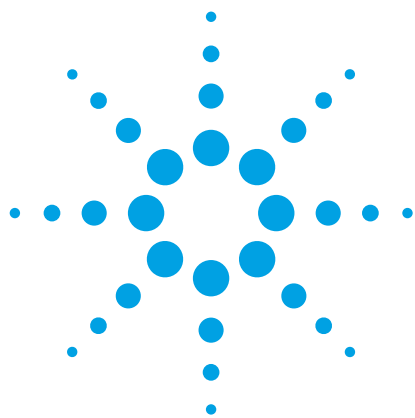




利用 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 完成水中非极性有机化合物的高灵敏度 GC/MS/MS 分析

应用简报

环境

作者

John Quick and Richard Glendinning
Severn Trent Services
Coventry,
英国

Adrian Thomas
Severn Trent Services
Bridgend,
英国

摘要

本实验开发了一种高灵敏度、高可靠性方法，用于测定饮用水中 51 种非极性化合物和废水中 PBDE、PAH 和二噁农。饮用水中大部分化合物 MRL 值为 2 ng/L 或更低，而废水中一些分析物 MRL 则低于 0.2 ng/L。运行时间小于 20 min，样品前处理过程简单快捷，并且这种便捷的饮用水检测方法也获得了 UKAS 的认可。

前言

过去通常利用配备电子捕获检测器 (ECD) 的气相色谱 (GC) 方法对包括农药和多氯联苯 (PCB) 在内的非极性物质进行环境分析。因为 ECD 检测器无法提供任何结构信息，因此往往需要两根不同分离模式的色谱柱来确证这些化合物。由于需要使用两根色谱柱，因此 GC/ECD 方法耗时且繁琐，并且对可能降低灵敏度和确证能力的干扰物敏感。

气相色谱和串联质谱仪 (MS/MS) 的联用可以消除 GC/ECD 带来的不确定干扰，并保证获得所需的灵敏度和高可信度的化合物鉴定结果。因改用 GC/MS/MS 平台而使非极性有机化合物的环境分析结果得以改善。



Agilent Technologies

在英国，Severn Trent Services 已经成功完成这项转换，利用 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 对一组包含了 51 种非极性有机化合物（包括含氯农药和 PCB）的饮用水进行测定并获得所需的检测限 (LOD) 和精确度。Severn Trent 使用一根单独的 DB 色谱柱和两种多反应监测转换模式，开发出一种新方法，其运行时间 12 min、循环时间低至 15 min，与以前的 GC/ECD 方法相比，选择性、灵敏度和稳定性均有所提高，数据处理过程也更为简单。

本文列出了利用此方法分析饮用水和废水所获得的结果。在最大限度减少样品前处理的情况下，饮用水中克菌丹的最高检测限 (LOD) 为 3 ng/L，其他物质的检测限均为 2 ng/L 或更低，远低于 LOD 要求（即 <0.025 µg/L）。在英国规定的浓度值 (PCV) 范围内，添加至中等硬度 (200 mg/L CaCO₃) 的水中的化合物的回收率介于 99.5% 和 105.1% 之间，多数相对标准偏差 (RSD) 在 5% 以下。方法同样适用于原污水和工业废水，但是需要大量的样品前处理过程。这类基质具有非常低的检测限，此方法对于某些化合物来说能够达到小于 1 ng/L 的方法检测限。英国皇家认可委员会 (UKAS) 已经认可了该项饮用水检测方法，水环纯水务技术有限公司也将其作为饮用水常规检验的方法。

结果与讨论

方法开发

将方法从 GC/MS/ECD 平台转换到基于 Agilent 7890 系列 GC 和 7000 三重四极杆 GC/MS 上时，只需对液液萃取方法稍作改进。DB1 色谱柱对 DDT 异构体具有良好的分离能力，多模式进样口方便大体积进样，无需耗时的溶剂蒸发步骤。将方法转换到 GC/MS/MS 平台并利用低温冷却能够使循环时间小于 15 min，通过每种化合物的两个转换能够提供高选择性，同时 Agilent MassHunter 软件简化了数据处理过程。

方法验证

通过分析五种水基质中的 51 种化合物来对本方法进行验证：分别是软质、中等和硬质饮用水；地下和地表的原水。大多数化合物含有有机氯，它们的挥发性差异很大（表 1）。实验室的精确度目标值小于 12.5%。英国对饮用水中每种农药的规定浓度值 (PCV) 是 0.1 µg/L。对加标 PCV 水平化合物的中等硬度水进行方法验证，回收率在 98.4% 与 105.1% 之间，RSD 可低至 2.1%，且不低于 7.1%（表 2）。历时三个月的验证中，RSD 值范围在 1.6% 和 7.4% 之间，51 种化合物中，43 种的 RSD 在 5% 以下。图 1 列举了三个月期间六六六 (HCH) δ 异构体的一些典型分析结果。

表 1. 利用 GC/MS/MS 方法分析 51 种化合物

1,2,4-三氯苯	p,p'-DDE	PCB 28
六氯丁二烯	狄氏剂	PCB 52
敌草腈	o,p'-TDE	PCB 101
α-六六六	异狄氏剂	PCB 118
β-六六六	β-硫丹	PCB 153
六氯苯	p,p'-TDE	PCB 138
γ-六六六	o,p'-DDT	PCB 180
δ-六六六	p,p'-DDT	氟氯菊酯
百菌清	甲氧滴滴涕	氯菊酯
七氯	七氯	氟戊菊酯
艾试剂	EPTC	溴氰菊酯
异艾氏剂	四氯硝基苯	甲拌磷
顺式环氧七氯	氟乐灵	野麦畏
反式环氧七氯	乙拌磷	甲基毒死蜱
o,p'-DDE	杀螟松	乙基对硫磷
α-氯丹	顺式氯菊酯	乙基毒死蜱
α-硫丹	反式氯菊酯	三硫磷

表 2. 中等硬度饮用水的方法验证结果

中等硬度水—PCV 水平加标			中等硬度水—PCV 水平加标			中等硬度水—PCV 水平加标		
名称	回收率	相对标准偏差	名称	回收率	相对标准偏差	名称	回收率	相对标准偏差
EPTC	105.1%	2.9%	反式环氧七氯	104.0%	6.8%	甲氧滴滴涕	100.7%	6.3%
124-TCB	100.3%	3.3%	狄氏剂	100.6%	8.3%	PCB 180	100.9%	4.8%
六氯丁二烯	101.6%	5.2%	异艾氏剂	101.8%	4.5%	顺式氯菊酯	102.2%	3.5%
敌草腈	103.1%	3.5%	o,p'-DDT	100.7%	3.7%	反式氯菊酯	102.0%	3.3%
四氯硝基苯	102.7%	5.1%	PCB 101	101.3%	3.7%	氟氯菊酯	99.1%	3.4%
氟乐灵	104.3%	3.8%	α -氯丹	99.5%	4.7%	氯氟菊酯	100.6%	3.0%
α -六六六	101.6%	2.9%	α -硫丹	102.3%	3.3%	杀螟松	100.6%	4.7%
六氯苯	101.7%	4.8%	p,p'-DDE	101.0%	3.5%	溴氰菊酯	98.4%	6.9%
γ -六六六	101.6%	2.6%	OP-TDE	100.7%	4.0%	δ -六六六	102.0%	2.6%
β -六六六	101.9%	3.0%	PCB 118	100.9%	3.3%	野麦畏	104.1%	3.9%
PCB 28	102.9%	4.4%	PP-TDE	100.8%	4.5%	乙基对硫磷	100.7%	3.2%
百菌清	107.8%	3.6%	异狄氏剂	98.9%	7.2%	三硫磷	99.9%	5.6%
七氯	104.7%	6.0%	op-DDT	102.8%	5.4%	甲基毒死蜱	101.0%	2.4%
PCB 52	100.8%	5.0%	PCB 153	100.5%	3.6%	乙基毒死蜱	100.7%	2.7%
杀螟松	103.5%	3.9%	β -硫丹	103.1%	3.7%	克菌丹	101.5%	5.4%
艾试剂	104.2%	5.8%	PCB 138	100.5%	3.1%	甲拌磷	101.1%	2.5%
顺式环氧七氯	104.0%	7.1%	pp-DDT	101.1%	2.1%	乙拌磷	102.1%	2.1%

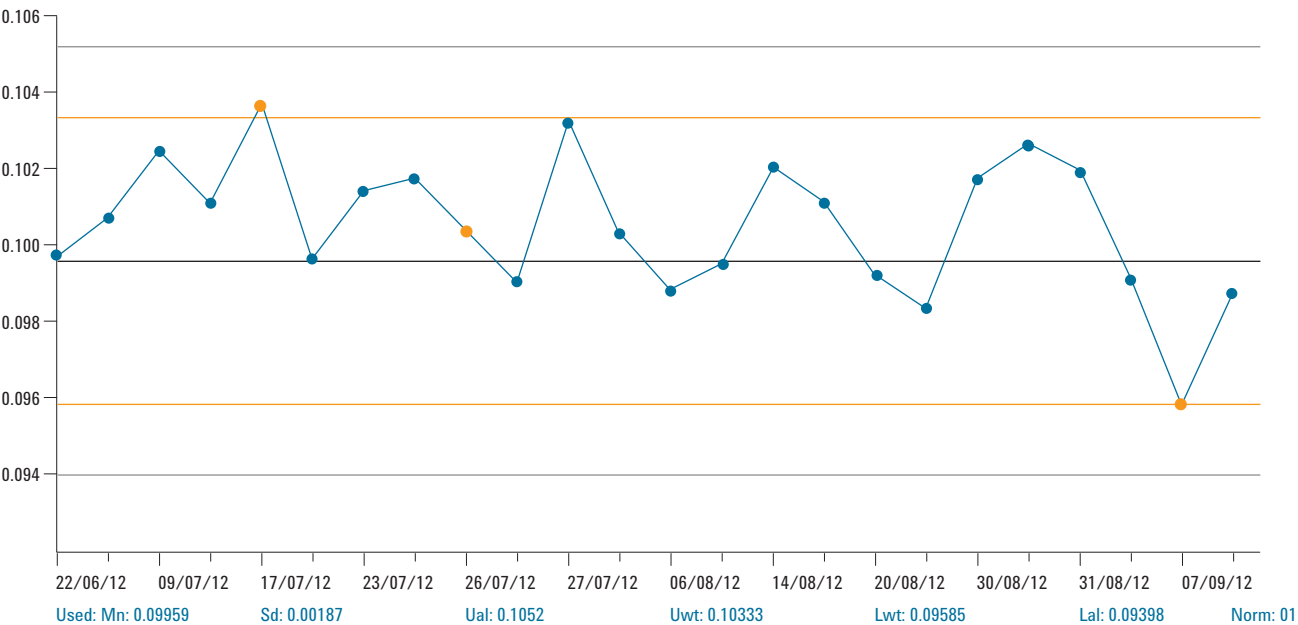


图 1. 三个月期间对加标 0.1 µg/L 的 δ -六六六 (HCH) 的水样进行分析质量控制的结果

方法性能

通常情况下，本方法对 10-120 ng/L 的浓度范围提供了 R^2 值大于 0.998 的校正曲线。通过色谱分离能够足以分离如饮用水中 DDT 异构体，以及六六六异构体（图 2）。

与分析饮用水中的 51 种非极性化合物相比，本方法用于分析废水（尤其是分析 PBDE、PAH 和二噁农）时需要更多样品前处理。因为需要分离苯并(b)和(k)荧蒹，因此运行时间也稍长些。

这种方法满足了废水中这些分析物较低方法检测限的要求，一些化合物的 MRL 值小于 0.2 ng/L。GC/MS/MS 的灵敏度和选择性对于分析这些较多杂质的基质（包括原污水）来说是必不可少的。例如，此方法能够轻易地检测到原污水中 2.5 ng/L 的氯氟菊酯和 1 ng/mL 的 PBDE 47（图 3）。利用方法动态范围能够分别检测到垃圾填埋渗滤液和印染厂最终流出液中 0.7 ng/L 和 1300 ng/L 的

二嗪农（图 4）。与饮用水方法相比，废水检测方法能够实现更低的方法检测限，这归因于样品前处理过程中获得的更大的浓缩系数。借助 7000 三重四极杆 GC/MS 的灵敏度和选择性，一系列复杂基质都能实现这些 LOD 值，这在质量选择检测器 (MSD) 和/或传统检测器上是无法达到的。

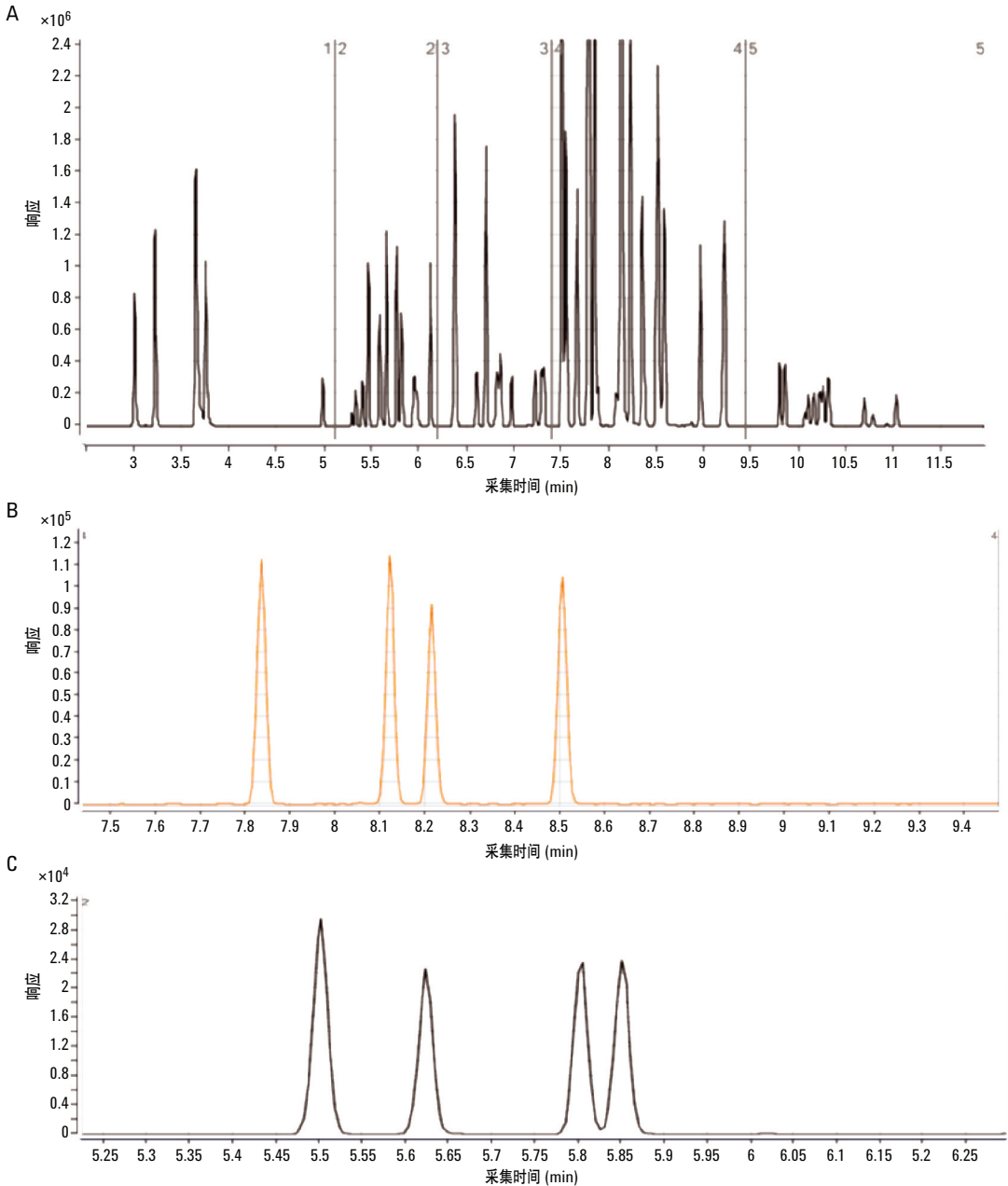


图 2. 典型的色谱图: **A** 添加了 51 种 120 ng/L 非极性化合物的中等硬度饮用水的总离子流图 (TIC); **B** 添加 10 ng/L DDT 异构体的提取离子流图; **C** 添加四种 10 ng/L 六六六异构体的提取离子流图

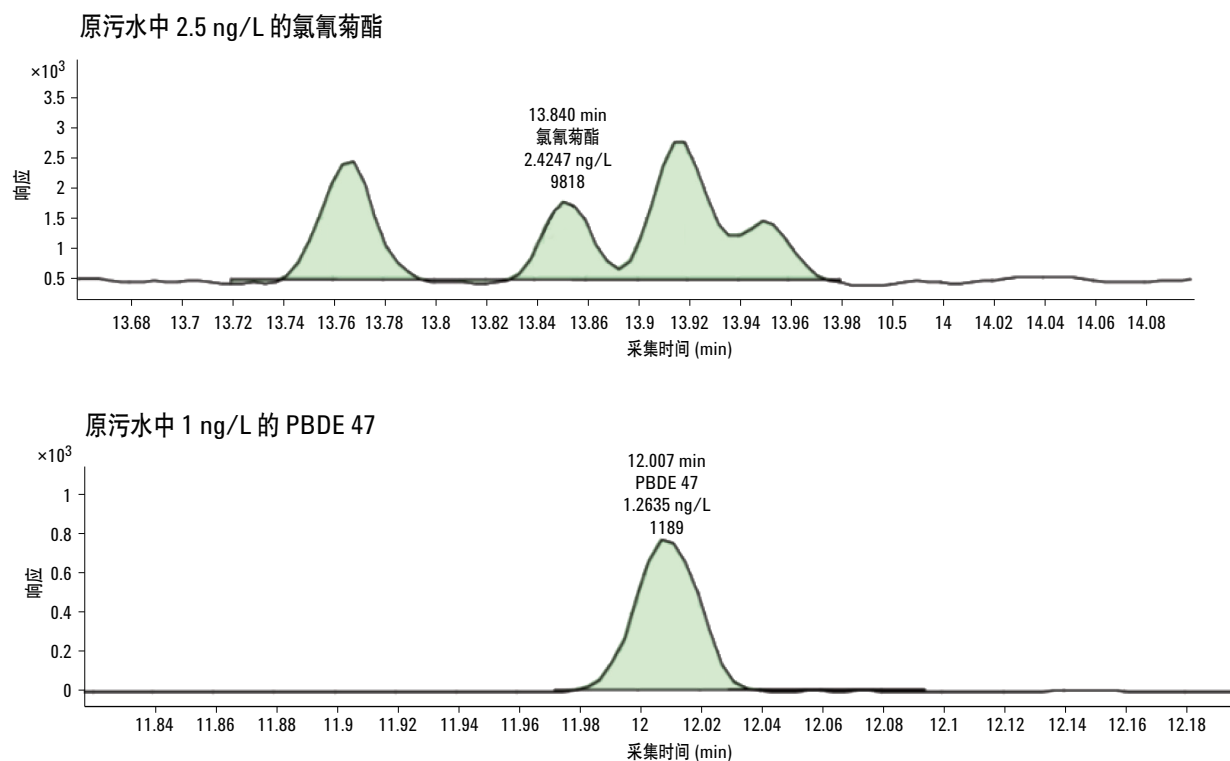


图 3. 原污水中极低浓度氯氟菊酯和 PBDE 47 的分析结果

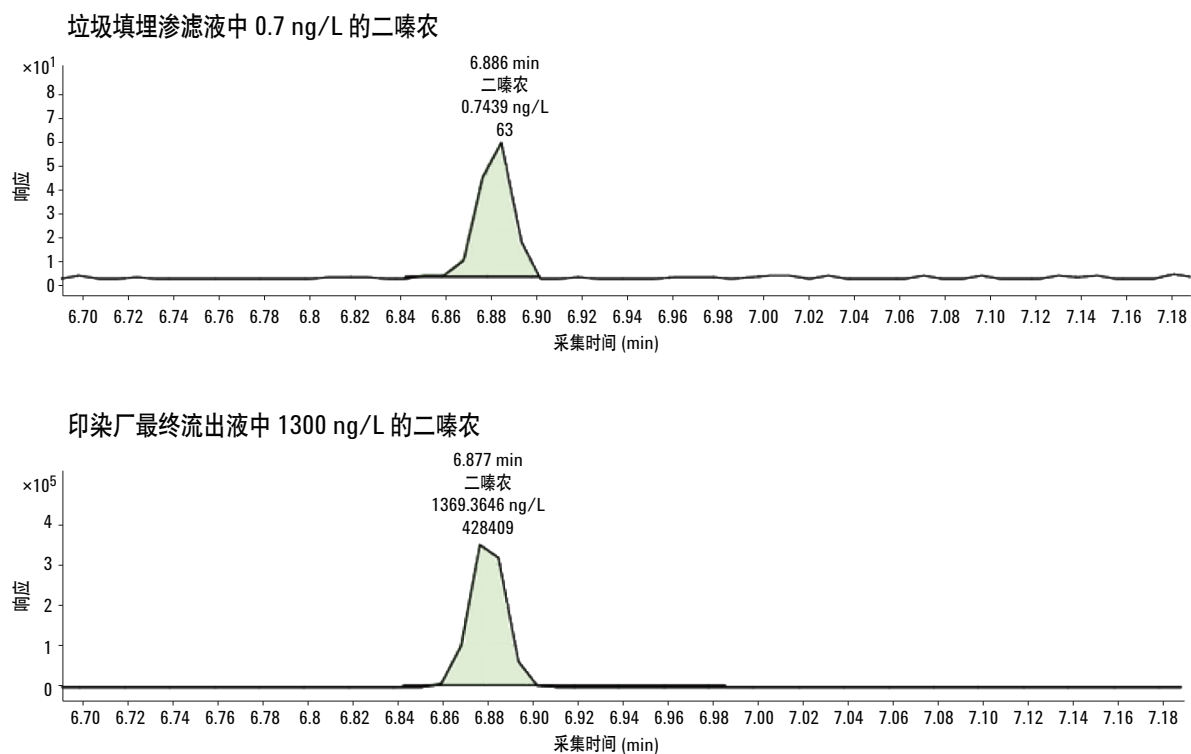


图 4. 废水中二噁农分析的动态范围

结论

在 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 上开发了一项灵敏可靠的 GC/MS/MS 方法，为饮用水中的 51 种非极性有机化合物分析提供了所需的 LOD 和精确度。该方法能检测废水中低于 1 ng/L (ppt) 水平的 PAH、PBDE 和有机氯农药。方法快速并稳定，循环时间低至 15 min 并且在三个月期间 51 种化合物的回收率 RSD 值不超过 7.4%。该方法获得 UKAS 认可、可用于饮用水分析并已在实验室的常规工作中应用数月。

如需更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

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

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
中国印刷
2013 年 1 月 16 日
5991-1553CHCN



Agilent Technologies