

Purge&Trap + GC TOF MS 饮用水中挥发物的吹扫捕集萃取和符合 EPA 524.3 的高速飞行时间质谱检测

应用注解

原创作者:

**Ilaria Ferrante
Roberta Lariccia**

DANI Instruments SpA
viale Brianza, 87
Cologno Monzese
Milano
Italy

关键词Key Words:

EPA 524.3
饮用水 Drinking Water
吹扫捕集 P&T
快速气相飞行时间质谱Fast GC-TOF MS
北京威斯孚科技有限公司

翻译: 汪洋
13911572926

介绍

由于汽油、溢油和工业溶剂等多种来源的地面污染,对水中挥发性有机化合物(VOCs)的分析引起了越来越多的兴趣。

尤其是饮用水,可能的污染对人类健康的潜在影响是非常令人关切的.美国环境保护局(EPA)通过确定检测限值和仪器要求的方法 EPA524.3,严格规范饮用水水质评价严格规定饮用水质量评估.官方指南要求在逐步较低的浓度水平上监测饮用水中的挥发性有机化合物污染物,典型地 P&T 提取技术会达到所要求的检测极限。

本工作介绍了柔性化技术的应用

DANI Master Purge&Trap 吹扫捕集自动进样器 (Master P&T),突出了该系统扩展自动化的几个优点

,叠加加热平衡萃取,样品间无交叉污染。

此外,在峰形和回收率方面,挥发物的含量也受到了特别的关注。



图 1 : Master P&T 连接 the Master GC-TOF MS

DANI

A SCENT OF FUTURE

方法

在这项工作中吹扫捕集 Purge&Trap 萃取方法, 结合 GC-TOF 质谱分析, 描述了水中 VOCs 的测定方法.

该系统图解如图 1 所示. 吹扫捕集带自动进样器 自动取样器, 保证了内标加入和样品注射的良好重复性, 确保所有操作步骤完全自动化.

在图 2 中, 说明了 P&T 管路原理图解. 三层吸附剂阱的使用已被认为是理想的处理范围广泛的挥发性和极性所代表的化合物的研究.

Master TOF MS 作为检测器的使用, MasterLab 处理软件反褶积算法 (the Deconvolution Algorithm) 的开发, 提供了对甚至共同化合物进行识别的可能性.

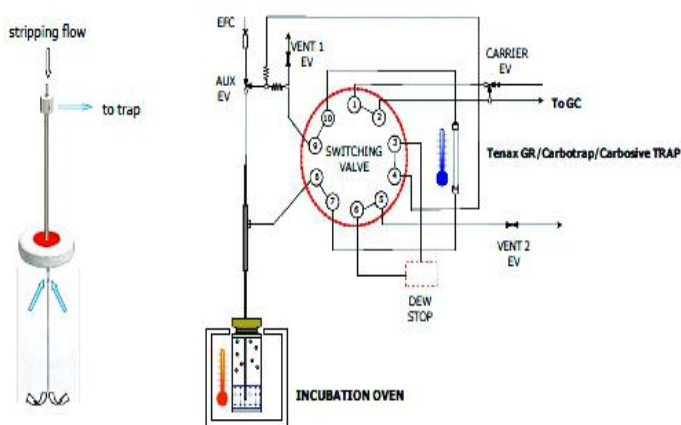


图 2: 动态顶空和吹扫捕集取样器“捕集”阶段的原理图

样品制备 Sample Preparation

已按照方法指南编制了校准标准混合物和空白。校准标准混合物,

以甲醇为溶剂的商业认证的 VOCs 混和标准品采用甲醇一级稀释标准, 将 10 mL 有机无水(HPLC 级)直接注入瓶中, 制定了 0.02~50 g/L 线性范围内的校准标准. EPA 方法 524.3 所需的内部标准加入到每个样品的最终浓度为 2 ppb, 使用 MasterAS.

按照质量控制标准,校准前, TOF-MS 已经检查通过注入满足调谐要求的 4-溴氟苯(BFB)

4-bromofluorobenzene.

所有的离子比率准则都是在对系统进行标准调整后得到图 8

Master GC	
Column	vocol 20 m, 0.18 mm, 1 μ m
Flow Rate	0.8 mL/min
SSL Temp	250°C
Oven Temp	35 (5 min) to 240°C (2 min) at 20°C/min

Master TOF	
Transfer Line Temp	250°C
EI source	70 eV
Source Temperature	200°C
Mass Range	35-260 amu
Acquisition Rate	5 spectra/s

Master DHS/P&T in Purging Mode	
Sample Volume	5 mL
Incubation Temp	60°C
Stripping	5 min @ 100 mL/min of Helium
Trap Temp	-10°C
Dew Stop Temp	0°C
Trap Desorption Temp	290°C
injection Time	2 min
Transfer Line Temp	250°C
Valve Temp	250°C
Baking Time	10 min @ 80 mL/min
Trap Baking Temp	295°C
Dew Stop Baking Temp	190°C
Trap Sorbent	Tenax/ Carbotrap/ Carbosieve

表 1: 操作条件

结果与讨论 Results and Discussion

与使用较长柱的常规方法相比, 通过使用较短和窄的孔柱获得了更快的分离. 在图 4 中, 报告了含有 52 个化合物的混合物的 TIC(见表 2). 使用 id 为 0.18mm 的 20m 柱, 大约 14 分钟就可以完成分离, 然而, 有几个化合物部分出现或完全洗脱.使用 TOF MS 检测器的优点是, 由于具有强大的反褶积能力, 可以在共洗脱化合物中进行鉴别. 使用 Dani Masterlab 处理软件(MLP)可以同一 TIC 峰下定位不同顶点

允许正确识别洗脱的化合物.作为一个例子,图 4 显示了在 RT 9.93 分钟峰值的反褶积结果,并对两种不同的化合物进行了鉴别。

RT	Compound Name	Integration Source	Linearity r ₂	MDL (ppt)	EPA Limits (ppt)
4.530	Ethene, 1, 1-dichloro-	m/z:61 (SemiAutomatic)	0.998	9.84	49
6.333	Ethane, 1, 1-dichloro-	m/z:63 (SemiAutomatic)	0.995	1.91	20
7.017	cis-1,2-dichloroethene	m/z: 61 (SemiAutomatic)	0.999	3.48	42
7.280	Methane, bromochloro-	m/z: 130 (SemiAutomatic)	0.999	3.61	42
7.337	Trichloromethane	m/z:83 (SemiAutomatic)	0.998	0.50	25
7.528	Ethane, 1, 1, 1-trichloro-	m/z:97 (SemiAutomatic)	0.998	1.21	26
7.687	1-Propene, 1, 1-dichloro-	m/z: 75 (SemiAutomatic)	0.999	2.15	82
7.725	Carbon Tetrachloride	m/z: 117 (SemiAutomatic)	0.998	2.88	44
7.900	Benzene *	ions (deconvolution)	0.999	6.41	17
7.912	Ethane, 1,2-dichloro*	ions (deconvolution)	0.995	7.54	25
8.218	IS1 Benzene, 1,4-difluoro-	m/z: 114 (SemiAutomatic)	IS	is	is
8.455	Trichloroethylene	m/z:130 (SemiAutomatic)	0.999	1.11	35
8.633	Propane, 1,2-dichloro-	m/z:63 (SemiAutomatic)	0.999	1.88	18
8.752	Methane, dibromo-	m/z:174 (SemiAutomatic)	0.999	3.43	45
8.860	Methane, bromodichloro-	m/z:83 (SemiAutomatic)	0.999	0.93	14
9.220	cis-1,3-dichloropropene	m/z:75 (SemiAutomatic)	0.999	3.16	26
9.488	Toluene	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.999	0.23	24
9.642	trans-1,3-dichloropropene	m/z:75 (SemiAutomatic)	0.998	9.84	32
9.795	Ethane, 1,1,2-trichloro-	m/z:97 (SemiAutomatic)	0.997	0.99	48
9.915	Propane, 1,3-dichloro-*	ions (deconvolution)	0.999	5.65	30
9.928	Tetrachloroethylene *	ions (deconvolution)	0.998	1.28	36
10.108	Methane, dibromochloro-	m/z:129 (SemiAutomatic)	0.998	5.07	27
10.208	Ethane, 1,2-dibromo-	m/z:107 (SemiAutomatic)	0.998	2.90	18
10.542	IS2 Chlorobenzene-d5	m/z:117 (SemiAutomatic)	IS	is	is
10.562	Benzene, chloro-	m/z:112 (SemiAutomatic)	0.998	0.50	19
10.628	Ethylbenzene	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.998	0.56	10
10.713	m/p-Xylene	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.995	1.29	20
11.013	o-Xylene *	ions (deconvolution)	0.996	6.08	10
11.027	Styrene *	ions (deconvolution)	0.998	4.48	11
11.278	isopropylbenzene	m/z:105 (SemiAutomatic)	0.997	0.67	11
11.503	Ethane, 1, 1, 2, 2-tetrachloro-	m/z:83 (SemiAutomatic)	0.998	5.41	13
11.538	Benzene, bromo- *	ions (deconvolution)	0.998	20.15	20
11.547	Propane, 1, 2, 3-trichloro- *	ions (deconvolution)	0.999	37.20	50
11.583	n-propylbenzene	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.998	0.76	77
11.668	2-chlorotoluene	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.998	4.46	23
11.707	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	m/z:105 (SemiAutomatic)	0.997	0.99	15
11.742	4-chlorotoluene	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.997	0.93	14
11.955	Benzene, tert-butyl-	m/z:119 (SemiAutomatic)	0.998	0.54	20
11.990	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	m/z:105 (SemiAutomatic)	0.998	0.55	ND
12.117	sec-butylbenzene	m/z:105 (SemiAutomatic)	0.998	1.11	12
12.217	4-isopropyltoluene	m/z:119 (SemiAutomatic)	0.999	0.72	12
12.227	Benzene, 1,4-dichloro-	m/z:146 (SemiAutomatic)	0.998	2.63	15
12.273	IS3 1,4-Dichlorobenzene-D4	m/z:150 (SemiAutomatic)	IS	is	is
12.290	Benzene, 1,3-dichloro-	m/z:146 (SemiAutomatic)	0.998	2.73	12
12.525	Benzene, butyl-	m/z:91 (SemiAutomatic)	0.998	1.43	45
12.577	Benzene, 1,2-dichloro	m/z:146 (SemiAutomatic)	0.998	1.04	19
13.165	Propane, 1,2-dibromo-3-chloro-	m/z:157 (SemiAutomatic)	0.996	15.09	63
13.768	Benzene, 1,2,3-trichloro-	m/z:180 (SemiAutomatic)	0.997	12.06	20
13.885	1,3-Butadiene,1,1,2,3,4,4-hexachloro	m/z:225 (SemiAutomatic)	0.998	13.19	62
13.975	Naphtalene	m/z:128 (SemiAutomatic)	0.995	4.98	12
14.140	Benzene, 1,2,4-trichloro-	m/z:180 (SemiAutomatic)	0.998	10.02	13

表 2 :分析的 VOCs 列表和推断 MDLs (3 倍噪声)

一些 EPA 要求控制的化合物即使在低温下也很容易挥发,比如氯乙烯的沸点为 13.4°C. 仅含有挥发性化合物的溶液已被用来评价注射的可重复性. 只含有非常易挥发性化合物的溶液已被用来评价进样重复性. 在相关系数范围内, 线性关系良好 > 0.995 如表 2 所示.

Compound Name	Base Peak	Average Area	SD	RSD%
Methane, chloro-	m/z:50	13283.67	300.59	2.26
Ethene, chloro-	m/z:62	34586.67	2001.15	5.79
Methane, bromo-	m/z: 94	12480.67	389.91	3.04
Ethyl Chloride	m/z:64	12825.67	389.91	3.04
Trichloromonofluoro methane	m/z:101	30880.00	1156.15	3.74

表 3: 连续 3 次提取最易挥发化合物的重复性

Compound: Methane, Dibromochloro-
IS: Chlorobenzene-d5

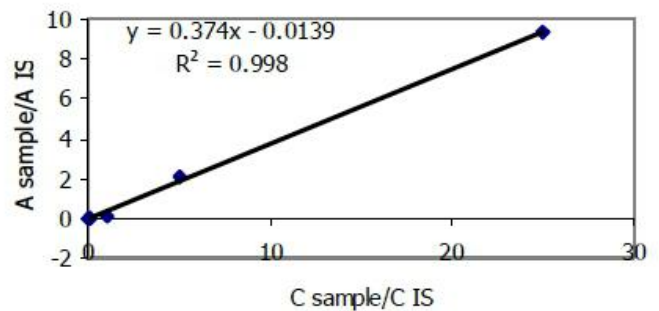


图 3: 线性响应示例

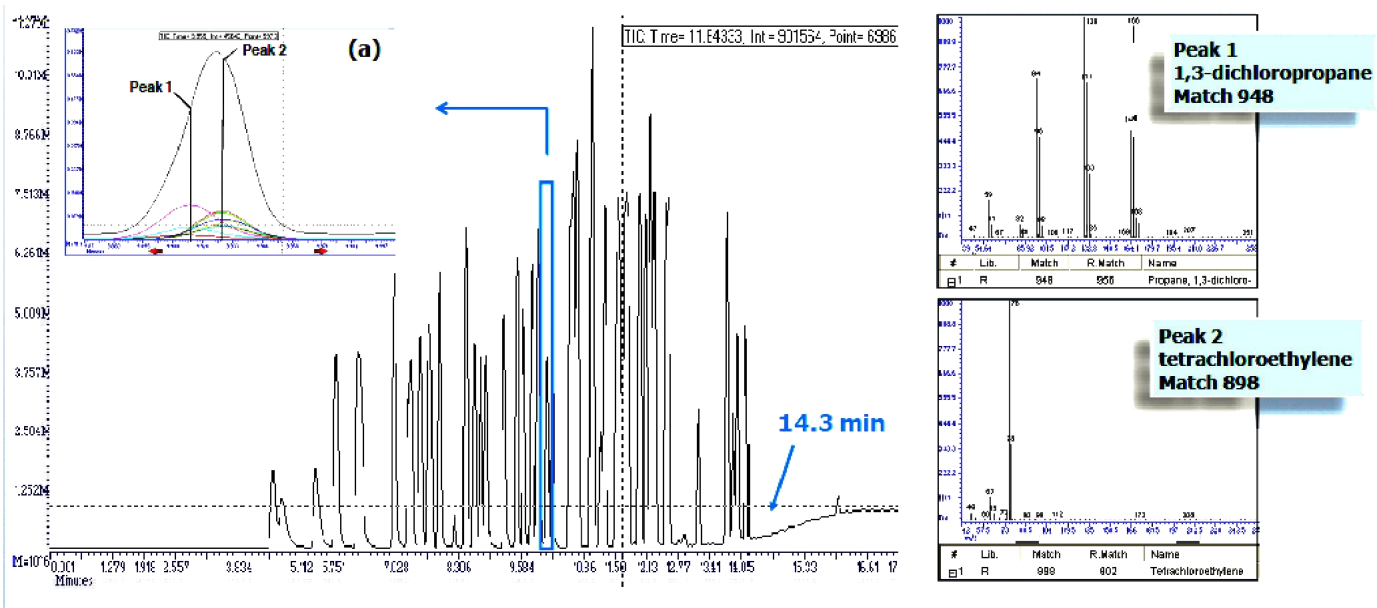


图 4：Fast GC 色谱图 (TIC) -52 种 VOCs 混合物及反褶积实例

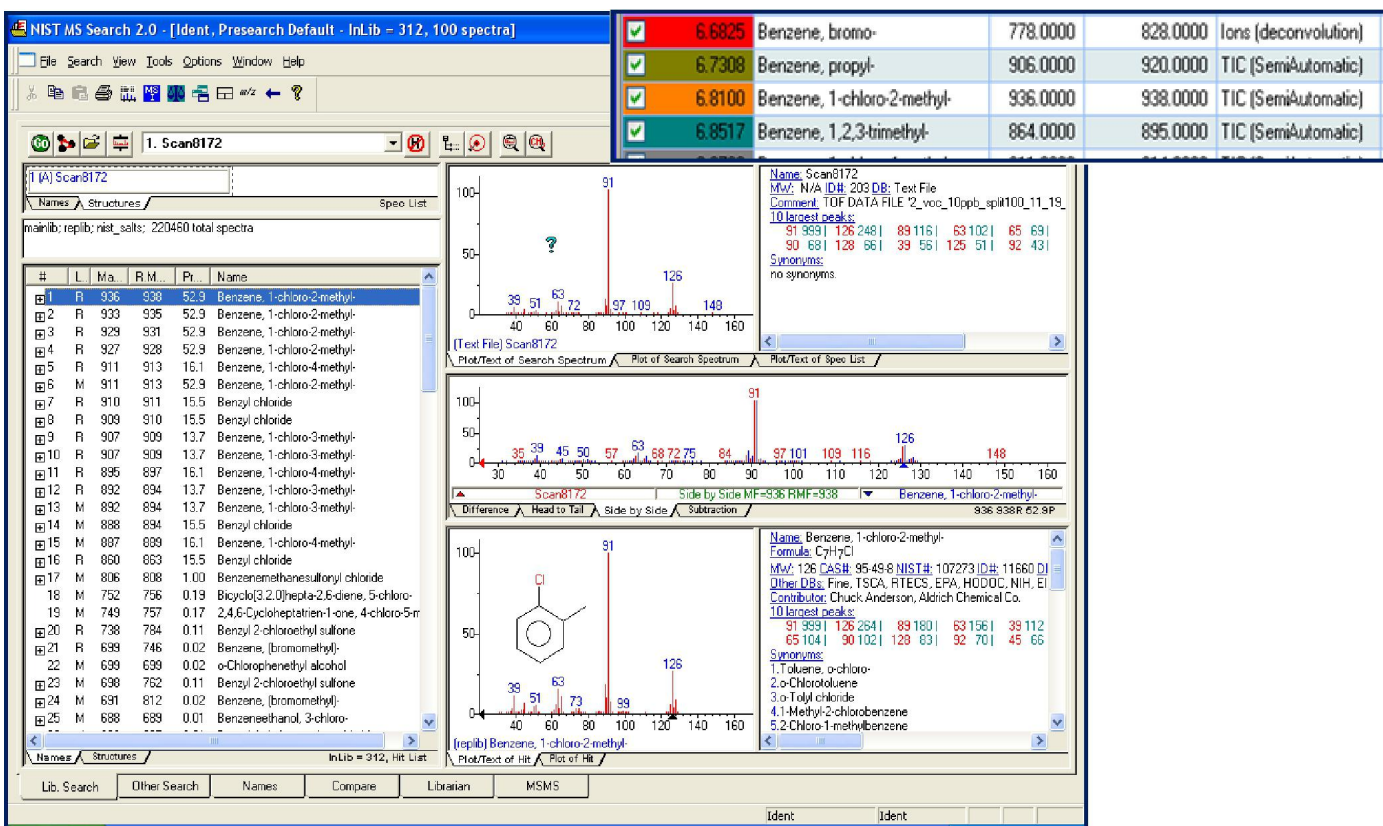


图 5：52 种 VOCs 混合物的快速气相色谱(TIC)和反褶积精化 example of deconvolution elaboration (a)

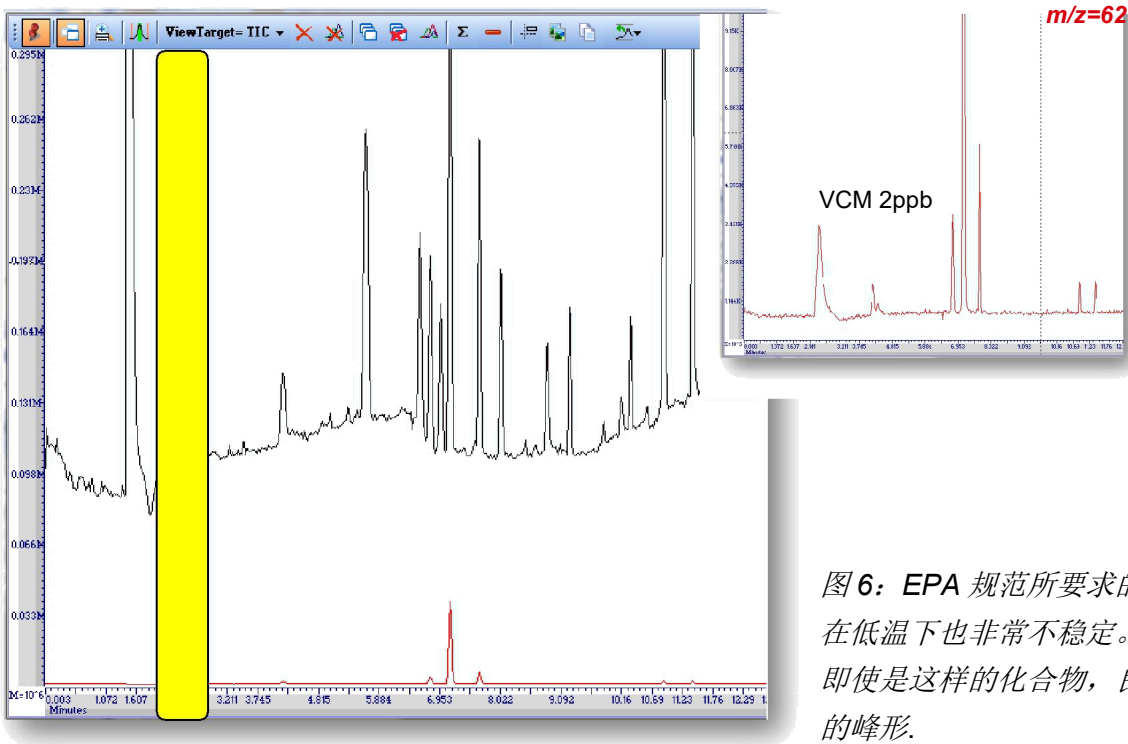


图6: EPA 规范所要求的某些化合物即使在低温下也非常不稳定。其中有氯乙烯。即使是这样的化合物, 良好的量化。很好的峰形。

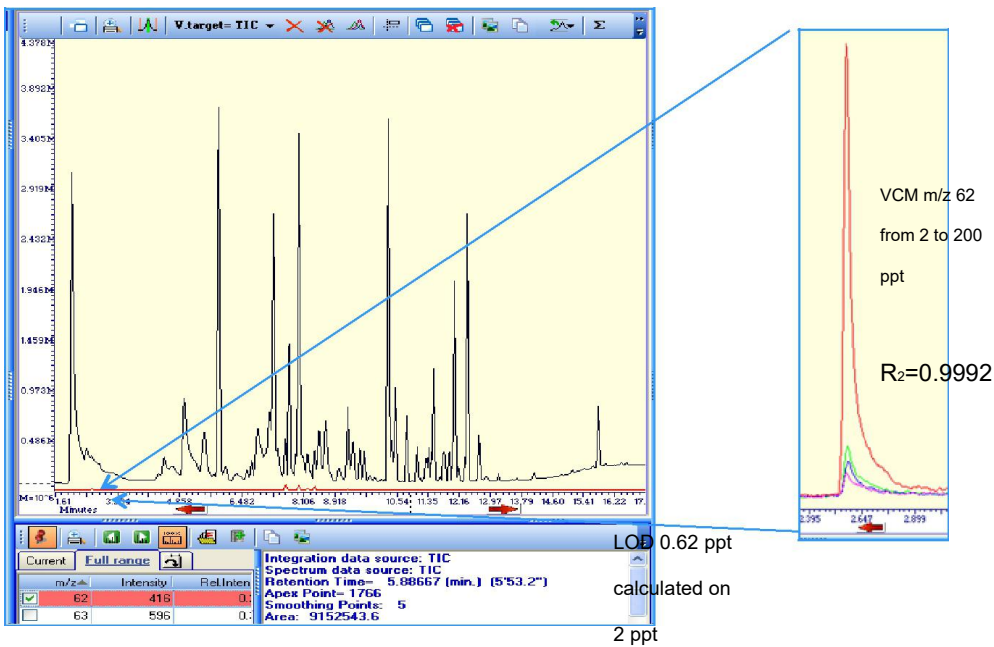
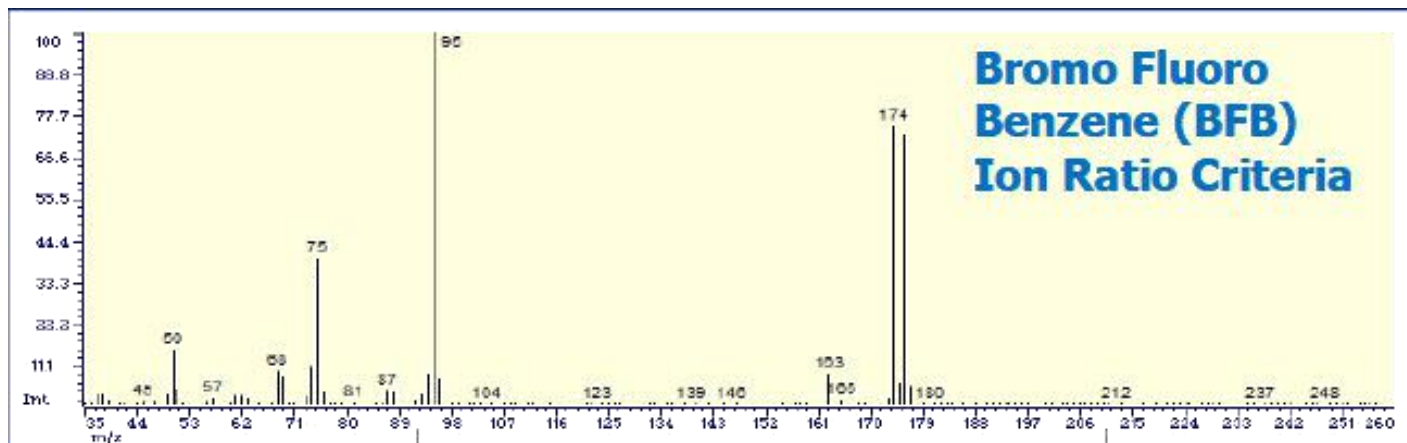


图7: 由于良好的峰值形状, 可它可以很容易地计算校准图, 并获得一个非常好的最低可检测水平, 如 3 倍的噪音, 在较低的浓度(2 Ppt)。



Ion m/z	EPA 524 Ion Ratio Criteria	MasterTOF % Relative Intensity	Pass/Fail
50	15-40% of mass 95	15.7	✓ PASS
75	30-60% of mass 95	39.1	✓ PASS
95	Base peak	100	✓ PASS
96	5-9% of mass 95	7.1	✓ PASS
173	< 2% of mass 174	1.8	✓ PASS
174	> 50% of mass 95	74.6	✓ PASS
175	5-9% of mass 174	7.8	✓ PASS
176	95-105% of mass 174	97.0	✓ PASS
177	5-10% of mass 176	6.8	✓ PASS

图 8: epa 方法 524.3 要求检查 bfb 的碎片质量. 所有的离子比率准则都可以通过对系统的标准调整来实现, 而不需要任何特定的调整。



A SCENT OF FUTURE



A SCENT OF FUTURE

本刊物的内容只作参考及说明之用. 资料、描述及规格如有更改, 恕不另行通知。 . Dani 仪器公司不承担任何责任, 也不对本文件所载的任何错误或遗漏或与提供有关的附带、间接损害或损失承担任何责任或者使用这种材料.