

饮用水中环氧氯丙烷的分析

采用 Tekmar Atomx XYZ P&T、Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977C GC/MSD

作者

Amy Nutter
Teledyne LABS

Simone Novaes-Card
安捷伦科技有限公司

摘要

环氧氯丙烷 (ECH) 是一种用途广泛的原料，可用于生产药物和聚合物，也可作为熏蒸杀虫剂和有机合成反应的溶剂。ECH 型聚合物管道广泛应用于饮用水处理与输送领域。然而，该化合物具有极强的反应性和毒性，许多国家/地区已开始限制饮用水中的 ECH 含量，包括欧盟新颁布的 2020/2184 号指令，要求 ECH 含量需控制在 100 万亿分之一 (ppt) 水平。许多欧洲国家的要求更为严格，它们建议将限值设定为上述限值的三分之一，这也就意味着，检测方法的最低检出限 (MDL) 必须达到 30 ppt 的水平。

在美国，饮用水中挥发性有机化合物 (VOCs) 的分析采用吹扫捕集 (P&T) 浓缩法，并遵循美国国家环境保护局 (EPA) 的标准方法。在欧洲，虽然大多数的饮用水检出限通过静态顶空法即可实现，但为了达到所需的 30 ppt MDL，本研究将采用吹扫捕集法。饮用水样品依据多种 EPA 方法进行处理，并对基质和方法参数进行了调整。样品前处理采用 Teledyne LABS Tekmar Atomx XYZ P&T 浓缩仪，样品分析采用 Agilent 8890 气相色谱仪 (GC) 和 Agilent 5977C GC/MSD。本文还提供了校准数据、MDL、中间浓度校准检查数据，以及 30 ppt ECH 样品的准确度和精密度数据 (n = 40)。

前言

Tekmar Atomx XYZ 是 Teledyne LABS 最先进的 P&T 系统，基于久经考验的 Atomx 仪器平台。与之前的型号相比，该浓缩仪的高效捕集阱冷却设计可将样品分析周期缩短多达 14%。结合其 84 位土壤和水自动进样器，每 12 小时可检测更多的样品。创新的水分控制系统 (MCS) 提高了水蒸气去除效率，从而减少了峰干扰，并延长了气相色谱柱的使用寿命。除了多项改进之外，Atomx XYZ 还采用精密加工的阀管路模块，可减少潜在的泄漏源，并确保系统稳定、可靠。

实验部分

样品前处理

使用市售 ECH 标准品，用甲醇配制浓度为 100 ppb 和 500 ppb 的两个工作校准标样溶液。

在 10–500 ppt 浓度范围内，建立八点线性校准曲线 ($R^2 \geq 0.995$)。使用内标 1,4-二氟苯计算 ECH 的相对响应因子 (RRF)。内标使用市售 1,4-二氟苯标准品和甲醇配制，浓度为 200 ppb。然后，取 5 μ L 内标加入每份 5 mL 样品中，内标最终浓度为 200 ppt。

配制 7 个 30 ppt 标样，用于计算 MDL。此外，还配制了 7 个 100 ppt 标样，用于计算中间浓度校准检查的准确度和精密密度。所有校准标样、MDL 标样和中

间浓度校准检查标样均采用表 1 所示的 Tekmar Atomx XYZ 条件进行分析。GC/MS 条件如表 2 所示。

仪器条件

表 1. Tekmar Atomx XYZ P&T 水样处理方法条件

参数	设定值	参数	设定值
待机		烘烤	
阀箱温度	140 °C	甲醇玻璃器皿冲洗	关闭
传输线温度	140 °C	水烘烤清洗	2
样品塔样品台温度	90 °C	水烘烤清洗体积	7.00 mL
水加热器温度	90 °C	烘烤清洗吹扫时间	0.25 min
样品杯温度	20 °C	烘烤清洗吹扫流速	100 mL/min
土壤阀温度	50 °C	烘烤清洗排空时间	0.40 min
待机流速	10 mL/min	烘烤时间	2.00 min
吹扫就绪温度	40 °C	烘烤流速	200 mL/min
脱附		烘烤温度	260 °C
甲醇针头冲洗	关闭	MCS 烘烤温度	200 °C
水针冲洗体积	7.00 mL	捕集阱	
吹扫进样针时间	0.25 min	Vocarb 3000 (K)	
脱附预热温度	245 °C	冷却盘	
GC 起始信号	开始脱附	开启, 10 °C	
脱附时间	1.00 min	吹扫气	
排空流速	300 mL/min	氮气	
脱附温度	250 °C		
吹扫			
样品平衡时间	0.00 min		
预吹扫时间	0.25 min		
灌注样品填充体积	3.00 mL		
样品体积	5.00 mL		
样品吹扫时间	0.25 min		
样品吹扫流速	100 mL/min		
吹扫管加热器	关闭		
吹扫时间	11.00 min		
吹扫流速	40 mL/min		
吹扫温度	20 °C		
MCS 吹扫温度	20 °C		
干气吹扫时间	0.50 min		
干气吹扫流速	100 mL/min		
干气吹扫温度	20 °C		

结果与讨论

表 3 给出了线性校准曲线、MDL 和中间浓度校准检查标样数据。图 1 为 ECH 的校准曲线。此外，还进行了包含 40 个样品、浓度为 30 ppt（低浓度点校准检查标样）的长期研究，数据如表 4 所示。

表 2. Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977C GC/MSD 系统条件

参数	设定值
8890 GC 条件	
色谱柱	Agilent DB-624 UI, 20 m × 0.18 mm, 膜厚 1 μm, 色谱柱流速: 0.8 mL/min
柱温箱升温程序	40 °C, 1 min 以 12 °C/min 升至 130 °C 以 40 °C/min 升至 220 °C, 1 min 运行时间: 11.75 min
进样口	200 °C, 分流比 30:1 隔垫吹扫流速: 0.5 mL/min, 16.53 psi 载气: 氦气
5977C GC/MSD 条件	
温度	传输线: 250 °C 离子源: 230 °C 四极杆: 150 °C
SIM	1,4-二氟苯离子: 114 环氧氯丙烷离子: 57、49、62 溶剂延迟: 3.50 min 驻留时间: 100
电流	增益因子 15, BFB 自动调谐

表 3. 环氧氯丙烷校准、方法检出限 (MDL) 和中间浓度校准检查标样数据

化合物	校准 (10–500 ppt)				方法检出限 (n = 7, 30 ppt)			中间浓度校准检查 (n = 7, 100 ppt)	
	RT (min)	确认离子	校准类型	线性 (R ² ≥ 0.995)	MDL (ppt)	精密度 (≤ 20%)	准确度 (± 30%)	精密度 (≤ 20%)	准确度 (± 30%)
1,4-二氟苯 (IS)	4.44	114							
环氧氯丙烷	5.43	57	线性	0.9997	4.4	4.7	99	3.0	93

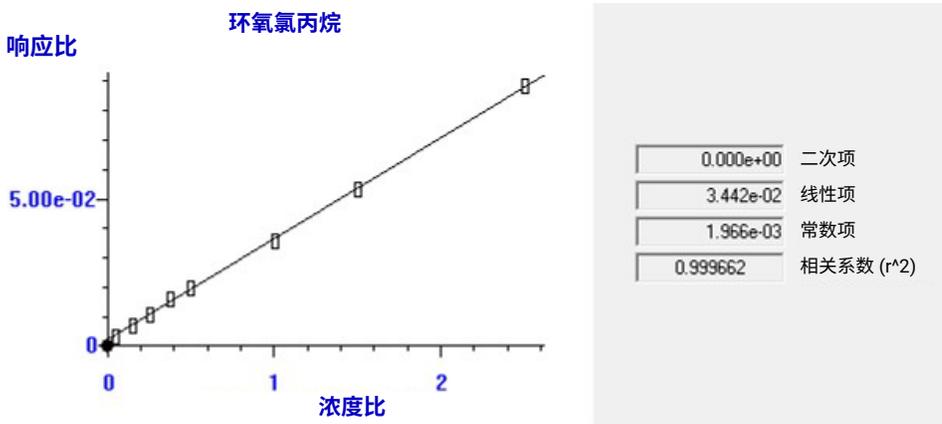


图 1. 10–500 ppt 范围内，环氧氯丙烷校准曲线拟合，相关系数 R² ≥ 0.995

表 4. 环氧氯丙烷长期校准检查数据

化合物	长期校准检查 (n = 40, 30 ppt)	
	精密度 (≤ 20%)	准确度 (± 20%)
氟代苯 (IS)		
环氧氯丙烷	4.3	92

图 2 为 SIM 模式下水样中 30 ppt ECH 标样的色谱图，确认离子为 57 m/z ，两个二级离子为 62 m/z 和 49 m/z 。图 3 为 SIM 模式下水样中 100 ppt ECH 标样的色谱图，确认离子为 57 m/z ，两个二级离子为 62 m/z 和 49 m/z 。图 4 为 ECH 长期校准检查标样研究的结果。

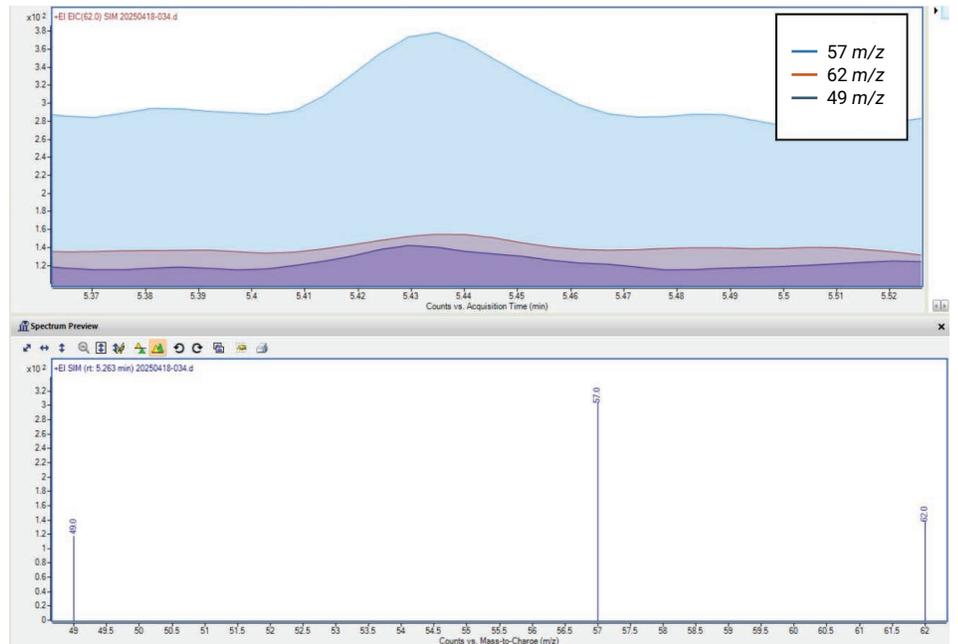


图 2. 饮用水样品中 30 ppt 环氧氯丙烷标准品的总离子流色谱图：确认离子 (57 m/z) 和两个二级离子 (62 和 49 m/z)

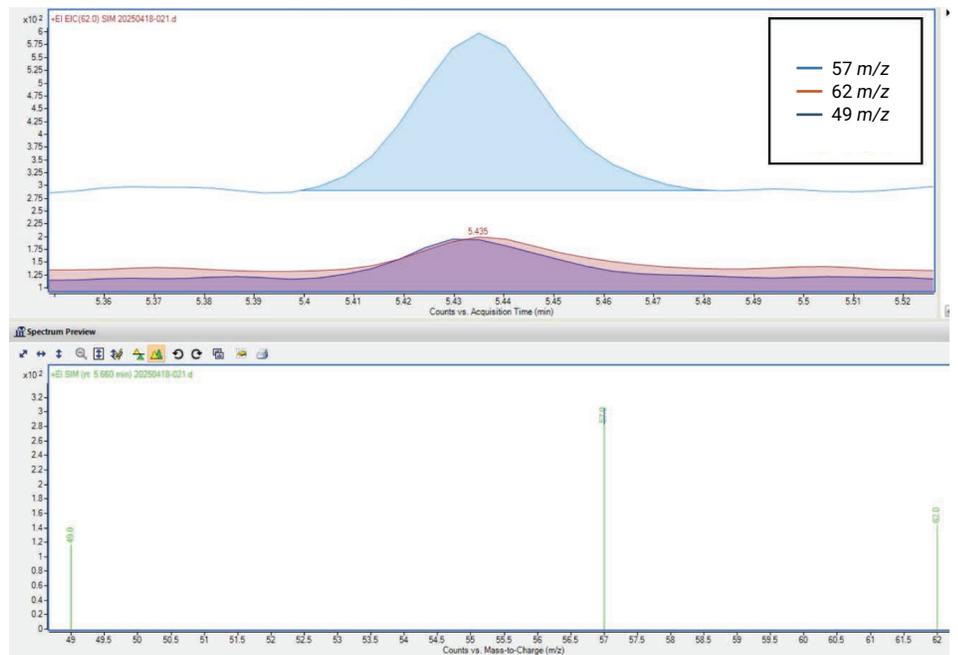


图 3. 饮用水样品中 100 ppt 环氧氯丙烷标准品的总离子流色谱图：确认离子 (57 m/z) 和两个二级离子 (62 和 49 m/z)

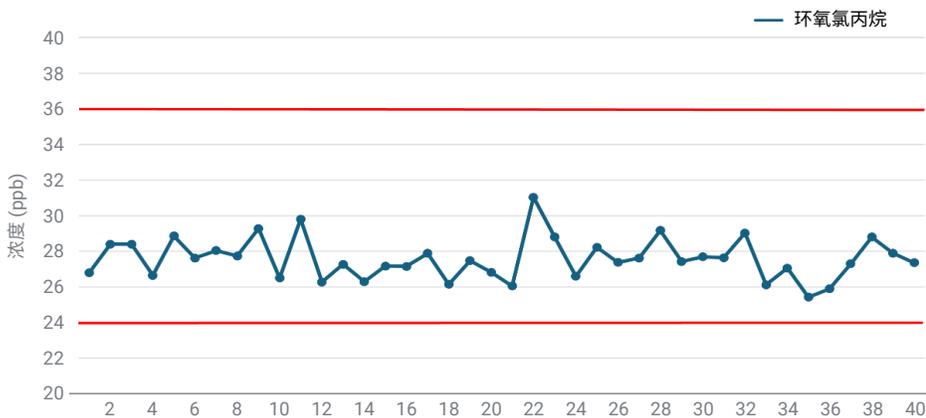


图 4. 饮用水样品中 30 ppt 氧氯丙烷标准品的长期研究结果 (n = 40)。红线代表针对连续校准检查标样的方法准确度要求 ($\pm 20\%$)

结论

本研究证明, Teledyne LABS Tekmar Atomx XYZ P&T 浓缩仪结合 Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977C GC/MSD, 能够对饮用水样品中的低浓度 ECH 实现出色的检测。在 10–500 ppt 范围内, 校准曲线线性度满足方法要求, 其中包括对初始校准曲线的验证。10 ppt 标样满足定量下限 (LLOQ) 要求, 即实测值在真实值的 $\pm 50\%$ 范围内, 并且在其他校准浓度 (> LLOQ) 下满足在 $\pm 30\%$ 范围内这一要求。校准曲线最高浓度点之后的空白样品通过了方法残留要求, 其检测值低于 LLOQ 的一半。此外, 在长期稳定性研究中, 该检测方法对 40 个 30 ppt ECH 标样表现出出色的稳定性, 精密为 4.3%, 加标回收率达到 92%。

参考文献

1. Lucentini, L.; Ferretti, E.; Veschetti, E.; Sibio, V.; Citti, G.; Ottaviani, M. Static Headspace And Purge-and-Trap Gas Chromatography for Epichlorohydrin Determination in Drinking Water. *Microchemical Journal* **2005**, *80*(1), 89–98.
2. Mattioda, C. Low-Level Analysis of Epichlorohydrin in Drinking Water by Headspace Trap-GC/MS. Perkin Elmer Field Application Report 2008.
3. Sram, R. J.; Landa, L.; Samkova, I. Effect of Occupational Exposure to Epichlorohydrin on the Frequency of Chromosome Aberrations in Peripheral Lymphocytes. *Mutat. Res.* **1983**, *122*(1), 59.
4. Council Directive of 83 November 1998. Official Journal of the European Communities 1998, No. 330/32.

www.agilent.com

DE010887

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, 2025
2025 年 11 月 11 日, 中国出版
5994-8787ZHCN

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

