

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统 全面解决方案

应用文集



前言

身处在被各种“黑科技”轰炸的时代，作为分析行业从业者，您是否一直在等待气相色谱“黑科技”的出现，是否一度怀疑传统的气相色谱能否再继续出现技术创新和突破。

当您翻开本文集，了解各篇章中所体现的 Intuvo 新技术、新科技、新特点时，相信您将不禁产生如此共鸣：“我们的气相色谱技术的确在进步，而这些技术创新和突破就在 Intuvo”。

- 采用直接加热柱温箱，彻底颠覆传统色谱柱加温模式，为分析效能的提升提供潜能
- 改变气体流路连接方式，摒弃石墨压环，使色谱操作变得易学易用，大大减少对纯技术的依赖
- 运用芯片式保护柱、免切割色谱柱、模块化精巧设计，让复杂的操作维护和色谱分析变得智能高效

而本文集中所展现的分析图谱及实验讨论，或许会引起您的如下思考：

- 正在运行的大量分析样品，如果结合 Intuvo 9000 快速加温特点，分析方法会不会变得简单而快速
- 正在起草的行业标准，如果结合 Intuvo 9000 超惰性流路特点，实验结果会不会变得更准确而稳定
- 正在研究的课题，如果结合 Intuvo 9000 第六代 EPC 的性能，实验数据会不会变得更稳定，从而让课题研究如行云流水般顺畅
- 正在带领的创新团队，如果结合 Intuvo 9000 免切割色谱柱和创新流路设计，会不会不再受使用经验的困扰，新手瞬间变专家

本文集各篇章源于各行业市场需求，汇集诸多当今分析热点，结合 Intuvo 创新特点，经过严格数据采集、严谨考证核实，最终编辑、撰写成文，以协助您轻松应对多种气相色谱分析难题。无论是对环境分析课题的复杂性，还是对食品分析组分的多样性；无论是对制药残留的分析论证，还是对能源化工痕量分析的初探，本文集中均有相应文章对此应用进行精彩剖析。总之，相信在 Intuvo 9000 创新科技的运用下，克服以前的分析障碍不再是难题。

正可谓“创新永无止境,精彩你我相随”，就让本文集的这些文章，成为您和安捷伦联系的纽带，开启色谱应用研究的新篇章！

目录

| | |
|--|-----------|
| Intuvo 9000 气相色谱系统对环境行业中的应用 | 3 |
| 使用 Agilent Intuvo 9000 GC 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量测定的快速分段检测方法 | 4 |
| 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统对水中的卤代烃和苯系物进行测定 | 8 |
| 矿物油/TPH 分析 技术优势: Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用 | 11 |
| 使用超快速气相色谱分析环境样品中的总石油烃 | 13 |
| 利用 INTUVO 快速分析 BTEX 技术优势: 配备 HS 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 19 |
| 测定酚类化合物 (HJ 703-2014) 技术优势: Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用 | 21 |
| 采用气质联用法一针进样、同时分析土壤中 147 种半挥发性有机物 | 24 |
| 分析半挥发性有机化合物 Agilent Intuvo 9000 气相色谱与 Agilent 5977 MSD 联用的技术优势 | 33 |
| 响应和保留时间与 AGILENT 7890B 气相色谱仪等效 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 Agilent 5977 MSD 联用的技术优势 | 37 |
| 半挥发性化合物的分析 INTUVO 芯片式保护柱的保护性能 技术优势: Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪联用 Agilent 5977 MSD | 39 |
| 半挥发性化合物的分析系统适用性 技术优势: Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪联用 Agilent 5977 MSD | 41 |
| 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物 | 43 |
| 测定多环芳烃 (HJ 805-2016) 技术优势: Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪联用 Agilent 5977 MSD | 57 |
| Intuvo 9000 气相色谱系统在食品行业中的应用 | 61 |
| AGILENT INTUVO 9000 蒸馏酒精饮料中杂醇油的气相色谱分析 | 62 |
| 采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/7000D 三重四极杆气质联用系统持续稳定监测植物源性食品中的农药残留 | 66 |
| 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统提高 GC/MS/MS 农药多残留分析方法稳定性 | 76 |
| 多残留农药分析 改善峰形一致性 技术优势: 配备 MS/MS 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 82 |
| 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7000 系列质谱仪进行多残留农药分析 | 86 |

| | |
|--|------------|
| Intuvo 9000 气相色谱系统在能源化工行业中的应用 | 97 |
| 汽油中的硫：根据 ASTM D5623 方法分析轻质石油液体 技术优势： 配备 SCD 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 98 |
| 汽油中的硫分析：NIST 参比标准品 技术优势：配备 SCD 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 102 |
| 采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器和 Agilent Intuvo 9000 气相 色谱仪根据 ASTM D5623 检测轻质石油液体中的含硫化合物 | 104 |
| Intuvo 9000 气相色谱系统在制药行业中的应用 | 110 |
| USP 467 残留溶剂分析 技术优势：配备 HS 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 111 |
| 可萃取物与可浸出物：复杂分析 技术优势：配备 MS-HES 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 115 |
| Intuvo 9000 气相色谱系统在材料检测与研究行业中的应用 | 119 |
| 化学纯度分析 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用的技术优势 | 120 |
| 利用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统快速 检测多溴联苯和多溴二苯醚 | 124 |
| 邻苯二甲酸酯分析：长期的可靠性能 技术优势：配备 MSD-HES 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 130 |
| Intuvo 9000 气相色谱系统在法医学与毒理学行业中的应用 | 133 |
| 血醇浓度 技术优势：配备 HS 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | 134 |
| 利用双色谱柱/双 FID 以及 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪测定血醇 | 138 |

Intuvo 9000 气相色谱系统对环境 行业中的应用

使用 Agilent Intuvo 9000 GC 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量测定的快速分段检测方法

作者

顾骏
上海实朴检测技术有限公司

张劲强
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

本文建立了使用 Agilent Intuvo 9000 GC 进行水和土壤样品中柴油类总石油烃含量测定的快速分段检测方法。在此实验条件下， C_{10} - C_{14} 、 C_{15} - C_{28} 和 C_{29} - C_{36} 所得曲线线性良好，相关线性系数 R^2 均大于 0.999，且最低检测限分别为 9.9、29.2 和 23.3 mg/L，峰面积的重复性 RSD 均小于 0.6%。实际样品的分析结果表明此方法分析速度快（少于 3.2 min）、稳定性好，与常规方法的分析结果基本一致。同时 Intuvo 9000 GC 独特的保护柱芯片设计能够有效提升仪器的抗污染能力，可以有效减少分析时间，大大提高分析效率。

前言

在石油生产、贮运、炼制加工及使用过程中，由于事故、不正常操作及检修等原因，都可能会有石油烃类的溢出和排放。石油类污染物进入环境的危害主要表现在对人体、水体及水生生物和土壤的危害与影响上，因此，对总石油烃类的污染监测具有重要的现实意义。石油类物质已被列入我国危险废弃物名录，环保部颁布和实施了一系列污染场地环境风险评估、污染场地修复等技术导则^[1-4]。这些导则的全面实施使得对环境监测特征污染物定性/定量的技术要求变得越来越高^[2]。国际上，美国石油协会“石油烃标准化工作组 (TPHCWG)”研究了石油烃的分类/分段方法^[5]，美国环保署 EPA 会同 TPHCWG 建立了一些实用的环境风险评估模型。

本方法涉及水和土壤中可萃取的总石油烃类化合物 TPH 的分析。土壤中的总石油烃类化合物用二氯甲烷:丙酮的混合溶液萃取，水中的总石油烃类化合物用二氯甲烷萃取而得，可萃取的烃类化合物在分析时被分段为三大类： C_{10} - C_{14} 、 C_{15} - C_{28} 、 C_{29} - C_{36} 。现有的常规方法对柴油类总石油烃的分析时间大约为 20 min，并不能满足商业实验室高通量分析的要求。本文建立了水和土壤环境样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法，分析时间少于 3.2 min，且结果表明该方法具有检测限低、稳定性好、抗污染干扰能力强等优点。

实验部分

试剂和样品

标准物质：正构烷烃标准品 (C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃、C₁₄、C₁₅、C₁₆、C₁₇、C₁₈、C₁₉、C₂₀、C₂₂、C₂₄、C₂₆、C₂₈、C₃₀、C₃₂、C₃₄、C₃₆、C₃₈ 和 C₄₀) 购自德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司, 用正己烷溶剂逐级稀释配制制成不同浓度的标准溶液。

试剂：二氯甲烷、正己烷和丙酮均为农药残留级, 购自 Sigma Aldrich 公司。无水硫酸钠：分析纯级, 需经过 400 °C 的烘焙 4 小时以上, 在干燥器内冷却。水和土壤样品为实验室日常检测样品。

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪, 配置 FID 检测器;

Agilent 7890B 气相色谱仪, 配置 FID 检测器; 超纯水仪 (美国 Millipore 公司); 配备软件 Agilent OpenLAB CDS Chemstation 版本 C.01.07

样品前处理

水和废水样品:

移取 1 L 待测水样于 2 L 分液漏斗中, 分别用 60 mL 二氯甲烷液萃取 3 次, 合并萃取液并过滤, 再用 K-D 装置浓缩至 0.5 mL 左右, 然后将溶剂转换为正己烷, 浓缩至 1 mL 以下, 定容至 1 mL 后转入样品瓶中。

土壤样品:

称取 20.0 g 新鲜土壤样品, 加入硅藻土脱水并搅拌均匀, 采用加压流体萃取法进行萃取, 萃取溶剂体系为 1:1 丙酮-正己烷, 收集萃取液浓缩至 0.5 mL 左右, 定容至 1 mL (无需额外的转换溶剂)。

仪器条件

Intuvo 9000 气相色谱条件

| | |
|------------------|--|
| 载气: | 高纯氮 (纯度 ≥ 99.999%) |
| 进样口温度: | 300 °C |
| 进样量: | 1 μL |
| 进样方式: | 不分流进样 |
| Guard Chip 温度: | 300 °C |
| 流路芯片温度: | 350 °C |
| 色谱柱: | Agilent J&W DB-5ht 非极性柱 (5 m × 0.32 mm × 0.1 μm) |
| 恒流: | 10.0 mL/min |
| 升温程序为: | 初始温度 40 °C, 保持 0.5 min 以 250 °C/min 升至 150 °C 再以 100 °C/min 升至 300 °C 最后以 165 °C/min 升至 320 °C, 保持 0.6 min |
| 后运行: | 350 °C/min, 保持 1.5 min |
| FID检测器温度: | 300 °C |
| 氢气流速: | 40 mL/min |
| 空气流速: | 400 mL/min |
| 柱流量与尾吹气 流量总和: | 25 mL/min |

7890B 气相色谱条件

| | |
|------------------|--|
| 载气: | 高纯氮 (纯度 ≥ 99.999%) |
| 进样口温度: | 300 °C |
| 进样量: | 1 μL |
| 进样方式: | 不分流进样 |
| 色谱柱: | Agilent J&W DB-5 毛细管柱 (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm) |
| 恒流: | 1.2 mL/min |
| 升温程序为: | 初始温度 50 °C, 保持 2.25 min, 以 30 °C/min 升至 200 °C, 再以 15 °C/min 升至 300 °C, 最后以 25 °C/min 升至 320 °C, 保持 8 min |
| FID 检测器温度: | 300 °C |
| 氢气流速: | 40 mL/min |
| 空气流速: | 400 mL/min |
| 柱流量与尾吹气 流量总和: | 25 mL/min |

结果与讨论

Intuvo 9000 快速方法的标准曲线

对正构烷烃标准品进行逐级稀释，得到含每种正构烷烃浓度分别为 10、20、30、50 和 100 mg/L 的标准溶液。对标准溶液进行分析所得色谱图如图 1 所示，可看出各化合物可实现基线分离，完全满足定性定量分析要求。如表 1 所示，标准曲线的线性良好， R^2 均大于 0.999。

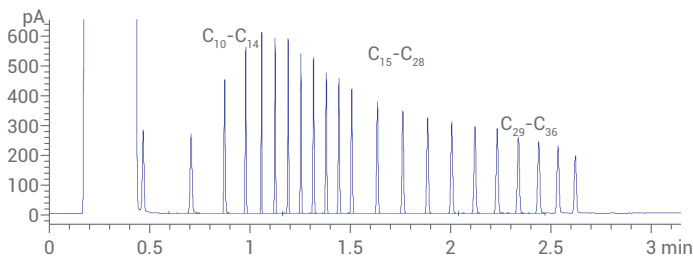


图 1. 含单标浓度为 10 mg/L 的正构烷烃混和标准溶液色谱图

其中，柴油类石油烃的分段方法为：从 C_9 到 C_{10} 保留时间的正中间位置积分到 C_{14} 到 C_{15} 保留时间的正中间位置，作为 C_{10} - C_{14} 的总面积；从 C_{14} 到 C_{15} 保留时间的正中间位置积分到 C_{28} 到 C_{29} 保留时间的正中间位置，作为 C_{15} - C_{28} 的总面积；从 C_{28} 到 C_{29} 保留时间的正中间位置积分到 C_{36} 的保留时间结束，作为 C_{29} - C_{36} 的总面积。

对 10 mg/L 正构烷烃标准溶液连续进样 7 次，根据标准偏差 (SD) 计算可得检测限， $LOD = 3.143 \times SD$ (当 n 等于 7 时， t 值为 3.143)，结果如表 1 所示。

表 1. 线性范围、线性回归方程、相关系数及检测限

| 化合物 | 线性回归方程 | 线性范围 | 相关系数 | 检测限 (mg/L) |
|---------------------|----------------------|----------|--------|------------|
| | | | | |
| C_{15} - C_{28} | $y = 19.76x + 107.8$ | 100-1000 | 0.9998 | 29.2 |
| C_{29} - C_{36} | $y = 19.73x + 31.8$ | 40-400 | 0.9998 | 13.3 |

快速分析条件下的重复性

在柴油类总石油烃的分析过程中，借助 Intuvo 9000 的最高为 250 °C/min 的升温速率，能够大大缩短样品的分析时间，从 7890B GC 常规方法的 22 min 缩短至少于 3.2 min。采用 Intuvo 9000 对 10 mg/L 的正构烷烃标准溶液进行分析，连续进样 7 针，如图 2 所示，正构烷烃的保留时间仍然保持极佳的稳定性和重复性，其中 C_{10} 差值均小于 0.009 min， C_{40} 差值均小于 0.003 min。同时，峰面积的重复性 RSD 分别为： C_{10} - C_{14} 为 0.32%， C_{15} - C_{28} 为 0.47%， C_{29} - C_{36} 为 0.54%。

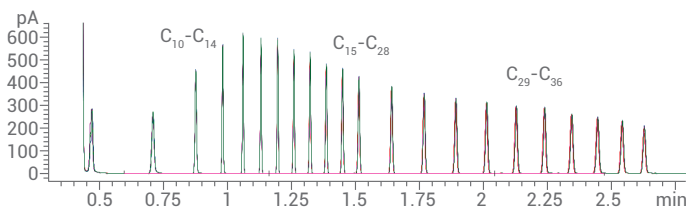


图 2. 含单标浓度为 10 mg/L 的正构烷烃混和标准溶液叠加色谱图 ($n = 7$)

实际样品测定

选取 3 个具有代表性的实际样品分别重复进样 5 次进行分析，如表 2 所示，所有样品的化合物重复性 RSD 均小于 8.61%。同时，采用 7890B GC 常规方法对样品进行分析，结果见表 2 中 * 号标注数值。可见，7890B GC 常规方法和 Intuvo 9000 的快速方法的结果差异不大，二者均可以满足实验室的分析需求。

此外，对实际样品加标检测，结果显示水样的平均回收率为 88%-102%，土壤样品的平均回收率为 80%-124%。

表 2. 实际样品 Intuvo 9000 和 7890B GC 分析结果 ($n = 5$)

| 样品 | C_{10} - C_{14} | | C_{15} - C_{28} | | C_{29} - C_{36} | | 总浓度 (mg/L) |
|----|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|------------------|
| | 浓度 (mg/L) | RSD% | 浓度 (mg/L) | RSD% | 浓度 (mg/L) | RSD% | |
| 1 | 19.1 (16.8)* | 1.09 | 131.7 (142.2)* | 1.98 | 167.4 (187.5)* | 3.66 | 318.2 (346.5)* |
| 2 | 34.0 (28.7)* | 1.31 | 408.6 (379.6)* | 0.93 | 315.0 (339.7)* | 8.61 | 757.6 (748.0)* |
| 3 | 82.6 (52.7)* | 0.65 | 595.2 (569.2)* | 0.76 | 382.5 (422.1)* | 5.2 | 1060.3 (1044.0)* |

注：* 号标注数值为 7890B GC 常规方法检测结果

系统抗污染能力

Intuvo 9000 GC 独特的保护柱芯片 Guard chip 和全新的超惰流路芯片设计可以最大程度地保护色谱柱，有效降低系统维护频率，保证数据的稳定可靠。采用快速分段检测技术分析 120 个样品后，通过每分析 40 个样品更换衬管的频率进行维护系统后，对标准溶液进样，色谱峰面积差值小于 7%。分析 250 个样品并更换保护柱芯片后，标准溶液色谱峰面积基本与初始值无显著变化。这说明保护柱芯片对色谱柱确实能够有效地保护色谱柱，同时更换保护柱芯片后保留时间不发生偏移，避免了切割色谱柱后方法重新设定的步骤，大大提高了分析效率。

结论

本文建立了采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统对水和土壤样品中柴油类总石油烃的快速分段检测方法，结果表明此方法分析速度快、稳定性好，分析结果与 7890B GC 常规方法基本一致。同时，Intuvo 9000 独特的保护柱芯片 Guard chip 设计能够有效提升仪器的抗污染能力，还可以有效减少分析时间，大大提高分析效率。

参考文献

1. 环境保护部，场地环境调查技术导则，HJ 25.1-2014 [S]
2. 环境保护部，场地环境监测技术导则，HJ 25.2-2014 [S]
3. 环境保护部，污染场地风险评估技术导则，HJ 25.3-2014 [S]
4. 环境保护部，污染场地土壤修复技术导则，HJ 25.4-2014 [S]
5. The Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) Analytical Method: Characterization of C6 to C28 Petroleum Hydrocarbons in Soil [S]. Revision 3.1, 25 /2 /97

使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统对水中的卤代烃和苯系物进行测定

作者

那顺, 戚冬雷
安捷伦科技(中国)有限公司

前言

水中的挥发性卤代烃主要来源于氯化消毒过程和化工企业排放的废水, 在环境中难以降解且具有致癌、致畸和致突变作用, 因此引起各国高度重视, 相关的监测与控制法规也顺势而生。挥发性苯系物同样对人体具有致癌、致畸和致突变危害, 也是水体有机污染的先兆指标, 因此水中挥发性苯系物的检测同样受到广泛关注。

水中卤代烃检测的标准方法是 HJ 620-2011, 使用顶空气相色谱法对挥发性卤代烃进行检测^[1]; 此外, 吹扫捕集-气相色谱法也是常见的水中挥发性卤代烃检测方法。水中苯系物检测的标准方法是 GB 11890-1989, 使用气相色谱法进行测定^[2]; 传统检测方法多使用非极性毛细管柱, 无法使间二甲苯和对二甲苯实现完全分离; 而常用的前处理方法为二硫化碳萃取法, 此方法重复性差、操作复杂、使用大量有毒溶剂。

检测水中的卤代烃和苯系物具有重要意义, 但是传统检测方法需要改变硬件才能检测这两大类化合物。本研究使用配备两种不同检测器和两根不同色谱柱的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统, 通过分流器进行分流, 在无需改变硬件的情况下即可在一套仪器系统上完成对水中卤代烃和苯系物的测定。

卤代烃和苯系物分析

使用 Intuvo 9000 气相色谱系统, 在不改变硬件的情况下, 使用分流器分流, 完成对水中卤代烃和苯系物的检测, 仪器配置如图 1 所示。本文所述方法参照 HJ 620-2011 和 GB 11890-1989 国家标准方法, 建立了水中卤代烃和苯系物的顶空气相色谱分析方法。该方法采用电子捕获检测器 (ECD) 检测卤代烃, 并采用氢火焰离子化检测器 (FID) 检测苯系物, 卤代烃和苯系物的具体分析条件分别列于表 1 和表 2 中。

表 1. 针对卤代烃的顶空和气相色谱分析条件

| | | |
|------|-----------|--|
| 顶空 | 仪器: | Agilent 7697A 顶空进样器 |
| | 平衡温度: | 40 °C |
| | 阀和定量环温度: | 60 °C |
| | 传输线温度: | 70 °C |
| | 样品平衡时间: | 60 min |
| | 进样时间: | 0.5 min |
| | 气相色谱循环时间: | 9 min |
| | 样品瓶加压: | 15 psi |
| | 充满定量环压力: | 2 psi |
| 气相色谱 | 仪器: | Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统 |
| | 检测器: | ECD |
| | 载气: | 氦气 |
| | 进样口温度: | 200 °C |
| | 分流比: | 20:1 |
| | 色谱柱: | Agilent HP-5MS 毛细管柱, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm |
| | 柱温程序: | 50 °C 下保持 5 min, 以 250 °C/min 的 速率升至 150 °C |
| | ECD: | 温度 250 °C, 尾吹气流速 30 mL/min |

表 2. 针对苯系物的顶空和气相色谱分析条件

| | | |
|------|-----------|---|
| 顶空 | 仪器: | Agilent 7697A 顶空进样器 |
| | 平衡温度: | 70 °C |
| | 阀和定量环温度: | 80 °C |
| | 传输线温度: | 100 °C |
| | 样品平衡时间: | 30 min |
| | 进样时间: | 0.5 min |
| | 气相色谱循环时间: | 20 min |
| | 样品瓶加压: | 15 psi |
| | 充满定量环压力: | 2 psi |
| 气相色谱 | 仪器: | Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统 |
| | 检测器: | FID |
| | 载气: | 氦气 |
| | 进样口温度: | 150 °C |
| | 分流比: | 20:1 |
| | 色谱柱: | Agilent DB-wax 毛细管柱, 30 m × 0.32 mm × 0.5 μm |
| | 恒压模式: | 9.3202 psi |
| | 柱温程序: | 40 °C 下保持 1 min, 以 8 °C/min 的 速率升至 120 °C 并保持 4 min |
| | FID: | 温度 240 °C, 氢气流速 30 mL/min, 空气流速 400 mL/min, 尾吹气流速 30 mL/min |

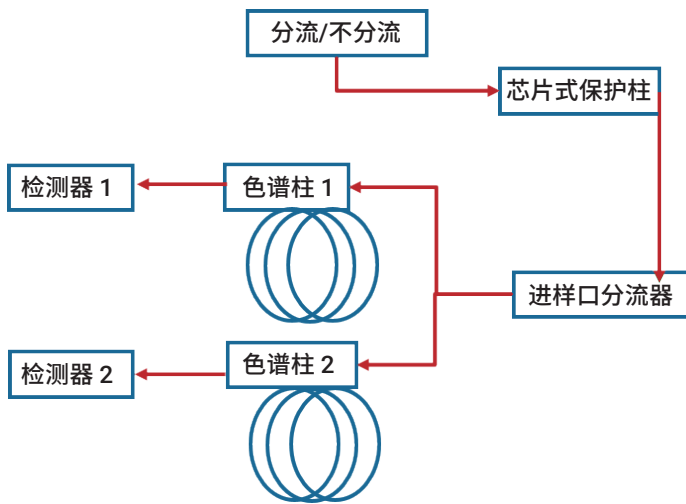


图 1. 仪器配置图

校准曲线的绘制：使用不同量程的气相色谱自动进样针配制一系列校准标准溶液，卤代烃标准溶液浓度为 1、2、5、10、20、50 μg/mL，苯系物标准溶液浓度为 2、5、10、20、40、60 μg/mL。然后使用 50 μL 气相色谱自动进样针分别量取 10 μL 上述不同浓度的校准标准溶液，移入加有 10 mL 超纯水的顶空样品瓶中，顶空样品瓶中卤代烃的最终浓度为 1、2、5、10、20、50 ng/mL，苯系物为 2、5、10、20、40、60 ng/mL，进样至气相色谱系统进行分析。得到卤代烃和苯系物的线性方程、相关系数、线性范围、日内精密度和检测限 (LOD) 分别如表 3 和表 4 所列，20 ng/mL 卤代烃和 20 ng/mL 苯系物标准溶液 6 次平行进样的重叠色谱图分别如图 2 和图 3 所示。

自来水样品检测：准确量取 10 mL 自来水加入 20 mL 顶空样品瓶中，使用封盖器密封，待测。自来水中卤代烃检测结果见图 4，苯系物检测结果见图 5。

表 3. 三氯甲烷和四氯化碳的线性方程、相关系数、线性范围、日内精密度和检测限 (LOD)

| 化合物 | 保留时间 (min) | 线性方程 | 相关系数 R ² | 线性范围 (ng/mL) | 日内精密度 RSD (%) | LOD (ng/mL) |
|------|------------|------------------------|---------------------|--------------|---------------|-------------|
| 三氯甲烷 | 2.336 | $y = 259.95x + 267.09$ | 0.9991 | 2-50 | 1.19 | 1.66 |
| 四氯化碳 | 2.593 | $y = 9373.9x - 8282.7$ | 0.9990 | 1-50 | 0.76 | 0.12 |

表 4. 苯系物的线性方程、相关系数、线性范围、日内精密度、日间精密度和检测限 (LOD)

| 化合物 | 保留时间 (min) | 线性方程 | 相关系数 R ² | 线性范围 (ng/mL) | 日内精密度 RSD (%) | LOD (ng/mL) |
|------|------------|------------------------|---------------------|--------------|---------------|-------------|
| 苯 | 5.027 | $y = 0.386x + 0.3975$ | 0.9999 | 5-60 | 2.07 | 4.05 |
| 甲苯 | 6.901 | $y = 0.436x + 0.3717$ | 0.9995 | 2-60 | 2.09 | 0.55 |
| 乙苯 | 8.63 | $y = 0.4885x + 0.3208$ | 0.9996 | 2-60 | 2.22 | 0.52 |
| 对二甲苯 | 8.798 | $y = 0.4827x + 0.3895$ | 0.9993 | 2-60 | 2.24 | 0.32 |
| 间二甲苯 | 8.946 | $y = 0.4764x + 0.4073$ | 0.9991 | 2-60 | 2.22 | 0.70 |
| 异丙苯 | 9.653 | $y = 0.5768x + 0.2796$ | 0.9990 | 5-60 | 2.35 | 3.16 |
| 邻二甲苯 | 9.935 | $y = 0.4137x + 0.4022$ | 0.9994 | 5-60 | 2.33 | 3.37 |
| 苯乙烯 | 11.515 | $y = 0.3325x + 0.2009$ | 0.9990 | 2-60 | 2.23 | 0.44 |

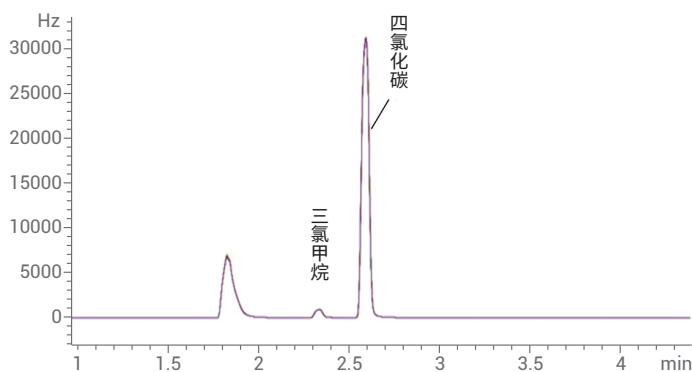


图 2. HS-GC-ECD 分析 2 种挥发性卤代烃标准溶液的色谱图 (浓度: 20 ng/mL)

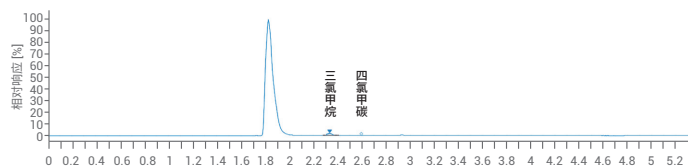


图 4. HS-GC-ECD 分析自来水中 2 种挥发性卤代烃的色谱图

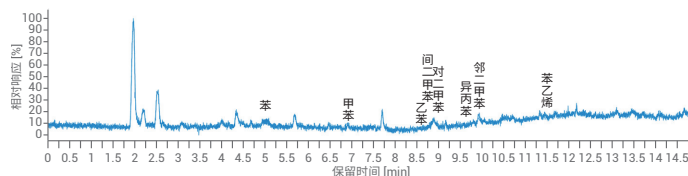


图 5. HS-GC-FID 分析自来水中 8 种挥发性苯系物的色谱图 (实际自来水未检出苯系物)

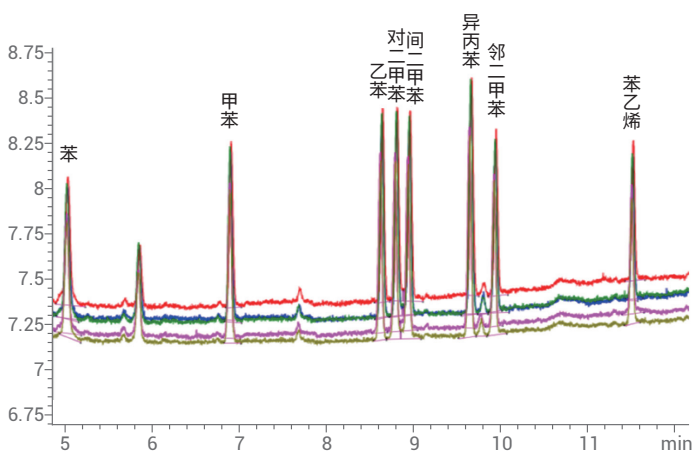


图 3. HS-GC-FID 分析 8 种苯系物标准溶液的色谱图 (浓度: 20 ng/mL)

本文所用的 Intuvo 9000 气相色谱和 7697A 顶空进样器的联用系统, 能够在不改变硬件的情况下完成水中卤代烃和苯系物的分析。由表 3 和表 4 可知: (1) 一天内平行 6 次测试结果显示, 峰面积 RSD 在 0.76%~4.15% 之间, 表明该分析方法针对卤代烃和苯系物都具有良好的重现性和稳定性; (2) 检测限 (LOD) 低至 0.12 ng/mL, 证明该系统灵敏度达到分析要求; (3) 线性相关系数全部高于 0.999, 证明该系统完全符合定量分析的要求。

参考文献

1. HJ 620-2011 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法
2. GB 11890-1989 水质 苯系物的测定 气相色谱法

矿物油/TPH 分析

技术优势：Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用



前言

环境样品中烃类污染物的分析通常称为 TPH 测定或总石油烃测定。进行 TPH 分析时，无需对单个化合物进行色谱分离。相反，可以将整个样品洗脱为大部分未分离的流分进行定量分析。因此可以使用超快速气相色谱技术，也就是短色谱柱、快速程序升温，以及高载气流速。超快速气相色谱的分析时间短，一个工作日可以完成更多分析，对于积压了大量样品的实验室来说，这一优势十分重要。除了要具有超快速气相色谱分析的能力，仪器还必须有很高程度的可靠性。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪能进行超快速气相色谱分离，具有高精度和高可靠性

- 创新的快速直接柱加热技术能实现快速加热和冷却
- 全新电子气路控制 (EPC) 可在快速加热期间提供一致的色谱柱高流速

实验部分

样品前处理

本实验使用由受 TPH 污染的土壤制成的有证标准物质 (BAM-U021)，购自德国联邦材料研究所 (Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung in Germany)。样品经过一致性分析认证，包含 3560 mg/kg 矿物油烃类，不确定物质为 260 mg/kg。气相色谱分析前，使用 ISO 方法 16703¹ 介绍的提取和净化步骤制备两份样品。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

气相色谱仪器条件

| 参数 | 值 |
|-----------------|--|
| 进样口 | 不分流 380 °C |
| 进样量 | 0.5 µL |
| 色谱柱 | Agilent Intuvo DB-1HT, 5 m × 0.32 mm, 0.1 µm |
| 恒定色谱柱流速 | 10 mL/min 氮气 |
| 柱温 | 40 °C 下保持 0.5 min 250 °C/min 升至 350 °C 350 °C 保持 1.3 min |
| Intuvo 芯片式保护柱温度 | 350 °C |
| 检测器 | 火焰离子化检测器 350 °C |

结果与讨论

将每份 BAM-U021 在 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪上进样五次。下图显示了每份样品单次运行的叠加色谱图。在超快速气相色谱条件下，每次分析大约 3 分钟完成。样品中加入了 C10 和 C44 峰作为总 TPH 样品响应的积分标记。所有运行都具有几乎一致的色谱响应和保留时间。表 2 列出了定量分析结果。

展示了三次分析的性能测量结果。首先，该方法的准确性通过比较平均结果和 BAM 标准值进行说明。每次重复分析结果都在 3560 mg/kg 标准值的容差范围内。其次，仪器精度通过计算每份样品分析的 RSD 来展示。每份样品的五次运行的定量 RSD 都小于 1%。最后，使用 ISO 16703 描述的单次实验室重现性 (r) 测试方法来测量单次实验室方法精度。实验重现性为 59 mg/kg，远低于 139 mg/kg 的要求，证明重现性十分出色。

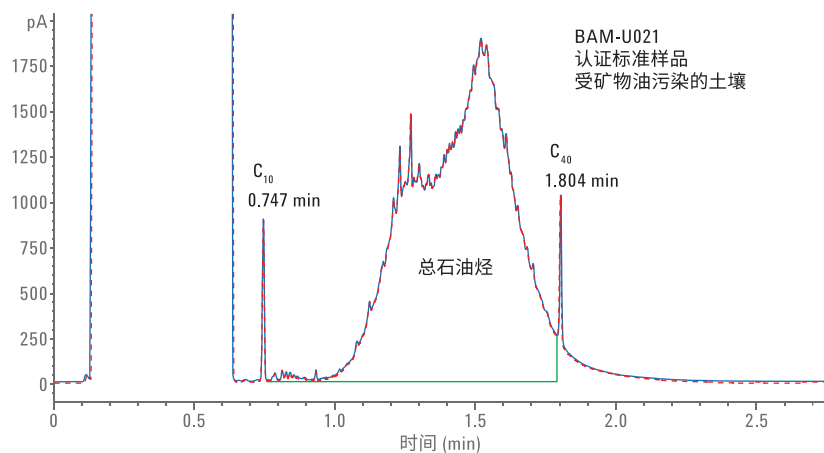


图 1. TPH 土壤提取物重复分析的叠加色谱图

表 2. TPH 土壤提取物重复分析的重现性

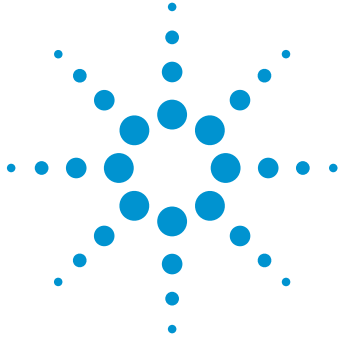
| 运行 | U021 A (mg/kg) | U021 B (mg/kg) |
|----------|----------------|----------------|
| 1 | 3462 | 3480 |
| 2 | 3487 | 3485 |
| 3 | 3502 | 3482 |
| 4 | 3513 | 3479 |
| 5 | 3538 | 3492 |
| 平均值 | 3500 | 3484 |
| 标准值 | 3560±260 | |
| 标准偏差 | 28.547 | 5.234 |
| RSD | 0.82% | 0.15% |
| r (exp) | 59 | |
| r* (ref) | 136 | |

结论

安捷伦开发了一种分析环境样品中 TPH 的超快速气相色谱法。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪采用 Agilent Intuvo 气相色谱柱来运行该方法，提供了快速色谱柱加热、快速冷却和高流速的仪器性能，实现了极致的方法准确性和精度。

参考文献

1. Soil Quality-Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography. ISO 16703:2004(E). Geneva, Switzerland:ISO



使用超快速气相色谱分析环境样品中的总石油烃

应用简报

作者

James D. McCurry 博士
安捷伦科技公司

摘要

安捷伦成功开发出超快速气相色谱 (UFGC) 法用于测定环境样品中的总石油烃。采用短的薄液膜毛细管柱、快速色谱柱升温和高载气流速在三分钟内完成分析。经实验证明, 该方法符合 ISO 16703 方法要求的所有性能标准。除分析时间较短之外, 这种 UFGC 方法还可提供高度准确而精确的分析结果。本文通过配制有证标准土壤样品及含有两种不同含量 TPH 污染物的河流沉积物样品, 并对其进行分析, 对这一方法进行了证明。



Agilent Technologies

前言

气相色谱 (GC) 是对水、土壤和沉积物中总石油烃 (TPH) 污染物进行定量分析的首选技术。我们已开发了多种方法, 对各个受监管地区的此类分析实现标准化。ISO 16703 是一种广泛使用的方法, 旨在测定碳原子数介于正癸烷 (C₁₀H₂₂) 和四十烷 (C₄₀H₈₂) 之间的饱和环状芳烃¹。此方法的分析不受多环芳烃 (PAH) 的影响, 省去了通过多步骤样品前处理方案从样品中去除这种物质的麻烦。烃类的色谱分析不要求对单个化合物或化合物类别进行形态分析。所有色谱峰会以未分离形式的圆丘峰从色谱柱上洗脱。如此一来, 该分析适合采用超快速气相色谱法 (UFGC), 方法中结合了短色谱柱与快速柱温箱升温程序及高载气流速, 达到缩短分析时间的目的。对于希望尽可能提升样品通量并缩短周转时间的合同实验室而言, UFGC 特别具有吸引力。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪的设计非常适合 UFGC 应用。独特的快速直接柱加热技术无需使用传统空气浴柱温箱, 能够以 250 °C/min 的色谱柱加热速率将温度从 40 °C 升至 350 °C。采用快速色谱柱加热时, 必须精确维持色谱柱高流速, 确保每次运行均可获得出色的保留时间重现性。采用第 6 代电子气路控制 (EPC) 进样口模块的 Intuvo 9000 气相色谱实现了快速色谱柱加热和高气体流速之间的完美配合。本应用简报介绍了用于执行 TPH 分析 (符合 ISO 16703 标准) 的 UFGC 方法。此 UFGC 方法满足 ISO 16703 方法规定的性能基准。

实验部分

样品前处理

本实验使用受 TPH 污染的土壤样品 (BAM-U021) 和河流沉积物样品 (BAM-U022), 购自德国联邦材料研究所 (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)。公布的每个样品的 TPH 含量包括其公认值及这些值的不确定性量度。

使用 ISO 16703 方法介绍的提取和净化步骤将每个样品平行配制两份。

- 用丙酮和保留时间窗口 (RTW) 标准溶液 (C10 和 C40 的庚烷溶液) 超声提取出 15 g 样品
- 对样品提取物进行离心操作去除细颗粒物
- 用 100 mL 水淋洗透明提取物两次
- 收集有机层并用硫酸钠干燥
- 用含活化 Florisil 的 SPE 柱纯化 10 mL 的干燥有机提取物

为便于样品前处理, 可从 Sigma-Aldrich 公司采购包括执行 ISO 16703 步骤所需所有组分的试剂盒 (部件号 56681-1KT-F)²。

超快速气相色谱

Agilent Intuvo 9000 系列气相色谱仪的配置如下:

- 分流/不分流进样口
- 安捷伦超高惰性不分流衬管, 单细径锥, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
- Agilent Intuvo 9000 芯片式保护柱
- 单检测器 Intuvo 芯片式流路技术流路
- Agilent Db-5ht 色谱柱, 5 m × 0.32 mm, 0.1 μm 膜厚
- 火焰离子化检测器
- Agilent 7693 自动液体进样器 (ALS), 带 10 μL 进样针

表 1 列出了仪器运行条件。

表 1. 仪器条件

| 参数 | 值 |
|-----------------|--|
| 进样口 | 不分流 380 °C |
| 进样量 | 0.5 μL |
| 恒定色谱柱流速 | 10 mL/min 氮气 |
| 柱温程序 | 40 °C 保持 0.5 min 以 250 °C/min 的速率升至 350 °C 350 °C 保持 1.3 min |
| Intuvo 芯片式保护柱温度 | 350 °C |
| 检测器 | 火焰离子化检测器 350 °C |

进行校准和分析之前，进样 50 mg/mL $C_{10}H_{22}-C_{40}H_{82}$ 偶数正构烷烃的庚烷溶液进行适用性测试。该测试验证了气相色谱系统的分离度、回收率和响应性能。使用含两种不同类型矿物油的标准品在 0.24 mg/mL 至 8.0 mg/mL 的六个浓度下进行校准。将第三个校准标样（1 mg/mL 矿物油）作为重现性测试的对照溶液。校准后，将每份样品的提取物平行分析五次，测量仪器的分析精度和准确度。

结果与讨论

图 1 和表 1 列出了系统适用性测试的结果。癸烷峰与庚烷溶剂前沿峰实现了良好分离，且混合物中的每种正烷烃均实现了基线分离。四十烷 (C40) 相对于二十烷 (C20) 的响应测定值为 0.93。该值超出 0.80 的方法下限，表明系统在沸点区分方面性能优异。

图 2 显示了校准性能。0.9998 的相关系数表示在整个校准范围内获得了良好的线性拟合。通过测定校准标样 3 (1 mg/mL) 三次连续进样的检测器响应，完成了校准重现性测试。表 2 是分析结果。测得的相对标准偏差 (RSD) 为 1.7%，低于要求的最大值 5% RSD。

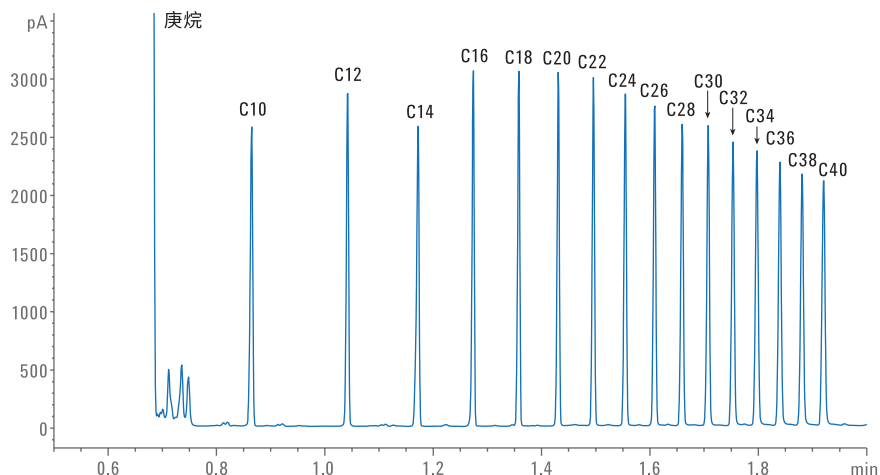


图 1. Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪对烃类物质的分离

表 1. TPH 性能混合物中 C10 至 C40 烃类的回收率

| | 峰面积 | 回收率 |
|------|-----|------|
| C10 | 861 | 0.98 |
| C12 | 867 | 0.98 |
| C14 | 877 | 0.99 |
| C16 | 890 | 1.01 |
| C18 | 875 | 0.99 |
| C20* | 882 | 1.00 |
| C22 | 882 | 1.00 |
| C24 | 882 | 1.00 |
| C26 | 873 | 0.99 |
| C30 | 867 | 0.98 |
| C34 | 859 | 0.97 |
| C36 | 853 | 0.97 |
| C38 | 829 | 0.94 |
| C40 | 817 | 0.93 |

表 2. ISO 16703 的校准重现性测试结果

| 运行 | 标准品 3 峰面积 |
|------|-----------|
| 1 | 18044 |
| 2 | 17644 |
| 3 | 18236 |
| 平均值 | 17975 |
| 标准偏差 | 301.9 |
| RSD | 1.7% |

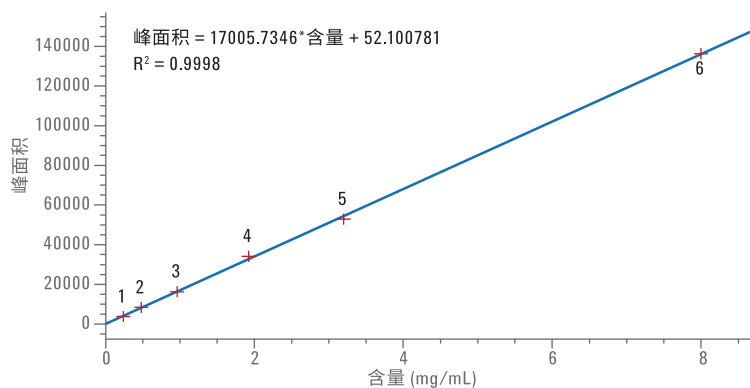


图 2. TPH 的 0.24 mg/mL 至 8 mg/mL 六个浓度的线性校准结果

图 3 显示了每个 BAM-U021 土壤平行样品五次进样（共 10 次进样）所得的叠加色谱图。使用超快速气相色谱条件，约 3 分钟内即可完成单次样品运行的气相色谱分析。如虚线基线所示，样品中加入了 C10 和 C44 峰作为总 TPH 样品响应的积分标记。对于这

些平行样品而言，所有运行都具有几乎一致的色谱响应和保留时间。两幅色谱图插图显示了 C10 和 C40 标记峰的详细视图。C10 峰的保留时间范围仅为 0.003 min，而 C40 峰的保留时间范围甚至更窄，仅为 0.001 min。每个峰保留时间的统计分析结果显示在图 3

插入的表中。需要注意的是，这两个标记峰显示出较高的保留时间精度，原因是它们用于设置积分开始和结束时间，以测定 TPH 响应。BAM-U022 河流沉积物样品的分析结果如图 4 所示。与土壤样品相比，该样品的 TPH 含量更高。

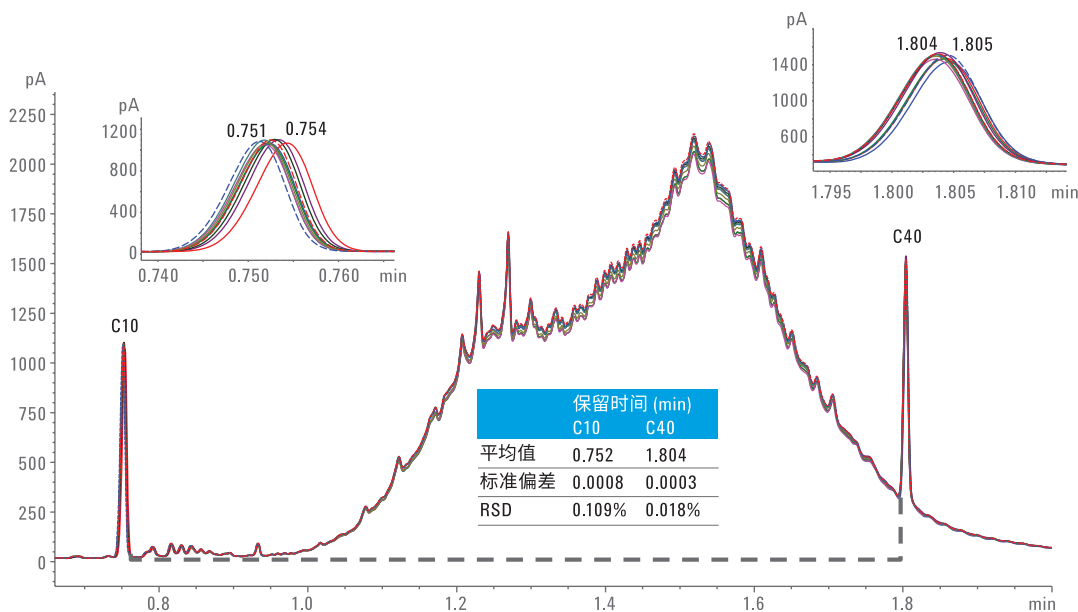


图 3. 对 BAM-U021 土壤样品进行重复分析获得的 10 幅色谱图的叠加图。内插色谱图和表格显示了 C10 和 C40 标记峰的保留时间精度

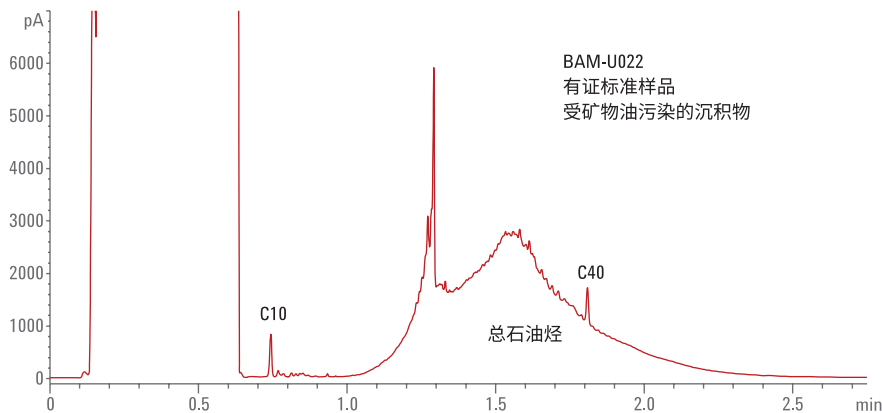


图 4. 受污染河流沉积物样品中 TPH 的超快速气相色谱分析结果

表 3 列出了每个样品的定量结果。这些数据展示了三次分析的性能指标。首先，将 TPH 含量测定值与 BAM 公布的标准值进行比较，展示方法准确性。每个样品重复分析中的 TPH 含量测定值与标准值一致，误差处于可接受范围内。接下来，使用分析结果计算出的 RSD 展示总体仪器精度。每份平行样品五次运行得到的 RSD 均小于 1%。最后，使用 ISO 16703 描述的单次实验室重现性 (r) 测试方法通过平行分析结果来测量总体方法精度。对于 BAM-U021 土壤样品，59 mg/kg 的实验重现性远低于要求的最大值 139 mg/kg。同样，BAM-U022 河流沉积物样品的重现性测试结果为 126 mg/kg，远低于该方法要求的最大值 337 mg/kg。

表 3. 标准品 3 (1 mg/mL) 三次连续进样获得的校准重现性结果

| 运行 | U021 A (mg/kg) | U021 B (mg/kg) | U022 A (mg/kg) | U022 B (mg/kg) |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 3462 | 3480 | 8701 | 8630 |
| 2 | 3487 | 3485 | 8724 | 8658 |
| 3 | 3502 | 3482 | 8656 | 8610 |
| 4 | 3513 | 3479 | 8736 | 8732 |
| 5 | 3538 | 3492 | 8728 | 8606 |
| 平均值 | 3500 | 3484 | 8709 | 8647 |
| 标准值 | 3560 ± 260 | | 8270 ± 550 | |
| 标准偏差 | 28.547 | 5.234 | 32.319 | 51.704 |
| RSD | 0.82% | 0.15% | 1.37% | 0.60% |
| r (exp) | 59 | | 126 | |
| r* (ref) | 136 | | 337 | |

结论

安捷伦开发了一种分析环境样品中 TPH 的超快速气相色谱方法。

- UFGC 方法采用短色谱柱、快速柱温箱程序及高载气流速，3 分钟内即可完成 TPH 样品运行
- Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪直接柱加热技术和第 6 代 EPC 可实现快速气相色谱分析，保留时间精度极高，无需对数据进行校准
- UFGC 方法达到了 ISO 16703 在选择性、分离度、差异和校准方面规定的性能基准
- 有证标准样品的定量结果展现出非常出色的精度。
- 定量结果超出了 ISO 16703 方法的重现性要求

参考文献

1. Soil Quality-Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography. ISO 16703:2004(E). Geneva, Switzerland: ISO
2. <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>

利用 INTUVO 快速分析 BTEX

技术优势：配备 HS 的
Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪



前言

在分析饮用水时，通常将苯、甲苯、乙苯和二甲苯（间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯）(BTEX) 归为一组。这些常见污染物可浸入石油生产基地附近的地面，从而污染地下水层。

与其他气相色谱或气质联用系统相比，使用顶空进样器和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪可在更短周期内分析饮用水中的 BTEX。Intuvo 9000 气相色谱仪与传统气相色谱系统相比具有多方面的优势：

- 加热速率快
- 快速更换色谱柱，轻松实现方法开发
- 体积更小巧

此外，Agilent 7697A 顶空进样器能够叠加样品，从而进一步缩短了分析周期。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com



Agilent Technologies

实验部分

Intuvo 9000 气相色谱仪配备 7697A 顶空进样器。用甲醇配制约 1000 ppm 的 BTEX 储备液，然后用水稀释，得到约 4 ppm 的最终工作储备液*。

* 通过将 1 mL 工作溶液加标到 5 mL 水中来准备顶空样品瓶

表 1. 仪器条件

| 参数 | 值 |
|----------------------------------|--|
| Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | |
| 进样口 | 180 °C, 分流比 5:1 |
| 色谱柱 | Agilent DB Select 624UI |
| 色谱柱流速 | 6 mL/min |
| 柱温箱 | 40 °C, 然后以 200 °C/min 升至 130 °C (4 分钟) |
| 跳线芯片 | 250 °C |
| FID | 250 °C |
| Agilent 7697A 顶空进样器 | |
| 柱温箱 | 100 °C |
| 定量环 | 110 °C |
| 传输线 | 120 °C |
| 样品瓶平衡 | 8 分钟 |
| 进样持续时间 | 0.5 分钟 |
| 样品瓶 | 10 mL |
| 振荡 | 开启, 2 级 |
| 样品瓶填充流速 | 50 mL/min |
| 样品瓶填充压力 | 15 psi |
| 样品瓶压力平衡时间 | 0.05 分钟 |
| 定量环填充升压速率 | 20 psi/min |
| 定量环最终压力 | 1.5 psi |
| 定量环平衡时间 | 0.05 分钟 |

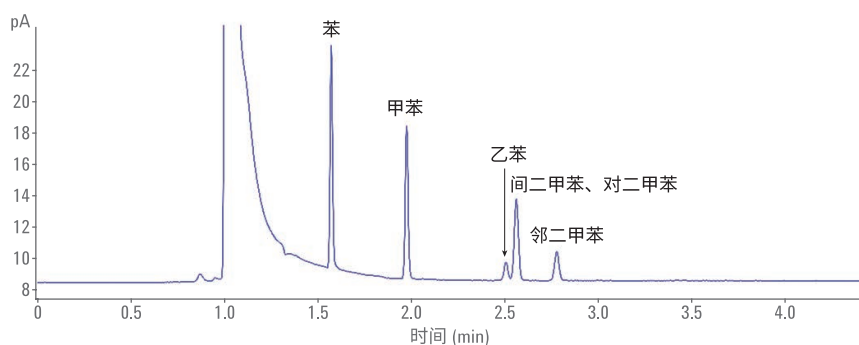


图 1. BTEX 化合物在 3 分钟内洗脱

结果与讨论

测定 10 个顶空样品瓶中的 BTEX，来考察重复性。包含 BTEX 的五种完全分离分析物的平均 RSD 为 2.7%。

利用 Intuvo 9000 气相色谱仪具备的新技术可获得更快的加热速率，BTEX 可在 3 分钟内洗脱。在本应用中，顶空样品瓶的平衡时间（8 分钟）是直接决定分析时间的因素，使总分析周期为 8 分钟。

结论

配备有 Agilent 7697A 顶空进样器的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪对水中 BTEX 的分析工作表现出优异的重现性性能。Intuvo 的快速加热速率能够在 3 分钟内完全分离 BTEX 化合物。即便加上样品瓶平衡时间，总分析周期也仅为 8 分钟。

测定酚类化合物 (HJ 703-2014)



技术优势：

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用



前言

HJ 703-2014 是一种经中国环境保护部批准，使用气相色谱结合火焰离子化检测 (FID) 测定土壤和沉积物中 21 种酚类化合物的方法。该方法规定了用于样品提取、分析、鉴定和定量的流程 [1]。

本应用简报表明，Agilent Intuvo 9000 可轻松实现方法 HJ 703-2014 中给出的酚类分析的性能指标。

仪器

- Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用
- Agilent DB-8270D UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 色谱柱
- 所有仪器设置均与方法中所列的设置相同，不同之处在于流速设为 2 mL/min
- 芯片式保护柱的设置遵循色谱柱升温程序

样品前处理

- 用浓度为 1000 μg/mL 的 21 种酚类的储备混合液配制本研究的标样 (AccuStandard, New Haven, CT)
- 用 4:1 (v/v) 的二氯甲烷和乙酸乙酯的混合物配制浓度为方法中所列的 1、5、20、50 和 100 μg/mL 的标样

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com



Agilent Technologies

结果与讨论

图 1 示出了浓度为 20 µg/mL 时 21 种酚类的色谱图示例。表 1 列出了峰归属编号。所有目标化合物的响应和峰形均与 HJ 703-2014 中所所示的参比色谱图高度匹配。尤其注意 2,4-二硝基苯酚、4-硝基苯酚和五氯苯酚的响应和峰形。这几种化合物的酸性最强，是酚类中最难分析的化合物。Intuvo 9000 对这些化合物的分析表现出良好的性能，显示出从进样口到检测器的流路的高度惰性。

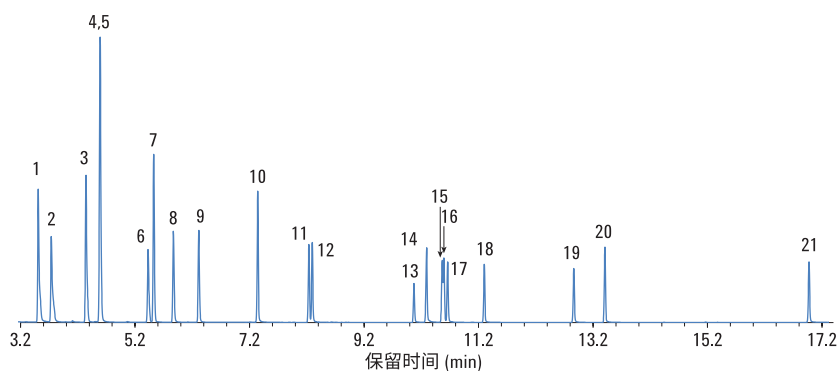


图 1. HJ 703-2014 中 21 种酚类的色谱图

表 1. 目标物鉴定的保留时间窗口

| 化合物编号 | 目标物 | 平均 RT (min) | 标准偏差 (min) | RT 窗口 (min) | 范围 (min) |
|-------|-----------------|-------------|------------|---------------|----------|
| 1 | 苯酚 | 3.511 | 0.004 | 3.500-3.523 | 0.023 |
| 2 | 2-氯酚 | 3.738 | 0.002 | 3.732-3.744 | 0.012 |
| 3 | 2-甲基苯酚 | 4.344 | 0.003 | 4.334-4.354 | 0.020 |
| 4、5 | 4-甲基苯酚和 3-甲基苯酚 | 4.595 | 0.012 | 4.559-4.631 | 0.072 |
| 6 | 2-硝基苯酚 | 5.429 | 0.003 | 5.419-5.439 | 0.020 |
| 7 | 2,4-二甲基苯酚 | 5.528 | 0.006 | 5.510-5.546 | 0.036 |
| 8 | 2,4-二氯苯酚 | 5.871 | 0.003 | 5.862-5.881 | 0.019 |
| 9 | 2,6-二氯苯酚 | 6.314 | 0.003 | 6.304-6.323 | 0.019 |
| 10 | 4-氯-3-甲基苯酚 | 7.345 | 0.005 | 7.330-7.360 | 0.030 |
| 11 | 2,4,6-三氯苯酚 | 8.237 | 0.004 | 8.226-8.249 | 0.022 |
| 12 | 2,4,5-三氯苯酚 | 8.297 | 0.005 | 8.282-8.312 | 0.030 |
| 13 | 2,4-二硝基苯酚 | 10.077 | 0.007 | 10.057-10.096 | 0.039 |
| 14 | 4-硝基苯酚 | 10.301 | 0.020 | 10.241-10.361 | 0.120 |
| 15 | 2,3,4,5-四氯苯酚 | 10.570 | 0.010 | 10.540-10.599 | 0.059 |
| 16 | 2,3,5,6-四氯苯酚 | 10.599 | 0.009 | 10.571-10.626 | 0.055 |
| 17 | 2,3,4,6-四氯苯酚 | 10.599 | 0.008 | 10.641-10.687 | 0.045 |
| 18 | 甲基-4,6-二硝基苯酚 | 10.664 | 0.010 | 11.275-11.335 | 0.061 |
| 19 | 五氯苯酚 | 11.305 | 0.006 | 12.849-12.887 | 0.038 |
| 20 | 2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚 | 12.868 | 0.009 | 13.386-13.438 | 0.052 |
| 21 | 2-环己基-4,6-二硝基苯酚 | 13.412 | 0.008 | 16.954-17.001 | 0.047 |

化合物鉴定是基于在一定保留时间范围内洗脱目标物的保留时间进行。该时间范围被定义为校准标样的平均保留时间的六倍标准偏差。表 1 列出了平均保留时间、标准偏差、保留时间窗口和保留时间范围。保留时间精度良好。对于两个紧邻洗脱的异构体 2,4,6-三氯苯酚和 2,4,5-三氯苯酚，保留时间窗口并未重叠。因此可单独鉴定和定量这两种化合物。

定量基于仪器响应校准进行。可使用峰面积或峰高来构建拟合为直线的校准曲线。为了使校准有效，相关系数必须大于或等于 0.995，并且中间校准标样的计算浓度必须在 $\pm 30\%$ 内。表 2 列出了标样计算浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 时的相关系数和误差。所有值均超过方法校准要求。

表 2. 目标化合物的校准指标

| 化合物编号 | 目标物 | 相关系数 | 20 $\mu\text{g/mL}$ 标样的计算浓度 | 20 $\mu\text{g/mL}$ 标样的计算误差百分比 |
|-------|-----------------|-------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1 | 苯酚 | 1.000 | 18.4 | -7.8 |
| 2 | 2-氯酚 | 1.000 | 18.5 | -7.5 |
| 3 | 2-甲基苯酚 | 0.999 | 18.0 | -10.1 |
| 4、5 | 4-甲基苯酚和 3-甲基苯酚 | 0.999 | 18.4 | -7.8 |
| 6 | 2-硝基苯酚 | 0.998 | 17.2 | -13.9 |
| 7 | 2,4-二甲基苯酚 | 1.000 | 18.5 | -7.6 |
| 8 | 2,4-二氯苯酚 | 1.000 | 18.6 | -7.0 |
| 9 | 2,6-二氯苯酚 | 1.000 | 18.6 | -7.1 |
| 10 | 4-氯-3-甲基苯酚 | 1.000 | 18.6 | -6.8 |
| 11 | 2,4,6-三氯苯酚 | 1.000 | 18.4 | -7.9 |
| 12 | 2,4,5-三氯苯酚 | 1.000 | 18.9 | -5.4 |
| 13 | 2,4-二硝基苯酚 | 0.996 | 16.4 | -17.8 |
| 14 | 4-硝基苯酚 | 0.999 | 17.9 | -10.4 |
| 15 | 2,3,4,5-四氯苯酚 | 0.997 | 17.7 | -11.3 |
| 16 | 2,3,5,6-四氯苯酚 | 0.999 | 20.2 | 1.1 |
| 17 | 2,3,4,6-四氯苯酚 | 1.000 | 19.6 | -2.2 |
| 18 | 甲基-4,6-二硝基苯酚 | 0.998 | 17.4 | -13.2 |
| 19 | 五氯苯酚 | 0.999 | 18.3 | -8.3 |
| 20 | 2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚 | 0.999 | 17.7 | -11.5 |
| 21 | 2-环己基-4,6-二硝基苯酚 | 0.997 | 17.0 | -14.8 |

结论

Agilent Intuvo 9000 对酚类的分析表现出优异的性能并满足 HJ 703-2014 中所规定的要求。

参考文献

1. 利用气相色谱法测定土壤和沉积物中的酚类化合物，中国国家环境保护标准，HJ 703-2014

采用气质联用法一针进样、同时分析土壤中 147 种半挥发性有机物

作者

杨进、顾骏、张大为
实朴检测技术服务有限公司

曹茂新
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

由于土壤基质本身较复杂，且常规分析所涉及的半挥发性有机物种类较多，对土壤中半挥发性有机污染物的检测存在一定难度。本方法参考美国 EPA8270D 方法和新国家标准 HJ834-2017、HJ835-2017 的内容，建立了仅需一针进样并能快速筛查、分析土壤中 147 种半挥发性有机物的方法。该方法涵盖了土壤中的苯系物、苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和有机氯农药等半挥发性有机物的分析，并且获得了出色的回收率和检测限，整个实验过程中的样品前处理快速、简便，仪器分析方法快速、稳定。

前言

随着中国社会经济的迅猛发展，工业企业规模不断扩大，长期累积的环境问题开始凸显。土壤作为人类生存和发展的重要环境因素，其污染状况越来越受到人们关注。在此背景下，国家颁布的“土十条”及相关的“分析测试方法技术规定”使土壤污染状况详查成为热点。半挥发性有机物广泛分布于环境土壤中。由于其难以挥发或降解的特性，甚至某些化合物还具有持久性和生物蓄积性，因此会在环境中长期沉积和迁移。

半挥发性有机物种类繁多，特性不一，常见的有苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和有机氯有机磷农药等。因此，有关半挥发性有机物检测的标准方法大多侧重于其中某一类，未见同时测定土壤中 147 种半挥发性有机物的方法。本方法参考美国 EPA 8270D 方法^[1]、最新国家标准《HJ834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》^[2] 以及《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》^[3]，建立了一针进样、同时测定土壤中 147 种半挥发性有机物的气质联用分析方法。

土壤样品的提取和净化在测定土壤中半挥发性有机物的过程中起到关键作用。传统方法大多针对某一类化合物进行提取和净化，各有其优缺点。本方法通过比较实验，最终选用国家标准《HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》中规定的方法，对土壤中 147 种不同性质的半挥发性有机物进行萃取，不仅精简了样品的净化步骤，还保证了样品的回收率，提高了分析效率。

实验部分

试剂与样品

半挥发性有机物标准品：AccuGrand 64 组分半挥发性有机物混合标准溶液，1000 mg/L 购于 Accustandard；AccuGrand 39 组分半挥发性有机物混合标准溶液，1000 mg/L 购于 Accustandard；22 组分有机氯农药混合标准溶液，2000 mg/L 购于 Accustandard；3 组分 o,p'-滴滴涕混合标准溶液，1000 mg/L 购于 o2si；TCL 联苯胺混合标准溶液，2000 mg/L 购于 Supelco；硝基氯苯混合标准溶液，2000 mg/L 购于 o2si；以及部分由 Dr. Ehrenstorfer 提供的纯物质标准品

8270D 替代物：EPA8270 BNA 替代物标准溶液，4000 mg/L 购于 o2si

8270D 内标物：EPA8270 内标标准溶液，4000 mg/L 购于 o2si

二氯甲烷、丙酮、正己烷，农药残留级，购自 ACS (Anaque Chemicals Supply) 公司。无水硫酸钠，购自国药集团化学试剂有限公司，在 450 °C 下焙烧 4 h，冷却后装瓶保存于干燥器中

土壤样品：来至于用户实地采集土样，包括污染土样与一般土样

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统，EI 离子源，配备 ALS7693 自动进样器。

其它设备：加压流体萃取仪；经典式玻璃索氏提取装置；超声萃取仪；翻转式振荡萃取器；Kuderna-Danish (K-D) 浓缩装置；8 孔恒温水浴锅，温度范围 37–100 °C (± 0.5 °C)。

样品预处理

取空白石英砂，用正己烷反复清洗三次，作为空白样品用于空白加标实验。取实际污染土壤样品，自然风干、研磨后，过 100 目孔径尼龙筛，在 250 mL 玻璃瓶中密封保存，作为实际样品进行加标分析。

样品萃取

索氏萃取法^[4]

准确称取 2.0 g 样品，放入滤纸筒中，如制备加标样品，此时加入标准品和替代物；将滤纸筒置于索氏提取器中，在 500 mL 圆底烧瓶中加入 150 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，加热回流 18 h，每小时 4–6 次回流；萃取结束后进行过滤，待浓缩。

超声波萃取法^[5]

准确称取 2.0 g 样品置于 100 mL 烧杯中，如制备加标样品，此时加入标准品和替代物；加入约 50 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，超声波萃取 10 min；离心分离出萃取液，重复 3 次，将 3 次萃取液混合，待浓缩。

翻转振荡萃取法

准确称取 2.0 g 样品置于 250 mL 蓝盖瓶中，如制备加标样品，此时加入标准物质和替代物；加入 100 mL 丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂，盖上瓶盖，于翻转振荡器上振摇 2 h，转速 30 r/min \pm 2 r/min；振摇结束后进行过滤，待浓缩。

加压流体萃取法^[6]

准确称取 2.0 g 样品置于 10 mL 的萃取池内，如制备加标样品，此时加入标准物质和替代物；加入丙酮:二氯甲烷 (1:1, V/V) 混合溶剂进行萃取，加速溶剂萃取仪的温度设定为 100 °C，压力设定为 100 bar，预加热平衡 5 min，静态萃取时间为 5 min，溶剂淋洗 60% 萃取池体积，氮气吹扫时间 1 min，循环 2 次，待浓缩。

样品浓缩

所有萃取液转移至 K-D 浓缩装置进行浓缩，最终样品浓缩定容至 1 mL，待上机测试。KD 浓缩装置含 10 mL 接收管、500 mL 加液烧瓶、三球施耐德柱 (Snyder Column) 和两球施耐德柱，使用前需用二氯甲烷润洗一遍，弃去废液后使用。

最终样品浓缩定容至 1 mL 体积，准备上机分析。

色谱条件

| | |
|-------------|--|
| 色谱柱: | Agilent HP-5MS UI 毛细管柱, 30 m × 250 μm × 0.25 μm |
| 程序升温: | 初始温度 45 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温到 265 °C, 以 6 °C/min 升温到 285 °C, 再以 10 °C/min 升温到 320 °C, 保持 4 min |
| 进样口温度: | 300 °C |
| 芯片式保护柱温度设置: | 跟踪柱温 |
| 芯片式流路温度: | 320 °C; |
| 载气: | 氦气: 1 mL/min |
| 进样量: | 1.0 μL, 不分流模式 |

质谱条件

| | |
|--------|------------|
| 离子源: | El, 70 eV |
| 离子源温度: | 280 °C |
| 四极杆温度: | 150 °C |
| 采集模式: | Scan 全扫描 |
| 扫描范围: | 35–500 m/z |
| 传输线温度: | 280 °C |
| 溶剂延迟: | 3.9 min |

结果与讨论

半挥发性有机物的分离

由于半挥发性有机污染物的沸点在 170–350 °C 的范围内, 因此分离这些物质需要使用具有高温耐受性的色谱柱。美国 EPA 8270D 方法推荐使用 HP-5MS 或类似色谱柱, 本方法采用具有超低柱流失性的 Agilent HP-5MS UI 色谱柱进行目标化合物分离。图 1 为 5 mg/L 混合溶液中 147 种半挥发性有机物标准品、6 种内标和 6 种替代物的总离子流色谱图。从图中可以看出, HP-5MS UI 色谱柱能够很好地分离大部分目标化合物, 且绝大部分化合物均获得了较高的丰度值。

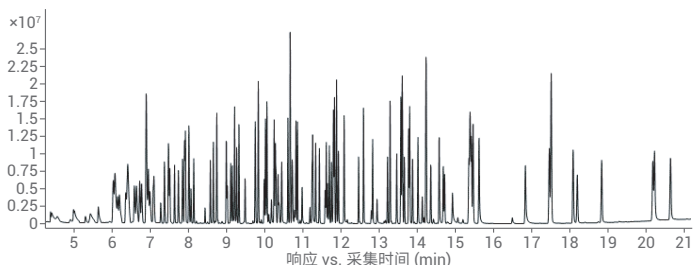


图 1. 5 mg/L 混合溶液中 147 种半挥发性有机物标准品及 6 种内标和 6 种替代物的总离子流色谱图

不同样品萃取方法的比较

对于筛查实验来说, 萃取方法和萃取效率至关重要。本文在土壤后半挥发性有机物的分析方法开发过程中, 对不同萃取方法所得到的回收率进行了比较。为尽可能减小土壤背景对实验的影响, 取自自然风干后的土壤样品, 过 100 目筛后, 经马弗炉 450 °C 烘烤 3 h, 冷却至室温后装瓶密封, 作为萃取方法实验空白土壤样品。将标准溶液用甲醇稀释至一定浓度后, 在萃取前加入空白土壤样品中, 充分混合, 经过上文所述 4 种萃取方法和浓缩方法处理后, 制备得到目标化合物浓度达到 2.5 μg/g 的待测样品。

采用 4 种萃取方法 (索氏萃取、超声波萃取、翻转振荡萃取和加压流体萃取) 所得到的空白土壤样品中目标化合物的加标回收率结果如表 1 所示。从中可以看出, 四种萃取方法的目标化合物加标回收率结果差异不大, 加压流体萃取方法所得到的回收率略高。综合考虑回收率、萃取样品所需的时间、仪器自动化程度及可操作性等因素, 本文选用加压流体萃取法作为最佳样品萃取方法。

表 1. 4 种萃取方法的空白土壤样品中目标化合物加标回收率结果的比较

| 化合物 | 索氏萃取 | 超声波萃取 | 翻转振荡萃取 | 加压流体萃取 |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 回收率/% | 回收率/% | 回收率/% | 回收率/% |
| 2-氟苯酚 | 70.34–78.70 | 72.84–90.89 | 71.81–78.87 | 71.60–109.40 |
| 苯酚-d ₆ | 86.47–98.76 | 79.41–103.95 | 75.79–89.49 | 74.53–90.07 |
| 硝基苯-d ₅ | 70.05–94.52 | 83.67–111.06 | 73.20–90.70 | 85.18–96.85 |
| 2-氟联苯 | 71.56–92.10 | 89.04–112.67 | 73.20–93.69 | 85.10–93.96 |
| 2,4,6-三溴苯酚 | 70.79–90.80 | 73.18–94.87 | 75.09–86.80 | 71.20–80.40 |
| 三联苯-d ₁₄ | 90.80–103.20 | 88.68–115.48 | 85.33–100.33 | 85.17–94.44 |

仪器稳定性测试

由于本文涉及多种类型化合物的筛查分析，考虑到目标化合物的多样性和复杂性，在样品前处理过程中省去了样品净化步骤，以避免净化过程造成某些化合物的损失或丢失，从而引起筛查结果不准确。但是，由于省去了净化步骤，萃取浓缩后的样品基质极其复杂，对仪器造成污染的可能性大大提高，因此需要对仪器的稳定性和耐用性进行考察。

根据 EPA 方法 3500C^[7]，采用包含 11 种化合物的基质加标溶液作为考察仪器稳定性的质控样品。这 11 种化合物涵盖碱性、中性和酸性化合物，在样品分析序列中，每隔 20 个样品分析一次质控样品。碱性/中性化合物为萘、苊、2,4-二硝基甲苯、N-亚硝基二丙胺、1,2,4-三氯苯、1,4-二氯苯；酸性化合物为苯酚、4-氯-3-甲基苯酚、2-氯酚、4-硝基苯酚、五氯酚。

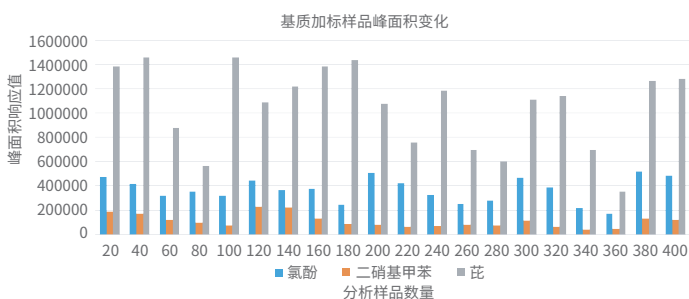


图 2. 2-氯酚、2,4-二硝基甲苯、苊质控样品化合物峰面积响应值变化注：图中纵坐标是峰面积响应值，横坐标是样品分析的个数

图 1 为 11 种质控化合物中出峰位置在前、中、后的三个化合物的峰面积响应值变化趋势。在总共 400 个样品连续分析的过程中，每 80 个样品左右，更换一次衬管，共更换了 5 根衬管、约 400 个样品左右，更换一个芯片式保护柱。从图 1 中峰面积变化趋势可以看出，每次更换衬管后质控化合物的响应值均能够回到或接近初始状态，表明仪器的灵敏度得到了恢复，也证明了色谱柱芯片式保护柱能够保护色谱柱及质谱检测器，大大减少了未经净化的土壤样品对色谱柱及质谱检测器的污染。衬管和芯片式保护柱的更换，需要根据实际样品的情况以及质控化合物的结果来判断。

校准曲线响应因子相对标准偏差及检测限

校准曲线响应因子相对标准偏差

分别配制浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的校准标准溶液，同时分别加入适量内标准溶液，使其在混合标准溶液中的浓度达到 5.0 mg/L，浓度从低到高进行分析，并绘制校准曲线。针对某些响应较低的化合物，可以适当提高曲线最低点的浓度值范围。通过计算曲线的响应因子和各响应因子的相对标准偏差，得到化合物的相对响应因子的相对标准偏差 (RSD%) 均小于 30%，具体结果见表 2。方法开发需要进行系统设计，按照一定的流程逐步开展，如预实验、参数筛选、方法调整和优化、方法放缩与转移、实验验证等过程。根据方法开发与优化目的，也可以选择其中某个或某几个阶段。

$$\text{相对响应因子 (RRF}_i\text{) 计算: } \text{RRF}_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s}$$

注：RRF_i — 相对响应因子 ρ_s — 目标物浓度
A_s — 目标物峰面积 ρ_{is} — 内标物浓度 A_{is} — 内标物峰面积

方法检测限

连续分析 7 个低浓度的实验室空白平行加标样品，加标浓度为 0.1 mg/kg，计算其检测浓度的标准偏差 (S)，再根据下列公式计算得出方法检测限，所得结果如表 2 所示。根据表 2 中数据所示，该方法完全能够满足 EPA8270D 对土壤中多种半挥发性有机物同时筛查分析的方法检测限要求，同时也能够满足标准 HJ 834-2017 的要求。

$$\text{MDL} = S t_{(n-1, 0.99)}$$

其中，t_(n-1, 0.99) 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为平行分析的样品数。

加标回收率和精密度

分别称取 7 份同样的空白样品各 20.0 g，加入替代物溶液和混合标准溶液，使其加标浓度为 0.1 mg/kg，按照实验部分进行样品前处理和仪器分析，计算得到各化合物的测定浓度相对标准偏差和加标平均回收率，结果见表 2。从表中可以看出，除了酚类、硝基苯类、苯胺类有个别化合物的测定浓度相对标准偏差和加标平均回收率偏大一些，但仍能满足筛查定量的要求，其余绝大多数化合物的测定浓度相对标准偏差 $\leq 20\%$ ，加标平均回收率在 60%–130% 之间。根据实验所得的结果，说明了从样品的前处理方式，到仪器系统的应用分析，整个过程可以较好地实现土壤中多种半挥发性有机物同时筛查的目的。

表 2. 校准曲线 RF 值相对标准偏差、样品加标平均回收率、方法检测限

| 化合物 | RT /min | RSD(RF) /% | 测定平均浓度 /mg/kg | RSD /% | 平均加标回收率 /% | MDL /mg/kg |
|----------------|------------|---------------|------------------|-----------|---------------|---------------|
| N-亚硝基二甲胺 | 4.164 | 9.7 | 0.098 | 12.9 | 98.1 | 0.040 |
| N-亚硝基甲基乙胺 | 4.265 | 13.7 | 0.110 | 7.4 | 110.4 | 0.023 |
| 2-甲基吡啶 | 4.351 | 10.1 | 0.062 | 17.1 | 62.1 | 0.053 |
| 甲磺酸甲酯 | 4.513 | 6.6 | 0.064 | 32.5 | 64.4 | 0.100 |
| 2-氟苯酚 | 4.611 | 3.8 | 0.139 | 5.4 | 139.0 | 0.017 |
| N-亚硝基二乙胺 | 5.292 | 9.7 | 0.110 | 6.7 | 110.0 | 0.021 |
| 甲磺酸乙酯 | 5.635 | 7.5 | 0.081 | 22.2 | 81.2 | 0.068 |
| 苯酚-d6 | 6.020 | 7.3 | 0.124 | 4.1 | 124.3 | 0.013 |
| 苯酚 | 6.030 | 7.7 | 0.088 | 11.9 | 88.2 | 0.037 |
| 五氯乙烷 | 6.063 | 3.1 | 0.081 | 10.8 | 80.9 | 0.033 |
| 苯胺 | 6.073 | 17.3 | 0.060 | 26.4 | 60.4 | 0.081 |
| 双(2-氯乙基)醚 | 6.143 | 9.6 | 0.077 | 8.4 | 77.4 | 0.026 |
| 2-氯酚 | 6.186 | 2.2 | 0.085 | 8.7 | 84.7 | 0.027 |
| 1,3-二氯苯 | 6.351 | 4.2 | 0.087 | 18.4 | 87.1 | 0.057 |
| 1,4-二氯苯 | 6.351 | 3.9 | 0.082 | 16.3 | 81.5 | 0.050 |
| 1,2-二氯苯 | 6.410 | 2.7 | 0.086 | 10.7 | 86.4 | 0.033 |
| 2-甲基苯酚 | 6.581 | 10.9 | 0.077 | 19.3 | 77.1 | 0.059 |
| 苯甲醇 | 6.720 | 18.9 | 0.125 | 26.3 | 125.3 | 0.081 |
| 二氯异丙基醚 | 6.769 | 13.5 | 0.090 | 5.0 | 90.1 | 0.015 |
| 3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚 | 6.886 | 5.4 | 0.145 | 11.6 | 145.4 | 0.036 |
| N-亚硝基吡咯烷 | 6.892 | 11.8 | 0.153 | 4.8 | 153.2 | 0.015 |
| 1,3,5-三甲苯 | 6.894 | 15.2 | 0.066 | 8.1 | 66.1 | 0.025 |
| 苯乙酮 | 6.897 | 3.2 | 0.096 | 6.0 | 95.5 | 0.018 |
| 1,2,4-三甲苯 | 6.897 | 11.3 | 0.103 | 4.7 | 102.7 | 0.015 |
| N-亚硝基吗啉 | 6.908 | 10.6 | 0.109 | 13.7 | 108.5 | 0.042 |
| N-亚硝基二正丙胺 | 6.929 | 19.3 | 0.110 | 5.4 | 110.4 | 0.017 |
| 邻甲苯胺 | 6.945 | 17.9 | 0.060 | 20.9 | 59.7 | 0.064 |
| 六氯乙烷 | 6.988 | 6.9 | 0.082 | 14.0 | 81.6 | 0.043 |
| 硝基苯-d5 | 7.073 | 7.4 | 0.136 | 2.1 | 135.8 | 0.007 |
| 硝基苯 | 7.095 | 5.0 | 0.096 | 6.6 | 96.0 | 0.020 |

| 化合物 | RT /min | RSD(RF) /% | 测定平均浓度 /mg/kg | RSD /% | 平均加标回收率 /% | MDL /mg/kg |
|-------------|------------|---------------|------------------|-----------|---------------|---------------|
| N-亚硝基哌啶 | 7.271 | 9.5 | 0.105 | 5.4 | 105.3 | 0.017 |
| 异佛尔酮 | 7.368 | 4.9 | 0.093 | 6.7 | 93.2 | 0.021 |
| 2-硝基苯酚 | 7.469 | 21.1 | 0.080 | 6.0 | 80.3 | 0.019 |
| 1,3,5-三氯苯 | 7.475 | 8.5 | 0.085 | 7.0 | 85.1 | 0.021 |
| 2,4-二甲基苯酚 | 7.507 | 11.1 | 0.057 | 24.0 | 56.9 | 0.074 |
| 双(2-氯乙氧基)甲烷 | 7.635 | 3.8 | 0.090 | 7.4 | 90.0 | 0.023 |
| 2,4-二氯苯酚 | 7.737 | 12.2 | 0.080 | 9.6 | 80.4 | 0.030 |
| 1,2,4-三氯苯 | 7.844 | 6.8 | 0.088 | 6.4 | 87.7 | 0.020 |
| 萘 | 7.919 | 8.1 | 0.094 | 6.5 | 93.7 | 0.020 |
| 4-氯苯胺 | 8.009 | 15.7 | 0.064 | 29.0 | 64.4 | 0.089 |
| 2,6-二氯苯酚 | 8.015 | 0.6 | 0.070 | 16.8 | 70.1 | 0.052 |
| 六氯丙烯 | 8.063 | 12.5 | 0.068 | 11.2 | 68.1 | 0.035 |
| 敌敌畏 | 8.074 | 16.9 | 0.060 | 14.5 | 59.6 | 0.045 |
| 六氯丁二烯 | 8.138 | 6.4 | 0.089 | 6.9 | 88.9 | 0.021 |
| N-亚硝基二丁胺 | 8.432 | 13.0 | 0.114 | 11.3 | 113.8 | 0.035 |
| 4-氯-3-甲基苯酚 | 8.571 | 3.8 | 0.090 | 8.3 | 90.2 | 0.026 |
| 1-氯-3-硝基苯 | 8.571 | 6.8 | 0.065 | 26.6 | 65.1 | 0.082 |
| 1-氯-4-硝基苯 | 8.651 | 16.0 | 0.145 | 32.1 | 145.2 | 0.099 |
| 顺式异黄樟素 | 8.651 | 3.7 | 0.091 | 7.1 | 90.8 | 0.022 |
| 2-甲基萘 | 8.742 | 4.2 | 0.090 | 6.2 | 90.1 | 0.019 |
| 1-氯-2-硝基苯 | 8.742 | 3.6 | 0.155 | 32.1 | 155.2 | 0.099 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 8.994 | 4.7 | 0.089 | 6.6 | 89.2 | 0.020 |
| 反式异黄樟素 | 8.999 | 13.6 | 0.081 | 35.2 | 80.8 | 0.109 |
| 六氯代环戊二烯 | 9.020 | 15.0 | 0.051 | 22.6 | 50.9 | 0.070 |
| 2,4,6-三氯苯酚 | 9.111 | 13.4 | 0.083 | 11.1 | 82.6 | 0.034 |
| 2,4,5-三氯苯酚 | 9.149 | 4.2 | 0.081 | 9.1 | 81.0 | 0.028 |
| 2-氟联苯 | 9.208 | 2.8 | 0.141 | 2.0 | 141.1 | 0.006 |
| 黄樟素 | 9.266 | 3.6 | 0.082 | 12.2 | 82.4 | 0.038 |
| 2-氯萘 | 9.325 | 7.2 | 0.093 | 5.6 | 92.9 | 0.017 |
| 久效磷 | 9.325 | 8.5 | 0.064 | 34.8 | 64.4 | 0.107 |
| 2-硝基苯胺 | 9.486 | 11.0 | 0.092 | 7.9 | 92.1 | 0.024 |
| 邻苯二甲酸二甲酯 | 9.748 | 5.1 | 0.143 | 7.6 | 142.6 | 0.023 |
| 1,3-二硝基苯 | 9.759 | 20.6 | 0.129 | 10.7 | 128.9 | 0.033 |
| 2,6-二硝基甲苯 | 9.828 | 8.6 | 0.091 | 6.3 | 90.5 | 0.020 |
| 萘烯 | 9.833 | 8.4 | 0.100 | 7.4 | 99.9 | 0.023 |
| 3-硝基苯胺 | 9.983 | 11.3 | 0.096 | 22.6 | 96.3 | 0.070 |
| 二氯萘 | 10.058 | 7.3 | 0.094 | 6.6 | 94.1 | 0.020 |
| 2,4-二硝基苯酚 | 10.106 | 7.7 | 0.068 | 19.7 | 67.9 | 0.061 |
| 4-硝基苯酚 | 10.176 | 22.6 | 0.078 | 8.4 | 77.7 | 0.026 |
| 二苯并咪唑 | 10.245 | 3.2 | 0.090 | 6.6 | 90.4 | 0.020 |
| 五氯苯 | 10.277 | 4.2 | 0.089 | 6.0 | 89.1 | 0.019 |
| 2,4-二硝基甲苯 | 10.293 | 13.6 | 0.088 | 7.7 | 87.6 | 0.024 |
| 1-萘胺 | 10.347 | 17.5 | 0.046 | 25.4 | 46.2 | 0.078 |

| 化合物 | RT /min | RSD(RF) /% | 测定平均浓度 /mg/kg | RSD /% | 平均加标回收率 /% | MDL /mg/kg |
|----------------|------------|---------------|------------------|-----------|---------------|---------------|
| 2-萘胺 | 10.438 | 19.8 | 0.044 | 28.6 | 43.9 | 0.088 |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | 10.448 | 13.5 | 0.084 | 10.5 | 83.5 | 0.032 |
| 邻苯二甲酸二乙酯 | 10.609 | 9.3 | 0.093 | 6.7 | 93.1 | 0.021 |
| 芴 | 10.662 | 8.8 | 0.096 | 6.9 | 95.9 | 0.021 |
| 4-氯苯基苯基醚 | 10.668 | 11.1 | 0.092 | 6.9 | 91.6 | 0.021 |
| 5-硝基邻甲苯胺 | 10.716 | 23.9 | 0.095 | 16.5 | 94.7 | 0.051 |
| 4-硝基苯胺 | 10.727 | 8.4 | 0.100 | 14.5 | 100.4 | 0.045 |
| 4,6-二硝基-2-甲基苯酚 | 10.780 | 20.8 | 0.060 | 9.1 | 59.9 | 0.028 |
| 二苯胺和亚硝基二苯胺 | 10.818 | 13.2 | 0.105 | 30.6 | 105.1 | 0.094 |
| 偶氮苯 | 10.860 | 2.1 | 0.107 | 7.4 | 106.6 | 0.023 |
| 2,4,6-三溴酚 | 10.978 | 9.6 | 0.138 | 9.2 | 137.8 | 0.028 |
| 1,3,5-三硝基甲苯 | 11.187 | 15.8 | 0.076 | 6.8 | 76.0 | 0.021 |
| 非那西丁 | 11.240 | 12.6 | 0.106 | 11.5 | 106.1 | 0.035 |
| 4-溴苯基苯基醚 | 11.256 | 5.4 | 0.091 | 7.4 | 91.3 | 0.023 |
| 乐果 | 11.256 | 12.5 | 0.057 | 14.1 | 56.6 | 0.043 |
| 戊炔草胺 | 11.256 | 7.2 | 0.105 | 17.7 | 104.8 | 0.055 |
| α-BHC | 11.336 | 6.6 | 0.091 | 7.5 | 90.5 | 0.023 |
| 六氯苯 | 11.433 | 8.9 | 0.092 | 7.2 | 91.6 | 0.022 |
| 4-氨基联苯 | 11.582 | 11.2 | 0.053 | 26.7 | 52.7 | 0.082 |
| 拿草特 | 11.608 | 12.2 | 0.150 | 22.3 | 150.0 | 0.069 |
| β-BHC | 11.609 | 7.5 | 0.092 | 7.6 | 91.6 | 0.023 |
| 五氯酚 | 11.647 | 18.9 | 0.082 | 12.8 | 81.7 | 0.039 |
| 西玛津 | 11.647 | 12.7 | 0.100 | 10.3 | 99.7 | 0.032 |
| γ-BHC | 11.695 | 9.3 | 0.091 | 5.9 | 90.9 | 0.018 |
| 五氯硝基苯 | 11.749 | 5.9 | 0.096 | 7.2 | 95.9 | 0.022 |
| 菲 | 11.828 | 6.0 | 0.097 | 7.4 | 96.6 | 0.023 |
| 葱 | 11.882 | 8.2 | 0.095 | 7.3 | 95.0 | 0.023 |
| δ-BHC | 11.930 | 9.2 | 0.096 | 5.9 | 95.5 | 0.018 |
| 唑啉 | 12.080 | 12.2 | 0.123 | 6.4 | 123.1 | 0.020 |
| 七氯 | 12.460 | 13.1 | 0.079 | 7.1 | 79.1 | 0.022 |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 | 12.588 | 8.2 | 0.140 | 10.0 | 139.9 | 0.031 |
| 4-硝基氮氧化喹啉 | 12.797 | 16.4 | 0.069 | 10.3 | 69.0 | 0.032 |
| 艾氏剂 | 12.829 | 6.9 | 0.097 | 7.5 | 97.1 | 0.023 |
| 盐酸美沙吡林 | 12.941 | 16.0 | 0.056 | 15.4 | 55.5 | 0.047 |
| 环氧七氯 | 13.219 | 2.5 | 0.095 | 7.8 | 95.1 | 0.024 |
| 荧葱 | 13.283 | 9.7 | 0.105 | 7.2 | 105.2 | 0.022 |
| 反式氯丹 | 13.461 | 0.7 | 0.092 | 6.5 | 91.6 | 0.020 |
| 芘 | 13.572 | 8.8 | 0.099 | 6.4 | 99.2 | 0.020 |
| 硫丹 1 | 13.604 | 6.5 | 0.093 | 9.6 | 93.2 | 0.030 |
| 顺式氯丹 | 13.615 | 5.0 | 0.092 | 5.6 | 92.4 | 0.017 |
| 顺式九氯 | 13.663 | 6.4 | 0.096 | 5.9 | 96.1 | 0.018 |
| 4,4'-DDE | 13.770 | 4.4 | 0.091 | 7.0 | 90.8 | 0.022 |

| 化合物 | RT /min | RSD(RF) /% | 测定平均浓度 /mg/kg | RSD /% | 平均加标回收率 /% | MDL /mg/kg |
|-----------------|------------|---------------|------------------|-----------|---------------|---------------|
| o,p'-DDE | 13.771 | 3.6 | 0.089 | 8.4 | 88.6 | 0.026 |
| 三联苯-d14 | 13.802 | 5.1 | 0.141 | 1.7 | 140.6 | 0.005 |
| 狄氏剂 | 13.872 | 2.7 | 0.099 | 5.9 | 99.1 | 0.018 |
| 联苯胺 | 13.872 | 11.8 | 0.130 | 6.6 | 129.6 | 0.020 |
| 二甲基氨基偶氮苯 | 14.020 | 16.2 | 0.063 | 34.3 | 63.4 | 0.106 |
| 异狄氏剂 | 14.128 | 7.8 | 0.085 | 5.5 | 84.9 | 0.017 |
| 硫丹 2 | 14.225 | 9.7 | 0.090 | 7.0 | 89.9 | 0.022 |
| o,p'-DDD | 14.234 | 4.1 | 0.064 | 8.6 | 64.0 | 0.027 |
| 4,4'-DDD | 14.235 | 2.8 | 0.105 | 6.3 | 104.5 | 0.019 |
| o,p'-DDT | 14.237 | 8.6 | 0.071 | 9.5 | 70.8 | 0.029 |
| 反式九氯 | 14.353 | 7.8 | 0.096 | 6.1 | 96.4 | 0.019 |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 | 14.572 | 14.6 | 0.101 | 5.8 | 100.6 | 0.018 |
| 4,4'-DDT | 14.679 | 8.6 | 0.061 | 5.4 | 61.3 | 0.017 |
| 硫酸硫丹 | 14.717 | 10.9 | 0.102 | 5.3 | 102.1 | 0.016 |
| N-2-乙酰氨基苄 | 14.925 | 15.7 | 0.096 | 6.6 | 96.4 | 0.020 |
| 异狄氏醛 | 15.353 | 12.3 | 0.095 | 5.9 | 94.8 | 0.018 |
| 3,3-二氯联苯胺 | 15.353 | 10.3 | 0.094 | 6.1 | 93.5 | 0.019 |
| 异狄氏剂酮 | 15.354 | 8.4 | 0.093 | 6.3 | 93.4 | 0.019 |
| 甲氧滴滴涕 | 15.375 | 11.6 | 0.063 | 7.3 | 63.2 | 0.022 |
| 苯并[a]葱 | 15.466 | 1.8 | 0.095 | 6.5 | 94.6 | 0.020 |
| 蒽 | 15.466 | 7.5 | 0.095 | 6.3 | 94.9 | 0.019 |
| 双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 | 15.621 | 7.6 | 0.149 | 16.7 | 148.9 | 0.052 |
| 灭蚁灵 | 15.990 | 8.3 | 0.125 | 8.3 | 125.2 | 0.026 |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 | 16.835 | 12.3 | 0.104 | 5.9 | 104.1 | 0.018 |
| 苯并[b]荧蒽 | 17.466 | 8.5 | 0.101 | 6.1 | 101.3 | 0.019 |
| 苯并[k]荧蒽 | 17.514 | 10.6 | 0.100 | 5.8 | 99.6 | 0.018 |
| 7,12-二甲基苯并(a)葱 | 17.514 | 12.7 | 0.079 | 10.5 | 78.9 | 0.032 |
| 苯并[a]芘 | 18.086 | 11.4 | 0.096 | 6.6 | 96.1 | 0.020 |
| 3-甲基胆蒽 | 18.835 | 14.1 | 0.059 | 24.1 | 59.4 | 0.074 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | 20.178 | 9.6 | 0.092 | 5.8 | 91.9 | 0.018 |
| 苯并[g,h,i]花 | 20.178 | 7.4 | 0.094 | 5.9 | 94.4 | 0.018 |
| 二苯并[a,h]葱 | 20.226 | 3.8 | 0.098 | 5.4 | 97.7 | 0.017 |

结论

本文成功开发了同时分析土壤样品中多种半挥发性有机物的方法。通过对不同萃取方法所得回收率进行比较,发现加压流体萃取法更适合批量样品的处理,萃取速度快、自动化程度高,节省溶剂和时间。此外,为保证化合物的回收率和检出率,在样品前处理过程中省去了净化步骤,经萃取和浓缩后直接进样分析,节省了样品预处理的时间。本文采用最新的 Agilent Intuvo 9000 GC/5977B GC/MS,配备了独特的芯片式保护柱和直接加热技术,既提高了分析速度,又能够有效地耐基质污染,适用于经过简单前处理的批量样品筛查分析。芯片式保护柱可以使色谱柱和质谱检测器承受的污染大大减少,只需更换芯片式保护柱,无需切割色谱柱,保证系统的稳定性;而普通气相色谱质谱系统,无法避免频繁切割色谱柱和清洗质谱离子源的工作;直接加热技术有效地提高了样品分析的速度,本文中分析方法时间总共 22 min,而根据 EPA8270D 或 HJ 834-2017 标准中提供的分析方法时间为 40 min 左右,节省了约 50% 的时间。总体而言,整个实验方法简单、快速、稳定,并能够满足现行标准要求。

参考文献

1. EPA 8270D 《SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY》. 2014
2. 《HJ834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》
3. 《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》
4. EPA Method 3540C (SW-846), Soxhlet Extraction. 1996
5. EPA Method 3550C (SW-846), Ultrasonic Extraction. 2007
6. EPA Method 3545A (SW-846), Pressurized Liquid Extraction. 2007
7. EPA 3500C 《ORGANIC EXTRACTION AND SAMPLE PREPARATION》. 2007

分析半挥发性 有机化合物



Agilent Intuvo 9000 气相色谱与 Agilent 5977 MSD 联用的技术优势



前言

半挥发性有机化合物 (SVOC) 是具有中等挥发性的分子，这一特点使其在室温和常压下主要以蒸气和凝聚相存在¹。某些 SVOC 类化合物是公认的环境污染物。

许多政府监管机构已经为多种环境和工业基质中的 SVOC 测定建立了方法并设定了性能标准。例如，美国国家环保局 (USEPA) 方法 8270D 中列出了适合通过气质联用 (GC/MS) 系统进行分析的 243 种化合物。方法 8270D 中包括 SVOC 定量分析必需的详细性能指标。

本应用简报证明 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪可轻松达到 USEPA 8270D 针对环境基质中 SVOC 定量分析所建立的严格校准规范要求。

如需了解更多信息，请访问：
www.agilent.com/chem/intuvo



多环芳烃等某些化合物在较高浓度下易于导致检测器饱和。在这种情况下，常见做法是调节线性范围以避免检测器饱和。除苯并[a]蒽外，图 1 中以红色表示的化合物浓度范围为 0.1-50 µg/mL，而苯并[a]蒽的起始浓度为 0.8 µg/mL。图 1 中所有化合物的平均 RSD 百分比为 4.81%。

对于少数有活性或不稳定的 SVOC，优先选择曲线拟合校准。在这种情况下，8270D 规定相关系数必须大于 0.99。图 2 给出了使用加权线性回归得到的其余六种化合物的相关系数。

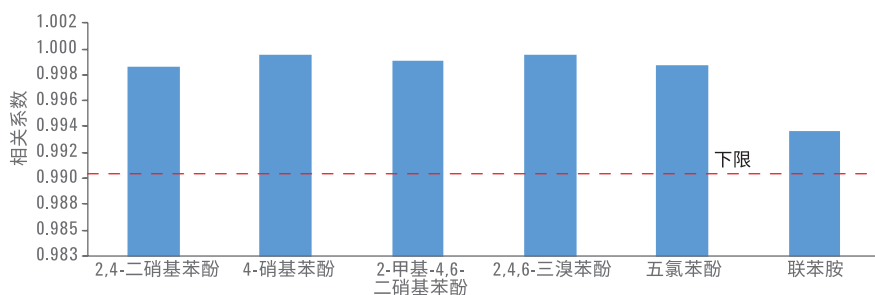


图 2. 相关系数

结论

对于所有含有酸、碱和中性 SVOC 代表性混合物的目标分析物，使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱和 Agilent 5977 系列质量选择检测器可轻松达到方法 8270D 所规定的校准要求。

如需了解更多详细信息和方法，请参见应用简报 5991-7256EN²。

参考文献

1. Weschler, C. J.; Nazaroff, W. W., Semivolatile Organic Compounds in Indoor Environments, *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 9018-9040.
2. The analysis of semivolatile organic compounds using the Agilent 9000 Intuvo Gas Chromatograph (使用 Agilent 9000 Intuvo 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7256EN。

响应和保留时间 与 AGILENT 7890B 气相色谱仪等效

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 Agilent 5977 MSD 联用的技术优势



前言

Agilent 7890B 气相色谱仪是全球高通量合同环境实验室分析半挥发性有机化合物 (SVOC) 的金标仪器。7890B 气相色谱仪的高性能设立了 SVOC 分析的标杆。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 7890B 气相色谱仪具有相同的高品质性能，同时还具有 Intuvo 9000 气相色谱仪独一无二的优势，其中包括：

- 可提高分析通量的快速冷却
- 免切割色谱柱轻松实现色谱柱维护
- 芯片式保护柱使色谱柱免受基质污染

本应用简报表明，采用相同仪器条件时能够获得与 7890B 气相色谱仪等效的保留时间和分析物响应，无需进行方法转移。

仪器方法

为证明等效性，7890B 和 Intuvo 9000 采用了相同的仪器配置和参数。

样品

实验中使用了 77 种 20 µg/mL 的酸、碱和中性物质以及六种 40 µg/mL 的内标的二氯甲烷溶液。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

7890B 和 Intuvo 9000 GC/MS 常用参数

| 参数 | 值 |
|---------------------------|--|
| 进样口 | 分流/不分流进样, 300 °C |
| 进样量 | 1 µL |
| 脉冲不分流进样 | 60 psi 至 0.5 min 吹扫 50 mL/min 至 0.5 min |
| 隔垫吹扫 | 切换流模式 3 mL/min |
| 色谱柱 | Agilent DB-5ms UI 30 m × 0.25 mm, 0.5 µm |
| 恒定色谱柱流速 | 2 mL/min |
| 柱温 | 40 °C 下保持 2 min 以 20 °C/min 升至 260 °C 以 6 °C/min 升至 330 °C, 保持 1.3 min |
| 配备惰性离子源的 Agilent 5977 MSD | |
| 传输线 | 330 °C |
| 离子源 | 330 °C |
| 质谱四极杆 | 330 °C |

结果与讨论

图 1 显示 SVOC 标样在 7890B 气相色谱仪和 Intuvo 9000 气相色谱仪上进样得到的归一化总离子流色谱图 (TIC)。

两幅色谱图几乎没有差别。77 种目标化合物相对保留时间的平均偏差为 0.0006 分钟, 响应因子的平均偏差为 4.6%。

仔细观察可以看到, 在保留时间 12.5 和 16.5 分钟左右洗脱出的一簇色谱峰具有微小差异。这是由色谱柱性能的正常偏差造成的分离度微小差异引起的, 并非气相色谱性能的差异。

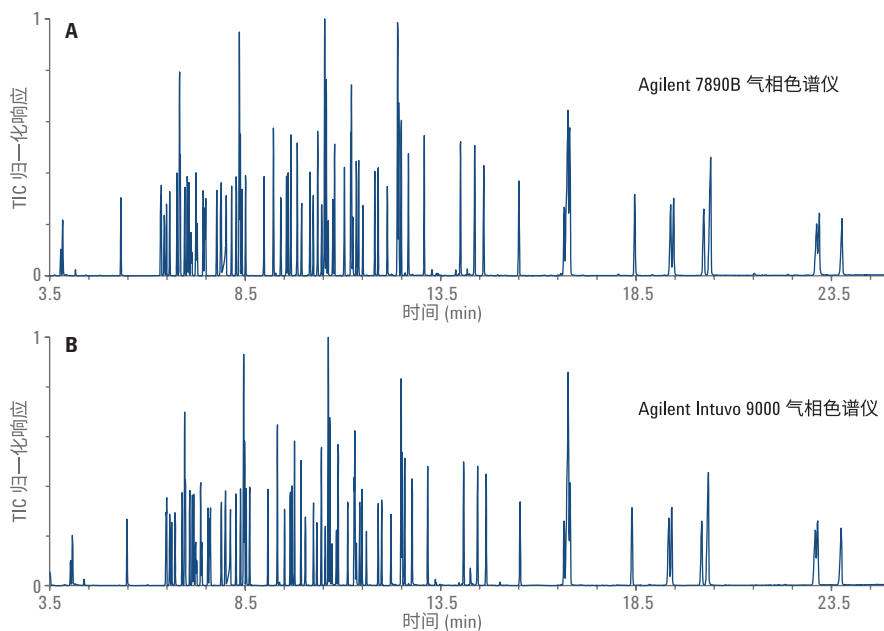


图 1. 使用 Agilent 7890B 气相色谱仪 (A) 和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 (B) 得到的 SVOC 标样的归一化 TIC

结论

当使用相同的仪器条件和方法参数时, Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪具有与 Agilent 7890B 气相色谱仪等效的保留时间和分析物响应, 无需进行方法转移。如需了解更多有关使用 Intuvo 9000 气相色谱仪分析 SVOC 的信息, 请参考应用简报¹。

参考文献

1. Giardina, M. Analysis of Semivolatile Organic Compounds using the Intuvo 9000 GC (使用 Intuvo 9000 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7180EN, 2016

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

安捷伦科技大学:

<http://www.lscs-china.com.cn/agilent>

浏览和订阅 Access Agilent 电子期刊:

www.agilent.com/chem/accessagilent-cn

半挥发性化合物的分析

INTUVO 芯片式保护柱的保护性能

技术优势：Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪联用
Agilent 5977 MSD



前言

气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用技术是定量测定半挥发性有机化合物 (SVOC) 的首选。从空气和水样品，到土壤和固体废物萃取物，各种基质千差万别。因此，基质对 GC/MS 系统的影响也有很大差异。

令人担忧的是某些基质可能会对 GC/MS 系统的分析适用性产生不利影响。例如，含高浓度颗粒物、非挥发性物质或反应性化学物质的样品可能使 GC/MS 系统发生不可逆的改变。

用玻璃毛填充的惰性进样口衬管是防止色谱柱污染的最佳选择。此外，已证实使用去活熔融石英预柱能有效保护色谱柱。但是，这些预柱难以在传统气相色谱中进行安装和维护。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪采用 Intuvo 芯片式保护柱，该保护柱可提供类似于去活熔融石英预柱的保护功能。但 Intuvo 芯片式保护柱相比熔融石英预柱非常容易安装和维护。

为了确保 GC/MS 不被基质污染，定期分析对照样品是一个不错的方法。例如，美国国家环保局 (USEPA) 方法 8270D 规定每 12 小时使用对照标准品测试一次惰性和色谱柱性能¹。

本应用简报展示了 Intuvo 芯片式保护柱可确保系统处于规定的系统适用性参数范围内 (US EPA 8270D 中针对环境基质中 SVOC 的定量分析)，避免重复进样土壤萃取物对系统带来的损害。

如需了解更多信息，请访问：www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

仪器

- Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪
- Agilent 5977 MSD
- Agilent Intuvo DB-5ms UI, 30 m × 0.25 mm, 0.5 μm 色谱柱

样品前处理

- DFTPP、4,4'-DDT、联苯胺和五氯酚的混标
- 复合土壤萃取物由某环境合同实验室提供

结果与讨论

图 1 显示了研究使用的土壤萃取物的图片，以及 20 次基质进样后的进样口衬管。20 次进样后，不透明的萃取物在进样口衬管中留下了明显的残留物。

图 2 显示了在 400 次总进样过程中，每 20 次基质进样后测量一次五氯酚和联苯胺的拖尾因子。更换污染的衬管之后进行拖尾因子测量。根据 8270D，这些探针的拖尾因子在 10% 峰高处不能超过 2。

在图 2 中，联苯胺的拖尾因子从 1.3（160 次基质进样后）增加到 1.8（240 次进样后）。联苯胺拖尾因子增加表明该系统存在一些酸性活性，不能归因于衬管受到基质污染。

在 240 次基质进样后更换 Intuvo 芯片式保护柱可将联苯胺拖尾因子从 1.8 降低至 1.2。这表明有基质穿透了衬管，而 Intuvo 芯片式保护柱可防止下游受到污染。更换 Intuvo 芯片式保护柱后，系统性能得到恢复。

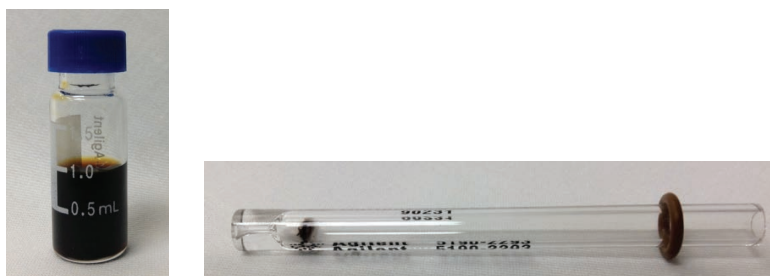


图 1. 20 次进样后的土壤萃取物和衬管残留物

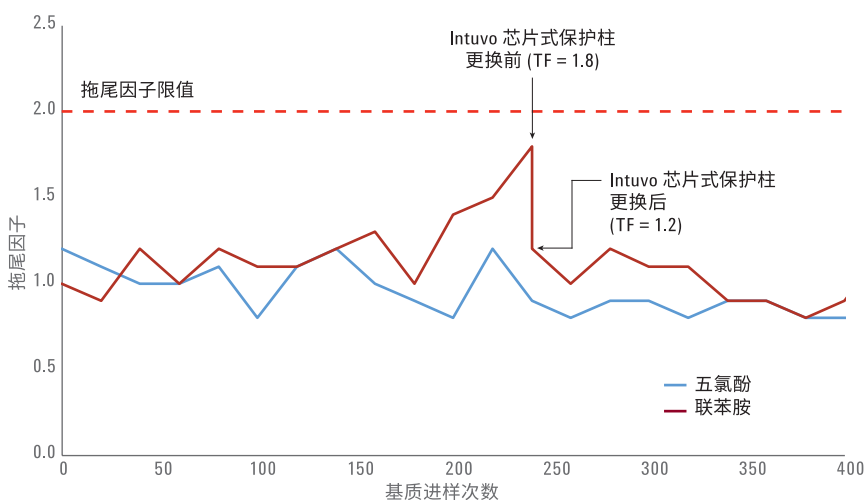


图 2. Intuvo 芯片式保护柱更换后拖尾因子减小

结论

本研究表明多次进样土壤萃取物后，更换 Intuvo 芯片式保护柱可以恢复系统性能。如需了解更多详细信息和方法，请参见应用简报 5991-7256EN²。

参考文献

1. Semivolatile Organic Compounds by GC/MS, U.S. Environmental Protection Agency, Method 8270D, Revision 4, February 2007
2. 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-7256CHCN

半挥发性化合物的分析 系统适用性

技术优势：Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪
联用 Agilent 5977 MSD



前言

使用气相色谱与质谱联用 (GC/MS) 系统分析半挥发性有机物 (SVOC) 时，在采集数据之前验证系统是否适用于定量分析至关重要。如果数据是用于满足法规要求的报告时，这一点尤其重要。

例如，美国国家环保局 (USEPA) 方法 8270D 中规定了使用对照标样验证 GC/MS 性能的方法¹。该方法介绍了使用十氟三苯基磷 (DFTFP)、4,4'-二氯二苯基三氯乙烷 (4,4'-DDT)、五氯酚和联苯胺的混合物测试 MS 调谐和系统惰性。

DFTFP 用于验证质谱仪的电离和检测过程是否合适。通过测定 4,4'-DDT 的分解产物 4,4'-DDD 和 4,4'-DDE 的含量来评估系统惰性。联苯胺用作碱活性探针，五氯酚用作酸活性探针。若不能达到方法建立的最低性能标准，则认为该系统不适合此分析。

本应用简报表明 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪可轻松达到 USEPA 8270D 针对环境基质中 SVOC 定量分析所建立的系统适用性指标。

仪器

- Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪
- Agilent 5977 MSD，配备采用 6 mm 拉出极板的惰性离子源
- Agilent Intuvo DB-5ms UI 色谱柱 30 m × 0.25 mm, 0.5 μm

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

样品前处理

- DFTPP、4,4'-DDT、联苯胺和五氯酚的混标购自密苏里州圣路易斯的 Sigma-Aldrich 公司
- 将该混标用二氯甲烷按照 2:1 的比例进行稀释，得到每种组分浓度均为 25 µg/mL 的混合溶液

结果与讨论

图 1 为对照标样的色谱图。图 1 中标注的是在 10% 峰高处计算得出的五氯酚和联苯胺的拖尾因子 (TF)。根据方法 8270D，计算得出的这些化合物的拖尾因子不得超过 2，否则将认为该系统对于分析中所用的酸探针和碱探针活性太大。

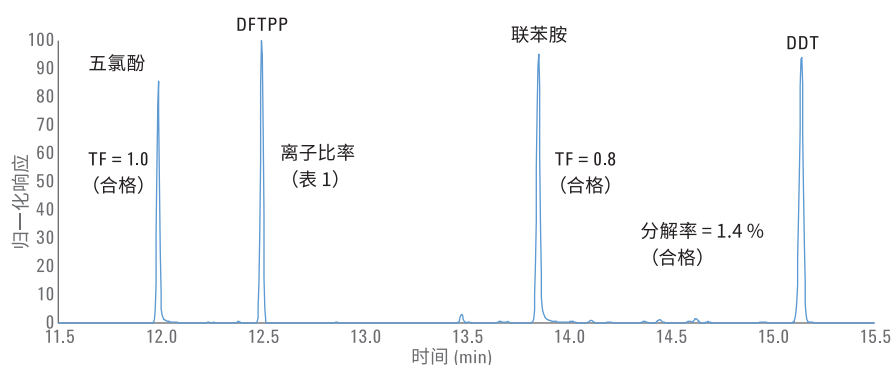


图 1. 通过方法 8270D 参数要求的调谐混标色谱图

图 1 还显示了 4,4'-DDT 的分解百分比。4,4'-DDT 分解为 4,4'-DDD 和 4,4'-DDE 的分解百分比不得超过 20%，否则将认为该系统的反应性太强。

表 1 列出了电子轰击电离 DFTPP 所产生离子的相对丰度。要验证质谱仪的性能，相对离子丰度必须在下表列出的上下限值之间。

表 1. DFTPP 调谐检测

| 目标质量数 | 相对质量数 | 下限 % | 上限 % | 相对丰度 % | 合格/不合格 |
|-------|-------|------|------|--------|--------|
| 51 | 442 | 10 | 80 | 31.1 | 合格 |
| 68 | 69 | 0 | 2 | 0 | 合格 |
| 70 | 69 | 0 | 2 | 0.4 | 合格 |
| 127 | 442 | 10 | 80 | 39.4 | 合格 |
| 197 | 442 | 0 | 2 | 0 | 合格 |
| 198 | 442 | 50 | 100 | 84 | 合格 |
| 199 | 198 | 5 | 9 | 6.1 | 合格 |
| 275 | 442 | 10 | 60 | 22.4 | 合格 |
| 365 | 198 | 1 | 100 | 4.2 | 合格 |
| 441 | 442 | 0 | 24 | 15.4 | 合格 |
| 442 | 442 | 100 | 100 | 100 | 合格 |
| 443 | 442 | 15 | 24 | 18.7 | 合格 |

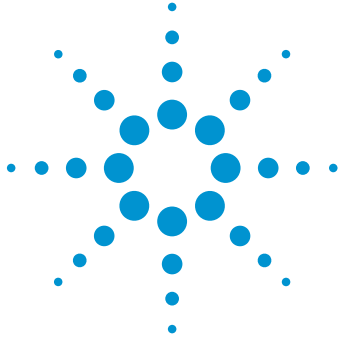
结论

采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪联用 Agilent 5977 MSD 并使用 Intuvo DB 5ms UI 色谱柱，能够轻松达到 USEPA 方法 8270D 中所规定的对照标样参数。

如需了解更多详细信息和方法，请参见应用简报 5991-7256CHCN²。

参考文献

1. Semivolatile Organic Compounds by GC/MS, U.S. Environmental Protection Agency, Method 8270D, Revision 4, February 2007
2. 使用 Agilent 9000 Intuvo 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-7256CHCN



使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 分析半挥发性有机化合物

应用简报

作者

Matthew Giardina 博士，应用化学家，
安捷伦科技公司气相分离事业部

摘要

气质联用系统是分析环境样品中的半挥发性有机化合物的常规分析仪器。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪体现了气相色谱的巨大进步，在半挥发性化合物分析中展现了众多优势。本应用简报介绍了利用 Intuvo 9000 气相色谱仪根据 USEPA 方法 8270D 的性能指标来分析半挥发性化合物的性能。本研究对 Intuvo 的性能进行了评估，重复进样复合土壤提取物并在模拟高通量环境实验室条件下测量仪器的耐用性。



Agilent Technologies

前言

气质联用系统 (GC/MS) 被公认为是分析半挥发性有机化合物 (SVOC) 的最佳技术¹。许多 SVOC 类化合物被认为是环境污染物。许多政府监管机构已经为多种环境和工业基质中的 SVOC 测定建立了方法并设定了性能标准。例如, 美国国家环保局 (USEPA) 8270D 方法中列出了适合通过 GC/MS 系统分析的固体废物提取物、土壤提取物、空气和水样提取物中的 243 种化合物²。8270D 方法中包括 SVOC 定量分析的详细性能指标和要求。

Agilent 7890 气相色谱仪的耐用性和数据质量已经为 SVOC 分析设立了标准, 并且这些仪器已用于全球众多的环境分析实验室。随着新技术的发展, 证明新一代气相色谱仪可以满足环境分析中 SVOC 分析的严格标准至关重要。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪是气相色谱技术发展的重大进步, 囊括了多项创新设计, 非常适合用于 SVOC 分析³。Intuvo 芯片式流路技术 (IFT) 结合了易于安装和更换的 Intuvo 色谱柱

和芯片式保护柱, 该保护柱可作为预柱, 避免颗粒污染物和非挥发性污染物进入色谱柱和流路⁴。直接加热技术降低了耗电, 并有利于色谱柱快速冷却, 显著缩短分析时间。

本应用简报证明了 Intuvo 9000 气相色谱仪可以轻松满足 USEPA 8270D 方法中建立的严格性能指标, 同时保持与标准 7890 气相色谱仪等效的保留时间、分离度和分析物响应。此外, 通过重复进样复合土壤提取物证明了系统的出色耐用性。

实验部分

标准品与样品

标准储备液购自美国康涅狄格州纽黑文市的 AccuStandard, 包含 77 种目标化合物和替代物。该标准品可提供含有酸、碱和中性化合物的代表性混合物。标准储备液使用二氯甲烷进行稀释, 含六种内标 (购自美国宾夕法尼亚州 Bellefonte 的 Supelco 公司)。校准标样中目标物和替代物的标称浓度为 0.1、0.2、0.8、1、1.6、2、5、10、15、20、35、50、75 和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。每种校准标样中的内标浓度为 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。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)。这样分配化合物编号能够降低图形的复杂性。

调谐标样购自 AccuStandard, 包含联苯胺、五氯酚、4,4'-二氯二苯基三氯乙烷 (4,4'-DDT) 和十氟三苯基磷 (DFTPP) 的混合物。使用二氯甲烷稀释调谐标样, 最终浓度为 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

针对方法 8270 制备的复合土壤混合物 (使用二氯甲烷提取) 由田纳西州 Mt. Juliet 市的 ESC Lab Sciences 公司捐赠。组成复合混合物的提取物含有实验室常见的最复杂基质的残留物。

表 1. 目标化合物、替代物和内标

| 编号 | 化合物 | 编号 | 化合物 |
|----|--------------------------|----|-----------------------------|
| 1 | N-亚硝基二甲胺 | 44 | 4-硝基苯酚 |
| 2 | 吡啶 | 45 | 2,4-二硝基甲苯 |
| 3 | 2-氟苯酚 (替代物) | 46 | 二苯并咪喃 |
| 4 | 苯酚-d ₅ (替代物) | 47 | 邻苯二甲酸二乙酯 |
| 5 | 苯酚 | 48 | 4-氯二苯醚 |
| 6 | 苯胺 | 49 | 芴 |
| 7 | 双(2-氯乙基)醚 | 50 | 4-硝基苯胺 |
| 8 | 2-氯酚 | 51 | 4,6-二硝基邻甲苯 |
| 9 | 1,3-二氯苯 | 52 | 亚硝基二苯胺 |
| 10 | 1,4-二氯苯 | 53 | 偶氮苯 |
| 11 | 苯甲醇 | 54 | 2,4,6-三溴酚 (替代物) |
| 12 | 1,2-二氯苯 | 55 | 4-溴联苯醚 |
| 13 | 2-甲基苯酚 | 56 | 六氯苯 |
| 14 | 双(2-氯异丙基)醚 | 57 | 五氯酚 |
| 15 | 4-甲基苯酚 | 58 | 菲 |
| 16 | N,N-亚硝基二-正-丙胺 | 59 | 蒽 |
| 17 | 六氯乙烷 | 60 | 咪唑 |
| 18 | 硝基苯-d ₅ (替代物) | 61 | 邻苯二甲酸二正丁酯 |
| 19 | 硝基苯 | 62 | 荧蒽 |
| 20 | 异佛尔酮 | 63 | 联苯胺 |
| 21 | 2-硝基苯酚 | 64 | 茚 |
| 22 | 2,4-二甲基苯酚 | 65 | 对-三联苯-d ₁₄ |
| 23 | 苯甲酸 | 66 | 邻苯二甲酸丁苄酯 |
| 24 | 双(2-氯乙氧基)甲烷 | 67 | 3,3'-二氯联苯胺 |
| 25 | 2,4-二氯苯酚 | 68 | 苯并[a]蒽 |
| 26 | 1,2,4-三氯苯 | 69 | 双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 |
| 27 | 萘 | 70 | 蒎 |
| 28 | 4-氯苯胺 | 71 | 邻苯二甲酸二正辛酯 |
| 29 | 六氯丁二烯 | 72 | 苯并[b]荧蒽 |
| 30 | 4-氯-3-甲基苯酚 | 73 | 苯并[k]荧蒽 |
| 31 | 2-甲基萘 | 74 | 苯并[a]茚 |
| 32 | 六氯代环戊二烯 | 75 | 茚并[1,2,3-cd]茚 |
| 33 | 2,4,6-三氯苯酚 | 76 | 二苯并[a,h]蒽 |
| 34 | 2,4,5-三氯苯酚 | 77 | 苯并[g,h,i]茚 |
| 35 | 2-氟联苯 (替代物) | 78 | 1,4-二氯苯-d ₄ (内标) |
| 36 | 2-氯萘 | 79 | 萘-d ₈ (内标) |
| 37 | 2-硝基苯胺 | 80 | 蒎-d ₁₀ (内标) |
| 38 | 邻苯二甲酸二甲酯 | 81 | 菲-d ₁₀ (内标) |
| 39 | 2,6-二硝基甲苯 | 82 | 蒎-d ₁₂ (内标) |
| 40 | 蒎烯 | 83 | 茚-d ₁₂ (内标) |
| 41 | 3-硝基苯胺 | | |
| 42 | 二氢蒎 | | |
| 43 | 2,4-二硝基苯酚 | | |

仪器方法

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪配备有单 MS 流路，采用 30 m Intuvo DB-5ms 超高惰性色谱柱，与带有惰性 EI 离子源的 Agilent 5977B MSD 联用。为了获得对比数据，还将 Agilent 7890 GC 与配有惰性 EI 离子源的 5977B MSD 联用，同样采用 30 m Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱。在 Intuvo 9000 气相色谱仪和 7890 气相色谱仪中使用相同的方法参数，不同的是 7890 气相色谱仪没有使用 Intuvo 芯片式保护柱。表 2 列出了本研究所用的仪器条件。

结果与讨论

与 Agilent 7890 气相色谱仪等效

Intuvo 9000 气相色谱仪除了采用流路和色谱柱加热技术等许多创新技术，其在色谱保留和响应方面还具有与 7890 气相色谱仪等效的性能。这对于环境检测的 SVOC 分析尤为重要，因为 7890 气相色谱仪已经在该类应用中设立了性能标杆。

对等效性进行初步验证，将制备的目标物和替代物标准溶液（浓度为 20 µg/mL）和浓度为 40 µg/mL 的内标上样到 7890 气相色谱仪（联用 5977B MSD 和 30 m Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱）以及 Intuvo 9000 气相色谱仪（联用 5977B MSD 和 30 m Intuvo DB-5ms 超高惰性色谱柱）上。使用相同的色谱柱升温程序和检测器条件进行分析（表 2）。图 1 显示在两种系统上获得的归一化总离子流色谱图。两幅色谱图几乎没有差别，仅在高峰密度区域（12.5 和 16.5 min）有微小差异。

表 2. 常用的 GC/MS 参数

| 参数 | 值 |
|---------------|---|
| 进样量 | 1 µL |
| 进样口 | 分流/不分流进样，300 °C 脉冲不分流进样 60 psi 至 0.5 min 在 0.5 min 时吹扫流速为 50 mL/min 隔垫吹扫切换流量模式 3 mL/min |
| 衬管 | 带玻璃毛的安捷伦超高惰性不分流单细径锥衬管 (部件号 5190-2293) |
| Intuvo 芯片式保护柱 | 60 °C 下保持 2 min， 以 20 °C/min 升至 260 °C， 以 6 °C/min 升至 330 °C， 保持 1.333 min (标准品) 或 10.333 min (土壤提取物) |
| 色谱柱 | Agilent J&W DB-5ms 和 Intuvo DB-5ms UI 30 m × 0.25 mm, 0.5 µm (部件号: 122-5536UI 用于 7890; 122-5536UI-INT 用于 Intuvo) |
| 流速 | 2 mL/min, 恒流模式 |
| 柱温 | 40 °C 下保持 2 min， 以 20 °C/min 升至 260 °C， 以 6 °C/min 升至 330 °C， 保持 1.333 min (标准品) 或 10.333 min (土壤提取物) |
| 传输线温度 | 330 °C |
| 拉出极板 | 6 mm (可选) |
| 离子源温度 | 330 °C |
| 四极杆温度 | 200 °C |
| 扫描 | 35-550 m/z |
| 增益因子 | 1 |
| 阈值 | 50 |
| A/D 样品 | 2 |

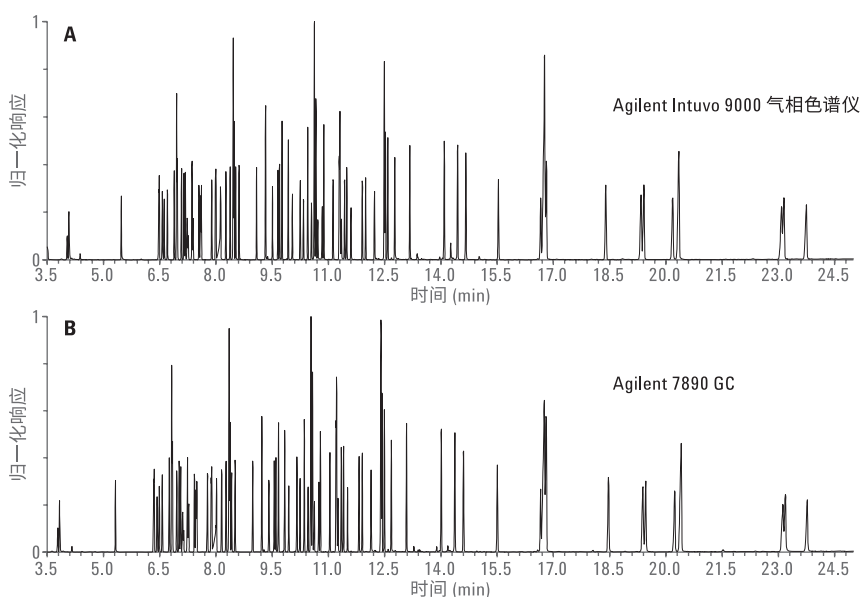


图 1. 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 (A) 和 Agilent 7890 气相色谱仪 (B) 生成的 SVOC 色谱图的对比

为了提供更多量化的保留时间比较，图 2 显示了 Intuvo 9000 气相色谱仪和 7890 气相色谱仪的相对保留时间（即目标物和替代物保留时间与内标保留时间的比率）图。两台仪器具有非常良好的一致性。两台仪器的相对保留时间平均差异为 0.0006。

图 2 表明，前两种洗脱化合物（N-亚硝基二甲胺和吡啶）的相对保留的差异较大。这是 Intuvo 芯片式保护柱产生的少量预柱体积所造成的。图 3 显示了 7890 气相色谱仪和 Intuvo 9000 气相色谱仪在扩展轴上的 N-亚硝基二甲胺和吡啶的总离子流色谱图。正如预期的那样，与 7890 气相色谱仪相比，额外的体积会造成保留时间略有增加。不过几乎没有对峰形状造成任何影响。

8270D 方法规定，要将相邻洗脱的结构异构体报告为单独的分析物，需要两个峰之间的峰谷不大于异构体平均最大峰高的 50%。通常选择苯并[b]荧蒹和苯并[k]荧蒹来衡量系统对异构体的分离能力。图 4 显示了在 7890 气相色谱仪和 Intuvo 气相色谱仪上实现的分离度。在两种情况下，异构体之间的峰谷均远低于 50%。

与许多气相色谱方法一样，使用 8270D 方法进行定量分析是基于相对于内标的相对响应。图 5 对比了 7890 气相色谱仪和 Intuvo 9000 气相色谱仪对 20 µg/mL 标准品进样的响应因子。同样，一致性十分良好。所有目标化合物的响应因子的平均差异为 4.6%。

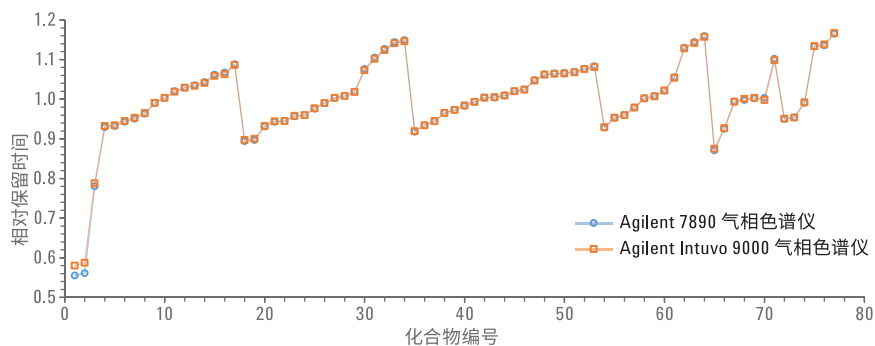


图 2. SVOC 在 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7890 气相色谱仪上的相对保留时间对比

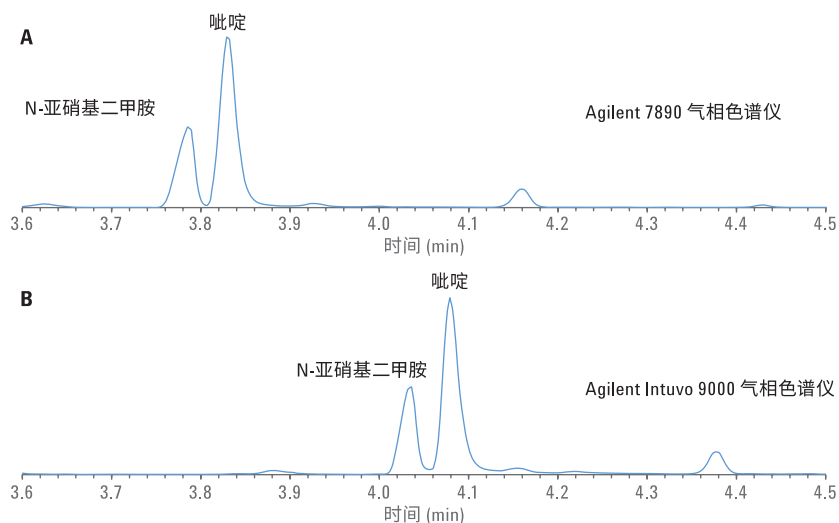


图 3. 使用 Agilent 7890 气相色谱仪 (A) 和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 (B) 得到的最早洗脱的 SVOC 的对比

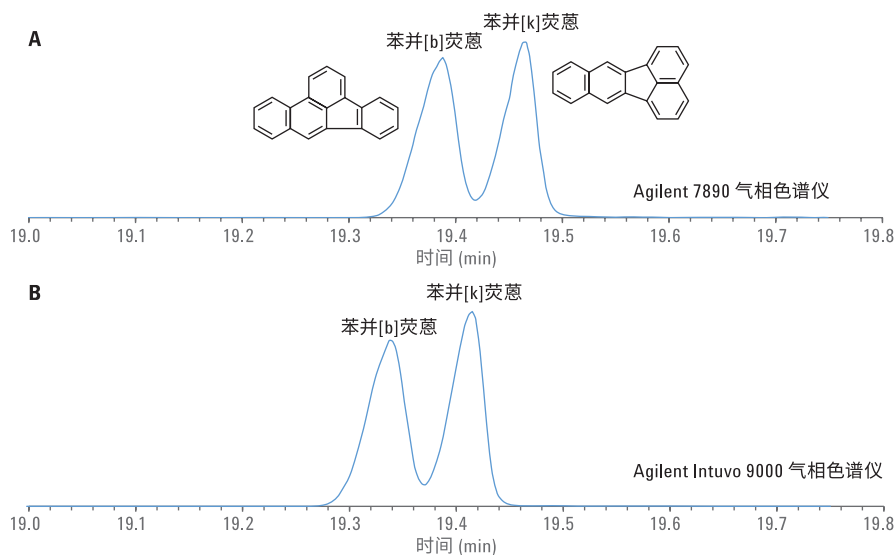


图 4. 使用 Agilent 7890 气相色谱仪 (A) 和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 (B) 得到的异构体的分离度

在图 5 中, 请注意, 与 7890 气相色谱仪相比, 在 Intuvo 9000 气相色谱仪上最后洗脱的多环芳烃 (PAH) 茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[g,h,i]芘的相对响应略高。这表明 Intuvo 9000 气相色谱仪流路中的温度一致性更好, 使得较高沸点的 PAH 通过流路能保持出色的回收率和峰形 (图 1)。

8270D 方法的适用性

要使用 GC/MS 分析 SVOC, 需要在采集数据前先验证系统是否适用于定量分析, 特别是数据用于合规报告时, 这一点至关重要。8270D 方法规定使用调谐或对比标样来验证 GC/MS 的性能。该标样由 DFTTP、4,4'-DDT、五氯酚和联苯胺的混合物组成, 可用于测试 MS 调谐和惰性。

DFTTP 用于验证质谱仪的合适电离和检测。通过测定 4,4'-DDT 的分解产物 4,4'-DDD 和 4,4'-DDE 的含量来评估系统惰性。联苯胺用作碱活性探针, 五氯酚用作酸活性探针。如果不能满足 8270D 方法确立的最低性能标准, 则认为该系统不适合此类分析。

图 6 显示了 25 µg/mL 调谐标样的色谱图。8270D 方法建议标样浓度为 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。本实验选择浓度为 25 µg/mL, 避免色谱柱过载和出现峰对称性测量偏差。

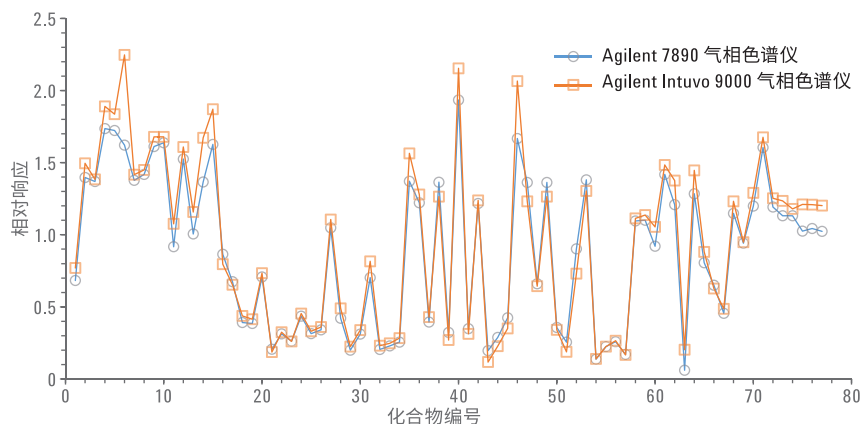


图 5. SVOC 在 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7890 气相色谱仪上的相对保留时间对比

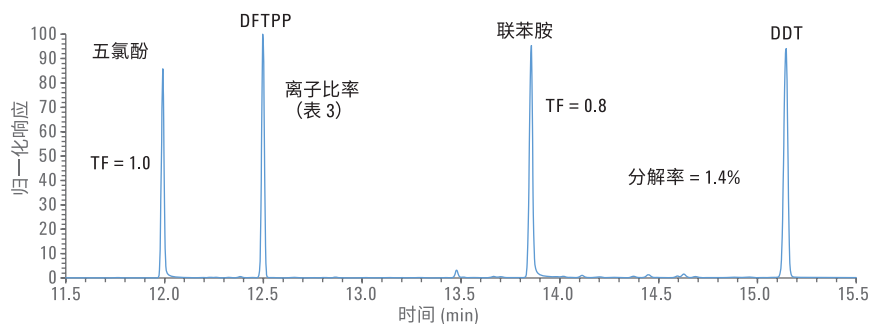


图 6. Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪上的方法 8270D 调谐混标的色谱图

拖尾因子 (TF) 作为五氯酚和联苯胺的酸碱活性的决定因子。根据 8270D 方法的要求, 提取的定量离子的 10% 峰高处测得的 TF 应不大于 2。对于五氯酚和联苯胺, 测得的拖尾因子分别为 1.0 和 0.8。

使用 4,4'-DDT 的分解率来确定系统惰性。根据 8270D 方法, 4,4'-DDD 和 4,4'-DDE 的提取离子的峰面积总和不应超过 20%。在 Intuvo 9000 气相色谱仪上测量的分解率为 1.4%。

表 3 列出了测量的 DFTPP 离子比率以及 8270D 方法规定的比率和范围。所有测量的比率都在要求的限值范围内。

Intuvo 9000 气相色谱仪轻松地通过了 8270D 方法中规定的系统适用性指标。

校准要求

校准可能是 8270D 方法中规定的最难达到和维持的一个要求。目标列表包括一系列酸性、碱性和中性分子。所选分析物的校准类型和校准范围主要基于仪器的灵敏度和化合物的性质。一些化合物对表面活性、热条件或检测效率更为敏感。因此，可以使用几种校准方法进行定量分析。

最简单、使用最广泛的校准是以平均响应因子为基础。根据该方法，必须最少使用五个标准浓度，并且响应因子的相对标准偏差 (RSD) 应当在 $\pm 20\%$

表 3. DFTPP 调谐检查

| 目标质量数 | 相对质量数 | 下限% | 上限% | 相对丰度% | 合格/不合格 |
|-------|-------|-----|-----|-------|--------|
| 51 | 442 | 10 | 80 | 31.1 | 合格 |
| 68 | 69 | 0 | 2 | 0 | 合格 |
| 70 | 69 | 0 | 2 | 0.4 | 合格 |
| 127 | 442 | 10 | 80 | 39.4 | 合格 |
| 197 | 442 | 0 | 2 | 0 | 合格 |
| 198 | 442 | 50 | 100 | 84 | 合格 |
| 199 | 198 | 5 | 9 | 6.1 | 合格 |
| 275 | 442 | 10 | 60 | 22.4 | 合格 |
| 365 | 198 | 1 | 100 | 4.2 | 合格 |
| 441 | 442 | 0 | 24 | 15.4 | 合格 |
| 442 | 442 | 100 | 100 | 100 | 合格 |
| 443 | 442 | 15 | 24 | 18.7 | 合格 |

范围内。图 7 显示了使用 14 个校准浓度，在 0.1 至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内 (23 号苯甲酸除外，其采用 8 个浓度水平，校准范围为 4 至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，77 种化合物中的 57 种获得的 RSD%。总共使用 14 个校准浓度来精确测定每种分析物的线性范围。57 种化合物的平均 RSD 为 4.98%。

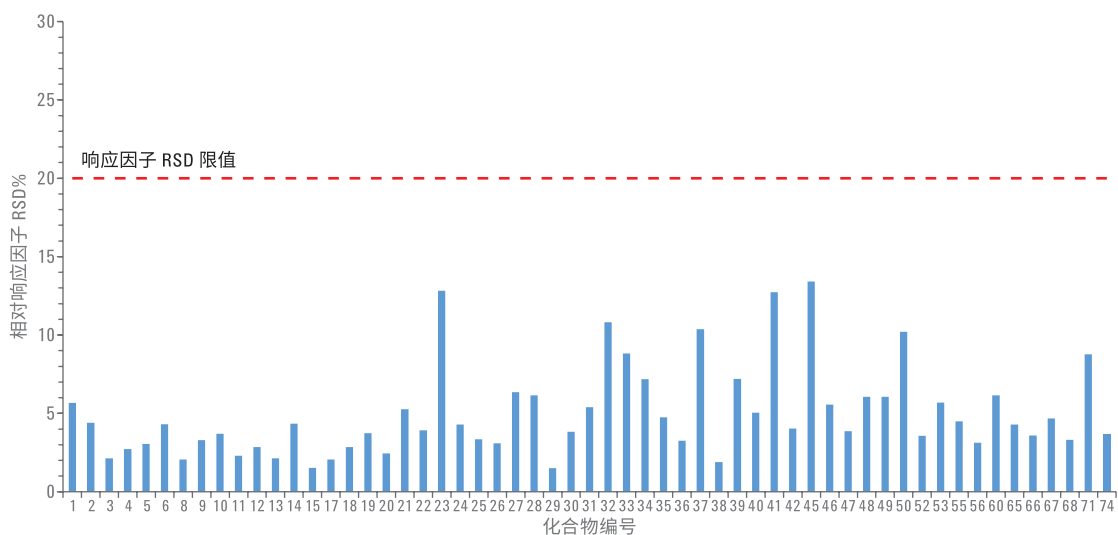


图 7. 化合物浓度最高为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的校准的平均响应因子的 RSD%

灵敏度较高的某些化合物（如 PAH）倘若浓度较高，容易使固定相过载，并使检测器饱和。在这种情况下，将校准上限降低至 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，以通过平均响应因子满足校准标准。图 8 显示了使用 12 个校准浓度，在 0.1 至 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内（69 号苯并[a]蒽除外，其采用 10 个浓度，校准范围为 0.8 至 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）77 种化合物中的 14 种获得的 RSD%。14 种化合物的平均 RSD 为 4.10%。

一些活性或不稳定的化合物的响应因子会随浓度的不同而发生变化。对于这些分析物，8270D 方法允许对校准进行曲线拟合。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 $\pm 30\%$ 范围内。表 4 列出了使用加权线性最小二乘回归（加权因子 $1/x$ ）针对 77 种化合物中剩余 6 种的校准结果。在所有情况下均达到了指定的校准标准。请注意，选择校准范围需要既能实现最宽的动态范围，又能使用线性模型来满足校准标准。如果动态范围变窄，或者使用更高阶的校准模型，则最低浓度校准的百分比偏差将接近于零。

基质研究

为了测量 Intuvo 9000 气相色谱仪的耐用性，我们进行了基质进样和性能检查的迭代循环。环境分析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）。这样做是为了通过预防色谱柱和源污染，在更长的时

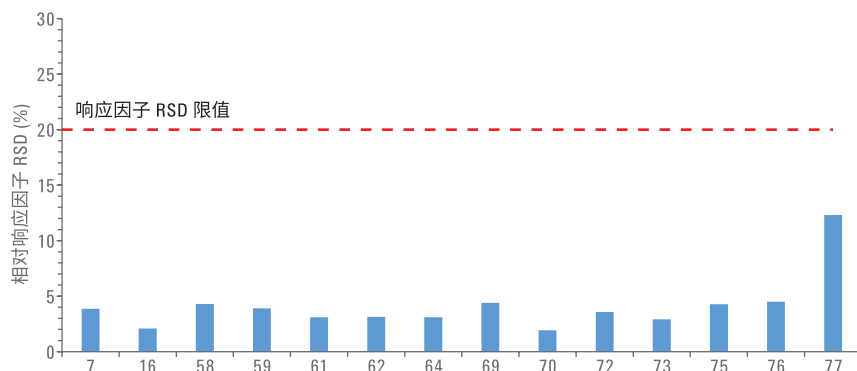


图 8. 化合物浓度最高为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的校准的平均响应因子的 RSD%

表 4. 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 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | 最低浓度标准品的百分比差异 (要求 $\pm 30\%$) |
|-------|------------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 43 | 2,4-二硝基苯酚 | 0.9984 | 1.6-100 | 23.9 |
| 44 | 4-硝基苯酚 | 0.9994 | 0.8-100 | 22.9 |
| 51 | 4,6-二硝基邻甲酚 | 0.9991 | 0.8-100 | -1.3 |
| 54 | 2,4,6-三溴酚 | 0.9997 | 0.8-100 | 12.4 |
| 57 | 五氯酚 | 0.9992 | 0.8-100 | 23.4 |
| 63 | 联苯胺 | 0.9966 | 4-100 | 16.5 |

间内保持系统适用性和校准完整性。不过，本研究采用的测试策略是重复进样基质样品直到系统不再适用或是

校准失败，然后通过校正维护恢复性能。图 9 展示了测试方案的流程图。

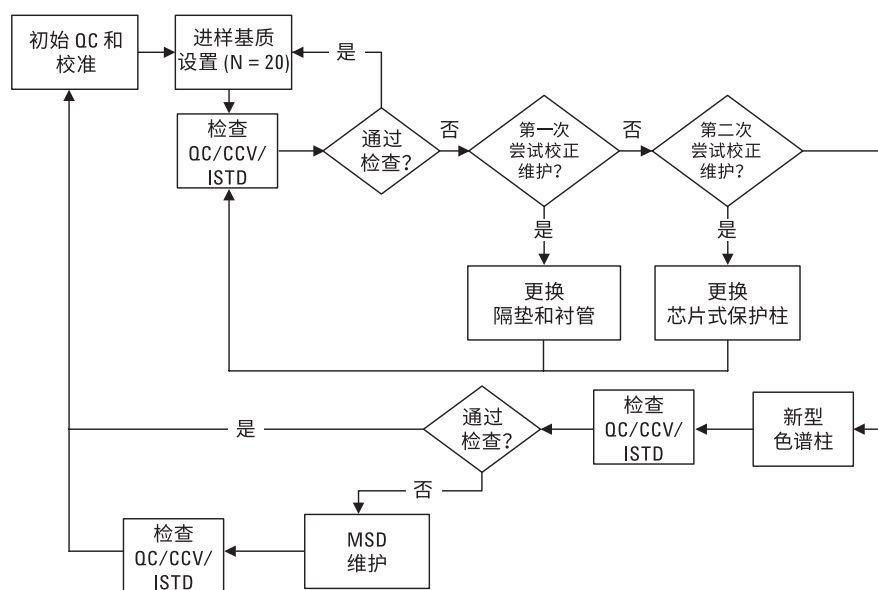


图 9. 基质研究测试方案

测试研究通过在每 20 次基质进样之间的性能检查来进行。检查内容为 8270D 方法中所列的性能指标相关的三个测量，包括：

- **QC** — 正确的 DFTPP 调谐比、联苯胺和五氯酚的拖尾因子小于 2、4,4'-DDT 的分解率小于 20%
- **CCV** — 对于少于 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 $\pm 50\%$ 范围内

研究之初，我们使用表 1 中列出的化合物和表 2 中列出的 8270D 方法的参数来校准系统。基质样品由田纳西州 Mt. Juliet 市的 ESC Lab Sciences 提供，由使用二氯甲烷萃取和混合的多个土壤样品组成。该复合提取物代表实验室常用的最复杂基质样品。图 10 显示提取物是不透明的，并且含有明显的基质残留物。

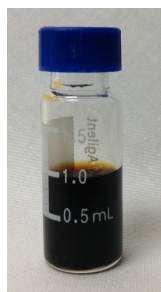


图 10. 二氯甲烷土壤提取物

研究结果

QC 结果

整个研究总共进行了 680 次基质进样。每 20 次样品进样后，基质载量几乎足以使 4,4'-DDT 完全分解。根据测试方案，更换衬管和隔垫，重新测试系统。衬管更换后，分解率降至 20% 以下（图 11）。

图 12 显示了 20 次进样土壤提取物后的衬管。沉积在玻璃毛上的一层土壤残留物清晰可见。该残留物可能是 4,4'-DDT 分解的原因，因为更换衬管后，分解率恢复至低于 20%。玻璃毛包装足以保护系统免受颗粒污染。

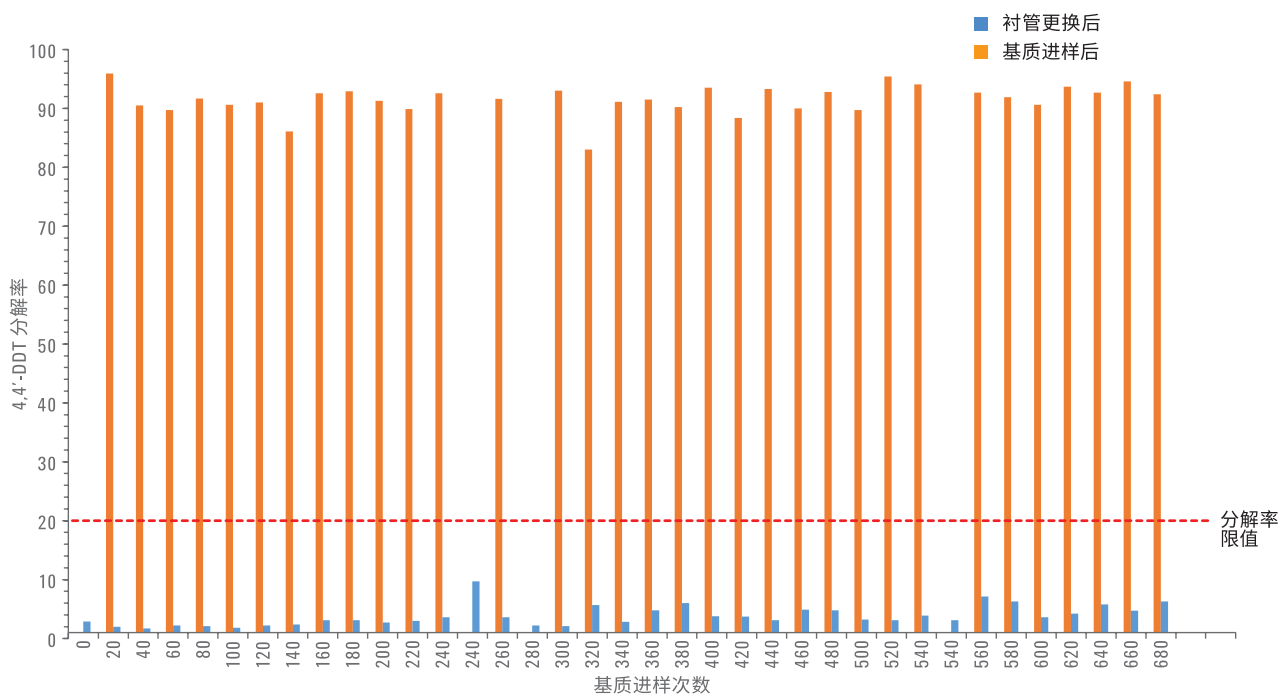


图 11. 衬管更换（蓝色）和基质进样（橙色）后的 DDT 的分解率和回收率

除了 4,4'-DDT 之外, QC 样品还包含五氯酚和联苯胺。图 13 显示了在衬管更换后测得的联苯胺和五氯酚的拖尾因子。从 180 到 240 次基质进样, 联苯胺拖尾因子从 1.0 升高到 1.8, 接近限值 2。这说明更换衬管不足以降低拖尾因子。根据研究方案, 更换 Intuvo 芯片式保护柱, 重新测试系统, 联苯胺的拖尾因子降至 1.2。520 次进样后, 联苯胺的拖尾因子升高到 1.7。这时, 更换衬管足以将拖尾因子减小到 1。

CCV 结果

8270D 方法规定, 每 12 小时需要通过在校准范围的中点处进样标准品来验证校准。算出的浓度必须在待验证曲线的实际浓度的 $\pm 20\%$ 范围内。如果超过 20% 的化合物未通过 $\pm 20\%$ 校准检查, 则认为该系统不合适, 必须采取纠正措施。本研究采用更加严格的标准: 77 种目标物和替代物中 10% 校准失败, 即 7 种化合物的 CCV 失败, 则必须采取纠正措施。图 14 显示了 CCV 结果。每 20 次基质进样后, 校准失败的化合物数量超过 10% 限制。更换衬管后, 校准失败的化合物的数量降至 10% 以下。

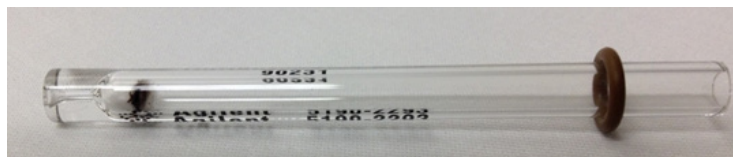


图 12. 20 次基质进样后的玻璃毛填充衬管

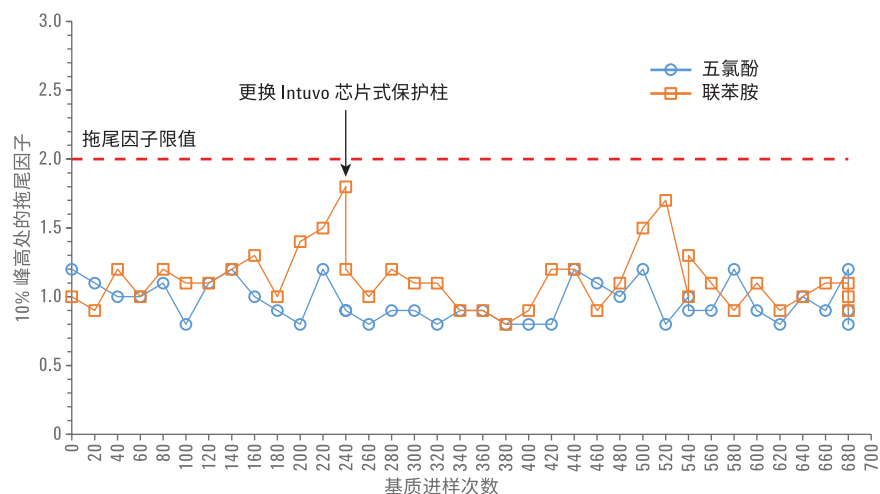


图 13. 更换衬管后五氯酚和联苯胺的拖尾因子测量结果

图 14 还显示了 240 次基质进样之后，联苯胺拖尾因子（图 13）触发的 Intuvo 芯片式保护柱更换后的情况。如图 14 所示，化合物六氯代环戊二烯在 Intuvo 芯片式保护柱更换后也无法通过 CCV 校验。尽管百分比误差从

-31.3% 降到 -26.7%，Intuvo 芯片式保护柱的更换仍不足以将百分比误差降低到 20% 以下。该化合物对基质的敏感性可用作确定 Intuvo 芯片式保护柱更换频率的指标。图 15 显示了六氯环戊二烯的 CCV 校验随基质进样次数的变

化图。根据该数据，可以估算每 60 次基质进样后更换一次 Intuvo 芯片式保护柱的预防性维持周期。考虑到提取物含有明显的基质残留物，可以认为这种 Intuvo 芯片式保护柱的更换频率对于大多数土壤基质是足够的。

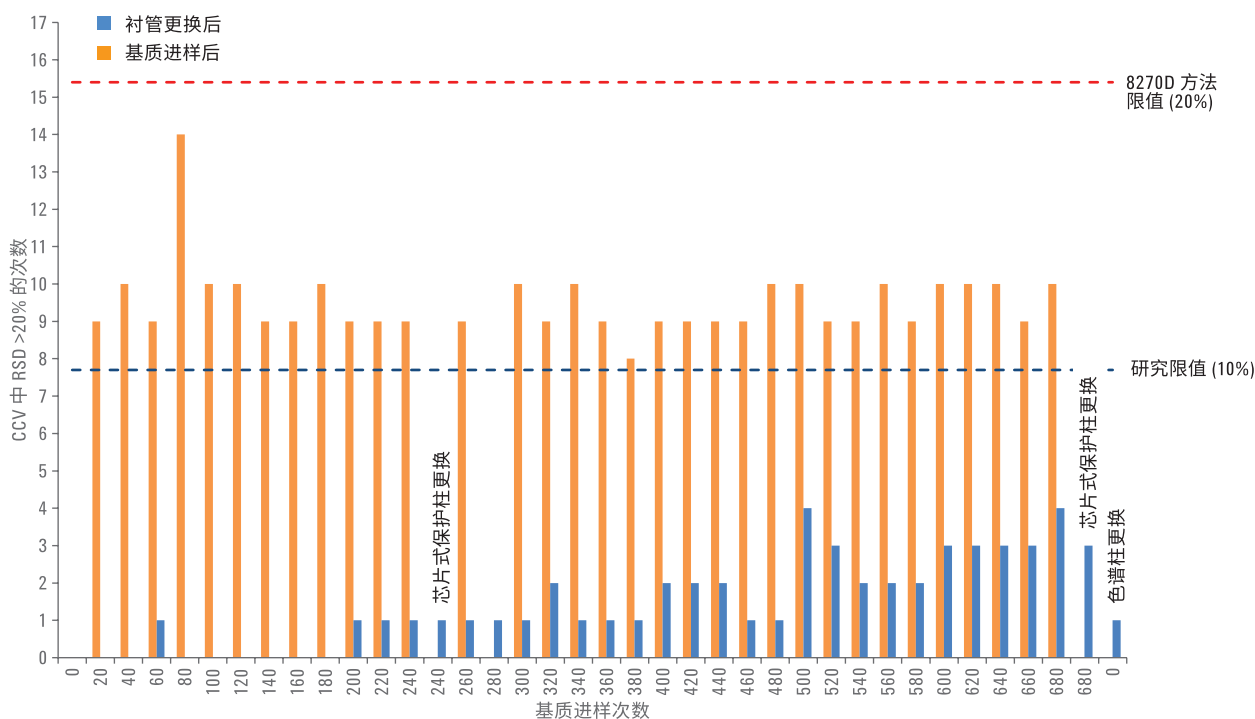


图 14. 衬管更换（蓝色）和基质进样（橙色）后的 CCV 失败次数

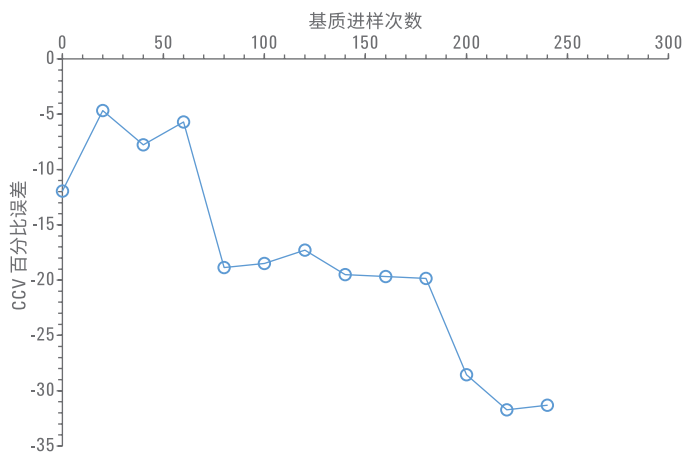


图 15. 六氯环戊二烯的 CCV 校验误差百分比

为了测量复杂基质上样导致的系统污染水平，需要进行基质进样。尽管在 680 次进样中没有达到 10% 的阈值，但本研究仍然可以得出结论。图 14 表明第 680 次进样后更换衬管使得 10 个 CCV 失败降至 4 个。更换为 Intuvo 芯片式保护柱使得 4 个 CCV 失败进一步减少到 3 个。更换色谱柱可以使系统完全恢复。色谱柱更换后，唯一失败的化合物是联苯胺，其响应大于初始校准（图 16）。这表明这些 CCV 失败的原因确定是由色谱柱引起的，而不是流路或离子源。

ISTD 结果

8270D 方法要求内标面积的差异不应超过 2 倍。如果超过了 2 倍，则系统不适于分析，必须采取纠正措施。通常情况下，离子源污染会导致内标中的响应损失。图 17 显示了更换衬管后 680 次进样的内标的归一化面积。在整个研究中，内标面积均在指定范围内。

与 Agilent 7890A 气相色谱仪比较

作为参考，使用图 9 所示的方案在 7890A 气相色谱仪和 5977 MSD 联用系统上进行了三次类似的基质研究。表 5 列出了结果。有趣的是，7890A 气相色谱仪与 5977 MSD 联用的性能明显不同于 Intuvo 9000 气相色谱仪。对于色谱柱 1 和 3，失败表现为 ISTD 响应低于 50%（通过清洁离子源进行恢复）和 CCV 校验失败率大于 10%（不能通过进样口维护或色谱柱切割进行恢复）。对于色谱柱 2，失败表现为 CCV 校验失败率大于 10%。

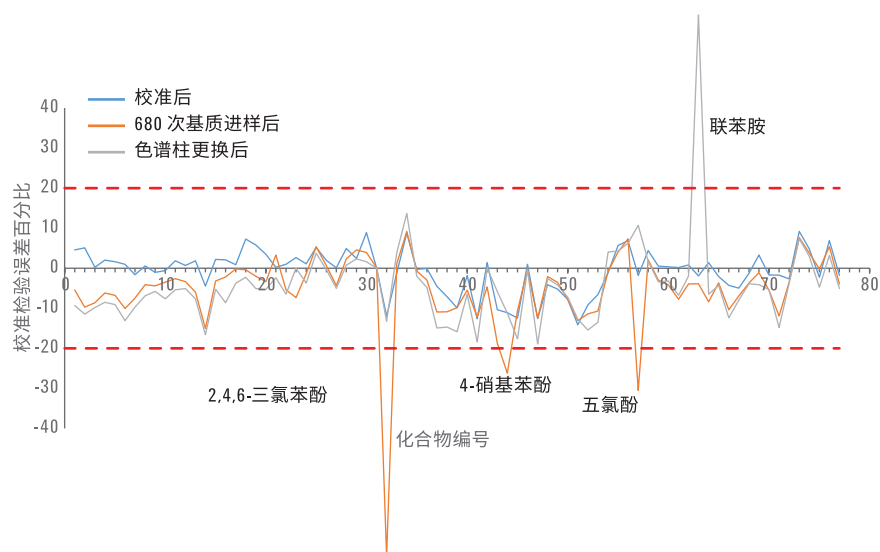


图 16. 初始校准后、680 次基质进样后和色谱柱更换后的校准检查

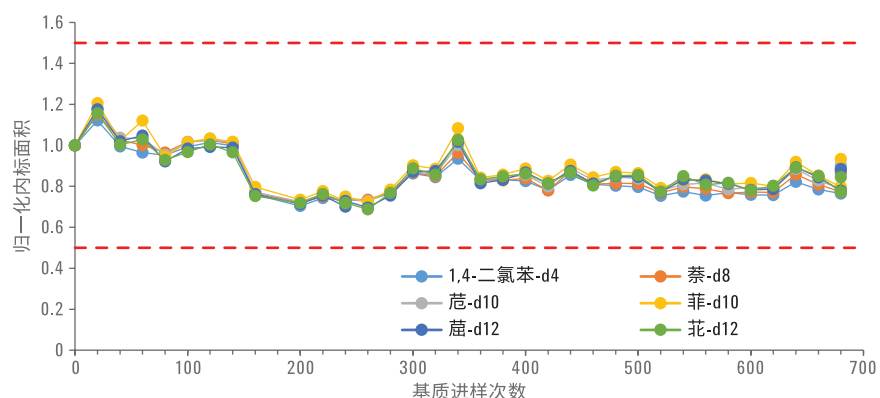


图 17. 680 次基质进样后的归一化内标峰面积

表 5. Agilent 7890A 气相色谱仪与 Agilent 5977 MSD 联用的分析结果

| 色谱柱编号 | 更换的衬管和隔垫数量 | 更换的进样口密封垫数量 | 色谱柱切割次数 (每次 30.5 cm) | 基质进样总数 |
|-------|------------|-------------|----------------------|--------|
| 1 | 12 | 2 | 6 | 240 |
| 2 | 4 | 2 | 5 | 80 |
| 3 | 6 | 3 | 4 | 120 |

7890 气相色谱仪与 Intuvo 9000 气相色谱仪在维护方面的区别是，相比 7890 气相色谱仪的色谱柱切割，Intuvo 9000 气相色谱仪的 Intuvo 芯片式保护柱可以更快、更可靠地进行更换。此外，7890 气相色谱仪的色谱柱切割需要在去除较长一部分色谱柱之后重新调整保留时间窗口。而更换 Intuvo 芯片式保护柱则无需此操作。图 18 显示了在 Intuvo 9000 气相色谱仪上更换 Intuvo 芯片式保护柱后与在 7890 气相色谱仪中切割 30.5 cm 色谱柱相比的保留时间变化。与在 Intuvo 9000 气相色谱仪上更换 Intuvo 芯片式保护柱相比，在 7890 气相色谱仪上切割色谱柱之后，可见明显的保留时间漂移，而前者与更换前曲线几乎完全重叠。

结论

本研究证明了 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪对 SVOC 分析的适用性。Intuvo 9000 气相色谱仪可以轻松满足 USEPA 8270D 方法规定的性能要求。与 Agilent 7890 气相色谱仪相比，Intuvo 9000 气相色谱仪在相对保留时间和相对响应方面具有等同的性能。此外，重复进样土壤提取物的分析结果表明 Intuvo 9000 气相色谱仪适用于大量的复杂基质分析，并且比 7890 气相色谱仪更容易维护。Intuvo 芯片式保护柱的更换比色谱柱切割更方便，并且不需要调整保留时间。

致谢

衷心感谢 John Romesburg 对本研究的重要贡献、ESC Lab Sciences 捐赠基质提取物，以及 Michael Szelewski 在环境分析方面提供的专业帮助。

参考文献

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies Based on Gas Chromatography-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry*; Ferrer, I.; Thurman, M. Eds.; Elsevier Oxford, 2013; Volume 61, 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. 半挥发性有机化合物的分析, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7180CHCN, **2016**
4. Analysis of Semivolatiles Intuvo Guard Chip Protection (半挥发性化合物的分析, Intuvo 芯片式保护柱的保护性能) 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7182CHCN, **2016**

测定多环芳烃 (HJ 805-2016)

技术优势：Agilent Intuvo 9000
气相色谱仪联用 Agilent 5977 MSD



前言

HJ 805-2016 是一种经中国环境保护部批准，联用气相色谱和质谱 (GC/MS) 测定土壤和沉积物中 16 种多环芳烃 (PAH) 的方法。

该方法详细说明了样品提取、分析、质谱仪性能验证以及定量分析的流程。在每次分析之前，都需要对质谱仪进行调谐，使其达到指定离子比。另外，必须证明仪器响应在校准范围内保持一致。

本应用简报表明，Agilent Intuvo 9000 可轻松实现方法 HJ 805-2016 中给出的土壤和沉积物中 PAH 分析的性能指标。

仪器

- Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪
- Agilent 5977 MSD，配备采用 6 mm 拉出极板的惰性离子源
- Agilent DB-5ms 超高惰性色谱柱，30 m × 0.25 mm, 0.5 μm

样品前处理

- 采用 77 种半挥发有机化合物（含浓度为 200 μg/mL 的 16 种 PAH）的混标配制本研究的标样 (AccuStandard, New Haven, CT)
- 用二氯甲烷配制标样，浓度为方法中指定的 2、5、10、20、40 μg/mL，其中内标浓度为 40 μg/mL
- 将十氟三苯基磷 (DFTTP) 标准溶液稀释到 25 μg/mL 的最终浓度

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com



Agilent Technologies

结果与讨论

图 1 显示 16 种目标 PAH、2 种替代物和 5 种内标按照方法得到的 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标样的色谱图示例。该色谱图的构成综合了每个化合物中提取的定量离子。色谱图中的小峰来自混标中的半挥发性物质。请注意，PAH 的峰形对称，没有拖尾峰。苯并(b)荧蒹与苯并(k)荧蒹这对难分离异构体的分离度高达 90% 以上，这与 Agilent 7890 系列气相色谱仪所能达到的分离度相当。这表明了惰性流路均匀受热，无未吹扫体积或柱外体积。

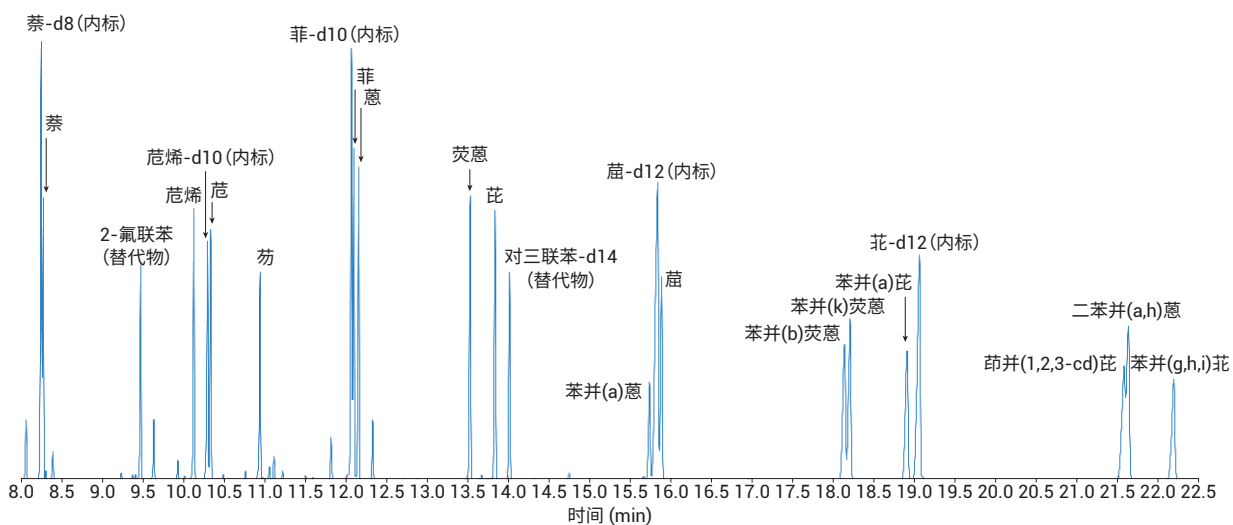


图 1. 16 种 PAH、替代物和内标的色谱图

方法 HJ 805-2016 要求在收集数据前，将质谱仪和离子源调谐至特定的 DFTPP 离子比。表 1 列出了除 Agilent 5977 系列 MSD 测量出的离子比以外的所需离子比。结果表明，测量出的离子比在方法要求的范围内。

表 1. DFTPP 调谐检查

| 目标质量数 | 相对质量数 | 下限% | 上限% | 相对丰度% | 合格/不合格 |
|-------|-------|-----|-----------|-------|--------|
| 51 | 198 | 30 | 60 | 44 | 合格 |
| 68 | 69 | 0 | 2 | 2 | 合格 |
| 70 | 69 | 0 | 2 | 0 | 合格 |
| 127 | 198 | 40 | 60 | 47 | 合格 |
| 197 | 198 | 0 | 1 | 0 | 合格 |
| 198 | | | 基峰 | | |
| 199 | 198 | 5 | 9 | 7 | 合格 |
| 275 | 198 | 10 | 30 | 26 | 合格 |
| 365 | 198 | 1 | 100 | 7 | 合格 |
| 441 | 443 | | 441 < 443 | | 合格 |
| 442 | 198 | 40 | 100 | 99 | 合格 |
| 443 | 442 | 17 | 23 | 19 | 合格 |

HJ 805-2016 规定在校准中使用平均响应因子。每一个目标物的校准结果都必须证明响应因子的相对标准偏差 (RSD) 不得高于 20%。表 2 列出了校准范围内的平均响应因子和 RSD。响应因子的数量级和一致性表明了 PAH 范围内有良好响应。另外，响应因子的 RSD 也在方法所要求的可接受范围内。

表 2. 平均响应因子和相对偏差

| 化合物 | 平均响应因子 | 回收率 (%) |
|--------------------|--------|---------|
| 萘 | 1.11 | 2.79 |
| 2-氟联苯 (替代物) | 1.60 | 1.64 |
| 蒽 | 2.18 | 2.40 |
| 芘 | 1.24 | 1.67 |
| 芴 | 1.40 | 6.80 |
| 菲 | 1.12 | 2.31 |
| 蒽 | 1.13 | 1.82 |
| 荧蒽 | 1.39 | 5.77 |
| 芘 | 1.48 | 4.89 |
| 4,4'-三联苯-d14 (替代物) | 0.84 | 5.52 |
| 苯并(a)蒽 | 1.27 | 2.77 |
| 蒽 | 1.24 | 0.98 |
| 苯并(b)荧蒽 | 1.20 | 9.02 |
| 苯并(k)荧蒽 | 1.19 | 6.66 |
| 苯并(a)芘 | 1.14 | 5.57 |
| 茚并(1,2,3-cd)芘 | 1.14 | 9.87 |
| 二苯并(a,h)蒽 | 1.15 | 10.11 |
| 苯并(g,h,i)花 | 1.16 | 5.67 |

结论

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 5977 系列 MSD 根据方法 HJ 805-2016 对 PAH 的分析表现出优异的性能。该系统可达到方法中规定的调谐比，此外还可提供方法指南中的定量分析性能。如需了解更多详细信息和方法，请参见应用简报[1]。

参考文献

1. 使用 Intuvo 9000 气相色谱仪分析半挥发性有机化合物，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-7180CHCN，**2016**

Intuvo 9000 气相色谱系统在食品行业中的应用

AGILENT INTUVO 9000

蒸馏酒精饮料中杂醇油的气相色谱分析



前言

消费类的酒精饮料由谷物或水果通过自然发酵制成。除了预期形成的乙醇外，天然发酵还会产生少量 C_3 至 C_5 醇，统称为杂醇油。具体而言，杂醇油含正丙醇、正丁醇、异丁醇和 2-甲基-1-丁醇（戊醇）。酒精饮料中存在杂醇油以及甲醇和乙酸乙酯，表明这种饮料是天然发酵产物。如果不存在这些化合物，意味着产品可能不是天然来源。在商业交易中评估税收或关税时，这一区别非常重要。除了监管方面的考虑外，少量杂醇油的存在可能会影响饮料的风味。较高的浓度可能会导致宿醉，这是一种过量饮酒引起的不利生理作用。

气相色谱 (GC) 可用于分析蒸馏酒精饮料中的杂醇油。美国财政部烟酒税收贸易局发布了杂醇油的毛细管气相色谱测定方法 TM:200¹。该方法的测定范围不仅包括杂醇油，还包括酒精饮料中存在的其他天然化合物以及一些非法掺假成分。本文介绍了蒸馏酒精饮料中杂醇油、甲醇和乙酸乙酯的分析。

TM:200 是一种配置和操作都比较简单的气相色谱方法。然而，杂醇油是极性很强的化合物，因此需要不会引起额外峰拖尾的惰性系统，才能确保获得高质量结果。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪包含了 Agilent Intuvo 惰性流路，因此非常适合此应用。结合简单的用户界面和先进的内置诊断功能，Intuvo 9000 气相色谱仪可以在测定各种酒精饮料中的杂醇油成分时确保高质量的结果。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

方法

样品前处理

根据美国财政部 TM:200 方法的要求，配制乙酸乙酯、正丙醇、异丁醇、正丁醇、戊醇和甲醇含量不同的四种校准标样。所有标样均在乙醇/水体积百分比 (vol%) 为 40% 的溶剂混合物中配制。这些标样用于对五种不同蒸馏酒中的杂醇油进行定量分析，包括肯塔基州波旁威士忌、优质肯塔基州波旁威士忌、美国黑麦威士忌、俄罗斯伏特加和中国白酒。两种肯塔基威士忌由玉米和小麦制成，所有威士忌样品都在橡木桶中陈酿 2 至 10 年。俄罗斯伏特加由小麦/黑麦制成，中国白酒由高粱制成。后两种酒没有在木桶中陈酿。对所有样品均进行未经稀释的直接分析，无需任何额外前处理。

结果与讨论

图 1 显示了三种不同蒸馏酒中的杂醇油含量。图 2 显示了三种美国陈年威士忌杂醇油含量的比较。表 1 列出了每种目标化合物的保留时间。校准后，根据 TM:200 方法的要求对各个杂醇油化合物进行定量分析和报告。表 2 列出了分析结果。

从图 1 和图 2 以及表 1 和表 2 所示的结果中，观察到一些目标特征。首先，使用这种方法在伏特加样品中未检出杂醇油成分。这一结果使美国财政部将这种伏特加样品归类为中性酒，并征收相应的关税和税收。

气相色谱仪器条件

| 参数 | 值 |
|---------|---|
| 进样口 | 分流/不分流 220 °C，分流比 25:1 |
| 进样量 | 1 μ L |
| 色谱柱 | Agilent HP-Innowax, 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m |
| 恒定色谱柱流速 | 1.8 mL/min 氢气 |
| 柱温 | 40 °C 保持 5 min 以 12 °C/min 的速率升至 215 °C 215 °C 保持 5 min |
| 检测器 | 火焰离子化检测器 250 °C |

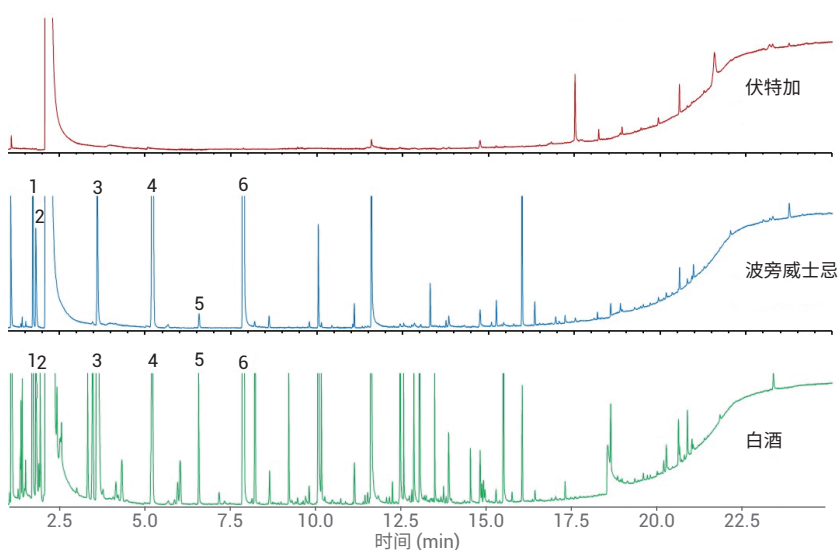


图 1. 三种蒸馏酒中的杂醇油含量

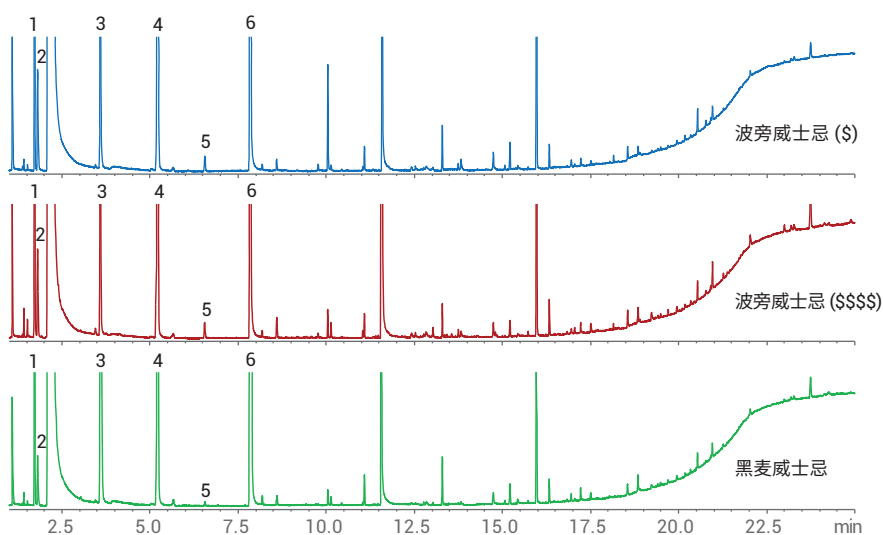


图 2. 三种美国威士忌中的杂醇油含量

表 1. 保留时间

| 峰编号 | 化合物 | RT (min) |
|-----|------|----------|
| 1 | 乙酸乙酯 | 1.716 |
| 2 | 甲醇 | 1.815 |
| 3 | 正丙醇 | 3.603 |
| 4 | 异丁醇 | 5.240 |
| 5 | 正丁醇 | 6.572 |
| 6 | 戊醇 | 7.850 |

表 2. 五种蒸馏酒的杂醇油结果

| | 波旁威士忌 (\$) | 波旁威士忌 (\$\$\$\$) | 黑麦威士忌 | 白酒 | 伏特加 |
|----------------|------------|------------------|-------|-------|-------|
| 乙酸乙酯 (g/100 L) | 41.0 | 67.6 | 41.8 | 224.2 | 0.0 |
| 甲醇 (体积%) | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.000 |
| 正丙醇 (g/100 L) | 11.2 | 10.0 | 20.2 | 148.2 | 0.0 |
| 异丁醇 (g/100 L) | 18.8 | 32.9 | 53.7 | 19.1 | 0.0 |
| 正丁醇 (g/100 L) | 0.5 | 0.6 | 0.2 | 5.7 | 0.0 |
| 戊醇 (g/100 L) | 151.0 | 162.4 | 138.2 | 49.1 | 0.0 |
| 总杂醇油 (g/100 L) | 181.6 | 205.9 | 212.3 | 222.1 | 0.0 |

下一个观察结果是在中国白酒样品与其他样品中，用本文方法检出的挥发性化合物的总体复杂性对比。尽管白酒样品中的总杂醇油含量与威士忌样品相近，但正丙醇和乙酸乙酯含量高于威士忌样品，而戊醇含量则低于威士忌样品。

最后，尽管成本不同，但不同美国威士忌样品在杂醇油含量和检出挥发性化合物的总体性质方面十分相似。虽然杂醇油可能有助于这些威士忌风味的形成，但通过这种方法无法检出的其他非挥发性化合物可能会对这些威士忌感官方面的质量差异产生很大影响。

结论

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统可轻松使用美国财政部方法 TM:2000 进行杂醇油的简单分析。Agilent Intuvo 惰性流路为极性很强的化合物（如甲醇和杂醇油）提供出色的峰形，从而确保一致、准确的结果。

参考文献

1. SSD: TM:200, Capillary GC Analysis of Fusel Oils and Other Components of Interest, revision 7, United States Department of the Treasury, Alcohol and Tobacco Tax and Trade Bureau, Scientific Services Division, October 14, **2014**

采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/ 7000D 三重四极杆气质联用系统持续 稳定监测植物源性食品中的农药残留

作者

柯媛媛、孔晔
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/7000D 三重四极杆气质联用系统分析植物源性食品中的农药残留。样品前处理方法及仪器分析方法均参考《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法（征求意见稿）》（下文简称《征求意见稿》）。Agilent 7000D GC/MS/MS 与 QuEChERS 样品前处理方法相结合，提供了一种简便、高灵敏度的检测植物源性食品中多农药残留的方法。该方法的灵敏度完全满足国家法规要求，且配置柱中反吹的 Intuvo 9000 气相色谱仪有助于提高仪器的抗污染性能。在 3 个月内 1000 多个样品的运行过程中，基质加标质控样品的测定准确度保持在 70%–120% 之间，证明整套分析系统在不间断分析大批量样品过程中具有良好的稳定性和可靠性。

前言

植物源性食品在当今的饮食结构中占据重要部分，是膳食营养的主要来源之一。为提高产量，农作物的种植中广泛使用农药。但是，农药使用不当可能会导致最终产品中存在农药残留。多个国家和国际组织相继出台相关规定，规定了不同植物源性食品中农药残留的最大限值。因此，植物源性食品中的多农药残留分析对于确保食品安全非常重要。

目前，国际上流行的 QuEChERS 样品前处理方法具有快速、简便、经济、高效、稳定和安安全等特点，能够同时测定多种农药残留^[1]，是大批量样品分析前处理的优选方法。因此，自 Anastassiades 等人^[2]于 2003 年首次推出 QuEChERS 样品前处理方法以来，该方法在食品基质的多农药残留分析中得到了广泛应用。今年农业部公布的《征求意见稿》首次将 QuEChERS 样品前处理方法和气相色谱-质谱联用检测方法纳入多农药残留检测的国家标准方法中。

QuEChERS 样品前处理方法虽然操作简便，但净化效果稍逊于传统 SPE 方法。虽然串联质谱可有效去除基质干扰，有助于确保分析灵敏度，但是随着样品分析数量的增加，未被充分净化的基质会在衬管和色谱柱中累积，最终出现化合物响应下降和色谱峰拖尾严重的情况。一般来说，用户只能通过增加进样口和色谱柱前端的维护频率来解决这一问题，但随之而来的问题便是维护费用的增加和分析效率的下降。

本文采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统，借助该系统灵活的模块化设计，将芯片式保护柱技术、柱中反吹芯片式流路技术与色谱系统自动配置技术相结合。在芯片式保护柱对高污染物质实现部分拦截之后，反吹使色谱系统在每次进样之后都得到充分清洁，从而有效保护色谱柱不受污染。该系统即使被用于长时间分析大量复杂基质样品，也能保持良好的保留时间重现性和数据结果稳定性。

实验部分

试剂和样品

乙腈、乙酸乙酯：农药残留级，购自百灵威

农药混合标准溶液：购自 AccuStandard（具体化合物信息请见表 1）

内标：磷酸三苯酯 (TPP)，购自 AccuStandard

Agilent QuEChERS EN 萃取盐包（部件号 5982-5650CH）

Agilent QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（适用于普通蔬菜水果，部件号 5982-5056）

Agilent QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（适用于深色素蔬菜水果，部件号 5982-5256）

Agilent Bond Elut EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管（适用于高油脂含量样品，部件号 5982-1010）

Agilent Bond Elut EMR-Lipid Polish 反萃管（适用于高油脂含量样品，部件号 5982-0101）

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/7000D 三重四极杆气质联用系统，配备 EI 源

离心机：TDL-5C 型，上海安亭科学仪器

氮吹仪：N-EVAP™111，Organomation Associates, Inc.

分析天平：METTLER TOLEDO

其他：Brand 移液枪

本实验选用的色谱柱为：Agilent HP-5MS UI Intuvo 专用毛细管柱，15 m × 0.25 mm × 0.25 μm（部件号 19091S-431UI-INT）

样品前处理

按照《征求意见稿》中的 QuEChERS 样品前处理方法分别对苹果、油麦菜和牛油果三种样品进行前处理。其中，牛油果的净化采用了安捷伦专利的 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管。三种样品处理完成后，将净化液按照 1:1:1 (v/v/v) 的比例混合得到混合样品基质，然后分别配制基质匹配标准样品、基质加标质控样品和测试样品溶液。具体步骤如下：

苹果：

样品切块后充分混匀，放入组织捣碎机中捣碎成匀浆。称取 10 g 样品（精确至 0.01 g）至 50 mL 塑料离心管中，依次加入 10 mL 冷冻过的乙腈、Agilent QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-5650CH，内含 1 颗陶瓷均质子）；盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，在 4200 r/min 的条件下离心 5 min。

吸取 6 mL 乙腈层上清液加入至包含 QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（部件号 5982-5056）的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min；在 4200 r/min 的条件下离心 5 min；然后移取全部上清液加入至 10 mL 试管中，用氮气吹至近干；加入乙酸乙酯复溶，并定容至 6 mL。

油麦菜：

样品切块后充分混匀，放入组织捣碎机中捣碎成匀浆。称取 10 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，依次加入 10 mL 冷冻过的乙腈、QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-5650CH，内含 1 颗陶瓷均质子）；盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，在 4200 r/min 的条件下离心 5 min。

吸取 6 mL 乙腈层上清液加入至包含 QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（部件号 5982-5256）的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min；在 4200 r/min 的条件下离心 5 min；然后移取全部上清液加入至 10 mL 试管中，用氮气吹至近干；加入乙酸乙酯复溶，并定容至 6 mL。

牛油果：

取 10 g 食用部分样品加入 50 mL 塑料离心管中，依次加入 10 mL 冷冻过的乙腈、QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-5650CH，内含 1 颗陶瓷均质子）；盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，在 4200 r/min 的条件下离心 5 min。

吸取 5 mL 乙腈层上清液加入至包含 15 mL Bond Elut EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管（部件号 5982-1010）和 5 mL 水的塑料离心管中，涡旋混匀 1 min；在 5000 r/min 的条件下离心 3 min；移取 5 mL 上清液至 15 mL 含有 2 g 盐的 Bond Elut EMR-Lipid Polish 反萃管中（部件号 5982-0101），涡旋混合 1 min；在 5000 r/min 的条件下离心 5 min^[3]，移取上清液至 10 mL 试管中，用氮气吹至近干；加入乙酸乙酯复溶，并定容至 6 mL。

取等体积的三种样品净化液以 1:1:1 (v/v/v) 的比例混合，涡旋混匀，分别配制基质匹配标准样品、基质加标质控样品和测试样品溶液。配制方法如下：

基质匹配标准样品的配制：移取一定体积的混合基质溶液作为溶剂，加入至 2 mL 样品瓶中，加入 10 μ L 浓度为 10 μ g/mL 的内标中间溶液，然后分别加入不同体积的农药混合标准溶液，定容至 1 mL，使得目标分析物最终浓度分别为 5、10、20、50、100 和 200 ng/mL 的六个基质匹配标准样品，由此绘制校准曲线。

基质加标质控样品的配制：移取一定体积的混合基质溶液作为溶剂，加入至 2 mL 样品瓶中，加入 10 μ L 浓度为 10 μ g/mL 的内标，加入一定体积的农药混合标准溶液，定容至 1 mL，使目标分析物最终浓度为 10 ng/mL。

测试样品溶液的配制：移取一定体积的混合基质溶液作为溶剂，加入至 2 mL 样品瓶中，加入 10 μ L 浓度为 10 μ g/mL 的内标，定容至 1 mL。

仪器分析条件

气相色谱条件

色谱柱：Agilent HP-5MS UI Intuvo 专用毛细管柱，15 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m（部件号 19091S-431UI-INT），2 根
柱中反吹：反吹芯片式流路（部件号 G7323-68000），带电子气路控制 (EPC)

程序升温：初始温度 40 $^{\circ}$ C，保持 1 min；以 40 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 120 $^{\circ}$ C；再以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 240 $^{\circ}$ C；然后以 12 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 300 $^{\circ}$ C，并保持 10 min

载气：氦气；恒流模式；色谱柱 1：1.0 mL/min；色谱柱 2：1.2 mL/min

反吹：反吹点压力 50 psi，进样口压力 2 psi，反吹时间 5 min

进样口：多模式进样口 (MMI)，衬管：带玻璃毛的超高惰性衬管（部件号 5190-2293）

进样口温度：280 $^{\circ}$ C

MMI 芯片式保护柱（部件号 G4587-60665）温度模式：炉温跟踪模式

进样方式：不分流进样

进样量：1.0 μ L

质谱条件

离子源：EI 源，70 eV

传输线温度：280 $^{\circ}$ C

离子源温度：280 $^{\circ}$ C

四极杆温度：150 $^{\circ}$ C

溶剂延迟时间：4.5 min

电子倍增器 (EM) 增益因子：10

检测模式：多反应监测 (MRM)，化合物保留时间 (RT)、定量和定性离子见表 1

碰撞气体：N₂，1.5 mL/min

猝灭气体：He，2.25 mL/min

表 1. 67 种化合物及其保留时间 (RT)、内标以及定量离子和定性离子

| 序号 | 化合物 | 内标 | RT (min) | 定量离子 | 定性离子 |
|----|---------------|-------|----------|----------------------|----------------------|
| 1 | 甲胺磷 | 磷酸三苯酯 | 6.766 | 141.0 -> 95.0 CE 5 | 141.0 -> 79.0 CE 15 |
| 2 | 敌敌畏 | 磷酸三苯酯 | 6.999 | 109.0 -> 79.0 CE 5 | 184.9 -> 93.0 CE 10 |
| 3 | 乙酰甲胺磷 | 磷酸三苯酯 | 9.813 | 136.0 -> 42.0 CE 5 | 136.0 -> 94.0 CE 10 |
| 4 | 虫线磷 | 磷酸三苯酯 | 13.031 | 143.0 -> 79.0 CE 10 | 175.0 -> 79.0 CE 10 |
| 5 | 二溴磷 | 磷酸三苯酯 | 14.021 | 108.9 -> 79.0 CE 5 | 144.9 -> 109.0 CE 15 |
| 6 | 乙丁氟灵 | 磷酸三苯酯 | 14.525 | 292.0 -> 264.0 CE 5 | 292.0 -> 206.0 CE 10 |
| 7 | 久效磷 | 磷酸三苯酯 | 14.551 | 127.1 -> 109.0 CE 10 | 127.1 -> 95.0 CE 15 |
| 8 | α -六六六 | 磷酸三苯酯 | 14.856 | 216.9 -> 181.0 CE 5 | 218.9 -> 183.0 CE 5 |
| 9 | 六氯苯 | 磷酸三苯酯 | 15.129 | 283.8 -> 248.8 CE 15 | 283.8 -> 213.9 CE 30 |
| 10 | 氯硝胺 | 磷酸三苯酯 | 15.290 | 206.1 -> 176.0 CE 10 | 160.1 -> 124.1 CE 10 |
| 11 | 乐果 | 磷酸三苯酯 | 15.391 | 86.9 -> 46.0 CE 15 | 142.9 -> 111.0 CE 10 |
| 12 | β -六六六 | 磷酸三苯酯 | 15.867 | 216.9 -> 181.0 CE 5 | 181.0 -> 145.0 CE 15 |
| 13 | 异恶草酮 | 磷酸三苯酯 | 15.893 | 125.0 -> 89.0 CE 15 | 204.1 -> 107.1 CE 20 |
| 14 | 林丹 | 磷酸三苯酯 | 16.096 | 216.9 -> 181.0 CE 5 | 181.0 -> 145.0 CE 15 |
| 15 | 二嗪磷 | 磷酸三苯酯 | 16.895 | 137.1 -> 84.0 CE 10 | 137.1 -> 54.0 CE 20 |
| 16 | 磷胺 | 磷酸三苯酯 | 16.902 | 127.0 -> 109.0 CE 10 | 127.0 -> 95.0 CE 15 |
| 17 | δ -六六六 | 磷酸三苯酯 | 17.006 | 217.0 -> 181.1 CE 5 | 181.1 -> 145.1 CE 15 |

| 序号 | 化合物 | 内标 | RT (min) | 定量离子 | 定性离子 |
|----|--------------|-------|----------|----------------------|----------------------|
| 18 | 安硫磷 | 磷酸三苯酯 | 17.766 | 170.0 -> 93.0 CE 5 | 197.9 -> 92.9 CE 10 |
| 19 | 甲基对硫磷 | 磷酸三苯酯 | 18.575 | 262.9 -> 109.0 CE 10 | 232.9 -> 109.0 CE 10 |
| 20 | 甲基毒死蜱 | 磷酸三苯酯 | 18.587 | 285.9 -> 92.9 CE 20 | 287.9 -> 92.9 CE 20 |
| 21 | 甲草胺 | 磷酸三苯酯 | 18.894 | 188.1 -> 160.2 CE 10 | 160.0 -> 132.1 CE 10 |
| 22 | 甲霜灵 | 磷酸三苯酯 | 19.112 | 234.0 -> 146.1 CE 20 | 220.0 -> 192.1 CE 5 |
| 23 | 皮蝇磷 | 磷酸三苯酯 | 19.132 | 285.0-269.9 CE 15 | 286.9 -> 272.0 CE 15 |
| 24 | 杀螟硫磷 | 磷酸三苯酯 | 19.643 | 277.0 -> 260.0 CE 5 | 277.0 -> 109.0 CE 20 |
| 25 | 甲基嘧啶磷 | 磷酸三苯酯 | 19.770 | 290.0 -> 125.0 CE 20 | 232.9 -> 151.0 CE 5 |
| 26 | 艾试剂 | 磷酸三苯酯 | 20.078 | 262.9 -> 192.9 CE 35 | 254.9 -> 220.0 CE 20 |
| 27 | 马拉硫磷 | 磷酸三苯酯 | 20.107 | 126.9 -> 99.0 CE 5 | 172.9 -> 99.0 CE 15 |
| 28 | 异丙甲草胺 | 磷酸三苯酯 | 20.266 | 238.0 -> 162.2 CE 10 | 162.2 -> 133.2 CE 15 |
| 29 | 毒死蜱 | 磷酸三苯酯 | 20.459 | 196.9 -> 169.0 CE 15 | 198.9 -> 171.0 CE 15 |
| 30 | 对硫磷 | 磷酸三苯酯 | 20.477 | 290.0 -> 109.0 CE 10 | 138.9 -> 109.0 CE 5 |
| 31 | 三唑酮 | 磷酸三苯酯 | 20.571 | 208.0 -> 181.1 CE 5 | 208.0 -> 111.0 CE 20 |
| 32 | 溴硫磷 | 磷酸三苯酯 | 21.070 | 330.8 -> 315.8 CE 15 | 328.8 -> 313.8 CE 15 |
| 33 | 二甲戊灵 | 磷酸三苯酯 | 21.656 | 251.8 -> 162.2 CE 10 | 251.8 -> 161.1 CE 15 |
| 34 | 戊菌唑 | 磷酸三苯酯 | 21.687 | 248.0 -> 192.1 CE 15 | 248.0 -> 157.1 CE 25 |
| 35 | 毒虫畏 | 磷酸三苯酯 | 22.015 | 266.9 -> 159.1 CE 15 | 322.8 -> 266.8 CE 10 |
| 36 | o,p'-DDE | 磷酸三苯酯 | 22.723 | 246.0 -> 176.2 CE 30 | 248.0 -> 176.2 CE 30 |
| 37 | α -硫丹 | 磷酸三苯酯 | 22.918 | 194.9 -> 159.0 CE 5 | 194.9 -> 125.0 CE 20 |
| 38 | 杀虫畏 | 磷酸三苯酯 | 23.002 | 328.9 -> 109.0 CE 15 | 330.9 -> 109.0 CE 15 |
| 39 | 敌草胺 | 磷酸三苯酯 | 23.436 | 128.0 -> 72.1 CE 5 | 128.0 -> 100.1 CE 10 |
| 40 | 稻瘟灵 | 磷酸三苯酯 | 23.728 | 162.1 -> 85.0 CE 20 | 162.1 -> 134.0 CE 5 |
| 41 | 狄氏剂 | 磷酸三苯酯 | 23.879 | 262.9 -> 193.0 CE 35 | 277.0 -> 241.0 CE 5 |
| 42 | p,p'-DDE | 磷酸三苯酯 | 23.897 | 246.1 -> 176.2 CE 30 | 315.8 -> 246.0 CE 15 |
| 43 | o,p'-DDD | 磷酸三苯酯 | 24.201 | 235.0 -> 165.2 CE 20 | 237.0 -> 165.2 CE 20 |
| 44 | 腈菌唑 | 磷酸三苯酯 | 24.205 | 179.0 -> 125.1 CE 10 | 179.0 -> 90.0 CE 30 |
| 45 | 除草醚 | 磷酸三苯酯 | 24.647 | 202.0 -> 139.1 CE 20 | 282.9 -> 253.0 CE 10 |
| 46 | 异狄氏剂 | 磷酸三苯酯 | 24.669 | 262.8 -> 193.0 CE 35 | 244.8 -> 173.0 CE 30 |
| 47 | β -硫丹 | 磷酸三苯酯 | 25.019 | 206.9 -> 172.0 CE 15 | 194.9 -> 124.9 CE 25 |
| 48 | 反-氯丹 | 磷酸三苯酯 | 25.021 | 271.7 -> 236.9 CE 15 | 372.8 -> 265.8 CE 15 |
| 49 | 乙酯杀螨醇 | 磷酸三苯酯 | 25.112 | 139.1 -> 111.0 CE 10 | 251.1 -> 139.1 CE 15 |
| 50 | p,p'-DDD | 磷酸三苯酯 | 25.428 | 234.9 -> 165.1 CE 20 | 236.9 -> 165.2 CE 20 |
| 51 | o,p'-DDT | 磷酸三苯酯 | 25.540 | 235.0 -> 165.2 CE 20 | 237.0 -> 165.2 CE 20 |
| 52 | 恶霜灵 | 磷酸三苯酯 | 25.599 | 163.0 -> 132.1 CE 5 | 163.0 -> 117.1 CE 25 |
| 53 | p,p'-DDT | 磷酸三苯酯 | 26.784 | 235.0 -> 165.2 CE 20 | 237.0 -> 165.2 CE 20 |
| 54 | 增效醚 | 磷酸三苯酯 | 27.706 | 176.1 -> 103.1 CE 25 | 176.1 -> 131.1 CE 15 |
| 55 | 联苯菊酯 | 磷酸三苯酯 | 28.685 | 181.2 -> 166.2 CE 10 | 181.2 -> 165.2 CE 25 |
| 56 | 三氯杀螨砜 | 磷酸三苯酯 | 29.257 | 158.9 -> 131.0 CE 10 | 226.9 -> 199.0 CE 15 |
| 57 | 伏杀硫磷 | 磷酸三苯酯 | 29.532 | 182.0 -> 111.0 CE 15 | 182.0 -> 102.1 CE 15 |
| 58 | 溴苯磷 | 磷酸三苯酯 | 29.589 | 171.0 -> 77.1 CE 15 | 154.9 -> 77.1 CE 15 |
| 59 | 高效氯氟菊酯 | 磷酸三苯酯 | 30.142 | 197.0 -> 141.0 CE 10 | 197.0 -> 161.0 CE 5 |
| 60 | 益棉磷 | 磷酸三苯酯 | 30.408 | 132.0 -> 77.1 CE 15 | 160.0 -> 77.1 CE 20 |
| 61 | 反-氯菊酯 | 磷酸三苯酯 | 31.021 | 183.1 -> 168.1 CE 10 | 183.1 -> 153.0 CE 15 |
| 62 | 氟氯菊酯 | 磷酸三苯酯 | 31.724 | 226.0 -> 206.0 CE 15 | 198.9 -> 170.1 CE 25 |
| 63 | 氯菊酯 | 磷酸三苯酯 | 32.198 | 163.0 -> 91.0 CE 10 | 163.0 -> 127.0 CE 5 |
| 64 | 氟氰戊菊酯 | 磷酸三苯酯 | 32.307 | 156.9 -> 107.1 CE 15 | 198.9 -> 157.0 CE 10 |
| 65 | 氰戊菊酯 | 磷酸三苯酯 | 33.135 | 167.0 -> 125.1 CE 5 | 224.9 -> 119.0 CE 15 |
| 66 | 苯醚甲环唑 | 磷酸三苯酯 | 33.729 | 322.8 -> 264.8 CE 15 | 264.9 -> 202.0 CE 20 |
| 67 | 溴氰菊酯 | 磷酸三苯酯 | 34.068 | 250.7 -> 172.0 CE 15 | 252.9 -> 90.0 CE 5 |

结果与讨论

Intuvo 模块化设计：自动识别流路配置

与传统气相色谱气体流路不同，Intuvo 9000 的气体流路采用模块化设计，整个系统包括进样口、芯片式保护柱、芯片式流路、盘式色谱柱和检测器等。芯片式保护柱有助于保护色谱柱不受基质中高沸点化合物的污染，保持色谱柱的洁净，无需在系统维护中剪切色谱柱前端。芯片式流路用于连接进样口、色谱柱和检测器，可简化色谱柱安装操作。通过选择采用不同设计的芯片式流路，即可实现不同的色谱柱连接方案，如本应用中所用的反吹方案。

反吹是指在色谱流路中加入某一点（所谓“反吹点”），在每次样品运行完成后，使柱温箱保持高温，同时升高反吹点压力，降低进样口压力，使载气反向吹扫色谱柱前柱。其作用在于及时除去色谱柱中残留的高沸点物质，减少样品基质对色谱系统的污染。反吹过程如图 1 所示。

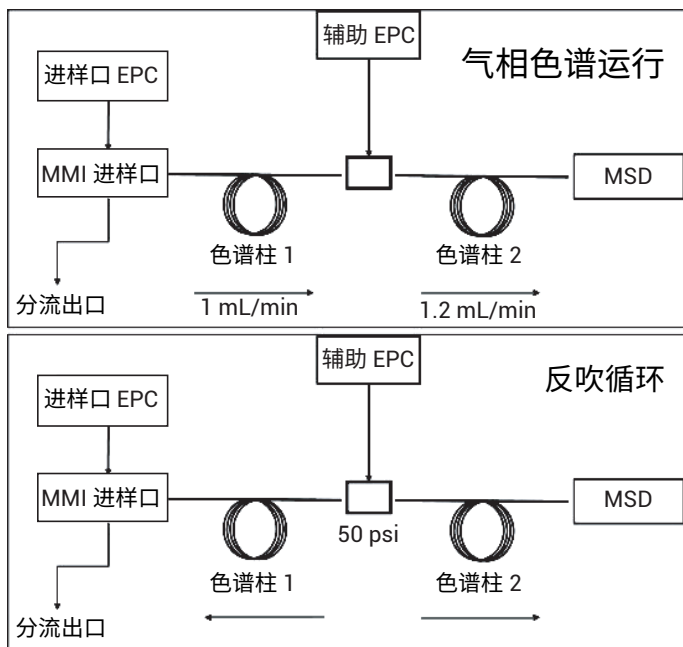


图 1. 反吹过程示意图



图 2. Intuvo 9000 自动配置流路

同时，Intuvo 9000 的芯片式流路和色谱柱均配有 ID 智能钥匙。在 Intuvo 9000 系统中完成柱中反吹芯片式流路和色谱柱安装后，插入各自的智能钥匙，仪器即可自行识别并完成设置，如图 2 所示。这样既可借助反吹确保仪器的抗污染性能，又有助于简化安装和操作过程。

仪器灵敏度

仪器检测限 (IDL) 指仪器在指定的可信度条件下能够检出的分析物的最低信号或最低含量，常被用来衡量仪器灵敏度。虽然信噪比 (SNR) 对于大多数基质噪音干扰明显的 GC/MS 应用具有一定的价值，但基于统计学原理，IDL 消除了低噪音 SNR 带来的不确定性，因此是一项更好的仪器灵敏度评价指标。

IDL 与重复进样测得的峰面积标准偏差 (STD) 和置信因子 t_{α} 有关。在计算得出相对标准偏差 ($RSD = STD/\text{平均值}$) 的情况下，IDL 可以用进样的标样量的单位来表示。如使用置信水平为 99% ($1 - \alpha = 0.99$) 的 Student-t 检验来统计 8 次连续进样的 %RSD，则 IDL 的计算公式为：

$$IDL = (t_{\alpha})(\%RSD)(\text{标样量})$$

本文采用 5 ng/mL 的样品基质加标溶液作为 IDL 测试溶液，计算得出 8 次重复进样的响应值 %RSD (自由度 $n = 7$)，并从 t 表中查出置信水平为 99% 时的 $t_{\alpha} = 2.998$ ，由此得到 67 种农药的 IDL，结果如图 3 所示。

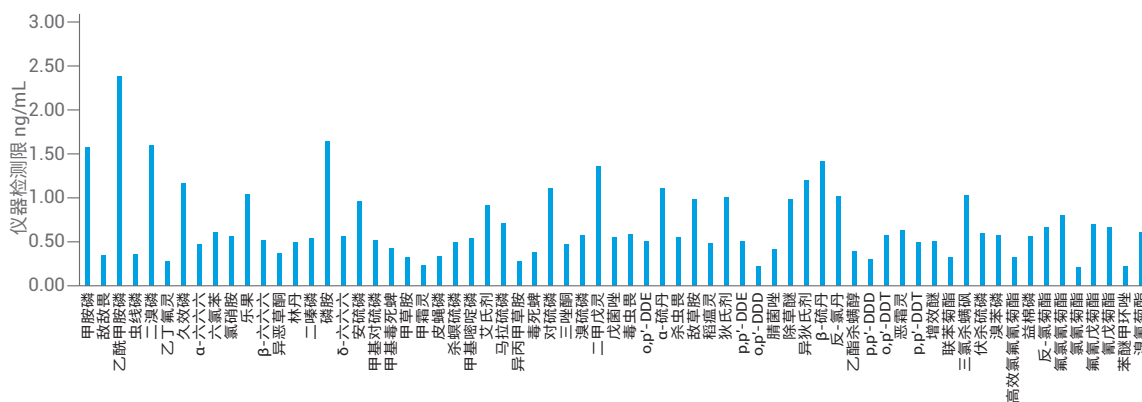


图 3. 混合样品基质中各种化合物仪器检测限 (进样量 1.0 μL)

在 67 种化合物中, 54 种化合物的 IDL 低于 1 ng/mL, 12 种化合物的 IDL 为 1–2 ng/mL, 仅乙酰甲胺磷的 IDL 高于 2 ng/mL (达到 2.4 ng/mL)。

另外, 在 5.0–200.0 ng/mL 的浓度范围内 (内标浓度为 100.0 ng/mL) 绘制了基质匹配校准曲线, 结果发现所有化合物在该浓度范围内均表现出良好的线性, R^2 均高于 0.995, 具体结果如表 2 所示:

表 2. 67 种化合物在 5–200 ng/mL 浓度范围内的校准曲线分析结果

| 化合物名称 | 保留时间 | 定量离子对 | 校准曲线方程 | 相关系数 R^2 |
|---------------|--------|----------------|-------------------------------|------------|
| 甲胺磷 | 6.766 | 141.0 -> 95.0 | $y = 0.336026 * x - 0.015990$ | 0.9992 |
| 敌敌畏 | 6.999 | 109.0 -> 79.0 | $y = 1.529720 * x - 0.048676$ | 0.9993 |
| 乙酰甲胺磷 | 9.813 | 136.0 -> 42.0 | $y = 0.081683 * x - 0.005463$ | 0.9983 |
| 虫线磷 | 13.031 | 143.0 -> 79.0 | $y = 0.730394 * x - 0.038288$ | 0.9987 |
| 二溴磷 | 14.021 | 108.9 -> 79.0 | $y = 0.030662 * x - 0.001049$ | 0.9970 |
| 久效磷 | 14.525 | 127.1 -> 109.0 | $y = 0.195350 * x - 0.013331$ | 0.9976 |
| 乙丁氟灵 | 14.551 | 292.0 -> 264.0 | $y = 1.504416 * x - 0.123493$ | 0.9953 |
| α -六六六 | 14.856 | 216.9 -> 181.0 | $y = 5.152795 * x - 0.189596$ | 0.9993 |
| 六氯苯 | 15.129 | 283.8 -> 248.8 | $y = 1.994740 * x - 0.045759$ | 0.9992 |
| 氯硝胺 | 15.290 | 206.1 -> 176.0 | $y = 0.749132 * x - 0.044906$ | 0.9967 |
| 乐果 | 15.391 | 86.9 -> 46.0 | $y = 0.335038 * x - 0.023696$ | 0.9975 |
| 林丹 | 15.867 | 216.9 -> 181.0 | $y = 2.507230 * x - 0.111530$ | 0.9991 |
| β -六六六 | 15.893 | 216.9 -> 181.0 | $y = 2.507216 * x - 0.111545$ | 0.9991 |
| 异恶草酮 | 16.096 | 125.0 -> 89.0 | $y = 2.118989 * x - 0.095956$ | 0.9990 |
| 二嗪磷 | 16.895 | 137.1 -> 84.0 | $y = 0.647091 * x - 0.035895$ | 0.9982 |
| 磷胺 | 16.902 | 127.0 -> 109.0 | $y = 0.076740 * x - 0.006733$ | 0.9988 |
| δ -六六六 | 17.006 | 217.0 -> 181.1 | $y = 0.816777 * x - 0.036710$ | 0.9991 |
| 安硫磷 | 17.766 | 170.0 -> 93.0 | $y = 0.192309 * x - 0.006979$ | 0.9995 |
| 甲基对硫磷 | 18.575 | 262.9 -> 109.0 | $y = 0.623927 * x - 0.042885$ | 0.9963 |
| 甲基毒死蜱 | 18.587 | 285.9 -> 92.9 | $y = 0.834959 * x - 0.049061$ | 0.9982 |
| 甲草胺 | 18.894 | 188.1 -> 160.2 | $y = 1.201779 * x - 0.069429$ | 0.9984 |
| 甲霜灵 | 19.112 | 234.0 -> 146.1 | $y = 0.620862 * x + 0.267263$ | 0.9986 |
| 皮蝇磷 | 19.132 | 285.0 -> 269.9 | $y = 1.884347 * x - 0.105696$ | 0.9986 |
| 杀螟硫磷 | 19.643 | 277.0 -> 260.0 | $y = 0.486560 * x - 0.036146$ | 0.9957 |

| 化合物名称 | 保留时间 | 定量离子对 | 校准曲线方程 | 相关系数 R ² |
|----------|--------|----------------|------------------------------|---------------------|
| 甲基嘧啶磷 | 19.770 | 290.0 -> 125.0 | y = 0.924916 * x - 0.068251 | 0.9969 |
| 艾氏剂 | 20.078 | 262.9 -> 192.9 | y = 0.476713 * x - 0.014071 | 0.9991 |
| 马拉硫磷 | 20.107 | 126.9 -> 99.0 | y = 0.970949 * x - 0.056662 | 0.9984 |
| 异丙甲草胺 | 20.266 | 238.0 -> 162.2 | y = 4.665829 * x - 0.267789 | 0.9985 |
| 毒死蜱 | 20.459 | 196.9 -> 169.0 | y = 1.291770 * x - 0.031297 | 0.9981 |
| 对硫磷 | 20.477 | 290.9 -> 109.0 | y = 0.406851 * x - 0.032277 | 0.9966 |
| 三唑酮 | 20.571 | 208.0 -> 181.1 | y = 1.050904 * x - 0.072981 | 0.9977 |
| 溴硫磷 | 21.070 | 330.8 -> 315.8 | y = 1.208014 * x - 0.071225 | 0.9985 |
| 二甲戊灵 | 21.656 | 251.8 -> 161.1 | y = 0.268265 * x - 0.025628 | 0.9951 |
| 戊菌唑 | 21.687 | 248.0 -> 192.1 | y = 1.796065 * x - 0.144951 | 0.9961 |
| 毒虫畏 | 22.015 | 266.9 -> 159.1 | y = 0.748674 * x - 0.054375 | 0.9975 |
| o,p'-DDE | 22.723 | 246.0 -> 176.2 | y = 4.188361 * x - 0.127943 | 0.9992 |
| α-硫丹 | 22.918 | 194.9 -> 159.0 | y = 0.156733 * x - 0.004778 | 0.9992 |
| 杀虫畏 | 23.002 | 328.9 -> 109.0 | y = 0.583567 * x - 0.037157 | 0.9983 |
| 敌草胺 | 23.436 | 128.0 -> 72.1 | y = 1.228636 * x - 0.084541 | 0.9977 |
| 稻瘟灵 | 23.728 | 162.1 -> 85.0 | y = 0.864093 * x - 0.051175 | 0.9986 |
| 狄氏剂 | 23.879 | 262.9 -> 193.0 | y = 0.250300 * x - 0.005519 | 0.9992 |
| p,p'-DDE | 23.897 | 246.1 -> 176.2 | y = 3.297640 * x - 0.114087 | 0.9993 |
| o,p'-DDD | 24.201 | 235.0 -> 165.2 | y = 7.075798 * x - 0.331479 | 0.9989 |
| 腈菌唑 | 24.205 | 179.0 -> 125.1 | y = 2.282486 * x - 0.140834 | 0.9984 |
| 除草醚 | 24.647 | 202.0 -> 139.1 | y = 0.335342 * x - 0.020121 | 0.9964 |
| 异狄氏剂 | 24.669 | 262.8 -> 193.0 | y = 0.196681 * x - 0.012432 | 0.9994 |
| β-硫丹 | 25.019 | 206.9 -> 172.0 | y = 0.160571 * x - 0.003876 | 0.9993 |
| 反-氯丹 | 25.021 | 271.7 -> 236.9 | y = 0.127552 * x - 0.003534 | 0.9998 |
| p,p'-DDD | 25.112 | 234.9 -> 165.1 | y = 0.478695 * x + 0.003287 | 0.9973 |
| 乙酯杀螨醇 | 25.428 | 139.1 -> 111.0 | y = 2.545009 * x - 0.158975 | 0.9981 |
| o,p'-DDT | 25.540 | 235.0 -> 165.2 | y = 12.186610 * x - 0.695281 | 0.9985 |
| 恶霜灵 | 25.599 | 163.0 -> 132.1 | y = 1.230509 * x - 0.071124 | 0.9984 |
| p,p'-DDT | 26.784 | 235.0 -> 165.2 | y = 0.697444 * x - 0.071738 | 0.9957 |
| 增效醚 | 27.706 | 176.1 -> 103.1 | y = 1.283837 * x - 0.112979 | 0.9965 |
| 联苯菊酯 | 28.685 | 181.2 -> 166.2 | y = 6.303610 * x - 0.416677 | 0.9978 |
| 三氯杀螨砜 | 29.257 | 158.9 -> 131.0 | y = 1.145359 * x - 0.047045 | 0.9992 |
| 伏杀硫磷 | 29.532 | 182.0 -> 111.0 | y = 0.687280 * x - 0.049529 | 0.9972 |
| 溴苯磷 | 29.589 | 171.0 -> 77.1 | y = 1.196509 * x - 0.086968 | 0.9970 |
| 高效氯氟氰菊酯 | 30.142 | 197.0 -> 141.0 | y = 0.338378 * x + 0.388830 | 0.9998 |
| 益棉磷 | 30.408 | 132.0 -> 77.1 | y = 0.369305 * x - 0.028463 | 0.9975 |
| 反-氯菊酯 | 31.021 | 183.1 -> 168.1 | y = 1.003380 * x - 0.081167 | 0.9958 |
| 氟氯氰菊酯 | 31.724 | 226.0 -> 206.0 | y = 0.191942 * x - 0.008326 | 0.9992 |
| 氯氰菊酯 | 32.198 | 163.0 -> 91.0 | y = 0.348074 * x + 0.494671 | 0.9962 |
| 氟氰戊菊酯 | 32.307 | 156.9 -> 107.1 | y = 0.715327 * x - 0.045061 | 0.9978 |
| 氰戊菊酯 | 33.135 | 167.0 -> 125.1 | y = 0.261249 * x - 0.015713 | 0.9984 |
| 苯醚甲环唑 | 33.729 | 322.8 -> 264.8 | y = 1.266685 * x - 0.098719 | 0.9961 |
| 溴氰菊酯 | 34.068 | 250.7 -> 172.0 | y = 0.039992 * x - 0.001231 | 0.9989 |

系统长期稳定性

在使用 QuEChERS 前处理方法分析大批量样品时，样品基质中的高沸点物质可能污染进样口、色谱柱和离子源，造成分析农药残留时出现响应降低和色谱峰不对称等问题，影响分析灵敏度和准确度。因此，这种前处理方法虽然操作简便，但是获得的样品不够洁净。反吹能够在每次样品运行后将残留的高沸点物质及时从色谱柱中去除，减少样品基质对色谱系统的污染。这不仅有助于延长色谱柱的使用寿命，而且能够使系统在分析大批量样品时保持最佳工作状态，确保分析结果的稳定性。

本应用采用配置柱中反吹的 Intuvo 9000 GC/7000D GC/MS/MS 系统，在 3 个月内分析了 59 个批次，共 1000 多针样品。每 20 针样品作为一个批次，在每一批次后插入一针基质加标质控样品（浓度为 10 ng/mL），将其结果代入校准曲线回归方程进行计算。当结果准确度超出 70%–120% 的范围时，进行相关的系统维护（更换衬管或芯片式保护柱）并重新校准。在为期 3 个月的样品运行过程中，整套 GC/MS/MS 系统表现出极高的稳定性，期间只更换了两次衬管和一个芯片式保护柱。

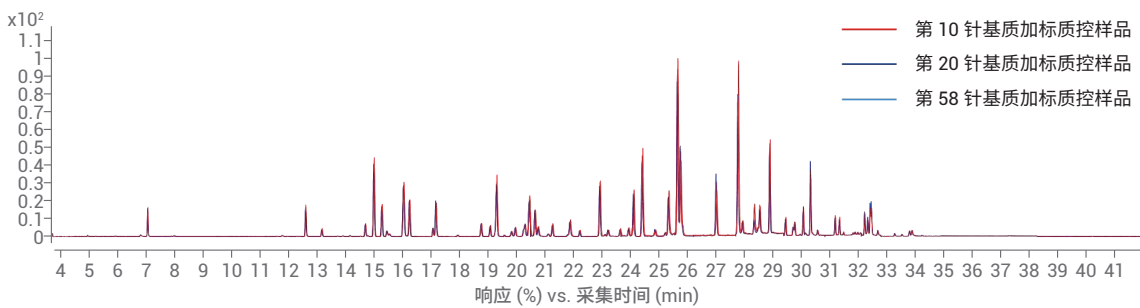


图 4. 第 10、20、58 针基质加标质控样品的总离子流色谱图对比

图 4 为第 10、20 和 58 针基质加标质控样品的总离子流色谱图的对比。从图中可以看出，在分析了 1000 多针样品后，基质加标质控样品中的各种化合物均表现出良好的保留时间重现性和色谱峰对称性。这证明通过反吹去除样品中的高沸点物质，有效提高了仪器的抗污染能力，确保系统在长时间运行过程中保持优异的性能。

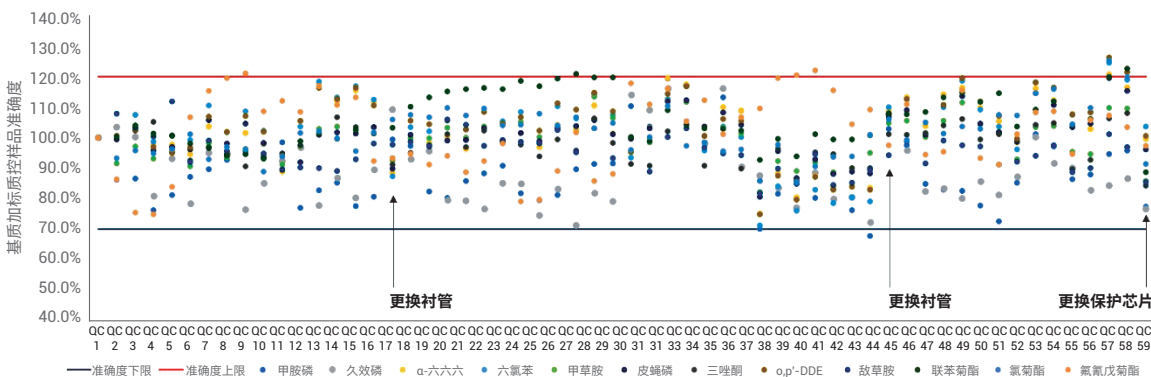


图 5. 59 个基质加标质控样品中 12 种农药（甲胺磷、久效磷、 α -六六六、六氯苯、甲草胺、皮蝇磷、三唑酮、 o,p' -DDE、敌草胺、联苯菊酯、氯菊酯和氟氰戊菊酯）的结果准确度分析

图 5 是在 59 个批次共 1000 多针测试样品分析过程中, 59 个基质加标质控样品中的 12 种代表性农药 (甲胺磷、久效磷、 α -六六六、六氯苯、甲草胺、皮蝇磷、三唑酮、*o,p'*-DDE、敌草胺、联苯菊酯、氯菊酯和氟氰戊菊酯) 的准确度结果。图中所示的 12 种化合物分别属于有机磷、有机氯和菊酯类农药, 其保留时间分别处于前、中、后三个时间段。从图中可以看出, 在上千次不间断的样品运行过程中, 只需简单更换衬管和芯片式保护柱 (在第 17、44 和 58 针基质加标质控样品运行结束后更换), 即可使基质加标质控样品的分析准确度保持在 70%–120% 之间, 而无需其他维护操作。

图 6 为第 58 针基质加标质控样品中部分农药的 MRM 提取离子色谱图 (此时尚未更换芯片式保护柱)。从图中可以看出, 在长时间运行样品之后, 这些化合物不仅有良好的定量离子对响应, 而且定性离子对/定量离子对的比例依然保持在允许的偏差范围内 (虚线标注区域), 证明仪器系统在不间断分析大批量样品的过程中具有优异的稳定性和可靠性。

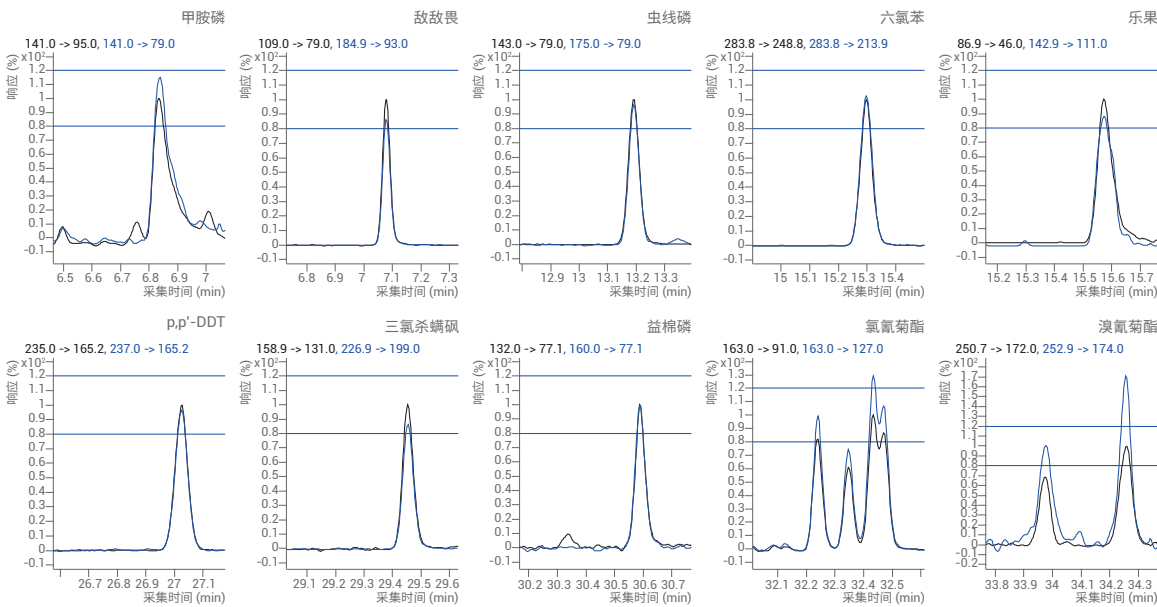


图 6. 第 58 针基质加标质控样品中部分农药的 MRM 提取离子色谱图

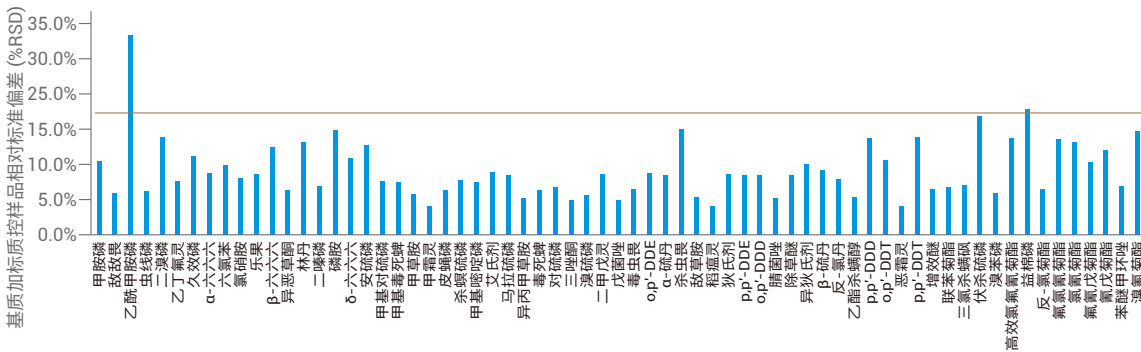


图 7. 59 个基质加标质控样品的回测浓度结果稳定性 (%RSD)

图 7 为 59 个批次基质加标质控样品中所有 67 种农药浓度的相对标准偏差 (%RSD)。在为期 3 个月 1000 多针样品运行过程中, 80% 农药的浓度 RSD 小于 15%, 进一步证明采用芯片式保护柱和反吹技术的 Intuvo 9000 GC/7000D GC/MS/MS 系统能够在长时间、大批量样品分析过程中保持良好的稳定性。在 67 种农药中, 仅乙酰甲胺磷和益棉磷的 RSD 高于 20%。有机磷类农药乙酰甲胺磷属于强极性化合物, 易于吸附到气相色谱流路中的活性位点, 造成峰形拖尾和响应降低, 因此其响应容易随进样次数的增加和衬管的更换而发生较大波动; 而益棉磷又名乙基谷硫磷, 因具有受高热易分解的特性, 所以容易出现化合物测试结果稳定性较差的现象。

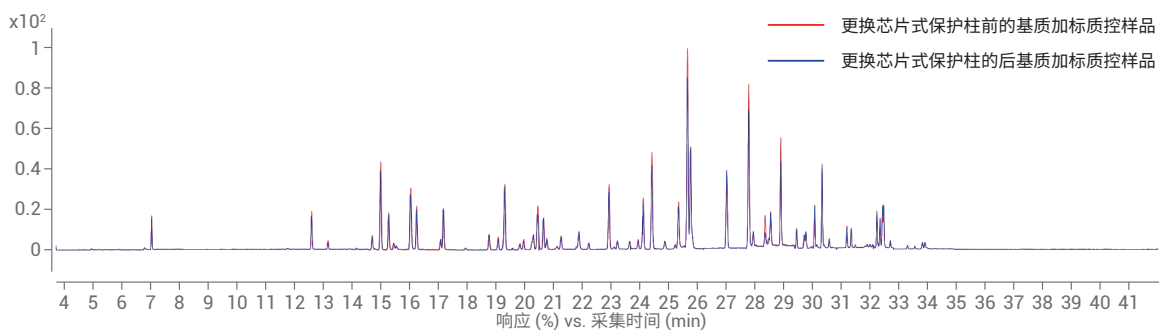


图 8. 更换芯片式保护柱前后基质加标质控样品的总离子流色谱图

在样品分析过程中，如果在更换衬管后，基质加标质控样品准确度仍超出合理范围，则可以选择更换芯片式保护柱。芯片式保护柱为 Intuvo 9000 的重大技术创新，不仅能起到保护色谱柱的作用，而且更换芯片式保护柱能够代替传统气相色谱系统中剪切色谱柱前端的维护操作，恢复色谱系统的性能，同时有助于保持化合物的保留时间不变。本方法在第 58 针基质加标质控样品运行后更换了芯片式保护柱，图 8 为更换芯片式保护柱前后，两针基质加标质控样品的总离子流色谱图的叠加图。从图中可以看出，更换芯片式保护柱后，保留时间保持不变。因此只需重新建立标准曲线即可继续分析样品，而无需更新方法参数，从而加快大批量样品的分析速度，提高分析效率。

结论

将 Agilent Intuvo 9000 GC/7000D GC/MS/MS 与 QuEChERS 样品前处理方法相结合，为植物源性食品中多农药残留检测提供了一种简便的高灵敏度分析方法，满足常规检测中大批量分析、长时间连续进样的需求。

该方法采用的反吹技术有助于提高系统的抗污染性。在分析非常复杂的样品时，Intuvo 9000 仍可保持非常稳定的色谱性能。通过更换衬管或芯片式保护柱等常规操作，分析系统可承受多达上千次的进样而不发生响应降低的现象，保证数据分析质量。将反吹与芯片式保护柱结合，不仅能够最大程度降低系统维护频率，而且有助于保持保留时间不变，因此在长时间分析大批量样品过程中无需进行方法更新。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统采用全新模块化设计的气路，通过芯片式流路连接进样口、色谱柱和检测器，采用面压力接口代替原有的柱螺母接口，安装操作更加简单。同时 Intuvo 芯片式流路和色谱柱均配有 ID 智能钥匙，完成芯片式流路和色谱柱安装后，插入各自的智能钥匙，仪器即可自行识别流路并完成配置，省去手动设置步骤。

参考文献

1. Z. He, L. Wang, Y. Peng, M. Luo, X. Liu, W. Wang. 应用 QuEChERS 方法和 Agilent 7000 系列三重四极杆气质联用仪测定谷物中的 200 多种农药残留，安捷伦应用简报 5991-5553CHCN
2. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2): 412-431
3. L. Zhao, D. Lucas. 使用 Agilent Bound Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除产品对牛油果中的农药多残留分析进行 GC/MS/MS 检测，安捷伦应用简报 5991-6097CHCN

使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统提高 GC/MS/MS 农药多残留分析方法稳定性

作者

袁智泉、冯爽、吴霞
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文介绍了配有柱中反吹的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统在提升 GC/MS/MS 分析方法耐用性和稳定性方面的作用。对于未经净化处理的高色素菠菜样品，p,p'-DDD 的拖尾因子在 300 针分析中保持稳定，并且能在更换保护芯片之后恢复至初始值。同时，进一步结合 QuEChERS 和反吹功能提高系统及方法稳定性，50 种农药残留的重复性在前 50 针分析中保持在 5.6% 以内，400 针分析的数据 RSD 也低于 20%。

前言

基质干扰影响大、目标物种类多和标准限量值低一直是农药多残留分析中的关键点和难点。色谱-质谱联用技术因具有高效的分离能力、准确的定性及定量能力，成为国际上普遍采用的分析方法。从样品前处理的角度来看，农药多残留分析往往需要采用通量大、适用范围广的通用型样品前处理方法。这些样品前处理方法的固有问题是样品提取物只能在一定程度上得到纯化。在用于处理食品、中药、香料、烟草等复杂基质时，提取物中包含的低挥发性杂质等可能引起进样口、分析柱乃至质谱离子源的污染，从而导致仪器性能下降，出现峰形较差或是活性化合物响应强度下降的情况，影响分析结果的稳定性和准确性。

2003 年，QuEChERS 样品前处理方法被引入食品中的农药分析，其具有快速、简便、经济、高效、稳定和安全的优点，迅速成为全世界范围内农药多残留分析的重要前处理方法^[1]。尽管如此，当使用 GC/MS 进行分析时，QuEChERS 处理后的样品有时仍然比较复杂。为了满足分析需求，往往采用串联质谱进行复杂样品的定性定量分析。例如，在单四极杆质谱中，经常采用选择离子监测模式 (SIM) 来改善检测限及定量重现性。在 SIM 模式下，仅监测在保留时间范围内流经色谱柱的每种目标物的少数几个离子。当分析基质中的痕量物质时，如果杂质的特征离子与目标物质的定量离子相同，则 SIM 模式下将存在与全扫描模式相同的杂质干扰。而采用多反应监测模式 (MRM) 的串联质谱能够最大限度地减小干扰，因此非常适用于农药残留分析或筛查、确认和定量分析其它复杂基质中的痕量目标化合物^[2]。

另一方面，样品提取物中可能包含的高沸点化合物会导致分析柱使用寿命缩短，并需要操作人员频繁地对色谱柱进行切割维护操作。这样不仅降低了色谱柱分离效率，还会不可避免地引起目标物质保留时间偏移，从而需要对分析条件或是定量方法进行调整，无形之中降低了方法的通量、增大了运行方法的成本。因此，如果需要获得可靠、稳定的结果并最大限度地保护分析柱和离子源，使用合适的方法和技术至关重要。

2016年面世的创新性 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统通过引入芯片式保护柱 (Guard Chip)，革命性地改变了气相色谱仪器的维护模式，其无需切割色谱柱的设计既缩短了维护时间，又避免了保留时间的偏移；模块式的流路芯片 (Flow Chip) 可轻松配置使用高沸点基质反吹技术，从而最大限度地减少仪器维护并提升结果稳定性。

本文介绍了一种稳定可靠的农药残留分析方法。该方法采用 QuEChERS 方法对蔬菜样品进行样品前处理，并利用结合安捷伦保留时间锁定技术和高沸点基质反吹技术的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/7000D 三重四极杆气质联用系统在 MRM 模式下对农药多残留进行分析。

实验部分

试剂和样品

农药标准品购自 AccuStandard 公司（具体化合物信息请见表2）；正己烷、乙腈：农药残留级，购自百灵威

仪器和耗材

所用分析仪器为 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统与 Agilent 7000D 三重四极杆气质联用系统。

样品前处理采用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒（部件号 5982-5755）和用于常规水果和蔬菜分析的分散 SPE 试剂盒（部件号 5982-5058CH）。

色谱柱采用 Agilent HP-5MS UI 毛细管柱，5 m × 0.25 mm × 0.25 μm（部件号 19091S-430UI-INT）和 Agilent HP-5MS UI 毛细管柱，15 m × 0.25 mm × 0.25 μm（部件号 19091S-431UI-INT）。

样品前处理

提取

称取 15 g (±0.1 g) 均质化冬瓜样品，置于 50 mL 离心管中。在离心管中放入两颗适用于 50 mL 离心管的陶瓷均质子（部件号

5982-9313）。用移液器向离心管中加入 15 mL 酸化乙腈（含 1% 乙酸）。盖上离心管，用手振摇 1 min。向离心管中直接加入 Bond Elut QuEChERS AOAC 萃取盐包 1 包，其中包含 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠。将离心管盖紧，用手剧烈振摇 1 min，确保溶剂与样品相互作用完全，同时块状结晶充分散开。离心管以 4000 rpm 的转速于 4 °C 进行低温离心 5 min。

分散 SPE 净化

移取离心所得的上清液 8 mL 加入 Bond Elut QuEChERS AOAC 分散型 SPE 净化管中（部件号 5982-5058CH）。盖紧离心管，涡旋混合 1 min，并以 4000 rpm 的转速于 4 °C 进行低温离心 5 min。取上清液，经 0.2 μm PTFE 滤膜（部件号 5190-5084）过滤后待测。

气相色谱条件

色谱柱： HP-5MS UI 毛细管柱，5 m × 0.25 mm × 0.25 μm
HP-5MS UI 毛细管柱，15 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温箱： 初始温度 60 °C，保持 1.5 min；以 50 °C/min 升至 160 °C；再以 8 °C/min 升至 240 °C；然后以 50 °C/min 升至 280 °C，保持 2.5 min；最后以 100 °C/min 升至 290 °C，保持 1.1 min；总运行时间 18 min

载气： 氦气，恒流模式

保留时间锁定： 甲基毒死蜱锁定于 8.516 min

进样口： 280 °C，不分流进样

进样量： 1.0 μL

气相色谱反吹

反吹装置： 柱中反吹流路芯片（Flow Chip，部件号 G4588-60721）

反吹运行条件： 反吹开启时间 18 min，色谱柱 1 流速 10 mL/min，色谱柱 2 流速 4 mL/min，在 290 °C 下保持 3 min

质谱条件

离子源： 电子轰击源，70 eV

传输线温度： 280 °C

离子源温度： 280 °C

四极杆温度： 150 °C

溶剂延迟： 3.0 min

检测方式： MRM（具体信息请见表 2）

EM 电压： 1105 V

增益因子： 1

结果与讨论

保留时间锁定

保留时间 (RT) 作为重要的定性依据, 其准确性至关重要。使用保留时间锁定功能, 可快速、准确地将保留时间锁定至数据库里的保留时间。另外, 也可根据实际需要, 锁定到先前某个状态下的保留时间。表 1 列出部分保留时间锁定结果示例。按照安捷伦农药和环境污染数据库 (部件号 G9250AA) 建立方法之后进行保留时间锁定^[3], 实际测定的保留时间与数据库中的值相差不到 0.1 min。值得一提的是, 该数据库是基于 7890B 气相色谱系统记录的保留时间数据, 此结果说明化合物在 Intuvo 9000 气相色谱和 7890B 气相色谱上具有近乎等效的色谱行为^[4]。

表 1. 保留时间锁定结果示例

| 化合物英文名 | 化合物中文名 | 数据库 RT (min) | 锁定后 RT (min) | RT 偏差 (min) |
|---------------------|----------|--------------|--------------|-------------|
| Phorate | 甲拌磷 | 6.703 | 6.794 | 0.091 |
| Dimethoate | 乐果 | 7.074 | 7.088 | 0.014 |
| Chlorpyrifos-methyl | 甲基毒死蜱 | 8.516 | 8.518 | 0.002 |
| Malathion | 马拉硫磷 | 9.285 | 9.279 | 0.006 |
| DDE-o,p' | DDE-o,p' | 10.767 | 10.702 | 0.065 |
| Profenofos | 丙溴磷 | 11.368 | 11.305 | 0.063 |
| Triazophos | 三唑磷 | 12.697 | 12.696 | 0.001 |
| Pyridaphenthion | 吡啶硫磷 | 13.988 | 14.031 | 0.043 |
| Fenprothrin | 甲氰菊酯 | 14.216 | 14.272 | 0.056 |
| trans-Permethrin | 反式氯菊酯 | 15.531 | 15.490 | 0.041 |
| Deltamethrin | 溴氰菊酯 | 17.589 | 17.520 | 0.069 |

表 2. 目标化合物及其定量及定性离子对

| 化合物英文名 | 化合物中文名 | 定量离子对 | 定性离子对 1 | 定性离子对 2 |
|---------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Aldrin | 艾氏剂 | 262.9 -> 192.9 CE 35 | 254.9 -> 220.0 CE 20 | 262.9 -> 190.9 CE 35 |
| BHC-alpha | α-六六六 | 216.9 -> 181.0 CE 5 | 218.9 -> 183.0 CE 5 | 180.9 -> 145.0 CE 15 |
| BHC-beta | β--六六六 | 181.0 -> 145.0 CE 15 | 216.9 -> 181.1 CE 5 | 218.9 -> 183.1 CE 5 |
| BHC-delta | δ--六六六 | 217.0 -> 181.1 CE 5 | 181.1 -> 145.1 CE 15 | 219.0 -> 183.1 CE 5 |
| BHC-gamma | 林丹 | 216.9 -> 181.0 CE 5 | 181.0 -> 145.0 CE 15 | 218.9 -> 183.1 CE 5 |
| Bifenthrin | 联苯菊酯 | 181.2 -> 166.2 CE 10 | 181.2 -> 165.2 CE 25 | 166.2 -> 165.2 CE 20 |
| Chlorpyrifos | 毒死蜱 | 196.9 -> 169.0 CE 15 | 198.9 -> 171 CE 15 | 313.8 -> 257.8 CE 15 |
| Chlorpyrifos-methyl | 甲基毒死蜱 | 124.9 -> 47.0 CE 15 | 78.9 -> 47.0 CE 10 | 285.9 -> 93.0 CE 25 |
| Cyfluthrin | 氟氯氰菊酯 | 162.9 -> 90.9 CE 15 | 162.9 -> 127.0 CE 5 | 198.9 -> 170.1 CE 25 |
| Cyhalothrin | 高效氯氟氰菊酯 | 208.1 -> 181.1 CE 10 | 181.1 -> 152.1 CE 30 | 181.1 -> 127.1 CE 30 |
| Cypermethrin | 氯氰菊酯 | 163.0 -> 91.0 CE 10 | 163.0 -> 127.0 CE 5 | 164.9 -> 91.0 CE 10 |
| DDD-o,p' | DDD-o,p' | 235.0 -> 165.1 CE 25 | 235.0 -> 200.1 CE 10 | 199.1 -> 164.1 CE 20 |
| DDD-p,p' | DDD-p,p' | 237.0 -> 165.1 CE 25 | 165.1 -> 115.0 CE 35 | 237.0 -> 200.1 CE 15 |

分析方法建立

安捷伦农药和环境污染数据库中包含 1161 种农药及环境污染物的 CAS 编号、MRM 离子对、碰撞能量和保留时间等一系列信息, 有助于在此基础上开发新的分析方法。在方法开发过程中, 直接由采集软件调用数据库信息 (见图 1), 无需制备标准样品即可快速建立筛查条件; 完成简单的保留时间锁定之后, 即可启动定性筛查或定量分析。为验证仪器方法的重复性和稳定性, 本应用选取有机氯、有机磷和菊酯三类常规农药 (共 50 种化合物) 建立分析方法, 详细化合物列表及 MRM 采集参数见表 2。

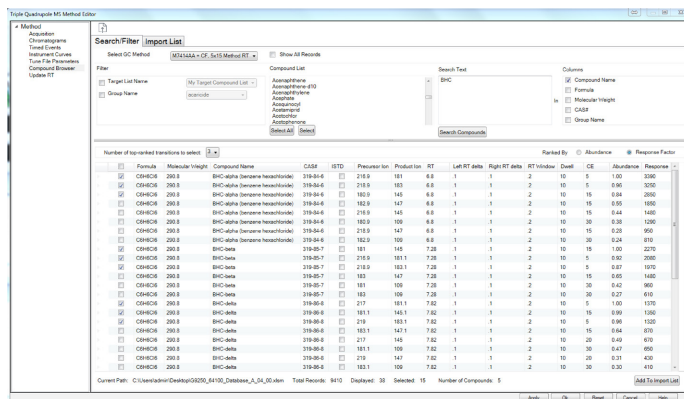


图 1. 采集软件直接调用数据库信息建立方法示例

| 化合物英文名 | 化合物中文名 | 定量离子对 | 定性离子对 1 | 定性离子对 2 |
|-------------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| DDE-o,p' | DDE-o,p' | 246.0 -> 176.2 CE 30 | 248.0 -> 176.2 CE 30 | 317.8 -> 248.0 CE 15 |
| DDE-p,p' | DDE-p,p' | 246.1 -> 176.2 CE 30 | 315.8 -> 246.0 CE 15 | 317.8 -> 246.0 CE 15 |
| DDT-o,p' | DDT-o,p' | 235 -> 165.2 CE 20 | 237.0 -> 165.2 CE 20 | 235.0 -> 199.1 CE 15 |
| DDT-p,p' | DDT-p,p' | 235.0 -> 165.2 CE 20 | 237.0 -> 165.2 CE 20 | 235.0 -> 199.2 CE 15 |
| Deltamethrin | 溴氰菊酯 | 252.9 -> 93.0 CE 15 | 181.0 -> 152.1 CE 25 | 250.7 -> 172.0 CE 5 |
| Dichlorvos | 敌敌畏 | 109.0 -> 79.0 CE 5 | 184.9 -> 93.0 CE 10 | 144.9 -> 109.0 CE 10 |
| Dieldrin | 狄氏剂 | 277.0 -> 241.0 CE 5 | 262.9 -> 193.0 CE 35 | 262.9 -> 191.0 CE 35 |
| Dimethoate | 乐果 | 87.0 -> 46.0 CE 20 | 125.0 -> 47.0 CE 15 | 125.0 -> 79.0 CE 10 |
| Disulfoton | 乙拌磷 | 88.0 -> 60.0 CE 5 | 142.0 -> 109.0 CE 5 | 142.0 -> 80.9 CE 15 |
| Endosulfan | 硫丹 | 194.9 -> 159.0 CE 5 | 194.9 -> 160.0 CE 5 | 194.9 -> 125.0 CE 20 |
| Endrin | 异狄氏剂 | 262.8 -> 193.0 CE 35 | 244.8 -> 173.0 CE 30 | 316.7 -> 280.8 CE 5 |
| Ethion | 乙硫磷 | 152.9 -> 96.9 CE 10 | 124.9 -> 96.9 CE 10 | 230.9 -> 175.0 CE 10 |
| Ethoprophos | 灭线磷 | 157.9 -> 97.0 CE 15 | 157.9 -> 114.0 CE 5 | 138.9 -> 97.0 CE 5 |
| Fenitrothion | 杀螟硫磷 | 125.1 -> 47.0 CE 15 | 125.1 -> 79.0 CE 5 | 277.0 -> 260.1 CE 5 |
| Fenpropathrin | 甲氰菊酯 | 181.1 -> 152.1 CE 25 | 207.9 -> 181.0 CE 5 | 125.0 -> 55.1 CE 10 |
| Fenvalerate | 氰戊菊酯 | 167.0 -> 125.1 CE 5 | 208.9 -> 141.1 CE 15 | 181.0 -> 152.1 CE 20 |
| Heptachlor | 七氯 | 271.7 -> 236.9 CE 15 | 273.7 -> 238.9 CE 15 | 273.7 -> 236.9 CE 15 |
| Heptachlor endo-epoxide | 环氧七氯 A | 135.0 -> 99.0 CE 15 | 183.0 -> 119.0 CE 30 | 216.9 -> 182.0 CE 20 |
| Heptachlor exo-epoxide | 环氧七氯 B | 352.8 -> 262.9 CE 15 | 354.8 -> 264.9 CE 15 | 262.9 -> 193.0 CE 35 |
| Isazofos | 氯唑磷 | 161.0 -> 119.1 CE 5 | 161.0 -> 146.0 CE 5 | 256.9 -> 162.0 CE 5 |
| Isocarbophos | 水胺硫磷 | 120 -> 92.0 CE 10 | 135.9 -> 108.0 CE 15 | 121.0 -> 65.1 CE 15 |
| Malathion | 马拉硫磷 | 126.9 -> 99.0 CE 5 | 172.9 -> 99.0 CE 15 | 157.8 -> 125.0 CE 5 |
| Methidathion | 杀扑磷 | 144.9 -> 85.0 CE 5 | 144.9 -> 58.1 CE 15 | 85.0 -> 58.0 CE 5 |
| Methoxychlor | 甲氧滴滴涕 | 227.0 -> 169.1 CE 25 | 227.0 -> 141.1 CE 40 | 227.0 -> 212.1 CE 15 |
| Parathion | 对硫磷 | 109.0 -> 81.0 CE 15 | 139.0 -> 109.0 CE 5 | 291.0 -> 109.0 CE 15 |
| Parathion-methyl | 甲基对硫磷 | 262.9 -> 109.0 CE 10 | 125.0 -> 47.0 CE 10 | 125.0 -> 79.0 CE 5 |
| Permethrin | 氯菊酯 | 183.1 -> 168.1 CE 10 | 183.1 -> 153.1 CE 15 | 182.9 -> 155.1 CE 10 |
| Phorate | 甲拌磷 | 121 -> 65.0 CE 10 | 121 -> 47.0 CE 30 | 128.9 -> 65.0 CE 15 |
| Phosalone | 伏杀硫磷 | 182.0 -> 111.0 CE 15 | 121.1 -> 65.0 CE 10 | 182.0 -> 75.0 CE 35 |
| Phosphamidon | 磷胺 | 127.0 -> 109.0 CE 10 | 127.0 -> 95.0 CE 15 | 192.9 -> 127.0 CE 5 |
| Pirimiphos-ethyl | 啮啉磷 | 318.1 -> 166.1 CE 10 | 318.1 -> 182.0 CE 10 | 152.1 -> 84.0 CE 10 |
| Pirimiphos-methyl | 甲基啮啉磷 | 290.0 -> 125.0 CE 20 | 232.9 -> 151.0 CE 5 | 232.9 -> 125.0 CE 5 |
| Profenofos | 丙溴磷 | 207.9 -> 63.0 CE 30 | 338.8 -> 268.7 CE 15 | 296.8 -> 268.7 CE 5 |
| Pyridaphenthion | 哒嗪硫磷 | 340.0 -> 199.0 CE 5 | 204.0 -> 203.1 CE 5 | 188.0 -> 82.0 CE 10 |
| Ronnel | 皮蝇磷 | 285.0 -> 269.9 CE 15 | 286.9 -> 272.0 CE 15 | 125.0 -> 47.1 CE 15 |
| Tolclofos-methyl | 甲基立枯磷 | 267.0 -> 252.0 CE 15 | 125.0 -> 79.0 CE 5 | 267.0 -> 93.0 CE 30 |
| Triazophos | 三唑磷 | 161.2 -> 134.2 CE 5 | 161.2 -> 106.1 CE 10 | 161.2 -> 91.0 CE 15 |

保护芯片作用

Intuvo 9000 气相色谱独有的保护芯片能够使色谱柱免受基质污染，从而实现免切割色谱柱的轻松维护。菠菜萃取液中含有大量色素和复杂基质会对衬管造成污染，从而影响测定结果^[5]，为考察和验证保护芯片的作用，本实验中先不开启反吹对未经过净化的菠菜萃取液进行分析。菠菜萃取液由某食品检测实验室提供，加标浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。图 3 显示了本方法所用的菠菜萃取液以及 50 次基质进样后的进样口衬管。从图 3 中可以看出，经 50 次重复进样分析后，复杂基质萃取物在进样口衬管中留下了明显的残留物，这些残留物可能会对检测结果造成一定的影响，并且部分基质可能已经穿透衬管。



图 2. 更换保护芯片示意图

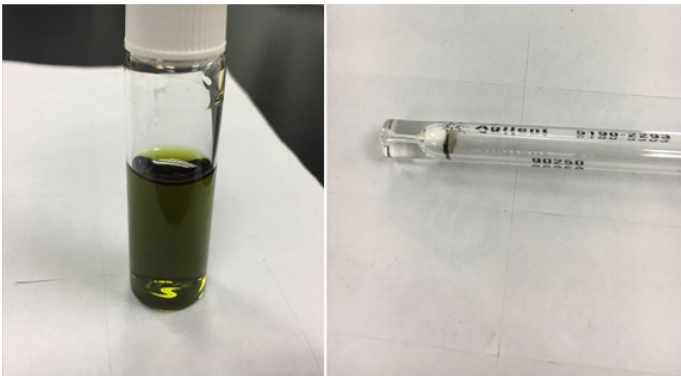


图 3. 菠菜萃取液和 50 次进样后的衬管残留物

在总共 350 次进样分析中，每 10 次基质进样后测量一次 p,p'-DDD 的拖尾因子，每 50 针进样后更换一次受污染的衬管。所得到的拖尾因子变化趋势如图 4 所示。在图中可以看出，在 200 次进样后得到的 p,p'-DDD 拖尾因子为 1.1，该拖尾因子在 290 次进样后增加至 2.1。拖尾因子的持续增加表明系统内存在活性位点，而不能完全归因于衬管受到基质污染。在进样 300 次时更换 Intuvo 保护芯片，拖尾因子从 2.1 降至 1.3，表明部分基质穿透了衬管，而 Intuvo 保护芯片可避免重复进样的基质萃取液对系统带来的不可逆污染。在更换保护芯片后，系统性能得以恢复，表明 Intuvo 保护芯片所起到的保护功能与去活熔融石英预柱相似，有助于防止下游色谱柱受到污染，且更易于安装和维护。在对土壤基质的分析中也可获得类似的结果^[6]。

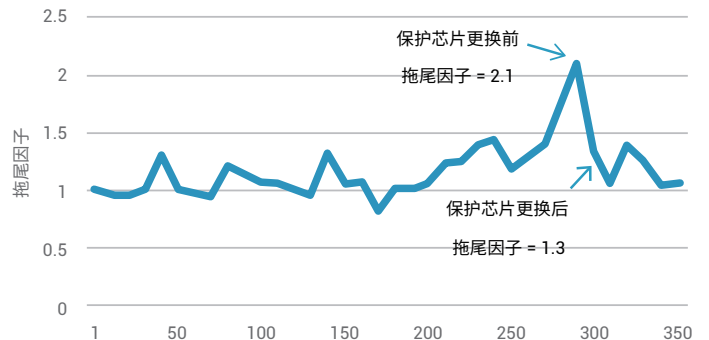


图 4. 菠菜加标样品重复进样 350 次过程中，样品中 p,p'-DDD 拖尾因子变化趋势图

结合反吹的优势

选取冬瓜作为基质样品，使用 QuEChERS 处理后添加浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的农药混合标准品后，重复进样以考察仪器方法的稳定性，图 5 为第 10、20 和 50 针基质加标样品的总离子流色谱图。每 50 针进样后更换一次衬管，重复进样 400 次，所得到的重复性数据如图 6 中所示。其中菊酯类化合物的 RSD 按同分异构体的峰面积总和来计算。前 50 针数据的 RSD 在 5.6% 以内（黄色谱线），而 400 针数据的 RSD 低于 20%（蓝色谱线）。在整个重复进样分析中，p,p'-DDD 拖尾因子基本保持稳定，如图 7 所示。

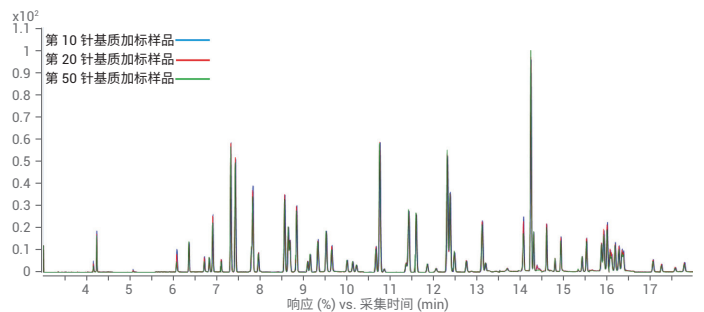


图 5. 第 10、20、50 针基质加标样品的总离子流色谱图

结论

本文采用 QuEChERS 方法对蔬菜样品进行前处理，在 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/7000D 三重四极杆气质联用系统上结合安捷伦农药和环境污染数据库 (部件号 G9250AA) 建立了农药多残留分析方法。配有柱中反吹的 Intuvo 9000 气相色谱系统与保留时间锁定技术和高沸点基质反吹技术相结合，能够最大限度地简化和减少系统维护，并提高分析结果的重复性和稳定性。Intuvo 9000 气相色谱系统作为最佳的质谱前端，与 7000 系列三重四极杆气质联用系统联用时能够充分发挥其智能性与便捷性，在食品农药残留定性定量应用中具有出色的稳定性。

参考文献

1. M. Anastassiades, S.J. Lehotay, et.al, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. AOAC Int., 2003, 86, 412-431
2. M. Churley, 使用 Agilent 7000C 三重四极杆气质联用系统降低食品中常规农药残留分析的检测限, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-4131CHCN
3. C.K. Meng, GC/MS/MS 分析仪和农残与环境污染 MRM 数据库, 安捷伦科技公司, 出版号 5990-9453CHCN
4. Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 Agilent 5977 MSD 联用的技术优势, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7181CHCN
5. O. Shimelis, Y.H. Yang, et.al, Evaluation of a solid-phase extraction dual-layer carbon/primary secondary amine for clean-up of fatty acid matrix components from food extracts in multiresidue pesticide analysis, J. Chromatogr. A, 2007, 1165,18-25
6. 半挥发性化合物的分析 INTUVO 芯片式保护柱的保护性能, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7182CHCN

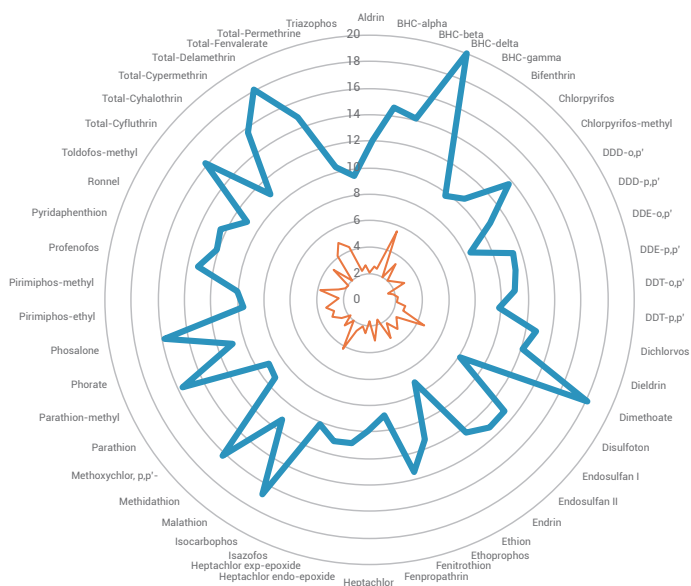


图 6. 基质加标样品的前 50 针 (黄色) 以及 400 针 (蓝色) 的 RSD 结果

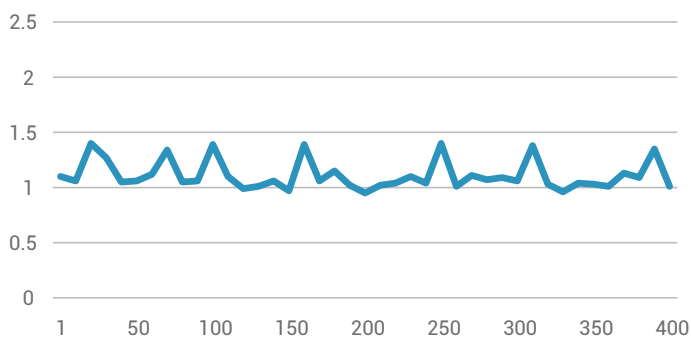


图 7. 冬瓜加标样品重复进样 400 次过程中, 样品中 p,p'-DDD 的拖尾因子变化趋势图

多残留农药分析 改善峰形一致性

技术优势：配备 MS/MS 的 Agilent Intuvo 9000
气相色谱仪



前言

多残留农药分析已成为食品分析的主流方法，该方法能够同时测定多种农药，并且这一数量还在不断增加。QuEChERS 是样品前处理的优选方法。它能够减少基体载入量，但获得的样品还不够干净。尽管对样品进行了净化，但久而久之，农药分析仍然会出现响应降低以及峰不对称的情况。对于这一问题，传统气相色谱系统的合理解决方案是减少批次规模或提高进样口或色谱柱/保留间隙柱维护的频率。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统能够有效解决这些问题，还带来了创新型惰性流路的其他优势²。

重新设计的模块化流路配置全新构想的保留间隙柱，保护分析柱免受基质污染，从而无需修剪色谱柱。即使是最复杂的分析物，创新型流路都能够维持最高的色谱完整性（响应和峰形）。此外，Intuvo 9000 气相色谱的宽度仅有 27 cm，体积小巧，对于台面空间有限的实验室来说尤其有利。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

实验部分

将 Intuvo 9000 气相色谱仪与 Agilent 7000 系列三重四极杆质谱仪简便地连接，即可体现出该仪器的优势。将分流/不分流进样口与标准 15 m Intuvo HP-5ms 超高惰性色谱柱配合使用。定制的农药标准品购于 Ultra Scientific，用丙酮将校准标准品的浓度稀释为 1 ppm 至 5 ppb。使用多反应监测 (MRM) 从 P&EP MRM 数据库 (部件号 G9250AA 修订版 A.1.01) 中获得了离子对信息。先后使用 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 萃取管 (部件号 5982-5650) 和 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 分散 SPE 管 (部件号 5982-5256) 对红茶提取物进行前处理。采用标准品、基质和分析物保护剂进行三层夹层式进样。完整的方法详细信息可见于其它应用简报³。

结果与讨论

用红茶提取物进行校准后 (包括 24 次进样)，对 50 ppb 的标准品进行评估，确定其回收率是否仍在 70%–120% 的范围。通过该指标后，再进行 50 ppb 标准品 (含基质) 的 60 次进样。完成后，更换衬管和 Intuvo 芯片式保护柱，模拟传统气相色谱系统进行批次分析后的常规维护。图 1 显示了校准后、60 次基质进样后以及更换了衬管和 Intuvo 芯片式保护柱后，回收率检验的 50 ppb 标准品的叠加色谱图。几次分析得到的色谱图仅有很小的差异，峰形得到了较好的保持，正如回收率一样。图 2 突出显示了虫螨畏、其相邻的内标氘代萘以及啉菌胺酯的色谱峰。根据内标归一化时造成峰高略有差异，除此以外，峰形没有明显变化，并且回收率在 70% 至 120%。

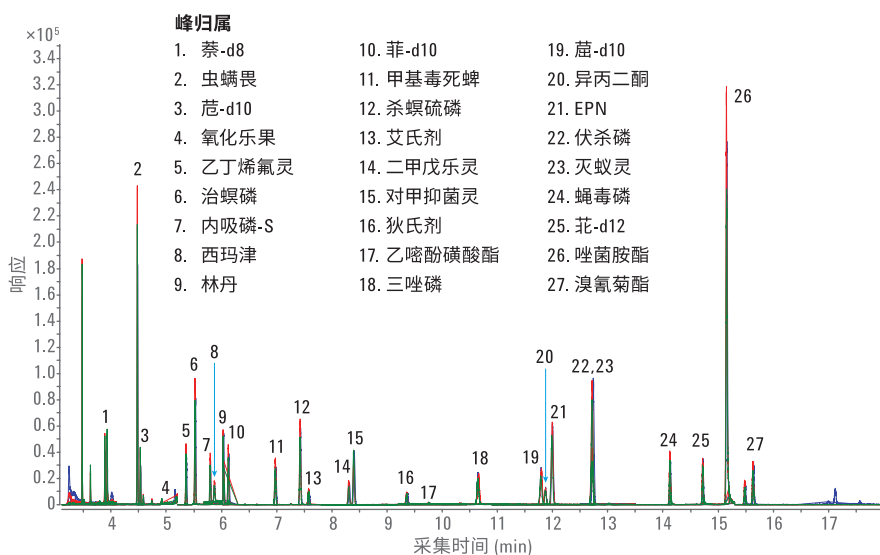


图 1. 在校准后 (蓝色)、60 次基质进样后 (红色) 以及更换了衬管和 Intuvo 芯片式保护柱后 (绿色) 对 50 ppb 农药标准品进行测量获得的重叠色谱图

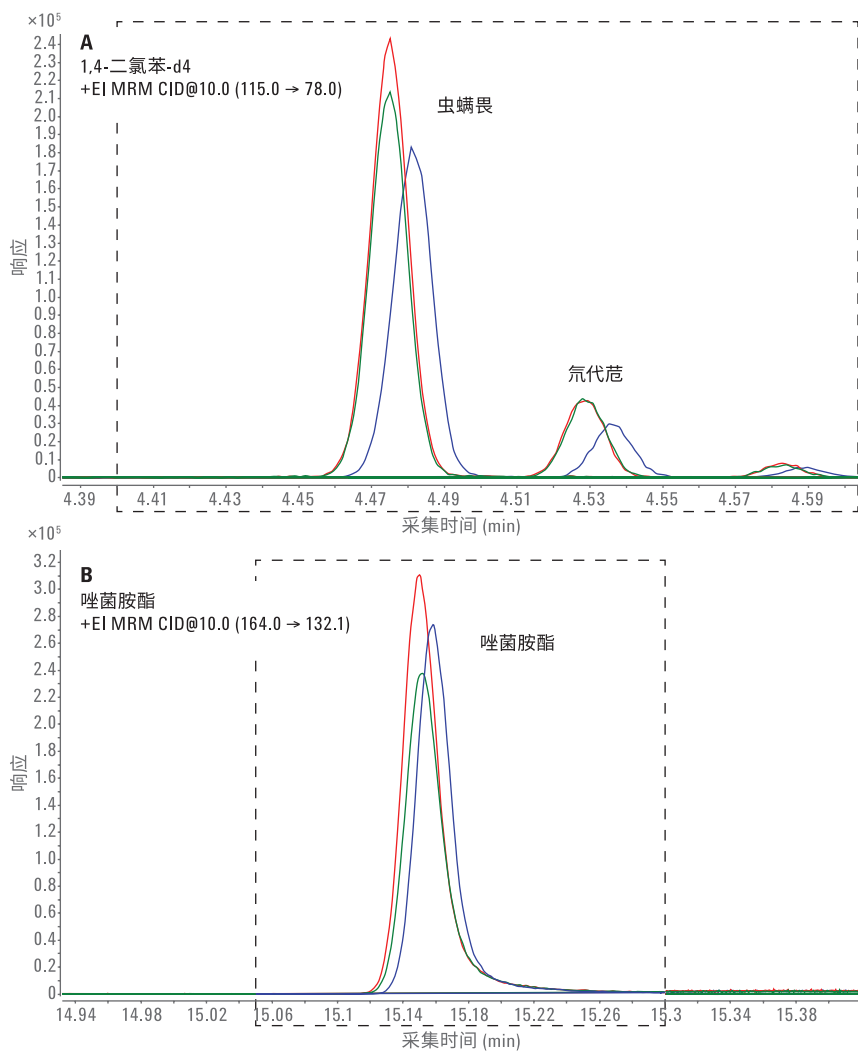


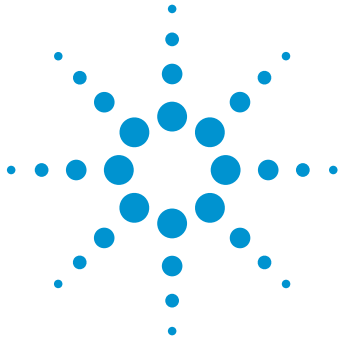
图 2. 虫螨畏和啉菌胺酯色谱峰展现了使用 15 m Intuvo HP-5ms 超高惰性色谱柱进行近 100 次基质进样可保持最高峰保真度。虚线框显示了使用的 MRM 离子对窗口

结论

采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 15 m Intuvo HP-5ms 超高惰性色谱柱分析农药可以获得批次间的一致性。所有校准和基质样品的峰形都得到了极好的保持。本文展示的应用中，执行维护前进行了近 100 次进样。Intuvo 芯片式保护柱和全新构想的保留间隙柱显著简化了 9000 Intuvo 气相色谱仪的维护。更换了 Intuvo 芯片式保护柱后保留时间窗口得到了保持，这又进一步简化了分析。

参考文献

1. Analysis of Semivolatiles Intuvo Guard Chip Protection (利用 Intuvo 芯片式保护柱保护功能分析半挥发物), 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7182EN, **2016**
2. Veeneman, R.; Stevens, J. Multiresidue Pesticide Analysis with the Agilent Intuvo 9000 GC and Agilent 7000 Series Mass Spectrometer (采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7000 系列质谱仪进行多残留农药分析)。安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7216EN, **2016**



使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7000 系列质谱仪进行多残留农药分析

应用简报

作者

Rebecca Veeneman 博士和
Joan Stevens 博士
安捷伦科技公司

摘要

本应用简报展示了使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7000 系列质谱仪对七种不同基质中农药的评估。21 种农药的校准曲线在 1 ng/mL 至 1000 ng/mL 的浓度范围内表现出优异的线性。Agilent Intuvo 芯片式保护柱的应用获得了优异的响应和峰形一致性，该芯片式保护柱保护了下游组件且无需在基质评估后对色谱柱进行切割。在 60 次食品提取物进样中，50 ng/mL 样品的平均回收率高于 80%，且 RSD 小于 10%。通过定期维护，包括更换衬管和 Intuvo 芯片式保护柱，发现峰形和回收率在 500 多次进样中保持不变。

前言

随着农药用量的增加，环境学家、监管者和消费者越来越担忧食品中的农药残留问题。北美（美国和加拿大）、欧洲（欧盟）、亚洲（日本）和澳洲已制定了有关食品中或食品表面农药最大残留限量 (MRL) 的法规。在美国，根据所讨论的基质和农药的不同，MRL 在 0.02 ppm 至 100 ppm 的范围内变动¹，而欧盟的默认值为 0.01 ppm²。

要分析食品中的农药残留，必须进行一定程度的样品前处理。至少必须将样品进行均质化处理并将其萃取到适合色谱分析的溶剂中。QuEChERS 萃

取法常用于农药萃取，因为其包括单次乙腈萃取并同时采用硫酸镁进行盐析。在一些情况下，采用分散式固相萃取 (dSPE) 进行进一步净化³。所得的样品仍然相对较“脏”，由于背景信号较高，可能会给准确鉴定和定量分析带来问题。

农药分析的复杂性使其非常适合采用气相色谱/质谱联用技术 (GC/MS)。然而，定量限和 MRL 范围使得需要采用具有合理线性范围和较低检测限的多残留分析方法。因此，串联质谱仪 (MS/MS) 可用于筛查、确认和定量分析低浓度农药。它不仅提供了较低的定量限，而且最大程度减小了基质干扰⁴。

虽然使用 MS/MS 的多反应监测 (MRM) 功能可减小色谱图中的基质干扰，但是该技术无法从样品中去除基质。引入基质可能导致信号损失和拖尾。使用反吹可在一定程度上缓解这一问题，但是要全面维护整个系统还需进行包括衬管更换和色谱柱切割在内的仔细和频繁的维护。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪使用 Intuvo 芯片式保护柱作为 Intuvo 惰性流路的组成部分，无需对色谱柱进行切割。通过在维护程序中省去色谱柱切割，可使保留时间保持不变，同时使色谱柱的使用时间变长。

在本应用简报中，将 Agilent 7000 系列三重四极杆 GC/MS 与配备 Agilent Intuvo HP5-MS UI 色谱柱的 Intuvo 9000 气相色谱仪联用。采用夹层进样，对七种不同食品基质的校准曲线线性和分析物回收率随时间的变化进行了评估。

实验部分

浓度为 100 µg/mL 的两种定制农药混标购自 Ultra Scientific (美国罗得岛州北金斯敦)。在其各自的溶剂中制备两种混标的浓度为 10 µg/mL 的储备液。将储备液用丙酮溶液稀释, 得到浓度为 1 µg/mL 的工作标样。浓度为 1、5、10、50、100、200 和 500 ng/mL 的校准标样由工作标样的丙酮溶液稀释得到。单独的氘化多环芳烃 (PAH) 标准品购自 AccuStandard (美国康涅狄格州纽黑文), 并在丙酮中制备其 8 µg/mL 的工作储备液。将此工作储备液以 40 ng/mL 加入到农药校准标样中, 用作内标。标样在 3 °C 下储存。表 1 列出了农药和内标。

表 1. 列出了目标农药和内标名称

| 编号 | 化合物 |
|----|------------|
| 1 | 1,4-二氯苯-d4 |
| 2 | 萘-d8 |
| 3 | 虫螨畏 |
| 4 | 蒎-d10 |
| 5 | 乙丁烯氟灵 |
| 6 | 治螟磷 |
| 7 | 内吸磷-S |
| 8 | 西玛津 |
| 9 | 林丹 |
| 10 | 菲-d10 |
| 11 | 甲基毒死蜱 |
| 12 | 杀螟硫磷 |
| 13 | 艾氏剂 |
| 14 | 二甲戊乐灵 |
| 15 | 对甲抑菌灵 |
| 16 | 狄氏剂 |
| 17 | 乙噻酚磺酸酯 |
| 18 | 三唑磷 |
| 19 | 蒎-d12 |
| 20 | 异丙二酮 |
| 21 | EPN |
| 22 | 伏杀磷 |
| 23 | 灭蚁灵 |
| 24 | 蝇毒磷 |
| 25 | 蒎-d12 |
| 26 | 唑菌胺酯 |
| 27 | 溴氰菊酯 |

要制备 L-古洛糖酸内酯的储备液, 首先称取 500 mg L-古洛糖酸内酯, 加入到 10 mL 容量瓶中。加入 4 mL 水, 然后用乙腈稀释至刻度线。将 500 mg D-山梨醇单独加入到 10 mL 容量瓶中, 再加入 5 mL 水, 然后用乙腈稀释至刻度线。通过将两种储备液在 10 mL 容量瓶中混合, 并用乙腈稀释至刻度线, 制得分析物保护剂溶液 (20 mg/mL L-古洛糖酸内酯和 10 mg/mL D-山梨醇)。

配制用于该分析的七种不同基质。使用 QuEChERS 方法进行萃取, 其中采用多次 dSPE 进行基质净化。

使用两个陶瓷均质子将 3 g 橄榄油和 7 mL 水涡旋混合 2 分钟。加入 10 mL 乙腈 (ACN), 并将样品涡旋混合 2 分钟。加入 QuEChERS EN 盐 (部件号 5982-5650), 并将萃取管置于 GenoGrinder 垂直振荡器上振荡 2 分钟, 然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将 5 mL 水加入到包含 1 g EMR-Lipid 吸附剂的 EMR-Lipid 管 (部件号 5982-1010) 中, 并涡旋混合 30 秒。将 5 mL ACN 萃取液加入到活化的 EMR-Lipid 中, 涡旋混合 2 分钟, 并在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将全部萃取液倒入 50 mL 离心管中, 并加入 Polish 除脂萃取盐包 (部件号 5982-0102) 的全部内容。将管加盖, 剧烈地涡旋混合, 并在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将 4 mL 萃取液与来自 Polish 除脂萃取盐包的 300 mg/mL 萃取液一起转移到 15 mL 离心管中。将管内溶液涡旋混合, 并在 5000 rpm 下离心 5 分钟。

使用陶瓷均质子将 10 g 均质化的黄瓜或 5 g 蜂蜜与 5 mL 水涡旋混合 2 分钟。加入 10 mL ACN, 并将混合物涡旋混合 2 分钟。加入 QuEChERS EN 盐, 并将加盖的萃取管置于 GenoGrinder 垂直振荡器上振荡 2 分钟, 然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将 6 mL 萃取液转移至适用于一般水果和蔬菜的 QuEChERS dSPE (部件号 5982-5056) 管中, 涡旋混合 2 分钟, 并在 5000 rpm 下离心 5 分钟。

使用两个陶瓷均质子将 10 g 均质化的洋葱或橙子或者 3 g 均质化的大米与 7 mL 水进行涡旋混合。加入 10 mL ACN, 并将样品涡旋混合 2 分钟。加入 QuEChERS EN 盐, 并将加盖的萃取管置于 GenoGrinder 垂直振荡器上振荡 2 分钟, 然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将 6 mL 萃取液转移至适用于脂肪基质的 QuEChERS dSPE (部件号 5982-5256) 管中, 然后涡旋混合 2 分钟, 并在 5000 rpm 下离心 5 分钟。

利用陶瓷均质子对 3 g 均质化茶叶和 7 mL 水进行涡旋混合。加入 10 mL ACN, 并将样品涡旋混合 2 分钟。加入 QuEChERS EN 盐, 并将萃取管置于 GenoGrinder 垂直振荡器上振荡 2 分钟, 然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将 6 mL 萃取液转移至适用于含色素基质的 QuEChERS dSPE (部件号 5982-5256) 管中, 涡旋混合 2 分钟, 并在 5000 rpm 下离心 5 分钟。

经最终离心后, 将萃取液转移至 4 mL 样品瓶中并在分析前储存于 -20 °C 下。

仪器

所有检测均在配备 Agilent 7693B 自动进样器的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 Agilent 7000 系列三重四极杆 MS 上进行。Intuvo 9000 惰性流路被配置为带有 Agilent Intuvo 15-m HP5-MS UI 色谱柱的简单 MS 系统。通过从 P&E MRM 数据库（部件号 G9250AA, A.1.01 版）中获得的离子对数据使用 MRM 模式。采用标样、基质和分析物保护剂溶液进行三层夹层进样，以实现基质匹配校准。使用夹层进样，仅用一组校准标样即可测试多种基质⁵。表 2 列出了详细的仪器条件。

结果与讨论

本研究证明了使用 Intuvo 9000 气相色谱仪和 7000 系列三重四极杆质谱系统可实现校准线性和色谱一致性。针对各种基质生成的校准曲线中，均包含每种标样的平行三组 3 层夹层进样。经校准后，在完成 60 次基质萃取物进样之前，将 50 ng/mL 标样作为校准检验化合物重复评估三次。将 60 次基质萃取物进样与 50 ng/mL 标样进行夹层式进样，以监测峰形和回收率随时间的变化。在校准、校准检验和基质进样后进行系统维护，其中包括更换隔垫、衬管和芯片式保护柱。对另一种基质重复该过程之前，无需进行额外维护。

表 2. Agilent 9000 Intuvo GC 和 Agilent 7000C MS/MS 仪器条件

| 参数 | 值 |
|-----------------------------------|---|
| Agilent 9000 Intuvo 气相色谱仪 | |
| 惰性流路配置 | 简单 MS |
| 进样针 | 10 μ L（部件号 G4513-80204） |
| 溶剂清洗 | 进样前 3x 溶剂 A, 丙酮 (3 μ L) 3x 溶剂 B, 丙酮 (3 μ L) 进样后 3x 溶剂 A, 丙酮 (3 μ L) 3x 溶剂 B, 丙酮 (3 μ L) |
| 样品清洗 | 1 \times 1 μ L |
| 样品抽吸次数 | 6 |
| 夹层式进样 | 3 层夹层 L1（基质）1 μ L L2（分析物保护剂溶液）0.5 μ L L3（标样或样品）1 μ L |
| 载气 | 氦气 |
| 进样口 | 脉冲不分流模式下的分流/不分流, 280 $^{\circ}$ C |
| 进样脉冲压力 | 30 psi, 持续至 0.5 min |
| 分流出口吹扫流速 | 15 mL/min (0.5 min 时) |
| 隔垫吹扫流速 | 3 mL/min |
| 载气节省模式 | 20 mL/min (3 min 后) |
| Intuvo 芯片式保护柱 | 再以 50 $^{\circ}$ C/min 的速率从 60 $^{\circ}$ C 升至 310 $^{\circ}$ C |
| 色谱柱 | Agilent Intuvo HP5-MS UI (19091S-431UI-INT) |
| 色谱柱流速 | 1.4 mL/min |
| 柱温程序 | 60 $^{\circ}$ C（保持 1.5 min）， 再以 50 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 160 $^{\circ}$ C， 再以 8 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 240 $^{\circ}$ C， 再以 50 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 280 $^{\circ}$ C（保持 2.5 min）， 再以 100 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 290 $^{\circ}$ C（保持 1.1 min） |
| Agilent 7000 系列三重四极杆 MS/MS | |
| 传输线 | 280 $^{\circ}$ C |
| 离子源温度 | 280 $^{\circ}$ C |
| 四极杆温度 | 150 $^{\circ}$ C |
| 溶剂延迟 | 3.1 min |
| 调谐文件 | atunes.eiex.tune |

表 3 显示了七种基质中的一系列农药分析物的校准曲线系数 (R^2)。选择所列出的农药能够代表广泛的保留时间、功能和分析难度。根据基质不同, 21 种农药的平均 R^2 值从 0.972 到 0.997 不等。蜂蜜和大米获得最佳 R^2 值, 平均值为 0.997, 而红茶表现出略低的 R^2 值, 特别是对于较早洗脱化合物, 这是由于受到了轻微的基质干扰。剩余基质的校准曲线相关系数约为 0.994。

使用给定基质校准系统之后, 采用萃取物与 50 ng/mL 标样和分析物保护剂溶液夹层进样的方式进行 60 次萃取物进样。图 1 显示了在七种基质 60 次萃取物进样过程中 50 ng/mL 标样所获得的平均回收率。

表 3. 所评估的七种基质获得了非常出色的线性。根据保留时间和分析难度选出十种目标农药制成表格

| | 蜂蜜 | 大米 | 橙子 | 红茶 | 橄榄油 | 洋葱 | 黄瓜 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 虫螨畏 | 0.998 | 0.998 | 0.992 | 0.921 | 0.994 | 0.994 | 0.999 |
| 治螟磷 | 0.998 | 0.996 | 0.991 | 0.917 | 0.994 | 0.993 | 0.996 |
| 西玛津 | 0.994 | 0.996 | 0.989 | 0.907 | 0.995 | 0.992 | 0.997 |
| 艾氏剂 | 0.996 | 0.994 | 0.997 | 0.986 | 0.991 | 0.996 | 0.995 |
| 杀螟硫磷 | 0.996 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.998 |
| 狄氏剂 | 0.997 | 0.997 | 0.997 | 0.998 | 0.998 | 0.997 | 0.998 |
| EPN | 0.998 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| 灭蚁灵 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.998 | 0.997 | 0.997 | 0.997 |
| 唑菌胺酯 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.999 | 0.983 | 0.993 | 0.991 |
| 溴氰菊酯 | 0.995 | 0.996 | 0.996 | 0.995 | 0.998 | 0.982 | 0.968 |

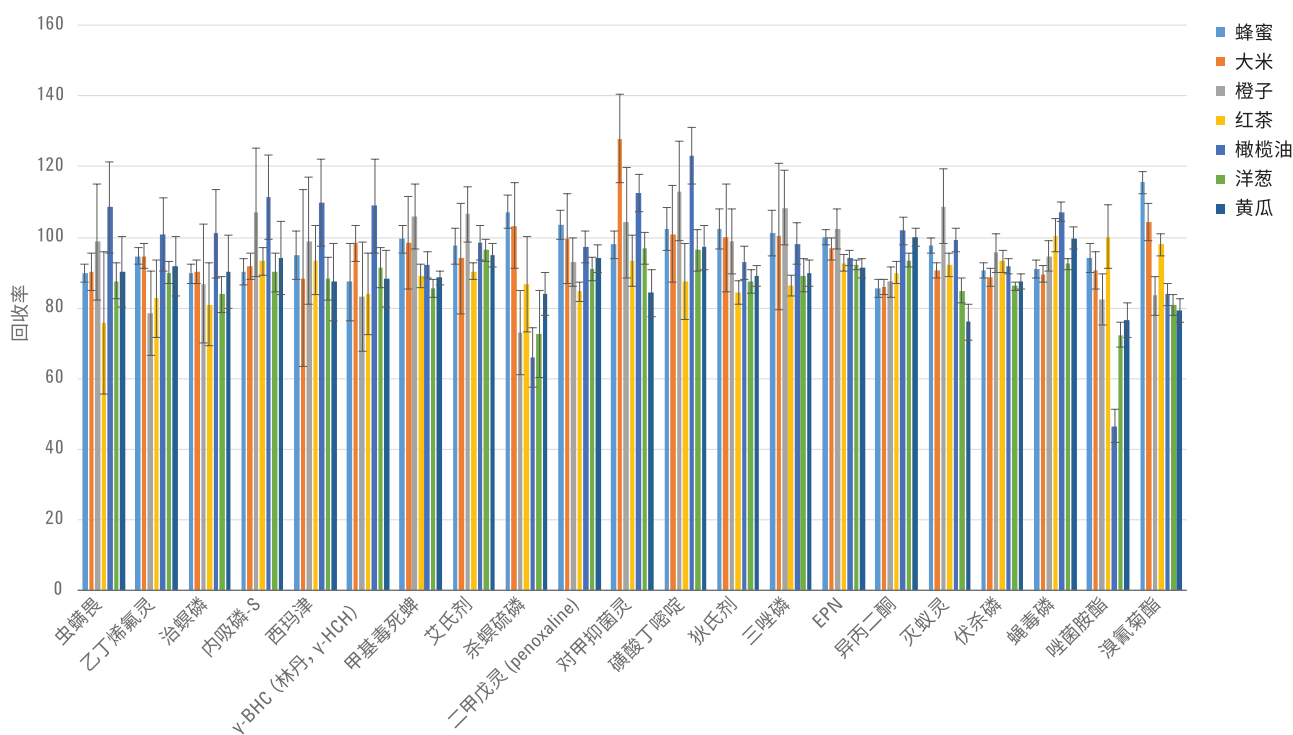


图 1. 对于大部分目标分析物, 七种不同类型的基质进样 60 次得到的平均回收率接近 100%。误差线指示测量中得到的标准偏差

虽然某些分析物表现出较高等度的差异性 or 较低的回收率，但是大部分数据趋于近似 100% 的回收率。考虑到 60 次基质进样过程中的标准偏差，大多数农药在所有七种基质中表现出介

于 80% 至 120% 的回收率。所评估的七种萃取物中，目标农药的平均回收率为 82%。60 次进样的 RSD 非常低，显示出结果的高度一致性。60 次进样和七种基质的平均 RSD 为 6.3%。图 2 中

将多基质曲线分开以突出某种特定的基质：蜂蜜（一种经常掺假的商品）、红茶（一种常见投诉且难以分析的商品）、橄榄油（一种常见商品）和黄瓜（一种广泛要求的基质）。

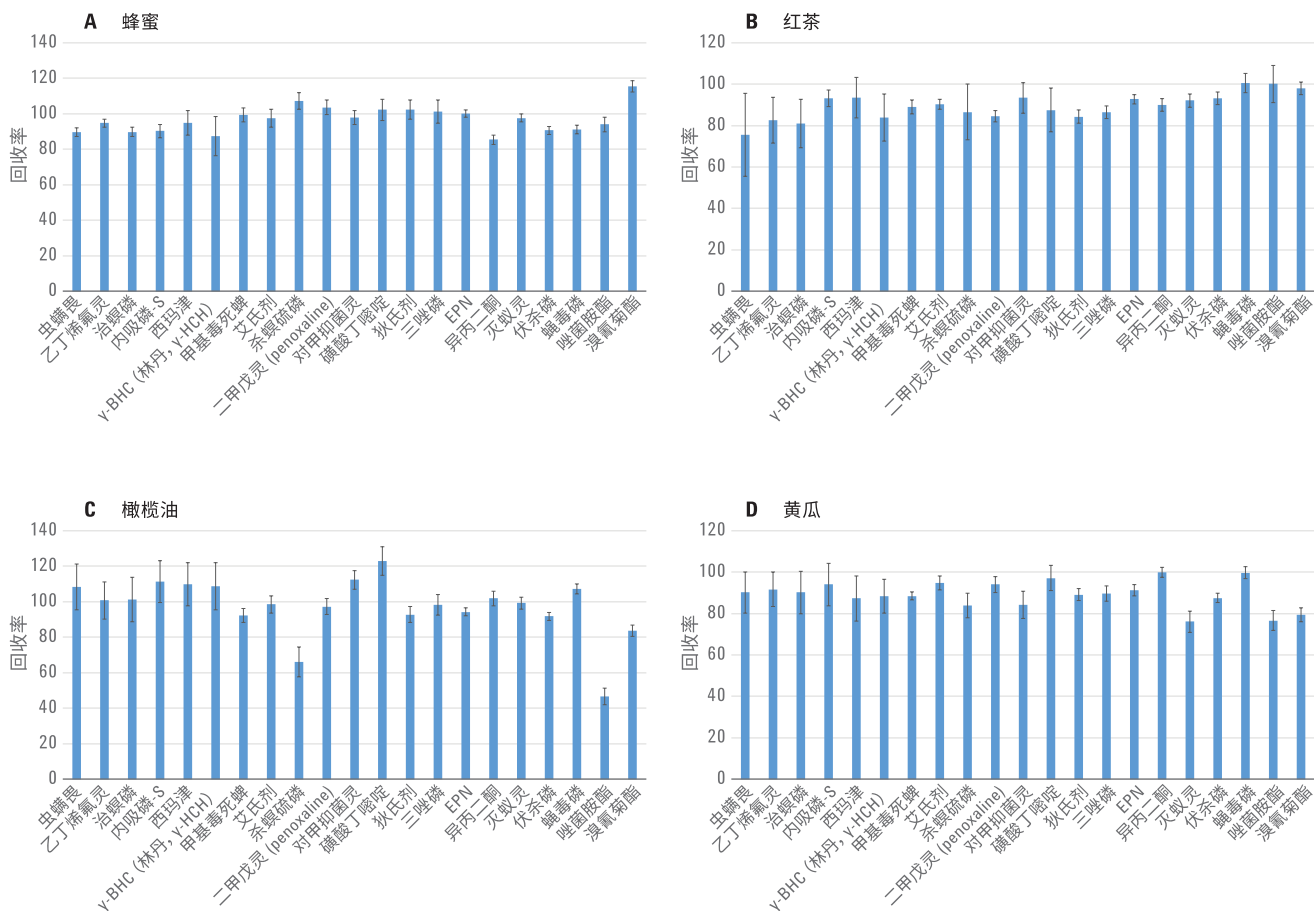


图 2. 对蜂蜜、红茶、橄榄油和黄瓜单独作图以证明性能的一致性。除几种复杂分析物以外，发现 60 次萃取物进样得到的回收率近似为 100%

蜂蜜、红茶和黄瓜中的 21 种农药表现出相对较窄的回收率范围，其回收率为 70% 或更高。尽管红茶是一种难以分析的商品并在校准过程中表现出略低的 R^2 值，但是在基质评估中，各种农药均表现出优异的回收率。在此次评估中，橄榄油是最具挑战性的基质，其中几种化合物（杀螟硫磷和唑菌胺酯）的回收率低于 70%，但是其余化合物表现出非常出色的回收率。

如图 1 和 2 所示的峰面积回收率的一致性得益于色谱的一致性。图 3 至 9 显示了 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（在初始校准后获得）、在 60 次基质进样完成后得到的色谱图以及在维护后（更换隔垫、进样口衬管和 Intuvo 芯片式保护柱）得到的色谱图的叠加。表 1 列出了色谱峰化合物名称。由于出错，未采集维护后的色谱图（图 4）。在整个评估中，所有目标分析物的峰形均不存在差别，并且任何响应差异都可通过相对响应比进行

解释。峰形一般是尖锐而对称的。在整个评估过程中，保留时间也保持一致。即使在维护后峰仍能够很好地叠加，MRM 离子对时间未进行调整。色谱图显示不同基质在保留时间和峰形方面具有高度的一致性。由于 Intuvo 芯片式保护柱可保护下游组件不受基质的影响，从而消除了切割色谱柱的需要，因此无需保留时间锁定。此外，即使不采用反吹技术，Intuvo 芯片式保护柱也能够获得一致的回收率和峰形。

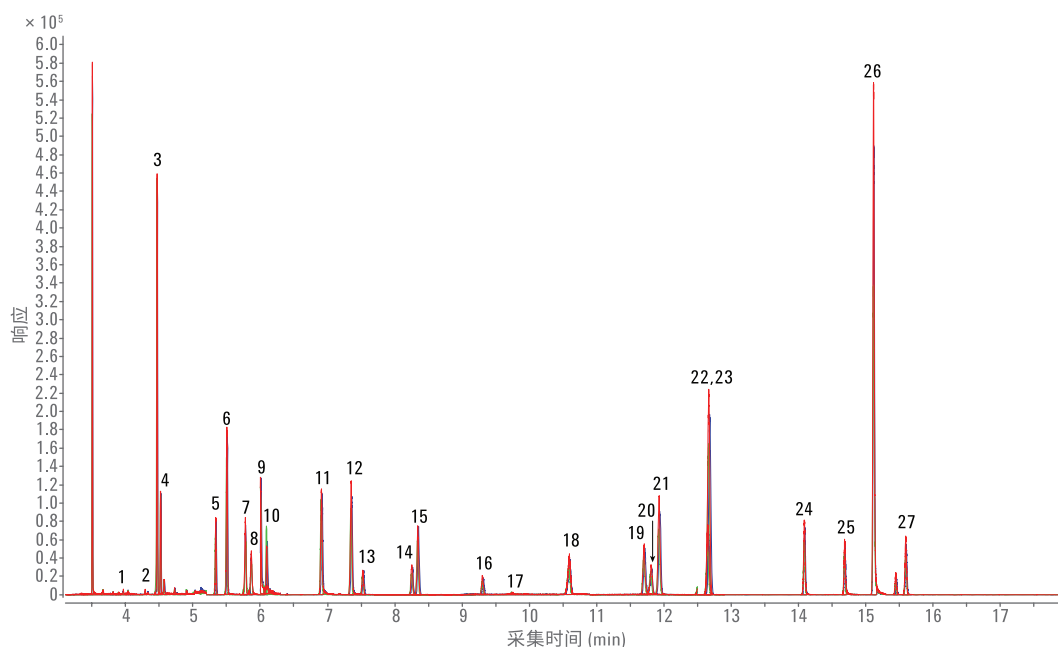


图 3. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）、60 次蜂蜜萃取物进样后的色谱图（红色）与更换衬管和 Agilent Intuvo 芯片式保护柱后的色谱图（绿色）的叠加，表现出非常出色的一致性

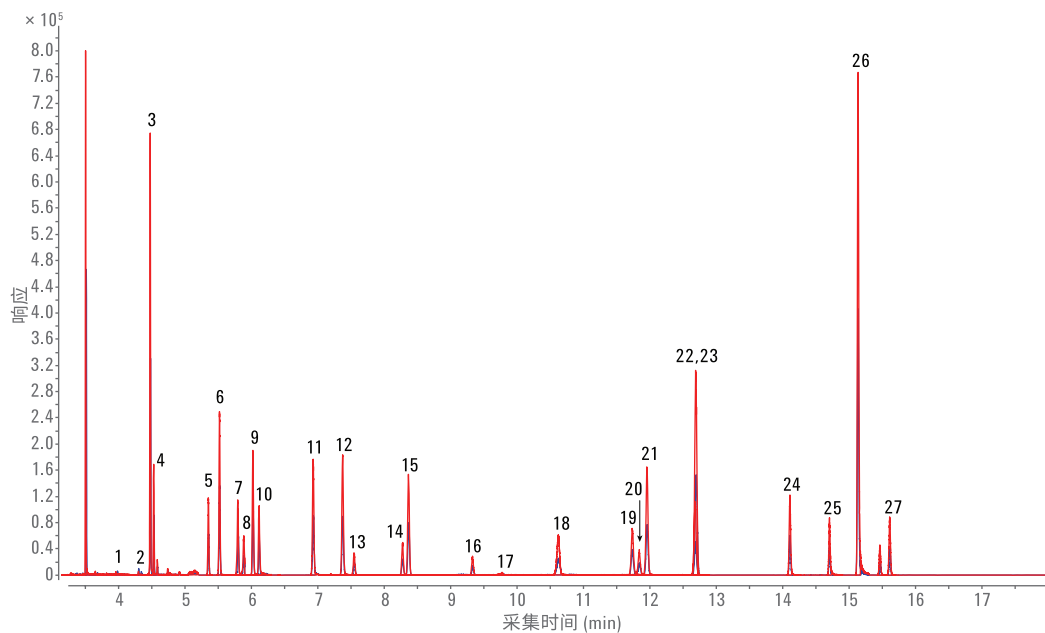


图 4. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）与 60 次大米萃取物进样后的色谱图（红色）的叠加，在峰形方面表现出非常出色的一致性。在基质进样后，由于样品瓶中化合物的蒸发，响应略有提高

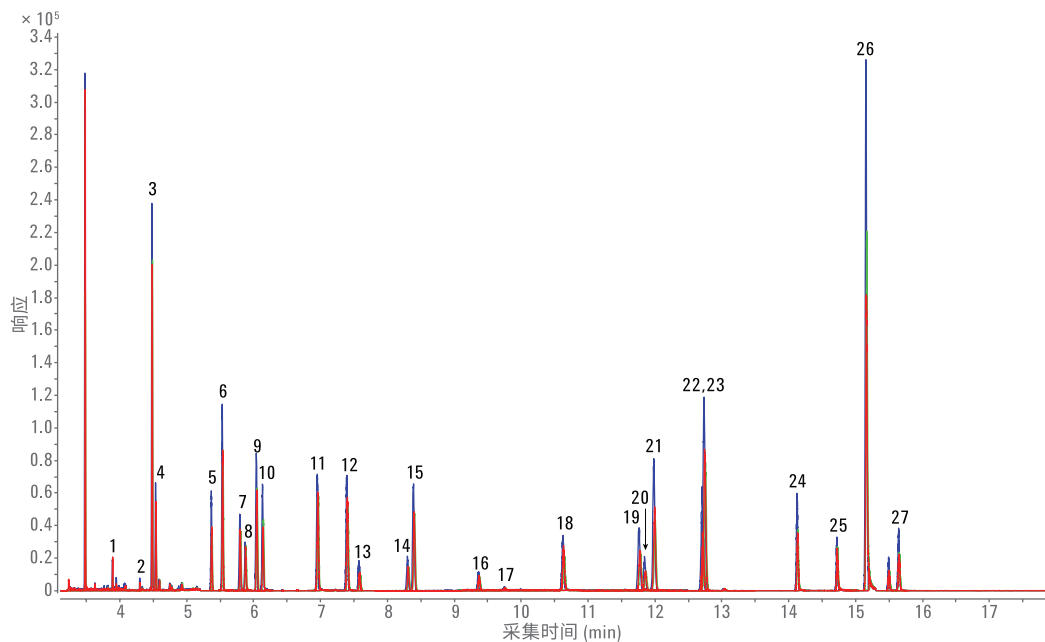


图 5. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）、60 次橙子萃取物进样后的色谱图（红色）与更换衬管和 Intuvo 芯片式保护柱后的色谱图（绿色）的叠加，表现出非常出色的一致性。响应略有不同，这很容易通过响应比进行解释

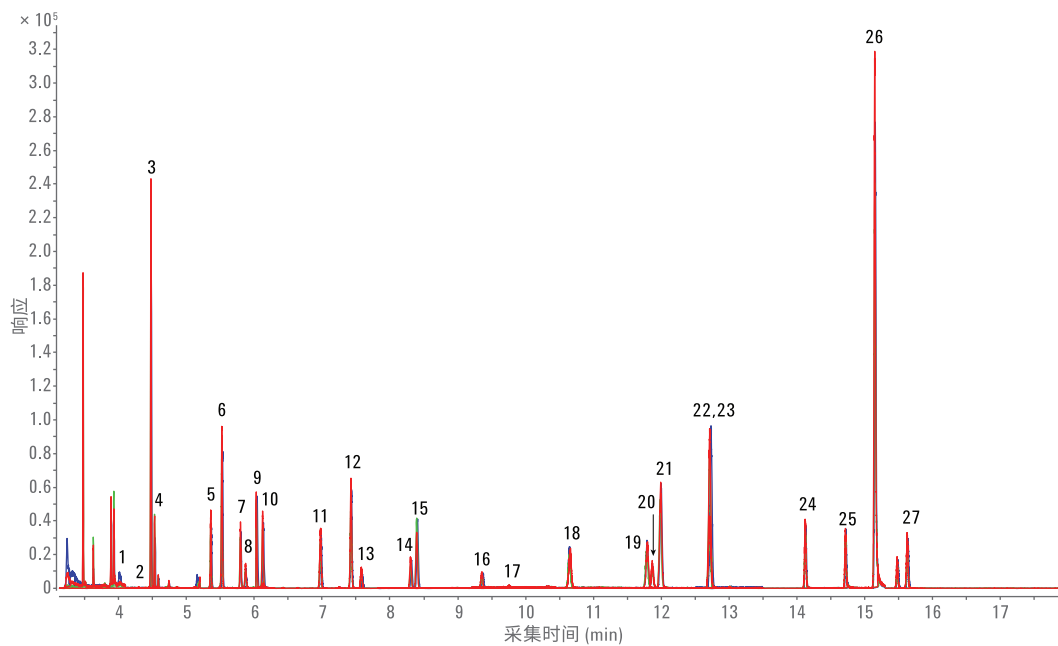


图 6. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）、60 次红茶萃取物进样后的色谱图（红色）与更换衬管和 Intuvo 芯片式保护柱后的色谱图（绿色）的叠加，在峰形和响应方面均表现出非常出色的一致性

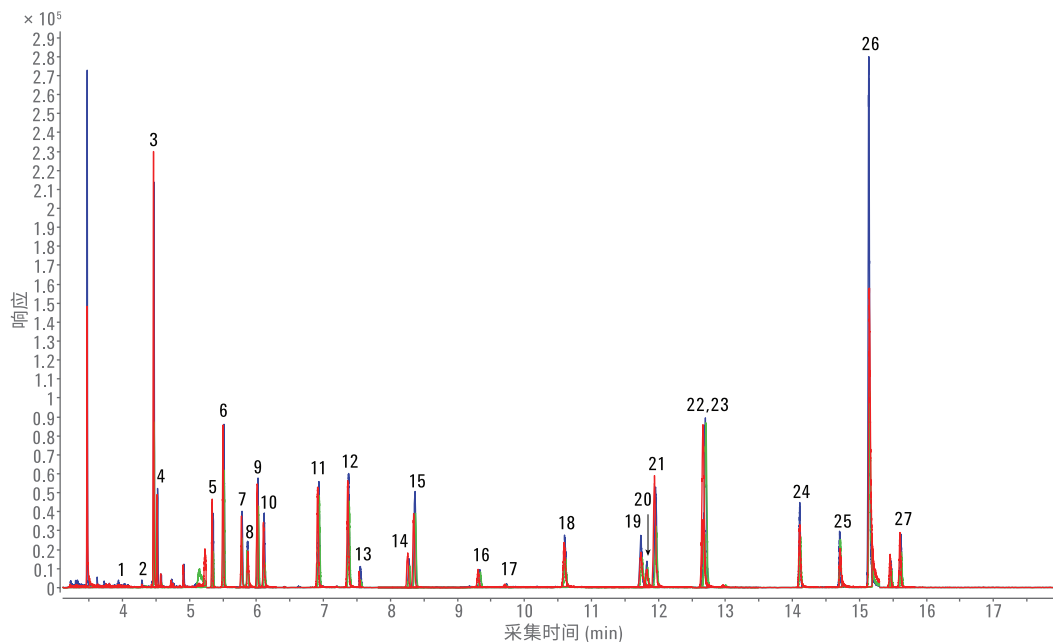


图 7. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）、60 次橄榄油萃取物进样后的色谱图（红色）与更换进样口和 Intuvo 芯片式保护柱后的色谱图（绿色）的叠加，仅在保留时间或响应方面表现出细微的差别

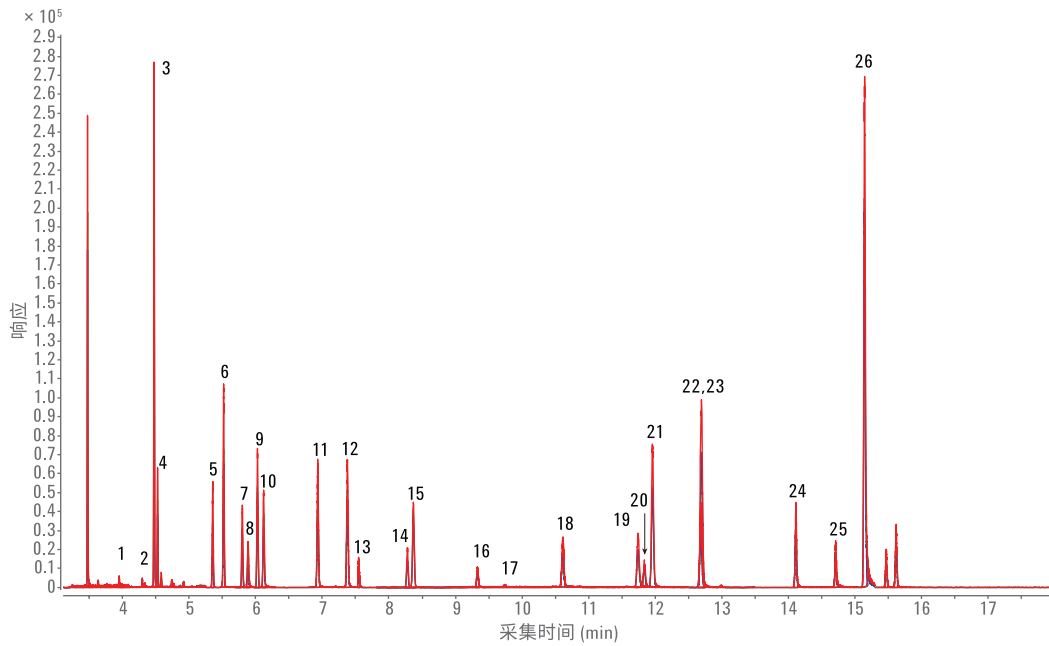


图 8. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）、60 次洋葱萃取物进样后的色谱图（红色）与更换衬管和 Intuvo 芯片式保护柱后的色谱图（绿色）的叠加，在峰形和响应方面均表现出优异的一致性

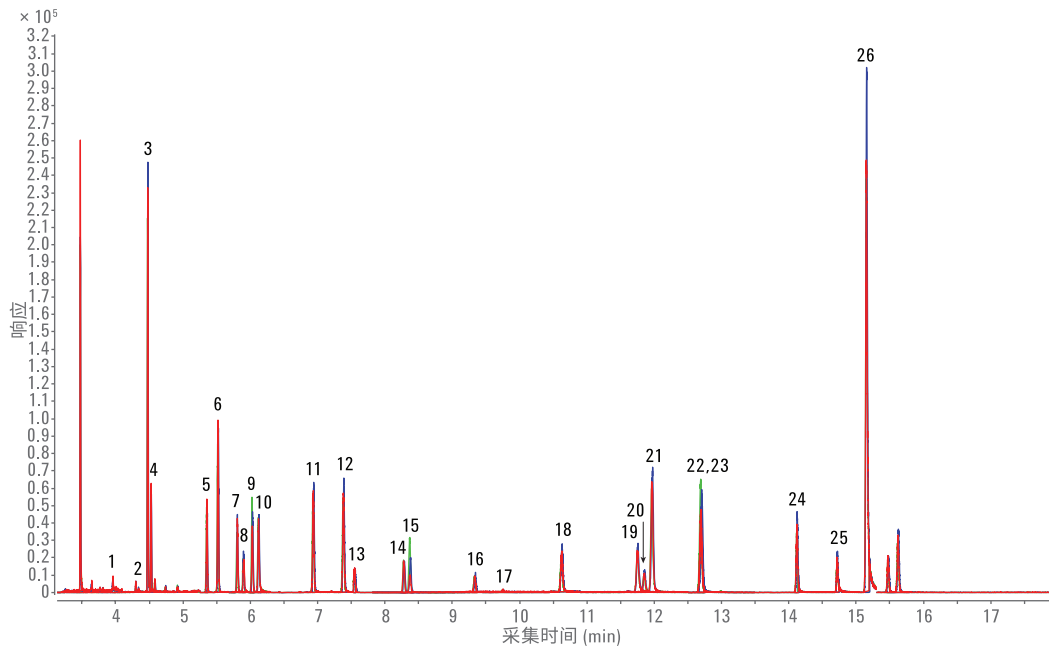


图 9. 50 ng/mL 校准检验化合物的色谱图（蓝色）、60 次黄瓜萃取物进样后的色谱图（红色）与更换衬管和 Intuvo 芯片式保护柱后的色谱图（绿色）的叠加，在峰形和响应方面均表现出非常出色的一致性

结论

针对在配备 Intuvo HP5-MS UI 色谱柱的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 Agilent 7000 系列三重四极杆 GC/MS 联用系统上进行校准和基质评估。评估了七种基质中的二十一种农药，其代表了各种不同的商品和不同的分析难度。仪器表现出优异的校准线性和回收率。采用 Agilent Intuvo 芯片式保护柱，能够：

- 无需通过切割色谱柱使峰形和回收率保持一致
- 无需采用保留时间锁定
- 在整个评估过程中，无需清洁离子源
- 即使不采用反吹也可保持优异的峰形和回收率
- 更换 Intuvo 芯片式保护柱不影响保留时间

在此次评估中，各种基质的校准曲线相关系数普遍为 0.995 或更高。对于所有七种基质而言，在 60 次食品基质萃取物进样中，50 ng/mL 样品的平均回收率近似为 100%。这表明批量分析过程中获得了一致的响应。在基质之前、基质暴露之后和维护之后，峰形和保留时间均非常一致。在大约 100 次进样后预防性更换 Intuvo 芯片式保护柱，可使系统在 500 多次进样中保持良好的性能，所需干预降至最低。

参考文献

1. Maximum Residue Limits Database. (2016, July 7). Retrieved from United States Department of Agriculture Foreign Agriculture Service: <http://www.fas.usda.gov/maximum-residue-limits-mrl-database>
2. EU legislation on MRLs. (2016, July 7). Retrieved from http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/max_residue_levels/docs/maximum_residue_levels_factsheet_en.pdf
3. M. Churley, J. Stevens, Reduce Cost of Pesticide Residue Analysis (减少农药残留的分析成本)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-6069EN，**2015**
4. M. Churley，使用 Agilent 7000C 三重四极杆气质联用系统降低食品中常规农药残留分析的检测限，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-4131CHCN，**2015**
5. L. Zhao，通过采用安捷伦惰性流路的 GC/MS/MS 系统分析水果和蔬菜中的农药，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-3234CHCN，**2013**

Intuvo 9000 气相色谱系统在能源化工行业中的应用

汽油中的硫： 根据 ASTM D5623 方法 分析轻质石油液体

技术优势：配备 SCD 的 Agilent Intuvo 9000
气相色谱仪



前言

石化行业的许多领域都需要进行可靠的硫测定。含硫化合物主要存在于石油原料储备液和产品中。这类化合物味道难闻，通常会对设备造成破坏，不利于下游处理。因此，需要在整个精炼工艺中监测含硫化合物。

尽管传统气相色谱系统也能轻松分析含硫化合物，但配备 Agilent 8355 硫化学发光检测器 (SCD) 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱可提供独特的解决方案，并且还具有一些其他优势：

- 体积小巧
- 稳定性高
- 易于维护

Intuvo 9000 气相色谱仪仅有 27 cm，大约为传统气相色谱尺寸的一半。安捷伦专利的流路和连接设计可实现更稳定的分析，方法开发时可快速更换色谱柱。

如需了解更多信息，请访问

www.agilent.com/chem/intuvcolumns



Agilent Technologies

实验部分

为了证明本设备具有与传统气相色谱相当的色谱性能，采用之前发布的应用简报¹中使用的标准品来展示 8355 SCD 的功能。使用异辛烷制备浓度范围为 0.1 ppm 至 100 ppm 的含 22 种含硫化合物的标准品，使用这些标准品来证明线性和重现性。将标准品稀释至 20 ppb 和 10 ppm 以展示分离度，并测定实际检测限 (LOD)。

使用分流进样 (10:1)，采用 30 m Agilent Intuvo DB1 色谱柱，遵循标准柱温箱程序进行分析。SCD 采用推荐的温度和流速。完整的方法详细信息可见于其它应用简报²。

结果与讨论

使用 Agilent Intuvo 9000 和独立式 SCD 对 0.1 ppm 至 100 ppm 浓度范围的四种标准品进行评估。22 种化合物组成的五组连续进样（浓度分别为 0.1 ppm、1 ppm、10 ppm 和 100 ppm）的平均峰面积 RSD 分别为 4.1%、3.2%、2.9% 和 2.2%。平均 R^2 值为 0.999。

图 1A 和 1B 显示了 10 ppm 和 20 ppb 的 22 种分析物的分析结果。包括作为内标的二苯二硫醚。10 ppm 浓度下的所有分析物都具有出色的峰形。浓度为 20 ppb 时，大部分分析物都可以与基线分离，一半以上的化合物的信噪比 (S/N) 大于 3 (表 1)。

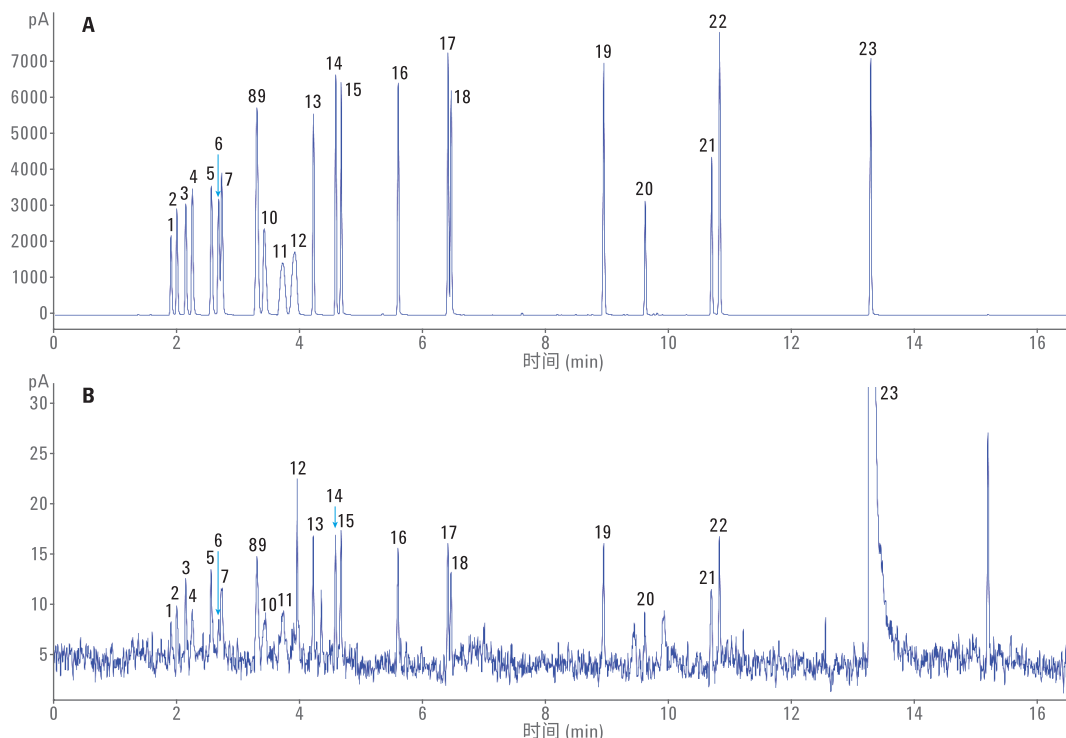


图 1. 10 ppm (A) 和 20 ppb (B) 的 22 种含硫化合物分析所得的色谱图。两种浓度的峰形都良好

表 1. 图 1 中含硫化化合物的峰鉴定，以及 20 ppb 标准品测得的 S/N

| 峰 | 分析物 | S/N (20 ppb) |
|----|------------|--------------|
| 1 | 乙硫醇 | 1.76 |
| 2 | 二甲硫醚 | 2.43 |
| 3 | 二硫化碳 | 3.34 |
| 4 | 2-丙硫醇 | 2.04 |
| 5 | 2-甲基-2-丙硫醇 | 3.34 |
| 6 | 1-丙硫醇 | 1.48 |
| 7 | 甲基乙基硫醚 | 2.46 |
| 8 | 2-丁硫醇 | 4.01 |
| 9 | 噻吩 | ND |
| 10 | 2-甲基-1-丙硫醇 | 2.00 |
| 11 | 乙硫醚 | 1.34 |
| 12 | 1-丁硫醇 | 6.45 |
| 13 | 二甲基二硫醚 | 4.79 |
| 14 | 2-甲基噻吩 | 4.83 |
| 15 | 3-甲基噻吩 | 5.04 |
| 16 | 3-氯噻吩 | 4.44 |
| 17 | 2-溴噻吩 | 4.83 |
| 18 | 二乙基二硫醚 | 3.81 |
| 19 | 二叔丁基二硫化物 | 4.44 |
| 20 | 硫茛 | 2.40 |
| 21 | 2-甲基苯并噻吩 | 3.31 |
| 22 | 3-甲基苯并噻吩 | 4.79 |
| 23 | 二苯硫醚 | 内标 |

结论

配备 Agilent 8355 SCD 和 Intuvo 色谱柱的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪的性能与配备相同检测器和 Agilent J&W DB1 色谱柱的传统气相色谱的性能相当。在较宽的浓度范围内具有出色的峰面积重现性和线性。将目标分析物同基线分离的卓越能力获得了 2 ppb 的实际 LOD（分流比为 10:1）。综上，安捷伦专有的创新型流路使得仪器的体积更小、连接更稳定、维护更简单，提供了一种可靠的硫测定方法。

参考文献

1. Veeneman, R.; Smith, A. Detection of Sulfur Compounds in Gasoline According to ASTM D5623 with Agilent's Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (8355) (根据 ASTM D5623 方法利用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器 (8355) 测定汽油中的含硫化合物), 安捷伦应用简报, 出版号 5991-6577EN, **2016**
2. Veeneman, R. Detection of Sulfur Compounds in Gasoline According to ASTM D5623 with Agilent's Intuvo GC and Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (根据 ASTM D5623 方法利用 Agilent Intuvo 气相色谱和双等离子体硫化学发光检测器测定汽油中的含硫化合物), 安捷伦应用简报, 出版号 5991-7215EN, **2016**

汽油中的硫分析： NIST 参比标准品

技术优势：配备 SCD 的 Agilent Intuvo 9000
气相色谱仪



前言

石油化工行业高度依赖于在各个生产环节中检测硫的含量。含硫化合物具有难闻的气味和腐蚀性，因此监测不同的含硫化合物对于过程控制而言极其重要。

ASTM D5623 为测定轻质石油中的含硫化合物提供了指南¹。总硫含量通常报告为基于总峰面积的估计值。使用 NIST 参比标准品证明配备 Agilent 8355 硫化学发光检测器 (SCD) 和 30 m Agilent Intuvo DB1 色谱柱的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪的硫测定能力。

Intuvo 9000 气相色谱仪为轻质石油的硫分析提供了一种独特的解决方案，与传统气相色谱仪相比具有更多优势：

- 体积更小巧
- 稳定性更高
- 维护更简单

Intuvo 9000 气相色谱仪仅有 27 cm，大约为传统气相色谱尺寸的一半。安捷伦专利的流路和连接设计可实现更稳定的分析，方法开发时可快速更换色谱柱。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



实验部分

使用 NIST 标准参比物质 2299 (汽油中的硫) 和 NIST 标准参比物质 2298 (汽油中的硫 (高辛烷值))。将 10 ppm 内标溶液 (ISTD) 二苯二硫醚加入参比标准品中, 用于质量控制。根据参比物质, NIST 2299 中的总硫为 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$, NIST 2298 中的总硫为 $4.7 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$ 。

使用分流进样 (10:1), 采用 30 m Intuvo DB1 色谱柱, 遵循标准柱温箱程序进行分析。SCD 采用推荐的温度和流速。完整的方法详细信息可见于其它应用简报²。

结果与讨论

通过 NIST 标准参比物质提供对照样品对仪器/检测器进行评估。图 1 显示了 NIST SRM 2299 (图 1A) 和 NIST SRM 2298 (图 1B) 的色谱图。NIST 2299 的总硫 (五次进样的平均值) 测定结果为 $14.4 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ 。NIST 2298 的总硫 (四次进样的平均值) 测定结果为 $4.0 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ 。两者均在预期的容差范围内。这些参比样品的峰形和分离度十分出色。

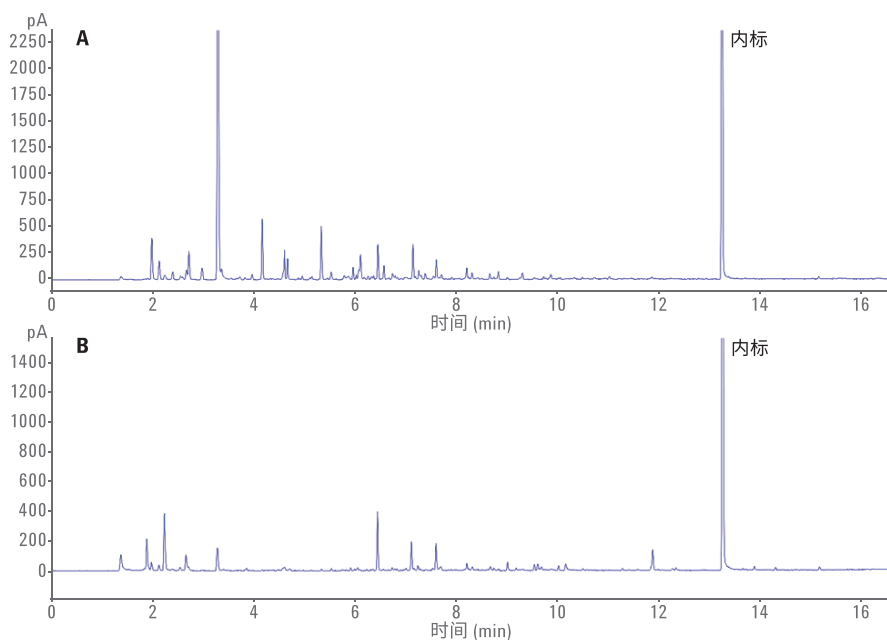


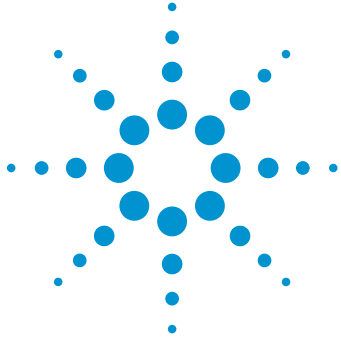
图 1. NIST SRM 2299 (A) 和 2298 的色谱图 (B)。二苯基二硫化物 (13.25 min) 用作内标

结论

配备 Agilent 8355 SCD 和 30 m Agilent Intuvo DB1 色谱柱的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪的性能与配备有相同检测器和色谱柱的传统气相色谱仪的性能相当。测试了仪器根据 ASTM D5623 方法分析类似样品的性能, 结果表明该仪器能够在 NIST 标准参比物质 2299 和 2298 的指标范围内实现测量。这一重要的石化行业分析应用证实了 Intuvo 9000 气相色谱系统的卓越分析能力。

参考文献

1. ASTM 5623, 采用气相色谱仪和硫选择性检测器测定轻质石油液体中的硫化物
2. Veeneman, R. Detection of Sulfur Compounds in Gasoline According to ASTM D5623 with Agilent's Intuvo GC and Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (根据 ASTM D5623 方法利用 Agilent Intuvo 气相色谱仪和双等离子体硫化学发光检测器测定汽油中的含硫化合物) 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7215EN, 2016



采用安捷伦双等离子体硫化学 发光检测器和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪根据 ASTM D5623 检测轻质石油液体中的含硫 化合物

应用简报

作者

Rebecca Veeneman 博士
安捷伦科技公司

摘要

使用配备 Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器 (SCD) 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪检测汽油样品中的含硫化合物。8355 SCD 可对 0.01 至 1 ppm 的分析物提供线性响应。含硫化合物的检测可低至 2 ppb。



Agilent Technologies

前言

石油化工行业高度依赖于在各个生产环节中检测硫的含量。在整个精炼过程中需要密切监测石油原料及产品中存在的含硫化合物。含硫化合物通常具有难闻的气味，可能对设备造成破坏，并且它们具有腐蚀性，对下游处理十分不利。对于过程控制来说，鉴定和检测不同的含硫化合物极其重要。配备有硫化学发光检测器 (SCD) 的气相色谱仪 (GC) 能够快速且有效地在各个精炼阶段鉴定和定量含硫化合物。

ASTM D5623¹ 为测定轻质石油液体中的挥发性含硫化合物提供了指南。它适用于沸点为 230 °C 或更低的石油产品。总硫量通常根据总峰面积的总和进行报告和估计，而本应用报告将根据 ASTM D5623 的建议，检测 23 种不同的含硫化合物（沸点范围为 57-230 °C）。

Agilent 8355 SCD 可对含硫化合物提供线性响应，并且烃类化合物的干扰降至最低程度。由于它无需对数据进行线性化处理 and 分别确定每种目标化合物的响应因子，因此大幅提高了数据采集和分析的易用性。8355 SCD 还可以提供不会被烃类化合物猝灭的稳定响应。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪体积小 (27 cm)，拥有惰性流路、直接加热技术和无密封垫圈连接，从而使该系统更加稳定，更容易维护，并且维护频率更低。本应用简报展示了与之前发布的关于 Intuvo 9000 气相色谱仪的应用简报² 相同的性能参数。展示了采用 Intuvo DB-1 柱 (1 μm 膜厚)

的系统的线性、稳定性以及实际检测限。

实验部分

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪配置有经脱活处理的分流/不分流进样口、Agilent 7693A 自动液体进样器和独立的 Agilent 8355 SCD。使用异辛烷稀释购自 Sigma-Aldrich Corporation 的纯化合物来制备储备液，浓度约为 10000 ppm。使用 Agilent 7696A 样品前处理工作台将储备液用异辛烷稀释至 0.1-100 ppm。表 1 列出了化合物信息。对于线性分析，进样五组共 22 种

分析物进行分离，每组浓度分别为 0.1 ppm、1 ppm、10 ppm 和 100 ppm，用以获得最佳分离度和峰鉴定。然后将混合物混合并稀释为 20 ppb 和 10 ppm，用于展示分离度和实际检测限。

NIST 标准参比物质 (SRM) 2299：汽油中的硫和 NIST SRM 2298：汽油中的硫（高辛烷值）用作系统分析的其他方法。NIST 2299 中的预期总硫浓度为 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$ 。NIST 2298 中的预期总硫浓度为 $4.7 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$ 。将 10 ppm 二苯硫醚（化合物 23）作为内标加到每种溶液中。

表 1. 硫标准品组分

| 化合物 | 分子式 | 校准组 |
|---------------|---|-----|
| 1 乙硫醇 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ | 1 |
| 2 二甲硫醚 | $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ | 2 |
| 3 二硫化碳 | CS_2 | 3 |
| 4 2-丙硫醇 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$ | 4 |
| 5 2-甲基-2-丙硫醇 | $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$ | 5 |
| 6 1-丙硫醇 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ | 1 |
| 7 甲基乙基硫醚 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$ | 2 |
| 8 2-丁硫醇 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$ | 3 |
| 9 噻吩 | $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ | 4 |
| 10 2-甲基-1-丙硫醇 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$ | 5 |
| 11 乙硫醚 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ | 1 |
| 12 正丁硫醇 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ | 2 |
| 13 二甲基二硫醚 | CH_3SSCH_3 | 3 |
| 14 2-甲基噻吩 | $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$ | 4 |
| 15 3-甲基噻吩 | $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$ | 5 |
| 16 3-氯噻吩 | $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClS}$ | 5 |
| 17 2-溴噻吩 | $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrS}$ | 2 |
| 18 二乙基二硫醚 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ | 1 |
| 19 二-叔-丁基二硫化物 | $(\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3$ | 4 |
| 20 硫茛 | $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ | 1 |
| 21 2-甲基苯并噻吩 | $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$ | 3 |
| 22 3-甲基苯并噻吩 | $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$ | 2 |
| 23 二苯硫醚 | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ | 内标 |

表 2 列出了仪器条件。

表 2. 仪器条件

| 参数 | 值 |
|--------------------------------------|---|
| Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | |
| 进样针 | 10 μ L |
| 溶剂清洗 | 进样前 3 \times 溶剂 A, 异辛烷 (2 μ L) 2 \times 溶剂 B, 丙酮 (2 μ L) 进样后 2 \times 溶剂 A, 丙酮 (2 μ L) 2 \times 溶剂 B, 丙酮 (2 μ L) |
| 样品清洗 | 2 \times 1 μ L |
| 样品抽吸次数 | 6 |
| 载气 | 氦气 |
| 进样口 | 分流模式下的分流/不分流进样口 |
| | 300 $^{\circ}$ C |
| 分流比 | 10:1 |
| 分流流速 | 20 mL/min |
| 隔垫吹扫流速 | 3 mL/min |
| 载气节省模式 | 5 min 后为 20 mL/min |
| Intuvo 芯片式保护柱 | 300 $^{\circ}$ C |
| 色谱柱 | Agilent Intuvo DB1 30 m \times 320 μ m, 1 μ m |
| 色谱柱流速 | 2 mL/min |
| 柱温升温程序 | 40 $^{\circ}$ C (0.71 min) 14.1 $^{\circ}$ C 至 250 $^{\circ}$ C (1 min) |
| Agilent 8355 SCD | |
| 基线温度 | 280 $^{\circ}$ C |
| 燃烧头温度 | 800 $^{\circ}$ C |
| 上部 H ₂ 流速 | 38 mL/min |
| 下部 H ₂ 流速 | 8 mL/min |
| 氧化剂流速 | 50 mL/min |
| 经臭氧处理 (O ₂) | 36 mL/min |
| 燃烧头标称压力 | 5 torr |
| 范围 | 6 |
| 数据采集速率 | 5 Hz |

结果与讨论

重现性与线性

对已进样的 0.1-100 ppm 的 22 种分析物进行线性评价。假定分流比为 10:1, 相当于柱上浓度为 0.01-10 ppm。根据五次重复进样计算重现性, 并对各个浓度的各种分析物进行重复实验。表 3 列出了重现性和 R^2 值。二苯硫醚用作内标, 在各个浓度的标准品中的含量大约为 30 ppm (约 5 ng S)。0.1 ppm 标准品的平均峰面积 RSD 为 4.1%。对于较高浓度的 1 ppm、10 ppm 和 100 ppm, 平均峰面积 RSD 分别提高到 3.2%、2.9% 和 2.2%。对于大多数分析物而言, 相关系数为 0.999 甚至更高。图 1 显示了四种目标分析物的 log-log 校准图, 包括两种 R^2 值稍低的分析物。log-log 图更好地展示了在宽浓度范围内的线性。此外, 针对四个浓度中的每一个绘制了五个数据点。这证明了极佳的重现性。所选择的四种分析物代表了被评估的 22 种化合物。

表 3. 所分析的 22 种含硫化合物的重现性和线性

| 分析物 | 0.1 ppm (%) | 1 ppm (%) | 10 ppm (%) | 100 ppm (%) | R^2 |
|------------|-------------|-----------|------------|-------------|-------|
| 乙硫醇 | 8.5 | 4.6 | 5.4 | 3.9 | 0.998 |
| 二甲硫醚 | 5.5 | 5.9 | 6.9 | 4.1 | 0.997 |
| 二硫化碳 | 3.9 | 6.8 | 4.0 | 7.3 | 0.997 |
| 2-丙硫醇 | 3.1 | 3.6 | 3.9 | 3.7 | 0.999 |
| 2-甲基-2-丙硫醇 | 4.3 | 2.6 | 1.6 | 1.0 | 0.999 |
| 1-丙硫醇 | 6.7 | 2.2 | 5.3 | 2.9 | 0.999 |
| 甲基乙基硫醚 | 3.8 | 5.3 | 5.1 | 3.0 | 0.999 |
| 2-丁硫醇 | 3.1 | 4.2 | 2.4 | 3.8 | 0.999 |
| 噻吩 | 3.9 | 3.6 | 4.5 | 4.0 | 0.999 |
| 2-甲基-1-丙硫醇 | 3.0 | 3.2 | 1.4 | 1.1 | 0.999 |
| 乙硫醚 | 6.9 | 2.6 | 3.7 | 1.9 | 0.999 |
| 正丁硫醇 | 4.0 | 3.7 | 3.7 | 1.9 | 0.994 |
| 二甲基二硫醚 | 3.3 | 3.5 | 2.2 | 4.0 | 0.999 |
| 2-甲基噻吩 | 2.8 | 3.5 | 2.7 | 1.7 | 0.999 |
| 3-甲基噻吩 | 4.4 | 3.3 | 1.5 | 0.9 | 0.999 |
| 3-氯噻吩 | 4.7 | 3.2 | 1.2 | 0.8 | 0.999 |
| 2-溴噻吩 | 2.8 | 0.9 | 2.30 | 0.5 | 0.999 |
| 二乙基二硫醚 | 3.1 | 1.20 | 1.60 | 0.56 | 0.999 |
| 二叔丁基二硫化物 | 2.5 | 1.9 | 0.66 | 0.74 | 0.999 |
| 硫茛 | 4.7 | 0.7 | 1.2 | 0.54 | 0.999 |
| 2-甲基苯并噻吩 | 2.7 | 1.4 | 1.20 | 0.6 | 0.998 |
| 3-甲基苯并噻吩 | 1.5 | 2.4 | 0.6 | 0.2 | 0.999 |

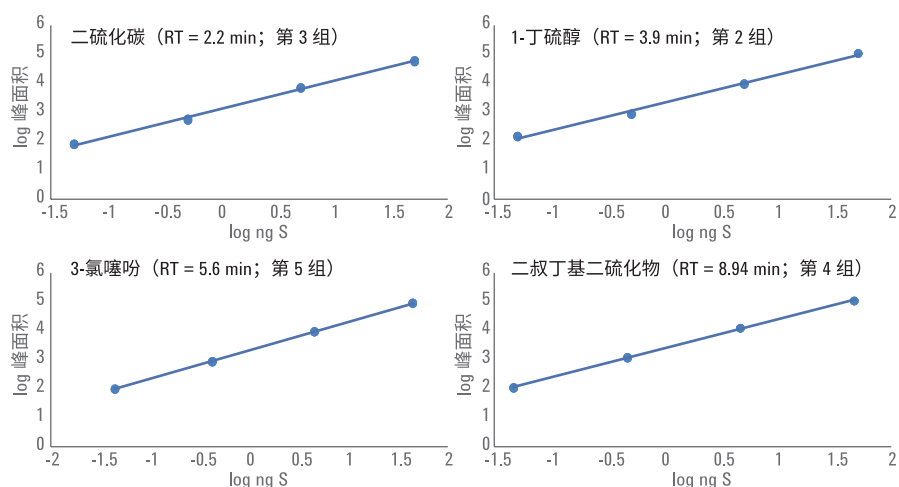


图 1. 四种目标含硫化合物的校准图重点显示了系统的重现性。在每个浓度下绘制五个数据点。这些图代表了所检测的 22 种分析物

检测限 (LOD) 评估

为了确定系统的实际 LOD，将 22 种分析物与内标二苯基硫醚一起混合。图 2 中的色谱图显示了对 10 ppm (图 2A) 和 20 ppb (图 2B) 的混合物的 SCD 响应。表 1 中列出了峰鉴定结果。在 10 ppm 下，大多数分析物显示出优异的峰形和分离度。所有 23 个峰的洗脱用时不到 14 min。在 20 ppb (图 2B)

下，大多数分析物可以实现基线分离。这代表实际 LOD 为 2 ppb，因为 20 ppb 标准品的分流比为 10:1。

NIST 标准参比物质评估

我们对 NIST SRM 进行了评估以实际展示仪器的分析能力。图 3 显示了 NIST SRM 2299 (图 3A) 和 NIST SRM 2298 (图 3B) 的色谱图。二苯基硫醚 (用作

内标, 10 ppm) 在 13.5 min 左右出现较大峰, 不包括在总硫测定中。NIST 2299 的总硫 (五次进样的平均值) 测定结果为 $14.4 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ 。NIST 2298 的总硫测定结果为 $4.0 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ (五次进样的平均值)。两者均在预期的容差范围内。这些参比样品的峰形和分离度也十分良好。

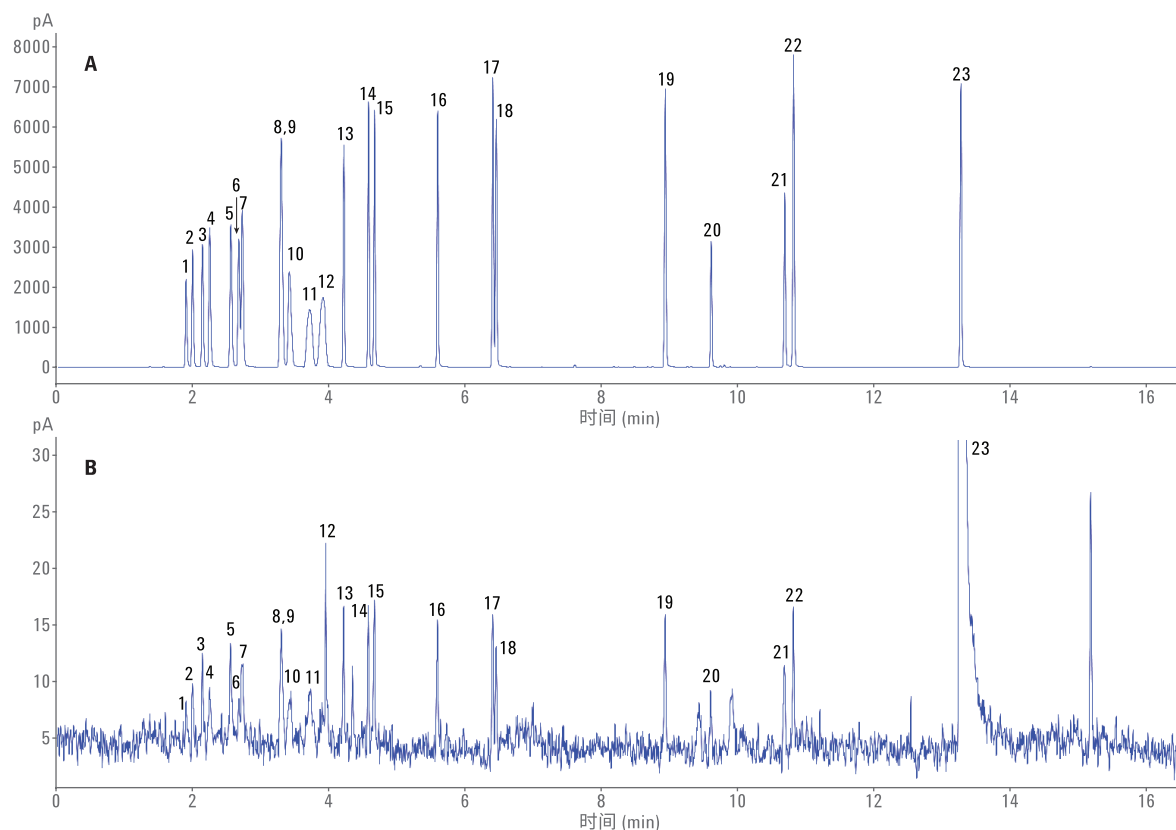


图 2. A) 10 ppm 标准品的色谱图, 包含所有 22 种含硫化合物, 二苯基硫醚用作内标。B) 20 ppb 标准品的色谱图, 包含所有 22 种含硫化合物, 二苯基硫醚用作内标

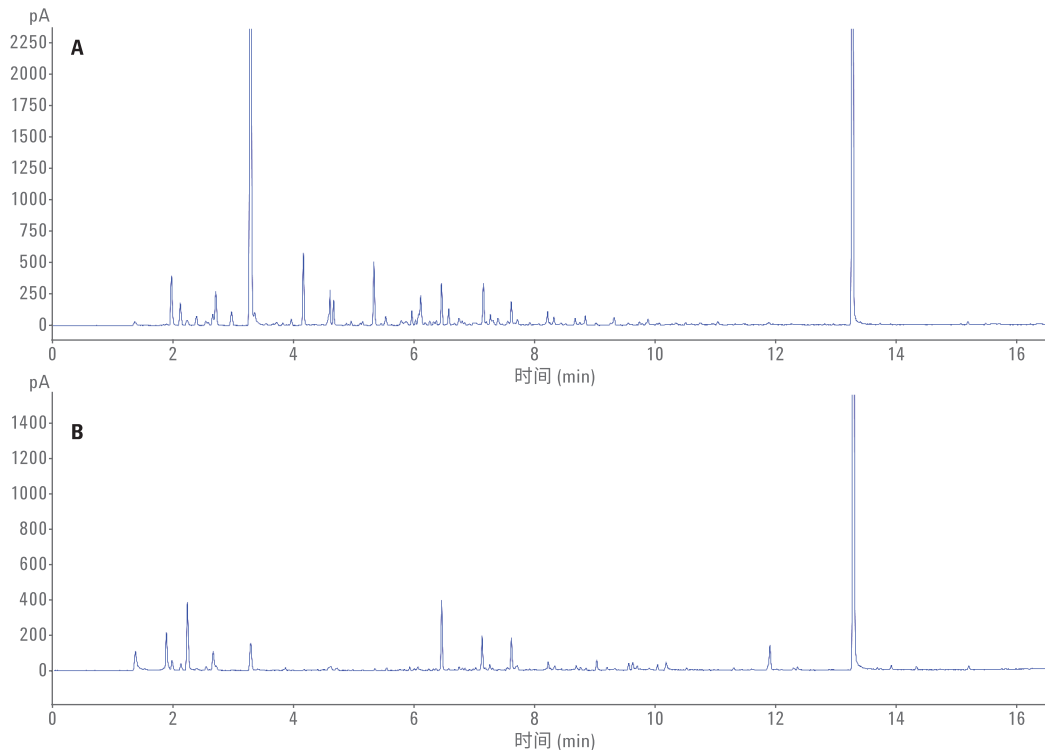


图 3. A) 分析 NIST SRM 2299 (汽油中的硫) 的色谱图。B) 分析 NIST SRM 2298 (汽油中的硫, 高辛烷) 的色谱图

结论

Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器与 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Intuvo DB1 色谱柱组合, 可为多种含硫化合物提供线性响应。所测量的三个数量级浓度范围的峰面积重现性十分良好。此外还具有良好的线性, 大多数化合物的线性可达 0.999 甚至更高。可从 20 ppb 标准品 (对应 2 ppb 柱上量) 中轻松鉴定含硫化合物。这表明实际 LOD 不仅能够完全满足 ASTM D5623 方法的要求, 还能满足其他主要测定各种基质中的含硫化合物的 ASTM 方法的要求。8355 SCD 与 Intuvo 9000 气相色谱仪和 Intuvo DB1

色谱柱联用, 可以为 NIST 汽油标准品提供出色的结果。

配备有独立 8355 SCD 的 Intuvo 9000 气相色谱仪提供了一个小型、稳定的平台, 能够检测低至 2 ppb 的各种含硫化合物。Intuvo 惰性流路和无密封垫圈连接提供了可靠和稳定的样品流路, 而 SCD 提供了稳定的物质特异性检测。

参考文献

1. ASTM D5623: 利用气相色谱和选择性检测分析轻质石油液体中的含硫化合物的标准测试方法

2. Veeneman, R.; Smith, A. Detection of Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids According to ASTM D5623 with an Agilent Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器根据 ASTM D5623 检测轻质石油液体中的含硫化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 部件号 5991-6577EN

Intuvo 9000 气相色谱系统在制药行业中的应用

USP 467 残留溶剂分析

技术优势：配备 HS 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪



前言

残留溶剂分析是制药行业中的重要应用。在生产过程中选择合适的溶剂可提高产量或通常影响所合成产品的化学特性。但是，溶剂并不能增强产品的功效，所以必须尽可能完全将其去除以满足产品规格要求和药品生产质量管理规范¹。因此，在生产或纯化工艺中测试残留溶剂是生产过程的一个必要环节。

在配备有顶空进样器的 Agilent Intuvo 系统上评估根据 USP 467 对残留溶剂进行的分析。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与传统气相色谱系统相比具有多方面的优势：

- 实现简化样品同时分流到两根色谱柱的模块化流路
- 快速更换色谱柱，轻松实现方法开发
- 体积更小巧

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com



Agilent Technologies

实验部分

Intuvo 9000 气相色谱仪配备有 Agilent 7697A 顶空进样器。制备 1 类、2a 类和 2b 类标准溶液，并根据 USP 467 方法对其进行评估。

仪器条件

| 参数 | 值 |
|----------------------------------|---|
| Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | |
| 进样口 | 140 °C，分流比 5:1 |
| 色谱柱 | Agilent DB Select 624UI |
| 色谱柱流速 | 2 mL/min |
| 柱温箱 | 40 °C (5 分钟)，然后以 15 °C/min 升至 180 °C (3 分钟) |
| 跳线芯片 | 250 °C |
| FID | 250 °C |
| Agilent 7697A 顶空进样器 | |
| 柱温箱 | 85 °C |
| 定量环 | 85 °C |
| 传输线 | 100 °C |
| 样品瓶平衡 | 40 分钟 |
| 进样持续时间 | 0.5 分钟 |
| 样品瓶 | 10 mL |
| 振荡 | 开启，2 级 |
| 样品瓶填充流速 | 50 mL/min |
| 样品瓶填充压力 | 15 psi |
| 样品瓶压力平衡时间 | 0.05 分钟 |
| 定量环填充升压速率 | 20 psi/min |
| 定量环最终压力 | 10 psi |
| 定量环平衡时间 | 0.05 分钟 |

结果与讨论

每种溶剂标准品（1类、2a类和2b类）准备八个顶空样品瓶，用于评估重现性。结果表明重现性非常出色，除了一种化合物之外，其余化合物的RSD均小于5%（表1-3）。虽然USP 467没有特定的RSD要求，但对于大多数实验室而言5% RSD是可接受的水平。

图1-3示出了三类溶剂的色谱图。表1-3还列出了相应分析物的编号。

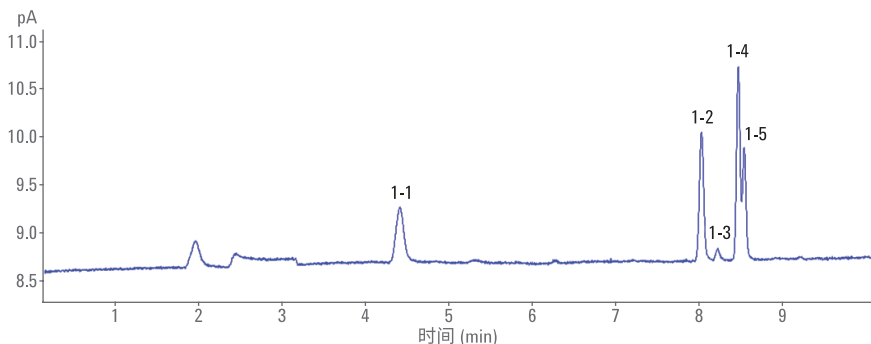


图 1. 1类标准品的色谱图

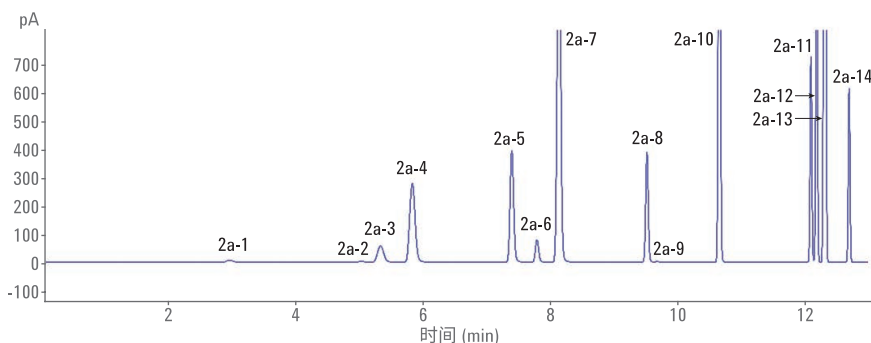


图 2. 2a类标准品的色谱图

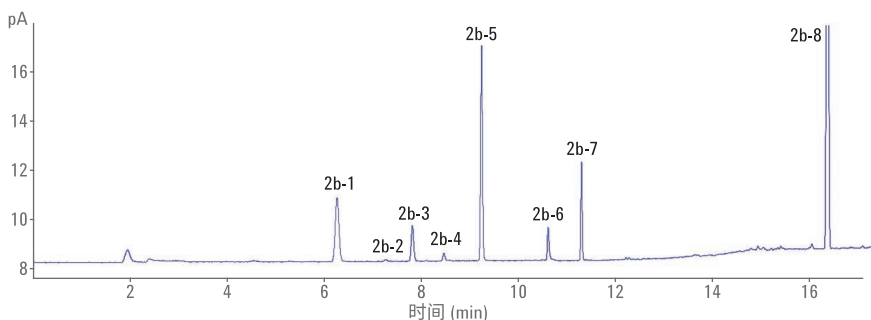


图 3. 2b类标准品的色谱图

表 1. 1类溶剂标准品的重现性

| 1类 | RSD% |
|------------------|------|
| 1,1-二氯乙烷 (1-1) | 2.7 |
| 1,1,1-三氯乙烷 (1-2) | 2.1 |
| 四氯化碳 (1-3) | 4.5 |
| 苯 (1-4) | 1.9 |
| 1,2-二氯苯 (1-5) | 0.93 |
| 1,1-二氯乙烷 (1-6) | 2.7 |

表 2. 2a类溶剂标准品的重现性

| 2a类 | RSD% |
|-------------|------|
| 甲醇 | 1.3 |
| 乙腈 | 0.98 |
| 二氯甲烷 | 1.3 |
| 反式-1,2-二氯乙烯 | 2.4 |
| 顺式-1,2-二氯乙烯 | 1.7 |
| 四氢呋喃 | 0.69 |
| 环己烷 | 2.5 |
| 甲基环己烷 | 2.7 |
| 1,4-二氧六环 | 1.1 |
| 甲苯 | 2.1 |
| 氯苯 | 1.8 |
| 乙苯 | 2.3 |
| 间、对二甲苯 | 2.3 |
| 邻二甲苯 | 2.1 |

表 3. 2b类溶剂标准品的重现性

| 2b类 | RSD% |
|------------|------|
| 己烷 | 4.6 |
| 硝基甲烷 | 6.7 |
| 氯仿 | 4.2 |
| 1,2-二甲氧基乙烷 | 3.7 |
| 三氯乙烯 | 4.6 |
| 吡啶 | 2.8 |
| 2-己酮 | 2.9 |
| 四氯化萘 | 3.6 |

将这三种标准品溶液混合，在单次运行中评估这三类溶剂。图 4 示出了所得的色谱图。多种化合物的浓度和共洗脱差异表明，需要使这些化合物作为单独的混标进行分析或使用其他的分析技术。

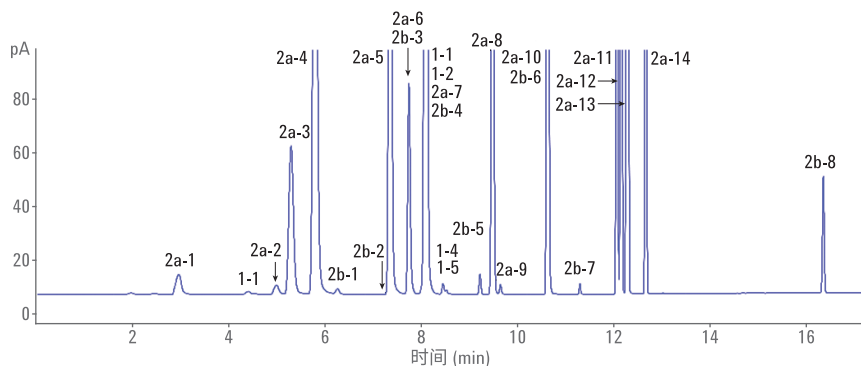


图 4. 单个顶空样品瓶中的 USP 467 1 类、2a 类和 2b 类

结论

配备有 Agilent 7697A 顶空进样器的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪为 USP 467 1 类、2a 类和 2b 类溶剂标准品显示出色的重现性性能*。但是，当试图同时分析三种混标时会出现问题，因为浓度和共洗脱分析物存在差异。其他的分析技术例如双检测器分析中分流到两根色谱柱或使用质谱仪作为检测器可提高单混标中分析物的检测与鉴定，这些分析技术将在单独的应用简报中论述。

* 所评估的大多数分析物的 RSD 小于 3%

参考文献

1. www.usp.org/sites/default/files/usp-pdf/EN/USPNF/generalChapter467Current.pdf

可萃取物与可浸出物： 复杂分析

技术优势：配备 MS-HES 的
Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪



前言

可萃取物分析包括将包装材料暴露在极端条件下（升高温度以模拟最坏的高温环境或用合适的溶剂模拟药物特性）检测潜在的化合物迁移。在可浸出物分析中，在正常条件下对药品进行分析，观察实际的化合物迁移。化合物迁移将涉及到可萃取物与可浸出物之间的关联¹。

可萃取物和可浸出物的来源通常为塑性和弹性组分、标签中的油墨和粘合剂以及在加工、储存和灭菌过程中产生的降解产物。邻苯二甲酸酯类，例如 DEHP（双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯），是增塑剂的一个示例，将其添加到包装材料中可增强柔韧性，但其也有可能渗入到产品中。

各种可萃取和可浸出的化合物对最终产物性质的影响尚未被充分了解。因此，需要在各种产品中检测和鉴定存在的可萃取物与可浸出物。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与配备高效离子源 (HES) 的质谱仪联用，提供了一种简单的检测方法，与传统气相色谱仪相比具有如下优势：

- 简化了色谱柱安装
- 创新型惰性流路²
- 体积更小巧

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

全新设计的模块化流路简化了色谱柱安装，而创新型惰性流路有效维护了色谱完整性。此外，9000 Intuvo 气相色谱仪的宽度仅有 27 cm，体积小巧，对于台面空间有限的实验室来说尤其有利。

实验部分

将 9000 Intuvo 气相色谱仪与 MS-HES 联用。安装标准的 30 m Intuvo HP-5ms 超高惰性色谱柱，在 1 mL/min 流速下运行。将购自 Sigma-Aldrich 的邻苯二甲酸酯标样稀释到 500 ppb、50 ppb 和 5 ppb，并在“选择离子监测”模式 (SIM) 下进行分析。在扫描模式下对 5% 利多卡因透皮贴剂和塑料衬膜的提取物进行分析¹。

结果与讨论

首先分析了邻苯二甲酸酯标样以确定方法条件。通过使用 SIM，邻苯二甲酸酯被鉴定为浓度低至 5 ppb。得到了极好的峰形（见图 1）。

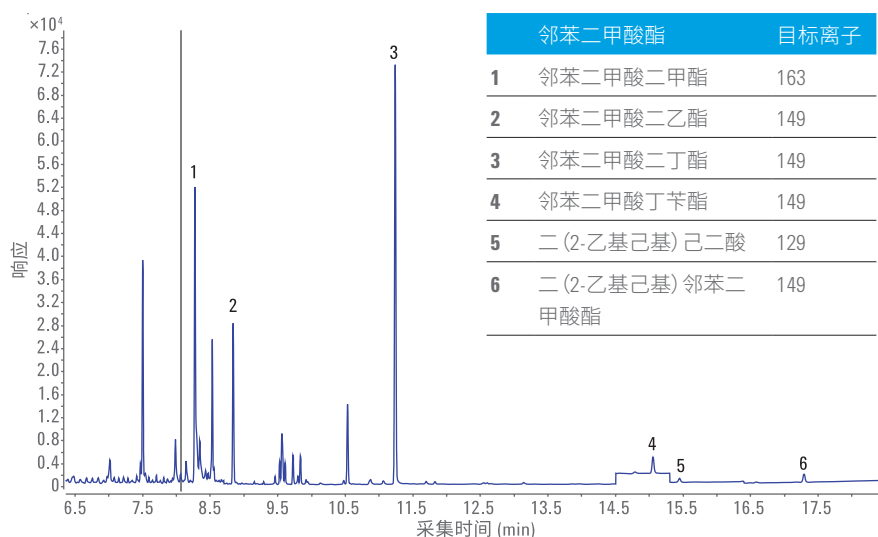


图 1. 通过 Agilent 9000 Intuvo 气相色谱仪和使用了 30 m 的 Intuvo HP-5ms UI 色谱柱的 MS-HES 分析 5 ppb 的邻苯二甲酸酯标样

使用相同的方法参数对利多卡因透皮贴剂及薄膜的溶剂提取物进行评估，但不使用 SIM。与预期结果相同，贴剂提取物中活性药物成分利多卡因具有最大响应，对羟基苯甲酸酯的含量也较高。有趣的是，贴剂提取物中还存在少量的聚对苯二甲酸酯（见图 2）。结果表明由于紧密接触的相互作用，薄膜中存在少量贴剂中的成分（对羟基苯甲酸酯和利多卡因），同时还含有聚对苯二甲酸酯（见图 3）。

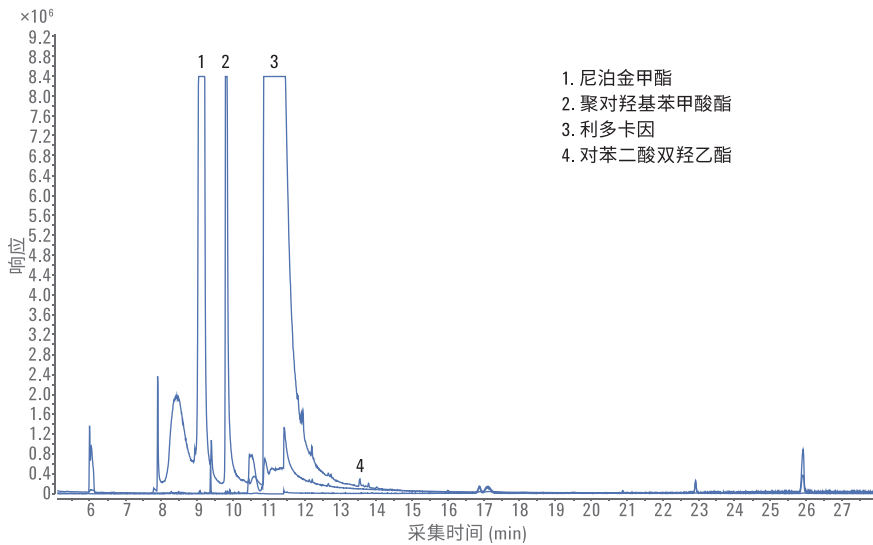


图 2. 使用二氯甲烷提取 5% 利多卡因透皮贴剂的提取离子色谱图显示其中含有对羟基苯甲酸酯 A、对羟基苯甲酸酯 B、利多卡因（活性成分）和聚对苯二甲酸酯

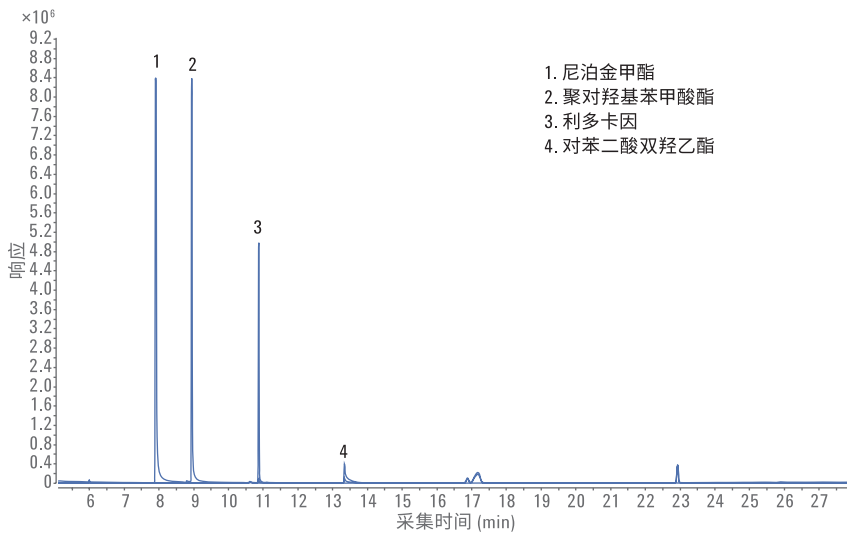


图 3. 使用二氯甲烷提取塑料衬膜的提取离子色谱图显示其中含有对羟基苯甲酸酯 A、对羟基苯甲酸酯 B、利多卡因和聚对苯二甲酸酯

结论

Agilent 9000 Intuvo 气相色谱仪与 MS-HES 和 30 m 的 Intuvo HP-5ms UI 色谱柱联用，能提供具有对称峰形的检测结果，在可萃取物和可浸出物中对邻苯二甲酸酯类的分析具有较高灵敏度。对透皮贴剂和塑料衬膜提取物中的活性成分和非活性成分进行了鉴定。这证明了 9000 Intuvo 气相色谱仪分析复杂样品的能力，并且其通过创新的流路和连接技术提升了用户体验。

参考文献

1. Wong, D. M; Firor, R. L., 使用 GC/MSD 系统分析透皮贴剂中的可提取化合物/可浸出化合物, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-5605CHCN, **2015**
2. 多残留农药分析改善峰形一致性, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7175CHCN, **2016**

Intuvo 9000 气相色谱系统在材料检测与研究行业中的应用

化学纯度分析

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 FID 联用的技术优势



前言

单环芳烃是用于生产聚合物的重要通用化学品。ASTM 委员会 D16 针对许多这类化学品规定了纯度指标。ASTM D7405 方法使用气相色谱测量整体化学纯度和关键杂质含量，以此对这些指标提供支持。这些分析通常由生产技术人员执行，这类分析化学人员并非训练有素的分析化学家。为在简化方法的同时确保精密度，D7504 方法通过使用有效碳数 (ECN) 响应省略了样品前处理和仪器校准步骤。为使这种技术更高效，必须在单次运行中检测 10^{-4} 至 99.5%（重量百分比）的样品组分。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱设计旨在使常规化学纯度分析简单快速

- 快速安装运行的色谱柱设计无需专业的色谱柱安装技能
- 自动调节检测范围的火焰离子化检测器可在较宽的浓度范围内对峰响应进行定量测定，不会超载
- 小巧体积和低资源占用适合用于生产实验室
- 简单、直观的触摸屏界面

如需更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

方法

气相色谱仪器条件

| 参数 | 值 |
|---------|---|
| 进样口 | 100:1 分流, 270 °C |
| 进样量 | 0.5 µL |
| 色谱柱 | Agilent HP-Innowax, 60 m × 0.32 mm, 0.5 µm (部件号 19091N-216-INT) |
| 恒定色谱柱流速 | 2.1 mL/min 氦气 |
| 柱温 | 60 °C 保持 10 min 以 5 °C/min 的速率升至 150 °C, 保持 10 min |
| 检测器 | 火焰离子化检测器 300 °C |

结果与讨论

图 1 显示了二甲苯混合样品连续 10 次进样获得的结果。在单次进样中, Agilent Intuvo 9000 气相色谱火焰离子化检测器 (FID) 能够对四个大 C8 芳烃峰以及较小杂质峰进行定量分析。表 1 列出了定量分析结果。该样品中的所有组分均达到了单实验室精密度。

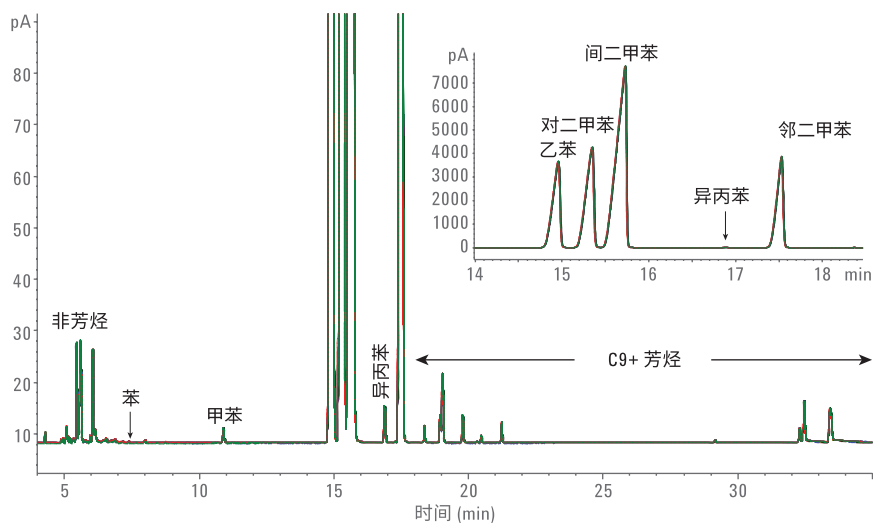


图 1. 混合二甲苯 10 次分析的叠加图。自动调节检测范围 FID 在单次运行中对小峰和大峰同时进行定量检测

表 1. 混合二甲苯的 10 次 D7504 分析结果

| 运行 | 非芳烃重量% | 甲苯重量% | 乙苯重量% | 对二甲苯重量% | 间二甲苯重量% | 异丙基苯重量% | 邻二甲苯重量% | C9+ 芳烃重量% |
|---------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 1 | 0.1982 | 0.0101 | 16.84 | 21.05 | 46.43 | 0.0221 | 15.29 | 0.1667 |
| 2 | 0.1991 | 0.0100 | 16.83 | 21.05 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1662 |
| 3 | 0.1986 | 0.0100 | 16.84 | 21.05 | 46.43 | 0.0218 | 15.29 | 0.1646 |
| 4 | 0.1994 | 0.0100 | 16.83 | 21.05 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1595 |
| 5 | 0.1984 | 0.0100 | 16.83 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1623 |
| 6 | 0.1993 | 0.0101 | 16.84 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.31 | 0.1651 |
| 7 | 0.2008 | 0.0100 | 16.83 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1632 |
| 8 | 0.1998 | 0.0101 | 16.84 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1566 |
| 9 | 0.2005 | 0.0100 | 16.83 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1624 |
| 10 | 0.2005 | 0.0100 | 16.83 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.31 | 0.1633 |
| 平均值 | 0.1995 | 0.0100 | 16.83 | 21.04 | 46.43 | 0.0219 | 15.30 | 0.1630 |
| 标准偏差 | 0.00092 | 0.00005 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.00007 | 0.006 | 0.00307 |
| ASTM SD | 0.00700 | 0.01400 | 0.007 | 0.029 | 0.021 | 0.00003 | 0.010 | 0.00100 |

还通过运行高纯度甲苯样品证明了 Intuvo 9000 FID 较大的自动响应范围 (图 2)。请注意, 该检测器能够对 0.16-13500 pA 的峰作出响应。这表示浓度差异大到从 18 ppm 至 99.97% (重量百分比)。

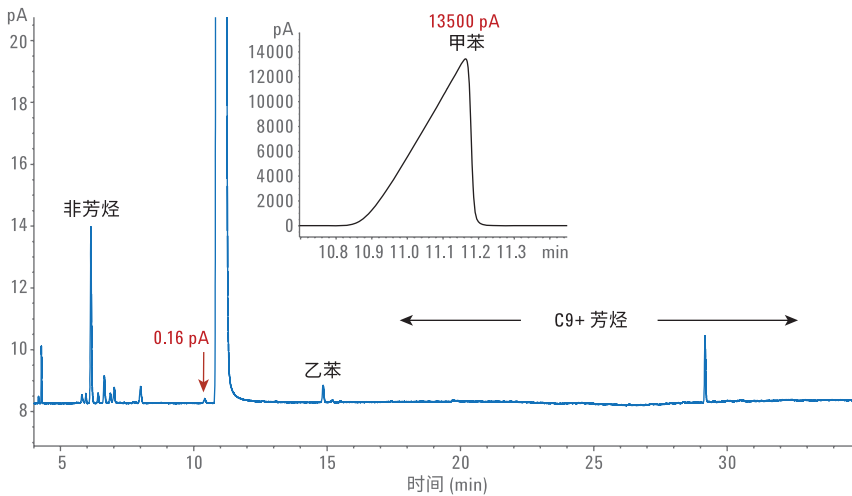


图 2. 纯化甲苯的 D7504 分析结果。在单次运行中可对极大组分 (99.97 %) 和极小组分 (18 ppm) 进行测量

结论

化学行业已经认识到简单易用的方法在单环芳烃常规气相色谱分析中的必要性。ASTM 方法 D7504 的开发是为实现这一目标而取得的重大进展，该方法使用 ECN 响应来避免对专业样品前处理和校准的需求。为了实现对更简单气相色谱方法的需求，Agilent Intuvo 9000 气相色谱引入了快速色谱柱安装技术，因此具有任意经验水平的操作人员都能快速而正确地更换气相色谱柱。此外，自动调节检测范围的 FID 使 ECN 响应方法的执行简单有效，从而获得高精密度分析结果。

参考文献

1. ASTM D7504-15e1, Standard Test Method for Trace Impurities in Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography and Effective Carbon Number, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org

利用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/ 5977B 单四极杆气质联用系统快速 检测多溴联苯和多溴二苯醚

作者

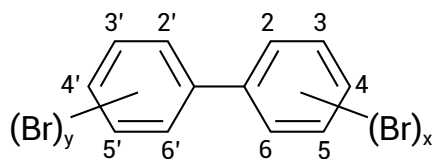
王阳阳、冯爽
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

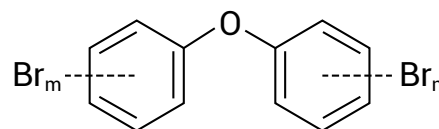
本文利用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统建立了一种快速检测多溴联苯和多溴二苯醚的方法。该方法运行时间为 8.8 min，比国际电工委员会 (IEC) 标准检测方法 IEC 62321-6: 2015 所需的分析时间缩短了近 50%；所分析的多溴联苯和多溴二苯醚化合物在 0.1–5.0 mg/L 的浓度范围内获得了良好的线性，相关系数 R^2 均高于 0.994；且各种化合物的仪器检测限均低于 15 $\mu\text{g/L}$ 。

前言

多溴联苯 (Polybrominated biphenyls, PBBs) 和多溴二苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是常见的溴系阻燃剂，由于其优异的阻燃性能，被广泛应用于各种消费产品，特别是电子电器产品当中。随着这些电器产品的淘汰和废弃，多溴联苯和多溴二苯醚进入到空气、水、土壤等循环系统中，成为日常环境中肆意扩散的持久性有机污染物。该类化合物在环境中残留周期长、难分解、不易挥发，且易在生物以及人体脂肪中蓄积，对人体免疫系统、大脑及神经组织造成危害，并有可能致癌。因此，越来越多国家开始关注多溴联苯和多溴二苯醚的使用。



PBB



PBDE

欧盟于 2003 年 1 月 27 日正式发布了《报废电子电气设备指令》(WEEE-2002/96/EC)^[1] 和《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》(RoHS-2002/95/EC)^[2]，要求自 2006 年 7 月 1 日起，WEEE 指令所规定的电子电气产品在进入欧洲市场时，不得包含 RoHS 指令中规定的多溴联苯和多溴二苯醚等有害物质。我国于 2016 年 7 月 1 日正式实施新版的《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》(中国版 RoHS 2.0)，也要求电器电子产品中多溴联苯和多溴二苯醚的含量需满足小于 0.1% 的限量要求。

目前多溴联苯和多溴二苯醚的检测方法主要参考中国国家标准 GB/T 26125—2011《电子电气产品六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定》和国际电工委员会发布的标准 IEC 62321-6:2015^[3]。两个标准均采用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分析多溴联苯和多溴二苯醚，但是这两类化合物在受热时容易发生脱溴降解，例如工业上应用最广泛的十溴联苯醚在受热时容易降解为九溴二苯醚和八溴二苯醚，因此在检测过程中一般使用长度较短且膜厚较薄的色谱柱和较快的升温速率方法，从而缩短十溴二苯醚在色谱柱中的保留时间，减少其脱溴降解。例如，标准方法 IEC 62321-6: 2015^[3] 中采用长度为 15 m、内径为 0.25 mm、膜厚为 0.1 μm 的色谱柱和 40 °C/min 的升温速率对多溴联苯和多溴二苯醚进行分析，其所需的运行时间为 16.25 min。

全新的 Intuvo 9000 气相色谱系统采用色谱柱直接加热技术，相比于通过空气浴加热色谱柱的传统气相色谱系统，其具有升温速率更快等优点，有利于多溴联苯和多溴二苯醚的快速分析。本文利用 Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统成功开发出了一一种快速检测多溴联苯和多溴二苯醚的方法。

实验部分

标准品和试剂

本文所用的多溴联苯和多溴二苯醚纯标准品均购自 AccuStandard；所用试剂为甲苯，色谱纯，购自 Merck。准确称取各种标准品 10 mg (精确到 0.01 mg) 分别溶于甲苯中并定容至 10 mL，得到浓度为 1000 mg/L 的单一标准品储备液；然后取单一标准品储备液各 100 μL，用甲苯定容至 10 mL，得到浓度为 10 mg/L 的混合中间溶液。

仪器

本文采用 Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统，在选择离子监测模式(SIM)和电子轰击电离(EI)下运行，所用离子源为 Inert Plus，其拉出极透镜的孔径为 6 mm。

气相色谱条件

| | |
|-------|---|
| 色谱柱 | Agilent DB-5HT, 15 m × 0.25 mm × 0.1 μm |
| 进样模式 | 脉冲不分流进样，进样量 1 μL |
| 进样口温度 | 280 °C |
| 衬管 | 单锥，4 mm 内径，不带玻璃毛 |
| 载气 | 氦气，恒流，1.2 mL/min |
| 柱温箱程序 | 在 100 °C 下保持 1 min，以 50 °C/min 的速率升至 340 °C 并保持 3 min |
| 传输线温度 | 340 °C |

质谱条件

| | |
|-------|---------|
| 离子透镜 | 6 mm |
| 溶剂延迟 | 2 min |
| 离子源 | EI |
| 采集模式 | SIM |
| 调谐文件 | Atune.u |
| 离子源温度 | 350 °C |
| 四极杆温度 | 150 °C |
| 采集参数 | 见表 1 |

表 1. 多溴联苯和多溴二苯醚化合物的采集参数

| 化合物 | 保留时间 | 分组 | 增益因子 | 定量离子 | 定性离子 |
|-------|-------|----|------|-------|---------------------|
| 一溴联苯 | 2.821 | 1 | 0.5 | 232 | 234, 152 |
| 一溴二苯醚 | 3.128 | 1 | 0.5 | 248 | 250, 141 |
| 二溴联苯 | 3.519 | 2 | 0.5 | 312 | 152, 310 |
| 二溴二苯醚 | 3.835 | 2 | 0.5 | 328 | 326, 168 |
| 三溴联苯 | 3.928 | 2 | 0.5 | 390 | 292, 230, 151 |
| 三溴二苯醚 | 4.337 | 3 | 1 | 406 | 408, 248 |
| 四溴联苯 | 4.42 | 3 | 1 | 389 | 310, 470, 150 |
| 五溴联苯 | 4.736 | 3 | 1 | 469 | 388, 548, 550 |
| 四溴二苯醚 | 4.876 | 3 | 1 | 485.8 | 487.8, 325.9 |
| 六溴联苯 | 5.024 | 3 | 1 | 627.7 | 467.8, 308, 466 |
| 五溴二苯醚 | 5.164 | 3 | 1 | 563.7 | 565.7, 403.8, 406 |
| 六溴二苯醚 | 5.768 | 4 | 1 | 483.8 | 643.7, 481.8 |
| 七溴联苯 | 5.815 | 4 | 1 | 626.7 | 705.8, 547.7, 385.8 |
| 七溴二苯醚 | 5.963 | 4 | 1 | 561.7 | 563.7, 723.7 |
| 八溴二苯醚 | 6.233 | 4 | 1 | 641.7 | 639.7, 801.6, 320.8 |
| 八溴联苯 | 6.289 | 4 | 1 | 785.6 | 704.6, 465.7, 625.7 |
| 九溴联苯 | 6.633 | 5 | 2 | 863.5 | 784.6, 705.6, 545.7 |
| 九溴二苯醚 | 6.856 | 5 | 2 | 721.6 | 879.6, 719.6 |
| 十溴联苯 | 7.042 | 5 | 2 | 943.5 | 783.5, 623.6 |
| 十溴二苯醚 | 7.627 | 6 | 3 | 799.5 | 959.5, 797.6 |

混合标准溶液的配制

利用甲苯逐级稀释多溴联苯和多溴二苯醚的混合中间溶液，得到浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 的混合标准溶液。

结果与讨论

Intuvo 的快速分离

本文利用 Intuvo 9000 气相色谱系统的色谱柱直接加热技术，柱温箱能够以 50 °C/min 的速率从 100 °C 升温至 340 °C，与通过空气浴加热色谱柱的传统气相色谱系统相比，升温速率大大加快。如图 1 所示为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 6 个浓度下多溴联苯和多溴二苯醚混合标准溶液的总离子流叠加色谱图，20 种多溴联苯和多溴二苯醚化合物在 8 min 内全部流出，且所有化合物分离度均良好。与 IEC 62321-6:2015 标准中所列的 16 min 分析时间（见图 2）相比，分析效率有效提高一倍，样品通量显著增加。

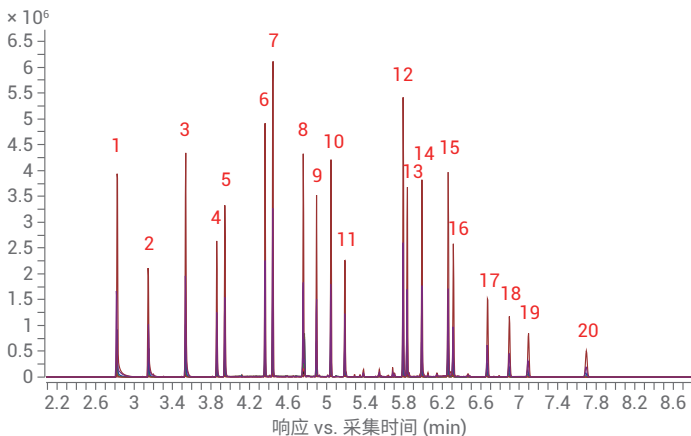


图 1. 6 个浓度的多溴联苯和多溴二苯醚混合标准溶液的总离子流叠加图：
1. 一溴联苯；2. 一溴二苯醚；3. 二溴联苯；4. 二溴二苯醚；5. 三溴联苯；
6. 三溴二苯醚；7. 四溴联苯；8. 五溴联苯；9. 四溴二苯醚；10. 六溴联苯；
11. 五溴二苯醚；12. 六溴二苯醚；13. 七溴联苯；14. 七溴二苯醚；15. 八溴二苯醚；
16. 八溴联苯；17. 九溴联苯；18. 九溴二苯醚；19. 十溴联苯；20. 十溴二苯醚

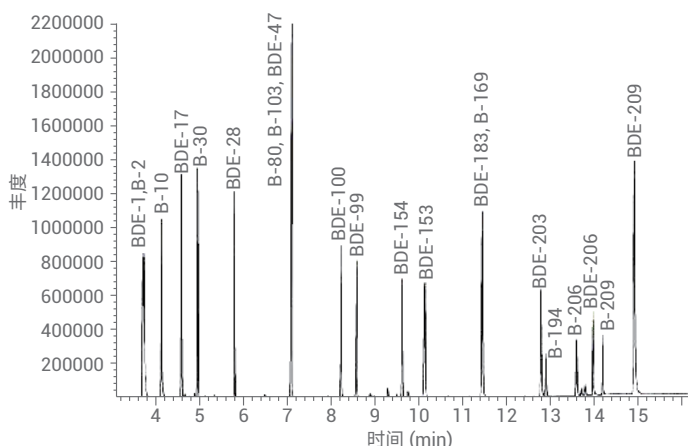


图 2. IEC 62321-6:2015 中多溴联苯和多溴二苯醚化合物的总离子流色谱图^[3]

线性

对浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 的混合标准溶液进行分析，绘制校准曲线。20 种多溴联苯和多溴二苯醚化合物的线性范围和相关系数如表 2 所列。其中，除九溴二苯醚和十溴二苯醚的线性范围为 0.2-5.0 mg/L 以外，其它 18 种化合物均在 0.1-5.0 mg/L 内表现出良好的线性，所有化合物的相关系数 $R^2 \geq 0.994$ 。

表 2. 多溴联苯和多溴二苯醚化合物的线性范围和相关系数

| 化学名 | 线性范围 (mg/L) | 线性方程 | 相关系数 (R^2) |
|-------|-------------|-----------------------------|----------------|
| 一溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 222651.35X + 9032.51$ | 0.996 |
| 一溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 137845.64X + 4680.94$ | 0.997 |
| 二溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 223963.81X + 7740.18$ | 0.996 |
| 二溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 168872.52X + 68773.32$ | 0.994 |
| 三溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 137213.72X + 5755.34$ | 0.996 |
| 三溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 193443.08X + 7610.94$ | 0.994 |
| 四溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 103108.77X + 2703.44$ | 0.997 |
| 五溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 129205.14X + 2960.67$ | 0.997 |
| 四溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 183662.50X + 5218.22$ | 0.995 |
| 六溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 115377.77X + 1579.74$ | 0.999 |
| 五溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 97392.08X + 2034.85$ | 0.996 |
| 六溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 293661.54X + 4839.26$ | 0.997 |
| 七溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 60220.16X + 1961.89$ | 0.999 |
| 七溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 168381X + 788.76$ | 0.995 |
| 八溴二苯醚 | 0.1-5 | $Y = 144478.61X + 12592.09$ | 0.997 |
| 八溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 102265.13X + 4994.27$ | 0.998 |
| 九溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 94644.96X + 14880.90$ | 0.997 |
| 九溴二苯醚 | 0.2-5 | $Y = 102302.97X + 16975.61$ | 0.998 |
| 十溴联苯 | 0.1-5 | $Y = 74510.80X + 16652.98$ | 0.995 |
| 十溴二苯醚 | 0.2-5 | $Y = 70342.76X + 14949.15$ | 0.996 |

重现性

对 0.1 mg/L 多溴联苯和多溴二苯醚的混合标准溶液连续分析 8 次，以评估本文所述方法的重现性。图 3 所示为 20 种化合物的定量离子叠加色谱图，从图中可以看出，即使在校正曲线的最低浓度点，化合物的保留时间和色谱峰响应都表现了很好的重复性。分析结果的相对标准偏差 (RSD) 均小于 6% (见表 3)，表明该方法具有优异的重现性。

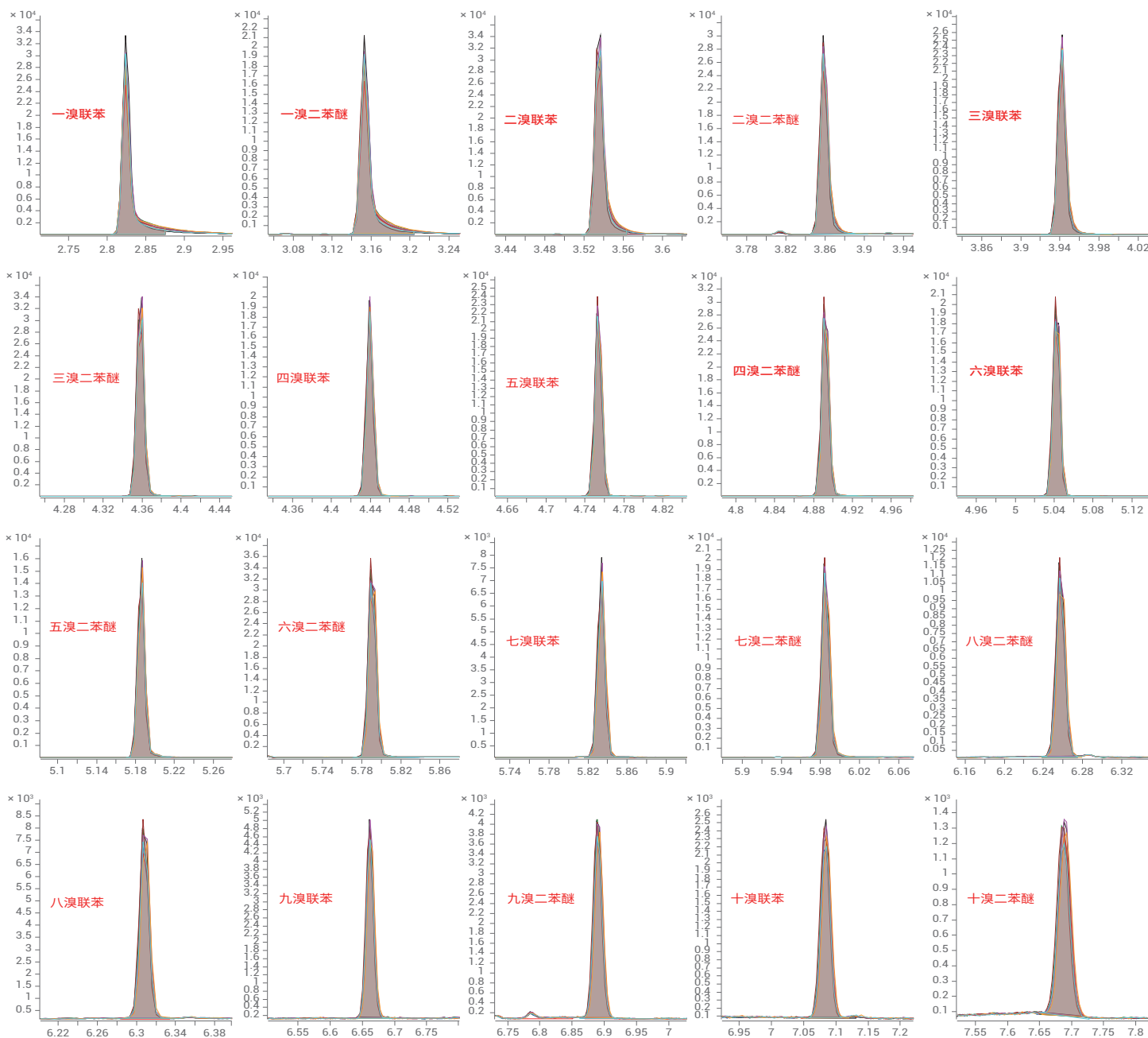


图 3. 0.1 mg/L 混合标准溶液连续分析 8 次所得到的各种化合物的定量离子叠加图

表 3. 0.1 mg/L 混合标准溶液连续分析 8 次所得到的各种化合物的相对标准偏差 (RSD)

| 化合物 | RSD |
|-------|-------|
| 一溴联苯 | 5.28% |
| 一溴二苯醚 | 5.21% |
| 二溴联苯 | 5.26% |
| 二溴二苯醚 | 5.02% |
| 三溴联苯 | 5.06% |
| 三溴二苯醚 | 5.00% |
| 四溴联苯 | 4.80% |
| 五溴联苯 | 4.68% |
| 四溴二苯醚 | 4.86% |
| 六溴联苯 | 4.86% |
| 五溴二苯醚 | 4.99% |
| 六溴二苯醚 | 5.26% |
| 七溴联苯 | 5.47% |
| 七溴二苯醚 | 5.09% |
| 八溴二苯醚 | 5.45% |
| 八溴联苯 | 4.97% |
| 九溴联苯 | 5.32% |
| 九溴二苯醚 | 5.20% |
| 十溴联苯 | 5.09% |
| 十溴二苯醚 | 5.25% |

表 4. 0.05 mg/L 混合标准溶液连续分析 8 次所得到的 RSD 及计算得出的 IDL

| 化合物 | RSD | IDL (µg/L) |
|-------|-------|------------|
| 一溴联苯 | 4.12% | 6.2 |
| 一溴二苯醚 | 3.20% | 4.8 |
| 二溴联苯 | 2.71% | 4.1 |
| 二溴二苯醚 | 2.68% | 4.0 |
| 三溴联苯 | 2.53% | 3.8 |
| 三溴二苯醚 | 3.62% | 5.4 |
| 四溴联苯 | 3.77% | 5.6 |
| 五溴联苯 | 3.94% | 5.9 |
| 四溴二苯醚 | 4.43% | 6.6 |
| 六溴联苯 | 4.11% | 6.2 |
| 五溴二苯醚 | 6.29% | 9.4 |
| 六溴二苯醚 | 6.29% | 9.4 |
| 七溴联苯 | 5.96% | 8.9 |
| 七溴二苯醚 | 7.57% | 11.3 |
| 八溴二苯醚 | 7.21% | 10.8 |
| 八溴联苯 | 7.18% | 10.8 |
| 九溴联苯 | 8.56% | 12.8 |
| 九溴二苯醚 | 9.43% | 14.1 |
| 十溴联苯 | 7.75% | 11.6 |
| 十溴二苯醚 | 9.19% | 13.8 |

仪器检测限

仪器检测限 (IDL) 是指无样品基质存在、不考虑任何样品前处理步骤的影响、在与样品测定完全相同的分析条件下, 分析仪器能够检测被分析物的最低浓度或含量。IDL 与仪器能够从背景噪音中分辨的最小响应信号相对应, 其计算公式为:

$$IDL = t_{\alpha,n} \times RSD \times \text{标样浓度/含量}$$

本文采用浓度为 0.05 mg/L 的多溴联苯和多溴二苯醚混合标准溶液作为 IDL 测试溶液, 进行 8 次连续测试。并在上述计算公式中的自由度 $n = 7$ 、 $\alpha = 0.01$ (置信区间为 99%) 时, 从 t 分布表中查得 $t_{\alpha,n} = 2.998$, 由此计算得到各种多溴联苯和多溴二苯醚化合物的 IDL 结果, 如表 4 所列。从所得结果中可以得到, 所有化合物的 IDL 均低于 15 µg/L, 完全满足 IEC 62321-6:2015 的方法性能要求。

结论

本文利用 Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统建立了一种快速分析多溴联苯和多溴二苯醚的方法。该方法借助 Intuvo 9000 气相色谱系统的色谱柱直接加热技术，能够加快升温速率，在 8.8 min 内即可完成对 20 种多溴联苯和多溴二苯醚化合物的分析，分析时间仅为 IEC 62321-6: 2015 所需时间的一半左右。并且该方法具有优异的准确度、重现性和灵敏度。所分析的各种化合物在 0.1–5.0 mg/L 的浓度范围内表现出良好的线性，相关系数 R^2 均高于 0.994；且各种化合物的仪器检测限均低于 15 $\mu\text{g/L}$ ，满足 IEC 62321-6:2015 的要求。

参考文献

1. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). DIRECTIVE 2002/96/EC. Official Journal of the European Union. Feb. 13. 2003
2. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. DIRECTIVE 2002/95/EC. Official Journal of the European Union. Feb. 13. 2003
3. Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography -mass spectrometry (GC-MS). IEC 62321-6:2015. International Electrotechnical Commission(IEC). Jun. 05. 2015

邻苯二甲酸酯分析： 长期的可靠性能

技术优势：配备 MSD-HES 的 Agilent Intuvo 9000
气相色谱仪



前言

近几年，市场对能稳定地定性和定量分析邻苯二甲酸酯类的分析方法的需求日益增加。这类化合物通常用作增塑剂，在食物、家居用品甚至儿童玩具中的潜在暴露（偶然或是有意）有所蔓延。亟需一种可靠的分析方法加以控制。采用 GC/MS 方法难以分析邻苯二甲酸酯，原因有很多，包括峰形差、灵敏度降低、长时间后信号丢失。

这些问题虽然可以通过传统的气质联用系统加以缓解，不过，Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪结合配备高效离子源 (HES) 的质谱系统，将为您带来意想不到的绝佳优势：

- 简化色谱柱安装
- 创新型惰性流路
- 体积小巧

全新设计的模块化流路简化了色谱柱安装，而创新型惰性流路有效维护了整个分析过程中的色谱完整性。此外，Intuvo 9000 气相色谱仪的宽度仅有 27 cm，体积小巧，对于台面空间有限的实验室来说尤其有利。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com/chem/intuvo



Agilent Technologies

表 1. 邻苯二甲酸酯标准品的分析物和 SIM 离子

| 分析物 | 目标离子 |
|----------------------|------|
| 1 邻苯二甲酸二甲酯 | 163 |
| 2 邻苯二甲酸二乙酯 | 149 |
| 3 邻苯二甲酸二异丁酯 | 149 |
| 4 邻苯二甲酸二正丁酯 | 149 |
| 5 双(2-甲氧基乙基)邻苯二甲酸酯 | 59 |
| 6 双(4-甲基-2-戊基)邻苯二甲酸酯 | 149 |
| 7 双(2-乙氧基乙基)邻苯二甲酸酯 | 72 |
| 8 邻苯二甲酸二戊酯 | 149 |
| 9 邻苯二甲酸二己酯 | 149 |
| 10 邻苯二甲酸丁苄酯 | 149 |
| 11 双(2-丁氧基乙基)邻苯二甲酸酯 | 149 |
| 12 邻苯二甲酸二环己酯 | 149 |
| 13 双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 | 149 |
| 14 邻苯二甲酸二正辛酯 | 149 |
| 15 邻苯二甲酸二壬酯 | 149 |

实验部分

将 Intuvo 9000 GC 与 MS-HES 联用。安装 30 m Intuvo HP-5ms 超高惰性色谱柱，在 1 mL/min 流速下运行。使用可变的柱温箱程序分离购自 Ultra Scientific 的标准品中的 14 种邻苯二甲酸酯。采用异辛烷将标准品稀释为 200 ppb，在选择离子监测模式 (SIM) 下进行分析。表 1 列出了峰编号和目标离子。

结果与讨论

在 30 m Intuvo HP-5ms UI 色谱柱上连续进样约 120 次，监测邻苯二甲酸酯的响应。采用标准仪器配置，进样 10-15 次后得到的邻苯二甲酸酯的响应非常一致（见图 1）。

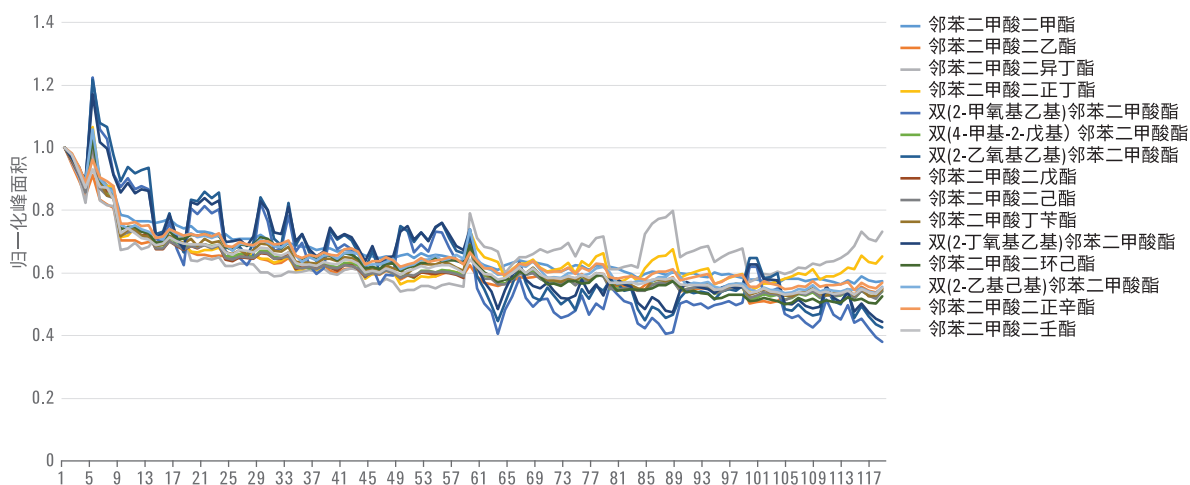


图 1. 117 次进样的邻苯二甲酸酯的归一化峰面积响应

邻苯二甲酸酯的响应在初始处降低并不意外，因为安装的分析柱并未进行预老化。除了获得一致的响应，整个分析过程中峰形也未发生改变。117 次进样均获得了尖锐对称的峰形（见图 2）。内插色谱柱突出显示了峰 14 和 15（邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二壬酯）。

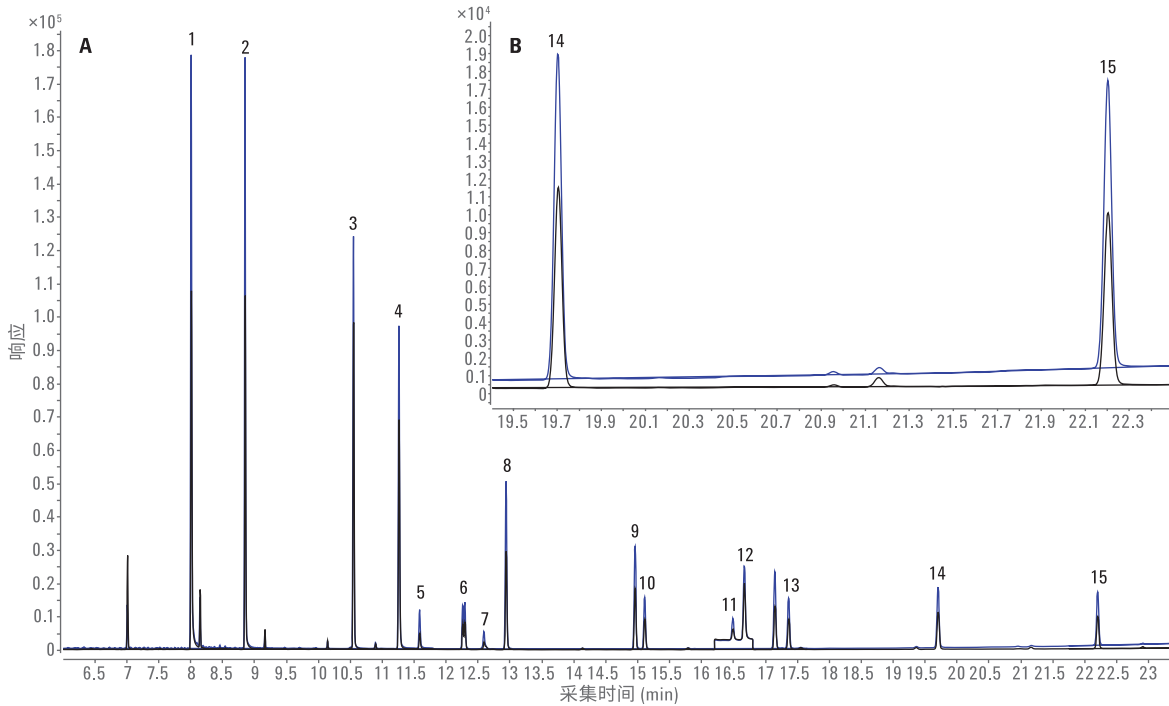


图 2. 稀释至 200 ppb 的邻苯二甲酸酯标准品的初始进样（蓝色）以及 117 次进样后（黑色）的谱图。除了初始色谱柱流失造成的响应不同以外，峰形并未随着时间的改变而改变。

结论

使用 Agilent Intuvo 9000 GC 联用 MS-HES 和 30 m Intuvo HP-5ms 超高惰性色谱柱，进样 200 ppb 邻苯二甲酸酯标准品约 120 次可获得一致的峰形和峰面积响应。这证明了该方法是分析各种低浓度邻苯二甲酸酯的可靠、稳定方法。创新型流路简化了方法开发和分析，并且其惰性性能在多次分析中能够保持可接受的峰形和响应。

Intuvo 9000 气相色谱系统在法医学 与毒理学行业中的应用

血醇浓度

技术优势：配备 HS 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪



前言

测定血醇浓度是顶空法最常见的应用之一。因此，顶空气相色谱法常用于毒理学和执法实验室中，这点不足为奇。准确测定血液中的乙醇含量很有必要，因为这一参数直接反映了当事人的醉酒水平。鉴于全球通用的血醇浓度阈值为 0.08 g/dL (80 mg/dL)，报告结果可能会导致出现严重的法律后果。准确校准和高精度对减少错误结果至关重要。此外，双色谱柱系统还可用于鉴定和确认。

典型的顶空色谱系统采用 CFT 装置实现双色谱柱双检测器分析。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪的双色谱柱分析与常规色谱仪相比有以下优势：

- 实现简化样品同时分流到两根色谱柱的模块化流路
- 快速更换色谱柱，轻松实现方法开发
- 体积更小巧

重新设计的模块化通路使样品能够通过简单连接分流到双柱和双检测器。这种设计无需螺帽和密封垫圈，极大地简化了色谱柱的安装。另外，Intuvo 9000 气相色谱仪的体积远小于常规气相色谱仪。即使配备双 FID 后仪器宽度也仅有 41 cm，具有更高的灵活性，对实验台空间有限的实验室优势更明显。

如需了解更多信息，请访问：

www.agilent.com



Agilent Technologies

实验部分

Intuvo 9000 气相色谱仪配备有 Agilent 7697A 顶空进样器。分流/不分流单进样口与双 FID 之间配备了双乙醇色谱柱 (DB-ALC1 和 DB-ALC2)，并保持恒温。其他应用简报¹ 中提供了完整的方法参数。用水配制两份工作标准溶液。第一份溶液的乙醇浓度为 800 mg/dL (0.8% w/v)，甲醇、丙酮和异丙醇浓度各为 400 mg/dL (0.4% w/v)。第二份溶液的乙醇浓度为 500 mg/dL (0.5% w/v)，甲醇、丙酮和异丙醇浓度各为 250 mg/dL (0.25% w/v)。将工作标准溶液用水稀释至乙醇最终浓度分别为 200、100、80、50、10 mg/dL (0.2%、0.1%、0.08%、0.05%、0.01% w/v)。乙醇对照品购自 Cerilliant。取 50 μ L 校准液或对照液置于顶空样品瓶中，加入 450 μ L 0.3% (v/v) 正丙醇。

结果与讨论

用 DB-ALC1 和 DB-ALC2 色谱柱平行分析校准液各三次，测定校准曲线。最后得出，校准液中 4 种分析物均呈良好的线性， R^2 值均大于 0.9992。图 1 显示了所有 4 种分析物在两种色谱柱上的校准曲线以及乙醇的方程和 R^2 值。乙醇的分析灵敏度在两种色谱柱上的差异在 5% 以内，表明进样口后分流和检测性能稳定。

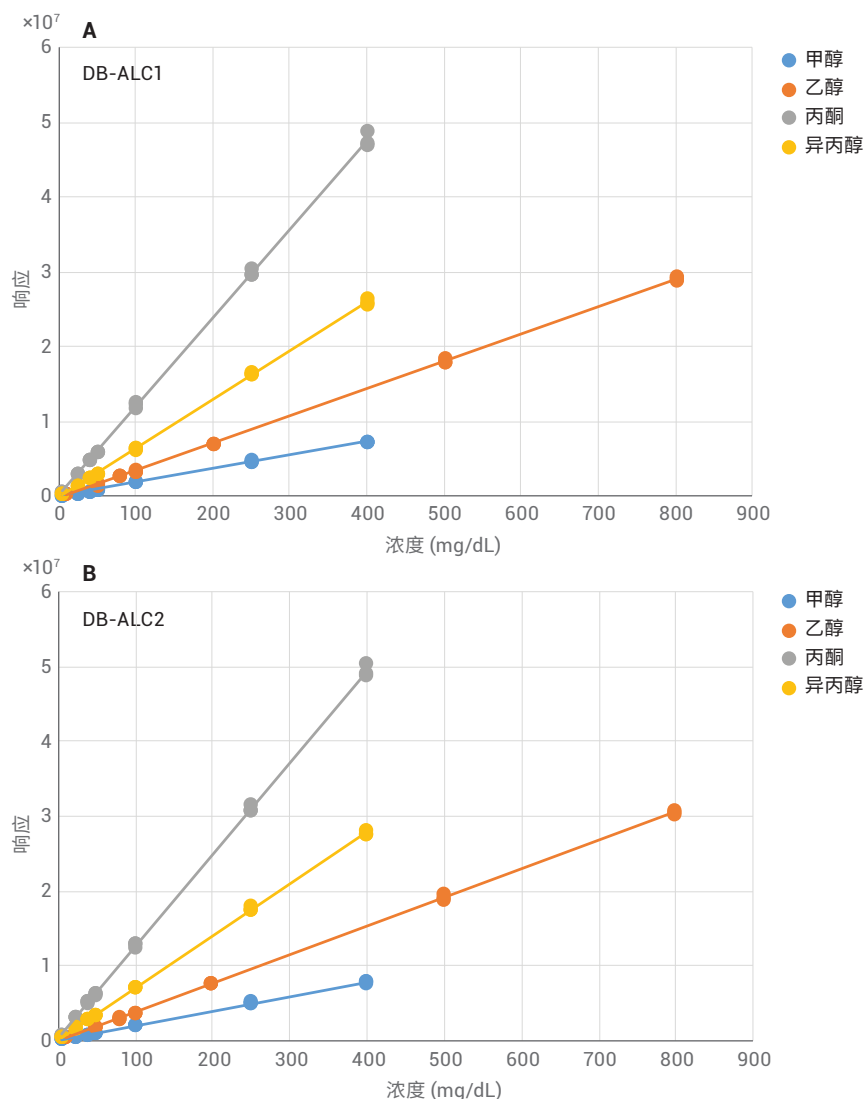


图 1. 乙醇、甲醇、丙酮和异丙醇分别在 DB-ALC1 和 DB-ALC2 色谱柱上得到的校准曲线表明两种色谱柱和检测器之间具有高度的一致性

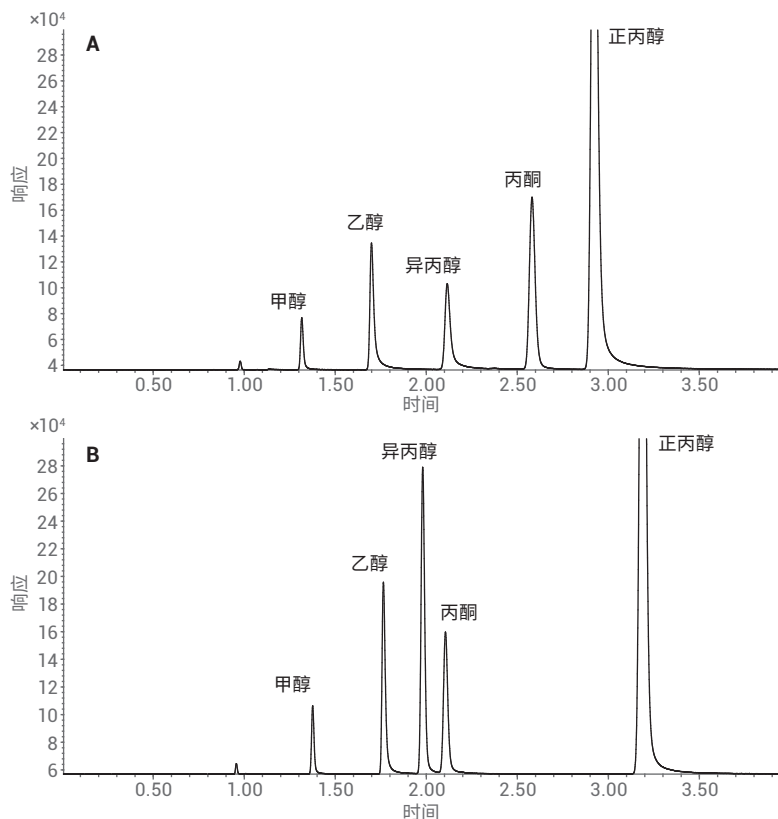


图 2. 0.05% 乙醇校准液在 DB-ALC1 (A) 和 DB-ALC2 (B) 色谱柱上得到的色谱图呈现良好的峰形，并展现了两种色谱柱洗脱顺序的差异

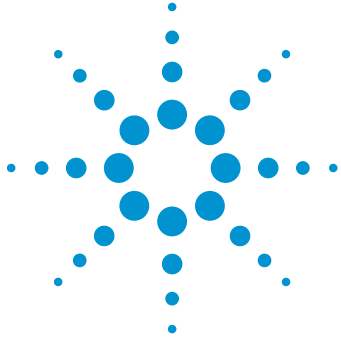
校准后，对 0.05% 乙醇对照样品的重复性和准确度进行分析。重复测定 6 次后，两个通道的重复性为 1.2%。对照品在 DB-ALC1 与 DB-ALC2 色谱柱上计算出的浓度分别为 0.048% 和 47.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，系统准确度在 5% 以内。

结论

配备 Agilent 7697A 顶空进样器的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪在应用于血醇分析时，性能水平与常规气相色谱仪相当。两种色谱柱与检测器测得的结果均有良好的线性，浓度测定的精度和准确度同样出色。模块化流路能够简化双色谱柱/双检测器的配置，使 Intuvo 9000 气相色谱仪具有与预期相同的卓越性能，具备的其他优势还能改善色谱分析体验。

参考文献

1. Veeneman, R. 使用 Intuvo 气相色谱仪、顶空进样器和双 FID 测定血醇浓度。安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7217ZHCN, **2017**
2. Kolb, B.; Ettre, L. B. *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice* (2nd ed), John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2006**
3. Westland, J. L.; Dorman, F. L. *Forensic Sci. Int.* **2013**, *231*, pp. 50-56



利用双色谱柱/双 FID 以及 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪测定血醇

应用简报

作者

Rebecca Veeneman 博士
安捷伦科技公司
2850 Centerville Rd,
Wilmington, DE 19808

摘要

本应用简报展示了在配备 Agilent 7697A 顶空进样器的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪上对血醇组分的双色谱柱/双检测器分离与检测。简化的惰性流路集成有进样口分流功能，能够对各种浓度的乙醇进行精密、准确的定量分析和保留时间确认。

前言

血醇浓度测定即血液样品中乙醇含量的测定，在测定过程中通常采用顶空进样。事实上，血醇测定是顶空气相色谱 (HS-GC) 最常见的应用之一¹。显然，在当事人被指控醉酒驾驶时，执法机关实验室会经常用到 HS-GC²。准确测定血液样品中的乙醇含量很有必要，因为这一参数直接反映了当事人的醉酒水平。鉴于美国的血醇浓度阈值为 0.08% (80 mg/dL)，报告结果可能会导致出现严重的法律后果。

双色谱柱/双检测器方法可用于乙醇及其他目标化合物的鉴定与定量分析。用两根不同固定相的色谱柱，可使样品中的分析物表现出不同的保留行为。通过比较两根色谱柱上的保留时间，可实现准确的化合物鉴定。双检测器有助于根据两条校准曲线来测定目标分析物的浓度，并可用作定量确认。

本应用简报介绍了一种配备 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7697A 顶空进样器的双色谱柱/双检测器系统。Intuvo 9000 气相色谱仪采用简化的进样口分流流路，可实现精密、准确的样品分流。本文展示了该双色谱柱系统的准确校准和高精度。

实验部分

用水配制两份工作标准溶液。第一份溶液的乙醇浓度为 800 mg/dL (0.8% w/v)，甲醇、丙酮和异丙醇浓度各为 400 mg/dL (0.4% w/v)。第二份溶液的乙醇浓度为 500 mg/dL (0.5% w/v)，甲醇、丙酮和异丙醇浓度各为 250 mg/dL (0.25% w/v)。将工作标准溶液用水稀释至乙醇最终浓度分别为 200、100、80、50、10 mg/dL (0.2%、0.1%、0.08%、0.05%、0.01% w/v)。

用水配制浓度为 0.3% (v/v) 的正丙醇内标溶液。乙醇对照品购自 Cerilliant (Round Rock, TX)。

在 20 mL 顶空样品瓶中加入 450 μ L 内标和 50 μ L 校准品或对照品，制得顶空样品。

仪器

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪，配备分流/不分流进样口和双 FID。采用 Agilent 7697 顶空进样器进样。仪器参数列于表 1 中。

表 1. 用于 BAC 双 FID 应用的仪器条件

| Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪 | |
|---------------------------|--|
| 惰性流路配置 | 惰性分流器 |
| 载气 | 氦气 |
| 进样口 | 分流模式下的分流/不分流进样口 110 °C |
| 分流比 | 10:1 |
| 分流流速 | 20 mL/min |
| 隔垫吹扫流速 | 3 mL/min |
| 载气节省 | 15 mL/min, 3 min 后开启 |
| Intuvo 跳线芯片 | 110 °C (部件号 G4587-60575) |
| 色谱柱 | DB ALC1, 30 m \times 0.32 mm, 1.8 μ m (部件号 123-9134-INT) DB ALC2, 30 m \times 0.32 mm, 1.2 μ m (部件号 123-9234-INT) |
| 恒压 | 21 psi |
| 柱温程序 | 40 °C (4 分钟) |
| 检测器/检测器尾部温度 | 250 °C |
| H ₂ 流速 | 30 mL/min |
| 空气流速 | 400 mL/min |
| 尾吹气流速 | 25 mL/min |
| 数据采集速率 | 20 Hz |
| Agilent 7697A 顶空进样器 | |
| 柱温箱温度 | 70 °C |
| 定量环温度 | 70 °C |
| 传输线温度 | 90 °C |
| 样品瓶平衡时间 | 7 分钟 |
| 进样时间 | 0.5 分钟 |
| 填充流速 | 50 mL/min |
| 吸样压力 | 15 psi |
| 平衡时间 | 0.1 分钟 |
| 定量环填充 | 以 30 psi/min 的速率达到 1.5 psi |
| 定量环平衡时间 | 0.05 分钟 单次提取 |
| 吹扫流速 | 3 分钟内 200 mL 提取后放空 |

结果与讨论

图 1 显示了 Intuvo 9000 气相色谱仪上的 DB-ALC1 和 DB-ALC2 得到的色谱图。获得的峰形非常出色，并观察到丙酮和异丙醇洗脱顺序的预期变化。预计乙醇和甲醇的保留时间不变，它们的色谱峰保留时间仅有 3.6 秒的差异，可实现乙醇的准确鉴定。

在 HS-GC-FID/FID 系统上运行了七种浓度的校准标样。图 2 显示了所得乙醇、甲醇、丙酮和异丙醇的校准曲线。图中列出了乙醇的线性回归方程和校准曲线相关系数。所有四种分析物的校准曲线均表现出优异的线性，它们的 R^2 值均高于 0.9992。乙醇的分析灵敏度（校准曲线的斜率）在两对色谱柱/检测器上的差异在 5% 以内，表明进样口后分流准确且检测结果一致。

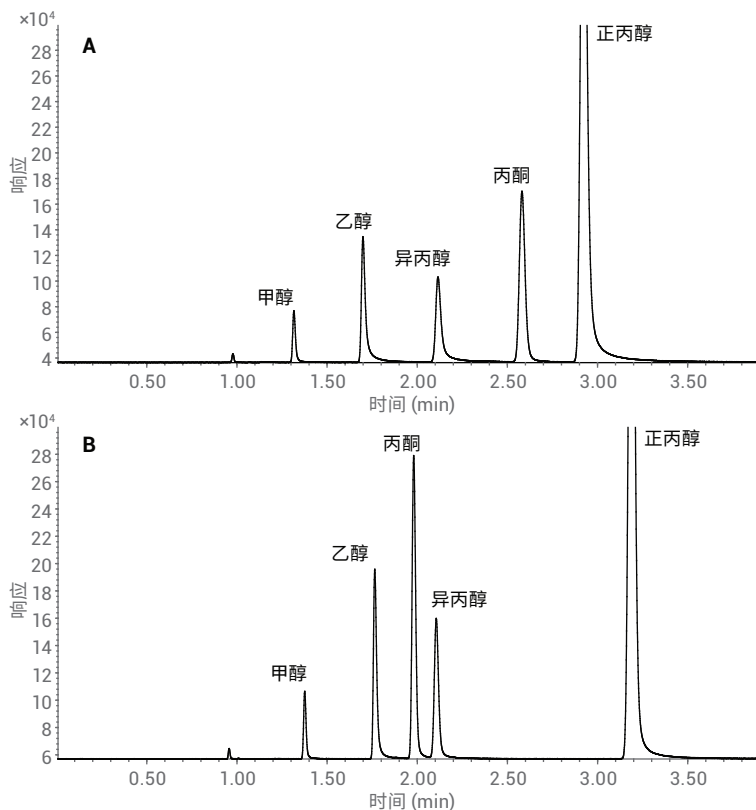


图 1. 利用 DB-ALC1 色谱柱 (A) 和 DB-ALC2 色谱柱 (B) 得到的 0.05% 校准品表现出非常出色的峰形，且丙酮和异丙醇的洗脱顺序发生了预期变化

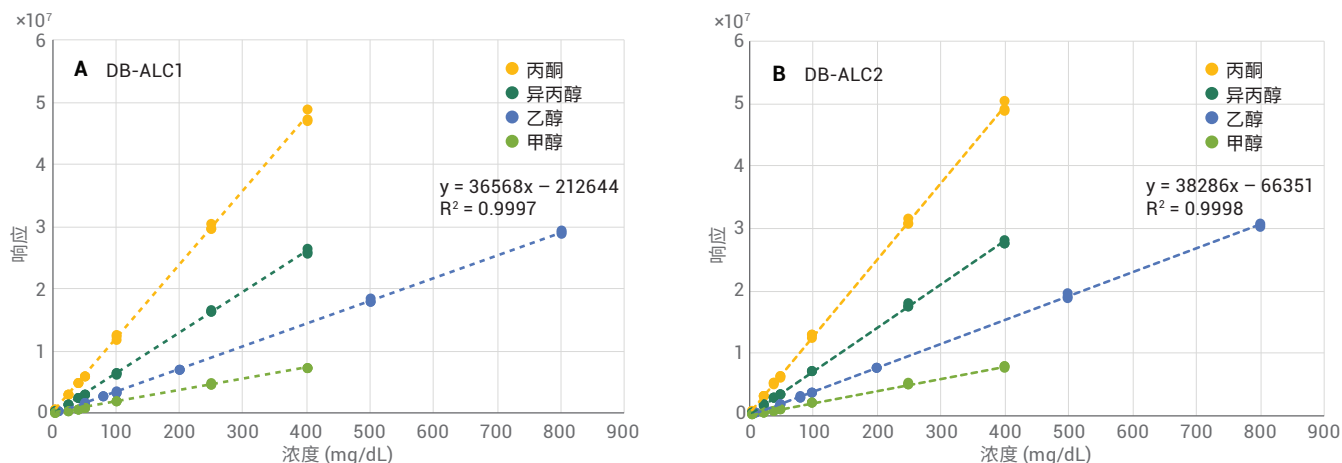


图 2. 在两对色谱柱/检测器上得到的乙醇、丙酮、异丙醇和甲醇的校准曲线均表现出优异的线性，两条通道所得到的乙醇校准结果具有良好的—致性

在校准后，用乙醇对照品进行准确度评估。虽然图 1 中显示了峰面积校准曲线，但还生成了基于响应比的校准曲线。同时采用峰面积校准曲线和响应比较准曲线对乙醇对照品浓度进行计算（表 2）。结果表明，乙醇对照品的浓度处于允许误差范围内（目标浓度 $\pm 6\%$ 或 $\pm 0.004\% \text{ w/v}$ ）³。根据峰面积校准曲线和响应比较准曲线测得的所有乙醇对照品的浓度均处于这些性能标准的范围内。

还对多个样品瓶以及单一样品瓶多次进样的重复性和重现性进行了评估。含有 0.05% 乙醇对照品的六个不同样品瓶获得的峰面积重复性 (RSD) 为 1.2%。计算得到的浓度为 0.048% w/v，满足这一浓度下 $\pm 0.004\% \text{ w/v}$ 的准确度允许误差。从同一样品瓶进样 10 次所得到的峰面积重复性很差，与顶空样品瓶的预期结果类似，RSD 达 15.9%。然而，在使用响应比时，从同一样品瓶进样 10 次所得到的重复性提高了三倍，RSD 仅为 5.2%。在 10 次进样中使用响应比计算乙醇对照品的浓度时，所得对照品浓度为 0.051% w/v，同样处于允许误差指标范围内。

表 2. 根据峰面积校准曲线或响应比较准曲线测定的各种浓度乙醇对照品的结果，均处于允许误差范围内

| 对照品浓度 (w/v) | 峰面积 | | 响应比 | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| | DB-ALC1 | DB-ALC2 | DB-ALC1 | DB-ALC2 |
| 0.40% | 0.392% | 0.393% | 0.400% | 0.389% |
| 0.30% | 0.300% | 0.302% | 0.306% | 0.298% |
| 0.20% | 0.193% | 0.194% | 0.198% | 0.193% |
| 0.10% | 0.099% | 0.100% | 0.101% | 0.099% |
| 0.08% | 0.080% | 0.080% | 0.081% | 0.079% |
| 0.05% | 0.050% | 0.050% | 0.051% | 0.059% |
| 0.02% | 0.022% | 0.020% | 0.022% | 0.021% |
| 0.01% | 0.013% | 0.011% | 0.013% | 0.011% |

结论

本文展示了配备 Agilent 7697A 顶空进样器的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪的校准曲线线性、准确度和重复性。所评估的四种分析物均获得了优异的线性，由 DB-ALC1 和 DB-ALC2 色谱柱/检测器对得到的乙醇校准曲线具有优异的一致性。根据峰面积校准曲线或响应比较准曲线测定的各浓度乙醇对照品的结果均处于允许误差范围内。六个样品瓶重复进样得到了优异的测量重复性。在评估单一顶空样品瓶的大量进样时，建议使用响应比进行测定，这样能够大大改善重复性和测量可信度。在两根色谱柱上得到的乙醇峰形和保留时间均表现出良好的一致性，能够实现可靠的靶向鉴定和定量分析。

参考文献

1. Kolb, B.; L. E. In *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice* (2nd ed); Wiley & Sons Inc: Hoboken, NJ, 2006
2. Westland, J. L.; F. D. Comparison of SPME and static headspace analysis of blood alcohol concentration utilizing two novel chromatographic stationary phases. *Forensic Science International* **2013**, 350-e56
3. Virginia Department of Forensic Science. Toxicology Procedures Manual. www.dfs.virginia.gov/wp-content/uploads/2016/08/220-D100-toxicology-procedures-manual (Accessed July 2, 2015)

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

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年6月10日，中国印刷
5994-0005ZHCN

