应用简报

环境

使用吹扫捕集和三重四极杆 GC/MS 分析水中的 1,4-二氧六环

作者

Katherine Castor，
Taiho Kim，Yue-Dong Men，
Cesar Fernandez，
Mui Koltunov
加州有毒物质控制部 (DTSC)
Pasadena, CA, USA

Ron Honnold 博士
安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

摘要

1,4-二氧六环是一种可能的人类致癌物，在美国多地的地下水中均发现了这种物质。1,4-二氧六环的物理和化学特性与行为给表征和处理带来了挑战。虽然 1,4-二氧六环在大气中的寿命相对较短（半衰期 1–3 天），但其流动性高，很容易从土壤渗入地下水中，而在地下水中不易发生生物降解，因此具有很长的寿命。

本研究使用 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 吹扫捕集系统与动态多反应监测 (dMRM) 模式下的 Agilent 7010B 质谱仪 (MS) 的联用系统。通过 Agilent MassHunter 软件创建 1,4-二氧六环的工作线性校准曲线和方法检测限 (MDLs)。

Agilent 7010B 三重四极杆 GC/MS 是安捷伦紧凑型台式三重四极杆 (MS/MS) 系统中的高灵敏度版本，能在电子电离 (EI) 模式下提供阿克级检测限。灵敏度的突破有助于优化样品前处理，通过减少进样量来缩短维护周期，并获得新的检测限。

Atomx XYZ 是 Teledyne Tekmar 公司的先进吹扫捕集系统，基于久经考验的 Atomx 仪器平台。与之前的型号相比，该浓缩仪的高效捕集阱冷却设计可将样品分析周期缩短多达 14%。结合其 84 位土壤和水自动进样器，每 12 小时可检测更多的样品。创新的水分控制系统 (MCS) 将水蒸气去除率提高多达 60%，从而减少了峰干扰，并延长了气相色谱柱的使用寿命。除了其他改进之外，Atomx XYZ 还采用精密加工的阀管路模块，可减少潜在的泄漏源，并确保系统稳定、可靠。

当前用于分析水中 1,4-二氧六环的方法受到吹扫效率欠佳的限制，这会导致检测限升高。然而，由于全国各地制定的低 µg/L 指南（表 1），需要修改现有的样品前处理程序以及灵敏度更高的仪器，以实现更快的周转时间和更低的 1,4-二氧六环检测限。

前言

由于 1,4-二氧六环被广泛用作某些氯代溶剂、脱漆剂、润滑脂和蜡中的稳定剂，因此在生活中比较常见。此外，它是许多商品的副产品，包括脱漆剂、染料、润滑脂、防冻剂、飞机除冰液和某些消费品。1,4-二氧六环还被用作药物生产的净化剂，是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 生产中的副产品。

1,4-二氧六环因作为一种污染物在地下水和饮用水中广泛存在并具有潜在的危害，被列入第四版饮用水污染物候选物列表以及非受控污染物监控法规 3 (EPA 2009；EPA 2016a)。EPA 风险评估表明，1,4-二氧六环表现出 1×10^{-6} 癌症风险水平的饮用水浓度为 0.35 µg/L (EPA IRIS 2013)。虽然联邦尚未确定饮用水的最大污染物浓度 (MCL) (EPA 2012)，但各州已经制定了饮用水和地下水指南（表 1）。

表 1. 已制定的饮用水和地下水指南

州	指导浓度 (µg/L)	来源
阿拉斯加州	77	AL DEC 2016
加利福尼亚州	1.0	Cal/EPA 2011
科罗拉多州	0.35	CDPHE 2017
康涅狄格州	3.0	CTDPH 2013
特拉华州	6.0	DE DNR 1999
佛罗里达州	3.2	FDEP 2005
印第安纳州	7.8	IDEM 2015
缅因州	4.0	MEDEP 2016
马萨诸塞州	0.3	MADEP 2004
密西西比州	6.09	MS DEQ 2002
新罕布什尔州	0.25	NH DES 2011
新泽西州	0.4	NJDEP 2015
北卡罗莱纳州	3.0	NCDENR 2015
宾夕法尼亚州	6.4	PADEP 2011
德克萨斯州	9.1	TCEQ 2016
佛蒙特州	3.0	VTDEP 2016
华盛顿州	0.438	WA ECY 2015
西弗吉尼亚州	6.1	WV DEP 2009

1,4-二氧六环是一种透明的挥发性液体，主要用作溶剂，受联邦与各州法规和报告要求的约束。自 1987 年以来，《应急计划与社区知情法》(EPCRA) 第 313 条已将 1,4-二氧六环列为毒性物质排放清单 (TRI) 化学品。《清洁空气法案》(CAA) 和《综合环境响应、补偿与责任法》(CERCLA) 将其指定为有害空气污染物 (HAP)。它被列入《安全饮用水法案》(SDWA) 污染物候选物列表 (CCL)，并通过非受控污染物监控法规 3 (UCMR3) 确定。

针对 1,4-二氧六环已经开发了多种检测方法，主要用于检测土壤和水。这些方法在不进行大量样品净化的情况下均无法准确检测水中低至 ppt 水平的 1,4-二氧六环，因此需要开发一种使用吹扫捕集和 GC/TQ 技术的检测方法。

按照 US EPA 标准方法，使用吹扫捕集浓缩进行饮用水中挥发性有机化合物 (VOCs) 的分析。本应用修改了吹扫捕集和气相色谱/质谱仪 (GC/MS) 参数，创建一种 ppt 级 1,4-二氧六环的稳定检测方法，尽管其吹扫效率较低。

通过将 1,4-二氧六环-d_8 作为内标添加到所有样品、对照和校准品中，对目标分析物 1,4-二氧六环进行定量分析。1,4-二氧六环氘代类似物的物理和化学特性与 1,4-二氧六环相同，因此可以对 1,4-二氧六环进行可重现和准确的定量。该方法的线性定量范围为 0.1–10 µg/L (ppb)。使用 10 mL（吹扫体积）样品量来实现低检测限。

实验部分

采集方法

所有分析均采用 Atomx XYZ 系统和 7010B 质谱仪进行。使用 MS/MS 提高灵敏度和选择性。使用 MassHunter 软件进行所有计算。

这是一种三重四极杆方法，根据制造商的建议使用自动调谐进行调谐。在初始完全自动调谐后，必须在批处理开始前和/或每 24 小时执行一次合格的校验调谐。如果校验调谐未通过，则必须执行纠正措施，然后进行完全自动调谐。

GC 方法参数见表 2。Atomx XYZ 方法详细信息见表 3。MS 参数如表 4 和表 5 所示。

材料

- 容量瓶，A 级，1 mL、10 mL 和 50 mL，带磨口玻璃塞
- 分析天平
- 气密注射器，根据需要提供各种容量
- 40 mL VOA 玻璃样品瓶
- 瓶盖/固定隔垫
- 1 mL 微量惰性带盖样品瓶
- Agilent 121-1324UI：DB-624 UI 色谱柱，20 m × 0.18 mm, 1.0 µm
- 安捷伦 60 µL（直型，UI）（部件号 5190-4047）
- 超高纯度氦气
- 超高纯度氮气
- 甲醇，吹扫捕集级
- 去离子水

表 2. 用于分析 1,4-二氧六环的 Agilent 7010B 三重四极杆气相色谱方法参数

GC 进样口参数	
温度	200
压力	14.1 psi
隔垫吹扫流速	3 mL/min
进样口模式	分流
分流比	200:1
衬管	60 µL（直型）UI（部件号 5190-4047）
GC 柱温箱参数	
色谱柱	Agilent DB-624 UI, 20 m × 0.18 mm, 1.0 µm（部件号 121-1324UI）
色谱柱流速	0.7 mL
运行时间	18 min
初始温度	35 °C
初始保持时间	4 min
色谱柱升温速率	15 °C/min
升温程序最终温度	240 °C
保持时间	0.333 min

表 3. 用于分析 1,4-二氧六环的 Atomx XYZ 方法参数

Atomx XYZ 方法	
吹扫设置	
样品平衡时间	0 min
预吹扫时间	0.25 min
灌注样品填充体积	3 mL
样品量	10 mL
样品吹扫时间	0.25 min
样品吹扫流速	100 mL/min
吹扫管加热器	有
吹扫管加热温度	80 °C
预吹扫流速	0 mL/min
预吹扫时间	0 min
吹扫时间	11.0 min
吹扫流速	40 mL/min
吹扫温度	20 °C
MSC 吹扫温度	30 °C
干气吹扫时间	2 min
干气吹扫流速	100 mL/min
干气吹扫温度	20 °C

Atomx XYZ 方法	
脱附设置	
水针冲洗体积	12 mL
吹扫进样针时间	0.25 min
脱附预热温度	245 °C
脱附时间	2.0 min
排空流速	100 mL/min
脱附温度	250 °C
GC 起始信号	开始脱附
烘烤设置	
水烘烤清洗次数	5
水烘烤清洗体积	12 mL
烘烤清洗吹扫时间	0.4 min
烘烤清洗吹扫流速	100 mL/min
烘烤清洗排空时间	0.6 min
烘烤时间	6 min
烘烤流速	200 mL/min
烘烤温度	260 °C
MSC 烘烤温度	180 °C

表 4. 用于分析 1,4-二氧六环的 Agilent 7010B 三重四极杆质谱方法参数

质谱参数	
调谐文件	atunes.eihs.tune.xml
MS 传输线温度	250 °C
氦气淬灭流速	2.25 mL/min
N_2 碰撞气体	1.5 mL/min
离子源温度	250 °C
增益因子	20

表 5. 用于分析 1,4-二氧六环的 Agilent 7010B 三重四极杆质谱特定化合物 dMRM 参数

质谱 dMRM 参数		离子对	保留时间 (RT)	左侧 ΔRT	右侧 ΔRT	碰撞能量
目标分析物	1,4-二氧六环	88 → 58.1 88 → 56.9	7.64 min	0.6 min	0.6 min	5 eV 5 eV
内标	1,4-二氧六环-d_8	96 → 64.1 96 → 61.9	7.58 min	0.6 min	0.6 min	5 eV 5 eV
宽/宽四极杆分离窗口						

校准品和 ISTD 前处理

用甲醇配制 20 mg/L 的 1,4-二氧六环和 4 mg/L 的 1,4-二氧六环-d_8 两种储备液。将 20 mg/L 1,4-二氧六环溶液转移到微量惰性样品瓶中，并置于冰箱中以供后续使用。将 4 mg/L 1,4-二氧六环-d_8 溶液转移到 Atomx 装置上的容器中，并自动添加到每个校准浓度和样品中 (10 µL)。

使用 A 级容量瓶和气密注射器配制 1,4-二氧六环的校准溶液。

制得一系列含所需校准范围的校准标样（0.1、0.2、0.4、1、2、5、10 µg/L）。使用气密注射器将特定体积的 20 mg/L 溶液添加到 50 mL 容量瓶（装有部分去离子水）中，然后用去离子水对容量瓶定容，配制校准浓度。制备完成并充分混合后，将校准溶液转移到 40 mL VOA 样品瓶中，确保加盖时顶空为零。

经验证，该分析的线性校准范围为 0.1–10 µg/L。

质量控制校验要求校准曲线平均响应因子的相对标准偏差 (RSD) 小于 20%。每个校准点的准确度必须在真实值的 ±30% 以内。在验证定量限时，准确度必须在真实值的 ±50% 以内。定量限要求峰到峰信噪比（高度）值必须大于 3:1 才能归类为峰。

样品前处理

水溶液样品收集在 40 mL VOA 样品瓶中，顶空为零，并于采样日期起 7 天内按原样进行分析。如果怀疑水样中 1,4-二氧六环的浓度很高，或超过校准范围，则可以使用 Atomx 稀释功能，其稀释比例高达 1:100。

质量控制

每批 20 个样品包括一个方法空白 (MB)、一个实验室对照样品 (LCS)、一个实验室对照平行样品 (LCSD)、一个基质加标 (MS) 和一个基质加标平行样品 (MSD)。批处理中至少一个样品包含平行样品。

在整个数据采集过程中监测该方法的质量控制。方法空白中目标分析物的检测结果为“无法检出”，确保没有残留。

使用第二来源 (ICV) 的有证标准物质验证初始校准 (ICAL)，其准确度在真实值的 ±30% 以内。

以与 1 µg/L 校准中间浓度相同的方式准备连续校准验证 (CCV)，在每个分析批次开始时进行分析，其准确度在真实值的 ±20% 以内。

结果与讨论

配备 Atomx XYZ 吹扫捕集系统的 Agilent 7010B GC/MS 系统

校准数据：平均响应因子，忽略原点，无加权

使用的 7 个浓度 R^2 = 0.9997，平均 RF RSD = 2.87%（图 1）

- 两次连续校准检查：准确度为 101% 和 98%
- 在整个批次中运行多个空白
- 两次 LCS QC：准确度为 98% 和 99.6%

根据 EPA 方法 (EPA 821R16-006) 计算 1,4-二氧六环的 MDL。在 0.1 µg/L 的 1,4-二氧六环浓度下对样品（预先确定 1,4-二氧六环无法检出）加标，确定 MDL。重复进样 7 个加标样品，示例色谱图如图 2 所示。

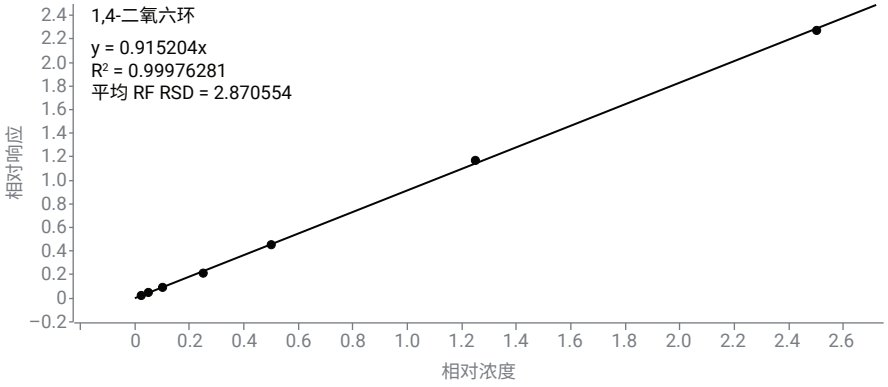


图 1. 用于在配备 Atomx XYZ 吹扫捕集系统的 Agilent 7010B GC/MS 系统上分析 1,4-二氧六环的校准曲线

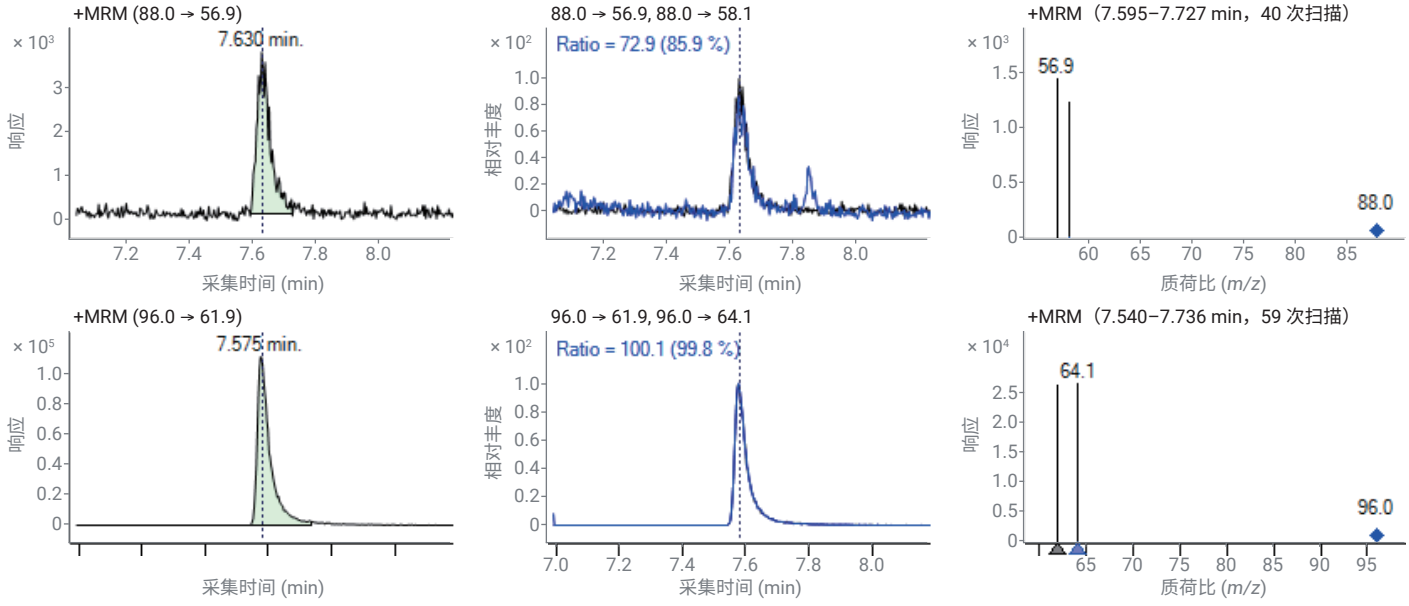


图 2. 在配备 Atomx XYZ 吹扫捕集系统的 Agilent 7010B GC/MS 系统上，用于计算 1,4-二氧六环方法检测限 (MDL) 的一次 (0.1 µg/L) 样品进样的色谱图示例

确定 MDL 为 0.0198 µg/L，响应 RSD 为 7.8%，详见表 6 所列。进行了稳定性研究，其结果如表 7 所示。

最佳实践

表 8 列出了使用吹扫捕集与三重四极杆 GC/MS 分析水中 1,4-二氧六环的最佳实践。

表 6. 使用 0.1 µg/L 样品确定方法检测限。计算由 Agilent MassHunter 软件自动完成，平均信噪比为 9.36

名称	保留时间 (min)	离子对 (*m/z*)	浓度平均值 (µg/L)	浓度 RSD (%)	方法检测限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	信噪比	响应RSD (%)
1,4-二氧六环	7.633	88.0 → 56.9	0.1288	4.9	0.0198	0.0629	9.36	7.8

表 7. 使用 1.0 µg/L 标准品（使用 Agilent MassHunter 软件自动完成计算）对持续校准和质量控制样品进行稳定性研究

样品		1,4-二氧六环结果			
类型	级别	保留时间 (min)	响应	浓度计算值 (µg/L)	准确度 (%)
CC	4	7.64	129123	0.95	95.32
CC	4	7.64	123273	0.92	92.49
CC	4	7.63	81382	1.05	104.92
QC	4	7.64	124063	0.92	92.04
QC	4	7.64	122084	0.93	93.49

表 8. 1,4-二氧六环分析的最佳实践

仪器测量项	频率	要求	校正
校验调谐	每个批次前/每 24 小时	合格	纠正措施/执行完全自动调谐
初始校准验证 (ICV)	校准后立即进行	ICV 为真实值的 ±30%	重新分析 ICV，重新校准/纠正措施
连续校准验证 (CCV)	每个批次前	CCV 为真实值的 ±20%	重新分析 CCV，重新校准/纠正措施
内标 (ISTD)	添加到每个样品、QC、校准和仪器校验中		
保留时间 (RT)	在每个样品中进行评估	ISTD RT ±0.33 min，分析物 RT < 10 秒到中间浓度 ICAL 或第一个 CCV	检查并执行仪器维护
基质空白 (MB)	每个批次的样品不超过 20 个	分析物浓度低于 LOQ	重新制备/重新分析/纠正措施
实验室对照加标和平行样品 (LCS, LCSD)	每个批次的样品不超过 20 个	LCS/LCSD 的相对百分比偏差小于 20%	重新分析/纠正措施
基质加标和平行样品 (MS, MSD)	每个批次的样品不超过 20 个	加标回收率 ±30%，MS/MSD 的相对百分比偏差小于 20%	重新分析/纠正措施
当参比物质的响应不符合标准或与过去校准相比较低，或参比物质过期时，应进行更换			
当 CCV 不再超过真实值的 ±20% 或已维护时再重新校准			

结论

本文介绍了一种使用 EPA 8260D 吹扫捕集法测定水中 1,4-二氧六环的灵敏、稳定的选择性方法。众所周知，1,4-二氧六环因其在水中的溶解性而难以得到分析。使用较高的吹扫温度和 MS/MS 可实现合理的分析时间，并在不影响实验室通量的情况下检测极低浓度的 1,4-二氧六环。这种简单、可靠的方法具有出色的灵敏度和 0.02 µg/L (20 ppt) 的较低检测限，易于定量并与基线区分。此外，7 个 0.1 µg/L 标准品的 MDL 以及准确度和精度均未受过量水的干扰。使用安捷伦三重四极杆 MS/MS 功能和 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 吹扫捕集在降低检测限、减少样品基质干扰和提高信噪比 (S/N) 方面的优势不可低估。本文所述的方法为分析水中 1,4-二氧六环提供了较高的选择性和灵敏度，以及更可靠的解决方案。

参考文献

1. Technical Fact Sheet – 1,4-dioxane. *United States Environmental Protection Agency*, November **2017**
2. Integrated Risk Information System: Chemical Assessment Summary for 1,4 Dioxane (CASRN 123-91-1). *United States Environmental Protection Agency*, **2008**
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological profile for 1,4 Dioxane. Atlanta, GA: U.S. *Department of Health and Human Services, Public Health Service*
4. U.S. EPA. **2006**. Method 8260D (SW-846): Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), *Revision 3*. Washington, DC
5. Method 522 - Determination of 1,4-Dioxane in Drinking Water by Solid Phase Extraction (SPE) and Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) with Selected Ion Monitoring (SIM)
6. Method 8270D: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
7. U.S. EPA Method 522
8. Modified SW-846 8260 SIM
9. Modified SW-846 8270 SIM
10. Modified SW-846 8270 SIM with isotope dilution

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

仅供科研使用。不用于临床诊断用途。

RA44475.6146990741

本文中的信息、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，2021

2021 年 10 月 22 日，中国出版
5994-4285ZHCN

Agilent
Trusted Answers