

依照 MEE HJ639 标准使用 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 和 Agilent 7890B 气相色谱仪/5977B 质谱仪

Amy Nutter, 应用化学家; Teledyne Tekmar

页码 | 1

摘要

中华人民共和国生态环境部 (MEE) HJ639 标准用于测定水中挥发性有机物 (VOC) 的浓度。利用 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 吹扫捕集 (P&T) 系统以及 Agilent 7890B 气相色谱仪 (GC) 与 5977B 质谱仪 (MS) 创建校准曲线, 考察方法检出限 (MDL), 并对目标化合物进行中点校准检查。

绪论

Atomx XYZ 基于经过时间考验的 Atomx 仪器平台, 是 Teledyne Tekmar 最先进的 P&T 系统。其浓缩器采用高效捕集阱冷却设计, 与之前的型号相比, 可使样品循环时间缩短多达 14%; 还配备 84 位土壤和水自动进样器, 每 12 小时可检测更多样品; 创新的水分控制系统 (MCS) 将水蒸气去除率提高多达 60%, 从而减少了峰干扰并延长了气相色谱柱使用寿命。除上述改进以外, Atomx XYZ 还包含一个精密加工的阀流路模块, 可减少潜在的泄漏源, 确保系统可靠、稳定。

样品前处理

采用以下 Restek® 标准品, 用甲醇配制 50 ppm 工作校准标样: 8260B MegaMix®、VOA (酮类) 和 502.2 校准混标。该标准品总共包含 66 种化合物。校准标样不包括 MEE HJ639 标准化合物清单中的环氧氯丙烷, 因为它们不易获得。此外, 间二甲苯和对二甲苯被列为一种化合物, 因为它们通常会发生共洗脱。

在所有化合物的 1 ppb 至 200 ppb 浓度范围内绘制水样校准曲线。使用以下三种内标之一计算各种化合物的相对响应因子 (RRF): 氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4。替代物由二溴氟甲烷、甲苯-d8 和 4-溴氟苯组成。采用 Restek 标准品, 用甲醇一起配制浓度为 25 ppm 的内标和替代物, 然后取 5 微升 (μL), 与 5 毫升 (mL) 各样品混合, 使浓度达到 25 ppb。

配制七个 1 ppb 水标样以计算 MDL 和精密度。配制七个 20 ppb 水标样以进行中点校准检查并考察精密度和准确度。所有校准、检出限和中点校准检查样品均使用 Table I 中的 Atomx XYZ 条件以及 Table II 中的 GC/MS 条件进行分析。

实验仪器条件

Table I 符合 MEE HJ639 标准的 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 水分析方法条件			
待机	设置	脱附	设置
阀箱温度	140 °C	水针头冲洗体积	7.00 mL
传输线温度	140 °C	针头吹扫时间	0.25 min
进样组件温度	90 °C	脱附预热温度	245 °C
水加热器温度	90 °C	脱附时间	2.00 min
样品瓶温度	20 °C	排液流速	300 mL/min
Soil 阀温度	50 °C	脱附温度	250 °C
待机流速	10 mL/min	甲醇针头冲洗	关闭
吹扫就绪温度	40 °C	GC 启动信号	开始脱附
吹扫	设置	烘烤	设置
样品平衡时间	0.00 min	甲醇玻璃器皿冲洗	关闭
预吹扫时间	0.25 min	水烘烤冲洗	1
灌注样品填充体积	3.00 mL	水烘烤冲洗体积	7.00 mL
样品体积	5.00 mL	烘烤冲洗吹扫时间	0.25 min
样品吹扫时间	0.25 min	烘烤冲洗吹扫流速	100 mL/min
样品吹扫流速	100 mL/min	烘烤冲洗排液时间	0.40 min
鼓泡管加热器	关闭	烘烤时间	2.00 min
吹扫时间	11.00 min	烘烤流速	200 mL/min
吹扫流速	40 mL/min	烘烤温度	280 °C
吹扫温度	20 °C	MCS 烘烤温度	180 °C
MCS 吹扫温度	20 °C		
干气吹扫时间	0.5 min		
干气吹扫流速	100 mL/min	捕集阱	#9
干气吹扫温度	20 °C	吹扫气体	氮气

Table II 符合 MEE HJ639 标准的 Agilent 7890B GC/5977B MS 系统条件	
Agilent 7890B GC 条件	
色谱柱	Rtx-VMS, 20 m × 0.18 mm, 膜厚 1 μm, 氦气 0.8 mL/min
程序升温	35 °C 保持 3 min; 以 12 °C/min 的速率升温至 85 °C; 以 25 °C/min 的速率升温至 225 °C, 保持 2 min; 运行时间 14.767 min
进样口	220 °C, 分流比 80:1, 隔垫吹扫流速 0.5 mL/min
Agilent 5977B MS 条件	
温度	传输线 225 °C; 离子源 250 °C; 四极杆 200 °C
扫描范围	35 amu 至 270 amu, 溶剂延迟时间 0.50 min, 驻留/扫描时间 0.15 s
增益	增益因子 1.00

结果

校准系列中 RRF 平均值的相对标准偏差 (%RSD)、MDL、精密度和中点校准检查准确度和精密度数据见 Table III。Figure 1 显示了 10 ppb 标样的结果, 表明所有 VOC 均获得优异的峰分离度, 水分干扰影响极小。

Table III HJ639 水样检测的校准、方法检出限和中点校准检查数据									
化合物	校准 (1 ppb – 200 ppb)					方法检出限 (n=7, 1 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	内标	平均 RRF	RRF (≤20% RSD/r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
二氟二氯甲烷	1.06	85	1	0.493	8.0	0.20	7.5	6.2	96
氯甲烷	1.20	50	1	0.374	19.1	0.35	9.5	13.2	101
氯乙烯	1.24	62	1	0.411	10.2	0.21	7.0	6.1	117
溴甲烷 ^{1,5}	1.46	94	1	0.356	1.0	3.43	19.4	14.9	123
氯乙烷	1.55	64	1	0.217	18.1	0.24	6.1	7.0	123
三氯氟甲烷	1.66	101	1	0.568	8.1	0.20	6.9	6.7	101
1,1-二氯乙烯	2.03	61	1	0.441	6.2	0.21	6.6	6.0	111
碘甲烷 ^{1,5,6}	2.13	142	1	0.695	0.998	0.94	4.8	17.9	73
二硫化碳	2.44	76	1	0.261	3.8	0.13	4.1	5.0	107



Table III HJ639 水样检测的校准、方法检出限和中点校准检查数据

化合物	校准 (1 ppb – 200 ppb)					方法检出限 (n=7, 1 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	内标	平均 RRF	RRF (≤20% RSD/r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
二氯甲烷 ^{1,5}	2.53	49	1	0.431	1.0	0.72	4.5	5.6	119
丙酮 ^{1,2,7}	2.57	43	1	0.039	1.0	1.60	4.1	5.4	115
反式-1,2-二氯乙烯	2.70	61	1	0.482	4.6	0.20	5.9	5.5	113
1,1-二氯乙烷	3.34	63	1	0.884	11.2	0.21	6.1	5.3	109
氯丁二烯	3.37	53	1	0.736	6.2	0.17	5.8	5.1	104
顺式-1,2-二氯乙烯	3.92	61	1	0.559	5.6	0.15	5.0	4.8	109
2,2-二氯丙烷	4.04	77	1	0.714	12.2	0.21	7.0	7.0	90
溴氯甲烷	4.12	130	1	0.425	7.3	0.12	4.3	5.5	97
三氯甲烷	4.24	83	1	0.904	10.1	0.17	5.3	5.1	98
四氯化碳	4.38	117	1	0.653	5.9	0.18	6.3	6.6	98
二溴氟甲烷 (替代物)	4.42	111	1	0.605	2.4		8.0	1.4	99
1,1,1-三氯乙烷	4.44	97	1	0.730	5.1	0.18	6.1	6.4	101
2-丁酮 ^{2,4}	4.56	43	1	0.066	10.2	0.67	6.9	4.6	99
1,1-二氯丙烯	4.58	75	1	0.580	6.6	0.17	7.1	5.6	101
苯	4.82	78	1	1.96	5.2	0.14	5.2	5.3	96
1,2-二氯乙烷	5.02	62	1	0.611	8.5	0.10	2.6	4.9	109
氟苯 (内标 1)	5.28	96							
三氯乙烯	5.46	130	1	0.670	4.9	0.16	5.5	5.8	99
二溴甲烷	5.87	174	1	0.338	6.9	0.14	5.1	5.2	89
1,2-二氯丙烷	5.98	63	1	0.457	5.5	0.12	3.6	5.2	109
溴二氯甲烷	6.07	83	1	0.675	9.4	0.15	4.4	4.8	98
4-甲基-2-戊酮 ^{2,4}	6.30	100	1	0.047	18.6	0.41	7.3	4.2	91
顺式-1,3-二氯丙烯	6.74	75	1	0.754	5.1	0.14	5.0	4.8	99
甲苯-d8 (替代物)	6.95	98	1	1.87	1.0		0.4	1.0	97



Table III HJ639 水样检测的校准、方法检出限和中点校准检查数据

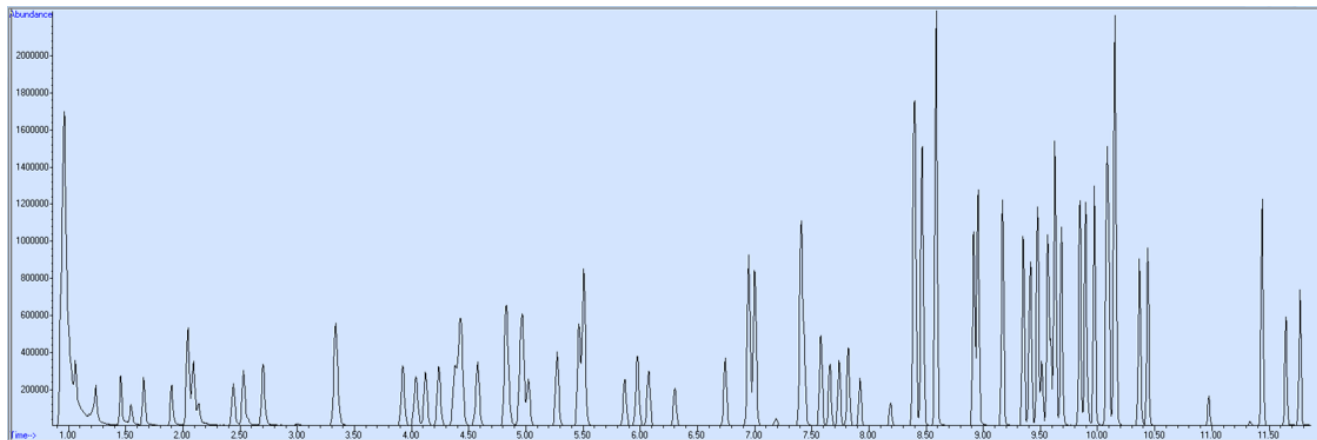
化合物	校准 (1 ppb – 200 ppb)					方法检出限 (n=7, 1 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	内标	平均 RRF	RRF (≤20% RSD/r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
甲苯	7.00	91	1	1.97	6.2	0.12	4.6	6.1	102
四氯乙烯	7.40	166	1	0.908	12.5	0.13	4.9	5.8	96
反式-1,3-二氯乙烯	7.44	75	1	0.705	6.1	0.11	3.7	4.7	100
1,1,2-三氯乙烷	7.58	97	1	0.502	4.0	0.11	3.3	5.2	100
二溴氯甲烷	7.70	129	2	0.307	6.5	0.12	3.6	3.6	103
1,3-二氯丙烷	7.82	76	1	0.830	6.4	0.11	3.5	4.3	99
1,2-二溴乙烷	7.92	107	2	0.270	5.8	0.09	2.8	3.4	102
2-己酮 ^{2,4}	8.19	43	2	0.043	6.5	0.26	2.9	3.8	103
氯苯-d5 (内标 2)	8.39	117							
氯苯	8.41	112	2	0.760	5.7	0.09	2.9	3.9	105
乙苯	8.46	91	2	0.972	11.4	0.12	4.4	4.4	114
1,1,1,2-四氯乙烷	8.47	131	2	0.282	4.5	0.16	4.9	3.9	98
间二甲苯、对二甲苯 ³	8.59	91	2	0.784	14.9	0.21	4.2	4.6	122
邻二甲苯	8.92	91	2	0.840	14.0	0.10	4.1	4.3	111
三溴甲烷	8.95	173	2	0.200	15.0	0.10	3.5	3.7	102
苯乙烯	8.96	104	2	0.683	15.7	0.09	3.9	4.4	113
异丙基苯	9.17	105	2	0.986	15.0	0.12	5.0	4.7	111
4-溴氟苯 (替代物)	9.35	95	2	0.479	4.4		0.7	1.0	104
溴苯	9.42	77	2	0.514	8.6	0.11	3.1	3.7	105
正丙苯	9.47	91	2	1.11	14.3	0.14	5.6	4.9	115
1,1,1,2-四氯乙烷	9.51	83	3	0.514	19.4	0.36	8.9	3.5	90
2-氯甲苯	9.56	91	3	1.51	11.5	0.17	5.2	4.1	112
1,2,3-三氯丙烷 ^{1,5}	9.59	75	3	0.601	0.998	1.22	7.3	4.9	122
1,3,5-三甲苯	9.63	105	3	1.89	13.7	0.15	5.3	4.5	114

Table III HJ639 水样检测的校准、方法检出限和中点校准检查数据

化合物	校准 (1 ppb – 200 ppb)					方法检出限 (n=7, 1 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	内标	平均 RRF	RRF (≤20% RSD/r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
4-氯甲苯	9.68	91	3	1.60	12.3	0.18	5.7	4.0	113
叔丁基苯	9.85	119	3	1.62	10.7	0.18	6.2	4.0	103
1,2,4-三甲苯	9.89	105	3	1.82	14.6	0.14	5.2	4.0	114
仲丁基苯	9.97	105	3	2.22	13.0	0.16	5.9	4.3	112
对异丙基甲苯	10.08	119	3	1.78	14.0	0.16	6.2	4.1	110
1,3-二氯苯	10.10	146	3	1.20	8.9	0.22	6.3	4.4	91
1,4-二氯苯-d4 (内标 3)	10.15	152							
1,4-二氯苯	10.16	146	3	1.19	7.9	0.20	5.6	3.3	97
正丁基苯	10.37	91	3	1.37	16.4	0.19	7.2	4.2	106
1,2-二氯苯	10.44	146	3	1.16	10.3	0.18	4.9	4.0	91
1,2-二溴-3-氯丙烷	10.97	157	3	0.130	13.7	0.24	6.5	4.4	92
六氯丁二烯	11.44	180	3	0.622	18.5	0.15	6.0	3.8	98
1,2,4-三氯苯	11.44	225	3	0.340	11.9	0.14	4.4	4.9	87
萘	11.65	128	3	1.36	19.9	0.19	6.6	4.0	99
1,2,3-三氯苯	11.77	180	3	0.611	19.7	0.11	4.3	3.5	100

1. 通过线性回归校准的化合物
2. 校准曲线 2.5 ppb – 500 ppb
3. 校准曲线 2 ppb – 400 ppb
4. 使用 2.5 ppb 计算的 MDL
5. 使用 5 ppb 计算的 MDL
6. 使用 10 ppb 计算的 MDL
7. 使用 25 ppb 计算的 MDL

Figure 1 依照 MEE HJ639 标准测定 10 ppb VOC 标样得到的总离子流色谱图 (TIC)，表明所有 VOC 均获得优异的峰分离度，水分干扰影响极小。



结论

本研究证明 Teledyne Tekmar Atomx XYZ P&T 系统能够依照 MEE HJ639 标准处理水样中的 VOC，并使用 Agilent 7890B GC 和 5977B MS 进行检测。所测物质的相对响应因子相对标准偏差或线性校正相关系数符合所有方法要求。此外，七个 1 ppb 标样的检出限和精密度表明，过量水分引起的干扰极小。大多数化合物的 MDL 分析结果均小于 0.25 ppb。七个 20 ppb 水标样的中点校准检查显示，平均 RSD 为 5%，目标化合物的平均回收率达到 104%。

通过对 P&T 方法和气相色谱柱温箱温度程序进行额外的适当更改，还可缩短样品循环时间并减少输送至气相色谱柱的水分，从而提高 12 小时内的实验室通量并改善灵敏度。