

应用通讯 #281753

饮用水中挥发性有机物（VOCs）的全面分析解决方案

作者：Ed George

翻译：李丕

审核：姜振喜

本文采用 Scion SQ 单四极杆气质联用仪，与 Tekmar Atomx™ 全自动吹扫捕集浓缩仪联用，建立了一种饮用水中挥发性有机污染物常规分析的完美方法。Scion SQ 具有超高的灵敏度及扫描速率，工作站简单易用，是您在应对 EPA 524.3 等标准的不二之选。

引言

在饮用水中挥发性有机污染物的检测中，需要使用 GC-MS 混合扫描模式，即 SCAN-SIM 同时扫描，以得到更低的检出限。EPA 524.3 方法中对指定化合物除了需要 SIM 数据定量，还要求 SCAN 扫描数据作为补充确证。

Scion SQ 基于化合物筛查（CBS）的独特功能，能够从 SCAN 方法自动生成和优化 SIM 方法，尤其在待测物种类繁多的情况下，这一功能可以显著减少繁琐的手动输入工作。CBS 功能是利用谱库来实现的，谱库存储有化合物的保留时间、扫描窗口、定量离子以及定性离子等重要信息。化合物及其信息可以自动加载到方法中，数据采集和处理表格也可以同时生成。CBS 功能使管理大量的目标物质的 SIM-SCAN 方法变得非常简单。

实验部分

采用 Scion SQ 与 Tekmar Atomx™ 吹扫捕集浓缩仪联用，以实现高度自动、稳健的 VOC 分析解决方案。

吹扫捕集及 GC 参数如下表所示。

1a-c. 饮用水中 VOCs 的吹扫条件（Atomx 吹扫捕集仪出厂时已安装）。气相色谱进样口分流比 10:1，色谱柱 BR-624 ms column (20 m x 0.25 mm x 1.0 um)。



表 1a

变量	值	变量	值
烤箱温度	150°C	样品预热时间	1.00 min.
传输线温度	150°C	预热温度	40°C
样品温度	60°C	吹扫时间	11.00 min.
捕集阱温度	40°C	吹扫流速	40 mL/min
捕集阱吹扫温度	20°C	干吹时间	0.00 min.
预吹扫流速	40 mL/min.	解吸预热温度	245°C
GC 启动时间	开始解吸	解吸时间	1.00 min.
烘烤时间	7.00 min.	解吸温度	250°C
烘烤温度	260°C	解吸流速	100 mL/min.
烘烤流速	300 mL/min.	捕集阱烘烤温度	200°C

Tekmar Atomx 条件

表 1b

柱温箱	升温速率	保持时间	总时间
温度, °C	°C/min	(min)	(min)
35.0	0.00	2.00	2.00
170.0	10.00	0.00	15.50
240.0	50.00	1.00	17.90

GC 升温程序

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

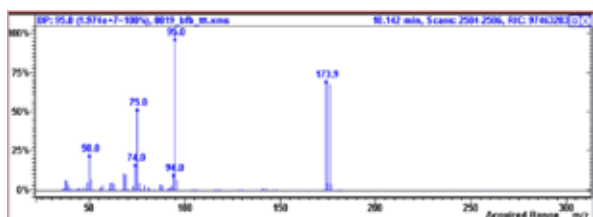
t 010-64010651

f 010-64060202

e techcomp@techcomp.cn

w www.techcomp.cn

Figure 1



m/z	Acceptance Criteria	Value	PASS/FAIL
50	15-40% of mass 95	23.0	PASS
75	30-80% of mass 95	52.4	PASS
95	Base peak	100.0	PASS
96	5-9% of mass 95	6.1	PASS
173	< 2% of mass 174	0.5	PASS
174	> 50% of mass 95	70.0	PASS
175	5-9% of mass 95	6.1	PASS
	> 95% but < 101% of mass 174	97.3	PASS
177	5-9% of mass 95	6.1	PASS

图 1. 溴氟苯 (BFB) 调谐结果

标准曲线浓度为 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 和 40 ppb。更低浓度的点需要 SIM 模式，通常是 5~100 ppt。取样量为 5 mL。

结果与讨论

按照方法要求，Scion SQ 使用溴氟苯调谐，结果如图 1 所示。工作站具有目标离子比调谐功能。

使用 CBS 功能，可以从谱库中自动加载化合物的特征离子、离子比等信息，从而轻松建立 SIM-SCAN 混合模式扫描方法。色谱图中最重要信息是保留时间和扫描窗口，CBS 功能能够优化运行方法中 SIM 的离子以及扫描窗口，以获得最高的灵敏度。图 2 展示了方法中 SIM-SCAN 同时扫描的扫描时间图片。

EPA 524.3 常规定量分析中所有目标物质的标曲范围是 0.1~40 ppb。平均标准偏差 (RSD) 为 7.35%，相关系数 0.9991。图 3 为溴氯甲烷的标准曲线。目标物质标准曲线的相关系数和 RSD 如表 2 所示。

Figure 2

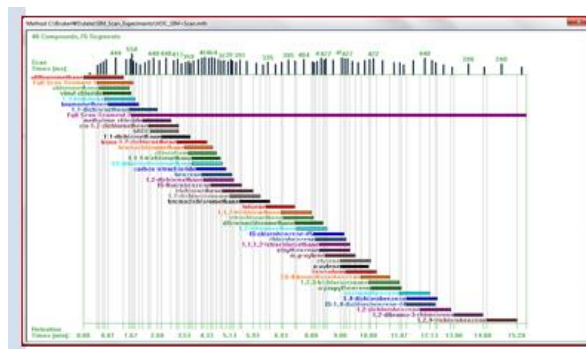


图 2. 目标物质的 SIM-SCAN 扫描时间图。

Figure 3

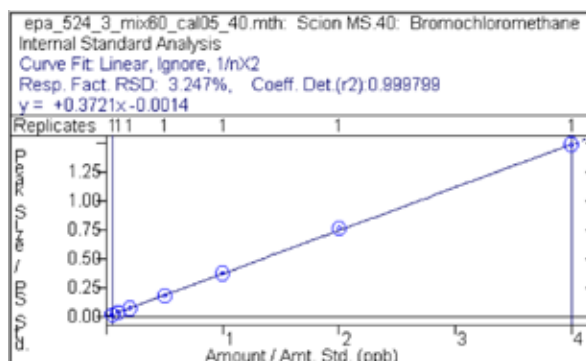


图 3. 溴氯甲烷 SCAN 模式的标准曲线 (0.5~40 ppb)

Figure 4

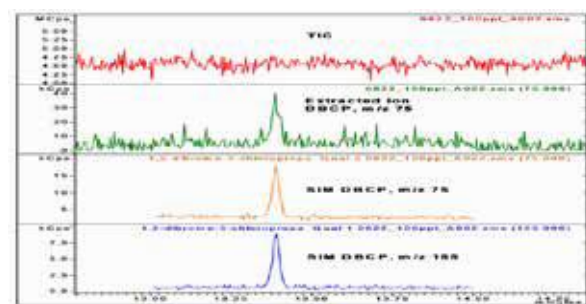


图 4. 二溴氯丙烷的 SIM-SCAN 混合扫描离子图。SIM 模式下，100 ppt 浓度的二溴氯丙烷具有良好的灵敏度，特征离子 75 m/z 和 155 m/z 的选择离子流图如上图所示。

Figure 5

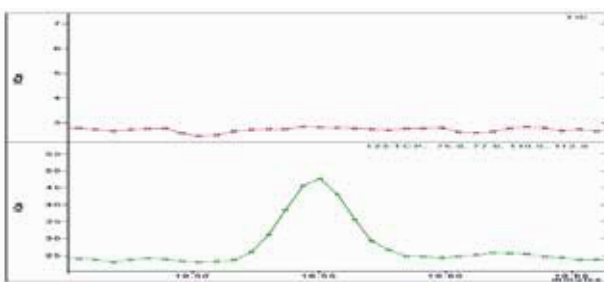


图 5. 1,2,3-三氯丙烷的离子流图 (5 ppt)。上图为 SCAN 通道，下图为 SIM 通道，SIM 离子为 75 m/z, 77m/z, 110 m/z。

Table 2

Compound Name	Corr. Coeff.	Avg. RRF	% RSD
Dichlorodifluoromethane	0.9869	0.0733	13.56
Chloromethane	0.9972	0.2829	8.05
Vinyl chloride	0.9986	0.2507	4.81
Bromomethane	0.9968	0.3446	22.04
Chloroethane	0.9982	0.2173	5.38
Trichlorofluoromethane	0.9979	0.2719	6.66
1,1-Dichloroethene	0.9991	0.6014	3.38
Methylene chloride	0.9995	0.3270	1.86
cis-1,2-dichloroethene	0.9996	0.7666	3.49
1,1-Dichloroethane	0.9996	0.6523	2.68
2,2-Dichloropropane	0.9986	0.3364	3.63
trans-1,2-dichloroethene	0.9996	0.9507	2.15
Bromochloromethane	0.9998	0.3645	3.25
Chloroform	0.9999	1.0559	4.64
1,1,1-Trichloroethane	0.9996	0.4772	8.20
Carbon Tetrachloride	0.9994	0.6219	16.29
1,1-Dichloropropene	0.9991	0.5530	5.69
Benzene	0.9995	1.2990	1.68
1,2-Dichloroethane	0.9997	0.7074	2.52
Trichloroethene	0.9996	0.9517	4.30
1,2-Dichloropropane	0.9998	0.5672	2.80
Dibromomethane	0.9999	0.1636	8.64
Bromodichloromethane	0.9993	0.6403	15.27
trans-1,3-dichloropropene	0.9995	0.4606	13.60
Toluene	0.9997	1.3013	2.40
cis-1,3-dichloropropene	0.9993	0.4375	15.05
1,1,2-trichloroethane	0.9999	0.3189	2.74
Tetrachloroethene	0.9997	0.6481	4.38
1,3-dichloropropane	0.9999	0.6297	2.13
Dibromochloromethane	0.9968	0.2336	21.61

Compound Name	Corr. Coeff.	Avg. RRF	% RSD
1,2-Dibromoethane (EDB)	0.9999	0.6577	9.37
Chlorobenzene	0.9999	1.1600	2.51
1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.9995	0.6940	10.42
Ethylbenzene	0.9999	2.6085	4.04
m,p-Xylene	0.9998	4.6190	5.29
o-Xylene	0.9999	2.3739	5.24
Styrene	0.9998	1.0651	11.14
Bromoform	0.9945	0.1715	22.75
Isopropylbenzene	0.9998	1.7731	6.58
Bromobenzene	0.9999	1.3909	3.64
1,1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.9997	1.0195	14.87
1,2,3-Trichloropropane	0.9998	1.0271	7.95
trans-1,4-Dichloro-2-butene	0.9995	0.8606	10.12
n-Propylbenzene	0.9998	2.3916	8.03
2-Chlorotoluene	1.0000	1.6695	6.19
4-Chlorotoluene	1.0000	2.0170	6.16
1,3,5-Trimethylbenzene	0.9999	1.4536	9.45
tert-Butylbenzene	0.9997	1.2739	6.37
1,2,4-Trimethylbenzene	0.9998	1.3999	8.65
sec-Butylbenzene	0.9998	1.7028	9.23
1,3-Dichlorobenzene	1.0000	0.6896	4.52
p-Isopropyltoluene	0.9999	3.1700	5.76
1,4-Dichlorobenzene	0.9999	1.8504	3.67
1,2-Dichlorobenzene	1.0000	1.8145	2.97
n-Butylbenzene	0.9998	3.6870	8.03
1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	0.9951	0.5154	17.88
1,2,4-Trichlorobenzene	0.9998	1.6642	3.14
Hexachlorobutadiene	0.9997	0.4132	6.25
Naphthalene	0.9996	3.0391	6.65
1,2,3-Trichlorobenzene	1.0000	1.6357	3.14

表 2. 标准曲线的 RSD 及相关系数

重复进样 7 次，并按照 EPA 524.3 第 9.2.6 条公式算出得到方法检出限，如表 3a 和 3b 所示。

$$DL = S \times t(n-1, 1-\alpha = 0.99)$$

$t(n-1, 1-\alpha = 0.99)$ —— 在 99% 的置信区间下， $n-1$ 个自由度下的 t 值。此处 t 值为 3.143。

n —— 重复试验次数。

S —— 重复试验的相对标准偏差。

Table 3a

Parameter	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	Rep 7	mean	sd	Calculated MDL	Target concentration
Dichlorodifluoromethane	0.202	0.203	0.186	0.209	0.201	0.199	0.189	0.198	0.00612	0.026	0.2
Chloromethane	0.175	0.211	0.200	0.202	0.180	0.203	0.182	0.193	0.01995	0.044	0.2
Vinyl chloride	0.201	0.216	0.193	0.206	0.207	0.195	0.180	0.200	0.01166	0.037	0.2
Bromomethane	0.210	0.211	0.253	0.239	0.216	0.215	0.219	0.223	0.01632	0.051	0.2
Chloroethane	0.092	0.073	0.094	0.101	0.090	0.058	0.111	0.088	0.01769	0.056	0.1
Trichlorofluoromethane	0.082	0.119	0.131	0.081	0.110	0.124	0.121	0.110	0.02028	0.084	0.1
1,1-Dichloroethene	0.086	0.078	0.079	0.055	0.073	0.078	0.078	0.073	0.00875	0.028	0.1
Methylene chloride	0.091	0.089	0.096	0.078	0.100	0.096	0.098	0.093	0.00748	0.024	0.1
cis-1,2-dichloroethene	0.074	0.100	0.086	0.090	0.104	0.105	0.103	0.095	0.01166	0.037	0.1
1,1-Dichloroethane	0.081	0.088	0.107	0.094	0.081	0.087	0.102	0.091	0.01008	0.032	0.1
2,2-Dichloropropane	0.089	0.107	0.134	0.081	0.146	0.117	0.099	0.108	0.02748	0.086	0.1
trans-1,2-dichloroethene	0.094	0.155	0.120	0.111	0.125	0.105	0.106	0.117	0.01977	0.082	0.1
Bromochloromethane	0.094	0.091	0.080	0.069	0.091	0.087	0.083	0.085	0.00658	0.027	0.1
Chloroform	0.077	0.110	0.099	0.109	0.103	0.109	0.086	0.099	0.01295	0.040	0.1
1,1,1-Trichloroethane	0.084	0.109	0.109	0.103	0.095	0.112	0.080	0.096	0.01791	0.056	0.1
Carbon Tetrachloride	0.071	0.118	0.100	0.115	0.107	0.110	0.111	0.105	0.01588	0.050	0.1
1,1-Dichloropropene	0.077	0.097	0.082	0.104	0.121	0.106	0.109	0.099	0.01546	0.049	0.1
Benzene	0.076	0.107	0.110	0.086	0.095	0.090	0.094	0.094	0.01127	0.035	0.1
1,2-Dichloroethane	0.103	0.088	0.096	0.102	0.098	0.102	0.096	0.098	0.00524	0.016	0.1
Trichloroethene	0.077	0.107	0.081	0.087	0.087	0.109	0.085	0.090	0.01253	0.039	0.1
1,2-Dichloropropane	0.087	0.091	0.086	0.081	0.114	0.105	0.112	0.094	0.01726	0.054	0.1
Dibromomethane	0.093	0.096	0.081	0.102	0.112	0.104	0.110	0.100	0.01072	0.034	0.1
Bromodichloromethane	0.071	0.113	0.103	0.086	0.105	0.105	0.091	0.097	0.01421	0.045	0.1
trans-1,3-dichloropropene	0.076	0.080	0.079	0.086	0.073	0.089	0.080	0.078	0.00709	0.022	0.1
Toluene	0.087	0.094	0.093	0.095	0.102	0.098	0.091	0.091	0.01136	0.036	0.1
cis-1,3-dichloropropene	0.090	0.096	0.104	0.082	0.094	0.101	0.100	0.095	0.0075	0.024	0.1
1,1,2-Trichloroethane	0.084	0.079	0.093	0.097	0.086	0.123	0.108	0.093	0.01892	0.059	0.1
Tetrachloroethene	0.086	0.112	0.096	0.093	0.127	0.127	0.119	0.106	0.02146	0.067	0.1
1,3-dichloropropane	0.082	0.078	0.097	0.110	0.097	0.087	0.093	0.092	0.01077	0.034	0.1
Dibromochloromethane	0.111	0.104	0.107	0.110	0.125	0.109	0.105	0.110	0.00703	0.022	0.1

Parameter	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	Rep 7	mean	sd	Calculated MDL	Target concentration
1,2-Dibromoethane (EDB)	0.103	0.106	0.121	0.100	0.092	0.092	0.110	0.103	0.01026	0.032	0.1
Chlorobenzene	0.090	0.109	0.117	0.113	0.106	0.112	0.099	0.107	0.00929	0.029	0.1
1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.094	0.117	0.124	0.125	0.120	0.113	0.104	0.114	0.01131	0.036	0.1
Ethylbenzene	0.066	0.094	0.106	0.097	0.099	0.097	0.086	0.092	0.01298	0.041	0.1
m,p-Xylene	0.070	0.110	0.102	0.105	0.118	0.109	0.100	0.102	0.01531	0.048	0.1
o-Xylene	0.100	0.113	0.125	0.121	0.103	0.104	0.108	0.111	0.0095	0.030	0.1
Styrene	0.083	0.090	0.093	0.083	0.101	0.101	0.069	0.089	0.01137	0.036	0.1
Bromoforn	0.091	0.099	0.091	0.086	0.080	0.074	0.093	0.088	0.00844	0.027	0.1
Isopropylbenzene	0.067	0.113	0.114	0.098	0.104	0.112	0.098	0.101	0.01642	0.052	0.1
Bromobenzene	0.113	0.109	0.099	0.099	0.117	0.124	0.115	0.111	0.00928	0.029	0.1
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.117	0.106	0.108	0.099	0.120	0.102	0.084	0.105	0.01201	0.038	0.1
1,2,3-Trichloropropane	0.085	0.081	0.068	0.075	0.081	0.076	0.055	0.074	0.01016	0.032	0.1
trans-1,4-Dichlorobutene	0.093	0.101	0.094	0.096	0.111	0.106	0.081	0.097	0.00978	0.031	0.1
n-Propylbenzene	0.087	0.114	0.107	0.103	0.112	0.124	0.106	0.108	0.01139	0.036	0.1
2-Chlorotoluene	0.066	0.089	0.090	0.067	0.075	0.093	0.076	0.079	0.01121	0.035	0.1
4-Chlorotoluene	0.073	0.104	0.084	0.081	0.081	0.102	0.093	0.088	0.01166	0.037	0.1
1,3,5-Trimethylbenzene	0.088	0.095	0.104	0.099	0.090	0.120	0.104	0.100	0.01082	0.034	0.1
tert-Butylbenzene	0.083	0.114	0.109	0.116	0.116	0.128	0.111	0.111	0.01376	0.043	0.1
1,2,4-Trimethylbenzene	0.082	0.099	0.096	0.096	0.108	0.100	0.086	0.095	0.00877	0.028	0.1
sec-Butylbenzene	0.062	0.130	0.104	0.110	0.111	0.115	0.093	0.104	0.02147	0.067	0.1
1,3-Dichlorobenzene	0.084	0.122	0.111	0.104	0.098	0.105	0.084	0.101	0.01386	0.044	0.1
p-Isopropyltoluene	0.080	0.143	0.128	0.121	0.108	0.136	0.125	0.120	0.02089	0.066	0.1
1,4-Dichlorobenzene	0.093	0.107	0.085	0.097	0.097	0.094	0.090	0.095	0.00685	0.022	0.1
1,2-Dichlorobenzene	0.091	0.109	0.124	0.113	0.123	0.116	0.093	0.110	0.01323	0.042	0.1
n-Butylbenzene	0.081	0.107	0.119	0.090	0.129	0.124	0.104	0.108	0.01774	0.056	0.1
1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	0.151	0.132	0.107	0.177	0.113	0.118	0.170	0.138	0.02809	0.088	0.1
1,2,4-Trichlorobenzene	0.069	0.072	0.118	0.105	0.105	0.099	0.106	0.096	0.01853	0.058	0.1
Hexachlorobutadiene	0.078	0.108	0.077	0.095	0.095	0.127	0.144	0.103	0.02487	0.078	0.1
Naphthalene	0.083	0.092	0.108	0.098	0.117	0.097	0.096	0.099	0.01098	0.035	0.1
1,2,3-Trichlorobenzene	0.085	0.082	0.099	0.083	0.072	0.099	0.090	0.087	0.00972	0.031	0.1

1,2-二溴乙烷 (EDB)，1,2-二溴-3-氯丙烷 (DBCP)，以及 1,2,3-三氯丙烷采用 SIM 模式定量。100 ppt 的 DBCP 离子流图如图 4 所示。从 SCAN 模式的色谱图得到的提取离子流图的噪音比专门的 SIM 模式选择离子流图的噪音大，灵敏度低。

SIM 模式下，5 ppt 的 1,2,3-三氯丙烷 (TCP) 能够轻松检测到，具有良好的信噪比，如图 5 所示。1,2,3-三氯丙烷具有使人类致癌的可能性，并且作为一种化学中间体而在高分子产品中广泛使用，还是一种常用的提取溶剂，因此要求 1,2,3-三氯丙烷具有非常低的检出限。

样品报告和质控是试验必须工作的最后一步。Scion 提供环境监测所需插件，例如 EnviroPro™ 方法包，这是一个微软入口的数据库，能够生成 EPA 524 及其他 EPA 方法所需的所有报告模式。例如调谐标准、方法检出限计算、初次校正曲线报告以及连续校正曲线修正。打印色谱图和目标化合物时，有多种选择，还可选择是否报告未知峰（非目标物）。

结论

采用 Scion SQ 与 Tekmar Atomx 吹扫捕集浓缩仪联用，建立了 EPA 524.3 饮用水中 VOCs 检测的全面解决方案。SCAN-SIM 同时扫描的方法，基于工作站的 CBS 功能。试验结果证明，此系统是对 EPA 524.3 的完美解读和解决。

致谢

感谢 Teledyne Tekmar 公司提供 Atomx™ 全自动吹扫捕集仪。

Figure 6

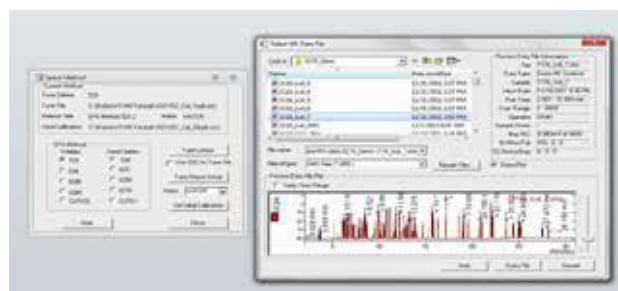


图 6.环境监测插件 EnviroPro™ 软件包

参考文献

[1] <http://www.epa.gov/ogwdw000/methods/pdfs/methods/met524-3.pdf>

For research use only. Not for use in diagnostic procedures.

Scion Instruments

Fremont, CA · USA
Phone +1 (510) 683-4300
Fax +1 (510) 490-6586
sales@scioninst.com

www.ScionInstruments.com