

使用车载 GC/MS 检测化学武器战剂

应用报告

GC/MS 法

作者

Robert V. Mustacich
安捷伦科技公司
5301 Stevens Creek Boulevard
Santa Clara, CA 95051
USA

摘要

对极危险化学品的快速、精确识别能力在保护大众安全、第一响应人员以及部署军事力量等方面非常重要。在本文中介绍了使用快速气相色谱-质谱(GC - MS)法对挥发范围很宽的化学武器战剂化合物的分析。使用低热容(LTM)电阻加热色谱柱模块取代传统的空气浴柱温箱, 提供了一个紧凑、车载的分析系统, 该系统具有快速分离含有甲基氟磷酸异丙酯(GB 或沙林)、甲基氟磷酸频那酯(GD, 或梭曼)、二(2-氯乙基)硫醚(HD, 或芥子气)、甲氟磷酸环己酯(GF)以及 S-(2-二异丙基氨基乙基)-甲基硫代磷酸乙酯(VX)混合物的能力。利用快速程序升温和高线速度氢气做载气, 可以在不到三分钟的时间内完成分析。对化学武器战剂样品进样时可采用直接进样和 SPME 采样顶空气体技术。还提供了利用标准热脱附方法分析化学武器战剂的模拟物分析数据。



Agilent Technologies

简介

车载的 GC/MS 可以在事发现场的周边以及需要实时检测的地点附近迅速采集分析数据。这样就可以在疑似环境样品的早期分析结果的基础上做出快速反应。车载式 GC/MS 随机带有与实验室装同样品质的 NIST 标准质谱库数据, 可为响应者提供快速、准确的剧毒化学品鉴定结果。这对保护大众安全、第一响应人员以及部署军事力量是非常重要的。

在对突发事件的疑似有毒化学品的取样过程中, 必须选择适合当时情况的方法。这可能涉及液体或者液体提取物的直接分析, 或已知蒸汽取样或空气中的未知气体取样。直接取样、固相微萃取 (SPME)、或者用吸附管吸附的热脱附蒸汽样品都可以迅速引入 GC/MS 仪。测试仪器应该具备多种分析能力, 这样响应者才能根据危害做出迅速而正确的决定。如果在现场必须使用一个全功能 GC/MS, 第一响应者也应该具有将样品在短距离内送达分析仪器的的手段, 这样 GC/MS 既可以做出正确的分析, 而且自身也可以置于不受污染的位置。

标准的分流/不分流 GC 进样口可以接受各种各样的样品。液体和 SPME 样品都可以通过隔垫进行直接进样。热脱附则通常必须预先与 GC/MS 仪进行配置, 可以通过一个安装在 SSL 进样口上的针头接头实现。在 GC 提供保留时间信息的同时还提供了质谱仪所必需的分离度, 这让我们可以通过软件使获得的质谱数据与谱库中已有的参考数据进行匹配。低热容 (LTM) GC 与质谱仪联用有尺寸小、低功耗的特点, 并可快速加热/冷却 GC 色谱柱, 利用这些特点可以提高仪器的车载性和响应速度。由于使用标准的高效四级杆质谱仪, 车载式仪器得到的同样性能的质谱数据, 在很宽的浓度范围内与标准谱库中的标准谱库完全兼容。这对于未知化合物在未知浓度的情况下进入 GC/MS 分析就显得特别重要。

实验部分

图 1 是安捷伦 5975T LTM GC/MSD 的图片。5975T 将 Agilent 5975 MSD 置于仪器的左侧, 保持了实验室 MSD 电子轰击离子化的基本特点和操作功能。仪器的右侧是一个小型的恒温柱温箱, 为毛细柱进样口、保护柱和 LTM 模块与 MSD 便利连接提供了接口。LTM 模块安装在柱温箱的前部延伸到其下侧。MSD 化学工作站软件提供控制 GC 和其加热区的标准程序升温 and 电子压力控制 (EPC) 功能。此外, 系统支持标准的安捷伦自动液体进样器 (ALS)。现场操作时, 仪器由安装于笔记本电脑上的数据系统软件很方便地进行控制, 仪器与电脑通过 LAN 数据线连接。



图 1. Agilent 5975T LTM GC/MSD 的照片

SPME 化学武器战剂样品通过将 100 μm 的 PDMS SPME 纤维置于被污染地毯上方的顶空气中 10 秒获得。地毯经被二氯甲烷稀释的甲基氟磷酸异丙酯 (GB 或沙林)、甲基氟磷酸频那酯 (GD, 或梭曼)、二 (2-氯乙基) 硫醚 (HD, 或芥子气)、甲氟磷酸环己酯 (GF) 以及 S- (2-二异丙基氨基乙基) -甲基硫代磷酸乙酯 (VX) 污染, 然后将溶剂挥发后获得。被污染的地毯置于带有隔垫的 SPME 取样瓶中, 采样前在室温下平衡 30 min。然后置于 110 $^{\circ}\text{C}$ 下以供后续高温取样。毛细柱进样口温度、传输线温度以及 GC 柱温箱温度保持在 250 $^{\circ}\text{C}$ 。LTM 色谱柱模块中包含了一根 30 m \times 0.25 mm \times

0.25 μm 的 DB-5ms 色谱柱。载气为氢气，初始线速度为（恒压模式）100 cm/s 。LTM 程序升温开始时为 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30s，后以 120 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温。MSD 在扫描模式下运行，扫描范围为 m/z 50~300。使用 0.75 mm 内径 SPME 进样口衬管进行 SPME 进样。可用 4.0 mm 内径衬管和手动注射进样 1 μL 二氯甲烷稀释样品进行化学战剂的直接进样分析。在对化学战剂不分流进样时，既可直接进样又可 SPME 进样。

化学战剂模拟物的热解吸测定采用安捷伦 5975T LTM GC/MSD 配 Markes Unity2 或 CDS ACEM 9300 热脱附装置完成。这两种热脱附装置都在恒压条件下操作，氦气为载气，传输管线在柱温箱内以头对头的形式与 1 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm}$ 石英保护柱连接，50 $^{\circ}\text{C}$ 时为 MS 提供 1.5 mL/min 的载气流量。两个传输线通过柱温箱顶部内径为 0.25 英寸的小孔引入。另外，ACEM 9300 与毛细柱进样口通过针头适配器穿破进样口隔垫连接，ACEM 9300 所需载气由毛细柱进样口的 EPC 通过一个分流阀提供。这就提供了一个将热脱附仪与 975T LTM GC/MSD 快速连接/断开的操作模式。0.75 毫米内径进样口衬管用于与针头适配器的连接。柱温箱的温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ ，两种热解吸系统都使用了标准的 Tenax 热脱附管和捕集阱。Unity2 所用的控制参数如下：1.0 min 预吹扫；样品脱附：250 $^{\circ}\text{C}$ ，3 min，脱附流量：15 mL/min ；捕集阱：-10 $^{\circ}\text{C}$ ；捕集阱加热：300 $^{\circ}\text{C}$ ，3.0 min；阀和传输线的加热温度：120 $^{\circ}\text{C}$ 。ACEM 9300 控制参数如下：干管吹扫：40 $^{\circ}\text{C}$ ，1.0 min；脱附管加热：250 $^{\circ}\text{C}$ ，3.0 min；脱附管制冷：0.5 min；捕集阱加热：250 $^{\circ}\text{C}$ ，3.0 min；阀和传输线温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；实际捕集阱温度：46 $^{\circ}\text{C}$ 。两种热脱附装置由各自的软件控制，软件安装于笔记本电脑，与 MSD 化学工作站同时运行。LTM 色谱柱模式是一根 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ DB-5ms 的色谱柱，采用下列条件程序升温：40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2.0 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 250 $^{\circ}\text{C}$ 。（在某些检测中，使用大体积、厚液膜的色谱柱可以在柱上富集目标组分，以便进行大体积传输，但更常用的首选柱是能够降低柱流失的 0.25 $\text{mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ DB-5ms 色谱柱。）以己烷作为溶剂，配制等摩尔浓度的从甲基到丁基系列的三烷基磷酸酯稀释溶液。取少量的该溶液注入 5 L Tedlar 充入氦气的气体样品袋中，使样品中每个组分的计算浓度达到 0.18 ppmv 。在样品袋中的样品平衡 60 min 后，用 Tenax 热脱附管进行 20 秒的收集，流速大约为 1.8 L/min 。

结果

受污染地毯在室温条件下用 SPME 采样 10 秒后分析，结果表明了 G 和 H 四种毒剂的存在，也说明这四种毒剂在室温条件下具有一定程度的挥发性。其色谱图见图 2。当对受污染地毯的采样温度达到 110 $^{\circ}\text{C}$ 时，VX 毒剂的挥发性显著提高，取样更加充分，分析结果中四种毒剂 G 和 H 与 VX (27.48 min 小峰) 一起出现，见图 3。图 4 是液体进样（每种化学战剂的含量约 10 ng ）的分析结果，色谱图中没有与地毯材料和 SPME 纤维涂层相关的基质峰出现。

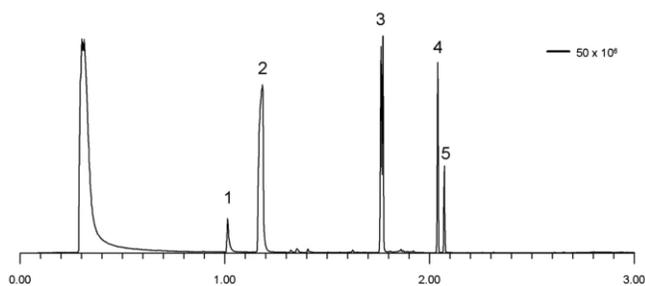


图 2. 室温条件下受污染地毯化学战剂 SPME 顶空进样分析的试样回收图

- 1 乙氟磷酸甲酯
- 2 甲基氟磷酸异丙酯 (GB 或沙林)
- 3 甲基氟磷酸频那酯 (GD, 或梭曼)
- 4 二(2-氯乙基) 硫醚 (HD, 或芥子气)
- 5 甲氟磷酸环己酯 (GF)

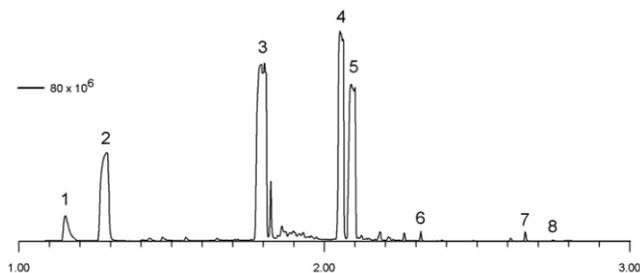


图 3. 110 $^{\circ}\text{C}$ 条件下受污染地毯化学战剂 SPME 顶空进样分析的试样回收图

- 1 乙氟磷酸甲酯
- 2 甲基氟磷酸异丙酯 (GB 或沙林)
- 3 甲氟磷酸频那酯 (GD, 或梭曼)
- 4 二(2-氯乙基) 硫醚 (HD, 或芥子气)
- 5 甲氟磷酸环己酯 (GF)
- 6 三乙基磷酸酯
- 7 三丁基磷酸酯
- 8 S-(2-二异丙基氨基乙基)-甲基硫代磷酸乙酯(VX)

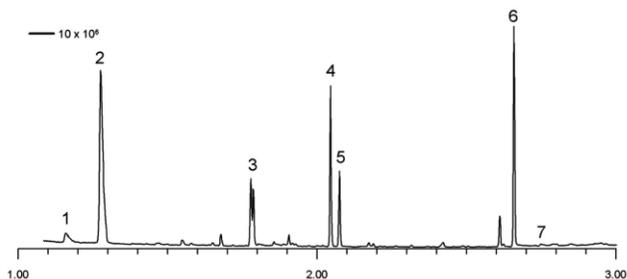


图 4. 化学战剂的液体进样结果图

- 1 乙氟磷酸甲酯
- 2 甲基氟磷酸异丙酯 (GB 或沙林)
- 3 甲氟磷酸频那酯 (GD, 或梭曼)
- 4 二(2-氯乙基) 硫醚 (HD, 或芥子气)
- 5 甲氟磷酸环己酯 (GF)
- 6 三丁基磷酸酯
- 7 S-(2-二异丙基氨基乙基)-甲基硫代磷酸乙酯(VX)

安捷伦 5975T LTM GC/MSD 可以很容易地与热脱附装置如 Markes Unity2 或 CDS ACEM 9300 进行对接。作为一个例子, 图 5 显示了 100 ng 含量的三烷基磷酸酯模拟物在 Markes Unity2 热脱附装置上采样的回收率分析结果。正如预期的那样, 使用两种热脱附装置得到了相似、可重复的分析结果, 而且可以通过笔记本电脑方便地与 MSD 化学工作站一起控制。当传输线与色谱柱直接对接进样分析化学战剂模拟物时, 唯一的区别就是在 ACEM 9300 上使用标准的 6 mm 外径捕集阱时, 最早流出的化学战剂模拟物的色谱峰有所展宽。对于三甲基磷酸酯, 色谱峰展宽这点区别是由于样品的起始温度较高、ACEM 9300 上捕集阱的口径较大、加热时间较长所致。在 ACEM 9300 上使用 1/8 英寸外径的捕集阱, 加热器较小可以提供更快的加热速率从而减少这种差异。

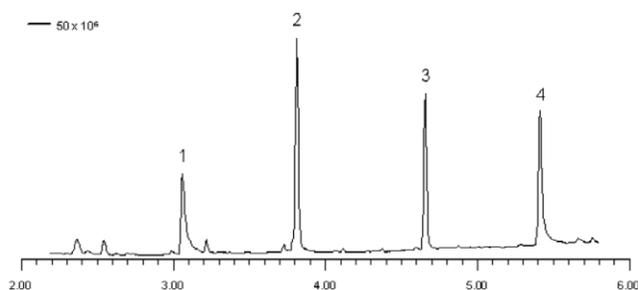


图 5. 使用 Markes Unity2 热脱附装置和 Agilent 5975T LTM GC/MSD 对空气中三烷基磷酸酯回收情况的检测结果

- 1 三甲基磷酸酯
- 2 三乙基磷酸酯
- 3 三丙基磷酸酯
- 4 三丁基磷酸酯

ACEM 9300 可以快速通过针头适配器刺穿隔垫将加热传输线快速连接或不连接毛细柱进样口。这样有益于现场应用, 既可保持 5975T 上的毛细柱进样口的完整性, 又可使未连接的热脱附装置的运输简化。毛细柱进样口载气线路中的简单切换阀在连接好后可以将载气导入热脱附装置, 尽管毛细柱进样口在分流模式下操作时 EPC 的性能最稳定。在分流比为 5:1 使用带有 1/8 英寸捕集阱以及窄口径进样口衬管时, 对早期流出的正己烷可以获得很窄的色谱峰。这些分析结果与 Unity2 直接 (不分流) 与 GC 柱连接得到的分析结果相似。如下的例子是将 ACEM 9300 用这种方式与分析系统连接, 采用 SIM /Scan 模式采集到的分析结果。

SIM/Scan 这种双功能模式非常有用, 能够在用 SIM 模式检测痕量目标化合物的同时保持广泛地检测其它潜在的目标物的能力。否则, 仅使用 SIM 方式针对目标化合物, 分析工作者就可能分析不了存在的目标化合物之外的其他化合物。此处演示了用 SPME 进样系列烷基磷酸酯蒸气后, 使用 SIM/Scan 双功能模式进行分析的例子, 在 50-350 amu 质量范围内只扫描 110 和 99 两个离子。对这两个离子设置的驻留时间为 100 ms, 获得 4.53 scans/s 的扫描速度, 这个速度足够对最窄的目标色谱峰完成四次扫描。以 2 L / min 的流速对实验室有机溶剂橱柜中的空气采样 5 min, 然后以同样的速度对 Tedlar 采样袋中 180 ppbv 的三烷基磷酸酯样品采样 20s。采样后的样品管在 ACEM 9300 上以 5:1 的分流比脱附到毛细柱进样口, ACEM 9300 与毛细柱进样口的连接使用隔垫-针头适配器和 0.75 mm 衬管。在程序升温的同时, EPC 以 0.75 psi/min 的速率程序升温到接近恒流状态。完成这个分析后立即将隔垫-针头适配器换成标准隔垫螺帽, 在分流比为 100:1 的条件下用手动注射器进样 1 μ L 38 mM 三烷基磷酸酯的正己烷混合液。分析结果显示于图 6 中。 m/z 为 110 和 99 的离子分别是甲基、乙基一直到丁基三磷酸酯的主要碎片离子峰, 在 SIM 色谱图中很容易观察到。作为比较, 毛细柱进样口标准溶液手动进样分析结果的总离子流图在图 7 中

示出。SIM /Scan 模式允许在对低浓度目标化合物的特定离子扫描的同时监测其它化合物是否存在。此外，通过这个例子说明了在 Agilent 5975T LTM GC / MSD 上，标准的 SSL 操作和经由 SSL 进样口将分析物热脱附到 Agilent 5975T LTM GC/ MSD 这两种进样方式之间迅速完成切换的能力（图 6 和 7）。

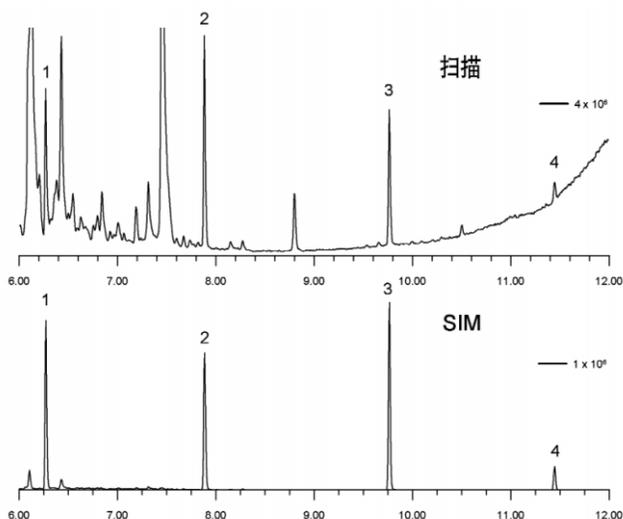


图 6. 使用 SIM/Scan 模式同时分析空气中的三烷基磷酸酯，背景为有机溶剂橱柜内的空气。使用 CDS ACEM 9300 热脱附装置和 Agilent 5975T LTM GC/MSD，通过针头适配器将热脱附装置与 S/SL 进样口连接

- 1 三甲基磷酸酯
- 2 三乙基磷酸酯
- 3 三丙基磷酸酯
- 4 三丁基磷酸酯

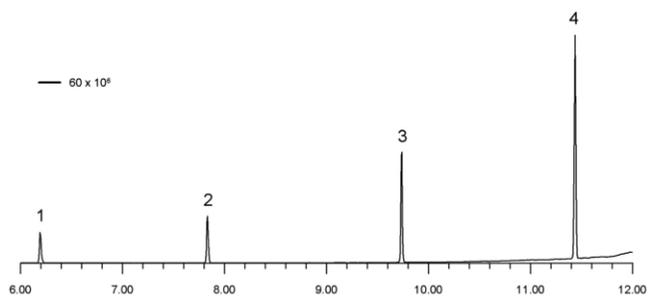


图 7. 从 SSL 进样口撤掉 ACEM 9300 针头适配器后手动进样参考混合样品的分析结果

- 1 三甲基磷酸酯
- 2 三乙基磷酸酯
- 3 三丙基磷酸酯
- 4 三丁基磷酸酯

致谢

我们非常感谢国防医科大学的 Phil Smith 和 Nicholas Martin，感谢加拿大萨菲尔德国防研究和发展部的 Carmela Jackson Lepage，他和我们一起收集了化学武器毒剂的分析数据。此外，Phil Smith 和 Nicholas Martin 与我们合作利用各种技术手段完成了模拟物的测试。

更多信息

如需了解更多关于我们的产品和服务方面的信息，请访问 www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

©Agilent 科技（中国）有限公司，2010

中国印刷

2010年9月21日

5990 - 6396CHCN



Agilent Technologies