

Liquid Chromatography /
Mass Spectrometry

作者:

Work completed by collaboration
between PerkinElmer Seer Green, UK
and Syngenta, Jealott's Hill, UK

ESI 和 APCI 电离模式的比较

介绍

英国杰特罗山国际研究中心的先正达，目前拥有的 LC 质谱仪只能匹配 ESI 或 APCI 离子源中的一个。在 ESI 和 APCI 离子源之间切换时，需要冷却离子源、手动移除和安装新离子源，然后将新离子源加热至工作温度，从而造成需要同时使用 ESI 和 APCI 离子源时，分析通量较低。因此，为了便于使用并实现高通量，大多数分析仪使用 ESI 离子源进行。当珀金埃尔默制造出同时配备 ESI 和 APCI 离子源的 QSight® 220 用于 Syngenta 时，对这种仪器用于分析物常规筛选的有效性进行了检验，在此呈现结果。



QSight 220 三重四极杆 LC/MS/MS

实验部分

珀金埃尔默 QSight 220 由双重独立工作的 ESI 和 APCI 离子源组成，与珀金埃尔默 LX-50 液相色谱系统组合而成，对其进行了分析物快速筛选的评估。在 LC 色谱柱和质谱仪之间，安装了一个分流阀，可以将 LC 色谱柱流出物输送至 ESI 离子源或 APCI 离子源，以检查两个不同离子源对不同分析物的电离效率。所有仪器控制、数据采集和数据处理均采用 Simplicity™ 3Q 软件平台进行。

本研究中使用的含有秋水仙碱、利血平和特非那定化合物的试验混合物最初由 BMSS (英国质谱学会) 提供，用于敞开式常温常压质谱 (ambient mass spectrometry) 的实验室内。使用的其他试剂包括：乙腈、甲酸和使用 Triple Red 水纯化仪获得的水。使用简单快速的 LC 梯度方法 (表 1- 3) 分离分析物并将其引入质谱仪。含有 50、5 和 0.5 ng/mL 不同浓度水平的样品用于研究不同离子源在清洁溶剂和合成尿液基质中的灵敏度。

表 1. LC 方法参数

LC 色谱柱	C18	
柱温	40 °C	
流动相 A	水 + 0.1% 甲酸	
流动相 B	乙腈 + 0.1% 甲酸	
流速	0.5 mL/min	
LC 流动相梯度		
时间 (min)	流动相 (A%)	流动相 (B%)
	水 + 0.1% 甲酸	乙腈 + 0.1% 甲酸
0	90	10
0.5	90	10
3	10	90
3.9	10	90
4	90	10
5	90	10

表 2. 分析物及 MRM 质量数

分析物	母离子 m/z	子离子 m/z
秋水仙碱	400.0	267.0
特非那定	472.0	436.0
利血平	609.0	195.0

表 3. MS 源参数

参数	设置
电离极性	正离子
干燥气	60
雾化气	350
电喷雾电压	3000 V
离子源温度	300 °C
HSID 温度	200 °C
入口电压	55 V
碰撞池透镜 2 电压	-100 V
碰撞能量	-50 V
电晕针放电电流	5 μA
驻留时间	100 ms

色谱图

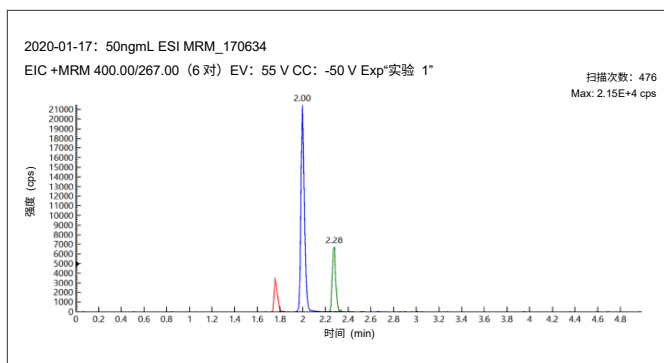


图 1. 采用 ESI 离子源模式，50 ng/mL 浓度下三种化合物的 MRM 色谱图叠加情况：秋水仙碱为红色、利血平为蓝色、特非那定为绿色。

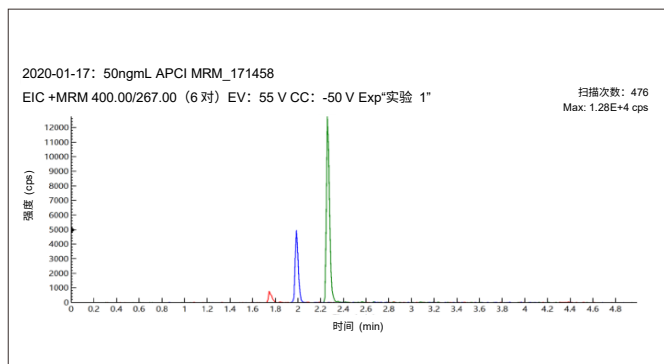


图 2. 采用 APCI 离子源模式，50 ng/mL 浓度下三种化合物的 MRM 色谱图叠加：秋水仙碱为红色、利血平为蓝色、特非那定为绿色。

结果

如表 4 所示，采用 ESI 离子源和 APCI 离子源均可检测出 5 ng/mL 的秋水仙碱。ESI 离子源的响应比 APCI 离子源的响应更加强烈，在两种试验浓度下（50 和 5 ng/mL），ESI 离子源比 APCI 离子源的响应高大约 5 倍。

表 4. 秋水仙碱结果 - 样品溶于乙腈。

秋水仙碱浓度	ESI:APCI 的信号强度比
50 ng/mL	5.27
5 ng/mL	4.65
500 pg/mL	未检出

如表 5 所示，仅采用 ESI 离子源可以检测出 500 pg/mL 水平的利血平，表明与 APCI 离子源相比，检出限更高。与秋水仙碱相似，ESI 信号强度比 APCI 高 5 倍。

表 5. 利血平结果 - 样品溶于乙腈。

秋水仙碱浓度	ESI:APCI 的信号强度比
50 ng/mL	4.85
5 ng/mL	5.02
500 pg/mL	仅采用 ESI 检测

采用 APCI 离子源检测的特非那定响应结果（表 6）显示，与 ESI 离子源相比，响应高两倍。

表 6. 特非那定结果 - 样品溶于乙腈。

秋水仙碱浓度	ESI:APCI 的信号强度比
50 ng/mL	0.59
5 ng/mL	0.56
500 pg/mL	仅采用 APCI 检测

上述结果证实了采用 ESI 离子源和 APCI 离子源检查化合物响应的能力，使得能够使用 ESI 离子源和 APCI 离子源以更高灵敏度检测不同类别化合物，而非仅仅使用一个离子源。因此，利用一台能够在 ESI 离子源和 APCI 离子源之间自动切换的质谱仪，可以最大限度提高不同分析物的灵敏度，无需停机或人工干预，从而实现极大获益。

对珀金埃尔默 QSight 220 的 APCI 离子源处理复杂基质的能力与其他供应商的三重四极杆质谱仪进行比较。本研究中使用三种分析物以 5 µg/mL 的水平加标至合成尿液基质中，然后进样至珀金埃尔默 QSight 220 质谱仪和对照质谱仪。所有分析物在两套质谱系统中均显示出离子抑制，如表 7 所示。然而，与对照质谱仪相比，在 QSight 220 质谱仪上分析样品时观察到的离子抑制更低。这是采用配备双重 ESI 离子源和 APCI 离子源的 QSight 用于化合物分析时的优势，因为基质中较少的信号抑制可以获得更低的化合物检出限。

表 7. 离子抑制

分析物	QSight 220 抑制 (%)	对照质谱仪抑制 (%)
秋水仙碱	71%	73%
特非那定	55%	89%
利血平	57%	91%

结论

本研究表明，QSight 220 具有能够同时在 ESI 和 APCI 模式下测量的双独立离子源，可以覆盖不同类别的化合物，即使在复杂基质中也具有较低的定量限。QSight 220 可以轻松地在 ESI 离子源和 APCI 离子源之间切换，让用户能够快速检查不同化合物对 ESI 离子源和 APCI 离子源的响应，并确定哪种离子源最适合测量低灵敏度分析物。配备切换阀的双重离子源功能可将从 ESI 切换至 APCI 所需的时间大约一小时缩短到几乎不花费时间，且无需人工干预。