

应用纪要

利用QuEChERS提取方法在配备APGC的Xevo G2-XS QToF上分析二恶英和呋喃

Liad Haimovici, Eric J. Reiner, Karl J. Jobst, Jack Cochran, Karen MacPherson, Kenneth J. Rosnack, Adam Ladak

Ontario Ministry of the Environment and Climate Change, McMaster University, University of Toronto, VUV Analytics Inc., Waters Corporation



这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

本应用简报介绍了一种采用QuEChERS提取结合大气压气相色谱(APGC)和Xevo G2-XS QToF高分辨率质谱(HRMS)的方法。

优势

QuEChERS提取与APGC和QToF相结合，使二恶英的分析无需专业操作人员即可完成，比传统的二恶英样品前处理和分析方法更加快速且更为经济。

- 高于EPA方法1613规定的最低性能限值
- 样品通量是传统技术的15倍以上
- 使用QuEChERS样品前处理成本更低

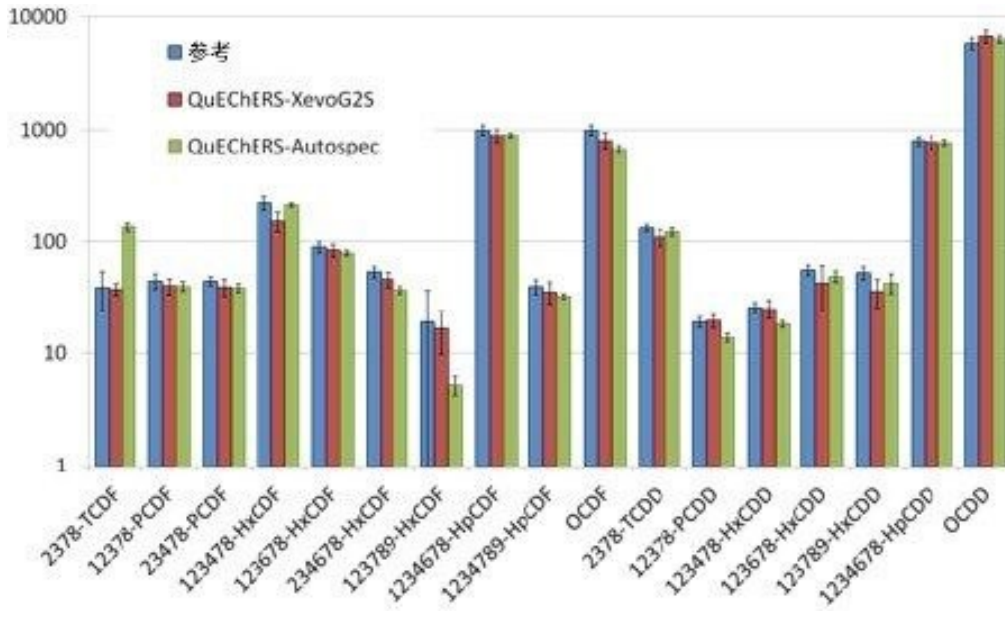
简介

本研究的目的是开发一种相比传统的扇形磁场技术更快且更经济有效的二恶英分析方法，该方法利用APGC在Waters Xevo G2-XS QToF上进行高分辨率质谱分析，方法性能高于EPA方法1613规定的最低性能限值。

二恶英及其类似物是环境中普遍存在的持久性有机污染物(POP)，会导致包括癌症在内的多种疾病¹。这类物质按《斯德哥尔摩公约》²严格管制，并且由于其存在的毒性受到世界各地监管机构的监控。

使用扇形磁场仪器检测沉积物中二恶英的经典分析方法被视作“黄金”参考标准，但这种方法需要专业操作人员和专用仪器才能完成³。此外，传统的样品前处理时间可能长达数天，还需要使用大量昂贵又危险的溶剂。

由于沉积物的化学性质可能随时间和空间变化，因此需要分析大量样品才能正确表征所评估地点存在的二恶英污染⁴。这意味着需要耗费大量时间来制备样品，并且需要使用大量溶剂。过去十年来，业界在食品的农药分析中采用了一种称为“QuEChERS”（Quick（快速）、Easy（简便）、Cheap（经济）、Effective（有效）、Rugged（稳定）和Safe（安全））的单相乙腈萃取法来制备样品，该方法耗时仅30分钟⁵。在本研究中，我们对该方法进行了改进，将其作为一种快速萃取和净化方法运用于样品前处理步骤，来分析沉积物样品中的二恶英和呋喃。在这种新方法中，我们使用配备大气压气相色谱(APGC)的Xevo G2-XS QToF系统来研究样品。



样品经过QuEChERS提取后进行APGC-QToF MS分析，得到的二恶英分析结果与NIST 1944标准参考物质的结果具有良好的一致性。

结果与讨论

我们针对沉积物中的二恶英和呋喃筛查开发出一种经过改良的QuEChERS样品前处理方法，从原来的4~5天制备10个样品提速至1天内制备30个样品，样品前处理时间大幅缩短⁶。本研究还将APGC离子源（图1a）与Xevo G2-XS QToF（图1b）联用，来代替传统的扇形磁场仪器。

我们向湿沉积物样品中添加了¹³C标记的标准品，并用经过改良的QuEChERS方法进行萃取。通过液液萃取法将分离出的有机层溶剂置换为己烷。用碳柱净化提取物，然后浓缩，以便使用扇形磁场GC HRMS系统和配备APGC离子源的Xevo G2-XS QToF进行仪器分析。本次分析使用的色谱柱为Restek Rtx-Dioxin2，柱长为20 m、30 m和40 m。

分析结果证明，APGC-Xevo G2-XS QToF在二恶英分析方面的功能和性能与扇形磁场质谱仪相似，甚至更好。与传

统的EI（电子轰击）系统不同，APGC离子源允许使用更高的流速，从而缩短分析时间。图3显示了增加流速对四种不同同系物色谱分离度的影响。尽管色谱分离度随色谱柱流速增加而降低，但各分析物在定量分析中仍然可以实现充分分离，这在很大程度上要归功于固定相(Rtx-Dioxin2)的选择性。只有HxCDD同系物对似乎发生共流出，但鉴于它们的TEF（毒性当量因子）相同，预计色谱分离度降低对TEQ（毒性当量）的影响可以忽略不计。

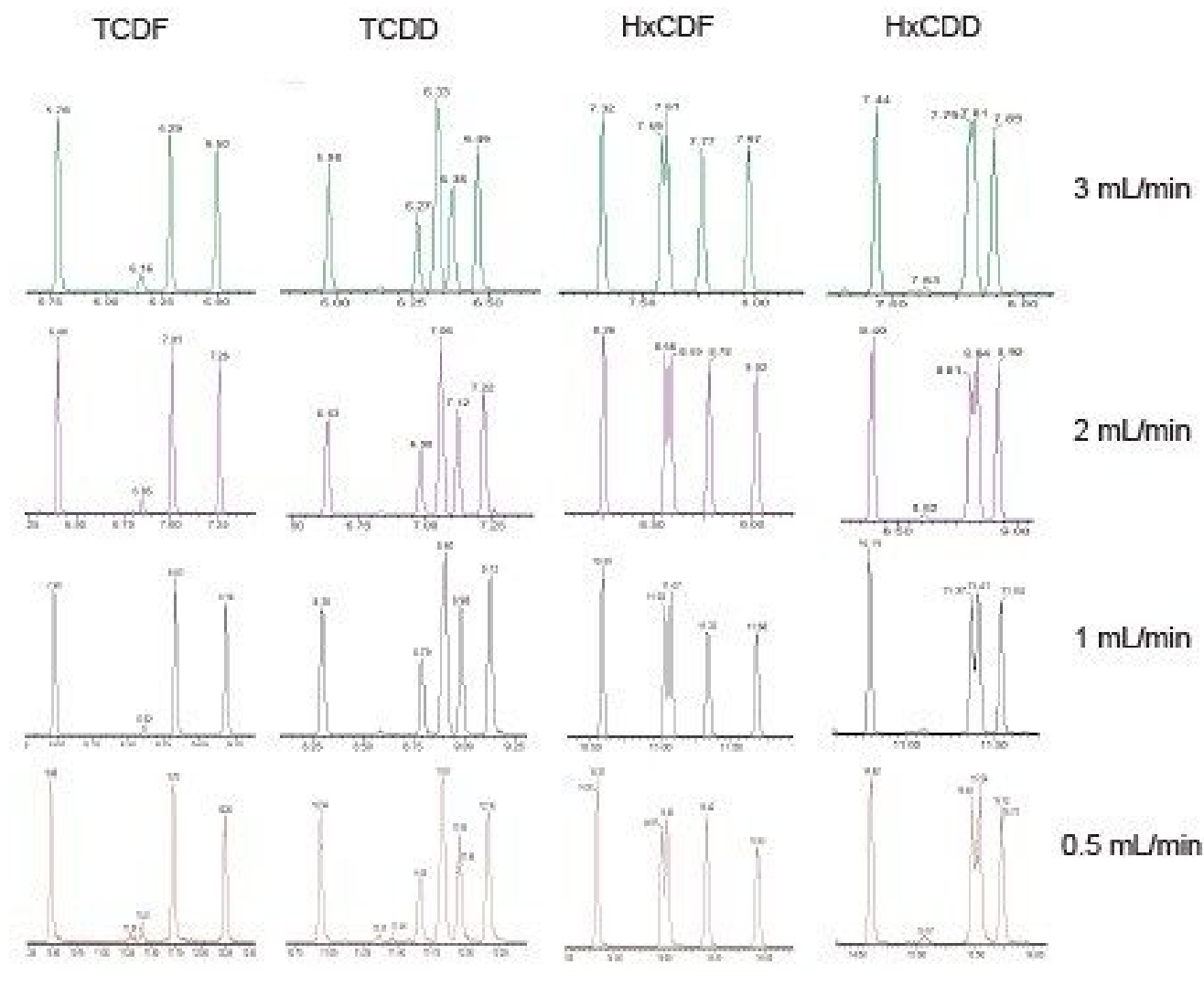


图3.使用中等浓度校正标准品CS3WT考察流速对色谱分离度的影响。利用APGC-QToF和Rtx-Dioxin2色谱柱分析邻近洗脱的同系物。APGC可以使用更高的流速，这将减少运行时间，同时在定量分析中仍然保持足够的分离度。

我们还评估了柱长的影响，结果汇总于图4中。缩短柱长可降低柱压，从而提高流速，并进一步减少运行时间（每个样品不到15分钟），且分离损失极小。APGC具有足够的通用性，表现出优异的色谱性能（在理想流速下使用40

m Rtx-Dioxin2色谱柱)，并且满足法规对EI电离和扇形磁场质谱仪规定的方法要求。必要时，我们还可以进一步提高通量和容量（使用20 m Rtx-Dioxin2色谱柱，流速> 3 mL/min），而关键异构体的分离不受影响。

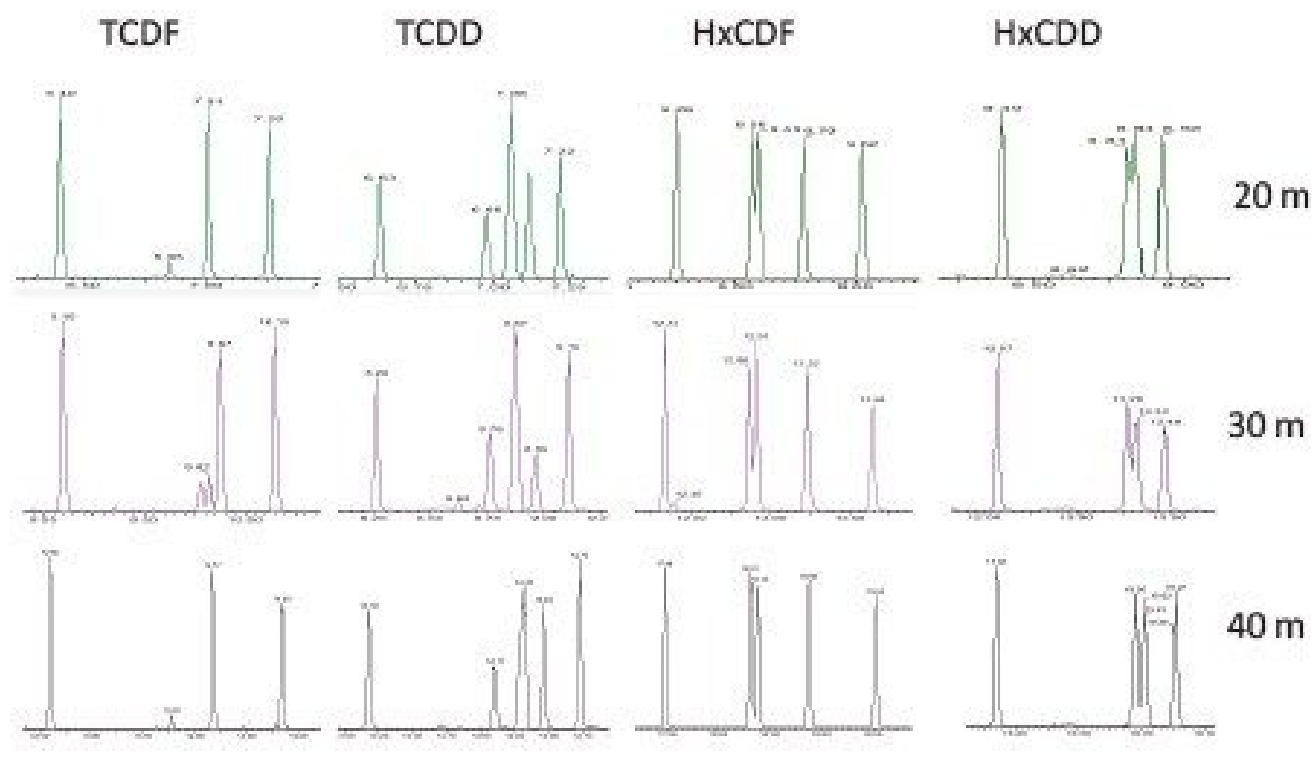


图4.在APGC-QToF系统中使用中等浓度校正标准品CS3WT和Rtx-Dioxin2色谱柱（流速2 mL/min）考察柱长对色谱分离度的影响。缩短柱长可以减少运行时间，并减少对更高流速的抵抗，同时保持分离性能。

图5a显示了使用APGC-Xevo G2-XS QToF分析浓度为0.5~200 pg的2,3,7,8-TCDD获得的校正曲线，结果具有良好的线性， R^2 为0.9993。

图5b显示了有证标准物质与APGC-Xevo G2-XS和扇形磁场质谱仪的结果对比。APGC-Xevo G2-XS的结果优于参考物质和扇形磁场质谱仪的结果。但值得注意的是，2,3,7,8-TCDD和1,2,3,7,8,9-HxCDF在扇形磁场质谱仪中的分析结果与参考物质不同，而这些同系物在APGC中的分析结果优于参考物质（图5b）。

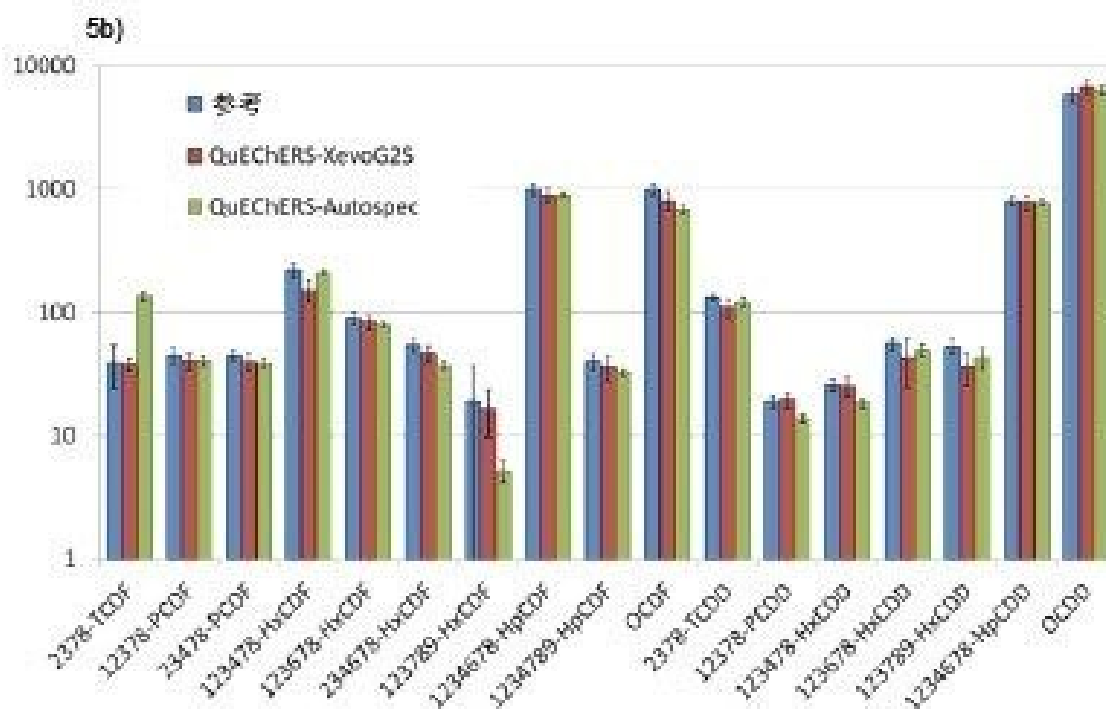


图5a.在APGC-QToF上分析浓度为0.5 pg~200 pg的2,3,7,8-TCDD获得的五点校正曲线的残差图和线性回归。5b.利用经过改良的QuEChERS方法提取标准参考沉积物NIST1944 (ng/kg干质量)，并使用GC-HRMS和APGC-QToF进行分析。在40 m Rtx-Dioxin2色谱柱上以1 mL/min的流速得到的比较结果。

结论

QuEChERS已被证明是一种有效的样品萃取/净化方法，适用于分析场地修复活动中产生的大量沉积物样品⁷，与传统制备方法相比，所消耗的时间和溶剂用量更少。APGC结合Xevo G2-XS QToF，与GC-HRMS系统相比，能够适应更高的流速，因此缩短了仪器运行时间。QuEChERS提取与APGC-QToF分析相结合的方法使样品通量增加到传统技术的15倍。Xevo G2-XS QToF提供了一个灵活的平台，支持APGC、ESI、APCI和UniSpray等入口选项，使仪器在需要时能够执行其他分析。它可以在非靶向采集模式下运行，满足二恶英监管方法EPA1613的检测限要求，还可以提供额外的分析信息，例如非目标分析物的元素组成，这是经典和通用样品前处理方法都可能遇到的物质。

参考资料

1. Dioxins and Furans Factsheet (2012) Environmental Protection Agency (EPA).<https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/web/pdf/dioxfura.pdf>. Accessed 10 Dec 2013.
2. 《斯德哥尔摩公约》网站: <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx>
3. Reiner EJ.(2010) *Mass Spectrom Rev.*29: 526–559.
4. Perelo LW.(2010) *J Hazard Mater* 177: 81–89.
5. Anastassiades M, Lehotay SJ, Štajnbaher D, Schenck FJ.(2003) *J AOAC Int* 86: 412–431.
6. Haimovici L, Reiner EJ, Besevic S, Jobst KJ, Robson M, Kolic T, MacPherson KA.(2016) *Anal Bioanal Chem.*408: 4043–54.
7. Richman L, Haimovici L, Kolic T, Besevic S, Reiner E.(2016) *J Environ Prot.*7: 453.

特色产品

沃特世大气压气相色谱(APGC) <<https://www.waters.com/10100362>>

[Xevo G2-XS QToF四极杆飞行时间质谱仪 <https://www.waters.com/134798222>](https://www.waters.com/134798222)

[MassLynx MS软件 <https://www.waters.com/513662>](https://www.waters.com/513662)

720006099ZH, 2017年10月



©2019 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

[沪ICP备06003546号-2](#) [京公网安备 31011502007476号](#)