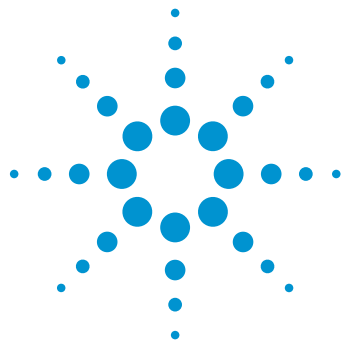




在高灵敏度 UHPLC 三重四极杆系统中通过优化的质谱循环时间提高水中 PPCP 的检测通量

应用简报

环境

作者

Behrooz Zekavat、Thomas Glauner、
Craig Marvin、André Santos、
Tarun Anumol 和 Jerry Zweigenbaum
安捷伦科技公司
Santa Clara, CA

前言

药物和个人护理用品 (PPCP) 是地表水中的污染物来源。地表水中的 PPCP 会对野生动植物带来负面影响。而 PPCP 在水中的浓度通常特别低，要想对这些化合物进行高通量分析特别困难，需要先进行耗时的固相萃取 (SPE)，然后再联用液相色谱/串联质谱仪 (LC/MS/MS) 进行分析。此外，PPCP 包括多种化合物，种类不一，化学特性各有不同。因此，需要使用具有正、负离子化模式的高灵敏度质谱仪进行高通量综合分析。

本应用简报评估了具有优化 MRM 间延迟时间的改良版软件和固件，其在配备离子漏斗的三重四极杆质谱仪中使用，无需进行 SPE 操作，直接进样水样即可分析，提高了 PPCP 的分析通量。

我们还对地标水中浓度低至 0.5 ng/L 的 32 种候选 PPCP 化合物进行了筛查和定量，分析数据展示了高准确度和精度。



Agilent Technologies

实验部分

样品前处理

所选 PPCP (EPA 方法 1694 中的 32 种化合物以及之前报道过的水污染物) 的纯标准品购自 Sigma (Sigma-Aldrich 公司, 美国密苏里州圣路易斯)。校准标样使用浓度为 0.1 ng/L 至 1000 ng/L 的由 Milli-Q 纯化后的高纯水制备。对三种不同来源的水样 (来自德国两条河流的地表水: 样品 2A 和 3A; 来自德国一家污水处理厂的流出样品: 样品 4A) 进行 PPCP 定量分析。样品前处理包括使用 0.22 mm 滤膜将等量的每个样品过滤到样品瓶中。随后, 将 40 μ L 样品直接注入 LC/MS/MS 系统中进行分析。采用 MRM 在快速极性切换模式下对 PPCP 进行检测。

LC/MS/MS

将 Agilent 1290 Infinity II UHPLC 系统与配备安捷伦喷射流 (AJS) 离子源的 Agilent 6495 三重四极杆质谱仪联用, 进行 UHPLC-MS/MS 分析。

结果与讨论

对水样中的 PPCP 进行快速 LC/MS/MS 分析

采用制备的 PPCP 标样对 UHPLC/MS/MS 方法进行初始优化。图 1 显示了 20 ng/L 水样中所选的 32 种 PPCP 的叠加 MRM 色谱图。大多数化合物可以在低至 0.5 ng/L 的浓度下进行检测, 无需进行样品富集。

表 1. 配备安捷伦喷射流离子源的 Agilent 6495 三重四极杆液质联用系统的色谱条件

参数	设置
干燥气体温度和流量	250 °C, 16 L/min
雾化器压力	40 psi
鞘气温度和流量	400 °C, 12 L/min
毛细管电压	3 kV (正离子) / 3 kV (负离子)

表 2. Agilent 1290 Infinity UHPLC 条件

参数	设置														
色谱柱	Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD C18, 2.1 $\times$ 50 mm														
柱温	60 °C														
进样量	40 μ L														
自动进样器温度	4 °C														
进样针清洗	15 s (80% 甲醇/20% 水)														
流动相	A) 水 (0.03% 甲酸) B) 乙腈														
流速	0.5 mL/min														
溶剂梯度 (后运行 = 1 min)	<table><tr><th>时间 (min)</th><th>%B</th></tr><tr><td>0.0</td><td>15</td></tr><tr><td>0.5</td><td>15</td></tr><tr><td>6.0</td><td>60</td></tr><tr><td>6.1</td><td>100</td></tr><tr><td>6.4</td><td>100</td></tr><tr><td>6.5</td><td>15</td></tr></table>	时间 (min)	%B	0.0	15	0.5	15	6.0	60	6.1	100	6.4	100	6.5	15
时间 (min)	%B														
0.0	15														
0.5	15														
6.0	60														
6.1	100														
6.4	100														
6.5	15														

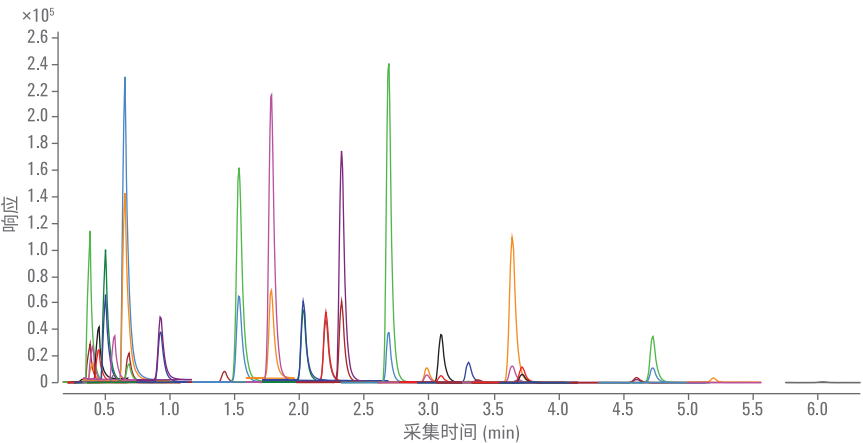


图 1. 将 40 mL 20 ng/L 的混合物进样到 Agilent 6495 三重四极杆液质联用系统进行分析得到的所选 PPCP 的叠加 MRM 色谱图。分析在 6 min 内完成

大多数被监测的 PPCP MRM 离子对能够在 0.5 ms 的驻留时间内检测出, 相对于 5 ms 的驻留时间, 信号丢失最少。图 2 显示了文拉法辛和卡马西平在驻留时间为 0.5 ms 和 5.0 ms 时使用优化 MRM 间延迟所采集到的 MRM 色谱图的叠加图。图 2 中的数据显示了在驻留时间较短时使用合适的 MRM 延迟时间能够有效保持离子的强信号。

水中 PPCP 分析的准确度和精度

在 0.5 ng/L 至 1000 ng/L 的浓度范围内评估 PPCP 的准确度和精度。

图 3 显示了对双氯芬酸 (负离子化模式) 和文拉法辛 (正离子化模式) 从低至 0.5 ng/L 的定量下限 (LLOQ) 到高至 1 µg/L 的定量上限 (ULOQ) 的 11 个标样浓度进行评估所得到的校准曲线。每个浓度进行 10 次重复进样计算, 得出准确度和精度。该评估获得了优异的分析精度 (LLOQ 处 RSD% < 10%) 及平均准确度 (85%–112%)。

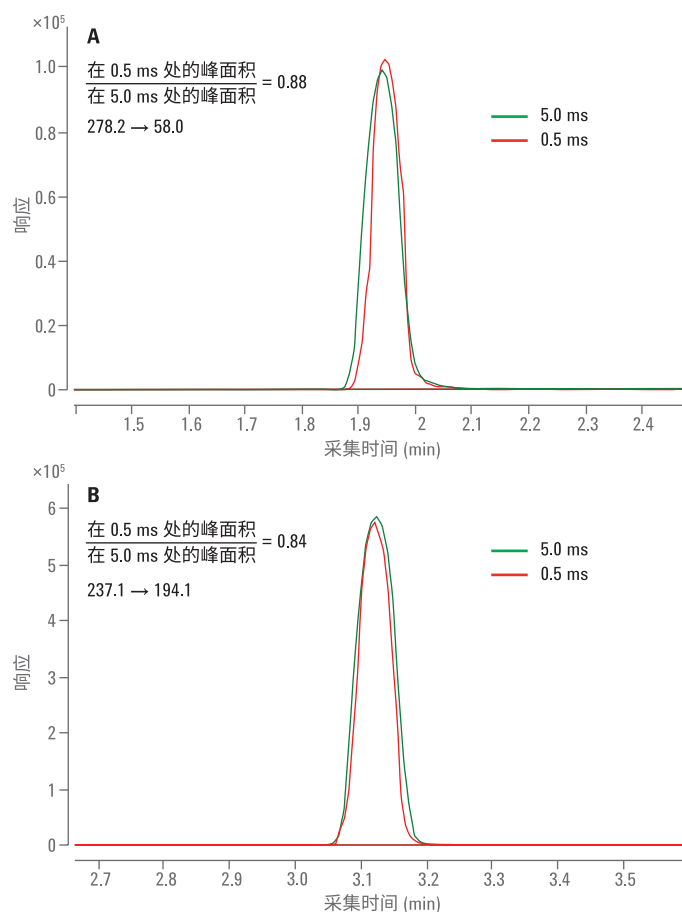


图 2. 采用优化的 MRM 间延迟时间在驻留时间为 0.5 ms 和 5.0 ms 处的文拉法辛 (A) 和卡马西平 (B) (100 ng/L) 的叠加 MRM 色谱图

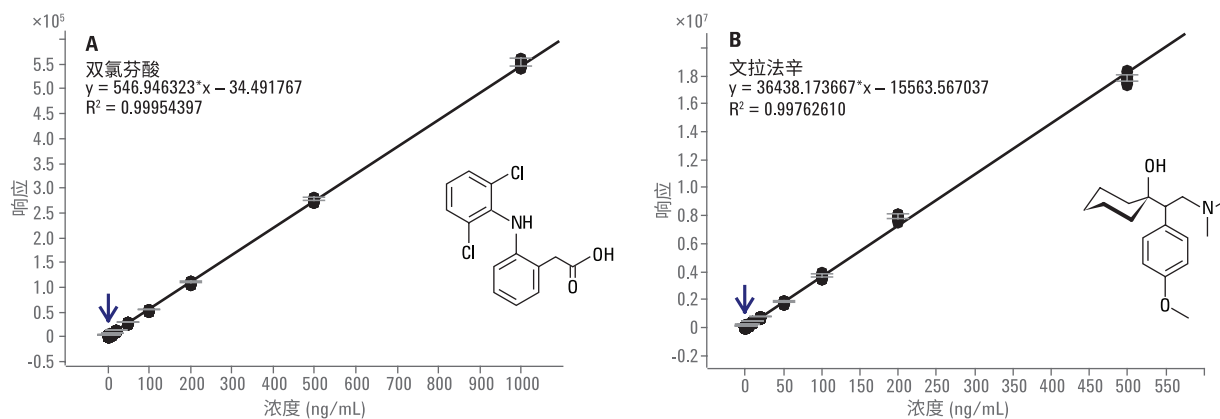


图 3. 通过对水中双氯芬酸 (负离子化模式) 和文拉法辛 (正离子化模式) 进行评估所得到的校准曲线, 用于计算定量准确度和峰面积 RSD

图 4 显示了本研究中所评估的两个 0.5 ng/L PPCP 实例的叠加 MRM 色谱图。可以看到，亚 ng/L 浓度水平的分析物中莠去津 (4A) 和地尔硫卓 (4B) 的定量离子和定性离子的响应度重现性较好 (RSD% < 10%)。

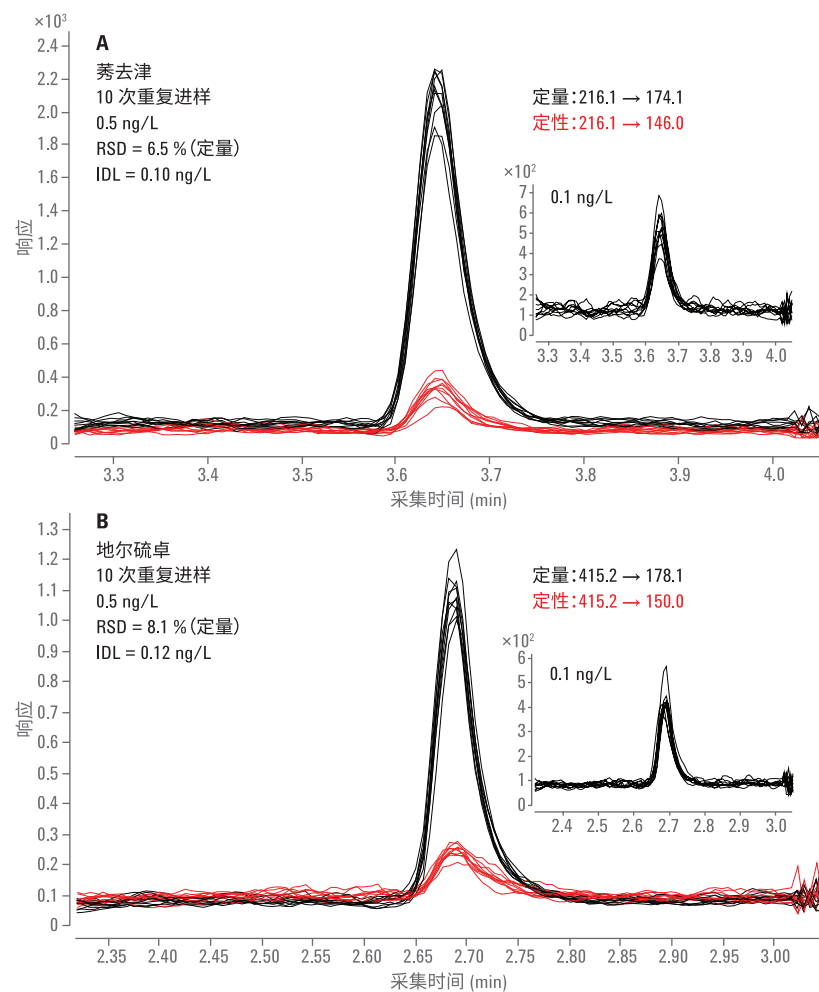


图 4. 在 0.5 ng/L 的浓度下进行 10 次重复进样所得到的莠去津 (A) 和地尔硫卓 (B) 的叠加 MRM 色谱图

筛查地表水样品中的 PPCP

图 5 显示了使用本研究中所提出的 UHPLC/MS/MS 方法对三种地表水样品进行分析所得到的 PPCP 筛查结果。图 5 中的数据清楚地显示出分析三种

水样所得到的不同的 PPCP 图谱。此数据可以用于鉴定地表水中污染物的原始来源，或者用于监控污水处理厂的效率。

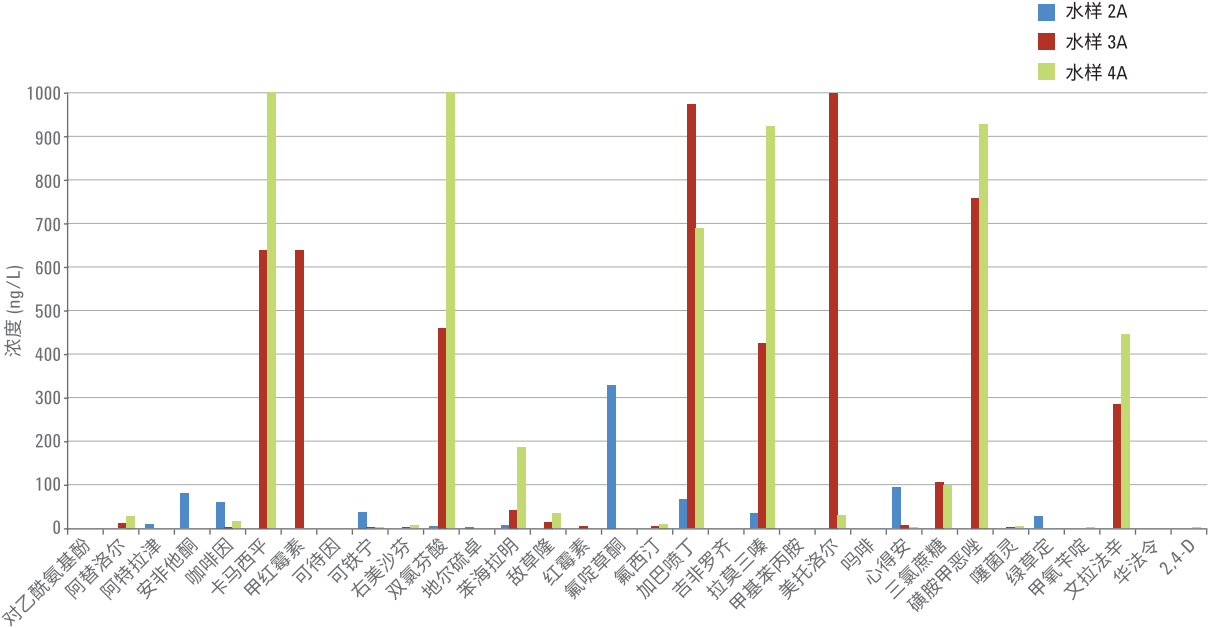


图 5. 三种地表水样 PPCP 筛查结果汇总

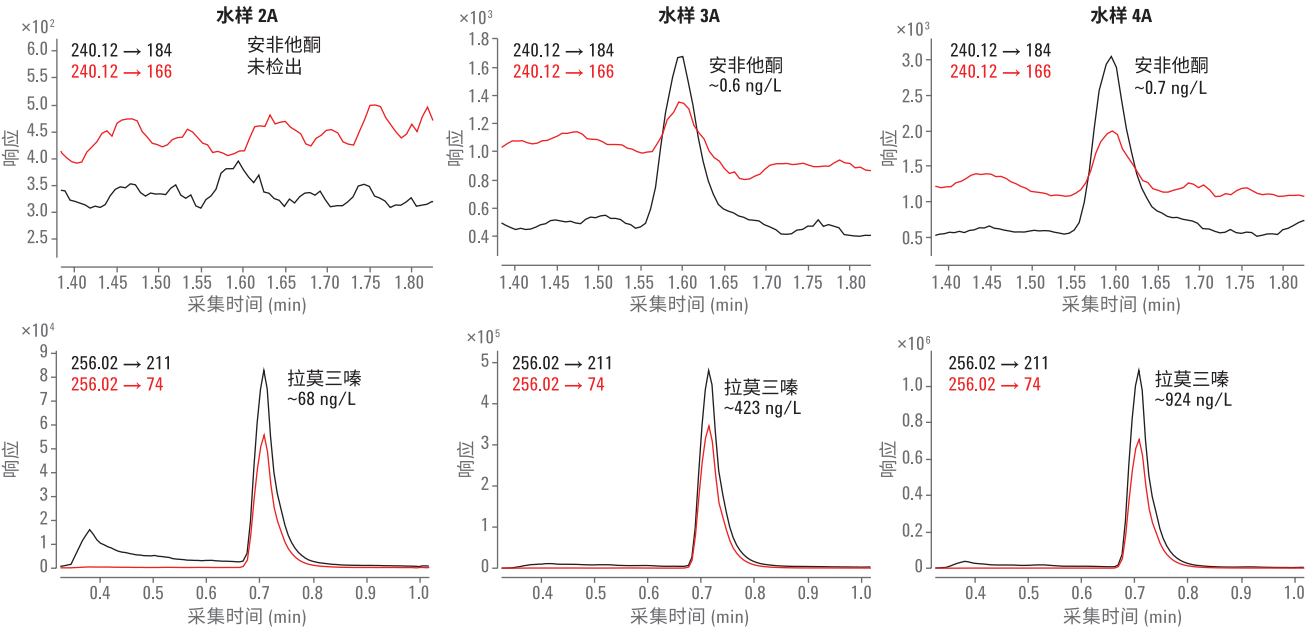


图 6. 在所分析的地表水样中检测到的两种 PPCP 的 MRM 色谱图示例

结论

优化的 MRM 间延迟时间使所用的驻留时间缩短至 0.5 ms，同时将分析物的信号损失降至最低。

将大体积进样器 (LVI)、UHPLC 以及较短的 MRM 驻留时间相结合，仅需 6 min 即可完成全部 32 种 PPCP 的高通量分析，具有相当出色的定量限；这是地表水分析中需要考虑的一个重要因素。

本研究中所报道的快速极性切换 UHPLC/MS/MS 方法能够在正/负离子化 ESI 模式下对候选 PPCP 进行快速筛查，此方法在水样定量分析中具有较高的准确度和精度，且无需对分析物进行耗时的 SPE 预浓缩。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016
2016 年 12 月 23 日，中国出版
5991-7299CHCN



Agilent Technologies