

Application News

No. M267

气相色谱 - 质谱法
Gas Chromatography Mass Spectrometry

顶空 - GC-MS/MS 法对水中挥发性有机化合物进行超快速分析

Ultra-Fast Analysis of Volatile Organic Compounds in Water By Headspace-GC/MS/MS

环境水和自来水中挥发性有机物 (VOCs) 通常用顶空-GC/MS 或者吹扫捕集-GC/MS 法进行分析。由于大部分挥发性有机物难溶于水, 且易挥发, 所以样品在取样后应尽快完成分析。样品前处理时间尽可能缩短, 确保分析物的损失最小。另外, 单个样品的分析时间也应尽可能缩短, 以确保大批量的样品能够在保存期限内完成分析, 防止因组分挥发导致测定结果偏低。

使用短、细的毛细管柱可以在保证分离度的前提下显著的缩短分析时间。然而, 用短柱时会增加某些物质的共流出和环境基质的背景干扰, 可能会影响低浓度目标物的定性和定量。使用三重四极杆质谱 GC/MS/MS, 其多反应监测 (MRM) 模式能提高目标物的总体灵敏度, 同时提高共流出峰的选择性, 或在复杂基质中的选择性。

本文研究了 25 种挥发性有机物的分析条件, 覆盖了部分挥发性物质, 利用静态顶空进样技术, 结合 GC/MS/MS 的 MRM 模式进行定性和定量。利用短、细毛细管柱可以实现每小时分析 8 个样品或者约每 7 分钟分析一个样品。

■ 标准样品及标准溶液配制

Calibration Standards

标准样品

26 种 VOCs 的标准样品使用了 25 种挥发性有机化合物混合标准溶液 (代码 No. 224-01581, 和光纯药工业)、氯乙烯标准溶液 (代码 No. 515-01081, 和光纯药工业) 以及 1,4-二氧杂环己烷标准溶液 (代码 No. 049-28791, 和光纯药工业)。另外, 还使用了氯乙烯-d3 (代码 No. 512-36141, 和光纯药工业)、对溴氟苯 - 氟苯混合物 (代码 No. 029-15021, 和光纯药工业) 以及 1,4-二氧杂环己烷-d8 (代码 No. 042-29021, 和光纯药工业) 等 4 种标准溶液作为内标物质。

标准溶液配制

配制 26 种 VOCs 混合标准溶液, 浓度分别为 0.5、2.5、5、25 和 50 $\mu\text{g/mL}$, 其中 1,4-二氧杂环己烷的浓度为其他目标分析物的 10 倍。配制 4 种内标组分混合溶液, 各组分浓度分别为: 氯乙烯-d3 (1 $\mu\text{g/mL}$)、对溴氟苯 (0.5 $\mu\text{g/mL}$)、氟苯 (0.5 $\mu\text{g/mL}$) 和 1,4-二氧杂环己烷-d8 (5 $\mu\text{g/mL}$)。

在 20 mL 顶空瓶中加入 10 mL 不含挥发性有机物的矿泉水, 3 g 氯化钠 (300 $^{\circ}\text{C}$ 加热除杂, 冷却至室温), 再加入 2 μL 上述 26 种 VOCs 混合标准溶液, 标准溶液浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0 和 10 $\mu\text{g/L}$, 其中 1,4-二氧杂环己烷浓度为其他目标分析物的 10 倍。加入 40 μL 内标混合溶液, 4 个内标组分在溶液中浓度分别为: 氯乙烯-d3 (4 $\mu\text{g/L}$)、对溴氟苯 (2 $\mu\text{g/L}$)、氟苯 (2 $\mu\text{g/L}$) 和 1,4-二氧杂环己烷-d8 (20 $\mu\text{g/L}$)。

■ 分析条件

Analytical Conditions

顶空进样器	: HS-20
三重四极杆型气相色谱质谱仪	: GCMS-TQ8030

HS

模式	: 样品环 (容量 1 mL)
恒温炉温度	: 70 $^{\circ}\text{C}$
进样流路温度	: 200 $^{\circ}\text{C}$
传输线温度	: 200 $^{\circ}\text{C}$
样品瓶加压气压	: 50 kPa
样品瓶保温时间	: 30 min
样品瓶加压时间	: 0.5 min
压力平衡化时间	: 0.05 min
加载时间	: 0.25 min
加载平衡化时间	: 0.05 min
进样时间	: 0.1 min
进样针冲洗时间	: 2 min

GC

色谱柱	: Rxi-624SilMS (20 m \times 0.18 mm I.D., 1 μm)
进样模式	: 分流
分流比	: 30
控制模式	: 线速度 (50 cm/秒)
柱温箱温度	: 70 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 220 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)

MS

离子源温度	: 200 $^{\circ}\text{C}$
接口温度	: 230 $^{\circ}\text{C}$
调谐模式	: 高灵敏度
测定模式	: MRM 模式
循环时间	: 0.15 秒

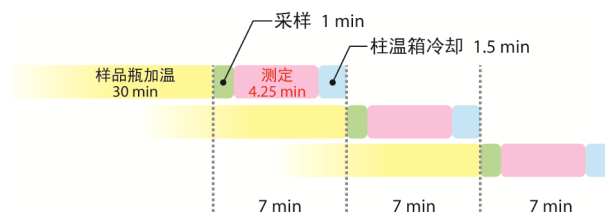


图 1 分析周期
Analysis cycle

结果

Results

图2为利用表1中实验条件分析5 μg/L (ppb) 标准溶液得到的总离子流图(TIC)。谱图中显示了几个共流出分析物,比如 MTBE (#5)和反-1,2-二氯乙烯(#6)或者1,2-二氯乙烷(#11)和苯(#12)。以氯乙烯-d3(#1)和氯乙烯(#2)为例,在出峰早的水峰影响下,这两个物质共流出。此例为水,即使在复杂基质中,选择合适的MRM离子对能提高选择性和对共流出物分别积分。

图3阐述了MRM模式如何提高共流出物的选择性,并消除复杂基质的背景干扰。氯乙烯-d3和氯乙烯为共流出物,并在水峰拖尾上共流出,当采用SIM模式时积分困难(图3上)。当采用MRM模式(图3下),水中的基质干扰能完全消除,目标峰容易积分,方便做标准曲线和定量。比较1,4-二氧杂环己烷-d8(#15)和1,2-二氯丙烷(#16)的SIM和MRM谱图,可以看出采用MRM模式,当有相近离子碎片时,能选择性的分离共流出峰。

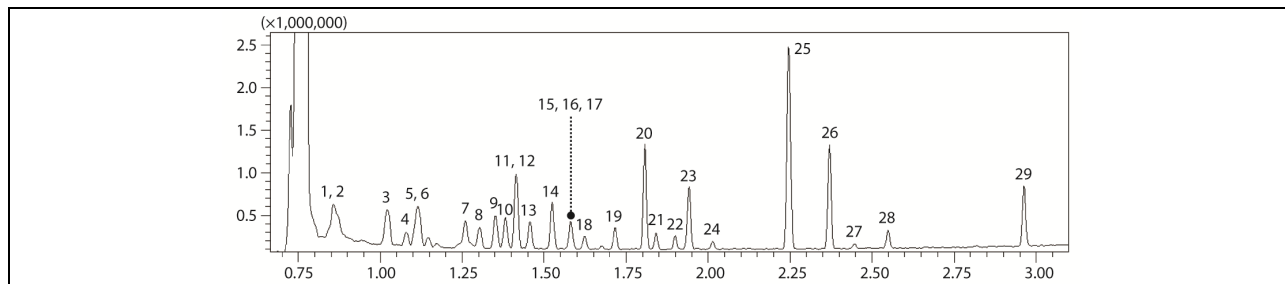


图2 总离子流色谱图
Total Ion Current Chromatogram

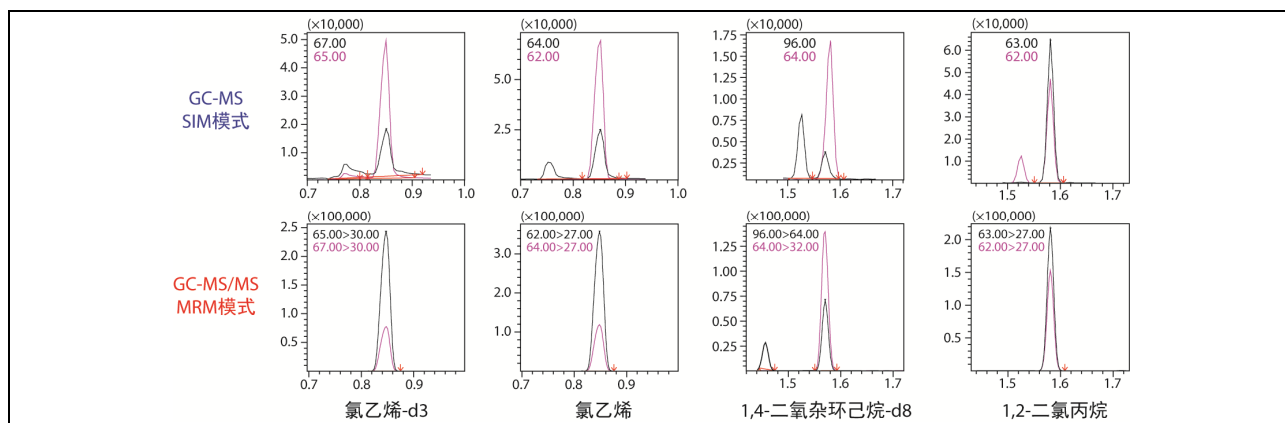


图3 SIM 色谱图(上)及MRM 色谱图(下)
SIM Chromatograms (Top) and MRM Chromatograms (Bottom)

表1 重复分析精度和标准曲线的线性 (0.1 μg/L, 1,4-二氧杂环己烷: 5 μg/L)
Repeatability and Linearity of Calibration Graph (0.1 μg/L, 1,4-Dioxane: 5 μg/L)

峰号	化合物名	%RSD	相关系数:R	峰号	化合物名	%RSD	相关系数:R
1	氯乙烯-d3 (ISTD)	—	—	16	1,2-二氯丙烷	6.77	0.9997
2	氯乙烯	2.13	0.9997	17	1,4-二氧杂环己烷	9.71	0.9999
3	1,1-二氯乙烯	4.28	0.9998	18	一溴二氯甲烷	6.34	0.9996
4	二氯甲烷	5.57	0.9997	19	顺式-1,3-二氯丙烯	4.51	0.9995
5	甲基-t-丁基醚	5.02	0.9997	20	甲苯	7.21	0.9996
6	反式-1,2-二氯乙烯	5.53	0.9996	21	反式-1,3-二氯丙烯	4.23	0.9994
7	顺式-1,2-二氯乙烯	5.17	0.9996	22	1,1,2-三氯乙烯	4.91	0.9994
8	三氯甲烷	9.47	0.9995	23	四氯乙烯	5.36	0.9996
9	1,1,1-三氯乙烯	3.63	0.9995	24	二溴氯甲烷	8.08	0.9996
10	四氯化碳	1.32	0.9997	25	m,p-对二甲苯	4.06	0.9997
11	1,2-二氯乙烷	8.71	0.9993	26	o-二甲苯	2.76	0.9997
12	苯	6.13	0.9996	27	三溴甲烷	10.6	0.9996
13	氟苯 (ISTD)	—	—	28	4-溴氟苯 (ISTD)	—	—
14	三氯乙烯	3.81	0.9996	29	1,4-二氯苯	1.22	0.9998
15	1,4-二氧杂环己烷-d8 (ISTD)	—	—				

结论

Conclusion

通过优化岛津 HS-20 定量环型顶空自动进样器和岛津 GCMS-TQ8030 三重四级杆质谱仪的分析条件,可以实现每小时最多分析 8 个样品。三重四级杆质谱仪的 MRM 模式对于共流出物和复杂基质能得到较高选择性,且可对 0.1 μg/L 极微量的 VOCs 进行定量测定。

注) 使用 GC-MS/MS 进行的 VOCs 分析并非官方规定的方法。



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: 2014年2月