

采用双离子漏斗技术的安捷伦 6490 三重四极杆液-质联用仪直接检测水用 ppt 浓度水平的药物化合物

应用简报

环境应用

作者

Imma Ferrer, E. Michael Thurman
环境质谱中心
环境工程系
美国科罗拉多大学
科罗拉多州博尔市 80309

Michael Flanagan
安捷伦科技公司
加利福尼亚州圣克拉拉

摘要

对于科学界和公众来说，包括药物及其代谢物在内的药物活性化合物是影响水质的一个重要问题，尽管其数量不占主要的比例。水中的药物残留对人、野生动物和鱼类可能会产生不利的影响。因此，需要一个灵敏而可靠的分析方法检测这些痕量化合物。本研究利用安捷伦 1290 Infinity 液相色谱和带双离子漏斗技术的安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪直接分析地表水中 ng/L 浓度水平的药物和个人护理品 (PPCP) 类化合物。无需样品制备便可以在 1-500 mg/L 的检测限范围内检测 20 个药物和个人护理品 (PPCP) 类化合物，这是化合物之间的化学结构和离子化效率的差异所致。样品预浓缩阶段的去除可大大降低样品的制备时间、简化分析、降低分析成本，从而抵消了固相萃取方法常见的基质效应。



Agilent Technologies

实验方法

样品制备

药物标准品购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)。制备浓度 1 mg/ml 的单标储备液，根据每个化合物的溶解度的不同选择乙腈或甲醇作为储备液的溶剂，并储存在 -180°C 的条件下。利用这些储备液，用乙腈和水溶液制备工作标准溶液。

废水样品取自 Boulder Creek (Boulder, CO) 的废水排放口，地表水取自科罗拉多州各处的湖和河中。

1290 Infinity 液相色谱条件

色谱柱	安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C-18 RRHT, 2.1 x 50 mm, 1.8 µm (部件号 959741-902)
柱温	25 °C
流动相	10% 乙腈和 90% 0.1% 甲酸的水溶液
流速	0.4 mL/min
梯度	t_0 = 10% ACN $t_{1.7}$ = 10% ACN t_{10} = 100% ACN $t_{10.3}$ = 100% ACN
进样体积	40 µL

安捷伦 6460 三重四极杆液质联用仪参数（正离子模式）

干燥气温度	250 °C
干燥气流速	10 L/min
雾化器压力	45 psi
鞘流气温度	375 °C
鞘流气流速	11 L/min
毛细管电压	4000 V
喷嘴电压	0 V
倍增器电压增幅	400 V

安捷伦 6460 三重四极杆液质联用仪参数（负离子模式）

干燥气温度	250 °C
干燥气流速	10 L/min
雾化器压力	45 psi
鞘流气温度	375 °C
鞘流气流速	11 L/min
毛细管电压	3500 V
喷嘴电压	1500 V
倍增器电压增幅	400 V

安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪参数（正离子模式）

干燥气温度	250 °C
干燥气流速	15 L/min
雾化器压力	45 psi
鞘流气温度	350 °C
鞘流气温度	11 L/min
毛细管电压	4000 V
喷嘴电压	0 V
倍增器电压增幅	400 V

安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪参数（负离子模式）

干燥气温度	250 °C
干燥气流速	15 L/min
雾化器压力	45 psi
鞘流气温度	300 °C
鞘流气温度	11 L/min
毛细管电压	3000 V
喷嘴电压	1500 V
倍增器电压增幅	400 V

结果与讨论

表 1 列出了本研究中分析的药物和个人护理品类化合物的质谱分析参数和 MRM 参数。从美国 EPA 1694 方法中选择了 20 种药物和个人护理品类化合物（PPCP）。这 20 个化合物代表着水和废水中常见的药物和个人护理品类化合物（PPCP），在文献中也有报道。每个组分设定两个 MRM 离子，一个是定量离子，另一个是定性离子。检测限要求这个两种离子必须同时存在。正负电喷雾模式用于电离方法进行分析。

表 1. 药物和个人护理品 (PPCP) 的 MRM 和质谱操作参数。正/负离子模式。
负模式检测的化合物用粗体标出

化合物	碰撞电压	MRM (m/z)	碰撞解离能量 (eV)
对乙酰氨基酚	90	152 > 110 152 > 65	15 35
沙丁胺醇	90	240 > 148 240 > 166	15 5
阿替洛尔	130	267 > 145 267 > 190	20 15
咖啡因	110	195 > 138 195 > 110	15 25
卡马西平	120	237 > 194 237 > 179	15 35
可替宁	90	177 > 98 177 > 80	25 25
避蚊胺	110	192 > 119 192 > 91	15 30
脱氢硝苯地平	130	345 > 284 345 > 268	25 25
双氯芬酸	70	294 > 250 294 > 214	5 10
地尔硫卓	130	415 > 178 415 > 150	25 25
苯海拉明	70	256 > 167 256 > 152	15 35
吉非罗齐	70	249 > 121	35
布洛芬	50	205 > 161	0
美托洛尔	135	268 > 116 268 > 56	15 30
萘普生	50	229 > 170 229 > 169	5 25
磺胺二甲氧嘧啶	80	311 > 156 311 > 92	20 35
磺胺甲恶唑	80	254 > 156 254 > 92	10 30
三氯卡班	90	313 > 160 313 > 126	5 15
三氯生	75	287 > 35 289 > 37	5 5
甲氧苄啶	75	291 > 230 291 > 261	25 25

表 2 所示，用安捷伦 6460 三重四极杆液质联用仪（只有喷射流离子聚焦技术）和安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪（喷射流离子聚焦和双离子漏斗技术）对 40 µL 水样直接进样进行分析并比较其检测限和灵敏度。通常情况下，正/负模式下的 6490 三重四极杆液质联用仪的灵敏度提高 3-5 倍，但根据化合物的不同有所不同。6490 的检测限在 1-500 ng/L 范围内，平均检测限是 10 ng/L。

表 2. 安捷伦 6460 三重四极杆液质联用仪（只有喷射流离子聚焦技术）和安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪（喷射流离子聚焦和双离子漏斗技术）上，药物和个人护理品类化合物 (PPCP) 的检测限 (LOD)

化合物	LOD 6460 (ng/L)	LOD 6490 (ng/L)	LOD (倍数) 增加
对乙酰氨基酚	75	25	3
沙丁胺醇	10	5	2
阿替洛尔	50	10	5
咖啡因	500	50	10
卡马西平	25	5	5
可替宁	50	10	5
避蚊胺	10	1	10
脱氢硝苯地平	10	1	10
双氯芬酸	500	100	5
地尔硫卓	30	10	3
苯海拉明	10	10	1
吉非罗齐	500	25	20
布洛芬	1000	500	2
美托洛尔	25	5	5
萘普生	500	500	1
磺胺二甲氧嘧啶	50	10	5
磺胺甲恶唑	75	50	1.5
三氯卡班	75	25	3
三氯生	500	50	10
甲氧苄啶	75	25	3

图 1 所示为，安捷伦 6490 三重四极杆液质联用分析水中阿洛替尔得到的标准校正曲线。通常，所有的化合物都具有优异的线性以及极高的灵敏度，线性度超过 3 个数量级，线性相关系数 (r^2) 大于 0.99。

图 2 为在安捷伦 6490 三重四极杆液质联用上得到脱氢硝苯地平（常见的抗心绞痛药）的检测限和离子比率。

如图所示，利用 MRM 的定性离子可以确认这个化合物的柱上进样量为 40 fg。

阿替洛尔 - 7 Levels, 7 Levels Used, 12 Points, 12 Points Used, 0 QCs

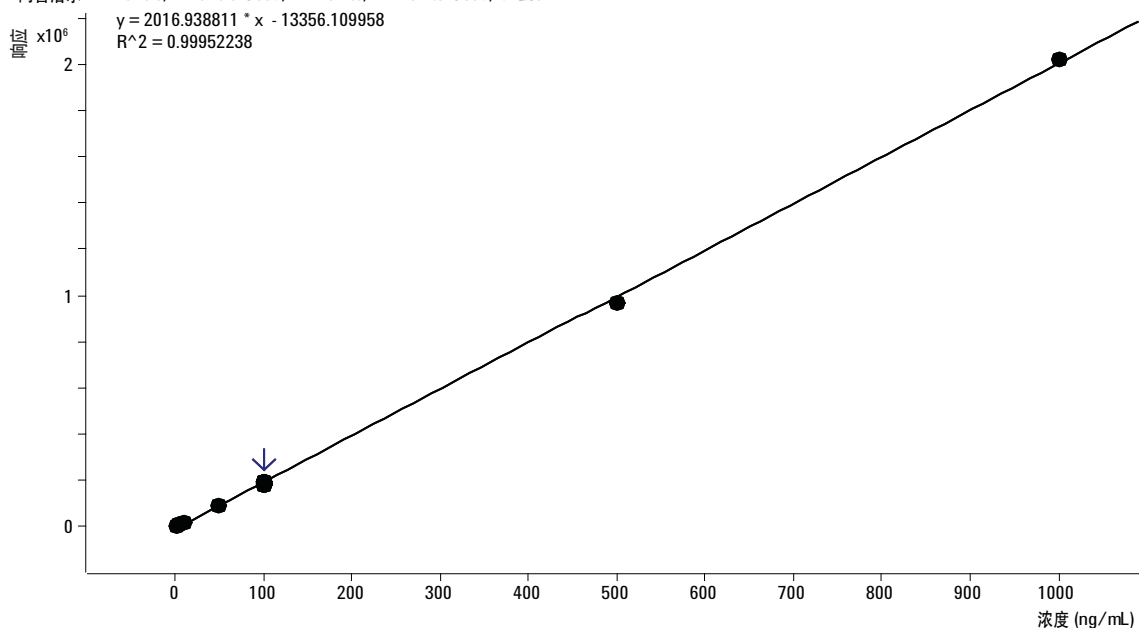


图 1. 阿替洛尔的校正曲线（浓度范围为 1 ng/L 至 1000 ng/L）

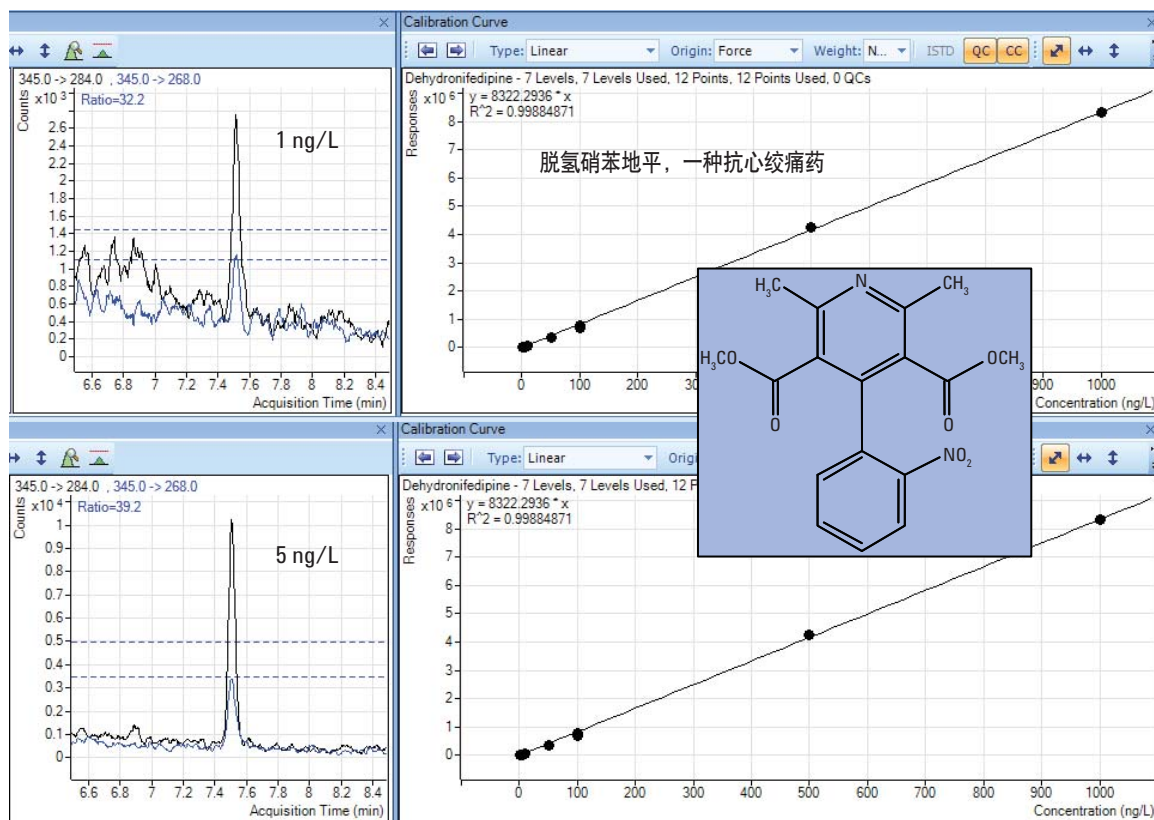


图 2. 脱氢硝苯地平的线性校正曲线和定性离子的比率

最后，在安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪上，用直接进样的方式分析废水和地表水，确认了水中含有药物和个人护理品类化合物（PPCP）。图 3 所示为两个化合物的定性离子的丰度比，

地表水中检测到地尔硫卓和磺胺甲基异恶唑。如图 3 所示，由于仪器的高灵敏度和 MRM 的高选择性，复杂样品中两个药物都被准确地鉴定出来。

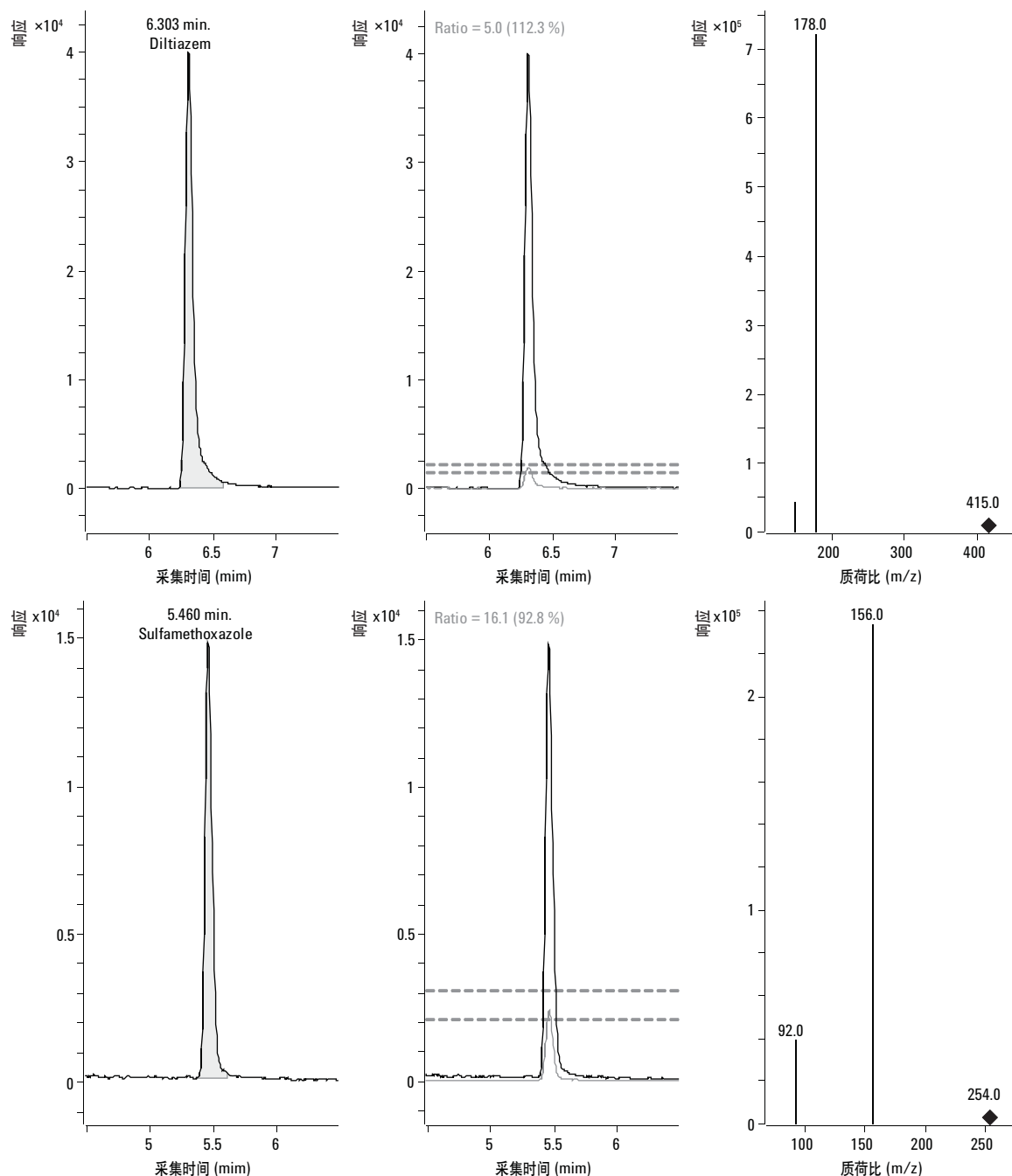


图 3. 检测到的化合物的离子流图，地表水（科罗拉多州丹佛市附近采集）中的 (a) 地尔硫卓和 (b) 磺胺甲基异恶唑。在安捷伦 6490 三重四极杆液质联用仪上得到的离子比率率和相应的谱图

结论

本文对配置了安捷伦双离子漏斗技术的 6490 三重四极杆液质联用仪与不带双离子漏斗的安捷伦 6460 三重四极杆液质联用仪进行了比较，结果表明，对于大多数测试化合物，6490 的灵敏度比 6460 高 3-5 倍。灵敏度的提高主要是源自新型的六孔毛细管和双离子漏斗技术。这一优异的灵敏度和三重四极杆质谱的高选择性的组合使它成为水样（如地表水）中药物和个人护理品（PPCP）类化合物分析的理想仪器。6460 和 6490 都适合环境水样中药物和个人护理品（PPCP）类化合物的检测，都具有优异的检测限。

更多信息

欲了解更多信息，请访问：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失不承担任何责任。

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，2010
2010 年 10 月 11 日，中国印刷
5990-6431CHCN



Agilent Technologies