

环境样品中 OCPs, PAHs, 和 PCBs 的 GC-MS/MS 分析方法

Inge de Dobbeleer, Joachim Gummersbach, Hans-Joachim Huebschmann, Anton Mayer, Paul Silcock
Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Germany

关键词

有机氯杀虫剂, 多氯联苯, 多环芳烃, 土壤样品, 水样品, 建筑材料, 可重复性, 线性

目标

本文描述了对多种环境基质中半挥发性化合物的分析, 展示了 GC-MS/MS 系统的高生产力和高质量结果。

简介

有机氯杀虫剂 (OCP), 多环芳烃 (PAH), 和多氯联苯 (PCB) 等几类化合物对于环境常规监测实验室和合同检测实验室来说都十分熟悉。这些实验室尝试采取多种方法来解决这几类化合物在多种环境基质中的检测问题。

气相色谱 - 质谱 (GC-MS) 非常适合用来进行 OCPs, PAHs, 和 PCBs 的检测。较之传统检测器, 诸如 HPLC 的 UV 和荧光检测器, 以及 GC 的 ECD 和 FID 检测器, 单四极杆 GC-MS 系统已经为环境监测实验室提供了提高分析这些化合物的机会。从而得以有限的简化样品前处理程序, 以增加样品通量并最终降低实验室成本。

较之单四极杆 GC-MS, 三重四极杆 GC-MS/MS 系统对化合物选择性的改善则更为显著。好的选择性对从背景中有效检出目标化合物至关重要, 也因此能够增强环境监测实验室的检测能力和生产力。越来越多的实验室都开始选择这一技术, 尤其是那些希望在竞争中领先一步的实验室。不幸的是, 对于新接触 GC-MS/MS 技术的实验室, 采取新技术并在不显著影响实验室的连续运行的前提下实现生产力的提高是一大挑战。

这份应用文章描述了一种基于 Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 GC 和 TSQ™ 8000 三重四极杆 GC-MS/MS 系统的 GC-MS/MS 方法。通过该方法能够实现环境样品中的 OCPs, PAHs 和 PCB 的高性能、高产出的分析。

本文还描述了对整合在方法开发和分析流程中的智能软件工具的使用, 这些工具能够有效缩短常规检测方法建立和维护所需的时间。

实验条件

样品制备

水样

向 1 L 样品中加入正己烷震荡混合。水相和有机相充分分相后, 将有机相移出并用无水 Na_2SO_4 干燥。将一份有机提取液蒸发浓缩至 3–4 mL, 再在温和的氮气流下蒸发至最终体积。

固体样品

在玻璃瓶中称量 10 g 样品 (土壤, 沉积物, 或建筑材料), 然后加入无水 Na_2SO_4 和 40 mL 混合提取溶剂 (己烷和丙酮)。用泰福珑封口膜封住玻璃瓶口, 超声震荡 20 min。将一份提取液放入 Kuderna – Danish 设备中, 再向样品中加入 40 ml 混合提取溶剂并重复提取一次。将一份二次提取液与一次提取液混合, 蒸发浓缩至 3–4 mL, 再在温和的氮气流下蒸发至最终体积。

方法设置

开发了针对 Thermo Scientific TRACETM 1310 气相色谱和 TSQ 8000 质谱仪的方法 (表 1)。

表 1. 推荐的仪器方法设置

TRACE 1310 GC	
进样体积	1 μ L
衬管	Siltec baffled liner (P/N 453T2120)
载气	He, 恒流模式, 流速 1.15 mL/min
色谱柱类型	20 m, 18 mm ID, 0.18 μ m df, TG-XLBMS (P/N 26079-5780)
柱温箱	起始 60 $^{\circ}$ C, 保持 1 min。以 30.0 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 以 10.0 $^{\circ}$ C/min 升温至 320 $^{\circ}$ C。保持 2.0 min。
输送线路温度	320 $^{\circ}$ C
TRACE 1310 GC PTV 程序	
进样器温度	80 $^{\circ}$ C, 不分流进样 1 min
PTV 进样	80 $^{\circ}$ C, 0.1 min。600 $^{\circ}$ C/min 直至输送步骤
PTV 输送	320 $^{\circ}$ C, 5 min, 870 $^{\circ}$ C/min 至清洗步骤
PTV 清洗	325 $^{\circ}$ C, 15 min, 清洗流速 25 mL/min
TSQ 8000 质谱仪 EI 模式	
源温度	350 $^{\circ}$ C
离子化	EI, 70 eV
发射电流	50 μ A
分辨率	Q1 正常
碰撞气	氦气

方法采用：质谱仪采集方法和定量方法

有了 TSQ 8000 GC-MS/MS 系统, 使用者能够进行自动的 SRM 方法开发, 显著缩短方法开发时间。AutoSRM 能够加

快方法开发过程的速度。优化后的参数会以全自动的方法以 excel 表格的格式记录下来。该程序始于一个全扫分析, 通过谱库搜索对峰进行识别。点击每个峰都会显示出丰度最高的离子列表, 这些离子会被推入一份工作列表, 以备二次进样, 即产物离子扫描之用。

结果会再次生成色谱图, 点击色谱峰会看到产物离子按丰度递减的方式总结而成的列表。最后, 这些产物离子会被推入下一份工作列表中, 最终的优化过程始于对这些离子施加逐步升高的碰撞能。所得结果将会以图表形式展示出来, 同时再生成第三份工作列表。选择这份工作列表则会为所有化合物创建 SRM 方法, 并且与一个完整的仪器方法相连。此外, 离子对和保留时间会被导出到一个化合物列表中, 将方法自动与 Thermo Scientific TraceFinder™ 软件中的定量方法相连。

完整的说明详见应用简报 (application brief) *AB52998: AutoSRM 隆重登场: 简便易用的 MRM 带来表现优秀的结果一文*。

调谐

TSQ 8000 GC-MS 带有完整的自动调谐功能, 即便不同用户使用仪器也能确保调谐的重现性。调谐功能包含自动的柱流失检测, 主要通过监测自然空气 / 水背景和通过仪表测定的一定量导入源内的气体的比例实现。

调谐文件会自动存储在仪器里, 仪器文件默认与最近一次的调谐文件相关, 但也完全可以手动选择与其它调谐文件相关。

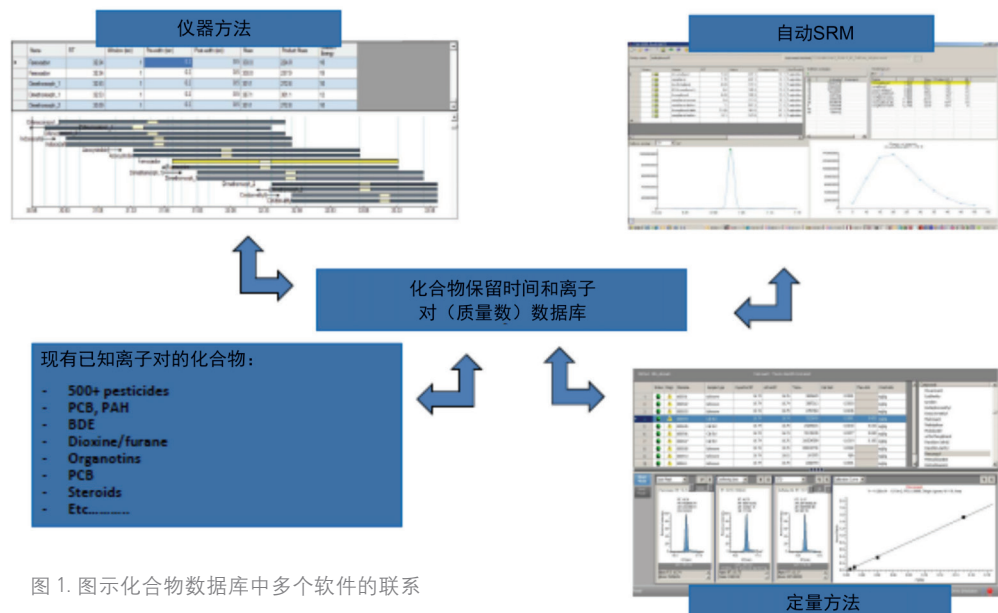


图 1. 图示化合物数据库中多个软件的联系

结果与讨论

方法产出与表现

本分析方法的目的是帮助实验室减少分析大量化合物所产生的总工作量。为了有效地对这整个化合物列表里的物质进行分析，我们使用了 TRACE 1310 GC 和 TG-XLBMS 色谱柱来优化关键异构体对的分离。

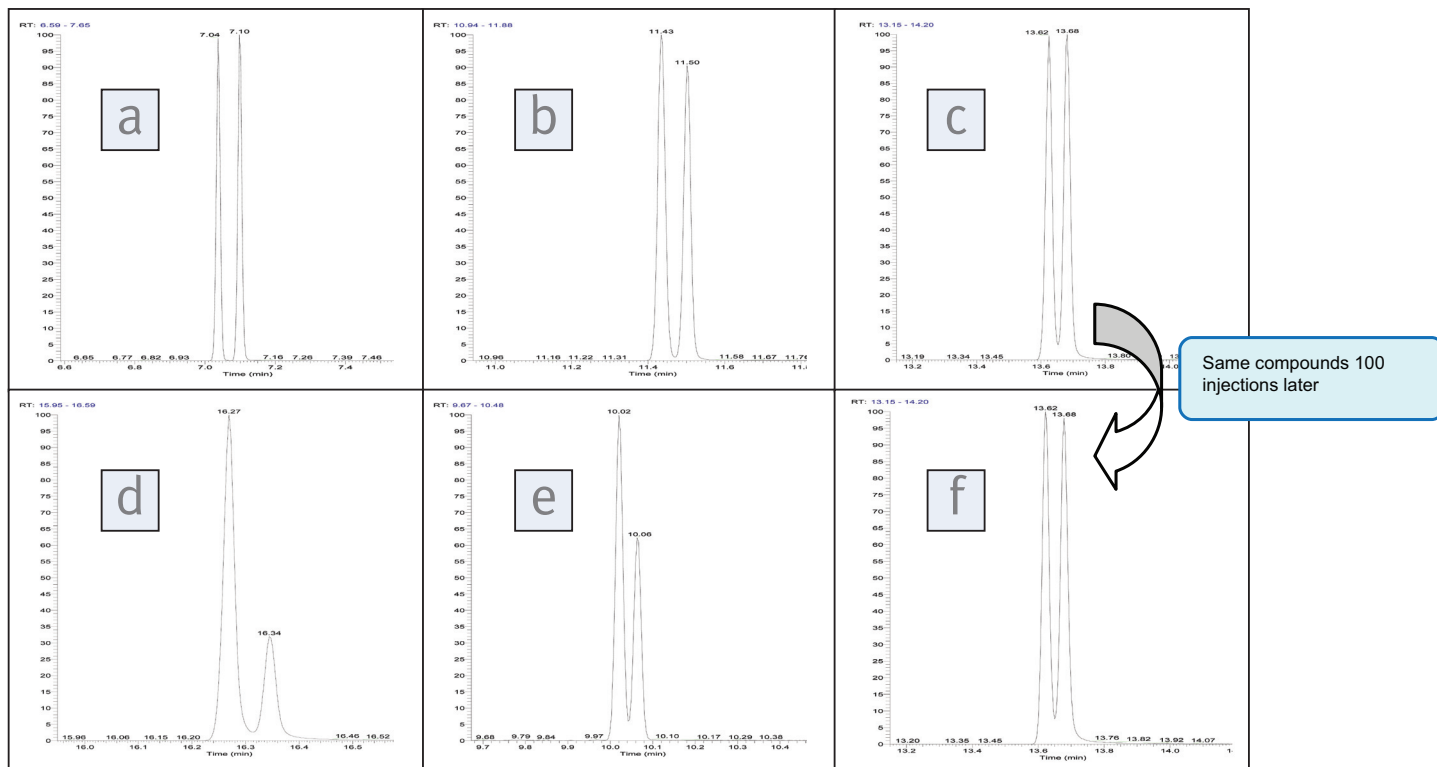


图 2. 标准品中目标化合物的色谱图，绝对进样量为 2000 pg；除了 benzo(b) 和 (k) fluoranthene 是建筑材料里的 400 pg 标样。相同化合物 100 次进样之后

- a: 菲和蒽烯
- b: 屈和苯并 a 蒽
- c: 苯并 (b) 和苯并 k 荧蒽
- d: 茚并 (1,2,3-cd) 芘和二苯并 (a,h) 蒽
- e: o,p DDD 和 p,p DDT
- f: 建材里的苯并 (b) 和苯并 (k) 荧蒽

整个色谱的表现是所有化合物于 17 分钟内洗脱完毕。用水、土壤和建材提取液进样 100 次以后得到相同的色谱分离结果。

校准曲线

OCP 和 PCB 的校准曲线在 2 µg/L 至 700 µg/L 的浓度范围内制备。PAH 则需要更高的范围 2 µg/L 至 2,500 µg/L。没有对内标的曲线进行校准。

所有曲线的线性相关系数都大于 0.995。一部分目标化合物的曲线见图 3 和 4。

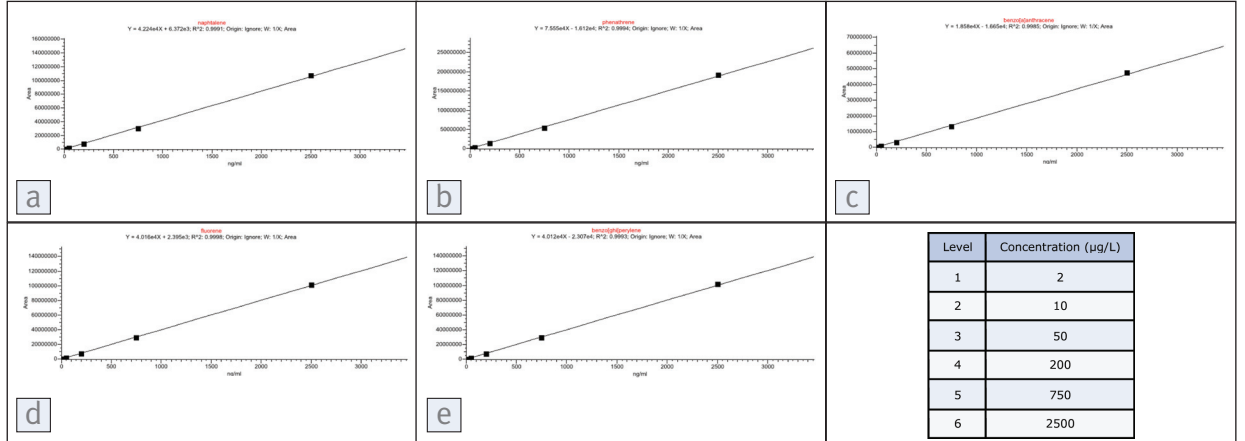


图 3. 各种 PAH 的校正曲线。各化合物及其相应的线性相关系数为

- a: 萘, $R_2=0.9991$
- b: 菲, $R_2=0.9994$
- c: 苯并蒽, $R_2=0.9985$
- d: 芴, $R_2=0.9998$
- e: 苯并芘, $R_2=0.9993$

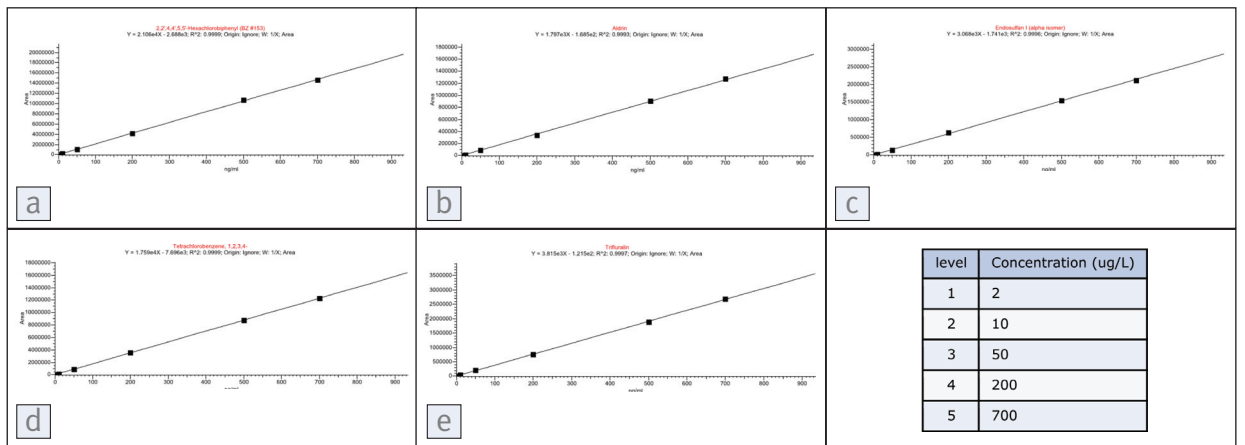


图 4. 各种农药的校正曲线。各化合物及其相应的渐进系数为

- a: PCB153, $R_2=0.9999$
- b: 艾氏剂, $R_2=0.9993$
- c: a- 硫丹, $R_2=0.9996$
- d: 四氯苯, $R_2=0.9999$
- e: 氟乐灵, $R_2=0.9999$

化合物水平为 2 µg/L

最低的校准水平为 (2µg/L 柱上 2 pg), 所有化合物的响应都非常好, 信噪比很高。图 5 所示为此浓度下的一些提取 SRM 色谱图。

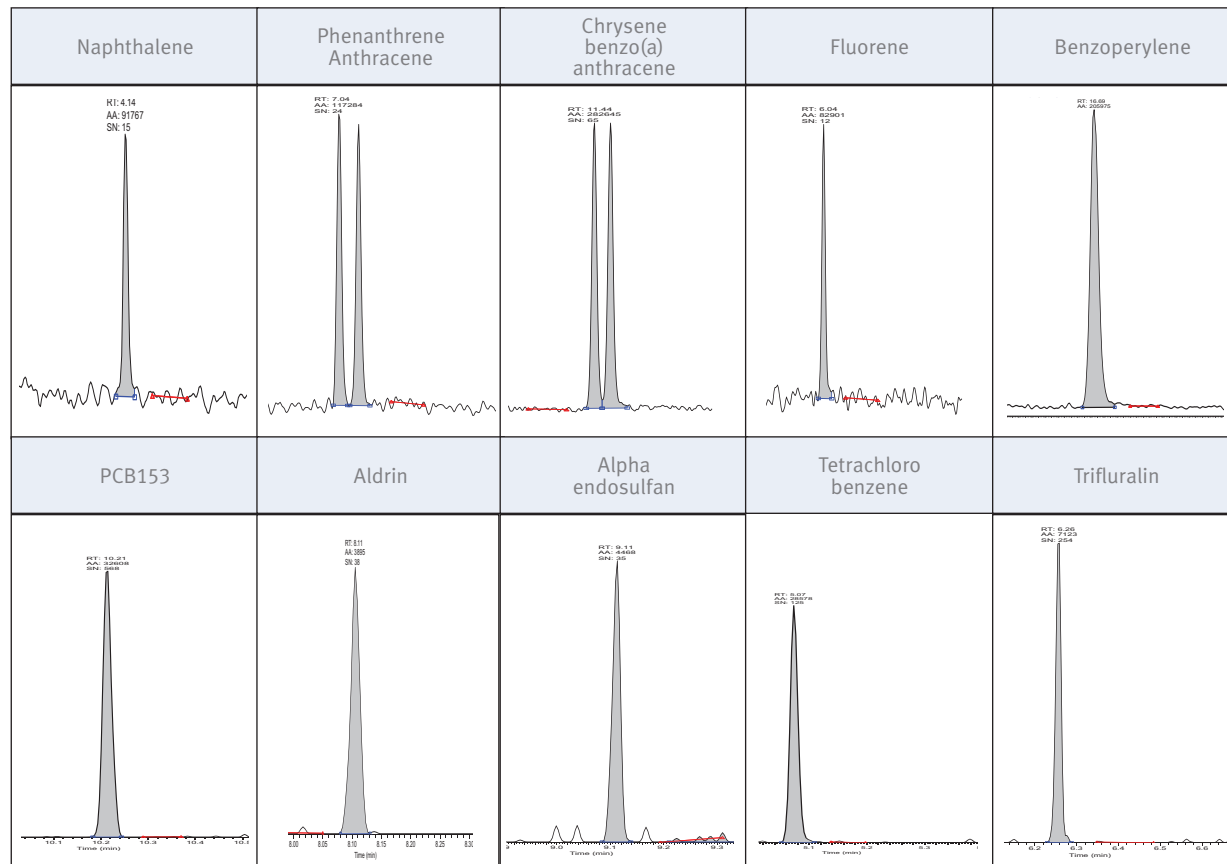


图 5. 2 µg/L 浓度水平下的峰 ; 柱上绝对进样量为 2 pg

基质内添加标准品的检测精确性

在所有三种基质中, 可重复性的建立是通过将添加标样的土壤提取液、水样提取液, 和建筑材料提取液重复进样得到的。所有样品都经过了 7 次分析, RSD 通过外标法计算 (表 2)。

基质中所有化合物的可重复性都表现为低于 10%RSD。峰面积积分完全由 TraceFinder 软件自动进行, 没有任何手动干预。

表 2. 7 份不同基质样品的相对标准差

Compound	% RSD		
	Building Material	Soil	Water
PCB180	2.5	6.4	5.3
PCB118	2.8	5.7	4.3
Benzo[a]anthracene	2.7	1.6	6.7
Benzo[a]pyrene	2.5	2.4	7.2
Benzo[b]fluoranthene	2.2	3.2	7.5
BHC-gamma (Lindane, gamma HCH)	2.9	7.3	7.8
Dieldrin	4.2	3.5	6.9
Endosulfan I (alpha isomer)	2.9	7.2	7.2
Endosulfan II (beta isomer)	3.4	7.7	7.3

离子比稳定性

所有化合物在方法中都有至少两个离子对，在所有样品、空白，和标样中都监测了两个离子对。

Hexachloroethane	Ratio	Benzoperylene	Ratio
Average	0.479	Average	2.910
Standard deviation	0.025	Standard deviation	0.124
RSD	5.3%	RSD	4.3%

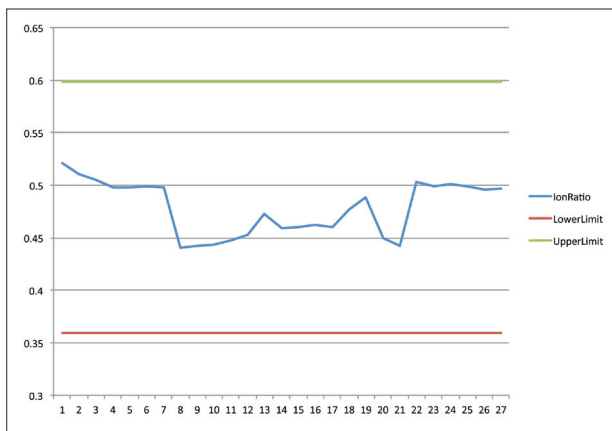


图 6. 六氯乙烷的离子比，图中还标出了欧盟分析方法表现指导规定的上下限。均值和标准差在上表中列出。

我们计算了所有校准曲线、水样、土样，和建材样品中的离子比。离子比的准确性肯定了整个浓度区间内所有样品和标样。

结果实例

一部分基质样品中低浓度化合物的峰见图 7，证明测量方法的灵敏度和选择性都很好。

以下给出部分样品基质、低浓度化合物，及浓度值，浓度值以柱上绝对量形式给出。

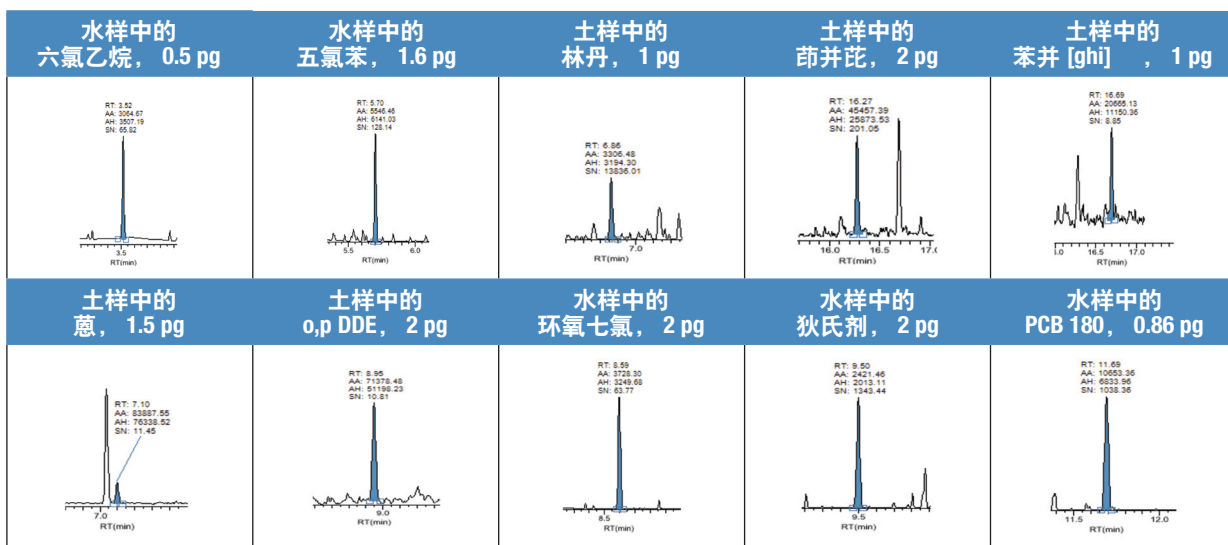


图 7. 多种基质样品中低浓度化合物的峰

结论

- TSQ 8000 GC-MS/MS 通过多种整合的软件工具支持简化的方法开发、验证和管理操作。
- 通过将三个独立的方法合而为一，将三次进样简化为一次进样，新方法提高了实验室的生产力。
- 系统的定量能力和方法表现优异，线性和灵敏度非常好，并在多种环境样品中保持了很高的准确度和精密度。

参考文献

1. Analysis of emerging persistent organic pollutants using GC-MS/MS; Kalachova et al. SETAC, Berlin 2012.
2. Ziegenhals, K.; Hubschmann, H.J. Fast-GC/HRMS to quantify the EU priority PAH. J. Sep. Sci. 2008, 31, 1779 – 1786.
3. Thermo Scientific Application Brief AB52998: Introducing AutoSRM: MRM Simplicity for High Performance Results; Cole J.
4. REGULATION (EC) No 2002/657 on analytical performance criteria.
5. Pesticides Method Reference, 2nd ed. 2011, Thermo Fisher Scientific, Austin, TX, USA, P/N 120390.

附表：SRM 离子对

母离子的质量 (Da)	子离子的质量 (Da)	碰撞能 (V)	保留时间 (min)	起始时间 * (min)	终止时间 * (min)	名字
427.77	357.80	25	13.20	12.68	13.68	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (BZ #194)
429.76	357.80	25	13.20	12.68	13.68	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (BZ #194) Confirming 1
391.81	321.84	25	11.70	11.16	12.16	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (BZ #180)
393.81	323.84	25	11.70	11.16	12.16	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (BZ #180) Confirming 1
357.84	287.88	25	10.20	9.70	10.70	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #153)
359.84	289.87	25	10.20	9.70	10.70	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #153) Confirming 1
289.92	219.94	20	7.87	7.37	8.37	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (BZ #52)
291.92	219.94	20	7.87	7.37	8.37	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (BZ #52) Confirming 1
323.88	253.91	20	9.88	9.38	10.38	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (BZ #118)
325.88	255.91	20	9.88	9.38	10.38	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (BZ #118) Confirming 1
255.96	185.97	20	7.48	6.98	7.98	2,4,4'-Trichlorobiphenyl (BZ #28)
257.96	185.97	20	7.48	6.98	7.98	2,4,4'-Trichlorobiphenyl (BZ #28) Confirming 1
153.07	126.05	45	5.58	5.08	6.08	acenaphthene
153.07	151.07	40	5.58	5.08	6.08	acenaphthene Confirming 1
164.14	160.00	30	5.55	5.05	6.05	acenaphthene D10
164.14	162.00	20	5.55	5.05	6.05	acenaphthene D10 Confirming 1
152.06	102.03	30	5.43	4.93	5.93	acenaphthylene
152.06	126.05	20	5.43	4.93	5.93	acenaphthylene Confirming 1
276.08	272.08	60	16.70	16.20	17.20	benzo[ghi]perylene
276.08	274.08	40	16.70	16.20	17.20	benzo[ghi]perylene Confirming 1
216.89	180.91	8	6.48	5.98	6.98	BHC-alpha (benzene hexachloride)
218.89	182.91	8	6.48	5.98	6.98	BHC-alpha (benzene hexachloride) Confirming 1
240.17	212.00	30	11.40	10.94	11.94	chrysene D12
240.17	236.00	30	11.40	10.94	11.94	chrysene D12 Confirming 1
235.01	164.98	20	9.50	9.00	10.00	DDD-o,p'
237.01	164.98	20	9.50	9.00	10.00	DDD-o,p' Confirming 1
495.69	425.73	25	14.30	13.79	14.79	Decachlorobiphenyl (BZ #209)
497.69	427.73	25	14.30	13.79	14.79	Decachlorobiphenyl (BZ #209) Confirming 1
278.08	274.08	60	16.30	15.82	16.82	dibenzo[ah]anthracene

* 起始和终止时间是在 TSQ 8000 的定时 -SRM 模式下，通过对所有化合物使用标准的 60s 采样窗口自动设定。

附表：SRM 离子对

母离子的质量 (Da)	子离子的质量 (Da)	碰撞能 (V)	保留时间 (min)	起始时间 * (min)	终止时间 * (min)	名字
278.08	276.08	30	16.30	15.82	16.82	dibenzo[ah]anthracene Confirming 1
170.96	135.97	15	4.88	4.38	5.38	Dichlorobenzonitrile, 2,6- (Dichlobenil)
172.96	137.97	15	4.88	4.38	5.38	Dichlorobenzonitrile, 2,6- (Dichlobenil) Confirming 1
276.91	240.92	12	9.50	9.00	10.00	Dieldrin
278.91	242.92	12	9.50	9.00	10.00	Dieldrin Confirming 1
165.08	139.04	30	6.04	5.54	6.54	fluorene
165.08	163.08	30	6.04	5.54	6.54	fluorene Confirming 1
269.88	234.89	15	7.67	7.17	8.17	Heptachlor
271.88	236.89	15	7.67	7.17	8.17	Heptachlor Confirming 1
283.81	248.84	20	6.57	6.07	7.07	Hexachlorobenzene
285.81	250.83	20	6.57	6.07	7.07	Hexachlorobenzene Confirming 1
224.80	189.90	18	4.26	3.76	4.76	Hexachlorobutadiene
226.90	189.90	18	4.26	3.76	4.76	Hexachlorobutadiene Confirming 1
226.90	191.90	18	4.26	3.76	4.76	Hexachlorobutadiene Confirming 2
310.83	240.87	25	8.25	7.75	8.75	Isobenzan (Telodrin)
312.83	242.87	25	8.25	7.75	8.75	Isobenzan (Telodrin) Confirming 1
227.01	169.01	20	10.80	10.30	11.30	Methoxychlor, o,p'-
227.01	184.08	20	10.80	10.30	11.30	Methoxychlor, o,p'- Confirming 1
128.06	77.05	30	4.15	3.65	4.65	naphtalene
128.06	102.03	20	4.15	3.65	4.65	naphtalene Confirming 1
136.11	108.03	25	4.12	3.62	4.62	naphtalene D8
136.11	134.06	25	4.12	3.62	4.62	naphtalene D8 Confirming 1
247.85	141.92	25	5.68	5.18	6.18	Pentachlorobenzene
247.85	212.87	25	5.68	5.18	6.18	Pentachlorobenzene Confirming 1
264.00	230.00	30	14.40	13.85	14.85	perylene D12
264.00	260.00	30	14.40	13.85	14.85	perylene D12 Confirming 1
188.00	158.00	30	7.01	6.51	7.51	phenathrene D10
188.00	160.00	30	7.01	6.51	7.51	phenathrene D10 Confirming 1
207.00	136.00	16	6.14	5.64	6.64	TCMX
244.00	209.00	16	6.14	5.64	6.64	TCMX Confirming 1
242.00	207.00	16	6.14	5.64	6.64	TCMX Confirming 2
213.89	107.95	30	4.84	4.34	5.34	Tetrachlorobenzene, 1,2,4,5 +1,2,3,5
213.89	142.93	30	4.84	4.34	5.34	Tetrachlorobenzene, 1,2,4,5 +1,2,3,5 Confirming 1
264.09	160.05	15	6.26	5.76	6.76	Trifluralin
306.10	264.09	15	6.26	5.76	6.76	Trifluralin Confirming 1
213.89	107.95	30	5.07	4.57	5.57	Tetrachlorobenzene, 1,2,3,4-
213.89	142.93	30	5.07	4.57	5.57	Tetrachlorobenzene, 1,2,3,4- Confirming 1
218.89	182.91	8	6.75	6.25	7.25	BHC-beta Confirming 1
216.89	180.91	8	6.75	6.25	7.25	BHC-beta
218.89	182.91	8	6.85	6.35	7.35	BHC-gamma (Lindane, gamma HCH) Confirming 1
216.89	180.91	8	6.85	6.35	7.35	BHC-gamma (Lindane, gamma HCH)
178.08	152.07	25	7.04	6.54	7.54	phenathrene
178.08	176.08	20	7.04	6.54	7.54	phenathrene Confirming 1
178.08	152.07	25	7.11	6.61	7.61	anthracene
178.08	176.08	20	7.11	6.61	7.61	anthracene Confirming 1
216.89	180.91	8	7.14	6.64	7.64	BHC-delta

* 起始和终止时间是在 TSQ 8000 的定时 -SRM 模式下，通过对所有化合物使用标准的 60s 采样窗口自动设定。

母离子的质量 (Da)	子离子的质量 (Da)	碰撞能 (V)	保留时间 (min)	起始时间 * (min)	终止时间 * (min)	名字
218.89	182.91	8	7.14	6.64	7.64	BHC-delta Confirming 1
216.89	180.91	8	7.24	6.74	7.74	BHC-epsilon
218.89	182.91	8	7.24	6.74	7.74	BHC-epsilon Confirming 1
188.14	160.00	30	7.53	7.03	8.03	Alachlor Confirming 1
188.14	158.00	30	7.53	7.03	8.03	Alachlor
352.83	252.88	15	8.60	8.10	9.10	Heptachlor exo-epoxide (isomer B)
352.83	281.88	15	8.60	8.10	9.10	Heptachlor exo-epoxide (isomer B) Confirming 1
288.86	252.88	15	8.65	8.15	9.15	Heptachlor endo-epoxide (isomer A) Confirming 1
288.86	218.95	15	8.65	8.15	9.15	Heptachlor endo-epoxide (isomer A)
246.05	175.97	25	8.93	8.43	9.43	DDE-o,p'
317.94	245.95	20	8.93	8.43	9.43	DDE-o,p' Confirming 1
325.88	255.91	20	8.99	8.49	9.49	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (BZ #101) Confirming 1
323.88	253.91	20	8.99	8.49	9.49	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (BZ #101)
202.08	200.08	30	9.10	8.60	9.60	pyrene Confirming 1
202.08	176.08	35	9.10	8.60	9.60	pyrene
246.05	175.97	25	9.39	8.89	9.89	DDE-p,p'
317.94	245.95	20	9.39	8.89	9.89	DDE-p,p' Confirming 1
242.89	207.91	10	9.95	9.45	10.45	Endosulfan II (beta isomer) Confirming 1
240.89	205.91	10	9.95	9.45	10.45	Endosulfan II (beta isomer)
235.01	164.98	20	10.00	9.52	10.52	DDD-p,p'
237.01	164.98	20	10.00	9.52	10.52	DDD-p,p' Confirming 1
237.01	165.07	20	10.10	9.56	10.56	DDT-o,p' Confirming 1
235.01	165.07	20	10.10	9.56	10.56	DDT-o,p'
359.84	289.87	25	10.60	10.13	11.13	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #138) Confirming 1
357.84	287.88	25	10.60	10.13	11.13	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (BZ #138)
237.01	165.07	20	10.50	10.03	11.03	DDT-p,p' Confirming 1
235.01	165.07	20	10.50	10.03	11.03	DDT-p,p'
228.08	202.08	35	11.50	11.00	12.00	benzo[a]anthracene
228.08	226.08	30	11.50	11.00	12.00	benzo[a]anthracene Confirming 1
228.08	202.08	35	11.40	10.94	11.94	chrysene
228.08	226.08	30	11.40	10.94	11.94	chrysene Confirming 1
252.09	226.08	35	13.60	13.12	14.12	benzo[b]fluoranthene
252.09	250.09	30	13.60	13.12	14.12	benzo[b]fluoranthene Confirming 1
252.09	250.09	30	14.30	13.76	14.76	benzo[a]pyrene Confirming 1
252.09	226.08	35	14.30	13.76	14.76	benzo[a]pyrene
252.09	250.09	30	13.70	13.21	14.21	benzo[k]fluoranthene Confirming 1
252.09	226.08	35	13.70	13.21	14.21	benzo[k]fluoranthene
202.08	176.08	35	8.72	8.22	9.22	fluoranthene Confirming 1
202.08	200.08	30	8.72	8.22	9.22	fluoranthene
292.90	185.93	30	8.11	7.61	8.61	Aldrin
292.90	257.91	10	8.11	7.61	8.61	Aldrin Confirming 1
262.91	192.93	30	8.48	7.98	8.98	Isodrin
262.91	190.93	30	8.48	7.98	8.98	Isodrin Confirming 1
240.89	205.91	10	9.11	8.61	9.61	Endosulfan I (alpha isomer)
242.89	207.91	10	9.11	8.61	9.61	Endosulfan I (alpha isomer) Confirming 1

附表：SRM 离子对

母离子的质量 (Da)	子离子的质量 (Da)	碰撞能 (V)	保留时间 (min)	起始时间* (min)	终止时间* (min)	名字
276.08	272.08	60	16.30	15.77	16.77	indeno[123cd]pyrene
276.08	274.08	40	16.30	15.77	16.77	indeno[123cd]pyrene Confirming 1
202.90	167.90	10	3.51	3.01	4.01	Hexachloroethane Confirming 1
117.00	82.00	25	3.51	3.01	4.01	Hexachloroethane Confirming 2
200.90	165.9	10	3.51	3.01	4.01	Hexachloroethane

* 起始和终止时间是在 TSQ 8000 的定时 -SRM 模式下，通过对所有化合物使用标准的 60s 采样窗口自动设定。

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C