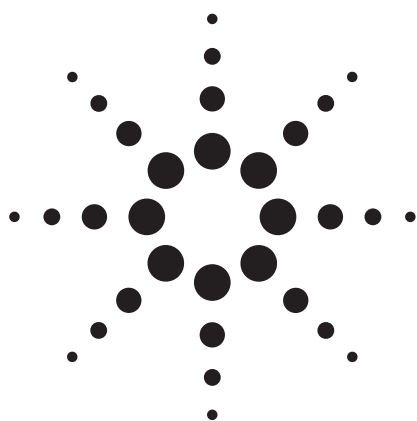


环境分析的 BFB 调谐： 三种成功的途径 应用



环境

作者

P.L. Wylie
Agilent Technologies, Inc
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

John E. Pellerin
Agilent Technologies, Inc.
40 Shattuck Road
Andover, MA 01810
USA

摘要

美国环境保护署(US EPA)方法 524.2、8260B，以及合同实验室计划工作协议都采用吹扫和捕集方法对用气相色谱/质谱分析的水样品中的挥发性有机化合物进行浓缩。每种方法都要求质谱仪在分析实际样品之前满足特定的调谐指标。本文概述了这些指标，并论证了安捷伦科技6890/5973气相色谱/质谱仪(GC/MSD)系统可通过三种途径调谐来满足这些指标。在“改进的调谐”部分介绍了一种非常简单而实用的调谐方法。在本文最后的“改进的自动调谐总结”部分给出了这一方法的便捷参考指南。

前言

如果你已经熟悉了 4- 溴氟代苯(BFB)调谐及其评价方法，你可以直接翻到本文最后的“改进的调谐”部分。该部分提供了调谐安捷伦6890/5973 GC/MSD系统的一个可选择的方法，此方法已成功地应用在本实验室的日常工作中。

美国环境保护署(US EPA)开发了几种水样品中挥发性有机化合物(VOCs)的分析方法。三种最为常用的方法均采用吹扫和捕集(P&T)进样，然后用毛细管柱 GC/MS(P&T/GC/MS)分析。USEPA 方法 524.2 第四版[1]用于饮用水分析，而方法 8260B 第二版[2]则用于废水分析。USEPA 合同实验室计划工作协议(CLP-SOW) [3]采用类似的 P&T/GC/MS 方法分析有害的废气物。

USEPA 的三种挥发物分析方法之间有许多相似之处。一个共同的要求是必须对 GC/MS 系统调谐，以使 4- 溴氟代苯(BFB)满足特定的离子丰度指标。这一要求有助于保证各种实验室中不同规格的仪器之间数据的可比性。本文概述了 USEPA 方法 524.2、8260B 和 CLP 的调谐指标，并论述了安捷伦科技 6890/5973 GC/MSD 系统达到这些指标的三种调谐方法。



Agilent Technologies

实验部分

含有氟代苯、1,2-二氯苯-d4和4-溴氟代苯，浓度为2.0 mg/mL的标准样品溶液购自 AccuStandard 公司 (New Haven, CT, 美国)。取一份标准溶液用甲醇 (B&J HPLC 和农药级)稀释至浓度为 50 ng/uL。

调谐评价标准样品用注射器或吹扫捕集进样，在几台不同的安捷伦科技 6890/5973 GC/MSD 系统上分析。当采用注射器在分流/不分流进样口进样时，使用一个 900 uL 容积的衬管，进样量不超过 1.0 μ L，以防止样品在进样口的过度膨胀。

结果与讨论

调谐指标

表1列出了 USEPA 方法 524.2、8260B 和 CLP-SOW 的调谐指标，所有三种方法的调谐指标均基于 BFB 的离子响应。所有离子响应值都是相对于被认为是基峰的 m/z 95 离子的值，尽管在 CLP-SOW 方法中离子 174 和 176 可能大于离子 95。

虽然表1中所列的三种方法的许多指标是相同的，但还是有几点值得指出的重要区别。方法 8260B 实际上允许分析人员使用另外两个方法设定的调谐指标。更重要的是，它允许分析人员使用“制造商调谐(sic)操作规程”——只要这一规程不降低方法的性能。然而，许多实验室仍然遵循方法 8260B 确定的 BFB 调谐要求，或用其指标取代 CLP-SOW 的调谐指标。

方法 524.2 和 8260 要求 m/z 95 是 BFB 质谱图上的基峰，这需要 m/z 95 在 m/z 174 相对丰度为 100%(相对 m/z 95)处超过 m/z 174。CLP-SOW 的要求允许 m/z 174 达到 m/z 95 的 120%。如果调谐过程使 m/z 174 离子的响应降低，则可能会降低总的灵敏度，特别是对可产生 m/z 173 离子的溴仿。相反，在方法允许的范围之内尽可能使 m/z 174 离子的响应增大能够提高总的灵敏度。

自动 BFB 调谐

Agilent 5973 MSD采用全氟三丁胺(PFTBA)进行电子轰击调谐，因为该化合物有高的温度性、适当的挥发度

表1. 毛细管 GC/MS 挥发物三种分析方法的 BFB 调谐指标

质量(m/z)	相对丰度指标		
	方法 524.2	方法 8260B ^a	CLP-SOW
50	15-50% (相对于 m/z 95)	与方法 524.2 相同	8-40% (相对于 m/z 95)
75	30-80% (相对于 m/z 95)	30-60% (相对于 m/z 95)	30-66% (相对于 m/z 95)
95	基峰, 100%	与方法 524.2 相同	与方法 524.2 相同
96	5-9% (相对于 m/z 95)	与方法 524.2 相同	与方法 524.2 相同
173	<2% (相对于 m/z 174)	与方法 524.2 相同	与方法 524.2 相同
174	>50% (相对于 m/z 95)	与方法 524.2 相同	50-120% (相对于 m/z 95)
175	5-9% (相对于 m/z 174)	与方法 524.2 相同	4-9% (相对于 m/z 174)
176	95-101% (相对于 m/z 174)	与方法 524.2 相同	93-101% (相对于 m/z 174)
177	5-9% (相对于 m/z 176)	与方法 524.2 相同	与方法 524.2 相同

和质量范围较宽的碎片离子。但是，USEPA 挥发物分析方法采用 BFB，它产生与 PFTBA 完全不同的质谱图。所以，为了获得所需的 BFB 响应比，自动(或手动)调谐过程必须调节 PFTBA 的离子响应。Agilent G1701CA EnviroQuant 化学工作站软件自动进行 BFB 调谐，可使仪器达到表 1 所列 USEPA 方法 524.2 和 8260B 的更严格的要求。调谐之后，分析人员必须用注射器或吹扫捕集进样分析 BFB 标准样品，以确认调谐达到了所用方法的要求。

自动 BFB 调谐调节 MSD 离子源参数，从而使 PFTBA 的离子丰度达到预定的“目标”。缺省 PFTBA 目标值的设定可使其后 BFB 的进样分析满足所有三个方法的要求。表 2 是 BFB 调谐报告的一部分，包括离子 m/z 50、69、131、219、414 和 502 的目标响应值(相对于 m/z 69 的百分数)，最后一行列出了调谐达到的实际丰度

表 2. 典型的 BFB 调谐报告的一部分

目标质量	50	69	131	219	414	502
目标丰度(%)	1.0	100.0	45.0	55.0	2.4	2.0
实际调谐丰度(%)	1.2	100.0	48.1	59.3	2.7	2.3

值。当满足这些目标值后，Agilent 5973 MSD 一般都能达到表 1 所列的任何一项指标。

图 1 是手动进样 1 μL BFB(50 $\text{ng}/\mu\text{L}$ ，分流比 50:1)，采用表 2 所列的调谐结果得到的平均质谱图。Agilent G1701CA EnviroQuant 化学工作站环境数据分析软件能够自动评价质谱图，并用数据文件生成一个报告。因为 USEPA 方法的 BFB 调谐指标不完全一致，分析人员首先必须使用图 2 所示表格设定允许值范围。在环境数据分析(Environmental Data Analysis)窗口通过在下拉菜单中选择调谐器(Tuner)/编辑 BFB 指标(Edit BFB Criteria)就可访问这一表格。

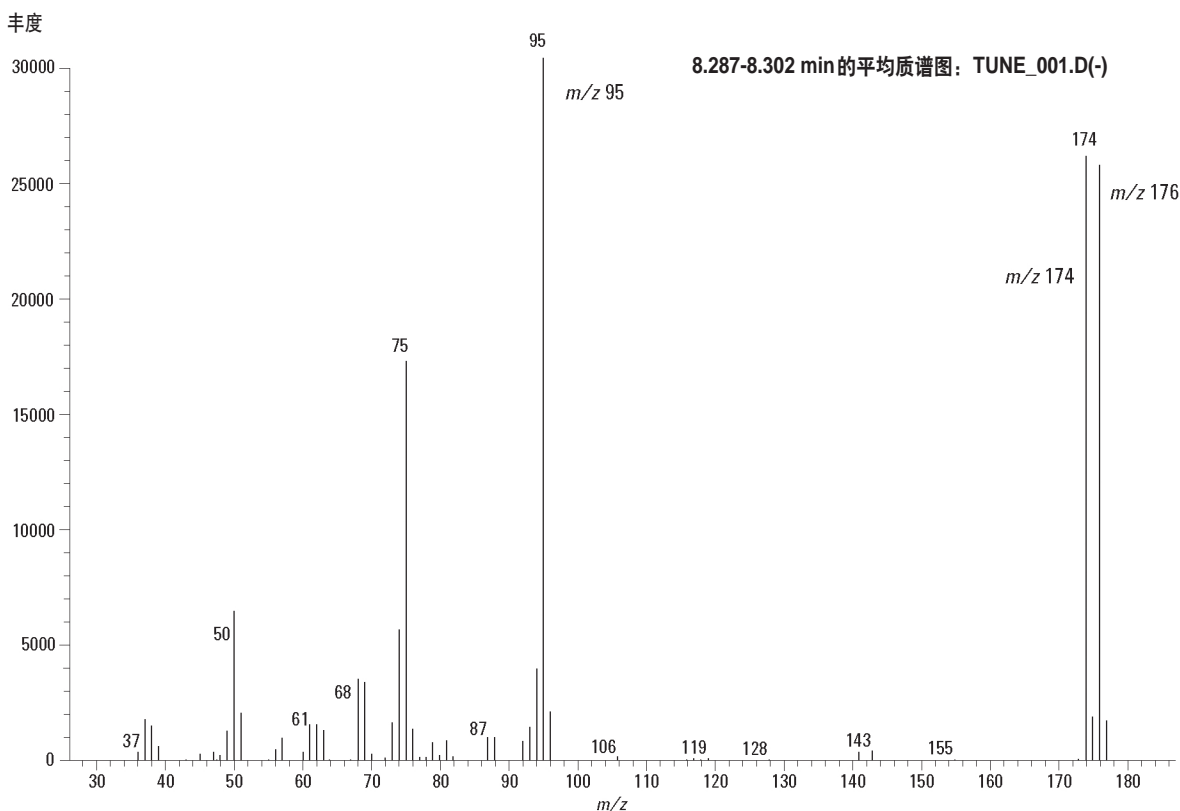


图 1. 进行标准 BFB 自动目标调谐后的平均质谱图。1 μL 50 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 的 BFB 甲醇溶液，手动进样。

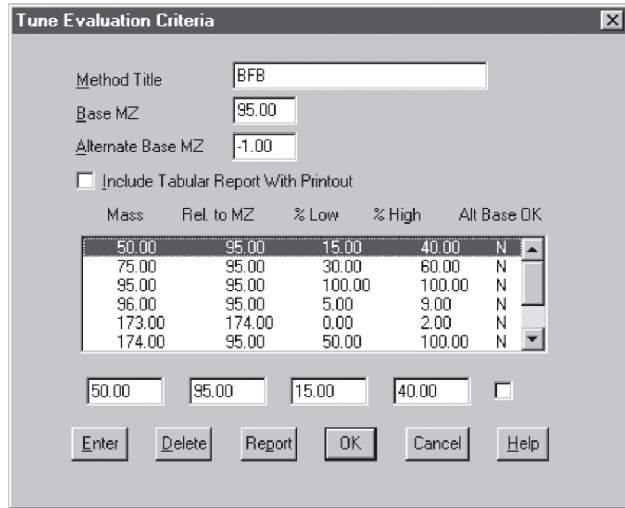


图2. G1701CA EnviroQuant化学工作站进入BFB调谐指标的屏幕。用户可修改参数以满足所用方法的要求。化学工作站采用这些数值进行自动调谐评价。

输入所用方法的丰度指标后，操作人员可使用 EnviroQuant 软件自动访问调谐适应性(图 3)。可以选择“评价 BFB 输出到屏幕 / 打印机(Evaluate BFB to Screen/Printer)”，在此情况下，软件将评价当前质谱图。这可以是一个单独的质谱图或者平均质谱图。另一种方法是选择“自动寻找 BFB 输出到屏幕 / 打印机 (Autofind BFB to Screen/Printer)”，软件将自动寻找色谱图上的 BFB 峰，对峰中间的三个质谱图进行平均处理，并减去基线的谱图。上述两种选择都会生成一个如图 4 所示的报告。最近的报告将以 tuneeval.txt 的文件名保存在 datafile.d 子目录下

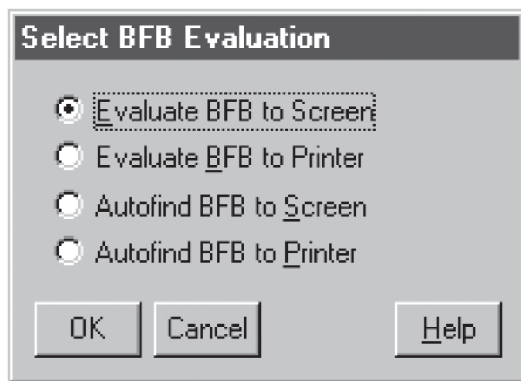


图3. 通过 EnviroQuant 软件选择自动 BFB 调谐评价。“Evaluate BFB...” 选项使用数据分析(Data Analysis)窗口 1 中的质谱图(单独或平均)进行评价。“Autofind BFB ...” 选项将自动寻找 BFB 峰，在评价前对峰中间的三个质谱图进行平均处理，并减去基线的谱图。

BFB

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\Sep24_01\TUNE_001.D Vial: 1
 Acq On : 24 Sep 2001 2:25 pm Operator:
 Sample : BFB for tuning 1 uL Inst: GC/MS Ins
 Misc : Multiplr: 1.00
 MS Integration Params: rteint.p

Method : C:\HPCHEM\1\methods\envdef.m (RTE Integrator)
 Title :

AutoFind: Scans 1567, 1568, 1569; Background Corrected with Scan 1559

Target Mass	Rel. to Mass	Lower Limit%	Upper Limit%	Rel. Abn%	Raw Abn	Result Pass/Fail
50.00	95.00	15.00	40.00	N		
75.00	95.00	30.00	60.00	N		
95.00	95.00	100.00	100.00	N		
96.00	95.00	5.00	9.00	N		
173.00	174.00	0.00	2.00	N		
174.00	95.00	50.00	100.00	82.8	25933	PASS
175.00	174.00	5.00	9.00	7.4	1910	PASS
176.00	174.00	95.00	101.00	99.3	25747	PASS
177.00	176.00	5.00	9.00	6.6	1702	PASS

TUNE_001.D envdef.m Mon Sep 24 16:00:27 2001 MSVOC04

图4. Agilent EnviroQuant 化学工作站对图 1 所示质谱图的 BFB 调谐评价报告

在此情况下，自动 BFB 调谐方法生成一个 174/95 之比为 82.8% 的结果，达到了方法 524.2 和 8260B 的指标。这些 USEPA 方法指定 m/z 95 必须是基峰，故限定这一比值不能超过 100%。为了满足这些严格的要求，用户必须“de-tune(非最佳调谐)” Agilent 5973 MSD，因而导致仪器较低的灵敏度。有的实验室可能希望提高 174/95 比值，使其更接近于方法 524.2 和 8260B 的上限性 100%，或者接近 CLP-SOW 方法设定的上限值 120%。执行方法 8260B 的大多数实验室调谐其仪器满足 CLP-SOW 方法的要求，因为该方法允许实验室使用这些调谐指标，且此时 MSD 的性能接近于最佳。

除了自动 BFB 调谐外，还采用两种方法提高仪器灵敏度：满足 CLP-SOW 方法较松的要求，或在标准 BFB 自动调谐失败时产生一个合乎要求的调谐。在我们实验室，“改进的自动调谐”已被证明可以产生日常分析中达到三种方法中任一方法的 BFB 指标的调谐。如下文所述，改变 BFB 调谐目标也可产生合格的 BFB 调谐结果，同时又提高了溴仿的信号。

目标调谐

自动 BFB 调谐调节 MSD 离子源参数，从而获得所用方法要求的目标响应。这本质上是一个“目标调谐”过程，在此调谐中，软件提供的目标丰度是要满足方法 524.2 和 8260AB 更严格的要求。需要时很容易改变目标 PFTBA 的相对丰度，以产生所希望的对 BFB 离子的作

用。这是通过选择“选择窗口/手动调谐/设置调谐目标(Selecting View/Manual Tune/Set Tune Targets)”而完成的。

例如，考察图 1 的质谱图，它达到了所有的调谐指标，但 m/z 174 的响应低于最佳值。我们实验室的经验说明，增加 m/z 174 的相对丰度将提高仪器的总灵敏度，特别是对溴仿 m/z 173 离子的响应。如图 5 所示，离子 131 和 219 的目标丰度分别从其缺省值 45% 和 55% 提高到 70%。这些选择将保存在 BFB.U 文件中，并运行新的 BFB 目标调谐。图 6 是新的 BFB 质谱图(峰最大值处 3 个质谱图的平均图，并扣除了基线)，它达到了 CLP-SOW 的指标(表 1)，因而满足了 CLP 或 8260B 挥发物分析方法的要求。

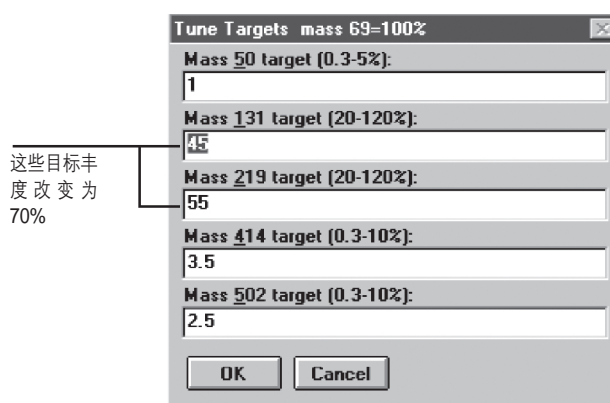


图 5. 用于“目标”调谐 PFTBA 目标丰度值(相对于 m/z 69)。当这些丰度值被保存在 BFB.U 调谐文件中后，将被 BFB 目标调谐算法所采用。

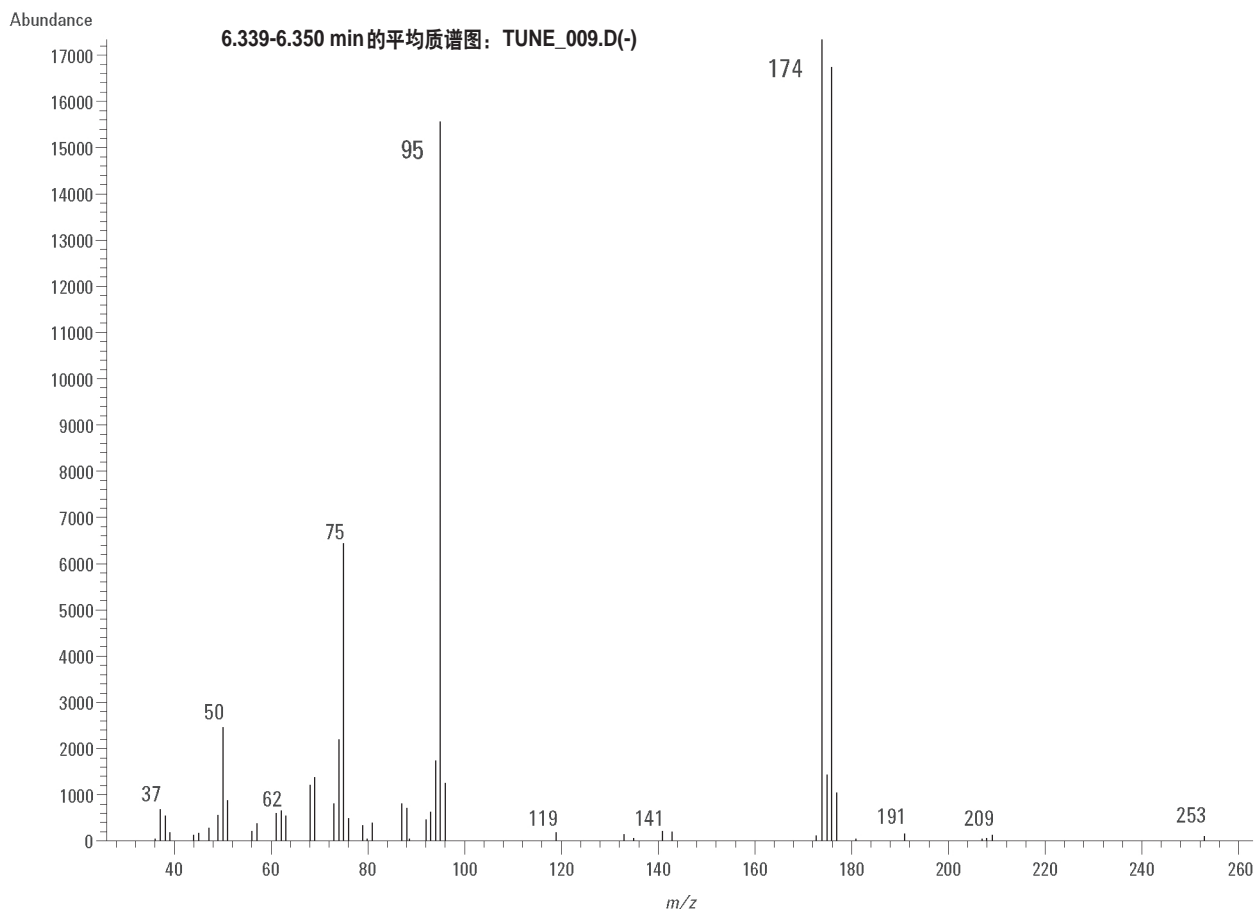


图 6. 将 m/z 131 和 219 的调谐目标改变为 70%(相对于 m/z 69)后得到的 BFB 平均质谱图。该质谱图达到了 CLP-SOW 的调谐指标。

改进的自动调谐

采用安捷伦化学工作站软件方便的自动调谐方法，大部分分析人员已经很乐意地放弃了对其 5973 MSD 进行手动调谐的想法。在我们实验室，自动调谐和很少的手工修改相结合已经给出了非常令人满意的BFB调谐结果。整个过程是容易的，一般在完成自动调谐之后，仅需要几分钟额外的时间。其步骤如下所述，并在下一部分以“便捷参考”的形式进行了总结。

1. 从软件的“手动调谐(Manual Tune)”部分执行自动调谐(Autotune)[选择调谐(Select Tune)/自动调谐(Autotune)]。这一算法将Agilent 5973 MSD在整个质量范围内调谐为最大灵敏度，且被不设定其他调谐指标的方法所广泛采用。这一自动调谐通过提高较高质量数(如502)离子的丰度改善了总的灵敏度。因此，自动调谐结果往往给出太低的 m/z 50 离子的丰度，而不能满足方法 524.2 和 8260B 的要求，同时又给出太高的 m/z 174 离子丰度，甚至超出了 CLP-SOW 的调谐指标。
2. 完成自动调谐过程之后，在调节参数(AdjParam)菜单下选择编辑 MS 参数(Edit MS Params)，此时显示如图 7 所示的屏幕。

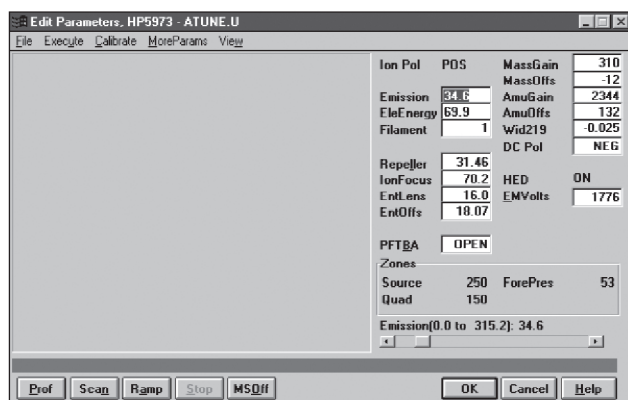
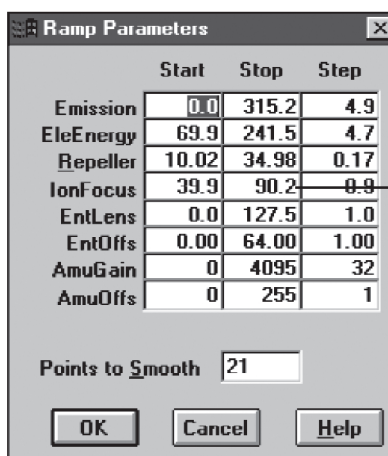


图 7. 通过在手动调谐(Manual Tune)主窗口选择调节参数/编辑 MS 参数(AdjParam/ Edit MS Params)后出现的编辑参数屏幕

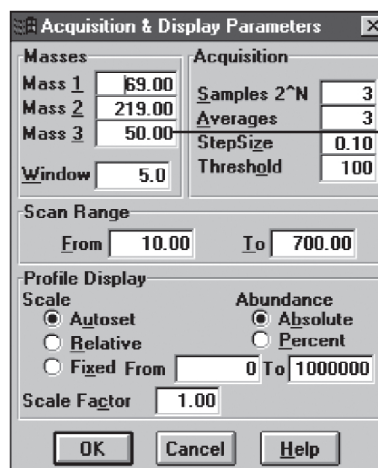
3. 在此窗口中需要对用于调节参数的缺省值进行两处修改。第一，在“更多参数(MoreParams)”菜单下选择“调节参数(Ramp Parameters)”，并将“离子聚焦(IonFocus)”的“停止(Stop)”值修改为 140，如图 8 所示。关闭此窗口，再在“更多参数(More-

Params)”窗口中选择“采集参数(AcqParams)”，并将离子质量 3(Mass 3)502 改为 50，如图 9 所示。关闭此窗口返回到编辑参数(Edit Parameters)主屏幕(图 7)。



改变离子聚焦(IonFocus) "停止(Stop)" 值为 140

图 8. 该窗口允许用户设定各种调谐参数的范围。将“离子聚焦(IonFocus)”的“停止(Stop)”缺省值 90 改为 140。



质量数 3 (Mass 3) 已经从缺省值 502 改为 50

图 9. 采集和显示参数窗口。已经选择了 m/z 值 69、219 和 50，这样就会调节它们的响应，并显示其相对丰度。

4. 移动光标击亮离子聚焦(IonFocus)窗口，然后选择程序调节(Ramp)。这样将在监测离子 69、219 和 50 的同时，在设定的范围内逐渐调节离子聚焦电压。大约 1 分钟之后，这些离子的响应值与离子聚焦电压的关系图就显示在窗口中(图 10)。

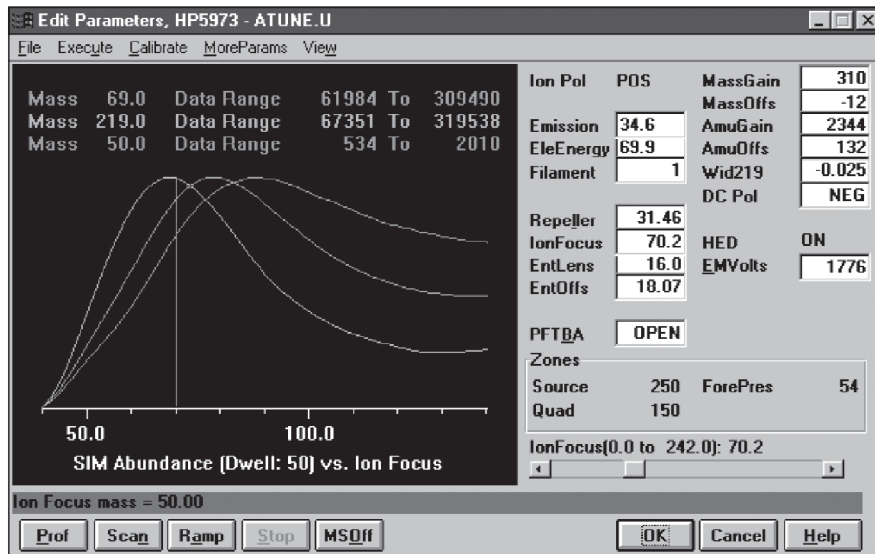


图 10. 随着离子聚焦电压从 40 调节到 140, 离子 69、219 和 50 的丰度

5. 在视窗(View)的下拉菜单中选择扩展(Expand)。该窗口显示当前离子聚焦设定值、离子 m/z 69 的丰度和离子 219 和 50 的相对丰度(图 11)。从该曲线图上很容易看出, 离子聚焦值的增加应增大 50:69 比值而降低 219:69 比值。这些正是为使 MSD 达到 BFB 调谐指标所需要的改变。

注意: 在手动调谐(Manual Tune)主屏幕通过在下拉菜单中选择程序调节(Ramp)/ 调节离子聚焦(Ramp Ion Focus)也可执行离子聚焦调节。

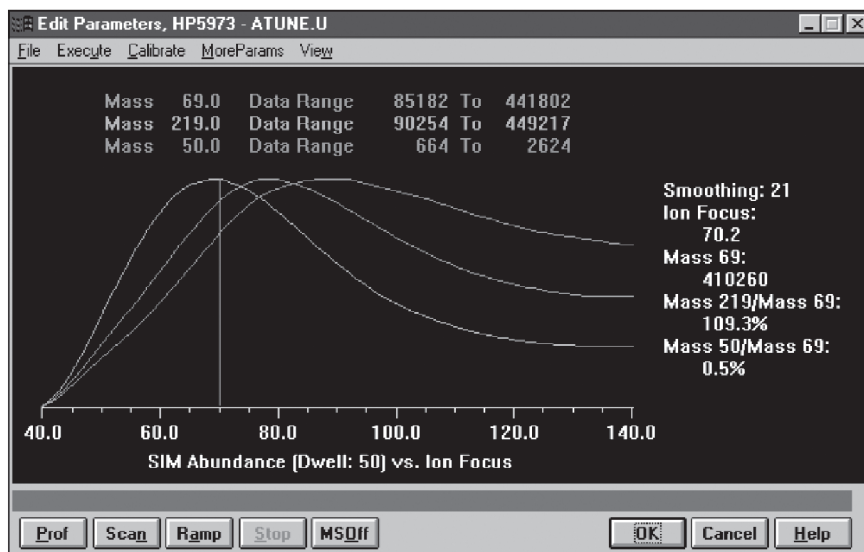


图 11. 通过选择视窗(View)/ 扩展(Expand)后得到的选择离子监测丰度(SIM-Abundance)与离子聚焦(Ion Focus)关系曲线的放大图。若查看离子相对丰度的变化, 该视察可以在不同设定值作垂线

6. 垂线表示当前的离子聚焦设定值。用光标向右拖动这一设定值线，同时观察 50:69 比值和 219:69 比值的变化。安捷伦实验室已经通过设定离子聚焦值在 100 至 135V 之间获得了非常满意的结果。这将导致 219:69 比值在 60–80% 的范围，50:69 比值为 0.8 或更大。如果调谐要满足方法 524.2 的要求，219:69 比值应当在上述范围的较低值。

上述过程的另一个选择是在编辑参数(Edit Parameters)窗口(图 7)选择扫描(Scan)，同时监测离子 69、219 和 50。219:69 和 50:69 比值显示在相对丰度(Relative Abundance)标题下，并随着每次扫描而更新。击亮离子聚焦(Ion Focus)设定值并用滑动条调节此值。不同离子聚焦值的作用将几乎立刻就能从离子比值看出来。这些离子比值将有一定的波动，但通过几次扫描就能看到其变化趋势。50:69 比值的合适选择是 0.85 左右。

7. 单击 OK 返回到手动调谐(Manual Tune)屏幕。在校正(Calibrate)菜单下，选择调节丰度(Adjust Abundances)，这将重新设定电子放大器以获得最佳范围的离子丰度。选择一个新的调谐文件名(例如：BFB1.U)保存调谐结果。返回到仪器控制(Instrument Control)窗口(选择 View/Instrument Control)，并确信为用于采集 BFB 检验色谱图的方法选择了该调谐文件。注射或吹扫适当量的 BFB 进行分析，然后用工作站所提供的软件工具(图 2 到图 4)评价调谐结果。如果调谐结果获得通过，就可将这一调谐用于吹扫捕集/GC/MS 挥发物分析方法。

图 12 是采用 115 V 离子聚焦值用注射器进样 1 μ L BFB (50 ng/ μ L，分流比 50:1)的质谱图(峰最大值处三次扫描的平均图，并扣除基线)。所有其他参数(除电子放大器之外)均由自动调谐算法设定。这一质谱图达到了表 1 所列的任何一项调谐指标，只是 174/95 比值较标准 BFB 调谐的结果高一些。

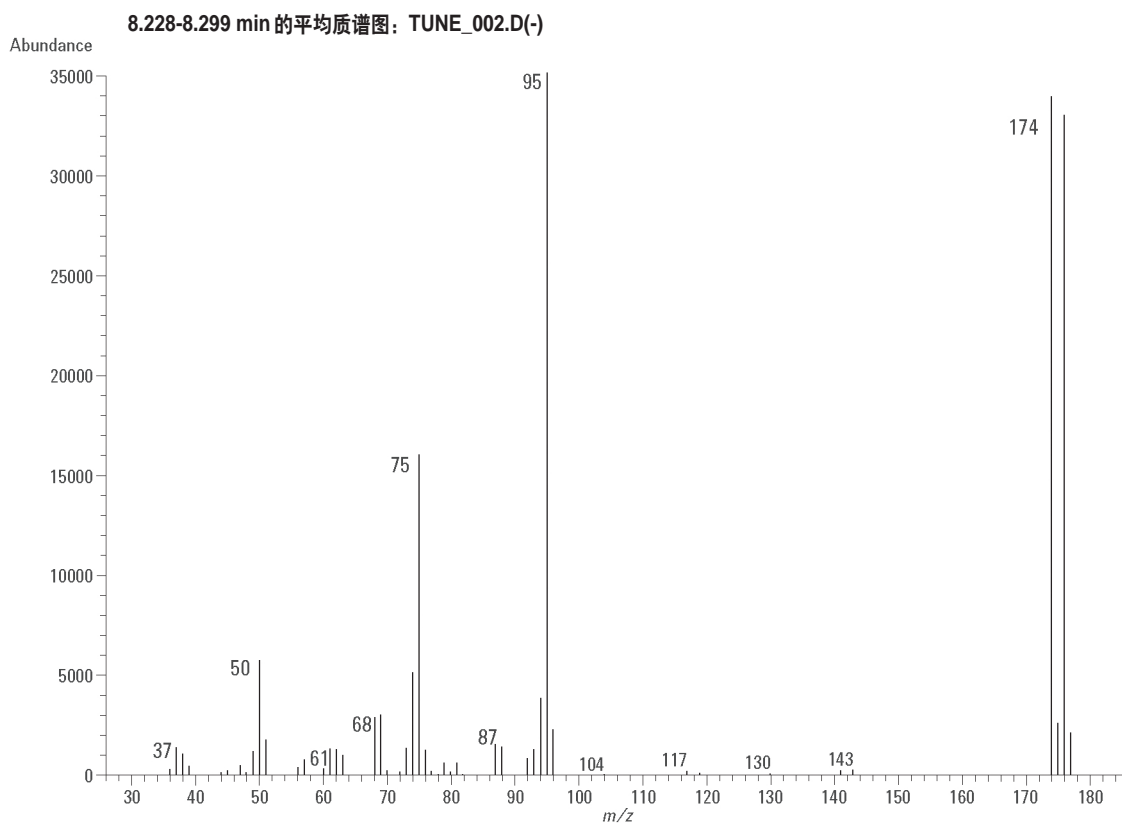


图 12. 采用改进的调谐部分所介绍的方法获得的 BFB 平均质谱图。运行标准自动调谐之后，离子聚焦值升高到 115V。

成功的BFB调谐的真正测试是在重复的VOC分析过程中和正常的仪器维护操作后能否保持不变。我们作过一项极端的测试，在安装过两个不同的MSD离子源和采用四个不同灯丝的工作期间，相同的BFB调谐很容易达到CLP-SOW的指标。在一台Agilent 6890/5973 GC/MS仪器，直到清洗MSD离子源后，该调谐方法才获得成功。

最后需要指出，虽然这些技术已经非常成功地用于Agilent 6890/5973A和6890/5973 N GC/MSD系统，但并不能说同样的调谐就适用于更老的安捷伦MSD仪器。调谐的频度取决于样品的性质、色谱柱的选择、以及诸如柱流失和离子源清洁等其他因素。如果离子源太脏，无论采用何种方法，都必须清洗离子源，才能达到BFB调谐指标。

改进的自动调谐总结

这些步骤总结了为达到BFB调谐指标而改进的Agilent 5973标准自动调谐，为已经熟悉调谐方法的用户提供一个便捷的参考指南。

1. 在安捷伦GC/MS化学工作站软件的“手动调谐(Manual Tune)”部分执行一次标准自动调谐(Autotune)。
2. 在调节参数(Ramp Parameters)窗口将“离子聚焦(IonFocus)”的“停止(Stop)”值修改为140。
3. 在采集和显示参数(Acquisition & Display Parameters)窗口将离子502改为50。
4. 在编辑参数(Edit Parameters)窗口单击离子聚焦(IonFocus)，然后选择调节(Ramp)。
5. 调节离子聚焦(Ion Focus)值，以使50/69比值等于或大于0.8。219/69比值一般落在60-80%的范围。当这一PETBA比值低于70%时，BFB的174/95比值一般低于100%。
6. 在手动调谐(Manual Tune)窗口的校正(Calibrate)菜单下，调节离子丰度。
7. 用新的文件名保存调谐结果，并将其用于分析方法，根据方法要求通过BFB的分析验证调谐是成功的。

结论

有几种方法可用来调谐Agilent 6890/5973 GC/MSD系统，以达到USEPA BFB调谐指标的任一要求。然而，许多因素，如离子源的清洁程度、色谱柱的选择、载气流速，以及仪器与仪器间的差异，使得每台GC/MS仪器都有其独特之处。虽然自动BFB调谐和目标调谐方法通常是成功的，但174/95比值可能还不够高，不能满足实验室的要求。在我们的实践中，通过以上“改进的自动调谐”部分所述的方法获得了最有效且长期稳定的BFB调谐结果。这一过程只需要几分钟即可完成。

参考文献

1. *Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Method 524.2, revision 4.1, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure research Laboratory, Cincinnati, OH (1995).
2. *Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*, Method 8260B, revision 2 (1996)
3. *USEPA Contract Laboratory Program Statement of Work for Organics Analysis, Multi-Media, Multi-Concentration, OLM04.2*, USEPA Contract Laboratory Program, Office of Emergency and Remedial Response.

更多信息

如需安捷伦产品和服务方面的详细信息，请访问我们的网址：www.agilent.com/chem

安捷伦科技公司对本材料中可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本材料的信息，说明和技术指标如有变更，恕不另行通知

安捷伦科技公司版权所有 ©, 2001

中国印刷
2001.12
5988-4373CHCN