

利用安捷伦微吸附采样器、热分离进样杆和 Agilent 5975T 低热容气质联用仪迅速、灵敏地测定空气中的亚硝胺类化合物

应用简报

环境

作者

Suli Zhao
安捷伦科技公司
上海 200131
中国

摘要

利用创新型安捷伦微吸附采样器 (CTS)、热分离进样杆 (TSP) 和 Agilent 5975T 低热容气质联用仪 (LTM GC/MS) 建立一种测定环境气体中亚硝胺类化合物的方法。可在短时间内现场完成气体采集，并利用 TSP 将毛细管捕集柱所捕集到的亚硝胺直接脱附到 GC/MS 进样口内。校准范围 48-1600 ng，推测的方法检出限 (MDL) 可低至 1 ng。

前言

亚硝胺的致癌作用已经清楚地在动物试验中得以证明，同时这类化合物被一些国际组织怀疑对人体有致癌作用，这些组织包括国际癌症研究总署，加拿大卫生署和美国国家毒理学规划处。

这些化合物可能存在于环境空气中，这源于直接排放或者源于仲胺间或叔胺间在大气层中发生反应。在橡胶工业区内所检测出的亚硝胺浓度为人类环境中最高；这类化合物还存在于烟草烟雾中。



Agilent Technologies

美国国家职业安全和健康研究所 (NIOSH) 已经开发出 2522 方法，用于捕集和分析空气中的亚硝胺类化合物。然而，该方法使用的空气采样器需要较大的样品体积且采样时间长，亚硝胺还必须用溶剂再次提取，从而导致整个方法缓慢而冗长。气相色谱 (GC) 和气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 经常被用于测定亚硝胺。然而亚硝胺热稳定性差，所以检测灵敏度受限于气相色谱进样器的高温。

本应用简报描述了利用创新型安捷伦微吸附采样器 (CTS)、热分离进样杆 (TSP) 和 Agilent 5975T 低热容气质联用仪建立起一种灵敏的空气亚硝胺检测方法。该方法快速，经济且易于使用，能够从大体积空气中捕获分析物，因此推测方法检测限 (MDL) 低于 1 ng。

实验部分

试剂和标准品

亚硝胺类化合物标准品从 Supelco 公司获得，EPA 8270 亚硝胺混合物，浓度为 2000 ng/μL (货号 48489)，六种亚硝胺化合物被检测（表 1）。

表 1. 利用该方法分析亚硝胺

名称	CAS 号	分子量	保留时间 (min)
N-亚硝基甲乙胺 (NEMA)	595-95-6	88	5.01
N-亚硝基二乙胺 (NDEA)	55-18-5	102	5.88
N-亚硝基吗啉 (NMOR)	59-89-2	116	9.26
N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)	930-55-2	100	9.52
N-亚硝基哌啶 (NPIP)	100-75-4	114	10.22
N-亚硝基二正丁胺 (NDBA)	924-16-3	158	13.29

仪器

这个方法是利用配有分流/不分流进样口的 Agilent 5975T GC/MS 系统开发而成，CTS (部件号 G1181A) 用于空气中样品的收集，TSP (部件号 G4381A) 安装在分流/不分流进样器上用于样品脱附。表 2 列出了仪器使用条件。

表 2. CTS 和 GC/MS 运行条件

微吸附采样器 (CTS)

捕集柱	6 根 PoraPLOT Q 毛细管柱，内径 530 μm，膜厚 20 μm
采样泵速率	100 mL/min
GC 运行条件	
保护柱	0.5 m 长，与分析柱同相，连接至进样器
分析色谱柱	挥发性有机化合物分析：DB 624 LTM 模块毛细管柱，20 m × 0.18 mm, 1.0 μm 膜厚 (部件号 G3900-63010)
进样量	1 μL
进样口温度	220 °C 恒温
进样模式	分流比 5:1，采用 TSP
LTM 温度梯度	60 °C 保持 2.5 分钟 以 6 °C/min 的升温速率从 60 °C 升至 120 °C，保持 2.5 分钟 以 40 °C/min 的升温速率从 120 °C 升至 160 °C，保持 2.5 分钟 以 40 °C/min 从 160 °C 升温至 200 °C，保持 2.667 分钟
等温	220 °C
载气	氦气，恒流，流速 1.8 mL/min
传输线温度	230 °C
质谱条件	
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
离子化	EI 模式
扫描模式	全扫描范围为 <i>m/z</i> 40-250
EMV 模式	增益因子 5.00
增益因子	5.00
产生的电子倍增器	1400 V
(EM) 电压	
溶剂延迟	0.2 分钟

样品前处理

标准品在空气中进行稀释，利用静态稀释瓶技术将其贮存在 5 L 的玻璃瓶内，玻璃瓶事先已用纯氮吹扫 5 分钟。将 10 μL 的 2000 ng/μL 的亚硝胺混合物注入瓶中后，让该样品在室温平衡 4 小时使其充分气化，最终浓度为 4000 ng/L。稀释样品是由贮存物制备而成，通过分别抽取 2、60、100 和 200 mL 蒸气到不同的 1L 瓶中制成系列工作标准品，其浓度分别为 8.0、240、400 和 800 ng/L。

结果与讨论

CTS 操作

CTS 包含一个气泵（流速范围 10-300 mL/min）、一个手持式采样头和一个适配器。采样头可以容纳六根相同或不同类型的捕集柱。该方法使用了六根内径为 530 μm 的 PoraPLOT Q 柱。TSP 用于直接脱附 CTS 捕集的样品。每根捕集毛细管置于一次性微量瓶中，然后放入 TSP。TSP 然后被插入 5975T LTM GC/MS 一个加热的分流/不分流进样口中。捕集柱被迅速而有效地脱附到 GC 进样器中。

采集样品是通过将 CTS 头直接插入瓶嘴完成的，同时捕集柱戳穿密封膜而不容许外部气体进入瓶内。校准标准品的制备是通过使用 CTS 分别从 240、400 和 800 ng/L 的工作标准品的瓶中泵取 200 mL 气体。另外，通过 CTS 从 4000 ng/L 的工作标准品中泵取 100、200 和 400 mL 的气体制备成三个独立的样品。最后将这些制备好后的校准水平为 48、80、160、400、800 和 1600 ng 的亚硝胺标准品混合物用于 GC/MS 分析。

CTS 性能

对 CTS 收集的 400 ng 亚硝胺标准样品进行分析，其色谱图上仅呈现了尖锐的亚硝胺色谱峰，而没有其他主要成分信息。该实验证明 CTS 具有浓缩和定量转移亚硝胺而不引入污染物或伪迹的能力（图 1）。这是一个收效显著的结果，因为考虑到亚硝胺化合物的高活性，其能在样品前处理过程中产生相互作用。

定量准确性

利用 CTS 制备的校准样品用于建立校准曲线来分析混合标样中的六种亚硝胺。六种亚硝胺的所有相关系数 (R^2) ≥ 0.990 ，线性范围 48 至 1600 ng（表 3）。图 2 为所有六种化合物的校准曲线。当高于 2000 ng 或低于 48 ng 时校准曲线将不成线性。

表 3. 亚硝胺混合标样的相关系数 (R^2)，校准曲线范围从 48 到 1600 ng

名称	定量离子 (m/z)	相关系数 (R^2)
N-亚硝基甲乙胺 (NEMA)	88	0.997
N-亚硝基二乙胺 (NDEA)	102	0.999
N-亚硝基吗啉 (NMOR)	116	0.998
N-亚硝基二正丁胺 (NDBA)	84	0.990
N-亚硝基哌啶 (NPIP)	114	0.999
N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)	100	0.996

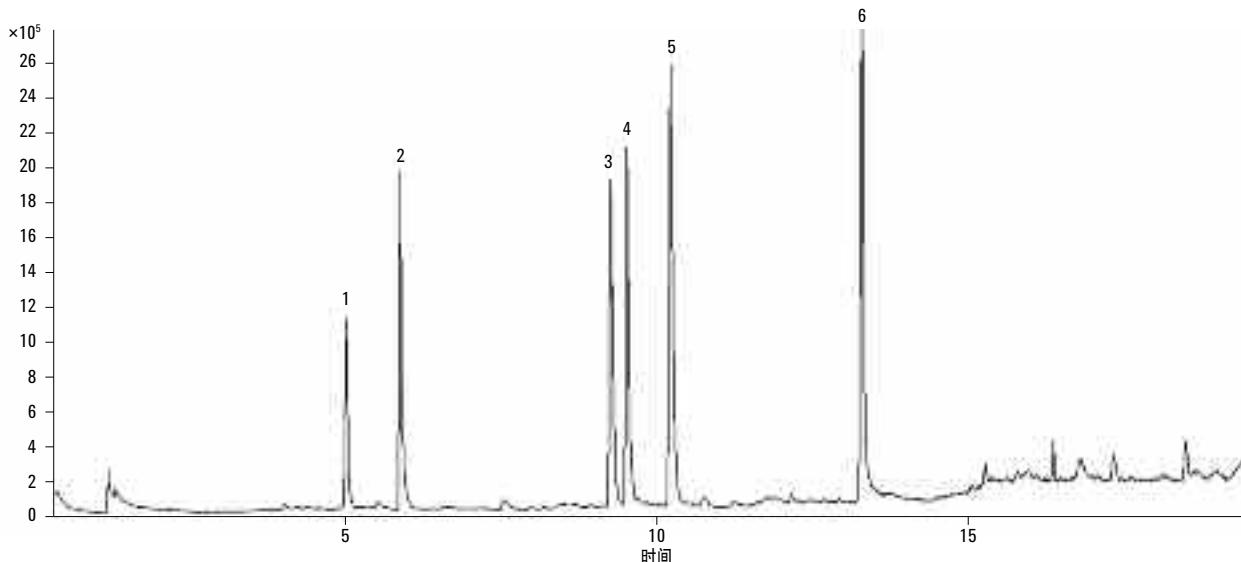


图 1. 采用 CTS 收集 400 ng 亚硝胺混合标样的总离子流色谱图。1 NEMA; 2 NDEA; 3 NMOR; 4 NDBA; 5 NPIP; 6 NPYR

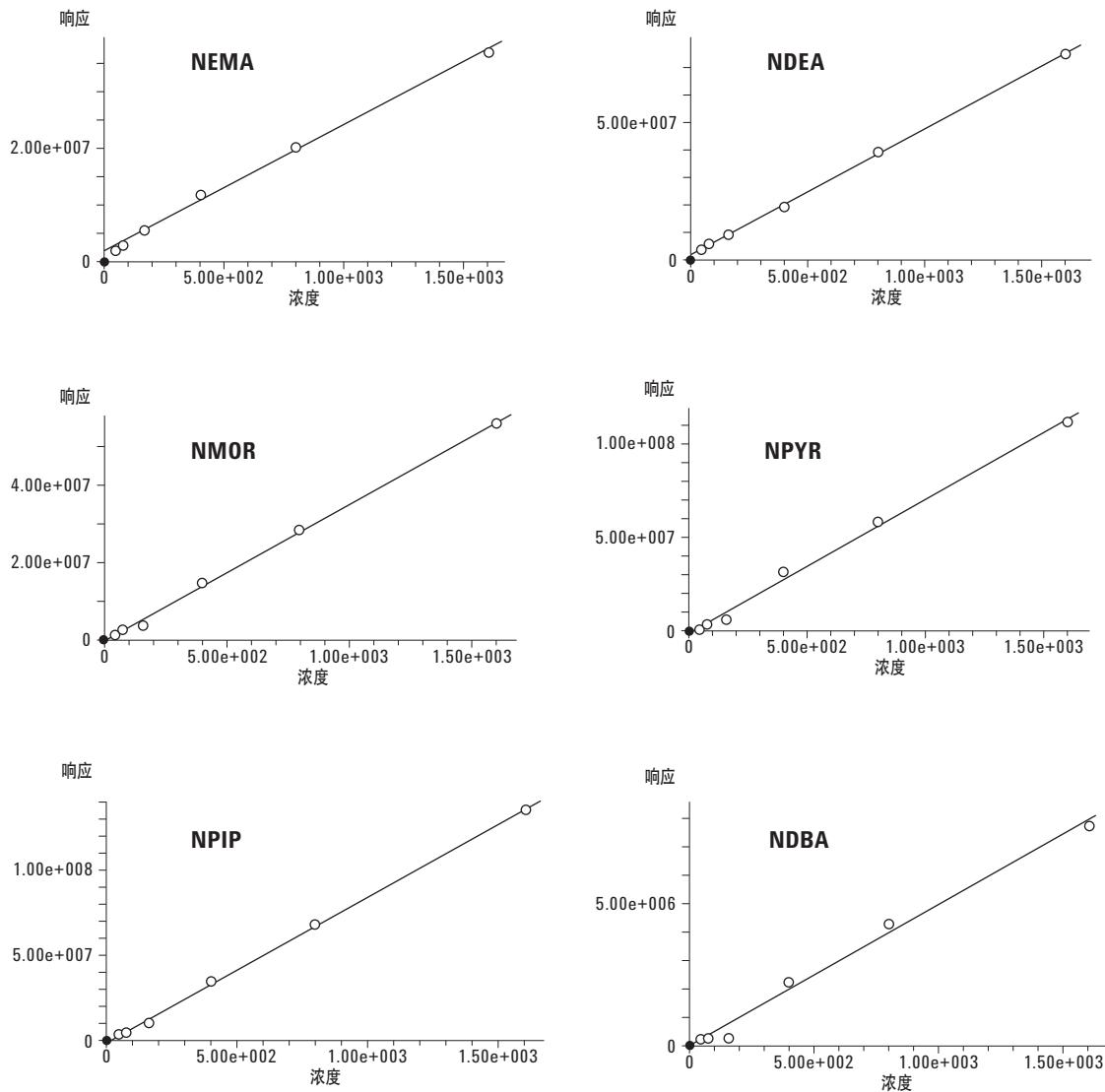


图 2. 混合标样中六种亚硝胺的校准曲线, 范围从 48 至 1200 ng

灵敏度和选择性

这个方法能够用于检测低至 8 ng/L 的气体浓度, 通过泵取 500 mL 工作标准品, 使注入 GC/MS 的每种亚硝胺具有 4 ng。所有的化合物呈现较好的信噪比并且没有显著性干扰 (图 3)。CTS 在采样过程中能够去除空气中的一些干扰物质, 使后续分析具有一定选择性。

CTS 也可以通过泵取 125 mL 的 8 ng/L 工作标准品来捕集 1.0 ng 的亚硝胺混合标样。在提取离子流色谱图中, 所有化合物的信噪

比范围为 3 到 9, 使方法检出限低于 1 ng 变为可能。因为 CTS 能有效从大体积样品中捕集这类化合物, 因此能够用于分析痕量水平的亚硝胺。

方法回收率通过液体进样校准, 在 200 ng 水平的 NDDBA 回收率为 100%。由于采用 TSP 的液体进样方式会导致由于溶剂的瞬间气化而引起高挥发性化合物的微量损失, 因此其他 5 种化合物的回收率会高于 100%。其他亚硝胺的回收率范围为 105.0% 至 125.5%。

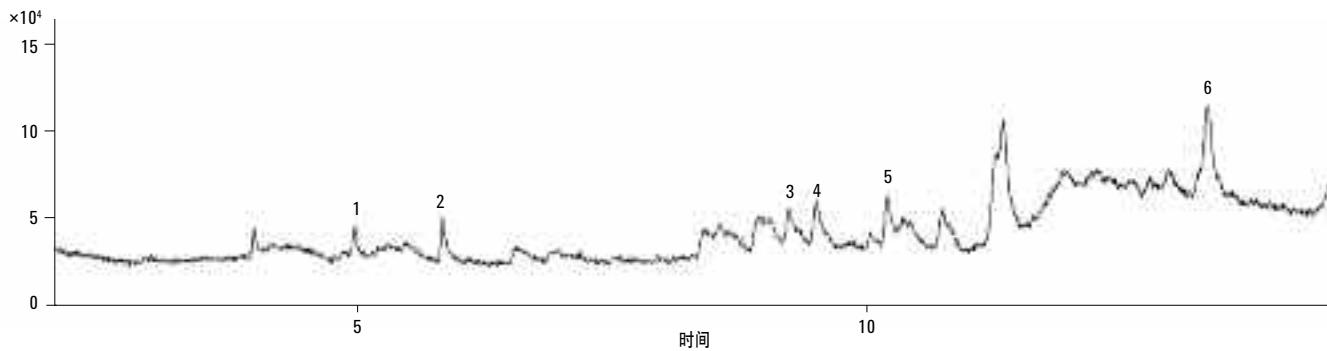


图3. 利用 CTS 从 500 mL 8 ng/L 的工作标准品采集到的 4 ng 亚硝胺混合标样的总离子流色谱图。1 NEMA; 2 NDEA; 3 NMOR; 4 NDBA; 5 NPIP; 6 NPYP

结论

这款创新型安捷伦微吸附采样器 (CTS) 能够提供有用、经济有效的数据用于挥发性亚硝胺的筛查、日常监测和在一个很宽浓度范围内的定量分析。这个采样装置使用非常简单和灵活，对高浓度空气样品允许小体积采样，对低浓度空气样品允许大体积采样。现场采样能在数秒到数分钟内完成。CTS 与 TSP 和车载式 5975T LTM GC/MS 搭配提供了一个灵敏的分析系统用于空气样品的分析。这个系统非常适合各种应用领域，包括在筛查性调查中快速得出分析结果，为定量研究提供准确和精确的数据。

了解更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们产品与服务的详细信息，请访问我们的 Web 站点 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资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
中国印制, 2012 年 12 月 3 日
5991-1554CHCN



Agilent Technologies