

利用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 与 GC/MS 测定水中 VOC



作者

Jessica Westland
安捷伦科技有限公司

前言

苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX) 异构体是单环芳烃，在水中微溶（苯：1600 mg/L；甲苯：500 mg/L；乙苯和二甲苯：160 mg/L）。它们是矿物油产品中的成分，在许多工业生产中被用作溶剂。此外，这些化合物还是石油衍生物（汽油）的主要水溶性成分。在轮胎燃烧的过程中，苯和甲苯是废气排放因子最高的两种成分。

传统上，顶空-SPME 是测定水中挥发性有机化合物的一种可靠而出色的采样方法。随着 PAL SPME Arrow 的推出，当前水中挥发性有机化合物的检测限与其前代产品 SPME 纤维头相比至少低一个数量级。两种技术的方法重现性和线性均相同。此外，PAL SPME Arrow 优化的机械可靠性可提升分析方法的准确度和精度。

BTEX 应用

选择使用 SPME 纤维头和 SPME Arrow 进行饮用水中 BTEX 的分析 (图 1)。

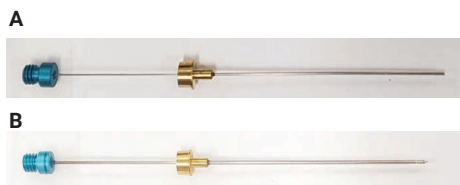


图 1. A) 85 μm CAR WR/PDMS 纤维头。
B) 120 μm CAR WR/PDMS Arrow (部件号 5191-5859)

该应用要求在 20 mL HS 样品瓶中加入 2 ± 0.05 g NaCl 和 5 mL 样品 (图 2)。

方法

SPME-GC/FID/MSD

采用配备 PAL RTC 导轨系统的 SPME 顶空系统进行萃取, 并与 Agilent 7890B 气相色谱系统和 Agilent 5977B 高效离子源 GC/MSD 联用进行水中 BTEX 的分析。



图 3. PAL RTC 导轨系统与 Agilent 7890B GC 和 5977B 高效离子源 GC/MSD 联用

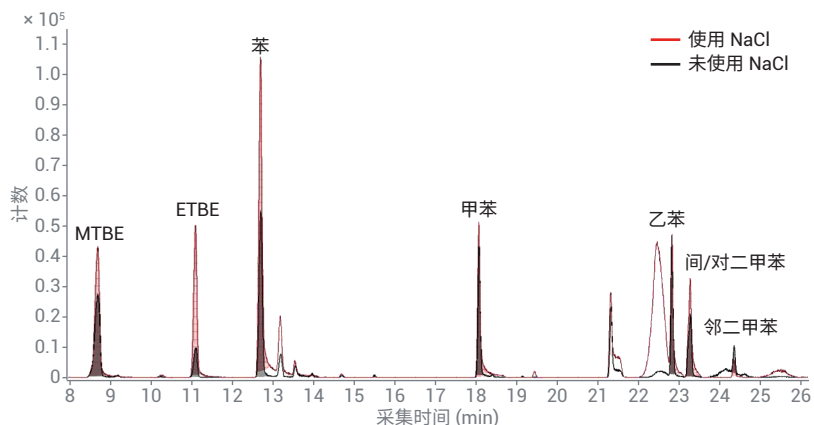


图 2. 使用 120 μm CAR WR/PDMS SPME Arrow 在有 NaCl (红色迹线) 和无 NaCl (黑色迹线) 的条件下分析 0.8 ppb BTEX 标准品得到的色谱图

仪器参数

Agilent 7890B 气相色谱设置	
扳转式顶盖组件	Agilent 7890 扳转式顶盖组件, 大内径, 惰性 (部件号 G3452-60930)
进样口衬管	进样口衬管, 超高惰性, 不分流, 直型, 2 mm 内径 (部件号 5190-6168)
进样口模式 / 温度	不分流/290 °C
控制模式	恒流 (1 mL/min; 1.4 mL/min 进入 MSD)
色谱柱	Agilent J&W CP-Sil 5 CB, 30 m × 0.25 mm, 1.00 μm (部件号 CP8770)
柱温箱升温程序	30 °C (保持 4 min); 以 4 °C/min 的速率升至 130 °C (保持 1 min)
MSD 限流器	熔融石英管, 1.7 m, 0.15 mm (部件号 CP801505)
FID 限流器	熔融石英管, 0.7 m, 0.25 mm (部件号 CP802505)

SPME 顶空参数	
保温时间	5 min
Heatex 搅拌器速度 (搅拌)	1000 rpm
Heatex 搅拌器温度 (萃取温度)	40 °C
样品萃取时间	3 min
样品脱附时间	4 min
老化时间	10 min
老化温度	297 °C

FID 参数	
补偿气	He
加热器	300 °C
空气流速	400 mL/min
H ₂ 流速	40 mL/min
补偿气流速	25 mL/min
(补偿气和燃气流速恒定)	

Agilent 5977B 质谱条件	
传输线	260 °C
采集模式	扫描
溶剂延迟	7.5 min
调谐文件	atune.u
增益	1
质谱离子源温度	280 °C
质谱四极杆温度	150 °C

结果与讨论

数据分析

采用配备 PAL RTC 导轨系统的 SPME 顶空系统进行萃取，并与 7890B 气相色谱系统和 5977B 高效离子源 GC/MSD 联用进行水中 BTEX 的分析。

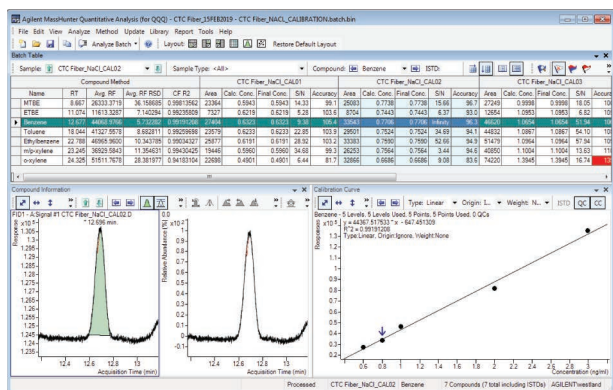


图 4. 85 µm CAR WR/PDMS 纤维头校准的 MassHunter 定量批次视图 (所示为苯)

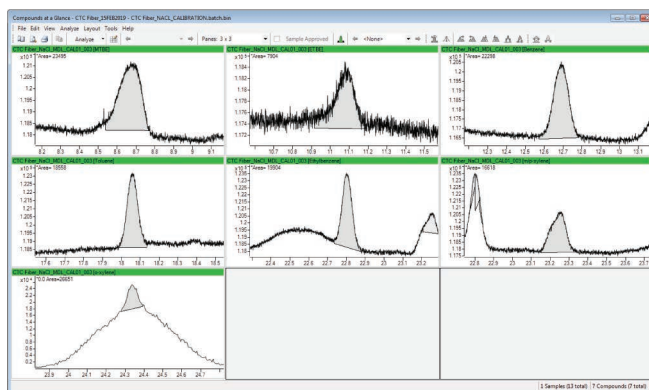


图 6. 85 µm CAR WR/PDMS 纤维头 MDL 平行测定结果 (所示为 BTEX 目标分析物)

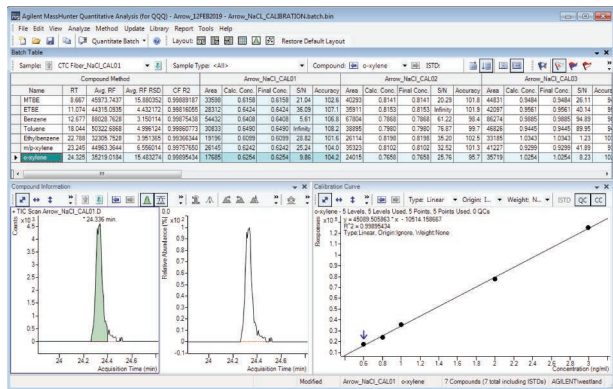


图 5. 120 µm CAR WR/PDMS Arrow 校准的 Agilent MassHunter 定量批次视图 (所示为邻二甲苯)

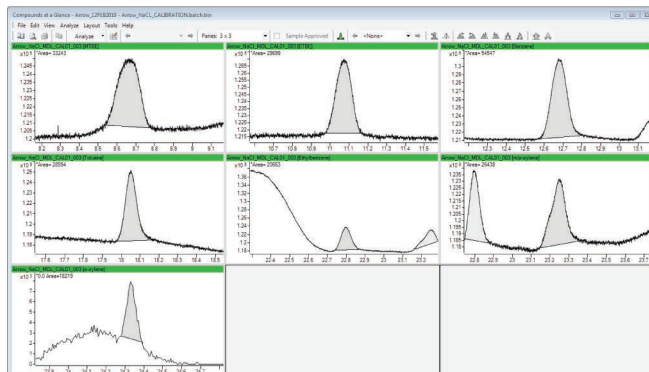


图 7. 120 µm CAR WR/PDMS Arrow MDL 平行测定结果 (所示为 BTEX 目标分析物)

表 1. MSD 校准曲线的 R² 值

化合物	85 µm CAR WR/PDMS 纤维头	120 µm CAR WR/PDMS Arrow
MTBE	0.9981	0.9989
ETBE	0.9924	0.9982
苯	0.9919	0.9988
甲苯	0.9926	0.9986
乙苯	0.9903	0.9937
间/对二甲苯	0.9943	0.9976
邻二甲苯	0.9909	0.9990

表 2. 0.6 ppb 平行测定结果的平均面积计数

化合物	使用 Arrow 和纤维头的平均响应差异
MTBE	1.4
ETBE	4.2
苯	2.3
甲苯	1.6
乙苯	0.9
间/对二甲苯	1.5
邻二甲苯	0.7

计算结果

平行配制八份 0.6 ppb 的样品，并用外标法进行分析。

表 3. 八组平行样品测定结果

	MTBE		ETBE		苯		甲苯		乙苯		间/对二甲苯		邻二甲苯	
	85 μm 纤维头	120 μm Arrow	85 μm 纤维头	120 μm Arrow	85 μm 纤维头	120 μm Arrow	85 μm 纤维头	120 μm Arrow	85 μm 纤维头	120 μm Arrow	85 μm 纤维头	120 μm Arrow	85 μm 纤维头	120 μm Arrow
平均浓度 (ppb)	0.639	0.607	0.598	0.655	0.576	0.626	0.569	0.623	0.593	0.638	0.572	0.623	0.692	0.628
标准偏差	0.068	0.021	0.089	0.015	0.145	0.026	0.131	0.016	0.093	0.025	0.092	0.018	0.074	0.022
% RSD	10.63	3.40	14.90	2.33	25.08	4.18	23.00	2.55	15.62	3.85	16.10	2.83	10.72	3.49
平均误差%	9.035	3.415	11.931	10.056	19.965	5.340	17.871	4.092	13.348	7.752	12.463	6.573	18.073	7.513
MDL	0.20	0.06	0.27	0.04	0.43	0.08	0.39	0.05	0.28	0.07	0.28	0.05	0.22	0.07
LOQ	0.68	0.21	0.89	0.15	1.45	0.26	1.31	0.16	0.93	0.25	0.92	0.18	0.74	0.22

结论

盐析

NaCl 的加入提高了目标分析物的萃取效率。这是由于液相和气相之间的分配系数降低，从而使更多的分析物能够轻松分配到顶空中。

校准

使用 85 μm CAR WR/PDMS 纤维头进行分析时，所有目标分析物的 R^2 值均大于 0.990；而使用 120 μm CAR WR/PDMS Arrow 进行分析时， R^2 值均大于 0.993。 R^2 值的略微增大是由于校准范围的低浓度端 (0.6 ppb) 有一处响应增强。

表 4. 使用 120 μm CAR WR/PDMS SPME Arrow 分析三组选定饮用水样品的结果

	样品 1 过滤后的水	样品 2 自来水	样品 3 实验室水槽的水
MTBE	< MDL	< MDL	< MDL
ETBE	< MDL	< MDL	< MDL
苯	< MDL	< MDL	< MDL
甲苯	< LOQ	< LOQ	< LOQ
乙苯	< LOQ	< LOQ	< LOQ
间/对二甲苯	< LOQ	< LOQ	< LOQ
邻二甲苯	未检出	未检出	未检出

检测限

85 μm CAR WR/PDMS 纤维头的检测限范围为 0.20–0.43 ppb；而 120 μm CAR WR/PDMS Arrow 的检测限范围为 0.04–0.08 ppb。

参考文献

1. Analysis of BTEX in Natural Water with SPME (使用 SPME 分析天然水中的 BTEX)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 SI-01251，2010 年 9 月

www.agilent.com

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，2019
2019 年 6 月 19 日，中国出版
5994-1045ZH-CN

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

 **Agilent**
Trusted Answers