

使用安捷伦烧结滤芯衬管通过气质联用系统分析半挥发性有机化合物

作者

Angela Smith Henry 博士
安捷伦科技公司

摘要

气质联用系统 (GC/MS) 对于环境基质中的半挥发性有机化合物分析不可或缺。根据基质的复杂性，某些环境基质（如土壤或废水基质）含有许多非挥发性化合物，因此衬管选择对于延长 GC/MS 系统的使用寿命以及缩短停机时间至关重要。安捷伦烧结滤芯衬管可降低 GC/MS 系统维护频率，并具有出色的重现性。

前言

GC/MS 被认为是用于分析半挥发性有机化合物 (SVOC) 的理想分析技术^[1]。政府监管机构已为被确定为环境和工业基质中污染物的 SVOC 测定建立了方法并设定了性能标准。例如，美国国家环境保护局 (U.S. EPA) 方法 8270 (8270D 和 8270E 版) 中的列表包含 200 多种化合物，适用于固体废物、土壤、空气和水提取物中的 GC/MS 分析^[2,3]。方法 8270 包含多种酸性、碱性、中性化合物和多环芳烃 (PAH) SVOC；该方法还包括 SVOC 定量分析的详细性能指标和要求。

GC 进样口衬管是 GC/MS 中的一个重要消耗品。保持 GC/MS 系统的洁净和惰性首先从进样口开始，进样口衬管尤为关键。使用去活衬管为防止峰在进样口出性能下降提供了良好的开端。选择装填去活填料的衬管可提供较大表面积，更好地控制气化，并提供屏障以保护气相色谱柱和 MS 离子源免受复杂非挥发性基质（如土壤）的影响。常用填料为玻璃毛；然而，衬管中的玻璃毛会在衬管使用过程中重新引入活性位点，从而导致峰响应降低或敏感化合物（如 4,4'-DDT）的降解。烧结滤芯衬管提供相同的气化空间，可以免受复杂非挥发性基质（如玻璃毛衬管）的影响，不会因玻璃毛损坏造成峰响应损失。

本应用简报展示了烧结滤芯衬管可延长衬管使用寿命，并在多个衬管间保持出色的重现性。因此，可以在多个衬管更换和色谱柱切割过程中使用同一条校准曲线。

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，以及含有从硝基酚到 PAH 等各种化合物类别的代表性混合物。使用六种氘代 PAH 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。然后将工作标样进行稀释，使校准标样中目标物和替代物的标称浓度为：0.1、0.2、0.5、0.8、1、2、5、10、20、35、50、75、100 µg/mL。在每种校准样中添加内标，浓度为 40 µg/mL。表 1 列出了本研究使用的化合物。表 1 中的化合物编号根据目标物和替代物的保留顺序进行分配，表的末尾列出了几种内标（未按保留顺序排序）。这样分配编号能够降低图形的复杂性。

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 ESC Lab Sciences 公司。

表 1. 目标物、替代物和内标

编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物
1	N-亚甲基二硝胺	35	N-亚硝基丁胺	69	六氯苯
2	2-甲基吡啶	36	4-氯-3-甲基苯酚	70	五氯苯酚
3	甲磺酸甲酯	37	2-甲基萘	71	4-氨基联苯
4	2-氟苯酚 (替代物)	38	六氯环戊二烯	72	五氯硝基苯
5	甲磺酸乙酯	39	1,2,4,5-四氯苯	73	拿草特
6	苯酚-d ₅ (替代物)	40	2,4,6-三氯苯酚	74	菲
7	苯酚	41	2,4,5-三氯苯酚	75	蒽
8	苯胺	42	2-氟联苯 (替代物)	76	邻苯二甲酸二丁酯
9	双(2-氯乙基)醚	43	1-氯萘	77	荧蒽
10	2-氯苯酚	44	2-氯萘	78	联苯胺
11	1,3-二氯苯	45	邻硝基苯胺	79	芘
12	1,4-二氯苯	46	邻苯二甲酸二甲酯	80	对三联苯-d ₁₄ (替代物)
13	苯甲醇	47	2,6-二硝基甲苯	81	对二甲氨基偶氮苯
14	1,2-二氯苯	48	蒎烯	82	邻苯二甲酸丁酯
15	2-甲基苯酚 (邻甲酚)	49	间硝基苯胺	83	3,3'-二氯联苯胺
16	双(2-氯-1-甲基乙基)醚	50	蒎	84	苯并[a]蒽
17	苯乙酮	51	2,4-二硝基苯酚	85	蒎
18	对甲酚	52	4-硝基酚	86	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯
19	N-亚硝基二正丙胺	53	五氯苯	87	邻苯二甲酸二正辛酯
20	六氯乙烷	54	2,4-二硝基甲苯	88	苯并[b]荧蒽
21	硝基苯-D ₅ (替代物)	55	二苯并呋喃	89	7,12-二甲基苯并[a]蒽
22	硝基苯	56	1-萘胺	90	苯并[k]荧蒽
23	1-亚硝基哌啶	57	2,3,4,6-四氯苯酚	91	苯并[a]芘
24	异佛尔酮	58	2-萘胺	92	3-甲基胆蒽
25	2-硝基苯酚	59	邻苯二甲酸二乙酯	93	二苯并[a,j]吖啶
26	2,4-二甲基苯酚	60	芴	94	茚并[1,2,3-cd]芘
27	双(2-氯乙氧基)甲烷	61	4-氯二苯醚	95	二苯并(a,h)蒽
28	苯甲酸	62	对硝基苯胺	96	苯并[ghi]花
29	2,4-二氯苯酚	63	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	97	1,4-二氯苯-d ₄ (内标)
30	1,2,4-三氯苯	64	二苯胺	98	萘-d ₈ (内标)
31	萘	65	偶氮苯	99	蒎-d ₁₀ (内标)
32	2,6-二氯苯酚	66	2,4,6-三溴苯酚 (替代物)	100	菲-d ₁₀ (内标)
33	间氯苯胺	67	非那西丁	101	蒎-d ₁₂ (内标)
34	六氯丁二烯	68	4-溴联苯醚	102	花-d ₁₂ (内标)

仪器方法

Agilent 7890B GC 配备单 MS 流路，用于与惰性 EI 离子源和 30 m DB-8270D 超高惰性色谱柱联用。之前对 EPA 8270 的研究测试了 9 mm 拉出极^[4]。根据之前的研究，本研究重点使用 9 mm 拉出极。表 2 总结了所用的 GC/MS 仪器和消耗品。GC 和 MSD 方法参数（表 3）已经过优化，可提供约 24 分钟的方法，同时保留异构体对所需的分离度，遵循 EPA 8270 方法参数（如扫描范围和扫描速率）指南。使用带滤芯的安捷伦超高惰性不分流单锥衬管进行 EPA 8270 测试（图 1）。

仪器

表 2. GC 和 MSD 仪器与消耗品

参数	值
GC	Agilent 7890 GC
MS	配备惰性 EI 离子源的 Agilent 5977 GC/MSD
拉出极	9 mm (部件号 G3870-20449)
进样针	安捷伦蓝色系列 10 μ L PTFE 头推杆锥形进样针 (G4513-80203)
色谱柱	Agilent DB-8270D 超高惰性柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m (部件号 122-9732)
衬管	带滤芯的安捷伦超高惰性不分流单锥衬管 (部件号 5190-5112)
进样口隔垫	安捷伦高级隔垫, 绿色, 不粘连, 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 (螺口盖), 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)
螺口盖样品瓶	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)

仪器条件

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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C (保持 0.5 min), 10 $^{\circ}$ C/min 至 100 $^{\circ}$ C, 25 $^{\circ}$ C/min 至 260 $^{\circ}$ C, 5 $^{\circ}$ C/min 至 280 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C/min 至 320 $^{\circ}$ C (保持 2 min)
载气和流速	氮气, 1.30 mL/min, 恒流
传输线温度	320 $^{\circ}$ C
离子源温度	300 $^{\circ}$ C
四极杆温度	150 $^{\circ}$ C
扫描	35–500 m/z
增益因子	0.4
阈值	0
A/D 样品	4



图 1. 带烧结滤芯的超高惰性不分流单锥衬管

结果与讨论

根据方法 8270, GC/MS 必须通过选定测试, 以确定定量分析适用性, 然后才能分析样品, 在数据用于监管报告时更是如此。适用性测试中包括 DFTPP 调谐标样, 其中含有 DFTPP、4,4'-DDT、五氯苯酚和联苯胺, 以验证 MSD 调谐和流路惰性。DFTPP 用于验证质谱仪的电离能力和检测。4,4'-DDT 分解为 4,4'-DDE 和 4,4'-DDD 或由此产生的 4,4'-DDT 缺少, 可用于测试流路惰性。联苯胺和五氯苯酚化合物也用于检测系统惰性, 其中联苯胺峰拖尾表示碱性活性, 五氯苯酚峰拖尾则表示酸性活性。如果不满足方法 8270 的性能标准, 则系统不适用于分析, 必须进行维护。

图 2 显示了 25 µg/mL 调谐标样的色谱图。方法 8270 建议标样浓度为 50 µg/mL, 注意可以使用更低浓度的标样来展现仪器的更高灵敏度。本研究选择 25 µg/mL, 避免色谱柱过载和出现峰对称性测量偏差。表 4 列出了测量的 DFTPP 离子比以及 8270D 方法规定的比值和范围。在方法 8270E 中, 更改报告离子数以匹配 EPA 方法 525 的离子, EPA 方法 525 中是较小的离子组, 如表 4 所示^[3]。所有测

量的比都在要求的限值范围内。使用拖尾因子 (TF) 通过化合物五氯苯酚和联苯胺检查系统的酸/碱活性。根据该方法要求, 提取的定量离子 10% 峰高处测得的 TF 应不大于 2.0。五氯苯酚的 TF 为 1.0, 联苯胺的 TF 为 0.9, 完全符合要求。

使用 4,4'-DDT 的分解率来测试系统惰性。4,4'-DDD 和 4,4'-DDE 的提取离子峰面积总和不应超过 4,4'-DDT 峰面积的 20%, 才能通过系统适用性测试。使用烧结滤芯衬管初始启动系统时, 测量分解率为 0.9%。

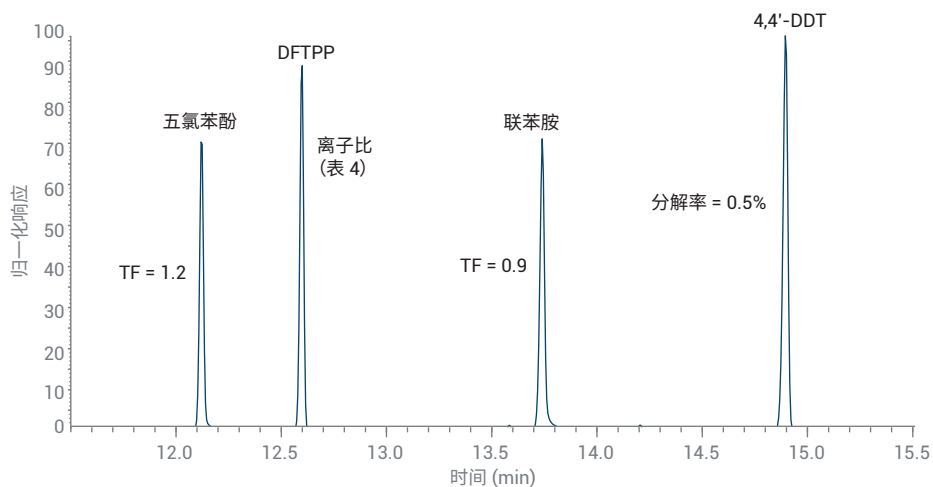


图 2. 联用 Agilent 7890 GC 和 5977 MSD, 利用安捷伦超惰性烧结滤芯衬管所得的方法 8270 DFTPP 调谐混合物的总离子色谱图

表 4. DFTPP 调谐检查

目标质量数	相对质量数	下限 %	上限 %	相对丰度 %	通过/不通过
51	198	10	80	27.4	通过
68	69	0	2	1.7	通过
70	69	0	2	0.5	通过
127	442	40	60	41.0	通过
197	442	0	1	0.7	通过
198	442	50	100	74.7	通过
199	198	5	9	6.8	通过
275	442	10	30	28.8	通过
365	198	1	100	4.1	通过
441	442	1	100	84.9	通过
442	442	100	100	100	通过
443	442	17	23	19.4	通过

除了验证系统惰性和 MSD 调谐外，方法 8270 还规定必须显示紧邻洗脱结构异构体对（如苯并(b)荧蒹和苯并(k)荧蒹）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%。

通常选择苯并(b)荧蒹和苯并(k)荧蒹来衡量系统和方法参数对异构体的分离能力。此外还有其他结构异构体也被鉴定为紧邻洗脱的异构体并需要检查分离度，特别是苯并[a]蒹和蒹、菲和蒹，以及 1-萘胺和 2-萘胺异构体对。图 3A 展示了苯并(b)荧蒹和并(k)荧蒹苯的分离度，其

中峰谷小于平均高度的 25%，满足了分离度标准。图 3B-D 显示了其他异构体对的分离；所有异构体均实现了基线或近基线分离。通过系统适用性测试后，可以采集校准数据。图 4 展示了使用 24 分钟方法，目标化合物、替代物和内标的分离情况。

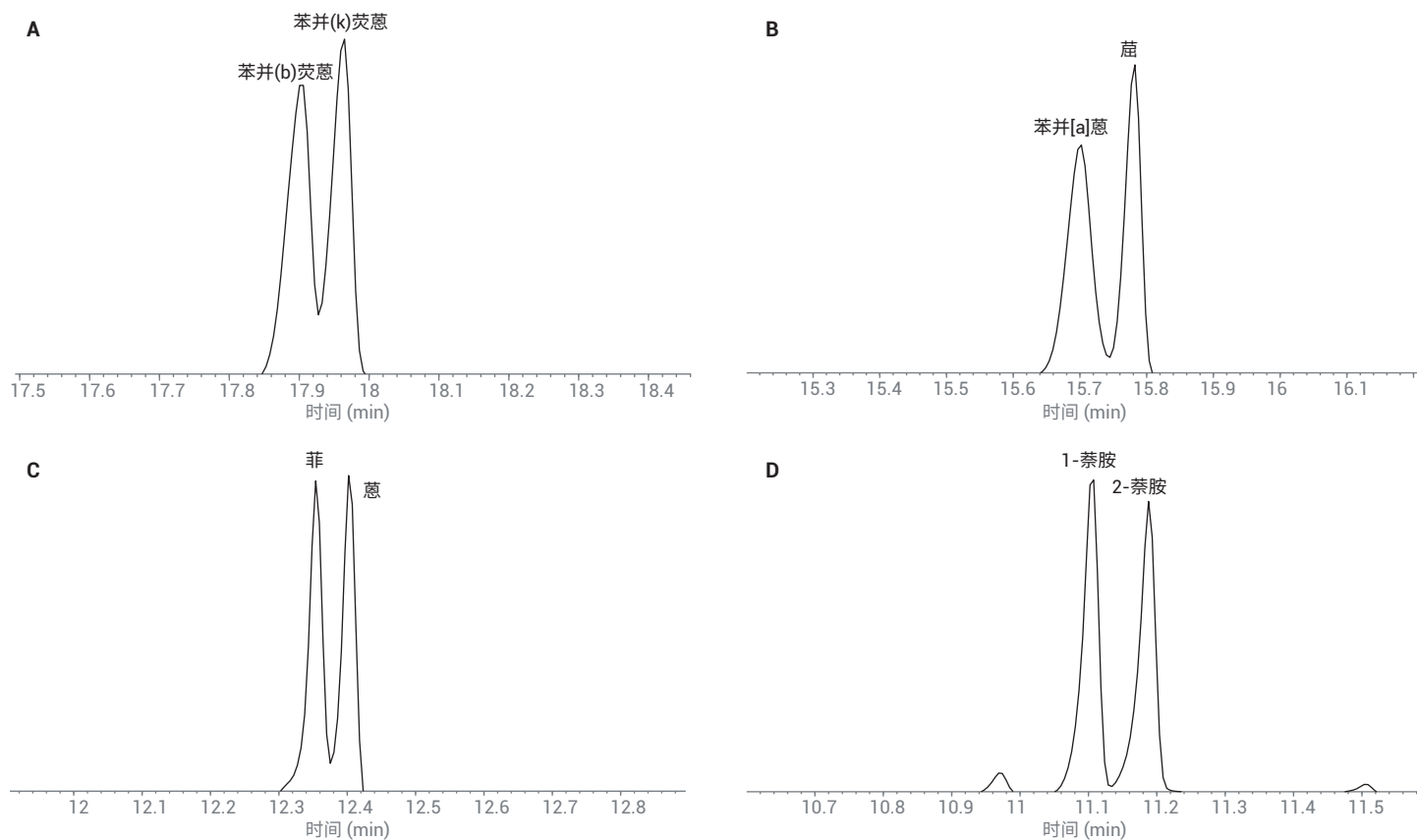


图 3. 异构体对的提取离子色谱图：(A) 苯并(b)荧蒹和并(k)荧蒹苯，252 m/z ；(B) 苯并[a]蒹和蒹，228 m/z ；(C) 菲和蒹，178 m/z ；以及 (D) 1-萘胺和 2-萘胺，143 m/z

校准要求

校准可能是 8270 方法中规定的最难达到和维持的一个要求。目标列表包括各种分析物类型的一系列酸性、碱性和中性分子。图 4 显示了整个混合物的色谱图。特定分析物的校准类型和校准范围主要基于 GC/MS 仪器的灵敏度和化合物的性质。某些化合物对表面活性、温度和检测效率更敏感，因此要使用多种校准方法，这些方法可用于定量分析。最简单、使用最广泛的校准采用平均响应因子。根据该方法，必须最少评估五个标样浓度，响应因子的相对标准偏差 (RSD) 应在 $\pm 20\%$ 范围内。图 5 显示了使用 13 个校准浓度 (在 0.1–100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内)，97 种化合物中的 93 种满足要求的 RSD 百分比。93 种化合物的平均 RSD 为 10.25%。

一些活性或不稳定的化合物 (尤其是二硝基化合物) 的响应因子会随浓度的不同而发生变化。对于上述分析物，可利用方法 8270 通过曲线拟合实现校准。该方法规定相关系数 (R) 必须大于 0.99，并且最低浓度校准的计算浓度和实际浓度的误差必须在实际浓度的 $\pm 20\%$ 范围内。表 5 列

出了使用加权线性最小二乘回归 (加权因子 $1/x$) 针对 97 种化合物中剩余 4 种的校准结果。所有示例均满足指定校准标准，其中选择校准范围以实现最宽的动态范围并满足线性模型标准。如果动态范围变窄，或者使用更高阶的校准模型，则百分比偏差将降低。

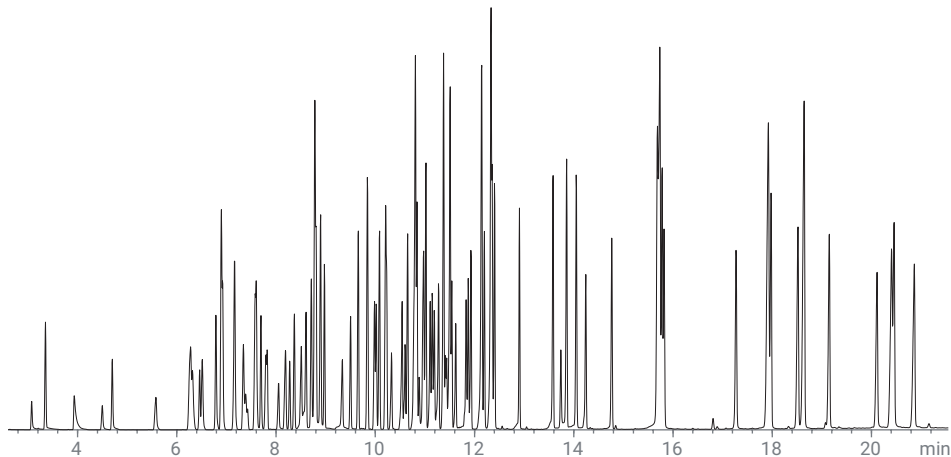


图 4. 总离子色谱图显示目标化合物和替代物 (目标化合物和替代物为 10 $\text{ng}/\mu\text{L}$)，以及内标 (40 $\text{ng}/\mu\text{L}$) 的分离

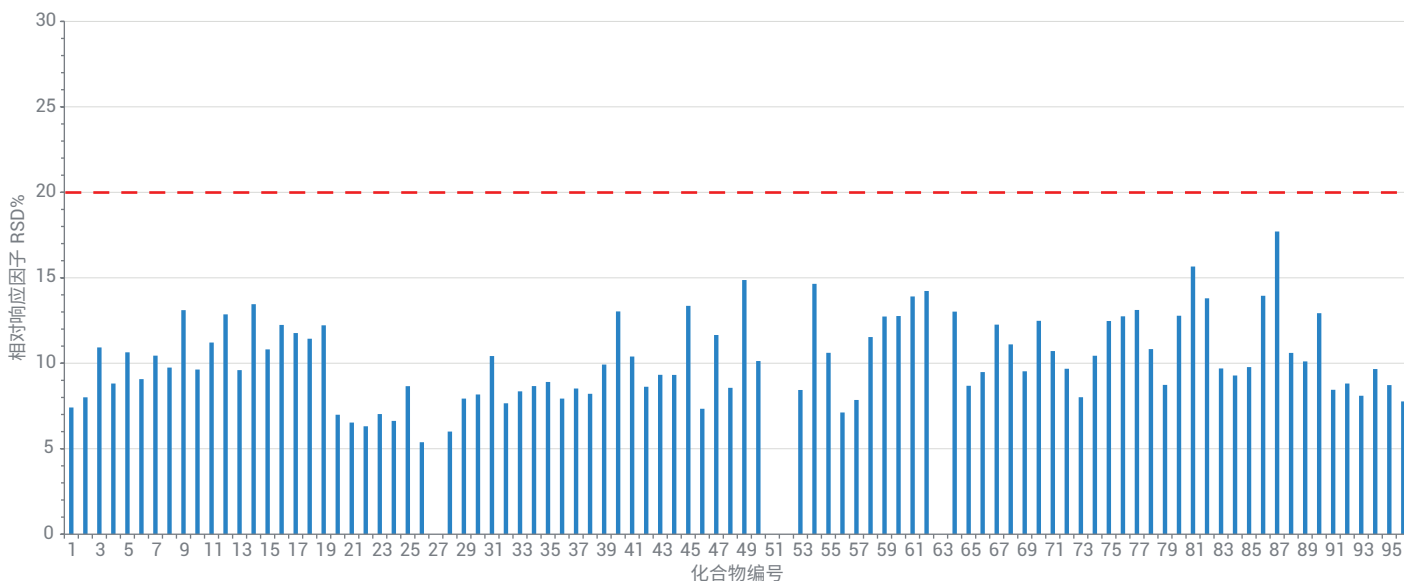


图 5. 化合物浓度从 0.1 至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 校准的平均响应因子的 RSD%。方法 8270E 响应因子 %RSD 限值用红色虚线标记。详细的响应因子信息如附录所示

基质研究/烧结滤芯衬管的重现性

为了解烧结滤芯衬管的耐用性，我们完成了基质进样和性能检查的迭代循环。环境检测实验室通常会定期进行预防性维护（例如衬管更换、色谱柱切割），通过避免色谱柱和离子源污染来保持系统适用性和校准完整性。而本研究采用的策略是进样基质样品直至适用性或校准失败，然后通过校正维护（例如更换衬管）恢复到可接受的性能。

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 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**：对于超过 10% 的目标化合物，中点校准漂移在 $\pm 20\%$ 范围内
- **ISTD**：验证内标峰面积漂移是否在 2 倍范围内

在第一组基质进样之前，对系统和带滤芯衬管进行系统适用性测试，如上节中讨论，使用表 1 中的化合物和表 2 中列出的方法 8270D 参数进行校准。

表 5. 使用加权最小二乘回归获得的校准结果

化合物编号	化合物	R ²	校准范围 (µg/mL)	最低浓度标样的百分比差异 (要求 $\pm 30\%$)
27	苯甲酸	0.9983	0.5-100	20.0
51	2,4-二硝基苯酚	0.9989	0.5-100	8.0
52	4-硝基苯酚	0.9958	0.2-100	-5.0
63	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	0.9964	0.5-100	-14.0

研究结果

QC 结果

在整个研究过程中对 10 个衬管进行了测试，共进行了 260 次基质进样和 370 次总进样，包括溶剂空白和 QC 检查。在序列中，先运行 QC 和 CCV 检查，再进行任意基质进样。每 10 次基质样品进样后完成 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，更换衬管和隔垫，用二氯甲烷浸泡的棉签快速清洁进样口和扳转式顶盖。然后，重新测试系统以进行 QC 和 CCV 检查。每次更换衬管后，分解率降至 20% 以下，平均分解率为 0.9%，其中最高分解率为 1.7%，最低分解率为

0.4%。在烧结滤芯达到或超过 DDT 分解率限值 (20%) 之前，平均完成 23 次基质进样。衬管中的残留物积聚可能是 4,4'-DDT 分解的原因，因为更换衬管后，分解率恢复至低于 20% 限值 (图 6)。色谱柱切割时间点在上图标出，通常在三个滤芯衬管数据组之后进行。

QC 样品还包含用于追踪拖尾因子的五氯苯酚和联苯胺。图 7 显示在安装衬管和每组 10 次基质进样后测量的五氯苯酚和联苯胺的拖尾因子。基质进样从 50 增加到 80，五氯苯酚拖尾因子从 1.1 增加到 1.6，接近 2.0 的限值。切割色谱柱并安装新衬管后，拖尾因子恢复到 1.0。如果基质进样 220 至 240 左右的五氯苯酚拖尾因子增加，则对色谱柱进行切割。更换衬管并切割色谱柱后，拖尾因子降至 0.8。平均来看，五氯苯酚拖尾因子为 1.06，联苯胺拖尾因子为 0.94。

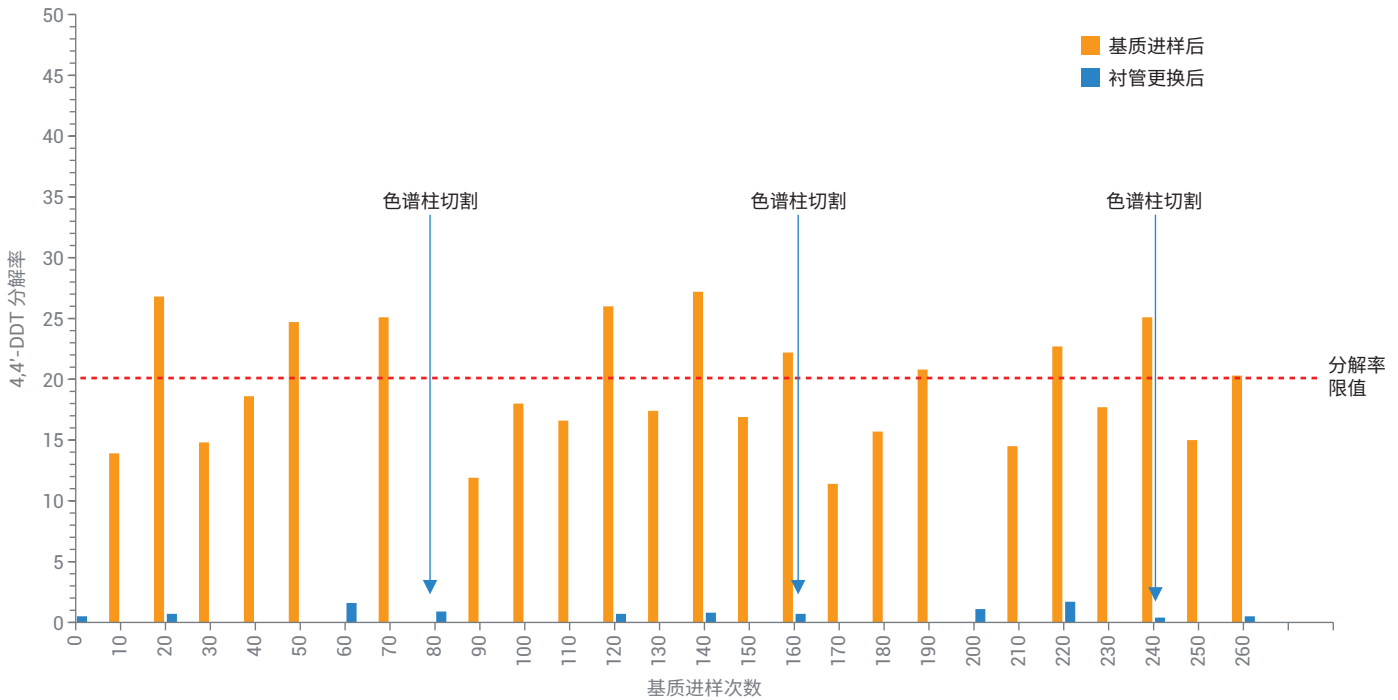


图 6. 衬管更换（蓝色）和基质进样（橙色）后的 4,4'-DDT 的分解率和回收率。方法 8270E 的分解率限值用红色虚线表示。在每个适当的基质进样次数处用箭头表示色谱柱切割

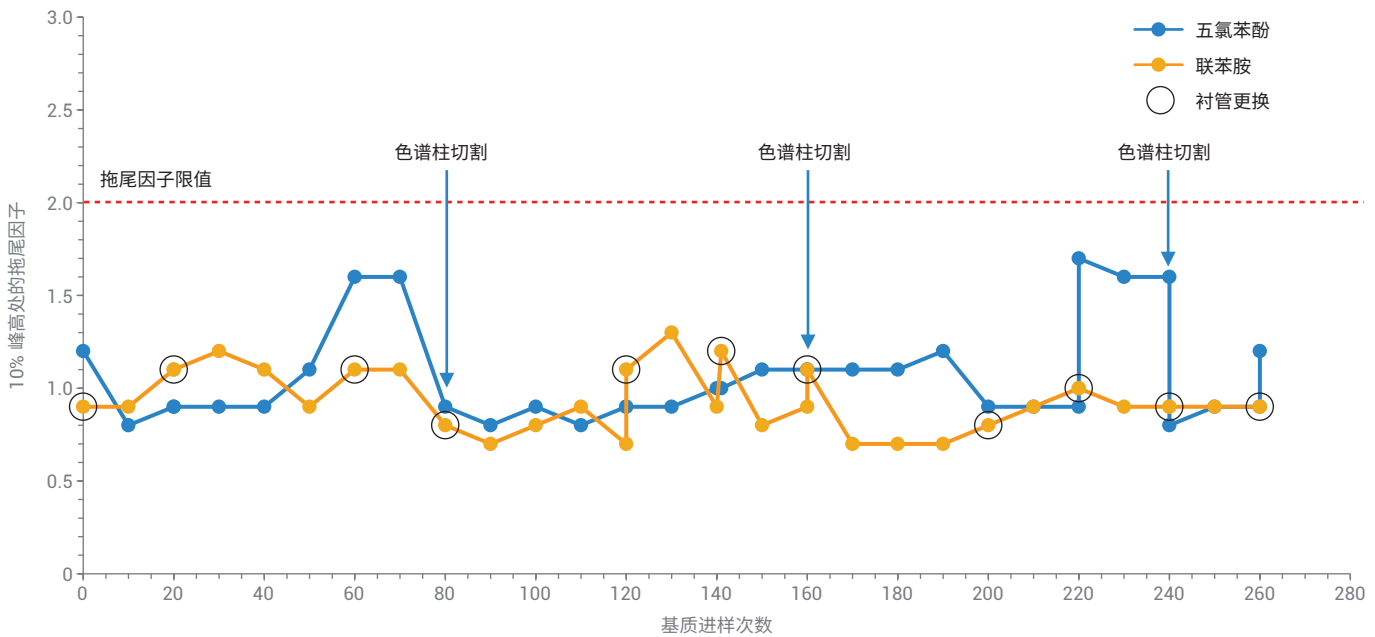


图 7. 更换衬管和切割色谱柱后五氯苯酚（蓝色）和联苯胺（橙色）的拖尾因子测量结果。方法 8270E 的拖尾因子限值用红色虚线表示。每个衬管更换用黑色空心圆圈表示，位于联苯胺拖尾因子测量值上，以便简化随基质进样次数的衬管更换视图。在相应的基质进样次数处用箭头表示色谱柱切割

CCV 结果

根据方法 8270，每 12 小时需要在校准曲线的中点处进样标样来验证校准。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% 的化合物未通过该校准检查，则认为该系统不合适分析，必须采取纠正措施。在本研究中，96 种目标物和替代物中 10% 校准失败，或 9 种化合物超过 $\pm 20\%$ 界限，就必须采取纠正措施。图 8 显示了 CCV 结果，其

中在达到 DDT 分解率限值之前或相同进样次数时，CCV 仍达标。对于衬管 2，在 30 次基质进样后，9 种化合物超出方法性能指标，接近研究限值。附录表 3 列出了在衬管安装后以及当每个衬管达到或超出 DDT 分解率限值 20% 时 CCV 界限外的化合物。每次更换衬管后，校准失败的化合物数量降至或保持在研究限值的 10% 以下。请注意，在大多数情况下，更换衬管会使校准失败的化合物数量有所

减少，但超过 200 次基质进样后再更换衬管除外。对于这种例外，失败率仍然远低于 10% 研究限值，但失败率可能高于之前的值，因为基质已迁移到色谱柱上。色谱柱更换使 CCV 失败率降为两种化合物，4-氨基联苯和联苯胺。两种化合物都具有比初始校准更高的响应，表明 CCV 失败的原因确定是由色谱柱引起，而不是流路或离子源。

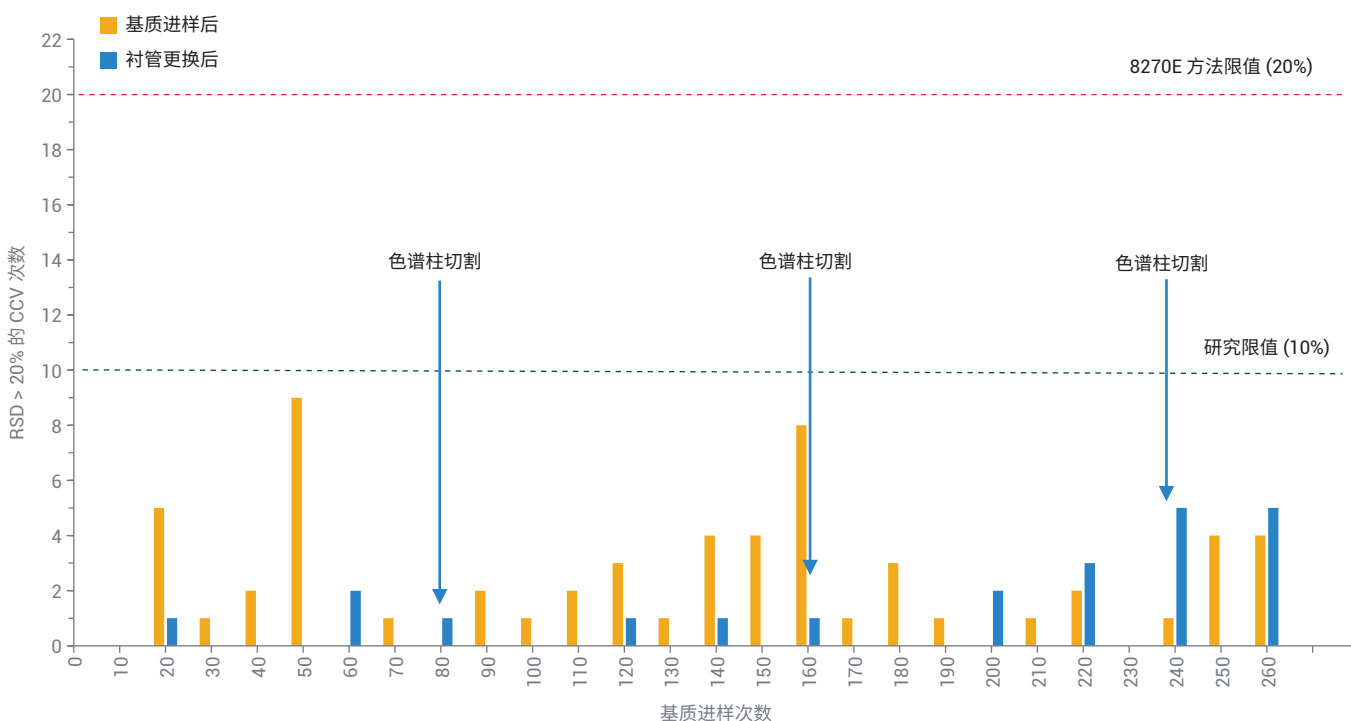


图 8. 衬管更换（蓝色）和基质进样（橙色）后的 CCV 失败次数。8270E 方法限值用红色虚线标记，研究限值用蓝色虚线表示。在相应的基质进样次数处用箭头表示色谱柱切割

ISTD 结果

方法 8270 指出，当峰面积归一化时，内标峰面积的变异性不应超过 2 倍（从 50% 到 200%）。如果超出该校准峰面积倍数，则认为该系统不适合分析，必须采取纠正措施。通常，内标的响应损失与离子源污染有关。图 9 显示了 260 次

进样的内标的归一化峰面积。在整个研究中，内标峰面积保持在指定范围内。对于衬管 2（基质进样 20 至 50），在 30 次基质进样期间，ISTD 归一化峰面积稳定增加至 1.25，此时 DDT 分解率超过 20%（图 6），CCV 失败数达到 9 种化合物（图 8 和附录表 A3）。安装新衬管

后，归一化峰面积略有下降，但仍保持在 ISTD 峰面积范围内。随着时间的推移，归一化 ISTD 峰面积呈下降趋势，可能是由于色谱柱和离子源受持续土壤基质进样的污染。

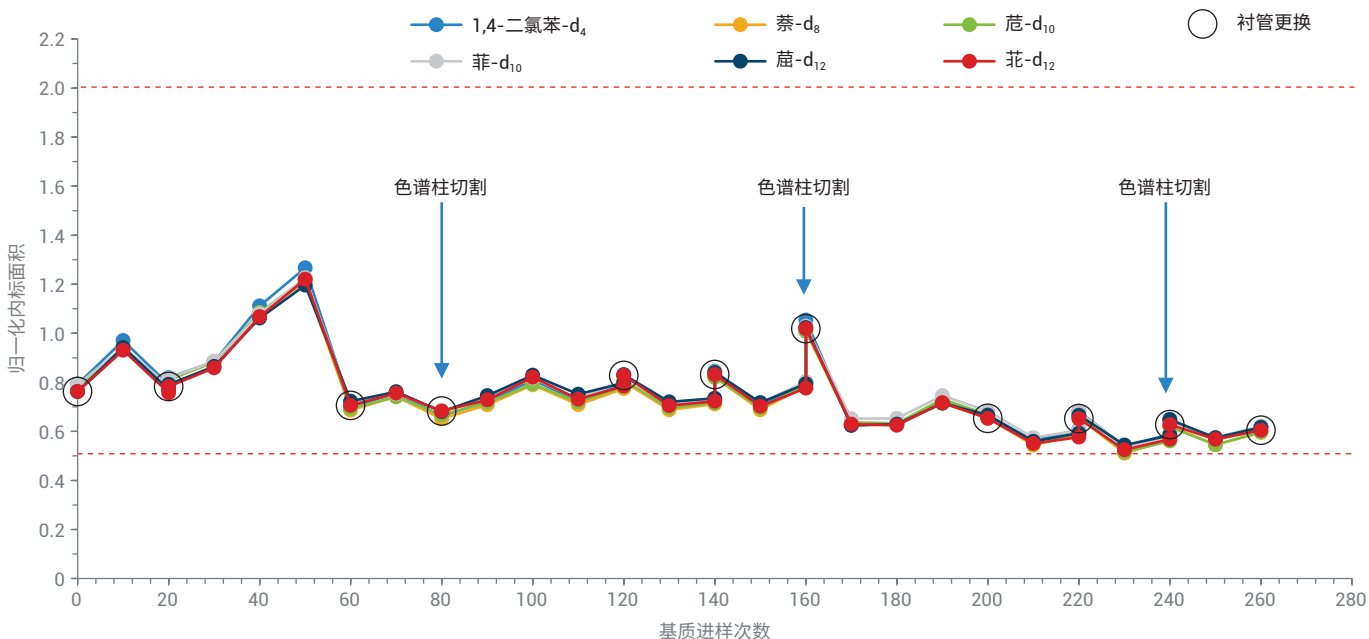


图 9. 六种内标化合物 260 次进样的归一化内标峰面积。每个衬管更换用黑色空心圆圈表示，位于归一化 ISTD 峰面积测量值上，以便简化随基质进样次数的衬管更换视图。在相应的基质进样次数处用箭头表示色谱柱切割

结论

本研究证明安捷伦超高惰性不分流单锥滤芯衬管适用于半挥发性有机化合物分析。该衬管可轻松满足美国 EPA 方法 8270E 规定的性能要求。此外，重复进样土壤提取物的结果表明该滤芯衬管适用于复杂基质，因为烧结滤芯为基质提供了有效的保护层。而且，烧结滤芯衬管可降低由玻璃毛破裂形成新活性位点，或由于进样口压力变化而导致玻璃毛移动的风险。烧结滤芯衬管还表明超高惰性失活与更换衬管时的低 4,4'-DDT 分解率（平均低于 1%）一致，超过 10 次衬管更换后仍能够使用同一校准曲线。

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. 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物，安捷伦科技公司，出版号 5991-7256CHCN，**2016**

附录 A

附录表 A1. 目标和替代化合物在 0.1–100 µg/mL 范围内的保留时间、响应因子、平均响应因子和 %RSD

编号	化合物	RT (min)	浓度范围 (µg/mL)													平均	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
1	N-亚硝基二甲胺	3.079	0.346	0.317	0.345	0.376	0.359	0.403	0.341	0.375	0.347	0.361	0.336	0.323	0.311	0.349	7.41
2	2-甲基吡啶	3.940	0.601	0.550	0.631	0.677	0.658	0.739	0.608	0.693	0.667	0.696	0.647	0.627	0.585	0.645	8.01
3	甲磺酸甲酯	4.486	0.364	0.287	0.328	0.347	0.340	0.366	0.351	0.361	0.301	0.309	0.289	0.277	0.268	0.322	10.93
4	2-氟苯酚 (替代物)	4.684	0.587	0.576	0.662	0.716	0.688	0.791	0.650	0.702	0.717	0.729	0.674	0.651	0.623	0.674	8.81
5	甲磺酸乙酯	5.556	0.628	0.514	0.570	0.583	0.596	0.612	0.596	0.612	0.514	0.528	0.488	0.473	0.455	0.551	10.64
6	苯酚-d ₆ (替代物)	6.224	0.890	0.790	0.889	0.939	0.922	1.003	0.929	0.985	0.870	0.886	0.814	0.777	0.742	0.880	9.07
7	苯酚	6.251	1.021	0.758	0.840	0.917	0.916	0.988	1.031	1.073	0.955	0.961	0.885	0.830	0.796	0.921	10.44
8	苯胺	6.299	1.233	1.035	1.152	1.206	1.203	1.281	1.224	1.278	1.084	1.099	1.011	0.967	0.993	1.136	9.75
9	双(2-氯乙基)醚	6.443	0.876	0.722	0.803	0.830	0.830	0.859	0.830	0.842	0.713	0.720	0.663	0.626	0.560	0.759	13.11
10	2-氯苯酚	6.497	0.883	0.752	0.864	0.900	0.898	0.961	0.901	0.933	0.830	0.841	0.770	0.737	0.700	0.844	9.63
11	1,3-二氯苯	6.780	1.067	0.929	0.998	1.074	1.050	1.124	1.009	1.040	0.958	0.945	0.864	0.806	0.760	0.971	11.21
12	1,4-二氯苯	6.920	1.139	0.963	1.052	1.089	1.075	1.136	1.027	1.051	0.961	0.944	0.856	0.792	0.739	0.986	12.86
13	苯甲醇	7.133	0.586	0.493	0.556	0.580	0.578	0.619	0.620	0.651	0.549	0.556	0.512	0.495	0.478	0.559	9.60
14	1,2-二氯苯	7.160	1.108	0.913	1.001	1.045	1.033	1.082	1.000	1.026	0.909	0.890	0.808	0.751	0.708	0.944	13.46
15	2-甲基苯酚 (邻甲酚)	7.326	0.762	0.607	0.697	0.752	0.751	0.797	0.762	0.794	0.675	0.686	0.629	0.607	0.581	0.700	10.81
16	双(2-氯-1-甲基乙基)醚	7.380	0.528	0.409	0.475	0.501	0.489	0.513	0.494	0.523	0.442	0.446	0.409	0.391	0.350	0.459	12.24
17	苯乙酮	7.556	1.310	1.064	1.187	1.260	1.275	1.330	1.297	1.328	1.119	1.129	1.032	0.983	0.938	1.173	11.77
18	对甲酚	7.572	1.016	0.833	0.943	1.022	1.002	1.082	1.052	1.089	0.920	0.931	0.843	0.808	0.763	0.946	11.43
19	N-亚硝基二正丙胺	7.577	0.465	0.349	0.412	0.449	0.439	0.475	0.451	0.476	0.400	0.404	0.369	0.353	0.331	0.413	12.22
20	六氯乙烷	7.690	0.149	0.146	0.155	0.161	0.165	0.177	0.162	0.168	0.161	0.165	0.153	0.148	0.135	0.157	6.99
21	硝基苯-d ₅ (替代物)	7.775	0.326	0.277	0.313	0.336	0.336	0.361	0.345	0.358	0.323	0.337	0.319	0.322	0.323	0.329	6.53
22	硝基苯	7.802	0.325	0.278	0.305	0.332	0.330	0.356	0.335	0.345	0.312	0.325	0.305	0.309	0.311	0.321	6.31
23	1-亚硝基吡啶	8.032	0.161	0.141	0.155	0.171	0.171	0.185	0.175	0.186	0.167	0.175	0.166	0.169	0.171	0.169	7.03
24	异佛尔酮	8.166	0.573	0.485	0.551	0.589	0.590	0.633	0.611	0.635	0.570	0.597	0.566	0.567	0.573	0.580	6.63
25	2-硝基苯酚	8.267	0.192	0.159	0.188	0.198	0.202	0.221	0.218	0.227	0.203	0.216	0.205	0.213	0.211	0.204	8.66
26	2,4-二甲基苯酚	8.358	0.344	0.282	0.317	0.334	0.334	0.346	0.336	0.351	0.327	0.341	0.321	0.320	0.323	0.329	5.38
27	双(2-氯乙氧基)甲烷	8.497	0.405	0.347	0.385	0.410	0.410	0.429	0.424	0.430	0.386	0.401	0.382	0.379	0.382	0.398	6.00
28	苯甲酸	8.551	线性回归														
29	2,4-二氯苯酚	8.594	0.310	0.261	0.296	0.321	0.327	0.350	0.344	0.358	0.323	0.334	0.312	0.310	0.307	0.319	7.93
30	1,2,4-三氯苯	8.706	0.414	0.356	0.383	0.397	0.399	0.415	0.398	0.404	0.361	0.369	0.343	0.331	0.328	0.377	8.17
31	萘	8.802	1.251	1.054	1.138	1.176	1.177	1.240	1.155	1.169	1.035	1.048	0.964	0.931	0.907	1.096	10.42
32	2,6-二氯苯酚	8.888	0.329	0.280	0.315	0.325	0.329	0.354	0.338	0.344	0.308	0.316	0.294	0.288	0.281	0.316	7.66
33	间氯苯胺	8.888	0.445	0.374	0.427	0.452	0.459	0.486	0.472	0.488	0.431	0.442	0.413	0.397	0.386	0.436	8.36
34	六氯丁二烯	8.973	0.246	0.209	0.229	0.239	0.237	0.248	0.236	0.240	0.213	0.220	0.202	0.196	0.192	0.224	8.67
35	N-亚硝基丁胺	9.321	0.195	0.149	0.182	0.194	0.198	0.216	0.208	0.219	0.201	0.209	0.198	0.201	0.203	0.198	8.90
36	4-氯-3-甲基苯酚	9.492	0.268	0.233	0.263	0.280	0.289	0.309	0.309	0.320	0.287	0.302	0.286	0.285	0.286	0.286	7.93
37	2-甲基萘	9.653	0.783	0.668	0.738	0.772	0.782	0.808	0.787	0.791	0.707	0.719	0.664	0.642	0.633	0.730	8.52
38	六氯环戊二烯	9.835	0.262	0.208	0.238	0.251	0.259	0.268	0.270	0.280	0.250	0.254	0.240	0.227	0.224	0.249	8.21
39	1,2,4,5-四氯苯	9.840	0.434	0.371	0.393	0.407	0.411	0.425	0.410	0.412	0.365	0.368	0.342	0.327	0.316	0.383	9.92
40	2,4,6-三氯苯酚	9.974	0.235	0.190	0.219	0.228	0.249	0.273	0.260	0.288	0.257	0.298	0.288	0.282	0.300	0.259	13.03
41	2,4,5-三氯苯酚	10.011	0.246	0.213	0.235	0.271	0.257	0.277	0.286	0.269	0.248	0.221	0.288	0.282	0.300	0.261	10.39
42	2-氟联苯 (替代物)	10.075	1.620	1.390	1.548	1.586	1.596	1.655	1.556	1.579	1.413	1.403	1.318	1.322	1.301	1.484	8.62

编号	化合物	RT (min)	浓度范围 (µg/mL)													平均	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
43	1-氯萘	10.198	2.674	2.248	2.509	2.578	2.573	2.679	2.560	2.597	2.310	2.276	2.134	2.109	2.063	2.408	9.32
44	2-氯萘	10.198	2.673	2.249	2.509	2.578	2.573	2.679	2.559	2.597	2.310	2.276	2.134	2.109	2.063	2.408	9.32
45	邻硝基苯胺	10.316	0.323	0.263	0.334	0.371	0.378	0.416	0.421	0.443	0.401	0.421	0.407	0.420	0.425	0.386	13.36
46	邻苯二甲酸二甲酯	10.525	1.387	1.180	1.407	1.473	1.457	1.527	1.483	1.493	1.361	1.381	1.335	1.226	1.372	1.391	7.34
47	2,6-二硝基甲苯	10.589	0.257	0.220	0.275	0.295	0.305	0.331	0.339	0.347	0.330	0.310	0.293	0.302	0.297	0.300	11.65
48	蒎烯	10.642	1.980	1.718	1.991	2.052	2.056	2.176	2.105	2.099	1.893	1.874	1.774	1.711	1.705	1.933	8.56
49	间硝基苯胺	10.755	0.208	0.188	0.236	0.275	0.279	0.307	0.312	0.323	0.296	0.303	0.285	0.276	0.264	0.273	14.87
50	蒎	10.835	1.545	1.272	1.360	1.385	1.386	1.434	1.354	1.350	1.229	1.213	1.153	1.111	1.110	1.300	10.13
51	2,4-二硝基苯酚	10.867	线性回归														
52	4-硝基苯酚	10.931	线性回归														
53	五氯苯	10.963	0.706	0.595	0.645	0.676	0.672	0.694	0.661	0.665	0.606	0.598	0.557	0.564	0.557	0.631	8.43
54	2,4-二硝基甲苯	11.001	0.317	0.280	0.346	0.402	0.413	0.459	0.459	0.467	0.429	0.429	0.413	0.362	0.361	0.395	14.65
55	二苯并咪唑	11.011	1.956	1.664	1.830	1.895	1.879	1.977	1.865	1.819	1.665	1.628	1.539	1.471	1.430	1.740	10.61
56	1-萘胺	11.092	1.148	1.019	1.139	1.184	1.200	1.236	1.035	1.113	1.000	1.047	1.005	1.073	1.077	1.098	7.12
57	2,3,4,6-四氯苯酚	11.140	0.329	0.299	0.345	0.362	0.362	0.390	0.392	0.403	0.371	0.376	0.354	0.348	0.341	0.359	7.85
58	2-萘胺	11.177	1.231	0.987	1.212	1.257	1.215	1.230	0.846	1.084	0.948	1.072	1.031	1.068	1.077	1.097	11.53
59	邻苯二甲酸二乙酯	11.257	1.763	1.370	1.631	1.502	1.518	1.588	1.501	1.499	1.377	1.372	1.224	1.184	1.131	1.435	12.74
60	芴	11.364	1.515	1.239	1.418	1.468	1.471	1.528	1.453	1.432	1.297	1.250	1.149	1.065	1.042	1.333	12.76
61	4-氯二苯醚	11.370	0.749	0.635	0.718	0.723	0.735	0.750	0.713	0.705	0.641	0.614	0.561	0.507	0.486	0.657	13.91
62	对硝基苯胺	11.380	0.251	0.223	0.287	0.313	0.323	0.352	0.361	0.372	0.340	0.286	0.281	0.305	0.283	0.306	14.23
63	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	11.418	线性回归														
64	二苯胺	11.493	2.231	1.880	2.185	2.239	2.271	2.379	2.257	2.244	2.013	1.955	1.790	1.635	1.550	2.048	13.02
65	偶氮苯	11.530	0.647	0.556	0.629	0.666	0.679	0.715	0.695	0.806	0.726	0.708	0.685	0.656	0.638	0.678	8.68
66	2,4,6-三溴苯酚(替代物)	11.610	0.167	0.140	0.163	0.175	0.173	0.189	0.191	0.193	0.173	0.179	0.164	0.152	0.150	0.170	9.48
67	非那西丁	11.803	0.283	0.240	0.287	0.319	0.322	0.359	0.365	0.370	0.336	0.347	0.302	0.302	0.280	0.316	12.26
68	4-溴联苯醚	11.867	0.261	0.228	0.254	0.266	0.268	0.276	0.274	0.273	0.243	0.242	0.227	0.199	0.196	0.247	11.10
69	六氯苯	11.921	0.336	0.294	0.316	0.327	0.334	0.345	0.335	0.333	0.299	0.296	0.279	0.263	0.258	0.309	9.53
70	五氯苯酚	12.124	0.158	0.139	0.164	0.179	0.185	0.205	0.213	0.216	0.193	0.191	0.178	0.168	0.165	0.181	12.48
71	4-氨基联苯	12.129	0.781	0.682	0.779	0.805	0.786	0.836	0.755	0.834	0.751	0.742	0.687	0.603	0.589	0.741	10.71
72	五氯硝基苯	12.140	0.104	0.091	0.107	0.116	0.114	0.125	0.126	0.126	0.112	0.112	0.105	0.102	0.100	0.111	9.68
73	拿草特	12.188	0.352	0.300	0.362	0.387	0.394	0.420	0.407	0.394	0.357	0.358	0.338	0.321	0.309	0.361	10.44
74	菲	12.348	1.451	1.198	1.219	1.211	1.248	1.285	1.227	1.218	1.100	1.059	1.021	0.925	0.958	1.163	12.47
75	蒎	12.391	1.296	1.120	1.190	1.261	1.272	1.293	1.230	1.169	1.042	0.999	0.917	0.925	0.958	1.129	12.75
76	邻苯二甲酸二丁酯	12.899	1.503	1.172	1.285	1.318	1.341	1.435	1.427	1.372	1.225	1.193	1.099	1.013	0.968	1.258	13.12
77	荧蒎	13.573	1.281	1.155	1.248	1.315	1.317	1.399	1.370	1.311	1.170	1.146	1.072	1.028	0.993	1.216	10.83
78	联苯胺	13.734	0.467	0.433	0.482	0.438	0.394	0.452	0.368	0.438	0.350	0.427	0.427	0.437	0.451	0.428	8.74
79	芘	13.846	1.415	1.300	1.397	1.447	1.476	1.540	1.502	1.432	1.276	1.233	1.102	1.053	1.062	1.326	12.78
80	对三联苯-d ₁₄ (替代物)	14.044	1.000	0.876	0.968	1.028	1.018	1.111	1.036	1.051	0.963	0.981	0.924	0.863	0.854	0.975	8.01
81	对二甲氨基偶氮苯	14.231	0.224	0.188	0.246	0.277	0.274	0.319	0.311	0.333	0.311	0.331	0.322	0.311	0.318	0.290	15.66
82	邻苯二甲酸丁苄酯	14.755	0.445	0.394	0.472	0.517	0.511	0.599	0.598	0.629	0.591	0.627	0.609	0.583	0.600	0.552	13.80
83	3,3'-二氯联苯胺	15.665	0.419	0.355	0.404	0.448	0.458	0.495	0.476	0.503	0.473	0.488	0.456	0.426	0.403	0.446	9.69
84	苯并[a]蒎	15.686	1.535	1.610	1.409	1.407	1.393	1.487	1.365	1.395	1.258	1.341	1.263	1.185	1.188	1.372	9.28
85	蒎	15.761	1.254	1.134	1.220	1.228	1.257	1.325	1.230	1.220	1.098	1.131	1.073	1.012	0.920	1.162	9.78
86	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	15.814	0.666	0.571	0.689	0.783	0.809	0.882	0.895	0.939	0.890	0.908	0.863	0.784	0.715	0.799	13.95
87	邻苯二甲酸二正辛酯	17.253	0.948	0.867	1.044	1.185	1.234	1.393	1.439	1.559	1.454	1.535	1.493	1.441	1.448	1.311	17.71

编号	化合物	RT (min)	浓度范围 (µg/mL)													平均	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
88	苯并[b]荧蒹	17.874	1.270	1.076	1.203	1.300	1.342	1.438	1.385	1.488	1.469	1.535	1.480	1.518	1.588	1.392	10.60
89	7,12-二甲基苯并[a]蒽	17.879	0.517	0.439	0.507	0.546	0.556	0.607	0.598	0.630	0.598	0.623	0.614	0.610	0.628	0.575	10.11
90	苯并[k]荧蒹	17.933	1.215	1.089	1.217	1.303	1.284	1.428	1.311	1.375	1.237	1.145	1.087	0.938	0.924	1.196	12.93
91	苯并[a]芘	18.489	1.119	0.945	1.072	1.176	1.159	1.298	1.240	1.319	1.223	1.275	1.216	1.194	1.214	1.189	8.45
92	3-甲基胆蒽	19.120	0.529	0.475	0.545	0.575	0.588	0.644	0.637	0.665	0.615	0.633	0.603	0.599	0.591	0.592	8.82
93	二苯并[a,j]吡啶	20.077	0.838	0.738	0.842	0.887	0.909	0.997	0.960	1.018	0.937	0.955	0.906	0.905	0.890	0.906	8.10
94	茚并[1,2,3-cd]芘	20.355	1.065	0.935	1.021	1.071	1.097	1.208	1.172	1.238	1.158	1.215	1.314	1.289	1.244	1.156	9.66
95	二苯并[a,h]蒽	20.414	1.067	0.945	1.050	1.108	1.130	1.232	1.196	1.245	1.134	1.111	1.034	0.998	0.968	1.094	8.72
96	苯并[ghi]花	20.810	1.089	0.956	1.039	1.106	1.005	1.210	1.137	1.177	1.084	1.069	0.996	0.977	0.956	1.061	7.76

表 A2. 使用线性回归得到的目标化合物的保留时间和计算浓度

编号	化合物	RT (min)	浓度范围 (µg/mL)												
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)
28	苯甲酸	8.551	NA	NA	0.6	0.68	0.86	NA	4.3	8.8	19	37	51.7	77.1	97.3
			$y = 0.004829x - 0.002393$, 加权 $1/x$, $R^2 = 0.9983$												
51	2,4-二硝基苯酚	10.867	NA	NA	0.54	0.82	0.99	1.8	4.8	10.6	18.8	36.5	50.5	76.5	102.2
			$y = 0.00522x - 0.001372$, 加权 $1/x$, $R^2 = 0.9989$												
52	4-硝基苯酚	10.931	NA	0.19	0.4	0.68	0.85	1.9	4.9	9.6	18.5	30.2	45.1	76.4	99.7
			$y = 0.007200x - 8.818888 \times 10^{-4}$, 加权 $1/x$, $R^2 = 0.9958$												
63	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	11.418	NA	NA	0.43	0.74	0.96	2.2	5.7	11.9	21.5	34.8	46.9	77.8	96.5
			$y = 0.005832x - 2.620849 \times 10^{-4}$, 加权 $1/x$, $R^2 = 0.9964$												

表 A3. 连续校准验证混合物 (CCV) 中的化合物名称, 即安装衬管时以及当衬管达到 20% 4,4'-DDT 分解率时, 每次衬管 CCV 检查 (校准曲线平均 RF 为 ±20%) 失败的化合物

衬管编号	CCV 失败化合物	
	衬管安装/更换	衬管/系统分解率 > 20% DDT 时的化合物 CCV 失败
衬管 1	-	双(2-氯-1-甲基乙基)醚 2,4-二硝基苯酚 对硝基苯胺 双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 邻苯二甲酸二正辛酯
衬管 2	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	2,4,6-三氯苯酚 间硝基苯胺 2,6-二硝基甲苯 五氯苯酚 联苯胺 对二甲氨基偶氮苯 邻苯二甲酸丁酯 邻苯二甲酸二正辛酯 印并[1,2,3-cd]芘
衬管 3	2-甲基-4,6-二硝基苯酚 联苯胺	2,4-二硝基苯酚
衬管 4	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	苯甲酸 五氯苯酚 2,4,6-三溴苯酚
衬管 5	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	2,6-二硝基甲苯 对硝基苯胺 2,4,6-三溴苯酚 五氯苯酚
衬管 6	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	间硝基苯胺 2,6-二硝基甲苯 2,4-二硝基甲苯 2,3,4,6-四氯苯酚 对硝基苯胺 2,4,6-三溴苯酚 五氯苯酚 联苯胺
衬管 7	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	苯甲酸
衬管 8	2-甲基-4,6-二硝基苯酚 联苯胺	对硝基苯胺 2,6-二硝基甲苯
衬管 9	苯甲酸 2,4-二硝基苯酚 2-萘胺	六氯环戊二烯
衬管 10	苯甲酸 对硝基苯胺 2-甲基-4,6-二硝基苯酚 2,4,6-三溴苯酚 五氯苯酚	2,4-二硝基甲苯 对硝基苯胺 2,4,6-三溴苯酚 五氯苯酚

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 5 月 14 日, 中国出版
5994-0953ZHCN

