

对饮用水中的 痕量有机污染物 进行**自动在线** SPE/串联质谱分析



Agilent Ultivo 三重四极杆 LC/MS 系统

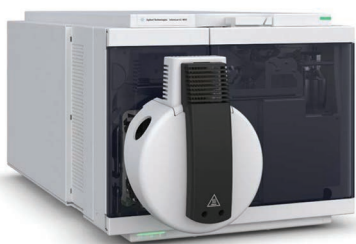


图 1A. Agilent Ultivo 三重四极杆 LC/MS 系统



图 1B. Agilent 1290 Infinity FlexCube

前言

来源于农药、药物、个人护理产品和日常生活中使用的工业化学品的各种有机分子可通过生活与工业废水排入环境中。这些分子是统称为痕量有机污染物 (TOrc) 的化合物中的一个子类，通常存在于各种饮用水及非饮用水源中。尽管单个化合物经过高度稀释后危险性已有所降低，但仍需要对这些化合物混合物的长期协同暴露效应进行测定¹。虽然长期和慢性毒性的表征尚未见诸报道，但监测当前水资源中是否存在这些化合物仍非常重要²。

将 Agilent 1290 Infinity Flexible Cube 的在线 SPE 功能与 Agilent Ultivo 三重四极杆 LC/MS 系统的分析能力相结合（图 1），我们展示了一种自动分析饮用水中痕量有机污染物的快速灵敏的方法，该方法无需繁琐的离线富集。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/Ultivo



Agilent Technologies

方法

Agilent 1290 Infinity Flexible Cube 在线 SPE 双柱配置 (图 2) 支持对最高 900 μL 的进样量进行样品富集, 只需极少的用户干预, 有助于提高准确度和重现性。双柱设置可在对一根柱进行洗脱的同时对另一根柱进行平衡, 由此提高样品通量。

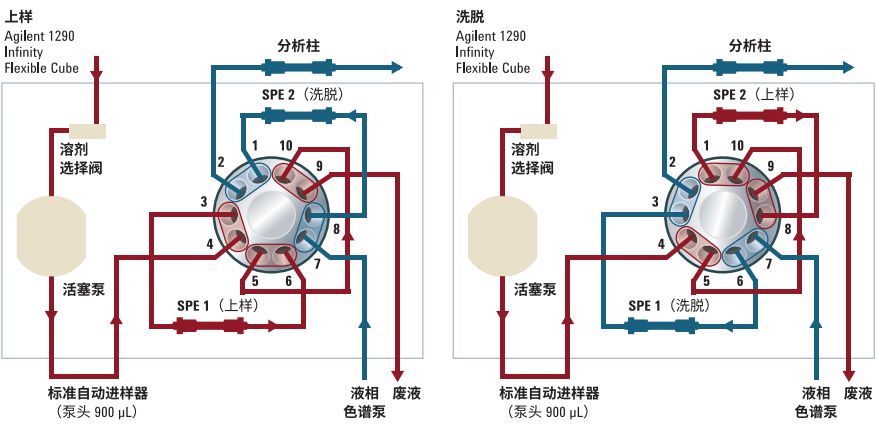
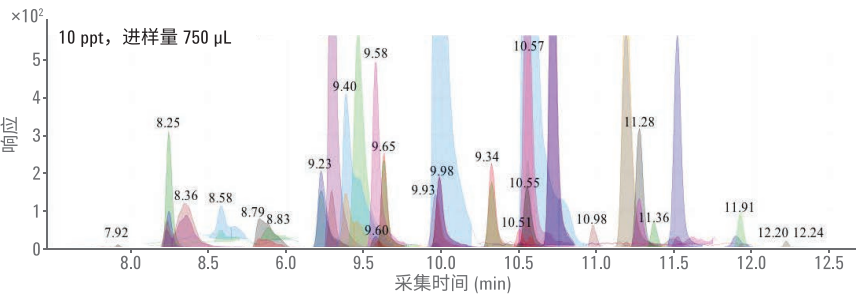


图 2. 双柱在线 SPE 的阀示意图

在本实验中, 对加标水样中浓度为 0.5-200 ng/L (ppt) 的一系列 31 种代表性 TOrC (如图 3 所列) 进行了分析。将 750 μL 样品量引入用于富集的 SPE 柱上, 然后在 4 分钟标记处洗脱, 从而触发 HPLC 线性梯度的启动。在 Ultivo 三重四极杆 LC/MS 系统上使用动态 MRM 对分析物进行检测, 以最大程度提高灵敏度。



化合物	保留时间 (min)	化合物	保留时间 (min)	化合物	保留时间 (min)
阿替洛尔	7.92	氯贝酸	9.60	尼泊金丙酯	10.57
咖啡因	8.25	氢化可的松	9.97	睾酮	10.72
甲氧苄啶	8.36	卡马西平	9.98	双氯芬酸	10.98
苯并三唑	8.58	氟西汀	9.98	TCPP	11.19
氢氯噻嗪	8.82	西玛津	10.01	甲基炔诺酮	11.28
扑米酮	8.84	TCEP	10.34	布洛芬	11.36
普萘洛尔	9.23	BPA	10.51	吉非罗齐	11.91
眠尔通	9.30	苯甲酮	10.52	三氯卡班	12.20
磺胺甲恶唑	9.40	萘普生	10.53	三氯生	12.24
苯海拉明	9.51	DEET	10.55		
地尔硫卓	9.60	莠去津	10.57		

图 3. 进样量 750 μL 的 10 ppt 加标水样经样品富集后得到的信号响应

在线 SPE、HPLC 和 MS 参数

表 1 列出了在线 SPE、HPLC 和 MS 仪器参数。

表 1. 仪器条件

在线 SPE 条件		
SPE 柱	Agilent ZORBAX Extend C18, 4.6 × 12.5 mm, 5 μm	
Agilent 1290 Infinity Flexible Cube 溶剂	A（上样）：水，含 0.1% v/v 甲酸 B（洗脱）：1:1 ACN/IPA	
样品量	750 μL	
SPE 洗脱梯度	时间 (min)	流动相
	0 — 上样	100% A
	4 — 洗脱	100% B
	8 — 平衡	100% A
HPLC 条件		
色谱柱	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 3.0 × 50 mm, 1.8 μm	
流动相	A) 水，含 0.2 mM NH ₄ F B) 乙腈，含 0.2 mM NH ₄ F	
流速	0.350 mL/min	
HPLC 洗脱梯度	0 分钟：上样 — 以 1.5 mL/min 的流速泵送甲酸水溶液 240 秒	
	4 分钟：阀切换（洗脱）— 以 1.0 mL/min 的流速泵送 1:1 乙腈/异丙醇 360 秒	
	8 分钟：平衡 — 以 1.5 mL/min 的流速泵送甲酸水溶液 240 秒	
运行时间	4 min（样品富集）+ 8.5 min（HPLC 梯度）+ 2.5 min（后运行）= 总计 16 min	
质谱条件		
气体设置		
干燥气	11 L/min, 250 °C	
鞘气温度	12 L/min, 375 °C	
雾化器压力	45 psi	
离子源电压		
毛细管电压	4000 V(+); 3500 V(-)	
喷嘴电压	500 V(+); 500 V(-)	

0.5-200 ng/L 浓度范围内的定量线性

图 4 示出经在线 SPE 样品富集后，0.5、1、2、5、10、20、50、100 和 200 ng/L 定量范围内的高线性校准曲线 ($R^2 > 0.99$)。

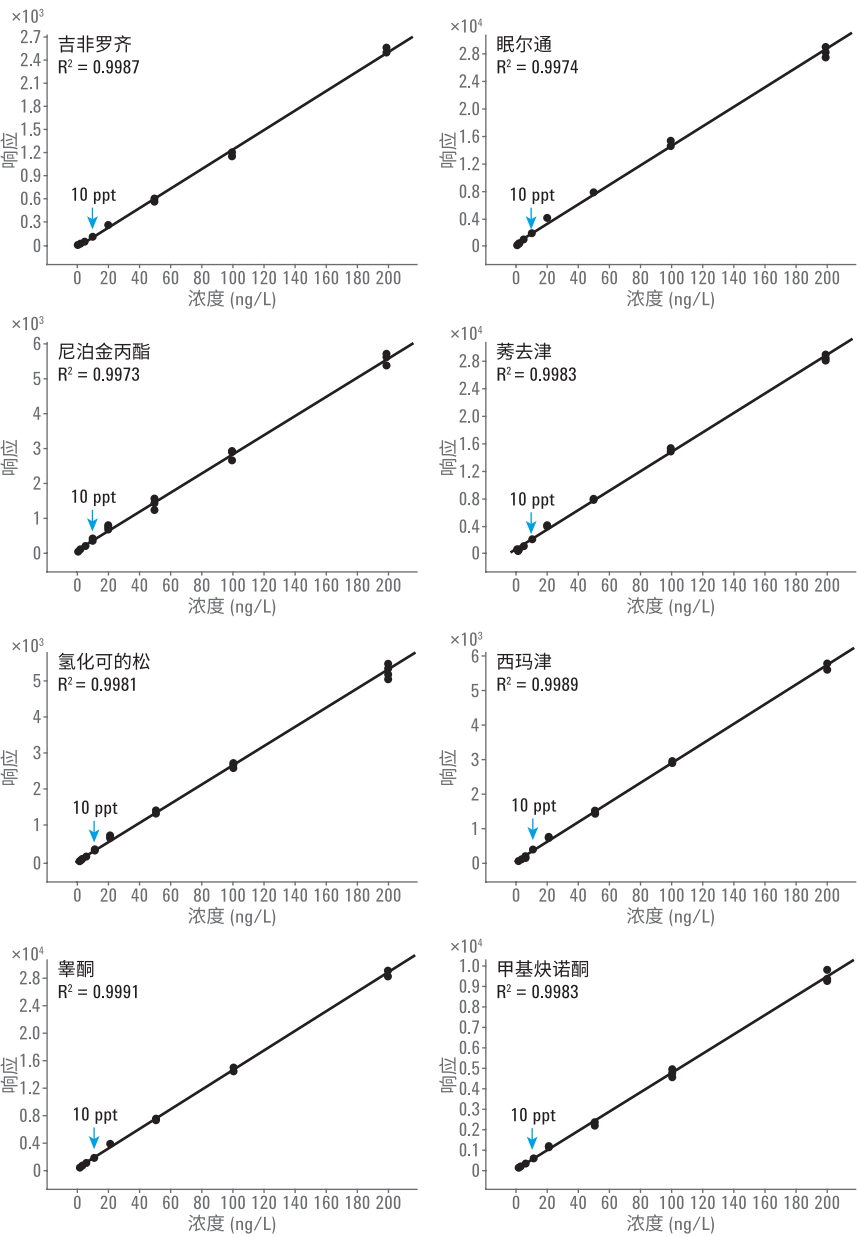


图 4. 展示了定量分析高灵敏度和线性的选定校准曲线

各种浓度下的色谱峰重现性

图 5 的色谱峰叠加图展示了在宽浓度范围内 (0.5-200 ng/L) 内采用双柱在线 SPE 设置共进样 54 次获得了良好的保留时间稳定性和峰形。

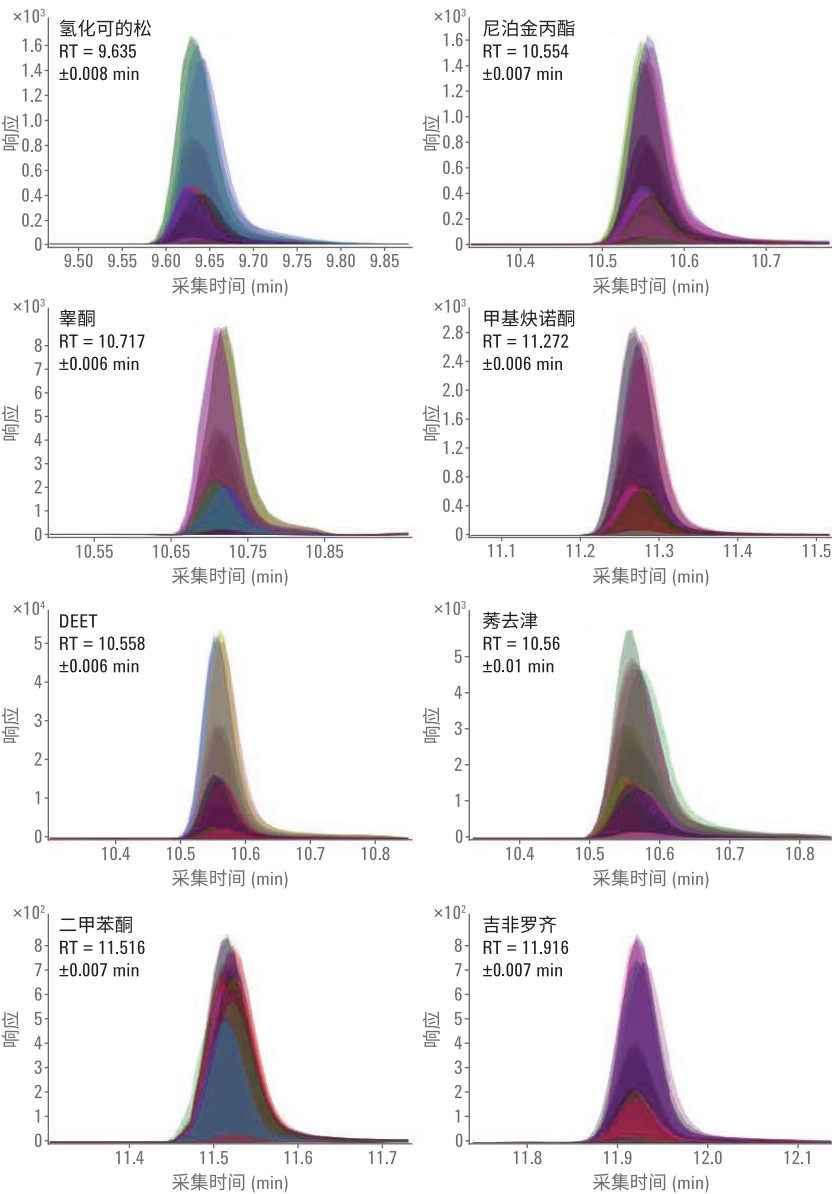


图 5. 选定 T0rC 的色谱峰叠加图和保留时间

检测限

图 6 示出在 31 种待分析 TOrC 中，29 种化合物的检测限轻松落入 5 ppt 或更低的范围内，分析过程只需 750 μ L 样品。

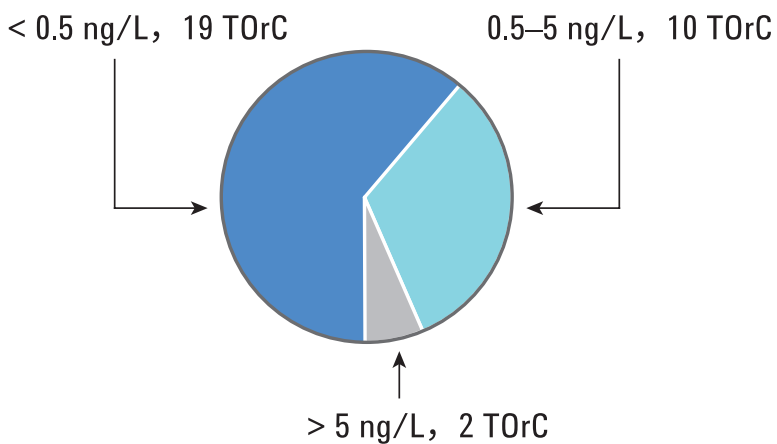


图 6. 水中检出的 31 种常见 TOrC 的检测限分布，进样量为 750 μ L

结论

- Agilent 1290 Infinity Flexible Cube 能够实现痕量有机污染物的自动化在线 SPE 样品富集
- 使用双柱设置可获得更高的通量，实现快速样品周转
- Agilent Ultivo 三重四极杆 LC/MS 系统能够以极小的占用面积实现痕量定量分析
- Ultivo 所采用的技术创新提供了最佳灵敏度和稳定性，性能与大型仪器相比毫不逊色

参考文献

1. C. G. Daughton, T. A. Terhes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environ. Health Perspect.* **107**, 907-938 (1999)
2. T. Anumol, S. Snyder. Rapid analysis of trace organic compounds in water by automated online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* **132**, 77-86 (2015)

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
本资料中的信息、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，2017
2017 年 6 月 22 日，中国出版
5991-8155CHCN
修订版 1.0



Agilent Technologies