

使用带玻璃毛超高惰性进样口衬管和 GC/FID 进行半挥发性物质的分析

应用报告

环境

作者

Limian Zhao 和 Bill Wilson
安捷伦科技公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
美国

David Mao
安捷伦科技公司
91 Blue Ravine Road
Folsom, CA 95630
美国

摘要

由于对玻璃毛进行了高效的去活处理，带玻璃毛的超高惰性衬管和 GC/FID 提供了卓越的惰性、均匀的样品混合和蒸发，并且最大化的保护了色谱柱和检测器，从而能够进行半挥发性物质的精确分析。



Agilent Technologies

前言

GC 进样口衬管是进样口系统的核心部件，样品在其中汽化，与载气混合并且进入毛细管色谱柱。带玻璃毛的进样口衬管由于玻璃毛具备的优点而被广泛的使用。衬管中的玻璃毛有助于样品均匀混合及更好的定量。它提供了较大的表面积有助于液体样品的汽化。它也可以作为一个捕集阱，捕集样本中的非挥发性残留物，从而保护 GC 色谱柱不受样品基质的负面影响。玻璃毛衬管也防止样品在汽化前触及进样口底部。然而，由于玻璃毛的大表面积以及去活性能较低，使其应用，尤其是对活性的分析物，如杀虫剂，活性酸性和碱性化合物，长期以来受到很大的限制。传统的去活技术通常不能使玻璃毛表面有效去活。留在玻璃毛上的活性位点可导致敏感化合物到达色谱柱前发生降解或吸附。这将使定量复杂化，导致峰拖尾或分裂，对于敏感分析物尤为突出。因此，带玻璃毛的进样口衬管通常不推荐用于活性物质的分析。

USEPA 8270 方法广泛用于确定环境中半挥发性有机化合物的浓度。采用这种方法的样品通常是同时含有酸性、碱性和中性物质的混合物。由于仪器流路表面与活性组分的相互作用，这一测试是对 GC/MS 仪器的一个挑战，其中进样口衬管对活性的影响尤为重要。衬管表面的活性点会对这些化合物造成不必要的吸附，并导致系统响应的损失。活性最高的化合物如硝基酚在低含量时具有较低的响应因子 (RFs)，导致校正曲线的线性较差以及分析物的灵敏度较低。使用带玻璃毛的衬管时，这种影响可以被放大。使用带玻璃毛的衬管，敏感分析物的响应在较低浓度水平时 (<20 ppm) 可能会完全消失，从而导致很差的校准曲线线性以及分析失败。

安捷伦的超高惰性衬管去活过程大大提高了玻璃毛去活的效率和耐用性。玻璃毛的大表面积可以彻底去活。超高惰性去活技术使带玻璃毛的超高惰性衬管可使用 EPA 8270 方法分析敏感半挥发性有机化合物。在这项评估中，测试混合物包括在 8270 方法中有代表性的难分析化合物：N-亚硝基二甲胺，苯胺，2,4-二硝基酚，4-硝基酚，4,6-二硝基-2-甲基苯酚，4-氨基联苯，五氯苯酚，联苯胺，3,3'-二氯联苯胺，苯并[b]荧蒹，苯并[k]荧蒹。该测试混合物以前被用于安捷伦 GC/MSD 系统的 USEPA 8270 方法改进 [1]。因为随着时间推移化合物响应的重现性，所有衬管试验都使用一个 FID 检测器便于实现更好的比较。色谱柱上 2-80ng 的校准曲线用于线性评估。此外，对 330 °C 的 10 日热稳定性和 100 次进样重复性进行了考察。

实验部分

标准品和试剂

EPA 8270 定制标准品和内标物购自 Ultra Scientific 公司 (North Kingstown, RI, USA)。超低残留分析级二氯甲烷购自 J. T. Baker 公司 (Phillipsburg, NJ, USA)。

溶液和标准品

8270 定制标准品购买时是浓度为 2000 微克/毫升混合物的二氯甲烷溶液。系列校正标准品使用二氯甲烷定容稀释制备，浓度为 2、5、20、40 和 80 微克/毫升。8270 半挥发性内标 (IS) 混合物的二氯甲烷溶液浓度为 4000 微克/毫升，取适量标准品加入上述标样中得到一致的 40 微克/毫升 IS 浓度。

仪器

所有的测试均使用配备安捷伦 7683B 自动进样器和 FID 的安捷伦 GC 进行。表 1 列出了在这个测试使用的仪器条件，表 2 列出了在实验中使用流路耗材、备件。

表 1. 使用安捷伦 GC/FID 系统进行半挥发性活性化合物测试的仪器条件

自动进样器	安捷伦 7683B, 5 微升进样针 (安捷伦部件号 5181-5246), 1 微升进样体积 进样前溶剂 A (二氯甲烷) 清洗: 1 样品抽取: 3 进样后溶剂 B (二氯甲烷) 清洗: 3
载气	氦气 3 毫升/分恒流
进样口	不分流模式; 250 °C, 在 1.5 分钟 30 毫升/分钟吹扫流量
分析柱	Ultra 2 column, 25 米 × 0.32 毫米, 0.52 微米, (部件号 19091B-112)
柱温程序	40 °C (保持 1 分钟), 以 15 °C/分钟的速度升温至 310 °C (0 分)
检测器	FID, 250 °C, 氢气/空气/补充气氮气: 40/450/45 毫升/分钟

表 2. 流路备件

样品瓶	琥珀色螺纹口瓶盖 (安捷伦部件号 5182-0716)
样品瓶盖	蓝色螺纹口瓶盖 (安捷伦部件号 5182-0717)
样品瓶内插管	150 μL 玻璃带聚合物支架 (安捷伦部件号 5183-2088)
隔垫	高级绿色不粘连 11 毫米隔垫 (安捷伦部件号 5183-4759)
垫圈	0.5 mm 内径, 85/15 聚酰亚胺/石墨 (安捷伦部件号 5062-3514)
O 型圈	不粘连顶部翻转衬管 O 型圈 (安捷伦部件号 5188-5366)
进样口衬管	安捷伦超高惰性去活单细径锥不分流带玻璃毛衬管 (5190-2293)
进样口密封垫	进样口分流平板密封垫 (安捷伦部件号 5188-5367)

结果与讨论

这些试验的目的是评估在使用 EPA 8270 方法分析半挥发性物质时超高惰性带玻璃毛衬管的效果。虽然带玻璃毛衬管可以在分析复杂环境样品时保护色谱柱和检测器系统,但是由于其大面积和不彻底的衬管去活工艺使玻璃毛具有不可控的活性,因此往往不推荐它们用于敏感组分分析。安捷伦超高惰性去活工艺,使超高惰性带玻璃毛衬管可用于敏感半挥发性有机物分析。特意用 FID 作为检测器,以消除任何源于质谱的活性。使用预先配制好的测试混合物,包括四个酚类物质,几种碱和几种中性组分 [1]。选择的这些化合物不仅代表 8270 活性分析物,也易于分离并能被 GC/FID 清晰地检测到。图 1 显示了测试混合物样品的色谱图。使用超高惰性带玻璃毛衬管的可行性取决于实际校准曲线线性、衬管间重现性、高温热稳定性以及重复进样精度。与此同时,对竞争对手的等效带玻璃毛衬管也进行了测试,用以平行比较校准曲线线性。

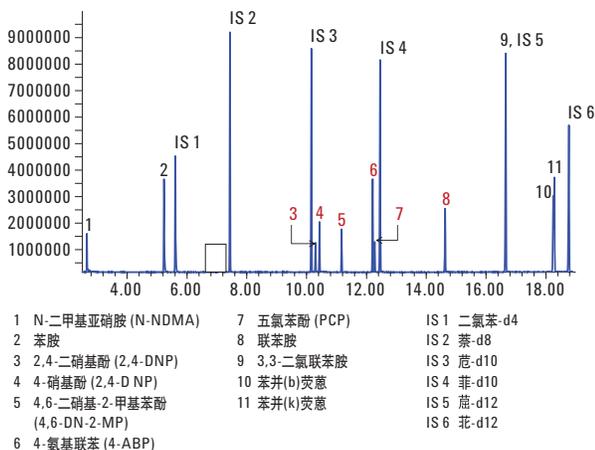


图 1. 带峰识别标记的 8270 法短测试混合物色谱图

校准曲线线性和衬管间重现性

目标分析物的线性校正曲线是得到准确、可靠的定量分析结果的关键。EPA 8270 方法没有指定的校准范围,但美国环保局合同实验室计划 (CLP) 广泛使用传统的柱上 20 至 160 纳克动态范围。随着更新型 GC/MS 系统灵敏度的增加,用户也需要更低的检测限。因此,选择使用色谱柱上 2 到 80 纳克的校准范围用于这一分析。色谱柱上 2 纳克定量限在 FID 上获得了满意的响应和峰形,并且其信噪比大于 20。为了评估在校准曲线范围内的化合物线性,每个校准水平的响应因子 (RFs) 按公式 1 计算。曲线中的总 RF 值用来计算相对标准偏差 (RSD)。

$$\text{响应因子} = \frac{\text{分析物峰面积} \times \text{内标物浓度}}{\text{内标物峰面积} \times \text{分析物浓度}} \quad (\text{公式 1})$$

RF 值越高,分析物的响应越高、峰强度越强,整个校准范围内的 RSD 值越低,校正曲线的线性度越好。据 USEPA 8270 方法要求 [2],每个目标物的 RSD 应小于 20%。当使用 FID 替代 MSD 作为检测器时,由于固有的响应差异,MSD 和 FID 的 RFs 不相同。图 2 显示了色谱柱上 2-80 纳克整个校准范围内 FID 的平均 RF 值和选定典型的 8270 法活性分析物的 RSDs。如在图 2 所示,每个柱状图表示采用七个衬管测试相应分析物各浓度水平的平均 RF。顺序是从上至下从 2 纳克增加到 80 纳克。在每个柱状图上都列出了 2-80 纳克校准范围的平均 RF 和 RSD 值。3,3-二氯联苯胺数据不可用,因为它与内标物 5 号峰,蒽-d12 完全共同洗脱 (图 1)。必须说明的一点是本测试需要使用 30 毫升/分钟吹扫流量的较长不分流时间 (1.5 分钟)。较长不分流时间保证目标分析物在固定流量下更完全的进入色谱柱。

使用安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管分析 8270 法中典型活性化合物的 RFs

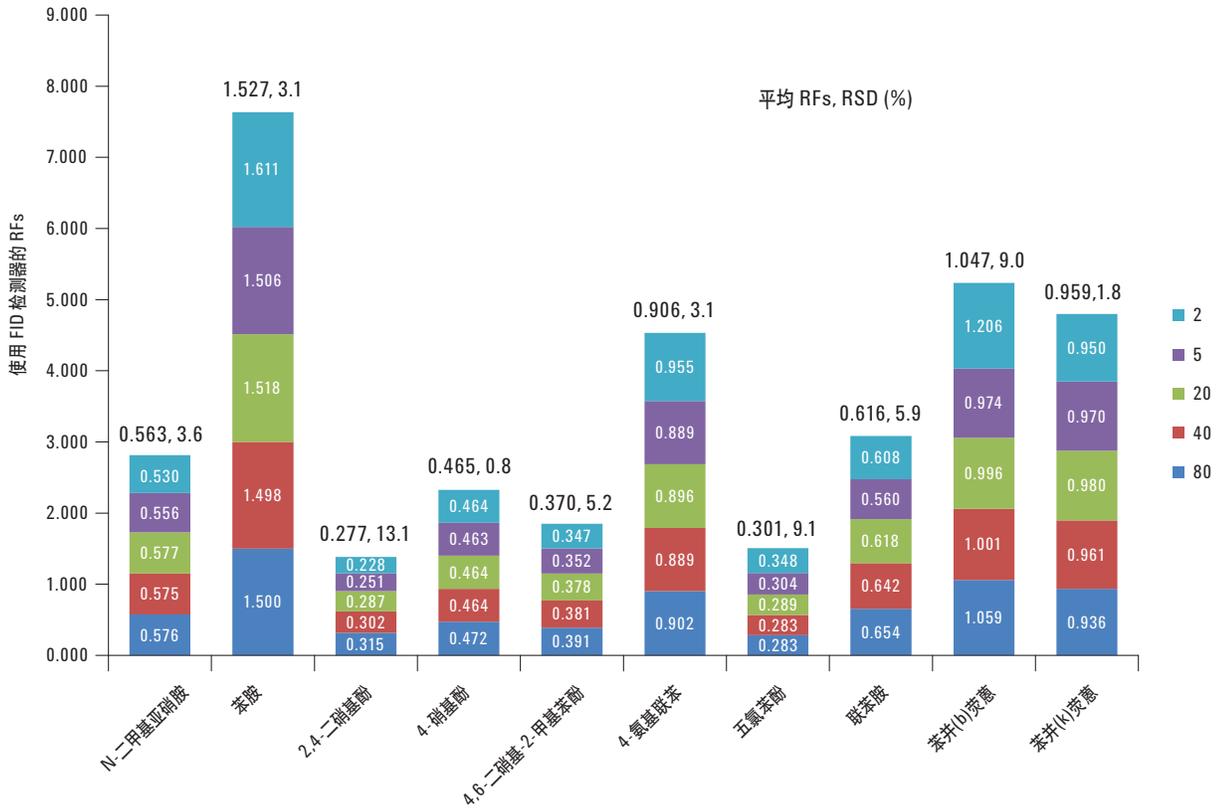


图 2. 使用安捷伦超高惰性带玻璃毛去活衬管 (部件号 5190-2293) 在校准范围 (2-80 纳克) 内分析 8270 法中典型活性分析物的 RFS (FID)。(衬管数=7)

在七只超高惰性带玻璃毛衬管中, 所有化合物的 RSD 均小于 15%, 均满足 EPA 方法要求, 包括挑战性最高的化合物 2,4-DNP, 也达到平均 RF 值 0.277, RSD 为 13.1%。衬管间性能重现性也很优异。

表 3. 2,4-DNP 在来自四个不同的批次安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管 (部件号5190-2293) 上七次重复的平均 RF (使用 FID 检测器) 和 RSD

衬管	批次	柱上量 2-80 纳克 范围的平均 RF	RSD (%)
超高惰性带玻璃毛衬管 1	批次 1	0.271	14.7
超高惰性带玻璃毛衬管 2		0.266	13.8
超高惰性带玻璃毛衬管 3	批次 2	0.274	14.9
超高惰性带玻璃毛衬管 4		0.279	10.3
超高惰性带玻璃毛衬管 5	批次 3	0.286	9.5
超高惰性带玻璃毛衬管 6		0.283	11.8
超高惰性带玻璃毛衬管 7	批次 4	0.269	10.3

表 3 显示来自四个不同批次的超高惰性衬管七次重复的平均 RF 和 RSD 值。

高温下的多次进样重复性和热稳定性。

通过连续 100 次进样 1 微升 5 微克/毫升标准样品测试多次进样重复性。每 10 次进样后收集数据并计算 RF 值。图 3 显示了 5 纳克 100 次进样的重复性。结果表明, 使用超高惰性带玻璃毛衬管可以实现 100 进样 RSD 低于 6% 的优异重复性。100 次进样之前和之后运行两个校准曲线。两条曲线相互吻合, 任一活性目标化合物均未发现曲线偏离。图 4 显示了最具代表性的 2,4-DNP 100 次进样前和后的校准曲线。

安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管 100 次进样重复性

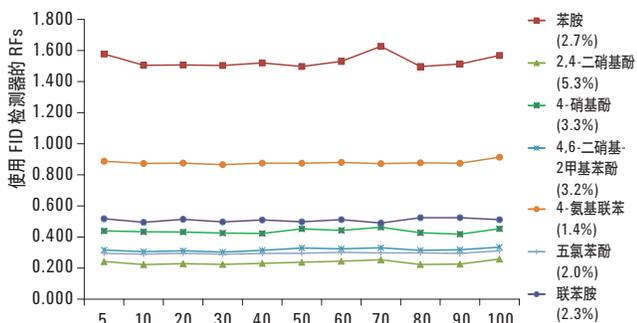


图 3. 安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管 (部件号 5190 - 2293) 的 100 次进样重复性, 8270 法中所有活性分析物在 5 纳克水平 100 次进样的 RSD 均小于 6%

使用安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管对 2,4-二硝基酚 100 次进样前后校正曲线

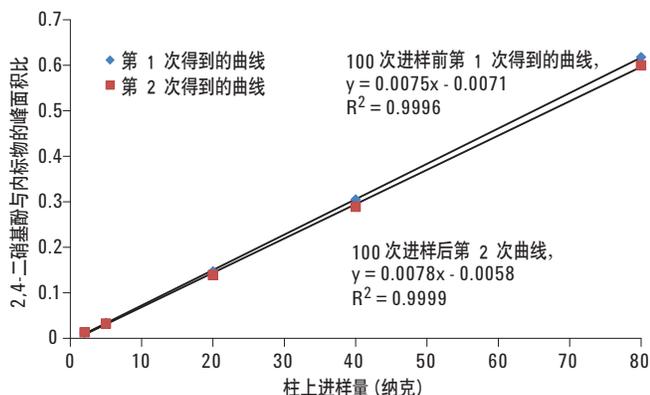


图 4. 使用安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管 (部件号 5190-2293) 对 2,4-二硝基酚 100 次进样前后校正曲线

超高惰性玻璃毛衬管的热稳定性通过使衬管保持在 330 °C 的进样口中 10 天进行测试。每一天, 运行两次 1 微升 5 微克/毫升标准品, 收集数据并计算 RF 值。活性分析物在这十天内的 RF 变化见图 5。结果表明, 超高惰性去活带玻璃毛衬管是热稳定的, 在进样口 330 °C 时活性分析物 RSD 小于 7%。

超高惰性去活带玻璃毛衬管在 330 °C 的热稳定性

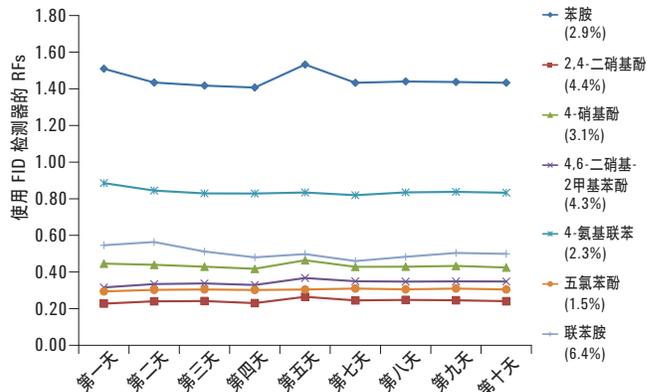


图 5. 安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管 (P/N5190-2293) 在 330 °C 10 天的热稳定性, 8270 法中活性分析物在 5 纳克 10 天测试中的 RSD 均小于 7%

多次进样和热稳定性试验的结果证明了超高惰性去活带玻璃毛衬管出色的稳定性, 能允许在较长一段时间内运行更多的样品, 并减少停机维修时间。有了对分析柱和检测器更好的保障, 超高惰性带玻璃毛衬管帮助整个系统的实现长寿命的定量分析。

与竞争对手同等衬管的性能比较

性能比较是通过将超高惰性带玻璃毛衬管与竞争对手的相似衬管在同等配置条件下比较来进行的, 包括 Restek Siltek, Restek IP SemiVolatile 和 Restek Sky 衬管。要显示衬管的性能差异, 除了 2,4-二硝基酚, 同时也使用了其他一些化合物包括 4,6-二硝基-2-甲基苯酚, 4-氨基联苯, 五氯苯酚和联苯胺进行了详细比较。这些化合物均为在 EPA8270 方法 [2] 提及的问题化合物。

如表 4 所示，超高惰性去活带玻璃毛衬管通常在校准范围内能达到更低的 RSD 和更高的平均 RF 值，显示了在校准范围内优异的线性和更好系统灵敏度。超高惰性衬管比 Restek Siltek 去活带玻璃毛衬管性能更好，其性能相当于或略高于 Restek IP 去活半挥发性和 Restek Sky 带玻璃毛衬管。

超高惰性去活衬管带玻璃毛和不带玻璃毛衬管的对比

在以前的文献中已经说明了单细径锥无玻璃毛不分流衬管在活性半挥发性化合物的分析中的优异性能。[1,3] 直通衬管也因为最小的进样口活性被推荐用于干净样品的分析。[1] 然而，假如使用这些衬管分析脏样品时则存在一个潜在的风险，脏样品会使色谱柱承受更多的降解并更容易使检测器污染。在衬管中添加的玻璃毛通过捕集来自于样本中的高沸点物质和其他干扰物，可以有效地保护色谱柱和检测器（MS 源）。然而，玻璃毛衬管的惰性由于其

大表面积和无效的去活而无法得到有效应用。安捷伦超高惰性衬管去活技术提供了玻璃衬管体及玻璃毛的有效和耐用的去活。图 6 所显示了超高惰性带玻璃毛衬管和相同配置（单细径锥，不分流）不带玻璃毛衬管之间的平行比较结果。结果表明，超高惰性带玻璃毛衬管与不带玻璃毛衬管对活性半挥发分析物的定量分析具有相同性能。玻璃毛衬管还能提供其他的优点，如均一的样品混合、有效的液体汽化及对色谱柱以及对 MS 源的保护。安捷伦超高惰性带玻璃毛衬管被证明是分析复杂基质样品的最佳选择。

表 4. 使用 GC/FID 在 2-80 纳克校正范围内与竞争者同等衬管的性能比较

Compounds		玻璃毛衬管			
		安捷伦超高惰性去活衬管 (n=7)	Restek Siltek 去活衬管 (n=4)	Restek IP 去活半挥发性衬管 (n=4)	Restek Sky (n=3)
2,4-二硝基酚	Average RF	0.277	0.230	0.270	0.285
	RSD (%)	13.1	29.7	15.7	14.6
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	Average RF	0.370	0.342	0.375	0.377
	RSD (%)	5.2	14.6	6.8	7.6
4-氨基联苯	Average RF	0.906	0.768	0.925	0.904
	RSD (%)	3.1	20.1	5.8	1.0
五氯苯酚	Average RF	0.301	0.320	0.323	0.300
	RSD (%)	9.1	13.7	15.3	6.9
联苯胺	Average RF	0.616	0.458	0.619	0.594
	RSD (%)	5.9	25.1	9.1	10.1

超高惰性带玻璃毛衬管和不带玻璃毛衬管的性能对比

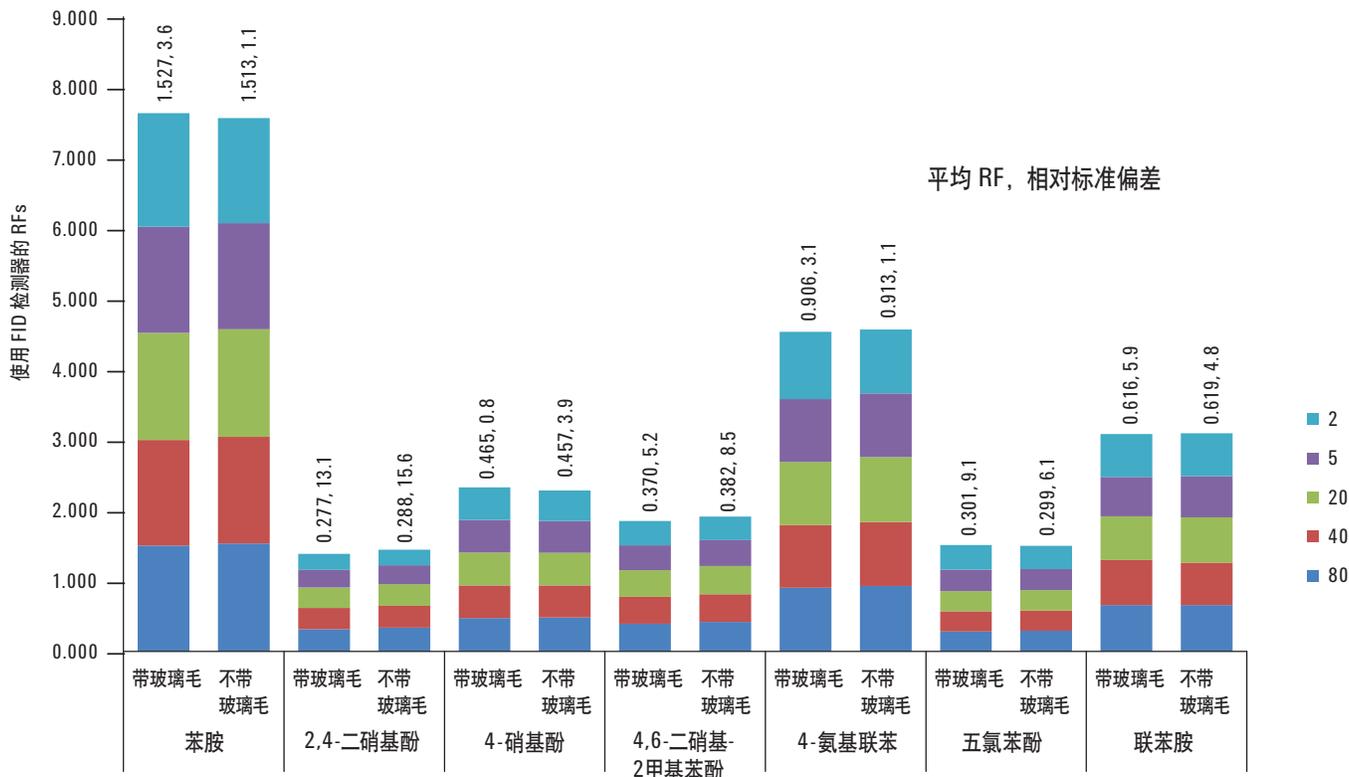


图 6. 安捷伦超高惰性去活带玻璃毛衬管 (部件号 5190-2293) 和超高惰性去活不带玻璃毛衬管 (p/n 5190-2292) 的性能对比

结论

安捷伦超高惰性带玻璃毛衬管表现出卓越的进样口惰性，支持 EPA 8270 法中半挥发性活性分析物的定量分析。校准曲线的线性满足 EPA 法要求的所有活性分析物的 RSD<20% 的规定，甚至当降到 2 纳克时也是如此。在 330 °C 的热稳定性评价测试中，去活带玻璃毛衬管在超过 10 天的时间里保持了一致性。所有活性化合物在超过 100 次的进样中均表现出优异的重现性，RSD 低于 6%。玻璃毛的高效、耐用的去活性能，使安捷伦超高惰性带玻璃毛衬管为半挥发性活性分析物的准确定量分析提供了优异的惰性。由于带玻璃毛衬管还拥有其他优点，诸如样品混合均匀和汽化、非挥发性残留物捕集、色谱柱和检测器保护，因此超高惰性带玻璃毛衬管是脏样品基质中活性化合物分析的最佳选择。

参考文献

1. M. Szelewski, B. Wilson, P. Perkins, “高性能 Agilent 6890/5973 气质联用系统用于美国 EPA 8270 分析法”。安捷伦科技出版号 5988-3072CHCN。
2. USEPA 8270D method, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>
3. L. Zhao, A. Broske, D. Mao, “使用 GC 和活性化合物对新型安捷伦超高惰性无玻璃毛衬管进行分析评估”。安捷伦科技出版号 5990-7380CHCN。

详细信息

如需获得更多产品和服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能存在的错误，或由于提供、展示或使用本资料所造成的直接或间接的损失不承担任何责任。

本文涉及的信息、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，2011

中国印刷

2011年3月8日

5990-7381CHCN



Agilent Technologies