使用 Agilent SureTarget GC/MSD 水污染物筛查仪、SureTarget 工作流程和自定义报告对水污染物进行筛查

应用简报

作者

Angela Smith Henry 和 Bruce Quimby
安捷伦科技公司
Wilmington, DE

前言

水样分析实验室在进行完全定量分析之前，对大量化合物进行筛查的需求日益增加。使用 GC/MSD 对萃取的水样进行定性分析，能够了解样品中所含物质的近似浓度。

而现有的定性筛查工作流程主要依靠手动筛查，十分耗时且高度依赖于分析人员的技术水平。可能是基质复杂性的原因，手动筛查过程还可能导致化合物的遗漏或错误归属。此外，不同分析人员筛查结果的差异以及化合物鉴定的任何偏差都可能会导致数据分析耗费大量时间。通常情况下，手动审查的化合物列表中大约有 50 种化合物。每种化合物通过其保留时间 (RT)、质谱图以及目标离子和定性离子之比得到审查和鉴定，因此大大增加了单个样品要审查的化合物数量，并在已有基础上进一步增加了样品分析的复杂程度。例如，如果一位分析人员要筛查一个可能含有 1000 种化合物的样品，则可能需要花费 18 个小时才能完成这一个样品的审查。

Agilent SureTarget GC/MSD 水污染物筛查仪可为水样定性筛查提供直观简便的工作流程。Agilent SureTarget 分析工作流程不仅能够对众多化合物进行快速筛查，还能消除化合物鉴定中的偏差和不一致情况。SureTarget GC/MSD 水污染物分析仪预配置有最佳的硬件、消耗品、软件和分析方法，可快速实施水中污染物的筛查方法。

Agilent Technologies

实验部分

水样采集自两个水源：美国宾夕法尼亚州利哈伊县的未过滤自来水和美国特拉华州威尔明顿市废水处理厂的出水。从威尔明顿废水厂出水中抽取三份样品：

- 初次处理出水 — 沉降阶段
- 二级处理出水 — 生物降解阶段
- 最终处理出水 — 最终过滤和消毒阶段

样品前处理

通过液液萃取 (LLE) 对每份水样（包括空白水样）进行萃取。向 30 mL 水样中加入 3 mL 二氯甲烷 (DCM)，振荡 5 分钟，提取 DCM 层并将其置于 2 mL 自动进样器样品瓶中进行沉积，以备分析使用。

参比标样

方法 8270 半挥发性有机物毛细管柱 GC/MS 混标（混合物 1、2、3、4A、4B、5 和 6）购自 AccuStandard 公司，用 DCM 将其稀释至浓度在 100 ppb 和 10 ppm 之间（共计 86 种化合物）。将每份稀释后的 AccuStandard 样品中加入 1 mL 参比气油混标 (RGO) 以提供复杂基质。

仪器

所有分析均在 Agilent 7890B 气相色谱仪 (GC) 与 Agilent 5977B InertPlus 质谱检测器 (MSD) 的联用系统中完成。使用 CO_2 冷却的多模式进样口 (MMI) 对进样口进行温度调节，能够使 DCM 溶剂峰和一些较早洗脱的半挥发性化合物之间实现进一步分离。表 1 列出了用于数据采集的 GC 和 MSD 方法参数。

数据分析

通过用于 GC/MS 的 Agilent MassHunter 工作站定量分析软件 B.08.00 版中含解卷积的 SureTarget 工作流程对所有样品进行分析。随后将 SureTarget 工作流程的结果与同一样品在含解卷积报告软件 (DRS) 的 MSD ChemStation 数据分析程序中的结果进行比较，DRS 使用 AMDIS（由 NIST 开发的解卷积软件）作为解卷积工具。

表 1. GC 和 MSD 的数据采集参数

气相色谱条件			
色谱柱	Agilent HP-5MS UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm		
进样量	1.0 µL 冷柱头不分流进样，使用 CO_2 冷却的 MMI		
溶剂	二氯甲烷		
进样口升温程序	速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)
初始		20	0.05
速率	720	300	0
载气与模式	氦气，恒压模式*		
RTL 化合物和时间	芴锁定在 15.577 分钟处		
柱温箱升温程序	速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)
初始		40	2
速率	10	300	8
MS 传输线温度	280 °C		
质谱条件			
溶剂延迟	1.82 分钟		
扫描采集范围	35-550 amu		
调谐	Etune.u		
离子源温度	250 °C		
四极杆温度	150 °C		

* 最终压力取决于 RT 锁定步骤

安装水筛选仪功能光盘之后，便可在 MassHunter 定量分析软件中启用 SureTarget 工作流程。使用 SureTarget 分析方法时，解卷积算法将从鉴定出的化合物质谱碎片中去除原始质谱图中的背景及干扰质谱碎片（图 1 和图 2）。图 1A 显示了 1-萘胺在 14.5-15.5 分钟的时间窗口中的总离子流色谱图 (TIC) 以及叠加的提取离子色谱图 (EIC)，其中 1-萘胺谱峰位于 14.92 分钟处。图 1B 显示了 14.92 分钟处所选谱峰的复杂原始质谱图；解卷积算法消除了该复杂质谱图中的干扰。

图 2 显示了解卷积过程的结果，即在 14.92 分钟处 1-萘胺干净的解卷积质谱图。将解卷积质谱图从头至尾与该化合物的参比谱库谱图进行比较。随后，软件自动将解卷积质谱图与参比谱库进行比较，并得到一个谱库匹配得分 (LMS)。此 LMS 基于鉴定化合物的解卷积质谱图与谱库质谱图的相似度得出。该分析方法还在保留时间窗口中寻找可得到高谱库匹配得分的替代峰。这一额外的

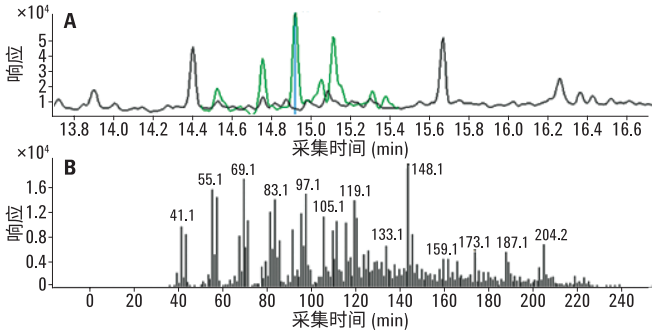


图 1. 参比气油基质中 1-萘胺（来自 AccuStandard 混标）的 TIC (A) 和原始质谱图 (B)

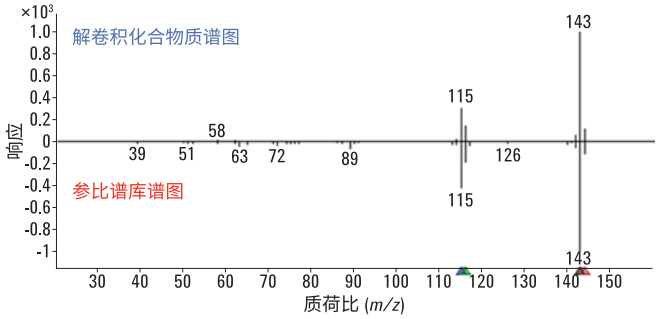


图 2. 将 1-萘胺的解卷积质谱图（上图）和参比谱库谱图（下图）从头至尾进行比较。解卷积质谱图与图 1B 中的原始质谱图差别很大，因为软件已分离了所有的干扰离子

谱峰搜索功能有助于数据审查，在分析复杂基质时更是如此。随后软件将每个 SureTarget 解卷积质谱与 NIST 谱库中的质谱图进行比较和匹配，并对 NIST 匹配结果列表中的每个匹配结果进行排序；每个 SureTarget 鉴定的化合物生成一个匹配结果列表。图 3 是 SureTarget 工作流程步骤的图解。

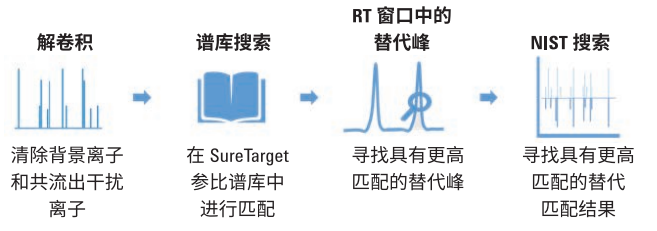


图 3. Agilent SureTarget 工作流程的四个主要步骤分别为：RT 窗口中的质谱解卷积、解卷积质谱的谱库搜索、（RT 窗口中）替代峰的鉴定和 NIST 谱库搜索

结果与讨论

每份配制 AccuStandard 混标中含有用于鉴定的 86 种化合物，它们同样包括在水筛查仪谱库中。这些样品以浓度为 1 ppm、200 ppb 和 100 ppb RGO（复杂基质）溶液的形式进行分析。数据采集之后，对每个浓度下的 10 份样品完成了 SureTarget 解卷积工作流程，并计算结果（鉴定的化合物数目及 LMS）的平均值。将未过滤的自来水样品（宾夕法尼亚州利哈伊县）、废水处理厂（特拉华州威明顿市）的初次处理出水和最终处理出水的五次重复测定结果求平均值，为解卷积比较提供更多的分析数据。

观察并记录所有 AccuStandard 混标和实际水样在每个浓度下鉴定的化合物数目和 LMS 值。当萃取水样完成 SureTarget 工作流程后，DRS 将使用 AMDIS（NIST 软件）重复进行数据分析。随后将对两组数据分析结果进行比较（表 2 为 AccuStandard 结果，表 3 为自来水样结果）。

使用 DRS (AMDIS) 和 SureTarget 对数据文件进行分析，以评估 SureTarget 的能力。在 AccuStandard 样品每个浓度下的分析结果中（表 2），DRS 和 SureTarget 均报告了相似数目的化合物（平均误差范围在四个化合物以内）和相似的 LMS 值（每个浓度下的误差在 1 分之内）。这些分析结果表明 SureTarget 在鉴定化合物结果和 LMS 值方面表现出色，与 DRS (AMDIS) 报告结果相似。

表 2. 加入 0.1% 参比气油 (RGO) 的 AccuStandard 8270 半挥发性化合物混标在每种软件包中的鉴定化合物数目和平均谱库匹配得分 (LMS)

近似 AccuStandard 浓度	解卷积工具（软件包）	鉴定的化合物数目（总数为 86）	平均 LMS
1 ppm	AMDIS (DRS)	82	90.6
	SureTarget（定量软件 B.08）	84	89.4
200 ppb	AMDIS (DRS)	69	80.2
	SureTarget（定量软件 B.08）	72	79.3
100 ppb	AMDIS (DRS)	59	76.0
	SureTarget（定量软件 B.08）	62	75.6

表 3. 美国宾夕法尼亚州利哈伊县未过滤自来水的萃取物

RT	化合物	AMDIS (DRS) 平均 LMS	SureTarget (定量软件 B.08) 平均 LMS
2.328	三氯乙烯	82.2	85.3
2.388	溴二氯甲烷	90.2	93.5
3.419	氯二溴甲烷	92.4	92.3
3.630	四氯乙烯	87.3	79.9
4.817	三溴甲烷	83.0	84.2
21.986	双酚 A	59.3	64.4

在未过滤的自来水样品（宾夕法尼亚州利哈伊县）中，两种分析程序均鉴定出六种化合物，并得到相近的匹配得分（LMS 偏差在 5 分之内）。通过两种解卷积分析，均以较高的匹配得分鉴定出自来水样中的三卤甲烷（消毒副产物）、三氯乙烷和双酚 A。

得益于 SureTarget 解卷积工作流程的高度可靠性，在 MassHunter 定量分析软件中使用 SureTarget 工作流程对（特拉华州威明顿市废水处理厂）废水样品进行检测。将每份废水样品五次重复测定的结果求平均值，得到更可靠的结果。在初次和最终处理出水样品中鉴定出几种化合物，其中包括重点化合物的混合物。这些化合物包括 1,4-二氧六环、四氯乙烯、可待因和 4-叔辛基苯酚。在初次处理出水中鉴定出的其他化合物包括：咖啡因、芬特明（减肥药）、DEET（驱虫剂）以及胆固醇。表 4 显示了初次和最终处理出水中鉴定出的化合物。表 4 还提供了一张图片，显示了废水处理过程中被破坏和未被破坏的化合物。DEET、三乙酸甘油酯、咖啡因、TAED 和胆固醇在废水处理过程中遭到破坏，而在最后阶段的废水消毒过程中引入了溴二氯甲烷。相比之下，其他几种化合物在废水处理过程中得以保留，其中包括可待因、1,4-二氧六环、4-叔辛基苯酚、芬特明以及邻苯二甲酸二异丁酯。

表 4. 使用 Agilent SureTarget 解卷积工作流程对初次处理的废水出水（固体分离阶段之后）和最终处理出水（废水消毒之后）进行的化合物鉴定

		平均 LMS	
RT	化合物	初次处理出水	最终处理出水
2.345	溴二氯甲烷		58.7
2.366	1,4-二氧六环	68.5	80.4
3.606	四氯乙烯	79.7	54
9.619	a,a-二甲基苯乙胺（芬特明）	69.1	65.2
10.031	三丁胺	94.6	92.6
12.383	三乙酸甘油酯	60.2	
13.307	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	75.3	55.6
15.500	N,N-二乙基-间甲苯甲酰胺 (DEET)	83.8	
15.776	4-叔辛基苯酚	84.8	60.1
16.223	N,N,N',N'-四乙酰乙二胺 (TAED)	59.1	
18.610	咖啡因	91.1	
18.804	邻苯二甲酸二异丁酯	84.3	67.8
24.278	可待因	97.2	90.1
29.724	胆固醇	79.1	

获得结果是所有水筛查分析中的第一步，而反映结果需要使用数据报告。SureTarget GC/MSD 水污染物筛查仪还提供 PDF 格式的报告，用于数据的预览、总结和图形显示（图 4）。数据预览报告旨在显示与鉴定化合物主峰的详细信息（化合物名称、CAS 号、RT 和 LMS），以及该化合物在 RT 窗口中具有高 LMS 值（大于最小值）的所有替代峰。预览报告指出哪些化合物具有替代峰（带替代 RT），用于在定量分析批处理表格中进行进一步用户审查（图 4）。总结报告旨在汇总鉴定的化合物、所有化合物相关的详细信息（化合物名称、CAS 号、RT、LMS、近似浓度以及参比 RT 的差值 (min)），以及 NIST 匹配结果列表中化合物排名和得分的表格视图。如果 NIST 列表（用户定义的列表，条目在 1 和 100 之间，在方法参数中设置）中未找到 SureTarget 鉴定的化合物，则最高匹配结果得分将记录在第二行（图 4）。详细的图形报告中每一页记录一种样品中鉴定出的化合物（图 4）。每一页将显示目标离子和定性离子的叠加 EIC、原始质谱图、解卷积质谱图、参比谱库谱图以及 NIST 谱图（如果 NIST 匹配结果与鉴定化合物不同）。

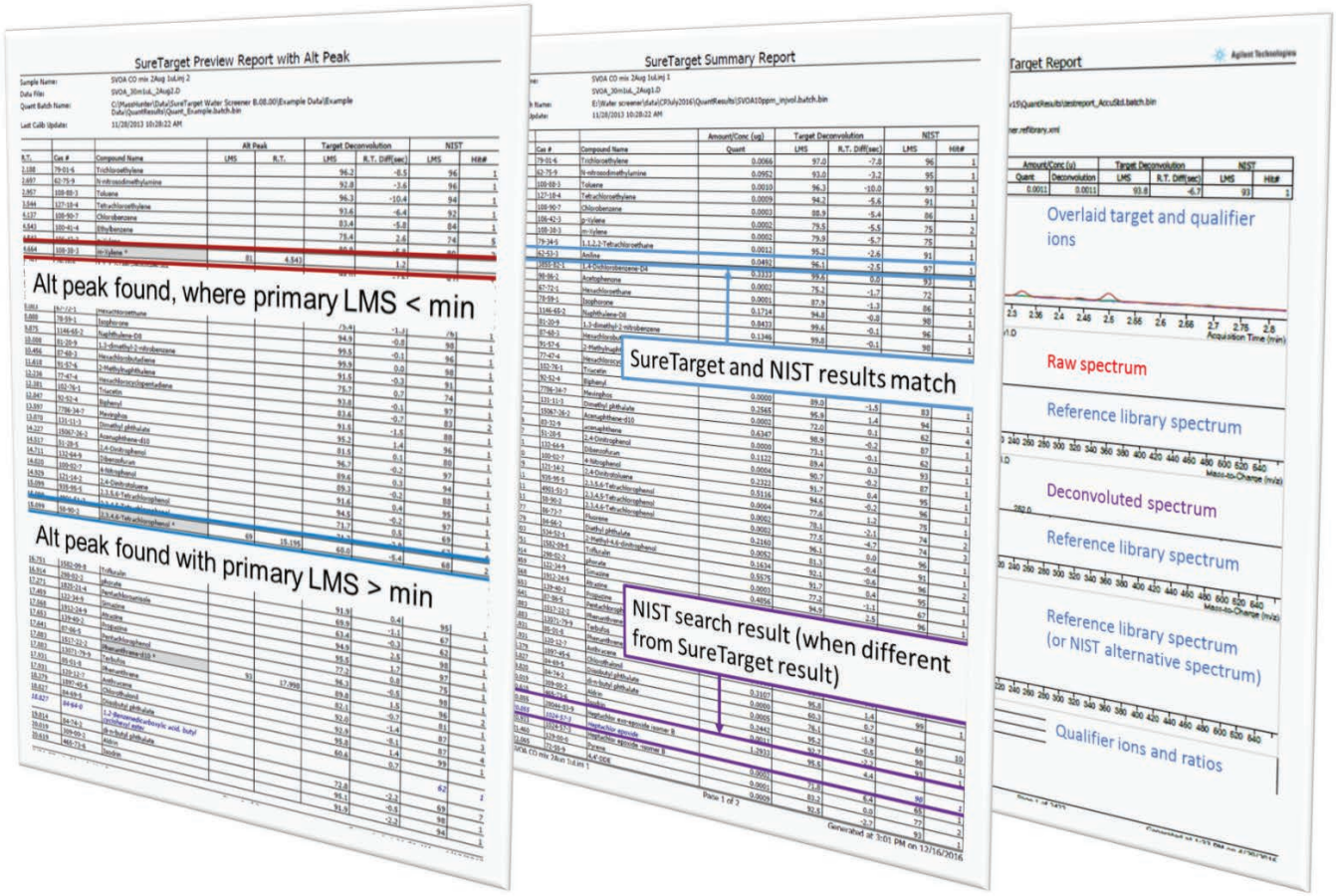


图 4. PDF 报告示例，展示了预览报告（左）、总结报告（中）和一种化合物的详细图表报告页（右）

结论

采用 SureTarget 解卷积工作流程的 Agilent SureTarget GC/MSD 水污染物筛查仪可通过自动分离和鉴定复杂基质（如自来水和废水样品）中的化合物简化数据分析和报告流程。水筛查仪中包括 SureTarget 解卷积工作流程，此工作流程在 Agilent MassHunter 定量分析软件 (B.08.00) 中激活，附加功能可支持完整的最佳解决方案。功能包括 RT 窗口中的替代峰鉴定、NIST 搜索以及定制报告模板（预览、总结和详细图表）。使用自动解卷积数据分析能够大大缩短手动审查的时间，同时将可审查化合物的数量增加到 1000 以上。由解卷积分析得到的谱库匹配得分可反映化合物鉴定的可信度，并可对照参比谱库谱图直观审查解卷积质谱图。

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、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，2017

2017 年 2 月 16 日，中国出版

5991-7834CHCN

Agilent Technologies