

# 采用三轴检测器进行飞克级环境半挥发物的 GC/MSD 测定



应用

环境

## 作者

Mike Szelewski  
安捷伦科技公司  
2850 Centeville Road  
Wilmington, DE 19808  
美国

## 摘要

受被测物活性、背景污染及仪器灵敏度等因素影响，分析低含量的半挥发性物质一直是个难题。对于最不敏感的1 微升进样量和全扫描数据采集方式，目前各种不同方法的检测限都不够理想。采用程序升温汽化(PTV)进样口、痕量离子检测(TID)、三轴检测器(TAD)，以选择性离子监测(SIM)模式操作的MSD能够得到最低检测限。

## 引言

低含量半挥发物分析用于同时检测饮用水或水源中的酸、碱、中性物质以及杀虫剂等。大多数实验室通过色谱运行 25 至 40 分钟可分析 100 种以上的化合物。样品萃取采用 C18 小柱或柱盒进行液固萃取 (LSE) 来完成。用二氯甲烷等溶剂进行液液萃取可以作为替代方法。萃取物进样一般为 1  $\mu\text{L}$ ，用热不分流进样，MSD 以全扫描模式操作，在许多常用方法中对此都有说明，比如：USEPA 方法 525.2[1]。

灵敏度是所有实验室都在致力改善的重要方面，它受样品制备、萃取物进样体积、仪器调谐、信号采集以及系统整体效能等因素的影响。同时灵敏度也是一个含义混乱的词，以下术语可互相混淆：最大灵敏度、最小灵敏度、最佳灵敏度、最低检测限、仪器检测限 (IDL)、以及方法检测限。

以前的出版物主要关注活性/线性、速度、工作效率和大体积进样 [2-5]。灵敏度是所有这些问题中的一个重要参数，许多情况下是一种折中。

本文重点研究影响 GC/MSD 系统的 IDL，即：“灵敏度”的各种参数。有些统计方法可以计算 IDL，但是，这些方法可能没法回答这样的问题：“我能检测到的实际样品量是多少？”或者“能够产生可以积分的峰的最小样品量是多少？”

## 仪器操作参数

表 4 列出了推荐的仪器操作参数。这些是初始条件，可能需要优化。为得到最高灵敏度，分析参数选择应该使进入色谱柱上的被分析物的量达到最大。而且，整个系统必须是惰性的，因为灵敏度的损失几乎总是首先发生在活性分析物上。

许多分析人士只把程序升温汽化 (PTV) 用于溶剂放空模式下的大体积进样 (LVI)[4]。LVI 可以进行较低含量的校准，但是，必须开发方法以便在消除溶剂的



Agilent Technologies

表1：气相色谱仪和质谱仪条件

<b>GC</b>	安捷伦科技 7890A 或 6890N			前注射器	
前注射器	EPC PTV			样品清洗	1
模式	不分流			样品泵入	2
温度程序	°C/min	温度°C	保持min	进样量	2.0 µL
初始		20	0.05	注射器规格	10 µL
速率 1	600	350	0.90	进样前溶剂A清洗	0
速率 2	10	250	0.00	进样前溶剂B清洗	1
冷却	开			进样前溶剂A清洗	3
冷却 使用温度	100 °C			进样前溶剂B清洗	2
冷却 超时	10.00 min (开)			粘度延迟	0 秒
冷却 默认	开			推杆速度	快
压力	11.40 psi (开)			预进样停留	0 分钟
吹扫流速	30.0 mL/min			预进样停留	0 分钟
吹扫时间	1.5 min			<b>MSD</b>	安捷伦科技5975C,
总流速	34.4 mL/min				三轴检测器
载气节省	关				3 mm标准光圈抽出透镜
载气类型	氦气			溶剂延迟	4 min
<b>PTV衬管</b>	安捷伦多阻板衬管, 没有填充 部件号51832037			低质量	45 amu
柱箱	120V			高质量	450 amu
炉温程序	°C/min	温度 °C	保持 min	阈值	0
初始		40	2.50	采集	2
速率 1	50	110	0.00	四极杆温度	180 °C
速率 2	10	320	1.10	离子源温度	300 °C
总运行时间	26 min			传输线温度	280 °C
平衡时间	0.5 min			调谐类型	自动调谐
最高炉温	325 °C			EMV模式	增益因子= 1
<b>色谱柱</b>	安捷伦科技HP 5 MSi 部件号 19091 S-433 i			<b>MSD-SIM</b>	使用AutoSIM 采集离子、分组和切换时间
长度	30.0 m			分组数	25
直径	0.25 mm			化合物/分组	从1 变到22
膜厚	0.25 µm			离子/分组	从2 变到45
模式	恒流			停留时间, m s	从5 变到50
压力	11.40 psi			循环/峰	最小1 0
标称初始流速	1.4 mL/min			<b>校准标样</b>	Ultra Scientific, North Kingstown, RI.
进样口	前进样口				部件号DWK-5252。四组分混合物用二氯甲烷共稀释, 得到108个化合物, 7个浓度水平: 10, 4, 1, 0.4, 0.1, 0.04, 和0.01 ppm。每个浓度加入有3个浓度为2 ppm的内标、4个浓度为2ppm的替代内标。然后再用二氯甲烷1:100 稀释, 得到7个浓度水平, 分别为: 100, 40, 10.4, 1, 0.4和0.1 ppb (pg/µL), IS/SS浓度为2 ppb。
出口	MSD				
出口压力	真空				
<b>保留时间锁定</b>	系统保留时间锁定在: 菲-d1012.700 min				

同时, 优化化合物的回收。LVI 进样也可引入更多基质, 因化学噪音大, 可能不会改进信噪比(S/N)。本文使用 PTV 的另一个操作模式, 即“冷”不分流模式。以不分流方式进样至冷的进样口, 而不是采用典型的热不分流进样口, 这有以下优点:

1. 溶剂膨胀最小化; 被分析物质不会扩散到衬管外, 故不与金属表面接触, 因此最大程度地减少了降解。
2. 分析物质在最低温度下汽化, 也使其降解最小化。

3. 挥发性溶剂首先进入色谱柱; 对于 2 - 5 µL 的进样, 可以改善峰形。

图 1 显示了炉温程序、PTV 温度和流速程序。在 0.05 min 的快速进样期间, PTV 温度为 20°C, 该温度低于溶剂二氯甲烷的沸点 39.8°C。在进样过程完成之后, PTV 迅速升至 350°C, 将被分析物转移到色谱柱。在不分流时间 1.5 min 后, 以 30mL/min 的速度对进样口进行吹扫。PTV 在运行过程中可以冷却。

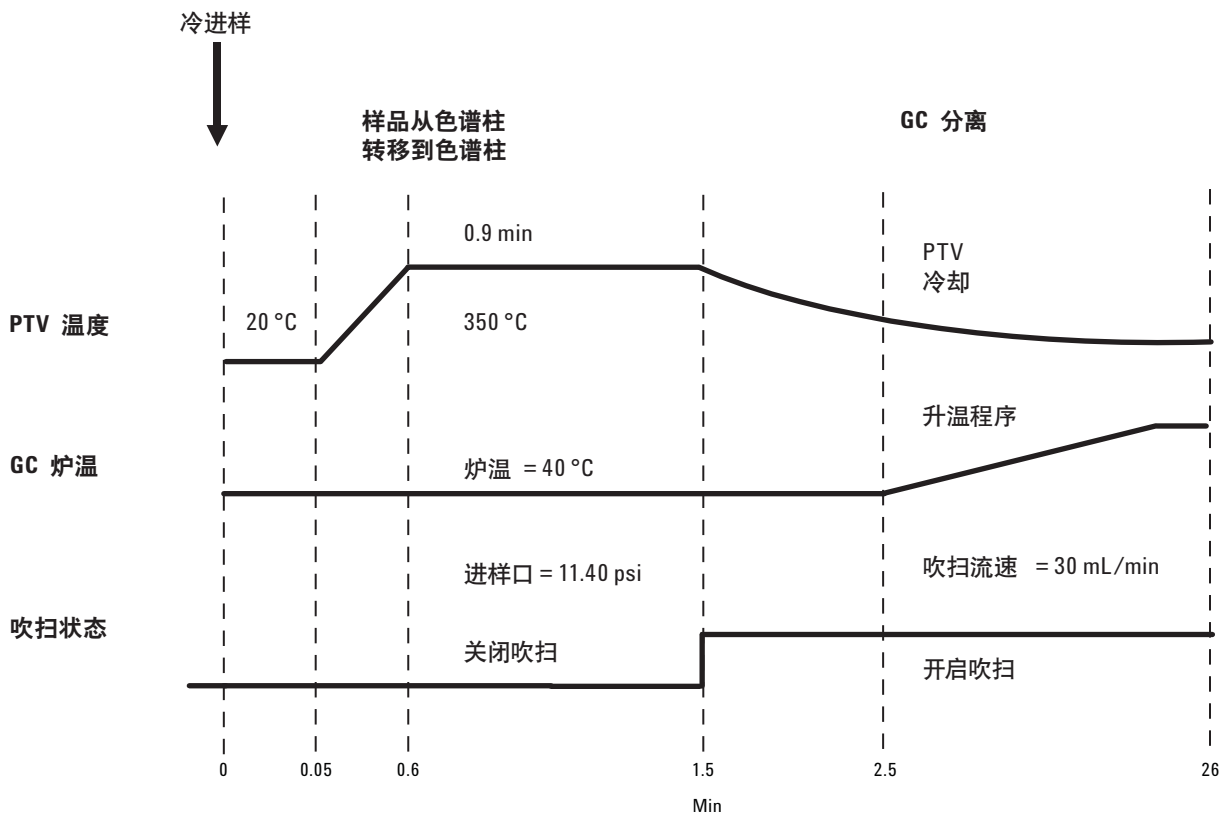


图1. PTV 冷不分流温度和流速程序

PTV 程序升温可以调整，并可以多阶升温。PTV 进样口衬管(部件号5183-2037)为多阻板且脱活的，不含可能导致活性化合物降解的玻璃毛。该衬管有足够的容量，可以接受 2-5 $\mu$ L 的快速进样体积。这里的数据都是采用 2 $\mu$ L 进样得到的。

图1显示了炉温程序与 PTV 参数之间的关系。炉温于 40 $^{\circ}$ C 开始，在进样过程中炉温保持该温度，以不分流模式将被分析物转移到色谱柱上。之后，快速将炉温升至 110 $^{\circ}$ C，接着采用缓慢的升温速率进行化合物分离。炉温在 40 $^{\circ}$ C 下多保持 1 min，在 1.5 min 到 2.5 min 之间。这样就为在需要将进样加大到 LVI 时能够保持被分析物质的保留时间锁定。采用了 240 V 的柱箱，但是，120 V 的柱箱也能够达到如表1所示升温速率。

HP-5MSi 色谱柱具有良好的惰性，非常适合于本方法。HP-5MS 是环境实验室最常用色谱柱的最新款，该色谱柱在恒流 1.4 mL/min 模式下运行，以便保持峰型和灵敏度。

该系统的保留时间锁定为非-d10 的 12.700 min。RTL 用于本分析的基本好处在于保持不变的 SIM 分组切换时间。修整色谱柱之后，要恢复漂移的峰保留时间，只要重新运行并锁定标样位置即可。可不必更改定量数据库和积分事件时间。从网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn) 上可得到更多更详细的有关 RTL 应用优点的信息。在一个高效实验室，如果没有 RTL，使用一个具有许多 SIM 分组的方法几乎是不可能的。

采用标准的 3 mm 拉出透镜能获得最佳灵敏度。以前文献报道了采用可选的 6 mm 透镜，在宽校准范围内得到了改善的线性度 [1]。采用可选的 6 mm 透镜，IDL 一般能减少 2 到 5 倍。

5975C MSD 配备了三轴检测器 (TAD)[6]。TAD 为用户带来了几个优点，其中之一是：“虽然信号增强了，但通过离轴设计，中性噪音却极大地降低了”。这样，对于最少化学噪音的清洁样品，信噪比增加将帮助得到更低的 IDL。在采集所有数据过程中，打开痕量离子检测 (TID)[7]。TID 是一种数据过滤方法，用于最小化噪音，可在软件中进行选择。

以扫描模式或 SIM 模式采集数据，并列出了扫描参数。没有进行同步 SIM 扫描模式取样。取样速率为 2，这是大多数 250 m 内径色谱柱的方法采用的典型值。在 45 到 450 的质量范围内，这个取样速率可实现每个峰至少 10 次的扫描。

AutoSIM 设置与扫描定量数据库相结合用于识别离子、确定分组和切换时间。直接采用来自于 AutoSIM 的 SIM 采集表，只作了两处修改。丁噻隆 (离子 156) 和三环唑 (离子 189) 的峰形较差，它们的离子是手工加入到峰流出期间的分组中的。一个目标离子加上一个鉴定离子用于所有内标 (ISTDs) 和替代标准 (SSs)。如果在质谱图上的丰度足够的话，仅用一个目标离子加上两个鉴定离子分析其他被分析物。每个峰至少采集 10 个 SIM 数据点。

采用离子源温度为 300 °C，而不是典型的 230 °C 到 250 °C 之间的范围。使用较高温度目的是减小峰拖尾，从而提高多环芳烃分析的灵敏度 [5]。

所列化合物来自于 USEPA 525 方法，这些化合物是世界范围的实验室进行低含量分析时通用的感兴趣的物质。没有采用 USEPA 8270 列表，因为其主要为废弃物样品中高浓度的化合物，这些样品浓度过高而不适于本文中的分析。改进固体和废弃物样品的分析灵敏度的最佳方式是通过萃取进行样品净化。仅单组分标样用二氯甲烷进行制备，乙拌磷亚砷和乙拌磷砷这两种市售混合物中不包含的化合物除外。没有制备多组分八氯苈烯或氯芳物标样。

如 USEPA 525 方法中所示，半挥发物的典型校准范围为 0.1 到 10 ppm。制备了 0.01 到 10 ppm 的标样，含有 2 ppm 的 ISTD 和 SS。为了得到低浓度范围，对这些组分进行 1:100 的稀释，得到 0.1 到 100 ppb 的浓度范围，其中含有 20 ppb 的 ISTD 和 SS。阿特拉津和氯芳物出现在两个储备混合物中，因此，其浓度为其他分析物的两倍。如 USEPA 525 方法所示，五氯苯酚的浓度是其他被分析物的四倍。

## 结果

以 SIM 模式和扫描模式运行 0.1 到 100 ppb 的标准溶液，0.1 ppb 扫描进样数据显示，没有足够的响应或者噪音太大而不能进行重复性积分。与扫描数据相比，0.1 ppb 的 SIM 数据有显著改善，能够用于常规分析。表 2 中列出了选择的被分析物在 1.0 ppb 的扫描运行 (2 pg) 中的信噪比测量值，同时还有 0.1 ppb (0.2 pg) 和 1.0 ppb 的 SIM 运行数据。表中每个数据都使用了噪音峰对峰值，同一系统采集三次数据取平均值。

表 2. 分别采用 SIM 模式和扫描模式,选择的被分析物的信噪比

化合物	离子	RT	pg →		
			0.2 SIM S/N	2.0 SIM S/N	2.0 扫描 S/N
六氯环戊二稀	237	7.960	6.3	77	7.5
氟乐灵	264	11.608	4.4	49	7.7
西玛津	201	12.274	1.0	16	2.4
阿特拉津	200	12.385	3.1	30	13
五氯苯酚	266	12.492	2.4	20	3.7
百菌清	266	13.146	2.6	26	2.9
氯甲桥萘	66	14.661	1.6	15	1.9
七氯	353	15.429	6.2	49	3.4
4,4'DDE	246	16.557	7.0	72	17
萎锈灵	143	16.696	2.4	22	4.0
异狄氏剂	263	17.003	2.3	22	4.1
4,4'DDD	235	17.323	7.5	76	7.5
4,4'DDT	235	18.000	5.9	60	5.9

对于大多数化合物而言，上述两种浓度的 SIM 信噪比之间具有非常好的一致性。这表明响应是真实可信的，而且整个系统是惰性的。在 0.2 pg 水平，西玛津有轻微损失，五氯苯酚和环氧七氯有极小的干扰。对 200 fg 这样低的浓度，这些都是可接受的。

如所预料，2.0 pg 水平的扫描信噪比比 SIM 低 3 到 15 倍。SIM 模式信噪比的增加和停留时间与初始进样速率的比值相关。

1.0 ppb 样品的 SIM 和扫描萃取离子电流图 (EICs) 如图 2a 到 2d 所示。可以清楚的看出，SIM 或扫描信号都可以用于以信噪比和峰形为基础的定量分析。得特别注意的是，即使在 8 pg 的水平，全扫描时测得的五氯苯酚也有良好的响应和峰形。

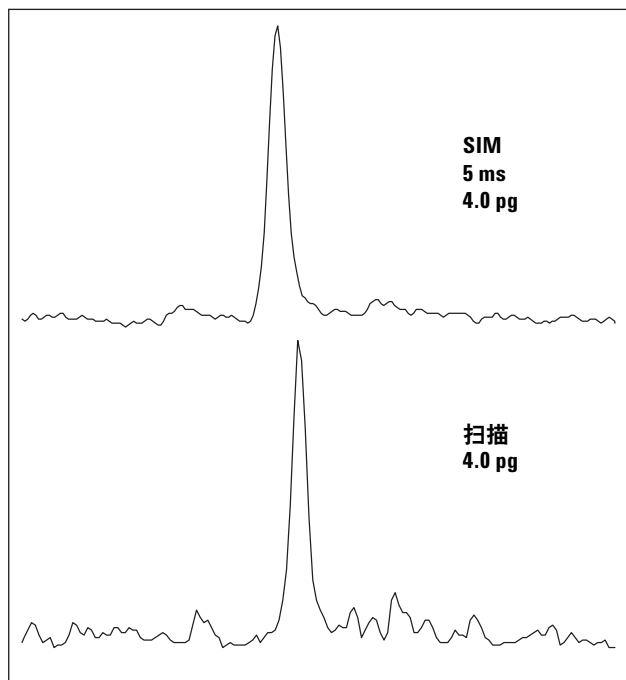


图2 a : 阿特拉津---萃取离子200, 保留时间12.350 min

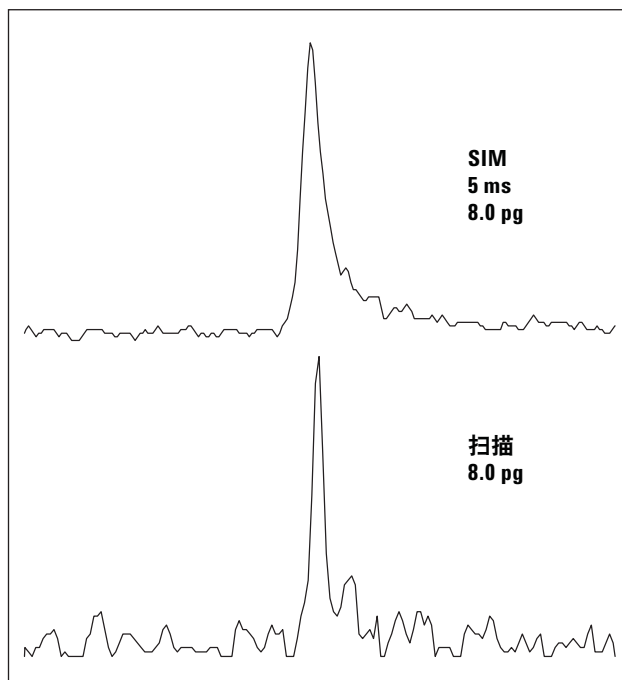


图2 b : 五氯苯酚---萃取离子266, 保留时间12.445 min

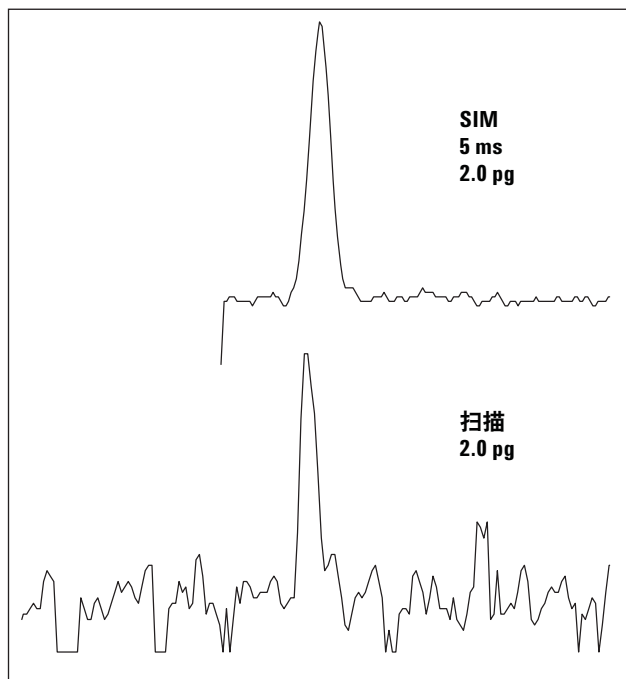


图2 c : 氯甲桥萘---萃取离子66, 保留时间14.616 min

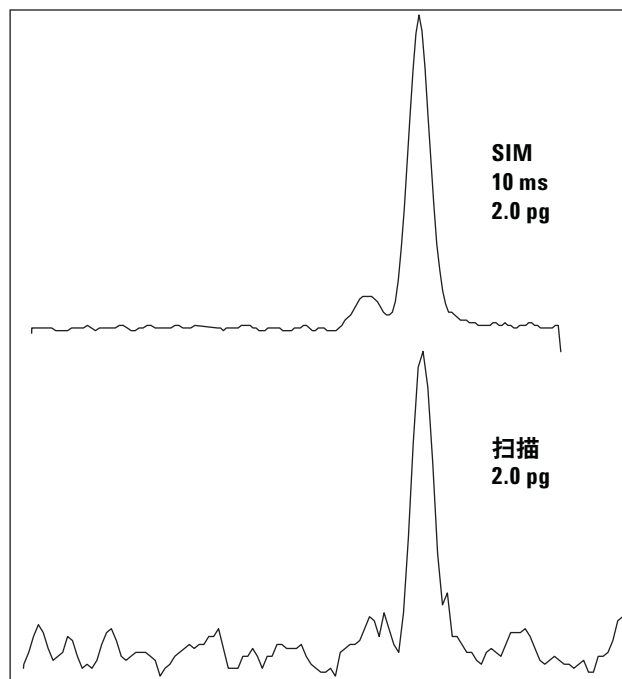


图2 d : 4,4'-DDT---萃取离子235, 保留时间18.00 min

虽然线性度不是本研究的重点，但它是衡量惰性、重现性和灵敏度的指标之一。每个化合物在校准范围内的相对响应因子 (RRF) 的相对标准偏差百分比 (%RSD) 能够用于确定线性度。通过将 GC/MSD 化学

工作站与 Excel 结合，可以自动计算 %RSD 和 RRF。因为与具体方法相关，故没有所谓正确的 %RSD。表 3 列了所选化合物 RRFs 的 %RSD。

表3 所选被分析物的线性

校准范围pg→	0.2-200	2-200
化合物	SIM %RSD	扫描 %RSD
敌敌畏	1.9	7.0
速灭磷	10.1	7.0
2,3-二氯联苯	5.3	3.0
阿特拉津	14.2	14.5
五氯苯酚	6.3	33.0
噻	2.2	3.0
百菌清	7.6	25.0
环氧七氯	6.6	13.0
4,4'DDE	4.5	9.0
4,4'DDD	7.4	8.0
4,4'DDT	4.0	5.9

乍看起来,五氯苯酚(PCP)和百菌清的%RSD值似乎很高,但这是从2 pg到200 pg范围的扫描模式数值校准的,比USEPA 525方法要求低50倍。从0.2 pg

到200 pg的SIM模式的校准数值比USEPA 525方法降低了500倍,范围扩宽了10倍。这表明其在飞克级具有的情性和可检测性。

作为系统线性的另一个总体测量值,所有SIM模式数据的%RSD平均值为8%,扫描模式数据的%RSD平均值为13%。并非所有化合物都能校准至0.1 ppb水平,因为有些化合物没有可靠检测的信号。邻苯二甲酸酯类能够在低含量时得到检测,由于常见的实验室污染,这些酯类被排除在这些平均值之外。

图3为六种不同化合物在200fg水平下的SIM模式的萃取离子电流图(EIC),即使有噪音,所有的结果都易于看到和测量。根据分析人员的灵敏度测量结果,引言中的问题“我能检测到的实际浓度是多少?”答案是:对于大多数环境半挥发物,在扫描模式下,检测限达到pg级。在SIM模式下,检测限甚至更低,达到fg级。

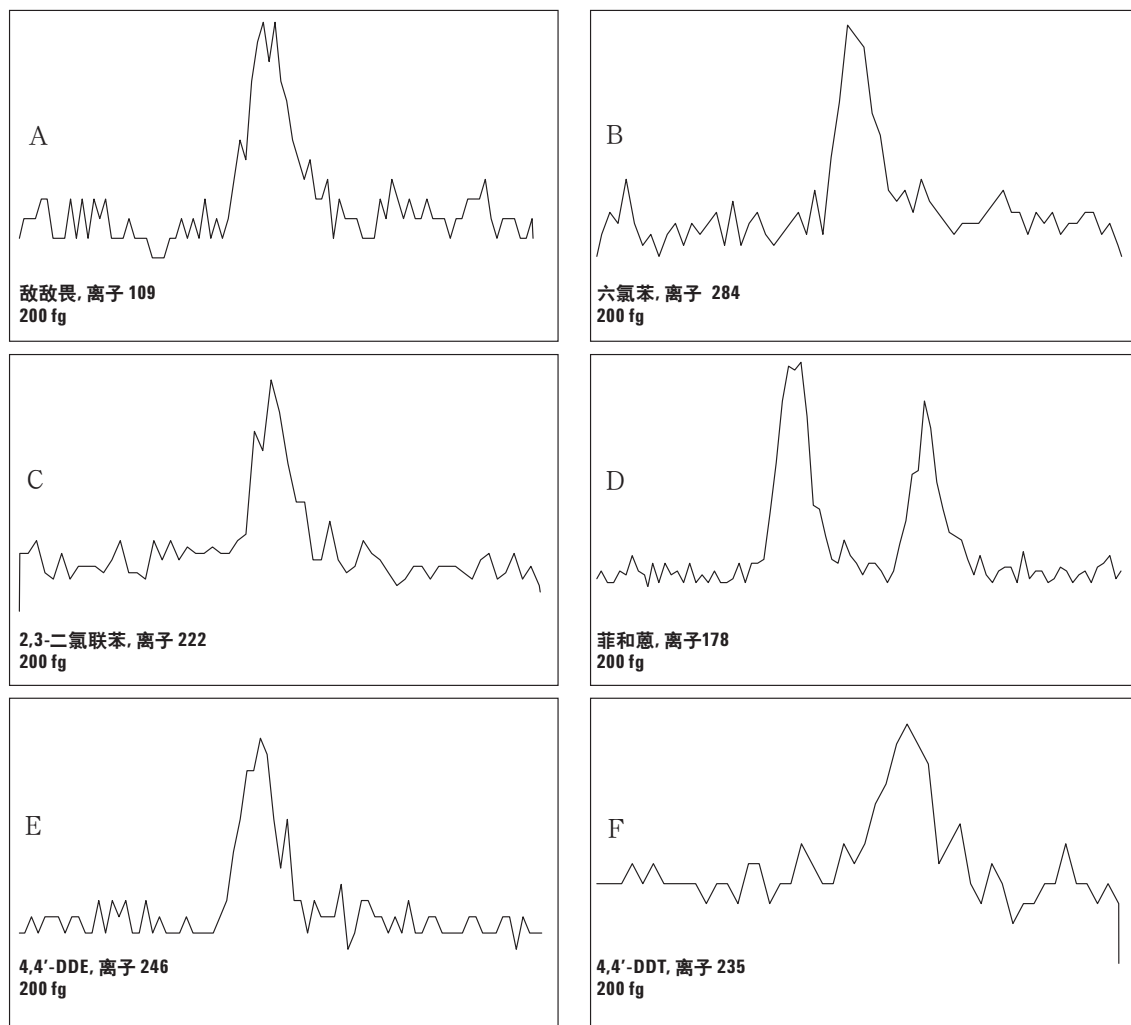


图3 : 200 fg 水平下的萃取离子电流图(EIC)



## 结论

本文介绍的方法相比传统的半挥发物方法得到了更佳的仪器检测限。硬件方面有许多改进，比如：三轴检测器 (TAD) 改善了灵敏度。采用痕量离子检测器 (TID) 处理信号得到了更高的信噪比。采用“冷”不分流模式，PTV 能够在尽可能低的温度下汽化样品，并使进入色谱柱的样品量最多，结合惰性色谱柱和离子源，PTV 提供了一种改善灵敏度的方便途径。由于方法只需要一个目标离子和很少的几个鉴定离子，往往可以将扫描模式转变为 SIM 模式进行测量，信噪比因此能提高了 3 到 50 倍。将所有这些硬件、软件、操作参数结合在一起，您就能得到飞克级的仪器检测限 (IDLs) 和灵敏度。

## 参考文献

1. USEPA Method 525.2 is available from different sources listed on [www.epa.gov/OGWDW/methods/where.html](http://www.epa.gov/OGWDW/methods/where.html).
2. M. Szelewski, B. Wilson, and P. Perkins, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270," 安捷伦科技, 出版号, 5988-3072CHCN.
3. M. Szelewski, "用Agilent 6890/5973 inert GC/MSD快速分析半挥发性化合物" 安捷伦科技, 出版号 5989-0207CHCN.
4. M. Szelewski, "Part-per-Trillion Calibration of Semivolatiles Using LVI-PTV-GC/MSD," 安捷伦科技, 出版号 5989-6589CHCN.
5. M. Szelewski, "使用Agilent 6890/5975 inert GC/MSD 的同步选择离子检测/全扫描功能分析低浓度多环芳烃" 安捷伦科技, 出版号 5989-4184CHCN.
6. H. Prest and J. Foote, "The Triple-Axis Detector: Attributes and Operating Advice," 安捷伦科技, 出版号 5989-7655CHCN.
7. R. Roushall and H. Prest, "The 5975C Series MSDs: Method Optimization and Trace Ion Detection," 安捷伦科技, 出版号 5989-6425CHCN.

## 如需了解更多信息

要得到更多有关产品和服务的信息，请访问：  
[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

安捷伦对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失不承担任何责任。

本文的内容如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司 2008

中国印刷  
2008 年 4 月 14 日  
5989-8342CHCN