

# 解卷积实现快速而准确的 EPA 8270 定量分析

## 应用文摘

环境

### 作者

Mike Szelewski, 孟庆凯  
安捷伦科技公司, 2850 Centerville  
Road, Wilmington, DE 19808, 美国

Jin Yang, Dawei Zhang, and James Xue  
上海 SGS, 环境服务部, 3rd Building,  
889 Yishan Rd., 上海 200233, 中国

### 摘要

由于基质干扰, 用 GC/MSD 分析环境半挥发性样品一般是很复杂的。使用半挥发性化合物专用数据库和解卷积数据库与 AMDIS 结合能够净化质谱图和目标离子。在熟悉的 QEdit 视窗中可以比较全谱图和来自解卷积目标离子的定量结果。使用安捷伦的 MSD 化学工作站和解卷积报告软件比较了样品的定性和定量结果。



**Agilent Technologies**

## 前言

国际上 EPA 8270 半挥发性化合物的分析是最常用的 GC/MS 方法之一，该方法是为了分析土壤和水中的酸性、碱性和中性化合物而开发的。目标化合物的列表一般有 160 到 250 种，包括内标物和代用品。上海 SGS 每年要分析 5000 多个半挥发性样品。由于样品基质（背景离子干扰）的复杂性，要确证发现的目标化合物并获得准确的定量结果总是费时而富有挑战性的。

本文的目的是通过简化数据处理过程和使用解卷积报告软件 (DRS) [1, 2] 提高阳性峰的鉴定准确性来提高工作效率。安捷伦的 G1716AA DRS 是一个目标化合物分析的应用软件，该软件使用 NIST 的自动质谱解卷积和鉴定系统 (AMDIS) 处理来自安捷伦 GC/MSD 化学工作站的结果，并将质谱检索程序结合到一个容易阅读的报告中。

无论何时要分析来自复杂基质的总离子流色谱图 (TIC)，这一“解卷积”过程都可大大减少手工解析质谱图的时间。此外，在解卷积过程中除去干扰离子和背景离子后，对“干净的”离子进行定量可以提供更可靠的结果。

## 实验部分

### 样品准备

土壤和沉积物样品（机械混合器）

- 将沉积物样品上方的水层倒出弃去。弃去任何异物，如木棍、树叶和石子。称取湿的子样品 0.5 到 20 g (条件与收到样品时相同) 并置于 250 mL 的 Schott 瓶中
- 使用抹刀将无孔或湿的样品与 20 g 无水硫酸钠混合。需要时可以加入更多的硫酸钠。加入硫酸钠之后，样品应该是自由流动状态
- 在所有样品、加标样品、QC 样品和空白样品中加入 250  $\mu\text{L}$  代用标准品溶液(100 ng/ $\mu\text{L}$ )
- 对于每批样品中选作为加标的样品，加入 250  $\mu\text{L}$  混合加标溶液 (100 ng/ $\mu\text{L}$ )

- 立即加入 100 mL 二氯甲烷 (DCM)/丙酮 (1:1 v/v), 置于机械摇床上以 200 rpm 的速度振荡 2 小时
- 使用 KD 浓缩器将样品浓缩到 5 mL。定量转移 200  $\mu\text{L}$  样品到 2 mL 的 GC 自动进样器样品瓶中。加入 5  $\mu\text{L}$  内标 (200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 其溶液浓度为 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用特氟隆衬面的瓶盖密封样品瓶，简单混匀后用 GC/MS 分析

水样（液/液萃取）

- 取 1 L 水样置于 2 L 的漏斗中，测定 pH 值，必要时使用 1:1 (v/v) 硫酸或 10N 的氢氧化钠调节到 pH 6~8。在每个样品中加入 50  $\mu\text{L}$  储备代用物标准溶液 (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 并混合均匀
- 对于每批样品中选作为基质加标的样品，加入 50  $\mu\text{L}$  基质加标标准溶液
- 加入 50 g NaCl，用 60 mL DCM 萃取，调节 pH < 2，并用 60 mL DCM 萃取两次
- 合并萃取液，并用 KD 浓缩器将萃取物体积浓缩到 1 mL。定量转移 200  $\mu\text{L}$  样品到 2 mL 的 GC 自动进样器样品瓶中。加入 5  $\mu\text{L}$  SVOC 内标 (200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 其溶液浓度为 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用特氟隆衬面的瓶盖密封样品瓶，简单混匀后用 GC/MS 分析

### 仪器参数

GC/MS 操作参数见表 1 所示。

### 解卷积

在 GC/MS 中，解卷积是一种数学技术，它能够把重叠的质谱图分开为单一组分的“干净”质谱图。图 1 是质谱图解卷积的简化示例。图中左侧显示了 TIC 和峰最大值时的质谱图。在复杂基质中，一个峰可能是几个组分和基质背景离子重叠的结果；所以，峰最大值时的质谱图实际上是这些组分混合质谱图。一次质谱图库检索可能给出很差的匹配结果，最起码不能确认组成混合质谱图的所有单个组分。



## DRS 数据库/谱库

G1677AA 环境半挥发性化合物 RTL 数据库/谱库 (DBL) 是一组安捷伦和 NIST/AMDIS 格式的质谱图库。有三组独立的谱库和方法。8270 组包含 USEPA 方法 8270 指定的 243 种单一组分半挥发性化合物和内标物, 再加上 30 种环境感兴趣的化合物——一共 273 种化合物的质谱图和锁定的保留时间。更多的信息可以从参考文献 3 获取。

本研究使用的系统没有将 RT 锁定到 DRS DBL。DRS DBL 的 RT 采用 SGS 定量数据库的 RT 通过 DRS A.04 版本所带的简化菜单功能进行更新。这对于建立方法且不希望改变方法的实验室是很有用的。

## 结果与讨论

图 2 所示为一个样品的 TIC, 可见其非常复杂。DRS 可以作为工具帮助复杂样品的定性和定量分析。作为该处理过程的一部分, 来自 AMDIS 的解卷积数据要导入到 MSD 化学工作站的 QEdit 视窗 (见图 3)。

1) 屏幕中间的面板显示所有目标化合物的列表。化学工作站定量的目标化合物标记为 x, DRS-AMDIS 定量的目标化合物标记为 A

- 2) 左上方的面板显示多离子重叠, 其中显示有 MSD 目标 (定量) 离子、多达 3 个定性离子、以及来自 AMDIS 的目标 (定量) 离子 (如果选择的化合物带有 AMDIS 标记 A), 用于确证。如果 AMDIS 离子与 MSD 离子不重叠, 说明定量的是两个不同的化合物
- 3) 左下方的面板显示三张质谱图 – 原始“脏的”质谱图、AMDIS “净化的”解卷积质谱图, 和 AMDIS 谱库的质谱图, 选择的化合物带有 AMDIS 标记 A, 或者手动积分的是 AMDIS 目标离子。通过直观比较下方的两张质谱图 (解卷积质谱图和谱库质谱图), 很容易确定匹配程度的优劣
- 4) 在屏幕的右上方, 在两个独立的面板上显示了用于定量的 MSD 目标离子和 5) AMDIS 解卷积目标离子。在各个面板可以重新画基线 (手动积分) 以改善定量结果的准确性。由于解卷积处理, AMDIS 目标 (定量) 离子面板有很平直和干净的基线。这有助于获得更可靠的定量结果
- 6) 右下方面板显示 MSD 和 AMDIS 目标离子的积分面积和计算含量。为了评价结果, 还列出了定性离子比率。A # 表示超出范围的离子比率

所有这些面板使得确证解卷积化合物和比较定量结果 (请参阅 DRS A.04 帮助文件, 以了解更多信息) 更为容易。

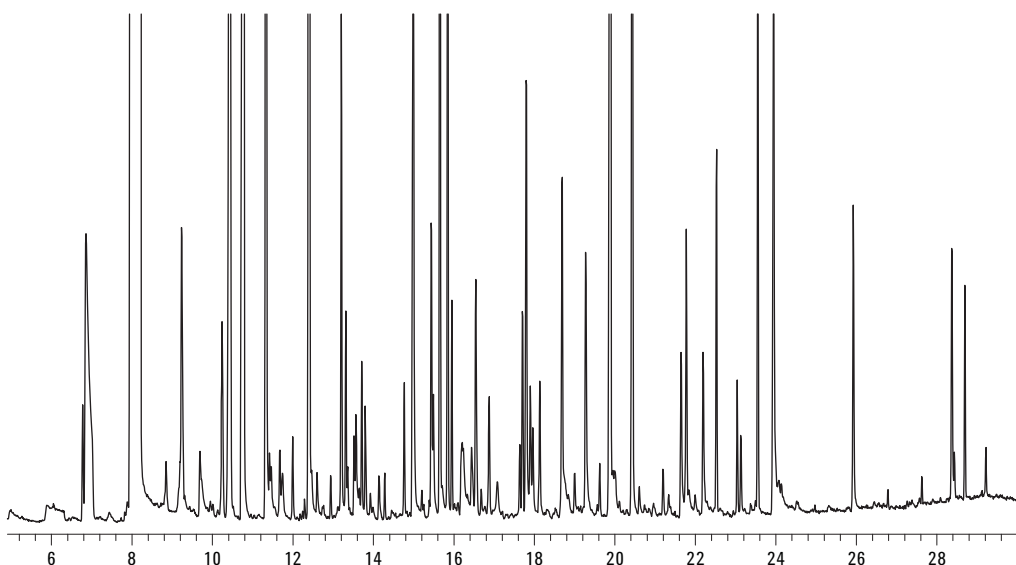


图 2. 半挥发性化合物样品的总离子流色谱图

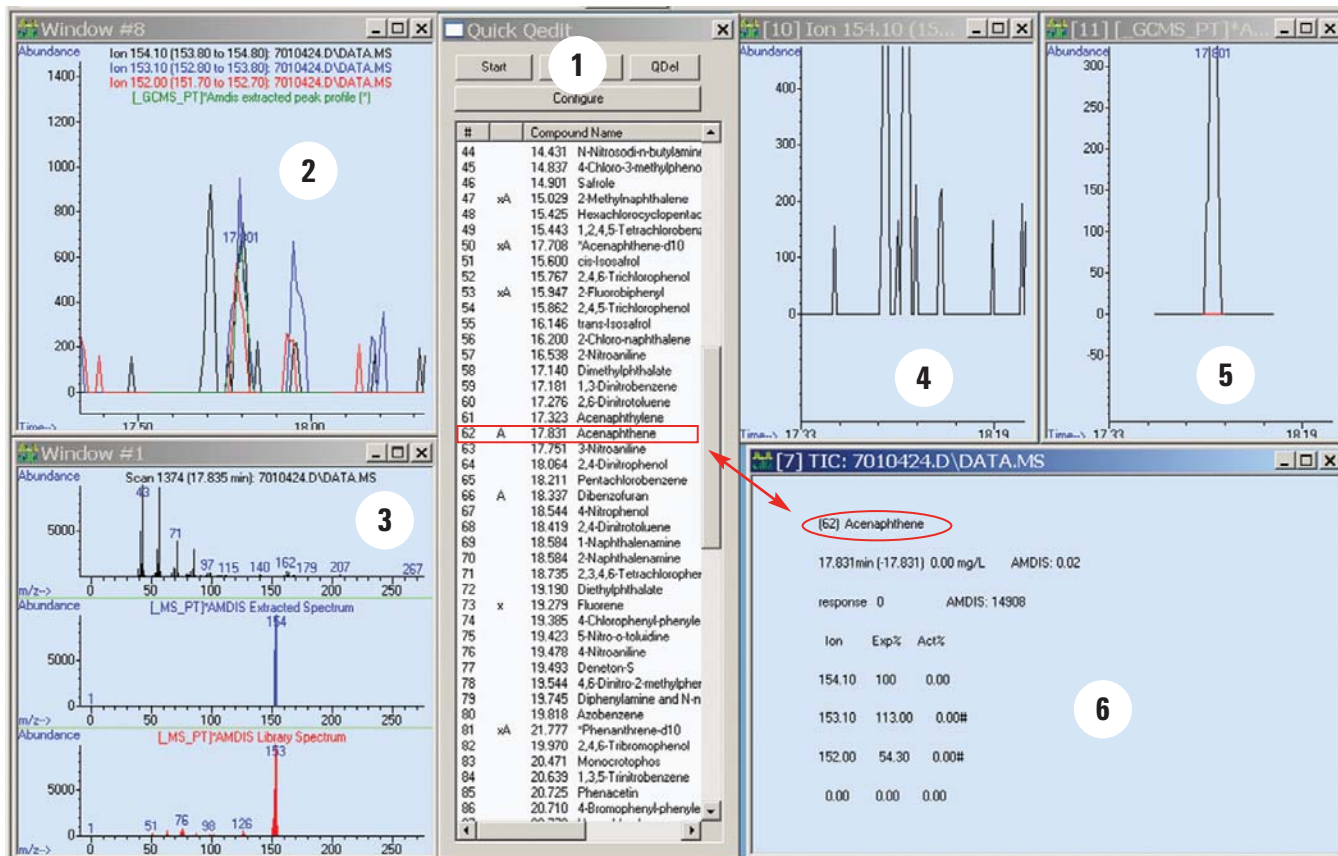


图3. QEdit 屏幕显示 MSD 和 AMDIS 信息，选择的是范

表 2 给出了一个样品的详细分析结果，这里展示的是两个单独的 DRS 报告的信息组合。前面三栏标为蓝色，分别列出了化合物的保留时间、CAS#（美国化学文摘登录号）和化合物名称。右边四栏标为绿色，分别为 AMDIS 匹配系数（解卷积组分与 DRS 半挥发性化合物 DBL 相比）和 RT 误差（与预期 RT 相比），AMDIS 采用较小的最小匹配系数 30。这可能导致多个假阳性结果，但是，假阴性结果会大大减少。NIST 匹配系数（组分与 NIST 谱库比较）用于进一步确认鉴定。最后一栏列出了 NIST 前 100 个匹配结果中的匹配数。

表 2 中的其它三栏是针对 MSD 化学工作站定量数据库计算的含量。Auto 栏列出了原来化学工作站采用自动积分计算的含量。如果化合物的定性离子比率超出了范围，就表示为定性离子错配 (QMM)。前三个标为 QMM 的峰成功实现自动积分，但是含量是错的。或者是检测到错误的峰，或者由于基质影响而积分不正确。假阳性和假阴性分别表示为 FP 和 FN。Man 栏列出了基于手工积分的含量。用于积分的 RT 依据 AMDIS 组分时间。标为 MSD 的这两栏采用原始数据，就是一般情况下看到的未经解卷积的数据。两种组分标为 "Can't int"，显示没有明显的峰，即使采用手工积分也不能发现峰。AMDIS 栏显示基于解卷积“干净的”提取离子的含量。

表2. 单个文件的MSD化学工作站和DRS结果

保留时间 (RT)	CAS#	名称	自动MSD ng	手工MSD ng	AMDIS ng	AMDIS 匹配	AMDIS RT 差	NIST 匹配	NIST 匹配排号 #
9.708	62533	苯胺	330	330	320	96	1.6	96	1
9.774	108952	苯酚	QMM-18	2.26	0.29	31	1.4		NF
9.851	111444	双(2-氯代乙基)	QMM-320	不能积分	0.69	39	-1.5		NF
11.423	95534	o-甲苯胺	QMM-410	不能积分	0.38	84	-0.8	73	10
11.467	621647	N-亚硝基-二正丙基胺	FP						
13.204	120821	1,2,4-三氯苯	0.08	0.08	0.07	85	-0.8	72	2
13.356	91203	萘	0.04	0.04	0.05	85	-1.5	92	5
17.804	83329	萘	0.26	0.26	0.26	98	-1.3	88	1
18.004	51285	2,4-二硝基苯酚	QMM	5.3	5.5	38	-3.3	84	22
18.316	132649	氧芴	0.56	0.56	0.56	98	-0.9	92	1
19.366	7005723	4-氯苯	0.16	0.16	0.10	81	-0.7	74	1
19.716	122394	二苯胺	0.04	0.04	0.04	88	-1.4	96	2
19.792	103333	偶氮苯	0.50	0.50	0.23	84	-1.1	81	2
21.832	85018	菲	0.17	0.17	0.13	95	-2.0	87	4
21.836	120127	蒽	FP						
23.544	84742	邻苯二甲酸二正丁酯	FN	0.05	0.05	77	-1.9		NF
28.363	56553	苯并(a)蒽	0.19	0.19	0.16	52	-1.2	53	14
28.697	117817	邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯	0.46	0.46	0.48	94	-1.4	86	3
30.226	117840	邻苯二甲酸二正辛酯	FP						

图4所示为显示解卷积目标离子的定量值的一个例子。黑色线是原始提取目标离子93，蓝色的95和紫色的63为两个定性离子。若不经过解卷积，软件或分析人员可以选择区域内的任何一个峰进行定量。这些都可能检测到不正确的含量和错误的鉴定。红色的解卷积目标离子93很容易进行积分。

采用包含DRS的MSD化学工作站处理了八个含大量干扰物的土壤和水样，结果总结在表3中。经过仔细的手工处理，显示实际存在183个化合物。只使用MSD化学工作站自动定量结果，就会有大量的假阳性(FP)和假阴性(FN)结果。这说明定量数据库中的所有化合物可能必须单独处理。需要指出，表3列出的结果是在有经验的分析人员手工处理之前基于自动积分和数据处理得到。AMDIS显示较少的FP和FN，但是，这仍然是不可预测的。

使用化学工作站和AMDIS结合，通过DRS，显示最少的FP和FN数。两个程序中没有相同的FN，因为只有阳性结果需要处理，故大大节省了分析人员的时间。

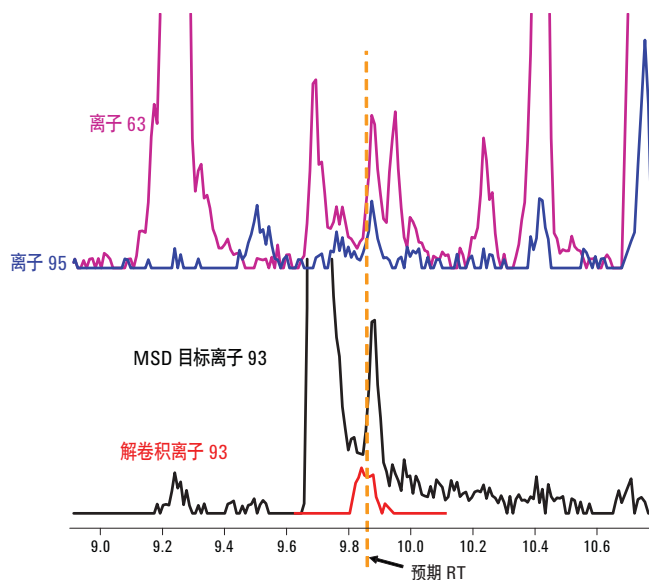


图4. 双(2-氯乙基) 醚目标和鉴定离子

表3. 8个样品的分析结果总结

	8个样品合计
基于手工处理的总实际阳性结果	183
基于20%绝对定性离子匹配的化学工作站假阳性结果	35
基于20%绝对定性离子匹配的化学工作站假阴性结果	56
AMDIS 假阳性结果	11
AMDIS 假阴性结果	11
AMDIS 和化学工作站共有的假阴性结果	0
AMDIS 和化学工作站共有的假阳性结果	2

## 结论

环境半挥发性样品的 GC/MSD 分析由于基质干扰而变得很复杂。通过使用集成的解卷积软件可以简化数据处理、改善数据质量、提高工作效率。使用熟悉的 QEdit 视窗大大减少了操作培训。使用 MSD 化学工作站结合 DRS 可在最短的时间内发现最少的假阳性和假阴性结果。在所分析的 8 个复杂样品中，没有发现假阴性结果。

## 参考文献

1. Philip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, “使用解卷积报告软件的 GC/MSD 实现农药全面筛查,” 安捷伦科技, 出版物编号 5989-1157, 2004 年 5 月
2. Bruce Quimby and Mike Szelewski, “使用带 731 种化合物的 DRS 数据库的 GC/MS/ECD/FPD 筛查国土安全和环境样品中的有害化学品,” 安捷伦科技, 出版物编号 5989-4834, 2006 年 2 月
3. Michael J. Szelewski, “半挥发性化合物保留时间锁定(RTL) 解卷积数据库用于安捷伦 GC/MSD 系统,” 安捷伦科技, 出版物编号 5989-7875, 2008 年 2 月

## 更多信息

有关我们的产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本材料所包含的错误，或与设备、性能或使用该材料相关的事件或所造成的损害概不负责。

本出版物所含信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦版权所有，2008  
2008 年 12 月 9 日中国印刷  
5990-3253CHCN



**Agilent Technologies**