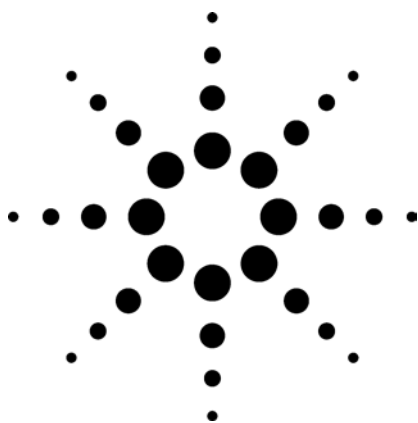


应用配有安捷伦 6890 微型电子捕获器的毛细管气相色谱分析硝基芳烃和硝基多环芳烃



应用

气相色谱

1997 年 3 月

作者

F. David
Research Institute for
Chromatography,
Kennedy park 20, B-8500
Kortrijk, Belgium

P. Sandra
University of Gent,
Krijgslaan 281, S4, B-9000
Gent, Belgium, Eindhoven
University of Technology,
The Netherlands

Matthew S. Klee
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

安捷伦 6890 系列气相色谱 (GC) 的一种新型电子捕获检测器 (ECD) 对硝基芳烃化合物具有皮克水平的超灵敏的检测能力, 线性响应跨越了三个数量级。

这篇应用指南介绍了新 6890 系列微型电子捕获检测器 (Micro-ECD) 对两种类型硝基芳烃化合物 — 炸药和硝基多环芳烃 (nitro-PAH) 的分析性能。

前言

电子捕获检测器是检测卤化物最常用的检测工具, 具有很高的灵敏度和选择性。然而一些其他种类的化合物也具有电子捕获特性, 因此也可以使用电子捕获检测器 (ECD) 进行低水平检测。具有硝基官能团的化合物尤其是硝基芳烃是很强的电子捕获分子。对于痕量水平的这类物质, ECD 是很灵敏的分析工具。

这篇应用指南表明, 应用 6890 系列微型电子捕获检测器 (Micro-ECD) 分析硝基多环芳烃 (nitro-PAH) 和炸药, 检测灵敏度要明显优于典型的氮磷检测器 (NPD) 或质谱检测器 (MS)^{1,2}。

实验部分

使用 6890 GC 进行分析, 进样方式为不分流模式, 自动进样器型号为安捷伦 7673。分析炸药和硝基多环芳烃 (nitro-PAH) 的仪器配置和分析条件见表 1。

结果与讨论

ECD 的灵敏度受尾吹气流速影响。在分析 nitro-PAH 过程中, 对 6890 Micro-ECD 的氩气/5% 甲烷尾吹气流速进行了优化。选取硝基芘作为测试物。尾吹气流速在 10 到 80 mL/min 之间; 每个流速进行 5 次重复。

以平均峰面积和尾吹气流速对应关系作图, 见图 1。最佳流速在 20 到 30 mL/min 之间。在更低流速条件下峰面积降低, 检测器稳定性变差, 表现为测定峰面积的标准偏差升高。在更高流速条件下检测器稳定 (标准差很小), 但是灵敏度会大大降低。



Agilent Technologies

Innovating the HP Way

表 1. 仪器配置和分析条件

色谱系统	
气相色谱	6890 系列
进样口	分流/不分流
检测器	微型 ECD
自动进样器	7673 系列
衬管	单细径锥, 脱活 (零件号 5181-3316)
数据分析	化学工作站软件 (DOS Series)
色谱柱	30 m x 0.25 mm 内径 x 0.25 μm HP-5 MS (部件号 19091S-433)
实验条件	
进样口温度	250 °C
进样体积	1 μL
进样模式	不分流
吹扫时间	0.75 min
吹扫流速	50 mL/min
载气	氦气
柱前压	50 °C, 58 kPa
载气模式	恒流
流速, 速度	1.4 mL/min, 40 cm/s
柱温箱	初始 50 °C, 保持 1 min, 20 °C/min 程序升温至 320 °C, 保持 0.5 min
检测器温度	320 °C
检测器气体	氦气/5% 甲烷: 20 mL/min

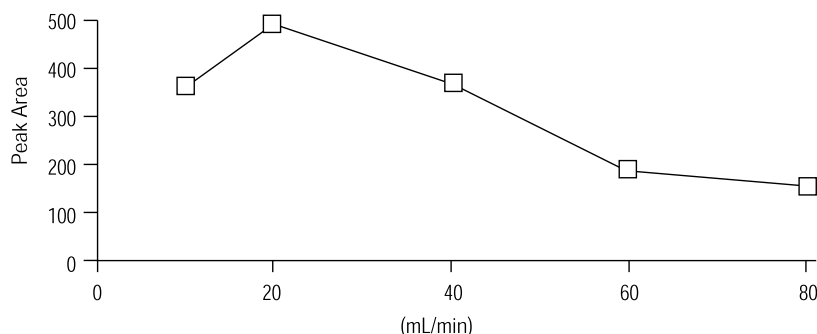


图 1. 1-硝基芘峰面积与氦气/5% 甲烷尾气流速关系图

氦气也可以作为电子捕获检测器的尾吹气, 通常可以和 Ar/CH₄ 互换; 氦气作为尾吹气时其流速的影响也应有相似的结果。

接下来, 使用硝基芘测定了检测器响应值的线性关系, 标准溶液的浓度为 1、10、50、100 和 1000 ppb。此化合物的标准曲线见图 2, 相关系数非常好 ($r=0.99996$)

硝基多环芳烃

硝基多环芳烃是一类重要的环境污染物。多环芳烃化合物形成于有机材料的不完全燃烧过程³。在氮氧化合物的作用下 (NOX), 中性多环芳烃 (例如萘或芘) 被转化为硝基多环芳烃³⁻⁵。

硝基多环芳烃与中性多环芳烃相比有更高的致突变和致癌活性。但是由于它们在环境样本, 尤其是空气微粒中浓度极低 (测定单位为 pg/m^3), 很难被监测, 因此就需要非常灵敏的检测手段。

本文采用优化的 GC 色谱条件, 分析测定了 11 种 nitro-PAH (硝基多环芳烃), 每种物质的测定浓度为 40 pg/mL (40 ppb), 这些分析物的色谱图见图 3。所有化合物峰型良好。不同 PAH 的检出限范围在 0.1 到 1 pg 之间, 这比氮磷检测器 (NPD)、质谱 (MS) 或者二级质谱 (MS-MS)² 的检出限至少低了 1 个数量级。因此, 与其它检测方法相比, 6890 Micro-ECD 对硝基多环芳烃的检测可以提供更高的灵敏度。

炸药

炸药以痕量水平存在于化学废物场或爆炸点附近。在环境治理和法庭取证过程中, 分析监测这些物质需要灵敏、快速的分析方法。

虽然炸药常用高效液相色谱法 (EPA 方法 8330) 分析, 但是毛细管气相色谱法 (CGC) 配合使用 NPD 或 MS 对大多数溶质是很好的替代方法。EPA 8090 和 8270 (CGC-MS) 方法中列出的目标化合物清单中就包括了一些硝基芳烃物质。

炸药比如 TNT (2,4,6-三硝基甲苯) 包括一个或多个硝基官能团。CGC-ECD 为检测这些化合物提供了一个非常灵敏和快速的筛查方法。

图 4 是按照表 1 的分析方法测定炸药标准混合溶液的色谱图。如不考虑作为杂质的 1, 2-二硝基苯, 待测溶液的浓度为 100 pg/mL (100 ppb)。

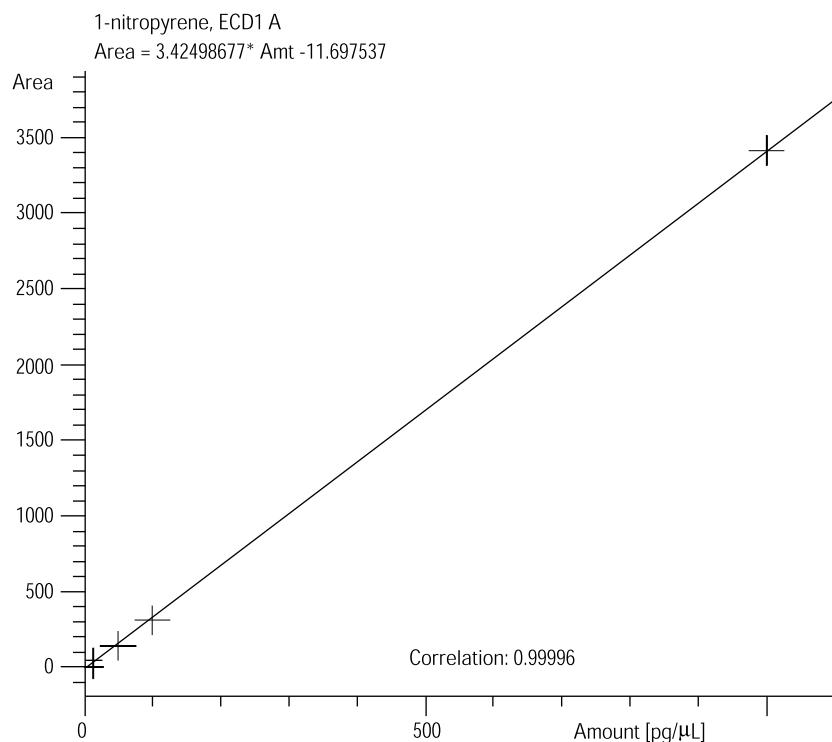


图 2. 从 1 到 1,000 ppb 的 1-硝基芘标准曲线

如色谱图所示，不同的硝基，二硝基、三硝基和氨基-硝基化合物得到了很好的分离，洗脱色谱峰峰型也很好。

ECD 的响应值与硝基数量有关。对于单硝基芳烃来说，检出限在 10 pg 左右，而对于二硝基或三硝基芳烃检出限小于 1 pg。这个例子说明在分析炸药化合物时 CGC-ECD 可以作为一种快速筛查方法。

结论

安捷伦 6890 系列微型 ECD 检测硝基芳烃化合物具有很高的灵敏度。此检测器成功用于检测硝基多环芳烃和炸药。检出限小于 1 pg，而且检测器线性响应范围跨越了三个数量级。

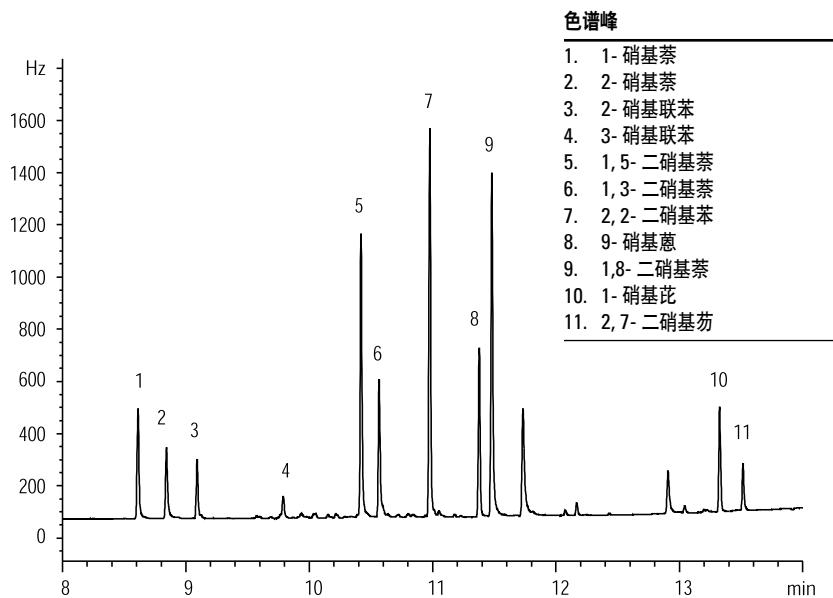


图 3. 硝基多环芳烃的 CGC-ECD 分析色谱图 (溶质浓度: 40 ppb)

色谱峰

1. 硝基苯	7. 1,2- 二硝基苯 (杂质)
2. 2- 硝基甲苯	8. 2,4- 二硝基甲苯
3. 3- 硝基甲苯	9. 1,3,5- 三硝基苯
4. 4- 硝基甲苯	10. 2,4,6- 三硝基甲苯
5. 1,3- 二硝基甲苯	11. 4- 氨基 -2,6- 二硝基甲苯
6. 2,6- 二硝基甲苯	12. 2- 氨基 -4,6- 二硝基甲苯

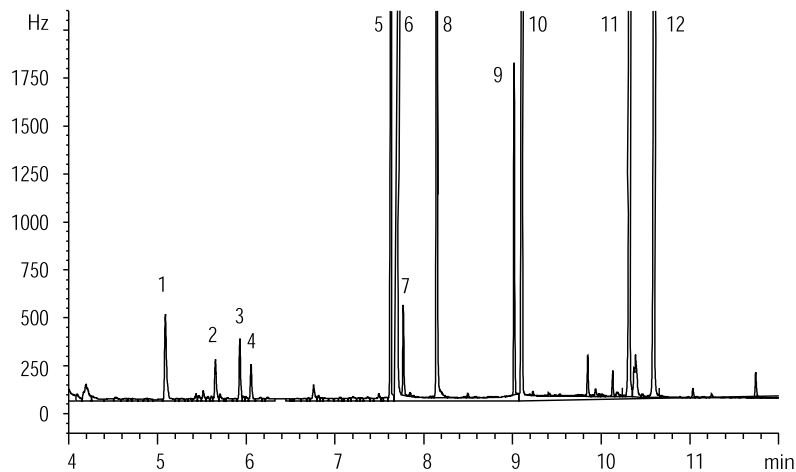


图 4. 炸药的 CGC-ECD 分析图 (溶质浓度: 100 ppb)

参考文献

1. L. Warzecha, *J High Resolution Chromatography* 19 (1996) p. 639.
2. A. Medvedovici, F. David, G. Desmet, and P. Sandra, *Journal of Microseparations*, 1997 (in press).
3. C. M. White (Ed.), "Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," Huthig Verlag, Heidelberg, 1985.
4. P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, R. Draisci, and A. Liberti, *Aerosol Science and Technology* 10 (1989) p. 296.
5. R. Atkinson, J. Arey, B. Zielinska, and J. M. Ashmann, *International Journal of Chem Kinetics* 22 (1990) p. 999.

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的相关信息如有更改, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2000
2000年3月, 中国印刷
5965-8015CHCN



Agilent Technologies

Innovating the HP Way