

# 使用氢气载气和 Hydro 惰性离子源通过气相色谱/三重四极杆质谱 (GC/MS/MS) 分析半挥发性有机化合物

## 作者

Angela Smith Henry 博士  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

气质联用系统 (GC/MS) 对于环境基质中的半挥发性有机化合物 (SVOCs) 分析不可或缺。随着用户对更低检测限地不断追求，部分方法已开始使用新的仪器，其中也包括气相色谱/三重四极杆质谱 (GC/MS/MS)。近来，氦气 (He) 供应方面的压力迫使各个组织开始积极研究使用氢气 (H<sub>2</sub>) 载气，但氢气载气会导致大多数 GC/MS 和 GC/MS/MS 分析灵敏度降低以及现有质谱产物发生氢化及脱氯反应。而质谱仪设计方面的新进展可以减少离子源内的氢化和脱氯反应。使用 H<sub>2</sub> 载气时，Agilent Hydro 惰性离子源仍能在宽校准范围（某些化合物为 0.02–100 µg/mL）内进行分析，并符合美国环境保护局 (EPA) 方法 8270 校准标准。

## 前言

GC/MS/MS 已被证明适用于通过美国 EPA 方法 8270 (8270E 版) 分析固体废物、土壤、空气和水提取物<sup>[1,2]</sup>。之前的应用简报已介绍过 GC/MS/MS 在采用氦气作为载气时将 EPA 方法 8270 的校准范围拓展到了 0.02 µg/mL, 同时保持了方法的范围上限 160 µg/mL<sup>[3]</sup>。

氦气供应多年来一直是一个问题, 近年来转为使用替代载气的关注度显著增加。然而, 现有质谱系统在面对某些官能团 (如硝基) 时存在氢化问题, 并且在面对高度氯代的化合物时也存在脱氯的问题。如果母离子或子离子因在离子源中与 H<sub>2</sub> 反应而受到影响, 这就会改变峰的质谱图, 导致化合物鉴定错误或无法鉴定。以硝基苯为例, 当 H<sub>2</sub> 载气与硝基苯暴露于金属并受热时 (如在质谱离子源中), 硝基苯 (分子质量 (MW) 123 *m/z*) 将发生氢化生成苯胺 (MW 93 *m/z*)。这可以通过以下两点得到证实: 在硝基苯的保留时间处鉴定出苯胺, 以及 93 *m/z* 碎片离子强度较 123 *m/z* 有所增加。一款针对 Agilent 7000C/D/E Inert Plus 三重四极杆气质联用系统全新设计的名为 Hydro 惰性离子源的 Extractor 离子源解决了这些与氢气相关的问题, 有助于改善在 GC/MS 和 GC/MS/MS 应用 (包括 SVOC 分析) 中使用 H<sub>2</sub> 作为载气时的分析性能。使用 H<sub>2</sub> 载气的 Hydro 惰性离子源可保持质谱保真度, 使用户能够继续使用现有的基于 He 的质谱库、定量方法和多反应监测离子对 (MRMs)。

本应用简报展示了 Hydro 惰性离子源在支持使用 H<sub>2</sub> 载气, 同时保留硝基和卤素等关键官能团方面的能力。保持质谱保真度是在 GC/MS 系统中使用 H<sub>2</sub> 载气的一大突破, 尤其对于环境分析, 例如 EPA 方法 8270。此外, 开发了一种 EPA 8270 方法, 保留了与 He 载气分析相似的灵敏度, 大多数化合物的校准范围在 0.02–100 µg/mL 之间, 需要线性或二次曲线拟合的化合物不到 20%。

## 实验部分

选择含有 120 种目标化合物和替代物的一组储备标准品来提供酸性、碱性和中性化合物, 以及含有从硝基酚到 PAHs 等各种化合物类别的代表性混合物。目标分析物的 9 种储备标准品的浓度为 2000 µg/mL; 这些储备标准品的部件号如下: SVM-160、SVM-121、SVM-122、SVM-123、SVM-124、SVM-125、SVM-126-1、SVM-127、US-211。将吡啶纯标准品稀释为 1000 µg/mL 的工作标样。替代物标准品 (部件号 ISM-332) 含有 6 种化合物, 浓度为 2000 µg/mL, 如表 1 所示。使用含六种氘代 PAHs 的内标混合物进行回收和校准。将储备标准品混合并用二氯甲烷稀释, 制得 200 µg/mL 的工作标样。然后将工作标样进行稀释, 使校准标样中目标物和替代物的标称浓度为: 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1、2、5、10、20、35、50、75、100 µg/mL。在每种校准标样中添加内标, 浓度为 40 µg/mL。表 1 列出了本研究使用的化合物。表 1 中的化合物编号根据目标物和替代物的保留顺序进行分配, 表的末尾列出了几种内标 (未按保留顺序排序)。

将调谐标样 (含联苯胺、五氯苯酚、4,4'-二氯二苯基三氯乙烷 (4,4'-DDT) 和十氟三苯基膦 (DFTPP) 混合物, 部件号 GCM-150) 稀释至 25 µg/mL, 用于验证 GC 流路惰性。

用二氯甲烷提取制备复合土壤混合物, 使用 EPA 方法 8270 进行分析。该混合物是实验室常见的代表性复杂基质残留物, 购自 Pace Analytical (Mt. Juliet, TN)。

表 1. 目标物、替代物和内标

编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物
1	N-亚硝基二甲胺 (NDMA)	43	4-氯-3-甲基苯酚	85	五氯硝基苯
2	吡啶	44	2-甲基萘	86	4-氨基联苯
3	2-甲基吡啶	45	1,2,4,5-四氯苯	87	戊炔草胺
4	N-亚硝基-N-甲基乙胺	46	六氯环戊二烯	88	菲
5	甲磺酸甲酯	47	2,4,6-三氯苯酚	89	地乐酚
6	2-氟苯酚 (替代物)	48	2,4,5-三氯苯酚	90	乙拌磷
7	N-亚硝基二乙胺	49	2-氟联苯 (替代物)	91	葱
8	甲磺酸乙酯	50	1-氯萘	92	甲基对硫磷
9	苯酚-d <sub>6</sub> (替代物)	51	2-氯萘	93	邻苯二甲酸二正丁酯
10	苯酚	52	2-硝基苯胺	94	4-硝基喹啉-1-氧化物
11	苯胺	53	邻苯二甲酸二甲酯	95	对硫磷
12	双(2-氯乙基)醚	54	蒎烯	96	荧蒹
13	2-氯酚	55	2,6-二硝基甲苯	97	联苯胺
14	1,3-二氯苯	56	3-硝基苯胺	98	芘
15	1,4-二氯苯	57	蒎	99	对三联苯-d <sub>14</sub> (替代物)
16	苯甲醇	58	2,4-二硝基苯酚	100	杀螟丹 I
17	1,2-二氯苯	59	五氯苯	101	杀螟丹 II
18	2-甲基苯酚 (邻甲酚)	60	4-硝基苯酚	102	4-二甲氨基偶氮苯
19	双(2-氯-1-甲基乙基)醚	61	二苯并呋喃	103	克氯苯
20	4-甲基苯酚 (对甲酚)	62	2,4-二硝基甲苯	104	3,3'-二甲基联苯胺
21	N-亚硝基吡咯烷	63	1-萘胺	105	伐灭磷
22	苯乙酮	64	2,3,4,6-四氯苯酚	106	邻苯二甲酸丁苄酯
23	4-亚硝基吗啉	65	2-萘胺	107	苯并[a]葱
24	N-亚硝基二正丙胺	66	邻苯二甲酸二乙酯	108	3,3'-二氯联苯胺
25	邻甲苯胺	67	苄	109	蒎
26	六氯乙烷	68	虫线磷	110	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯
27	硝基苯-d <sub>5</sub> (替代物)	69	5-硝基邻甲苯胺	111	邻苯二甲酸二正辛酯
28	硝基苯	70	4-氯二苯醚	112	苯并[b]荧蒹
29	N-亚硝基吡啶	71	4-硝基苯胺	113	7,12-二甲基苯并[a]葱
30	异佛尔酮	72	2-甲基-4,6-二硝基苯酚 (DNOC)	114	苯并[k]荧蒹
31	2-硝基苯酚	73	N-亚硝基二苯胺	115	苯并[a]芘
32	2,4-二甲基苯酚 (2,4-二甲酚)	74	二苯胺	116	3-甲基胆葱
33	苯甲酸	75	偶氮苯	117	二苯并[a,j]吡啶
34	双(2-氯乙氧基)甲烷	76	2,4,6-三溴苯酚 (替代物)	118	茚并[1,2,3-cd]芘
35	2,4-二氯苯酚	77	治螟磷	119	二苯并[a,h]葱
36	1,2,4-三氯苯	78	乐果	120	苯并[g,h,i]芘
37	萘	79	燕麦敌 I	121	1,4-二氯苯-d <sub>4</sub> (内标)
38	4-氯苯胺	80	甲拌磷	122	萘-d <sub>8</sub> (内标)
39	2,6-二氯苯酚	81	非那西丁	123	蒎-d <sub>10</sub> (内标)
40	六氯丁二烯	82	4-溴联苯醚	124	菲-d <sub>10</sub> (内标)
41	对苯二胺	83	六氯苯	125	蒎-d <sub>12</sub> (内标)
42	N-亚硝基二正丁胺	84	五氯苯酚	126	芘-d <sub>12</sub> (内标)

## 仪器方法

Agilent 8890B GC 配置有多模式进样口 (MMI) 和 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性气相色谱柱 (部件号 121-5522UI)，并与 Agilent 7000E Inert Plus 三重四极杆 GC/MS 系统及 Agilent Hydro 惰性离子源联用。表 2 总结了本研究中所用的 GC/MS 仪器和消耗品。GC 和 MS/MS 方法参数 (表 3) 已经过优化，可提供 12 分钟的方法，同时保留异构体对所需的分离度，并遵循 EPA 8270 的方法参数指南。质谱仪在电子电离模式下运行，并利用 Etune 调谐法实现自动调谐。定期运行校验调谐，确保调谐校准物全氟三丁胺 (PFTBA) 的离子比和质量数位置在容差范围内。分析方法使用安捷伦超高惰性低压降进样口衬管 (20:1 分流进样) 与 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性气相色谱柱 (20 m × 0.18, 0.18 μm)。该色谱柱适用于使用 H<sub>2</sub> 载气，可以维持合适的进样口压力，且需要使用分流进样以避免色谱柱过载。此外，分流进样更适用于 GC/MS/MS，因为 GC/MS/MS 常用于目标分析物浓度低于 1 μg/mL 的痕量分析。20:1 的分流比可将 100 μg/mL 最高浓度标样的柱上浓度降低至 5 μg/mL。由于进样口温度升高以及存在 H<sub>2</sub> 载气和二氯甲烷溶剂，验证提取样品不含水十分关键。提取步骤必须包括除去残留水的步骤，以降低在进样口中生成盐酸而导致仪器和消耗品损坏的风险。采集方法为内标物 (萘-d<sub>10</sub>) 保留时间锁定法，即改变色谱柱或使用不同的仪器时，萘-d<sub>10</sub> 保持一致的保留时间，这一点非常关键。最终柱温箱温度保持时间在 2 min 和 2.7 min 下进行了测试，苯并[g,h,i]芘在 10.13 min 洗脱，2 min 最终保持时间下的方法运行时间为 11.3 min (如果关注分析周期)。使用 H<sub>2</sub> 载气时不使用淬灭气体，从电子压力控制模块背面断开 He 管线。使用动态 MRM (dMRM) 采集数据以更有效地利用 GC/MS/MS 分析时间。

本工作利用了之前应用简报和方法中的 MRM 离子对，以减少 MRM 离子对的相关开发工作，但使用 Agilent MassHunter Optimizer 重新优化了碰撞能量。此外，某些化合物在此前的工作中并未列出，我们采用 MassHunter Optimizer 确定了以下化合物的最佳 MRM 离子对和碰撞能量：2,6-二氯苯酚、N-亚硝基甲基乙胺和 N-亚硝基吗啉。对于运行 GC/MS 调谐混合物，使用扫描模式采集方法，因为 DFTPP、DDT 及 DDT 的分解产物并不在 MRM 采集方法中。

## 仪器

表 2. GC 和 MSD 仪器与消耗品

参数	值
气相色谱	Agilent 8890 气相色谱系统
质谱	Agilent 7000E Inert Plus 三重四极杆 GC/MS 系统，配备 Agilent Hydro 惰性离子源
提取透镜	9 mm Hydro 惰性离子源透镜
进样针	安捷伦蓝色系列自动进样器进样针，10 μL，PTFE 头推杆 (部件号 G4513-80203)
色谱柱	Agilent J&W DB-5ms 超高惰性气相色谱柱，20 m × 0.18 mm, 0.18 μm (部件号 121-5522UI)
进样口衬管	安捷伦超高惰性低压降进样口衬管，带玻璃毛 (部件号 5190-2295)

## 仪器条件

表 3. GC 和 MSD 仪器条件

参数	值
进样量	1 μL
多模式进样口	分流比 20:1 250 °C (保持 0.3 min)，以 200 °C/min 升至 350 °C (保持整个运行时间) 后运行：350 °C，100 mL/min 分流流量
柱温程序	40 °C (保持 0 min)， 以 30 °C/min 升至 320 °C (保持 2–2.7 min*) 后运行：320 °C 保持 2 min
载气和流速	H <sub>2</sub> ，1.2 mL/min，恒流
传输线温度	320 °C
离子源温度	300 °C
四极杆温度	150 °C
碰撞气体和流速	氮气，1.5 mL/min
淬灭气体	使用 H <sub>2</sub> 载气时不使用淬灭气体
EMV 模式	增益因子
增益因子	1 (针对各个系统进行了优化)
扫描类型	dMRM

\* 柱温箱保持时间设定为 2 min，则分析运行时间为 11.3 min，苯并[g,h,i]芘在 10.13 min 洗脱

\*\* 保留时间锁定可能导致不同仪器上的流速不同

## 结果与讨论

### GC/MS 调谐混标

尽管 GC/MS/MS 系统可以且已按制造商推荐的调谐方式调谐，即 Agilent 7000 系列三重四极杆 GC/MS 系统默认采用 Etune，但仍使用来自 EPA 方法 8270E 表 3 的 DFTPP 离子比标准来测试使用 H<sub>2</sub> 载气的 Hydro 惰性离子源<sup>[1,2]</sup>。表 4 汇总了 25 µg/mL 时 DFTPP 离子比的相对丰度、方法标准以及相对丰度实测值是否满足标准（表中所有的相对丰度实测值都通过了 8270E 的离子比标准）。

无论使用哪种载气，要让 EPA 方法 8270 有效运行就必须关注进样口和色谱柱的清洁度；使用 DDT、五氯苯酚和联苯胺追踪进样口处的分解情况和色谱柱运行状态。DDT 分解率升高表明需要维护进样口，而联苯胺和五氯苯酚拖尾因子增加则表明用户需要切割或更换色谱柱。引入 H<sub>2</sub> 载气后，用户可能会担心进样口处活性化合物（如 DDT）的反应增加；建议将进样口温度降低至 230–250 °C，也可以使用程序升温进样口（例如 MMI）来保护活性化合物，同时仍能温度升高到 320 °C 或 350 °C，赶出 PAHs。在本简报中，我们使用了 MMI。

查看在扫描模式下运行的 GC/MS 调谐混标的 DDT 分解率及化合物拖尾因子结果，其中 DDT 分解率 (%) 为 1.4%，五氯苯酚的拖尾因子为 1.0，联苯胺的拖尾因子为 1.4。所有值均在 EPA 方法 8270 的 DDT 分解率标准 (< 20%) 和拖尾因子标准 (< 2.0) 范围内。

### 初始校准

图 1 展示了分离 120 种目标分析物和 6 种内标的总离子流色谱图 (TIC)。使用 0.02–100 µg/mL 范围内的 15 个浓度水平进行多点校准，确定各化合物在各校准浓度下的相对响应因子 (RF)。计算各化合物的校准曲线的平均 RF 及相对标准偏差 (%RSD)。EPA 方法 8270 的首选通过标准为平均 RF %RSD 小于 20%。如在 6 个及以上的校准水平下无法实现，则要求线性曲线拟合或二次曲线拟合的 R<sup>2</sup> 值不低于 0.990。最低数据点的准确度必须在估计浓度的 30% 以内。

表 4. DFTPP 离子，EPA 方法 8270E 的丰度标准<sup>[2]</sup>，GC/MS/MS 系统使用 Agilent Hydro 惰性离子源和 H<sub>2</sub> 载气时的相对丰度实测值以及该相对丰度的通过/失败情况

目标质量 (m/z)	离子丰度标准	相对丰度实测值	通过/失败
68	小于 69 m/z 的 2%	0%	通过
69	存在	36.4%	通过
70	小于 69 m/z 的 2%	1.1%	通过
197	小于 198 m/z 的 2%	0%	通过
198	基峰或存在	100% (基峰)	通过
199	198 m/z 的 5%–9%	7.0%	通过
365	大于基峰的 1%	1.8%	通过
441	小于 443 m/z 的 150%	51.8%	通过
442	基峰或存在	46.7% (基峰)	通过
443	442 m/z 的 15%–24%	21.9%	通过

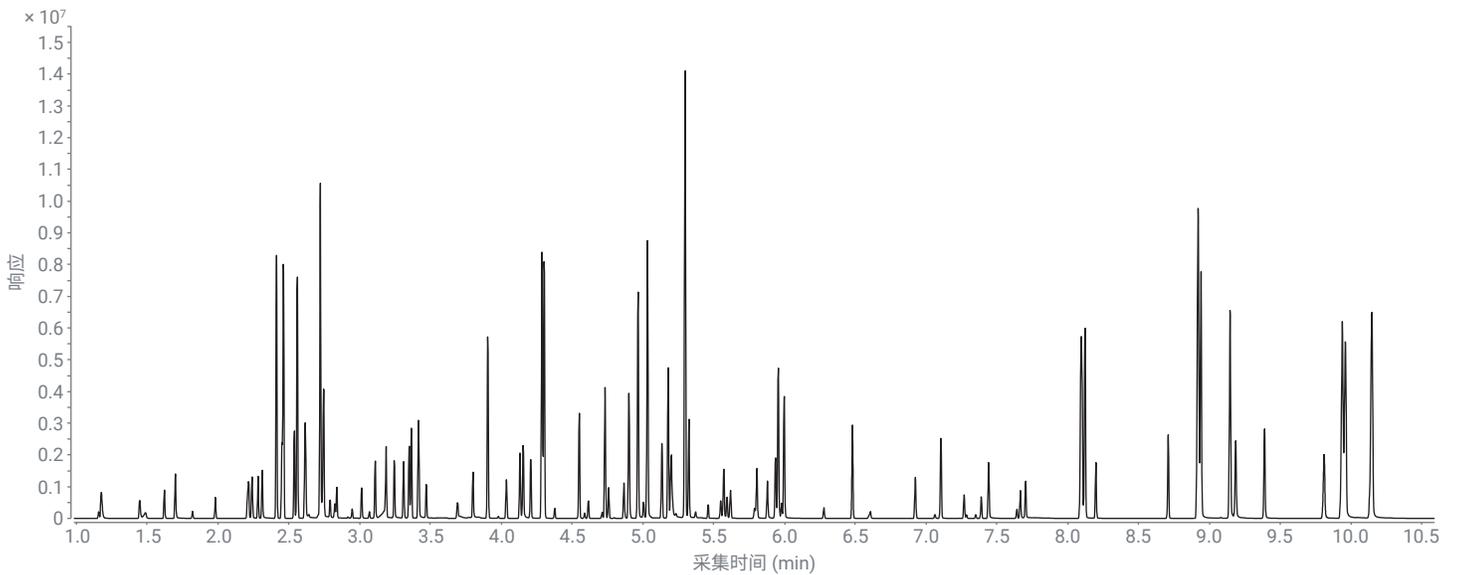


图 1. 50 µg/mL 校准标样的 TIC，显示 10 min 内的分离情况

### 关键物质对分离度

通过较短的方法时间且使用多种色谱柱，证实了菲和蒽（MRM 离子对为 178.1 & 152.1  $m/z$ ）、苯并[a]蒽和蒽（228.1 & 226.1  $m/z$ ）以及苯并(b)荧蒽和苯并(k)荧蒽（252.1 & 250.1  $m/z$ ）的关键物质对分离度高于 50%。所有三种异构体对如图 2 所示，均为中等浓度 5 µg/mL；菲和蒽（图 2A）实现了基线分离，苯并[a]蒽和蒽（图 2B）几乎达到基线分离，苯并(b)荧蒽和苯并(k)荧蒽（图 2C）的分离度约为 70%，符合 EPA 方法 8270 标准。

### 质谱保真度

使用  $H_2$  载气时，普遍关注的问题是  $H_2$  在活性位点（如离子源内的热金属）上的反应性，这会导致氢化和脱氯反应。化合物的转化（如硝基官能团氢化为氨基）可能造成使用  $He$  载气时鉴别的 MRM 离子对响应降低或无响应，进而导致样品中化合物鉴定错误或无法鉴定。要想减少方法开发工作，保留现有方法的 MRM 离子对是首选。使用 Hydro 惰性离子源，用户在使用  $H_2$  载气时仍可以使用通过  $He$  系统开发的 MRM 离子对。必须重新评估保留时间和碰撞能量，在色谱柱尺寸和柱温箱升

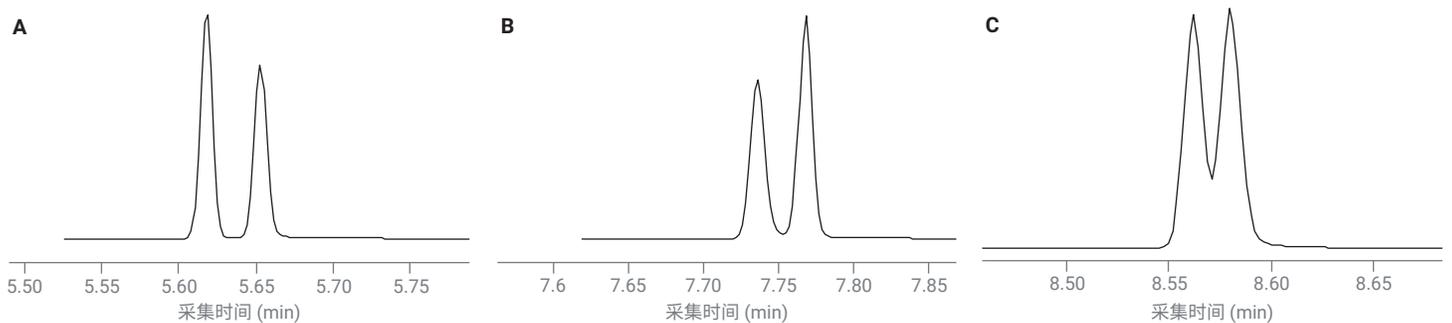


图 2. 关键异构体对中等浓度标样 (5 µg/mL) MRM 离子对的提取离子色谱图 (EICs): (A) 菲和蒽 (MRM 离子对为 178.1 & 152.1  $m/z$ ); (B) 苯并[a]蒽和蒽 (228.1 & 226.1  $m/z$ ); (C) 苯并(b)荧蒽和苯并(k)荧蒽 (252.1 & 250.1  $m/z$ )

温速率发生改变时尤其需要注意重新评估保留时间。上面列出的化合物中包括多种硝基化合物和高度氯化化合物，包括硝基苯、五氯苯酚、六氯苯和五氯硝基苯，在普通的 Extractor 离子源中，它们非常容易与 H<sub>2</sub> 反应。通过确认 MRM 离子对 EICs 是否存在以及验证定量和定性 MRM 离子对的预期比值，可获得官能团的保留情况。如果定性离子对相对于定量离子对的比值接近 100%，则未与 H<sub>2</sub> 发生反应。缺失、极低或极高的 MRM 离子对比值意味着与 H<sub>2</sub> 发生了反应。图 3 展示了 MRM 离子对的叠加图，图 3A 为带有一个硝基的化合物对硫磷，图 3B 为高度氯代的化合物六氯苯。图 3A 和 3B 的左上角都列出了离子对比值百分数。如果对硫磷的硝基官能团氢化为氨基，那么 291 & 109 离子对的丰度和比值都会低于定量离子对，因其 MW 将为 259 m/z，而非 291 m/z。如图 3A 所示，离子对比值为 100%，意味着硝基官能团得到保留。对于六氯苯来说，脱氯将导致 249 & 214 离子对丰度增加而 284 & 214 离子对丰度降低。然而，图 3B 显示这两个离子对之间的比值符合预期 (100%)，没有发生明显的脱氯现象。

### 校准数据

在 120 种化合物中，有 6 种化合物需要线性拟合，10 种需要二次拟合。表 5 汇总了 120 种目标化合物和替代物的校准结果，包括平均响应因子 (RF) %RSD 值、曲线拟合和 R<sup>2</sup> 值 (如有需要)，以及当最低和最高浓度水平与扩展校准范围 (0.02–100 µg/mL) 不同时的最低和最高浓度水平。在 120 种化合物中，有超过 86% 的化合物平均 RF %RSD 低于 20%，符合校准标准。在 120 种化合物中，有 13 种化合物 (< 11%) 的校准范围较 EPA 方法 8270 的一般范围 (0.1–100 µg/mL) 窄，但它们通过至少 7 个校准浓度，全部通过了 EPA 方法 8270E 标准。考察之前使用 EPA 方法 8270E 及 He 载气的 GC/MS/MS 分析，有 8 种化合物需曲线拟合以通过校准标准<sup>[3]</sup>。由于 H<sub>2</sub> 的反应性比 He 更强，预计需要线性 and 二次拟合的化合物数量将增加。同时，进样口初始设置为较低的温度，以避免在进样口的高温及水 (不论是由载气还是样品提取流程带入) 存在下形成盐酸。在 He 和 H<sub>2</sub> 载气的结果中，双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯和邻苯二甲酸二正辛酯均需进行二次拟合以通过校准标准。然而在这两组数据中，需要曲线拟合的部

分化合物并不相同。例如，使用 He 载气时，N-亚硝基二丙胺的平均 RF %RSD 为 12.3%，通过校准标准，但使用 H<sub>2</sub> 载气和 Hydro 惰性离子源时则需进行线性拟合。使用 He 载气时获得的 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 数据在 0.2–100 µg/mL 范围内需线性拟合，但使用 H<sub>2</sub> 载气和 Hydro 惰性离子源时，在默认的整个 0.02–100 µg/mL 范围内平均 RF %RSD 为 17.3%，通过了校准标准<sup>[3]</sup>。由于方法由惰性气体转变为具有更高反应性的气体，并且对进样口和柱温箱参数进行了更改，因此某些化合物出现个体差异是符合预期的。

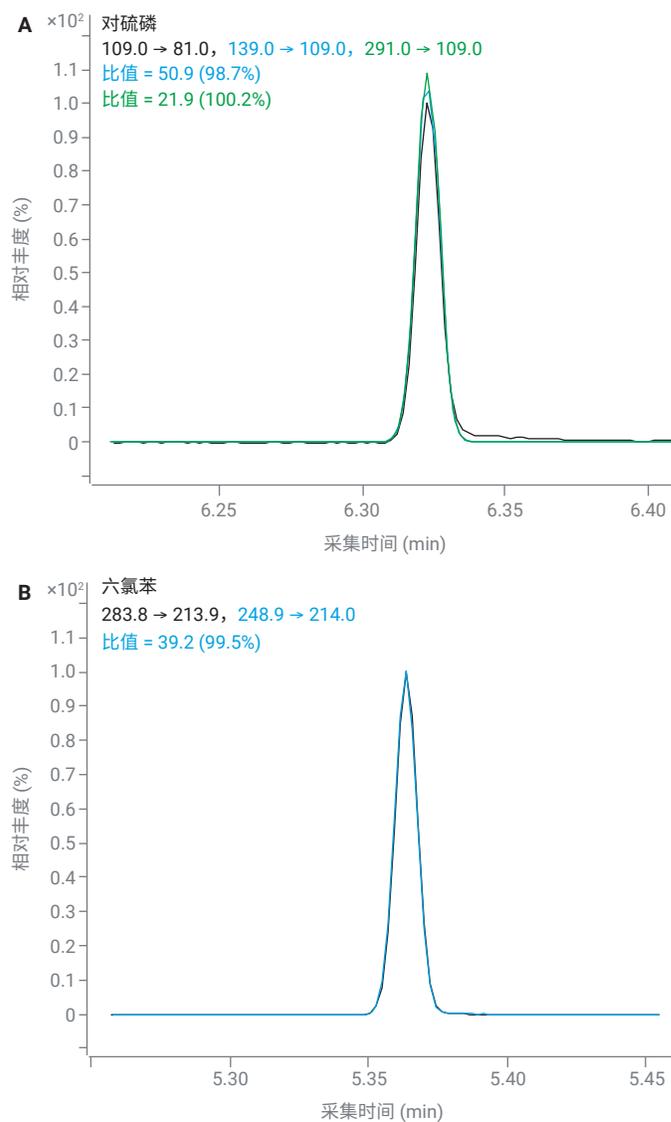


图 3. 在 GC/MS/MS 系统上使用 H<sub>2</sub> 载气和 Agilent Hydro 惰性离子源进行分析时，(A) 对硫磷和 (B) 六氯苯的 MRM 离子对 EICs 叠加图，显示了 H<sub>2</sub> 存在下关键官能团得以保留

表 5. 在 GC/MS/MS 系统上使用 H<sub>2</sub> 载气和 Agilent Hydro 惰性离子源根据 EPA 方法 8270 分析 120 种目标化合物和替代物的初始校准结果

名称	RT (min)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲线拟合 R <sup>2</sup>	曲线拟合	低浓度标样 (µg/mL)	高浓度标样 (µg/mL)
						默认范围 0.02–100 µg/mL	
NDMA	1.1613	0.074	17.28			0.02	100
吡啶	1.1832	0.487	16.17			0.05	100
2-甲基吡啶	1.4508	0.154	11.23			0.05	100
N-亚硝基-N-甲基乙胺	1.4893	0.101	13.58			0.02	100
甲磺酸甲酯	1.6215	0.385	6.18			0.02	100
2-氟苯酚 (替代物)	1.6962	0.515	12.02			0.02	100
N-亚硝基二乙胺	1.8184	0.069	15.15			0.02	100
甲磺酸乙酯	1.9794	0.307	7.28			0.02	100
苯酚-d <sub>6</sub> (替代物)	2.2064	0.287	9.81			0.02	100
苯酚	2.2135	0.278	12.45			0.05	100
苯胺	2.2394	0.638	11.65			0.02	100
双(2-氯乙基)醚	2.2817	0.538	4.95			0.02	100
2-氯酚	2.3106	0.536	11.28			0.02	100
1,3-二氯苯	2.413	0.922	2.68			0.02	100
1,4-二氯联苯胺-d <sub>4</sub> (ISTD)	2.450		3.46			0.02	100
1,4-二氯苯	2.461	0.917	3.36			0.02	100
苯甲醇	2.5379	0.388	14.57			0.02	100
1,2-二氯苯	2.5582	0.879	2.65			0.02	100
2-甲基苯酚 (邻甲酚)	2.6123	0.524	7.24			0.02	100
双(2-氯-1-甲基乙基)醚	2.639	0.031	7.60			0.02	100
N-亚硝基吡咯烷	2.7006	0.029	14.89			0.05	100
4-甲基苯酚 (对甲酚)	2.7173	0.738	8.05			0.02	100
苯乙酮	2.7202	0.971	7.46			0.05	100
N-亚硝基二正丙胺	2.722	0.027		0.9951	线性	0.1	100
4-亚硝基吗啉	2.7331	0.097	16.61			0.02	100
邻甲苯胺	2.741	0.735	9.62			0.02	100
六氯乙烷	2.7897	0.150	6.42			0.02	100
硝基苯-d <sub>5</sub> (替代物)	2.8228	0.074	11.46			0.02	100
硝基苯	2.837	0.259	12.83			0.05	100
N-亚硝基哌啶	2.9445	0.049	15.16			0.1	100
异佛尔酮	3.0114	0.251	9.29			0.02	100
2-硝基苯酚	3.0661	0.067	16.02			0.02	100
2,4-二甲基苯酚 (2,4-二甲酚)	3.107	0.441	7.45			0.02	100
苯甲酸	3.1093	0.202		0.9965	线性	2	100
双(2-氯乙氧基)甲烷	3.186	0.741	6.02			0.02	100
2,4-二氯苯酚	3.2418	0.420	17.51			0.02	100
1,2,4-三氯苯	3.3073	0.577	7.97			0.02	100
萘-d <sub>8</sub> (ISTD)	3.348		3.25			0.02	100
萘	3.3634	0.902	3.21			0.02	100
4-氯苯胺	3.4127	0.558	5.69			0.02	100
2,6-二氯苯酚	3.4162	0.353	15.57			0.02	100

名称	RT (min)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲线拟合 R <sup>2</sup>	曲线拟合	低浓度标样 (µg/mL)	高浓度标样 (µg/mL)
						默认范围 0.02-100 µg/mL	
六氯丁二烯	3.4689	0.410	4.92			0.02	100
对苯二胺	3.6874	0.232	11.54			0.1	100
N-亚硝基二正丁胺	3.6903	0.069	8.48			0.02	100
4-氯-3-甲基苯酚	3.7999	0.372	11.05			0.02	100
2-甲基萘	3.9022	1.689	4.44			0.02	100
六氯环戊二烯	4.0322	0.034	18.12			0.02	100
1,2,4,5-四氯苯	4.0348	0.230	6.13			0.02	100
2,4,6-三氯苯酚	4.1305	0.171	19.08			0.02	100
2,4,5-三氯苯酚	4.1537	0.255	15.58			0.02	100
2-氟联苯 (替代物)	4.2061	0.364	3.16			0.02	100
1-氯萘	4.2848	0.810	4.80			0.02	100
2-氯萘	4.2998	0.784	4.74			0.02	100
2-硝基苯胺	4.3763	0.060	15.70			0.02	100
邻苯二甲酸二甲酯	4.5458	0.799	10.18			0.02	100
2,6-二硝基甲苯	4.5829	0.034	9.97			0.02	100
萘烯	4.6136	0.146	7.06			0.02	100
3-硝基苯胺	4.7069	0.034	16.75			0.1	100
萘-d <sub>10</sub> (ISTD)	4.731		3.03			0.02	100
萘	4.7548	0.184	2.87			0.02	100
2,4-二硝基苯酚	4.801	0.006		0.9988	线性	1	100
五氯苯	4.8623	0.149	4.46			0.02	100
4-硝基苯酚	4.8639	0.055	15.34			0.1	100
二苯并咪唑	4.8969	1.389	4.27			0.02	100
2,4-二硝基甲苯	4.9036	0.030	17.05			0.1	100
1-萘胺	4.9616	0.746	10.88			0.02	100
2,3,4,6-四氯苯酚	5.0024	0.066	18.19			0.1	75
2-萘胺	5.0276	0.906	7.70			0.02	100
邻苯二甲酸二乙酯	5.1254	0.583	12.91			0.1	100
芴	5.1741	1.433	4.42			0.02	100
虫线磷	5.1855	0.037		0.9992	二次拟合	0.05	100
5-硝基邻甲苯胺	5.1925	0.052	17.22			0.2	100
4-氯二苯醚	5.1941	0.363	8.62			0.02	100
4-硝基苯胺	5.1986	0.111	15.16			0.1	100
2-甲基-4,6-二硝基苯酚 (DNOC)	5.2271	0.009		0.9992	线性	0.2	75
N-亚硝基二苯胺	5.2922	2.207	5.19			0.02	100
二苯胺	5.2923	2.697	5.23			0.02	100
偶氮苯	5.3216	0.966	19.48			0.1	100
2,4,6-三溴苯酚 (替代物)	5.3661	0.048	18.64			0.05	100
治螟磷	5.4547	0.046		1.0000	二次拟合	0.1	100
乐果	5.4556	0.004		0.9996	二次拟合	0.1	100
燕麦敌 I	5.5446	0.056		0.9995	二次拟合	0.2	100
甲拌磷	5.5454	0.112	19.23			0.05	50
非那西丁	5.5584	0.395		0.9926	线性	0.2	100

名称	RT (min)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲线拟合 R <sup>2</sup>	曲线拟合	低浓度标样 (µg/mL)	高浓度标样 (µg/mL)
						默认范围 0.02-100 µg/mL	
4-溴联苯醚	5.591	0.214	4.60			0.02	100
六氯苯	5.6139	0.411	3.63			0.02	100
五氯苯酚	5.785	0.106		0.9996	二次拟合	0.5	100
五氯硝基苯	5.7933	0.053	17.34			0.02	100
4-氨基联苯	5.8011	0.415	7.12			0.02	100
戊炔草胺	5.8731	0.228	18.96			0.1	75
菲-d <sub>10</sub> (ISTD)	5.936		2.96			0.02	100
菲	5.9516	1.117	6.24			0.02	100
地乐酚	5.9596	0.046	16.84			0.2	100
乙拌磷	5.9761	0.189		0.9999	二次拟合	0.05	100
葱	5.9921	0.857	3.53			0.02	100
甲基对硫磷	6.2746	0.068	18.32			0.02	100
邻苯二甲酸二正丁酯	6.4745	0.567	19.97			0.05	100
4-硝基喹啉-1-氧化物	6.5908	0.011	19.12			0.2	75
对硫磷	6.6037	0.032	16.40			0.05	100
荧葱	6.9204	0.344	4.85			0.02	100
联苯胺	7.0591	0.029	17.04			0.1	100
芘	7.1006	0.361	4.52			0.02	100
对三联苯-d <sub>14</sub> (替代物)	7.2656	0.141	3.33			0.02	100
杀螟丹 I	7.2822	0.014	12.68			0.02	100
杀螟丹 II	7.3467	0.013	11.52			0.02	100
4-二甲氨基偶氮苯	7.3855	0.053		0.9989	二次拟合	0.05	100
克氯苯	7.4376	0.171	19.35			0.02	75
伐灭磷	7.6348	0.061	11.33			0.02	50
3,3'-二甲基联苯胺	7.6608	0.097	11.45			0.05	100
邻苯二甲酸丁苄酯	7.6991	0.155		0.9986	二次拟合	0.05	100
苯并[a]葱	8.0875	1.018	9.47			0.05	100
3,3'-二氯联苯胺	8.0933	0.075	16.78			0.1	100
蒽-d <sub>12</sub> (ISTD)	8.100		3.61			0.02	100
蒽	8.1151	0.437	6.10			0.02	100
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	8.1936	0.250		0.9992	二次拟合	0.05	100
邻苯二甲酸二正辛酯	8.7044	0.470		0.9991	二次拟合	0.05	100
苯并[b]荧葱	8.9096	1.258	3.89			0.02	100
7,12-二甲基苯并[a]葱	8.9135	0.603	14.52			0.02	100
苯并[k]荧葱	8.9307	1.258	4.48			0.02	100
苯并[a]芘	9.1396	0.922	11.99			0.02	100
芘-d <sub>12</sub> (ISTD)	9.183		5.97			0.02	100
3-甲基胆葱	9.3835	0.455	19.13			0.02	100
二苯并[a,j]吡啶	9.7986	0.375		0.9923	线性	0.2	100
茚并[1,2,3-cd]芘	9.9277	0.961	12.31			0.02	100
二苯并[a,h]葱	9.9494	0.140	10.41			0.02	100
苯并[g,h,i]芘	10.133	1.265	4.92			0.02	100

在方法开发过程中，通过改变 MMI 的起始温度，测试了整个运行时间内的最佳结果。在此方法中，MMI 温度由 250 °C 升至 350 °C 时获得的结果更出色。此外，还从 230 °C 的较低进样口温度开始对进样口进行了测试，该温度可使某些较早洗脱的敏感化合物（如苯甲酸）获得更好的结果，但对于较晚洗脱的 PAHs，线性范围并不理想，且有残留的风险。特定的进样口参数需由用户根据分析需求进行优化。

已有大量文献报道使用 H<sub>2</sub> 载气和现有质谱仪系统导致灵敏度损失。因此研究重点关注了校准范围，并验证大多数化合物能够达到与之前的 He 分析相同的校准范围。在灵敏度方面，之前的 EPA 方法 8270 应用中使用 He 载气和 GC/MS/MS 分析了 77 种化合物<sup>[9]</sup>。使用 Hydro 惰性离子源和 H<sub>2</sub> 载气（同样使用 GC/MS/MS）分析同一组化合物，与使用 He 获得的数据相比，仅多出 8 种化合物需要线性或二次拟合。苯甲酸在 2–100 µg/mL 校准范围内需要线性拟合是正常情况，且 He 和 H<sub>2</sub> 数据在曲线拟合与校准范围方面相同。对于 2,4-二硝基苯酚，两种分析方法都需要线性拟合，但 H<sub>2</sub> 数据的校准范围更窄，起始浓度为 1 µg/mL，而 He 数据为 0.5 µg/mL。当进样口温度始于 230 °C 时，2,4-二硝基苯酚校准范围的起始浓度为 0.5 µg/mL。如果对 2,4-二硝基苯酚的检测非常关键，则需针对此敏感化合物来建立方法。在使用 H<sub>2</sub> 载气和 Hydro 惰性离子源以及 He 载气时，五氯苯酚都需要二次曲线拟合且校准范

围相同 (0.5–100 µg/mL)。另一方面，使用 H<sub>2</sub> 载气进行分析时，4-硝基苯酚在 0.1–100 µg/mL 范围内的平均 RF %RSD 为 17.4%，通过了校准标准，而 He 的结果需要在 5–160 µg/mL 范围内进行线性拟合。此外，在采用 H<sub>2</sub> 和 Hydro 惰性离子源的所有 GC/MS/MS 分析中，实现了联苯胺的常规鉴定。在该特定方法中，整个扩展校准范围 (0.02–100 µg/mL) 的平均 RF %RSD 为 17.5%，而 He 的结果中并未包括联苯胺的数据。使用 H<sub>2</sub> 和 Hydro 惰性离子源获得的数据具有更宽的校准范围的另一对例子是双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯和邻苯二甲酸二正辛酯。两种邻苯二甲酸酯化合物的 H<sub>2</sub> 数据都有更宽的校准范围 (0.05–100 µg/mL，二次拟合)。与之相比，He 数据二次拟合的范围仅从 0.5 µg/mL 至 100 µg/mL。查看内标的结果，平均 RF %RSD 均低于 6%，表明使用 H<sub>2</sub> 载气和 Hydro 惰性离子源的 GC/MS/MS 分析具有一致的性能，且不存在氘代化合物的氢化问题。氘代替代物（硝基苯-d<sub>5</sub>、苯酚-d<sub>6</sub> 和对三联苯-d<sub>14</sub>）在扩展校准曲线范围内的平均 RF %RSD 均低于 12%，进一步证实保留了氘键。根据 H<sub>2</sub> 数据和 He 数据，77 种可比较的化合物中有 80%（60 种）在采用 H<sub>2</sub> 和 Hydro 惰性离子源时获得了相似或更宽的校准范围。与 He 数据相比时，采用 H<sub>2</sub> 载气和 Hydro 惰性离子源时大多数化合物仍保持了灵敏度。

## 响应因子 (RF) 比较

无论是单四极杆还是三重四极杆系统，当分析从 He 载气变为 H<sub>2</sub> 载气时，均会关注灵敏度以及响应因子 (RF) 是否得到保持的问题。表 6 列出了 EPA 方法 8270E 指导标准 (表 4) 的 RF，使用 He 载气进行 GC/MS 分析的 RF，以及使用 Hydro 惰性离子源和 H<sub>2</sub> 载气进行 GC/MS/MS 分析的 RF。所有这些测试系统根据离子源种类采用 9 mm 提取透镜 (如 Hydro 惰性离子源使用 Hydro 惰性离子源 9 mm 提取透镜)。根据 EPA 方法 8270E (表 4) 得到的 RF 是指导标准，而非通过该方法的要求，但在理想情况下，RF 应与这些指导值相近。对于

He GC/MS 分析，有两种化合物的 RF 低于指导标准：六氯乙烷和 N-亚硝基二正丙胺。对于使用 H<sub>2</sub> 和 Hydro 惰性离子源的 GC/MS/MS 分析，RF 值低于指导标准的化合物数量比 He GC/MS 分析多 14 种。但是 GC/MS/MS 为分析更低浓度的样品 (低至 20 ng/mL) 提供了可能性，而通常的校准范围为 100 ng/mL 至 100 µg/mL。这些低 RF 化合物中有 7 种在建议 RF 值的 0.2 计数范围内。难以界定这些差异的重要性，因为参考 RF 值是采用 He 载气在单四极杆 GC/MS 系统上获得的数据。

表 6. 所选化合物的 RF 值 (按字母顺序)，分别来自于 EPA 方法 8270E (表 4)<sup>[4]</sup>，采用 He 载气的 GC/MS 单四极杆分析，以及采用 H<sub>2</sub> 载气及 Agilent Hydro 惰性离子源的 GC/MS/MS 三重四极杆分析

化合物	来自 EPA 8270E 的 RF <sup>[4]</sup>	RF He GC/MS	RF H <sub>2</sub> 和 Hydro 惰性离子源 GC/MS/MS
萘	0.9	1.3	0.2
萘烯	0.9	1.9	0.1
苯乙酮	0.01	1.2	1.0
蒽	0.7	1.1	0.9
苯并(a)蒽	0.8	1.4	1.0
苯并(a)芘	0.7	1.2	1.0
苯并(b)荧蒽	0.7	1.4	1.2
苯并(g,h,i)芘	0.5	1.1	1.3
苯并(k)荧蒽	0.7	1.2	1.3
双(2-氯乙氧基)甲烷	0.3	0.4	0.7
双(2-氯乙基)醚	0.7	0.8	0.5
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.01	0.8	0.2
4-溴联苯醚	0.1	0.3	0.2
邻苯二甲酸丁苄酯	0.01	0.6	0.1
4-氯苯胺	0.01	0.4	0.6
4-氯-3-甲基苯酚	0.2	0.3	0.4
2-氯萘	0.8	2.4	0.7
2-氯酚	0.8	0.8	0.5
4-氯二苯醚	0.4	0.7	0.3
蒎	0.7	1.2	0.4
二苯并(a,h)蒽	0.4	1.1	0.2
二苯并呋喃	0.8	1.7	1.4
邻苯二甲酸二正丁酯	0.01	1.3	0.5
3,3'-二氯联苯胺	0.01	0.5	0.1
2,4-二氯苯酚	0.2	0.3	0.4
邻苯二甲酸二乙酯	0.01	1.4	0.6
邻苯二甲酸二甲酯	0.01	1.4	0.8
2,4-二甲苯酚	0.2	0.3	0.4
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	0.01	0.2	0.01
2,4-二硝基苯酚	0.01	0.2	0.01
2,4-二硝基甲苯	0.2	0.4	0.02

化合物	来自 EPA 8270E 的 RF <sup>[4]</sup>	RF He GC/MS	RF H <sub>2</sub> 和 Hydro 惰性离子源 GC/MS/MS
2,6-二硝基甲苯	0.2	0.3	0.03
邻苯二甲酸二正辛酯	0.01	1.3	0.4
荧蒽	0.6	1.2	0.4
芴	0.9	1.3	1.4
六氯苯	0.1	0.3	0.4
六氯丁二烯	0.01	0.2	0.4
六氯环戊二烯	0.05	0.3	0.03
六氯乙烷	0.3	0.2	0.1
茚并(1,2,3-cd)芘	0.5	1.2	1.1
异佛尔酮	0.4	0.6	0.3
2-甲基萘	0.4	0.7	1.7
2-甲基苯酚	0.7	0.7	0.6
4-甲基苯酚	0.6	1.0	0.7
萘	0.7	1.1	0.9
2-硝基苯胺	0.01	0.4	0.05
3-硝基苯胺	0.01	0.3	0.02
4-硝基苯胺	0.01	0.3	0.1
硝基苯	0.2	0.3	0.3
2-硝基苯酚	0.1	0.2	0.1
4-硝基苯酚	0.01	0.2	0.05
N-亚硝基二正丙胺	0.5	0.4	0.03
N-亚硝基二苯胺	0.01	2.1	2.9
2,2'-氧代双(1-氯丙烷)	0.01	0.5	0.03
五氯苯酚	0.05	0.2	0.1
菲	0.7	1.2	1.1
苯酚	0.8	0.9	0.3
芘	0.6	1.3	0.3
1,2,4,5-四氯苯	0.01	0.4	0.2
2,3,4,6-四氯苯酚	0.01	0.4	0.07
2,4,5-三氯苯酚	0.2	0.3	0.2
2,4,6-三氯苯酚	0.2	0.3	0.2

## 基质中的重现性

由于 0.4 µg/mL 不是指定的校准点，因此将 EPA 方法 8270 化合物大型混合物稀释至浓度 0.4 µg/mL，用作校准验证标样。使用 1 µL 复合土壤基质进行标样的夹层进样，模拟加标的基质样品，测试使用 H<sub>2</sub> 载气和 Hydro 惰性离子源的 GC/MS/MS 的重现性。将该进样重复了 10 次以了解方法的稳定性，并考察土壤基质是否存在基质增强、抑制效应或可能的污染。表 7 包含每种化合物的以下数据：溶剂中 0.4 µg/mL 校准验证的计算浓度，土壤基质中 0.4 µg/mL 校准验证的 10 次重复进样的平均浓度，土壤基质中 10 次重复进样的 %RSD，比较土壤基质和溶剂浓度获得的回收率百分比。

校准范围不包括 0.2 µg/mL 或更低的化合物未包括在此表中。对于 0.4 µg/mL 溶剂标样，只有 5 种化合物落在 ±20% 校准验证窗口之外：治螟磷、乐果、燕麦敌 I、杀螟丹 I 和 7,12-二甲基苯并[a]蒽。前 3 种化合物通过二次拟合校准，由于使用的验证浓度较低，这可能是结果偏高的原因。通常，校准验证标样接近校准曲线的中点，但本研究更靠近下限值，使柱上浓度为 0.02 µg/mL。杀螟丹 I 浓度为 0.481 µg/mL，刚刚超过 20% 限值；而 7,12-二甲基苯并[a]蒽浓度为 0.22 µg/mL，约为预期

浓度的一半。7,12-二甲基苯并[a]蒽附近的所有其他化合物均位于 20% 限值以内，目前尚不清楚该结果特别低的原因。对于土壤的重复进样，除了 2 种化合物以外，所有其他化合物重复进样的 %RSD 都小于 10%，表明方法非常稳定，即使运行基质中的样品也是如此。

对于基质中的平均浓度，17 种化合物超出 ±20% 限值，其中 5 种化合物略微超过 0.48 µg/mL（低于 0.49 µg/mL），这也许是因为基质导致的微弱信号增强。这些化合物中有 10 种的浓度在预期浓度 0.4 µg/mL 的 140% 以内，而当比较土壤浓度与溶剂浓度计算回收率百分比后，仅 6 种化合物超出 ±20% 回收率范围，这再次表明出现了信号增强。双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯报告的平均浓度为 0.89 µg/mL，表明在土壤基质中含有双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯。另一方面，伐灭磷结果显示受到基质抑制，因其基质中平均浓度为 0.272 µg/mL，而在溶剂中为 0.402 µg/mL。综上所述，对于土壤基质检测，我们可以轻松、可靠地在基质中检测到 0.4 µg/mL 的校准验证标样，且超过 85% 的化合物在 ±20% 校准范围要求内。通常，校准验证在溶剂中完成，此时超过 95% 的化合物在 ±20% 校准范围要求内。

表 7. 比较 0.4 µg/mL 校准验证标样在溶剂中的计算浓度，土壤基质中 0.4 µg/mL 标样的平均浓度（10 次重复进样），10 次重复进样的 %RSD，以及基质中 0.4 µg/mL 标样相比溶剂中标样的回收率百分比

编号	名称	计算浓度 (溶剂中 0.4 µg/mL)	基质中加标 0.4 µg/mL 时的平均浓度	10 次重复进样的 %RSD	基质中的 回收率
1	NDMA	0.45	0.47	1.95%	104%
2	吡啶	0.46	0.45	2.68%	97%
3	2-甲基吡啶	0.45	0.45	2.54%	100%
4	N-亚硝基-N-甲基乙胺	0.44	0.46	1.75%	106%
5	甲磺酸甲酯	0.47	0.46	0.31%	99%
6	2-氟苯酚	0.46	0.45	0.94%	99%
7	N-亚硝基-N-二乙胺	0.46	0.46	1.37%	100%
8	甲磺酸乙酯	0.45	0.45	0.68%	99%
9	苯酚-d <sub>6</sub>	0.46	0.45	0.67%	99%
10	苯酚	0.46	0.44	1.73%	96%
11	苯胺	0.46	0.46	1.51%	100%
12	双(2-氯乙基)醚	0.46	0.45	0.87%	99%
13	2-氯酚	0.44	0.45	1.28%	101%
14	1,3-二氯苯	0.46	0.46	0.56%	100%

编号	名称	计算浓度 (溶剂中 0.4 µg/mL)	基质中加标 0.4 µg/mL 时的平均浓度	10 次重复进样的 %RSD	基质中的 回收率
15	1,4-二氯苯	0.47	0.46	0.57%	98%
16	苯甲醇	0.42	0.45	2.08%	108%
17	1,2-二氯苯	0.47	0.46	0.87%	99%
18	2-甲基苯酚 (邻甲酚)	0.44	0.44	1.50%	99%
19	双(2-氯-1-甲基乙基)醚	0.47	0.46	4.86%	97%
20	N-亚硝基吡咯烷	0.45	0.47	3.45%	103%
21	4-甲基苯酚 (对甲酚)	0.40	0.42	1.65%	104%
22	苯乙酮	0.45	0.45	1.71%	100%
23	N-亚硝基二正丙胺	0.42	0.43	5.84%	103%
24	4-亚硝基吗啉	0.42	0.45	3.11%	107%
25	邻甲苯胺	0.47	0.47	1.44%	99%
26	六氯乙烷	0.44	0.48	2.32%	109%
27	硝基苯-d <sub>5</sub>	0.43	0.49	2.66%	112%
28	硝基苯	0.43	0.48	3.02%	110%
29	N-亚硝基哌啶	0.42	0.43	2.72%	104%
30	异佛尔酮	0.43	0.44	1.53%	103%
31	2-硝基苯酚	0.46	0.49	2.06%	106%
32	2,4-二甲基苯酚	0.43	0.43	1.30%	100%
33	双(2-氯乙氧基)甲烷	0.44	0.44	0.54%	101%
34	2,4-二氯苯酚	0.40	0.43	0.92%	106%
35	1,2,4-三氯苯	0.46	0.46	0.56%	100%
37	萘	0.47	0.46	0.66%	98%
38	4-氯苯胺	0.45	0.46	1.13%	102%
39	2,6-二氯苯酚	0.41	0.44	1.32%	106%
40	六氯丁二烯	0.46	0.46	0.52%	100%
41	对苯二胺	0.45	0.44	3.75%	97%
42	N-亚硝基二正丁胺	0.42	0.44	1.67%	104%
43	4-氯-3-甲基苯酚	0.43	0.43	1.45%	101%
44	2-甲基萘	0.47	0.47	0.60%	99%
45	六氯环戊二烯	0.41	0.40	3.72%	96%
46	1,2,4,5-四氯苯	0.47	0.47	1.39%	99%
47	2,4,6-三氯苯酚	0.42	0.43	1.47%	103%
48	2,4,5-三氯苯酚	0.41	0.39	4.58%	97%
49	2-氟联苯	0.47	0.46	0.74%	99%
50	1-氯萘	0.47	0.46	0.78%	98%
51	2-氯萘	0.47	0.46	1.55%	98%
52	2-硝基苯胺	0.44	0.53	0.90%	120%
53	邻苯二甲酸二甲酯	0.42	0.44	0.92%	106%
54	2,6-二硝基甲苯	0.44	0.47	2.90%	106%
55	蒎烯	0.44	0.43	2.28%	99%
56	间硝基苯胺	0.39	0.43	4.35%	112%
57	蒎	0.48	0.46	1.14%	95%
59	五氯苯	0.46	0.45	1.85%	98%
60	4-硝基苯酚	0.37	0.44	3.35%	120%
61	二苯并呋喃	0.47	0.46	0.58%	99%

编号	名称	计算浓度 (溶剂中 0.4 µg/mL)	基质中加标 0.4 µg/mL 时的平均浓度	10 次重复进样的 %RSD	基质中的 回收率
62	2,4-二硝基甲苯	0.42	0.44	3.98%	105%
63	1-萘胺	0.37	0.47	1.19%	126%
64	2,3,4,6-四氯苯酚	0.40	0.42	1.79%	106%
65	2-萘胺	0.40	0.44	1.66%	110%
66	邻苯二甲酸二乙酯	0.41	0.45	1.02%	111%
67	芴	0.47	0.47	0.82%	101%
68	虫线磷	0.42	0.46	2.38%	109%
69	5-硝基邻甲苯胺	0.40	0.45	8.22%	114%
70	4-氯二苯醚	0.48	0.46	1.00%	96%
71	4-硝基苯胺	0.43	0.38	7.92%	88%
72	2-甲基-4,6-二硝基苯酚 (DNOC)	0.46	0.52	5.22%	112%
73	N-亚硝基二苯胺	0.46	0.46	0.97%	101%
74	二苯胺	0.45	0.47	0.94%	104%
75	偶氮苯	0.47	0.50	2.62%	107%
76	2,4,6-三溴苯酚	0.42	0.43	3.11%	104%
77	治螟磷	0.53	0.52	4.03%	97%
78	乐果	0.64	0.52	12.70%	81%
79	燕麦敌 I	2.70	0.53	2.91%	102%
80	甲拌磷	0.47	0.53	2.47%	111%
81	非那西丁	0.42	0.44	1.40%	105%
82	4-溴联苯醚	0.45	0.44	2.94%	98%
83	六氯苯	0.46	0.46	1.43%	100%
85	五氯硝基苯	0.41	0.46	3.62%	111%
86	4-氨基联苯	0.44	0.45	1.56%	103%
87	戊炔草胺	0.40	0.43	1.92%	107%
88	菲	0.48	0.48	0.67%	101%
89	地乐酚	0.42	0.43	3.59%	103%
90	乙拌磷	0.43	0.48	2.15%	111%
91	蒽	0.44	0.46	1.26%	104%
92	甲基对硫磷	0.42	0.40	1.25%	94%
93	邻苯二甲酸二正丁酯	0.38	0.41	1.25%	106%
94	4-硝基喹啉-1-氧化物	0.42	0.41	11.49%	97%
95	对硫磷	0.41	0.45	2.50%	112%
96	茋葱	0.47	0.47	0.79%	100%
97	联苯胺	0.42	0.45	7.96%	105%
98	茈	0.47	0.48	0.38%	101%
99	对三联苯-d <sub>14</sub>	0.46	0.46	0.82%	101%
100	杀螟丹 I	0.48	0.51	2.28%	106%
101	杀螟丹 II	0.48	0.50	2.85%	105%
102	对(二甲氨基)偶氮苯	0.47	0.51	2.10%	108%
103	克氯苯	0.41	0.45	1.07%	108%
104	伐灭磷	0.40	0.27	3.75%	68%
105	3,3'-二甲基联苯胺	0.46	0.47	2.96%	101%
106	邻苯二甲酸丁苄酯	0.40	0.43	1.32%	109%

编号	名称	计算浓度 (溶剂中 0.4 µg/mL)	基质中加标 0.4 µg/mL 时的平均浓度	10 次重复进样的 %RSD	基质中的 回收率
107	苯并[a]蒽	0.44	0.45	0.31%	101%
108	3,3'-二氯联苯胺	0.41	0.43	2.23%	105%
109	蒽	0.47	0.47	0.62%	99%
110	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.44	0.89	1.80%	205%
111	邻苯二甲酸二正辛酯	0.43	0.45	1.37%	104%
112	苯并[b]荧蒽	0.44	0.46	1.25%	105%
113	7,12-二甲基苯并[a]蒽	0.22	0.40	1.83%	182%
114	苯并[k]荧蒽	0.46	0.43	2.74%	94%
115	苯并[a]芘	0.41	0.42	2.09%	103%
116	3-甲基胆蒽	0.40	0.41	1.34%	104%
117	二苯并[a,j]吖啶	0.44	0.46	1.56%	104%
118	茚并[1,2,3-cd]芘	0.41	0.42	1.01%	104%
119	二苯并[a,h]蒽	0.43	0.44	3.11%	103%
120	苯并[g,h,i]芘	0.43	0.44	1.87%	104%

## 结论

由于 MRM 模式下的高灵敏度以及 Agilent Hydro 惰性离子源在使用 H<sub>2</sub> 载气时的惰性，120 种测试化合物中有 92.5% 得到检测，并在 EPA 方法 8270E 的一般校准范围 (0.1–100 µg/mL) 内实现了校准，且有 77 种化合物实现了更宽的校准范围 (0.02–100 µg/mL)。此外，仅 16 种化合物需要曲线拟合来通过 EPA 方法 8270E 的校准标准。在使用 H<sub>2</sub> 载气与 Hydro 惰性离子源的单次 12 分钟运行中，在 0.02–100 µg/mL 工作范围内初始校准满足 EPA 方法 8270E 的方法标准，同时保持了质谱保真度以及易与 H<sub>2</sub> 反应的化合物的现有 MRM 离子对。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE73549906

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2022  
2022 年 5 月 27 日, 中国出版  
5994-4891ZHCN

## 参考文献

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**
3. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. 采用 7000 系列三重四极杆气质联用系统在 MRM 模式下实现快速 EPA 8270 方法, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-0691ZHCN, **2019**