

基于 Orbitrap Exploris GC 进行 500 多次重复进样，对土壤中的 PAHs 和 PCBs 进行耐用性分析

作者

Aaron Lamb、Dominic Roberts 和 Cristian Cojocariu
Thermo Fisher Scientific, Runcorn, UK

关键词

常规，耐用性，气相色谱，Orbitrap，高分辨质谱，环境分析，综合方法，多氯联苯（PCBs），多环芳烃（PAHs），QuEChERS，Orbitrap Exploris GC，Chromeleon

目的

本研究对土壤样品进行大量连续进样，验证并评估简化的 GC-Orbitrap™ 分析方法是否能够满足土壤样品中常规痕量分析的要求。

前言

多氯联苯（PCBs）和多环芳烃（PAHs）为有毒有机污染物，自然和人为过程均会导致土壤、空气、沉积物和水污染。PCBs 和 PAHs 耐环境降解，可以远距离运输。环境中的 PCBs 和 PAHs 可进入食物链并具有很强的持久性和生物蓄积性（vPvB）¹。



PAHs 和 PCBs 具有许多同系物，其中很多具有相同质量数。因此，气相色谱 - 质谱法是分离和定量分析的首选分析技术。高质量数 PAHs 在气相色谱分析中易于出现不良峰形，影响色谱分离度和灵敏度，给峰积分带来挑战，进而导致检测限和定量限变高。此外，复杂土壤基质中 PAHs 和 PCBs 常规分析所需耗材和仪器需在峰面积、响应因子、离子比和质量精度方面提供出色的稳定性，便于一天内完成多批样品分析，并尽可能减少仪器维护，例如更换衬管，修整色谱柱，MS 维护或调谐。

本项工作通过 500 次重复进样，验证了 Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris™ GC 用于复杂土壤基质中 PAHs 和 PCBs 的分析性能。Orbitrap Exploris GC 是常规环境筛查方法的理想选择，能够满足分析所需灵敏度并提供全扫描功能，支持使用一种综合方法，通过一次采集分析不同化合物类型。在连续三周，500 次样品、标样和空白样品高通量序列分析中，间隔注入低浓度 QC 标样（40 pg/μL 正己烷溶液），根据其相对响应因子、离子比和质量精度稳定性数据评估该系统的耐用性及用于常规分析的适用性。考察分析期间 QuEChERS 加标土壤萃取物（10 pg/μL）500 次进样的峰面积稳定性，评估系统耐用性。

实验

校正标样包括 45 种天然 PCBs 和 PAHs（共 12 种浓度水平，详见应用文档 10731²）。校正标样和 14 种（¹³C 标记）内标均购自 Fisher Scientific, AccuStandards 和 Wellington Laboratories Inc. (Ontario, Canada)。为了评估相对响应因子（RRF）的稳定性，每进样 20 次后直接注入低浓度 QC 标液（40 pg/μL）。

Orbitrap Exploris GC 的分辨率高达 60k (m/z 219, FWHM)，配置电子电离（EI）源和真空探针互锁（VPI）以及 Instant-Connect SSL 进样器。Thermo Scientific™ ExtractaBrite™ EI 离子源可在离子源清洁和色谱柱更换时拆卸，无需破坏真空。受专利保护的 RF 透镜可实现出色的灵敏度和耐用性。

使用 Thermo Scientific™ TriPlus™ RSH™ 自动进样器和装有玻璃棉 SSL 衬管的 Thermo Scientific™ LinerGOLD™ 单锥（P/N 453A1925-UI）对 QuEChERS 土壤萃取液进样（1 μL）。使用 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5 SilMS™ 30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 μm（P/N 26096-1420）膜毛细管柱进行色谱分离。实验细节、仪器参数和所使用耗材详见应用文档 10731²。

使用全扫描（FS）模式采集数据，然后使用 Thermo Scientific™ Chromeleon™ 7.3 软件进行数据处理和报告。该软件可基于一个平台进行仪器控制、方法开发、定量/定性分析和自定义报告。³ 自动系统适应性测试（SST）和智能运行控制（IRC）功能可实时执行批分析，并且如果质量控制标准超出设定限值，即可停止序列，节省您宝贵的样品进样⁴。

结果与讨论

基于 10 pg/μL（ppb）加标水平的 QuEChERS 土壤萃取物 500 次进样的绝对峰面积响应，评估 PAHs 和 PCBs 的耐用性。此外，使用这些分析参数（例如相对响应因子的稳定性、离子比和化合物质量精度）连续测试三周，评估 Orbitrap Exploris GC 用于 PAHs 和 PCBs 常规分析的适用性。分析批次包括空白样品、校正标样和土壤样品萃取物，以及低浓度（40 pg/μL）质控（QC）溶剂标样，该标样每进样 20 次土壤样品后直接注入。有关色谱、灵敏度、线性和样品分析的更多详细信息，参见所支持的应用文档。

常规 GC-MS 分析

基质复杂性

由于基质多样性具有不同程度的复杂性，因此在常规 GC-MS 环境样品分析中，实现足够的选择性可能是一种挑战。土壤样品复杂性示例见图 1（TIC 图），该样品为未加标 QuEChERS 超声处理土壤萃取物，内含直链和支链烷烃等多种环境污染物。

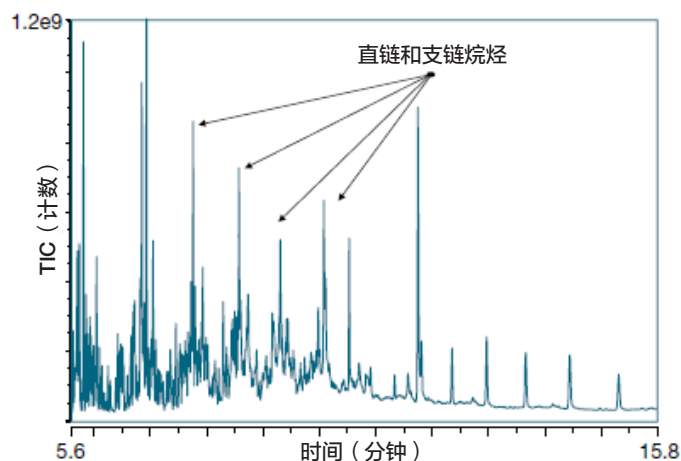


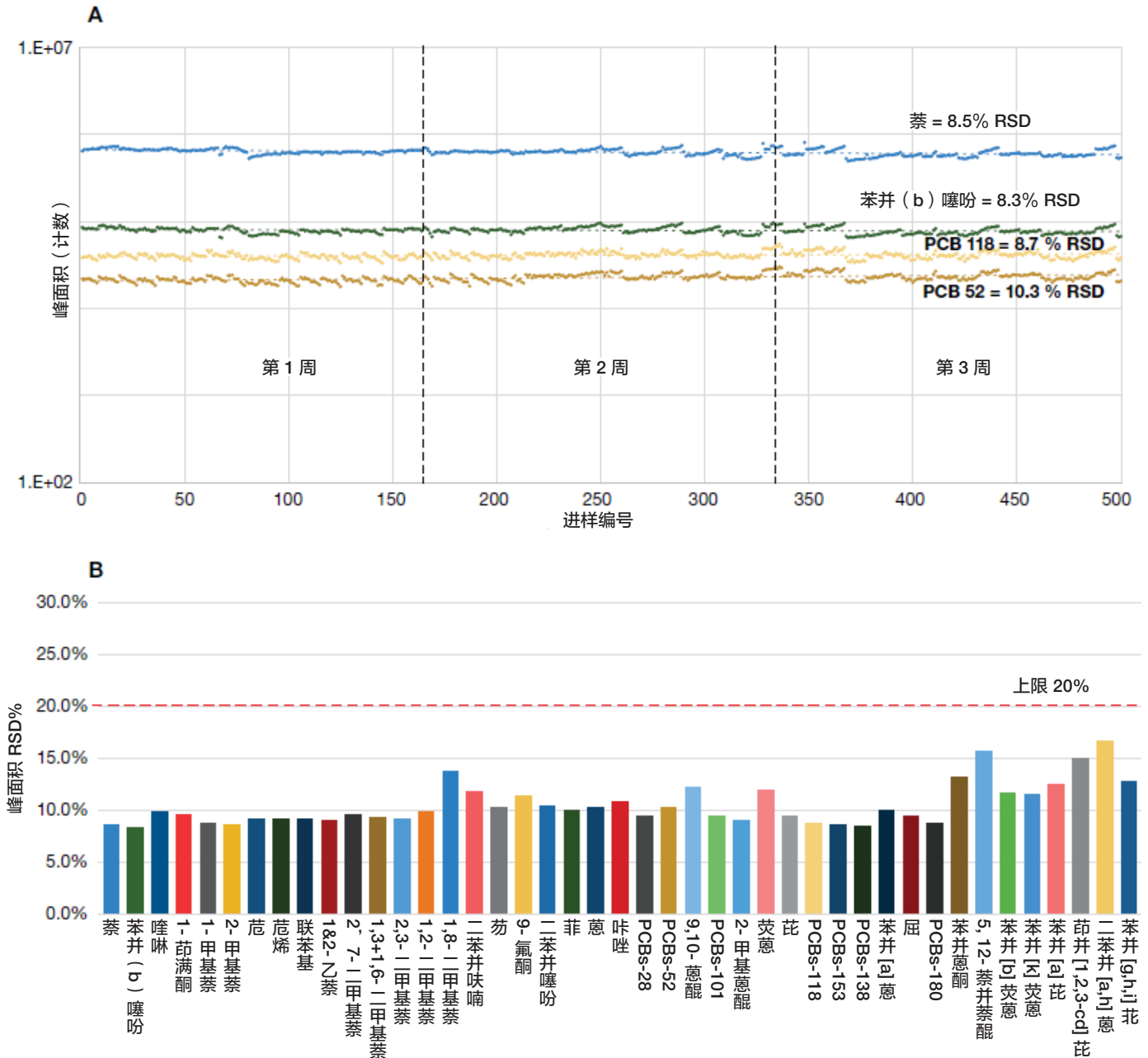
图 1. 使用 Orbitrap Exploris GC 在电子电离（EI）、全扫描（FS）模式下采集得到的 QuEChERS 土壤萃取物（未加标）的总离子色谱图，质量数范围为 m/z 50-550

耐用性评估

将 10 pg/μL (ppb) 后加标 QuEChERS 土壤萃取物进样 500 次, 评估系统耐用性。

绘制目标化合物的绝对峰面积图, 计算其随时间变化的稳定性 (RSD%), 如某些 PAHs 和 PCBs 所示 (图 2A)。结果表明, 在 500 次进样和连续三周连续分析中, 系统耐用性与残留物峰面积重复性均小于 20% RSD, 所有化合物的平均值为 10.5%。

(图 2B)。重要的是, 分析期间不需要更换衬管, 不需要维护色谱柱, 维护 MS 或调谐 (每 100 次进样后更换进样口隔垫, 每周校正一次 Orbitrap 系统), 极大地减少了进样口维护次数 (每 100 次进样后更换隔垫)。



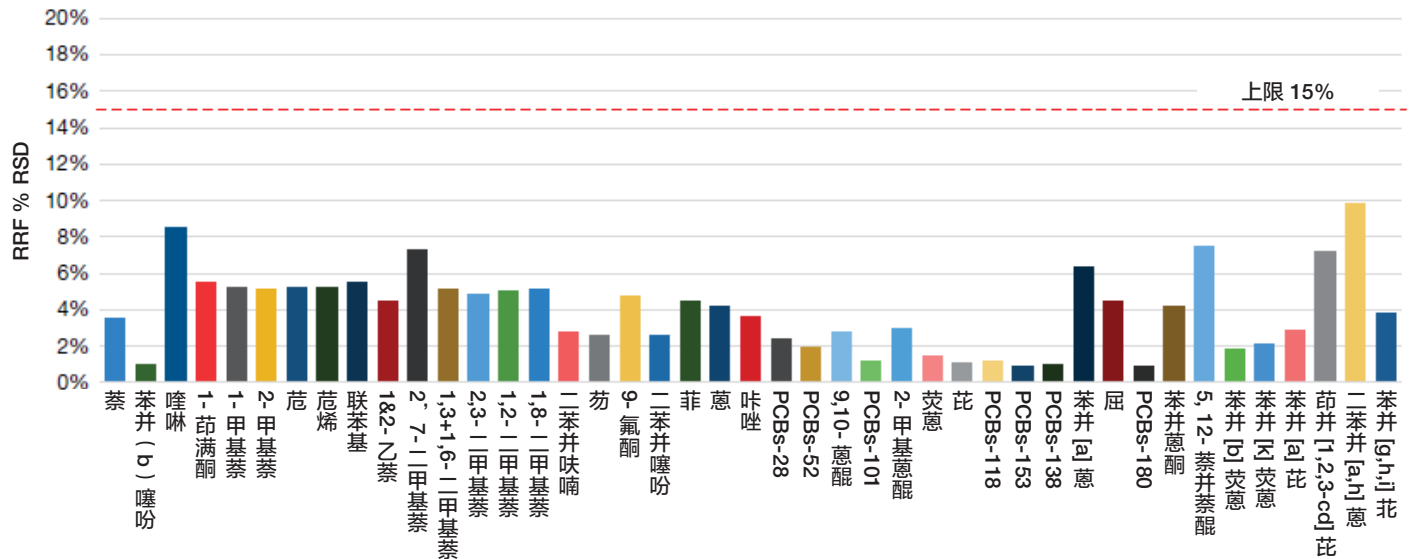
* 进样口隔垫每 100 次进样后更换一次。除此之外, 不进行其他进样口维护。

图 2. (A) 绝对峰面积响应的重复性 % RSD (无内标校正), 例如 10 pg/μL (ppb) 后加标 QuEChERS 土壤萃取物 n=500 次进样后的 PAHs 和 PCBs; (B) 如 (A) 部分所述, 将 QuEChERS 土壤萃取物进样 n=500 次, 所有 PAHs 和 PCBs 的绝对峰面积 % RSD (无内标调节)

基质样品的响应因子稳定性

相对响应因子 (RRF) 为目标分析物与相关内标之间的响应因子 (RF) 之比。只要目标系统本质上是稳定的, 即可为整个分析批次生成一致的 RRF, 从而以高准确度和精度计算目标样品中的未知量分析物。许多实验室选择在整个分析序列中间隔运行质控 (QC) 标样来检查 RRF% RSD (即测量精度和准确度, 以及相对于校正平均值的 RRF% 偏差), 从而避免进行昂贵且费时的校正工作。鉴于此, 每 20 次进样后注入低浓度 QC 标样 (40 pg/μL), 监测每个 PAHs 和 PCBs 同源物的平均 RRF% RSD (图 3)。

在整个序列中, 所有目标 PAHs 和 PCBs 的 RRF% RSD ≤15%, 所有化合物 (包括 500 多次样品进样) 的平均值为 4%。以此证实系统具有出色的稳定性, 极大地减少了进样口维护次数 (每 100 次进样更换一次隔垫), 并且无需进行色谱柱维护, MS 维护或系统调谐。



* 进样口隔垫每 100 次进样后更换一次。除此之外, 不进行其他进样口维护。

图 3. 低浓度 QC 标样 (40 pg/μL, n = 35) 每 20 次进样的响应因子 % RSD, 进样序列包括空白样品、标样和 500 多次基质 (QuEChERS 土壤萃取物) 进样

此外, 还计算了整个批次 (包括 500 次进样) QC 标样中所有 PAHs 和 PCBs 相对于校正平均值的 RRF% 偏差。所有结果均在 ±15% 的容差范围内。在计算得到的苯并 [a] 芘和 PCBs 153 示例 (图 4) 中, QC 进样 (n = 35) 的 RRF% 偏差分别为 1.2% 和 0.5%。

基质样品的离子比稳定性

用于可靠确认样品中检测化合物的另一个分析参数是定量离子与定性离子之间的离子比。离子比稳定性对于常规实验室质谱仪来说至关重要, 以防出现假阳性结果。检验测量结果稳定性的一种方法是计算每种分析物的离子比及其与初始测定值 (通常为进样序列开始时外标校正曲线上的平均值) 之间的可能偏差。低浓度 QC 标样 (40 pg/μL) 中所有 PAHs 和 PCBs 的离子比均在预期值的 ±15% 范围内, 该预期值为 0.1-500 pg/μL (土壤萃取物浓度相当于 0.1-500 μg/kg) 范围内校正曲线上计算得出的平均值 (图 5)。此项分析证实了系统出色的稳定性及其在常规分析中的适用性。

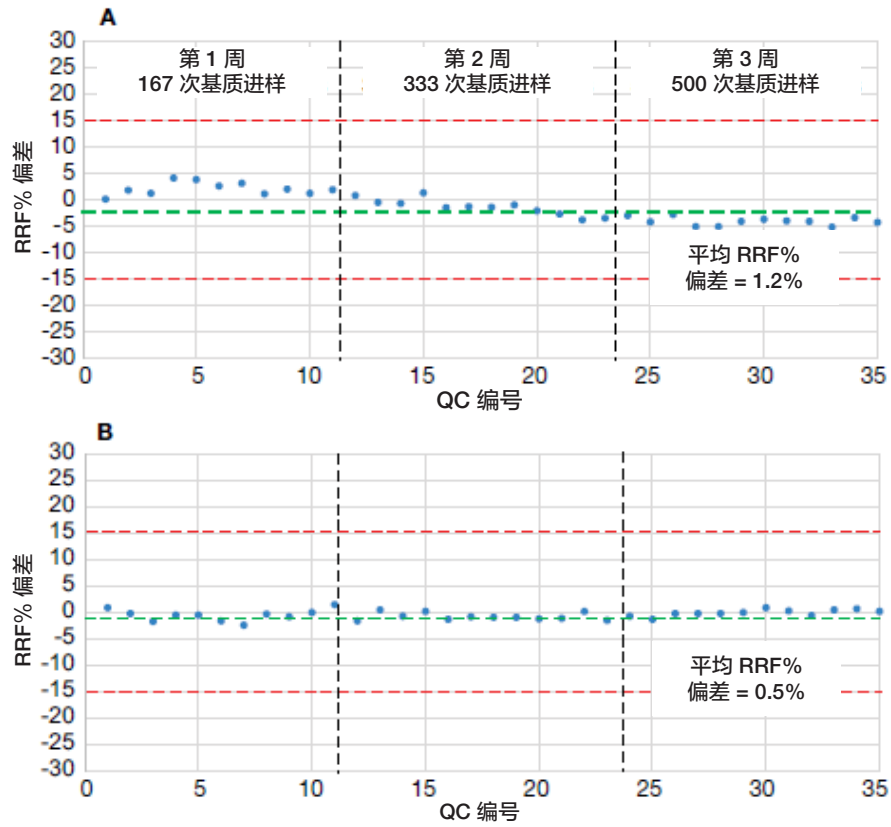


图 4. 该图显示了低浓度 QC 标样 (40 pg/ μ L, n = 35) 每 20 次进样计算得出的苯并 [a] 芘 (A) 和 PCBs 153 (B) 的 RRF% 偏差值。红色虚线标注了校正平均值上下限的 $\pm 15\%$ RRF% 偏差, 绿色虚线标注了 QC 的平均 RRF% 偏差。

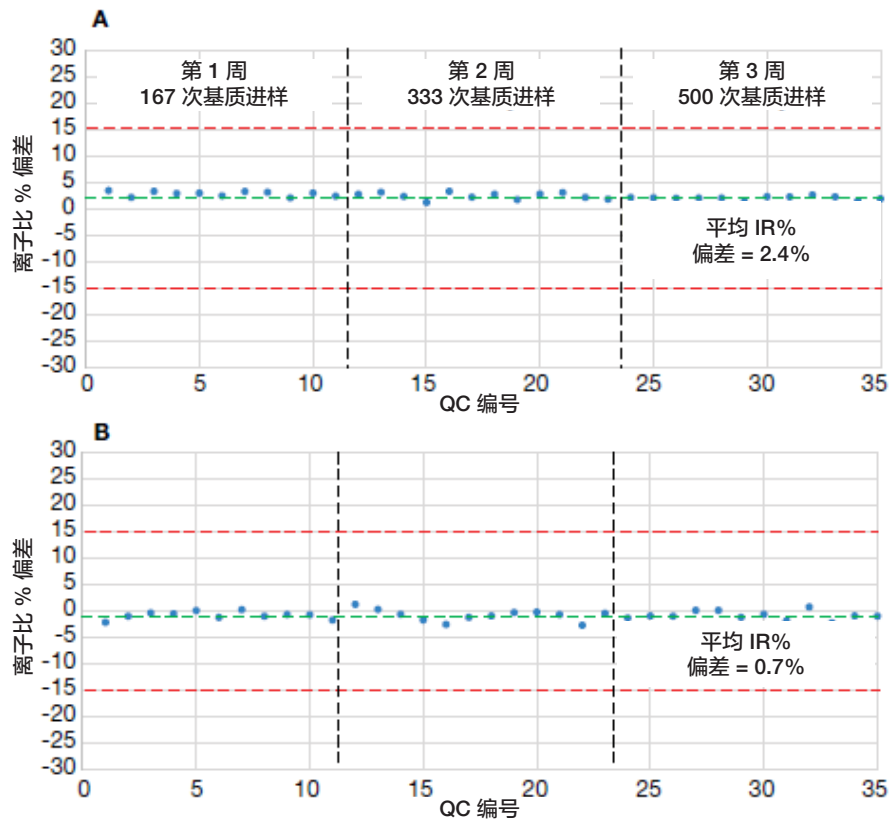


图 5. 该图显示了低浓度 QC 标样 (40 pg/ μ L, n = 35) 每 20 次进样计算得出的苯并 [a] 芘 (A) 和 PCBs 153 (B) 的离子比稳定性示例。红色虚线标注了上下限 $\pm 15\%$ 离子比 % 偏差, 绿色虚线标注了 QC 的平均离子比 % 偏差。

基质样品的质量精度稳定性

对于在常规环境中运行的高分辨准确质量数质谱仪来说，稳定的质量精度是系统稳定性的基石。本应用通过监测 QC 标样的质量数误差 (ppm)，评估质量精度的稳定性。低浓度 QC 标样 (40 pg/ μL) 中所有 PAHs 和 PCBs 结果均在预期值的 ± 1 ppm 内。质量精度稳定性的一些示例如图 6 所示。

此外，还证实了基质样品 ($n = 500$ 次进样, 10 pg/ μL QuEChERS 土壤萃取物) 的质量精度稳定性，绘制了低、高和中等质量数化合物 1-萘满酮、PCBs 180 和苯并 (g, h, i) 花 (质量数分别为 $m/z=132.05697$ 、 393.80195 和 276.09335) 的准确质量数数据，这三种化合物分别在色谱图早期、中部和后期出峰，保留时间分别为 6.0、10.8 和 15.5 min (图 7-A、B 和 C)。

平均质量精度分别为 0.3、0.1 和 0.0 ppm，完全符合 Orbitrap 系统的 1 ppm 质量精度标准。QC 标样 (40 pg/ μL) 还用于监测系统在三周耐用性研究中的性能，每 20 次土壤样品进样后注入 ($n=35$)，并且每周进行一次质量数校正。每种化合物的平均测量质量精度 (ppm) 用彩色圆点表示，相关标准偏差以误差条显示。此外，还标注了所有化合物的组合平均质量精度和标准误差 (图 7-D)。

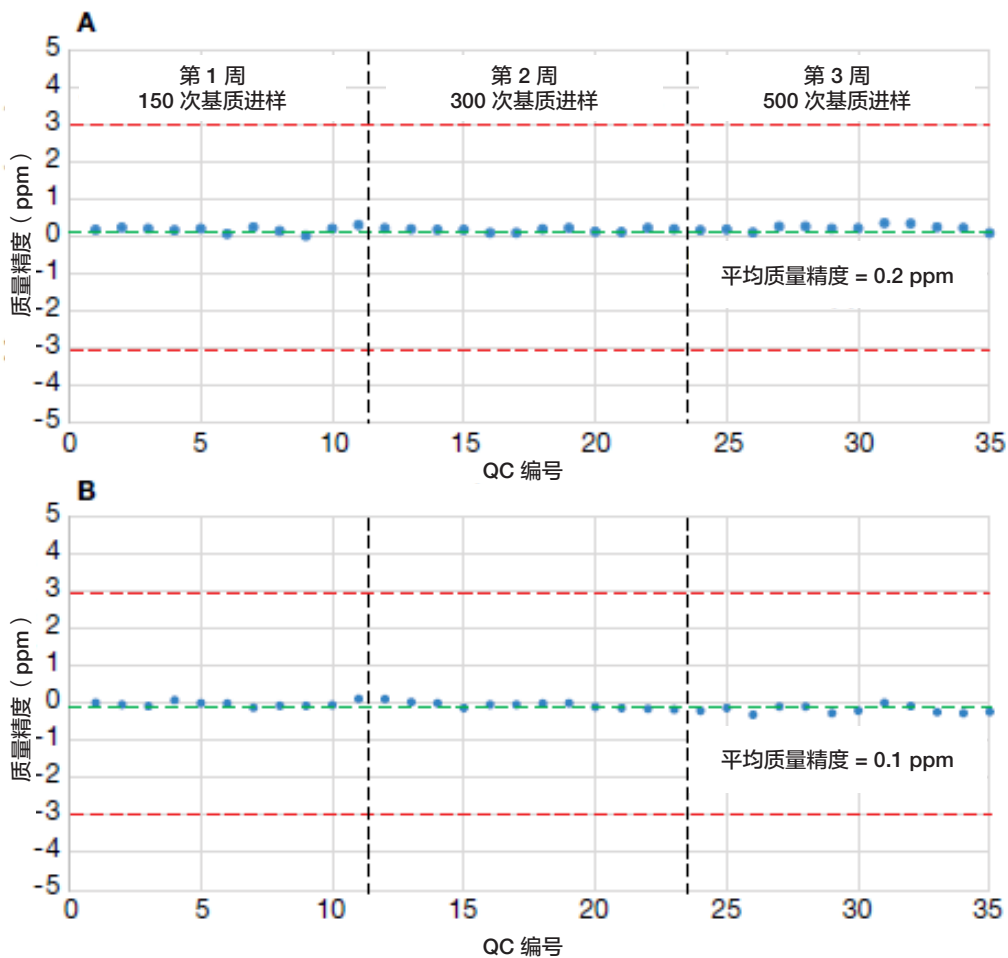


图 6. 该图显示了低浓度 QC 标样 (40 pg/ μL , $n = 35$) 每 20 次进样计算得出的苯并 [a] 蒽 (A) 和 PCBs 153 (B) 的质量精度稳定性示例。

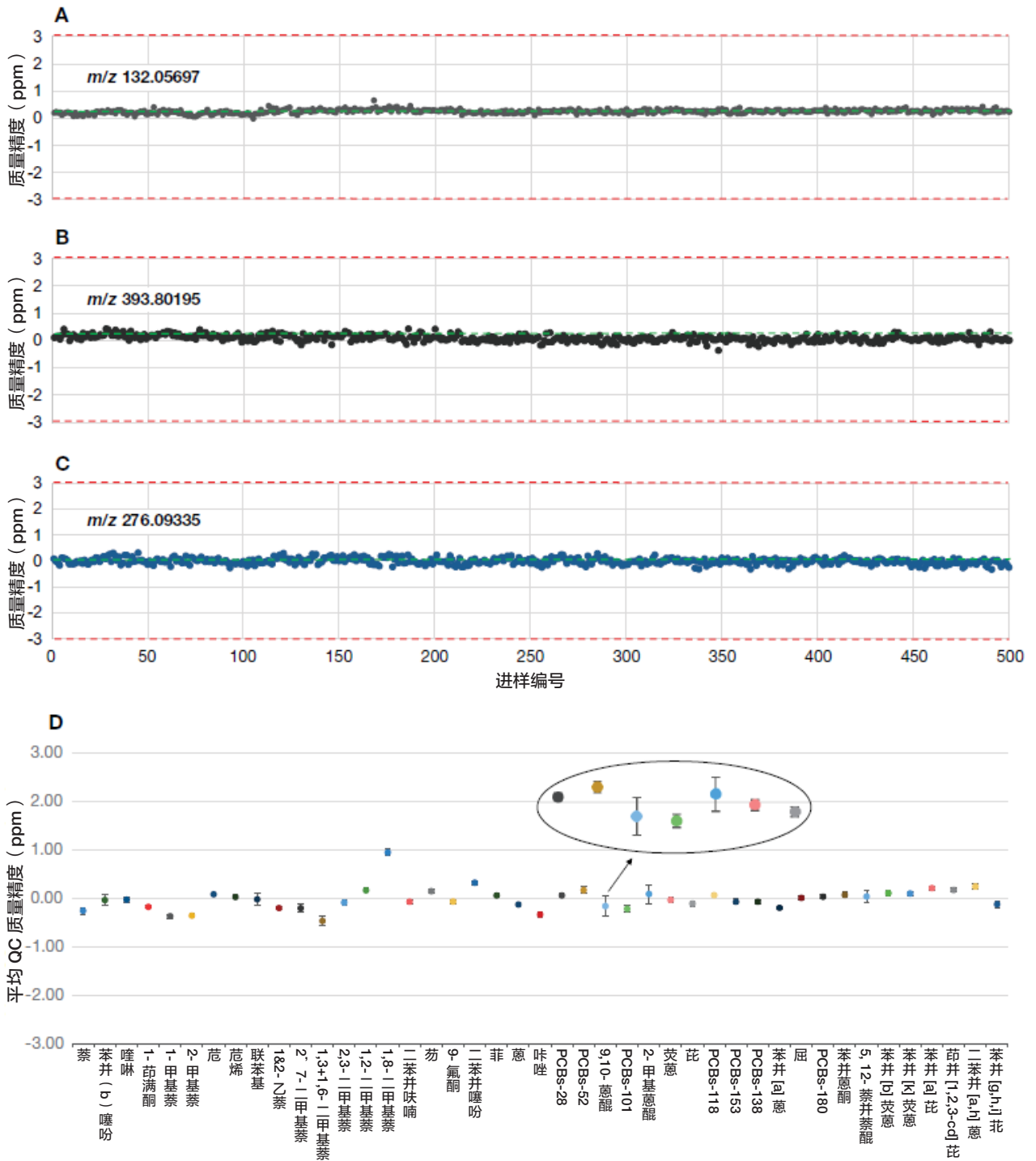


图 7. (A) 早期出峰的低质量数化合物 (oxyPAHs) 1-萘满酮的质量精度稳定性, 样品为 10 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ QuEChERS 加标土壤萃取物, $n=500$ 次进样 ($\text{RT}=6.0$ min, m/z 132.05697, 平均质量精度 = 0.3 ppm); (B) 中期出峰的高质量数化合物 PCBs 180 的质量精度稳定性, 样品为 10 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ QuEChERS 加标土壤萃取物, $n=500$ 次进样 ($\text{RT}=10.8$ min, m/z 393.80195, 平均质量精度 = 0.1 ppm); (C) 后期出峰的中等质量数化合物苯并 (g, h, i) 花的质量精度稳定性, 样品为 10 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ QuEChERS 加标土壤萃取物, $n=500$ 次进样 ($\text{RT}=15.5$ min, m/z 276.09335, 平均质量精度 = 0.0 ppm); (D) 低浓度 QC 标样 (40 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, $n=35$) 中所有目标化合物的质量精度稳定性示例, 该标样用于监测系统在三周耐用性研究中的性能。在整个进样序列中 (包括 500 次基质进样), 每 20 次土壤样品进样后注入 QC 标样, 并且每周进行一次质量数校正。每种化合物的平均测量质量精度 (ppm) 用彩色圆点表示, 相关标准偏差以误差条显示。此外, 还标注了所有化合物的组合平均质量精度和标准误差。

结论

以上结果表明, Orbitrap Exploris GC-MS 系统可提供快节奏常规环境分析所需的一致、不间断性能,提高了分析效率,同时减少了仪器停机时间,降低了每个样品的分析成本。总而言之,在此证实其具有以下性能:

- 为常规分析提供出色的系统重复性。当使用改良的 QuEChERS 土壤萃取物进行分析时,在 500 次复杂土壤样品进样和连续三周分析中,残留物的峰面积重复性均小于 20% RSD,所有化合物的平均值为 10.5%。
- 研究表明,在整个含 500 次样品进样的分析序列中,低浓度 QC 标样具有较高的 RRF 稳定性,所有化合物的 RRF% RSD 均 $\leq 15\%$,平均值为 4%。结果表明,该系统具有长期稳定性并适用于土壤中多环芳烃和多氯联苯的常规 GC-MS 分析。
- QC 标样具有出色的 RRF 一致性。QC 标样进样 ($n = 35$) 的 RRF% 偏差均在整个校正曲线测量值的 $\pm 15\%$ 范围内,且极少需要进样口维护、色谱柱修整、MS 维护或调谐。
- 稳定的 QC 离子比。离子比均在预期值的 $\pm 15\%$ 范围内,该预期值为 0.1-500 pg/ μL (土壤萃取物浓度相当于 0.1-500 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 范围内校正曲线的平均值。
- 研究证实,35 个 QC 标样中测定的所有化合物均具有出色的质量精度稳定性,其质量精度在预期值的 ± 1 ppm 内,仅当校正 MS 时会影响仪器的正常运行时间,而每周仅需校正一次。

- 在连续三周分析中, QC 标样中所有化合物的质量精度平均值均 < 1 ppm,进一步证实了其质量精度稳定性。
- 此外,还通过早期、中期和后期出峰的低、高和中等质量数 (m/z) 化合物 1-茚满酮、PCBs 180 和苯并(g, h, i) 花验证了基质样品的质量精度,这三种化合物的平均质量精度 ($n = 500$) 分别为 0.3、0.1 和 0.0 ppm。

参考文献

1. Guidance on information requirements and chemical safety assessment, part C: PBT/ vPvB. [Online] https://echa.europa.eu/documents/10162/13643/information_requirements_part_c_en.pdf (accessed May 8, 2018).
2. Thermo Fisher Scientific. Application Note 10731 - Consolidated analysis of soil contaminants using Orbitrap Exploris GC, Aaron Lamb, 2020.
3. Thermo Fisher Scientific. Chromeleon 7.3 Built for the Lab. Built for IT. Why compromise? <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/br-73349-cds-chromeleon-br73349-en.pdf>
4. Thermo Fisher Scientific. Performing automated system suitability testing and intelligent run control, Frank Tontala, 2018. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-72823-cds-automated-system-suitability-testing-tn72823-en.pdf>



赛默飞
官方微信



赛默飞
官方网站

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC