

土壤中有有机污染物的 GC-MS 检测方法

——使您的实验室满足 USEPA 8270 颇具挑战的要求

摘要： EPA 8270 方法分析半挥发性有机物现存的挑战主要在于——样品基质非常复杂，目标物种类多而且化学性质差异大，要同时分析酸、碱以及中性物质。面对客户的压力，第三方测试实验室需要提供更低的检出限，更短的做样周期，出具包含所有有效的质控数据详细报告。此外，这些实验室还需要一个易于设置和管理的 GC-MS 系统，因为不断有新的目标化合物被添加到检测需求中，现有的分析方法随之改变，从而加大了分析和处理数据的工作量。SCION SQ 单四极杆质谱仪专为满足这些挑战和需求，并针对 EPA 8270 提供实验室整体解决方案。

关键词：SCION SQ，土壤监测，EPA 8270

1. 引言

随着工业的发展，有毒有害化学物质正在威胁着生态环境及人类生存环境。土壤安全与农作物安全以及人们的生活息息相关。目前我国土壤监测主要依据 GB 15618《土壤环境质量标准》、HJ/T 166-2004《土壤环境检测技术规范》、HJ 350-2007《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》、HJ 333-2006《温室蔬菜产地环境质量评价标准》及 HJ 332-2006《食用农产品产地环境质量评价标准》进行监测，主要监测项目及方法要求如表 1 所示。

表 1 土壤监测国家标准

领域	化合物	标准	标准名称	仪器
土壤	挥发性有机物	HJ 605-2011	土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法	P&T-GCMS
		HJ 642-2013	土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱-质谱法	HS-GCMS
		HJ 741-2015	土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法	HS-GC-FID
	挥发性卤代烃	HJ 735-2015	土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法	P&T-GCMS
		HJ 736-2015	土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 顶空-气相色谱-质谱法	HS-GCMS
	挥发性芳香烃	HJ 742-2015	土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空-气相色谱法	HS-GC-FID
	丙烯醛、丙烯腈、乙腈	HJ 679-2013	土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法	HS-GC-FID
	多环芳烃	HJ 805-2016	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
	酚类化合物	HJ 703-2014	土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法	GC-FID
	多氯联苯	HJ 743-2015	土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法	GCMS
固废	挥发性有机物	GB-T 14550-93	土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法	GC-ECD
		GB/T 14552-93	水和土壤质量 有机磷农药的测定 气相色谱法	GC-NPD
	挥发性卤代烃	HJ 760-2015	固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法	HS-GC-FID
		HJ 643-2015	固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱-质谱法	HS-GCMS
		HJ 713-2014	固体废物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集-气相色谱法	P&T-GCMS
		HJ 714-2014	固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空-气相色谱-质谱法	HS-GCMS

美国 EPA 也出台多项标准监测土壤、淤泥中 VOC，卤代烃，芳香烃，亚硝胺等污染物。其中 EPA 8270 分析的样品基质非常复杂，目标物质种类多且化学性质差异大。面对客户的压力，第三方测试实验室需要提供更低的检出限，更短的做样周期，出具详尽的报告，还需要易于设置和管理的工作站软件。SCION SQ 单四极杆质谱仪专为满足这些挑战和需求，并针对 EPA 8270 提供实验室整体解决方案。

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

长久以来，EPA 8270 采用全扫描（SCAN）模式分析各种各样复杂基质的样品。大部分的实验室只分析该方法化合物列表中的一部分物质，通常是第 75 项到第 100 项，校正曲线浓度范围 1~200 ppm。该方法的新版本允许采用选择离子监测（SIM）模式，从而大大降低了检出限。混合模式的扫描方法，例如 SCAN/SIM 同时扫描，在降低检出限的同时，还可提供全扫描数据，可用于目标化合物谱库检索确证，并能对色谱图中的未知峰进行初步定性。

若要充分利用 SCAN/SIM 混合模式，首先，质谱必须具有快速的采集数据速率，尤其当方法包含大量化合物需要做 SIM 扫描时。其次，分析系统的全扫描模式必须具有超高的灵敏度，因为经常需要谱库检索对化合物进行确证。最后，混合模式下的数据采集和处理必须易于操作，才能满足目标物质不断增加的需求。

SCION SQ 能够轻松应对这些挑战。其惰性的离子源以及革命性的离子光学通道，能够在 SCAN 模式获得 ppb 级的灵敏度。工作站基于化合物扫描（CBS）功能使方法建立、优化和混合模式采集数据比以往任何都更易于操作。另有自定义调谐和用户 EPA 报告模板实现了 EPA8270 方法的完整解决方案。

2. 实验部分

实验设备：436-GC-SQ，456-GC-SQ，CP8400 自动进样器。EPA 8270 使用的气质联用条件参数如下所示。

456 气相色谱条件

色谱柱：BR-5ms, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m

柱流量：1.0 mL/min，恒流模式

进样口：SCION 分流/不分流进样口，4mm 内径带筛板的金色缩口衬管（部件号：RT210462145）

进样口条件：250°C，40 psi 脉冲分流进样，分流比 1:50，进样时间 0.3 min

程序升温：初温 45°C，保持 3 min；以 30°C/min 升到 120°C，保持 1 min；以 10°C/min 升到 310°C，保持 5 min

进样量：1 μ L，采用 CP8400 自动进样器

SCION SQ 全扫描参数

扫描范围：45~450 m/z，单位质量分辨率

扫描速度：200 ms，正离子模式

离子源温度：300°C

传输线温度：280°C

溶剂延迟：2 min

灯丝电流：80 μ A

方法采用脉冲分流进样，在保证高灵敏度的同时最大程度地降低进样量。在此条件下，SCION SQ 能够轻松定性和定量大部分浓度为 75 ppb 甚至更低的样品。这个定量限比 EPA 8270

方法要求的定量限低 10~100 倍。方法采用 SCAN/SIM 混合扫描模式，100 种组分全部进行 SCAN 扫描，其中 57 种物质同时进行 SIM 扫描。SIM 扫描的定量离子见表 2。标准曲线浓度为 0.075，0.15，1，2，5，10，30 ppm。本实验做了 17 个污泥实际样品，如图 1 所示。

表 2 SCION SQ 混合扫描模式中 SIM 定量离子

化合物名称	保留时间	定量离子	化合物名称	保留时间	定量离子
N-亚硝基二甲胺	3.639	74	偶氮苯	13.853	77
2-氟苯酚	5.177	112	2,4,6-三溴苯酚	14.023	330
苯酚-d5	6.106	99.1	六氯苯	14.731	284
苯酚	6.119	94.1	五氯苯酚	15.240	266
2,2'-二氯乙醚	6.212	93	菲-d10	15.658	188.1
2-氯苯酚	6.290	128	菲	15.714	178.2
1,4-二氯苯-d4	6.542	152	蒽	15.834	178.2
N-亚硝基二丙胺	7.071	70	咔唑	16.281	167
硝基苯-d5	7.312	82	1-甲基菲	17.188	192
2,4-二甲苯酚	7.892	107	邻苯二甲酸二正丁酯	17.195	149.1
2,4-二氯苯酚	8.237	162	荧蒽	18.555	202.2
萘	8.524	128	芘	19.089	202.2
4-氯-3-甲基苯酚	9.597	107	三联苯-d14	19.544	244.3
2-甲基萘	9.867	142.2	邻苯二甲酸丁卞酯	20.784	149.1
1-甲基萘	10.071	142.2	蒎	21.975	228.2
2,6-二甲基萘	10.248	156	苯并（a）蒽	22.062	228.2
2,4,6-三氯苯酚	10.491	196	邻苯二甲酸二乙基己基酯	22.176	149.1
2,4,5-三氯苯酚	10.563	196	邻苯二甲酸二辛酯	23.649	149.1
2-氟联苯	10.673	172	苯并（b）荧蒽	24.376	252.2
2,3,4-三氯苯酚	10.698	196	苯并（k）荧蒽	24.436	252.2
联二苯	10.885	154	苯并（e）芘	24.945	252.2
邻苯二甲酸二甲酯	11.633	163	苯并（a）芘	25.047	252.2
茚烯	11.841	152.2	芘-d12	25.171	264.2
二氢茚酮	12.242	153.2	芘	25.224	252.2
2,3,5-三甲基萘	13.139	170	茚并（1,2,3-cd）芘	27.469	276.3
邻苯二甲酸二乙酯	13.278	149.1	二苯并（a,h）蒽	27.531	278.3
芴	13.444	149.1	苯并（g,h,i）芘	28.149	276.2



图 1 空白提取物（左），污泥提取物（右）

CBS 是一个强大的工具，即使面对 EPA 8270 这种复杂方法，依然能轻松完成大量的 SIM 离子采集；而无须担心单个时间片段内需要采集的离子数过多，驻留时间，或者一种化合物需要在多个时间片段中采集。

CBS 还能自动创建和数据采集方法相对应的数据处理方法，将两张表链接起来。如果数据采集方法发生变动，添加或减少化合物，数据处理表格会相应的自动做出改变。因此，用户只需要更改数据采集方法中的参数即可，这大大地节约了用户的时间。

CBS 混合扫描模式能够提供超高的灵敏度。如图 2 所示。苯并 (g, h, i) 花是一种多环芳烃，在色谱柱中洗脱较慢，常常和柱流失峰共流出，导致定量困难。SIM 模式能够提供干净的基线并提高信噪比，从而获得更低的检出限。

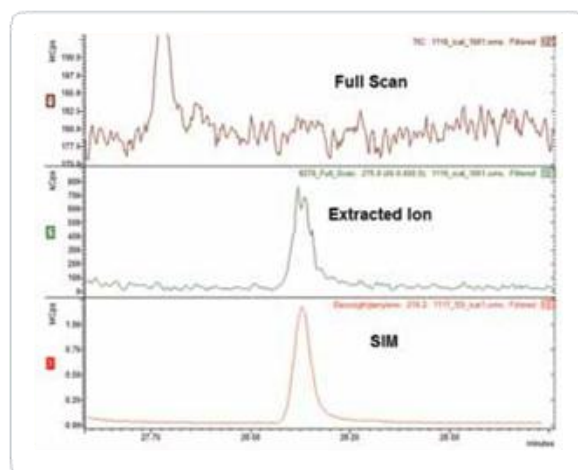


图 2 标准品在 CBS 混合扫描模式的到的色谱图。

注：中间的谱图是全扫模式提取 276 m/z 的数据图，下面的谱图是 SIM 模式得到的数据图，SIM 模式的峰型和信噪比更好，更适用于低浓度样品定量。

SCION SQ 以 SCAN/SIM 混合模式扫描时，需要先用 DFTPP 检验和调谐仪器。这是因为仪器方法要兼顾快速的数据采集速率和优化的采集方法。另一个重要方面是，日常分析工作中要注意维护数据采集质量，因为常常要检测脏的样品提取物。如图 1 所示，分析污泥提取物样品，数次进样后，检测到的内标物浓度就会低于实际添加浓度，峰型也会变差。由于 SCION SQ 具有超高的灵敏度，可以用脉冲分流进样代替脉冲不分流进样，直接减少上样量，从而能够延长色谱柱、衬管使用寿命，提高实验室工作效率。

持续校正检查 (CCCs) 用于监测样品提取前和提取后中内标物的回收率，以确保灵敏度的损失最小。表 3 为 17 个污泥样品提取前和提取后内标物和拟似标品峰的监测值。连续进 30 针污泥样品提取物后，峰型和响应值依然保持完美，如图 3 所示。

表 3 持续校正检查实验：污泥样品提取前和提取后内标物和拟似标品的峰面积

标准品峰面积	花-d12	苯	三联苯-d14	苯酚- d5	硝基苯-d5
--------	-------	---	---------	--------	--------

CCC 首次进样	93230000	2306000000	369600000	343800000	181700000
CCC 末次进样	71140000	2409000000	365400000	369000000	201100000
% 偏差	23.69	4.47	1.14	7.33	10.68

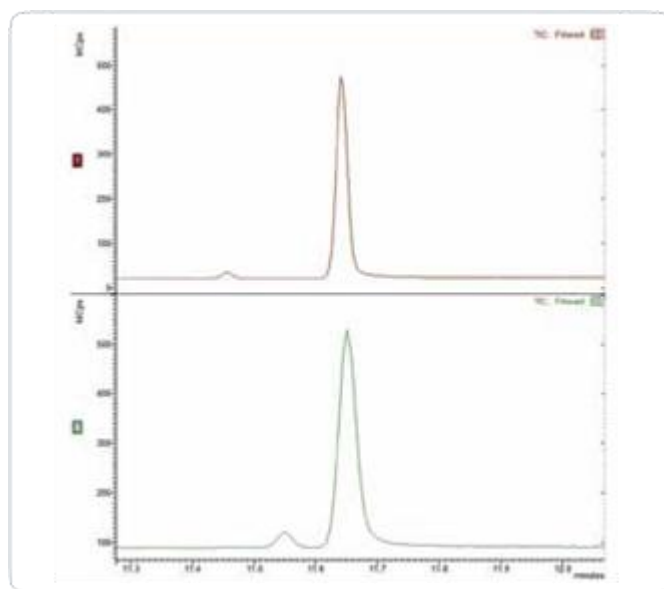


图 3 进 30 针污泥样品提取物后，五氯苯酚依然保持完美的峰型和响应
注：上图：第 1 次进样；下图：第 30 次进样

实验室还需要完成最后一步——出具报告。SCION 含有 EnviroPro™ 文件包，是一个 Microsoft Access 数据库，能够生成 EPA 8270 方法中要求的所有报告，以及 EPA 其他几种方法要求的报告。如调谐报告，方法检出限计算报告，初始校正报告和持续校正检查报告等。

打印色谱图时，还可选择图形选项，对目标化合物和未知峰（非目标物质）区别对待。EPA 8270 采用 SCAN/SIM 混合模式扫描，有重要一个原因是需要 SCAN 数据进行定性。

3. 结果与讨论

做过 EPA 8270 的用户都知道，通过 DFTPP 调谐对样品实验数据的有效性是至关重要的。SCION SQ 已经在质量校正中内置 DFTPP 的根据目标物调谐方法，如图 4 所示。



图 4 DFTPP 的根据目标物调谐方法

通过调用内置报告格式，只需要选择数据文件以及 DFTPP 的色谱峰，就能轻松生成一个通过/失败报告，如图 5 所示。

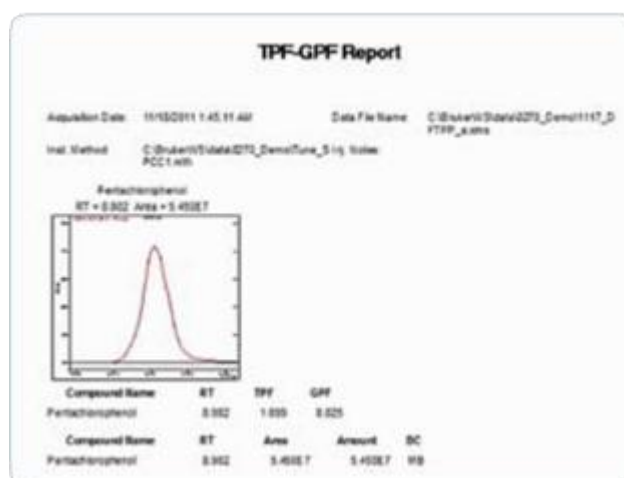


图 5 DFTPP 调谐报告

还需使用系统性能测试化合物（SPCCs）测试衬管和色谱柱的完整性，离子源模块的惰性和清洁程度。五氯苯酚是一个系统性能测试化合物。因为当系统被污染时，五氯苯酚就无法得到一个呈高斯分布的峰。通过 Microsoft Access 生成的报告，可以在进一针 SPCCs 后，立即检查系统性能是否降低，峰型是否为高斯分布，以及分辨率。图 6 为五氯苯酚在 SCION SQ 上得到的峰型报告。其他 SPCCs 化合物以及与 EPA 8270 相对的应的相对响应因子（RRF）的平均值如表 4 所示。

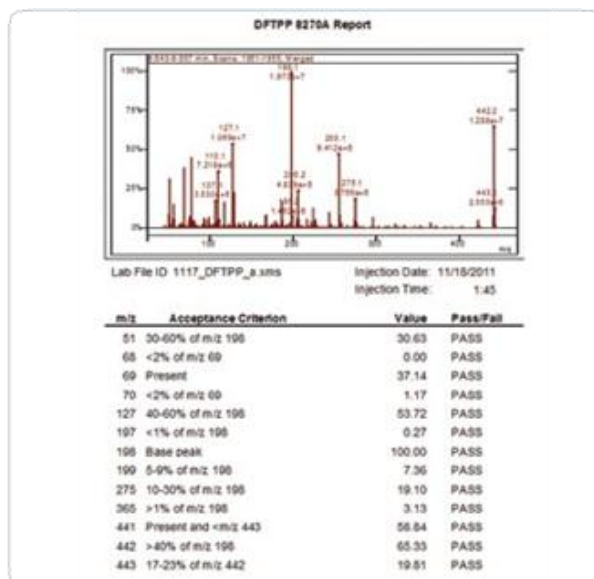


图 6 SPCC 的峰拖尾因子、峰高分分布报告（SCION SQ 工作站自动生成）

表 4 SPCC 结果

化合物	(RRF 最小值)	Scion SQ 的 RRF 值（校正曲线范围 0.075-30ppm）
N-亚硝基二丙胺	0.05	0.109
六氯环戊二烯	0.05	0.138
2,4-二硝基苯酚	0.05	0.149
4-小基本分	0.05	1.03

系统校正之后即可做标准曲线。一般情况下，第三方实验室需要把标曲范围浓度做的比方法给出的标曲范围浓度低很多，例如从 0.075 ppm 至 30ppm 的（方法中为 5ppm 至 200ppm 的）。显然这些低浓度对分析系统是一个挑战，尤其是那些低浓度时容易吸附在系统活性位点的化合物。图 7 是全扫描模式下校准曲线的色谱图，浓度为 0.075 ppm，内标物浓度为 40 ppm，按照方法给出的浓度添加。需要注意，三氯苯酚在全扫模式中很容易检出。

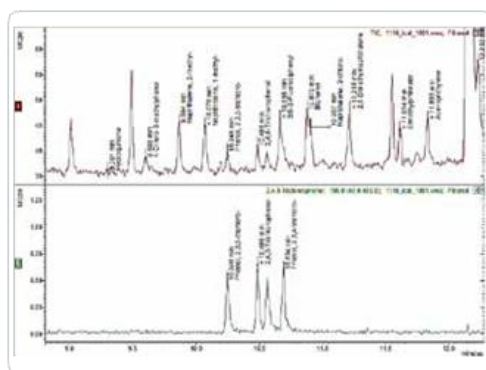


图 7 上图：0.0075 ppm 的三氯苯酚的全扫图；下图：三氯苯酚的选择离子图。

大部分分析物的校准曲线呈线性，即使是吡啶这种不好测试的化合物，其标曲如图 8 所示。由此可见，SCION SQ 是一个超惰性系统，在吡啶的校正曲线中，即使低端也没有浓度损失。所有校正曲线中，平均 RSD% 为 11.62%，平均相关系数为 0.9989。

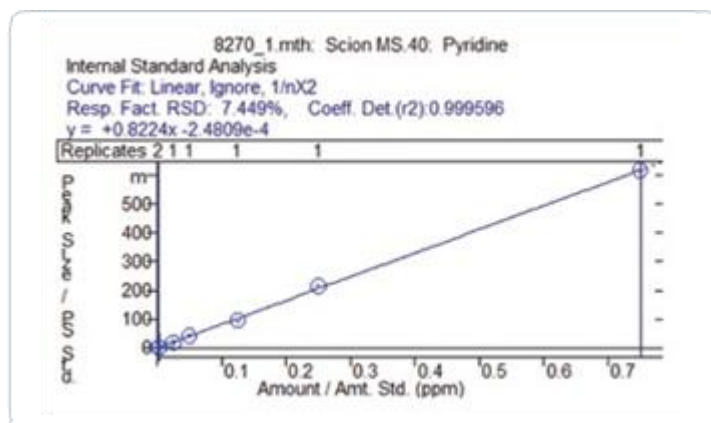


图 8 SCION SQ 全扫的到的吡啶的标准曲线（0.075~30 ppm）

对关键目标化合物，经常使用 SIM 模式以获得比 EPA 8270 更高的灵敏度。现代的 GC-MS 系统，支持混合扫描模式，从而可以在 SIM 离子监测的同时进行 SCAN 模式监测。SCION SQ 的工作站有一个独特的功能，被称为基于化合物扫描（CBS）。当使用 CBS 功能，化合物的 SIM 离子信息会被存储在任何一个厂家提供的谱库或用户自建谱库中。全扫描信息，化合物的保留时间，和驻留时间也都被存储起来，使用时可以直接加载到数据采集方法。

CBS 的扫描时间根据色谱峰数据点的数量自动优化，通常要求一个色谱峰要包含 10 个数据点，这样才能准确定量。用户不需要一次一次设置复杂的扫描时间段，因为 CBS 功能能够在整个色谱运行方法中根据保留时间和保留时间窗口自动优化 SIM 扫描参数，如图 9 所示。

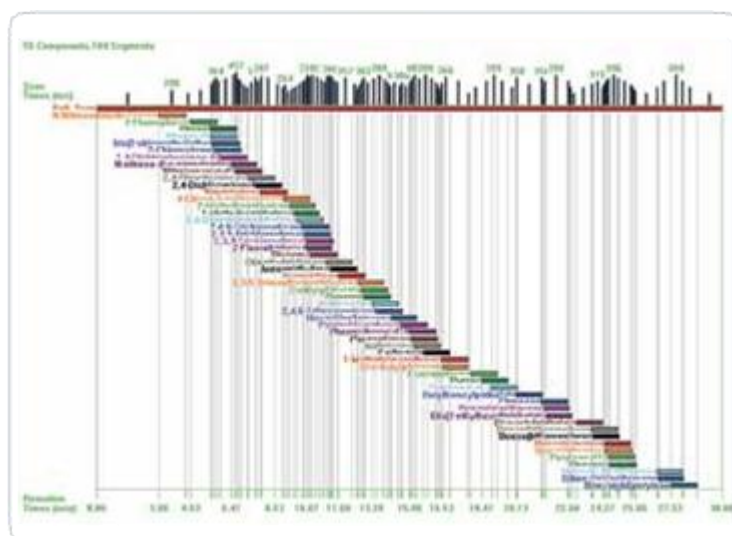


图 9 8270 混合扫描模式的数据采集方法。

CBS 自动优化扫描范围和 SIM 监测离子，全过程都进行全扫描。

4. 结论

本文证明了 SCION SQ GC-MS 和 MSWS 软件是 USEPA 8270 的完整解决方案。即使面对富有挑战性的样品提取物，稳健的离子源和仪器的灵敏度都允许提供检出限更低的测试报告。

CBS 功能是一项新手段，可以轻松建立和管理复杂的混合扫描模式。通过商业谱库或用户自建库，化合物的扫描信息能够直接被下载到方法文件，而不需要手动输入。CBS 能够自动优化 SIM 离子的扫描时间，通过数据处理参数而与质谱采集表直接相联，节省了操作时间，并使已有方法中添加或删除某种化合物时更加简便。

EPA 8270 及其他几种 EPA 方法的标准模板已经收录到 EnviroPro™数据库报告包，如图 10 所示。

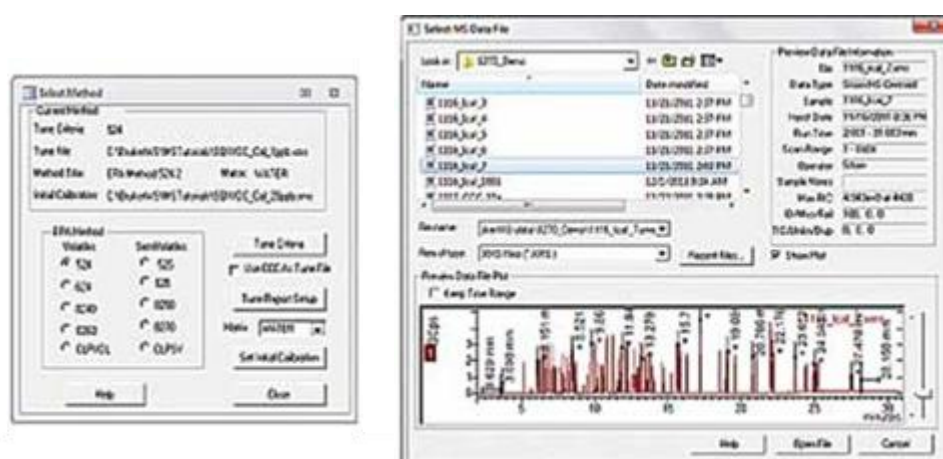


图 10 EnviroPro™数据库报告包

作者：Ed George

翻译、编写：李丕

审核人：姜振喜

注：本文仅供研究使用，不用于过程诊断。