

Определение летучих органических соединений в почвах и донных отложениях с помощью парофазного пробоотборника Agilent 8697

Автор

Цзе Чжан (Jie Zhang)
Agilent Technologies Co. Ltd
(Шанхай), КНР

Аннотация

Данные методические рекомендации описывают определение летучих органических соединений в почвах и донных отложениях с помощью парофазного пробоотборника Agilent 8697, ГХ 8860 и ГХ-МСД 5977В. В работе система продемонстрировала хорошие результаты воспроизводимости, линейности, пределов обнаружения (LOD) и пределов количественного определения (LOQ). Воспроизводимость площадей пиков была в диапазоне от 1,0 до 4,3%, а LOD и LOQ для холостой пробы кварцевого песка – от 0,51 до 1,21 и от 1,7 до 4,1 мкг/кг соответственно. Степень обнаружения для образцов почвы при добавке 50 и 125 мкг/кг составляла от 78,2 до 125,9% и от 71,7 до 108,7%. Система продемонстрировала отличную линейность во всем диапазоне испытанных концентраций, R^2 для всех соединений выше лучше 0,996. Аналитические характеристики системы соответствовали требованиям китайского стандарта HJ 642-2013 или превосходили их.

Введение

Летучие органические соединения (ЛОС) широко применяются в различных отраслях промышленности в качестве растворителей и промежуточных продуктов. Выбросы и утечки ЛОС могут приводить к загрязнению почв и донных отложений, через которые текут сточные воды. Учитывая, что многие ЛОС вредны для окружающей среды, а очистка почвы стоит дорого, все решения, касающиеся серьезности загрязнения и необходимости очистки, должны быть основаны на точном определении количества ЛОС. В Китае закон о предотвращении загрязнения почвы был принят Всекитайским собранием народных представителей 31 августа 2018 г. и был первым всеобъемлющим базовым законом для борьбы с загрязнением почв, который ввел новые обязанности и потенциальную ответственность для землепользователей. Закон обязывает землепользователей исследовать состояние почвы, получить от правительства информацию о ее возможном загрязнении.

Методики парофазного и динамического парофазного анализа используются для определения содержания ЛОС в почве и донных отложениях, при этом применяемая методика зависит от концентрации пробы. Статический парофазный анализ прост и демонстрирует хорошую воспроизводимость. Он дает возможность использовать автосамплер и обеспечивает незначительный эффект памяти.

Китайский стандарт HJ 642-2013 посвящен защите окружающей среды и задает методику определения ЛОС в почве и донных отложениях посредством ГХ-МС с парофазным пробоотбором. Он дает указания по подготовке проб почвы и донных отложений для определения ЛОС с помощью парофазного анализа.

Парофазный пробоотборник Agilent 8697 — это платформа, позволяющая вводить содержащиеся в почве и донных отложениях ЛОС в ГХ или ГХ-МСД для анализа в соответствии с требованиями стандарта HJ 642-2013. Парофазный пробоотборник 8697 поддерживает интеллектуальные функции, которые предназначены для совершенствования навыков работы с ним и расширяют его диагностические возможности. Парофазный пробоотборник 8697

поддерживает встраивание в системы интеллектуальных ГХ Agilent, таких как Agilent 8860, 8890 и Intuvo 9000. Это позволяет настраивать его параметры и задавать ему методику прямо из браузерного интерфейса или управляющей программы этих интеллектуальных ГХ. По сравнению с парофазными пробоотборниками предыдущего поколения Agilent 8697 поддерживает больше автоматизированных диагностических функций, которые могут быть запущены прямо из браузерного интерфейса ГХ. Эти запускаемые пользователем диагностические функции позволяют легко выяснить техническое состояние пробоотборника и его готовность к анализу проб. Браузерный интерфейс включает в себя простые инструкции, как текстовые, так и графические, которые упрощают обслуживание пробоотборника, а также поиск и устранение неисправностей. Кроме этих интеллектуальных функций обслуживания и диагностики, парофазный пробоотборник Agilent 8697 вмещает в себя 48 виал и оснащен 12-позиционным воздушным термостатом для виал для точного контроля температуры каждой пробы во время уравнивания. Это позволяет ему соответствовать требованиям к производительности рутинного анализа большинства коммерческих аналитических лабораторий.

В данных методических рекомендациях ЛОС в почве определялись с помощью парофазного пробоотборника Agilent 8697, подключенного к ГХ 8860 с ГХ-МСД 5977В в соответствии с требованиями китайского стандарта HJ 642-2013. В работе оценивались линейность, воспроизводимость, а также пределы обнаружения и количественного определения 36 летучих органических соединений, что позволило продемонстрировать отличные аналитические характеристики системы при определении ЛОС.

Эксперимент

Химические вещества и стандарты

Базовый раствор. В работе использовалась смесь 36 летучих органических соединений (ЛОС) в метаноле в концентрации 1 000 мг/л, внутренний калибровочный стандарт — фторбензол, хлорбензол-d₅ и 1,2-дихлорбензол-d₄ в метаноле в концентрации 2 000 мг/л, а также суррогатный стандарт — толуол-d₈

и 4-бромфторбензол в метаноле в концентрации 2 000 мг/л.

Модификатор матрицы. Не содержащая органических веществ чистая вода (500 мл) доводилась до уровня pH ≤ 2 фосфорной кислотой и насыщалась хлоридом натрия (ч. д. а.).

Рабочий раствор. Базовые растворы ЛОС и суррогатов разбавлялись метанолом до концентрации 10 мг/л. Базовый раствор внутренних стандартов разбавлялся метанолом до 50 мг/л для последующего использования.

Подготовка калибровочных стандартов и образцов почвы

Отвешивались 2 г кварцевого песка. Песок и 5 мл модификатора матрицы помещались в виалу для парофазных пробоотборников объемом 20 мл. Затем в виалу быстро вносились аликвоты рабочих растворов ЛОС или суррогатов и внутренних стандартов, после чего виала немедленно укупоривалась и тщательно встряхивалась для перемешивания. Конечные калибровочные стандарты готовились с концентрациями примерно 4, 10, 20, 50 и 100 мкг/л, а внутренние стандарты — с концентрацией 50 мкг/л.

Образцы почвы отвешивались в количестве 2 г в виалы объемом 20 мл. После этого к ним добавлялись 5 мл модификатора матрицы и рабочий раствор внутреннего стандарта до концентрации 50 мкг/л. Затем виалы немедленно укупоривались и тщательно встряхивались для перемешивания.

Оборудование и параметры анализа

ГХ Agilent 8860 был оснащен испарителем с делением и без деления потока. Для экстракции и переноса ЛОС в ГХ применялся парофазный пробоотборник Agilent 8697. Газ из воздушной подушки виал проходил через транспортную линию 8697 и попадал в испаритель, после чего разделялся на аналитической колонке. После этого проба анализировалась в ГХ-МСД 5977В с инертным источником ионизации.

Для сбора данных применялась программа сбора данных Agilent MassHunter Acquisition версии 10.0. Для идентификации пиков и количественного определения использовались программы MassHunter Qualitative Analysis версии B.08.00 и MassHunter Quantitative Analysis версии B.08.00.

Параметры аналитической методики приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Согласно методике HJ 642-2013, эффективность работы МСД должна проверяться на ежедневной основе для обеспечения действительности и надежности данных МС. После настройки МСД результаты этой настройки проверялись анализом воздушной подушки виалы объемом 20 мл с 5 мкл стандарта бромфторбензола концентрацией 100 мкг/мл для проверки на соответствие требованиям стандарта HJ 642-2013 к качеству масс-спектров. Результаты оценки настройки приведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры аналитической методики для парофазного пробоотборника Agilent 8697 с ГХ 8860 и ГХ-МСД 5977В.

Параметры	Заданные значения
Температура испарителя	250 °С
Лайнер	Лайнер Ultra Inert, с внутренним диаметром 4 мм, для испарителей с делением потока (кат. № 5190-2295) после извлечения стекловолокна
Расход газа через колонку	Постоянный расход, 1,2 мл/мин
Коэффициент разделения потока	10 : 1
Программа термостата	40 °С (2 мин), 8 °С/мин до 90 °С (4 мин), 6 °С/мин до 200 °С (10 мин)
Колонка	Колонка для ГХ Agilent J&W DB-624 60 м × 0,25 мм, 1,40 мкм (кат. № 122-1364)
Транспортная линия МСД	230 °С
Параметры источника ионизации МС	280 °С
Квадруполь МС	150 °С
Коэффициент усиления	1
Вытягивающая линза	6 мм
Объем петли инжектора 8697	1 мл
Газ для наддува виал	Гелий
Температура в парофазной петле инжектора	100 °С
Температура в парофазном термостате	80 °С
Температура в парофазной транспортной линии	110 °С
Продолжительность уравнивания виалы	50 мин
Объем виал	20 мл, септа ПТФЭ/силикон (кат. № 8010-0413)
Встряхивание виалы	Уровень 7, 136 встряхиваний/мин с ускорением 530 см/с²
Режим наддува виалы	По умолчанию
Давление наддува виалы	15 psi (1,03 бар)
Режим наполнения петли инжектора	Настраиваемый
Скорость изменения давления петли инжектора	20 psi/мин (1,38 бар/мин)
Конечное давление в петле инжектора	9 psi (0,62 бар)
Продолжительность уравнивания петли	0,1 мин
Режим управления газом-носителем	Управление газом-носителем в ГХ
Продувка после экстракции	Вкл.

Таблица 2. Результаты проверки соответствия настройки МСД.

Целевая масса	По отн. к массе	Нижний предел, %	Верхний предел, %	Отн. инт., %	Исх. инт.	Соотв. / не соотв.
95	95	100	100	100	96 889	Соответствует
96	95	5	9	7,3	7 109	Соответствует
173	174	–	2	0	0	Соответствует
174	95	50	–	64,3	62 325	Соответствует
175	174	5	9	7,4	4 612	Соответствует
176	174	95	105	96,3	60 018	Соответствует
177	176	5	10	6,6	3 981	Соответствует

Данные для калибровочных стандартов собирались в режиме мониторинга выбранного иона (SIM). Полная ионная хроматограмма (TIC) на рис. 1 показывает результаты разделения и детектирования для стандарта с концентрацией 20 мкг/л.

Воспроизводимость прибора проверялась исходя из абсолютной интенсивности сигналов определяемых веществ. Линейность системы оценивалась по рассчитанной концентрации определяемых веществ, а не по площади их пиков, так как в стандарте НД 642-2013 для количественного определения применяется внутренний стандарт.

Для оценки воспроизводимости шесть виал с калибровочными стандартами концентрацией 20 мкг/л анализировались последовательно. ОСО площадей пиков для 38 ЛОС (36 определяемых веществ и 2 суррогатов) лежали в диапазоне от 1,0 до 4,3% (рис. 2), что демонстрирует отличную воспроизводимость отбора проб и детектирования. Линейность прибора оценивалась в диапазоне от 4 до 100 мкг/л определяемых веществ в 5 мл модификатора матрицы с 2 г кварцевого песка в качестве контрольной матрицы, что соответствовало концентрации определяемых веществ от 10 до 250 мкг/кг в реальных пробах. Система продемонстрировала для

всех определяемых веществ хорошую линейность с коэффициентами корреляции (R^2) формулы линейной регрессии, превышающими 0,996. Калибровочные кривые для четырех репрезентативных соединений, выходящих в начале, в центре и в конце хроматограммы, приведены на рис. 3. Для максимальной линейности МСД оснащался вытягивающей линзой диаметром 6 мм. При использовании вытягивающей линзы с отверстием диаметром 3 мм коэффициент R^2 для некоторых соединений был ниже 0,99, что не соответствует требованиям стандарта НД.

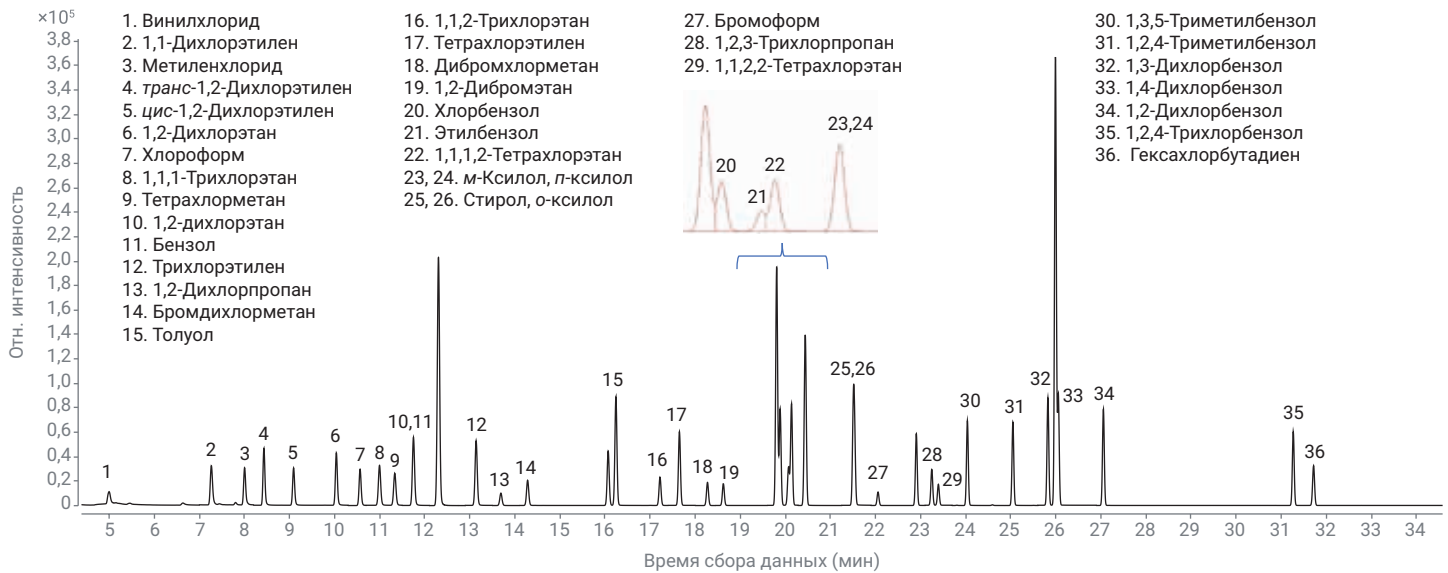


Рисунок 1. Хроматограмма TIC SIM стандарта ЛОС с концентрацией 20 мкг/л в 5 мл модификатора матрицы.

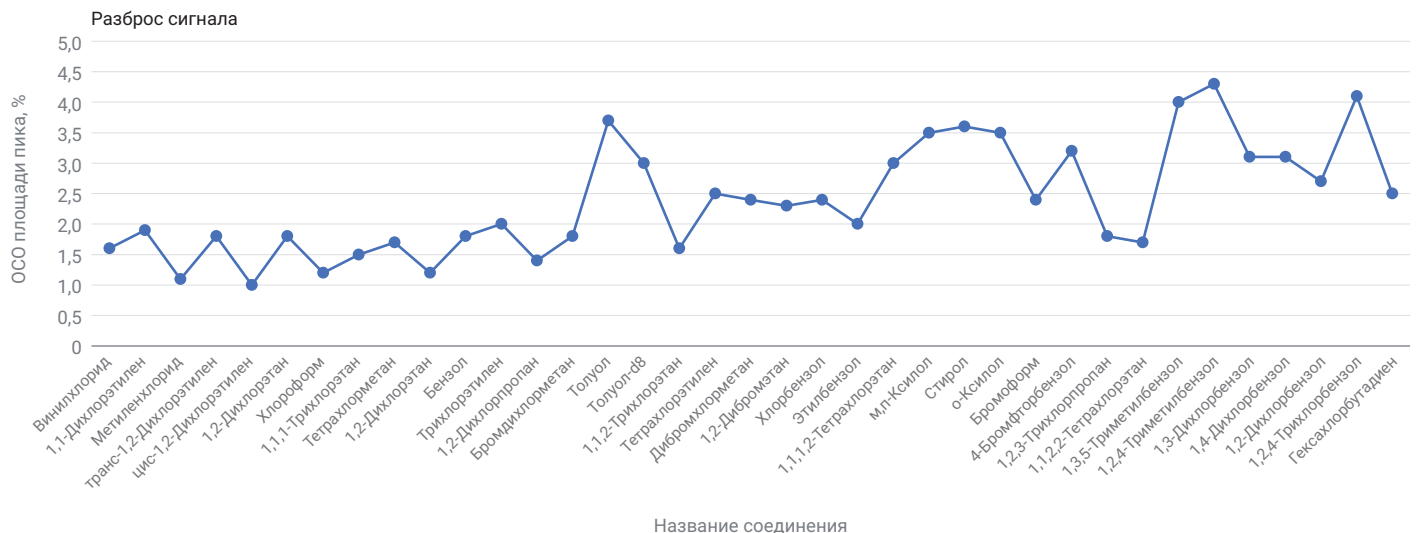


Рисунок 2. Разброс площадей пиков шести виал стандарта ЛОС с концентрацией 20 мкг/л в 5 мл модификатора матрицы.

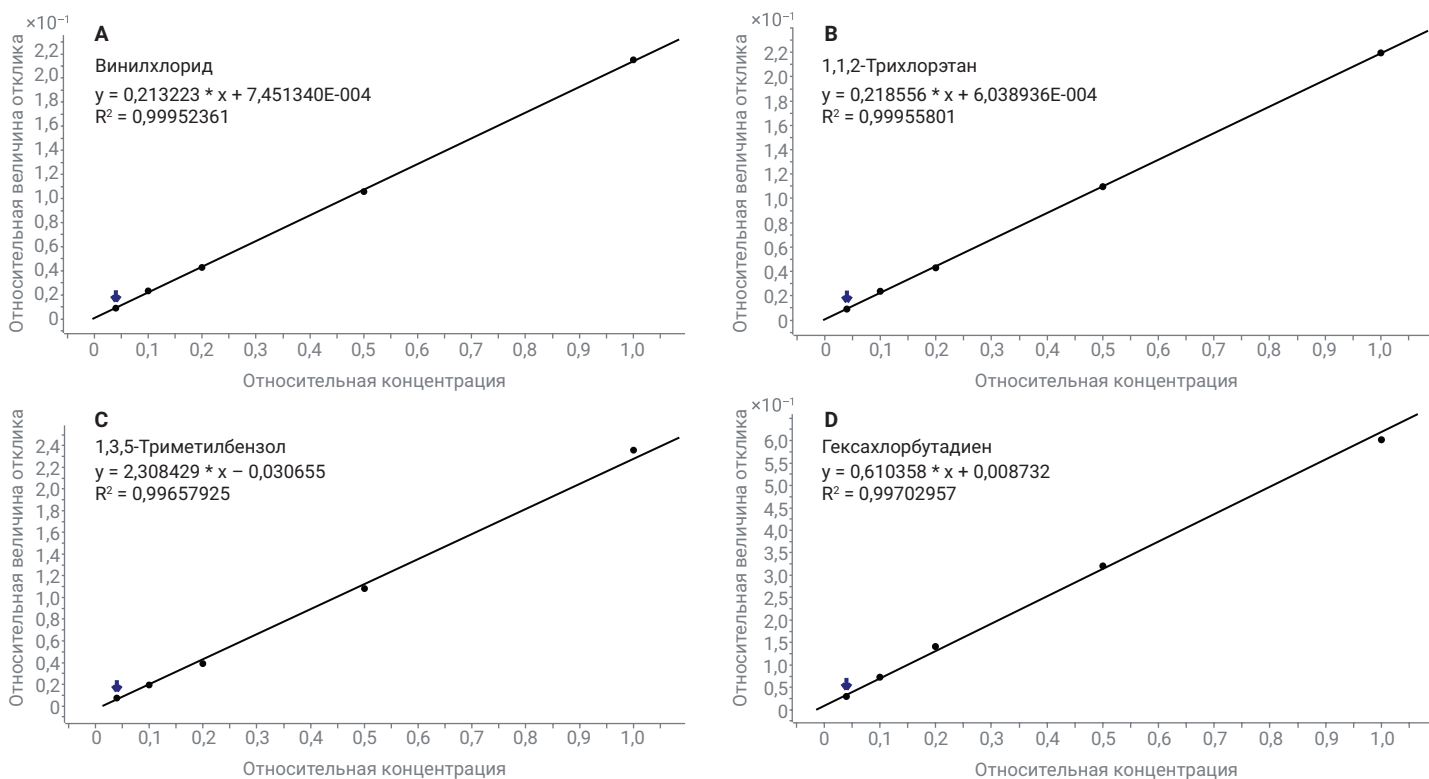


Рисунок 3. Калибровочные кривые для репрезентативных соединений. (А) Винилхлорид с $R^2 = 0,9995$; (В) 1,1,2-трихлорэтан с $R^2 = 0,9995$; (С) 1,3,5-триметилбензол с $R^2 = 0,9965$; (D) гексахлорбутадиен с $R^2 = 0,9970$.

Степень обнаружения методики определялась на 2 г реальных образцов почвы, к которым добавлялись 20 и 50 мкл калибровочного стандарта концентрацией 10 мг/л, что соответствовало 50 и 125 мкг/кг ЛОС в образце почвы. В качестве холостой пробы использовался образец почвы без добавок, затем разница между пробой с добавкой и холостой пробой использовалась для расчета степени обнаружения. Хроматограммы одного холостого образца почвы и двух образцов почвы с добавками приведены на рис. 4. Степень обнаружения для суррогатов составила:

- 103,5% для толуола- d_8 и 109,7% для 4-бромфторбензола в концентрациях 50 мкг/кг.
- 93,6% для толуола- d_8 и 95,9% для 4-бромфторбензола в концентрациях 125 мкг/кг.

Это соответствовало требованиям стандарта к степени обнаружения суррогатов в реальных пробах. Степени обнаружения 36 определяемых ЛОС колебались в диапазоне от 78,2 до 125,9% для концентрации 50 мкг/кг и от 71,7 до 108,7% для концентрации 125 мкг/кг (рис. 5). Степени обнаружения были эквивалентны эталонным результатам из стандарта HJ 642-2013.

Пределы обнаружения прибора (IDL) для 36 определяемых ЛОС и двух суррогатов рассчитывались на основе разброса результатов количественного определения восьми виал стандарта с концентрацией 4 мкг/л. Расчетные значения пределов обнаружения и количественного определения (в мкг/кг) для холостой пробы кварцевого песка, основанные на значении IDL,

приведены в табл. 3 приложения в качестве эталонных значений для LOD и LOQ в реальных образцах почв и донных отложений. LOD и LOQ для ЛОС в кварцевом песке лежали в диапазоне от 0,51 до 1,21 мкг/кг и от 1,7 до 4,1 мкг/кг соответственно, что позволяет определять эти ЛОС на уровне единиц мкг/кг, как того требует методика HJ 642-2013.

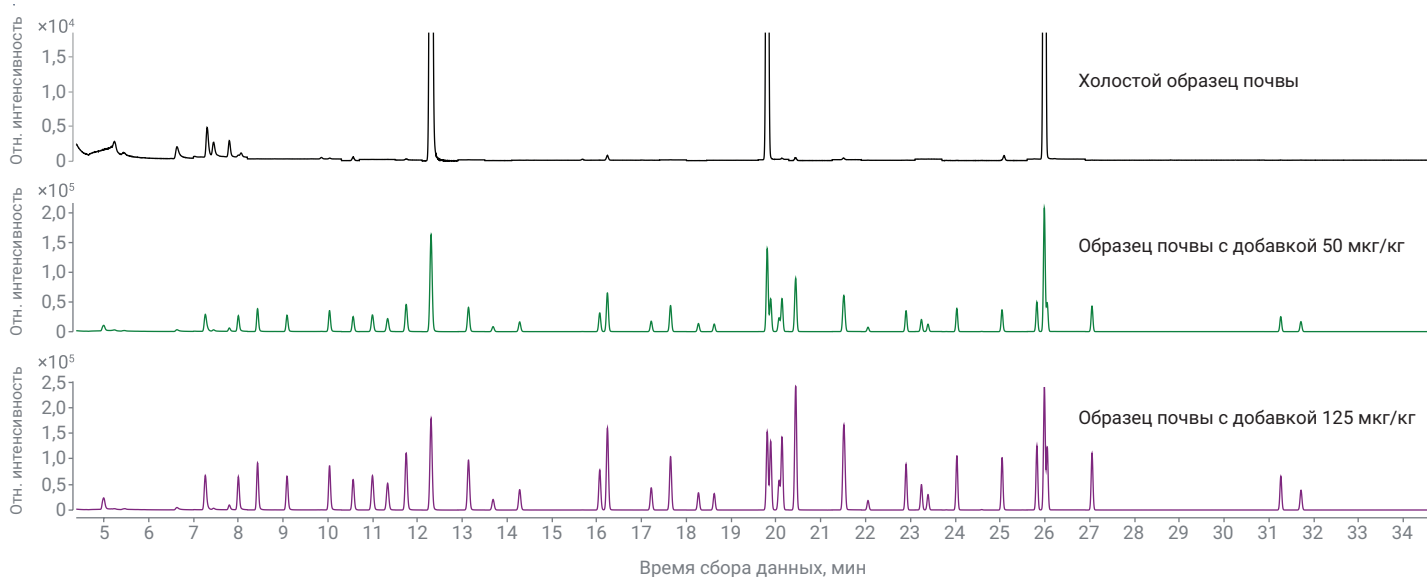


Рисунок 4. Хроматограммы ТИС холостого образца почвы и образцов почвы с добавками

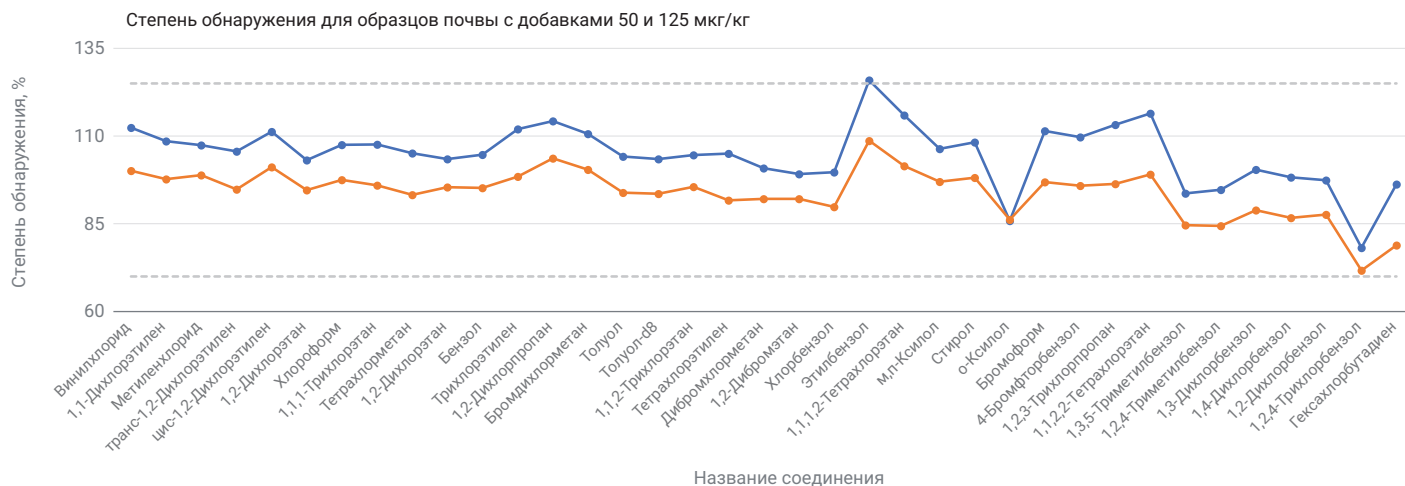


Рисунок 5. Степень обнаружения для образцов почвы с добавками.

Выводы

Данные методические рекомендации демонстрируют, что парофазный пробоотборник Agilent 8697 является отличным инструментом для идентификации и количественного определения ЛОС в почвах и донных отложениях. Сочетание парофазного пробоотборника Agilent 8697 с ГХ Agilent 8860 и ГХ-МСД Agilent 5977В обеспечивает хорошую воспроизводимость, на что указывает разброс результатов определения 38 ЛОС в диапазоне от 1,0 до 4,3%. Калибровочные кривые определяемых соединений в испытанном диапазоне концентраций (от 4 до 100 мкг/л) демонстрируют удовлетворительную линейность с коэффициентами корреляции лучше 0,996. Полученные на описанной системе LOD и LOQ были эквивалентны приведенным в стандарте HJ 642-2013. Степени обнаружения для образцов почвы с добавкой 50 и 125 мкг/кг лежали в диапазоне от 78,2 до 125,9% и от 71,7 до 108,7% соответственно, что свидетельствует о том, что парофазный пробоотборник Agilent 8697, подключенный к интеллектуальному ГХ 8860, способен обеспечить надежное и точное определение летучих органических соединений в реальных образцах почв и донных отложений.

Литература

1. Китайский промышленный стандарт защиты окружающей среды HJ 642-2013: Soil and Sediment–Determination of Volatile Organic Compounds–Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. Министерство охраны окружающей среды Китая (опубликован 21 января 2013 г.).

Приложение

Таблица 3. Линейность, предел обнаружения, разброс площадей пиков и степени обнаружения прибора в условиях проведения эксперимента.

Название	ВУ/мин	Формула CF	CF R ²	ОСО площади пика, %	LOD, мкг/кг	LOQ, мкг/кг	Степень обнаружения	
							50 мкг/кг	125 мкг/кг
Винилхлорид	4,997	$y = 0,213223 * x + 7,451340E-004$	0,9995	1,6	1,22	4,05	112,4%	100,1%
1,1-дихлорэтилен	7,271	$y = 0,280056 * x + 0,002079$	0,9994	1,9	0,62	2,06	108,5%	97,7%
Метилхлорид	8,004	$y = 0,251349 * x + 0,002364$	0,9992	1,1	0,73	2,43	107,4%	98,9%
Транс-1,2-дихлорэтилен	8,435	$y = 0,287348 * x + 0,002651$	0,9991	1,8	0,83	2,77	105,6%	94,8%
Цис-1,2-дихлорэтилен	9,093	$y = 0,397743 * x + 0,003192$	0,9994	1	0,62	2,05	111,3%	101,2%
1,2-дихлорэтан	10,040	$y = 0,297696 * x + 0,002091$	0,9994	1,8	0,75	2,48	103,1%	94,6%
Хлороформ	10,566	$y = 0,369739 * x + 0,005035$	0,9992	1,2	0,60	1,99	107,5%	97,5%
1,1,1-трихлорэтан	10,999	$y = 0,329690 * x + 0,002463$	0,9995	1,5	0,62	2,06	107,6%	96,0%
Тетрахлорметан	11,336	$y = 0,318289 * x + 0,002059$	0,9996	1,7	0,57	1,89	105,1%	93,3%
1,2-дихлорэтан	11,746	$y = 0,193792 * x + 0,001507$	0,9993	1,2	0,74	2,45	103,4%	95,4%
Бензол	11,750	$y = 1,051625 * x + 0,006656$	0,9996	1,8	0,72	2,41	104,7%	95,2%
Трихлорэтилен	13,141	$y = 0,360773 * x + 0,002391$	0,9996	2	0,65	2,15	112,0%	98,5%
1,2-дихлорпропан	13,689	$y = 0,291754 * x + 8,914385E-004$	0,9998	1,4	0,65	2,16	114,3%	103,7%
Бромдихлорметан	14,281	$y = 0,338244 * x + 0,001356$	0,9997	1,8	0,65	2,15	110,6%	100,4%
Толуол	16,069	$y = 1,164353 * x + 0,001734$	0,9997	3,7	0,85	2,85	104,2%	93,9%
Толуол-d8	16,243	$y = 0,883187 * x - 1,193050E-004$	0,9995	3	0,83	2,76	103,5%	93,6%
1,1,2-трихлорэтан	17,217	$y = 0,218556 * x + 6,038936E-004$	0,9996	1,6	0,67	2,24	104,6%	95,5%
Тетрахлорэтилен	17,652	$y = 0,384694 * x + 0,002042$	0,9997	2,5	0,68	2,26	105,0%	91,7%
Дибромхлорметан	18,272	$y = 0,287628 * x + 6,739824E-004$	0,9992	2,4	0,71	2,38	100,8%	92,1%
1,2-дибромэтан	18,622	$y = 0,236576 * x + 2,992586E-004$	0,9991	2,3	0,82	2,74	99,2%	92,1%
Хлорбензол	19,884	$y = 1,062315 * x + 0,003659$	0,9997	2,4	0,68	2,28	99,7%	89,8%
Этилбензол	20,071	$y = 0,587171 * x + 0,002820$	0,9995	2	0,61	2,04	125,9%	108,7%
1,1,1,2-тетрахлорэтан	20,135	$y = 2,915519 * x - 0,001669$	0,9997	3	0,62	2,06	115,9%	101,5%
м,п-ксилол	20,442	$y = 2,580795 * x - 0,023563$	0,9983	3,5	0,70	2,34	106,4%	97,0%
Стирол	21,510	$y = 1,204945 * x - 0,009297$	0,9989	3,6	0,69	2,29	108,2%	98,1%
о-ксилол	21,537	$y = 1,637392 * x - 0,019908$	0,9974	3,5	0,79	2,64	85,9%	86,2%
Бромформ	22,055	$y = 0,350684 * x + 1,159518E-005$	0,9990	2,4	0,78	2,61	111,5%	96,9%
4-бромфторбензол	22,902	$y = 0,892720 * x + 0,002945$	0,9998	3,2	0,75	2,49	109,7%	95,9%
1,2,3-трихлорпропан	23,249	$y = 0,801680 * x + 0,002143$	0,9994	1,8	0,75	2,48	113,2%	96,4%
1,1,2,2-тетрахлорэтан	23,397	$y = 0,617940 * x + 0,001429$	0,9995	1,7	0,74	2,48	116,5%	99,1%
1,3,5-триметилбензол	24,037	$y = 2,308429 * x - 0,030655$	0,9966	4	0,72	2,41	93,7%	84,6%
1,2,4-триметилбензол	25,046	$y = 2,284967 * x - 0,033058$	0,9963	4,3	0,82	2,74	94,7%	84,4%
1,3-дихлорбензол	25,823	$y = 1,737283 * x + 0,007524$	0,9997	3,1	0,68	2,26	100,4%	88,9%
1,4-дихлорбензол	26,054	$y = 1,710684 * x + 0,009649$	0,9997	3,1	0,73	2,45	98,2%	86,7%
1,2-дихлорбензол	27,052	$y = 1,626089 * x + 0,010158$	0,9995	2,7	0,64	2,12	97,4%	87,6%
1,2,4-трихлорбензол	31,265	$y = 1,080196 * x + 0,006445$	0,9996	4,1	0,95	3,17	78,2%	71,7%
Гексахлорбутадиен	31,715	$y = 0,610358 * x + 0,008732$	0,9995	2,5	0,51	1,69	96,3%	78,9%

www.agilent.com/chem

DE4429.2920023148

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2021
Напечатано в США 10 марта 2021 г.
5994-3073RU