

应用 HP-608 毛细管柱分析有机氯农药和多氯联苯类化合物

应用简报 228-236

作者

Imogene L. Chang, PhD

Winfred J. Sanders, PhD

摘要

本研究在 2.4 毫升/分钟恒定流速的优化条件下分析了美国国家环保局 (EPA) 第 608 号, 8080 号, 8081 号方法规定的有机氯农药和多氯联苯化合物以及 CLP 规定的废水和固体废弃物中的农药化合物。通过使用配置了电子压力控制 (EPC) 的 Agilent 5890 II 系列气相色谱, 研究比较了不分流进样和柱头进样技术各自的优点。

关键词: 有机氯农药, 多氯联苯, 柱头进样, 不分流进样, HP-608 毛细管柱, 美国国家环境保护局方法 608, 美国国家环境保护局方法 8080/8081, CLP 农药规范, 电子压力控制。

前言

有机氯农药和多氯联苯在美国已被禁用多年。然而, 由于他们在环境中的残留, EPA 方法 8080/8081 和 CLP 农药规范对固体废弃物中 16 到 20 种有机氯农药进行了规定。这些物质包括农药及其降解产物、工业级氯丹、毒杀芬和固体废弃物中的多氯联苯类化合物。^{1,2} EPA 方法 608 也规定了工业和废水排放中的类似农药化合物。³ EPA 方法 608 和 8080 采用填充柱分析, 而 EPA 方法 8081 和 CLP 农药规范则采用毛细管柱分析。

EPA 方法规范允许实验室选择使用色谱分离度、分析物分解和 MDL (最低检测限) 等性能数据等于或优于其规定的色谱柱。

HP-608 是一种特别为有机农药分析设计的宽腔毛细管柱 (内径 530 微米)。通过柱头进样和不分流进样方式使用 HP-608 色谱柱对有机氯农药进行了气相/电子捕获检测器 (GC/ECD) 分离。在两种进样方式下, HP-608 色谱柱对于农药和多氯联苯分析均表现出高效的色谱分离度、优异的重现性和最少的分析物分解。

实验

仪器为配有分流/不分流进样和低温柱头进样装置的 EPC 5890 II 系列气相色谱, 色谱柱为 30 米 x 530 微米 x 0.5 微米的 HP-608 色谱柱 (部件号为 19095S-023), 载气流速恒定。仪器还包括带有进样盘的 7673 自动进样器和电子捕获检测器 (ECD)。

样品同时采用柱头进样和不分流进样模式。分流和不分流进样口使用 Merlin™ Microseal 隔垫 (部件号 5181-8816), 替换了传统的进样口隔垫。所有的不分流进样分析都采用去活化的锥形玻璃衬管。气相色谱条件

表 1. 实验条件

仪器要求

气相色谱:	具有电子压力控制功能的 Agilent 5890 II 系列
进样阀:	具有温度和压力程控功能的分流/不分流进样装置 具有温度和压力程控功能的柱头进样装置
色谱柱:	HP-608, 30 米 x 530 微米 x 0.5 微米 (部件号为 19095S-023)
检测器:	电子捕获检测器
样品进样方式:	7673 不分流快速进样 柱头进样
数据采集:	3365 化学工作站和 HP Vectra 486/133T 电脑

实验条件

色谱柱:	HP-608, 30 米 x 530 微米 x 0.5 微米 (部件号为 19095S-023)
载气:	氦气, 20 厘米/秒钟, 2.2 磅/平方英寸, 80 摄氏度, 2.4 毫升/分钟恒定流速的 EPC
柱温箱:	第一梯度: 80 摄氏度保持 1 分钟, 80 摄氏度到 190 摄氏度 (30 摄氏度/分钟) 第二梯度: 190 摄氏度到 280 摄氏度 (6 摄氏度/分钟) 第三梯度: 280 摄氏度到 300 摄氏度 (20 摄氏度/分钟), 300 摄氏度保持 2 分钟
进样方式:	不分流进样: 1 微升, 进样温度为 250 摄氏度 柱头进样: 1 微升, 柱温箱跟踪进样温度程序
检测器:	电子捕获检测器 (330 摄氏度), 氮气 65 毫升/分钟, 阳极清除 6 毫升/分钟
样品:	农药和多氯联苯的标准异辛烷溶液



Agilent Technologies

Innovating the HP Way

通过 HP3365 化学工作站进行控制，数据由 HP Vectra 电脑 (486/33T) 处理。仪器参数和实验条件列于表 1。

含有 16 到 22 种成分的农药化合物溶液是由认证的标准物质 (部件号: 8500-5873 和 8500-5876, A 和 B 的混合物: 2 级) 经异辛烷 (农残级, Burdick & Jackson) 稀释而来, 包含有 4 瓶 16 种 EPA-608 农药化合物和 2 瓶二成分进样测试溶液 (异狄氏剂/滴滴涕, 浓度分别为 50 ppb 和 100 ppb), 不用进一步稀释即可直接使用。这些农药化合物列于表 2。

图 1. 在优化的气相条件下 16 种有机氯农药化合物的色谱图, 每种农药化合物进样 100 皮克。色谱峰所对应化合物列于表 2。

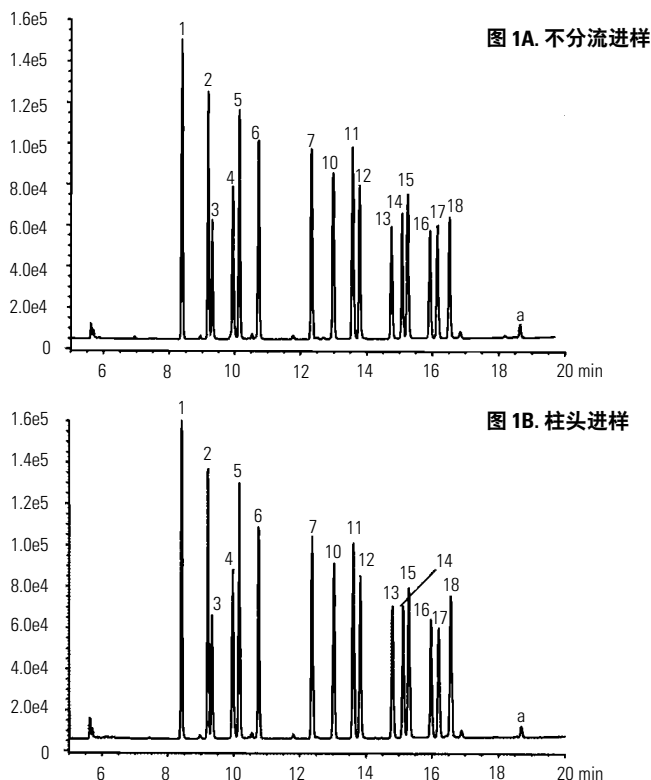


表 2. 有机氯农药化合物

峰号	EPA-608	化合物名称 EPA-8080/8081	EPA-CLP 农药化合物
1	α-六六六	α-六六六	α-六六六
2	林旦	林旦	林旦
3	β-六六六	β-六六六	β-六六六
4	七氯	七氯	七氯
5	δ-六六六	δ-六六六	δ-六六六
6	艾氏剂	艾氏剂	艾氏剂
7	环氧七氯	环氧七氯	环氧七氯
8		氯丹-γ	氯丹-γ
9			氯丹-α
10	硫丹 I	硫丹 I	硫丹 I
11	4,4'-滴滴涕	4,4'-滴滴涕	4,4'-滴滴涕
12	狄氏剂	狄氏剂	狄氏剂
13	异狄氏剂	异狄氏剂	异狄氏剂
14	4,4'-二二二	4,4'-二二二	4,4'-二二二
15	硫丹 II	硫丹 II	硫丹 II
16	4,4'-滴滴涕	4,4'-滴滴涕	4,4'-滴滴涕
17	异狄氏剂醛	异狄氏剂醛	异狄氏剂醛
18	硫丹硫酸盐	硫丹硫酸盐	硫丹硫酸盐
19		甲氧滴滴涕	甲氧滴滴涕
20	降解产物		异狄氏剂酮
SS1			四氯间二甲苯
SS2			十氯联苯

结果与讨论

不分流进样分析

图 1A 显示了 2.4 毫升/分钟恒定柱流速下对含有 16 种 EPA-608 规定的农药化合物标准溶液进行的分析。在表 1 所列条件下, 以 250 摄氏度不分流进样模式进样 1 微升。所有 16 种组分都被很好的分离, 峰形尖锐对称, 并且分析时间不到 17 分钟。30 米长的 HP-608 色谱柱 (内径 530 微米) 能够完全分离复杂的农药混合物, 包括具有相似或同分异构结构的氯化物。HP-608 色谱柱上并未出现共洗脱峰, 使其能够进行快速、准确的鉴定和定量分析。

低温柱上分析

图 1B 显示了使用低温柱头进样技术的相同农药标准混合物的色谱图。在 80 摄氏度下柱头进样 1 微升只产生很少的样品降解、最少的副产物、良好的灵敏度（见表 3）。图 1A 和图 1B 中包括异狄氏剂醛（17 号峰）在内，都没有拖尾峰，说明 HP-608 色谱柱表面是非常惰性的。

重复性

使用 HP-608 色谱柱和 HP GC/ECD 系统进行有机氯农药分析具有优异的重复性（见表 3）。对于柱头进样，所有 16 种 EPA 规定的农药化合物绝对峰面积值的 RSD（相对标准偏差）都小于 2%（2 组 6 次重复进样）。同样的，对于不分流进样，相同标准物质的所有峰面积值的 RSD 都在 1% 到 2% 之间。

柱头进样方式和不分流进样方式保留时间的标准偏差分别是 0.003-0.005 分钟和 0.002 分钟。相比较下，对同样一组农药化合物，EPA 方法 8081（表 10，参考 1）使用宽口毛细管柱，其保留时间的标准偏差从 0.007 分钟到 0.013 分钟。这显然证明了使用 HP-608 毛细管柱的色谱重复性要优于 EPA 方法 8081 中规定使用的毛细管柱的重复性。

表 3. 农药分析的重复性

农药化合物	保留时间, 分钟			相对	面积值	
	平均值	标准	偏差		标准	偏差
A. 柱头进样 (每种化合物 100 皮克)						
α-六六六	8.423	0.004	0.047	431643	7497	1.74
林旦	9.225	0.004	0.046	393514	6496	1.65
β-六六六	9.352	0.004	0.046	208287	3428	1.65
七氯	9.984	0.004	0.042	310294	5430	1.75
δ-六六六	10.181	0.005	0.044	390027	7428	1.90
艾氏剂	10.760	0.004	0.039	359246	6996	1.95
环氧七氯	12.385	0.003	0.028	359586	5740	1.60
硫丹 I	13.036	0.004	0.031	321622	5478	1.70
4,4'-滴滴依	13.623	0.004	0.026	341930	7070	2.07
狄氏剂	13.838	0.004	0.027	336042	4832	1.44
异狄氏剂	14.814	0.004	0.025	268560	5298	1.97
4,4'-二二二	15.135	0.004	0.024	254389	3017	1.19
硫丹 II	15.311	0.004	0.025	297580	4326	1.45
4,4'-滴滴涕	15.975	0.003	0.021	259369	3881	1.50
异狄氏剂醛	16.208	0.004	0.022	205588	1876	0.91
硫丹硫酸盐	16.570	0.003	0.021	281397	4143	1.47
a, 降解产物	18.690	0.003	0.017	3416	97	2.83
不分流进样 (每种化合物 100 皮克)						
α-六六六	8.351	0.002	0.020	376446	7222	1.92
林旦	9.146	0.002	0.020	317405	6592	2.08
β-六六六	9.273	0.002	0.018	165105	3129	1.90
七氯	9.898	0.002	0.018	207924	4637	2.23
δ-六六六	10.097	0.001	0.013	301779	6113	2.03
艾氏剂	10.671	0.002	0.015	308689	6422	2.08
环氧七氯	12.289	0.001	0.011	289985	6216	2.14
硫丹 I	12.938	0.002	0.014	253489	5496	2.17
4,4'-滴滴依	13.527	0.001	0.011	313249	6102	1.95
狄氏剂	13.735	0.002	0.014	209054	3925	1.88
异狄氏剂	14.710	0.002	0.013	160235	3104	1.94
4,4'-二二二	15.034	0.002	0.013	168113	3094	1.84
硫丹 II	15.207	0.002	0.015	228810	4868	2.13
4,4'-滴滴涕	15.874	0.002	0.012	168810	2129	1.26
异狄氏剂醛	16.103	0.002	0.010	148655	3687	2.48
硫丹硫酸盐	16.467	0.002	0.013	190284	3003	1.58
a, 降解产物	18.584	0.002	0.012	21513	1747	8.12

进样技术比较

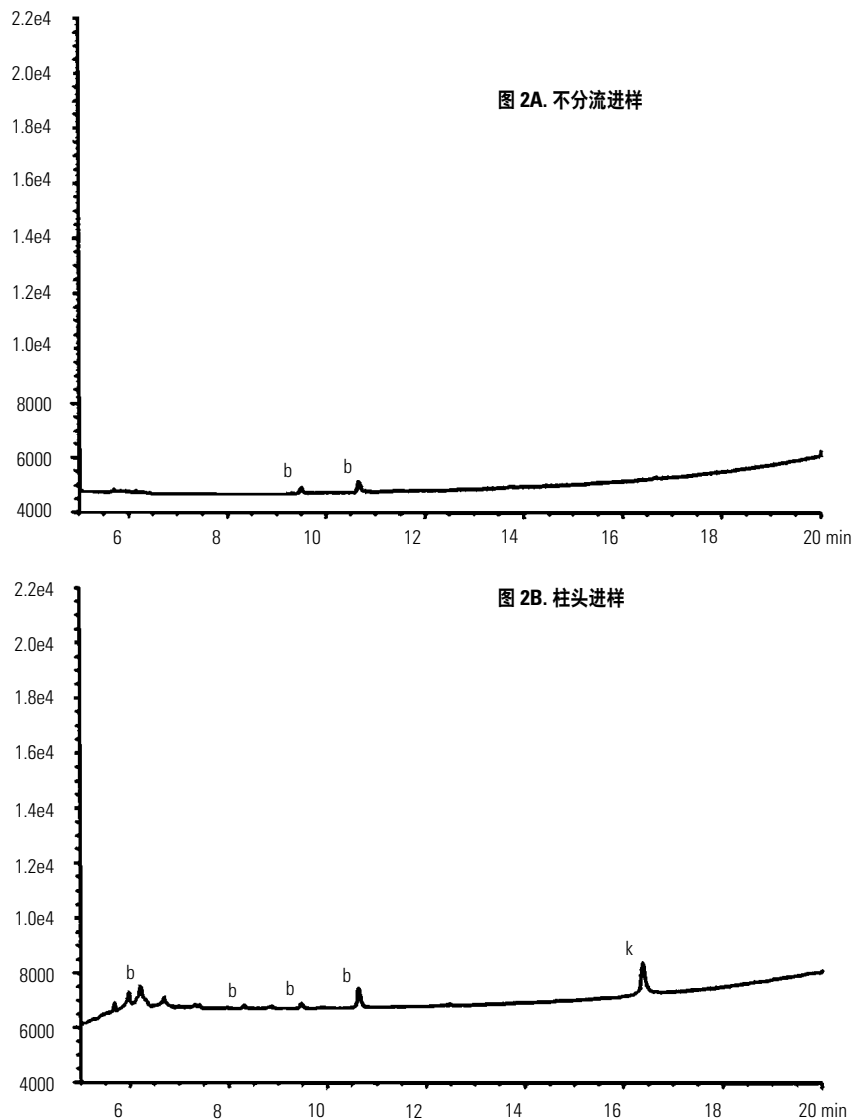
对于所有的柱头进样分析，由于较低的初始柱温（80 摄氏度）和液体样品直接注入到钝化色谱柱上，样品的降解可以忽略不计。因此，与进样相关的样品歧视、改变和降解都可以消除，而溶剂聚焦和固定相聚焦的优势可以得到最大发挥。进样测试溶液的常规分析显示（EPA 方法规定）异狄氏剂和滴滴涕的平均降解率分别小于 3% 和 1%。

正如图 1A 中干净清晰的基线所示，在 250 摄氏度的进样温度下几乎没有发生样品降解。然而，在柱头进样和不分流进样模式的气相色谱分析中都出现了一个很小的异狄氏剂酮色谱峰（保留时间为 18.69 分钟）。进一步观察发现（表 3），不分流进样分析时异狄氏剂酮的峰面积要 5 倍大于柱头进样分析时的峰面积（平均绝对峰面积分别为 3400 和 21000）。进样测试溶液的气相色谱分析（200 次重复不分流进样后）显示异狄氏剂和滴滴涕的降解率分别为 7% 和 10%，这些值远远小于 EPA 对异狄氏剂和滴滴涕降解率 15% 的要求。

Merlin™ Microseal⁵ 和去活化的锥形玻璃衬管的使用直接降低了样品在不分流模式下的降解率。Microseal 是为了不需要使用常规隔垫而特别设计的，具有优异的进样密封性。通过消除从常规隔垫引入到进样衬管的微粒，进样衬管的有效寿命延长，故障时间（更换衬管和常规隔垫）缩短，而且实验室通量增加。

不分流进样技术的使用能够防止脏样品中外来的和高沸点的材料对进样口的污染，如图 2A 和图 2B 所示。图 2 显示使用不分流（图 2A）和柱头进样（图 2B）方式对异辛烷（农残级）的分析。柱头进样分析中在 16.69 分钟

图 2. 优化气相色谱条件下的异辛烷的色谱图，进样 1 微升。（b, k= 溶剂杂质）



保留时间出现的最新洗脱峰（峰 k），并没有在不分流进样分析的色谱图中出现（图 2A）。

这个色谱峰很可能是异辛烷中的一个高沸点杂质，再一次在图 3B 中出现。图 3A 和图 3B 分别是使用不分流进样和柱头进样方式对 10-ppb 的标准农药进行的分析。刚好在硫丹硫酸盐（18 号峰）之前洗脱出来的色谱峰 k 会引起样品中痕量硫丹硫酸盐测定值偏高。

不分流进样分析中的峰面积值和峰高都小于柱头进样（见表 3）。例如，林旦在不分流进样分析时的平均峰面积值约为柱头进样时的 80%（表 3）。因此，柱头进样方式很适合要求高灵敏度和低检测限的干净样品和痕量分析（大的峰面积值）。

多氯联苯类化合物与 EPA 方法 8080, 8081 及 CLP 规定的农药化合物的分析

对于废水和固体废弃物样品, EPA 要求使用不分流进样方式测定农药和多氯联苯类化合物。在优化的 5890 II 系列气相色谱条件下, EPA 方法 8080B 中规定的所有 17 种农药化合物得到分离, 如图 4 所示。

在 EPA 方法 8081 和 CLP 农药规范中规定的 20 种成分中, 除了 α -氯丹和硫丹 I (它们部分分离), 其余都能被 HP-608 很好得分离 (图 5)。由于 HP-608 色谱柱能够高效分离这些农药混合物, 对于多氯联苯和像氯丹和毒杀芬等具有多重峰响应的农药化合物的测定, 它是一个很好的色谱柱选择。图 6 是工业级氯丹和毒杀芬的比较色谱图, 而图 7 是七种多氯联苯类化合物的比较色谱图, 所有分析都是用 HP-608 毛细管色谱柱在同样的气相色谱条件下进行的。

图 3. 在优化气相色谱条件下的稀释农药色谱图; 每种农药化合物进样 10 皮克。(色谱峰信息见表 2)

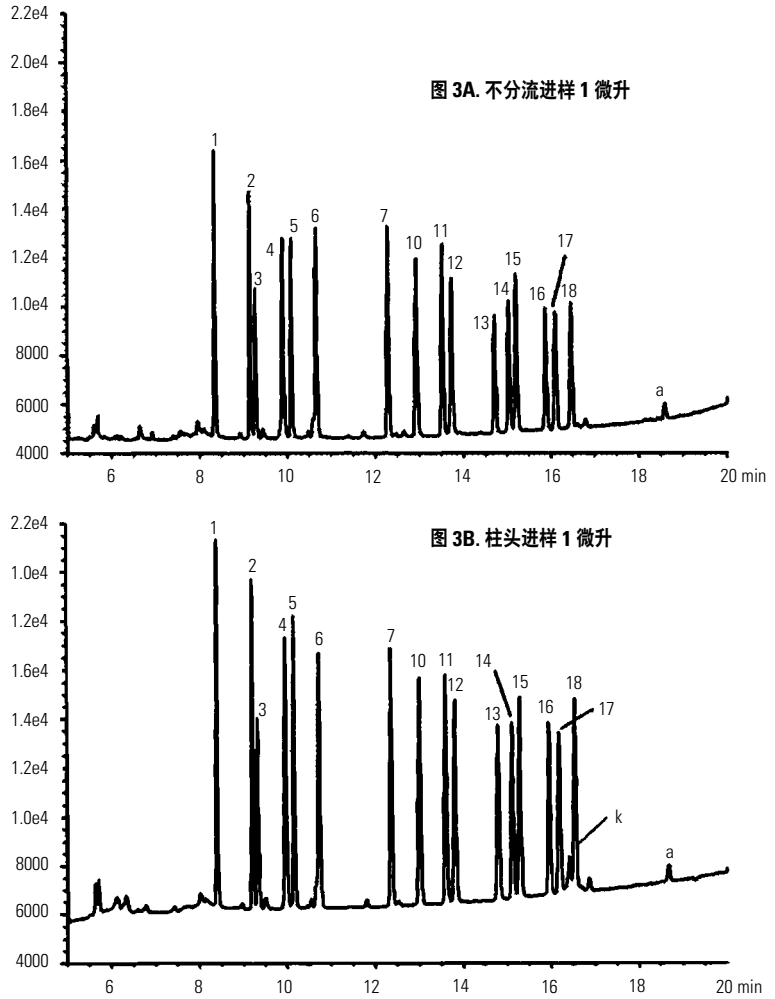
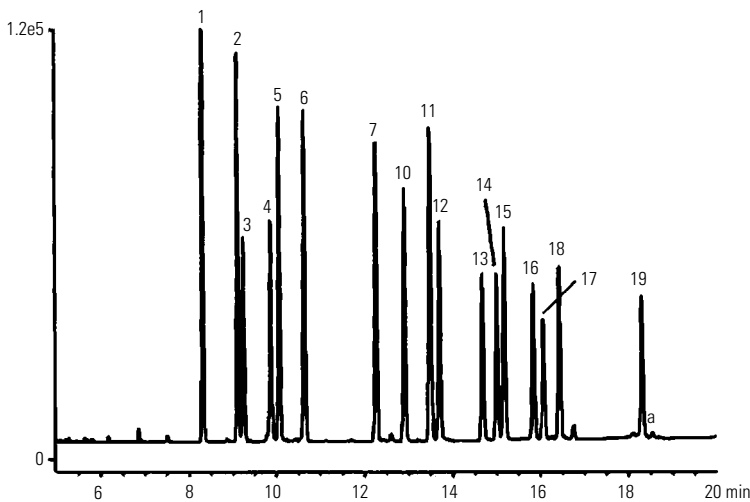


图 4. 在优化气相色谱条件下的 EPA 方法 8080 农药色谱图。不分流进样, 每种化合物 100-200 皮克。(色谱峰信息见表 2)



结论

在优化条件下，HP-608 色谱柱能够在 17 分钟内分离 16 种 EPA-608 规定的农药化合物，还能在 19 分钟内分离 20 种 EPA-CLP 规定的农药化合物（包括 EPA-8081 规定的农药化合物），（在 22 分钟内还能分离出替代品和十氯联苯）。不论是不分流进样还是柱头进样都很少产生样品降解，并表现出保留时间和峰面积响应的优异重复性。柱头进样方式适合于干净样品和痕量分析，而不分流进样方式更适合分析废水和废弃物样品。

图 5. 在优化的气相色谱条件下，EPA 方法 8081 和 CLP 农药规范中规定的农药化合物的色谱图

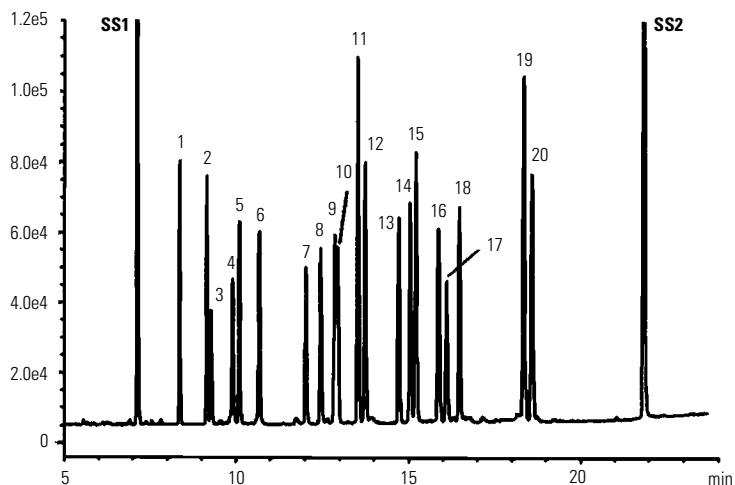


图 6. 在优化的气相色谱条件下，工业级毒杀芬和氯丹的色谱图不分流进样 1 微升，混合物浓度为 2.5 ppm

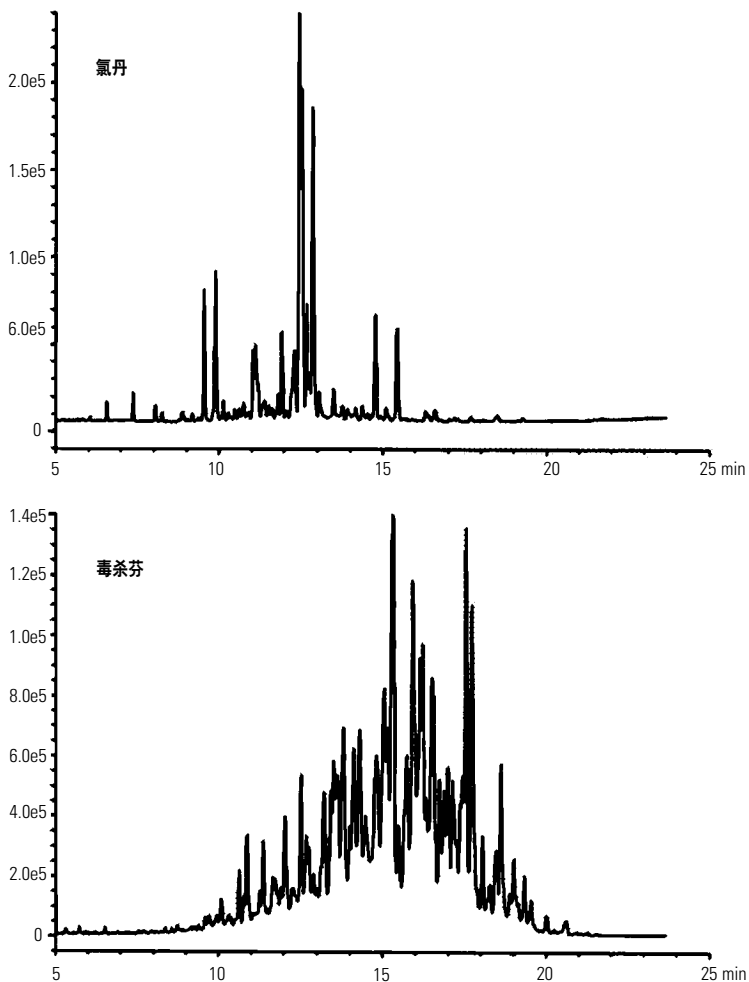
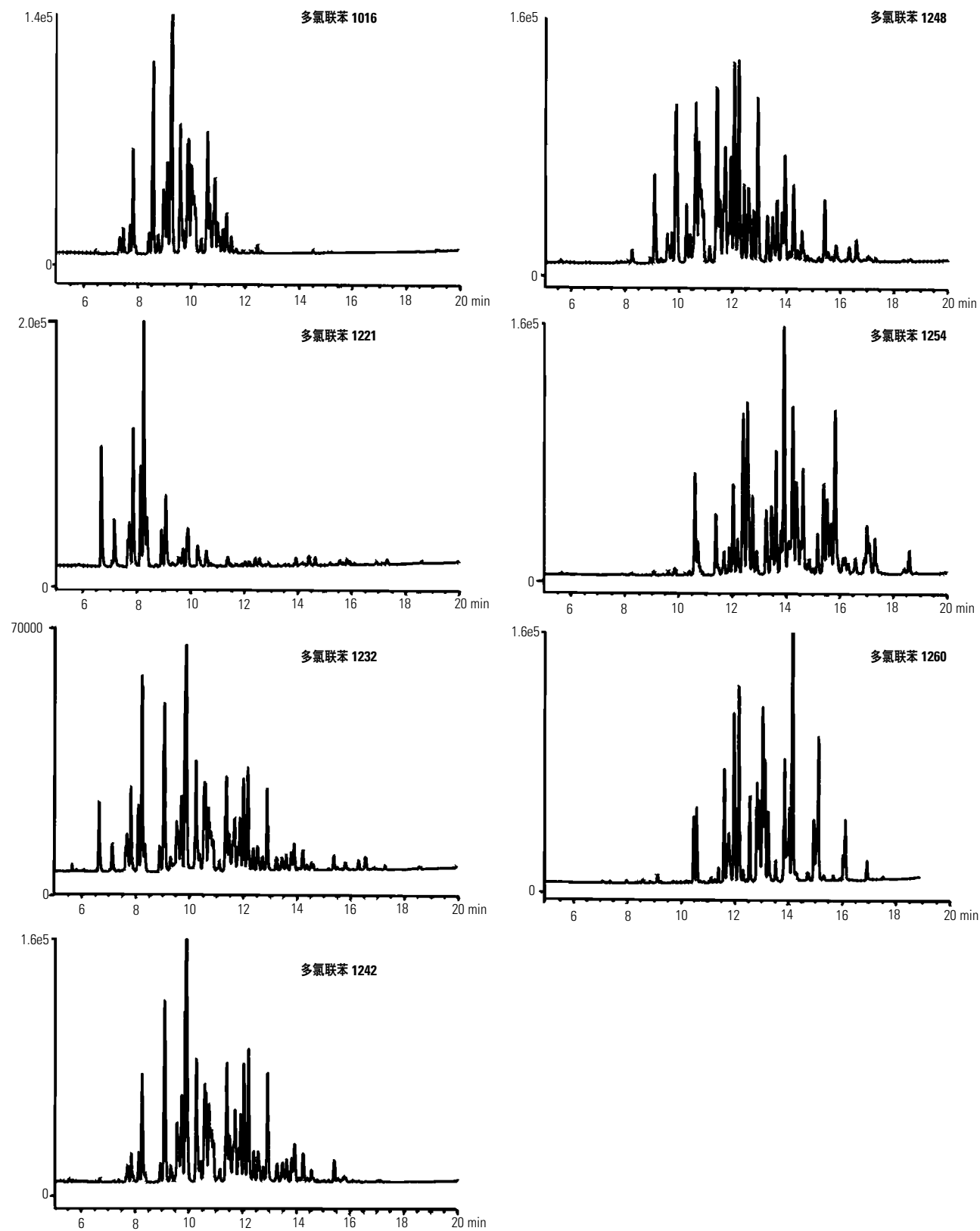


图 7. 在优化的气相色谱条件下分析七种多氯联苯类化合物的比较色谱图。每种化合物采用不分流进样 1 微升，浓度为 2.5 ppm



致谢

感谢 D. Pautler 博士对本研究进行的有价值的讨论。

参考文献

1. EPA Method 8080B and 8081, "Test Methods for Evaluating Solid Waste," SW-846, Revision 2, Nov. 1990.
2. U.S. EPA Contract Laboratory Program Statement of Work for Organics Analysis Document Number OLM01.0, 1990.
3. EPA Method 608, "Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater", PB82-201798, 1982.
4. I. L. Chang and W. J. Sanders, "Method Development for EPA-608 Analysis Using a HP-608 Capillary Column," Hewlett-Packard Application Note 1993 (in preparation).
5. "Introducing the Merlin Microseal™ Septum," Pub. No. 5091-3197EUS, 1991.

www.agilent.com

