

使用氢气载气和 Hydro 惰性离子源通过顶空 GC/MSD 分析饮用水中的挥发性有机化合物



作者

Bruce D. Quimby 博士和
Anastasia A. Andrianova 博士
安捷伦科技有限公司

摘要

Agilent 8890/5977C GC/MSD 系统搭配 Agilent 8697 顶空进样器，成功使用氢气载气分析饮用水中的挥发性有机化合物 (VOCs)。最近，对氦气价格和供应情况的担忧已促使实验室为其 GC/MS 方法寻找替代载气。对于 GC/MS，氢气是氦气的理想替代品，并且在色谱分离速度和分离度方面具有潜在的优势。但是，氢气并非惰性气体，可能会在质谱仪的电子轰击电离 (EI) 离子源中引起化学反应。而这可能导致质谱图中的离子比受到干扰、谱图失真、峰拖尾以及某些分析物的非线性校准。因此，我们开发出一种用于 GC/MS 和 GC/MS/MS 的新型 EI 源，并针对氢气载气进行了优化。这种新型离子源称为 Hydro 惰性离子源，已用于本研究所评估的系统。除新型离子源以外，还对色谱条件进行了优化，能够在 7 分钟内分离 80 种挥发性化合物。在扫描和 SIM 两种数据采集模式下分析了标样和样品。对于扫描数据，使用 MassHunter 未知物分析软件对谱图进行解卷积，并在 NIST 20 中搜索以评估谱图保真度。在两种模式下，对浓度范围为 0.05–25 µg/L 的 80 种化合物进行定量校准。如本应用简报所示，该系统为饮用水中的 VOCs 分析提供了出色的结果。

前言

确保饮用水质量的常用分析之一是测定其中的挥发性有机化合物 (VOCs)。由于工业和商业活动等多种污染来源, 这些化合物可能出现在饮用水中。另一个常见的污染来源是添加的氯 (用于对水进行消毒) 与水源中的天然有机物反应形成 VOCs。有关饮用水中挥发性有机化合物允许浓度的法规因国家和地区而异, 但通常在低 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 范围内。由于存在大量潜在污染物并且需要在如此低的浓度下检测这些挥发性有机化合物, 因此通常需要使用 GC/MS 系统。GC/MS 为鉴定和定量分析 VOCs 提供了所需的灵敏度和选择性。吹扫捕集^[1] 和静态顶空^[2,3] 是两种常用的自动采样技术, 可以从水样中提取 VOC 分析物并将其进样至 GC/MS。本应用简报介绍了一种经过配置, 可对饮用水中的 VOCs 进行静态顶空/GC/MS 分析的系统, 并针对使用氢气作为载气进行了优化。

本实验配置的系统针对氢气载气进行了优化, 其采用以下关键组件和技术:

- Agilent J&W DB-624 超高惰性色谱柱: DB-624 UI, 20 m \times 0.18 mm, 1 μm 色谱柱 (货号 121-1324UI), 旨在使用氢气载气时为 VOCs 提供高色谱分离度, 从而能够在 7 分钟内分离 80 种 VOCs
- 安捷伦超高惰性不分流直型进样口衬管 (内径 1 mm) (货号 5190-4047) 是将传输线从顶空单元连接至进样口处的气相色谱柱所必需的。使用更宽内径的衬管会导致低分流比 (如本研究中所使用的) 下的分析物峰展宽
- 脉冲分流进样: 脉冲分流进样有助于获得足够窄的进样带宽, 以便与本实验所用的小内径色谱柱兼容。该技术可以使用低分流比 (例如本研究中所用的 21:1) 来保持灵敏度, 同时在进样过程中提供高分流流量, 以快速吹扫顶空样品定量环。快速吹扫定量环是减小峰展宽的关键, 对于最早洗脱的化合物尤其如此
- 配有 9 mm 提取透镜的 Agilent Hydro 惰性离子源: 由于使用氢气作为载气, 因此使用 Hydro 惰性离子源^[4]。这款新型 EI Extractor 离子源针对氢气载气进行开发和优化, 大幅减少了可能导致某些分析物 (例如硝基苯) 谱图失真、峰拖尾和非线性校准问题的源内反应
- 使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件进行谱图解卷积: 安捷伦未知物分析软件使用谱图解卷积, 从叠加峰中提取干净的分析物谱图。这样可以得到更高的谱库匹配得分, 并提高峰归属的可信度。采用 NIST20 作为参比谱库
- 添加盐: 通常向顶空水溶液样品中加入氯化钠或硫酸钠等盐, 用于提高分析灵敏度。盐的存在增加了分配到气相中的化合物的量。本研究选用硫酸钠

对扫描和 SIM 这两种数据采集模式进行了评估。扫描可用于确认所发现的目标化合物, 并鉴定非目标化合物。它也可以用于回顾性地检索将来可能引起关注的化合物。SIM 在信噪比方面具有显著优势, 在需要定量低浓度分析物的情况下是首选。

实验部分

将 Agilent 5977C Inert Plus MSD 与配备多模式进样口 (MMI) 和 Agilent 8697 顶空进样器的 Agilent 8890 气相色谱系统联用。

在 MSD 中使用 Hydro 惰性离子源 (G7078-60930, 配有 9 mm 透镜的完整组装的离子源), 并使用 Etune 调谐算法自动调谐。分析方法采用安捷伦超高惰性直通式 1.0 mm GC 进样口衬管 (货号 5190-4047) 和 DB-624 UI, 20 m \times 0.18 mm, 1 μm 色谱柱 (货号 121-1324UI)。将 8697 顶空进样器连接到 GC 控制气路和 GC 进样口之间的 GC 载气进气管线。使用脉冲分流进样, 分流比设置为 21:1。

通过将 5 μL 相应的储备液 (还包括 ISTD) 添加至装有 10.0 mL 水的 20 mL 顶空样品瓶中, 配制 0.05–25 $\mu\text{g/L}$ 范围内八个浓度的校准标样。称取 5 g 无水硫酸钠加至各个样品瓶中, 然后加入水和加标

溶液。盖好盖子后，将每个样品瓶剧烈涡旋 20 秒，然后放入顶空进样器中。使用甲醇以及安捷伦 73-化合物标准品 (DWM-525-1)、安捷伦六化合物气体标准品 (DWM-544-1) 和安捷伦三化合物 ISTD 混合物 (STM-320N-1，其中含有氟苯 (内标)、1,2-二氯苯-d4 (替代物) 和 BFB (替代物)) 制备加标储备液。将 ISTD/替代物混合物以一定水平加入各校准储备液中，使水中各化合物的浓度为 5 µg/mL。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和处理。图 1 显示了本研究所用的系统配置。表 1 列出了操作参数。

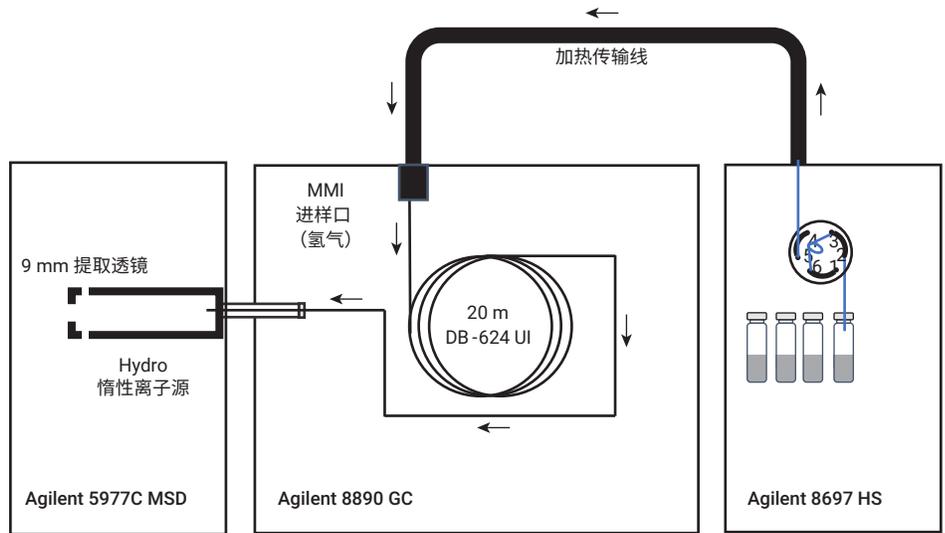


图 1. 仪器配置

表 1. 用于 VOCs 分析的气相色谱仪、质谱仪和顶空进样器参数

Agilent 8890 气相色谱参数	
参数	设定值
进样口温度	200 °C
衬管	安捷伦超高惰性进样口衬管，不分流，直型，1 mm 内径 (货号 5190-4047)
载气	氢气
色谱柱流速	0.95 mL/min，恒流模式
进样模式	脉冲分流
分流比	21:1
脉冲压力	26 psig，至 0.3 min
隔垫吹扫流速	3 mL/min
色谱柱	Agilent DB-624 超高惰性色谱柱，20 m × 0.18 mm，1 µm (货号 121-1324-UI)
柱温箱升温程序	35 °C (0.25 min)， 以 25 °C/min 升至 240 °C (0.2 min) 运行时间 8.65 min
Agilent 5977C MSD	
质谱离子源	配有 9 mm 提取透镜的 Hydro 惰性离子源
MS 调谐	Etune
MSD 传输线温度	250 °C
质谱离子源温度	250 °C
质谱四极杆温度	200 °C
扫描范围	35–260 Da
扫描速度	A/D 样品 4，TID 开启
EM 增益因子 (扫描模式)	5
SIM 方法驻留时间	10–60 ms，因时间段而异，保持 6.7 Hz 的最短循环时间
EM 增益因子 (SIM 模式)	2

Agilent 8697 顶空进样器	
8697 定量环体积	1 mL
样品瓶加压气体	氮气
顶空定量环温度	75 °C
顶空加热炉温度	75 °C
顶空传输线温度	115 °C
样品瓶平衡时间	12.00 min
进样持续时间	0.30 min
气相色谱循环时间	15.00 min
样品瓶规格	20 mL
样品瓶振荡	9 级，250 次振荡/min，加速度 980 cm/s ²
填充模式	默认
填充流速	50
填充压力	10 psi
压力平衡时间	0.1 min
进样后吹扫	100 mL/min，保持 2 min

结果与讨论

扫描结果

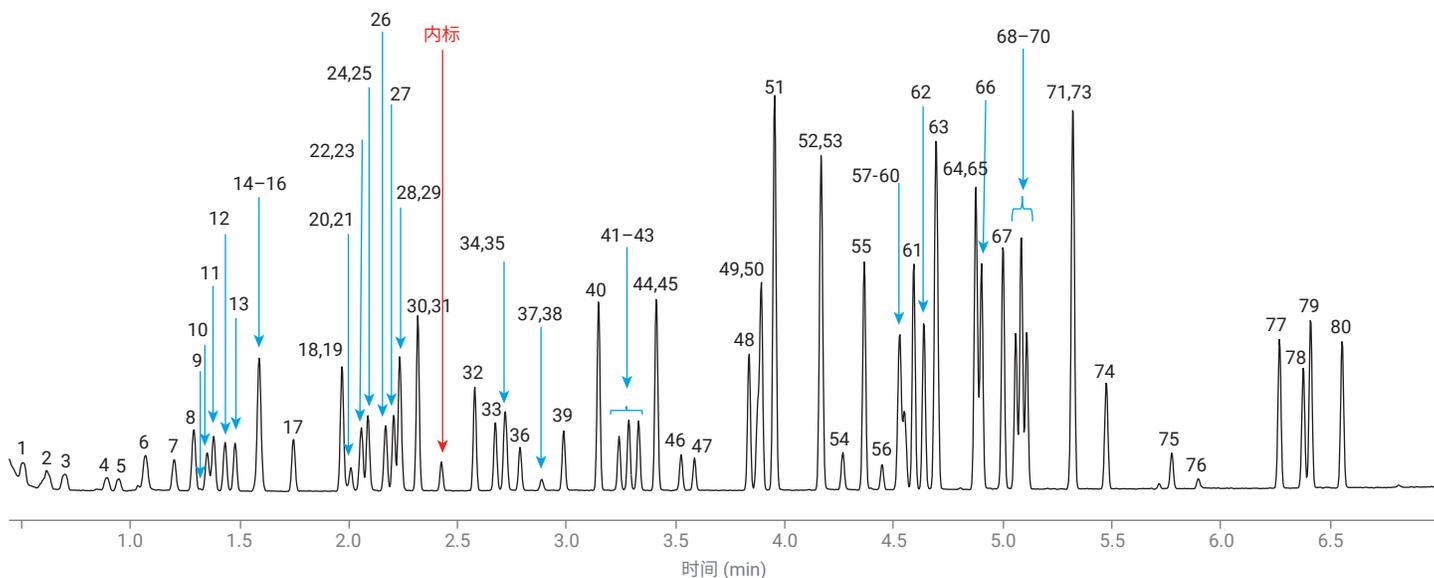


图 2. 25 µg/L 标样扫描分析得到的总离子流色谱图 (TIC)。标识峰的编号对应于表 2 中的第一列

表 2. 在扫描分析中得到的峰归属、校准结果以及相对于 NIST20 的解卷积谱库匹配得分

峰编号	化合物	RT (min)	目标 m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R ²	CF	CF 权重	相对标准误差	LMS NIST20	
	氟苯 [ISTD]	2.425	96	77								97	
1	二氯二氟甲烷	0.508	85	87	12.5	0.1	25	0.9989	线性	1/x	17.3	92	
2	氯甲烷	0.615	50	52	14.4	0.25	25	0.9977	线性	1/x	16.2	97	
3	氯乙烯	0.698	62	64	18.4	0.05	25	0.9995	线性	1/x	9	91	
4	溴甲烷	0.891	94	96	21.7	1	25	0.9995	线性	1/x	4.2	96	
5	氯乙烷	0.945	64	66	13.6	0.25	25	0.9995	线性	1/x	6.5	92	
6	三氯一氟甲烷	1.067	101	103	9.6	0.05	25	0.9994	线性	1/x	9.6	96	
7	乙醚	1.198	74	59	12.8	0.25	25	0.9992	线性	1/x	11.4	97	
8	1,1-二氯乙烯	1.288	61	96	6.7	0.05	25	0.9993	线性	1/x	7.3	98	
9	丙酮	1.317	58	43	112.5	1	25	0.9770	线性	1/x	22.9	87	*
10	碘甲烷	1.350	142	127	14.6	0.05	25	0.9997	线性	1/x	7.4	99	
11	二硫化碳	1.379	76		16.4	0.05	25	0.9997	线性	1/x	5.7	95	
12	氯丙烯	1.432	76	41	13.9	0.1	25	0.9982	线性	1/x	17.2	97	
13	二氯甲烷	1.478	84	49	5.0	0.1	25	0.9996	线性	1/x	5.1	97	
14	丙烯腈	1.572	52	53	16.1	0.5	25	0.9940	线性	1/x	16.3	90	
15	反式-1,2-二氯乙烯	1.586	61	96	15.9	0.05	25	0.9991	线性	1/x	17.5	99	
16	甲基叔丁基醚	1.592	73	57	8.3	0.05	25	0.9991	线性	1/x	9.6	98	
17	1,1-二氯乙烷	1.745	63	65	9.4	0.05	25	0.9998	线性	1/x	5.2	97	
18	顺式-1,2-二氯乙烯	1.966	61	96	7.9	0.05	25	0.9998	线性	1/x	6.1	95	
19	2,2-二氯丙烷	1.969	77	79	3.1	0.5	25	0.9994	线性	1/x	3.7	80	**
20	丙腈	1.993	54	52	14.5	0.5	25	0.9943	线性	1/x	16.4	67	*
21	2-丙烯酸甲酯	2.008	55	85	12.2	0.1	25	0.9991	线性	1/x	8.5	97	

峰编号	化合物	RT (min)	目标 m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R ²	CF	CF 权重	相对标准误差	LMS NIST20	
22	甲基丙烯腈	2.052	67	52	4.6	0.5	25	0.9994	线性	1/x	4.4	95	
23	溴氯甲烷	2.059	130	128	15.4	0.1	25	0.9946	线性	1/x	14.2	97	
24	三氯甲烷	2.086	83	85	7.0	0.1	25	0.9989	线性	1/x	11.5	98	
25	四氢呋喃	2.090	72	71	19.1	0.25	25	0.9959	线性	1/x	10.3	96	
26	1,1,1-三氯乙烷	2.168	97	99	14.9	0.05	25	0.9995	线性	1/x	9.6	98	
27	1-氯丁烷	2.205	56	41	5.1	0.1	25	0.9997	线性	1/x	6.6	97	
28	1,1-二氯乙烯	2.231	75	110	18.5	0.05	25	0.9980	线性	1/x	13.8	96	
29	四氯化碳	2.235	117	119	8.7	0.1	25	0.9983	线性	1/x	9.4	96	
30	苯	2.315	78	77	10.4	0.05	25	0.9991	线性	1/x	11.4	94	
31	1,2-二氯乙烷	2.316	62	64	15.5	0.05	25	0.9989	线性	1/x	9.8	98	
32	三氯乙烯	2.577	130	132	18.7	0.1	25	0.9981	线性	1/x	12.4	99	
33	1,2-二氯丙烷	2.671	63	62	10.8	0.1	25	0.9997	线性	1/x	9	98	
34	甲基丙烯酸甲酯	2.713	100	69	8.4	0.1	25	0.9991	线性	1/x	10.5	98	
35	二溴甲烷	2.722	174	172	13.6	0.1	25	0.9989	线性	1/x	18	98	
36	溴二氯甲烷	2.785	83	85	14.5	0.1	25	0.9997	线性	1/x	4.1	98	
37	2-硝基丙烷	2.883	43	41	19.4	0.5	25	0.9973	线性	1/x	16.2	93	
38	氯甲基氟	2.887	75	77	51.4	1	25	0.9947	线性	1/x	9.7	63	*
39	顺式-1,3-二氯丙烯	2.985	75	110	12.9	0.1	25	0.9956	线性	1/x	12.4	98	
40	甲苯	3.145	91	92	2.9	0.05	25	0.9995	线性	1/x	4.3	99	
41	反式-1,3-二氯丙烯	3.239	75	110	7.1	0.05	25	0.9963	线性	1/x	9.3	98	
42	甲基丙烯酸乙酯	3.283	69	41	9.6	0.05	25	0.9989	线性	1/x	10.5	98	
43	1,1,2-三氯乙烷	3.328	97	99	11.0	0.1	25	0.9994	线性	1/x	7.8	98	
44	四氯乙烯	3.410	164	166	10.0	0.1	25	0.9991	线性	1/x	11.3	91	
45	1,3-二氯丙烷	3.412	76	78	17.9	0.05	25	0.9978	线性	1/x	10.7	90	
46	二溴氯甲烷	3.524	129	127	6.0	0.1	25	0.9998	线性	1/x	5.2	98	
47	1,2-二溴乙烷	3.585	109	107	6.9	0.25	25	0.9989	线性	1/x	9.1	99	
48	氯苯	3.835	112	114	8.7	0.05	25	0.9951	线性	1/x	12.8	99	
49	1,1,1,2-四氯乙烷	3.875	133	131	10.4	0.1	25	0.9968	线性	1/x	14.4	96	
50	乙苯	3.892	91	106	5.6	0.05	25	0.9992	线性	1/x	4.3	98	
51	间二甲苯	3.953	91	106	7.7	0.05	25	0.9991	线性	1/x	4.6	99	
52	邻二甲苯	4.164	91	106	6.7	0.05	25	0.9995	线性	1/x	10.8	89	
53	苯乙烯	4.169	104	103	13.0	0.05	25	0.9972	线性	1/x	8.8	96	
54	三溴甲烷	4.266	173	171	14.1	0.1	25	0.9993	线性	1/x	11.2	99	
55	异丙基苯	4.364	105	120	15.9	0.05	25	0.9978	线性	1/x	6.9	98	
56	对溴氟苯 [替代物]	4.446	174	176								97	
57	1,1,2,2-四氯乙烷	4.521	83	85	9.4	0.1	25	0.9981	线性	1/x	12.4	97	
58	溴苯	4.530	158	156	11.4	0.1	25	0.9963	线性	1/x	15.9	97	
59	1,2,3-三氯丙烷	4.548	110	112	8.5	0.25	25	0.9960	线性	1/x	14.7	84	
60	反式-1,4-二氯-2-丁烯	4.555	89	88	9.9	0.25	25	0.9985	线性	1/x	10.7	65	**
61	丙基苯	4.592	91	120	8.6	0.05	25	0.9989	线性	1/x	8.1	98	
62	2-氯甲苯	4.638	91	126	7.9	0.05	25	0.9993	线性	1/x	7.3	98	
63	均三甲苯	4.692	105	120	11.6	0.05	25	0.9972	线性	1/x	8	91	
64	叔丁基苯	4.876	134	91	17.4	0.25	25	0.9954	线性	1/x	15.5	97	
65	五氯乙烷	4.881	167	165	13.3	0.1	25	0.9967	线性	1/x	17.2	86	
66	1,2,4-三甲苯	4.903	105	120	11.8	0.05	25	0.9975	线性	1/x	8.4	98	

峰编号	化合物	RT (min)	目标 m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R ²	CF	CF 权重	相对标准误差	LMS NIST20	
67	1-甲基丙基苯	5.001	105	134	19.0	0.05	25	0.9955	线性	1/x	11.9	98	
68	1,3-二氯苯	5.060	146	148	10.8	0.05	25	0.9979	线性	1/x	13.3	99	
69	对异丙基甲苯 (4-异丙基甲苯)	5.086	119	134	9.9	0.05	25	0.9994	线性	1/x	6.9	97	
70	1,4-二氯苯	5.110	146	148	9.7	0.05	25	0.9979	线性	1/x	17.2	99	
71	1,2-二氯苯-D4 [替代物]	5.313	152	150								78	**
72	正丁基苯	5.322	91	92	9.5	0.1	25	0.9956	线性	1/x	12.9	96	
73	1,2-二氯苯	5.325	146	148	12.0	0.05	25	0.9993	二次拟合	1/x	12.6	92	
74	六氯乙烷	5.476	166	164	13.7	0.1	25	0.9979	线性	1/x	14.4	97	
75	1,2-二溴-3-氯丙烷	5.775	155	75	5.1	0.25	25	0.9982	线性	1/x	8.2	98	
76	硝基苯	5.896	77	51	15.6	1	25	0.9981	线性	1/x	5.5	94	
77	1,2,4-三氯苯	6.270	180	182	13.5	0.05	10	0.9990	线性	1/x	15.1	99	
78	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	6.380	225	223	8.6	0.05	25	0.9997	线性	1/x	9.6	91	
79	萘	6.413	128	127	7.1	0.05	25	0.9986	线性	1/x	11.4	99	
80	1,2,3-三氯苯	6.558	180	182	13.4	0.05	25	0.9942	线性	1/x	12.5	99	

* 由于化合物的响应低，因此谱库匹配得分较低

** 由于重叠谱图未通过解卷积完全去除，因此谱库匹配得分较低

用扫描数据进行初始校准 (ICAL)

方法中使用的色谱参数可在 7 分钟内很好地分离 80 种 VOC 化合物，如图 2 所示。虽然存在重叠峰，但它们的响应是用所选的定量离子选择性测得的。大多数化合物具有足够高的响应，能够在 0.1 µg/L 或更低浓度下得到检测，并且表现出优异的线性。平均校准范围为 0.16–25 µg/L，平均 R² 为 0.9978。如有必要，使用相对标准误差 (RSE) 值来指导去除最低校准点（在一种情况下去除最高校准点），使 RSE < 20%（丙酮除外）。76 种分析物的平均响应因子 RSD < 20。与预期一致，在水中溶解度较高的极性化合物表现较差。例如丙酮，在空白中甚至观察到它还存在污染问题，导致校准结果不佳。一个典型例子为碘甲烷，图 3 显示了它的最低浓度校准溶液的结果和校准曲线。

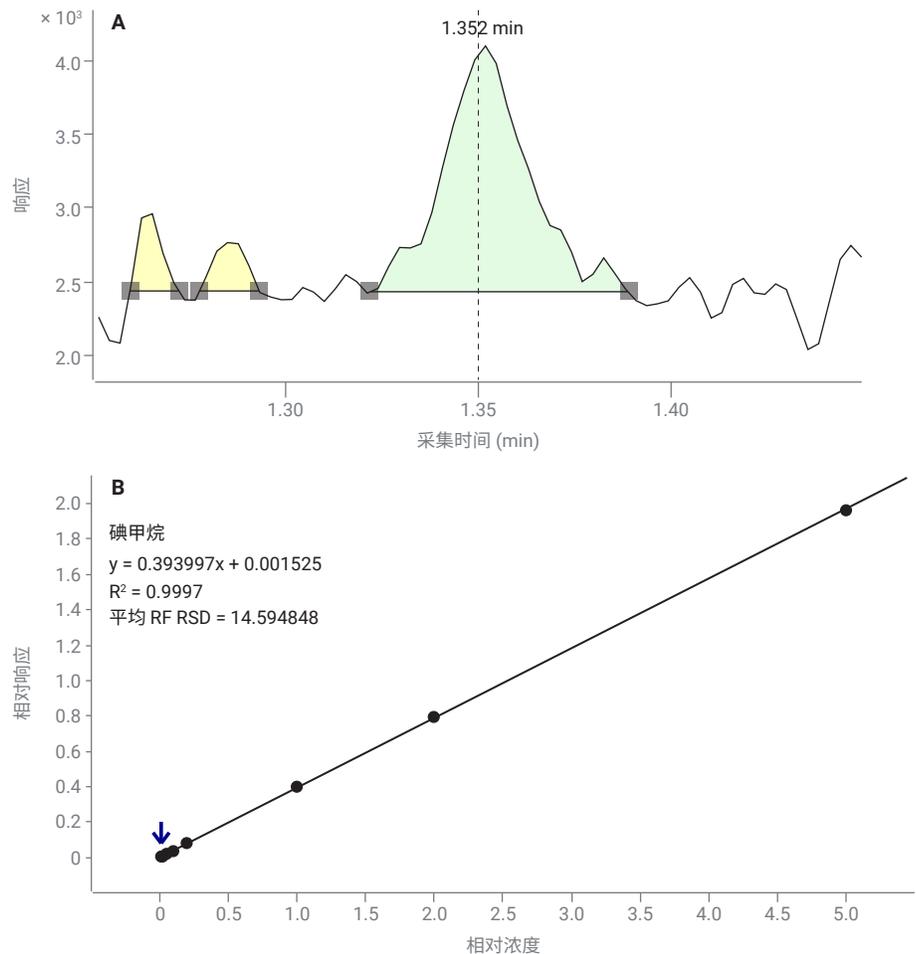


图 3. (A) 0.05 µg/L 碘甲烷校准标样的定量离子 EIC. (B) 0.05 µg/L 至 25 µg/L 的碘甲烷校准曲线

谱图保真度

使用 MassHunter 未知物分析软件分析 25 µg/L VOC 标准品, 对化合物谱图进行解卷积并在 NIST20 谱库中进行搜索。如表 2 所示, 谱库匹配得分 (LMS) 非常出色, 平均得分为 94。只有六种化合物的 LMS 得分低于 90, 这是由于低响应和/或重叠峰的干扰未通过解卷积完全去除。硝基苯 (表 2 中的化合物 76) 获得了优异的 LMS 值 (94)。在常规 MS 离子源中硝基苯很容易与氢气反

应生成苯胺^[4], 导致 LMS 值较低, 通常为 60 多分。Hydro 惰性离子源大大减少了与氢气的源内反应, 从而使硝基苯获得高 LMS 值。

用 SIM 数据进行初始校准

SIM 模式校准的结果列于表 3 中。与预期一致, 对于大多数化合物, SIM 提供了出色的校准线性, 可测量浓度等于或低于 0.05 µg/L 的分析物。平均校准范围为 0.07–24 µg/L, 平均 R² 为 0.9990。如有必要, 使用相对标准误差 (RSE) 值来指导

去除最低和最高校准点, 使 RSE < 20%, 并选择线性或二次拟合。对于某些化合物, 线性拟合可以满足 RSE < 20% 的标准, 但接近该限值。但是, 如果使用二次拟合将显著改善 RSE。例如, 采用线性拟合时, 叔丁基苯的 RSE 为 18.3, 但使用二次拟合时降至 8.1。对于其他一些取代苯, 也观察到类似的改善。如通过扫描数据校准所观察到的, 76 种分析物的平均响应因子 RSD < 20。

SIM 结果

表 3. 使用 SIM 采集得到的校准结果以及方法检测限 (MDL)

峰编号	化合物名称	RT (min)	目标 m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R ²	CF	CF 权重	相对标准误差	用于确定 MDL 的浓度	MDL (µg/L)
	氟苯 [ISTD]	2.425	96	77									
1	二氯二氟甲烷	0.508	85	87	15.3	0.05	25	0.9994	线性	1/x	11.6	0.10	0.011
2	氯甲烷	0.615	50	52	7.3	0.1	25	0.9997	线性	1/x	8.4	0.10	0.022
3	氯乙烯	0.698	62	64	4.1	0.05	25	0.9998	线性	1/x	4.7	0.05	0.008
4	溴甲烷	0.891	94	96	4.1	0.05	25	0.9999	线性	1/x	4.4	0.10	0.029
5	氯乙烷	0.945	64	66	4.5	0.05	25	0.9998	线性	1/x	4.7	0.05	0.010
6	三氯一氟甲烷	1.067	101	103	4.1	0.05	25	0.9997	线性	1/x	4.3	0.05	0.008
7	乙醚	1.198	74	59	6.4	0.05	25	0.9994	线性	1/x	11	0.05	0.017
8	1,1-二氯乙烯	1.288	61	96	5.9	0.05	25	0.9996	线性	1/x	5.3	0.05	0.006
9	丙酮	1.317	58	43	102.2	1	10	0.9994	线性	1/x	3.5	[污染]	
10	碘甲烷	1.350	142	127	3.3	0.05	25	0.9992	线性	1/x	4.8	0.05	0.006
11	二硫化碳	1.379	76		12.6	0.1	25	0.9994	线性	1/x	4.6	0.05	0.003
12	氯丙烯	1.432	76	41	4.9	0.05	25	0.9997	线性	1/x	6.4	0.05	0.014
13	二氯甲烷	1.478	84	49	12.2	0.1	25	0.9999	线性	1/x	5.2	0.05	0.007
14	丙烯腈	1.572	52	53	8.3	0.1	25	0.9999	线性	1/x	5.4	[0.25]	
15	反式-1,2-二氯乙烯	1.586	61	96	7.1	0.05	25	0.9997	线性	1/x	5	0.05	0.007
16	甲基叔丁基醚	1.592	73	57	4.2	0.05	25	0.9995	线性	1/x	7.5	0.05	0.003
17	1,1-二氯乙烷	1.745	63	65	3.7	0.05	25	0.9998	线性	1/x	4.6	0.05	0.003
18	顺式-1,2-二氯乙烯	1.966	61	96	10.1	0.05	25	0.9996	线性	1/x	7.3	0.05	0.007
19	2,2-二氯丙烷	1.969	77	79	3.6	0.05	25	0.9999	线性	1/x	4.2	0.10	0.017
20	丙腈	1.993	54	52	5.0	0.25	25	0.9996	线性	1/x	4.3	[0.25]	
21	2-丙烯酸甲酯	2.008	55	85	11.0	0.05	25	0.9996	线性	1/x	14.8	0.10	0.029
22	甲基丙烯腈	2.052	67	52	7.0	0.05	25	0.9988	线性	1/x	11.4	0.10	0.032
23	溴氯甲烷	2.059	130	128	4.2	0.25	25	0.9991	线性	1/x	3.5	0.10	0.019
24	三氯甲烷	2.086	83	85	12.2	0.25	10	0.9997	线性	1/x	1.8	0.05	0.011
25	四氢呋喃	2.090	72	71	3.3	0.05	25	0.9999	线性	1/x	4.2	0.05	0.030
26	1,1,1-三氯乙烷	2.168	97	99	4.9	0.05	25	0.9995	线性	1/x	5.5	0.05	0.007

峰编号	化合物名称	RT (min)	目标 m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R ²	CF	CF 权重	相对标准误差	用于确定 MDL 的浓度	MDL (µg/L)
27	1-氯丁烷	2.205	56	41	11.7	0.05	25	0.9997	线性	1/x	7.3	0.05	0.007
28	1,1-二氯丙烯	2.231	75	110	7.3	0.05	25	0.9960	线性	1/x	16.7	0.05	0.007
29	四氯化碳	2.235	117	119	7.5	0.05	25	0.9974	线性	1/x	13.1	0.05	0.015
30	苯	2.315	78	77	4.0	0.05	25	0.9998	线性	1/x	3.5	0.05	0.004
31	1,2-二氯乙烷	2.316	62	64	3.0	0.05	25	0.9993	线性	1/x	3.3	0.05	0.005
32	三氯乙烯	2.577	130	132	5.6	0.05	25	0.9993	线性	1/x	6.9	0.05	0.006
33	1,2-二氯丙烷	2.671	63	62	4.9	0.05	25	0.9998	线性	1/x	4.6	0.05	0.011
34	甲基丙烯酸甲酯	2.713	100	69	9.4	0.05	25	0.9994	线性	1/x	10.6	0.05	0.033
35	二溴甲烷	2.722	174	172	5.7	0.05	25	0.9996	线性	1/x	6.3	0.05	0.009
36	溴二氯甲烷	2.785	83	85	3.0	0.05	25	0.9999	线性	1/x	3.8	0.05	0.011
37	2-硝基丙烷	2.883	43	41	8.9	0.1	25	0.9998	线性	1/x	8.6	0.10	0.041
38	氯甲基氟	2.887	75	77	81.1	0.25	25	0.9997	二次拟合	1/x	7.6	[0.25]	
39	顺式-1,3-二氯丙烯	2.985	75	110	3.8	0.05	10	0.9994	线性	1/x	3.6	0.05	0.003
40	甲苯	3.145	91	92	5.2	0.05	25	0.9997	线性	1/x	4	0.05	0.003
41	反式-1,3-二氯丙烯	3.239	75	110	6.3	0.05	25	0.9956	线性	1/x	12	0.05	0.005
42	甲基丙烯酸乙酯	3.283	69	41	4.6	0.05	25	0.9990	线性	1/x	4.7	0.05	0.008
43	1,1,2-三氯乙烷	3.328	97	99	5.4	0.05	25	0.9998	线性	1/x	2.5	0.05	0.034
44	四氯乙烯	3.410	164	166	5.9	0.05	25	0.9994	线性	1/x	9.9	0.05	0.005
45	1,3-二氯丙烷	3.412	76	78	5.8	0.05	25	0.9988	线性	1/x	5.7	0.05	0.007
46	二溴氯甲烷	3.524	129	127	4.2	0.05	25	0.9999	线性	1/x	4.6	0.05	0.008
47	1,2-二溴乙烷	3.585	109	107	8.1	0.05	25	0.9993	线性	1/x	3.6	0.05	0.005
48	氯苯	3.835	112	114	6.6	0.05	25	0.9948	线性	1/x	12.9	0.05	0.002
49	1,1,1,2-四氯乙烷	3.875	133	131	5.0	0.05	25	0.9991	线性	1/x	9.1	0.05	0.007
50	乙苯	3.892	91	106	5.0	0.05	25	0.9994	线性	1/x	4.7	0.05	0.005
51	间二甲苯	3.953	91	106	4.6	0.05	25	0.9996	线性	1/x	4.2	0.05	0.001
52	邻二甲苯	4.164	91	106	6.5	0.05	25	0.9999	线性	1/x	4.9	0.05	0.004
53	苯乙烯	4.169	104	103	7.1	0.05	25	0.9988	线性	1/x	6	0.05	0.005
54	三溴甲烷	4.266	173	171	5.4	0.05	25	0.9999	线性	1/x	4.7	0.05	0.003
55	异丙基苯	4.364	105	120	6.0	0.05	25	0.9981	线性	1/x	6.2	0.05	0.004
56	对溴氟苯 [替代物]	4.446	174	176									
57	1,1,2,2-四氯乙烷	4.521	83	85	8.0	0.05	25	0.9999	二次拟合	1/x	4.8	0.05	0.006
58	溴苯	4.530	158	156	7.1	0.05	25	0.9998	线性	1/x	5.4	0.05	0.003
59	1,2,3-三氯丙烷	4.548	110	112	8.2	0.05	25	0.9970	线性	1/x	12.2	0.05	0.024
60	反式-1,4-二氯-2-丁烯	4.555	89	88	13.0	0.25	25	0.9999	线性	1/x	2.2	[0.25]	
61	丙基苯	4.592	91	120	5.4	0.05	25	0.9988	线性	1/x	5.8	0.05	0.008
62	2-氯甲苯	4.638	91	126	4.1	0.05	25	0.9996	线性	1/x	4.7	0.05	0.006
63	均三甲苯	4.692	105	120	5.9	0.05	25	0.9969	线性	1/x	8.6	0.05	0.008
64	叔丁基苯	4.876	134	91	10.5	0.05	25	0.9997	二次拟合	1/x	8.1	0.05	0.004
65	五氯乙烷	4.881	167	165	6.6	0.05	25	0.9953	线性	1/x	6.6	0.05	0.009
66	1,2,4-三甲苯	4.903	105	120	6.8	0.05	25	0.9985	线性	1/x	5.3	0.05	0.007
67	1-甲基丙基苯	5.001	105	134	5.3	0.05	10	0.9995	线性	1/x	5.1	0.05	0.004
68	1,3-二氯苯	5.060	146	148	5.0	0.05	25	0.9990	线性	1/x	7.6	0.05	0.003
69	对异丙基甲苯 (4-异丙基甲苯)	5.086	119	134	5.1	0.05	25	0.9994	线性	1/x	8.2	0.05	0.009
70	1,4-二氯苯	5.110	146	148	5.4	0.05	25	0.9985	线性	1/x	8.5	0.05	0.004
71	1,2-二氯苯-D4 [替代物]	5.313	152	150									

峰编号	化合物名称	RT (min)	目标 m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R ²	CF	CF 权重	相对标准误差	用于确定 MDL 的浓度	MDL (µg/L)
72	正丁基苯	5.322	91	92	9.8	0.05	25	0.9997	二次拟合	1/x	6.3	0.05	0.012
73	1,2-二氯苯	5.325	146	148	5.4	0.05	10	0.9995	线性	1/x	6.3	0.05	0.003
74	六氯乙烷	5.476	166	164	5.0	0.05	25	0.9996	线性	1/x	8.2	0.05	0.008
75	1,2-二溴-3-氯丙烷	5.775	155	75	15.2	0.05	25	0.9991	线性	1/x	7.9	0.05	0.017
76	硝基苯	5.896	77	51	8.5	0.25	25	0.9992	线性	1/x	9.3	[0.25]	
77	1,2,4-三氯苯	6.270	180	182	6.1	0.05	10	0.9996	线性	1/x	5.5	0.05	0.007
78	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	6.380	225	223	13.3	0.05	25	0.9996	线性	1/x	5.9	0.05	0.006
79	萘	6.413	128	127	7.9	0.05	25	0.9989	线性	1/x	8.9	0.05	0.003
80	1,2,3-三氯苯	6.558	180	182	4.0	0.05	10	0.9996	线性	1/x	4.9	0.05	0.006

图 4 给出了一个典型例子 — 碘甲烷的最低浓度校准溶液的结果和校准曲线。与图 3 所示的结果相比，SIM 提供的信噪比得到明显改善。

方法检测限

完成初始校准后进行了 MDL 研究。在最低校准浓度 (0.05 µg/L) 下进行了 8 次测试。通过公式 1 计算 MDLs。对于报告限值较高的化合物，在 0.1 µg/L 浓度下进行了 8 次测试。表 3 列出了 80 种 VOCs 的 MDLs 计算值。即使在 0.1 µg/L 的浓度下，仍有六种化合物无法获得足够高的响应，因此所用的最低校准浓度以粗体和方括号形式列出。如扫描结果所示，丙酮还存在污染问题（在空白中观察到的残留污染），导致校准结果不佳。80 种化合物的平均 MDL 为 0.026 µg/L。

公式 1. MDL 计算公式

$$\text{MDL} = s \cdot t(n - 1, 1 - \alpha = 99) \\ = s \cdot 2.998$$

其中：

$t(n - 1, 1 - \alpha)$ = 自由度为 $n - 1$ ，置信水平为 99% 的 t 值

n = 测试次数 (8)

s = 八次测试的标准偏差

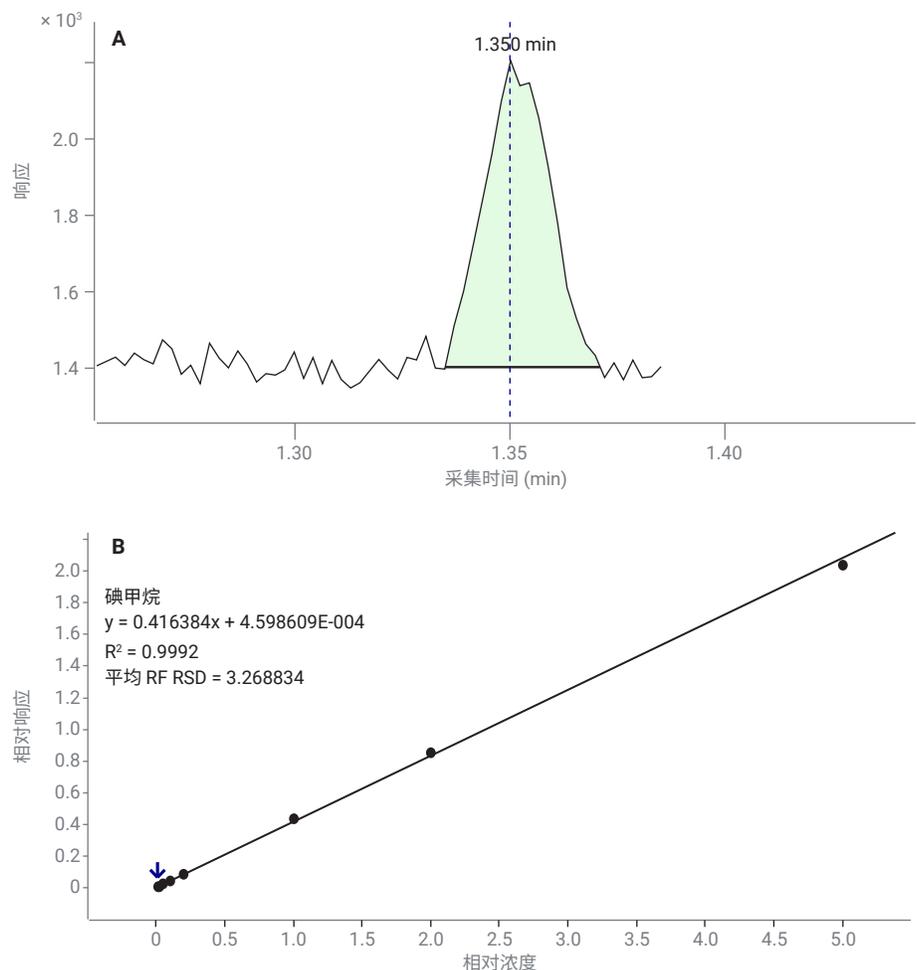


图 4. 碘甲烷的 SIM 结果。(A) 0.05 µg/L 碘甲烷校准样品的定量离子 EIC。(B) 0.05 µg/L 至 25 µg/L 的碘甲烷校准曲线

饮用水中检测到的 VOCs

使用扫描和 SIM 两种方法分析了来自宾夕法尼亚州水源的自来水样品。通过 MassHunter 未知物分析以及在 NIST20 谱库中搜索解卷积积分谱图，鉴定出几种 VOCs。其中两个样品的色谱图如图 5 所示。使用 MassHunter 定量分析软件通过扫描和 SIM 校准来测定 VOCs 的浓度。结果如表 4 所示。

三氯甲烷、溴二氯甲烷、二溴氯甲烷和三溴甲烷（统称为三卤甲烷）在采用氯进行消毒处理的市政供水中非常常见。它们是氯与通常存在于水源中的天然腐殖酸和富里酸反应的产物。在两个样品中确认了所有三卤甲烷的存在，获得了精确匹配的保留时间、定性离子比，并且除三溴甲烷外，均具有良好的 LMS 搜索结果。与预期一致，LMS 值随分析物浓度的降低而降低。在有工业活动历史的地区，地下水中通常含有痕量的顺式-1,2-二氯乙烯和四氯乙烯。几年前，为了响应联邦规定的汽油中有机氧含量的要求，甲基叔丁基醚 (MTBE) 被用作汽油添加剂。后来，由于加油站地下储油罐泄漏导致 MTBE 开始出现在地下水中，该化合物被禁用。

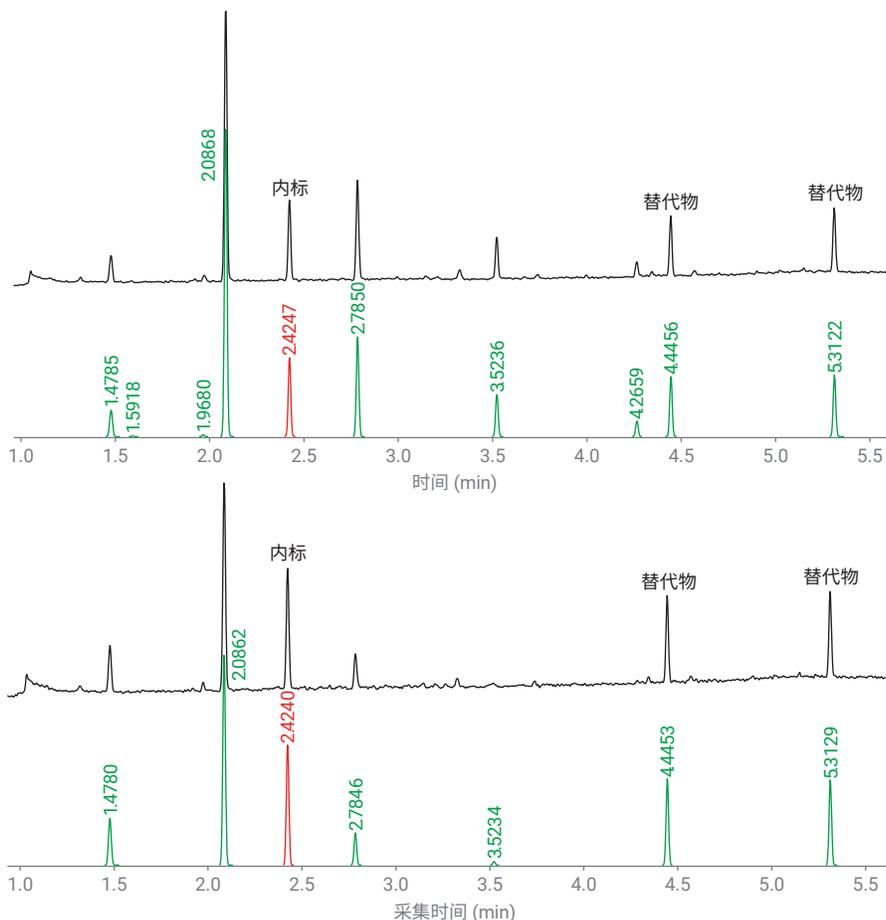


图 5. 自来水样品的 TIC (黑色) 和解卷积积分 (绿色) 色谱图。ISTD 以红色显示。上图：来自宾夕法尼亚州东部的样品。下图：来自宾夕法尼亚州东南部的样品

表 4. 自来水样品的分析结果

名称	RT (min)	宾夕法尼亚州东部			宾夕法尼亚州东南部		
		扫描	扫描	SIM	扫描	扫描	SIM
		LMS NIST20	浓度 (µg/L)	浓度 (µg/L)	LMS NIST20	浓度 (µg/L)	浓度 (µg/L)
甲基叔丁基醚	1.592	56	0.08	0.08			
顺式-1,2-二氯乙烯	1.968	71	0.19	0.20			
三氯甲烷	2.087	98	43.47	44.08	97	21.03	20.90
溴二氯甲烷	2.785	98	21.81	22.07	92	4.82	4.85
四氯乙烯	3.410			0.05			
二溴氯甲烷	3.524	98	11.34	10.80	68	0.69	0.69
三溴甲烷	4.266	97	3.97	3.71			0.02

图 6 显示了针对自来水样品使用扫描和 SIM 两种方法的优势。谱图匹配为水样中化合物的鉴定提供了更高的可信度。在 Agilent MassHunter 定量分析未知物分析软件中对扫描数据进行处理，该软件提供了简化的自动解卷积和谱库搜索功能。以前用于谱库搜索的扫描数据处理方法依赖于将扣除了基线的峰顶点谱图与参比谱图进行比较。当峰不存在色谱干扰时，该方

法对于有限数量的峰非常有效。然而，含有大量重叠色谱峰的样品会干扰该过程，使分析物鉴定变得困难。MassHunter 未知物分析软件中的自动解卷积和谱库搜索大大简化了谱图数据的处理。

图 6 显示了在宾夕法尼亚州东部水样中发现的七种 VOCs 中的四种的提取 SIM 定量离子和解卷积谱图。二溴氯甲烷 [A] 得到可靠鉴定，RT 与校准表中的结果精

确匹配，具有可接受的定性离子与定量离子响应比（未显示）以及非常高的谱库匹配得分。

随着分析物浓度的降低，质谱图和定量离子色谱图中的信噪比均有所下降。在图 6 中，谱图信息在低至约 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的浓度下都是有用的。SIM 数据使用精确 RT 匹配和定性离子与定量离子响应比进行鉴定，可用于更低的浓度水平。

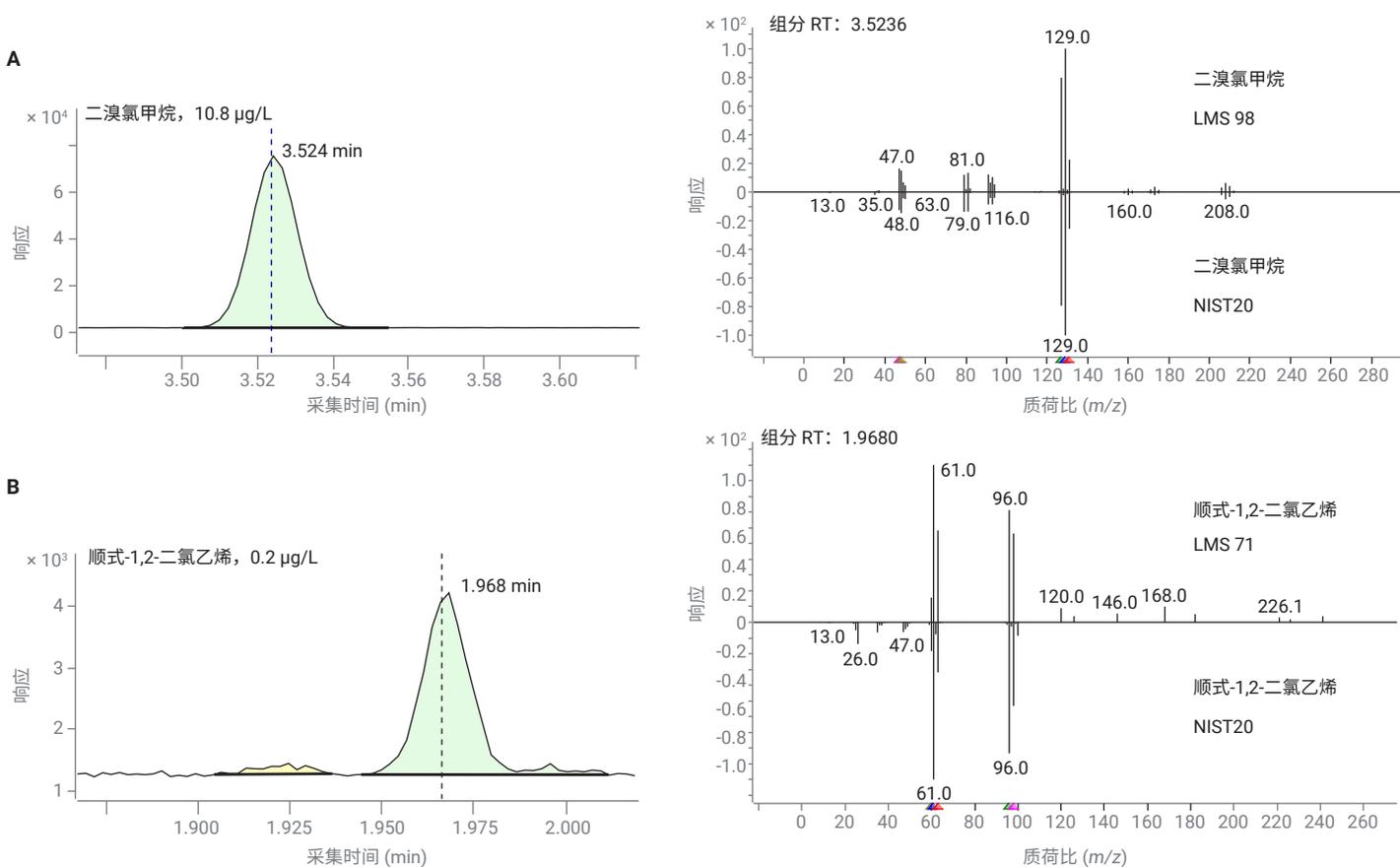
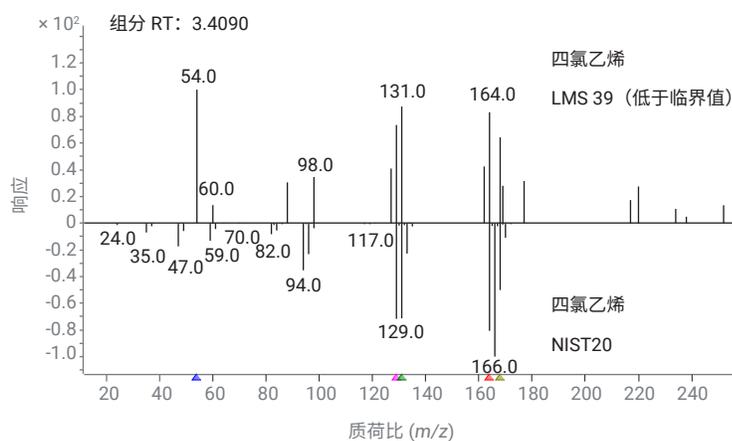
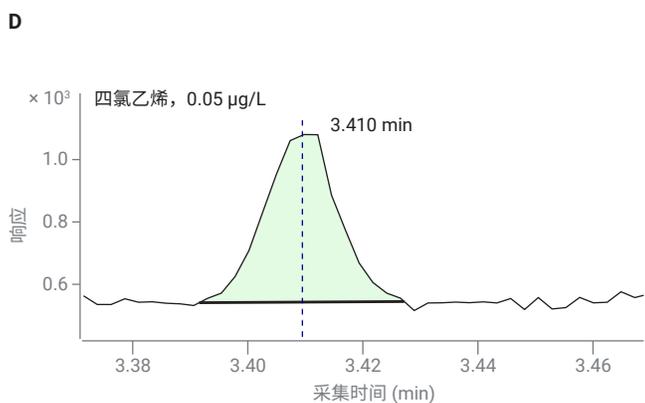
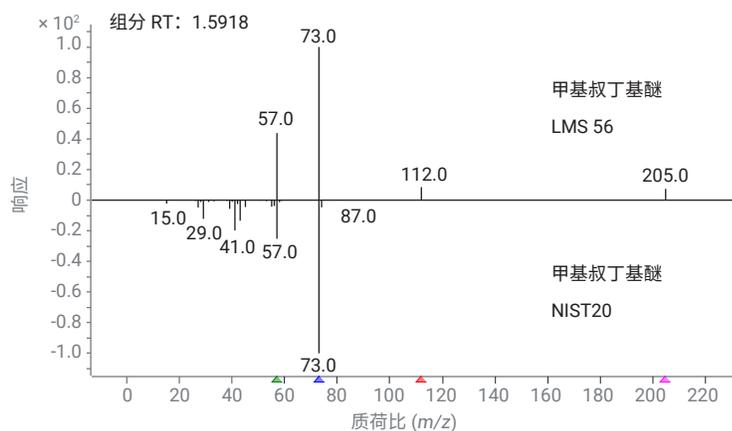
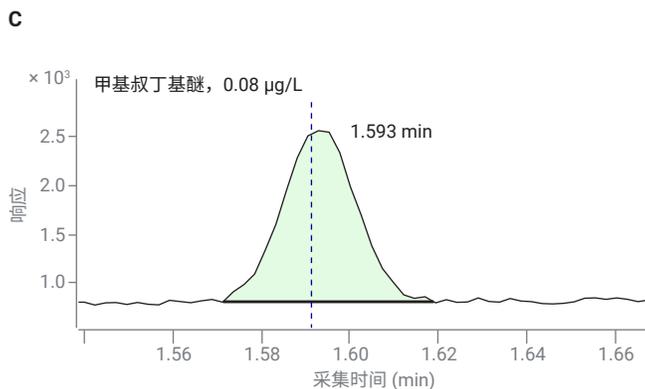


图 6. 对于宾夕法尼亚州东部自来水样品，通过 SIM 运行得到的定量离子提取色谱图，以及通过扫描运行得到的相应的解卷积谱图（下页续）



结论

Agilent 8890/5977C GC/MSD 系统搭配 Agilent 8697 顶空进样器, 成功使用氢气载气分析饮用水中的挥发性有机化合物 (VOCs)。虽然氦气仍然是 GC/MS 的首选载气, 但是本研究已经证明, 如果氦气的价格和/或供应出现问题, 氢气是一种可行的替代品。确保系统性能的关键

组件之一是专为使用氢气作为载气而设计的新型 Hydro 惰性离子源。除新型离子源以外, 还对色谱条件进行了优化, 能够在 7 分钟内分离 80 种挥发性化合物。

扫描模式评估结果表明, 与 NIST20 谱库具有出色的谱图匹配, 并且在平均浓度范围 0.16–25 µg/L 内获得了出色的校准线性。SIM 模式评估结果表明, 在平均浓

度范围 0.07–25 µg/L 内获得了出色的校准线性, 且 80 种化合物的平均 MDL 为 0.026 µg/L。本文所述的方法提供的结果与参考文献 2 和 3 中使用的基于氦气的顶空方法所获得的结果相当。

最后还展示了使用该系统对市政自来水样品的分析。

参考文献

1. US EPA Method 524.2: Successful Measurement of Purgeable Organic Compounds in Drinking Water by Agilent 8860/5977B GC/MSD (采用 Agilent 8860/5977B GC/MSD 成功测定饮用水中的可吹扫有机化合物), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-0833EN, **2019**
2. 使用静态顶空系统、Agilent 5977B GC/MSD 和高效离子源改善挥发性化合物的分析, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-6539CHCN, **2016**
3. Fast Volatile Organic Compound Analysis of Drinking Water Using the Agilent 8697 Headspace Sampler in Tandem with Intuvo 9000 GC and 5977B GC/MSD (使用 Agilent 8697 顶空进样器与 Intuvo 9000 GC 和 5977B GC/MSD 的联用系统对饮用水中的挥发性有机化合物进行快速分析), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-4449EN, **2021**
4. 配备 Hydro 惰性离子源的 Agilent Inert Plus GC/MS 系统: 将 H₂ 载气应用于实际 GC-MS 分析, *安捷伦科技公司技术概述*, 出版号 5994-4889ZHCN, **2022**

www.agilent.com

DE45493565

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28日, 中国出版
5994-4963ZHCN

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

