

## 气相色谱/质谱联用仪

作者

Ruben Garnica

Dawn May

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT USA

## 通过带有吹扫和捕集阱的Clarus SQ 8 气相色谱质谱联用仪 实现8260C方法

### 简介

美国EPA 8260C是采用气相色谱质谱联用仪（GC/MS）分析挥发性有机化合物（VOCs）的方法，该方法是GC/MS在环境领域最常规的应用之一。8260C概述了各种各样废弃物中挥发性有机化合物的分析方法，方法所指的废弃物包括气体样品的吸附介质，地下和地表水，泥

土，尤其是沉积物。方法8260C的执行不仅需要实验室具有样品制备和处理能力，且需要仪器设备的性能足够好。本应用文献说明配有吹扫捕集样品引入系统的PerkinElmer® Clarus® SQ 8 GC/MS符合并超越了方法8260C设定的性能标准并描述了分析的结果和仪器方法。

### 试验

本应用文献使用的仪器设备是电子轰击源模式的PerkinElmer Clarus SQ 8C GC/MS，与Atomx吹扫捕集样品引入系统联用的方式(Teledyne Tekmar, Mason, OH)。吹扫捕集的操作条件见表1所示，并且体现了EPA 8260C方法分析VOCs的标准操作条件。

**表1 吹扫和捕集系统的操作条件**

吹扫和捕集阱系统	<b>Tekmar - Atomx</b>
捕集阱	Tekmar #9 trap
样品体积	5mL
<b>吹扫参数</b>	
阀温度	140℃
传输线温度	140℃
样品管顶温度	90℃
水的加热温度	90℃
样品瓶的温度	20℃
样品平衡时间	0.00min
待机流量	10mL/min
吹扫准备温度	40℃
除水阱温度	40℃
预清扫时间	0.25 min
初始样品注入体积	3.0mL
清扫样品时间	0.25 min
清扫样品流量	100mL/min
喷射管路加热	开
吹扫时间	11min
吹扫流量	40 mL/min
吹扫温度	40℃
除水阱吹扫温度	20℃
干吹时间	2min
干吹流量	100 mL/min
干吹温度	20℃
<b>解析参数</b>	
水清洗针的体积	7.0mL
清扫针的时间	0.5min
解析预加热温度	200℃
启动气相信号	开始解析
解析时间	2.0min
排出流量	300 mL/min
解析温度	200℃
<b>烘烤参数</b>	
水清洗的烘烤次数	2
水清洗烘烤体积	7.0mL
烘烤清洗吹扫时间	0.25min
烘烤清洗吹扫流量	100mL/min
吹扫清洗排出时间	0.40 min
烘烤时间	6.00 min
烘烤流量	250 mL/min
烘烤温度	270 ° C
除水阱烘烤温度	200 ° C

Clarus SQ 8C GC/MS的操作条件见表2所示。浓缩器的加热传输线直接连接于Clarus 680 GC的进样口。在该进样口使用了一根内径2mm的衬管，分流流速调整将增加或降低分流比、系统的灵敏度，并GC/MS系统的优化变得灵活。

**表2 Clarus SQ 8 GC/MS操作条件**

气相色谱	<b>PerkinElmer Clarus 680</b>
分析色谱柱	Elite -624 (30 m×0.25 mm id×1.4 μm)
进样口	220℃
载气	He, 1.0mL/min
分流流量	80mL/min
柱温箱升温程序	40℃保持2min, 10℃/min升温到100℃保持0min, 30℃/min升温的200℃保持4min
质谱仪	<b>PerkinElmer Clarus SQ 8C</b>
气相传输线温度	220℃
离子源温度	300℃
扫描模式	全扫描
溶剂延迟	0-0.5min
扫描范围	m/z35-270
扫描时间	0.20s
扫描间隔	0.10s

校准和工作标准溶液由商业的标准储备液采用A级容量瓶稀释制备。校准溶液由四个多组分的混合标准溶液制备而成，该四个多组分的混合标准分别是：8260方法中76种化合物的混合标准液，502.2方法中6种气体物质的混合标准液，3组分的VOA混合标准液，8260方法的内标混合标准液。储备标准溶液稀释至一个中间的浓度，并从该浓度制备初始校准溶液。本应用文献的校准级别见表3所示。用于测定方法精密度和检测限（MDL）的标准溶液由中间浓度的标准稀释至适当的浓度制备而得。内标溶液被加入到所有的样品中，使得5mL样品中的最终浓度为20 μg/L。调谐标准使用50 μg/L的4-溴氟苯。标准、储备溶液和与QC/QA相关样品的储存条件与方法规定的条件一致。

表3 本应用文献的校准点

校准级别	校准浓度 (μg/L)
1	0.5
2	1.0
3	2.0
4	5.0
5	10
6	25
7	50
8	100
9	200

## 结果与讨论

本应用文献在保证运行条件尽可能短的情况下，对GC条件进行了优化，以获得足够的分离度。图1是中间浓度水平(25 μg/L)的总离子流色谱图（TIC）。所有的化合物在单位时间内获得分离，并获得单位实验时间内最高的样品通量。鉴于Clarus 680 GC柱箱的表现，每次进样之间的时间被大大缩短。Clarus 680 GC柱温箱采用双壁设计和独特的空气流通路径，从而使其成为市场上降温最快的产品。冷热气流在Clarus 680 GC中并非对流，而避免了冷热空气的混合，使得冷空气最快地将热量排出GC柱温箱。快速的降温速度使得用户大大降低了仪器分析的时间，在该应用文献中，进样之间的运行时间少于30min，该时间受到吹扫捕集系统的限制。

表4是该实验的分析结果，包括保留时间（RT）、平均相对响应因子（Avg RFF）、初始校准溶液的相对标准偏差（%RSD）、方法测定限（MDL）、以回收率表示的方法精密度（%Rec）、以%RSD表示的准确度。所有分析化合物的测定结果符合或超过方法的要求，并获得了优越的检测限、精密度和准确度。通过浓度为0.5 μg/L和1.0 μg/L样品7次测定的重复来确定方法的检测限。方法精密度和准确度由25 μg/L浓度样品重复4次测定来确定。

本文报道的主要化合物校准的浓度范围见表3所示，其余分析物不同的校准范围用表5另外表示。本文有望使用相应的校准范围代替，尤其对于那些被称为较难分析的化合物。但不管怎样，所有的情况均符合EPA标准的规定。总体来说，增加离子源的温度比使用常规温度时获得方法的检测限、精密度和准确度要优越。图2是研究方法检测限时所得TICs部分时间的叠加，由此可知，在低浓度水平测定时，系统的重复性良好。图2的内部小图是化合物萘提取m/z=128离子色谱图（EIC）的叠加，该7次EIC的%RSD是3.8%，该RSD值包含了吹扫捕集对测定结果的影响。

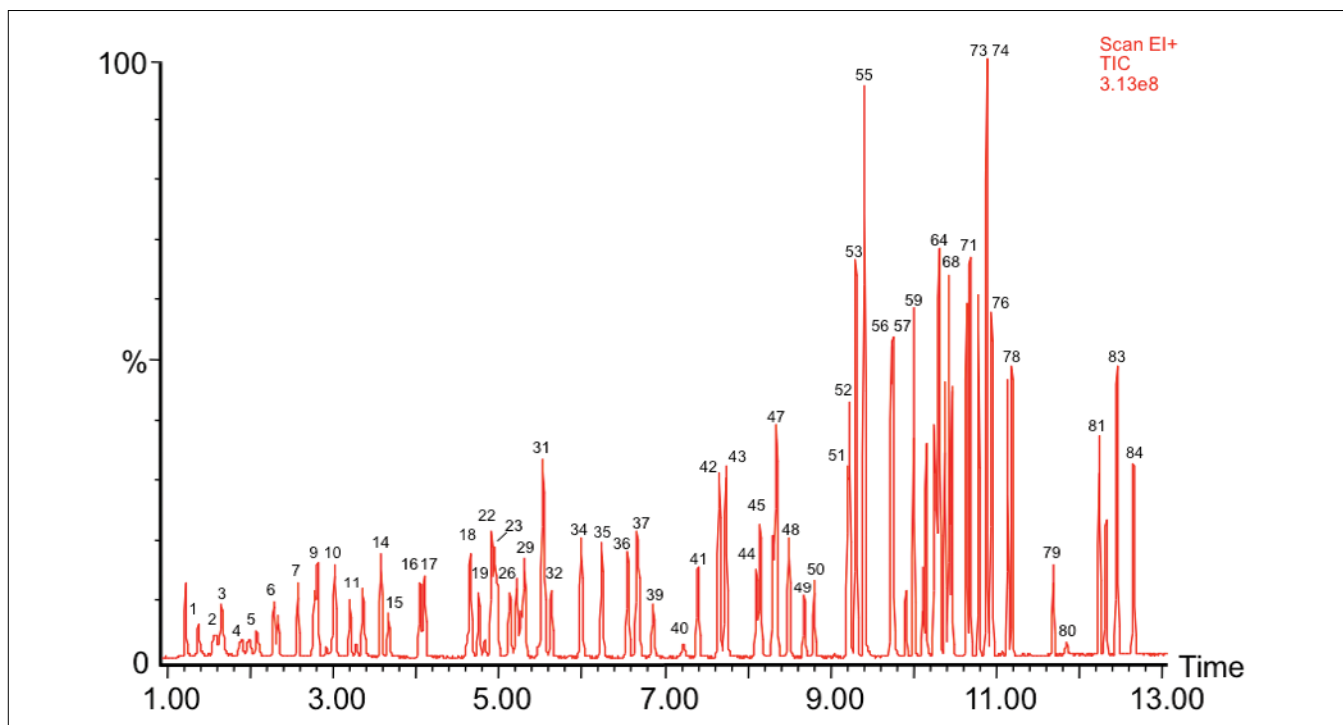


图1 浓度为25  $\mu\text{g/L}$  的 8260C中挥发性有机物混合标准的TIC, 化合物的清单见表4

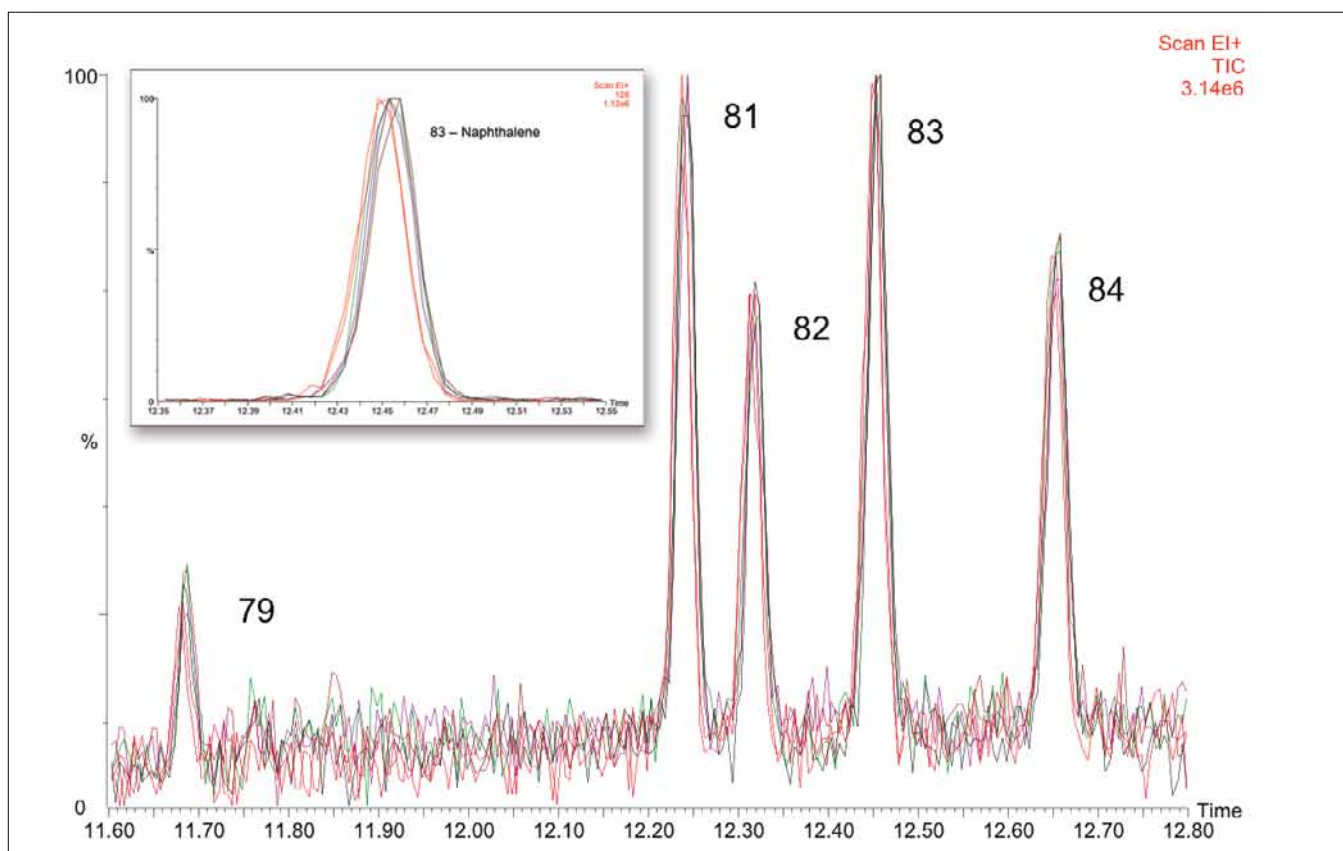


图2 检测限附近的样品7次分析区域TIC图叠加。TICs部分时间的叠加在低浓度水平测定时, 系统的重复性良好  
内部小图是化合物萘提取 $m/z=128$ 离子色谱图 (EIC) 的叠加, %RSD是3.8%

表4 大多数挥发性有机化合物浓度为0.5-200 µg/L的初始校准分析结果总结

A hyphen (-) indicates value either not provided by the method or not generated in this work.

A plus sign (+) indicates calibration calculated using linear regression with  $R^2$  presented in table.

#	Compound	RT	Avg RRF	8260C Minimum RRF	% RSD	8260C % RSD Criteria	MDL (mg/L)	Precision (% Rec)	Accuracy (% RSD)
1	Dichlorodifluoromethane	1.38	0.44	0.1	14	20	0.14	90	2.9
2	Chloromethane	1.59	0.72	0.1	0.9992	0.990	0.15	96	4.9
3	Vinyl Chloride	1.66	0.79	0.1	8.2	20	0.21	95	1.8
4	Bromomethane <sup>+</sup>	2.00	0.26	0.1	18	20	0.18	105	4.1
5	Chloroethane	2.08	0.40	0.1	4.9	20	0.24	99	1.9
6	Trichlorofluoromethane	2.29	0.57	0.1	5.9	20	0.06	109	1.2
7	Diethyl ether	2.58	0.37	-	6.7	20	0.11	98	4.6
8	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluor	2.78	0.38	0.1	13	20	0.15	99	1.1
9	1,1-Dichloroethene	2.82	0.44	0.1	15	20	0.30	102	1.8
10	Carbon disulfide	3.02	1.46	0.1	5.2	20	0.05	93	1.4
11	Allyl Chloride <sup>+</sup>	3.21	0.17	-	0.9940	20	0.05	76	2.7
12	Acetonitrile <sup>+</sup>	3.29	0.20	-	0.9999	0.990	0.38	96	5.5
13	Methylene Chloride	3.37	0.51	0.1	16	20	0.29	94	2.5
14	trans-1,2 Dichloroethene	3.59	0.46	0.1	9.3	20	0.34	105	1.3
15	Acrylonitrile	3.67	0.44	-	8.8	20	0.14	97	4.6
16	1,1,-Dichloroethane	4.06	0.98	0.2	9.2	20	0.16	107	2.3
17	Chloroprene	4.11	0.70	-	11	20	0.25	89	1.7
18	2,2,-Dichloropropane <sup>+</sup>	4.63	0.15	-	0.9996	0.990	-	56	7.4
19	cis-1,2,-Dichloroethene	4.66	0.53	0.1	9.6	20	0.24	106	1.9
20	Methyl acrylate	4.76	0.92	-	4.2	20	0.14	100	5.3
21	Propionitrile	4.84	0.22	-	4.4	20	0.12	100	5.7
22	Tetrahydrofuran	4.92	0.53	-	13	20	0.15	86	4.7
23	Bromochloromethane	4.92	0.26	-	4.5	20	0.09	107	3.6
24	Methacrylonitrile	4.96	0.83	-	8.9	20	0.12	90	4.7
25	Chloroform	4.99	0.69	0.2	4.2	20	0.09	103	2.1
26	1,1,1-Trichloroethane	5.14	0.55	0.1	5.5	20	0.20	107	0.9
27	Pentafluorobenzene (ISTD)	5.22							
28	Carbon tetrachloride	5.27	0.38	0.1	12	20	0.13	108	1.2
29	1,1-Dichloropropene	5.32	0.43	-	5.9	20	0.25	89	1.6
30	Isobutyl alcohol <sup>+</sup>	5.49	0.09	-	11.5	20	0.22	89	5.6
31	Benzene	5.53	1.33	0.5	6.9	20	0.22	90	1.6
32	1,2-dichloroethane-d4 (Surr)	5.55							
33	1,2-Dichloroethane	5.64	0.42	0.1	9.8	20	0.09	91	2.0
34	1,4-Difluorobenzene (ISTD)	6.00							
35	Trichloroethene	6.25	0.32	0.2	8.9	20	0.28	103	2.5
36	1,2-Dichloropropane	6.56	0.47	0.1	6	20	0.15	96	1.8
37	Methyl methacrylate	6.67	0.39	-	6.2	20	0.17	91	3.9
38	Dibromomethane	6.70	0.19	-	4.9	20	0.10	106	2.7
39	Bromodichloromethane	6.87	0.28	0.2	7.4	20	0.17	102	1.9
40	2-Nitropropane <sup>+</sup>	7.23	0.06	-	0.9996	0.990	-	94	4.7
41	cis-1,3-Dichloropropene	7.41	0.47	0.2	8.7	20	0.08	90	1.6
42	Toluene-d8 (Surr)	7.66							



Table 4 continued

#	Compound	RT	Avg RRF	8260C Minimum RRF	% RSD	8260C % RSD Criteria	MDL (mg/L)	Precision (% Rec)	Accuracy (% RSD)
43	Toluene	7.74	0.67	0.4	6.5	20	0.22	100	1.5
44	trans-1,3-Dichloropropene	8.11	0.39	0.1	17	20	0.11	93	2.5
45	Ethyl methacrylate	8.16	0.66	-	11	20	0.07	101	2.6
46	1,1,2-Trichloroethane	8.31	0.28	0.1	4.3	20	0.06	96	1.9
47	Tetrachloroethene+	8.35	0.43	0.2	20	20	0.17	123	4.6
48	1,3-Dichloropropane	8.50	0.65	-	4.4	20	0.06	94	3.1
49	Chlorodibromomethane	8.69	0.28	0.1	12	20	0.10	108	3.7
50	Ethylene Dibromide	8.81	0.40	0.1	3.6	20	0.07	111	2.8
51	Chlorobenzene-d5 (ISTD)	9.21							
52	Chlorobenzene	9.24	1.08	0.5	4.7	20	0.23	102	1.0
53	Ethylbenzene	9.31	1.34	0.1	2.2	20	0.20	104	1.4
54	1,1,1,2-Tetrachloroethane	9.31	0.27	-	7.8	20	0.19	105	1.9
55	p,m-Xylene	9.41	1.09	0.1	4.4	20	0.23	101	1.6
56	o-Xylene	9.73	1.15	0.1	2.5	20	0.19	103	2.2
57	Styrene	9.76	1.09	0.3	3.8	20	0.18	106	1.8
58	Bromoform	9.91	0.22	0.1	0.9996	0.990	0.10	104	2.8
59	Isopropylbenzene	10.01	1.61	0.1	2.8	20	0.18	106	1.8
60	cis-1,4-dichloro-2-butene	10.12	0.22	-	0.9986	0.990	0.09	68	2.2
61	Bromofluorobenzene (Surr)	10.15							
62	Bromobenzene	10.25	0.98	-	8.5	20	0.15	98	2.3
63	1,1,2,2-Tetrachloroethane	10.28	1.17	0.3	5.9	20	0.16	93	9.9
64	n-Propylbenzene	10.30	3.21	-	4.8	20	0.20	101	1.1
65	1,2,3-Trichloropropane	10.32	1.76	-	5.8	20	0.10	91	3.3
66	trans-1,4-dichloro-2-butene	10.33	0.25	-	0.9991	0.990	0.05	71	2.2
67	2-Chlorotoluene	10.38	1.88	-	4.4	20	0.19	102	0.9
68	1,3,5-trimethylbenzene	10.43	3.00	-	6.3	20	0.21	104	1.1
69	4-Chlorotoluene	10.47	1.99	-	7.6	20	0.15	100	3.2
70	tert-Butylbenzene	10.64	2.57	-	9.2	20	0.18	94	1.3
71	1,2,4-Trimethylbenzene	10.69	2.94	-	4.8	20	0.19	105	1.2
72	sec-Butylbenzene	10.79	3.48	-	5.1	20	0.20	107	1.7
73	4-Isopropyltoluene	10.88	2.98	-	4.5	20	0.22	97	1.0
74	1,3-Dichlorobenzene	10.89	1.64	0.6	9	20	0.22	98	0.7
75	1,4-Dichlorobenzene-d4 (ISTD)	10.93							
76	1,4-Dichlorobenzene	10.95	1.65	0.5	9.4	20	0.18	97	1.4
77	n-Butylbenzene	11.14	2.10	-	6.5	20	0.17	98	1.2
78	1,2-Dichlorobenzene	11.19	1.60	0.4	4.5	20	0.12	102	1.5
79	1,2-Dibromo-3-chloropropane	11.69	0.33	0.05	9.8	20	0.08	98	3.6
80	Nitrobenzene+	11.84	0.06	-	0.9999	0.990	-	102	5.4
81	1,2,4-Trichlorobenzene	12.24	1.19	0.2	9.3	20	0.16	92	1.3
82	Hexachlorobutadiene	12.32	0.50	-	16	20	0.23	91	1.3
83	Naphthalene	12.46	3.60	-	7.3	20	0.06	102	2.4
84	1,2,3-Trichlorobenzene	12.65	1.13	0.2	7.2	20	0.09	94	1.6

表5 校准范围不同的化合物

校准浓度范围	化合物
0.5-100 µg/L	Tetrachloroethane
1.0-200 µg/L	Bromomethane, Allyl Chloride, Acetonitrile, Isobutyl Alcohol
2.0-200 µg/L	1,5min 2,2-Dichloropropane, 2-Nitropropane, Nitrobenzene

Clarus SQ 8质谱仪设计上的改进是具有了能提供如此宽操作范围的Clarifi™检测器，从而拥有很多优势。Clarifi™检测器所能提高的灵敏度，使得样品在尽可能低浓度水平的全扫描质谱图也可以运行谱库检索。随着SIFI™（选择总离子）或者SIM（选择离子监测）数据采集灵敏度的增加，特定化合物可获得更低的测定限量。

这里应该提及对于建立浓度范围宽的方法来说，Clarifi™检测器电压设定非常关键。TurboMass™ v6.0软件具有UltraTune™（标准 -DFTPP/BFB）的功能，设定电压使调谐气体FC43的  $m/z=69$  离子峰强度接近调谐窗口的80%，该设定适用于通用的仪器分析，然而我们鼓励用户自己调谐，使各参数满足特定样品的分析需求。该文献在分析高、低两个浓度水平的校准溶液时，我们设置的电压比UltraTune™调谐的电压低。优化的电压可使最低浓度水平的样品可以获得信号，然而在最高浓度水平测定时，检测器的信号不过载。本应用文献中，UltraTune最初设定的电压是1570V，我们设定的测试电压与该值相差-50V和-100V，分析设定电压为1520V。Clarus SQ 8质谱仪的稳定性使得上述设置可以很长时间使用，并且较长时间后才需重新设定。

UltraTune(标准 -DFTPP/BFB)的功能也能够提供出色的调谐效果，该调谐也满足EPA方法中调谐评估的要求，图3是合格的BFB调谐图谱，图4是调谐评估测试的质谱图，各峰强度的比较都能达到评估要求。

EPA Report					
Test: BFB 624/8260 TEST			Result: Test Passed		
Mass	Reference Mass	Relative Abundance	Criterion	Pass/Fail	
50	95	16.3%	COMBINE(1928:1930)(1922)	Pass	
75	95	48.5%	>= 15% and <= 40%	Pass	
95	8PI	100%	= 100%	Pass	
96	95	7.4%	>= 5% and <= 9%	Pass	
173	174	0.7%	< 2%	Pass	
174	95	83.6%	> 50% and < 100%	Pass	
175	174	7.7%	>= 5% and <= 9%	Pass	
176	174	97.9%	> 95% and < 101%	Pass	
177	176	6.0%	>= 5% and <= 9%	Pass	

图3 TurboMass™ v6.0 EPA BFB调谐评估结果

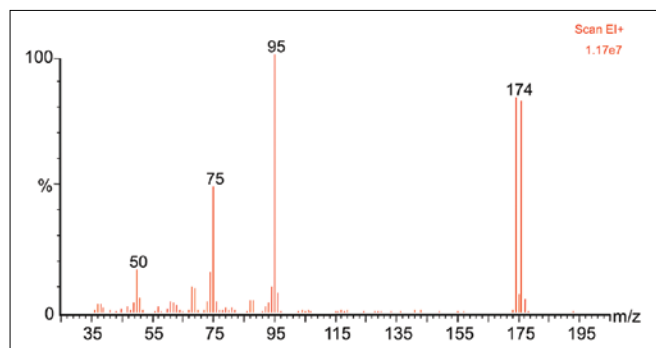


图4 用于图2中EPA BFB调评估的质谱图

## 结论

利用联用吹扫捕集的Clarus SQ 8GC/MS系统能很容易地在宽浓度范围实现EPA 8260C方法对VOC的分析要求。对于主要的分析化合物，采用全扫描模式在0.5-200 µg/L的浓度范围采集数据，可获得理想的分析效果，全浓度范围的质谱棒图均可进行谱库检索。测定结果表明，本文建立的方法具有很好的准确度、精密度和检测限。多种先进的技术使得Clarus SQ 8 GC/MS是一款实验室理想的高通量、高灵敏度、操作简便的配置，是目前市场上同类产品无法比拟的。

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：800 820 5046 或 021-38769510

传真：021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。