

亚 太 地 区
分离科学家解决方案

PEAK
SCIENTIFIC

全新Genius XE氮气发生器



只有专注者，才能成就如此不凡 最先进的实验室氮气发生器

Peak有着几十年实验室气体发生技术的创新经验，最新的Genius XE氮气发生器定义了发生器性能的新高度。随着对实验室设备灵敏度及效率的不断提高，实验室气体的要求也越来越高，Genius XE采用最先进的MSP和创新的ECO技术，为用户提供可靠的高品质氮气。只有专注者，才能成就如此不凡。

www.peakscientific.cn/genius

您身边的气体发生器专家

最先进的氮气发生器

- **高效**

Genius XE在Peak高科技的英国工厂内根据最严格的标准生产制造,能全天候不间断地按需供气

- **安心无忧**

在实验室里放置一台Peak气体发生器,其最新的技术能给您带来准确的实验分析,让您安心无忧

- **便捷**

相比以往的产品,Genius XE体积更小,更便于使用,这都归功于PeakOS™。Genius XE是实验室里无需高压氮气储存的完美氮气解决方案。

- **适配性高**

Genius XE能提供不同流量、纯度高达99.5%的氮气,可为多种设备提供氮气,如LC-MS, ELSD和样品蒸发器等。



Genius XE 70

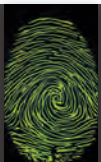
Genius XE 35

联系我们，了解更多！

Web: www.peakscientific.cn/genius **Email:** chinamarketing@peakscientific.com

液相色谱中的峰纯度

曲线分辨技术的潜力



ASPEC® POSITIVE PRESSURE MANIFOLD AND SPE CARTRIDGES

FLEXIBLE TO YOUR SCIENCE

Cost-effective solution for solid phase extraction that offers more control for greater confidence in your data

- High selectivity
- Great recoveries
- Reproducible extractions



MACHEREY-NAGEL

Manufacturer of premium
chromatography media



Find what you are looking for!

- CHROMABOND® columns with classical and innovative SPE phases
- Original NUCLEOSIL®, professional NUCLEODUR® and highly efficient NUCLEOSHELL® HPLC columns
- Robust TLC glass plates, economical aluminum and polyester sheets

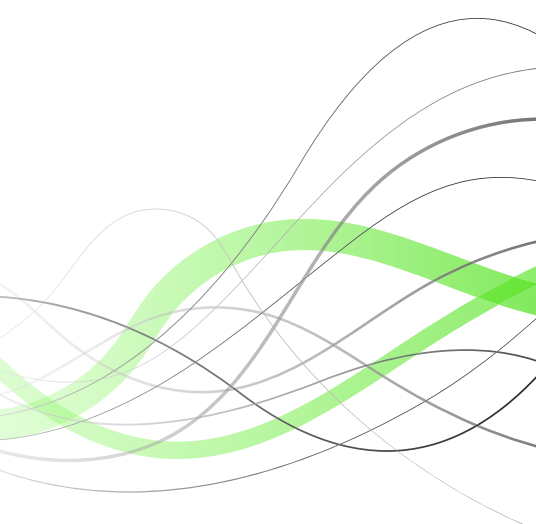
MACHEREY-NAGEL

www.mn-net.com



5月/6月 | 2018

第21卷 第2期



LC|GC

亚太地区
分离科学家解决方案

编辑政策:

所有提交给 LC•GC (欧洲地区) 的文章均应通过杂志编辑顾问委员会的同行评议。

封面:

原始资料来源: Pavel Kubarkov/ shutterstock.com

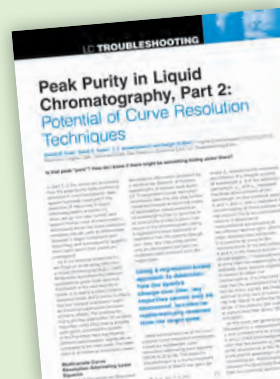
封面文章

19 LC 故障排查

液相色谱法的谱峰纯度，第2部分：曲线分辨技术的潜力

Daniel W. Cook、Sarah C. Rutan、CJ Venkatramani和Dwight R. Stoll

这是纯净的色谱峰吗？我怎么样知道其中是否隐藏了一些其他东西？



特色

8 动态顶空—热解吸—气相色谱—质谱法测定土壤中流动挥发性有机化合物的化学指纹图谱

Peter Christensen、Majbrit Dela Cruz、Giorgio Tomasi、Nikoline J. Nielsen、Ole K. Borggaard 和 Jan H. Christensen

描述了一种对土壤中的流动挥发性有机化合物（VOC）进行指纹图谱分析的动态顶空—热解吸—气相色谱—质谱法。

专栏

26 样品制备观察 新型样品制备产品和配件

Douglas E. Raynie

这份年度报告有关上一年度在匹兹堡展会推出的新产品。

34 基本要点 HPLC故障排查：自动采样器污染 如何发现和解决自动采样器污染

部门

32 产品



让安捷伦的卓越洞察助您 获得成功

试想，如果您能获得安捷伦全球专家团队的支持，并且在每一次为您的实验室提供服务时他们都会竭力提供敏锐洞察和专业见解，那么您可以提高多少分析效率。Agilent CrossLab 正好能满足您的这种需求。

请考虑我们涵盖安捷伦和非安捷伦仪器的法规认证服务、完整实验室搬迁、用于优化性能的实验室业务分析、现场培训和按需培训、以及全面的服务范围。我们还将与您协商，为优化您的结果开发方法并推荐最合适的色谱柱和备件。

如需了解更多信息，请访问 www.agilent.com/crosslab

实验室的真实案例

真实案例 44:

全实验室范围数据分析

系统数据见解有助于提高实验室性能。

访问 agilent.com/chem/story44
查看此案例以及更多内容

副总裁/集团发行人
Mike Tessalone
michael.tessalone@ubm.com

编辑总监
Laura Bush
laura.bush@ubm.com

总编
Alasdair Matheson
alsadair.matheson@ubm.com

执行编辑
Kate Mosford
kate.mosford@ubm.com

助理编辑
Lewis Botcherby
lewis.botcherby@ubm.com

销售经理
Oliver Waters
oliver.waters@ubm.com

销售主管
Liz Mclean
liz.mclean@ubm.com

数字媒体部高级主管
Michael Kushner
michael.kushner@ubm.com

网路直播运行经理
Kristen Moore
kristen.moore@ubm.com

项目经理
Vania Oliveira
vania.oliveira@ubm.com

在线阅读, 网址:
www.chromatographyonline.com

数字生产经理
Sabina Advani
sabina.advani@ubm.com

特殊项目部执行编辑
Kaylynn Chiarello-Ebner
kaylynn.chiarello.ebner@ubm.com

艺术总监
Dan Ward
dward@hcl.com

订户客服
登陆网站
www.chromatographyonline.com
请求或更改订阅内容或拨打客服部
门电话+001 218 740 6877

Hinderton Point,
Lloyd Drive,
Cheshire Oaks, Cheshire,
CH65 9HQ, 英国
电话 +44 (0)151 353 3500
传真 +44 (0)151 353 3601

订阅: 亚太地区有资质的读者可免费阅读LC•GC (亚太地区) 杂志。

如想申请免费阅读或更改您的姓名或地址, 请登录 www.chromatographyonline.com 点击订阅, 按提示进行操作。如想取消订阅或订阅过期刊物, 请将要求发送至 magazines@superfill.com, 在主题栏输入 LCGC (亚太地区)。

请填写您的订阅编号 (如有)。

原稿: 想要了解原稿准备指南, 请登录 www.chromatographyonline.com 或致电编辑 +44 (0) 151 353 3500。请谨慎检查后再提交, 出版社不对作品、照片或原稿的安全性负责。

联系方式: 电话: +44 (0) 151 353 3500。

再版: 本刊在当期以及往期的所有文章均可再版 (最低数量 250)。请联系 Brian Kolb, 地址: 德克萨斯州林地 2407 号 Timberloch Place, Wright's Media, 邮编: 77380。电话: 877-652-5295 分机号: 121。电子邮件: bkolb@wrightsmedia.com

© 2018 UBM (UK) 版权所有。依照 (1988 年 (英国) 版权、设计和专利法案) 规定或版权授权机构 (地址: 英国伦敦市托特纳姆法院路 90 号, 邮编: W1P 0LP) 发布的许可条款, 未经版权所有人书面同意, 不得以任何形式复制本刊物的任何部分 (包括复印或以电子形式保存本刊物, 以及暂时或顺带用于其他用途)。

版权所有者在 1988 年英国版权设计和专利法以外复制本出版物的任何部分, 应以书面形式申请, 并传真至 +1 732-647-1104, 或发送邮件至: Jillyn.Frommer@ubm.com

警告: 任何违反版权的行为可能会引起索赔和刑事诉讼。



10% 用后
废料

Daniel W. Armstrong
美国德克萨斯州阿林顿市, 德克萨斯大学
Günther K. Bonn
奥地利因斯布鲁克大学, 分析化学和放射
化学研究院

Deirdre Cabooter
比利时鲁汶大学, 制药和药理学系

Peter Carr
美国明尼苏达州明尼阿波利斯市, 明尼苏
达大学化学系

Jean-Pierre Chervet
荷兰祖特尔乌德, Antec 科学

Jan H. Christensen
丹麦哥本哈根市哥本哈根大学植物和环保
学系

Danilo Corradini
意大利罗马市, CNR 色谱学院

Hernan J. Cortes
美国密歇根州米德兰, H.J. Cortes 咨询
Gert Desmet
比利时布鲁塞尔市布鲁塞尔自由大学, 运
输模型和分析分离学

John W. Dolan
美国俄勒冈州麦克明维尔, LC 资源
Anthony F. Fell
英国布拉福德, 布拉福德大学, 药物
化学

Attila Felinger
匈牙利佩奇市佩奇大学, 分析和环境化学
系, 化学教授
Francesco Gasparrini
意大利罗马, 罗马一大, 生物活性物质化
学与技术研究所

Joseph L. Glajch
美国马萨诸塞州剑桥市仿真达制药
Davy Guillaume
瑞士日内瓦, 洛桑大学, 日内瓦大学, 医
学院

Jun Haginaka
日本西宫市武库川女子大学药学和制药学
学院
Javier Hernández-Borges
西班牙加那利群岛拉古纳大学, 化学学院
(分析化学)

John V. Hinshaw
美国俄勒冈州希尔斯伯勒, Serveron 公司
Tuulia Hyötyläinen
芬兰, 芬兰 VTT 技术研究院

Hans-Gerd Janssen
荷兰阿姆斯特丹, 范特霍夫分子科学研究
院

Kiyokatsu Jinno
日本丰桥技术科学大学, 材料科学学院
Huba Kalász
匈牙利布达佩斯市森梅威思医科大学

Hian Kee Lee
新加坡国立大学

Wolfgang Lindner
奥地利维也纳大学分析化学研究院

Henk Lingeman
荷兰阿姆斯特丹自由大学化学系

Tom Lynch
英国纽伯里分析顾问

Ronald E. Majors
美国宾夕法尼亚州西彻斯特, 分析顾问

Debby Mangelings
比利时布鲁塞尔自由大学, 分析化学和制
药技术系

Phillip Marriot
澳大利亚维多利亚莫纳什大学化学学院

David McCalley
英国布里斯托尔西英格兰大学应用科学系

Robert D. McDowall
英国肯特布罗姆利大学 McDowall 咨询

Mary Ellen McNally
美国特拉华州纽瓦克市, 杜邦农作物保护
Imre Molnár
德国柏林 Molnar 研究所

Luigi Mondello
意大利墨西哥市墨西哥大学药物化学系

Peter Myers
英国利物浦市利物浦大学化学系

Janusz Pawliszyn
加拿大安大略湖滑铁卢大学化学系

Colin Poole
美国密歇根州底特律市韦恩州立大学

Fred E. Regnier
美国印第安纳州普渡大学西拉法叶校区生
物化学系

Harald Ritchie
英国米尔顿凯恩斯 Trajan Scientific and
Medical

Koen Sandra
比利时科特赖克市色谱研究院

Pat Sandra
比利时科特赖克市色谱研究院

Peter Schoenmakers
荷兰阿姆斯特丹市阿姆斯特丹大学化学工
程系

Robert Shellie
澳大利亚维多利亚州伍特 Trajan Scientific
and Medical

Yvan Vander Heyden
比利时布鲁塞尔市布鲁塞尔自由大学



关注我们 @ LC_GC



喜欢我们的页面 LCGC



欢迎加入 LCGC 领英团队

LC•GC (亚太地区) 出版社非常感谢编辑顾问委员会委员对我们的继续支持, 以及提出的专业建议。LC•GC (亚太地区) 的高标准和编辑质量得益于他们的不懈努力。

LCGC (亚太地区) 提供与分离科学相关的故障排除信息和应用解决方案, 以提高实验室分析化学家的实践性知识, 帮助其获得竞争优势。本刊具有较高的科学质量和商业客观性, 为读者提供了解决实际问题所需的工具, 使其提高了效率、生产率和员工价值。

6 powerful propellers

to accelerate expert science
and technology solutions in
life science

Our mission is to collaborate with the global scientific community to solve the toughest problems in life science. To achieve this, we have brought together the world's leading Life Science brands to create a world-class portfolio: **Millipore®**, **SAFC®**, **BioReliance®**, **Sigma-Aldrich®**, **Milli-Q®** and **Supelco®**.



A science and technology ecosystem

Merck has brought together the world's leading Life Science brands to solve the toughest problems in life science. In particular, you may be interested in the following brands:

Sigma-Aldrich® continues to develop its broad portfolio of state-of-the-art lab and production materials, paired with technical support and scientific partnerships.

Milli-Q® offers a continually pioneering range of intuitive, easy-to-use lab water instruments that seamlessly integrate into your daily work.

Millipore® provides proven preparation, separation, filtration and testing products and technologies.

Supelco® continues to be a trusted resource for accurate and reliable analytical products, developed by analytical chemists, for analytical chemists.

Support you can count on

At Merck, we offer a world-class portfolio with over 300,000 high-quality products and services – from research to commercial manufacturing.

With 19,000 life science employees in 66 countries across the globe, we have 130 distribution centres and 10 global customer collaboration facilities across North America, Europe, Asia and Latin America.

Customer-centric innovation

We are dedicated to putting our customers first, and by collaborating we can help advance life science. Together, we can improve and expand global access to health with unparalleled services and support under one banner.

Seamless access

With 24/7 customer support, an efficient ordering and delivery service, and an unmatched e-commerce platform, you get exactly what you need, when you need it.

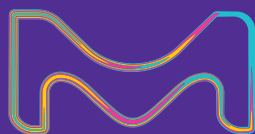
A sharper look

As part of the exciting life science restructure, we are refreshing our existing packaging design and labelling to better serve you and reflect the vibrant nature of our business and vision.

Let us help you

Find out how we collaborate to solve your toughest problems at **SigmaAldrich.com/advancinglifescience**

#howwesolve



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

Merck, the vibrant M, Milli-Q, Millipore, SAFC, BioReliance, Supelco and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

© 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved.

MERCK

动态顶空-热解吸-气相色谱-质谱法测定

土壤中流动挥发性有机化合物的化学指纹图谱



Peter Christensen、Majbrit Dela Cruz、Giorgio Tomasi、Nikoline J. Nielsen、Ole K. Borggaard和Jan H. Christensen, 丹麦哥本哈根, 哥本哈根大学

环境样品中有机化合物的化学分析常常针对预先确定的分析物。这种方法的一个主要缺点是, 它总是排除大量未知相关性的化合物。非靶向化学指纹图谱分析解决了这个问题, 它纳入了能够从特定分析平台生成相关信号的所有化合物, 因此能够获取更多样品信息。本文介绍和测试了一种关于流动VOC的指纹图谱分析的动态顶空-热解吸-气相色谱-质谱测定法(DHS-TD-GC-MS)。通过定性和半定量分析, 分析参数、吸附管、吹扫体积、捕获温度、吸附管干燥以及柱箱温度都得到了优化。通过基于像素的分析(一种非靶向数据分析方法), 对云杉、橡树或者山毛榉三个林地的土壤样品的DHS-TD-GC-MS指纹图谱进行了研究。

环境样品在复杂的混合物中含有数千种有机化合物(1), 但是, 对环境样品中有机化合物的化学分析通常只针对一些已知的以及预计会存在的化学成分(2、3、4)。与此相反, 化学指纹图谱的目的是对复杂混合物中的所有化合物进行分析, 这能够通过所选择的分析平台进行监控。化学指纹图谱这一概念在20世纪70年代首次用于油气指纹图谱中, 以确定原油和成品油的来源与风化程度(5)。从那时起, 油气指纹图谱得到了广泛发展, 并且如今通过使用现代方法, 能够仅通过一个分析就可检测到1000多种化合物(6)。20世纪90年代, 指纹图谱法被用于代谢组学和蛋白质组学研究(7、8), 而现在被用于植物和空气基质研究(9、10、11)。虽然化学指纹图谱的总体目标是实现对样品的完整呈现(例如, 细胞的整个代谢组), 但是并没有可以实现这一目标的单一分析技术。例如带有质谱分析法(MS)的气相色谱分析法(GC)和带有MS检测的液相色谱法(LC), 这两种分析方法是互补的, 可以用不同的灵敏度对具有不同物理和化学性质(例如, 挥发性和极性)的化合物进

行检测。每一种方法都可以通过选择色谱模式或电离源来处理不同的化学式。在土壤科学中, 对于能够蒸发到大气中、浸出水面或者地下水面的土壤中的物质, 或者能够被生物体吸收的土壤中的物质, 从环境、人类健康和食品角度来讲, 其具有重大研究意义(12)。已经研发了几种提取技术, 将VOC从各个基质中转移至GC系统中(13、14)。

要点

- 对用于分析土壤浆体中的流动挥发性有机化合物的优化的动态顶空、热解吸、气相色谱参数进行了研究。
- 使用基于像素的化学计量数据分析对土壤中的流动挥发性有机化合物的DHS-TD-GC-MS色谱图进行了研究。
- 土壤中的萜烯可能是一种潜在的土地利用生物标志

THE 6 SHARPEST perspectives

for focused science and technology solutions in life science



Millipore®

Proven Preparation,
Separation, Filtration
& Testing Products

SAFC®

Tailored Pharma
& Biopharma Raw
Material Solutions

BioReliance®

Expert Pharma &
Biopharma Manufacturing
& Testing Services

Sigma-Aldrich®

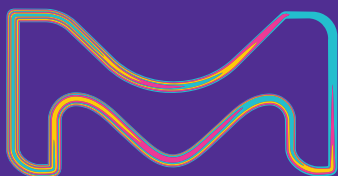
State-of-the-Art Lab &
Production Materials

Milli-Q®

Pioneering Lab
Water Solutions

Supelco®

Trusted Analytical
Products



Merck has brought together the world's leading Life Science brands, so whatever your life science problem, you can benefit from our expert products and services.

To find out how the life science business of Merck can help you work, visit
SigmaAldrich.com/advancinglivescience

#howwesolve

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

Merck, the vibrant M, Milli-Q, Millipore, SAFC, BioReliance, Supelco and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

© 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved.

MERCK

表1: 用于方法优化的监控化合物以及保留时间、目标和辅助定性离子, 以及基于沸点 (bp) 对VOC的分组。VOC 1组, bp < 35 °C; VOC 2组, 35 °C ≤ bp < 100 °C, 以及VOC 3组, 100 °C ≤ bp ≤ 218 °C (萘的沸点)。

化合物	保留时间 (分钟)	目标离子	辅助定性离子	VOC分组
二氯二氟甲烷	4.75	85	87/101	1
氯甲烷	5.98	50	52/15	1
氯乙烯	6.51	62	27/64	1
溴甲烷	7.33	94	96/79	1
甲醇	7.48	30	15/28	
氯乙烯	7.59	64	29/66	1
三氯一氟甲烷	8.00	101	103/105	1
1,1-二氯乙烯	8.61	61	96/98	1
二硫化碳	8.76	76	44/32	2
乙腈	8.93	41	40/39	2
烯丙基氯	8.98	41	39/76	2
二氯甲烷	9.10	84	49/86	2
水	9.26	16	19/20	
丙烯腈	9.29	53	52/26	2
(E)-1,2-二氯乙烯	9.32	61	96/98	2
1,1-二氯乙烷	9.66	63	65/27	2
氯仿	9.68	83	85/47	2
丙腈	10.09	54	28/26	2
甲基	10.19	41	67/39	2
1,1,1-三氯乙烷	10.40	97	99/61	2
四氯化碳	10.51	117	119/82	2
2-甲基-1-丙醇	10.55	31	41/42	2
苯	10.63	78	77/52	2
1,2-二氯乙烷	10.67	62	27/49	2
三氯乙烯	11.06	130	95/132	2
甲基丙烯酸甲酯	11.22	41	69/39	3
1,2-二氯丙烷	11.23	63	62/41	2
1,4-二恶烷	11.27	88	28/29	3
二溴甲烷	11.28	174	93/95	3
一溴二氯甲烷	11.38	83	85/129	3
(Z)-1,3-二氯-1-丙烯	11.67	75	39/110	3
(E)-1,3-二氯-1-丙烯	11.75	75	39/49	3
吡啶 (来自三氟乙酸吡啶)	11.82	79	52/51	3
甲苯	11.90	91	92/65	3
甲基丙烯酸乙酯	12.05	69	41/39	3
1, 1, 2-三氯乙烷	12.17	97	83/61	3
四氯乙烯	12.24	166	164/131	3
二溴	12.44	129	127/131	3
1,2-二溴乙烷	12.53	107	109/27	3
氯苯	12.86	112	77/114	3
1,1,1,2-四氯乙烷	12.92	131	133/117	3
乙苯	12.92	91	106/77	3
o-二甲苯	13.01	91	106/77	3
p-二甲苯	13.01	91	106/77	3
m-二甲苯	13.29	91	106/77	3
苯乙烯	13.29	104	103/78	3

表1: (续) 用于方法优化的监控化合物以及保留时间、目标和辅助定性离子, 以及基于沸点 (bp) 对VOC的分组。VOC 1组, bp < 35 °C; VOC 2组, 35°C ≤ bp < 100°C, 以及VOC 3组, 100°C ≤ bp ≤ 218°C (萘的沸点)。

化合物	保留时间 (分钟)	目标离子	辅助定性离子	VOC 分组
三溴甲烷	13.44	173	171/175	3
1,1,2,2-四氯乙烷	13.74	83	85/95	3
(E)-1,4-二氯-2-丁烯	13.78	53	75/89	3
1,2,3-三氯丙烷	13.79	110	75/77	3
五氯乙烷	14.24	167	117/165	3
1,3-二氯苯	14.48	146	148/111	3
1,4-二氯苯	14.55	146	148/111	3
1,2-二氯苯	14.82	146	148/111	3
六氯乙烷	15.04	201	117/119	3
1,2-二溴-3-氯丙烷	15.40	157	75/155	3
萘	16.30	128	127/102	3

这些方法中的大部分都可以被归类为溶剂萃取法、固相萃取法 (SPE)、气体提取法和被动提取法 (14)。美国环保署关于土壤和废弃物样品的方法5035建议针对高VOC浓度的甲醇和聚乙二醇样品采用溶剂萃取法, 并且针对VOC浓度低于200 μg/kg的样品通过吹扫捕集采用气体提取法 (15)。吹扫捕集能够自动将分析物提取、浓缩和转移至GC系统中 (在环境中的损失很少), 并且这一举措在处理微量VOC时非常有用 (16、17)。动态顶空 (DHS) 法是吹扫捕集法的一个替代性方法。在DHS中, 样品如土壤浆体上方的顶部空间, 在摇晃或搅拌过程中用惰性气体进行了吹扫, 并且在吸附管中对VOC进行捕集。吸附管被转移至一个热解吸装置中 (TDU), 然后对其进行加热来解吸VOC (热解吸【TD】), 并且惰性气体将VOC运送至气相色谱入口处。在这一步骤中, 整个解吸管中的气体流动方向与捕集阶段中的气体流动方向是相反的。在转移至气相色谱柱之前, VOC通过低温或者溶剂集中在气相色谱入口。通过使用DHS, 将VOC从样品中进行动态清除, 这模拟了比分批提取更好的自然环境。本研究的目的是, 就使用DHS-TD-GC-MS对土壤中的VOC的流动部分进行化学指纹图谱分析的方法进行开发和测试。以VOC的最佳转移为重点, 对几种参数进行了优化, 同时也减少了水分转移。在方法优化之后, 对代表三种植被类型的土壤样品进行分析, 并且使用基于像素的化学计量方法对其比较, 以寻找土地利用的特异性标志物。

材料与方法

标准和化学物质: EPA VOC Mix 6, EPA附录九挥发物校准混合物, 和六水氯化钙由丹麦西格玛奥瑞奇公司 (Sigma Aldrich Denmark A/S) 提供。D₈-萘 (美国剑桥同位素实验室公司) 是从VWR International A/S获得。原液和稀释剂是在Mikrolab Aarhus A/S提供的甲醇 (高效液相色谱等级, Rathburn 化学品有限公司) 中制备的。净化水则是由美国密理博 (Millipore) Milli-Q超纯水制备系统生产的。

用于方法优化的人工样品: 美国环保署 (EPA) VOC混合物6和美国环保署 (EPA) 附录九挥发物校准混合物二者形成的测试混合物, 是通过向180 μL的甲醇中各添加每种混合物10 μL进行制备的, 以使每种VOC的最终浓度都达到100 ppm。然后在顶空瓶 (20 mL) 中制备一个人工样品, 其中这些顶空瓶中含有5 g 渥太华砂和10 mL milli-Q水 (掺有1.0 μL测试混合物)。化合物、保留时间、目标和辅助定性离子以及测试混合物的VOC分组, 均在表1中列出。

土壤样品: 土壤样品是在2017年3月份期间在丹麦Vestskoven的三个密集林地收集到的。根据美国土壤分类系统, 这三个地点的土壤被归类为典型的Hapludalfs, 这是重要的、多产的、主要处于温带地区的土壤 (19)。每个地点代表不同的植被类型: 山毛榉 (欧洲山毛榉)、挪威云杉 (欧洲云杉) 和橡树 (欧洲栎), 它们在20世纪60年代种植在以前的农田上。在每个采样点, 将0.5 × 0.5 m区域的顶部30 cm的土壤去掉, 然后从大约 10–20 cm深处的洞里面将大约500 g土壤转移至1 L的蓝盖瓶中。从每个采样点分别采集六个样品, 并且将其转移到实验室中。每个样品瓶中都装有0.01 M 氯化钙至瓶颈处, 并且以10转/分钟的速度在旋转器中摇晃1小时 (底端朝上)。从每个样品中, 将10 mL浆液转移至20 mL琥珀色的顶空瓶中, 避免植物碎片漂浮在顶部。质量控制 (QC) 样品是通过混合350 mL山毛榉样品、350 mL橡树样品以及450 mL云杉样品制备的。对QC混合物进行摇晃, 然后将 10 mL分别转移至六个琥珀色顶空瓶中。按照土壤样品的制备方法, 在不添加土壤的情况下, 同样制备六个对照品。

装置: 样品是用一种配备有DHS站和搅拌器的多用途MPS2自动取样器进行处理的 (Gerstel GmbH & Co. KG)。GC系统是带有5973N MS的7890A (安捷伦科技公司)。

分析方法: 向每个样品中添加1 μL氘化的内部标准溶液 (68 μg/mL 甲醇中d₈-萘), 然后在DHS站中以1500的转速摇晃3分钟。DHS提取是通过氮气吹扫流50 mL/分钟的速度在20°C下吹扫

图1：分析方法的流量和温度示意图

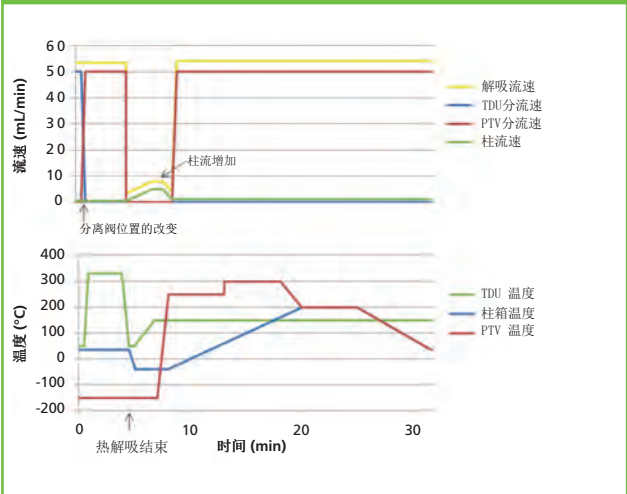
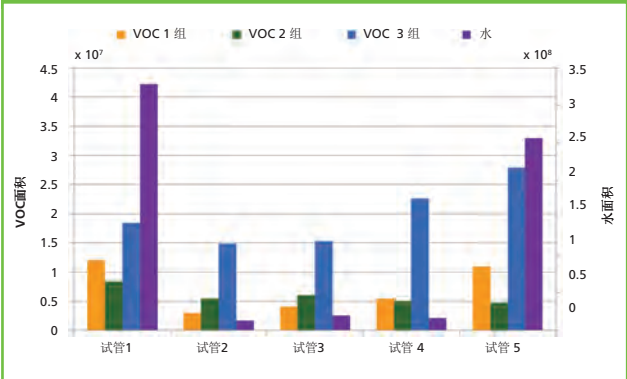


图2：五个吸附管内的挥发性气体（VOC）和水的面积（参见表2了解更多详情，n=1）



10分钟进行的，然后对分析物在70℃下充满石墨化炭黑B + C和碳分子筛SIII的吸附管（Gerstel GmbH & Co. KG）中进行收集。

为了将分析物转移至GC系统，将吸附管移到了处于溶剂排放模式的TDU。初始总氮气流速为53.5mL/分钟，隔膜吹扫流速为0mL/分（固定），因此解吸流速为53.5mL/分钟。TDU吹扫流速为3mL/分钟（固定），TDU分流速为50mL/分钟，并且柱流速为0.5mL/分钟。

在0.50分钟的时候（在将吸附管移动到TDU之后），TDU分流改变为PTV（可编程的温度蒸发）进口分流并且保持在50 mL/分钟（图1）。PTV进口处的压力为0.772 psi。TDU在50℃的温度下保持0.50分钟，然后以720℃/分钟的速度增加到330℃，然后保持3分钟（图1）。分析物在热解吸步骤中在-150℃的PTV中冷温聚集。为了避免过度使用液氮，在热解吸步骤之后，启用了柱箱冷却。柱箱程序的起始温度为35℃，然后以120℃/分钟的速度降至-40℃，保持2.875分钟，然后以20℃/分钟的速度增加至200℃，保持5分钟，然后再以25℃/分钟的速度降至35℃

图3：在DHS萃取过程中五个挥发性气体（VOC）和水的吹扫体积转移（n=3）。误差棒为±1 标准误差。

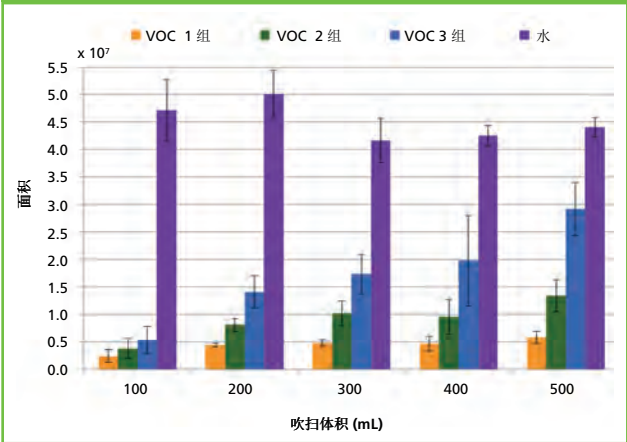
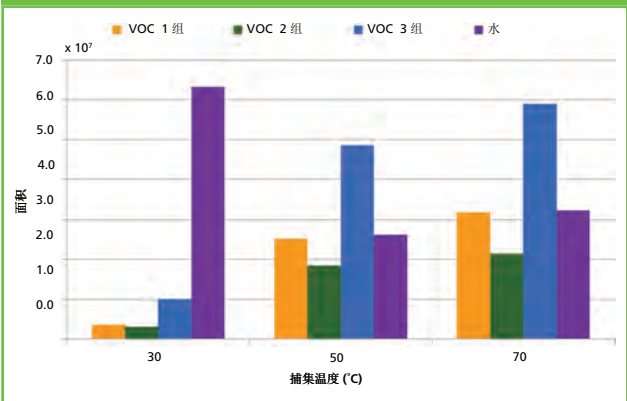


图4：三个捕集温度下的挥发性气体（VOC）和水的面积（n=1）。



（图1）。虽然柱箱温度达到了-40℃，但是不可能保持-120℃/分钟的速度。将保持时间设定为2.875分钟，以确保温度达到-40℃。在对PTV加热之前，可通过增加柱流速来对将分析物转移至GC系统进行改善。实现这一改善时，初始柱流速为0.5 mL/分钟，然后将速度从1.95mL/分钟增加至5mL/分钟，保持1分钟，然后再从5mL/分钟降至1.1mL/分钟（图1）。在流量程序结束时，启动了PTV温度程序。此时，以12℃/秒的速度将温度增加至250℃，保持5分钟，然后以10℃/秒的速度增加至300℃，并且保持5分钟。

MS输送线、离子源和四极的温度分别为230℃、230℃和150℃。以扫描模式对样品进行分析，其中扫描范围为10-300 质荷比（m/z）。使用一个30 m × 0.25 mm、1.4-μm VF-624ms色谱柱（安捷伦J&W）。

优化步骤：对最终方法的几个参数进行优化：吸附管类型、吹扫体积、捕集温度、吸附管干燥、以及初始柱箱温度（表2）。吸附管、捕集温度、吸附管干燥以及柱箱温度的优化步骤，是通过一个30m×0.15mm的0.85-μm VF-624ms色谱柱（美国瓦里

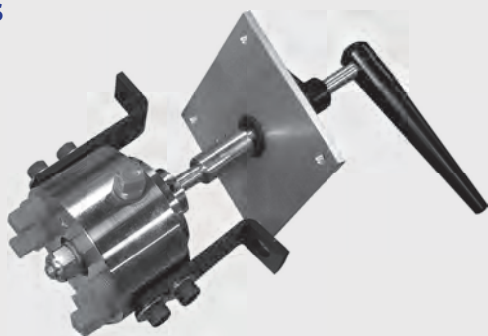
VICI 推动分析科学发展50年

了解产品如何应用于实际生活，是了解如何对其加以改进的关键

作为 VICI 及其附属公司 VICI DBS, VICI Valco, VICI Metronics, VICI Precision Sampling 和 VICI AG 的创始人兼总裁，Stan Stearns 以刑事侦察实验室的化学检验员的身份开启他的职业生涯；在1965年，他开始为 Wilkins 效力，致力于色谱应用，直

强烈的好奇心是进步改善的开始，最终将分析科学推进到前所未有的新天地。50年来，VICI不遗余力地开发更加小巧和高效的元件与设备，目前所生产的各类部件和产品超过一万种，在选择和技术方面无人匹敌。

1960s



至 Wilkins 被Variance收购。Stan 凭借实际应用经验和在Wilkins所积累的技术能力，发明出影响行业的解决方案，探索新的应用途径，最终改善分析设备。

1990s



1968年所创建的Valco Instruments 公司，历经50年，如今已壮大成为专注分析科学的VICI (Valco Instruments Company Incorporated)。



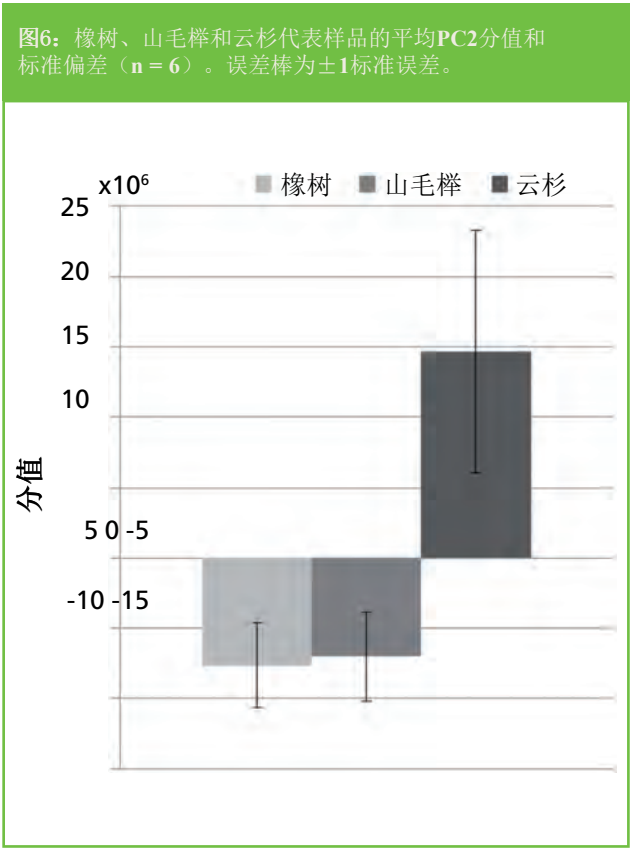
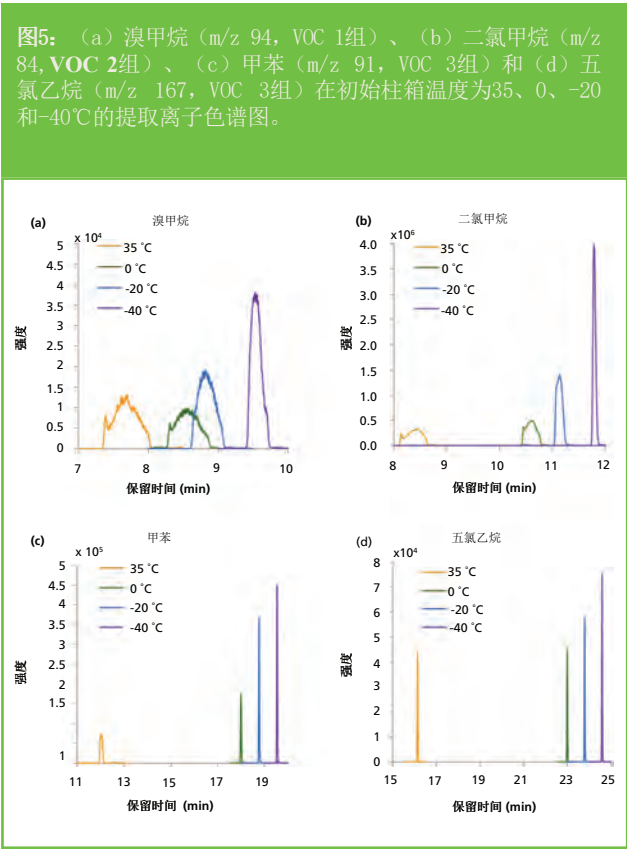
Today

www.vici.com

VICI AG International
+ 41 41 925-6200

表2：用于方法优化的优化参数和选择环境。粗体表示最终方法的最终选择环境。

吸附管	评估设置				
	石墨化炭黑 C、石墨化炭黑 B、碳分子筛S-III	Tenax GR	Tenax TA	石墨化炭黑 B、石墨化炭黑X	石墨化炭黑 B、石墨化炭黑 X、碳分子筛-1000
吹扫体积 (mL)	100	200	300	400	500
捕集温度 (°C)	30	50	70		
DHS站中的吸附管干燥 (mL) 0		75	150	225	
TDU中的吸附管干燥 (mL)	0	75	150	225	
柱箱温度 (°C)	-40	-20	0	35	



安公司）进行的，并且使用了一种改进的方法（与上述 最终方法相比）。

为了优化吹扫体积，流速保持在50 mL/分钟不变，并且将时间设定为可达到设计吹扫体积。为了评价吸附管，用25 mL钟/分的吹扫流速对进行了为时8分钟的DHS提取。Tenax管的捕集温度为40℃（表2：试管2和试管3），而石墨化炭黑管的捕集温度为50℃（表 2：试管1、试管4和试管5）。

数据分析：对于每一个优化步骤，将峰值进行了整合并且划分为各自VOC分组（表1）。参数评估是根据VOC的面积和水峰的面积进行的（m/z 16）。m/z 17和m/z 18时发生了MS系统过载，因此，m/z 16是确定水峰面积的首选。

使用了一种基于像素的化学计量方法对从土壤提取物的DHS-TD-GC-MS分析中获得的总离子色谱图（TIC）进行了研究，其中在没有进行峰提取的情况下对整个色谱图进行分析（20）。从TIC中取消了低于35的质荷比以及m/z 44，以排除水、氧气、氮气和二氧化碳。通过对每个色谱的凸包的下半部分进行分段线性减法，对基线进行移除（21），并且使用相关优化弯曲对样品进行对齐调整（COW）（22）；Skov等人设计的optimCOW程序（23）被用于求取最优的弯曲参数。在进行对齐调整之前，排除了第9.25分钟之前的扫描，因为色谱图早期的大得不规则位移得不到令人满意的对齐调整。这些TIC随后被归一化为欧几里得范数，从而消除了关于信号强度和浓度分析变化的信息（21、24）。

采用主成分分析法 (PCA) 对数据进行了分析, 其中该方法使用QC样品的相对标准偏差的倒数作为权重, 符合加权最小二乘准则 (25、26)。

结果和讨论

优化: 分析水样品中的VOC和DHS-TD-GC-MS上的水悬浮液时, 最大的挑战之一是捕集和分离大量的VOC并且同时消除水。如果有水的话, 会导致色谱问题如较差的峰形状和峰分裂, 以及由于溶剂驱动而产生的保留时间变化 (27)。在进口快速加热的过程中, 由于样品膨胀后大于其基线容量, 大量的水也会导致遗留、检测极限更高以及重复性较差。对吸附管类型、吹扫体积、捕集过程中的温度、吸附管干燥以及初始柱箱温度都进行了优化, 在仍然能够取得高提取效率并且将VOC从吸附管中转移至气相色谱 (GC) 柱的同时, 减少从样品中转移的水量。该方法将化合物的目标沸点定为高达218°C。但是, 不同沸点的化合物在提取、捕集、转移和分析过程中所受到的影响并不是完全相同的。因此, 基于将VOC分成了三组, 对各优化参数进行评价。VOC 1组包括沸点低于35°C的化合物。这些化合物在取样点很容易挥发并且取样比较困难。VOC 2组包括沸点在35°C和100°C之间的化合物。这些化合物仍然很容易挥发, 但是比1组中的化合物更容易取样。VOC 3组包括沸点在100°C和218°C之间的化合物。这些化合物在取样过程中相对没那么容易挥发, 但是比起VOC 1组和2组中的化合物, 它们更难用DHS提取, 因为它们的蒸汽压力更低。

最适当的吸附管能够捕集所有VOC并且能够在热解吸装置 (TDU) 中进行热解吸时将其重新释放出来, 但是该吸附管不会捕集任何水分也不会对任何VOC成分产生影响。对五个吸附管进行了VOC捕集实验。由于取样场所的挥发性, 比起沸点高于100°C的VOC, 沸点低于100°C的VOC (VOC 1组和2组) 更容易在较低浓度的土壤样品

中被发现。选择了试管1进行最终分析方法, 因为它提供了捕集这些低沸点VOC的最有效方法, 并且是能够捕集最强挥发性化合物二氯二氟甲烷的唯一吸附管 (图2)。

用于进行提取的吹扫体积应该确保尽可能高的VOC转移, 但是不能以同时转移大量的水分为代价。初期筛选表明在DHS提取过程中吹扫体积为30-400 mL为最

佳, 因此对100-500 mL之间的吹扫体积进行了一式三份的测试。对于评价项下的吹扫体积, 转移至吸附管的水量相对是比较稳定的 (图3)。随着吹扫体积的扩大, 转移的VOC大量增加, 其中比起VOC 1组和2组, VOC 3组受到的影响更大。初始筛选试验表明, 对于所有VOC分组来说, 最佳吹扫体积为500 mL (图3) 而非300-400 mL。



全新 **Genius XE** 氮气发生器

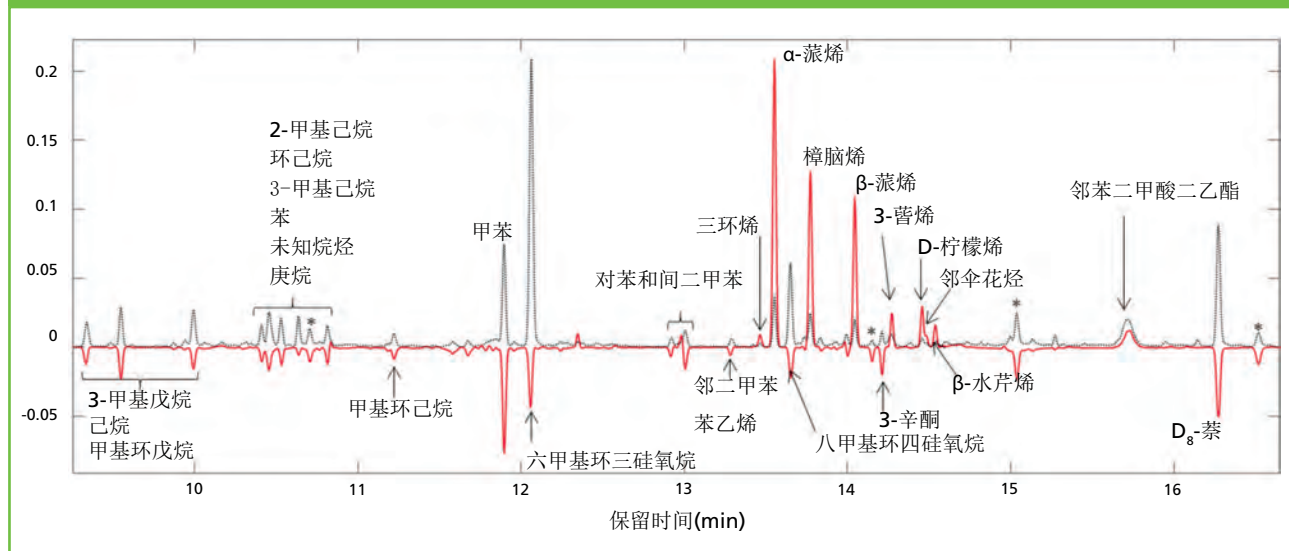
只有专注者, 才能成就如此不凡

最先进的实验室氮气发生器

Peak有着几十年实验室气体发生技术的创新经验, 最新的Genius XE 氮气发生器定义了发生器性能的新高度。随着对实验室设备灵敏度及效率的不断提高, 实验室气体的要求也越来越高, Genius XE采用最先进的MSP和创新的ECO技术, 为用户提供可靠的高品质氮气。只有专注者, 才能成就如此不凡。

www.peakscientific.com/genius

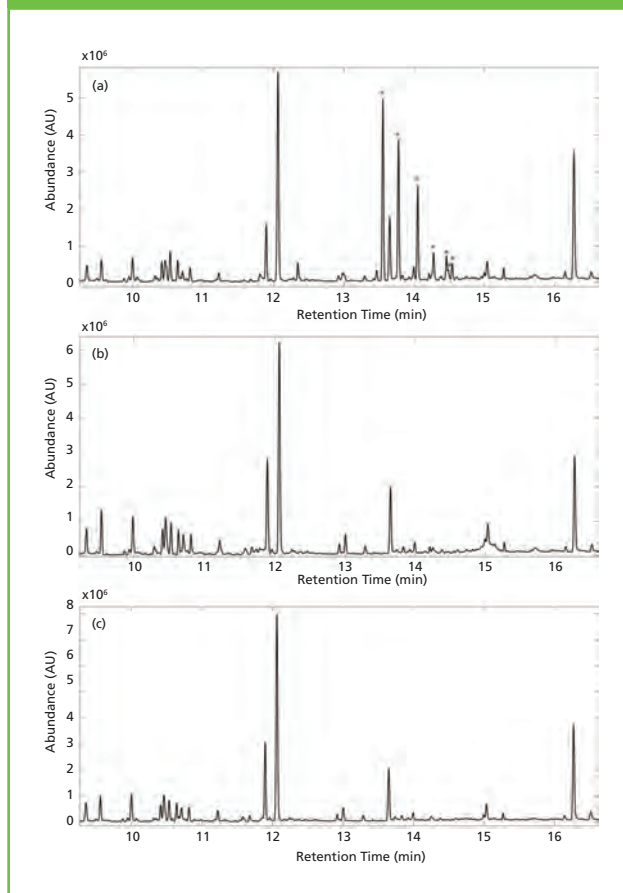
您身边的气体发生器专家



通过增加捕集温度，能够对水分捕集进行限制。分别对捕集温度30℃、50℃和70℃进行了一次测试。捕集温度为50℃和70℃时，相较于捕集温度为30℃时，水分捕集减少了大约50%（图4）。VOC能够在至少30℃时被捕集到，并且在70℃时的捕集效果要比在50℃时的捕集效果稍微要好一些（图4）。因此选择了捕集温度为70℃。

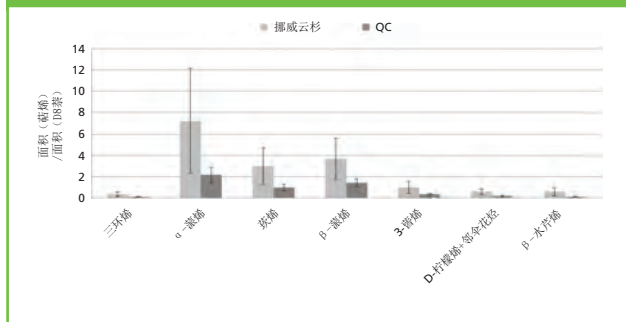
另一种去除水分的方法是，在DHS站或者TDU中对吸附管进行干燥。DHS站是通过让氮气（从下到上）流经整个吸附管来进行干燥的，就像在捕集过程中吹扫顶部空间一样。在TDU中，则通过让氮气从上到下流经吸附管进行干燥。关于水分和VOC的清除测试，其在TDU和DHS站中的干燥温度为70°C、流速为35 mL/分钟，并且流量体积范围为0-225 mL。由于进行干燥并没有提高VOC和水之间的比率，因此，在分析方法中并没有实施。为了成功地将VOC转移至GC系统，也对初始柱箱温度进行了评价。通过使用液氮，将柱箱温度降至-40°C、-20°C、0°C和35°C（降至35°C不使用液氮）。初始温度 - 40°C时出现了最高和最窄峰（图5）；对于最终方法，使用与之前相同的色谱柱对此进一步改善，其中内径更大（0.25mm而非0.15 mm），膜厚度也更高（1.4 μ m而非0.85 μ m），从而导致色谱柱上的峰能够更好的集中。最后完成洗脱的化合物中并没有发现受到初始柱箱温度的影响（图5）。

土壤样品: 预处理总离子色谱图 (TIC) 的主成分分析 (PCA) 显示了, 将云杉样品清晰地从剩余样品中根据主成分 (PC) 2 进行了分离。PC1 描述了六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷以及邻苯二甲酸二乙酯的变化。云杉样品的 PC2 分值为正数, 而山毛榉和橡树样品的 PC2 分值为较大的负数 (图6)。PCA 分值图中的分离可以从相应的加载图得到解释 (图7)。正数得分表



示云杉样品中含有相对更多的化合物（相对于得分定义为0的平均样品来说），其中这些化合物的峰值具有正PC2加载系数，并

图9：基于萜烯的面积除以 d_8 -萘的面积而确定的，关于QC样品（分析精度）和代表云杉的样品（组合取样和分析变化，n-6）所选择的萜烯的精度。误差棒为±1标准误差。



且很少具有负系数。对于山毛榉和橡树样品，情况恰好相反。云杉、山毛榉和橡树林地的土壤提取物的典型总离子色谱图（TIC）表明，云杉林地的土壤提取物的总离子色谱图（TIC）中拥有大量的正PC2加载系数的峰，其中这些峰在山毛榉和橡树林地的土壤提取物的总离子色谱图中是不存在的（图8）。通过查询NIST14数据库，对具有最大PC2加载系数的峰进行了初步确定。大多数PC2加载系数为正数的峰都是关于萜烯的，而PC2加载系数为负数的峰也能够在空白试样中发现，如 d_8 -萘和六甲基环三硅氧烷（图7）。初步确定的萜烯为 α -萜烯、 β -萜烯、萜烯、3-萜烯、右旋柠檬烯、邻异丙基苯甲烷和 β -水芹烯。

图9中的萜烯的精度是根据质量控制（QC）样品和代表云杉的样品中的萜烯与 d_8 -萘之间的相对峰面积给出的。代表样品山毛榉和橡树的样品中并不含有任何萜烯。代表云杉的样品的精度受到了样品的不均匀性以及取样和分析变化的影响。使用了质量控制（QC）样品来确定分析方法的分析精度（可重复性），因为这些样品是复制分析样品。作为质量控制（QC）样品中的萜烯中的 d_8 -萘标准化峰面积的相对标准偏差而计算出的可重复性平均值为27.5%（范围为22.2-32.4%），并且当基于云杉土壤样品进行计算时，取样和分析变化的平均值为59.4%（范围为46.1-68.1%）。这意味着取样变化的平均值可估计为52.7%。这些结果表明，分析的不确定性是可以接受的，并且其对总不确定性只有很小的影响（59.4%）。

由于土壤样品的化学性质未知，在测试混合物中计算化合物的回收率的益处是有限的，因为这些并不一定是土壤样品中所检测到的化合物。在人工样品中，测试混合物中的所有化合物的检测水平都为10 ng/mL。作为三个VOC分组的代表，对溴甲烷、二氯甲烷、甲苯、五氯乙烷和萘的信噪比（S/N）进行了计算。测试混合物中所选择的化合物的信噪比（S/N）的范围为1300-6000，这表明这些化合物的检测极限范围为5-23 ng/L。

免费的演示版软件



- 针对气相色谱、液相色谱和质谱的数据解决方案
- 中文版本
- 支持多种仪器控制
- OEM和仪器控制开发
- 运行环境管理工具

出于对土壤样品非靶向指纹图谱的考虑,对方法进行了优化。因此基于峰面积和化学计量分析的该方法优化是在TIC上进行的。所以只提供了定性和半定量数据。与靶向方法(只分析已知成分)相比,非靶向方法纳入了所检测到的所有化合物。这增加了改进样品的信息,并且在这种情况下,揭示了为什么来自云杉林地的土壤样品会与来自山毛榉和橡树林地的土壤样品不同。这可能会有助于识别出新的土地利用生物标志物。关于完全定量分析,必须执行标准并且对检测限、量化限和回收率进行更好的估计(特别是对于非靶向指纹图谱中检测到的萜烯),以提高它们作为土地利用生物标记物的适用性。

结论

通过定性和半定量分析,成功对DHS-TD-GC-MS方法进行了优化,并且将其应用于代表云杉、橡树和山毛榉林地的土壤样品中。对于土壤样品提取物的总离子色谱图(TIC)的非靶向化学指纹图谱分析表明,由于含有萜烯,云杉土壤样品与山毛榉和橡树的土壤样品不同。该优化后的方法成功被用于对三种林地的土壤样品中的VOC进行比较,以及将萜烯检测为一种可能的土地利用生物标志物。指纹图谱方法在其他研究领域如代谢组学和石油组学中可能是有用的,但并不限于环境样品。

致谢

本文作者感谢哥本哈根大学水资源研究计划对Peter Christensen博士研究项目提供的资金支持。

参考文献

- (1) Z.Y. Zhang 和 J. Pawliszyn, 高分辨色谱 **16**, 689–692 (1993).
- (2) S.E. Reichenbach, X. Tian, C. Cordero 和 Q.P. Tao, 色谱法杂志A辑 **1226**, 140–148 (2012).
- (3) S.W. Simpkins, J.W. Bedard, S.R. Groskreutz, M.M. Swenson, T.E. Liskutin 和 D.R. Stoll, 色谱法杂志A辑 **1217**, 7648–7660 (2010).
- (4) Y. Watabe, T. Kubo, T. Nishikawa, T. Fujita, K. Kaya 和 K. Hosoya, 色谱法杂志A辑 **1120**, 252–259 (2006).
- (5) J.S. Mattson, C.S. Mattson, M.J. Spencer 和 S.A. Starks, 分析化学 **49**, 297–302 (1977).
- (6) Z.D. Wang, M. Fingas, S. Blenkinsopp, G. Sergy, M. Landriault, L. Sigouin, J. Foght, K. Semple 和 D.W.S. Westlake, 色谱法杂志A辑 **809**, 89–107 (1998).
- (7) J.K. Nicholson, J.C. Lindon 和 E. Holmes, 共生学 **29**, 1181–1189 (1999).
- (8) D.R. Stoll, X.L. Wang 和 P.W. Carr, 分析化学 **80**, 268–278 (2008).
- (9) M. Cirlini, C. Dall'Asta, A. Silvanini, D. Beghe, A. Fabbri, G. Galaverna 和 T. Ganino, 食品化学 **134**, 662–668 (2012).
- (10) J. Degenhardt, T.G. Kollner 和 J. Gershenzon, 植物化学 **70**, 1621–1637 (2009).
- (11) O.O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S.G. Tuncel 和 G. Tuncel, 色谱法杂志A辑 **1099**, 43–54 (2005).

- (12) C.G. Pinto, S.H. Martin, J.L.P. Pavon 和 B.M. Cordero, 分析嵌体学报 **689**, 129–136 (2011).
- (13) K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte 和 H. Van Langenhove, 色谱法杂志A辑 **1153**, 130–144 (2007).
- (14) N. Jakubowska, B. Zygmunt, Z. Polkowska, B. Zabiegala 和 J. Namiesnik, 色谱法杂志A辑 **1216**, 422–441 (2009).
- (15) 美国国家环保局, 方法: 5035: 用于土壤和废物样品中有机挥发物的封闭系统吹扫捕集萃取(美国国家环保局, 1–24, 1996).
- (16) M. Rosell, S. Lacorte 和 D. Barcelo, 色谱法杂志A辑 **1132**, 28–38 (2006).
- (17) 美国国家环保局, 方法5030: 水样的净化和萃取(美国国家环保局, 1–28, 2003).
- (18) P.S. Fedotov, W. Kordel, M. Miro, W.J.G.M. Peijnenburg, R. Wennrich 和 P.M. Huang, 环境科技评论 **42**, 1117–1171 (2012).
- (19) 土壤普查的制作与解释的土壤分类基础体系, 土壤分离, 土壤调查员, (华盛顿美国农业部农业手册第436号第二版, 1999).
- (20) J.H. Christensen, G. Tomasi 和 A.B. Hansen, 环境科技 **39**, 255–260 (2005).
- (21) J.H. Christensen, G. Tomasi, A.D. Scofield 和 M.D.G. Meniconi, 环境污染 **158**, 3290–3297 (2010).
- (22) N.P.V. Nielsen, J.M. Carstensen 和 J. Smedsgaard, 色谱法杂志A辑 **805**, 17–35 (1998).
- (23) T. Skov, F. van den Berg, G. Tomasi 和 R. Bro, 化学计量学杂志 **20**, 484–497 (2006).
- (24) F.D.C. Gallotta 和 J.H. Christensen, 色谱法杂志A辑 **1235**, 149–158 (2012).
- (25) J.H. Christensen 和 G. Tomasi, 色谱法杂志A辑 **1169**, 1–22 (2007).
- (26) H.A.L. Kiers, 心理测量学 **62**, 251–266 (1997).
- (27) K. Grob Jr., 色谱法杂志 **213**, 3–14 (1981).

Peter Christensen 是丹麦哥本哈根大学的实验室主管。他主要从事结合质谱测定法进行的样品制备和色谱分离。

Majbrit Dela Cruz 是哥本哈根大学的研究协调员。她拥有园艺博士学位,并且在园艺学中,她使用了指纹图谱方法来分析对挥发性有机化合物的植物介导消除。

Giorgio Tomasi 是哥本哈根大学的助理教授。他开发化学计量工具并分析大数据。

Nikoline J. Nielsen 是哥本哈根大学的助理教授。她从事色谱分离和质谱分析以及化学计量数据分析。

Ole K. Borggaard 曾是哥本哈根大学土壤化学和土壤学教授,长达20多年。他现已退休,但仍是该大学的名誉教授。

Jan H. Christensen 是环境分析化学教授。他是哥本哈根大学分析化学小组的领导以及高级分析化学研究中心的领导。他从事污染物指纹图谱、石油组学和代谢组学的所有方面的研究。



液相色谱中的峰纯度，第2部分：曲线分辨技术的潜力

Daniel W. Cook¹、Sarah C. Rutan¹、C.J. Venkatramani² 和 Dwight R. Stoll³，¹弗吉尼亚联邦大学（VCU），美国弗吉尼亚州里士满；²美国基因泰克公司，美国加利福尼亚州旧金山市；³LC故障排查编辑

这个峰是“纯峰”吗？我如何知道是否有未知物质隐藏在里面？

在本系列的第1部分中，我们讨论了色谱数据系统软件通常提供的峰纯度工具如何辅助液相色谱分析中的杂质检测（1）。在本部分中，我们将进一步讨论，并探索如何使用被称为曲线分辨法的一种化学计量技术在目标化合物和杂质之间加以区分，随后对其进行量化，即使它们的峰会发生重叠。

如上一期（1），我们聚焦于液相色谱中的二极管阵列检测（LC-DAD）。尽管质谱检测在绝大多数情况下毫无疑问地给出了更具选择性的信息，它也很显然是一个更为复杂的检测模式，而且容易受到影响，这会阻碍定量分析，诸如基体效应导致的电离抑制。使用DAD数据对低浓度杂质进行高精度定量检测的潜力实际上非常好，前提是杂质的光谱与主峰相比应具有显著不同的光谱特征。后一点当然是一个重要警示。

多元曲线分辨——交替最小二乘法

在本系列的第1部分中，我们讨论了在多个波长中利用二极管阵列检测器提供的所有吸光度信息进行峰纯度评估的强大之处

（1）。而化学计量曲线分辨技术进行了更深的探究。这些技术分析了在色谱图的特定时间区域，所有时间点的所有波长吸光度测量矩阵（即，光谱）。使用基于回归的方法，确定光谱如何随着时间变化，任何杂质不仅会被发现，而且可以通过数学方法从目标峰上分辨出来。

使用基于回归的方法，确定光谱如何随着时间变化，任何杂质不仅会被发现，而且可以通过数学方法从目标峰上分辨出来。

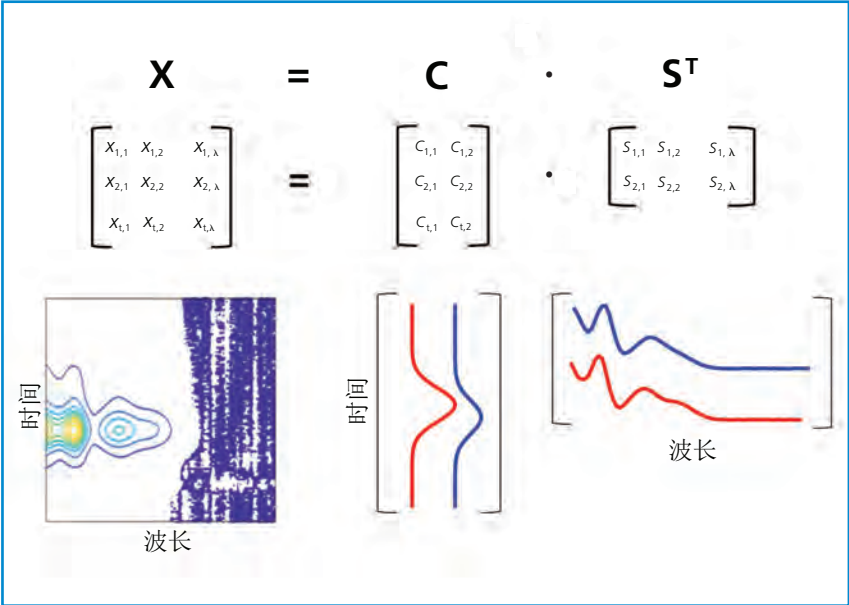
现在，我们阐释一种最为常用的曲线分辨技术，被称为多元曲线分辨——交替最小二乘法（MCR-ALS）（2-6）。这种技术的理论基础是比尔定律的多组分方程，如下：

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda,X} b c_X + \varepsilon_{\lambda,Y} b c_Y \quad [1]$$

其中， A_{λ} 代表在波长 λ 时测得的混合溶液吸光度， b 是检测路径长度， $\varepsilon_{\lambda,X}$ 和 $\varepsilon_{\lambda,Y}$ 代表该波长下两种化学物质X和Y的摩尔吸光系数，而 c_X 和 c_Y 代表这些物质在溶液中的浓度。对于双组分混合物，如果吸光度测量是在两种不同的波长下获得，且摩尔吸光系数已知，则有可能通过简单的代数解出两种物质X和Y在混合液体中的浓度。如果两个以上的波长在测量中可用，则需要最小二乘回归来获得该浓度。需要注意的是，对于两种（或多种）信号是线性相加的假设仅在当总信号在检测器的线性范围内时才是有效的（例如，使用DAD，信号小于1500 mAU）。

此时，我们将讨论推广到测量值 x ，并将其视为一个LC-DAD色谱图中的信号，如此，变量 $x_{i,j}$ 是指色谱图中 i 时间点和 j 波长时的吸光度。此外，我们考虑在色谱峰内的样品中存在两种以上化学物质的可能性，则给出以下方程：

图1：将由矩阵X代表的光谱色谱图解析为由矩阵C和S分别包含的两个组分色谱图和光谱的示意图。



$$X_{ij} = C_{i1}S_{1j} + C_{i2}S_{2j} + \dots + C_{iN}S_{Nj} \quad [2]$$

此处， $C_{i,n}$ 是指物质n在色谱图中i时间点的浓度， $S_{n,j}$ 是指物质n在j波长的摩尔吸光系数-路径长度之积。全光谱色谱图可以按照矩阵积很容易地理解。在矩阵符号中，方程2通常写作：

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T \quad [3]$$

其中，矩阵X的行和列分别代表每个波长和时间点的吸光度，上标T是指矩阵转置。这个概念在图1中示意性地进行了阐释。如果对于在峰中存在的所有物质，在所有测量波长下的摩尔吸光系数均已知，则可以直截了当地求得分辨后色谱图C，如下所示：

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}(\mathbf{S}^T)^+ \quad [4]$$

其中上标+表明伪逆计算。方程4仅是一个矩阵格式的线性回归方程。C的列是单组分色谱图（即，每个组分加上任何本底成分），而 $\mathbf{S}^T$ 的行是单组分光谱。

虽然在理论上，本方法可以用作分辨重叠色谱峰的一种方式，但是如果有未知的杂质存在或者未定性流动相本底组分或物质，则我们就没有足够的信息可以详细说明S矩阵。这样，在这一点上，MCR-ALS技术就显得格外有用。并没有精确地说明S，而是提供S的一个初始估计值进行回归运算。该初始估计值可以使用很多不同的方法获得。为此，通常使用纯变量法。这些方法寻求从色谱数据矩阵X中发现N个具有最大差异的光谱，其中，N是描述所测量数据所需的组分数目。原理为矩阵中具有最大差异的光谱很可能和底部纯组分光谱相似。需要注意的一点是，组分的数量必须由用户进行设置。已经提出了一些方法，用于选择正确数量的组分，诸如碎石图；然而，唯一可靠的方法是求解多个N值的结果。对于简单的杂质筛选，进行MCR-ALS，具有两到三个组分启动就足够了，因为一个组分代表本底，一个组分代表目标分析物，如果有

必要存在第三个组分，则很可能是因为杂质峰。

同时处理多个色谱图的一个显著优势在于可以非常高效地获得校准信息和未知浓度的估计值。

一旦获得了S的估计值，方程4则可以用于求解色谱图矩阵C。因为矩阵S仅是一个近似值，所以C也将是一个近似值。MCR-ALS可以被认为是一种优化方法，其中这些C和S矩阵不断得到改善，旨在准确地表明每个组分的真实底部色谱图和光谱图。MCR-ALS的强大之处在于其优化过程中，对C矩阵合理地约束（在后续步骤中，S矩阵同样如此）。一种常用的约束是非负性的，这允许用户使C的色谱图仅具有正值（6，7）。另一种约束是单峰性的，其使每一个个别物质色谱图均呈现一个峰（7）。此外，还为MCR-ALS开发了很多其他的约束方法，但它们实在太多了，无法一一描述。一旦C得到适当的约束，光谱矩阵就可以通过使用方程5进行线性回归而得到更新：

$$\mathbf{S}^T = \mathbf{C}^T \mathbf{X} \quad [5]$$

现在，约束也可以应用于这个S矩阵；在这种情况下，也通常使用非负性。通过交替地更新S和C矩阵（即方程4和5），辅以约束的应用，C和S最终的求解结果应包含色谱峰之内单个化学物质的纯组分谱图。

MCR-ALS的应用

我们使用在本系列第1部分中所分析的色谱峰(1)阐释了这种方法。图2(a)显示了该色谱峰,图2(b)显示了矩阵X的等高线图。我们首先采用了纯变量法(在本示例中,其为巴塞罗那MCR-ALS工具箱中的纯方法,根据SIMPLISMA算法[8-10]),并在光谱色谱图中选择了三种具有最大差异的光谱。对应的时间点显示为图2(a)中的圆圈,这些时间点的三个光谱显示在图2(c)中。以绿色显示的色谱很有可能代表本底色谱,因为它对应于在基线上出现的光谱(图2[a]中9.77分钟处的绿色圆圈)。在这些初始估计光谱提交到MCR-ALS之后,其允许算法估计本底成分对数据的贡献,

以及存在于该谱图中每个化学物质 的色谱峰。

使用这些初始估计值的光谱对该峰进行MCR-ALS分析的结果如图3所示。在色谱图中两个峰形响应被解析,如图3(a)所示。矩阵C中含有两种组分,对应于两种化学物质(峰以蓝色和红色显示),以及来自流动相梯度的本底成分,以绿色显示。矩阵S所含的归一化光谱,其对应于这些物质或成分,如图3(b)所示。请注意,非负性约束已经施加到对应于实际化学物质的组分上(以红色和蓝色显示),而本底组分(绿色)没有进行约束。这种对于约束的灵活运用带来一种强有力的曲线分辨

算法。

使用MCR-ALS进行定量计算: 在该示例中,MCR-ALS算法的一种天然局限是通常会有多个数学解满足方程3。约束用于限制可能出现的解,但是这通常并不会带来一个唯一且在化学上有效的解,尤其是当使用MCR-ALS分析单个色谱图时,如上所述。MCR-ALS技术同时分析多个色谱图的扩展应用在这一点上真的非常强大,尤其是用于定量分析。使用这种方法,分析人员运行了一系列校准样本混合物,目标分析物的浓度各有不同,并获得了未知浓度目标分析物测试样本的色谱图

Raptor™

LC Columns

SPP speed. USLC® resolution.
A new species of column.

- Drastically faster analysis times.
- Substantially improved resolution.
- Increased sample throughput with existing instrumentation.
- Dependable reproducibility.

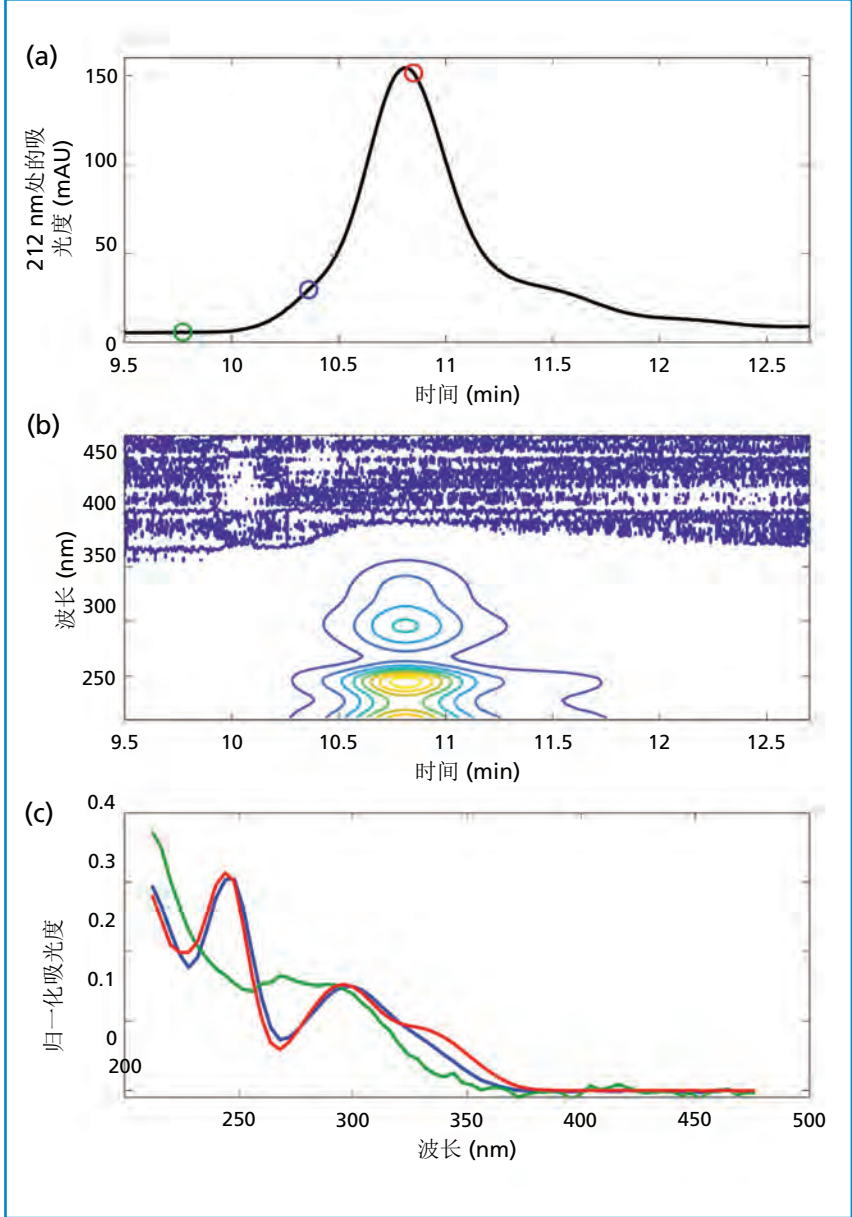
Choose Raptor™ SPP LC columns for all of your valued assays to experience *Selectivity Accelerated.*

www.restek.com/raptor

RESTEK
Pure Chromatography

www.restek.com/raptor

图2：（a）212nm处不纯峰的色谱图；（b）将色谱图表示为等高线图，其中y轴为UV可见吸光度光谱轴，x轴为光谱时间轴；（c）在（a）中画圈的点发现的光谱色谱图中三个最“纯”的光谱。



因为MCR-ALS解析了各个化学物质产生的信号，这些校准溶质并不需要是各种标准品，实际上可以是所关注化合物的混合物，并将需要分析的校准样品的数量最小化。将这些测得的光谱色谱图沿着时间轴叠加到一起，可以得到增广矩阵X，如下所示：

$$X = \begin{bmatrix} X_{c,1} \\ X_{c,2} \\ \vdots \\ X_{c,L} \\ X_{u,1} \\ X_{u,2} \\ \vdots \\ X_{u,M} \end{bmatrix} \quad [6]$$

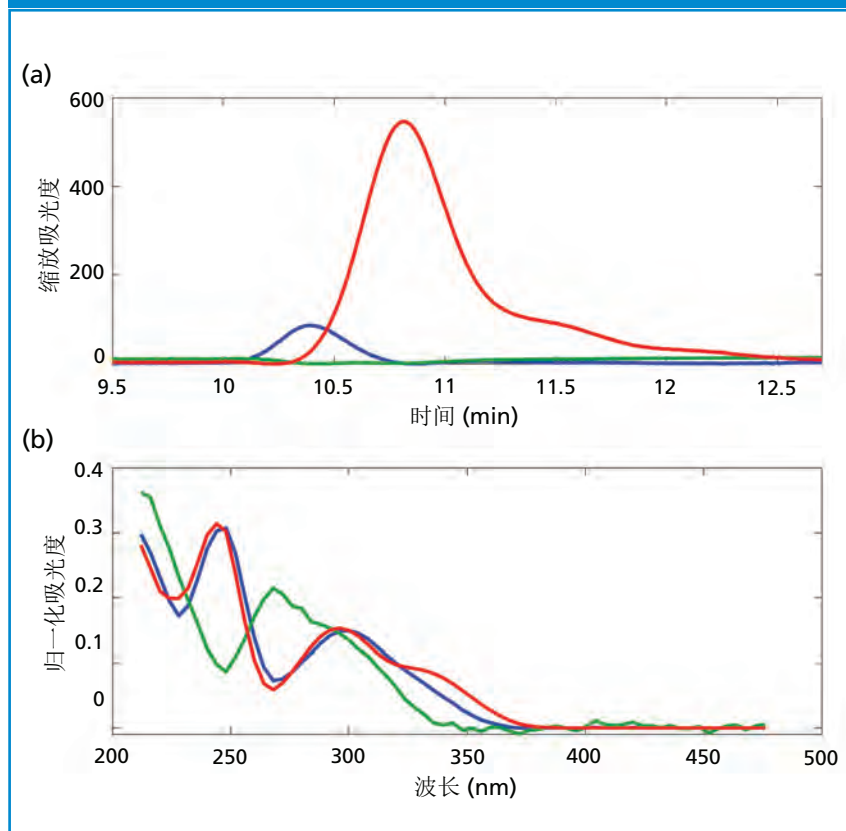
其中， X_c 是L校准色谱图， X_u 是M未知色谱图。运用MCR-ALS，方法与以上描述相似。产生的S矩阵仍然包含纯组分物质的N个光谱，但是求得的C矩阵现在由N个物质中每一个的L + M分辨后色谱图，叠加到一起，方法与方程6所示相似。图4显示了一个数据集的分辨后色谱图和光谱，该数据集由五个校准标准品C1-C5以及一个未知物质U1组成（即，L = 5；M = 1）。图上的表格显示了标准混合物的已知浓度，可以看出，在色谱图中缩放的峰强度（图4[a]）与这些浓度成一定比例。通过整合这些分辨后色谱峰，可以构建校准曲线，如图5所示。

给定足够大的S/N
时，MCR-ALS能够区分
化合物，即使光谱中仅有
非常小的差异。

同时处理多个色谱图的一个显著优势在于可以非常高效地获得校准信息和未知浓度的估计值。另一个优势是可能对分析增加额外的约束，其会进一步限制C和S可能获得的解。例如，如果数据集中包含空白色谱图，该色谱图化学物质的贡献可以设定为零，在仅使用本底组分的情况下，将空白谱图进行建模。此外，校准约束可以添加到分析上，其会约束校准样品的峰值区域，以遵循检测器信号和浓度之间的预期关系（11-13）。

这里需要特别注意的事实是，在未知样品中存在的两种组分已经被可靠地定量分析，尽管两峰之间的分离度远远小于1，且它们的光谱之间相似程度很高。

图3: 图1所示色谱图的MCR-ALS结果。(a) 分辨后纯组分色谱图; (b) 分辨后纯组分光谱。红色和蓝色曲线代表化学物质, 绿色曲线代表本底成分。



此时, 两峰的色谱分离度大约为0.6。

MCR-ALS算法的表现 在很大程度上取决于构成 重叠峰的物质光谱之 间的相似性, 以及峰的 信噪比(S/N)。

通过MCR-ALS实现峰容量增强

MCR-ALS算法的表现很大程度上取决于构成重叠峰的物质光谱之间的相似性, 以及峰的信噪比(S/N)。在这里, 两种分析物补骨脂素和异补骨脂素之间的光谱相似性可以使用相关系数来

表示, 即0.98 (有关进一步讨论, 请参见第1部分)。

有效光谱性能的改善可以使用分离的峰容量进行量化。梯度分离的峰容量 n_c 可以使用下式进行估算:

$$n_c = \frac{t_{\text{grad}}}{w_b R_s}, \quad [7]$$

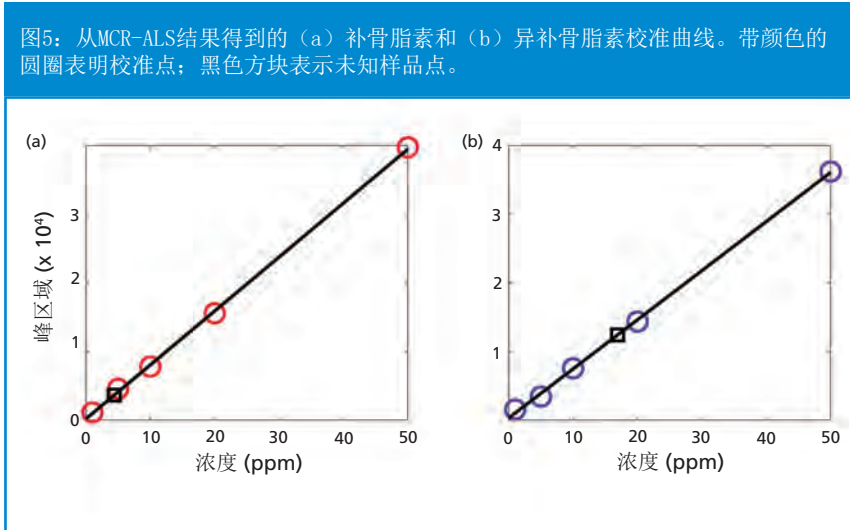
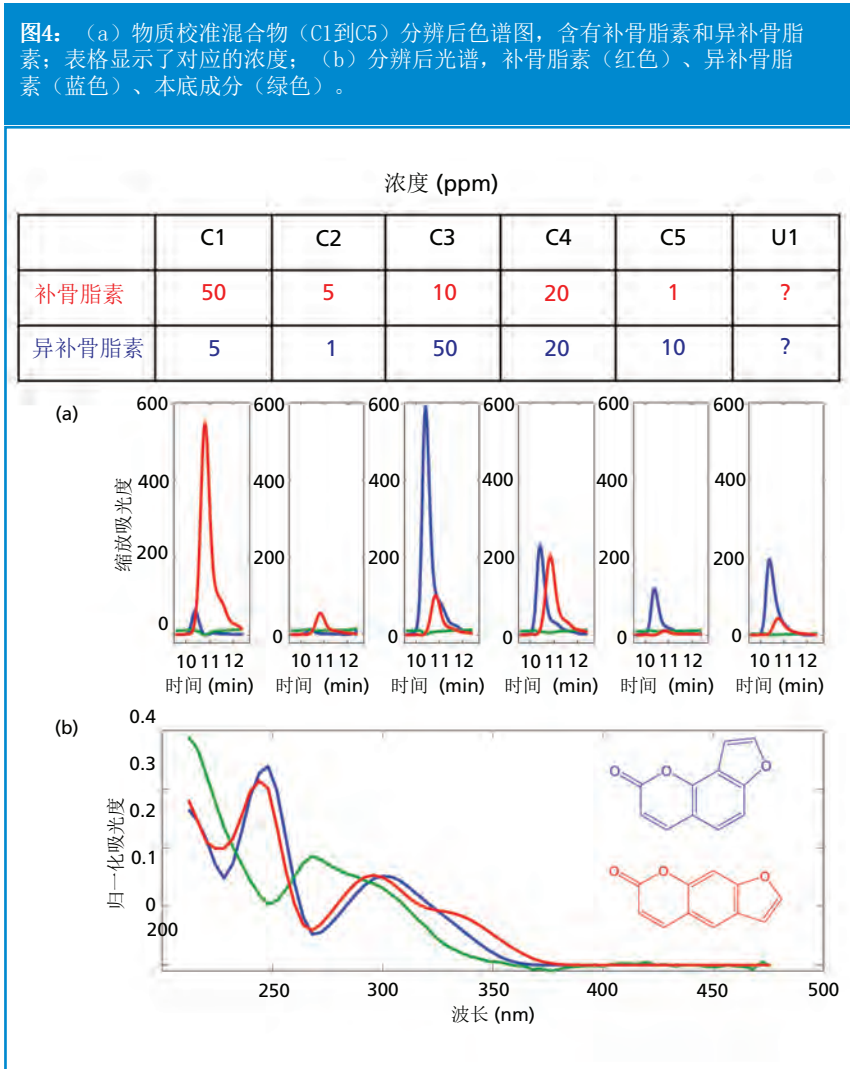
其中, t_{grad} 是梯度时间, w_b 是底部峰的平均宽度。是有效定量分析的分度 (14)。通常来说, 色谱分析人员在计算峰容量时, 使用的 R_s' 值为1。很显然, 如果在分离度小于1时, 使用以上所述的曲线分辨, 对峰进行量化, 则有效峰容量可以提高。在最近的工作中, 我们开发了一种相邻峰的峰容量与信噪比之间的定量关系以及使用相关系数测得的光

谱相似性。比如, 如果重叠光谱 之间的相关系数是0.89, 而S/N为50, 则定量所需的光谱分离度为 $R_s' = 0.3$ 。这相对与传统使用DAD来说, 产生了一个大约有三倍的峰容量改善, 而传统方法仅使用色谱柱本身提供的分离手段。很显然, MCR-ALS可以为色谱法性能带来显著的增强。

MCR-ALS在软件包中的可用性

对于MCR-ALS的广泛使用, 有一个障碍是在商业色谱数据系统中缺乏曲线分辨选项。尽管用于光谱分析仪器 (例如, 红外类) 的商业数据系统经常在其软件中提供MCR-ALS或者相关曲线分辨工具, 但是这种情况对于色谱数据系统来说并不常见。

据我们所知, 只有岛津制作所最近将该功能增加到其数据系统软件中 (15)。对于期望将这些方法应用到其数据的色谱分析人员来说, 还有一个选择就是使用在Matlab编程环境中很多可用的MCR-ALS工具箱之一。Eigenvector研究公司出售其PLS工具箱包, 这包括MCR-ALS (16)。Matlab工具箱可以从巴塞罗那MCR-ALS组 (10, 17) 和Olivieri组 (18) 中免费获取, 后一个工具箱则专门针对校准应用。用户也可以通过独立的图形用户界面获取Olivieri和巴塞罗那MCR-ALS工具箱, 而无需访问Matlab (17, 18)。还有一个ALS软件包, 可以用于开源R统计软件环境 (19)。因为缺乏与仪器软件的集成, 需要采取额外的步骤导出原始的光谱色谱图, 并将其读入以上所列的第三方软件包中。很不幸的是, 这一方法并不是一直有效, 这取决于仪器软件。



尽管可能需要多花几分钟的时间移动数据并使用第三方软件进行分析, 但或使用不同的色谱柱或者变化其他方法参数

来分辨杂质峰并增加证据表明不存在杂质所花的时间来说, 它通常所需的时间更少。

结论

对于我们已经使用MCR-ALS进行色谱分析的人来说, 很显然这种技术为色谱分析人员的工具库提供了一种强大的工具。虽然本系列第1部分所描述的峰纯度方法可以确定杂质是否存在, 但是MCR-ALS可以分辨出纯色谱图, 并且允许对目标分析物和杂质进行定量分析, 前提是该化合物的标准品可用。如前所述, MCR-ALS并不需要化合物光谱至少存在细微差异; 然而, 在给定足够大的S/N 时, MCR-ALS能够区分化合物, 即使光谱中仅有非常小的差异, 如图3所示。

在这里, 我们将讨论限制在使用LC-DAD进行杂质分析; 然而, 值得注意的是, MCR-ALS可以用于很多其他的分析当中, 诸如代谢组学和环境分析以及其他仪器技术, 范围从高光谱成像到使用质谱检测的LC再到二维液相色谱 (3, 4, 20, 21)。后者将会在本系列的下一期进行重点关注, 其中, 我们会看一看额外的分离维度是如何帮助寻求确定峰纯度的, 尤其是存在难以使用光谱区分的杂质时。

参考文献

(1) S.C. Rutan, C.J. Venkatramani 和 D.R. Stoll, *LCGC 亚太地区* **21**(1), 18–26 (2018).

(2) A. de Juan 和 R. Tauler, *分析化学评论* **36**, 163–176 (2006).

(3) A. de Juan, J. Jaumot 和 R. Tauler, *分析方法* **6**, 4964–4976 (2014).

(4) D.W. Cook, M.L. Burnham, D.C. Harmes, D.R. Stoll 和 S.C. Rutan, *分析嵌体学报* **961**, 49–58 (2017).

(5) S.C. Rutan, A. De Juan 和 R. Tauler, *综合化学计量学*, S. Brown, R. Tauler B. 和 Walczak, Eds. (英国牛津爱思唯尔 2009), pp. 249–259.

(6) A. de Juan, S.C. Rutan 和 R. Tauler, *综合化学计量学*, S. Brown, R. Tauler 和 B. Walczak, Eds. (英国牛津爱思唯尔 2009), pp. 325–344.

(7) A. de Juan, Y. Vander Heyden, R. Tauler 和 D.L. Massart, *分析嵌体学报* **346**, 307–318 (1997).

(8) W. Windig, *Chemom. Intell. 实验室 Syst.* **36**, 3–16 (1997).

(9) F.C. Sánchez 和 D.L. Massart, *分析嵌体学报* **298**, 331–339 (1994).

- (10) R. Tauler, A. de Juan 和 J. Jaumot, <https://mcrcals.wordpress.com/download/> (2018年1月1日访问).
- (11) G. Ahmadi, R. Tauler 和 H. Abdollahi, *Chemom. Intell. 实验室 Syst.* **142**, 143–150 (2015).
- (12) R.R. De Oliveira, K.M.G. De Lima, A. De Juan 和 R. Tauler, *塔兰塔* **125**, 233–241 (2014).
- (13) A.C. de O. Neves, R. Tauler 和 K.M.G. de Lima, *分析嵌体学报* **937**, 21–28 (2016).
- (14) J.M. Davis 和 P.W. Carr, *分析化学* **81**, 1198–1207 (2009).
- (15) S. Arase, K. Horie, T. Kato, A. Noda, Y. Mito, M. Takahashi 和 T. Yanagisawa, *色谱杂志A辑* **1469**, 35–47 (2016).
- (16) http://www.eigenvector.com/software/pls_toolbox.htm (2018年1月1日访问).
- (17) J. Jaumot, A. de Juan 和 R. Tauler, *Chemom. Intell. 实验室 Syst.* **140**, 1–12 (2015).
- (18) S.J. Mazivila, S.A. Bortolato 和 A.C. Olivieri, *Chemom. Intell. 实验室 Syst.* **173**, 21–29 (2018).
- (19) K.M. Mullen, <https://cran.r-project.org/web/packages/ALS/ALS.pdf> (2018年1月1日访问).
- (20) D.W. Cook 和 S.C. Rutan, *分析化学* **89**, 8405–8412 (2017).
- (21) J.M. Prats-Montalbán, A. de Juan 和 A. Ferrer, *Chemom. Intell. 实验室 Syst.* **107**, 1–23 (2011).

Dwight R. Stoll 是“LC故障排查”的编辑。Stoll是美国明尼苏达州圣彼得的古斯塔夫阿道夫学院副教授和化学联合主席。他的研究主要是二维液相色谱在定向和非定向分析中的发展。他是50多篇同行评审论文和三篇分离科学专著章节以及100多份会议简报的作者或共同作者。他也是LCGC编辑顾问委员会成员。直接通讯地址: LCGCedit@ubm.com

Sarah C. Rutan 是美国弗吉尼亚州里士满的弗吉尼亚联邦大学 (VCU) 化学教授, 她已经在那里工作了33年。她的研究涉及分析化学和化学计量的很多领域, 目前, 她主要研究化学计量方法的发展, 以促进色谱分析, 特别是综合二维色谱分析的发展。她发表了100多篇关于该课题的论文, 并进行了多场演讲。

C.J. Venkatramani 是美国基因泰克的高级科学家, 他在制药行业有15年的工作经验。他是基因泰克成功发射gRed的首次小分子Erivedge的技术团队的主要成员, 并从发展到商业发射一直处于领导地位。他感兴趣的研究领域包括多维色谱和基因毒性杂质的超痕量分析。

Daniel W. Cook 是美国弗吉尼亚州里士满的弗吉尼亚联邦大学化学和生命科学工程系制药工程实验室的博士后研究员。在此期间, 他担任全科医药研究所研究工作的首席分析化学家。他于2011年在兰道尔夫-麦肯学院获得理学学士学位, 于2016年在弗吉尼亚联邦大学获得博士学位, 其工作聚焦于开发和应用色谱化学计量技术, 尤其是综合2D-LC。

LC GC's CHROMacademy
powered by crawfordscientific



When it all goes wrong... you can “Ask the Expert”

Premier members can ask our
panel of experts and get a reply
within 24 hours.



Find out more about CHROMacademy Premier membership contact:

Glen Murry on +1 732.346.3056 | e-mail: Glen.Murry@ubm.com

Peter Romillo: +1 732.346.3074 | e-mail: Peter.Romillo@ubm.com

www.chromacademy.com

新型样品制备产品及配件

Douglas E. Raynie, 样品制备观察编辑

本份匹兹堡展览会（或上一年度）新品年度报告涵盖样品制备仪器、耗材和配件。

去年推出的新型样品制备技术，尽管未必具有颠覆性，但仍在该领域带来了巨大飞跃。这些技术将免除溶剂的使用和操作成本，但不会牺牲有效性和可选择性。因此，去年推出的两款新型产品，CEM的赋能扩散导向萃取（EDGE）系统和Entech的脉冲蒸发浓缩萃取（系统）在产品创新方面遥遥领先。

我们这份样品制备产品的年度回顾涵盖上一年度。其主要关注点是在匹兹堡展览会上推出的新产品，尽管这并不是唯一的关注点。2017年末，LCGC编辑人员向样品制备产品供应商提交了一份调查。该调查结果也汇编在本年度回顾中。此外，2018年匹兹堡展览会为展商进行了术语“样品制备”和“萃取”的关键词搜索；之后对每一位供应商进行访问。更有甚者，在搭乘从酒店开往会展中心的班车上进行的对话也有助于获得新产品技术知识。尽管试图涵盖尽可能多的内容，我们仍为任何疏忽致以歉意。

本回顾共分为三个部分。首先，我们讨论了萃取技术的两种创新方向。之后，介绍新型固相吸附剂和基于吸附剂的产品。吸附剂技术在通用和选择性方面都

有了显著提升。最后，回顾其他样品制备仪器、配件和支持技术。为了向读者提供这些新产品背后的详细信息，每部分均展示相关产品的摘要表格。几乎我们揭示的所有新产品均在注释表格中进行了解释，文本部分尤其强调值得注意的产品。

去年推出的新型样品制备技术，尽管未必具有颠覆性，但仍在该领域带来了巨大飞跃。这些技术将免除溶剂的使用和操作成本，但不会牺牲有效性和可选择性。

新的萃取模式

赋能扩散导向萃取：放弃了公司原来建立时十分依赖的微波技术应用，CEM推出了EDGE系统，开始进入加压溶剂萃取（PSE）领域。（为了进行充分的披露，我评估了CEM产品开发期间设备的早期迭代。）该系统萃取过程的示意图如图1所示。这种方法在某种程度上与其他

供应商所使用的方法不同。在这种方法中，萃取溶剂首先是通过样品容器的底部进行添加。之后，样品完全被来自顶部的溶剂喷雾润湿。随着对溶剂涂覆的容器壁进行加热，产生了一个热升梯度，导致压力梯度的产生。增加的压力使溶剂沿着样品向下流动，CEM称之为赋能扩散效应。可以使用高达200℃的萃取温度（尽管100℃通常来说已经足够了）。在环境固体中对几种半挥发性有机化合物（SVOC）进行萃取获得的数据，显示了定量回收特性。该系统据报道每小时可以处理12个样品。由于该系统，该公司在众具有相似报告年度销售额的供应商之中荣获Pittcon Today卓越奖铜奖。

脉冲蒸发浓缩萃取：之前，Entech仪器公司开发了真空辅助吸附剂萃取

（VASE）和吸附笔，用于挥发性化合物的顶空取样。他们将这种方法扩展到了SVOC和低挥发性材料，最多为六环芳香烃，使用他们称之为脉冲蒸发浓缩萃取（PECE）技术。PECE通过利用减压下的溶质挥发来进行，循环由压力升高和温度降低的各阶段组成，并且在其萃取容器之间施加温度差异。

表1: 样品制备吸附剂产品

供应商	产品名称	产品类型	模式	基础材质	官能团	大小	注释
安捷伦科技	Captiva EMR-Lipid	色谱柱, 96孔板	通过样品净化	专利所有	专利所有	96孔板以及1、3、6ml 色谱柱	有效去除食物和生物样品中的磷脂和其他脂质
拜泰齐	Isolute 过滤器+	96-孔板	过滤	高纯度聚丙烯, 聚乙烯, PVDF	不适用	0.2- μm 筛板	含水生物样品的高效过滤
	Evolute Hydro	96-孔板	SPE 以及孔内水解	PS-DVB	酸、碱、中性 (ABN) 或阳离子交换	10, 30 mg/孔	尿液样品的水解, 用于LC-MS
Eprep 公司	μSPEed 色谱柱	微型SPE 色谱柱	反相、正相、HILIC	二氧化硅和二乙烯基苯	C18、C8、苯基、强阴离子和阳离子交换	3- μm 吸附剂	带单向止回阀的微型SPE
	可定制微型分离/反应器色谱柱	生物反应器色谱柱	可定制化学 (配体和抗体的原位固定)	不适用	不适用	3- μm 吸附剂	胰蛋白酶消化, 样品净化
Hilicon 公司	iSPE-HILIC Spin	色谱柱SPE	亲水相互作用	二氧化硅	羟乙基酰胺、硫酸盐、季铵	1 mL 以及10–50 mg HILIC 材料; 50 μm 、60- $\text{\AA}$ 二氧化硅	为亲水化合物, 包括糖肽、糖链和神经传导物质的SPE量身定制
	iSPE-HILIC 96-well	96-孔板	亲水相互作用	二氧化硅	羟乙基酰胺、硫酸盐、季铵	96 wells with 25–100 mg HILIC material per well; 50- μm , 60- $\text{\AA}$ silica	为亲水化合物, 包括糖肽、糖链和神经传导物质的SPE量身定制
Macherey-Nagel	Chromabond Flash RS Sphere SiOH	快速色谱柱	正相	二氧化硅	未更改	Columns with 4–330 g, 15–25 μm particles	由于球形颗粒的有效填充, 导致反压较低
	Chromabond HLB	SPE 柱、色谱柱、96孔板	亲水 - 亲脂平衡	二氧化硅	N-乙烯吡咯烷酮 - 二乙烯苯基共聚物	30–60 μm particles, 65- $\text{\AA}$ pores, 750 m^2/g surface area, 1–14 pH stability	用于从极性基底中萃取极性有机分子
密理博 西格玛	Supel Genie 线上SPE色谱柱	线上色谱柱SPE	样品净化	二氧化硅	C18、RP-酰胺或者混合SPE (氧化锆去除磷脂)	20 mm $\times$ 4.0 mm	用于生物分析、食物和饮料、环境分析的强大色谱柱
国家色谱分析	Hi-纯SPE	色谱柱SPE	反相	二氧化硅	C8, C18, C30	变化	环境、其他应用

表1：（续）样品制备吸附剂产品							
供应商	产品名称	产品类型	模式	基础材质	官能团	大小	注释
Optimize 科技	Opti-Lynx 2	手紧捕获柱	样品净化、脱盐、洗涤剂去除	不适用	不适用	2.1 mm × 5 mm, 3.0 × 5 mm, 4.6 × 5 mm	零死体积连接、额定值超过6000 psi 以及四分之一转锁定连接
Orochem 科技公司	Panthera Deluxe	色谱柱、96孔板SPE	反相	聚二乙烯基苯	亲水性和疏水性相互作用	1、3、6和10mL色谱柱、1和2mL/孔板	生物样品萃取，用于范围广泛的小分子分析物
	QuEChERS 专门用于大麻和甜菊叶	扩散型SPE	吸附	不适用	各不相同	2- 和 15-mL 离心管	从大麻和甜菊叶中萃取农药
菲罗门	Strata DE SLE	支承液萃取	样品净化	硅藻土	无	200-μL 板 400-μL 板 2-mL 试管 20-mL 试管	液-液以及支承液萃取
SiliCycle	SiliaFast FaPEx	色谱柱SPE	变化	二氧化硅	PSA、C18、碳黑	变化	快速农药萃取
UCT公司	Abalonase Ultra	β-葡萄糖醛酸酶 鮑鱼酶	不适用	不适用	液体酶活性 ≥ 150,000 单位/mL	不适用	酶水解
	Enviro-Clean WAX 色谱柱	色谱柱 SPE	弱阴离子交换	二乙烯基苯	聚氨基	不适用	分析饮用水中的全氟烷基和多氟烷基
	Refine 96-well ultrafiltration plate	96-孔板	沉淀和过滤	专利所有 亚微米筛板组合	不适用	96-孔板	血浆和血清沉淀，板上尿液水解和过滤
沃特世科技	Oasis PRiME MCX	色谱柱、96孔板 SPE	混合模式（反相和阳离子交换）	聚合物	不适用	1-, 3-, 5-, 20-, 35-mL和10–500 mg 色谱柱; 10-, 30-, 60-mg/孔板	从生物基底中去除磷脂

该过程导致分析物蒸发，之后冷凝在吸附笔上；通过循环这个过程，分析物累积在吸附材料上。当与不分流进样结合使用进行气相色谱分析（GC）时，可以实现显著的灵敏度。

固相吸附剂与产品

在诸如固相萃取（SPE）、固相微萃取（SPME）、搅拌棒 吸附萃取（SBSE）

等技术中使用固相吸附剂已被广泛应用于分析萃取和样品净化，尽管通常具有选择性，但新相开发仍在继续。专门基于吸附剂萃取中使用的产品和配件将在后续章节进一步讨论，现在让我们特别看一下新的（松散）吸附剂相。这些吸附剂在表1和2进行了总结。请注意，今年在新吸附剂中并没有出现任何新兴主题。一种形态（例如，反相与混合模式

以及离子交换等等）或技术（基于色谱柱的SPE、扩散SPE、SPME等等）并没有在产品供应中占据主导地位。下方即探讨了值得注意的吸附剂。

与QuEChERS（快速、方便、便宜、有效、耐用和安全）及其他形式的扩散SPE相关的一个问题就是脂肪样品中脂质的同时萃取。

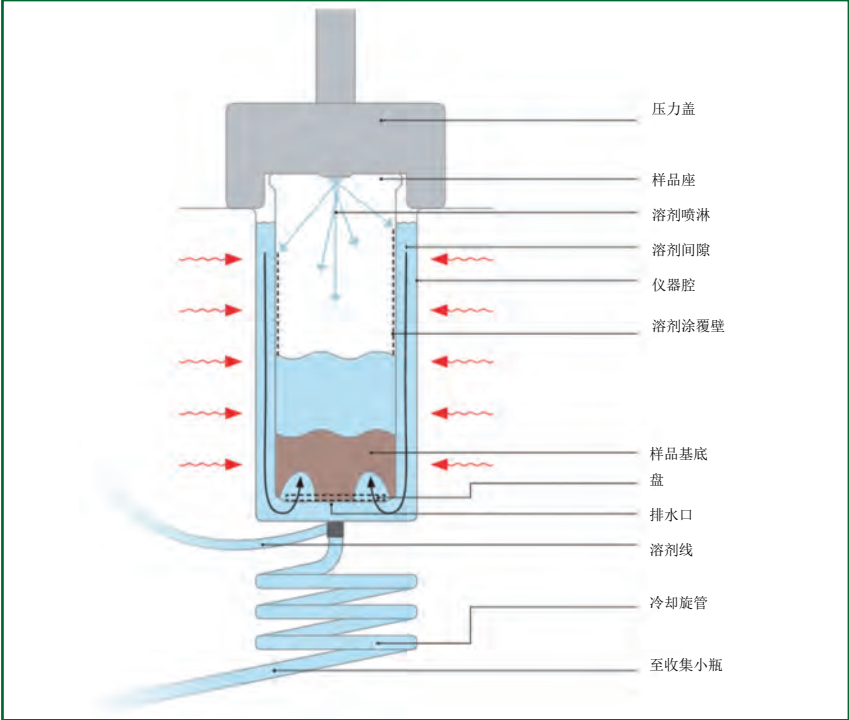
表2: 样品制备仪器

供应商	产品名称	应用	主要用途	重要特征	注释
拜泰齐	TurboVap LV	试管和小瓶的溶剂蒸发	快速样品干燥	易于交换的歧管扩展功能, 用于可编程蒸发的流量梯度	使用气体涡流剪切技术
	TurboVap II	50–200 mL 体积的溶剂蒸发	聚合物鉴别、辩证、逸出气体分析	在略高于环境温度到1400℃范围内捕获和收集分析物, 并能够增加反应气体	新设计的阀门烘箱, 电阻加热线圈
CDS 分析	CDS 6200 Pyroprobe以及模块化自动取样器	热萃取装置, 用于热解吸和萃取, 动态顶空, 以及用于GC的热解取样	不适用	0.2-μm 筛板	含水生物样品的高效过滤
	CDS 7450 净化和捕获系统以及7550 热解吸塔	在水、土壤和热解吸管中收集并引进VOC和SVOC, 进行GC	净化并捕获动态顶空取样, 用于EPA方法524、624和8260	化学惰性样品通路。湿度控制和泡沫传感器	可以用作独立或耦合单元
Entech 仪器	7650HS-CTS 大体顶空系统	食品、香料和芳香分析	静态顶空分析	新的多毛细管柱捕获系统	捕获从-50到 >400 °C沸腾的所有化合物
Eprep 公司	ePrep 样品制备工作站	独立色谱样品制备工作站	校准用标准的制备、稀释、等分、过滤、试剂添加、混合、固相微萃取	对5–1000样品进行自动化样品制备	USB 或蓝牙连接
Fluid Management Systems	EZSpe	半自动固相萃取系统	饮用水及废水分析	同时累积至6个样品	使用所有的固相萃取色谱柱尺寸
德国福里茨公司 (Fritsch GmbH)	Pulverisette 14可变速高速旋转研磨机	二氧化硅	N-乙炔基吡咯烷酮-二乙烯基苯聚合物	30-60 μm颗粒, 65-Å 气孔, 750-m ² /g表面积, 1-14 pH稳定性	用于从极性矩阵中萃取极性有机物分子
	Pulverisette 5四罐高能行星式球研磨机	湿磨和干磨硬质、中硬、柔软、易碎及潮湿的样品	机械合金化、混合及均质化	也可以将其均质化, 直至纳米范围	内装安全装置并夹紧磨盘
	Pulverisette 11 刀式研磨机	使样品均质化, 最多四个切削刃	食料、进料检验、制药	快速轻柔地切碎潮湿、油性且多脂的样品	难以研磨的样品可以用液态氮使其变脆。要保证试样材料在磨盘中是低温的。
德国 Gerstel	程序发生器的样品编号条形码阅读器	常规分析实验室操作	基于读取自动化取样器中样品的一系列条形码, 自动分析序列生成	自动化样品记录、方法激活及顺序设置	完全可追踪性
	热解吸 TD 3.5+	直接热萃取液体或固体分析物	热解吸集中在吸附管、搅拌棒吸附萃取、固相微萃取纤维上的分析物或直接从样品中热解吸分析物并转移到GC	结合PTV进样口将分析物冷凝	也可用于动态顶空浓缩分析物
LCTech GmbH	DEXTech Pure	多氯化联苯及二恶英分析样本净化	用于多氯化联苯及二恶英分流的酸性硅胶, 氧化铝及活性炭柱	符合环境保护局和欧洲监管机构要求	每次运行气相层析-质谱仪, 分别测量多氯化联苯及二恶英
Leap 科技	MFx 捕集器	与96-孔板联用	自动化馏分收集	独特的动态流体储层	流道允许最小峰值扩散
	HDX	自动化氦气交换	药物研发方面的蛋白结合研究	自动化, 液相色谱-质谱联用仪注射前控制pH值并淬火	在线消解, 控温准确

表3：样品配置配件

供应商	产品名称	应用领域	产品类型	应用建议	注释
Argos 科技	Omega 电 动移液器	配液	人机控制及精确 控制液体转移	多次转移；防护外罩非常适合应 用于净化室和通风柜	易于阅读的液晶显 示屏指明了吸入- 配发速度、重力模 和电池充电
Eprep公司	μXact ³ 手持型 数字注射器	配液	程序化的固相 微萃取及过 滤、测序法、 含水及有机液 体配发	具体步骤可编程压力操作	快速更换注射器，恒 定或可变流量，触摸 屏程序，校准用标准 模块
MicroSolv 科技公司	U-2D 搪玻 璃96-孔板	生物分析法	96-孔板	快速样品配置和玻璃衬管兼容	衬管可以与底部分离， 以控制视觉和温 度；350、500 和1000-μL 衬管
Polymer Char	溶剂搬运 车	溶剂运输及转 移	溶剂储存及配 发	大量溶剂转移	改善实验室安全；其 实验室面积足够大， 可以再容纳一些仪器
赛默飞世 尔公司	Guardcap 瓶 盖	内联矩阵消 元	用于样品预处 理的功能化自动取 样器瓶盖	阳离子交换水合氢离子及钠形式的磺 酸盐和亲水二乙烯基苯。去除碱土和 过渡金属，调节碱性样品pH值，去除 颗粒及疏水物质	从800-μL样品中去掉上 述物质直至二价阳离 子1000 mg/L；中 和50mM氢氧化钠直 至500μL。过滤掉80% 长度大于20μm的颗粒

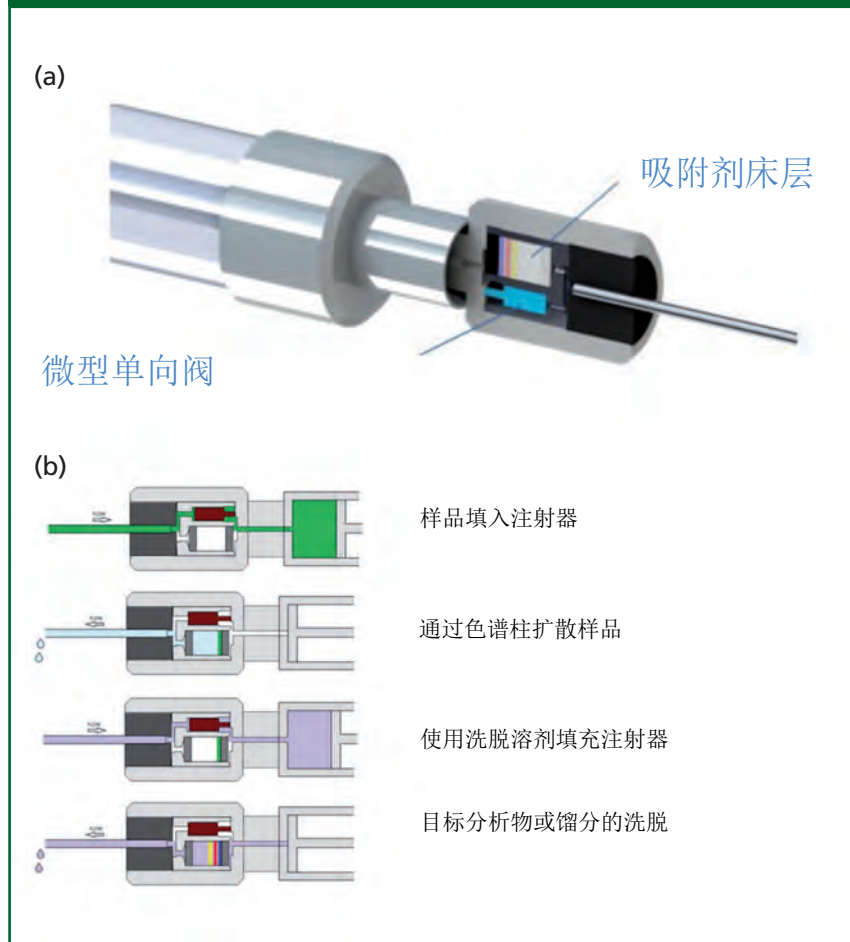
图1：赋能扩散导向萃取期间萃取腔和溶剂流动示意图（由CEM公司提供）



该问题包括与生物流体蛋白沉淀后的磷脂相关的干扰。随着Captiva EMR-Lipid 吸附剂的研发，安捷伦科技解决了这个问题。Captiva产品就像是一个类似于安捷伦Bond Elut EMR-Lipid吸附剂的限进介质，自去年推出，其格式适合于色谱柱和96孔板。公司文献表明这对其他基于吸附剂的材料，如氧化锆，效果十分显著。（为了全面披露，本人参与了安捷伦资助的项目，研究扩散SPE吸附剂的物理化学。）

澳大利亚Eprep公司开发了一系列基于注射器的SPE显微分离色谱柱。虽然盒装吸附剂微萃取（MEPS，通过SGE）、扩散移液管提取以及其他基于注射器的SPE形式都已被广泛接受，Eprep μSPEd产品与上述形式不同之处在于它使用的是一个微型单向阀，如图2所示，这能更大程度地控制溶剂流动。

图2: Eprep 提供的 μ SPBed 色谱柱, 显示 (a) 集成单向阀和 (b) 样品装载和扩散、溶剂装载及洗脱步骤。(由Eprep有限公司提供)



结合所用3- μ m颗粒增加的表面积, 可以很大程度上节省时间和溶剂用量, 同时获得非常高的分析物浓度因子。

样品制备仪器、配件及相关产品

表2和表3 总结了样品制备仪器及其他产品, 包括以前讨论过的产品。

样品制备仪器: 通过溶剂蒸发获得样品浓度在很多样品制备过程中十分重要。Biotage通过开发两种新产品扩展了其大众化的TurboVap线。该设备体积更小、喷嘴设计及传感器经过改进, 延长了其使用寿命。溶剂蒸发后, 下一步就要转移溶剂, 如内标或添加试剂或等分

试样。这一系列步骤可以通过Eprep的样品制备工作站机械处理, 通常可以处理多达1000个样品。

多数情况下, 样品粒径减小和样品均质化均至关重要。Fritsch强调说, 其扩大的产品线具有新的切割、冲击、刀具和行星轧机。通过选择合适的轧机, 那些易碎的、坚硬的、纤维状的、潮湿的或油性样品就可以放置于体积小但容量大的轧机。

配件: 有时候, 一个新产品如此明显的满足需求, 以至于我们都会忽视它。Polymer Char公司推出了溶剂搬运车, 带有相关连接件和阀门的推车, 用

于将新溶剂和废溶剂转移到层析系统。该系统不仅可以避免频繁举起溶剂瓶, 而且还可以减少溶剂泄漏、使人员最小程度的接触溶剂蒸汽、甚至不直接接触溶剂, 这些安全方面的优势都使得该系统值得所有实验室考虑。

列表未显示的还有, 塞莱默 (Xylem) 模型4100 VOC分析器和OI Analytical的4760吹脱-捕集器经升级, 添加新垫圈、自动标准液添加及相关特性, 从而提高其性能。一家新公司Biotix Fluid Innovation开发了一种锁定微量离心管, 可以减少实验室中的液体泄漏和差错。

结论及未来方向

去年推出的新样品制备产品看起来非常有趣。一方面, 萃取、顶空和热解吸、样品研磨、配液和选择性吸附剂的研发非常普遍。但是没有明确的研发焦点, 那些存在已久的工业问题仍尚未得到解决。问题在于未来几年的趋势是针对工具开发还是解决食品、环境及相关分析问题。尽管如此, 今年仍然出现很多重要产品, 这令所有分析师十分兴奋。

“样品制备观察”编辑 Douglas E. Raynie 是美国南达科他州州立大学的系主任兼副教授。其研究兴趣包括绿色化学、替代性溶剂、样品制备、色谱, 高分辨率层析法和超临界流体生物工艺。他于1990年在Milton L. Lee的指导下获得杨百翰大学哲学博士学位。Raynie是LCGC编辑顾问委员会成员。关于本专栏更多详情, 可发送邮件至 LCGCedit@ubm.com 直接获取。

高效液相色谱（HPLC）系统

该公司称，安捷伦1260 Infinity II Prime液相色谱系统提供了1260 Infinity II液相色谱组合中的最高便利标准、以及扩展压力范围（高达800巴）、优质的四元混合和特别设计的色谱柱。据报道，该自动化仪器的特征提高了分析实验室的效率并且智能系统仿真技术（ISET）提供了从安捷伦和第三方仪器中进行的方法转移。通过本地用户界面—安捷伦InfinityLab液相色谱伴侣突出强调了1260 Infinity II Prime液相色谱的改进后的便利程度。



www.agilent.com
美国加利福尼亚州，安捷伦科技有限公司

色谱软件

Clarity可以使用户在一个环境中控制数百种不同的仪器。据公司介绍，数据采集界面的广阔范围可以与任何色谱仪相连。Clarity可以使用多种语言，用户可以在六种语言之间切换。Clarity操作简单、具有出色的用户支持并且可以扩展到多种应用，括PDA、MS、GPC或NGA。您可以在公司网站上获取软件的免费演示。



www.dataapex.com
捷克布拉格，DataApex

MALS 检测器

按照公司的说法，新型Postnova PN3621 Maximum Angle MALS 检测器为尺寸排阻色谱法（SEC）和场流分离（FFF）最高精度的多角度光散射检测树立了新标杆。检测器最多以21个角度同时测量散射强度，实现蛋白质、聚合物和纳米粒子绝对分子量与尺寸的超高精度测量。



www.postnova.com
德国兰茨贝格Postnova Analytics GmbH

固相萃取

亲水-亲脂平衡聚合物SPE吸附剂Chromabond HLB专门设计用于从诸如水、血清或食品等极性基质中富集亲水分析物（例如农药、药品）。HLB共聚物的交联亲水基团与分析物的极性官能团相互作用，而亲脂性主链和非极性碳氢化合物残留相互作用，以提供增强的保留。Macherey-Nagel提供范围广泛、使用Chromabond HLB吸附剂填充的色谱柱、薄膜和96孔薄层板。



www.mn-net.com
德国迪伦Macherey-Nagel GmbH & Co. KG

纯化色谱柱

离心分配色谱柱在天然产品纯化过程中提供毫克到公斤规模的高喷能力，具有95%的回收率及99%的纯度。



www.gilson.com/en/AllProducts/80.320/Default.aspx?Wh19sVWnFaQ
美国威斯康星州米德尔顿Gilson

FID 加气站

VICI的DBS系列FID加气站具有软件控制和报警功能，使GC用户可以获得氢气载气提供的所有好处，同时又能根据公司情况克服安全隐患。据公司报道，该系统将VICI DBS氢气的可靠性和零空气发生器结合在一个紧凑而便利的FID部件之中。



www.VICIDBS.com
瑞士Schenkon，VICI AG International

微芯片色谱柱

μ PAC是PharmaFluidics公司生产的基于芯片的色谱柱，用于纳米级液相色谱分析。使用微机械技术将规则的柱形图案刻蚀在硅片上，在分离层上获得良好的排序。该色谱柱可以对微小复杂的生物样品进行高分辨率的分离，具有超强的稳定性。据公司介绍， μ PAC适合脂质组学、代谢组学以及肽的分析。

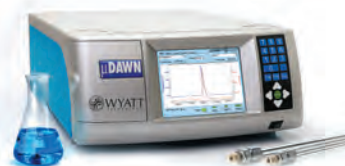


www.pharmafluidics.com
比利时根特PharmaFluidics

多角度光散射检测器

据公司介绍， μ DAWN是世界上首款多角度光散射（MALS）检测器，可以耦合到超高压液相色谱系统中直接测定绝对分子量和聚合物、肽、蛋白质或其他生物聚合物的尺寸，不需要色

谱柱校准或参考标准。据报道，WyattQELS 动态光散射（DLS）模块能够“即时”测量流体动力学半径，从而扩大 μ DAWN的用途。



www.wyatt.com
美国加利福尼亚州圣巴巴拉市，怀雅特技术公司

热脱附管

据公司介绍，其设计用于物质排放、调味和空气分析，TD 3.5+可以处理3.5英寸的样品管、Gerstel plus管，并且具有高回收率和灵敏度。无阀无传输管线可以减少分析物损失和记忆效应。可自动处理多达240种样品。与DHS 3.5+相结合，可以处理10毫升至1升的动态顶空。



www.gerstel.com
德国Mülheim an der Ruhr,
Gerstel GmbH & Co. KG

氮气发生器

毕克科技的新型Infinity XE 50系列制氮系统设计用于满足典型实验室的多种应用。可以提供11L/min到432L/min的氮气变流速，纯度高达99.5%。该系统非常适合LC-MS、ELSD、试样汽化、NMR、FTMS以及手套箱的各种应用。



www.peakscientific.com/infinityxe50
英国格拉斯哥，毕克科技仪器有限公司

制备系统

Quattro逆流和离心分配色谱仪和萃取器被设计用于配合并补充标准快速与HPLC实验室以及过程仪器。在适当情况下，使用独特的液-液仪器替换固液色谱柱，使制备量从每年的毫克级增加到吨级。据公司介绍，不会发生柱上吸收或降解。质量平衡是CCC/CPC的标准。通常可以节省50-80%的溶剂。标准两相溶剂、离子液体、液体手征选择剂和离子交换剂均可以使用。据公司介绍，可以在不造成污染的情况下，将可毒化色谱柱的原材料注入到标准色谱柱中。



www.quattroprep.com
英国伦敦，AECS-QuikPrep Ltd.

圆二色性微型板

波富尔科技有限公司推出了一种新型黑水晶紫外石英基底的微型板，该微型板能够提供波长范围为185 nm至1100 nm的光传输，从而使其成为实验室对圆二色性（CD）进行测量的理想仪器。利用下一代光谱仪，该微型板允许在一个方便的ANSI/SLAS兼容96-或者384-孔的微型板足迹上进行测量。特有的黑色聚苯乙烯混合物确保了较低的串扰，同时，高质量的石英底部降低了进行良好圆二色性（CD）测量所必需的双折射。



www.porvair-sciences.com/krystal-uv-transparent
英国雷克瑟姆波富尔科技有限公司

高效液相色谱（HPLC）故障 排查：自动取样器污染

www.CHROMacademy.com 上关于排除自动取样器污染的LCGC在线学习教程节选

虽然现代自动取样器可能会有不同的取样原理（推、拉、整体样品环进样等），但是它们具有许多相似的特点，包括一个从小瓶中抽取样品的针头、一个将样品引入样品环的端口、以及一个将样品塞自动引入流动相中的阀门。虽然污染可能来自多个系统组件，但是自动取样器却是最容易受到污染的，因为它以非稀释的形式对每个样品都进行处理，并且在大多数情况下，在设备的液压路径中含有较大的表面积和窄径导管。我们需要格外小心来避免污染问题，因为这会导致较差的定量再现性（同一样品重复进样的相对标准偏差较差）以及污染在样品至样品中的遗留（可能会导致色谱图中出现假峰）。

取样针被用来刺穿小瓶隔膜然后取出液体样品，通常是通过向后拉填充或者计量泵产生的负压来抽取样品。该样品针通常是使用钝化钢制造的，并且其内表面和外表面均与样品有接触。因此，重要的一点是，应该确保每次进样样品时其内表面和外表面均已得到适当清洗，并且应该注意对自动取样器的清洗周期进行规划，以有效地清除所有污染。您应该考虑冲洗取样针内表面和外表面所需要的清洗溶液的量（建议至少使用10x进样量）以及需要的冲洗次数（随着清洗的逐渐进行，清洁剂的效果越来越好）。一些仪器会允许从不同的瓶子中吸入清洗溶液，这能够提高清洗效率。应该对

清洗溶液进行仔细选择，并且其洗脱强度必须与保留度最高的分析物的强度相匹配；例如，如果在一种60%有机成分中对分析物进行洗脱，那么应该考虑清洗溶液强度的浓度。不要错误地选择对该基质具有高度增溶作用的溶剂，因为此处我们更关心的是溶剂对分析物的溶解度。

对瓶盖和进样口清洗（通常含有橡胶或聚合物密封），这两处同样是污染源，因为在刚刚浸泡在样品中之后，取样针会前后穿过这两个部分。如果怀疑存在污染，那么一个很好的做法就是在进行重新测试之前，对这些部分进行更换或者在强溶剂中进行彻底清洁。如果可行的话，从清洗瓶或者小瓶中取下任何密封部件或者盖子，将会更加有助于评价其对减少污染的影响。应该对进样端口密封件进行妥善保养并且进行定期更换，并且进样端口清洗溶液的性质（如合适的话）应该根据分析物的溶解特性而考虑。

或许最有可能的污染部件就是进样阀本身，因为它含有一个旋转密封，在压力作用下移动，从而“参与”到自动取样器中不同的液压路径之中，最主要的是能够实现将样品循环物注入流动相流中。作为运动部件以及所有样品材料都会经过的转子密封，其是由塑料材料（主要为聚酰亚胺或者乙烯-四氟乙烯共聚物）制成的，并且有几个外部端口被连接到仪器内部的不同路线上。

使用时，转子密封表面上的各个通道可能会被划伤或者变粗糙，这将会促进对分析物材料的吸附。当分析物与转子密封材料之间有更大的亲和力时，这种情况将会尤其成为问题。应确保使用了正确的转子密封材料（最小吸附性）并且确保对密封进行定期检查与保养（作为例行预防性维护工作的一部分）。确保所有连接到阀门的连接都得到正确连接，并且确保任何连接中都不存在未波及的体积。

如果已知分析物成分对金属表面（特别是管状物）具有很高的吸附性时，当在取样器中处理该分析物成分时，有时候有必要将自动取样器钝化，尽管随着制造商不断改进自己的钝化技术，这一步变得越来越没有必要。有几种可以实现钝化的化学方法，其中一些方法涉及到在处理强酸溶液之前，用各种水溶剂和有机溶剂冲洗。您的仪器制造商应该能够指导您完成这一整个过程。

 登陆网站了解更多信息：
登陆
www.CHROMacademy.com/Essentials
获取完整教程（7月20日前免费）。

The FFF - MALS Platform

Next Level Nano, Bio and Polymer Analysis



**NEW
With SEC Option!**



NovaFFF Software

MALS



DLS



UV



RI



ICP-MS



Contact us for more information: www.postnova.com



全新
TDU 2

热脱附, 顶空, 固相微萃取 (SPME) 等多功能集于一个系统 !

GERSTEL TDU 2 可以帮助您从样品中获得更多的信息, 使您有能力做到更多

- ✓ 多种技术应用在一套GC/MS系统上
- ✓ 高效, 灵活的自动化系统
- ✓ 操作简单, 方便
- ✓ MAESTRO软件中 PrepAhead优先处理功能, 提高生产率
- ✓ 专属的应用支持

全球有成千上万的领先企业信赖并依靠GERSTEL技术。

我们可以为您做什么?



热萃取 / 热脱附
(TDS & TDU)



热裂解
(PYRO)



小杯法直接液体进样和液体样品热脱附 (ATEX)



动态顶空 (DHS), 大体积
动态顶空, 顶空



Twister 磁力搅拌吸附萃取
(SBSE) 和固相微萃取 SPME



MAESTRO PrepAhead
优先处理功能,
提高生产率



Agilent Technologies
Premier Solution Partner

GERSTEL



www.gerstel.cn