

使用 Agilent J&W HP-1ms 和 DB-1301 超高惰性毛细管气相色谱柱进行含氯溶剂 和消毒副产物的分析

应用报告

环境

作者

Doris Smith and Ken Lynam
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

采用 US EPA 方法 551.1 分析痕量氯代烃是评估水中有机氯污染的重要手段。目标含氯有机化合物的差异性很大，对色谱分离极具挑战，这主要是因为这些含氯有机化合物具有高挥发性和低保留性。本应用报告阐述使用 Agilent J&W HP-1ms 和 DB-1301 超高惰性毛细管气相色谱柱，是以双柱分析检测这些含氯有机化合物的首选色谱柱。



Agilent Technologies

前言

对人类安全饮用水进行消毒，是全世界广泛使用的重要方法。用氯处理水是达到使水消毒的有效手段，但是会产生各种各样的消毒副产物(DBPs)，它们是在氯化消毒过程中氯与天然有机物进行反应的产物，所形成的一些副产物包括三卤代甲烷、卤代乙腈和氯代丙酮，许多 DBPs 会导致危害人体健康，包括导致胎儿缺陷、膀胱和结肠癌[1–3]。因为涉及这些健康问题，需要监测这些副产物的含量，保证它们低于安全标准限以下。

US EPA 方法 551.1 [4] 是普遍使用的方法，通过 GC/ECD 检测水样中有机氯化物。这一方法包含几类被分析物：含氯有机溶剂、三卤代烷(THMs)、卤代乙腈和其他 DBPs。这些高挥发性和低保留性被分析物给色谱分析带来困难。可靠地检测这些痕量物质也是一个挑战性问题。在样品流过的通道中存在的活化点会降低被分析物的响应值。减小气相色谱柱的活性是保证定量准确性的关键，毛细管气相色谱柱的活性是造成不可靠结果的主要来源，而使用 Agilent J&W 超高惰性系列色谱柱可以有效地避免出现这种不可靠的结果。

安捷伦科技有限公司已经针对 J&W 超高惰性系列色谱柱贯彻采用了新的测试方法，更为有效地评估气相色谱柱的惰性能。这一测试步骤使用了特有的严格的测试混合标样，深入地考核这一新色谱柱系列的惰性能。这一严格的测试混合标样包括 1-丙酸、4-甲基吡啶和三甲基磷酸酯，以此来验证每一支色谱柱的惰性能。

制备包括含氯溶剂、THMs 和消毒副产物(DBPs) 的标样，用以评价色谱柱的性能，这一分析方法通过安捷伦微板流路控制的双路分流技术，不需要增加设备，单次进水样就可以同时进行主分析和确认分析，主分析柱采用 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性 30 m × 0.25 mm × 1.0 μm 柱，确认柱采用 Agilent J&W DB-1301 30 m × 0.25 mm × 1.0 μm 柱。

实验部分

这一系列实验使用装配有双 μ-ECDs 和 Agilent 7683B 自动液体进样器的 Agilent 7890A 气相色谱仪，表 1 列出这些分析的色谱条件，表 2 列出这些实验样品流路中所使用的消耗品。

表 1. 用于 EPA 方法 551.1 校准标样的色谱条件

GC:	Agilent 7890A 气相色谱仪
进样器:	Agilent 7683B, 5.0 μL 注射器 (安捷伦部件号 5181-1273) 0.5 μL 不分流进样
载气:	氮 25 cm/s, 恒流
进样口:	不分流; 200 °C, 吹扫流量 20 mL/min, 0.25 min
进样口衬管:	直接连接双锥形脱活衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
保留间隙:	1 m 0.32 mm id 脱活熔融石英高温管 (安捷伦部件号 160-2855-5)
色谱柱 1:	Agilent J&W HP-1ms 超高惰性 30 m × 0.25 mm × 1.0 μm 色谱柱 (安捷伦部件号 19091S-733UI)
色谱柱 2:	Agilent J & W DB-1301 30 m × 0.25 mm × 1.0 μm 气相色谱柱 (安捷伦部件号 122-1333)
柱箱升温程序:	33 °C (保持 14 min) 到 60 °C (5 °C/min), 保持 5 min, 以 15 °C/min 升温到 275 °C, 保持 20 min
检测器:	双 G2397A μECD; 300 °C, 恒柱流速+补充气流速 (N ₂) = 30 mL/min

表 2. 流路中使用的消耗品

微板流路控制设备:	无补充气的双路分流附件 (安捷伦部件号 G3181B) 替代品: 脱活石英分流器 (安捷伦部件号 5181-3398)
微板流路控制接头:	内螺母 (安捷伦部件号 G2855-20530) Swaging 螺母 (安捷伦部件号 G2855-20555)
微板流路控制密封圈:	SilTite 密封圈, 内径 0.32 mm (安捷伦部件号 5188-5362) SilTite 密封圈, 内径 0.25 mm (安捷伦部件号 5188-5361)
样品瓶:	茶色卡口玻璃样品瓶 (安捷伦部件号 5183-4496)
样品瓶帽:	卡口盖 (安捷伦部件号 5282-1210)
样品瓶插管:	100 μL 玻璃/聚合物支脚 (安捷伦部件号 5181-8872)
注射器:	5 μL (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:	直接连接双锥形脱活衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
密封垫:	内径 0.4 mm, 短; 85/15 聚胺酯/石墨 (安捷伦部件号 5181-3323) 内径 0.5 mm, 短; 85/15 聚胺酯/石墨 (安捷伦部件号 5062-3514)
20x 放大镜:	20x 放大镜 (安捷伦部件号 430-1020)

样品制备

EPA551.1 标样

从 AccuStandard (New Haven, CT) 购得的两个 EPA551.1 标样, 包括含氯有机溶剂、三卤代甲烷 (THMs) 和其他 DBPs, 用于制备六个浓度级别的校准标样组, 交付的储备溶液其标称浓度为 1000 µg/mL。制备出来的校准标样其浓度分别为 0.1、0.05、0.02、0.01、0.005 和 0.002 µg/mL, 所有溶液都用甲基叔丁基醚 (MTBE) 进行制备, 使用 A 级移液管和容量瓶。所使用的 MTBE 是高纯级 Burdick 和 Jackson 产品, 购自 VWR International (West Chester, PA)。MTBE 用作溶剂空白和洗涤溶剂。

使用双路分流器的微板流路控制技术 (CFT) 安装色谱柱, 不必使用补充气

本分析是一次进样到主分析柱和确认柱上, 同时进行确认分析。安捷伦微板流路控制技术的分流器不需要使用补充气 (部件号 G3181B), 尽管对双柱分析典型的进样器设置是使用脱活的玻璃或石英 Y-型分流器 (安捷伦部件号 5181-3398), 将主分析柱和确认柱连接到保留间隙上。而这一装置比 Y-型分流器具有更多的优点。

正确地安装 Y-型分流器很困难, 而且在柱箱的加热循环中经常会发生脱开和/或泄漏。在使用 Y-型分流器时建议定期检查连接的

地方。安捷伦微板流路控制 (CFT) 分流器使用 SilTite 金属密封圈, 即使在柱箱高达 350°C 的热循环时也可以大大减少脱开或泄漏的可能性。使用密封圈和内螺母安装保留间隙和色谱柱到分流器模块上, 类似于典型色谱柱的安装。微板流路控制分流器是经过脱活的, 形成一个惰性的样品通道, 接头密封点的设计使色谱柱连接的死体积非常小, 提高了优化性能。

为了进行这一分析, 把一支 1 m, 内径 0.32 mm 脱活的熔融石英高温毛细管安装到进样口中, 并连接到双路分流器的顶部。为了把色谱柱连接到分流器上, 将色谱柱一端穿过内螺母、SilTite 密封圈和 swaging 螺母中, 然后把 swaging 螺母拧紧, 将密封圈套到色谱柱上, 使用色谱柱切割器把色谱柱处理平整, 把色谱柱伸出密封圈约 0.3 mm, 然后把色谱柱连接到双路分流器上。分流器和色谱柱安装的模式图如图 1 所示。因为色谱柱是单独安装在分流器上的, 对色谱柱的维护可独立进行, 与另外一支色谱柱无关。

结果和讨论

超高惰性色谱柱的基线惰性图

确认 Agilent J&W 超高惰性系列毛细管气相色谱柱惰性, 其基本方法是使用严格的活性测试混合标样, 在低温下进行 QC 测试 [5], 这是一个极为严格的方法, 对每支色谱柱都给出一一致的基线惰性

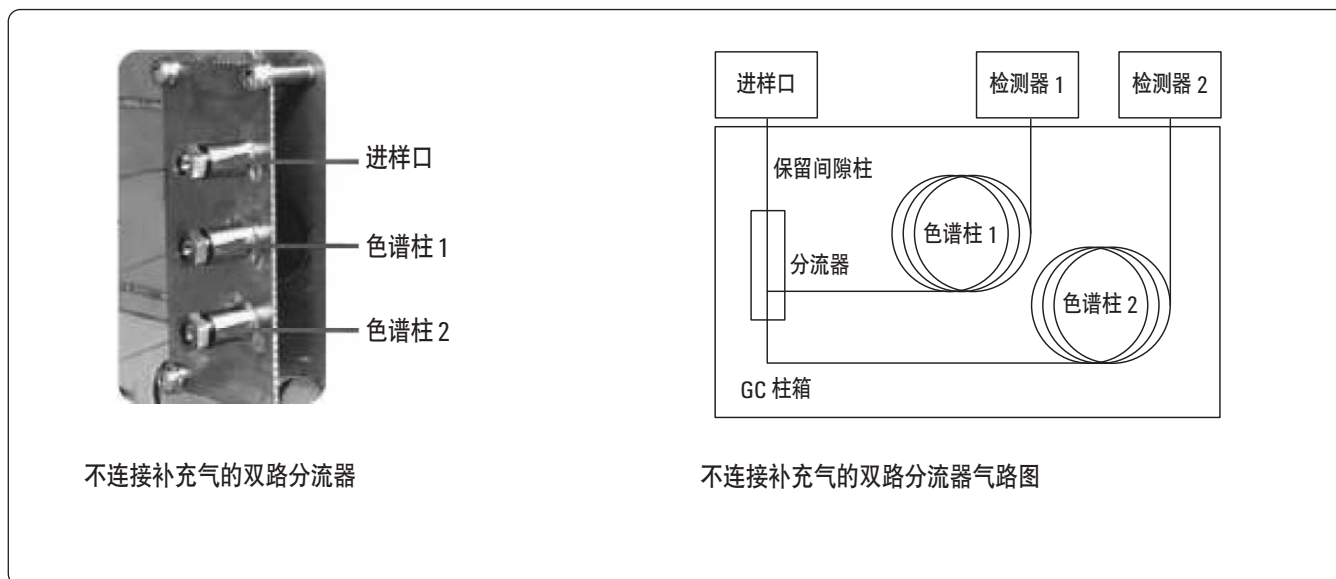


图 1. 无补充气 (部件号 G3181B) 的安捷伦微板流路控制双路分流器和一次进样进入主分析柱和确认柱的同时确认的仪器安装模式图

图谱。基线惰性图谱可以预测是否能成功地分析化学活性样品，这些化学活性样品会吸附在活化点上，特别是在痕量浓度时，如本应用报告的样品中所涉及的含氯化合物。其他应用举例在参考文献[6-10]中。

EPA 551.1 分析

在这一应用报告中，用一组六个浓度的校准曲线，采用单次进样的方式同时确认浓度范围为 0.002 到 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的样品。使用一个不带补充气的微板流路控制装置（部件号 G3181B），装在 Y-型分流器上，把样品分流到两支色谱柱中，图 2 是把 551.1 标样单次进样 5 μg 到主分析柱和确认柱上的色谱图。

如图 3 和图 4 所示，在 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性毛细管柱和 J&W DB-1301 毛细管柱上都得到很好的分离峰。正如 EPA 方法所描述的那样，水合三氯乙烯不稳定，由于它在 DB-1301 固定

相的柱上的选择性，它不能分离为正常的色谱峰。图 5 说明水合三氯乙烯即使在很低浓度下，在 J&W HP-1ms 超高惰性主分析柱上也可以分离为对称的色谱峰。在这一分析中评价主分析柱性能的方法标准是溴代二氯甲烷和三氯乙烯的分离度。可以接受的标准是使用该方法中的公式计算出来的分离度要大于 0.5。图 6 是溴代二氯甲烷和三氯乙烯以浓度为 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 EPA 551.1 的标样在 J&W HP-1ms 超高惰性主分析色谱柱上进行分离的分离度，得到的分离度为 0.787，优于方法标准。在本报告中也测定了最低和最高浓度标样的分离度。如图 7 所示，对 0.002 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度标样（柱上 0.5 μg ）分离度为 0.825；对 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度标样（柱上 25 μg ）分离度为 0.734。

在所研究的浓度范围内线性很好，对含氯被分析物在 J&W HP-1ms 超高惰性毛细管柱和 J&W DB-1301 确认毛细管柱上相关系数 $R^2 \geq 0.998$ 。表 3 列出在两支色谱柱上每个化合物的相关系数。

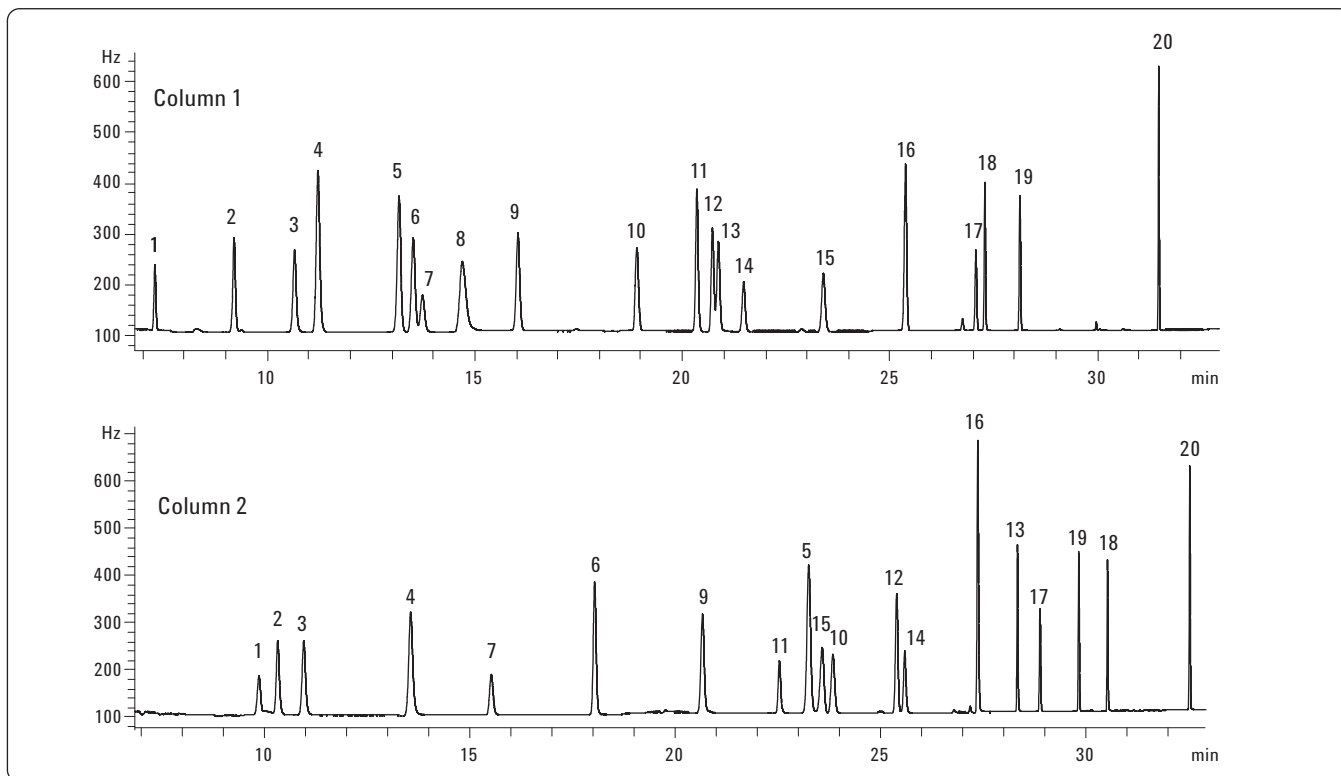


图 2. 把 5 μg EPA551.1 标样溶液单次进样到 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性 30 m \times 0.25 mm \times 1.0 毛细管柱(部件号 19091S-733UI) 和 J&W DB-1301 30 m \times 0.25 mm \times 1.0 μm 毛细管柱(部件号 122-1333)上的色谱图，色谱条件见表 1，峰号指认见表 4

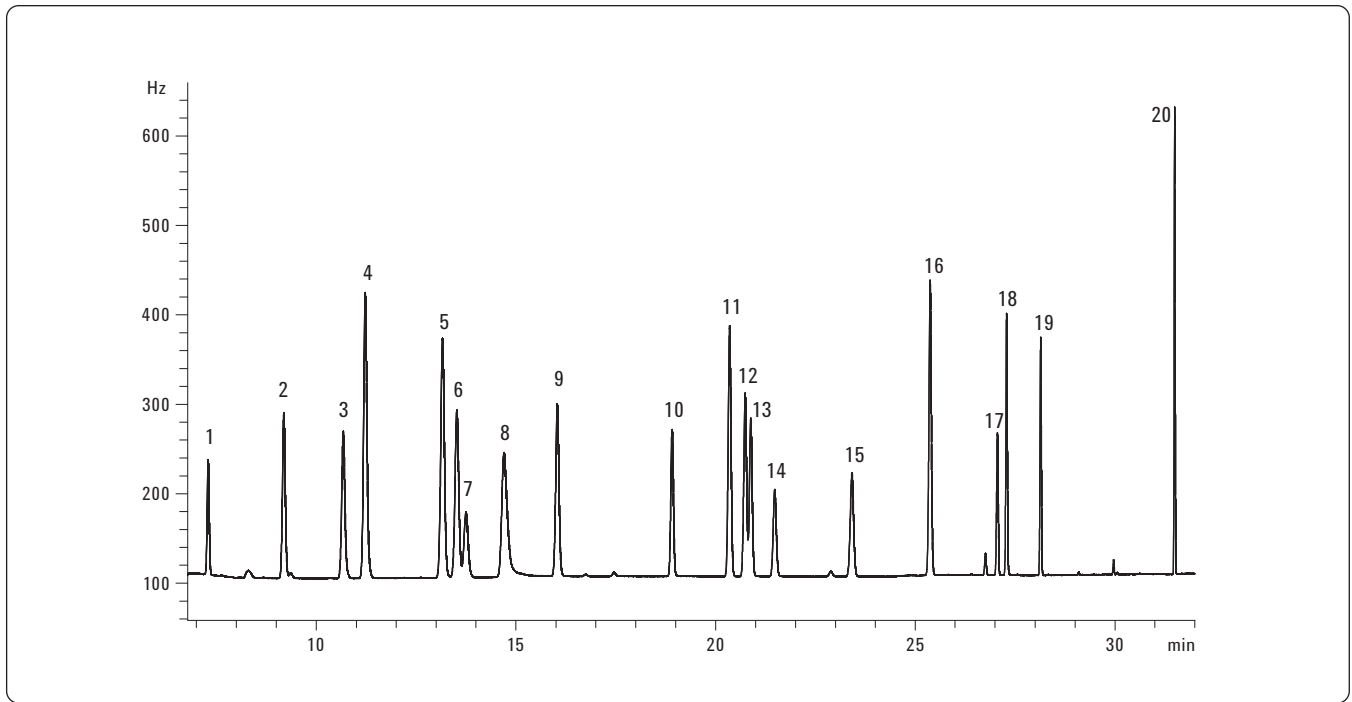


图3. 在Agilent J&W HP-1ms 超高惰性气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 1.0 μm) (部件号 19091S-733UI)中注入 5 pg EPA551.1 标准溶液得到的放大色谱图。色谱条件见表 1, 峰号指见表 4

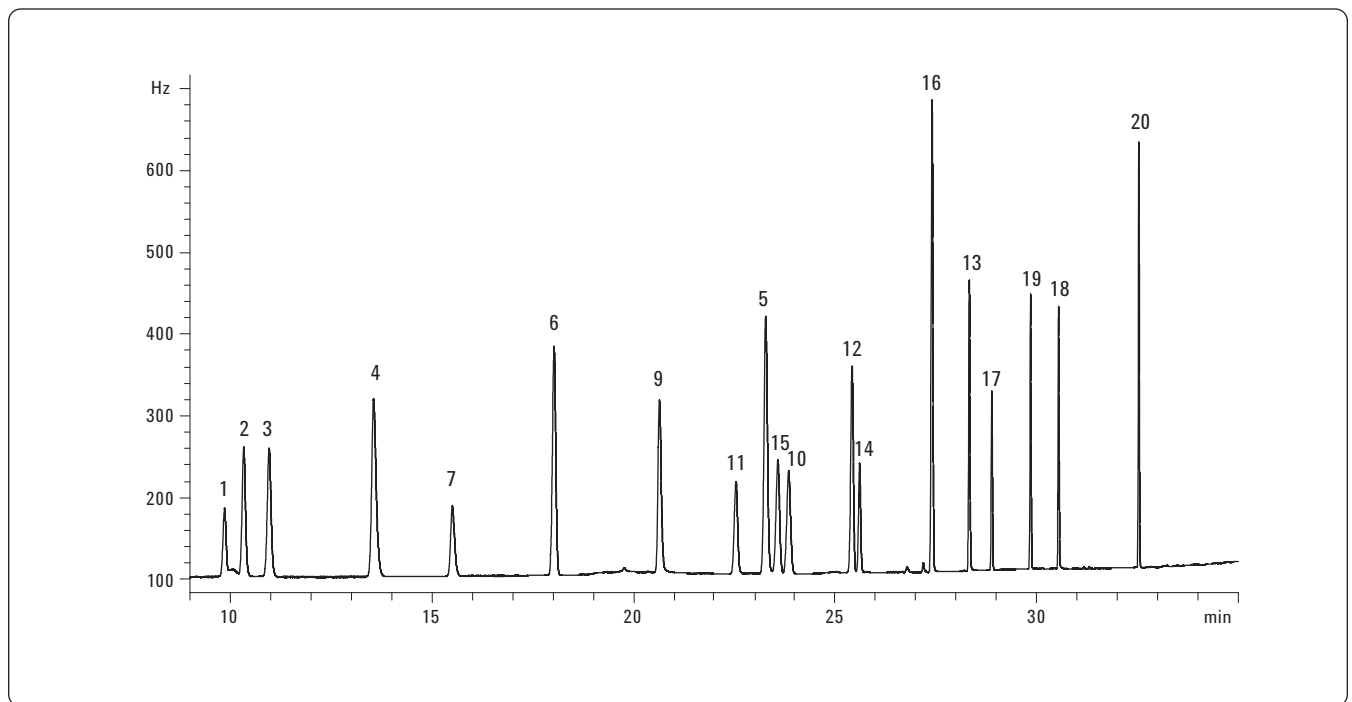


图4. 在Agilent J&W DB-1301ms 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 1.0 μm) (部件号 122-1333)中注入 5 pg EPA551.1 标准溶液得到的放大色谱图。水合三氯乙醛的峰 (8号峰) 未能以明显的色谱峰流出。色谱条件见表 1, 峰号指见表 4

表 3. 在本研究中一次进样 0.5 μL EPA Method 551.1 标样 (浓度在 0.002 到 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 到两支色谱柱系统中得到的分析物相关系数

化合物	Agilent J&W HP-1ms UI R^2	Agilent J&W DB-1301 R^2
氯仿	0.9997	0.9997
1,1,1-三氯乙烷	0.9999	0.9999
四氯化碳	0.9987	0.9988
三氯乙腈	0.9989	0.9979
二氯乙腈	0.9995	0.9993
一溴二氯甲烷	0.9995	0.9994
三氯乙烯	0.9998	0.9998
水合三氯乙醛	0.9982	X
1,1-二氯-2-丙酮	0.9999	0.9995
1,1,2-三氯乙烷	0.9998	0.9994
三氯硝基甲烷	0.9995	0.9975
二溴一氯甲烷	0.9995	0.9994
一溴一氯乙腈	0.9993	0.9981
1,2-二溴乙烷	0.9998	0.9999
四氯乙烯	0.9994	0.9999
1,1,1-三氯-2-丙酮	0.9995	0.9992
溴仿	1.0000	0.9998
二溴乙腈	0.9984	0.9975
1,2,3-三氯丙烷	0.9999	1.0000
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.9995	0.9998

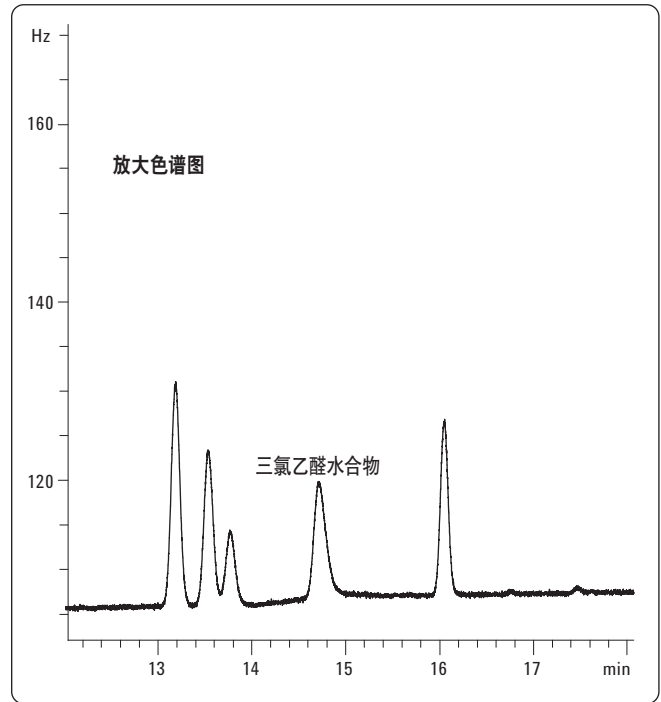


图 5. 在 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性气相色谱毛细管色谱柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.0\text{ }\mu\text{m}$) 中注入 $0.5\text{ }\mu\text{L}$ 浓度为 $0.002\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 EPA551.1 标准溶液得到的放大色谱图。在 J&W HP-1ms 超高惰性气相色谱柱上得到对称的色谱峰，它与其他化合物能很好分离

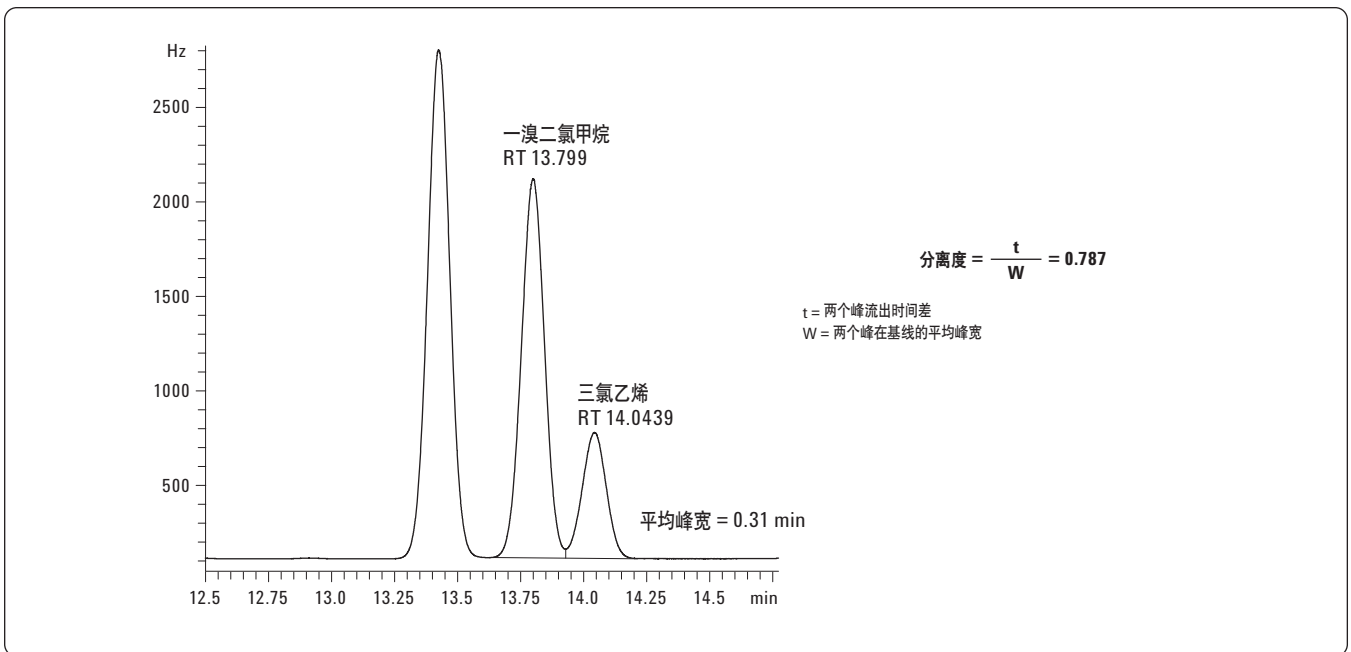


图 6. 在 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性毛细管气相色谱柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.0\text{ }\mu\text{m}$) 中注入浓度为 $0.05\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ EPA 551.1 标样的放大色谱图。柱性能的方法标准是对一溴二氯甲烷和三氯乙烯的分离度大于 0.50

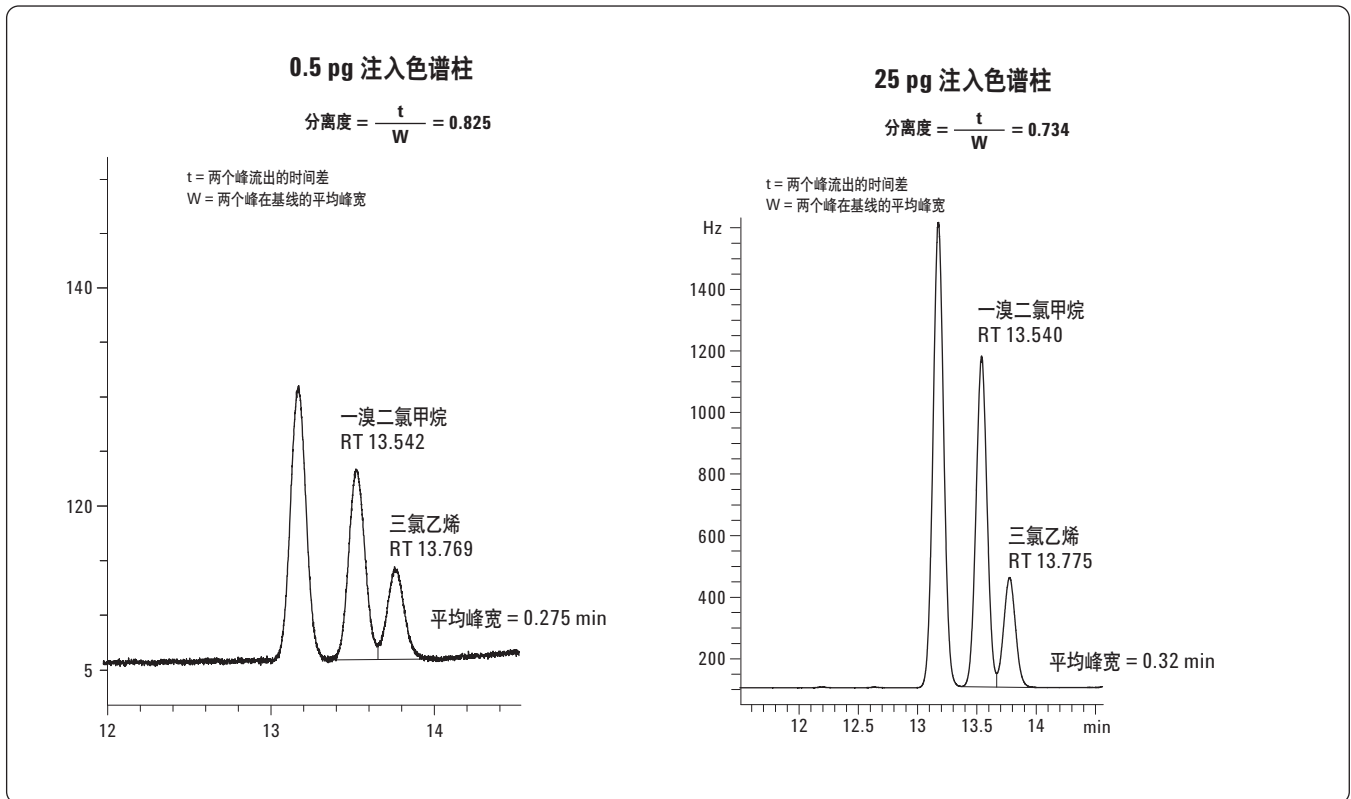


图7. 低浓度和高浓度EPA551.1 标样注入Agilent J&W HP-1ms 超高惰性毛细管气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 1.0 μm) 的放大色谱图。这一方法对色谱柱的性能要求是一溴二氯甲烷和三氯乙烯之间的分离度大于0.5

表4. 在图2到图4中EPA551.1 色谱图中色谱峰的指认表

色谱峰编号	化合物名称
1	氯仿
2	1,1,1-三氯乙烷
3	四氯化碳
4	三氯乙腈
5	二氯乙腈
6	一溴二氯甲烷
7	三氯乙烯
8	水合三氯乙醛
9	1,1-二氯-2-丙酮
10	1,1,2-三氯乙烷
11	三氯硝基甲烷
12	二溴一氯甲烷
13	一溴一氯乙腈
14	1,2-二溴乙烷
15	四氯乙烯
16	1,1,1-三氯-2-丙酮
17	溴仿
18	二溴乙腈
19	1,2,3-三氯丙烷

结论

这一应用报告证明了使用 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性毛细管气相色谱柱作为 EPA551.1 含氯溶剂、三卤代甲烷和消毒副产物分析的主分析色谱柱是成功的。该研究中的所有含氯有机分析物的线性极好，在色谱柱中注入低至 0.5 pg 的标样，其相关系数 R^2 为 0.998 或更高。得到如此好的线性以及很高的相关系数，其原因之一是色谱柱的表面惰性。水合三氯乙醛的峰型很好，一溴二氯甲烷和三氯乙烯之间的分离度也显著说明 Agilent J&W HP-1ms 超高惰性毛细管气相色谱柱的特殊优越性。这一色谱柱没有化学活化点，使其成为 EPA 方法 551.1 的最佳选择。

文献

1. John Fawell and Mark J. Nieuwenhuijsen, "Contaminants in Drinking Water," *British Medical Bulletin*, 2003; 68: 199–208
2. Susan D. Richardson, "Disinfection By-Products and Other Emerging Contaminants in Drinking Water," *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, Issue 10, November 2003, pgs. 666–684
3. Bing-Fang Hwang, Jouni J. K. Jaakkola, and How-Ran Guo, "Water Disinfection By-Products and the Risk of Specific Birth Defects: A Population-Based Cross-Sectional Study in Taiwan," *Environmental Health*, 2 June 2008
4. US EPA Method 551.1, Revision 1, 1995, "Determination of Chlorination Disinfection By-Products, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection"
5. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George, "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenylmethylpolysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, March 2003
6. "Agilent J&W Ultra Inert GC Columns: A New Tool to Battle Challenging Active Analytes" Agilent Technologies publication 5989-8685EN, May 29, 2008
7. Mike Szelewski, Bill Wilson, and Pat Perkins, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270," Agilent Technologies publication 5988-3072EN, November 7, 2001
8. Kenneth Lynam, "Semivolatile Analysis Using an Inertness Performance Tested Agilent J&W Ultra Inert DB-5ms Column," Agilent Technologies publication 5989-8616EN, May 13, 2008
9. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," Agilent Technologies publication 5989-9181EN, July 2008
10. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," Agilent Technologies publication 5989-9571EN, August 2008

更多信息

有关安捷伦的产品和服务的更多信息，请访问我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

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、说明和性能指标，如有变更，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有，2009 年
中国印刷
2009 年 2 月 27 日
5990-3737CHCN



Agilent Technologies