

使用 RTL 数据库、SampliQ QuEChERS 提取试剂盒和 Agilent 5975T LTM GC/MS 筛查土壤中的 PAHs

应用报告

环境

作者

Suli Zhao, Andy Zhai
中国上海英伦路 412 号
安捷伦科技（上海）有限公司
邮编：200131

摘要

在环境保护和消费品领域中，PAHs（多环芳烃）分析尤为重要。本应用报告介绍了使用 Agilent 5975T LTM GC/MSD 通过保留时间锁定（RTL）方法分析土壤基质中 PAHs 的解决方案。该解决方案建立了 RTL 筛查库，并且通过安装解卷积报告软件（DRS）配置了 DRS 方法。同时该解决方案还包括高效的样品前处理步骤。该方法适用于 Agilent 5975T LTM GC/MSD，这种便携式的 GC/MS 系统简单、安全，还能降低化学试剂的消耗。



Agilent Technologies

前言

多环芳烃 (PAHs) 是由无取代基的稠合芳香环组成的化合物。PAHs 是亲脂性化合物, 易与油混溶, 不能与水混溶。PAH 化合物的分子量越大, 水溶性和挥发性就越差。由于具有这些特性, 因此环境中的 PAHs 主要存在于土壤、沉积物和油性物质中。一些 PAH 被确认为致癌物, 所以此类污染物备受人们关注。在 PAH 化合物中, 苯并[a]芘是首个发现的化学致癌物。基于上述原因, PAHs 不仅是环境问题, 也是食品和玩具行业中需要关注的问题。

EPA (美国环境保护署) 已将 16 种 PAH 化合物指定为优先控制污染物, 通常需要检测环境样品中这些化合物的含量。本应用报告介绍了在便携式 Agilent 5975T LTM GC/MSD 上, 使用 RTL 数据库和 RTL 方法快速筛查土壤中 PAHs 的方法。该方法建立了 PAHs 的 RTL 数据库, 并与 DRS 方法一同保存。RTL 库能够轻松定位基质中的峰。由于具有光谱匹配和保留时间锁定匹配功能 [1], 结果筛查器使得目标物和其确认过程变得更加可靠。使用 RTL 数据库可以在短短的 1 分钟时间内完成土壤中的 PAHs 筛查和鉴定。通过 Agilent SampliQ QuEChERS EN 分散 SPE 试剂盒, 采用 QuEChERS 萃取法进行样品前处理。QuEChERS 萃取法快速、简单且安全, 尤其适用于移动和野外实验室的应用。

实验部分

试剂与化学品

所有试剂均为分析级或色谱级。16 种 PAH 标准品以及 EPA610 混合物均购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司。EPA610 PAH 的初始浓度范围为 100 至 2000 µg/mL, 可以根据需要进行稀释。实验用水均来源于 MilliQ 系统 (美国马萨诸塞州米尔福德)。

仪器和材料

分析仪器是配备了 Agilent 7693 自动进样器的 Agilent 5975T LTM GC/MSD (中国上海安捷伦科技公司)。Agilent MSD 化学工作站包括 RTL 软件, 并安装了 DRS 软件 (版本 A.04.00, 部件号 G1716AA)。采用 Agilent J&W HP-5ms LTM 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm, 部件号 19091S-433 LTM) 分离化合物。分别采用 Agilent SampliQ QuEChERS EN 萃取试剂盒 (部件号 5982-5650) 和 SampliQ QuEChERS EN 分散 SPE 试剂盒 (部件号 5982-5156) 进行萃取和纯化。

仪器条

表 1. 分析仪器及条件

仪器:

GCMS 系统:	Agilent 5975T LTM GC/MSD
进样口:	分流/不分流
自动进样器:	Agilent 7693 自动液体进样器
色谱柱:	Agilent J&W HP-5ms LTM 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-433LTM)
保护柱:	与分析色谱柱同相, 1 m 长色谱柱, 连接至进样器。

实验条件:

进样口温度:	280 °C
进样体积:	1 µL
进样模式:	不分流
载气:	氦气
柱前压:	20.06 psi, 恒压模式
方法保留时间锁定至:	19.38 分钟
LTM 柱温箱温度:	70 °C (2 min), 10 °C/min, 3000 °C (10 min)
传输线温度:	280 °C
MSD 接口:	280 °C
离子源:	230 °C
四级杆温度:	150 °C
离子化模式:	EI
扫描模式:	全扫描, 80–350 u
EMV 模式:	增益因子
增益因子:	1.00
产生的电子倍增器 (EM) 电压:	1082 V
溶剂延迟:	3 min

样品前处理

土壤样品采集自中国上海当地的花园, 使用二氯甲烷进行预处理。然后将处理后的样品置于室温下风干、过筛, 获得均匀的样品。

萃取

称取 5 g 均匀土壤样品, 放入 50 mL 离心管中。加入 5 mL 水, 后剧烈震荡 1 分钟。再加入 10 mL 乙腈, 剧烈震荡 30 秒, 然后加入含 4 g 无水 MgSO₄、1 g 无水 NaCl、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸二钠盐的 Agilent SampliQ QuEChERS EN 萃取包。手持样品管剧烈震荡 1 分钟, 然后以 4000 rpm 的转速离心 5 分钟。

纯化

从离心管中吸取 6.0 mL 乙腈上清液，转移至 15 mL SampliQ QuEChERS EN 分散 SPE 管。管中含有 150 mg PSA、150 mg C18 和 900 mg 无水 MgSO₄。震荡一分钟，以 4000 rpm 的速度离心 5 分钟。取 4 mL 萃取液，经过 0.22 μm 滤膜（部件号 5064- 8222）过滤，样品制备完成可用于分析。



结果与讨论

保留时间锁定 (RTL) 软件是 Agilent MSD 化学工作站的一部分。RTL 校正可以自动运行的。计算得到“保留时间-柱前压”曲线，并保存在方法中。RTL 曲线将锁定的柱前压与所需目标物的保留时间相关联（例如芘为 19.38 分钟）。设置好 RTL 后便可在样品分析方法中启用该设置。

本应用采用 5975T LTM GC/MSD 评估了 16 种 PAHs 的 RTL 系数，以确保 RTL 结果的可靠性。经测试，16 种 PAHs 的系数介于 0.9995 和 0.9999 之间。

选定芘为 RTL 化合物是基于以下参数：合适的保留时间、良好的峰形以及一致性。这些参数是 RTL 软件对化合物的要求。

评估系统锁定方法的保留时间重现性

为了确定该分析方法的重现性，重复运行十次。所有化合物的保留时间重现性都在可接受的范围内，RT 的 RSD% 范围为 0.002 至 0.037%。RT 重现性是建立可靠 RTL 数据库的根本。图 1 显示了 10 次运行所得重叠色谱图，展现了整个系统的保留时间重现性。

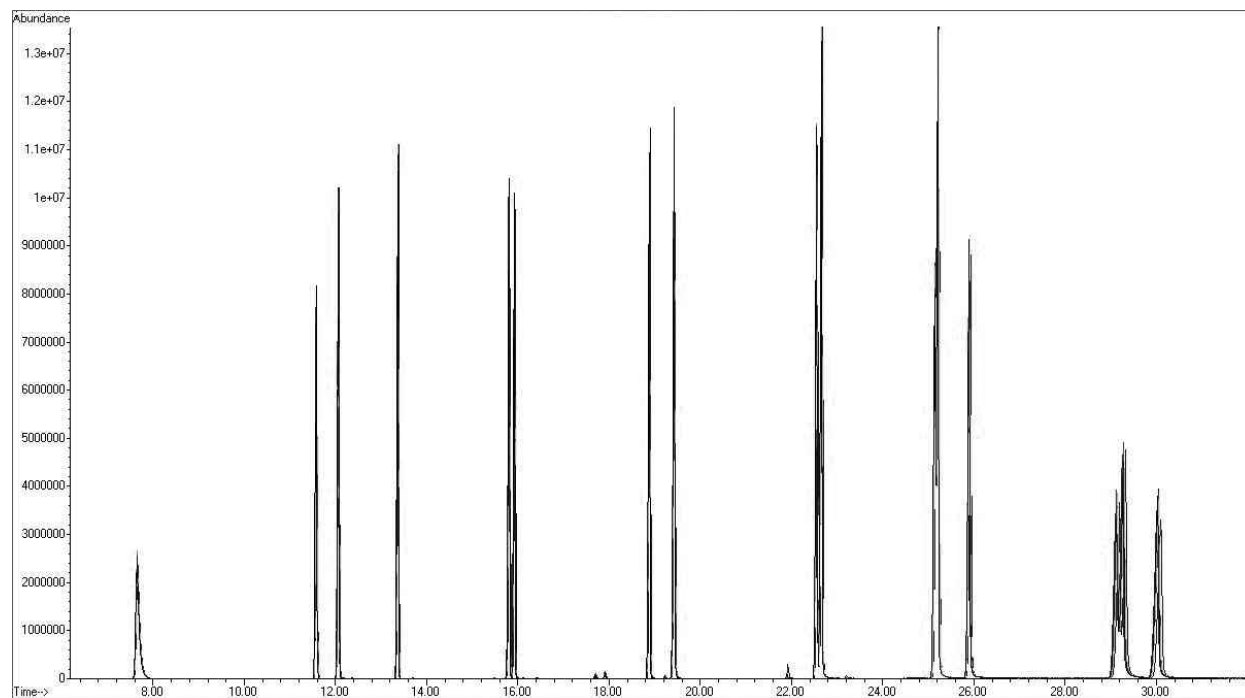


图 1. 10 次运行所得重叠色谱图。

根据 16 种 PAHs 确定的色谱图建立 RTL 筛查数据库

图 2 显示了含有 16 种 PAHs 的标样 TIC (总离子流色谱图)。根据 TIC 信息创建保留时间锁定筛查数据库 [2]。因为该数据库是基于保留时间和辅助定量离子, 因此该方法可以快速筛查复杂基质中的目标化合物。

使用 PAHs 的 RTL 筛查数据库评估土壤中的 PAHs

图 3 显示了空白土壤的色谱图。表明经过 QuEChERS 方法前处理的土壤样品能够得到更干净的色谱图, 对于较迟洗脱出的组分更是如此。通常来说, 系统对较迟洗脱出的 PAHs 的灵敏度较低,

因此需要纯度更高的基质。图 3 显示了两个分别使用和没有使用 QuEChERS 进行前处理的空白土壤样品运行结果的重叠色谱图。由图中可以看出干净的土壤样品背景可以精确地确定高分子量 (MW) 的 PAHs 含量。

QuEChERS 前处理

RTL 数据库可以精确地确定目标化合物峰的保留时间, 因此有助于筛查土壤基质中的 PAHs。图 4 显示了土壤基质中添加了 16 种 PAHs 所得的色谱图。

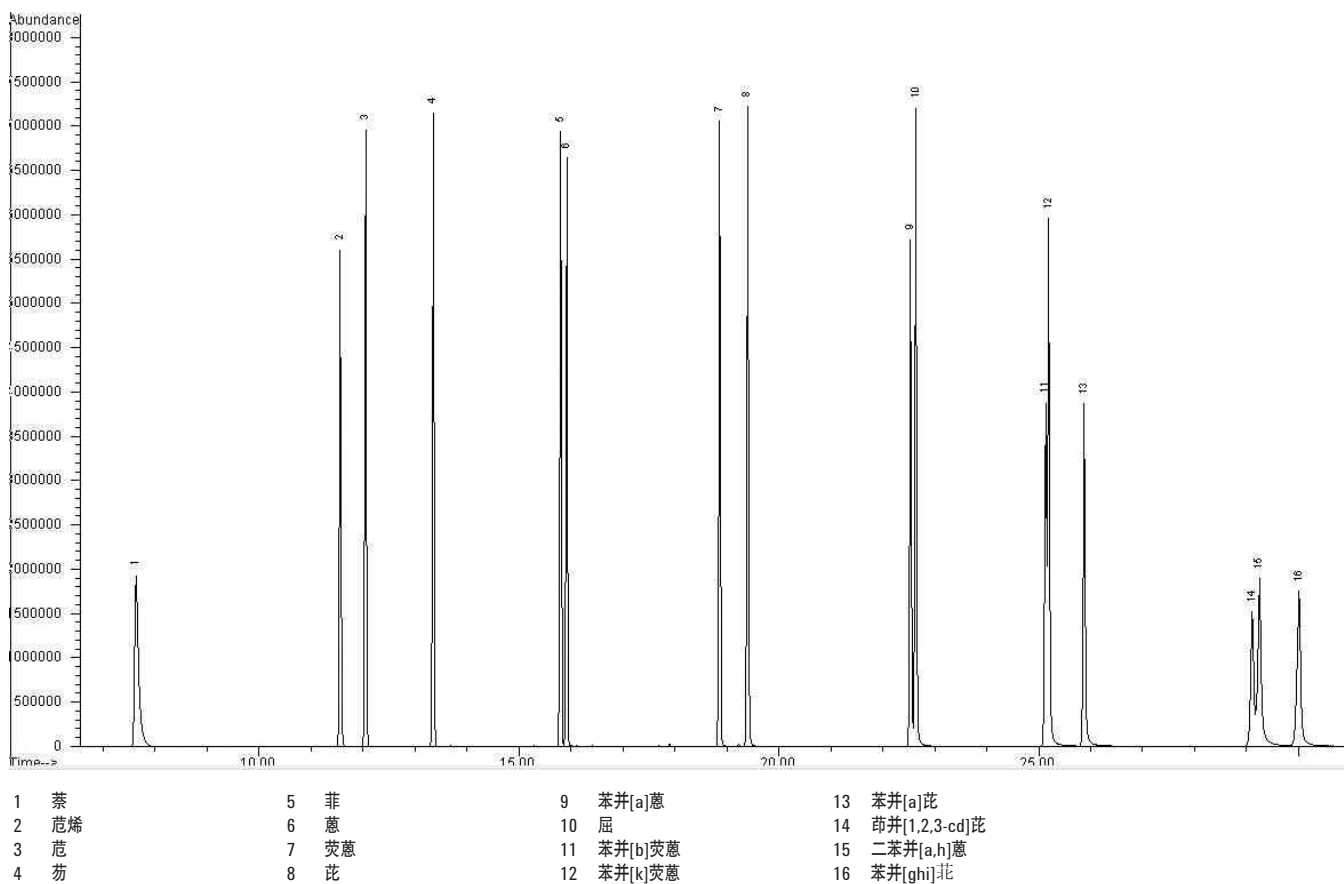


图 2. 标准混合物中 16 种 PAHs 的总离子流色谱图, 浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

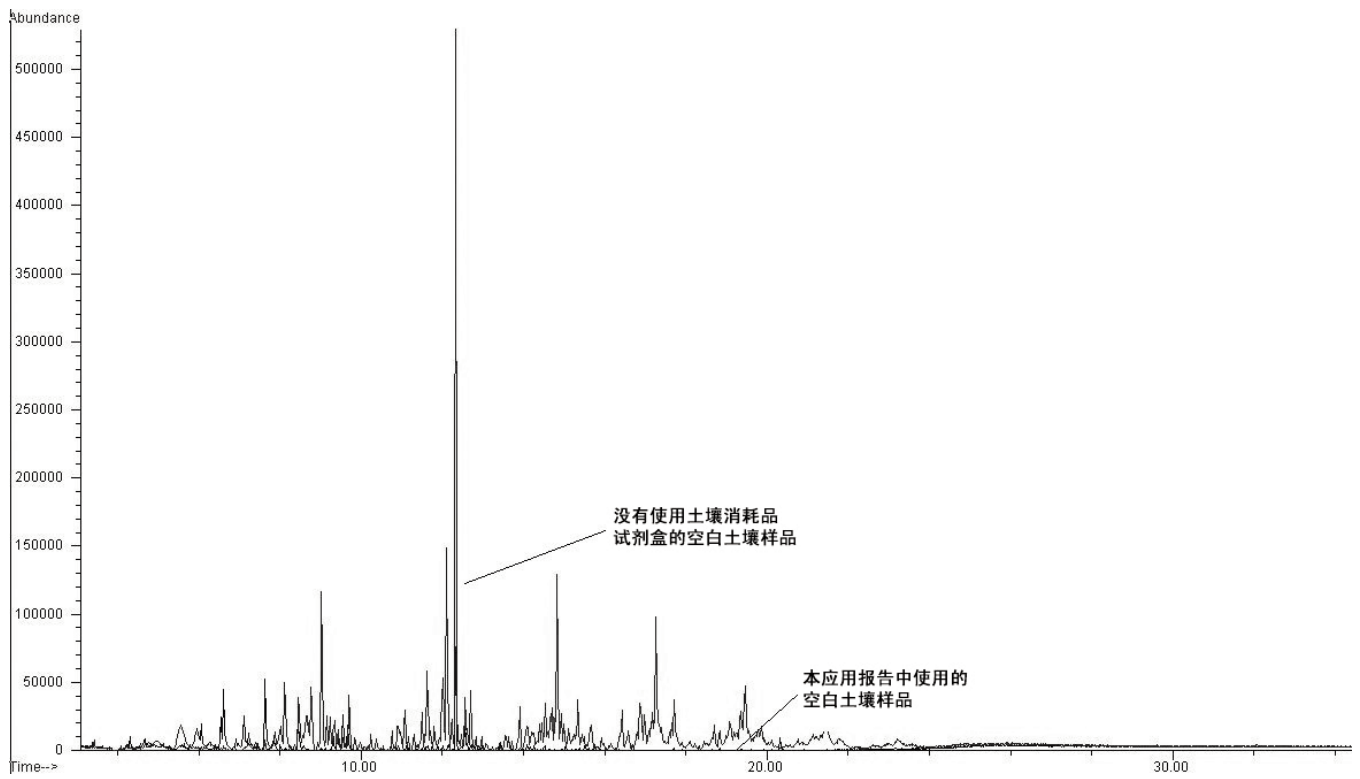


图 3. 使用和没有使用 QuEChERS 进行前处理的土壤空白重叠色谱图。

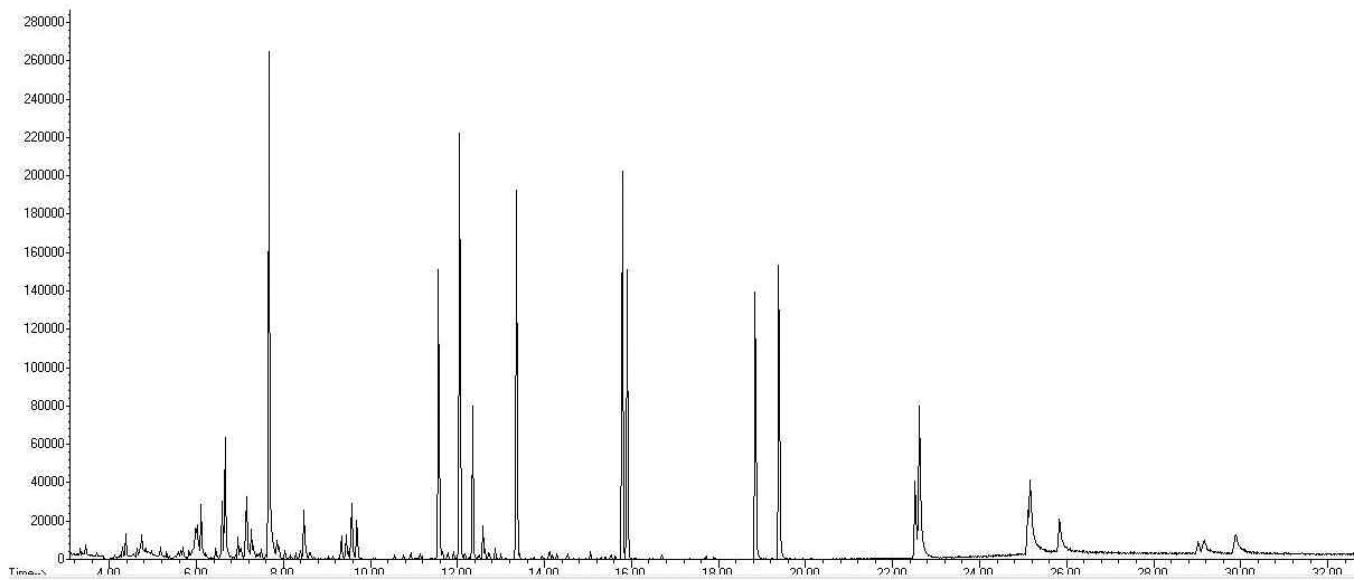


图 4. 加入经 1:100 稀释的 PAHs 标准溶液的土壤基质运行结果。

使用 RTL 数据库筛查数据的时间不超过 30 秒。所有包含在筛查库中的化合物都被鉴别出来。表 2 列出了土壤基质中鉴别出的目标化合物的筛查报告。

表 2. 土壤基质中 PAHs 的筛查报告

化合物	状态	预计保留时间	误差	M/Z	响应值	超限值 XCR
1 萘	x	7.665	-0.033	128	2729035	1.00
2 萘烯	x	11.566	-0.008	152	5195249	1.00
3 萘	x	12.050	-0.010	153	1494087	1.00
4 芴	x	13.345	-0.020	166	254632	1.00
5 菲	x	15.787	-9.925	167	167846	1.00
6 蒽	x	15.898	-0.020	178	150569	1.00
7 荧蒽	x	18.844	-0.010	202	301843	1.00
8 芘	x	19.384	-0.005	202	141960	1.00
9 苯并[a]蒽	x	22.519	-0.018	228	37499	0.97
10 屈	x	22.614	-0.015	228	82114	1.00
11 苯并[b]荧蒽	x	25.164	-0.078	252	56641	0.00
12 苯并[k]荧蒽	x	25.195	-0.109	252	56651	0.00
13 苯并[a]芘	x	25.835	-0.025	252	20127	0.99
14 茚并[1,3,2-cd]芘	x	29.023	-0.056	276	3397	0.88
15 二苯并[a,h]蒽	?	29.161	-0.040	278	19292 276	0.15
16 苯并[ghi]芘	x	29.885	-0.035	276	58107	0.98

可使用工作站中的 Agilent RTL 结果筛查器 (图 5) 确认结果。图 5a 显示了提取出的目标离子的结果重叠图。测量了目标离子和辅助定量离子的相对丰度, 然后与谱库数据进行比较, 结果显示在图 5c 中。图 5b 显示了目标物的谱图。

使用 MDS- DRS 软件进行色谱图解卷积

根据 PAH 色谱图建立并配置 DRS 方法 [3]。配置后, 该方法可以从复杂的干扰信号中提取目标信号, 然后使用现有定量数据库半定量检测具体基质中目标分析物的含量。该方法可对土壤中 0.01 µg/mL 含量的目标物进行解卷积。表 4 包括基质中“被掩盖”组分的报告。

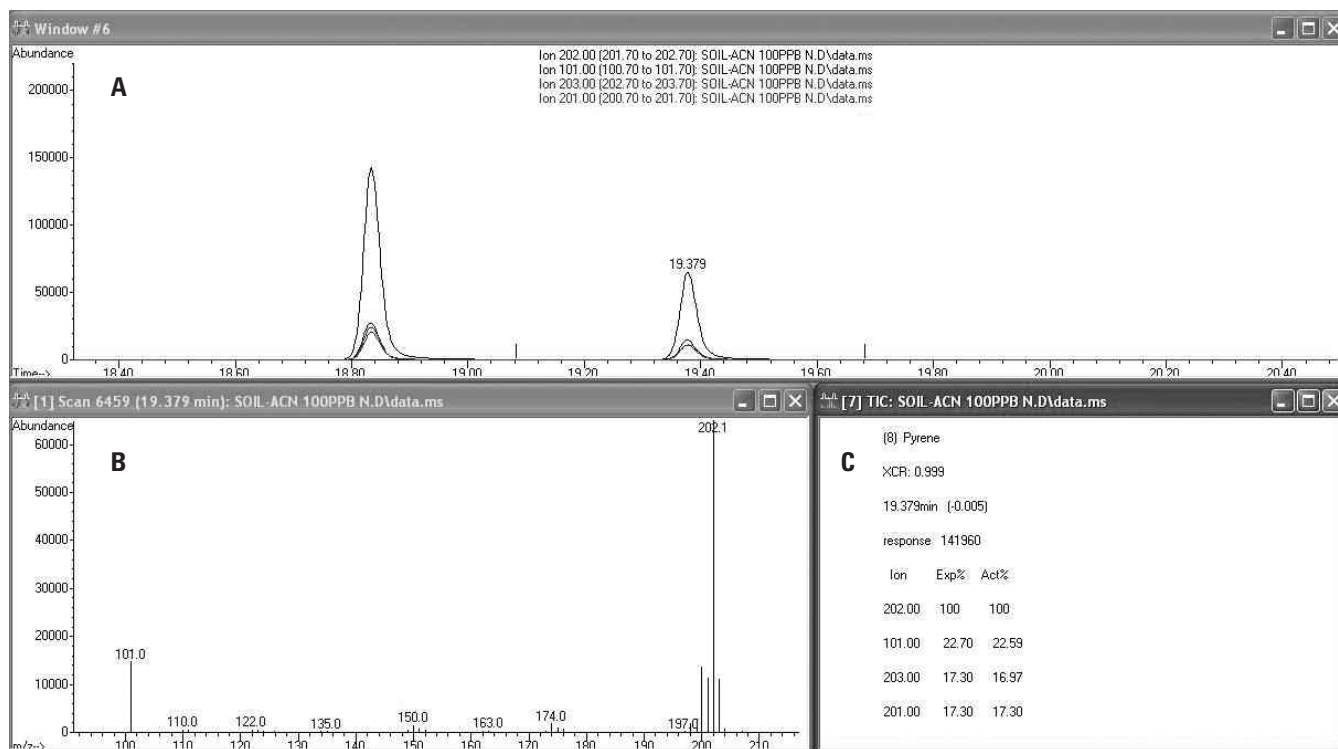


图 5. 芘的筛查器结果实例

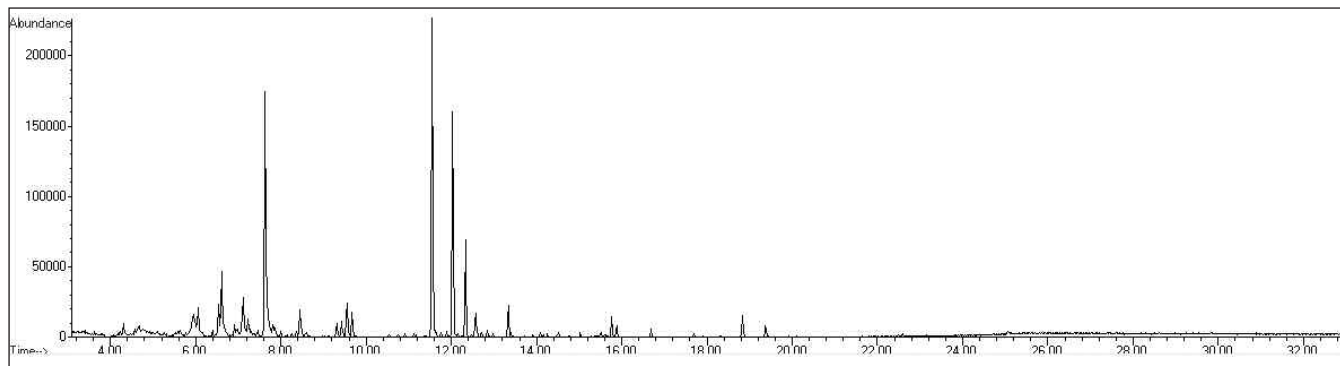


图 6. 将土壤基质中的 EPA610 混合物稀释 1000 倍。色谱图显示较迟洗脱出的组分信号被土壤基质信号所掩盖。

表 4. 图 6 色谱图的部分 DRS 报告。*

保留时间	CAS 编号	化合物名称	化学工作站	含量 (ng)		AMDIS		NIST	
				AMDIS	匹配度	保留时间差 (s)	反匹配度	命中数	
25.088	205992	苯并[b]荧蒹	0.03	99	-4.56	85	5		
25.163	207089	苯并[k]荧蒹	0.02	99	-0.6	85	5		
25.810	50328	苯并[a]芘	0.01	98	-5.9	93	6		
28.9685	193395	茚并[1,2,3-cd]芘		87	-2.6	87	1		
29.124	53703	二苯并[a,h]蒹	0.01	99	-2.2	85	5		
29.8481	191242	苯并[ghi]芘	0.03	95	-2.1	87	2		

*定量结果仅为基于无基质响应因子的估计值，未对目标 PAHs 进行基质校正。

结论

本应用报告建立了使用 Agilent 5975T LTM GC/MSD 分析土壤中 PAHs 的解决方案。该解决方案包括样品前处理步骤和 GC/MS 仪器方法。已证实 SampliQ 萃取 QuEChERS 试剂盒非常适于土壤中 PAHs 分析的样品前处理方法。该方法的优点众多，能够大幅节省时间，操作简单，还降低了化学试剂的消耗。因此，该方法极其适用于 Agilent 5975T LTM GC/MSD 及其应用。安捷伦的 RTL 功能是对峰进行快速鉴别的极佳工具，尤其是在紧急情况下使用便携式 GC/MS 鉴别目标化合物时表现出众。

参考文献

- 1 Frank David, Pat Sandra and Philip L. Wylie; "Improving the Analysis of Organotin Compounds using Retention Time Locked Methods and Retention Time Databases," Agilent Technologies publication 5988-9256EN.

- 2 Micheal J. Szelewski; Kenneth R. Weiner and Chin-Kai Meng; "Building and Editing RTL Screener/Quant Databases and Libraries," Agilent Technologies publication 5989-0916EN.
- 3 Philip L. Wylie, "A Rapid GCMS Solution for the Japanese Positive List Pesticide Method," Agilent Technologies publication 5989-9320EN.

更多信息

有关我们的产品和服务的更多信息，欢迎访问我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2010 年
2002 年 4 月 25 日
中国印制
5990-6324CHCN



Agilent Technologies