



使用为获得更高灵敏度而优化的 EPA 525.2 方法测定 饮用水中的半挥发性有机物

Elaine A. LeMoine

介绍

“美国 EPA 饮用水手册”中包含用于定性和定量受管制的和未受管制的有机类饮用水污染物的方法。此手册中所包含的方法是 EPA 525.2，一种用于测定半挥发性有机化合物的气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用技术。EPA 525.2 方法可用于对一组已知为“酸可萃取”和“中性基”的分析物进行定性和定量分析。使用此技术可测定的化合物数量非常广泛，其中包括了许多受管制的和未受管制的饮用水污染物。

饮用水法规规定可接受的浓度应低于所确定的不会对人体产生不良影响的浓度值。在许多情况下，需要有非常灵敏的分析技术才能检测到这些规定的浓度。

广泛的分析范围和极高的灵敏度要求使得 EPA 525.2 方法成为最具挑战性的方法之一。

US EPA 方法整合了严格的质量控制 (QC) 和质量保证 (QA) 标准。用于对可危害人体健康的化合物进行定性和定量分析的技术必须达到这些质量目标。遵循这些标准可确保放心地使用符合的数据。

TurboMass™ 质谱仪和 AutoSystem™ XL 气相色谱仪可提供达到饮用水标准的结果。表 I 列出了执行此方法时推荐使用的色谱仪条件。表 II 列出了质谱仪的条件。

调谐：

有很多因素会影响气相色谱/质谱联用仪系统的性能。首先，必须优化质谱仪使其达到标准性能指标。珀金埃尔默 TurboMass 质谱仪会根据 EPA 调谐标准

自动优化质谱仪参数。DFTPP 的分析结果用于验证系统性能，并且必须每 12 小时分析时间重复一次。只有在 DFTPP 的分析结果不符合 EPA 的丰度比标准时才需要进行调谐。

表 I. 色谱条件

珀金埃尔默 AutoSystem XL	
色谱柱	PE-5MS 30 m x 0.25 mm; 0.25 μm 薄膜厚度
柱温箱升温程序	40° C 持续 1 分钟, 45° C/分钟升温至 160° C 持续 3 分钟 6° C/分钟升温至 320° C 持续 2 分钟
电子气路控制 (PPC)	氦, 1.0 mL/分钟
进样口温度器	250° C
进样量	1 μL

表 II. 质谱仪条件

珀金埃尔默 TurboMass	
质量扫描范围	45– 450 m/z
扫描速度	2.0 次/秒
灯丝延迟	3.0 分钟
离子源温度	150° C
传输线温度	250° C
离子化模式	EI

图 1 显示了 5 ng DFTPP 的色谱图、质谱图和谱库匹配结果。所显示的质谱图与美国国家标准及技术研究院 (NIST) 质谱实验室的结果非常一致并且达到了 EPA 的离子丰度标准。

校正

初始校正需要六个标准样品，包含每种相关分析物以及固定浓度的每种内标物和替代物。在 EPA 525.2 方法中所列的建议浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 和

10.0 ng/μL。可根据灵敏度和特定分析物的预期浓度具体调整。使用内标技术计算每种分析物的响应系数，公式如下：

$$RF = (A_{(x)}C_{(is)}) / (A_{(is)}C_{(x)})$$

其中：

$A_{(x)}$ = 所测量的化合物特征离子的面积

$A_{(is)}$ = 特定内标物特征离子的面积

$C_{(is)}$ = 特定内标物的浓度

$C_{(x)}$ = 所测量的化合物的浓度

这些相对校正因子 (RRF) 用于计算每种化合物的平均 RRF。相对标准偏差百分比 (%RSD) 是根据初始校正使用平均 RRF 计算的。当每种分析物平均 RRF 的 %RSD 小于 30% 时，可以认为此校正曲线符合要求。表 III 中的所有分析物都是在浓度为 0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 和 10.00 ng 时分析的。所有的内标物和替代物都是在 5 ng 的中浓度范围时分析的。每种化合物都符合 %RSD 标准，

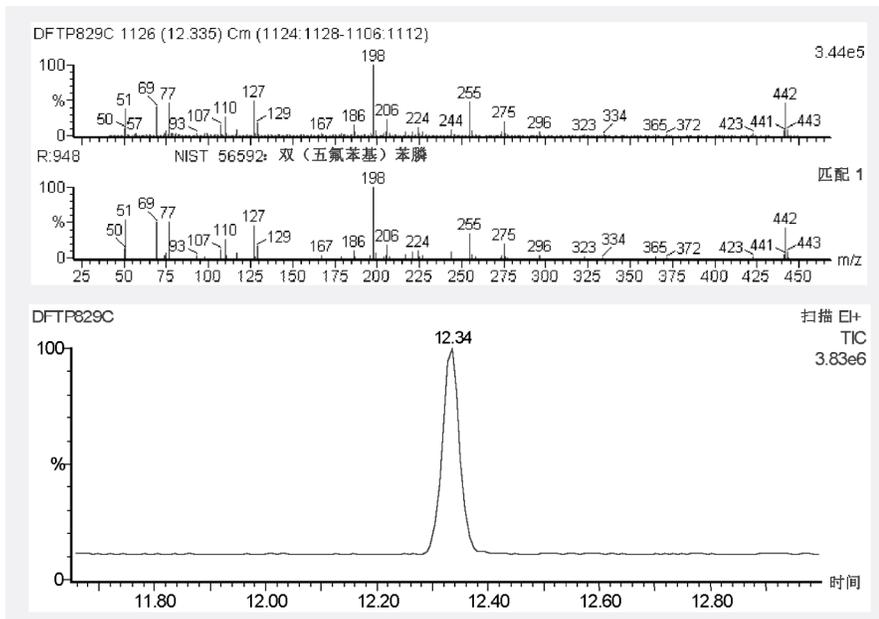


图 1. 5 ng DFTPP 的色谱和光谱。

表 III. EPA 525.2 方法的初始校正结果

EPA 525.2 方法初始校正结果					
化合物	RRF%	RSD	化合物	RRF%	RSD
2,2,4,4-四氯联苯	0.37	11.4	邻苯二甲酸二甲酯	1.25	13.3
2,3-二氯联苯	0.60	13.2	二甲基硝基苯	0.33	2.1
2,4,5-三氯联苯	0.64	16.9	芴	1.13	12.8
2-氯联苯	0.83	16.9	七氯联苯	0.05	21.3
萘烯	1.98	12.4	六氯苯	0.32	16.2
蒽	2.10	8.5	六氯联苯	0.19	12.1
苯并 (a) 蒽	0.50	16.7	茚并 (1,2,3-cd) 芘	0.37	20.8
苯并 (a) 芘	0.49	15.1	异佛尔酮	1.13	10.1
苯并 (b) 荧蒽	0.52	18.8	五氯联苯	0.24	12.1
苯并 (ghi) 芘	0.44	20.2	芘-d12	0.48	3.9
苯并 (k) 荧蒽	0.44	18.0	菲	2.29	9.6
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯	1.13	9.8	芘	1.92	10.1
1,2-苯并菲	0.53	14.7	芘-d10	1.65	4.0
二苯并 (a,h) 蒽	0.38	20.2	磷酸三苯酯	0.13	9.8
邻苯二甲酸二乙酯	1.62	22.2			

证明了校正曲线具有良好的线性。图 2 中显示了此曲线的示例。

高灵敏度方法

调谐

使用此方法分析的许多化合物都具有极高的灵敏度要求。TurboMass 质谱仪经过优化调谐参数可达到极高的灵敏度。保持 DFTPP 性能不变的同时略微放宽质量分辨率可以提高信号强度。图 3 显示了相对于 EPA 525.2 方法中的可接受标准对 5 ng DFTPP 的分析结果。此峰的色谱响应相对于在上例中所显示的更为强烈且结果仍符合要求。

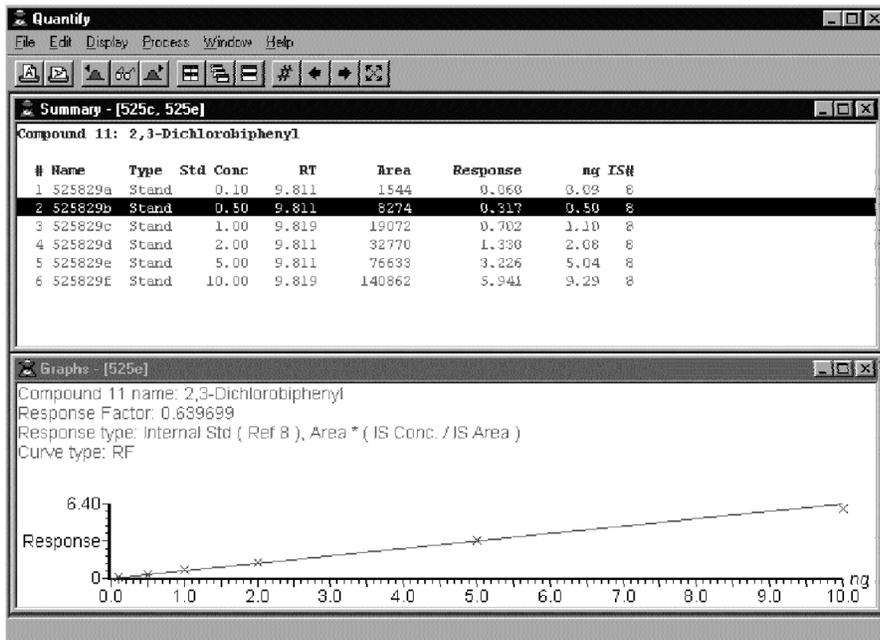


图 2. 2,3-二氯联苯的结果与校正曲线。

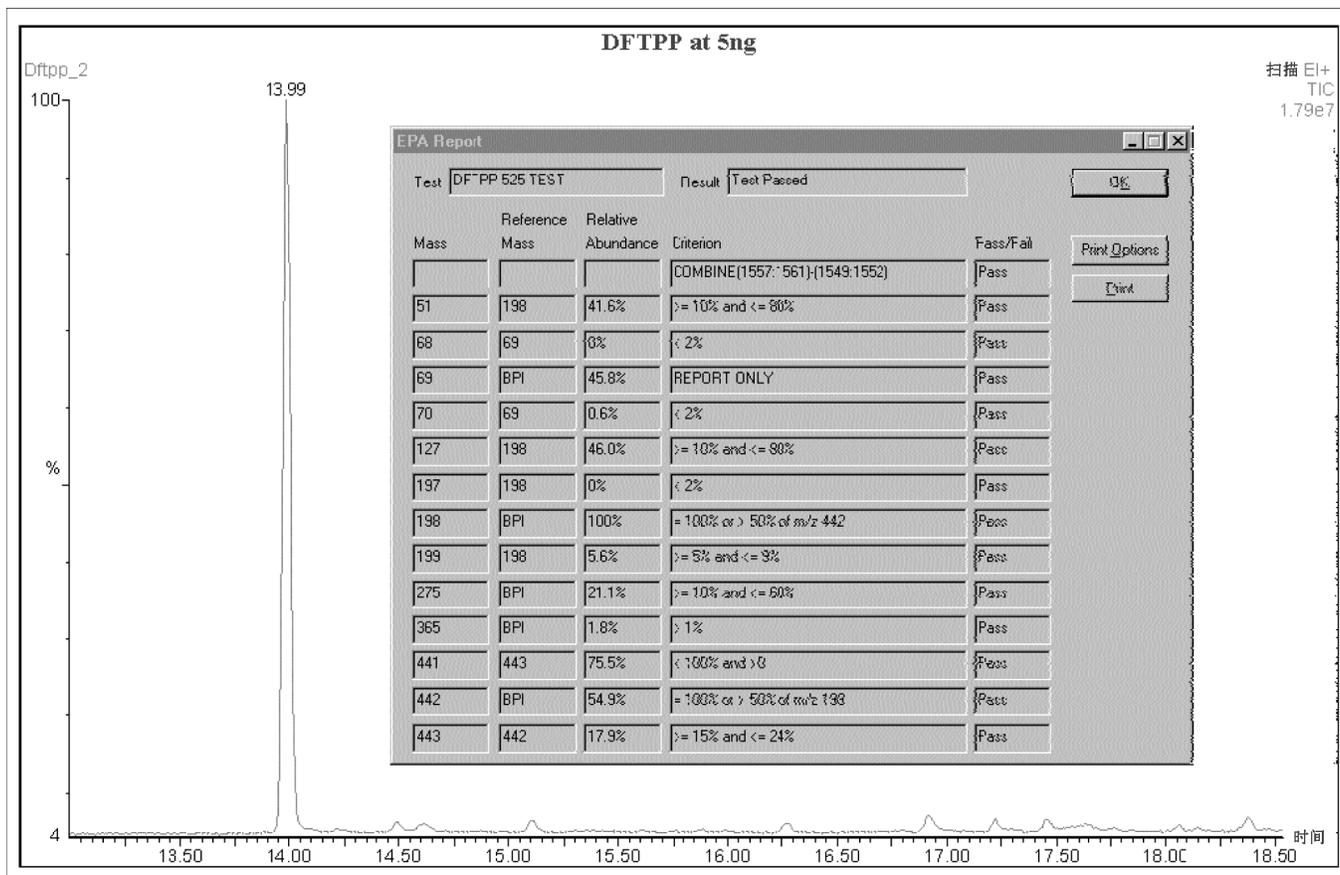


图 3. 5ng DFTPP 的色谱峰和调谐结果。

校正

校正范围经调整侧重于更为严格的低浓度测量分析。分析了浓度分别为 0.02、0.05、0.10、0.20 和 1.00ng 的五个标准样品。浓度为 0.05ng 的内标物和替代物分别包括在每个标准样品之内。EPA 525.2 方法标准用于评估初始校正。每个分析物达到了 30% RSD 标准并在 IV 表中列出。苯并 (g,h,i) 芘的结果与校正曲线显示在图 4 中。

表 IV. 低浓度 Method 525.2 方法的初始校正结果

初始低浓度校正结果					
化合物*	%RSD	化合物	%RSD	化合物	%RSD
异氟尔酮	24.7	蒽	16.5	1,2-苯並菲	7.2
1,3-二甲基-2-硝基苯	11.9	三氯联苯	18.8	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	30.0
邻苯二甲酸二甲酯	14.7	四氯联苯	13.1	苯并 (b) 荧蒽	12.6
芘烯	4.0	五氯联苯	19.0	苯并 (k) 荧蒽	6.6
2-氯联苯	5.7	芘	15.6	苯并 (a) 芘	15.4
邻苯二甲酸二乙酯	28.8	六氯联苯	18.3	芘-d12	10.5
芴	24.3	磷酸三苯酯	26.1	茚并 (1,2,3-cd) 芘	11.1
2,3-二氯联苯	17.6	七氯联苯	17.4	二苯并 (a,h) 蒽	27.4
六氯苯	6.9	苯并 (a) 蒽	6.9	苯并 (g,h,i) 芘	7.1
菲	17.1				

*由于已知的灵敏度问题，忽略了五氯苯酚。

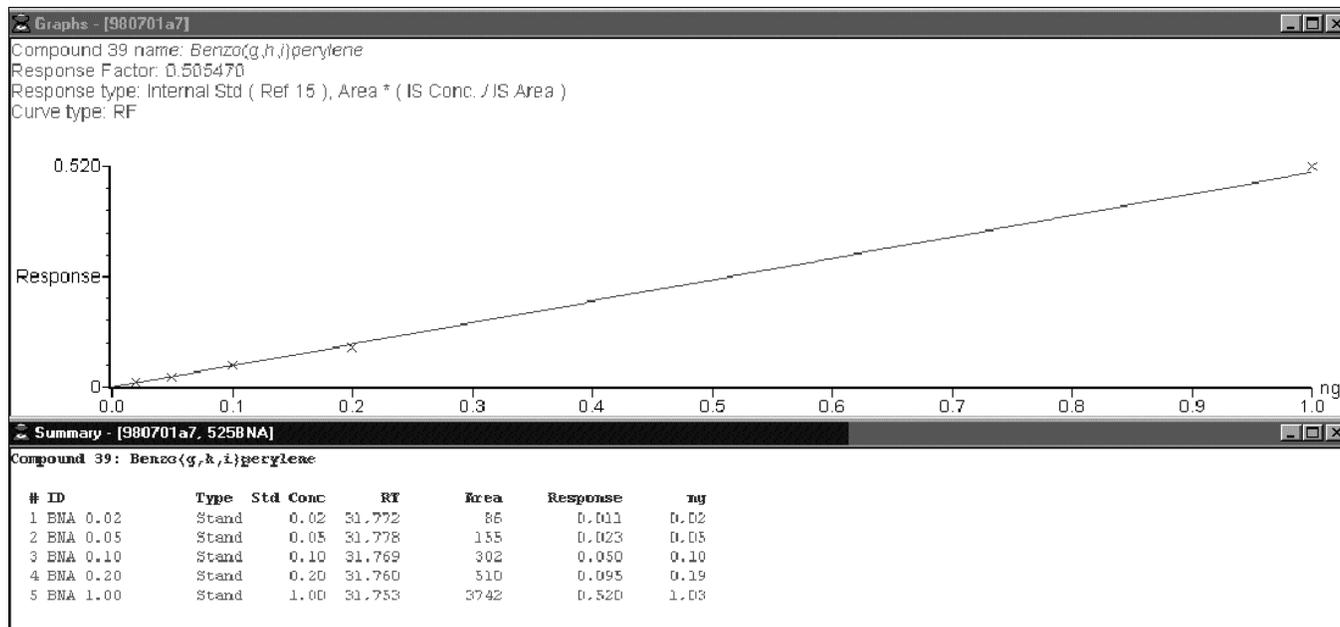


图 4. 低浓度标准苯并 (g,h,i) 芘的结果与校正曲线。

检出限

检出限的测定在“测定饮用水中有机化合物的方法”⁽¹⁾的常规方法特征中进行了介绍。其中指出“大多数的方法都包括对每种分析物的方法检出限 (MDL) 或预计检出限 (EDL)。EDL 是 MDL 或者净水基体中化合物的某一浓度, 其给出最终提取物中出现峰时的信噪比约为 5。”图 5 显示了萘烯在 0.02 ng 及其内标萘-d10 在 0.05 ng 的所选离子色谱。为萘烯计算的信噪比为 82, 显著超过 EDL 最小为 5 的噪音水平。图 6 中显示了质谱图和谱库的搜索匹配结果, 从中可以看出即使在非常低浓度下仍然可以获得高质量的质谱数据。方法检出限会根据提取技术、样品尺寸、样品基体以及项目要求而有所不同。受管制的组分有不同的灵敏度等级要求。例如, 在美国饮用水中的邻苯二甲酸二辛酯的限制浓度为 6 $\mu\text{g/L}$, 而苯并 (a) 芘的最高污染浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。很明显, 苯并 (a) 芘具有更高的灵敏度要求, 只有使用更为灵敏的技术才能对其进行分析。

结论

EPA 525.2 方法是最具挑战性的方法之一。使用 TurboMass 质谱仪和 AutoSystem XL 气相色谱仪, 可优化分析范围, 获得极高的灵敏度。通过放宽质量分辨率可以增强峰信号, 因为“...通过降低分辨率可全面提高灵敏度。”⁽²⁾显然, 针对低浓度测定优化 TurboMass 质谱仪的方式提高了灵敏度, 提供了报告可危害人体健康的关键饮用水污染物时所需的极高置信度。

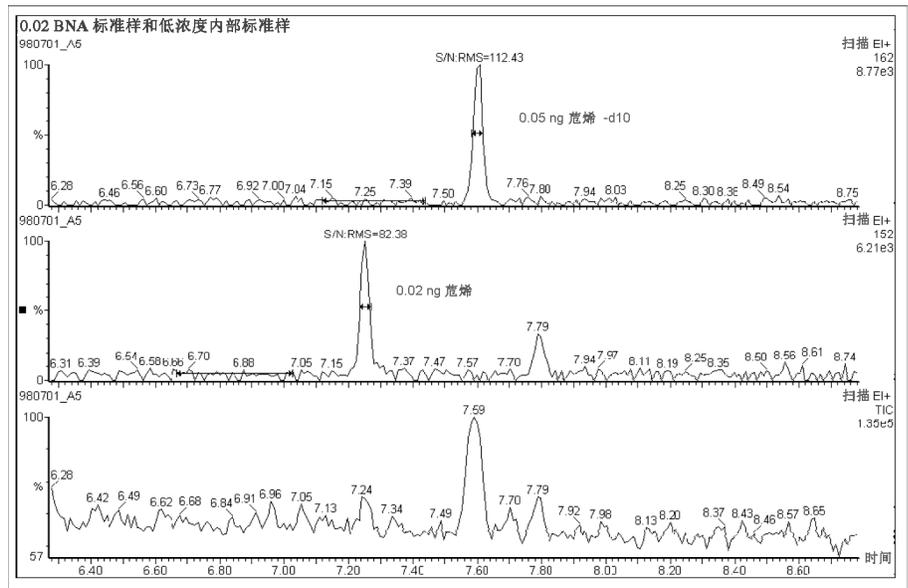


图 5. 萘烯和萘-d10 的计算信噪比。

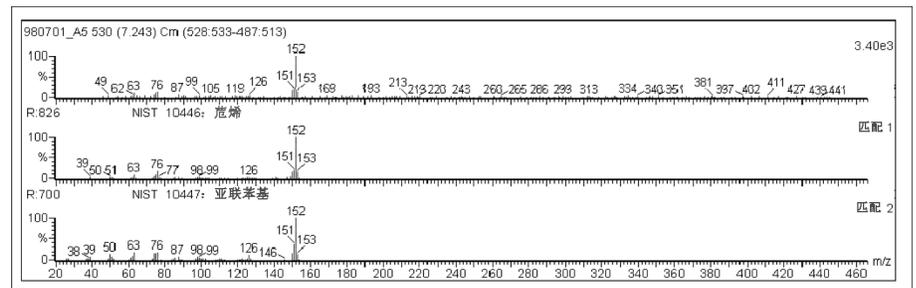


图 6. 0.02ng 萘烯的库搜索结果。

参考文献

(1)Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water Supplement III, National Exposure Research and Development U.S. EPA, Cincinnati, OH (August 1995).

(2)Message, Gordon M.; Practical Aspects of Gas Chromatography/

PERKIN ELMER
关注我们。增进了解。

可访问我们的网站，网址为 www.perkin-elmer.com。

The Perkin-Elmer Corporation, 761 Main Avenue, Norwalk, CT 06859-0010 USA

电话: (800) 762-4000 或 (203) 762-4000 • 传真: (203) 762-4228



Perkin-Elmer 是珀金埃尔默公司的注册商标，TurboMass 和 Autosystem 是珀金埃尔默公司的商标。

订购号 D-5886 1998 年 9 月 KG0998005 美国印制 © 1998 珀金埃尔默公司