

Reporter

第30.1卷

SUPELCO
Analytical

食品及饮料中包装污染物的快速检验法



包装过程是食品中BPA及邻苯二甲酸酯的主要来源，而人们已知这两种内分泌干扰性物质可能会引发癌症。

医药及生物分析

食品及饮料分析

环境分析

色谱纯化

研究与技术

欢迎登录以下网址：
sigma-aldrich.com/thereporter

目录

医药及生物分析

利用HPLC-MS-MS技术对L-及D-乳酸对映体进行高灵敏度测定.....10

利用MSTFA及MSTFA-d₃衍生物与GC-MS分析技术对化合物进行检测及鉴定的改良型方法.....12

食品及饮料分析

采用SPME-GC-MS方法测定拉面调味包中的邻苯二甲酸酯.....3

饮用水中双酚A的测定方法.....8

环境分析

利用双层LpDNPH玻璃采样管进行醛酮类化合物采样及利用Ascentis Express C18色谱柱进行HPLC分析的方法.....14

利用带有Thermogreen LB-2隔垫的Supel-Inert薄膜气体采样袋，代替Tedlar采样袋，进行VOC采样.....16

色谱纯化

LPLC纯化介质：为您的独特挑战量身订造的解决方案.....18

研究与技术

用于GC衍生化的新型硅烷化试剂.....20

增强连续进样色谱的分析性能——熔融核（Fused-Core）颗粒色谱柱.....22

Reporter每年发行5期，发行机构为Supelco Marketing，地址：595 North Harrison Road, Bellefonte, PA 16823-0048。

新的一年，新的开始

Daniel Vitkuske

市场部经理
样品制备



正值新年来临，让我们一起回顾过去，展望未来，看看我们还有哪些地方需要改进。从本期《Supelco Reporter》快讯开始，我们将采用新的版面设计，从重点介绍色谱技术（例如HPLC、GC）及样品分离技术改为重点介绍以市场为导向的应用解决方案。

许多客户或许并不知道，我们公司可提供从样品采集用品、样品制备用品、分析标准品、分析色谱柱到溶剂和衍生化试剂的全套分析产品。今后我们计划发表一系列文章，以展示上述分析产品在具体市场领域中的应用。以下列出了我们明年将聚焦的四大主要市场，同时还开辟了一个新的技术版块，以进一步探讨各类市场领域的创新技术话题。



医药及生物分析——分析医药及生物基质中的小分子



食品及饮料分析——制备样品，并分析食物及饮料的安全性、营养物质及组成。



环境分析——采集样品，并分析空气、水体及土壤样品中的环境污染物。



色谱纯化——用于低压液相色谱、薄层色谱(TLC)板的树脂、填料及色谱柱。



研究与技术——关于广泛市场领域中创新型技术及方法的话题。

新的《Reporter》版面围绕具体市场应用进行了设计，希望会对您的工作有所助益。如有其他内容需要我们在未来探讨，还请不吝提出意见和建议。您也可向我们投稿，我们将在未来的快讯中择优刊登。每一篇文章均列出了作者或主要通讯人的电子邮件地址，若有任何疑问、意见或建议，请向我们发送电子邮件。

顺祝商祺

Daniel J. Vitkuske

Daniel Vitkuske

市场部经理
样品制备
daniel.vitkuske@sial.com

采用SPME-GC-MS方法测定拉面调味包中的邻苯二甲酸酯

Katherine K. Stenerson
katherine.stenerson@sial.com

前言

2011年6月, 香港食品安全监管机构发现, 许多进口主要食品及饮料均被邻苯二甲酸酯污染(1), 其中涉及了数个品牌的拉面。具体而言, 发现在这些产品的以油为底料的调味包中存在着邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)。当前在中国所使用的分析食品中邻苯二甲酸酯的方法需要在GC-MS分析之前先进行凝胶渗透层析(GPC), 以去除其中所含油脂(2)。GPC净化法是一种非常有效的技术, 但也非常耗时。

本文将评估固相微萃取法(SPME)是否适用于从拉面调味包中的油脂中萃取出邻苯二甲酸酯, 以省去进行GPC净化的步骤。本文旨在证实该方法是否为一种简单且相对快捷的方法。我们制备了含于玉米油中的校正标准品。我们分别制备了加标及不加标的鸡肉味及牛肉味调味包样品。我们利用SPME萃取头高温顶空萃取所有标准品及样品, 随后使其直接解吸至GC-MS系统中。还计算出所有基质的回收率。

实验

标准品制备: 制备含16种邻苯二甲酸酯的己烷溶液作为校正储备溶液, 并制备氘化类似物的己烷溶液作为内标储备溶液。在定量时, 尽可能使用各邻苯二甲酸酯的直接类似物作为内标物。否则, 则采用出峰先于分析物的最相近的类似物来做定量。按照以下方法, 制备了浓度为100至2000 µg/Kg的七个校正标准品:

1. 取适量校正储备溶液及内标储备溶液添加至15 ml小玻璃瓶中。
2. 蒸发去除溶剂己烷。
3. 准确称量1 g玉米油添加至各小玻璃瓶中。
4. 各小玻璃瓶加盖密封并旋转混合2分钟。

使用玉米油以使标准品与待提取/分析的样品的基质相同。

GC色谱柱: 选用低流失、最高使用温度较高的SLB™-5ms毛细管气相色谱柱。为了进行快速分析, 采用20 m x 0.18 mm ID.的色谱柱。

提取温度: 参考先前文献, 选用 50/30 µm 二乙烯基苯/Carboxen/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)纤维作为高温顶空操作萃取头(3)。因此, 所选择的萃取温度为 90 °C (在油溶液的顶空测得)。由于调味油样品会在 90 °C 以上的温度下燃烧, 因此不在更高的温度下测量。

萃取头的选择: 根据参考文献, 发现有两种萃取头适用于本用途: 一种是DVB/CAR/PDMS萃取头, 另一种是 100 µm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头(3,4)。对这两种萃取头进行比较实验, 方法是使用该两种萃取头分别萃取浓度为 100 µg/Kg 的各种邻苯二甲酸酯玉米油样品, 并比较所得的绝对响应值。在图1中列出了其中一些分析物的数据。对于分子量较小的邻苯二甲酸酯, DVB/CAR/PDMS萃取头可产生较高的响应值, 而对于分子量较大的邻苯二甲酸酯, PDMS萃取头的响应值更高, 包括几种低响应值的分析物。由于分子量较小的邻苯二甲酸酯在两种萃取头中均可产生较大的响应值, 因此选用PDMS萃取头以优化分子量较大分析物的响应值。

萃取时间: 采用PDMS萃取头, 进行萃取时间选择实验, 发现30分钟为最佳萃取时间。发现多种邻苯二甲酸酯的响应值均会在30分钟后下降。图2中显示了其中几种分析物的响应值与萃取时间的条形图。

(下接第4页)

图1. SPME萃取头选择研究

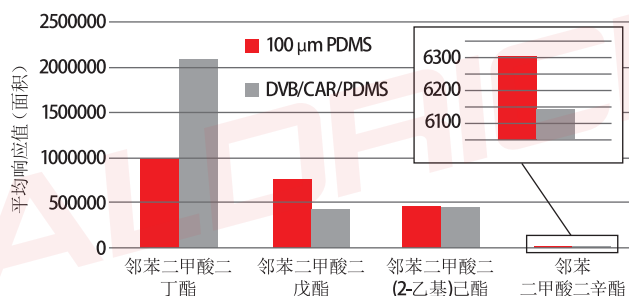
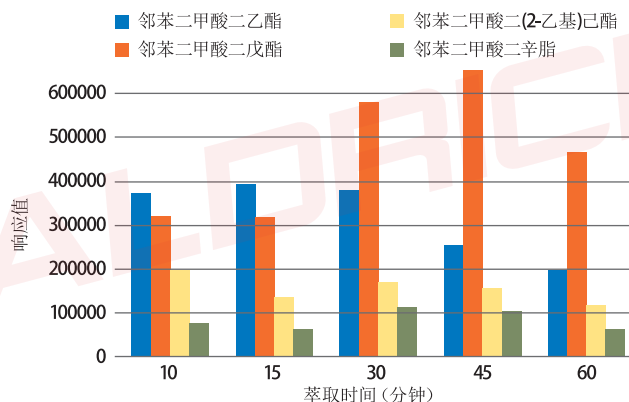


图2. SPME萃取时间研究



采用SPME-GC-MS方法测定拉面调味包中的邻苯二甲酸酯

Katherine K. Stenerson
katherine.stenerson@sial.com

前言

2011年6月, 香港食品安全监管机构发现, 许多进口主要食品及饮料均被邻苯二甲酸酯污染(1), 其中涉及了数个品牌的拉面。具体而言, 发现在这些产品的以油为底料的调味包中存在着邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)。当前在中国所使用的分析食品中邻苯二甲酸酯的方法需要在GC-MS分析之前先进行凝胶渗透层析(GPC), 以去除其中所含油脂(2)。GPC净化法是一种非常有效的技术, 但也非常耗时。

本文将评估固相微萃取法(SPME)是否适用于从拉面调味包中的油脂中萃取出邻苯二甲酸酯, 以省去进行GPC净化的步骤。本文旨在证实该方法是否为一种简单且相对快捷的方法。我们制备了含于玉米油中的校正标准品。我们分别制备了加标及不加标的鸡肉味及牛肉味调味包样品。我们利用SPME萃取头高温顶空萃取所有标准品及样品, 随后使其直接解吸至GC-MS系统中。还计算出所有基质的回收率。

实验

标准品制备: 制备含16种邻苯二甲酸酯的己烷溶液作为校正储备溶液, 并制备氘化类似物的己烷溶液作为内标储备溶液。在定量时, 尽可能使用各邻苯二甲酸酯的直接类似物作为内标物。否则, 则采用出峰先于分析物的最相近的类似物来做定量。按照以下方法, 制备了浓度为100至2000 µg/Kg的七个校正标准品:

1. 取适量校正储备溶液及内标储备溶液添加至15 ml小玻璃瓶中。
2. 蒸发去除溶剂己烷。
3. 准确称量1 g玉米油添加至各小玻璃瓶中。
4. 各小玻璃瓶加盖密封并旋转混合2分钟。

使用玉米油以使标准品与待提取/分析的样品的基质相同。

GC色谱柱: 选用低流失、最高使用温度较高的SLB™-5ms毛细管气相色谱柱。为了进行快速分析, 采用20 m x 0.18 mm ID.的色谱柱。

提取温度: 参考先前文献, 选用 50/30 µm 二乙烯基苯/Carboxen/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)纤维作为高温顶空操作萃取头(3)。因此, 所选择的萃取温度为 90 °C (在油溶液的顶空测得)。由于调味油样品会在 90 °C 以上的温度下燃烧, 因此不在更高的温度下测量。

萃取头的选择: 根据参考文献, 发现有两种萃取头适用于本用途: 一种是DVB/CAR/PDMS萃取头, 另一种是 100 µm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头(3,4)。对这两种萃取头进行比较实验, 方法是使用该两种萃取头分别萃取浓度为 100 µg/Kg 的各种邻苯二甲酸酯玉米油样品, 并比较所得的绝对响应值。在图1中列出了其中一些分析物的数据。对于分子量较小的邻苯二甲酸酯, DVB/CAR/PDMS萃取头可产生较高的响应值, 而对于分子量较大的邻苯二甲酸酯, PDMS萃取头的响应值更高, 包括几种低响应值的分析物。由于分子量较小的邻苯二甲酸酯在两种萃取头中均可产生较大的响应值, 因此选用PDMS萃取头以优化分子量较大分析物的响应值。

萃取时间: 采用PDMS萃取头, 进行萃取时间选择实验, 发现30分钟为最佳萃取时间。发现多种邻苯二甲酸酯的响应值均会在30分钟后下降。图2中显示了其中几种分析物的响应值与萃取时间的条形图。

(下接第4页)

图1. SPME萃取头选择研究

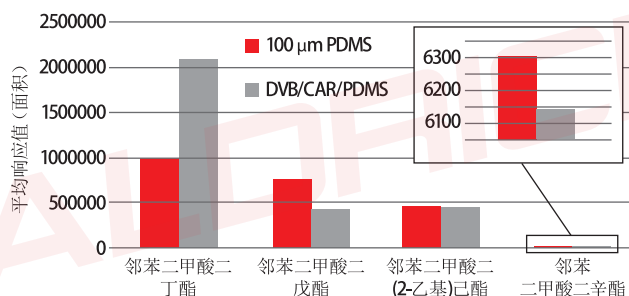
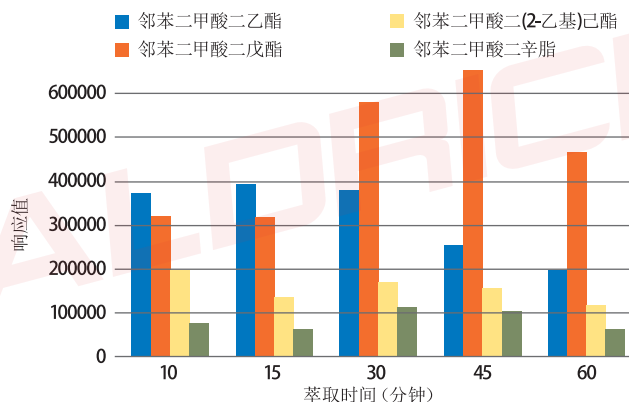


图2. SPME萃取时间研究



(上接第3页)

线性校正：所有校正标准品均首先利用SPME进行萃取，随后进行GC-MS分析。图3显示了其中一些分析物的校正曲线，图4显示了500 µg/Kg标准品的色谱分析结果。利用内标物校正来补偿响应波动，发现数据总体具有较佳线性。将使用了校正后响应值的一阶拟合用于随后的定量分析。

样品分析：使用与制备校正标准品的类似方法制备鸡肉味及牛肉味调味油样品。由于样品量较少，因此每种类型均只采用一份未加标样品进行分析。加标样品的制备方法为：取500 ng各邻苯二甲酸酯添加至1 g调味油中。制备了一式三份加标鸡肉味及牛肉味调味油样品。加标样品的色谱图示例已显示在图5（鸡肉味）及图6（牛肉味）中。

两种方法的时间比较

表1中列出了已公开方法与SPME法所用步骤的比较。已公开方法的总样品制备时间约为每种样品150分钟。GPC净化及随后的浓缩步骤占用了大部分时间。在全部时间中，有105分钟需要手工操作，有一部分原因是因为在GPC净化之后，需要进行多个转移步骤及浓缩步骤（从约20 ml浓缩至2.0 ml）。

相比之下，SPME法42分钟的总制备时间就短得多，且仅有12分钟需要手工操作。除了较短的样品制备时间之外，SPME法也不需要进行溶剂萃取以及样品转移步骤。在SPME法中可使用兼容SPME功能的自动进样器，它能够自动完成加热顶空萃取及样品注射步骤。虽然也可手动进行SPME法，但自动化装备能够进一步减少手工操作时间，提升生产率，并提高方法的重现性。

结果与讨论（有关分析物代号，请参见图4）

使用内标物校正响应因子，计算出了所有加标及未加标样品的邻苯二甲酸酯含量（以µg/Kg表示）。还计算出了%回收率、平均%回收率及%RSD值。计算结果已概括在表2(鸡肉味)及表3(牛肉味)中。在未加标样品中发现存在数种邻苯二甲酸酯。然而，其含量低于中国政府所规定的限值，因此不能称其“食品掺假或滥用食品包装材料” (5)。存在的邻苯二甲酸酯极有可能是由塑料包装引起的。

图3. 线性校正

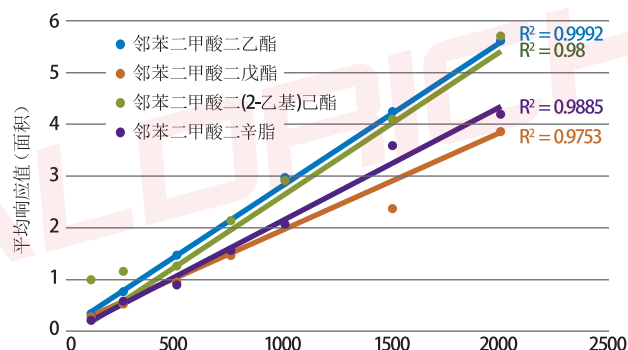


表1 方法比较

已公开方法(2)

1. 取0.5 g样品添加至15 ml的小玻璃瓶中
2. 加乙酸乙酯:己烷(1:1)稀释至10 ml
3. 旋涡混合，随后过滤并收集在另一个容器中
4. 进行GPC凝胶净化，并收集在第三个容器中
5. 浓缩至2.0 mL
6. 转移至第四个容器中（自动采样玻璃瓶）并添加内标物
7. 进行GC-MS分析

SPME法

1. 向15 mL小玻璃瓶中添加内标物
2. 蒸发去除己烷
3. 添加1 g样品，随后旋涡混合
4. 加热顶空萃取（顶空温度为90 °C）
5. 进行GC-MS分析

鸡肉味调味油样品的回收率及再现性通常较好（参见第6页表2）。显示出较低回收率(<80%)的邻苯二甲酸酯大多是那些未使用直接氧化类似物作为内标物进行定量的样品。样品中存在一些会干扰DMEP分析结果的物质。不能将DEHP的高%RSD值归因于物质干扰，然而，未加标鸡肉味油中检测到的该数值约为加标样品的两倍。理想状况下，可利用多份未加标样品确定DEHP含量的变异性。然而，如前所述，由于可获得的样品有限，仅制备了一份未加标样品。

发现有较多物质会干扰对牛肉味调味油样品的分析，这反映在多种分析物的回收率及再现性上（参见第6页表3）。DBEP、DNOP及DNP无法进行准确定量。牛肉味调味包的均一性比鸡肉味调味包差很多，因此较难使样品间保持一致。分子量较大的邻苯二甲酸酯的%RSD值通常较高。这可能是由于基质（其含有水分）会对分子量较大（且极性较弱）的邻苯二甲酸酯的萃取效率产生较大影响。

(下接第6页)

图4. 邻苯二甲酸酯标准品 (均在500 µg/Kg下进行分析)

样品/基质: 将分析物及内标物添加至15 ml小玻璃瓶中, 混合, 蒸发去除己烷, 添加1 g玉米油, 加热至顶空温度达90 °C
 SPME纤维: 100 µm PDMS纤维(57300-U)
 萃取: 使顶空处于90 °C下30分钟(顶空温度)。
 解吸附过程: 在260 °C下进行4分钟
 管柱: SLB-5ms, 20 m x 0.18 mm I.D., 0.18 µm (28564-U)
 烤箱: 60° C保持1分钟, 然后以10° C/分钟的速度升温至330° C, 保持10分钟
 MSD界面: 330 °C
 扫描范围: SIM
 载气: 氦气, 0.6 mL/min, 恒速
 衬管: 内径0.75 mm, 固相微萃取/直型(2637501)

- | | | |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1. 邻苯二甲酸二甲酯(DMP) | 7. 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP) | 12. 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP) |
| 2. 邻苯二甲酸二乙酯(DEP) | 8. 邻苯二甲酸二戊酯(DPP) | 13. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP) |
| 3. 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) | 9. 邻苯二甲酸二己酯(DHP) | 14. 邻苯二甲酸二苯酯 |
| 4. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP) | 10. 邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP) | 15. 邻苯二甲酸二辛酯(DNOP) |
| 5. 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP) | 11. 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP) | 16. 邻苯二甲酸二壬酯(DNP) |
| 6. 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP) | | |

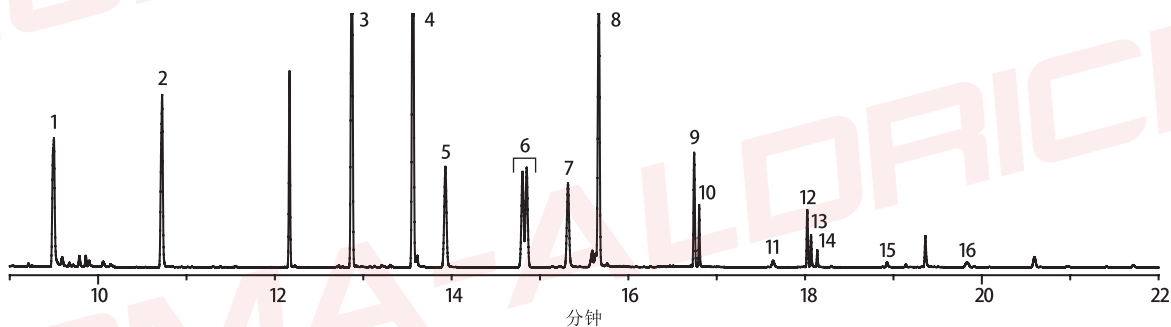


图5. 加标鸡肉味调味料

样品/基质: 将分析物以及内标物添加至15 ml小玻璃瓶中, 混合, 蒸发去除己烷, 添加1 g取自拉面鸡肉味调味包的玉米油, 加热至顶空温度达90 °C

其他条件及波峰ID与图4相同。

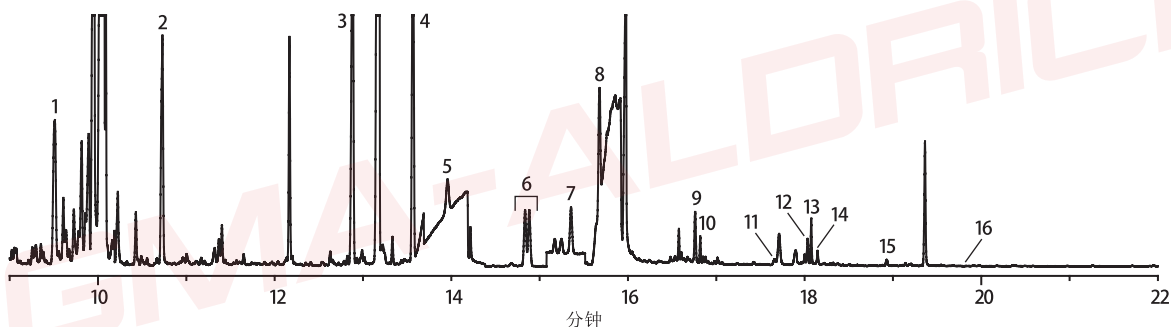


图6. 加标牛肉味调味料

样品/基质: 将分析物以及内标物添加至15 ml小玻璃瓶中, 混合, 蒸发去除己烷, 添加1 g取自拉面牛肉味调味包的油, 加热至顶空温度达90 °C

其他条件及波峰ID与图4相同。

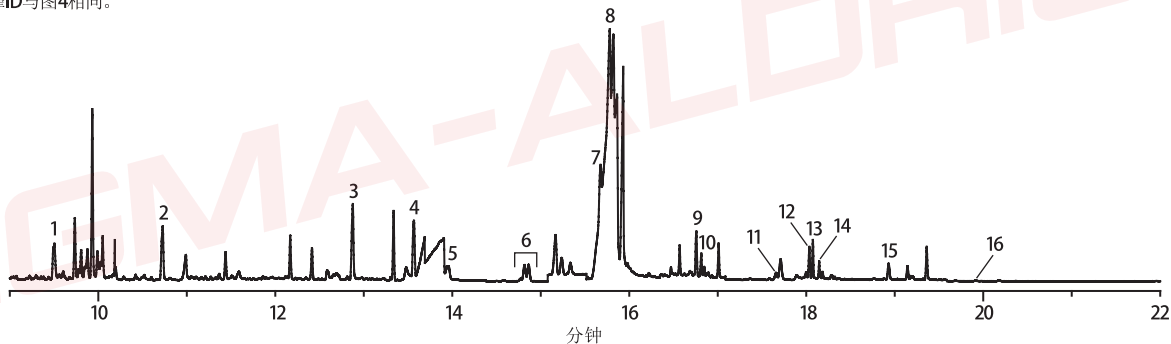


表2 回收率及重现性：鸡肉味调味油（浓度为500 µg/Kg的加标样品）

分析物	未加标样品浓度 (µg/Kg)	三种加标样品平均值回收率	%RSD
邻苯二甲酸二甲酯	0	102%	1
邻苯二甲酸二乙酯	0	96%	1
邻苯二甲酸二异丁酯	253	98%	2
邻苯二甲酸二丁酯	328	95%	4
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0	62%	5
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯异构体1	0	74%	2
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯异构体2	0	72%	1
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	0	64%	4
邻苯二甲酸二戊酯	0	105%	3
邻苯二甲酸二己酯	0	94%	2
邻苯二甲酸丁基苯基酯	63	71%	4
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	0	128%	6
邻苯二甲酸二环己酯	0	91%	5
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	986	79%	26
邻苯二甲酸二苯酯	0	103%	10
邻苯二甲酸二辛酯	0	91%	12
邻苯二甲酸二壬基酯	0	101%	20

表3 回收率及再现性：牛肉味调味油（浓度为500 µg/Kg的加标样品）µg/Kg

分析物	未加标样品浓度 (µg/Kg)	三种加标样品平均值回收率	%RSD
邻苯二甲酸二甲酯	0	101%	1
邻苯二甲酸二乙酯	0	96%	1
邻苯二甲酸二异丁酯	103	111%	1
邻苯二甲酸二丁酯	24	103%	3
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0	51%	31
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯异构体1	0	109%	5
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯异构体2	0	107%	3
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	0	87%	18
邻苯二甲酸二戊酯	0	106%	3
邻苯二甲酸二己酯	0	112%	8
邻苯二甲酸丁基苯基酯	67	70%	10
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	183	n/c*	n/c*
邻苯二甲酸二环己酯	0	122%	15
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	367	79%	85
邻苯二甲酸二苯酯	0	96%	28
邻苯二甲酸二辛酯	0	n/c*	n/c*
邻苯二甲酸二壬基酯	0	n/c*	n/c*

* 由于受到基质干扰，因而无法计算

(上接第4页)

结论

可利用高温顶空SPME法萃取出油状食品基质（例如拉面调味油）中所含的邻苯二甲酸酯。已发展出一种高灵敏度、高重现性的定量多种邻苯二甲酸酯的通用方法。由于要处理的是拉面调味油这种特殊物质，因此有必要根据处理的实际基质对这一方法进行优化。例如可调整牛肉味调味油的提取条件，以减少基质干扰及提高分子量较大邻苯二甲酸酯的提取率。对于牛肉味调味油这样的非均相样品，可采用一定的技术使其更好地混合，从而使得进行分析的试样之间更一致。

使用内标物可减少某些类型的油性基质中可能存在的基质干扰。例如MS/MS法之类的特异性更高的检测法也可减少基质干扰。

参考文献

- Huang, Shelley. DOH opens probe after KH food scare. Taipei Times, June 15, 2011, pg. 2.
- Determination of phthalate esters in foods. Chinese Official Method GB21911.
- Rios, JJ; Morales, A; Márquez-Ruiz, G. Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry. Talanta 2010, 80, 2076-2082.
- Holadov K; Prokpkov G; Hajslov J; Poustka, J. Headspace solid-phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oil employing solvent based matrix modification. Analytica Chimica Acta 2007, 24-33.
- Expert Committee endorses local action level for plasticizer DEHP in food. Department of Health Government of Hong Kong website. www.gov.hk (June 3, 2011).

+ 特色产品

品名	目录编号
SPME萃取头, 3支/盒	
100 µm PDMS熔融石英萃取头, 24号针规, 用于手动进样和橡胶隔垫	57300-U
50/30 µm DVB/CAR/PDMS StableFlex™ 24号针规, 用于手动进样	57328-U
SLB-5ms毛细管GC色谱柱	
20 m x 0.18 mm I.D., 0.18 µm	28564-U

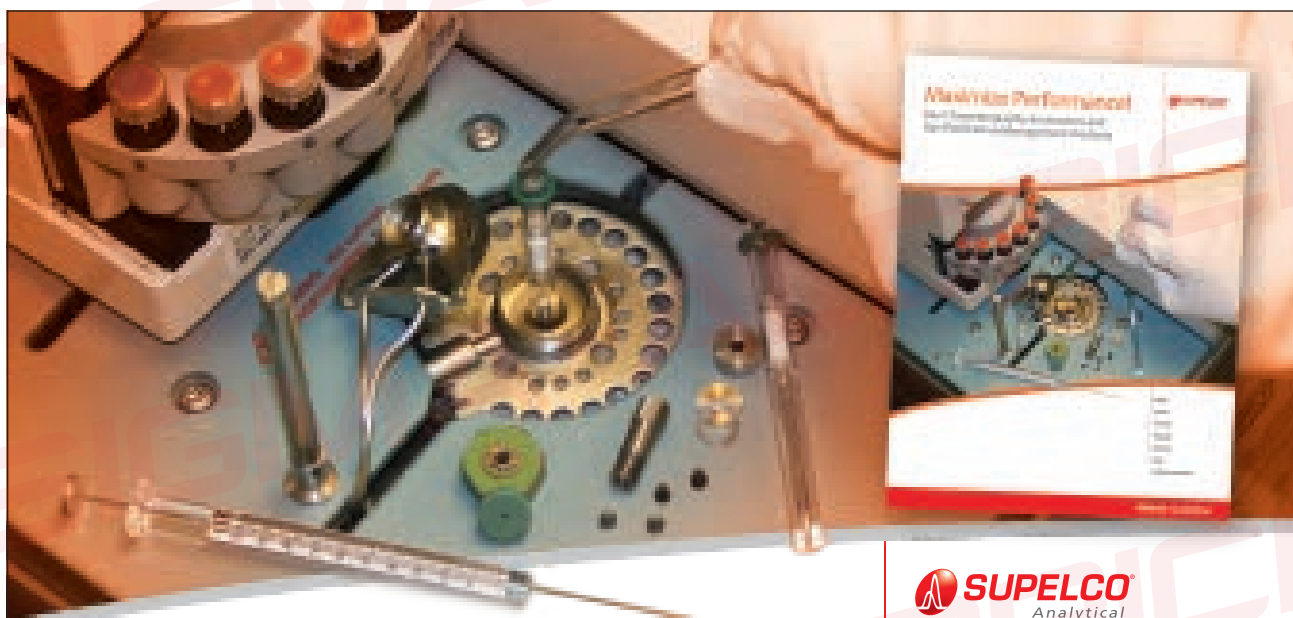
您知道吗...

您可向Sigma-Aldrich订购用于校准色谱系统的定制化学混标。只需拨打中国区免费热线电话800-819-3336（固话）400-620-3333（手机）或发送电子邮件至 orderCN@sial.com 联系客服服务部即可。

+ 相关产品

品名	目录编号
SPME萃取头, 100 μ m PDMS熔融硅石, 3件	
24号针规用于自动进样及橡胶隔垫	57301
SPME手柄, 1件	
用于手动进样	57330-U
用于CTC CombiPAL™、GERSTEL® MPS 2、及Thermo® TriPlus™自动进样器	57347-U
SLB-5ms毛细管GC色谱柱	
20 m x 0.18 mm I.D., 0.36 μ m	28576-U
30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	28471-U
30 m x 0.25 mm I.D., 0.50 μ m	28473-U
模制Thermogreen™ LB-2 GC进样隔垫 (含预穿孔), 50个/包	
直径9.5 mm	28331-U
直径10 mm	28333-U
直径11 mm	28336-U
直径11.5 mm	29446-U
直径17 mm	29452-U
进样口衬管, 内径0.75 mm, 固相微萃取/直型, 5根/包	
用于Agilent® (5890, 6890, 7890)及Varian (CP-1177进样器)	2637505
用于PerkinElmer® (AutoSystem™)	2631205
用于Shimadzu® (17A [带SPL-17进样器])	2633905
用于Thermo (ThermoQuest 8000及TRACE®)	2876605-U
用于Varian® (1078及1079进样器)	2637805

品名	目录编号
邻苯二甲酸酯标准品	
250 mg 邻苯二甲酸丁基酯	36927
1 g PESTANAL® 邻苯二甲酸二丁基酯	36736
250 mg PESTANAL® 邻苯二甲酸二环己酯	36908
5 mL PESTANAL® 邻苯二甲酸二乙基酯	53008
1 g PESTANAL® 邻苯二甲酸二甲基酯	36738
250 mg PESTANAL® 邻苯二甲酸二辛基酯	31301
1000 mg 邻苯二甲酸二戊酯	442867
1 g PESTANAL® 邻苯二甲酸二苯基酯	36617
1 g PESTANAL® 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	36735
250 mg PESTANAL® 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	36934
氘化邻苯二甲酸酯类似物	
10 mg & 25 mg 邻苯二甲酸二丁基酯-3,4,5,6-d ₄	34169
10 mg & 25 mg 邻苯二甲酸二环己酯-3,4,5,6-d ₄	34186
10 mg & 25 mg 邻苯二甲酸二乙基酯-3,4,5,6-d ₄	34185
10 mg & 25 mg 邻苯二甲酸二己基酯-3,4,5,6-d ₄	34167
25 mg 邻苯二甲酸二异丁酯-3,4,5,6-d ₄	34204
10 mg & 25 mg 邻苯二甲酸二苯基酯-3,4,5,6-d ₄	34194



充分提升您的GC性能！

通过定期执行预防性维护, 让您的GC分析工作始终保持最高效率。我们的《Maximize Performance!》气相色谱配件及气体净化/管理手册(T407103 JWE)是所有GC实验室的必备之选! 该手册涵盖了所有常用配件, 例如隔垫、衬管、密封垫圈、溶剂、注射器、色谱进样瓶、气体净化管等。

请发送电子邮件(techservCN@sial.com)索取手册, 或登录 sigma-aldrich.com/gc 下载



特别限时优惠

色谱柱全线产品 促销7.5-8折优惠!

有效期至2012年11月30日

请访问

<http://www.sigmaaldrich.com/china-mainland/promotions/supelco-ns-2012.html> 了解详情。

饮用水中双酚A的测定方法

Craig Aurand
craigaurand@sial.com

前言

近年来，食品及饮料中的双酚A（BPA）问题已引起了媒体的广泛关注。具体而言，这一问题主要与两类容器有关：

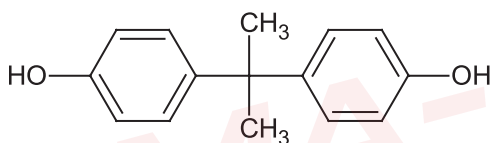
- 由聚碳酸酯塑料制成的可多次使用的刚性容器：通常是用作水瓶、奶瓶、塑料杯、酸瓶及储存容器。
- 内壁涂布环氧树脂涂料的金属罐头：涂布这些涂料是为了避免食物或饮料与金属直接接触。

BPA是一种在制造聚碳酸酯塑料及环氧树脂涂料时都会用到的化学物质。研究表明，会有少量的BPA混入这类容器所含的食物及饮料中。此外，当容器暴露于高温下（例如奶瓶加热）以及金属罐头装有加热的食物或饮料时，会有更多BPA从容器进入内容物(1-3)。

实验

本文主要论述从饮用水中萃取BPA及对其进行分析的过程。在萃取前，以200 ng/mL的浓度将BPA添加至样品中。选择固相萃取技术(SPE)处理样品，以证实该技术能否进行萃取及浓缩。使用内含Supelclean™ ENVI™-18 SPE材料及PTFE筛板的玻璃小柱。这一玻璃小柱减少了引入邻苯二甲酸酯之类可能会从其他材质的小柱（例如含聚乙烯筛板的聚丙烯小柱）中溶出的化合物的可能性。

图1. 双酚A结构式



BPA的结构式如图1所示。GC技术对该分析物的灵敏度可能更高，但GC需要使BPA在分析前经历衍生化。这不仅会增加样本处理过程的步骤，而且会在衍生化步骤中产生误差。因此，为了使干扰降到最低，本研究选用HPLC作为分析技术。选用Ascentis® Express C18色谱柱进行快速HPLC分析。在本研究所用的系统中串联安装两种检测器：紫外检测器(UV)及荧光检测器(FL)。利用几个标准物校正该系统，并产生每种检测器对BPA的响应系数。这样就可计算出加标样品的回收率。图2显示了1 µg/mL校正标准品的色谱图。图3显示了加标样品的色谱图。该图中还完整阐述了制备样品的步骤。

图2. 1 µg/mL的双酚A标准品

管柱: Ascentis Express C18, 10 cm x 2.1 mm I.D., 2.7 µm (53823-U)
流动相: 水: 乙腈 (60:40)
流速: 0.4 mL/min
压力: 3268 psi (225 bar)
管柱温度: 35 °C
检测器: UV (230 nm); FL (Ex 225 nm, Em 310 nm)
注射: 1 µL
样品: 1 µg/mL双酚A乙腈溶液

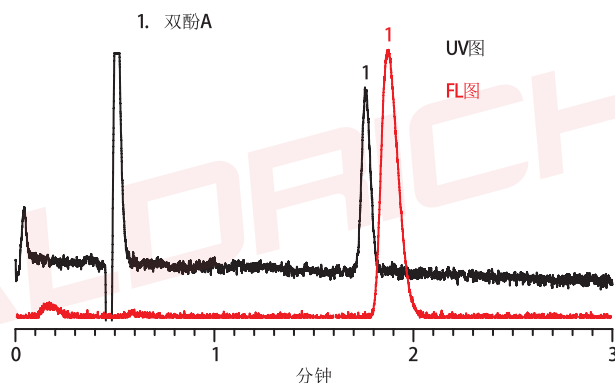
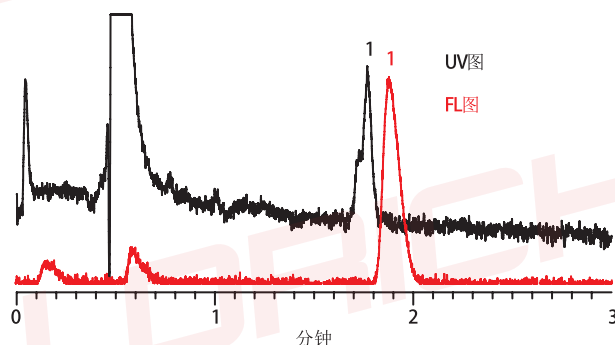


图3. 添加双酚A的饮用水

样品/基质: 添加双酚A至饮用水中, 使其浓度为0.2 µg/mL
SPE小柱: Supelclean ENVI-18, 500 mg, 6 mL玻璃管, PTFE筛板(54331-U)
活化: 1 mL 1%甲酸乙腈溶液, 1 mL DI水
添加的样品: 5 mL加标水样品
洗脱: 2 mL 1%甲酸乙腈溶液
洗脱后处理: 蒸发, 随后添加乙腈至0.5 mL

其他条件(除样品外)及波峰ID与图2相同。



结果与讨论

利用FL检测器可获得更佳的信噪比。还可观察到FL色谱图中的滞留时间稍长一点，且峰形更宽。这是由于样品经过UV检测室以及连接两种检测器的管路，额外增加了系统体积而引起的。若去除UV组件并缩短连接管柱与FL检测器的管路，将消除这些现象。

如图3所示，实现了快速分析，并且分析物未受到干扰。运用该法可计算出：在最终的加标样品萃取物中，BPA的浓度为1 µg/mL。该数值为原有浓度的5倍（加标样品中0.2 µg/mL的BPA在萃取物中已浓缩成了1 µg/mL）。运用FL检测器的校正因子，计算出回收率为88%。

结论

已发展出一种用于测定饮用水中BPA浓度的综合性样品制备及分析方法。该快速方法选用可快速进行检测、且不会引入杂质的材料及技术。使用SPE技术可萃取并浓缩BPA，且该方法的灵敏度高于简单顶空法或直接注射法。

参考文献

1. 美国食品药品监督管理局(US FDA)网站(www.fda.gov)，登录时间：2012年1月10日。
2. 欧洲食品安全监督管理局(EFSA)网站(www.efsa.europa.eu)，登录时间：2012年1月10日。
3. 'Survey of Bisphenol A in Bottled Water Products' Health Canada, Bureau of Chemical Safety, Food Directorate, Health Products and Food Branch, July 2009.

+ 特色产品

品名	目录编号
Supelclean ENVI-18固相萃取小柱, 30	
500 mg, 6 mL玻璃管, PTFE筛板	54331-U
Ascentis Express C18 HPLC色谱柱	
10 cm x 2.1 mm I.D., 2.7 µm	53823-U

+ 相关产品

品名	目录编号
双酚A分析标准品	
500mg	442840
乙腈	
LC-MS CHROMASOLV®, >99.9%, 2.5 L	34967-2.5L
甲酸	
LC-MS级流动相添加剂, ~98%, 50 mL	56302-50ML-F

特别通知

36届国际毛细管色谱报告会

意大利 - 加尔达湖 - 会议宫
2012年5月27日 - 6月1日

国际毛细管色谱报告会(ISCC)是关于高压电子驱动微柱分离及相关技术的重要会议。本次ISCC大会将与第9届国际全二维气相色谱研讨会(GC×GC)合办，因此与会科学家可同时参加这两场会议。

届时将举行多场专题讲座并由年轻科学家作大会主题报告，还有醒目的海报展示，并展出最新发明的创新仪器，同时还会举办别开生面的社交活动，使全体与会者都有机会与世界知名科学家交流互动。

5月27日将安排一期综合性的GC×GC短期课程培训。会议开幕式将于5月28日（周一）举行，随后将召开全体会议。

欢迎相关领域的研究人员向我们提交论文摘要。也欢迎参展商及赞助商参与本次盛会。

期待在加尔达湖与您会面！

Luigi Mondello教授

名誉主席

电子邮件: iscc@chromaleont.it

P. Sandra教授

RVA 2012 名誉主席

www.chromaleont.it/iscc

利用HPLC-MS-MS技术对L-及D-乳酸对映体进行高灵敏度测定

特约文章

本文资料是在外部人士的协助下利用Sigma-Aldrich产品的实验结果编写而成的。技术内容的编写者及提供者:

H. Henry¹、N. Marmy Conus²、P. Steenhout²、A. Benguin¹及O. Boulat¹

¹ Clinical Chemistry Laboratory, Centre Hospitalier Universitaire Vaudois, University of Lausanne, CH-1011, Switzerland

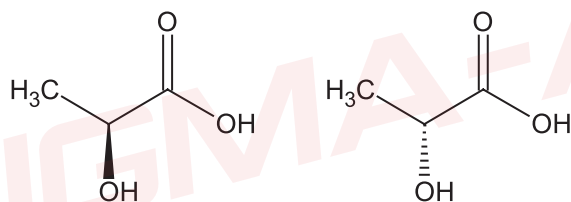
² Nestec Ltd, Avenue Reller 22, CH-1800 Vevey, Switzerland
gaurang.parmar@sial.com

前言

本文概述了 H. Henry 及其同事的研究成果, 您可通过以下地址与其联系: Clinical Chemistry Laboratory, Centre Hospitalier Universitaire Vaudois, University of Lausanne, CH-1011 Lausanne, Switzerland (1)。检测婴儿食品中的L-及D-乳酸对映体(图1)并进行定量非常重要, 因为过多D-乳酸可能引起代谢性酸中毒, 且若不进行处理将导致严重的神经学症状。因此, D-乳酸有可能成为用于诊断这类疾病的临床标记物。出于这一原因, 在临床诊断中检测乳酸浓度、尤其是D-乳酸浓度具有重要意义。要检测并定量D-乳酸, 需要一种可靠性和选择性较高的方法。本文概述了一种可同时检测并定量L-及D-乳酸对映体的新型高灵敏度分析方法。本方法采用 Supelco Astec CHIROBIOTIC® R 手性色谱柱进行 LC-MS/MS 分析, 从而手性分离L-及D-乳酸对映体。此外, 本方法具备良好的线性及精确度, 能够快速、简单地对L-及D-乳酸对映体进行常规临床检测, 且重现性较高。

乳酸的L型及D型异构体均可导致代谢性酸中毒, 但由于它们的来源及代谢途径不同, 因此它们的致病机理也有所不同。为了弄清不同乳酸异构体导致代谢性酸中毒的不同机理, 有必要区分细胞质当中的乳酸异构体类型。然而, 由于两种对映体的物理性质及化学性质较为相近, 因而难以分别检测生物样本中的两种乳酸异构体。这就需要发展出一种高灵敏度的可靠方法来分离并定量尿液样本中的两种乳酸对映体。当前可采用D-乳酸脱氢酶, 利用酶法测定来检测尿液中的D-乳酸。然而, 在检测新生儿的尿液时, 酶法测定的灵敏度及特异性不高, 这是由于新生儿尿液中的D-乳酸浓度低于酶法的检测下限。

图1. L-及D-乳酸的结构式



本文阐述了一种可同时检测及定量尿液中L-及D-乳酸对映体的分析方法, 其可靠度高且重现性好。首先纯化并浓缩有机酸, 随后采用手性色谱和质谱MS结合进行检测。该方法快速、简便、高效, 可用于对L-及D-乳酸对映体进行临床常规检测。本方法采用了 Supelco Astec CHIROBIOTIC R 手性色谱柱, 该产品可从Sigma-Aldrich(sigma-aldrich.com/chiral)订购。使用该分析方法, 可准确而精确地定量浓度范围为2-400 µg/L的L-乳酸和浓度范围为0.5-100 µg/L的D-乳酸(图2)。

图2. 利用Astec CHIROBIOTIC R 手性HPLC色谱柱对尿液中的L-及D-乳酸进行手性分离时所产生的LC MS/MS色谱图

HPLC (等度HPLC MS-MS系统):

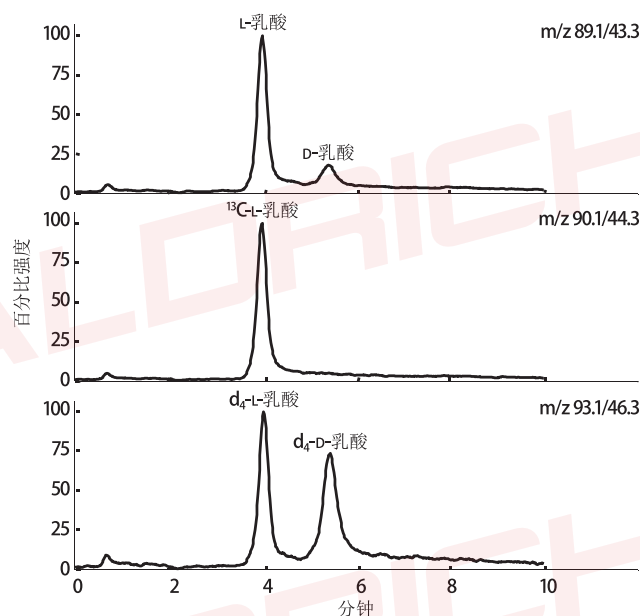
色谱柱: Astec CHIROBIOTIC R手性色谱柱, 15 cm x 2.1 mm I.D., 5 µm (13019AST)

流动相: 15% (v/v) 33.3 mM乙酸铵水溶液, 85% (v/v) 乙腈溶液

流速: 0.7 mL/min

柱温: 4 °C

检测器: MS, ESI(-), MRM, m/z 89.1/43.3, 90.1/44.3, 93.1/46.3



结论

Astec CHIROBIOTIC R手性色谱柱非常适用于对亲水性酸（如 α -羟基/卤酸及含N氨基酸）进行对映体拆分。该固定相独特的离子特性及氢键形成能力在手性识别机制中发挥着重要作用。另外，Sigma-Aldrich还提供了多种其他手性固定相，可用于分离各种分子的对映体。请登录

sigma-aldrich.com/chiral，访问我们的手性分离门户网，进一步了解与手性化学及手性分离有关的Sigma-Aldrich公司产品、使用信息及文献。

参考文献

1. Henry, H.; Marmy Conus, N.; Steenhout, P.; Beguin, A.; Boulat, O.; Sensitive determination of L- and D-lactic acid in urine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Biomedical chromatography; <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bmc.1681/abstract>

+ 特色产品

品名	目录编号
Astec CHIROBIOTIC R手性色谱柱	
15 cm x 2.1 mm, 5 μ m, 100 Å	13019AST
15 cm x 4.6 mm, 5 μ m, 100 Å	13023AST
25 cm x 2.1 mm, 5 μ m, 100 Å	13020AST
25 cm x 4.6 mm, 5 μ m, 100 Å	13024AST
ASTEC CHIROBIOTIC R保护柱	
SS, 5 μ m, 2 cm x 4.0 mm	13100AST

如需了解手性色谱产品的完整列表及相关应用文献，请访问我们的网站：

sigma-aldrich.com/chiral



- 高纯度 – 微滤0.2 μ m
- 更高的分析物回收率
- 更长的保质期 – 惰性气体中包装
- 性能符合USP、Ph.Eur.和ICH标准



GC-顶空溶剂

经过特别设计和优化，适合对挥发性有机物进行高灵敏度静态GC顶空分析

请登录 sigma-aldrich.com/gc-hs 了解更多详情
订购热线：800-819-3336(固话) 400-620-3333(手机)

品名	规格	目录编号
1,3-二甲基-2-咪唑啉酮	1 L	67484
N,N-二甲基乙酰胺	1 L	44901
二甲基亚砷	1 L	51779
N,N-二甲基甲酰胺	1 L	51781
水	1 L	53463
GC-HS级环己酮	1 L	68809
GC-HS级1-甲基-2-吡咯啉酮	1 L	69337

商标：Agilent –Agilent Technologies; Amberchrom, Amberjet, Amberlite, Amberlyst, Ambersep, Ambersorb, Duolite, XAD – Rohm and Haas Co.; Ascentis, Carbotrap, Carboxen, CHIROBIOTIC, CHROMASOLV, ENVI, ORBO, PESTANAL, Porozorb, Rezorian, SLB, StableFlex, Supel, Supelclean, Supelco, Supelite, Supelpak, Thermogreen –Sigma-Aldrich Co. LLC; AutoSystem, PerkinElmer, TurboMatrix –PerkinElmer Corp.; Celite – Celite Corp; CombiPAL –CTC Analytics; Diaion, MCI GEL, Sepabeads – Mitsubishi Chemical; Dowex, Marathon, Monosphere, Optipore, Retardion –Dow Chemical Co.; Fused-Core – Advanced Materials Technology, Inc.; GasTight –Hamilton Co.; GERSTEL –Gerstel GmbH; Lewatit – Bayer AG; Omnifit – Bio-chem Fluidics Ltd.; Sephadex – GE Healthcare Biosciences AB; Shimadzu – Shimadzu Corporation; SICrom – FIALab Instruments, Inc.; Thermo, ThermoQuest, TRACE, TriPlus –Thermo Electron Corp.; Tedlar – E.I. duPont de Nemours; Toyopearl – TOSOH Corp.; Varian –Varian Associates Corp.

利用MSTFA及MSTFA-d₉衍生物与GC-MS分析技术对化合物进行检测及鉴定的改良型方法

特约文章

本文资料是在外部人士的协助下利用Sigma-Aldrich产品的实验结果编写而成的。技术内容的编写者及提供者：

Dieter Urbach

Bundeskriminalamt (BKA), KT 12 –Zentrale Analytik II, 65173 Wiesbaden, Germany

shyam.verma@sial.com

前言

在对已知及未知的化合物进行GC-MS定性及定量分析时，常采用衍生化方法，尤其是硅烷化法。这种方法并不仅限于小分子。即使是肽也可被烷基化，尤其是当需要引入氘时(1)。N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)是一种用途广泛的试剂，它可用于使有机化合物中的许多常见官能基衍生化。通过使用该试剂，可使其他基团连接一非极性三甲基硅烷(TMS)基团(图1)。在大多数情况下，TMS衍生物的沸点均比原化合物低，这使得气相色谱(GC)分析能够在较低温度下进行，从而降低了化合物在进样口或色谱柱中发生热降解的可能性。在进行定量分析时，建议使用催化剂(2-4)。

采用氘化MSTFA (MSTFA-d₉)进行化合物鉴定

在某些情况下，很难精确地知道在某一分子中已有多少个官能基发生了衍生化反应，尤其是在处理未知化合物时。采用氘化MSTFA (MSTFA-d₉)有助于解决这一问题，因为每增加一个衍生化官能基，MSTFA-d₉衍生物的分子量就将增大9个质量单位。因此，可通过计算MSTFA/MSTFA-d₉色谱图的质量位移来计算出原始化合物的分子量。

图2显示了采用SLB™-5ms色谱柱对安非他命(α-甲基苯乙基胺)进行GC-MS所得的质谱图。一级胺和二级胺常常会产生[M-1]⁺离子，可能造成对分子质量的误读，并且无法完成

对含氮化合物的鉴定。安非他命还会产生非特异性的模糊的大片段：44 m/z 可同时对胺基和醛基(图2(上))。在进行MSTFA衍生化之后，质谱图(图2(中))中出现了典型的TMS衍生物片段(失去TMS中的甲基)，同时可根据片段质量 192 m/z 计算出目标化合物安非他命的完整分子的m/z (192+15 m/z=207 m/z, TMS-安非他命)。

由于采用了MSTFA-d₉，192 m/z片段离子发生六个质量单位的位移(至198 m/z)及九个质量单位的位移(至201 m/z)(图2(下))。第一个位移表示添加了一个TMS基团。9个质量单位的位移则与安非他命脂肪链中的甲基键断裂有关，这提供了关于碎片机理的更多信息。

图3说明了MSTFA衍生化对SLB-5ms GC色谱柱上进行的色谱分离的影响。虽然样品中存在其他物质，但未衍生化安非他命首先出峰，随后是其TMS衍生物。这一实例说明了如何使用衍生化方法来改变滞留时间及选择性，从而分离出通常会与样品基质或样品中其他组分同时出峰的未知化合物。

概要

当前的大多数GC-MS系统均配备质量分辨率较低的单重四级杆质量分析仪。与三重四级杆质量分析仪或离子捕获质量分析仪不同，该仪器不能提供MS/MS或MSⁿ图谱，因此特别适用于进行本文所述的MSTFA/MSTFA-d₉衍生化方法。采用该仪器，不需要为了获得分子质量而改变离子化技术(例如化学离子化)，也不需要为了鉴别某分子或片段的化学结构及组成而进行其他MS/MS实验。

MSTFA及MSTFA-d₉的另一优势是可比较其对应衍生物的色谱性质。TMS及TMS-d₉衍生物会在同一时间窗口内出峰。氘化化合物会在若干秒之前出峰。这样，研究人员就可利用化合物滞留时间寻找并鉴定出目标化合物，即使是在浓度较低的情况下。

图1. 羟基与MSTFA反应(甲硅烷化)

本图虽然只显示了与醇(R-OH)之间的反应，但该反应也可发生在R-COOH、R-NH、R-NH₂、R-SH与MSTFA之间。

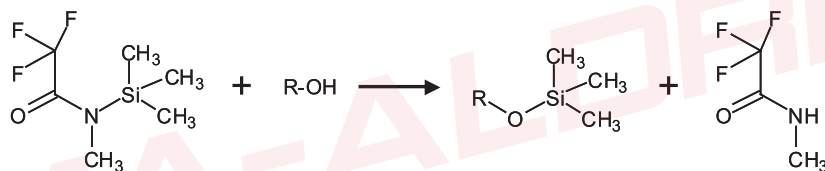
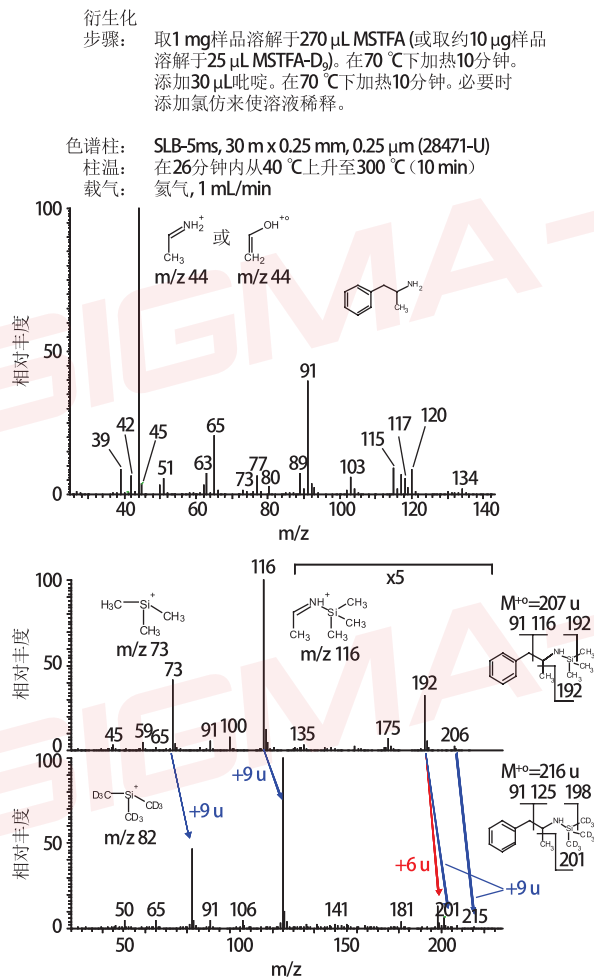


图2. 安非他命的质谱图（上）、TMS-安非他命的质谱图（中），以及TMS-d₉-安非他命的质谱图（下）

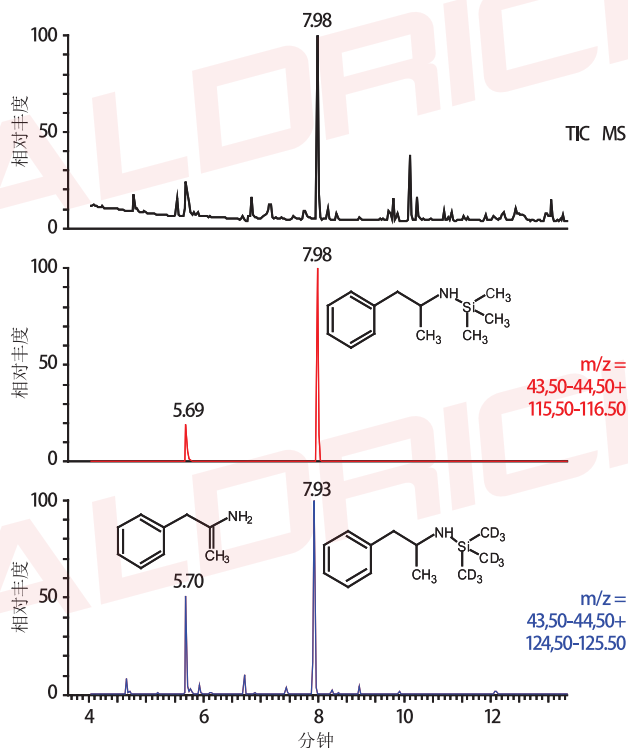


参考文献

- Spengler, B., L. U. tzenkirchen, F.; Kaufmann, R. On-target Deuteration for Peptide Sequencing by Laser Mass Spectrometry. *Mass Spectrometry*, 28, 1482.
- Donike, M. N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamid, ein neues Silylierungsmittel aus der Reihe der silylierten Amide. *Archiv für Pharmazie*, 42, 103.
- Donike, M.; Zimmermann, J. Zur Darstellung von Trimethylsilyl-, Triethylsilyl- und tert. Butyl-dimethylsilyl-enoläthern von Ketosteroiden für gaschromatographische und massen-spektrometrische Untersuchungen. *J. Chromatogr.*, 1980, 202, 483.
- Blau, K. in *Handbook of Derivatives for Chromatography*, and Halket, J. M. (eds.) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1995.
- McLafferty, F.W.; Tureck, E. *Interpretation of Mass Spectra*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995.

图3. 安非他命及TMS-安非他命的GC-MS色谱图（TIC, EIC）

实验条件同图2



特色产品

品名	规格	目录编号
用于GC衍生化的N-甲基-N-(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)	5 mL, 10 x 1 mL, 25 mL	69479
用于GC衍生化的N-甲基-N-(三甲基-d ₉ -甲硅烷)三氟乙酰胺(MSTFA-d ₉)	500 μL	68768
DL-安非他命盐酸盐	10 mg	94777
1 mg/mL DL-安非他命-d ₁₁ 甲醇溶液	1 mL	610666
SLB-5ms气相毛细管色谱柱, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μm	1件	28471-U

相关信息

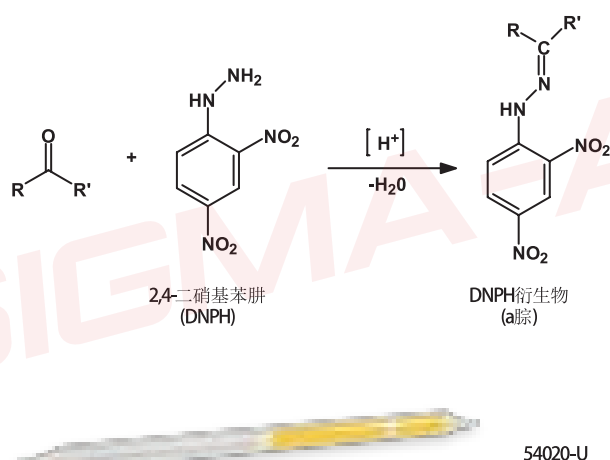
新的衍生化手册列出了用于GC、HPLC、手性分离及TLC技术的Fluka牌衍生化试剂。请登录 sigma-aldrich.com/derivatization 获得PDF版本或免费复印件。

利用双层LpDNPH玻璃采样管进行醛酮化合物采样及利用Ascentis Express C18色谱柱进行HPLC分析的方法

Kristen Schultz及Jamie Desorcie
kristen.schultz@sial.com

前言

双层LpDNPH采样管是一种空气采集装置，设计用于采集外界环境中、室内及工厂大气环境中的羰基化合物（例如甲醛）。羰基化合物被捕集于涂布2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)的高纯度硅胶吸附剂中，于其中转变成稳定的腙衍生物。随后用乙腈将这些衍生物从采样管中洗脱出来，进行HPLC分析。



ORBO™-555 是外径为 6 mm，长度为 110 mm 的双层DNPH玻璃采样管，其前半部含有 300 mg LpDNPH，后半部含有150 mg。后半部是作为后备吸附层，以防止在气体浓度较高的环境中或浓度不确定的环境中，气体有时会穿过单层DNPH采样管。

ORBO-555的特点及优点

- 压降较低，可在1.5 – 2.0 L/min的高采样速率下使用，甚至可使用个体空气采样泵。
- 高纯度LpDNPH吸附剂，进行微量分析时实现更高准确度
- 在可控的低羰基物环境中制造而成
- 低背景值

实验

使甲醛、乙醛、丙酮、己醛混合物蒸发，产生气态羰基化合物混合物。利用双层LpDNPH管（货号54020-U）以流速1L/min采集气体混合物，120分钟。调节采样管的方向，使气体总是先通过 300 mg（第一段）吸附层，然后通过 150 mg（第二段）吸附层。

采样结束时，移出吸附剂 (packing bed)，置于15 ml的小玻璃瓶中。向每一小玻璃瓶中添加乙腈 (5 mL)。令混合物静置1小时，偶尔搅动。未使用的采样管同样移出吸附剂（作为空白对照），并以同样的方式萃取。移取吸附剂上方的溶液，并利用HPLC进行分析。利用单组份羰基-DNPH校正标准品混合物进行校正。

结果

表1. 空白管

	第一段吸附层	第二段吸附层
DNPH	1.1 mg	0.5 mg
甲醛	0.03 µg	0.01 µg
乙醛	0.01 µg	0.01 µg
丙酮	0.04 µg	0.02 µg
己醛	N.D.	N.D.

N.D. = 未测得。

表2. 样品管（减去空白值）

	第一段吸附层(µg)	第二段吸附层(µg)	总(µg)
甲醛	3.74	0.00	3.74
乙醛	1.12	0.00	1.12
丙酮	3.93	0.00	3.93
己醛	0.96	0.00	0.96

表3. 测得的气体浓度 (µg/m³)

甲醛	乙醛	丙酮	己醛
31.2	9.3	32.8	8.0

图1. 样品试管的乙腈萃取结果 (第一段吸附层)

色谱柱: Ascentis Express C18, 15cm x 4.6mm I.D.,
2.7 μ m 颗粒(53829-U)
流动相A: 水
流动相B: 乙腈
流速: 0.5 mL/min.
温度: 室温
检测器: UV, 360 nm
进样量: 10 μ L

梯度程序: 分钟 %A %B
0 45 55
4 45 55
13 10 90
20 10 90

1. 2,4-二硝基苯肼(DNPH)
2. 甲醛-DNPH
3. 乙醛-DNPH
4. 丙酮-DNPH
5. 己醛-DNPH

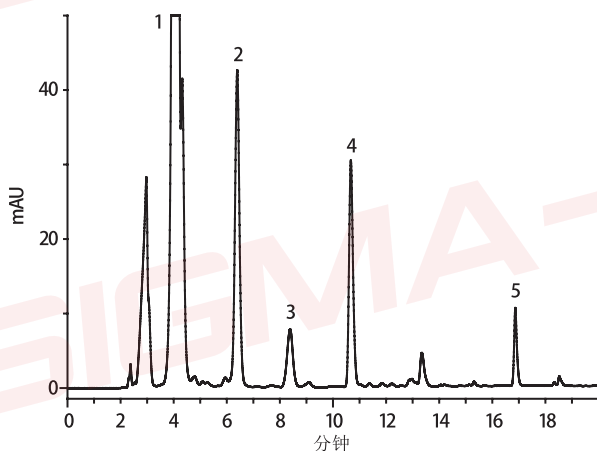
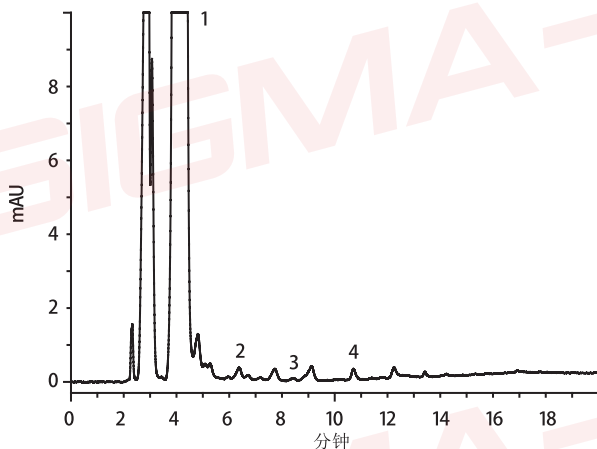


图2. 空白试管的乙腈萃取结果 (第一段吸附剂)

实验条件及波峰ID与图1相同。



结论

双层 LpDNPH ORBO-555 管是一种可测定气体中羰基化合物浓度的高效采样器 (表3)。如空白管 (图2/表1) 所示, 采样器的背景值很低, 因而可准确测定低浓度样本或采样时间较短的样本。实验结果 (图1/表2) 说明, 在所用采样条件下, 未发生甲醛、乙醛、丙酮或己醛越过第一段吸附层的情况。

+ 特色产品

品名	规格	目录编号
ORBO-555双层LpDNPH采样管	20	54020-U
Ascentis Express C18 HPLC色谱柱		
15 cm x 4.6 mm, 2.7 μ m	1	53829-U
单组份羰基-DNPH溶液		
甲醛-2,4-DNPH	1	47177
乙醛-2,4-DNPH	1	47340-U
丙酮-2,4-DNPH	1	47341
己醛-2,4-DNPH	1	47178-U

所用方法

我们的LpDNPH产品适用于如下方法:

US EPA TO-11A -利用吸附管及高效液相色谱测定空气中甲醛的方法

ASTM Method D5197 -测定空气中甲醛及其他羰基化合物的标准测定方法

NIOSH 2016, 附录B -甲醛

US EPA IP-6A -利用固相吸附管测定室内空气中甲醛及其他醛类物质的方法

US EPA 100 -室内空气中甲醛及其他羰基化合物的采样方法

利用带有Thermogreen LB-2隔垫的Supel-Inert薄膜气体采样袋，代替Tedlar采样袋，进行VOC采样

Kristen Schultz及Jamie Desorcie
kristen.schultz@sial.com

前言

10年来，Supelco一直致力于为客户提供高质量的Tedlar气体采样袋。最近，公司扩大了气体采样袋生产线以生产Tedlar的替代品，该产品用于进行VOC采样，其阀门接头中采用了低流失的Thermogreen™ LB-2隔垫。

关键特点及优点

- 与Tedlar类似，对多种化合物表现出惰性
- 适于在两天内对大多数VOC进行采样及分析，及在至多24小时内对多种硫化物进行采样及分析。
- 对大多数酸、脂肪族有机化合物及芳香族有机化合物、氯化溶剂及醇保持化学惰性
- 耐磨
- 无静电性质；不同于其他替换膜，Supel-Inert膜不会粘附于工作台或其他材料上
- 可使用两种配件：推拉式阀门(PLV)及旋转式阀门(SCV)

袋子组成及构成

Supel-Inert膜是由氟化聚合物膜（PVDF；聚乙烯基二氟化物）组成，特别设计用于自空气采集VOC样本，采用洁净、高质量的材料，以最高标准制造而成。密封接缝及阀门接头均经过渗漏测试，以确保完全密封，从而使样品损失量降到最低。Supel-Inert膜材料是Supelco公司专利材料。

测试VOC背景值

向新采样袋（刚从盒子中取出的）填充1升干净的干燥氮气。在室温下静置采样袋1小时。随后，利用空气采样泵，以 100 mL/min 的流速，使采样袋中的全部内容物排放至Carbotrap™ 300 热脱附管中(21705-U)。利用PerkinElmer热解分析仪，在330 °C下对热脱附管进行加热解吸5分钟。

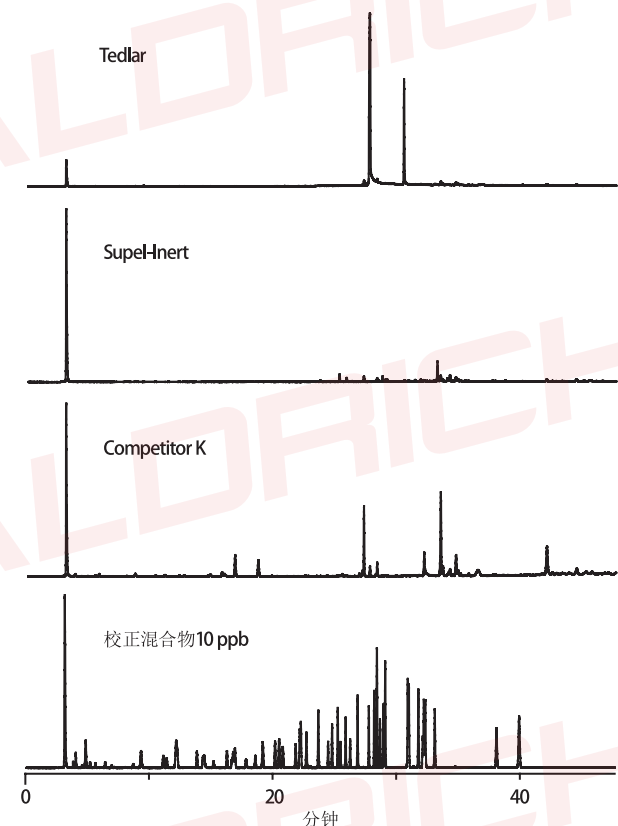
结果——VOC背景值

图1说明Supel-Inert膜袋的VOC背景值比Tedlar及Competitor K低，在从盒子中取出，并静置1小时后，其浓度低于10ppb的TO-15校正混合物。底部色谱图显示浓度为10 ppb的EPA TO-15校正混合物(41973-U)；中间显示Competitor K，其上为Supel-Inert膜，最上方为Tedlar膜。Tedlar显示出DMAC及苯酚峰。

表1. Supel-Inert膜与Tedlar膜的比较

	Supel-Inert膜	Tedlar膜
厚度	3 mil	2 mil
拉伸强度	6100 psi (42 MPa)	8000 psi (55 MPa)
最大操作温度	150 ° C (302 ° F)	204 ° C (400 ° F)
比重	1.78 g/mL	1.70 g/mL
氧气渗透性	58 mL/(m² x d)	50 mL/(m² x d)
水蒸气渗透性	12-15 g/(m² x d)	9-57 g/(m² x d)
二氧化碳渗透性	172 mL/(m² x d)	172 mL/(m² x d)

图1. Supel-Inert、Tedlar及Competitor K采集袋VOC背景值的比较（校正标准品10 ppb）



测试VOC回收率

利用洁净的干燥氮气两次清洁采样袋。随后向袋中填充1升TO-15/17校正气体混合物（62种组分，浓度均为1 ppm）(41973-U)。经过一定时间（4、24、48及120小时），利用GasTight® 进样针从各采样袋中抽取12.5 mL样品。将进样针中气体注射至吸附管进样器系统（ATIS）28520-U（该进样器系统的出气口连接了Carbotrap 300），从而使进样器中气体集中至Carbotrap 300热脱附管(21705-U)中。利用PerkinElmer

表2. 4小时至120小时的VOC回收率——62种组分的混合物

化合物	%回收率			
	4小时	24小时	48小时	120小时
丙烯	88	111	114	89
Halocarbon 12	98	98	106	93
氯代甲烷	96	96	91	70
Halocarbon 114	104	100	105	97
氯乙烯	92	95	96	77
1,3-丁二烯	107	104	112	92
溴代甲烷	105	123	97	77
氯代乙烷	92	95	98	79
乙醇	145	125	88	64
丙酮	79	60	51	29
Halocarbon 11	103	99	106	91
1,1-二氯乙烷	98	96	99	80
二氯甲烷	94	88	85	59
Halocarbon 113	102	98	104	89
二硫化碳	100	95	91	66
反式-1,2-二氯乙烯	97	91	89	62
1,1-二氯乙烷	104	95	97	78
甲基第四丁基醚	99	96	99	84
2-丁酮	79	57	42	25
顺式-1,2-二氯乙烯	95	85	81	54
乙酸乙酯	86	66	53	13
己烷	110	95	99	78
氯仿	102	93	94	70
四氢呋喃	94	77	68	46
1,2-二氯乙烷	94	79	71	45
1,1,1-三氯乙烷	101	95	97	77
苯	94	84	79	52
四氯化碳	101	95	97	76
环己烷	102	97	99	80
1,2-二氯丙烷	98	84	79	54

TurboMatrix™ -150 热解析仪, 在 330 °C 下使热脱附管加热解吸5分钟。通过将相同的气体混合物 (3.2、6.4、9.4、及12.5 mL) 直接从气体针筒添加至Carbotrap 300管来绘制四点校正曲线。

结果——VOC回收率

在室温下储存2天之后, 25种化合物的回收率>80%; 即使在5天之后, 其中9种化合物的回收率仍>80%。在Tedlar中的相同化合物显示出相同的测试结果。

结论

基于背景值及回收率数据可知, 相较于Tedlar及Competitor K, Supel-Inert气体采样袋可提供较低的背景值, 且与Tedlar相比, 较适于采集大多数VOC。

化合物	%回收率			
	4小时	24小时	48小时	120小时
一溴二氯甲烷	101	85	80	52
三氯乙烷	89	85	77	50
庚烷	105	95	95	69
甲基异丁基酮	80	53	40	23
顺式-1,3-二氯乙烯	95	66	53	30
反式-1,3-二氯乙烯	90	52	38	19
1,1,2-三氯乙烷	93	72	61	35
甲苯	89	68	56	31
2-己酮	61	29	20	13
二溴一氯甲烷	97	77	68	39
1,2-二溴乙烷	89	60	44	24
四氯乙烯	99	81	73	42
氯苯	77	53	39	20
乙基苯	84	59	45	24
间二甲苯及对二甲苯	73	49	34	19
三溴甲烷	97	61	48	26
苯乙烯	59	33	23	13
1,1,2,2-四氯乙烷	87	56	42	22
邻二甲苯	69	45	31	17
4-乙基甲苯	64	40	27	15
1,3,5-三甲基苯	55	34	22	13
1,2,4-三甲基苯	47	27	19	12
氯苯	27	16	11	7
1,3-二氯苯	50	27	18	11
1,4-二氯苯	47	25	17	11
1,2-二氯苯	41	21	15	10
1,2,4-三氯苯	26	19	11	13
六氯丁二烯	58	35	22	14

*注: 按通常的GC保留时间先后顺序

+ 特色产品

品名	推拉式 阀门(PLV)	旋转式 阀门(SCV)
具Thermogreen LB-2隔垫的Supel-Inert气体采样袋		
1 L, 7 x 9 in. (17.8 x 22.9 cm), 每包10件	30213-U	30221-U
2 L, 9 x 11 in. (22.9 x 27.9 cm), 每包10件	30214-U	30222-U
5 L, 12 x 14 in. (30.5 x 35.6 cm), 每包10件	30215-U	30223-U
10 L, 12 x 21 in. (30.5 x 53.3 cm), 每包10件	30216-U	30224-U
25 L, 19 x 25 in. (48.3 x 63.5 cm), 每包5件	30217-U	30225-U
描述		
热脱附管		
Carbotrap 300不锈钢TD管, 经预老化, 每包10根		21705-U
标准品		
EPA TO-15/TO-17校正混合气体 (*62种组分) *1 ppm (含于N ₂ 中), 100 L		41973-U
仪器		
ATIS(吸附管进样器系统), 110 V		28520-U
ATIS(吸附管进样器系统), 230 V		28521-U
分析色谱柱		
SPB-HAP, 60 m x 0.32 mm x 4 μm		25020-U

LPLC纯化填料：为您的独特挑战量身订造的解决方案

Sigma-Aldrich推出多种填料产品，使您得到最佳的纯化结果，同时提供一流的客户服务。

Lori Fields

lori.fields@sial.com

有一句话是这样说的：所有纯化过程的唯一共同点就是它们都是唯一的。大多数用户都希望有一种产品既有最大限度的纯化范围，又可快速简便进行纯化。何种产品最适宜于当前的纯化应用是摆在用户面前最具挑战性的问题。为了满足用户的纯化层析需要，Sigma-Aldrich推出了多种色谱填料，除了供应现货外，我们还可提供多种定制服务（包括加工及包装）来满足客户的独特需求。

可选用多种树脂及填料



填料选择

选择色谱填料是关键的一步，决定了色谱分离能否成功以及能否获得理想的纯化结果。填装了多种无机、有机材料的色谱柱可用于进行多种色谱步骤（例如吸附色谱、离子交换色谱、疏水作用力色谱及体积排阻色谱），适用范围包括低分子量化合物的分离和纯化以及灵敏度更高的生物分离。我们可提

供来自知名厂商的小包装树脂及填料产品，包括：

- | | |
|-------------------------------------|--|
| • Sigma-Aldrich
(西格玛奥德里奇) | • Dow/Rohm and Haas
(陶氏罗门哈斯) |
| • Tosoh
(东曹) | • GE Healthcare
(通用电气医疗集团) |
| • Merck KGaA
(默克集团) | • Grace Davison
(格雷斯戴维森) |
| • Lanxess
(朗盛) | • Mitsubishi
(三菱) |
| • U.S. Silica (美国石英材料公司) | |

我们的产品范围不仅有合成性聚合物，还包括传统的无机吸附剂，如硅胶、键合相硅胶、氧化铝和弗罗里硅土等。

聚合树脂

Sigma-Aldrich可提供多种品牌及类型的通用及专用有机（聚合）树脂，适宜于所有类型的纯化工艺，包括：

- 阴离子及阳离子交换
- 混合离子交换
- 螯合离子交换
- 核子级离子交换
- 吸附
- 凝胶过滤

我们可提供多种知名品牌的实验室纯化及中试级的纯化树脂及填料，包括：

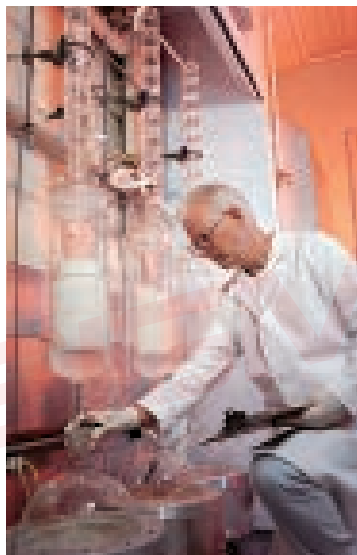
- **Supelite™**
- **Supelpak™ 2** (由Amberlite® XAD®-2 纯化而得)
- **Dowex® Marathon™**、**Monosphere®**、**Optipore®**、**Retardion®**
- **Amberlite®**、**Ambersep®**、**Amberlyst®**、**Amberjet®**、**Ambersorb®**、**Amberchrom®**、**Duolite®**
- **Diaion®**、**MCI-GEL®**、**Sepabeads®**
- **Lewatit®**
- **Sephadex®**
- **Toyopearl®**

无机吸附剂

我们提供齐全的不机吸附填料，适用于多种纯化应用，进一步完善了Sigma-Aldrich的聚合树脂产品组合。我们的无机吸附填料包括：

- 裸硅胶
- 硅胶、键合硅胶，例如C18、C8、氨丙基、氯代丙基硅胶等
- **Florisil®** 硅酸镁
- 活化氧化铝
- **Celite®** 及硅藻土助滤剂(CAFA II)
- **Carboxen™** 及碳分子筛

客户定制型树脂及填料加工服务



除了上述现货产品外，**Sigma-Aldrich**还可为您提供客户定制加工服务，以满足您的特定纯化要求。以下部分列举了我们可提供的树脂及填料加工服务。

清洁 – 来自树脂原料的渗沥液是主要的污染源。我们的化学家可利用多种方法（包括使用溶剂的方法及不使用溶剂的方法）来清洁树脂。

预湿润 – 干的填料通常难以操作。为此，我们利用溶剂或水对填料进行预湿润，使其

适应您的加工方法且易于操作，同时减少散落到实验室工作台或地板上的填料。

混合 – 我们可混合多种不同树脂，使您就无需进行树脂混合，也无需在实验室中储存两种或两种以上的不同树脂。

干燥 – 残留的水分可干扰某些分析结果或使树脂分散到有机溶剂中的能力降低。我们可根据您的应用需求对几乎任何树脂进行干燥。

离子形式转变 – 若制造商提供的离子交换介质产品中的平衡离子不适合您的应用，我们可将它转变并提供正确离子形式的介质。

消毒及灭菌 – 我们可按照美国药典规定的方法进行灭菌及内毒素测试。我们的许多消毒灭菌操作是由客户指定的。

QC测试，包括检验报告书 (C of A) – **Supelco**是一家经过ISO-9001:2000认证的供应商。我们可采用多种分析方法进行测试，以检验特定树脂是否满足您的特定要求。

定制包装

我们可对大包装填料或定制型填料提供几乎任何包装形式，包括简单储存容器、串联型柱，以及特定方法使用的特定装置。例如，一次性 **Porozorb™** (250、1000 及 4000 mL) 及 **Rezorian™ A161** (1 及 5 mL) 柱就是我们可提供的特殊 **LPLC** 填料包装方案。

联系方式

若您需要了解有关选择及使用填料及树脂的更多详情，或咨询客户定制加工及包装服务，请登录 sigma-aldrich.com/techservice 或与您当地Sigma-Aldrich办事处的技术支持专家联络。



经济型多功能玻璃柱

- 玻璃柱可多次使用。
- 多种填料及包装形式，满足您的特定需求

Sigma-Aldrich可提供多种玻璃柱产品，包括**ACE**重力柱、**Aldrich**玻璃快速色谱柱、**Michel-Miller**柱、**Sigma**玻璃柱及**Omnifit**柱。欲了解我们的全部产品及服务，请登录 sigma-aldrich.com/lplc

订购时的参考代码是**SCM**。有效期至**2012年6月30日**。

用于GC衍生化的新型硅烷化试剂

Shyam Verma

shyam.verma@sial.com

通过硅烷化的方法对化合物进行衍生化反应可改变化合物的化学性质，从而增加其挥发性，并减少表面吸附。硅烷化衍生物是通过取代 $-OH$ 、 $-SH$ 及 $-NH$ 基团上的活性氢原子而形成的。含有活性氢原子且适于进行硅烷化的化合物包括酸、醇、硫醇、胺、酰胺，以及可烯醇化酮和醛。若不经衍生化，这些化合物会显示出较差的色谱性能，例如气化不完全、热稳定性较差或检测器响应值较小。这些化合物的硅烷化衍生物通常可更好地气化、极性较小、热稳定性更高，因而可进行快速色谱分析。硅烷化试剂的选择要素有：硅烷化试剂的反应活性、选择性、目标用途、衍生物的稳定性和反应副产物的多样性及性质。

硅烷化对于质谱分析而言同样非常重要，引入硅烷化基团可产生更易辨别的特征碎片或更有特征性的用于进行SIM（选择性离子监测）的特征性离子。

Sigma-Aldrich可提供多种不同类型的衍生化试剂，并且我们仍在不断寻求改进，希望能够提供改良产品或新型产品。下列产品可使您在不使用溶剂或过多GC试剂的情况下完成硅烷化。您可登录 sigma-aldrich.com/derivatization 获得完整的产品列表。

+ 特色产品

品名	规格	目录编号
用于GC衍生化的硅烷化试剂		
三甲基硅烷甲烯醇亚磺酸酯	5 mL	79271
三乙基硅烷甲基丙烯醇亚磺酸酯	5 mL	79264
叔丁基二甲基硅烷甲基丙烯醇亚磺酸酯	5 mL	79262



新品推出！优良的衍生化试剂

超过400种衍生化试剂，可用于进行准确的GC、HPLC或TLC分析

- 用于GC分析的硅烷化、酰基化及烷基化试剂
- 用于HPLC分析的UV/MS、荧光及电子化学衍生物
- 用于手性分析的手性衍生化试剂
- 用于TLC应用的衍生化试剂
- 衍生化反应配件

您可登录

sigma-aldrich.com/derivatization 获得免费的新版衍生化指南以及产品及订购信息

Sigma-Aldrich分析技术讲座



SIGMA-ALDRICH ANALYTICAL



欢迎莅临PITTCON大会2040展台!

讲座

2012年3月11日(周日)

下午3:15, 307C室, 演讲人Craig Aurand

了解HILIC色谱固定相的选择性: 保留机理改变的影响

下午2:35, 307A室, 演讲人: Olga Shimelis

在QuEChERS样品净化方法中利用Z-Sep及Z-Sep+ SPE吸附剂分析蔬菜水果中残留的农药

下午2:50, 206C室, 演讲人: Len Sidisky

利用离子液体作为毛细管气相色谱固定相

2012年3月12日(周一)

上午9:00, 311C室, 演讲人: Richard Henry

多孔及超多孔颗粒的选择性图表的对等性

2012年3月13日(周二)

下午2:40, 308B室, 演讲人: Richard Henry

超快速LC-UV法开发过程中色谱柱及仪器设计的重要作用

2012年3月14日(周三)

下午3:55, 307C室, 演讲人: Richard Henry

新型多孔及超多孔颗粒在超高效液相色谱(UHPLC)中的性能比较

海报展示

周一至周三海报将于上午10:00至下午4:30展出。作者将于上午10:00至中午12:00出席。

周四海报将于上午10:00至下午2:30展出。作者将于上午11:30至下午1:30出席。

2012年3月12日(周一), 蓝区

将聚离子液体用作毛细管GC固定相的研究

- Len Sidisky

毛细管GC的载气选择

- Len Sidisky

2012年3月13日(周二), 红区

在进行LC-MS分析之前, 从生物基质中同时进行蛋白质沉淀及磷脂去除的一步方法

- Craig Aurand

2012年3月13日(周二), 蓝区

关于利用rRNA检测系统可缩短花生酱样品中伤寒沙门氏菌富集时间的验证实验

- Shyam Verma

用于溶剂解析的新型混合型SPME-LC萃取头

- Katherine Stenerson

一种利用HPLC蒸发光散射检测仪(ELSD)检测药品标准物质(氨基酸)的新型方法

- Vicki Yearick

用于进行溶剂残留分析的高纯度顶空溶剂N,N-二甲基乙酰胺

- Shyam Verma

一种经改良的用于复杂食品基质中霉菌毒素分析的样品制备方法

- Olga Shimelis

2012年3月14日(周三), 红区

高效q-NMR——如何对不确定度<0.1%的有机CRM进行溯源追踪

- Michael Weber

新一代q-NMR鉴定的认证参考物质

- Vicki Yearick

一种用于对工厂环境中异氰酸酯衍生物气体及颗粒进行LC-MS检测的新型主动采样装置

- Daniel Vitkuske

2012年3月14日(周三), 蓝区

Selectophore产品——一种用于食品、环境、生物医药及工业领域的新型离子选择性感应材料

- Shyam Verma

一种新型的QuEChERS分散性SPE材料及利用LC-MS-MS分析兽药残留的方法

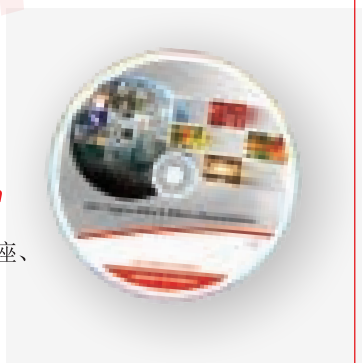
- Olga Shimelis

不能出席PITTCON大会?

请登录 sigma-aldrich.com/pittcon

获取2012 Sigma-Aldrich

Pittcon CD, 其中包含了所有讲座、海报展示及相关文献。



增强连续进样色谱的分析性能——熔融核（Fused-Core）颗粒色谱柱

特约文章

本文资料是在外部人士的协助下利用Sigma-Aldrich产品的实验结果编写而成的。技术内容的编写者及提供者：

Petr Chocholouš, Dalibor Šatínský, Petr Solich
Charles University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, Heyrovského 1203, Hradec Králové 500 05, Czech Republic
wayneway@sial.com

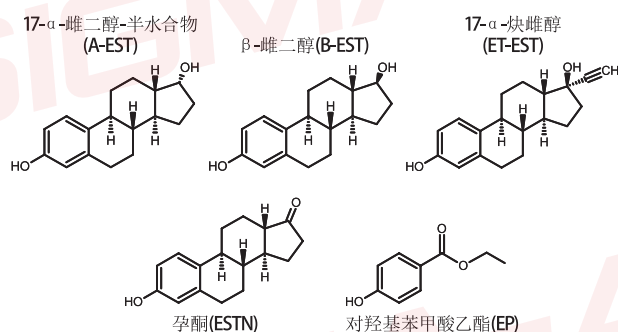
前言

由Šatínský等人于2003年引入的连续进样色谱法(SIC)是一种仍在不断发展的方法,该方法是基于一种用途广泛的连续进样分析(SIC)固相萃取装置,该装置采用短色谱柱(1)。一直以来,人们在SIC方法中仅使用短的整体性色谱分离柱(2)。新型Ascentis Express Fused-Core®(熔融核)颗粒色谱柱(C18, 3 cm x 4.6 mm I.D.)之所以得以使用,是因为该色谱柱可与中压SIC固相萃取装置兼容。采用常用的流速(0.5 - 1.0 mL/min)及工作压力(3 - 6.9 MPa)就可使这些色谱柱获得良好的分离性能。

本研究(3)旨在证实该色谱柱的所有特性,并测试该色谱柱是否可用于分离色谱性能类似的混合分析物。

雌激素是一类作为女性主要性激素的固醇类化合物,其中主要的化合物为雌二醇。所选取的用于测试色谱柱性能的四种雌激素分别是β-雌二醇、17-α-炔雌醇、孕酮及17-α-雌二醇-半水合物(图1)。这些化合物结构仅在类固醇结构的17位取代基有所不同,因此适用于测试色谱柱的色谱性能。对羟基苯甲酸乙酯是食品及药物中的常用防腐剂,选用其作为内标物。

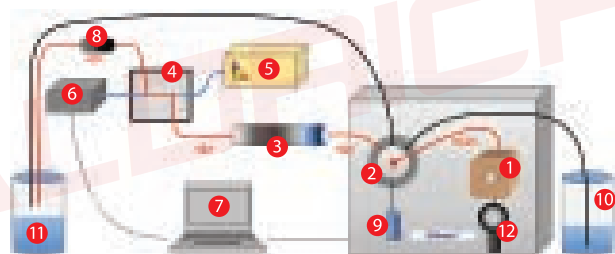
图1. 所用雌激素及内标对羟基苯甲酸乙酯的化学结构式



实验

SICchrom™ 仪器 (FIALab® 仪器公司, 美国华盛顿州贝尔维尤) 安装了S17 PDP注射泵及4.0 mL储液池, 并配有光纤CCD UV-VIS检测器USB 4000 (Ocean Optics公司, 美国佛罗里达州丹纪丁) (图2)。

图2. 利用内标检测4种雌激素的SIC装置简图



- | | |
|-------------------|----------------------------------|
| 1 - Sapphire注射泵 | 8 - 释放阀门20 PSI - 色谱柱后 |
| 2 - 八通阀 | 9 - 样品 |
| 3 - 色谱柱 | 10 - 流动相 |
| 4 - Z-流动室 | 11 - 废液 |
| 5 - UV灯 | 12 - 含释放阀门的压力计 - 系统压力安全阀1000 PSI |
| 6 - CCD UV-VIS检测器 | |
| 7 - 具有FIALab软件的电脑 | |

用于分离所有物质的流动相均为乙腈: 水 (40 : 60, v/v, 未校正pH值)。样本为含四种雌激素(20.0 μg/mL)及内标物对羟基苯甲酸乙酯(4.0 μg/mL)的混合物。

结果与讨论

将流动相流速设定为0.48 mL/min, 以使所有色谱柱均获得最高柱效并实现最快的分析时间。分离时的系统压力为750 psi。色谱柱的流动相体积为 2.2 mL, 可在一个分析循环内洗脱出所有的待分离物质。根据色谱柱的建议及测试容量, 进样体积为 10.0 μL。从所有待分析化合物的紫外光谱中选择了225 nm的最佳检测波长以实现最佳灵敏度。

表1. Ascentis Express色谱柱上进行的SIC方法的特征

	EP	B-EST	A-EST	Et-EST	ESTN
保留时间(分钟)	1.55	2.36	2.88	3.24	3.69
峰对称性	1.67	1.67	1.50	1.30	1.25
理论塔板数	1288	1875	1930	2482	2377
理论塔板高度(μm)	23.3	16.0	15.5	12.1	12.6
分离度	4.06	2.15	1.42	1.58	

表2. 在Ascentis Express色谱柱上进行SIC方法的验证结果及分析参数

	EP	B-EST	A-EST	ET-EST	ESTN
校正范围(μg/mL)	0.6 –10.0	3.1 –50.0	3.1 –50.0	3.1 –50.0	3.1 –50.0
校准方程——斜率	0.0044	0.0075	0.0055	0.0076	0.0052
校准方程——截距	-0.0371	0.0275	0.0211	0.0281	0.0180
校正系数	0.997	0.998	0.998	0.998	0.999
检测限(μg/mL)	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0
定量限(μg/mL)	0.6	3.1	3.1	3.1	3.1
系统精度(% [▲])	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
保留时间重复性tR(% [▲])	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0

▲ 计算六次重复注射的标准品的相对标准差(RSD)(n=6)——每种雌激素的浓度为20.0 μg/mL, EP浓度为4.0 μg/mL

色谱性能及品质因数

检测结果显示,所有的分析参数(线性、灵敏度、可重复性、选择性及精度)均较佳。线性的确定方法为:利用40%乙腈将储备溶液稀释成不同的最终浓度,从而制得一系列工作溶液。可观察到,雌激素的摩尔吸收系数非常低,因而线性校正范围较窄,且其远低于对羟基苯甲酸乙酯的摩尔吸收系数。在两种方法中,均采用六种工作溶液进行校正。每种工作溶液均进样一式三份,且随后利用峰高平均值来绘制校正曲线。该分离法的特性如表1所示。检测到的分析参数如表2所示。图3中具有代表性的连续进样色谱图显示,熔融核(Fused-Core)颗粒色谱柱上可成功分离所有分析物。

结论

利用短柱可成功分离五种分析物。使用死体积小、流动相流速低的短Fused-Core颗粒色谱柱可在5分钟内实现对五种分析物的高效分离。Fused-Core颗粒色谱柱的使用为SIC系统带来了新的特色——更高的分离效率、高质量容量、广泛的工作pH(2-9)、可选择多种色谱柱固定相、色谱柱尺寸多样,且与SIC中常用的整体柱相比,造价更低。

外界普遍认为,这一流动法研究成果扩大了SIC的色谱分离能力,并且紧跟快速色谱分离的趋势。色谱性能的改善以及SIC的典型特性(断续流动、样本操作简便、仪器操作简便、可便携)使每次分析的成本得以降低。

图3. 利用Ascentis Express C18色谱柱分离对羟基苯甲酸乙酯、β-雌二醇、α-雌二醇、炔雌醇、孕酮

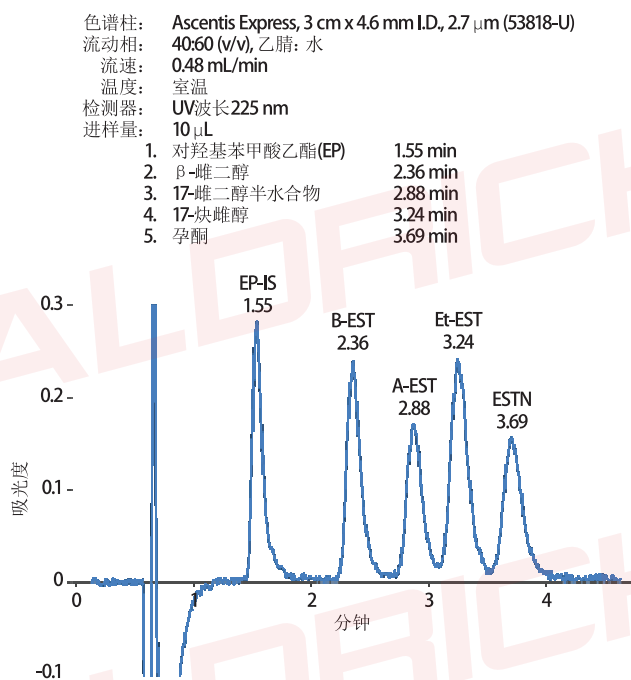


图2及图3经Elsevier Limited(英国牛津)允许使用

参考文献

1. D. Šat ěský, P. Solich, P. Chocholouš, R. Karl ěek, Anal. Chim. Acta 499 2003 205 –214.
2. P. Chocholouš, P. Solich, D. Šat ěský, Anal. Chim. Acta 600 2007 129 – 135.
3. P. Chocholouš, L. Kosarov ěD. Šat ěský, H. Sklen ěrov ěP. Solich, Talanta 85 (2011) 1129 – 1134.

西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司

sigma-aldrich.com

订购/客服热线: 800-819-3336 (固话) 400-620-3333 (手机)

订购/客服Email: orderCN@sial.com

上海

电话: 021-61415566
传真: 021-61415567

北京

电话: 010-65688088
传真: 010-85801346

广州

电话: 020-38840730
传真: 020-38840679

The Sigma-Aldrich Group

编号: SAAN005

SIGMA-ALDRICH®