

北京市食品安全监控中心用顶空进样气质联用测定挥发性有机物

关键词：挥发性有机物，顶空进样，气质联用

本文说明了PerkinElmer Clarus 600气质联用仪和TurboMatrix 40位捕集阱顶空进样器符合美国EPA8260B标准方法的严格要求，这包括了最低的检出限和精度的要求，同时捕集阱顶空提供了容易使用、样品之间没有交叉污染的优点。

北京市食品安全监控中心的工程师按照EPA8260B的要求用捕集阱顶空进样器处理样品，检出到的所有化合物都通过了EPA8260B对相对标准偏差的要求，每一种化合物工作曲线的线性好，本方法能够测量多种饮料和食品基体当中很低浓度的66种挥发性有机物。

1. 前言

为加强北京市食品安全、商品质量控制及奥运会食品安全监督工作，2004年初，北京市工商行政管理局、北京市人民政府食品安全监督协调办公室设立了北京市食品安全监控中心，构建了食品安全信息监测及研究，突发食品安全事件处理，食品安全风险评估及预警，奥运食品安全监测以及食品安全技术应用及转化的技术平台，为首都的食品安全，商品质量控制工作和领导决策提供了有力的技术支持。在食物和饮料中超过安全浓度的挥发性有机化合物（VOC）是危险的，比如苯和氯仿。为了保证食品的安全，有必要准确的测量挥发性有机物。

本文描述了用捕集阱顶空进样结合气质联用仪来分析低浓度挥发性有机物的方法。这个方法参考的标准是美国环保总署EPA8260B标准方法，EPA8260B是世界范围内广泛采用的检测环境基体中挥发性有机物的标准方法。

本方法测试了多种饮料和食品，说明了方法的质量控制参数，来证明这个方法容易使用。本方法测试了多种饮料和食品，说明了方法的质量控制参数，来证明这个方法容易使用。

作者

袁猛，肖辉

PerkinElmer, Inc.

2. 实验

EPA8260B是分析挥发性有机物气质联用的方法。尽管通常采用的是吹扫捕集的进样技术，但顶空进样对某些食品基体存在着一定的优势。捕集阱顶空进样器非常灵敏，因为进样以前捕集阱会浓缩样品；而且只有很少量的样品蒸汽接触到了阱，阱也能保持干净。表1说明了顶空气相色谱质谱仪器的控制参数。

表1 仪器参数

进样器	
Needle Temperature	90 ° C
Transfer Line Temperature	120 ° C
Oven Temperature	80 ° C
Trap Low Temperature	40 ° C
Trap High Temperature	280 ° C
Dry Purge (Helium)	5 min
Trap Hold Time	6 min
Desorb Time	0.5 min
Thermostatting Time	30 min
Pressurization Time	1 min
Decay Time	2 min
Column Pressure	15 psi
Vial Pressure	35 psi
Desorb Pressure	10 psi
Transfer Line	Fused Silica 2 m x 320 µ m
色谱	
PerkinElmer Clarus 600 GC	
Headspace Connector	Universal Connector
Oven Program Initial Temperature	40 ° C
Hold Time 1	1 min
Ramp 1	10° C/min to 100 ° C
Hold Time 2	0 min
Ramp 2	15 ° C/min to 230 ° C
Hold Time 3	1.66 min
Equilibration Time	0.5 min
Vacuum Compensation	On
Headspace Control	On
Column	PerkinElmer Elite Volatile MS - 30 m x 250 µ m
Carrier Gas	Helium
质谱	
PerkinElmer Clarus 600 MS	
Mass Range	45-300 u
Solvent Delay Time	0.5 min

Scan Time	0.20 sec
InterScan Delay Time	0.02 sec
Transfer Line Temperature	200 ° C
Source Temperature	200 ° C
Multiplier	350 V
Trap Emission	100 μ A
Software	TurboMass 5.4.2 with Reporting

顶空传输线穿过气相色谱的进样口是用玻璃两通和毛细色谱柱连在一起。

已降低光电倍增管电压到350V，捕集阱顶空进样仍提供了非常高的灵敏度，这样就可以降低对质谱灵敏度的要求，所以降低光电倍增管电压可以延长光电倍增管的使用寿命。

2.1 标准溶液校准准备

制备20 μ g/mL标准储备溶液：

- 准确量取1000 μ g/mL VOC标准溶液2.00mL，加入到含90mL甲醇的100mL容量瓶中。
- 然后用甲醇准确稀释到100 mL，标准储备溶液需要保存在冰箱冷冻室中。

制备1.00 μ g/mL标准工作溶液

- 量取20 μ g/mL的标准储备溶液0.500mL，用水稀释到10.00 mL。
- 标准工作溶液需要每天重新制备。

在顶空瓶里，用蒸馏水稀释1.00 μ g/mL标准工作溶液来制备工作曲线用的标准溶液，浓度分别为2, 10, 20, 50, 100 μ g/L。需要注意的是，加入溶液以后必须马上封上所有的顶空瓶，并且转移到捕集阱顶空进样器。

3. 结果

EPA8260B方法要求工作曲线5点校准，每个化合物的相对标准偏差必须小于15%，如果相对标准偏差超过15%就需要重新进行校准。表2说明了60种50 μ g/L的挥发性有机物的相对标准偏差数据，所有相对标准偏差数据都小于15%，符合美国环保总署发布的标准方法要求。图1是50 μ g/L混合标准溶液的色谱图。

表 2. 66种挥发性有机物的校准表

挥发性有机物	保留时间	定量离子	%相对标准偏差	EPA 要求的%RSD	r ²	方法检出限(ppb)
乙醚	2.537	74	8.9	15%	0.9999	0.7
1,1-二氯乙烯	2.706	96	6.3	15%	0.9972	0.82
二氯甲烷	2.786	84	4.2	15%	0.9999	0.21
二硫化碳	2.904	76	11.6	15%	0.9998	0.43
反式-1,2-二氯乙烯	3.201	96	6.4	15%	0.9996	0.69
1,1-二氯乙烷	3.377	63	7.2	15%	0.9997	0.63
2-氯-1,3-丁二烯	3.626	53	7.3	15%	0.9996	1.3
顺式-1,2-二氯乙烯	3.773	96	5.8	15%	0.9998	0.69
溴氯甲烷	3.879	128	8	15%	0.9996	0.42

氯仿	3.927	83	5.3	15%	0.9996	0.49
2,2-二氯乙烷	3.99	77	8.7	15%	0.998	0.75
四氰呋喃	4.195	72	8	15%	0.9994	0.37
1,2-二氯乙烷	4.426	62	4.3	15%	0.9999	0.43
1,1,1-三氯乙烷	4.518	97	7.1	15%	0.9993	0.58
1,1-二氯丙烯	4.668	75	7.6	15%	0.9985	1.95
苯	4.826	78	7.4	15%	0.9928	0.24
二溴甲烷	5.34	93	6	15%	0.999	0.43
1,2-二氯丙烷	5.38	63	7.5	15%	0.9996	0.6
三氯乙烯	5.424	95	7.4	15%	0.9992	0.85
一溴二氯甲烷	5.464	83	5.1	15%	0.9991	1.83
异丁烯酸甲酯	5.666	69	6.4	15%	0.9988	0.69
顺式-1,3-二氯丙烯	6.117	75	7.8	15%	0.995	3.04
反式-1,3-二氯丙烯	6.572	75	7.6	15%	0.9988	0.65
1,1,2-三氯乙烷	6.712	83	4.9	15%	0.9999	0.57
甲苯	6.913	92	6.8	15%	0.9995	0.43
1,3-二氯丙烷	6.983	76	6.9	15%	0.9997	0.48
异丁烯酸酯	7.093	69	7.2	15%	0.9989	0.46
二溴一氯甲烷	7.218	129	6	15%	0.9988	0.99
1,2-二溴乙烷	7.478	107	7	15%	0.9996	0.75
四氯乙烯	7.702	164	6.9	15%	0.9989	0.54
1,1,1,2-四氯乙烷	8.355	131	6.9	15%	0.9997	0.85
氯苯	8.429	112	7.6	15%	0.9999	0.45
乙苯	8.671	91	6.8	15%	0.9997	0.53
p, m-二甲苯	8.895	106	7.7	15%	0.9995	0.47
顺式-1,4-二氯-2-丁烯	9.159	75	8.1	15%	0.9959	0.36
苯乙烯	9.236	104	8.2	15%	0.9995	0.59
o-甲苯	9.316	106	7.6	15%	0.9996	0.47
1,2,3-三氯乙烷	9.456	75	6.5	15%	0.9995	0.61
反式-1,4-二氯-2-丁烯	9.526	53	6.5	15%	0.9992	0.67
异丙基苯	9.72	105	7.7	15%	0.9995	0.48
溴苯	9.929	156	6.9	15%	0.9998	0.5
n-丙基苯	10.197	91	7.1	15%	0.9995	0.53
2-氯甲苯	10.27	91	7.2	15%	0.9997	0.53
4-氯甲苯	10.362	91	6.8	15%	0.9995	0.51
1,3,5-三甲基苯	10.538	105	7.9	15%	0.9994	0.47
tert-丁基苯	10.802	119	7.2	15%	0.9995	0.66
1,2,4-三甲基苯	10.942	105	7.8	15%	0.9995	0.54
sec-丁基苯	11.041	105	7.7	15%	0.9992	0.63
1,3-二氯苯	11.081	146	7.4	15%	0.9997	0.68
1,4-二氯苯	11.155	146	7.9	15%	0.9996	0.5
p-异丁基甲苯	11.254	119	7.3	15%	0.9994	0.61
1,2-二氯苯	11.529	146	7.4	15%	0.9998	0.5
n-丁基苯	11.683	91	7.3	15%	0.9994	0.69
1,2-二溴-3-氯丙烷	12.006	75	6.7	15%	0.9994	0.77
硝基苯	12.273	123	8.6	15%	0.9997	0.38

1, 2, 4-三氯苯	13.444	180	9.2	15%	0.998	1.54
萘	13.679	128	7.9	15%	0.9976	2.13
六氯丁二烯	13.778	225	7.2	15%	0.9993	1.32
1, 2, 3-三氯苯	13.899	180	7.7	15%	0.999	1.2

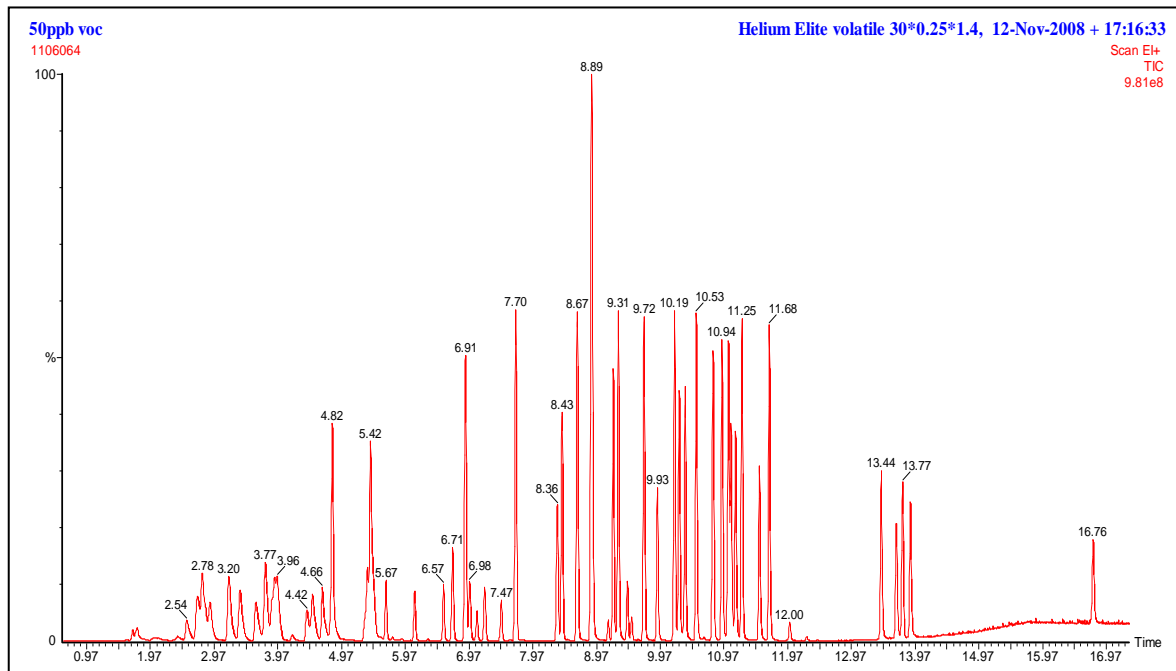


图1 50 μg/L 的挥发性有机物色谱图

计算方法检出限 (MDL) 可以说明方法的检出能力, 定量检出限通常需要方法检出限10倍的浓度。通过公式1来计算方法检出限, 先测定蒸馏水空白来决定基线, 然后测试7个2.0 μg/L的标准样品来计算方法检出限, 每个化合物的方法检出限是通过99% t分布乘以标准偏差计算的, 即等于3倍标准偏差。表3给出了每个化合物的方法检出限。

公式1: 方法检出限MDL的计算

$$MDL = t_{(n-1, \alpha = .99)} \times S$$

如果优化一些仪器参数可能会得到更好的方法检出限, 举例来说, 增加光电倍增管电压会得到更好的方法检出限数字。捕集阱顶空提供了非常高的灵敏度, 以至于本方法的方法检出限已经达到世界卫生组织饮用水中挥发性有机物浓度的标准。

购买质谱标准库时, 国家科学和技术研究所 (NIST) 会随标准附送AMDIS软件。AMDIS用于解析重叠的色谱峰, 把重叠的质谱图进行去卷积算法, 从重叠的色谱峰当中取出目标化合物的干净质谱图, 甚至当干扰峰的强度远超过目标化合物的时候, AMDIS也能成功地从色谱柱流失、其他分析物以及共流出的干扰当中分离目标化合物的质谱图。

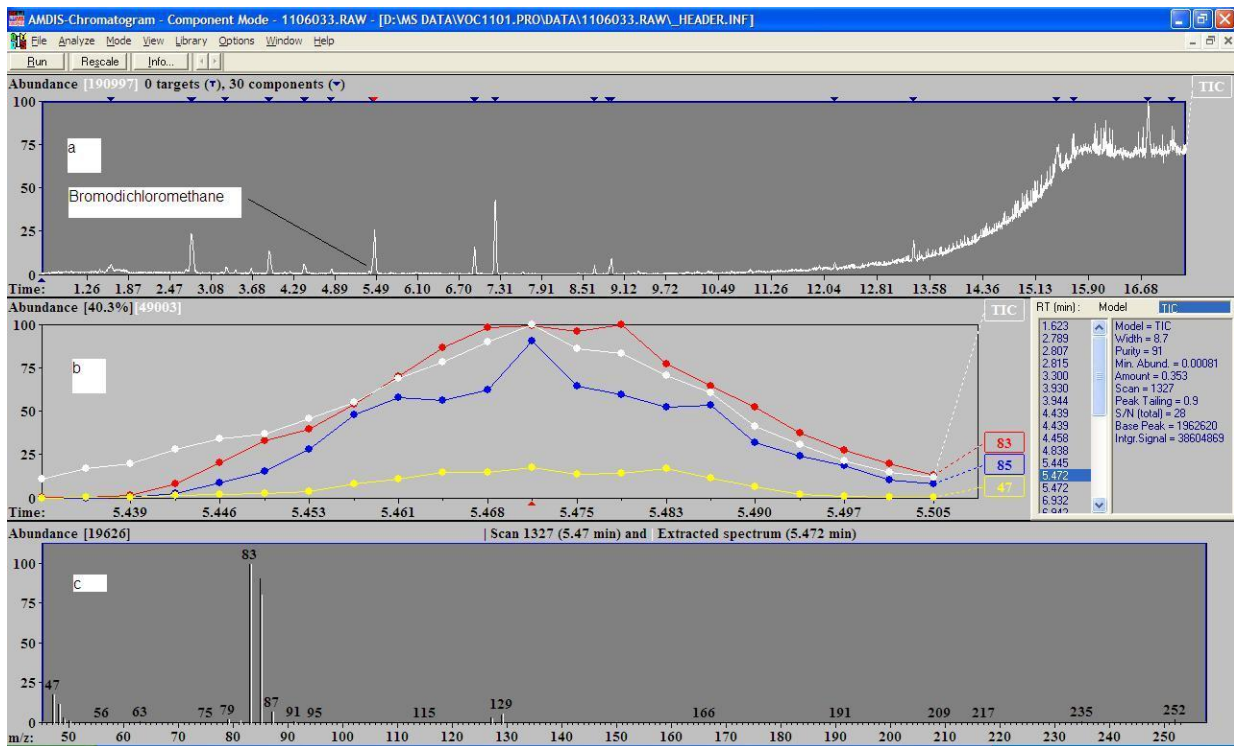


图2 为AMDIS的截屏图片：图a为自来水总离子色谱图，图b为保留时间5.47分钟时47，83，85离子碎片，图c中黑色的质谱图为5.47分钟的样品峰，而白色的质谱图为NIST谱库中一溴二氯甲烷的标准质谱图，黑色样品质谱图和白色标准质谱图匹配相当好，这就说明自来水中存在一溴二氯甲烷。

本方法已检测了自来水、可乐、橙汁、茶叶、一次性纸杯、护肤霜和洗发香波中的挥发性有机化合物的浓度（表3），表3还说明了40 ng/g的VOC标准溶液添加到样品当中，计算了标准溶液的添加回收率。为了避免可能存在假阳性，AMDIS用于证实这些液体和固体的样品中确实存在这些挥发性有机物。

表 3 样品分析和加标回收

样品	挥发性有机物	浓度 (ng/g)	加标回收%	重复加标回收%
自来水	二氯甲烷	2.1	101	103
	氯仿	1.9	120	120
	一溴二氯甲烷	4.4	109	112
	二溴一氯甲烷	4.4	119	120
某可乐	氯仿	3.2	122	120
	一溴二氯甲烷	2.2	98	107
	n-丁基苯	30	84.8	81.5
橘子汁	甲苯	0.7	94.5	84.5
茶叶	乙醚	6.6	91.25	95
	1,1-二氯甲烷	13.2	91.5	87.75
一次性纸杯	氯仿	89.1	65	92.5
	1,4-二氯苯	41.1	92.75	113
护肤霜	二硫化碳	5.2	116.5	97.25
	1,2-二氯乙烷	7.2	85	73.25
	苯	33.3	116.5	87

甲苯		96.4	45.25	87.25
乙苯		49.1	65.25	46
p, m-二甲苯		33.2	50.25	40.5
o-二甲苯		27.7	49.75	44
洗发香波	二硫化碳	5.8	95.75	94.5
	氯仿	18.8	71.5	70

4. 讨论

除了吹扫捕集以外，捕集阱顶空进样是另外一种分析挥发性有机物的样品处理技术。本文说明了捕集阱顶空进样非常好的灵敏度和线性，

捕集阱顶空通过加热后从水中提取化合物进入顶空以代替吹扫捕集。TurboMatrix捕集阱顶空有三个优点：

- 样品制备容易
- 多次进样中间不需要清洗玻璃器皿
- 样品也不会有交叉污染

如果某些挥发性有机物分配系数较差，样品中加入无机盐可以显著提高提取效率。

达到气液平衡以后，提取气相中挥发性有机物，用氦气干吹捕集阱可以消除水蒸气，然后迅速加热捕集阱，氦气会把脱附下来的挥发性有机物很快带入气质联用仪。

饮用水质量是世界范围内发展中国家和发达国家共同关心的人类健康问题，危险来自于传染病菌、有毒化合物和放射性物质。世界卫生组织提供了关于水质量和人类健康的国际规范和指导方针，这些指导方针是世界上发展中国家和发达国家颁布规定和制定标准的基础。

5. 结论

本文说明了PerkinElmerClarus 600 气质联用仪和TurboMatrix 40位捕集阱顶空进样器符合美国EPA8260B标准方法的严格要求，这包括了最低的检出限和精度的要求，同时捕集阱顶空提供了容易使用、样品之间没有交叉污染的优点。

北京市食品安全监控中心的工程师按照EPA8260B的要求用捕集阱顶空进样器处理样品，检出到的所有化合物都通过了EPA8260B对相对标准偏差的要求，表2当中工作曲线的相关系数说明了每一种化合物的线性好，本方法能够测量多种饮料和食品基体当中很低浓度的多种样品。

5.1 方法总结

1. 设置顶空进样器和气质联用仪。
2. 按照表1描述设置实验方法。
3. 测试一个空白水样，检查系统是否污染。
4. 测试5点校准，工作曲线是从2 到100 $\mu\text{g/L}$ 。
5. 计算50 $\mu\text{g/L}$ 的标准挥发性有机物的相对标准偏差，如果相对标准偏差超过15%需要重新制作工作曲线。
6. 测试样品。

7. 每20个样品就需要测试一次实验室控制样品。
8. 每天都要做仪器校准，计算出的校准化合物浓度的误差应该在添加的标准物质浓度的20%以内。

方法的质量控制：

- 检查方法检出限。
- 计算相对标准偏差，检查方法的精密度。

参考文献

1. “Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)”, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, SW-846 Method 8260B, revision 2, December 1996.
2. Grecsek, Heidi, “Measuring Environmental Volatile Organic Compounds by U.S. EPA Method 8260B with Headspace Trap GC/MS”, PerkinElmer Application Note, available from www.perkinelmer.com .
3. Grecsek, Heidi, “Analysis of Fuel Oxygenates by U.S. EPA Method 8260B Using Headspace Trap with GC/MS”, PerkinElmer Field Application Report, available from www.perkinelmer.com .

PerkinElmer, Inc.

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：(021) 3876 9510

传真：(021) 387 91316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com.cn/ContactUs

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。HyperDSC 和 PerkinElmer 是PerkinElmer及其子公司在美国或其它国家和地区的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。