

采用 5977 惰性 Plus GC/MSD 重新 优化 EPA 8270 实现最宽校准范围

作者

Melissa Churley、
Mike Szelewski 和
Bruce Quimby
安捷伦科技有限公司

前言

美国 EPA 方法 8270 中规定的利用 GC/MS 分析半挥发性有机化合物的方法同样适用于全球其他地区。针对同时测量较大浓度范围内的不同类别化合物的分析需求，此方法具有一定局限性。使用单次进样（一次校准），在 0.2–160 ppm 的工作范围内，5977A 和 B 惰性 Plus GC/MSD 满足方法 8270D/E 的性能要求。初始校准结果表明了连续校准能够保持更长的时间，进而表明无操作人员干预的情况下可以分析更长时间的样品，从而有效降低了运行成本。使用此方法可获得更宽的校准范围和更低的化合物 %RSD。

方法

与 Agilent 5977A 或 B 惰性 Plus GC/MSD 联用的 Agilent 7890B GC 配备 SSL 进样口、低压降 (LPD) 气相色谱进样口衬管 (部件号 5190-2295) 和可实现最佳分离的 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 5% 苯基 (聚硅氧烷) 色谱柱 (部件号 DB-UI 8270D)。离子源配备了 9 mm 直径的拉出透镜 (部件号 G3870-20449)。评估的其他条件组包括使用带玻璃毛的细径单锥 (STGW) 超高惰性衬管 (部件号 5190-2293) 和标准的 3 mm 和 6 mm 拉出透镜。使用 USEPA EPA (8270D 和 E) 规定的 DFTPP 标准来评估 Atune。进样量为 1 μL, 进样模式为脉冲分流模式。使用 77 种化合物的混标和 6 种 ISTD 配制 0.05–160 ppm 范围内的十个校准浓度。ISTD 浓度处于中点。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和处理。

系统优化

对样品引入量和检测器增益进行优化可获得最宽动态范围。使用最高浓度的校准标样 (160 ppm), 调整分流比以满足苯并[b]荧蒽以及苯并[k]荧蒽异构体的分离度要求, 避免圆顶宽峰; 此分流比通常低于 1:10。调整检测器增益, 最大程度提高线性, 这对分析十分关键。对于 MSD, 设置增益使最高浓度校准标样的基峰色谱图 (BPC) 中的最高峰处于 $3-5 \times 10^6$ 响应范围内。

通过标准

运行多点校准样品, 确定各组分在各校准浓度下的相对响应因子。然后通过每个化合物校准曲线的平均相对响应因子计算平均响应因子, 以及平均响应因子的相对标准偏差 (RSD)。通过的标准是平均响应因子 %RSD 必须 ≤ 20 (首选, 默认通过标准); 如果不是, 则需要线性曲线拟合的 $R^2 \geq 0.990$; 最后, 可以使用二次拟合。最低数据点的准确度必须为 $\pm 30\%$ 以内, 使用曲线拟合时需要至少 6 个点。

表 1. 平均 RF %RSD 和实际工作范围

平均 RF %RSD < 20 的样品数量	77 种化合物的平均 RF %RSD (三个批次的平均值)	实际工作范围 (ppm)	校准批次数量
66	12	0.2–160	3

校准结果

对不同天在多个仪器上获得的校准结果进行可接受性评估。删除每种化合物校准范围的下限和上限 (分别为 0.05 和 160 ppm) 数据点, 以满足方法标准。确定实际工作范围和不在该范围 (范围可接受, 但比工作范围窄) 的化合物数量。当不在该范围的化合物数量小于目标物列表中化合物数量的 10% 时, 该方法的实际范围被定义为有用的浓度范围 (表 1)。

表 1 展示了使用 1:3 分流比、LPD 衬管和 9 mm 直径拉出透镜的方法的结果。这些值是根据三个初始校准批次的结果得到的平均值。77 种化合物中通过平均 RF %RSD 标准的化合物有 66 种。对 10 种化合物进行平均线性拟合。联苯胺是一个例外，它通常需要二次拟合，并且在这组条件下并非总能通过标准。计算每批次中 77 种化合物的平均 RF %RSD，在三个校准批次中该值的平均值为 12%（包括联苯胺）。使用带玻璃毛的细径单锥 (STGW) 超高惰性衬管时，结果相似。但是，使用 9 mm 直径的拉出透镜比使用 3 mm 或 6 mm 透镜在最具挑战性的化合物种类的回收率方面明显更具优势，同时分析具有最宽的总体校准范围。

当采用严格标准即不在范围内的化合物数量 ≤ 6 时，此分析的实际工作范围为 0.2–160 ppm。但是，如果允许最多 10 个不在此范围的化合物，则总体范围可以宽至 0.05–160 ppm。众所周知，具有较窄分析范围的化合物（例如苯甲酸和联苯胺）是气相色谱技术方面面临的最大挑战。

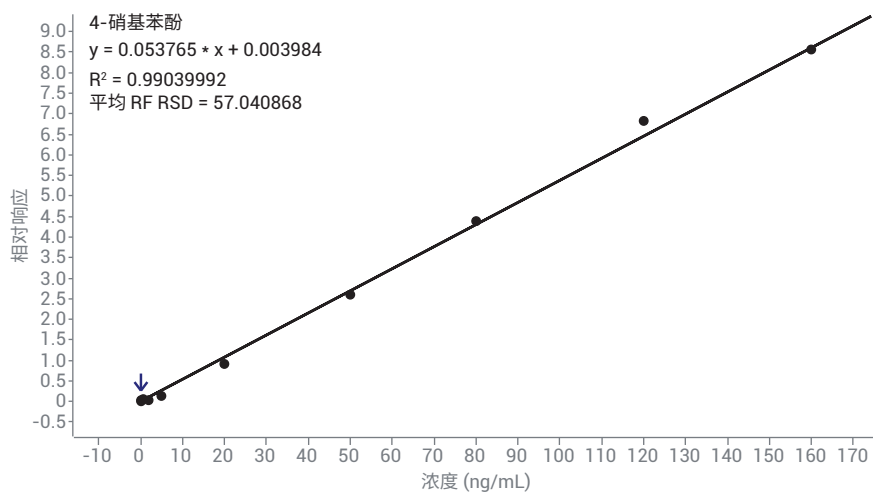


图 1. 挑战性化合物 4-硝基苯酚的校准结果示例。可接受分析范围为 0.05–160 ppm ($R^2 = 0.9904$; 线性拟合)，使用 1:3 分流比、LPD 衬管和 9 mm 直径的拉出透镜

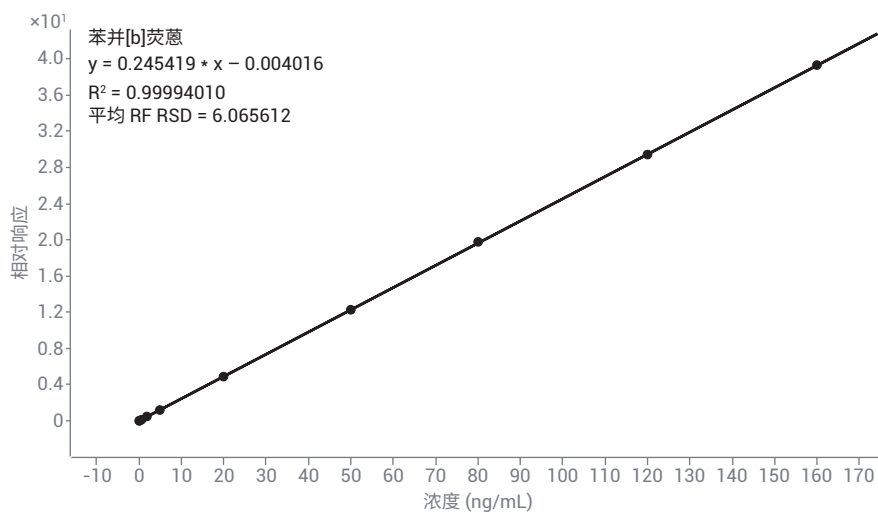


图 2. 苯并[b]荧蒽的校准结果示例。可接受分析范围为 0.05–160 ppm（平均 RF %RSD = 6.1; $R^2 = 0.9999$; 线性拟合），使用与图 1 中所述相同的条件

结论

EPA 8270D 是当前整个环境行业中使用的一种传统法规方法，本文采用最先进的仪器对其进行了重新优化。标准色谱柱尺寸可实现 77 种化合物的最佳分离。通过全面支持的脉冲分流进样、气相色谱衬管选择、检测器增益设置和离子源拉出透镜直径选择的有机结合，可适当调整样品量，大大提高方法性能，减少手动积分需求。使用单次进样实现的整个范围校准以及方法的低 %RSD，可延长连续校准时间，提高实验室效率。

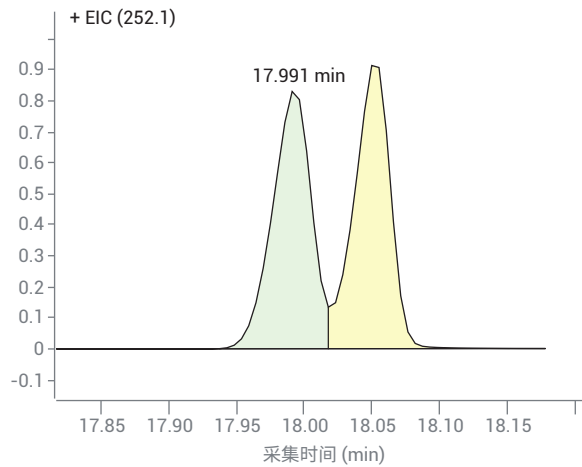


图 3. 50 ppm (中点浓度) 时, 苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽异构体的分离度。分流比为 1:3 (进样 17 ng), LPD 衬管, 9 mm 直径的拉出透镜。中点浓度下, 如果两个异构体峰之间的峰谷高度小于两个峰高平均值的 50%, 则实现了充分分离 (8270D)

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。