



应用文档编号#1820229

采用动态范围扩展技术进行GC/MS线性校正（应用于 ASTM D5769 标准方法）

引言

ASTM D5769 [1] 标准方法常被精炼厂采用，对汽油中的挥发性有机物进行定量。这一分析对GC/MS系统是一大挑战，因为挥发性组分的浓度范围非常宽。检测器很容易饱和从而导致线性不好。目前的解决方法是对离子源硬件、质谱调谐条件或电子倍增器设置进行改进。但是这些都使得方法开发变得更加复杂，对于日常的分析测试实验室来讲也加重了负担。

赛里安(Scion) GC-MS 采用了专利的动态范围扩展 (EDR) 技术。EDR技术能够在每次扫描中侦测离子信号强度并相应地自动动态调节检测器电压和增益，以保持检测时最优化的信号输出。实验结果也表明这一技术使得在无需操作者介入或是改变方法步骤的情况下，分析结果仍可符合标准方法对于校准的标准和要求。

作者



Ed George

关键词	仪器和软件
ASTM D5769	搭配436 GC的SCION SQ Select
挥发性有机化合物 (VOCs)	CP-8400 自动进样器
石油化工	MSWS 8 软件工作站
汽油	
动态范围扩展	
精炼厂	

实验部分

本应用文档所使用仪器和操作条件列于表1。

表1：气相色谱部分和质谱部分实验条件

气相色谱	赛里安 (Scion) 436		
进样口	分流/不分流进样口		
进样模式	分流进样, 进样量0.1 µL		
进样口温度	250 °C		
压力脉冲	关闭		
分流比	500:1		
进样口衬管	4 mm 内径烧结玻璃分流进样衬管		
柱温箱			
温度阶梯	°C/分钟	温度 °C	保持 (分钟)
初始		60	0.5
1	3.0	120	1.0
2	10	250	1.0
总共运行时间:	35.5 min		
色谱柱			
Scion BR-1ms, 60 m x 0.25 mm x 1.0 µm,p/n BR86644			
恒流模式, 流速 1.0 mL/min			
质谱型号	赛里安 (SCION) Select SQ		
溶剂延迟	4 分钟		
扫描范围	45-300 da		
驻留时间	250 ms		
离子源温度	250 °C		
传输线温度	280 °C		
检测器	EDR		

校正标样（汽油精炼芳烃标准品，货号 D-5769-CAL/IS SET）购自美国AccuStandard公司（New .Haven, CT），校正级别参考ASTM D5769标准方法并基于精炼汽油各组分的质量分布。1,3,5-三甲基苯被用做质谱碎片分布标准品来验证是否符合与其的离子丰度比例。

动态范围扩展（EDR）技术的优势在于能够在运行中实时自动动态调整电子倍增器的增益，如果信号较强，检测器电压将被调低来防止饱和。如果信号较弱，检测器电压将被调高来有效地检测比较低的信号。与此相对，目前其他的质谱检测器均只能设置固定电压，如果要改变需要手动调整。如果设置太低，低浓度低响应的组分无法被检测到，如果设置太高，检测器易出现饱和。因此分析方法必须设定多个不同电压分段，使得方法开发更为复杂，同时面对高低浓度组分同时流出也无能为力。

图 1 呈现了EDR技术怎样在色谱峰从GC流出后，离子到达检测器时动态调整检测器增益。图2 显示了使用八氟萘做标准品进行测试时检测器的线性范围，从0.1pg到100ng。若关闭EDR色谱峰将出现特征性的“平头”，说明检测器出现了饱和从而影响定量。同时质谱图也会受到一定的影响导致谱图失真，从而影响谱库检索和定性。

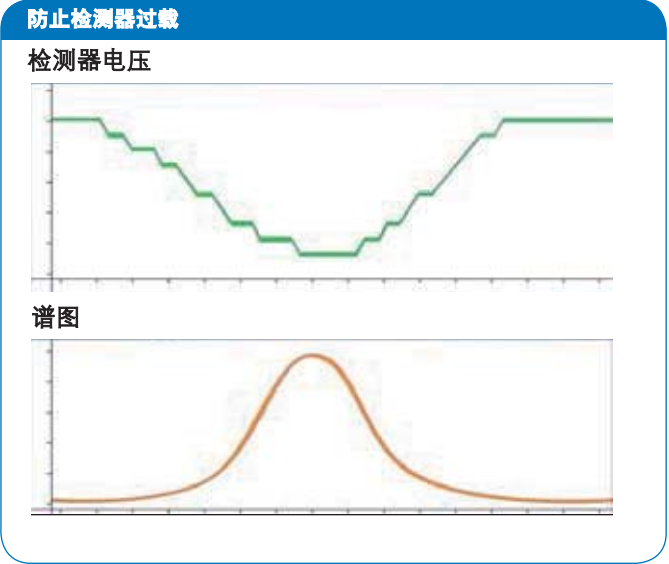


图 1：EDR 在色谱峰从GC流出后，离子到达检测器时自动动态调整检测器增益，防止检测器饱和。

EDR: 动态范围扩展

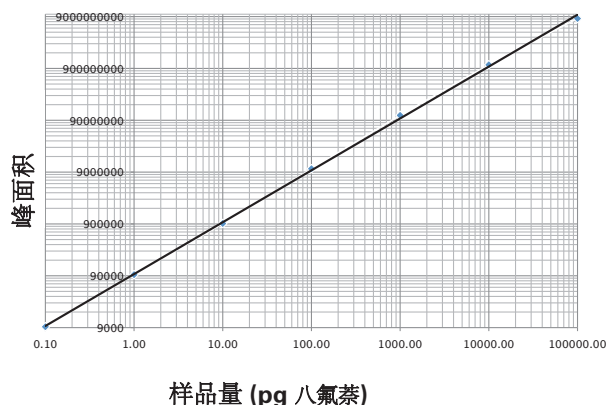


图 2: 0.1 pg 到100 ng八氟萘的柱上进样线性结果。用来验证动态范围扩展的检测器的线性范围。

结果

为ASTM D5769配置的赛里安(SCION) GC-MS 系统呈现了能够轻易地满足质谱碎片分布的要求和分辨率。内建的报告工具帮助日常实验室快速进行此项检查(如图3a和3b所示)。

使用Microsoft Access Quick-EP出具的分辨率报告

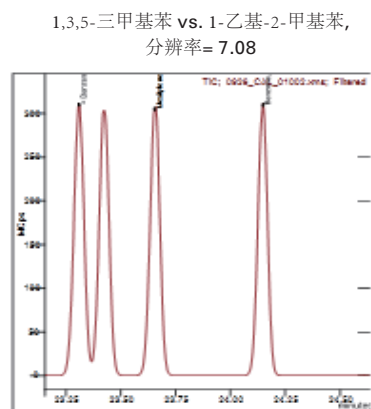
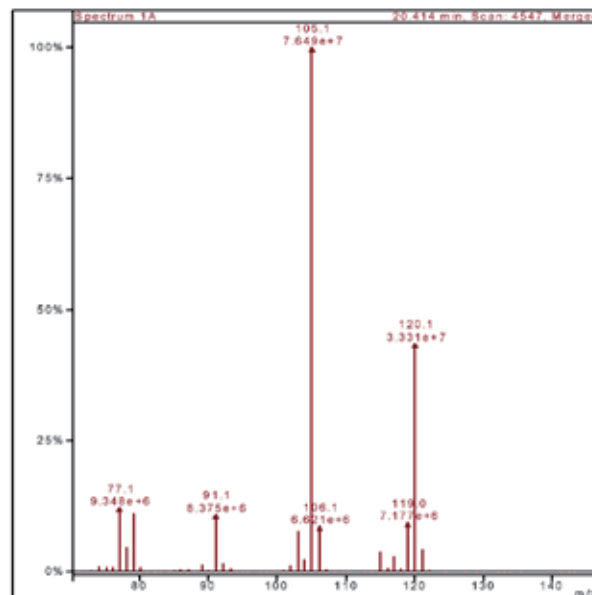


图 3a: 1,3,5-三甲基苯 和1-乙基-2-甲基苯的分辨率报告示例。

质谱碎片分布



离子质荷比 (m/z)	可接受标准	实测值
120	30-60	43
105	100	100
91	7-15	10.5

图 3b: 赛里安(SCION) Select SQ能够轻松满足标准方法的离子丰度要求。

校正标准品含有汽油中常见的23中挥发性有机物, ASTM方法要求5点校正, 如果是线性拟合则要求 r^2 大于0.99并且响应值的RSD低于5%。实验结果表明所有化合物的线性范围均覆盖其常见的浓度范围, 平均RSD为2.6%, 平均 r^2 为0.9993。远远超过ASTM标准方法的要求。

ASTM标准方法校正要求的标准品中甲苯的浓度范围最高, 非常容易发生检测器饱和, 即便分流比大于1000:1。赛里安(Scion) Select SQ 质谱仪在此高浓度下仍保持了较好的线性范围和质谱图的质量(如图4a 和 4b所示)。

甲苯的标准曲线

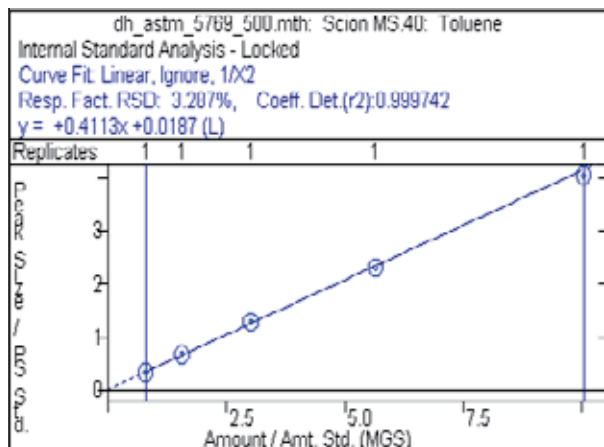


图4a: 在赛里安(Scion) SQ上, 甲苯在最高的 Level 01 仍有较好的线性响应

甲苯的质谱图

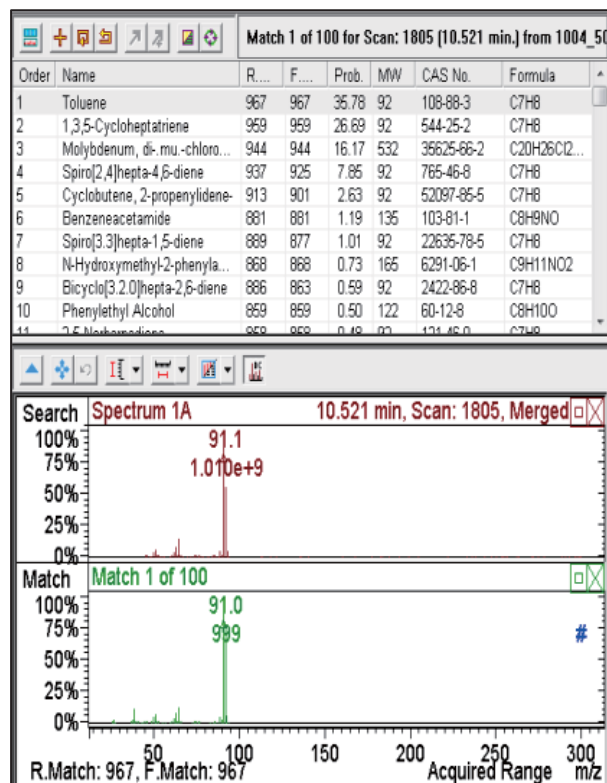


图 4b: 标准方法要求的最高浓度的甲苯的质谱图。未出现饱和且与NIST谱库的标准谱图完美匹配。

结论

采用了EDR技术的赛里安(Scion) GC-MS 系统在不需质谱调谐、对离子源和其他硬件进行改动以及手动检测器增益编程的情况下扩展了检测器的线性范围。EDR实时监测离子的信号强度并相应地调节增益来避免检测器饱和。这项技术使得方法开发更容易。例如本应用中的ASTM D5769标准方法要求在汽油等复杂基质中同时测定较宽浓度范围的多种挥发性有机物组分。这一挑战赛里安(Scion) GC-MS 系统也能轻松胜任。

参考文献

- [1] ASTM D 5769-04, Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

仅用于科学研究，不可用于医疗诊断。里安 (Scion) 仪器公司对此应用文档拥有版权并保留进一步更改优化其内容 而不进一步通知的权利。© Scion instruments 2015 #-1820047



赛里安 (Scion) 仪器公司

美国工厂地址: 3500 West Warren
Avenue Fremont, CA. 94538, USA
电话: +1 (844)-547-0022
传真: +1 (510)-657-7006
sales@scioninstruments.com

荷兰应用解决方案中心地址:
Stanleyweg 4, 4462 GN, Goes ,
The Netherlands
info@scioninst.com