

异狄氏剂/DDT 在砂芯衬管和玻璃毛衬管中的稳定性

作者

Lukas Wieder,
Angela Smith Henry 博士
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报展示了与玻璃毛填充衬管相比，安捷伦超高惰性砂芯衬管在复杂的非挥发性基质环境应用中的寿命。使用异狄氏剂和 4,4'-DDT 分解率来确定去活化一致性和暴露于实际样品（例如土壤提取物）时衬管的使用寿命。超高惰性去活化技术和全新的砂芯衬管设计，使衬管能够在复杂基质的多次进样中保持化学惰性，并具有更长的使用寿命。

前言

异狄氏剂和 4,4'-DDT 属于有机氯农药，根据美国国家环境保护局 (U.S. EPA) 规定的各种方法^[1,2,3]，可用于评估气相色谱仪的惰性。多种因素可能引起 4,4'-DDT 分解为 4,4'-DDE 和 4,4'-DDD（后文称为 DDT、DDE 和 DDD）以及异狄氏剂异构化为异狄氏剂醛和异狄氏剂酮。例如，流路中的活性位点和高温，其中基质、隔垫、未去活的金属颗粒或未掩蔽的硅醇基团都可能是活性位点。

U.S. EPA 8081B 和 U.S. EPA 525 等方法规定了异狄氏剂和 DDT 分解组分的含量限值（单独限值和总含量限值）^[1,2,3]。在这些方法中，衬管使用寿命非常重要，因为一旦达到分解率限值，就必须对 GC 进行维护以恢复其性能。这可能导致长时间停机，延误分析。综合部分最为严格的指南要求后，获得了分解率限值：单个化合物为 15% 或总分解率为 20%（以先达到者为准）。在 U.S. EPA 8081B 中，出于检测目的列出了各种基质，其中包括土壤。本应用简报中使用土壤提取物来测试不同进样口衬管的惰性和稳定性。

实验部分

购得两种标准品，即异狄氏剂和 DDT 的混标（称为性能混标）以及降解产物混标，用于性能测试。异狄氏剂和 DDT 标准品包含 250 µg/mL 异狄氏剂和 500 µg/mL DDT。降解产物标准品包含 250 µg/mL 异狄氏剂醛和异狄氏剂酮（异狄氏剂分解产物）以及 500 µg/mL DDD 和 DDE（DDT 分解产物）。

用己烷分别稀释这两种标准品，使异狄氏剂和异狄氏剂相关分解产物浓度达到 25 ng/mL，并使 DDT 和 DDT 相关分解产物达到 50 ng/mL。购得 β-BHC 储备液，将其作为内标以 20 ng/mL 的浓度加入两种混标中。使用分解产物混标鉴定分解产物相对于 β-BHC、异狄氏剂和 DDT 的保留时间。

用二氯甲烷提取的复合土壤混合物购自 Pace Analytical (Mt. Juliet, TN)。用己烷按 1:1 的比例稀释该土壤提取物，将其作为基质。

仪器

将配备双电子捕获检测器 (ECD) 的 Agilent 7890B 气相色谱仪 (GC) 配置为使用两个 Agilent 7693A 自动液体进样器和两条相同的流路进行双塔同时进样。表 1 列出了检测所用的仪器和消耗品。前端分流/不分流进样口通过安捷伦超高惰性 DB-8270D 色谱柱连接至前端 ECD。后端分流/不分流进样口通过相同的安捷伦超高惰性 DB-8270D 色谱柱连接至后端 ECD。利用氮气作为 ECD 的补偿气。对砂芯和玻璃毛在衬管中处于不同位置的各种砂芯衬管和玻璃毛填充衬管（如表 2 所列）进行了测试。GC 方法参数列于表 3。

表 1. 检测所用的仪器和消耗品

参数	值
GC	Agilent 7890 气相色谱仪
自动进样器	Agilent 7693A 自动液体进样器
样品盘	G4514A 150 样品瓶自动进样器样品盘
进样针	安捷伦 ALS 进样针，蓝色系列，10 µL，PTFE 头推杆（部件号 G4513-80203）
色谱柱	Agilent DB-8270D 超高惰性气相色谱柱，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）
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 5185-5861）

结果与讨论

性能混标的色谱图（如图 1 中的蓝色迹线所示）与相应的降解产物色谱图（红色迹线）叠加，表明降解产物、异狄氏剂和 DDT 之间具有可接受的分离度。

运行包含 106 次进样的序列，以确定不同类型衬管的使用寿命。该序列包括一个重复部分，其中包括以下进样，并重复进行 10 次：

- 一次己烷空白进样
- 一次性能混标进样
- 六次基质进样
- 一次性能混标进样
- 一次降解产物进样（用于重新验证保留时间）

表 2. 在 GC-ECD 分析中测试的衬管

衬管	文中使用的名称
底部砂芯/玻璃毛衬管	
安捷伦超高惰性进样口衬管，不分流，底部砂芯（部件号 5190-5112）	安捷伦底部砂芯衬管
安捷伦超高惰性进样口衬管，不分流，单锥，带玻璃毛（部件号 5190-2293）	安捷伦底部玻璃毛衬管
带玻璃毛的不分流单锥衬管 A	底部玻璃毛衬管 A
带玻璃毛的不分流单锥衬管 B	底部玻璃毛衬管 B
带碳砂芯的不分流单锥衬管 A	底部碳砂芯衬管 A
中部砂芯/玻璃毛	
安捷伦超高惰性通用进样口衬管，中部砂芯（部件号 5190-5105）	安捷伦中部砂芯衬管
安捷伦超高惰性低压降分流进样口衬管，带玻璃毛（部件号 5190-2295）	安捷伦中部玻璃毛衬管
中部砂芯衬管 A	中部砂芯衬管 A
带玻璃毛的低压降衬管 A	中部玻璃毛衬管 A

表 3. 方法参数

参数	值
进样量	1 µL
进样口温度	200 °C
进样口模式	脉冲不分流
脉冲压力	60 psi 持续 0.3 min
分流出口吹扫流速	75 mL/min, 0.5 min 时
色谱柱流速	3 mL/min, 氮气, 恒流模式
柱温箱升温速率	120 °C（保持 1 min）； 以 30 °C/min 升至 220 °C； 以 8 °C/min 升至 280 °C (1 min) 运行时间：12.83 min
检测器 (ECD) 温度	280 °C
补偿气流速	N ₂ , 30 mL/min

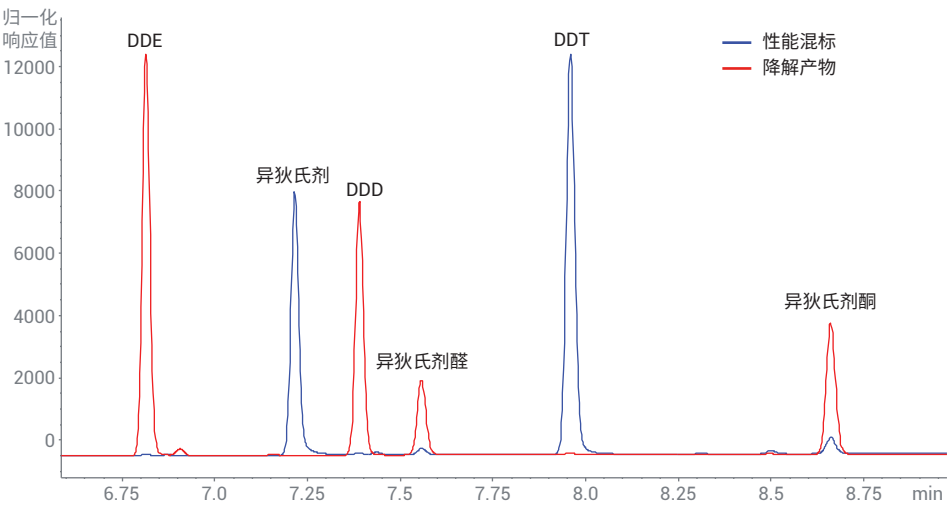


图 1. 性能混标（蓝色迹线）和降解产物（红色迹线）的叠加色谱图。异狄氏剂及相关分解产物的浓度为 25 ng/mL；DDT 及相关分解产物的浓度为 50 ng/mL

在任何基质进样之前和序列结束时，执行一组三次性能混标进样，总共完成 60 次基质进样、24 次性能混标进样、12 次己烷空白进样和 10 次降解产物进样。在整个序列中监测异狄氏剂和 DDT 及其降解产物的峰面积，并按照 U.S. EPA 8081B 和 525.2 中规定的公式 1 和 2 计算各种化合物的分解百分率^[1,2]。

记录达到失败标准之前的进样次数，并对各种衬管类型取平均值，以估算使用寿命。对于某些衬管，在包含 106 次进样的序列内，异狄氏剂和 DDT 的分解率均未达到 15%，且总分解率也未达到 20%。在此情况下，使用值 105（最后一次性能混标进样的编号）生成近似平均值。这些平均值的结果及其相应的相对标准偏差如表 4 所示。图 2 和图 3 分别显示了不分流（底部砂芯和底部玻璃毛）衬管以及中部玻璃毛和中部砂芯衬管的平均衬管寿命。

底部玻璃毛衬管与底部砂芯衬管相比，安捷伦底部砂芯衬管在不分流（底部玻璃毛或底部砂芯）衬管中具有最长的平均寿命（87 次运行）。底部玻璃毛衬管 A 的使用寿命（81 次运行）仅次于安捷伦底部砂芯衬管，相比之下，安捷伦底部玻璃毛衬管的使用寿命为 74 次运行，其原因可能在于底部玻璃毛衬管 A 中的玻璃毛数量较多，基质被捕集到这些玻璃毛中，而不会引起进样口活性的显著提高，从而获得更长的使用寿命。底部玻璃毛衬管 B 表现出最短的使用寿命（58 次运行）。该衬管中填充的玻璃毛数量与底部玻璃毛衬管 A 类似，但是多于安捷伦底部玻璃毛

公式 1.

$$\text{DDT 分解率 (\%)} = \frac{\text{降解产物峰面积的总和 (DDE + DDD)}}{\text{所有峰面积的总和 (DDT + DDE + DDD)}} \times 100$$

公式 2.

$$\text{异狄氏剂分解率 (\%)} = \frac{\text{降解产物峰面积的总和 (醛 + 酮)}}{\text{所有峰面积的总和 (异狄氏剂 + 醛 + 酮)}} \times 100$$

表 4. 各种衬管的平均寿命和相对标准偏差

衬管	平均寿命（运行次数）	%RSD
底部砂芯/玻璃毛		
安捷伦底部砂芯	87	17%
安捷伦底部玻璃毛	74	34%
底部玻璃毛 A	81	27%
底部玻璃毛 B	58	40%
底部碳砂芯 A	—*	—
中部砂芯/玻璃毛		
安捷伦中部砂芯	96	14%
安捷伦中部玻璃毛	100	27%
中部砂芯 A	89	14%
中部玻璃毛 A	86	29%

* 底部碳砂芯 A 衬管经过测试，但一开始便无法满足规定的分解率指标，因此无法评估

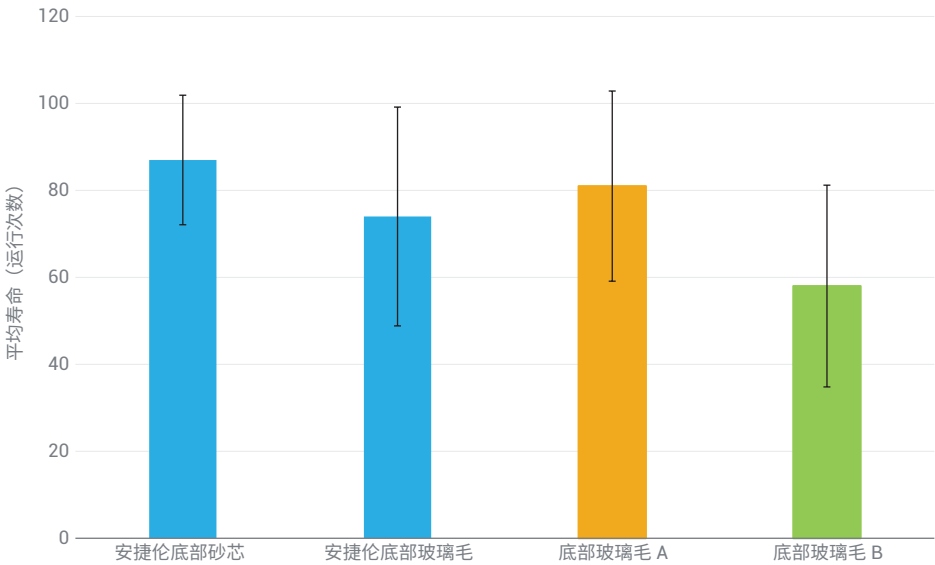


图 2. 底部玻璃毛衬管和底部砂芯衬管的寿命比较，误差线为 ±1 标准偏差

衬管。如表 4 中的脚注所示，底部碳砂芯 A 衬管在最初的 3 次性能混标进样中不满足分解率要求，表明此类衬管不适用于此分析。

中部玻璃毛衬管和中部砂芯衬管的寿命结果表明，与中部砂芯衬管 A 和中部玻璃毛衬管 A 相比，安捷伦中部砂芯衬管的使用寿命更长，达到 96 次。采用中部屏障样式的安捷伦中部玻璃毛衬管可耐受最多的进样次数（100 次）。与砂芯的尺寸相比，安捷伦中部玻璃毛衬管中的玻璃毛非常多，可实现更长的使用寿命。

从整体上看，底部砂芯衬管和中部砂芯衬管的使用寿命比玻璃毛衬管更加稳定，因为它们的相对标准偏差较低（表 4）。这是因为与玻璃毛相比，砂芯的物理特性（如总体尺寸和孔隙率）可以得到更精确的控制，而玻璃毛则更加不规则。安捷伦底部砂芯衬管和中部砂芯衬管具有更长的使用寿命和更低的 %RSD，证明采用具有砂芯设计的超高惰性去活化衬管可获得出色性能。

结论

安捷伦的超高惰性去活化进样口衬管为样品气化提供了惰性环境。安捷伦底部砂芯衬管、中部砂芯衬管和中部玻璃毛衬管具有更长的使用寿命。进样复杂基质时，砂芯衬管比所测试的其他衬管具有更一致的性能。这两种特性使安捷伦超高惰性不分流底部砂芯衬管和安捷伦超高惰性通用中部砂芯衬管非常适合用于敏感化合物（如异狄氏剂和 DDT）的日常分析，可最大程度缩短停机时间。

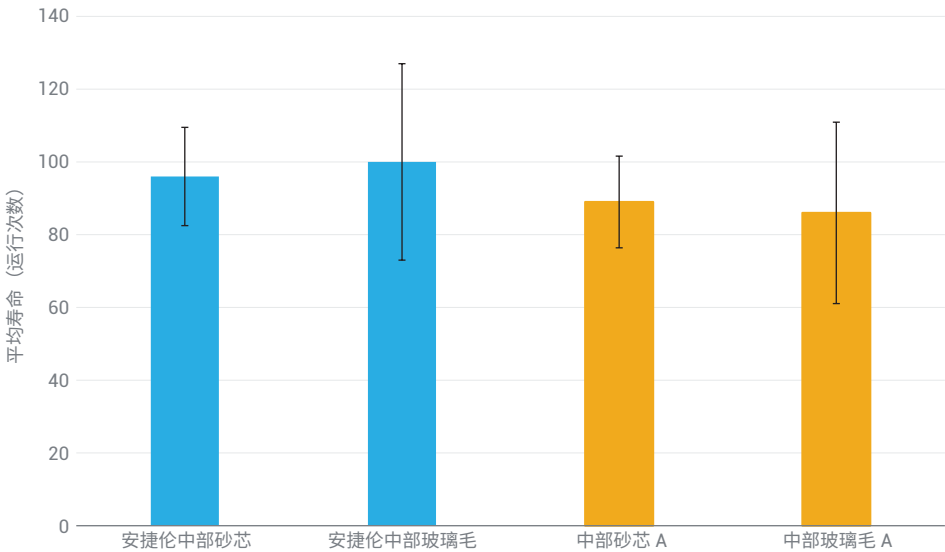


图 3. 中部玻璃毛衬管和中部砂芯衬管的寿命比较，误差线为 ±1 标准偏差

参考文献

1. Method 8081B: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography. *United States Environmental Protection Agency*, **2007**
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/ Mass Spectrometry. *United States Environmental Protection Agency, Department of Water*, **1995**
3. Munch, J. W.; et al. Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/ mass spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, **2012**

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.5895717593

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6月17日，中国出版
5994-2111ZHCN