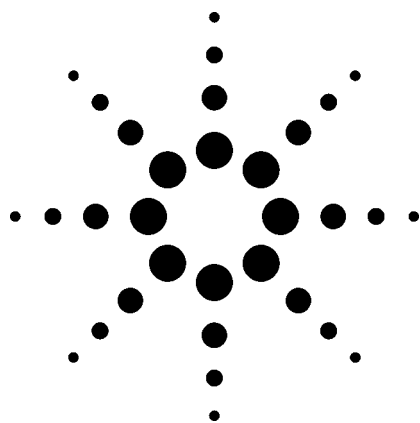


水中非极性挥发物的室温顶空 GC 和 GC-MSD 分析



应用

气相色谱

2000 年 2 月

作者

Michael J. Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

Bruce D. Quimby
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

室温顶空分析是一种在吹扫-捕集 (P&T) 分析之前对样品进行预筛分的理想方法, 能够保护仪器免受高浓度污染物的损害, 并减少重复工作。此外, 该技术的特性使其非常适合大体积样品的分析应用, 比如监测或处理食品/饮料生产过程中的水质。

关键词

室温顶空, 饮用水, GC-FID, GC-微池 ECD, GC-AED, GC-MSD, GC-MSD 筛分报告, 预筛分, 吹扫捕集, 保留时间锁定 (RTL), 非极性挥发性有机物

前言

氯化是自来水消毒的一种常见方法。氯和水中溶解态有机物反应生成非极性卤化物。主要产物是三卤甲烷。通常水中还含有溴化盐, 因此会同时生成溴化物和氯化物。水源也可能被工业溶剂污染, 如苯、四氯乙烯和甲基叔丁基醚 (MTBE)。

分析这些化合物对于饮用水供应方, 食品和饮料加工企业, 以及排放废水的工业生产部门有重要意义。

政府法规要求将饮用水中的这些化合物含量限制到 ppb 级 (十亿分之一)。为此, 人们采用吹扫-捕集等技术进行常规分析。尽管吹扫-捕集可实现极低含量分析, 但如果样品中挥发性有机物浓度过高, 这种方法就会出现。仪器污染和随后的残留污染将导致工作效率下降、成本增加。采用顶空分析进行预筛分能够避免仪器污染问题。预筛分还能提高实验室效率, 因为在吹扫-捕集之前就已经了解了分析物的大概浓度范围。这就避免了对处于吹扫-捕集校准范围以外的样品做重复工作。

室温顶空是一种快速、低成本的水中非极性挥发性有机物的分析技术。它可以代替普通的加热顶空进行预筛分。对于非政府规定的分析, 室温顶空也可以用在常规工作中。

本应用摘要描述了一种在多个不同仪器系统和检测器上经过评估的方法。配置的选择有赖于具体的测定要求。

实验部分

样品制备

硫酸钠 (Fisher Scientific, 10-60 目) 和 2 mL 的自动进样器样品瓶 (安捷伦, 部件号 5182-0543) 烘干并保存在 100 °C, 以防止被挥发性有机物污染。1 mL 一次性血清移液管 (Corning) 和铝质钳口盖 (安捷伦, 部件号 5181-1215) 不经处理直接使用。配制标样和空白的蒸馏水用经过活性炭过滤的氦气恒流吹扫以进行纯化。



Agilent Technologies
Innovating the HP Way

分析所用水样按如下步骤制得：

1. 向每个自动进样器样品瓶中加入约 4 mm 厚的硫酸钠粉末。
2. 用一次性移液管量取 1 mL 的水样加到样品瓶中。
3. 立即盖好并密封样品瓶。
4. 样品涡旋振荡约 3 秒。

标样制备步骤同上，但在步骤 3 之前向 1 mL 纯水中加入 1 μ L 加标甲醇溶液。只加 1 μ L 是为了使加入水中的甲醇量最小。加标溶液中单个化合物的浓度是样品瓶中最终需要的浓度的 1000 倍。

从 Supelco 公司购买甲醇溶解的挥发性有机物标样试剂盒（部件号 4-8804，贝尔丰特，宾夕法尼亚州）。58 种化合物分为六组不同的混合物。制备标样时，每个样品瓶用一组混合物。

仪器条件

表 1 列出了所用的仪器条件。

结果与讨论

保留时间锁定

该方法针对多种仪器配置设计。使用的配置有 GC-FID，GC-微池 ECD，GC-AED 和 GC-MSD。为了简化数据的分析和不同仪器间的比较，使用了保留时间锁定 (RTL)。RTL 技术能够使柱与柱之间、仪器与仪器之间的保留时间 (RT) 差别不超过约 0.03 分钟¹。使用 RTL，可以通过对锁定条件下采集的保留时间表进行检索来鉴定化合物。

该方法根据 EPA 方法 8260 中 65 种挥发性化合物的保留时间表进行了保留时间锁定。通过对标样混合物进行 GC-MSD 分析，根据质谱确认其保留时间，得到了保留时间表。该表使用 4.247 min 处的四氯乙烯作为锁定化合物。为使 GC-MSD 的保留时间与大气压条件下的检测器相匹配，将安捷伦方法转换软件² (MTL) 与 RTL 配合使用。

将 5 种化合物的质谱及其保留时间组成一个用户数据库。参照该数据库建立筛分数据库 (SCD)。使用 SCD 根据保留时间和离子比对化合物进行筛分。结合精确保留时间和质谱信息进行检索减少了化合物鉴定中出现的假阳性和假阴性。

GC-FID 和 GC-微池 ECD 的鉴定采用了由 GC RTL 软件生成的保留时间表 (表 2)。对于每个化合物条目，表中包括保留时间、分子式以及 CAS 号。在表中检索色谱图中每个检出的峰，生成一个可能的化合物列表。保留时间控制得越准确、越精密，每个峰可能对应的化合物就越少。

在保留时间之外，对元素信息进行检索能够进一步减少可能对应的化合物。根据存在或不存在某一特定元素可以将某些化合物从列表中排除。使用 GC-AED 时，可以用元素比进一步拓展这一过滤功能³。

气相色谱柱

本方法选用的 HP-5MS 色谱柱对于挥发性有机物并不一定是最佳或最常见的选择。我们的目的是选择一种大多数实验室已经在用的色谱柱。这种色谱柱适用于室温顶空和液体进样，因此能够轻松地在二者之间进行切换。色谱柱的流动特性与 MSD 以及其他所有 GC 检测器兼容。

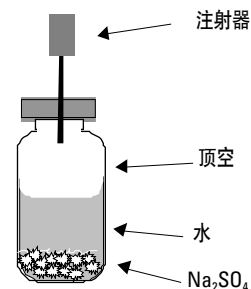
进样口衬管

与液体进样相比，室温顶空所用的进样口衬管体积较小。由于进样时样品已经是气体，因此不存在显著的膨胀。小体积衬管使那些不在柱头冷凝的早期洗脱化合物具有更好的峰形。这样所用的分流比可以较低，从而得到更好的灵敏度。更大内径的衬管也可以成功应用，但需要更高的分流比以保持峰形。

自动进样针

室温顶空操作使用气密注射器实现。可用于自动进样器的注射器最大体积为 100 μ L (且仅能注入一半体积)。注意：20 mm 的采样深度是一个关键参数。这一深度意味着从顶空而不是从水中抽取样品 (图 1)。该参数设置不当将导致 50 μ L 的盐溶液进入进样口，导致仪器发生故障。

为了使不同样品间的残留污染降至最低，依次用甲醇和水清洗注射器。注射器内的痕量甲醇会使某些检测器出现相应的峰。要求用水清洗三次，尽量减少残留的甲醇，同时使溶剂补充操作之间可以运行的分析次数达到最多。如果仅有痕量水平的样品需要分析，可以省去甲醇清洗，水洗次数可以降低为一次。



由软件控制进样深度的变化，可以精确定位注射器针头在样品瓶中的位置

图 1. 从 2 mL 自动进样器样品瓶中顶空采样

表 1. 仪器条件

气相色谱仪	安捷伦 6890 或 6850
进样口	分流/不分流
温度	200 °C
衬管	去活, 1 mm 内径 (Restek 20973)
载气	氦气
进样口压力	20 psi (调整并锁定), 恒压
分流比	1:1
色谱柱	HP-5MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, 部件号 19091S-433 (6890) 或 19091S-433E (6850)
初始温度	35 °C
初始时间	2 min
温度阶次	18 °C/min
最终温度	70 °C
最终时间	0 min
阶次 A	45 °C/min
最终温度	250 °C
最终时间 A	0 min
自动进样器	安捷伦 7683
注射器	100 µL 气密进样器, 5183-2042
进样体积	50 µL
溶剂 A	甲醇, 1 次清洗
溶剂 B	水, 3 次清洗
样品冲洗	无
样品抽取	3
进样速度	快速推杆
粘度延迟	5
采样深度	20 mm
FID 条件	
温度	250 °C
氢气	40 mL/min
空气	450 mL/min
氦气尾气	45 mL/min
AED 条件	
尾吹气	15 mL/min
试剂气	
氢气	15 psi
氧气	10 psi
温度	
传输线	250 °C
腔体	250 °C
溶剂放空	无
5973 MSD 条件	
GC 进样口压力	6.6 psi (调整并锁定), 恒压
温度	
离子源	230 °C
四极杆	150 °C
传输线	260 °C
质量范围	35-300 amu
扫描频率	5.27/sec
样品	2
阈值	50
EM 电压	BFB.u 调谐电压
溶剂延迟	无
微池 ECD 条件	
温度	250 °C
尾吹气	氦气
恒定柱流量	
+ 尾吹气流量	60 mL/min

保留时间锁定 (RTL) 室温顶空气相色谱分析软件

商业软件

GC ChemStation 软件 A.05.04 版或更高版本

GC RTL 软件 A.05.02 版

用户贡献软件

气相色谱 RTL 挥发性化合物数据库

气相色谱 RTL 自动锁定软件

气相色谱 RTL 自动检索软件

RTL 室温顶空 GC/MSD 分析软件

商业软件

MS ChemStation 软件 B.01.00 或更高版本

用户贡献软件

质谱 RTL 挥发性化合物筛分数据库

质谱 RTL 挥发性化合物数据库

表 2. 室温 (顶空) 挥发性化合物

FID RT	化合物名称	CAS 号	分子式	分子量	MSD RT	MSD 目标离子和定性离子			
1.196	空气, 氮气	7727-37-9	N ₂	28.0	1.191	14	16	30	14
1.196	空气, 氩气	7440-37-1	Ar ₁	40.0	1.191	40	42	40	40
1.217	二氟二氯甲烷	75-71-8	C ₁ Cl ₂ F ₂	120.9	1.220	85	87	101	50
1.240	一氯甲烷	74-87-3	C ₁ H ₃ Cl ₁	50.5	1.244	50	52	49	47
1.240	水	7732-18-5	H ₂ O ₁	18.0	1.242	17	19	16	16
1.261	氯乙烯	75-01-4	C ₂ H ₃ Cl ₁	62.5	1.266	62	64	61	60
1.267	甲醇	67-56-1	C ₁ H ₄ O ₁	32.0	1.267	31	29	15	30
1.313	一溴甲烷	74-83-9	C ₁ H ₃ Br ₁	93.9	1.317	94	96	93	95
1.331	氯乙烷	75-00-3	C ₂ H ₅ Cl ₁	64.5	1.333	64	66	49	51
1.403	三氯氟甲烷	75-69-4	C ₁ Cl ₃ F ₁	135.9	1.407	101	103	66	105
1.496	1,1-二氯乙烯	75-35-4	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	1.499	61	96	98	63
1.547	二氯甲烷	75-09-2	C ₁ H ₂ Cl ₂	84.9	1.551	49	84	86	51
1.670	反式-1,2-二氯乙烯	156-60-5	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	1.673	61	96	98	63
1.725	MTBE (甲基叔丁基醚)	1634-04-4	C ₅ H ₁₂ O ₁	88.1	1.702	73	57	41	43
1.744	1,1-二氯乙烷	75-34-3	C ₂ H ₄ Cl ₂	99.0	1.745	63	65	83	85
1.931	顺式-1,2-二氯乙烯	156-59-4	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	1.933	61	96	98	63
1.982	2,2-二氯丙烷	590-20-7	C ₃ H ₆ Cl ₂	113.0	1.983	49	130	128	
2.001	溴氯甲烷	74-97-5	C ₁ H ₂ Cl ₁ Br ₁	129.4	2.002	77	79	97	61
2.008	氯仿	67-66-3	C ₁ H ₁ Cl ₃	119.4	2.009	83	85	47	48
2.247	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4	2.246	97	99	61	63
2.283	1,2-二氯乙烷	107-06-2	C ₂ H ₄ Cl ₂	99.0	2.284	62	64	49	63
2.343	1,1-二氯丙烯	563-58-6	C ₃ H ₄ Cl ₂	111.0	2.345	75	39	110	77
2.402	苯	71-43-2	C ₆ H ₆	78.1	2.402	78	77	51	52
2.403	四氯化碳	56-23-5	C ₁ Cl ₄	153.8	2.406	117	119	121	82
2.805	1,2-二氯丙烷	78-87-5	C ₃ H ₆ Cl ₂	113.0	2.814	95	130	132	97
2.805	三氯乙烯	79-01-6	C ₂ H ₁ Cl ₃	131.4	2.801	63	62	39	76
2.846	二溴甲烷	74-95-3	C ₁ H ₂ Br ₂	173.9	2.840	93	174	95	172
2.902	一溴二氯甲烷	75-27-4	C ₁ H ₁ Cl ₂ Br ₁	163.8	2.902	83	85	47	48
3.339	顺式-1,3-二氯丙烯	10061-01-5	C ₃ H ₄ Cl ₂	111.0	3.334	75	39	77	110
3.688	反式-1,3-二氯丙烯	10061-02-6	C ₃ H ₄ Cl ₂	111.0	3.677	75	39	77	110
3.700	甲苯	108-88-3	C ₇ H ₈	92.1	3.689	91	92	65	63
3.761	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4	3.754	97	83	99	61
3.900	氯化苜	76-06-2	C ₁ Cl ₃ N ₁ O ₂	162.9	3.888	76	41	78	49
3.944	1,3-二氯丙烷	142-28-9	C ₃ H ₆ Cl ₂	113.0	3.937	117	119	82	47
4.077	二溴一氯甲烷	124-48-1	C ₁ H ₁ Cl ₁ Br ₂	208.3	4.066	129	127	131	48
4.214	1,2-二溴乙烷	106-93-4	C ₂ H ₄ Br ₂	173.9	4.203	107	109	79	81
4.247	四氯乙烯	127-18-4	C ₂ Cl ₄	165.9	4.245	166	164	129	131
4.671	氯苯	108-90-7	C ₆ H ₅ Cl ₁	112.6	4.663	112	77	114	51
4.707	1,1,1,2-四氯乙烷	630-20-6	C ₂ H ₂ Cl ₄	167.9	4.701	131	133	117	119
4.836	乙苯	100-41-4	C ₈ H ₁₀	106.2	4.821	91	106	51	65
4.913	对二甲苯	106-42-3	C ₈ H ₁₀	106.2	4.904	91	106	105	77
4.914	间二甲苯	108-38-3	C ₈ H ₁₀	106.2	4.902	91	106	105	77
5.072	溴仿	75-25-2	C ₁ H ₁ Br ₃	252.8	5.060	173	175	171	93
5.137	邻二甲苯	95-47-6	C ₈ H ₁₀	106.2	5.129	104	103	78	51
5.143	苯乙烯	100-42-5	C ₈ H ₈	104.2	5.110	91	106	105	77
5.317	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	C ₂ H ₂ Cl ₄	167.9	5.304	83	85	95	61
5.378	1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	C ₃ H ₅ Cl ₃	147.4	5.365	75	110	77	61
5.413	异丙苯	98-82-8	C ₉ H ₁₂	120.2	5.404	105	120	77	79
5.505	溴苯	108-86-1	C ₆ H ₅ Br ₁	157.0	5.463	77	156	158	51
5.646	2-氯甲苯	95-49-8	C ₇ H ₇ Cl ₁	126.6	5.626	91	120	92	65
5.646	正丙苯	103-65-1	C ₉ H ₁₂	120.2	5.639	91	126	89	63
5.680	4-氯甲苯	106-43-4	C ₇ H ₇ Cl ₁	126.6	5.671	91	126	125	63
5.760	1,3,5-三甲苯	108-67-8	C ₉ H ₁₂	120.2	5.746	105	120	77	119
5.933	叔丁基苯	98-06-6	C ₁₀ H ₁₄	134.2	5.924	119	91	134	77
5.944	1,2,4-三甲苯	95-63-6	C ₉ H ₁₂	120.2	5.928	105	120	77	119
6.032	1,3-二氯苯	541-73-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	6.021	146	148	111	75
6.054	异丁基苯	135-98-8	C ₁₀ H ₁₄	134.2	6.043	105	134	91	77
6.076	1,4-二氯苯	106-46-7	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	6.066	146	148	111	75
6.142	对异丙基甲苯	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	134.2	6.127	119	134	91	117
6.227	1,2-二氯苯	95-50-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	6.213	146	148	111	75
6.341	正丁苯	104-51-8	C ₁₀ H ₁₄	134.2	6.320	91	92	134	65
6.514	1,2-二溴-3-氯丙烷	96-12-8	C ₃ H ₅ Cl ₁ Br ₂	236.4	6.494	157	75	155	39
7.011	1,2,4-三氯苯	120-82-1	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.5	6.981	180	182	184	145
7.057	萘	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.2	7.026	128	127	129	51
7.163	六氯丁二烯	87-68-3	C ₄ Cl ₆	260.8	7.146	225	227	223	190
7.181	1,2,3-三氯苯	87-61-6	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.5	7.151	180	182	184	145

样品制备

分析痕量挥发性化合物时，保持低空白水平非常关键。样品瓶、试剂水、硫酸钠以及实验室环境必须避免挥发性化合物的污染。样品瓶和硫酸钠保存在实验室玻璃烘箱中，温度为 100 °C。室温下用经过活性炭过滤的氦气对置于气体清洗瓶的蒸馏水进行吹扫，制得试剂水。对水进行持续吹扫使之随时可用。实验室空气带来的污染一般是由于在实验室中使用溶剂或者实验室人员衣物造成的交叉污染。应谨慎选择制备样品的区域。

通过实验确定温度和“盐析”对顶空提取效率的相对影响。将自动进样器托盘温度升高至 60 °C，大多数化合物的回收率都会得到提高。然而，室温下加入硫酸钠也可以带来相似的效率。实际上，硫酸钠和样品瓶都冷却至室温。向每个样品瓶中加入约 4 mm 厚的硫酸钠粉末。

对空白和样品采用相似的处理方式。将 1 mL 等分移入含有硫酸钠的样品瓶中，然后立即密封。加标样品按同样方法制备，区别在于即将密封时用 5 μL 的 GC 注射器向其中加入 1 μL 的加标溶液。注意，当注射器针头伸入水中时，尽量避免振荡。

密封好盖子，达到用手不能转动的程度。在 100 °C 下烘烤瓶盖，会导致密封不当进而造成泄漏。因此，不对所用的钳口盖进行烘烤。

涡旋振荡 3 秒钟足以让挥发性化合物转移到顶空中。如果没有涡旋搅拌器，手动剧烈摇晃 15 秒即可。

GC-FID

图 2 给出了挥发性化合物混合样 4 的 20 ppb 标样 FID 色谱图。FID 对挥发性化合物的响应随着卤素含量的变化而表现出明显差异。溴氯甲烷和 2,2-二氯丙烷峰未分开。峰 7，即 4.247 min 处的四氯乙烯，是 RTL 的锁定峰。

在该方法中，分流比最初设为 1。对含有图 2 混合物的加标样品进行分析，并检查峰 2 和峰 4 的峰形，看是否有拖尾。如果这两个峰发生拖尾，就提高分流比直到拖尾现象刚好最小。在此特定分析中，分流比设为 2。

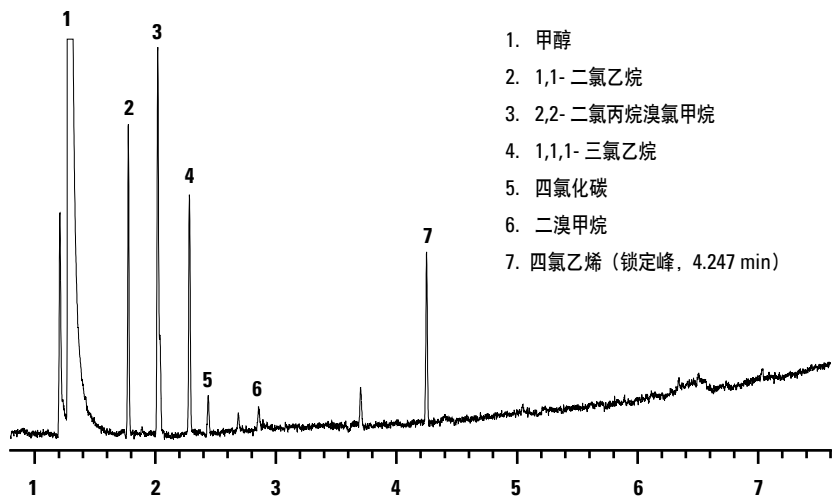


图 2. 20 ppb 加标量 (混合样 4) 的空白水样的 FID 检测结果

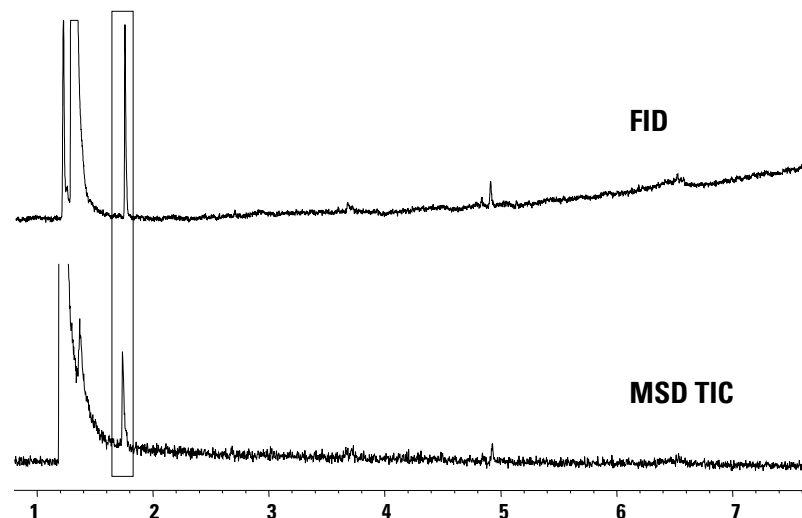


图 3. 20 ppb MTBE 加标的空白水样

色谱图表明 FID 可以对低 ppb 范围的非极性挥发性化合物进行广泛的筛分。

图 3 给出了含 20 ppb 甲基叔丁基醚 (MTBE) 标样的空白水样的 FID 色谱图和 MSD 总离子流色谱图 (TIC)。由于地下的加氧汽油储存罐的渗漏，经常发现地下水含有 MTBE。上述两种检测器都可以检出低 ppb 级的 MTBE。

图 2 和图 3 中都出现了较大的甲醇溶剂峰。这是由 1 μL 的甲醇加标溶液引起的。

GC-MSD

用分别含有六种混合物标样的空白水样得到的总离子流色谱图如图 4 所示。使用 MSD 数据执行如下步骤：

1. 确定每种化合物的身分及保留时间。
2. 创建 58 种化合物的谱库。
3. 结合步骤 1 和 2 的结果创建筛分数据库。

九对化合物的色谱图发生重叠。但是使用提取离子可以分开所有叠加的谱峰。用筛分软件鉴别谱峰根据的是精确保留时间、提取离子以及谱图之间的互相关性。筛分软件使用流程如下：

1. 得到数据库中第一种化合物的保留时间并提取目标离子及定性离子色谱图。
2. 在用户指定的时间检索窗口内对离子色谱图进行积分。
3. 将每种定性离子的比率与目标离子进行比较。
4. 如果比率在用户指定的标准范围内，则该化合物被标记为“命中”。
5. 根据步骤 2 到 4 的结果确定如何报告化合物。
6. 对样品谱图和数据库谱图进行互相关比，帮助确认结果。
7. 对筛分数据库的每个化合物重复上述过程。
8. 以用户可定义的报告格式组合这些结果并打印报告。

图 5 给出了一份自来水样品的 GC-MSD 筛分报告。这里报告了筛分数据库内 65 种化合物中的四种。状态栏中的“?”表明虽然找到了目标离子，但一种或多种定性离子不符合标准。报告列出了超出范围的定性离子。状态栏中的“X”意味着找到了目标离子并且所有定性离子的比率均满足标准。“XCR”一栏的数字说明样品谱图与数据库谱图的匹配质量，1.0 代表具有完美的互相关性。

混合样

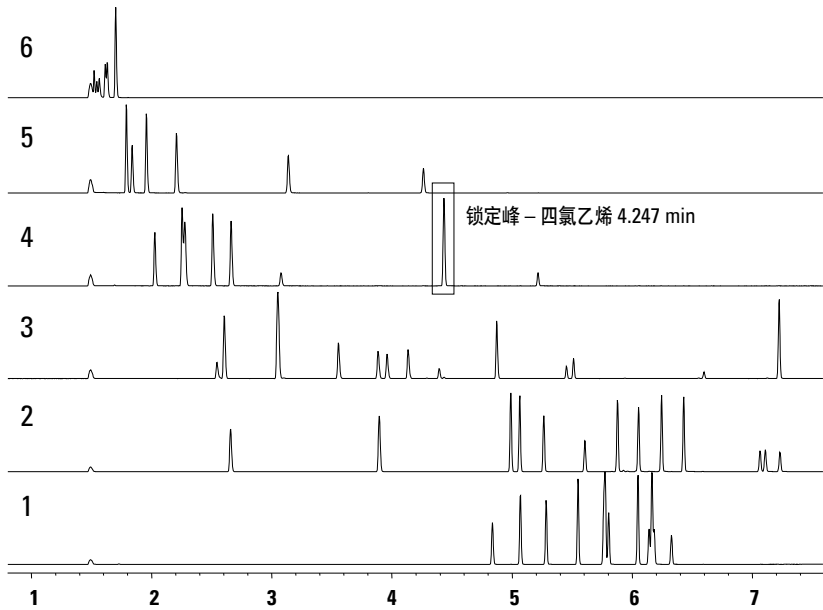


图 4. 六种 VOA 校准标样混合物的 MSD 检测结果

筛分报告 (未经审查)		数据文件 : D:\DATAAHS_MSD2Sample1.D		样品瓶: 6666		
采集时间 : 10 Aug 1999 17:20		样品 : 样品未过滤 #2		操作者: Mikeski		
其它 :		其它 :		仪器: GC/MS Ins		
MS 积分程序: RTEINT.P		其它 :		进样次数: 1.00		
筛分文件: AMHSMOD1.RES		提取窗口 : +/- 0.150 min		样品量: 0.00		
筛分数据库: AMHSMOD1.SCD		定性模式 : 绝对				
		定性离子 % : 20				
		零定性离子 : 包括在内				
		扣除模式 : 相对面积				
化合物	状态	ExpRT	Delta m/z	目标离子 Resp.	定性离子 超出范围	XCR
17 溴氯甲烷	?	2.002	+0.008	49	476 130,128	0.07
18 氯仿	x	2.009	-0.003	83	4817	1.00
27 一溴二氯甲烷	x	2.902	-0.000	83	3091	0.98
33 二溴一氯甲烷	x	4.066	+0.007	129	801	0.94

筛分报告 1999 年 8 月 16 日 星期一 16 12:12:48

图 5. GC-MSD 筛分报告

例如，图 6 给出了自来水样品中的二溴一氯甲烷的提取离子色谱图。这里，检索窗口为 0.1 分钟。离子 127, 131 以及 48 与目标离子 129 的比率符合标准。图 7 中，样品谱图与二溴一氯甲烷的数据库谱图相匹配，XCR 值很高。

结合精确保留时间、定性离子比率以及谱图间的互相关性，可以有把握地确定样品中含有二溴一氯甲烷。

GC-AED

图 8 给出了四个不同的气相色谱系统中室温顶空分析的色谱图。注意，系统之间的保留时间非常接近，这是由于采用了保留时间锁定技术。

原子发射光谱 (AED) 对于此类分析很有用，因为：

1. 碳 193 nm 色谱图非常灵敏（灵敏度比 FID 大约高 5 倍）。
2. AED 碳通道对所有含碳化合物均有响应，包括那些在 FID 中响应很小甚至没有响应的化合物（例如： CO_2 ， CS_2 ， CCl_4 ）。
3. 每种元素的响应系数与化合物结构无关，因此无需在定量时对所有化合物运行标样。
4. 采用适当的校准，可以计算出未知化合物的元素摩尔比（经验式）。
5. 利用 AED 的特异性可以区分未知化合物中的各种卤素。

图 8 中的色谱图表明 C 193 通道能够对挥发性化合物进行一般性初级筛分。氯和溴通道清楚地表明哪种化合物含有对应的卤素。

结合 GC-AED 和 GC-MSD 可以提供最广泛的筛分能力。AED 将指示任何存在的挥发性化合物及其元素含量，并根据元素响应系数给出化合物的浓度。GC-MSD 根据谱图信息对挥发性有机物进行鉴定。该方法可最大程度提高未知化合物鉴定和定量的速度及效率。

GC-微池 ECD

图 8 中还给出了用 GC-微池 ECD 进行分析的结果。对于那些在 ECD 上有响应的化合物，其信噪比非常高。安捷伦微池 ECD 非常适合用于检测超低含量的多卤代化合物。它对于多卤代化合物具有很高的响应系数，而对其他化合物响应系数很低，使干扰降至最小。

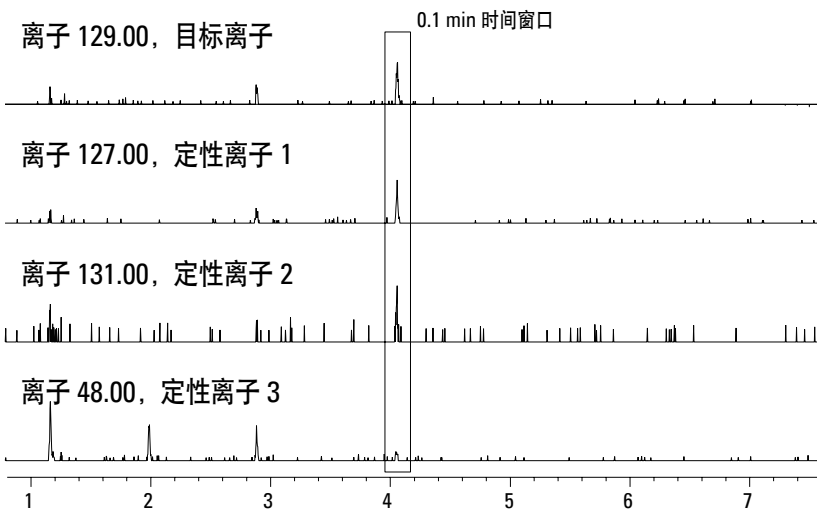


图 6. 筛分器用以找出二溴一氯甲烷的提取离子

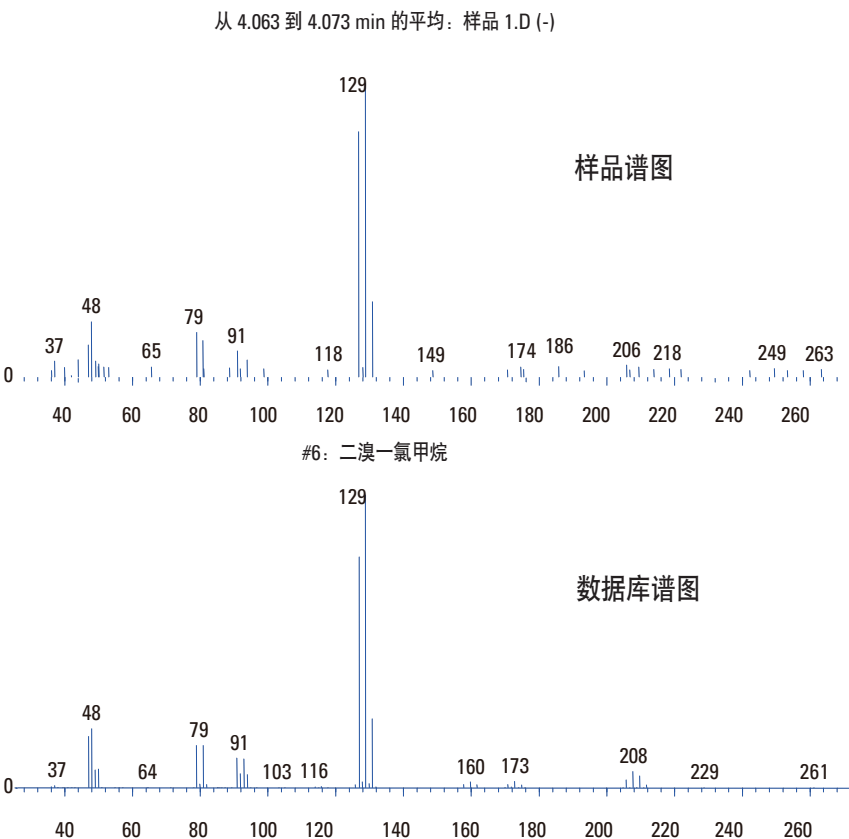


图 7. 筛分器用以计算互相关性的样品谱图和数据库谱图

在 GC RTL 挥发性化合物数据库中检索图 8 中的微池 ECD 峰。检索报告的一部分如图 9 所示。其中包含每一个峰可能对应的化合物以及对 GC-MSD 分析有用的信息。

图 10 显示了微池 ECD 的灵敏度。混合样 4 中含量为 20 ppt 的多卤代化合物被轻松检出。用微池 ECD 得到的检测限可以与常规吹扫-捕集方法的检测限相媲美。

为了进一步证明微池 ECD 的检测能力，图 11 给出了 Y 轴经过延伸的图 8 中的色谱图。这一自来水样品产生了 75 个以上的可辨识谱峰。检出的一个有趣的化合物是氯化苦（三氯硝基甲烷）。氯化苦在第一次世界大战中被用作化学战剂。然而在饮用水中检出 ppt 级的氯化苦并不奇怪，因为它是众所周知的消毒剂副产物⁴。对这种化合物的鉴定得到了 GC-MSD 的证实（多质量数单离子监测）。

图 11 给出了流过商品化水龙头过滤器的同一自来水样品的检测结果。过滤器使检出的化合物含量降低了 100 到 300 倍。

精密度

该技术的精密度如图 12 所示。对 10 个样品瓶的自来水样品进行连续测试，原始峰面积的重现性为 6.1% RSD。应当注意的是，测得的谱峰对应的是 ppt 级的浓度范围。保留时间的精密度也非常好，这得益于安捷伦 6890 柱温箱及良好的气体力学性能。

还测试了较长时间内的精密度。用空白水样制备一系列含有 200 ppb 苯标的 15 个样品，五个一组进行分析。第一组立即分析作为控制组。第二组置于室温下 4 小时后分析。最后一组同样置于室温下，在 24 小时后分析。所有 15 个样品的原始峰面积重现性均为 10% RSD。其中包含了 1 μL 加标过程带来的不确定性。苯的保留时间的最大偏差为 0.002 分钟。

线性

测试了该技术的线性动态范围 (LDR)，表 3 为测试结果。采用微池 ECD 进行分析，五种浓度的非极性卤代挥发物涵盖 0.02 到 200 ppb 的范围。六种化合物的相关系数均达到或优于 0.99，说明该技术线性良好。这里的 LDR 最高值受限于微池 ECD 饱和度。由其他检测器得到的这一数据

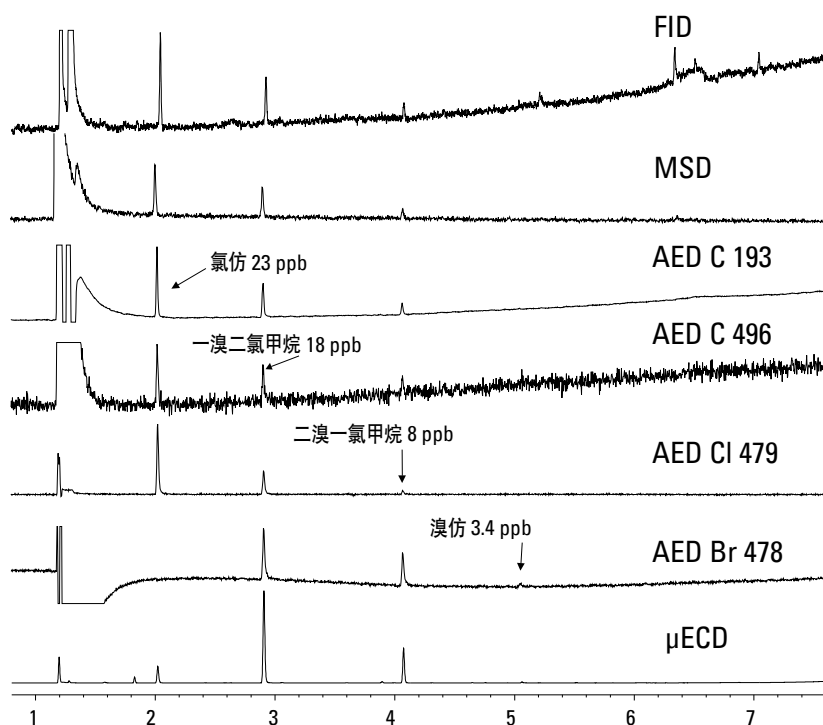


图 8. 四套仪器系统对当地自来水样的检测结果，保留时间锁定

数据文件: D:\HPCHEM1\DATA\AHS_ECD2\NIXONU_2.D\DDDDDD	
样品名称: Nixon U #2	
仪器 1 9/30/99 8:44:34 AM	
=====	
信号 1 自动检索结果一览表	
=====	
对 2.019 +/- 0.015 分钟的检索结果	
2.008 氯仿	分子量 119.38
CAS 号 67-66-3	
分子式 C:1,H:1,Cl:3,	
MSD RT 2.009	
MSD 目标离子及定性离子 83 85 47 48	
对 2.905 +/- 0.015 分钟的检索结果	
RT 化合物名称	分子量
2.902 一溴二氯甲烷	163.83
CAS 号 75-27-4	
分子式 C:1,H:1,Cl:2,Br:1,	
MSD RT 2.902	
MSD 目标离子及定性离子 83 85 47 48	

图 9. GC RTL 自动检索报告

表明，采样技术的线性范围至少涵盖 0.02 ppb 到 2000 ppb。在实际应用中，LDR 由所用的检测器决定。

表 3. 微池 ECD 的线性，0.02-200 ppb，包含加标 1 μL 的误差

化合物	相关系数
氯仿	0.994
1,1,1-三氯乙烷	0.999
四氯化碳	0.999
二溴甲烷	0.990
四氯乙烯	0.998
溴仿	0.996

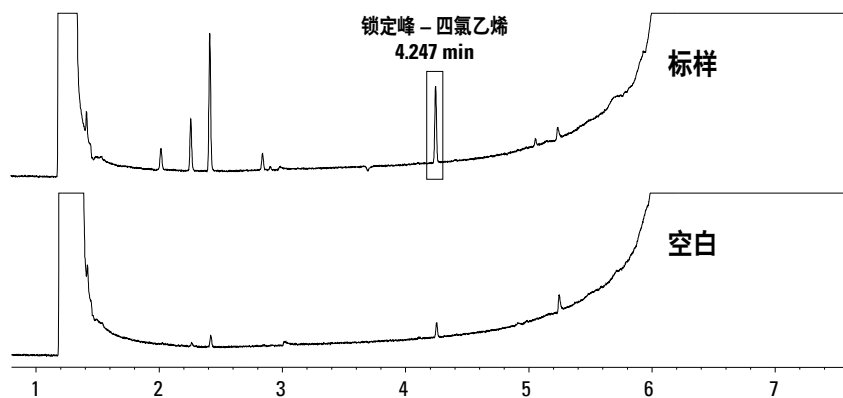


图 10. 用微池 ECD 检测含 20 ppt 混合样 4 的空白水样

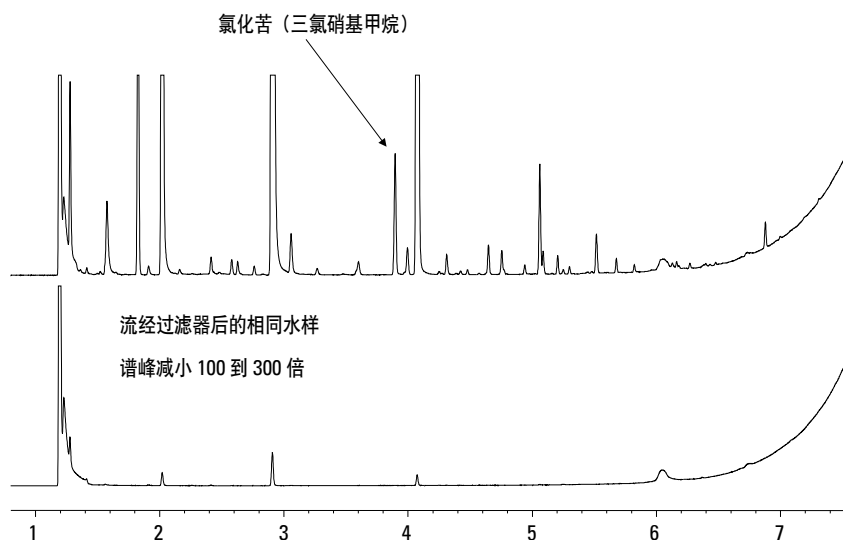


图 11. 用微池 ECD 检测当地自来水样品

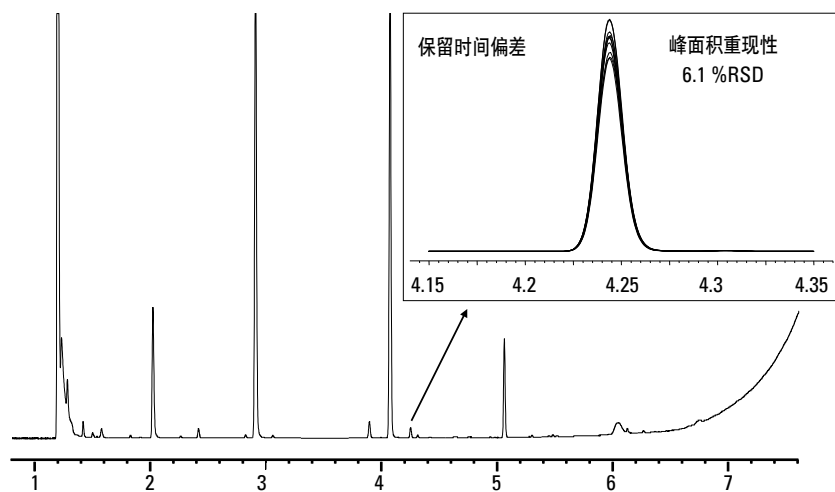


图 12. 自来水样 10 次分析后得到的色谱图，以相同比例叠加

结论

室温顶空分析对于水中非极性挥发性有机物的分析来说是一种快速、经济、简单且稳定的技术。通过安捷伦 6890 或 6850 GC 就可以轻松利用这种技术。这些气相色谱仪可用的检测器范围很广，其灵敏度、选择性和线性动态范围足以满足分析者的需要。

室温顶空分析是一种在吹扫-捕集 (P&T) 之前对样品进行预筛分的理想方法。可保护仪器免受高浓度污染物的损害，并减少重复工作。该技术的特性使其同样非常适于大体积样品的分析，比如监测食品/饮料生产过程中的水质。

参考文献

1. B. D. Quimby, L.M. Blumberg, M. S. Klee, and P. L. Wylie, "Precise Time-Scaling of Gas Chromatographic Methods Using Method Translation and Retention Time Locking" 应用报告 228-401, 出版号 5967-5820E, 1998年5月 (可从安捷伦官网站下载)
2. 安捷伦GC方法转换软件 (可从安捷伦网站免费下载: <http://www.chem.agilent.com/cag/servsup/usersoft/main.html#mxlator>)
3. M. J. Szelewski, "Empirical Formula Determinations and Compound-Independent Calibration Using a GC-AED System", 应用报告 228-382, 出版号 5965-8144E, 1997年5月 (可从安捷伦官网站下载)
4. USEPA Method 551.1, Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, Supplement III, ORD, USEPA, Cincinnati, Ohio 45268. EPA/600/R95/131, August 1995.

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

HP® 是 Hewlett-Packard 公司的注册商标。

版权所有 © 2000

安捷伦科技公司

中国印制 2000 年 3 月
5968-9455CHCN



Agilent Technologies
Innovating the HP Way