



采用直接进样 LC-MS/MS 检测环境水及饮用水中的阿莫西林

孙晓靖, 朱怀恩

AB SCIEX, 上海, 中国

引言

2014年12月25日, 央视报道, 我国部分地表水中抗生素含量惊人, 全国主要河流的部分点位中都检出了抗生素。我国北方某医药股份公司外排污水中抗生素含量达到53000多纳克每升, 是自然水体中浓度的上万倍。由于很多江河是城市的饮用水源地, 居民家中的饮用水里也有抗生素被检出。在华东某省首府, 检测居民自来水发现阿莫西林含量为8纳克每升。该市水务供应商回应称, 其供水水质完全达到国家生活饮用水水质标准的106项指标。但现行的饮用水检测标准并不会查抗生素。因此, 将抗生素检测纳入饮用水检测标准, 已是摆在大家面前亟待解决的一个重要问题。

由于地表水、饮用水中抗生素含量相对较低, 对仪器的检测灵敏度要求非常高。大多数实验室现有检测方法需要对大量水样进行富集和净化, 方可用于大部分液相色谱/质谱系统分析。而常规液液萃取或固相萃取法富集过程不仅费时费力, 还可能对环境造成二次污染, 一次分析需要耗时数天。更麻烦的是, 一旦使用萃取和富集方法, 会导致整体回收率非常低, 已经超过了方法学对检测准确度所能容忍的最差下限。

本文采用高灵敏度的 AB SCIEX Triple Quad 5500 液质联用系统对环境水直接进样分析, 省去了繁琐的前处理富集过程。一次样品分析仅需要几分钟时间, 就可测得水样中数个纳克每升级别的阿莫西林含量。

实验内容

仪器设备和试剂

AB SCIEX Triple Quad 5500 液质联用系统

乙腈 (色谱纯)、甲醇 (色谱纯)

超纯水 (电阻 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)

MRM 离子对信息:

表 1. 化合物 MRM 离子对信息

名称	Q1	Q3
阿莫西林	366	114 208

标准溶液的配制

称取 10mg 阿莫西林标准品粉末溶于 10mL 超纯水中, 得到 1mg/mL 标准品储备液, 再用超纯水逐级稀释至 2ng/L、5ng/L、10ng/L、20ng/L 和 50ng/L。

样品处理

江河湖泊的水源水中含有沙土或其他固体颗粒物。将样品转移至离心管内, 高速离心5分钟 (转速12000转/分钟), 取上层清液过 0.22 μm 水相滤膜, 得到样品上机液。

结果与讨论

灵敏度

实验中取阿莫西林标准品溶液, 用超纯水逐级稀释, 取 2ng/L 浓度标准溶液测得的数据计算信噪比, 得到此时阿莫西林的信噪比为 63.1, 如图1所示。

线性关系

通过上述方式稀释得到的阿莫西林标准品溶液 2ng/L、5ng/L、10ng/L、20ng/L、50ng/L 和 100ng/L, 采集数据绘制标准曲线。如图 1 中所示, 阿莫西林标准品的回归方程 $y=381.61756x+210.59632$, 线性相关系数 $r>0.999$ 。

重复性

取浓度为 2ng/L 的阿莫西林标准溶液重复6次, 得到色谱峰面积的相对标准偏差为7.03%, 如图1所示。

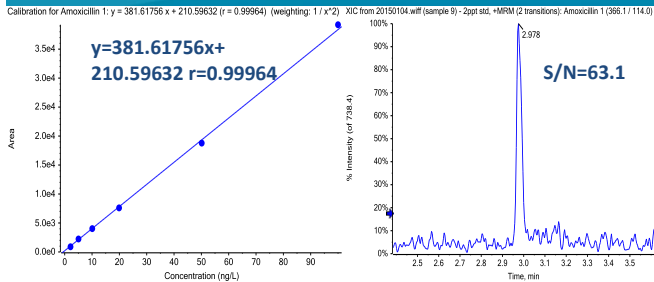


表 2. 方法回收率结果

	样品	样品+标	标准品	回收率	样品浓度
A	1553.0	3514.0	2119.0	92.5%	4.0
B	5674.0	12440.0	7491.0	90.3%	16.8

Component Name	Actual Concentration	Num. Values	Mean	Standard Deviation	Percent CV
Amoxicillin 1	2	6 of 6	9.996e2	7.031e1	7.03

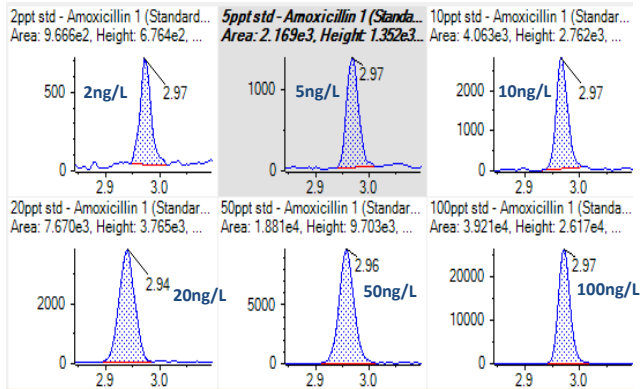


图1. 阿莫西林标准品的灵敏度、线性和重复性

结论

本实验中采用直接进样的方式对水样中的阿莫西林进行检测。借助 AB SCIEX 公司的 Triple Quad 5500 液质联用系统的高灵敏度，无需繁琐的前处理富集过程，直接进样检测，完全达到了检测下限的苛刻要求。同时，一次分析仅需要几分钟的时间，大大的减少了分析时间并提高工作效率。

样品中阿莫西林的测定

对某地表水来源的6个样品分别进样测定，均检出阿莫西林，其含量在5ng/L以上。

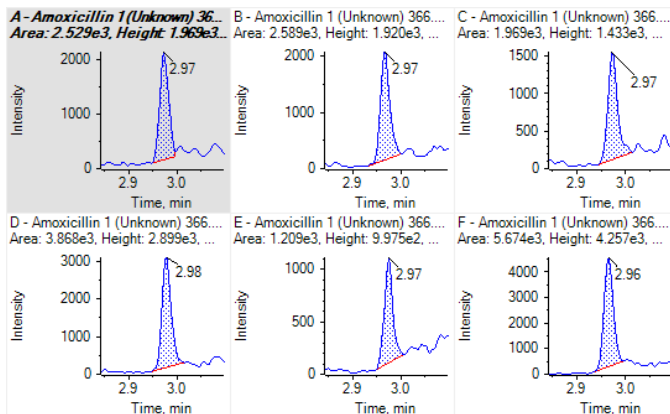


图2. 6个样品中阿莫西林色谱峰

回收率计算

在以上样品中任选了 A、B 两个样品，分别添加 5ng/L 和 20ng/L 标准品溶液，计算检测方法的回收率（以面积计），见表 2。