

使用 Agilent J&W Select PAH 气相色谱柱和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱提高欧盟和 EPA PAH 分析的重现性

作者

Vanessa Abercrombie
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报展示了在 Agilent 7890 气相色谱仪和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪上使用 Agilent Select PAH 气相色谱柱分析 25 种多环芳烃 (PAH)。欧盟 (EU) 和美国国家环境保护局 (EPA) 要求对一份组合清单中的 24 种 PAH 进行分析。添加三亚苯后，得到一份包含 25 种难分离异构体的清单。需要联用 Select PAH 气相色谱柱和使用选择离子监测 (SIM) 模式的 MS 检测来分离和测定上述化合物。Intuvo 芯片式保护柱可改善保留时间稳定性，并能提高进样之间的重现性。

前言

欧盟和美国国家环境保护局要求的 PAH 分析涉及一份包含 24 种化合物的组合清单。由于存在异构体，上述分析物的色谱分析面临挑战。为了优化这 24 种 PAH 化合物的分离，Select PAH 气相色谱柱已使用芳香选择剂进行了改性。由于基质的复杂性，在前处理和将样品进样至气相色谱系统时要格外小心。即使进行了样品前处理，也需要经常进行相应维护以保持峰形、灵敏度和整体性能。

对三文鱼油中 PAH 的分析可以测试系统的整体性能。三文鱼油的复杂基质以及 EPA 和 EU 要求的低检测限是该分析的难点。三文鱼油中的 PAH 可能来自成岩作用或高热作用，并且由于水源中石油成分的积累而污染海产品。由于可能需要检测低至 1 ng/mL 的 PAH，因此需要一种稳定高效的分析方法以实现准确检测。

对于传统气相色谱（例如 7890 GC），当灵敏度降低时，重新提高灵敏度的第一步是执行前端维护。进行此维护（从色谱柱前端切割大约一米并更换隔垫、衬管和分流平板）后，即可重获高灵敏度。但是，保留时间会稍微向前偏移。对于需要 SIM 检测的高灵敏度方法，保留时间偏移导致需要在分析方法中更新 SIM 窗口。

Intuvo 9000 气相色谱仪使用盘式色谱柱、直接加热技术和金属微流控通道来分离化合物，而不采用传统的空气浴柱温箱。在 Intuvo 9000 的进样口处，使用易于更换的 Intuvo 芯片式保护柱替换分流平板。芯片式保护柱是一种金属微流控技术，可作为分流平板和保护柱。其具有相同的通道长度，更换后可保持一致的保留时间。

实验部分

材料与方法

本 GC/MSD 实验采用配备分流/不分流进样口的 7890 气相色谱仪、配备分流/不分流进样口的 Intuvo 9000 气相色谱仪、Agilent 5977B GC/MSD，以及 Agilent 7693A 自动液体进样器和 Agilent MassHunter 软件。

7890 气相色谱仪条件	
色谱柱	Agilent J&W Select PAH, 30 m × 0.25 mm, 0.15 mm （部件号 CP7462）
载气	氮气，恒流模式，1.2 mL/min
柱温箱	70 °C（0.7 分钟） 以 85 °C/min 升至 180 °C（0.0 分钟） 以 3 °C/min 升至 230 °C（7.0 分钟） 以 28 °C/min 升至 280 °C（10 分钟） 以 14 °C/min 升至 330 °C（3.0 分钟）
进样口	不分流模式，300 °C
进样口衬管	超高惰性不分流单锥衬管，带玻璃毛（部件号 5190-2293）
GC/MSD	配备 5977 GC/MSD 的 7890B 气相色谱仪
进样器	7693 自动液体进样器

Intuvo 9000 气相色谱仪条件	
色谱柱	Agilent J&W Select PAH Intuvo 气相色谱柱模块，30 m × 0.25 mm, 0.15 mm （部件号 CP7462-INT）
载气	氮气，恒流模式，1.2 mL/min
柱温箱	70 °C（0.7 分钟） 以 85 °C/min 升至 180 °C（0.0 分钟） 以 3 °C/min 升至 230 °C（7.0 分钟） 以 28 °C/min 升至 280 °C（10 分钟） 以 14 °C/min 升至 330 °C（3.0 分钟）
进样口	不分流模式，300 °C
进样口衬管	超高惰性不分流单锥衬管，带玻璃毛（部件号 5190-2293）
芯片式保护柱	芯片式保护柱，Intuvo 分流/不分流进样口（部件号 G4587-60565），300 °C 恒温温度
总线	300 °C
GC/MSD	配备 5977 GC/MSD 的 Intuvo 9000 气相色谱仪
进样器	7693 自动液体进样器

样品前处理

使用 A 级玻璃器皿和移液器将 GC EU PAH 标准品（部件号 5190-0487）、US-EPA 混标（部件号 8500-6035）和三亚苯 (Sigma-Aldrich) 分别稀释至浓度为 20 mg/mL。然后混合上述溶液，使所有 24 种监管 PAH 和三亚苯的最终浓度为 1–2 mg/mL。

使用二氯甲烷 (DCM) (Sigma-Aldrich) 以 1:10 的比例稀释市售三文鱼油，并使用 Select PAH 气相色谱柱在 7890 气相色谱仪和 Intuvo 9000 气相色谱仪上分析。三文鱼油每 50 次进样后，进样浓度范围为 1–1000 ng/mL 的 PAH 标样。进行色谱柱维护以保持灵敏度。

流路备件	
样品瓶	2 mL，螺口，棕色，带书写签，经认证（部件号 5182-0716，100/包）
样品瓶盖	9 mm 蓝色螺口盖，PTFE/RS（部件号 5185-5820，500/包）
隔垫	低流失和经过温度优化 (BTO) 的 11 mm 隔垫（部件号 5183-4757，50/包）
分流平板 (7890)	超高惰性分流平板（部件号 5190-6145，10/包）
芯片式保护柱	芯片式保护柱，Intuvo 分流/不分流进样口（部件号 G4587-60565）
芯片式流路	Intuvo 进样口芯片（部件号 G4581-60031） 芯片式流路，Intuvo，D2-MS（部件号 G4581-60033） 芯片式流路，Intuvo，预装配 HES MS 尾部（部件号 G4590-60109）
进样口/MSD (7890)	85:15 Vespel-石墨密封圈（部件号 5062-3508，10/包）
进样口/MSD (Intuvo)	Intuvo 聚酰亚胺垫圈（部件号 5190-9072）

MSD SIM 参数

峰	组分	CAS	SIM 组	m/z	Q1	Q2	EU 15+1	EPA
1	萘	91-20-3	1	128				X
2	蒽烯	208-96-8	1	152				X
3	蒽	83-32-9	1	154	128	152		X
4	芴	86-73-7	1	166				X
5	菲	85-01-8	2	178	76			X
6	蒽	120-12-7	2	178	76			X
7	荧蒽	206-44-0	3	202	101			X
8	芘	129-00-0	3	202	101			X
9	苯并(c)芴	205-12-9	3	216			X	
10	苯并(a)蒽	56-55-3	4	228	226	113	X	X
11	环戊烯(c,d)芘	27208-37-3	4	226	113		X	
12	三亚苯	217-59-4	4	228	226	113		
13	蒽	218-01-9	4	228	226	113	X	X
14	5-甲基蒽	3697-24-3	4	242	226		X	
15	苯并(b)荧蒽	205-99-2	5	252			X	X
16	苯并(k)荧蒽	207-08-9	5	252			X	X
17	苯并(j)荧蒽	205-82-3	5	252			X	
18	苯并(a)芘	50-32-8	5	252			X	X
19	苝并(1,2,3-cd)芘	193-39-5	6	276	138		X	X
20	二苯并(a,h)蒽	53-70-3	6	278	139		X	X
21	苯并(g,h,i)花	191-24-2	6	276	138		X	X
22	二苯并(a,l)芘	191-30-0	7	302			X	
23	二苯并(a,e)芘	192-65-4	7	302			X	
24	二苯并(a,i)芘	189-55-9	7	302			X	
25	二苯并(a,h)芘	189-64-0	7	302			X	

结果与讨论

虽然 25 种 PAH 化合物的分离具有挑战性，但图 1 表明，使用 Select PAH 气相色谱柱并在 SIM 模式下进行质谱采集可

以实现异构体的分离。如果不进行适当前处理，高脂肪基质（如三文鱼油）的分析可能会出现问题。即使采用 DCM 等溶剂进行传统稀释，基质仍然会在流路中积聚。

在图 2 中，在三文鱼油样品（使用 DCM 进行 1:10 稀释）50 次进样之前和之后进样 50 ng/mL 的标样。

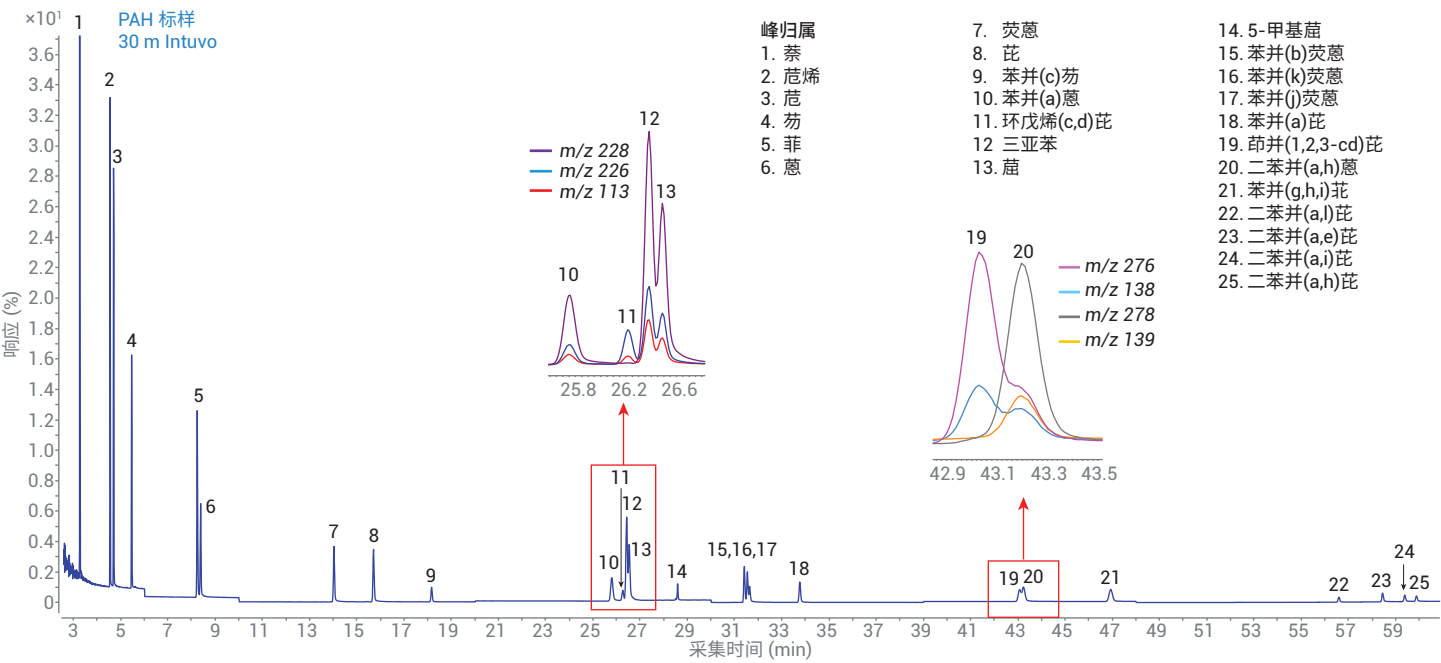


图 1. 采用 Select PAH 气相色谱柱在 7890 气相色谱仪上分析浓度为 50 ng/mL 的 25 种 PAH 化合物的标样

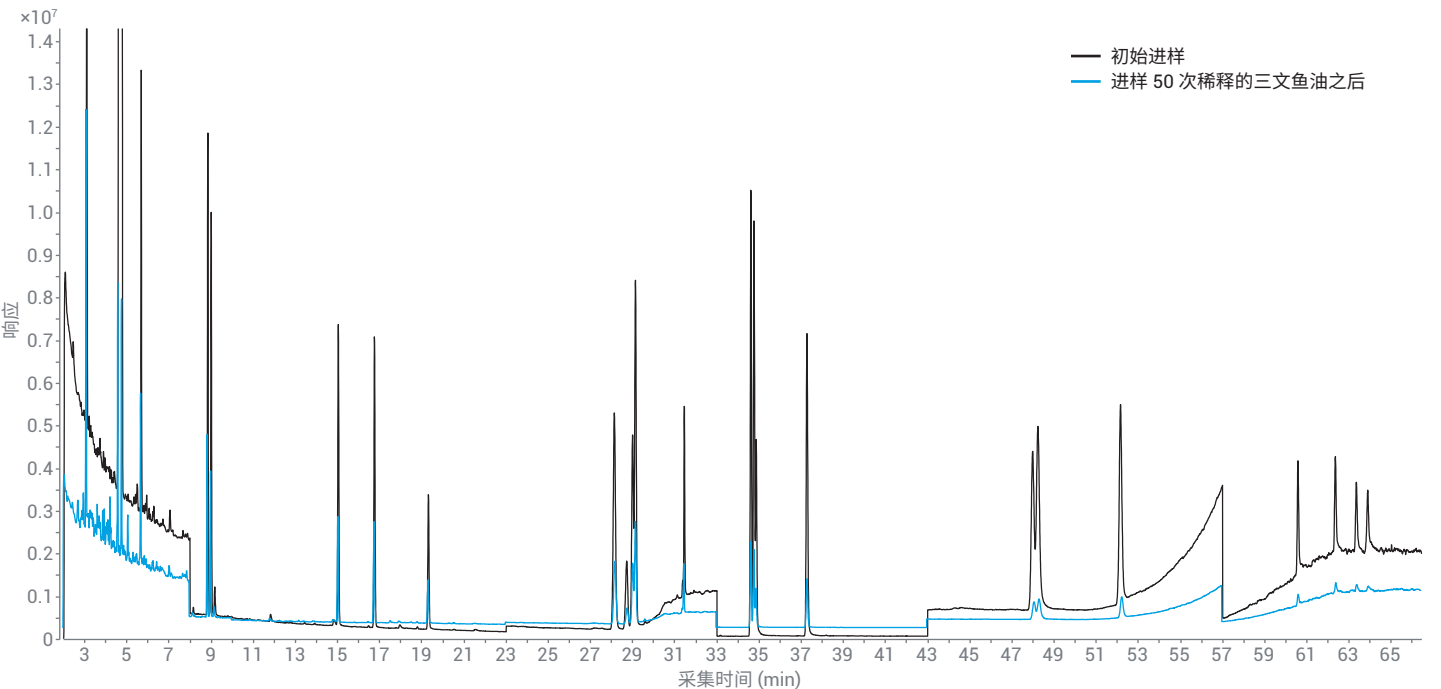


图 2. 在 7890 气相色谱仪上进样 50 次稀释的三文鱼油样品前后分析 50 ng/mL 标样得到的结果

在 50 次进样稀释的三文鱼油样品后，观察到灵敏度明显降低，并且在进样口衬管、分流平板和隔垫上观察到积聚现象，如图 3 所示。

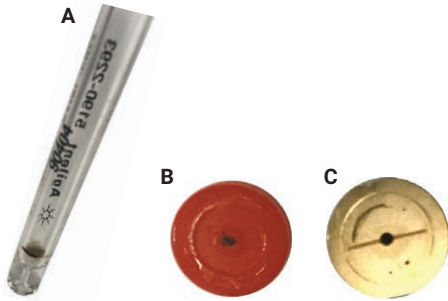


图 3. 稀释的三文鱼油样品进样 50 次后的衬管 (A)、隔垫 (B) 和分流平板 (C)

在 Intuvo 9000 气相色谱仪和 7890 气相色谱仪上使用相同的方法，唯一不同的是 7890 气相色谱仪未使用芯片式保护柱。Intuvo 9000 采用盘式色谱柱设计和快速接头。

采用专为配备传统 7 英寸柱架的 7890 气相色谱仪设计的 Select PAH 气相色谱柱以及专为具有盘式色谱柱设计的 Intuvo 9000

设计的 Select PAH 气相色谱柱分析相同的含有 25 种 PAH 分析物 (100 ng/mL) 的标样。对 Intuvo 9000 气相色谱仪和 7890 气相色谱仪采用相同的升温程序、压力设置、色谱柱固定相和色谱柱规格。如图 4 所示，在相同的条件下，两幅色谱图在时间和峰高上几乎无法区分。

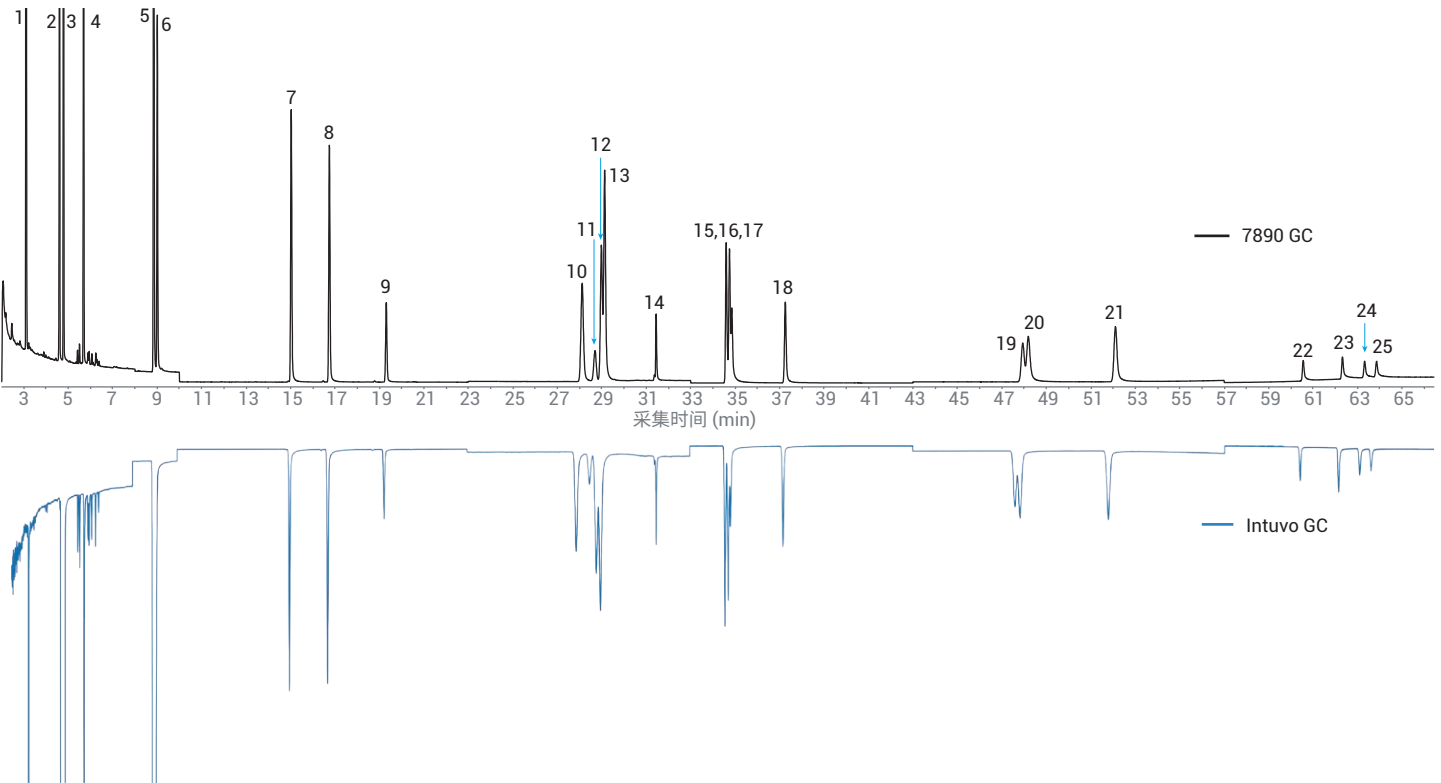


图 4. 采用 7890 气相色谱仪和 Intuvo 9000 气相色谱仪分析浓度为 100 ng/mL 的 25 种 PAH 化合物的标样

为了重新获得高灵敏度，进行了前端维护，包括更换进样口衬管、分流平板和隔垫，并将 7890 气相色谱仪上的色谱柱切割掉一米。在 Intuvo 9000 上，更换了芯片式保护柱（一种金属微流控技术，具有相同的通道长度）。图 5A 表明，7890 气相色谱仪上的前端维护导致分析物保留时间发生偏移，而在 Intuvo 9000 气相色谱仪上更换芯片式保护柱时没有发生保留时间偏移（图 5B）。确保保留时间的一致性提高了对高脂肪基质（如三文鱼油）中 PAH 化合物分析的重现性。

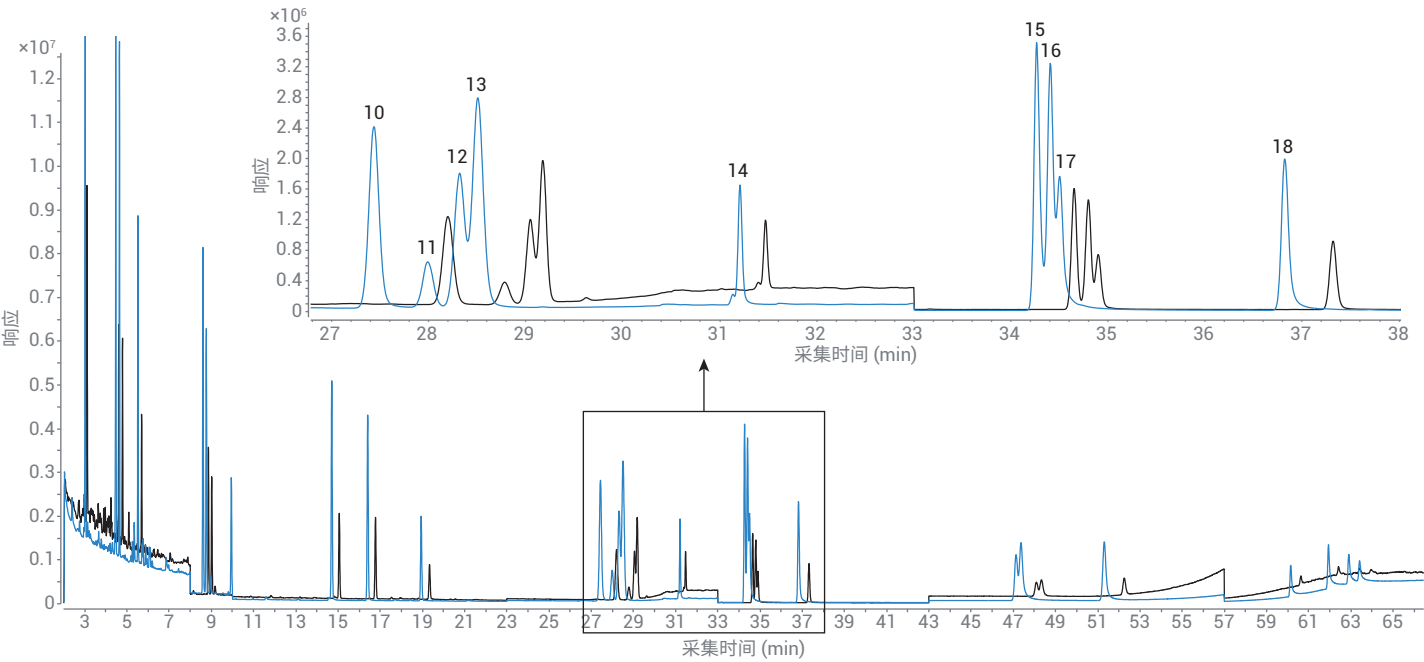


图 5A. 对 7890 气相色谱仪进行前端色谱柱维护前后，分析浓度为 50 ng/mL 的 25 种 PAH 化合物的标样得到的结果

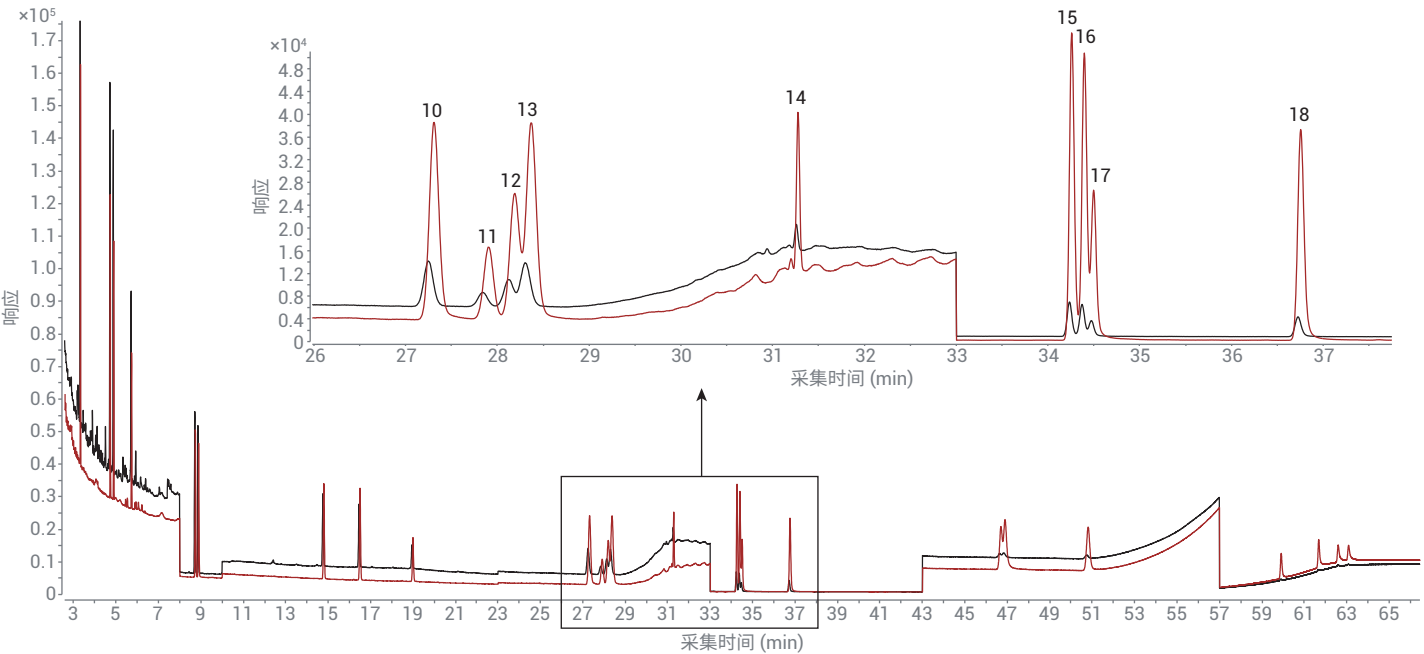


图 5B. 对 Intuvo 9000 气相色谱仪进行前端色谱柱维护前后，分析浓度为 50 ng/mL 的 25 种 PAH 化合物的标样得到的结果

结论

在传统的 7890 气相色谱仪和 Intuvo 9000 气相色谱仪上使用 Select PAH 气相色谱柱分析 25 种 PAH 化合物均获得了良好的分离度。在 Intuvo 9000 上更换金属微流控芯片式保护柱，可确保在前端维护后仍保持一致的保留时间。

参考文献

1. Lynman, K. 使用高效气相色谱柱分析 PAH：色谱柱选择和最佳实践，安捷伦科技公司，出版号 5990-5872CHCN，**2010**
2. Lucas, D.; Zhao, L. 增强型脂质去除产品对三文鱼的 PAH 分析，安捷伦科技公司，出版号 5991-6088CHCN，2015
3. Oostdijk, J. Separation of 54 PAHs on an Agilent J&W Select PAH GC Column（采用 Agilent J&W Select PAH 气相色谱柱分离 54 种 PAH），安捷伦科技公司，出版号 SI-02232，**2010**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、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，2019
2019 年 4 月 10 日，中国出版
5994-0877ZHCN