

采用气相色谱和活性化合物评估超高惰性衬管去活技术

技术综述

作者

Limian Zhao, Allan D. Broske,
安捷伦科技公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
美国

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

摘要

使用安特灵和滴滴涕分解以及活性半挥发物测试物评估超高惰性衬管的去活性。结果表明，超高惰性去活衬管为活性化合物分析提供了较好的惰性。

前言

使用气相色谱 (GC) 法在诸如农药、食品、环境以及药物分析领域进行活性化合物的分析是极具挑战性的。为了获得可靠和一致的结果，关键是要尽量减少活性分析物与从进样口到色谱柱最后到检测器的 GC 流路之间的相互作用。进样口衬管在影响整个流路的惰性上扮演了一个关键的角色。衬管上的活性位点能选择性的与活性分析物发生结合，导致这些分析物的降解或吸附，造成校准曲线较差的线性和灵敏度损失。因此，关键是使进样口衬管完全失活，使之具有充分的惰性。



Agilent Technologies

许多农药是不稳定的，因此故意采用易分解的形式以使其在环境中的积累最小。异狄氏剂和滴滴涕是两个著名的化合物，如果 GC 流路的惰性没有得到很好控制，可以在气相色谱分析过程中迅速的降解，异狄氏剂分解成异狄氏剂醛 (EA) 和异狄氏剂酮 (EK)，DDT 降解为 DDE 和 DDD。大多数分解反应发生在进样口的热表面。当衬管随着连续的使用去活性降低、隔垫的碎片和来自于脏样品的非挥发性残留在进样口慢慢积累时会加速降解。这些问题将产生更多的活性表面并引起异狄氏剂和滴滴涕分解反应的加速。因此，异狄氏剂和滴滴涕分解是一个非常好的探针，不仅可用作衬管去活效率的评估，也可以用作多次注射后衬管去活处理的稳定性测试。异狄氏剂和滴滴涕的分解计算如下。

$$\% \text{ Endrin 分解率} = \frac{(\text{峰面积}_{EA} + \text{峰面积}_{EK})}{(\text{峰面积}_{EA} + \text{峰面积}_{EK} + \text{峰面积}_{\text{Endrin}})} \times 100$$

$$\% \text{ DDT 分解率} = \frac{(\text{峰面积}_{DDE} + \text{峰面积}_{DDD})}{(\text{峰面积}_{DDE} + \text{峰面积}_{DDD} + \text{峰面积}_{DDT})} \times 100$$

USEPA 8270 方法已广泛用于确定环境中半挥发性有机化合物的浓度。这一方法通常用于必须同时对含有酸性、碱性和中性物质混合物的检测。由于 GC 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，其中进样口衬管所起作用尤为明显。衬管表面的活性位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。活性最强的化合物如硝基酚在含量较低时具有较低的反应因子 (RFs)，导致校正曲线的线性较差以及分析物灵敏度较低。在这些活性分析物中，2,4-二硝基酚的 RFs 通常低于 EPA 方法所需要值而无法运行。一组包括可能引起麻烦的测试混合物 N-亚硝胺、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]荧蒽、苯并[k]荧蒽，用于新村管的去活性评估。这种测试混合物以前被用于 USEPA 8270 方法改进安捷伦 GC/MSD 系统。[1] 标准曲线采用浓度从 2 – 80 微克/毫升的溶液用于线性评估。

实验部分

化学品和试剂

Endrin 和 DDT 标样购买于 AccuStandard 公司 (New Haven, CT, USA)。8270 定制标样和内标购买于 Ultra Scientific 公司 (North Kingstown, RI, USA)。超低残留分析级异辛烷和二氯甲烷购买于 J. T. Baker 公司 (North Kingstown, RI, USA)。

溶剂和标准品

100/200 微克/毫升 Endrin 和 DDT 储备溶液用异辛烷稀释 2000 倍制成 50/100 纳克/毫升 Endrin 和 DDT 测试溶液。这种测试溶液储存在 4 °C 的冰箱中，并且时间不能超过三天。异辛烷做为溶剂空白和进样针冲洗溶剂使用。

8270 定制标准品购买时是 2000 微克/毫升混合物二氯甲烷溶液。系列校正标样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) 混合物二氯甲烷溶液浓度为 4000 微克/毫升，取适量加入标样中得到一致的 40 微克/毫升 IS 浓度。

仪器

使用配备安捷伦 7683B 自动进样器和 μ ECD 的安捷伦 GC 进行 Endrin 和 DDT 的分解测试。使用配备安捷伦 7683B 自动进样器和 FID 的 GC 进行半挥发测试。表 1 和 2 列出了每个测试所用的条件。表 3 列出了这些实验中所使用的流路耗材、备件。

表 1. 使用安捷伦 GC/ μ ECD 系统测试 Endrin 和 DDT 的仪器条件

| | |
|-------|---|
| 自动进样器 | 安捷伦 7683B, 10 微升进样针 (部件号 5181-3354), 1 微升进样量 进样前溶剂 A (异辛烷) 清洗: 4 (样品运行), 0 (溶剂运行) 样品抽取: 3 (样品运行), 1 (溶剂运行) 进样后溶剂 B (异辛烷) 清洗: 4 (样本运行), 1 (溶剂运行) |
| 载气 | 氦气, 0.9 毫升/分钟 (31 厘米/秒), 恒流 |
| 进样口 | 不分流模式: 250 °C, 在 0.75 分钟时以 30 毫升/分钟的流量进行吹扫 |
| 分析柱 | 安捷伦 HP-5MS 超高惰性色谱柱, 15 米 \times 0.25 毫米, 0.25 微米, (部件号 19091S-431UI)/n 19091S-431UI) |
| 柱温程序 | 样品运行: 120 °C (保持 1 分钟), 然后以 30 °C/分钟升温至 220 °C, 然后以 8 °C/分钟升温至 280 °C (保持 1 分钟)。 溶剂运行: 250 °C (保持 5 分钟) |
| 检测器 | μ ECD, 280 °C, 恒定柱流量 + 补充气流量总流量为 60 毫升/分钟 |

表 2. 使用安捷伦 GC/FID 系统测试 EPA 8270 半挥发活性化合物的仪器条件

| | |
|-------|---|
| 自动进样器 | 安捷伦 7683B, 5 微升进样针 (部件号 5181-5246), 1 微升进样量 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/分钟恒流 |
| 进样口 | 不分流模式: 250 °C, 在 0.75 分钟时以 30 毫升/分钟的流量进行吹扫 |
| 分析柱 | 安捷伦 Ultra 2 色谱柱, 25 米 \times 0.32 毫米, 0.52 微米, (部件号 19091B-112) |
| 柱温程序 | 样品运行: 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/补充气 氦气: 40/450/45 毫升/分 |

表 3. 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 | 蓝色纹螺口瓶盖 (安捷伦部件号 5182-0717) |
| 样品瓶内插管 | 150 微升玻璃, 带聚合物支脚 (部件号 5183-2088) |
| 隔垫 | 高级绿色不粘连隔垫 11 毫米 (部件号 5183-4759) |
| 垫圈 | 0.4 毫米内径, 85/15 聚酰亚胺/石墨 (部件号 5181-3323) 0.5 毫米内径, 85/15 聚酰亚胺/石墨 (部件号 5062-3514) |
| O 形圈 | 不粘连衬管 O 形圈 (部件号 5188-5365) 不粘连顶部翻转衬管 O 形圈 (部件号 5188-5366) |
| 进样口衬管 | 安捷伦超高惰性单锥细径不分流衬管 (部件号 5190-2292) 安捷伦去活单锥细径不分流衬管 (部件号 5181-3316) 安捷伦惰性单锥细径不分流衬管 (部件号 5181-3316i) Restek Siltek 去活鹅颈不分流衬管 |

结果和讨论

这些测试的目的是评估安捷伦超高惰性衬管去活性程度并与其他衬管去活性程度进行比较。然而，也有一些其它因素可能会导致活性化合物无法预料的降解或吸附，包括进样口分流平板密封垫、色谱柱、检测器等等。因此，关键是尽量降低其他因素对流路活性的影响，保证均一的测试条件，进行精确的比较。

我们特意使用 FID 和 μ ECD 作为检测器以消除来自于质谱的任何活性影响。我们也选择超高惰性色谱柱使色谱柱的活性最低。不同的衬管规格对衬管活性有不同的影响。虽然，通过使用直通衬管，可以消除进样口分流平板密封垫的活性作用，但也增加了操作难度并限制了应用。随着不分流进样的使用越来越广泛，我们也采用不分流进样模式和单细径锥不分流衬管用于这一评估和进行比较。每次衬管测试都使用一个新的分流平板密封垫。推荐使用冷柱头 (COC) 测试色谱柱性能 [1]，因为这样一来柱上进样消除了任何进样口活性。但本文中并没有使用 COC 测试。首先，不分流进样在应用中更为实际。而且，只要所有的测试条件相同，都可以进行活性比较。

Endrin 和 DDT 分解测试

如上所述，用 Endrin 和 DDT 分解测试评估衬管去活性能。使用浓度为 50/100ppb 的 Endrin 和 DDT 的异辛烷溶液用于多次进样测试。在安装新衬管前，需仔细检查并清洁进样口。然后安装一个新的分流平板密封垫和垫片，并使用新的衬管 O 形圈。异辛烷空白通常作为被测试衬管的第一次运行进样使用。采集完 Endrin 和 DDT 分解的原始数据后运行标样。然后运行九次溶剂进样。重复这个九次进样循环直到完成 100 次进样。再运行一个标样，这个数据是第 101 次进样。使用快速溶剂运行法用于以节约时间。采集 Endrin 和 DDT 标样运行数据；这些数据用于生成分解数据。除了超高惰性单细径锥去活衬管，为了进行平行比较，测试了多个超高惰性衬管 (n=16)，安捷伦专有去活单细径锥衬管 (n=8) 和 Restek Siltek 去活鹅颈衬管 (n=8)。采集数据用于比较。

表 1 显示的是运行在安捷伦超高惰性单细径锥去活衬管上的 Endrin 和 DDT 标样的样品色谱图。第一针显示了 1.2% Endrin 分解和 2.5% DDT 分解，101 针显示了 12.2% Endrin 分解和 3.0% DDT 分解。这一数据表明 Endrin 和 DDT 的分解被超高惰性去活衬管控制的很好。

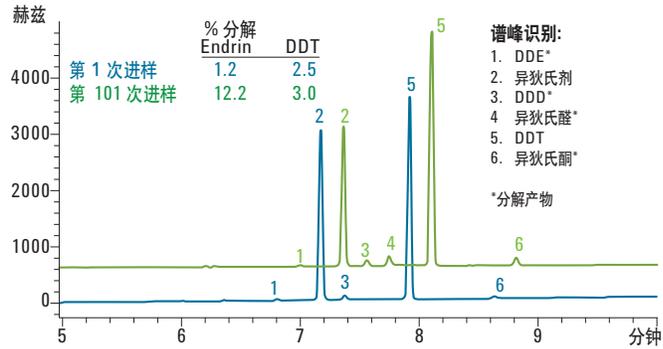


图 1. 使用安捷伦超高惰性单细径锥不分流衬管进行 Endrin 和 DDT 分解测试的色谱图 (部件号 5190-2292)

图 2. 显示的是分别使用安捷伦超高惰性去活单细径锥不分流衬管、安捷伦专去活单细径锥不分流衬管和 Restek Siltek 去活鹅颈不分流衬管时 Endrin 和 DDT 分解结果的比较。对所有超过 100 次进样的测试衬管来说, DDT 分解被很好的控制在 10% 以下。结果表明虽然所有化学物质具有类似的初始分解, 但是安捷伦专有和新的超高惰性去活衬管则表现的更加稳定。

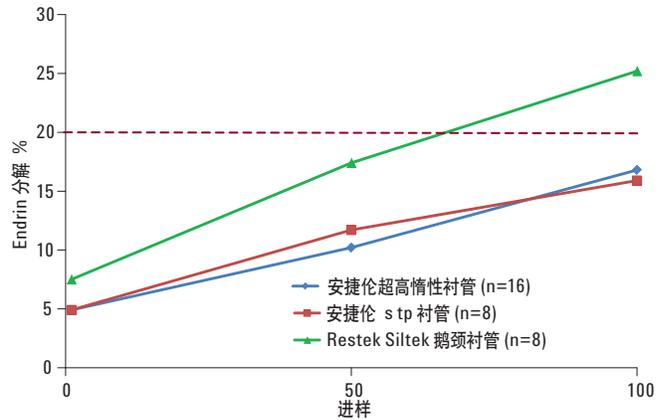


图 2. 使用安捷伦超高惰性单细径锥不分流衬管 (部件号 5190-2292) (蓝)、安捷伦专利单细径锥不分流衬管 (部件号 5181-3316) (红) 和 Restek Siltek 鹅颈不分流衬管 (绿), 超过 100 次进样的 Endrin 分解数据

半挥发性活性化合物测试

除了 Endrin 和 DDT 分解测试，还进行了一种可替代、更敏感的测试，对 EPA 8270 涉及到的半挥发活性化合物进行了分析。使用前面已经配好的测试混合物 [1]，包括四个酚类，几种碱性和中性组分。选择的这些化合物不仅代表 8270 活性分析物，也很容易被分离并能被 GC/FID 清楚地检测到。图 3 显示的是色谱柱上 20 纳克测试混合物的样品色谱图。EPA 8270 方法没有指定的校准范围，但 USEPA 实验室计划 (CLP) 使用传统的 20 至 160 纳克动态范围。然而，随着更新型 GC/MS 系统灵敏度的增加，用户也需要更低、更具挑战性的检测限。因此，选择使用 2 到 80 纳克的校准范围用于这一分析。色谱柱上 2 纳克检测限在 FID 上获得了满意的响应和峰形，对于 2,4-DNP，其信噪比比大于 20，定量限最低。为了评估 GC/FID 系统在校准曲线范围内的线性，在每个校准水平的响应因子 (RF) 按如下的算式计算，曲线中的总 RF 值用于计算相对标准偏差 (RSD)。

$$RF = \frac{\text{峰面积分析物} \times \text{浓度内标物}}{\text{峰面积内标物} \times \text{浓度分析物}}$$

根据 USEPA 8270 方法要求 [2]，每个目标分析物的 RSD 需小于 20%。表 4 显示的是每个测试化合物校准范围内的平均 RF 值和 RSD。在色谱柱上 2-80 纳克的范围内，所有化合物的 RSD 均小于 20%，低于 EPA 要求。3,3-二氯联苯胺数据不可用，因为它与 IS 5 的峰，蒎-d12 完全共同洗脱（图 3）。

表 4. 使用安捷伦超高惰性去活单细径锥衬管 (n = 6) (部件号 5190-2292) 测试 8270 半挥发活性化合物的平均 RFs 和 RSD 结果

| 化合物 | 在色谱柱上 2-80 纳克的平均 RF | RSD (%) |
|----------------|------------------------|---------|
| N-二甲基亚硝胺 | 0.563 | 3.1 |
| 苯胺 | 1.513 | 1.0 |
| 2,4-二硝基酚 | 0.288 | 15.6 |
| 4-硝基苯酚 | 0.457 | 3.9 |
| 4,6-二硝基-2-甲基苯酚 | 0.382 | 8.5 |
| 四氨基联苯 | 0.913 | 1.1 |
| 五氯苯酚 | 0.299 | 6.1 |
| 联苯胺 | 0.619 | 4.8 |
| 苯并(B)荧蒹 | 0.938 | 3.3 |
| 苯并(K)荧蒹 | 0.897 | 7.1 |

• 3,3-二氯联苯胺的数据不可用，因为它与 IS 5 完全共洗脱

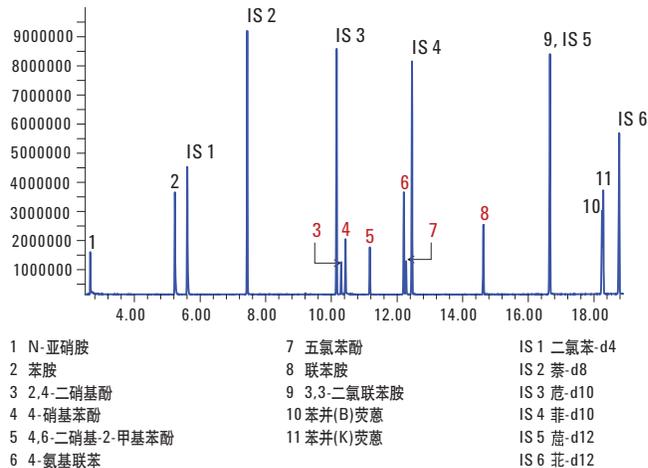


图 3. 使用安捷伦超高惰性单细径锥不分流衬管 (部件号 5190-2292), 分析 8270 短测试混合物的示例色谱图, 带有谱峰标识

选择六个关键化合物用于其它相同衬管的平行对比。它们是 2,4-二硝基酚 (2,4-DNP)、4-硝基酚 (4-NP)、4,6-二硝基-2-甲基苯酚 (4,6-DN-2-MP)、4-氨基联苯 (4-ABP)、五氯苯酚 (PCP) 和联苯胺。为了平行对比, 测试了 5 种相同规格的衬管去活化学性, 且每种衬管的重复次数 $n \geq 4$ 。表 5 显示了五种衬管去活程度的比较结果。由于 2,4-二硝基酚活性最强, 因此具有较大的 RSD, 其比较数据详细的列于图 4。数据表明, 在这个 EPA 8270 半挥发活性化合物应用中, 新的超高惰性衬管去活性等于或略好于目前的安捷伦的专有衬管去活性。Restek Siltek 和 Restek Sky 的衬管去活程度及性能高于 SGE 的去活程度。需要注意的是它们在校准范围内均给出了相似的 RSD 值, 但是超高惰性去活衬管比其它衬管对 2,4-DNP (平均 RF 0.288) 产生了较高的响应, 并且这个数值接近以前获得的 COC 数据 [1]。这意味着较低的检测限, 正如在 GC-MS 上测试 0.5 ppm 的 2,4-DNP 所

表 5. 五种单细径锥不分流衬管 (或等同配置) 去活程度的平均响应因子和 RSD 结果

| | 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 | |
|--------------------------|----------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 平均响应因子 | 相对标准偏差 | 平均响应因子 | 相对标准偏差 | 平均响应因子 | 相对标准偏差 | 平均响应因子 | 相对标准偏差 | 平均响应因子 | 相对标准偏差 | 平均响应因子 | 相对标准偏差 |
| 超高惰性去活衬管 (n=6) | 0.288 | 15.6 | 0.457 | 3.9 | 0.361 | 6.3 | 0.935 | 7.5 | 0.299 | 6.1 | 0.617 | 3.3 |
| Restek Siltek 去活衬管 (n=4) | 0.245 | 16.5 | 0.449 | 3.6 | 0.352 | 7.2 | 0.934 | 7.2 | 0.298 | 11.9 | 0.615 | 2.7 |
| Restek Sky 衬管 (n=4) | 0.262 | 18.2 | 0.433 | 5.4 | 0.352 | 9.1 | 0.881 | 2.4 | 0.292 | 5.7 | 0.495 | 12.9 |
| 安捷伦专有去活衬管 (n=4) | 0.262 | 15.2 | 0.475 | 4.2 | 0.379 | 4.9 | 0.938 | 7.7 | 0.325 | 16.4 | 0.631 | 3.1 |
| SGE 去活衬管 (n=4) | 0.252 | 22.7 | 0.459 | 6.6 | 0.369 | 8.3 | 0.921 | 7.2 | 0.320 | 15.0 | 0.604 | 5.9 |

证明的一样。如图 5 所示，超高惰性去活衬管检测浓度为 0.5 ppm 的 2,4-DNP 时具有较高的响应。另外，联苯胺在 Restek Sky 衬管的平均 RSD 值大约比其它去活衬管低 20%，这表明与其它去活衬管相比，Restek's Sky 衬管不适用于像联苯胺的碱性活性化合物。

2,4-DNP RRF 用于单细径锥不分流带/不带玻璃毛衬管

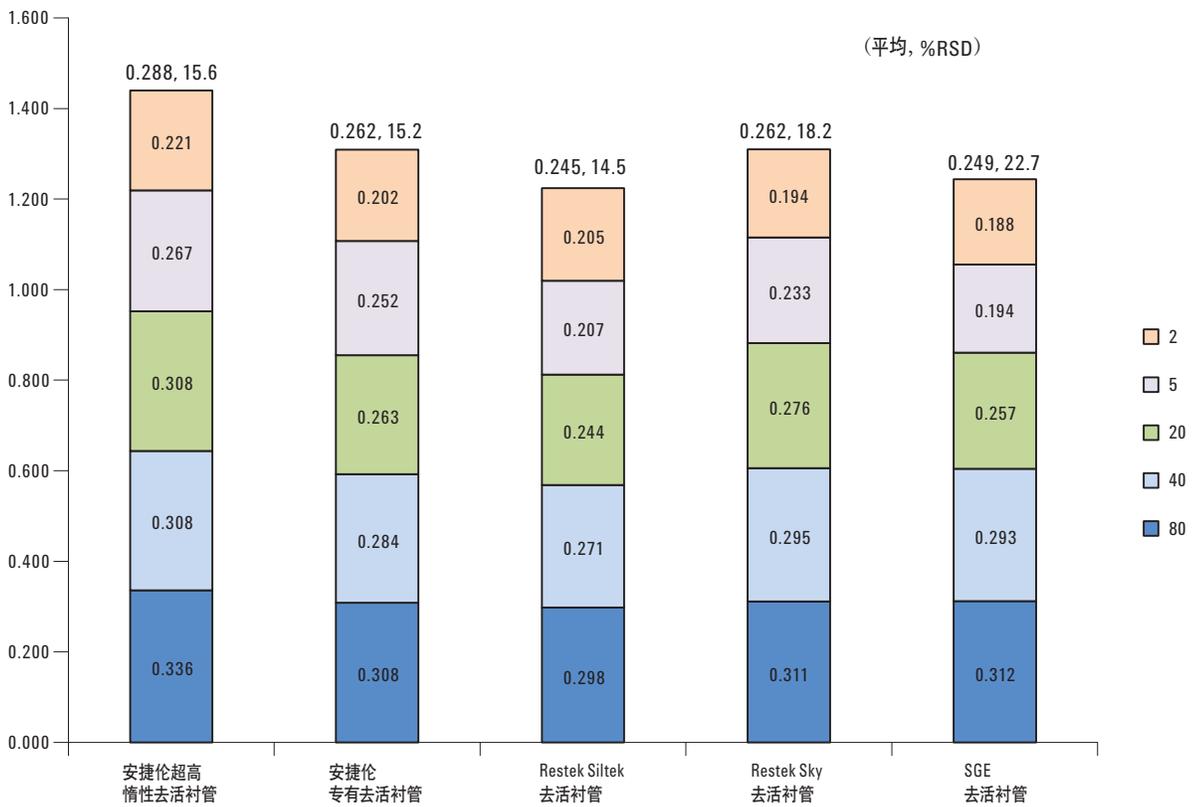


图 4. 使用 2,4-二硝基酚作为探针用于安捷伦超高惰性不分流单细径锥衬管 (部件号 5190-2292), Restek Siltek 去活不分流单细径锥衬管, Restek Sky 去活不分流单细径锥衬管, 安捷伦专有去活不分流单细径锥衬管 (部件号 5181-3316) 和 SGE 去活不分流单细径锥衬管的平行比较图

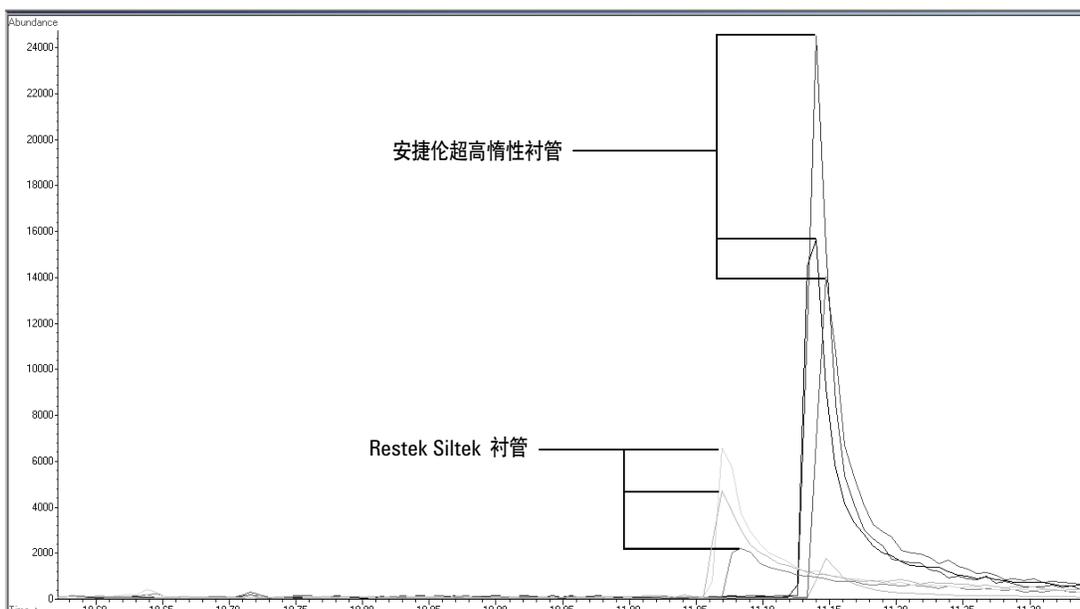


图 5. 使用 GC/MS SIM 模式测试 0.5 ppm 2,4-二硝基酚。在较低浓度时安捷伦超高惰性单径锥不分流衬管（部件号 5190-2292）比 Restek Siltek 衬管对 2,4-二硝基酚具有更高的响应

结论

使用 Endrin 和 DDT 分解测试以及 EPA 8270 半挥发活性分析物测试作为两种探针，评估了安捷伦超高惰性去活衬管并与安捷伦专有去活衬管、Restek Siltek 和 Sky 去活衬管进行了比较。在 Endrin 和 DDT 分解测试中，超高惰性去活衬管在浓度为 50 ppb 的标样超过 100 次进样后 Endrin 和 DDT 的分解 <20%。在 8270 半挥发测试中，超高惰性去活衬管在 2-80 纳克校准范围内的 RF 值具有小于 20% 的 RSD。对最活泼的化合物 2,4-二硝基酚，重复 6 次的进样的平均 RSD 是 15.6%。对 2,4-二硝基酚，超高惰性衬管的平均 RFs 值是 0.288，高于其它衬管。衬管活性评估和比较的结果证明对于同等配置的衬管，新的超高惰性去活衬管最适用于活性分析物的高灵敏分析。

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 USEPA 8270 分析方法。安捷伦科技出版 5988-3072CHCN。
2. USEPA 8270D 方法，
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>

更多信息

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
2011 年 3 月 9 日，中国印刷
5990-7380CHCN



Agilent Technologies