

作者

Yury Kaplan

Ruben Garnica

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

使用Clarus SQ 8 GC/MS系统分析 EPA 8270D方法中的 半挥发有机物以提高 灵敏度及线性范围

介绍

美国环保署 (EPA) 8270D 方法——采用气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 分析半挥发有机物——已被众多的商业环境实验室广泛地采用。该分析方法关注于对固废样品、土壤样品、空气媒介样品及水样的提取物中的痕量半挥发有机物的检测。方法中罗列了超过200个目标化合物，但众多商业实验室分析最多的为

60~90个目标组分。本研究采用的PerkinElmer Clarus SQ 8 GC/MS，不仅可以满足方法的要求，为用户带来的灵活性，还能为他们带来独一无二的高通量体验。同时，Clarifi 检测器的使用还能带来拓展校正线性范围的优点。

实验

本实验采用Clarus SQ 8T GC/MS系统的EI模式实现。表1中给出了实验条件,重现了EPA 8270D方法的标准条件。为使进样歧视最小化,实验采用了不带石英棉的去活石英衬管(4-mm)。依据方法的规定,实验中还采用了脉冲进样模式,实现方法列于表2中。数据采集由TurboMass v6 GC/MS软件完成,并辅以环境报告方法。TurboMass软件内建了UltraTune(标准为DFTPP/BFB)调谐程序,基于此设定基础的检测器参数。

表1. GC和MS的实验条件

分析柱:	Elite-5MS (30m × 0.25mm id × 0.25um)		
进样口温度:	300° C		
载气:	氦气, 1.0ml/min		
柱箱程序:	温度	保持	升温速率
	37° C	0.5min	18° C/min
	265° C	0min	6° C/min
	287° C	0min	25° C/min
	320° C	1.85min	结束
GC传输线温度:	280° C		
MS离子源温度:	280° C		
MS采集模式:	全扫描		
MS溶剂延迟:	0~2.30min		
MS扫描范围:	m/z 35~500		
MS扫描时间:	0.10秒		
扫描间隔时间:	0.10秒		

表2. 时间事件列表

时间 (min)	分流流量 (ml/min)
-0.50	4
-0.25	0
0.75	1
1.00	50
5.00	20

工作曲线各级标样得自商业化标准储备液,并用A级容量瓶稀释。校正用标样由76种8270所涉及多组分混合物、15种强化酸物质混合物及6种半挥发内标化合物组成。酸类化合物由强化酸物质混合物强化至其它化合物的一倍浓度。当最高级浓度校正溶液制备后,即可以其为储备液制备其余各级校准工作曲线溶液。表3 罗列了本研究中用到的各级校正液浓度。内标混合液将添加至所有样品中,使其最终浓度达至40ug/ml。制备的调谐标样(DFTPP)浓度为50ug/ml。标样、储备液和相关QC/QA样品均按方法所述的方式进行保存。

表3. 研究所涉及校正点

校正级别	“酸”化合物浓度 (ug/ml)	“基础/中性”化合物浓度 (ug/ml)
1	2	1
2	4	2
3	8	4
4	12	6
5	20	10
6	30	15
7	40	20
8	80	40
9	160	80
10	200	100
11	300	150

结果 与讨论

在开始任何方法之前,一般须先确认柱上浓度的操作范围。Clarus SQ 8 GC/MS可以允许用户通过控制Clarifi检测器电压的方法来调节线性范围。而内置的UltraTune(标准为——DFTPP/BFB)调谐功能可以调节质谱以提供出色的质量准确性,并可优化检测器电压而实现高灵敏度的表现。用户可以直接使用这些标准的设置,并推荐使用到更多的应用中去。另外,当需

要时, 还可增加检测器电压值来提高灵敏度。或是像在本应用中, 调整检测器电压同时获得好的灵敏度和宽广的线性范围来适应手头的分析任务。在本研究中, 在优化了

EPA Report

Test: DFTPP 625/8270d TEST Result: Test Passed Save

Mass	Reference Mass	Relative Abundance	Criterion	Pass/Fail	Print Options
			COMBINE(1963:1965)(1965)	Pass	Print Exit
51	BPI	30.7%	>= 10% and <= 80%	Pass	
68	69	2.0%	< 2%	Pass	
69	BPI	40.1%	NOT TESTED	Pass	
70	69	0.3%	< 2%	Pass	
127	BPI	43.3%	>= 10% and <= 80%	Pass	
197	198	0.6%	< 2%	Pass	
198	BPI	100%	= 100% or > 50%	Pass	
199	198	6.0%	>= 5% and <= 9%	Pass	
275	BPI	21.7%	>= 10% and <= 60%	Pass	
365	198	1.9%	> 1%	Pass	
441	442	16.0%	< 24% and > 0	Pass	
442	BPI	67.6%	= 100% or > 50%	Pass	
443	442	18.8%	>= 15% and <= 24%	Pass	

图1. 采用内建的软件来实现按EPA8270D规范的调谐效果评价。结果显示都能通过

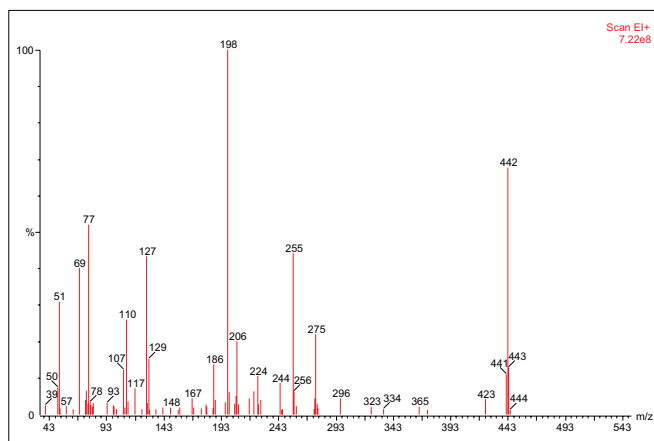


图2. 按图1中的调谐参数获得的DFTPP质谱图。

Clarifi检测器的电压后可同时实现低含量水平样品的检测以及不使高含量水平的样品饱和检测器。更特别的, 检测器的电压可在低至260V至正常操作电压1400V间进行调节。Clarifi检测器更为出色的灵敏度在拓展了分析范围的同时于 低电压设定时仍能轻松地检测到低浓度的标样和样品。

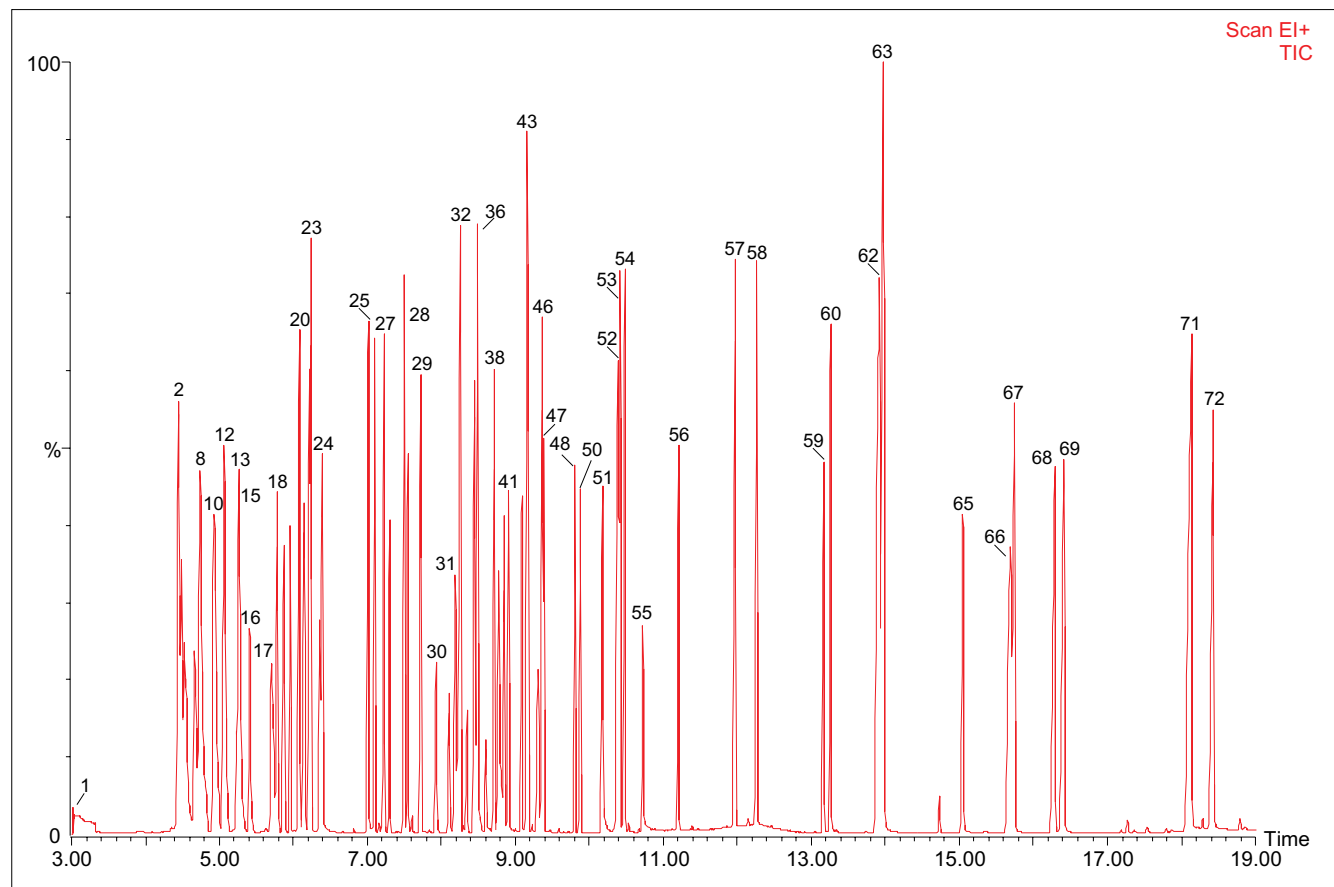


图3. 40ug/ml校准样品的TIC谱图。各保留时间列于表4中。

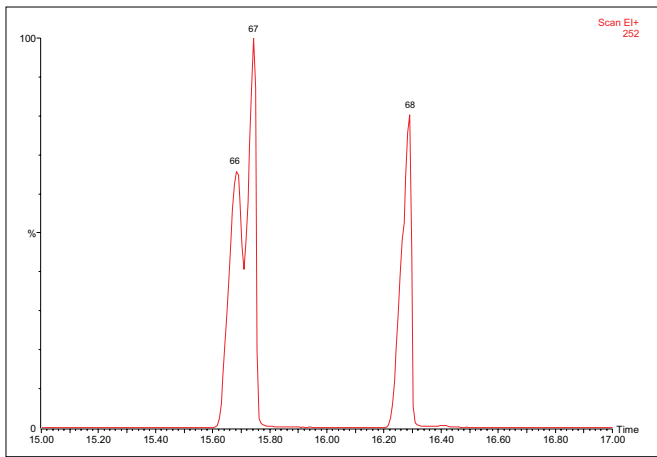


图4. 放大的提取m/z 252的提取离子图。图中可以看到苯并[b]荧蒹与苯并[k]荧蒹的分离，同时苯并[a] 也出现在图中。

为使分析方法表现稳定，UltraTune (标准调谐——DFTPP/BFB) 功能还可执行出色的调谐，使方法适应8270D方法的要求。图1 给出的是DFTPP标样通过评估的界面，图2显示的是在调谐评估测试过程中产生的质谱图。

本研究优化了GC条件而获得好的分析分离效果。图3.所示是这一分析过程的中间浓度水平 (40ug/ml) 的总离子流图 (TIC)。所有的目标化合物都得到了分离。用该条件获得被分析物的保留时间 (RT) 列于表1中。这种好的分离是在Elite-5ms色谱柱上获得的。图4示例了苯并[b]荧蒹与苯并[k] 荧蒹的分离效果。

表 4. 图3 中化合物的校正数据及保留时间

#	名称	RT(min)	平均RRF	8270D标准RRF	%RSD
1	吡啶	3.09	0.2		8.98
2	苯胺	4.44	1.2		13.16
3	苯酚	4.45	1.7	0.8	9.52
4	N-亚硝基二甲胺	4.45	0.1		10.3
5	二-(2-氯乙基)醚	4.49	2.1	0.7	12.66
6	1,3-二氯苯	4.66	1.1		15.56
7	1,4-二氯苯 - D4 (ISTD)	4.73			8.83
8	1,4-二氯苯	4.75	1.0		9.73
9	1,2-二氯苯	4.91	1.3		11.27
10	苯甲醇	4.94	1.0		11.86
11	二氯二异丙基醚	5.05	1.7		9.34
12	2-甲苯酚	5.07	0.6	0.7	10.66
13	3-甲苯酚	5.26	0.7		11.71
14	4-甲苯酚	5.26	0.9	0.6	8.59
15	六氯乙烷	5.28	0.5	0.3	10.62
16	硝基苯	5.41	0.4	0.2	9.91
17	异佛乐酮	5.70	0.7	0.4	11.31
18	2-硝基酚	5.78	0.2		11.86
19	二(2-氯乙氧基)甲烷	5.96	0.5	0.3	15.45
20	2,4-二氯苯酚	6.08	0.3	0.2	16.69
21	1,2,4-三氯苯	6.14	0.4		14.19
22	萘-D8 (ISTD)	6.21			7.41
23	萘	6.24	1.1	0.7	9.63
24	六氯丁二烯	6.39	0.2	0.01	10.38
25	4-氯-3-甲基苯酚	7.01	0.3	0.2	16.86
26	2-甲基萘	7.09	0.6	0.4	14.73
27	1-甲基萘	7.22	0.6		13.96
28	六氯环戊二烯	7.30	0.2	0.05	9.14
29	2-氯萘	7.72	1.4	0.8	12.09

表 4. 续

#	名称	RT(min)	平均RRF	8270D标准RRF	%RSD
30	2-硝基苯胺	7.93	0.4	0.01	9.54
31	邻苯二甲酸二甲酯	8.19	1.4	0.01	10.67
32	2,6-二硝基甲苯	8.25	0.3	0.2	13.95
33	茚	8.25	2.0	0.9	8.27
34	二氢茚-D10 (ISTD)	8.45			7.56
35	二氢茚	8.49	1.5	0.9	9.85
36	3-硝基苯胺	8.49	0.2	0.01	14.4
37	2,4-二硝基苯酚	8.60	0.1	0.01	8.17
38	二苯并呋喃	8.71	1.7	0.8	11.83
39	4-硝基酚	8.79	0.1	0.01	10.14
40	2,3,4,6-四氯苯酚	8.85	0.2		12.71
41	2,3,5,6-四氯苯酚	8.91	0.2		10.17
42	邻苯二甲酸二乙酯	9.09	1.1	0.01	9.93
43	芴	9.15	1.3	0.9	11.93
44	4-氯联苯醚	9.17	0.5	0.4	13.53
45	4,6-二硝基-2-甲基苯酚	9.29	0.1	0.01	16.04
46	4-硝基苯胺	9.31	0.1	0.01	12.33
47	N-亚硝基二苯胺	9.36	0.5	0.01	11.4
48	4-溴苯基-苯基醚	9.80	0.2	0.1	9.57
49	偶氮苯	9.81	0.1		10.13
50	六氯苯	9.88	0.2	0.1	10.17
51	五氯苯酚	10.18	0.1	0.05	8.01
52	菲-D10 (ISTD)	10.38			3.48
53	菲	10.42	1.1	0.7	13.5
54	蒽	10.48	1.1	0.7	15.16
55	吡啶	10.72	0.4	0.01	8.39
56	邻苯二甲酸二正丁酯	11.20	0.8	0.01	11.42
57	荧蒽	11.97	1.0	0.6	8.52
58	芘	12.26	1.2	0.6	9.62
59	邻苯二甲酸丁苄酯	13.16	0.4	0.01	12.35
60	己二酸二异辛酯	13.26	0.5		14.38
61	苯并[a]蒽	13.89	1.0	0.8	11.8
62	屈-D12 (ISTD)	13.92			6.34
63	屈	13.96	1.0	0.7	16.57
64	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	13.98	0.6	0.01	17.47
65	邻苯二甲酸二正辛酯	15.04	1.0		11.13
66	苯并[b]荧蒽	15.68	1.2	0.7	12.55
67	苯并[k]荧蒽	15.74	0.9	0.7	13.52
68	苯并[a]芘	16.29	1.0	0.7	9.46
69	菲-D12 (ISTD)	16.42			4.24
70	茚并[1,2,3-c,d]芘	18.00	1.2	0.5	8.72
71	二苯并[a,h]蒽	18.12	1.0	0.4	9.25
72	苯并[g,h,i]	18.42	1.0	0.5	7.98

对应于EPA 8270D 方法的初始校正曲线结果列于表4中, 其中包括: 保留时间、平均相对响应因子 (Avg.RRF)、方法标准的相对响应因子以及相对标准偏差 (% RSD)。所有罗列的化合物都得到了出色的结果。

结论

在本应用报告中, 展现了Clarus SQ 8 GC/MS 系统在应用于U.S. EPA 8270D 方法时所能给出的宽广的线性浓度范围。这对分析工作者来说使实验变得灵活。同时, 对于绝大多数的化合物在宽至1.0~150ug/ml的浓度范围内分析结果都表现出色, 在各浓度级别上全扫描所获得的质谱图都可以被用于谱库搜索。因此, 对于那些希望实现分析高通量、高灵敏和简单操作的实验室来所, 如此多的技术优势使Clarus SQ 8 GC/MS成为了无可比拟的理想系统。

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

中国技术中心

上海总公司

地址: 上海张江高科技园区
李冰路67 弄4 号楼
电话: 021-38769510
传真: 021-50791316 邮编: 201203

北京分公司

地址: 北京市朝阳区建国路93 号
万达广场西区8 号楼6 层608 室
电话: 010-5820 8166
传真: 010-5820 8155 邮编: 100022

成都分公司

地址: 成都市总府路2 号
时代广场B 座1601 室
电话: 028-86783530 86782887 86782662
传真: 028-86782522 邮编: 610016

武汉分公司

地址: 武汉武昌中南路7 号
中商广场B 座2511 室
电话: 027-87322732 87128756 87322826
传真: 027-87322685 邮编: 430071

沈阳分公司

地址: 沈阳市沈河区北站路51 号
新港澳国际大厦23层A室
电话: 024-22566158
传真: 024-22566153 邮编: 110013

广州分公司

地址: 广州市建设六马路33 号
宜安广场2612 室
销售部 电话: 020-8363 3179 传真: 020-8363 3579
维修部 电话: 020-8363 3176 传真: 020-8363 3196
邮编: 510060

