

使用 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相柱分析 EPA 方法 8270D 中的半挥发性物质

应用简报

环境

作者

Pat Sasso 和 Ken Lynam
安捷伦科技公司

摘要

通过分析一组包含 29 种碱性、中性、酸性化合物 (BNA) 的混合物来评价 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱。分析结果显示，这些差异很大的分析物组分均能获得合适的峰形、分离度以及响应因子。将这根色谱柱与另一供应商推荐的适合 EPA 方法 8270D 的高端色谱柱进行比较。比较以下三个主要因素：拖尾因子、分离度以及响应因子。其中包含了一种极复杂组分的平均响应因子。多数实验室的 BNA 常规测试通常采取费时的提取方式，以期能够回收不同样品中的各类型化合物。通过仅单次色谱分析提供结果，可大大简化实验室工作流程。安捷伦通过针对 EPA 方法设计和测试了专门的固定相，使色谱柱的选择更加简便。

前言

EPA 方法 8270D 可提供对固体或液体废弃样品、空气以及粉尘颗粒的分析 [1]。该方法正文中所列的重点污染物种类非常多，超过了 250 种化合物。决定该分析成功的关键在于获得可靠的数据库匹配，使得高质量的色谱分离成为解决这一难题的关键因素。另一个干扰谱图匹配的因素是不理想的峰形，其容易形成拖尾，因此需要通过提取或去卷积获得可靠的定性确认。分离度以及分离效率也是使分析变得更加复杂的因素，共洗脱峰可让化合物的定性匹配变得更加困难。最后，EPA 校准指南将最低校准点的浓度作为最低报告限值 (MRL) 的参考值。因此未来的 MRL 值会越来越低。



Agilent Technologies

DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱为分析提供了所需的分离度、惰性以及选择性，既能满足分析的要求也能维持所需的通量 [2]。使用 EPA 所列的一系列活性化合物组分来阐述与色谱柱质量相关的问题。该研究中，所选取的化合物范围较小，并且具有完全不同的活性，可用来快速评价系统的性能。

材料与方法

在这一系列实验中，Agilent 7890A 系列气相色谱与 5975C GC/MSD 联用，并配备惰性 350 无涂层 EI 源。

气相色谱条件

色谱柱：	Agilent J&W DB-UI 8270D, 20 m × 0.18 mm, 0.36 μm (部件号 121-9723) MSD 进样口传输毛细管 Agilent J&W DB-UI 8270D, 1.5 m × 0.18 mm, 0.36 μm
样品：	Agilent 8270 半挥发性物质评估混标, 10 ng/μL (部件号 5190-0473)
载气：	氮气, 25 psi, 恒压模式, 后运行 1 psi
柱温箱升温程序：	40 °C (保持 3 min), 以 25 °C/min 升至 300 °C (保持 3 min)
进样量：	不分流, 隔垫吹扫 1 min, 吹扫流速为 3 mL/min
进样口温度：	170 °C
检测器：	MSD 传输线辅助温度: 265 °C
PCM C-1:	1 psi, 运行过程中以 5 mL/min 流出
反吹：	后运行 3.5 min, 45 psi
气相色谱：	Agilent 7890A 系列气相色谱系统
自动进样器：	Agilent 7693, 0.5 μL 进样量, 以二氯甲烷为溶剂

质谱条件

溶剂延迟：	2.5 min
质谱温度：	300 °C (离子源), 150 °C (四极杆)
传输线：	290 °C
扫描范围：	30–550
MS:	Agilent 5975C, 惰性 350 EI 源, 三轴检测器

安捷伦流路备件

样品瓶：	棕色螺口盖 (部件号 5182-0716)
瓶盖：	蓝色螺口盖 (部件号 5282-0723)
样品瓶内插管：	250 μL 带聚合物支脚的玻璃内插管 (部件号 5181-1270)
Ultimate 接头	
工具包：	(部件号 G3182-61580)
Siltite 密封圈：	0.25 mm 内径 (部件号 5188-5361)
进样针：	5 μL (部件号 5181-1273)
隔垫：	高级绿色隔垫 (部件号 5183-4759)
进样口衬管：	双锥形直接连接衬管 (部件号 G1544-80700)
放大器：	20 倍 (部件号 430-1020)

标样前处理

将 10 ng/μL 的 29 种化合物校验混标的二氯甲烷溶液用二氯甲烷 (J.T. Baker 超低残留分析级) 按 1:5 的比例稀释，使每种组分在不分流模式下获得 1 ng 的柱上进样量。在装有 1 mL 标准溶液的样品瓶中加入 15 μL 去离子水，使溶液中的水饱和且含量为 0.15%。

样品前处理

采用安捷伦高流速 Bond Elut C18 柱萃取所需分析的样品，如之前所述 [4]。在洗脱前，使用 20 mL 去离子水对海水进行淋洗以去除盐分。实验室对照样品中校验混标各组分浓度为 10 μg/L。

Agilent Bond Elut C18 萃取柱, 1 g, 6 mL (部件号 14256001)

真空萃取工作站 (部件号 5982-9110)

短阀活塞 (部件号 5982-9102)

60 mL 储液槽 (部件号 12131012)

接头 (部件号 12131001)

硫酸钠干燥萃取柱 (部件号 12131033)

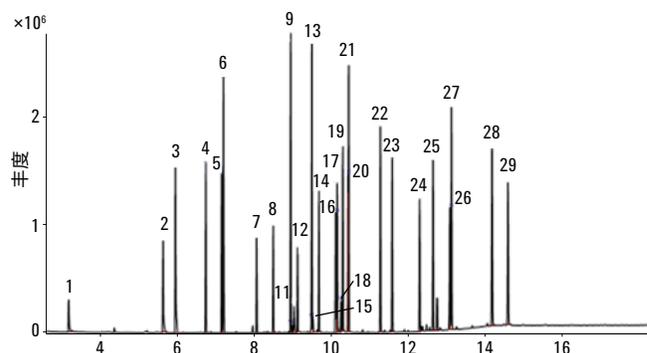
用 HCl 将 250 mL 水样 pH 调节至 2，采用吸附剂和二氯甲烷进行萃取、浓缩。将浓缩液与另一 250 mL 样品混合，该样品用 NH₄OH 调节 pH 至 8。然后进一步萃取并浓缩至 500 μL。这样最终可获得 1000 倍的浓缩萃取物。检测出的咖啡因在 μg/L 水平，表明可能存在由人类引起的污染 [5]，如图 6 所示。高流速萃取柱的粒径为 150 μm，对于非浑浊样品可以通过重力进行萃取。这样可以减少真空的使用并可降低对流速的反复调节。评估自来水或其他含氯水源中 *N*-亚甲基二硝胺 (NDMA) 回收率时需要将样品容器进行脱氯处理，因而在样品收集前需加入 100 mg 硫代硫酸钠 (按每升水计算)。海水样品无需脱氯，因为 NDMA 不存在于加标海水中，如图 5 所示。

结果与讨论

Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱和其他供应商色谱柱的性能比较

为能证明色谱柱质量的微小差别，在评价过程中采用校准曲线中的最低点 [6]。将生产批号不同的 DB-UI 8270D 色谱柱与生产批号不同的另一供应商推荐的高端色谱柱进行比较。从统计学角度进行平均拖尾因子、选择性及响应因子的测定。这些数值通过五个浓度下平滑处理后的 TIC 色谱图计算获得，Agilent MSD ChemStation 的性能报告中可提供这些数据（版本 E.02.00.493）。一旦测得这些平均值，这些数据可被用来与非安捷伦色谱柱进行比较，前提是相同的 GC/MS 条件以及相同的色谱柱规格。从拖尾因子角度分析 [7]，NDMA、苯胺及 1,4-二氯苯是三组需要注意的组分。混合物中其他 26 种组分获得了较好的拖尾因子和理想的色谱图。用于评价色谱柱选择性的关键物质对是百菌清和菲。根据国家食品和农业政策中心 (NCFAP) 的相关规定，百菌清是继硫磺和铜粉之后第三常用的杀菌剂 [8]。菲可在香烟烟雾中被发现，并稳定存在于环境中。测试混标中的其他所有组分均可获得较好的选择性及匹配度。尤其需要关注的是 2,4-二硝基苯酚 (DNP)，它的信噪比最低。从分析上说，DNP 是方法 8270D 目标化合物列表中最需要关注的化合物。DNP 的平均响应因子 (RF) 最小，为 0.05。凡无法满足方法 8270 响应因子标准的化合物，在进行样品分析前，均需进行系统维护使响应因子达到标准。在比较中，计算并测定平均 RF 并使其接近于该分析的限值。

图 1 显示了使用 DB-UI 8270D 色谱柱后可获得混标中所有组分的可接受的色谱峰形。表 2 标示了安捷伦和非安捷伦色谱柱之间可观察到的差别。半挥发性化合物分析方法中活性最大的碱性化合物之一是 NDMA。图 2 显示了使用安捷伦和非安捷伦 8270D 色谱柱分析时 NDMA 的叠加色谱图。较早洗脱的化合物在进样口及色谱柱上均表现出较差的洗脱行为。NDMA 在目前大多数可用的色谱柱上的峰形均较差。



峰归属

- | | |
|------------------|----------------|
| 1. N-亚甲基二硝胺 | 16. 西玛津 |
| 2. 苯胺 | 17. 莠去津 |
| 3. 1,4-二氯苯-d4 | 18. 五氯苯酚 |
| 4. 异佛尔酮 | 19. 特丁磷 |
| 5. 1,3-二甲基-2-硝基苯 | 20. 百菌清 |
| 6. 萘 | 21. 菲-d10 |
| 7. 六氯代环戊二烯 | 22. 艾氏剂 |
| 8. 速灭磷 | 23. 环氧七氯 |
| 9. 氘代萘 | 24. 异狄氏剂 |
| 10. 2,4-二硝基苯酚 | 25. 4,4'-DDT |
| 11. 4-硝基苯酚 | 26. 3,3'-二氯联苯胺 |
| 12. 2,4-二硝基甲苯 | 27. 蒽-d12 |
| 13. 苄 | 28. 苯并[b]荧蒹 |
| 14. 4,6-二硝基邻甲酚 | 29. 蒽-d12 |
| 15. 氟乐灵 | |

图 1. 采用 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱分析含 29 种半挥发性物质的评估混标得到的总离子流色谱图

表 2. 安捷伦和非安捷伦色谱柱之间可观察到的差别对比

化合物	Agilent J&W DB-8270D 超高惰性色谱柱		非安捷伦色谱柱
	平均 TF		
N-亚甲基二硝胺	1.28		1.42
苯胺	1.22		1.30
1,4-二氯苯	1.02		1.28
分度度			
百菌清			
菲	0.90		0.75
平均 RF		平均 RF	
2,4-二硝基苯酚	0.05		0.03

图 3 显示了使用安捷伦和非安捷伦色谱柱分析 DNP 的叠加色谱图。DNP 是一种土壤污染物，在低浓度时很难对其进行回收和定量。DNP 还可作为农药和木材防腐剂使用 [9]。

图 4 是关键物质对谱图的放大图。这对化合物的分离度会因为色谱柱尺寸的微小改变而变化，如：长度、内径以及批与批之间膜厚的不同。

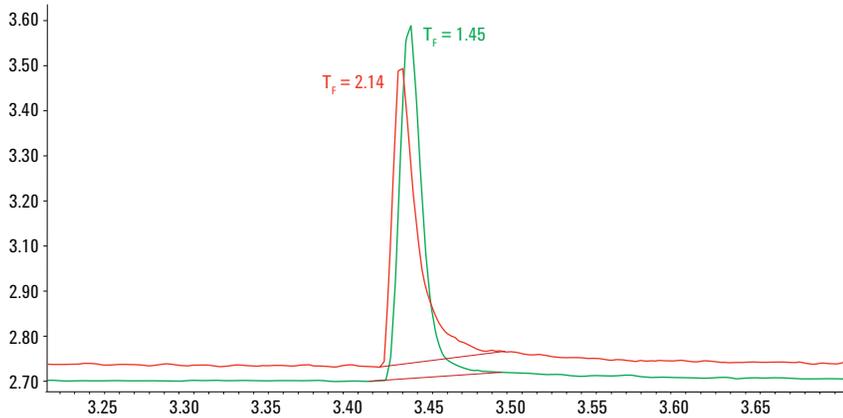


图 2. 比较 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱（绿线）以及非安捷伦色谱柱（红线）因柱外效应引起的 *N*-亚甲基二硝胺峰拖尾

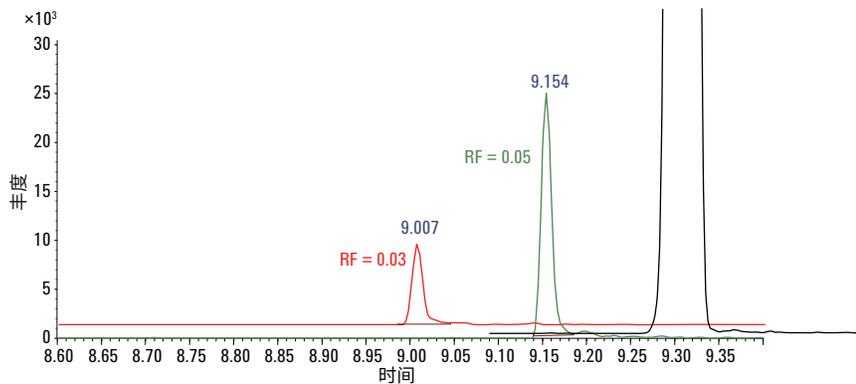


图 3. 使用 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱（绿线）以及非安捷伦色谱柱（红线）在不分流进样模式下 1 ng 柱上进样量的 2,4-二硝基苯酚的响应因子

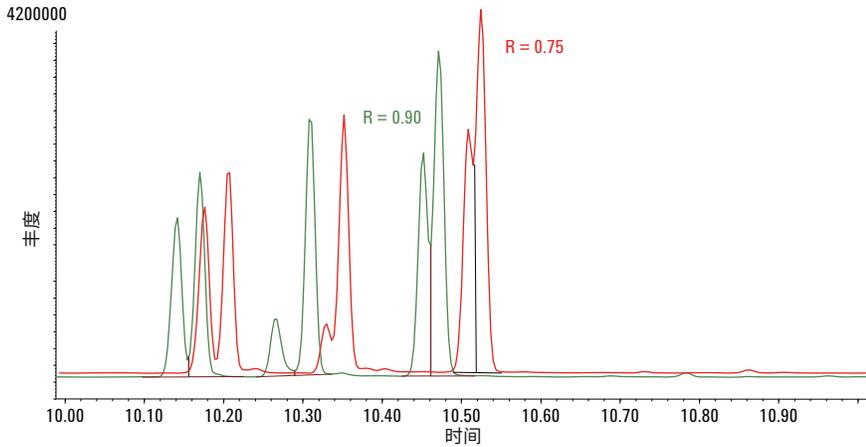
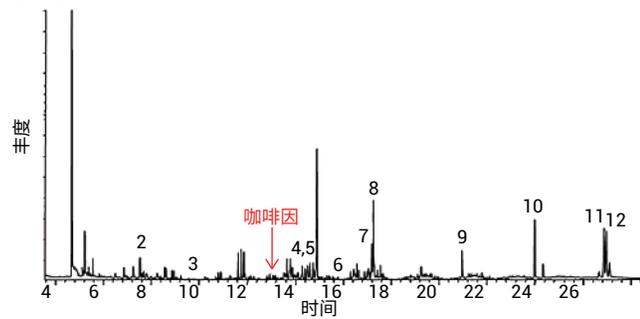


图 4. 百菌清和菲这一关键物质对在 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱（绿线）以及非安捷伦色谱柱（红线）上的分离情况

总离子流色谱图



峰归属

- 2. 苯胺
- 3. 苯甲酸
- 4. 2,4-二硝基苯酚
- 5. 4-硝基苯酚
- 6. 2-甲基-4,6-二硝基苯酚
- 7. 五氯苯酚
- 8. 二氯二胺联苯
- 9. 联苯胺
- 10.1[1,1'-联苯]-4,4'-二氯-二胺
- 11. 苯并[b]荧蒽
- 12. 苯并[k]荧蒽

图 5. 使用 Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱分析来自于美国新泽西州海岸的加标海水

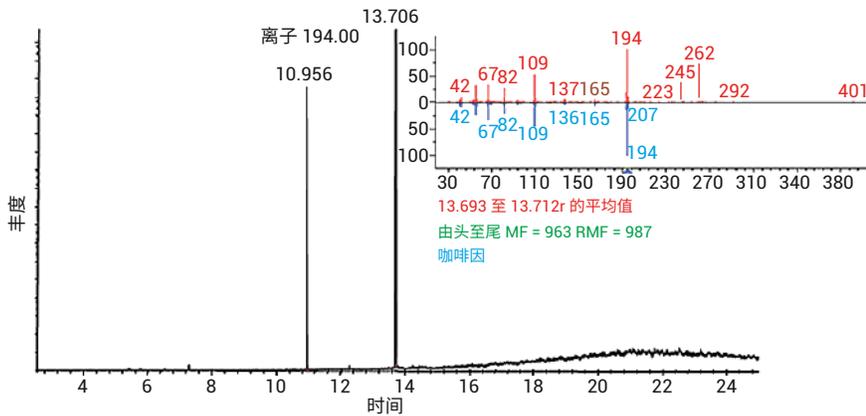


图 6. 13.706 min 处的咖啡因说明了人类污染源的存在

结论

相比于非安捷伦的高端色谱柱而言，Agilent J&W DB-UI 8270D 超高惰性气相色谱柱能够稍微（但可观察到）地改善 EPA 8270D 化合物的色谱分离。DNP 的响应因子、NMDA 的拖尾因子以及百菌清和菲这一芳香化合物对的分离是评价该分析方法是否成功的关键参数。经过与最有竞争力的高端色谱柱的对比发现，DB-UI 8270D 色谱柱已经超出了分析标准的要求并且表现出业内最优秀的性能。

致谢

作者感谢 Joan Stevens 就采用固相萃取净化技术分离海水中化合物进行样品前处理所作出的富有成果的讨论。

参考文献

1. U.S. EPA. *EPA Method 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S
2. K. Lynam. 使用特殊设计的 Agilent J&W DB-UI 8270D 色谱柱分析半挥发物，应用简报，安捷伦科技公司，出版号 5991-0250CHCN (2012)
3. LECO. *High-Throughput GC-TOFMS Analysis Using EPA Method 8270D*. LECO corp. (2008)
4. A. A. Reese, H. Prest. 固相萃取和气相色谱-质谱分析酚类化合物，应用简报，安捷伦科技公司，出版号 5988-5255CHCN (2002)
5. Z. Rodriguez del Reya, E. F. Graneka, S. Sylvester. *Marine Poll. Bull.* 64, 1417 (2012)
6. U.S. EPA. *Calibration Curves: Program Use/Needs. EPA Forum on Environmental Measurements*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S. (2010)

7. Yun Zou, Chongtian Yu. *Semi-Volatile Organic Compounds Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Column*（使用 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱进行半挥发性有机化合物的分析），应用简报，安捷伦科技公司，出版号 5990-4823EN (2009)

8. L. P. Gianessi. M. B. Marcelli. *Pesticide Use in U.S. Crop Production: 1997*. National Center for Food and Agricultural Policy, Washington, DC, U.S. (2000).

9. U.S. EPA. 2,4-Dinitrophenol. Air Toxics Web Site. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S. (2000).

<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/dinitrop.html>

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、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，2012
2012年11月15日，中国出版
5991-1505ZHCN



Agilent Technologies