

使用安捷伦 J&W HP-5ms 超高惰性毛细管 GC 柱分析半挥发性有机物

应用文摘

环境

作者

Doris Smith and Kenneth Lynam
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

采用如 US EPA 方法 8270 进行痕量半挥发性有机物的分析是世界范围评估环境污染的重要工具。目标半挥发物广泛的化学多样性对于色谱分离来说是一个挑战。本文介绍采用安捷伦 J&W HP-5ms 超高惰性毛细管 GC 柱与电子轰击单四极杆扫描质谱分析痕量半挥发物的优越性。

安捷伦科技采用了新的测试方法来更为有效地评价 GC 柱的惰性。新的测试方法选用了更具挑战性的测试标样包括如：1-丙酸、4-甲基吡啶、磷酸三甲酯来深入研究色谱柱的惰性和质量，并且用这些标样来验证每根色谱柱的惰性。



Agilent Technologies

引言

USEPA 方法 8270[1]是一个采用 GC/MS 测定环境样品中半挥发性有机物的常用方法。该方法针对几种不同的被分析物，包括胺类、醇类、多环芳烃和苯酚类。由于许多被分析物质具酸碱性，使得将色谱柱或仪器的活性降到最小成为获得良好色谱性能和可靠结果的关键。

GC 柱的活性最小化对于被分析物响应最大化十分关键。在半挥发性化合物中，硝基苯酚类是活性最大的一类化合物。特别是众所周知的 2,4-二硝基苯酚，它在分析过程中被吸附于气路中的活性点上而导致响应值极低。当 2,4-二硝基苯酚处于低浓度时，由于和样品气路通道之间的相互作用，其响应因子(RF)可能低于 USEPA 方法 8270 所要求的 RF 最低均值 0.050。使用超高惰性系列色谱柱可有效地消除由于毛细管 GC 柱的活性给结果带来不确定性的潜在因素。

本文分析了包含 USEPA 方法 8270 略表中的一系列被分析物的一个常规标准样品，以评价色谱柱的性能。这个半挥发物“简单混合物”包括：亚硝基二甲胺、苯胺、苯甲酸、2,4-二硝基苯酚、4-硝基酚、2-甲基-4,6 二硝基苯酚、五氯苯酚、4-氨基联苯、联苯胺、3,3'二氯联苯胺、苯并[b]荧蒽以及苯并[k]荧蒽，还有推荐的内标物。选择这些目标被分析物是基于其化学活性以及较差的色谱行为。这一混合物对于半挥发物分析系统性能的快速评价特别有用。该混合物含有各种难分析的被分析物：从早流出的亚硝胺和晚流出的多环芳烃，故可以快速评价色谱性能。

第二个“大混合物”标样包含更宽范围的半挥发性化合物，用来评价超高惰性色谱柱分析更复杂样品时的性能。该标准样品包含各种酸，碱以及中性基团，从极低沸点组分到高沸点多环芳烃。

实验部分

本系列实验采用安捷伦 6890N GC/5975B MSD，配备 7683B 自动进样器。表 1 列出了用于这些分析的色谱条件。表 2 为本系列实验中使用的耗材。

表 1. USEPA 方法 8270 校准标样的色谱条件

GC:	安捷伦 6890N/5975B MSD
进样器	安捷伦 7683B, 5.0- μ L 进样针 (安捷伦部件号 5181-1273) 1.0 μ L 不分流进样
载气	氦气，30 cm/s，恒流
进样口	不分流，260 °C，吹扫流速：50 mL/min，开始吹扫时间：0.5 min，省气流速：20 mL/min，开启时间：3 min
进样口衬管	脱活的双锥直接连接衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
色谱柱	安捷伦 HP-5ms 超高惰性柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m (安捷伦部件号 19091S-433UI)
柱温	以 15 °C/min 的升温速度从 40 °C (1 min) 升至 100 °C，再以 10 °C/min 的速度升至 210 °C (1 min)，再以 5 °C/min 的速度升至 310 °C，保持 8 min
检测	MSD，离子源温度：300 °C，四极杆：180 °C，传输管：290 °C，扫描范围：45—450 amu

表 2. 样品流路耗材

样品瓶	琥珀色螺纹盖玻璃瓶(安捷伦部件号 5183-2072)
样品瓶盖	蓝色螺纹瓶盖 (安捷伦部件号 5182-0723)
样品瓶内插管	100 μ L 玻璃/聚合物脚 (安捷伦部件号 5181-8872)
进样针	5 μ L (安捷伦部件号 5181-1273)
隔垫	高级绿色隔垫 (安捷伦部件号 5183-4759)
进样口衬管	脱活的双锥直接连接衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
毛细管柱密封圈	0.4 mm 内径，短: 85/15 Vespel/石墨 (安捷伦部件号 5181-3323)
20 倍放大器	20x 倍放大镜 (安捷伦部件号 430-1020)

样品制备

采用从 Ultra Scientific (Kingston, RI) 购买的 12 组分常规半挥发性混合物制备一系列 7 个浓度水平的校准标准。半挥发性储备溶液的标样浓度为 2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。USEPA 方法 8270 推荐的内标混合物购自 AccuStandard (New Haven, CT)。内标/代用品 (surrogate) 溶液的标样浓度为 4,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。校准标样采用浓度分别为 80、40、20、10、5、2 和 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的组分和内标来制备。溶液制备使用二氯甲烷溶剂和 A 级移液管和烧杯。所用的二氯甲烷为 Burdick 和 Jackson 光谱纯, 购自 VWR International (West Chester, PA)。二氯甲烷用作试剂空白以及进样针清洗溶剂。

含有 83 个半挥发性组分和内标物的 USEPA 方法 8270 Level 2 标准样品组购自 AccuStandard。大混合物校准标准的组分浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

结果与讨论

超惰性色谱柱的基准惰性评价

测试安捷伦 J&W 超高惰性系列毛细管 GC 柱的惰性的基本方法是在低浓度和低温条件下测试极具挑战性的测试标样。采用这样一个严格的方法, 来为安捷伦 J&W 超高惰性系列毛细管 GC 柱的

每一根色谱柱建立一致的基准惰性评价规范。该基准惰性测试评估可用于预测可否成功分析易于吸附在活性点上的化学活性物质, 特别是像本文例举的痕量水平的半挥发物质。关于测试混合物和其它应用实例的详细描述, 请参见文献 2 至文献 7。

半挥发物的分析(US EPA 8270)

本文使用安捷伦 J&W 超高惰性柱 HP-5ms 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm (部件号 19091S-433UI), 评估了浓度范围为 1 到 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 7 个浓度水平的半挥发物的校准曲线。图 1 显示了浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的简单混合校准标样, 进样量为 1- μL 的典型色谱图。该分析的扫描模式为 Scan。

五氯苯酚和联苯胺是两个用于确认进样口和色谱柱的惰性的组分。这些组分的色谱峰拖尾可表明色谱柱的活性。如图 2 所示, 对简单混合标准的分析, 得到了尖锐而对称的色谱峰。对 5- ng 在柱 8270 大混合标准样品进行分析, 可以使每个半挥发物都得到良好分离, 如图 3 所示。

USEPA 方法 8270 分析半挥发性物时, 要求系统性能测试化合物如 2, 4-二硝基酚的 RF 最小均值为 0.050, 2, 4-二硝基酚是一个高活性被分析物, 已经被证明是最具挑战性的化合物之一, 低浓度时, 其响应因子常常低于期望值。在简单混合校准标样分析中,

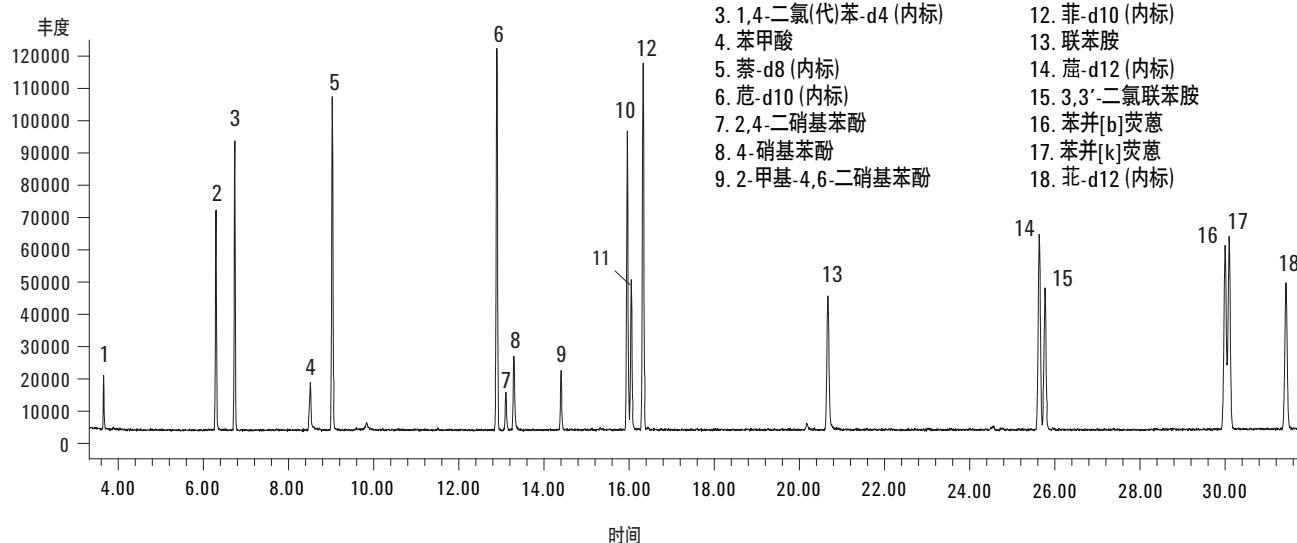


图 1. 将安捷伦 J&W 超高惰性毛细管 GC 柱 HP-5ms 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 上(部件号 19091S-433UI)分析 1- ng EPA8270 简单混合标准溶液的总离子色谱图 (Scan 模式), 色谱条件列于表 1

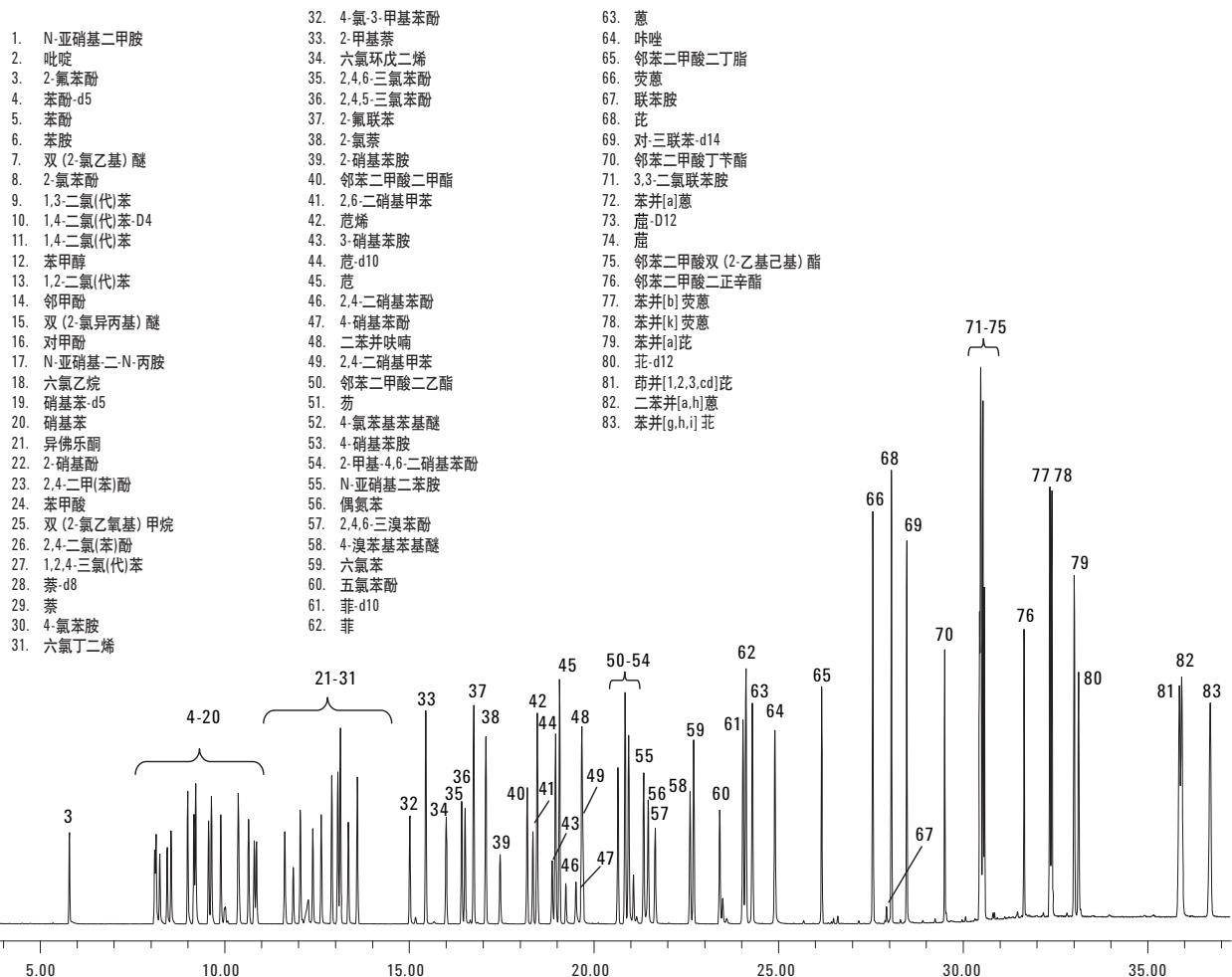
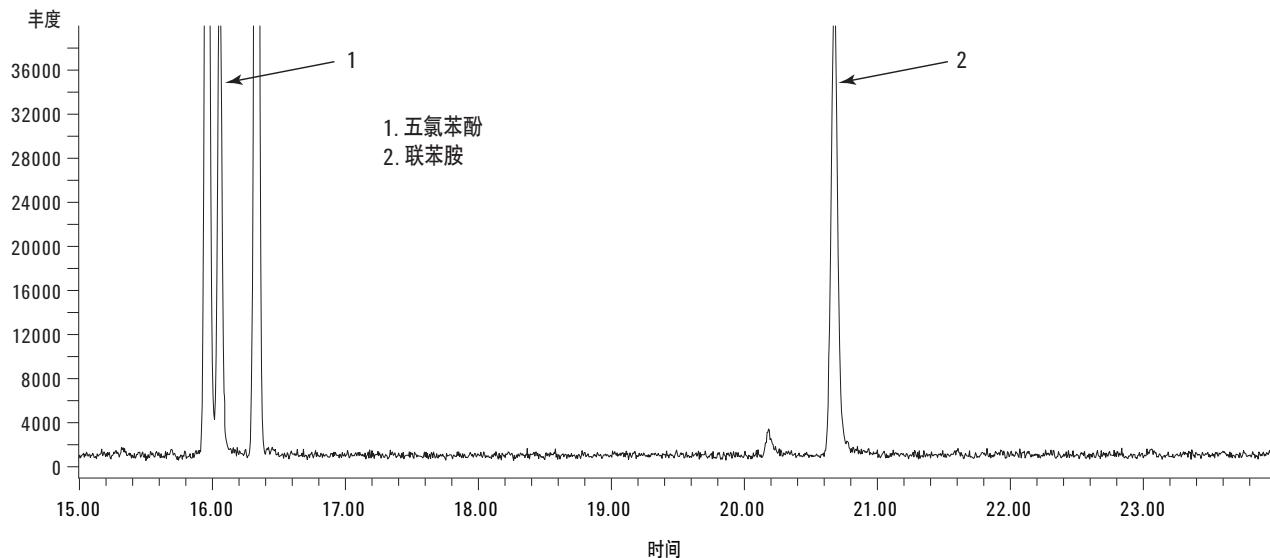


图3. 安捷伦 J&W 超高惰性毛细管 GC 柱 HP-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m 上(部件号 19091S-433UI)分析 5- ng EPA8270 标准溶液(大混合)的总离子色谱图(扫描模式), 色谱条件列于表1

1-ng 水平的 2,4-二硝基苯酚的响应值大于 0.1，在研究的浓度范围内平均响应值为 0.15。图 4 所示为 1-ng 2,4-二硝基苯酚加载于柱上的信噪比的典型色谱图。这一难分析物质的信噪比大于 16:1。这显示了 HP-5ms 超高惰性毛细管 GC 柱的优异性能。

在研究的范围内线性非常好，即使对于更难分析的苯酚类， R^2 值也达到 0.990 或更大。图 5 显示了几种活性更大的被分析物的相关系数。

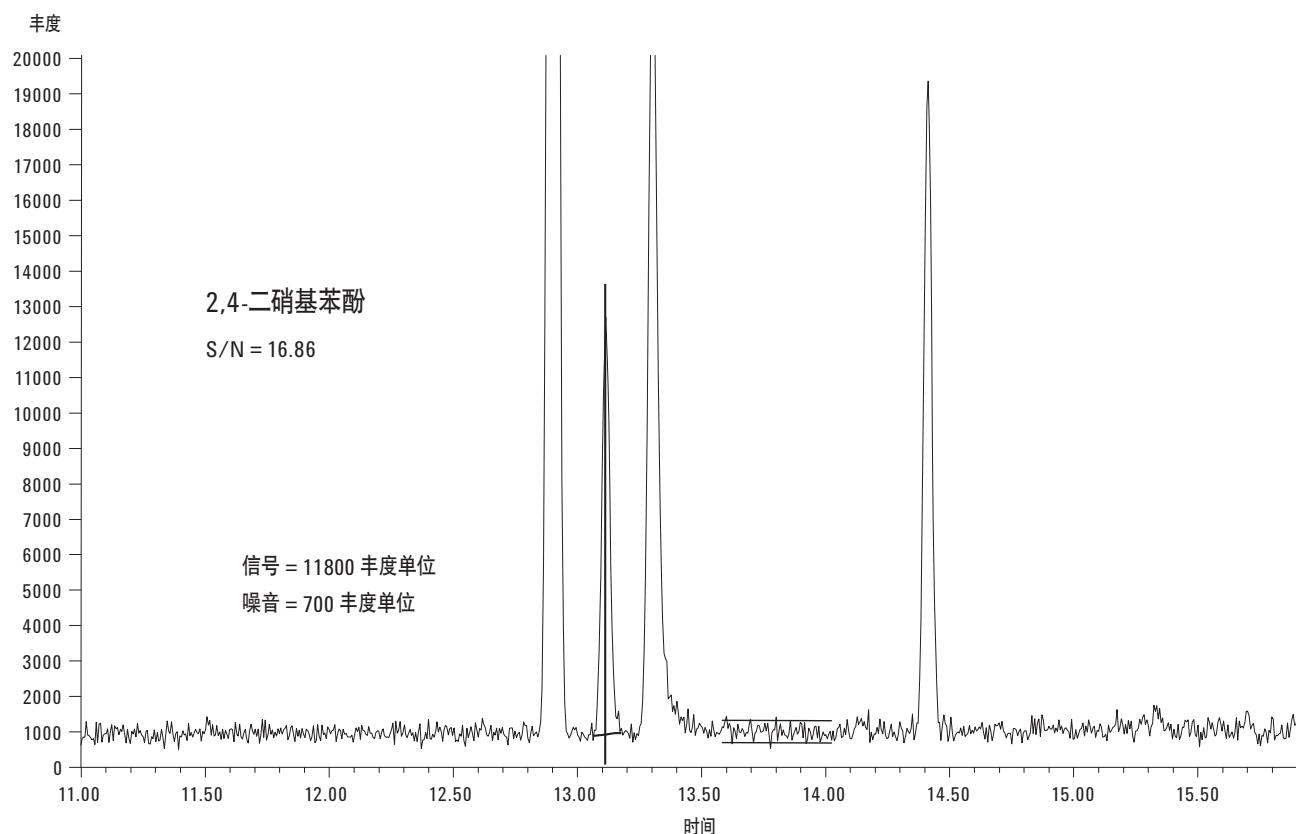


图 4. 安捷伦 J&W 超高惰性毛细管 GC 柱 HP-5ms $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 上(部件号 19091S-433UI) 分析 $1\text{-}\mu\text{L}$ 浓度为 $1.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 EPA8270 简单混合标准溶液的总离子色谱图(扫描模式)的放大图。图中所示的色谱峰为 2,4-二硝基苯酚，该化合物为更难分析的半挥发物之一。柱上每种组分的量为 1 ng。色谱条件列于表 1 中

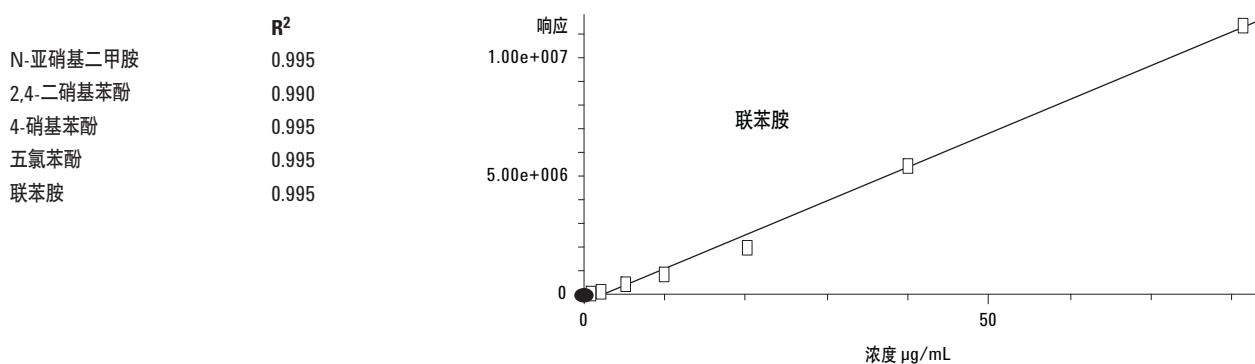


图 5. 在 EPA 8270 简单混合标准溶液中某些更难分析的被分析物的相关系数，本研究的浓度范围为 1 到 $80\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。以联苯胺线性回归为例

结论

本文使用安捷伦 J&W HP-5ms 超高惰性毛细管 GC 柱成功地分析了低含量的半挥发有机物。所有研究的半挥发物均有优异的线性响应，即使每个组分的柱上加载量仅为 1-ng 时，其 R² 值也能达到 0.99 或更大。得到优异的线性和高 R² 值的原因之一在于色谱柱内表面的高惰性。化学活性点少使得这些色谱柱成为半挥发物分析的理想选择。

本文使用安捷伦 6890N/5975B GC/MSD，配备惰性电子轰击源，以扫描模式完成。柱上加载量为 1-ng 时，2,4-二硝基苯酚的信噪比大于 16:1。这一结果显示了采用安捷伦 J&W HP-5ms 超高惰性柱分析低含量半挥发性有机物的优势。若采用安捷伦公司的最新产品，如 7890A/5975C GC/MSD 三轴检测器，并配有 J&W HP-5ms 超高惰性毛细管 GC 柱，则可得到更低的检测限。

更多信息

要了解更多有关我们产品和服务的信息，请访问网站：
www.agilent.com/chem/cn。

参考文献

1. US EPA 方法 8270D, 第 4 版, 2007 年 2 月, "Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)"
2. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George, "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenylmethylpolysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, 2003 年 3 月
3. "Agilent J&W Ultra Inert GC Columns: A New Tool to Battle Challenging Active Analytes," 安捷伦出版物 5989-8685EN, 2008 年 5 月 29 日
4. Mike Szelewski and Bill Wilson, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270," 安捷伦出版物 5988-3072EN, 2001 年 11 月 7 日
5. Kenneth Lynam, "Semivolatile Analysis Using an Inertness Performance Tested Agilent J&W Ultra Inert DB-5ms Column," 安捷伦出版物 5989-8616EN, 2008 年 5 月 13 日
6. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," 安捷伦出版物 5989-9181EN, 2008 年 7 月
7. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," 安捷伦出版物 5989-9571EN, 2008 年 8 月

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料所包含的错误，或与设备、性能或使用该材料相关的事故或所造成的损害概不负责。

本出版物所含信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有, 2009
2009 年 1 月 20 日中国印刷
5990-3416CHCN