使用安捷伦小型热脱附仪和 Agilent 5975T LTM 气质联用系统检测污染空气中的挥发性有机化合物

应用简报

环境分析

作者

Xiaohua Li
安捷伦科技（上海）有限公司
中国上海市
外高桥保税区英伦路 412 号
邮编 200131

摘要

本文介绍了一种能够实现从进样器到检测器快速响应的移动式解决方案，其体积小、能耗低，非常适用于现场的空气污染物分析。空气污染物分析结果表明，Agilent 7667A 小型热脱附仪和 Agilent 5975T 低热质气质联用系统 (LTM GC/MS) 具有所需的移动性和出色的化学性能。我们测试了 60 多种包括氯氟化碳 (C1~C6)、芳香剂 (C6~C10)、醚类和酯类在内的挥发性有机化合物 (VOC)。使用 Agilent DB-624 LTM 20 m × 0.18 mm，1.0 µm 色谱柱可在短短 10 min 内完成所有这些物质的分离。针对每种化合物建立了 10 ng 至 1000 ng 范围内的定量方法，线性关系良好。总的周期时间不足 15 min（包括脱附和系统冷却在内），这一特性对于应急响应而言至关重要。

Agilent Technologies

前言

对环境移动实验室来说，最重要的工作之一就是定性和定量空气污染物中的各种挥发性有机化合物。大部分污染物通常来自于固定的污染源或有组织排放，例如石油化工厂、汽车废气，还有意外或无组织排放，例如运输期间发生溶剂泄漏。现场空气污染物监控需要采用热脱附等设备进行自动化样品前处理，还需要快速气质联用系统来迅速提供定性和定量信息。

样品前处理是进行现场分析的关键步骤，对数据质量、测试准确性和分析速度都有一定的影响。现场环境测量最重要的标准是使用方便、周期时间短、体积小巧并且数据准确性高。Agilent 7667A 小型热脱附仪完全满足上述要求。7667A 小型热脱附仪具有真正意义上的移动功能，尺寸非常小巧、能耗低并且安装简便。本应用简报为现场空气污染物分析提供了一整套解决方案，包括空气采样、脱附和检测。

实验部分

方法参数

优化进样参数和选择吸附剂是进行热脱附的重要方面。为开发一种有效、重复性高且污染残留低的方法，我们选择了 Tenax 管作为采样和脱附管。分流比是影响脱附性能最重要的因素之一。实验表明，当进样期间流经管的总流速约为 60 mL/min 时，可以获得高响应度和良好的峰形。

表 1 列出了分析挥发性有机化合物的热脱附仪和气质联用系统最佳仪器条件。

表 1. 热脱附仪 + 气质联用系统仪器条件

仪器和配件	Agilent 7667A 小型热脱附仪（增强型） Agilent 5975T LTM/GC-MS 校准标准品加样装置
热脱附仪进样模式	脱附模式
检漏	是
干气吹扫	否
管	Tenax
进样起始时间	1 min
管低温	40 °C
管升温速度	500 °C/min
管高温	300 °C
阀箱温度	150 °C
传输线温度	150 °C
脱附时间	1 min
清洁流速	100 mL/min
清洁时间	5 minutes
进样器温度	200 °C
载气	He
热脱附仪载气流速	60 mL/min
柱流速	0.8 mL/min（固定流速）
分流比	80:1
色谱柱	LTM DB-624 20 m × 0.18 mm，1.0 µm
LTM 程序	50 °C (1 minute) > 120 °C (0 minutes), 20 °C/min > 220 °C (1.5 minutes), 50 °C/min
气相色谱总运行时间	10 min
恒温箱	250 °C
传输线	250 °C
溶剂延迟	1.5 min
数据采集模式	SCAN
扫描质量范围	35–280 amu
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C

结果与讨论

色谱图

传统的单管一级热脱附仪的最大缺点在于，分析挥发性化合物时无法获得尖锐的锋形和良好的灵敏度。7667A 小型热脱附仪采用创新的流程图设计，使用标准的六通阀，大大改善了高挥发性化合物分析时的峰形和灵敏度。图 1 的色谱图表明 7667A 小型热脱附仪具有良好的脱附性能。从二乙醚到 1,2,3-三氯苯，一次进样即可分析 64 种物质。表 2 提供了所有化合物的详细信息。

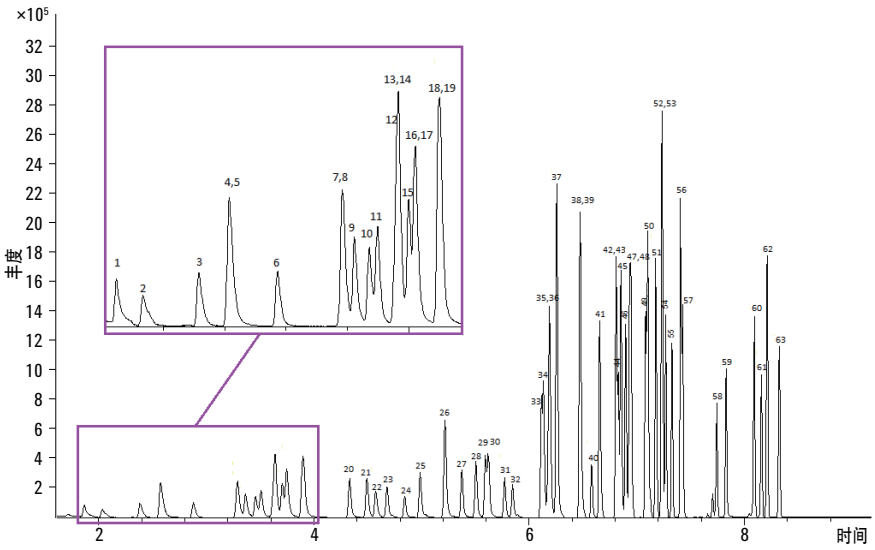


图 1. Tenax 管中 200 ng 挥发性有机化合物的色谱图

表 2. 目标挥发性有机化合物 (VOC) 列表

编号	名称	保留时间	校准范围	线性 (R^2)
1	二乙醚	1.91	10–1000 ng	0.999
2	1,1-二氯乙烯	2.082	10–1000 ng	0.999
3	二氯甲烷	2.421	10–1000 ng	0.999
4	MTBE	2.602	10–500 ng	1.000
5	*反式*-1,2-二氯乙烯	2.614	10–1000 ng	1.000
6	1.1-二氯乙烷	2.911	10–1000 ng	0.998
7	2,2-二氯丙烷	3.31	10–500 ng	0.998
8	*顺式*-1,2-二氯乙烯	3.313	10–1000 ng	0.999
9	丙烯酸甲脂	3.388	10–1000 ng	0.999
10	溴氯甲烷	3.481	10–1000 ng	1.000
11	氯仿	3.532	10–1000 ng	0.999
12	1,1,1-三氯乙烷	3.64	10–1000 ng	0.998
13	二溴氟甲烷	3.643	10–1000 ng	0.999
14	五氟苯	3.66	10–1000 ng	0.999
15	1-氯丁烷	3.726	10–1000 ng	0.999
16	1,1-二氯丙烯	3.766	10–1000 ng	0.999
17	四氯化碳	3.766	10–1000 ng	0.998
18	苯	3.913	10–1000 ng	0.998
19	1,2-二氯乙烷	3.928	10–1000 ng	0.998
20	三氯乙烯	4.346	10–1000 ng	0.999
21	1.2-二氯丙烷	4.505	10–1000 ng	0.999
22	二溴甲烷	4.589	10–1000 ng	0.999
23	一溴二氯甲烷	4.691	10–1000 ng	1.000
24	2-硝基丙烷	4.855	10–1000 ng	1.000
25	*顺式*-1,3-二氯丙烯	4.997	10–1000 ng	0.999
26	甲苯	5.225	10–1000 ng	0.999
27	*反式*-1,3-二氯丙烯	5.381	10–1000 ng	0.999
28	1,1,2-三氯乙烷	5.513	10–1000 ng	0.999
29	四氯乙烯	5.604	10–1000 ng	0.999
30	1.3-二氯丙烷	5.628	10–1000 ng	0.999
31	二溴一氯甲烷	5.778	10–1000 ng	1.000
32	1,2-二溴乙烷	5.85	10–1000 ng	1.000
33	1-氯己烷	6.119	10–1000 ng	0.999
34	氯苯	6.138	10–1000 ng	0.999
35	1,1,1,2-四氯乙烷	6.186	10–1000 ng	1.000
36	乙基苯	6.195	10–1000 ng	0.999
37	*间/对*二甲苯	6.261	10–1000 ng	0.997
38	*邻*二甲苯	6.474	10–1000 ng	0.999
39	苯乙烯	6.48	10–1000 ng	0.999
40	溴仿	6.582	10–1000 ng	1.000
41	异丙苯	6.66	10–1000 ng	0.999
42	1,1,2,2-四氯乙烷	6.81	10–1000 ng	0.999
43	溴苯	6.81	10–1000 ng	1.000
44	1,2,3-三氯丙烷	6.831	10–1000 ng	1.000
45	*正*丙苯	6.855	10–1000 ng	0.998
46	2-氯甲苯	6.9	10–1000 ng	0.999
47	1,3,5-三甲苯	6.936	10–1000 ng	0.999
48	4-氯甲苯	6.948	10–1000 ng	0.999
49	*叔*丁基苯	7.087	10–1000 ng	1.000
50	1,2,4-三甲苯	7.105	10–1000 ng	0.999
51	*仲*丁基苯	7.18	10–1000 ng	0.998
52	1,3-二氯苯	7.234	10–1000 ng	0.999
53	*对*异丙基甲苯	7.24	10–1000 ng	0.998
54	1.4-二氯苯	7.27	10–1000 ng	1.000
55	氯化苄	7.33	10–1000 ng	1.000
56	*正*丁基苯	7.411	10–1000 ng	0.998
57	1.2-二氯苯	7.429	10–1000 ng	1.000
58	1,2-二溴-3-氯丙烷	7.747	10–1000 ng	1.000
59	硝基苯	7.834	10–1000 ng	0.999
60	1,2,4-三氯苯	8.095	10–1000 ng	1.000
61	六氯丁二烯	8.161	10–1000 ng	0.999
62	萘	8.215	10–1000 ng	0.999
63	1,2,3-三氯苯	8.326	10–1000 ng	1.000

残留污染评估

残留污染始终是样品浓缩技术的一大难题。7667A 小型热脱附仪系统内部采用高质量的 O 型密封圈，有助于在注入高浓度样品后保持极低的残留污染。该系统的清洁功能也能去除污染物。如图 2 所示，1000 ng 挥发性有机化合物标准品进样后，第二次脱附未出现任何残留污染。

线性

利用液体标准品加样装置 (MKICCSLR) 加样不同浓度水平（即 10 µg/mL、20 µg/mL、50 µg/mL、200 µg/mL 和 1000 µg/mL）获得校准曲线。各取 1 µL 各浓度的液体标准品，利用注射器将其注入 Tenax 管内，然后用氮气吹扫一分钟。最终的校准曲线范围为 10 ng 至 1000 ng。图 3 显示，对于二乙醚和 1,2,3-三氯苯等大多数化合物而言，此范围内的线性非常出色。

图 4 显示，由于技术的突破，两种化合物的线性范围也会出现变化。

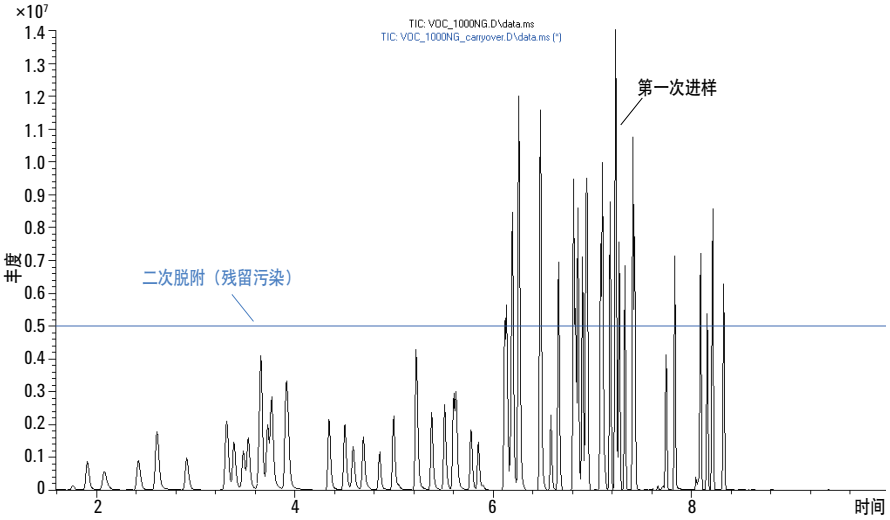


图 2.　1000 ng 挥发性有机化合物和残留污染二次脱附的重叠色谱图

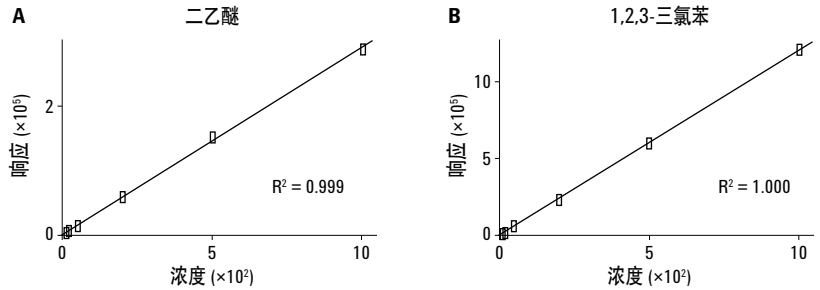


图 3.　二乙醚和 1,2,3-三氯苯的校准曲线和线性结果

实时分析空气样品

可使用内置的在线采样泵或离线个体泵对空气污染物进行采样。采样前需校准个体泵以获得准确的气体体积。使用个体泵抽取溶剂废液瓶周围的 5 L 空气注入到预老化的 Tenax 管内。图 5 的色谱图显示已鉴定出乙腈、己烷、BTEX 等溶剂，这些是采样的常用溶剂。

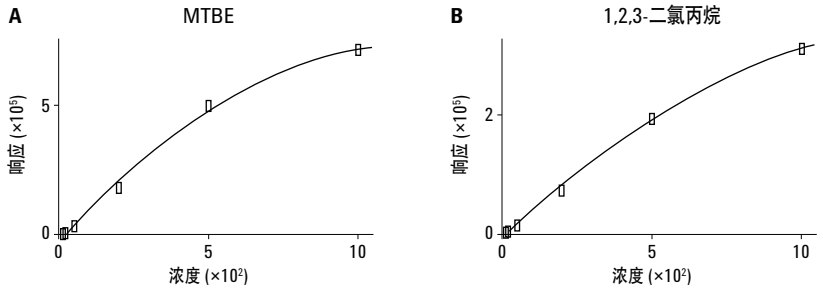


图 4. MTBE 和 2,2-二氯丙烷的校准曲线和线性结果

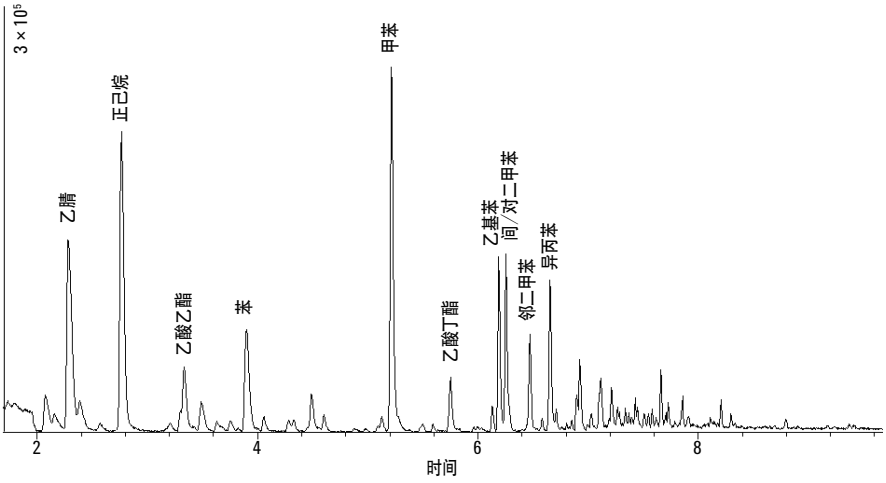


图 5. 样品前处理室内溶剂废液瓶周围的 5 L 空气的色谱图

图 6 显示了使用个体泵对 1 L 隧道空气进行采样分析的色谱图。分析隧道空气可获知汽车在运输途中排放的具体挥发性有机化合物类别的重要信息。将甲苯、苯和二甲苯等部分典型化合物捕集到 Tenax 管内，然后使用气质联用系统进行检测。

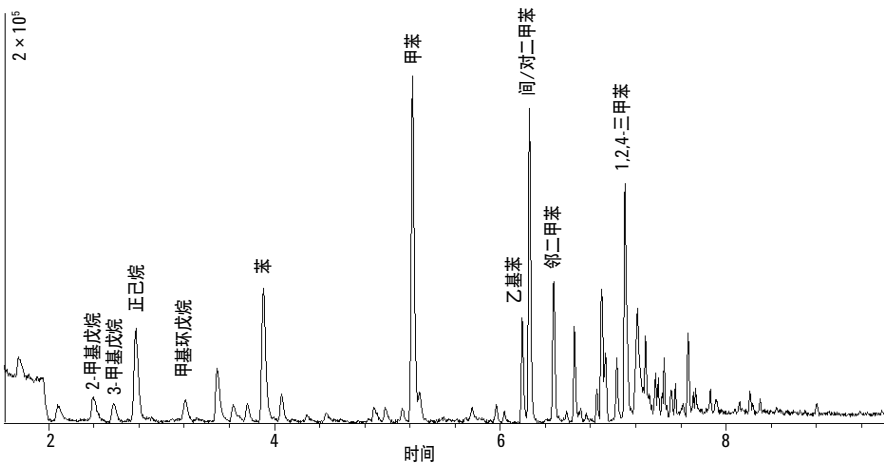


图 6. 使用 Tenax 管对 1 L 隧道空气进行采样分析的色谱图

结论

- 该空气污染物分析解决方案适用于对仪器体积需求小、消耗量低的移动实验室，其性能堪比任何其它同类仪器
- Agilent 7667A 小型热脱附仪无需冷却功能便能捕获众多气相化合物，并将其完全脱附到气相色谱柱内
- 校准曲线的线性良好，可帮助移动实验室获取准确的定量结果
- 可将各种不同浓度的空气或气相样品注入到系统内

如需更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的更多信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，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 9 日
5991-1500CHCN

Agilent Technologies