



# 根据美国 EPA 8270 方法进行多组分分析

Elaine A. LeMoine 与 Herman Hoberecht

## 简介

多成分的分析物是在进行色谱分析时产生多个峰的化合物。这些峰的谱图样式是特有的，但其相对强度却会因为样品的风化而发生改变。通常使用具有特定检测器（例如对含卤素的化合物尤其灵敏的电子捕获检测器 (ECD)）的气相色谱仪 (GC) 来测量它们。高灵敏度是测量这些低浓度化合物的必要条件，因为峰面积分布在多个峰中。美国 EPA 8081A 和 8082 为其规定了相应的方法 (1,2)。如果正确识别样品分析物的能力可通过使用两个色谱柱（第二个是为了进行确认）来完成，则其未必是最理想的选项。在许多情况下，仅使用确认色谱柱是不够的，还必须执行附加清洁步骤才能消除共同洗脱的分析物。所需的附加设备和分析时间会对实验室造成生产率负担。

气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 已广泛用于环境分析领域，因为它的选择性能够实现正确识别，而无需其它样品处理过程。气相色谱/质谱联用仪还具有进行定性测定的能力，是可提供定量结果的非常宝贵的工具。然而，尽管质谱法

的灵敏度足以用于大部分的应用领域，但通常还是认为质谱法的灵敏度比传统检测器方法差。分析多成分的分析物（例如八氯苈烯和多氯联苯）将面临更多挑战。美国 EPA 8270C 方法是一种适用于萃取半挥发性化合物的直接注射方法。该方法指出：“在多数情况下，8270 方法并不适用于多成分分析物（例如，多氯联苯、八氯苈烯、氯丹等）的定量分析，因为这些分析物的灵敏度受到限制。当已使用其它技术确定这些分析物之后，8270 方法适用于在浓度达到提取要求时确认这些分析物的存在。” (3)

如果开发出灵敏度更高的四极杆质谱技术及创新的样品引入技术，则可在先前无法达到的浓度上定量分析多种此类分析物。此项工作说明四极杆质谱仪具有定量分析这些更低浓度的多成分分析物的能力。使用气相色谱/质谱联用仪进行正确识别和定量分析的能力可消除附加证实分析的需要，并可减少所需样品的制备量。

实验

使用两组实验条件分析相同的标准样品。在这两种情况下，均使用具有溶剂吹扫模式的 50 mL 大体积进样器。将样品注射到可编程分流/不分流 (PSS) 衬管中，然后在 55°C 下保持 4 分钟以使溶剂吹扫通过开放式分流口。少数挥发性分析物会留在衬管中。关闭分流口并将进样器迅速加热到 250°C，以蒸发分析物并将其转移到色谱柱中。

使用气相色谱/质谱联用仪全扫描模式 (FS-50) 分析一组标准样品，而另一组则使用选择离子检测模式 (SIR-50)（通常称为 SIM）进行分析。表 1 列出用于两次实验的色谱条件，表 2 和表 3 列出用于每种扫描模式的质谱仪条件。根据公认的标准分析技术对结果进行评估。

表 1. 色谱条件

珀金埃尔默 AutoSystem XL™	
色谱柱	PE-5MS 30 m x 0.25 mm; 0.25 mm 薄膜厚度
预柱	1 m x 0.32 mm 去活熔硅毛细管
柱温箱升温程序	55°C 持续 5 分钟，以 45°C/分钟的速度升温到 160°C；以 6°C/分钟的速度升温到 320°C
电子气路控制 (PPC)	氦, 1.0 mL/分钟
可编程分流/不分流 (PSS) 进样器	55°C 持续 4 分钟；快速加热至 250°C；溶剂吹扫模式
进样量	50 µL
溶剂	己烷

表 2. 全扫描质谱仪条件

FS-50 PerkinElmer TurboMass™ 质谱仪	
质量扫描范围	50 - 350 m/z
扫描速度	2.0 次/秒
灯丝延迟	5 分钟
离子源温度	150°C
传输线温度	250°C
离子化模式	El

表 3. 选择离子监测 (SIR) 质谱仪条件

SIR-50 PerkinElmer TurboMass 质谱仪	
选择扫描质量	159、231、233 m/z
扫描速度	2.0 次/秒
灯丝延迟	5 分钟
离子源温度	150°C
传输线温度	250°C
离子化模式	El

结果与讨论

传统上，可获取单个气相色谱峰并将其用于对化合物的定量分析。保留时间可确定峰，并且高度或面积会被与用于定量分析的已知标准样品进行比较。在气相色谱/质谱联用仪中，匹配的保留时间和质谱图可确定分析物，并且单个特征离子会被与用于定量分析的标准样品进行比较。对于多成分的分析物，将多个色谱峰集成起来能够更加精确地测定具有代表性的值。峰的相对大小可能会因风化而发生改变，但其平均值将保持相对恒定。因为 8270 方法不处理多成分分析物的定量分析，所以将 8081 方法中的标准与 8270 方法中的标准结合起来以表现出适当的性能。

使用两种测量模式分析了浓度分别为 0.10 ng/mL、0.20 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL 和 5.00 ng/mL 的八氯苊烯标准样品（以己烷为溶剂）。显示在图 1 中的色谱是使用 SIR 模式获取的。所有校正标准样品都清楚地显示出八氯苊烯的特征峰谱图。选择四个色谱峰，并将其确定为多成分分析物中八氯苊烯的典型峰。根据集成峰面积和已知标准浓度计算校正系数 (CF)。从这些结果中，可确定每个多级浓度范围的相对标准偏差 (RSD)。求出这些结果的平均值以提供八氯苊烯的最终 RSD。以相似的方法计算更正系数，并在图 2 和图 3 中加以说明。

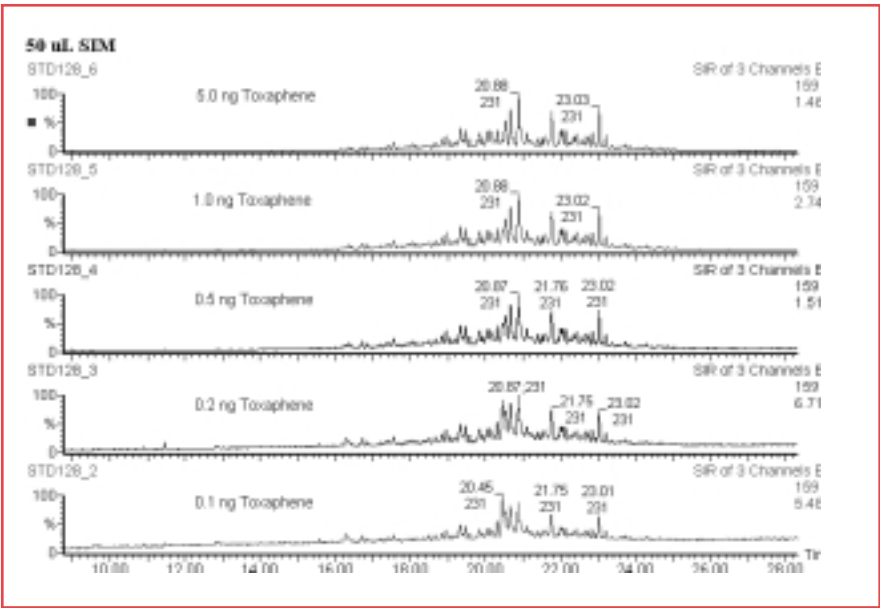


图 1. 校正标准样品显示所有浓度的可识别谱图。

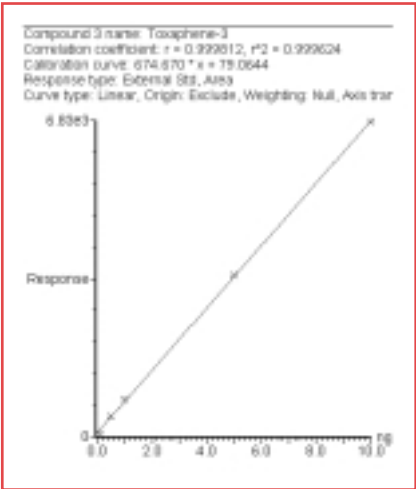


图 2. 八氯苊烯峰 #3 校正曲线。

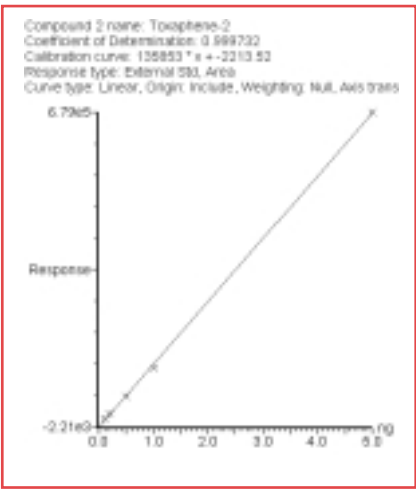


图 3. 八氯苊烯峰 #2 校正曲线。

校正数据和可接受的标准的结果列于表 4 与表 5 中。两项实验结果都轻松地符合了方法性能规范。

列于表 6 中的方法检出限 (MDL) 是使用标准偏差和 检验 统计量，重复七次进样 0.10-ng/mL 标准样品的结果。报告的 MDL 是被选择用来显示化合物的四个峰中的每个峰值的平均数。

表 4. 与使用全扫描模式的校正可接受标准之间的比较

校正峰	全扫描-50 RSD (%)		更正系数	
	实际	可接受 界限	实际	可接受 界限
峰 #1	11.0		0.99934	
峰 #2	13.6		0.99949	
峰 #3	12.6		0.99962	
峰 #4	8.4		0.99948	
八氯苈烯 (4 个峰的平均值)	11.4	15.0	0.9995	0.99

表 5. 与使用选择离子模式的校正可接受标准之间的比较

校正峰	SIR-50 RSD (%)		更正系数	
	实际	可接受 界限	实际	可接受 界限
峰 #1	10.4		0.99936	
峰 #2	8.2		0.99973	
峰 #3	10.8		0.99967	
峰 #4	7.5		0.99934	
八氯苈烯 (4 个峰的平均值)	9.2	15.0	0.9995	0.99

表 6. 基于浓缩到 1mL 的 1 升样品计算的检出限

校正峰	计算的分析 检出限 (ppm)		可允许的最大 浓度限制 (ppm)
	FS-50	SIR-50	MCL
峰 #1	0.073	0.065	
峰 #2	0.089	0.009	
峰 #3	0.105	0.021	
峰 #4	0.035	0.014	
八氯苈烯 (平均值)	0.076	0.027	3.

在图 4 中可看到整个校正范围的典型集成峰。底部色谱是从 0.05 ng/mL 标准样品中获取的，这一浓度低于 0.10 ng/mL 的最低校正标准。这些峰远大于噪音，不仅易于辨别而且可以轻松集成。

设置为区别于其它形式检测器的质谱仪的标准是能够选择性地确定单体质量的功能。图 5 显示 100 ng/mL 八氯苈烯与 0.10 ng/mL 农药混合标准样品的混合物的总离子色谱 (TIC)。提取离子 (EI) 质量为 159 的是八氯苈烯，提取离子 (EI) 质量为 66 的是艾氏剂（氯甲桥萘），它们均已通过 NIST 库搜索进行了确认（如图 6 中所示）。可轻松地确定和集成艾氏剂的谱图，而无需其它准备程序。

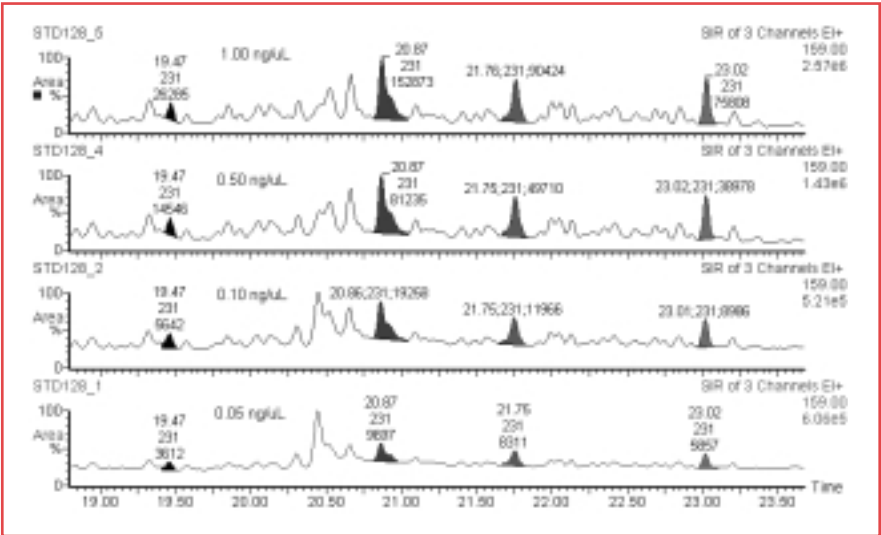


图 4. 集成的八氯苈烯峰。

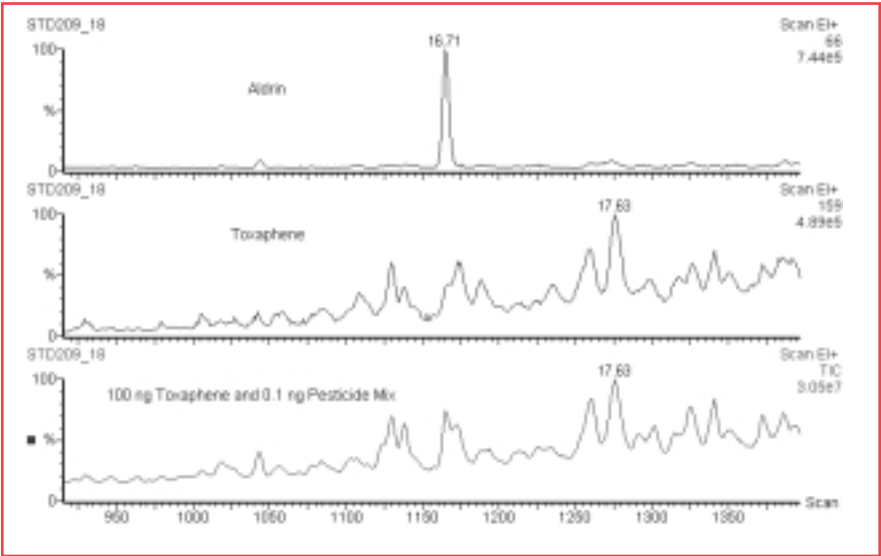


图 5. 艾氏剂与八氯苈烯提取离子。

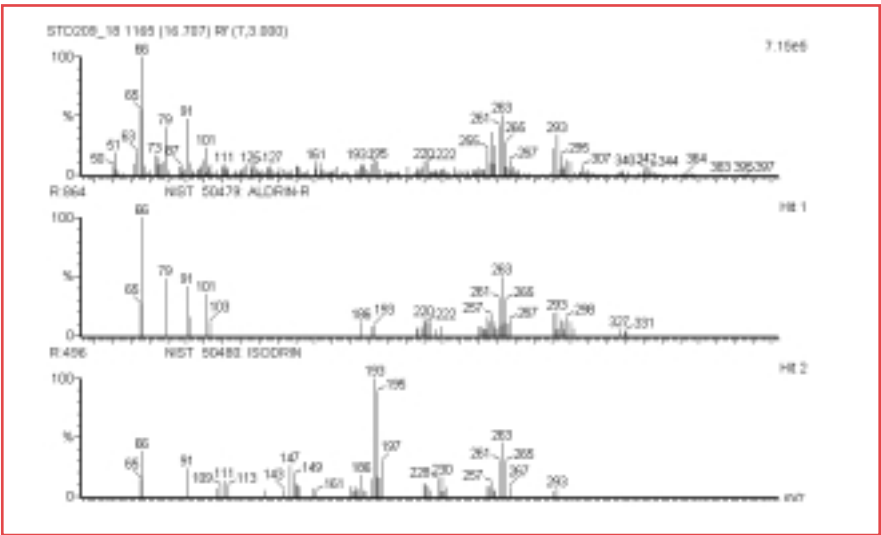


图 6. 可在库中搜索的光谱。

合约实验室方案 (CLP) 中列出 0.2 ng/mL 作为使用电子捕获检测器分析多氯联苯 1221 的定量限。图 7 显示了在 SIR 模式中使用气相色谱/质谱联用仪和大体积进样器时, 多氯联苯 1221 正好位于噪音水平之上的 0.20 ng/mL 定量浓度处。

## 结论

气相色谱/质谱联用仪能够根据化合物的混合物的提取离子色谱选择性地确定成分, 这不仅能够确保进行正确的识别, 而且还可通过消除附加清洁和分析过程来节省时间。

近年来四极杆质谱仪的技术进展也提高了仪器的灵敏度。使用选择离子检测可使灵敏度获得进一步的提高。除了检测器及其操作模式之外, 还可以使用具有可编程进样口系统的大体积进样器来引入更大体积的样品。

将这些因素结合在一起便提高了气相色谱/质谱联用仪的灵敏度, 从而能够以更具生产力和效率的方式来确定和量化多成分分析物。

TurboMass 质谱仪允许同步收集 EI 和 SIR 数据。尽管此功能并未在此使用, 但它还是可以通过将收集可在库中搜索的光谱的功能与用于定量分析的敏感数据相结合, 来进一步提高生产率。

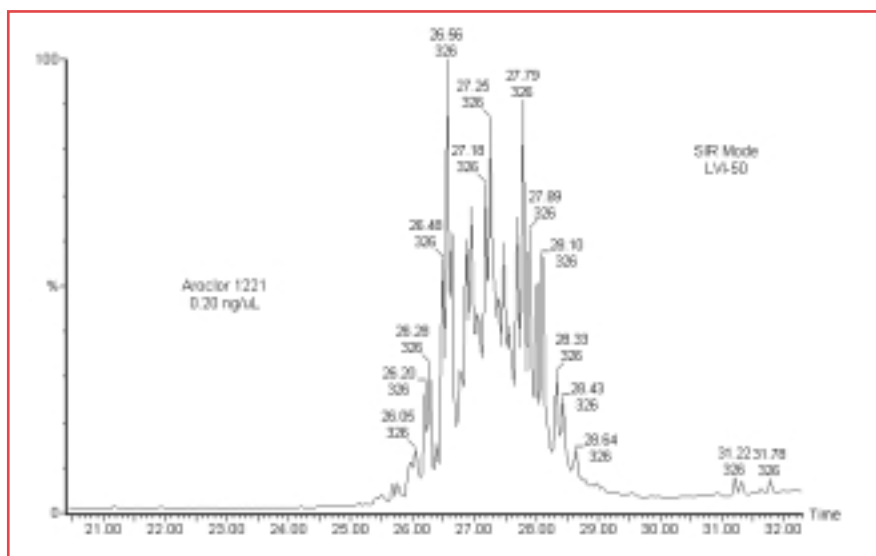


图 7. 定量限谱图识别。

## 参考文献

1. Method 8081A, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)。
2. Method 8082, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)。
3. Method 8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)。

可访问我们的网站, 网址为 [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)

  
**PerkinElmer**<sup>™</sup>  
instruments.

**PerkinElmer Instruments**  
761 Main Avenue  
Norwalk, CT 06859-0010 USA  
电话: 800-762-4000 或  
(+1) 203-762-4000  
传真: (+1) 203-762-4228

PerkinElmer 是珀金埃尔默有限公司的商标。  
AutoSystem XL 和 TurboMass 是珀金埃尔默仪器  
有限责任公司的商标。



D-6346  
KG030001

© 2000 PerkinElmer, Inc. 美国印制