Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

使用APGC-MS/MS通过单次进样分析食品基质中的多类持久性有机污染物(OCPs、PCBs、PBDEs和PAHs)

Marie-Eve Rousseau,[1] Serge Fortier,[1] Luc Gagnon,[1] Eimear McCall,[2] Dominic Roberts,[2] Jody Dunstan[2]
[1]Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ) (加拿大魁北克) [2]沃特世公司(英国威姆斯洛)

应用优势

- 提高适合采用GC分析的POPs(OCPs、PCBs、PBDEs和PAHs)的检测灵敏度和选择性。
- 与传统EI谱图相比，改善了准分子离子的响应。
- 使用APGC准确且灵敏地定量分析141种POPs，包括六苯并苯和二苯并芘化合物。
- 能够采用通用的样品制备方法通过单次进样分析多类化合物。
- 高灵敏地Xevo® TQ-S适用于定量分析和确认食品与环境污染物，并可与UPLC®和APGC轻松互换。

沃特世解决方案

大气压气相色谱(APGC)

Xevo® TQ-S

MassLynx®软件

关键词

大气压气相色谱，APGC，有机氯农药，OCPs，多环芳烃，PAHs，多氯联苯，PCBs，多溴联苯醚，PBDEs，持久性有机污染物，POPs

简介

应用气相色谱与质谱联用系统(GC-MS)分析普遍存在的环境污染物(例如，持久性有机污染物(POPs))是成熟且有据可查的。四类在全球范围内受到管制的POPs分别是多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)和有机氯农药(OCPs)。

这些POPs的常见理化特性包括抵抗化学和生物降解的能力和高亲脂性，从而导致其具有持久性并且极有可能发生生物累积。许多这类化合物被归类为毒物、致癌物和可能致癌物。人们对于这些污染物高度关注，国际条约以及地方法规均要求对其进行持续监测以确保人类安全。

许多POPs同系物的结构类似且这些化合物比较复杂，对它们进行分析颇具挑战。由于此类化合物具有挥发性、热稳定性和非极性，因此优选传统GC-MS和MS/MS技术并采用电子轰击(EI)电离模式进行分析。然而，考虑到EI是一种硬电离，大量碎片会影响分子离子的丰度和化合物的特征性谱图。大气压气相色谱(APGC)作为一种软电离技术，可得到丰度更高的分子离子。在大气压下并且在氮气存在下利用电晕针放电使化合物电离。根据目标分析物的不同，该电离反应可通过两种途径发生：电荷转移(在干燥环境下)和质子转移(在存在质子溶剂的条件下)。

在本应用资料中，我们介绍了一种定量方法的开发和验证。该方法可以对各种食品中的141种不同类别的POPs化合物进行定量分析，确保在加拿大魁北克对这些化合物进行持续监测以保护消费者的安全。采用通用的样品制备方法从各种食品基质中根据需求萃取所有分析物，以便测定APGC与Waters® Xevo TQ-S结合使用时的灵敏度、选择性和定量分析能力。

实验

GC条件

GC系统:	7890A
进样器:	不分流
进样量:	1 µL
温度:	300 °C
色谱柱:	DB-5 (J&W, USA) 30 m x I.D.0.25 mm x df 0.25 µm
预柱:	120 cm熔融石英高温柱
接口:	55 cm熔融石英高温柱
温度梯度:	70 °C (保持1 min), 以12 °C/min的速率升至250 °C, 以5 °C/min的速率升至280 °C, 以4 °C/min的速率升至310 °C (保持4.5 min)
传输线温度:	340 °C
载气流速:	1.5 mL/min (氦气)
辅助气体流速:	350 L/h (氮气)
尾吹气体流速:	250 mL/min (氮气)

MS条件

MS系统:	Xevo TQ-S
APCI电晕	
针电流:	2.5 µA
锥孔气流速:	250 L/h (氮气)
采集模式:	对于所有四类POPs, 均在正电离模式下采用多重反应监测 (MRM), 如表3所示
数据管理:	带TargetLynx定量应用软件的MassLynx软件

样品制备

使用下列通用萃取步骤分析牛奶、婴儿配方奶粉、牛肉、猪肉、鸡肉和鱼肉中的PCBs、PBDEs、OCPs和PAHs化合物。将匀浆样品 (12 g) 置于50 mL玻璃离心管中，并添加内标物，如表1所列。对于脂肪含量高的食品 (例如，牛肉)，称取较小的样品量 (10 g)。向固态食品样品中加入水 (5 mL)，并使配方奶粉复溶。将样品涡旋混合20分钟。向样品中加入乙酸乙酯 (10 mL) 并用力振荡1分钟。向离心管中加入QuEChERS盐 (4 g硫酸镁和2 g氯化钠)，再用力振荡1分钟。

经离心后，移取上清液 (5 mL) 蒸发至干并复溶于二氯甲烷 (2.4 mL) 中。然后通过0.45µm PTFE过滤器过滤，以便进行凝胶渗透色谱 (GPC) 分析。使用EnvirosepABC GPC预柱 (60 x 21.2 mm) 和色谱柱 (350 x 21.2 mm)，以二氯甲烷作为洗脱液 (5 mL/min)。将得到的提取物转移至合适的试管中进行蒸发，其中使用二氯甲烷清洗GPC收集管三次。将这些清洗液与最初的提取物一起蒸发至750 µL。然后用正己烷将样品体积定容至1 mL，并用硅胶进行净化。硅胶柱的制备方法是将硅胶 (2 g) 加入带玻璃棉筛板的1 cm宽硅硼酸玻璃柱中。这些柱子分别用3:1的正己烷:二氯甲烷溶液 (12 mL) 以及正己烷 (8 mL) 进行活化。加入样品，并用3:1的正己烷:二氯甲烷溶液 (20 mL) 洗脱。将这些提取物蒸发至<0.5 mL，向其中再次加入内标物 (25 µL，表1中标记有**的化合物)。所有样品均用异辛烷定容至500 µL，经涡旋混合后，使用配备APGC的Xevo TQ-S进行分析。

验证程序

通过根据一些受国际认可的文档5-15而制订的内部文档测定并验证方法效率。对于各种基质中的所有分析物，使用加标后的重复样品 (n=10) 测定检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。按照IUPAC方法进行测定，即，LOD=3实验噪音的标准偏差，而LOQ=10实验噪音的标准偏差。

测定所有分析物的最低限 (LL)，后续验证工作和统计分析均以此为基础。对分析物的回收率、重复性 (RSD%) 和线性进行分析。针对各种基质 (n=6) 制备了三个加标浓度下的重复样 (n=9)：0.2 LL、LL和2 LL。利用这些重复样，分别测定各种基质的回收率和方法重复性。

表1. 各类POPs的内标物，按照保留时间排序。
***表示在进样之前加入的内标物。*

	化合物	RT min	*MRM m/z*	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	*MRM m/z*	锥孔电压	碰撞能量 eV	加标浓度 (µg.kg^{-1})
1	萘-d8	6.38	136>108	55	20	136>84	55	20	0.5
2	2-甲基萘-d10	7.65	152>150	40	18	152>122	40	28	0.5
3	苊烯-d8	9.44	160>158	65	28	160>156	65	30	0.5
4	苊-d10	9.78	164>162	40	20	164>160	40	30	0.5
5	PCB #3 C-13	10.75	200>164	30	25	202>164	30	25	0.5
6	芴-d10	10.78	176>174	35	20	176>172	35	35	0.5
7	六氯苯C-13	12.11	294>222	30	35	294>257	30	30	0.5
8	β-BHC C-13	12.42	225>189	30	15	225>187	30	15	0.5
9	γ-BHC C-13	12.54	225>189	30	15	225>187	30	15	0.5
10	菲-d10	12.69	188>186	65	25	188>160	65	40	0.5
11	PCB #15 C-13	12.75	234>164	30	25	236>164	30	25	0.5
12	蒽-d10	12.79	188>186	65	25	188>160	65	40	0.5
13	PCB #31 C-13	13.49	268>198	30	25	270>198	30	25	0.5
14	PCB #52 C-13	14.1	304>232	30	25	304>234	30	25	0.5
15	顺式环氧七氯C-13	15.05	363>262	30	20	363>292	30	20	0.5
16	氧化氯丹C-13	15.07	397>296	30	18	397>262	30	40	0.5
17	荧蒽-d10	15.1	212>210	70	35	212>208	70	35	0.5
18	芘-d10	15.53	212>210	70	35	212>208	70	35	0.5
19	反式九氯C-13	15.76	417>310	30	25	417>270	30	30	0.5
20	PCB #81 C-13	15.96	304>232	30	25	304>234	30	25	0.5
21	DDE p,p C-13	15.98	328>258	30	25	330>260	30	25	1.25
22	狄氏剂C-13	16.06	313>242	30	22	313>278	30	18	0.5
23	PCB #77 C-13	16.12	304>232	30	25	304>234	30	25	0.5
24	PCB #123 C-13	16.5	337.9>268	30	25	337.9>266	30	25	0.5
25	PCB #118 C-13	16.54	337.9>268	30	25	337.9>266	30	25	1
26	PBDE #28 C-13	16.56	417.8>258	35	25	417.8>260	35	25	0.5
27	PCB #114 C-13	16.73	337.9>268	30	25	337.9>266	30	25	0.5
28	DDT o,p C-13	16.74	247>211	30	20	249>213	30	20	0.5
29	PCB #153 C-13	16.91	371.8>301.9	30	30	371.8>299.9	30	30	0.5
30	PCB #105 C-13	16.99	337.9>268	30	25	337.9>266	30	25	0.5
31	DDT p,p C-13	17.32	247>211	30	20	249>213	30	20	0.5
32	PCB #138 C-13**	17.41	371.8>301.9	30	30	371.8>299.9	30	30	0.5
33	PCB #126 C-13	17.57	337.9>268	30	25	337.9>266	30	25	0.5
34	PCB #167 C-13	17.93	371.8>301.9	30	30	371.8>299.9	30	30	0.5
35	苯并[a]蒽-d12	18.22	240>240	30	15	240>236	30	30	0.5
36	䓛-d12	18.31	240>240	30	15	240>236	30	30	0.5
37	PCB #156 C-13	18.38	371.8>301.9	30	30	371.8>299.9	30	30	0.5
38	PCB #157 C-13	18.5	371.8>301.9	30	30	371.8>299.9	30	30	0.5
39	PCB #180 C-13	18.71	405.8>335.9	30	30	405.8>333.9	30	30	0.5
40	PBDE #47 C-13	18.77	497.7>337.9	35	25	497.7>339.9	35	25	0.5
41	PCB #169 C-13	19.15	371.8>301.9	30	30	371.8>299.9	30	30	0.5
42	灭蚁灵C-13	19.39	277>242	30	20	277>240	30	20	0.5
43	5-甲基䓛-d3**	19.59	245>244	45	25	245>242	45	40	0.5
44	PCB #189 C-13	19.95	405.8>335.9	30	30	405.8>333.9	30	30	0.5
45	PBDE #100 C-13	20.73	575.6>415.8	35	25	575.6>417.8	35	25	0.5
46	PCB #194 C-13	20.76	439.8>369.8	30	35	439.8>367.8	30	35	0.5
47	苯并[b,k]荧蒽-d12	21.3	264>264	30	15	264>260	30	30	1
48	PBDE #99 C-13	21.32	575.6>415.8	35	25	575.6>417.8	35	25	0.5
49	PCB #206 C-13	21.67	475.7>405.8	30	35	475.7>403.8	30	35	0.5
50	苯并[e]芘-d12	21.99	264>264	30	15	264>260	30	30	0.5
51	苯并[a]芘-d12	22.14	264>264	30	15	264>260	30	30	0.5
52	苝-d12	22.38	264>264	30	15	264>260	30	30	0.5
53	PCB #209 C-13	22.44	509.7>439.8	30	35	509.7>437.8	30	35	0.5
54	PBDE #154 C-13	23.15	655.5>495.7	35	25	655.5>493.7	35	25	1
55	PBDE #153 C-13	24.09	655.5>495.7	35	25	655.5>493.7	35	25	1
56	PBDE #138 C-13**	25.5	655.5>495.7	35	25	655.5>493.7	35	25	1
57	茚并[1,2,3-cd]芘-d12	25.59	288>288	40	15	288>284	40	40	0.5
58	二苯并[a,h]蒽-d14	25.68	292>292	40	15	292>288	40	30	0.5
59	苯并[g,h,i]苝-d12	26.34	288>288	40	15	288>284	40	40	0.5
60	PBDE #183 C-13	27.23	733.4>573.6	35	25	733.4>575.6	35	25	1
61	六苯并苯-d12	31.16	312>312	70	15	312>308	70	55	0.5
62	二苯并[a,e]芘6C13	31.32	308>308	70	15	308>306	70	40	0.5

结果与讨论

经评估，配备APGC的Xevo TQ-S被认为是一种准确而灵敏的仪器，适用于检测多类POPs化合物(PAHs、PCBs、PBDEs和OCPs)。在该方法中，以140多种分析物(内标物除外)作为分析目标，其代表了最常见的同系物混合物和受管制的POPs化合物，涵盖了低沸点、中等沸点和高沸点化合物。

在传统的GC-EI-MS分析过程中，对某些化合物(包括六苯并苯、二苯并芘和BDE #183)进行准确检测和定量分析通常是具有挑战性的。尽管其结构复杂且沸点较高，但这些化合物可通过APGC轻松得到分析，获得优异的LOD，如第5-6页的表3所示。

使用表1所示的内标物开发出适用于所有分析物的通用萃取方法。对于六种不同基质中的所有分析物，均得到优异的回收率、线性和LOD。使用PCB #126的回收率作为代表性示例(如表2所示)，所有基质中的分析物均可获得相似的回收率和令人满意的重复性。

表2. 对于所有基质中的PCB #126，均得到了优异的回收率，表明通用样品净化流程具有稳定的效率。

	样品基质	回收率 (%)	重复性 (%RSD)
1.	牛奶	104	3.1
2.	婴儿配方奶粉	106	6.1
3.	牛肉	103	5.9
4.	鸡肉	103	6.7
5.	猪肉	106	8.9
6.	鱼肉	109	2.8

采用TQ-S以及APGC的经验证分析方法已提交并成功通过国际标准ISO 17025的认证。为便于讨论，在此将使用猪肉基质说明多类分析物的方法结果。表3所示的结果重点展示了最低加标浓度下的分析物回收率和重复性，以便证明系统对痕量分析物的灵敏度和稳定性。此外，讨论了线性和检测限，结果汇总于表3中。

表3. 分析的所有POPs的MRM通道。对于猪肉中加标浓度下的四类POPs化合物，均获得了令人满意的回收率和重复性结果。所有分析物均得到了优异的检测限。

	化合物	RT min	*MRM m/z*	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	*MRM m/z*	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	加标浓度 (μg.kg^{-1})	回收率 %	RSD %	LOD (μg.kg^{-1})
1	萘	6.42	128>102	55	20	128>78	55	20	1	114	14.7	0.2
2	2-甲基萘	7.72	142>141	40	18	142>115	40	28	1	97	10.9	0.2
3	苊烯	9.46	152>151	65	28	152>150	65	30	0.05	114	13.4	0.02
4	苊	9.83	154>153	40	20	154>152	40	30	0.2	96	16.0	0.04
5	PCB IUPAC #1	9.96	188>152	30	25	190>152	30	25	0.005	97	3.6	0.0006
6	五氯苯	10.22	250>215	30	25	250>179	30	30	0.05	97	3.1	0.005
7	PCB IUPAC #3	10.76	188>152	30	25	190>152	30	25	0.005	96	7.9	0.001
8	芴	10.84	166>165	35	20	166>164	35	35	0.2	92	9.6	0.05
9	PCB IUPAC #10 (#4)	11.17	222>152	30	25	224>152	30	25	0.01	99	4.4	0.001
10	PCB IUPAC #8	11.94	222>152	30	25	224>152	30	25	0.005	113	4.8	0.0009
11	α-BHC	11.96	217>181	30	15	219>183	30	15	0.05	100	5.0	0.008
12	六氯苯	12.11	284>214	30	35	284>249	30	30	0.05	103	10.4	0.02
13	PCB IUPAC #19	12.32	256>186	30	25	258>186	30	25	0.005	103	4.2	0.0006
14	β-BHC	12.42	217>181	30	15	219>183	30	15	0.05	96	8.2	0.01
15	γ-BHC	12.55	217>181	30	15	219>183	30	15	0.05	94	6.6	0.009
16	PCB IUPAC #18 (#17)	12.71	256>186	30	25	258>186	30	25	0.005	116	7.9	0.001
17	菲	12.74	178>177	65	25	178>151	65	40	0.2	91	17.0	0.04
18	PCB IUPAC #15	12.75	222>152	30	25	224>152	30	25	0.005	97	5.6	0.0009
19	蒽	12.83	178>177	65	25	178>151	65	40	0.05	93	12.4	0.007
20	δ-HCH	12.95	217>181	30	15	219>183	30	15	0.05	99	4.1	0.006
21	PCB IUPAC #54	13.29	292>220	30	25	292>222	30	25	0.005	108	6.5	0.001
22	PCB IUPAC #28 (#31)	13.52	256>186	30	25	258>186	30	25	0.05	122	4.7	0.001
23	PCB IUPAC #33	13.69	256>186	30	25	258>186	30	25	0.005	97	4.5	0.0006
24	七氯	13.81	337>266	30	20	337>302	30	15	0.05	105	6.5	0.009
25	十氯酮	13.81	272>237	30	20	272>235	30	20	0.05	111	3.0	0.005
26	PCB IUPAC #22	13.82	256>186	30	25	258>186	30	25	0.005	100	4.5	0.0006
27	PCB IUPAC #52	14.1	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	118	4.8	0.004
28	PCB IUPAC #49 (#47)	14.18	292>220	30	25	292>222	30	25	0.005	118	10.0	0.002
29	PCB IUPAC #104	14.39	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.005	112	4.3	0.0006
30	艾氏剂	14.41	293>186	30	40	293>220	30	25	0.05	92	6.6	0.009
31	PCB IUPAC #44	14.45	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	113	2.9	0.002
32	PCB IUPAC #37	14.52	256>186	30	25	258>186	30	25	0.005	105	7.5	0.001
33	PCB IUPAC #41	14.67	292>220	30	25	292>222	30	25	0.005	118	6.2	0.001
34	PCB IUPAC #40	14.8	292>220	30	25	292>222	30	25	0.005	106	6.6	0.001
35	PCB IUPAC #74	15.04	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	112	3.1	0.002
36	顺式环氧七氯	15.05	353>253	30	20	353>282	30	20	0.05	100	5.8	0.008
37	氧化氯丹	15.08	387>287	30	18	387>253	30	40	0.05	103	6.0	0.009
38	PCB IUPAC #70	15.09	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	110	5.5	0.003
39	荧蒽	15.13	202>201	70	35	202>200	70	35	0.2	106	3.4	0.02
40	反式环氧七氯	15.13	353>253	30	20	353>282	30	20	0.05	101	5.2	0.01
41	PCB IUPAC #66	15.16	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	112	3.9	0.002
42	PCB IUPAC #95	15.17	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.05	114	8.1	0.003
43	PCB IUPAC #155	15.39	359.8>289.9	30	30	359.8>287.9	30	30	0.005	94	5.9	0.0009
44	PCB IUPAC #60	15.44	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	120	6.0	0.002
45	顺式氯丹	15.44	373>266	30	25	373>301	30	20	0.05	103	4.1	0.007
46	DDE o,p	15.49	316>246	30	25	318>248	30	25	0.05	101	2.4	0.004
47	PCB IUPAC #101 (#90)	15.53	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.1	114	6.0	0.007
48	芘	15.56	202>201	70	35	202>200	70	35	0.2	98	10.7	0.02
49	PCB IUPAC #99	15.62	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.005	108	13.3	0.002
50	硫丹I	15.65	339>160	30	20	339>196	30	20	0.05	102	7.7	0.01
51	反式氯丹	15.69	373>266	30	25	373>301	30	20	0.05	103	4.2	0.007
52	PCB IUPAC #119	15.72	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.005	99	8.5	0.001
53	反式九氯	15.77	407>300	30	25	407>263	30	30	0.05	104	7.0	0.01
54	PCB IUPAC #87	15.96	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.05	118	4.6	0.003
55	PCB IUPAC #81	15.97	292>220	30	25	292>222	30	25	0.005	107	7.6	0.002
56	DDE p,p	15.98	316>246	30	25	318>248	30	25	0.05	113	11.7	0.02
57	狄氏剂	16.07	303>232	30	22	303>268	30	18	0.05	122	5.6	0.01
58	PCB IUPAC #77	16.12	292>220	30	25	292>222	30	25	0.05	111	3.0	0.0006
59	PCB IUPAC #110	16.12	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.05	120	3.9	0.003
60	DDD o,p	16.13	235>199	30	20	237>201	30	20	0.05	90	4.7	0.006
61	PBDE #17 C-12	16.29	405.8>246	35	25	405.8>248	35	25	0.005	100	6.9	0.0006
62	PCB IUPAC #151	16.32	359.8>289.9	30	30	359.8>287.9	30	30	0.05	101	5.8	0.003
63	异狄氏剂	16.43	380>345	30	12	380>279	30	20	0.05	116	7.2	0.01
64	PCB IUPAC #123	16.5	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.005	100	8.3	0.001
65	PCB IUPAC #149	16.51	359.8>289.9	30	30	359.8>287.9	30	30	0.05	103	9.0	0.003
66	PCB IUPAC #118	16.54	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.05	117	3.1	0.002
67	PBDE #28 C-12	16.56	405.8>246	35	25	405.8>248	35	25	0.005	106	4.9	0.0009
68	硫丹II	16.57	339>160	30	20	339>196	30	20	0.05	90	10.9	0.02
69	DDD p,p	16.66	235>199	30	20	237>201	30	20	0.05	92	5.4	0.008
70	PCB IUPAC #114	16.74	325.9>256	30	25	325.9>254	30	25	0.005	108	5.8	0.0009
71	DDT o,p	16.74	235>199	30	20	237>201	30	20	0.05	99	4.5	0.007
72	顺式九氯	16.79	407>300	30	25	407>263	30	30	0.05	105	4.2	0.0066
73	PCB IUPAC #188	16.82	393.8>323.9	30	30	395.8>325.9	30	30	0.005	106	5.4	0.0009
74	PCB IUPAC #153	16.92	359.8>289.9	30	30	359.8>287.9	30	30	0.05	114	6.6	0.004
75	PCB IUPAC #168 (#132)	16.97	359.8>289.9	30	30	359.8>287.9	30	30	0.005	106	18.8	0.003

	化合物	RT min	MRM m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	MRM m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	加标浓度 (μg.kg-1)	回收率 %	RSD %	LOD (μg.kg-1)
76	PCB IUPAC #105	17	325.9›256	30	25	325.9›254	30	25	0.005	106	10.8	0.002
77	PCB IUPAC #141	17.15	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.05	105	2.9	0.002
78	PCB IUPAC #137	17.27	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.005	98	7.0	0.0009
79	DDT p,p	17.33	235›199	30	20	237›201	30	20	0.05	103	14.6	0.02
80	PCB IUPAC #138	17.42	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.05	112	3.9	0.003
81	PCB IUPAC #158	17.47	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.005	97	4.6	0.0006
82	PCB IUPAC #129	17.57	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.005	108	4.9	0.0009
83	PCB IUPAC #178	17.57	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	105	9.1	0.001
84	PCB IUPAC #126	17.58	325.9›256	30	25	325.9›254	30	25	0.005	106	8.9	0.001
85	PCB IUPAC #187	17.72	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.05	111	5.0	0.003
86	苯并[c]菲	17.77	228›228	30	15	228›226	30	30	0.05	101	6.1	0.004
87	PCB IUPAC #183	17.82	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	104	14.3	0.002
88	PCB IUPAC #167 (#128)	17.94	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.01	107	3.6	0.001
89	环戊二烯并[c,d]芘	18.25	226›225	60	40	226›224	60	45	0.05	81	6.2	0.007
90	苯并[a]蒽	18.27	228›228	30	15	228›226	30	30	0.05	107	8.7	0.005
91	PCB IUPAC #177	18.29	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	104	10.1	0.002
92	PCB IUPAC #202	18.36	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	101	5.9	0.0009
93	PBDE #49 C-12	18.36	485.7›325.9	35	25	485.7›327.9	35	25	0.005	105	5.2	0.0009
94	苯并菲	18.37	228›228	30	15	228›226	30	30	0.05	107	16.7	0.01
95	PCB IUPAC #171	18.38	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	101	4.3	0.0006
96	PCB IUPAC #156	18.39	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.005	106	6.6	0.001
97	PCB IUPAC #157	18.5	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.005	108	7.1	0.001
98	PCB IUPAC #201	18.52	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	103	6.0	0.0009
99	PCB IUPAC #180	18.72	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.05	113	4.4	0.003
100	PCB IUPAC #193	18.77	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.05	115	4.8	0.0009
101	PBDE #47 C-12	18.78	485.7›325.9	35	25	485.7›327.9	35	25	0.05	108	3.7	0.003
102	PCB IUPAC #191	18.86	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	96	6.7	0.0009
103	PCB IUPAC #200	19	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	104	6.8	0.001
104	PBDE #66 C-12	19.11	485.7›325.9	35	25	485.7›327.9	35	25	0.005	98	7.3	0.001
105	PCB IUPAC #169	19.15	359.8›289.9	30	30	359.8›287.9	30	30	0.005	102	6.8	0.0009
106	PCB IUPAC #170	19.34	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	99	9.2	0.002
107	灭蚁灵	19.4	272›237	30	20	272›235	30	20	0.05	109	2.1	0.003
108	PCB IUPAC #199	19.53	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	97	5.9	0.0009
109	5-甲基䓛	19.62	242›241	45	25	242›239	45	40	0.05	99	4.8	0.005
110	PCB IUPAC #203	19.64	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	95	9.9	0.001
111	PBDE #77 C-12	19.67	485.7›325.9	35	25	485.7›327.9	35	25	0.005	95	12.7	0.0003
112	PCB IUPAC #189	19.96	393.8›323.9	30	30	395.8›325.9	30	30	0.005	101	7.3	0.001
113	PCB IUPAC #208	20.29	463.7›393.8	30	35	463.7›391.8	30	35	0.005	106	3.8	0.0006
114	PCB IUPAC #195	20.32	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	100	3.9	0.0006
115	PBDE #100 C-12	20.74	563.6›403.8	35	30	563.6›405.8	35	30	0.005	109	17.0	0.003
116	PCB IUPAC #194	20.77	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	111	6.3	0.001
117	PCB IUPAC #205	20.9	427.8›357.8	30	30	427.8›355.8	30	30	0.005	96	5.2	0.0009
118	PBDE #119 C-12	20.94	563.6›403.8	35	30	563.6›405.8	35	30	0.005	101	5.6	0.0006
119	PBDE #99 C-12	21.33	563.6›403.8	35	30	563.6›405.8	35	30	0.05	107	2.9	0.004
120	苯并[b,j,k]荧蒽	21.34	252›252	30	15	252›250	30	30	0.15	98	8.1	0.01
121	7,12-二甲基苯并[a]蒽	21.38	256›241	45	25	256›239	45	40	0.05	100	3.8	0.007
122	PCB IUPAC #206	21.68	463.7›393.8	30	35	463.7›391.8	30	35	0.005	103	4.4	0.0006
123	苯并[e]芘	22.06	252›252	30	15	252›250	30	30	0.05	93	11.9	0.004
124	苯并[a]芘	22.2	252›252	30	15	252›250	30	30	0.05	93	12.9	0.005
125	PCB IUPAC #209	22.45	497.7›427.8	30	35	497.7›425.8	30	35	0.005	105	5.3	0.0009
126	苝	22.45	252›252	30	15	252›250	30	30	0.05	100	6.4	0.007
127	PBDE #85 C-12	22.51	563.6›403.8	35	30	563.6›405.8	35	30	0.005	100	5.0	0.0009
128	PBDE #154 C-12	23.16	643.5›483.7	35	25	643.5›481.7	35	25	0.01	101	6.4	0.002
129	3-甲基胆蒽	23.44	268›252	50	40	268›253	50	30	0.05	105	11.6	0.006
130	PBDE #153 C-12	24.1	643.5›483.7	35	25	643.5›481.7	35	25	0.01	102	8.0	0.002
131	PBDE #138 C-12	25.51	643.5›483.7	35	25	643.5›481.7	35	25	0.01	100	5.7	0.002
132	茚并[1,2,3-cd]芘	25.66	276›276	40	15	276›274	40	40	0.05	96	10.6	0.005
133	二苯并[a,h]蒽	25.79	278›278	40	15	278›276	40	30	0.05	94	3.2	0.005
134	苯并[g,h,i]苝	26.42	276›276	40	15	276›274	40	40	0.05	103	13.7	0.007
135	蒽嵌蒽	26.83	276›276	40	15	276›274	40	40	0.05	66	8.3	0.006
136	PBDE #183 C-12	27.25	721.4›561.6	35	35	721.4›563.6	35	35	0.01	108	8.7	0.003
137	二苯并[a,l]芘	30.14	302›302	70	15	302›300	70	40	0.05	91	5.4	0.008
138	六苯并苯	31.25	300›300	70	15	300›298	70	55	0.05	104	4.9	0.01
139	二苯并[a,e]芘	31.33	302›302	70	15	302›300	70	40	0.05	83	5.7	0.007
140	二苯并[a,i]芘	31.79	302›302	70	15	302›300	70	40	0.05	95	5.2	0.007
141	二苯并[a,h]芘	32.05	302›302	70	15	302›300	70	40	0.05	86	12.6	0.005

灵敏度和选择性

考虑到APGC采用软电离技术，因此相比于传统EI谱图可观察到具有更高丰度的分子离子。在方法开发阶段，考虑到与氯代和溴代化合物相关的电负性，所有分析物通过电荷转移(干燥的源条件)产生的分子离子比通过质子化产生的分子离子具有更高的灵敏度。

观察到许多POPs分析物的灵敏度高于传统GC-EI-MS方法所得到的灵敏度，如图1所示。用APGC进行分析时，此处测得的BDE #17和#28的信噪比(S/N)显著提高。这样可进一步减少基质负载，从而改善线性、色谱柱使用寿命和仪器稳定性，同时减少仪器维护。

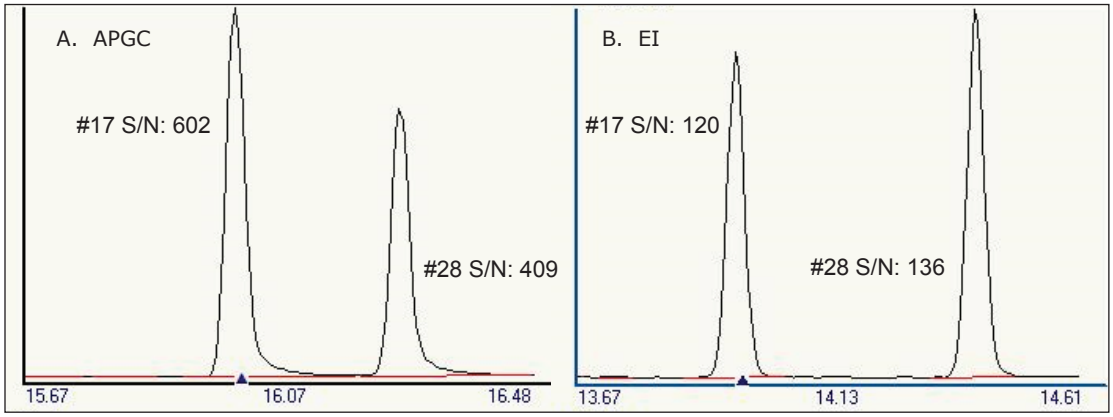

图1. A. APGC(上样量2 pg)与传统方法B. EI(上样量20 pg)相比，对猪肉提取物中的BDE #17和#28具有更高的灵敏度。

将中等浓度和高浓度重复样相结合(n=18)，对各种基质的方法回收率和重复性进行平均分析及更具代表性的统计分析。通过进一步的统计分析，验证方法对于低浓度分析物的稳定性。为此，在最低的加标浓度下(0.2 x LL，其中n=9)分别测定各种基质中所有分析物的方法回收率和重复性。猪肉基质的测定结果示于表3中。

检测限

对食品和环境样品中的POPs进行检测十分有挑战性，因为这些化合物普遍存在且需要达到越来越低的检测限才可满足复杂基质中的法规限值。然而，使用APGC-MS分析PBDEs、PCBs、PAHs和OCPs均可获得低于所需检测限的结果。

所有分析物的检测限汇总于表3中，其中猪肉提取物中的所有分析物均获得了<1 µg/kg的检测限。图2还展示了所获得的优异灵敏度，其中使用50 fg的上样量测定S/N比。将分析的各类POPs的一个例子与其基质空白进行对比，从而证明方法所具有的选择性。

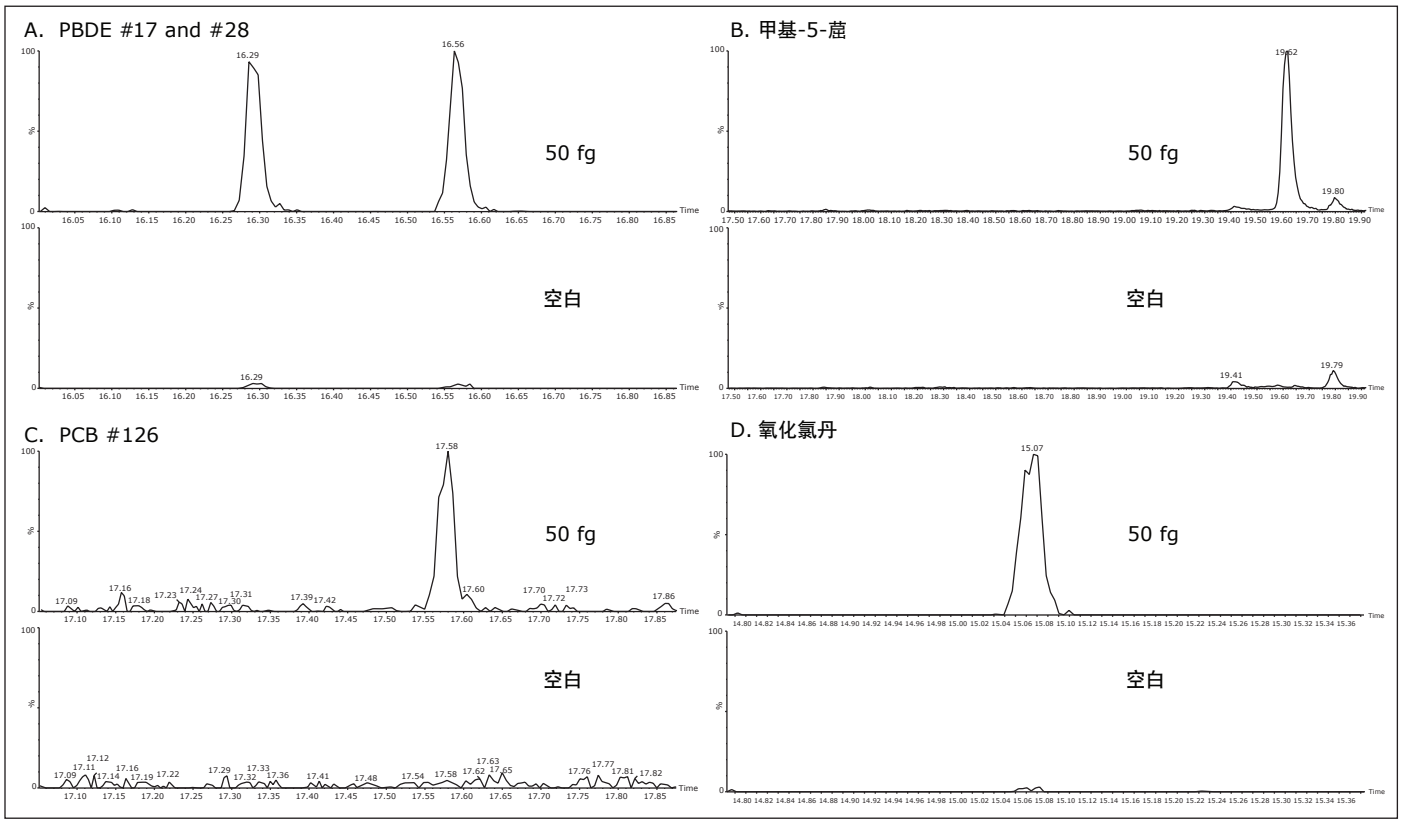

图2. 对于下列化合物，采用50 fg的上样量可获得优异的灵敏度和选择性：A. PBDE #17和#28；B.甲基-5-菌；C. PCB #126；和D.氧化氯丹，与提取的空白猪肉样品进行对比。

开发出的方法能够使在各种基质中加入的多类低浓度组分获得优异的重复性。这一结果通过表3所示的验证数据得到了充分的展示，其中猪肉基质中(n=9)加标浓度介于50~1000 ng/kg之间的所有分析物均获得了优异的回收率和方法重现性。

使用经优化的通用样品制备和净化方法，得到的猪肉基质中的回收率在65%~122%的范围内。所有分析物的相对标准偏差(RSD%)均<20%。这一结果达到了复杂基质多残留分析的可接受水平，表明在复杂基质中加入万亿分之一(ppt，等于$ng.kg^{-1}$)的PBDEs、PCBs、PAHs和OCPs时均可获得较低的方差。

线性

利用表1所示的内标物分析了所有分析物的线性。在令人满意的工作范围2~25 μg/kg内获得了良好的相关性(R^2>0.99)。该工作范围被认为是非常合适的，能够在适用的情况下准确地定量分析法规控制水平下的所有分析物。对于猪肉样品中的各类POPs，利用内标物获得的校准曲线的例子如图3所示。

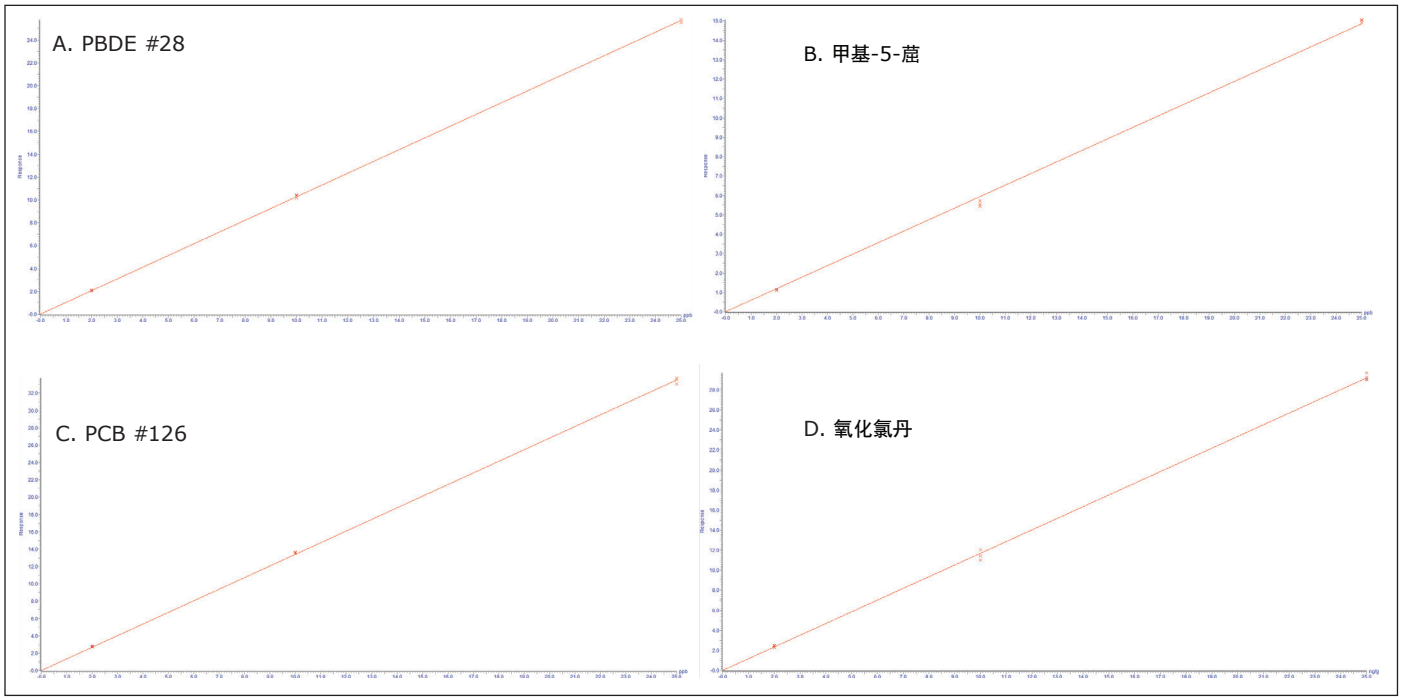

图3. 举例说明猪肉基质中以下四类POPs在2~25 μg/kg的浓度范围内均可获得优异的校准曲线相关性：A.多溴联苯醚；B.多环芳烃；C.多氯联苯；D.有机氯农药。

结论

耗时且昂贵的分析是食品与环境检测实验室面临的主要问题，其中优选多分析物方法以实现资源的高效利用。尽管稳定的Xevo TQ-S能够与UPLC结合使用，对适合LC分析的化合物进行高灵敏度分析，但本文表明Xevo TQ-S与大气压气相色谱联用能够分析多类POPs，并获得优异、稳定的灵敏度。

结果显示，对用于各种分析物的单一净化方法进行优化可实现令人满意的回收率，同时使用配备APGC的Xevo TQ-S能够用于定量分析低于法规限值的分析物。以猪肉为例，测得的回收率表现优异，介于66%~122%的范围内，并且对于所有141种POPs分析物，均获得了<20%的相对标准偏差。

这一经过验证且取得认证的方法被MAPAQ用于对大量的肉类、鱼类、牛奶和婴儿配方奶粉进行常规分析，以确保加拿大魁北克省的消费者安全。与传统的GC-EI-MS方法相比，配备APGC的Xevo TQ-S具有更高的灵敏度、更少的维护和日常清洗需求，还可进一步提高实验室效率。

致谢

MAPAQ对实验室技术人员Justine Legros和Anne-Marie Simard的高超技能和日常工作表示衷心的感谢，并感谢三位一年期实习学生的帮助：Pierre-Luc Cloutier (2011)、Renaud Lussier (2012)和Gabrielle Mercier (2013)。

参考文献

1. M van den Berg, L S Birnbaum, M Denison, M De Vito, W Farland, M Feeley, H Fiedler, H Hakansson, A Hanberg, L Haws, M Rose, S Safe, D Schrenk, C Tohyama, A Tritscher, J Tuomisto, M Tysklind, N Walker, R E Peterson. The 2005 World Health Organisation Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Tox. Sci.* 93 (2), 2006.
2. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals on Humans, *World Health Organisation/International Agency for Research on Cancer.* Volumes 1-42, 1979.
3. C Vanden Bilcke. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. *Eur Comm Environ Law.* 11, 2002.
4. Food and Drugs Act (RSC) 1985, c. F-27, available at: http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/acts/F-27/FullText.html. Last accessed 14 April 2014.
5. Guide pour la validation des méthodes d'essai physico-chimique et l'évaluation de l'incertitude de mesure, *Manuel suisse des données alimentaires.* 60C, 2004.
6. Guide pour la qualité en chimie analytique. *CITAC/EURACHEM.* 2002.
7. The fitness for purpose of analytical methods, A laboratory guide to method validation and related topics, *EURACHEM.* 1998.
8. Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse quantitative par rapport à une méthode de référence. *AFNOR V03B.* 1993.
9. Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations for organic chemicals. *AOAC/FAO/IAEA and IUPAC.* 1998.
10. Implementing Council Directive 96/23EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. *CONSLEG 2002D0657.* 2004.
11. G T Wernivont. Use of statistics to develop and evaluate analytical methods. *AOAC.* 1985.
12. A Fajgelj, A Ambrus. Principles and practices of method validation. *The Royal Society of Chemistry.* 2000, DOI:10.1039/9781847551757-00001
13. Guidelines for evaluating acceptable methods of analyses, Codex committee on methods of analyses and sampling, *CX/MAS/02/4.* 2002.
14. Document de travail sur les méthodes d'analyse pour les résidus de médicaments vétériniares dans les aliments. *CX/RVDF/19/6.* 2010.
15. Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée. *Organisation Internationale de Normalisation.* ISO 5725-2, 1994.

扫一扫，关注沃特世微信

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters, Xevo, UPLC, MassLynx和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。TargetLynx是沃特世公司的商标。其它所有商标均归各自的拥有者所有。

©2014年 沃特世公司 中国印刷 2014年8月 720005144ZH AG-PDF

沃特斯中国有限公司
沃特世科技(上海)有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 5999
成都：028 - 6578 4990
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com