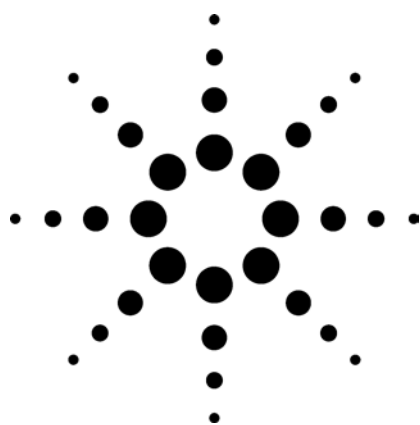


使用安捷伦 6890 微池电子捕获检测器 (Micro-ECD) 分析有机氯农药和多氯联苯同系物



应用

气相色谱
1997 年 6 月

作者

Isabelle Chanel
Agilent Technologies, Inc.
European Marketing Group
76337 Waldbron
Germany

Imogene Chang
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

使用配备新型电子捕获检测器 (ECD) 的安捷伦 6890 系列气相色谱仪 (GC) 分析多氯联苯同系物以及有机氯农药。在 2 至 400 ppb 的校准范围内, 对该 6890 微池 ECD 的线性进行了评价。微池 ECD 很容易达到 U.S. EPA 的合同实验室项目关于农药分析的线性要求。它对这些化合物的检测限低于 50 ppt。该微池 ECD 也表现出良好的重现性。

关键词

有机氯农药, PCB 同系物, 6890 GC, 微池 ECD, 农药分析, ECD。

前言

电子捕获检测器 (ECD) 对卤代化合物有较好的灵敏度和选择性, 因此是许多合同实验室项目 (CLP)¹ 和 EPA 农药分析方法所选用的检测器。然而, ECD 的设计存在缺陷。ECD 本身是非线性的², 其线性范围非常有限。而线性范围有限意味着需要经常对那些超出校准范围的样品进行稀释和重新分析。

并且, 典型的 ECD 被设计成与填充柱和毛细管柱均可兼容。这会导致流动池比毛细管柱本身所要求的更大, 从而使检测器的灵敏度降低。

为了解决这些问题, 针对 6890 系列气相色谱仪 (GC) 开发了一种新型 ECD。该 6890 微池 ECD 拥有一个对毛细管柱最优的较小的流动池, 并且重新进行了设计以改善线性操作范围。

本应用摘要考察了该新型 ECD 分析多氯联苯 (PCB) 同系物与有机氯农药 (OCP) 混合物的线性、重现性以及检测限。

实验

所有实验均采用配备电子气路控制 (EPC) 和 6890 微池 ECD 的 6890 系列气相色谱仪。表 1 给出了分析 PCB 同系物和 OCP 的实验条件。

表 1. 分析 PCB 同系物和 OCP 所采用的实验条件

系统条件	PCB 同系物分析	OCP 分析
柱温箱	80 °C (2 min), 30 °C/min 至 200 °C; 10 °C/min 至 320 °C (5 min)	80 °C (2 min), 25 °C/min 至 190 °C; 5 °C/min 至 280 °C; 25 °C/min 至 300 °C (2 min)
进样口	分流 / 不分流; 300 °C	分流 / 不分流; 250 °C
载气	氦气, 16.8 psi (80 °C) ; 1.3 mL/min 恒流	氦气, 23.9 psi (80 °C) ; 2.2 mL/min 恒流
进样器	安捷伦 7673, 10 µL 注射器, 1 µL 不分流进样	7673, 10 µL 注射器, 1 µL 不分流进样
色谱柱	30 m, 内径 250 µm, 膜 0.25 µm HP-5MS (部件号 19091S-433)	30 m, 内径 250 µm, 膜 0.25 µm HP-5MS (部件号 19091S-433)
检测器	330 °C; 尾吹气: 氦气, 恒定柱流量和尾吹气流量	330 °C; 尾吹气: 氦气, 恒定柱流量和尾吹气流量



用异辛烷适当稀释储备液制得待分析溶液。PCB 同系物的储备液为 EPA PCB 同系物校准检验溶液（购自 Ultra Scientific Company，部件号 RPC-EPA-1）。OCP 的储备液为 OCP 校准检验溶液（部件号 8500-5876）。

结果与讨论

线性及响应系数

将一系列稀释溶液进样到 6890 微池 ECD 系统进行分析，包括 2 至 200 ppb 的 PCB 混合样以及 2 至 400 ppb 的 OCP 混合样。根据得到的校准曲线的相关系数来确定线性。

图 1 和图 2 分别给出了 20 ppb 或 40 ppb 的 OCP 以及 50 ppb 的 PCB 的典型色谱图。图 3 是十氯联苯的校准曲线，它代表了其他 PCB 同系物。图 4 给出了 4,4'-DDE 的校准曲线，它是 OCP 的代表性化合物。每个分析物的相关系数、平均响应系数以及响应系数的百分比相对标准偏差 (%RSD) 在表 2 和表 3 中示出。

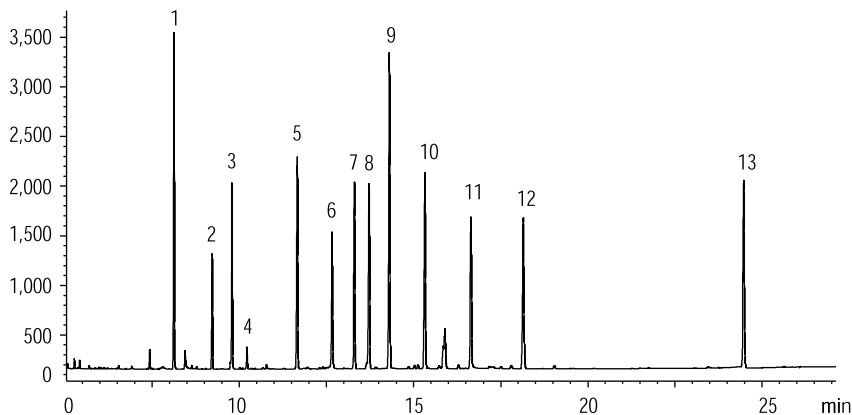


图 1. 20 ppb 或 40 ppb 的 OCP 的典型色谱图
实验条件见表 1。谱峰鉴别见表 5。

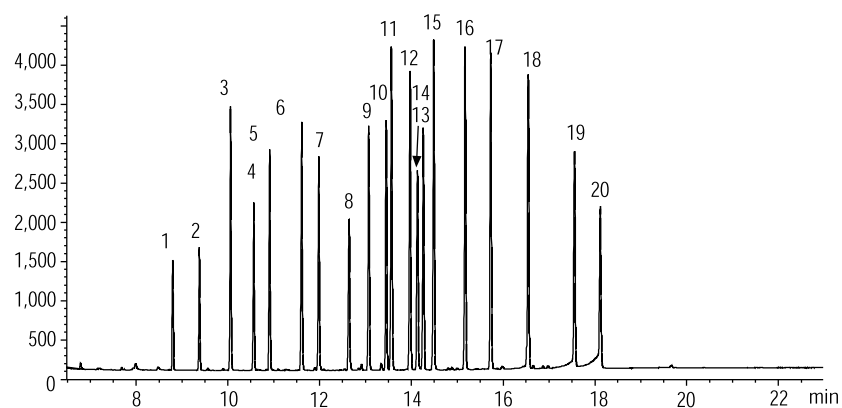


图 2. 50 ppb 的 PCB 同系物的典型色谱图
实验条件见表 1。谱峰鉴别见表 4。

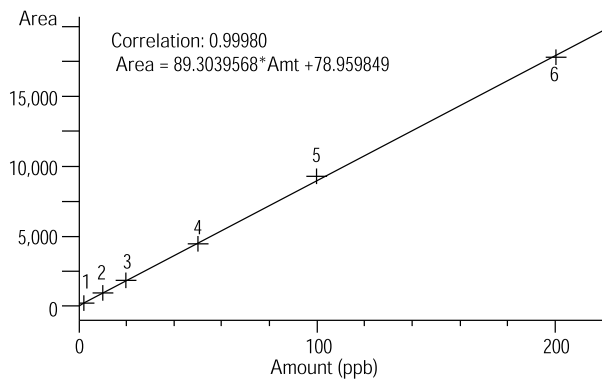


图 3. PCB 同系物分析的典型线性范围：十氯联苯 2-200 ppb

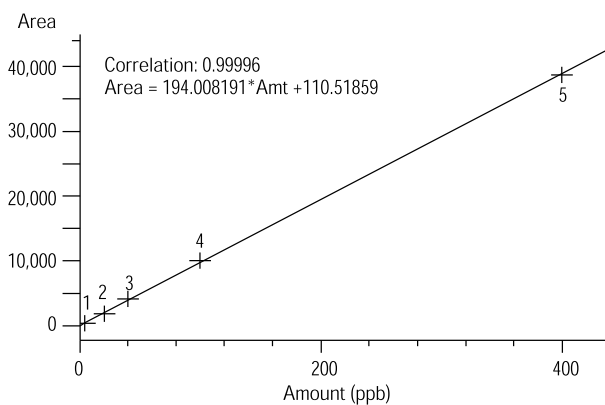


图 4. OCP 分析的典型线性范围：4,4'-DDE 4 至 400 ppb

所有相关系数均不低于 0.9996。本实验中，6890 微池 ECD 在该范围内呈线性。CLP 方法要求的典型线性范围是 5-80 ppb¹，而 6890 微池 ECD 超出这一线性范围近两倍。

另外，CLP 方法要求对于一个三点校准曲线 (5-80 ppb)，大多数组分的响应系数的百分比相对标准偏差应低于 20%。如表 2 和表 3 所示，在两个数量级的浓度范围内 (2-400 ppb)，PCB 响应系数的百分比相对标准偏差为 0.55% 到 12.5%，而 OCP 的则是 2.8% 到 10%。此外，由于每种分析物的平均响应系数的一致性和重现性均良好，因此可以采用内标方法对所有 OCP 和 PCB 同系物进行定量。

表 2. PCB 同系物分析：6890 微池 ECD 线性范围 2 ppb 到 200 ppb
实验条件见表 1。

峰	名称	平均响应系数	响应系数的% RSD	相关系数 (%)
1	2,4-二氯联苯	2e-2	12.5	99.97
2	2,2',5-三氯联苯	2e-2	11.1	99.97
3	2,4,4'-三氯联苯	8.5e-3	7.5	99.99
4	2,2',5,5'-四氯联苯	1.3e-2	10.2	99.97
5	2,2',3,5-四氯联苯	1e-2	9.4	99.98
6	2,3,4,4'-四氯联苯	8e-3	6.7	99.99
7	2,2',4,5,5'-五氯联苯	9e-3	8.8	99.98
8	3,3',4,4'-四氯联苯	1.2e-2	12.6	99.97
9	2,3,4,4',5-五氯联苯	8e-3	5.5	99.99
10	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	8e-3	8.1	99.98
11	2,3,3',4,4'-五氯联苯	6e-3	1.9	99.99
12	2,2',3,4,4',5-六氯联苯	6.5e-3	3.8	99.99
13	3,3',4,4',5-五氯联苯	9e-3	6.5	99.99
14	2,2',3,4,5,5',6-六氯联苯	8e-3	5.7	99.99
15	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	5.6e-3	1.8	99.99
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	5.8e-3	1.0	99.99
17	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	5.8e-3	0.57	99.99
18	2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯	6e-3	0.78	99.99
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	8e-3	3.1	99.96
20	十氯联苯	1e-2	9.5	99.98

表 3. OCP 分析：6890 微池 ECD 线性范围 2 ppb 或 4 ppb 到 200 ppb 或 400 ppb
实验条件见表 1。

峰	名称	平均响应系数	响应系数的% RSD	相关系数 (%)
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯	4.2e-3	5.3	99.97
2	beta-BHC	1.1e-2	7.1	99.99
3	delta-BHC	6.4e-3	4.7	99.99
4	艾氏剂	4.7e-3	9.5	99.97
5	环氧七氯	4.7e-3	5.4	99.99
6	gamma-氯丹	6.6e-3	6.6	99.99
7	alpha-氯丹	5e-3	4.3	99.98
8	4,4'-DDE	5e-3	2.8	99.99
9	硫丹 II	2.9e-3	4.4	99.98
10	异狄氏剂醛	4.5e-3	5.9	99.94
11	硫丹硫酸酯	5.1e-3	5.3	99.97
12	异狄氏剂酮	4.7e-3	9.0	99.89
13	十氯联苯	3.7e-3	9.9	99.96

重现性

同一条件下对每种混合物分析五次，从而确定 6890 微池 ECD 的重现性。PCB 同系物混合样中的每种分析物进样浓度为 50 ppb，而 OCP 混合样中的分析物浓度为 20 ppb 或 40 ppb。结果如表 4 和表 5 所示。%RSD 最高的分析物是艾氏剂，为 3.69%，远低于 CLP 允许的 RSD 最大值 15%¹。

表 4. PCB 同系物分析：6890 微池 ECD 的重现性，50 ppb；N=5
实验条件见表 1

峰	名称	平均面积	RSD (%)
1	2,4-二氯联苯	2229	1.26
2	2,2',5-三氯联苯	2547	1.29
3	2,4,4'-三氯联苯	5687	1.41
4	2,2',5,5'-四氯联苯	3721	1.43
5	2,2',3,5-四氯联苯	4941	1.46
6	2,3,4,4'-四氯联苯	5943	1.40
7	2,2',4,5,5'-五氯联苯	5089	1.47
8	3,3',4,4'-四氯联苯	3822	1.72
9	2,3,4,4',5-五氯联苯	6203	1.62
10	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	6189	1.44
11	2,3,3',4,4'-五氯联苯	8375	1.68
12	2,2',3,4,4',5-六氯联苯	7538	1.56
13	3,3',4,4',5-五氯联苯	5092	2.02
14	2,2',3,4,5,5',6-六氯联苯	6224	1.69
15	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	8921	1.67
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	8527	1.82
17	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	8625	1.91
18	2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯	8338	2.13
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	6097	2.55
20	十氯联苯	4622	2.85

图 5. OCP 分析：6890 微池 ECD 的重现性；N=5
实验条件见表 1。

峰	名称	浓度 (ppb)	平均面积	RSD (%)
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯	20	4785	0.7
2	beta-BHC	20	1802	0.81
3	delta-BHC	20	3251	1.50
4	艾氏剂	20	402	1.69
5	环氧七氯	20	4316	1.58
6	gamma-氯丹	20	2958	1.23
7	alpha-氯丹	20	4219	1.06
8	4,4'-DDE	40	4103	1.76
9	硫丹 II	40	7176	1.27
10	异狄氏剂醛	40	4719	0.85
11	硫丹硫酸酯	40	4040	3.04
12	异狄氏剂酮	40	4386	2.52
13	十氯联苯	40	5369	0.85

检测限

为了确定 6890 微池 ECD 对 PCB 和 OCP 较低的检测限, 采用 1 μL 进样量, 进样浓度逐渐降低。图 5 和图 6 给出了浓度为 50 到 100 ppt 的分析物的色谱图。

所有 PCB 同系物与 OCP 混合样的分析物谱峰仍然是容易定量的, 实际上能够对更低的浓度实现可靠的分析。在这些分析条件下, 即使 OCP 中响应最低的艾氏剂在 50 ppt 浓度水平也具有足够的信噪比。

结论

安捷伦 6890 微池 ECD 的响应在 2-200 ppb 浓度范围内呈线性, 结果重现性良好, 对于 PCB 同系物以及 OCP 的混合样具有极好的灵敏度。

参考文献

1. U.S. EPA Contract Laboratory Program, "Statement of Work for Organic Analysis," OLM03.1, August 1994.
2. R. Buffington 和 M.K. Wilson 编著, "气相色谱的检测器", 安捷伦科技公司出版物, 编号 5958-9433, 1987。

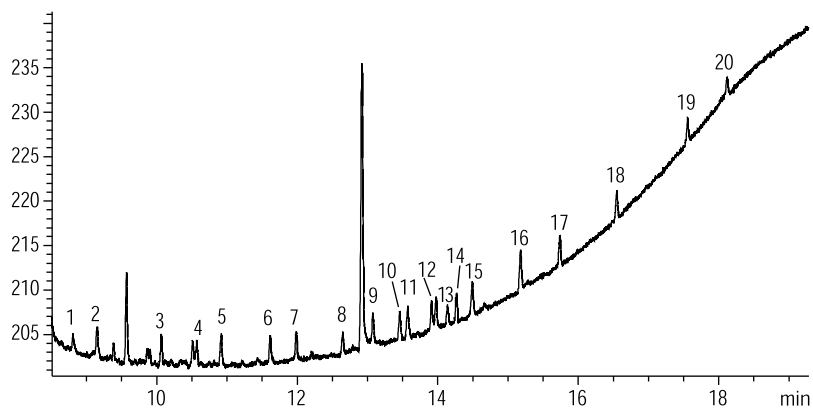


图 5. PCB 同系物混合样, 每个组分浓度均为 50 ppt
实验条件见表 1。谱峰鉴别见表 4。

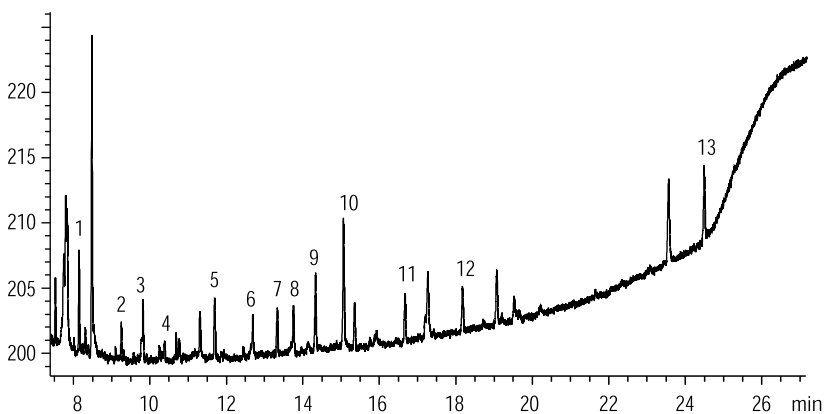


图 6. OCP 混合样: 50 到 100 ppt
实验条件见表 1。谱峰鉴别见表 5。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、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，2000
2000年3月，中国印刷
5965-8556CHCN



Agilent Technologies
Innovating the HP Way