

依照 MEE HJ605 标准使用 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 和 Agilent 7890B 气相色谱仪/5977B 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 Agilent 7890B 气相色谱仪 (GC) 与 5977B 质谱仪 (MS) 创建校准曲线, 考察方法检出限 (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 66 种化合物。校准标样不包括 MEE HJ605 标准化合物清单中的 1,1,2-三氯丙烷, 因为它们不易获得。此外, 间二甲苯和对二甲苯被列为一种化合物, 因为它们通常会发生共洗脱。

在所有化合物的 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 (RRF): 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 5 微升 (µL), 与 5 毫升 (mL) 各样品混合, 使浓度达到 25 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 MEE 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	2.00 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 MEE HJ605 标准的 Agilent 7890B GC/5977B MS 系统条件	
Agilent 7890B GC 条件	
色谱柱	Rtx-VMS, 20 m × 0.18 mm, 膜厚 1 μm, 氦气 0.8 mL/min
程序升温	35 °C 保持 3 min; 以 12 °C/min 的速率升温至 85 °C; 以 25 °C/min 的速率升温至 225 °C, 保持 2 min; 运行时间 14.767 min
进样口	220 °C, 分流比 80:1, 隔垫吹扫流速 0.5 mL/min
Agilent 5977B MS 条件	
温度	传输线 225 °C; 离子源 250 °C; 四极杆 200 °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
增益	增益因子 1.00

结果

校准系列中 RRF 平均值的相对标准偏差 (%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 10 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 MEE HJ605 土壤样品检测的校准、方法检出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	内标	平均 RRF	RRF (≤20% RSD/ $r^2 \geq 0.99$)	MDL	精密度 (≤20%)	精密度 (≤20%)	准确度 (±30%)
二氟二氯甲烷	1.06	85	1	0.445	5.2	0.64	10.2	9.1	89
氯甲烷	1.19	50	1	0.328	8.2	0.71	10.6	9.5	92
氯乙烯	1.24	62	1	0.329	8.3	0.91	15.0	8.7	97
溴甲烷 ^{1,4}	1.46	94	1	0.271	0.991	1.64	10.4	19.0	109
氯乙烷	1.55	64	1	0.160	18.3	0.89	10.6	5.5	115
三氯氟甲烷	1.66	101	1	0.539	12.0	0.35	5.0	2.7	97
1,1-二氯乙烯	2.04	61	1	0.668	7.8	0.29	4.2	2.9	100
碘甲烷 ^{1,4}	2.13	142	1	0.745	0.996	2.28	16.6	19.7	90
二硫化碳	2.44	76	1	0.359	5.4	0.23	3.5	3.1	97



Table III MEE HJ605 土壤样品检测的校准、方法检出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	内标	平均 RRF	RRF ($\leq 20\%$ RSD/ $r^2 \geq 0.99$)	MDL	精密度 ($\leq 20\%$)	精密度 ($\leq 20\%$)	准确度 ($\pm 30\%$)
二氯甲烷 ^{1,4}	2.53	49	1	0.710	0.997	0.99	11.9	3.2	100
丙酮 ^{1,2,5}	2.57	58	1	0.055	0.999	2.50	6.6	8.8	88
反式-1,2-二氯乙烯	2.70	61	1	0.717	6.9	0.30	4.4	2.8	100
1,1-二氯乙烷	3.34	63	1	1.12	11.3	0.34	4.9	2.3	102
氯丁二烯	3.37	53	1	0.900	5.8	0.29	4.6	1.9	99
顺式-1,2-二氯乙烯	3.92	61	1	0.702	5.8	0.25	4.1	2.3	101
2,2-二氯丙烷	4.04	77	1	0.879	10.7	0.31	4.6	2.2	92
溴氯甲烷	4.12	130	1	0.441	6.7	0.23	3.6	2.7	97
三氯甲烷	4.24	83	1	1.03	9.0	0.30	4.4	2.5	94
四氯化碳	4.38	117	1	0.841	5.7	0.27	4.2	2.6	93
二溴氟甲烷 (替代物)	4.42	111	1	0.562	5.4		6.2	2.6	103
1,1,1-三氯乙烷	4.44	97	1	0.921	3.7	0.25	3.9	2.6	95
2-丁酮 ^{2,4}	4.56	43	1	0.101	6.2	1.17	6.5	5.4	89
1,1-二氯丙烯	4.58	75	1	0.758	2.1	0.26	4.4	2.3	95
苯	4.82	78	1	2.37	3.5	0.26	4.3	2.4	91
1,2-二氯乙烷	5.02	62	1	0.655	8.8	0.29	4.2	2.5	101
氟苯 (内标 1)	5.28	96							
三氯乙烯	5.46	130	1	0.785	2.8	0.31	5.1	2.4	92
二溴甲烷	5.86	174	1	0.331	8.5	0.22	3.7	2.4	89
1,2-二氯丙烷	5.97	63	1	0.534	5.6	0.30	4.7	2.2	101
溴二氯甲烷	6.07	83	1	0.701	8.5	0.29	3.8	2.4	94
4-甲基-2-戊酮 ^{2,4}	6.30	100	1	0.045	19.8	0.46	3.9	1.9	85
顺式-1,3-二氯丙烯	6.74	75	1	0.792	1.8	0.29	4.7	2.0	96
甲苯-d8 (替代物)	6.95	98	1	1.75	2.2		0.6	0.6	100
甲苯	7.00	91	1	2.38	9.2	0.24	4.4	2.2	94

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

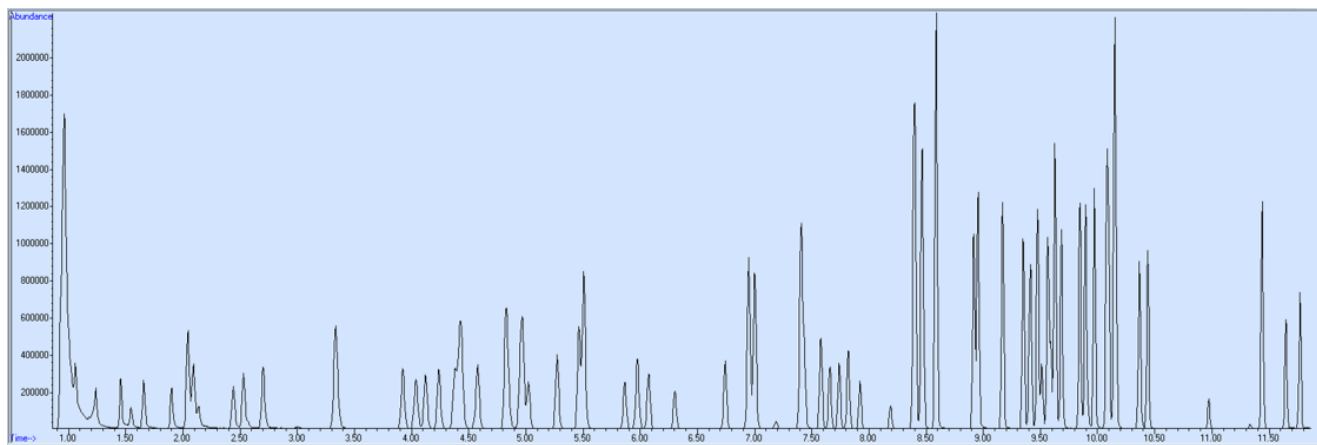
化合物	校准 (2 ppb – 200 ppb)					方法检测限 (n=7, 2 ppb)		中点校准检查 (n=7, 20 ppb)	
	保留时间	定量离子	内标	平均RRF	RRF ($\leq 20\%$ RSD/ $r^2 \geq 0.99$)	MDL	精密度 ($\leq 20\%$)	精密度 ($\leq 20\%$)	准确度 ($\pm 30\%$)
四氯乙烯	7.40	166	1	1.04	11.7	0.37	6.8	3.4	88
反式-1,3-二氯丙烯	7.44	75	1	0.717	3.0	0.24	3.9	2.1	97
1,1,2-三氯乙烷	7.58	97	1	0.488	3.4	0.33	5.4	2.5	96
二溴氯甲烷	7.74	129	2	0.316	6.9	0.31	4.9	1.6	96
1,3-二氯丙烷	7.82	76	1	0.793	4.1	0.25	3.9	2.5	97
1,2-二溴乙烷	7.92	107	2	0.278	3.8	0.26	4.4	1.5	93
2-己酮 ^{2,4}	8.18	43	2	0.058	9.3	1.32	8.1	2.4	87
氯苯-d5 (内标 2)	8.39	117							
氯苯	8.41	112	2	0.941	2.8	0.26	4.3	1.9	96
乙苯	8.46	91	2	1.26	12.8	0.22	4.5	1.9	99
1,1,1,2-四氯乙烷	8.47	131	2	0.338	4.4	0.28	4.6	1.8	90
间二甲苯、对二甲苯 ³	8.59	91	2	1.02	15.0	0.45	4.8	1.6	105
邻二甲苯	8.91	91	2	1.06	16.0	0.20	4.4	1.7	96
三溴甲烷	8.95	173	2	0.203	11.7	0.20	3.8	1.6	94
苯乙烯	8.96	104	2	0.826	17.0	0.25	5.9	1.6	98
异丙基苯	9.17	105	2	1.29	15.9	0.21	4.7	1.9	98
4-溴氟苯 (替代物)	9.35	95	2	0.455	3.5		0.8	0.9	103
溴苯	9.41	77	2	0.592	6.8	0.30	4.6	1.8	93
正丙苯	9.47	91	2	1.46	17.3	0.24	5.4	2.2	98
1,1,1,2-四氯乙烷	9.51	83	3	0.580	18.0	0.42	5.0	4.6	97
2-氯甲苯	9.56	91	3	2.07	7.2	0.33	5.7	2.8	100
1,2,3-三氯丙烷 ^{1,4}	9.59	75	3	0.676	0.997	1.03	15.0	4.4	106
1,3,5-三甲苯	9.63	105	3	2.63	8.1	0.27	5.0	3.2	102
4-氯甲苯	9.68	91	3	2.19	8.0	0.30	5.3	2.9	98
叔丁基苯	9.85	119	3	2.29	5.3	0.24	4.4	3.5	99

Table III MEE HJ605 土壤样品检测的校准、方法检出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	内标	平均 RRF	RRF ($\leq 20\%$ RSD/ $r^2 \geq 0.99$)	MDL	精密度 ($\leq 20\%$)	精密度 ($\leq 20\%$)	准确度 ($\pm 30\%$)
1,2,4-三甲苯	9.89	105	3	2.41	13.0	0.30	6.2	2.8	103
仲丁基苯	9.97	105	3	3.29	9.0	0.28	5.1	3.2	103
对异丙基甲苯	10.08	119	3	2.53	10.4	0.31	6.3	3.3	101
1,3-二氯苯	10.09	146	3	1.59	9.3	0.36	5.4	3.1	82
1,4-二氯苯-d4 (内标 3)	10.15	152							
1,4-二氯苯	10.16	146	3	1.52	7.1	0.55	8.2	2.7	84
正丁基苯 ¹	10.37	91	3	1.88	0.996	0.89	9.4	3.5	81
1,2-二氯苯	10.44	146	3	1.41	9.3	0.30	4.3	3.4	85
1,2-二溴-3-氯丙烷	10.97	157	3	0.150	11.2	0.30	4.5	4.3	90
六氯丁二烯	11.44	180	3	0.707	19.5	0.50	10.9	3.7	86
1,2,4-三氯苯	11.44	225	3	0.569	10.1	0.35	5.3	4.5	83
萘	11.65	128	3	1.31	17.5	0.48	9.3	4.7	89
1,2,3-三氯苯	11.77	180	3	0.693	19.1	0.35	7.3	4.6	87

1. 通过线性回归校准的化合物
2. 校准曲线 2.5 ppb – 500 ppb
3. 校准曲线 2 ppb – 400 ppb
4. 使用 5 ppb 计算的 MDL
5. 使用 25 ppb 计算的 MDL

Figure 1 依照 MEE HJ605 标准测定 10 ppb VOC 标样得到的总离子流色谱图 (TIC)，表明所有 VOC 均获得优异的峰分离度，水分干扰影响极小。



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 Agilent 7890B GC 和 5977B MS 进行检测。所测物质的相对响应因子相对标准偏差或线性校正相关系数符合所有方法要求。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。平均 MDL 分析结果为 0.47 ppb，RSD 为 5.9%。七个 20 ppb 水标样的中点校准检查显示，平均 RSD 低于 4%，目标化合物的平均回收率达到 95%。

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，还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。