

通过自动顶空冷阱捕集和 GC-MS 定量分析 水中挥发性有机污染物

这项研究表明，使用新型 Centri 自动化多模式采样和浓缩系统进行气相色谱-质谱法（GC-MS）数据采集分析，可用于测定水中多种挥发性有机污染物。根据对美国 EPA 方法 524.2 中列出的 83 种化合物的分析结果显示，该方法的色谱性能符合美国 EPA 标准要求，例如：各物质线性（ R^2 ，0.9990）、重现性（RSD，6.9%）和分析物回收率（90%），平均检出限（0.11 ppb）。

简介

水的污染来源有很多，包括农业、石化开采和工业加工和废水处理厂等。这些污染物中有许多是挥发性有机化合物（VOCs），其挥发性从卤代甲烷到石油化学衍生的芳烃不等。

为了鉴定和量化水样中的这些化学物质，通常采用 US EPA 524.2¹ 方法。这使用了吹扫捕集技术，但在不要求严格遵守 EPA 标准的情况下，采用顶空结合吸附冷阱捕集技术（“顶空冷阱”）类似于一种鲁棒（稳定的）采样方法。与吹扫捕集相比，顶空冷阱捕集还提供了几个实际的优点，即与一次性样品瓶的使用相兼容，并避免了与发泡和气溶胶形成有关的问题。

顶空冷阱捕集是 Markes International 的 Centri® 自动化多模式样品制备系统的进样模式之一。在这项研究中，我们通过顶空进样（使用 Centri 和 GC-MS）定量检测水中 83 种 VOCs 组分（US EPA 524.2 方法中列出的 83 种化合物）。我们展示了如何在低于室温的温度下使用聚焦冷阱，并结合适当的吸附剂填料，提供极好的色谱性能和灵敏度，同时避免了水的干扰问题。我们还展示了 Markes 样品再收集技术的性能，以促进样品的重复分析。



Centri® 的背景

Markes 国际公司的 GC-MS Centri 是第一个（具有高的灵敏度、无需人值守的）集中分析固体、液体和气体样品中 VOCs 和 SVOCs 采样和预浓缩的平台。

Centri 包括 HiSorb™ 大容量吸附萃取，顶空，SPME 和采样管热脱附。领先的自动化技术和分析捕获技术用于提高样品吞吐量并最大限度地提高灵敏度，适用于各种应用——包括食品，饮料和香料产品的分析，环境监测，临床研究和法医分析。

此外，Centri 允许任何进样模式下被分离的样品，重新收集到干净的吸附剂管上，避免了重复冗长的样品提取过程并提高有价值样品的安全性等诸多好处。

有关 Centri 的更多信息，请访问 www.phky.com.cn。



实验

样品

标准品

使用的 VOC 标准溶液包括方法 524.2 中规定的 80 种目标化合物，以及 1 种内标物质（氟苯）和 2 种替代物（4-溴氟苯和 1,2-二氯苯-d4）。标准混合溶液中挥发性的化合物范围从二氯二氟甲烷（沸点 29.8°C）到 1,2,3-三氯苯和萘（沸点 218°C），还包括 6 种环境温度下为气体的化合物。

使用甲醇作溶剂，标准品从高浓度（ppb 级）储备溶液中进行稀释，7 个点校准曲线浓度范围 1-200 ppb（1-200 ug/L）。在使用顶空冷阱气相色谱质谱分析之前，将甲醇溶液加入含有 10mL HPLC 级水的 20mL 顶空瓶中。

实际水样

将 10mL 自来水（来自 Markes International 的技术中心（Llantrisant, South Wales, UK））添加到一个含有 4g 氯化钠的 20mL 顶空瓶中，再向样品瓶中加入 25 ppb（25ug/L）的内标溶液和 2 个替代物溶液，并加盖密封。



顶空冷阱模块

仪器：Centri (Markes International)
顶空进样：1 mL
温育：80 °C (10min)
进样：200 °C (2min)
冷阱：U-T15ATA-2S (T0-15/T0-17 空气毒物分析冷阱)
吹扫流速：50 mL/min (1 min)
冷阱低温：20°C
冷阱高温：280 °C (0.5min)
分流比：5 : 1 (重新再收集研究时：12.5:1)
再收集：通用不锈钢吸附管 (货号：G3-AAXX-5266)

GC

色谱柱：MEGA®-624 30 m × 0.25 mm × 1.4 μm
柱流速：2 mL/min (恒流)
升温程序：35°C (3 min) , 10°C/min 到 100°C, 30°C/min 到 220°C (1min)

MS

传输线温度：200°C
离子源温度：200°C
扫描范围：m/z 45 - 300 (≤2.5 min) , m/z 35 - 300 (>2.5min)
模式：Scan (全扫描)

结果与讨论

1、水管理

样品在气相色谱分离前，尽量减少顶空样品的含水量对于保证良好的色谱条件和避免在质谱仪失去灵敏度是很重要的。在这项研究中，水的问题被最小化了：

- 仔细选择用于填充聚焦冷阱的吸附剂。方法 524.2 中混合物的沸点范围宽，意味有必要在疏水性和（在整个挥发性范围内）保留分析物的吸附能力之间找到一个折衷方案，结合冷阱使用的最低温度 20°C，多种填料的 T0-15/T0-17 空气毒物分析冷阱被发现是实用的（完美的选择）。
- 在 20° C 的（较高）温度下操作聚焦冷阱有助于避免捕获过量的水。
- 在捕集冷阱解吸前使用冷阱吹扫（50 mL/min, 1 min），进一步减少了转移到 GC 色谱柱的水量。



2、BFB 调谐

方法 524.2 中规定在 70 eV 时，使用不超过 25 ng 的 4-溴氟苯（BFB）进行质谱调谐。离子比率必须在规定的范围内，以达到“通过”的状态并进行分析；如果没有，质谱仪必须重新调整。

在这种情况下，使用实验部分描述的 HS-trap 条件分析了一个 25 ppb (BFB) 样品，表 1 显示所有离子比都通过了标准。

Ion (m/z)	BFB criterion	Result (%)	Pass/Fail
50	15-40% of m/z 95	19.78	Pass
75	30-80% of m/z 95	48.94	Pass
95	Base peak, 100%	100	Pass
96	5-9% of m/z 95	7.00	Pass
173	<2% of m/z 174	1.80	Pass
174	>50% of m/z 174	101.53	Pass
175	5-9% of m/z 174	7.55	Pass
176	95-101% of m/z 174	95.68	Pass
177	5-9% of m/z 176	8.09	Pass

表 1：根据 BFB 调谐标准获得的结果。

3、色谱分析

图 1 显示了标准溶液（20 ppb）的色谱图，表 2 列出了所有 83 种化合物的性能分析结果。这些结果将在第 4 节（目标化合物）、第 5 节（内标物质和替代物）和第 6 节（样品再收集）中更详细地讨论。

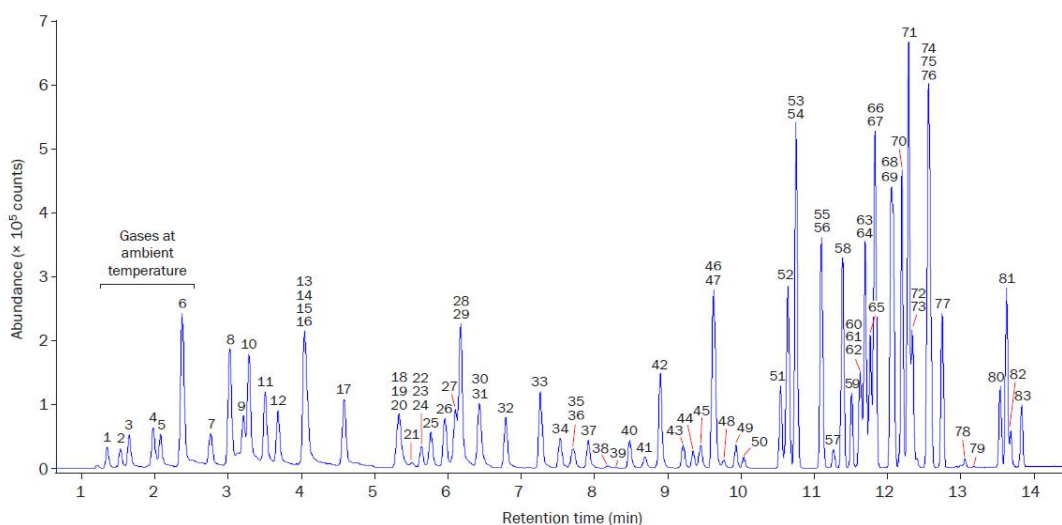


图 1：水中（20 ppb 的标准溶液）83 种化合物的顶空冷阱分析色谱图（TIC 图）。





No.	化合物	定量离子 (m/z)	保留时间 (min)	线性相关系数 R ² (1-200ppb n = 4)	线性响应因子均值 RSD (%) (1-200ppb n = 4)	方法检出限 (ppb)	回收率 (%) (5 ppb, n = 11)	响应 RSD (%) (5 ppb, n = 11)	再回收响应 RSD (%) (n = 6)
1	二氟二氯甲烷	85	1.36	0.9998	6.95	0.24	112.9	6.4	0.43
2	氯甲烷	50	1.55	1.0000	7.97	0.27	113.2	7.6	8.25
3	氯乙烯	62	1.66	0.9977	3.96	0.25	83.1	6.8	4.18
4	溴甲烷	94	1.98	0.9987	7.26	0.05	110.6	7.6	7.22
5	氯乙烷	64	2.08	0.9991	14.17	0.26	104.7	8.0	39.1
6	三氯氟甲烷	101	2.39	0.9995	11.58	0.12	115.0	8.0	1.01
7	乙醚	74	2.76	0.9983	12.60	0.27	77.4	9.6	2.01
8	1,1-二氯乙烯	96	3.02	0.9995	10.46	0.18	76.8	8.5	0.46
9	碘甲烷	142	3.22	0.9988	14.94	0.03	84.3	8.5	1.36
10	二硫化碳	76	3.29	0.9998	5.59	0.05	85.1	7.0	1.37
11	氯丙烯	76	3.53	0.9994	16.86	0.003	92.8	10.0	1.16
12	二氯甲烷	84	3.79	0.9985	12.53	0.05	102.4	5.2	0.84
13	反-1,2-二氯乙烯	96	4.04	0.9991	7.65	0.12	96.3	9.6	3.52
14	甲基叔丁基醚	73	4.07	0.9996	13.86	0.07	79.6	6.0	0.76
15	丙酮	43	4.11	1.0000	16.10	0.15	85.4	6.7	1.94
16	丙烯腈	53	4.13	0.9993	10.59	0.13	101.0	6.6	5.30
17	1,1-二氯乙烷	63	4.57	0.9996	10.88	0.14	80.2	5.7	1.40
18	2,2-二氯丙烷	77	5.33	0.9979	16.65	0.15	87.7	12.7	1.16
19	顺-1,2-二氯乙烯	96	5.34	0.9995	4.66	0.05	83.2	9.8	3.31
20	2-丁酮	43	5.42	0.9999	4.69	0.12	109.3	7.1	2.70
21	丙烯酸甲酯	55	5.54	0.9992	7.26	0.15	85.8	7.4	1.97
22	甲基丙烯腈	67	5.66	0.9997	7.91	0.08[a]	114.6	7.0	1.80
23	溴氯甲烷	130	5.66	0.9988	9.43	0.14	87.1	8.7	2.77
24	四氢呋喃	42	5.71	0.9994	13.84	0.08	81.8	9.3	2.12
25	三氯甲烷	83	5.77	0.9998	8.84	0.12	79.8	7.1	2.06
26	1,1,1-三氯乙烷	97	5.98	0.9994	7.20	0.19	90.3	6.9	0.92
27	1-氯丁烷	56	6.13	0.9992	9.80	0.10	94.2	8.0	1.84
28	1,1-二氯丙烯	75	6.18	0.9995	11.88	0.13	100.2	8.2	1.53
29	四氯化碳	117	6.18	1.0000	9.97	0.06	71.8	7.7	1.02
30	苯	78	6.45	0.9981	12.95	0.09	83.6	7.4	1.89
31	1,2-二氯乙烷	62	6.48	0.9998	7.03	0.13	75.9	8.2	2.24
32*	氟苯	96	6.79	0.9994 ^[b]	—	2.18	88.3 ^[c]	3.9 ^[c]	—





33	三氯乙烯	95	7.28	0.9998	5.59	0.24	99.0	7.7	1.90
34	1,2-二氯丙烷	63	7.55	0.9998	8.59	0.22	92.2	7.9	2.47
35	二溴甲烷	93	7.73	0.9975	9.77	0.23	85.8	10.1	1.13
36	甲基丙烯酸甲酯	41	7.74	0.9987	6.00	0.35	85.9	5.9	1.58
37	一溴二氯甲烷	83	7.93	0.9996	6.26	0.20	86.7	7.1	1.46
38	2-硝基丙烷	43	8.22	0.9970	4.93	0.15[a]	93.1	15.9	10.0
39	绿化腈	75	8.34	0.9979	11.81	0.13	79.5	8.6	1.76
40	顺-1,3-二氯丙烯	75	8.50	0.9995	6.17	0.28	83.2	6.9	1.53
41	2-甲基-2-丁酮	43	8.72	0.9989	7.56	0.05	82.0	6.2	1.66
42	甲苯	91	8.92	0.9998	15.19	0.08	89.7	7.0	1.70
43	反-1,3-二氯丙烯	75	9.23	0.9997	7.48	0.09	79.8	7.7	1.38
44	甲基丙烯酸乙酯	69	9.37	0.9993	12.24	0.21	80.3	6.8	1.43
45	1,1,2-三氯乙烷	97	9.47	0.9998	8.90	0.40	91.1	5.6	2.31
46	四氯乙烯	164	9.65	0.9998	13.88	0.06	89.5	5.8	1.65
47	1,3-二氯丙烷	76	9.68	1.0000	11.39	0.03	113.8	3.5	1.31
48	己-2-酮	43	9.80	1.0000	12.19	0.18	85.6	7.9	2.38
49	氯化氰	129	9.95	0.9985	9.76	0.14	94.4	6.3	1.68
50	1,2-二溴乙烷	107	10.05	0.9992	10.98	0.09	90.6	10.2	3.21
51	氯苯	112	10.55	0.9998	7.88	0.04	86.7	6.0	1.51
52	乙苯	91	10.66	0.9993	14.95	0.05	91.8	3.7	1.54
53/54	间/对-二甲苯	91	10.77	0.9964	18.00	0.02	88.9	6.3	1.77
55	邻-二甲苯	91	11.11	0.9990	15.17	0.03	104.8	3.4	1.33
56	苯乙烯	104	11.12	0.9997	14.09	0.02	79.5	3.8	1.33
57	溴仿	173	11.28	0.9997	15.76	0.06	88.7	6.8	3.64
58	异丙基苯	105	11.40	0.9982	8.20	0.002	86.6	6.0	1.09
59†	4-溴氟苯	95	11.52	0.9954 ^[b]	—	3.50	108.8 ^[c]	7.2 ^[c]	—
60	溴苯	156	11.63	0.9997	17.86	0.09	83.9	4.7	2.63
61	1,1,2,2-四氯乙烷	83	11.64	0.9931	16.89	0.10	92.9	5.1	3.86
62	1,2,3-三氯丙烷	75	11.66	0.9995	12.84	0.09	90.7	10.7	2.59
63	反-1,4-二氯丁烯 -2-烯	75	11.68	0.9995	12.84	0.08	82.7	10.4	3.20
64	n-丙基苯	91	11.71	0.9991	9.28	0.02	86.2	4.9	1.76
65	2-氯甲苯	91	11.77	0.9992	19.67	0.01	85.8	4.0	1.59
66	1,3,5-三甲基苯	105	11.83	0.9984	14.51	0.02	83.7	5.8	1.93
67	4-氯甲苯	91	11.85	0.9962	22.13	0.02	88.7	4.1	2.08
68	四正丁基苯	119	12.06	0.9997	19.71	0.02	81.8	4.5	1.37
69	1,2,4-三甲基苯	105	12.09	0.9995	7.09	0.03	83.1	3.6	7.69





70	仲丁基苯	105	12.21	0.9991	9.84	0.01	80.7	5.3	1.75
71	对异丙基甲苯	119	12.30	0.9997	9.47	0.02	110.2	3.8	1.21
72	1,3-二氯苯	146	12.35	0.9997	7.53	0.03	90.5	4.0	1.37
73	1,4-二氯苯	146	12.35	0.9994	19.90	0.04	88.6	6.7	2.42
74	正丁基苯	91	12.56	0.9969	17.64	0.09	84.1	7.6	1.89
75†	1,2-二氯苯-d4	150	12.58	0.9951 ^[b]	—	1.34	91.1 ^[c]	6.6 ^[c]	—
76	1,2-二氯苯	146	12.59	0.9990	15.34	0.11	106.8	6.6	2.32
77	六氯乙烷	117	12.76	0.9973	17.09	0.05	98.7	7.0	2.23
78	1,2-二溴-3-氯丙烷	75	13.07	0.9996	8.66	0.04	87.4	6.6	1.46
79	硝基苯	77	13.19	0.9995	3.78	0.27 ^[d]	108.6	7.4	5.12
80	1,2,4-三氯苯	180	13.54	0.9997	19.05	0.18	80.6	4.1	3.47
81	六氯丁二烯	225	13.63	0.9997	14.80	0.04	86.8	3.5	2.15
82	Naphthalene	128	13.69	0.9992	13.02	0.13	83.7	5.5	2.59
83	1,2,3-三氯苯	180	13.84	0.9998	4.24	0.13	87.2	6.0	1.30
	平均			0.9990	11.29	0.11	90.2	6.9	2.75

表 2: 用顶空冷阱分析水中（标准溶液）83 种化合物的性能结果数据。

* =内标物质。†=替代物。[a]使用 1ppb 数据计算的值。[b]用 n = 3 计算的值。[c]使用 25 ppb 数据计算的值，n = 22。该值不包含在列底部的平均值中。[d]使用 2ppb 数据计算的值。

4、目标化合物的性能

线性:

从表 2 可以看出，所有目标化合物的线性都很好，在 7 个校准点的曲线中（1–200ppb），有 60 种化合物的线性的 R² 值超过 0.999，1,1,2,2-四氯乙烷的 R² 值最小为 0.9931 (#61)。线性度的计算是每种分析物相对于内标的相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD），平均值为 11%，这远低于方法 524.2 中要求的 20%。

校准曲线如图 2 所示，标准混合物中 6 种最易挥发的化合物（所有这些化合物在环境条件下都为气体），基于每个级别做四次重复实验。R² 值表明这些具有挑战性的化合物具有非常好的线性。图 3 显示了标液为 1 ppb 时的二氯二氟甲烷（#1，混合物中最易挥发的化合物）的提取离子色谱图。高度对称的峰形表明聚焦冷阱中的多微孔吸附剂即使在 20°C 下也能有效地保留和释放该化合物。



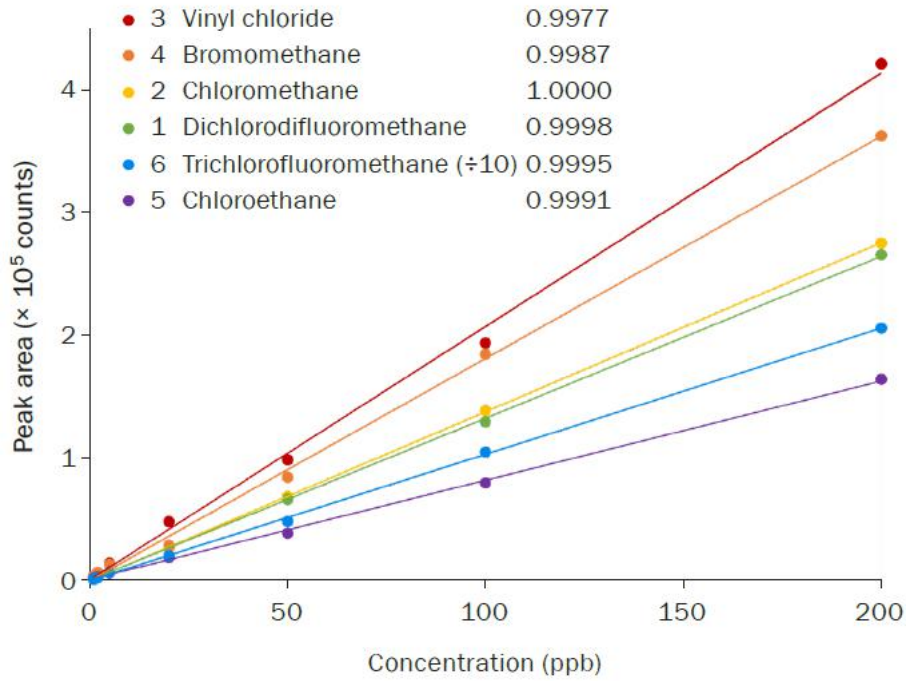


图 2：标准混合物中 6 种最易挥发化合物的 7 点校准曲线和线性 R² 值

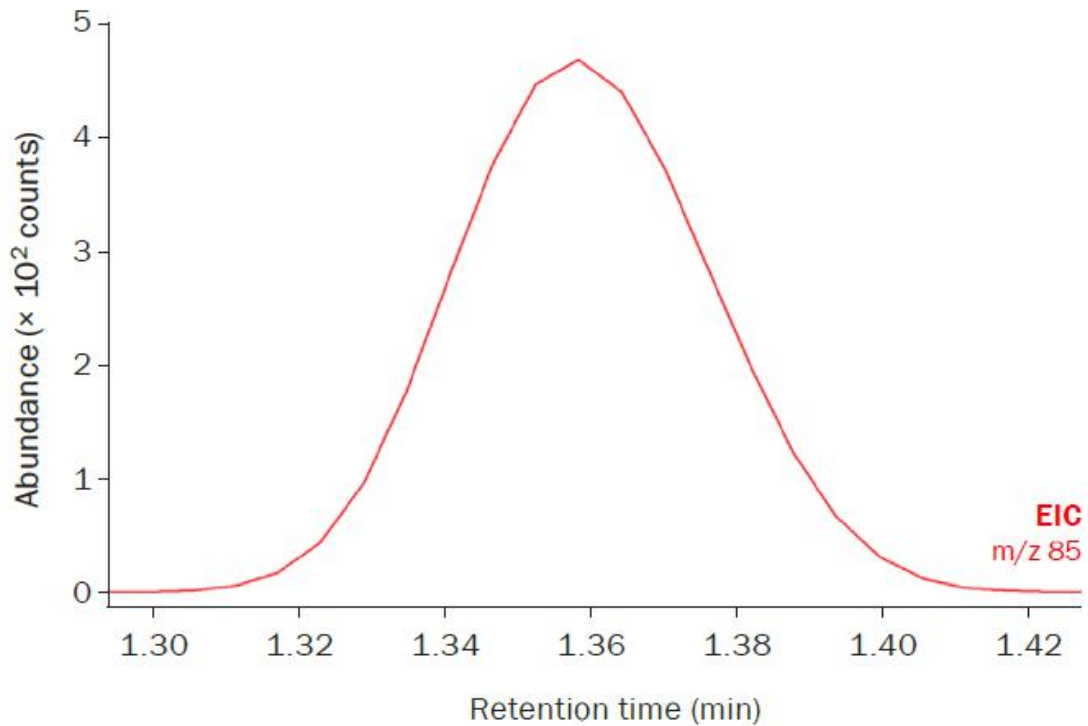


图 3：二氯二氟甲烷高度对称峰形面 (#1)。

回收率和重现性：

方法 524.2 要求标准品中每种分析物的回收率在 80% - 120%之间。我们的数据显示平均回收率为 90.2%，RSD 为 6.94%，这是基于 5ppb 的样品，连续进样 7 次。这完全符合该方法的要求，表明了系统的高度稳定性。



检出限:

方法根据 0.5 ppb 校准溶液, 连续重复进样 11 次的的数据, 计算每个目标化合物的方法检测限值(MDL), 所得浓度乘以 2.764 (自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 值, $n=11$)。平均 MDL 为 0.11 ppb, RSD 为 8%, 异丙苯为 0.002 ppb (#58), 1,1,2-三氯乙烷为 0.40 ppb (#45)。

这些结果是基于传统的顶空样品, 进样体积为 1mL, 但值得注意的是, 由于使用了聚焦冷阱, 通过使用更高的样品体积(如 5mL)可以大大降低 MDL 值。聚焦冷阱还允许不分流进样分析和多个顶空进样分析, 这也可以提高灵敏度。

5、内标物和替代物的性能

线性:

图 4 显示了内标物质和 2 个替代物在 1-200 ppb 范围内的线性度, 在每个级别的标准品连续进样 3 次。所有 R^2 值都大于 0.99。

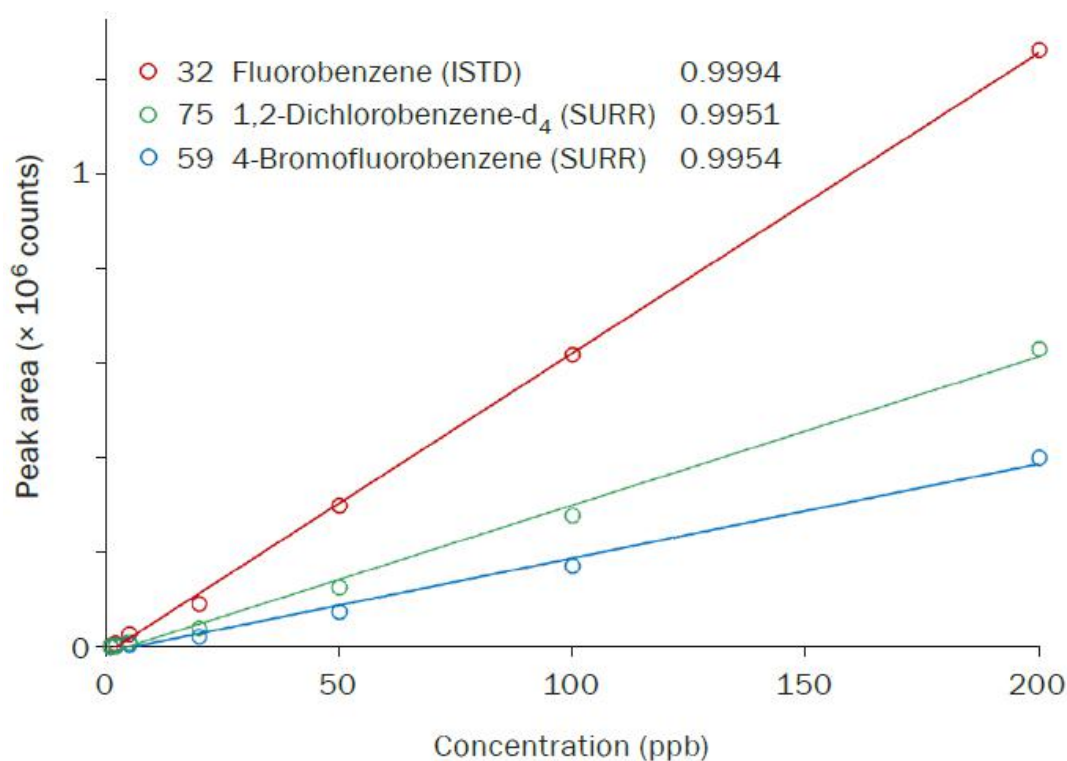


图 4: 标准混合使用的内标物质和两种替代物的 7 点校准曲线和线性 R^2 值



回收率和重现性：

表 2 显示，内标物质和 2 个替代物（标准浓度为 25 ppb，连续进样 22 次的结果数据分析）的回收率在 80–120% 范围内，RSD 小于 10%。图 5 以图形方式说明了这一点，允许对系统性能的变化进行评估，并识别重新校准的时间坐标。

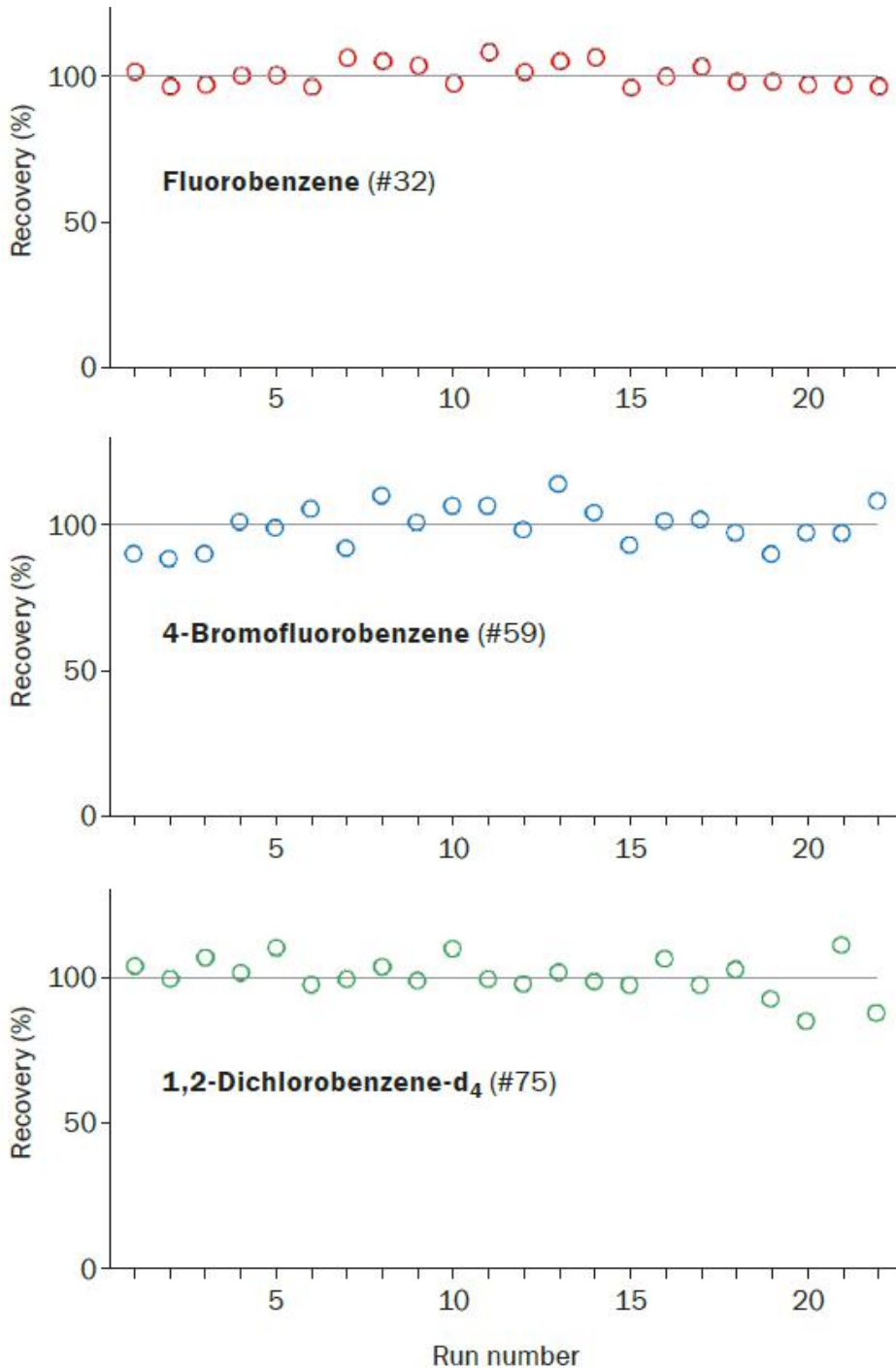


图 5：连续进样 22 次的内标物质和 2 个替代物的回收率。



6、样品再收集

样品再收集是从聚焦冷阱中解析出的样品，通过用户定义的方法，重新收集到干净的 TD 吸附管中，而不是通过分流直接排出。样品再收集克服了单次进样过程的缺点，Centri 上的 TD-50 热脱附模块允许对所有采样模式（包括顶空冷阱模式，这是 Centri 的独特功能之一）进行自动再收集。

对于水中挥发物的分析，524.2 方法不需要再收集，但从实际角度来看，它有很多优点，即：

- 改进方法开发：再收集的样品可以再次分析（如果需要，可以多次分析），以优化分析条件，而无需准备新的样品。
- 样品归档：再收集的有价值的样品可以存储在同一个平台上，或者在另一个系统上（例如，使用不同的 GC 或检测器设置）进行存储和重新分析。
- 方法验证：重新收集可以轻松识别任何吸附剂或系统偏差。

为了在目前的研究中证明这种再收集的能力，我们使用前面描述的实验条件（除了 12.5:1 分流比）分析了含有 50ppb 标准混合物的 6 个顶空瓶样品。并且，每次分析的分流部分（样品）自动重新收集到 Centri 的 TD-50 模块中的多种填料吸附管上。

图 6 显示了一对（原始样品和再收集样品）样品运行的示例，显示重新收集样品的色谱图几乎与原始样品的色谱图相同，并表明了分析系统的稳定性。平均回收率为 92%，RSD ($n = 6$) 仅为 2.75%。然而，4 种 VVOCs（#2 - #5: 氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、氯乙烷）与残留的水样和甲醇溶剂共流，因此性能不如大多数 VVOCs（易挥发性有机化合物）。如果对这些化合物特别感兴趣，这个问题可以通过降低甲醇浓度和/或修改 TD-GC 条件使之从共流基质中分离出来，以缓解该问题。



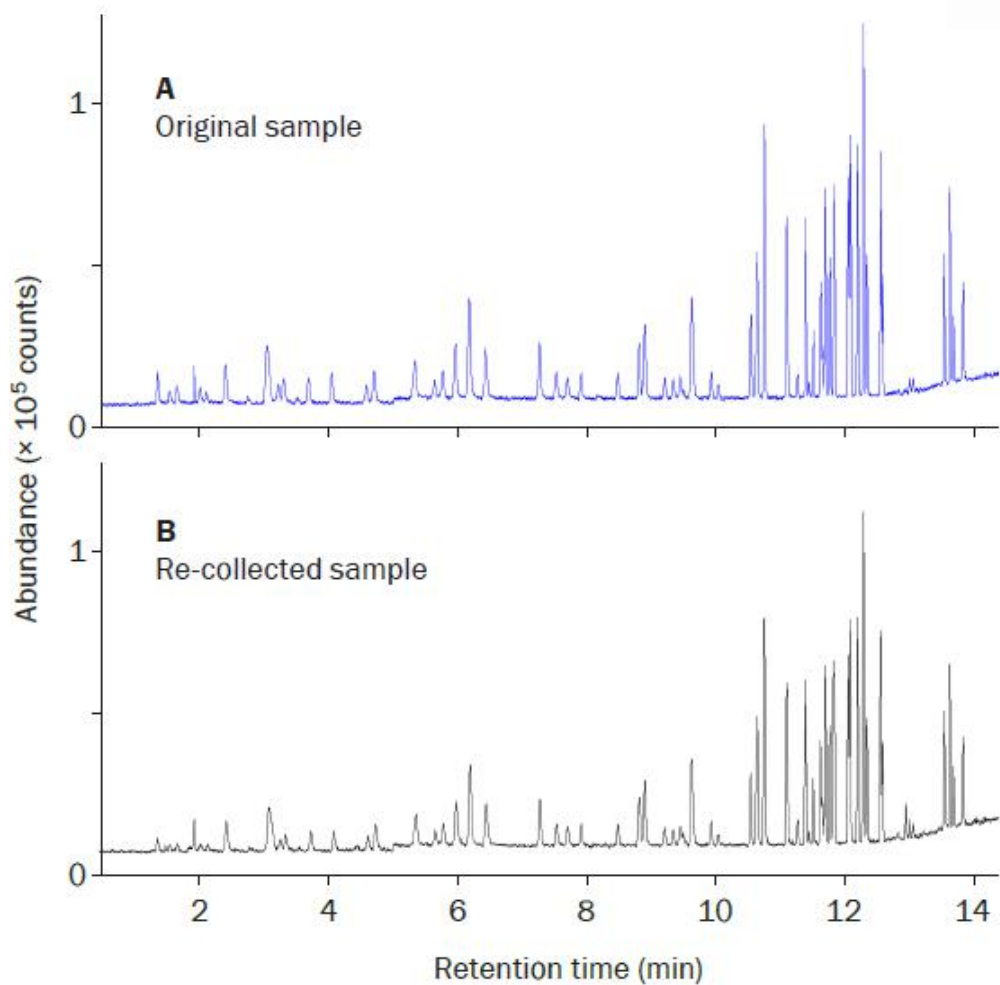


图 6：水中（50 ppb 的标准溶液）83 种化合物的顶空冷阱分析色谱图（TIC 图）：
（A）原始样品图；（B）使用 Centri 的 TD-50 模块再收集样品图。

7、实际水样

图 7 显示了 10 mL 自来水的顶空冷阱分析色谱图，其中含有 25 ppb 的内标物质和 2 种替代物。定量结果显示，存在 25ppb 的氯仿，以及 0.3-2ppb 范围内的许多其他挥发性污染物。

虽然图 7 中某些化合物的 TIC 曲线不对称，但从图 8 可以看出 EIC 曲线都是对称的，可以进行可靠的峰积分和定量。



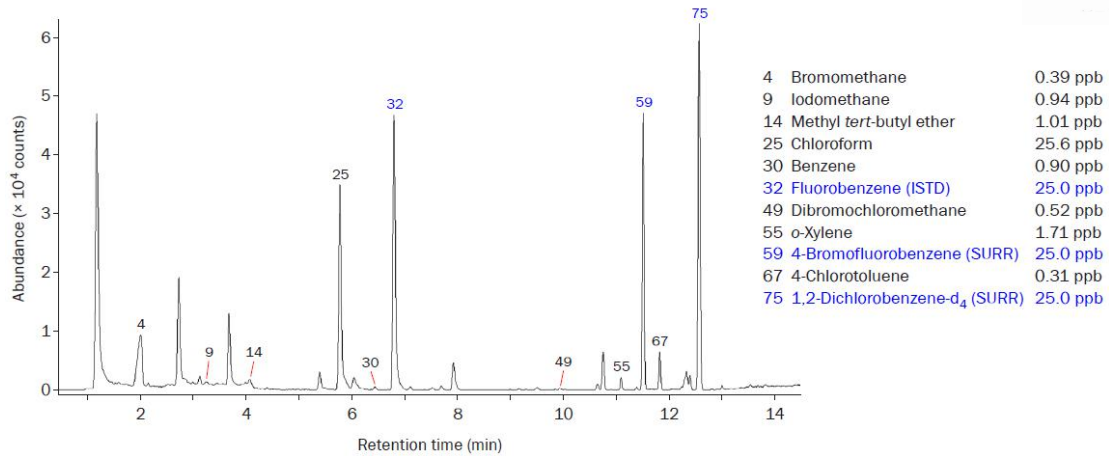


图 7：含有内标物质和 2 种替代物的自来水的顶空冷阱分析色谱图（TIC 图）

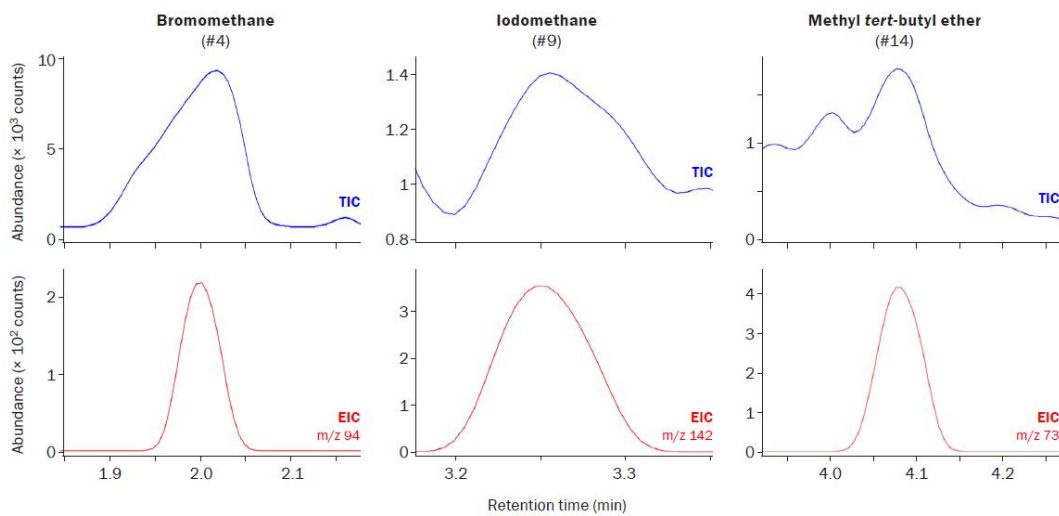


图 8：图 7 中扩展的 3 个化合物的 TIC 图（顶部，蓝色）和相应的对称 EIC 图（底部，红色），即：顶部非对称（TIC 图）峰形的展开图。

结论

该研究表明，多模式 Gentr i 平台与 GC-MS 结合使用顶空捕集技术，可以在水中鉴定和定量各种挥发性有机化合物。该方法满足美国 EPA 方法 524.2 的所有要求（包括用于 MS 调节），平均线性为 0.9990，平均重现性 RSD 为 6.9%，平均回收率为 90%。

尽管在本研究中使用了相对较低的分流比，但聚焦冷阱的性能在整个分析物范围内产生了极好的峰形和高灵敏度，平均 MDL 为 0.11 ppb。此外，通过使用（a）5 mL 的顶空进样体积而不是传统的 1 mL，（b）真正的不分流进样，和（c）在同一聚焦冷阱上进行多次顶空进样，可以进一步改善这一点。



Markes 的样品分离和再收集技术用于重复分析的价值也得到了证明, 这表明原始样品与再收集的样品的连续运行之间有很高的重现性, 并且分析系统也很稳定。

引用文献

1. Method 524.2: Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, US Environmental Protection Agency, 1992,

www.epa.gov/homelandsecurity-research/epa-method-5242-measurement-purgeable-organic-compounds-water-capillary.

2. This low ratio is a consequence of the relatively low column, septum purge and split flows, and results in a relatively high proportion of the sample being sent to the GC. However, this does not adversely affect the peak shape of the early-eluting compounds, because of the use of the focusing trap.

Centri®和 HiSorb™是 Markes International 的商标。

BP5MS™是 SGE Analytical Science (Trajan Scientific) 的商标。

MEGA® 是 MEGA. 的商标

应用是在规定的分析条件下进行的。在不同条件下的操作, 或具有不相容的样本矩阵, 可能会影响所示的性能。

