

《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》国家标准

(征求意见稿)

编制说明

全国生化检测标准化技术委员会

深圳市计量质量检测研究院

2024年10月

一、工作简况（包括任务来源与项目编号、标准主要起草单位、协作单位、主要起草人、简要起草过程）

（一）任务来源

根据全国生化检测标准化技术委员会关于下达《2024年第二批推荐性国家标准计划》的通知（生检标[2024]9号）要求，深圳市计量质量检测研究院作为牵头单位承担《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》标准的制定工作，项目编号为20240916-T-469。

（二）项目承担单位、起草人

1、项目承担单位

本标准起草承担单位为_____等单位负责标准文本的起草工作，同时参与单位负责前期方法结果比对、配合牵头单位收集样本并对样本进行方法适用性研究。方法验证单位有深圳海关食品检验检疫中心、江苏张家港海关综合技术中心、深圳市罗湖区疾病预防控制中心、深圳市通量检测科技有限公司、深圳市龙岗区疾病预防控制中心等5家单位。

2、起草人及主要工作

主要起草人为：_____。起草人员负责标准制定工作的组织、协调，相关资料的查阅、收集，检测方法研究及方法学验证，标准文本及编制说明的起草、撰写，标准制定期间多次组织召开研讨会，通过电子邮件、传真等方式，征集、整理和归纳相关的意见和建议。

（三）简要起草过程

深圳市深检集团医学检验实验室、深圳市计量质量检测研究院作为牵头单位，组织相关单位负责收集相关的国内外法规和检测方法标准，与各参与单位通过分析、梳理、整合、研讨的方式确定实验方案及技术路线，继而开展验证、完善及建立相关方法学研究工作，建立基于液相技术和质谱技术测定手性氨基酸的方法；研究探讨试验过程中发现的问题，对得到的数据结果进行汇总，形成氨基酸生化试剂、动物血清、动物组织中26对游离手性氨基酸含量的检测方法草案。组织5家不同水平的检测机构对建立的方法进行验证实验，并进一步对分析条件和文本内容进行完善，最终形成《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》标准文本及编制说明送审稿。

二、与我国有关法律法规和其他标准的关系

因 D 构型氨基酸 (D-AA) 与 L 构型氨基酸 (L-AA) 具有相同的分子量、原子间的连接和键距, 从而导致测定技术有一定的困难, 目前国内还没有相应的国家标准或行业标准。有关氨基酸检测的国家标准均针对的是非手性氨基酸检测, 目前国内应用包括《GB 5009.124-2016 食品安全国家标准 食品中氨基酸的测定》、《GB/T 30987-2020 植物中游离氨基酸的测定》、《GB/T 18246-2019 饲料中氨基酸的测定》、《T/CBFIA 04001-2019 食品加工用氨基酸》等标准可进行非手性氨基酸检测, 高通量准确检测多种氨基酸的 D、L-构型也有较大的市场需求。

三、国外有关法律、法规和标准情况的说明

检索国内外手性氨基酸的方法, 未找到相关检测标准。但是, 氨基酸的检测在各个工业生产和科研领域应用广泛, 如应用国际标准化组织颁布的《ISO 4214:2022 奶和乳制品 婴儿和成人/童营养配方和乳制品中氨基酸的测定》、《ISO 17180:2013 动物饲料 商用氨基酸产品和预混合物中赖氨酸、蛋氨酸和苏氨酸的测定》、《ISO 13903:2005 动物饲料 氨基酸含量的测定》以及欧洲标准化委员会颁布的《EN ISO 17180-2013 动物饲料 商业氨基酸产品和预制混合物中的赖氨酸,蛋氨酸和苏氨酸的测定》、《EN ISO 13903-2005 动物饲料.氨基酸含量的测定》、《EN 12742:1999 水果和蔬菜汁 自由氨基酸含量的测定 液相色谱法》等国际标准进行非手性氨基酸的测定。

四、标准的制(修)订与起草原则

1. 标准制定的总体原则

本标准的编写制定过程中以提高测试方法的选择性、精密度、检测限、准确度和分析效率为总原则, 反映科学技术的先进成果和先进经验。在标准的制定过程中严格遵循国家有关方针、政策、法规和规章, 标准的编写规则及表述按照 GB/T 1.1-2020 的要求编写。在标准制定过程中力求做到: 技术内容的叙述正确无误; 文字表达准确、简明、易懂; 标准的构成严谨合理; 内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

本标准编制遵循“先进性、实用性、统一性、规范性”的原则, 尽可能与国际通行标准接轨, 注重标准的可操作性, 严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分: 标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第 4 部分: 试验方法标准》的

要求，参照《食品安全国家标准工作程序手册》进行编写。

标准的重要内容包括有：范围、原理、试剂和材料（包括：试剂、试剂配制、标准品、标准溶液配置）、仪器和设备、分析步骤（试样的制备、试样处理、仪器参考条件、标准曲线的制作和试样溶液的测定），分析结果的表述，精密度和其它共八项内容。样品采用直接提取法提取后，经 N- α -(5-氟-2,4-二硝基苯基)-L-丙胺酰胺衍生后，高效液相色谱串联质谱法进行测定。该方法精密度高、准确性好，能满足氨基酸生化试剂、动物血清、动物组织中手性氨基酸的测定需求。

2. 标准范围确定的原则

本文件规定了采用柱前衍生高效液相色谱串联质谱法检测 D-/L-丙氨酸、D-/L-丝氨酸、D-/L-脯氨酸、D-/L-缬氨酸、D-/L-苏氨酸、D-/L-半胱氨酸、D-/L-亮氨酸、D-/L-异亮氨酸、D-/L-天冬酰胺、D-/L-天冬氨酸、D-/L-谷氨酰胺、D-/L-谷氨酸、D-/L-组氨酸、D-/L-苯丙氨酸、D-/L-精氨酸、D-/L-色氨酸、D-/L-赖氨酸、D-/L-鸟氨酸、D-/L-瓜氨酸、D-/L-羟脯氨酸、D-/L- α -氨基己二酸、D-/L-磷酸丝氨酸、D-/L-犬尿氨酸、D-/L-2-氨基丁酸、D-/L-甲硫氨酸和 D-/L-酪氨酸的高通量测定方法。使用了 14 种同位素内标（L-丙氨酸- $^{13}\text{C}_3$ 、L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$ 、L-天冬氨酸- $^{15}\text{N}_2$ 、L-谷氨酰胺- $^{15}\text{N}_2$ 、L-谷氨酸- $^{15}\text{N}_2$ 、L-谷氨酸- $^{13}\text{C}_5,^{15}\text{N}$ 、L-亮氨酸- D_3 、L-赖氨酸- $^{15}\text{N}_2$ 、L-鸟氨酸- D_6 、L-苯丙氨酸- D_5 、L-脯氨酸- D_3 、L-丝氨酸- $^{13}\text{C}_3,^{15}\text{N}$ 、L-色氨酸- $^{13}\text{C}_{11},^{15}\text{N}_2$ 、L-天冬酰胺- $^{15}\text{N}_2$ ），标准物质和内标的信息见表 1。

本文件适用于氨基酸生化试剂、动物血清、动物组织中上述游离手性氨基酸含量的高通量测定。

表 1 52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS 号	分子式	相对分子质量	采购来源
1	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	153-94-6	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	89.09	天津阿尔塔
2	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	56-41-7			天津阿尔塔
3	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	348-67-4	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$	119.12	天津阿尔塔
4	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	72-19-5			天津阿尔塔
5	L-丝氨酸	L-Serine	L-Ser	351-50-8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$	105.09	天津阿尔塔
6	D-丝氨酸	D-Serine	D-Ser	56-45-1			天津阿尔塔
7	L-脯氨酸	L-Proline	L-Pro	312-84-5	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$	115.13	天津阿尔塔

8	D-脯氨酸	D-Proline	D-Pro	147-85-3			天津阿尔塔
9	L-精氨酸	L-Arginine	L-Arg	74-79-3	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	174.2	天津阿尔塔
10	D-精氨酸	D-Arginine	D-Arg	157-06-2			天津阿尔塔
11	L-赖氨酸	L-Lysine	L-Lys	56-87-1	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	146.19	天津阿尔塔
12	D-赖氨酸	D-Lysine	D-Lys	923-27-3			天津阿尔塔
13	L-半胱氨酸	L-Cysteine	L-Cys	13441-51-5	C ₃ H ₇ NO ₂ S	121.16	天津阿尔塔
14	D-半胱氨酸	D-Cysteine	D-Cys	52-90-4			天津阿尔塔
15	L-酪氨酸	L-Tyrosine	L-Tyr	673-06-3	C ₉ H ₁₁ NO ₃	181.19	天津阿尔塔
16	D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	60-18-4			天津阿尔塔
17	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	632-20-2	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165.19	天津阿尔塔
18	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	63-91-2			天津阿尔塔
19	L-谷氨酸	L-Glutamic acid	L-Glu	1783-96-6	C ₅ H ₉ NO ₄	147.13	天津阿尔塔
20	D-谷氨酸	D-Glutamic acid	D-Glu	56-86-0			天津阿尔塔
21	L-谷氨酰胺	L-Glutamine	L-Gln	6893-26-1	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	146.14	天津阿尔塔
22	D-谷氨酰胺	D-Glutamine	D-Gln	56-85-9			天津阿尔塔
23	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	L-Asp	2058-58-4	C ₄ H ₇ NO ₄	133.1	天津阿尔塔
24	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	D-Asp	56-84-8			天津阿尔塔
25	L-天冬酰胺	L-Asparagine	L-Asn	923-27-3	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	132.12	天津阿尔塔
26	D-天冬酰胺	D-Asparagine	D-Asn	70-47-3			天津阿尔塔

	胺						
27	L-甲硫氨酸	L-Methionine	L-Met	5959-95-5	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149.21	天津阿尔塔
28	D-甲硫氨酸	D-Methionine	D-Met	63-68-3			天津阿尔塔
29	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	556-02-5	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	204.23	天津阿尔塔
30	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	73-22-3			天津阿尔塔
31	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	319-78-8	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿尔塔
32	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	72-18-4			天津阿尔塔
33	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	921-01-7	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131.17	天津阿尔塔
34	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	61-90-5			天津阿尔塔
35	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	328-38-1	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131.17	天津阿尔塔
36	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	73-32-5			天津阿尔塔
37	L-组氨酸	L-Histidine	L-His	338-69-2	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155.15	天津阿尔塔
38	D-组氨酸	D-Histidine	D-His	71-00-1			天津阿尔塔
39	L-鸟氨酸	L-Ornithine	L-Orn	41617	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.16	天津阿尔塔
40	D-鸟氨酸	D-Ornithine	D-Orn	70-26-8			天津阿尔塔
41	L-犬尿氨酸	L-Kynurenine	L-Kyn	344-25-2	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃	208.2	天津阿尔塔
42	D-犬尿氨酸	D-Kynurenine	D-Kyn	2922-83-0			天津阿尔塔
43	L-2-氨基己二酸	L-2-Aminoadipic acid	L-Aad	2584-71-6	C ₆ H ₁₁ NO ₃	161.16	天津阿尔塔
44	D-2-氨基己二酸	D-2-Aminoadipic acid	D-Aad	1118-90-7			天津阿尔塔
45	L-2-氨基	L-2-Aminobutyric	L-Dab	640-68-6	C ₄ H ₉ NO ₂	103.12	天津阿尔塔

	丁酸	acid					
46	D-2-氨基 丁酸	D-2-Aminobutyric acid	D-Dab	1492-24-6			天津阿尔塔
47	L-磷酸丝 氨酸	L-O-Phosphoserine	L-Sop	407-41-0	C ₃ H ₈ NO ₆ P	185.07	天津阿尔塔
48	D-磷酸丝 氨酸	D-O-Phosphoserin e	D-Sop	73913-63-0			天津阿尔塔
49	L-瓜氨酸	L-Citrulline	L-Cit	2623-91-8	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₃	175.19	天津阿尔塔
50	D-瓜氨酸	D-Citrulline	D-Cit	372-75-8			天津阿尔塔
51	4-羟基-L- 脯氨酸	L-Hydroxyproline	L-Hyp	16682-12-5	C ₅ H ₉ NO ₃	131.13	天津阿尔塔
52	4-羟基-D- 脯氨酸	D-Hydroxyproline	D-Hyp	51-35-4			天津阿尔塔
53	L-天冬氨 酸- ¹³ C ₄	L-Aspartic acid- ¹³ C ₄	L-Asp- ¹³ C ₄		¹³ C ₄ H ₇ NO ₄	137.14	天津阿尔塔
54	L-丙氨酸 - ¹³ C ₃	L-Alanine- ¹³ C ₃	L-Ala- ¹³ C ₃	100108-77- 8	¹³ C ₃ H ₇ NO ₂	92.12	天津阿尔塔
55	L-丝氨酸 - ¹³ C ₃ , ¹⁵ N	L-Serine- ¹³ C ₃ , ¹⁵ N	L-Ser- ¹³ C ₃ , ¹⁵ N	202407-34- 9	¹³ C ₃ H ₇ ¹⁵ NO ₃	109.13	天津阿尔塔
56	L-脯氨酸 -D ₃	L-Proline-D ₃	L-Pro-D ₃	65807-22-9	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	天津阿尔塔
57	L-亮氨酸 -D ₃	L-Leucine-D ₃	L-Leu-D ₃	87828-86-2	C ₆ H ₁₃ NO ₂	134.19	天津阿尔塔
58	L-天冬酰胺- ¹⁵ N ₂	L-Asparagine- ¹⁵ N ₂	L-Asn- ¹⁵ N ₂	748757-99- 5	C ₄ H ₈ ¹⁵ N ₂ O ₃	134.12	上海化工研 究院
59	L-天冬氨 酸- ¹⁵ N ₂	L-Aspartic acid- ¹⁵ N ₂	L-Asp- ¹⁵ N ₂	-	C ₄ H ₇ ¹⁵ NO ₄	135.1	天津阿尔塔
60	L-谷氨酰胺	L-Glutamine- ¹⁵ N ₂	L-Glu- ¹⁵ N ₂	204451-48-	C ₅ H ₁₀ ¹⁵ N ₂ O ₃	148.16	天津阿尔塔

	胺- ¹⁵ N ₂			9			
61	L-谷氨酸 - ¹³ C ₅ , ¹⁵ N	L-Glutamic acid- ¹³ C ₅ , ¹⁵ N	L-Glu- ¹³ C ₅ , ¹⁵ N	-	¹³ C ₅ H ₉ ¹⁵ NO ₄	153.18	中国计量院
62	L-苯丙氨 酸-D ₅	L-Phenylalanine-D 5	L-Phe-D ₅	56253-90-8	C ₉ H ₁₁ NO ₂	170.22	天津阿尔塔
63	L-精氨酸 - ¹⁵ N ₄	L-Arginine- ¹⁵ N ₄	L-Arg- ¹⁵ N ₄	-	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	178.24	上海化工研 究院
64	L-色氨酸 - ¹³ C ₁₁ , ¹⁵ N ₂	L-Tryptophan- ¹³ C ₁₁ , ¹⁵ N ₂	L-Trp- ¹³ C ₁₁ , ¹⁵ N ₂	202406-50- 6	¹³ C ₁₁ H ₁₂ ¹⁵ N ₂ O ₂	204.22	天津阿尔塔
65	L-鸟氨酸 -D ₆	L-Ornithine-D ₆	L-Orn-D ₆	1331908-61 -2	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	138.16	天津阿尔塔
66	L-赖氨酸 - ¹⁵ N ₂	L-Lysine- ¹⁵ N ₂	L-Lys- ¹⁵ N ₂	-	C ₆ H ₁₄ ¹⁵ N ₂ O ₂	148.19	天津阿尔塔

3. 检测方法选择的依据

手性氨基酸由于其分子大小及分子式一样，在常规色谱柱上的保留行为一致，因此非手性分离监测系统往往难以分离，通常需要衍生化反应处理。采用手性衍生化试剂，可经反应生成理化性质差异较大的非对映异构体衍生物，从而显著降低后续的分选测定难度，可在常规的非手性分离系统中得到有效的分离。从国内文献分析方法来看，手性氨基酸的分析技术主要有超临界流体色谱、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法等，液相色谱-串联质谱法是当前手性氨基酸分析的主流方法，具有定量准确，定量线性范围宽，灵敏度高特点被广泛应用。目前文献报道过的用于氨基酸类化合物的衍生试剂包括邻苯二甲酰(OPA)+手性巯基试剂、异硫氰酸苯酯、丹磺酰氯、Marfey 试剂等，但大部分手性衍生试剂具有一定局限性，包括手性分离效果较差，衍生物性质不稳定等。其中 Marfey 试剂与氨基酸生成的衍生物稳定，具有衍生操作简便等优点，鉴于目前我国并未制定关于氨基酸衍生试剂中手性氨基酸的检测方法，属于该领域的空缺。因此，为顺利开展和规范氨基酸衍生试剂、动物血清、动物组织中手性氨基酸的检验工作，亟需制定该标准方法。

五、方法研究报告

1. 方法研究目的

1.1 标准的使用范围

本标准规定了氨基酸生化试剂、动物血清、动物组织包括 L-氨基酸纯品试剂、D-氨基酸纯品试剂、稳定同位素标记氨基酸内标试剂、单品氨基酸原料和复合氨基酸原料中 26 种手性氨基酸的柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法，研究的主要目的在于建立既适应当前氨基酸生化试剂、动物血清、动物组织质量控制的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

1.2 方法的特性指标要求

- (1) 回收率要求：本方法在拟定条件下目标化合物回收率在 90~110%之间。
- (2) 精密度：本方法在拟定条件下实验室内平行样品测试结果相对标准偏差小于 10%。

2、方法原理

样品经过直接提取后，与 Marfey 试剂发生衍生化反应，采用液相色谱-三重四极杆质谱法进行检测。根据保留时间和特征离子定性，外标法定量。衍生原理见图 1 所示。

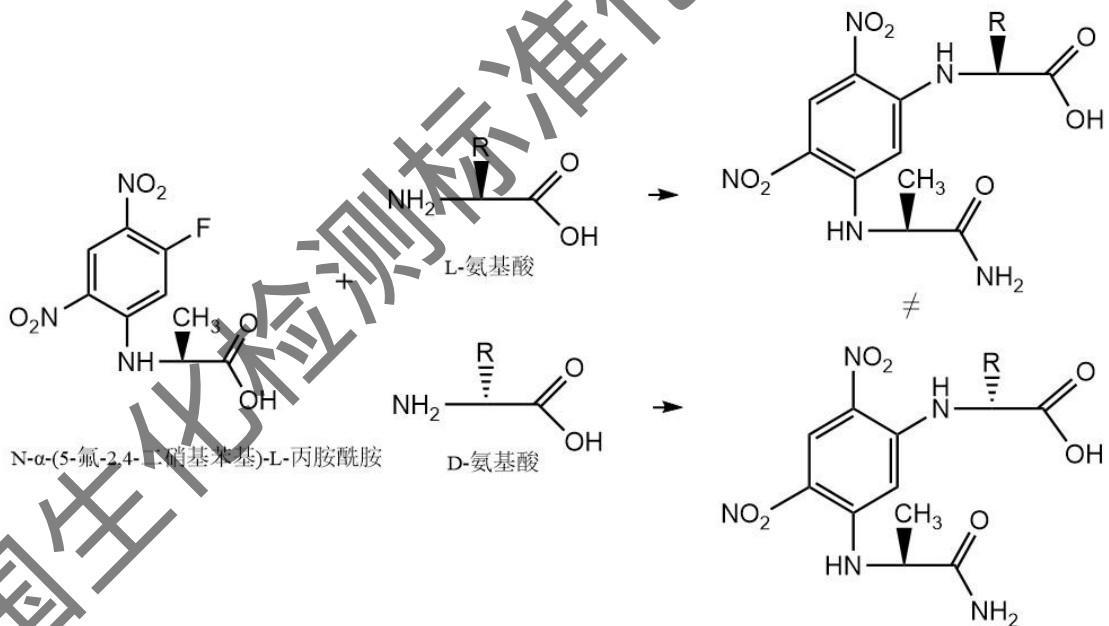


图 1 衍生试剂与氨基酸的反应原理图

3. 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

3.1 实验用水

新制备的蒸馏水或去离子水。使用前需经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时

间 区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物低于方法检出限。一般制备后的新制备实验用水能满足空白试验要求，试验用水需放置在不含有有机物的房间，用时制备。

3.2 试剂

3.2.1 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

3.2.2 乙腈 (C₂H₃N)：色谱纯。

3.2.9 甲酸 (CH₂O₂)：色谱纯。

3.2.3 醋酸 (C₂H₄O₂)：色谱纯。

3.2.4 乙酸铵 (C₂H₇NO₂)：色谱纯

3.2.5 丙酮 (C₃H₆O)：分析纯。

3.2.10 磺基水杨酸 (C₇H₆O₆S)：分析纯，CAS 号：5965-83-3。

3.2.6 三乙胺 (C₆H₁₅N)：分析纯。

3.2.7 盐酸：ρ = 1.19 g/ml，优级纯。

3.2.8 N-α-(5-氟-2,4-二硝基苯基)-L-丙胺酰胺 (Marfey's reagent, FDAA)：CAS 号：95713-52-3。

4. 仪器和设备

4.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配置电喷雾离子源 (ESI)。

4.2 浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪以及其它性能相当的浓缩装置。

5. 样品前处理

5.1 蛋白沉淀试剂的优化

大部分游离氨基酸都属于亲水化合物，极性较大，为提高样品的提取效率，在反应体系中衍生试剂用量与样本用量比例和衍生时间不变的情况下，分别比较 0.1 mol/L 盐酸水和 10%磺基水杨酸水溶液对于氨基酸原料中游离氨基酸的提取效果。根据图 2 的结果展示，使用 10%磺基水杨酸水溶液提取后，整体而言，使用 10%磺基水杨酸水溶液的提取效率更高。因此，实验选择 10%磺基水杨酸水溶液作为氨基酸生化试剂的提取溶剂。

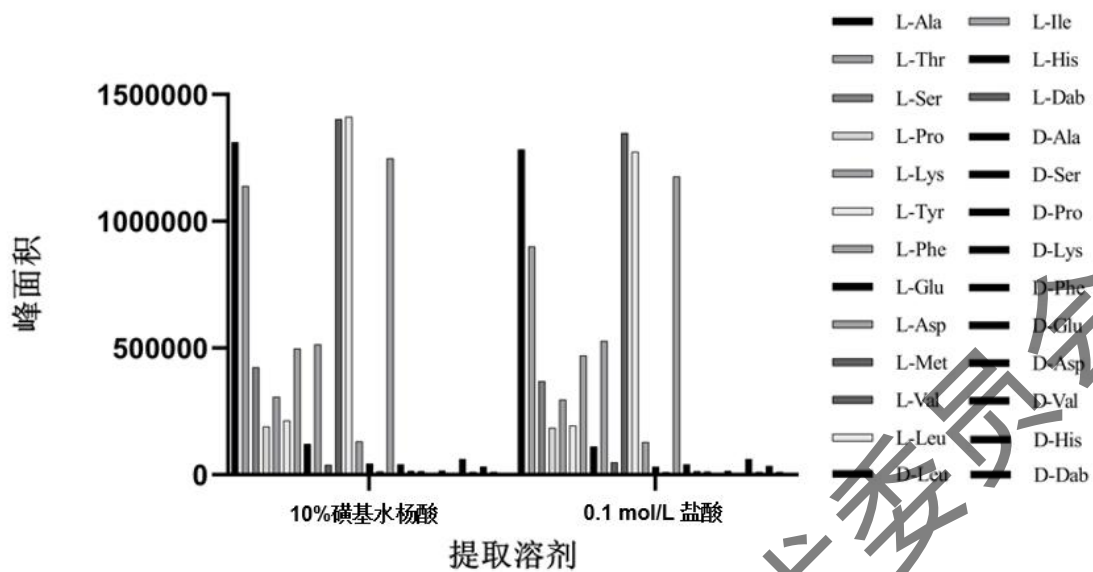


图 2 不同提取溶剂对手性氨基酸的提取效率 (n=3)

5.2 提取溶剂的优化

样品的前处理提取方法采用 10%磺基水杨酸水溶液在甲酸水作为溶剂的环境中提取氨基酸。磺基水杨酸是一种常用的蛋白质沉淀剂，也用于提取游离氨基酸。其原理是磺基水杨酸与游离氨基酸形成稳定的络合物，在酸性条件下通过沉淀的方式将络合物分离出来，最终通过适当的去除剂得到单个的游离氨基酸。这种方法具有选择性好、效率高、操作简单且适用范围广的特点，适用于多种类型的蛋白质和氨基酸的提取和分离。衍生方法采用的是 FDAA（1-氟-2-4-二硝基苯基-5-L-丙氨酸酰胺）Marfey 衍生试剂其衍生原理如图 3。

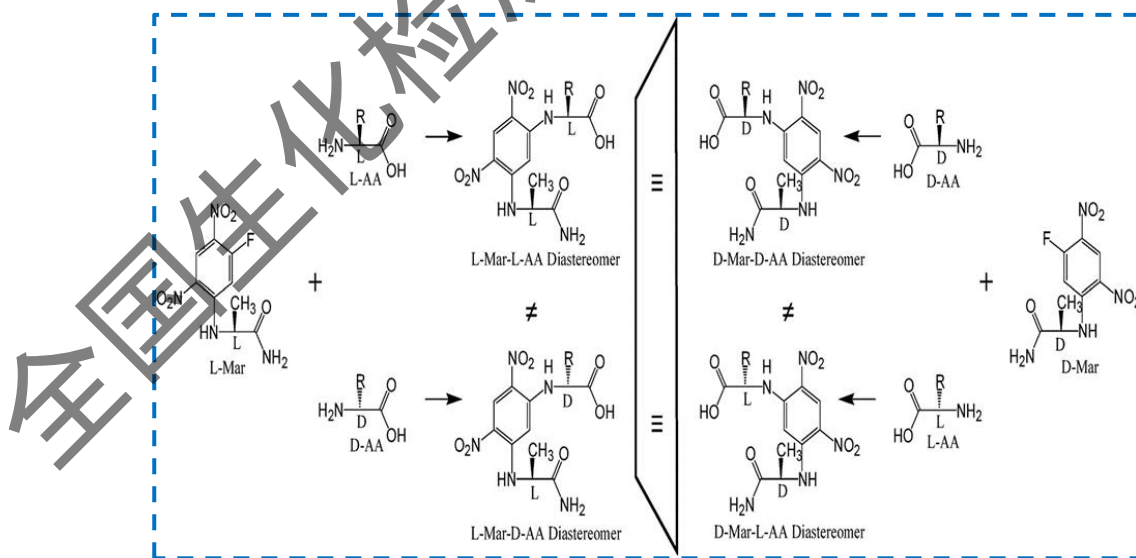


图 3 Marfey 's reagent 在 37 °C 的碱性条件下，不经外消旋，与 L-和 D-氨基酸的 α -氨基反应生成非对映异构体

据文献报道，常用的氨基酸提取试剂还有 80%甲醇溶液、80%乙腈溶液，故针对氨基酸提取试剂进行测试，探究 80%甲醇溶液、80%乙腈溶液、0.1%甲酸水溶液对氨基酸的初步提取效果。部分氨基酸差异结果表 2。

表 2 部分有差异的氨基酸的回收率均值 (n=3)

	甲醇提取回收率 (%)	乙腈提取回收率 (%)	0.1%甲酸水提取回收率 (%)
D-氨基己二酸	66.7	54.6	80.7
D-天冬酰胺	77.0	40.5	80.1
D-苏氨酸	48.9	29.4	75.7
D-正缬氨酸	50.6	26.4	83.0
D-犬尿氨酸	59.3	37.5	80.3
D-异亮氨酸	53.5	46.2	81.6
D-赖氨酸	70.1	50.3	91.8
D-酪氨酸	53.1	49.4	83.1

从上述实验部分回收率有差异的氨基酸比对可以看出，0.1%甲酸水作为溶剂提取的效果最佳，回收率基本能达到 80%以上，而 80%甲醇和 80%乙腈作溶剂提取的效果较差，回收率没有 0.1%甲酸水提取的高，因此最终提取溶剂选择 0.1%甲酸水。

5.3 样品前处理方法确定

5.3.1 液体样品前处理确定

液体样品包括细胞培养液和血清。确定液体样品前处理方法：准确移取 100 μL 液体样本，分别加入 10 μL 2500ppb 内标和 10 μL 10%磺基水杨酸后加入 380 μL 0.1%甲酸水定容至 500 μL 涡旋混匀后超声 15min，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 18000r 离心机离心 15min 取 50 μL 上清液，待衍生。

5.3.2 固体样品前处理确定

固体样品包括细胞培养基、复合氨基酸粉和动物组织。确定固体样品前处理方法：称取约 25mg 固体样本，分别加入 10 μL 2500ppb 内标、10 μL 10%磺基水杨酸和 180 μL 0.1%甲酸水后加入两颗钢珠振荡研磨仪研磨 3min，加入 300 μL 0.1%磺基水杨酸涡旋混匀后超声 15min，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 18000r 离心机离心 15min 取 50 μL 上清液，待衍生。

5.4 衍生条件的优化

精密吸取上述待衍生溶液 50 μL (5.3.1、5.3.2) 置于 1.5 mL 离心管中，加入衍生试剂 FDAA (1.0 mg/mL) 溶液 100 μL ，加入 50 μL 0.05 mol/L 三乙胺溶液，涡旋混匀，拧紧管盖并采用封口膜密封，置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中反应 16 h，取出后加入 50 μL 0.1 mol/L 醋酸溶液，

150 μ L 10%乙腈水溶液，涡旋混匀后转移至进样小瓶待测定。

5.4.1 衍生试剂浓度的选择

衍生试剂的浓度对反应的效果有着直接的影响，当衍生试剂浓度过低时，反应不完全，难以准确测定样品中的氨基酸含量，因此，需要确保衍生试剂足量，以获得最佳的检测效果。其他条件保持不变，分别对 0.5、1.0、3.0、6.0、10.0 mg/mL FDAA 进行比较。结果如图 3 所示，样品中氨基酸的峰面积在 FDAA 浓度为 1.0 mg/mL 时达到最大值，继续加大衍生试剂浓度，峰面积也保持稳定，因此选择衍生试剂的浓度为 1.0 mg/mL。

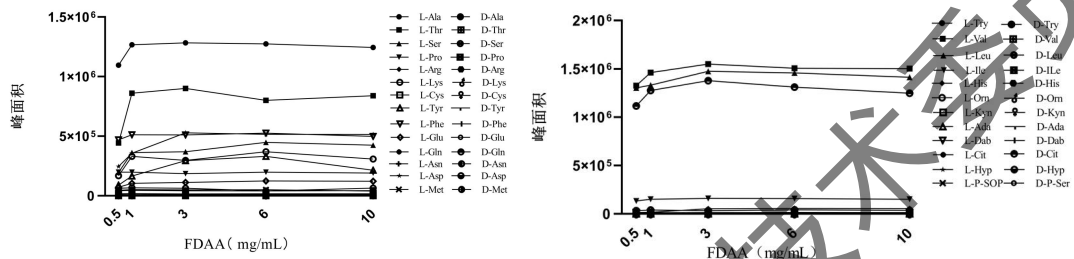


图 3 不同衍生试剂用量下样品中氨基酸峰面积变化 (n=3)

5.4.2 衍生温度选择

合适的反应温度可以提高反应效率，取得最佳的检测效果。本实验比较衍生温度 25 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C 和 70 $^{\circ}$ C 时的峰面积。结果表明 (图 4)，部分氨基随着衍生温度的变化，峰面积无明显差别；D-丙氨酸在温度为 40 $^{\circ}$ C，峰面积达到峰值，继续升温时，峰面积也保持稳定；L-缬氨酸和 L-亮氨酸在 40 $^{\circ}$ C 时峰面积达到峰值，继续升温时，峰面积下降，综合考虑，最终选择 40 $^{\circ}$ C 作为最佳衍生温度。

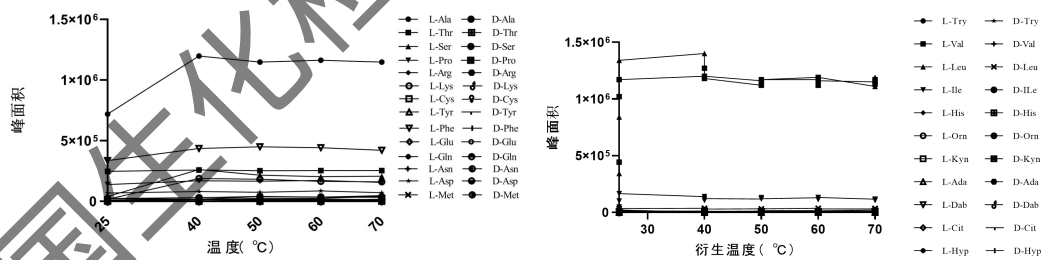


图 4 不同衍生温度下样品中氨基酸峰面积变化 (n=3)

5.4.3 衍生时间的选择

优化衍生时间的主要目的是为了使衍生反应充分，从而提高反应的选择性和灵敏度。FDAA 与氨基酸反应的速率较慢，本实验分别比较了 8 h、12 h、14 h、16 h 和 20 h 衍生时间。实验结果显示，衍生时间在 8~20 h 时，随着衍生时间的延长，样品中氨基酸的峰面积呈现上升趋势，并在 16 h 达到峰值，再继续延长衍生时间时，峰面积不再继续增加，故判

断最佳的衍生时间为 16 h（图 5）。

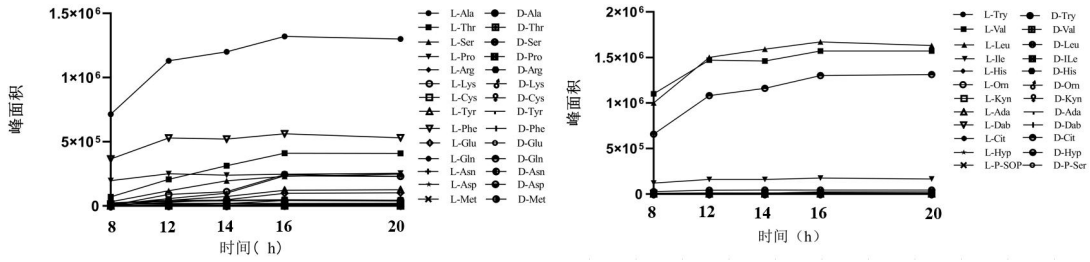


图 5 不同时间下样品中氨基酸峰面积变化 (n=3)

5.4.4 三乙胺溶液浓度的选择

三乙胺溶液主要为衍生过程提供一个比较合适的碱性反应环境，其最适浓度尤为重要。实验比三乙胺浓度在 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mol/L（图 14）条件下样品中的手性氨基酸含量变化。结果表明，三乙胺溶液浓度在 0.05 mol/L 时，衍生效果最佳。三乙胺浓度在 0.01-0.05 mol/L 时，衍生反应可能没有完全正常进行。浓度 > 0.05 mol/L 之后，样品中的手性氨基酸的含量有下降趋势。因此三乙胺溶液浓度选择 0.05 mol/L 作为实验条件。

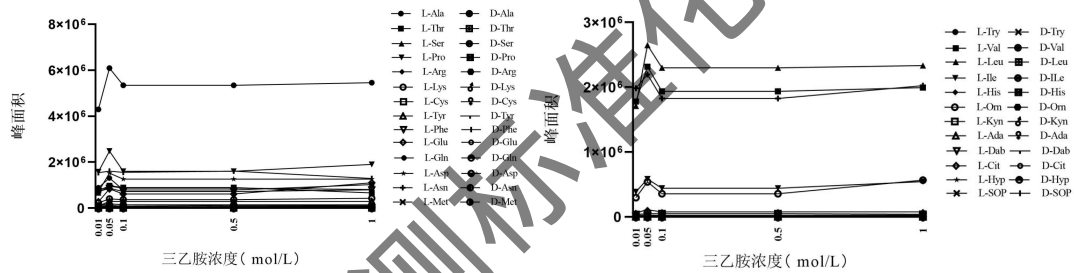


图 6 三乙胺溶液浓度下手性氨基酸含量变化 (n=3)

5.4.5 醋酸终止试剂的选择

醋酸的作用是终止衍生反应，以复合氨基酸粉为对象，实验探究了不同浓度 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L 条件下，测定样品实际含量变化。结果显示（图 7），在醋酸溶液浓度为 0.01-0.1 mol/L 时，样品中的手性氨基酸的浓度逐渐上升，在 0.1 mol/L 时，达到峰值，随着醋酸浓度的上升，L-亮氨酸和 L-丙氨酸浓度呈下降趋势，其它类型氨基酸浓度不再继续上升。因此醋酸溶液浓度选择 0.1 mol/L 作为实验条件。

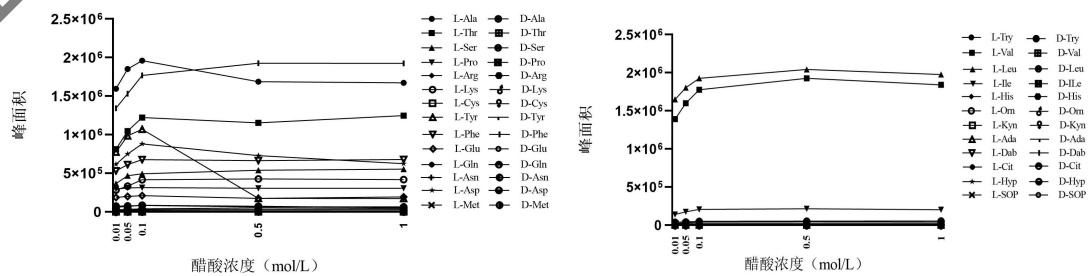


图 7 不同醋酸溶液浓度下样品中手性氨基酸的测定情况 (n=3)

6. 优化仪器分离条件

6.1.1 色谱柱的选择

实验发现, 采用 FDAA 为衍生化试剂, 酸性氨基酸如天冬氨酸和谷氨酸的分离度较差。实验分别考察 ACQUITY UPLC BEH Phenyl (2.1×100 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC BEH C18 (3.0×100 mm, 1.7 μm)、Phenomenex Kinetex F5 (4.6×250 mm, 5 μm) 等三种色谱柱的分离效果, 从图 8、图 9 和图 10 可见分离效果。结果表明: 不同填料不同品牌色谱柱分离度和响应灵敏度均存在差异。Phenomenex Kinetex F5 色谱柱分离效果最好, 能完全实现 26 种手性氨基酸的分离, 峰形对称且尖锐。

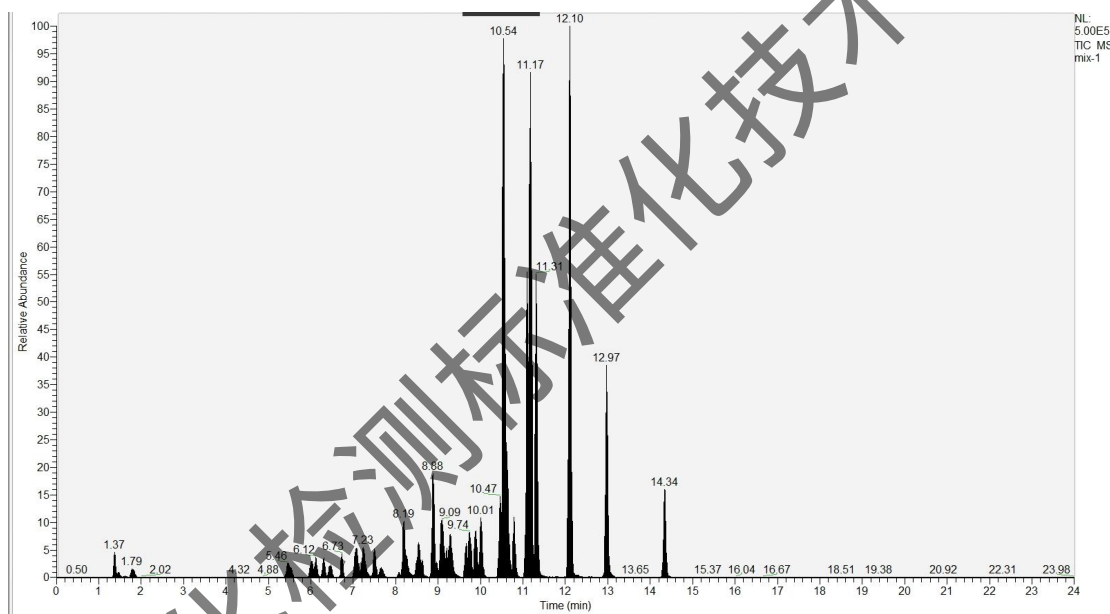


图 8 ACQUITY UPLC BEH Phenyl 柱 (2.1×100 mm, 1.7 μm)

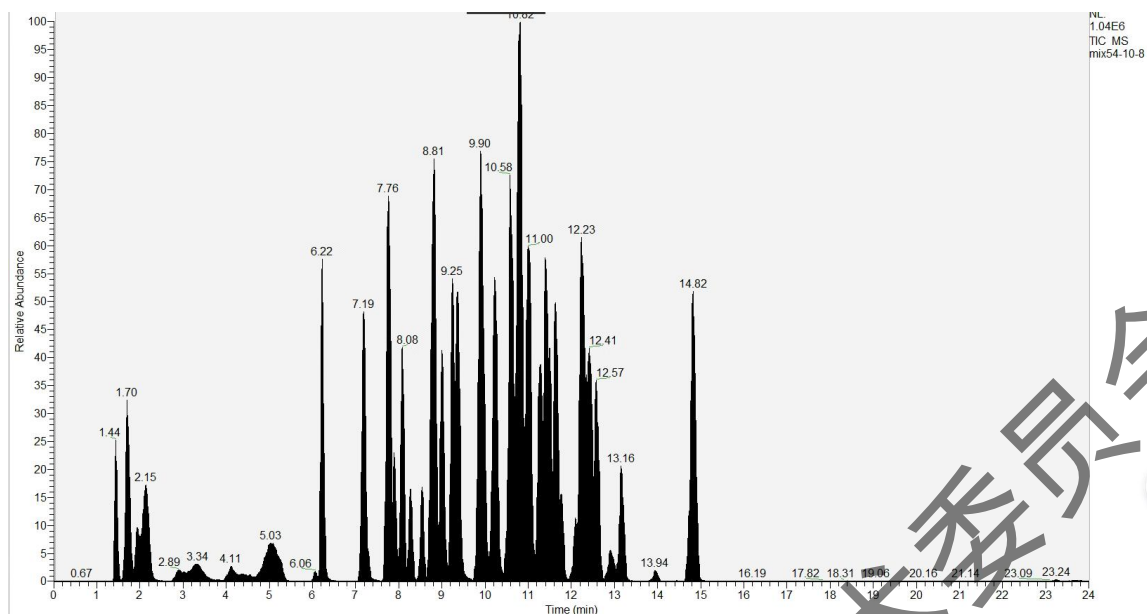


图 9 ACQUITY UPLC BEH C18 柱 (3.0×100 mm, 1.7 μm)

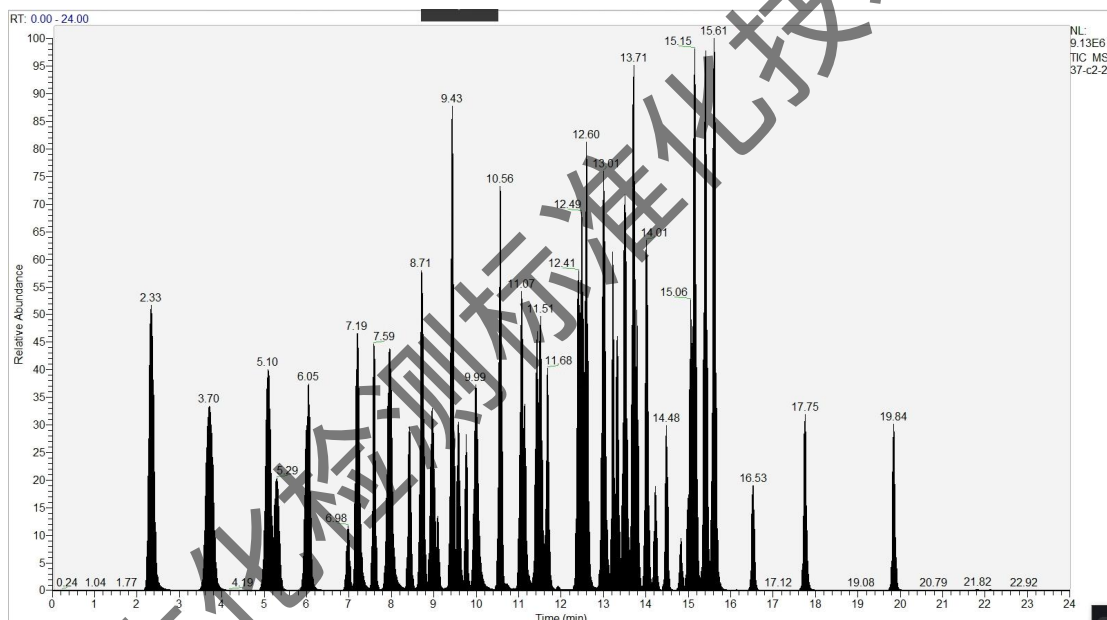


图 10 Phenomenex Kinetex F5 柱 (4.6×250 mm, 5 μm)

6.1.2 流动相的选择

流动相选择直接影响各目标化合物的色谱分离效果及质谱离子化效率。实验考察了 10 mmol/L 乙酸铵水溶液-乙腈、一级水-乙腈、10 mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇、一级水-甲醇、等流动相对目标化合物响应值的影响，具体见图 11、图 12、图 13 和图 14。结果表明，用 10 mmol/L 乙酸铵水溶液-乙腈溶液作流动相时，目标化合物的分离度较好、响应值较高。因此，选择 10 mmol/L 乙酸铵水溶液-乙腈溶液作为流动相。

最终确定的色谱分离条件为：色谱柱为 Phenomenex Kinetex F5 (250 mm×5 mm, 4.6 μm)，

柱温 40℃。流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液,流动相 B 为乙腈。采用梯度洗脱程序(0~2min, 90%A; 2~20min, 90%~55%A; 20~21min, 55%~0%; 21~23min, 0%A; 23~27%, 90%A), 流速 0.5 mL/min。自动进样盘温度 8℃; 进样体积 2 μL。

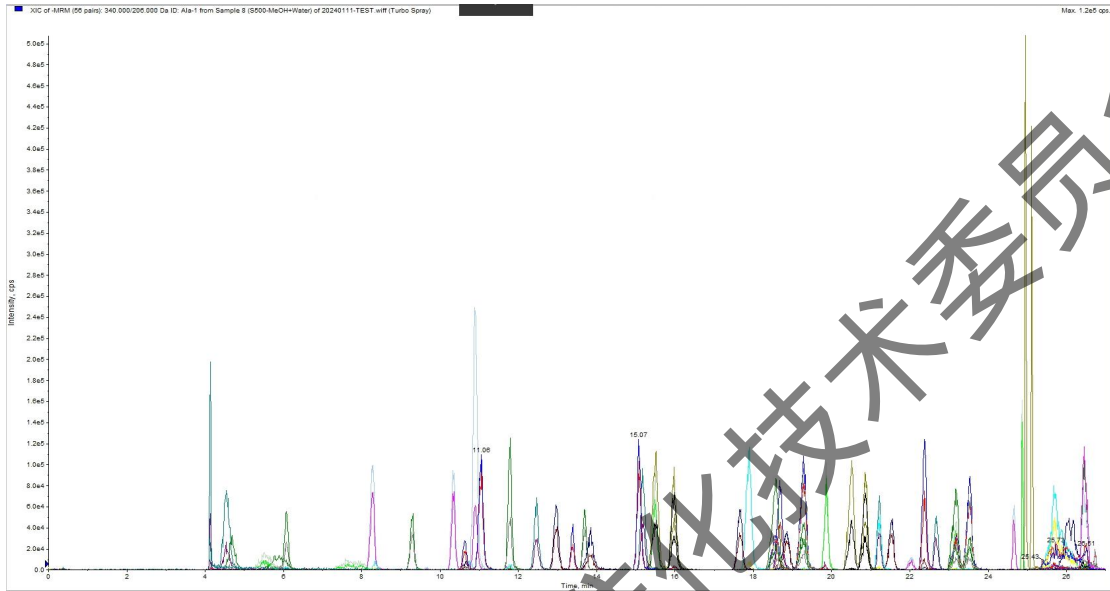


图 11 一级水-甲醇为流动相时手性氨基酸的总离子流图

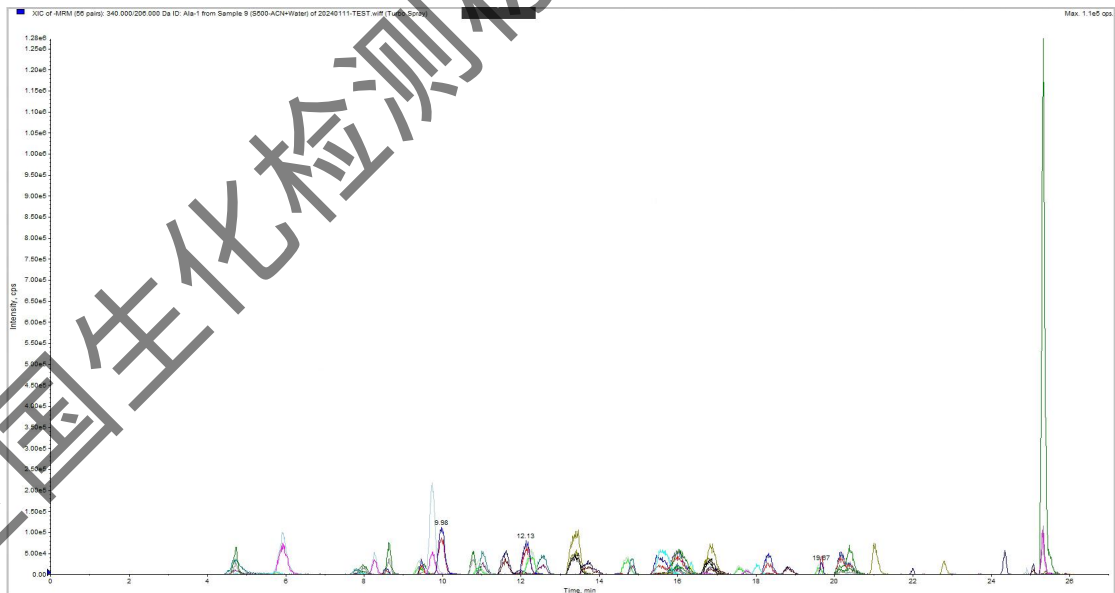


图 12 一级水-乙腈为流动相时手性氨基酸的总离子流图



图 13 10 mmol/L 乙酸铵水溶液-甲醇为流动相时手性氨基酸的总离子流图

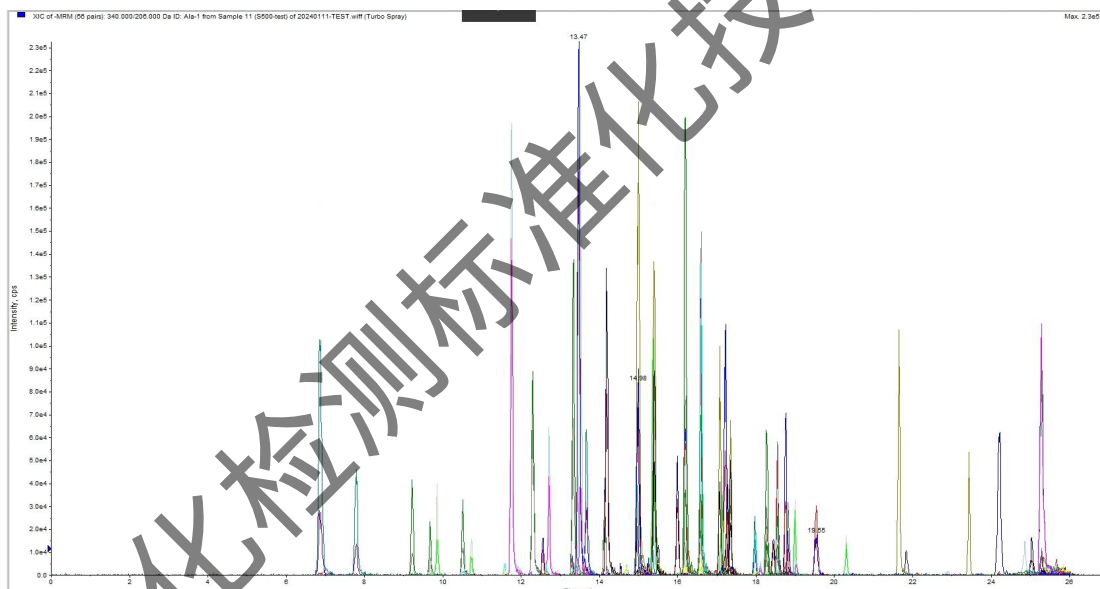


图 14 10 mmol/L 乙酸铵水溶液-乙腈为流动相时手性氨基酸的总离子流图

6.1.3 质谱参数

根据氨基酸衍生物的分子结构特征和化学电离性质，选择 ESI 源负离子模式分析。分别配制浓度为 1.0 mg/L 的各目标化合物的标准溶液，采用流动注射泵以 10 μ L/min 流速连续进样，对目标化合物及内标化合物的质谱条件进行优化，包括母离子、子离子、碰撞电压、碎裂电压等参数，氨基酸衍生物化合物[M-H]⁻经碰撞后产生了多个碎片离子，而且碎片的相对丰度均较高，因此本实验选择[M-H]⁻为母离子，选两个碎片离子作为定量离子和定性离子，以多反应监测模式（MRM）分析。离子信息见表 3。

表 3 目标物化合物的多离子反应监测条件

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	碎裂电压 (V)
1	丙氨酸	340	231.107	11.78	67
		340	261.125*	12.92	67
2	2-氨基丁酸	354.2	275.155	12.75	55
		354.2	292.137*	9.97	55
3	丝氨酸	356.2	162.071*	25.72	59
		356.2	192.071	14.94	59
4	脯氨酸	366.2	232.054*	17.76	67
		366.2	248.125	15.36	67
5	缬氨酸	368	190.774	20.92	59
		368	263.161*	12.03	59
6	磷酸丝氨酸	436.0	216.0	25.0	78
		436.0	338.0*	35.0	78
7	苏氨酸	370	162.071*	26.36	58
		370	192.071	15.28	58
8	羟基脯氨酸	382	176.042	27.33	66
		382	248.071*	17.47	66
9	亮氨酸	382	288.125	20.54	55
		382	320.125*	10.77	55
10	异亮氨酸	382.161	263.071	10.253	67
		382.161	320.111*	10.253	67
11	天冬酰胺	383.122	176*	26.57	44
		383.122	321	10.253	44
12	天冬氨酸	384.122	268*	15.562	74
		384.122	340	10.253	74
13	谷氨酰胺	397.152	289	12.983	66
		397.152	353*	10.253	66

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	碎裂电压 (V)
14	谷氨酸	398.122	201.946	25.18	48
		398.122	354.214*	14.998	48
15	甲硫氨酸	400	274.125*	16.42	60
		400	338.125	10.64	60
16	氨基己二酸	412.05	216.071	21	86
		412.05	368.125*	14	86
17	苯丙氨酸	416.2	265.125	24.84	65
		416.2	337.155*	13.64	65
18	精氨酸	425.183	274*	15.663	78
		425.183	381.125	10.253	78
19	瓜氨酸	426	321.155	12.96	63
		426	383.125*	10.9	63
20	色氨酸	455.2	264.125*	12.41	73
		455.2	376.137	15.19	73
21	犬尿氨酸	459	207	24	75
		459	268.017*	13.26	75
22	鸟氨酸	635.183	274*	25.421	128
		635.183	483.04	20.517	128
23	赖氨酸	649.183	407	36.292	128
		649.183	479.125*	22.944	128
24	组氨酸	658.23	506.208	29.01	124
		658.23	549.208*	19.66	124
25	酪氨酸	684	280.125	44.51	116
		684	352.155*	26.1	116
26	半胱氨酸	743.2	294.155	29.47	119
		743.2	338.125*	23.58	119
27	L-天冬氨酸- ¹³ C ₄	389.1	23.155	55	70

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	碎裂电压 (V)
		389.1	329.113	5.25	70
		389.1	348.125*	5.25	70
28	L-丙氨酸- ¹³ C ₃	343.5	178.054	16.54	62
		343.5	254.012	11.19	62
		343.5	263.167*	11.07	62
29	L-丝氨酸- ¹³ C ₃ , ¹⁵ N	360.5	246.125	20.42	46
		360.5	263.155*	14.52	46
		360.5	324.208	8.75	46
30	L-脯氨酸-D ₃	369.5	177.083	27.87	52
		369.5	233.042	18.69	52
		369.5	249.125*	13.76	52
31	L-亮氨酸-D ₃	385.5	263.125	11.87	53
		385.5	288.208	19.91	53
		385.5	323.208*	10.27	53
32	L-天冬酰胺- ¹⁵ N ₂	385.66	235.071	22.61	63
		385.66	270.107*	14.18	63
		385.66	307.125	14.18	63
33	L-天冬氨酸- ¹⁵ N ₂	387.05	61.958	12.75	60
		387.05	141*	13.47	60
		387.05	235.054	23.28	60
34	L-谷氨酰胺- ¹⁵ N ₂	399.7	276.125	16.12	58
		399.7	292.125	14.69	58
		399.7	356.125*	11.91	58
35	L-谷氨酸- ¹³ C ₅ , ¹⁵ N	404.5	206.125	22.99	59
		404.5	278.155	15.19	59
		404.5	359.155*	13.76	59
36	L-苯丙氨酸-D ₅	421.5	263.125	12.03	57

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	碎裂电压 (V)
		421.5	270.125*	24.67	57
		421.5	342.208	13	57
37	L-精氨酸- ¹⁵ N ₄	429.1	203.125	33.64	68
		429.1	275.125*	17.09	68
		429.1	385.208	11.78	68
38	L-色氨酸- ¹³ C ₁₁ , ¹⁵ N ₂	468.5	266.125*	12.41	67
		468.5	316.196	25.98	67
		468.5	388.208	14.35	67
39	L-鸟氨酸-D ₆	641.5	263.083*	25.98	96
		641.5	265.083	22.44	96
		641.5	277.137	28.46	96
40	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	651.2	264.054	25.94	102
		651.2	409.137	39.29	102
		651.2	481.208*	25.3	102

注：“*”为定量离子

6.1.3 质谱条件

在确定母离子、子离子、碰撞电压等前提条件下，再分别对碰撞气、气帘气、喷雾气、喷雾电压等条件进行优化。对于不同质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

- a) 离子化模式：电喷雾负离子电离（ESI⁻）；
- b) 扫描方式：多反应监测模式（MRM）；
- c) 雾化器温度：500°C；
- d) 离子传输毛细管温度：450°C；
- e) 喷雾电压：3500 V；
- f) 鞘气流速：12.6 L/min；
- g) 辅助气流速：3.0 L/min；

目标化合物及内标化合物的总离子流色谱图见图15。

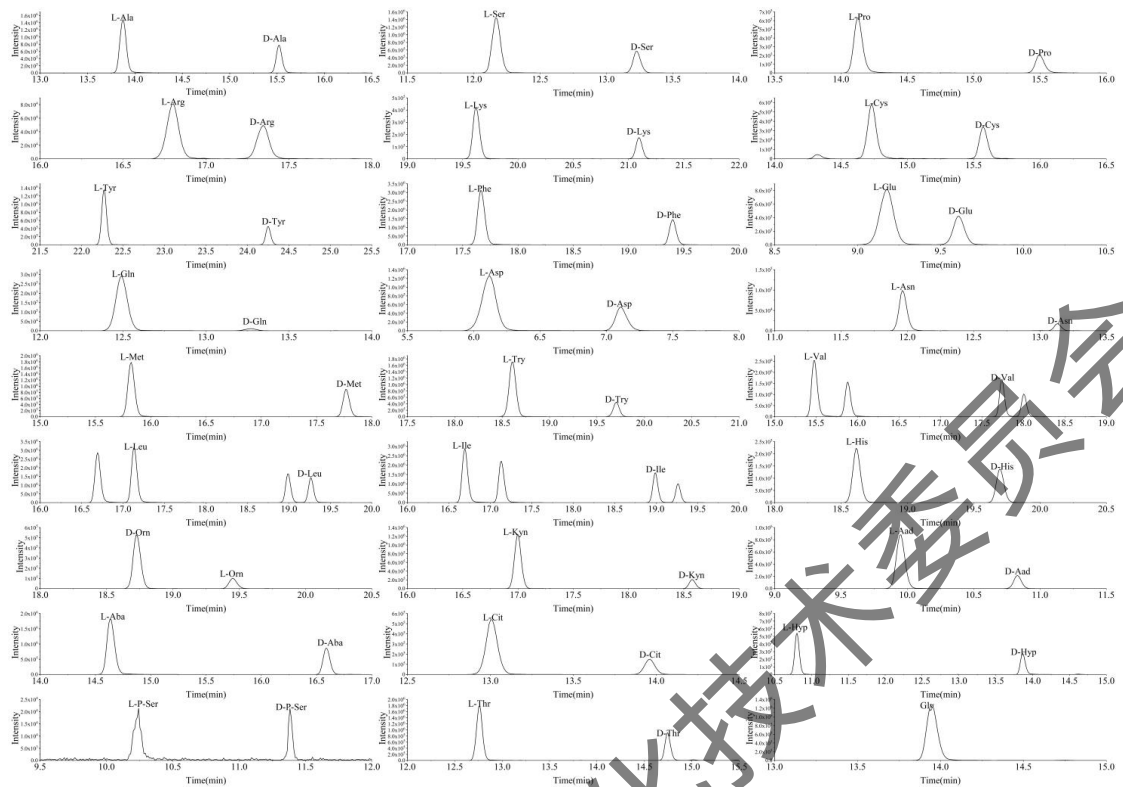


图 15 26 种手性氨基酸标准品提取离子色谱图

7. 内标的选择

关于内标的选择，实验针对加入与不加内标进行了对比，结果见表 4。内标在实验过程中主要用于监控实验以及消除上机过程的系统带来的误差和干扰，能够提高分析的准确性和精确度。另一方面，内标的成本较高，所以尽可能在保证实验准确性的基础上少量使用。本实验最后结合质谱法线性范围，选择使用的是 L-丙氨酸- $^{13}\text{C}_3$ 、L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$ 、L-天冬氨酸- $^{15}\text{N}_2$ 、L-谷氨酰胺- $^{15}\text{N}_2$ 、L-谷氨酸- $^{15}\text{N}_2$ 、L-亮氨酸- D_3 、L-赖氨酸- $^{15}\text{N}_2$ 、L-鸟氨酸- D_6 、L-苯丙氨酸- D_5 、L-脯氨酸- D_3 、L-丝氨酸- $^{13}\text{C}_3$ 、 $^{15}\text{N}_2$ 、L-色氨酸- $^{13}\text{C}_{11}$ 、 $^{15}\text{N}_2$ 、L-天冬酰胺- $^{15}\text{N}_2$ 。上机浓度均为 100 ng/mL。

表 4 加入内标与不加内标检出含量差异

序号	化合物	简写	保留时间 /min	内标类型	内标保留时间 /min	本底 (ng/mL)	
						加入内标	不加内标
1	L-丙氨酸	L-Ala	13.29	L-丙氨酸- $^{13}\text{C}_3$	13.28	26248.1	10394.3
2	D-丙氨酸	D-Ala	14.90	L-丙氨酸- $^{13}\text{C}_3$	13.28	ND	ND

3	L- α -氨基己二酸	L-Ada	8.99	L-谷氨酸- $^{13}\text{C}_5^{15}\text{N}$	7.07	1425.4	1362.7
4	D- α -氨基己二酸	D-Ada	10.05	L-天冬酰胺- $^{15}\text{N}_2$	11.33	37.30	34.23
5	L-丝氨酸	L-Ser	11.45	L-丝氨酸- $^{13}\text{C}_3^{15}\text{N}$	17.09	16157.5	15661.8
6	D-丝氨酸	D-Ser	12.55	L-谷氨酰胺- $^{15}\text{N}_2$	12.05	321.44	318.92
7	L-脯氨酸	L-Pro	13.55	L-脯氨酸-D ₃	13.48	12731.1	1039.4
8	D-脯氨酸	D-Pro	14.87	L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$	15.06	ND	ND
9	L-缬氨酸	L-Val	14.89	L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$	15.06	ND	ND
10	D-缬氨酸	D-Val	17.09	L-丝氨酸- $^{13}\text{C}_3^{15}\text{N}$	17.09	ND	ND
11	L-磷酸丝氨酸	L-Nor	15.63	L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$	15.06	ND	ND
12	D-磷酸丝氨酸	D-Nor	17.38	L-丝氨酸- $^{13}\text{C}_3^{15}\text{N}$	17.09	ND	ND
13	L-苏氨酸	L-Thr	12.58	L-丙氨酸- $^{13}\text{C}_3$	13.28	12910.1	2987.2
14	D-苏氨酸	D-Thr	14.70	L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$	15.06	ND	ND
15	L-羟脯氨酸	L-Hyp	10.06	L-天冬酰胺- $^{15}\text{N}_2$	11.33	3409.7	3017.6
16	D-羟脯氨酸	D-Hyp	13.21	L-丙氨酸- $^{13}\text{C}_3$	13.28	ND	ND
17	L-亮氨酸	L-Leu	16.35	L-亮氨酸-D ₃	16.49	31249.6	28461.7
18	D-亮氨酸	D-Leu	18.58	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	8.55	ND
19	L-异亮氨酸	L-Ile	16.13	L-亮氨酸-D ₃	16.49	11405.5	10379.4
20	D-异亮氨酸	D-Ile	18.32	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	11.51	3.27
21	L-天冬酰胺	L-Asn	11.23	L-天冬酰胺- $^{15}\text{N}_2$	11.33	6198.1	5737.1
22	D-天冬酰胺	D-Asn	12.44	L-谷氨酰胺- $^{15}\text{N}_2$	12.05	ND	ND
23	L-天冬氨酸	L-Asp	5.57	L-天冬氨酸- ^{15}N	5.39	7209.4	146.3
24	D-天冬氨酸	D-Asp	5.96	L-天冬氨酸- ^{15}N	5.39	ND	ND
25	L-谷氨酰胺	L-Gln	12.51	L-谷氨酰胺- $^{15}\text{N}_2$	12.05	41410.6	27812.4
26	D-谷氨酰胺	D-Gln	13.52	L-谷氨酰胺- $^{15}\text{N}_2$	12.05	131.73	119.97
27	L-谷氨酸	L-Glu	7.30	L-谷氨酸- $^{13}\text{C}_5^{15}\text{N}$	7.07	15269.6	14427.6
28	D-谷氨酸	D-Glu	7.86	L-谷氨酸- $^{13}\text{C}_5^{15}\text{N}$	7.07	41.29	38.38
29	L-蛋氨酸	L-Met	15.23	L-精氨酸- $^{15}\text{N}_4$	15.06	4645.4	3244.3
30	D-蛋氨酸	D-Met	17.12	L-苯丙氨酸-D ₅	17.03	ND	ND

31	L-2-氨基丁酸	L-Dab	14.06	L-脯氨酸-D ₃	13.48	29415	31257
32	D-2-氨基丁酸	D-Dab	15.95	L-亮氨酸-D ₃	16.49	36688	27230
33	L-苯丙氨酸	L-Phe	17.17	L-苯丙氨酸-D ₅	17.03	18552.5	17820.1
34	D-苯丙氨酸	D-Phe	18.76	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	ND	ND
35	L-精氨酸	L-Arg	15.06	L-精氨酸- ¹⁵ N ₄	15.06	28254.6	16491.7
36	D-精氨酸	D-Arg	15.71	L-精氨酸- ¹⁵ N ₄	15.06	70.30	68.42
37	L-瓜氨酸	L-Cit	12.41	L-谷氨酰胺- ¹⁵ N ₂	12.05	4118.8	561.9
38	D-瓜氨酸	D-Cit	13.24	L-丙氨酸- ¹³ C ₃	13.28	ND	ND
39	L-色氨酸	L-Try	17.22	L-色氨酸- ¹³ C ₁₁ ¹⁵ N	17.13	9442.2	9260.4
40	D-色氨酸	D-Try	18.43	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	23.35	21.65
41	L-犬尿氨酸	L-Kyn	16.52	L-亮氨酸-D ₃	16.49	ND	ND
42	D-犬尿氨酸	D-Kyn	18.00	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	ND	ND
43	L-鸟氨酸	L-Orn	18.84	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	23556.8	21167.5
44	D-鸟氨酸	D-Orn	18.03	L-鸟氨酸-D ₆	18.79	ND	ND
45	L-赖氨酸	L-Lys	19.00	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	19.00	17007.7	14217.9
46	D-赖氨酸	D-Lys	20.31	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	19.00	19.52	18.22
47	L-组氨酸	L-His	18.14	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	19.00	15197.8	14893.5
48	D-组氨酸	D-His	19.08	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	19.00	ND	ND
49	L-酪氨酸	L-Tyr	21.691	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	19.00	22884.5	21377.3
50	D-酪氨酸	D-Tyr	23.41	L-赖氨酸- ¹⁵ N ₂	19.00	ND	ND
51	L-半胱氨酸	L-Cys	14.72	L-精氨酸- ¹⁵ N ₄	15.06	22077.9	21339.7
52	D-半胱氨酸	D-Cys	16.16	L-亮氨酸-D ₃	16.49	ND	ND

注：ND 表示未检出。

8. 实验室内验证（技术指标要求）和实验室间验证

8.1 基质效应分析

基质效应是指在样品测试过程中，目标化合物以外的其他物质直接或间接影响质谱检测的现象。目前一般采用空白样品前处理净化后添加标准品的方法来评价基质效应，判定方式为 $ME = (B - A) / A \times 100\%$ (A 为溶剂标准曲线的线性方程斜率，

B 为基质标准曲线的线性方程斜率)。当 $|ME| \leq 10\%$, 提示基质效应较小, 可用溶剂标准曲线进行定量; 当 $10\% < |ME| \leq 50\%$, 提示基质效应较大, 若用溶剂外标法定量回收率达不到要求, 则需要用基质标准曲线进行定量以消除基质效应对结果的影响; 当 $|ME| > 50\%$, 提示基质效应很强, 严重影响定量, 需要重新优化样品前处理方法。

本研究因血液中天然存在氨基酸, 无法找到空白基质。故将与血清基质相同的胎牛血清, 在前处理稀释 100 倍的基础上再稀释 100 倍, 将最后的稀释液作为最终的空白基质。分别配制溶剂标线和基质标线, 模拟探究基质对于 26 对手性氨基酸测定时的影响。结果如表 5 所示, 说明基质对 L-丙氨酸、L-脯氨酸、L-缬氨酸、L-苏氨酸、L-半胱氨酸、L-亮氨酸、L-异亮氨酸、L-天冬酰胺、L-天冬氨酸、L-谷氨酸、L-组氨酸、L-苯丙氨酸、L-精氨酸、L-色氨酸、L-赖氨酸、L-鸟氨酸、L-瓜氨酸、L-磷酸丝氨酸、L-犬尿氨酸、L-蛋氨酸、L-酪氨酸、D-丙氨酸、D-丝氨酸、D-脯氨酸、D-缬氨酸、D-苏氨酸、D-亮氨酸、D-异亮氨酸、D-天冬酰胺、D-天冬氨酸、D-谷氨酸、D-苯丙氨酸、D-精氨酸、D-色氨酸、D-赖氨酸、D-鸟氨酸、D-羟基脯氨酸、D- α -氨基己二酸、D-磷酸丝氨酸、D-犬尿氨酸、D-2-氨基丁酸、D-蛋氨酸和 D-酪氨酸的影响较小。对 L-2-氨基丁酸、L-丝氨酸、L-羟基脯氨酸、L-谷氨酰胺、D-谷氨酰胺、L- α -氨基己二酸、D-瓜氨酸、D-组氨酸、D-半胱氨酸的影响较大。

表 5 基质效应评价

序号	类型	线性方程	相关系数 r^2	ME%	
1	L-丙氨酸	溶剂标线	$Y = 551043 + 4041.75 * X$	0.9952	9.16
		基质标线	$Y = 497341 + 3671.45 * X$	0.9956	
2	D-丙氨酸	溶剂标线	$Y = 106310 + 8893.58 * X$	0.9989	7.36
		基质标线	$Y = 84111.1 + 9548.59 * X$	0.9986	
3	L- α -氨基丁酸	溶剂标线	$Y = 18224.3 + 9939.65 * X$	0.9997	13.3
		基质标线	$Y = 22410.3 + 8621.06 * X$	0.9986	
4	D- α -氨基丁酸	溶剂标线	$Y = 53128.4 + 4606.02 * X$	0.9966	5.94
		基质标线	$Y = 44943.1 + 4332.63 * X$	0.9961	
5	L-丝氨酸	溶剂标线	$Y = -79898.3 + 6842.08 * X$	0.9951	15.2

		基质标线	$Y = -43167.5 + 5799.16 * X$	0.9955	
6	D-丝氨酸	溶剂标线	$Y = 133139 + 4468.04 * X$	0.9976	3.58
		基质标线	$Y = 114376 + 4627.82 * X$	0.9973	
7	L-脯氨酸	溶剂标线	$Y = 5138.84 + 2713.95 * X$	0.9994	7.4
		基质标线	$Y = 3769.41 + 2514.05 * X$	0.9987	
8	D-脯氨酸	溶剂标线	$Y = 11694.2 + 2226.53 * X$	0.9951	9.24
		基质标线	$Y = 13118.2 + 2432.23 * X$	0.9943	
9	L-缬氨酸	溶剂标线	$Y = 26121.5 + 4302.69 * X$	0.9987	8.61
		基质标线	$Y = 19864.7 + 4673.18 * X$	0.9967	
10	D-缬氨酸	溶剂标线	$Y = 33935.9 + 13742.5 * X$	0.9970	6.34
		基质标线	$Y = 30642.9 + 12871.5 * X$	0.9979	
11	L-磷酸丝氨酸	溶剂标线	$Y = 71486.8 + 9843.01 * X$	0.9970	7.84
		基质标线	$Y = 51672.5 + 9071.44 * X$	0.9961	
12	D-磷酸丝氨酸	溶剂标线	$Y = 11872.9 + 5516.71 * X$	0.9942	2.27
		基质标线	$Y = 12978.1 + 5642.14 * X$	0.9946	
13	L-苏氨酸	溶剂标线	$Y = 412642 + 8964.97 * X$	0.9955	7.08
		基质标线	$Y = 341429 + 9599.74 * X$	0.9952	
14	D-苏氨酸	溶剂标线	$Y = 55985.5 + 7474.45 * X$	0.9989	4.21
		基质标线	$Y = 60322.6 + 7159.72 * X$	0.9979	
15	L-羟脯氨酸	溶剂标线	$Y = -14415.9 + 1317.63 * X$	0.9924	18.3
		基质标线	$Y = -8942.6 + 1076.17 * X$	0.9936	
16	D-羟脯氨酸	溶剂标线	$Y = 18804.6 + 3672.74 * X$	0.9993	5.57
		基质标线	$Y = 23120.8 + 3479.19 * X$	0.9995	
17	L-亮氨酸	溶剂标线	$Y = 16252.7 + 27860.7 * X$	0.9978	5.21
		基质标线	$Y = 13118.2 + 26409.4 * X$	0.9975	
18	D-亮氨酸	溶剂标线	$Y = 3189.49 + 6341.12 * X$	0.9976	4.22
		基质标线	$Y = 2234.71 + 6073.28 * X$	0.9956	
19	L-异亮氨酸	溶剂标线	$Y = 118833 + 9512.56 * X$	0.9957	2.55

		基质标线	$Y = 107645 + 9269.74 * X$	0.9958	
20	D-异亮氨酸	溶剂标线	$Y = 764.592 + 5980.65 * X$	0.9907	1.87
		基质标线	$Y = 873.091 + 6092.68 * X$	0.9951	
21	L-天冬酰胺	溶剂标线	$Y = -12196.9 + 228.305 * X$	0.9941	9.04
		基质标线	$Y = -10426.7 + 207.66 * X$	0.9945	
22	D-天冬酰胺	溶剂标线	$Y = 2247.37 + 91.1611 * X$	0.9983	7.19
		基质标线	$Y = 2723.96 + 84.6095 * X$	0.9985	
23	L-天冬氨酸	溶剂标线	$Y = 172041 + 16768.8 * x$	0.9986	6.68
		基质标线	$Y = 144594 + 15648.6 * x$	0.9981	
24	D-天冬氨酸	溶剂标线	$Y = 49522.7 + 27392.5 * X$	0.9965	3.59
		基质标线	$Y = 38373.0 + 26409.4 * X$	0.9978	
25	L-谷氨酸	溶剂标线	$Y = 17326.4 + 3720.87 * X$	0.9997	3.86
		基质标线	$Y = 16571.9 + 3577.14 * X$	0.9991	
26	D-谷氨酸	溶剂标线	$Y = -12159.7 + 1836.49 * X$	0.9937	7.50
		基质标线	$Y = -10467.5 + 1698.71 * X$	0.9945	
27	L-谷氨酰胺	溶剂标线	$Y = 1749.39 + 76.4175 * X$	0.9940	15.0
		基质标线	$Y = -646.713 + 64.9761 * X$	0.9928	
28	D-谷氨酰胺	溶剂标线	$Y = 679.602 + 171.549 * X$	0.9945	12.68
		基质标线	$Y = 537.801 + 193.294 * X$	0.9937	
29	L-蛋氨酸	溶剂标线	$Y = 14700.3 + 6552.42 * X$	0.9999	4.59
		基质标线	$Y = 13134.8 + 6251.9 * X$	0.9997	
30	D-蛋氨酸	溶剂标线	$Y = -306.778 + 2464.98 * X$	0.9968	9.96
		基质标线	$Y = -237.165 + 2219.46 * X$	0.9959	
31	L-氨基己二酸	溶剂标线	$Y = 11352.7 + 1232.31 * X$	0.9965	10.4
		基质标线	$Y = 9940.31 + 1104.57 * X$	0.9958	
32	D-氨基己二酸	溶剂标线	$Y = 7910.55 + 984.262 * X$	0.9984	8.14
		基质标线	$Y = 6491.39 + 904.169 * X$	0.9973	
33	L-苯丙氨酸	溶剂标线	$Y = 71419.3 + 7987.27 * X$	0.9983	6.11

		基质标线	$Y = 67126.5 + 7499.16 * X$	0.9979	
34	D-苯丙氨酸	溶剂标线	$Y = -6596.87 + 2038.81 * X$	0.9946	7.82
		基质标线	$Y = -5914.73 + 1879.36 * X$	0.9943	
35	L-精氨酸	溶剂标线	$Y = 536.803 + 77.9433 * X$	0.9993	7.22
		基质标线	$Y = 378.074 + 72.3149 * X$	0.9989	
36	D-精氨酸	溶剂标线	$Y = -857.599 + 124.755 * X$	0.9983	4.76
		基质标线	$Y = -641.331 + 130.694 * X$	0.9978	
37	L-瓜氨酸	溶剂标线	$Y = 5716.57 + 353.918 * X$	0.9959	7.83
		基质标线	$Y = 5918.64 + 381.635 * X$	0.9962	
38	D-瓜氨酸	溶剂标线	$Y = 2655.43 + 277.258 * X$	0.9983	10.91
		基质标线	$Y = 2954.26 + 307.558 * X$	0.9978	
39	L-色氨酸	溶剂标线	$Y = 13497.7 + 2866.05 * X$	0.9994	7.76
		基质标线	$Y = 12114.9 + 2643.71 * X$	0.9991	
40	D-色氨酸	溶剂标线	$Y = -5253.07 + 1389.18 * X$	0.9934	9.39
		基质标线	$Y = -8411.79 + 1519.67 * X$	0.9946	
41	L-犬尿氨酸	溶剂标线	$Y = -3366.82 + 3614.87 * X$	0.9991	8.82
		基质标线	$Y = -2973.52 + 3296.16 * X$	0.9979	
42	D-犬尿氨酸	溶剂标线	$Y = -2556.19 + 876.889 * X$	0.9968	5.65
		基质标线	$Y = -3046.64 + 926.394$	0.9961	
43	L-鸟氨酸	溶剂标线	$Y = 3248.21 + 440.572 * X$	0.9988	8.72
		基质标线	$Y = 2664.59 + 402.137 * X$	0.9981	
44	D-鸟氨酸	溶剂标线	$Y = -187.411 + 529.200 * X$	0.9978	7.94
		基质标线	$Y = -105.462 + 487.201 * X$	0.9972	
45	L-赖氨酸	溶剂标线	$Y = 337.325 + 1735.08 * X$	0.9998	3.93
		基质标线	$Y = 304.992 + 1803.24 * X$	0.9995	
46	D-赖氨酸	溶剂标线	$Y = 1964.04 + 1246.06 * X$	0.9925	3.93
		基质标线	$Y = 1520.92 + 1197.13 * X$	0.9959	
47	L-组氨酸	溶剂标线	$Y = -824.618 + 62.4897 * X$	0.9982	11.7

		基质标线	$Y = -596.173 + 55.2064 * X$	0.9974	
48	D-组氨酸	溶剂标线	$Y = 447.177 + 81.7006 * X$	0.9942	9.66
		基质标线	$Y = 353.524 + 73.8094 * X$	0.9946	
49	L-酪氨酸	溶剂标线	$Y = -309.595 + 4413.38 * X$	0.9998	6.13
		基质标线	$Y = -397.624 + 4683.95 * X$	0.9992	
50	D-酪氨酸	溶剂标线	$Y = 207.401 + 854.930 * X$	0.9940	8.05
		基质标线	$Y = 146.504 + 923.731 * X$	0.9951	
51	L-半胱氨酸	溶剂标线	$Y = 423.274 + 296.217 * X$	0.9962	6.34
		基质标线	$Y = 371.941 + 277.449 * X$	0.9956	
52	D-半胱氨酸	溶剂标线	$Y = 1523.22 + 127.515 * X$	0.9918	13.99
		基质标线	$Y = 1462.09 + 109.663 * X$	0.9936	

8.2 方法线性范围

移取适量的氨基酸混合标准使用液，逐级稀释并加入内标混合液，配制至少 5 个浓度点的标准系列，标准溶液质量浓度为 2500、1000、500、250、100、50、25、10、5、2.5、1 ng/mL。临用现配。分别取各 50 μ L 标点溶液，跟随样本同时衍生，衍生后移取配制好的标准系列溶液于棕色样品瓶中，待测。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标组分的质量浓度 (ng/mL) 为横坐标，以其对应的峰面积 (或峰高) 与为纵坐标，建立标准曲线。结果见表 6。

表 6 26 种手性氨基酸的线性范围、标准曲线及相关系数

序号	化合物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 R^2	线性范围 (ng/mL)
1	D-Ala	14.9	$Y = 106310 + 8893.58 * X$	0.9989	2.5~50
2	D-Thr	14.7	$Y = 55985.5 + 7474.45 * X$	0.9989	2.5~50
3	D-Ser	12.55	$Y = 133139 + 4468.04 * X$	0.9976	2.5~125
4	D-Pro	14.87	$Y = 11694.2 + 2226.53 * X$	0.9951	1.25~50
5	D-Arg	15.71	$Y = -857.599 + 124.755 * X$	0.9983	2.5~50
6	D-Lys	20.31	$Y = 1964.04 + 1246.06 * X$	0.9925	2.5~125
7	D-Cys	16.16	$Y = 1523.22 + 127.515 * X$	0.9918	2.5~125

8	D-Tyr	23.41	$Y = 207.401 + 854.930 * X$	0.994	5~125
9	D-Phe	18.76	$Y = -6596.87 + 2038.81 * X$	0.9946	2.5~125
10	D-Glu	7.86	$Y = -12159.7 + 1836.49 * X$	0.9937	5~250
11	D-Gln	13.52	$Y = 679.602 + 171.549 * X$	0.9945	5~250
12	D-Asp	5.96	$Y = 49522.7 + 27392.5 * X$	0.9965	2.5~125
13	D-Asn	12.44	$Y = 2247.37 + 91.1611 * X$	0.9983	2.5~125
14	D-Met	17.12	$Y = -306.778 + 2464.98 * X$	0.9968	2.5~250
15	D-Try	18.43	$Y = -5253.07 + 1389.18 * X$	0.9934	1.25~250
16	D-Val	17.09	$Y = 33935.9 + 13742.5 * X$	0.997	2.5~125
17	D-Leu	18.58	$Y = 3189.49 + 6341.12 * X$	0.9976	1.25~125
18	D-ILe	18.32	$Y = 764.592 + 5980.65 * X$	0.9907	2.5~125
19	D-His	19.08	$Y = 447.177 + 81.7006 * X$	0.9942	2.5~125
20	D-Orn	18.03	$Y = -187.411 + 529.200 * X$	0.9978	2.5~125
21	D-Kyn	18	$Y = -2556.19 + 876.889 * X$	0.9968	1.25~125
22	D-Ada	10.05	$Y = 7910.55 + 984.262 * X$	0.9984	1.25~250
23	D-Dab	15.95	$Y = 53128.4 + 4606.02 * X$	0.9966	2.5~125
24	D-Sop	17.38	$Y = 11872.9 + 5516.71 * X$	0.9942	1.25~125
25	D-Cit	13.24	$Y = 2655.43 + 277.258 * X$	0.9983	2.5~250
26	D-Hyp	13.21	$Y = 18804.6 + 3672.74 * X$	0.9993	2.5~125
27	L-Ala	13.29	$Y = 551043 + 4041.75 * X$	0.9952	1.25~50
28	L-Thr	12.58	$Y = 412642 + 8964.97 * X$	0.9955	1.25~20
29	L-Ser	11.45	$Y = -79898.3 + 6842.08 * X$	0.9951	1.25~20
30	L-Pro	13.55	$Y = 5138.84 + 2713.95 * X$	0.9994	2.5~50
31	L-Arg	15.06	$Y = 536.803 + 77.9433 * X$	0.9993	2.5~50
32	L-Lys	19	$Y = 337.325 + 1735.08 * X$	0.9998	2.5~50
33	L-Cys	14.72	$Y = 423.274 + 296.217 * X$	0.9962	5~100
34	L-Tyr	21.61	$Y = -309.595 + 4413.38 * X$	0.9998	2.5~50
35	L-Phe	17.17	$Y = 71419.3 + 7987.27 * X$	0.9983	2.5~50

36	L-Glu	7.3	$Y = 17326.4 + 3720.87 * X$	0.9997	1~20
37	L-Gln	12.51	$Y = -1749.39 + 76.4175 * X$	0.994	2.5~50
38	L-Asp	5.57	$Y = 172041 + 16768.8 * x$	0.9986	2.5~50
39	L-Asn	11.23	$Y = -12196.9 + 228.305 * X$	0.9941	2.5~50
40	L-Met	15.23	$Y = 14700.3 + 6552.42 * X$	0.9999	5~100
41	L-Try	17.22	$Y = 13497.7 + 2866.05 * X$	0.9994	5~100
42	L-Val	14.87	$Y = 26121.5 + 4302.69 * X$	0.9987	10~500
43	L-Leu	16.35	$Y = 16252.7 + 27860.7 * X$	0.9978	2.5~50
44	L-ILe	16.13	$Y = 118833 + 9512.56 * X$	0.9957	2.5~50
45	L-His	18.14	$Y = -824.618 + 62.4897 * X$	0.9982	10~250
46	L-Orn	18.84	$Y = 3248.21 + 440.572 * X$	0.9988	2.5~50
47	L-Kyn	16.52	$Y = -3366.82 + 3614.87 * X$	0.9991	2.5~50
48	L-Ada	8.99	$Y = 11352.7 + 1232.31 * X$	0.9965	2.5~50
49	L-Dab	14.06	$Y = 18224.3 + 9939.65 * X$	0.9997	5~100
50	L-Sop	15.63	$Y = 71486.8 + 9843.01 * X$	0.997	5~100
51	L-Cit	12.41	$Y = 5716.57 + 353.918 * X$	0.9959	10~500
52	L-Hyp	10.06	$Y = -14415.9 + 1317.63 * X$	0.9924	5~100

8.3 方法的检出限和定量限

将不同质量浓度的对照品标准溶液注入液相色谱-质谱联用仪分析，采用信噪比法测定 26 种手性氨基酸的检测限与定量限（连续分析 6 个样品）。信噪比（S/N）大于等于 3 时对应的质量浓度为检测限浓度，信噪比（S/N）大于等于 10 时对应的质量浓度为定量限浓度。测试结果见表 7。

表 7 手性氨基酸方法检出限和测定下限（n=6）

序号	化合物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	序号	化合物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	L-Ala	0.5	1.0	27	L-Met	0.3	2.5
2	D-Ala	0.5	1.0	28	D-Met	0.5	1.0

序号	化合物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	序号	化合物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
3	L-Thr	5.0	10.0	29	L-Trp	0.1	0.5
4	D-Thr	1.3	2.5	30	D-Trp	0.5	2.5
5	L-Ser	5.0	10.0	31	L-Val	1.0	2.5
6	D-Ser	1.3	2.5	32	D-Val	1.3	2.5
7	L-Pro	2.5	5.0	33	L-Leu	1.0	2.5
8	D-Pro	5.0	12.5	34	D-Leu	1.3	2.5
9	L-Arg	1.0	2.5	35	L-Ile	1.0	2.5
10	D-Arg	1.3	5.0	36	D-Ile	2.5	5.0
11	L-Lys	1.0	2.5	37	L-His	1.0	5.0
12	D-Lys	0.5	2.5	38	D-His	5.0	10.0
13	L-Cys	5.0	10.0	39	L-Orn	0.5	1.0
14	D-Cys	2.5	5.0	40	D-Orn	1.3	2.5
15	L-Tyr	2.5	5.0	41	L-Kyn	0.1	0.5
16	D-Tyr	5.0	12.5	42	D-Kyn	0.5	1.0
17	L-Phe	5.0	10.0	43	L-Aad	2.5	5.0
18	D-Phe	2.5	5.0	44	D-Aad	2.5	5.0
19	L-Glu	1.0	2.5	45	L-Aba	2.5	5.0
20	D-Glu	5.0	12.5	46	D-Aba	0.5	1.0
21	L-Gln	1.0	2.5	47	L-P-Ser	2.5	5.0
22	D-Gln	1.3	2.5	48	D-P-Ser	1.3	2.5
23	L-Asp	2.5	5.0	49	L-Cit	0.5	1.0
24	D-Asp	2.5	5.0	50	D-Cit	0.5	1.0
25	L-Asn	2.5	5.0	51	L-Hyp	5.0	10.0
26	D-Asn	2.5	5.0	52	D-Hyp	1.3	2.5

8.4 方法的回收率和精密度

选取具有代表性的氨基酸生化试剂，复合氨基酸粉、细胞培养液、细胞培养基、小鼠血清、小鼠肾脏组织、小鼠心脏组织进行回收率与精密度试验，样本信息见表 8。对复合氨基

酸粉、细胞培养液、细胞培养基、小鼠血清、小鼠肾脏组织、小鼠心脏组织，考察 0.5 倍本底加标、1 倍本底加标、2 倍本底加标的回收率情况。回收率和精密度结果见表 9。结果表明，52 种氨基酸的加标回收率在 90.00%~110.00%，RSD 为 0.34%~9.81%。

表 8 用于方法验证的生化试剂和生物样本信息表

样本名称	样本类型	来源
复合氨基酸粉	生化试剂	佳禾旭日
细胞培养液	生化试剂	gibco
细胞培养基	生化试剂	gibco
小鼠血清	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠肾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠脑部	生物样本	广东省医学实验动物中心

全国生化检测标准化技术委员会

表 9 回收率与精密度结果

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	添加水平	实测值 ng/mL						平均值	平均	RSD
			ng/mL	1	2	3	4	5	6	ng/mL	回收率%	%
复合氨基 酸粉	L-Ala	56.68	25	80.47	81.36	78.14	78.44	78.88	78.91	79.37	90.75	1.59
			50	108.56	104.47	107.65	107.23	100.03	106.67	105.77	98.18	2.96
			100	154.2	158.46	150.95	154.98	155.07	156.4	155.01	98.33	1.61
	L-Thr	59.67	25	85.42	87.85	85.93	87.57	89.76	84.69	86.87	108.80	2.16
			50	102.45	103.93	103.78	109.02	107.93	102.66	104.96	90.58	2.67
			100	151.29	152.62	159.25	157.22	158.14	152.53	155.18	95.51	2.20
	L-Ser	16.31	12.5	30.96	28.13	26.85	26.11	28.64	29.38	28.35	96.28	6.17
			25	40.08	41.44	43.04	43.29	40.74	40.08	41.45	100.54	3.44
			50	70.4	71.4	66.64	68.02	68.01	66.3	68.46	104.30	2.98
	L-Pro	21.99	12.5	33.89	32.64	35.56	36.18	34.14	35.05	34.58	100.69	3.70
			25	46.55	45.42	42.51	42.28	43.21	47.62	44.60	90.43	5.04
			50	79.93	78.01	70.99	69.48	73.58	69.06	73.51	103.04	6.20
L-Arg	11.88	12.5	24.39	22.79	23.1	22.1	25.7	23.23	23.55	93.37	5.47	

			25	34.21	35.31	35.07	34.91	35.75	32.78	34.67	91.17	3.05
			50	63.81	61.12	66.68	66.45	68.06	63.26	64.90	106.03	4.00
L-Lys	54.60		25	77.47	77.36	78.14	79.44	78.88	78.91	78.37	95.07	1.08
			50	108.42	105.16	106.67	107.35	106.87	108.8	107.21	105.22	1.22
			100	150.78	154.44	156.51	152.44	150.26	155.27	153.28	98.68	1.65
L-Cys	ND		12.5	11.37	11.85	11.46	12.69	11.93	13	12.05	96.40	5.48
			25	24.09	22.04	22.54	24.18	21.08	23.76	22.95	91.79	5.50
			50	47.11	41.68	45.98	43.41	46.46	48.27	45.49	90.97	5.42
L-Tyr	12.62		12.5	25.54	23.68	24.22	25.49	23.87	23.46	24.38	94.05	3.76
			25	36.38	33.82	32.97	37.37	36.57	35.28	35.40	91.11	4.83
			50	66.04	62.7	65.36	64.21	60.78	61.85	63.49	101.74	3.24
L-Phe	76.52		50	128.59	121.8	126.02	127.91	121.32	126.46	125.35	97.66	2.46
			100	162.93	165.81	169.17	165.56	165.33	170.77	166.60	90.08	1.71
			150	221.57	221.98	220.78	222.5	222.11	220.52	221.58	96.70	0.35
L-Glu	27.10		12.5	40.04	40.41	40.79	40.49	40.16	40.66	40.43	106.60	0.71
			25	54.57	54.91	54.32	50.76	54.76	55.39	54.12	108.07	3.11
			50	78.54	77.32	79.99	78.4	78.79	78.61	78.61	103.02	1.09

L-Gln	ND	12.5	11.92	11.49	11.61	11.8	12.09	13.24	12.03	96.20	5.26
		25	20.6	20.46	21.44	27.91	22.06	24.77	22.87	91.49	12.77
		50	42.11	42.99	46.2	44.73	47.48	46.97	45.08	90.16	4.85
L-Asp	41.43	25	62.84	69.05	62.64	61.24	62.05	68.12	64.32	91.57	5.22
		50	99.66	93.97	91.55	95.79	94.22	93.13	94.72	106.58	2.95
		100	133.1	137.98	133.65	126.97	132.06	131.11	132.48	91.05	2.71
L-Asn	ND	12.5	11.22	10.04	11.51	10.11	11.12	10.98	10.83	86.64	5.64
		25	25.19	27.87	22.8	23.46	22.05	26.42	24.63	98.53	9.15
		50	51.26	42.2	45.01	48.46	45.72	42.36	45.84	91.67	7.70
L-Met	0.16	12.5	11	12.8	12.37	12.72	12.28	12.26	12.24	96.63	5.30
		25	25.54	26.96	28.47	24.8	28.7	23.61	26.35	104.75	7.77
		50	53.33	48.68	52.26	50.95	54.81	54.67	52.45	104.58	4.49
L-Trp	0.25	12.5	12.6	12.56	11.15	12.54	11.81	11.89	12.09	94.73	4.80
		25	22.69	24.05	22.83	21.07	22.37	24.01	22.84	90.35	4.88
		50	47.85	46.89	47.06	49.23	45.23	42.04	46.38	92.27	5.38
L-Val	122.37	50	176.5	172.4	172.22	172.6	171.46	175.41	173.43	102.12	1.17
		100	212	213.26	211.54	218.57	223.84	204.81	214.00	91.63	3.05

		150	256.05	267.89	245.51	247.48	259.35	271.31	257.93	90.37	4.06
L-Leu	101.74	50	149.65	144.82	151.77	142.49	153.25	142.36	147.39	91.30	3.25
		100	214.17	197.42	211.24	202.32	203.26	193.26	203.61	101.87	3.91
		150	232.65	234.82	231.77	249.49	239.25	236.36	237.39	90.43	2.74
L-Ile	5.59	12.5	16.76	17.33	16.65	16.85	17.34	16.66	16.93	90.73	1.89
		25	28.16	30.77	29.46	27.53	31.87	32.93	30.12	98.12	7.02
		50	57.04	51.8	53.45	57.3	62.73	56.91	56.54	101.90	6.68
L-His	27.98	12.5	41.08	39.56	40.35	39.21	39.95	40.45	40.10	96.96	1.67
		25	48.38	52.08	53.56	50.22	53.13	50.19	51.26	93.12	3.90
		50	76.36	74.31	77.42	74.56	74.76	72.32	74.96	93.95	2.36
L-Orn	1.28	12.5	13.63	13	13.12	15.15	16.17	14.19	14.21	103.44	8.74
		25	24.9	25.5	28.47	24.96	27.43	26.2	26.24	99.85	5.49
		50	44.24	48.11	45.67	44.6	48.57	49.73	46.82	91.08	4.88
L-Kyn	ND	12.5	11.67	11.74	11.88	11.44	11.35	11.4	11.58	92.64	1.85
		25	27.24	28.22	26.73	25.69	27.42	27.86	27.19	108.77	3.30
		50	45.62	49.8	44.34	47.97	43.3	42.63	45.61	91.22	6.12
L-Aad	ND	12.5	12.14	12.09	12.05	12.39	12.82	13.65	12.52	100.19	4.97

			25	26.72	27.94	27.67	26.99	27.14	28	27.41	109.64	1.95
			50	49.96	45.98	43.35	49.83	50.71	48.05	47.98	95.96	5.91
L- Dab	0.44		12.5	10.88	11.77	12.29	11.76	12.16	12.51	11.90	91.64	4.86
			25	23.87	23.5	23.95	20.74	21.68	24.36	23.02	90.31	6.33
			50	45.89	47.18	42.11	43.14	48.71	46.49	45.59	90.29	5.49
L-Sop	ND		12.5	12.12	12.46	12.3	12.17	12.98	12.03	12.34	98.75	2.80
			25	24.14	21.05	23.12	21.72	22.84	22.59	22.58	90.31	4.80
			50	45.46	44.68	44.38	41.96	49.2	46.1	45.30	90.59	5.25
L-Cit	ND		12.5	10.26	11.79	11.21	11.81	12.14	11.16	11.40	91.16	5.90
			25	21.42	24.54	25.97	24.07	24.38	26.75	24.52	98.09	7.50
			50	43.14	41.58	46.58	46.32	50.94	44.39	45.49	90.98	7.20
L-Hyp	ND		12.5	12.18	12.42	11.87	11.12	12.89	12.11	12.10	96.79	4.88
			25	21.67	25.5	24.31	25.49	20.32	21.87	23.19	92.77	9.48
			50	47.66	46.16	42.63	46.1	43	45.93	45.25	90.49	4.39
D-Ala	3.36		12.5	16.96	14.47	15.15	13.2	14.37	15.48	14.94	92.63	8.46
			25	28.3	26.78	26.37	24.12	25.89	26.71	26.36	92.01	5.17
			50	44.8	50.68	53.91	43.28	47.59	51.52	48.63	90.54	8.47

D-Thr	ND	12.5	12.99	12.88	12.54	12.02	11.11	12.56	12.35	98.80	5.63
		25	29.76	29.51	27.15	23.55	26.91	27.5	27.40	109.59	8.19
		50	52.12	54.13	53.37	55.87	53.69	49.15	53.06	106.11	4.27
D-Ser	0.11	12.5	10.72	12.29	10.46	10.84	12.36	11.67	11.39	90.24	7.29
		25	22.5	25.47	22.08	22.27	21.38	23.32	22.84	90.91	6.28
		50	50.14	43.99	47.4	50.25	42.31	40.32	45.74	91.25	9.10
D-Pro	0.51	12.5	14.27	14.24	14.23	14.46	13.72	14.4	14.22	109.68	1.84
		25	27.15	28.63	27.86	28.09	28.1	26.29	27.69	108.71	3.02
		50	46.59	46.68	49.96	43.09	49.16	45.39	46.81	92.60	5.35
D-Arg	ND	12.5	11.17	11.36	10.43	12.15	10.73	12.67	11.42	91.35	7.45
		25	22.31	26.18	21.48	24.72	27.07	26.22	24.66	98.65	9.28
		50	44.69	45.75	43.09	41.75	46.56	49.41	45.21	90.42	5.98
D-Lys	1.99	12.5	14.25	13.31	12.99	14.17	12.01	13.32	13.34	90.81	6.19
		25	23.68	24.25	25.02	24.15	24.69	26.3	24.68	90.77	3.72
		50	47.86	48.53	46.44	49.09	45.35	45.83	47.18	90.39	3.24
D-Cys	ND	12.5	11.75	11.31	11.72	12.3	11.95	12.62	11.94	95.53	3.88
		25	23.77	22.61	23.65	27.5	25.32	25.12	24.66	98.65	6.96

			50	48.09	41.62	42.22	46.56	46.58	47.77	45.47	90.95	6.22
D-Tyr	ND		12.5	13.1	11.44	11.32	11.96	11.7	13.23	12.13	97.00	6.90
			25	22.67	20.49	22.34	23.76	22.7	24.32	22.71	90.85	5.83
			50	43.27	48.77	42.34	47.89	44.61	46.9	45.63	91.26	5.72
D-Phe	0.58		12.5	11.51	11.98	12.78	11.32	11.38	12.03	11.83	90.03	4.67
			25	21.56	21.76	24.07	24.13	25.61	21.36	23.08	90.01	7.63
			50	46.17	49.83	40.77	43.5	46.5	47.4	45.70	90.23	6.92
D-Glu	1.29		12.5	11.72	13.29	13.25	12.4	12.29	12.3	12.54	90.01	4.89
			25	24.45	23.94	23.67	23.63	23.19	27.18	24.34	92.21	5.96
			50	50.45	43.16	42.25	44.78	51.85	47.21	46.62	90.65	8.41
D-Gln	0.00		12.5	12.76	12.8	12.94	12.66	12.42	12.36	12.66	101.25	1.79
			25	28.06	25.47	28.1	24.59	28.36	23.91	26.42	105.66	7.54
			50	46.56	43.81	50.23	50.14	52.65	42.31	47.62	95.23	8.52
D-Asp	10.19		12.5	22.24	23.29	24.56	23.12	22.59	22.72	23.09	103.17	3.52
			25	30.34	37.86	35.36	30.15	36.78	36.62	34.52	97.31	9.86
			50	53.69	59.65	57.97	52.14	58.78	57.91	57.02	93.67	4.79
D-Asn	ND		12.5	10.31	11.28	11.79	12.14	10.77	11.76	11.34	90.73	6.12

			25	22.7	23.16	21.16	23.03	21.46	24.08	22.60	90.39	4.88
			50	47.6	44.49	43.66	46.52	46.67	44.33	45.55	91.09	3.48
D-Met	ND		12.5	11.95	11.55	11.44	11.83	11.51	11.91	11.70	93.59	1.91
			25	22.93	22.11	23.57	21.53	24.18	22.47	22.80	91.19	4.26
			50	48.06	44.2	45.62	46.42	48.97	48.16	46.91	93.81	3.86
D-Trp	ND		12.5	10.98	11.42	12.35	11.62	10.99	10.84	11.37	90.93	4.98
			25	25.26	23.92	22.48	24.11	21.52	24.15	23.57	94.29	5.69
			50	49.6	44.44	46.25	44.47	48.81	46.12	46.62	93.23	4.64
D-Val	0.45		12.5	12.59	11.92	12.68	11.49	12.84	11.73	12.21	94.07	4.63
			25	23.83	24.38	25.92	26.42	22.79	21.35	24.12	94.66	7.89
			50	48.29	44.1	46.7	46.08	44.3	45.48	45.83	90.75	3.43
D-Leu	4.84		12.5	15.85	18.04	15.61	17.12	15.79	15.87	16.38	92.32	5.97
			25	28.59	29.6	26.81	27.38	26.59	27.84	27.80	91.85	4.10
			50	53.27	51.06	51.2	52.89	55.8	52.62	52.81	95.93	3.26
D-Ile	ND		12.5	11.57	12.46	10.13	11.79	11.91	10.72	11.43	91.44	7.46
			25	21.81	22.36	21.78	24.71	23.38	21.92	22.66	90.64	5.17
			50	44.45	47.87	46.78	45.87	46.02	43.83	45.80	91.61	3.24

D-His	5.60	12.5	18.7	16.36	16.74	18.18	16.03	16.11	17.02	91.36	6.69
		25	30.95	30.73	29.05	29.4	29.65	25.69	29.25	94.58	6.48
		50	51.63	55.78	53.63	52.43	59.33	55.89	54.78	98.36	5.14
D-Orn	0.11	12.5	10.71	11.66	11.74	11.56	11.85	11.52	11.51	91.17	3.55
		25	23.62	24.03	25.77	24.49	23.06	25.62	24.43	97.29	4.45
		50	45.1	48.67	49.66	48.51	45.4	46.52	47.31	94.40	4.01
D-Kyn	ND	12.5	11.41	11.93	11.73	11.98	11.22	11.48	11.63	93.00	2.61
		25	27.42	27.87	26.74	26.18	27.41	27.07	27.12	108.46	2.19
		50	48.05	43.46	43.29	47.73	46.5	42.74	45.30	90.59	5.31
D-Aad	ND	12.5	12.79	13.03	13.41	12.94	12.58	13.59	13.06	104.45	2.91
		25	26.73	25.63	24.32	23.59	27.23	24.32	25.30	101.21	5.79
		50	51.55	46.56	48.79	47.71	55.44	48.51	49.76	99.52	6.51
D- Dab	ND	12.5	11.85	12.54	11.31	11.94	11.48	11.51	11.77	94.17	3.78
		25	23.87	27.63	27.65	24.4	28.04	24.29	25.98	103.92	7.61
		50	47.56	42.33	46.27	42.51	47.28	46.93	45.48	90.96	5.30
D-Sop	ND	12.5	12.13	11.07	11.41	11.44	11.11	11.63	11.47	91.72	3.39
		25	23.53	24.1	26.47	25.21	23.72	20.87	23.98	95.93	7.84

			50	43.6	43.21	46.36	43.5	46.12	47.37	45.03	90.05	3.99
	D-Cit	ND	12.5	12.6	12.17	10.69	10.87	10.85	12.08	11.54	92.35	7.21
			25	21.8	23.43	23.93	23.8	27.47	25.59	24.34	97.35	8.03
			50	41.78	46.34	47.2	46.78	51.54	45.46	46.52	93.03	6.75
	D-Hyp	ND	12.5	12	12.27	11.14	12.95	12.26	11.61	12.04	96.31	5.16
			25	21.7	22.55	22.8	23.61	22.3	22.35	22.55	90.21	2.81
			50	43.57	43.64	45.95	45.96	46.37	47.44	45.49	90.98	3.42
细胞培养液	L-Ala	297016.45	100000	387482.8	398810.4	382954.6	398034.2	395532.5	383362.1	391029.44	94.01	1.87
			200000	487365.5	479914.9	490831.5	483945.2	487461.3	490125.2	486607.25	94.80	0.84
			500000	788124.89	791061.89	798041.89	781821.89	809136.25	812473.15	796776.66	99.95	1.52
	L-Thr	79077.57	20000	92581.2	107126.5	94716.6	97823.2	106469.1	105482.4	100699.85	108.11	6.40
			50000	135632.3	138925.2	135887.5	122849.3	123642.6	139937.4	132812.38	107.47	5.72
			100000	168731.8	168127.7	173246.7	174062.1	168716.3	167745.6	170105.05	91.03	1.64
	L-Ser	97768.27	50000	150834.8	145803.8	146980.2	147981.6	150834.8	144982.5	147902.93	100.27	1.68
			100000	200462.5	209854.6	196942.2	201394.9	197739.2	202091.4	201414.12	103.65	2.29
			200000	287482.8	298810.4	282954.6	298034.2	295532.5	283362.1	291029.44	96.63	2.51
	L-Pro	69404.35	20000	88679.5	88741.7	85734.9	87546.2	86976.1	88431.7	87685.01	91.40	1.35

		50000	117904.3	119042.8	113330.3	113228.3	114283.0	112133.1	114986.97	91.17	2.44
		100000	164704.1	158734.4	173947.2	174826.1	176643.7	168092.5	169491.35	100.09	4.09
L-Arg	244555.39	100000	345632.3	348925.2	345887.5	342849.3	348642.6	349937.4	346979.05	102.42	0.77
		200000	450834.8	445803.8	443980.2	447981.6	450834.8	442982.5	447069.59	101.26	0.76
		500000	745632.26	748925.25	745887.47	742849.29	753642.65	749937.38	747812.38	100.65	0.51
L-Lys	128288.00	50000	177482.8	178810.4	182954.6	168034.2	175532.5	173362.1	176029.44	95.48	2.89
		100000	220462.5	229854.6	216942.2	218394.9	217739.2	212091.4	219247.45	90.96	2.69
		200000	320175.9	321897.4	322931.4	320437.2	313175.9	319548.6	319694.39	95.70	1.07
L-Cys	6619.83	2000	8510.20	8673.70	8596.17	8527.40	8613.35	8592.98	8585.63	98.29	0.69
		5000	11726.5	11416.6	11783.2	11649.1	11549.2	11794.5	11653.20	100.67	1.27
		10000	16871.8	16817.7	16346.7	16402.1	16490.2	16016.9	16490.90	98.71	1.93
L-Tyr	102717.08	50000	158721.8	158147.7	153746.7	154202.1	154490.2	160116.9	156570.90	107.71	1.75
		100000	200462.5	209854.6	210942.2	203194.9	217739.2	204091.4	207714.12	105.00	3.06
		200000	300175.9	301897.4	311931.4	310437.2	313175.9	305548.6	307194.39	102.24	1.78
L-Phe	104804.49	50000	158271.8	154817.7	152346.7	152402.1	160490.2	160316.9	156440.90	103.27	2.40
		100000	200462.5	229854.6	210942.2	202394.9	217739.2	224091.4	214247.45	109.44	5.50
		200000	312904.1	298042.3	301247.0	298734.3	305629.3	299904.3	302743.56	98.97	1.87

L-Glu	24278.70	10000	32831.980	33935.803	33086.028	33775.803	33196.056	33458.564	33380.71	91.02	1.27
		20000	42673.104	44673.256	45361.713	43916.762	42109.49	45113.348	43974.61	98.48	3.03
		50000	73864.944	72736.129	71943.445	73079.194	72465.244	73649.099	72956.34	97.36	1.00
L-Gln	160684.80	100000	250834.778	245803.783	256980.178	247981.568	250834.778	254982.478	251236.26	90.55	1.66
		200000	358731.764	358127.741	353246.741	354062.107	358716.314	347745.624	355105.05	97.21	1.22
		500000	662581.211	657126.514	644716.607	647823.241	646469.115	645482.441	650699.85	98.00	1.13
L-Asp	20754.70	10000	30462.478	31854.578	30942.178	31394.878	30139.233	31091.371	30980.79	102.26	2.00
		20000	40139.207	39703.074	40802.741	41331.274	39872.411	40669.109	40419.64	98.32	1.54
		50000	70175.872	69897.417	69931.422	70437.168	70175.872	71548.572	70361.05	99.21	0.87
L-Asn	66858.52	20000	85679.5	86741.7	85734.9	87546.2	86976.1	87431.7	86685.01	99.13	0.94
		50000	112581.2	117286.5	114196.6	111783.2	109949.1	109872.4	112611.52	91.51	2.50
		100000	160834.8	165803.8	163980.2	167981.6	160834.8	162982.5	163736.26	96.88	1.72
L-Met	66858.52	20000	67431.6	65931.9	65186.4	66225.0	67128.1	65787.2	66281.68	-2.88	1.28
		50000	98679.5	97741.7	96734.9	97546.2	96976.1	98431.7	97685.01	102.28	0.79
		100000	145632.3	148925.2	145887.5	142849.3	153642.6	149937.4	147812.38	101.27	2.58
L-Trp	36653.57	10000	46139.2	45703.1	46802.7	45331.3	44872.4	45669.1	45752.97	90.99	1.45
		20000	56495.0	55973.1	55846.4	56387.4	54937.1	55685.2	55887.38	96.17	1.00

		50000	87106.2	86703.7	85946.2	87274.4	86113.3	85928.0	86511.97	99.72	0.69
L-Val	164688.73	50000	220462.5	229854.6	216942.2	211394.9	217739.2	212091.4	218080.79	106.78	3.08
		100000	267482.8	258810.4	262954.6	258034.2	255532.5	263362.1	261029.44	96.34	1.67
		200000	368731.8	368127.7	363246.7	364062.1	368716.3	367745.6	366771.72	101.04	0.67
L-Leu	61505.80	20000	80871.937	79193.376	80194.249	79776.418	79906.528	78871.937	79802.41	91.48	0.89
		50000	102581.211	107626.514	114136.607	107823.241	106489.115	105842.441	107416.52	91.82	3.53
		100000	158731.764	158127.741	153246.741	154062.107	158716.314	157745.624	156771.72	95.27	1.57
L-Ile	25731.10	10000	35279.818	34131.755	35522.558	33767.552	34671.755	35946.552	34886.67	91.56	2.42
		20000	42673.104	44673.256	45361.713	43916.762	42109.49	45113.348	43974.61	91.22	3.03
		50000	74936.609	75093.114	75876.141	74213.407	76442.066	75384.615	75324.33	99.19	1.03
L-His	11572.46	5000	16016.9	16384.7	17061.3	16490.2	16214.2	15946.1	16352.23	95.60	2.48
		10000	20175.9	21897.4	22931.4	20437.2	20175.9	22548.6	21361.05	97.89	5.86
		20000	30764.3	31774.7	30184.2	30184.7	31954.1	31565.3	31071.21	97.49	2.57
L-Orn	51670.10	20000	72106.2	71703.7	72946.2	71274.4	72113.3	71928.0	72011.97	101.71	0.77
		50000	110726.5	98416.6	101873.2	109493.1	102429.2	108974.5	105318.86	107.30	4.80
		100000	158731.8	158127.7	153246.7	154062.1	148716.3	147745.6	153438.38	101.77	2.99
L-Kyn	40.23	20	57.64	58.18	59.69	62.18	61.58	62.98	60.38	100.74	3.65

			50	87.28	91.44	89.04	93.13	90.12	89.01	90.00	99.55	2.28
			100	143.07	149.56	139.26	135.73	137.17	143.07	141.31	101.08	3.56
L-Aad	192.50		100	289.39	286.55	281.65	287.65	292.49	275.88	285.60	93.11	2.08
			200	393.77	403.14	397.71	407.71	412.14	414.92	404.90	106.20	2.03
			500	681.54	679.37	694.12	685.11	674.51	697.82	685.41	98.58	1.31
L-Dab	1759.98		1000	2781.66	2894.07	2781.69	2728.07	2868.71	2817.66	2811.97	105.20	2.18
			2000	3724.54	3813.56	3664.93	3655.30	3676.96	3724.54	3709.97	97.50	1.58
			5000	6672.81	6780.35	6824.61	6684.24	6752.52	6732.12	6741.11	99.62	0.86
L-Sop	ND		2	2.00	1.89	2.01	1.91	2.08	1.82	1.95	97.56	4.86
			5	4.80	4.92	5.01	4.72	5.00	4.70	4.86	97.10	2.84
			10	10.42	9.26	9.74	9.68	10.11	9.30	9.75	97.52	4.62
L-Cit	25336.06		10000	34785.2	35877.0	34984.2	34792.3	35085.2	34921.8	35074.28	97.38	1.17
			20000	44139.2	44703.1	45802.7	44331.3	44872.4	45214.1	44843.80	97.54	1.35
			50000	73864.8	74180.3	75084.2	73268.4	75206.2	73804.1	74234.68	97.80	1.03
L-Hyp	4444.68		2000	6339.21	6473.07	6302.74	6331.27	6372.41	6469.11	6381.30	96.83	1.14
			5000	9481.51	9509.31	9364.53	9549.27	9526.79	9481.24	9485.44	100.82	0.68
			10000	14583.8	14390.2	14781.6	15034.8	14282.5	14289.3	14560.35	101.16	2.07

D-Ala	72.74	100	176.95	168.95	165.47	171.67	162.66	176.95	170.44	97.69	3.46
		200	279.39	276.55	261.65	267.65	272.49	282.88	273.44	100.35	2.87
		500	571.22	541.12	554.20	561.21	563.20	551.04	557.00	96.85	1.89
D-Thr	14.98	100	105.32	106.01	112.46	114.60	110.13	107.13	109.28	94.30	3.43
		200	220.51	225.11	215.64	206.39	210.85	220.51	216.50	100.76	3.21
		500	483.59	489.47	475.95	464.72	487.21	483.59	480.76	93.16	1.89
D-Ser	23.33	100	118.23	112.33	113.26	118.26	113.26	109.82	114.19	90.86	2.96
		200	211.33	227.58	217.58	214.58	232.76	235.78	223.27	99.97	4.55
		500	493.77	503.14	497.71	507.71	512.14	514.92	504.90	96.31	1.63
D-Pro	52.91	100	152.88	149.14	156.91	149.14	154.02	142.69	150.80	97.89	3.29
		200	242.93	249.35	252.29	247.60	243.76	240.23	246.03	96.56	1.83
		500	540.21	541.24	536.43	552.43	538.12	543.84	542.05	97.83	1.05
D-Arg	0.00	2	1.89	1.87	1.98	1.86	2.09	1.94	1.94	96.97	4.54
		5	5.14	4.94	4.78	4.88	5.06	4.77	4.93	98.56	3.03
		10	9.86	9.77	9.83	9.80	10.02	9.02	9.71	97.15	3.62
D-Lys	25.58	100	123.07	129.56	119.26	125.73	130.17	123.07	125.14	99.56	3.36
		200	223.17	217.22	233.72	234.52	225.32	220.03	225.66	100.04	3.15

			500	515.73	522.98	535.73	539.30	517.13	519.46	525.05	99.89	1.91
D-Cys	ND	2	2.01	1.86	1.94	1.94	1.90	1.88	1.92	96.07	2.86	
		5	4.94	5.10	4.87	4.77	5.10	4.91	4.95	99.01	2.66	
		10	10.02	9.17	9.62	9.02	9.17	9.89	9.48	94.83	4.43	
D-Tyr	0.00	2	1.89	1.91	1.88	2.06	1.87	1.98	1.93	96.65	3.83	
		5	5.14	4.72	4.91	4.79	4.94	4.78	4.88	97.59	3.10	
		10	9.86	9.68	9.89	10.01	9.77	9.83	9.84	98.40	1.13	
D-Phe	48.89	20	70.15	67.21	73.43	68.65	74.32	70.15	70.65	108.80	3.88	
		50	101.75	97.42	107.66	103.53	95.19	101.75	101.21	104.65	4.38	
		100	151.25	143.17	146.77	159.34	153.83	154.69	151.51	102.62	3.84	
D-Glu	ND	2	1.86	1.87	1.94	1.91	2.06	2.09	1.96	97.81	5.03	
		5	5.10	4.94	4.87	4.72	4.79	5.06	4.91	98.29	3.08	
		10	9.17	9.77	9.62	9.68	10.01	10.02	9.71	97.13	3.20	
D-Gln	ND	2	2.06	1.86	1.94	1.98	1.86	1.91	1.93	96.73	4.04	
		5	4.79	5.10	4.77	4.78	4.88	4.72	4.84	96.82	2.88	
		10	10.01	9.17	9.02	9.83	9.80	9.68	9.59	95.86	4.14	
D-Asp	ND	2	2.13	2.02	1.91	1.88	2.06	1.86	1.98	98.77	5.50	

			5	4.94	4.89	4.72	4.91	4.79	5.10	4.89	97.87	2.72
			10	10.04	9.99	9.68	9.89	10.01	9.17	9.80	97.97	3.39
D-Asn	ND		2	1.82	2.08	2.00	2.09	1.91	1.94	1.97	98.63	5.32
			5	4.70	5.00	4.80	5.06	4.72	4.87	4.86	97.14	3.08
			10	9.30	10.11	10.42	10.02	9.68	9.62	9.86	98.58	4.04
D-Met	ND		2	1.84	1.99	1.86	1.94	1.98	2.09	1.95	97.53	4.84
			5	4.88	4.89	5.10	4.87	4.78	5.06	4.93	98.64	2.53
			10	9.81	9.10	9.17	9.62	9.83	10.02	9.59	95.93	3.90
D-Trp	ND		2	1.82	2.00	2.01	1.87	2.08	2.06	1.97	98.62	5.37
			5	4.99	4.80	5.01	4.99	5.00	4.79	4.93	98.59	2.12
			10	10.51	10.42	9.74	9.31	10.11	10.01	10.02	100.16	4.44
D-Val	33.62		10	42.77	41.13	44.43	43.26	46.12	45.17	43.81	101.97	4.09
			20	55.08	49.64	53.17	51.33	54.43	48.77	52.07	92.27	4.95
			50	84.13	79.14	81.32	86.56	83.75	82.63	82.92	98.61	3.07
D-Leu	ND		2	2.01	2.06	1.87	1.86	2.08	1.91	1.97	98.25	4.96
			5	5.01	4.79	4.99	4.88	5.00	4.72	4.90	97.95	2.49
			10	9.74	10.01	9.31	9.80	10.11	9.68	9.77	97.74	2.85

D-Ile	ND	2	1.85	1.86	2.06	1.86	1.91	1.95	1.91	95.69	4.30
		5	4.80	4.88	4.79	5.10	4.72	5.18	4.91	98.26	3.82
		10	9.47	9.80	10.01	9.17	9.68	9.41	9.54	95.41	3.74
D-His	ND	2	1.99	1.94	1.91	2.06	2.00	2.01	1.99	99.30	2.69
		5	5.32	4.87	4.72	4.79	4.80	5.01	4.92	98.34	4.45
		10	10.20	9.62	9.68	10.01	10.42	9.74	9.94	99.45	3.20
D-Orn	100.98	50	145.32	141.73	151.19	146.42	153.12	143.66	146.91	91.86	3.00
		100	208.94	213.74	203.45	215.19	206.24	211.41	209.83	108.85	2.14
		200	314.17	301.21	321.31	309.77	305.22	311.43	310.52	104.77	2.26
D-Kyn	ND	2	1.87	2.08	2.06	1.82	1.94	1.90	1.95	97.25	5.35
		5	4.89	5.00	4.79	4.70	4.87	4.77	4.84	96.73	2.19
		10	9.85	10.11	10.01	9.30	9.62	9.02	9.65	96.52	4.39
D-Aad	ND	2	1.84	2.06	1.88	1.99	1.86	2.06	1.95	97.42	5.26
		5	4.76	4.79	4.91	4.89	4.88	4.79	4.84	96.78	1.32
		10	9.67	10.01	9.89	9.10	9.80	10.01	9.75	97.47	3.50
D-Dab	ND	2	2.01	1.87	1.86	2.08	1.87	1.91	1.93	96.69	4.68
		5	4.88	4.99	4.88	5.00	4.89	5.09	4.96	99.11	1.74

			10	9.95	9.31	9.80	10.11	9.85	10.14	9.86	98.57	3.03	
	D-Sop	ND	2	1.91	2.09	1.83	1.86	1.91	1.98	1.93	96.50	4.97	
			5	5.09	5.06	4.77	4.88	4.72	4.78	4.88	97.69	3.27	
			10	10.14	10.02	9.42	9.80	9.68	9.83	9.81	98.13	2.57	
	D-Cit	ND	2	1.83	1.88	2.06	1.86	1.91	2.13	1.94	97.18	6.23	
			5	4.77	4.91	4.79	5.10	4.72	4.94	4.87	97.48	2.91	
			10	9.42	9.89	10.01	9.17	9.68	10.04	9.70	97.02	3.57	
	D-Hyp	236.96	100	331.05	342.17	329.45	337.25	326.37	324.54	331.80	94.84	2.02	
			200	426.52	422.23	413.42	437.82	419.91	433.61	425.59	94.31	2.12	
			500	719.55	728.12	737.40	722.19	739.45	716.51	727.20	98.05	1.31	
细胞培养基	L-Ala	104904.28	50000	156904.3	149042.8	153330.3	153228.3	154283.0	152133.1	148320.31	96.50	3.35	
				100000	201904.3	193641.5	207452.3	197904.3	208104.2	212330.3	203556.15	98.65	3.44
				200000	312904.1	298042.3	301247.0	298734.3	305629.3	299904.3	302743.56	98.92	1.87
	L-Thr	26139.21	10000	35178.7	36439.7	35097.1	36883.2	36113.1	35642.9	35892.46	97.53	1.98	
				20000	44139.2	45703.1	46802.7	45331.3	44872.4	45669.1	45419.64	96.40	1.97
				50000	74381.5	75029.3	73864.5	75649.3	75326.8	74881.2	74855.44	97.43	0.86
	L-Ser	54495.01	20000	74936.6	75093.1	75876.1	74213.4	76442.1	75384.6	75324.33	104.15	1.03	

		50000	102581.2	107626.5	114136.6	107823.2	106489.1	105842.4	107416.52	105.84	3.53
		100000	153246.7	148716.3	158731.8	147745.6	158127.7	154062.1	153438.38	98.94	2.99
L-Pro	50520.26	20000	69431.6	72931.9	70886.4	70925.0	68428.1	71887.2	70748.35	101.14	2.30
		50000	98679.5	108741.7	105734.9	97546.2	96976.1	98431.7	101018.34	101.00	4.90
		100000	145632.3	148925.2	145887.5	142849.3	153642.6	149937.4	147812.38	97.29	2.58
L-Arg	183704.58	100000	268704.1	278734.4	278947.2	274826.1	276643.7	268092.5	274324.68	90.62	1.76
		200000	369074.1	374405.4	361092.2	379433.5	359891.0	364473.0	368061.53	92.18	2.10
		500000	667482.8	678810.35	682954.61	668034.24	675532.52	673362.12	674362.78	98.13	0.90
L-Lys	244413.53	100000	327098.3	347624.4	331248.5	329904.5	347603.2	327662.9	335190.31	90.78	2.91
		200000	419804.1	423798.2	425436.1	427880.5	435409.7	437804.9	428355.60	91.97	1.62
		500000	739864.94	725736.13	719943.44	735079.19	724865.24	733649.10	729856.34	97.09	1.03
L-Cys	544.16	200	738.63	749.58	726.63	751.16	737.26	729.08	738.72	97.28	1.37
		500	1024.76	1003.16	975.18	1089.46	1096.26	1013.96	1033.80	97.93	4.71
		1000	1469.76	1573.18	1459.26	1603.46	1533.68	1524.13	1527.25	98.31	3.69
L-Tyr	110389.35	50000	150834.8	165803.8	163980.2	147981.6	150834.8	162982.5	157069.59	93.36	5.09
		100000	200462.5	229854.6	210942.2	205394.9	217739.2	224091.4	214747.45	104.36	5.23
		200000	312904.1	312904.1	298042.3	301247.0	305629.3	299904.3	305105.20	97.36	2.14

L-Phe	116679.06	50000	153246.7	158716.3	158731.8	167745.6	158127.7	174062.1	161771.72	90.19	4.72
		100000	200462.5	229854.6	210942.2	209394.9	217739.2	224091.4	215414.12	98.74	4.95
		200000	312904.1	299904.3	301247.0	298734.3	305629.3	299904.3	303053.89	93.19	1.78
L-Glu	24278.70	10000	33831.980	32935.803	33086.028	33775.803	33196.056	33458.564	33380.71	91.02	1.11
		20000	42673.104	44673.256	45361.713	43916.762	42109.49	45113.348	43974.61	98.48	3.03
		50000	73864.944	72736.129	71943.445	73079.194	72465.244	73649.099	72956.34	97.36	1.00
L-Gln	160684.80	100000	250834.778	245803.783	246980.178	247981.568	260834.778	254982.478	251236.26	90.55	2.28
		200000	358731.764	358127.741	353246.741	354062.107	358716.314	347745.624	355105.05	97.21	1.22
		500000	662581.211	657126.514	644716.607	647823.241	646469.115	645482.441	650699.85	98.00	1.13
L-Asp	20754.70	10000	30462.478	31854.578	30942.178	31394.878	30139.233	31091.371	30980.79	102.26	2.00
		20000	40139.207	39703.074	40802.741	41331.274	39872.411	40669.109	40419.64	98.32	1.54
		50000	70175.872	69897.417	69931.422	70437.168	70175.872	71548.572	70361.05	99.21	0.87
L-Asn	25575.17	10000	34785.2	33877.0	33984.2	34792.3	35747.0	35021.8	34701.23	91.26	2.00
		20000	43208.1	42109.7	44876.2	43709.3	44018.3	45368.6	43881.71	91.53	2.67
		50000	73864.8	74180.3	75084.2	73268.4	75206.2	73804.1	74234.68	97.32	1.03
L-Met	44028.82	20000	62931.2	64937.3	63887.1	61974.4	64557.2	63802.7	63681.65	98.26	1.70
		50000	92804.2	93884.1	94183.8	91993.6	94703.6	92557.9	93354.52	98.65	1.13

		100000	145803.8	143980.2	147981.6	150834.8	142982.5	142849.3	145738.68	101.71	2.17
L-Trp	25836.50	10000	35178.7	36439.7	35097.1	36883.2	36113.1	35642.9	35892.46	100.56	1.98
		20000	43139.2	44703.1	45802.7	44331.3	44872.4	45214.1	44677.14	94.20	2.02
		50000	74936.6	75093.1	75876.1	74381.5	75029.3	73864.5	74863.54	98.05	0.91
L-Val	62251.77	20000	79846.7	81935.0	80361.4	79384.7	79446.1	81002.5	80329.42	90.39	1.24
		50000	102581.2	103726.5	110416.6	108783.2	109649.1	108582.4	107289.85	90.08	3.07
		100000	158731.8	158127.7	153246.7	154062.1	148716.3	147745.6	153438.38	91.19	2.99
L-Leu	61505.80	20000	80871.937	79193.376	80194.249	79776.418	79906.528	78871.937	79802.41	91.48	0.89
		50000	102581.211	107626.514	114136.607	107823.241	106489.115	105842.441	107416.52	91.82	3.53
		100000	158731.764	158127.741	153246.741	154062.107	158716.314	157745.624	156771.72	95.27	1.57
L-Ile	25731.10	10000	35279.818	34131.755	35522.558	35767.552	33671.755	35946.552	35053.33	93.22	2.66
		20000	42673.104	44673.256	45361.713	43916.762	42109.49	45113.348	43974.61	91.22	3.03
		50000	74936.609	75093.114	75876.141	74213.407	76442.066	75384.615	75324.33	99.19	1.03
L-His	11743.09	5000	17016.9	16384.7	17061.3	16490.2	15814.2	15946.1	16452.23	94.18	3.17
		10000	20175.9	21897.4	22931.4	20437.2	20175.9	22548.6	21361.05	96.18	5.86
		20000	29764.3	31774.7	30184.2	30184.7	31954.1	29565.3	30571.21	94.14	3.38
L-Orn	33674.90	10000	44028.8	43208.1	42109.7	44876.2	43709.3	44018.3	43658.41	99.84	2.14

		20000	54495.0	52973.1	53846.4	52387.4	54937.1	52685.2	53554.05	99.40	1.93
		50000	82106.2	81703.7	83946.2	81274.4	84113.3	81928.0	82511.97	97.67	1.47
L-Kyn	123.40	50	174.96	173.15	159.95	172.34	167.53	166.05	169.00	91.21	3.31
		100	217.15	209.53	213.34	215.13	221.41	219.23	215.97	92.57	1.97
		200	312.96	317.16	335.12	309.47	314.26	322.15	318.52	97.56	2.88
L-Aad	ND	2	1.99	1.86	1.94	1.90	1.87	2.13	1.95	97.44	5.11
		5	4.89	5.10	4.87	4.77	4.94	4.94	4.92	98.39	2.22
		10	9.10	9.17	9.62	9.02	9.77	10.04	9.45	94.54	4.39
L-Dab	174.58	100	258.75	268.54	258.27	269.37	271.72	262.21	264.81	90.24	2.19
		200	364.37	357.22	371.31	375.28	381.52	365.17	369.15	97.29	2.35
		500	661.54	679.37	654.12	665.11	674.51	667.82	667.08	98.50	1.36
L-Sop	ND	2	1.83	1.88	2.06	1.86	1.91	2.13	1.94	97.18	6.23
		5	4.77	4.91	4.79	5.10	4.72	4.94	4.87	97.48	2.91
		10	9.42	9.89	10.01	9.17	9.68	10.04	9.70	97.02	3.57
L-Cit	6280.85	2000	8210.20	8173.70	8396.17	8127.40	8413.35	8192.98	8252.30	98.57	1.47
		5000	10726.5	11416.6	10783.2	10649.1	10549.2	10794.5	10819.86	90.78	2.83
		10000	15871.8	15817.7	15346.7	15402.1	16490.2	16016.9	15824.23	95.43	2.66

L-Hyp	218.94	100	312.96	317.16	335.12	307.46	314.22	329.36	319.38	100.44	3.32
		200	403.19	426.09	401.91	411.14	416.14	419.09	412.93	96.99	2.27
		500	701.21	735.91	716.14	725.38	708.21	722.29	718.19	99.85	1.73
D-Ala	ND	2	1.91	2.09	1.83	1.86	1.91	1.98	1.93	96.50	4.97
		5	5.09	5.06	4.77	4.88	4.72	4.78	4.88	97.69	3.27
		10	10.14	10.02	9.42	9.80	9.68	9.83	9.81	98.13	2.57
D-Thr	18.67	10	28.43	27.13	27.91	29.19	27.32	28.22	28.04	93.62	2.70
		20	37.22	36.49	38.12	35.99	36.25	36.39	36.74	90.35	2.15
		50	66.95	68.27	65.16	66.35	67.11	65.86	66.62	95.88	1.62
D-Ser	189.41	100	279.39	276.55	281.65	287.65	272.49	282.88	280.10	90.69	1.88
		200	364.37	367.22	371.31	375.28	381.52	365.17	370.81	90.70	1.79
		500	701.21	735.91	716.14	725.38	708.21	722.29	718.19	105.76	1.73
D-Pro	28.80	10	39.27	39.91	37.63	37.63	36.82	37.22	38.08	92.77	3.22
		20	45.77	47.13	49.43	48.26	46.12	45.17	46.98	90.89	3.45
		50	76.13	79.14	81.32	75.56	83.75	82.63	79.75	101.90	4.26
D-Arg	25.86	10	35.77	37.13	34.43	38.26	36.12	35.17	36.15	102.86	3.81
		20	44.61	43.77	45.23	43.97	44.29	45.89	44.63	93.83	1.81

		50	73.07	73.69	74.89	76.43	75.29	74.93	74.72	97.72	1.60
D-Lys	176.52	100	272.76	259.44	278.37	269.14	258.97	265.14	267.30	90.79	2.86
		200	366.88	357.64	387.71	369.26	375.36	363.14	370.00	96.74	2.84
		500	642.88	664.94	651.24	665.21	646.86	673.81	657.49	96.19	1.86
D-Cys	ND	2	2.01	1.87	1.86	2.08	1.87	1.91	1.93	96.69	4.68
		5	4.88	4.99	4.88	5.00	4.89	5.09	4.96	99.11	1.74
		10	9.95	9.31	9.80	10.11	9.85	10.14	9.86	98.57	3.03
D-Tyr	ND	2	2.09	1.94	1.91	1.94	1.98	2.06	1.99	99.38	3.70
		5	5.06	4.87	4.72	4.87	4.78	4.79	4.85	97.00	2.49
		10	10.02	9.62	9.68	9.62	9.83	10.01	9.80	97.98	1.87
D-Phe	63.28	20	84.13	79.14	81.32	86.56	83.75	82.63	82.92	98.21	3.07
		50	111.75	116.42	107.66	103.53	105.19	111.46	109.34	92.12	3.33
		100	161.25	153.17	156.77	159.34	163.83	154.69	158.17	94.90	2.56
D-Glu	ND	2	1.87	2.08	2.06	1.82	1.94	1.90	1.95	97.25	5.35
		5	4.89	5.00	4.79	4.70	4.87	4.77	4.84	96.73	2.19
		10	9.85	10.11	10.01	9.30	9.62	9.02	9.65	96.52	4.39
D-Gln	ND	2	1.84	2.06	1.88	1.99	1.86	2.06	1.95	97.42	5.26

			5	4.76	4.79	4.91	4.89	4.88	4.79	4.84	96.78	1.32
			10	9.67	10.01	9.89	9.10	9.80	10.01	9.75	97.47	3.50
D-Asp	ND		2	2.01	1.87	1.86	2.08	1.87	1.91	1.93	96.69	4.68
			5	4.88	4.99	4.88	5.00	4.89	5.09	4.96	99.11	1.74
			10	9.95	9.31	9.80	10.11	9.85	10.14	9.86	98.57	3.03
D-Asn	474.99		200	683.59	689.47	675.95	664.72	687.21	683.59	680.76	102.88	1.34
			500	993.77	1003.14	997.71	1007.71	1012.14	1014.92	1004.90	105.98	0.82
			1000	1458.78	1430.18	1481.57	1504.78	1422.48	1429.29	1454.51	97.95	2.29
D-Met	587.86		200	769.55	778.12	787.40	772.19	789.45	766.51	777.20	94.67	1.22
			500	1072.51	1146.61	1078.24	1069.11	1059.15	1074.55	1083.36	99.10	2.92
			1000	1571.76	1587.74	1534.74	1542.11	1640.17	1606.87	1580.57	99.27	2.52
D-Trp	ND		2	1.83	1.88	2.06	1.86	1.91	2.13	1.94	97.18	6.23
			5	4.77	4.91	4.79	5.10	4.72	4.94	4.87	97.48	2.91
			10	9.42	9.89	10.01	9.17	9.68	10.04	9.70	97.02	3.57
D-Val	33.04		10	45.77	42.13	44.43	43.26	41.12	45.17	43.65	106.02	4.13
			20	54.61	53.77	55.23	53.97	54.29	55.89	54.63	107.91	1.48
			50	84.13	79.14	81.32	86.56	83.75	82.63	82.92	99.75	3.07

D-Leu	45.52	20	70.15	67.21	63.43	68.65	64.32	70.15	67.32	108.99	4.30
		50	94.13	89.14	91.32	96.56	93.75	92.63	92.92	94.80	2.74
		100	148.78	140.18	141.57	150.78	142.48	142.29	144.35	98.83	3.00
D-Ile	39.89	20	57.93	59.24	58.27	56.97	59.41	57.50	58.22	91.63	1.65
		50	87.37	86.99	88.50	89.10	86.45	87.65	87.68	95.56	1.11
		100	145.32	141.73	151.19	146.42	153.12	143.66	146.91	107.01	3.00
D-His	ND	2	1.91	2.09	1.83	1.86	1.91	1.98	1.93	96.50	4.97
		5	5.09	5.06	4.77	4.88	4.72	4.78	4.88	97.69	3.27
		10	10.14	10.02	9.42	9.80	9.68	9.83	9.81	98.13	2.57
D-Orn	142.95	100	233.17	227.22	243.72	244.52	235.32	230.03	235.66	92.72	3.02
		200	331.05	342.17	329.45	337.25	326.37	324.54	331.80	94.43	2.02
		500	642.88	664.94	651.24	665.21	646.86	673.81	657.49	102.91	1.86
D-Kyn	ND	2	1.86	1.91	2.06	2.06	1.95	2.08	1.99	99.30	4.68
		5	4.88	4.72	4.79	4.79	5.18	5.00	4.89	97.88	3.49
		10	9.80	9.68	10.01	10.01	9.11	10.11	9.79	97.86	3.76
D-Aad	ND	2	1.95	2.09	1.86	1.85	1.98	2.08	1.97	98.38	5.32
		5	5.18	5.06	5.10	4.80	4.78	5.00	4.99	99.76	3.31

			10	9.11	10.02	9.17	9.47	9.83	10.11	9.62	96.18	4.46
	D-Dab	ND	2	2.06	1.98	2.09	1.86	1.94	1.91	1.97	98.71	4.53
			5	4.79	4.78	5.06	5.10	4.87	4.72	4.89	97.77	3.27
			10	10.01	9.83	10.02	9.17	9.62	9.68	9.72	97.23	3.23
	D-Sop	ND	2	2.01	2.06	1.87	1.86	2.08	1.91	1.97	98.25	4.96
			5	5.01	4.79	4.99	4.88	5.00	4.72	4.90	97.95	2.49
			10	9.74	10.01	9.31	9.80	10.11	9.68	9.77	97.74	2.85
	D-Cit	4.16	2	6.28	6.09	6.27	6.18	6.31	6.57	6.28	106.28	2.58
			5	10.01	9.26	9.74	9.68	9.57	9.30	9.59	108.73	2.93
			10	14.28	15.07	14.31	14.64	14.14	14.95	14.57	104.09	2.64
	D-Hyp	28.80	10	38.25	37.11	39.23	37.83	38.89	36.24	37.93	91.23	2.94
			20	47.93	49.24	46.27	46.97	49.41	47.50	47.89	95.41	2.60
			50	77.37	76.99	78.50	76.10	76.45	77.65	77.18	96.74	1.12
小鼠血清	L-Ala	27019.40	10000	37765.2	36925.6	37232.6	37356.4	37512.3	37492.3	37380.73	103.61	0.76
			20000	46383.5	48167.5	47046.7	48916.7	47834.7	48375.2	47787.38	103.84	1.94
			50000	72831.2	74420.1	74900.8	73364.6	73156.0	74876.5	73924.87	93.81	1.24

L-Thr	18106.90	10000	28847.5	28149.6	28107.3	27991.3	27849.6	28405.3	28225.10	101.18	1.26
		20000	39656.9	38831.1	39731.7	39632.3	39532.9	39433.5	39469.70	106.81	0.84
		50000	66982.5	68459.7	66699.9	66558.6	68814.5	69504.1	67836.55	99.46	1.84
L-Ser	22170.70	10000	33435.5	32964.3	33876.1	31990.3	32842.4	33533.1	33106.95	109.36	2.01
		20000	43755.9	43930.1	43830.7	43731.3	43631.9	43532.5	43735.39	107.82	0.32
		50000	75637.3	75496.0	75354.7	75213.4	75072.1	74930.8	75284.07	106.23	0.35
L-Pro	13601.70	10000	25609.1	24394.2	23508.1	23942.5	24824.6	24706.7	24497.52	108.96	2.99
		20000	33390.8	33565.0	33465.6	33366.2	33266.8	33167.4	33370.34	98.84	0.42
		50000	67407.1	67265.8	67124.5	66983.2	66841.9	66700.6	67053.88	106.90	0.39
L-Arg	30790.70	10000	41648.7	41049.7	40693.7	40850.7	40649.7	40618.7	40918.48	101.28	0.96
		20000	53068.4	51242.6	51943.2	53043.8	52944.4	52845.0	52514.58	108.62	1.43
		50000	84764.5	86597.3	85430.0	83262.8	82095.6	88928.3	85179.74	108.78	2.85
L-Lys	24258.30	10000	34216.8	34001.9	34115.8	34550.2	34432.3	34314.4	34271.87	100.14	0.59
		20000	47094.8	46269.0	46169.6	46170.2	45670.8	45371.4	46124.30	109.33	1.28
		50000	75291.0	75149.7	75008.4	74867.1	74725.8	74584.5	74937.77	101.36	0.35
L-Cys	27593.50	10000	36943.6	37362.7	37508.6	36897.0	37779.1	36661.2	37191.98	95.98	1.14
		20000	47376.0	50550.2	48450.8	50351.4	47252.0	50152.6	49022.14	107.14	3.10

		50000	82801.1	78759.8	83918.5	81677.2	83215.9	82994.6	82227.89	109.27	2.25
L-Tyr	22502.00	10000	31812.5	32597.6	31711.5	32145.9	31028.0	30910.1	31700.96	91.99	2.04
		20000	44666.7	42840.9	43741.5	44642.1	44542.7	44443.3	44146.23	108.22	1.64
		50000	76330.2	76188.9	76047.6	75906.3	75765.0	75623.7	75976.98	106.95	0.35
L-Phe	17769.90	10000	28314.5	28099.6	28213.5	28647.9	28530.0	28412.1	28369.64	106.00	0.71
		20000	37391.7	37565.9	37466.5	37367.1	37267.7	37168.3	37371.19	98.01	0.38
		50000	68995.0	68853.7	68712.4	68571.1	68429.8	68288.5	68641.70	101.74	0.39
L-Glu	22319.00	10000	33360.3	33126.4	32978.5	32887.6	33197.5	33114.6	33110.81	107.92	0.50
		20000	44113.6	42062.9	44996.5	43714.5	43976.2	44665.3	43921.50	108.01	2.33
		50000	75465.1	74113.7	73978.6	74198.4	74556.9	73887.4	74366.68	104.10	0.79
L-Gln	41762.80	10000	51313.4	51098.5	51212.4	51646.8	51528.9	51411.0	51368.52	96.06	0.39
		20000	62632.0	62806.2	62706.8	62607.4	62508.0	62408.6	62611.47	104.24	0.23
		50000	91940.0	91798.7	91657.4	91516.1	91374.8	91233.5	91586.72	99.65	0.29
L-Asp	5844.10	10000	16286.0	16071.1	16185.0	16619.4	16501.5	16383.6	16341.12	104.97	1.24
		20000	27272.6	27946.8	27847.4	27648.0	27248.6	27349.2	27552.09	108.54	1.11
		50000	61133.6	60992.3	60851.0	60709.7	60568.4	60427.1	60780.33	109.87	0.43
L-Asn	5224.50	10000	14997.2	14930.2	14556.1	15092.1	14876.2	14798.3	14875.02	96.51	1.25

		20000	26795.2	26314.5	25997.1	25791.6	26015.6	26224.3	26189.72	104.83	1.33
		50000	57361.3	56774.2	58019.2	57551.3	57249.8	57094.9	57341.78	104.23	0.74
L-Met	4597.20	10000	15595.8	15380.9	15494.8	14829.2	15811.3	15693.4	15467.54	108.70	2.24
		20000	26149.2	25954.5	26359.9	26165.3	25970.6	25776.0	26062.59	107.33	0.78
		50000	58231.5	61167.5	60903.5	57639.5	59375.5	58111.5	59238.17	109.28	2.54
L-Trp	21790.70	10000	32828.5	32613.6	32727.5	31161.9	33044.0	32926.1	32550.27	107.60	2.14
		20000	41170.7	41344.9	41245.5	41146.1	41046.7	40947.3	41150.15	96.80	0.34
		50000	68277.2	68135.9	67994.6	67853.3	67712.0	67570.7	67923.99	92.27	0.39
L-Val	24183.40	10000	35353.9	35493.6	34557.4	35153.6	36049.4	36353.9	35493.63	113.10	1.81
		20000	42296.3	42048.1	43230.8	43136.4	43182	41182	42512.60	91.65	1.94
		50000	72142.3	68492.9	69892.9	69436.9	68826.9	70534.3	69887.70	91.41	1.90
L-Leu	25977.80	10000	36991.1	36776.2	36890.1	36324.5	37206.6	37088.7	36879.57	109.02	0.84
		20000	46097.6	45271.8	46972.4	47073.0	48973.6	49874.2	47377.05	107.00	3.67
		50000	82650.8	80509.5	81368.2	78226.9	80285.6	80944.3	80664.26	109.37	1.81
L-Ile	12367.80	10000	21942.5	21697.6	21811.5	22245.9	22128.0	22010.1	21967.60	96.00	0.92
		20000	32102.1	32276.3	32176.9	32077.5	31978.1	31878.7	32081.64	98.57	0.44
		50000	63521.2	63379.9	63238.6	63097.3	62956.0	62814.7	63167.95	101.60	0.42

L-His	14826.40	10000	26181.3	25966.4	26080.3	24514.7	24396.8	26278.9	25569.72	107.43	3.40
		20000	32988.1	33162.3	33062.9	32963.5	32864.1	32764.7	32967.59	90.71	0.43
		50000	62387.5	63646.2	62004.9	65863.6	63722.3	64581.3	63700.97	97.75	2.23
L-Orn	25244.00	10000	34810.1	34595.2	34709.1	35143.5	35025.6	34907.7	34865.20	96.21	0.58
		20000	40703.8	43878.0	45778.6	42679.2	43579.8	43480.4	43350.01	90.53	3.82
		50000	72033.5	71892.2	71750.9	71609.6	71468.3	71327.0	71680.28	92.87	0.37
L-Kyn	ND	2	2.013	2.061	1.871	1.856	2.077	1.912	1.97	98.25	4.96
		5	5.007	4.793	4.99	4.881	4.997	4.717	4.90	97.95	2.49
		10	9.74	10.01	9.31	9.80	10.11	9.68	9.77	97.74	2.85
L-Aad	ND	2	1.856	1.912	2.061	2.061	1.949	2.077	1.99	99.30	4.68
		5	4.881	4.717	4.793	4.793	5.183	4.997	4.89	97.88	3.49
		10	9.80	9.68	10.01	10.01	9.11	10.11	9.79	97.86	3.76
L-Dab	1425.40	10000	11136.5	11249.3	10964.9	10436.5	10329.1	11028.5	10857.47	94.32	3.52
		20000	20658.6	20662.0	20997.7	20875.7	20885.6	20980.6	20843.37	97.09	0.72
		50000	48638.9	45213.3	47024.4	48185.9	45142.3	46261.2	46744.33	90.64	3.16
L-Sop	ND	2	2.013	2.061	1.871	1.856	2.077	1.912	1.97	98.25	4.96
		5	5.007	4.793	4.99	4.881	4.997	4.717	4.90	97.95	2.49

		10	9.736	10.011	9.313	9.797	10.106	9.683	9.77	97.74	2.85
L-Cit	6548.20	10000	15846.9	15632.0	15745.9	16180.3	16062.4	15944.5	15902.01	93.54	1.27
		20000	25577.7	25751.9	25652.5	25553.1	25453.7	25354.3	25557.16	95.04	0.55
		50000	57977.5	57836.2	57694.9	57553.6	57412.3	57271.0	57624.29	102.15	0.46
L-Hyp	2833.30	10000	13246.8	13031.9	13145.8	13580.2	13462.3	13344.4	13301.94	104.69	1.52
		20000	24555.8	24730.0	23630.6	23531.2	25431.8	25332.4	24535.31	108.51	3.31
		50000	56556.8	54339.7	54973.2	55139.6	55226.7	54887.6	55187.26	104.71	1.34
D-Ala	ND	5	4.81	4.63	4.79	4.73	4.63	4.89	4.75	94.93	2.19
		10	11.19	11.09	10.98	10.87	10.77	10.66	10.93	109.27	1.82
		20	19.3	19.41	19.52	19.63	19.74	19.85	19.58	97.88	1.05
D-Thr	ND	2	2.01	2.07	2.09	2.03	2.09	2.05	2.06	102.83	1.59
		5	5.12	5.04	4.95	4.91	4.96	4.89	4.98	99.57	1.74
		10	8.51	9.97	9.71	9.25	9.32	9.5	9.38	93.77	5.33
D-Ser	316.44	50	369.95	370.09	370.24	370.39	370.54	370.69	370.32	107.75	0.08
		100	425.85	426.39	426.94	427.49	418.04	416.59	423.55	107.11	1.15
		250	584.99	583.60	582.20	580.81	579.41	578.02	581.51	106.03	0.45
D-Pro	ND	5	4.69	4.72	4.59	4.83	4.62	4.55	4.67	93.33	2.18

			10	10.59	10.48	10.38	10.27	10.16	10.06	10.32	103.23	1.93
			20	20.97	22.85	21.63	20.41	19.19	19.97	20.84	104.18	6.20
D-Arg	65.30		25	89.55	89.7	91.4	90.55	89.7	91.4	90.38	100.33	0.95
			50	110.8	110.94	111.09	111.24	111.39	111.54	111.17	91.73	0.25
			100	171.35	171.89	172.44	172.99	173.54	174.09	172.72	107.42	0.59
D-Lys	14.52		25	41	42.75	42.7	42.1	41.75	40.7	41.83	109.25	2.04
			50	67.8	69.94	70.09	70.24	68.39	67.54	69.00	108.96	1.78
			100	119.75	120.29	120.84	121.39	121.94	122.49	121.12	106.60	0.85
D-Cys	ND		5	5.49	5.13	5.53	5.51	5.21	5.18	5.34	106.83	3.49
			10	9.35	9.42	9.33	9.18	9.25	9.3	9.31	93.05	0.89
			20	18.57	18.22	18.06	18.15	18.08	18.2	18.21	91.07	1.02
D-Tyr	ND		5	5.542	5.318	5.695	5.356	5.519	5.306	5.46	109.12	2.84
			10	10.99	10.67	10.76	11.09	10.99	11.09	10.93	109.32	1.61
			20	20.92	20.73	20.25	20.49	21.16	21.07	20.77	103.85	1.69
D-Phe	ND		5	5.385	5.483	5.292	5.29	5.197	5.304	5.33	106.50	1.83
			10	11.055	10.446	11.646	10.055	10.692	10.973	10.81	108.11	5.07
			20	18.74	19.78	18.88	17.99	19.59	17.44	18.74	93.68	4.82

D-Glu	31.29	25	55.5	56.73	56.5	55.69	55.72	56.49	56.11	99.26	0.94
		50	88.2	88.02	87.85	77.67	77.5	77.33	82.76	102.94	6.97
		100	121.15	121.69	122.24	122.79	123.34	123.89	122.52	91.23	0.84
D-Gln	126.73	50	176.95	177.09	177.24	177.39	177.54	177.69	177.32	101.17	0.16
		100	239.2	239.74	228.29	240.84	231.39	234.94	235.73	109.00	2.16
		250	399.05	398.82	397.43	396.04	394.64	393.25	396.54	107.92	0.59
D-Asp	ND	5	5.27	5.14	5	4.87	4.73	4.59	4.93	98.67	5.16
		10	10.04	10.18	10.32	10.46	10.6	10.74	10.39	103.90	2.52
		20	22.16	23.39	21.26	21.04	20.81	21.6	21.71	108.55	4.37
D-Asn	ND	10	9.77	9.67	9.56	9.45	9.34	9.24	9.51	95.05	2.11
		20	21.81	21.95	21.73	20.51	23.29	22.07	21.89	109.47	4.05
		50	50.98	52.38	53.77	55.17	56.57	57.97	54.47	108.95	4.80
D-Met	ND	5	4.87	4.78	4.94	4.93	4.89	4.71	4.85	97.07	1.86
		10	9.16	9.17	9.13	9.17	9.21	9.34	9.20	91.97	0.81
		20	18.07	19.08	18.08	18.07	19.12	17.24	18.28	91.38	3.91
D-Trp	18.35	25	40.8	40.35	41.1	40.8	42.35	41.1	41.08	90.93	1.65
		50	69.75	69.89	70.04	70.19	70.34	70.49	70.12	103.53	0.40

			100	110.85	111.39	111.94	112.49	113.04	113.59	112.22	93.87	0.91
D-Val	ND		2	2.01	2.07	2.09	2.03	2.09	2.05	2.06	102.83	1.59
			5	4.72	4.64	4.45	4.71	4.26	4.61	4.57	91.30	3.91
			10	9.51	9.97	9.71	9.25	9.32	9.5	9.54	95.43	2.77
D-Leu	7.05		25	29.6	30.3	30.25	30.95	30.3	30.25	30.28	92.90	1.41
			50	53.35	52.97	58.26	49.79	49.94	50.09	52.40	90.70	6.26
			100	102.2	102.74	103.29	103.84	104.39	104.94	103.57	96.52	0.99
D-Ile	6.51		25	30.6	29.15	29.95	30.15	29.15	29.95	29.83	93.26	1.93
			50	54.5	54.64	54.79	54.94	55.09	55.24	54.87	96.71	0.51
			100	113.7	114.24	114.79	115.34	115.89	116.44	115.07	108.56	0.89
D-His	ND		10	9.735	10.23	10.66	10.41	10.31	9.803	10.19	101.91	3.52
			20	18.14	17.39	17.24	18.31	17.86	19.56	18.08	90.42	4.61
			50	50.51	47.01	49.55	46.87	48.1	47.15	48.20	96.40	3.14
D-Orn	ND		5	4.166	4.184	4.538	4.325	4.226	4.407	4.31	86.15	3.37
			10	9.091	9.127	9.152	9.13	8.846	8.693	9.01	90.1	3.10
			20	19.91	18.65	18.61	18.01	17.66	17.59	18.41	92.05	1.11
D-Kyn	ND		5	5.59	5.46	5.51	5.06	5.41	5.39	5.40	108.00	1.91

		10	9.946	9.947	9.941	9.941	9.903	9.894	9.93	99.29	0.30
		20	19.26	18.65	18.72	18.94	18.65	18.48	18.78	93.92	1.47
D-Aad	27.30	25	51.8	52.05	53.4	52.6	52.05	53.4	52.55	101.00	1.35
		50	77.74	78	77.88	77.77	77.66	77.54	77.77	100.93	0.21
		100	136.5	137.04	137.59	138.14	138.69	139.24	137.87	110.57	0.74
D-Dab	ND	10	9.86	10.47	10.71	9.92	10.17	10.37	10.25	102.50	3.21
		20	19.08	19.09	19.08	19.13	19.22	19.37	19.16	95.81	0.60
		50	47.62	46.7	47.69	48.68	46.89	48.94	47.75	95.51	1.91
D-Sop	ND	5	4.779	4.717	4.793	5.064	4.717	4.873	4.82	96.48	2.72
		10	9.831	9.683	10.011	10.015	9.683	9.624	9.81	98.08	1.76
		20	19.773	20.192	20.441	18.736	20.994	18.641	19.80	98.98	4.77
D-Cit	ND	10	10.35	10.25	10.14	10.03	9.93	9.82	10.09	100.87	1.97
		20	20.97	22.85	21.63	20.41	19.19	19.97	20.84	104.18	6.20
		50	41.92	40.37	40.49	41.97	41.08	41	41.14	82.28	1.66
D-Hyp	ND	10	9.49	9.42	9.57	9.35	9.12	9.23	9.31	93.13	1.78
		20	18.64	18.34	18.6	18.38	18.94	18.88	18.63	93.15	1.49
		50	46.73	46.49	46.66	46.62	46.74	46.22	46.58	93.15	0.47

小鼠肾脏 组织	L-Ala	65650.56	20000	85679.5	86741.7	85734.9	87546.2	86976.1	87431.7	86685.01	105.17	0.94
			50000	111726.5	108416.6	112783.2	107649.1	109449.2	121794.5	111969.86	92.64	4.64
			100000	167871.8	162817.7	159346.7	158402.1	161490.2	160616.9	161757.57	96.11	2.09
	L-Thr	15016.54	10000	25871.8	25817.7	25346.7	25402.1	26490.2	26016.9	25824.23	108.08	1.63
			20000	35246.7	34716.3	34731.8	34845.6	34527.7	35062.1	34855.05	99.19	0.75
			50000	65742.8	64810.4	65254.6	64834.2	64532.5	65332.1	65084.44	100.14	0.68
	L-Ser	35458.49	10000	44139.2	45703.1	46802.7	45331.3	44872.4	45669.1	45419.64	99.61	1.97
			20000	56495.0	55973.1	55846.4	56387.4	54937.1	55685.2	55887.38	102.14	1.00
			50000	85679.5	84741.7	85734.9	84546.2	84976.1	84431.7	85018.34	99.12	0.66
	L-Pro	18064.45	10000	28510.2	28673.7	28596.2	28527.4	28613.3	28593.0	28585.63	105.21	0.21
			20000	38742.8	39810.4	38254.6	39034.2	39532.5	38362.1	38956.11	104.46	1.61
			50000	68679.5	68741.7	65734.9	67546.2	66976.1	68431.7	67685.01	99.24	1.75
	L-Arg	28073.29	10000	37482.8	38810.4	37954.6	38034.2	37532.5	37362.1	37862.78	97.89	1.42
			20000	48765.5	47914.9	49031.5	48345.2	48741.3	49025.2	48637.25	102.82	0.89
			50000	78124.9	79061.9	79041.9	78121.9	79136.3	77473.1	78493.32	100.84	0.87
	L-Lys	27018.89	10000	36974.1	37405.4	36192.2	37433.5	35990.0	36473.0	36744.70	97.26	1.68
			20000	48731.8	48127.7	47246.7	47062.1	47716.3	47745.6	47771.72	103.76	1.27

			50000	77381.5	78029.3	77864.5	77649.3	78326.8	77881.2	77855.44	101.67	0.41
L-Cys	182038.07	100000	287482.8	298810.4	282954.6	298034.2	295532.5	283362.1	291029.44	291029.44	108.99	2.51
		200000	387482.8	398810.4	382954.6	398034.2	395532.5	383362.1	391029.44	391029.44	104.50	1.87
		500000	667482.81	678810.35	682954.61	668034.24	675532.52	673362.12	674362.78	674362.78	98.46	0.90
L-Tyr	60652.15	20000	81106.2	81703.7	80946.2	81274.4	80113.3	81928.0	81178.63	81178.63	102.63	0.79
		50000	118416.6	108783.2	109649.1	108741.7	107726.5	109882.4	110533.27	110533.27	99.76	3.56
		100000	160834.8	165803.8	163980.2	167981.6	160834.8	162982.5	163736.26	163736.26	103.08	1.72
L-Phe	25679.09	10000	35178.7	36439.7	35097.1	36883.2	36113.1	35642.9	35892.46	35892.46	102.13	1.98
		20000	45834.8	44803.8	44980.2	44981.6	45834.8	44982.5	45236.26	45236.26	97.79	1.04
		50000	74936.6	75093.1	75876.1	74213.4	76442.1	75384.6	75324.33	75324.33	99.29	1.03
L-Glu	72202.90	20000	92106.2	91703.7	92946.2	91274.4	92113.3	91928.0	92011.97	92011.97	99.05	0.60
		50000	122581.2	117286.5	114196.6	121783.2	119949.1	119872.4	119278.19	119278.19	94.15	2.59
		100000	160834.8	165803.8	163980.2	167981.6	160834.8	162982.5	163736.26	163736.26	91.53	1.72
L-Gln	174983.46	100000	264704.1	268734.4	273947.2	274826.1	276643.7	268092.5	271158.01	271158.01	96.17	1.72
		200000	387482.8	378810.4	382954.6	368034.2	375532.5	383362.1	379362.78	379362.78	102.19	1.82
		500000	687365.49	679914.85	690831.54	683945.19	687461.25	690125.19	686607.25	686607.25	102.32	0.59
L-Asp	57524.21	20000	75679.5	76741.7	75734.9	77546.2	76976.1	75431.7	76351.67	76351.67	94.14	1.12

		50000	102581.2	107126.5	114716.6	107823.2	106469.1	105482.4	107366.52	99.68	3.76
		100000	158271.8	154817.7	152346.7	152402.1	160490.2	160316.9	156440.90	98.92	2.40
L-Asn	7328.19	2000	9210.20	9173.70	9396.17	9127.40	9413.35	9192.98	9252.30	96.21	1.31
		5000	12726.5	12416.6	11783.2	12649.1	12549.2	11794.5	12319.86	99.83	3.44
		10000	17871.8	16817.7	17346.7	17402.1	17490.2	17016.9	17324.23	99.96	2.14
L-Met	10244.28	5000	14871.8	14817.7	15346.7	15402.1	15490.2	15016.9	15157.57	98.27	1.92
		10000	20175.9	20897.4	20931.4	20437.2	21175.9	21548.6	20861.05	106.17	2.37
		20000	29764.3	31774.7	30184.2	30184.7	31954.1	29565.3	30571.21	101.63	3.38
L-Trp	14005.23	10000	24632.3	23925.2	23887.5	24849.3	23642.6	23937.4	24145.72	101.40	1.98
		20000	34785.2	33877.0	32984.2	34792.3	33085.2	35021.8	34090.94	100.43	2.66
		50000	64139.2	65703.1	66802.7	65331.3	64872.4	65669.1	65419.64	102.83	1.37
L-Val	30609.47	10000	41462.5	40854.6	40942.2	40394.9	40139.2	41091.4	40814.12	102.05	1.17
		20000	50314.7	51176.4	50674.6	51413.9	50334.6	50314.7	50704.83	100.48	0.95
		50000	80871.9	79193.4	80194.2	79776.4	79906.5	78871.9	79802.41	98.39	0.89
L-Leu	84732.46	20000	102581.2	107126.5	104716.6	107823.2	106469.1	105482.4	105699.85	104.84	1.79
		50000	135632.3	138925.2	135887.5	142849.3	143642.6	139937.4	139479.05	109.49	2.42
		100000	187482.8	198810.4	182954.6	198034.2	195532.5	183362.1	191029.44	106.30	3.82

L-Ile	12382.47	5000	17482.8	17110.4	17254.6	16834.2	17532.5	17362.1	17262.78	97.61	1.51
		10000	22062.5	22854.6	21642.2	21394.9	21739.2	21291.4	21830.79	94.48	2.61
		20000	32175.9	32897.4	32931.4	32437.2	31375.9	31548.6	32227.72	99.23	2.05
L-His	2710.16	1000	3566.64	3681.77	3716.77	3638.65	3716.55	3617.46	3656.30	94.61	1.63
		2000	4563.34	4681.89	4593.60	4686.04	4713.59	4558.82	4632.88	96.14	1.48
		5000	7559.01	7693.19	7659.93	7539.32	7593.19	7617.93	7610.43	98.01	0.77
L-Orn	47102.98	20000	67431.6	65931.9	65186.4	66225.0	67128.1	65787.2	66281.68	95.89	1.28
		50000	98679.5	97741.7	96734.9	97546.2	96976.1	98431.7	97685.01	101.16	0.79
		100000	150834.8	145803.8	143980.2	147981.6	150834.8	142982.5	147069.59	99.97	2.30
L-Kyn	19.02	10	27.72	28.53	29.03	27.34	27.63	27.83	28.02	90.01	2.27
		20	38.23	37.34	37.95	39.28	37.16	39.04	38.17	95.77	2.27
		50	67.34	69.15	67.44	68.26	69.18	67.19	68.09	98.16	1.33
L-Aad	403.50	200	598.72	586.17	594.97	601.00	586.70	588.27	592.64	94.57	1.09
		500	879.07	881.22	896.79	875.82	886.67	871.52	881.85	95.67	1.01
		1000	1377.97	1394.93	1409.21	1417.10	1384.07	1386.47	1394.96	99.15	1.10
L-Dab	42.05	20	60.15	67.21	63.43	61.65	64.32	60.15	62.82	103.82	4.37
		50	92.86	97.68	93.89	89.01	92.77	95.83	93.67	103.24	3.17

		100	151.25	143.17	146.77	159.34	153.83	154.69	151.51	109.45	3.84
L-Sop	ND	2	2.13	2.02	1.91	1.88	2.06	1.86	1.98	98.77	5.50
		5	4.94	4.89	4.72	4.91	4.79	5.10	4.89	97.87	2.72
		10	10.04	9.99	9.68	9.89	10.01	9.17	9.80	97.97	3.39
L-Cit	596.44	200	774.33	785.08	772.85	796.51	776.29	767.78	778.80	91.18	1.33
		500	1097.61	1046.35	1126.64	1029.35	1114.21	1019.09	1072.21	95.15	4.31
		1000	1513.53	1503.43	1471.53	1555.77	1579.53	1503.43	1521.20	92.48	2.59
L-Hyp	309.16	100	403.88	387.92	397.17	415.88	405.88	391.88	400.43	91.27	2.55
		200	494.88	499.02	494.88	494.88	494.88	494.88	495.57	93.20	0.34
		500	776.41	779.26	794.82	771.19	785.11	799.76	784.43	95.05	1.41
D-Ala	ND	2	1.98	1.91	2.06	2.09	1.91	1.94	1.98	99.15	3.92
		5	4.78	4.72	4.79	5.06	4.72	4.87	4.82	96.48	2.72
		10	9.83	9.68	10.01	10.02	9.68	9.62	9.81	98.08	1.76
D-Thr	ND	2	2.06	2.09	2.09	1.91	1.88	1.91	1.99	99.57	5.08
		5	4.79	5.06	5.06	4.72	4.91	4.72	4.88	97.56	3.30
		10	10.01	10.02	10.02	9.68	9.89	9.68	9.88	98.82	1.64
D-Ser	1245.71	500	1709.67	1691.71	1794.11	1687.10	1743.88	1614.92	1706.90	92.24	3.52

		1000	2219.09	2094.91	2266.16	2073.10	2321.66	2254.72	2204.94	95.92	4.51
		2000	3221.55	3026.18	3267.12	3317.23	3211.49	3041.92	3180.92	96.76	3.77
D-Pro	ND	2	1.85	1.86	2.06	1.86	1.91	1.95	1.91	95.69	4.30
		5	4.80	4.88	4.79	5.10	4.72	5.18	4.91	98.26	3.82
		10	9.47	9.80	10.01	9.17	9.68	9.11	9.54	95.41	3.74
D-Arg	1341.43	500	1811.29	1885.71	1764.17	1871.43	1749.57	1826.57	1818.12	95.34	3.03
		1000	2366.86	2237.57	2386.17	2197.27	2219.15	2318.19	2287.53	94.61	3.51
		2000	3271.71	3187.43	3372.29	3146.86	3215.21	3301.94	3249.24	95.39	2.53
D-Lys	272.86	100	367.71	352.14	374.43	351.24	372.67	364.84	363.84	90.98	2.75
		200	462.57	448.71	468.21	454.61	455.14	461.29	458.42	92.78	1.51
		500	757.14	764.29	749.13	756.86	767.89	755.93	758.54	97.14	0.88
D-Cys	ND	2	2.01	2.06	1.87	1.86	2.08	1.91	1.97	98.25	4.96
		5	5.01	4.79	4.99	4.88	5.00	4.72	4.90	97.95	2.49
		10	9.74	10.01	9.31	9.80	10.11	9.68	9.77	97.74	2.85
D-Tyr	45.72	20	63.061	64.093	63.093	64.912	63.877	64.912	63.99	91.36	1.29
		50	90.793	92.064	91.064	93.717	92.914	90.717	91.88	92.32	1.35
		100	137.011	142.015	139.015	138.683	140.886	145.683	140.55	94.83	2.18

D-Phe	64.32	20	81.817	82.077	81.997	83.013	83.871	81.891	82.44	90.62	1.00
		50	104.695	113.997	109.797	106.007	112.990	108.917	109.40	90.16	3.37
		100	159.304	152.106	160.418	157.736	152.313	162.262	157.36	93.04	2.70
D-Glu	1527.10	500	1985.102	2014.892	1985.064	2011.914	1983.779	1994.183	1995.82	93.74	0.71
		1000	2410.094	2489.779	2409.015	2457.886	2379.831	2436.106	2430.45	90.34	1.62
		2000	3419.773	3460.192	3472.441	3518.736	3477.994	3388.641	3456.30	96.46	1.33
D-Gln	ND	5	5.10	4.89	5.06	4.91	4.78	5.18	4.99	99.78	3.04
		10	10.09	9.78	10.02	9.89	9.83	9.11	9.79	97.85	3.60
		20	19.77	20.19	20.44	18.74	20.99	18.64	19.80	98.98	4.77
D-Asp	1507.14	500	2007.29	2126.36	1994.19	2124.71	2001.27	2046.96	2050.13	108.60	2.99
		1000	2473.86	2394.57	2431.26	2517.71	2436.14	2419.41	2445.49	93.84	1.79
		2000	3394.71	3521.14	3417.43	3386.24	3477.64	3537.84	3455.84	97.43	1.90
D-Asn	ND	2	1.98	1.86	1.87	1.94	1.91	2.06	1.94	96.88	3.87
		5	4.78	5.10	4.94	4.87	4.72	4.79	4.87	97.34	2.86
		10	9.83	9.17	9.77	9.62	9.68	10.01	9.68	96.82	2.92
D-Met	ND	2	1.88	2.06	1.86	1.94	1.98	1.86	1.93	96.44	4.22
		5	4.91	4.79	5.10	4.77	4.78	4.88	4.87	97.47	2.61

		10	9.89	10.01	9.17	9.02	9.83	9.80	9.62	96.20	4.31
D-Trp	ND	2	2.01	2.13	2.02	1.91	1.88	2.06	2.00	100.05	4.63
		5	5.01	4.94	4.89	4.72	4.91	4.79	4.88	97.55	2.16
		10	9.74	10.04	9.99	9.68	9.89	10.01	9.89	98.91	1.52
D-Val	ND	2	1.85	1.82	2.08	2.00	2.09	1.91	1.96	97.85	5.98
		5	4.80	4.70	5.00	4.80	5.06	4.72	4.85	96.90	3.12
		10	9.47	9.30	10.11	10.42	10.02	9.68	9.83	98.33	4.27
D-Leu	98.02	50	154.473	137.304	140.106	147.418	140.015	139.683	143.17	90.29	4.55
		100	195.936	191.882	197.891	199.104	189.873	192.779	194.58	96.56	1.87
		200	288.768	295.813	294.102	289.174	297.624	299.831	294.22	98.10	1.53
D-Ile	51.65	20	69.939	71.815	68.997	69.013	70.871	72.077	70.45	94.01	1.92
		50	104.873	98.993	99.797	105.007	97.990	96.997	100.61	97.92	3.46
		100	146.624	149.512	152.418	150.736	147.313	148.106	149.12	97.47	1.47
D-His	ND	2	1.87	2.08	2.06	1.82	1.94	1.90	1.95	97.25	5.35
		5	4.89	5.00	4.79	4.70	4.87	4.77	4.84	96.73	2.19
		10	9.85	10.11	10.01	9.30	9.62	9.02	9.65	96.52	4.39
D-Orn	ND	2	1.84	2.06	1.88	1.99	1.86	2.06	1.95	97.42	5.26

			5	4.76	4.79	4.91	4.89	4.88	4.79	4.84	96.78	1.32
			10	9.67	10.01	9.89	9.10	9.80	10.01	9.75	97.47	3.50
D-Kyn	ND		2	2.01	1.87	1.86	2.08	1.87	1.91	1.93	96.69	4.68
			5	4.88	4.99	4.88	5.00	4.89	5.09	4.96	99.11	1.74
			10	9.95	9.31	9.80	10.11	9.85	10.14	9.86	98.57	3.03
D-Aad	ND		2	1.91	2.09	1.83	1.86	1.91	1.98	1.93	96.50	4.97
			5	5.09	5.06	4.77	4.88	4.72	4.78	4.88	97.69	3.27
			10	10.14	10.02	9.42	9.80	9.68	9.83	9.81	98.13	2.57
D-Dab	ND		2	1.87	1.98	1.86	2.06	2.02	2.13	1.99	99.28	5.32
			5	4.94	4.78	4.88	4.79	4.89	4.94	4.87	97.41	1.43
			10	9.77	9.83	9.80	10.01	9.99	10.04	9.91	99.06	1.21
D-Sop	ND		2	1.90	1.88	1.86	2.09	1.99	1.95	1.95	97.28	4.49
			5	4.77	4.91	5.10	5.06	4.89	5.18	4.99	99.76	3.10
			10	9.02	9.89	9.17	10.02	9.10	9.11	9.38	93.84	4.73
D-Cit	ND		2	2.02	1.87	1.94	1.98	1.86	1.91	1.93	96.51	3.18
			5	4.89	4.94	4.87	4.78	5.10	4.72	4.88	97.67	2.75
			10	9.99	9.77	9.62	9.83	9.17	9.68	9.68	96.79	2.88

	D-Hyp	ND	2	2.13	2.02	1.91	1.94	2.09	2.13	2.04	101.78	4.64
5			4.94	4.89	4.72	4.77	5.06	4.94	4.89	97.76	2.58	
10			10.04	9.99	9.68	9.02	10.02	10.04	9.80	97.97	4.14	
小鼠心脏 组织	L-Ala	142710.56	50000	187482.8	198810.4	182954.6	198034.2	195532.5	183362.1	191029.44	96.64	3.82
			100000	245803.8	243980.2	247981.6	250834.8	242982.5	242849.3	245738.68	103.03	1.29
			200000	327098.3	347624.4	331248.5	329904.5	347603.2	327662.9	335190.31	96.24	2.91
	L-Thr	15832.86	5000	20175.9	19897.4	19931.4	20437.2	20175.9	21548.6	20361.05	90.56	3.01
			10000	25871.8	25817.7	25346.7	25402.1	26490.2	26016.9	25824.23	99.91	1.63
			20000	35246.7	34716.3	34731.8	34845.6	34527.7	35062.1	34855.05	95.11	0.75
	L-Ser	45790.88	20000	64139.2	65703.1	66802.7	65331.3	64872.4	65669.1	65419.64	98.14	1.37
			50000	95679.5	94741.7	95734.9	94546.2	94976.1	94431.7	95018.34	98.45	0.59
			100000	145632.3	148925.2	145887.5	142849.3	153642.6	149937.4	147812.38	102.02	2.58
	L-Pro	15764.29	5000	20175.9	21897.4	22931.4	20437.2	20175.9	22548.6	21361.05	111.94	5.86
			10000	25834.8	24803.8	24980.2	24981.6	25834.8	24982.5	25236.26	94.72	1.86
			20000	35178.7	36439.7	35097.1	36883.2	36113.1	35642.9	35892.46	100.64	1.98
	L-Arg	70667.28	20000	90804.2	89884.1	91183.8	89993.6	90703.6	91557.9	90687.86	100.10	0.72
			50000	122581.2	117286.5	114196.6	121783.2	119949.1	119872.4	119278.19	97.22	2.59

		100000	168731.8	168127.7	163246.7	164062.1	168716.3	167745.6	166771.72	96.10	1.47
L-Lys	31015.89	10000	40139.2	39703.1	40802.7	41331.3	39872.4	40669.1	40419.64	94.04	1.54
		20000	51495.0	48973.1	50846.4	49387.4	51937.1	50685.2	50554.05	97.69	2.30
		50000	82106.2	81703.7	83946.2	81274.4	84113.3	81928.0	82511.97	102.99	1.47
L-Cys	3233.81	1000	4297.61	4046.35	4126.64	4329.35	4114.21	4019.09	4155.54	92.17	3.11
		2000	5195.90	5026.36	5036.26	5143.64	5207.36	5011.83	5103.56	93.49	1.75
		5000	8221.55	8026.18	8267.12	8317.23	8211.49	8041.92	8180.92	98.94	1.47
L-Tyr	23311.08	10000	33462.5	31854.6	33942.2	31394.9	32139.2	31091.4	32314.12	90.03	3.54
		20000	44028.8	43208.1	42109.7	44876.2	43709.3	44018.3	43658.41	101.74	2.14
		50000	72106.2	71703.7	72946.2	71274.4	72113.3	71928.0	72011.97	97.40	0.77
L-Phe	22774.33	10000	32175.9	32897.4	32931.4	32437.2	31375.9	31548.6	32227.72	94.53	2.05
		20000	42673.1	44673.3	45361.7	43916.8	42109.5	45113.3	43974.61	106.00	3.03
		50000	73864.9	72736.1	71943.4	73079.2	72465.2	73649.1	72956.34	100.36	1.00
L-Glu	89438.96	20000	104581.2	107626.5	114136.6	107823.2	106489.1	105842.4	107749.85	91.55	3.11
		50000	135632.3	138925.2	135887.5	142849.3	143642.6	139937.4	139479.05	100.08	2.42
		100000	187482.8	178810.4	182954.6	175034.2	179532.5	183362.1	181196.11	91.76	2.39
L-Gln	210743.72	100000	312904.1	312904.1	301804.0	301247.0	309074.1	327098.3	310838.62	100.09	3.05

			200000	419804.1	423798.2	425436.1	427880.5	413409.7	412804.9	420522.27	104.89	1.50
			500000	705632.26	708925.25	715887.47	712849.29	703642.65	709937.38	709479.05	99.75	0.64
L-Asp	60980.31		20000	82106.2	81703.7	81946.2	81274.4	80113.3	81928.0	81511.97	102.66	0.91
			50000	151416.6	109783.2	108649.1	108741.7	107326.5	104382.4	115049.93	108.14	15.57
			100000	158731.8	158127.7	153246.7	154062.1	158147.7	153746.7	156010.47	95.03	1.65
L-Asn	5150.17		2000	7210.22	7224.03	7002.85	7116.03	7374.03	7193.28	7186.74	101.83	1.71
			5000	10726.5	10416.6	10783.2	10649.1	10549.2	10394.5	10586.53	108.73	1.52
			10000	14583.8	14390.2	14781.6	15034.8	14282.5	14289.3	14560.35	94.10	2.07
L-Met	8344.07		5000	12793.9	13528.8	13047.5	13988.2	12765.4	12793.9	13152.94	96.18	3.81
			10000	17871.8	16817.7	17346.7	17482.8	17410.4	17254.6	17364.00	90.20	1.97
			20000	28510.2	28673.7	28596.2	28527.4	28613.3	28593.0	28585.63	101.21	0.21
L-Trp	8215.84		5000	12726.5	12416.6	12783.2	13649.1	12549.2	13794.5	12986.53	95.41	4.51
			10000	18918.8	18918.8	17666.5	18257.7	18195.5	18918.8	18479.34	102.63	2.83
			20000	28325.3	28257.7	27334.8	27841.3	28334.1	28325.3	28069.72	99.27	1.45
L-Val	14163.74		5000	19583.8	18390.2	18781.6	19034.8	18282.5	18289.3	18727.01	91.27	2.76
			10000	23564.4	23448.1	22805.9	22994.1	23815.8	23564.4	23365.45	92.02	1.65
			20000	34764.3	33774.7	34184.2	35184.7	33954.1	33565.3	34237.88	100.37	1.81

L-Leu	39368.69	20000	58495.0	57973.1	57846.4	59387.4	57937.1	57685.2	58220.72	94.26	1.09
		50000	88679.5	88741.7	85734.9	87546.2	86976.1	88431.7	87685.01	96.63	1.35
		100000	135632.3	138925.2	135887.5	142849.3	143642.6	139937.4	139479.05	100.11	2.42
L-Ile	11564.40	5000	16871.8	16817.7	16346.7	16402.1	17490.2	16016.9	16824.23	105.20	2.66
		10000	20175.9	21897.4	22931.4	20437.2	20175.9	22548.6	21361.05	97.97	5.86
		20000	30764.3	31774.7	30184.2	30184.7	31954.1	31565.3	31071.21	97.53	2.57
L-His	540.45	200	740.21	734.29	736.43	752.43	738.12	739.43	740.15	99.85	0.86
		500	993.77	1003.14	997.71	1007.71	1012.14	1014.92	1004.90	92.89	0.82
		1000	1458.78	1430.18	1481.57	1504.78	1422.48	1429.29	1454.51	91.41	2.29
L-Orn	3131.95	1000	4219.09	4094.91	4266.16	4073.10	4321.66	4254.72	4204.94	107.30	2.37
		2000	5137.52	4937.17	5018.78	5025.60	5173.11	5112.45	5067.44	96.77	1.75
		5000	8010.20	8173.70	8096.17	8027.40	8113.35	8292.98	8118.97	99.74	1.28
L-Kyn	12.77	5	17.95	17.48	18.44	17.30	17.70	16.64	17.58	96.19	3.47
		10	22.61	23.77	21.23	23.97	21.29	22.89	22.63	98.52	5.20
		20	34.77	32.13	34.43	32.26	34.12	33.17	33.48	103.53	3.37
L-Aad	67.62	20	86.13	89.14	91.32	85.56	83.75	82.63	86.42	93.98	3.79
		50	115.32	109.01	112.46	114.60	110.13	117.13	113.11	90.97	2.78

		100	161.25	173.17	156.77	159.34	163.83	174.69	164.84	97.22	4.51
L-Dab	33.05	20	49.64	48.78	49.69	52.18	52.58	53.98	51.14	90.45	4.32
		50	81.28	82.44	84.04	79.13	80.12	84.01	81.84	97.58	2.48
		100	129.07	131.56	128.26	132.73	134.17	129.07	130.81	97.77	1.81
L-Sop	ND	2	2.13	2.02	1.91	1.94	2.09	2.13	2.04	101.78	4.64
		5	4.94	4.89	4.72	4.77	5.06	4.94	4.89	97.76	2.58
		10	10.04	9.99	9.68	9.02	10.02	10.04	9.80	97.97	4.14
L-Cit	1235.49	500	1798.13	1667.40	1736.48	1665.89	1742.56	1721.07	1721.92	97.29	2.91
		1000	2101.49	2186.22	2095.71	2225.99	2136.81	2247.09	2165.55	93.01	2.96
		2000	3216.69	3216.69	3313.89	3301.85	3273.17	3249.90	3262.03	101.33	1.28
L-Hyp	347.43	100	452.58	458.03	437.03	442.08	469.08	447.03	450.97	103.55	2.57
		200	544.88	559.02	549.88	558.88	534.88	546.88	549.07	100.82	1.67
		500	836.41	839.26	844.82	831.19	835.11	849.76	839.43	98.40	0.81
D-Ala	ND	2	1.86	1.87	1.94	1.91	2.06	2.09	1.96	97.81	5.03
		5	5.10	4.94	4.87	4.72	4.79	5.06	4.91	98.29	3.08
		10	9.17	9.77	9.62	9.68	10.01	10.02	9.71	97.13	3.20
D-Thr	ND	2	2.06	1.86	1.94	1.98	1.86	1.91	1.93	96.73	4.04

		5	4.79	5.10	4.77	4.78	4.88	4.72	4.84	96.82	2.88
		10	10.01	9.17	9.02	9.83	9.80	9.68	9.59	95.86	4.14
D-Ser	638.29	200	856.21	846.20	862.09	835.34	839.02	843.78	847.11	104.41	1.21
		500	1101.49	1186.22	1095.71	1225.99	1136.81	1247.09	1165.55	105.45	5.50
		1000	1587.12	1548.39	1685.43	1655.52	1673.44	1702.70	1642.10	100.38	3.71
D-Pro	ND	2	1.94	1.91	2.09	1.94	2.09	1.87	1.98	98.75	4.78
		5	4.87	4.72	5.06	4.77	5.06	5.06	4.93	98.51	3.24
		10	9.62	9.68	10.02	9.02	10.02	10.02	9.73	97.28	4.02
D-Arg	388.25	200	574.56	598.17	584.39	572.66	568.81	573.99	578.76	95.26	1.87
		500	915.90	882.14	894.24	905.78	886.56	908.61	898.87	102.12	1.48
		1000	1298.13	1467.40	1336.48	1365.89	1442.56	1321.07	1371.92	98.37	4.99
D-Lys	ND	2	1.98	1.86	1.87	1.94	1.91	2.06	1.94	96.88	3.87
		5	4.78	5.10	4.94	4.87	4.72	4.79	4.87	97.34	2.86
		10	9.83	9.17	9.77	9.62	9.68	10.01	9.68	96.82	2.92
D-Cys	ND	2	1.88	2.06	1.86	1.94	1.98	1.86	1.93	96.44	4.22
		5	4.91	4.79	5.10	4.77	4.78	4.88	4.87	97.47	2.61
		10	9.89	10.01	9.17	9.02	9.83	9.80	9.62	96.20	4.31

D-Tyr	ND	2	2.01	2.13	2.02	1.91	1.88	2.06	2.00	100.05	4.63
		5	5.01	4.94	4.89	4.72	4.91	4.79	4.88	97.55	2.16
		10	9.74	10.04	9.99	9.68	9.89	10.01	9.89	98.91	1.52
D-Phe	ND	2	1.85	1.82	2.08	2.00	2.09	1.91	1.96	97.85	5.98
		5	4.80	4.70	5.00	4.80	5.06	4.72	4.85	96.90	3.12
		10	9.47	9.30	10.11	10.42	10.02	9.68	9.83	98.33	4.27
D-Glu	ND	2	2.00	1.89	2.01	1.91	2.08	1.82	1.95	97.56	4.86
		5	4.80	4.92	5.01	4.72	5.00	4.70	4.86	97.10	2.84
		10	10.42	9.26	9.74	9.68	10.11	9.30	9.75	97.52	4.62
D-Gln	ND	5	5.11	4.98	4.90	5.02	5.07	4.95	5.00	100.06	1.57
		10	9.90	10.14	9.85	10.07	9.78	10.05	9.96	99.65	1.44
		20	21.08	20.71	21.11	19.79	20.16	19.27	20.35	101.77	3.65
D-Asp	548.86	200	732.51	745.47	737.81	756.06	763.77	751.38	747.83	99.49	1.55
		500	1013.89	1126.80	1045.88	1187.02	997.65	1063.18	1072.40	104.71	6.71
		1000	1426.17	1582.10	1477.62	1504.74	1428.32	1527.51	1491.08	94.22	4.04
D-Asn	ND	2	1.85	1.86	2.06	1.86	1.91	1.95	1.91	95.69	4.30
		5	4.80	4.88	4.79	5.10	4.72	5.18	4.91	98.26	3.82

			10	9.47	9.80	10.01	9.17	9.68	9.11	9.54	95.41	3.74
D-Met	ND		2	1.89	1.85	1.82	2.06	1.95	1.88	1.91	95.34	4.60
			5	4.92	4.80	4.70	4.79	5.18	4.91	4.88	97.68	3.45
			10	9.26	9.47	9.30	10.01	9.11	9.89	9.51	95.07	3.82
D-Trp	ND		2	1.87	1.98	1.88	1.99	1.86	2.06	1.94	97.00	4.31
			5	4.99	4.78	4.91	4.89	4.88	4.79	4.87	97.49	1.61
			10	9.31	9.83	9.89	9.10	9.80	10.01	9.66	96.57	3.75
D-Val	ND		2	2.01	2.06	1.87	1.86	2.08	1.91	1.97	98.25	4.96
			5	5.01	4.79	4.99	4.88	5.00	4.72	4.90	97.95	2.49
			10	9.74	10.01	9.31	9.80	10.11	9.68	9.77	97.74	2.85
D-Leu	ND		2	1.87	1.84	1.99	1.86	1.94	1.98	1.91	95.69	3.48
			5	4.94	4.88	4.89	5.10	4.87	4.78	4.91	98.22	2.19
			10	9.77	9.81	9.10	9.17	9.62	9.83	9.55	95.52	3.45
D-Ile	ND		2	1.94	1.82	2.00	2.01	1.87	2.08	1.95	97.60	4.96
			5	4.87	4.99	4.80	5.01	4.99	5.00	4.94	98.86	1.76
			10	9.62	10.51	10.42	9.74	9.31	10.11	9.95	99.52	4.75
D-His	ND		2	2.01	2.06	1.87	1.86	2.08	1.91	1.97	98.25	4.96

			5	5.01	4.79	4.99	4.88	5.00	4.72	4.90	97.95	2.49
			10	9.74	10.01	9.31	9.80	10.11	9.68	9.77	97.74	2.85
D-Orn	ND		2	1.85	1.86	2.06	1.86	1.91	1.95	1.91	95.69	4.30
			5	4.80	4.88	4.79	5.10	4.72	5.18	4.91	98.26	3.82
			10	9.47	9.80	10.01	9.17	9.68	9.11	9.54	95.41	3.74
D-Kyn	ND		2	1.91	2.09	1.83	1.86	1.91	1.98	1.93	96.50	4.97
			5	5.09	5.06	4.77	4.88	4.72	4.78	4.88	97.69	3.27
			10	10.14	10.02	9.42	9.80	9.68	9.83	9.81	98.13	2.57
D-Aad	ND		2	1.83	1.88	2.06	1.86	1.91	2.13	1.94	97.18	6.23
			5	4.77	4.91	4.79	5.10	4.72	4.94	4.87	97.48	2.91
			10	9.42	9.89	10.01	9.17	9.68	10.04	9.70	97.02	3.57
D-Dab	ND		2	2.09	1.94	1.91	1.94	1.98	2.06	1.99	99.38	3.70
			5	5.06	4.87	4.72	4.87	4.78	4.79	4.85	97.00	2.49
			10	10.02	9.62	9.68	9.62	9.83	10.01	9.80	97.98	1.87
D-Sop	ND		2	2.01	1.87	1.86	2.08	1.87	1.91	1.93	96.69	4.68
			5	4.88	4.99	4.88	5.00	4.89	5.09	4.96	99.11	1.74
			10	9.95	9.31	9.80	10.11	9.85	10.14	9.86	98.57	3.03

	D-Cit	ND	2	1.91	2.09	1.83	1.86	1.91	1.98	1.93	96.50	4.97
			5	5.09	5.06	4.77	4.88	4.72	4.78	4.88	97.69	3.27
			10	10.14	10.02	9.42	9.80	9.68	9.83	9.81	98.13	2.57
	D-Hyp	ND	2	1.83	1.88	2.06	1.86	1.91	2.13	1.94	97.18	6.23
			5	4.77	4.91	4.79	5.10	4.72	4.94	4.87	97.48	2.91
			10	9.42	9.89	10.01	9.17	9.68	10.04	9.70	97.02	3.57

注：ND 表示未检出。

全国生化检测标准化技术委员会

9 实验室间方法验证结果

本研究选取了复合氨基酸粉和单一氨基酸原料作为加标样品,覆盖了本标准方法中的所有检测类型,具有代表性,并委托5家权威检测机构进行方法验证。5家实验室依次为:实验室1,深圳海关食品检验检疫技术中心;实验室2,江苏张家港海关综合技术中心;实验室3,深圳市罗湖区疾病预防控制中心;实验室4,深圳市通量检测科技有限公司;实验室5,深圳市龙岗区疾病预防控制中心。对《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的方法验证结果见表10。5家权威检测机构方法验证结果见附件1。

5家实验室及本实验室,共6家实验室对血清进行加标试验,各个项目各个添加浓度水平的平均回收率为82.9%~110%,相对标准偏差为0.56%~9.81%;实验室间平均回收率为91.0%~110.0%,相对标准偏差为1.54%~8.38%。

综上,《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的方法验证结果均满足《实验室质量控制规范 食品理化检测》(GB/T 27404-2008)标准中对方法回收率要求在在80%~110%之间和RSD要求在在-20%~10%之间的相关规定的相关规定。

表 10 方法验证结果

化合物	添加水平 ng/mL	深圳海关		张家港海关		罗湖疾控		深圳通量检测		龙岗疾控		本实验室		实验室间	
		Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%	Rec/%	RSD/%
L-Ala	25	87.40	0.35	100.45	8.87	91.75	1.10	101.48	1.86	88.71	1.10	101.55	1.16	95.29	2.87
	50	98.17	2.70	98.54	2.95	102.01	1.96	99.57	2.72	99.48	3.45	96.30	1.13	98.76	2.19
	100	98.33	1.47	96.19	9.29	99.41	0.92	97.22	1.68	99.64	2.22	96.86	4.08	97.70	3.94
L-Thr	25	105.82	1.97	92.85	5.97	105.52	0.62	93.88	1.38	107.13	2.72	107.58	2.76	103.69	2.83
	50	90.59	2.44	97.92	7.38	105.61	1.58	98.95	2.34	91.90	3.19	93.93	6.79	97.01	4.55
	100	102.18	1.16	83.96	2.25	97.35	1.91	84.99	2.67	103.49	1.91	99.33	6.02	95.71	2.84
L-Ser	12.5	92.97	1.31	98.63	1.87	94.16	7.38	99.66	8.14	94.28	2.06	105.52	2.21	100.32	3.19
	25	100.54	3.14	93.02	2.92	105.48	0.68	94.05	1.44	101.85	3.89	101.96	2.36	102.75	2.28
	50	104.31	2.72	89.15	3.45	105.77	1.55	90.18	2.31	105.62	3.47	102.89	2.77	103.03	2.62
L-Pro	12.5	100.68	3.38	83.35	2.32	108.25	1.96	84.38	2.72	101.99	4.13	95.13	3.64	96.85	2.83
	25	81.75	1.26	93.31	5.32	93.54	2.36	94.34	3.12	83.06	2.01	94.48	0.98	90.77	2.48
	50	103.03	5.66	92.08	4.05	95.26	2.23	93.11	2.99	104.34	6.41	102.55	2.95	100.73	3.72
L-Arg	12.5	93.40	4.99	89.80	7.58	93.84	3.01	90.83	3.77	94.71	5.74	105.84	3.89	98.22	4.87

	25	87.17	4.50	85.73	5.38	85.39	4.48	86.76	5.24	88.48	5.25	93.28	9.54	87.89	5.98
	50	106.04	3.65	86.42	3.06	99.81	4.00	87.45	4.76	107.35	4.40	98.52	4.20	97.70	3.73
L-Lys	25	95.05	0.98	100.01	3.53	88.50	2.53	101.04	3.29	96.36	1.73	108.05	2.29	97.90	2.33
	50	105.21	1.12	95.73	9.86	105.60	1.23	96.76	1.99	106.52	1.87	95.46	0.87	100.50	3.27
	100	98.68	1.50	94.87	2.27	99.71	0.71	95.90	1.47	99.99	2.25	104.57	2.89	101.96	1.84
L-Cys	12.5	96.40	4.99	92.35	2.93	97.74	5.20	93.38	5.96	97.71	5.74	93.49	3.60	92.50	4.18
	25	86.46	7.10	97.35	8.03	101.79	8.84	98.38	9.60	87.77	7.85	93.16	3.63	92.19	6.90
	50	82.97	2.25	93.03	8.94	82.97	2.46	94.06	3.22	84.28	3.00	85.33	4.78	86.08	4.61
L-Tyr	12.5	94.06	3.44	95.53	3.88	94.86	5.47	96.56	6.23	95.37	4.19	108.39	5.35	98.21	4.54
	25	83.26	2.80	94.40	5.94	91.00	3.52	95.43	4.28	84.57	3.55	108.34	3.86	94.25	4.03
	50	101.74	2.96	84.28	4.28	103.27	3.24	85.31	4.00	103.05	3.71	111.42	2.69	100.18	3.29
L-Phe	50	97.65	2.25	98.57	1.20	107.48	2.46	99.60	3.22	98.96	3.00	90.42	1.59	98.53	1.88
	100	87.91	1.45	105.00	8.63	93.99	2.44	106.03	3.20	89.22	2.20	87.04	2.19	93.49	3.68
	150	96.70	1.32	100.23	2.58	102.42	0.32	101.26	1.08	98.01	2.07	100.80	1.68	102.54	1.48
L-Glu	12.5	106.57	0.65	82.89	4.70	93.95	2.74	83.92	3.50	107.88	1.40	116.63	9.03	100.01	4.28
	25	108.06	2.84	88.65	1.87	107.75	1.16	89.68	1.92	109.37	3.59	82.01	5.59	96.62	2.87

	50	103.00	5.28	82.21	2.49	102.00	3.71	83.24	4.47	104.31	6.03	95.15	4.45	95.59	3.98
L-Gln	12.5	96.19	4.82	87.64	1.87	90.85	5.80	88.67	6.56	97.50	5.57	83.61	3.11	89.57	3.90
	25	88.17	1.05	95.39	6.48	97.50	4.84	96.42	5.60	89.48	1.80	85.52	6.08	91.65	4.61
	50	86.83	8.66	98.77	5.15	86.83	9.49	99.80	10.25	88.14	9.41	93.17	4.17	91.40	6.87
L-Asp	25	81.56	1.18	90.97	3.06	89.09	2.34	92.00	3.10	82.87	1.93	88.60	3.82	87.56	2.60
	50	106.58	2.69	88.21	3.60	106.35	2.94	89.24	3.70	107.89	3.44	86.31	2.91	96.86	3.04
	100	91.05	2.47	84.64	4.97	96.43	0.82	85.67	1.58	92.36	3.22	87.97	1.17	90.02	2.36
L-Asn	12.5	86.64	5.14	97.47	7.00	93.31	6.46	98.50	7.22	87.95	5.89	100.83	9.40	94.56	7.00
	25	93.86	1.30	86.64	2.60	95.86	9.21	87.67	9.97	95.17	2.05	89.30	6.27	91.42	4.85
	50	92.34	1.59	86.61	4.28	92.34	2.70	87.64	3.46	93.65	2.34	85.32	4.01	89.15	3.15
L-Met	12.5	96.59	4.82	89.00	6.30	96.29	5.29	90.03	6.05	97.90	5.57	107.12	2.60	97.25	4.75
	25	117.40	3.33	90.46	3.89	86.58	4.29	91.49	5.05	118.71	4.08	97.92	2.29	98.09	3.45
	50	104.57	4.11	88.92	5.06	104.50	4.50	89.95	5.26	105.88	4.86	94.17	1.27	98.04	3.74
L-Trp	12.5	94.73	4.39	85.58	2.41	97.31	5.15	86.61	5.91	96.04	5.14	82.88	1.93	90.13	3.47
	25	89.01	6.12	81.14	6.52	95.63	3.49	82.17	4.25	90.32	6.87	87.33	3.82	88.28	4.99
	50	80.60	1.14	95.91	3.26	82.91	1.31	96.94	2.07	81.91	1.89	97.87	3.31	89.32	2.26

L-Val	50	102.13	1.06	86.81	4.45	105.48	1.74	87.84	2.50	103.44	1.81	101.53	0.80	101.49	2.01
	100	88.23	2.50	94.77	3.70	98.15	0.90	95.80	1.66	89.54	3.25	103.52	1.63	98.67	2.18
	150	83.04	0.45	80.72	1.63	86.16	0.52	81.75	1.28	84.35	1.20	100.39	2.68	87.58	1.32
L-Leu	50	87.21	0.48	93.60	1.90	91.59	3.10	94.63	3.86	88.52	1.23	108.98	0.64	97.85	1.53
	100	103.74	1.26	94.53	6.04	110.13	1.64	95.56	2.40	105.05	2.01	105.33	6.90	105.93	3.96
	150	87.21	0.48	93.81	3.86	87.94	0.37	94.84	1.13	88.52	1.23	94.45	4.70	90.85	2.35
L-Ile	12.5	88.01	1.19	88.67	4.36	93.46	2.31	89.70	3.07	89.32	1.94	95.02	3.99	91.29	2.96
	25	98.09	6.41	97.36	4.45	99.49	5.82	98.39	6.58	99.40	7.16	88.63	2.79	95.89	4.87
	50	101.88	6.10	94.44	4.01	99.91	4.07	95.47	4.83	103.19	6.85	83.45	0.97	94.92	3.79
L-His	12.5	96.92	1.53	86.15	4.08	89.06	5.48	87.18	6.24	98.23	2.28	116.08	2.39	97.05	3.37
	25	84.44	1.89	97.62	2.40	88.51	4.11	98.65	4.87	85.75	2.64	118.26	1.67	97.21	2.52
	50	93.94	2.15	85.04	2.64	100.31	1.73	86.07	2.49	95.25	2.90	85.12	5.43	91.10	2.99
L-Orn	12.5	103.39	7.96	109.88	1.33	103.37	8.72	110.91	9.48	104.70	8.71	81.19	3.77	99.46	5.45
	25	99.82	5.01	105.88	6.20	97.81	4.97	106.91	5.73	101.13	5.76	81.12	3.42	96.16	4.90
	50	85.40	6.56	88.19	3.66	85.39	7.18	89.22	7.94	86.71	7.31	83.84	2.45	85.71	4.96
L-Kyn	12.5	92.62	1.68	86.37	4.44	92.62	1.84	87.40	2.60	93.93	2.43	84.33	4.58	88.99	3.14

	25	104.77	3.01	88.60	8.57	95.44	6.09	89.63	6.85	106.08	3.76	91.26	1.04	93.52	4.68
	50	84.89	2.71	87.39	2.90	84.89	2.97	88.42	3.73	86.20	3.46	90.77	1.61	84.49	2.55
L-Aad	12.5	100.17	4.52	91.04	7.30	100.17	4.95	92.07	5.71	101.48	5.27	84.44	2.09	93.96	4.72
	25	106.65	1.78	88.64	3.12	100.32	3.36	89.67	4.12	107.96	2.53	82.43	1.60	95.26	2.47
	50	95.96	5.40	98.45	4.10	93.63	6.98	99.48	7.74	97.27	6.15	83.54	2.51	92.90	4.75
L-Dab	12.5	84.96	5.97	93.47	5.84	86.69	5.13	94.50	5.89	86.27	6.72	97.43	3.84	90.64	5.20
	25	90.31	5.77	98.92	9.78	97.17	3.83	99.95	4.59	91.62	6.52	94.11	2.67	95.13	5.51
	50	84.96	5.90	106.77	1.88	85.06	6.46	107.80	7.22	86.27	6.65	87.76	0.95	91.14	3.80
L-Sop	12.5	98.74	2.54	88.27	4.07	93.41	5.01	89.30	5.77	100.05	3.29	91.35	1.86	92.94	3.37
	25	84.31	4.56	94.30	5.69	87.64	8.42	95.33	9.18	85.62	5.31	86.25	2.45	88.13	5.28
	50	85.59	5.04	93.23	4.64	89.59	4.55	94.26	5.31	86.90	5.79	81.16	1.24	87.39	3.87
L-Cit	12.5	87.16	6.75	97.01	6.92	93.83	5.71	98.04	6.47	88.47	7.50	84.74	3.00	90.69	5.60
	25	85.42	6.61	92.86	4.50	87.42	9.12	93.89	9.88	86.73	7.36	81.34	2.54	86.76	5.69
	50	87.65	1.10	86.26	1.82	90.98	7.20	87.29	7.96	88.96	1.85	90.49	5.73	88.85	3.96
L-Hyp	12.5	96.80	4.45	94.08	4.63	96.80	4.88	95.11	5.64	98.11	5.20	83.01	2.90	92.67	4.22
	25	84.10	2.93	81.33	1.71	86.77	9.40	82.36	10.16	85.41	3.68	82.38	2.67	83.65	4.18

	50	83.49	2.76	89.42	6.10	92.16	7.27	90.45	8.03	84.80	3.51	83.87	4.56	87.24	5.17
D-Ala	12.5	92.62	7.73	100.17	4.95	93.76	3.20	101.20	3.96	93.93	8.48	91.94	6.29	94.62	5.54
	25	92.01	4.73	98.32	5.80	93.92	4.40	99.35	5.16	93.32	5.48	81.03	3.32	91.32	4.56
	50	80.64	4.92	95.96	5.91	82.60	5.65	96.99	6.41	81.95	5.67	83.19	7.67	85.60	6.04
D-Thr	12.5	98.80	5.16	83.55	5.85	98.80	2.94	84.58	3.70	100.11	5.91	97.28	7.10	94.61	5.26
	25	105.59	9.57	90.27	6.32	105.59	5.22	91.30	5.98	106.90	10.32	86.58	2.62	99.51	5.93
	50	106.10	3.90	84.94	6.46	89.44	5.56	85.97	6.32	107.41	4.65	91.03	4.59	92.88	5.13
D-Ser	12.5	90.22	6.66	104.59	0.34	100.25	1.73	105.62	2.49	91.53	7.41	95.22	6.39	100.07	3.78
	25	84.22	3.73	101.76	2.70	88.57	1.87	102.79	2.63	85.53	4.48	81.69	3.11	91.56	2.85
	50	91.24	8.31	95.62	0.51	92.08	4.19	96.65	4.95	92.55	9.06	86.39	2.60	91.33	3.90
D-Pro	12.5	111.57	1.21	107.81	5.47	94.45	1.54	108.84	2.30	112.88	1.96	86.15	1.39	100.00	2.40
	25	110.73	4.04	105.87	4.93	102.84	4.20	106.90	4.96	112.04	4.79	82.15	3.39	100.40	4.14
	50	92.61	4.89	100.39	3.05	94.67	2.84	101.42	3.60	93.92	5.64	91.87	9.81	94.89	5.15
D-Arg	12.5	83.35	2.12	86.64	5.63	99.35	1.95	87.67	2.71	84.66	2.87	84.04	3.44	88.35	3.29
	25	98.64	8.48	91.19	9.16	99.31	4.78	92.22	5.54	99.95	9.23	81.93	1.76	92.77	6.05
	50	90.42	5.45	85.67	4.37	90.42	5.97	86.70	6.73	91.73	6.20	91.79	6.68	89.58	5.62

D-Lys	12.5	86.82	4.06	89.96	2.76	97.42	2.36	90.99	3.12	88.13	4.81	84.84	7.73	89.76	4.23
	25	90.77	3.39	104.11	1.70	96.74	7.31	105.14	8.07	92.08	4.14	80.55	5.14	93.04	4.39
	50	86.05	6.73	90.48	1.37	85.71	7.37	91.51	8.13	87.36	7.48	91.65	4.11	88.47	4.90
D-Cys	12.5	95.53	3.54	88.50	6.78	88.87	5.95	89.53	6.71	96.84	4.29	100.15	3.58	93.26	4.96
	25	99.74	2.07	85.42	7.24	101.07	5.76	86.45	6.52	101.05	2.82	81.12	1.72	91.84	4.20
	50	86.61	6.75	90.98	7.20	86.61	7.40	92.01	8.16	87.92	7.50	87.19	1.81	87.85	5.79
D-Tyr	12.5	97.01	6.31	96.40	5.47	89.01	6.77	97.43	7.53	98.32	7.06	94.48	5.67	94.23	6.06
	25	88.86	5.80	95.79	5.64	97.52	6.30	96.82	7.06	90.17	6.55	82.44	2.49	91.15	5.06
	50	84.26	3.42	82.64	1.61	84.26	3.74	83.67	4.50	85.57	4.17	92.40	5.40	85.89	3.54
D-Phe	12.5	87.92	7.15	96.19	5.28	93.39	5.32	97.22	6.08	89.23	7.90	94.35	5.02	92.96	5.69
	25	81.34	3.25	95.50	5.53	88.57	7.17	96.53	7.93	82.65	4.00	89.76	4.61	88.79	5.14
	50	83.89	5.15	86.83	2.39	84.18	5.64	87.86	6.40	85.20	5.90	86.15	2.76	85.26	3.99
D-Glu	12.5	82.03	3.24	108.62	1.22	92.87	3.75	109.65	4.51	83.34	3.99	97.52	9.52	95.26	4.43
	25	92.22	5.44	93.75	0.87	86.31	4.74	94.78	5.50	93.53	6.19	89.48	7.36	90.44	4.60
	50	90.66	7.68	98.33	1.91	90.71	8.41	99.36	9.17	91.97	8.43	86.66	6.85	91.59	6.21
D-Gln	12.5	101.91	6.29	108.08	1.68	94.57	5.09	109.11	5.85	103.22	7.04	88.90	8.08	98.37	5.29

	25	106.00	4.55	90.02	2.07	98.33	9.09	91.05	9.85	107.31	5.30	80.54	1.22	93.72	4.23
	50	95.23	7.78	96.73	2.36	95.23	8.52	97.76	9.28	96.54	8.53	95.21	3.28	95.60	5.49
D-Asp	12.5	103.18	3.22	91.47	3.19	107.85	4.14	92.50	4.90	104.49	3.97	105.58	4.87	102.02	3.86
	25	97.32	9.00	84.10	3.21	97.65	1.89	85.13	2.65	98.63	9.75	103.36	6.79	95.61	5.22
	50	93.67	4.37	83.49	3.02	92.17	4.79	84.52	5.55	94.98	5.12	89.62	4.52	89.74	4.18
D-Asn	12.5	89.80	6.92	88.87	3.15	92.46	7.03	89.90	7.79	91.11	7.67	92.56	9.88	90.92	6.75
	25	85.73	4.91	97.86	7.02	87.73	3.95	98.89	4.71	87.04	5.66	87.78	6.24	89.78	5.53
	50	86.42	2.80	101.76	6.68	86.42	3.06	102.79	3.82	87.73	3.55	84.20	2.59	89.70	3.78
D-Met	12.5	93.60	1.73	91.28	3.37	92.26	4.89	92.31	5.65	94.91	2.48	85.65	2.43	90.70	3.11
	25	88.53	4.87	100.10	2.11	91.20	5.54	101.13	6.30	89.84	5.62	81.22	1.15	90.26	3.42
	50	93.81	3.53	84.89	2.97	93.81	3.86	85.92	4.62	95.12	4.28	81.76	0.76	88.57	2.78
D-Trp	12.5	88.27	3.72	104.99	1.38	97.61	5.59	106.02	6.35	89.58	4.47	82.60	2.52	93.37	3.30
	25	94.30	5.19	100.66	0.29	97.63	4.99	101.69	5.75	95.61	5.94	80.34	3.28	95.73	3.44
	50	93.23	4.24	89.07	0.83	93.23	4.64	90.10	5.40	94.54	4.99	94.61	1.69	92.54	2.85
D-Val	12.5	86.53	4.22	83.14	1.00	94.08	4.63	84.17	5.39	87.84	4.97	96.93	6.82	90.17	4.17
	25	81.34	1.56	102.26	1.00	96.66	4.91	103.29	5.67	82.65	2.31	93.13	1.24	93.35	2.18

	50	89.42	5.56	99.70	0.95	89.75	5.32	100.73	6.08	90.73	6.31	90.94	1.30	92.45	3.28
D-Leu	12.5	85.67	2.20	96.62	5.29	89.05	4.39	97.65	5.15	86.98	2.95	92.91	2.42	91.06	3.58
	25	101.18	5.95	95.41	6.31	84.88	3.15	96.44	3.91	102.49	6.70	87.66	3.94	92.28	4.84
	50	95.93	2.98	94.58	1.19	95.78	3.26	95.61	4.02	97.24	3.73	83.80	1.80	92.52	2.31
D-ILe	12.5	88.14	7.05	105.17	3.03	94.80	5.09	106.20	5.85	89.45	7.80	89.99	4.54	94.53	4.93
	25	86.64	2.37	100.05	5.48	100.64	2.76	101.08	3.52	87.95	3.12	86.65	1.96	93.50	3.14
	50	86.61	3.91	85.51	7.18	86.61	4.28	86.54	5.04	87.92	4.66	87.49	2.19	86.56	4.39
D-His	12.5	82.73	3.08	103.80	0.91	90.18	7.37	104.83	8.13	84.04	3.83	105.35	5.46	100.52	4.21
	25	94.27	5.92	97.15	1.42	98.66	2.68	98.18	3.44	95.58	6.67	83.06	4.49	93.29	3.63
	50	98.21	4.70	100.53	0.34	97.41	3.37	101.56	4.13	99.52	5.45	80.97	1.99	96.78	2.60
D-Orn	12.5	91.10	3.24	108.86	1.83	91.18	3.55	109.89	4.31	92.41	3.99	89.64	6.96	95.20	3.90
	25	97.24	4.06	87.84	1.07	97.28	4.36	88.87	5.12	98.55	4.81	81.52	2.11	90.97	2.90
	50	94.38	3.66	105.41	5.94	94.40	4.01	106.44	4.77	95.69	4.41	82.21	1.32	94.10	3.73
D-Kyn	12.5	93.00	2.37	93.41	9.08	93.00	2.60	94.44	3.36	94.31	3.12	89.04	2.55	92.11	4.15
	25	108.46	1.99	84.31	4.99	100.46	3.22	85.34	3.98	109.77	2.74	81.62	1.15	93.71	2.84
	50	88.92	4.62	85.59	5.52	86.92	3.61	86.62	4.37	90.23	5.37	87.73	1.72	87.29	3.87

D-Aad	12.5	104.45	2.67	109.21	6.20	96.45	6.75	110.24	7.51	105.76	3.42	103.23	6.89	103.34	5.63
	25	101.21	5.28	107.00	1.78	101.88	4.93	108.03	5.69	102.52	6.03	87.83	3.27	99.48	3.82
	50	99.52	5.94	101.87	0.93	92.86	5.80	102.90	6.56	100.83	6.69	91.19	2.88	98.86	3.89
D-Dab	12.5	94.19	3.45	100.46	1.39	94.19	3.78	101.49	4.54	95.50	4.20	90.25	6.21	97.27	3.71
	25	103.92	6.95	94.08	1.07	99.25	7.13	95.11	7.89	105.23	7.70	87.36	3.22	96.15	4.59
	50	83.96	2.06	97.42	1.81	83.96	2.25	98.45	3.01	85.27	2.81	87.40	1.74	88.19	1.97
D-Sop	12.5	89.04	4.39	97.34	2.74	91.70	3.10	98.37	3.86	90.35	5.14	82.61	4.47	90.17	3.68
	25	81.27	1.79	88.98	6.70	86.60	9.01	90.01	9.77	82.58	2.54	82.12	2.73	84.74	5.06
	50	87.39	2.65	80.58	1.25	87.39	2.90	81.61	3.66	88.70	3.40	83.30	2.07	84.67	2.22
D-Cit	12.5	92.35	6.59	94.02	3.76	97.69	3.66	95.05	4.42	93.66	7.34	84.18	3.41	92.06	4.36
	25	97.35	7.33	91.91	3.93	99.35	6.08	92.94	6.84	98.66	8.08	93.70	7.35	95.58	6.17
	50	86.36	8.89	98.06	1.18	88.03	9.74	99.09	10.50	87.67	9.64	96.75	8.49	92.30	7.33
D-Hyp	12.5	96.30	4.69	89.10	0.99	97.64	3.58	90.13	4.34	97.61	5.44	84.49	2.48	91.88	2.94
	25	88.21	3.29	104.62	0.66	89.54	4.50	105.65	5.26	89.52	4.04	100.65	1.75	95.76	2.55
	50	84.64	4.54	88.93	2.36	97.31	1.27	89.96	2.03	85.95	5.29	96.54	8.43	91.86	4.15

10 稳定性实验

10.1 标准溶液的稳定性研究

为验证天冬酰胺和谷氨酰胺的稳定性，本实验配制天冬酰胺和谷氨酰胺标准物质储备液 20 mg/L，在 4°C 避光条件下保存，并分别在第 0 天、5 天、10 天、20 天等时间点，利用高效液相色谱串联质谱测定各个标准溶液的色谱峰面积，检测各个标物浓度变化情况。试验结果显示（图 16），在 1 个月内各浓度的标准溶液的含量变化小于 5%，可视为标准溶液稳定。由于酰胺由于其自身属性，易受外界条件影响。同时两种标准品的成本不高，为避免标准品引起的测定误差，标准草案规定标准溶液储备液储藏条件为 4°C 条件下保存 1 个月。低浓度的酰胺规定现配先用，未考察实际保存期。

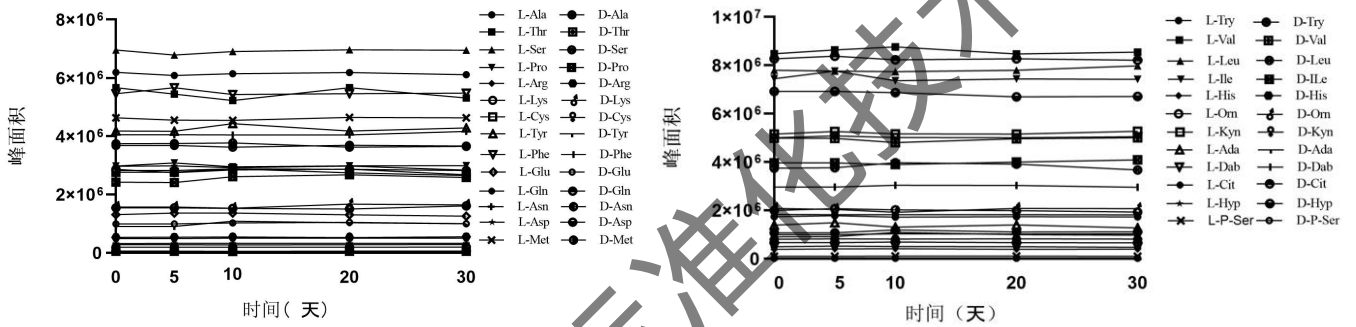


图 16 手性氨基酸储备液稳定性实验结果（4°C 冷藏、避光）

10.2 试样溶液的稳定性研究

为验证处理完的试样的稳定性，本实验选取复合氨基酸粉，按照前处理过程处理完后，将试样溶液保存在 8°C 条件下，每隔 24 h 进行测定，测定结果见图 17。实验结果表明，8°C 条件下衍生后的试样溶液在 72 h 可以稳定保存。

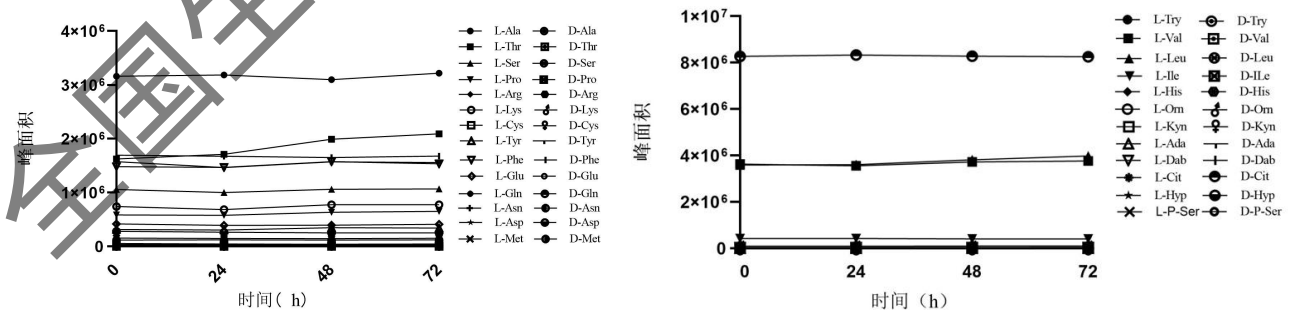


图 17 衍生后样液稳定性

附件1 五家检测机构的方法验证报告扫描

国家标准

手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法

验证报告

项目名称 手性氨基酸的测定 柱前衍生-
高效液相色谱串联质谱法

委托单位 深圳市计量质量检测研究院

委托日期 2024年10月10日

验证单位 深圳海关食品检验检疫技术中心

验证日期 2024年10月20日

一、验证测试内容

方法来源：深圳市计量质量检测研究院开展《国家标准 手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的研制工作。
验证内容：手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法。
验证方法的线性范围、检出限、定量限、准确度和精密度。

二、验证测试方法和条件

1. 试剂和材料

甲醇 (CH₃OH)、乙腈 (C₂H₅N)、醋酸 (C₂H₄O₂)、乙酰胺 (C₂H₅NO₂)、丙酮 (C₃H₈O)、三乙胺 (C₆H₁₅N)、盐酸 (ρ = 1.19 g/mL)、N-ε-(5-氟-2,4-二硝基苯基)-L-丙氨酸 (Marfey's reagent, FDAA)、磺基水杨酸 (C₇H₅O₆S)、52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息见表 1。

表 1 52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS 号	分子式	分子量	来源
1	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	53-59-6	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东药
2	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	56-41-7	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东药
3	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	342-67-4	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药
4	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	72-115-5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药
5	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	333-61-6	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
6	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	56-45-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
7	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	312-64-4	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药
8	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	145-65-1	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药
9	L-精氨酸	L-Arginine	L-Arg	CAS	C ₆ H ₁₁ NO ₂	174.20	天津阿东药
10	D-精氨酸	D-Arginine	D-Arg	CAS	C ₆ H ₁₁ NO ₂	174.20	天津阿东药
11	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	333-61-6	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
12	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	56-45-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
13	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	53-59-6	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东药
14	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	56-41-7	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东药
15	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	333-61-6	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
16	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	56-45-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
17	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	312-64-4	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药
18	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	145-65-1	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药
19	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	342-67-4	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药
20	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	72-115-5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药
21	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	333-61-6	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
22	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	56-45-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
23	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	53-59-6	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东药
24	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	56-41-7	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东药

25	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	L-Asp	92-27-3	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	天津阿东药
26	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	D-Asp	70-17-1	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	天津阿东药
27	L-甲硫氨酸	L-Methionine	L-Met	59-08-5	C ₅ H ₉ NO ₂ S	149.21	天津阿东药
28	D-甲硫氨酸	D-Methionine	D-Met	63-68-3	C ₅ H ₉ NO ₂ S	149.21	天津阿东药
29	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	556-04-6	C ₁₁ H ₉ NO ₂	203.17	天津阿东药
30	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	72-22-3	C ₁₁ H ₉ NO ₂	203.17	天津阿东药
31	L-脯氨酸	L-Proline	L-Pro	316-79-8	C ₅ H ₉ NO ₂	115.09	天津阿东药
32	D-脯氨酸	D-Proline	D-Pro	72-10-6	C ₅ H ₉ NO ₂	115.09	天津阿东药
33	L-谷氨酸	L-Glutamic acid	L-Glu	56-04-2	C ₅ H ₉ NO ₄	146.15	天津阿东药
34	D-谷氨酸	D-Glutamic acid	D-Glu	61-04-6	C ₅ H ₉ NO ₄	146.15	天津阿东药
35	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	322-32-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	133.17	天津阿东药
36	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	151-13-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	133.17	天津阿东药
37	L-组氨酸	L-Histidine	L-His	3107-62	C ₆ H ₉ NO ₂	155.15	天津阿东药
38	D-组氨酸	D-Histidine	D-His	71-06-3	C ₆ H ₉ NO ₂	155.15	天津阿东药
39	L-鸟氨酸	L-Ornithine	L-Orn	56-96-8	C ₄ H ₁₁ NO ₂	132.16	天津阿东药
40	D-鸟氨酸	D-Ornithine	D-Orn	52-92-2	C ₄ H ₁₁ NO ₂	132.16	天津阿东药
41	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	L-Asp	92-27-3	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	天津阿东药
42	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	D-Asp	70-17-1	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	天津阿东药
43	L-蛋氨酸	L-Methionine	L-Met	59-08-5	C ₅ H ₉ NO ₂ S	149.21	天津阿东药
44	D-蛋氨酸	D-Methionine	D-Met	63-68-3	C ₅ H ₉ NO ₂ S	149.21	天津阿东药
45	L-谷氨酸	L-Glutamic acid	L-Glu	56-04-2	C ₅ H ₉ NO ₄	146.15	天津阿东药
46	D-谷氨酸	D-Glutamic acid	D-Glu	61-04-6	C ₅ H ₉ NO ₄	146.15	天津阿东药
47	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	333-61-6	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
48	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	56-45-1	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
49	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	342-67-4	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药
50	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	72-115-5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药
51	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	312-64-4	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药
52	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	145-65-1	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药

53	L-天冬氨酸 - ¹³ C ₃	L-Aspartic acid- ¹³ C ₃	L-Asp- ¹³ C ₃	-	-	¹³ C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	天津阿东药
54	L-缬氨酸 - ¹³ C ₃	L-Valine- ¹³ C ₃	L-Val- ¹³ C ₃	1001067-748	-	¹³ C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药
55	L-苯丙氨酸 - ¹³ C ₉ /N	L-Phenylalanine- ¹³ C ₉ /N	L-Phe- ¹³ C ₉ /N	2024073-640	-	¹³ C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药
56	L-脯氨酸 -d ₃	L-Proline-d ₃	L-Pro-d ₃	6580-229	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	天津阿东药	
57	L-亮氨酸 -d ₃	L-Leucine-d ₃	L-Leu-d ₃	8725-862	C ₆ H ₁₃ NO ₂	146.15	天津阿东药	
58	L-天冬氨酸 - ¹⁵ N	L-Aspartic acid- ¹⁵ N	L-Asp- ¹⁵ N	748757-065	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	上海化工研究院	
59	L-天冬氨酸 - ¹³ C ₃ / ¹⁵ N	L-Aspartic acid- ¹³ C ₃ / ¹⁵ N	L-Asp- ¹³ C ₃ / ¹⁵ N	-	-	¹³ C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	天津阿东药
60	L-缬氨酸 - ¹⁵ N	L-Valine- ¹⁵ N	L-Val- ¹⁵ N	20441-459	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药	
61	L-苯丙氨酸 - ¹³ C ₉ / ¹⁵ N	L-Phenylalanine- ¹³ C ₉ / ¹⁵ N	L-Phe- ¹³ C ₉ / ¹⁵ N	-	-	¹³ C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	中国计量院
62	L-苯丙氨酸 -d ₃	L-Phenylalanine-d ₃	L-Phe-d ₃	5625-968	C ₉ H ₉ NO ₂	146.15	天津阿东药	
63	L-精氨酸 - ¹⁵ N	L-Arginine- ¹⁵ N	L-Arg- ¹⁵ N	-	-	C ₆ H ₁₁ NO ₂	174.20	上海化工研究院
64	L-色氨酸 - ¹³ C ₁₁ / ¹⁵ N	L-Tryptophan- ¹³ C ₁₁ / ¹⁵ N	L-Trp- ¹³ C ₁₁ / ¹⁵ N	202406-746	-	¹³ C ₁₁ H ₉ NO ₂	203.17	天津阿东药
65	L-缬氨酸 -d ₃	L-Valine-d ₃	L-Val-d ₃	133398-61-2	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药	
66	L-缬氨酸 - ¹⁵ N ₂	L-Valine- ¹⁵ N ₂	L-Val- ¹⁵ N ₂	-	-	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.15	天津阿东药

2. 仪器和设备

液相色谱-串联质谱仪: Thermo Scientific TSQ-Altis; 配置电喷雾电离源。

分析天平: 感量 0.001 g 和感量 0.0001 g。

液相色谱仪:

恒温水浴锅。

常温浓缩仪。

3. 标准溶液及试剂的配制

外标标准溶液 (2 mg/mL): 分别准确称取氨基酸对照品 0.02 g (精确至 0.0001 g), 溶解并转移至 10 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C 避光保存, 保存期为 3 个月。

外标混合标准储备液 (20 μg/mL)；精密吸取上述各外标标准储备液各 500 μL，置于 50 mL 容量瓶中混合，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 1 个月。

稳定同位素内标标准储备液 (2 mg/mL)：分别准确称取各氨基酸稳定同位素内标 0.02 g (精确至 0.0001 g)，溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 3 个月。

稳定同位素内标混合标准储备液 (25 μg/mL)：精密吸取上述各稳定同位素内标标准储备液各 313 μL，置于 25 mL 容量瓶中混合，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 1 个月。

衍生试剂 FDAA (3 mg/mL)：准确称取 30 mg FDAA，溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入丙酮定容至刻度，于 4 °C 保存，保存期为 7 天。

10% 磺基水杨酸水溶液：准确称取 2.50 g 磺基水杨酸，用一级水溶解并转移至 25 mL 容量瓶中，定容至刻度，室温保存 3 个月。

4. 氨基酸标准衍生化步骤

精密吸取上述标准系列工作液 50 μL 置于 1.5 mL 离心管中，加入 100 μL 衍生试剂 FDAA (1 mg/mL) 溶液和 50 μL 0.05 mol/L 三乙胺溶液，涡旋混匀，拧紧管盖并用封口膜密封，置于 40 °C 水浴锅中反应 16 h，取出后加入 50 μL 0.1 mol/L 醋酸溶液和 150 μL 10% 硼水溶液，涡旋混匀后转移至进样瓶待测定。

5. 前处理过程

5.1 生化试剂 (液体) / 血清样本

准确称取 250 mg 待测试剂/血清样本，加入 10 μL 稳定同位素内标混合标准储备液 (40 μg/mL)，加入 10 μL 10% 磺基水杨酸水溶液，涡旋混匀 60 s，加入 380 μL 0.1% 甲酸水，涡旋混匀后，4 °C 超声 15 min，离心 (4 °C，18 000 r/min) 15 min，取上清液 50 μL 按上述步骤进行衍生。

5.2 生化试剂 (固体) / 动物组织样本

准确称取 250 mg (精确至 0.0001 g) 待测试剂/动物组织，分别加入 10 μL 稳定同位素内标混合标准储备液 (40 μg/mL)、200 μL 0.1% 甲酸水溶液和 10 μL 10% 磺基水杨酸溶液后，加入两颗钢珠置于振荡器中振荡 3 min，加入 280 μL 0.1% 甲酸水，涡旋混匀后，4 °C 超声 15 min，离心 (4 °C，18 000 r/min) 15 min，取上清液 50 μL 进行衍生。

6. 色谱参考条件

色谱柱为 Phenomenex Kinetex F5 (250 mm×5 mm，4.6 μm)，柱温为 40 °C，流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液，B 为水。采用梯度洗脱程序 (0-2 min，90%A；2-20 min，90%-55%A；20-21 min，55%-0%；21-23 min，0%；23-27 min，90%A)，流速为 0.5 mL/min，自动进样盘温度为 8 °C；进样体积为 1 μL。

7. 质谱参考条件

- a) 离子化模式：电喷雾负离子电离 (ESI-)；
- b) 扫描方式：多反应监测模式 (MRM)；
- c) 雾化器温度：500 °C；
- d) 离子传输毛细管温度：500 °C；
- e) 喷雾电压：4500 V；
- f) 鞘气流速：12.6 L/min；
- g) 辅助气流速：3.0 L/min；
- h) 监测离子对和定量离子对等信息详见表 2。

表 2 质谱参数

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
1	Moa-Ala	340.0	261.17231.1*	13.7/12.9	67
2	Moa-Tyr	684.0	280.1352.1*	44.5/26.1	116
3	Moa-Ser	356.2	162.07192.0*	25.7/14.9	59
4	Moa-Pro	366.2	232.07248.1*	17.7/15.3	67
5	Moa-Arg	425.1	234.07381.1*	15.6/10.2	78
6	Moa-Lys	649.1	407.04491.1*	36.2/22.9	128
7	Moa-Cys	743.2	294.1338.1*	29.4/23.5	119
8	Moa-Thr	370.0	162.07192.0*	26.3/15.2	58
9	Moa-Phe	416.2	265.1337.1*	24.8/13.6	65
10	Moa-Glu	398.1	201.8354.2*	25.1/14.9	49
11	Moa-Gln	397.1	289.0353.0*	12.9/10.2	66
12	Moa-Asp	384.1	268.0340.0*	15.5/10.2	57
13	Moa-Val	383.1	176.07321.0*	26.5/10.2	44
14	Moa-Met	400.0	274.17338.1*	16.4/10.0	69
15	Moa-Trp	453.2	264.17376.1*	12.9/15.1	73
16	Moa-Ile	368.0	190.7263.1*	29.0/20.0	56
17	Moa-Leu	382.0	288.1320.1*	20.8/10.2	55
18	Moa-Iso	382.1	263.0320.1*	10.1/10.2	87
19	Moa-His	658.2	506.2549.2*	20.1/19.6	124
20	Moa-Orn	635.1	330.1948.0*	25.4/23.5	128
21	Moa-Kyn	459.0	207.0509.0*	24.0/13.2	75
22	Moa-Asx	412.0	181.0468.1*	21.0/14.0	86
23	Moa-Dab	354.2	262.07375.1*	19.9/9.9	55
24	Moa-Sop	436.0	216.0336.0*	25.0/35.0	78
25	Moa-Cit	426.0	321.1383.1*	12.9/10.9	63
26	Moa-Hyp	382.0	176.07248.0*	27.3/17.4	66
27	Leu- ¹³ C ₆	430.0	329.11348.125*	5.85/5.25	70
28	Leu- ¹⁵ N	343.5	178.054263.167*	16.54/11.07	62
29	L-Ser- ¹⁵ N	386.2	246.025263.155*	20.42/14.52	46

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
30	L-Phe-D ₃	369.5	177.083249.125*	27.87/13.76	52
31	L-Ser-D ₃	385.5	263.125233.208*	11.87/10.27	53
32	L-Asn-D ₃	385.66	235.071270.107*	22.61/14.18	63
33	L-Arg-D ₃	387.05	235.0541.141*	23.28/13.47	60
34	L-Glu-D ₃	399.7	276.125356.125*	16.12/11.91	58
35	L-Gln-D ₃	404.5	286.125359.155*	22.90/13.76	59
36	L-Ile-D ₃	421.5	270.125742.208*	23.67/13.1	57
37	L-Arg-D ₃	420.1	203.125275.125*	33.54/17.09	64
38	L-Trp- ¹³ C ₆	468.5	266.125716.106*	12.41/25.98	67
39	L-Orn-D ₃	641.5	263.083277.137*	25.90/26.64	76
40	L-Lys-D ₃	651.2	409.137481.208*	39.65/25.3	102

注：*为定量离子。

三、测定结果

1. 检出限和定量限的测定

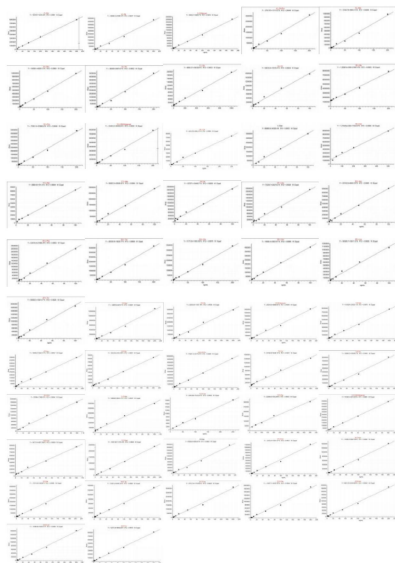
将不同质量浓度的对照标准溶液注入液相色谱-质谱联用仪分析，采用标准曲线法测定 26 种氨基酸的检测限与定量限 (连续分析 6 个样品，信噪比 (SN) 大于等于 3 时对应的质量浓度为检测限浓度，信噪比 (SN) 大于等于 10 时对应的质量浓度为定量限浓度，测试结果见表 3，分别提供检出限和定量限对照标准溶液的测试结果。

表 3 检出限、定量限

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	检出限信噪比	定量限信噪比
1	Moa-L-Ala	1.00	2.50	3.33	13.43
2	Moa-L-Ile	1.00	2.50	4.52	13.85
3	Moa-L-Thr	1.00	2.50	4.38	13.05
4	Moa-D-Thr	1.00	2.50	3.82	11.95
5	Moa-L-Ser	1.00	2.50	7.50	17.07
6	Moa-D-Ser	1.00	2.50	8.42	18.95
7	Moa-L-Pro	1.00	2.50	12.37	12.37
8	Moa-D-Pro	1.00	2.50	4.82	13.15
9	Moa-L-Met	1.00	2.50	6.50	21.05
10	Moa-D-Met	1.00	2.50	4.40	13.13
11	Moa-L-Trp	1.00	2.50	7.70	22.37
12	Moa-D-Lys	1.00	2.50	8.82	22.85
13	Moa-L-Cys	1.00	2.50	3.63	13.05
14	Moa-D-Cys	1.00	2.50	7.42	21.15
15	Moa-L-Tyr	2.50	5.00	6.60	19.97
16	Moa-D-Tyr	2.50	5.00	7.52	20.55
17	Moa-L-Phe	1.00	2.50	3.72	14.22

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	检出限信噪比	定量限信噪比
18	Moa-D-Phe	2.50	5.00	3.62	13.35
19	Moa-L-Glu	2.50	5.00	5.00	20.18
20	Moa-D-Glu	2.50	5.00	5.92	21.85
21	Moa-L-Gln	2.50	5.00	3.22	11.82
22	Moa-D-Gln	2.50	5.00	3.82	14.15
23	Moa-L-Asp	2.50	5.00	6.60	17.45
24	Moa-D-Asp	2.50	5.00	6.92	20.15
25	Moa-L-Val	2.50	5.00	3.10	11.57
26	Moa-D-Val	2.50	5.00	4.20	11.43
27	Moa-L-Mer	2.50	5.00	4.17	15.40
28	Moa-D-Mer	2.50	5.00	4.92	16.35
29	Moa-L-Trp	2.50	5.00	5.17	16.83
30	Moa-D-Trp	2.50	5.00	4.62	16.25
31	Moa-L-Ile	2.50	5.00	4.72	17.55
32	Moa-D-Ile	2.50	5.00	6.62	19.05
33	Moa-L-Leu	1.00	2.50	6.80	20.23
34	Moa-D-Leu	1.00	2.50	6.02	19.25
35	Moa-L-Phe	1.00	2.50	6.60	19.70
36	Moa-D-Phe	1.00	2.50	5.62	18.55
37	Moa-L-His	1.00	2.50	3.07	11.53
38	Moa-D-His	1.00	2.50	8.62	22.25
39	Moa-L-Orn	1.00	2.50	7.90	22.65
40	Moa-D-Orn	1.00	2.50	7.72	20.55
41	Moa-L-Kyn	2.50	5.00	4.78	16.35
42	Moa-D-Kyn	2.50	5.00	7.52	20.15
43	Moa-L-Asx	5.00	10.00	3.22	11.82
44	Moa-D-Asx	5.00	10.00	3.82	14.15
45	Moa-L-Dab	2.50	5.00	5.70	18.47
46	Moa-D-Dab	2.50	5.00	5.52	18.35
47	Moa-L-Sop	2.50	5.00	4.68	17.65
48	Moa-D-Sop	2.50	5.00	5.52	18.25
49	Moa-D-Cit	2.5	10.00	3.20	10.85
50	Moa-D-Cit	2.5	10.00	3.92	12.35
51	Moa-L-Hyp	2.50	5.00	3.40	10.08
52	Moa-D-Hyp	2.50	5.00	5.42	13.75

图1 校正标准曲线



3. 方法的准确度、精密度实验

本方法选择生化试剂(固体、液体)、动物血清和动物组织样品进行验证, 样品信息见表6。分别进行0.5倍、1倍和2倍本底水平加标, 每个加标水平平行测定6次, 计算平均回收率和相

样品类型	化合物	本底值(ng/mL)	加标值(ng/mL)						平均回收率(%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
复合氨基酸粉	L-Ala	71.14	102.14	102.36	103.18	103.78	104.82	105.28	90.34	0.52
	L-Phe	98.74	148.08	148.30	148.50	148.70	148.90	149.10	90.86	2.74
	L-Ile	76.89	108.07	108.25	108.43	108.61	108.79	108.97	90.65	1.61
	L-Val	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Ser	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Asp	70.45	101.84	102.02	102.20	102.38	102.56	102.74	90.03	2.19
	L-Glu	15.33	21.85	21.93	22.01	22.09	22.17	22.25	90.03	2.19
	L-Pro	28.37	41.97	42.15	42.33	42.51	42.69	42.87	90.03	2.19
	L-His	15.33	21.85	21.93	22.01	22.09	22.17	22.25	90.03	2.19
	L-Arg	15.33	21.85	21.93	22.01	22.09	22.17	22.25	90.03	2.19
动物血清	L-Ala	70.45	101.84	102.02	102.20	102.38	102.56	102.74	90.03	2.19
	L-Phe	98.74	148.08	148.30	148.50	148.70	148.90	149.10	90.86	2.74
	L-Ile	76.89	108.07	108.25	108.43	108.61	108.79	108.97	90.65	1.61
	L-Val	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Ser	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Asp	70.45	101.84	102.02	102.20	102.38	102.56	102.74	90.03	2.19

对标准偏差来考察方法的准确度和精密度。具体结果见表7, 样本及加标谱图的结果展示见图2

表6 生化试剂和生物样本信息

样本名	样本类型	来源
复合氨基酸粉	生化试剂	住来福日
细胞培养液	生化试剂	gibco
细胞培养基	生化试剂	gibco
小鼠血清	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠肾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠脑部	生物样本	广东省医学实验动物中心

样品类型	化合物	本底值(ng/mL)	加标值(ng/mL)						平均回收率(%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
复合氨基酸粉	L-Ala	71.14	102.14	102.36	103.18	103.78	104.82	105.28	90.34	0.52
	L-Phe	98.74	148.08	148.30	148.50	148.70	148.90	149.10	90.86	2.74
	L-Ile	76.89	108.07	108.25	108.43	108.61	108.79	108.97	90.65	1.61
	L-Val	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Ser	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Asp	70.45	101.84	102.02	102.20	102.38	102.56	102.74	90.03	2.19
	L-Glu	15.33	21.85	21.93	22.01	22.09	22.17	22.25	90.03	2.19
	L-Pro	28.37	41.97	42.15	42.33	42.51	42.69	42.87	90.03	2.19
	L-His	15.33	21.85	21.93	22.01	22.09	22.17	22.25	90.03	2.19
	L-Arg	15.33	21.85	21.93	22.01	22.09	22.17	22.25	90.03	2.19
动物血清	L-Ala	70.45	101.84	102.02	102.20	102.38	102.56	102.74	90.03	2.19
	L-Phe	98.74	148.08	148.30	148.50	148.70	148.90	149.10	90.86	2.74
	L-Ile	76.89	108.07	108.25	108.43	108.61	108.79	108.97	90.65	1.61
	L-Val	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Ser	21.05	31.96	32.05	32.14	32.23	32.32	32.41	90.03	2.19
	L-Asp	70.45	101.84	102.02	102.20	102.38	102.56	102.74	90.03	2.19

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	检测结果 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 回收率 %		
				1	2	3	4	5	6				
				104	327.46	331.15	336.09	329.33	337.87	329.41	332.38	90.15	1.25
	L-Leu	131.28	179	248.93	233.12	245.15	247.75	248.39	246.54	247.75	246.39	90.69	1.49
	L-Phe	7.21	32	22.03	23.07	21.48	21.74	21.08	21.80	21.80	21.80	90.45	2.47
	L-Ty		65	75.60	68.84	62.06	73.94	80.04	74.43	72.86	74.43	90.17	6.69
	L-Val	56.1	32	65.43	64.04	64.98	66.80	65.10	67.76	65.27	65.27	90.42	1.41
	L-Val		65	95.53	95.88	90.00	96.21	96.46	93.32	97.40	95.00	93.40	2.34
	L-Val		16	17.59	16.77	16.03	15.55	15.55	15.55	15.55	15.55	100.00	0.00
	L-Pro	1.65	32	32.13	29.89	28.74	27.21	25.99	24.31	23.37	23.37	90.95	3.09
	L-Pro		16	15.06	14.15	13.32	14.76	14.65	14.17	14.09	14.09	90.92	1.84
	L-Pyr	ND	32	35.15	36.43	34.49	35.15	35.58	34.82	34.82	34.82	100.00	0.00
	L-Pyr		65	58.70	59.65	57.21	58.14	58.87	55.01	58.11	58.11	90.08	2.79
	L-Pyr		16	15.66	15.60	15.55	15.99	16.54	17.61	15.87	15.87	98.38	5.06
	L-Val	ND	32	34.48	36.05	35.70	34.83	35.02	36.13	35.22	35.22	100.17	1.95
	L-Val		65	64.46	69.33	55.94	64.30	64.43	62.80	61.89	61.89	93.93	5.91
	L-Val		16	14.04	15.19	16.18	15.17	16.94	14.83	15.50	15.50	92.69	6.69
	L-Phe	0.57	32	30.80	30.32	30.90	28.76	27.97	31.43	29.75	30.47	90.47	4.57
	L-Phe		65	59.21	59.85	57.24	56.99	59.02	59.99	58.64	59.02	90.22	2.27
	L-Phe		16	15.64	16.08	15.87	15.70	16.75	15.52	16.01	16.01	99.25	2.79
	L-Val	ND	32	30.29	28.96	29.97	28.03	29.47	29.57	29.57	29.57	100.00	0.00
	L-Val		65	58.66	57.65	57.26	59.26	58.17	57.26	58.17	58.17	100.00	0.00

16

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	检测结果 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 回收率 %			
				1	2	3	4	5	6					
				36.07	29.21	36.52	35.48	32.67	32.41	31.71	98.30	6.96		
			16	16.00	14.76	14.61	14.61	14.61	14.61	14.61	14.61	100.00	0.00	
	D-Ala	ND	32	29.25	28.38	28.83	29.31	31.38	29.31	30.87	30.87	100.00	0.00	
	D-Ala		65	58.44	58.17	59.17	57.46	57.56	56.92	58.15	58.15	90.14	1.38	
	D-Phe	0.75	32	33.97	32.60	31.24	30.97	31.89	27.76	29.84	30.49	90.49	6.36	
	D-Phe		65	69.96	69.72	61.47	58.13	60.80	61.42	58.86	60.12	88.97	3.82	
	D-Ala	1.66	32	31.52	30.09	30.24	30.49	31.92	33.07	31.08	31.18	95.18	5.55	
	D-Ala		65	62.07	55.09	52.27	57.78	60.80	60.92	60.03	60.42	84.43	3.82	
	D-Ala	ND	16	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	100.00	0.00	
	D-Ala		32	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00	100.00	0.00	
	D-Ala		65	64.00	64.00	64.00	64.00	64.00	64.00	64.00	64.00	100.00	0.00	
	D-Asp	13.15	32	29.30	30.05	29.69	29.87	29.15	29.32	29.88	30.76	93.31	3.31	
	D-Asp		65	71.65	70.67	70.79	71.80	71.46	72.75	71.35	70.33	70.33	98.83	4.90
	D-Asp		16	13.50	14.45	15.24	15.66	15.59	15.17	14.93	14.93	92.57	6.31	
	D-Asn	ND	32	29.42	29.88	29.91	29.25	29.76	28.49	29.04	30.01	90.01	2.66	
	D-Asn		65	57.83	57.41	59.19	58.98	58.58	59.93	58.30	60.36	1.23	3.05	
	D-Asn		16	15.42	14.90	14.76	15.26	15.27	15.04	14.82	15.25	1.92	2.03	
	D-Ala	ND	32	29.99	28.53	30.41	29.26	29.74	29.26	30.71	30.31	93.31	3.05	
	D-Ala		65	62.01	57.93	58.86	59.96	60.00	60.14	60.20	60.14	99.31	3.88	
	D-Val	ND	16	14.17	14.74	15.35	14.89	15.65	13.99	14.69	15.05	93.05	3.09	
	D-Val		32	32.59	30.86	29.91	31.11	27.76	31.66	30.00	29.91	93.83	5.72	

18

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	检测结果 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 回收率 %			
				1	2	3	4	5	6					
	L-Cit	ND	16	13.24	15.21	14.46	15.24	16.18	15.24	16.18	15.11	14.87	92.18	8.17
	L-Cit		32	27.64	29.42	28.06	29.00	31.46	26.77	29.10	30.20	90.20	5.03	
	L-Cit		65	55.66	53.65	60.10	59.77	63.73	57.28	58.98	61.42	7.16	4.56	
	L-Phe	ND	16	15.72	16.03	15.32	14.35	16.63	15.63	15.61	15.61	96.77	4.89	
	L-Phe		32	30.96	31.64	27.50	26.44	29.82	28.22	29.27	30.74	90.74	6.98	
	L-Phe		65	59.46	58.82	57.96	57.47	58.21	55.39	55.38	59.59	2.40		
	D-Val	4.34	16	21.88	18.67	19.35	17.03	18.54	19.97	19.14	19.14	97.86	8.52	
	D-Val		32	38.52	34.53	34.03	31.12	33.41	34.66	33.93	31.73	5.19		
	D-Val		65	63.09	62.08	63.07	62.85	61.41	62.38	62.44	60.88	1.15		
	D-Ala	ND	16	16.08	16.02	16.18	16.51	16.51	16.51	16.51	16.51	100.00	0.00	
	D-Ala		32	32.16	32.16	32.16	32.16	32.16	32.16	32.16	32.16	100.00	0.00	
	D-Ala		65	62.25	60.85	60.86	62.09	60.28	64.42	60.47	60.47	99.72	4.82	
	D-Val	0.14	32	29.45	28.41	30.42	28.74	30.59	29.22	29.52	30.22	91.08	2.99	
	D-Val		65	57.90	56.95	61.16	64.84	54.99	52.03	60.41	61.42	94.42	8.28	
	D-Val		16	17.41	17.19	18.88	18.66	18.99	18.58	18.23	18.92	4.79		
	D-Asn	0.66	32	35.76	36.09	34.95	36.25	36.26	33.92	36.06	36.06	100.75	2.46	
	D-Asn		65	65.12	60.23	65.66	65.60	63.43	60.77	60.77	58.17	5.32		
	D-Val	ND	16	15.73	15.73	15.73	15.73	15.73	15.73	15.73	15.73	100.00	0.00	
	D-Val		32	31.46	30.87	31.46	31.46	31.46	31.46	31.46	31.46	100.00	0.00	
	D-Val		65	62.92	62.92	62.92	62.92	62.92	62.92	62.92	62.92	100.00	0.00	
	D-Ala	2.27	16	16.31	17.17	16.76	16.99	17.35	16.99	17.35	17.42	92.15	4.79	
	D-Ala		32	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	100.00	0.00	
	D-Ala		65	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	100.00	0.00	
	D-Ala	ND	16	16.31	17.17	16.76	16.99	17.35	16.99	17.35	17.42	92.15	4.79	
	D-Ala		32	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	32.62	100.00	0.00	
	D-Ala		65	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	65.24	100.00	0.00	

19



样本类型	化合物	本底值 ng/ml	限值水平 ng/ml	华洲组 ng/ml						平均组 ng/ml	标准偏差 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	44136.9	45236.5	44306.2	44470.9	44110.92	44110.92	96.17	2.95	
		100	2537.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		50	9720.5	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08

样本类型	化合物	本底值 ng/ml	限值水平 ng/ml	华洲组 ng/ml						平均组 ng/ml	标准偏差 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08

样本类型	化合物	本底值 ng/ml	限值水平 ng/ml	华洲组 ng/ml						平均组 ng/ml	标准偏差 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08

样本类型	化合物	本底值 ng/ml	限值水平 ng/ml	华洲组 ng/ml						平均组 ng/ml	标准偏差 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
L-Sub	ND	10000	10237.6	14344.0	14741.4	15028.6	14243.1	14243.1	14572.47	101.27	2.18	
		2000	3461.5	3387.5	3438.9	3631.7	3586.9	3307.7	3526.25	90.99	2.02	
		500	4257.0	6000	4378.4	7458.9	7381.5	7446.1	7438.3	7429.72	99.72	0.52
		100	2537.0	6000	7290.5	7589.9	7889.9	7993.21	7889.9	7889.9	106.78	1.25
		50	9720.5	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08
		10000	6152.2	6000	4024.9	3510.3	3968.8	3888.5	3889.6	3673.64	98.34	3.08



样本类型	化合物	本底值 ug/ml	添加水平 ug/ml	实际值 ug/ml						平均添加水平 ug/ml	平均回收率 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
D-iso	ND	ND	5	4.166	4.184	4.538	4.325	4.296	4.407	4.31	94.44	3.37
			10	8.491	9.127	9.132	9.13	8.846	8.693	8.91	102.91	3.11
			20	16.31	16.65	16.31	16.31	16.46	16.59	16.34	93	1.11
D-lys	ND	ND	5	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	5.51	98.36	1.91
			10	7.946	7.947	7.941	7.941	7.901	7.894	7.935	96.6	0.3
			20	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	100	0.00
D-val	2.73	2.73	5	51.8	52.08	51.4	52.6	52.05	51.4	52.45	97.24	1.35
			10	77.74	78	77.88	77.77	77.66	77.54	77.77	94.92	0.21
			20	156.5	174.04	173.59	173.59	173.44	173.89	173.24	173.87	92.41
D-alb	ND	ND	5	9.86	10.47	10.71	9.92	10.17	10.37	10.25	95.23	3.23
			10	19.68	19.99	19.98	19.13	19.22	19.37	19.16	95.97	0.66
			20	47.62	48.5	47.99	46.8	47.92	48.51	47.25	97.95	1.97
D-ser	ND	ND	5	9.331	9.443	10.041	10.045	9.643	9.621	9.941	98.46	1.72
			10	18.723	20.192	20.441	20.876	20.884	19.641	19.8	108.94	4.77
			20	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	100	0.00
D-cis	ND	ND	5	20.97	22.85	21.63	20.41	19.19	19.97	20.84	104.23	6.2
			10	47.62	46.7	47.69	48.68	46.89	48.94	47.75	91.95	1.66
			20	95.24	91.4	92.38	92.38	92.38	92.38	92.38	97.95	1.78
D-tyr	ND	ND	5	10.64	10.34	11.66	10.34	10.34	10.34	10.34	90.77	0.47
			10	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	100	0.00
			20	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	100	0.00
L-val	65231.92	50000	113279	1000180	1128166	1075055	1217945	1090905	1127945	1103766	103.84	4.79
			20000	85200.4	80431.0	85338.2	87187.5	86977.5	87941.7	86382.80	103.01	1.04
			100000	169473.1	162419.1	158883.1	158003.5	161091.5	160163.5	161625.36	93.81	2.08

样本类型	化合物	本底值 ug/ml	添加水平 ug/ml	实际值 ug/ml						平均添加水平 ug/ml	平均回收率 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-iso	ND	ND	5	4.166	4.184	4.538	4.325	4.296	4.407	4.31	94.44	3.37
			10	8.491	9.127	9.132	9.13	8.846	8.693	8.91	102.91	3.11
			20	16.31	16.65	16.31	16.31	16.46	16.59	16.34	93	1.11
L-lys	ND	ND	5	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	5.51	98.36	1.91
			10	7.946	7.947	7.941	7.941	7.901	7.894	7.935	96.6	0.3
			20	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	100	0.00
L-val	2.73	2.73	5	51.8	52.08	51.4	52.6	52.05	51.4	52.45	97.24	1.35
			10	77.74	78	77.88	77.77	77.66	77.54	77.77	94.92	0.21
			20	156.5	174.04	173.59	173.59	173.44	173.89	173.24	173.87	92.41
L-alb	ND	ND	5	9.86	10.47	10.71	9.92	10.17	10.37	10.25	95.23	3.23
			10	19.68	19.99	19.98	19.13	19.22	19.37	19.16	95.97	0.66
			20	47.62	48.5	47.99	46.8	47.92	48.51	47.25	97.95	1.97
L-ser	ND	ND	5	9.331	9.443	10.041	10.045	9.643	9.621	9.941	98.46	1.72
			10	18.723	20.192	20.441	20.876	20.884	19.641	19.8	108.94	4.77
			20	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	100	0.00
L-cis	ND	ND	5	20.97	22.85	21.63	20.41	19.19	19.97	20.84	104.23	6.2
			10	47.62	46.7	47.69	48.68	46.89	48.94	47.75	91.95	1.66
			20	95.24	91.4	92.38	92.38	92.38	92.38	92.38	97.95	1.78
L-tyr	ND	ND	5	10.64	10.34	11.66	10.34	10.34	10.34	10.34	90.77	0.47
			10	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	100	0.00
			20	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	100	0.00
L-val	65231.92	50000	113279	1000180	1128166	1075055	1217945	1090905	1127945	1103766	103.84	4.79
			20000	85200.4	80431.0	85338.2	87187.5	86977.5	87941.7	86382.80	103.01	1.04
			100000	169473.1	162419.1	158883.1	158003.5	161091.5	160163.5	161625.36	93.81	2.08

32

样本类型	化合物	本底值 ug/ml	添加水平 ug/ml	实际值 ug/ml						平均添加水平 ug/ml	平均回收率 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-tyr	ND	ND	5	4.166	4.184	4.538	4.325	4.296	4.407	4.31	94.44	3.37
			10	8.491	9.127	9.132	9.13	8.846	8.693	8.91	102.91	3.11
			20	16.31	16.65	16.31	16.31	16.46	16.59	16.34	93	1.11
L-lys	ND	ND	5	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	5.51	98.36	1.91
			10	7.946	7.947	7.941	7.941	7.901	7.894	7.935	96.6	0.3
			20	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	100	0.00
L-val	2.73	2.73	5	51.8	52.08	51.4	52.6	52.05	51.4	52.45	97.24	1.35
			10	77.74	78	77.88	77.77	77.66	77.54	77.77	94.92	0.21
			20	156.5	174.04	173.59	173.59	173.44	173.89	173.24	173.87	92.41
L-alb	ND	ND	5	9.86	10.47	10.71	9.92	10.17	10.37	10.25	95.23	3.23
			10	19.68	19.99	19.98	19.13	19.22	19.37	19.16	95.97	0.66
			20	47.62	48.5	47.99	46.8	47.92	48.51	47.25	97.95	1.97
L-ser	ND	ND	5	9.331	9.443	10.041	10.045	9.643	9.621	9.941	98.46	1.72
			10	18.723	20.192	20.441	20.876	20.884	19.641	19.8	108.94	4.77
			20	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	100	0.00
L-cis	ND	ND	5	20.97	22.85	21.63	20.41	19.19	19.97	20.84	104.23	6.2
			10	47.62	46.7	47.69	48.68	46.89	48.94	47.75	91.95	1.66
			20	95.24	91.4	92.38	92.38	92.38	92.38	92.38	97.95	1.78
L-tyr	ND	ND	5	10.64	10.34	11.66	10.34	10.34	10.34	10.34	90.77	0.47
			10	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	100	0.00
			20	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	100	0.00
L-val	65231.92	50000	113279	1000180	1128166	1075055	1217945	1090905	1127945	1103766	103.84	4.79
			20000	85200.4	80431.0	85338.2	87187.5	86977.5	87941.7	86382.80	103.01	1.04
			100000	169473.1	162419.1	158883.1	158003.5	161091.5	160163.5	161625.36	93.81	2.08

样本类型	化合物	本底值 ug/ml	添加水平 ug/ml	实际值 ug/ml						平均添加水平 ug/ml	平均回收率 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
L-tyr	ND	ND	5	4.166	4.184	4.538	4.325	4.296	4.407	4.31	94.44	3.37
			10	8.491	9.127	9.132	9.13	8.846	8.693	8.91	102.91	3.11
			20	16.31	16.65	16.31	16.31	16.46	16.59	16.34	93	1.11
L-lys	ND	ND	5	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	4.539	5.51	98.36	1.91
			10	7.946	7.947	7.941	7.941	7.901	7.894	7.935	96.6	0.3
			20	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	100	0.00
L-val	2.73	2.73	5	51.8	52.08	51.4	52.6	52.05	51.4	52.45	97.24	1.35
			10	77.74	78	77.88	77.77	77.66	77.54	77.77	94.92	0.21
			20	156.5	174.04	173.59	173.59	173.44	173.89	173.24	173.87	92.41
L-alb	ND	ND	5	9.86	10.47	10.71	9.92	10.17	10.37	10.25	95.23	3.23
			10	19.68	19.99	19.98	19.13	19.22	19.37	19.16	95.97	0.66
			20	47.62	48.5	47.99	46.8	47.92	48.51	47.25	97.95	1.97
L-ser	ND	ND	5	9.331	9.443	10.041	10.045	9.643	9.621	9.941	98.46	1.72
			10	18.723	20.192	20.441	20.876	20.884	19.641	19.8	108.94	4.77
			20	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	37.446	100	0.00
L-cis	ND	ND	5	20.97	22.85	21.63	20.41	19.19	19.97	20.84	104.23	6.2
			10	47.62	46.7	47.69	48.68	46.89	48.94	47.75	91.95	1.66
			20	95.24	91.4	92.38	92.38	92.38	92.38	92.38	97.95	1.78
L-tyr	ND	ND	5	10.64	10.34	11.66	10.34	10.34	10.34	10.34	90.77	0.47
			10	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	21.28	100	0.00
			20	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	42.56	100	0.00
L-val	65231.92	50000	113279	1000180	1128166	1075055	1217945	1090905	1127945	1103766	103.84	4.79
			20000	85200.4	80431.0	85338.2	87187.5	86977.5	87941.7	86382.80	103.01	1.04
			100000	169473.1	162419.1	158883.1	158003.5	161091.5	160163.5	161625.36	93.81	2.08

34

Table with 15 columns: 样本类型, 化合物, 本底值 ng/ml, 检测水平 ng/ml, 1-6, 7-12, 13-18, 19-24, 25-30, 27.5, 平均值 ng/ml, 相对误差 %

Table with 15 columns: 样本类型, 化合物, 本底值 ng/ml, 检测水平 ng/ml, 1-6, 7-12, 13-18, 19-24, 25-30, 27.5, 平均值 ng/ml, 相对误差 %

Table with 15 columns: 样本类型, 化合物, 本底值 ng/ml, 检测水平 ng/ml, 1-6, 7-12, 13-18, 19-24, 25-30, 27.5, 平均值 ng/ml, 相对误差 %

Table with 15 columns: 样本类型, 化合物, 本底值 ng/ml, 检测水平 ng/ml, 1-6, 7-12, 13-18, 19-24, 25-30, 27.5, 平均值 ng/ml, 相对误差 %

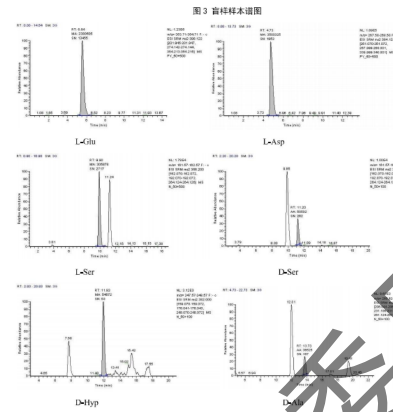
样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	3-磺胺基 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 回收率 %	
				1	2	3	4	5	6			
ND	L-Arg	ND	20000	4352.4	4731.7	4163.2	4438.9	4322.8	4341.9	4318.9	99.76	2.16
	L-Asp	ND	5000	7162.7	7122.2	7240.7	7077.9	7162.9	7145.1	7153.5	103.06	0.76
	L-Phe	2227.87	10000	4319.6	3242.0	3245.9	3196.7	3069.4	3107.1	3171.26	102.13	3.06
	L-Trp	ND	5000	7338.5	7229.7	7146.9	7200.7	7198.8	73172.6	7249.88	99.29	1.10
	L-Glu	8962.50	20000	18104.8	10715.81	11366.1	10734.8	10601.7	10356.0	10773.40	99.05	3.12
	L-Gly	ND	10000	15115.8	13448.8	13111.0	14272.8	14106.2	13940.9	13902.59	94.15	4.43
ND	L-Ala	21022.26	20000	31242.7	31242.7	30127.6	30770.6	30897.7	32621.8	31062.17	96.17	3.06
	L-His	ND	10000	41927.7	42323.8	42498.7	42740.4	41293.2	42323.8	42048.91	102.19	1.80
	L-Pro	ND	50000	70533.50	70444.79	71541.02	71212.53	70106.19	70940.02	70962.59	102.32	1.04
	L-Ile	ND	20000	10297.1	10525.1	10680.9	10429.7	10235.2	10162.2	10202.5	103.43	1.02
	L-Val	6653.85	20000	15541.5	15384.7	15315.2	15228.1	15111.6	15154.5	15154.5	98.14	1.92
	L-Tyr	ND	10000	10713.7	12565.3	12730.3	13385.2	15261.3	15273.3	15534.01	98.42	1.64
ND	L-Met	4671.71	5000	10246.1	9946.1	10368.1	10322	10922.3	9918.1	10110.07	99.83	1.49
	L-Gln	ND	10000	14107.3	13931.7	14306.1	14583.3	13866.0	13822.8	14034.89	99.86	2.14
	L-Leu	787.61	10000	12175.5	13052.4	12571.0	13511.7	12288.0	12172.5	12674.48	98.27	3.96
	L-Ser	ND	20000	20033.7	20197.2	20187	20680.9	20336.9	20166.5	20199.17	101.63	0.21
	L-Thr	ND	5000	12261.1	13941.1	12968.6	13127.7	12972.2	13131.1	12510.07	101.40	4.68
	L-Trp	7739.39	10000	18442.3	18442.3	17190.8	17781.2	17719.0	18442.3	18062.88	100.43	2.91
ND	L-Cys	ND	20000	27884.8	27781.2	28583.3	27364.8	27857.7	27848.8	27591.27	102.53	1.47
	L-Orn	ND	5000	19107.3	17913.7	18085.1	18583.3	17906.0	17912.8	18286.55	102.65	2.83
	L-Dab	13607.28	10000	23888.0	22971.6	23299.4	23139.3	23088.0	22988.99	100.48	1.68	

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	3-磺胺基 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 回收率 %	
				1	2	3	4	5	6			
ND	L-Arg	ND	20000	1796.13	1667.40	1736.48	1665.89	1742.26	1721.02	1731.02	91.19	2.91
	L-Asp	ND	5000	3110.49	2186.22	2095.71	2232.99	2136.81	2247.09	2165.55	95.16	2.26
	L-Phe	ND	10000	3316.49	3216.62	3313.89	3301.85	3373.17	3249.90	3262.03	92.48	1.28
	L-Trp	ND	20000	4825.88	4583.03	4737.03	442.08	469.88	447.03	480.97	91.29	3.27
	L-Tyr	ND	5000	544.88	659.02	549.88	558.88	534.88	546.88	549.07	93.21	1.67
	L-Glu	ND	10000	6484.88	6392.26	6444.88	6341.19	6497.6	6394.3	6443.81	95.96	0.81
ND	D-Ala	ND	5	1.88	1.94	1.94	1.91	2.06	2.09	1.96	92.85	3.08
	D-Val	ND	2	5.10	4.94	4.87	4.72	4.79	4.51	4.91	93.56	1.03
	D-Thr	ND	4	9.18	9.77	9.62	9.68	10.01	10.02	9.71	96.52	3.20
	D-Ile	ND	5	2.06	1.98	1.94	1.98	1.86	1.91	1.93	92.27	4.04
	D-Met	ND	5	4.87	5.10	4.77	4.78	4.88	4.72	4.84	95.04	2.88
	D-Ser	ND	5	4.97	5.10	4.77	4.78	4.88	4.72	4.84	95.04	2.88
ND	D-Pro	ND	10	5.01	5.29	5.10	5.01	5.20	5.10	5.01	92.85	1.14
	D-Trp	ND	500	1347.26	1348.89	1353.73	1353.73	1353.73	1353.73	1353.73	93.78	8.21
	D-Cys	ND	1000	1347.26	1348.89	1353.73	1353.73	1353.73	1353.73	1353.73	93.78	8.21
	D-Orn	ND	5000	1048.72	1358.89	1353.73	1353.73	1353.73	1353.73	1353.73	93.78	8.21
	D-Dab	ND	2	1.88	1.87	1.87	1.87	2.06	1.91	1.87	96.26	3.71
	D-Arg	ND	5	4.87	4.72	4.72	4.72	4.72	4.72	4.72	98.29	3.24
ND	D-Trp	ND	10	9.62	9.68	10.06	9.02	10.06	9.02	9.73	94.15	4.02
	D-Phe	ND	200	574.56	598.17	584.9	572.66	585.71	573.09	578.76	95.34	1.87
	D-Val	ND	500	915.90	882.14	894.8	904.8	894.8	894.8	898.87	94.81	1.48
	D-Leu	ND	1000	1298.13	1467.40	1336.48	1355.89	1402.27	1371.92	1371.92	95.39	4.99
	D-Ser	ND	2	1.98	1.86	1.87	1.84	1.91	1.84	1.94	91.00	3.87
	D-Met	ND	5	4.76	5.10	4.94	4.87	5.10	4.79	4.87	92.79	2.96
ND	D-Cys	ND	10	9.83	9.17	9.77	9.62	9.66	9.66	10.01	91.68	4.22
	D-Orn	ND	2	1.88	2.06	1.86	1.94	1.86	1.88	1.94	97.14	2.92

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	3-磺胺基 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 回收率 %	
				1	2	3	4	5	6			
ND	L-Arg	ND	20000	3426.78	3328.3	3370.7	3438.2	3347.7	3308.9	3370.42	98.39	1.84
	L-Asp	ND	5000	5810.65	5796.7	5736.9	5891.0	5760.7	5720.8	5774.26	104.4	1.10
	L-Phe	3882.23	50000	8220.0	8226.2	8228.4	8226.7	8699.7	8756.2	8728.55	109.49	1.36
	L-Trp	ND	10000	13151.8	13444.8	13511.0	14272.8	14316.2	13963.9	13902.59	106.30	2.43
	L-Tyr	ND	5000	1395.3	1341.3	1487.3	1495.6	1603.7	1540.4	1531.77	97.61	2.73
	L-Glu	10611.48	20000	19699.4	21421.0	23459.0	19967	19699.4	22971.1	20844.59	94.48	5.99
ND	L-Ala	21022.26	20000	30273.4	31296.3	29707.7	29788.2	31477.3	31088.9	30847.53	99.23	2.01
	L-His	ND	200	7921.1	7942.9	7964.3	7524.3	7581.2	7594.3	7601.5	94.62	0.86
	L-Pro	ND	500	9617.7	10014.4	9977.1	10677.1	10211.1	10142	10048.0	96.14	0.82
	L-Ile	ND	5000	10218.7	10318	10318	10218	10218	10218	10218	94.51	2.79
	L-Val	6653.85	20000	15154.5	15384.7	15315.2	15228.1	15111.6	15154.5	15154.5	98.14	1.92
	L-Tyr	ND	10000	5123.82	4937.17	5037.28	5025.60	5121.45	5121.45	5067.44	101.16	1.75
ND	L-Met	4671.71	5000	10121.30	8173.70	8968.17	8927.60	8113.53	8292.88	8318.07	91.97	1.28
	L-Gln	ND	10000	15107.3	14931.7	15306.1	15288.0	15172.5	15172.5	15172.5	99.86	2.14
	L-Leu	787.61	10000	12175.5	13052.4	12571.0	13511.7	12288.0	12172.5	12674.48	98.27	3.96
	L-Ser	ND	20000	20033.7	20197.2	20187	20680.9	20336.9	20166.5	20199.17	101.63	0.21
	L-Thr	ND	5000	12261.1	13941.1	12968.6	13127.7	12972.2	13131.1	12510.07	101.40	4.68
	L-Trp	7739.39	10000	18442.3	18442.3	17190.8	17781.2	17719.0	18442.3	18062.88	100.43	2.91
ND	L-Cys	ND	20000	27884.8	27781.2	28583.3	27364.8	27857.7	27848.8	27591.27	102.53	1.47
	L-Orn	ND	5000	19107.3	17913.7	18085.1	18583.3	17906.0	17912.8	18286.55	102.65	2.83
	L-Dab	13607.28	10000	23888.0	22971.6	23299.4	23139.3	23088.0	22988.99	100.48	1.68	

	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Ala	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Met	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Trp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Val	42.63	41	44.29	43.12	45.98	45.03	43.7	4.11	—
	54.94	49.5	53.04	51.19	54.29	48.63	51.9	4.96	—
	83.99	79	81.18	86.42	83.61	82.49	82.8	3.07	—
D-Leu	1.87	1.92	1.73	1.72	1.94	1.77	1.8	5.34	—
	4.87	4.65	4.85	4.74	4.86	4.58	4.8	2.56	—
	9.6	9.87	9.17	9.66	9.97	9.54	9.6	2.9	—
D-Ile	1.71	1.72	1.92	1.92	1.77	1.81	1.8	5.26	—
	4.66	4.74	4.65	4.97	4.58	5.04	4.8	3.93	—
	9.33	9.66	9.87	9.04	9.54	8.97	9.4	3.79	—
D-His	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Orn	145.18	141.59	151.06	146.28	152.98	143.53	146.8	3	—
	208.8	213.6	203.31	215.06	206.1	211.27	209.7	2.14	—
	314.03	301.07	321.18	309.63	305.08	311.29	310.4	2.26	—
D-Syn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Asp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Thr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Arg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Cit	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Typ	329.69	340.82	328.69	335.9	325.01	323.19	330.5	2.03	—

	425.17	429.88	412.07	436.46	418.56	432.26	424.2	2.12
	718.2	726.77	736.04	730.84	738.09	715.16	723.9	1.31





56

57

四、结论

经过对深圳市计量质量检测研究院制订的《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》进行验证实验,对其线性范围、方法定量限、精密度、回收率等指标进行方法学验证,结果表明:该方法操作简便、结果准确可靠。

验证测试人(签字): 

测试单位(盖章): 

审核人(签字): 吴国洪

测试日期:

59

国家标准
手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法
验证报告

项目名称 手性氨基酸的测定 柱前衍生-
高效液相色谱串联质谱法
委托单位 深圳市计量质量检测研究院
委托日期 2024年10月10日
验证单位 张家港海关综合技术中心
验证日期 2024年10月24日

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量	来源
25	L-亮氨酸	L-Leucine	Leu	925272	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.12	天津阿东塔
26	D-天冬氨酸	D-Asparagine	Asn	766742	C ₄ H ₇ N ₂ O ₃	119.09	天津阿东塔
27	L-甲硫氨酸	L-Methionine	Met	599826	C ₅ H ₉ N ₂ OS	149.21	天津阿东塔
28	L-半胱氨酸	L-Cysteine	Cys	63466	C ₃ H ₇ NS	121.16	天津阿东塔
29	L-色氨酸	L-Tryptophan	Trp	554824	C ₁₀ H ₉ NO ₂	204.23	天津阿东塔
30	D-色氨酸	D-Tryptophan	Trp	732250	C ₁₀ H ₉ NO ₂	204.23	天津阿东塔
31	L-缬氨酸	L-Valine	Val	315278	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
32	D-缬氨酸	D-Valine	Val	726344	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
33	L-丙氨酸	L-Alanine	Ala	921452	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东塔
34	D-丙氨酸	D-Alanine	Ala	614964	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东塔
35	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	Ile	378264	C ₆ H ₁₁ NO ₂	119.12	天津阿东塔
36	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	Ile	726344	C ₆ H ₁₁ NO ₂	119.12	天津阿东塔
37	L-缬氨酸	L-Valine	Val	315278	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
38	D-缬氨酸	D-Valine	Val	726344	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
39	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	Ile	41617	C ₆ H ₁₁ NO ₂	119.12	天津阿东塔
40	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	Ile	726344	C ₆ H ₁₁ NO ₂	119.12	天津阿东塔
41	L-鸟氨酸	L-Ornithine	Orn	344252	C ₅ H ₁₁ N ₂ O ₂	133.14	天津阿东塔
42	D-鸟氨酸	D-Ornithine	Orn	592882	C ₅ H ₁₁ N ₂ O ₂	133.14	天津阿东塔
43	L-谷氨酰胺二酸	L-Glutamoyl-glutamic acid	Leu	1018078	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₆	186.16	天津阿东塔
44	L-谷氨酰胺二酸	L-Glutamoyl-glutamic acid	Leu	1112326	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₆	186.16	天津阿东塔
45	L-2,2,4,4-四羟基丁二酸	L-Tartaric acid	Tar	234486	C ₄ H ₆ O ₆	134.07	天津阿东塔
46	D-2,2,4,4-四羟基丁二酸	D-Tartaric acid	Tar	1492346	C ₄ H ₆ O ₆	134.07	天津阿东塔
47	L-丙氨酸	L-Alanine	Ala	4074140	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东塔
48	D-丙氨酸	D-Alanine	Ala	7391340	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东塔
49	L-缬氨酸	L-Valine	Val	3023608	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
50	D-缬氨酸	D-Valine	Val	3752758	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
51	L-亮氨酸	L-Leucine	Leu	1668240	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.12	天津阿东塔
52	D-亮氨酸	D-Leucine	Leu	516354	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.12	天津阿东塔

一、验证测试内容
方法来源：深圳市计量质量检测研究院开展《国家标准 手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的研制工作。
验证内容：手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法。
验证方法的线性范围、检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件
1. 试剂和材料
甲醇 (CH₃OH)、乙腈 (C₂H₅N)、醋酸 (C₂H₄O₂)、乙酸酐 (C₄H₈O₂)、丙酮 (C₃H₆O)、三乙胺 (C₆H₁₅N)、盐酸 (ρ = 1.19 g/mL)、N-ε-ε-羧-ε-氨基-L-丙氨酸 (Marley's reagent)、FDAA、磺基水杨酸 (C₇H₅O₆S)、52种氨基酸标准品及14种内标标准品信息见表1。

表1 52种氨基酸标准品及14种内标标准品信息

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量	来源
1	L-丙氨酸	L-Alanine	Ala	1152666	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东塔
2	D-丙氨酸	D-Alanine	Ala	564147	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津阿东塔
3	L-亮氨酸	L-Leucine	Leu	318654	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.12	天津阿东塔
4	L-缬氨酸	L-Valine	Val	52425	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
5	L-色氨酸	L-Tryptophan	Trp	315258	C ₁₀ H ₉ NO ₂	204.23	天津阿东塔
6	D-色氨酸	D-Tryptophan	Trp	56454	C ₁₀ H ₉ NO ₂	204.23	天津阿东塔
7	L-缬氨酸	L-Valine	Val	312463	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
8	D-缬氨酸	D-Valine	Val	142463	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	天津阿东塔
9	L-丙氨酸	L-Alanine	Ala	CAS号	C ₃ H ₇ NO ₂	174.2	天津阿东塔
10	D-丙氨酸	D-Alanine	Ala	74793	C ₃ H ₇ NO ₂	174.2	天津阿东塔
11	L-缬氨酸	L-Valine	Val	112662	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.14	天津阿东塔
12	D-缬氨酸	D-Valine	Val	52425	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.14	天津阿东塔
13	L-半胱氨酸	L-Cysteine	Cys	1341454	C ₃ H ₇ NS	121.16	天津阿东塔
14	D-半胱氨酸	D-Cysteine	Cys	53664	C ₃ H ₇ NS	121.16	天津阿东塔
15	L-亮氨酸	L-Leucine	Leu	675663	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.12	天津阿东塔
16	D-亮氨酸	D-Leucine	Leu	69484	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	132.12	天津阿东塔
17	L-半胱氨酸	L-Cysteine	Cys	632092	C ₃ H ₇ NS	121.16	天津阿东塔
18	D-半胱氨酸	D-Cysteine	Cys	632092	C ₃ H ₇ NS	121.16	天津阿东塔
19	L-谷氨酸	L-Glutamic acid	Glu	17324	C ₅ H ₉ NO ₄	146.15	天津阿东塔
20	D-谷氨酸	D-Glutamic acid	Glu	17324	C ₅ H ₉ NO ₄	146.15	天津阿东塔
21	L-谷氨酰胺	L-Glutamine	Gln	6876262	C ₅ H ₉ N ₂ O ₃	146.14	天津阿东塔
22	D-谷氨酰胺	D-Glutamine	Gln	65450	C ₅ H ₉ N ₂ O ₃	146.14	天津阿东塔
23	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	Asp	2036064	C ₄ H ₇ NO ₄	133.1	天津阿东塔
24	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	Asp	56488	C ₄ H ₇ NO ₄	133.1	天津阿东塔

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量	来源
25	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	Asp	2036064	C ₄ H ₇ NO ₄	133.14	天津阿东塔
26	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	Asp	56488	C ₄ H ₇ NO ₄	133.14	天津阿东塔
27	L-缬氨酸	L-Valine	Val	1018078	C ₆ H ₁₁ NO ₂	92.12	天津阿东塔
28	L-丙氨酸	L-Alanine	Ala	20240740	C ₃ H ₇ NO ₂	109.13	天津阿东塔
29	L-缬氨酸	L-Valine	Val	6580720	C ₆ H ₁₁ NO ₂	115.13	天津阿东塔
30	L-缬氨酸	L-Valine	Val	8782662	C ₆ H ₁₁ NO ₂	134.19	天津阿东塔
31	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	Asp	74875406	C ₄ H ₇ NO ₄	134.12	上海化工研究院
32	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	Asp	74875406	C ₄ H ₇ NO ₄	135.1	天津阿东塔
33	L-缬氨酸	L-Valine	Val	20415400	C ₆ H ₁₁ NO ₂	146.16	天津阿东塔
34	L-缬氨酸	L-Valine	Val	142463	C ₆ H ₁₁ NO ₂	153.18	中国计量院
35	L-半胱氨酸	L-Cysteine	Cys	5623408	C ₃ H ₇ NS	170.22	天津阿东塔
36	L-缬氨酸	L-Valine	Val	142463	C ₆ H ₁₁ NO ₂	178.24	上海化工研究院
37	L-色氨酸	L-Tryptophan	Trp	20240606	C ₁₀ H ₉ NO ₂	204.22	天津阿东塔
38	L-丙氨酸	L-Alanine	Ala	13319842	C ₃ H ₇ NO ₂	138.18	天津阿东塔
39	L-缬氨酸	L-Valine	Val	142463	C ₆ H ₁₁ NO ₂	148.19	天津阿东塔

2. 仪器和设备
液相色谱-串联质谱仪, AB SCIEX 5500; 配置电喷雾电离源。
分析天平, 感量 0.001 g 和感量 0.0001 g。
漩涡混合器。
恒速水浴锅。
常压蒸馏仪。
3. 标准溶液及试剂的配制
外标标准储备液 (2 mg/mL): 分别准确称取各氨基酸对照品 0.02 g (精确至 0.0001 g), 溶解后转移至 10 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C 避光保存, 保存期为 3 个月。

外标准标准储备液(20 μg/mL): 精密吸取上述各外标标准储备液各500 μL, 置于50 mL容量瓶中混合, 加入0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C避光保存, 保存期为1个月。

稳定同位素内标标准储备液(2 mg/mL): 分别准确称取各氨基酸稳定同位素内标0.02 g(精确至0.0001 g), 溶解后转移至10 mL容量瓶中, 加入0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C避光保存, 保存期为3个月。

稳定同位素内标混合标准储备液(25 μg/mL): 精密吸取上述各稳定同位素内标标准储备液各313 μL, 置于25 mL容量瓶中混合, 加入0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C避光保存, 保存期为1个月。

衍生试剂FDAA(1 mg/mL): 准确称取10 mg FDAA, 溶解后转移至10 mL容量瓶中, 加入丙酮定容至刻度, 于4 °C储存, 保存期为7天。

10%硼基水杨酸水溶液: 准确称取2.50 g 硼基水杨酸, 用一级水溶解并转移至25 mL容量瓶中, 定容至刻度, 室温保存3个月。

4. 氨基酸标准液衍生化步骤

精密吸取上述标准系列工作溶液50 μL, 置于1.5 mL离心管中, 加入100 μL 衍生试剂FDAA(1 mg/mL) 溶液和50 μL 0.05 mol/L 三乙胺溶液, 混旋均匀, 拧紧管盖并采用封口膜密封, 置于40 °C水浴锅中反应16 h, 取出后加入50 μL 0.1 mol/L 醋酸溶液和150 μL 10%乙醚水溶液, 混旋均匀后转移至进样小瓶待测定。

5. 前处理方法

5.1 生化试剂(液体)/血清样本

准确吸取100 μL 待测试剂/血清样本, 加入10 μL 稳定同位素内标混合标准储备液(40 μg/mL), 加入10 μL 10%硼基水杨酸水溶液, 混旋均匀60 s, 加入380 μL 0.1%甲酰胺, 混旋均匀后, 4 °C超声15 min, 离心(4 °C, 18000 r/min) 15 min, 取上清液50 μL 按上述步骤进行衍生。

5.2 生化试剂(固体)/动物组织样本

准确称取25.0 mg(精确至0.0001 g) 待测试剂/动物组织, 分别加入10 μL 稳定同位素内标混合标准储备液(40 μg/mL)、200 μL 0.1%甲酰胺水溶液和10 μL 10%硼基水杨酸水溶液, 加入两颗钢珠置于振荡研磨仪研磨3 min, 加入280 μL 0.1%甲酰胺, 混旋均匀后, 4 °C超声15 min, 离心(4 °C, 18000 r/min) 15 min, 取上清液50 μL 进行衍生。

6. 色谱参考条件

色谱柱为Phenomenex Kinetex FS(250 mm×5 mm, 4.6 μm, 柱温为40 °C, 流动相A为10 mmol/L 乙酸钠溶液, B为乙烷。采用梯度洗脱程序(0-2min, 90%A; 2-20min, 90%-55%A; 20-21min, 55%-0%; 21-23min, 0%A; 23-27min, 90%A), 流速为0.5 mL/min, 自动进样器温度为8 °C; 进样体积为1 μL。

7. 质谱参考条件

a) 离子化模式: 电喷雾负离子电离(ESI⁻);

b) 扫描方式: 多反应监测模式(MRM);

c) 雾化器温度: 500 °C;

d) 离子传输毛细管温度: 500 °C;

e) 喷雾电压: 4500 V;

f) 鞘气流速: 12.6 L/min;

g) 辅助气流速: 3.0 L/min;

h) 监测离子对和定量离子对等信息详见表2。

序号	衍生物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压V	去耦电压V
1	Met-Ala	340.0	261.1 ^{251.1}	11.7/12.9	6.7
2	Met-Tyr	684.0	280.1 ^{352.1}	44.5/26.1	11.6
3	Met-Ser	356.2	162.0 ^{192.0}	25.7/14.9	5.9
4	Met-Pro	366.2	232.0 ^{248.1}	17.7/15.3	6.7
5	Met-Arg	424.1	274.0 ^{301.1}	15.0/10.2	7.8
6	Met-Leu	649.1	407.0 ^{479.1}	36.2/22.9	12.8
7	Met-Cys	742.2	291.0 ^{338.1}	29.4/23.5	11.9
8	Met-Thr	370.0	162.0 ^{192.0}	26.3/15.2	5.8
9	Met-Phe	416.2	205.1 ^{337.1}	24.8/13.6	6.5
10	Met-Glu	398.1	203.0 ^{354.2}	25.1/14.9	4.8
11	Met-Gln	397.1	289.0 ^{353.0}	12.9/10.2	6.6
12	Met-Asp	384.1	268.0 ^{340.0}	15.5/10.2	7.4
13	Met-Val	383.1	176.0 ^{321.0}	26.5/10.2	4.4
14	Met-Met	400.0	274.1 ^{338.1}	16.4/10.6	8.0
15	Met-Trp	455.2	264.1 ^{376.1}	12.4/11.1	7.1
16	Met-Ile	368.0	190.0 ^{261.1}	20.0/12.9	5.9
17	Met-Leu	382.0	288.0 ^{320.1}	20.3/10.2	5.3
18	Met-Ile	382.1	263.0 ^{320.1}	10.2/10.2	6.7
19	Met-Ile	658.2	506.2 ^{549.2}	29.0/10.6	12.1
20	Met-Orn	635.1	274.0 ^{339.0}	25.4/20.5	12.8
21	Met-Kyn	459.0	207.0 ^{268.0}	24.0/13.2	4.8
22	Met-Asd	412.0	216.0 ^{321.1}	21.0/14.0	8.6
23	Met-Dab	354.2	205.1 ^{272.1}	15.9/9.6	5.5
24	Met-Sep	436.0	216.0 ^{338.0}	25.0/35.0	7.8
25	Met-Cit	426.0	321.0 ^{383.1}	12.9/10.9	6.3
26	Met-Hyp	464.0	176.0 ^{349.0}	20.7/17.4	6.6
27	L-Asp- ¹⁵ N ₃	389.0	320.1 ^{338.1}	5.6/5.25	7.0
28	Met-L-Ala- ¹⁵ N ₃	439.0	178.0 ^{263.1}	16.4/11.07	6.2
29	Met-L-Ser- ¹⁵ N ₃	456.5	246.1 ^{263.1}	20.42/14.52	4.6

序号	衍生物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压V	去耦电压V
30	Met-L-Phe-D ₅	369.5	177.0 ^{83.249.125[*]}	27.87/13.76	5.2
31	Met-L-Cys-D ₅	383.5	263.1 ^{253.238.8[*]}	11.87/10.27	5.5
32	Met-L-Asp- ¹⁵ N ₃	385.66	235.0 ^{1270.107[*]}	22.61/14.18	6.5
33	Met-L-Asp- ¹⁵ N ₃	387.05	235.0 ^{1414.1[*]}	23.28/13.47	6.0
34	Met-L-Ala- ¹⁵ N ₃	399.7	276.1 ^{253.550.135[*]}	16.12/11.91	5.8
35	Met-L-Gln- ¹⁵ N ₃	404.5	286.1 ^{253.559.150[*]}	22.99/15.76	5.5
36	Met-L-Phe-D ₅	421.5	270.1 ^{257.342.208[*]}	24.67/13	5.9
37	Met-L-Arg- ¹⁵ N ₃	429.1	203.1 ^{257.275.125[*]}	33.64/17.09	4.8
38	Met-L-Trp- ¹⁵ N ₃	468.5	266.1 ^{257.316.196[*]}	12.41/25.96	6.7
39	Met-L-Glu- ¹⁵ N ₃	641.5	263.0 ^{83.277.137[*]}	25.98/24.44	6.5
40	Met-L-Tyr- ¹⁵ N ₃	651.2	409.1 ^{17.484.208[*]}	30.67/25.2	14.0

注: ^{*}为定量离子。

三、测定结果

1. 检出限和定量限的测定

将不同质量浓度的对照品标准溶液注入液相色谱仪进行仪器分析, 采用外标法测定26种氨基酸的测定限和定量限(连续分析6个样品, 信噪比(S/N)大于等于3时对应的质量浓度为检测限浓度, 信噪比(S/N)大于等于10时对应的质量浓度为定量限浓度, 测试结果见表3, 分别提供检出限和定量限对应标准溶液的信噪比, 见表4。

序号	衍生物	检出限(ng/mL)	定量限(ng/mL)	检出限信噪比	定量限信噪比
1	Met-L-Ala	1.00	2.50	4.17	13.43
2	Met-L-Ala	1.00	2.50	4.07	13.03
3	Met-L-Thr	1.00	2.50	5.13	13.05
4	Met-L-Ser	1.00	2.50	3.72	10.45
5	Met-L-Ser	1.00	2.50	8.05	17.07
6	Met-L-Ser	1.00	2.50	7.95	16.67
7	Met-L-Phe	1.00	2.50	4.53	12.37
8	Met-L-Phe	1.00	2.50	4.43	11.97
9	Met-L-Arg	1.00	2.50	7.20	21.05
10	Met-L-Arg	1.00	2.50	4.22	12.65
11	Met-L-Ile	1.00	2.50	8.60	22.37
12	Met-L-Ile	1.00	2.50	8.58	22.25
13	Met-L-Cys	1.00	2.50	4.32	13.05
14	Met-L-Cys	1.00	2.50	7.10	20.65
15	Met-L-Tyr	2.50	5.00	7.68	19.97
16	Met-L-Tyr	2.50	5.00	7.58	19.57
17	Met-L-Phe	1.00	2.50	4.40	14.22

序号	衍生物	检出限(ng/mL)	定量限(ng/mL)	检出限信噪比	定量限信噪比
18	Met-L-Glu	2.50	5.00	5.77	20.18
19	Met-L-Glu	2.50	5.00	5.67	19.78
20	Met-L-Gln	2.50	5.00	3.75	11.82
22	Met-L-Gln	2.50	5.00	3.72	11.17
23	Met-L-Asp	2.50	5.00	6.77	18.98
24	Met-L-Asp	2.50	5.00	6.67	18.58
25	Met-L-Val	2.50	5.00	3.82	11.57
26	Met-L-Val	2.50	5.00	4.08	10.28
27	Met-L-Met	2.50	5.00	4.55	15.40
28	Met-L-Met	2.50	5.00	4.45	15.00
29	Met-L-Trp	2.50	5.00	5.42	16.83
30	Met-L-Trp	2.50	5.00	4.30	13.82
31	Met-L-Val	2.50	5.00	5.30	17.55
32	Met-L-Val	2.50	5.00	6.30	18.07
33	Met-L-Leu	1.00	2.50	7.53	20.23
34	Met-L-Leu	1.00	2.50	5.32	16.43
35	Met-L-Ile	1.00	2.50	7.58	19.70
36	Met-L-Ile	1.00	2.50	5.05	15.95
37	Met-L-Ile	1.00	2.50	3.62	11.53
38	Met-L-Ile	1.00	2.50	8.50	21.97
39	Met-L-Orn	1.00	2.50	8.68	22.65
40	Met-L-Orn	1.00	2.50	7.43	19.83
41	Met-L-Kyn	2.50	5.00	5.15	16.35
42	Met-L-Kyn	2.50	5.00	7.48	19.30
43	Met-L-Asd	5.00	10.00	6.13	15.73
44	Met-L-Asd	5.00	10.00	6.03	15.53
45	Met-L-Dab	2.50	5.00	6.40	18.47
46	Met-L-Dab	2.50	5.00	5.28	17.25
47	Met-L-Sep	2.50	5.00	5.38	17.63
48	Met-L-Sep	2.50	5.00	5.20	17.15
49	Met-L-Cit	2.5	10.00	3.82	10.85
50	Met-L-Cit	2.5	10.00	3.65	11.42
51	Met-L-Hyp	2.50	5.00	4.18	10.08
52	Met-L-Hyp	2.50	5.00	5.03	12.65

序号	化合物	检出限/定量限(ng/mL)	信噪比(S/N)						RSD (%)	
			STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6		
1	L-丙氨酸	检出限/定量限	1	4.3	4.1	4.4	4.2	4.1	3.9	4.20
		定量限	2.5	12.4	12.8	13.2	13.6	14.1	14.5	8.80

4

6

7

2	D-丙氨酸	检出限	1	4.2	4	4.3	4.1	4	3.8	4.33
		定量限	2.5	12	12.4	12.8	13.2	13.7	14.1	6.97
3	L-α-氨基丁酸	检出限	2.5	6.4	6.7	6.4	6.5	6.1	6.3	3.12
		定量限	5	17.6	17.9	18.3	18.6	19	19.4	4.93
4	D-α-氨基丁酸	检出限	1	5.2	5.5	5.4	5.1	5.2	5.3	2.77
		定量限	2.5	16.5	16.8	17.1	17.4	17.7	18	3.25
5	L-谷氨酸	检出限	0.5	8.2	8.4	8.1	7.9	7.8	7.9	2.80
		定量限	1	17.5	17.9	17.2	16.8	16.6	16.4	3.32
6	D-谷氨酸	检出限	1	8.1	8.3	8	7.8	7.7	7.8	2.85
		定量限	2.5	17.1	17.5	16.8	16.4	16.2	16.0	3.42
7	L-精氨酸	检出限	1	4.6	4.4	4.4	4.7	4.6	4.5	2.67
		定量限	2.5	11.7	11.9	12.2	12.5	12.8	13.1	5.53
8	D-精氨酸	检出限	0.5	4.5	4.3	4.3	4.6	4.5	4.4	2.73
		定量限	1	11.3	11.5	11.8	12.1	12.4	12.7	4.47
9	L-脯氨酸	检出限	5	5.3	5.1	5.4	5.2	5.3	5.5	2.66
		定量限	10	16.8	17.1	17.4	17.7	18	18.3	4.95
10	D-脯氨酸	检出限	2.5	6.3	6.6	6.3	6.4	6	6.2	3.17
		定量限	5	17.2	17.5	17.9	18.2	18.6	19	3.73
11	L-缬氨酸	检出限	2.5	5.3	5.6	5.5	5.2	5.3	5.4	2.73
		定量限	5	16.9	17.2	17.5	17.8	18.1	18.4	4.88
12	D-缬氨酸	检出限	1	5.2	5	5.3	5.1	5.2	5.4	2.71
		定量限	2.5	16.4	16.7	17	17.3	17.6	17.9	3.27
13	L-苏氨酸	检出限	0.5	5.2	5.4	4.9	5.1	4.9	5.3	4.02
		定量限	1	12.3	12.6	12.9	13.2	13.5	13.8	5.12
14	D-苏氨酸	检出限	1	3.5	3.5	3.8	3.6	4	3.9	5.68
		定量限	2.5	10.1	10.2	10.4	10.5	10.7	10.8	2.62
15	L-异亮氨酸	检出限	2.5	4.1	4.3	4.4	3.9	4.5	3.9	6.12
		定量限	5	10.0	10.2	10.3	9.8	10.4	9.8	2.54
16	D-异亮氨酸	检出限	2.5	5.1	5.3	4.8	5	4.8	5.2	4.11
		定量限	5	11.9	12.2	12.5	12.8	13.1	13.4	4.43
17	L-亮氨酸	检出限	1	7.5	7.2	7.4	7.6	7.8	7.7	2.86
		定量限	2.5	19.1	19.5	20	20.5	20.9	21.4	5.38
18	D-亮氨酸	检出限	0.5	5.7	5.3	5.3	5	5.6	4.8	6.78
		定量限	1	17.4	17	16.6	16.2	15.9	15.5	4.29
19	L-异亮氨酸	检出限	1	7.3	7.1	7.4	7.6	7.9	8.2	5.36
		定量限	2.5	18.7	19.1	19.5	19.9	20.3	20.7	4.62
20	D-异亮氨酸	检出限	1	5.3	5.5	4.7	4.8	5.1	4.9	6.16
		定量限	2.5	16.7	16.4	16.1	15.8	15.5	15.2	3.31
21	L-天冬酰胺	检出限	2.5	3.6	3.9	3.7	4.1	4	5.59	
		定量限	5	12.7	12.2	11.8	11.3	10.9	10.5	10.1
22	D-天冬酰胺	检出限	1	4	4.2	4.3	3.8	4.4	3.8	6.25
		定量限	10	10.2	10.4	10.5	10.0	10.6	10.0	2.49
23	L-天冬氨酸	检出限	1	6.7	6.5	6.9	7.2	6.7	6.6	3.69
		定量限	2.5	16.7	16.4	16.1	15.8	15.5	15.2	3.31

8

24	D-天冬氨酸	检出限	2.5	18.7	18.8	19.2	19.4	18.7	19.1	15.4
		定量限	2.5	6.6	6.4	6.8	7.1	6.6	6.5	3.74
25	L-谷氨酸	检出限	0.5	5.7	5.5	5.9	6.2	5.7	5.6	4.37
		定量限	1	20.4	20.6	19.8	19.9	20.1	20.3	1.51
26	D-谷氨酸	检出限	2.5	5.6	5.4	5.8	6.1	5.6	5.5	4.40
		定量限	5	20.0	20.2	19.4	19.5	19.7	19.9	1.54
27	L-缬氨酸	检出限	1	3.7	3.6	3.6	4	3.9	3.7	4.88
		定量限	2.5	10.9	11.2	11.6	12	12.4	12.8	3.02
28	D-缬氨酸	检出限	5	3.5	3.5	3.8	3.6	4	3.9	5.68
		定量限	10	12.3	11.8	11.4	10.9	10.5	10.1	7.37
29	L-缬氨酸	检出限	2.5	4.7	4.5	4.6	4.3	4.8	4.4	4.11
		定量限	5	14.9	15.1	15.3	15.5	15.7	15.9	3.85
30	D-缬氨酸	检出限	1	4.6	4.4	4.5	4.2	4.7	4.3	4.23
		定量限	2.5	14.5	14.7	14.9	15.1	15.3	15.5	2.49
31	L-缬氨酸	检出限	1	6.4	6.2	6.5	5.9	6.1	5.9	5.86
		定量限	2.5	16	15.8	15.9	15.5	15.7	15.3	1.31
32	D-缬氨酸	检出限	5	6.3	6.1	6.2	5.8	6	5.8	4.45
		定量限	10	15.6	15.4	15.5	15.1	15.3	15.1	3.44
33	L-丙氨酸	检出限	1	4.4	4.3	4.9	4.1	4.2	4.5	6.42
		定量限	2.5	14.8	14.5	14.3	14.1	13.9	13.7	4.28
34	D-丙氨酸	检出限	1	3.3	3.5	3.6	3.5	3.4	3.8	4.83
		定量限	2.5	11.5	11.3	11.2	11.1	10.9	10.8	2.63
35	L-精氨酸	检出限	2.5	19.7	20.2	20.8	21.3	21.9	22.4	6.64
		定量限	5	17.3	17.4	17.5	17.6	17.7	17.8	3.38
36	D-精氨酸	检出限	1	4.2	4.5	4.1	4.4	4	4.1	4.59
		定量限	2.5	11.9	12.2	12.5	12.8	13.1	13.4	4.43
37	L-丙氨酸	检出限	5	3.6	3.6	3.9	3.7	4.1	4.0	4.99
		定量限	10	10.5	10.6	10.8	10.9	11.2	11.5	3.89
38	D-丙氨酸	检出限	2.5	3.6	3.5	3.5	3.8	3.6	3.8	4.83
		定量限	5	10.5	10.8	11.2	11.6	12	12.4	3.02
39	L-色氨酸	检出限	2.5	5.8	5.4	5.6	5.8	6	5.8	6.82
		定量限	5	17.8	17.4	17	16.6	16.3	16.1	4.51
40	D-色氨酸	检出限	2.5	4.3	4.2	4.8	4	4	4.4	6.57
		定量限	5	14.4	14.3	14.2	13.7	13.5	13.3	2.91
41	L-天冬氨酸	检出限	1	5.4	5.6	5.3	4.9	4.2	5	5.98
		定量限	2.5	17.1	16.9	16.5	16.2	15.9	15.6	5.1
42	D-天冬氨酸	检出限	2.5	7.2	7	7.3	7.5	7.8	8.1	5.39
		定量限	5	18.3	18.7	19.1	19.5	19.9	20.3	3.87
43	L-鸟氨酸	检出限	5	3.6	3.4	3.1	3.9	3.2	3.5	5.42
		定量限	2.5	21.9	21.9	21.4	22.9	23.4	23.9	5.04
44	D-鸟氨酸	检出限	1	7.1	7.3	7.5	7.7	7.6	7.9	2.90
		定量限	2.5	18.7	19.1	19.6	20.1	20.5	21	4.36

45	L-赖氨酸	检出限	1	8.4	8.2	8.9	8.7	9.1	8.3	4.16
		定量限	2.5	20.8	21.4	22.0	22.7	23.3	24.0	6.52
46	D-脯氨酸	检出限	1	8.5	8.3	8	9.2	9.1	8.1	5.67
		定量限	2.5	21	21.5	22	22.5	23	23.5	4.2
47	L-组氨酸	检出限	1	3.4	3.6	3.7	3.6	3.5	3.9	4.76
		定量限	2.5	11.9	11.7	11.6	11.5	11.3	11.2	3.34
48	D-组氨酸	检出限	1	8.3	8.1	8.8	8.6	9	8.2	4.19
		定量限	2.5	20.4	21	21.6	22.3	22.9	23.6	5.43
49	L-半胱氨酸	检出限	1	7.3	7.5	8.1	7.4	7.6	8.2	4.67
		定量限	2.5	19.1	19.4	19.8	20.1	20.5	20.9	4.11
50	D-酪氨酸	检出限	2.5	7.2	7.4	8	7.3	7.5	7.9	4.51
		定量限	5	18.7	19	19.4	19.7	20	20.3	3.44
51	L-半胱氨酸	检出限	2.5	4.3	4.6	4.2	4.5	4.2	4.5	4.49
		定量限	5	12.3	12.6	12.9	13.2	13.5	13.8	4.04
52	D-半胱氨酸	检出限	5	7.1	7	7.4	7.2	7.5	7.8	2.81
		定量限	10	19.3	19.8	20.4	20.9	21.5	22	4.94

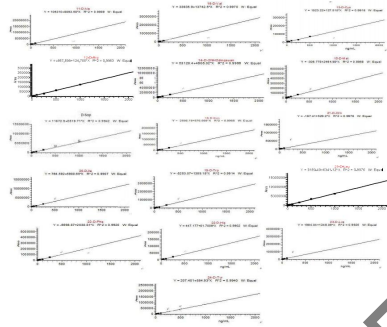
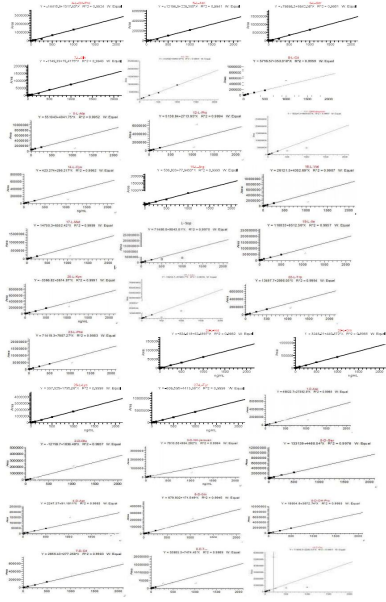
2. 标准曲线与线性范围

26 对手性氨基酸保留时间、线性方程、相关系数、线性范围见表 5。检测标准见图 1。

序号	衍生物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
1	Met-D-Ala	13.29	Y=14593.94-2420X	0.9991	2.5-50
2	Met-D-Ala	14.9	Y=6400.85-8593X	0.9972	2.5-50
3	Met-D-Trp	42.98	Y=2122.47-28389X	0.9975	1-20
4	Met-D-Trp	44.7	Y=8411.13-88419X	0.9986	2.5-50
5	Met-D-Ser	46.2	Y=8634.8-99042X	0.9952	1-20
6	Met-D-Ser	12.55	Y=22419.3-206127X	0.9986	2.5-125
7	Met-D-Pro	13.55	Y=8185.52-602268X	0.9998	2.5-50
8	Met-D-Pro	14.87	Y=25377.6-702100X	0.9980	1.25-50
9	Met-D-Arg	18.96	Y=5100.2-798603X	0.9956	2.5-50
10	Met-D-Arg	19.71	Y=6359.8-185099X	0.9981	2.5-50
11	Met-D-Asp	19	Y=22547.403549X	0.9995	2.5-50
12	Met-D-Asp	20.31	Y=8168.8-11137X	0.9944	2.5-125
13	Met-D-Glu	47.72	Y=132331-181999X	0.9936	5-100
14	Met-D-Glu	16.16	Y=44943.1-673982X	0.9943	12.5-250
15	Met-D-Phe	21.61	Y=12421.9-651644X	0.9998	2.5-50
16	Met-D-Phe	23.41	Y=6834.3-468013X	0.9968	5-125
17	Met-D-Phe	17.17	Y=29542-66738X	0.9957	2.5-50
18	Met-D-Phe	18.76	Y=43970.2-271012X	0.9995	2.5-125
19	Met-D-Ile	7.3	Y=2729.96-402319X	0.9993	1-20
20	Met-D-Ile	7.86	Y=72161.6-108715X	0.9979	5-250
21	Met-D-Ile	12.51	Y=21290.5-531893X	0.9974	2.5-50

10

序号	衍生物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
----	-----	------------	------	--------	--------------



3. 方法的准确度、精密度实验
 本方法选择生化试剂（固体、液体）、动物血清和动物组织样品进行验证。标准信息见表6，分别进行0.5倍、1倍和2倍本底水平加标，每个添加水平平行测定6次，计算平均回收率和相对标准偏差来考察方法的准确度和精密度。具体结果见表7。样本本底及加标浓度见图2。

表6 生化试剂和生物样本信息

样本名	样本类型	来源
复合培养基粉	生化试剂	住友制药
细菌培养基	生化试剂	gibo
细菌培养基	生化试剂	gibo
小鼠血清	生物样本	山东医学实验动物中心
小鼠肝脏	生物样本	山东医学实验动物中心
小鼠脾脏	生物样本	山东医学实验动物中心

样本类型	化合物	添加水平 (mg/ml)						平均回收率 (%)	RSD (%)
		1/10	2/10	5/10	10/10	20/10	50/10		
L-Phe	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Ile	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Ser	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Phe	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Ile	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Ser	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	

14

样本类型	化合物	添加水平 (mg/ml)						平均回收率 (%)	RSD (%)
		1/10	2/10	5/10	10/10	20/10	50/10		
L-Phe	76.38	76.38	152.76	305.52	611.04	1222.08	100.00	1.78	
	152.76	152.76	305.52	611.04	1222.08	2444.16	100.00	1.78	
	305.52	305.52	611.04	1222.08	2444.16	4888.32	100.00	1.78	
L-Ile	26.86	26.86	53.72	107.44	214.88	429.76	100.00	1.78	
	53.72	53.72	107.44	214.88	429.76	859.52	100.00	1.78	
	107.44	107.44	214.88	429.76	859.52	1719.04	100.00	1.78	
L-Ser	26.86	26.86	53.72	107.44	214.88	429.76	100.00	1.78	
	53.72	53.72	107.44	214.88	429.76	859.52	100.00	1.78	
	107.44	107.44	214.88	429.76	859.52	1719.04	100.00	1.78	
L-Phe	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Ile	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	
L-Ser	21.85	21.85	43.70	87.40	174.80	349.60	100.00	1.78	
	54.66	54.66	109.32	218.64	437.28	874.56	100.00	1.78	
	136.65	136.65	273.30	546.60	1093.20	2186.40	100.00	1.78	

15

Table with columns for code, value, and unit. Includes entries for L-10, L-11, L-12, L-13, L-14, L-15, L-16, L-17, L-18, L-19, L-20, L-21, L-22, L-23, L-24, L-25, L-26, L-27, L-28, L-29, L-30, L-31, L-32, L-33, L-34, L-35, L-36, L-37, L-38, L-39, L-40, L-41, L-42, L-43, L-44, L-45, L-46, L-47, L-48, L-49, L-50, L-51, L-52, L-53, L-54, L-55, L-56, L-57, L-58, L-59, L-60, L-61, L-62, L-63, L-64, L-65, L-66, L-67, L-68, L-69, L-70, L-71, L-72, L-73, L-74, L-75, L-76, L-77, L-78, L-79, L-80, L-81, L-82, L-83, L-84, L-85, L-86, L-87, L-88, L-89, L-90, L-91, L-92, L-93, L-94, L-95, L-96, L-97, L-98, L-99, L-100.

Table with columns for code, value, and unit. Includes entries for L-101, L-102, L-103, L-104, L-105, L-106, L-107, L-108, L-109, L-110, L-111, L-112, L-113, L-114, L-115, L-116, L-117, L-118, L-119, L-120, L-121, L-122, L-123, L-124, L-125, L-126, L-127, L-128, L-129, L-130, L-131, L-132, L-133, L-134, L-135, L-136, L-137, L-138, L-139, L-140, L-141, L-142, L-143, L-144, L-145, L-146, L-147, L-148, L-149, L-150, L-151, L-152, L-153, L-154, L-155, L-156, L-157, L-158, L-159, L-160, L-161, L-162, L-163, L-164, L-165, L-166, L-167, L-168, L-169, L-170, L-171, L-172, L-173, L-174, L-175, L-176, L-177, L-178, L-179, L-180, L-181, L-182, L-183, L-184, L-185, L-186, L-187, L-188, L-189, L-190, L-191, L-192, L-193, L-194, L-195, L-196, L-197, L-198, L-199, L-200.

Table with columns for code, value, and unit. Includes entries for L-201, L-202, L-203, L-204, L-205, L-206, L-207, L-208, L-209, L-210, L-211, L-212, L-213, L-214, L-215, L-216, L-217, L-218, L-219, L-220, L-221, L-222, L-223, L-224, L-225, L-226, L-227, L-228, L-229, L-230, L-231, L-232, L-233, L-234, L-235, L-236, L-237, L-238, L-239, L-240, L-241, L-242, L-243, L-244, L-245, L-246, L-247, L-248, L-249, L-250, L-251, L-252, L-253, L-254, L-255, L-256, L-257, L-258, L-259, L-260, L-261, L-262, L-263, L-264, L-265, L-266, L-267, L-268, L-269, L-270, L-271, L-272, L-273, L-274, L-275, L-276, L-277, L-278, L-279, L-280, L-281, L-282, L-283, L-284, L-285, L-286, L-287, L-288, L-289, L-290, L-291, L-292, L-293, L-294, L-295, L-296, L-297, L-298, L-299, L-300.

Table with columns for code, value, and unit. Includes entries for L-301, L-302, L-303, L-304, L-305, L-306, L-307, L-308, L-309, L-310, L-311, L-312, L-313, L-314, L-315, L-316, L-317, L-318, L-319, L-320, L-321, L-322, L-323, L-324, L-325, L-326, L-327, L-328, L-329, L-330, L-331, L-332, L-333, L-334, L-335, L-336, L-337, L-338, L-339, L-340, L-341, L-342, L-343, L-344, L-345, L-346, L-347, L-348, L-349, L-350, L-351, L-352, L-353, L-354, L-355, L-356, L-357, L-358, L-359, L-360, L-361, L-362, L-363, L-364, L-365, L-366, L-367, L-368, L-369, L-370, L-371, L-372, L-373, L-374, L-375, L-376, L-377, L-378, L-379, L-380, L-381, L-382, L-383, L-384, L-385, L-386, L-387, L-388, L-389, L-390, L-391, L-392, L-393, L-394, L-395, L-396, L-397, L-398, L-399, L-400.

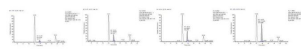
					5	477	481	475	465	498	476	481	502
	DcBy	ND			10	587	564	550	571	618	595	593	531
					2	250	139	179	131	197	200	191	405
					3	228	162	158	167	156	163	161	412
					4	155	105	116	89	123	124	123	287
					6	415	436	436	459	500	492	482	405
					7	427	415	436	459	500	492	482	405
					10000	1824827	1680120	1652814	1680141	1652814	1835262	1680141	1680141
L-1Aa		1427104			50000	1548077	1420301	1420301	1548077	1420301	1548077	1420301	1420301
					20000	327062	310243	310243	327062	310243	327062	310243	310243
					5000	201757	198773	199313	201757	215484	208699	208699	301
					5000	201757	198773	199313	201757	215484	208699	208699	301
L-1Bb		158227			20000	252466	248176	248176	252466	264900	261877	261877	163
					20000	252466	248176	248176	252466	264900	261877	261877	163
					20000	584394	579249	580266	584394	648723	650699	650699	137
					20000	584394	579249	580266	584394	648723	650699	650699	137
L-1Cb		457007			10000	149521	149251	149251	149521	158423	158423	158423	258
					10000	149521	149251	149251	149521	158423	158423	158423	258
					5000	201757	220973	220133	201757	225884	218899	218899	586
					5000	201757	220973	220133	201757	225884	218899	218899	586
L-1Cb		159642			50000	31178	30429	30429	31178	33624	33624	33624	186
					50000	31178	30429	30429	31178	33624	33624	33624	186
					5000	50834	49846	49846	50834	55528	56528	56528	136
					5000	50834	49846	49846	50834	55528	56528	56528	136
L-1Ca		70671			50000	122481	112264	111063	122481	118940	118940	118940	147
					50000	122481	112264	111063	122481	118940	118940	118940	147
					10000	163716	160276	162265	163716	164629	162745	162745	177
					10000	163716	160276	162265	163716	164629	162745	162745	177
					5000	401949	390249	400262	401949	398273	406691	406691	154
					5000	401949	390249	400262	401949	398273	406691	406691	154
L-1A3		101517			20000	518449	489749	506643	518449	499823	510970	510970	230
					20000	518449	489749	506643	518449	499823	510970	510970	230
					1000	821061	817036	819660	821061	811232	823118	823118	147
					1000	821061	817036	819660	821061	811232	823118	823118	147
L-1Cs		321307			2000	105738	102623	103614	105738	109170	110043	110043	175
					2000	105738	102623	103614	105738	109170	110043	110043	175
					5000	821143	802603	807170	821143	801180	818079	818079	147

4

					10000	34624	318453	339421	313948	321891	310912	321440	3003	
					20000	40287	420360	421066	44761	457029	440822	457029	457029	214
					50000	71061	717036	723660	712743	721132	719279	720118	9740	
					50000	71061	717036	723660	712743	721132	719279	720118	9740	
L-1Bc		227742			20000	321757	328973	329133	328176	313757	315484	322766	3843	
					20000	420710	440731	453016	421094	453132	439915	439915	300	
					50000	788448	773660	784313	739911	724651	739499	729562	10036	
					50000	788448	773660	784313	739911	724651	739499	729562	10036	
L-1Da		89488			20000	104811	102624	111363	102624	106809	105823	107397	311	
					20000	104811	102624	111363	102624	106809	105823	107397	311	
					10000	150211	150251	153883	1428492	1446253	1399753	1398799	1008	
					10000	150211	150251	153883	1428492	1446253	1399753	1398799	1008	
					20000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	
					20000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	
L-1Dc		217016			50000	704221	704251	715883	715883	704251	704251	704251	104	
					50000	704221	704251	715883	715883	704251	704251	704251	104	
					20000	821061	817036	819660	821061	811232	823118	823118	157	
					20000	821061	817036	819660	821061	811232	823118	823118	157	
L-1Ea		67982			10000	1531465	1531276	1532666	1549629	1584876	1573866	1580103	9503	
					10000	1531465	1531276	1532666	1549629	1584876	1573866	1580103	9503	
					2000	721010	723390	700272	711590	737330	719310	718661	10183	
					5000	107924	104165	107831	106490	103844	103844	103844	152	
					5000	143517	143011	147814	150437	142824	142824	145642	9410	
					5000	143517	143011	147814	150437	142824	142824	145642	9410	
L-1Ea		834350			10000	1079116	103756	103660	136273	136273	136273	136273	197	
					10000	1079116	103756	103660	136273	136273	136273	136273	197	
					50000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	
					50000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	
L-1Eb		321371			50000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	
					50000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	
L-1Ea		141016			50000	103040	103040	103040	103040	103040	103040	103040	150	

4

					2000	474641	337846	341440	345846	303640	355542	342478	181
					20000	484949	479750	479863	479370	479851	482206	482206	109
					5000	807931	803716	807931	803716	803716	803716	803716	135
					5000	807931	803716	807931	803716	803716	803716	803716	135
					2000	158271	158352	158352	158352	158352	158352	158352	542
					2000	158271	158352	158352	158352	158352	158352	158352	542
L-1E		115431			10000	201524	208973	205157	205484	214809	207697	207697	536
					10000	201524	208973	205157	205484	214809	207697	207697	536
					200	74109	74136	73630	73800	74035	74035	74035	886
					200	74109	74136	73630	73800	74035	74035	74035	886
L-1Ea		54031			5000	99165	100101	99759	100759	101479	100477	100477	682
					5000	99165	100101	99759	100759	101479	100477	100477	682
					1000	141660	141800	141844	142156	142516	145439	14141	229
					1000	141660	141800	141844	142156	142516	145439	14141	229
L-1Ea		31381			2000	474641	337846	341440	345846	303640	355542	342478	181
					2000	474641	337846	341440	345846	303640	355542	342478	181
					5000	801097	817357	816604	807227	813322	829285	811884	9974
					5000	801097	817357	816604	807227	813322	829285	811884	9974
L-1Ea		1264			5	2248	2196	2248	2117	2217	2250	9658	522
					5	2248	2196	2248	2117	2217	2250	9658	522
					20	8610	9010	8953	8352	8258	8629	9005	309
					20	8610	9010	8953	8352	8258	8629		



D-Ala

2. 盲样分析结果

本方法选择3个不同盲样进行测定，每个样品平行测定6次，计算平均值和相对标准偏差。具体结果见表8，盲样检测结果示意图3。

表8 盲样检测结果

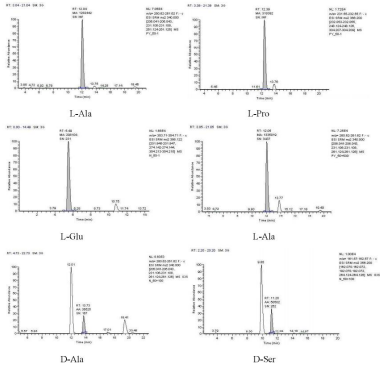
样本类型	化合物	添加量 µg/mL						回收率 %	RSD %
		1	2	3	4	5	6		
盲样	L-Ala	387214.7	398542.2	382086.5	397766.1	395264.4	383094	390761.3	1.87
		487097.3	470666.2	495653.4	483677	487193.1	489857	486339.1	0.84
		787856.7	797973.7	797773.7	781553.7	808868.1	812205	796508.5	1.52
	L-The	102313.1	96858.4	104485.5	97555.1	106201	95214.3	100431.7	4.48
		133641.4	127057.1	135619.3	128581.1	129374.5	139669.2	132710.9	3.66
		168463.6	167839.6	172978.6	173794	168448.2	167477.5	169856.9	1.64
	L-Ser	195666.6	145555.6	146712	147713.4	159566.6	144714.3	147634.8	1.69
		200194.3	209886.4	196674	201126.7	197471.1	201823.2	201146	2.29
		292714.7	298542.2	282086.5	297766.1	295264.4	283094	290761.3	2.51
	L-Phe	38411.3	38477.2	38466.7	37278	36708	38163.5	37416.9	1.35
		117076.1	118797.2	119622.1	112960.2	114014.9	111865	114718.8	2.45
		164436	158466.2	176797.1	174558	176756.7	167824.4	169232.2	4.09
	L-Arg	34364.1	348657.1	345619.3	342581.1	348745.4	349669.2	347010.9	0.77
		405066.6	445555.6	443712	447713.4	449566.6	442714.3	44801.5	0.76
		74364.1	748657.1	745619.3	742581.1	753374.5	749669.2	747542.2	0.51
	L-Lys	17214.7	178542.2	182886.5	167766.1	175264.4	173094	175761.3	2.89
		220194.3	229886.4	216674	211126.7	214711.1	218823.2	218793.3	2.76
		319907.7	321629.3	322663.3	320169	312907.7	319280.4	319426.2	1.07
L-Cys	8242.06	8495.56	8328.03	8239.26	8345.21	8324.81	8317.49	0.72	
	11458.4	11148.5	11515.1	11381	11281	11526.4	11385.1	1.3	
	16019.8	16591.6	16079.6	16174	1627	15748.7	16222.8	1.96	
L-His	15843.6	157979.6	152786.4	153934	152322	159885.7	156302.8	1.75	
	289143.3	289864.2	219674	202926.7	217471.1	210282.2	207466	3.06	
	299907.7	301629.3	311663.3	310169	312907.7	305280.4	306926.2	1.78	
L-Phe	188061.6	154549.6	152078.6	152134	160222	160488.7	156172.8	2.4	
	200194.3	229886.4	210674	201126.7	214711.1	223823.2	213979.3	5.51	
	312636	297742.2	309978.9	298466.2	305361.2	296361.1	302475.4	1.87	
L-Glu	33363.8	32667.7	32817.9	3307.7	32927.9	33190.4	33112.6	1.12	
	42405	44405.1	45933.6	43648.6	41841.4	44845.2	43706.5	3.05	
	73598.8	72468	71675.3	72811.1	72197.1	73381	72888.2	1.1	

L-Gln	295666.6	255555.6	246712	247713.4	260566.6	241714.3	259988.1	1.24
	358463.6	357859.6	352978.6	357974	358448.2	347477.5	358363.9	2.22
	662313.1	656858.4	644448.5	647551.1	646201	645214.3	649411.7	1.13
L-Asp	30194.3	31586.4	30674	3126.7	29871.1	30823.2	30712.6	2.02
	39871.1	39434.9	40534.6	41063.1	39604.3	40401	40151.5	1.55
	69907.7	69629.3	69663.3	70169	69907.7	71280.4	70629.9	0.88
L-His	85413.3	86473.5	85466.7	87278	86708	87163.5	86163.9	0.94
	112313.1	117018.4	113928.5	111515.1	109881	109604.3	112343.4	2.51
	160566.6	165335.6	163712	167713.4	160566.6	162714.3	163468.1	1.73
L-Met	87163.4	85663.7	84918.2	8956.8	86859.9	85519	86013.5	0.99
	98411.3	97473.5	96466.7	97278	96708	98163.5	97416.9	0.79
	145544	148057.1	145019.3	142581.1	153784.5	149692.2	147544.2	2.59
L-Trp	47877.1	44424.9	46334.6	44963.1	44604.3	45401	45448.4	2.23
	56226.9	55795	55578.3	561193	54669	55417.1	55618.2	1.01
	80838	80435.6	85678	87066.3	83845.2	85659.8	86243.8	0.69
L-Val	220194.3	229886.4	216674	211126.7	214711.1	211823.2	217421.6	3.09
	267214.7	258542.2	262086.5	257766.1	252064.4	263094	260761.3	1.67
	368463.6	367859.6	362978.6	363794	364448.2	367477.5	366603.6	0.67
L-Leu	86063.8	78925.2	79926.1	79508.3	79638.4	78603.8	79543.3	0.95
	102313.1	107388.4	113868.5	107551.1	106221	105743.5	107184.4	3.54
	158463.6	157859.6	152978.6	153794	154448.2	157477.5	156303.6	1.37
L-Ile	35011.7	33863.6	35254.4	33499.4	34403.6	35078.4	34618.5	1.47
	42405	44405.1	45933.6	43648.6	41841.4	44845.2	43706.5	3.05
	74688.5	74825	73608	73943.5	76173.9	75116.5	75026.2	1.01
L-Asn	157487	161166	160931	16222	159661	15678	160964	2.52
	199077	21629.3	22663.3	20169	19907.7	22260.4	21069.3	5.02
	304963	31566.6	29916	29916.5	31606	31297	30813	3.59
L-Thr	71838.1	71435.6	72878	71066.3	71845.2	71689.8	71743.8	0.72
L-Tyr	110458.4	98148.5	101051.1	109225	102161	106576.6	103907.3	4.81
	158463.6	157859.6	152978.6	153794	144448.2	146777.5	145003.2	1.39
L-Pro	5764	58.18	52.69	54.18	61.58	58.96	52.23	0.63
	87.28	91.44	89.04	93.13	94.12	89.01	91	2.28
	143.07	149.56	139.26	136.63	143.73	141.31	141.31	3.56
	289.39	286.55	281.65	287.63	282.49	275.88	2849	2.08
L-Iso	393.77	403.14	397.71	407.21	415.73	414.02	404.9	2.03
	681.54	679.37	694.12	695.91	734.2	697.82	685.41	1.31
	2781.66	2866.07	2784.69	2726.07	2838.71	28177.66	28119.7	2.15
L-Gly	3724.54	38148.8	461.61	365.3	376.96	388.54	3709.97	1.58
	6072.81	6780.33	6524.66	6684.24	6852.52	6732.12	6741.11	0.86
L-Ser	2	1.9	2.01	1.91	2.08	1.92	1.95	4.80
	4.3	4.92	4.91	4.72	5	4.7	4.86	2.84

L-Cit	10.42	9.26	9.74	9.68	10.11	9.3	9.75	4.62
	34785.2	35877	44984.2	34792.3	35865.2	34921.8	35074.3	1.17
	44719.2	44703.1	45862.7	44531.3	44872.4	45214.1	44845.8	1.35
L-Hyp	7866.8	7486.3	7586.2	73286.1	7296.2	73881.1	74286.7	1.03
	6339.21	6473.67	6302.74	6312.27	6372.41	6469.11	6381.3	1.14
	9481.51	9559.31	9364.53	9549.27	9526.79	9481.24	9485.44	0.65
D-Ala	14583.8	14390.2	14781.6	15034.8	14282.5	14289.3	14560.3	2.07
	176.81	168.81	165.33	171.53	162.52	176.81	170.3	2.82
	279.25	276.41	261.52	267.52	272.35	282.74	273.3	2.87
D-Thr	571.08	549.98	554.07	561.07	563.07	550.9	566.86	1.69
	105.19	105.87	112.32	114.46	109.99	106.99	104.11	3.45
	220.37	224.97	215.5	206.25	210.72	220.46	216.56	3.21
D-Ser	483.45	489.33	475.81	464.58	487.07	494.45	488.64	0.89
	118.09	112.19	113.12	118.12	113.12	109.68	109.65	2.97
	211.19	227.44	217.44	214.44	232.62	235.66	232.73	4.55
D-Phe	491.63	503	497.58	507.58	512	500.74	497.76	2.65
	152.74	149	156.78	146	151.88	142.54	147.74	3.33
	242.8	249.21	252.16	247.6	249.62	240.99	249.3	1.81
D-Arg	540.07	541.1	536.29	552.81	539.94	543.7	541.91	1.05
	1.76	1.73	1.46	1.7	1.84	1.8	1.8	4.89
	9.72	9.63	9.63	9.66	9.66	9.68	9.58	3.68
D-Lys	122.93	129.42	119.12	125.63	130.03	122.93	125.01	3.36
	223.03	212.17	233.58	234.58	232.18	219.89	225.52	3.15
	515.59	522.42	535.59	539.16	539.99	519.32	524.92	1.91
D-Cys	1.83	1.72	1.96	1.86	1.76	1.74	1.82	5.14
	4.81	4.97	4.73	4.89	4.97	4.78	4.81	2.74
	9.83	9.04	8.98	9.58	9.04	9.75	9.54	4.49
D-Trp	1.76	1.78	1.92	1.76	1.84	1.81	1.89	3.99
	4	4.39	4.78	4.65	4.8	4.64	4.74	3.19
	9.72	9.54	9.25	9.87	9.63	9.69	9.7	1.14
D-Iso	70.91	67.68	73.29	68.51	74.18	70.01	70.51	3.88
	101.61	113.03	107.52	103.29	95.05	101.61	101.08	4.38
	132	133.03	146.63	139.2	153.69	154.55	151.37	3.84
D-Glu	1.82	1.73	1.8	1.77	1.92	1.95	1.82	5.41
	4.92	4.8	4.73	4.88	4.65	4.93	4.78	3.16
	9.04	9.63	9.49	9.54	9.87	9.88	9.57	3.24
D-Asp	1.92	1.72	1.8	1.84	1.77	1.77	1.8	3.9
	4.65	4.97	4.63	4.64	4.74	4.58	4.7	2

D-tyr	330.01	342.03	329.31	337.13	326.23	324.41	331.67	2.02
	426.38	422.09	413.28	437.68	419.77	433.48	425.45	2.12
	719.41	727.99	737.26	722.05	739.31	716.37	727.66	1.31

图9 盲样标准谱图



56

四、结论

经过对深圳市计量质量检测研究院制订的《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》进行验证实验，对其线性范围、方法定量限、精密度、回收率等指标进行方法学验证，结果表明：该方法操作简便、结果准确可靠。

验证测试人（签字）： [Signature]

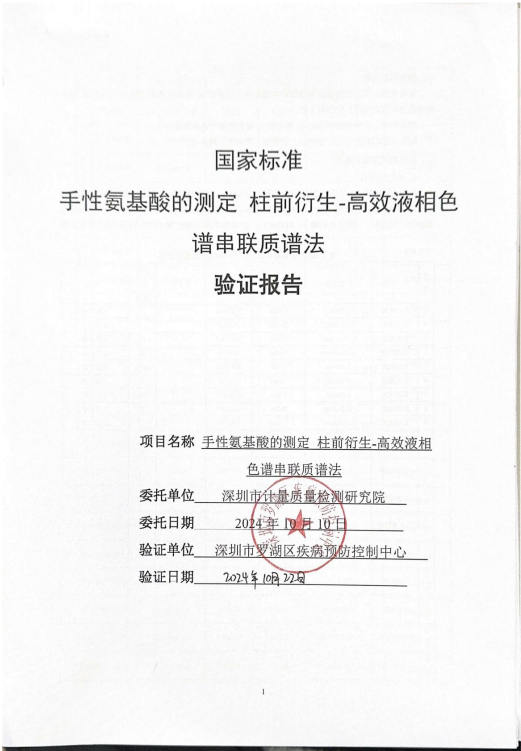
审核人（签字）： [Signature]

测试单位（盖章）：

测试日期：



全国生化检测标准化技术委员会



一、验证测试内容

方法来源：深圳市计量质量检测研究院开展《国家标准 手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的研制工作。

验证内容：手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法。

验证方法的线性范围、检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1. 试剂和材料

甲醇 (CH₃OH)、乙腈 (C₂H₅N)、醋酸 (C₂H₃O₂)、乙酸铵 (C₂H₅NO₂)、丙酮 (C₃H₈O)、三乙胺 (C₂H₅N)、盐酸 (ρ = 1.19 g/mL)、N-ε-ε-羧-ε-氨基-L-丙氨酸 (Marley's reagent, FDAA)、氨基酸标准品及 52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息见表 1。

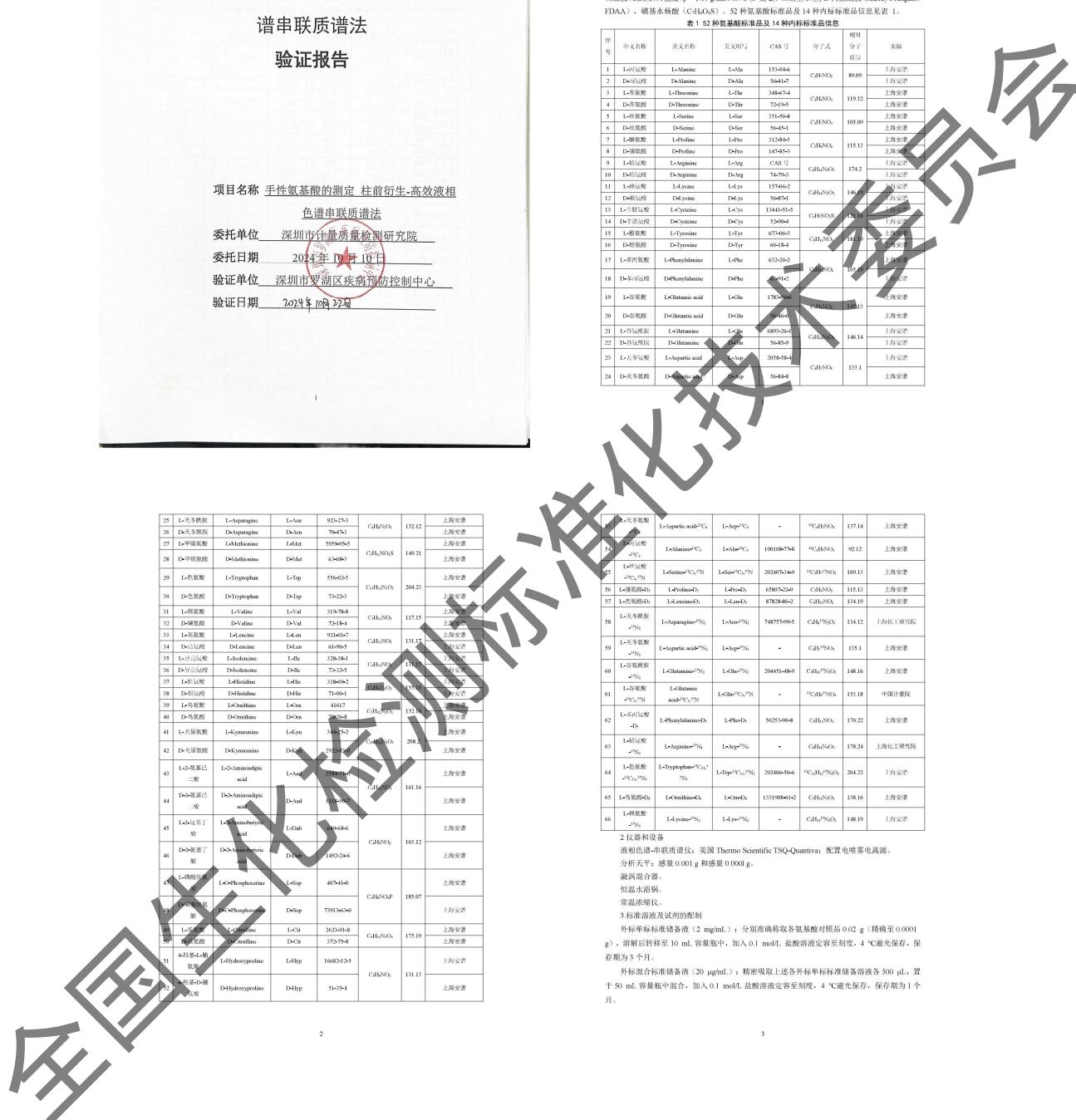
表 1 52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS 号	分子式	相对分子量	来源
1	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	55-96-6	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	上海安谱
2	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	56-41-7	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	上海安谱
3	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	34867-4	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
4	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	3261-8	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
5	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
6	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
7	L-脯氨酸	L-Proline	L-Pro	31324-8	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	上海安谱
8	D-脯氨酸	D-Proline	D-Pro	14784-3	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	上海安谱
9	L-酪氨酸	L-Tyrosine	L-Tyr	56-94-4	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
10	D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	74-79-3	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
11	L-组氨酸	L-Histidine	L-His	13766-2	C ₆ H ₉ NO ₃	147.15	上海安谱
12	D-组氨酸	D-Histidine	D-His	3547-1	C ₆ H ₉ NO ₃	147.15	上海安谱
13	L-半胱氨酸	L-Cysteine	L-Cys	13411-51-5	C ₃ H ₇ NO ₂ S	151.15	上海安谱
14	D-半胱氨酸	D-Cysteine	D-Cys	5296-4	C ₃ H ₇ NO ₂ S	151.15	上海安谱
15	L-蛋氨酸	L-Methionine	L-Met	67-48-3	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149.16	上海安谱
16	D-蛋氨酸	D-Methionine	D-Met	68-18-4	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149.16	上海安谱
17	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	632-26-2	C ₉ H ₉ NO ₂	165.16	上海安谱
18	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	632-26-2	C ₉ H ₉ NO ₂	165.16	上海安谱
19	L-谷氨酰胺	L-Glutamine	L-Gln	1753-2	C ₆ H ₁₂ NO ₃	146.15	上海安谱
20	D-谷氨酰胺	D-Glutamine	D-Gln	1753-2	C ₆ H ₁₂ NO ₃	146.15	上海安谱
21	L-谷氨酸	L-Glutamic acid	L-Glu	8015-26-3	C ₆ H ₁₁ NO ₄	146.14	上海安谱
22	D-谷氨酸	D-Glutamic acid	D-Glu	56-45-0	C ₆ H ₁₁ NO ₄	146.14	上海安谱
23	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	L-Asp	2028-9-4	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	上海安谱
24	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	D-Asp	56-48-8	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	上海安谱

25	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	925-27-3	C ₆ H ₁₃ NO ₂	151.17	上海安谱
26	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	786-47-1	C ₆ H ₁₃ NO ₂	151.17	上海安谱
27	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	59999-5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	149.17	上海安谱
28	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	63-66-3	C ₆ H ₁₃ NO ₂	149.17	上海安谱
29	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	56-48-5	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
30	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	7323-3	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
31	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
32	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
33	L-酪氨酸	L-Tyrosine	L-Tyr	56-94-4	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
34	D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	74-79-3	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
35	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	34867-4	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
36	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	3261-8	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
37	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
38	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
39	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	59999-5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	149.17	上海安谱
40	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	63-66-3	C ₆ H ₁₃ NO ₂	149.17	上海安谱
41	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	925-27-3	C ₆ H ₁₃ NO ₂	151.17	上海安谱
42	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	786-47-1	C ₆ H ₁₃ NO ₂	151.17	上海安谱
43	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
44	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
45	L-酪氨酸	L-Tyrosine	L-Tyr	56-94-4	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
46	D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	74-79-3	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
47	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	34867-4	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
48	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	3261-8	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
49	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
50	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	3151-68-8	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
51	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	56-48-5	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
52	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	7323-3	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱

53	L-丙氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Alanine-δ ³ -C ₁₅	L-Ala-δ ³	1010807-8	C ₃ H ₇ NO ₂	89.13	上海安谱
54	D-丙氨酸-δ ³ -C ₁₅	D-Alanine-δ ³ -C ₁₅	D-Ala-δ ³	1010807-8	C ₃ H ₇ NO ₂	89.13	上海安谱
55	L-缬氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Valine-δ ³ -C ₁₅	L-Val-δ ³	20240764-9	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
56	D-缬氨酸-δ ³ -C ₁₅	D-Valine-δ ³ -C ₁₅	D-Val-δ ³	65807624-0	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
57	L-苏氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Threonine-δ ³ -C ₁₅	L-Thr-δ ³	87823862-2	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
58	L-酪氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Tyrosine-δ ³ -C ₁₅	L-Tyr-δ ³	74875769-5	C ₉ H ₉ NO ₃	179.17	上海安谱
59	L-亮氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Leucine-δ ³ -C ₁₅	L-Leu-δ ³	20441488-9	C ₆ H ₁₃ NO ₂	151.17	上海安谱
60	D-亮氨酸-δ ³ -C ₁₅	D-Leucine-δ ³ -C ₁₅	D-Leu-δ ³	20441488-9	C ₆ H ₁₃ NO ₂	151.17	上海安谱
61	L-缬氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Valine-δ ³ -C ₁₅	L-Val-δ ³	20240764-9	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
62	D-缬氨酸-δ ³ -C ₁₅	D-Valine-δ ³ -C ₁₅	D-Val-δ ³	65807624-0	C ₆ H ₁₃ NO ₂	147.17	上海安谱
63	L-色氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Tryptophan-δ ³ -C ₁₅	L-Trp-δ ³	20240656-6	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
64	D-色氨酸-δ ³ -C ₁₅	D-Tryptophan-δ ³ -C ₁₅	D-Trp-δ ³	20240656-6	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
65	L-苏氨酸-δ ³ -C ₁₅	L-Threonine-δ ³ -C ₁₅	L-Thr-δ ³	133198161-2	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
66	D-苏氨酸-δ ³ -C ₁₅	D-Threonine-δ ³ -C ₁₅	D-Thr-δ ³	133198161-2	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱

2. 仪器和设备
液相色谱-串联质谱仪：美国 Thermo Scientific TSQ-Quantiva；配置电喷雾电离源。
分析天平：感量 0.001 g 和感量 0.0001 g。
微波消解仪。
恒温水浴锅。
常温振荡仪。
3. 标准溶液及试剂的配制
外标标准储备液 (2 mg/mL)：分别准确称取各氨基酸对照品 0.02 g (精确至 0.0001 g)，溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 3 个月。
外标标准校准液 (20 mg/mL)：精密吸取上述各外标标准储备液各 500 μL，置于 50 mL 容量瓶中混合，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 1 个月。



稳定同位素内标标准储备液 (2 mg/mL): 分别准确称取各氨基酸稳定同位素内标 0.02 g (精确至 0.0001 g), 溶解后转移至 10 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C 避光保存, 保存期为 3 个月。

稳定同位素内标混合标准储备液 (25 µg/mL): 精确吸取上述各稳定同位素内标标准储备液各 313 µL, 置于 25 mL 容量瓶中混合, 加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C 避光保存, 存储期为 1 个月。

衍生试剂 FDAA (3 mg/mL): 准确称取 30 mg FDAA, 溶解后转移至 10 mL 容量瓶中, 加入内酞定容至刻度, 于 4 °C 储存, 存储期为 7 天。

10%硼基水杨酸水溶液: 准确称取 2.50 g 硼基水杨酸, 用一级水溶解并转移至 25 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 室温保存 3 个月。

4. 氨基酸标准液衍生化步骤

精确吸取上述标准系列工作溶液 50 µL 置于 1.5 mL 离心管中, 加入 100 µL 衍生试剂 FDAA (1 mg/mL) 溶液和 50 µL 0.05 mol/L 三乙胺溶液, 涡旋混匀, 拧紧管盖并采用封口膜密封, 置于 40°C 水浴锅中反应 16 h, 取出后加入 50 µL 0.1 mol/L 醋酸溶液和 150 µL 10%乙醚水溶液, 涡旋混匀后转移至进样小瓶待测定。

5. 前处理方法

5.1 生化试剂 (液体) /血清样本
准确吸取 100 µL 待测试剂/血清样本, 加入 10 µL 稳定同位素内标混合标准储备液 (40 µg/mL), 加入 10 µL 10%硼基水杨酸水溶液, 涡旋混匀 60 s, 加入 380 µL 0.1%甲酸水, 涡旋混匀后, 4 °C 超声 15 min, 离心 (4 °C, 18 000 r/min) 15 min, 取上清液 50 µL 按上述步骤进行衍生。

5.2 生化试剂 (固体) /动物组织样本
准确称取 250 mg (精确至 0.0001 g) 待测试剂/动物组织, 分别加入 10 µL 稳定同位素内标混合标准储备液 (40 µg/mL)、200 µL 0.1%甲酸水溶液和 10 µL 10%硼基水杨酸溶液后, 加入两颗钢珠置于振荡研磨仪研磨 3 min 后, 加入 280 µL 0.1%甲酸水, 涡旋混匀后, 4 °C 超声 15 min, 离心 (4 °C, 18 000 r/min) 15 min, 取上清液 50 µL 进行衍生。

6. 色谱参考条件

色谱柱为 Phenomenex Kinetex FS (250 mm×5 mm, 4.6 µm), 柱温为 40°C, 流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液, B 为乙腈, 采用梯度洗脱程序 (0-2min, 90%A; 2-20min, 90%-55%A; 20-21min, 55%-0%; 21-23min, 0%A; 23-27min, 90%A), 流速为 0.5 mL/min, 自动进样温度为 8°C, 进样体积为 1 µL。

7. 质谱参考条件

- a) 离子化模式: 电喷雾负离子电离 (ESI⁻);
- b) 扫描方式: 多反应监测模式 (MRM);
- c) 雾化温度: 300°C;

d) 离子传输毛细管温度: 500°C;

e) 喷雾电压: 4500 V;

f) 鞘气流速: 12.6 L/min;

g) 辅助气流速: 3.0 L/min;

h) 监测离子对和定量离子对等信息详见表2。

表2 质谱参数

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
1	Met-Ala	340.0	261.1/231.1	11.712.9	67
2	Met-Tyr	484.0	280.1/352.1	44.426.1	116
3	Met-Ser	352.2	162.0/192.0	25.714.9	59
4	Met-Phe	366.2	232.0/248.1	17.715.3	67
5	Met-Arg	425.1	274.0/381.1	15.610.2	78
6	Met-Lys	449.1	407.0/470.1	36.222.9	128
7	Met-Cys	743.2	294.1/388.1	29.423.5	119
8	Met-Thr	370.0	162.0/192.0	26.315.2	58
9	Met-Ile	416.2	265.1/371.1	24.813.6	65
10	Met-Glu	398.1	201.9/354.2	25.114.9	48
11	Met-Gln	397.1	280.0/353.0	12.910.2	66
12	Met-Asp	384.1	268.0/340.0	15.510.2	74
13	Met-Aun	383.1	176.0/321.0	26.510.2	44
14	Met-Met	400.0	274.1/338.1	16.410.6	60
15	Met-Trp	455.2	264.1/376.1	12.415.1	73
16	Met-Val	368.0	190.7/263.1	20.910.2	59
17	Met-Leu	382.0	288.1/320.1	20.510.7	53
18	Met-Ile	382.1	263.0/320.1	10.210.5	67
19	Met-His	658.2	506.2/549.2	29.417.6	124
20	Met-On	635.1	274.0/483.0	30.417.5	125
21	Met-Syn	459.0	207.0/268.0	24.015.7	59
22	Met-Val	412.0	216.0/368.1	21.015.7	56
23	Met-Dab	354.2	202.2/220.1	12.210.4	57
24	Met-Sep	436.0	210.0/338.0	25.015.4	65
25	Met-Cit	426.0	204.1/351.1	12.910.9	63
26	Met-Hyp	382.0	170.0/246.0	22.011.7	66
27	L-Ala- ¹³ C ₃	389.1	211.1/343.1/355	5.8515.5	70
28	L-Ala- ¹⁵ N ₂	343.5	178.0/343.1/367	16.5411.0	62
29	L-Ser- ¹³ C ₃ / ¹⁵ N	407.5	246.1/252.1/355	30.214.52	46
30	L-Phe-D ₃	369.5	177.0/320.1/325	27.8713.76	52
31	L-Leu-D ₆	426.5	263.1/282.1/268	11.8710.27	53
32	L-Ser- ¹³ C ₃ / ¹⁵ N ₂	453.66	235.0/170.1/107	22.6114.18	63

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
33	L-Asp- ¹⁵ N ₂	387.05	235.05/414.1	23.2813.47	60
34	L-Gln- ¹⁵ N ₂	399.7	276.125/356.125*	16.1211.95	58
35	L-Glu- ¹³ C ₃ / ¹⁵ N	404.5	206.125/350.155*	22.9913.76	59
36	L-Ile- ¹³ C ₃	421.5	270.125*/342.208	24.0713	57
37	L-Arg- ¹⁵ N ₂	429.1	203.125/275.125*	33.6411.99	68
38	L-Trp- ¹³ C ₃ / ¹⁵ N	468.5	286.125/316.106	12.4125.98	65
39	L-Gln- ¹⁵ N	441.5	263.08*/277.137	25.9828.46	64
40	L-Lys- ¹⁵ N ₂	651.2	409.137/481.208*	39.2925.3	140

注: “*”为定量离子。

三、测定结果

1. 检出限和定量限的测定

将不同质量浓度的对照标准溶液注入液相色谱-质谱联用仪分析, 使用内标法测定 26 种手性氨基酸的检测限与定量限 (连续分析 6 个样品), 信噪比 (S/N) 大于等于 3 个标准偏差的质量浓度为检测限浓度, 信噪比 (S/N) 大于等于 10 个标准偏差浓度为定量限浓度。测试结果见表 3, 分别提供检出限和定量限对应标准溶液的倍率比一览表。

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	检出限倍率比	定量限倍率比
1	Met-Ala	2.50	1.17	13.43	
2	Met-Ala	1.00	4.52	13.85	
3	Met-Ala	1.00	4.38	13.05	
4	Met-D-Thr	2.50	3.82	11.95	
5	Met-Ser	1.00	8.05	17.07	
6	Met-Ser	2.50	8.42	18.95	
7	Met-Phe	1.00	12.37	12.37	
8	Met-Phe	2.50	4.82	12.15	
9	Met-Arg	2.50	7.20	21.05	
10	Met-Arg	1.00	4.22	12.65	
11	Met-Lys	2.50	8.60	22.37	
12	Met-Lys	1.00	8.58	22.25	
13	Met-Asp	5.00	3.63	13.05	
14	Met-Asp	2.50	7.10	20.65	
15	Met-Tyr	2.50	6.80	19.97	
16	Met-Tyr	5.00	7.52	20.55	
17	Met-Phe	1.00	3.72	14.22	
18	Met-D-Ile	2.50	3.62	13.35	
19	Met-Glu	2.50	5.77	20.18	
20	Met-D-Glu	2.50	5.67	19.78	
21	Met-Gln	2.50	3.75	11.82	

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	检出限倍率比	定量限倍率比
22	Met-A-Asp	2.50	5.00	6.00	17.45
24	Met-D-Trp	5.00	10.00	6.92	20.15
25	Met-L-Aun	5.00	10.00	3.10	11.57
26	Met-D-Aun	5.00	10.00	4.20	11.43
27	Met-L-Met	2.50	5.00	4.17	15.40
28	Met-D-Met	2.50	5.00	4.92	16.35
29	Met-L-Trp	2.50	5.00	5.17	16.83
30	Met-D-Trp	2.50	5.00	4.62	16.25
31	Met-L-Val	5.00	10.00	4.73	17.55
32	Met-D-Val	5.00	10.00	6.30	18.07
33	Met-L-Leu	1.00	2.50	7.53	20.23
34	Met-D-Leu	1.00	2.50	5.32	16.43
35	Met-L-Ile	1.00	2.50	7.58	19.70
36	Met-D-Ile	1.00	2.50	5.62	18.55
37	Met-L-His	1.00	2.50	3.62	11.53
38	Met-D-His	1.00	2.50	8.62	22.25
39	Met-L-On	1.00	2.50	8.88	22.65
40	Met-D-On	1.00	2.50	7.43	19.83
41	Met-L-Syn	2.50	5.00	4.78	16.35
42	Met-D-Syn	2.50	5.00	7.48	19.30
43	Met-L-Val	5.00	10.00	5.70	15.73
44	Met-D-Val	5.00	10.00	6.62	17.45
45	Met-L-Dab	2.50	5.00	5.70	18.47
46	Met-D-Dab	2.50	5.00	5.28	17.25
47	Met-L-Sep	2.50	5.00	5.38	17.65
48	Met-D-Sep	2.50	5.00	5.52	18.25
49	Met-L-Cit	5.00	10.00	3.82	10.85
50	Met-D-Cit	5.00	10.00	3.92	12.35
51	Met-L-Hyp	2.50	5.00	3.40	10.08
52	Met-D-Hyp	2.50	5.00	5.03	12.65

表4 检出限、定量限倍率比

序号	化合物	检出限/定量限 (ng/mL)	浓度 (ng/mL)	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	RSD (%)
1	L-丙氨酸	检出限	1.0	4.30	4.10	4.40	4.20	4.10	3.90	4.20
		定量限	2.5	12.40	12.80	13.20	13.60	14.10	14.50	5.89
2	D-丙氨酸	检出限	1.0	4.20	4.30	4.40	4.60	4.70	4.90	5.84
		定量限	2.5	12.00	12.70	13.50	14.20	15.00	13.70	7.88
3	L-α-氨基酸	检出限	2.5	6.40	6.10	5.80	5.60	5.30	5.00	9.01
		定量限	5.0	17.60	17.90	18.30	18.60	19.00	19.40	3.65

4	D-α-氨基丁酸	检出限	1.0	5.20	5.50	5.40	5.10	5.20	5.30	2.79
		定量限	2.5	16.50	16.80	17.10	17.40	17.70	18.00	3.25
5	L-组氨酸	检出限	0.5	8.20	8.40	8.10	7.90	7.80	7.90	2.81
		定量限	1.0	17.50	17.90	17.20	16.80	16.60	16.40	3.35
6	L-亮氨酸	检出限	1.0	8.10	8.20	8.30	8.50	8.60	8.80	3.14
		定量限	2.5	17.10	17.80	18.60	19.30	20.10	20.80	7.36
7	L-缬氨酸	检出限	1.0	11.70	11.90	12.20	12.50	12.80	13.10	4.33
		定量限	2.5	11.70	11.90	12.20	12.50	12.80	13.10	4.33
8	D-脯氨酸	检出限	0.5	4.50	4.60	4.70	4.90	5.00	5.20	5.48
		定量限	1.0	11.30	12.00	12.80	13.50	14.30	15.00	10.61
9	L-组氨酸	检出限	5.0	5.30	5.00	4.70	4.50	4.20	4.70	8.09
		定量限	10.0	16.80	17.10	17.40	17.70	18.00	18.30	3.20
10	D-组氨酸	检出限	2.5	6.30	6.60	6.30	6.40	6.00	6.20	3.17
		定量限	5.0	17.20	17.50	17.90	18.20	18.60	19.00	3.73
11	L-缬氨酸	检出限	2.5	5.30	5.60	5.50	5.20	5.30	5.40	2.73
		定量限	5.0	16.90	17.20	17.50	17.80	18.10	18.40	3.18
12	D-丙氨酸	检出限	1.0	5.20	5.30	5.40	5.60	5.70	5.90	4.78
		定量限	2.5	16.40	17.10	17.90	18.60	19.40	20.10	7.65
13	L-亮氨酸	检出限	0.5	4.50	4.90	4.60	4.40	4.10	3.80	8.83
		定量限	1.0	12.30	12.60	12.90	13.20	13.50	13.80	4.30
14	L-丙氨酸	检出限	1.0	3.50	3.60	3.70	3.90	4.00	4.20	6.92
		定量限	2.5	10.10	10.80	11.60	12.30	13.00	10.80	9.67
15	L-组氨酸	检出限	2.5	3.10	3.80	3.50	3.30	3.00	3.70	9.49
		定量限	5.0	10.00	10.20	10.30	9.80	10.40	9.80	2.54
16	D-丙氨酸	检出限	2.5	5.10	5.30	4.80	5.00	4.80	5.20	4.10
		定量限	5.0	11.90	12.20	12.50	12.80	13.10	13.40	4.44
17	L-亮氨酸	检出限	1.0	7.50	7.20	7.40	7.60	7.80	7.70	2.87
		定量限	2.5	19.10	19.50	20.00	20.50	20.90	21.40	4.28
18	L-亮氨酸	检出限	0.5	5.70	5.30	5.50	5.00	5.60	4.80	6.67
		定量限	1.0	17.40	17.00	16.60	16.20	15.90	15.50	4.30
19	L-异亮氨酸	检出限	1.0	7.30	7.10	7.40	7.60	7.90	8.20	5.37
		定量限	2.5	18.70	19.10	19.50	19.90	20.30	20.70	3.80
20	D-异亮氨酸	检出限	2.5	5.10	5.30	4.80	5.00	4.80	5.20	4.10
		定量限	5.0	16.70	17.40	18.20	18.90	19.70	20.40	7.52
21	L-天冬氨酸	检出限	2.5	3.60	3.30	3.00	2.80	3.10	2.80	9.99
		定量限	5.0	12.70	12.20	11.80	11.30	10.90	10.50	7.12
22	D-天冬氨酸	检出限	5.0	4.00	4.00	4.10	4.20	4.40	4.50	4.99
		定量限	10.0	10.20	10.20	10.90	11.70	12.40	11.20	7.77
23	L-丙氨酸	检出限	1.0	6.70	6.40	6.10	5.90	5.60	5.30	8.56
		定量限	2.5	18.70	18.20	17.70	17.20	16.70	16.20	3.36
24	D-丙氨酸	检出限	2.5	6.60	6.70	6.80	7.00	7.10	7.30	3.82
		定量限	5.0	18.30	19.00	19.80	20.50	21.30	22.00	6.92
25	L-谷氨酸	检出限	0.5	5.70	5.50	5.90	6.20	5.70	6.00	4.34
		定量限	1.0	17.40	17.00	16.60	16.20	15.90	15.50	4.30

8

47	L-组氨酸	检出限	1.0	3.40	3.60	3.70	3.60	3.50	3.50	4.76
		定量限	2.5	11.90	11.70	11.60	11.50	11.30	11.20	2.24
48	D-组氨酸	检出限	1.0	8.30	8.40	8.50	8.70	8.80	9.00	3.66
		定量限	2.5	20.40	21.10	21.90	22.60	23.40	24.10	6.27
49	L-缬氨酸	检出限	1.0	7.30	7.00	6.70	6.50	6.20	5.90	7.78
		定量限	2.5	19.10	19.40	19.80	20.10	20.50	20.90	3.38
50	D-丙氨酸	检出限	2.5	7.20	7.30	7.40	7.60	7.70	7.90	3.51
		定量限	5.0	18.70	19.40	20.20	20.90	21.70	22.40	6.57
51	L-半胱氨酸	检出限	2.5	3.90	4.00	3.70	3.50	3.20	3.50	8.10
		定量限	5.0	12.50	12.60	12.90	13.20	13.50	13.80	4.61
52	D-半胱氨酸	检出限	5.0	7.10	7.00	7.40	6.80	7.20	7.60	2.42
		定量限	10.0	19.30	19.80	20.40	20.90	21.50	22.00	4.95

2. 标准曲线与线性范围

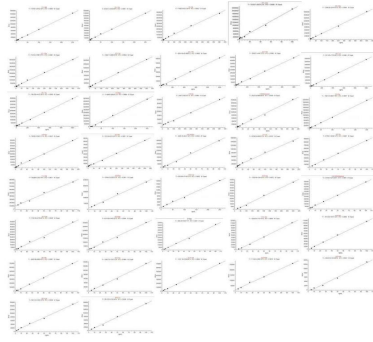
26 对手性氨基酸保留时间、线性方程、相关系数、线性范围、线性范围、线性范围、线性范围

序号	衍生物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
1	Mac-D-Ala	13.29	Y = 34142.938322437X	0.9971	2.5-50
2	Mac-D-Ala	14.9	Y = 20165.236325227X	0.9975	2.5-50
3	Mac-D-Thr	12.98	Y = 19118.258238229X	0.9972	1-20
4	Mac-D-Thr	14.7	Y = 8411.1398535957X	0.9966	2.5-50
5	Mac-D-Ser	11.45	Y = 86365.85044255X	0.9952	1-20
6	Mac-D-Ser	12.55	Y = 22410.336107272X	0.9986	2.5-125
7	Mac-D-Pro	16.53	Y = 8185.251602208X	0.9998	2.5-50
8	Mac-D-Pro	14.83	Y = 28447.57021005X	0.9980	1.25-50
9	Mac-D-Arg	15.06	Y = 56109.027986039X	0.9956	2.5-50
10	Mac-D-Arg	15.74	Y = 5559.48185059X	0.9981	2.5-50
11	Mac-L-Phe	20.9	Y = 22557.40385849X	0.9995	2.5-50
12	Mac-D-Phe	20.9	Y = 81668.8111579X	0.9944	2.5-125
13	Mac-D-Cys	14.72	Y = 152331.818199X	0.9936	5-100
14	Mac-D-Cys	16.16	Y = 44943.116739829X	0.9943	12.5-250
15	Mac-D-Ser	10.61	Y = 12421.916516649X	0.9998	2.5-50
16	Mac-D-Trp	23.41	Y = 68348.314801313X	0.9968	5-125
17	Mac-D-Met	17.17	Y = 2954.21667389X	0.9957	2.5-50
18	Mac-D-Met	18.76	Y = 49970.217110329X	0.9995	2.5-125
19	Mac-D-Gln	7.3	Y = 2723.961023159X	0.9993	1-20
20	Mac-D-Gln	7.86	Y = 72161.611087159X	0.9979	5-250
21	Mac-D-Gln	12.51	Y = 21290.515181939X	0.9974	2.5-50
22	Mac-D-Gln	13.52	Y = 129781.146377X	0.9961	12.5-250
23	Mac-L-Asp	5.57	Y = 14669.31285379X	0.9962	2.5-50

10

26	L-谷氨酸	检出限	1.0	20.40	20.60	19.80	19.90	20.10	20.30	1.52
		定量限	2.5	5.60	5.40	5.80	6.10	5.60	5.30	4.42
27	L-谷氨酸	检出限	5.0	20.00	20.20	19.40	19.50	19.70	19.90	1.55
		定量限	1.0	3.70	3.60	3.60	4.00	3.90	3.70	4.38
28	D-谷氨酸	检出限	2.5	10.90	11.20	11.60	12.00	12.40	12.80	6.11
		定量限	5.0	3.50	3.50	3.80	3.60	4.00	3.90	5.75
29	L-缬氨酸	检出限	10.0	12.30	11.80	11.40	10.90	10.50	10.10	7.38
		定量限	2.5	4.70	4.40	4.10	3.90	3.60	3.30	9.32
30	D-缬氨酸	检出限	2.5	14.50	15.10	16.00	16.70	17.50	18.20	8.53
		定量限	1.0	4.60	4.70	4.80	5.00	5.10	5.30	5.37
31	L-缬氨酸	检出限	2.5	14.50	15.10	16.00	16.70	17.50	18.20	8.53
		定量限	1.0	6.40	6.10	5.80	5.60	5.30	5.00	9.01
32	D-缬氨酸	检出限	2.5	16.00	15.80	15.90	15.50	15.70	15.50	1.31
		定量限	5.0	6.30	6.40	6.50	6.70	6.80	7.00	3.99
33	L-丙氨酸	检出限	10.0	15.60	16.30	17.10	17.80	18.60	19.30	8.00
		定量限	1.0	3.90	4.10	3.80	3.60	3.50	3.60	7.50
34	D-丙氨酸	检出限	2.5	14.80	14.50	14.30	14.10	13.90	13.70	2.83
		定量限	1.0	3.30	3.40	3.50	3.70	3.80	4.00	7.30
35	L-丙氨酸	检出限	2.5	11.50	12.20	13.00	13.70	14.50	15.20	8.18
		定量限	1.0	7.20	7.10	7.50	6.90	7.30	7.20	2.78
36	D-丙氨酸	检出限	2.5	19.70	20.20	20.80	21.30	21.90	22.40	4.85
		定量限	1.0	4.20	4.50	4.10	4.40	4.00	4.10	4.69
37	L-亮氨酸	检出限	2.5	11.90	12.20	12.50	12.80	13.10	13.40	4.44
		定量限	5.0	3.60	3.60	3.90	3.70	4.10	3.80	8.99
38	D-亮氨酸	检出限	10.0	10.50	10.60	10.80	10.90	11.10	11.20	2.22
		定量限	2.5	3.60	3.70	3.80	4.00	4.10	4.30	6.74
39	L-色氨酸	检出限	5.0	10.50	11.20	12.00	12.70	13.50	14.20	9.30
		定量限	2.5	5.80	5.50	5.20	5.00	4.90	4.80	4.18
40	D-色氨酸	检出限	5.0	17.80	17.40	17.00	16.60	16.20	15.80	4.70
		定量限	2.5	4.30	4.40	4.50	4.70	4.80	5.00	4.72
41	L-天冬氨酸	检出限	5.0	14.40	15.10	15.90	16.60	17.30	18.00	6.89
		定量限	1.0	5.40	5.10	4.90	4.60	4.50	4.40	3.45
42	D-天冬氨酸	检出限	2.5	17.10	16.80	16.60	16.20	15.90	15.70	4.45
		定量限	5.0	7.20	7.00	6.90	7.50	7.00	6.90	5.44
43	L-丙氨酸	检出限	5.0	18.30	18.20	18.10	19.00	19.90	20.80	3.88
		定量限	1.0	8.60	8.40	8.10	8.30	8.20	8.50	5.42
44	D-丙氨酸	检出限	2.5	21.40	20.80	20.20	20.80	21.40	23.00	4.13
		定量限	1.0	7.40	7.10	6.80	7.50	7.70	7.60	2.91
45	L-谷氨酸	检出限	2.5	18.70	19.10	19.60	19.10	20.50	21.00	4.37
		定量限	5.0	5.40	5.20	4.90	4.60	4.50	4.40	4.16
46	D-谷氨酸	检出限	5.0	2.90	2.40	2.40	2.20	2.30	2.40	5.36
		定量限	2.5	2.90	3.30	3.00	3.20	3.10	3.40	5.40
47	L-缬氨酸	检出限	2.5	21.00	21.50	22.00	22.50	23.00	23.50	4.20
		定量限	5.0	6.30	6.40	6.50	6.70	6.80	7.00	3.99

序号	衍生物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
24	Mac-D-Asp	5.96	Y = 49151.84450639X	0.9996	5-125
25	Mac-L-Asp	11.23	Y = 48187.89844669X	0.9989	2.5-50
26	Mac-D-Val	12.44	Y = 69322.62423239X	0.9983	12.5-250
27	Mac-L-Met	15.23	Y = 45391.94533463X	0.9994	5-100
28	Mac-D-Met	17.12	Y = 36642.919591749X	0.9987	2.5-250
29	Mac-L-Trp	17.22	Y = 37847.31557674X	0.9956	5-100
30	Mac-D-Trp	18.43	Y = 23120.85597292X		



3. 方法的准确度、精密度的实验

本方法选择生化试剂（固体、液体）、动物血清和动物组织样本进行验证，样本信息见表6。分别进行0.5倍、1倍和2倍本底水平加标，每个添加水平平行测定6次，计算平均回收率和相对标准偏差来考察方法的准确度和精密度的。具体结果见表7。样品本底及加标测定结果见图2。

表6 生化试剂和生物样本信息

样本名	样本类型	来源
复合酶标粉	生化试剂	日东化工
猪血清	动物血清	猪
猪组织冻干粉	生化试剂	猪
小鼠血清	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠肾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠脾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心

样本名称	化合物	本底(uug/mL)	添加量(uug/mL)						平均(uug/mL)	RSD %
			1	2	3	4	5	6		
LecA	LecA	104	147.48	47.79	172.42	147.48	172.42	172.42	147.48	95.33
		65	86.67	82.56	85.80	84.31	79.89	80.27	85.81	108.64
LecB	LecB	129	152.14	158.62	151.29	154.41	158.00	158.17	154.89	101.52
		65	88.56	213.92	206.67	212.39	213.93	216.48	211.31	97.99
LecC	LecC	159	51.66	52.14	52.63	53.82	52.46	52.46	52.10	101.88
		65	70.47	70.85	70.09	70.66	71.47	69.50	71.47	69.50
LecD	LecD	65	101.67	99.71	101.21	101.16	101.66	101.43	101.43	101.86
		129	134.07	135.07	135.28	135.69	135.08	135.20	135.20	95.62
LecE	LecE	65	58.83	58.17	58.66	58.67	61.87	61.56	59.94	93.51
		129	84.70	84.44	84.71	85.60	84.71	85.60	84.71	85.60
LecF	LecF	129	171.74	172.61	171.44	172.60	171.97	170.17	172.53	106.08
		65	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56
LecG	LecG	65	14.84	15.92	15.31	15.25	14.84	14.63	15.45	95.76
		129	23.40	23.18	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40
LecH	LecH	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecI	LecI	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecJ	LecJ	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecK	LecK	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecL	LecL	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecM	LecM	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecN	LecN	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecO	LecO	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08

14

样本名称	化合物	本底(uug/mL)	添加量(uug/mL)						平均(uug/mL)	RSD %
			1	2	3	4	5	6		
LecA	LecA	104	147.28	147.28	147.28	147.28	147.28	147.28	147.28	147.28
		65	85.97	85.97	85.97	85.97	85.97	85.97	85.97	85.97
LecB	LecB	129	151.95	151.95	151.95	151.95	151.95	151.95	151.95	151.95
		65	88.03	88.03	88.03	88.03	88.03	88.03	88.03	88.03
LecC	LecC	159	51.66	51.66	51.66	51.66	51.66	51.66	51.66	51.66
		65	70.47	70.47	70.47	70.47	70.47	70.47	70.47	70.47
LecD	LecD	65	101.67	101.67	101.67	101.67	101.67	101.67	101.67	101.67
		129	134.07	134.07	134.07	134.07	134.07	134.07	134.07	134.07
LecE	LecE	65	58.83	58.83	58.83	58.83	58.83	58.83	58.83	58.83
		129	84.70	84.70	84.70	84.70	84.70	84.70	84.70	84.70
LecF	LecF	129	171.74	171.74	171.74	171.74	171.74	171.74	171.74	171.74
		65	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56	88.56
LecG	LecG	65	14.84	14.84	14.84	14.84	14.84	14.84	14.84	14.84
		129	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40	23.40
LecH	LecH	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecI	LecI	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecJ	LecJ	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecK	LecK	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecL	LecL	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecM	LecM	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecN	LecN	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08
LecO	LecO	65	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04	65.04
		129	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08	130.08

15

标准名称	化合物	本底值 μg/mL	实测值 μg/mL						平均 μg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
			14.01	2.58	3.52	16.51	16.65	5.8			15.64	
L-40	ND	32	28.41	30.19	28.83	29.67	32.23	27.54	58.87	92.52	7.07	
		65	56.43	16.80	16.69	15.12	17.40	16.60	16.38	101.54	101.54	6.46
L-9p	ND	32	31.73	32.41	28.27	27.21	30.59	28.99	30.04	93.13	61.69	2.37
		65	60.23	99.59	58.73	58.24	58.98	56.16	20.74	19.91	96.53	8.19
D-8a	4.01	32	27.29	35.52	34.80	31.89	34.18	35.23	34.70	95.12	50.7	5.07
		65	67.20	19.52	18.60	19.52	19.52	19.52	19.52	19.52	19.52	1.14
D-9r	ND	32	17.74	17.25	16.65	16.58	15.51	15.55	16.55	103.23	103.23	5.34
		65	35.16	38.85	35.08	31.16	34.93	36.25	35.03	106.61	106.61	7.09
D-9e	0.27	32	14.60	16.63	14.66	14.76	16.72	15.83	15.47	102.25	102.25	6.41
		65	65.47	57.53	61.93	65.61	55.36	52.80	61.18	94.41	94.41	8.78
D-9b	0.93	32	18.18	17.96	17.19	19.43	19.76	19.35	18.50	108.97	108.97	5.69
		65	36.53	35.12	36.72	32.42	27.03	34.69	36.16	109.23	109.23	2.66
D-9g	ND	32	15.89	14.16	14.23	15.01	16.20	14.54	15.46	93.52	93.52	7.52
		65	29.56	34.55	24.69	32.07	35.70	34.60	32.19	99.81	99.81	9.17
D-6a	2.37	32	19.98	17.94	17.53	17.76	18.12	17.96	18.19	106.44	106.44	4.01
		65	32.32	32.96	31.05	31.93	32.63	34.71	32.40	92.48	92.48	3.16
D-5c	ND	32	62.86	63.59	64.24	64.11	62.71	59.91	61.46	101.29	101.29	6.02
		65	15.93	15.36	14.89	16.64	16.19	17.05	16.00	99.22	99.22	3.74

18

标准名称	化合物	本底值 μg/mL	实测值 μg/mL						平均 μg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
			14.01	2.58	3.52	16.51	16.65	5.8			15.64	
D-8p	ND	32	18.86	15.65	15.49	15.53	15.11	15.78	15.41	95.53	95.53	2.16
		65	31.26	32.71	31.18	29.85	26.22	27.70	30.24	93.75	93.75	8.07
D-8i	ND	32	23.65	31.23	31.06	30.61	27.60	28.32	30.63	107.63	107.63	3.69
		65	63.08	57.67	61.03	62.88	59.45	60.98	93.62	84.46	93.62	3.46
D-6e	2.26	32	41.09	40.11	41.82	41.26	42.82	43.14	41.42	110.00	110.00	2.74
		65	69.57	66.65	66.83	69.02	72.77	68.67	68.56	97.18	97.18	3.22
D-6c	ND	32	13.49	14.67	13.84	15.98	16.14	14.60	15.55	96.41	96.41	6.11
		65	30.75	30.99	30.75	30.75	30.75	30.75	30.75	30.75	30.75	0.24
D-6a	0.97	32	23.03	23.88	22.77	22.56	23.45	21.52	22.42	97.03	97.03	3.11
		65	40.93	40.52	38.71	39.03	31.92	39.42	39.62	100.63	100.63	6.21
D-9m	0.12	32	14.59	15.57	16.07	16.07	17.32	17.32	17.17	99.51	99.51	5.11
		65	31.23	31.78	31.02	31.37	30.32	33.83	31.59	98.80	98.80	4.38
D-9n	ND	32	58.96	63.57	60.85	61.36	61.33	60.00	62.02	99.35	99.35	3.94
		65	13.49	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	0.24
D-6d	ND	32	62.77	64.65	62.90	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	0.24
		65	62.77	64.65	62.90	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	0.24
D-6b	ND	32	35.25	33.84	32.65	31.61	35.99	32.15	33.67	104.39	104.39	5.61
		65	67.29	69.85	63.72	62.83	70.11	63.00	65.30	101.21	101.21	6.49
D-6b	ND	32	16.06	16.95	15.36	16.48	15.69	16.62	16.93	99.37	99.37	3.59
		65	31.97	36.42	36.45	32.21	36.75	36.73	36.73	107.66	107.66	3.35
L-53n	1201511	32	29.89	61.50	59.33	58.91	56.87	50.16	58.27	91.87	91.87	3.37
		65	29.89	61.50	59.33	58.91	56.87	50.16	58.27	91.87	91.87	3.37

18

标准名称	化合物	本底值 μg/mL	实测值 μg/mL						平均 μg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
			14.01	2.58	3.52	16.51	16.65	5.8			15.64	
D-9p	ND	32	31.44	29.98	31.29	30.25	31.44	33.18	32.48	100.69	100.69	6.79
		65	62.82	57.66	58.25	60.85	54.93	56.93	58.00	91.30	91.30	4.81
D-9j	ND	32	17.07	15.33	15.38	16.20	15.87	17.84	16.13	100.01	100.01	6.09
		65	30.02	29.15	29.03	29.59	28.08	32.15	28.08	93.25	93.25	4.42
D-9k	0.57	32	15.62	15.82	14.97	17.00	16.59	17.01	16.20	90.52	90.52	3.78
		65	28.59	28.85	32.01	31.74	32.36	28.33	30.71	94.44	94.44	6.20
D-9l	ND	32	57.75	60.49	62.24	56.90	60.77	62.19	59.63	111.55	111.55	3.77
		65	17.69	17.89	16.95	17.48	15.34	16.64	17.07	92.30	92.30	5.49
D-6h	2.17	32	32.32	31.66	31.31	31.26	32.69	35.84	31.85	92.11	92.11	5.42
		65	65.87	56.46	55.29	58.55	67.67	61.69	60.77	106.80	106.80	8.52
D-6i	ND	32	36.98	37.00	37.42	37.11	36.80	36.72	37.18	100.50	100.50	1.70
		65	29.47	30.82	32.46	30.60	29.92	30.60	30.02	95.65	95.65	9.08
D-9m	ND	32	39.02	40.92	46.40	39.67	48.23	48.02	44.77	96.46	96.46	9.91
		65	72.63	77.74	75.57	68.05	76.52	75.49	74.12	103.75	103.75	4.75
D-9n	ND	32	30.19	30.62	30.83	30.62	16.69	15.84	15.70	97.55	97.55	6.09
		65	30.19	30.62	30.83	30.62	16.69	15.84	15.70	97.55	97.55	6.09
D-6k	ND	32	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	0.24
		65	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	10.16	0.24
D-6l	ND	32	31.04	15.54	16.12	15.76	14.95	14.76	14.76	14.76	14.76	0.24
		65	31.04	15.54	16.12	15.76	14.95	14.76	14.76	14.76	14.76	0.24
D-9p	ND	32	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	0.24
		65	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	33.36	0.24

18

标准名称	化合物	本底值 μg/mL	实测值 μg/mL						平均 μg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
			14.01	2.58	3.52	16.51	16.65	5.8			15.64	
D-9p	ND	32	18.86	15.65	15.49	15.53	15.11	15.78	15.41	95.53	95.53	2.16
		65	31.26	32.71	31.18	29.85	26.22	27.70	30.24	93.75	93.75	8.07
D-8i	ND	32	23.65	31.23	31.06	30.61	27.60	28.32	30.63	107.63	107.63	3.69
		65	63.08	57.67	61.03	62.88	59.45	60.98	93.62	84.46	93.62	3.46
D-6e	2.26	32	41.09	40.11	41.82	41.26	42.82	43.14	41.42	110.00	110.00	2.74
		65	69.57	66.65	66.83	69.02	72.77	68.67	68.56	97.18	97.18	3.22
D-6c	ND	32	13.49	14.67	13.84	15.98	16.14	14.60	15.55	96.41	96.41	6.11
		65	30.75	30.99	30.75	30.75	30.75	30.75	30.75	30.75	30.75	0.24
D-6a	0.97	32	23.03	23.88	22.77	22.56	23.45	21.52	22.42	97.03	97.03	3.11
		65	40.93	40.52	38.71	39.03	31.92	39.42	39.62	100.63	100.63	6.21
D-9m	0.12	32	14.59	15.57	16.07	16.07	17.32	17.32	17.17	99.51	99.51	5.11
		65	31.23	31.78	31.02	31.37	30.32	33.83	31.59	98.80	98.80	4.38
D-9n	ND	32	58.96	63.57	60.85	61.36	61.33	60.00	62.02	99.35	99.35	3.94
		65	13.49	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	0.24
D-6d	ND	32	62.77	64.65	62.90	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	0.24
		65	62.77	64.65	62.90	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	65.22	0.24
D-6b	ND	32	35.25	33.84	32.65	31.61	35.99	32.15	33.67	104.39	104.39	5.61
		65	67.29	69.85	63.72	62.83	70.11	63.00	65.30	101.21	101.21	6.49
D-6b	ND	32	16.06	16.95	15.36	16.48	15.69	16.62	16.93	99.37	99.37	3.59
		65	31.97	36.42	36.45	32.21	36.75	36.73	36.73	107.66	107.66	3.35
L-53n	1201511	32	29.89	61.50								

全國標準海化技術有限公司

標本名稱	化合物	單位	本底值	果園組						平均	RSD
				1	2	3	4	5	6		
L-Cys	2000	482.96	482.96	3077.77	2018.02	2865.69	3168.84	3168.84	3168.84	3168.84	100.00
		150000	150000	150000	150000	150000	150000	150000	150000	150000	100.00
L-Pro	2000	10088.02	10088.02	20177.7	20180.3	21592.5	21592.5	21592.5	21592.5	21592.5	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Phe	2000	10265.6	10265.6	22177.7	22180.3	23692.5	23692.5	23692.5	23692.5	23692.5	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Glu	2000	2214.8	2214.8	10978.1	10980.7	12092.9	12092.9	12092.9	12092.9	12092.9	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Gln	2000	1985.79	1985.79	25366.9	25369.5	26881.7	26881.7	26881.7	26881.7	26881.7	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Met	2000	1637.8	1637.8	7562.2	7564.8	8076.6	8076.6	8076.6	8076.6	8076.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Ala	2000	6423.7	6423.7	10349.7	10352.3	10966.4	10966.4	10966.4	10966.4	10966.4	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Val	2000	4447.5	4447.5	8795.0	8797.6	9409.3	9409.3	9409.3	9409.3	9409.3	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00

標本名稱	化合物	單位	本底值	果園組						平均	RSD
				1	2	3	4	5	6		
L-Ile	2000	307.5	307.5	1485.6	1488.2	1599.2	1599.2	1599.2	1599.2	1599.2	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-His	2000	193.7	193.7	944.3	946.9	1012.0	1012.0	1012.0	1012.0	1012.0	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Asp	2000	507.3	507.3	2351.1	2353.7	2498.8	2498.8	2498.8	2498.8	2498.8	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Ala	2000	78.1	78.1	376.5	379.1	404.2	404.2	404.2	404.2	404.2	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Pro	2000	562.9	562.9	2723.1	2725.7	2870.8	2870.8	2870.8	2870.8	2870.8	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Val	2000	163.7	163.7	756.2	758.8	809.6	809.6	809.6	809.6	809.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00

20

標本名稱	化合物	單位	本底值	果園組						平均	RSD
				1	2	3	4	5	6		
L-Tyr	2000	3451.7	3451.7	14784.8	14787.4	15899.6	15899.6	15899.6	15899.6	15899.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Met	2000	10253.9	10253.9	20354.9	20357.5	21470.8	21470.8	21470.8	21470.8	21470.8	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-I-le	2000	9368.9	9368.9	37851.1	37853.7	39366.0	39366.0	39366.0	39366.0	39366.0	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Phe	2000	2594.2	2594.2	10489.8	10492.4	11004.6	11004.6	11004.6	11004.6	11004.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Cys	2000	36.1	36.1	173.6	176.2	187.3	187.3	187.3	187.3	187.3	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
L-Asp	2000	1873.8	1873.8	7562.2	7564.8	8076.6	8076.6	8076.6	8076.6	8076.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00

標本名稱	化合物	單位	本底值	果園組						平均	RSD
				1	2	3	4	5	6		
D-Ile	2000	507.3	507.3	2351.1	2353.7	2498.8	2498.8	2498.8	2498.8	2498.8	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Val	2000	163.7	163.7	756.2	758.8	809.6	809.6	809.6	809.6	809.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Phe	2000	522.7	522.7	2498.8	2501.4	2652.6	2652.6	2652.6	2652.6	2652.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Ala	2000	78.1	78.1	376.5	379.1	404.2	404.2	404.2	404.2	404.2	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Pro	2000	562.9	562.9	2723.1	2725.7	2870.8	2870.8	2870.8	2870.8	2870.8	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00
D-Val	2000	163.7	163.7	756.2	758.8	809.6	809.6	809.6	809.6	809.6	100.00
		100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100.00

21

样品名称	化合物	本底值 μg/mL	添加水平 μg/mL	回收率 %						平均回收率 %	RSD %	
				1	2	3	4	5	6			
D-dbt	ND	ND	5	4.76	1.75	1.81	1.86	1.97	1.82	1.91	97.31	4.00
			10	9.69	8.98	9.65	9.50	9.71	9.89	9.47	9.67	96.67
D-Tp	ND	ND	2	1.69	1.87	1.88	1.75	1.95	1.94	1.85	92.32	5.74
			10	10.39	10.29	9.61	9.19	9.98	9.89	9.89	96.01	4.50
D-Mt	36.99	ND	20	46.16	44.33	47.82	46.65	49.31	48.86	47.21	102.11	3.90
			50	102.07	103.03	102.22	102.15	104.12	102.16	102.16	102.16	102.16
D-Ln	ND	ND	2	1.89	1.84	1.75	1.73	1.95	1.79	1.84	91.95	5.31
			10	9.41	9.89	9.19	9.67	9.98	9.56	9.65	96.48	2.89
D-It	ND	ND	2	1.82	1.73	1.54	1.73	1.79	1.82	1.80	90.23	4.19
			10	9.35	9.97	9.69	9.67	9.98	9.49	9.66	97.91	3.52
D-Ht	ND	ND	2	1.87	1.83	1.79	1.94	1.87	1.89	1.86	93.01	2.97
			10	10.05	9.56	9.56	9.89	10.29	9.66	9.82	94.13	2.56
D-Oh	104.86	ND	20	148.71	145.12	144.59	149.84	156.52	147.00	152.20	101.88	2.13
			100	713.25	713.25	706.84	713.25	713.25	706.84	713.25	104.78	2.23
D-Ky	ND	ND	2	1.75	1.95	1.94	1.69	1.81	1.78	1.82	90.95	5.72
			10	9.72	9.98	9.67	9.67	9.47	9.75	9.65	97.41	4.25

样品名称	化合物	本底值 μg/mL	添加水平 μg/mL	回收率 %						平均回收率 %	RSD %	
				1	2	3	4	5	6			
L-At	ND	ND	5	4.76	1.75	1.81	1.86	1.97	1.82	1.91	97.31	4.00
			10	9.69	8.98	9.65	9.50	9.71	9.89	9.47	9.67	96.67
L-Tp	ND	ND	2	1.69	1.87	1.88	1.75	1.95	1.94	1.85	92.32	5.74
			10	10.39	10.29	9.61	9.19	9.98	9.89	9.89	96.01	4.50
L-Mt	36.99	ND	20	46.16	44.33	47.82	46.65	49.31	48.86	47.21	102.11	3.90
			50	102.07	103.03	102.22	102.15	104.12	102.16	102.16	102.16	102.16
L-Ln	ND	ND	2	1.89	1.84	1.75	1.73	1.95	1.79	1.84	91.95	5.31
			10	9.41	9.89	9.19	9.67	9.98	9.56	9.65	96.48	2.89
L-It	ND	ND	2	1.82	1.73	1.54	1.73	1.79	1.82	1.80	90.23	4.19
			10	9.35	9.97	9.69	9.67	9.98	9.49	9.66	97.91	3.52
L-Ht	ND	ND	2	1.87	1.83	1.79	1.94	1.87	1.89	1.86	93.01	2.97
			10	10.05	9.56	9.56	9.89	10.29	9.66	9.82	94.13	2.56
L-Oh	104.86	ND	20	148.71	145.12	144.59	149.84	156.52	147.00	152.20	101.88	2.13
			100	713.25	713.25	706.84	713.25	713.25	706.84	713.25	104.78	2.23
L-Ky	ND	ND	2	1.75	1.95	1.94	1.69	1.81	1.78	1.82	90.95	5.72
			10	9.72	9.98	9.67	9.67	9.47	9.75	9.65	97.41	4.25

样品名称	化合物	本底值 μg/mL	添加水平 μg/mL	回收率 %						平均回收率 %	RSD %	
				1	2	3	4	5	6			
L-At	ND	ND	5	4.76	1.75	1.81	1.86	1.97	1.82	1.91	97.31	4.00
			10	9.69	8.98	9.65	9.50	9.71	9.89	9.47	9.67	96.67
L-Tp	ND	ND	2	1.69	1.87	1.88	1.75	1.95	1.94	1.85	92.32	5.74
			10	10.39	10.29	9.61	9.19	9.98	9.89	9.89	96.01	4.50
L-Mt	36.99	ND	20	46.16	44.33	47.82	46.65	49.31	48.86	47.21	102.11	3.90
			50	102.07	103.03	102.22	102.15	104.12	102.16	102.16	102.16	102.16
L-Ln	ND	ND	2	1.89	1.84	1.75	1.73	1.95	1.79	1.84	91.95	5.31
			10	9.41	9.89	9.19	9.67	9.98	9.56	9.65	96.48	2.89
L-It	ND	ND	2	1.82	1.73	1.54	1.73	1.79	1.82	1.80	90.23	4.19
			10	9.35	9.97	9.69	9.67	9.98	9.49	9.66	97.91	3.52
L-Ht	ND	ND	2	1.87	1.83	1.79	1.94	1.87	1.89	1.86	93.01	2.97
			10	10.05	9.56	9.56	9.89	10.29	9.66	9.82	94.13	2.56
L-Oh	104.86	ND	20	148.71	145.12	144.59	149.84	156.52	147.00	152.20	101.88	2.13
			100	713.25	713.25	706.84	713.25	713.25	706.84	713.25	104.78	2.23
L-Ky	ND	ND	2	1.75	1.95	1.94	1.69	1.81	1.78	1.82	90.95	5.72
			10	9.72	9.98	9.67	9.67	9.47	9.75	9.65	97.41	4.25

样品名称	化合物	本底值 μg/mL	添加水平 μg/mL	回收率 %						平均回收率 %	RSD %	
				1	2	3	4	5	6			
L-At	ND	ND	5	4.76	1.75	1.81	1.86	1.97	1.82	1.91	97.31	4.00
			10	9.69	8.98	9.65	9.50	9.71	9.89	9.47	9.67	96.67
L-Tp	ND	ND	2	1.69	1.87	1.88	1.75	1.95	1.94	1.85	92.32	5.74
			10	10.39	10.29	9.61	9.19	9.98	9.89	9.89	96.01	4.50
L-Mt	36.99	ND	20	46.16	44.33	47.82	46.65	49.31	48.86	47.21	102.11	3.90
			50	102.07	103.03	102.22	102.15	104.12	102.16	102.16	102.16	102.16
L-Ln	ND	ND	2	1.89	1.84	1.75	1.73	1.95	1.79	1.84	91.95	5.31
			10	9.41	9.89	9.19	9.67	9.98	9.56	9.65	96.48	2.89
L-It	ND	ND	2	1.82	1.73	1.54	1.73	1.79	1.82	1.80	90.23	4.19
			10	9.35	9.97	9.69	9.67	9.98	9.49	9.66	97.91	3.52
L-Ht	ND	ND	2	1.87	1.83	1.79	1.94	1.87	1.89	1.86	93.01	2.97
			10	10.05	9.56	9.56	9.89	10.29	9.66	9.82	94.13	2.56
L-Oh	104.86	ND	20	148.71	145.12	144.59	149.84	156.52	147.00	152.20	101.88	2.13
			100	713.25	713.25	706.84	713.25	713.25	706.84	713.25	104.78	2.23
L-Ky	ND	ND	2	1.75	1.95	1.94	1.69	1.81	1.78	1.82	90.95	5.72
			10	9.72	9.98	9.67	9.67	9.47	9.75	9.65	97.41	4.25

全國標準化技術委員會

標本名稱	化合物	本底值 mg/mL	添加水平						平均回收率 %	RSD %		
			1	2	3	4	5	6				
L-Asp	L-Asp	ND	1000	5012.6	50108.3	4985.0	4882.7	5882.4	507.1	5888.4	101.60	4.42
			2000	2100.7	2102.8	2189.7	2660.1	2012.2	2205.3	2128.1	107.48	6.08
L-Ser	L-Ser	ND	1000	5411.9	50272.6	5731.3	41590.0	5948.7	6107.7	5942.4	91.71	2.39
			2000	3867.5	3021.6	3043.5	3886.9	3072.0	3063.4	3859.6	50.21	0.66
L-Glu	L-Glu	ND	1000	6759.9	6588.6	6727.3	6735.0	6714.7	6553.4	6346.7	92.87	0.39
			2000	1175	1175	1158	1179	1197	1197	1197	98.25	4.06
L-Phe	L-Phe	ND	1000	661.9	661.9	661.9	661.9	661.9	661.9	97.52	5.82	
			2000	1175	1179	1197	1197	1197	1197	1197	97.24	2.82
L-Ala	L-Ala	ND	1000	1175	1179	1197	1197	1197	1197	100.00	6.68	
			2000	4.50	4.50	4.67	4.67	4.67	4.67	4.67	97.88	3.49
L-Val	L-Val	ND	1000	11382.6	10791.6	11340.0	10626.6	10752.2	11274.6	11103.5	94.32	3.44
			2000	2096.7	2088.5	2129.2	2111.8	2111.7	2122.7	2109.4	97.09	0.71
L-Ile	L-Ile	ND	1000	4888.9	4549.9	4729.5	4612.9	4884.4	4657.3	4699.4	90.64	3.14
			2000	1380	1380	1375	1375	1375	1375	1375	98.25	4.06
L-Pro	L-Pro	ND	1000	643	643	643	643	643	643	97.52	2.82	
			2000	643	643	643	643	643	643	643	97.52	2.82
L-Cys	L-Cys	ND	1000	1846.8	1691.0	1878.1	1670.5	1846.8	1708.5	1650.6	93.06	0.58
			2000	2457.5	2422.7	2527.9	2566.6	2579.7	2579.7	2579.7	94.03	0.58
L-His	L-His	ND	1000	5797.4	5822.6	5882.3	5890.7	5797.4	5797.4	5797.4	101.45	0.35
			2000	13246.7	13022.9	13278.3	13376.0	13267.9	13267.9	13267.9	101.45	1.72
L-Thr	L-Thr	ND	1000	2455.7	2480.9	2497.1	2487.9	2477.3	2497.9	2477.5	107.50	2.90
			2000	5658.7	5802.8	5458.8	5579.3	5375.0	5572.0	5372.4	104.11	1.53

標本名稱	化合物	本底值 mg/mL	添加水平						平均回收率 %	RSD %		
			1	2	3	4	5	6				
L-Ile	L-Ile	ND	1000	3473.9	3482.0	3432.2	3274.2	3375.6	3413.7	2861.5	81.10	1.80
			2000	15813.3	14575.3	14348.1	15348.7	15159.9	15159.9	15159.9	108.81	0.84
L-Ser	L-Ser	ND	1000	4278.0	4186.1	4202.6	4235.0	4548.0	4530.5	4530.5	109.86	1.31
			2000	3048.3	3066.7	2902.5	2716.7	2838.8	2928.9	2968.8	107.82	0.36
L-Phe	L-Phe	ND	1000	2118.5	2012.6	1924.5	1968.8	2051.0	2043.1	2023.9	108.96	3.62
			2000	2118.5	2012.6	1924.5	1968.8	2051.0	2043.1	2023.9	108.96	3.62
L-Ala	L-Ala	ND	1000	1715.1	1672.9	1662.9	1627.1	1627.1	1627.1	1627.1	101.26	1.52
			2000	1715.1	1672.9	1662.9	1627.1	1627.1	1627.1	1627.1	101.26	1.52
L-Val	L-Val	ND	1000	4874.8	4692.0	4769.6	4775.2	4670.8	4871.4	4821.0	108.62	1.56
			2000	8049.0	8232.7	8116.4	7899.2	7862.0	8464.7	8050.2	108.78	3.00
L-Val	L-Val	ND	1000	2594.2	2972.3	2984.2	3027.6	3018.7	3049.8	2998.3	101.14	0.68
			2000	4281.2	4195.4	4188.0	4196.6	4197.2	4197.8	4196.7	109.43	1.41
L-Cys	L-Cys	ND	1000	7017.4	7075.1	7074.8	7093.3	7043.2	7010.9	7064.2	101.86	0.37
			2000	5207.0	5309.1	5335.0	5283.4	5385.5	5387.6	5294.1	95.98	1.29
L-Pro	L-Pro	ND	1000	4102.4	4622.6	4417.2	4677.8	4297.8	4359.0	4474.6	107.14	3.00
			2000	2754.9	2832.0	2827.1	2827.1	2827.1	2827.1	2827.1	100.00	0.37
L-Thr	L-Thr	ND	1000	4071.1	3852.3	3667.9	4086.8	4029.1	4169.7	3967.6	108.22	1.82
			2000	7298.6	7103.3	7174.0	7162.7	7169.1	7159.1	7170.4	106.95	0.37
L-His	L-His	ND	1000	2401.0	2382.1	2394.0	2474.4	2426.5	2418.6	2409.1	106.00	0.84
			2000	3118.1	3252.3	3102.9	3393.5	3298.1	3288.7	3309.6	106.00	0.43
L-Thr	L-Thr	ND	1000	6721.4	6498.1	6448.8	6487.5	6418.2	6404.9	6408.1	101.74	0.41
			2000	2098.7	2882.8	2974.9	2814.0	2923.9	2841.0	2882.2	107.92	0.37

標本名稱	化合物	本底值 mg/mL	添加水平						平均回收率 %	RSD %		
			1	2	3	4	5	6				
D-Ala	D-Ala	ND	100	4.68	4.50	4.66	4.60	4.50	4.76	4.62	92.41	8.25
			200	1917	1928	1939	1939	1914	1972	1945	97.25	1.96
D-Ile	D-Ile	ND	100	1.88	1.84	1.86	1.90	1.86	1.92	1.93	93.53	1.09
			200	8.88	8.88	8.88	8.88	8.88	8.88	8.88	92.51	5.48
D-Ser	D-Ser	ND	100	400.95	401.07	401.22	401.37	401.52	401.67	401.30	107.78	0.07
			250	615.97	614.58	613.18	611.79	610.99	609.05	612.49	106.03	0.43
D-Pro	D-Pro	ND	100	10.46	10.35	10.25	10.14	10.03	9.93	10.20	101.07	1.55
			200	20.84	22.72	21.50	20.28	19.06	19.84	20.71	103.55	6.24
D-Glu	D-Glu	ND	100	121.35	121.08	121.35	121.35	121.35	121.35	121.35	100.00	0.31
			200	202.33	202.87	204.42	204.97	204.52	203.07	205.70	103.43	0.56
D-Val	D-Val	ND	100	76.78	80.02	81.07	81.22	79.37	78.52	79.98	108.09	1.64
			500	130.73	131.27	131.82	132.37	132.92	133.47	134.01	106.61	0.78
D-Cys	D-Cys	ND	100	9.22	9.29	9.20	9.15	9.12	9.17	9.18	91.79	0.91
			200	18.44	18.09	17.93	18.02	17.95	18.07	18.09	90.44	1.03
D-Thr	D-Thr	ND	100	3.42	3.39	3.42	3.39	3.39	3.39	3.39	100.00	0.38
			200	20.39	20.69	20.12	20.36	21.03	20.94	20.64	100.22	1.30
D-Pro	D-Pro	ND	100	5.26	5.36	5.17	5.16	5.07	5.18	5.20	103.98	1.88

标准名称	化合物	本底值 mg/mL	采集量 mg/mL						平均值 mg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
D-糖	D-糖	ND	5	4.65	4.75	6.08	4.04	4.77	5.06	4.86	97.24	3.18
	D-糖	ND	5	8.89	9.26	9.89	8.98	8.98	8.98	9.26	95.56	4.79
	D-糖	ND	5	4.77	4.88	4.75	4.65	4.65	4.98	4.79	95.11	2.82
	D-糖	ND	5	9.87	9.64	9.59	9.71	9.05	9.56	9.45	95.33	2.91
	D-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
L-糖	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
L-糖	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65

44

标准名称	化合物	本底值 mg/mL	采集量 mg/mL						平均值 mg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
L-糖	L-糖	ND	5	4.65	4.75	6.08	4.04	4.77	5.06	4.86	97.24	3.18
	L-糖	ND	5	8.89	9.26	9.89	8.98	8.98	8.98	9.26	95.56	4.79
	L-糖	ND	5	4.77	4.88	4.75	4.65	4.65	4.98	4.79	95.11	2.82
	L-糖	ND	5	9.87	9.64	9.59	9.71	9.05	9.56	9.45	95.33	2.91
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
L-糖	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65

46

标准名称	化合物	本底值 mg/mL	采集量 mg/mL						平均值 mg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
L-糖	L-糖	ND	5	4.65	4.75	6.08	4.04	4.77	5.06	4.86	97.24	3.18
	L-糖	ND	5	8.89	9.26	9.89	8.98	8.98	8.98	9.26	95.56	4.79
	L-糖	ND	5	4.77	4.88	4.75	4.65	4.65	4.98	4.79	95.11	2.82
	L-糖	ND	5	9.87	9.64	9.59	9.71	9.05	9.56	9.45	95.33	2.91
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
L-糖	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65

47

标准名称	化合物	本底值 mg/mL	采集量 mg/mL						平均值 mg/mL	RSD 相对标准偏差 %		
			1	2	3	4	5	6				
L-糖	L-糖	ND	5	4.65	4.75	6.08	4.04	4.77	5.06	4.86	97.24	3.18
	L-糖	ND	5	8.89	9.26	9.89	8.98	8.98	8.98	9.26	95.56	4.79
	L-糖	ND	5	4.77	4.88	4.75	4.65	4.65	4.98	4.79	95.11	2.82
	L-糖	ND	5	9.87	9.64	9.59	9.71	9.05	9.56	9.45	95.33	2.91
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
L-糖	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65
	L-糖	ND	5	4.82	4.77	4.59	4.65	4.84	4.82	4.76	95.23	2.65

全国标准化检测技术服务有限公司

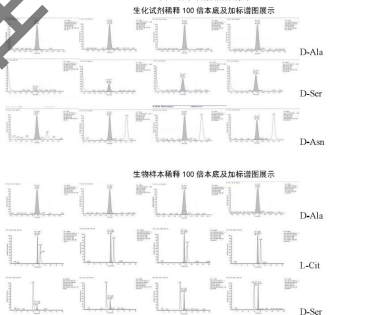
检测水平 ng/mL	RSD	平均 ng/mL	实际值 ng/mL						
			1	2	3	4	5	6	
100	3.52	103.30	103.20	104.82	105.64	105.07	103.92	102.14	126
500	1.05	504.18	504.04	505.93	508.62	512.12	506.07	504.92	482
1000	0.98	1008.18	1008.04	1009.87	1012.62	1015.36	1010.14	1008.92	982
5000	1.05	5041.18	5041.04	5042.87	5045.62	5048.36	5043.14	5041.92	482
10000	1.05	10081.18	10081.04	10082.87	10085.62	10088.36	10083.14	10081.92	482

检测水平 ng/mL	RSD	平均 ng/mL	实际值 ng/mL						
			1	2	3	4	5	6	
100	3.52	103.30	103.20	104.82	105.64	105.07	103.92	102.14	126
500	1.05	504.18	504.04	505.93	508.62	512.12	506.07	504.92	482
1000	0.98	1008.18	1008.04	1009.87	1012.62	1015.36	1010.14	1008.92	982
5000	1.05	5041.18	5041.04	5042.87	5045.62	5048.36	5043.14	5041.92	482
10000	1.05	10081.18	10081.04	10082.87	10085.62	10088.36	10083.14	10081.92	482

注：ND 表示未检出

检测水平 ng/mL	RSD	平均 ng/mL	实际值 ng/mL						
			1	2	3	4	5	6	
100	3.52	103.30	103.20	104.82	105.64	105.07	103.92	102.14	126
500	1.05	504.18	504.04	505.93	508.62	512.12	506.07	504.92	482
1000	0.98	1008.18	1008.04	1009.87	1012.62	1015.36	1010.14	1008.92	982
5000	1.05	5041.18	5041.04	5042.87	5045.62	5048.36	5043.14	5041.92	482
10000	1.05	10081.18	10081.04	10082.87	10085.62	10088.36	10083.14	10081.92	482

图 2 样本库及加标谱图



2 盲样分析结果

本方法选择不同盲样进行测定，每个样品平行测定 6 次，计算平均值和相对标准偏差。具体结果见表 8：盲样谱图结果展示见图 3

样品信息	化合物	实际值 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD
		1	2	3	4	5	6		
L-Ala	1	381053.8	392381.3	376525.6	391605.2	389103.5	376933.1	384600.4	1.90
	2	480936.4	473485.8	484402.2	477516.1	481022.2	483696.1	480178.2	0.83
	3	781695.8	784652.8	791612.8	775392.8	800270.2	806644.1	790347.6	1.53
	4	96132.2	96697.5	98287.6	91394.2	100040.1	89653.4	94270.8	4.77
	5	129203.2	121486.2	129488.4	122420.2	123131.6	133508.3	126580.0	3.83
	6	162302.7	161698.7	166817.7	167633.1	162287.3	161316.6	163627.0	1.70
L-Ser	1	144405.7	139374.7	140551.1	141552.5	144405.7	138553.4	141473.9	1.76
	2	194033.4	203425.5	190513.1	194965.8	191310.2	195623.2	194983.1	2.36
	3	240103.8	292981.3	276525.6	291605.2	280103.5	276933.1	284600.4	2.57
	4	82359.4	82313.6	79365.8	81117.1	80547.1	82063.6	81216.6	1.41
	5	111475.2	112613.8	109601.2	106799.3	107840.0	105704.1	108357.9	2.59
	6								

		18275.1	15293.5	167518.2	168807.1	170214.7	161663.5	163002.3	4.25
L-Avg	32920.2	32496.2	339488.4	336420.2	342213.6	343508.3	305550.0	0.78	
	44405.7	43937.4	437551.1	441552.5	444405.7	436553.4	440640.6	0.77	
171053.8	172381.3	176525.6	161605.2	169103.5	166933.1	169690.4	3.00		
L-Lys	21403.4	22342.5	210513.1	209058.8	21310.2	212662.3	212818.4	2.84	
	313746.8	315468.4	316502.4	314008.1	306746.8	313119.3	313265.3	1.09	
2081.16	2244.66	2167.13	2098.36	2184.31	2163.94	2156.6	2.76		
L-Cys	5297.5	4987.6	5354.2	5220.1	5120.1	5365.5	5224.2	2.83	
	10442.7	10388.7	9917.7	9773.1	10661.1	9787.8	10601.9	3.16	
142252.7	145118.7	147317.7	147773.1	148904.1	153687.8	150419.9	1.83		
L-Tyr	19403.4	20342.5	204513.1	196765.8	21310.2	197622.3	201285.1	3.15	
	293746.8	295468.4	305502.4	304008.1	306746.8	299119.5	300765.3	1.81	
151842.7	148388.7	145917.7	149073.1	154061.1	153887.8	150011.9	2.50		
L-Phe	30403.4	22342.5	204513.1	199068.8	21310.2	217662.3	207818.4	5.67	
	306475.1	291613.3	294818.0	292365.3	292206.3	293475.2	296314.5	1.91	
27402.9	26506.8	26657.0	27346.8	26767.0	27029.5	26951.7	1.37		
L-Glu	36244.1	38244.2	38932.7	37487.7	35800.5	38084.3	37545.6	3.55	
	67435.9	66307.1	65514.4	66650.2	66936.2	67220.1	66527.3	1.09	
24440.7	24937.4	24051.1	241552.5	25440.7	23855.4	24407.2	2.46		
L-Gln	35220.7	35108.7	34801.7	34503.1	35228.7	34116.6	34876.0	1.24	
	65152.2	65069.5	638287.6	64394.2	640400.3	639953.4	644270.8	1.14	
34031.4	25425.5	24513.1	24905.8	23710.2	24662.3	24551.7	2.53		
L-Asp	33710.2	33274.0	34373.1	34902.2	33443.4	34240.1	33990.6	1.83	
	63746.8	63648.4	63502.4	64008.1	63746.8	63119.5	63932.0	0.96	
79250.4	80312.6	79305.8	81117.1	80547.1	81002.6	80256.0	1.01		
L-Asn	106152.2	110887.3	107367.6	103342.5	103201.0	104443.4	104182.5	2.65	
	15405.7	159374.7	157551.1	161552.5	15405.7	156553.4	157307.2	1.79	
41002.5	79302.8	78757.3	79795.9	80699.0	79381.1	79825.6	1.06		
L-Met	92250.4	91312.6	90305.8	91117.1	90547.1	92002.6	91256.0	1.83	
	19201.2	14240.6	139484.4	136420.2	147213.6	143508.3	141383.3	2.70	
L-Trp	19716.2	30274.0	40793.7	30602.2	40434.4	30240.1	30329.9	2.58	
	30860.6	40541.1	40417.4	40558.4	40558.1	40256.2	40145.3	1.13	
30672.2	80274.7	79517.1	80445.4	79644.3	79496.9	80029.9	0.75		
L-Val	21403.4	22342.5	210513.1	209058.8	21310.2	206622.3	211651.7	3.18	
	221053.8	225281.3	256325.6	251605.2	249103.5	250933.1	254600.4	1.71	
362302.7	361698.7	356817.7	357633.1	362287.3	361316.6	360342.7	0.68		
L-Leu	7442.9	7264.4	73765.2	73447.4	73477.5	72442.9	73374.4	0.97	
	96152.2	101197.5	107307.6	101384.2	100660.1	99413.4	100987.5	3.76	
152302.7	151698.7	148817.7	147633.1	152287.3	151316.6	150342.7	1.63		
L-Ile	28850.8	27702.7	29093.5	27388.5	28242.7	29417.3	28457.6	2.96	

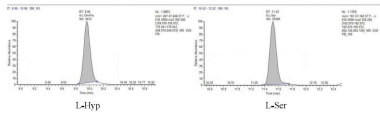
		36244.1	38244.2	38932.7	37487.7	35800.5	38684.3	37545.6	3.55
L-Ile	68507.6	68664.1	69417.1	67784.4	70013.0	68955.6	68893.3	1.12	
	9587.8	9955.7	10032.2	10061.1	9798.2	9517.1	9923.2	4.08	
	13746.8	15468.4	16502.4	14068.1	13746.8	16119.5	14923.0	8.38	
	24335.2	23465.7	23755.1	23755.6	25255.1	25136.3	24642.2	3.24	
L-On	65677.2	65274.7	66517.1	64845.4	65844.3	65498.9	65582.9	0.85	
	104207.5	91987.6	95444.2	103064.1	90000.1	102545.5	98898.9	5.11	
152302.7	151698.7	146817.7	147633.1	142287.3	141316.6	147009.3	3.12		
L-His	81.78	82.32	76.83	78.32	83.72	83.12	81.3	4.00	
	111.42	115.38	113.38	117.27	114.26	115.15	114.1	1.80	
107.21	173.70	163.39	159.87	161.31	167.21	165.4	3.64		
L-Thr	313.52	310.69	305.79	311.79	316.63	306.01	309.7	1.92	
L-Ala	417.91	427.28	421.85	431.85	436.28	439.05	429.0	1.92	
	705.67	703.51	718.26	709.24	696.65	721.96	709.5	1.26	
L-Trp	2805.79	2918.21	2805.82	2752.21	2802.84	2841.80	2836.1	2.17	
L-Dab	3748.67	3837.70	3689.67	3679.43	3701.10	3748.67	3744.1	1.87	
	6696.95	6804.49	6848.75	6708.37	6766.66	6756.26	6765.2	0.85	
L-Sep	26.13	26.03	26.15	26.05	26.21	25.95	26.1	0.36	
	28.93	29.05	29.14	28.85	29.13	28.83	29.0	0.48	
	34.56	33.40	33.87	33.82	34.24	33.44	33.9	1.37	
L-Cit	34237.5	3339.4	34466.6	3424.7	34577.6	34381.3	34516.6	1.04	
	43601.6	44165.4	44505.1	43793.6	44334.8	44075.5	44306.2	2.07	
73127.2	73642.6	74546.6	72730.8	74668.6	7256.5	73697.0	3.04		
L-Pro	5801.57	5935.43	5765.10	5793.63	5847.77	5931.47	5843.7	1.29	
L-Arg	8943.87	8971.67	8826.89	9011.63	8899.15	8943.60	8947.8	0.72	
	14046.1	13852.5	14243.9	14497.1	13744.8	13751.6	14027.1	2.13	
D-Ala	173.16	165.16	161.68	167.88	158.87	173.16	169.7	0.51	
	275.61	272.77	257.87	263.87	268.71	270.09	269.7	2.07	
	567.44	537.34	550.42	557.43	539.42	579.26	551.2	0.90	
	101.54	102.23	108.68	110.82	106.35	110.85	105.5	0.55	
D-His	216.75	221.52	211.86	202.60	207.07	216.75	216.7	0.51	
	479.81	485.69	472.16	460.94	468.41	479.81	479.8	1.04	
	114.45	108.54	109.48	114.06	109.16	106.04	110.5	1.06	
D-Ser	207.55	223.80	213.80	210.56	208.56	215.00	210.8	1.63	
	480.99	499.36	493.93	503.93	492.29	511.13	501.1	1.64	
	140.09	145.36	153.13	145.82	150.23	138.91	147.0	3.38	
D-Pro	239.15	245.37	248.51	243.82	239.98	236.45	242.2	1.86	
	536.43	537.66	540.31	548.65	543.44	540.06	538.1	1.06	
D-Arg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	

52

D-Lys	118.08	124.56	114.26	120.73	125.18	118.08	120.1	3.50
	218.17	212.22	228.72	229.52	220.32	215.63	220.7	3.22
	310.73	317.58	330.73	334.30	312.13	314.46	320.1	1.93
D-Cys	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Tyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Phe	70.01	67.08	73.29	68.51	74.18	70.01	70.5	3.88
	101.61	97.28	107.52	103.39	95.05	101.61	101.0	4.33
151.11	143.03	146.63	159.20	153.69	154.56	151.7	3.84	
D-Glu	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Thr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Asp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Asn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Met	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Trp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Val	42.63	41.00	44.29	43.12	45.98	45.03	43.7	4.11
	54.9	49.50	53.04	51.19	54.29	48.63	51.9	4.96
	85.99	78.90	81.18	86.42	83.61	82.49	82.8	3.07
	13.19	13.24	13.05	13.03	13.25	13.06	13.1	0.74
D-Ile	10.16	15.97	16.17	16.06	16.17	15.89	16.1	0.76
	20.1	21.19	20.69	20.97	21.28	20.86	21.0	1.83
	13.02	13.03	13.24	13.24	13.09	13.13	13.1	0.72
	15.98	16.06	15.97	16.28	15.89	16.36	16.1	1.17
	20.65	20.97	21.19	20.35	20.86	20.28	20.7	1.12
D-Val	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—

54

D-On	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	145.18	141.59	151.06	146.28	152.98	143.53	146.8	3.00	
	208.80	213.60	203.31	215.96	206.10	211.27	209.7	2.14	
	314.03	301.07	321.18	309.63	305.68	311.29	316.4	2.26	
D-Cys	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-His	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Ala	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Trp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Ile	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Leu	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Pro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Ser	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Arg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Asn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Met	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	
D-Thr	ND	ND	ND	ND	ND				



四、结论

经过对深圳市计量质量检测研究院制订的《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》进行验证实验，对其线性范围、方法定量限、精密度、回收率等指标进行方法学验证，结果表明：该方法操作简便、精密度高、回收率准确。

验证测试人（签字）：
测试单位（盖章）：

审核人（签字）：
测试日期：



[Handwritten signature]

全国生化检测标准化技术委员会

国家标准 手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱 谱串联质谱法 验证报告

项目名称 手性氨基酸的测定 柱前衍生-
高效液相色谱串联质谱法

委托单位 深圳市计量质量检测研究院

委托日期 2024年10月10日

验证单位 深圳市通量检测科技有限公司

验证日期 2024年10月23日

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS号	分子式	相对分子质量	来源
25	L-天冬氨酸	L-Asparagine	L-Asn	9252753	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	132.12	天津同乐塔
26	D-天冬氨酸	D-Asparagine	D-Asn	764763			天津同乐塔
27	L-甲硫氨酸	L-Methionine	L-Met	5959956			天津同乐塔
28	D-甲硫氨酸	D-Methionine	D-Met	65463			天津同乐塔
29	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	5564055			天津同乐塔
30	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	732203			天津同乐塔
31	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	318738			天津同乐塔
32	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	72184			天津同乐塔
33	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	921497			天津同乐塔
34	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	614905			天津同乐塔
35	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	338384			天津同乐塔
36	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	731255			天津同乐塔
37	L-缬氨酸	L-Threonine	L-Thr	338692			天津同乐塔
38	D-缬氨酸	D-Threonine	D-Thr	714961			天津同乐塔
39	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	41617			天津同乐塔
40	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	26352			天津同乐塔
41	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	345252			天津同乐塔
42	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	29228			天津同乐塔
43	L-α-氨基正缬氨酸	L-α-Aminoisovaleric acid	L-α-AIV	81801			天津同乐塔
44	D-α-氨基正缬氨酸	D-α-Aminoisovaleric acid	D-α-AIV	71195			天津同乐塔
45	L-α-氨基丁酸	L-α-Aminobutyric acid	L-α-Abu	494486			天津同乐塔
46	D-α-氨基丁酸	D-α-Aminobutyric acid	D-α-Abu	1892346			天津同乐塔
47	L-α-氨基苯丙氨酸	L-α-Aminophenylalanine	L-α-AP	4074140			天津同乐塔
48	D-α-氨基苯丙氨酸	D-α-Aminophenylalanine	D-α-AP	73913630			天津同乐塔
49	L-酪氨酸	L-Tyrosine	L-Tyr	2025104			天津同乐塔
50	D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	372754			天津同乐塔
51	L-β-氨基丙氨酸	L-β-Aminopropionic acid	L-β-AP	16682125			天津同乐塔
52	D-β-氨基丙氨酸	D-β-Aminopropionic acid	D-β-AP	31454			天津同乐塔

一、验证测试内容
方法来源：深圳市计量质量检测研究院开展《国家标准 手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的研制工作。
验证内容：手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法。
验证方法的线性范围、检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件
1. 试剂和材料
甲醇 (CH₃OH)、乙腈 (C₂H₅N)、醋酸 (C₂H₄O₂)、乙酸铵 (C₂H₅NO₂)、丙酮 (C₃H₈O)、三乙胺 (C₂H₇N)、盐酸 (ρ = 1.19 g/mL)、N-ε-羧-ε-苄-L-丙氨酸 (Marley's reagent)、FDAA、磺基水杨酸 (C₇H₅O₆S)、52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息见表 1。

表 1 52 种氨基酸标准品及 14 种内标标准品信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS号	分子式	相对分子质量	来源
1	L-α-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	1335646	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津同乐塔
2	D-α-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	564147			天津同乐塔
3	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	348674			天津同乐塔
4	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	72184			天津同乐塔
5	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	318738			天津同乐塔
6	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	72184			天津同乐塔
7	L-缬氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	318465			天津同乐塔
8	D-缬氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	147853			天津同乐塔
9	L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	921497			天津同乐塔
10	D-亮氨酸	D-Leucine	D-Leu	614905			天津同乐塔
11	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-Ile	338384			天津同乐塔
12	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	731255			天津同乐塔
13	L-缬氨酸	L-Threonine	L-Thr	338692			天津同乐塔
14	D-缬氨酸	D-Threonine	D-Thr	714961			天津同乐塔
15	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	41617			天津同乐塔
16	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	26352			天津同乐塔
17	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	345252			天津同乐塔
18	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	29228			天津同乐塔
19	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	345252			天津同乐塔
20	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	29228			天津同乐塔
21	L-α-氨基正缬氨酸	L-α-Aminoisovaleric acid	L-α-AIV	81801			天津同乐塔
22	D-α-氨基正缬氨酸	D-α-Aminoisovaleric acid	D-α-AIV	71195			天津同乐塔
23	L-α-氨基丁酸	L-α-Aminobutyric acid	L-α-Abu	494486			天津同乐塔
24	D-α-氨基丁酸	D-α-Aminobutyric acid	D-α-Abu	1892346			天津同乐塔

25	L-天冬氨酸- ¹³ C ₃	L-Aspartic acid- ¹³ C ₃	L-Asp- ¹³ C ₃	-	¹³ C ₃ H ₈ NO ₃	137.14	天津同乐塔
26	D-天冬氨酸- ¹³ C ₃	D-Aspartic acid- ¹³ C ₃	D-Asp- ¹³ C ₃	-	¹³ C ₃ H ₈ NO ₃	92.12	天津同乐塔
27	L-甲硫氨酸- ¹³ C ₅	L-Methionine- ¹³ C ₅	L-Met- ¹³ C ₅	100108778	¹³ C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	109.13	天津同乐塔
28	D-甲硫氨酸- ¹³ C ₅	D-Methionine- ¹³ C ₅	D-Met- ¹³ C ₅	20407549	¹³ C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	109.13	天津同乐塔
29	L-色氨酸- ¹³ C ₁₁	L-Tryptophan- ¹³ C ₁₁	L-Trp- ¹³ C ₁₁	5564055	¹³ C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	115.13	天津同乐塔
30	D-色氨酸- ¹³ C ₁₁	D-Tryptophan- ¹³ C ₁₁	D-Trp- ¹³ C ₁₁	732203	¹³ C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	115.13	天津同乐塔
31	L-缬氨酸- ¹³ C ₉	L-Valine- ¹³ C ₉	L-Val- ¹³ C ₉	318738	¹³ C ₉ H ₁₉ NO ₂	134.14	天津同乐塔
32	D-缬氨酸- ¹³ C ₉	D-Valine- ¹³ C ₉	D-Val- ¹³ C ₉	72184	¹³ C ₉ H ₁₉ NO ₂	134.14	天津同乐塔
33	L-亮氨酸- ¹³ C ₁₁	L-Leucine- ¹³ C ₁₁	L-Leu- ¹³ C ₁₁	921497	¹³ C ₁₁ H ₂₁ NO ₂	151.16	上海化工研究院
34	D-亮氨酸- ¹³ C ₁₁	D-Leucine- ¹³ C ₁₁	D-Leu- ¹³ C ₁₁	614905	¹³ C ₁₁ H ₂₁ NO ₂	151.16	上海化工研究院
35	L-异亮氨酸- ¹³ C ₁₁	L-Isoleucine- ¹³ C ₁₁	L-Ile- ¹³ C ₁₁	338384	¹³ C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	135.1	天津同乐塔
36	D-异亮氨酸- ¹³ C ₁₁	D-Isoleucine- ¹³ C ₁₁	D-Ile- ¹³ C ₁₁	731255	¹³ C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	135.1	天津同乐塔
37	L-缬氨酸- ¹³ C ₉	L-Threonine- ¹³ C ₉	L-Thr- ¹³ C ₉	338692	¹³ C ₉ H ₁₉ NO ₂	134.14	天津同乐塔
38	D-缬氨酸- ¹³ C ₉	D-Threonine- ¹³ C ₉	D-Thr- ¹³ C ₉	714961	¹³ C ₉ H ₁₉ NO ₂	134.14	天津同乐塔
39	L-苏氨酸- ¹³ C ₉	L-Threonine- ¹³ C ₉	L-Thr- ¹³ C ₉	41617	¹³ C ₉ H ₁₉ NO ₂	134.14	天津同乐塔
40	D-苏氨酸- ¹³ C ₉	D-Threonine- ¹³ C ₉	D-Thr- ¹³ C ₉	26352	¹³ C ₉ H ₁₉ NO ₂	134.14	天津同乐塔
41	L-丙氨酸- ¹³ C ₃	L-Alanine- ¹³ C ₃	L-Ala- ¹³ C ₃	345252	¹³ C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津同乐塔
42	D-丙氨酸- ¹³ C ₃	D-Alanine- ¹³ C ₃	D-Ala- ¹³ C ₃	29228	¹³ C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	天津同乐塔
43	L-α-氨基正缬氨酸- ¹³ C ₁₀	L-α-Aminoisovaleric acid- ¹³ C ₁₀	L-α-AIV- ¹³ C ₁₀	81801	¹³ C ₁₀ H ₁₉ NO ₂	141.16	天津同乐塔
44	D-α-氨基正缬氨酸- ¹³ C ₁₀	D-α-Aminoisovaleric acid- ¹³ C ₁₀	D-α-AIV- ¹³ C ₁₀	71195	¹³ C ₁₀ H ₁₉ NO ₂	141.16	天津同乐塔
45	L-α-氨基丁酸- ¹³ C ₆	L-α-Aminobutyric acid- ¹³ C ₆	L-α-Abu- ¹³ C ₆	494486	¹³ C ₆ H ₁₃ NO ₂	103.12	天津同乐塔
46	D-α-氨基丁酸- ¹³ C ₆	D-α-Aminobutyric acid- ¹³ C ₆	D-α-Abu- ¹³ C ₆	1892346	¹³ C ₆ H ₁₃ NO ₂	103.12	天津同乐塔
47	L-α-氨基苯丙氨酸- ¹³ C ₁₀	L-α-Aminophenylalanine- ¹³ C ₁₀	L-α-AP- ¹³ C ₁₀	4074140	¹³ C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	185.07	天津同乐塔
48	D-α-氨基苯丙氨酸- ¹³ C ₁₀	D-α-Aminophenylalanine- ¹³ C ₁₀	D-α-AP- ¹³ C ₁₀	73913630	¹³ C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	185.07	天津同乐塔
49	L-酪氨酸- ¹³ C ₁₅	L-Tyrosine- ¹³ C ₁₅	L-Tyr- ¹³ C ₁₅	2025104	¹³ C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	175.19	天津同乐塔
50	D-酪氨酸- ¹³ C ₁₅	D-Tyrosine- ¹³ C ₁₅	D-Tyr- ¹³ C ₁₅	372754	¹³ C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	175.19	天津同乐塔
51	L-β-氨基丙氨酸- ¹³ C ₇	L-β-Aminopropionic acid- ¹³ C ₇	L-β-AP- ¹³ C ₇	16682125	¹³ C ₇ H ₁₃ NO ₂	131.13	天津同乐塔
52	D-β-氨基丙氨酸- ¹³ C ₇	D-β-Aminopropionic acid- ¹³ C ₇	D-β-AP- ¹³ C ₇	31454	¹³ C ₇ H ₁₃ NO ₂	131.13	天津同乐塔

2 仪器和设备
液相色谱-串联质谱仪: Thermo Scientific TSQ-Abitr 配置电喷雾电离源。
分析天平: 感量 0.001 g 和感量 0.0001 g。
漩涡混合器。
恒温水浴锅。
恒温振荡仪。
3 标准溶液及试剂的配制
外标标准品储备液 (2 mg/mL): 分别准确称取各氨基酸对照品 0.02 g (精确至 0.0001 g), 溶解并转移至 10 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C 避光保存, 保存期为 3 个月。
外标标准品混合液 (20 μg/mL): 精密称取上述各外标标准品储备液各 500 μL, 置于 50 mL 容量瓶中混合, 加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度, 4 °C 避光保存, 保存期为 1 个月。

稳定同位素内标标准储备液 (2 mg/mL)：分别准确称取各氨基酸稳定同位素内标 0.02 g (精确至 0.0001 g)，溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 3 个月。

稳定同位素内标混合标准储备液 (25 µg/mL)：精密吸取上述各稳定同位素内标标准储备液各 313 µL，置于 25 mL 容量瓶中混合，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 1 个月。

衍生试剂 FDAA (3 mg/mL)：准确称取 30 mg FDAA，溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入丙酮定容至刻度，于 4 °C 储存，保存期为 7 天。

10%硼基水杨酸水溶液：准确称取 2.50 g 硼基水杨酸，用一级水溶解并转移至 25 mL 容量瓶中，定容至刻度，室温保存 3 个月。

4. 氨基酸标准液衍生化步骤

精密吸取上述标准液工作溶液 50 µL 置于 1.5 mL 离心管中，加入 100 µL 衍生试剂 FDAA (1 mg/mL) 溶液和 50 µL 0.05 mol/L 三乙胺溶液，涡旋混匀，拧紧管盖并采用封口膜密封，置于 40 °C 水浴锅中反应 16 h。取出后加入 50 µL 0.1 mol/L 醋酸溶液和 150 µL 10% 乙醚水溶液，涡旋混匀后转移至进样小瓶待测定。

5. 前处理方法

5.1 生化试剂 (液体) /血清样本

准确吸取 100 µL 待测试剂血清样本，加入 10 µL 稳定同位素内标混合标准储备液 (40 µg/mL)，加入 10 µL 10%硼基水杨酸水溶液，涡旋混匀 60 s，加入 380 µL 0.1% 甲酸水，涡旋混匀后，4 °C 超声 15 min，离心 (4 °C，18 000 r/min) 15 min，取上清液 50 µL 按上述步骤进行衍生。

5.2 生化试剂 (固体) /动物组织样本

准确称取 25.0 mg (精确至 0.0001 g) 待测试剂动物组织，分别加入 10 µL 稳定同位素内标混合标准储备液 (40 µg/mL)、200 µL 0.1% 甲酸水溶液和 10 µL 10%硼基水杨酸水溶液后，加入两颗钢珠置于涡旋研磨仪研磨 3 min 后，加入 280 µL 0.1% 甲酸水，涡旋混匀后，4 °C 超声 15 min，离心 (4 °C，18 000 r/min) 15 min，取上清液 50 µL 进行衍生。

6. 色谱参考条件

色谱柱为 Phenomenex Kinetex FS (250 mm × 5 mm, 4.6 µm)，柱温为 40 °C。流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液，B 为乙腈。采用梯度洗脱程序 (0-2 min, 90%A; 2-20 min, 90%-55%A; 20-21 min, 55%-0%; 21-23 min, 0%A; 23-27 min, 90%A)，流速为 0.5 mL/min。自动进样器温度为 8 °C，进样体积为 1 µL。

7. 质谱参考条件

a) 离子化模式：电喷雾负离子电离 (ESI-)；

b) 扫描方式：多反应监测模式 (MRM)；

c) 雾化温度：500 °C；

d) 离子传输毛细管温度：500 °C；

e) 喷雾电压：4500 V；

f) 鞘气流速：12.6 L/min；

g) 辅助气流速：3.0 L/min；

h) 监测离子对和定量离子对等信息详见表 2。

表 2 质谱参数

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 V	去簇电压 V
1	Met-Ala	540.0	261.1/253.1	11.7/12.9	67
2	Met-Tyr	684.0	280.1/352.1	44.5/26.1	116
3	Met-Ser	356.2	162.0/192.0	25.7/14.9	59
4	Met-Phe	366.2	232.0/288.1	17.5/15.3	67
5	Met-Trg	425.1	274.0/381.1	15.6/10.2	78
6	Met-Iss	649.1	407.0/479.1	36.2/22.9	128
7	Met-Cys	743.2	281.1/388.1	29.4/23.5	119
8	Met-Thr	370.0	162.0/192.0	26.3/15.2	58
9	Met-Phe	416.2	265.1/371.1	24.8/13.6	65
10	Met-Glu	398.1	201.0/354.2	25.1/14.9	48
11	Met-Glu	397.1	289.0/353.0	12.9/10.2	66
12	Met-Asp	384.1	268.0/340.0	15.5/10.2	74
13	Met-Val	383.1	176.0/321.0	26.5/10.2	44
14	Met-Met	400.0	274.0/338.1	16.4/10.6	60
15	Met-Trp	455.2	264.1/376.1	12.4/15.1	73
16	Met-Val	388.0	190.7/261.1	20.9/12.0	69
17	Met-Leu	382.0	288.1/320.1	20.5/10.7	55
18	Met-Ile	382.1	263.0/320.1	10.6/10.2	67
19	Met-His	658.2	506.2/540.2	20.9/10.6	124
20	Met-Orn	635.1	274.0/483.0	28.5/20.8	185
21	Met-Cys	459.0	207.0/268.0	24.0/14.2	75
22	Met-Ala	412.0	216.0/268.1	21.0/14.0	68
23	Met-Dab	554.2	302.1/278.1	12.7/9.6	79
24	Met-Arg	456.0	262.0/286.0	25.0/15.0	78
24	Met-Cit	426.0	245.0/333.0	19.0/14.0	63
26	Met-Hyp	382.0	176.0/321.0	27.3/17.4	66
27	L-Val- ¹³ C ₆	383.1	329.1/338.1/221	5.85/5.25	70
28	L-Ala- ¹³ C ₃	413.5	178.0/542.0/167*	10.4/11.07	62
29	L-Ser- ¹³ C ₃ /N	360.5	246.1/252.0/155*	20.4/21.52	46
30	L-Phe- ¹³ C ₉	407.5	177.0/83.5/125*	27.87/13.76	52
31	L-Val- ¹³ C ₆	383.5	263.1/263.0/208*	11.87/10.27	53

4

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 V	去簇电压 V
32	L-Asp- ¹⁵ N	385.66	235.07/1270.107*	22.61/14.18	65
33	L-Asp- ¹⁵ N	387.65	235.05/4141*	23.28/13.47	60
34	L-Gln- ¹⁵ N	399.7	276.12/356.125*	16.12/11.91	58
35	L-Gln- ¹³ C ₅ /N	404.5	206.12/359.135*	22.99/13.76	59
36	L-Phe- ¹⁵ N	421.5	270.12/342.208	24.0/13	57
37	L-Arg- ¹⁵ N	429.1	203.12/271.125*	33.64/17.60	65
38	L-Trp- ¹³ C ₉ /N	468.5	266.12/316.106	12.41/25.98	64
39	L-Met- ¹⁵ N	641.5	263.08/1277.137	25.98/28.46	62
40	L-Cys- ¹⁵ N	651.2	409.137/481.208*	39.29/25.5	102

注：*“*”为定量离子。

三、测定结果

1. 检出限和定量限的测定

将不同质量浓度的对照品标准溶液注入液相色谱-质谱联用仪检测，采用信噪比法按 GB 26 对手性氨基酸的检测限与定量限 (连续分析 6 个样品) 进行检测。信噪比 (SN) 大于等于 3 时对应的质量浓度为检测限浓度，信噪比 (SN) 大于等于 10 时对应的质量浓度为定量限浓度。测试结果见表 3，分别提供检出限和定量限对应的质量浓度值。

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	信噪比 (SN)	定量限信噪比
1	Met-Ala	1.00	4.17	13.43	
2	Met-Dab	1.00	4.07	13.03	
3	Met-Thr	1.00	5.13	13.05	
4	Met-Thr	1.00	3.72	10.45	
5	Met-Ser	1.00	8.05	17.07	
6	Met-Phe	1.00	7.95	16.67	
7	Met-Phe	1.00	4.53	12.37	
8	Met-Phe	1.00	4.43	11.97	
9	Met-Arg	1.00	7.20	21.05	
10	Met-Arg	1.00	4.22	12.65	
11	Met-Tyr	1.00	8.60	22.37	
12	Met-Tyr	1.00	8.58	22.25	
13	Met-Cys	5.00	4.32	13.05	
14	Met-Cys	5.00	7.10	20.65	
15	Met-Tyr	2.50	7.68	19.97	
16	Met-Tyr	2.50	7.58	19.57	
17	Met-Phe	1.00	4.40	14.22	
18	Met-Phe	1.00	3.52	11.13	
19	Met-Glu	2.50	5.77	20.18	

6

表 4 检出限、定量限信噪比

序号	化合物	检出限/定量限 (ng/mL)	浓度 (ng/mL)	信噪比 (SN)						RSD (%)
				STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	
1	L-丙氨酸	检出限	1.0	4.55	4.35	4.65	4.45	4.35	4.15	3.97
		定量限	2.5	12.65	13.05	13.45	13.85	14.35	14.75	5.79
2	D-丙氨酸	检出限	1.0	4.45	4.55	4.65	4.85	4.95	5.15	5.54
		定量限	2.5	12.25	12.95	13.75	14.45	15.25	15.95	7.73

7

序号	名称	检出限	2.5	6.65	6.35	6.05	5.85	5.55	5.25	8.64
3	L-缬氨酸	检出限	2.5	6.65	6.35	6.05	5.85	5.55	5.25	8.64
		定量限	5.0	17.85	18.15	18.55	18.85	19.25	19.65	30.0
4	D-缬氨酸	检出限	1.0	5.45	5.75	5.65	5.35	5.45	5.55	2.66
		定量限	2.5	16.75	17.05	17.35	17.65	17.95	18.25	32.1
5	L-酪氨酸	检出限	0.5	8.45	8.65	8.35	8.15	8.05	8.15	2.72
		定量限	1.0	17.75	18.15	17.45	17.05	16.85	16.65	3.30
6	D-酪氨酸	检出限	1.0	8.35	8.45	8.55	8.75	8.85	9.05	3.05
		定量限	2.5	17.45	17.55	18.15	18.45	18.85	19.25	30.0
7	L-脯氨酸	检出限	1.0	11.95	12.15	12.45	12.75	13.05	13.35	4.24
		定量限	2.5	11.95	12.15	12.45	12.75	13.05	13.35	4.24
8	D-脯氨酸	检出限	0.5	4.75	4.85	4.95	5.15	5.25	5.45	5.21
		定量限	1.0	11.55	12.25	13.05	13.75	14.55	14.25	8.86
9	L-组氨酸	检出限	5.0	5.55	5.25	4.95	4.75	4.45	4.95	7.69
		定量限	10.0	17.05	17.35	17.65	17.95	18.25	18.55	3.15
10	D-组氨酸	检出限	2.5	6.55	6.85	6.55	6.65	6.25	6.45	3.05
		定量限	5.0	17.45	17.75	18.15	18.45	18.85	19.25	30.0
11	L-精氨酸	检出限	2.5	5.55	5.85	5.75	5.45	5.55	5.65	2.61
		定量限	5.0	17.15	17.45	17.75	18.05	18.35	18.65	3.14
12	D-精氨酸	检出限	1.0	5.45	5.55	5.65	5.85	5.95	6.15	4.58
		定量限	2.5	16.65	17.35	18.15	18.85	19.65	20.35	7.54
13	L-丙氨酸	检出限	0.5	4.75	5.15	4.85	4.65	4.35	4.65	8.35
		定量限	1.0	12.55	12.85	13.15	13.45	13.75	14.05	4.22
14	D-丙氨酸	检出限	1.0	3.75	3.85	3.95	4.15	4.25	4.45	6.49
		定量限	2.5	10.35	11.05	11.85	12.55	13.35	14.05	9.27
15	L-丝氨酸	检出限	2.5	3.85	4.05	3.75	3.55	3.25	3.95	8.84
		定量限	5.0	10.25	10.45	10.55	10.05	10.65	10.05	2.48
16	D-丝氨酸	检出限	2.5	5.35	5.55	5.65	5.25	5.05	5.45	3.91
		定量限	5.0	12.15	12.45	12.75	13.05	13.35	13.65	4.35
17	L-苏氨酸	检出限	1.0	7.75	7.45	7.65	7.85	8.15	7.95	2.78
		定量限	2.5	19.35	19.75	20.25	20.75	21.15	21.65	4.23
18	D-苏氨酸	检出限	0.5	5.95	5.55	5.75	5.25	5.85	5.05	6.37
		定量限	1.0	17.65	17.25	16.85	16.45	16.15	15.75	4.25
19	L-异亮氨酸	检出限	1.0	7.55	7.35	7.65	7.85	8.15	8.45	5.20
		定量限	2.5	18.95	19.35	19.75	20.15	20.55	20.95	3.75
20	D-异亮氨酸	检出限	1.0	5.55	5.65	5.75	5.95	6.05	6.25	4.50
		定量限	2.5	16.95	17.65	18.45	19.15	19.95	20.65	7.42
21	L-天冬氨酸	检出限	2.5	3.85	3.55	3.25	3.05	3.35	3.05	9.25
		定量限	5.0	12.95	12.45	12.05	11.55	11.15	10.75	6.27
22	D-天冬氨酸	检出限	5.0	4.25	4.25	4.35	4.45	4.65	4.75	4.71
		定量限	10.0	10.45	10.45	11.15	11.95	12.65	11.45	7.60
23	L-丙氨酸	检出限	1.0	4.95	4.65	4.35	4.15	3.85	4.55	8.22
		定量限	2.5	18.95	18.45	17.95	17.45	16.95	16.45	5.28
24	D-丙氨酸	检出限	2.5	6.85	6.95	7.05	7.25	7.35	7.55	6.28

序号	名称	检出限	5.0	18.55	19.25	20.05	20.75	21.55	22.25	6.84
25	L-谷氨酸	检出限	0.5	5.95	5.75	6.15	6.45	5.95	5.85	4.16
		定量限	1.0	20.65	20.85	20.05	20.15	20.35	20.55	1.50
26	D-谷氨酸	检出限	2.5	5.85	5.65	6.05	6.35	5.85	5.75	4.23
		定量限	5.0	20.25	20.45	19.65	19.75	19.95	20.15	1.53
27	L-谷氨酰胺	检出限	1.0	3.95	3.85	3.85	4.25	4.15	3.95	4.11
		定量限	2.5	11.15	11.45	11.85	12.25	12.65	13.05	5.99
28	D-谷氨酰胺	检出限	5.0	3.75	3.75	4.05	3.85	4.25	4.15	5.99
		定量限	10.0	12.55	12.05	11.65	11.15	10.75	10.35	7.22
29	L-蛋氨酸	检出限	2.5	4.95	4.65	4.35	4.15	3.85	4.35	8.79
		定量限	5.0	15.15	15.35	15.55	15.75	15.95	16.15	2.39
30	D-蛋氨酸	检出限	1.0	4.85	4.95	5.05	5.25	5.35	5.55	5.11
		定量限	2.5	14.75	15.45	16.25	16.95	17.75	18.45	8.41
31	L-胱氨酸	检出限	1.0	6.65	6.35	6.05	5.85	5.55	5.25	8.64
		定量限	2.5	16.25	16.05	16.15	15.75	15.95	15.75	1.29
32	D-胱氨酸	检出限	5.0	6.55	6.65	6.75	6.95	7.05	7.25	3.84
		定量限	10.0	13.85	16.55	17.35	18.05	18.85	19.55	7.88
33	L-苯丙氨酸	检出限	1.0	4.15	4.35	4.05	3.85	3.55	3.85	7.03
		定量限	2.5	15.05	14.75	14.55	14.35	14.15	13.95	2.78
34	D-苯丙氨酸	检出限	1.0	3.55	3.65	3.75	3.95	4.05	4.25	6.83
		定量限	2.5	11.75	12.45	13.25	13.95	14.75	15.45	8.03
35	L-精氨酸	检出限	1.0	7.45	7.35	7.75	7.15	7.55	7.45	2.68
		定量限	2.5	19.95	20.45	21.05	21.55	22.15	22.65	5.83
36	D-精氨酸	检出限	1.0	4.15	4.75	4.35	4.65	4.25	4.35	8.84
		定量限	2.5	12.15	12.45	12.75	13.05	13.35	13.65	4.35
37	L-亮氨酸	检出限	5.0	3.85	3.85	4.15	3.95	4.35	4.25	5.26
		定量限	10.0	10.75	10.85	11.05	11.15	11.55	11.65	2.47
38	D-亮氨酸	检出限	2.5	3.85	3.95	4.05	4.25	4.35	4.55	4.11
		定量限	5.0	10.75	11.45	12.25	12.95	13.75	14.45	5.86
39	L-色氨酸	检出限	2.5	6.05	5.75	5.45	5.25	5.05	4.85	4.60
		定量限	5.0	18.05	17.65	17.25	16.85	16.45	16.15	4.43
40	D-色氨酸	检出限	2.5	4.35	4.65	4.75	4.85	4.95	5.05	4.46
		定量限	5.0	14.65	15.35	16.05	16.75	17.45	18.15	8.69
41	L-天冬酰胺	检出限	1.0	5.65	5.35	5.05	4.85	4.65	4.45	6.09
		定量限	2.5	17.35	17.05	16.75	16.45	16.15	15.85	3.38
42	D-天冬酰胺	检出限	2.5	7.45	7.25	7.05	7.75	7.05	6.85	5.26
		定量限	5.0	18.55	18.85	19.15	19.45	19.75	20.05	3.83
43	L-谷氨酸	检出限	1.0	8.85	8.65	8.35	8.55	8.45	8.75	5.27
		定量限	2.5	21.65	22.15	22.65	23.15	23.65	24.15	4.08
44	D-谷氨酸	检出限	0.5	7.65	7.35	7.05	6.85	6.55	6.25	2.81
		定量限	1.0	24.95	25.35	25.75	26.15	26.55	26.95	4.31
45	L-赖氨酸	检出限	2.5	5.95	5.85	5.15	4.95	4.85	5.45	4.04
		定量限	5.0	21.05	21.65	22.25	22.85	23.45	24.05	5.30

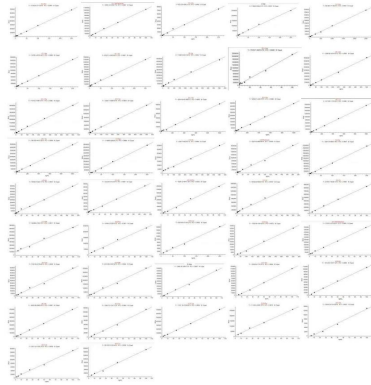
序号	名称	检出限	1.0	8.75	8.55	8.25	9.45	9.35	8.65	5.33
46	D-组氨酸	检出限	1.0	8.75	8.55	8.25	9.45	9.35	8.65	5.33
		定量限	2.5	21.25	21.75	22.25	22.75	23.25	23.75	4.16
47	L-组氨酸	检出限	1.0	3.65	3.85	3.95	3.85	3.75	4.15	4.65
		定量限	2.5	12.15	11.95	11.85	11.75	11.55	11.45	2.19
48	D-组氨酸	检出限	1.0	8.55	8.65	8.75	8.95	9.05	9.25	2.98
		定量限	2.5	20.65	21.35	22.15	22.85	23.65	24.35	6.20
49	L-酪氨酸	检出限	1.0	7.55	7.25	6.95	6.75	6.45	6.15	7.59
		定量限	2.5	19.35	19.65	20.05	20.35	20.75	21.15	3.34
50	D-酪氨酸	检出限	2.5	7.45	7.55	7.65	7.85	7.95	8.15	3.39
		定量限	5.0	18.95	19.65	20.45	21.15	21.95	22.65	6.71
51	L-半胱氨酸	检出限	2.5	4.15	4.25	3.95	3.75	3.65	3.75	7.54
		定量限	5.0	12.55	12.85	13.15	13.45	13.75	14.05	4.22
52	D-半胱氨酸	检出限	5.0	7.35	7.25	7.65	7.05	7.45	7.35	2.72
		定量限	10.0	19.55	20.05	20.55	21.05	21.55	22.05	3.12

2. 标准曲线与线性范围

26 对手性氨基酸保留时间、线性方程、相关系数、线性范围见表 5。标准曲线见图 1。

序号	衍生物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数	线性范围 (ng/mL)
1	Met-D-Ala	13.29	Y = 244152.9 - 2542.142X	0.9982	2.5-50
2	Met-D-Ala	14.9	Y = 64416.6 - 1445.737X	0.9972	2.5-50
3	Met-D-Ile	12.58	Y = 21125.6 - 306.535X	0.9975	1-20
4	Met-D-Trp	14.7	Y = 84111.1 - 1828.827X	0.9986	2.5-50
5	Met-D-Ser	10.15	Y = 86364.8 - 1904.235X	0.9952	1-20
6	Met-D-Ser	17.6	Y = 25416.6 - 26612.77X	0.9986	2.5-125
7	Met-D-Pro	13.55	Y = 8183.9 - 1022.689X	0.9998	2.5-50
8	Met-D-Pro	14.87	Y = 24447.6 - 7621.067X	0.9980	1.25-50
9	Met-D-Arg	18.06	Y = 58710.2 - 7986.037X	0.9956	2.5-50
10	Met-D-Arg	18.71	Y = 63599.8 - 18500.97X	0.9981	2.5-50
11	Met-D-Lys	19	Y = 22347.8 - 4035.947X	0.9995	2.5-50
12	Met-D-Lys	20.31	Y = 81668.8 - 11157.97X	0.9944	2.5-125
13	Met-D-Gly	18.72	Y = 152331.1 - 18199.97X	0.9936	5-100
14	Met-D-Gly	16.16	Y = 44943.1 - 6739.829X	0.9943	12.5-250
15	Met-D-Phe	21.61	Y = 12421.9 - 6516.649X	0.9988	2.5-50
16	Met-D-Phe	23.41	Y = 68348.3 - 4680.137X	0.9968	5-125
17	Met-D-Ile	17.17	Y = 2854.2 - 667.387X	0.9957	2.5-50
18	Met-D-Ile	18.76	Y = 43970.2 - 27110.257X	0.9995	2.5-125
19	Met-D-Val	7.3	Y = 2723.96 - 692.315X	0.9993	1-20
20	Met-D-Val	7.86	Y = 72161.6 - 10871.57X	0.9979	5-250
21	Met-D-Val	12.51	Y = 21290.5 - 5318.937X	0.9974	2.5-50
22	Met-D-Val	13.52	Y = 129781.1 - 14637.97X	0.9961	12.5-250

序号	衍生物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
23	Met-L-Asp	5.97	Y = 14669.3 - 2585.797X	0.9962	2.5-50
24	Met-L-Asp	5.96	Y = 49191.8 - 4446.697X	0.9996	5-125
25	Met-L-Ala	11.23	Y = 48187.7 - 8044.467X	0.9989	2.5-50
26	Met-D-Asu	12.44	Y = 60322.8 - 24322.37X	0.9983	12.5-250
27	Met-D-Met	15.23	Y = -15191.9 - 4533.467X	0.9994	5-100
28	Met-D-Met	17.12	Y = 30642.6 - 9599.747X	0.9987	



3. 方法的准确度、精密度实验

本方法选择生化试剂(固体、液体)、动物血清和动物组织样品进行验证,样本信息见表6, 分别进行0.5倍、1倍和2倍本底水平加标, 每个添加水平平行测定6次, 计算平均回收率和相对标准偏差来考察方法的准确度和精密度, 具体结果见表7。样品本底及加标谱图展示见图2

表6 生化试剂和生物样本信息

样本名	样本类型	来源
复合氨基酸粉	生化试剂	钰禾旭日
细胞培养基	生化试剂	gibco
细胞培养基	生化试剂	gibco
小鼠血清	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠肾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心

12

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	加标水平 ng/mL						回收率 %	RSD %	
			1	2	3	4	5	6			
复合氨基酸粉	L-Ala	25	79.21	82.66	79.23	78.20	79.23	80.54	79.85	50.75	1.96
		50	103.14	107.28	106.44	107.84	108.05	108.05	108.66	98.33	2.53
	L-Ile	25	88.27	90.67	87.52	86.38	84.43	84.47	85.84	108.80	2.14
		50	103.12	106.68	104.95	109.26	107.13	102.22	105.56	98.58	2.27
	L-Ser	25	72.15	74.85	72.69	71.78	72.71	72.69	72.69	105.51	2.22
		50	96.76	99.07	96.35	97.14	97.14	97.14	97.14	105.51	2.22
	L-Pro	25	32.54	32.54	32.54	32.54	32.54	32.54	32.54	100.00	4.71
		50	72.68	72.68	72.68	72.68	72.68	72.68	72.68	100.00	5.44
	L-Arg	25	156.63	156.63	156.63	156.63	156.63	156.63	156.63	100.00	3.09
		50	67.79	67.79	67.79	67.79	67.79	67.79	67.79	100.00	3.09
	L-Syn	25	77.53	79.76	79.27	79.28	79.31	79.31	78.56	97.07	1.33
		50	157.12	162.56	162.56	162.56	162.56	162.56	162.56	100.00	1.82
L-Cys	25	12.89	12.67	11.13	12.67	12.67	12.67	12.67	98.40	2.93	
	50	25.17	24.81	24.92	24.92	24.92	24.92	24.92	97.79	2.91	
L-Trp	25	44.10	45.99	46.69	45.67	46.67	47.41	47.04	99.07	2.65	
	50	24.20	28.70	25.29	23.11	26.29	24.41	23.33	94.05	7.53	

14

小鼠肾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心
------	------	-------------

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	加标水平 ng/mL						回收率 %	RSD %	
			1	2	3	4	5	6			
L-Ile	75.33	25	65.82	64.75	67.82	63.92	63.29	62.99	64.68	101.74	2.71
		50	126.61	124.70	127.54	124.03	123.13	125.61	97.66	1.39	
		100	257.13	257.78	257.86	257.82	257.92	257.92	99.08	1.09	
L-Ala	26.70	25	40.11	40.60	38.79	41.20	39.90	41.16	40.28	100.00	2.52
		50	52.90	51.75	50.76	52.44	51.69	53.37	52.05	100.00	1.66
		100	77.23	77.51	77.06	77.24	76.69	76.43	77.03	101.02	0.52
L-Gln	ND	25	22.38	23.94	22.91	23.45	22.81	22.14	22.94	91.49	2.91
		50	44.26	46.46	45.84	45.78	47.01	46.51	45.98	99.16	2.08
		100	73.38	67.20	64.03	63.16	65.86	68.22	67.31	91.97	4.94
L-Arg	40.86	25	48.52	47.14	46.87	47.22	47.15	47.14	47.14	100.00	1.85
		50	96.99	97.14	97.14	97.14	97.14	97.14	97.14	100.00	1.85
		100	193.97	193.97	193.97	193.97	193.97	193.97	193.97	100.00	1.85
L-Ser	ND	25	21.69	26.04	25.28	25.57	28.57	28.57	25.54	98.53	8.42
		50	51.70	54.21	56.97	51.30	49.34	53.39	52.82	91.67	5.62
		100	125.18	128.86	128.86	128.86	128.86	128.86	128.86	100.00	5.66
L-Met	0.20	25	24.83	27.85	28.72	29.37	27.94	26.23	27.34	101.75	6.10
		50	54.45	52.25	51.07	51.81	51.81	51.81	51.81	101.58	3.53
		100	124.47	124.47	124.47	124.47	124.47	124.47	124.47	100.00	2.11
L-Trp	0.21	25	43.99	46.55	46.34	46.34	46.34	46.34	46.34	100.00	2.11
		50	87.98	87.98	87.98	87.98	87.98	87.98	87.98	100.00	2.11
		100	175.96	175.96	175.96	175.96	175.96	175.96	175.96	100.00	2.11
L-Met	123.11	25	216.93	214.39	219.12	229.55	216.85	221.29	218.19	91.63	1.19
		50	433.86	428.78	438.24	459.10	433.70	442.58	436.38	100.00	1.19
		100	867.72	857.56	876.48	918.20	867.40	885.16	872.76	100.00	1.19

15

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实验组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD %
			1	2	3	4	5	6		
L4m	ND	50	107.77	108.91	107.07	109.52	103.16	206.53	203.28	1.26
		100	203.64	199.01	199.07	199.52	201.06	203.14	188.82	0.30
		150	244.96	243.07	241.98	238.41	240.06	243.04	241.51	0.03
		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	0.03
		29.31	29.31	29.31	29.31	29.31	29.31	29.31	29.31	0.02
L4h	ND	50	59.97	58.52	61.44	58.11	60.21	56.01	58.69	10.00
		123	39.20	36.61	40.54	38.11	40.11	40.11	40.11	0.06
		25	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
L4ls	ND	50	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	1.14
		123	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	0.02
		25	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
L4om	ND	50	27.82	24.22	28.00	15.73	15.61	15.50	14.85	103.84
		123	45.33	46.45	45.64	46.56	47.47	45.75	46.20	0.08
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
L4kv	ND	50	48.02	45.88	48.42	44.60	44.88	48.51	46.03	91.22
		123	13.86	12.64	12.47	13.57	13.46	13.87	13.87	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
L4od	ND	50	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	0.02
		123	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	0.02
		25	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	16.52	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
L4ob	ND	50	24.12	21.97	23.13	21.48	21.43	22.37	21.23	90.31
		123	25	25	25	25	25	25	25	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
L4op	ND	50	31.06	49.30	47.79	52.93	41.90	47.66	48.51	90.31
		123	50	50	50	50	50	50	50	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02

18

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实验组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD %
			1	2	3	4	5	6		
D4m	ND	50	37.66	32.45	27.96	35.42	25.64	25.64	32.46	31.47
		100	43.95	47.36	44.05	46.00	44.80	44.86	45.20	9.05
		150	13.44	11.45	13.96	11.83	12.97	13.88	12.92	9.70
		17.5	23.02	22.60	22.14	23.67	23.41	23.26	23.26	0.85
		29.31	44.85	44.47	45.04	43.07	45.84	47.47	45.06	9.38
D4h	ND	50	12.88	12.00	12.08	12.87	12.51	12.56	12.33	9.03
		100	21.72	22.36	20.11	23.66	23.67	23.95	23.01	8.81
		150	16.62	15.23	14.92	15.74	15.77	15.74	16.44	9.23
		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	0.02
		29.31	25.96	25.39	24.97	26.72	26.72	26.72	26.72	0.02
D4ls	ND	50	40.30	48.30	12.17	49.67	44.96	51.84	47.62	40.68
		123	12.14	12.17	12.17	11.93	11.27	12.32	12.01	103.23
		25	25	25	25	25	25	25	25	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4om	ND	50	49.87	49.87	49.87	49.87	49.87	49.87	49.87	0.06
		123	23.28	23.28	23.28	23.28	23.28	23.28	23.28	0.06
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4kv	ND	50	35.41	33.33	38.83	31.33	37.12	31.71	35.66	93.17
		123	10.86	9.88	10.86	9.88	10.86	9.88	10.86	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4od	ND	50	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		123	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4ob	ND	50	12.89	11.24	11.45	11.66	11.67	11.67	11.56	93.09
		123	25	25	25	25	25	25	25	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4op	ND	50	24.66	25.70	22.44	22.63	25.67	25.70	25.24	90.29
		123	50	50	50	50	50	50	50	0.02
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02

18

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实验组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD %
			1	2	3	4	5	6		
D4m	ND	50	45.41	48.93	47.04	45.94	49.29	45.11	46.93	59.23
		123	11.00	12.86	12.56	11.33	12.06	12.29	12.07	94.07
		25	25.04	24.44	23.24	26.78	23.33	26.41	23.37	94.62
		17.5	46.18	46.12	47.89	45.98	48.22	45.91	46.62	4.90
		29.31	35.97	36.77	34.90	37.05	35.55	36.56	35.84	90.75
D4h	ND	50	22.15	26.20	27.88	28.01	26.84	27.41	27.53	93.85
		123	50	50.00	55.16	52.79	55.25	51.78	51.64	53.74
		25	12.89	12.89	12.89	12.89	12.89	12.89	12.89	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4ls	ND	50	21.20	23.95	22.16	21.98	22.39	23.47	22.54	90.64
		123	18.83	17.12	17.66	17.01	17.32	17.07	17.38	93.36
		25	30.90	28.88	28.43	28.61	26.30	28.37	28.63	98.38
		17.5	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	0.02
		29.31	32.77	33.06	32.77	33.06	32.77	33.06	32.77	0.02
D4om	ND	50	25.81	25.00	24.16	24.64	24.45	24.85	25.09	92.28
		123	40.49	48.57	47.68	45.26	49.88	47.67	47.04	94.40
		25	12.89	11.78	12.68	11.37	11.25	12.25	12.09	93.00
		27.73	27.31	26.07	27.78	27.87	26.80	27.68	27.68	106.46
		50	46.02	46.02	47.77	47.57	47.13	47.22	46.59	1.34
D4kv	ND	50	27.75	26.06	25.40	26.80	24.19	26.18	26.06	100.21
		123	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	0.02
		25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02
D4ob	ND	50	23.22	22.27	23.07	23.03	26.54	23.70	25.14	103.52
		123	44.36	44.37	48.50	48.80	49.20	49.07	47.48	90.96
		25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.02
		27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	27.73	0.02
		50	50	50	50	50	50	50	50	0.02

19

样本类型	化合物	标底值 ug/ml	回收率 %	实验室 ug/ml						平均值 ug/ml	RSD 相对标准偏差 %		
				1	2	3	4	5	6				
DSepp	ND	20000	152.2	235.0	135.6	248.8	138.9	11.9	11.6	12.1	10.52	5.35	
		5000	25	44.00	24.56	24.20	25.30	22.41	20.10	15.54	45.64	95.91	8.27
		1000	12.5	11.07	11.03	11.96	11.36	12.55	11.68	12.07	12.15	92.35	7.08
DCit	ND	20000	50	42.12	40.49	50.83	49.57	45.83	47.76	47.53	49.03	6.56	
		5000	25	23.78	23.02	22.68	22.30	22.33	22.71	22.52	22.71	90.21	3.11
		1000	12.5	11.89	11.98	11.92	11.82	12.53	12.27	12.27	12.53	90.31	3.06
LebA	26531.07	20000	86645.43	88257.23	88445.78	86631.62	88065.25	86942.20	86822.60	86822.60	86822.60	0.00	1.13
		5000	4038.08	40269.23	40827.22	40104.65	40693.09	40379.05	40840.70	40840.70	40380.14	0.00	1.14
		2000	10736.30	97880.53	10042.30	100651.65	97641.02	90289.54	99066.26	10811.56	10811.56	0.00	1.14
LeB	7882.99	20000	133128.55	12932.90	13065.72	12845.51	12583.83	13125.54	12984.29	12704.27	12704.27	0.00	4.06
		5000	17330.10	17418.73	177120.76	177120.76	177000.64	17815.66	17815.66	171697.66	171697.66	91.03	1.26
		1000	15840.03	15863.94	159721.29	15370.45	144272.81	142833.56	15167.35	15167.35	15093.80	103.05	2.29
LeS	97885.18	20000	194832.26	208759.00	195495.00	195555.00	205035.00	205221.00	198951.00	198951.00	198951.00	0.00	2.29
		5000	38966.45	39171.80	39171.80	39171.80	39171.80	39171.80	39171.80	39171.80	39171.80	100.00	0.00
		1000	8207.65	8061.40	8234.10	80249.90	80929.25	80851.40	80826.68	80101.02	80101.02	0.00	2.29
LeB	6722.46	20000	17278.79	17344.07	17278.69	17273.52	17241.85	17099.54	17099.54	17099.54	17099.54	0.00	1.49
		5000	10757.03	17880.63	16673.07	17732.81	18242.55	17966.61	17800.53	17800.53	100.09	5.33	
		1000	34987.93	34201.90	34330.95	34247.29	34248.88	34264.77	34319.24	10242.02	10242.02	0.40	
LeW	24080.99	20000	44683.12	44682.98	44709.83	44689.74	44580.66	44616.24	44736.05	44736.05	101.26	0.41	
		5000	75261.93	75108.12	75159.65	74888.83	74983.85	75079.73	74869.27	74869.27	100.05	0.37	
		1000	16298.17	17847.17	17244.17	18840.53	16992.56	17311.23	17622.51	9548.26	9548.26	0.00	2.36

20

样本类型	化合物	标底值 ug/ml	回收率 %	实验室 ug/ml						平均值 ug/ml	RSD 相对标准偏差 %	
				1	2	3	4	5	6			
LeA	ND	20000	173290.12	166845.73	167820.82	173888.43	172542.07	168552.86	167820.82	167820.82	0.00	1.81
		5000	44592.26	44988.80	44546.69	44658.81	44692.02	44699.11	44699.78	44699.78	90.00	1.19
		1000	55509.98	56142.10	56969.42	55697.72	57856.04	56212.12	56386.57	56386.57	99.92	1.10
LeV	ND	20000	86735.88	86685.80	87321.70	87825.90	88167.30	88466.86	87215.70	87215.70	100.00	2.19
		5000	16079.00	16000.00	16079.00	16079.00	16079.00	16079.00	16079.00	16079.00	100.00	1.17
		1000	20000	36492.52	36525.11	36779.64	36799.96	36888.96	36575.13	36528.96	36528.96	100.04
LeW	6119.49	20000	79826.48	79823.82	79682.81	79511.15	79298.03	79268.28	79423.50	79423.50	91.48	0.29
		5000	15000	15000	15000	15000	15000	15000	15000	15000	100.00	0.00
		1000	6702.05	67481.73	12784.82	12484.81	12484.81	12484.81	12484.81	12484.81	94.27	1.31
LeI	2591.30	20000	30045.06	33452.87	34382.25	33482.25	34178.47	34649.33	34405.99	34405.99	91.22	1.89
		5000	42914.56	45424.54	4498.72	43965.03	43833.98	43989.39	44693.11	44693.11	100.00	0.85
		1000	16589.65	16781.51	15974.84	16748.84	16748.84	16748.84	16748.84	16748.84	100.00	0.85
LeH	11268.53	20000	23124.46	22991.35	23141.12	23141.12	23141.12	23141.12	23141.12	23141.12	100.00	0.85
		5000	31351.48	30543.13	30979.17	31316.64	30979.17	31316.64	30979.17	30979.17	99.49	2.29
		1000	72502.23	72502.23	72502.23	72502.23	72502.23	72502.23	72502.23	72502.23	100.00	0.85
LeM	3169.78	20000	14808.41	15313.03	15313.03	15313.03	15313.03	15313.03	15313.03	15313.03	100.00	0.85
		5000	6331.31	5704.28	5704.28	5704.28	5704.28	5704.28	5704.28	5704.28	100.00	0.85
		1000	91.41	90.82	93.16	92.41	91.41	91.41	92.41	92.41	92.41	100.00
LeN	38.80	2000	147.53	147.16	147.64	148.14	147.53	147.53	147.53	147.53	100.00	3.76
		500	286.36	282.86	282.49	282.18	282.18	282.18	282.18	282.18	100.00	3.76
		100	394.88	394.95	400.76	393.16	396.06	403.21	398.53	398.53	100.20	1.57
LeV	181.92	200	699.44	683.87	688.58	697.13	697.13	697.13	697.13	697.13	100.00	0.92

22

样本类型	化合物	标底值 ug/ml	回收率 %	实验室 ug/ml						平均值 ug/ml	RSD 相对标准偏差 %	
				1	2	3	4	5	6			
LeC	ND	20000	22724.01	22598.24	22447.08	22388.90	22592.11	23210.97	22610.19	22610.19	90.96	1.21
		5000	31688.11	32145.12	31762.47	31762.47	32167.45	32167.45	31984.18	31984.18	95.70	0.82
		1000	8311.35	8372.22	8373.37	8353.18	8664.79	8571.38	8561.43	8629.09	8629.09	99.97
LeS	6782.1	20000	14685.22	15121.90	14743.30	14685.22	15121.90	14685.22	14685.22	14685.22	100.00	0.07
		5000	3682.65	3682.65	3682.65	3682.65	3682.65	3682.65	3682.65	3682.65	100.00	0.07
		1000	15848.53	16033.00	15926.90	15704.83	15966.67	15466.80	15721.95	15721.95	107.71	1.69
LeV	10382.39	20000	20480.97	207425.96	20987.30	20764.66	20541.80	20617.85	20637.61	20637.61	100.00	0.07
		5000	31644.57	30617.40	30414.51	31044.44	31080.60	30793.06	30787.15	30787.15	105.24	1.61
		1000	15828.37	155638.30	152451.01	155933.93	157573.70	152844.79	15444.02	10327.16	10327.16	0.00
LeW	105278.43	20000	21096.32	21084.03	22085.90	21780.24	21074.23	21154.89	21400.39	21400.39	109.44	2.78
		5000	50128.99	50130.38	50347.88	50098.25	50988.25	50160.15	50250.98	50250.98	98.07	1.26
		1000	3291.49	33193.90	33677.22	32845.44	33878.39	3299.98	3293.07	3293.07	91.02	1.29
LeI	2400.00	20000	30395.42	30395.42	30395.42	30395.42	30395.42	30395.42	30395.42	30395.42	100.00	0.07
		5000	7617.88	7617.88	7617.88	7617.88	7617.88	7617.88	7617.88	7617.88	100.00	0.07
		1000	24296.54	24244.59	24268.80	24266.71	24261.51	24267.23	24261.57	24261.57	95.85	2.03
LeC	1770.81	20000	67744.06	65834.01	65798.39	65633.67	65796.96	65844.04	65844.04	65844.04	97.21	1.00
		5000	4003.85	3921.91	3921.91	3921.91	3921.91	3921.91	3921.91	3921.91	100.00	0.00
		1000	20692.10	20692.10	20692.10	20692.10	20692.10	20692.10	20692.10	20692.10	100.00	0.00
LeW	6691.18	20000	76703.76	76201.89	76201.89	76201.89	76201.89	76201.89	76201.89	76201.89	100.00	0.00
		5000	18776.13	18776.13	18776.13	18776.13	18776.13	18776.13	18776.13	18776.13	100.00	0.00
		1000	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	100.00	0.00
LeM	6691.18	20000	8202.70	8202.70	8202.70	8202.70	8202.70	8202.70	8202.70	8202.70	100.00	0.00
		5000	24242.92	24242.92	24242.92	24242.92	24242.92	24242.92	24242.92	24242.92	100.00	0.00
		1000	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	6691.18	100.00	0.00

21

样品类型	化合物	本底值 ug/mL	检测水平 ug/mL	实测值 ug/mL						平均值 ug/mL	RSD 相对标准偏差 %
				1	2	3	4	5	6		
				1.54	2.5	3.8	4.41	4.59	5.05		
Da-lys	100	124.53	127.41	121.39	128.19	123.59	129.44	124.26	126.61	100.04	2.33
	200	220.33	221.44	228.26	226.53	228.13	229.77	229.99	229.89	100.04	1.21
Da-cys	5	4.85	4.56	4.56	4.88	4.59	5.07	4.58	4.81	96.07	4.88
	10	9.71	10.09	9.66	10.30	10.03	10.77	10.07	10.07	94.83	5.86
Da-tyr	5	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	100.00	0.00
	10	10.18	10.18	10.18	10.18	10.18	10.18	10.18	10.18	100.00	0.00
Da-asp	20	66.03	65.73	65.12	65.84	65.87	65.22	65.84	65.87	100.00	0.07
	50	99.71	98.84	98.56	101.02	101.36	97.41	99.13	99.13	104.65	1.94
Da-ala	100	149.04	132.76	131.75	130.32	147.87	154.38	149.69	149.69	102.02	2.52
	2	1.56	1.82	1.82	1.84	2.00	2.08	1.93	1.93	97.81	5.86
Da-thr	5	5.09	4.83	4.82	4.86	4.89	4.97	4.93	4.93	98.29	1.91
	10	9.66	9.84	10.43	10.49	9.12	10.46	10.00	10.00	97.13	5.88
Da-ile	5	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	100.00	0.00
	10	10.18	9.77	9.44	9.55	10.11	10.13	9.73	9.73	95.86	5.88
Da-val	2	1.90	1.90	1.85	2.09	2.02	1.82	1.84	1.87	98.77	5.33
	5	4.86	4.93	5.03	5.10	4.98	4.95	4.97	4.97	97.97	1.05
Da-ser	10	9.68	9.13	9.93	10.15	9.81	9.38	9.64	9.64	97.97	3.94
	2	1.83	1.91	2.00	1.94	1.96	2.04	1.95	1.95	98.63	3.76
Da-met	5	4.82	4.87	4.89	4.81	4.85	4.96	4.87	4.87	97.14	1.16

样品类型	化合物	本底值 ug/mL	检测水平 ug/mL	实测值 ug/mL						平均值 ug/mL	RSD 相对标准偏差 %
				1	2	3	4	5	6		
				2.10	1.3	2.10	1.8	5.86	5		
Da-his	100	104.27	104.44	104.27	104.47	9.83	97.02	104.27	104.27	100.00	0.00
	200	208.54	208.88	209.29	209.73	357.13	366.62	353.32	366.62	98.84	1.54
L-ala	500	724.70	724.70	724.70	724.70	438.58	435.35	433.00	433.00	98.31	0.76
	5000	7247.00	7247.00	7247.00	7247.00	729.83	724.55	724.18	724.18	98.05	0.99
L-thr	10000	15793.62	15793.62	15793.62	15793.62	15793.62	15793.62	15793.62	15793.62	100.00	0.00
	100000	157936.2	157936.2	157936.2	157936.2	157936.2	157936.2	157936.2	157936.2	100.00	0.00
L-lys	20000	34769.37	34769.37	34769.37	34769.37	34769.37	34769.37	34769.37	34769.37	100.00	0.00
	200000	347693.7	347693.7	347693.7	347693.7	347693.7	347693.7	347693.7	347693.7	100.00	0.00
L-ser	20000	7439.26	7439.26	7439.26	7439.26	7439.26	7439.26	7439.26	7439.26	100.00	0.00
	200000	74392.6	74392.6	74392.6	74392.6	74392.6	74392.6	74392.6	74392.6	100.00	0.00
L-tyr	100000	15942.26	15942.26	15942.26	15942.26	15942.26	15942.26	15942.26	15942.26	100.00	0.00
	200000	69665.94	69665.94	69665.94	69665.94	69665.94	69665.94	69665.94	69665.94	100.00	0.00

样品类型	化合物	本底值 ug/mL	检测水平 ug/mL	实测值 ug/mL						平均值 ug/mL	RSD 相对标准偏差 %
				1	2	3	4	5	6		
				10.01	9.23	10.02	9.77	10.22	9.84		
Da-met	5	4.82	4.07	4.01	5.03	4.86	4.85	4.51	4.86	94.44	1.01
	10	9.58	10.02	10.03	10.24	10.32	10.51	10.51	10.51	95.05	1.04
Da-tyr	5	4.89	4.89	5.02	5.10	4.98	5.00	4.98	4.98	98.90	1.02
	10	10.27	9.54	9.80	9.61	10.15	9.44	9.80	9.80	100.00	0.00
Da-val	20	50.64	53.26	50.65	56.42	54.58	52.38	53.89	52.27	42.43	
	50	82.11	82.11	82.11	82.11	81.05	81.12	82.06	82.06	98.61	0.79
Da-tyr	2	2.08	1.83	1.97	1.85	1.93	2.02	1.93	1.93	98.25	4.98
	5	4.98	5.05	4.93	4.81	4.99	4.99	4.95	4.95	97.95	1.08
Da-tyr	10	9.97	9.98	10.08	10.08	9.98	9.98	9.98	9.98	100.00	0.00
	20	19.94	19.94	19.94	19.94	19.94	19.94	19.94	19.94	100.00	0.00
Da-tyr	50	48.3	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	100.00	0.00
	100	96.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	100.00	0.00
Da-tyr	200	193.2	219.2	219.2	219.2	219.2	219.2	219.2	219.2	100.00	0.00
	500	483.0	548.0	548.0	548.0	548.0	548.0	548.0	548.0	100.00	0.00
Da-tyr	1000	966.0	1096.0	1096.0	1096.0	1096.0	1096.0	1096.0	1096.0	100.00	0.00
	2000	1932.0	2192.0	2192.0	2192.0	2192.0	2192.0	2192.0	2192.0	100.00	0.00
Da-tyr	5000	4830.0	5480.0	5480.0	5480.0	5480.0	5480.0	5480.0	5480.0	100.00	0.00
	10000	9660.0	10960.0	10960.0	10960.0	10960.0	10960.0	10960.0	10960.0	100.00	0.00
Da-tyr	20000	19320.0	21920.0	21920.0	21920.0	21920.0	21920.0	21920.0	21920.0	100.00	0.00
	50000	48300.0	54800.0	54800.0	54800.0	54800.0	54800.0	54800.0	54800.0	100.00	0.00
Da-tyr	100000	96600.0	109600.0	109600.0	109600.0	109600.0	109600.0	109600.0	109600.0	100.00	0.00
	200000	193200.0	219200.0	219200.0	219200.0	219200.0	219200.0	219200.0	219200.0	100.00	0.00

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %
			1	2	3	4	5	6		
LeAm	LeAm	1000	308.05	306.69	306.80	315.34	306.63	308.54	323.27	9.70
		2000	616.10	613.38	613.60	620.68	616.26	617.08	636.54	9.70
		3000	924.15	920.07	920.40	927.02	924.39	925.62	944.31	9.70
		4000	1232.20	1227.10	1227.60	1234.22	1231.53	1228.26	1245.42	9.70
		5000	1540.25	1534.12	1534.80	1541.42	1538.73	1540.06	1551.56	9.70
LeMn	LeMn	1000	103.15	102.60	102.70	103.30	102.95	103.15	103.75	9.70
		2000	206.30	205.20	205.40	206.60	206.10	206.30	207.50	9.70
		3000	309.45	308.10	308.10	309.90	309.15	309.45	311.25	9.70
		4000	412.60	411.10	411.10	412.90	412.15	412.60	414.40	9.70
		5000	515.75	514.10	514.10	515.90	515.15	515.75	517.55	9.70

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %
			1	2	3	4	5	6		
DeAp	DeAp	10	9.60	9.67	9.89	9.84	9.76	9.10	9.64	9.27
		2	19.20	19.34	19.78	19.68	19.52	18.20	19.28	9.27
		5	48.00	48.35	49.47	49.20	48.80	45.50	48.72	9.27
		10	96.00	96.70	98.94	98.40	97.60	91.00	96.44	9.27
		20	192.00	193.40	197.88	196.80	195.20	182.00	192.88	9.27
DeAm	DeAm	1000	909.34	907.55	925.80	924.00	912.30	888.00	909.36	10.58
		2000	1818.68	1815.10	1851.60	1848.00	1824.60	1776.00	1818.72	10.58
		3000	2728.02	2722.65	2787.90	2784.00	2760.90	2664.00	2728.02	10.58
		4000	3637.36	3632.10	3691.80	3688.00	3664.50	3528.00	3637.36	10.58
		5000	4546.70	4541.50	4591.20	4588.00	4563.75	4416.00	4546.70	10.58

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %
			1	2	3	4	5	6		
LeAm	LeAm	10000	4656.93	4653.29	4713.09	4710.44	4703.54	4655.93	4703.10	9.26
		20000	9313.86	9306.58	9426.18	9418.88	9407.08	9311.86	9306.22	9.26
		30000	13970.79	13964.87	14139.27	14136.32	14133.42	13975.79	13970.79	9.26
		40000	18627.72	18623.80	18801.66	18798.71	18795.81	18630.72	18627.72	9.26
		50000	23284.65	23280.73	23458.59	23455.64	23452.74	23287.65	23284.65	9.26
LeMn	LeMn	10000	1494.83	1493.98	1508.88	1508.03	1507.18	1494.83	1494.83	0.91
		20000	2989.66	2987.96	3017.76	3017.01	3016.26	2989.66	2989.66	0.91
		30000	4484.49	4483.74	4513.54	4512.79	4512.04	4484.49	4484.49	0.91
		40000	5979.32	5978.57	6008.37	6007.62	6006.87	5979.32	5979.32	0.91
		50000	7474.15	7473.40	7503.20	7502.45	7501.70	7474.15	7474.15	0.91
LeUp	LeUp	10000	3784.09	3783.24	3808.14	3807.29	3806.54	3784.09	3784.09	2.45
		20000	7568.18	7567.33	7592.28	7591.43	7590.68	7568.18	7568.18	2.45
		30000	11352.27	11351.42	11376.37	11375.52	11374.77	11352.27	11352.27	2.45
		40000	15136.36	15135.51	15160.46	15159.61	15158.86	15136.36	15136.36	2.45
		50000	18920.45	18919.60	18944.55	18943.70	18942.95	18920.45	18920.45	2.45

样本类型	化合物	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %
			1	2	3	4	5	6		
DeAp	DeAp	100	129.77	129.77	131.65	131.65	131.65	129.77	129.77	2.83
		200	259.54	259.54	263.30	263.30	263.30	259.54	259.54	2.83
		300	389.31	389.31	395.95	395.95	395.95	389.31	389.31	2.83
		400	519.08	519.08	525.72	525.72	525.72	519.08	519.08	2.83
		500	648.85	648.85	655.49	655.49	655.49	648.85	648.85	2.83
DeAm	DeAm	100	263.30	263.30	263.30	263.30	263.30	263.30	263.30	4.08
		200	526.60	526.60	526.60	526.60	526.60	526.60	526.60	4.08
		300	789.90	789.90	789.90	789.90	789.90	789.90	789.90	4.08
		400	1053.20	1053.20	1053.20	1053.20	1053.20	1053.20	1053.20	4.08
		500	1316.50	1316.50	1316.50	1316.50	1316.50	1316.50	1316.50	4.08

样本名称	化合物	分子量 g/mol	实验室 ug/ml						平均 ug/ml	RSD %																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
			2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
			1	2	3	4	5	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Daba	ND	200	218.50	216.44	229.32	233.86	240.34	246.67	254.02	261.34	268.66	276.00	283.32	290.64	297.96	305.28	312.60	320.00	327.32	334.64	342.00	349.32	356.64	364.00	371.32	378.64	386.00	393.32	400.64	408.00	415.32	422.64	430.00	437.32	444.64	452.00	459.32	466.64	474.00	481.32	488.64	496.00	503.32	510.64	518.00	525.32	532.64	540.00	547.32	554.64	562.00	569.32	576.64	584.00	591.32	598.64	606.00	613.32	620.64	628.00	635.32	642.64	650.00	657.32	664.64	672.00	679.32	686.64	694.00	701.32	708.64	716.00	723.32	730.64	738.00	745.32	752.64	760.00	767.32	774.64	782.00	789.32	796.64	804.00	811.32	818.64	826.00	833.32	840.64	848.00	855.32	862.64	870.00	877.32	884.64	892.00	899.32	906.64	914.00	921.32	928.64	936.00	943.32	950.64	958.00	965.32	972.64	980.00	987.32	994.64	1002.00	1009.32	1016.64	1024.00	1031.32	1038.64	1046.00	1053.32	1060.64	1068.00	1075.32	1082.64	1090.00	1097.32	1104.64	1112.00	1119.32	1126.64	1134.00	1141.32	1148.64	1156.00	1163.32	1170.64	1178.00	1185.32	1192.64	1200.00	1207.32	1214.64	1222.00	1229.32	1236.64	1244.00	1251.32	1258.64	1266.00	1273.32	1280.64	1288.00	1295.32	1302.64	1310.00	1317.32	1324.64	1332.00	1339.32	1346.64	1354.00	1361.32	1368.64	1376.00	1383.32	1390.64	1398.00	1405.32	1412.64	1420.00	1427.32	1434.64	1442.00	1449.32	1456.64	1464.00	1471.32	1478.64	1486.00	1493.32	1500.64	1508.00	1515.32	1522.64	1530.00	1537.32	1544.64	1552.00	1559.32	1566.64	1574.00	1581.32	1588.64	1596.00	1603.32	1610.64	1618.00	1625.32	1632.64	1640.00	1647.32	1654.64	1662.00	1669.32	1676.64	1684.00	1691.32	1698.64	1706.00	1713.32	1720.64	1728.00	1735.32	1742.64	1750.00	1757.32	1764.64	1772.00	1779.32	1786.64	1794.00	1801.32	1808.64	1816.00	1823.32	1830.64	1838.00	1845.32	1852.64	1860.00	1867.32	1874.64	1882.00	1889.32	1896.64	1904.00	1911.32	1918.64	1926.00	1933.32	1940.64	1948.00	1955.32	1962.64	1970.00	1977.32	1984.64	1992.00	1999.32	2006.64	2014.00	2021.32	2028.64	2036.00	2043.32	2050.64	2058.00	2065.32	2072.64	2080.00	2087.32	2094.64	2102.00	2109.32	2116.64	2124.00	2131.32	2138.64	2146.00	2153.32	2160.64	2168.00	2175.32	2182.64	2190.00	2197.32	2204.64	2212.00	2219.32	2226.64	2234.00	2241.32	2248.64	2256.00	2263.32	2270.64	2278.00	2285.32	2292.64	2300.00	2307.32	2314.64	2322.00	2329.32	2336.64	2344.00	2351.32	2358.64	2366.00	2373.32	2380.64	2388.00	2395.32	2402.64	2410.00	2417.32	2424.64	2432.00	2439.32	2446.64	2454.00	2461.32	2468.64	2476.00	2483.32	2490.64	2498.00	2505.32	2512.64	2520.00	2527.32	2534.64	2542.00	2549.32	2556.64	2564.00	2571.32	2578.64	2586.00	2593.32	2600.64	2608.00	2615.32	2622.64	2630.00	2637.32	2644.64	2652.00	2659.32	2666.64	2674.00	2681.32	2688.64	2696.00	2703.32	2710.64	2718.00	2725.32	2732.64	2740.00	2747.32	2754.64	2762.00	2769.32	2776.64	2784.00	2791.32	2798.64	2806.00	2813.32	2820.64	2828.00	2835.32	2842.64	2850.00	2857.32	2864.64	2872.00	2879.32	2886.64	2894.00	2901.32	2908.64	2916.00	2923.32	2930.64	2938.00	2945.32	2952.64	2960.00	2967.32	2974.64	2982.00	2989.32	2996.64	3004.00	3011.32	3018.64	3026.00	3033.32	3040.64	3048.00	3055.32	3062.64	3070.00	3077.32	3084.64	3092.00	3099.32	3106.64	3114.00	3121.32	3128.64	3136.00	3143.32	3150.64	3158.00	3165.32	3172.64	3180.00	3187.32	3194.64	3202.00	3209.32	3216.64	3224.00	3231.32	3238.64	3246.00	3253.32	3260.64	3268.00	3275.32	3282.64	3290.00	3297.32	3304.64	3312.00	3319.32	3326.64	3334.00	3341.32	3348.64	3356.00	3363.32	3370.64	3378.00	3385.32	3392.64	3400.00	3407.32	3414.64	3422.00	3429.32	3436.64	3444.00	3451.32	3458.64	3466.00	3473.32	3480.64	3488.00	3495.32	3502.64	3510.00	3517.32	3524.64	3532.00	3539.32	3546.64	3554.00	3561.32	3568.64	3576.00	3583.32	3590.64	3598.00	3605.32	3612.64	3620.00	3627.32	3634.64	3642.00	3649.32	3656.64	3664.00	3671.32	3678.64	3686.00	3693.32	3700.64	3708.00	3715.32	3722.64	3730.00	3737.32	3744.64	3752.00	3759.32	3766.64	3774.00	3781.32	3788.64	3796.00	3803.32	3810.64	3818.00	3825.32	3832.64	3840.00	3847.32	3854.64	3862.00	3869.32	3876.64	3884.00	3891.32	3898.64	3906.00	3913.32	3920.64	3928.00	3935.32	3942.64	3950.00	3957.32	3964.64	3972.00	3979.32	3986.64	3994.00	4001.32	4008.64	4016.00	4023.32	4030.64	4038.00	4045.32	4052.64	4060.00	4067.32	4074.64	4082.00	4089.32	4096.64	4104.00	4111.32	4118.64	4126.00	4133.32	4140.64	4148.00	4155.32	4162.64	4170.00	4177.32	4184.64	4192.00	4199.32	4206.64	4214.00	4221.32	4228.64	4236.00	4243.32	4250.64	4258.00	4265.32	4272.64	4280.00	4287.32	4294.64	4302.00	4309.32	4316.64	4324.00	4331.32	4338.64	4346.00	4353.32	4360.64	4368.00	4375.32	4382.64	4390.00	4397.32	4404.64	4412.00	4419.32	4426.64	4434.00	4441.32	4448.64	4456.00	4463.32	4470.64	4478.00	4485.32	4492.64	4500.00	4507.32	4514.64	4522.00	4529.32	4536.64	4544.00	4551.32	4558.64	4566.00	4573.32	4580.64	4588.00	4595.32	4602.64	4610.00	4617.32	4624.64	4632.00	4639.32	4646.64	4654.00	4661.32	4668.64	4676.00	4683.32	4690.64	4698.00	4705.32	4712.64	4720.00	4727.32	4734.64	4742.00	4749.32	4756.64	4764.00	4771.32	4778.64	4786.00	4793.32	4800.64	4808.00	4815.32	4822.64	4830.00	4837.32	4844.64	4852.00	4859.32	4866.64	4874.00	4881.32	4888.64	4896.00	4903.32	4910.64	4918.00	4925.32	4932.64	4940.00	4947.32	4954.64	4962.00	4969.32	4976.64	4984.00	4991.32	4998.64	5006.00	5013.32	5020.64	5028.00	5035.32	5042.64	5050.00	5057.32	5064.64	5072.00	5079.32	5086.64	5094.00	5101.32	5108.64	5116.00	5123.32	5130.64	5138.00	5145.32	5152.64	5160.00	5167.32	5174.64	5182.00	5189.32	5196.64	5204.00	5211.32	5218.64	5226.00	5233.32	5240.64	5248.00	5255.32	5262.64	5270.00	5277.32	5284.64	5292.00	5299.32	5306.64	5314.00	5321.32	5328.64	5336.00	5343.32	5350.64	5358.00	5365.32	5372.64	5380.00	5387.32	5394.64	5402.00	5409.32	5416.64	5424.00	5431.32	5438.64	5446.00	5453.32	5460.64	5468.00	5475.32	5482.64	5490.00	5497.32	5504.64	5512.00	5519.32	5526.64	5534.00	5541.32	5548.64	5556.00	5563.32	5570.64	5578.00	5585.32	5592.64	5600.00	5607.32	5614.64	5622.00	5629.32	5636.64	5644.00	5651.32	5658.64	5666.00	5673.32	5680.64	5688.00	5695.32	5702.64	5710.00	5717.32	5724.64	5732.00	5739.32	5746.64	5754.00	5761.32	5768.64	5776.00	5783.32	5790.64	5798.00	5805.32	5812.64	5820.00	5827.32	5834.64	5842.00	5849.32	5856.64	5864.00	5871.32	5878.64	5886.00	5893.32	5900.64	5908.00	5915.32	5922.64	5930.00	5937.32	5944.64	5952.00	5959.32	5966.64	5974.00	5981.32	5988.64	5996.00	6003.32	6010.64	6018.00	6025.32	6032.64	6040.00	6047.32	6054.64	6062.00	6069.32	6076.64	6084.00	6091.32	6098.64	6106.00	6113.32	6120.64	6128.00	6135.32	6142.64	6150.00	6157.32	6164.64	6172.00	6179.32	6186.64	6194.00	6201.32	6208.64	6216.00	6223.32	6230.64	6238.00	6245.32	6252.64	6260.00	6267.32	6274.64	6282.00	6289.32	6296.64	6304.00	6311.32	6318.64	6326.00	6333.32	6340.64	6348.00	6355.32	6362.64	6370.00	6377.32	6384.64	6392.00	6399.32	6406.64	6414.00	6421.32	6428.64	6436.00	6443.32	6450.64	6458.00	6465.32	6472.64	6480.00	6487.32	6494.64	6502.00	6509.32	6516.64	6524.00	6531.32	6538.64	6546.00	6553.32	6560.64	6568.00	6575.32	6582.64	6590.00	6597.32	6604.64	6612.00	6619.32	6626.64	6634.00	6641.32	6648.64	6656.00	6663.32	6670.64	6678.00	6685.32	6692.64	6700.00	6707.32	6714.64	6722.00	6729.32	6736.64	6744.00	6751.32	6758.64	6766.00	6773.32	6780.64	6788.00	6795.32	6802.64	6810.00	6817.32	6824.64	6832.00	6839.32	6846.64	6854.00	6861.32	6868.64	6876.00	6883.32	6890.64	6898.00	6905.32	6912.64	6920.00	6927.32	6934.64	6942.00	6949.32	6956.64	6964.00	6971.32	6978.64	6986.00	6993.32	7000.64	7008.00	7015.32	7022.64	7030.00	7037.32	7044.64	7052.00	7059.32	7066.64	7074.00	7081.32	7088.64	7096.00	7103.32	7110.64	7118.00	7125.32

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %		
				1	2	3	4	5	6				
DabA	ND	ND	10	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	5.57	10.81	
				10	0.94	0.16	0.15	0.24	10.15	10.33	0.77	109.27	5.33
DabB	ND	ND	2	1.98	2.06	2.08	2.05	1.82	1.88	1.98	1.98	10.83	5.44
				10	9.41	10.32	10.35	10.05	10.00	10.13	10.04	10.77	3.39
DabE	332.45	ND	10	388.15	380.12	380.55	386.57	386.71	384.58	384.58	387.75	0.89	
				20	405.38	410.00	424.31	424.21	424.56	434.16	431.79	407.11	1.20
DabF	ND	ND	10	52.53	51.04	50.57	53.51	53.15	52.52	52.52	53.31	3.44	
				20	52.52	10.58	9.69	9.69	9.69	9.69	9.69	9.69	10.34
DabG	ND	ND	20	9.13	10.58	9.70	10.16	10.50	9.38	9.87	10.23	5.62	
				20	21.00	10.26	21.88	19.32	21.30	22.66	20.51	104.18	6.57
DabH	03.80	ND	25	89.19	89.11	90.19	89.16	91.68	89.34	89.78	100.33	1.13	
				100	173.97	170.99	171.10	173.22	172.82	172.32	172.38	107.42	0.67
DabI	13.44	ND	25	40.34	40.70	40.05	41.63	39.76	40.32	40.32	40.92	1.95	
				50	68.17	67.61	68.06	67.03	67.59	68.68	67.52	108.06	2.17
DabJ	ND	ND	5	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68	100.00	
				10	10.24	10.16	9.29	10.23	10.26	9.11	9.88	93.05	5.39
DabK	ND	ND	20	18.04	20.17	20.51	19.78	18.59	19.00	19.31	19.17	4.06	
				5	4.87	5.05	5.02	4.78	4.94	4.72	4.90	109.12	2.66
DabL	ND	ND	10	10.12	9.20	9.04	9.84	10.24	10.29	9.75	10.92	5.29	
				20	21.79	21.34	19.19	21.17	19.59	19.36	20.51	103.85	6.10
DabM	ND	ND	5	5.00	5.15	5.15	5.19	4.75	4.99	5.04	106.50	3.22	

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %	
				1	2	3	4	5	6			
DabP	ND	ND	10	10.32	9.61	10.26	10.46	10.00	10.01	10.11	10.11	93.13
				20	21.00	21.37	21.84	21.68	20.23	20.51	21.10	20.65
DabQ	6583.30	ND	10000	15534.47	15534.47	15534.47	15534.47	15534.47	15534.47	15534.47	100.00	
				20000	31068.95	31068.95	31068.95	31068.95	31068.95	31068.95	31068.95	100.00
L-Trp	15198.38	ND	20000	26013.78	25545.68	26612.23	26979.93	26118.88	26108.00	25783.57	100.08	
				50000	51784.47	66616.61	65699.89	65189.08	66642.09	63786.37	66117.42	100.14
L-Ser	3290.77	ND	20000	4528.99	44299.63	44989.81	49711.19	44637.65	44641.82	44882.18	99.61	
				50000	8942.23	85292.28	84185.06	84979.51	86719.62	83668.33	85929.22	102.14
L-Pro	10186.38	ND	20000	29760.11	28434.47	28992.28	28334.39	34409.39	33844.09	33414.09	99.12	
				50000	66484.34	66714.58	66810.02	66814.02	62927.75	63680.38	67340.33	99.24
L-Ala	20173.36	ND	20000	38902.22	39340.13	38765.40	39385.20	39386.89	38951.03	39018.32	97.80	
				50000	48271.11	48134.45	48665.41	48265.53	48616.67	48265.66	48598.64	102.82
L-Iso	2378.39	ND	10000	7868.99	7862.15	7778.21	78283.17	78262.53	77396.11	78062.86	100.80	
				20000	15718.89	15718.89	15718.89	15718.89	15718.89	15718.89	15718.89	100.00
L-Cys	182165.31	ND	20000	49693.13	47969.37	47969.37	47969.37	47969.37	47969.37	47969.37	100.00	
				50000	97387.26	97387.26	97387.26	97387.26	97387.26	97387.26	97387.26	100.00
L-Tyr	6982.29	ND	20000	82648.79	82836.63	82422.27	82146.31	81053.89	82223.31	82213.86	102.03	

36

38

样本类型	化合物	本底值 ng/mL	检测水平 ng/mL	实测值 ng/mL						平均 ng/mL	RSD 相对标准偏差 %
				1	2	3	4	5	6		
DabN	ND	ND	10	9.52	9.04	10.23	9.30	9.56	9.45	9.52	108.11
				20	21.09	21.83	19.99	19.84	20.40	20.82	19.08
DabO	52.56	ND	25	57.92	56.53	56.83	55.99	55.29	57.70	56.72	99.26
				50	67.02	78.80	71.79	73.28	81.91	82.89	81.93
DabP	121.43	ND	100	225.97	225.15	224.40	223.98	223.65	220.69	223.67	100.00
				250	394.99	396.65	388.10	391.92	388.43	397.60	392.28
DabQ	ND	ND	5	4.83	4.98	5.26	4.83	5.15	4.97	5.08	98.67
				10	9.65	10.05	9.02	9.97	9.21	9.88	9.99
DabR	ND	ND	20	10.00	10.33	9.23	9.47	9.73	10.26	9.84	93.07
				50	21.93	20.52	21.51	21.28	21.24	21.29	21.09
DabS	ND	ND	5	5.23	5.15	4.32	5.20	4.83	4.73	4.98	97.07
				10	9.52	10.43	9.05	9.48	9.83	10.47	9.86
DabT	ND	ND	20	20.74	20.70	20.74	21.37	20.55	21.03	20.98	91.38
				50	41.70	45.86	41.15	41.50	42.72	40.11	41.64
DabU	16.64	ND	100	32.19	31.29	31.29	31.29	31.29	31.29	31.29	100.00
				200	64.38	62.58	62.58	62.58	62.58	62.58	62.58
DabV	ND	ND	2	1.88	1.88	1.91	1.97	1.82	1.84	1.82	102.83
				5	3.76	3.76	3.82	3.94	3.64	3.64	3.64
DabW	ND	ND	10	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	100.00
				20	11.24	11.24	11.24	11.24	11.24	11.24	11.24
DabX	6.89	ND	5	6.89	6.89	6.89	6.89	6.89	6.89	6.89	100.00
				10	13.78	13.78	13.78	13.78	13.78	13.78	13.78

样本类型	化合物	名义浓度 ug/ml	回收率 %	实际测量 ug/ml						平均测量 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
	邻苯二甲酸	5000	102.90	1137.05	1076.56	1127.60	1127.60	1064.45	1076.56	1127.60	102.90
		10000	18379.61	15049.35	15766.83	15060.16	15099.69	15060.16	15060.16	15060.16	18379.61
	邻苯二甲酸	5000	50.94	57.38	56.86	56.86	56.86	56.86	56.86	56.86	50.94
		10000	9675.31	9791.37	9791.37	9791.37	9791.37	9791.37	9791.37	9791.37	9675.31
	邻苯二甲酸	5000	731.87	731.87	731.87	731.87	731.87	731.87	731.87	731.87	731.87
		10000	15187.06	15187.06	15187.06	15187.06	15187.06	15187.06	15187.06	15187.06	15187.06
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	20114.15	20114.15	20114.15	20114.15	20114.15	20114.15	20114.15	20114.15	20114.15
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23

样本类型	化合物	名义浓度 ug/ml	回收率 %	实际测量 ug/ml						平均测量 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
	邻苯二甲酸	5000	2914.48	2962.30	2792.30	2973.43	2962.30	2962.30	2962.30	2962.30	2914.48
		10000	5828.96	5924.60	5584.60	5946.86	5924.60	5924.60	5924.60	5924.60	5828.96
	邻苯二甲酸	5000	1531.70	1502.42	1513.50	1513.50	1513.50	1513.50	1513.50	1513.50	1531.70
		10000	3063.40	3024.84	3051.00	3027.00	3027.00	3027.00	3027.00	3027.00	3063.40
	邻苯二甲酸	5000	401.86	392.60	395.39	403.61	401.86	401.86	401.86	401.86	401.86
		10000	803.72	785.20	790.78	807.22	803.72	803.72	803.72	803.72	803.72
	邻苯二甲酸	5000	796.02	788.83	771.32	786.56	777.25	786.56	777.25	786.56	796.02
		10000	1592.04	1577.66	1542.64	1573.12	1573.12	1573.12	1573.12	1573.12	1592.04
	邻苯二甲酸	5000	566.46	536.46	536.46	566.46	566.46	566.46	566.46	566.46	566.46
		10000	1133.12	1072.92	1072.92	1133.12	1133.12	1133.12	1133.12	1133.12	1133.12
	邻苯二甲酸	5000	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36
		10000	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72
	邻苯二甲酸	5000	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36	436.36
		10000	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72	872.72
	邻苯二甲酸	5000	100.57	94.81	94.81	100.57	94.81	94.81	94.81	94.81	100.57
		10000	201.14	189.62	189.62	201.14	189.62	189.62	189.62	189.62	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14
	邻苯二甲酸	5000	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57	100.57
		10000	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14	201.14

样本类型	化合物	名义浓度 ug/ml	回收率 %	实际测量 ug/ml						平均测量 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
	邻苯二甲酸	5000	1078.91	7906.71	7906.71	8093.59	8069.52	7938.66	78125.64	78067.17	1078.91
		10000	21578.36	16822.44	16822.44	16822.44	16822.44	16822.44	16822.44	16822.44	21578.36
	邻苯二甲酸	5000	12434.82	17023.70	17023.70	17023.70	17023.70	17023.70	17023.70	17023.70	12434.82
		10000	24869.64	24869.64	24869.64	24869.64	24869.64	24869.64	24869.64	24869.64	24869.64
	邻苯二甲酸	5000	5026.23	5026.23	5026.23	5026.23	5026.23	5026.23	5026.23	5026.23	5026.23
		10000	10052.46	10052.46	10052.46	10052.46	10052.46	10052.46	10052.46	10052.46	10052.46
	邻苯二甲酸	5000	3731.44	3641.69	3732.44	3732.44	3732.44	3732.44	3732.44	3732.44	3731.44
		10000	7462.88	7283.38	7464.88	7464.88	7464.88	7464.88	7464.88	7464.88	7462.88
	邻苯二甲酸	5000	7511.86	7523.79	7523.79	7523.79	7523.79	7523.79	7523.79	7523.79	7511.86
		10000	15023.72	15047.58	15047.58	15047.58	15047.58	15047.58	15047.58	15047.58	15023.72
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23
	邻苯二甲酸	5000	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17	1000.17
		10000	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23	20226.23

样本类型	化合物	名义浓度 ug/ml	回收率 %	实际测量 ug/ml						平均测量 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
	邻苯二甲酸	5000	517.81	493.47	471.13	513.56	506.13	497.95	506.13	497.95	517.81
		10000	1035.62	986.94	942.26	1027.12	1012.26	1012.26	1012.26	1012.26	1035.62
	邻苯二甲酸	5000	6094.61	6250.42	6239.92	6272.61	6136.36	6175.91	6136.36	6175.91	6094.61
		10000	12189.22	12500.84	12479.84	12545.22	12272.72	12272.72	12272.72	12272.72	12189.22
	邻苯二甲酸	5000	82.62	83.64	83.83	83.84	83.84	83.84	83.84	83.84	82.62
		10000	165.24	167.28	167.66	167.68	167.68	167.68	167.68	167.68	165.24
	邻苯二甲酸	5000	107.68	112.17	108.46	108.11	114.20	105.25	109.01	109.01	107.68
		10000	215.36	224.34	216.92	216.22	228.40	210.50	218		

Table with columns: 样本类型 (Sample Type), 化合物 (Compound), 浓度水平 (Concentration Level), 测试值 (Test Value), 重复次数 (Replicates), 平均值 (Mean), RSD (%), etc.

Table with columns: 样本类型 (Sample Type), 化合物 (Compound), 浓度水平 (Concentration Level), 测试值 (Test Value), 重复次数 (Replicates), 平均值 (Mean), RSD (%), etc.

Table with columns: 样本类型 (Sample Type), 化合物 (Compound), 浓度水平 (Concentration Level), 测试值 (Test Value), 重复次数 (Replicates), 平均值 (Mean), RSD (%), etc.

44

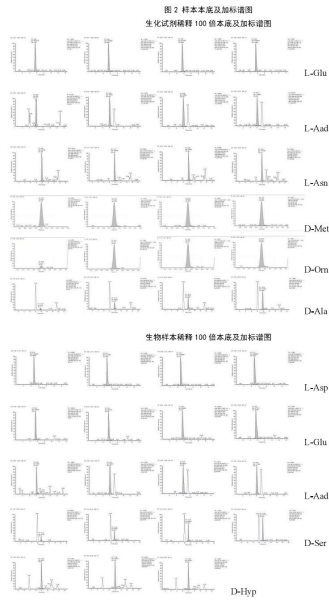
46

Table with columns: 样本类型 (Sample Type), 化合物 (Compound), 浓度水平 (Concentration Level), 测试值 (Test Value), 重复次数 (Replicates), 平均值 (Mean), RSD (%), etc.

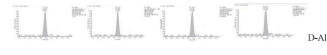
Table with columns: 样本类型 (Sample Type), 化合物 (Compound), 浓度水平 (Concentration Level), 测试值 (Test Value), 重复次数 (Replicates), 平均值 (Mean), RSD (%), etc.

Table with columns: 样本类型 (Sample Type), 化合物 (Compound), 浓度水平 (Concentration Level), 测试值 (Test Value), 重复次数 (Replicates), 平均值 (Mean), RSD (%), etc.

样本类型	化合物	本底值(ng/ml)	检测水平(ng/ml)	实测值(ng/ml)						平均(ng/ml)	RSD(相对标准偏差, %)
				1	2	3	4	5	6		
L24h	ND	31.45	500	0.666	0.152	0.16	0.16	0.36	0.52	52.29	95.72
				0.109	0.195	0.294	0.493	0.592	0.691	0.790	0.889
L6h	ND	31.45	500	0.118	0.235	0.352	0.469	0.586	0.703	82.11	97.58
				0.235	0.469	0.703	0.937	1.171	1.405	1.639	1.873
L24h	ND	31.45	500	0.185	0.370	0.555	0.740	0.925	1.110	130.22	97.78
				0.370	0.740	1.110	1.480	1.850	2.220	2.590	2.960
L6h	ND	31.45	500	0.300	0.600	0.900	1.200	1.500	1.800	210.00	97.78
				0.600	1.200	1.800	2.400	3.000	3.600	4.200	4.800
L24h	ND	31.45	500	0.120	0.240	0.360	0.480	0.600	0.720	87.00	97.78
				0.240	0.480	0.720	1.080	1.440	1.800	2.160	2.520
L6h	ND	31.45	500	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	140.00	97.78
				0.400	0.800	1.200	1.600	2.000	2.400	2.800	3.200
L24h	ND	31.45	500	0.350	0.700	1.050	1.400	1.750	2.100	250.00	97.78
				0.700	1.400	2.100	2.800	3.500	4.200	4.900	5.600
L6h	ND	31.45	500	0.450	0.900	1.350	1.800	2.250	2.700	320.00	97.78
				0.900	1.800	2.700	3.600	4.500	5.400	6.300	7.200
L24h	ND	31.45	500	0.550	1.100	1.650	2.200	2.750	3.300	390.00	97.78
				1.100	2.200	3.300	4.400	5.500	6.600	7.700	8.800
L6h	ND	31.45	500	0.650	1.300	1.950	2.600	3.250	3.900	460.00	97.78
				1.300	2.600	3.900	5.200	6.500	7.800	9.100	10.400
L24h	ND	31.45	500	0.750	1.500	2.250	3.000	3.750	4.500	530.00	97.78
				1.500	3.000	4.500	6.000	7.500	9.000	10.500	12.000
L6h	ND	31.45	500	0.850	1.700	2.550	3.400	4.250	5.100	600.00	97.78
				1.700	3.400	5.100	6.800	8.500	10.200	11.900	13.600
L24h	ND	31.45	500	0.950	1.900	2.850	3.800	4.750	5.700	670.00	97.78
				1.900	3.800	5.700	7.600	9.500	11.400	13.300	15.200
L6h	ND	31.45	500	1.050	2.100	3.150	4.200	5.250	6.300	750.00	97.78
				2.100	4.200	6.300	8.400	10.500	12.600	14.700	16.800
L24h	ND	31.45	500	1.150	2.300	3.450	4.600	5.750	6.900	820.00	97.78
				2.300	4.600	6.900	9.200	11.500	13.800	16.100	18.400
L6h	ND	31.45	500	1.250	2.500	3.750	5.000	6.250	7.500	890.00	97.78
				2.500	5.000	7.500	10.000	12.500	15.000	17.500	20.000
L24h	ND	31.45	500	1.350	2.700	4.050	5.400	6.750	8.100	960.00	97.78
				2.700	5.400	8.100	10.800	13.500	16.200	18.900	21.600
L6h	ND	31.45	500	1.450	2.900	4.350	5.800	7.250	8.700	1030.00	97.78
				2.900	5.800	8.700	11.600	14.500	17.400	20.300	23.200
L24h	ND	31.45	500	1.550	3.100	4.650	6.200	7.750	9.300	1100.00	97.78
				3.100	6.200	9.300	12.400	15.500	18.600	21.700	24.800
L6h	ND	31.45	500	1.650	3.300	4.950	6.600	8.250	9.900	1170.00	97.78
				3.300	6.600	9.900	13.200	16.500	19.800	23.100	26.400
L24h	ND	31.45	500	1.750	3.500	5.250	7.000	8.750	10.500	1240.00	97.78
				3.500	7.000	10.500	14.000	17.500	21.000	24.500	28.000
L6h	ND	31.45	500	1.850	3.700	5.550	7.400	9.250	11.100	1310.00	97.78
				3.700	7.400	11.100	14.800	18.500	22.200	25.900	29.600
L24h	ND	31.45	500	1.950	3.900	5.850	7.800	9.750	11.700	1380.00	97.78
				3.900	7.800	11.700	15.600	19.500	23.400	27.300	31.200
L6h	ND	31.45	500	2.050	4.100	6.150	8.200	10.250	12.300	1450.00	97.78
				4.100	8.200	12.300	16.400	20.500	24.600	28.700	32.800
L24h	ND	31.45	500	2.150	4.300	6.450	8.600	10.750	12.900	1520.00	97.78
				4.300	8.600	12.900	17.200	21.500	25.800	29.900	34.200
L6h	ND	31.45	500	2.250	4.500	6.750	9.000	11.250	13.500	1590.00	97.78
				4.500	9.000	13.500	18.000	22.500	27.000	31.500	36.000
L24h	ND	31.45	500	2.350	4.700	7.050	9.400	11.750	14.100	1660.00	97.78
				4.700	9.400	14.100	18.800	23.500	28.200	32.900	37.600
L6h	ND	31.45	500	2.450	4.900	7.350	9.800	12.250	14.700	1730.00	97.78
				4.900	9.800	14.700	19.600	24.500	29.400	34.300	39.200
L24h	ND	31.45	500	2.550	5.100	7.650	10.200	12.750	15.300	1800.00	97.78
				5.100	10.200	15.300	20.400	25.500	30.600	35.700	40.800
L6h	ND	31.45	500	2.650	5.300	7.950	10.600	13.150	15.700	1870.00	97.78
				5.300	10.600	15.700	21.000	26.500	31.900	37.300	42.700
L24h	ND	31.45	500	2.750	5.500	8.250	11.000	13.750	16.500	1940.00	97.78
				5.500	11.000	16.500	22.000	27.500	33.000	38.500	44.000
L6h	ND	31.45	500	2.850	5.700	8.550	11.400	14.250	17.100	2010.00	97.78
				5.700	11.400	17.100	22.800	28.500	34.200	39.900	45.600
L24h	ND	31.45	500	2.950	5.900	8.850	11.800	14.750	17.700	2080.00	97.78
				5.900	11.800	17.700	23.600	29.500	35.400	41.300	47.200
L6h	ND	31.45	500	3.050	6.100	9.150	12.200	15.350	18.400	2150.00	97.78
				6.100	12.200	18.400	24.600	30.700	36.600	42.500	48.400
L24h	ND	31.45	500	3.150	6.300	9.450	12.600	15.950	19.100	2220.00	97.78
				6.300	12.600	19.100	25.400	31.700	37.800	43.700	49.600
L6h	ND	31.45	500	3.250	6.500	9.750	13.000	16.550	20.000	2290.00	97.78
				6.500	13.000	19.500	26.000	32.500	38.400	44.900	50.800
L24h	ND	31.45	500	3.350	6.700	10.050	13.400	17.150	20.700	2360.00	97.78
				6.700	13.400	20.100	27.000	33.500	39.600	46.100	51.800
L6h	ND	31.45	500	3.450	6.900	10.350	13.800	17.750	21.500	2430.00	97.78
				6.900	13.800	20.700	28.000	34.500	40.800	47.300	53.000
L24h	ND	31.45	500	3.550	7.100	10.650	14.200	18.350	22.300	2500.00	97.78
				7.100	14.200	21.300	29.000	35.500	42.000	48.500	54.200
L6h	ND	31.45	500	3.650	7.300	10.950	14.600	19.050	23.100	2570.00	97.78
				7.300	14.600	21.900	30.000	36.500	43.200	49.700	55.400
L24h	ND	31.45	500	3.750	7.500	11.250	15.000	19.750	23.900	2640.00	97.78
				7.500	15.000	22.500	31.000	37.500	44.400	50.900	56.600
L6h	ND	31.45	500	3.850	7.700	11.550	15.400	20.450	24.700	2710.00	97.78
				7.700	15.400	22.700	32.000	38.500	45.600	52.100	57.800
L24h	ND	31.45	500	3.950	7.900	11.850	15.800	21.150	25.500	2780.00	97.78
				7.900	15.800	23.700	33.000	39.500	46.800	53.300	59.000
L6h	ND	31.45	500	4.050	8.100	12.150	16.200	21.850	26.300	2850.00	97.78
				8.100	16.200	24.100	34.000	40.500	48.000	54.500	60.200
L24h	ND	31.45	500	4.150	8.300	12.450	16.600	22.550	27.100	2920.00	97.78
				8.300	16.600	24.900	35.000	41.500	49.200	55.700	61.400
L6h	ND	31.45	500	4.250	8.500	12.750	17.000	23.250	27.900	2990.00	97.78
				8.500	17.000	25.500	36.000	42.500	50.400	56.900	62.600
L24h	ND	31.45	500	4.350	8.700	13.050	17.400	23.950	28.700	3060.00	97.78
				8.700	17.400	26.100	37.000	43.500	51.600	58.100	63.800
L6h	ND	31.45	500</								



52



2. 盲样分析结果
本方法选择不同盲样进行测定，每个样品平行测定 6 次，计算平均值和相对标准偏差，具体结果见表 8。盲样谱图结果展示见图 3。

表 8 盲样测定结果

样本 类型	化合物	实测值 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD %
		1	2	3	4	5	6		
L-Ala	378589.4	389917.0	374011.2	389140.8	386239.1	374468.7	382136.0	1.91	
	478472.1	471021.5	481938.1	475051.8	475857.9	481231.8	477113.9	0.85	
	79251.5	782168.5	789148.5	772928.5	800242.9	803579.7	787883.3	1.54	
	93687.8	88233.1	95823.2	88929.8	97571.5	86589.0	91806.5	4.00	
	12078.9	119031.8	120941.1	119555.9	120749.2	131044.0	124083.7	3.91	
	19838.4	15234.3	16433.3	16168.7	15982.9	15882.2	16121.6	1.73	
L-Thr	14194.4	136910.4	13886.8	139088.2	141941.4	136089.1	139099.5	1.79	
	191569.1	209961.2	188048.8	192501.5	188451.8	193198.0	192520.7	2.39	
	27859.4	289917.0	274011.2	289140.8	286639.1	274468.7	282136.0	2.59	
	79786.1	79848.3	78841.5	78652.8	78862.7	79538.3	78791.6	1.59	
	300010.9	318149.4	304449.9	306334.9	305309.6	302297.7	306909.6	2.28	
	158810.7	149841.0	165053.8	163022.7	167750.3	159199.1	160997.9	4.31	
L-Ser	33678.9	340931.8	336941.1	335955.9	339749.2	341044.0	338757.7	0.79	
	44194.4	436910.4	43586.8	439088.2	441941.4	434089.1	437179.0	0.77	
	73678.9	740931.8	736941.1	735955.9	74749.2	741044.0	738919.0	1.32	
	16889.4	169917.0	174011.2	159140.8	166639.1	164468.7	167440.0	3.04	
	211569.1	229961.2	208848.8	202501.5	208845.8	240951.0	217021.1	2.88	
	311282.5	313004.0	314038.0	311543.8	304282.5	316658.2	310800.0	1.10	
L-Cys	2081.16	2244.66	2167.13	2098.36	2184.31	2163.94	2156.91	2.76	
	5297.5	4987.6	5354.2	5201.1	5121.0	5236.5	5211.0	2.83	
	9210.5	9156.5	8685.5	8746.6	8825.8	8355.7	8820.7	3.60	
	15100.5	15086.5	14605.3	14580.1	14589.4	15245.7	14899.0	1.84	
	19280.3	202193.4	202281.0	195533.7	195170.6	195888.8	206652.9	1.37	
	292514.7	294236.2	304270.2	302776.5	305178.7	297875.4	295933.2	1.82	
L-Tyr	150610.5	147156.5	144685.5	144390.9	152328.9	152557.7	148779.7	2.52	
	192801.3	222193.8	202281.0	194733.7	214038.0	218632.2	206862.2	5.70	
	305242.9	299381.1	309353.8	291073.1	299981.1	292241.1	295082.3	1.92	
	26170.8	25274.8	25238.8	25114.6	25844.8	23997.3	25719.5	1.44	
	350110.6	373126.7	372705.5	36955.5	34448.3	374521.1	36313.4	3.67	

66203.7	65074.9	64282.2	65418.0	64804.0	65987.9	65295.1	1.11	
243175.0	248142.6	239319.0	240320.3	253175.6	237521.2	245750.0	2.47	
351070.5	350665.3	345585.5	348489.9	350355.1	346061.4	347418.8	1.25	
545202.0	649463.3	637055.4	640162.8	638087.9	637812.2	645088.6	1.15	
22891.3	24193.4	23281.0	23733.7	23278.0	23430.2	23319.6	2.66	
32478.0	32041.9	33141.5	33670.1	32211.2	33607.9	32758.4	1.90	
62514.7	6236.2	62270.2	62775.9	62514.7	63887.4	62699.8	0.98	
7818.2	7808.0	78073.3	79885.0	79314.9	79770.5	79023.8	1.04	
104920.0	106253.3	106535.4	104122.0	102287.9	102211.2	104950.3	2.69	
153173.6	158442.6	156319.0	160320.3	153173.6	153213.3	160276.0	1.81	
79770.4	78270.7	77525.1	78563.8	79666.9	78125.9	78629.9	1.08	
91018.2	90680.0	89973.7	89885.0	89314.9	90770.5	89823.8	0.85	
137971.0	141264.0	138226.3	135188.1	145981.4	142295.0	140112.3	2.37	
36678.0	36841.9	39141.5	37670.1	39211.2	36607.9	37629.9	2.06	
48833.8	48311.9	48185.2	48256.2	47275.4	48121.2	48226.7	1.16	
78445.0	79042.5	78285.0	79613.2	78452.1	78236.6	78500.7	0.76	
212801.3	222193.4	209281.0	203733.3	210678.0	204400.2	210291.1	3.85	
25821.6	251149.1	255293.4	250373.7	242971.1	255700.9	253668.6	1.72	
361070.5	360666.5	355885.5	356490.9	361070.5	360884.4	359110.5	0.68	
73210.7	71532.2	72533.8	72145.2	72151.1	71010.7	72441.2	0.99	
94920.0	99963.3	106475.4	100052.8	98578.0	98111.2	99753.3	3.81	
151070.5	150666.5	145585.5	146490.9	150933.8	150933.8	149110.5	1.65	
27618.0	26470.5	24861.3	26103.2	27010.2	26525.5	27225.4	3.10	
59011.0	59162.0	59705.5	60256.9	59483.3	60745.1	59613.4	3.67	
67275.0	67808.9	68214.0	66552.3	68790.0	67723.4	67603.1	1.14	
8355.8	8723.8	89001.1	84880.0	8355.8	8284.9	8691.0	4.66	
L-Ile	12514.2	12365.2	12520.2	12755.0	12514.7	14887.4	13699.8	9.13
23103.1	23113.5	23270.0	22567.5	24292.9	23904.1	23410.0	3.41	
6445.0	6401.5	65283.8	6313.2	64452.1	64266.8	64350.7	0.86	
L-Om	10665.3	10675.4	10421.0	10183.9	94767.9	10313.3	97657.6	5.18
151070.5	150666.5	145585.5	146490.9	141055.1	140084.4	145772.2	3.15	
10539.0	10646.6	10696.6	10246.6	10986.6	10726.6	1055.5	3.09	
L-Phe	18530.0	13971.1	13731.1	14140.0	13840.0	13729.0	138.3	1.49
10135.0	10994.0	18733.0	18400.0	18545.0	19135.0	18966.0	2.66	
36678.0	35432.0	32039.0	33539.0	34076.0	32415.0	33339.0	1.78	
44539.0	45141.0	44539.0	45539.0	46041.0	46310.0	45312.0	1.82	
5981.0	72765.0	74240.0	73338.0	72278.0	74610.0	73377.0	1.22	
26293.9	29423.4	28293.6	2776.34	2916.98	2865.94	2860.2	2.15	
L-Dab	3772.81	3861.83	3713.20	3703.57	3725.23	3772.81	3758.2	1.56
6721.09	6828.63	6872.89	6752.51	6800.80	6780.40	6789.4	0.83	
L-Sop	50.27	50.17	50.29	50.19	50.35	50.09	50.2	0.19

54

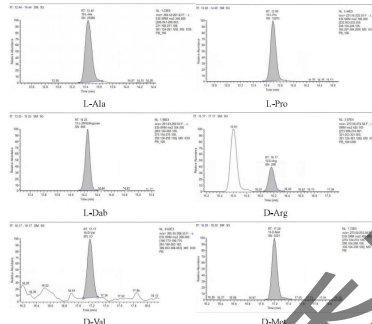
5367	53.19	53.28	52.99	53.27	52.97	53.1	0.26	
58.69	57.54	58.01	57.96	58.38	57.58	58.0	0.78	
351070.5	351061.0	34267.3	34075.1	34384.4	34204.9	34357.4	1.19	
3422.4	4398.2	4688.9	4304.4	4475.6	4409.3	4426.9	1.37	
73147.9	73663.4	74367.4	72511.6	7489.4	73087.2	73171.8	1.04	
5022.35	5756.22	5885.80	5614.42	5655.55	5752.25	5664.4	1.29	
L-Hyp	8764.65	8702.45	8647.67	8832.42	8890.93	8764.39	8768.6	0.74
13866.9	13673.3	14064.7	14317.9	13565.6	13572.4	13843.5	2.18	
171.95	163.95	166.47	166.67	157.66	171.95	165.4	3.56	
D-Ala	274.39	271.55	256.66	262.66	267.49	277.88	268.4	2.92
566.22	536.12	549.21	556.21	556.21	546.04	552.0	1.91	
100.33	101.02	107.46	109.60	105.13	102.13	104.3	3.59	
D-Thr	215.51	220.11	210.64	201.39	205.86	215.51	211.3	3.28
478.69	484.47	470.95	459.72	482.21	478.59	475.8	1.91	
113.24	107.33	108.26	113.26	108.26	104.82	109.2	3.10	
D-Ser	206.33	222.58	212.38	209.58	227.76	230.78	218.3	4.65
488.77	498.14	492.72	502.72	507.14	509.92	499.9	1.63	
147.88	144.14	151.92	144.14	149.02	137.69	145.8	3.41	
D-Pro	237.94	244.35	247.30	242.60	238.76	235.23	241.0	1.87
535.22	536.25	531.43	547.43	533.13	538.85	530.8	1.06	
565.01	534.91	547.99	555.00	556.99	544.83	550.6	1.91	
D-Arg	487.76	496.93	491.30	501.50	505.93	508.70	498.7	1.65
753.95	751.78	766.53	757.52	746.92	770.23	757.8	1.18	
119.65	122.14	111.88	118.30	122.75	115.65	117.7	3.37	
D-Met	215.74	209.79	226.29	227.69	217.89	212.61	218.2	3.26
508.30	515.55	528.30	531.87	509.70	512.03	517.6	1.94	
D-Cys	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
D-Tyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7091	6768	7329	6851	7418	7091	703	3.88	
D-Phe	101.61	97.28	107.52	103.39	95.95	101.61	101.1	4.38
151.11	143.03	146.03	159.29	153.69	154.55	151.4	3.84	
D-Met	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
D-Ile	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
D-Ala	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

56

D-Asp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Ala	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Met	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Trp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Val	42.63	41.00	44.29	43.12	45.98	45.03	43.7	4.11	—
	54.94	49.50	53.04	51.19	54.29	48.63	51.9	4.96	—
	83.99	79.00	81.18	86.42	83.61	82.49	82.8	3.07	—
	24.50	24.55	24.36	24.35	24.57	24.40	24.5	0.40	—
D-Ile	27.50	27.28	27.48	27.37	27.49	27.21	27.4	0.44	—
	32.23	32.50	31.80	32.29	32.60	32.17	32.3	0.86	—
	24.34	24.35	24.55	24.55	24.40	24.44	24.4	0.39	—
	27.29	27.37	27.28	27.60	27.21	27.67	27.4	0.68	—
D-Tis	31.96	32.29	32.50	31.67	32.17	31.60	32.0	1.11	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-On	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	145.18	141.39	151.06	146.28	152.98	143.53	146.8	3.00	—
	208.80	213.60	203.31	215.06	206.10	211.27	209.7	2.14	—
	314.03	301.07	321.18	309.63	305.08	311.29	310.4	2.26	—
D-Cys	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Iud	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Dab	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Sop	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
D-Cit	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

D-Hyp	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	326.05	337.17	324.45	332.25	321.37	319.55	326.8	2.05	—
	421.53	417.24	408.43	432.82	414.92	428.62	420.6	2.14	—
	714.55	723.13	732.40	717.20	734.45	711.51	722.2	1.32	—

图3 盲样标准谱图



56

四、结论

经过对深圳市计量质量检测研究院制定的《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》进行验证实验，对其线性范围、方法定量限、精密度、回收率等指标进行方法学验证，结果表明：该方法操作简便、结果准确可靠。

验证测试人（签字）： 郑家

审核人（签字）： 郑家

测试单位（盖章）

测试日期



59

国家标准
手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法
验证报告

项目名称 手性氨基酸的测定 柱前衍生-
高效液相色谱串联质谱法
委托单位 深圳市计量质量检测研究院
委托日期 2024年10月10日
验证单位 深圳市龙岗区疾病预防控制中心
验证日期 2024年10月21日

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	分子量	来源
25	L-亮氨酸	L-Asparagine	L-Asn	9252753	C ₆ H ₉ N ₂ O ₅	132.12	上海安谱
26	D-亮氨酸	D-Asparagine	D-Asn	7964761	C ₆ H ₉ N ₂ O ₅	132.12	上海安谱
27	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	5999956	C ₉ H ₉ NO ₂	149.15	上海安谱
28	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	654661	C ₉ H ₉ NO ₂	149.15	上海安谱
29	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	5564055	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
30	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	732207	C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.23	上海安谱
31	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	3187508	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
32	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	725184	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
33	L-异缬氨酸	L-Isovaline	L-IsoVal	9204027	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
34	D-异缬氨酸	D-Isovaline	D-IsoVal	614905	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
35	L-缬氨酸	L-Isovaline	L-IsoVal	338384	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
36	D-缬氨酸	D-Isovaline	D-IsoVal	725184	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
37	L-缬氨酸	L-Isovaline	L-IsoVal	3386962	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
38	D-缬氨酸	D-Isovaline	D-IsoVal	714961	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.15	上海安谱
39	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-IsoLeu	41617	C ₉ H ₁₇ NO ₂	133.15	上海安谱
40	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-IsoLeu	286768	C ₉ H ₁₇ NO ₂	133.15	上海安谱
41	L-亮氨酸	L-Isoleucine	L-IsoLeu	3458262	C ₉ H ₁₇ NO ₂	133.15	上海安谱
42	D-亮氨酸	D-Isoleucine	D-IsoLeu	292288	C ₉ H ₁₇ NO ₂	133.15	上海安谱
43	L-2-氨基己二酸	L-2-Aminoadipic acid	L-AA	118196	C ₈ H ₁₅ NO ₄	161.16	上海安谱
44	D-2-氨基己二酸	D-2-Aminoadipic acid	D-AA	118196	C ₈ H ₁₅ NO ₄	161.16	上海安谱
45	L-2-氨基丁酸	L-2-Aminobutyric acid	L-AB	694886	C ₄ H ₇ NO ₃	103.12	上海安谱
46	D-2-氨基丁酸	D-2-Aminobutyric acid	D-AB	1902346	C ₄ H ₇ NO ₃	103.12	上海安谱
47	L-丝氨酸	L-Serine	L-Ser	4074140	C ₃ H ₇ NO ₃	107.09	上海安谱
48	D-丝氨酸	D-Serine	D-Ser	73914630	C ₃ H ₇ NO ₃	107.09	上海安谱
49	L-半胱氨酸	L-Cysteine	L-Cys	30259148	C ₃ H ₇ NO ₂	121.16	上海安谱
50	D-半胱氨酸	D-Cysteine	D-Cys	3727544	C ₃ H ₇ NO ₂	121.16	上海安谱
51	L-3-羟基丙氨酸	L-3-Hydroxyproline	L-Hip	16682125	C ₅ H ₉ NO ₃	131.13	上海安谱
52	D-3-羟基丙氨酸	D-3-Hydroxyproline	D-Hip	314354	C ₅ H ₉ NO ₃	131.13	上海安谱

一、验证测试内容
方法来源：深圳市计量质量检测研究院开展《国家标准 手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》的研制工作。
验证内容：手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法。
验证方法的线性范围、检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1. 试剂和材料

甲醇 (CH₃OH)、乙醇 (C₂H₅N)、醋酸 (C₂H₃O₂)、乙酸 (C₂H₃NO₂)、丙酮 (C₃H₆O)、三乙胺 (C₂H₅N)、盐酸 (p=1.19 g/mL)、N=5-叔-2-叔-2-硝基苯基-L-丙氨酸(Marley's reagent)、FDAA)、磺基水杨酸 (C₇H₅O₆S)、52种氨基酸标准品及14种内标标准品信息见表1。

表1 52种氨基酸标准品及14种内标标准品信息

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	分子量	来源
1	L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	1535446	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	上海安谱
2	D-丙氨酸	D-Alanine	D-Ala	564147	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	上海安谱
3	L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	348674	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
4	D-苏氨酸	D-Threonine	D-Thr	732663	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	上海安谱
5	L-丝氨酸	L-Serine	L-Ser	3355668	C ₃ H ₇ NO ₃	107.09	上海安谱
6	D-丝氨酸	D-Serine	D-Ser	564541	C ₃ H ₇ NO ₃	107.09	上海安谱
7	L-脯氨酸	L-Proline	L-Pro	3128485	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	上海安谱
8	D-脯氨酸	D-Proline	D-Pro	1478453	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	上海安谱
9	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	CAS号	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
10	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	74793	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
11	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	137662	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
12	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	548781	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
13	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	13411515	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
14	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	52664	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
15	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	672463	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
16	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	68414	C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.12	上海安谱
17	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	632282	C ₉ H ₉ NO ₂	149.15	上海安谱
18	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	79621	C ₉ H ₉ NO ₂	149.15	上海安谱
19	L-酪氨酸	L-Tyrosine	L-Tyr	17834	C ₉ H ₉ NO ₃	181.17	上海安谱
20	D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	17834	C ₉ H ₉ NO ₃	181.17	上海安谱
21	L-谷氨酸	L-Glutamic acid	L-Glu	5007265	C ₅ H ₉ NO ₄	147.13	上海安谱
22	D-谷氨酸	D-Glutamic acid	D-Glu	564549	C ₅ H ₉ NO ₄	147.13	上海安谱
23	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	L-Asp	2038304	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	上海安谱
24	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	D-Asp	56448	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	上海安谱
25	L-天冬氨酸	L-Aspartic acid	L-Asp	-	¹³ C ₄ H ₇ NO ₄	133.14	上海安谱
26	D-天冬氨酸	D-Aspartic acid	D-Asp	-	¹³ C ₄ H ₇ NO ₄	92.12	上海安谱
27	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	100106758	¹³ C ₉ H ₉ NO ₂	149.13	上海安谱
28	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	202875649	¹³ C ₉ H ₉ NO ₂	149.13	上海安谱
29	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	65892529	¹³ C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.13	上海安谱
30	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	87828862	¹³ C ₆ H ₁₁ NO ₂	134.19	上海安谱
31	L-异亮氨酸	L-Isoleucine	L-IsoLeu	748759955	¹³ C ₉ H ₁₇ NO ₂	133.13	上海安谱
32	D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-IsoLeu	204414819	¹³ C ₉ H ₁₇ NO ₂	133.13	上海安谱
33	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	56255668	¹³ C ₆ H ₁₁ NO ₂	117.13	中国计量院
34	D-缬氨酸	D-Valine	D-Val	86255668	¹³ C ₆ H ₁₁ NO ₂	130.22	上海安谱
35	L-苯丙氨酸	L-Phenylalanine	L-Phe	133109432	¹³ C ₉ H ₉ NO ₂	178.24	上海安谱
36	D-苯丙氨酸	D-Phenylalanine	D-Phe	133109432	¹³ C ₉ H ₉ NO ₂	204.22	上海安谱
37	L-色氨酸	L-Tryptophan	L-Trp	20280606	¹³ C ₁₁ H ₉ NO ₂	204.22	上海安谱
38	D-色氨酸	D-Tryptophan	D-Trp	133109432	¹³ C ₁₁ H ₉ NO ₂	178.16	上海安谱
39	L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	14320078	¹³ C ₆ H ₁₁ NO ₂	133.13	上海安谱

2. 仪器和设备
液相色谱-串联质谱仪：美国 Thermo Scientific TSQ-Quantita；配置电喷雾离子源。
分析天平：感量0.001 g 和感量0.0001 g。
液相色谱仪。
恒温水浴锅。
常温干燥箱。
3. 标准溶液及试剂的配制
外标标准储备液 (2 mg/mL)：分别准确称取各氨基酸对照品 0.02 g (精确至 0.0001 g)，溶解并转移至 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 3 个月。
外标混合标准储备液 (20 μg/mL)：精确吸取上述各外标标准储备液各 500 μL，置于 50 mL 容量瓶中混合，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4 °C 避光保存，保存期为 1 个月。



稳定同位素内标标准储备液（2 mg/mL）：分别准确称取各氨基酸稳定同位素内标 0.02 g（精确至 0.0001 g），溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4℃避光保存，保存期为 3 个月。

稳定同位素内标混合标准储备液（25 µg/mL）：精密吸取上述各稳定同位素内标标准储备液各 313 µL，置于 25 mL 容量瓶中混合，加入 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，4℃避光保存，保存期为 1 个月。

衍生试剂 FDAA（3 mg/mL）：准确称取 30 mg FDAA，溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，加入丙酮定容至刻度，于 4℃ 储存，保存期为 7 天。

10%硼基水杨酸水溶液：准确称取 2.50 g 硼基水杨酸，用一级水溶解并转移至 25 mL 容量瓶中，定容至刻度，室温保存 3 个月。

4. 氨基酸标准液衍生化步骤
精密吸取上述标准系列工作溶液 50 µL 置于 1.5 mL 离心管中，加入 100 µL 衍生试剂 FDAA（1 mg/mL）溶液和 50 µL 0.05 mol/L 三乙胺溶液，涡旋混匀，拧紧管盖并用封口膜密封，置于 40℃水浴锅中反应 16 h。取出后加入 50 µL 0.1 mol/L 醋酸溶液和 150 µL 10%乙酸钠溶液，涡旋混匀后转移至进样小瓶待测定。

5. 前处理
5.1 生化试剂（液体）/血清样本
准确吸取 100 µL 待测试剂/血清样本，加入 10 µL 稳定同位素内标混合标准储备液（40 µg/mL），加入 10 µL 10%硼基水杨酸水溶液，涡旋混匀 60 s，加入 380 µL 0.1%甲酸水，涡旋混匀后，4℃超声 15 min，离心（4℃，18 000 r/min）15 min，取上清液 50 µL 进行上述步骤进行衍生。

5.2 生化试剂（固体）/动物组织样本
准确称取 250 mg（精确至 0.0001 g）待测试剂/动物组织，分别加入 10 µL 稳定同位素内标混合标准储备液（40 µg/mL）、200 µL 0.1%甲酸水溶液和 10 µL 10%硼基水杨酸水溶液后，加入两颗钢珠置于振荡研磨仪研磨 3 min 后，加入 280 µL 0.1%甲酸水，涡旋混匀后，4℃超声 15 min，离心（4℃，18 000 r/min）15 min，取上清液 50 µL 进行衍生。

6. 色谱参考条件
色谱柱为 Phenomenex Kinetex FS（250 mm×5 mm，4.6 µm），柱温为 40℃，流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液，B 为乙腈，采用梯度洗脱程序（0-2min，90%A；2-20min，90%-55%A；20-21min，55%-0%；21-23min，0%A；23-27min，90%A），流速为 0.5 mL/min，自动进样器温度为 8℃，进样体积为 1 µL。

7. 质谱参考条件
a) 离子化模式：电喷雾负离子电离（ESI⁻）；
b) 扫描方式：多反应监测模式（MRM）；
c) 雾化器温度：300℃；

d) 离子传输毛细管温度：500℃；

e) 喷雾电压：4500 V；

f) 鞘气流速：12.6 L/min；

g) 辅助气流速：3.0 L/min；

h) 监测离子对和定量离子对等信息详见表 2。

表 2 质谱参数

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
1	Mae-Ala	340.0	201.1/231.1	11.712.9	67
2	Mae-Tyr	484.0	280.1/352.1	44.526.1	116
3	Mae-Ser	352.2	162.0/192.0	25.714.9	59
4	Mae-Phe	366.2	232.0/261.1	17.715.3	67
5	Mae-Arg	425.1	274.0/381.1	15.610.2	78
6	Mae-Lys	449.1	407.0/470.1	36.222.9	128
7	Mae-Cys	743.2	284.1/338.1	29.423.5	119
8	Mae-Thr	370.0	162.0/192.0	26.315.2	58
9	Mae-His	416.2	265.1/337.1	24.813.6	65
10	Mae-Glu	398.1	201.9/354.2	25.114.9	48
11	Mae-Gln	397.1	280.0/353.0	12.910.2	66
12	Mae-Asp	384.1	268.0/340.0	15.510.2	74
13	Mae-Ans	383.1	176.0/321.0	26.510.2	44
14	Mae-Met	400.0	274.1/338.1	16.410.6	60
15	Mae-Tip	455.2	264.1/376.1	12.415.1	73
16	Mae-Val	368.0	190.7/261.1	20.912.0	59
17	Mae-Leu	382.0	288.1/320.1	20.510.7	53
18	Mae-Ile	382.1	263.0/320.1	10.210.5	67
19	Mae-His	658.2	506.2/549.2	29.010.6	151
20	Mae-On	635.1	274.0/483.0	25.410.6	135
21	Mae-Kyn	459.0	207.0/268.0	24.015.7	59
22	Mae-Iad	412.0	216.0/368.1	31.015.1	86
23	Mae-Me	354.2	292.0/328.0	12.288.0	58
24	Mae-Sep	436.0	216.0/338.0	25.037.0	65
25	Mae-Cit	426.0	294.1/351.1	12.910.9	63
26	Mae-Hyp	382.0	170.0/242.0	25.015.7	66
27	L-Asp- ¹³ C	389.1	201.1/354.2	5.8515.5	70
28	L-Ala- ¹³ C	343.5	178.0/343.1/367.1	16.5411.0	62
29	L-Ser- ¹³ C/ ¹⁵ N	407.5	246.1/252.0/355.1	20.214.5	46
30	L-Phe-D ₃	369.5	177.0/320.1/325.1	27.8713.7	52
31	L-Leu-D ₃	405.5	263.1/252.0/308.1	11.8710.2	53
32	L-Ser- ¹³ C/ ¹⁵ N	435.6	235.0/270.1/371.1	22.614.1	63

序号	衍生物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
33	L-Asp- ¹⁵ N	387.05	235.05/414.1	23.2813.47	60
34	L-Ile- ¹⁵ N	399.7	276.125/356.125*	16.1211.91	58
35	L-Glu- ¹³ C/ ¹⁵ N	404.5	206.125/350.125*	22.9913.76	59
36	L-Phe-D ₃	421.5	270.125/342.208	24.0713.1	57
37	L-Ser- ¹⁵ N	420.1	203.125/275.125*	33.6417.89	68
38	L-Tyr- ¹³ C/ ¹⁵ N	468.5	286.125/316.186	12.4125.98	65
39	L-Gln-D ₃	441.5	263.087/327.137	25.9828.46	66
40	L-Lys- ¹⁵ N	651.2	409.137/481.208*	39.2925.3	146

注：*为定量离子。

三、测定结果

1. 检出限和定量限的测定

将不同质量浓度的对照品标准溶液注入液相色谱-质谱联用仪分析，测定结果如表 2 所示。对于氨基酸的检测限与定量限（连续分析 6 个样品），信噪比 (SN) 大于等于 10 时对应的质量浓度为检测限浓度，信噪比 (SN) 大于等于 10 时对应的质量浓度为定量限浓度。测试结果见表 3，分别提供检出限和定量限对应标准溶液的峰比表。

表 3 检出限、定量限峰比表

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	检出限信噪比	定量限信噪比
1	Mae-Ala	1.00	2.50	4.17	13.43
2	Mae-Ala	1.00	2.50	4.07	13.03
3	Mae-Ala	1.00	2.50	5.13	13.05
4	Mae-Thr	1.00	2.50	3.72	10.45
5	Mae-Ser	1.00	2.50	8.05	17.07
6	Mae-Ser	1.00	2.50	7.95	16.67
7	Mae-Phe	1.00	2.50	4.53	12.37
8	Mae-Phe	1.00	2.50	4.43	11.97
9	Mae-Arg	1.00	2.50	7.20	21.05
10	Mae-Arg	1.00	2.50	4.22	12.65
11	Mae-Lys	1.00	2.50	8.60	22.37
12	Mae-Lys	1.00	2.50	8.58	22.25
13	Mae-Ser	1.00	2.50	4.32	13.05
14	Mae-Lys	5.00	10.00	7.10	20.65
15	Mae-Tyr	2.50	5.00	7.68	19.97
16	Mae-Lys	2.50	5.00	7.58	19.57
17	Mae-Phe	1.00	2.50	4.40	14.22
18	Mae-Ile	1.00	2.50	3.52	11.13
19	Mae-Glu	2.50	5.00	5.77	20.18
20	Mae-Gln	2.50	5.00	5.67	19.78
21	Mae-Gln	2.50	5.00	3.75	11.82

表 4 检出限、定量限峰比表

序号	衍生物	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	检出限信噪比	定量限信噪比
22	Mae-Asp	2.50	5.00	5.72	11.17
24	Mae-D-Val	2.50	5.00	6.77	18.98
25	Mae-L-Ans	5.00	10.00	6.67	18.58
26	Mae-D-Ans	5.00	10.00	3.82	11.57
27	Mae-L-Met	2.50	5.00	4.08	10.28
28	Mae-D-Met	2.50	5.00	4.55	15.40
29	Mae-L-Tip	2.50	5.00	4.45	15.00
30	Mae-D-Tip	2.50	5.00	5.42	16.83
31	Mae-L-Val	5.00	10.00	4.30	13.82
32	Mae-D-Val	5.00	10.00	5.30	17.55
33	Mae-L-Leu	1.00	2.50	6.30	18.07
34	Mae-D-Leu	1.00	2.50	7.53	20.23
35	Mae-L-Ile	1.00	2.50	5.32	16.43
36	Mae-D-Ile	1.00	2.50	7.58	19.70
37	Mae-D-Ile	1.00	2.50	5.05	15.95
38	Mae-L-His	1.00	2.50	3.62	11.53
39	Mae-D-His	1.00	2.50	8.50	21.97
40	Mae-D-On	1.00	2.50	8.68	22.65
41	Mae-L-Kyn	2.50	5.00	7.43	19.83
42	Mae-D-Kyn	2.50	5.00	5.15	16.35
43	Mae-L-Iad	2.50	5.00	7.48	19.30
44	Mae-D-Iad	2.50	5.00	6.13	15.73
45	Mae-D-Iad	5.00	10.00	6.03	15.33
46	Mae-L-Hba	2.50	5.00	6.40	18.47
47	Mae-D-Hba	2.50	5.00	5.28	17.25
48	Mae-D-Hba	2.50	5.00	5.28	17.65
49	Mae-L-Cit	5.00	10.00	5.20	17.15
50	Mae-D-Cit	5.00	10.00	3.82	10.85
51	Mae-L-Hyp	2.50	5.00	3.65	11.42
52	Mae-D-Hyp	2.50	5.00	4.18	10.08
53	Mae-D-Hyp	2.50	5.00	5.03	12.65

表 4 检出限、定量限峰比表

序号	化合物	检出限定量限 (ng/mL)	信噪比 (SN)			RSD (%)				
			STD1	STD2	STD3					
1	L-丙氨酸	检出限	1.0	4.80	4.60	4.90	4.70	4.60	4.40	3.75
		定量限	2.5	12.90	13.30	13.70	14.10	14.60	15.00	5.68
2	D-丙氨酸	检出限	1.0	4.70	4.80	4.90	5.10	5.20	5.40	5.26
		定量限	2.5	12.50	13.20	14.00	14.70	15.50	14.20	7.60
3	L-α-氨基丁酸	检出限	2.5	6.90	6.60	6.30	6.10	5.80	5.50	8.29
		定量限	5.0	18.10	18.40	18.80	19.10	19.50	19.90	5.56

4	D-氨基葡萄糖	检出限	1.0	5.70	6.00	5.90	5.60	5.70	5.80	2.55
		定量限	2.5	17.00	17.30	17.60	17.90	18.20	18.50	3.16
5	L-谷氨酰胺	检出限	0.5	8.70	8.90	8.60	8.40	8.30	8.40	2.64
		定量限	1.0	18.00	18.40	17.70	17.30	17.10	16.90	3.25
6	L-谷氨酸	检出限	1.0	8.60	8.70	8.80	9.00	9.10	9.30	2.96
		定量限	2.5	17.60	18.30	19.10	19.80	20.60	21.30	7.17
7	L-脯氨酸	检出限	1.0	12.20	12.40	12.70	13.00	13.30	13.60	4.16
		定量限	2.5	22.20	22.40	22.70	23.00	23.30	23.60	4.16
8	D-组氨酸	检出限	0.5	5.00	5.10	5.20	5.40	5.50	5.70	4.97
		定量限	1.0	11.80	12.50	13.30	14.00	14.80	14.50	8.69
9	L-组氨酸	检出限	5.0	5.80	5.50	5.20	5.00	4.70	5.20	7.32
		定量限	10.0	17.30	17.60	17.90	18.20	18.50	18.80	3.11
10	D-组氨酸	检出限	2.5	6.80	7.10	6.80	6.90	6.50	6.70	2.94
		定量限	5.0	17.70	18.00	18.40	18.70	19.10	19.50	3.63
11	L-精氨酸	检出限	2.5	5.80	6.10	6.00	5.70	5.80	5.90	2.50
		定量限	5.0	17.40	17.70	18.00	18.30	18.60	18.90	3.09
12	D-精氨酸	检出限	1.0	5.70	5.80	5.90	6.10	6.20	6.40	4.39
		定量限	2.5	16.90	17.60	18.40	19.10	19.90	20.60	7.44
13	L-苏氨酸	检出限	0.5	5.00	5.40	5.10	4.90	4.60	4.30	7.92
		定量限	1.0	12.80	13.10	13.40	13.70	14.00	14.30	4.14
14	L-苏氨酸	检出限	1.0	4.00	4.10	4.20	4.40	4.50	4.70	6.12
		定量限	2.5	10.60	11.30	12.10	12.80	13.60	11.30	9.27
15	L-酪氨酸	检出限	2.5	3.60	4.30	4.00	3.80	3.50	4.20	8.27
		定量限	5.0	10.50	10.70	10.80	10.30	10.00	10.30	2.42
16	D-酪氨酸	检出限	2.5	5.60	5.80	5.30	5.20	5.30	5.70	3.73
		定量限	5.0	12.40	12.70	13.00	13.30	13.60	13.90	2.27
17	L-亮氨酸	检出限	1.0	8.00	7.70	7.90	8.10	8.30	8.20	4.69
		定量限	2.5	19.60	20.00	20.50	21.00	21.40	21.90	4.18
18	L-亮氨酸	检出限	0.5	6.20	5.80	6.00	5.50	6.10	5.30	6.10
		定量限	1.0	17.90	17.50	17.10	16.70	16.40	16.00	4.17
19	L-异亮氨酸	检出限	1.0	7.80	7.60	7.90	8.10	8.40	8.70	5.94
		定量限	2.5	19.20	19.60	20.00	20.40	20.80	21.20	3.70
20	D-异亮氨酸	检出限	1.0	5.80	5.90	6.00	6.20	6.30	6.50	4.32
		定量限	2.5	17.20	17.90	18.70	19.40	20.20	20.90	7.32
21	L-天冬酰胺	检出限	2.5	4.10	3.80	3.50	3.30	3.60	3.30	8.61
		定量限	5.0	13.20	12.70	12.30	11.80	11.40	11.00	6.83
22	D-天冬酰胺	检出限	5.0	4.50	4.50	4.60	4.70	4.90	5.00	4.46
		定量限	10.0	10.70	10.70	11.40	12.20	12.90	11.70	7.44
23	L-天冬氨酸	检出限	1.0	7.20	6.90	6.60	6.40	6.10	5.80	7.91
		定量限	2.5	19.20	18.70	18.20	17.70	17.20	16.70	5.21
24	D-天冬氨酸	检出限	2.5	7.10	7.20	7.30	7.50	7.60	7.80	3.66
		定量限	5.0	18.80	19.50	20.30	21.00	21.80	22.50	6.76
25	L-谷氨酸	检出限	0.5	6.20	6.00	6.40	6.70	6.20	6.10	4.90
		定量限	1.0	13.60	13.60	14.20	14.80	15.40	16.00	4.89

8

26	D-谷氨酰胺	定量限	1.0	20.90	21.10	20.30	20.40	20.60	20.80	1.48
		检出限	2.5	6.10	5.90	6.30	6.60	6.10	6.00	4.06
27	L-谷氨酰胺	定量限	5.0	20.50	20.70	19.90	20.00	20.20	20.40	1.51
		检出限	1.0	4.20	4.10	4.10	4.50	4.40	4.20	3.87
28	D-谷氨酰胺	定量限	2.5	11.40	11.70	12.10	12.50	12.90	13.30	5.86
		检出限	5.0	4.00	4.00	4.30	4.10	4.50	4.40	5.07
29	L-蛋氨酸	定量限	10.0	12.80	13.00	11.90	11.40	11.00	10.60	7.06
		检出限	2.5	5.20	4.90	4.60	4.40	4.10	3.80	8.32
30	D-蛋氨酸	定量限	5.0	15.40	15.60	15.80	16.00	16.20	16.40	2.35
		检出限	1.0	5.10	5.20	5.30	5.50	5.60	5.80	4.87
31	L-胱氨酸	定量限	2.5	15.00	15.70	16.50	17.20	18.00	18.70	8.28
		检出限	1.0	6.90	6.60	6.30	6.10	5.80	5.50	8.29
32	D-胱氨酸	定量限	2.5	16.50	16.30	16.40	16.00	16.20	16.00	1.27
		检出限	5.0	6.80	6.90	7.00	7.20	7.30	7.50	3.71
33	L-蛋氨酸	定量限	10.0	16.10	16.80	17.60	18.30	19.10	19.80	7.77
		检出限	1.0	4.40	4.60	4.30	4.10	3.80	3.40	6.61
34	D-蛋氨酸	定量限	2.5	13.30	13.00	14.80	14.60	14.40	14.20	2.73
		检出限	1.0	3.80	3.90	4.00	4.20	4.30	4.50	6.41
35	L-半胱氨酸	定量限	2.5	12.00	12.70	13.50	14.20	15.00	15.70	7.88
		检出限	1.0	7.70	7.60	8.00	7.40	7.80	7.70	2.60
36	D-半胱氨酸	定量限	2.5	20.20	20.70	21.30	21.80	22.40	22.90	4.74
		检出限	1.0	4.70	5.00	4.60	4.90	4.50	4.60	4.12
37	L-丙氨酸	定量限	2.5	12.40	12.70	13.00	13.30	13.60	13.90	8.83
		检出限	5.0	4.10	4.10	4.40	4.20	4.60	4.50	6.60
38	D-丙氨酸	定量限	10.0	11.00	11.10	11.30	11.40	11.70	11.70	2.45
		检出限	2.5	4.10	4.20	4.30	4.50	4.60	4.80	5.98
39	L-色氨酸	定量限	5.0	11.00	11.70	12.50	13.20	14.00	14.70	8.51
		检出限	2.5	6.30	6.00	5.70	5.50	5.20	5.00	4.05
40	D-色氨酸	定量限	5.0	18.30	17.90	17.70	17.10	17.30	16.40	4.05
		检出限	2.5	4.80	4.90	5.00	5.20	5.30	5.50	6.6
41	L-天冬氨酸	定量限	5.0	14.90	15.60	16.40	17.10	17.90	18.60	8.83
		检出限	1.0	5.90	5.60	5.50	5.70	5.60	5.80	3.93
42	D-天冬氨酸	定量限	2.5	17.60	17.30	17.60	17.90	18.20	18.50	7.35
		检出限	2.5	7.70	7.50	7.90	8.00	8.20	8.60	5.10
43	L-鸟氨酸	定量限	5.0	18.80	18.60	18.90	20.00	20.40	20.80	3.78
		检出限	1.0	9.10	8.90	9.00	9.80	9.70	9.90	5.13
44	D-鸟氨酸	定量限	2.5	21.90	22.00	22.10	22.20	22.30	24.40	4.04
		检出限	1.0	7.90	6.00	6.80	8.00	8.20	8.10	7.72
45	L-赖氨酸	定量限	2.5	19.20	19.60	19.10	18.60	21.00	21.50	4.26
		检出限	1.0	8.90	8.70	8.80	9.30	9.60	9.80	3.93
46	D-赖氨酸	定量限	2.5	21.90	22.00	22.10	22.20	23.00	23.50	5.24
		检出限	1.0	7.90	6.00	6.80	8.00	8.20	8.10	7.72

47	L-组氨酸	检出限	1.0	3.90	4.10	4.20	4.10	4.00	4.40	4.18
		定量限	2.5	12.40	12.90	12.10	12.60	11.80	11.70	2.15
48	D-组氨酸	检出限	1.0	8.80	8.90	9.00	9.20	9.30	9.50	2.90
		定量限	2.5	20.90	21.60	22.40	23.10	23.90	24.60	6.13
49	L-酪氨酸	检出限	1.0	7.80	7.50	7.20	7.00	6.70	6.40	7.24
		定量限	2.5	19.60	19.90	20.30	20.60	21.00	21.40	3.29
50	D-酪氨酸	检出限	2.5	7.70	7.80	7.90	8.10	8.20	8.40	3.79
		定量限	5.0	19.20	19.90	20.70	21.40	22.20	22.90	6.68
51	L-半胱氨酸	检出限	2.5	4.40	4.50	4.20	4.00	3.70	4.00	7.12
		定量限	5.0	12.80	13.10	13.40	13.70	14.00	14.30	4.11
52	D-半胱氨酸	检出限	5.0	7.60	7.50	7.90	7.30	7.70	7.60	2.25
		定量限	10.0	19.55	20.65	20.65	21.15	21.65	22.65	4.89

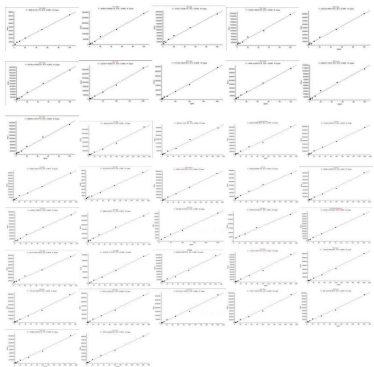
2. 标准曲线与线性范围

26 种对手性氨基酸保留时间、线性方程、相关系数、线性范围、检出限、定量限

序号	氨基酸	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
1	Man-D-Ala	13.29	Y = 2414.24X - 216.19	0.9971	2.5-50
2	Man-D-Ala	14.9	Y = 614.95X - 3.25	0.9972	2.5-50
3	Man-D-Thr	12.58	Y = 2211.92X - 2963.18	0.9971	1-20
4	Man-D-Thr	14.7	Y = 814.11X - 448.29	0.9966	2.5-50
5	Man-L-Ser	11.45	Y = 803.84X - 994.23	0.9952	1-20
6	Man-D-Ser	12.55	Y = 2241.93X - 2963.18	0.9986	2.5-125
7	Man-L-Pro	18.55	Y = 8185.21X - 7022.08	0.9998	2.5-50
8	Man-D-Pro	13.60	Y = 2580.76X - 7621.09	0.9980	1.25-50
9	Man-L-Trp	15.60	Y = 5610.29X - 6986.05	0.9956	2.5-50
10	Man-D-Trp	15.74	Y = 6530.69X - 18509.6	0.9981	2.5-50
11	Man-D-Lys	19.1	Y = 2247.48X - 5494.9	0.9995	2.5-50
12	Man-D-Lys	20.01	Y = 8166.81X - 11157.9	0.9944	2.5-125
13	Man-L-Cys	14.72	Y = 15233.11X - 18199.9	0.9936	5-100
14	Man-D-Cys	16.16	Y = 44943.11X - 6739.82	0.9943	12.5-250
15	Man-L-His	18.61	Y = 12421.91X - 6516.4	0.9998	2.5-50
16	Man-D-His	23.41	Y = 6834.31X - 4680.13	0.9968	5-125
17	Man-L-Glu	17.17	Y = 295.22X - 607.38	0.9957	2.5-50
18	Man-D-Glu	18.76	Y = 43970.22X - 27110.22	0.9995	2.5-125
19	Man-D-Glu	7.3	Y = 2223.96X - 692.31	0.9993	1-20
20	Man-D-Glu	7.86	Y = 72161.61X - 10871.55	0.9979	5-250
21	Man-L-Gln	12.51	Y = 21290.51X - 5318.93	0.9974	2.5-50
22	Man-D-Gln	13.52	Y = 129781.16X - 377.7	0.9961	12.5-250
23	Man-L-Asp	5.57	Y = 14669.31X - 2585.79	0.9962	2.5-50
24	Man-D-Asp	5.96	Y = 49151.81X - 4450.63	0.9996	5-125

10

序号	氨基酸	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
25	Man-L-Ala	11.23	Y = 48187.71X - 8044.09	0.9989	2.5-50
27	Man-D-Ala	12.44	Y = 60322.41X - 2122.2	0.9983	12.5-250
28	Man-L-Met	15.23	Y = 41591.91X - 4533.49	0.9984	5-100
28	Man-D-Met	17.12	Y = 30642.91X - 9599.74	0.9987	2.5-250
29	Man-L-Trp	17.22	Y = 377847.11X - 31557.6	0.9956	5-100
30	Man-D-Trp	18.43	Y = 23120.81X - 859.72	0.9987	5-250
31	Man-L-Val	14.87	Y = 30466.41X - 5414.9	0.9995	10-500
32	Man-D-Val	17.09	Y = 205039.21X - 26438.8	0.9949	2.5-125



3. 方法的准确度、精密度的验证
 本方法将生化试剂(固体、液体)、动物血清和动物组织样本样品进行验证, 样本信息见表6, 分别进行0.5 ng/ml、1 ng/ml和2 ng/ml标准水相加标, 每个添加水平平行测定6次, 计算平均回收率, 并对标准偏差参考方法的准确度和精密度, 具体结果见表7。样本添加及加标准曲线结果示意图2。

表6 生化试剂和生物样本信息

样本名称	样本类型	来源
混合动物组织	生化试剂	日本九州
组织液(海基)	生化试剂	美国
组织液(农基)	生化试剂	美国
小鼠血清	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠肾脏	生物样本	广东省医学实验动物中心
小鼠肌肉	生物样本	广东省医学实验动物中心

样本类型	化合物	水基质 ng/mL	添加浓度 ng/mL						平均回收率	RSD
			0.5	1	2	5	10	20		
L-Phe	L-Phe	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Ile	L-Ile	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	64.87	9.42
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	98.47	1.52
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	98.47	1.52

表7 回收率与精密度结果

样本类型	化合物	水基质 ng/mL	添加浓度 ng/mL						平均回收率%	RSD
			0.5	1	2	5	10	20		
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Ile	L-Ile	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Leu	L-Leu	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Met	L-Met	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Arg	L-Arg	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07
L-Val	L-Val	150.55	15.05	15.05	15.05	45.12	45.12	45.12	99.24	1.10
		64.52	6.45	6.45	6.45	19.35	19.35	19.35	100.06	1.07
		32.26	3.23	3.23	3.23	9.69	9.69	9.69	100.06	1.07

样品名称	化合物	单位(ng/mL)	检测水平	装置组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD 标准差 ng/mL		
				1	2	3	4	5	6				
	L-Sy	4482.95	20000	19768.27	19726.44	19759.44	19788.81	21135.45	22140.23	20848.13	20247.33	842.8	31.98
	L-Sy	9843.48	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	L-Sy	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	L-Sy	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	L-Mg	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	L-Mg	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	L-Mg	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	L-Mg	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90

样品名称	化合物	单位(ng/mL)	检测水平	装置组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD 标准差 ng/mL		
				1	2	3	4	5	6				
	D-a	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	D-a	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	D-a	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	D-a	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90

22

样品名称	化合物	单位(ng/mL)	检测水平	装置组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD 标准差 ng/mL		
				1	2	3	4	5	6				
	L-tp	3279.97	20000	14138.67	14691.66	14891.69	14289.16	14161.89	13815.73	14769.96	14563.76	101.27	2.66
	L-tp	3279.97	20000	3085.02	4182.49	5279.96	6377.43	7474.90	8572.37	9669.84	10767.31	1186.78	11.09
	L-tp	3279.97	20000	5279.97	6377.43	7474.90	8572.37	9669.84	10767.31	1186.78	1296.25	12.21	
	L-tp	3279.97	20000	9669.84	10767.31	1186.78	1296.25	1406.73	1516.71	1626.69	1736.67	1846.65	1956.63
	L-Mg	10413.13	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	L-Mg	10413.13	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	L-Mg	10413.13	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	L-Mg	10413.13	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	L-Mg	10413.13	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	L-Mg	10413.13	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	L-Mg	10413.13	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	L-Mg	10413.13	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90

样品名称	化合物	单位(ng/mL)	检测水平	装置组 ng/mL						平均值 ng/mL	RSD 标准差 ng/mL		
				1	2	3	4	5	6				
	D-a	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	D-a	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	D-a	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	18152.28	19169.61	20186.94	21204.27	22221.60	23238.93	24256.26	23238.93	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	30733.4	31336.84	31939.83	31359.97	31438.98	31806.53	31180.12	31140.22	971.44	10.02
	D-a	10250.99	20000	14082.96	15100.29	16117.62	17134.95	18152.28	19169.61	20186.94	19196.61	1022.4	1.90
	D-a	10250.99	20000	25832.83	26850.16	27867.49	28884.82	29902.15	30919.48	31936.81	30925.80	1022.4	1.90

23

样本类型	化合物	水包型 ug/mL	脂肪水平 ug/mL	杂质组 ug/mL						平均总 ug/mL	平均回收率 %	RSD %					
				1	2	3	4	5	6								
D4dd	ND	5	2	1.71	1.87	1.73	1.81	1.86	1.97	1.82	91.33	5.07	1.73	10.29	9.56	0.56	4.06
				1.71	1.87	1.73	1.81	1.86	1.97	1.82	91.33	5.07					
D4tp	ND	5	2	6.69	8.98	9.05	9.50	9.71	9.89	9.47	94.07	3.05	9.50	9.89	9.89	9.89	4.10
				6.69	8.98	9.05	9.50	9.71	9.89	9.47	94.07	3.05					
D4m	4651	10	20	20.88	40.84	51.14	58.17	53.03	52.08	50.72	102.11	3.54	52.08	52.08	52.08	52.08	2.92
				20.88	40.84	51.14	58.17	53.03	52.08	50.72	102.11	3.54					
D4an	ND	5	2	3.80	3.94	4.75	4.76	4.75	4.79	4.77	93.43	5.31	4.75	4.79	4.79	4.79	2.15
				3.80	3.94	4.75	4.76	4.75	4.79	4.77	93.43	5.31					
D4le	ND	5	2	4.88	4.67	4.86	4.76	4.87	4.59	4.77	96.48	2.89	4.76	4.77	4.77	4.77	2.89
				4.88	4.67	4.86	4.76	4.87	4.59	4.77	96.48	2.89					
D4ls	ND	10	20	5.53	9.67	9.89	9.05	9.56	8.98	9.41	94.15	3.39	9.41	9.41	9.41	9.41	2.27
				5.53	9.67	9.89	9.05	9.56	8.98	9.41	94.15	3.39					
D4om	107.88	200	2	1.75	1.95	1.94	1.69	1.81	1.78	1.82	104.78	2.21	1.78	1.82	1.82	1.82	5.72
				1.75	1.95	1.94	1.69	1.81	1.78	1.82	104.78	2.21					
D4kw	ND	5	10	4.77	4.87	4.87	4.57	4.75	4.65	4.71	94.21	2.25	4.71	4.71	4.71	4.71	2.25
				4.77	4.87	4.87	4.57	4.75	4.65	4.71	94.21	2.25					

样本类型	化合物	水包型 ug/mL	脂肪水平 ug/mL	杂质组 ug/mL						平均总 ug/mL	平均回收率 %	RSD %					
				1	2	3	4	5	6								
L-4a	ND	5000	20000	10254.64	12374.32	10923.47	90134.87	69562.82	60929.76	14482.02	97.79	2.76	10254.64	10254.64	10254.64	10254.64	10.32
				10254.64	12374.32	10923.47	90134.87	69562.82	60929.76	14482.02	97.79	2.76					
L-4c	ND	5000	20000	28293.94	37234.04	29755.00	268445.80	170233.40	143227.06	248810.02	98.18	2.14	28293.94	28293.94	28293.94	28293.94	15.52
				28293.94	37234.04	29755.00	268445.80	170233.40	143227.06	248810.02	98.18	2.14					
L-4s	2389.73	2000	20000	6167.58	62746.04	67640.04	670243.17	378489.67	368662.70	361621.31	98.13	0.51	6167.58	6167.58	6167.58	6167.58	1.05
				6167.58	62746.04	67640.04	670243.17	378489.67	368662.70	361621.31	98.13	0.51					
L-4t	ND	2000	20000	37944.66	41798.73	41025.83	424378.18	43998.38	431946.61	421942.29	91.97	2.65	41798.73	41798.73	41798.73	41798.73	3.48
				37944.66	41798.73	41025.83	424378.18	43998.38	431946.61	421942.29	91.97	2.65					
L-4v	90.12	500	2000	98.15	105.14	98.15	98.15	98.15	98.15	98.15	97.99	1.04	98.15	98.15	98.15	98.15	1.46
				98.15	105.14	98.15	98.15	98.15	98.15	98.15	97.99	1.04					
L-4y	103842.29	5000	20000	42227.74	14725.45	15313.15	156844.24	149045.11	148111.11	148422.22	98.31	3.80	14725.45	14725.45	14725.45	14725.45	2.95
				42227.74	14725.45	15313.15	156844.24	149045.11	148111.11	148422.22	98.31	3.80					
L-4z	ND	20000	20000	90187.69	30607.77	29805.98	29805.98	29805.98	29805.98	29805.98	97.36	2.20	29805.98	29805.98	29805.98	29805.98	2.20
				90187.69	30607.77	29805.98	29805.98	29805.98	29805.98	29805.98	97.36	2.20					
L-4b	18132.06	10000	20000	144699.66	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	98.19	5.56	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	5.56
				144699.66	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	109169.27	98.19	5.56					
L-4d	15711.64	2000	20000	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	97.36	1.13	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	1.13
				24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	24257.73	97.36	1.13					
L-4h	152171.74	50000	20000	64044.72	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	99.42	1.15	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	1.15
				64044.72	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	84980.74	99.42	1.15					
L-4p	12397.64	10000	20000	21934.43	23167.53	22897.13	22811.11	22811.11	22811.11	22811.11	106.28	2.77	22811.11	22811.11	22811.11	22811.11	2.77
				21934.43	23167.53	22897.13	22811.11	22811.11	22811.11	22811.11	106.28	2.77					
L-4q	ND	5000	20000	31921.18	31136.03	32374.23	32374.23	32374.23	32374.23	32374.23	98.32	1.63	32374.23	32374.23	32374.23	32374.23	1.63
				31921.18	31136.03	32374.23	32374.23	32374.23	32374.23	32374.23	98.32	1.63					

样本类型	化合物	水包型 ug/mL	脂肪水平 ug/mL	杂质组 ug/mL						平均总 ug/mL	平均回收率 %	RSD %					
				1	2	3	4	5	6								
D4dd	ND	5	2	1.72	1.84	1.75	1.87	1.73	1.94	1.82	91.12	5.03	1.84	1.94	1.94	1.94	3.35
				1.72	1.84	1.75	1.87	1.73	1.94	1.82	91.12	5.03					
D4tp	ND	5	2	6.64	8.98	9.76	9.89	9.67	9.89	9.62	96.21	3.35	9.67	9.67	9.67	9.67	2.29
				6.64	8.98	9.76	9.89	9.67	9.89	9.62	96.21	3.35					
D4ls	ND	10	20	2.89	4.75	4.79	4.79	4.79	4.79	4.79	98.03	5.01	4.79	4.79	4.79	4.79	3.02
				2.89	4.75	4.79	4.79	4.79	4.79	4.79	98.03	5.01					
D4om	107.88	200	2	1.79	1.97	1.70	1.73	1.79	1.86	1.80	90.20	5.31	1.80	1.86	1.86	1.86	5.31
				1.79	1.97	1.70	1.73	1.79	1.86	1.80	90.20	5.31					
D4kw	ND	5	10	4.97	4.94	4.65	4.76	4.59	4.65	4.76	96.47	2.64	4.76	4.76	4.76	4.76	2.64
				4.97	4.94	4.65	4.76	4.59	4.65	4.76	96.47	2.64					
L-4a	ND	5	10	5.53	9.67	9.89	9.05	9.56	8.98	9.41	94.15	3.39	9.41	9.41	9.41	9.41	2.27
				5.53	9.67	9.89	9.05	9.56	8.98	9.41	94.15	3.39					
L-4b	ND	10	20	5.53	9.67	9.89	9.05	9.56	8.98	9.41	94.15	3.39	9.41	9.41	9.41	9.41	2.27
				5.53	9.67	9.89	9.05	9.56	8.98	9.41	94.15	3.39					
L-4c	ND	5000	20000	15216.54	14343.13	13944.52	14287.73	14433.43	14302.24	13719.63	101.71	2.43	14302.24	14302.24	14302.24	14302.24	2.43
				15216.54	14343.13	13944.52	14287.73	14433.43	14302.24	13719.63	101.71	2.43					
L-4d	ND	2000	20000	2631.66	27862.70	28559.06	28336.20	27566.03	27995.86	27349.42	108.56	2.69	27995.86	27995.86	27995.86	27995.86	2.69
				2631.66	27862.70	28559.06	28336.20	27566.03	27995.86	27349.42	108.56	2.69					
L-4e	17289.44	20000	20000	34592.16	36146.03	37243.70	37584.23	38323.36	36967.06	36140.09	98.20	2.50	36967.06	36967.06	36967.06	36967.06	2.50
				34592.16	36146.03	37243.70	37584.23	38323.36	36967.06	36140.09	98.20	2.50					
L-4f	57394.71	20000	20000	71299.63	73387.93	71814.39	78837.70	78899.10	72455.50	71764.27	99.39	1.38	71764.27	71764.27	71764.27	71764.27	1.38
				71299.63	73387.93	71814.39	78837.70	78899.10	72455.50	71764.27	99.39	1.38					
L-4g	ND	20000	20000	15184.12	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	100.00	3.33	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	3.33
				15184.12	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	14989.03	100.00	3.33					
L-4h	52509.74	5000	20000	90841.17	90987.42	105959.56	99274.19	92822.07	92926.39	88687.48	91.82	1.84	92926.39	92926.39	92926.39	92926.39	1.84
				90841.17	90987.42	105959.56	99274.19	92822.07	92926.39	88687.48	91.82	1.84					
L-4i	17181.64	10000	20000	26742.77	25584.71	26752.51	27229.51	27229.51	27199.51	26566.29	92.23	1.61	26752.51	26752.51	26752.51	26752.51	1.61
				26742.77	25584.71	26752.51	27229.51	27229.51	27199.51	26566.29	92.23	1.61					
L-4j	ND	5000	20000	6436.96	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	99.12	3.76	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	3.76
				6436.96	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	36146.03	99.12						

样本类型	化合物	单位 (µg/mL)	痕量水平 (ng/mL)	采测值 (ng/mL)						平均值 (ng/mL)	RSD (%)
				1	2	3	4	5	6		
L-Sm	Nd	10	100	131.81	103.66	159.36	175.52	153.44	127.96	135.91	15.38
		20	200	219.87	204.44	229.23	222.04	226.84	228.28	223.88	9.57
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.98	4.15	4.65	4.81	4.92	4.71	5.66
		10	10	8.08	9.05	9.50	8.89	9.64	9.91	8.79	9.57
La-Md	Hr-df	200	200	265.66	279.45	285.18	278.63	269.12	275.08	270.66	4.45
		500	500	658.43	624.13	578.22	582.19	588.43	572.08	601.66	3.52
La-Md	Nd	5	5	4.42	4.87	4.44	4.73	4.72	4.81	4.66	9.94
		10	10	8.08	8.95	8.50	8.89	9.64	9.91	8.79	9.57
La-Md	Nd	10	10	9.29	9.76	9.07	9.80	9.56	9.91	9.58	3.62
		200	200	573.69	569.19	591.66	569.89	595.84	571.67	575.79	98.37
La-Cd	Nd	1000	1000	820.01	890.10	830.73	872.44	8672.65	831.64	833.36	96.78
		10000	10000	1395.26	1381.24	1270.23	1292.60	1403.66	1350.37	1387.73	95.43
La-Md	Nd	222.12	200	403.66	425.97	407.79	411.01	410.01	418.97	412.80	95.24
		5	5	4.07	4.98	4.65	4.76	4.59	4.65	4.76	9.57
La-Md	Nd	5	5	4.97	4.98	4.65	4.76	4.59	4.65	4.76	9.57
		10	10	10.03	9.80	9.29	9.67	9.56	9.71	10.09	98.87
La-Md	Nd	20	20	35.34	34.04	34.82	36.10	34.23	35.13	34.95	93.75
		100	100	441.3	404.8	430.1	42.90	43.16	43.30	43.65	96.42
La-Md	Nd	20	20	33.86	31.88	32.07	31.26	34.02	32.77	33.53	95.91
		100	100	343.52	340.68	345.78	351.78	336.62	347.00	344.23	96.70

28

样本类型	化合物	单位 (µg/mL)	痕量水平 (ng/mL)	采测值 (ng/mL)						平均值 (ng/mL)	RSD (%)
				1	2	3	4	5	6		
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77

30

样本类型	化合物	单位 (µg/mL)	痕量水平 (ng/mL)	采测值 (ng/mL)						平均值 (ng/mL)	RSD (%)
				1	2	3	4	5	6		
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	0.08
		10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
La-Md	Nd	10	10	9.55	9.29	9.56	9.56	9.52	9.66	9.52	3.47
		20	20	1.89	1.75	1.73	1.79	1.81	1.81	1.81	0.39
La-Md	Nd	5	5	4.76	4.86	4.76	4.87	4.77	4.97	4.83	9.79
		10	10	9.82	9.19	9.67	9.98	9.72	10.01	9.73	10.81
La-Md	Nd	100	100	1072.96	1075.60	1074.88	1073.84	1074.72	1074.88	1074.88	1.22
		500	500	1672.96	1674.31	1674.51	1674.31	1674.31	1674.31	1674.31	0.77
La-Md	Nd	5	5	4.77	4.87	4.87	4.8				

標準類別	化學物	水質(μg/mL)	限制水平(μg/mL)	容許量 μg/mL						平均/μg/mL	RSD 回收率 %	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6			
小農藥類組別	L-1a	1000	100	10.24	6.52	10.24	6.52	6.52	10.24	10.24	6.52	
	L-1b	2000	200	21.46	13.04	19.74	13.04	13.04	21.46	19.74	13.04	
	L-1c	10000	1000	106.56	65.36	106.56	65.36	65.36	106.56	106.56	65.36	
	L-1d	5000	500	51.78	32.68	51.78	32.68	32.68	51.78	51.78	32.68	
	L-1e	10000	1000	103.56	64.36	103.56	64.36	64.36	103.56	103.56	64.36	
	L-1f	2000	200	20.58	12.78	20.58	12.78	12.78	20.58	12.78	12.78	
	L-1g	10000	1000	105.34	65.14	105.34	65.14	65.14	105.34	105.34	65.14	
	L-1h	2000	200	21.16	12.96	21.16	12.96	12.96	21.16	12.96	12.96	
	L-1i	10000	1000	107.12	66.92	107.12	66.92	66.92	107.12	107.12	66.92	
	L-1j	2000	200	20.76	13.16	20.76	13.16	13.16	20.76	13.16	13.16	
	L-1k	10000	1000	108.90	67.70	108.90	67.70	67.70	108.90	108.90	67.70	
L-2a	10000	1000	110.68	68.50	110.68	68.50	68.50	110.68	110.68	68.50		
L-2b	2000	200	21.36	13.36	21.36	13.36	13.36	21.36	13.36	13.36		
L-2c	10000	1000	112.46	69.30	112.46	69.30	69.30	112.46	112.46	69.30		
L-2d	2000	200	21.96	13.76	21.96	13.76	13.76	21.96	13.76	13.76		
L-2e	10000	1000	114.24	70.10	114.24	70.10	70.10	114.24	114.24	70.10		
L-2f	2000	200	22.56	14.16	22.56	14.16	14.16	22.56	14.16	14.16		
L-2g	10000	1000	116.02	70.90	116.02	70.90	70.90	116.02	116.02	70.90		
L-2h	2000	200	23.16	14.56	23.16	14.56	14.56	23.16	14.56	14.56		
L-2i	10000	1000	117.80	71.70	117.80	71.70	71.70	117.80	117.80	71.70		
L-2j	2000	200	23.76	14.96	23.76	14.96	14.96	23.76	14.96	14.96		
L-2k	10000	1000	119.58	72.50	119.58	72.50	72.50	119.58	119.58	72.50		
L-2l	2000	200	24.36	15.36	24.36	15.36	15.36	24.36	15.36	15.36		
L-2m	10000	1000	121.36	73.30	121.36	73.30	73.30	121.36	121.36	73.30		
L-2n	2000	200	24.96	15.76	24.96	15.76	15.76	24.96	15.76	15.76		
L-2o	10000	1000	123.14	74.10	123.14	74.10	74.10	123.14	123.14	74.10		
L-2p	2000	200	25.56	16.16	25.56	16.16	16.16	25.56	16.16	16.16		
L-2q	10000	1000	124.92	74.90	124.92	74.90	74.90	124.92	124.92	74.90		
L-2r	2000	200	26.16	16.56	26.16	16.56	16.56	26.16	16.56	16.56		
L-2s	10000	1000	126.70	75.70	126.70	75.70	75.70	126.70	126.70	75.70		
L-2t	2000	200	26.76	16.96	26.76	16.96	16.96	26.76	16.96	16.96		
L-2u	10000	1000	128.48	76.50	128.48	76.50	76.50	128.48	128.48	76.50		
L-2v	2000	200	27.36	17.36	27.36	17.36	17.36	27.36	17.36	17.36		
L-2w	10000	1000	130.26	77.30	130.26	77.30	77.30	130.26	130.26	77.30		
L-2x	2000	200	27.96	17.76	27.96	17.76	17.76	27.96	17.76	17.76		
L-2y	10000	1000	132.04	78.10	132.04	78.10	78.10	132.04	132.04	78.10		
L-2z	2000	200	28.56	18.16	28.56	18.16	18.16	28.56	18.16	18.16		
L-3a	10000	1000	133.82	78.90	133.82	78.90	78.90	133.82	133.82	78.90		
L-3b	2000	200	29.16	18.56	29.16	18.56	18.56	29.16	18.56	18.56		
L-3c	10000	1000	135.60	79.70	135.60	79.70	79.70	135.60	135.60	79.70		
L-3d	2000	200	29.76	18.96	29.76	18.96	18.96	29.76	18.96	18.96		
L-3e	10000	1000	137.38	80.50	137.38	80.50	80.50	137.38	137.38	80.50		
L-3f	2000	200	30.36	19.36	30.36	19.36	19.36	30.36	19.36	19.36		
L-3g	10000	1000	139.16	81.30	139.16	81.30	81.30	139.16	139.16	81.30		
L-3h	2000	200	30.96	19.76	30.96	19.76	19.76	30.96	19.76	19.76		
L-3i	10000	1000	140.94	82.10	140.94	82.10	82.10	140.94	140.94	82.10		
L-3j	2000	200	31.56	20.16	31.56	20.16	20.16	31.56	20.16	20.16		
L-3k	10000	1000	142.72	82.90	142.72	82.90	82.90	142.72	142.72	82.90		
L-3l	2000	200	32.16	20.56	32.16	20.56	20.56	32.16	20.56	20.56		
L-3m	10000	1000	144.50	83.70	144.50	83.70	83.70	144.50	144.50	83.70		
L-3n	2000	200	32.76	20.96	32.76	20.96	20.96	32.76	20.96	20.96		
L-3o	10000	1000	146.28	84.50	146.28	84.50	84.50	146.28	146.28	84.50		
L-3p	2000	200	33.36	21.36	33.36	21.36	21.36	33.36	21.36	21.36		
L-3q	10000	1000	148.06	85.30	148.06	85.30	85.30	148.06	148.06	85.30		
L-3r	2000	200	33.96	21.76	33.96	21.76	21.76	33.96	21.76	21.76		
L-3s	10000	1000	149.84	86.10	149.84	86.10	86.10	149.84	149.84	86.10		
L-3t	2000	200	34.56	22.16	34.56	22.16	22.16	34.56	22.16	22.16		
L-3u	10000	1000	151.62	86.90	151.62	86.90	86.90	151.62	151.62	86.90		
L-3v	2000	200	35.16	22.56	35.16	22.56	22.56	35.16	22.56	22.56		
L-3w	10000	1000	153.40	87.70	153.40	87.70	87.70	153.40	153.40	87.70		
L-3x	2000	200	35.76	22.96	35.76	22.96	22.96	35.76	22.96	22.96		
L-3y	10000	1000	155.18	88.50	155.18	88.50	88.50	155.18	155.18	88.50		
L-3z	2000	200	36.36	23.36	36.36	23.36	23.36	36.36	23.36	23.36		
L-4a	10000	1000	156.96	89.30	156.96	89.30	89.30	156.96	156.96	89.30		
L-4b	2000	200	36.96	23.76	36.96	23.76	23.76	36.96	23.76	23.76		
L-4c	10000	1000	158.74	90.10	158.74	90.10	90.10	158.74	158.74	90.10		
L-4d	2000	200	37.56	24.16	37.56	24.16	24.16	37.56	24.16	24.16		
L-4e	10000	1000	160.52	90.90	160.52	90.90	90.90	160.52	160.52	90.90		
L-4f	2000	200	38.16	24.56	38.16	24.56	24.56	38.16	24.56	24.56		
L-4g	10000	1000	162.30	91.70	162.30	91.70	91.70	162.30	162.30	91.70		
L-4h	2000	200	38.76	24.96	38.76	24.96	24.96	38.76	24.96	24.96		
L-4i	10000	1000	164.08	92.50	164.08	92.50	92.50	164.08	164.08	92.50		
L-4j	2000	200	39.36	25.36	39.36	25.36	25.36	39.36	25.36	25.36		
L-4k	10000	1000	165.86	93.30	165.86	93.30	93.30	165.86	165.86	93.30		
L-4l	2000	200	39.96	25.76	39.96	25.76	25.76	39.96	25.76	25.76		
L-4m	10000	1000	167.64	94.10	167.64	94.10	94.10	167.64	167.64	94.10		
L-4n	2000	200	40.56	26.16	40.56	26.16	26.16	40.56	26.16	26.16		
L-4o	10000	1000	169.42	94.90	169.42	94.90	94.90	169.42	169.42	94.90		
L-4p	2000	200	41.16	26.56	41.16	26.56	26.56	41.16	26.56	26.56		
L-4q	10000	1000	171.20	95.70	171.20	95.70	95.70	171.20	171.20	95.70		
L-4r	2000	200	41.76	26.96	41.76	26.96	26.96	41.76	26.96	26.96		
L-4s	10000	1000	172.98	96.50	172.98	96.50	96.50	172.98	172.98	96.50		
L-4t	2000	200	42.36	27.36	42.36	27.36	27.36	42.36	27.36	27.36		
L-4u	10000	1000	174.76	97.30	174.76	97.30	97.30	174.76	174.76	97.30		
L-4v	2000	200	42.96	27.76	42.96	27.76	27.76	42.96	27.76	27.76		
L-4w	10000	1000	176.54	98.10	176.54	98.10	98.10	176.54	176.54	98.10		
L-4x	2000	200	43.56	28.16	43.56	28.16	28.16	43.56	28.16	28.16		
L-4y	10000	1000	178.32	98.90	178.32	98.90	98.90	178.32	178.32	98.90		
L-4z	2000	200	44.16	28.56	44.16	28.56	28.56	44.16	28.56	28.56		
L-5a	10000	1000	180.10	99.70	180.10	99.70	99.70	180.10	180.10	99.70		
L-5b	2000	200	44.76	28.96	44.76	28.96	28.96	44.76	28.96	28.96		
L-5c	10000	1000	181.88	100.50	181.88	100.50	100.50	181.88	181.88	100.50		
L-5d	2000	200	45.36	29.36	45.36	29.36	29.36	45.36	29.36	29.36		
L-5e	10000	1000	183.66	101.30	183.66	101.30	101.30	183.66	183.66	101.30		
L-5f	2000	200	45.96	29.76	45.96	29.76	29.76	45.96	29.76	29.76		
L-5g	10000	1000	185.44	102.10	185.44	102.10	102.10	185.44	185.44	102.10		
L-5h	2000	200	46.56	30.16	46.56	30.16	30.16	46.56	30.16	30.16		
L-5i	10000	1000	187.22	102.90	187.22	102.90	102.90	187.22	187.22	102.90		
L-5j	2000	200	47.16	30.56	47.16	30.56	30.56	47.16	30.56	30.56		
L-5k	10000	1000	189.00	103.70	189.00	103.70	103.70	189.00	189.00	103.70		
L-5l	2000	200	47.76	30.96	47.76	30.96	30.96	47.76	30.96	30.96		
L-5m	10000	1000	190.78	104.50	190.78	104.50	104.50	190.78	190.78	104.50		
L-5n	2000	200	48.36	31.36	48.36	31.36	31.36	48.36	31.36	31.36		
L-5o	10000	1000	192.56	105.30	192.56	105.30	105.30	192.56	192.56	105.30		
L-5p	2000	200	48.96	31.76	48.96	31.76	31.76	48.96	31.76	31.76		
L-5q	10000	1000	194.34	106.10	194.34	106.10	106.10	194.34	194.34	106.10		
L-5r	2000	200	49.56	32.16	49.56	32.16	32.16	49.56	32.16	32.16		
L-5s	10000	1000	196.12	106.90	196.12	106.90	106.90	196.12	196.12	106.90		
L-5t	20											

样品类型	化合物	水化值 ug/ml	原始水平 ug/ml	杂质组 ug/ml						平均 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
D-Val	Val	4883.48	2000	8013.60	8228.45	8793.31	8263.61	8075.66	8125.22	8163.50	101.00
	Val		2000	10097.20	10611.38	10602.05	10484.00	10400.72	10489.61	10524.90	103.70
L-He	He	1272.46	5000	13487.05	13379.20	13313.44	13302.65	13460.21	13372.51	13470.23	98.78
	He		5000	17841.81	18470.84	18309.70	18495.74	18552.87	18487.89	18608.81	100.00
L-Ile	Ile	2715.44	1000	3240.90	3267.37	3293.17	3276.22	3097.06	3033.27	3194.11	98.86
	Ile		1000	2039.09	2061.48	2070.98	2065.12	2020.56	2011.37	2053.17	99.59
L-Ala	Ala	47122.48	2000	67205.83	68103.04	68227.03	67822.44	67842.22	67512.42	67607.80	102.43
	Ala		2000	97644.22	97033.79	96157.92	97529.98	97225.93	97848.94	97593.38	100.84
L-Ser	Ser	1883	10	29.23	29.89	28.28	29.00	28.50	28.80	28.89	100.09
	Ser		20	57.97	58.45	57.01	58.79	57.79	58.80	59.02	101.93
L-Iso	Iso	412.45	200	603.97	626.64	633.19	628.18	625.21	617.05	612.20	100.19
	Iso		1000	1459.52	1432.60	1431.36	1443.78	1429.97	1436.48	1441.00	100.46
L-Thr	Thr	41.50	20	52.36	52.45	64.03	60.66	62.62	64.17	62.62	105.43
	Thr		100	148.29	148.63	174.31	174.31	148.61	159.20	149.62	100.07
L-Pro	Pro	11.50	2	1.99	1.02	1.93	2.06	1.83	2.07	1.97	98.43
	Pro		10	4.72	4.17	5.11	5.15	5.18	4.90	5.02	100.00
D-Gly	Gly	ND	10	9.16	10.25	10.84	9.92	10.43	9.10	9.90	98.98
	Gly		5	4.58	5.13	5.42	5.06	5.20	5.13	5.05	100.00

样品类型	化合物	水化值 ug/ml	原始水平 ug/ml	杂质组 ug/ml						平均 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
D-Val	Val	4883.48	2000	4.72	5.15	4.72	5.14	4.72	4.87	4.93	100.00
	Val		10	10.70	9.41	10.29	10.12	9.72	10.14	10.14	99.31
L-He	He	1272.46	5000	6.53	6.71	89.64	93.71	91.90	92.87	90.90	114.2
	He		10000	140.87	149.69	145.40	143.13	146.97	142.89	142.35	97.71
L-Ile	Ile	2715.44	1000	87.53	89.36	85.94	86.85	86.01	87.89	87.11	100.07
	Ile		100	114.47	116.67	115.62	112.76	114.84	111.03	113.23	95.62
L-Ala	Ala	47122.48	2000	109.46	108.24	109.38	103.99	106.03	104.89	107.17	100
	Ala		1000	272.67	278.43	281.92	280.56	280.56	280.56	280.56	100.00
L-Ser	Ser	1883	10	34.06	33.79	33.71	33.65	33.65	33.65	33.65	100.00
	Ser		20	69.12	69.12	69.12	69.12	69.12	69.12	69.12	100.00
L-Iso	Iso	412.45	200	21.69	21.69	21.69	21.69	21.69	21.69	21.69	100.00
	Iso		1000	203.78	215.64	217.00	219.89	219.89	219.89	219.89	100.00
L-Thr	Thr	41.50	20	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	100.00
	Thr		100	108.04	108.11	102.91	102.11	105.46	104.40	104.33	100
L-Pro	Pro	11.50	2	1.94	1.85	2.05	2.46	1.87	2.02	1.94	97.06
	Pro		10	4.88	5.15	4.84	4.84	4.84	4.84	4.84	100.00
D-Gly	Gly	ND	10	9.81	10.31	10.97	9.75	9.62	10.68	10.12	100.22
	Gly		5	4.96	5.18	5.08	4.80	4.97	4.67	4.87	100.78

样品类型	化合物	水化值 ug/ml	原始水平 ug/ml	杂质组 ug/ml						平均 ug/ml	RSD 回收率 %
				1	2	3	4	5	6		
L-Glu	Glu	598.54	200	819.66	794.46	794.46	794.46	794.46	804.47	812.24	100.47
	Glu		1000	1005.56	1106.09	1079.72	1114.53	1053.60	1109.67	1093.56	99.10
L-Iso	Iso	ND	100	679.94	679.94	679.94	679.94	679.94	679.94	679.94	100.00
	Iso		200	780.61	809.13	792.63	809.66	790.07	790.66	799.70	98.80
L-Phe	Phe	ND	5	5.19	2.03	5.03	1.82	2.08	1.86	1.96	98.24
	Phe		10	10.38	4.06	10.06	3.64	4.06	3.64	4.06	100.00
D-Ile	Ile	ND	2	1.83	1.96	2.07	1.89	2.01	2.01	1.96	98.03
	Ile		5	4.59	5.06	4.73	5.20	4.89	4.96	4.84	98.75
D-Ser	Ser	ND	10	9.84	9.90	10.87	9.45	10.91	9.17	10.02	100.20
	Ser		200	125.96	130.08	125.62	127.91	127.91	127.91	127.91	100.00
D-Gly	Gly	ND	2000	3766.27	3452.97	3199.43	3452.97	3452.97	3452.97	3452.97	100.00
	Gly		5	4.88	5.13	5.14	5.12	5.12	5.12	5.12	100.00
D-Thr	Thr	ND	5	4.87	4.83	5.15	5.12	4.85	4.75	4.93	98.54
	Thr		10	9.68	9.61	10.30	9.84	9.50	9.98	9.72	97.18
D-Arg	Arg	1133	2000	1809.25	1778.30	1882.23	1810.61	1736.63	1818.13	1798.86	92.01
	Arg		10000	4712.07	5323.50	5300.03	5300.03	5300.03	5300.03	5300.03	100.00
D-Iso	Iso	2883	1000	309.15	309.15	309.15	309.15	309.15	309.15	309.15	100.00
	Iso		2000	618.30	618.30	618.30	618.30	618.30	618.30	618.30	100.00
D-Val	Val	ND	2	1.99	2.07	2.03	2.07	2.03	2.07	2.03	100.00
	Val		5	4.98	5.18	5.08	5.18	5.08	5.18	5.08	100.00

样品类型	化合物	单位 (μg/ml)	检测水平 (μg/ml)						平均 (μg/ml)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
重金属	As	ND	3.02	3.15	3.37	3.59	3.81	3.57	1.64	4.72
	Cd	ND	1.49	1.51	1.53	1.55	1.57	1.53	0.97	6.31
	Co	ND	4.08	5.10	6.13	7.15	8.18	6.57	4.88	9.73
	Cr	ND	1.59	2.43	3.27	4.11	4.95	3.67	1.87	10.81
农药	DDT	ND	10.89	10.75	10.62	10.49	10.36	10.65	9.06	10.24
	DDE	ND	1.87	1.83	1.79	1.75	1.71	1.82	1.91	9.39
	DDD	ND	4.87	4.93	5.12	5.17	5.36	5.06	4.81	2.98
	DDD	ND	10.76	10.84	10.92	11.00	11.08	10.92	10.72	1.07
其他	PCB	142744.7	30000	40762.84	102562.38	192659.01	292610.63	103212.52	107959.80	101.22
	L-Hb	ND	20000	34103.08	62757.51	92404.04	124114.38	141757.62	242322.65	99.28
	L-Hc	15882.64	20000	27232.68	26480.14	26000.70	25631.76	26148.02	27465.83	26385.67
	L-Hd	45782.75	20000	57727.87	80872.28	30191.59	35885.45	37169.12	35968.89	90297.07
小量元素	L-Na	15741.47	20000	25657.27	23242.55	22879.89	23042.73	24176.50	24665.69	24013.99
	L-K	7061.26	20000	9049.43	9051.18	9176.61	9000.34	9051.99	92542.70	9079.16
	L-Ca	31119.94	20000	121959.67	122338.16	123843.92	122775.45	122388.78	122844.68	122201.78
	L-Mg	ND	10000	17407.12	17903.16	17483.16	172139.93	17269.42	171158.83	171565.27

44

样品类型	化合物	单位 (μg/ml)	检测水平 (μg/ml)						平均 (μg/ml)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
重金属	As	ND	3.02	3.15	3.37	3.59	3.81	3.57	1.64	4.72
	Cd	ND	1.49	1.51	1.53	1.55	1.57	1.53	0.97	6.31
	Co	ND	4.08	5.10	6.13	7.15	8.18	6.57	4.88	9.73
	Cr	ND	1.59	2.43	3.27	4.11	4.95	3.67	1.87	10.81
农药	DDT	ND	10.89	10.75	10.62	10.49	10.36	10.65	9.06	10.24
	DDE	ND	1.87	1.83	1.79	1.75	1.71	1.82	1.91	9.39
	DDD	ND	4.87	4.93	5.12	5.17	5.36	5.06	4.81	2.98
	DDD	ND	10.76	10.84	10.92	11.00	11.08	10.92	10.72	1.07
其他	PCB	142744.7	30000	40762.84	102562.38	192659.01	292610.63	103212.52	107959.80	101.22
	L-Hb	ND	20000	34103.08	62757.51	92404.04	124114.38	141757.62	242322.65	99.28
	L-Hc	15882.64	20000	27232.68	26480.14	26000.70	25631.76	26148.02	27465.83	26385.67
	L-Hd	45782.75	20000	57727.87	80872.28	30191.59	35885.45	37169.12	35968.89	90297.07
小量元素	L-Na	15741.47	20000	25657.27	23242.55	22879.89	23042.73	24176.50	24665.69	24013.99
	L-K	7061.26	20000	9049.43	9051.18	9176.61	9000.34	9051.99	92542.70	9079.16
	L-Ca	31119.94	20000	121959.67	122338.16	123843.92	122775.45	122388.78	122844.68	122201.78
	L-Mg	ND	10000	17407.12	17903.16	17483.16	172139.93	17269.42	171158.83	171565.27

46

样品类型	化合物	单位 (μg/ml)	检测水平 (μg/ml)						平均 (μg/ml)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
重金属	As	ND	3.02	3.15	3.37	3.59	3.81	3.57	1.64	4.72
	Cd	ND	1.49	1.51	1.53	1.55	1.57	1.53	0.97	6.31
	Co	ND	4.08	5.10	6.13	7.15	8.18	6.57	4.88	9.73
	Cr	ND	1.59	2.43	3.27	4.11	4.95	3.67	1.87	10.81
农药	DDT	ND	10.89	10.75	10.62	10.49	10.36	10.65	9.06	10.24
	DDE	ND	1.87	1.83	1.79	1.75	1.71	1.82	1.91	9.39
	DDD	ND	4.87	4.93	5.12	5.17	5.36	5.06	4.81	2.98
	DDD	ND	10.76	10.84	10.92	11.00	11.08	10.92	10.72	1.07
其他	PCB	142744.7	30000	40762.84	102562.38	192659.01	292610.63	103212.52	107959.80	101.22
	L-Hb	ND	20000	34103.08	62757.51	92404.04	124114.38	141757.62	242322.65	99.28
	L-Hc	15882.64	20000	27232.68	26480.14	26000.70	25631.76	26148.02	27465.83	26385.67
	L-Hd	45782.75	20000	57727.87	80872.28	30191.59	35885.45	37169.12	35968.89	90297.07
小量元素	L-Na	15741.47	20000	25657.27	23242.55	22879.89	23042.73	24176.50	24665.69	24013.99
	L-K	7061.26	20000	9049.43	9051.18	9176.61	9000.34	9051.99	92542.70	9079.16
	L-Ca	31119.94	20000	121959.67	122338.16	123843.92	122775.45	122388.78	122844.68	122201.78
	L-Mg	ND	10000	17407.12	17903.16	17483.16	172139.93	17269.42	171158.83	171565.27

47

样品类型	化合物	单位 (μg/ml)	检测水平 (μg/ml)						平均 (μg/ml)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
重金属	As	ND	3.02	3.15	3.37	3.59	3.81	3.57	1.64	4.72
	Cd	ND	1.49	1.51	1.53	1.55	1.57	1.53	0.97	6.31
	Co	ND	4.08	5.10	6.13	7.15	8.18	6.57	4.88	9.73
	Cr	ND	1.59	2.43	3.27	4.11	4.95	3.67	1.87	10.81
农药	DDT	ND	10.89	10.75	10.62	10.49	10.36	10.65	9.06	10.24
	DDE	ND	1.87	1.83	1.79	1.75	1.71	1.82	1.91	9.39
	DDD	ND	4.87	4.93	5.12	5.17	5.36	5.06	4.81	2.98
	DDD	ND	10.76	10.84	10.92	11.00	11.08	10.92	10.72	1.07
其他	PCB	142744.7	30000	40762.84	102562.38	192659.01	292610.63	103212.52	107959.80	101.22
	L-Hb	ND	20000	34103.08	62757.51	92404.04	124114.38	141757.62	242322.65	99.28
	L-Hc	15882.64	20000	27232.68	26480.14	26000.70	25631.76	26148.02	27465.83	26385.67
	L-Hd	45782.75	20000	57727.87	80872.28	30191.59	35885.45	37169.12	35968.89	90297.07
小量元素	L-Na	15741.47	20000	25657.27	23242.55	22879.89	23042.73	24176.50	24665.69	24013.99
	L-K	7061.26	20000	9049.43	9051.18	9176.61	9000.34	9051.99	92542.70	9079.16
	L-Ca	31119.94	20000	121959.67	122338.16	123843.92	122775.45	122388.78	122844.68	122201.78
	L-Mg	ND	10000	17407.12	17903.16	17483.16	172139.93	17269.42	171158.83	171565.27

47

Table with 5 main columns: Sample Type, Compound, Aspartic Acid (mg/mL), Asparagine (mg/mL), and Average (mg/mL). Includes sub-columns for 1-6 and 10-12. Data rows for DAsp, DAsn, DMet, DAla, DAbs, DPro, DVal, DLeu, DAla, DAsp, DAsn, DMet, DAla, DVal, DLeu.

48

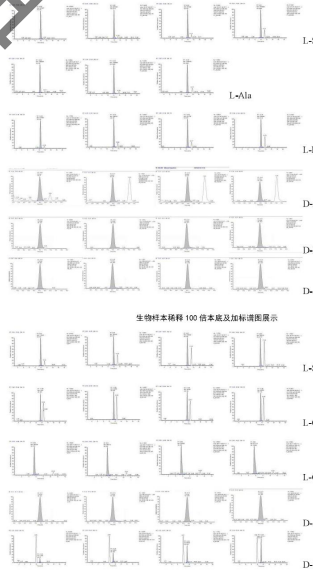
Table with 5 main columns: Sample Type, Compound, Aspartic Acid (mg/mL), Asparagine (mg/mL), and Average (mg/mL). Includes sub-columns for 1-6 and 10-12. Data rows for DAsp, DAsn, DMet, DAla, DAbs, DPro, DVal, DLeu, DAla, DAsp, DAsn, DMet, DAla, DVal, DLeu.

Table with 5 main columns: Sample Type, Compound, Aspartic Acid (mg/mL), Asparagine (mg/mL), and Average (mg/mL). Includes sub-columns for 1-6 and 10-12. Data rows for DAsp, DAsn, DMet, DAla, DAbs, DPro, DVal, DLeu, DAla, DAsp, DAsn, DMet, DAla, DVal, DLeu.

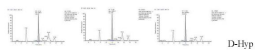
注: ND 表示未检出

50

图 2 样本库及加标示意图



51



2. 盲样分析结果
 本方法选择不同盲样进行测定，每个样品平行测定6次，计算平均值和相对标准偏差。具体结果见表8。盲样测试结果展示见图3。

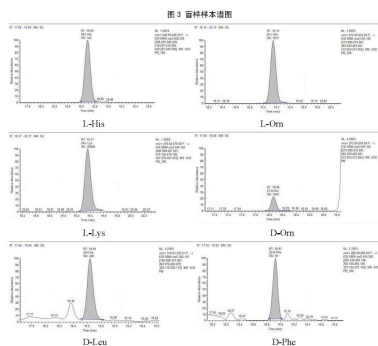
表8 盲样测定结果

样品类型	化合物	实测值 ng/ml						平均值 ng/ml	RSD %
		1	2	3	4	5	6		
L-Ms	L-Glu	37366.69	34098.23	369132.49	384212.12	301710.40	369540.00	377207.32	1.94
	L-Glu	475543.37	466692.73	477089.42	470123.07	473639.13	476303.07	472785.13	0.86
	L-Tip	74362.77	77229.77	784219.77	767999.77	795314.13	798951.03	782954.54	1.55
L-Th	L-Met	88759.09	83304.40	90809.49	84001.12	92647.00	81660.32	86877.74	5.18
	L-Th	121810.14	114103.13	122656.36	115027.17	118284.20	115923.51	119156.93	4.07
	L-Val	154969.65	154305.62	159424.62	160239.99	154894.20	159323.51	156282.93	1.78
L-Ser	L-Ser	137012.66	131981.66	133158.06	134159.45	137012.66	131160.36	134080.81	1.85
	L-Ser	186640.36	196032.46	183120.66	187572.76	183917.11	188269.25	187592.00	2.46
	L-Thr	273669.69	284988.23	269132.49	284212.12	281710.40	269540.00	277207.32	2.63
L-Pro	L-Thr	74872.74	74019.77	71912.77	73721.07	73154.02	74699.36	73862.89	1.60
	L-Pro	140082.16	102529.71	99598.15	99662.21	109460.91	92310.98	101164.85	2.78
	L-Thr	150882.02	144912.23	160125.09	161094.00	162821.59	154270.42	155689.23	4.45
L-Arg	L-Arg	331810.14	331033.13	332656.36	329627.17	334820.33	338115.26	333156.93	0.80
	L-Arg	437012.66	431981.66	430158.06	434159.45	437012.66	429160.36	433247.48	0.78
	L-Arg	731810.14	733103.13	732656.36	729627.17	738920.33	738115.26	739990.26	3.12
L-Val	L-Val	163669.65	164988.23	169132.49	154212.12	161710.40	159540.00	162207.32	6.33
	L-Val	206640.36	216032.46	203120.66	197572.76	203917.11	205269.25	205423.33	2.95
	L-Val	306333.75	308759.30	309109.30	306615.05	299353.75	305728.45	305872.27	1.12
L-Cys	L-Cys	2081.16	2244.66	2167.13	2098.36	2184.31	2163.94	2156.59	2.76
	L-Cys	5297.48	4987.57	5354.20	5220.08	5120.12	5365.51	5224.16	2.83
	L-Cys	921.55	9156.32	8685.92	8749.89	8828.65	8355.65	8829.68	3.60
L-Tyr	L-Tyr	146121.83	145557.80	141156.80	141612.17	141900.23	147526.03	145980.96	1.20
	L-Tyr	187872.54	197264.64	198352.24	196644.94	205149.29	191501.43	195124.18	3.65
	L-Tyr	287585.93	289307.48	299341.48	297847.23	309585.93	292598.63	294604.45	1.85
L-Phe	L-Phe	145681.83	142227.80	139756.80	139812.17	147900.23	147726.03	145850.06	2.61
	L-Phe	187872.54	217264.64	198352.24	189804.94	205149.29	211501.43	201657.51	5.84
	L-Phe	300314.19	285452.36	288657.09	286144.36	290399.39	287314.34	290153.62	1.93

L-Glu	L-Glu	21242.04	20345.86	20496.09	21185.86	20606.12	20868.62	20790.77	1.78
	L-Glu	30883.17	32083.32	32771.77	31326.82	29519.55	32523.41	31384.67	4.25
	L-Glu	61275.01	60146.19	59353.51	60489.26	59875.31	61059.16	60366.40	1.20
L-Glu	L-Glu	238244.84	243213.84	234390.24	235991.63	248244.84	23292.54	23866.32	2.52
	L-Glu	346141.83	345537.80	340656.80	341472.17	346126.38	335155.69	342515.11	1.27
	L-Glu	649991.27	644536.58	632126.67	635233.30	638979.18	632802.50	638109.92	1.16
L-Asp	L-Asp	17872.54	19264.64	18352.24	18894.94	17549.29	18501.43	18390.85	3.37
	L-Asp	27549.27	27113.14	28212.80	28741.34	27282.47	28079.17	27829.70	2.23
	L-Asp	57859.53	57507.48	57341.48	57947.23	57585.93	58958.63	57771.11	1.06
L-Leu	L-Leu	73889.42	7413.75	73144.95	74966.25	74586.20	74841.74	74069.07	1.10
	L-Leu	99991.27	104696.58	101696.67	99193.30	97519.18	97282.30	100021.58	2.82
	L-Leu	148244.84	152313.84	151390.24	153991.63	148244.84	15392.54	151146.32	1.87
L-Met	L-Met	74841.65	73341.95	72596.42	73635.05	74538.15	73197.22	73691.74	1.15
	L-Met	86899.52	85151.75	84144.95	84956.25	84886.20	88441.74	85099.07	0.91
	L-Met	133942.32	136335.31	133297.54	130259.35	141052.71	13747.44	135224.44	2.82
L-Tip	L-Tip	31549.27	33113.14	34212.80	32741.34	34282.47	33079.17	33163.03	3.06
	L-Tip	43905.07	43383.18	43256.47	43797.47	42347.20	43053.28	43297.44	1.30
	L-Tip	74516.26	74113.76	73356.23	74684.46	73523.41	73838.04	73922.03	0.81
L-Val	L-Val	207872.54	217264.64	204352.24	198804.94	205149.29	199501.43	205409.85	3.27
	L-Val	244992.87	246291.07	250064.07	243444.30	242847.38	249721.18	248449.90	1.75
	L-Val	356141.83	355517.80	356656.80	351472.17	356126.38	355155.69	354117.86	0.69
L-Leu	L-Leu	68282.00	66063.44	67608.31	67386.48	67116.59	66282.00	67372.47	1.06
	L-Leu	89991.27	90306.58	901546.67	92323.30	93899.18	93252.50	94825.88	3.06
	L-Leu	146143.83	145537.80	140656.80	141472.17	146126.38	145158.69	144481.78	1.70
L-Ile	L-Ile	22889.88	21541.82	22932.02	21177.61	22081.82	23356.61	22796.73	3.78
	L-Ile	30883.17	32083.32	32771.77	31326.82	29519.55	32523.41	31384.67	4.25
	L-Ile	62346.67	62503.18	62386.20	61623.47	63852.14	62794.68	62349.99	1.83
L-Ile	L-Ile	34269.93	3794.78	3471.33	3900.23	3624.28	33784.04	35962.07	7.75
	L-Ile	7585.93	7307.48	8341.48	7847.23	7585.93	8289.63	8114.45	4.87
	L-Ile	18174.53	19184.78	17594.23	17594.74	19364.18	18958.68	18497.47	4.33
L-On	L-On	59616.26	59113.76	60586.23	58884.46	59523.41	58844.74	59162.12	1.55
	L-On	98136.58	83267.07	90283.30	90933.18	89947.22	96384.61	97712.22	2.95
	L-On	146143.83	145537.80	140656.80	141472.17	146126.38	145158.69	144481.78	1.75
L-Kyn	L-Kyn	13005	130.59	125.10	126.94	145.85	131.39	129.62	2.51
	L-Kyn	159.69	163.85	161.45	165.54	162.23	161.42	162.72	1.27
	L-Kyn	215.48	221.07	211.67	208.14	212.88	215.48	213.72	2.36
L-Asp	L-Asp	361.80	358.96	354.07	360.07	364.08	348.29	358.01	1.66
	L-Asp	466.18	475.55	470.47	489.12	482.55	487.33	477.31	1.73
	L-Asp	733.95	751.78	769.53	757.52	759.92	790.23	757.82	1.18
L-Glu	L-Glu	284.07	296.48	283.10	290.48	291.12	289.07	2884.39	2.13
	L-Glu	376.95	388.65	372.93	381.27	379.47	376.95	3782.38	1.55

L-Sop	L-Sop	6745.22	6852.76	6897.02	6756.65	6824.93	6804.53	6813.52	0.85
	L-Sop	74.41	74.30	74.42	74.32	74.49	74.25	74.36	0.13
	L-Sop	77.21	77.33	77.42	77.13	77.41	77.11	77.27	0.18
L-Cit	L-Cit	82.83	81.47	82.15	82.09	82.65	83.55	82.16	0.65
	L-Cit	33889.10	33980.92	33888.13	32896.22	33189.18	33825.69	33178.21	1.23
	L-Cit	42243.14	42307.00	43966.67	42435.20	42976.34	43318.04	42947.73	1.41
L-Tip	L-Tip	71968.72	72284.20	73188.15	71372.37	73310.16	71908.03	72338.61	1.06
	L-Tip	4443.14	4577.00	4486.67	4435.20	4476.34	4573.04	4485.23	1.64
	L-Tip	7585.44	7613.24	7468.46	7653.20	7630.72	7585.17	7589.37	0.86
D-Ms	D-Ms	12687.71	12494.11	12885.50	13138.71	12386.41	12393.22	12664.28	2.36
	D-Ms	170.73	162.73	159.25	165.45	156.44	170.73	158.23	3.59
	D-Ms	270.34	270.34	255.44	261.44	266.28	276.68	272.22	2.93
D-Th	D-Th	565.01	534.91	547.99	555.00	556.99	544.83	550.79	1.91
	D-Th	99.11	99.80	106.25	108.39	103.02	106.25	105.00	2.08
	D-Th	214.30	218.89	209.43	209.17	204.44	211.51	207.09	1.30
D-Ser	D-Ser	477.38	483.26	469.74	458.51	481.00	472.25	475.54	1.64
	D-Ser	112.02	106.11	107.05	112.05	107.05	103.61	107.74	3.13
	D-Ser	205.12	221.37	211.37	208.37	226.62	229.57	217.01	4.68
D-Pro	D-Pro	487.56	496.93	491.50	501.50	506.99	508.70	498.69	1.65
	D-Pro	146.67	142.93	150.76	142.93	147.80	146.48	144.58	3.43
	D-Pro	236.72	243.14	246.08	237.59	237.58	240.05	239.82	1.87
D-Arg	D-Arg	534.00	535.03	530.22	536.32	531.69	533.35	535.83	1.06
	D-Arg	565.01	534.91	547.99	555.00	556.99	544.83	550.79	1.91
	D-Arg	487.56	496.93	491.50	501.50	506.99	508.70	498.69	1.65
D-Tyr	D-Tyr	753.05	740.87	821.55	757.59	762.92	770.23	757.82	1.18
	D-Tyr	114.43	120.92	110.61	114.00	121.53	114.43	116.50	3.61
	D-Tyr	214.53	208.58	245.08	225.90	216.68	211.39	217.02	3.28
D-Cys	D-Cys	507.09	414.34	526.97	534.67				

D-Cit	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
D-Isp	323.62	334.74	322.02	329.82	318.94	317.12	324.38	2.07
	419.10	414.81	406.00	430.39	412.49	426.19	418.16	2.16
	712.12	720.70	729.97	714.77	732.02	709.08	719.78	1.32



56

四、结论

经过对深圳市计量质量检测研究院制订的《手性氨基酸的测定 柱前衍生-高效液相色谱串联质谱法》进行验证实验，对其线性范围、方法定量限、精密度、回收率等指标进行方法学验证，结果表明：该方法操作简便、结果准确可靠。

验证测试人

审核人(签字):

测试单位:

测试日期:



李慧慧

全国生化检测标准化技术委员会