

使用氢气载气和 Agilent Hydro 惰性离子源通过气质联用系统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 (SVOC) 分析不可或缺。最近对氦气 (He) 供应的压力要求组织积极研究氢气 (H₂) 载气，但大多数 GC/MS 分析会降低灵敏度以及在离子源内发生加氢或脱氯反应。使用 H₂ 载气时，Agilent Hydro 惰性离子源仍能在宽校准范围 (0.1 至 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。

简介

GC/MS 被认为是分析 SVOC 的理想分析技术。政府监管机构已建立了分析方法与性能标准，用于测定确定为环境和工业污染物的 SVOC。例如，U.S. EPA 方法 8270 (8270D 和 8270E 版) 中的列表包含 200 多种化合物，适用于固体废物、土壤、空气和水提取物中的 GC/MS 分析^[1,2]。方法 8270 包含多种酸性、碱性、中性化合物和多环芳烃 (PAH) SVOC；该方法还包括 SVOC 定量分析的详细性能指标和要求。

氦气 (He) 供应多年来一直是一个问题，近年来转为使用氢气 (H₂) 等替代载气的关注度显著增加。然而，现有 MS 系统面临着某些官能团会发生加氢反应的问题，例如硝基化合物，或导致高氯代化合物脱氯；这些问题会影响总离子流色谱图 (TIC) 中的质谱峰，可能导致化合物鉴别错误。近期设计用于 Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD 的 Extractor 离子源解决了这些与 H₂ 相关的问题，并有利于提高使用 H₂ 载气的 GC/MS 性能。使用 H₂ 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 的质谱库和定量方法。

本应用简报展示了 Hydro 惰性离子源支持使用 H₂ 载气，同时保留硝基和卤素等关键官能团的作用。保持质谱保真度是在 GC/MS 系统中使用 H₂ 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，使大多数化合物的校准范围达到 0.1 至 100 µg/ mL，需要线性曲线拟合的化合物不到 20%。

实验部分

选择含有 119 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 PAH 等各种化合物类别的代表性混合物。目标分析物 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。使用六种氘代 PAH 内标混合物 (部件号 ISM-560) 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：0.1、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) 和十氟三苯基磷 (DFTPP) 混合物，部件号 GCM-150) 稀释至 25 µg/mL，进行 MS 校准和调谐设置。

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	43	4-氯-3-甲基苯酚	85	五氯苯酚
2	吡啶	44	2-甲基萘	86	五氯硝基苯
3	2-甲基吡啶	45	六氯环戊二烯	87	戊炔草胺
4	N-亚硝基-N-甲基乙胺	46	1,2,4,5-四氯苯	88	地乐酚
5	甲磺酸甲酯	47	2,4,6-三氯苯酚	89	乙拌磷
6	2-氟苯酚	48	2,4,5-三氯苯酚	90	菲
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	2-氯萘	92	甲基对硫磷
9	苯酚-d ₆ (替代物)	51	1-氯萘	93	邻苯二甲酸二丁酯
10	苯酚	52	2-硝基苯胺	94	对硫磷
11	苯胺	53	邻苯二甲酸二甲酯	95	4-硝基喹啉-1-氧化物
12	双(2-氯乙基)醚	54	2,6-二硝基甲苯	96	荧蒽
13	2-氯酚	55	蒎烯	97	联苯胺
14	1,3-二氯苯	56	间硝基苯胺	98	芘
15	1,4-二氯苯	57	蒎	99	杀螟丹
16	苯甲醇	58	2,4-二硝基苯酚	100	对三联苯-d ₁₄ (替代物)
17	1,2-二氯苯	59	4-硝基酚	101	杀螟丹 II
18	2-甲基苯酚 (邻甲酚)	60	五氯苯	102	对(二甲氨基)偶氮苯
19	双(2-氯-1-甲基乙基)醚	61	2,4-二硝基甲苯	103	克氯苯
20	1-亚硝基吡咯烷	62	二苯并呋喃	104	3,3'-二甲基联苯胺
21	对甲酚	63	1-萘胺	105	邻苯二甲酸丁苄酯
22	N-亚硝基二正丙胺	64	2,3,4,6-四氯苯酚	106	3,3'-二氯联苯胺
23	苯乙酮	65	2-萘胺	107	苯并[a]葱
24	4-亚硝基吗啉	66	邻苯二甲酸二乙酯	108	蒎
25	邻甲苯胺	67	虫线磷	109	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯
26	六氯乙烷	68	芴	110	邻苯二甲酸二正辛酯
27	硝基苯-d ₅ (替代物)	69	4-氯二苯醚	111	7,12-二甲基苯并[a]葱
28	硝基苯	70	5-硝基邻甲苯胺	112	苯并[b]荧蒽
29	N-亚硝基哌啶	71	4-硝基苯胺	113	苯并[k]荧蒽
30	异佛尔酮	72	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	114	苯并[a]芘
31	2-硝基酚	73	二苯胺	115	3-甲基胆葱
32	2,4-二甲基苯酚	74	偶氮苯	116	二苯并[a,j]吡啶
33	苯甲酸	75	2,4,6-三溴苯酚	117	茚并(1,2,3-cd)芘
34	双(2-氯乙氧基)甲烷	76	治螟磷	118	二苯并[a,h]葱
35	2,4-二氯苯酚	77	燕麦敌 I	119	苯并[ghi]花
36	1,2,4-三氯苯	78	燕麦敌 II	120	1,4-二氯苯-d ₄ (内标)
37	萘	79	甲拌磷	121	萘-d ₈ (内标)
38	a,a-二甲基苯乙胺	80	非那西丁	122	蒎-d ₁₀ (内标)
39	对氯苯胺	81	4-溴联苯醚	123	菲-d ₁₀ (内标)
40	2,6-二氯苯酚	82	六氯苯	124	蒎-d ₁₂ (内标)
41	六氯丁二烯	83	乐果	125	芘-d ₁₂ (内标)
42	N-亚硝基二丁胺	84	4-氨基联苯		

仪器方法

Agilent 8890 GC 系统配备有 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱 (部件号 121-5523UI)，与带有 Agilent Hydro 惰性离子源的 Agilent 5977B Inert Plus MS 系统联用。表 2 总结了本研究中所用的 GC/MS 仪器和消耗品。GC 和 MSD 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, 遵循 EPA 方法 8270 方法参数 (如扫描范围和扫描速率) 指南。

仪器

表 2. GC 和 MSD 仪器与消耗品

参数	值
GC	Agilent 8890 气相色谱系统
MS	Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD
离子源	配有 Hydro 惰性离子源 9 mm 提取透镜的 Agilent Hydro 惰性离子源
进样针	安捷伦蓝色系列自动进样器进样针, 10 μ L PTFE 头推杆 (部件号 G4513-80203)
色谱柱	Agilent DB-5ms 超高惰性柱, 20 m \times 0.18 mm, 0.36 μ m (部件号 121-5523UI)
进样口衬管	安捷伦超高惰性低压降分流进样口衬管, 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 μ L
进样口	230 $^{\circ}$ C 分流比 10:1
柱温程序	40 $^{\circ}$ C (保持 0 min) 以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 320 $^{\circ}$ C (保持 2 min)
载气和流速	H ₂ , 1.2 mL/min, 恒流模式
传输线温度	320 $^{\circ}$ C
离子源温度	300 $^{\circ}$ C
四极杆温度	150 $^{\circ}$ C
扫描	35–500 m/z
调谐	etune.u
增益因子	0.5
阈值	0
A/D 样品	4

方法开发

将 He 载气切换为 H₂ 载气, 会对使用 GC/MS 单四极杆仪器执行 EPA 方法 8270 分析带来诸多挑战。必须调整灵敏度变化、进样口压力和流速, 以及色谱柱容量和尺寸之间的平衡, 达到大多数化合物所需的校准范围 0.1 至 100 μ g/mL。例如, 如果典型的 EPA 方法 8270 分析原本使用 He 载气和 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m DB-5ms 超高惰性色谱柱, 改为使用 H₂ 载气和 20 m \times 0.18 mm, 0.18 μ m DB-5ms 超高惰性色谱柱, 该 20 m 色谱柱容量约为 30 m 色谱柱容量的 33%, 就需要更改进样参数, 避免色谱柱过载。但当使用 20:1 分流进样时, 观察到灵敏度的局限性: 低于 0.5 μ g/mL 进样浓度 (柱上为 25 ng/mL) 会产生问题; 使用 etune.u 并没有解决问题。另一种研究方法使用 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m DB-5ms 超高惰性色谱柱, 脉冲不分流进样, 流速 1.5 mL/min。对于大多数化合物, 使用这种方法可以达到 0.1 μ g/mL 的下限浓度, 但存在高于约 75 μ g/mL 的严重前伸峰这一问题, 表明色谱柱过载, 这也导致线性拟合增加。使用 atune.u 调谐的 30 m 色谱柱方法测试了 10:1 分流的脉冲分流进样, 但在 0.1 μ g/mL 下未检测到大多数化合物。对于本实验中使用的色谱柱 (20 m \times 0.18 mm, 0.36 μ m DB-5ms 超高惰性柱), 测试了各种进样参数以及 atune 和 etune 算法。表 3 中列出的最终方法参数在色谱柱容量、灵敏度和产生 0.1 至 100 μ g/mL 范围内校准结果方面实现了良好平衡。结果倾向于 atune, 但对于大多数化合物, 浓度下限往往止于 0.2 μ g/mL。

结果与讨论

质谱保真度

使用 H_2 载气的主要问题是硝基化合物和高卤代化合物的质谱的变化。这些物质在高温环境下接触到 H_2 和金属表面，硝基官能团会氢化成胺，高氯代化合物脱氯。质谱仪中恰恰集齐了以上所有因素。下面是 Hydro 惰性离子源有利于分析硝基苯的实例。实验使用配有 3 mm 提取透镜的 Extractor 离子源，载气为 H_2 ，混合物（部件号 SVM-122-1）中含有硝基苯。硝基苯 (m/z 123) 的加氢将形成苯胺 (m/z 93)。查看 Extractor 离子源和 H_2 载气条件下的 TIC 峰质谱时，观测到图 1A 中的质谱图。93 m/z 处丰度较高，123 m/z 处丰度较低，表明在离子源中硝基苯转化为苯胺；硝基苯与苯胺分离良好，由于是在硝基苯的保留时间内观测质谱图，可以证实转化发生在源内。相比之下，使用 Hydro 惰性离子源（配有 9 mm 提取透镜）检测含有硝基苯的同一混合物，在质谱图（图 1B）中观察到符合预期的 m/z 123 和 93 分布，表明硝基苯保留在源中，未转化为苯胺。图 2A（Extractor 离子源转换）和 2B（Hydro 惰性离子源保留硝基苯）的提取离子色谱图（EIC）中也可以观察到这一点。其中使用 Hydro 惰性离子源提高了 123/93 比值，而 Extractor 离子源 EIC 叠加图表示明显转化为 93 m/z ，拖尾明显。

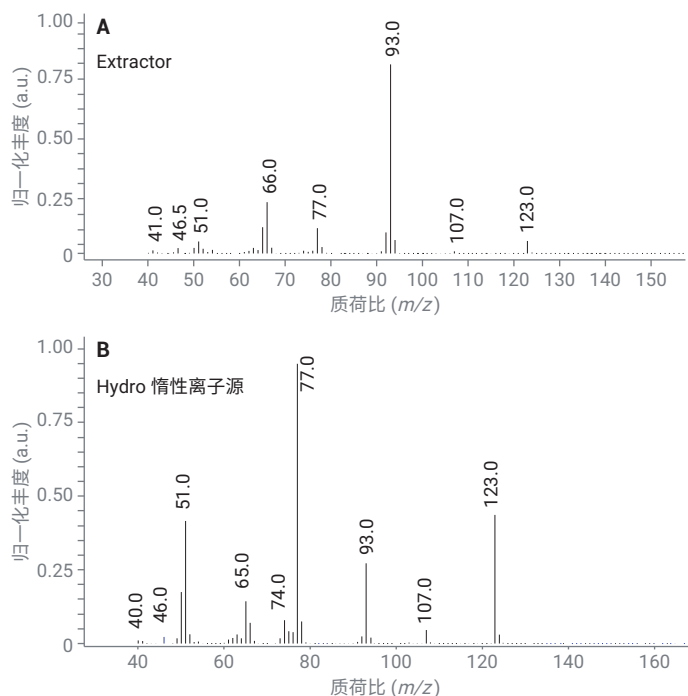


图 1. 在硝基苯保留时间处洗脱的峰的质谱图，使用 H_2 载气，(A) Extractor 离子源，配有 3 mm 提取透镜， m/z 93 处离子丰度较高，显示加氢变为苯胺；(B) Agilent Hydro 惰性离子源，显示较为良好的硝基苯相关质谱图

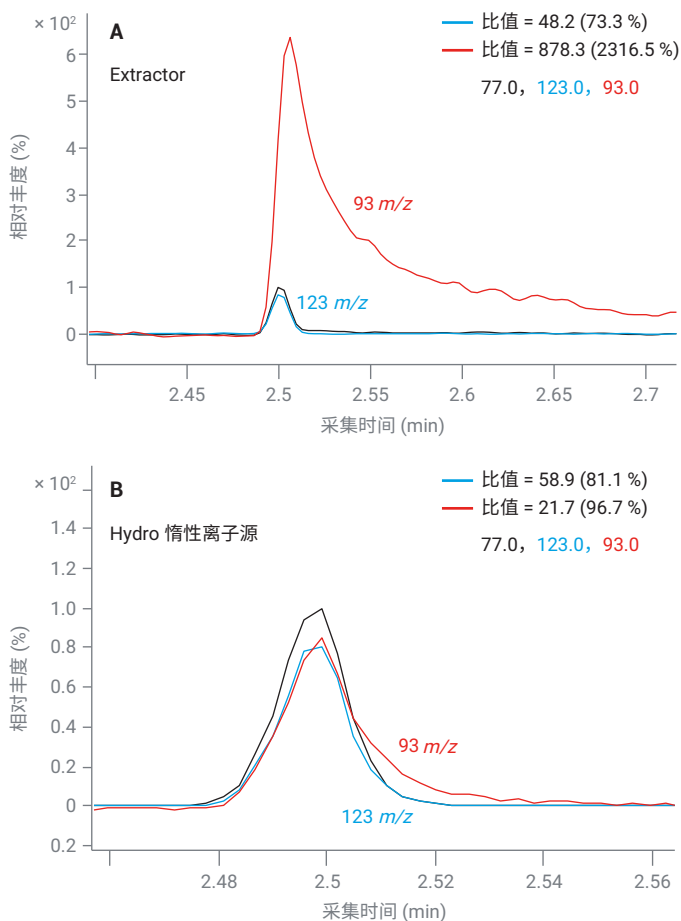


图 2. 硝基苯 EIC, 使用 H₂ 载气, (A) Extractor 离子源, 配有 3 mm 提取透镜, *m/z* 93 处离子丰度较高, 显示加氢变为苯胺; (B) Agilent Hydro 惰性离子源, 显示 *m/z* 123 与 93 处的比值有所改善

GC/MS 调谐混标

与 DFTPP 离子比相关的调谐标准是 EPA 方法 8270 中的一个关键。该方法使用 Etune 调谐法, 采用信号增加 10 倍的因子, 以此平衡分流进样。应用 GC/MS 单四级杆系统, 使用表 3 EPA 方法 8270E 和 8270D 中的 DFTPP 离子比标准, 测试使用 H₂ 载气的 Hydro 惰性离子源^[1,2]。EPA 方法 8270D 的离子比标准比 EPA 8270E 更多, 如 EPA 525 标准表所示。表 4 汇总了在 25 µg/mL 浓度下 DFTPP 离子比的相对丰度、方法标准, 以及相对丰度实测值是否符合标准 (其中所有相对丰度实测值都通过了 EPA 方法 8270E 和 8270D 的离子比标准)。

表 4. DFTPP 离子, EPA 方法 8270D 和 8270E 的丰度标准^[1,2]、相对丰度实测值, 以及是否通过相对丰度标准

目标质量 (<i>m/z</i>)	离子丰度标准	相对丰度实测值	通过/失败
51	* <i>m/z</i> 198 的 10%–80%	38.5%	通过
68	小于 <i>m/z</i> 69 的 2%	1.0%	通过
69	存在	36.5%	通过
70	小于 <i>m/z</i> 69 的 2%	0.4%	通过
127	* <i>m/z</i> 198 的 10%–80%	54.4%	通过
197	小于 <i>m/z</i> 198 的 2%	0.0%	通过
198	基峰或存在 *或大于 <i>m/z</i> 442 的 50%	51.6%	通过
199	<i>m/z</i> 198 的 5%–9%	5.0%	通过
275	基峰的 10%–60%	30.4%	通过
365	大于基峰的 1%	4.9%	通过
441	小于 <i>m/z</i> 443 的 150%, 存在, *但小于 442 的 24%	83.1%, *15.7%	通过
442	基峰或存在 *或大于 <i>m/z</i> 198 的 50%	100% (基峰)	通过
443	<i>m/z</i> 442 的 15%–24%	18.9%	通过

*表示 8270D 要求与 EPA 方法 8270E 要求有差异

无论使用哪种载气, 使用 EPA 方法 8270 始终存在进样口和色谱柱清洁度问题; 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 H₂ 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 至 250 °C, 或使用程序升温进样口, 例如多模式进样口, 保护活性化合物, 同时仍能升温到 320 °C, 避免生成 PAH。本研究采用实验室中十分常见的进样口, 即分流/不分流进样口, 并在 230 °C 下运行进样口。

查看 GC/MS 调谐混合物的 DDT 分解和化合物拖尾因子结果, DDT (%) 分解率为 0.2%, 五氯苯酚拖尾因子为 1.2, 联苯胺拖尾因子为 1.3。所有值均在 EPA 方法 8270 的 DDT 分解率标准 (< 20%) 和拖尾因子 (< 2.0) 标准范围内。

校准标准

此 12 分钟方法的初始校准包括 13 个浓度, 浓度范围为 0.1–100 µg/mL。图 3 为目标分析物、替代物和内标的 TIC。

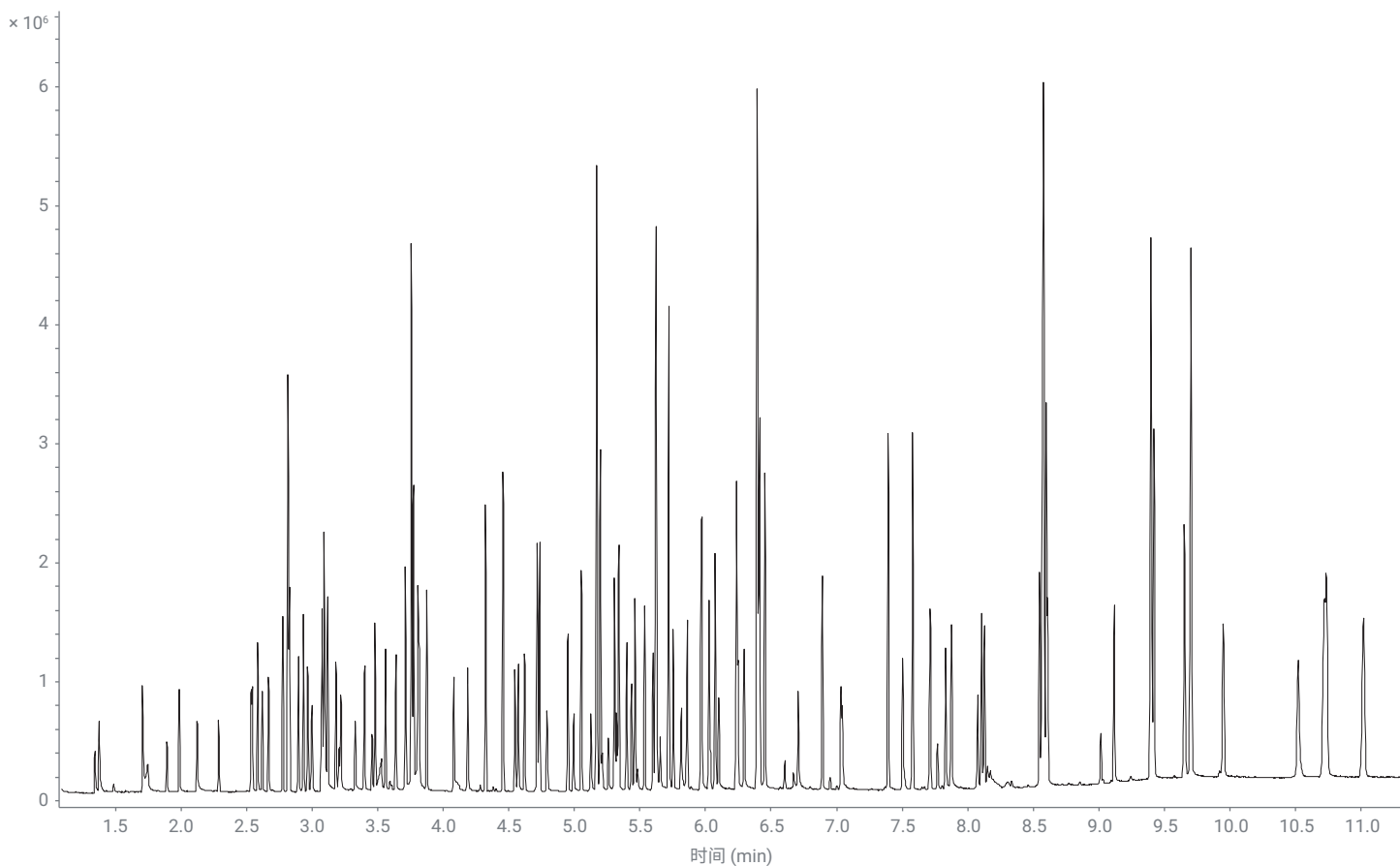


图 3. 20 µg/mL 校准标样的 TIC, 包含 119 种目标分析物和替代物, 以及 6 种内标, 使用 H₂ 载气和 Agilent Hydro 惰性离子源

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, 证实菲和蒽 (EIC 178 *m/z*)、苯并[a]蒽和蒈 (EIC 228 *m/z*) 以及苯并(b)荧蒹和苯并(k)荧蒹 (EIC 252 *m/z*) 的关键物质对分离度高于 50%。所

有三种异构体对如图 4 所示, 中等浓度为 5 µg/mL; 菲和蒽 (图 4A) 达到基线分离, 苯并[a]蒽和蒈 (图 4B) 几乎达到基线分离, 苯并(b)荧蒹和苯并(k)荧蒹 (图 4C) 的分离度超过 50%, 符合 EPA 方法 8270 标准。

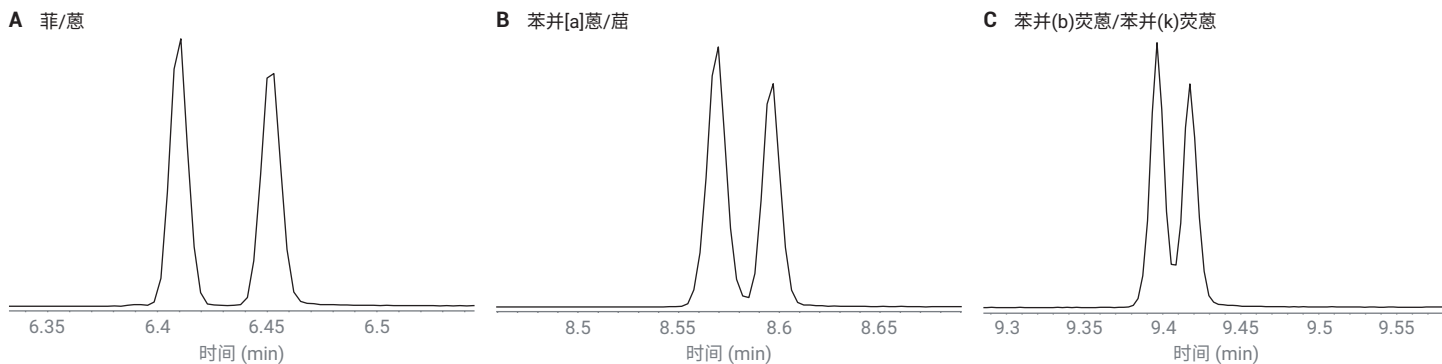


图 4. 中等浓度 (5 µg/mL) 下关键异构体对的 EIC: (A) 菲和蒽 (EIC 178 *m/z*); (B) 苯并[a]蒽和蒈 (EIC 228 *m/z*); (C) 苯并(b)荧蒹和苯并(k)荧蒹 (EIC 252 *m/z*)

氢气和氦气载气的响应因子比较

将分析从氦气转为 H₂ 载气时，通常要考虑能否保持单四极杆系统的响应因子 (RF) 和灵敏度。表 5 列出了 EPA 方法 8270E 指导标准 (表 4) 的 RF；使用不分流进样和脉冲分流进样时，使用 He 载气进行 GC/MS 分析的 RF，以及使用 Hydro 惰性离子源和 H₂ 载气进行 GC/MS 分析的 RF。不分流 He 数据为传统分析，由于 H₂ 方法使用分流进样，因此使用脉冲分流进样与 He 可以很好比较。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 (不分流进样) GC/MS 分析，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；这些化合物使用 H₂ Hydro 惰性离子源所得的 RF 结果同样很低。对于使用 H₂ 的 Hydro 惰性离子源 GC/MS 分析，另有五种化合物的 RF 低于指导标准，其中四种差值在 0.1 以内。例如，双(2-氯乙基)醚的 RF 指导标准为 0.7，使用 H₂ 的 Hydro 惰性离子源 GC/MS 分析的 RF 为 0.6。对于脉冲分流的 He GC/MS 结果，所有报告的 RF 均符合或高于 EPA 的指导标准，但该数据集未报告表 5 中七种所示化合物的 RF。综上，在表 5 列出的 72 种化合物中，只有 7 种化合物的 RF 低于 EPA 的 H₂ Hydro 惰性离子源 GC/MS 结果指导标准；其中 5 个 RF 值差值小于 0.1，另外 2 个 RF 值相差小于 0.3。

表 5. 根据 EPA 方法 8270E 分析所选化合物的 RF (EPA 方法, 表 4)^[2], 使用 He 载气进行 GC/MS 单四极杆分析^[3], 使用 He 和脉冲分流进样进行 GC/MS 单四极杆分析^[4], 使用 Agilent Hydro 惰性离子源和 H₂ 载气进行 GC/MS 单四极杆分析

化合物	响应因子			
	EPA 8270E 中	He GC/MS ^[3]	He GC/MS, 脉冲分流 ^[4]	H ₂ Hydro 惰性离子源 GC/MS
萘	0.9	1.3	1.1	1.1
萘烯	0.9	1.9	2.0	1.4
苯乙酮	0.01	1.2	-	0.4
蒎	0.7	1.1	1.1	1.0
苯并(a)蒎	0.8	1.4	1.3	1.5
苯并(a)芘	0.7	1.2	1.0	0.9
苯并(b)荧蒎	0.7	1.4	1.0	1.2
苯并(g,h,i)花	0.5	1.1	1.1	1.0
苯并(k)荧蒎	0.7	1.2	1.1	1.2
双(2-氯乙氧基)甲烷	0.3	0.4	0.4	0.3
双(2-氯乙基)醚	0.7	0.8	1.1	0.6
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.01	0.8	0.5	0.5
4-溴联苯醚	0.1	0.3	0.2	0.2
邻苯二甲酸丁苄酯	0.01	0.6	0.5	0.3
4-氯苯胺	0.01	0.4	0.4	0.4
4-氯-3-甲基苯酚	0.2	0.3	0.2	0.2
2-氯萘	0.8	2.4	1.2	1.0
2-氯酚	0.8	0.8	1.2	0.7
4-氯二苯醚	0.4	0.7	0.6	0.5
蒎	0.7	1.2	1.2	1.1
二苯并(a,h)蒎	0.4	1.1	1.0	1.0
二苯并呋喃	0.8	1.7	1.7	1.5
邻苯二甲酸二正丁酯	0.01	1.3	1.2	0.8
3,3'-二氯联苯胺	0.01	0.5	-	0.4
2,4-二氯苯酚	0.2	0.3	0.3	0.2
邻苯二甲酸二乙酯	0.01	1.4	1.3	1.0
邻苯二甲酸二甲酯	0.01	1.4	1.3	1.0
2,4-二甲基苯酚	0.2	0.3	0.3	0.3
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	0.01	0.2	-	0.1
2,4-二硝基苯酚	0.01	0.2	-	0.1
2,4-二硝基甲苯	0.2	0.4	0.3	0.2
2,6-二硝基甲苯	0.2	0.3	0.3	0.2
邻苯二甲酸二正辛酯	0.01	1.3	1.4	0.8
荧蒎	0.6	1.2	1.2	1.2
芴	0.9	1.3	1.3	1.2
六氯苯	0.1	0.3	0.3	0.3
六氯丁二烯	0.01	0.2	0.2	0.2
六氯环戊二烯	0.05	0.3	0.4	0.1
六氯乙烷	0.3	0.2	0.5	0.1
茚并(1,2,3-cd)芘	0.5	1.2	1.0	1.2
异佛尔酮	0.4	0.6	0.5	0.4

化合物	响应因子			
	EPA 8270E 中	He GC/ MS ^[3]	He GC/MS, 脉冲分流 ^[4]	H ₂ Hydro 惰性离子源 GC/MS
2-甲基萘	0.4	0.7	0.7	0.7
2-甲基苯酚	0.7	0.7	1.0	0.6
4-甲基苯酚	0.6	1.0	1.1	0.3
萘	0.7	1.1	1.0	1.0
2-硝基苯胺	0.01	0.4	0.3	0.2
3-硝基苯胺	0.01	0.3	0.3	0.2
4-硝基苯胺	0.01	0.3	0.3	0.2
硝基苯	0.2	0.3	0.3	0.2
2-硝基酚	0.1	0.2	0.2	0.1
4-硝基酚	0.01	0.2	--	0.1
N-亚硝基二正丙胺	0.5	0.4	0.7	0.4
N-亚硝基二苯胺	0.01	2.1	0.6	0.9
2,2'-氧代双(1-氯丙烷)	0.01	0.5	1.1	0.5
五氯苯酚	0.05	0.2	--	0.1
菲	0.7	1.2	1.1	1.1
苯酚	0.8	0.9	1.4	0.7
苊	0.6	1.3	1.3	1.2
1,2,4,5-四氯苯	0.01	0.4	--	0.3
2,3,4,6-四氯苯酚	0.01	0.4	0.3	0.2
2,4,5-三氯苯酚	0.2	0.3	0.4	0.3
2,4,6-三氯苯酚	0.2	0.3	0.4	0.2

校准结果

使用最多 13 个浓度水平进行多点校准，确定每种化合物和校准水平的相对 RF。计算平均 RF，创建每种化合物的校准曲线，得出相对标准偏差 (RSD)。平均 RF 的 %RSD 必须 < 20%，这是首选通过标准；如果至少在 6 个校准水平下无法实现，则需要线性曲线拟合 R² 值 > 0.990，或者可以使用二次拟合。曲线拟合至少有 6 个点，最低数据点的准确度必须在估计浓度的 30% 以内。使用 H₂ 载气和 Hydro 惰性离子源进行初始校准的结果见表 6。

在 119 种化合物中，有 14 种化合物需要线性拟合，1 种需要二次拟合。表 6 汇总了 119 种目标化合物和替代物的校准结果以及平均 RF %RSD 值，如果浓度值不符合整个校准范围 (0.1 至 100 µg/mL)，显示最低和最高浓度水平。87% 以上的化合物通过了校准标准，平均 RF %RSD 低于 20%。可以预测到需要线性拟合的化合物数量增加，因为 H₂ 比 He 的反应性更强，为避免在高温和有水的情况下进样口处形成盐酸，进样口的温度设置较低。使用多模式进样口可以改善重邻苯二甲酸酯和 PAH 结果。

已有大量文献报道使用 H₂ 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 分析了 96 种化合物^[3]。使用 Hydro 惰性离子源和 H₂ 载气（同样使用 GC/MS）分析同一组化合物并比较，15 种化合物的校准范围缩窄，其中六种化合物的校准范围仅在一个浓度水平下缩窄，起始浓度从 100 ng/mL 变为 200 ng/mL，四种化合物变为 500 ng/mL。对于苯甲酸，在 GC/MS 上使用 H₂ 载气和 Hydro 惰性离子源的校准范围与使用 He 载气的校准范围相同，均为 0.8–100 µg/mL；使用 H₂ 和 Hydro 惰性离子源时，2,4-二硝基苯酚在 0.5–100 µg/mL 范围内的平均 RF 通过了校准标准，而使用氦气载气采集的数据在相同的范围内需要线性拟合。五氯苯酚的 He 和 H₂ 校准范围结果也具有的一致性，在 0.5–100 µg/mL 之间，但 H₂ 数据需要线性拟合。也有有利的方面，某些化合物使用 H₂ 和 Hydro 惰性离子源可实现更宽的校准范围，例如 4-硝基苯酚和 2-甲基-4,6-二硝基苯酚，分别额外包括 100 和 200 ng/mL 的校准水平。此外，这两种化合物不需要线性曲线拟合，但通过了校准标准，4-硝基苯酚的平均 RF %RSD 值为 18.7%，2-甲基-4,6-二硝基苯酚的平均 RF %RSD 值为 19.7%。综上，119 种化合物中有 24 种化合物的校准范围窄于默认的 0.1–100 µg/mL。对于先前检测的 96 个 SVOC 中，使用 H₂ 载气和 Hydro 惰性离子源可保留 84% 以上 SVOC 的灵敏度范围。

表 6. 使用 H₂ 载气和 Agilent Hydro 惰性离子源根据 EPA 方法 8270 分析 119 种目标化合物和替代物的初始校准结果

名称	保留时间 (min)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲线拟合 R ²	曲线拟合	低浓度标样 (µg/mL)	高浓度标样 (µg/mL)
						默认为 0.1–100 µg/mL	
N-亚硝基二甲胺	1.339	0.273	7.41				
吡啶	1.372	0.459	15.39			0.5	
2-甲基吡啶	1.705	0.561	5.89				
N-亚硝基-N-甲基乙胺	1.741	0.232	7.23				
甲磺酸甲酯	1.890	0.256	15.04				
2-氟苯酚	1.983	0.568	5.20				
N-亚硝基-N-二乙胺	2.120	0.258	7.13				
甲磺酸乙酯	2.286	0.374	13.02				
苯酚-d ₆	2.532	0.667	4.93				
苯酚	2.541	0.664	6.32				
苯胺	2.583	0.968	7.50				
双(2-氯乙基)醚	2.617	0.616	10.72				
2-氯酚	2.665	0.661	8.50				
1,3-二氯苯	2.774	0.773	6.96				
1,4-二氯苯	2.825	0.804	7.53				
苯甲醇	2.892	0.442	12.90				
1,2-二氯苯	2.931	0.756	7.53				
2-甲基苯酚 (邻甲酚)	2.965	0.559	9.73				
双(2-氯-1-甲基乙基)醚	2.998	0.545	11.21				
1-亚硝基吡咯烷	3.068	0.260	6.02				
对甲酚	3.074	0.333	7.00				
N-亚硝基二正丙胺	3.089	0.370	12.94				
苯乙酮	3.092	0.445	6.48				
4-亚硝基吗啉	3.095	0.107	8.43				
邻甲苯胺	3.116	0.487	8.39				
六氯乙烷	3.180	0.112	8.62				
硝基苯-d ₅	3.201	0.097	10.05				
硝基苯	3.216	0.197	6.59				
亚硝基哌啶	3.325	0.132	8.87				
异佛尔酮	3.395	0.433	7.86				
2-硝基酚	3.455	0.112	11.43				
2,4-二甲基苯酚	3.480	0.295	6.34				
苯甲酸	3.519	0.117		0.9946	线性	0.8	
双(2-氯乙氧基)甲烷	3.558	0.345	8.69				
2,4-二氯苯酚	3.637	0.243	13.22				
1,2,4-三氯苯	3.710	0.356	10.34				
萘	3.773	0.978	8.27				
a,a-二甲基苯乙胺	3.782	0.360		0.9976	线性	0.2	
4-氯苯胺	3.807	0.401	8.01				
2,6-二氯苯酚	3.816	0.232	16.62				
六氯丁二烯	3.873	0.177	19.36				

名称	保留时间 (min)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲线拟合 R ²	曲线拟合	低浓度标样 (µg/mL)	高浓度标样 (µg/mL)
						默认为 0.1–100 µg/mL	
N-亚硝基丁胺	4.079	0.172	9.34			0.2	
4-氯-3-甲基苯酚	4.185	0.204	10.56				
2-甲基萘	4.321	0.656	6.20				
六氯环戊二烯	4.455	0.136		0.9928	线性		
1,2,4,5-四氯苯	4.458	0.308	19.22				
2,4,6-三氯苯酚	4.545	0.241	13.05				
2,4,5-三氯苯酚	4.570	0.288	13.13				
2-氟联苯	4.618	0.613	9.30				
1-氯萘	4.715	1.018	9.32				
2-氯萘	4.733	1.003	9.15				
2-硝基苯胺	4.791	0.226	14.72				
邻苯二甲酸二甲酯	4.948	1.005	10.34				
2,6-二硝基甲苯	4.994	0.153	17.84			0.2	
萘烯	5.051	1.362	9.04				
间硝基苯胺	5.124	0.178	10.30				
萘	5.196	1.083	9.75				
2,4-二硝基苯酚	5.212	0.074	15.34			0.5	
4-硝基酚	5.260	0.143	18.74				
五氯苯	5.305	0.428	14.62				
2,4-二硝基甲苯	5.321	0.200	16.37				75
二苯并呋喃	5.339	1.486	9.57				
1-萘胺	5.396	0.655	19.57				
2,3,4,6-四氯苯酚	5.436	0.177		0.9912	线性	0.5	
2-萘胺	5.463	0.908	8.77				
邻苯二甲酸二乙酯	5.536	0.978	12.37			0.2	
虫线磷	5.599	0.142	16.65				
芴	5.620	1.242	9.88				
5-硝基邻甲苯胺	5.623	0.209	19.75				
4-氯二苯醚	5.623	0.530	15.50				
4-硝基苯胺	5.626	0.206		0.9943	线性	0.2	
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	5.654	0.098	19.68			0.2	
二苯胺	5.717	0.943	9.95				
偶氮苯	5.754	0.397	5.84				
2,4,6-三溴苯酚	5.814	0.083	19.91				
治螟磷	5.863	0.082		0.9976	二次拟合	0.2	
燕麦敌 I	5.963	0.144	7.38				
甲拌磷	5.969	0.210	11.43				
非那西丁	5.972	0.224	12.11				
4-溴联苯醚	6.026	0.197	8.23				
燕麦敌 II	6.038	0.050	10.31				
六氯苯	6.072	0.245	16.95				
乐果	6.099	0.141	16.58				
4-氨基联苯	6.235	0.611	10.94				

名称	保留时间 (min)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲线拟合 R ²	曲线拟合	低浓度标样 (µg/mL)	高浓度标样 (µg/mL)
						默认为 0.1–100 µg/mL	
五氯苯酚	6.235	0.101		0.9911	线性	0.5	
五氯硝基苯	6.247	0.054	19.27			0.5	
戊炔草胺	6.293	0.204	14.45				
地乐酚	6.390	0.089	19.44				
乙拌磷	6.402	0.317		0.9966	线性	0.5	
菲	6.411	1.091	14.31				
葱	6.453	1.009	11.90				
甲基对硫磷	6.708	0.124	10.22				
邻苯二甲酸二丁酯	6.889	0.840	16.44				
对硫磷	7.032	0.089	12.62				
4-硝基喹啉-1-氧化物	7.044	0.064	19.82				
荧葱	7.395	1.188	8.54				
联苯胺	7.504	0.544	9.47				
茈	7.580	1.207	8.59				
杀螟丹	7.710	0.044	18.03			0.2	
对三联苯-d ₁₄	7.716	0.422	14.16				
杀螟丹 II	7.770	0.044	12.41			0.2	
对(二甲氨基)偶氮苯	7.834	0.195		0.9919	线性	0.5	
克氯苯	7.876	0.294	10.53				
3,3'-二甲基联苯胺	8.107	0.466	17.39				
邻苯二甲酸丁苄酯	8.128	0.343		0.9926	线性	0.5	
3,3'-二氯联苯胺	8.549	0.364		0.9939	线性	0.5	
苯并[a]葱	8.570	1.443		0.9985	线性	0.2	
蒽	8.600	1.047	11.58				
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	8.612	0.502	17.43				
邻苯二甲酸二正辛酯	9.118	0.832	16.61				
7,12-二甲基苯并[a]葱	9.397	0.376		0.9947	线性	0.8	
苯并[b]荧葱	9.400	1.198	17.62				
苯并[k]荧葱	9.421	1.170	16.60				
苯并[a]茈	9.657	0.874	17.50				
3-甲基胆葱	9.954	0.328		0.9905	线性	0.8	
二苯并[a,j]吡啶	10.523	0.594		0.9908	线性	0.8	
茚并(1,2,3-cd)茈	10.720	1.210	19.76				
二苯并[a,h]葱	10.738	1.016	19.11				
苯并[ghi]茈	11.020	1.024	17.29				

图 5 为完整校准范围保留示例，比较了硝基苯使用 He 载气进行分析的线性范围 (图 5A)，以及使用 H₂ 载气和 Hydro 惰性离子源进行分析的线性范围 (图 5B)。He 载气和 H₂ 载气加 Hydro 惰性离子源的平均 RF %RSD 结果非常相似，He 载气的 RSD 为 6.33%，H₂ 载气加 Hydro 惰性离子源的 RSD 为 6.59%。可以查看数据集中硝基苯的定性和原始谱图，以验证 Hydro 惰性离子源加 H₂ 载气的质谱和离子片段比的一致性。图 6 显示了 (A) 硝基苯基峰 EIC，(B) 基峰和定性 EIC 的

叠加图，以及 (C) 校准水平 8 (10 µg/mL) 的原始质谱图。在图 6B 中，缩放了定性 EIC 使高度匹配，但在图右上角显示了定性离子与基峰之间的比值，并显示了比值与定量方法参考比的准确度。该定量方法 93 至 77 m/z 的参考比为 31；图 6B 中 93/77 的比值为 35.1，在预期比值的 20% 以内，未观察到硝基苯显著转化为苯胺。硝基苯的保留和避免加氢也显示在图 6C 的原始谱图中，其中 93 m/z 不高于 123 或 77 m/z。

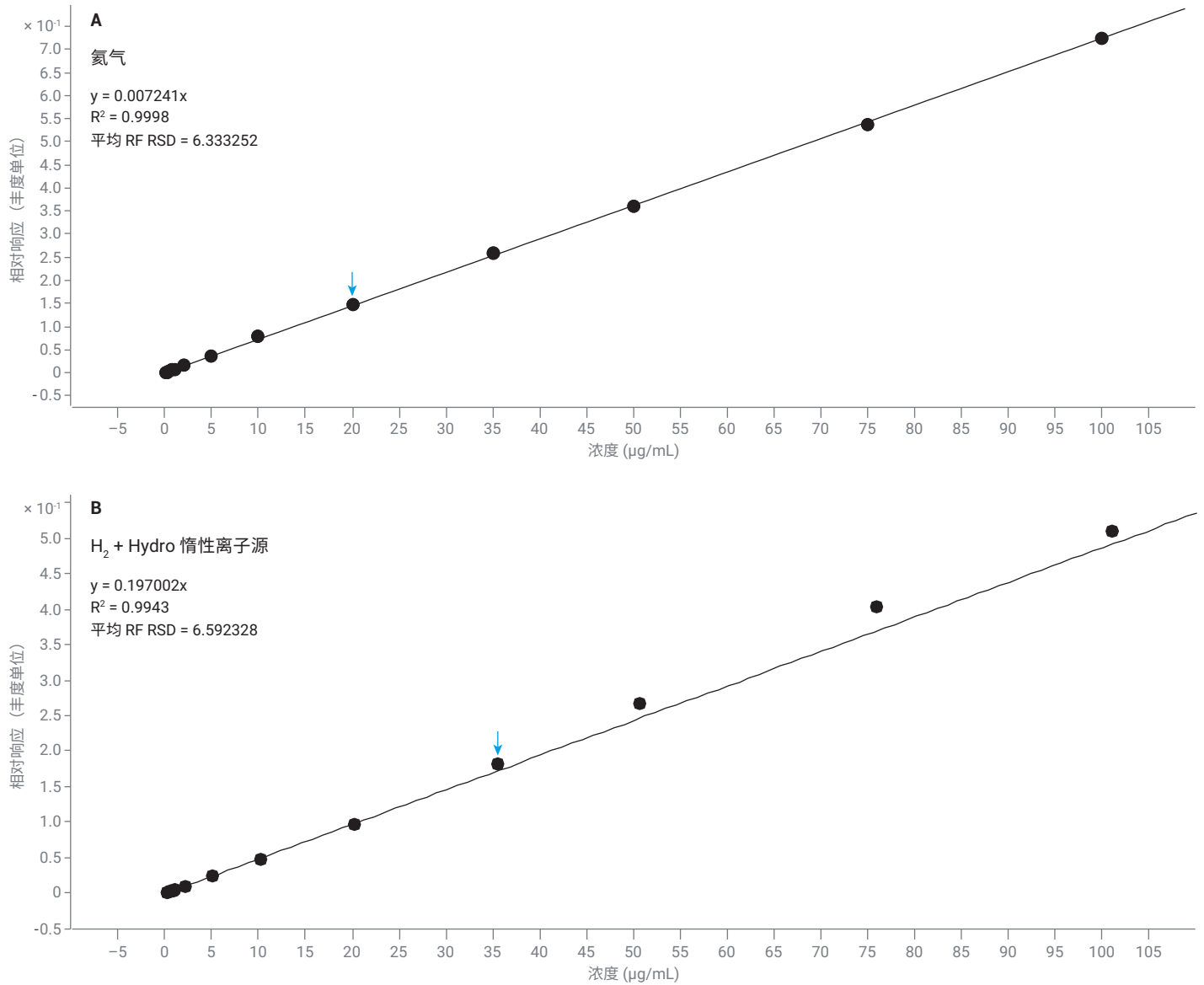


图 5. 使用 (A) He 载气和 (B) H₂ 载气加 Agilent Hydro 惰性离子源的 GC/MS 系统采集的硝基苯线性范围 (0.1–100 µg/mL)

土壤基质中的重现性

由于 15 $\mu\text{g/mL}$ 不是校准点，因此将 EPA 方法 8270 化合物大型混合物稀释至浓度 15 $\mu\text{g/mL}$ ，用作校准验证标准品。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_2 载气和 Hydro 惰性离子源的 GC/MS 的重现性。重复进样 9 次。表 7 包含每种化合物的以下数据：土壤基质中 15 $\mu\text{g/mL}$ 校准验证的 9 次重复进样的计算浓度平均值和土壤基质中 9 次重复进样的 %RSD。查看基质中 15 $\mu\text{g/mL}$ 样品的计算浓度平均值，只有两种化合物的校准验证在 $\pm 20\%$ 范围之外，这两种化合物的报告浓度均较低：5-硝基邻甲苯胺和邻苯二甲酸二丁酯。这两种化合物在 15 $\mu\text{g/mL}$ 加标值的 25% 以内，基质可能引起少量的信号抑制。土壤基质中重复进样的 %RSD 均低于 7% RSD，表明该方法稳定、一致。

表 7. 土壤基质中 15 $\mu\text{g/mL}$ 校准验证标准品的平均浓度（9 次重复进样）和 9 次重复进样的 %RSD

名称	加标 15 $\mu\text{g/mL}$ 基质的计算浓度平均值	9 次重复测定的 %RSD
N-亚硝基二甲胺	15.6	2.21%
吡啶	17.6	3.16%
2-甲基吡啶	14.9	1.35%
N-亚硝基-N-甲基乙胺	15.8	1.26%
甲磺酸甲酯	15.0	2.05%
2-氟苯酚	15.9	1.82%
N-亚硝基-N-二乙胺	15.6	2.53%
甲磺酸乙酯	15.0	2.14%
苯酚- d_6	15.6	1.91%
苯酚	15.1	1.00%
苯胺	15.7	1.62%
双(2-氯乙基)醚	15.0	1.49%
2-氯酚	15.1	1.54%
1,3-二氯苯	15.0	1.11%
1,4-二氯苯	14.4	1.31%
苯甲醇	15.2	2.39%
1,2-二氯苯	15.3	1.86%
2-甲基苯酚 (邻甲酚)	15.6	1.43%
双(2-氯-1-甲基乙基)醚	14.4	1.91%
1-亚硝基吡咯烷	14.9	2.73%
对甲酚	14.2	1.08%
N-亚硝基二正丙胺	14.6	2.71%
苯乙酮	14.7	2.35%
4-亚硝基吗啉	14.4	2.40%

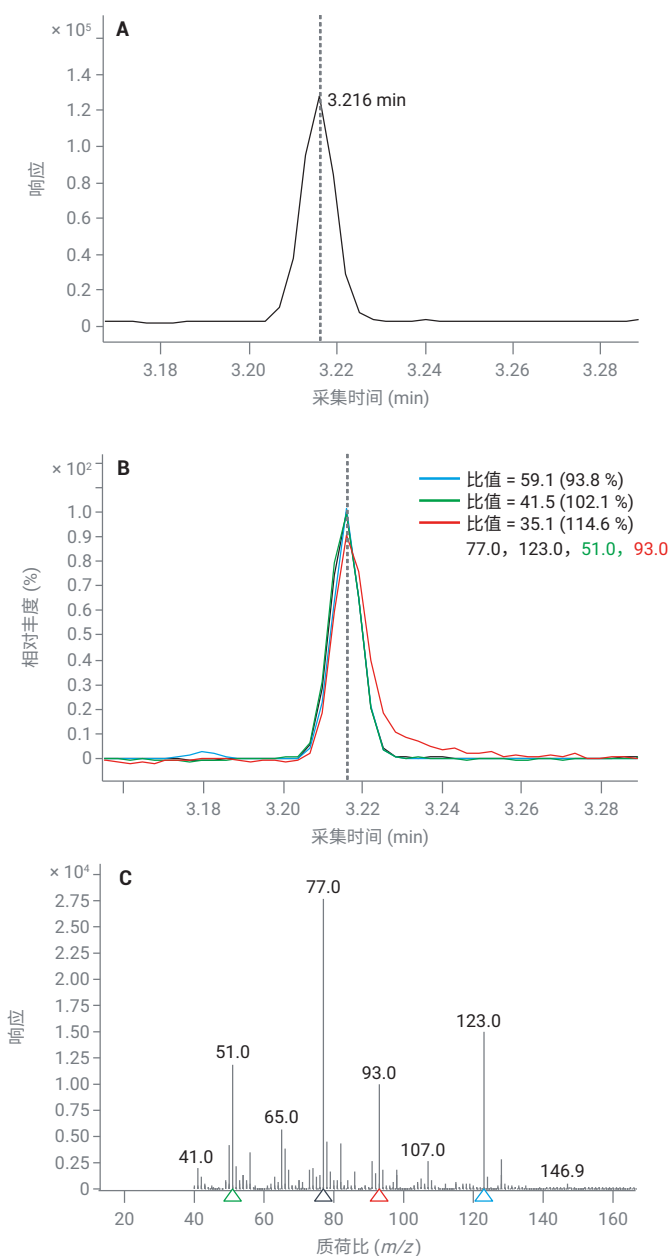


图 6. 10 $\mu\text{g/mL}$ 标准品的硝基苯化合物信息；(A) 基峰的提取离子色谱图 (EIC 77 m/z)；(B) 基峰 (77 m/z) 与前三个定性离子的 EIC (123, 51, 93 m/z) 的重叠图；(C) 3.216 min 处硝基苯峰的原质谱图

名称	加标 15 µg/mL 基质的计算 浓度平均值	9 次重复测定的 %RSD
邻甲苯胺	14.4	1.26%
六氯乙烷	15.0	4.80%
硝基苯-d ₅	15.0	1.53%
硝基苯	14.8	1.87%
亚硝基吡啶	14.5	2.32%
异佛尔酮	14.7	2.52%
2-硝基酚	15.4	3.43%
2,4-二甲基苯酚	14.3	1.79%
苯甲酸	14.3	6.81%
双(2-氯乙氧基)甲烷	14.8	1.73%
2,4-二氯苯酚	14.9	1.64%
1,2,4-三氯苯	15.0	1.31%
萘	14.4	1.50%
a,a-二甲基苯乙胺	14.0	2.25%
4-氯苯胺	15.5	1.80%
2,6-二氯苯酚	17.9	1.34%
六氯丁二烯	13.5	3.66%
N-亚硝基丁胺	14.2	2.45%
4-氯-3-甲基苯酚	15.1	2.29%
2-甲基萘	14.7	1.59%
六氯环戊二烯	12.6	3.44%
1,2,4,5-四氯苯	14.9	2.77%
2,4,6-三氯苯酚	15.3	1.92%
2,4,5-三氯苯酚	15.3	1.91%
2-氟联苯	15.5	1.47%
1-氯萘	14.9	1.65%
2-氯萘	15.3	1.64%
2-硝基苯胺	15.4	1.75%
邻苯二甲酸二甲酯	15.8	1.42%
2,6-二硝基甲苯	13.1	3.81%
萘烯	15.0	1.03%
间硝基苯胺	12.4	2.93%
萘	14.5	1.52%
2,4-二硝基苯酚	12.3	5.97%
4-硝基酚	12.8	2.57%
五氯苯	16.2	1.84%
2,4-二硝基甲苯	15.6	2.45%
二苯并咪唑	14.9	1.23%
1-萘胺	14.1	1.28%
2,3,4,6-四氯苯酚	12.7	3.86%
2-萘胺	14.7	1.26%
邻苯二甲酸二乙酯	14.4	2.21%
虫线磷	14.0	2.99%
茚	14.2	1.72%
4-氯二苯醚	14.4	2.41%
5-硝基邻甲苯胺	11.4	4.16%
4-硝基苯胺	14.9	3.37%
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	13.6	2.93%

名称	加标 15 µg/mL 基质的计算 浓度平均值	9 次重复测定的 %RSD
二苯胺	15.2	0.66%
偶氮苯	14.8	2.76%
2,4,6-三溴苯酚	15.5	3.74%
治螟磷	13.1	4.28%
燕麦敌 I	15.6	3.38%
甲拌磷	14.9	2.14%
非那西丁	16.1	2.66%
4-溴联苯醚	14.8	2.08%
燕麦敌 II	14.9	3.70%
六氯苯	16.9	2.73%
乐果	12.7	2.42%
五氯苯酚	13.4	4.84%
4-氨基联苯	16.0	2.40%
五氯硝基苯	16.7	6.40%
戊炔草胺	15.2	2.86%
地乐酚	13.0	3.24%
乙拌磷	14.2	4.39%
菲	14.5	0.88%
蒽	15.0	2.01%
甲基对硫磷	15.5	3.70%
邻苯二甲酸二丁酯	11.5	3.70%
对硫磷	15.7	2.21%
4-硝基喹啉-1-氧化物	16.9	2.04%
荧蒽	15.0	0.95%
联苯胺	14.0	2.76%
杀螟丹	13.9	3.71%
杀螟丹 II	13.3	3.59%
茈	14.8	1.62%
对三联苯-d ₁₄	15.3	1.98%
对(二甲氨基)偶氮苯	14.0	2.05%
克氯苯	14.9	1.92%
3,3'-二甲基联苯胺	14.6	2.11%
邻苯二甲酸丁酯	13.8	2.51%
3,3'-二氯联苯胺	15.8	1.90%
苯并[a]蒽	13.7	0.98%
蒽	14.5	1.31%
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	15.2	1.89%
邻苯二甲酸二正辛酯	14.3	1.30%
7,12-二甲基苯并[a]蒽	12.2	1.40%
苯并[b]荧蒽	14.7	1.50%
苯并[k]荧蒽	15.4	2.94%
苯并[a]茈	15.4	2.07%
3-甲基胆蒽	14.6	2.77%
二苯并[a,j]吖啶	13.0	1.58%
茚并(1,2,3-cd)茈	15.8	1.44%
二苯并[a,h]蒽	15.5	2.18%
苯并[ghi]花	15.5	1.56%

结论

开发了一种用于 Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD 使用 H₂ 载气和 Agilent Hydro 惰性离子源检测 SVOC 的方法，可防止目标分析物发生加氢和二氯化反应。GC/MS 调谐混合物、DFTPP 调谐标准，以及在单次 12 分钟运行中 0.1 至 100 µg/mL 正常工作范围内的初始校准均符合 EPA 方法 8270D/E 方法标准。在检测的 119 种化合物中，只有不到 15 种化合物需要线性曲线拟合。保持质谱保真度是在 GC/MS 系统中使用 H₂ 载气的一大突破，尤其对于环境分析，例如 EPA 方法 8270。

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. Smith Henry, A. 使用安捷伦烧结滤芯衬管通过气质联用系统分析半挥发性有机化合物，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-0953ZHCN，**2019**
4. Ciotti, R. 利用 8890 GC 与 5977 系列 MSD 联用系统的脉冲分流进样和保留时间锁定实施 EPA 8270E 方法，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-1500ZHCN，**2020**

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE83360322

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 6 月 16 日, 中国出版
5994-4890ZHCN