

# SemiQuant: 新的GC/MS软件估算化合物浓度的方法

## 技术概述

### 前言

分析人员采用GC/MS测定样品中目标化合物时常常遇到“感兴趣”的非目标化合物。如果在被分析的样品中常常检测到这些非目标化合物，它们就会变得更为“感兴趣”，人们一般会设法对其进行鉴定并估算它们的浓度。可以采用质谱库检索对其进行初步鉴定，否则它们就成为真正的未知物。

分析人员可能面临一个化合物出现在他们的样品中和目标化合物定量列表中的情况，而化学家尚未找到这一化合物的标准品，或者目前还没有市售标准品。在同系物的分析中就有这样的例子，比如多环芳烃（PAHs；如烷基菲，等等），多溴联苯醚（PBDEs）或多溴联苯（PBBs），或过去的多氯联苯（PCBs）的分析。在这种情况下，可以通过质谱图特征、保留时间或诸如萃取和处理等其他化学方法对化合物进行初步鉴定，对于这些同系物，常常采用已有类似化合物的校准响应来对其浓度进行估算。比如，2-甲基菲的浓度可以采用1-甲基菲的响应来估算，其它六氯代PCBs的含量可以采用PCB 153的响应来估算。

另一种方法是，从安捷伦网站

(<http://www.chem.agilent.com>, Mass Spectrometry, Techniques, eMethods) 下载eMethods的安捷伦用户将发现SemiQuant（半定量）软件很适合做这样的近似定量。这些方法是保留时间锁定（RTL）到一个内标或被分析物。这一内标参比可以用来这些方法中的化合物进行含量估算。

这种方法有不少问题，所有化学家应对其有所了解。问题包括：

- 内在的问题是未鉴定化合物的响应很可能与参比化合物的响应不一致
- 响应曲线的特征（线性还是二次曲线）和范围（初步鉴定的化合物的响应可能超出了校准化合物的响应范围）不同
- 仪器老化，比如进样效率和色谱性能的问题
- 未知物和目标化合物的相对回收率或萃取效率不同

基于对这些问题的认识和用户的要求，安捷伦的GC/MS化学工作站软件（只用于G1701DA增强型）已经扩展了其功能，使得这些估算更为方便。这些功能成为SemiQuant（半定量），本文介绍其一般应用。



为了在任何分析中减少实验误差，SemiQuant化合物只能用在RTL方法中，以保证SemiQuant化合物的保留时间不变。对于SemiQuant化合物，对鉴定使用的保留时间不进行校正更新，也不用鉴定离子比率。

## 术语

术语“SemiQuant”指的是通过与在相同分析条件（即调谐、柱箱温度和进样温度程序、离子化模式，等等）下进样和表征的校准已知化合物比较来对未校准的化合物含量或浓度进行估算。前缀“semi”就是其本意，“部分”或“差不多”。

## SemiQuant软件菜单项

在数据分析视窗，Calibration菜单下出现了两个新的菜单项（图1）。另外，在定量数据表中，化合物可以确定为：Internal Standard（内标），time reference（时间参比）；Internal Standard（内标），not time reference（非时间参比）；Target compound（目标化合物）；现在多了一项SemiQuant compound（半定量化合物）（图2）。

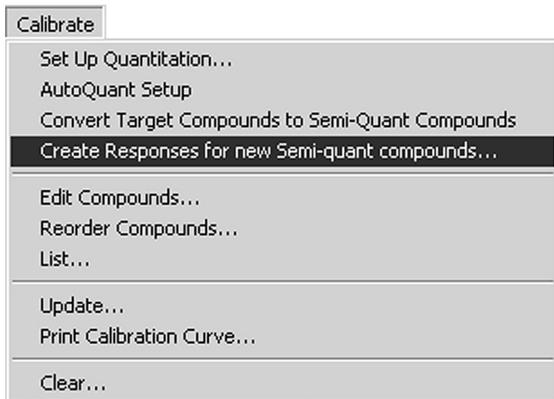


图1. SemiQuant数据分析菜单项

### 将目标化合物转换为半定量化合物

执行这个菜单项将调用的定量数据表中的所有已知目标化合物转为半定量化合物（图2）作为内标的化合物不进行转换。

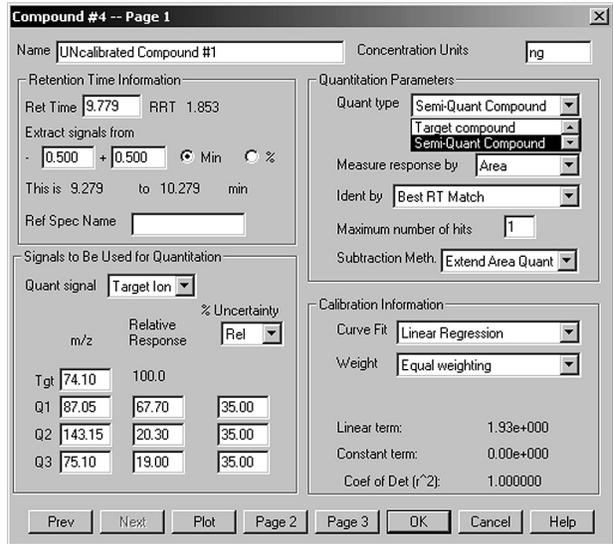


图2. 化合物定量数据表 – 编辑化合物（第1页）SemiQuant化合物类型

### 对新的SemiQuant化合物创建响应因子

执行这一菜单项将出现两个次级输入框（图3）。第二个输入框要求用户将SemiQuant化合物的相对响应因子设置为它们前面的内标的响应因子。用户可以选择乘积因子为0.1到10，它被应用于SemiQuant化合物前面的内标的响应因子，以便计算SemiQuant化合物的响应因子。换句话说，如果用户选择乘积因子为2.5，则响应表（第3页）生成的SemiQuant化合物的响应因子就是其前面内标物的响应因子乘以2.5。

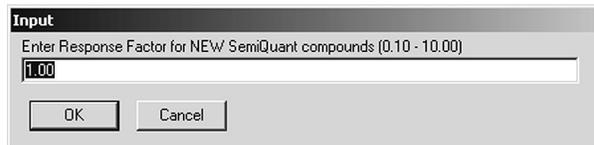
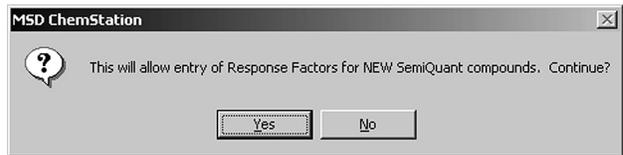


图3. SemiQuant响应因子输入框

## 在电子方法 (eMethods) 中的应用

比如, 若调用了电子方法 (eMethod), 并且用户只针对内标 (一般是RTL锁定化合物) 分析了样品并进行了校准, 那么, 其它化合物就可以认为是针对内标物的SemiQuant化合物。这些就可以转换为SemiQuant化合物, 且用户可按照上述方法针对该内标物的响应因子生成SemiQuant化合物的响应因子。

一旦调用了eMethod, 如果该eMethod不是作为SemiQuant方法创建的, 就可采用上文所述的Convert Target Compounds to SemiQuant Compounds (将目标化合物转换为SemiQuant化合物) 菜单项将方法转换成SemiQuant方法。

准备一个样品, 其中含有由方法和RTL锁定化合物设定的内标物, 浓度为定量表所设定的浓度。对此样品进行分析并重新锁定方法, 以实现预期的保留时间。再次分析这一样品以验证RTL锁定并更新校准。

## 在已有定量数据表中增加一个SemiQuant化合物的方法

遇到如前言所述情况的用户已有一个校准目标化合物的数据表, 且希望得到一个或多个未知化合物的SemiQuant估算含量, 用户就可以从生成SemiQuant化合物响应因子的两种方法中选择。一个方法是使用内标物的响应因子, 另一个方法是使用一个校准目标化合物的响应因子。

### 使用内标响应因子

如上所述, 使用方法中的内标生成响应因子。

方法步骤如下:

1. 用Calibrate\Setup Quantitation将化合物增加到定量数据表中。指定其为SemiQuant化合物。
2. 查看校准报告 (Calibrate>List\Calibration Report) 以确定新的SemiQuant化合物的估算响应因子。如果对相对于其内标物的化合物的响应因子一无所知, 选择响应因子为1.00应该是合适的。如果该化合物是同系物中的一个, 注意使用同一内标的该同系物中定量化合物的线性相关系数。

3. 采用上述Create Responses for new SemiQuant Compounds (为新的SemiQuant化合物创建响应因子) 菜单项为SemiQuant化合物输入相对响应因子。

### 使用所选择的已有校准化合物的响应因子

用户也可将他们标准样品中已有目标化合物之一的响应因子用于这些未知物。如前所述, 如果该未知化合物是同系物中的一员或者类似于同类化合物中的另一个化合物 (比如, 另一个有机氯农药或有机磷农药, 等等), 就可选择定量表中最相似的校准化合物的响应因子作为未校准化合物的响应因子。对于已知化合物可以用标样自动重复生成校准表, 且可应用于SemiQuant化合物的响应因子。

实现此应用的方法步骤如下:

1. 在数据分析方法的定量数据表中增加未校准化合物 (使用Calibrate\Setup Quantitation将此化合物添加到定量数据表中)。将此化合物显示为一个SemiQuant化合物 (图2), 在第1页添加该化合物的保留时间和认定该化合物的离子。
2. 打开第2页, 在Type (类型) 域中输入UN (代表未校准), 参见图4。在N4的域中输入您想用来作为响应因子参比的定量数据表中的化合物编号。选择一个您认为质谱特征和色谱性能相似的化合物作为SemiQuant参比。这可帮助将SemiQuant化合物就置于SemiQuant参比后面的表。
3. 以正常方法通过建立校准级别和增加标样来构建校准表。SemiQuant化合物将自动具备与您指定为SemiQuant参比的化合物相同的响应因子 (如化合物信息第3页所列) (举例见图5)。

这一方法对内标定量和外标定量均有效。对SemiQuant参比化合物 (一个目标化合物) 的内标校正同样应用于SemiQuant化合物。

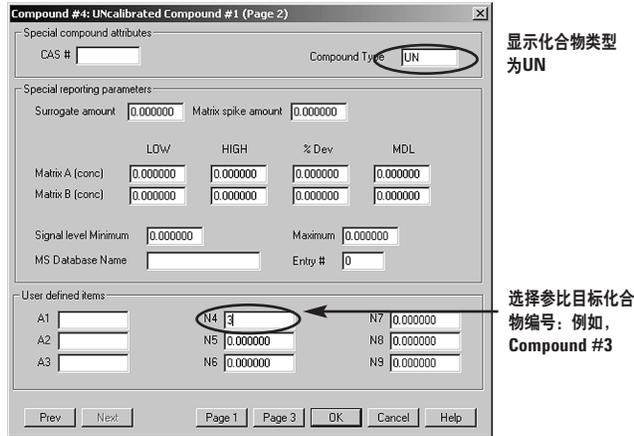


图4. 化合物定量数据库 – 编辑化合物 (第2页) 未校准化合物类型

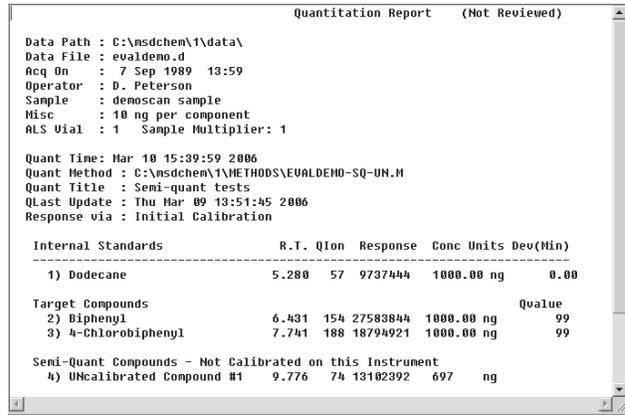


图6. 包含SemiQuant化合物的报告举例

在必须具备符合法规要求的结果、或者在需要做出关键业务和政策决定的情况下，应当通过分析已知浓度的SemiQuant化合物的可信标样来替代任何有关SemiQuant化合物的定量或半定量结果。SemiQuant化合物应当转变成正常的目标化合物。应当在任何有关校准级别上通过分析校准标样来校准方法，从而保证保留时间、响应因子、以及确认离子及其比率是正确的。最后，应当用定量方法重新分析样品，注意化合物的回收率和其它样品制备和处理中的问题。

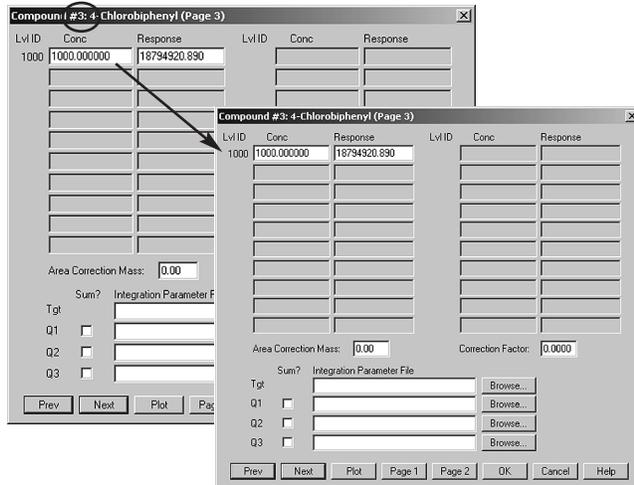


图5. 从已有目标化合物响应因子复制SemiQuant (未校准) 化合物响应因子的举例 (参看图4)

## 报告

图6所示为SemiQuant报告的一个简单举例。内标和目标化合物按照正常情况报告，但是在报告下面为SemiQuant化合物增加了一块区域。在按照正常情况定量计算报告含量的同时，对许多图报告了实际上并不重要的含量数据，因为这些数据可能在以后的计算中用到。

## 如需详细信息

有关我们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)。

安捷伦对使用本材料引起事故或有关损害概不负责。

本出版物的信息，说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技版权所有，2006

中国印刷  
2006年5月18日  
5989-4997CHCN