

基于Online SPE-SCIEX质谱联用系统对水中近600种PPCPs及农药进行快速筛查和定量

A Rapid Screening and Quantitative Online-SPE- LC-MS/MS Method of nearly 600 PPCPs and Pesticide Residues in Water

柯帆, 程龙, 杨总, 刘冰洁

Ke Fan, Chen Long, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX China

Key words: LC-MS/MS; Online SPE; PPCPs; Pesticide Residues

引言

随着工业化与城市化进程的不断深入, 药物及个人护理品 (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs) 和农药残留作为新型环境污染物, 已对全球水环境安全构成严重威胁。PPCPs 包含抗生素、激素、精神类药物等多种化合物, 它们通过医疗废水、农业径流等途径进入水环境后, 即使在纳克级 (ng/L) 的超低浓度下, 仍可能经食物链产生生物富集, 引发内分泌干扰效应和抗生素抗性基因扩散等生态风险。与此同时, 农药残留 (如有机磷类、拟除虫菊酯类) 因其使用范围广、残留周期长, 对水生生物及人类健康带来长期潜在危害。

在检测技术方面, 传统方法多依赖固相萃取 (SPE) 等离线前处理步骤, 存在操作繁琐、耗时长、有机溶剂消耗大等局限, 难以适应大规模水样高通量筛查的实际需求。近年来, 液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 技术凭借其高灵敏度和多目标物同步分析能力, 已成为环境污染物分析的主流手段。然而, 传统LC-MS/MS系统需与离线SPE联用, 不仅流程复杂, 且增加了人为误差的风险。在此背景下, 在线固相萃取 (Online SPE) 技术通过将SPE柱与液相色谱系统直接耦合, 实现了从样品前处理、分离到检测的全流程自动化, 显著提升了分析效率, 并降低了溶剂消耗。

本方案整合了Online SPE技术的高效自动化前处理能力与SCIEX三重四极杆质谱系统的高灵敏度和抗基质干扰性能, 通过系统优化色谱柱类型、流动相组成和梯度洗脱程序, 构建了一套适用于环境水中近600种PPCPs及农药残留物的快速筛查与精准定量分析体系。



图1. SCIEX Triple Quad™质谱串联珂睿在线SPE液相系统

方案优势 (Online SPE-SCIEX LC-MS/MS系统)

本方案整合了珂睿在线固相萃取 (Online SPE) 技术的自动化前处理优势与SCIEX三重四极杆质谱的高灵敏度检测能力, 形成了一套高效可靠的分析体系。整体方案具有以下突出特点:

- 1. 一体化全自动分析:** 将复杂的样品前处理和仪器分析步骤整合到全自动平台, 实现了从“样品瓶到报告”的全流程自动化, 显著提升了工作效率, 同时有效减少了人为操作误差。
- 2. 高通量覆盖:** 方案检测范围广泛, 不仅覆盖生态环境部发布的最新环境监测标准中所列化合物, 还扩展至多种日常排放的PPCPs (如抗生素、减肥药、激素、精神类药物、心血管药物、降糖药、解热镇痛药等) 和常见农药残留, 具备优异的多类型污染物同步筛查能力。

3. 高灵敏度检测：方法灵敏度卓越，超过80%的目标化合物方法检出限（MDL）可达1 ng/L或更低水平，完全满足现行相关环境标准及科研领域对痕量污染物的检测需求。

4. 方法稳健，结果可靠：经系统方法学验证，本方法在线性、精密密度与准确度等关键指标上表现优异，具有良好的重复性与可靠性，能够确保检测数据的准确与可信。

实验方法

1. 液相方法（正模式）：

色谱柱：Phenomenex Luna Omega Polar C18（3.0 μm , 3.0mm $\times$ 100 mm）

在线固相萃取柱：Oasis® HLB Direct Connect HP 20 μm （2.1mm $\times$ 30 mm）

针外壁清洗液：甲醇

P1泵流动相 A相：纯水 B相：甲醇

P2泵流动相 A相：水（0.1%甲酸+1 mM甲酸铵） B: 乙腈

表1. P1泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	2.0	95	5
8	2.0	95	5
8.1	2.0	5	100
18	2.0	5	100
18.1	2.0	95	5
20	2.0	95	5

表2. P2泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	0.6	90	10
2	0.6	90	10
3	0.6	70	30
13	0.6	30	70
14	0.6	5	95
17	0.6	5	95
17.1	0.6	90	10
20	0.6	90	10

柱温：40°C

洗脱程序：

表3. 阀切换程序

Time(min)	阀门状态
0.0	A
1.5	B
10.0	A

2. 液相方法（负模式）：

色谱柱和在线固相萃取柱同正模式

针外壁清洗液：甲醇

P1泵流动相 A相：纯水 B相：甲醇

P2泵流动相 A相：水（0.5 mM氟化铵） B: 乙腈

柱温：40°C

洗脱程序：

表1. P1泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	2.0	95	5
10	2.0	95	5
10.1	2.0	5	95
18	2.0	5	95
18.1	2.0	95	5
20	2.0	95	5

表2. P2泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	0.6	90	10
1.5	0.6	90	10
2	0.6	70	30
11	0.6	5	95
14	0.6	5	95
14.1	0.6	90	10
20	0.6	90	10

表3. 阀切换程序

Time(min)	阀门状态
0.0	A
1.5	B
7	A

3. 质谱方法:

离子源: ESI源

扫描模式: MRM (离子对见附表1)

源气参数:

Curtain gas (psi): 35CAD gas: medium

Ionspray voltage (V): 5500/-4500Temperature(°C): 450

Ion source gas1 (psi): 55Ion source gas2 (psi): 60

结果与讨论

1. 提取离子流色谱图

图2展示了本方案在正、负模式下混合标准溶液的目标化合物提取离子流色谱图 (XIC), 体现了系统在复杂多组分分析中的良好分离性能。

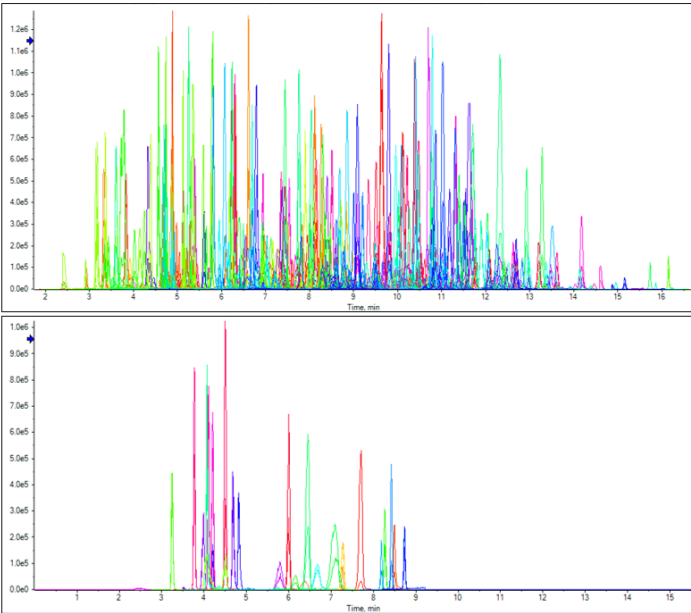


图2. 化合物提取离子流图 (上: 正模式; 下: 负模式)

2. 灵敏度

在灵敏度方面, 如图3 所示, 本方法对近600种PPCPs及农药化合物的检测能力优异: 超过80%的目标化合物方法检测限 (MDL) 可低至1 ng/L及以下, 且在5 ng/L的浓度水平下, 高达95%的化合物可被准确检出。

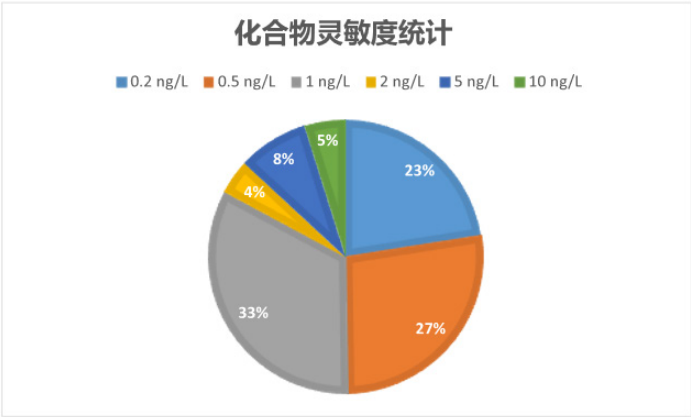


图3. 化合物灵敏度情况统计

3. 线性和精密度

采用空白基质样本配置标准曲线进行测试, 结果显示: 各目标物在相应浓度范围内均呈现良好的线性关系 (图4)。为考察方法的精密度, 平行配置了6份浓度为1 ng/L的基质加标样品进行连续进样分析。结果表明, 绝大多数化合物的峰面积相对标准偏差 (RSD) 在10%以内 (图5), 体现了该方法优异的稳定性和基质耐受性。

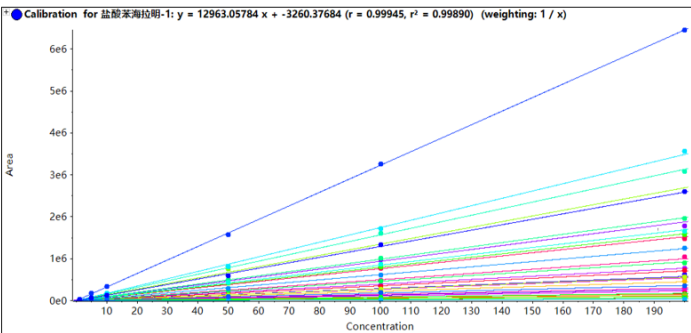


图4. 部分PPCPs的线性关系 (1-200 ng/L)

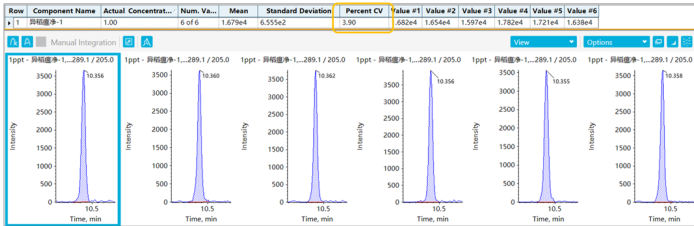


图5. 基质加标1 ng/L浓度并连续进样6针，异稻瘟宁的峰面积稳定

总结

本实验基于Online SPE-SCIEX三重四极杆系统优异的灵敏度，建立了近600种PPCPs及农药的筛查、定量检测方法，实验显示，大部分化合物具有优异的灵敏度，可达到pg级别的检出浓度，同时具有良好的线性，能提供准确的定量结果，为环境水体监测领域提供了一个强大、高效、可靠的技术工具。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36586-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017
官方微信: [SCIEX-China](#)