

气相色谱/质谱联用系统使用砂芯衬管与玻璃毛衬管分析半挥发性有机化合物的性能比较

作者

Angela Smith Henry 博士
安捷伦科技有限公司

摘要

气质联用系统 (GC/MS) 常用于分析环境基质中的半挥发性有机化合物。选择合适的衬管进行分析（如含有非挥发性化合物的环境基质）可实现更长的使用寿命，缩短维护 GC/MS 系统导致的停机时间。填充有玻璃毛的衬管和烧结砂芯衬管常用于环境分析。本研究表明，安捷伦超高惰性不分流底部砂芯衬管比不分流玻璃毛衬管更适合分析复杂基质，因为烧结砂芯能够更有效地阻挡基质。

前言

政府监管机构已建立了基于 GC/MS 系统的分析方法与性能标准，用于测定已确定为环境和工业污染物的半挥发性有机污染物 (SVOCs)^[1]。美国国家环境保护局 (U.S. EPA) 方法 8270 (8270D 和 8270E 版) 中列出了固体废物、土壤、空气和水提取物中适用于 GC/MS 分析的 200 多种化合物^[2,3]。

气相色谱进样口衬管是保持 GC/MS 系统洁净和惰性的重要消耗品。去活衬管可防止分析物在进样口处降解。此外，填充去活填料 (如玻璃毛或玻璃砂芯) 可提供更大的表面积，实现更出色的气化，同时提供屏障以保护气相色谱柱和 MS 离子源免受复杂基质 (如土壤) 的影响。对于这些环境分析，通常采用不分流进样，以确保分析物尽可能多地转移到色谱柱中。此外，许多分析物会与金属或活性位点发生反应，因此鼓励使用单锥衬管，以最大程度减小甚至消除痕量活性分析物与分流平板之间的相互作用。为了最大程度延长使用寿命、减少基质在柱头沉积，同时最大程度减少活性分析物与金属表面的潜在相互作用，使用带有玻璃毛或烧结玻璃砂芯的不分流单锥衬管分析复杂基质。本应用简报比较了安捷伦超高惰性不分流底部砂芯衬管、带玻璃毛的安捷伦超高惰性不分流单锥衬管，以及另外两种带玻璃毛的不分流单锥衬管。重点考察了衬管使用寿命、DDT 分解率重现性 (指示去活化一致性) 以及在多次更换衬管和切割色谱柱后重复使用校准曲线的能力。

实验部分

选择含有 97 种目标化合物和替代物的一组储备标准品来提供酸性、碱性和中性化合物，以及含有从亚硝胺到多环芳烃 (PAHs) 等各种化合物类别的代表性混合物。使用六种氘代 PAHs 内标混合物进行回收和校准。将储备标准品混合并用二氯甲烷稀释，制得 200 µg/mL 的工作标样。稀释工作标样，获得浓度范围在 0.1–100 µg/mL 的校准标样。在每种校准样中添加内标，浓度为 40 µg/mL。化合物的完整列表 (按保留顺序排序) 可查看之前的应用简报，表的末尾列出了几种内标 (未按保留顺序排序)^[4]。

使用含有 25 µg/mL 联苯胺、五氯苯酚、4,4'-二苯基三氯乙烷 (4,4'-DDT) 和十氟二苯基三氯乙烷 (DFTPP) 混合物的调谐标样进行 MS 校准和调谐设置。

针对方法 8270 制备的复合土壤混合物 (使用二氯甲烷提取) 是实验室常见的代表性复杂基质残留，购自 Pace Analytical (Mt. Juliet, TN)。

仪器

Agilent 7890B GC 配备单 MS 流路，用于与惰性 EI 离子源和 30 m Agilent J&W DB-8270D 超高惰性色谱柱联用。Agilent 5977A GC/MSD 配有 9 mm 拉出极。表 1 总结了本研究中所用的 GC/MS 仪器和消耗品。对多种不分流单锥衬管进行了测试，这些衬管的底部、锥形上方具有玻璃毛或烧结砂芯，具体的衬管类型如表 2 所示。GC 和 MSD 方法参数 (表 3) 已经过优化，可提供约 22 分钟的方法，同时保留异构体对所需的分离度，遵循 EPA 8270 参数 (如扫描范围和扫描速率) 指南。

表 1. GC 和 MSD 仪器与消耗品

参数	值
GC	Agilent 7890 气相色谱系统
MS	配备惰性 EI 离子源的 Agilent 5977 GC/MSD
拉出极	9 mm (部件号 G3440-20022)
进样针	安捷伦蓝色系列 10 µL PTFE 头推杆锥形进样针 (部件号 G4513-80203)
色谱柱	Agilent J&W DB-8270D 超高惰性色谱柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部件号 122-9732)
进样口隔垫	安捷伦高级绿色不粘连隔垫, 11 mm (部件号 5183-4759, 50/包)
自动进样器	Agilent 7650A 自动液体进样器
样品瓶	Agilent A-Line 认证棕色样品瓶 (螺口), 100/包 (部件号 5190-9590)
样品瓶内插管	安捷伦去活样品瓶内插管, 100/包 (部件号 5181-8872)
样品瓶螺口盖	安捷伦螺口盖, PTFE/硅橡胶/PTFE 隔垫, 瓶盖尺寸: 12 mm, 500/包 (部件号 5185-5862)

表 2. 衬管类型和文中使用的简称

衬管信息	文中使用的名称
安捷伦超高惰性不分流底部砂芯衬管 (部件号 5190-5112)	安捷伦砂芯衬管
带玻璃毛的安捷伦超高惰性不分流单锥衬管 (部件号 5190-2293)	安捷伦玻璃毛衬管
制造商 A 去活化不分流单锥玻璃毛衬管	玻璃毛 A 衬管
制造商 B 去活化不分流单锥玻璃毛衬管	玻璃毛 B 衬管

表 3. GC 和 MSD 仪器条件

参数	值
进样量	1 μ L
进样口	分流/不分流 280 °C; 脉冲不分流 30 psi 持续 0.6 min; 0.6 min 时吹扫流速为 50 mL/min; 切换为隔垫吹扫流速为 3 mL/min
柱温程序	40 °C (保持 0.5 min) , 以 10 °C/min 升至 100 °C, 以 25 °C/min 升至 260 °C, 以 5 °C/min 升至 280 °C, 以 15 °C/min 升至 320 °C, (保持 2 min)
载气和流速	氦气, 1.30 mL/min, 恒流
传输线温度	320 °C
离子源温度	300 °C
四极杆温度	150 °C
扫描	m/z 35–500
增益因子	0.4
阈值	0
A/D 样品	4

结果与讨论

系统适用性和校准

根据方法 8270, GC/MS 必须通过特定测试, 以确定定量分析适用性, 然后才能分析样品。适用性测试中包括 DFTTP 调谐标样, 用来验证 MSD 调谐和流路惰性, 其中含有 DFTPP、4,4'-DDT、五氯苯酚和联苯胺。DFTPP 用于验证质谱仪的电离能力和检测。利用 4,4'-DDT 分解为 4,4'-DDE 和 4,4'-DDD 的分解率来测试流路惰性, 联苯胺和五氯苯酚的拖尾因子也可用于测试流路惰性, 其中五氯苯酚峰拖尾与酸活性相关, 联苯胺峰拖尾可指示碱活性。如果不满足方法 8270 的性能标准, 则无法使用系统进行分析, 必须进行维护 (例如更换衬管、切割色谱柱)。方法 8270 规定必须显示紧邻洗脱的结构异构

体对 (如苯并 (b) 荧蒽和苯并 (k) 荧蒽) 的色谱分离度。如果报告上述异构体, 则两种结构异构体之间的峰谷高度不得大于异构体峰平均最大高度的 50%。

使用砂芯衬管的系统适用性结果和紧邻洗脱的结构异构体对的色谱分离度在之前的应用简报中已有说明^[4]。所测试的玻璃毛衬管的异构体对色谱分离度与安捷伦砂芯衬管的结果相当, 因为该分离度更多取决于柱温箱温度。关于异构体对验证, 将各种衬管的 97 种目标化合物混合物的总离子流色谱图 (TICs) 进行叠加, 以验证相似的峰响应, 如图 1 所示。所有衬管底部的锥形上方都有玻璃材料作为屏障, 因此在首次安装使用时, 均可观察到预期的相似峰响应。图 1 中的插图展示了在运行中间点附近洗脱的化合物, 能够更细致地观察四种衬管的叠加峰响应。

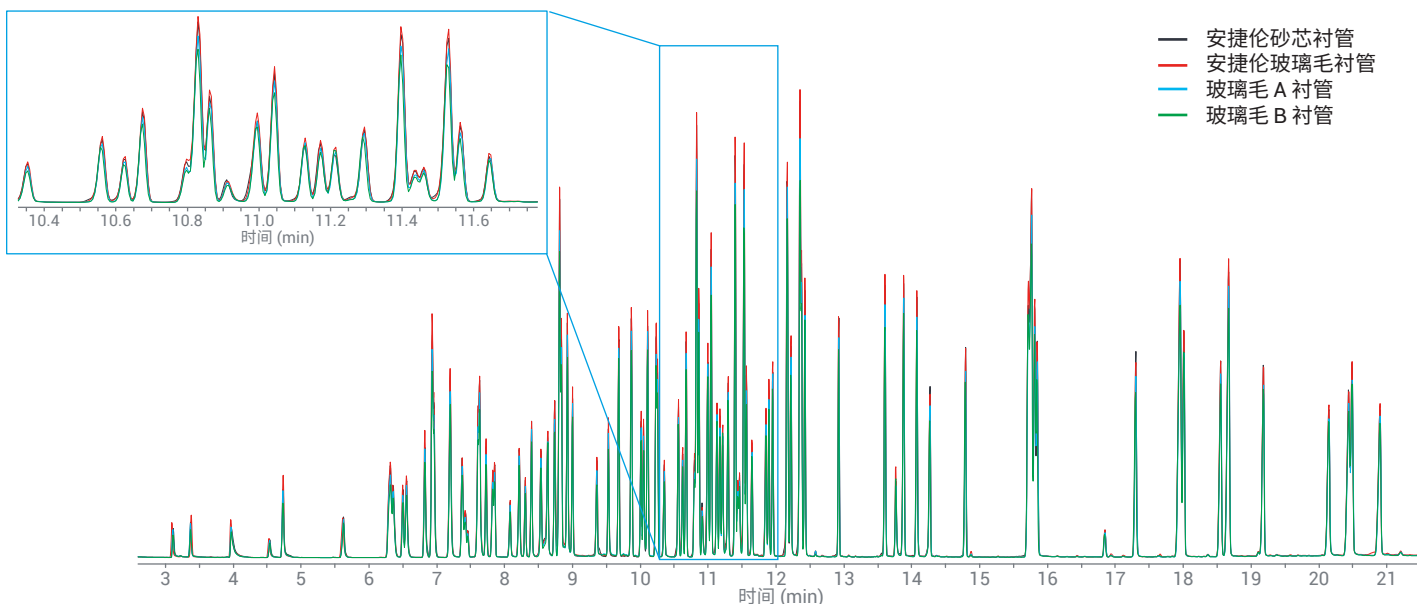


图 1. 安捷伦砂芯衬管 (黑色迹线)、安捷伦玻璃毛衬管 (红色迹线)、玻璃毛 A 衬管 (蓝色迹线) 和玻璃毛 B 衬管 (绿色迹线) 的总离子流色谱图 (TICs) 叠加图, 目标化合物和替代物的浓度为 20 μ g/ mL、ISTDs 的浓度为 40 μ g/ mL; 所附插图为 TICs 中间部分的放大图

首次安装时，对所有衬管进行了 DFTPP 调谐标样评估，以验证单个衬管的适用性以及该类衬管的普遍分析适用性。每种衬管类型的初始 DDT 分解率为 5 根衬管的平均值；每根衬管的初始 DDT 分解率均低于 2.0%。五氯苯酚和联苯胺的拖尾因子 (TF) 也取平均值，四种衬管类型的拖尾系数均低于 1.2，远低于 TF 2.0 的限值。此外，所有 DFTPP 离子比均通过了初始校准（此处未显示，可在此前出版的应用简报中查看）^[4]。每种衬管类型初始 DFTPP 调谐标样的平均 DDT 分解率和拖尾系数如表 4 所示。之前的应用简报中报告了在安捷伦砂芯衬管上收集的校准曲线数据^[4]。97 种目标化合物中仅 4 种需要进行线性回归才能通过校准标准。

基质研究

环境检测实验室通常会定期进行预防性维护来保持系统适用性和校准可靠性。为比较不同类型衬管的耐用性，我们完成了基质进样和性能检查的迭代循环。本研究采用的策略是进样基质样品直至系统适用性或校准要求失败，然后通过校正维护（例

如更换衬管）将系统恢复到可接受的性能。此外还评估了玻璃砂芯衬管和玻璃毛衬管的互换使用，以确定玻璃毛衬管是否同样符合砂芯衬管生成的校准曲线的校准标准。

测试研究通过在每 10 次基质进样之间的性能检查来进行，其中涉及到与方法 8270E^[3] 中的性能指标相关的三个测量，包括：

- QC — 正确的 DFTPP 调谐比、五氯苯酚和联苯胺的拖尾因子小于 2.0、4,4'-DDT 的分解率小于 20%
- CCV — 超过 90% 的目标化合物的中点校准漂移在 ±20% 范围内
- ISTD — 验证内标峰面积漂移是否在 2 倍范围内

在每个衬管进行第一组基质进样之前，使用表 1 中列出的 8270D 方法参数对 GC/MS 系统进行系统适用性和校准验证测试（如上节所述）。在序列中，刚开始进样基质之前，先运行 QC 和 CCV 检查，之后每 10 次基质样品进样后进行

QC 和 CCV 检查，为提高效率，整个序列以 20 次基质进样分为一批。在每个 20 次基质进样的序列之后，检查 QC 和 CCV 结果。如果检查通过，则进行另一个 20 次基质进样序列，直到 QC 和/或 CCV 检查不通过。当 DDT 分解率超过 20% 时，用二氯甲烷浸泡的棉签快速清洁进样口和扳转式顶盖并更换衬管和隔垫。然后，通过 QC 和 CCV 检查重新测试系统。

使用安捷伦砂芯衬管获得第一条校准曲线，其也是第一根进行基质测试的衬管。一旦未达到 QC（和/或 CCV）标准，则用安捷伦玻璃毛衬管替换该衬管。使用砂芯衬管和玻璃毛衬管交替更换，以验证即使校准曲线是由具有相同几何结构的玻璃砂芯衬管生成，也足以使玻璃毛衬管符合 CCV 标准。在测试了 5 根安捷伦砂芯衬管和安捷伦玻璃毛衬管之后，将玻璃毛 A 衬管与玻璃毛 B 衬管添加到实验组中。

对 5 根玻璃毛 A 衬管与玻璃毛 B 衬管进行了测试，对 6 根安捷伦砂芯衬管与安捷伦玻璃毛衬管进行了测试，共进行了 510 次基质进样，总共进样 788 次，其中包括溶剂空白、QC 检查和 CCV 检查。仅取前五个安捷伦砂芯衬管和安捷伦玻璃毛衬管的实验数据来计算 DDT 分解率、拖尾因子和衬管寿命的平均值。在第三次切割色谱柱之后以及运行下一根玻璃毛 B 衬管之前，运行第六根安捷伦玻璃毛衬管以检查 QC 和 CCV 结果。由于在 18 根衬管和 3 次色谱柱切割后需要清洁离子源并更换色谱柱，这些因素使得必须在砂芯衬管上验证新的校准曲线，所以共测试了 6 根安捷伦砂芯衬管。

表 4. DFTPP 调谐标样初始进样（QC 检查）的平均结果和每种衬管类型的平均使用寿命（以基质进样次数表示，取 5 根衬管的平均值）

衬管类型	平均初始 DDT 分解率 (%)	平均初始拖尾因子 (TF) 五氯苯酚	平均初始拖尾因子 (TF) 联苯胺	平均使用寿命 (基质进样次数)
安捷伦砂芯	0.88%	1.10	1.00	24
安捷伦玻璃毛	1.94%	1.10	1.16	10
玻璃毛 A	1.06%	1.15	1.13	10
玻璃毛 B	1.02%	1.08	1.02	10

跟踪 DDT 分解率，当分解率超过 20% 时系统不再适用于分析。如图 2 所示，在每次更换衬管后，所有测试衬管的 DDT 分解率均降至 20% 以下，且不到 3%。图 2 中按测试顺序列出了衬管及其在每一次初始进样和每 10 次基质进样后各自的 DDT 分解率。表 4 列出了初始 DDT 分解率的平均值。安捷伦砂芯衬管的平均分解率为 0.88%，变化范围在 1.10% 之内；安捷伦玻璃毛衬管的平均分解率为 1.94%，变化范围在 1.70% 之内。玻璃毛 A 衬管的平均分解率为 1.06%，变化范围在 0.60% 之内。玻璃毛 B 衬管的平均分解率为 1.02%，变化范围在 1.20% 之内。总体而言，从极低的初始分解率和极窄的变化范围可以看出，衬管去活化非常出色，几乎

没有活性位点。重复进样基质后，衬管中积聚的残留物可能是造成 4,4'-DDT 分解的原因，因为更换衬管后，分解率恢复到 20% 限值以下（图 2）。

DDT 分解率是每种衬管使用寿命的主要指标，分解率超过限值后该系统不再适合分析。利用 QC 检查数据（尤其是 DDT 分解率和 CCV 失败）计算了每种衬管的平均使用寿命，如表 4 所示。在超出 DDT 分解率限值 20% 之前，所有玻璃毛衬管平均完成了 10 次基质进样。相比之下，在超出分解率限值 20% 之前安捷伦砂芯衬管平均完成了 24 次基质进样，是玻璃毛衬管寿命的两倍。玻璃砂芯衬管之所以比玻璃毛衬管具有更长的使用寿命，可能是与烧结砂芯有关，非挥发性基质必

须穿过砂芯才能进入柱头，而不会像玻璃毛衬管那样可能沿着内壁向下移动进入柱头。

尽管 EPA 8270E 方法规定，每 12 小时需要通过校准曲线上的中点浓度标样对校准进行验证，但本研究在每 20 次基质进样后对 CCV 标准品进行测试，直到发生 QC 或 CCV 失败。算出的浓度必须在验证校准曲线实际浓度的 $\pm 20\%$ 范围内。如果超过 20% 的化合物未通过检查，则认为该系统不适合分析，必须采取纠正措施。在本研究中，96 种目标物中 10% 校准失败，或超过 9 种化合物超出 $\pm 20\%$ 界限，就必须采取纠正措施。图 3 按测试顺序列出了每种衬管的 CCV 结果，以及初始 QC 检查和每 10 次基质进样后测试失败

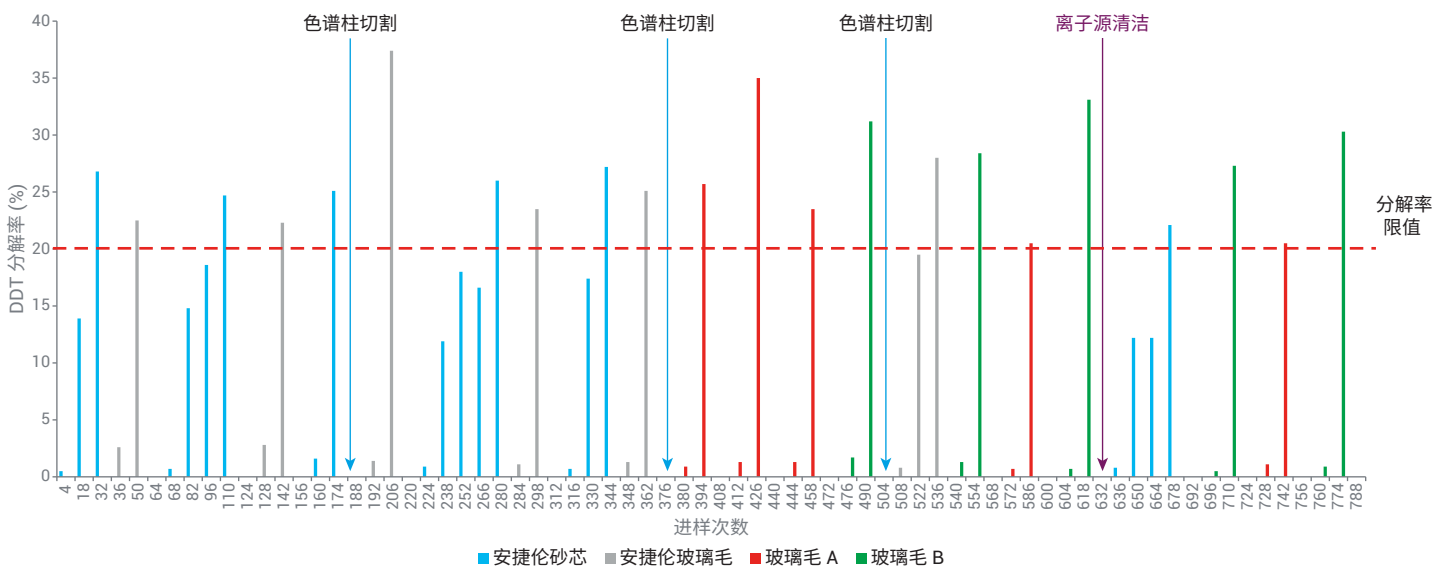


图 2. 按测试顺序展示的每种衬管的 4,4'-DDT 分解率和回收率：安捷伦砂芯衬管（蓝色）、安捷伦玻璃毛衬管（灰色）、玻璃毛 A 衬管（红色）、玻璃毛 B 衬管（绿色）。方法 8270E 的分解率限值用红色虚线表示。在相应的基质进样次数处用箭头表示色谱柱切割和离子源清洁

的化合物数量。这些数据表明，玻璃砂芯衬管的校准曲线可用于具有类似几何形状的玻璃毛衬管。玻璃砂芯衬管和玻璃毛衬管初始 CCV 失败的化合物一般不超过 4 个，表明玻璃毛衬管可用于通过砂芯衬管建立的校准曲线。每次更换衬管后，校准失败的化合物数量降至或保持在 10% 研究限值以下。大多数情况下，更换衬管会减少校准失败的化合物数量，但超过 376 次总进样（250 次基质进样）后再更换衬管除外，此时校准失败的化合物数量基本保持不变。一些衬管的 CCV 化合物失

败率接近研究限值：在基质进样后失败的化合物数量增多，比如第二根砂芯衬管 30 次基质进样后的 CCV 失败化合物数量以及最后一根玻璃毛 B 衬管 10 次基质进样（进样次数为 774）后的 CCV 失败化合物数量达到了 9 个。当更多的基质进样导致 CCV 失败次数明显增加，或初始 CCV 进样时失败的化合物数量在 4 个以上，需考虑进行色谱柱切割。整体而言，只有第 18 根衬管（第二根玻璃毛 B 衬管）发生 CCV 失败，其中有 11 种 CCV 化合物未通过校准检查。此外，在该衬

管的最终 QC 检查中，DFTPP 化合物的 m/z 127 离子比未达到标准，导致需要进行离子源清洁。对于这之后的大多数衬管和基质进样，失败率保持在 10% 研究限值以下，但初始失败率可能高于之前的值，因为基质已转移到色谱柱并到达离子源。这种解释是完全可能的，因为在清洁了离子源并更换了色谱柱和衬管之后，CCV 失败率降至为零，DFTPP 离子比也通过了检查。

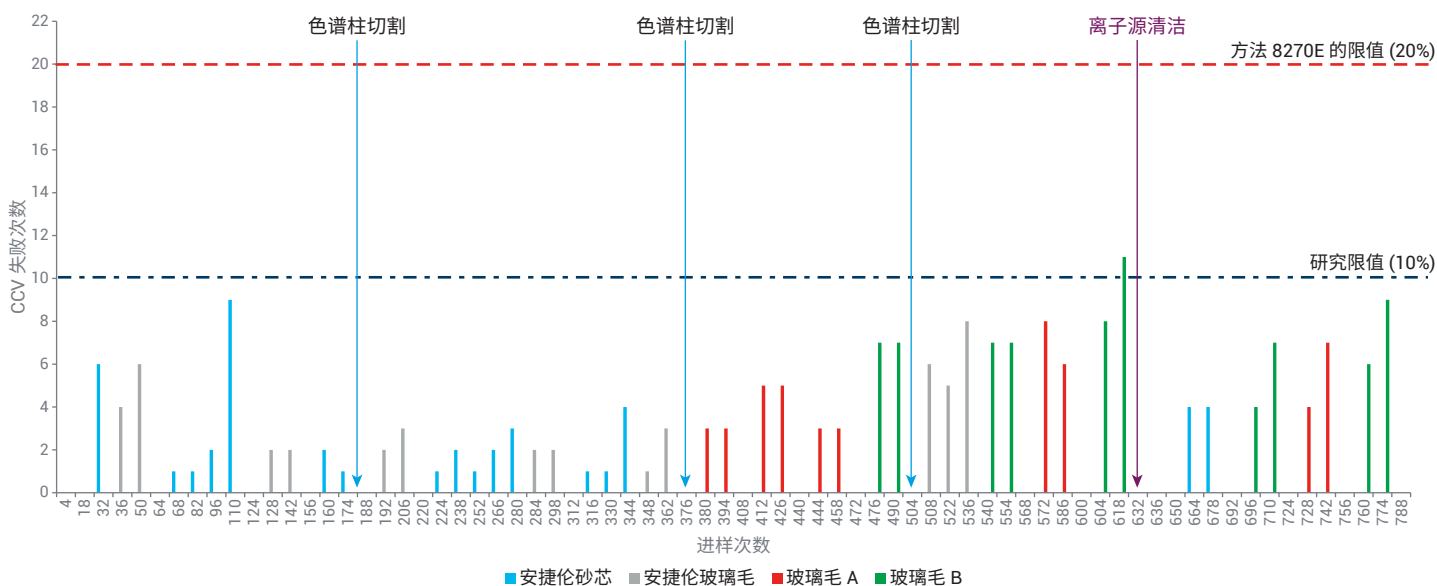


图 3. 按测试顺序展示的每种衬管的 CCV 失败次数：安捷伦砂芯衬管（蓝色）、安捷伦玻璃毛衬管（灰色）、玻璃毛 A 衬管（红色）、玻璃毛 B 衬管（绿色）。方法 8270E 的限值用红色虚线表示，研究限值 10% 用蓝色点划线表示。在相应的进样次数处用箭头表示色谱柱切割和离子源清洁

结论

本研究表明，超高惰性不分流底部砂芯衬管适用于分析复杂基质，因为烧结砂芯能够有效阻挡基质。砂芯衬管拥有最长的平均使用寿命（24次基质进样），是玻璃毛衬管的两倍以上。所有玻璃砂芯和玻璃毛不分流单锥衬管表现出了一致的去活化，因为换用新衬管后 4,4'-DDT 的平均分解率低至 2% 以下。在此 EPA 8270 分析中，几何结构和屏障材料相似的衬管（如玻璃砂芯和玻璃毛衬管）可获得类似的峰响应，也可使用相同的校准曲线。

参考文献

1. Padilla-Sánchez, J.A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A.G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, pp 181-199
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; United States Environmental Protection Agency, Revision 4, February 2007
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; United States Environmental Protection Agency, Revision 4, June 2018
4. Smith Henry, A. Analysis of Semivolatile Organic Compounds with Agilent Sintered Frit Liner by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (使用安捷伦烧结砂芯衬管通过气质联用系统分析半挥发性有机化合物)，安捷伦科技公司，出版号 5994-0953EN，**2019**

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

DE.3654398148

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，2020
2020年7月2日，中国出版
5994-2179ZHCN

