

应用 Agilent 5975T LTM GC/MSD 静态顶空进样测定饮用水中的 VOCs (EPA 方法 524)

应用说明

环境

作者

李晓华
安捷伦科技（上海）有限公司
中国上海市浦东外高桥保税区新区英伦路
412 号, 200131

摘要

鉴于水质污染突发事件日益增多, 对使用移动式现场水质监测装置分析饮用水中有机污染物的需求已日趋迫切。监测饮用水中的挥发性有机化合物(VOCs) 是流动水质监测站的重要任务, 它要求快速准确地检测出目标物污染物和未知污染物。本文应用 Agilent 5975T LTM GC/MSD 和 Agilent 7694E 顶空进样器建立了一种超快速监测水质污染的方法。该方法在 9 min 内可分离 54 种 VOCs。SIM 模式下方法检测限(MDL) 为 0.199-0.968 $\mu\text{g}/\text{L}$ (10 mL 水)。本文论述了该方法的校正曲线、回收率和重复性。此外, 本文使用 Agilent DRS 软件新创建的解卷积报告谱库可缩短未知化合物的鉴别时间。



Agilent Technologies

前言

饮用水中的 VOCs 严重危害着人类健康。数百种 VOCs 已用于生产多类产品，诸如汽油、干洗剂和脱脂剂等。若存储、处理不当或发生泄漏时，VOCs 就会污染地下水和饮用水。因此，在紧急情况下监测 VOCs，快速给出定量和定性的结果至关重要。然而，对于大多数流动实验室而言，最大的挑战是能否在不损失分析准确度的前提下快速提供监测结果。

美国国家环保局 (EPA) 方法 524.2 [1] 提供了一种可用于同时鉴定和检测地表水、地下水和饮用水中 VOCs 的通用方法。EPA 方法 8260[2] 是一个类似的标准方法，但它针对基质更为复杂的样品，例如废液、污水、含油废料、土壤和沉积物等。本文采用优化的设备和条件，严格遵从方法 524.2 要求进行分析。以 54 种常见的 VOCs 为目标化合物测定了该方法的检测限、标准曲线、精密度和准确性。本方法亦适用于监测水源水、地下水等水样中更广泛存在的 VOCs。

本文采用车载式 Agilent 5975T LTM GC/MSD 和 Agilent 7694E 顶空进样器，建立了检测饮用水中 VOCs 的方法。由于其中包含样品制备，使本验证方法可适用于现场和流动实验室分析。此外，Agilent ChemStation 易于操作，独特的 DRS 软件可在 1 分钟之内提供定量和定性报告。基于以上特点，移动实验室的化学分析工作者们可快速获得准确的监测结果。

实验部分

方法参数

优化的顶空进样 (HS) 和 GC/MS 系统仪器条件见表 1 和表 2。

表 1. VOCs 分析的顶空进样仪器条件

静态顶空进样系统

仪器	Agilent 7694E 顶空进样器
GC 分析周期	13min
样品瓶平衡时间	10 min
进样时间	1 min
样品定量环	1 mL
振摇强度	低
样品瓶温度	80 °C
进样针温度	90 °C
传输线温度	200 °C

表 2. VOCs 分析的 GC/MS 仪器条件

车载式 GC / MS 系统

仪器	Agilent 5975T LTM GC/MS
进样口衬管	不分流衬管 (Agilent p/n18740-80200)
进样器温度	220 °C
载气	氦气
进样压力	18 psi (常量)
RTL	甲苯的保留时间锁定为 4.571 min
分流	30 mL/min (测量值)
色谱柱	LTM DB-624 20 m × 0.18 mm, 1.0 µm
LTM 程序	50 °C(1 min) > 120 °C (0 min) @20 °C/min > 220 °C (2.5 min) @50 °C/min
GC 总运行时间	9 min
小柱温箱温度	220 °C
传输线温度	220 °C
溶剂延迟时间	2.5 min
数据采集模式	Scan 和 SIM
全扫描质量范围	35-300 amu
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C

4-溴氟苯仪器校准

方法 524.2 采用 4-溴氟苯校准和评估仪器的性能。将 4-溴氟苯 (BFB) 标准溶液分析谱图中的峰丰度与方法中标准谱图的峰丰度进行比较。把 10 μL 浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 BFB 溶液加入到 10 mL 不含有机物的水中混匀制成标准溶液，并注入顶空进样器。表 3 结果表明该系统性能良好，通过了 BFB 验证。

表 3. BFB 评估结果

目标质量	相关质量	低限%	高限%	相对丰度%	原始丰度	结果 pass/fail
50	95	15	40	18	951	Pass
75	95	30	60	39.8	2100	Pass
95	95	100	100	100	5272	Pass
96	95	5	9	7.8	410	Pass
173	174	0	2	0.3	14	Pass
174	95	50	100	88.6	4671	Pass
175	174	5	9	8.2	385	Pass
176	174	95	101	98.3	4591	Pass
177	176	5	9	6	275	Pass

表 4. 标准溶液的制备

校准水平	标准溶液的浓度 (10mL 水)	10mL 水中加入 二级标准储备液的量	甲醇溶液中二级 标准储备液的浓度
1	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	20 μL	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
2	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	40 μL	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
3	5 $\mu\text{g}/\text{L}$	100 μL	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
4	20 $\mu\text{g}/\text{L}$	40 μL	5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
5	50 $\mu\text{g}/\text{L}$	100 μL	5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
6	100 $\mu\text{g}/\text{L}$	200 μL	5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
7	200 $\mu\text{g}/\text{L}$	400 μL	5 $\mu\text{g}/\text{mL}$

标准溶液和加内标样品溶液的制备

将 25 μL 浓度为 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 EPA 502/524 VOC 标准物质 (购于 SUPELCO 公司) 加入到含有甲醇的 10mL 量瓶中，甲醇定容，制成 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备液，并进一步稀释制备浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的二级储备液。最终的标准溶液均用不含有 VOC 的水制备。在做不同浓度水平的校正时，均将 10mL 标准溶液置于顶空瓶中。

所有水样和校正用标准溶液中均加入一定量的内标物质。将 250 μL 浓度为 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标物质混合物 (购于 SUPELCO 公司) 加入到含有甲醇的 10 mL 量瓶中，甲醇定容，制成浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标溶液。分别取 10 μL 内标溶液加入到水样和标准溶液中。

结果

快速 LTM 色谱柱分离

LTM 技术在气相色谱快速分离方面已得到广泛应用。快速加热和冷却的 LTM 技术提供了一种采用窄口径毛细管气相色谱柱 (Agilent DB624 20 m × 0.18 mm, 1.0 μm) 的超高速气相色谱法。

图1是含有20 μg/L VOC混合物标准溶液的TIC色谱图,在9 min内,54种目标化合物获得良好的分离。与采用Agilent 5975 MSD吹扫捕集法测定水中的VOCs相比[3],本方法缩短了分析周期。由于LTM技术可快速加热和冷却,不同环境温度虽有一定影响,但每个样品的分析均可在13 min之内完成。如在典型环境温度25 °C条件下,从220 °C冷却到50 °C时只需要约3 min。

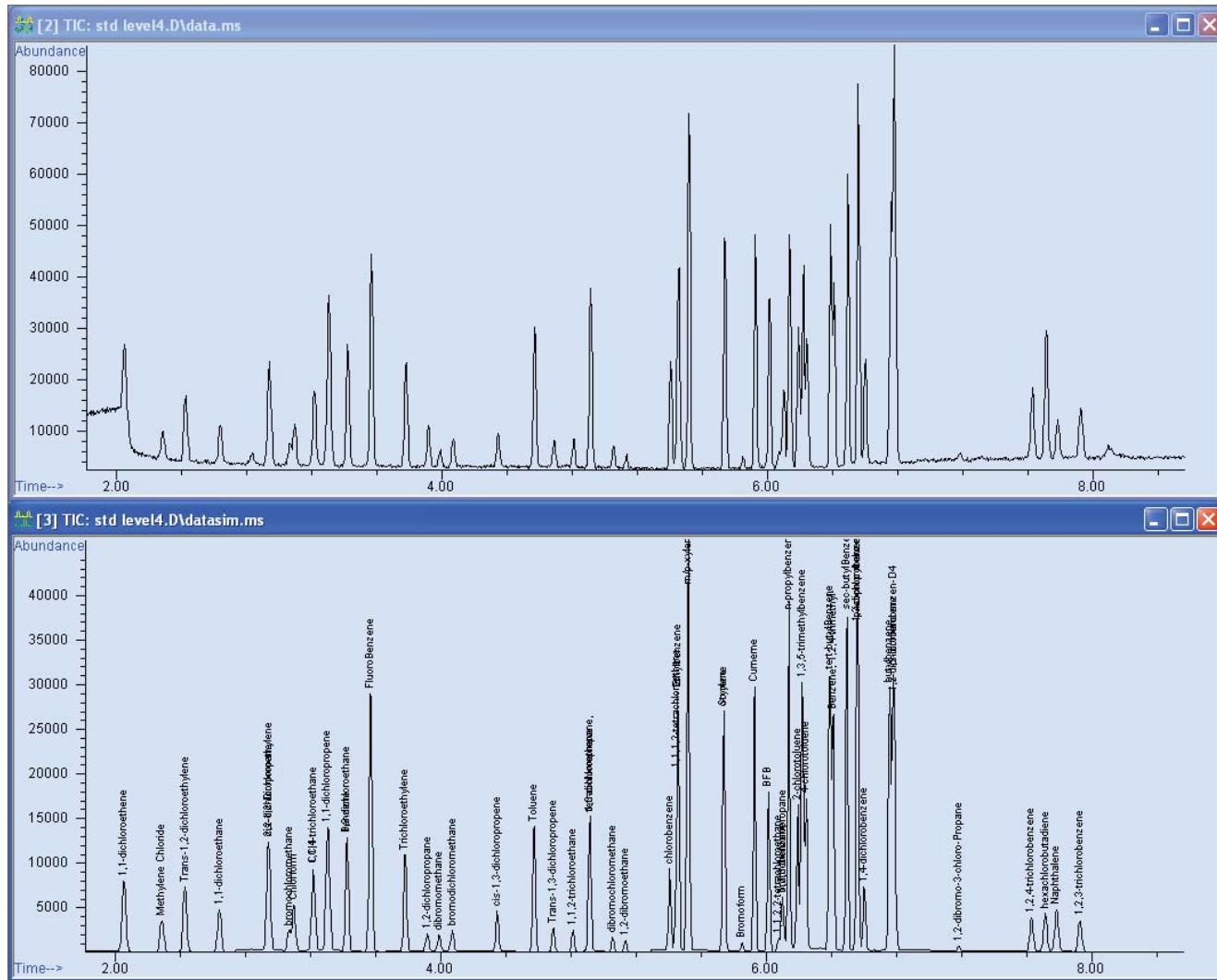


图1. 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ VOC 混合物标准溶液 (含 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 内标物质) 色谱图 (Scan/SIM)

校正

将标准溶液制成 10mL 浓度分别为 1.0, 2.0, 5.0, 20.0, 50.0, 100 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ (在 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的范围) 的一系列溶液, 每种浓度的标准溶液均含有 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的内标物质。在 1-200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围内计算了每种化合物 RF 的平均值及其 RSD%。如表 5 所示: RSD% 均远远低于 15%, 结果符合 EPA 524.2 标准要求。图 2 是某化合物的标准曲线。

方法检测限

方法检测限是指某一分析方法在置信水平为 99% 时可以从样品中检测到的待测物质的最小浓度(EPA 524.2)。在检测限浓度附近制备样品, 以重复七次的测定结果来计算目标化合物的检测限, 计算其标准偏差并与置信系数 3.14 相乘。制备第一水平浓度校正标准溶液, 并将其置于 7 个顶空瓶中, 同法测定方法检测限。表 5 为 54 种目标化合物的检测限结果。

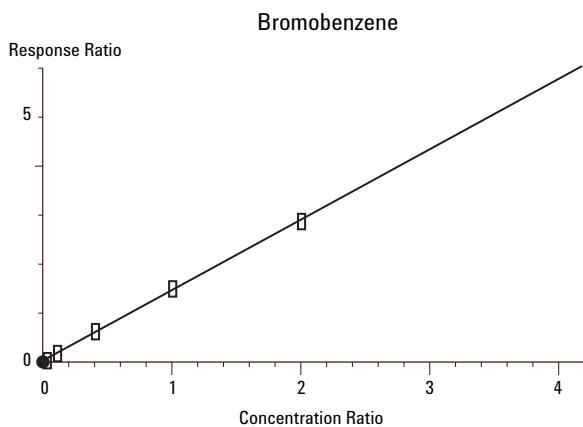


图 2. 溴苯的标准曲线 (1-200 $\mu\text{g}/\text{L}$)

表 5. 饮用水中 VOCs 检测结果

组分	保留时间	校正因子	校正因子 RSD% n=7	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标样品 RSD% n=5	*** 回收率 (%)
IS*	氟苯	3.567	-----	-----	-----	-----	-----
T**	1,1-二氯乙烯	2.052	0.552	6.86	1-200	0.432	3.19%
T	二氯甲烷	2.285	0.255	14.48	1-200	0.479	3.34%
T	反-1,2-二氯乙烯	2.424	0.476	4.77	1-200	0.253	0.54%
T	1,1-二氯乙烷	2.637	0.487	4.96	1-200	0.463	1.44%
T	顺-1,2-二氯乙烯	2.936	0.39	3.03	1-200	0.284	2.00%
T	2,2-二氯丙烷	2.941	0.475	5.07	1-200	0.968	5.68%
T	氯溴甲烷	3.065	0.164	3.81	1-200	0.291	2.39%
T	氯仿	3.095	0.443	3.48	1-200	0.278	2.07%
T	1,1,1-三氯乙烷	3.217	0.643	7.79	1-200	0.446	2.25%
T	1,1-二氯丙烯	3.303	0.613	7.59	1-200	0.231	3.71%
T	四氯甲烷	3.217	0.098	5.5	1-200	0.963	3.33%
T	1,2-二氯乙烷	3.42	0.168	5.09	1-200	0.678	2.00%
T	苯	3.424	1.161	4.1	1-200	0.283	2.10%
T	三氯乙烯	3.779	0.508	6.56	1-200	0.679	1.81%
T	1,2-二氯丙烷	3.913	0.197	2.59	1-200	0.924	1.59%
T	二溴甲烷	3.988	0.104	4.2	1-200	0.717	2.67%
T	二氯溴甲烷	4.067	0.233	2.61	1-200	0.301	2.65%

表5. 饮用水中 VOCs 检测结果 (续表)

T	顺-1,3-二氯丙烯	4.347	0.246	2.01	1-200	0.362	1.86%	98-102
T	甲苯	4.57	1.384	1.25	1-200	0.438	0.81%	101-103
T	反-1,3-二氯丙烯	4.688	0.179	2.74	1-200	0.411	2.20%	98-103
T	1,1,2-三氯乙烷	4.811	0.123	4.91	1-200	0.960	2.58%	99-105
T	1,3-二氯丙烷	4.917	0.198	3.44	1-200	0.271	2.51%	99-105
T	四氯乙烯	4.912	0.601	6.9	1-200	0.320	1.85%	104-109
T	溴氯代甲烷	5.056	0.145	4.09	1-200	0.762	2.78%	93-99
T	1,2-二溴乙烷	5.134	0.108	5.54	1-200	0.906	2.83%	100-107
T	氯苯	5.407	0.738	2.52	1-200	0.474	1.65%	101-105
T	1,1,1,2-四氯乙烷	5.444	0.214	1.86	1-200	0.441	1.73%	100-104
T	乙苯	5.455	1.593	6.38	1-200	0.285	1.23%	101-104
T	间、对-二甲苯	5.52	2.321	6.53	1-200	0.414	1.04%	102-105
T	邻二甲苯	5.734	1.062	4.95	1-200	0.436	1.21%	102-105
T	苯乙烯	5.743	0.651	6.36	1-200	0.843	1.16%	100-102
T	三氯甲烷	5.852	0.075	6.71	1-200	0.282	1.46%	92-95
T	异丙苯	5.925	1.76	8.41	1-200	0.240	1.27%	102-105
IS	对溴氟苯	6.013	-----	-----	-----	-----	-----	-----
T	1,1,2,2-四氯乙烷	6.075	0.286	7.57	1-200	0.335	4.18%	99-108
T	溴苯	6.095	1.166	2.06	1-200	0.566	2.44%	99-105
T	1,2,3-三氯丙烷	6.1	0.402	3.28	1-200	0.374	3.11%	98-106
T	丙苯	6.138	7.23	8.19	1-200	0.444	3.83%	97-106
T	2-氯甲苯	6.194	3.24	3.34	1-200	0.602	1.87%	99-104
T	1,3,5-三甲苯	6.219	4.497	9.63	1-200	0.301	2.14%	97-102
T	对氯甲苯	6.244	3.359	7.66	1-200	0.612	1.29%	99-102
T	叔丁苯	6.387	5.363	12.94	1-200	0.495	2.63%	98-104
T	1,2,4-三甲苯	6.412	4.077	8.84	1-200	0.395	1.46%	97-101
T	异丁苯	6.496	7.815	13.02	1-200	0.252	3.52%	97-105
T	1,3-二氯苯	6.561	2.102	5.03	1-200	0.306	1.70%	98-102
T	异丙基甲苯	6.561	6.029	13.13	1-200	0.199	2.72%	96-103
T	1,4-二氯苯	6.601	1.98	4.46	1-200	0.945	2.06%	98-103
T	1,2-二氯苯	6.791	1.606	2.93	1-200	0.874	1.93%	98-103
T	丁苯	6.758	5.96	11.98	1-200	0.264	3.67%	94-102
IS	1,2-二氯苯-D4	6.78	-----	-----	-----	-----	-----	-----
T	1,2-二溴-3-氯丙烷	7.184	0.034	7.82	1-200	0.237	2.04%	103-109
T	1,2,4-三氯苯	7.633	0.414	4.17	1-200	0.348	2.26%	102-108
T	六氯丁二烯	7.715	0.471	7.08	1-200	0.305	2.70%	101-108
T	萘	7.788	0.576	5.12	1-200	0.213	1.95%	99-104
T	1,2,3-三氯苯	7.928	0.329	4.56	1-200	0.360	1.13%	101-104

*IS 内标物

**T 目标化合物

*** 回收率范围

回收率和重复性

通过分析原水样和加标水样中的 VOCs 测得方法的回收率。将 VOC 混合物标准溶液加入水中，制成浓度为 25 μg/L 的 10mL 加标水样，平行制备 5 份，同法测定，得到方法的重复性。表 5 为样品中目标化合物 5 次测定结果的 RSD (%) 值，RSD (%) 均低于 6%。回收率公式计算如下：

$$\text{回收率} (\%) = \frac{(\text{加标后样品浓度} - \text{原样品浓度})}{(\text{加标浓度} (25 \mu\text{g/L}))} \times 100$$

表 5 为 5 份样品中目标化合物的回收率，范围为 90%~110%。

DRS 报告

先进的 Agilent 解卷积报告软件 (DRS) 可在有峰重叠干扰时鉴别被测物，这就大大降低了化合物鉴定假阳性和假阴性的危险。DRS 结合快速色谱法，由于对色谱峰分辨率要求降低，使得分析时间大大缩短。参照《Agilent GC/MSD 解卷积报告应用数据库的建立》[4]步骤，采用 Agilent DRS 软件创立了 54 种 VOCs 的解卷积报告数据库并进行了应用。DRS 报告见表 6，可见处理数据时间不到 1min，这在现场筛选和鉴定时可节约分析时间。

结论

基于 Agilent 5975T LTM GC/MSD 和 Agilent 7694E 顶空进样器开发的超快速分析方法适于环保监测流动实验室使用。与传统实验室的工作相比，每个样品的分析周期可缩短 40%，数据处理时间也因使用 DRS 软件而相应缩短。

研究结果表明 Agilent 7694E 顶空进样器和车载式 Agilent 5975T LTM GC/MSD 系统可用于定量分析饮用水中的 VOCs，完全满足 EPA 524.2 方法规定的校正和检测限要求。

表 6. 加标水样品的部分 DRS 报告

MSD Deconvolution Report
Sample Name: spike1
Data File: C:\msdchem\2\DATA\DB624 20m\HS\sample
spike1.D
Date/Time: 4:45:56 PM Tuesday, August 17, 2010
The Nist library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

R.T.	Cas#	Compound name	Amount (ppb)		AMDIS	NIST		
			Chem station	AMDIS		R.T. Diff sec.	Reverse match	Hit num.
2.0491	75354	1,1-二氯乙烯	24.11		99	0.0	92	3
2.2847	75092	二氯甲烷	24.4		96	0.6	95	1
2.4221	156605	1,2-二氯乙烯 (顺式)	26.21		98	0.6	94	1
2.6364	75343	1,1-二氯乙烷	25.26		95	0.2	93	1
2.8393	109875	二甲氨基甲烷			85	-0.0	62	75

参考文献

1. "Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water", Method 524.2, U.S. Environmental Protection Agency
2. "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", Method 8260, U.S. Environmental Protection Agency
3. Philip L.Wylie, "Developing an eMethod for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Water Using Purge and Trap/GC with Agilent's New 5975 inert Mass Spectrometer", Agilent Technologies, publication 5989-3347EN
4. Xiaofei Ping, "Building Agilent GC/MSD Deconvolution Reporting Libraries for Any Application", Agilent Technologies, publication 5989-2249EN

更多信息

如需了解我们有关产品和服务的更多信息, 请访问我们的网站
www.agilent.com/chem。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦公司对本材料中可能出现的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外损害和问题不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司, 2010
美国印刷
2010 年 10 月 7 日
5990-6442CHCN



Agilent Technologies