

Анализ полуплетучих органических соединений с использованием газового хроматографа Agilent 9000 Intuvo

Автор

Мэттью Джардина (Matthew Giardina), PhD, специалист по прикладной химии, отдел газофазового разделения, Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Газовая хроматография–масс-спектрометрия (ГХ-МС) является популярным методом анализа полуплетучих органических соединений в объектах окружающей среды. Система ГХ Agilent 9000 Intuvo является значительным достижением в газовой хроматографии и обеспечивает ряд преимуществ для анализа полуплетучих соединений. В этих рекомендациях по применению демонстрируется производительность ГХ Agilent 9000 Intuvo при анализе полуплетучих соединений на основе спецификаций методики USEPA 8270D. В исследование входит оценка системы ГХ Agilent 9000 Intuvo при проведении многократных вводов экстракта из почвы сложного состава для измерения надежности прибора в условиях, моделирующих работу экологической лаборатории с высокой пропускной способностью.

Введение

Газовая хроматография–масс-спектрометрия (ГХ-МС) является популярной аналитической техникой определения полувolatile органических соединений (полу-ЛОС)¹. Ряд соединений класса полу-ЛОС считаются загрязнителями окружающей среды. Государственные учреждения, выполняющие роль регулятора, устанавливают методы и критерии производительности измерения полу-ЛОС в некоторых экологических и промышленных матрицах. Например, методика 8270D Управления по охране окружающей среды США (USEPA) включает список из 243 соединений, встречающихся в твердых отходах, почве, воздухе и водных экстрактах и пригодных для анализа методом ГХ-МС². Методика 8270D содержит подробные спецификации и требования к количественному анализу полу-ЛОС.

Постоянство и качество данных, полученных с помощью ГХ Agilent 7890, устанавливают стандарт для анализа полувolatile органических соединений, и эти приборы используются в лабораториях, занимающихся испытаниями воздействия на окружающую среду повсеместно в мире. Разрабатывая новые технологии, крайне важно продемонстрировать, что следующее поколение приборов для ГХ может удовлетворять жестким требованиям к анализу полу-ЛОС для экологических испытаний.

Система ГХ Agilent 9000 Intuvo – это шаг вперед в развитии газовой хроматографии, включающий ряд дизайнерских инноваций, которые идеально подходят для анализа полу-ЛОС. Поточная технология Intuvo Flow Technology (IFT) включает использование простых в установке и замене колонку Intuvo и защитный чип Guard Chip, который выполняет функции предколонки для предотвращения загрязнения колонки и тракта следования пробы инородными и нелетучими соединениями. Технология непосредственного нагрева

снижает требования к электропитанию и способствует более быстрому охлаждению колонок и сокращению цикла.

Эти рекомендации по применению демонстрируют полное соответствие ГХ Agilent 9000 Intuvo жестким требованиям к производительности, установленным в методике 8270D USEPA, демонстрируя при этом времена удерживания, разрешение и отклик анализов, эквивалентные критериям ГХ 7890. Кроме того, надежность системы подтверждается многократными вводами экстракта из почвы сложного состава.

Экспериментальная часть

Стандарты и пробы

Смесь стандартов, содержащая 77 целевых и суррогатных соединений, была приобретена у компании AccuStandard (New Haven, CT). Стандарт был выбран для обеспечения репрезентативной смеси кислот, оснований и нейтральных соединений. Смесь внутренних стандартов, содержащую шесть соединений, приобретенных в компании Supelco (Bellefonte, PA), разбавляли дихлорметаном. Номинальная концентрация целевых и суррогатных веществ в калибровочных стандартах составляла 0,1, 0,2, 0,8, 1, 1,6, 2, 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75 и 100 мкг/мл. Концентрация внутренних стандартов в каждом калибровочном стандарте составляла 40 мкг/мл. В табл. 1 перечислены соединения, включенные в исследование. Номера соединений в табл. 1 были присвоены в соответствии с порядком времени удерживания целевых и суррогатных соединений с внутренними стандартами, перечисленными в конце таблицы не в порядке времени удерживания. Номера были присвоены соединениям для уменьшения сложности графиков.

Стандарт для настройки содержащий смесь бензидина, пентахлорфенола, 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (4,4'-ДДТ) и декафтортрифенилфосфина (ДФТФФ), был приобретен в компании AccuStandard. Стандарт для настройки разбавляли дихлорметаном до конечной концентрации 25 мкг/мл.

Композиционная смесь почвенного экстракта о, , приготовленная по методике 8270D с использованием дихлорметана, была предоставлена ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, TN). Экстракты, выбранные для композиционной смеси, содержали остаток самой сложной матрицы, часто анализируемой в данной лаборатории.

Методы прибора

Система ГХ Agilent 9000 Intuvo состояла из МСД Agilent 5977B с инертным источником ионизации и колонки Intuvo DB-5ms Ultra Inert длиной 30 м. В сравнительном эксперименте ГХ Agilent 7890 также был с МСД 5977B с инертным источником ионизации и 30-метровой колонкой Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert. Одинаковые параметры методов были установлены на обоих газовых хроматографах, 9000 Intuvo и 7890, за исключением чипа Intuvo Guard Chip, отсутствующего на ГХ 7890. В табл. 2 перечислены рабочие параметры приборов, использованные в исследовании.

Таблица 1. Целевые соединения, суррогатные вещества и внутренние стандарты.

| № | Соединение | № | Соединение | № | Соединение |
|----|---------------------------------------|----|---------------------------------------|----|---|
| 1 | N-Нитрозодиметиламин | 34 | 2,4,5-Трихлорфенол | 67 | 3,3'-Дихлорбензидин |
| 2 | Пиридин | 35 | 2-Фторбифенол (суррогат) | 68 | Бензо[а]антрацен |
| 3 | 2-Фторфенол (суррогат) | 36 | 2-Хлорнафталин | 69 | бис(2-Этилгексил)фталат |
| 4 | Фенол-d ₅ (суррогат) | 37 | 2-Нитроанилин | 70 | Хризен |
| 5 | Фенол | 38 | Диметилфталат | 71 | Ди-н-октилфталат |
| 6 | Анилин | 39 | 2,6-Динитротолуол | 72 | Бензо[б]флуорантен |
| 7 | бис(2-Хлорэтиловый) эфир | 40 | Аценафтилен | 73 | Бензо[к]флуорантен |
| 8 | 2-Хлорфенол | 41 | 3-Нитроанилин | 74 | Бензо[а]пирен |
| 9 | 1,3-Дихлорбензол | 42 | Аценафтен | 75 | Индено[1,2,3-с,d]пирен |
| 10 | 1,4-Дихлорбензол | 43 | 2,4-Динитрофенол | 76 | Дибензо[а,h]антрацен |
| 11 | Бензиловый спирт | 44 | 4-Нитрофенол | 77 | Бензо[g,h,i]перилен |
| 12 | 1,2-Дихлорбензол | 45 | 2,4-Динитротолуол | 78 | 1,4-Дихлорбензол-d ₄ (внутренний стандарт) |
| 13 | 2-Метилфенол | 46 | Дибензофуран | 79 | Нафталин-d ₈ (внутренний стандарт) |
| 14 | бис(2-Хлоризопропиловый) эфир | 47 | Диэтилфталат | 80 | Аценафталин-d ₁₀ (внутренний стандарт) |
| 15 | 4-Метилфенол | 48 | 4-Хлорфенил-фениловый эфир | 81 | Фенантрен-d ₁₀ (внутренний стандарт) |
| 16 | N-Нитрозоди-п-пропиламин | 49 | Флуорен | 82 | Хризен-d ₁₂ (внутренний стандарт) |
| 17 | Гексахлорэтан | 50 | 4-Нитроанилин | 83 | Перилен-d ₁₂ (внутренний стандарт) |
| 18 | Нитробензол-d ₅ (суррогат) | 51 | 4,6-Динитро-2-метилфенол | | |
| 19 | Нитробензол | 52 | N-Нитрозодифениламин | | |
| 20 | Изофорон | 53 | Азобензол | | |
| 21 | 2-Нитрофенол | 54 | 2,4,6-Трибромфенол (суррогат) | | |
| 22 | 2,4-Диметилфенол | 55 | 4-Бромфенил фениловый эфир | | |
| 23 | Бензойная кислота | 56 | Гексахлорбензол | | |
| 24 | бис(2-Хлорэтокси)метан | 57 | Пентахлорфенол | | |
| 25 | 2,4-Дихлорфенол | 58 | Фенантрен | | |
| 26 | 1,2,4-Трихлорбензол | 59 | Антрацен | | |
| 27 | Нафталин | 60 | Карбазол | | |
| 28 | 4-Хлоранилин | 61 | Ди-п-бутилфталат | | |
| 29 | Гексахлорбутадиен | 62 | Флуорантен | | |
| 30 | 4-Хлор-3-метилфенол | 63 | Бензидин | | |
| 31 | 2-Метилнафталин | 64 | Пирен | | |
| 32 | Гексахлорциклопентадиен | 65 | p-Терфенил-d ₁₄ (суррогат) | | |
| 33 | 2,4,6-Трихлорфенол | 66 | Бутилбензилфталат | | |

Результаты и их обсуждение

Эквивалентность системе ГХ Agilent 7890

Помимо многочисленных инноваций в технологии нагрева колонки и тракта в системе ГХ 9000 Intuvo, его конструкция обеспечивает производительность, эквивалентную хроматографическим характеристикам ГХ 7890 в отношении времени удерживания и отклика. Это особенно важно для анализа полу-ЛОС в экологических исследованиях, где ГХ 7890 признан эталоном производительности.

В качестве начальной валидации эквивалентности стандарт с концентрацией целевого и суррогатного вещества 20 мкг/мл и концентрацией внутреннего стандарта 40 мкг/мл вводили в ГХ-МСД 7890-5977В с 30-метровой колонкой Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert, и в ГХ 9000 Intuvo с МСД 5977В и 30-метровой колонкой Intuvo DB-5ms Ultra Inert. Для анализа использовались одна и та же программа температуры колонки и условия детектора (табл. 2). На рис. 1 показана нормализованная общая ионная хроматограмма, полученная в обеих системах. Хроматограммы практически неотличимы с небольшими различиями в областях с высокой плотностью пиков (12,5 и 16,5 мин).

Таблица 2. Общие параметры ГХ-МС.

| Параметр | Значение |
|----------------------------------|--|
| Объем ввода | 1 мкл |
| Ввод | С делением и без деления потока, 300 °С Пульсирующий без деления потока, 60 psi до 0,5 мин Продувка 50 мл/мин с 0,5 мин Продувка септы в режиме переключения потоков 3 мл/мин |
| Лайнер | Agilent Ultra Inert, без деления потока, с одним сужением, со стекловолокном (кат. № 5190-2293) |
| Intuvo Guard Chip (G4587-60565) | 60 °С в течение 2 мин, 20 °С/мин до 260 °С, 6 °С/мин до 330 °С, удержание в течение 1,333 мин (стандарты) или 10,333 мин (почвенная вытяжка) |
| Колонка | Agilent J&W DB-5ms и Intuvo DB-5ms UI 30 м × 0,25 мм, 0,5 мкм (кат. № 122-5536UI для 7890 и 122-5536UI-INT для Intuvo) |
| Поток | Постоянный, 2 мл/мин |
| Температура колонки | 40 °С в течение 2 мин, 20 °С/мин до 260 °С, 6 °С/мин до 330 °С, удержание в течение 1,333 мин (стандарты) или 10,333 мин (почвенная вытяжка) |
| Температура в транспортной линии | 330 °С |
| Пластина экстрактора | 6 мм (дополнительно) |
| Температура источника ионов | 330 °С |
| Температура квадруполя | 200 °С |
| Сканирование | 35–550 m/z |
| Коэффициент усиления | 1 |
| Порог | 50 |
| Пробы АЦ | 2 |

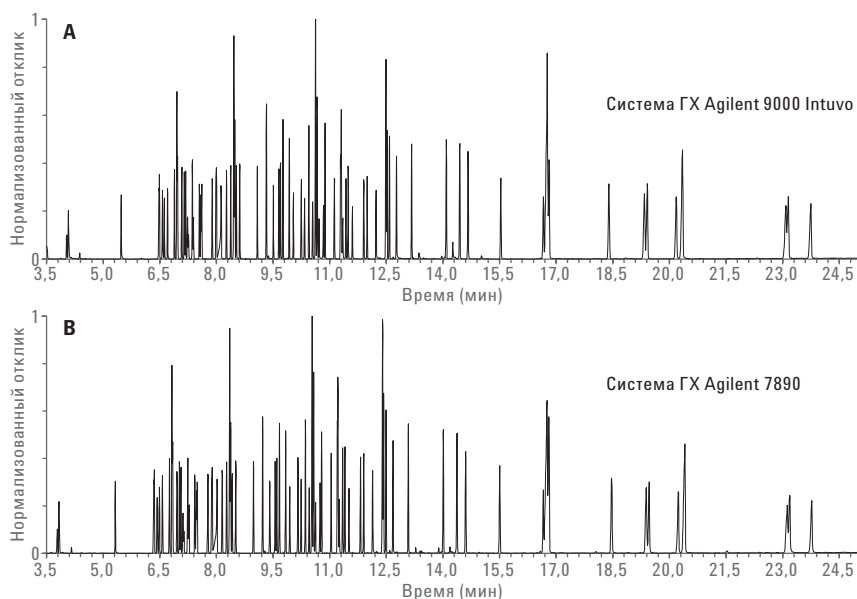


Рис. 1. Сравнение хроматограмм полу-ЛОС, полученных на ГХ Agilent Intuvo 9000 (А) и Agilent 7890 (В).

Чтобы предоставить более количественное сравнение времени удерживания, на рис. 2 показан график относительного времени удерживания (то есть отношение времени удерживания целевого вещества к времени удерживания внутренних стандартов) для ГХ 9000 Intuvo и 7890. Согласованность данных между этими двумя приборами была довольно хорошей. Средняя разница в относительном времени удерживания на двух приборах составляла 0,0006.

На рис. 2 показано, что первые два элюирующихся соединения, N-нитрозодиметиламин и пиридин, показывают большую разницу в относительном времени удерживания. Это объясняется небольшим объемом предколонки, добавляемым чипом Intuvo Guard Chip. На рис. 3 показаны общие ионные хроматограммы для N-нитрозодиметиламина и пиридина на расширенной оси для ГХ 7890 и ГХ 9000 Intuvo. Как и ожидалось, дополнительный объем вызывает небольшое увеличение времени удерживания по сравнению с ГХ 7890. Однако влияние на форму пика было незначительным.

Методика 8270D предусматривает, что для регистрации близко элюирующихся структурных изомеров в качестве отдельных аналитов точка минимума между двумя пиками не может превышать 50% от средней максимальной высоты изомеров. В качестве меры способности системы разрешать изомеры обычно выбирают бензо[b]флуорантен и бензо[k]флуорантен. На рис. 4 показано разрешение, полученное на ГХ 7890 и ГХ Agilent 9000 Intuvo. В обоих случаях точка минимума между изомерами была значительно ниже 50%.

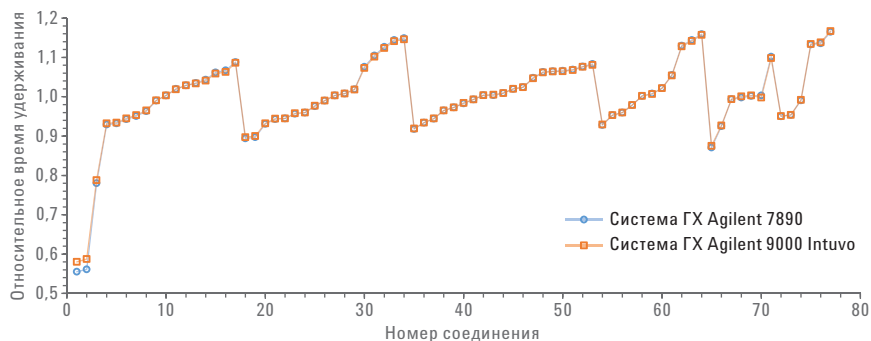


Рис. 2. Сравнение относительного времени удерживания для полу-ЛОС на ГХ Agilent Intuvo 9000 и Agilent 7890.

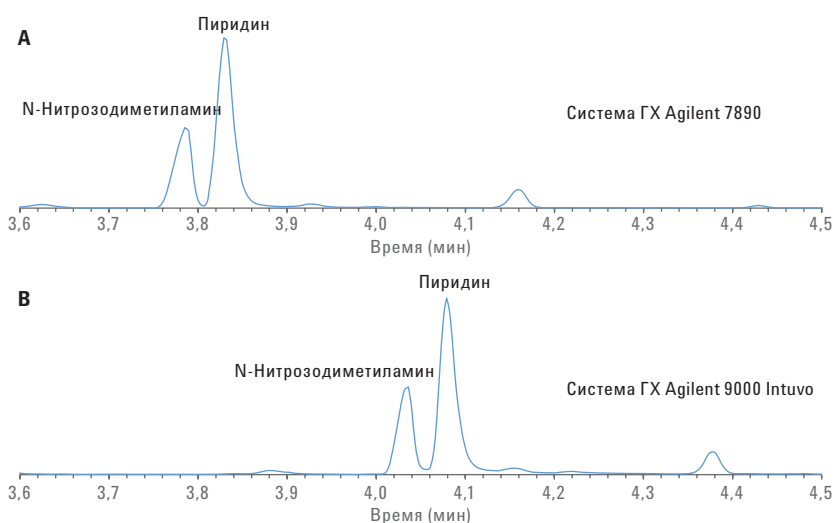


Рис. 3. Сравнение полу-ЛОС, элюирующихся первыми, на ГХ Agilent 7890 (А) и Agilent Intuvo 9000 (В).

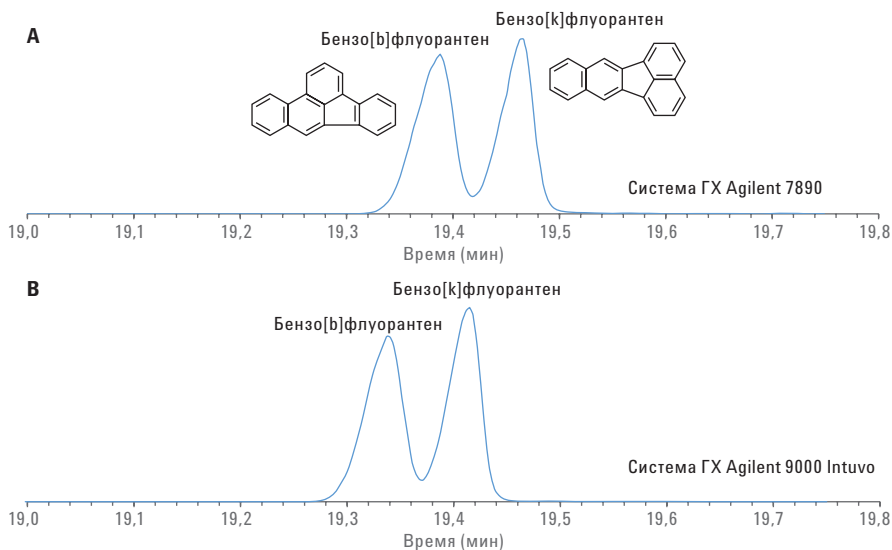


Рис. 4. Разрешение изомеров на ГХ Agilent 7890 (А) и Agilent Intuvo 9000 (В).

Как и во многих методах газовой хроматографии, количественное определение по методике 8270D основано на относительном отклике по сравнению с внутренними стандартами. На рис. 5 показано сравнение коэффициентов чувствительности для ГХ 7890 и 9000 Intuvo при вводе стандарта с концентрацией 20 мкг/мл. Как и ранее, согласованность была очень хорошей. Средняя разница коэффициентов чувствительности по всем целевым соединениям составила 4,6%.

Отметим, что относительные отклики полиароматических углеводородов (ПАУ), элюирующихся последними (индено[1,2,3-с,d]пирена, дибензо[а,h]антрацена и бензо[g,h,i]перилена), на ГХ 9000 Intuvo были слегка больше по сравнению с ГХ 7890 (рис. 5). Это демонстрирует, что тепловой профиль на протяжении тракта ГХ 9000 Intuvo является постоянным, позволяя ПАУ с более высокой точкой кипения проходить через тракт, сохраняя степень извлечения и форму пика (рис. 1).

Пригодность для методики 8270D

Валидация пригодности системы для количественного анализа до начала сбора данных имеет первостепенное значение для анализа полу-ЛОС методом ГХ-МС, особенно если данные используются для регуляторной отчетности. Методика 8270D определяет использование стандарта для настройки или контрольного стандарта для валидации производительности ГХ-МС. Стандарт для валидации настройки и инертности МС состоит из смеси ДФТФФ, 4,4'-ДДТ, пентахлорфенола и бензидина.

Для проверки пригодности степени ионизации и обнаружения масс-спектрометра применялся ДФТФФ. 4,4'-ДДТ используется для определения инертности системы путем определения продуктов его распада, 4,4'-ДДД и 4,4'-ДДЭ. Бензидин используется в качестве датчика основной, а пентахлорфенол — в качестве датчика кислотной активности. Если не удастся получить минимальные критерии производительности, установленные в методике, система считается непригодной для анализа.

На рис. 6 показана хроматограмма стандарта настройки с концентрацией 25 мкг/мл. В методике 8270D предполагается использование концентрации 50 мкг/мл с оговоркой, что для приборов с большей чувствительностью допустимы более низкие концентрации. В этом случае была выбрана концентрация 25 мкг/мл, чтобы не перегружать колонку, и измерения симметрии пиков.

Коэффициент асимметрии (КА) использовался в качестве определяющего фактора активности пентахлорфенола и бензидина в качестве кислого/основного

соединения. Исходя из требований методики 8270D, коэффициент асимметрии, измеренный на высоте пика 10% для выделенного иона в количественном анализе, должен составлять не более 2. Для пентахлорфенола и бензидина измеренные коэффициенты асимметрии составили соответственно 1,0 и 0,8.

Инертность системы определялась по проценту распада 4,4'-ДДТ. Согласно методике 8270D суммарная площадь выделенных ионов для 4,4'-ДДД и 4,4'-ДДЭ не должна превышать 20%. Процент распада на ГХ Agilent 9000 Intuvo составил 1,4%.

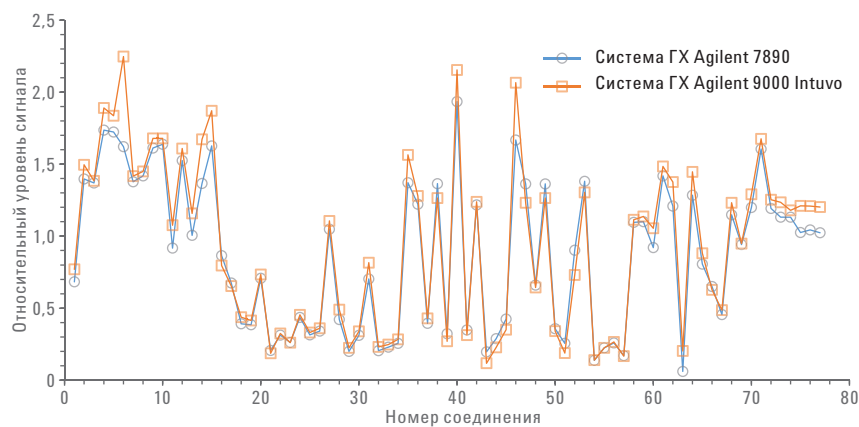


Рис. 5. Сравнение величин относительного отклика для полу-ЛОС на ГХ Agilent Intuvo 9000 и Agilent 7890.

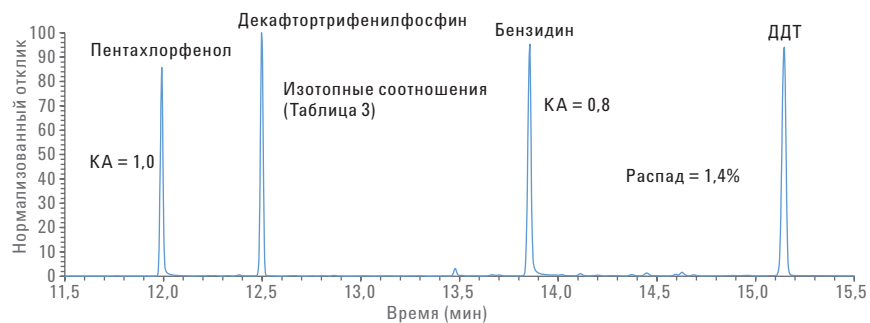


Рис. 6. Хроматограмма смеси настройки 8270D на ГХ Agilent Intuvo 9000.

В табл. 3 приведены измеренные изотопные соотношения ДФТФФ вместе с указанными соотношениями и диапазонами в методике 8270D. Все измеренные соотношения не превышают требуемых пределов.

На ГХ Agilent 9000 Intuvo были успешно получены показатели пригодности системы, определенные в методике 8270D.

Требования калибровки

Калибровка, пожалуй, является самым сложным требованием для получения и поддержки аттестации для работы по методике 8270D. Список целевых веществ включает диапазон кислых, основных и нейтральных молекул. Тип калибровки и диапазон калибровки для выбранного аналита в значительной степени зависят от чувствительности прибора и природы соединения. Некоторые соединения более чувствительны к поверхностной активности, термическим условиям или эффективности обнаружения. Поэтому для количественного определения допустимы несколько методов калибровки.

Простейшая и наиболее широко применяемая калибровка основана на среднем коэффициенте чувствительности. Согласно методике, требуется использовать не менее пяти уровней стандартов, а относительное стандартное отклонение (ОСО) коэффициентов чувствительности должно быть в пределах $\pm 20\%$. На рис. 7 показан процент ОСО, полученный для 57 из 77 соединений в диапазоне от 0,1

до 100 мкг/мл с использованием 14 уровней калибровки (за исключением номера 23, бензойная кислота, с калибровкой от 4 до 100 мкг/мл с восемью уровнями калибровки). Всего было использовано 14 уровней калибровки для точного определения линейного диапазона каждого аналита. Среднее значение ОСО для 57 соединений составило 4,98%.

Таблица 3. Проверка настройки по ДФТФФ.

| Целевая масса | Относительно массы | Нижний предел, % | Верхний предел, % | Отн. отсчеты, % | Прошел/не прошел |
|---------------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 51 | 442 | 10 | 80 | 31,1 | Прошел |
| 68 | 69 | 0 | 2 | 0 | Прошел |
| 70 | 69 | 0 | 2 | 0,4 | Прошел |
| 127 | 442 | 10 | 80 | 39,4 | Прошел |
| 197 | 442 | 0 | 2 | 0 | Прошел |
| 198 | 442 | 50 | 100 | 84 | Прошел |
| 199 | 198 | 5 | 9 | 6,1 | Прошел |
| 275 | 442 | 10 | 60 | 22,4 | Прошел |
| 365 | 198 | 1 | 100 | 4,2 | Прошел |
| 441 | 442 | 0 | 24 | 15,4 | Прошел |
| 442 | 442 | 100 | 100 | 100 | Прошел |
| 443 | 442 | 15 | 24 | 18,7 | Прошел |

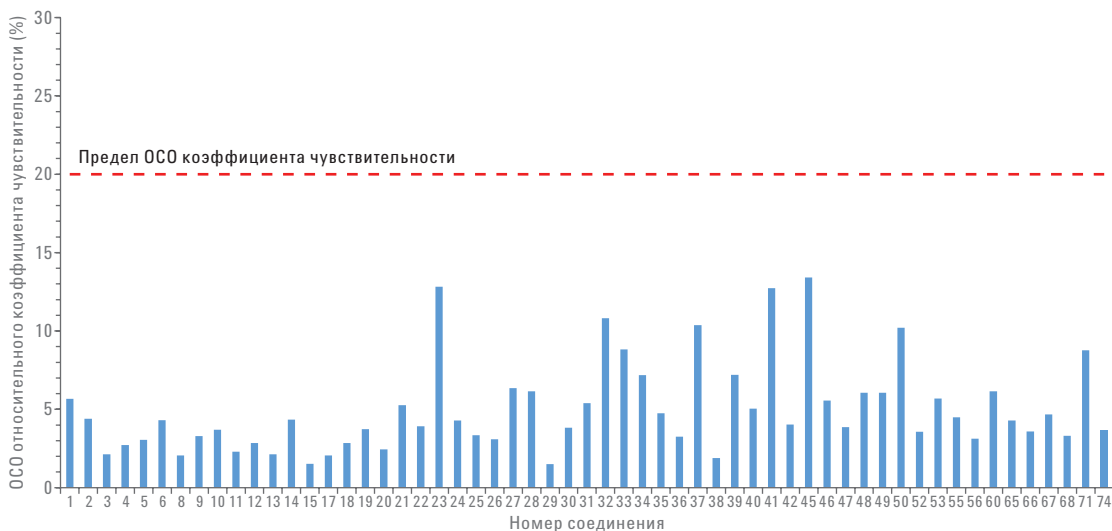


Рис. 7. Относительное стандартное отклонение среднего коэффициента чувствительности в процентах для калибровки до 100 мкг/мл.

Некоторые соединения с повышенной чувствительностью, такие как ПАУ, имеют тенденцию перегружать неподвижную фазу и насыщать детектор при высокой концентрации. В этом случае верхний калибровочный предел был снижен до 50 мкг/мл для достижения критериев калибровки с использованием средних коэффициентов чувствительности. На рис. 8 показан процент ОСО для 14 из 77 соединений в диапазоне от 0,1 до 50 мкг/мл с использованием 12 уровней калибровки (за исключением номера 69, бенз[а]антрацена, с калибровкой от 0,8 до 50 мкг/мл на 10 уровнях). Среднее значение ОСО для 14 соединений составило 4,10%.

Некоторые активные или лабильные соединения, как правило, имеют коэффициенты чувствительности, являющиеся функцией концентрации. Для этих аналитов методика 8270D позволяет использовать для калибровки аппроксимацию кривой. Методика предусматривает, что коэффициент корреляции (R) должен быть больше 0,99, а расчетная концентрация стандарта самого низкого уровня должна быть в пределах $\pm 30\%$ от фактической концентрации. В табл. 4 приведены результаты калибровки для остальных шести из 77 соединений, рассчитанные по регрессионному методу наименьших квадратов с весовым коэффициентом $1/x$. Во всех случаях удалось добиться указанных в методике критериев калибровки. Обратите внимание, что диапазон калибровки был выбран с целью получить максимально широкий динамический диапазон, удовлетворяющий критериям калибровки, с использованием линейной модели. Выраженное в процентах отклонение стандарта с самым низким уровнем концентрации было бы ближе к нулю, если бы динамический диапазон был сужен, или при использовании модели калибровки более высокого порядка.

Исследование матрицы

Чтобы измерить надежность GX 9000 Intuvo, был выполнен итерационный цикл вводов матрицы и проверок производительности. Как правило,

лаборатории по исследованию окружающей среды регулярно проводят профилактическое техобслуживание (например, замену лайнера, обрезку колонки). Это делается для поддержания работоспособности системы и целостности калибровки на протяжении длительного периода времени, предотвращая загрязнение колонки и источника.

Однако в этом исследовании использовалась такая стратегия испытаний, согласно которой матричные пробы вводились до потери стабильности или нарушения калибровки, после чего производительность восстанавливалась посредством внепланового обслуживания. На рис. 9 показана блок-схема, иллюстрирующая схему тестирования.

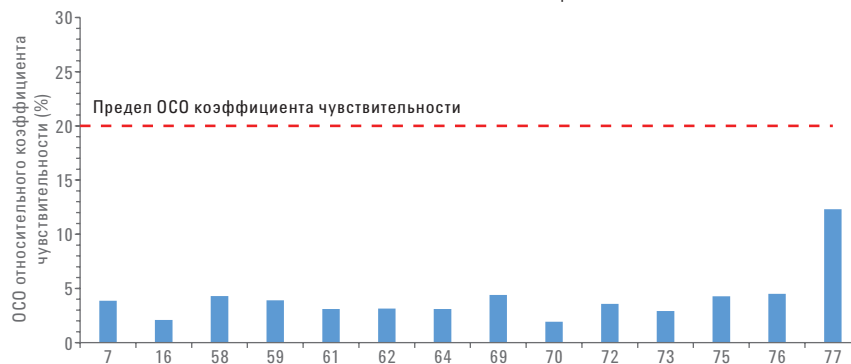


Рис. 8. Относительное стандартное отклонение среднего коэффициента чувствительности в процентах для калибровки до 50 мкг/мл.

Таблица 4. Результаты калибровки с использованием регрессионного метода взвешенных наименьших квадратов.

| № соединения | Соединение | R ² | Диапазон калибровки (мкг/мл) | Разность в процентах для стандарта с самым низким уровнем концентрации (требуемое значение $\pm 30\%$) |
|--------------|--------------------------|----------------|------------------------------|---|
| 43 | 2,4-Динитрофенол | 0,9984 | 1,6–100 | 23,9 |
| 44 | 4-Нитрофенол | 0,9994 | 0,8–100 | 22,9 |
| 51 | 4,6-Динитро-2-метилфенол | 0,9991 | 0,8–100 | -1,3 |
| 54 | 2,4,6-Трибромфенол | 0,9997 | 0,8–100 | 12,4 |
| 57 | Пентахлорфенол | 0,9992 | 0,8–100 | 23,4 |
| 63 | Бензидин | 0,9966 | 4–100 | 16,5 |

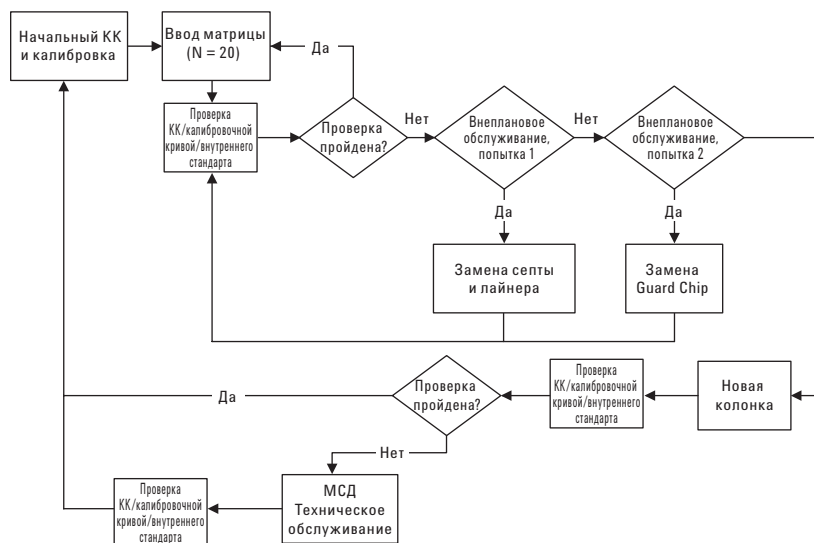


Рис. 9. Схема исследования матрицы.

Тестовое исследование проводилось путем проверки производительности между 20 матричными вводами. Проверка состояла из трех измерений, связанных со спецификациями, перечисленными в методике 8270D, включая следующие:

- **Контроль качества.** Правильные соотношения настройки по ДФТФФ, коэффициент асимметрии для бензидина и пентахлорфенола менее 2 и процент распада для 4,4'-ДДТ менее 20%
- **Проверка калибровочной кривой.** Отклонение калибровки в средней точке диапазона находится в пределах $\pm 20\%$ для более чем 10% целевых соединений
- **Внутренний стандарт (ISTD).** Убедитесь, что дрейф площади пика внутреннего стандарта находится в пределах $\pm 50\%$

Перед началом исследования система была откалибрована с использованием соединений, перечисленных в табл. 1, и параметров методики 8270D, перечисленных в табл. 2. Матричная проба была предоставлена ESC Lab Sciences (Маунт Джулиет, Теннесси) и состояла из объединенных экстрактов нескольких образцов почвы, приготовленных с помощью дихлорметана. Экстракт сложного состава представлял собой самый сложный образец матрицы, обычно встречающийся в данной лаборатории. На рис. 10 видно, что экстракт непрозрачен и содержит значительное количество остатка матрицы.



Рис. 10. Почвенная вытяжка в дихлорметане.

Результаты исследования

Результаты контроля качества

В ходе исследования было выполнено 680 вводов матрицы. После каждого интервала, состоящего из 20 вводов пробы, содержание матрицы было достаточно высоким, чтобы привести к почти полному разрушению 4,4'-ДДТ. По протоколу тестирования были заменены лайнер и септа, и система была повторно протестирована. После замены лайнера процент распада составил менее 20% (рис. 11).

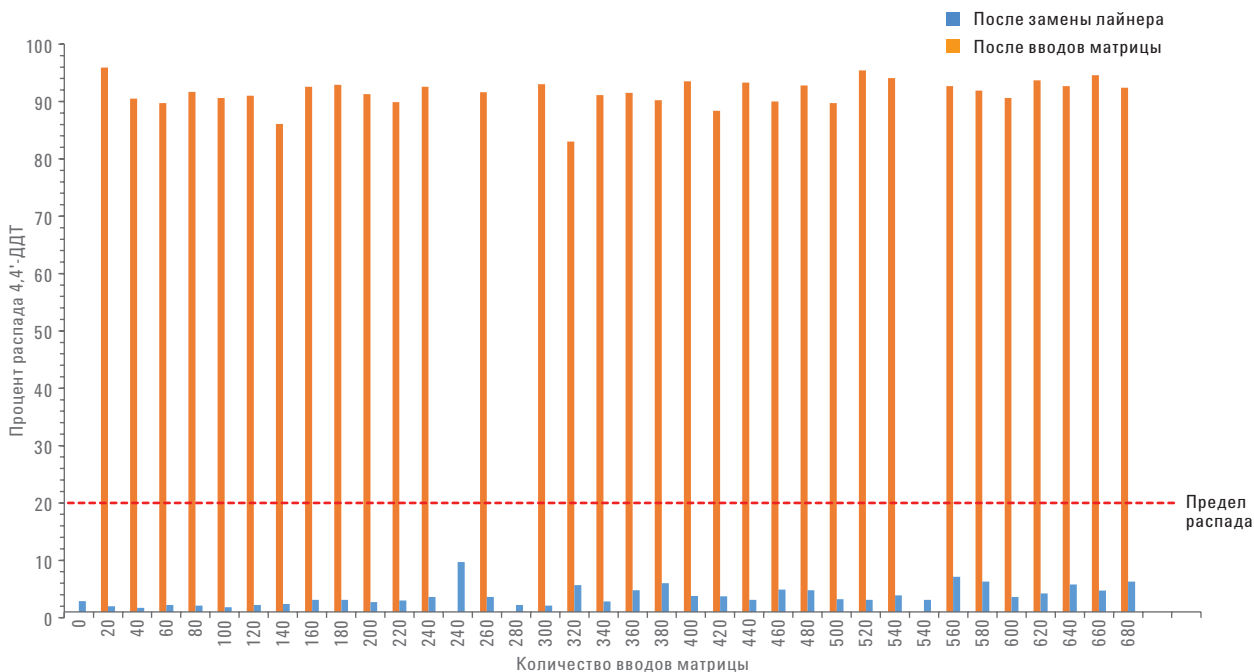


Рис. 11. Распад и восстановление ДДТ после замены лайнера (синяя линия) и после ввода матрицы (оранжевая линия).

На рис. 12 показан лайнер после 20 вводов почвенной вытяжки. Четко различим слой почвенного остатка, осевший на стекловолокне. Вероятно, этот остаток являлся причиной распада 4,4'-ДДТ, так как после замены лайнера распад опять стал составлять менее 20%. Вставка из стекловолокна была достаточной для защиты системы от загрязнения инородными включениями.

Помимо 4,4'-ДДТ, проба для контроля качества содержит пентахлорфенол и бензидин. На рис. 13 показан коэффициент асимметрии для бензидина и пентахлорфенола, измеренный после замены лайнера. В интервале от 180 до 240 вводов матрицы коэффициент асимметрии бензидина вырос с 1,0 до 1,8, что близко к предельному значению 2. Замена лайнера оказалось недостаточно для уменьшения коэффициента асимметрии. Следуя протоколу исследования, был заменен чип Intuvo Guard Chip и система была повторно протестирована, после чего коэффициент асимметрии бензидина упал до 1,2. После 520 вводов коэффициент асимметрии бензидина увеличился до 1,7. В этом случае было достаточно заменить лайнер, чтобы снизить коэффициент асимметрии до 1.

Результаты проверки калибровочной кривой

Согласно методике 8270D каждые 12 часов требуется проверка калибровки путем ввода стандарта в средней точке диапазона калибровки. Расчетная концентрация для кривой, подлежащей проверке, должна находиться в пределах $\pm 20\%$ от фактической концентрации. Если отклонение калибровки превышает $\pm 20\%$ для более чем 20% соединений, система считается непригодной, и необходимо предпринять корректирующие действия. В этом исследовании был установлен более строгий предел для корректирующего действия, и частота отказов составила 10% для 77 целевых и суррогатных веществ (т. е. 7 соединений,



Рис. 12. Лайнер со стекловолокном после 20 вводов матрицы.

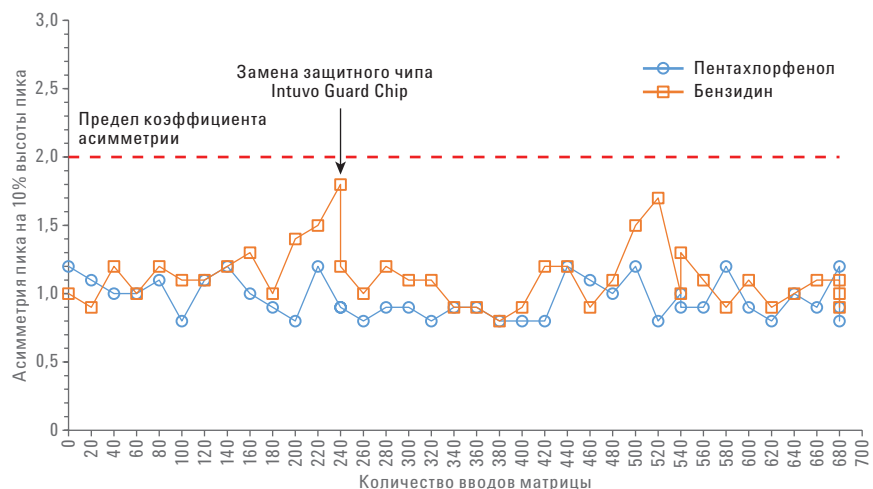


Рис. 13. Измерения коэффициента асимметрии после замены лайнера для пентахлорфенола и бензидина.

не прошли проверку калибровочной кривой). На рис. 14 показан результат проверки калибровочной кривой. После каждых 20 вводов матрицы количество соединений, не прошедших калибровку, не превышает предельного значения 10%. После замены лайнера количество соединений, не прошедших калибровку, стало ниже 10%.

На рис. 14 также показана замена чипа Intuvo Guard Chip после 240 вводов матрицы, вызванная увеличением коэффициента

асимметрии бензидина (рис. 13). Как показано на рис. 14, одно соединение, гексахлорциклопентадиен, не прошло проверку калибровочной кривой даже после замены чипа Intuvo Guard Chip. Хотя процентная ошибка снизилась с -31,3% до -26,7%, замены чипа Intuvo Guard Chip оказалось недостаточно для снижения погрешности ниже 20%. Чувствительность этого соединения к матрице может использоваться в качестве индикатора для определения частоты замены чипа Intuvo Guard Chip. На рис. 15 показан график

проверки калибровочной кривой для гексахлорциклопентадиена как функция количества вводов матрицы.

Исходя из этих данных, можно оценить цикл профилактического техобслуживания с заменой одного чипа Intuvo Guard Chip после каждых 60 вводов матрицы. Учитывая, что экстракт содержал значительный остаток матрицы, можно предположить, что такая частота замены Intuvo Guard Chip была бы достаточной для большинства матриц почв.

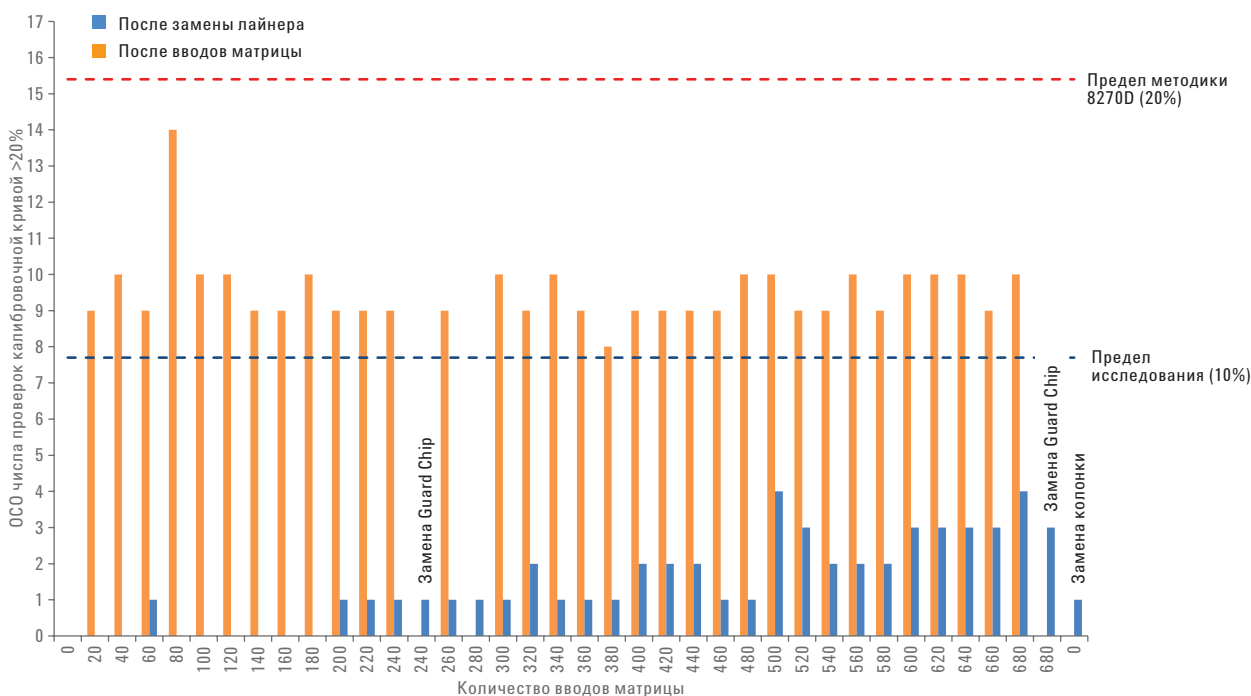


Рис. 14. Число ошибок проверки калибровочной кривой после замены лайнера (синяя линия) и после ввода матрицы (оранжевая линия).

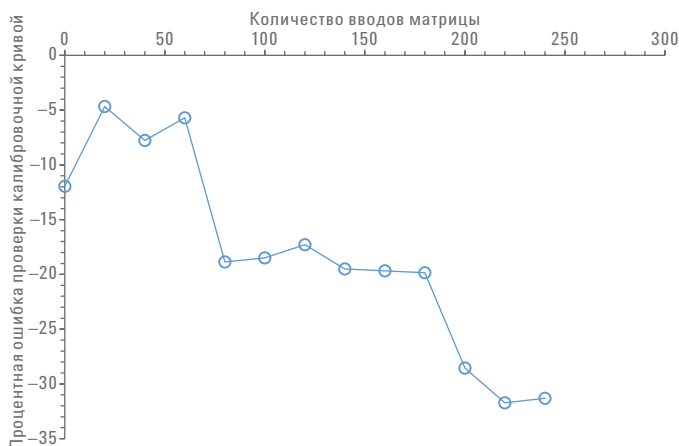


Рис. 15. Ошибка проверки калибровочной кривой в процентах для гексахлорциклопентадиена.

Чтобы измерить уровень загрязнения системы в результате высокого содержания матрицы, был продолжен ввод матриц. Хотя в рамках 680 вводов не был достигнут порог 10%, исследование было завершено. На рис. 14 показано, что замена лайнера после 680-го ввода привела к тому, что 10 случаев отклонения калибровочной кривой уменьшились до четырех. Замена чипа Intuvo Guard Chip привела к дополнительному сокращению с четырех до трех ошибок калибровочной кривой. Замена колонки привела к полному восстановлению системы. Единственным соединением, дающим ошибку после замены колонки, был бензидин, отклик которого оказался больше, чем первоначальная калибровка (рис. 16). Это указывает на то, что причина этих ошибок была связана не с колонкой, а с трактом или источником ионов.

Результаты для внутреннего стандарта

Методика 8270D допускает изменение площадей пиков внутренних стандартов не более чем в 2 раза. Если это не так, система не подходит для анализа, и необходимо предпринять корректирующие действия. Как правило, уменьшение отклика внутреннего стандарта является следствием загрязнения источника ионизации. На рис. 17 показана нормализованная площадь пиков внутренних стандартов для 680 вводов после замены лайнера. На протяжении всего исследования площадь пиков внутреннего стандарта находилась в пределах указанного диапазона.

Сравнение с газовым хроматографом Agilent 7890A

В качестве опорной точки были проведены три аналогичных исследования матрицы на ГХ 7890А, объединенном с МСД 5977, с использованием протокола, показанные на рис. 9. Результаты приведены в табл. 5. Интересно, что поведение ГХ 7890А в сочетании с МСД 5977 MSD существенно отличалось от ГХ 9000 Intuvo. Для колонок № 1 и 3 механизм отказа

представлял собой комбинацию снижения откликов внутренних стандартов более чем на 50% (были восстановлены путем очистки ионного источника) и отклонения от калибровочной кривой более чем

на 10% (не были восстановлены путем технического обслуживания испарителя или обрезки колонки). Для колонки № 2 механизм отказа заключался в отклонении от калибровочной кривой более чем на 10%.



Рис. 16. Проверки калибровки после начальной калибровки, после 680 вводов матрицы и после замены колонки.

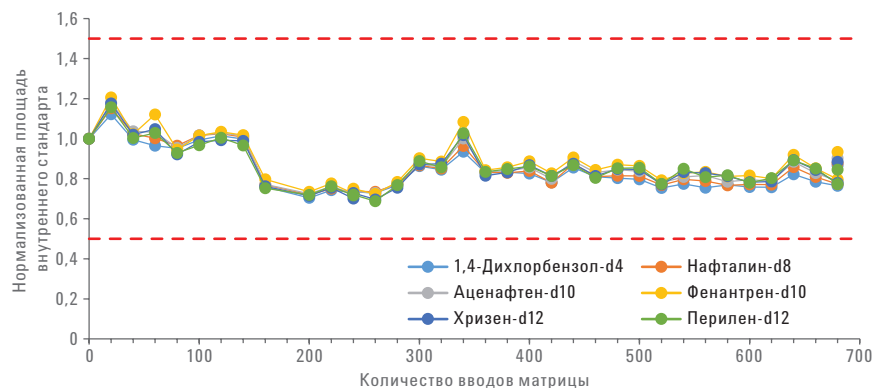


Рис. 17. Нормализованная площадь пика внутреннего стандарта для 680 вводов проб.

Таблица 5. Результаты исследования с использованием ГХ Agilent 7890А, объединенного с МСД Agilent 5977.

| Номер колонки | Число замененных лайнеров и септ | Число замененных уплотнений испарителя | Число обрезок колонки (по 30,5 см каждая) | Общее число вводов матрицы |
|---------------|----------------------------------|--|---|----------------------------|
| 1 | 12 | 2 | 6 | 240 |
| 2 | 4 | 2 | 5 | 80 |
| 3 | 6 | 3 | 4 | 120 |

Еще одно различие в выполнении технического обслуживания ГХ 7890 по сравнению с ГХ 9000 Intuvo заключается в том, что чип Intuvo Guard Chip на ГХ 9000 Intuvo можно заменить быстрее и надежнее по сравнению с обрезкой колонки на ГХ 7890. Кроме того, после обрезки значительной части колонки на ГХ 7890 требуется повторная регулировка окон времен удерживания. Этого не происходит при замене чипа Intuvo Guard Chip. На рис. 18 показано изменение времени удерживания после замены чипа Intuvo Guard на ГХ 9000 Intuvo в сравнении с обрезкой 30,5 см колонки на ГХ 7890. Сдвиг времени удерживания хорошо заметен после обрезки колонки на ГХ 7890 в отличие от замены чипа Intuvo Guard Chip на ГХ 9000 Intuvo, где наложения практически идентичны.

Выводы

Это исследование демонстрирует пригодность ГХ Agilent 9000 Intuvo для анализа полелетучих органических соединений. Система ГХ Agilent 9000 Intuvo обеспечивает соответствие требованиям к производительности, указанным в методике 8270D USEPA. По сравнению с ГХ Agilent 7890 газовый хроматограф 9000 Intuvo обеспечивает эквивалентные результаты по относительным ому временам удерживания и относительным откликам. Кроме того, многократные повторные вводы почвенного экстракта продемонстрировали устойчивость ГХ Agilent 9000 Intuvo к сложной матрице и удобство обслуживания по сравнению с ГХ 7890. Замена чипа Intuvo GuardChip более целесообразна с точки зрения времени, затрачиваемого на обслуживание, по сравнению с обрезкой колонки, и не требует корректировки времени удерживания.

Благодарности

Автор выражает благодарность Джону Ромсбургу (John Romesburg) за его значительный вклад в это исследование, ESC Lab Sciences за предоставленные матричные вытяжки и Майкла Селевски (Michael Szelewski) за его опыт в области экологического контроля.

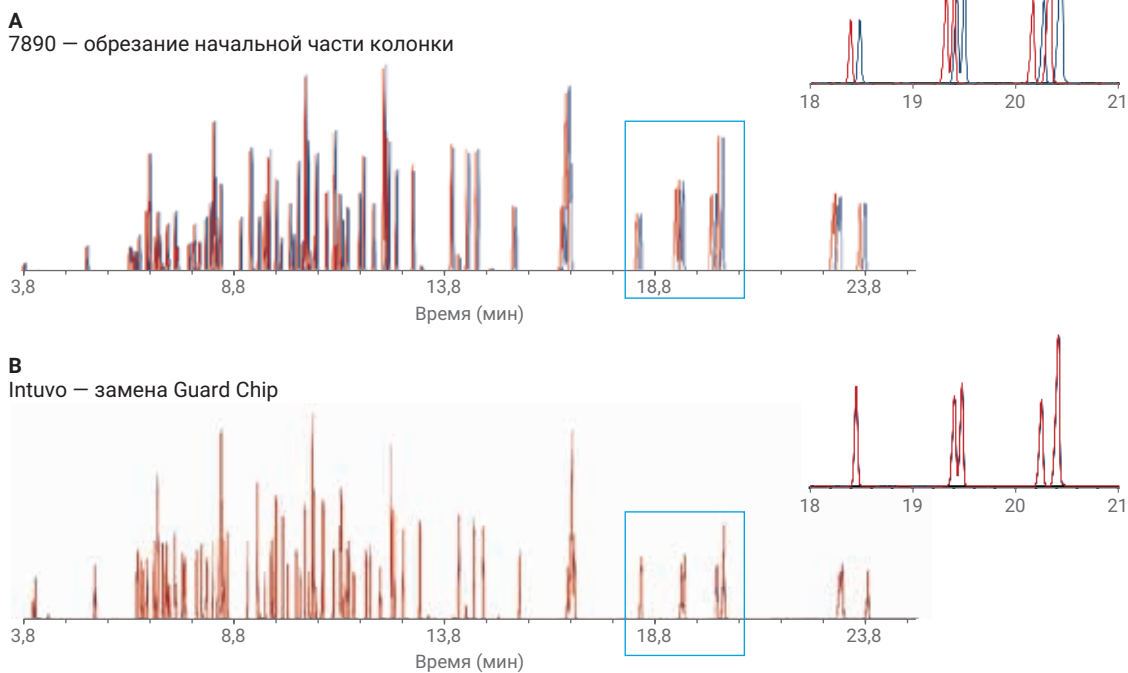


Рис. 18. Сравнение обрезания начальной части колонки на ГХ 7890 и замены Guard Chip на Intuvo 9000.

Литература

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; Vol. 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.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2016, 2018
Напечатано в США 17 октября 2018 г.
5991-7256RU