

0.32 mm 内径毛细管色谱柱进行合同实验室计划 (CLP) 农药分析

应用简报

环境

作者

Doris Smith 和 Ken Lynam
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19809-1610
美国

摘要

在充满竞争的合同实验室市场中，环境治理样品中有机氯农药的痕量测定非常重要，且其分析量很大。本应用报告论证了一种强大的气相色谱分析方法，该方法使用 0.32 mm 内径的安捷伦 J&W DB-17ms 和 DB-XLB GC 色谱柱，以氢气为载气，配置双电子捕获检测器对痕量水平的合同实验室计划 (CLP) 农药进行分析。本报告中的信息对那些选择使用 0.32 mm 口径而非 0.18 mm 口径的毛细管色谱柱的用户在进行更高装载量的分析时会更有帮助。本研究使用安捷伦不带补偿气的双通路分流微板流控 (CFT) 装置将样品分流到两根色谱柱上，可重复使用的 CFT 设备可将进样口和分析色谱柱分离，简化维护工作，从而减少仪器的停机时间。



Agilent Technologies

前言

本应用适用于偏好使用 30 m 长 0.32 mm 中等口径的毛细管色谱柱进行农药测定的实验室，在保持样品容量的同时，努力提高大口径色谱柱的分析速度。对某些实验室，分析时间和仪器维护通常是样品周转的限制因素，为了提高竞争力，合同实验室在保证提供高质量数据的同时必须具备快速有效地分析大批量样品的能力。使用可重复使用的双通路分流器简化了维护操作和故障诊断过程，可以为仪器带来更多的有效工时。

分析通常在双色谱柱模式上进行，使用一根保留间隙柱和石英 Y 形分流器同时进行初步分析和确认分析。本应用中的分析采用了安捷伦不带补偿气的微板流控 (CFT) 双路分流器 [1] (部件号 G3181B)。图 1 为分流器和色谱柱的连接示意图。使用和普通色谱柱安装相同的垫圈和内螺母将保留间隙柱和色谱柱连接到 CFT 模块上。安捷伦 CFT 分流器在高达 350 °C 温度下使用 SiITite 金属垫圈可以最大化地减小漏气和管线脱离的可能。

使用传统的石英 Y 形分流器，更换保留间隙柱或者分析色谱柱时需要更换 Y 形分流器并重接所有的色谱柱接头。可重复的 CFT 分流器所使用的色谱柱可单独连接到分流器上，这样可以在一根色谱柱处在连接状态的同时进行进样口和另一根色谱柱的维护。双色谱柱的这种连接设置简化了维护过程，显著缩短了仪器的停机时间。

实验

本实验使用安捷伦 7890A 气相色谱配置双 μ ECD 检测器和 7683B 自动进样器。表 1 列出了色谱仪的分析条件，表 2 列出了样品流路的相关耗材。

表 1. CLP 农药校正标准溶液的色谱分析条件

气相色谱：	安捷伦 7890A 配置双 μ ECD 检测器
自动进样器：	安捷伦 7683B, 5.0 μ L 进样针 (安捷伦部件号 5181-1273), 0.5 μ L 不分流进样
载气：	氢气 79.7 cm/s, 流量在 3.76 mL/min 保持 5.3 min; 再从 3.76 mL/min 以 100 mL/min ² 升至 5.77 mL/min; 保持 4 min
进样口：	脉冲不分流; 250 °C, 脉冲压力 40 psi, 保持 0.2 min 吹扫流量 15 mL/min, 保持 1 min
进样口衬管：	去活双锥直接连接衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
保留间隙柱：	1 m 长 0.32 mm 内径 Hi-Temp 去活熔融石英管 (安捷伦部件号 160-2855-5)
色谱柱 1：	安捷伦 J&W DB-17ms 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m (安捷伦部件号 123-4732)
色谱柱 2：	安捷伦 J&W DB-XLB 30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μ m (安捷伦部件号 123-1236)
柱箱：	180 °C (0.5 min) 升温至 240 °C (20 °C/min), 保持 1.3 min; 20 °C/min 升温至 265 °C, 120 °C/min 升温至 320 °C, 保持 3 min
检测器：	μ ECD 检测器 325 °C, N ₂ 补偿; 恒流色谱柱 + 补偿气 = 62.01 mL/min

表 2. 流路耗材

CFT：	不带补偿气的两路分流附件 (安捷伦部件号 G3181B) 代用备件：去活石英 Y 形分流器 (安捷伦部件号 5181-3398)
CFT 接头：	内螺母 (安捷伦部件号 G2855-20530) 预成型螺母 (安捷伦部件号 G2855-20555)
CFT 垫圈：	SiITite 垫圈, 0.32 mm 内径 (安捷伦部件号 5188-5362) SiITite 垫圈, 0.25 mm 内径 (安捷伦部件号 5188-5361)
样品瓶：	棕色钳口玻璃样品瓶 (安捷伦部件号 5183-4496)
样品瓶盖：	钳口瓶盖 (安捷伦部件号 5282-1210)
样品瓶内插管：	100 μ L 玻璃/聚合物支脚 (安捷伦部件号 5181-8872)
进样针：	5 μ L (安捷伦部件号 5181-1273)
隔垫：	绿色隔垫高级 (安捷伦部件号 5183-4759)
进样口密封圈：	镀金进样口密封圈 (安捷伦部件号 5188-5376)
进样口衬管：	去活双锥直接连接衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
密封垫圈：	0.5 mm 短内径; 85/15 密封垫/石墨短垫圈 (安捷伦部件号 5062-3514)
20 倍放大镜：	20 倍放大镜 (安捷伦部件号 430-1020)

样品制备

两套 CLP 农药标准混合液购于 Accustandard (New Haven, CT), CLP-023R-160X 和 CLP-024R-160X 首先用 2,2,4-三甲基戊烷稀释制成储备液, 然后再逐级进行稀释。

将校准标准液制备成目标物浓度分别为 80、40、32、16、6.4 和 3.2 ng/mL 的低浓度系列。所有溶液均使用 2,2,4-三甲基戊烷制备, 选用 A 级移液管和容量瓶。JT Baker Ultra Resi 级的 2,2,4-三甲基戊烷购于 VWR International (West Chester, PA 19380 USA)。2,2,4-三甲基戊烷同时还用作试剂空白和进样针清洗溶剂。

结果和讨论

使用配置双 μ ECD 检测器的气相色谱系统可以通过一次进样同时实现初步分析和确认分析。安捷伦不带补偿气的微板流控双路分流器取代了传统的石英 Y 形分流器, 将两根色谱柱连接到保留间隙柱上。图 1 为仪器配置的示意图。接口的密封性设计使色谱柱连接的死体积降至最低, 优化了色谱柱性能。CFT 分流器经去活处理, 提供了惰性的样品路径, 最大程度降低了信号在活性点的损失。

本分析采用氢气做载气, 在缩短保留时间的同时使分辨率损失降到最小或没有损失。使用安捷伦的 GC Method Translation 软件 [2]

可以把色谱条件从氦气转换成氢气。该软件可从互联网上免费下载。通过设置流量程序加速了高保留组分的流出, 进一步提高了分析性能。流量程序可通过电子气路控制 (EPC) 以消除压力重现性方面出现的问题。

本应用中, 对 3.2–80 ng/mL 范围内的六个浓度点的曲线进行了测定, 使用安捷伦 J&W DB-17ms 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m (部件号 123-4732) 和 DB-XLB 0.32 mm 色谱柱 (部件号 123-1236) 分别进行初步分析和确认分析。进样 0.5 μ L 低浓度点的农药并在两根色谱柱上进行分流, 使色谱柱上的装载量低至 0.8 pg。图 2 为对 10 pg 低浓度目标 CLP 农药进行双色谱柱分析时得到的出峰情况, 色谱条件列于表 1。

使用氢气做载气并对流量程序进行设置, 22 种有机氯农药在不到 8 min 的时间内实现了分离。在表 1 所列的色谱条件下得到了尖锐、对称的峰形。0.8 pg 低浓度 CLP 目标农药标准液在每根色谱柱上的出峰情况如图 3 和图 4 所示。在初级分析柱上 α -氯丹和硫丹 I 的分离度 (R_s) 为 1.4, 在整个浓度范围内的线性优异 (>0.999), % RSD 小于 5%。

图 5 列出了农药在 DB-17ms 和 DB-XLB 色谱柱上的相关系数。在本研究的浓度范围内, 22 种有机氯农药在两根色谱柱上得到的 R^2 均大于或等于 0.9993。

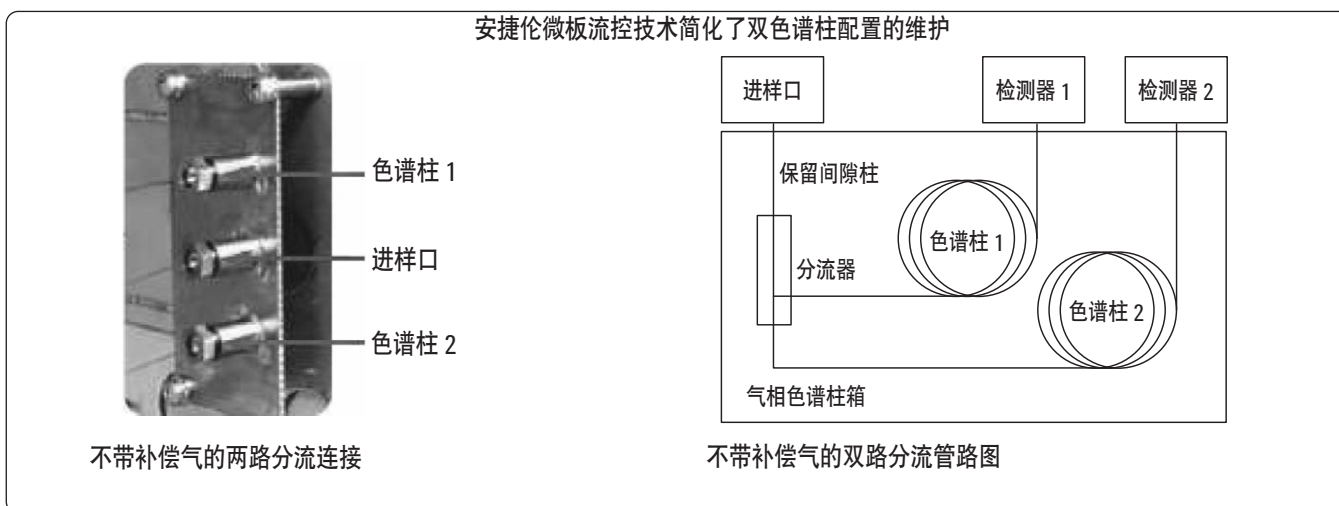


图 1. 安捷伦不带补偿气的微板流控技术双路分流器 (部件号 G3181B) 和一次进样到初步分析柱和确认柱上同时完成分析的仪器配置图

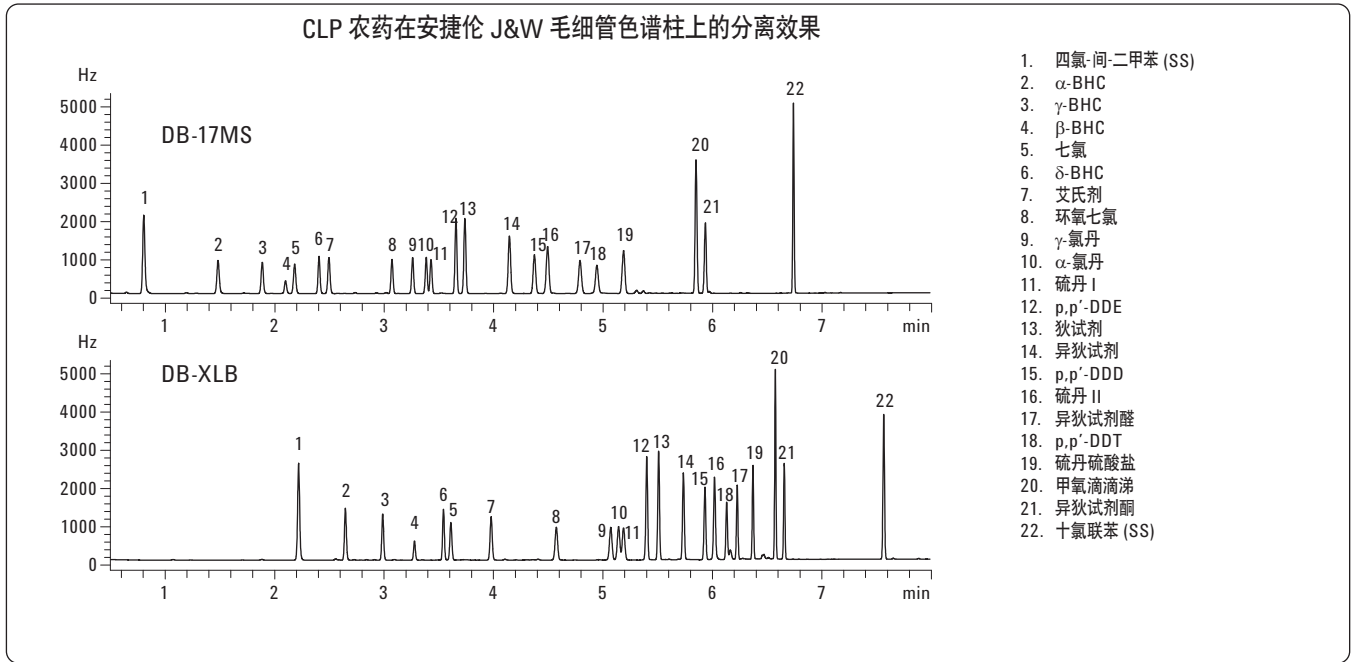


图 2. 双色谱柱分析低浓度 CLP 农药标准溶液时, 10 μ g 目标物分别在色谱柱 J&W DB-17ms 和 DB-XLB 上的色谱图

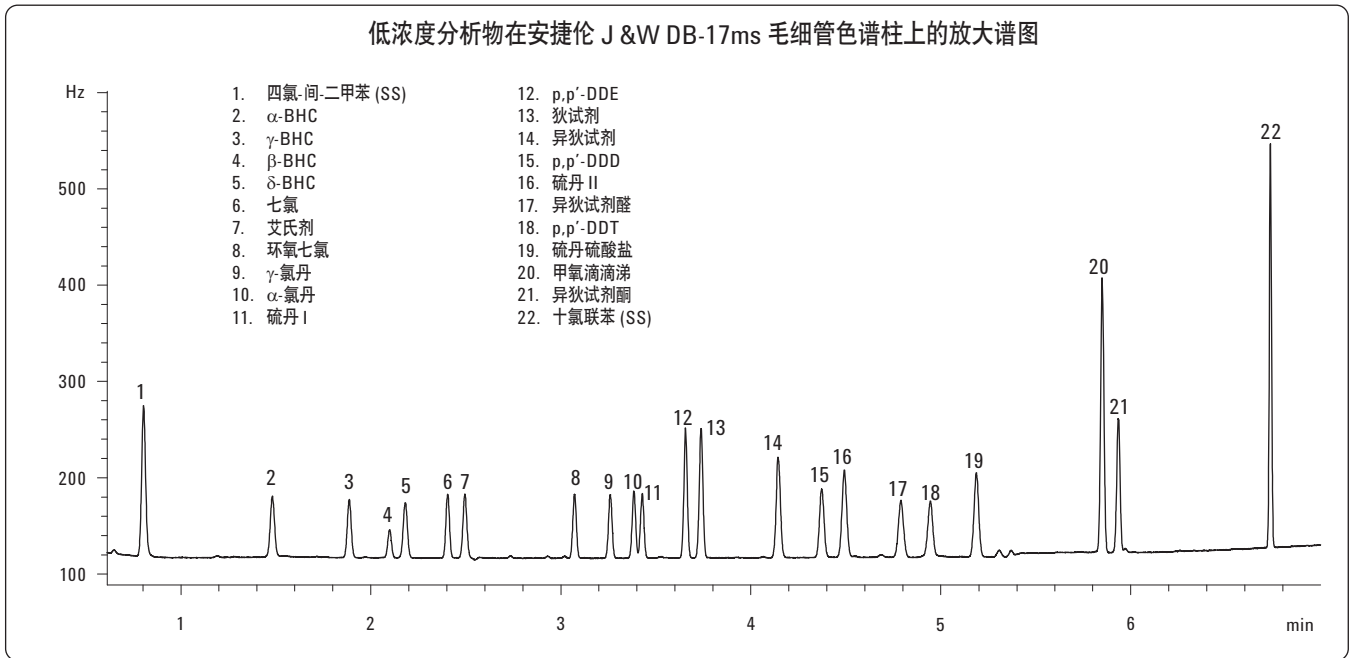


图 3. 安捷伦 J&W DB-17ms 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m 色谱柱 (部件号 123-4732) 分析低浓度 CLP 农药标准溶液, 0.8 μ g 目标物在色谱柱上的谱图

低浓度分析物在安捷伦 J&W DB-XLB 确认色谱柱上的放大谱图

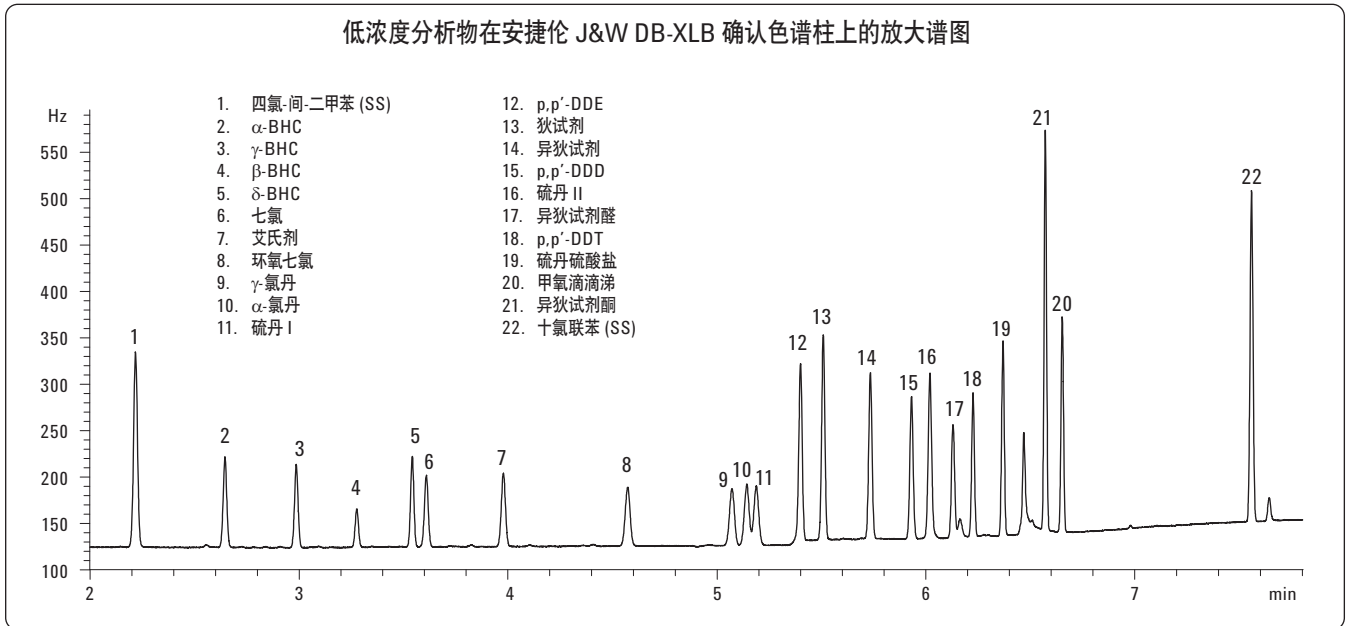


图 4. 安捷伦 J&W DB-XLB 30 m × 0.32 mm × 0.5 μm GC 色谱柱 (部件号 123-1236) 分析低浓度 CLP 农药标准溶液, 0.8 pg 目标物在色谱柱上的谱图

CLP 农药标准在安捷伦 J&W 分析柱和确认柱上的线性结果列表

DB-17MS

	R ²
TCMX(SS)	0.9998
α-BHC	0.9996
γ-BHC	0.9996
β-BHC	1.0000
δ-BHC	0.9996
七氯	0.9998
艾氏剂	0.9995
环氧七氯	0.9998
γ-氯丹	0.9996
α-氯丹	0.9997
硫丹 I	0.9998
4,4'-DDE	0.9997
狄试剂	0.9996
异狄试剂	0.9995
4,4'-DDD	0.9998
硫丹 II	0.9998
4,4'-DDT	0.9995
异狄试剂醛	0.9996
硫丹硫酸盐	0.9998
甲氧滴滴涕	0.9998
异狄试剂酮	1.0000
十氯联苯 (SS)	1.0000

DB-XLB

	R ²
TCMX(SS)	0.9998
α-BHC	0.9993
γ-BHC	0.9995
β-BHC	0.9998
δ-BHC	0.9995
七氯	0.9996
艾氏剂	0.9994
环氧七氯	0.9996
γ-氯丹	0.9995
α-氯丹	0.9995
硫丹 I	0.9995
4,4'-DDE	0.9995
狄试剂	0.9996
异狄试剂	0.9997
4,4'-DDD	0.9996
硫丹 II	0.9996
4,4'-DDT	0.9995
异狄试剂醛	0.9998
硫丹硫酸盐	0.9998
甲氧滴滴涕	0.9997
异狄试剂酮	0.9998
十氯联苯 (SS)	0.9998

图 5. CLP 校准标准中有机氯农药的 R² 值, 浓度范围 3.2 ng/mL 到 80 ng/mL

结论

本研究使用的仪器为配置双 μ ECD 检测器的安捷伦 7890A 气相色谱。使用安捷伦 J&W DB-17ms 和 DB-XLB 色谱柱能获得尖锐、对称的峰形，并可对痕量浓度进行更可靠的检测。所有农药标准在分析柱和确认柱上均获得了完美的线性， R^2 值均大于等于 0.9993，低浓度目标物的分析可达到 0.8 pg。

本应用论证了成功使用 0.32 mm 内径的安捷伦 J&W DB-17ms 和 DB-XLB 色谱柱进行 CLP 农药分析的方法。通过使用氢气做载气并对流量程序进行控制，在不到 8 min 的时间内完成了 22 种有机氯农药的初步分析和确认分析，同时保持分辨率和分析性能不变。易于维护和可重复使用的 CFT 分流器在 8 min 时间内能够完成分析和确认，这意味着每台仪器每小时可以分析更多的样品。

参考文献

1. Agilent G3181B Two-Way Splitter Kit Without Makeup Gas Installation and Operation Guide: http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/G3181-90120_045611.pdf
2. 下载安捷伦 Method Translation 方法转换软件，请访问：
www.agilent.com/chem/gcmethtranslation

更多信息

欲了解更多有关我们产品和服务的信息，请访问 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、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，2010
2010 年 3 月 30 日，中国印刷
5990-4069CHCN



Agilent Technologies