

气相色谱的温度和气流可编程微流 控预柱的表征

作者

Matthew Giardina 博士
安捷伦科技有限公司，
美国威明顿市

摘要

本应用简报介绍了将 Agilent Intuvo 芯片式保护柱的温度控制作为一种改善气相色谱分离和选择性的方法。恒温 and 脉冲温度调节均会影响芯片式保护柱的溶质捕集。温度诱导的芯片式保护柱的保留和反吹可在色谱柱分离之前去除低挥发性溶质。经证实，这种反吹形式比传统的柱后反吹更有效。

前言

微流控和表面涂层技术取得的最新进展，使模块化 Intuvo 芯片式流路得以在气相色谱 (GC) 中应用。芯片式流路可用于构建针对各种气相色谱应用的流路。例如，可以将无涂层、去活化的微流控芯片式流路放置在气相色谱进样口和分析柱之间的流路中。芯片式流路可作为保留间隙柱或保护柱（通过集成芯片式保护柱），类似于传统气相色谱分析中使用的无涂层去活预柱。然而，与传统气相色谱分析不同的是，可使用独立温控进行选择性和定量保留，或根据挥发性迁移溶质。此外，通过结合温控和气路控制引发逆流，可在进入分析柱之前消除基质。本应用简报详细地探讨了微流控芯片式保护柱的选择性。通过利用芯片式保护柱程序进行捕集和反吹土壤基质的实例，介绍了对半挥发性有机化合物的分析。

实验部分

所有实验都使用带有多模式进样口、单气相色谱柱和用于质谱 (MS) 柱后反吹的芯片式流路的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪。将 GC 与单四极杆 Agilent 5977A MSD 联用。芯片式保护柱作为微流控预柱，提供长约 1 m，直径 0.5 mm 的去活化流路。芯片式保护柱与气相色谱柱之间的温控是相互独立的，其包括通过低热容

陶瓷加热器进行传导加热，以及通过高速鼓风机进行对流冷却（图 1）。安装柱后反吹模块后，在反吹过程中可以使气相色谱柱和芯片式保护柱的气流反向。

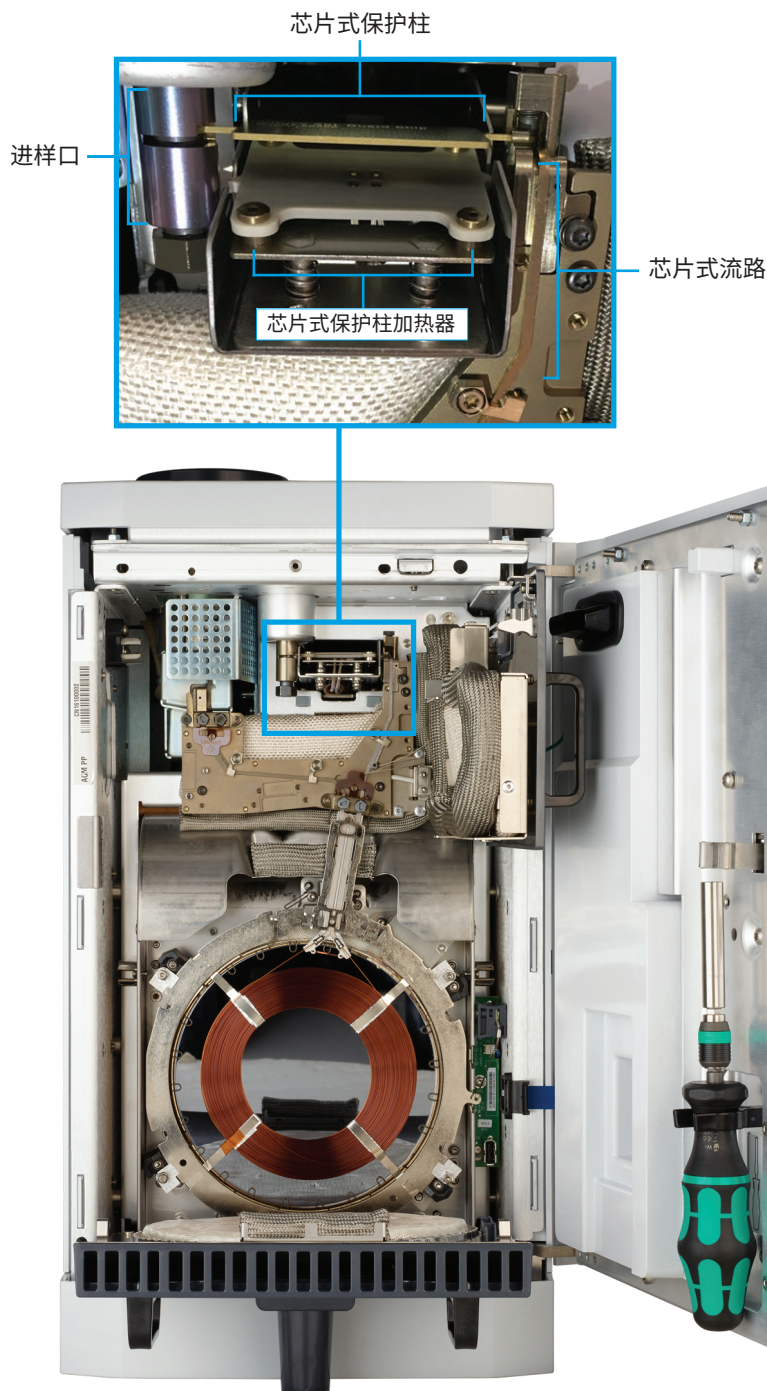


图 1. Intuvo 气相色谱仪和微流控预柱（即芯片式保护柱）

样品

- **烷烃标准品:** 烷烃标准品混合物用于气相色谱系统的性能测试 (C₁₀-C₄₀, Sigma-Aldrich, 部件号 68281)
- **样品萃取物:** 复合二氯甲烷土壤萃取物由 ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, TN) 捐赠

结果与讨论

芯片式保护柱捕集实验

通过初步实验确定芯片式保护柱的热捕集能力。运行两次气相色谱，一次芯片式保护柱的温度为 40 °C；另一次为 350 °C，且气相色谱均采用柱温箱升温程序 (图 2)。

仪器条件

参数	值
GC	带有简单 MS 流路的 9000 Intuvo GC
MS	带有 EI Extractor 离子源的 5977A MSD
色谱柱	Agilent J&W DB-UI 8270D Intuvo 气相色谱柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 122-9732-INT)
衬管	带玻璃毛的超高惰性不分流单径锥衬管 (部件号 5190-2293)
进样量	1 μL
进样口	分流/不分流 280 °C 0.5 分钟时吹扫流速为 60 mL/min 隔垫吹扫切换流量模式 3 mL/min
芯片式保护柱升温程序	不一定
柱温程序	不一定
总线温度	310 °C
流速	1.2 mL/min, 恒流模式
传输线温度	320 °C
离子源温度	320 °C
四极杆温度	200 °C

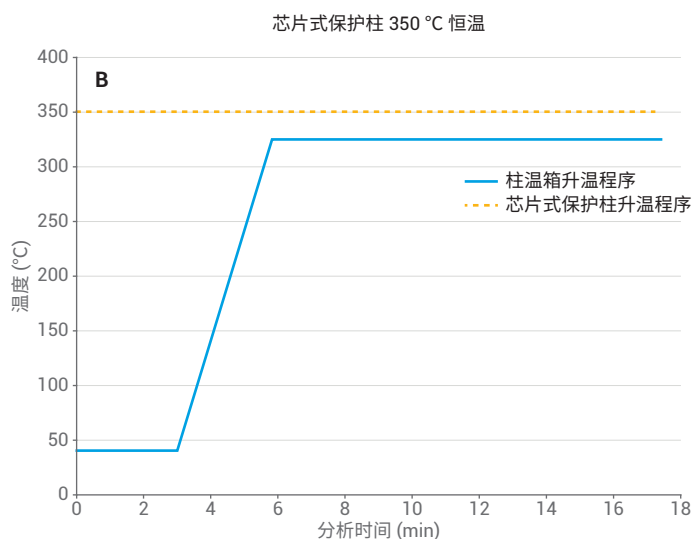
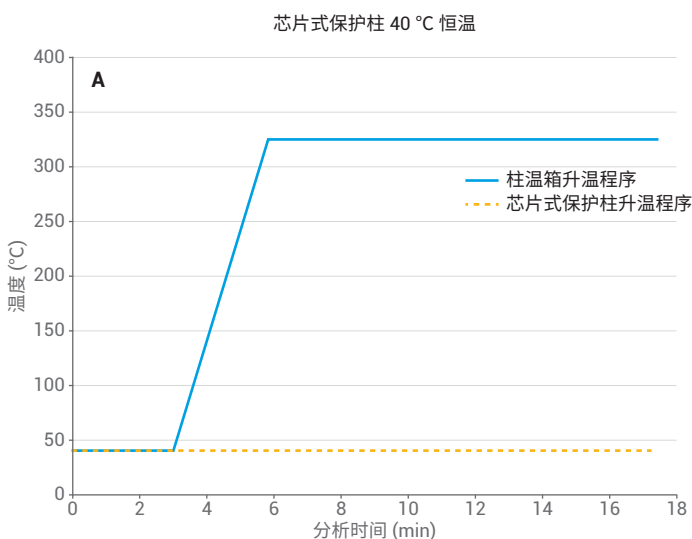


图 2. 芯片式保护柱加热器和柱温箱的程序曲线

图 3 展示了 C₁₀-C₄₀ 的进样结果。在 40 °C 条件下, C₁₀ 到 C₁₄ 无法在芯片式保护柱上保留, C₁₆ 部分保留。在 350 °C 条件下, C₁₀ 到 C₄₀ 均可以通过芯片式保护柱, 并从色谱柱中洗脱。在芯片式保护柱采用柱温箱升温程序时, C₁₀ 到 C₄₀ 的回收率是定量的 (图 4)。

芯片式保护柱温度脉冲实验

芯片式保护柱温度程序设定为以 300 °C/min 升至 350 °C, 然后快速冷却 (即脉冲温控)。图 5 展示了芯片式保护柱和气相色谱温度脉冲程序, 以及相关色

谱图。采用脉冲温控的芯片式保护柱对 C₁₀ 到 C₄₀ 的回收率与在 350 °C 下或采用气相色谱柱温箱升温程序运行芯片式保护柱时一致。

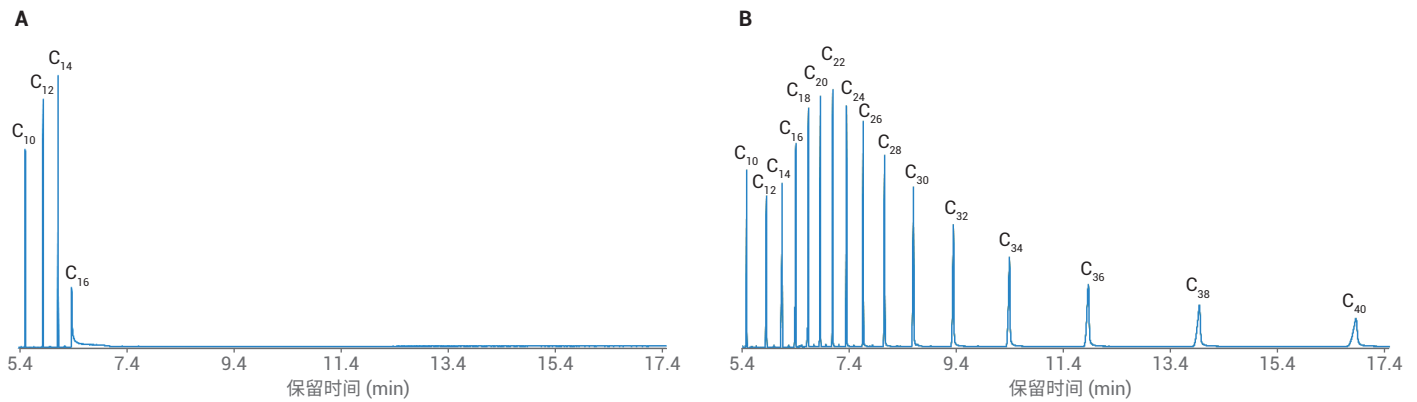


图 3. 芯片式保护柱恒温设定时的色谱图

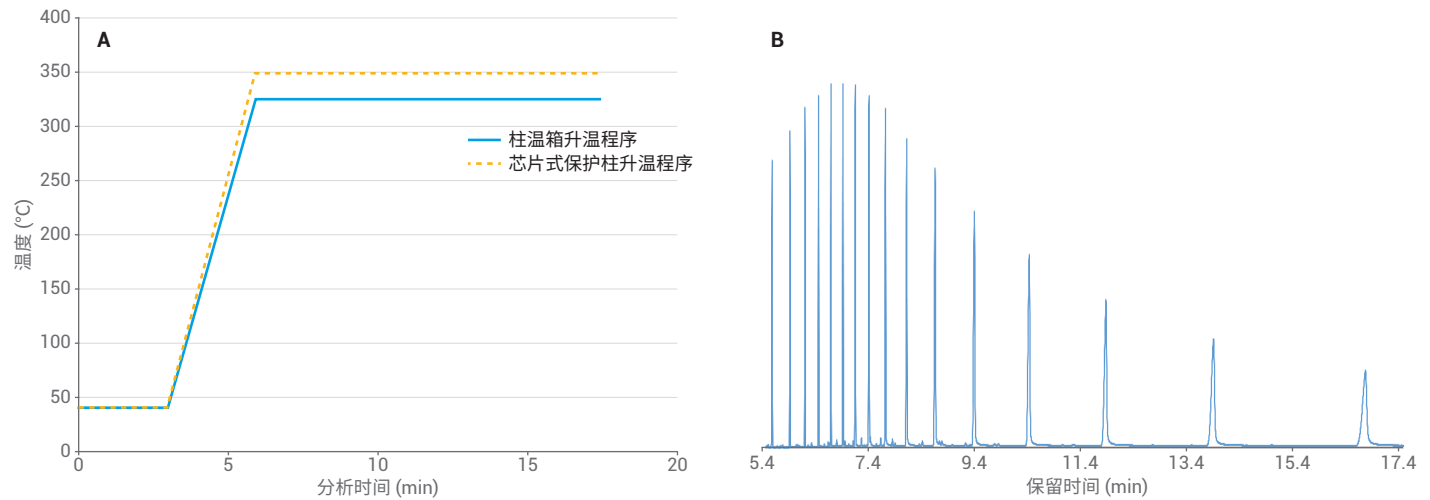


图 4. 梯度式芯片式保护柱和 GC 柱温箱得到的 C₁₀ 到 C₄₀ 的定量回收

芯片式保护柱温度脉冲选择性

芯片式保护柱的温度以脉冲形式到达不同的最终温度并快速冷却。图 6 展示了

一系列色谱图，其中芯片式保护柱以脉冲形式达到 100、110、120、125 和 130 °C，展示了温度脉冲的选择性。

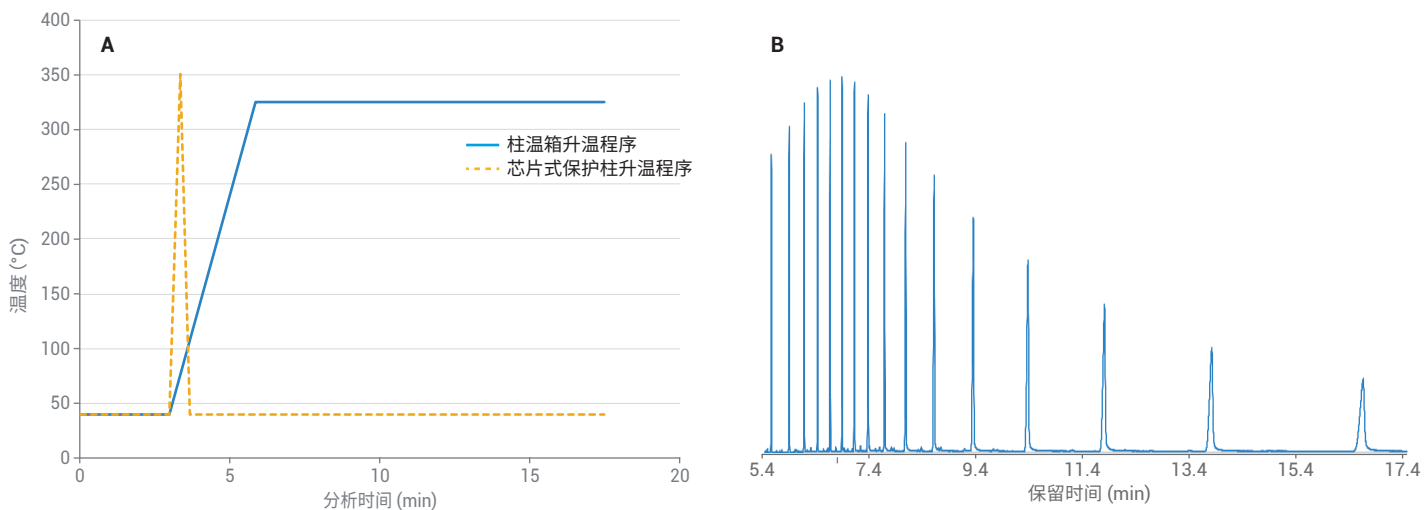


图 5. 芯片式保护柱温度脉冲实验和 C₁₀ 到 C₄₀ 的回收

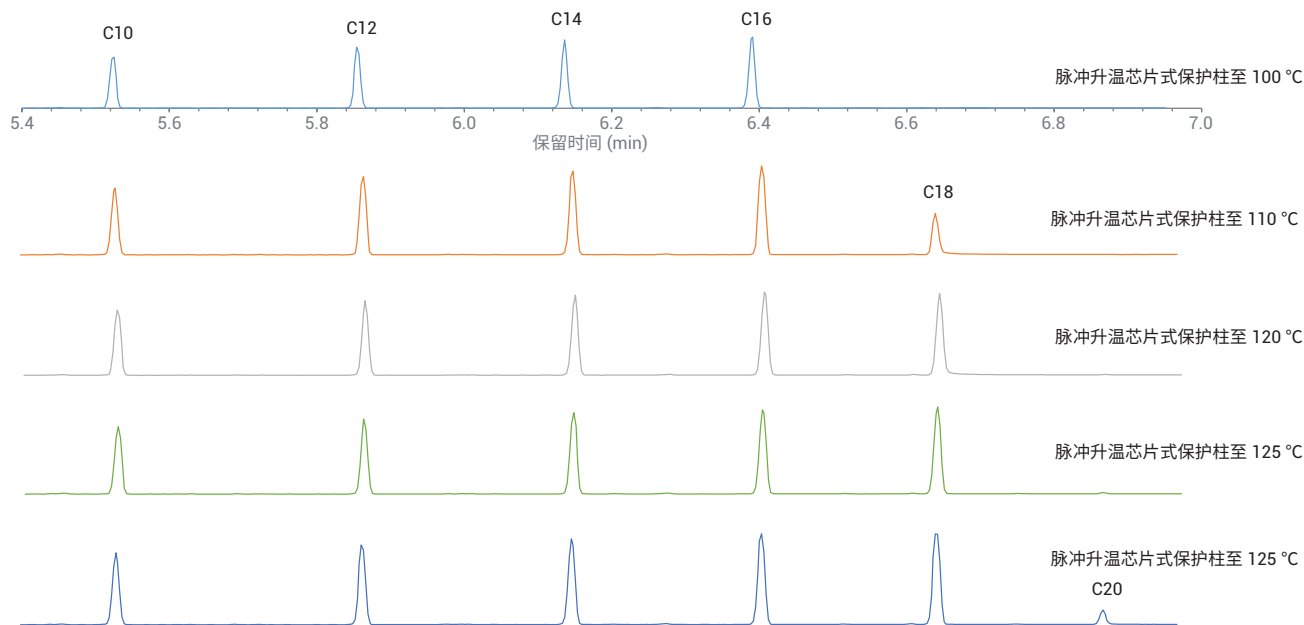


图 6. 芯片式保护柱脉冲升温到不同的最终温度

此外，还进行了其他实验：将芯片式保护柱的温度每次递增 5 °C，最终脉冲温度为 100–310 °C。将每种烷烃部分挥发和完全挥发的温度与各个烷烃的相应沸点作图（图 7）。该图测量了芯片式保护柱在沸点范围内温度脉冲的选择性。它可以用来估算在芯片式保护柱上使化合物挥发或保留所需的最终脉冲温度。

芯片式保护柱温度脉冲与反吹

将芯片式保护柱的温度脉冲与柱后反吹相结合。在反吹期间，将色谱柱气流反相，使低挥发性化合物离开色谱柱和分流出口捕集阱。反吹已经被证实可以改善保留时间重现性和色谱柱寿命。图 8 展示了反吹的温度和压力程序。

根据图 7 的选择性曲线，200 °C 的脉冲温度可使 C₁₀ 到 C₂₆ 挥发，而 C₂₈ 到 C₄₀ 则会被保留。图 9 展示了基于图 8 中的方法参数的色谱图。200 °C 的脉冲温度可以定量地释放 C₁₀ 到 C₂₆，并使 C₂₈ 部分挥发 (A)。随后的空白运行 (B) 表明，反吹成功地去除了 C₂₈ 到 C₄₀。

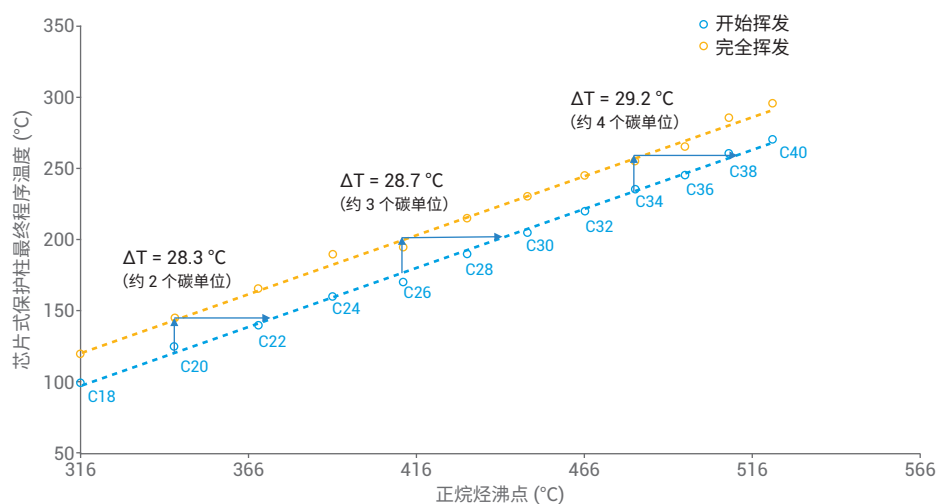


图 7. 芯片式保护柱温度脉冲沸点和碳原子数的选择性

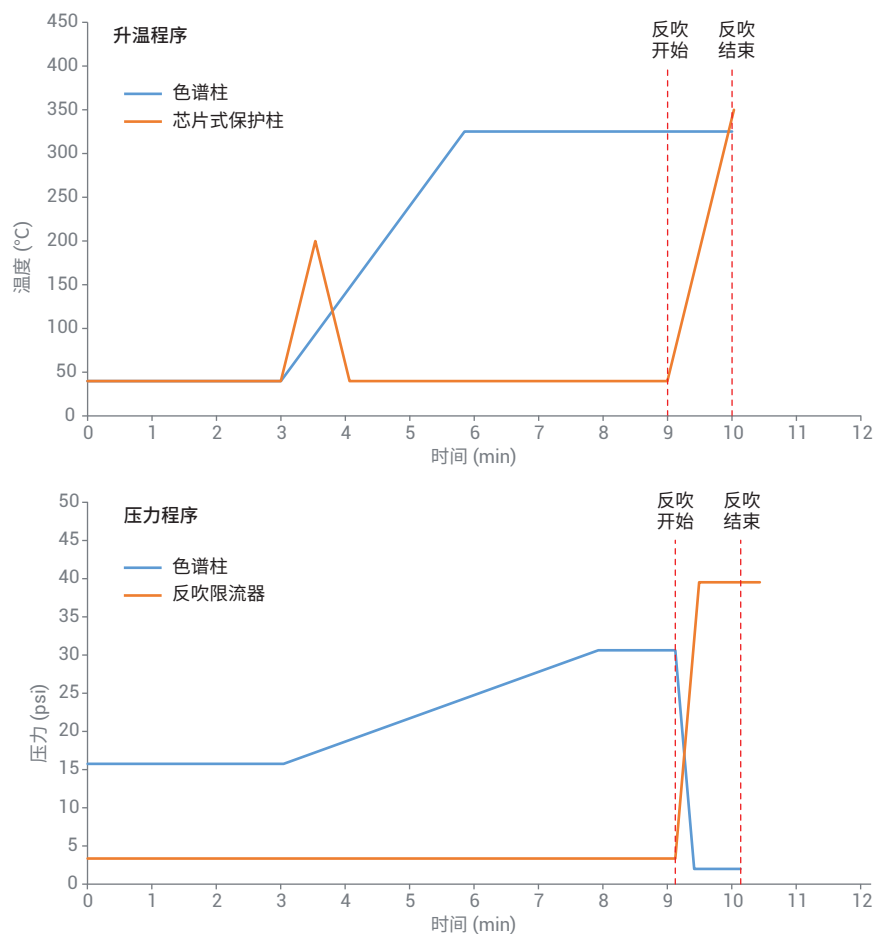


图 8. 用于反吹的温度和压力程序

根据脉冲温度上限，芯片式保护柱温度脉冲可以在芯片式保护柱上有效地释放或捕集化合物，因此这是进行柱后反吹的一种更有效的方法。在传统气相色谱中，保护柱和分析柱在相同的柱温箱内，进行反吹的溶质或基质将从保护柱迁移到分析柱，所以反吹时间更长。如果这些溶质或基质化合物可以在芯片式保护柱上被隔离，那么就可以缩短反吹时间。图 10 展示了使用芯片式保护柱温度脉冲和传统气相色谱方法反吹 C₂₈ 到 C₄₀ 需要的时间，其中，芯片式保护柱温度程序根据色谱柱程序设定。使用芯片式保护柱温度脉冲，在 30 秒内即可完成反吹过程，使用传统反吹方法则需要 3.5 分钟。

芯片式保护柱温度脉冲与反吹：基质研究

将芯片式保护柱温度脉冲与反吹应用于土壤萃取物。土壤萃取物包括目标物 PAH 茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]花，以及非目标物的重基质化合物（可能为 PAH 异构体），其在目标物后洗脱（图 11）。

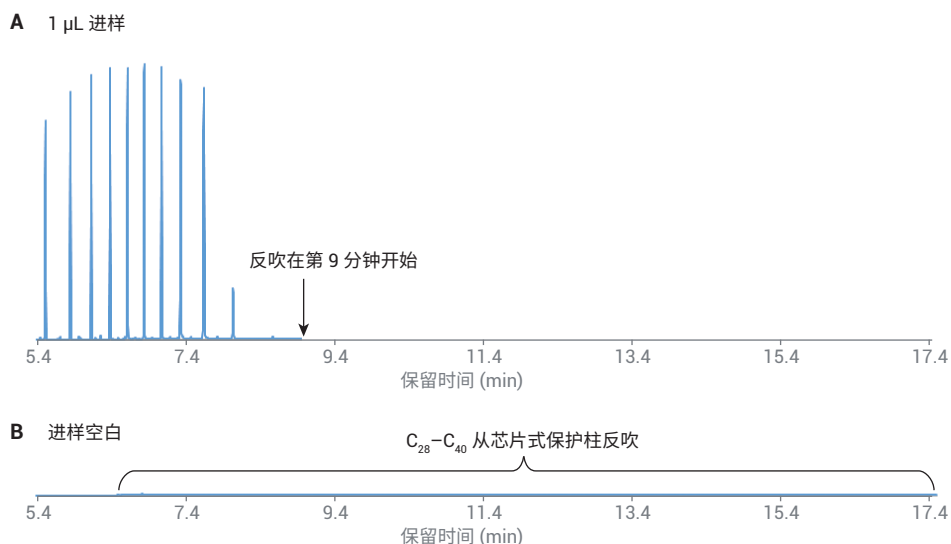


图 9. 芯片式保护柱温度脉冲与反吹的色谱图示例

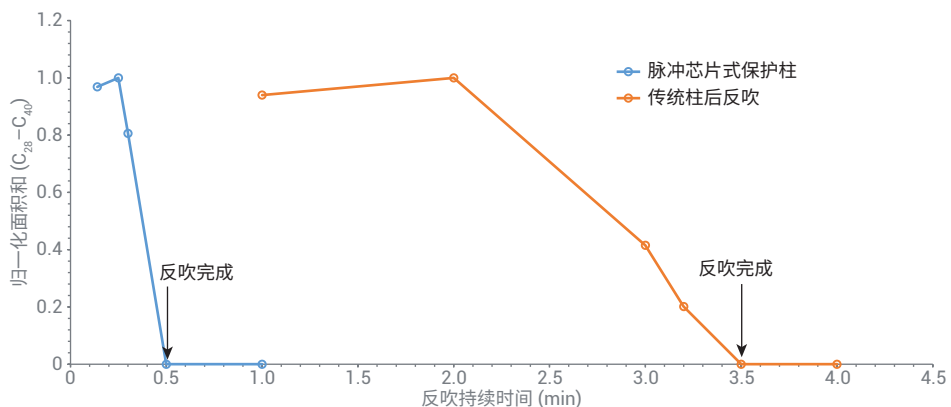


图 10. 使用芯片式保护柱温度脉冲和柱后反吹可以节省时间

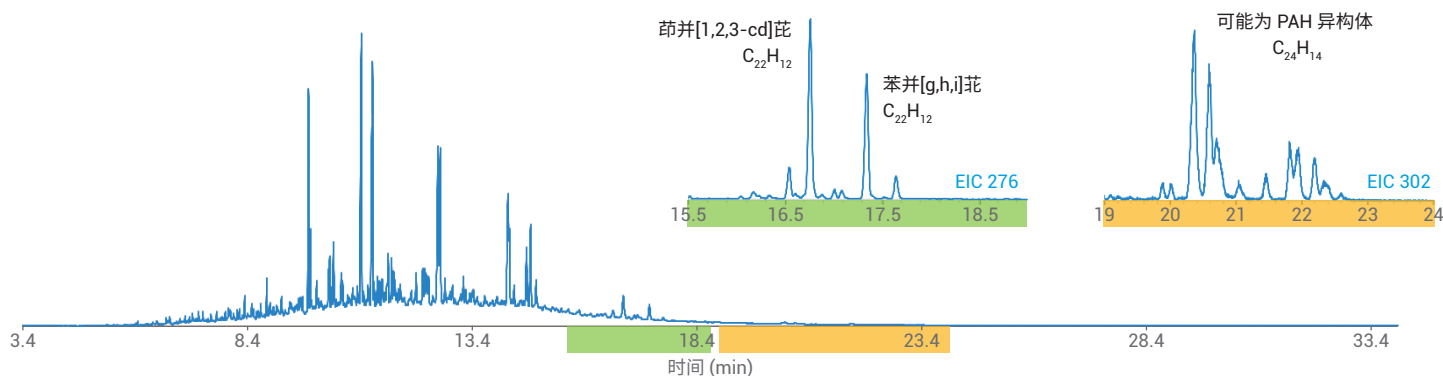


图 11. 带有目标物 PAH 和基质的土壤萃取物

为了在芯片式保护柱上捕集基质的同时使目标物 PAH 挥发，需要 250 °C 的脉冲温度上限，以及 3 秒的脉冲温度保持时间（图 12）。仅需 1 分钟的反吹即可去除芯片式保护柱上的基质（图 13）。

结论

本应用简报介绍了 Intuvo 芯片式保护柱的功能和选择性的基本信息。对芯片式保护柱的升温程序（包括恒温 and 温度脉冲）进行调整，可以增加溶质分离的选择性。精确的温度控制可以选择性地将化合物捕集在芯片式保护柱上。将芯片式保护柱温度脉冲和精确的气流程序结合，可以在低挥发性化合物进入色谱柱之前将其从芯片式保护柱上反吹出来。与传统柱后反吹相比，这种方法可以更加有效地进行反吹。

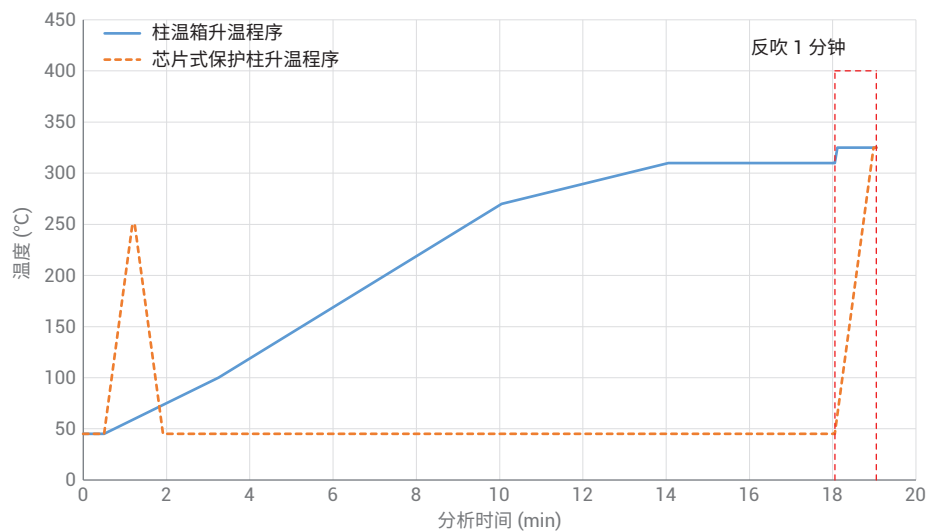
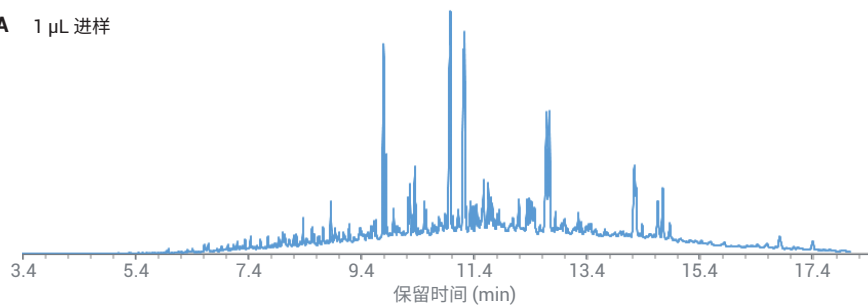


图 12. 用于土壤基质的芯片式保护柱和柱温箱升温程序

A 1 μ L 进样



B 进样空白

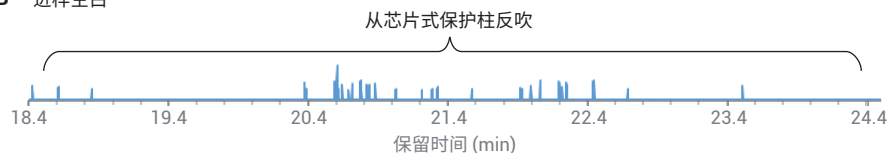


图 13. 用反吹去除基质后的土壤基质

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018 年 7 月 16 日，中国出版
5994-0058ZHCN

 **Agilent**
Trusted Answers