.6%~95.2%	83.8%~120.0%	97.0%~102%	81.2%~112.0%
青霉素G	ND	72.7%~92.0%	71.6%~101.0%	87.4%~110%	68.0%~79.0%	103%~117%	66.7%~80.8%
苯唑西林	ND	84.0%~92.0%	83.5%~117.0%	107%~114%	76.1%~113.0%	105%~110%	81.4%~110.0%
氯唑西林	ND	63.0%~77.2%	69.7%~120.0%	83.5%~88.8%	80.9%~116.0%	109%~112%	65.3%~109.0%

3 结论

本方法使用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱同时测定生活饮用水中39种PPCPs,样品经HLB固相萃取小柱萃取后,浓缩直接进液相色谱-质谱联用仪进行分析,以Agilent PFP色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm)进行分离,以5 mmol/L乙酸铵水溶液和0.1%甲酸甲醇溶液为流动相梯度洗脱,采用电喷雾AJS ESI离子源正离子模式扫描,多反应监测模式(MRM)进行检测。结果显示:39种PPCPs在0.05~100.00 μg/L的不同线性范围均呈

现良好的线性关系($r=0.9954\sim0.9999$),方法检出限为0.029~1.300 ng/L。39种PPCPs对生活饮用水实际样品低、中、高3个加标水平下的加标回收率分别为63.0%~123.0%、70.1%~126.0%、78.7%~122.0%,相对标准偏差分别为1.4%~19.0%、0.7%~9.3%、0.6%~9.8%。该检测方法实现了普通高效液相色谱质谱仪同时测定39种PPCPs且能基本满足国家标准的精密度和准确度,具有操作简单、灵敏度高等优点,适用于生活饮用水中PPCPs的检测。

参 考 文 献

- [1] 江静,周清时. 水环境中 PPCPs 的危害与分析检测方法研究进展[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(6): 62-63.
JIANG J, ZHOU Q S. Research progress on the harm of PPCPs in water environment and analysis and detection methods[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2021, 2(6): 62-63.
- [2] 刘敏,殷浩文,顾国强,等. 水源及饮用水中个人护理品及药品(PPCPs)的环境与健康风险评估[C]. 青岛:持久性有机污染物论坛 2018 暨化学品环境安全大会论文集, 2018.
LIU M, YIN H W, GU G Q, et al. Environmental and health risk assessment of personal care products and drugs (PPCPs) in water sources and drinking water [C]. Persistent Organic Pollutants Forum 2018 and Chemical Environmental Safety Conference, 2018.
- [3] 孙慧婧,张蓓蓓,崔冬妮,等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中 11 大类 145 种药品和个人护理品[J]. 色谱, 2024, 42(1): 24-37.
SUN H J, ZHANG B B, CUI D N, et al. Determination of 145 pharmaceuticals and personal care products in eleven categories in water by ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(1): 24-37.
- [4] 付正伟,朱峰,霍宗利,等. HPLC-MS/MS 测定水中 52 种药品及个人护理品[J]. 中国给水排水, 2023, 39(4): 127-138.
FU Z W, ZHU F, HUO Z L, et al. Determination of 52 pharmaceuticals and personal care products in water by HPLC-MS/MS[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(4): 127-138.
- [5] 冉韵竹,齐维晓,李静,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 13 种药品与个人护理品[J]. 环境化学, 2018, 37(2): 255-263.
RAN Y Z, QI W X, LI J, et al. Simultaneous determination of 13 pharmaceuticals and personal care products in water using UPLC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2): 255-263.
- [6] 张艳. 城市污水处理厂中药品及个人护理品的去除研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(7): 193-195.
ZHANG Y. Research on removal of PPCPs in municipal wastewater treatment plant [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(7): 193-195.
- [7] 赵迎新,王亚舒,季民,等. 吸附法去除水中药品及个人护理品(PPCPs)研究进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(6): 1-5.
ZHAO Y X, WANG Y S, JI M, et al. Research progress in the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption method [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(6): 1-5.
- [8] 李晓琳,李建云,张旭辉,等. 昆明市 5 个水厂饮用水中药品及个人护理品污染现状调查[J]. 现代预防医学, 2019, 46(21): 4021-4025.
LI X L, LI J Y, ZHANG X H, et al. Pollution of drugs and personal nursing products in drinking water of five waterworks, Kunming[J]. Modern Preventive Medicine, 2019, 46(21): 4021-4025.
- [9] 刘晓晖,卢少勇,王炜亮,等. 环境中药品和个人护理品的复合污染风险[J]. 环境监测管理和技术, 2016, 28(2): 10-13.
LIU X H, LU S Y, WANG W L, et al. Combined pollution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, 28(2): 10-13.
- [10] 国家市场监督管理总局,中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京:中国标准出版社, 2022.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [11] 国家市场监督管理总局,中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标: GB/T 5750.8—2023[S]. 北京:中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards examination methods for drinking water—Part 8: Organic indices: GB/T 5750.8—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [12] 马春晓,张克峰,王珊,等. 有序介孔碳吸附去除水中抗生素的应用研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 52-60.
MA C X, ZHANG K F, WANG S, et al. Research progress of application of ordered mesoporous carbon in adsorption of antibiotics removal in water[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 52-60.
- [13] 曹荣玉,汤庆会,余沛芝,等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定水中四环类抗生素[J]. 净水技术, 2019, 38(7): 23-26, 59.
CAO X Y, TANG Q H, YU P Z, et al. Rapid determination of tetracyclic antibiotics in water by UPLC-MS/MS [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(7): 23-26, 59.
- [14] 张静,张晓岚,蔡佳男,等. 抗生素在给水厂中的去除及其对水质的影响研究综述[J]. 净水技术, 2022, 41(1): 23-30.
ZHANG J, ZHANG X L, CAI J N, et al. Review of research on antibiotics removal and effects on water quality in waterworks [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(1): 23-30.