

**关键字**

校准  
物质响应  
ELCD  
卤素物质  
农残  
选择性检测器  
USEPA 方法  
XS

在 2001 年匹兹堡分析  
化学和应用实验室光谱会  
议上展出, 芝加哥市, 依利诺  
斯州, 2001 年 3 月  
4-9 日



# 采用卤素特殊检测器(XSD™)作为 USEPA 方法中的 ELCD 的另外一 个选择

**简介**

在气相色谱仪上有很多种分析含卤素物质的检测器。这些检测器从选择性很差的火焰光度检测器和质谱 (MS) 到选择性很强的检测器, 例如电解电导率检测器 (ELCD) 和应用范围较窄的电子捕获检测器 (ECD)。大多数这些检测器都表现出来自其它物质的严重的干扰。FID 或者 ECD 对于物质的识别只是基于保留时间, 因此它们难以分辨一同分离出来的物质, 包括非卤素物质的干扰。质谱检测器能够识别一同分离出来的物质, 但是在很多情况下, MS 对于痕量分析物的灵敏度很差。

5360A 型卤素特殊检测器 (XSD™) 开发出来的目的就在于它是对于卤素物质最具灵敏度和选择性的检测器。这个检测器在连续的空气流中, 燃烧来自气相色谱 (GC) 柱子的流出物。然后卤素物质的燃烧产物与电子放电铂珠表面的碱原子发生反应。铂珠的功能相当于一个电子发生器, 当反应发生时, 通过测量其电流, 卤素物质能够被选择地检测。

图 1 显示了这个检测器。

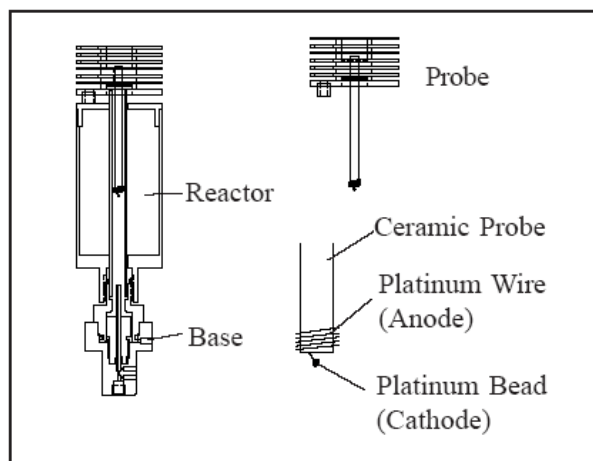


图 1 5360A 型卤素特殊检测器

这篇应用文章呈现了一些数据, 比较了 XSD 和 ELCD 在农残和挥发性有机物 (VOC) 分析中的性能, 证明了 XSD 用于 USEPA 方法所具有的优势。

**选择性**

复杂的样品基体是分析环境样品遇到的最常见的问题之一, 尤其是分析含氯农药的时候。萃取完的溶液中通常含有大量的被一同萃取出来的物质, 即干扰物质。图 2 和 3 显示了 XSD 相对于高的石化背景, 分析含有卤

素物质的选择性。

图 2 是 USEPA 方法 608 农残标准的色谱图，各不同物质的浓度从 100 到 600pg/ $\mu$ L (ppb)。图 3 是同样的标准溶液、加入浓度为 10,000ppm (1%) 的柴油得到的色谱图。加入了柴油后只有少量的基线波动。

食品萃取液是对于被一同分离出来的污染物分析的另一个挑战。图 4 是在经过硅酸镁净化后的大蒜萃取液的 ECD 色谱图。由于存在多种被一同提取出来的硫提取液，使 ECD 的谱图变得十分复杂，区分目标物质与背景之间的干扰是不可能的。图 5 是同样萃取液的 XSD 色谱图。所有硫的干扰峰都消失了，含氯的农残能够很容易地被识别和定量。

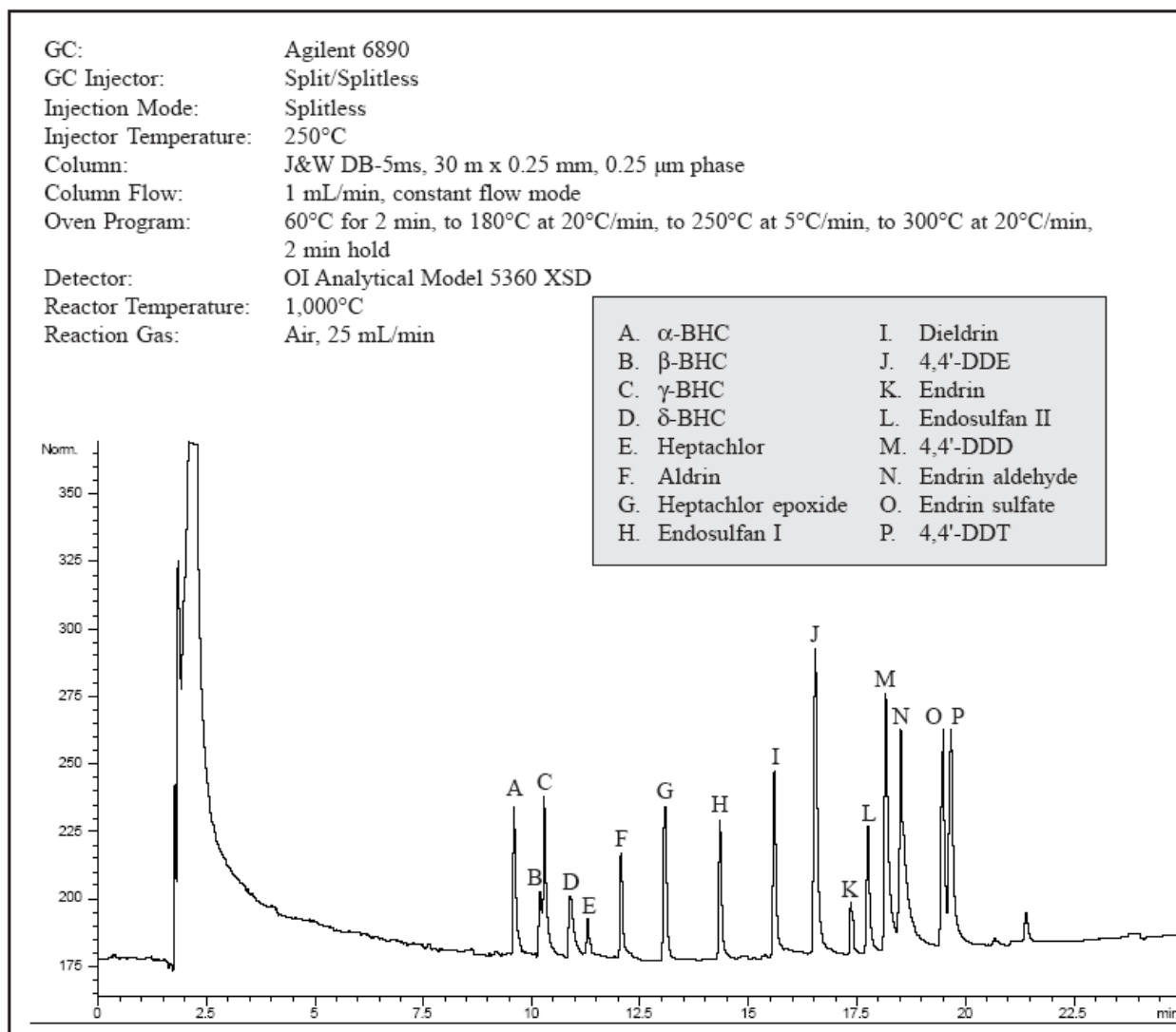


图 2 在正己烷中的 608 方法标准的色谱图

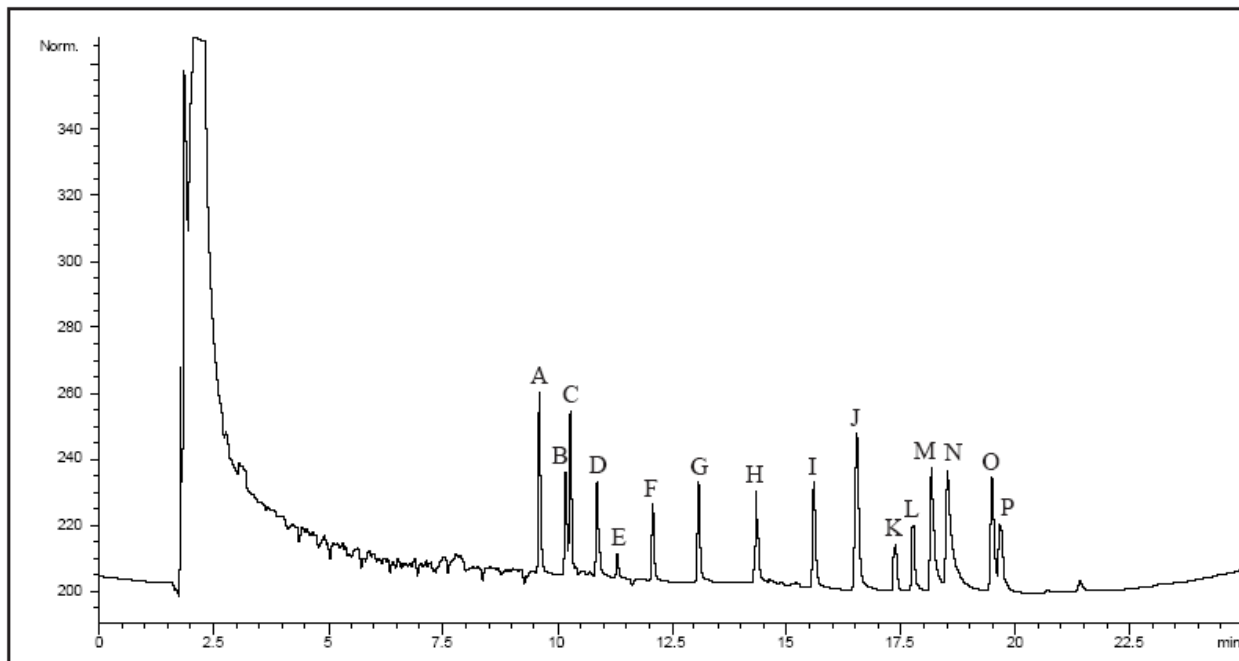


图3 在正己烷中的 608 方法标准，添加 10,000ppm 柴油的色谱图（见图 2 中的条件）

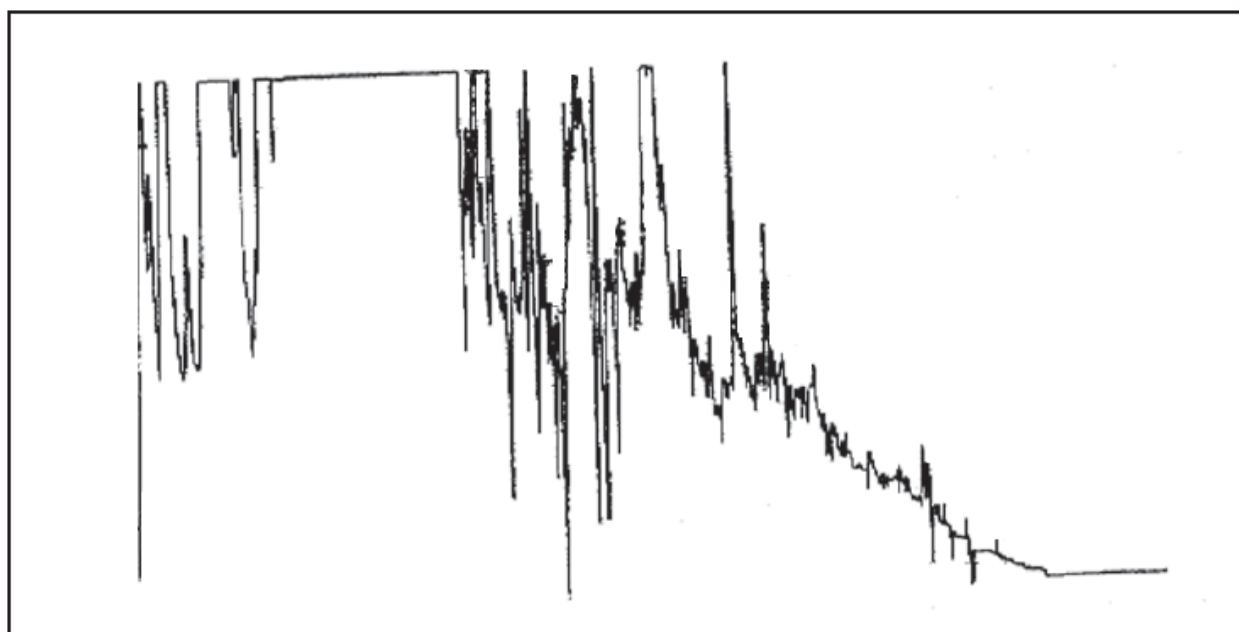


图4 经过硅酸镁净化后的“最差情况”的大蒜萃取液的 ECD 色谱图（1 $\mu$ L 注入，分流比 9:1）

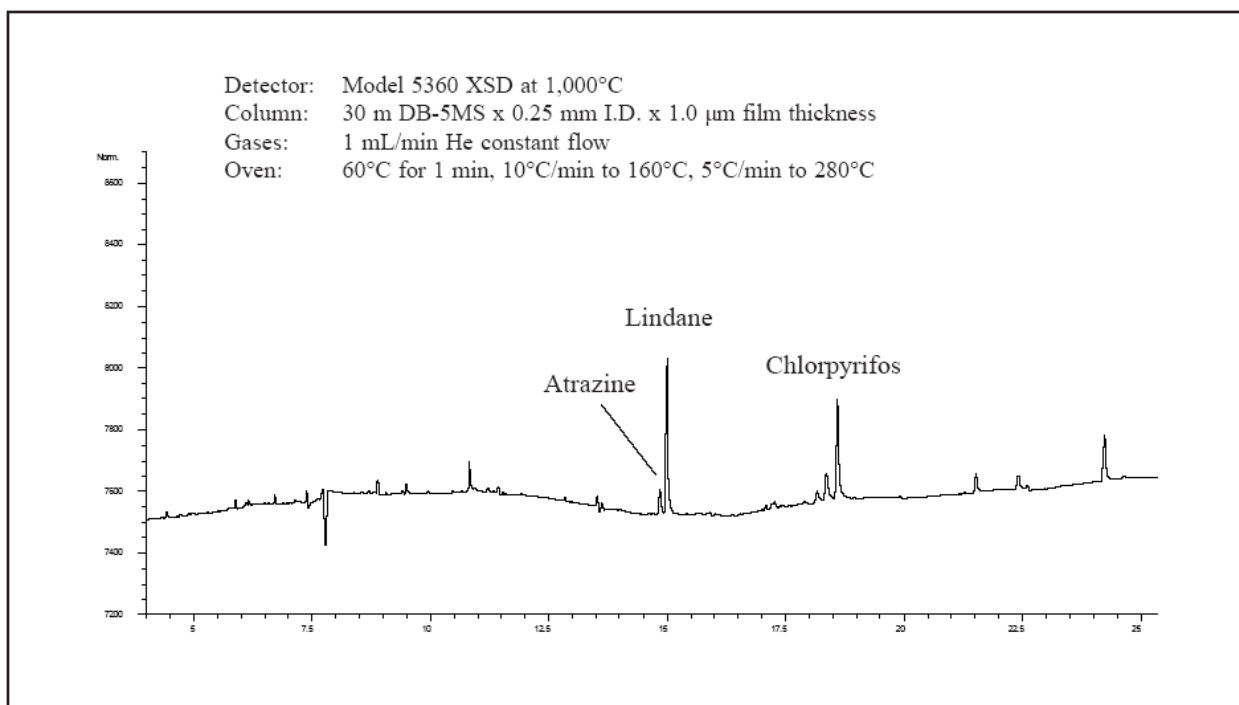


图 5 相同一个“最差情况”的大蒜萃取液，采用 OI 分析仪器公司的 5360 型卤素特殊检测器的色谱图（1µL 注入，分流比 9:1）

### 物质响应

当比较两个检测器性能时必须考虑的一个基本问题是目标物质的响应。XSD 和 ELCD 的响应曲线通过注入五个挥发性有机物标样（方法 502.2）到 GC（100 至 500pg 到柱子）进行检测。三次重复注入的平均值用于建立响应曲线。图 6 是具有代表性的 ELCD 分析这项研究中 USEPA 方法 502.2 标样的色谱图，需要的物质已经被标记。图 7、8、9 和 10 是在这项研究中，采用 XSD 和 ELCD 生成的响应曲线。在所有情况下，两个检测器的响应曲线几乎是一致的，没有明显的不同。

GC: Agilent 6890  
 GC Injector: Split/Splitless  
 Injection Mode: Splitless  
 Injector Temperature: 250°C  
 Column: Restek 502.2, 105 m x 0.53 mm, 3 μm phase  
 Column Flow: 6 mL/min  
 Oven Program: 35°C for 10 min, to 160°C at 4°C/min, to 230°C at 6°C/min, 2 min hold  
 Detector: OI Analytical Model 5320 ELCD

A. Chloromethane	G. Dibromoethane	M. 1,3-Dichlorobenzene
B. Methylene chloride	H. Chlorobenzene	N. 1,4-Dichlorobenzene
C. Chloroform	I. 1,1,1,2-Tetrachloroethane	O. 1,2-Dichlorobenzene
D. Carbon tetrachloride	J. Bromoform	P. 1,2,4-Trichlorobenzene
E. Dichloroethane	K. 1,1,2,2-Tetrachloroethane	Q. 1,2,3-Trichlorobenzene
F. Tetrachloroethene	L. Bromobenzene	

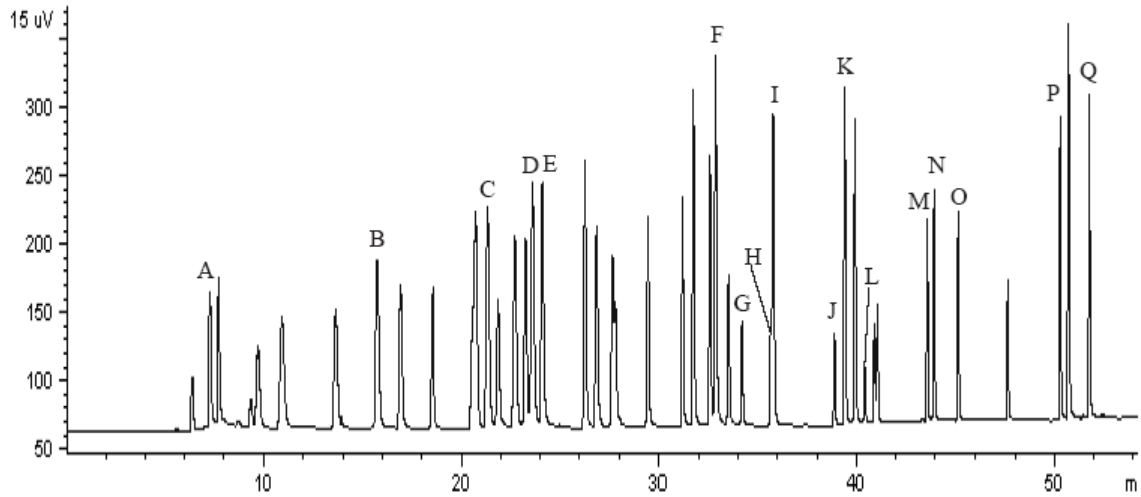


图 6 方法 502.2 标样的色谱图，每个物质的浓度是 500pg

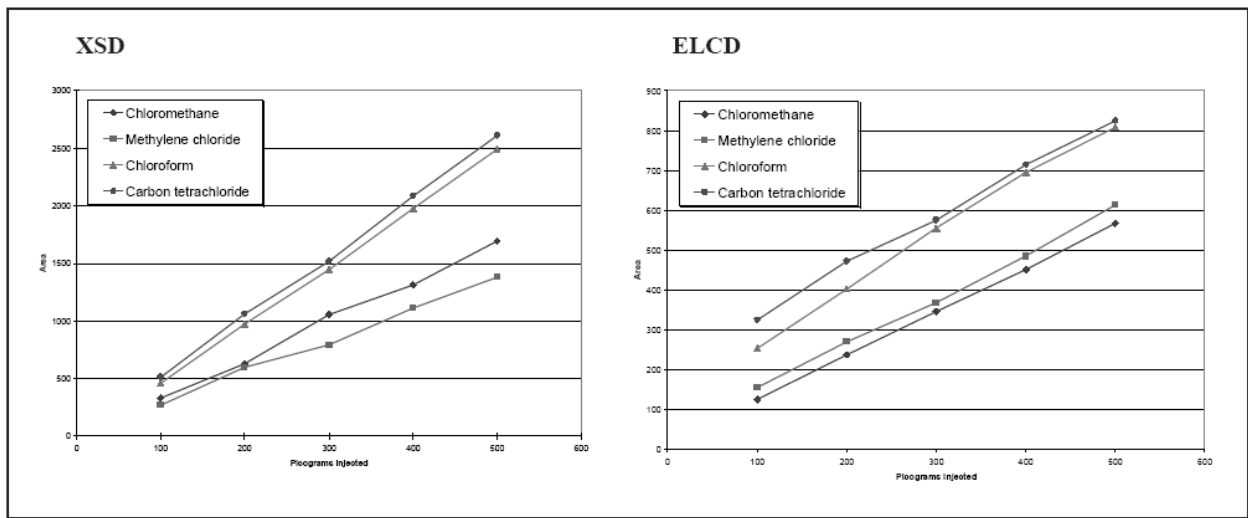


图 7 对于含氯甲烷的 XSD 和 ELCD 的响应曲线

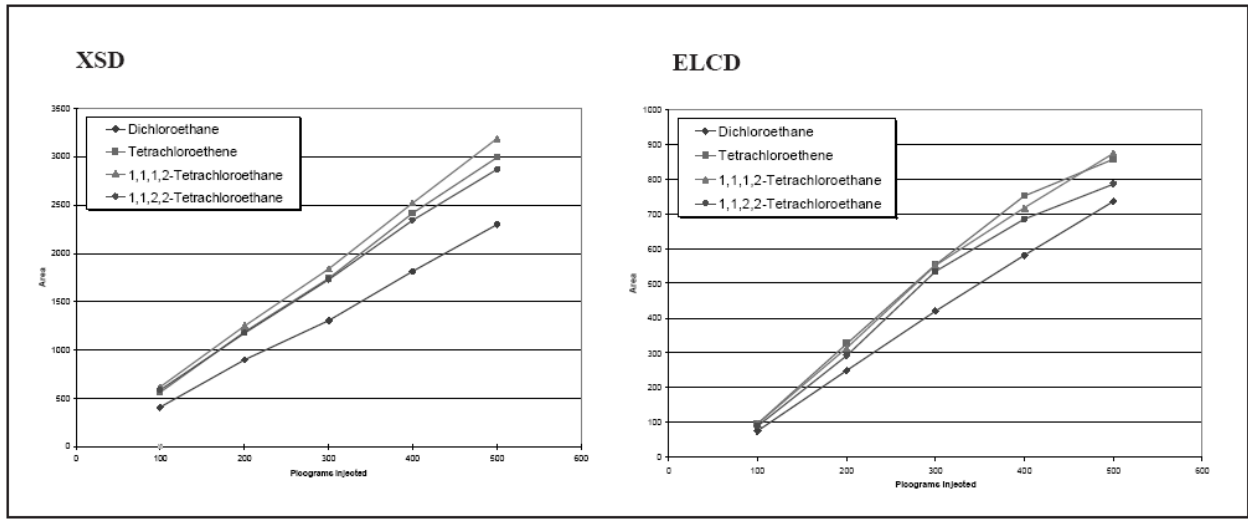


图 8 对于含氯乙烷和乙烯的 XSD 和 ELCD 的响应曲线

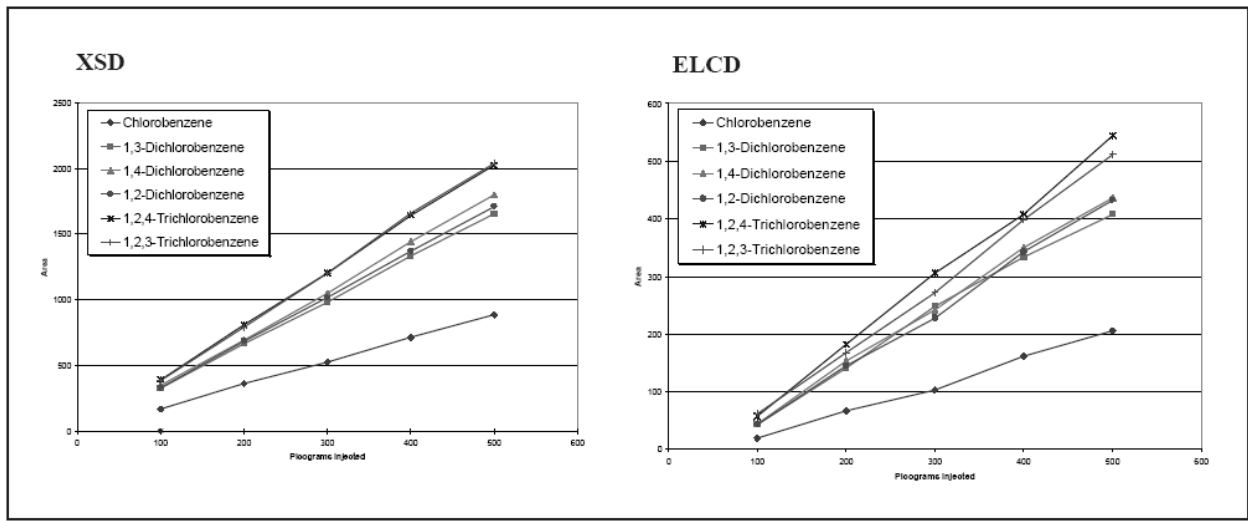


图 9 对于含氯的苯物质的 XSD 和 ELCD 的响应曲线

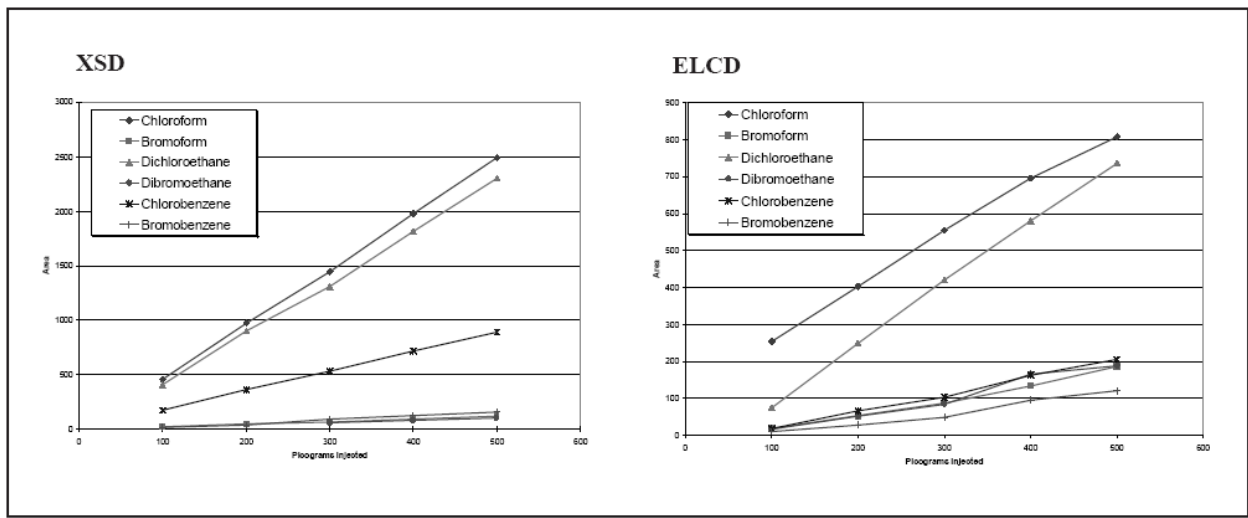


图 10 对于含氯和含溴的物质的 XSD 和 ELCD 的响应曲线

表 1 列出了这项研究中的物质的 XSD 和 ELCD 的响应因子。响应因子以峰面积计算,物质以 pg 表示,然后以每  $10^{-15}$  摩尔物质的峰面积以及每  $10^{-15}$  摩尔卤素的峰面积表示。

表 1 XSD 和 ELCD 的响应因子

物质	每物质的响应		每 $10^{-15}$ 摩尔物质的峰面积		每 $10^{-15}$ 摩尔卤素的峰面积	
	XSD	ELCD	XSD	ELCD	XSD	ELCD
氯甲烷	1.1	1.2	0.05	0.06	0.05	0.06
二氯甲烷	1.4	1.3	0.12	0.11	0.06	0.06
氯仿	1.9	2.0	0.23	0.24	0.08	0.08
四氯化碳	1.7	2.2	0.27	0.34	0.07	0.08
1,1,1,2-四氯乙烷	1.9	1.6	0.33	0.27	0.08	0.07
1,1,2,2-四氯乙烷	1.9	1.5	0.32	0.25	0.08	0.06
四氯乙烯	1.8	1.6	0.30	0.27	0.08	0.07
氯苯	0.7	0.3	0.08	0.04	0.08	0.04
1,2-二氯苯	1.0	0.7	0.15	0.11	0.08	0.05
1,3-二氯苯	1.0	0.7	0.15	0.11	0.07	0.05
1,4-二氯苯	1.0	0.8	0.14	0.10	0.07	0.05
1,2,4-三氯苯	1.2	0.9	0.22	0.17	0.07	0.06
1,2,3-三氯苯	1.2	0.9	0.23	0.16	0.08	0.05
氯仿	1.9	2.0	0.23	0.24	0.08	0.08
溴仿	0.1	0.3	0.03	0.07	0.01	0.07
二氯乙烷	1.7	1.3	0.15	0.11	0.08	0.06
二溴乙烷	0.1	0.3	0.02	0.06	0.01	0.03
氯苯	0.7	0.3	0.08	0.04	0.08	0.04
溴苯	0.05	0.18	0.01	0.03	0.01	0.03

比较两个检测器的不同的响应,一些趋势是十分明显的。

随着卤素替代物的增加,响应因子相应提高。例如,甲烷和苯类物质系列随着氯的增加,响应也提高(每 pg 或者每  $10^{-15}$  摩尔响应)。

- 结构相同,卤素原子数量相同的物质具有相同的响应因子。例如,三个二氯苯都具有可比较的响应因子,与三个四氯乙烷类似(每 pg 或者每  $10^{-15}$  摩尔响应)。
- XSD 的响应因子比 ELCD 稍高一些,表明其对于氯具有更好的灵敏度。
- 在两个检测器上,含溴的物质比对应的含氯的物质,明显响应值低。虽然如此,即使是响应值偏低,在大多数 USEPA 的 VOC 方法中,这些物质仍然能够被分析。
- 两个检测器都被证明,对于含氯的物质具有大约的等摩尔响应,类似每  $10^{-15}$  摩尔卤素的响应。
- 在 XSD 上,从含氯物质的检测到含溴物质的检测,灵敏度大约下降一个数量级。

### 校准

在这项研究中,得到所有 17 个含氯的挥发性物质的校准曲线。校准曲线的范围从柱上浓度 50pg 到 50ng,等效于在 5-mL 水样中含有 10ppt 至 10ppb。ELCD 的所有校准曲线在整个范围内是线性的,线性  $R^2$  的数值范围从氯甲烷的 0.9966 到二氯乙烯和氯仿的 0.9997。XSD 在柱上浓度高达大约 2ng 时依然是线性的,而且具有相似的  $R^2$ 。在 XSD 上,超过 2ng 的浓度,校准曲线变得接近于二次方程。图 11 和 12 显示了采用 ELCD 和 XSD 得到的两个挥发性含氯物质的、具有代表性的校准曲线。

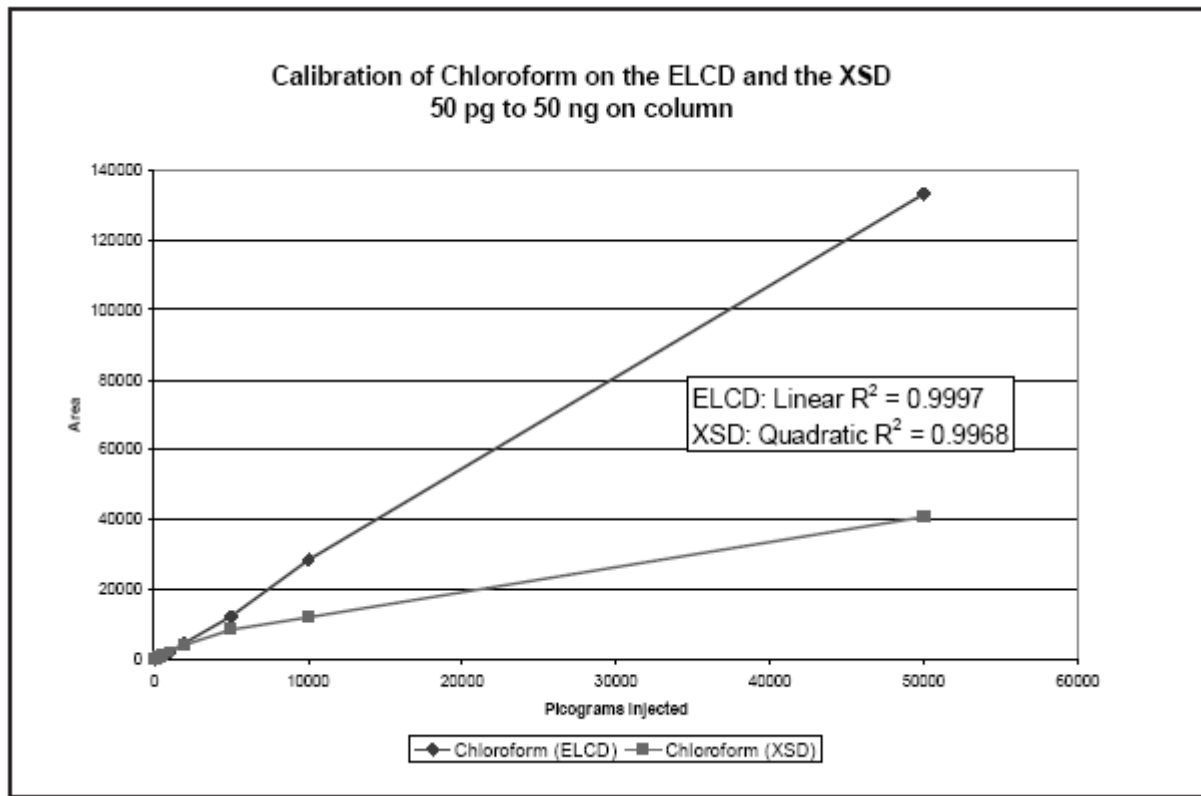


图 11 ELCD 和 XSD 的氯仿校准曲线

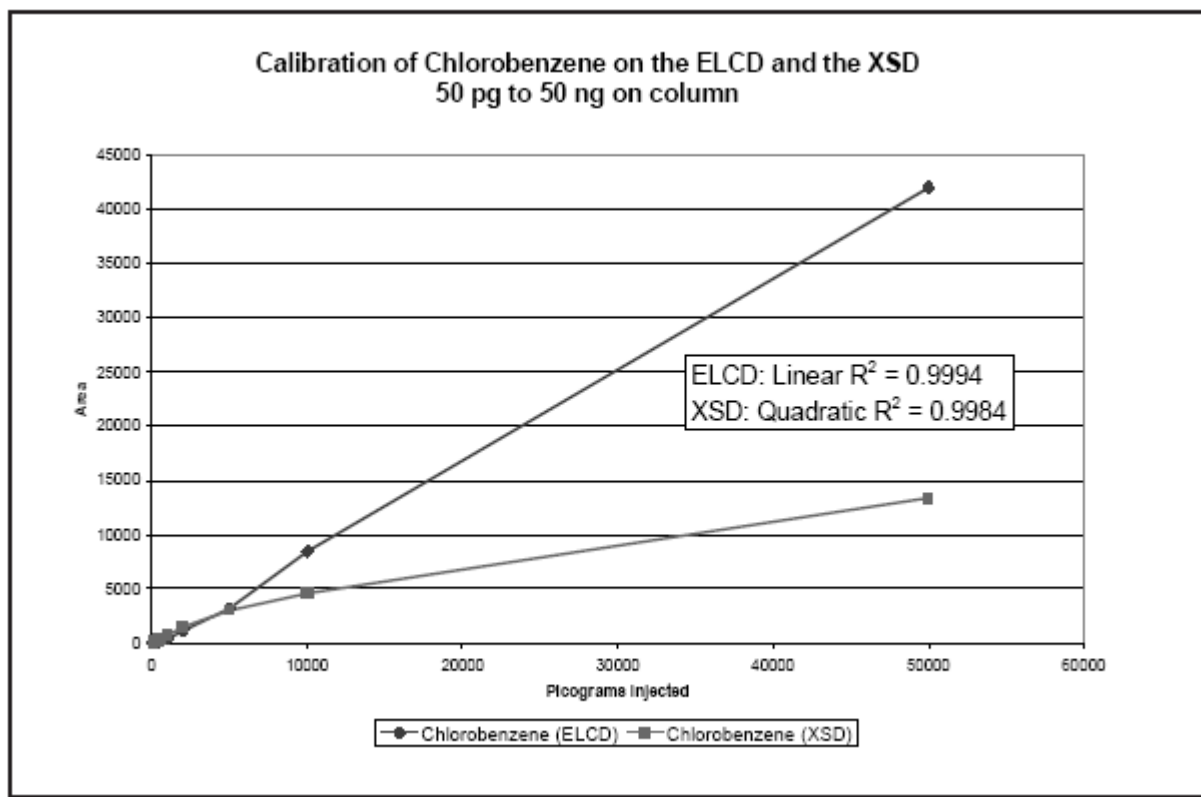


图 12 ELCD 和 XSD 的氯苯校准曲线



## 色谱

ELCD 的已知的局限之一是拖尾峰。而采用 XSD，拖尾明显减少了，峰形明显地改善了，显示于图 13。XSD 在更高的浓度 (>50ng) 时，拖尾会增加。

在 XSD 上峰形改善的原因来源于在 VOA 标样中的水和甲醇 (MeOH) 带来的更早的基线扰动。图 14 是 100ppt 方法 502.2 标样采用吹扫捕集样品浓缩仪在 XSD 上得到的色谱图。在 10 分钟处的大大的驼背峰主要是来自样品中的水和甲醇的存在。这个扰动在 XSD 上比在 ELCD 上表现得更加明显，因为 XSD 比 ELCD 的选择性更差 ( $10^2$ )。水/甲醇的峰与六个轻的气体中的四个或者五个一同洗脱出来，使得它们在低浓度时难以定量。而非气体的物质不会受到影响。

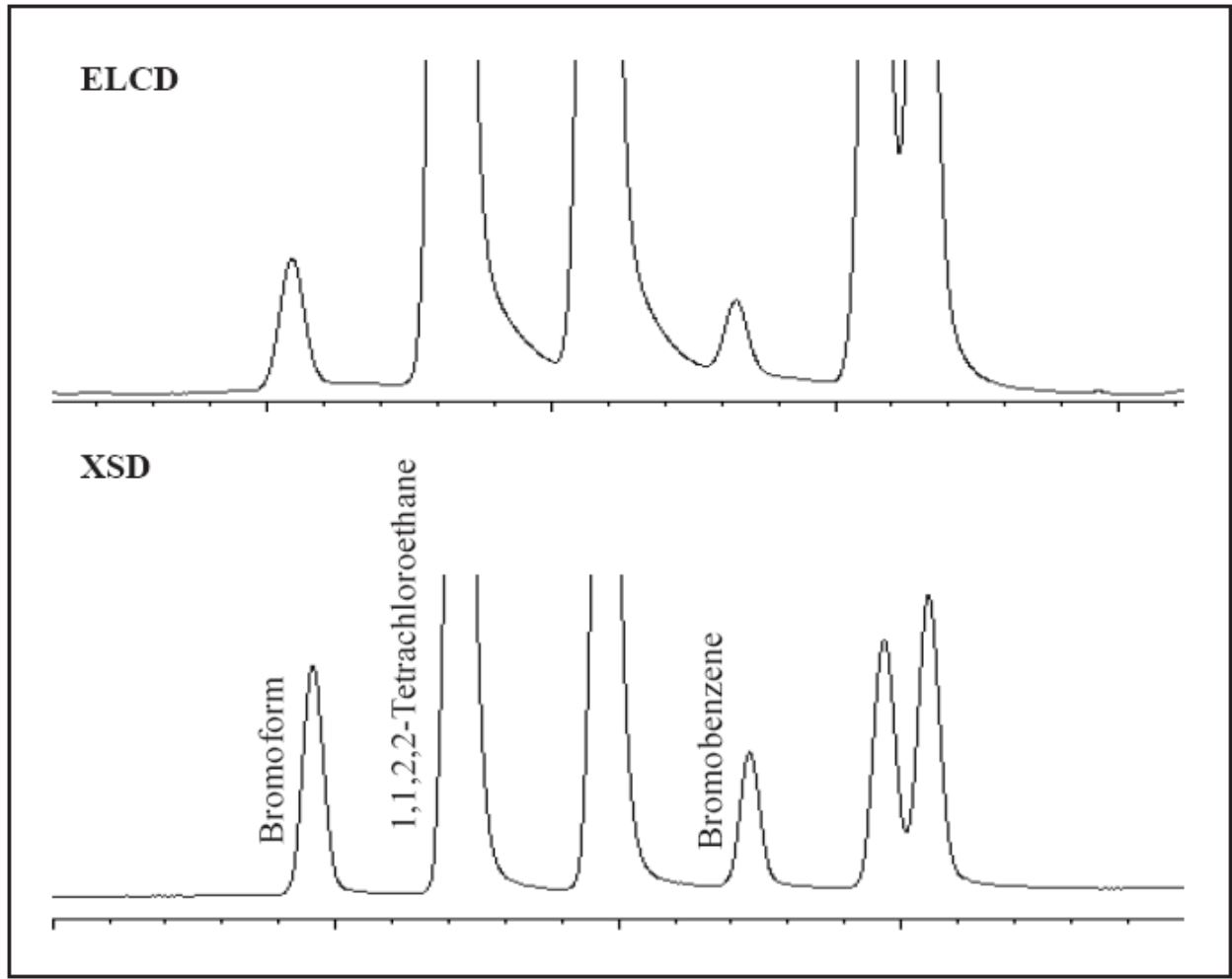


图 13 ELCD 和 XSD 的色谱图，显示在 XSD 上拖尾减少且峰形改善  
(分流，500ppb 的 502.2 标样，1- $\mu$ L 注入)

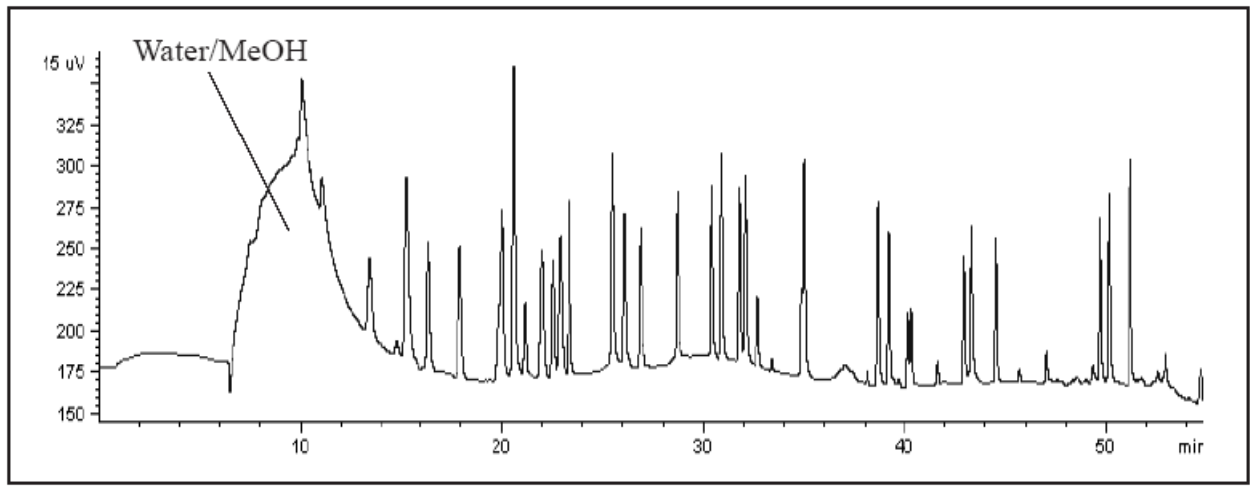


图 14 100ppt 的 502.2 方法标样采用吹扫捕集样品浓缩仪在 XSD 上得到的色谱图

### 卤素的相对灵敏度

注入一份含有 10ng/μL 的氟苯、氯苯、溴苯和碘苯的溶液，得到其卤素相对响应的大致结果。含卤素的苯标样的注入（图 15）表明：从氯到溴，灵敏度大约下降一个数量级，从溴到氟又下降了一个数量级。碘苯检测不出来，表明它的响应值格外低。相反，ECD 的灵敏度取决于元素之间的电子捕获，因此检测器的灵敏度从氯到溴、再到碘是增加的。另外，因为 XSD 是一个热电子发射检测器，检测器的温度将影响不同卤素物质的响应比。

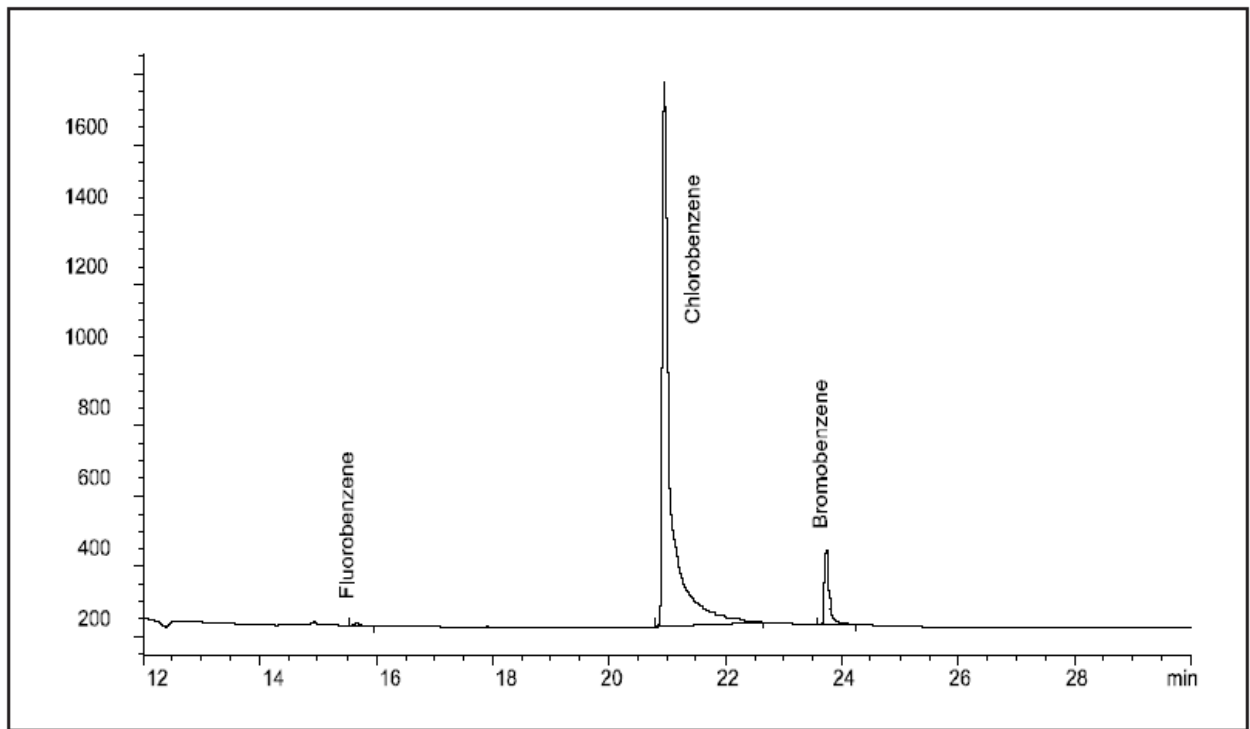


图 15 含卤素的苯物质的色谱图，每个物质的浓度为 10ng，碘苯不被检测出来

### 结论

XSD 对于含有卤素的农残是一个极其灵敏的检测器，它不存在来自复杂基体的被同时洗脱出来的干扰物的影响，例如环境样品和食品样品。

ELCD 和 XSD 两个检测器的响应因子具有同样的趋势，XSD 的响应因子稍高于 ELCD。随着卤素替代物的增加，响应因子随之增加；相同结构的以及具有相同数量的卤素原子的物质具有相同的响应因子；两个检测器都被证明具有对于卤素物质的等摩尔响应。XSD 对于含氯的物质更为灵敏，而含溴物质的灵敏度大约低一个数量级。

色谱的改进和维护量小这些额外的优势，使 XSD 成为按照 USEPA 方法分析含卤素的农残和挥发性物质的一个杰出的选择。



P.O. Box 9010  
College Station, Texas 77842-9010  
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • [www.oico.com](http://www.oico.com)