

关于自来水中激素的痕量LC-MS/MS分析

作者

Anastasia Domanov¹, Matias Kopperi², Jevgeni Parshintsev², Patrik Appelblad³, Stephane Mabic¹

¹实验室用水解决方案, Merck, 吉扬库尔, 法国

²芬兰赫尔辛基大学化学系分析化学实验室

³化学特许经营, Merck, 索尔纳, 瑞典

摘要

通过LC-MS/MS分析,在来自不同实验室的自来水中检测出三种激素。经过Milli-Q®纯水系统进行纯化后,在所产超纯水中不再检出激素,可用于激素的LC-MS/MS分析。

超纯水在LC-MS/MS分析中的作用

高效液相色谱(HPLC)与质谱法(MS)联用可用于对有机化合物进行痕量分析来应对环境健康和安全问题。这些方法检测下限极低,因此避免或至少最大限度减少实验过程中的污染至关重要。分析过程中所使用的HPLC仪器、质谱仪¹、样品处理及操作²以及试剂和溶剂,都可能导致污染问题。

在进行HPLC分析时,水发挥着重要作用,因其在 workflow 中被广泛使用。很关键的一点是,要确保所检测出的分析物是来自样品,而不是来自实验各个步骤(例如样品、标准样品、空白样品和洗脱液的制备,或者HPLC和MS系统的冲洗和冲刷)所使用的水。

案例:激素的痕量分析

激素属于新兴污染物(CEC),已在世界各地的环境水和饮用水中检测出痕量。^{2,3}即便浓度很低,CEC也有可能造成生态毒理效应。³

本案例分析了来自法国、西班牙和中国的三份自来水样品。在法国和西班牙实验室的自来水中检测出雌二醇和雄甾酮,而中国实验室的水样中检测出肾上腺酮。**表1**总结了LC-MS/MS分析的结果,**图1**显示了雌二醇的多反应监测(MRM)色谱图。



使用与自来水分析相同的方法,分析了每个实验室生产的超纯水中是否存在这三种激素。所有这三个实验室的超纯水产水中没有检测到激素(表1)。

在痕量LC-MS/MS分析中,有机污染物的含量相当重要。可氧化碳总量(TOC)水平是衡量有机污染物的常用指标。建议LC-MS/MS的TOC水平低于5 ppb,这可以通过Milli-Q®超纯水系统实现。

激素	浓度 (ng/L)	
	自来水	纯化后
雌二醇(法国)	265.40	ND
雌二醇(西班牙)	297.92	ND
雄甾酮(法国)	515.33	ND
雄甾酮(西班牙)	1635	ND
肾上腺酮(中国)	14.91	ND

表1. 实验室自来水和实验室纯水系统所产生的超纯水中的激素浓度所报告的数据均为一次性、一个地点的数据,并不代表各水样采集国家的水质。ND: 未检出。

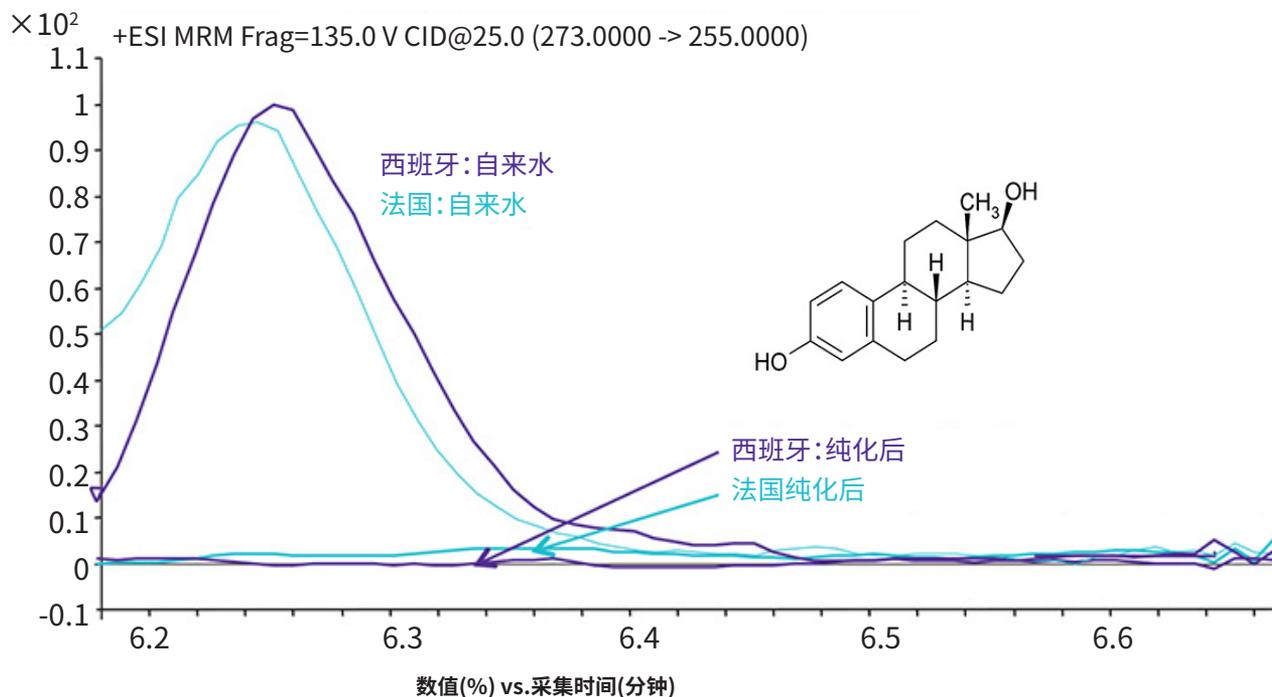


图1.自来水和使用Milli-Q®系统纯化后的超纯水中雌二醇的MRM色谱图(ESI+)。所报告的数据为一次性、一个地点的数据,并不代表各水样采集国家的水质。

实验条件:水中激素的分析

实验室纯水系统

中国和西班牙的实验室使用结合了智能反渗透、Elix®电去离子和杀菌紫外线灯等处理技术的Milli-Q®水预处理系统,类似于 Milli-Q® IX系统。在完成预处理之后,使用诸如 Milli-Q® IQ 7000系统的 Milli-Q®精制系统产出超纯水。

法国的实验室使用了类似于 Milli-Q® IQ 7003系统的纯水和超纯水一体式Milli-Q®水纯化系统产出超纯水。

仪器

使用Agilent® 1290 Infinity HPLC system和Agilent® 6420 Triple Quadrupole system (ESI+, MRM) 进行LC-MS分析。使用Purospher® STAR RP-18 endcapped (2 μ m) Hibar® HR 50-2.1 色谱柱 在梯度洗脱条件下分离激素。

样品和标准品

使用标准加入法进行定量(标准品:雄烯二酮、雄甾酮、肾上腺酮、可的松、雌二醇、雌酮、孕酮、羟孕酮、睾酮)。在LC-MS/MS分析之前,收集1升自来水和来自Milli-Q®水纯化系统的超纯水样品,并通过固相萃取(SPE)进行富集。样品一式三份,按照标准加入法进行定量分析。

结论:使用超纯水进行环境样品中激素检测的优势

LC-MS/MS分析依赖于高质量溶剂,要求其不含有会产生干扰的污染物。即使实验室的自来水中存在科学家感兴趣的分子,Milli-Q®系统也能产出不含有机污染物的超纯水,非常适合高度灵敏的LC-MS/MS分析。

参考文献

1. Oehme M., Berger U., Brombacher S., Kuhn F., Kölliker S. Trace Analysis by HPLC-MS: Contamination Problems and Systematic Errors. TrAC Trends Analyt. Chem. 2002;21(5):322-31. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00503-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00503-4)
2. Capdeville M., Budzinski H. Trace-Level Analysis of Organic Contaminants in Drinking Waters and Groundwaters. TrAC Trends Analyt. Chem. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.006>
3. Snyder S., Wert E., Lei H., Westerhoff P., Yoon Y. 2007. Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes. AWWA Research Foundation. <https://www.waterrf.org/research/projects/removal-edcs-and-pharmaceuticals-drinking-and-reuse-treatment-processes> [上次访问日期: 2023年4月11日]

本文相关产品

水纯化系统和解决方案	货号
Milli-Q® IQ 7000超纯水系统	ZIQ7000TOC
Milli-Q® IQ 7003纯水和超纯水系统	ZIQ7003TOC
Milli-Q® IQ 7005纯水和超纯水系统	ZIQ7005TOC
Milli-Q® IQ 7010纯水和超纯水系统	ZIQ7010TOC
Milli-Q® IQ 7015纯水和超纯水系统	ZIQ7015TOC
Milli-Q® IX 7003纯水纯化系统	ZIX7003POC
Milli-Q® IX 7005纯水纯化系统	ZIX7005POC
Milli-Q® IX 7010纯水纯化系统	ZIX7010POC
Milli-Q® IX 7015纯水纯化系统	ZIX7015POC
LC-Pak® 终滤器	LCPAK0001
参考标准品	
雄甾酮	31579
肾上腺酮	46148
雌二醇	PHR1353
HPLC色谱柱	
Purospher® STAR RP-18 endcapped (2 µm)	1.50646
Hibar® HR 50-2.1 色谱柱	

如需了解我们实验室用水解决方案的更多信息,请访问

[SigmaAldrich.cn](https://www.sigmaaldrich.cn)

我们凭借深厚的经验积淀打造独有的生命科学品牌阵列,助力客户不断实现科研突破。

Millipore. Sigma-Aldrich. Supelco. Milli-Q. SAFC. BioReliance.

Merck KGaA
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, Germany

