

# 使用 Agilent 6890/5975 inert GC/MSD 的同步选择离子检测/全扫描功能分析低浓度多环芳烃应用

环境

## 作者

Mike Szelewski  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808-1610  
USA

## 摘要

由于多环芳烃有可能吸附到色谱系统的表面，因此气相色谱法分析多环芳烃 (PAH) 具有一定困难。分析低浓度化合物需采用选择离子检测 (SIM) 模式，而对于化合物确认分析需要全扫描 (scan) 数据。6890/5975 inert GC/MSD 的同步选择离子检测/全扫描功能提高了多环芳烃的分析效率，并且可保持较宽的线性校正范围。

## 引言

多环芳烃是在有机物燃烧过程中产生的，并疑有致癌性。这些化合物在环境中存在的数量大、范围广，需要具有较高准确度、精密度和灵敏度的分析方法进行检测。

多环芳烃常被吸附在 GC/MSD 系统中诸如进样口和离子源这样的活性或低温地方。如前所述，6890/5975 inert 拥有惰性离子源，带有高温灯丝 [1]。使用合适的进样口衬管也可以改善峰形，提高灵敏度。

许多实验室采用选择离子检测模式测定低浓度多环芳烃，校准曲线从 0.1ppm 到 10ppm。很久以来，由于对仪器灵敏度的要求和低浓度下多环芳烃的损失，有必要用选择离子检测模式对低浓度多环芳烃检测。全扫描数据主要用于对化合物的进一步确认，而 5975 inert 可以在单次运行中采集选择离子检测和全扫描双重数据。

本应用报告将说明 6890/5975 inert 用同步选择离子检测/全扫描方式，测定多环芳烃的性能，校正范围 0.01 ppm–10 ppm，其线性等同于许多只用选择离子检测的方法。

## 仪器操作参数

推荐的仪器操作参数如表 1 所示，可根据实际情况进行优化。



表 1. 气相色谱仪和质谱仪条件

<b>GC</b>	安捷伦科技 6890		
<b>进样口</b>	EPC 分流/不分流		
模式	脉冲不分流, 进样量 1 µL		
进样口温度	300 °C		
压力	13.00 psi		
脉冲压力	40.0 psi		
脉冲时间	0.20 min		
吹扫流速	30.0 mL/min		
吹扫时间	0.75 min		
总流速	34.6 mL/min		
载气节省	关		
载气类型	氦气		
<b>进样口衬管</b>	<b>说明</b>	<b>安捷伦部件号</b>	
	直接连接, 双锥型, 4mm 内径	G1544-80700	
	或不分流衬管, 单锥型, 4mm 内径	5181-3316	
<b>柱温箱 240 V</b>			
柱温升温程序	°C/min	下一个温度 °C	保持时间
初始		55	1.00
1 阶	25	320	3.00
总运行时间	14.60 min		
平衡时间	0.5 min		
最高柱温	325 °C		
<b>色谱柱</b>	安捷伦科技 HP-5MS	19091S-433	
柱长	30.0 m		
直径	250 µm		
膜厚	0.25 µm		
模式	恒流 = 1.5 mL/min		
进样口	前		
出口	MSD		
出口压力	真空		
<b>保留时间锁定</b>	系统保留时间锁定, 三苯基磷酸酯锁定在 10.530 min		
<b>MSD</b>	安捷伦科技 5975		
拉出极透镜	6-mm 超大光圈	G2589-20045	
溶剂延迟	4.00 min		
电子倍增器电压	运行自动调谐电压: 1294 V		
低质量端扫描	45 amu		
高质量端扫描	450 amu		
选择离子检测	12 组, 3-6个离子/组, 10 ms 驻留/离子		
阈值	0		
取样	1		
循环次数/s	每个离子 5.55, 选择离子检测和全扫描		
四极杆温度	180 °C		
离子源温度	300 °C		
传输线温度	280 °C		
发射电流	自动调谐值 = 34.6 µamp		
<b>校正标准样品</b>			
校正标准样品用 16 种多环芳烃混标贮备液配制, 溶剂为二氯甲烷, 配制 10 个浓度水平: 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02 和 0.01 ppm, 内标: 苊-d12, 三个回收率指示物标样: 1,3-二甲基-2-硝基苯, 苊-d10 和三苯基磷酸酯加入到每个校正浓度水平标样中, 浓度为 1.0 ppm。			

6890 进样口温度由原来的 250 °C 改为 300 °C，尽量减少化合物在衬管上的吸附。脉冲进样使分子量大的多环芳烃易于在色谱柱上实现定量传输，减少进样系统的歧视效应。脉冲进样参数在化学工作站软件上很容易设定，受 EPC（电子气路控制）模块自动控制。

直通式进样口衬管可使分析化合物完全转移到色谱柱上，色谱柱进口末端插到衬管内，减少分析化合物在进样口处接触到不锈钢环的体积。不分流衬管，5181-3316，对于保留时间短的化合物可产生较好的峰形，但会减少传输到柱子上的分析化合物的量。这两种衬管都不适合分流进样，高浓度样品需要分流进样，需要一个环形分流型衬管，它也适合于不分流进样。

6890N 240V 柱温箱是很有必要的，它可满足以 25 °C/min 的升温速率达到 320 °C 最终温度的要求。120V 柱温箱可满足 20 °C/min 升温速率，可使运行时间稍长。

HP-5MS 色谱柱是在环境分析中最广泛使用的一种色谱柱，它使用寿命长，在升温过程中较稳定。

该系统将三苯基磷酸酯的保留时间锁定在 10.530min，见 GC/MSD 系统保留时间锁定（RTL）基本原理 [2]。对于环境研究实验室，RTL 的主要优点在于，在切割柱子或更换柱子后，保留时间不变，定量数据库和积分参数都不必改变，在实验室进行多环芳烃的选择离子检测分析，必须保持保留时间不变，这样选择离子

检测分组时间仍然保持不变。其它的 RTL 应用报告已在网页 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn) 登载，可详细了解 RTL 的更多优点。

5975 inert 采用自动调谐，为了满足某些法规标准方法的需要，也可采用自动 DFTPP 目标调谐。超大光圈的拉出极透镜可保证在 0.01-10.0ppm 较宽的校正范围内仍保持很好的线性。带有高温灯丝的离子源温度可设定在 300 °C。较高的离子源温度加上新的离子源材料会产生较好的多环芳烃峰形。

利用 5975 inert 的同步选择离子检测/全扫描模式采集数据，首先用全扫描（scan）数据建立定量数据库，通过生成 AutoSIM 方法，自动检测选择离子检测和组。使用数据采集中的复选框在一次运行中同时采集选择离子检测和全扫描数据，同步选择离子检测/全扫描功能详见参考资料 3。

## 结果

系统用 10 个浓度水平校正：0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 和 10.0 ppm，从选择离子检测/全扫描同步采集数据中得到选择离子检测数据，在编制校准表中可以选择选择离子检测数据或全扫描数据，图 1 为 0.2 ppm 浓度水平的 TIC（总离子流图），包括选择离子检测和全扫描两个图，每个校准水平都含有 16 种多环芳烃、萘-d12（内标）和三种回收率指示物：1,3-二甲基-2-硝基苯、萘-d10 和三苯基磷酸酯。

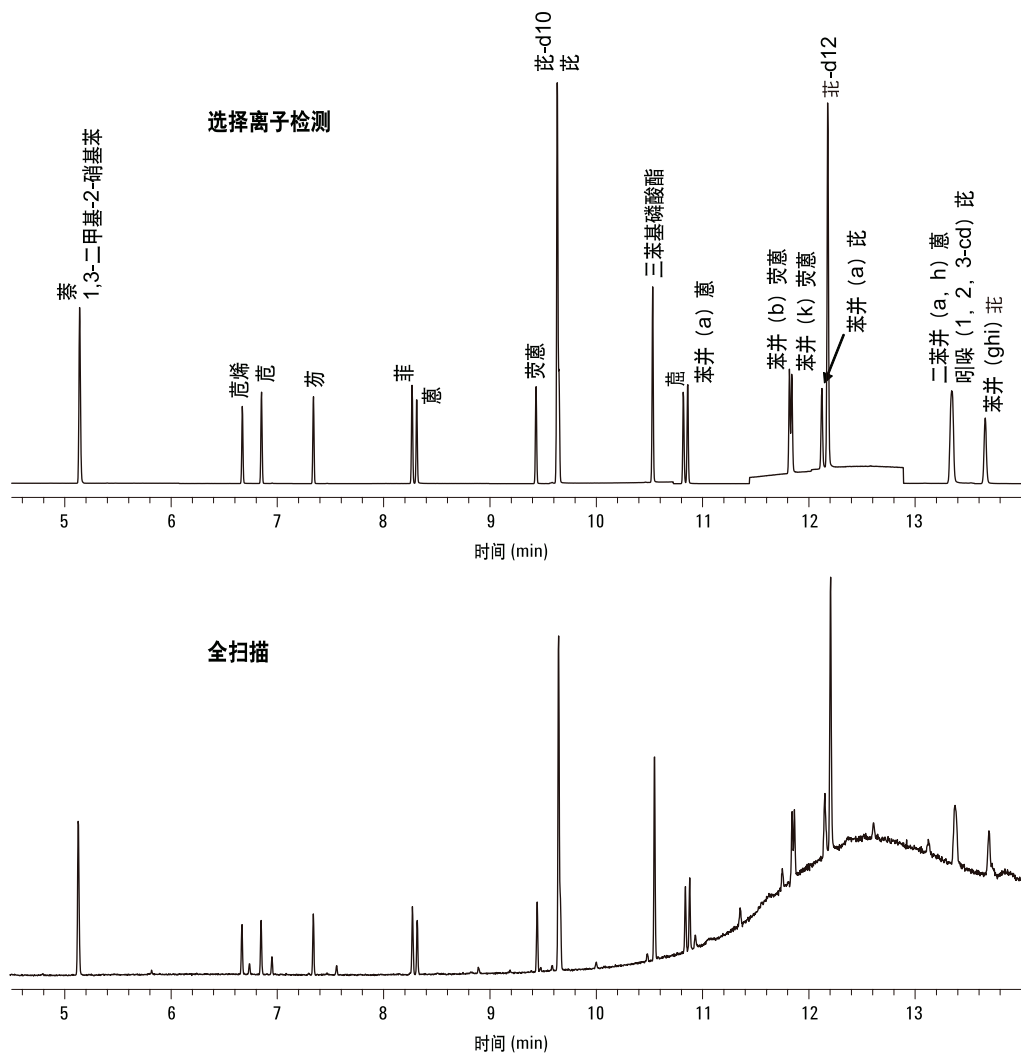


图 1. 0.2 ppm 浓度水平的 16 种多环芳烃，回收率指示物和内标浓度都是 1.0 ppm，同步选择离子检测/全扫描谱图

种多环芳烃、芘-d12（内标）和三种回收率指示物：1,3-二甲基-2-硝基苯、芘-d10 和三苯基磷酸酯。

通过 GC/MSD 化学工作站软件自动计算各浓度水平每一化合物的 RRF（相对响应因子）值，再计算整个校准范围各化合物 RRF 的 %RSD（相对标准偏差百分比），得出线性状况，这都是通过与 Excel 联用的软件自动计算的。

所有化合物的 %RSD 均值达到了 6%，说明线性很好，这和其它只用选择离子检测的方法以及最低校准浓度只到 0.1 ppm 的方法相比，效果很好。

在一次完整的运行中可以采集 5.55 个 SIM 循环/s 和 5.55 个 scans/s。这样在一个典型的峰上就有 11 个 SIM 数据点和 11 个全扫描数据点。

全扫描数据也可通过查询谱库对多环芳烃进一步定性。图 2 所示是苯并芘的全扫描谱图，以及它对应的谱库匹配情况。对于没有采集选择离子检测数据的未知峰也可进行谱库检索。而用于鉴定所有峰的更可靠、更快捷的方法就是使用解卷积报告软件 [4]。

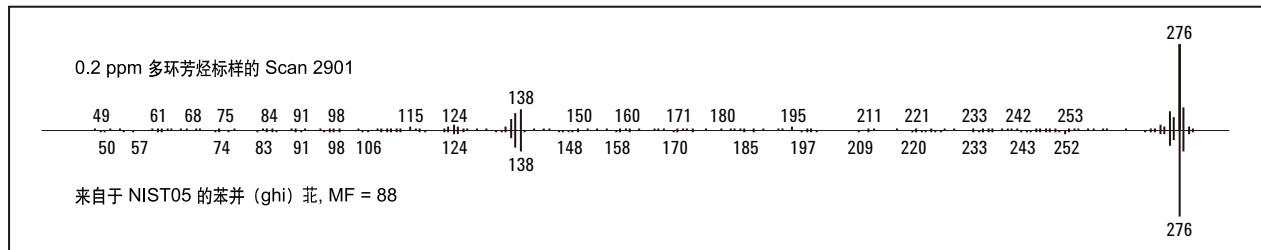


图 2. 在 13.662 min 的全扫描谱图以及 NIST05 谱库对照图

全扫描数据也可通过查询谱库对多环芳烃进一步定性。图 2 所示是苯并芘的全扫描谱图，以及它对应的谱库匹配情况。对于没有采集选择离子检测数据的未知峰也可进行谱库检索。而用于鉴定所有峰的更可靠、更快捷的方法就是使用解卷积报告软件 [4]。

## 结论

6890/5975 inert 对于多环芳烃在响应值和峰形方面有很大改进，这是由于惰性离子源材料和允许更高的上限温度。响应值的改进使整个校正范围的线性更好。在 0.01 ppm 到 10 ppm 校正范围内同步采集选择离子检测/全扫描数据，进行多环芳烃的分析，得到的结果和选择离子检测方法相似，灵敏度达到选择离子检测的水平，而同时采集了全扫描数据，在一次运行中，实现了多环芳烃的确认，及对未知物的鉴定。

## 参考文献

1. Mike Szelewski, "Full Scan Low Level Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Analysis using

the Agilent Technologies 6890/5973 inert Gas Chromatograph/Mass Selective Detector", Agilent Technologies, publication 5989-0264EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).

2. K. Weiner, N. Mata and P. Wylie, "Retention Time Locking with the G1701BA MSD Productivity ChemStation", Agilent Technologies, publication 5968-3433E, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
3. Chin-Kai Meng, "Improving Productivity with Synchronous SIM/Scan", Agilent Technologies, publication 5989-3108EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
4. Philip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, "Comprehensive Pesticide Screening by GC/MSD using Deconvolution Reporting Software", Agilent Technologies publication 5989-1157EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).

安捷伦对本材料中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损坏概不负责。

本出版物中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2005

中国印刷  
2005年11月9日  
5989-4184CHCN