

# 使用安捷伦多模式进样口分析环境半挥发物获得最高灵敏度

## 应用摘要

环境

## 作者

Mike Szelewski  
Agilent Technologies Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19809-1610  
美国

## 摘要

由于被分析物的活性、背景污染和仪器的灵敏度，很低含量的半挥发物的分析具有挑战性。方法的要求各不相同，一般要求 1  $\mu\text{L}$  的进样和全扫描数据采集。使用安捷林的多模式进样口，在冷不分流或大体积进样的情况下，均能获得最低的检测限。



**Agilent Technologies**

## 前言

低含量半挥发物的分析用来同时测定饮用水或资源水中的酸、碱、中性物和农药的混合物。大部分实验室采用色谱方法在 25-40 min 的运行时间内分析 100 多种化合物。使用 C18 萃取盘或小柱的液-固萃取进行样品制备。使用如二氯甲烷等溶剂的液液萃取是另一种技术。萃取物一般是 1  $\mu$ L 热不分流进样,采用质量选择检测器(MSD),全扫描模式,这与某些常用方法如 USEPA 525.2 方法 [1]要求一样。

实验室寻求改善性能的一个方面是灵敏度。影响灵敏度的因素有样品制备、萃取物进样量、仪器调谐、信号采集和总的系统活性。以前的出版物分别关注了活性、线性、工作效率和大体积进样 [2-6]。灵敏度是所有这些的一个因素,这方面付出了很多的时间代价。

以最好的信噪比(S/N)描述的最大灵敏度常常与进样口和进样技术有关。安捷伦的多模式进样口(MMI)是为热不分流(HSL)、冷不分流(CSL)或大体积(LVI)进样[7]所设计的。本应用文章介绍使用 MMI 分析半挥发化合物。

## 仪器操作参数

推荐的仪器操作参数列于表 1。这些是初始条件,可能必须进行优化。选择参数的依据应该是将大量的被分析物转移到色谱柱上,以实现最高的灵敏度。另外,整个系统必须是惰性的,因为活性被分析物首次分析的灵敏度总是有所损失的。

表 1. 气相色谱和质谱条件

<b>GC:</b>	安捷伦科技 7890A		
<b>进样口:</b>	电子气路控制(EPC) MMI		
<b>热不分流模式进样口参数</b>			
升温速率:	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	下一个温度 $^{\circ}\text{C}$	保持时间 min
初始		280	0.00
吹扫时间:	0.75 min		
<b>冷不分流模式进样口参数</b>			
升温速率	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	下一个温度 $^{\circ}\text{C}$	保持时间 min
起始		20	0.05
升温速率 1	300	280	0.00
吹扫时间:	1.75 min		

## 溶剂放空模式进样口参数

升温速率:	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	下一个温度 $^{\circ}\text{C}$	保持时间 min
初始:		-10	0.60
升温速率 1:	300	280	0.00
吹扫时间:	2.4 min		
放空流速:	200 mL/min		
放空口压力:	0.0 psi 直到 0.6 min		

## 通用进样口参数

冷却:	打开
冷却使用温度:	100 $^{\circ}\text{C}$
冷却暂停时间:	5.00 min (打开)
冷却失效:	打开
压力:	17.292 psi (打开)
吹扫气流:	50.0 mL/min
总流速:	53.9 mL/min
节省气体:	关闭
气体类型:	氦气

## MMI 衬管

柱箱温度: 安捷伦 Helix, 单锥形, 部件号 5188-5397

<b>柱箱温度:</b>	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	下一个温度 $^{\circ}\text{C}$	保持时间 min
起始:		40	2.50
升温速率 1:	25	320	4.80
总运行时间:	18.5 min		
平衡时间:	0.5 min		
柱箱最大温度:	325 $^{\circ}\text{C}$		

色谱柱: 安捷伦科技 DB 5 MS UI, 部件号 121-5523 UI

长度:	20.0 m
直径:	0.18 mm
液膜厚度:	0.36 $\mu\text{m}$
模式:	恒流
压力:	17.292 psi
标准初始流速:	0.864 mL/min
进样口:	前
出口:	MSD
出口压力:	真空

保留时间锁定: 系统保留时间锁定到非-d10 为 11.000 min

前进样口: 安捷伦科技 7693A

## 热和冷不分流进样模式进样器参数

进样量:	1.0 $\mu\text{L}$
进样针规格:	10 $\mu\text{L}$
推杆速度:	快
冲洗体积:	3 $\mu\text{L}$

## 溶剂放空模式进样器参数

进样量:	25 $\mu\text{L}$
进样针规格:	50 $\mu\text{L}$
冲洗体积:	15 $\mu\text{L}$
溶剂冲洗抽取速度:	1500 $\mu\text{L}/\text{min}$
溶剂冲洗推出速度:	30000 $\mu\text{L}/\text{min}$
样品冲洗抽取速度:	1500 $\mu\text{L}/\text{min}$
样品冲洗推出速度:	30000 $\mu\text{L}/\text{min}$
进样推出速度:	50 $\mu\text{L}/\text{min}$

#### 通用进样器参数

样品冲洗:	1
样品抽取:	2
进样前溶剂 A 冲洗:	0
进样前溶剂 B 冲洗:	1
进样后溶剂 A 冲洗:	3
进样后溶剂 B 冲洗:	2
粘度延迟:	1 秒
进样前停留:	0 分
进样后停留:	0 分
<b>MSD:</b>	安捷伦科技 5975C, 三轴检测器
抽出透镜:	3 mm 标准孔径拉出透镜
溶剂延迟:	3.5 min
低质量数:	35 amu
高质量数:	550 amu
阈值:	5
进样:	1
四极杆温度:	180 °C
离子源温度:	300 °C
传输管线温度:	280 °C
调谐类型:	自动调谐
EMV 模式:	增益因子 = 1

#### 校准标样

Ultra Scientific, North Kingstown, RI. 定制混合物, 含 18 种被分析物。所有稀释和内标/代用标准品(IS/SS)的加入都采用二氯甲烷在自动化单机双塔 7693A-7890A 系统上完成。所得浓度分别为 10、5、2、1、0.5、0.2 和 0.1 ppm (ng/μl)。每个标准溶液都加入 7 种 IS/SS, 浓度各为 5 ppm。然后对每个标准溶液用二氯甲烷稀释 100 倍, 得到 7 个浓度的溶液: 100、50、20、10、5、2 和 1 ppb (pg/μL), 其中 IS/SS 为 50 ppb。

许多被分析物都采用程序升温气化进样口(PTV), 且只用溶剂放空(SV)模式的 LVI[4]。LVI 将允许较低浓度的校准, 但方法开发需要在消除溶剂的同时优化化合物的回收率。LVI 还会引入更多的基质, 可能由于化学噪声而使 S/N 不能改善。安捷伦的 MMI 是一种 PTV, 且具有其他操作模式, 比如这里使用的“冷”不分流。用冷进样口的不分流进样替代典型的热不分流进样口进样, 有如下优点:

- 最大程度地减小了溶剂膨胀, 被分析物不会转移到衬管外面而接触金属表面, 最大程度地减少了降解。
- 被分析物在最低的温度下蒸发, 也最大程度地减少了降解。
- 挥发性溶剂首先转移到色谱柱。未经溶剂放空, 2–5 μL 进样的被分析物峰形得到了改善。

图 1 显示 MMI 温度和流速程序, 以及柱温箱程序。MMI 在 0.05 min 的快速进样过程中保持在 20 °C, 这低于溶剂二氯甲烷的沸点(39.8 °C)。在进样时间结束时, MMI 快速加热到 280 °C, 将被分析物转移进入色谱柱。在不分流时间(1.75 min)结束时, 进样口以 50 mL/min 的流速吹扫。MMI 的升温程序可以调节, 且可以采用多步升温程序。

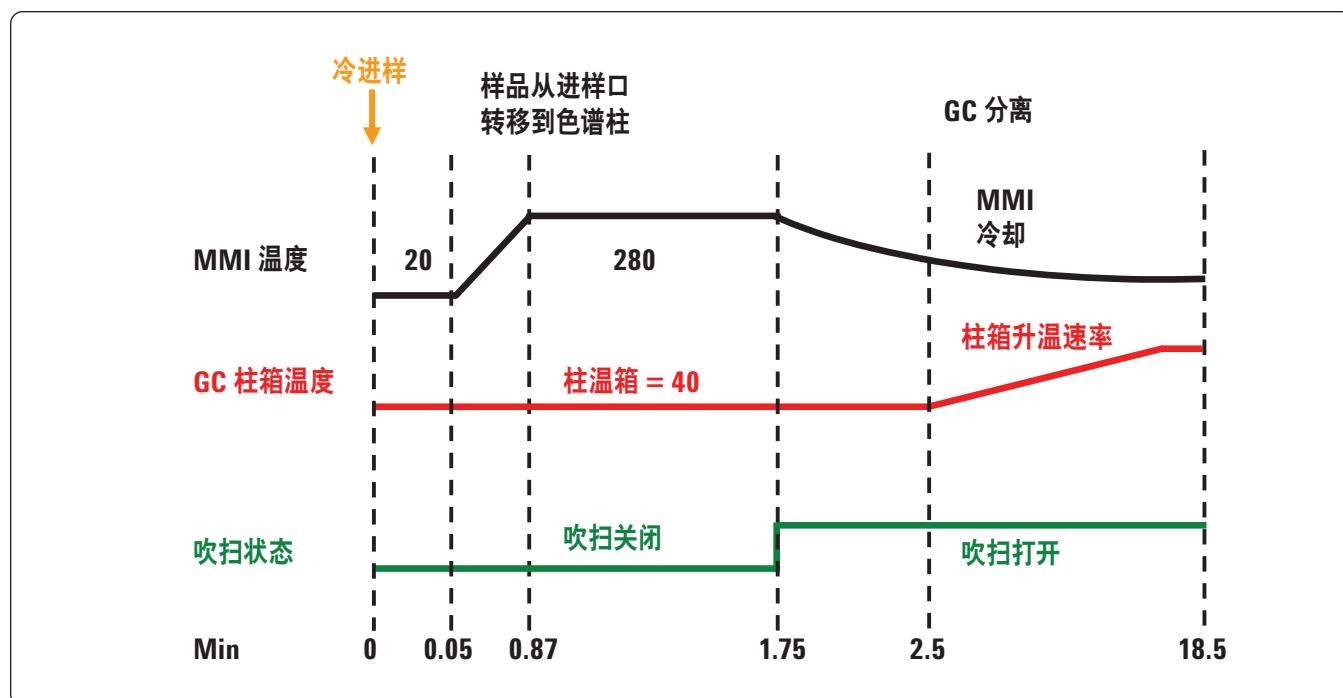


图 1. MMI 冷不分流和 SV – 温度和流速程序

MMI 最重要的一个优点是采用同一种衬管可实现 HSL、CSL 和 LVI-SV 模式。这可显著减少方法开发的时间。不用将色谱柱拆卸到第二个进样口, 该进样口先前使用容积小得多的衬管。进样口参数的改变不需要更换硬件。在尽可能短的开发时间内获得最高的灵敏度。

helix 进样口衬管 (5188-5397) 是脱活的, 从针头到进样口底座没有缝隙。这对于 HSL 和 CSL 模式都是很重要的。液体不会到达进样口底座, 当进样口加热时, 最大程度地减少了被分析物的分解。它不含可能导致活性化合物降解的玻璃毛。该衬管有足够的容积容纳快速进样的 2–5  $\mu\text{L}$  冷进样量。

LVI-SV 模式只是冷不分流进样的延伸。进样速度较低以便溶剂蒸发和放空。进样口保持在较低温度以防止最早流出被分析物的损失。大部分挥发性化合物和溶剂的沸点差异最少应该是 100  $^{\circ}\text{C}$ , 最好是 150  $^{\circ}\text{C}$ 。

由于进样口的加热和进样时间, 每种进样口模式都需要不同的吹扫时间(不分流时间)。每种模式, 进样口在最终温度下保持至少 0.75 min。

图 1 所示为柱箱温度程序和 MMI 参数的关系。柱箱起始温度 40  $^{\circ}\text{C}$ , 在进样过程中和被分析物不分流转移进入色谱柱期间一直保持不变。然后程序升温到 320  $^{\circ}\text{C}$ 。保留时间锁定的(RTL)的系统, 对于 LVI-SV 模式, 需要初始 2.5 min 的保持。这就维持了固定的保留时间, 不管使用的是哪种进样口和进样模式。

安捷伦 J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱专为惰性而设计, 非常适合于这一方法。这一较短、较小内径的色谱柱有较厚的固定液膜, 柱容量高, 可实现快速分析, 在环境实验室中越来越受欢迎。该色谱柱在 0.86 mL/min 的恒流模式运行, 可保持好的峰形和灵敏度。

系统将菲-d10 的保留时间锁定到 11.000 min。RTL 更容易实现化合物的鉴定, 特别是采用去卷积报告软件(DRS)。修正色谱柱之后, 需要重新运行锁定标准品的分析, 就可以恢复变化了的保留时间。定量数据库输入的时间、积分事件和选择离子监测(SIM)组

均不需改变。在网站 [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem) 上有其他的 RTL 应用文摘, 详细介绍了 RTL 的很多优点。

标准的 3-mm 抽出透镜用来获得最高的灵敏度。先前的工作已经证明, 使用选件 6-mm 透镜可以改善宽的校准范围的线性[2]。使用 6-mm 透镜, S/N 一般会损失 2-5 的倍。

采用 300  $^{\circ}\text{C}$  的离子源温度, 而不是常用的 230 – 250  $^{\circ}\text{C}$  温度范围。使用这一较高的温度可以最大程度地减小峰拖尾, 因而改善了多环芳烃(PAH)的灵敏度[5]。

有一组化合物取自 USEPA 525 方法, 是全球实验室感兴趣的痕量分析的典型被分析物。没有采用 USEPA 8270 列表化合物, 因为所列化合物是针对含有较高浓度目标化合物的废弃物样品, 与本文没有可比性。对于固体和废弃物样品, 改善灵敏度的最好方法是萃取纯化。

标准样品浓度为 0.01–10 ppm, 含有 5 ppm 的内标(ISTD)和替代标准品(SS)。每个标准溶液经 1:100 稀释得到 0.1–100 ppb 浓度范围的样品, ISTD 和 SS 为 50 ppb, 以用于 LVI-SV 的较低工作浓度范围。所有稀释液均由配置在卓越安捷伦 7890 GC 系统上的安捷伦双塔 7693 自动进样器系统完成制备的。标准溶液用装有 300  $\mu\text{L}$  内插管的 2 mL 样品瓶制备, 在前后自动进样器分别使用 10  $\mu\text{L}$  和 500  $\mu\text{L}$  进样针。

## 结果

表 2 比较了选择的被分析物在 1 ppm (1 ng/ $\mu\text{L}$ )浓度时 CSL 和 HSL 的分析数据。每种被分析物的 S/N 是采用比表中所列提取离子计算的。最后一列给出了 CSL:HSL 的 S/N 比值。惰性化合物, 如芬和艾氏剂的 S/N 或灵敏度提高了 30%以上。使用 CSL 有更多的被分析物到达色谱柱和 MSD。活性化合物异狄氏剂和 DDT 的灵敏度提高了 50%。活性更大的化合物五氯苯酚的灵敏度提高了一倍以上。这些灵敏度的提高说明, CSL 是一种温和的蒸发方法, 可以使更多的被分析从进样口转移。

表 2. 使用冷不分流进样和热不分流进样改善信噪比的比较

	保留时间	质量	比值 冷 S/N : 热 S/N
芬	11.152	166	1.36
艾氏剂	15.205	66	1.33
		263	1.33
速灭磷	9.338	127	1.33
五氯苯酚	12.989	266	2.19
异狄氏剂	17.600	263	1.48
p,p'-DDT	18.600	235	1.51

图 2 是采用 HSL 和 CSL 分析浓度为 1 ppm 的 18 种化合物的原始面积比较, 按照流出顺序列出。内标物和代用标准品不包含在其中。第一个蓝色条是 1 μL 冷不分流进样和 1 μL 热不分流进样的原始峰面积之比。非活性化合物如异佛乐酮和艾氏剂的响应明显

高。第五个条的第二个 2.4 和 5 μL 冷不分流进样与 1 μL 热不分流进样原始峰面积之比。这些数据都归一化到 1 μL。对于惰性化合物, 如佛乐酮和艾氏剂, 比值不变。这说明采用 CSL 可以进更多的样品, 实现了一致的性能, 降低了检测限。

对于活性化合物, 五氯苯酚是一个最好的例子。蓝色条显示, CSL 与 HSL 相比, 相应值增加了约 180%。2 μL 的进样给出了 250% 以上的响应。3、4 或 5 μL 进样给出了恒定的相应。活性化合物得益于色谱柱上更多的样品和降低的进样口活性。

进样量高达 3 μL 时所有化合物的峰形都很好, 进样 4 μL 时有一些变差, 5 μL 时变化最大。为了方便积分, 基本可以采用 3 μL 的进样量。1,3-二甲基-2-硝基苯作为一个例子, 其总离子流色谱图如图 3 所示。最差的响应是 1 μL 的 HSL, 见黑色线。在 4 μL 的 CSL 时可以看到一定程度的峰形变差。

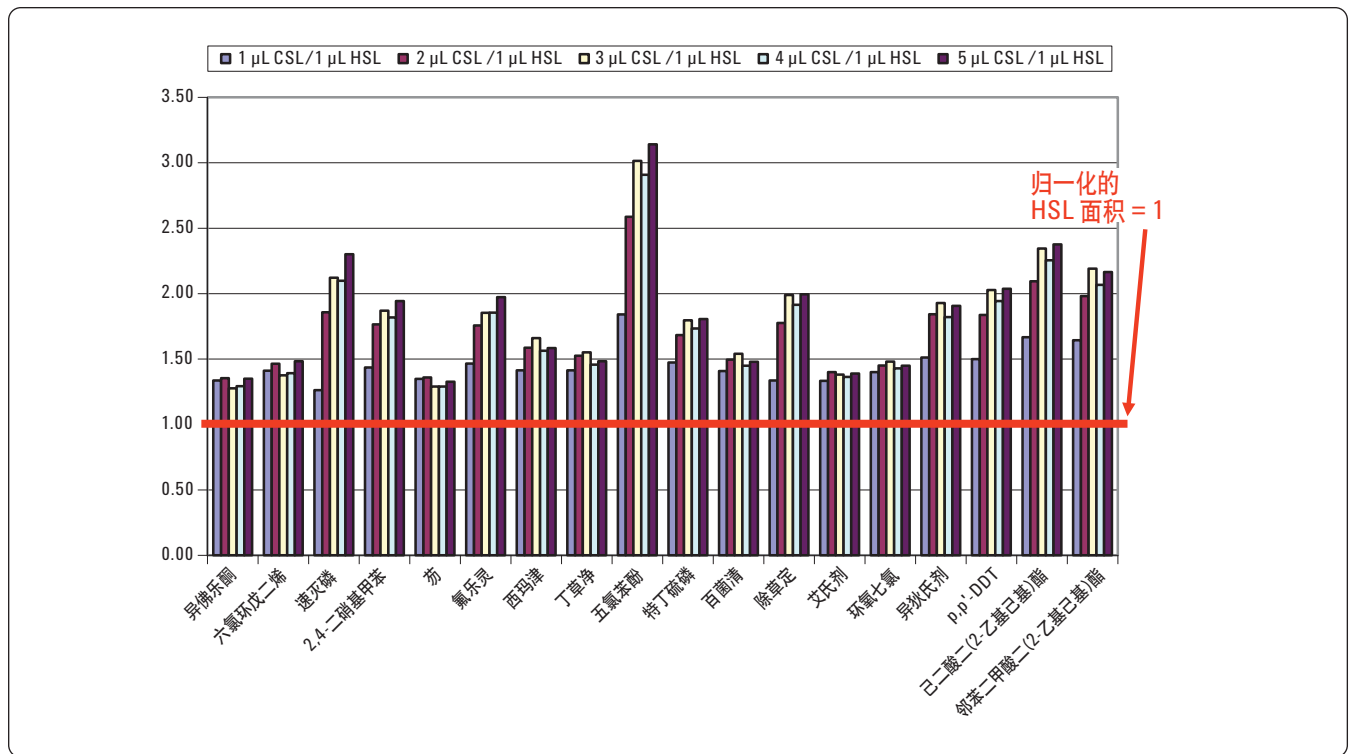


图 2. 1-5 μL CSL:1 μL 热不分流进样的原始面积比

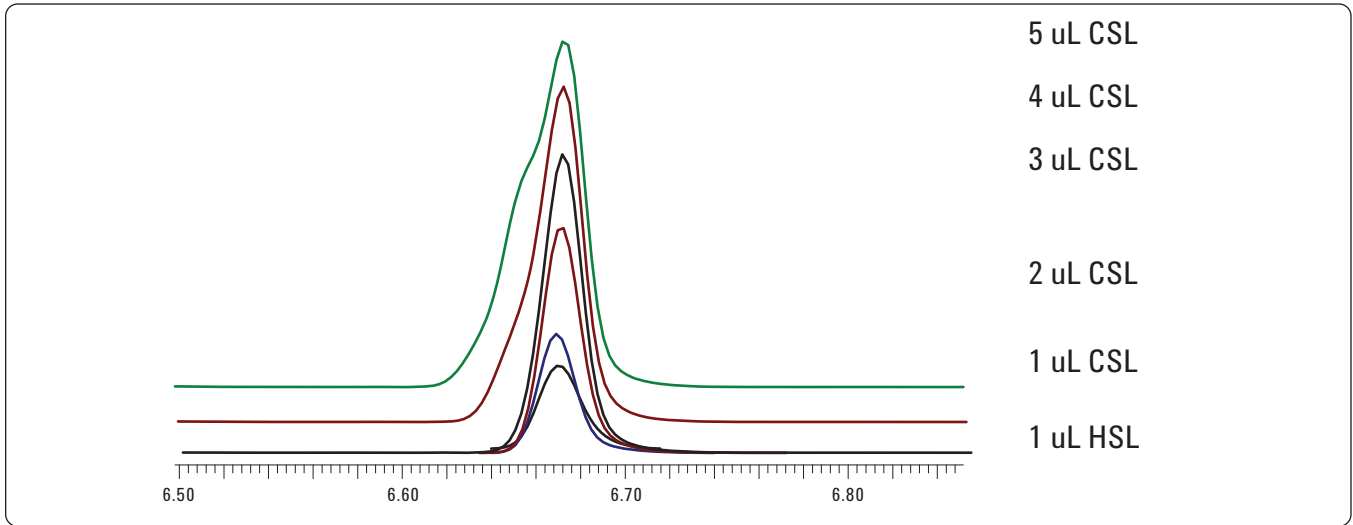


图3. 1,3-二甲基-2-硝基-苯的TIC 4和5 uL明显偏移

7个浓度的校准标样使用7693A自动进样器制备，100倍稀释的校准标样也是使用7693A自动进样器制备，见表1。0.1–10 ppm的标样既用HSL (1  $\mu$ L) 也用CSL (3  $\mu$ L)运行。采用曲线的面积计算了每个浓度的相对响应因子(RRF)。计算了RRF的相对标准偏差(%RSD)，图4为归一化后的比较。蓝色条为HSL，红色条为CSL，

黄色条为25- $\mu$ L LVI-SV。LVI-SV的校准范围是1–100 ppb。ISTD的%RSD是基于原始面积，在各种进样技术之间该值是一致的。ISTD和SS的%RSD都低于10%，说明了7693A进行样品制备的准确度和精密度。

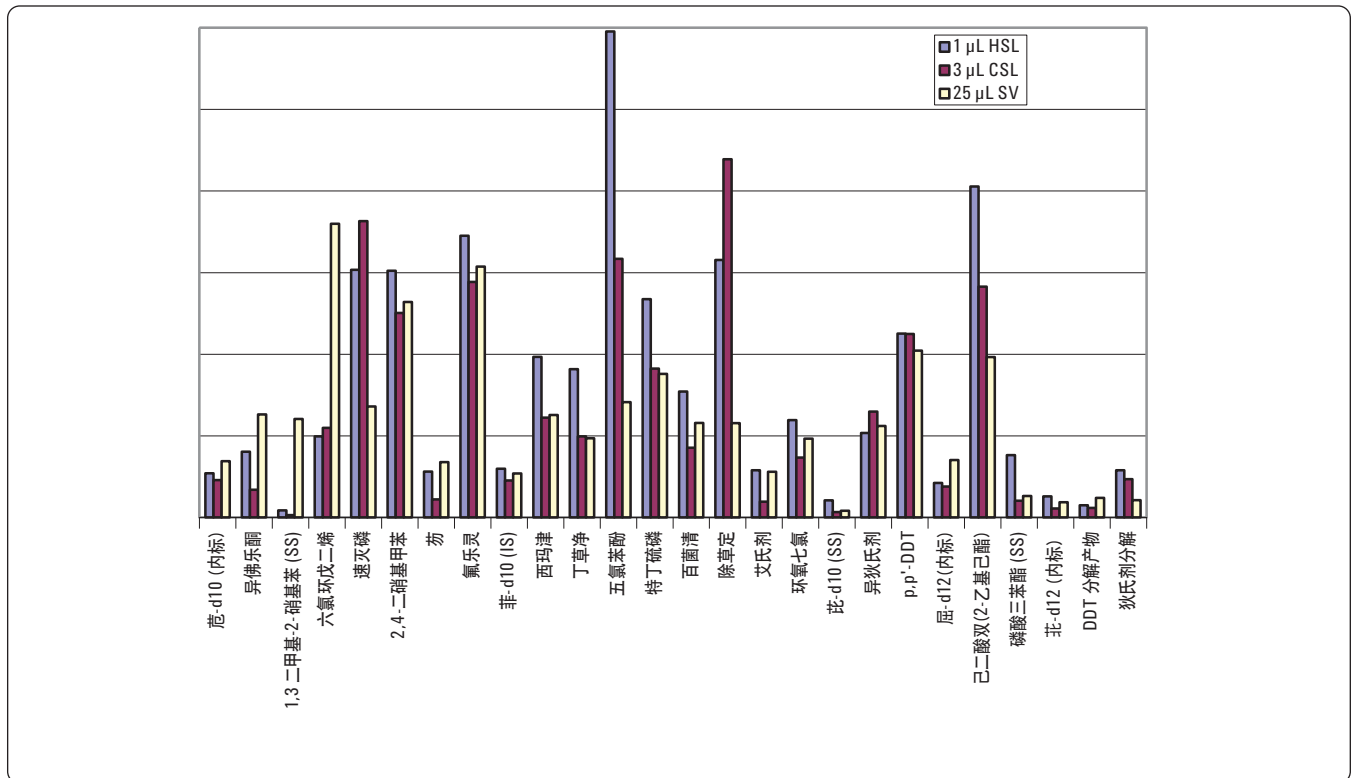


图4. HSL、CSL和LVI-SV的比较，7个级别校准的归一化%RSD

活性化合物如西玛津、莠去津、五氯苯酚和特丁硫磷采用 CSL 分析时 %RSD 显著改善。邻苯二甲酸酯和己二酸是有名的“粘性”化合物，它们的分析结果也得到了改善。除草定是一种色谱性能很差的化合物，一般会在色谱柱上形成前伸峰。它在冷不分流条件下的峰形要比热不分流时差。这一问题的确切原因尚不清楚，但它可能同所用的 helix I 衬管发生反应。

最后两组数据说明异狄氏剂和 DDT 有分解。这是 7 个浓度的平均分解百分数。所有的进样技术使用 MMI 和惰性的 helix 衬管都取得了优异的结果。

对于大部分化合物，LVI-SV 的 %RSD 与 CSL 的值可比，只有几个化合物的数值稍高一些。这可能是由较低的校准范围和影响最早流出物的柱上过量溶剂造成的。线性仍然很好，检测限要比采用热不分流进样低至少 25 倍。

## 结论

传统的半挥发物分析方法可以改变以获得更好的仪器检测限。多模式进样口为冷不分流进样提供了最短的方法开发时间。更多的被分析物进入色谱柱，且减少了活性化合物的降解，实现了比热不分流进样更低的检测限。带有溶剂放空的大体积进样可以进一步提高灵敏度。分析人员可以更快地开发方法，无需拆卸色谱柱，实现了更高的工作效率。

## 参考文献

1. USEPA 方法 525.2 可以从下面网站所列的不同来源获得：  
[www.epa.gov/OGWDW/methods/where.html](http://www.epa.gov/OGWDW/methods/where.html)
2. M. Szelewski, B. Wilson and P. Perkins, “Agilent 6890/5973 GC/MSD 系统用于 USEPA 方法 8270 可改善分析结果”，安捷伦科技出版物 5988-3072EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。
3. M. Szelewski, “使用安捷伦科技 6890/5973 inert GC/MSD 快速分析半挥发物”，安捷伦科技出版物 5989-0207EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。
4. M. Szelewski, “使用 LVI-PTV-GC/MSD 对 ppt 级半挥发物进行校准”，安捷伦科技出版物 5989-6589EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
5. M. Szelewski, “使用安捷伦科技 6890/5973 inert GC/MSD 同时 SIM/扫描分析痕量多环芳烃”，安捷伦科技出版物 5989-4184EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。
6. M. Szelewski, “使用三轴检测器的 GC/MSD 分析环境半挥发物实现飞克级的检测限”，安捷伦科技出版物 5989-8342EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
7. “安捷伦用于气相色谱的多模式进样口”，安捷伦科技出版物 5990-3954EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

## 如需了解更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站  
[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦科技公司对本资料中所包含的错误，以及由于使用本资料所引起的相关损失不承担责任。

本书中的信息、说明和性能指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2009

中国印刷

2009年6月16日

5990-4169CHCN



**Agilent Technologies**