



# 使用微吸附气体采样器、热分离进样杆和 Agilent 5975T LTM GC/MS 对空气中的化合物进行快速现场采样分析

## 应用简报

### 作者

Suli Zhao  
安捷伦科技有限公司  
上海, 200131  
中国

### 摘要

安捷伦现已开发出基于 Snifprobe 技术的创新型微吸附气体采样器 (CTS), 能够在几秒到几分钟内完成现场气体取样。气体样品被吸附到毛细管捕集柱上后, 使用热分离进样杆 (TSP) 脱附毛细管柱上的样品并引入气相色谱 (GC) 进样口。本法适用于分析挥发性 (VOC) 和半挥发性 (SVOC) 化合物。

### 前言

如今, 人们对在现场使用的快速取样空气中的分析物方法和便携式取样装置的需求不断增长 [1]。空气样品有多种来源, 包括空气污染、食品和饮料、芳香剂、化妆品、化学加工过程、加工材料释放的气体、隐藏的爆炸物、滥用药物和化学战剂等。

安捷伦现已开发出基于 Snifprobe 技术的创新型 CTS, 能够在几秒到几分钟内完成现场气体取样。CTS 使用一个小型泵抽取空气穿过可吸附空气中化合物的短毛细管柱, 它能同时装载 6 根 20 mm 长的捕集柱。它的手持式设计和高采样速度使它成为现场采样和测定的理想选择。



**Agilent Technologies**

TSP 用于直接脱附 CTS 采集的样品。每一根采集毛细管被置入一个一次性微型瓶。然后把微型瓶放入 TSP，TPS 插在 Agilent 5975T LTM GC/MS 加热的分流/不分流进样口上。随后捕集柱上的分析物即可快速有效地被脱附到 GC 进样器中。TSP 的使用可以避免耗时和昂贵的手动样品净化，因为手动净化在偏远地点难以实施，并且容易出错。

5975T LTM GC/MS 是唯一可在现场展现实验室品质的车载 GC/MS 系统。CTS 联用 TSP 和 5975T LTM GC/MS 的解决方案最适合用于广泛领域里空气中痕量化合物的检测。本文描述了该系统配置在检测空气中 VOC 和 SVOC 上的应用。

## 实验部分

### 试剂与标准品

本文中使用的标准品和试剂除了风油精于中国当地采购外，其余均来自 Supelco 公司。通过加入 1  $\mu$ L 或 10  $\mu$ L 液态样品并使用静态稀释瓶技术，在一个 1 L 的玻璃瓶用空气稀释标准品。所有捕集柱均使用同类型的安捷伦色谱柱切割而成。

### 仪器

采用 5975T GC/MS 系统进行方法开发，使用一个分流/不分流进样口，采用 CTS（部件号 G4381A）进行空气样品的采集，TSP（部件号 G1181A）安装在分流/不分流进样器上，用于样品脱附。表 1 展示了使用的仪器条件。

### 样品制备

标准品的制备如上所述。将一个适配器盖置于每一个用于气体采样的标准瓶瓶口。同时使用一个 2 m<sup>3</sup> 溶剂室来提供痕量气体。通过对残留溶剂蒸气进行分析，来确定 CTS 吸附和释放痕量溶剂蒸气的能力。气体室可以产生恒定浓度的溶剂蒸气，不受 CTS 采样的影响。所有采样均在室温下进行。

表 1. CTS 和 GC/MS 运行条件

<b>CTS</b>	
取样泵速	分析 VOC 和 SVOC 时 60 mL/min
取样持续时间	分析 VOC 和 SVOC 时 1 min
<b>GC 运行条件</b>	
保护柱	与分析柱固定相相同的 0.5 m 色谱柱，与进样器连接
分析柱	VOC 分析：DB-624 LTM 模块 20 m $\times$ 0.18 mm，1.0 $\mu$ m 色谱柱（部件号 G3900-63010），可以按照定制部件号 100-2000LTM 订购 SVOC 分析：DB-5MS LTM 模块 10 m $\times$ 0.18 mm，0.18 $\mu$ m 定制色谱柱
进样量	1 $\mu$ L
进样口温度	220 $^{\circ}$ C 恒温
进样模式	分流，10:1，使用 TSP
LTM 温度梯度程序	35 $^{\circ}$ C 保持 4 min，以 15 $^{\circ}$ C/min 的速度从 35 $^{\circ}$ C 升至 240 $^{\circ}$ C，240 $^{\circ}$ C 保持 0.33 min
恒温柱箱	200 $^{\circ}$ C
载气	氦气，恒流，0.7 mL/min
传输线温度	230 $^{\circ}$ C
<b>MS 条件</b>	
离子源温度	230 $^{\circ}$ C
四极杆温度	150 $^{\circ}$ C
离子化	EI 模式
扫描模式	全扫描， <i>m/z</i> 30–300
EMV 模式	增益因子
增益因子	5.00
产生的电子倍增器 (EM) 电压	1450 V
溶剂延迟	0.2 min

## 结果与讨论

### 捕集柱的选择

安捷伦 CTS 使用涂壁开管柱 (WCOT) 或多孔层开管柱 (PLOT)。根据 GC 色谱柱理论, 柱内径越大, 柱涂膜越厚, 柱容量就越大。一根膜厚 5  $\mu\text{m}$ , 内径 0.32 mm WCOT 柱的柱容量是 5000 ng, 具有良好的定量能力和预期线性范围。为获得最佳的柱容量, 推荐使用宽口径或大口径柱 (0.32 mm 或 0.53 mm 内径), WCOT 柱的膜厚大于 3  $\mu\text{m}$ , PLOT 柱的膜厚超过 10  $\mu\text{m}$ 。

最佳的溶质和吸附相极性匹配可以获得最大的柱容量。因此, 采用最适于捕集高挥发性化合物的 HP-PLOTQ 柱 (0.53 mm 内径,

膜厚 20  $\mu\text{m}$ ) 和最适于捕集 SVOC 的 HP-5 柱 (0.53 mm 内径, 膜厚 5  $\mu\text{m}$ ) 捕集 VOC。两类柱同时装在同一个 CTS 上, 以 24 mL/min 的泵速使 VOC 和 SVOC 混合蒸气通过 1 min。使用  $m/z$  91 离子检测高挥发性芳香化合物, 并使用  $m/z$  180 离子检测较低挥发性化合物, 如三氯苯。图 1 表明 HP-5 柱能以更高效率捕集较低挥发性化合物, 而 HP-PLOTQ 柱则能以更高效率捕集较高挥发性化合物。

捕集柱在重新使用前, 可以在气相色谱进样器上被老化和脱附, 所以所有捕集柱可以重复使用, 并且无交叉污染。新色谱柱和那些很久未使用的色谱柱应在气相色谱进样器上老化 1–2 min, 以去除任何背景干扰。

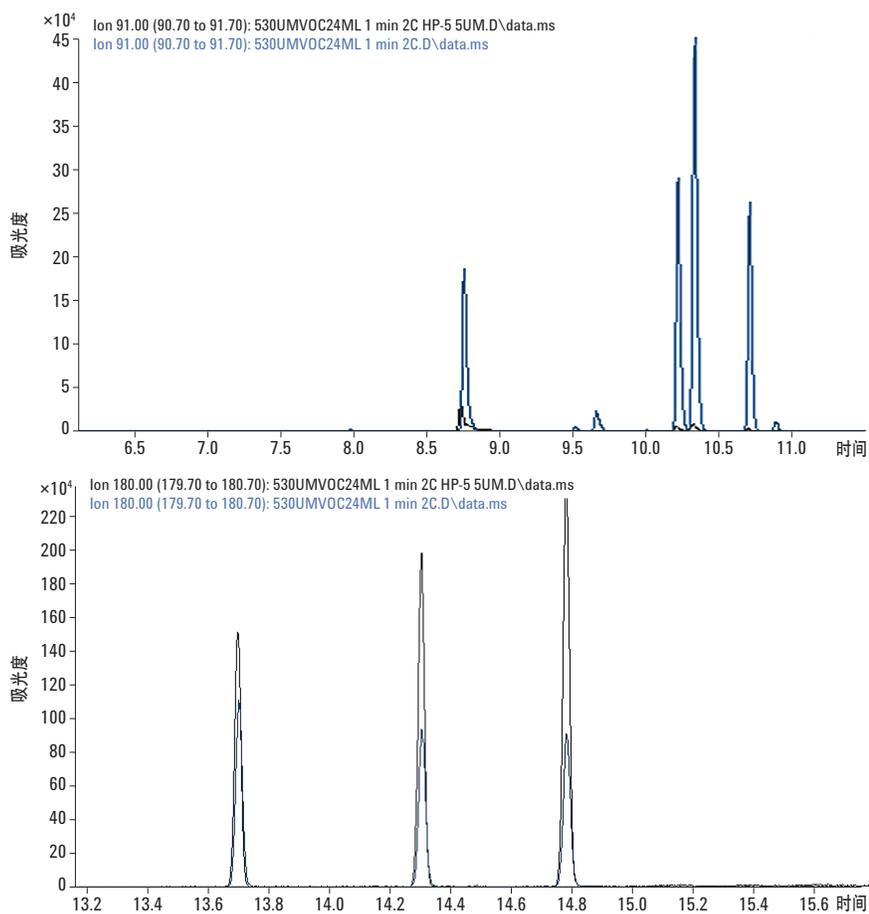


图 1. 上图: 作为高挥发性化合物分析代表的  $m/z$  91 离子的萃取离子色谱图 (EIC)。下图: 作为低挥发性化合物分析代表的  $m/z$  180 离子的 EIC。采用 HP-PLOTQ 捕集柱的用蓝色曲线表示, 采用 HP-5 捕集柱的用黑色曲线表示

## 膜厚的影响

为了确定捕集柱膜厚的影响，分别采用膜厚 20  $\mu\text{m}$  和 40  $\mu\text{m}$  的 PLOT 柱分析了五种 VOC 的混合物。两根柱获得了相似的捕集效率（图 2）。气体样品取自一个用于贮存不同溶剂的 2  $\text{m}^3$  溶剂室。进样液态甲苯来校正 GC/MS，甲苯气体在室内的浓度大约是 10  $\text{ng}/\text{mL}$ 。

## VOC 混合物的分析

29 种 VOC 的混合物；采用 EPA8260 检验 VOC 分析中 CTS 的使用效果。表 2 列出了所分析 VOC 的名称，CTS 采样过程中使用 Pora PLOTQ (0.53 mm 内径，膜厚 20  $\mu\text{m}$ ) 捕集柱。含 29 种 VOC 气体样品的制备流程如下：将 10  $\mu\text{L}$  各 VOC 浓度为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 VOC 标准溶液注入一个 1 L 的瓶子并在室温下平衡 1 h，最终气体浓度为 1  $\text{ng}/\text{L}$ 。

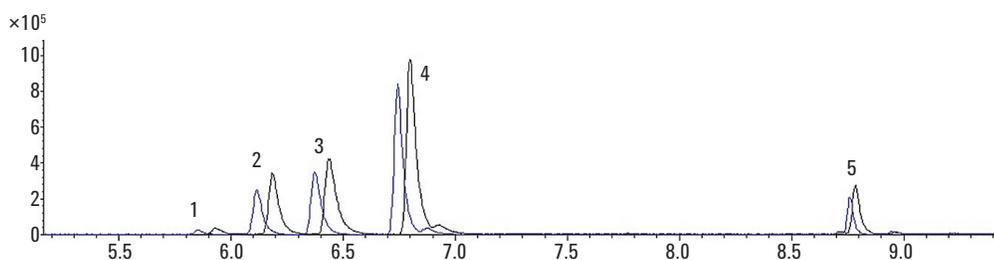


图 2. 分别采用 PLOTQ 内径 0.53 mm，膜厚 20  $\mu\text{m}$  (蓝色曲线) 和 40  $\mu\text{m}$  (黑色曲线) 的 CTS 分离五种 VOC。  
1. 乙酸乙酯；2. 三氯甲烷；3. 环己烷；4. 苯；5. 甲苯

表 2. 采用 CTS 捕集分析某空气样品中的 29 种 VOC

编号	名称	CAS 号	保留时间 (min)	编号	名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	氯乙烯	75-01-4	?	16	四氯乙烯	127-18-4	9.3210
2	1,1-二氯乙烯	75-35-4	3.1590	17	二溴氯甲烷	124-48-1	9.5576
3	二氯甲烷	75-09-2	3.9107	18	氯苯	108-90-7	10.1414
4	反式-1,2-二氯乙烯	156-60-5	4.4108	19	乙苯	100-41-4	10.2509
5	顺式-1,2-二氯乙烯	156-59-2	5.8366	20	间/对二甲苯	108-38-3	10.3588
6	三氯甲烷	67-66-3	6.2494	21	邻二甲苯	95-47-6	10.7412
7	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	6.4341	22	苯乙烯	100-42-5	10.7474
8	四氯化碳	56-23-5	6.6204	23	三溴甲烷	75-25-2	10.9203
9	苯	71-43-2	6.8522	24	1,4-二氯苯	106-46-7	12.374
10	1,2-二氯乙烷	107-06-2	6.8718	25	1,2-二氯苯	95-50-1	12.7285
11	三氯乙烯	79-01-6	7.5366	26	1,2,4-三氯苯	120-82-1	13.695
12	1,2-二氯丙烷	78-87-5	7.7579	27	1,3,5-三氯苯	108-70-3	14.296
13	溴二氯甲烷	75-27-4	8.0400	28	六氯丁二烯	87-68-3	14.473
14	甲苯	108-88-3	8.7996	29	1,2,3-三氯苯	87-61-6	14.770
15	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	9.1850				

除了氯乙烯，CTS 捕集了其它所有的 VOC (图 3)。在该条件下，使用 TSP 进行 CTS 进样可以获得尖锐的峰形。例如，苯的半峰宽只有 0.12 s。然而，CTS 对于低挥发性化合物具有更高的捕集效率，而对较高挥发性化合物具有较低捕集效率，这是因为后者的吸附速率慢，而捕集后脱附却很快。TSP 在进样口高温 (220 °C) 下使用，这可能是造成很强挥发性化合物损失的原因。

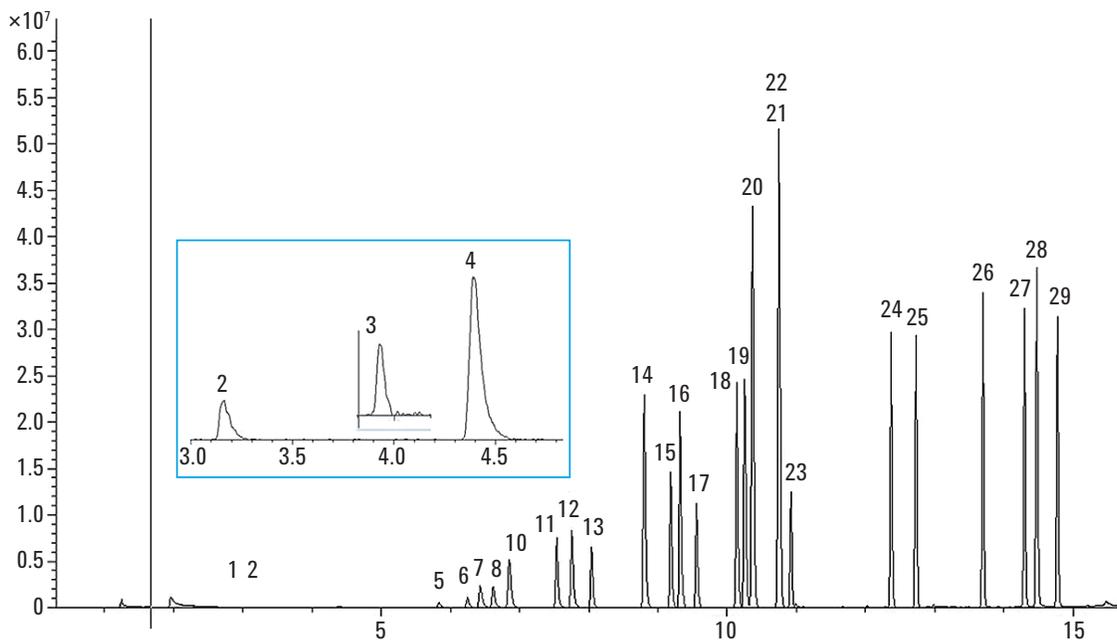


图 3. 分离 29 种 VOC 混合物的总离子流 (TIC) 色谱图，实现了基线分离。只有氯乙烯没有被 CTS 吸附，不被检测。插图是化合物 2、3、4 (1,1-二氯乙烯、二氯甲烷和反式-1,2-二氯乙烯) 色谱峰的放大图，因为它们在 TIC 上太小以致几乎看不到。注意我们实现了低噪音和基线分离

### 其它气体和蒸气样品的分析

也可以使用 CTS 有效捕集其它类型的化合物。图 4 展示了采用三根 HP-5 (0.53 mm 内径, 膜厚 5  $\mu\text{m}$ ) 捕集柱, 对空气中 0.5 ng/L 浓度的四种  $\beta$ -六六六 (BHC) 农药异构体进行有效捕集。风油精蒸气的捕集采用三根 HP-PLOTQ (0.53 mm, 20  $\mu\text{m}$ ) 捕集柱, 并进行

GC 分析以确定采用 CTS 方法分析芳香化合物的效果 (图 5)。将一滴风油精放入 1 L 的瓶子进行样品制备, 平衡 1 h 后, 使用 CTS 从瓶顶空层取样。表 3 列出了采用本法检测到并使用 AMDIS NIST EPA 数据库鉴定的主要化合物。

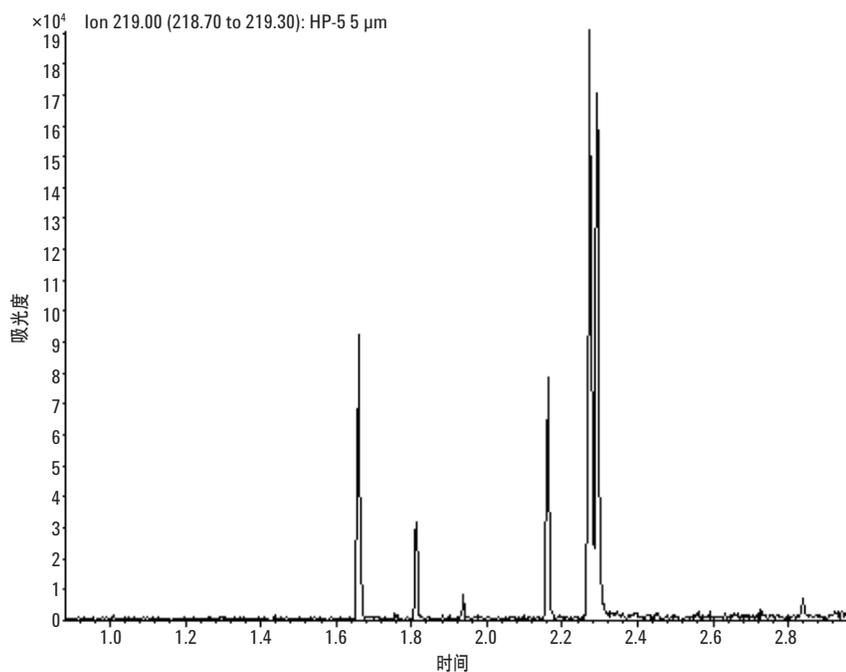


图 4. 空气中 0.5 ng/L  $\beta$ -六六六 (BHC) 农药异构体混合物的 EIC, 使用 HP-5 内径 0.53 mm, 膜厚 5  $\mu\text{m}$  捕集柱

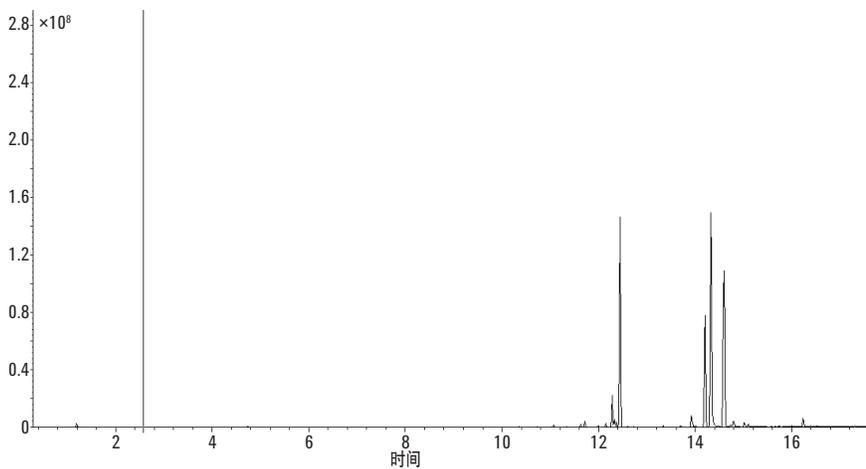


图 5. 采用 CTS 捕集风油精蒸气的 TIC

表 3. 风油精中的主要成分

保留时间 (min)	成分
11.0763	$\alpha$ -蒎烯
11.106	乙醇, 2-丁氧基-
11.3381	坎烯
11.7192	二环 [3.1.1]庚烷, 6,6-二甲基-2-亚甲基-, (1S)-
12.0134	苯甲醛
12.0461	3-萜烯
12.1523	1,3-环己二烯, 1-甲基-4-(1-甲基乙基)-
12.2814	柠檬烯
12.4517	桉叶醇
12.6063	环己烯, 1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-
13.4428	二环 [2.2.1]庚烷-2-酮, 1,3,3-三甲基-
13.9245	苯乙基乙醇
13.9471	冰片
14.2096	樟脑
14.3403	薄荷脑
16.241	丁香酚

## 结论

微吸附气体采样器 (CTS) 是现场分析中简便、高效和易用的气体采样器。它利用随时可用的最适宜捕集柱, 可广泛用于挥发性化合物的分析。将 CTS 与热分离进样杆 (TSP) 和车载 Agilent 5975T LTM GC/MS 匹配, 可实现 VOC、SVOC, 以及其它化合物的高灵敏度分析, 是现场分析的理想选择。

## 参考文献

1. A. Gordin and A. Amirav, "SnifProbe: new method and device for vapor and gas sampling." *J. Chromatogr. A* 903, 155–172 (2000).

## 更多信息

这些数据代表了典型的结果。如需了解更多有关我们产品和服务的信息, 请访问我们的网站: [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本材料可能存在的错误，或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明及技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012  
中国印刷，2012年11月26日  
5991-1519CHCN

