

Оценка пригодности капилляров из плавленного кварца для анализа активных соединений с инертным трактом

Капилляры из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus для предколонок

Рекомендации по применению

Анализ пищевых продуктов и продуктов сельского хозяйства, экологический контроль

Автор

Yun Zou (Юн Зу)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Характеристики капилляров из деактивированного плавленного кварца оценивались с помощью тестовых проб, включая тестовую смесь для инертного тракта, стандарт для испытания на кислотность и смесь эндрина с ДДТ. Результаты указывают на то, что капилляры из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus обеспечивают повышенную инертность по сравнению с другими доступными на рынке деактивированными капиллярами для анализа активных соединений.

Введение

В газовой хроматографии, в том числе ГХ-МС, широко используются предколонки. Основная задача предколонки — защита аналитической колонки от загрязнений. При использовании предколонки она иногда действует как капилляр для задержки ввода пробы в колонку. Как правило, и предколонка, и капилляр для задержки ввода пробы подключаются к началу аналитической колонки. Капилляр для задержки ввода пробы позволяет сфокусировать потоки жидких проб, вводимых непосредственно в колонку и при использовании режима без деления потока. Это позволяет улучшить формы пиков при анализе некоторых видов проб, на некоторых колонках и при определенных условиях разделения [1]. Преимущества от использования капилляра для задержки ввода пробы часто автоматически достигаются при использовании предколонки.

Кроме всего прочего, предколонка в виде короткого отрезка деактивированного капилляра из плавленного кварца без неподвижной фазы — это недорогой способ продлить срок службы капиллярной колонки. Все загрязнения концентрируются в начале колонки, и периодическая подрезка для их удаления предколонки вместо капиллярной колонки увеличивает срок службы основной колонки. При этом хроматограммы, включая времена удерживания и разрешение, не страдают.



Agilent Technologies

Хроматографическое определение активных соединений газовой хроматографией может быть непростой задачей, если тракт хроматографа не является инертным в отношении этого типа соединений. Капилляр из деактивированного плавленного кварца в качестве предколонки — это важная часть инертного хроматографического тракта, которая обеспечивает точность и воспроизводимость результатов анализа. Для того чтобы минимизировать разложение анализируемых соединений и уменьшить несимметричность пиков, нужен высокоинертный хроматографический тракт.

В предыдущей работе [3-5] капилляры из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus показали великолепные характеристики при использовании их в качестве рестриктора при определении пестицидов, полуплетучих соединений и наркотических веществ в пробных смесях. В данных рекомендациях по применению была проанализирована группа активных соединений. Для анализа в качестве предколонки использовался капилляр из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus и капилляры двух других производителей, что позволило сравнить их инертность при одинаковых прочих условиях разделения. Для оценки активности капилляров использовались как качественные (форма пика), так и количественные (коэффициент асимметрии пика T_f) данные.

Экспериментальная часть

Использовался газовый хроматограф Agilent 7890В с детектором электронного захвата с микрожюветой (μ ECD) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Введение проб проводили с использованием автоматизированного пробоотборника Agilent 7683В с шприцем на 5 мкл (кат. № G4513-80213) и портом для ввода пробы с делением и без деления потока. Список колонок и капилляров приводится в табл. 1.

Табл. 1. Колонки и капилляры.

Колонка 1:	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert, 15 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 19091-431UI)
Колонка 2:	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert, 30 м × 0,32 мм, 0,25 мкм (кат. № 19091S-413UI)
Капилляр 1:	Капилляр из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus, 5 м × 0,25 мм (кат. № CP802505)
Капилляр 2:	Капилляр из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus, 5 м × 0,32 мм (кат. № CP803205)
Капилляр 3:	Предколонка, 5 м × 0,25 мм, компании R
Капилляр 4:	Предколонка, 5 м × 0,32 мм, компании R
Капилляр 5:	Предколонка, 5 м × 0,25 мм, компании P
Капилляр 6:	Предколонка, 5 м × 0,32 мм, компании P

Чтобы продемонстрировать характеристики предколонок из разных партий, у каждого из производителей было приобретено по две колонки с разными серийными номерами. Для контроля воспроизводимости результатов испытывалось по две предколонки из каждой партии с одним серийным номером. Все предколонки подключались к аналитической колонке с помощью соединительной муфты Agilent Inert Ultimate, все анализы проводились с одинаковыми условиями. Хроматографический тракт тестовой системы показан на рис. 1.

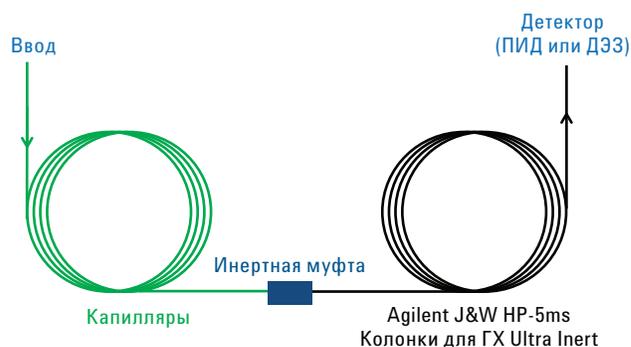


Рис. 1. Хроматографический тракт тестовой системы ГХ для испытания капилляров из деактивированного плавленного кварца

Тестовая смесь для инертного тракта состояла из шести соединений, перечисленных в табл. 2, условия разделения приведены в табл. 3. Все стандарты для тестовой смеси были приобретены в компании Sigma-Aldrich, Corp. (> чистота более 98%), смесь разбавлялась метанолом (растворитель высшей степени очистки от Burdick & Jackson). Одна и та же тестовая смесь анализировалась с использованием каждой предколонки пять раз.

Табл. 2. Тестовая смесь для испытания на инертность в метаноле

1. Пиридин	0,3%
2. 4-метилпиридин	0,3%
3. Циклогексанол	0,2%
4. Циклогексанон	0,2%
5. Триметилфосфат	0,4%
6. 1-гептанол	0,2%

Табл. 3. Условия разделения тестовой смеси для испытания на инертность

Газ-носитель:	H_2 , постоянный поток, 44 см/с
Испаритель:	250 °С, с делением потока, коэффициент деления 250:1
Термостат:	65 °С, изотермический режим
Аналитическая колонка:	Agilent J&W HP-5ms UI, 15 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 19091S-431UI)
Предколонка:	Капилляр из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus, 5 м × 0,25 мм (кат. № CP802505) инертный капилляр из деактивированного плавленного кварца, 5 м × 0,25 мм, от производителей R и P
ПИД:	300 °С

Для испытания на кислотность применялся стандартный раствор для определения фенолов по методике EPA № 604 (0,5 мг/мл в метаноле), приобретенный в компании Apnel (Шанхай, Китай). Условия разделения для испытания на кислотность приведены в табл. 4.

Таблица 4. Условия разделения тестовой смеси для испытания на кислотность

Газ-носитель:	Гелий, постоянный расход, 2,4 мл/мин
Испаритель:	275 °С, с делением потока, коэффициент деления 50:1
Термостат:	80 °С (4 мин), 8 °С/мин до 200 °С (2 мин)
Аналитическая колонка:	Agilent J&W HP-5ms UI, 30 м × 0,32 мм, 0,25 мкм (кат. № 19091S-413UI)
Предколонка:	Капилляр из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus, 1 м × 0,32 мм (кат. № CP803205) инертный капилляр из деактивированного плавленного кварца, 1 м × 0,32 мм, от производителей R и P
ПИД:	300 °С
Проба:	0,5 мкл, тестовая смесь для определения фенолов по методике EPA № 604 (0,5 мг/мл в метаноле)

Исходные стандартные растворы эндрина и ДДТ, а также изооктан (чистотой более 99,5%), были приобретены в компании J&K Chemical (Шанхай, Китай). Исходные стандартные растворы эндрина (100 мкг/мл) и ДДТ (200 мкг/мл) разбавлялись в 2000 раз изооктаном до концентрации 50 нг/мл (эндрин) и 100 нг/мл (ДДТ). Условия разделения для испытания на разложение эндрина и ДДТ приведены в табл. 5. Другие материалы, которые использовались в этой работе, перечислены в табл. 6.

Таблица 5. Условия разделения для испытания на разложение эндрина и ДДТ

Газ-носитель:	Гелий, постоянный расход, 1,7 мл/мин
Испаритель:	250 °С, импульсный без деления потока, давление импульса 25 psi в течение 0,75 мин, продувка 30 мл/мин в течение 0,75 мин
Термостат:	120 °С (1 мин), 30 °С/мин до 220 °С, 8 °С/мин до 280 °С (2 мин)
Аналитическая колонка:	Agilent J&W HP-5ms UI, 30 м × 0,32 мм, 0,25 мкм (кат. № 19091S-413UI)
Предколонка:	Капилляр из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus, 1 м × 0,32 мм (кат. № CP803205) инертный капилляр из деактивированного плавленного кварца, 1 м × 0,32 мм, от производителей R и P
Детектор электронного захвата:	280 °С, постоянный поток и поток подпитки, общий поток 60 мл/мин
Проба:	1 мкл, 50/100 нг/мл эндрин и ДДТ соответственно

Таблица 6. Другие материалы

Накидная гайка для колонки:	Самозатягивающаяся, для соединения с испарителем/детектором (кат. № 5190-6194)
Феррулы:	Гибкая металлическая UltiMetal Plus, для колонок диаметром 0,32 мм (10 шт./уп., кат. № G3188-27502), для колонок диаметром 0,1–0,25 мм (10 шт./уп., кат. № G3188-27501)
Муфта:	Муфта Ultimate union (кат. № G3182-60581)
Лайнеры:	Ultra Inert, универсальный, набитый стекловатой, (кат. № 5190-2295), без деления потока, с одним сужением (кат. № 5190-2292)
Уплотнение:	Позолоченное уплотнение Ultra Inert с шайбой (кат. № 5190-6144)
Внутренняя гайка:	Капиллярный фитинг CFT (кат. № G2855-20530)
Феррулы:	Короткая, графит / веспел (15% / 85%), 0,32 мм (кат. № 5062-3514), 0,1–0,25 мм (кат. № 5181-3323)
Септа:	Долговечная (кат. № 5183-4761)

Результаты и обсуждение

Целью данной работы являлось сравнение инертности капилляров из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus и деактивированных капилляров других производителей при использовании их в качестве предколонок. При этом важно для подключения капилляра из плавленного кварца к аналитической колонке использовать подходящую соединительную муфту. Деактивированная соединительная муфта Agilent Ultimate Union обеспечивает герметичное инертное подключение предколонки. Перед каждым испытанием система осматривалась и при необходимости тщательно очищалась. Для получения воспроизводимых результатов для каждого испытания использовались новые колонки UltraInert, позолоченные уплотнения, лайнер и муфта Ultimate Union.

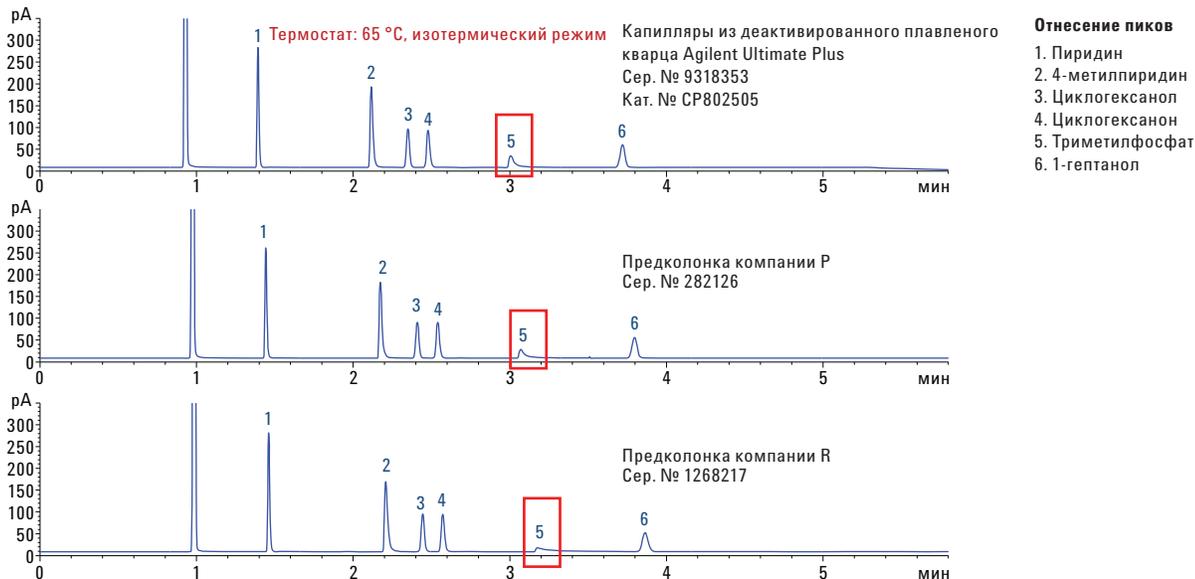


Рис. 2. Хроматограммы тестовой смеси для испытания на инертность на предколонках различных производителей. Условия хроматографического анализа указаны в таблице 3

Тестовая смесь для испытания на инертность

Соединения, входившие в инертную тестовую смесь, позволили наблюдать заметное различие в инертности предколонок. Это указывает на значительные различия в природе кислотных активных центров на поверхности испытуемых деактивированных капилляров, что особенно хорошо заметно в случае триметилфосфата. Как показано на рис. 2, на хроматограммах, полученных с предколонками компаний R и P, визуально заметна увеличенная асимметрия пиков и снижение отклика. Капилляр из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus обеспечивает отличную форму пиков. Для оценки инертности можно использовать коэффициент асимметрии (T_f). Асимметрия пиков определялась по методике из Фармакопеи США для определения T_f . Коэффициент асимметрии рассчитывался по уравнению 1 [5].

$$T_f = \frac{W_{5,0}}{(T_w \times 2)}$$

Уравнение 1

где T_w — расстояние между фронтом пика и временем удерживания (TR) на 5% высоты пика, а $W_{5,0}$ — ширина пика на 5% высоты пика, в одних и тех же единицах.

Коэффициенты асимметрии приведены в табл. 7. Чем значение T_f ближе к единице, тем более симметричным является пик. Симметричные пики и увеличенная высота пиков позволяют увеличить точность интегрирования и обнаружения следовых количеств анализируемых соединений. В данной работе отношение «сигнал — шум» для пика 5 (триметилфосфат) было найдено равным 944,7 для капилляров Agilent, 698,8 для капилляров компании P и 626,2 для капилляров компании R.

Таблица 7. Коэффициенты асимметрии (T_f)

Номер пика	Коэффициент асимметрии пика					
	1	2	3	4	5	6
Капилляр Agilent Ultimate Plus	1,25	1,48	1,05	1,19	2,82	0,99
Капилляр компании P	1,33	1,60	1,06	1,19	4,56	1,01
Капилляр компании R	1,30	1,67	1,11	1,16	5,43	1,02

Испытание на кислотность

Испытание на кислотность проводилось с помощью стандартного раствора для определения фенолов по методике EPA № 604. Последние четыре соединения в этой смеси доставили больше всего проблем. Самым сложным для определения оказался 2,4-динитрофенол. На рис. 3 показаны хроматограммы для колонки с предколонкой из капилляра из деактивированного плавяного кварца Ultimate Plus в сравнении с хроматограммой для колонки без предколонки. Похожесть хроматограмм указывает

на высокую инертность капилляров Agilent. Значения коэффициента асимметрии T_f приведены в табл. 8. Рис. 4 и табл. 9 демонстрируют высокую инертность и хорошие характеристики всех капилляров, однако на рис. 5 заметны различия. В качестве внутреннего стандарта применялся фенантрен- d_{10} . Для последних четырех соединений на хроматограммах, полученных с предколонкой компании R, заметно снижение отклика. Капилляр компании Agilent и предколонка компании P показали одинаковый отклик как для внутреннего стандарта, так и для других соединений.

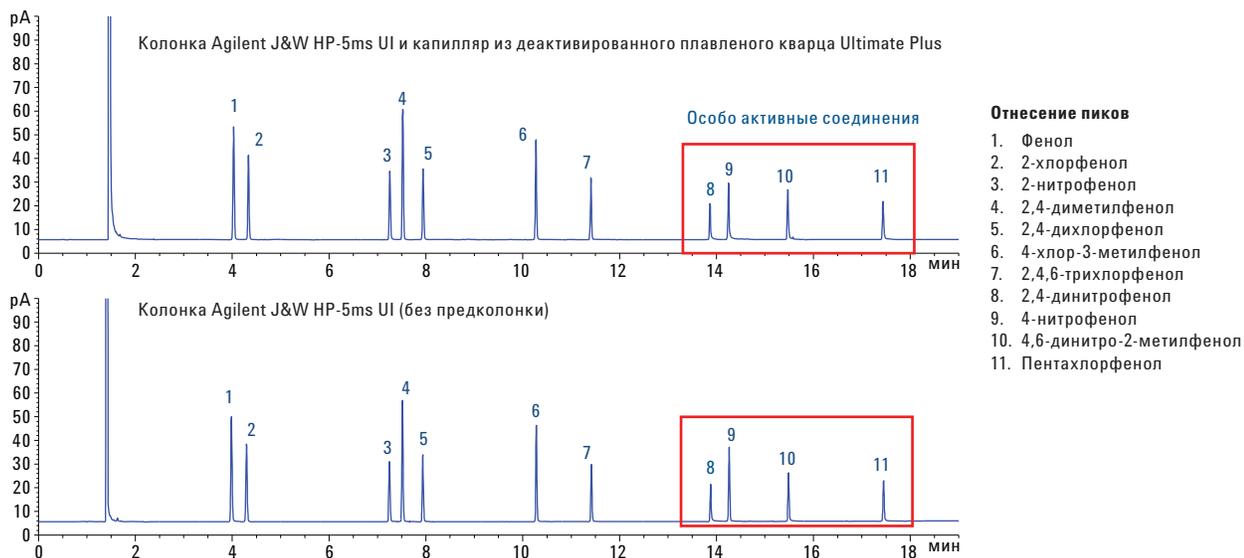


Рис. 3. Хроматограммы тестовой смеси для испытания на кислотность, 5 нг/мл, в колонку, для сравнения характеристик аналитической колонки с предколонкой и без нее. Условия хроматографического анализа указаны в таблице 4

Таблица 8. Коэффициент асимметрии пика

Номер пика	Коэффициент асимметрии пика										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HP-5ms UI	1,02	1,06	1,12	1,01	1,08	1,00	1,02	1,36	0,98	1,15	1,16
HP-5ms UI + капилляр Ultimate Plus	1,02	1,01	1,11	1,04	1,08	1,02	1,07	1,40	1,18	1,21	1,22

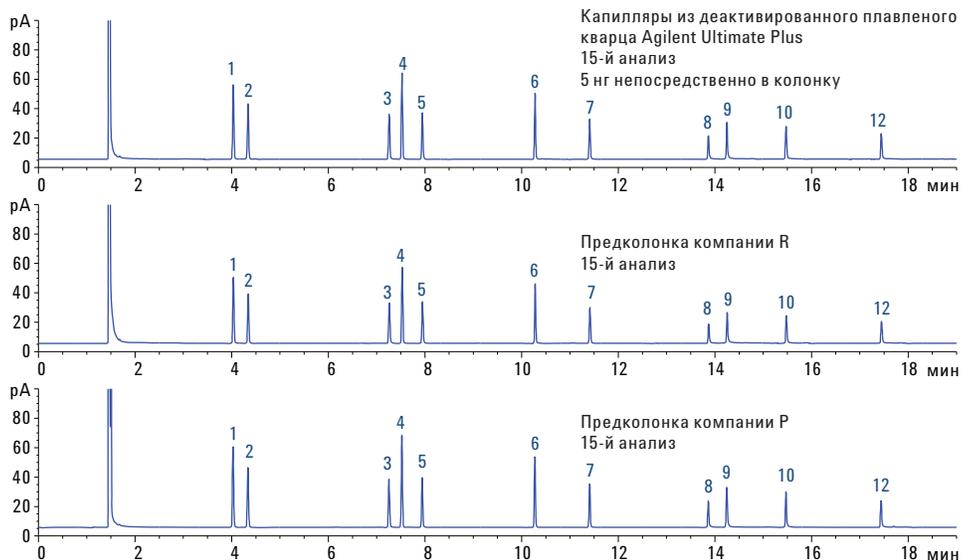


Рис. 4. Хроматограммы тестовой смеси для испытания на кислотность на предколонках различных производителей. Условия хроматографического анализа указаны в таблице 4

Таблица 9. СКО площадей пиков последних четырех (наиболее химически активных) соединений при вводе 5 нг непосредственно в колонку (n = 14)

Соединение	Agilent СКО%	Капилляр компании P СКО%	Капилляр компании R СКО%
2,4-динитрофенол	6,6	7,0	7,9
4-нитрофенол	3,04	3,24	3,28
4,6-динитро-2-метилфенол	4,2	4,5	4,2
Пентахлорфенол	3,0	3,4	3,7

Разложение эндрина и ДДТ

Разложение эндрина и ДДТ — отличный способ оценить инертность предколонки. В соответствии с методикой US EPA № 8081В критерием пригодности системы для эндрина и ДДТ является разложение менее 15% каждого из соединений, и не более 30% в сумме. Разложение эндрина и ДДТ рассчитывалось по уравнениям 2 и 3 соответственно.

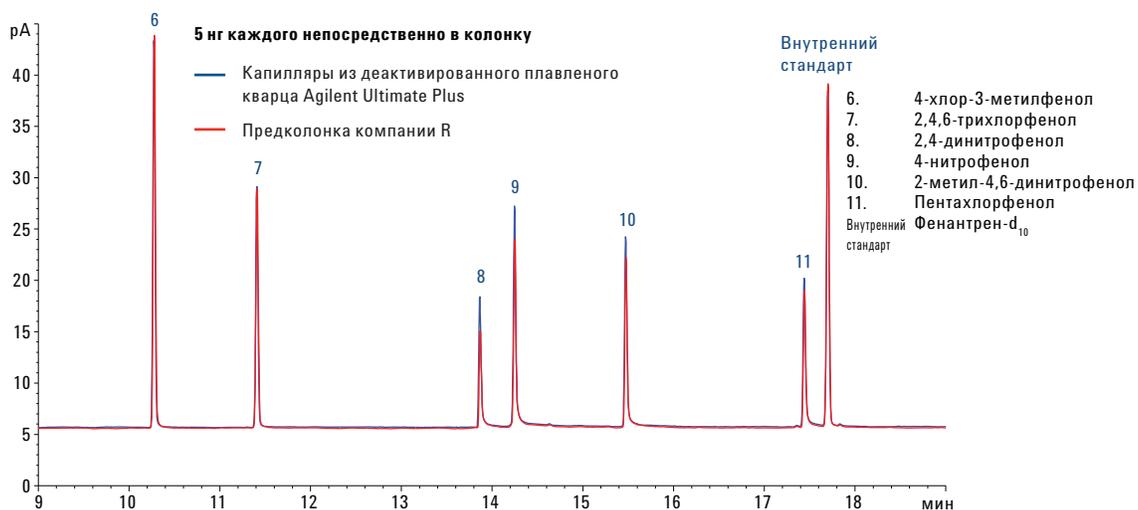


Рис. 5. Наложенные друг на друга хроматограммы тестовой смеси для испытания на кислотность с предколонками Agilent и компании R. Условия хроматографического анализа указаны в таблице 4

$$\text{Степень разложения эндрина, \%} = \frac{(\text{Площадь пика}_{\text{ЕА}} + \text{площадь пика}_{\text{ЕК}})}{(\text{Площадь пика}_{\text{ЕА}} + \text{площадь пика}_{\text{ЕК}} + \text{площадь пика эндрина})} \times 100$$

Уравнение 2

$$\text{Степень разложения ДДТ, \%} = \frac{(\text{Площадь пика}_{\text{ДДЭ}} + \text{площадь пика}_{\text{ДДД}})}{(\text{Площадь пика}_{\text{ДДЭ}} + \text{площадь пика}_{\text{ДДД}} + \text{площадь пика}_{\text{ДДТ}})} \times 100$$

Уравнение 3

На рис. 6 показаны тестовые хроматограммы разложения эндрина и ДДТ, полученные с использованием капилляра из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus. В первом анализе разложение эндрина было равным 1,2%, а ДДТ — 2,2%. В 71-м анализе разложение эндрина было равным 7,36%, а ДДТ — 3,0%. Результаты указывают на высочайшую инертность всего хроматографического тракта, включая предколону из капилляра из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus. На рис. 7 и 8 сравнивается разложение в процентах эндрина и ДДТ на протяжении более 70 анализов. Уровень разложения ДДТ оставался стабильным для всех капилляров, однако для капилляров других производителей уровень разложения эндрина превысил предел в 15% уже после 50 анализов.

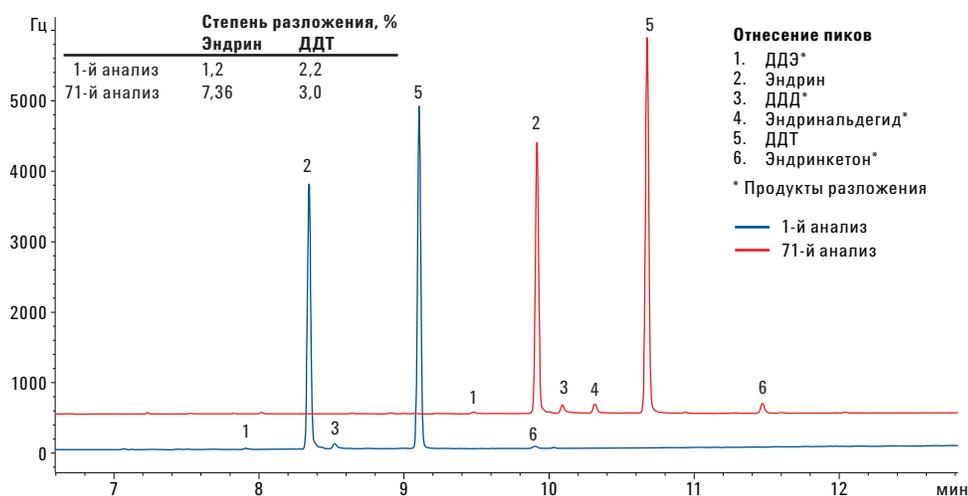


Рис. 6. Хроматограммы испытания на разложение эндрина и ДДТ с капилляром из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus. Условия хроматографического анализа указаны в таблице 5. Голубой — 1-й анализ, красный — 71-й анализ

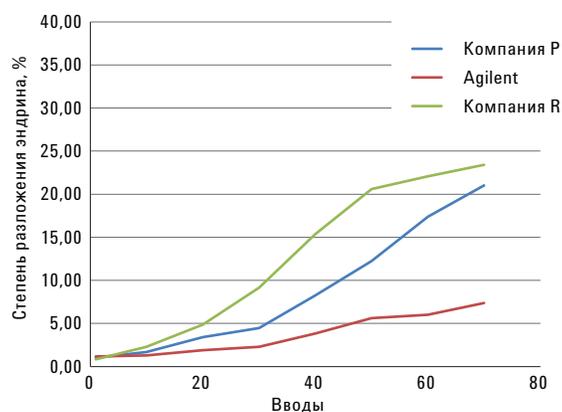


Рис. 7. Степень разложения эндрина при анализе с капилляром из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus и с капиллярами других производителей

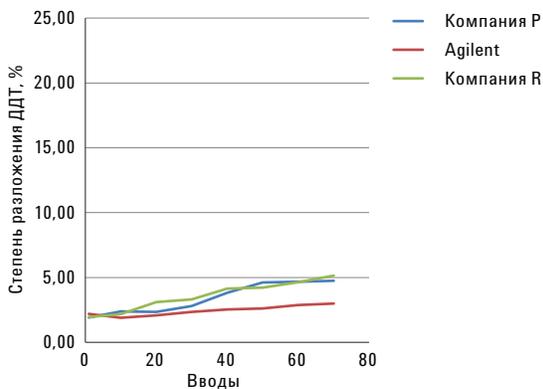


Рис. 8. Степень разложения ДДТ при анализе с капилляром из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus и с капиллярами других производителей

Выводы

В работе оценили использование капилляров из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus в качестве предколонки и сравнили их в капиллярами других производителей. Капилляры из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus показали свое преимущество перед капиллярами других производителей при определении активных соединений на примере очень активной тестовой смеси для определения фенолов по методике EPA № 604 и на примере оценки разложения эндрина и ДДТ. Высокая инертность капилляров Agilent улучшает форму пиков активных соединений. Это не только очевидно на глаз, но и подтверждается значением коэффициента асимметрии. Высокая чувствительность обеспечивает малые пределы обнаружения. Хорошая воспроизводимость для активных соединений, включая нитрофенолы, обеспечивает надежность результатов.

Капилляры из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus могут значительно улучшить характеристики тракта газового хроматографа при использовании их в качестве предколонки, транспортных линий парофазного пробоотборника или рестрикторов для высокочувствительного анализа активных соединений методами ГХ и ГХ-МС.

Литература

1. Anon. *Agilent J&W GC Column Selection Guide* / Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5990-9867EN, **2012**.
2. Anon. *Agilent Deactivated Ultimate Plus Fused Silica Tubing: обзор технической информации* / Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5991-5142EN, **2014**.
3. Ngoc A. Dang. *Better Pesticide Analysis with Agilent J&W Ultimate Plus Tubing in an Inert Flow Path: рекомендации по применению* / Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5991-5404EN, **2014**.
4. Ngoc A. Dang. *Analyze Semivolatiles with Agilent J&W Ultimate Plus Tubing in an Inert Flow Path: рекомендации по применению* / Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5991-5441EN, **2014**.
5. Ngoc A. Dang. *Analyze Drugs of Abuse with Agilent Ultimate Plus Tubing in an Inert Flow Path: рекомендации по применению* / Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5991-5303EN, **2014**.
6. Anon. *Understanding Your ChemStation: руководство* / Agilent Technologies, Inc. Номер публикации G2070-91125, **2007-2009**.
7. L. Zhao; A. D. Boske; D. Mao; A. Vickers. *Evaluation of the Ultra Inert Liner Deactivation for Active Compounds by GC: обзор технической информации* Agilent Technologies, Inc. Номер публикации 5990-7380EN, **2011**.

Дополнительная информация

Представленные данные отражают характерные результаты. Для получения дополнительной информации о наших продуктах и услугах посетите веб-сайт по адресу: www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные с получением настоящего документа, ознакомлением с ним и его использованием или являющиеся следствием этих действий.

Информация, описания и спецификации в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2015 г.
Напечатано в США
21 мая 2015 г.
5991-5914RU



Agilent Technologies