

# 基于 Orbitrap 技术的全新 GC-MS 具有超高分辨率和亚 ppm 级的精确质量能力

Cristian Cojocariu, Dominic Roberts, and Paul Silcock  
Thermo Fisher Scientific, Runcorn, UK

## 关键词

气相色谱；高分辨率；  
质量准确度；Orbitrap 技术

## 前言

Thermo Scientific™ Q Exactive™ GC 组合型四极杆 Orbitrap 质谱仪是一款全新的台式质谱，致力于将气相色谱（GC）的高分离能力与 Orbitrap 高分辨精确质量数（HR/AM）能力完美结合。

高质量数精度的质谱仪（MS）对于复杂基质下的目标化合物和非目标化合物测量非常关键，在进行化合物识别和确认时，对于提高测量结果的可靠性也非常关键。对于前者，获得稳定高质量数精度可以使用相对较窄的质量数提取窗口，充分利用该仪器的质量数解析能力优势；对于后者，提供足够准确的测量化合物质量数，允许化学家可靠预测元素组成和同位素比，以识别物质的化学结构。

结果证实，在使用 Q Exactive GC 质谱仪的高分辨率时，即使在很宽的浓度范围和复杂化学背景下，也能获得出色且稳定的质量精度。

## 实验

使用校准物质（FC 43, CAS 311-89-7）已知质量数调谐和校正 Q Exactive GC 系统，可获得 < 0.5 ppm RMS 的质量数精度。如图 1 所示，使用全扫描和不同分辨率（FWHM）在电子轰击电离（EI）模式下操作该系统。可以使用 GC 色谱柱聚硅氧烷流失物的质量数进行质量数校正。

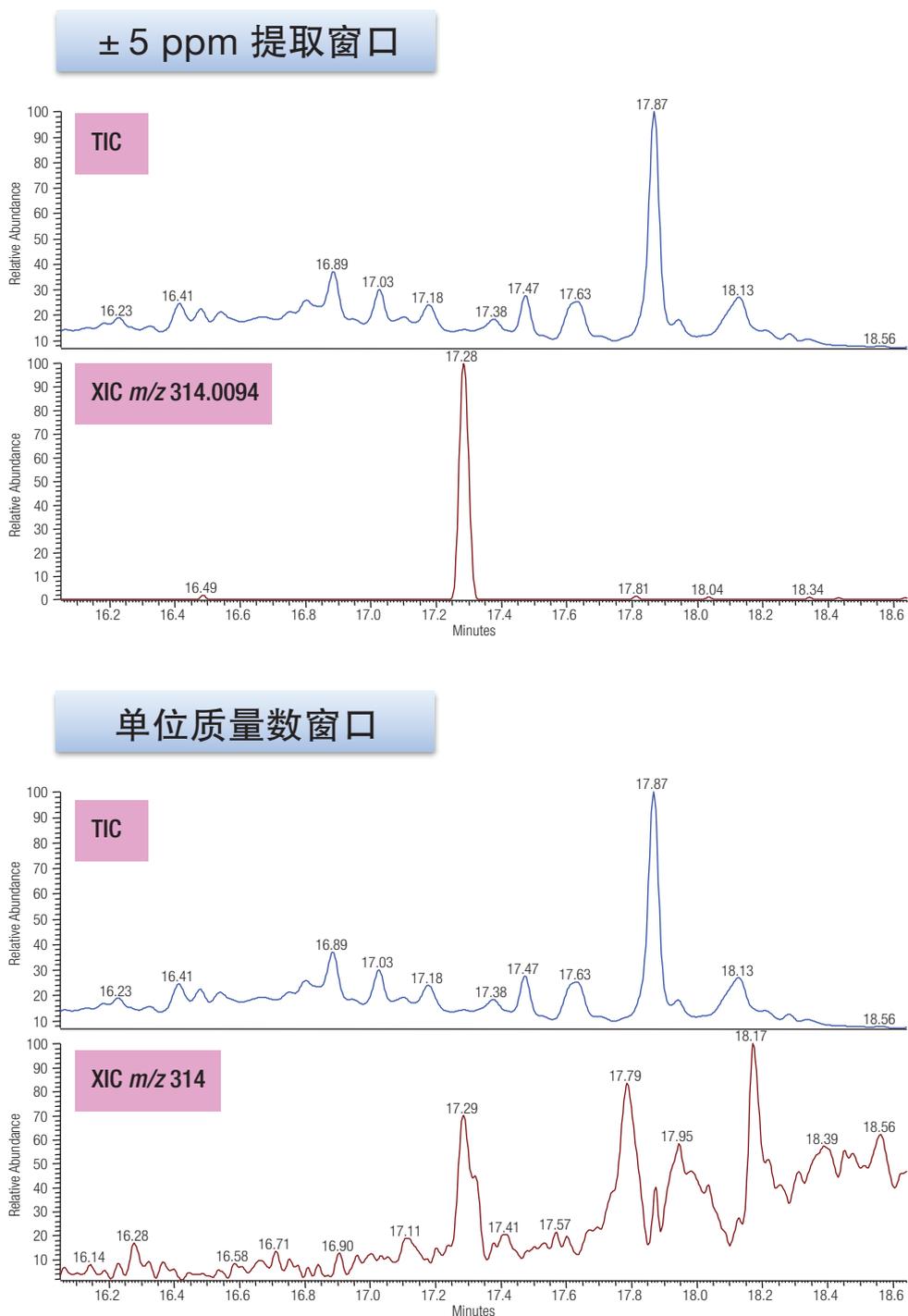
表 1. 质谱仪条件

质谱仪参数	
传输线温度 (°C) :	280
电离类型:	EI
离子源温度 (°C) :	230
电子能量 (eV) :	70
采集模式:	精确质量数全扫描
质量数范围 (Da) :	50–500
质量数分辨率 (FWHM, m/z 200) :	15k、30k、60k 和 120k
锁定质量数, 色谱柱流失 (m/z) :	207.03235

## 通过精确质量数获得出色选择性

采用 Q Exactive GC 技术可达到亚 ppm 级质量数精度和超高分辨率，可以在复杂基质中检测目标分析物。图 1 中展示了这种功能，以 60k 分辨率 (FWHM,  $m/z$  200) 在全扫描模式下采集韭菜样品提取物 (加标数个农残化合物, 浓度为 10 ng/g)。采用  $\pm 5$  ppm 质量数偏差窗口提取异丙二酮质量数 ( $m/z$  314.0094), 可在韭菜基质背景下生成一个化学干扰少, 选择性高的提取离子色谱图 (XIC)。作为对比, 一个单位质量数提取窗口 ( $\pm 3,184$  ppm), 模拟单位质量数分辨率采集, 该分辨率没有为检测该农残化合物提供足够的选择性 (图 1)。

图 1. 采用一个韭菜样品中 10 ng/g 的异丙二酮证实了全扫描精确质量数选择性。精确质量数测量实现可靠检测 ( $\pm 5$  ppm) (顶部), 在单位质量数下采集时没有检测到该农残化合物 ( $\pm 3,184$  ppm) (底部)。

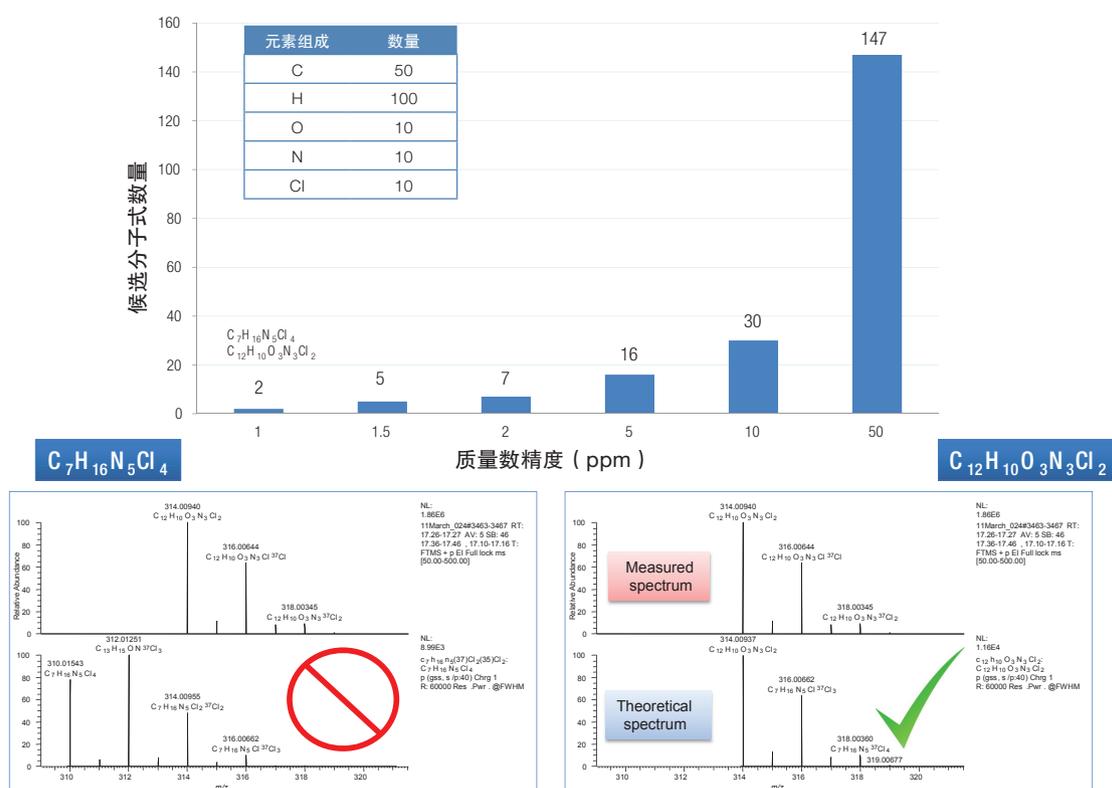


获得精确而稳定的质量数可以大大提高化合物识别和元素组分归属的可靠性。如果测量质量数的精度很高，则可归属到已知化合物的分子式数量会明显减少。图 2 中显示了精确质量数测量和候选分子式数量之间的关系。其中，一个 50 ppm 质量数精度窗口生成（从预选的 C、H、O、N 和 Cl 数量）147 个对应测量质量数  $m/z$  314.00940 的候选分子式。

作为对比， $< 1$  ppm 的质量数精度窗口只为该质量数给出两个可能的元素组成。为了进一步区分这两个分子式，可以比较测量每个候选分子式的理论同位素分布和测量同位素分布。

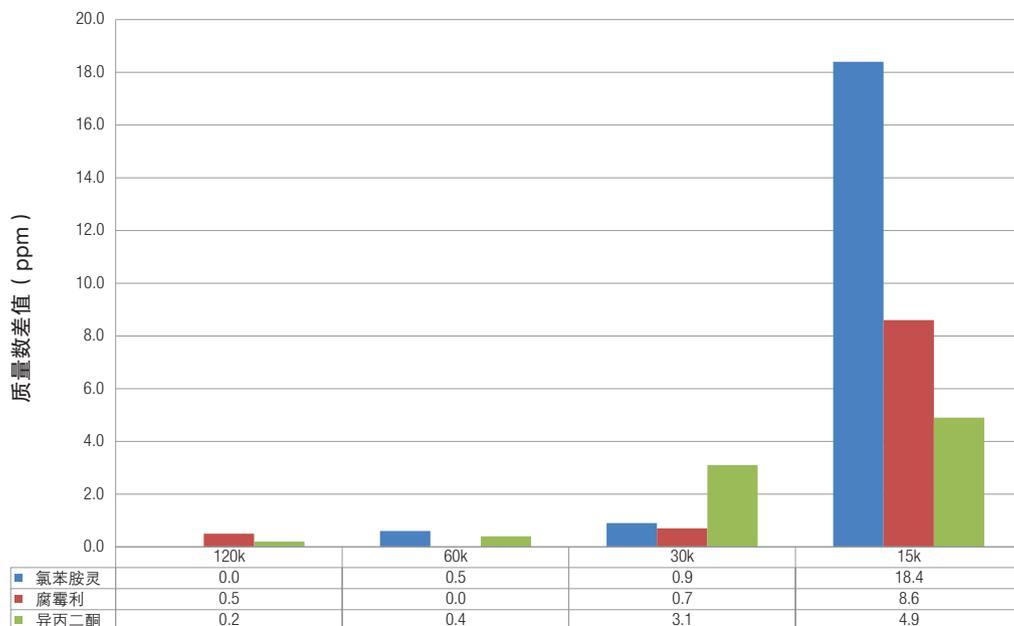
如图 2 所示，很明显看出分辨率和质量数精度的内在联系，使用足够分辨率可以将目标离子从背景干扰中分离出来，这对于准确测定目标化合物的质量数非常关键。

图 2. 质量数精度对于测定质量数  $m/z$  314.00940（在 60k FWHM 分辨率下测量）的候选分子式数量（从插入表格中显示的选中化学元素生成）的影响。即使采用 1 ppm 质量数精度，也会为测定质量数给出两个候选分子式。在此情况下，同位素分布比较（测量 VS 理论）可以用于淘汰候选分子式（左下）并确认最匹配的化学组成（右下）。



在实验中，可观察到60,000 FWHM ( m/z 200 ) 或更高分辨率下，不同农残化合物的质量数差值小于 1 ppm。作为对比，对于接近和低于30,000 FWHM ( m/z 200 ) 的分辨率，测量结果具有更大的质量数误差。这些误差是源自化学背景离子对目标离子的干扰 ( 图 3 ) 。

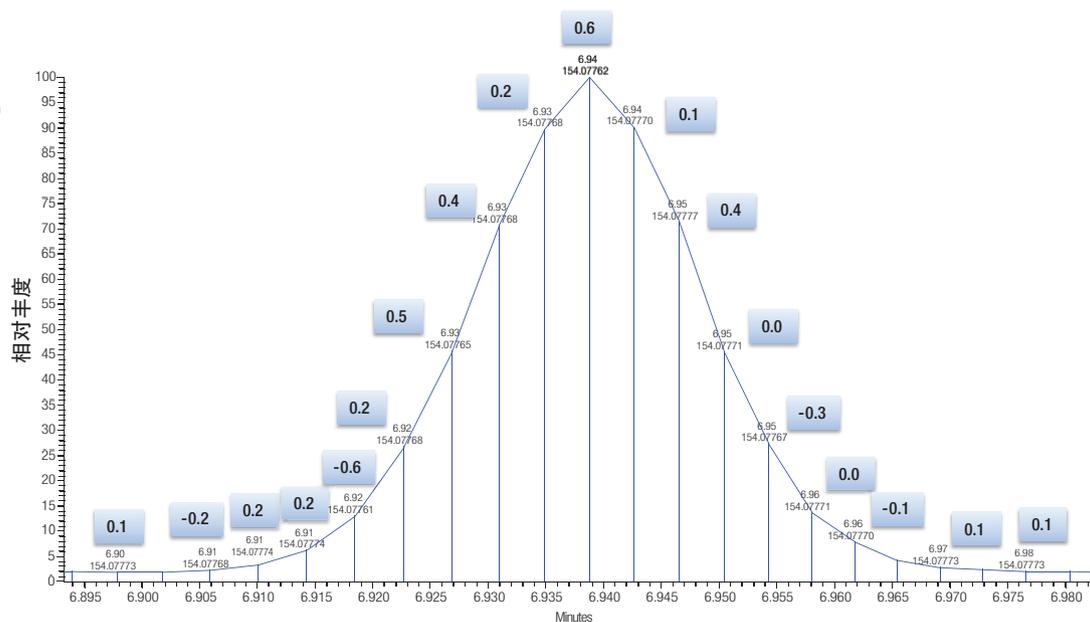
图 3. 加标 10 ng/g 农药的韭菜样品中，分辨率 ( m/z 200 下 ) 对于氯苯胺灵、腐霉利和异丙二酮测量质量数精度的影响。高于 30k 的分辨率可以将这些农药和干扰基质离子完全分开，提供小于 1 ppm 的质量数精度。



### 为整个峰形提供稳定的亚 ppm 质量数精度

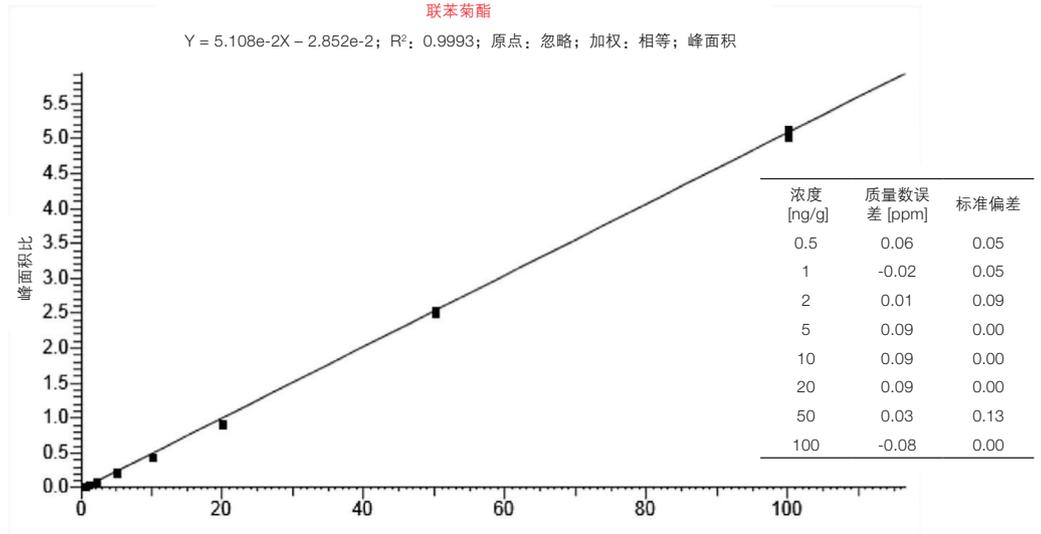
在整个色谱峰范围内，从峰起点扫描到峰顶点扫描，Q Exactive GC 系统都可提供 < 1 ppm 的常规稳定质量数精度 ( 内标校正 ) 。

图 4. 以小于0.5 ( RMS ) 的质量数精度 ( 扫描与扫描之间 )，识别了胡萝卜样品中 10 ng/g 的联苯 ( C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> )。在 60k ( FWHM, m/z 200 ) 分辨率下以大于 18 个扫描/峰 ( 峰宽 4 s ) 的速度采集数据。



另外，在复杂基质样品中，在不同目标浓度下获得精确的质量数测量（图 5）。

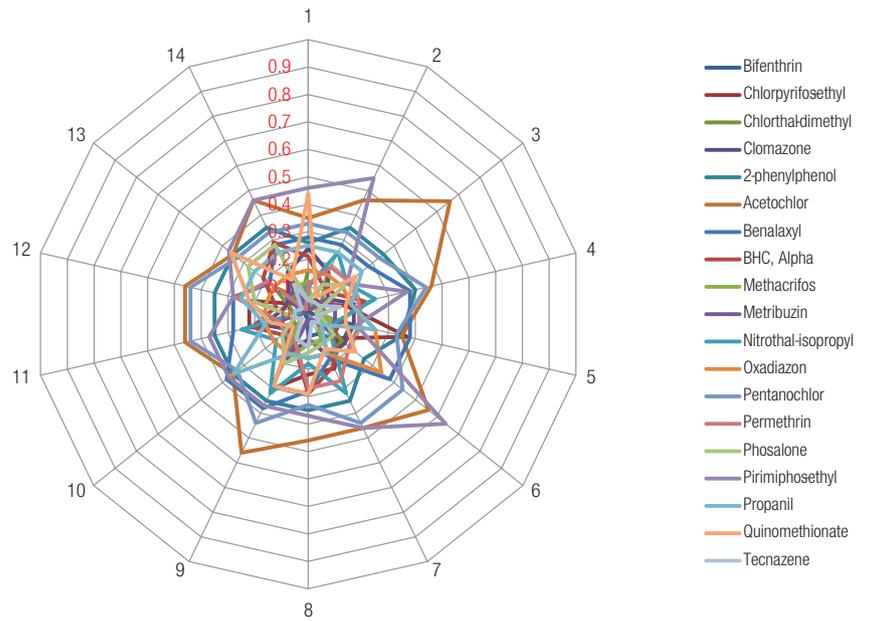
图 5. 采用基质匹配的婴儿食品标样绘制的标准曲线得到联苯菊酯的质量数精度。插入表格显示每个标样水平下质量数偏差（± ppm）的平均值（n=3）。



当重复进样加标 5 ng/g 农残化合物的婴儿食品样品时，可观察到测量数据具有稳定的亚 ppm 质量数精度。这个结果表明，当日常分析复杂样品如农残提取物时，系统出色稳定性起到关键作用。

图 6. 加标 5 ng/g 农残化合物的婴儿食品样品的 14 次重复进样的质量数精度

1-14 次进样



## 线性和“质谱内”动态范围

可提供较宽的质谱丰度线性范围和质谱动态范围对于任何精确质量数分析器都非常重要。这个范围对于日常农残筛查尤其重要，因为在这类筛查中，目标物的浓度不可预测可能非常高或者非常低，而且还可能和高浓度基质组分共流出。质量数精度在很宽的浓度线性动态范围表现良好。“质谱内”动态范围说明了在一个质谱图内，仪器测量低丰度和高丰度离子的准确质量数的能力。直到现在，台式 HR/AM GC-MS 仪器一直努力为不同浓度化合物提供稳定的足够宽的线性动态范围。达不到所需的动态范围通常是因为分辨率不够或者检测器的局限。

为了调节进入 Orbitrap MS 的离子的数量，使用自动增益控制 (AGC) 的 C-Trap 捕集阱确保进入 Orbitrap 的离子数量是合适的，这同时也带来良好的质量数准确测量。为了验证 Q Exactive GC 系统高质量数精度测量所达到的浓度范围，我们设计了浓度逐渐增大的六氯苯样品。在这个浓度范围内，每个测量离子的质量误差不超过 0.8 ppm。

测试范围超过五个数量级 (0.1 ng/mL 到 250,000 ng/mL)。表 2 提供了六氯苯生成的四个离子的质量数精度测量。

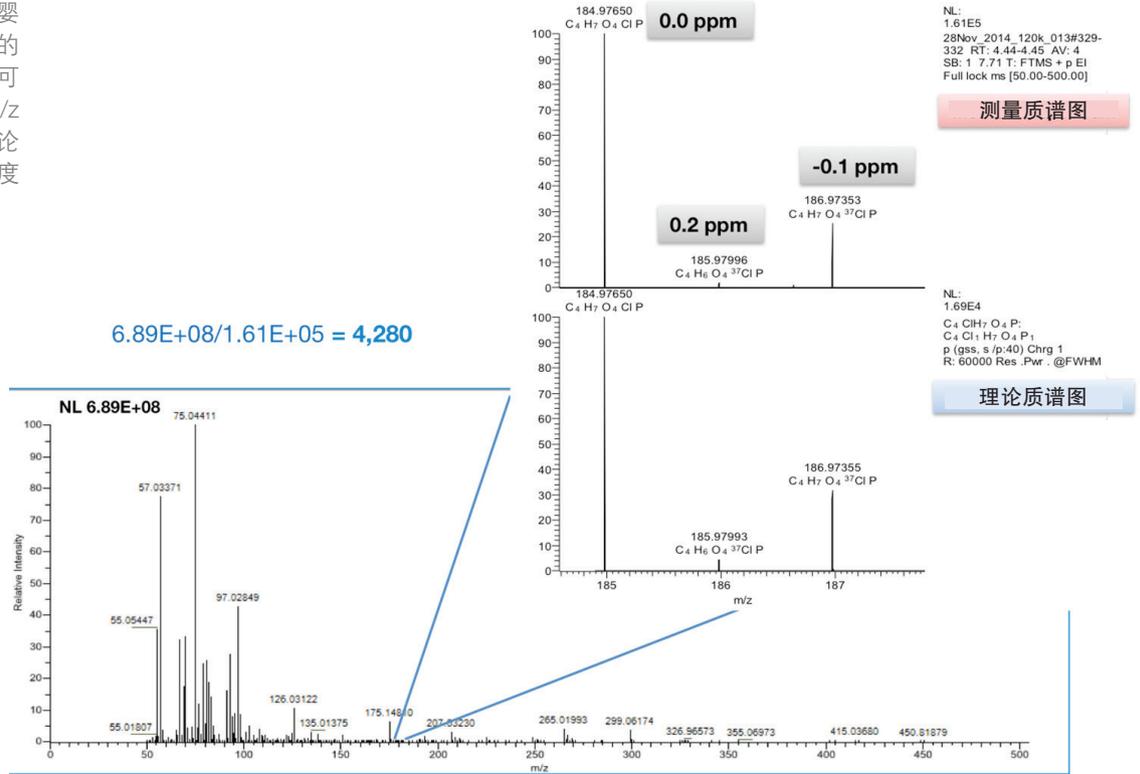
表 2. 六氯苯的四个选中离子的质量数精度良好的浓度线性范围大于 5 个数量级。

六氯苯离子				
	m/z 283.80962	m/z 248.84076	m/z 176.90601	m/z 141.93716
浓度 ng/mL	质量数误差 (ppm)	质量数误差 (ppm)	质量数误差 (ppm)	质量数误差 (ppm)
0.2	0.5	0.2	0.2	0.2
1	0.8	0.4	0.2	0.3
2.5	0.7	0.4	0.0	0.3
10	0.8	0.7	0.1	0.4
50	0.8	0.8	0.1	0.5
1000	1.0	1.0	0.3	0.7
5000	0.8	0.8	0.2	0.5
250000	0.8	0.5	0.0	0.4
平均质量数误差 (ppm)	0.8	0.6	0.1	0.4

数据显示在单一质谱图内，质量准确度仍表现出良好的动态线性范围。

在复杂基质中，基质组分很可能干扰极低浓度的目标分析物，评估Q Exactive GC 系统的质量数精度性能就很有必要。在下面例子中，测量水果和蔬菜婴儿食品样品中的敌敌畏（图 7），可获得亚 ppm 级的质量数精度。就信号和质量数精度而言，这些数据证实了很宽的质动态范围。

图 7. 加标 0.5 ng/g 敌敌畏的婴儿食品样品，RT = 8.5 min 下的提取全扫描离子质谱图。图中可观察到对应着  $C_4ClH_7O_4P$  的  $m/z$  184.97650 的测量离子簇 VS 理论同位素簇，显示出出色的质量数精度和同位素分布匹配。



### 质量数范围内的质量数精度

图 8 和图 9 可以证实，69–960 Da 的质量数范围内，测量数据均具有亚 ppm 级的质量数精度。

图 8. 通过 deca-BDE 的一次进样，利用校正气体离子 (FC43) 和 tri-BDE 的分子离子测量的质量数 tri-BDE 范围 (69–960 Da) 下的质量数精度。

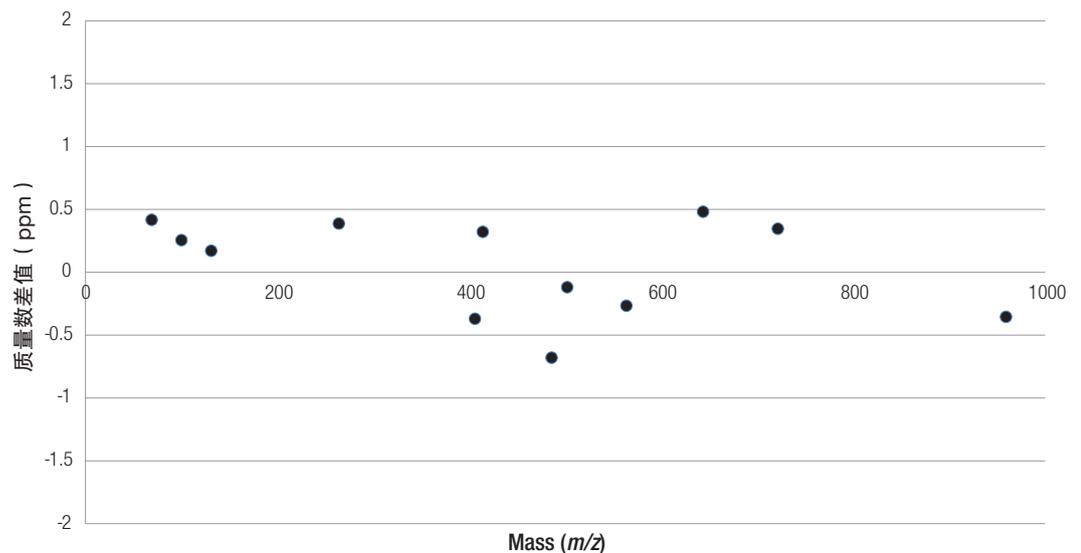
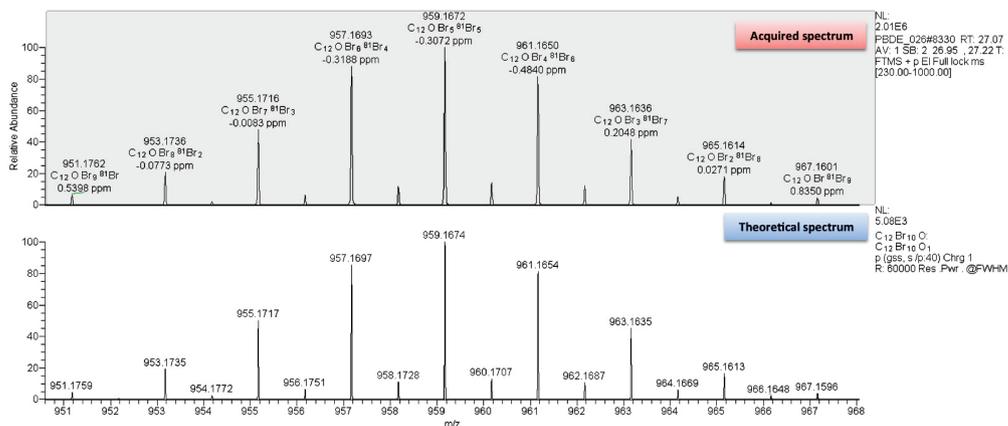


图 9. deca-BDE 分子离子簇 ( $C_{12}Br_{10}O$ ) 高质量数的质量数精度 (0.6 ppm RMS)。60k 分辨率下以全扫描模式采集数据。



## 结论

本文数据证实, Q Exactive GC 质谱仪在一系列严苛实验分析条件下为目标化合物和非目标化合物测量提供了精确质量数。对于各种化合物和不同基质类型, 无论在高浓度和低浓度下, 整个色谱峰范围内都获得稳定的质量数精度。该系统的高分辨率实现了出色的质量数精度, 这个组合可为各种不同领域的化合物研发、筛查、识别和定量提供所需的高度可靠的数据支持。

## 致谢

感谢 Thermo Fisher Scientific, Austin, Texas USA 的 Brody Guckenberger 和 Scott T. Quarmby, 以及来自 RIKILT Wageningen, Netherlands 的 Hans Mol 和 Marc Tienstra, 感谢他们给予的宝贵科学意见和实验样品。



赛默飞官方微信



赛默飞官方网站



Orbitrap 组  
学俱乐部



赛默飞小分子质  
谱应用技术群

上海 (中国总部)  
上海浦东新金桥路27号7号楼

北京  
北京市安定门东大街28号  
雍和大厦西楼7层

广州  
广州东风中路410-412号  
时代地产中心2405-2406, 3001-3004

成都  
成都市武侯区临江西路1号  
锦江国际大厦1406

沈阳  
沈阳市沈河区惠工街10号  
卓越大厦3109室

香港  
香港新界沙田, 沙田乡事会路138号  
新城市中央广场第一座九楼911-915室

武汉  
武汉东湖高新技术开发区  
高新大道858号A7楼

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

WP 10456\_C\_GCMSMS\_20150616Y

**Thermo**  
SCIENTIFIC

A Thermo Fisher Scientific Brand