

依照 MEE HJ605 标准使用 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 以及 Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 气相色谱仪与配备 ExtractaBrite 源的 ISQ™ 7000 质谱仪

Amy Nutter, 应用化学家; Teledyne Tekmar

页码 | 1

摘要

中华人民共和国生态环境部 (MEE) HJ605 标准用于测定土壤基质中挥发性有机物 (VOC) 的浓度。利用 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 吹扫捕集 (P&T) 系统以及 Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 气相色谱仪 (GC) 与配备 ExtractaBrite 源的 ISQ™ 7000 质谱仪 (MS) 创建校准曲线, 考察方法检测限 (MDL), 并对目标化合物进行中点校准检查。

绪论

Atomx XYZ 基于经过时间考验的 Atomx 仪器平台, 是 Teledyne Tekmar 最先进的 P&T 系统。其浓缩器采用高效捕集阱冷却设计, 与之前的型号相比, 可使样品循环时间缩短多达 14%; 还配备 84 位土壤和水自动进样器, 每 12 小时可检测更多样品; 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使用寿命。除上述改进以外, Atomx XYZ 还包含一个精密加工的阀流路模块, 可减少潜在的泄漏源, 确保系统可靠、稳定。

样品前处理

采用以下 Restek® 标准品, 用甲醇配制 50 ppm 工作校准标样: 8260B MegaMix™、VOA (酮类) 和 502.2 校准混标。该标准品总共包含 62 种化合物。

在 2 ppb 至 200 ppb 浓度范围内绘制土壤样品校准曲线。使用以下三种内标之一计算各种化合物的相对响应因子 (RF): 氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4。替代物由二溴氟甲烷、甲苯-d8 和 4-溴氟苯组成。采用 Restek 标准品, 用甲醇一起配制浓度为 25 ppm 的内标和替代物, 然后取 10 微升 (μL), 与 5 毫升 (mL) 各样品混合, 使浓度达到 50 ppb。

配制七个 2 ppb 土壤标样以计算 MDL 和精密度。配制七个 20 ppb 土壤标样以进行中点校准检查并考察精密度和准确度。所有校准、检出限和中点校准检查样品均使用 Table I 中的 Atomx XYZ 条件以及 Table II 中的 GC/MS 条件进行分析。

实验仪器条件

Table I 符合 HJ605 标准的 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 土壤分析方法条件			
待机	设置	吹扫	设置
阀箱温度	140 °C	MCS 吹扫温度	20 °C
传输线温度	140 °C	干气吹扫时间	0.5 min
进样组件温度	90 °C	干气吹扫流速	100 mL/min
水加热器温度	90 °C	干气吹扫温度	20 °C
样品瓶温度	40 °C	脱附	设置
Soil 阀温度	100 °C	甲醇针头冲洗	关闭
待机流速	10 mL/min	水针头冲洗体积	7.00 mL
吹扫就绪温度	40 °C	针头吹扫时间	0.25 min
吹扫	设置	脱附预热温度	245 °C
预吹扫时间	0.00 min	GC 启动信号	开始脱附
预吹扫流速	0 mL/min	脱附时间	2.00 min
预热混合速度	慢速	排液流速	300 mL/min
样品预热时间	0.00 min	脱附温度	250 °C
预吹扫时间	0.25 min	烘烤	设置
水体积	10.00 mL	烘烤时间	2.00 min
水吹扫时间	0.25 min	烘烤流速	400 mL/min
水吹扫流速	100 mL/min	烘烤温度	280 °C
鼓泡管加热器	关闭	MCS 烘烤温度	180 °C
吹扫混合速度	中速		
吹扫时间	11.00 min		
吹扫流速	40 mL/min	捕集阱	#9
吹扫温度	20 °C	吹扫气体	氮气

Table II 符合 HJ605 标准的 Thermo Scientific TRACE 1310 GC 和 ISQ 7000 MS 系统条件

Thermo Scientific TRACE 1310 GC 条件	
色谱柱	TraceGOLD TG-VMS, 20 m × 0.18 mm, 膜厚 1 μm, 氦气 1 mL/min
程序升温	38 °C 保持 1.80 min; 以 10 °C/min 的速率升温至 120 °C; 以 15 °C/min 的速率升温至 240 °C, 保持 2 min; 运行时间 20 min
进样口	200 °C, 分流比 24:1, 吹扫流速 0.5 mL/min
Thermo Scientific ISQ 7000 MS 条件	
温度	传输线 280 °C; 离子源 280 °C
扫描范围	35 amu 至 270 amu, 溶剂延迟时间 0.50 min, 驻留/扫描时间 0.15 s
电流	发射电流 25 μA, 增益 3.00E+005

结果

校准系列中 RRFi 的相对标准偏差 (%RSD)、MDL、精密度和中点校准检查准确度和精密度数据见 Table III。

Figure 1 显示了 20 ppb 标样的结果, 表明所有 VOC 均获得优异的峰分离度, 水分干扰影响极小。

Table III HJ605 土壤样品检测的校准、方法检测限和中点校准检查数据

化合物	校准 (2 ppb – 200 ppb)			方法检测限 (n=7, 2 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	RRFi/线性 (≤20% RSD, r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
二氟二氯甲烷	1.11	85	6.1	0.43	5.0	5.9	128
氯甲烷	1.24	50	7.4	0.35	3.9	4.2	121
氯乙烯	1.28	62	5.1	0.31	3.7	5.4	127
溴甲烷	1.49	94	16.9	0.62	5.0	8.6	130
氯乙烷	1.58	64	15.0	0.58	6.5	8.3	122
三氯氟甲烷	1.67	101	14.4	0.49	4.9	4.3	126
1,1-二氯乙烯	2.04	96	4.0	0.53	6.3	4.3	130
二硫化碳	2.04	76	6.2	0.52	6.3	4.8	114
碘甲烷	2.13	142	10.7	0.26	5.6	7.3	118
二氯甲烷	2.45	49	18.2	0.69	5.0	4.2	117
丙酮 ¹²³	2.51	58	0.998	6.37	11.0	14.3	185
反式-1,2-二氯乙烯	2.57	61	2.8	0.55	6.9	3.5	126
1,1-二氯乙烷	3.01	63	3.9	0.46	5.2	2.8	130
顺式-1,2-二氯乙烯	3.43	61	4.5	0.42	5.3	3.0	122

Table III HJ605 土壤样品检测的校准、方法检测限和中点校准检查数据

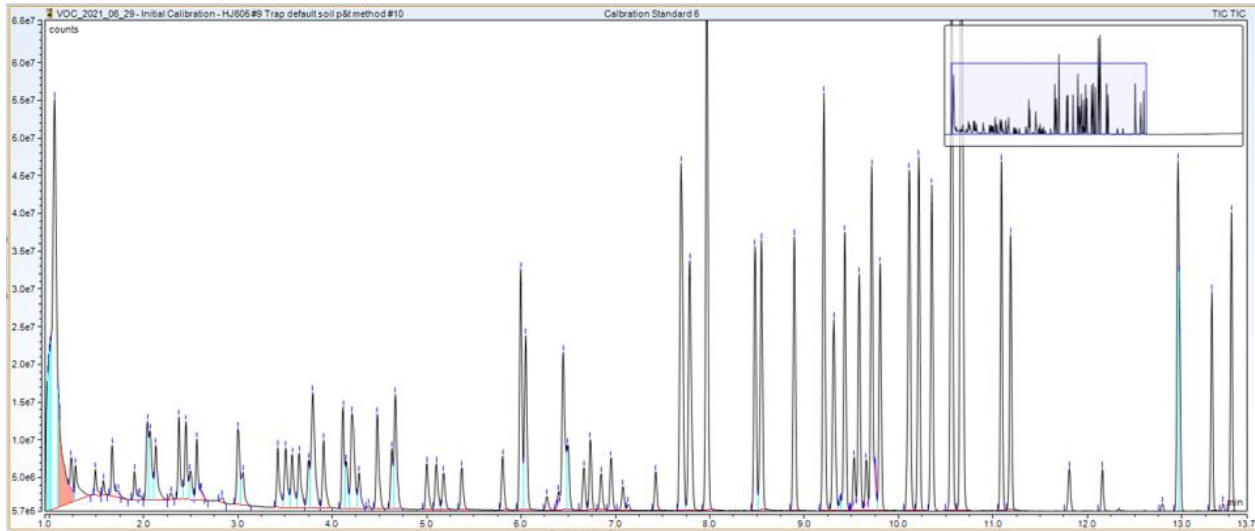
化合物	校准 (2 ppb – 200 ppb)			方法检测限 (n=7, 2 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	RRFi/线性 (≤20% RSD, r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
2,2-二氯丙烷	3.51	77	9.1	0.45	6.6	3.4	128
溴氯甲烷	3.58	128	6.5	0.52	6.0	3.8	130
三氯甲烷	3.65	83	3.9	0.36	4.3	3.0	130
四氯化碳	3.75	117	15.6	0.26	5.6	4.8	99
二溴氟甲烷 (替代物)	3.80	111	2.4		1.9	1.6	126
1,1,1-三氯乙烷	3.81	87	11.0	0.32	5.2	4.2	127
1,1-二氯乙烯 ¹	3.91	75	0.997	0.28	1.5	8.9	121
2-丁酮 ²	3.91	43	12.7	1.38	5.5	3.4	101
苯	4.12	78	6.2	0.26	3.9	3.2	112
1,2-二氯乙烷	4.29	62	5.8	0.38	5.1	3.8	126
氟苯 (内标)	4.48	96					
三氯乙烯	4.63	130	14.4	0.19	3.1	3.8	103
二溴甲烷	5.00	93	3.4	0.35	4.5	3.4	126
1,2-二氯丙烷	5.10	63	16.1	0.37	6.4	5.0	108
溴二氯甲烷	5.18	83	12.5	0.42	6.7	4.6	120
甲苯-d8 (替代物)	6.00	98	1.3		1.0	0.7	91
甲苯	6.05	91	4.6	0.38	5.5	3.6	99
四氯乙烯	6.45	166	5.9	0.45	5.4	7.8	117
1,1,2-三氯乙烷	6.67	100	8.4	0.38	6.0	4.6	107
4-甲基-2-戊酮 ²	6.67	83	11.9	2.68	12.7	9.1	103
二溴氯甲烷	6.85	129	11.9	0.34	5.5	4.5	110
1,3-二氯丙烷	6.96	76	10.6	0.42	6.4	3.8	109
1,2-二溴乙烷	7.08	107	11.9	0.33	6.4	5.7	84
2-己酮 ²	7.43	43	5.7	1.18	7.5	7.2	90
氯苯-d5 (内标)	7.69	117					
氯苯	7.71	112	6.5	0.43	6.1	3.8	100
乙苯	7.79	91	6.1	0.44	6.3	4.1	109
1,1,1,2-四氯乙烷	7.81	131	6.3	0.38	7.1	4.9	86
间二甲苯、对二甲苯	7.98	106	8.3	0.90	6.3	4.0	112
邻二甲苯	8.48	106	4.1	0.55	8.0	4.2	109
三溴甲烷	8.54	173	9.9	0.27	3.8	4.7	83
苯乙烯	8.55	104	4.0	0.45	6.8	4.5	110

Table III HJ605 土壤样品检测的校准、方法检测限和中点校准检查数据

化合物	校准 (2 ppb – 200 ppb)			方法检测限 (n=7, 2 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	RRFi/线性 (≤20% RSD, r ² ≥0.99)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
异丙基苯	8.90	105	4.2	0.44	6.5	4.1	111
4-溴氟苯 (替代物)	9.21	95	4.2		2.3	1.7	94
溴苯	9.32	77	3.1	0.37	6.2	4.3	92
正丙苯	9.44	91	2.2	0.44	6.9	4.0	101
1,1,2,2-四氯乙烷	9.53	83	13.4	0.38	5.3	5.2	80
2-氯甲苯	9.59	91	3.5	0.42	6.6	4.2	99
1,3,5-三甲苯	9.72	105	3.5	0.51	8.0	4.1	102
4-氯甲苯	9.81	91	3.8	0.43	6.6	3.6	99
叔丁基苯	10.12	119	2.7	0.45	7.1	4.0	102
1,2,4-三甲苯	10.22	105	2.8	0.47	7.4	4.2	102
仲丁基苯	10.36	105	2.7	0.50	7.6	4.1	103
1,3-二氯苯	10.56	146	6.2	0.51	7.4	4.4	101
对异丙基甲苯	10.57	119	3.9	0.55	8.3	3.8	103
1,4-二氯苯-d4 (内标)	10.67	152					
1,4-二氯苯	10.68	146	6.2	0.47	6.7	3.8	98
正丁基苯	11.10	91	5.1	0.56	8.1	4.0	104
1,2-二氯苯	11.19	146	3.1	0.42	6.3	4.0	99
1,2-二溴-3-氯丙烷	12.16	157	5.6	0.49	7.9	4.4	92
1,2,4-三氯苯	12.96	180	8.5	0.79	10.4	3.8	102
六氯丁二烯	12.98	225	9.9	0.71	9.1	3.9	99
萘	13.32	128	4.1	0.62	9.2	3.6	101
1,2,3-三氯苯	13.53	180	5.6	0.76	10.2	3.8	101

1. 线性校准
2. 校准范围 2.5-500 ppb
3. 实验室中的丙酮污染导致中点校准检查的回收率偏高

Figure 1 依照 MEE HJ605 标准测定 20 ppb VOC 标样得到的总离子流色谱图 (TIC)。



结论

本研究证明 Teledyne Tekmar Atomx XYZ P&T 系统能够依照 MEE HJ605 标准处理土壤样品中的 VOC，并使用 Thermo Scientific TRACE 1310 GC 与配备 ExtractaBrite 源的 ISQ 7000 MS 进行检测。校准曲线的 %RSD 符合所有方法要求。此外，七个 2 ppb 标样的检出限和精密度表明，过量水分引起的干扰极小。大多数化合物的 MDL 分析结果均小于 0.50 ppb。七个 20 ppb 土壤标样的中点校准检查结果显示，除一种化合物外，其他所有化合物的 RSD 均低于 9%，平均回收率达到 109%。在分析过程中，实验室受到丙酮污染，导致中点校准检查得到的丙酮回收率偏高。

通过对 P&T 方法和气相色谱柱温箱温度程序进行额外的适当更改，可缩短样品循环时间并减少输送至气相色谱柱的水分，从而提高 12 小时内的实验室通量并改善灵敏度。