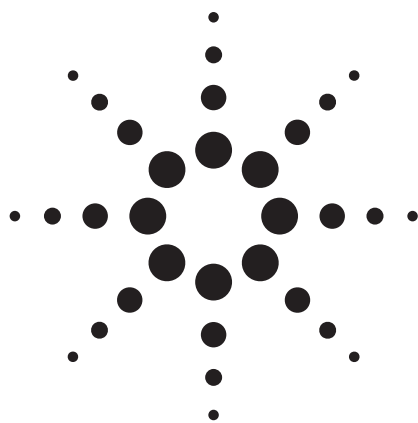


使用通过惰性检测的 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱分析半挥发性化合物



应用

环境

作者

Kenneth Lynam
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

安捷伦科技公司已经实施了新的测试 GC 色谱柱惰性的方法，可以更为有效地评价色谱柱的惰性。这个新的测试方法使用极为严格的测试混合标样，用以深入研究色谱柱的惰性，对建立柱惰性基准的一些测试物如 1-丙酸、4-甲基吡啶、和三甲基磷酸酯的评价进行了讨论，这一惰性检测基准后来扩展到实际应用中具有挑战性的半挥发样品组。对一些分析物如 2, 4-二硝基酚、苯甲酸和对二氨基联苯的分析，使用 Agilent J&W DB-5 超高惰性毛细管气相色谱柱，明显地显示出它的惰性优越性。

引言

在全球环境实验室使用类似 USEPA 方法 8270 [1] 分析半挥发性物是十分重要的任务。分析一些活性很强的物质对分析工作者、仪器供应商和色谱柱制造商在惰性的要求上具有很强的挑战性。酸性化合物如苯甲酸或 2,4-二硝基酚，连同强碱性化合物如嘧啶或对二氨基联苯是半挥发样品组中的活性组分，这些可电离的基团特别容易在样品流路（包括色谱柱本身）的活性表面上被吸附。对活性化学组分的有效分析，仪器系统和色谱柱二者的惰性是十分重要的。

多年来使用 Grob 混合物[2]做标准来评估毛细管气相色谱柱，这一混合物包括一系列烷烃、取代酚（酸性组分）、胺（碱性组分），醇和二醇，实际在历史上所有的毛细管柱厂家都使用 Grob 混合物或类似测试混合物评价色谱柱的性能。这一混合物可以很好地评价色谱柱柱效、进样系统对溶质歧视的适应性、以及关键溶质在色谱流路中的吸附性，在这些混合物中对惰性的评估是基于单一酸和单一碱，虽然有价值，但是用于现代毛细管 GC 严格的惰性要求是不够[3-4]的，现代毛细管 GC 的应用要求有一个更为全面的方法来研究色谱柱的惰性能。



Agilent Technologies

实验部分

色谱柱的基准惰性检测在一台配有 7683B 自动进样器和 FID 的 Agilent 6890N GC 上进行, 在配有 7683B 自动进样器的 6890N GC/5975B MSD 上完成半挥发物应用-专有色谱的测定。

表 1 和表 2 列出用于每个色谱系统的色谱条件, 表 3 列出本实验流路中使用的消耗品和配件。

表 1. 6890N/FID 系统的色谱条件

GC:	Agilent 6890N
进样器	Agilent 7683B, 0.5 μ L 进样针(安捷伦部件号 5188-5246), 0.02 μ L 分流进样, 每种化合物进到色谱柱上 1 ng
载气	氢气, 恒压, 38 cm/s
进样口	分流/不分流, 250 $^{\circ}$ C, 1.4 mL/min 柱流量, 分流流量 900 mL/min, 2.0 min 时 打开载气节省, 流量 75 mL/min.
进样口衬管	去活、单细径锥, 装玻璃毛(安捷伦部件号 5183-4647)
色谱柱	Agilent J&W DB-5ms 超高惰性 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m (122-5532UI)
柱箱	65 $^{\circ}$ C 恒温
检测器	FID, 325 $^{\circ}$ C, 450 mL/min 空气, 40 mL/min 氢气, 45 mL/min 氮气尾吹

表 2. 6890N/5975B MSD 系统的色谱条件

GC	Agilent 6890N/5975B MSD
进样器	Agilent 7683B, 5.0 μ L 进样针 (安捷伦部件号 5181-5246), 1.0- μ L 不分流进样, 每种化合物进到色谱柱上 5 ng
载气	氢气, 恒流, 30 cm/s
进样口	分流/不分流, 260 $^{\circ}$ C, 53.7 mL/min 总流量, 在 0.5min 时打开吹扫流量 50 mL/min, 在 03min 时打开载气节省, 流量 80 mL/min
进样口衬管	去活、单细径锥, 装玻璃毛(安捷伦部件号 5183-4647)
色谱柱	Agilent J&W DB-5ms 超高惰性 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m (安捷伦部件号 122-5532UI)
柱箱	40 $^{\circ}$ C (1 min)到 100 $^{\circ}$ C (15 $^{\circ}$ C/min), 10 $^{\circ}$ C 到 210 $^{\circ}$ C (1 min), 以 5 $^{\circ}$ C/min 到 310 $^{\circ}$ C (8 min)
检测器	MSD 离子源 300 $^{\circ}$ C, 四极杆 180 $^{\circ}$ C, 传输线 290 $^{\circ}$ C, 扫描范围 50-550 AMU

表 3. 流路用消耗品

样品瓶	棕色螺口盖(安捷伦部件号 5182-0716)
样品瓶盖	蓝色螺口盖(安捷伦部件号 5282-0723)
样品插管	100 μ L 玻璃/聚合物脚(安捷伦部件号 5181-1270)
注射器	5 μ L (安捷伦部件号 5181-1273)
隔垫	高级绿色(安捷伦部件号 5183-4759)
进样口衬管	用于 FID 的去活单锥形 w/玻璃毛(安捷伦部件号 5183-4647) 用于 MSD 的去活单锥形直接连接(安捷伦部件号 G1544-80730)
密封圈	0.4 mm 内径短垫圈 85/15 Vespel/石墨 (安捷伦部件号 5181-3323)
20x 放大镜	20x 小型放大镜

样品制备

基准惰性评估测试标样购自 Sigma Alrich (Milwaukee, WI 53201, USA), 二氯乙烷是 Burdick and Jackson 光谱纯级, 完全购自 VWR International (West Chester, PA 19380, USA), 半挥发性物质标准 (USEPA 8270)溶液来自 Ultra Scientific (North Kingstown, RI 02852, USA) 或 AccuStandard (New Haven, CT 06513, USA)。

溶液制备使用二氯乙烷溶剂和 A 级移液管和容量瓶。

结果与讨论

超高惰性柱的基准惰性检测

一种快速评价色谱系统和这一系统色谱柱部件的方法是向这一系统注射特定的具有挑战性的分析混合物, 很好的样品回收率和峰形可以快速全面地显示进样系统的功能, 并为色谱柱建立一个惰性检测基准, 这一基准惰性检测可以用作成功分析化学活性组分 (像半挥发性样品组合中的成分) 的预测。采取使用更为苛刻的混合物的途径来保证色谱柱的惰性, 对每一根色谱柱都提供一份超高惰性色谱柱的基准惰性。

这一应用报告举例说明实施更为严格的测试方法, 来保证 GC 毛细管柱的惰性, 所选择的惰性测试混合标样包含 1-丙酸、4-甲基吡啶、三甲基磷酸酯、和 1-庚醇, 主要的柱评价标准包括正癸烷在 k' =5 时的柱效、样品的峰形、以及 4-甲基吡啶与三甲基磷酸酯相对于临近烷烃的峰高比, 活性组分如 4-甲基吡啶与三甲基

磷酸酯相对于弱活性烷烃的峰高比说明对活性分析物的表面活性的程度，大峰高比说明惰性好。使用这些苛刻测试物的测试手段来评估对酸碱物质惰性的评价，这一测试方法提升了柱惰性 QC 检测的水平，并建立了一套可靠的色谱柱标准。

图 1 是超高惰性 DB-5ms Ultra 色谱柱基准惰性检测结果，请注意三甲基磷酸酯的峰形，这一化合物在样品的色谱图中略有一些拖尾，对这一被分析物来说已经是好的峰形了，从观察到被分析物峰的拖尾说明这一方法是一种很好的评价色谱柱惰性的手段，在一支性能不好的色谱柱上，这一化合物就完全不会出峰。

挑战性的半挥发分析物

柱性能的评估除去新的用于基准惰性测试以外，还着眼以下专用于 USEPA 方法 8270 的化合物组，这些半挥发性混合物包括 N-亚硝基二甲胺、苯胺、苯甲酸、2,4-二硝基酚、4-硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、五氯酚、4-氨基联苯、对二氨基联苯、3,3-二氯对二氨基联苯、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽和建议的内标物。所选的这些物质的极性从碱到酸，从最快流出的硝基胺到晚流出的多环芳烃(PAHs)，图 2 是部分具有挑战性分析混合物的总离子流色谱，每个化合物进 5 ng 到色谱柱中。

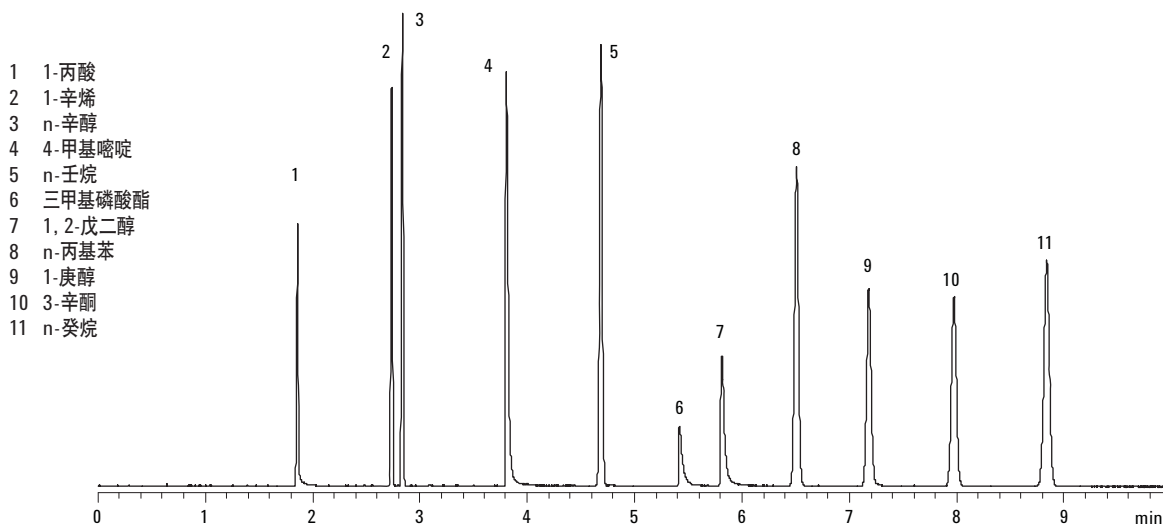


图 1. 基准惰性测试色谱图，在 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱(安捷伦部件号 122-5532UI) 上加载 1 ng/组分，色谱条件见表 1，所用消耗品见表 3

- 1 N-亚硝基二甲胺
- 2 苯胺
- 3 1,4-二氯苯-D4
- 4 苯甲酸
- 5 萘-D8
- 6 二氢苊-D10
- 7 2,4-二硝基酚
- 8 4-硝基酚
- 9 2-甲基-4,6-二硝基酚
- 10 五氯酚
- 11 4-氨基联苯
- 12 菲-D10
- 13 对二氨基联苯
- 14 蒽-D12
- 15 3,3'-二氯对二氨基联苯
- 16 苯并 [b] 荧蒹
- 17 苯并 [k] 荧蒹
- 18 花-D12

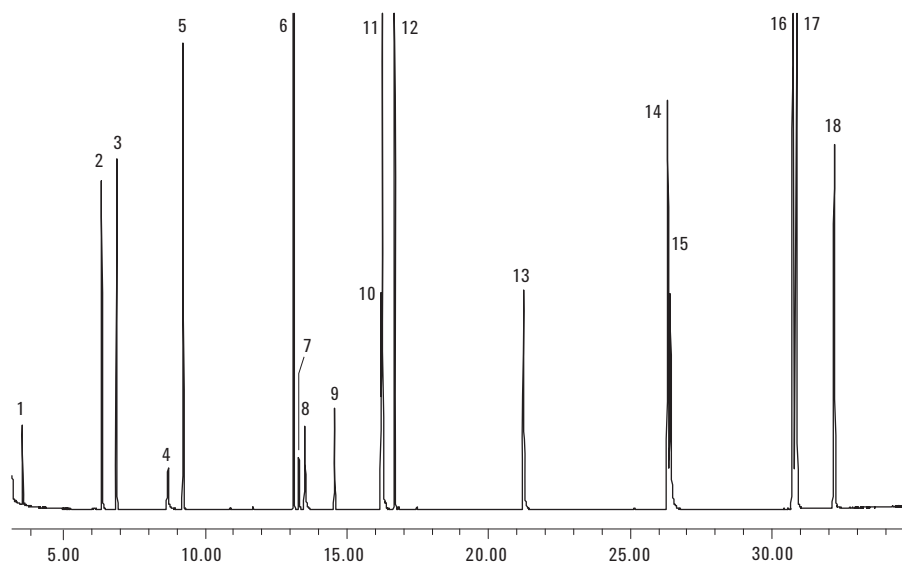


图 2. 部分半挥发物测试色谱, 每个化合物进 5 ng 到 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱中(安捷伦部件号 122-5532UI), 色谱条件列在表 2 中, 消耗品列在表 3 中

适于 USEPA 8270 系统的一个关键性评价标准, 是 2,4-二硝基酚和最为靠近它流出的内标物二氢苊-D10 的响应因子。最低可以接受的平均响应因子 (在整个浓度范围内) 是 0.050, 典型的范围在 0.1 到 0.2 之间。这一响应在较低浓度时趋于降低, 并且当色谱系统或标样开始变差时这一响应也趋于降低。在图 2 中 2,4-二硝基酚的响应因子大于 0.1, 4-硝基酚的响应因子大于 0.2, 它们的浓度均为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 即使在低标样浓度时这一数值也标志色谱柱性能优良。

对半挥发物分析, 对二氨基联苯的回收率是另外一个活性性能的标志。特殊的碱在进样口中遭到热裂解, 并且在溶液中会被氧化。进样口温度高于 260 $^{\circ}\text{C}$ 时, 对二氨基联苯的回收率会急剧下降, 在设定注射口温度时要平衡对二氨基联苯的回收率和重组分多环芳烃的洗脱情况。把注射口温度设定为 260 $^{\circ}\text{C}$ 对二氨基

联苯的回收率好, 同时注射口的热量也足够把较高分子质量的多环芳烃挥发。

半挥发性宽范围的混合物

图 3 显示在色谱柱上注入 5 ng 宽范围半挥发性分析物, 这是一组宽范围混合物, 把 AccuStandard[®] 半挥发性混合物 1, 2, 3, 4a, 4b, 5 和 6, 全部标称浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 总共有 93 个半挥发性化合物, 它们的沸点从很低的 N-亚硝基二甲胺到高的苯并 [g,h,i] 花。此外, 这一混合物代表着各种极性的分析物, 在图 3 中有阴影的区域表明高碱性化合物对二氨基联苯的色谱峰和它的峰形, 以及相对于临近它的荧蒹的响应值, 即使在这一宽范围混合物中对二氨基联苯也给出很好的响应和峰形。

- 1 N-亚硝基二甲胺
- 2 2-甲基嘧啶
- 3 对二氨基联苯
- 4 茼蒿
- 5 苯并[g,h,i]芘

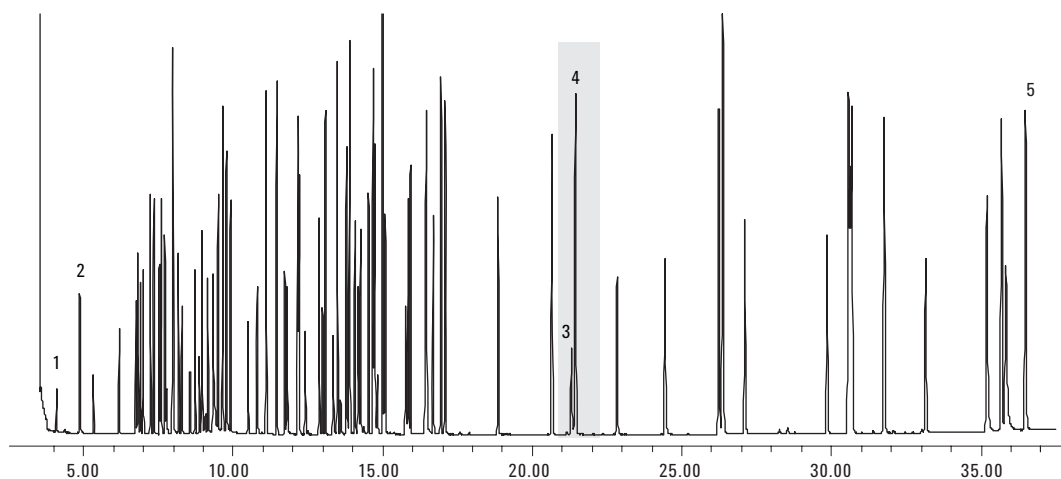


图 3. 半挥发(宽范围混合物)测试色谱图, 每个化合物有 5 ng 进到 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱中(安捷伦部件号 122-5532UI), 色谱条件列在表 2 中, 消耗品列在表 3 中。把几个要注意的化合物标出, 表明是最早和最新流出化合物, 对二氨基联苯(峰 3)和茼蒿(峰 4)

结论

用苛刻的测试样品对色谱柱惰性进行严格测试, 保证它的一致和可靠的色谱柱惰性, 可用于活性化合物的分析。具有挑战性的样品如 1-丙酸、4-甲基吡啶和三甲基磷酸酯作为色谱柱对活性分析物惰性的预测指示剂, 它们要优于许多色谱柱厂家使用的 Grob 混合物。通过了这些活性高的测试样品进行测试的色谱柱, 明确具有严格意义的惰性。

具有严格意义的惰性色谱柱, 为分析学家提供了初始半挥发物分析的平台。在这一系列使用超高惰性 DB-5ms 色谱柱的实验证明它有非常优越的惰性, 可用于半挥发物样品中一些极难分析的组分, 包括 N-亚硝基二甲胺、2,4-二硝基酚、4-硝基酚和对二氨基联苯。对这些极难分析的组分, 即使在柱上只加载 5 ng 样品也可以得到很好的回收率和好的峰形, 这表示在这些新的超高惰性 DB-5ms 色谱柱上可以成功地分析半挥发性样品。

参考文献

1. US EPA Method 8270D, Revision 4, February 2007, "Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)"
2. K. Grob Jr., G. Grob, and K. Grob, "Comprehensive, Standardized Quality Test for Glass Capillary Columns," *Journal of Chromatography A*, Vol. 156, Issue 1, 21 August 1978, Pages 1-20
3. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George, "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenyl dimethyl polysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, March 2003
4. Jim Luong, Ronda Gras, and Walter Jennings, "An Advanced Solventless Column Test for Capillary GC Columns," *J. Sep. Sci.*, 2007, 30, 2480-2492
5. Mike Szelewski and Bill Wilson, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270," Agilent Technologies publication 5988-3072EN

如需详细信息

如需获得我们产品和服务的更多的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对本材料中可能存在的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本文中的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2008

中国印刷
2008年5月19日
5989-8616CHCN