

HS-20 NX (捕集阱型) 顶空自动进样器
 GCMS-QP2020 NX 单四极杆气相色谱质谱联用仪

按照美国环保署 8260D 方法标准使用捕集阱 - 顶空 -GCMS 分析水中的挥发性有机化合物 (VOCs)

Elvi Horiyanto, Elgin Ting, Chua Chun Kiang, Cynthia Lahey
 Shimadzu Asia Pacific, Singapore

特点描述

- ◆ 按照美国环保署 8260D 方法标准, 使用捕集阱 - 顶空 -GCMS 作为吹扫捕集 -GCMS 的替代技术, 用于分析水基质中的 VOCs。
- ◆ 能够以低至 0.5 ng/mL 的极低定量限分析挥发性有机化合物 (VOCs)。

■ 引言

根据美国环境保护署 (US EPA) 的定义, 挥发性有机化合物 (VOCs) 是指具有高蒸气压、容易挥发成气体的化合物。不当的废物倾倒或工业渗滤液会污染地下水。受污染的水使人们在日常生活中接触到 VOCs。每种 VOC 因其各自的成分不同, 所带来的接触风险也不同。为了保护人类健康和环境, 美国环保署制定了 8260D 方法¹⁾, 以使用单四极杆 GCMS 识别和定量水中的 VOCs。

吹扫捕集是该应用中常用的采样技术。然而, 在本研究中, 采用岛津的捕集阱 - 顶空系统作为一种替代采样技术, 并根据美国环保署 8260D 标准进行了评估。从顶空采集的 VOCs 在注入 GC 之前会在捕集阱中浓缩, 从而在分析中提供高灵敏度。顶空系统 HS-20 NX (捕集阱型) 还具有加热且惰性的样品管线以及短传输管线, 可抑制分析物的吸附。在这篇应用报告中, HS-20 NX (捕集阱型) 与岛津 GCMS-QP2020 NX 联用 (图 1), 以实现水中 VOCs 分析的高灵敏度。



图 1 HS-20 NX (捕集阱型) 与 GCMS-QP2020 NX 联用

■ 实验

仪器和分析条件

本实验采用了顶空自动进样器系统 HS-20 NX (捕集阱型) (日本岛津制作所) 和单四极杆 GCMS 系统 GCMS-QP2020 NX (日本岛津制作所)。动态顶空和 GC-MS/MS 方法的系统及分析条件详情见表 1。数据使用 LabSolutions™ GCMS 软件采集, 而数据处理则在配备了环境选项增强功能的 LabSolutions Insight™ 软件中进行, 该环境选项可根据美国环保署方法实施质量控制程序。

表 1. 分析条件

仪器	
GCMS 系统	GCMS-QP2020 NX
自动进样器	HS-20 NX (捕集阱型)
色谱柱	SH-I-624Sil MS* (30 m × 0.25 mm × 1.40 μm)
顶空参数	
HS 模式	捕集阱
HS 炉温	60°C
样品线温度	150°C
传输线温度	150°C
加压气体压力	57.0 kPa
平衡时间	30.0 min
导入时间	0.30 min
进样时间	20.0 min
捕集阱冷却温度	-10°C
捕集阱解吸温度	250°C
多次进样次数	10
气相色谱仪参数	
进样模式	分流模式 (分流比: 5.0)
载气	氦气
载气控制模式	线速度 (36.2 cm/s) 35°C (5 min) → 以 11°C/min 升温至 60°C → 以 20°C/min 升温至 220°C (5 min)
质谱仪参数	
离子源温度	230°C
接口温度	220°C
采集模式	SIM

*P/N: 221-75962-30

用于质谱调谐的 4- 溴氟苯 (BFB) 标准品的制备

纯度为 99.5% 的 BFB 标准品 (P/N N-10809) 购自 Chem Service, Inc.。用甲醇制备了浓度为 1 ppm 的 BFB 工作标准品。在 100 mL 容量瓶用超纯水稀释上述工作标准品, 制备出浓度为 50 ppb 的 BFB 溶液。将 1 mL 最终的 BFB 溶液转移至顶空瓶中进行分析。

按照这篇应用报告进行 BFB 调谐: 《用于挥发性有机化合物分析的 BFB 调谐指南》, 应用报告 SSI-GCMS-1405。²⁾

VOCs 校准标准品的制备

含有 76 种 VOCs 的 8260 MegaMix® 校准混合液 (#30 475)、8260 内标混合液 (#30074) 以及 4 种内标物 (IS) 均购自 Restek Corporation。本研究从 76 种 VOCs 中选取了 65 种作为目标 VOCs。首先, 在校准储备液的制备过程中, 为了尽量减少 VOCs 的损失, 在低温环境下使用配备有 Mininert® 阀门系统的样品瓶进行操作。使用 eVol® 注射器, 用预冷的甲醇将 MegaMix 稀释至最终浓度分别为 1、2、4、10、20 和 40 ng/mL, 内标物的浓度为 10 ng/mL, 以确保准确性。

随后，在 100 mL 容量瓶中用超纯水稀释校准储备液，从而制备用于顶空进样的初始校准 (ICAL) 溶液。所制备的 ICAL 浓度为 0.5、1、2、5、10 和 20 ng/mL，内标物浓度为 5 ng/mL。将 1 mL 制备好的 ICAL 溶液转移至顶空瓶中进行分析。这些步骤均在低温环境下进行。

初始校准验证 (ICV) 溶液的制备使用的是来自同一生产商但与 ICAL 溶液不同批次的标准品，其浓度与 ICAL 溶液的中间浓度水平 (5 ng/mL) 相同。连续校准验证 (CCV) 标准品的制备使用的标准品与 ICAL 溶液相同，浓度也与 ICAL 溶液的中间浓度水平 (5 ng/mL) 一致。

未知样品的制备

本研究对两种未知样品进行了分析，具体情况见表 2。

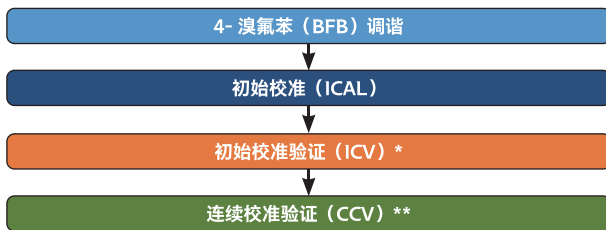
表 2. 本研究中分析的样品

序号	样品	样品名称	描述
1	自来水	TW	新鲜自来水
2	冷藏自来水	CTW	放置在用于储存 GC 化学标准品的冰箱中过夜的自来水

将 1 mL 这些未知样品转移至顶空瓶中进行分析。

结果与讨论

根据美国环保署 8260D 方法，在分析未知样品之前执行了质量控制程序。以下是所执行的质量控制程序清单。



* 每次 ICAL 之后且在分析未知样品之前进行

** 每 12 小时进行一次

仪器性能检查——BFB 调谐

除了标准的仪器自动调谐之外，美国环保署还要求使用一种 VOC 调谐化合物 BFB 进行另一次调谐，此次调谐需满足美国环境保护署 8260D 方法中所述的一系列建议标准³⁾ (表 3)。在本实验中得到的 BFB 调谐结果在所有标准方面均为“通过” (表 3)，这表明该仪器满足了所有建议标准。

表 3. BFB 调谐的建议标准及结果

m/z / m/z	相对丰度	获得的 BFB 调谐结果	标准检查
95 / 174	50–200 %	139.8	通过
96 / 95	5–9 %	6.4	通过
173 / 174	<2%	0.9	通过
174 / 95	50–200 %	71.5	通过
175 / 174	5–9 %	6.7	通过
176 / 174	95–105 %	97.7	通过
177 / 176	5–10 %	6.1	通过

目标 VOCs 色谱图

含有 4 种内标物 (IS) 的 8260 MegaMix 校准混合液高浓度混合物的扫描总离子色谱图 (TIC) 如图 2 所示。所有目标 VOCs 和内标物均已被检测和鉴定出来。

方法空白

方法空白是通过将 1 mL 空白超纯水转移至顶空瓶中制备而成的，在 ICAL 采集前后分别对其进行分析，以确保环境带来的污染以及系统中的残留可忽略不计。在方法空白中未检测到明显的峰。

ICAL、ICV 和 CCV

ICAL、ICV 和 CCV 的建议标准以及实验结果见表 4。使用二次回归校准模型构建了 6 点 ICAL 校准曲线。部分目标 VOCs 的校准曲线如图 3 所示。

ICAL 4，即每个 ICAL 的中间点，浓度为 5 ng/mL，被用作分析过程中保留时间、离子比和内标物响应检查的参考。

使用配备了环境选项的 LabSolutions Insight 软件处理标准样品的分析结果显示：

- 65 种目标 VOCs 中有 64 种通过了 ICAL 标准 (98%)
- 65 种目标 VOCs 中有 61 种通过了 ICV 标准 (94%)
- 65 种目标 VOCs 中有 59 种通过了 CCV 标准 (89%)

总体而言，65 种目标 VOCs 中有 58 种通过了所有的 ICAL、ICV 和 CCV 标准。需要进一步研究以查明部分目标 VOCs 未通过建议标准的原因。不过，美国环保署 8260D 方法仅要求在分析样品前，超过 90% 的目标分析物满足 ICAL 标准，超过 80% 的目标分析物满足 CCV 标准，这一结果使我们能够使用 ICAL 校准曲线对未知样品进行定量分析。

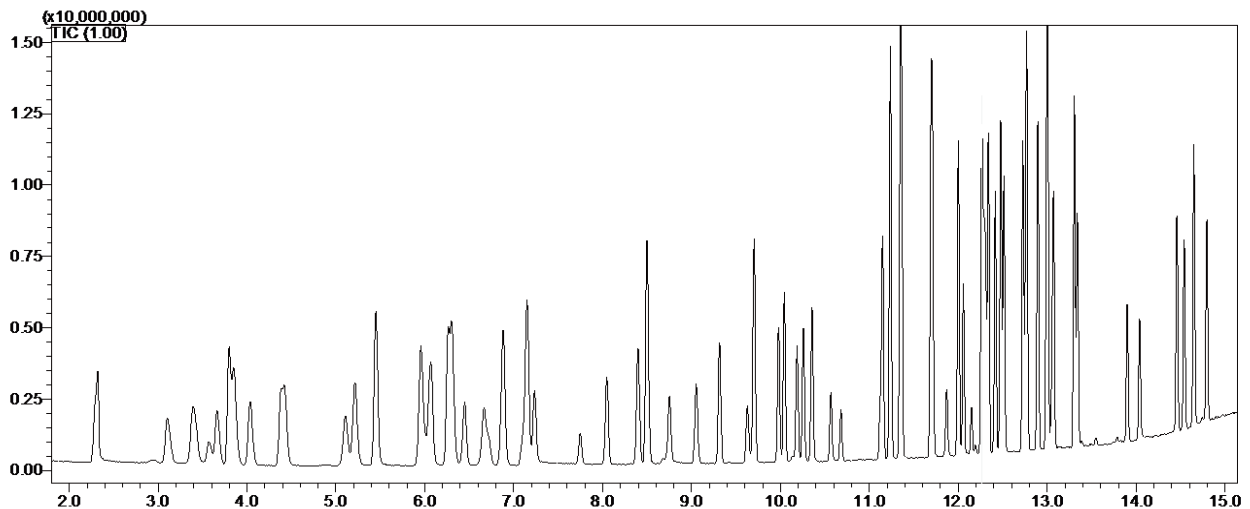


图 2. 8260 MegaMix 校准混合液 (76 种成分) 与 8260 内标混合液 (4 种成分) 的高浓度混合物的总离子色谱图。

表 4. 目标 VOCs 的 ICAL 中的 R 和 R² 值、ICV 回收率、CCV 准确度、LLOQ 处的信噪比以及在 5 和 10 ng/mL 浓度下计算得出的 MDL

编号	标准	ICAL		ICV	CCV	LLOQ	计算得出的 MDL (ng/mL)	
		R	R ²	准确度 (%)	准确度 (%)	0.5 ng/mL 时的 信噪比	0.5 ng/mL 时	1.0 ng/mL 时
		> 0.995	> 0.99	70 - 130 %	80 - 120 %	> 10	无	无
1	乙醚	0.99992	0.99984	115	99	13.7	0.07	0.55
2	1,1- 二氯乙烯	0.99990	0.99980	110	100	56.6	0.05	0.45
3	CFC-113	0.99912	0.99825	136	101	14.2	0.11	0.54
4	碘甲烷	0.99997	0.99995	112	97	73.1	0.04	0.45
5	二硫化碳	0.99990	0.99979	103	94	83.0	0.06	0.46
6	氯丙烯	0.99997	0.99994	104	93	15.9	0.08	0.41
7	二氯甲烷	0.99999	0.99997	118	103	39.7	0.10	0.77
8	2- 丙烯腈	0.99970	0.99940	121	102	12.2	0.18	0.65
9	反式 -1,2- 二氯乙烯	0.99998	0.99995	106	98	64.3	0.06	0.48
10	1,1- 二氯乙烷	0.99998	0.99997	111	97	84.6	0.07	0.62
11	氯丁二烯	0.99995	0.99989	128	104	25.8	0.12	0.74
12	2,2- 二氯丙烷	0.99994	0.99989	192	174	13.6	0.80	1.26
13	顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.99998	0.99996	239	235	22.7	1.14	2.13
14	溴氯甲烷	0.98998	0.98005	96	92	29.2	0.42	0.69
15	三氯甲烷	0.99997	0.99994	109	103	79.6	0.81	0.92
16	1,1,1- 三氯乙烷	0.99995	0.99991	107	107	20.3	0.38	0.57
17	四氯化碳	0.99998	0.99995	117	113	29.1	0.15	0.50
18	1,1- 二氯丙烯	0.99999	0.99998	104	101	37.5	0.04	0.40
19	苯	0.99997	0.99993	105	102	207.6	0.03	0.04
20	1,2- 二氯乙烷	0.99993	0.99986	113	105	60.5	0.04	0.07
21	三氯乙烯	0.99998	0.99996	107	118	133.5	0.05	0.11
22	1,2- 二氯丙烷	1.00000	0.99999	109	103	29.2	0.04	0.04
23	二溴甲烷	0.99996	0.99993	108	104	70.7	0.07	0.25
24	甲基丙烯酸甲酯	0.99992	0.99983	93	100	31.9	0.07	0.13
25	溴二氯甲烷	0.99999	0.99999	111	107	53.2	0.08	0.29
26	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0.99998	0.99997	112	98	43.0	0.06	0.24
27	甲苯	0.99996	0.99993	105	103	248.5	0.10	0.24
28	反式 -1,3- 二氯丙烯	0.99998	0.99995	109	92	35.0	0.04	0.18
29	甲基丙烯酸乙酯	0.99997	0.99994	156	103	42.8	0.08	0.22
30	1,1,2- 三氯乙烷	0.99999	0.99998	114	103	20.7	0.06	0.29
31	四氯乙烯	0.99996	0.99993	111	118	209.8	0.07	0.06
32	1,3- 二氯丙烷	0.99998	0.99996	109	104	12.4	0.06	0.25
33	二溴一氯甲烷	0.99999	0.99997	117	112	81.1	0.05	0.23
34	1,2- 二溴乙烷	0.99997	0.99993	110	103	133.6	0.06	0.22
35	氯苯	0.99999	0.99998	105	102	156.6	0.01	0.02
36	1,1,1,2- 四氯乙烷	0.99999	0.99998	110	110	46.7	0.04	0.15
37	乙苯	0.99997	0.99994	100	102	156.7	0.02	0.05
38	间、对二甲苯	0.99998	0.99996	100	101	221.5	0.02	0.09
39	邻二甲苯	1.00000	1.00000	100	103	179.1	0.02	0.06
40	苯乙烯	1.00000	1.00000	104	99	397.9	0.02	0.08
41	三溴甲烷	0.99998	0.99996	116	111	43.1	0.06	0.17
42	异丙苯	0.99990	0.99980	97	105	237.3	0.30	0.74
43	顺式 -1,4- 二氯 -2- 丁烯	0.99999	0.99997	126	80	26.0	0.45	0.47
44	1,1,2,2- 四氯乙烷	0.99999	0.99998	113	80	43.9	0.19	0.65
45	溴苯	0.99996	0.99992	106	104	167.3	0.10	0.32
46	反式 -1,4- 二氯 -2- 丁烯	0.99997	0.99993	110	72	25.5	0.21	0.46
47	1,2,3- 三氯丙烷	0.99999	0.99997	111	104	16.5	0.20	0.86
48	丙苯	0.99990	0.99980	104	105	261.1	0.03	0.14
49	氯甲苯	0.99991	0.99981	105	105	156.9	0.05	0.25
50	1,3,5- 三甲基苯	0.99988	0.99977	103	105	86.8	0.02	0.15
51	1- 氯 -4- 甲基苯	0.99994	0.99988	104	102	167.6	0.14	0.25
52	叔丁基苯	0.99998	0.99997	127	105	75.1	0.04	0.23
53	五氯乙烷	0.99948	0.99895	99	16	23.2	0.32	0.21
54	1,2,4- 三甲基苯	0.99995	0.99990	104	102	39.8	0.69	1.24
55	仲丁基苯	0.99993	0.99987	105	106	29.9	0.02	0.14
56	1,3- 二氯苯	0.99997	0.99995	107	102	386.8	0.02	0.07
57	4- 异丙基甲苯	0.99992	0.99985	102	104	94.2	0.08	0.20
58	1,4- 二氯苯	0.99997	0.99995	105	102	400.1	0.01	0.02
59	正丁基苯	0.99995	0.99991	99	105	10.7	0.06	0.16
60	1,2- 二氯苯	0.99999	0.99998	107	104	275.8	0.03	0.07
61	1,2- 二溴 -3- 氯丙烷	0.99998	0.99995	120	109	60.3	0.24	0.78
62	1,2,4- 三氯苯	1.00000	0.99999	101	97	68.9	0.05	0.10
63	六氯 -1,3- 丁二烯	0.99996	0.99993	102	104	79.4	0.14	0.44
64	萘	0.99999	0.99997	112	105	392.6	0.07	0.22
65	1,2,3- 三氯苯	1.00000	0.99999	104	101	65.5	0.05	0.12

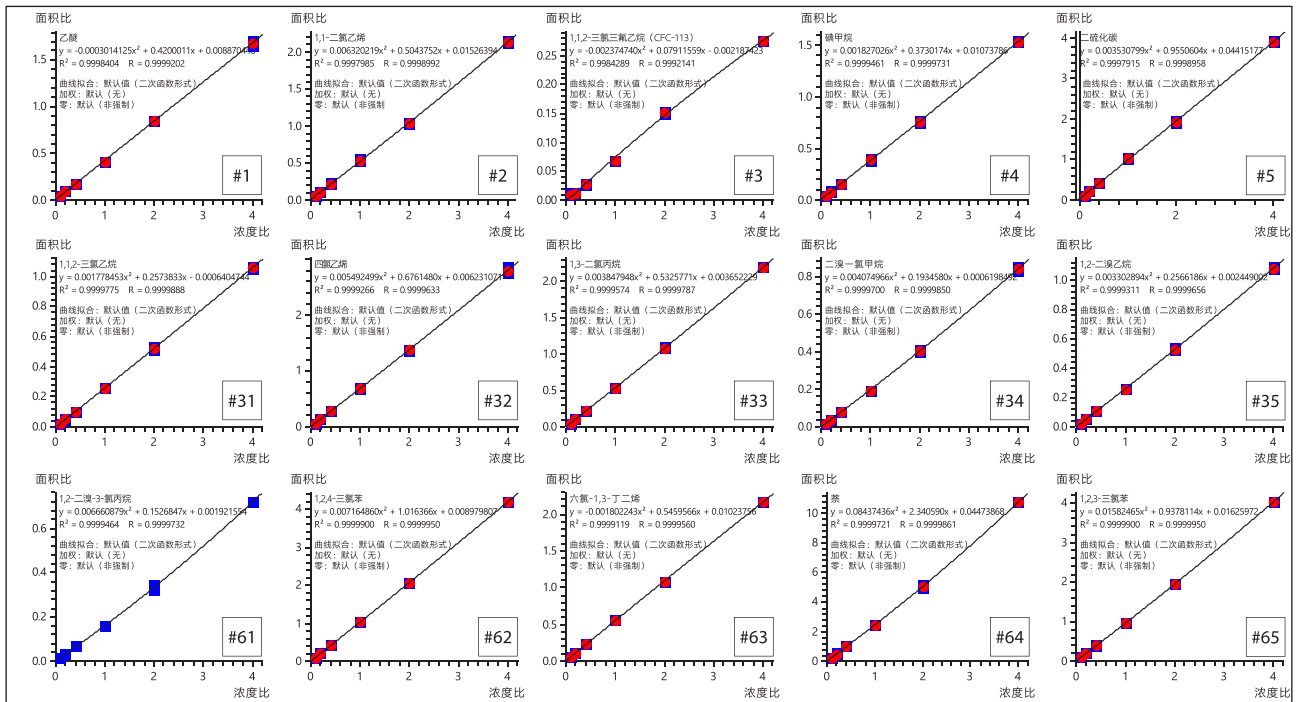


图 3. (#1) 乙醚、(#2) 1,1- 二氯乙烯、(#3) CFC-113、(#4) 碘甲烷、(#5) 二硫化碳、(#31) 四氯乙烯、(#32) 1,3- 二氯丙烷、(#33) 二溴-一氯甲烷、(#34) 1,2- 二溴乙烷、(#35) 氯苯、(#61) 1,2- 二溴-3- 氯丙烷、(#62) 1,2,4- 三氯苯、(#63) 六氯-1,3- 丁二烯、(#64) 萘以及(#65) 1,2,3- 三氯苯的校准曲线。

定量下限 (LLOQ)

通过了所有标准 (包括 ICAL、ICV 和 CCV 标准) 的 58 种目标分析物的 LLOQ 被确定为 0.5 ng/mL, 其信噪比大于 10 (表 4)。在 LLOQ 处, 所有目标 VOCs 重新计算后的浓度均在真实值的 50% 以内, 范围在 0.36 至 0.65 ng/mL 之间。

方法检出限 (MDL)

MDL 是根据美国环保署发布的《联邦法规》⁴⁾ 第 40 编第 136 部分附录 B 中概述的 MDL 程序计算得出的。每种目标 VOCs 在 0.5 ng/mL 和 1.0 ng/mL 浓度下计算得到的 MDL 列于表 4 中。

未知样品的定量

使用相同的技术测定未知样品中目标 VOCs 的浓度。表 5 显示了在自来水 (TP) 和冷藏自来水 (CTW) 样品中检测到的目标 VOCs 的浓度。

结论

分析结果明确验证了使用捕集-顶空系统作为一种可行的预处理方法的概念, 可用于对美国环保署 8260D 方法作进一步的探索和应用。

表 5. 在 TP 重复样品 #1 和 #2 以及 CTW 重复样品 #1 和 #2 中检测到的目标 VOCs 的浓度。

编号	化合物名称	浓度 (ppb)			
		TW#1	TW#2	CTW#1	CTW#2
7	二氯甲烷	-	-	19.81	21.70
15	三氯甲烷	19.03	18.84	7.11	7.06
17	四氯化碳	0.51	0.56	<LOQ*	<LOQ*
24	甲基丙烯酸甲酯	-	-	<LOQ*	<LOQ*
25	溴二氯甲烷	5.46	5.40	2.48	2.47
27	甲苯	-	-	12.03	11.50
33	二溴-一氯甲烷	1.87	1.86	1.26	1.29
41	三溴甲烷	<LOQ*	<LOQ*	<LOQ*	<LOQ*
57	4- 异丙基甲苯	-	-	<LOQ*	<LOQ*

*< 定量下限 = 检测值低于 LOQ

参考文献

- 1) 美国环保署 8260D 方法, 《气相色谱 / 质谱法 (GC/MS) 测定挥发性有机化合物》, 2017 年 2 月第 4 版。
- 2) 岛津, 《用于挥发性有机化合物分析的 BFB 调谐指南》, 应用报告 SSI-GCMS-1405。
- 3) 美国环保署方法 524.4, 《使用氮气吹扫的气相色谱 / 质谱法测定水中的可吹扫有机化合物》, 2013 年 5 月。
- 4) 《方法检出限的定义和测定程序》, 联邦法规, 1984 年, 49 卷 (209 号), 第 136 部分附录 B。

岛津应用云



LabSolutions 和 LabSolutions Insight 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 12 月