

基于自动样品制备功能和 GC-MS/MS 技术对地表水中的环境污染物进行高灵敏度分析

作者

Cees Bijsterbosch¹、Cedric Wissel²、Cristian Cojocariu³ 和 Inge de Dobbeleer⁴

¹荷兰哈勒姆 Het Waterlaboratorium;

²荷兰布雷达 Interscience BV; ³英国朗科恩 Thermo Fisher Scientific;

⁴荷兰布雷达 Thermo Fisher Scientific

关键词

液液萃取, 自动, 地表水, 环境污染物, 先进电子电离, AEI, GC-MS/MS

目的

确定 GC-MS/MS 系统能否用于地表水中半挥发物自动分析工作流程。

前言

环境污染物仍然是公众担忧的主要原因, 亟需实验室快速、经济、高效分析样品。实验室需要寻找一种既可节省溶剂成本, 又可尽可能缩短样品制备时间的方法。但是, 在节省时间和成本的前提下, 不应影响分析灵敏度、耐用性或质量控制结果。因此, 为了尽可能减少实验室成本和工作量, 理想的分析系统通常应具备: 自动样品制备功能、灵活的进样模式 (例如大体积进样) 以及超低水平检测所需的灵敏度。在本研究中, 我们证实了配置超高灵敏度的离子源 (AEI) 和 Thermo Scientific™ Triplus™ RSH™ 自动进样器的 Thermo Scientific™ TSQ™ 9000 三重四极杆质谱仪用于自动样品制备及后续地表水基质中超低水平污染物检测的性能。^{1,2}

实验

样品制备

使用配置多种进样功能的 Triplus RSH 自动进样器进行样品制备, 该进样系统能够将溶剂、内标物自动加入到样品中。自动进样器还配置涡旋混合器, 以便提高样品萃取效率。

单独使用一个 200 μ L 注射器 (含侧孔针) 对萃取样品进行进样。样品制备完全自动化。以下简要介绍了制备过程:

1. 移取 10 mL 样品至 20 mL 顶空样品瓶中
2. 加入内标混合物 (如下所示)
3. 加入 2 mL 戊烷作为萃取溶剂
4. 样品在 2000 转/分钟转速下涡旋 1 分钟
5. 等待相分离 (5 min) 后, 进行大体积 PTV 进样 (50 μ L)

该方法大幅缩短了实验室技术人员的处理时间, 此外, 样品萃取所需溶剂量极少。分析人员仅需将样品移取至顶空样品瓶中。该自动样品处理方法是 由 SampleQ™ (荷兰布雷达) 与 Het Waterlaboratorium 合作开发与实施的。^{6,7}

内标化合物如下:

- 2,4-二氯甲苯
- D10-萘
- D10-蒎
- D10-菲
- D12-苯并 (a) 芘
- D12-屈
- D3-PCB101
- D4-DDD
- D8-萘

GC-MS 实验条件

该气相色谱质谱联用系统 (GC-MS) 使用配置 Thermo Scientific™ Instant Connect 程序升温气化 (PTV) 进样器模块的 Thermo Scientific™ TRACE 1310™ 气相色谱仪与配置 AEI 离子源的 TSQ 9000 三重四极杆质谱仪。使用 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5-SiIMS, 60 m \times 0.25 μ m \times 0.25 mm ID 毛细管柱 (P/N 26096-1540) 进行色谱分离。使用含烧结炉衬的 Thermo Scientific™ LinerGOLD™ GC 衬管 (P/N 45352060) 进行大体积进样。³⁻⁵

实验参数见表 1 和表 2。化合物、保留时间和 SRM 离子对见附录 A。

表 1. GC 柱温箱和进样方法。

柱温箱方法	
初始温度:	60°C
初始温度保持时间:	5.00 min
升温次数:	1
升温速率:	10.0°C/min
升温最终温度:	300°C
升温保持时间:	15.00 min
PTV	
进样速度:	5 μ L/s
进样量:	50 μ L
PTV 模式:	大体积进样
温度:	40°C
分流速度:	40.0 mL/min
不分流时间:	2.00 min
吹扫流速:	5.0 mL/min
载气模式:	恒定流速
载气流速:	1.80 mL/min
真空补偿:	开
传输温度延迟:	2.00 min
循环后温度:	维持不变
进样时间:	0.10 min
进样流速:	20 mL/min
传输速率:	5.0°C/s
传输温度:	320°C
传输时间:	3.00 min
清洗速率:	14.5°C/s
清洗温度:	340°C
清洗时间:	10.00 min
清洗流速:	75.0 mL/min

表 2. MS 方法参数。

MS 采集类型:	T-SRM
仪器类型:	TSQ 9000 GC-MS/MS 系统
MS 传输线温度:	300°C
离子源温度:	280°C
电离模式:	EI 和 AEI 源
四极杆分辨率:	0.7 Da FWHM (Q1 和 Q3)

数据处理

使用 Thermo Scientific™ TraceFinder™ 软件进行数据采集和处理, 该软件是一种集快速采集数据、自定义模板和自动生成报告于一体的单一软件平台。内含 SRM 化合物数据库, 该软件的 *Method Forge* 可确保在几秒钟内轻松访问数百个化合物。

结果与讨论

以下实验使用一系列加标水样测定目标化合物的线性范围:

- 浓度水平 1: 5 ng/L 水或 1.25 pg 绝对进样量
- 浓度水平 2: 20 ng/L 水或 5 pg 绝对进样量
- 浓度水平 3: 100 ng/L 水或 25 pg 绝对进样量
- 浓度水平 4: 200 ng/L 水或 50 pg 绝对进样量
- 浓度水平 5: 400 ng/L 水或 100 pg 绝对进样量
- 浓度水平 6: 600 ng/L 水或 150 pg 绝对进样量
- 浓度水平 7: 800 ng/L 水或 200 pg 绝对进样量
- 浓度水平 8: 1000 ng/L 水或 250 pg 绝对进样量

自动进样器还包括一系列 10 个样品瓶, 其中地表水加标浓度为 100 ng/L 水, 外加地表水空白样。此外, 将一系列加标浓度较低 (10 ng/L) 的 10 个样品瓶添加到序列中。

另外, 在加标浓度为 100 ng/L 水的地表水样品之前和之后, 采集质量控制 (QC) 样品的数据。将所有化合物直接添加至空白水样或地表水中, 所有萃取均通过自动化程序进行。

基于以下指南进行数据评价:

- 按照以下指南和法规要求, 所有 60 种化合物均经过认证且可追溯: 指南 34:2000、ISO 17025:2005、ISO 9001:2008
- 对所有空白去离子水和空白地表水样的结果进行校正
- 所有已识别化合物均符合 NTA 8379 标准要求, 也就是 ISO 标准“水质-多分类方法-第 1 部分: 气相色谱和液相色谱以及质谱法鉴定目标化合物指南”荷兰标准草案

该序列重复运行多次。在这些条件下, 共进行了 50 次进样, 确定了方法线性、重复性和仪器检测限。

校正曲线

所有化合物均实现了线性校正响应, 相关系数最低 $R^2 = 0.995$, 残差值均低于 25% (图 1-图 3 和表 3)。

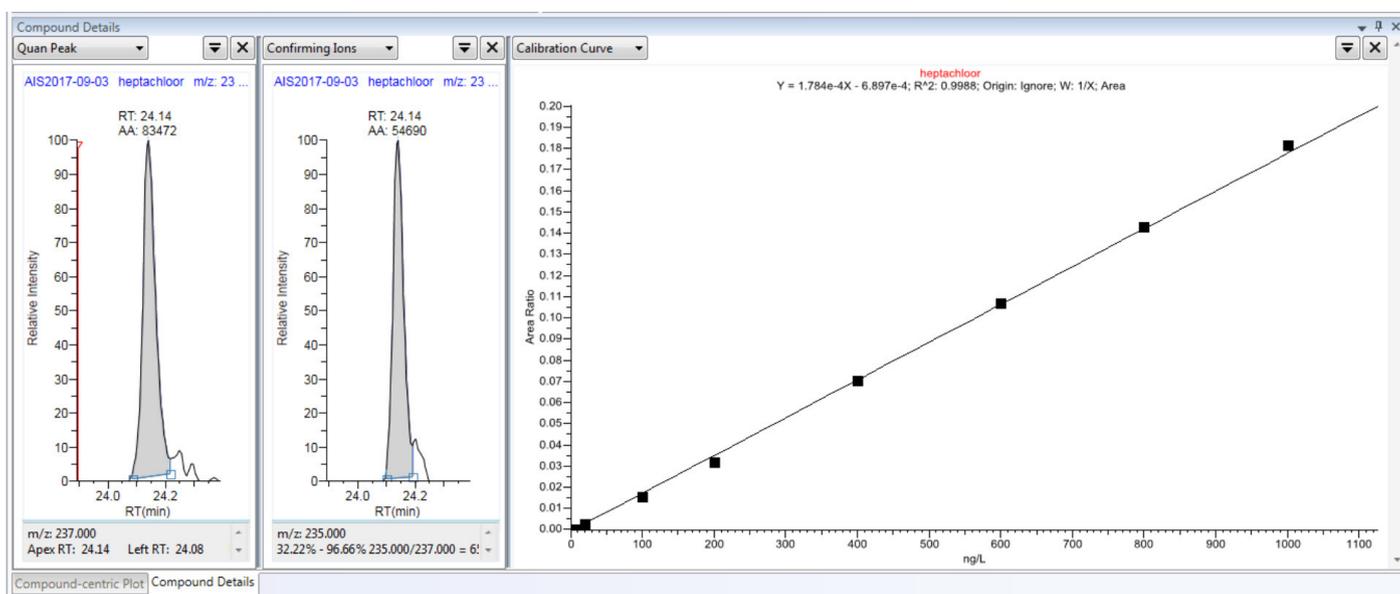


图 1. 七氯定量(左图)和确认(右图)SRM 离子对的色谱图, 样品为最低浓度水平 5 ng/L 或 1.25 pg 绝对上柱量。此外, 还显示了七氯的校正曲线范围 5-1000 ng/L。

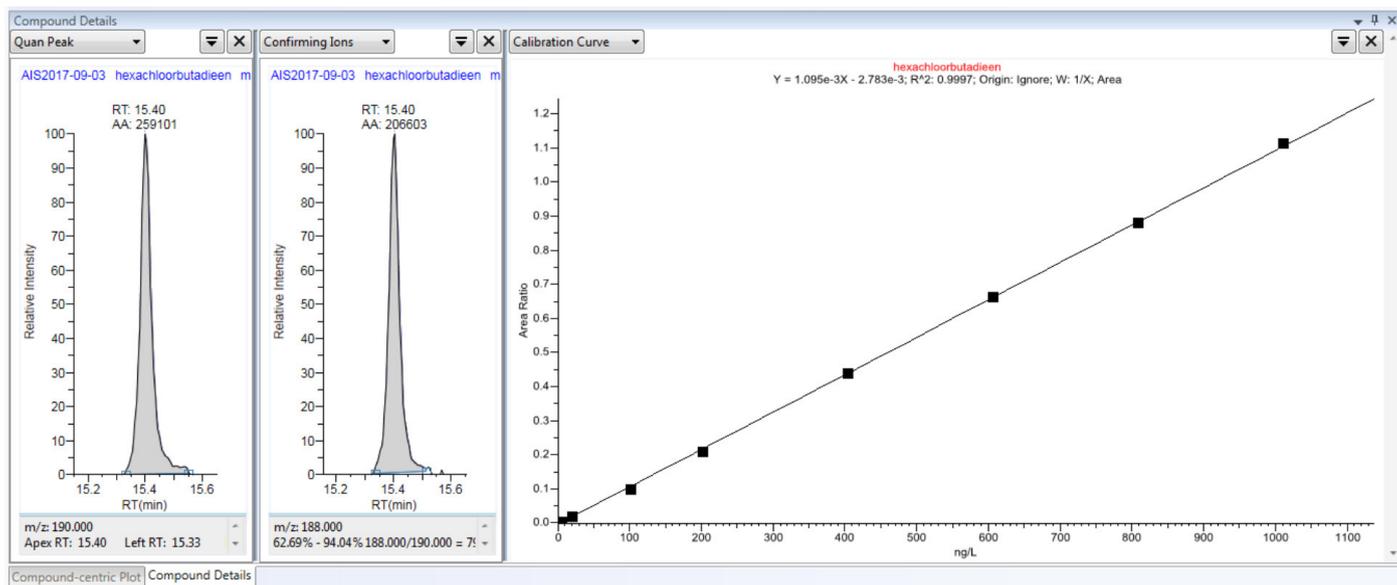


图 2. 六氯丁二烯定量(左图)和确认(右图)SRM 离子对的色谱图, 样品为最低浓度水平 5 ng/L 或 1.25 pg 绝对上柱量。此外, 还显示了六氯丁二烯的校正曲线范围 5-1000 ng/L。

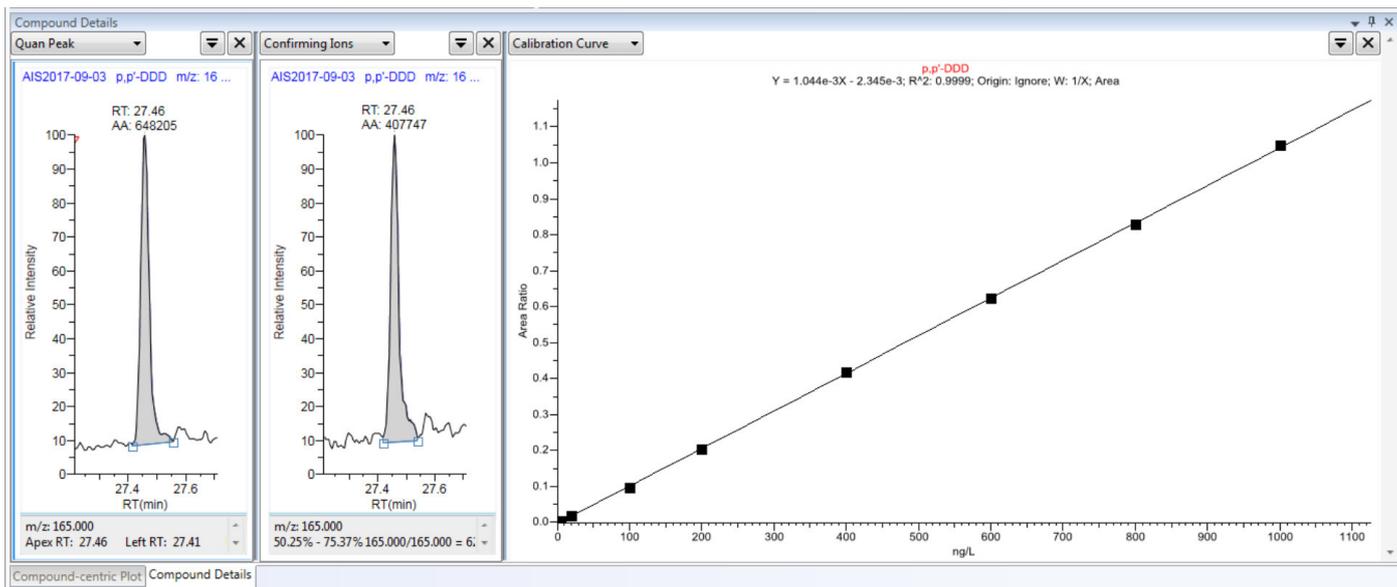


图 3. p,p'-DDD 定量(左图)和确认(右图)SRM 离子对的色谱图, 样品为最低浓度水平 5 ng/L 或 1.25 pg 绝对上柱量。此外, 还显示了 p,p'-DDD 的校正曲线范围 5-1000 ng/L。

表 3. 校正曲线各浓度水平上的化合物残留示例。

化合物残留	5 ng/L	20 ng/L	100 ng/L	200 ng/L	400 ng/L	600 ng/L	800 ng/L	1000 ng/L
七氯	+23.76%	-7.50%	-10.21%	-9.01%	-0.49%	+0.61%	+0.75%	+2.08%
六氯丁二烯	+10.72%	-2.02%	-6.96%	-3.27%	+0.10%	+0.29%	+0.03%	+1.10%
p,p'-DDD	+6.58%	-2.21%	-4.31%	-1.13%	+0.83%	+0.01%	-0.51%	+0.74%

重复性

对同一地表水进行加标(100 ng/L)并进行 n=10 次连续进样, 测定峰面积重复性。将样品置于自动进样器内自动萃

取, 然后使用 TSQ 9000 GC-MS/MS 系统进行分析(图 4、图 5 和表 4)。

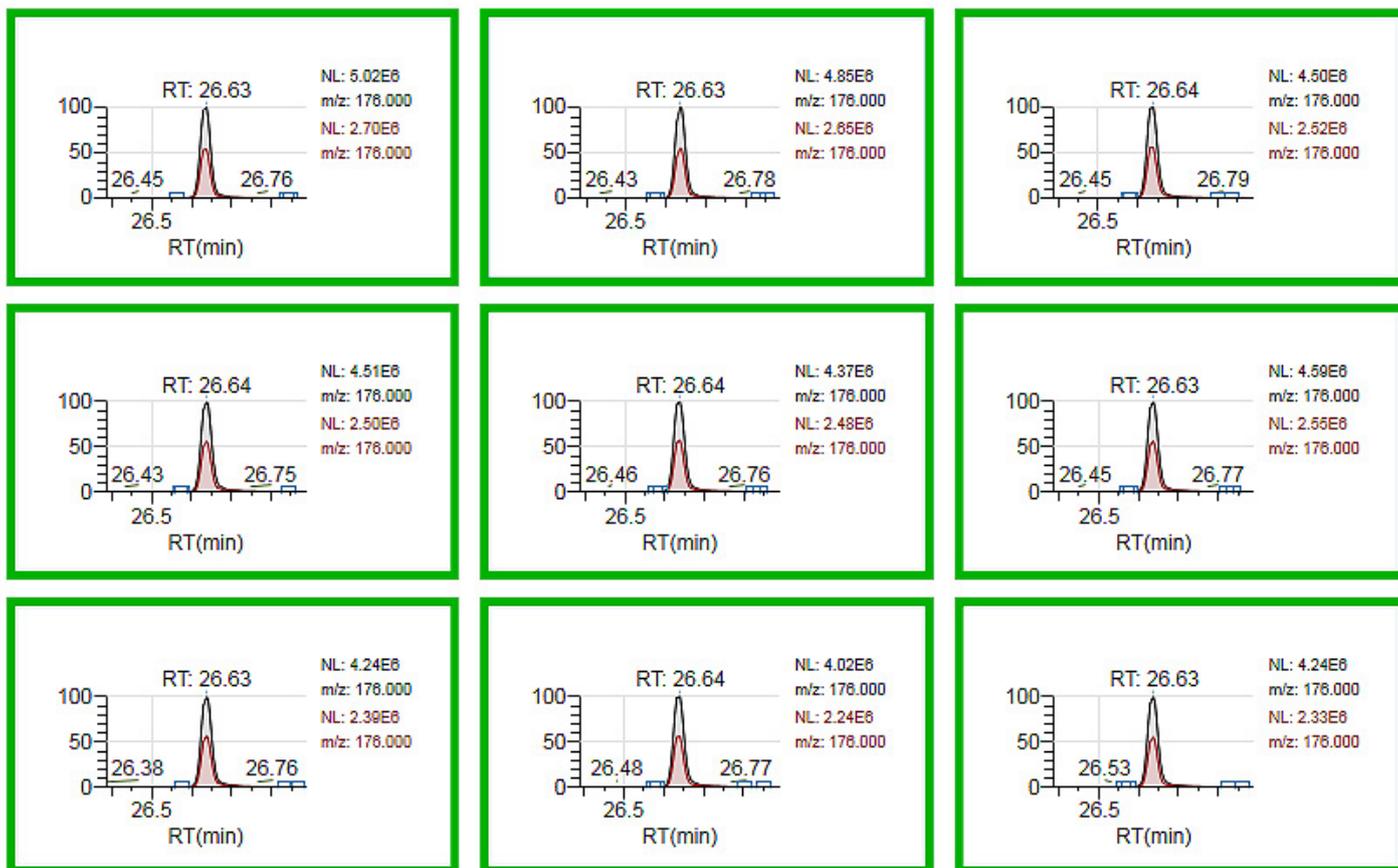


图 4. 地表水样品中的 p,p'-DDE 色谱图，显示了 10 次重复萃取和进样中的 9 次结果。

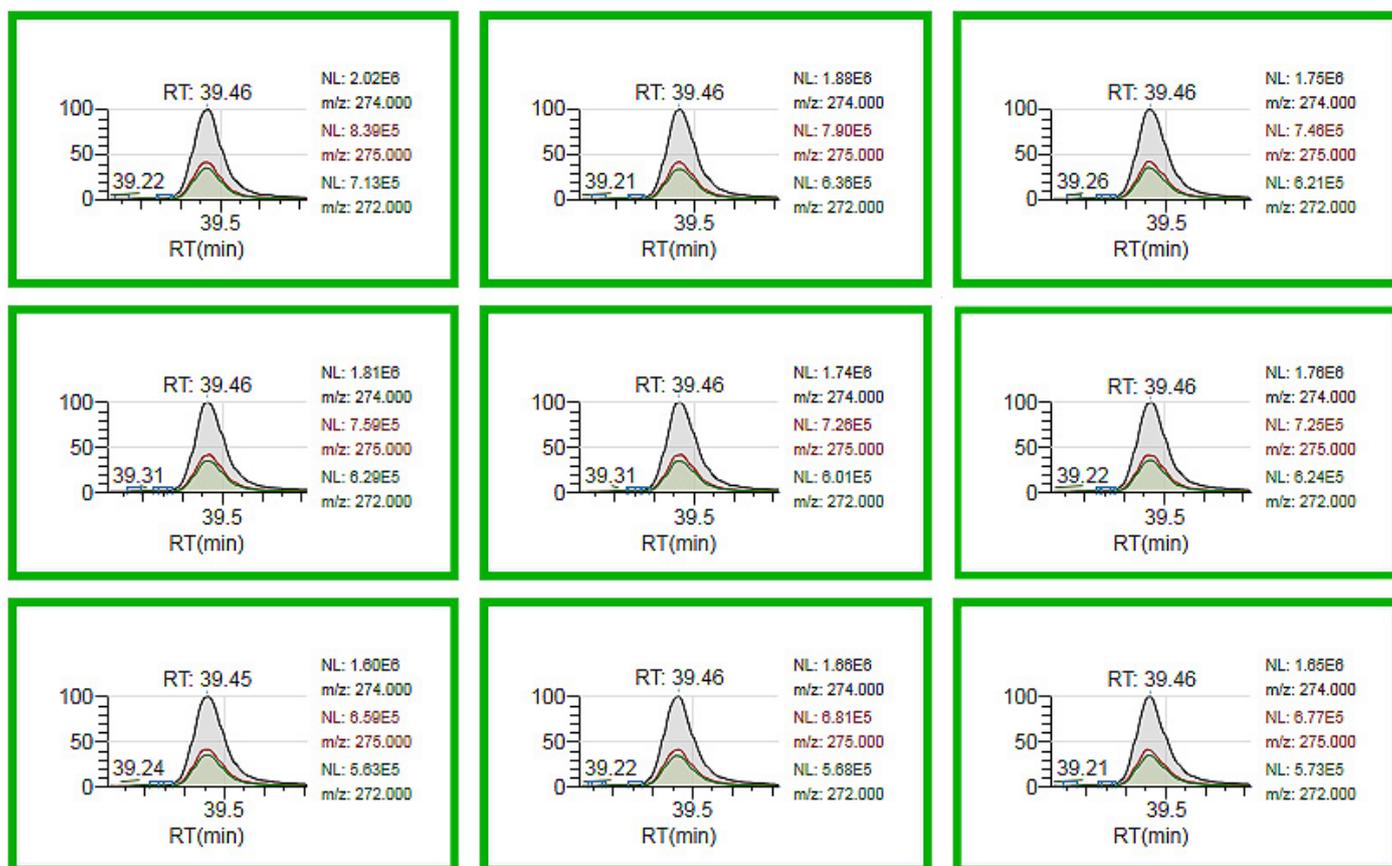


图 5. 地表水样品中的苯并 (ghi) 花色谱图，显示了 10 次重复萃取和进样中的 9 次结果。

表 4. 该化合物列表包括 100 ng/L 加标地表水样品十次萃取和进样的 RSD%、校正曲线的回归系数以及 10 ng/L 加标地表水样品重复进样的 IDL。

化合物	RT	100 ng/L 下的 RSD%	R ²	IDL (ng/L)
1,3-二氯苯	12.14	0.81	0.9997	0.68
1,4-二氯苯	12.27	1.13	0.9998	0.63
1,2-二氯苯	12.59	1.00	0.9998	0.40
六氯乙烷	13.28	3.39	0.9995	1.03
1,3,5-三氯苯	14.15	1.07	0.9997	0.84
1,2,4-三氯苯	14.88	1.51	0.9997	1.51
萘	15.10	0.87	0.9998	4.55
六氯丁二烯	15.40	1.16	0.9997	0.22
1,2,3-三氯苯	15.46	1.58	0.9996	1.33
1,2,3,4-四氯苯	17.23	0.73	0.9997	0.92
1,2,4,5-四氯苯	17.94	0.79	0.9997	1.28
萘烯	19.05	1.91	0.9991	3.25
萘	19.45	0.66	0.9995	1.22
五氯苯	19.74	1.30	0.9997	1.20
芴	20.73	1.41	0.9992	8.63
二苯胺	21.09	1.45	0.9971	1.93
α-HCH	21.91	2.26	0.9994	1.02
六氯苯	21.98	3.76	0.9994	0.80
β-HCH	22.50	3.23	0.9975	1.36
γ-HCH	22.62	3.83	0.9987	0.91
拿草特	22.79	2.36	0.9992	3.68
啞霉胺	23.00	1.52	0.9999	0.97
菲	23.02	1.36	0.9995	2.70
蒽	23.14	1.94	0.9993	2.53
PCB-28	23.80	0.79	0.9995	0.51
甲草胺	23.93	2.49	0.9989	2.12
七氯	24.13	1.98	0.9988	1.05
PCB-52	24.46	1.09	0.9997	0.83
艾氏剂	24.87	3.75	0.9997	0.74
啞菌环胺	25.39	1.40	0.9995	1.78
顺式-环氧七氯	25.61	2.02	0.9991	2.67
反式-环氧七氯	25.71	5.48	0.9861	17.84
荧蒽	25.86	1.50	0.9995	5.16
PCB-101	26.11	1.73	0.9997	0.79
α-硫丹	26.36	3.62	0.9994	3.01
芘	26.40	3.72	0.9993	4.14
p,p' -DDE	26.63	1.28	0.9998	0.81
啞菌酯	26.70	2.38	0.9992	1.61
磺啞菌灵	26.72	3.13	0.9978	1.27
狄氏剂	26.87	3.67	0.9990	3.49
异狄氏剂	27.30	3.11	0.9991	5.64
PCB-118	27.30	1.76	0.9995	0.53

表 4. 该化合物列表包括 100 ng/L 加标地表水样品十次萃取和进样的 RSD%、校正曲线的回归系数以及 10 ng/L 加标地表水样品重复进样的 IDL (续)。

化合物	RT	100 ng/L 下的 RSD%	R ²	IDL (ng/L)
p,p' -DDD	27.45	2.09	0.9999	1.37
β-硫丹	27.50	2.29	0.9992	4.04
PCB-138	27.67	1.69	0.9996	0.36
p,p' -DDT	28.15	5.56	0.9974	8.79
PCB-153	28.20	1.18	0.9996	2.30
增效醚	28.42	2.35	0.9985	3.71
氟唑菌酰胺	28.94	1.83	0.9989	1.78
苯并(a)蒽	29.27	4.58	0.9992	3.51
屈	29.36	4.23	0.9996	3.17
PCB-180	29.40	3.65	0.9994	0.89
吡唑萘菌胺	30.48	5.90	0.9988	1.32
苯并(b)荧蒽	32.23	1.41	0.9992	4.22
苯并(bk)荧蒽	32.30	2.19	0.9990	2.98
苯并(k)荧蒽	32.32	2.38	0.9995	1.25
苯并(a)芘	33.32	1.56	0.9997	1.63
茚并(123-cd)芘	38.08	2.15	0.9984	1.32
二苯并(ah)蒽	38.21	1.49	0.9978	2.61
苯并(ghi)花	39.46	2.49	0.9987	1.38

结论

实验结果表明, TriPlus RSH 自动进样器自动样品制备功能结合 TSQ 9000 三重四极杆 GC-MS/MS 系统和 AEI 离子源提供了一种功能强大且节省成本的配置:

- 完全自动化, 出色的重复性
- 节省溶剂, 避免分析人员暴露于溶剂中
- 超高灵敏度和出色的线性范围
- 大幅缩短实验室样品制备时间

方法简便易用, 提供较低的检测限、出色的重复性和线性, 适用于检测地表水样品中的大量污染物。

致谢

Thermo Fisher Scientific 感谢荷兰哈勒姆 Het Waterlaboratorium 的专家以及 SampleQ 团队。特别感谢 Cees Bijsterbosch 进行实验设计和数据共享, 感谢 Cedric Wissel 完成了样品的自动化制备工作。

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.
6. www.sampleQ.nl
7. www.hetwaterlaboratorium.nl

附录 A. 化合物列表、保留时间和 SRM 离子对。

编号	名称	RT (min)	母离子质量数 (Da)	子离子质量数 (Da)	碰撞能量 (V)
1	1,3-二氯苯	12.17	146	111	15
2	1,3-二氯苯	12.17	148	113	15
3	1,4-二氯苯	12.30	146	111	15
4	1,4-二氯苯	12.30	148	113	15
5	1,2-二氯苯	12.63	146	111	15
6	1,2-二氯苯	12.63	148	113	15
7	六氯乙烷	13.32	201	166	14
8	六氯乙烷	13.32	199	164	10
9	2,4-二氯甲苯 (IS)	13.96	125	89	10
10	2,4-二氯甲苯 (IS)	13.96	127	90	25
11	1,3,5-三氯苯	14.17	180	145	20
12	1,3,5-三氯苯	14.17	180	109	20
13	1,2,4-三氯苯	14.90	180	109	20
14	1,2,4-三氯苯	14.90	180	145	20
15	d8-萘 (IS)	15.06	136	108	35
16	d8-萘 (IS)	15.06	136	82	35
17	萘	15.11	128	102	20
18	萘	15.11	128	127	25
19	六氯丁二烯	15.40	225	190	16
20	六氯丁二烯	15.40	223	188	16
21	1,2,3-三氯苯	15.47	180	109	20
22	1,2,3-三氯苯	15.47	180	145	20
23	1,2,3,4-四氯苯	17.22	214	108	30
24	1,2,3,4-四氯苯	17.22	216	181	20
25	1,2,4,5-四氯苯	17.93	214	108	30
26	1,2,4,5-四氯苯	17.93	216	181	20
27	蒎烯	19.04	152	126	25
28	蒎烯	19.04	152	102	30
29	d10-蒎	19.36	164	162	12
30	d10-蒎	19.36	162	160	18
31	蒎	19.44	153	152	25
32	蒎	19.44	153	151	25
33	五氯苯	19.74	250	215	25
34	五氯苯	19.74	248	213	25
35	芴	20.71	165	163	30
36	芴	20.71	166	164	30
37	二苯胺	21.06	169	168	20
38	二苯胺	21.06	169	167	20
39	α -HCH	21.91	181	145	15
40	α -HCH	21.91	217	181	8
41	六氯苯	21.98	284	249	20

附录 A. 化合物列表、保留时间和 SRM 离子对 (续)。

编号	名称	RT (min)	母离子质量数 (Da)	子离子质量数 (Da)	碰撞能量 (V)
42	六氯苯	21.98	284	214	20
43	β -HCH	22.48	217	181	8
44	β -HCH	22.48	219	183	8
45	γ -HCH	22.63	181	145	15
46	γ -HCH	22.63	217	181	8
47	拿草特	22.76	175	147	15
48	拿草特	22.76	173	109	18
49	d10-菲	22.96	188	160	20
50	d10-菲	22.96	188	158	34
51	d10-菲	22.96	184	156	22
52	嘧霉胺	22.97	199	198	10
53	嘧霉胺	22.97	198	118	35
54	菲	23.02	178	152	20
55	菲	23.02	178	176	20
56	d10-蒎	23.10	188	160	18
57	d10-蒎	23.10	188	158	32
58	d10-蒎	23.10	184	156	20
59	蒎	23.14	178	176	20
60	蒎	23.14	178	152	20
61	PCB-28	23.81	256	186	20
62	PCB-28	23.81	258	186	20
63	甲草胺	23.92	188	160	10
64	拉草	23.92	188	131	18
65	七氯	24.14	272	237	15
66	七氯	24.14	270	235	15
67	PCB-52	24.46	290	220	20
68	PCB-52	24.46	292	220	20
69	艾氏剂	24.88	261	191	30
70	艾氏剂	24.88	263	193	30
71	艾氏剂	24.88	265	193	32
72	嘧菌环胺	25.38	224	208	30
73	嘧菌环胺	25.38	225	210	25
74	顺式-环氧七氯	25.61	351	261	15
75	顺式-环氧七氯	25.61	353	263	15
76	顺式-环氧七氯	25.61	353	317	10
77	反式-环氧七氯	25.70	263	228	15
78	反式-环氧七氯	25.70	353	253	20
79	反式-环氧七氯	25.70	353	289	10
80	反式-环氧七氯	25.70	263	193	30
81	荧蒎	25.86	202	200	30
82	荧蒎	25.86	202	152	30

附录 A. 化合物列表、保留时间和 SRM 离子对 (续)。

编号	名称	RT (min)	母离子质量数 (Da)	子离子质量数 (Da)	碰撞能量 (V)
83	d3-PCB101	26.10	294	259	10
84	d3-PCB101	26.10	259	187	35
85	PCB-101	26.12	326	256	20
86	PCB-101	26.12	324	254	20
87	α -硫丹	26.37	241	206	10
88	α -硫丹	26.37	243	208	10
89	茈	26.40	202	200	30
90	茈	26.40	202	176	30
91	茈	26.40	202	152	30
92	p,p' -DDE	26.64	246	176	25
93	p,p' -DDE	26.64	248	176	20
94	醚菌酯	26.69	206	131	15
95	醚菌酯	26.69	206	116	15
96	磺嘧菌灵	26.71	273	193	10
97	磺嘧菌灵	26.71	316	208	10
98	狄氏剂	26.89	263	193	30
99	狄氏剂	26.89	263	191	32
100	狄氏剂	26.89	265	193	28
101	狄氏剂	26.89	277	206	20
102	异狄氏剂	27.31	263	193	32
103	异狄氏剂	27.31	263	228	20
104	异狄氏剂	27.31	263	191	28
105	PCB-118	27.31	324	254	20
106	PCB-118	27.31	326	256	20
107	d4-DDD	27.41	243	173	20
108	d4-DDD	27.41	245	173	25
109	p,p' -DDD	27.46	235	165	20
110	p,p' -DDD	27.46	237	165	20
111	β -硫丹	27.51	241	206	10
112	β -硫丹	27.51	243	208	10
113	PCB-138	27.69	360	290	25
114	PCB-138	27.69	358	288	25
115	p,p' -DDT	28.17	235	165	20
116	p,p' -DDT	28.17	237	165	20
117	PCB-153	28.21	360	290	25
118	PCB-153	28.21	358	288	25
119	增效醚	28.42	176	131	15
120	增效醚	28.42	176	103	10
121	氟唑菌酰胺	28.93	381	159	6
122	氟唑菌酰胺	28.93	159	139	8
123	苯并(a)蒽	29.28	228	226	30

附录 A. 化合物列表、保留时间和 SRM 离子对 (续)。

编号	名称	RT (min)	母离子质量数 (Da)	子离子质量数 (Da)	碰撞能量 (V)
124	苯并 (a) 蒽	29.28	228	202	5
125	d12-屈	29.31	240	236	32
126	d12-屈	29.31	240	238	14
127	屈	29.37	228	226	30
128	屈	29.37	228	202	5
129	PCB-180	29.42	394	324	25
130	PCB-180	29.42	392	322	25
131	吡啶萘菌胺	30.49	159	139	8
132	吡啶萘菌胺	30.49	303	262	16
133	苯并 (b) 荧蒽	32.25	252	250	30
134	苯并 (b) 荧蒽	32.25	252	226	30
135	苯并 (bk) 荧蒽	32.33	252	250	30
136	苯并 (bk) 荧蒽	32.33	252	226	30
137	苯并 (k) 荧蒽	32.34	252	250	25
138	苯并 (k) 荧蒽	32.34	252	226	32
139	d12-苯并 (a) 芘	33.26	264	260	38
140	d12-苯并 (a) 芘	33.26	260	256	38
141	d12-苯并 (a) 芘	33.26	264	236	30
142	苯并 (a) 芘	33.35	252	250	25
143	苯并 (a) 芘	33.35	252	226	30
144	茚并 (123-cd) 芘	38.13	276	274	35
145	茚并 (123-cd) 芘	38.13	276	275	25
146	茚并 (123-cd) 芘	38.13	276	248	40
147	二苯并 (ah) 蒽	38.25	278	276	35
148	二苯并 (ah) 蒽	38.25	278	252	25
149	二苯并 (ah) 蒽	38.25	139	125	25
150	d12-苯并 (ghi) 花	39.37	288	284	50
151	d12-苯并 (ghi) 花	39.37	288	286	35
152	苯并 (ghi) 花	39.52	276	274	45
153	苯并 (ghi) 花	39.52	276	275	25
154	苯并 (ghi) 花	39.52	276	272	60

有关更多详情, 请访问 thermofisher.com/TSQ9000

©2018 Thermo Fisher Scientific Inc. 保留所有权利。SampleQ 是 SampleQ 的商标。其他所有商标均为 Thermo Fisher Scientific 所有。此信息仅作为 Thermo Fisher Scientific 产品功能的一个示例, 不鼓励以任何可能侵犯他人知识产权的方式使用这些产品。规格、条款和定价后续可能会出现变化。部分国家或地区尚未提供 Thermo Fisher Scientific 的全部产品。有关详细信息, 请咨询当地的销售代表。AN10591-EN 0318M

ThermoFisher
SCIENTIFIC