

文章编号: 0254-5357(2011)01-0116-05

EXCEL 在气相色谱-质谱检测中的应用

刘玉龙^{1,2}, 王苏明³, 刘 菲², 陈宏坤¹, 范俊欣¹

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院, 北京 100085; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 为了实现自动处理有机色谱分析数据, 以 Agilent 6890/5973N 气相色谱-质谱仪检测地下水中挥发性有机化合物和多环芳烃的数据源为基础, 编写了 EXCEL 应用程序, 按批进行数据自动汇总、定性确认和结果计算, 设置了对误确认数据的可逆恢复功能; 对实验室空白、野外空白、实验室空白加标、实验室平行样、样品基体加标和质控样品回收率等各项质量控制指标进行统计和评价, 并对分析方法长期性能的稳定性进行评价; 同时生成质量控制报告, 提供向数据库录入数据功能。

关键词: 气相色谱-质谱法; EXCEL 应用; 质量控制; 分析方法长期性能; 数据确认

中图分类号: O213.1; TP39; O657.71 **文献标识码:** B

Application of EXCEL in Gas Chromatography-Mass Spectrometric Analysis

LIU Yu-long^{1,2}, WANG Su-ming³, LIU Fei², CHEN Hong-kun¹, FAN Jun-xin¹

(1. Research Institute of Safety and Environmental Technology, China National Petroleum Corporation (CNPC), Beijing 100085, China; 2. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: An EXCEL program for data processing and quality evaluation in determination of volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) based on the Macros (VBA) was completed. The program provides the functions of source-data gathering from an Agilent 6890-5973N GC-MS, qualitative identification of compounds, calculation of results and reversibly dealing with incorrect confirmed data based on Q -value limits (as a measurement of qualifier ratio). The program also provides the functions of statistics and evaluation for various quality control indexes, such as laboratory reagent blanks, field reagent blanks, reproducibility deviations of laboratory duplicates, recovery of standard addition of the samples, recovery of quality control samples and long-term performance of the analytical method. It also provides functions of forming quality control reports and transferring the data to a database.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; EXCEL application; quality control; long-term performance of the analytical method; compound identification

收稿日期: 2009-09-13; 修订日期: 2010-01-18

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项资助——地下水源地城市饮用水安全保障共性技术与示范(2009ZX07424-002); 国土资源地质大调查项目资助——地下水污染测试技术研究(1212010634607)

作者简介: 刘玉龙(1971-), 男, 湖北钟祥人, 博士, 工程师, 主要研究方向有机污染物测试技术与地下水污染评价与控制。
E-mail: liuyulong98@yahoo.com.cn.

在全国地下水有机污染物调查测试中,气相色谱-质谱法(GC-MS)^[1-2]是检测地下水中挥发性和半挥发性有机污染物的主要方法。作者单位通过 4 年的建设与发展,在有机测试能力上得到很大提高;但在测试与质量管理过程中,还主要存在以下不足:有机污染物检测的时效性强、组分多、数据量庞大,检测结果的数据处理和统计仍主要依赖于人力,严重滞后于现代化分析仪器的测试进度,向客户提供检测报告的周期较长。

近年来,作者利用 EXCEL 的数据处理功能,辅以相应的程序,实现了仪器检测数据的读入和后续处理,并用于质量控制与管理^[3-4]。另外,虽然有实验室已建立了实验室信息管理系统(Laboratory Information Management System, LIMS)^[5-6],但对有机测试的管理还仅停留在对“数”的管理上,仅靠 LIMS 还不能满足原始记录复现的要求^[7]。本文结合 GC-MS 分析原始数据的特点,利用 Agilent 质谱工作站的报告输出功能,依据地下水有机污染物测试质量管理规范^[8]的要求,以与 LIMS 衔接和复现记录为基础,编制了相应的 EXCEL 应用程序,通过访问仪器输出的数据源,按照批次汇总数据、定性确认,并对其进行计算和质量评价,输出为检测结果和批内质量控制报告,提供了检验结果向数据库输入功能,以便发出检验报告。通过局域网在线校对、审核数据,实现了从数据采集到检测报告的无纸流转,拓展了“绿色”实验室的发展空间。

1 VB 应用程序设计

1.1 仪器配置

Agilent 6890/5973 N 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司),配置 D.03.00 增强型工作站,安装微软 EXCEL 应用软件。

1.2 数据源

Agilent 质谱化学工作站的数据分析功能强大,可将定量结果(定制)输出为文本文件、HTML 文件和 EXCEL 文件等,并存放在当前数据文件(夹)。图 1 是工作站默认输出的 EXCEL 文件格式的定量结果,通过访问该类文件进行仪器测量数据汇总。

1.3 程序基本流程和功能

程序设计和实验室日常分析测试与管理过程相一致,按照单批次上机测试流程进行检测结果计算、批内质量控制评价和方法性能长期评价。程序功能设计满足原始数据的可追溯原则,对原始数据确认的合理修改均有标记,并设置已修改数据的恢复功能,有利于结

果审核。程序基本流程框图如图 2 所示,包含 5 个基本功能模块(其中“检测报告”模块不属于本文的内容)。

| Comp # | Compound | RT (min) | Area | Amount | Units | Q-value |
|--------|--------------|----------|---------|---------|-------|---------|
| 2 | vinyl chlori | 6.111 | 2660810 | 4.97427 | | 100 |
| 3 | 1,1-dichlor | 9.313 | 3883428 | 4.9567 | | 99 |
| 4 | methylene | 9.599 | 3994109 | 4.86072 | | 99 |
| 5 | trans-1,2-d | 10.897 | 3952225 | 4.91328 | | 99 |

图 1 输出的源数据
Fig. 1 Output interface of data sources

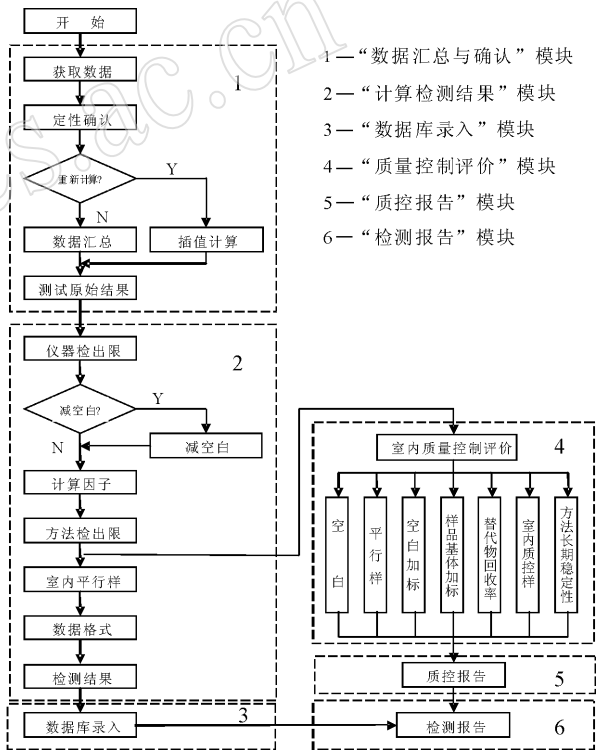


图 2 程序基本流程图
Fig. 2 Flow chart of the program

1.3.1 “数据汇总与确认”模块

该模块包括 6 个子程序,如图 2 的模块 1。(1) 获取数据:访问从工作站中输出的 EXCEL 数据源文件。设置数据手动或自动导入方式,自动导入可一次自动读入全部原始数据。对已访问的源文件重

命名和以只读打开方式加密保护,以防止方法更改重新计算而覆盖原文件;并对写入数据的工作表设置保护,防止误操作更改数据。

(2) 定性确认:包括 3 个子程序,分别指定到 3 个按钮(见图 3 的 Q - Match、Q - UndoAll 和 Q - UndoOne)。

| | A | B | C | D | E | F | G |
|----|--------|-----------------------|----------|-----------|-----------|------------|---------|
| 1 | Dat | GetData | Q-Match | Q-UndoAll | Q-UndoOne | 匹配度阈值设定为50 | |
| 5 | Comp # | Compound Name | RT (min) | Area | Amount | Units | Q-value |
| 88 | 23 | toluene | 19.44 | 23712 | 0.0161314 | | 86 |
| 89 | 24 | 1,3-dichloropropane | 19.453 | 92358 | 0.134872 | | 1 |
| 90 | 25 | dibromochloromethane | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| 94 | 29 | chlorobenzene | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| 95 | 30 | ethylbenzene | 22.874 | 10644 | 0.385628 | | 41 |
| 96 | 31 | methylcyclopentadiene | 0 | 0 | 0 | | 0 |

图 3 数据汇总与确认

Fig. 3 Data gathering and compound identification

定性确认在相当大程度上依赖于检测人员的经验,是有机分析区别无机分析的主要特点之一,也是制约程序化处理数据的瓶颈,程序设计期望在此方面有所突破。

Q - Match:根据经验动态设置匹配度阈值,对低于该值的结果不予确认。一般对全离子扫描的匹配度要求 >85 ;对选择离子扫描的匹配度要求 >50 。程序运行后将确认为“假”的数据转换为文本类型(在后续计算中文本类数据会自动归零),并以警告颜色(红色)填充单元格来标记低于该匹配度且结果大于仪器检出限的数据,供检测人员再确认取舍。

Q - UndoAll:撤销当前阈值设定引起的数据修改,以重新设置阈值。

Q - UndoOne:将确认为“假”的数据对照谱图后恢复,并以蓝色填充单元格来标记所做的修改。操作一次只能恢复一个数据。

另外,依次运行 Q - UndoAll \rightarrow Q - Match(输入任意阈值) \rightarrow Q - UndoAll,可将所有修改(包括标记)恢复到初始状态。

(3) 插值计算:采用双区间一元二次拉格朗日插值算法^[3]重新计算测量结果。

(4) 数据汇总:按列字段名依次为“文件名”、“分析编号”、“稀释倍数”和各检测组分的格式汇总源数据。

1.3.2 “计算检测结果”模块

该模块功能如图 2 的模块 2。以模块 1 的输出结

果为源,顺序执行各个子程序,得到检测结果。包含以下 6 个子程序。

(1) 仪器检出限:将测量数据小于仪器检测限的数据归零。

(2) 减空白:自动定位实验室空白,由检测人员确定是否减空白,并记录减空白的数据文件名和数值。对多个实验室空白,可设定减任意个空白的平均值。

(3) 计算因子:样品测量数据乘以相应的计算因子得到检测结果。

(4) 方法检出限:将检测结果小于方法检出限的表示为小于方法检出限(如“ <0.50 ”)。

(5) 室内平行样:将重复样的检测结果取平均值作为检测结果。

(6) 数据格式:根据检测结果的范围设置数据的有效位数,并输出为最终的检测结果。

1.3.3 “数据库录入”模块

该模块包含 1 个子程序,将审核合格的检测结果自动录入指定的数据库中,供输出检测报告;记录未能写入的样品号和检测项目,供审核。

1.3.4 “质量控制评价”模块

该模块统计各项质量数据,并与室内质量控制标准比较进行评价,报告不合格项。包含以下 7 个子程序。

(1) 空白:统计实验室空白和野外空白。

(2) 平行样:分别统计室内双样和野外双样的重复性偏差并评价。

(3) 空白加标:计算室内空白加标和野外空白加标的回收率并评价。

(4) 样品基体加标:扣除样品测量值后,计算回收率并评价。

(5) 替代物回收率。

(6) 室内质控样:统计与评价质控样的单次回收率,确定方法是否受控。

(7) 方法长期稳定性:将质控样结果添加到质量控制图并进行方法的长期稳定性评价。着重于发现当前测量表明方法受控,但长期评价显示方法在统计学上失控以及三分之二规则表明方法失控的情况^[9]。

1.3.5 “质控报告”模块

该模块包含 1 个子程序,根据各项质量控制指标的统计结果,按照规定格式汇总生成该批测试的质量控制报告,并添加到检测报告文件中。

1.4 结果输出

编制的 EXCEL 应用程序文件包含 18 个工作表

(图3显示了部分表标签),分别按指定格式存储调用不同程序的数据。

工作表“Data”:存储从多个数据源获取的原始检测数据,包括数据文件名、样品名称(对应为样品的实验室分析编号)、定量化合物名称、保留时间、峰面积(或峰高)、定量结果、匹配度等信息。

工作表“Con”:存储仪器测量结果(汇总于工作表“Data”)。

工作表“Response”:采用插值计算时,存储峰面积或峰高(汇总于工作表“Data”)。

工作表“ReCon”:存储插值算法重新计算的仪器测量结果(根据工作表“Response”的数据计算)。

工作表“MidRes”:存储中间运算结果,并作为质控报告的数据源。

工作表“Result”:存储样品的最终检测结果,并作为向数据库录入检测结果的数据源。

工作表“MDL”:存储化合物仪器检出限和方法检出限的信息。

工作表“Multi”:存储各个样品的计算因子(k_f)和用于计算 k_f 的原始数据。

工作表 QC - LRBs、QC - FRBs、QC - LFBs、QC - LDs、QC - LFMs、QC - FDs、QC - FFBs 和 QC - Surr 分别用于实验室空白、野外(现场)空白、实验室空白加标、实验室平行样、样品基体加标、野外(现场)平行样、野外(现场)空白加标和替代物回收率的数据汇总与评价,对每一不合格项填充红色予以标示。

工作表“QC - QCSs”:汇总该批室内质量控制样品的数据并形成评价。同时更新质量控制图(另外编制的 EXCEL 文件)的数据,报告方法的长期稳定性评价结果。

工作表“QcRep”:输出质控报告,并提供向检测报告合并质控报告功能。

2 文件的初始化和应用

2.1 获取文件副本

程序功能通过单击不同页面的命令按钮控件和调用不同宏来实现。除了工作表“MDL”需预先按格式存储各种组分的仪器检出限或方法检出限信息外,其他工作表无数据,内容均由程序运行后自动生成。可在工作表“MDL”中输入相应数据后保存为模板文件,方便检测人员获取文件副本。

2.2 输入计算因子

程序第一次使用前,需在工作表“Multi”输入已计

算好的检测样品的计算因子(k_f)。 k_f 的计算方法见文献[4]。

如果不输入 k_f ,则默认 k_f 的数值为 1。

2.3 导入数据

在仪器工作站上将所有数据输出为 EXCEL 文件后,调用“获取数据(GetData)”子程序,选择数据导入方式获取原始数据(图4)。手动导入按照 Windows 操作系统打开文件方式逐一访问、汇总源数据(图5);自动导入则在按照打开文件方式指定任一数据文件的路径后,自动访问、汇总所有同类源数据(即与指定数据路径的上两级父文件夹完全一致的源数据),并在该路径下生成导入日志文件,供核查是否遗漏未定量数据。

之后根据图2的流程调用不同的程序,完成数据处理和质量评价。

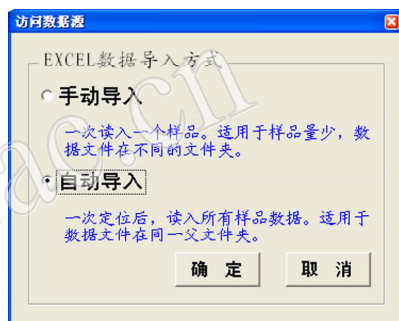


图4 导入数据方式

Fig. 4 Gathering data modes

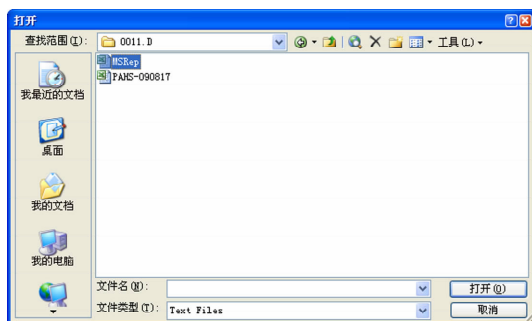


图5 访问源数据

Fig. 5 Visiting source files

3 结语

本文建立的程序功能能够满足检测人员和质量管理人员的需要。在2007—2009年的中国地质调查局地下水有机污染物样品测试中,将该软件应用于GC-MS检测挥发性有机化合物和多环芳烃的数据处理和

质量统计,准确、快捷,结果可靠。

虽然程序设计考虑了对物质的定性确认,并以尽量减少检测人员的干预为目标,但谱图的解译更多地依赖于检测人员的经验,这是数据处理程序所无法完备的,也是今后工作需重点突破的方向。

4 参考文献

- [1] US EPA Method 8260b, Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. 1996.
- [2] US EPA Method 8270d, Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. 2007.
- [3] 刘玉龙,刘宏清,陈萍,张家祥,张治军,廖复东. 仪器分析数据处理接口程序[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 291-293.
- [4] 刘玉龙,缪德仁,王苏明. 气相色谱分析数据处理接口程序[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 467-469.
- [5] 张培新,周康民,高孝礼,胡英泉,王冰. 国土资源部南京矿产资源监督检测中心实验室信息管理系统[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 32-36.
- [6] 王向明,伏晴艳,刘红,谢争. 环境监测实验室信息管理系统建设——以上海市环境监测中心为例[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 4-8.
- [7] 国家质量技术监督局认证与实验室评审管理司. 计量认证/审查认可(验收)评审准则宣贯指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2001: 99.
- [8] DD 2007—XX. 4, 有机组分分析; 地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求[S].
- [9] Hovind H, Magnusson B, Krysell M, Lund U, Mäkinen I. Internal quality control-handbook for chemical laboratories [Z].

中国地质科学院 2010 年度十大科技进展

2011年1月10—11日,中国地质科学院在北京组织召开了2010年度科技成果汇报交流暨十大科技进展评选会。来自国土资源部、教育部、中国科学院、国家自然科学基金委员会、中国地震局、中国石油化工集团公司等部门46位院士、专家组成的评选委员会,经过认真、严谨的评审和投票,评选出中国地质科学院2010年度十大科技进展。

❖ 重新厘定月球雨海纪时代——Apollo月岩和月球陨石样品中锆石、磷灰石和陨磷钙钠石的离子探针测年研究

项目主要完成团队:地质研究所北京离子探针中心刘敦一研究员。

❖ 首次在隐伏金属矿上方发现纳米金属微粒——深穿透地球化学的微观证据

项目主要完成团队:地球物理地球化学勘查研究所王学求研究员团队。

❖ 硅质海绵骨针矿化机制及仿生研究

项目主要完成团队:国家地质实验测试中心王晓红研究员。

❖ 中国成矿体系综合研究取得实质性重大进展

项目主要完成团队:矿产资源研究所陈毓川院士与王登红研究员。

❖ 长江中下游成矿带及典型矿集区深部结构探测实验进展喜人

项目主要完成团队:矿产资源研究所吕庆田研究员。

❖ 大陆板内成矿理论研究新进展

项目主要完成团队:矿产资源研究所毛景文研究员。

❖ 华北地块北缘造山带重大地质事件与成矿背景研究

项目主要完成团队:地质力学研究所赵越研究员。

❖ 金顶超大型铅锌矿床建立新模式——构造-岩相填图新成果

项目主要完成团队:地质研究所侯增谦研究员。

❖ 深地震反射剖面揭示青藏高原东北缘岩石圈缩短变形重要证据

项目主要完成团队:地质研究所高锐研究员。

❖ 中国辽宁热河生物群中首次发现含胚胎的离龙类化石

项目主要完成团队:地质研究所季强研究员。

中国地质科学院2010年十大进展是从1086项执行项目中,经过各所筛选、推荐的32个优秀项目中评选产生,代表了中国地质科学院的研究水平。

十大进展中基础研究体现了前沿性和前瞻性,月岩锆石定年改写了月球雨海纪的年代,是我国学者对月球地质研究作出的重要贡献;海绵骨针仿生研究,在生物矿物医学材料研究取得重大进展,展示了广阔的应用前景,是一项基础研究引领未来的典型实例。在矿产资源领域,成矿理论指导全国资源潜力评价,立体探测技术支撑深部勘查,代表了应用研究的方向,提升了区域地质、成矿规律和区域地质环境的研究水准;引入反射地震等新技术、新方法开展深部探测,揭示了地壳和矿集区精细结构,为地质科学发现和创新、为深部资源勘查和突破提供了科技支撑。