

关键字

AMPS
 旋风式水管理器
 双吹扫捕集系统
 GC/MS
 PT Express
 吹扫捕集
 标准加入模块
 三卤代甲烷
 VOC
 挥发性物质

在 2002 年匹兹堡分析
 化学和应用实验室光谱会
 议上展出，新奥尔良市，LA，
 2002 年 3 月
 17-22 日



改进吹扫捕集分析的 性能和效率

简介

虽然吹扫捕集分析已经是一种十分成熟的技术，但是方法的改进和仪器的精巧性仍然在不断提高。一个总是要面对的重要挑战就是当前 USEPA 挥发性列表中的大量化学物质。必须同时满足所有目标物质的方法性能判据，尽管它们的沸点、极性、在水中的溶解度、吹扫效率以及对于捕集阱吸附剂的亲和度等各个方面存在极大的差别。另外，商业实验室不断增加的工作负荷，要求缩短分析的周期时间以使分析速度最快，但同时仍然要保证高标准地达到方法的性能指标。在这份应用文档中将探讨几条用于缩短整个周期时间并且改进方法性能的途径，包括：选择适当的捕集阱，选择适当的 GC 柱子，双吹扫捕集配置的信息以及一种用于在线分析水中 VOC 的自动采样器。

捕集阱的选择和性能

对于 VOC 应用，使用质谱仪 (MS) 用于吹扫捕集分析，经常使用两种常用的捕集阱。它们是三层的捕集阱 (OI 分析仪器公司的 10 号捕集阱)，在很多 USEPA 方法中指定使用的，包含 Tenax®、硅胶和碳分子筛，以及 VOCARB® 3000 捕集阱，包含 Carboxen® 1000 和 Carboxen 1001 层。多层的吸附剂材料能够在每个独立的运行中捕集并分析广泛的挥发性分析物。吸附剂层的排列顺序经过仔细地选择，以优化捕集以及接下来的从捕集阱上解析 VOC。为了得到最佳的性能，捕集阱必须匹配所使用的吹扫捕集和 GC/MS 的配置。

OI 分析仪器公司的 10 号捕集阱包含硅胶，能够在吹扫阶段保留住水份。然而对于一些吹扫捕集仪器来说，保留的水份经常被认为是一个问题，但是当使用 OI 分析仪器公司的 4560 型样品浓缩仪时，10 号捕集阱却能够实际地改进色谱的峰形。捕集在硅胶床中的水份 (大约 8-10 μ L)，在解析阶段，当捕集阱被快速加热时，几乎立刻转化为蒸汽。蒸汽提供了一个“压力脉冲”，当分析物传输到 GC 柱子时，能够帮助维持在狭窄的带宽。压力脉冲保持了尖锐的色谱峰形，改进了灵敏度并且减少了拖尾。这对于保证方法中前六个峰 (“气体峰”) 的优化的峰高度和峰形，是格外重要和有用的 (见图 1)。要发挥这种捕集阱的优势，吹扫捕集过程中必须使用一个效率极高的水管理系统 (不能旁路)，以便在样品进入 GC 或 GC/MS 系统之前

去除掉这部分多余的水。不能达到这个效果将导致开始洗脱出来的峰的整体色谱性能变差，并且在水的洗脱过程中降低了质谱仪的真空度。4560 型样品浓缩仪所使用的专利的旋风式水管理系统，当进入 GC 之前有效地除去了多余的水份。这两种捕集阱的性能比较图解于图 1、2、3 和 4（图 1、2 和 3 的分析条件如下：5mL 20-ppb 502.2 混标，分流比 20: 1, Rtx-VMS 柱子，60m * 0.25mm 内径 * 1.4 μ m 膜厚，60℃保持 2 分钟，12℃/分钟至 180℃，45℃/分钟至 225℃，保持 6 分钟）。

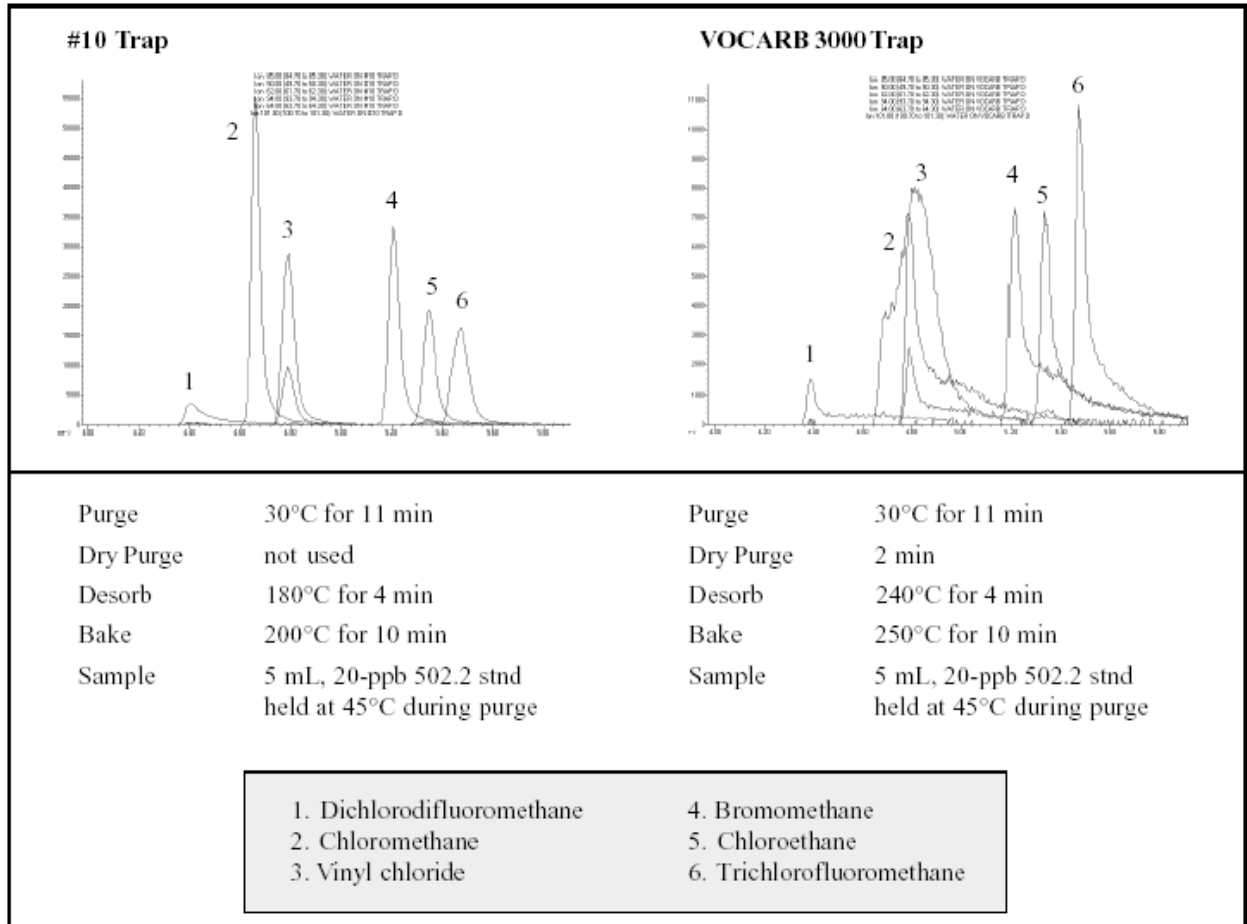


图 1 前六个气体在 OI 分析仪器公司的 10 号捕集阱以及 VOCARB 3000 捕集阱上的表现。当运行在 4560 型样品浓缩仪时，10 号捕集阱上的蒸汽驱动的压力脉冲改进了这六个最早洗脱出来物质的色谱峰形。

这两个捕集阱都按照制造商的说明进行预活化和操作。

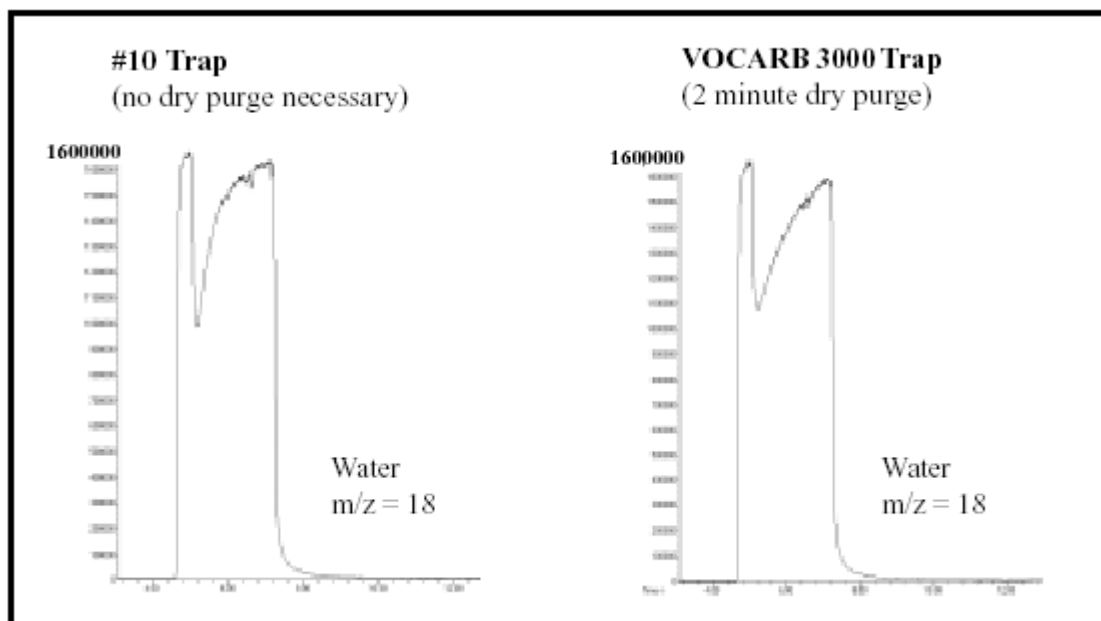


图 2 在 OI 分析仪器公司的 10 号捕集阱以及 VOCARB 3000 捕集阱上的水图形。4560 型样品浓缩仪使用专利的旋风式水管理系统，高效地去除了保留在 10 号捕集阱上的绝大部分水。使到达 GC 柱子的水体积能够与厌水性的 VOCARB 3000 捕集阱保留的水相比，大约 $0.25 \mu\text{L}$ 。

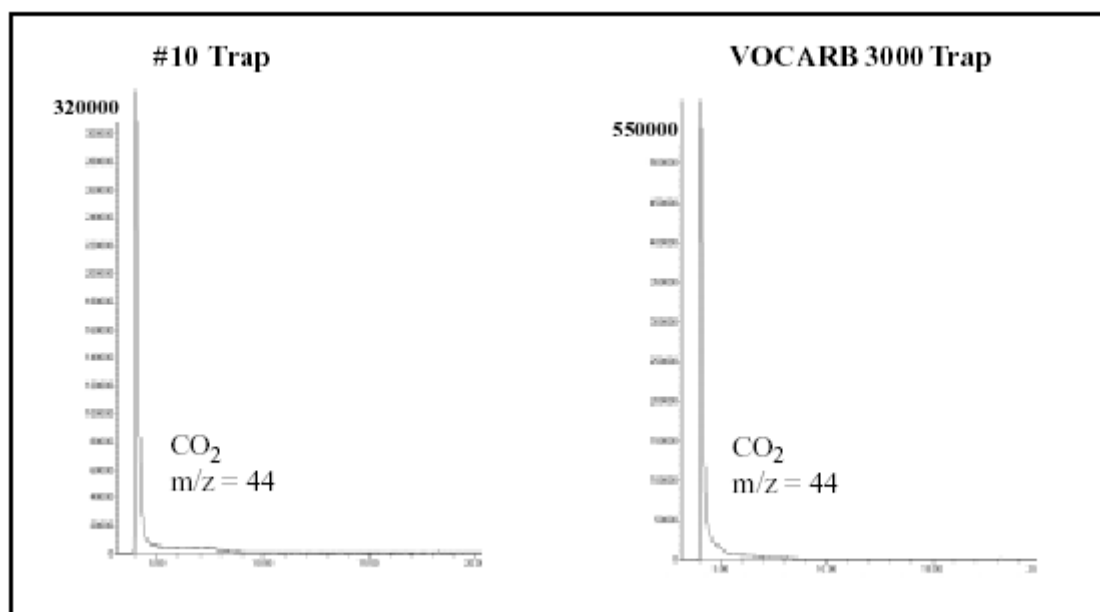


图 3 在 OI 分析仪器公司的 10 号捕集阱以及 VOCARB 3000 捕集阱上的 CO_2 的图形。10 号捕集阱明显地比采用碳基吸附剂的 VOCARB 3000 捕集阱生成以及传输到 GC 更少量的 CO_2 。 CO_2 的减少同时改进了早洗脱出来的物质的色谱性能。

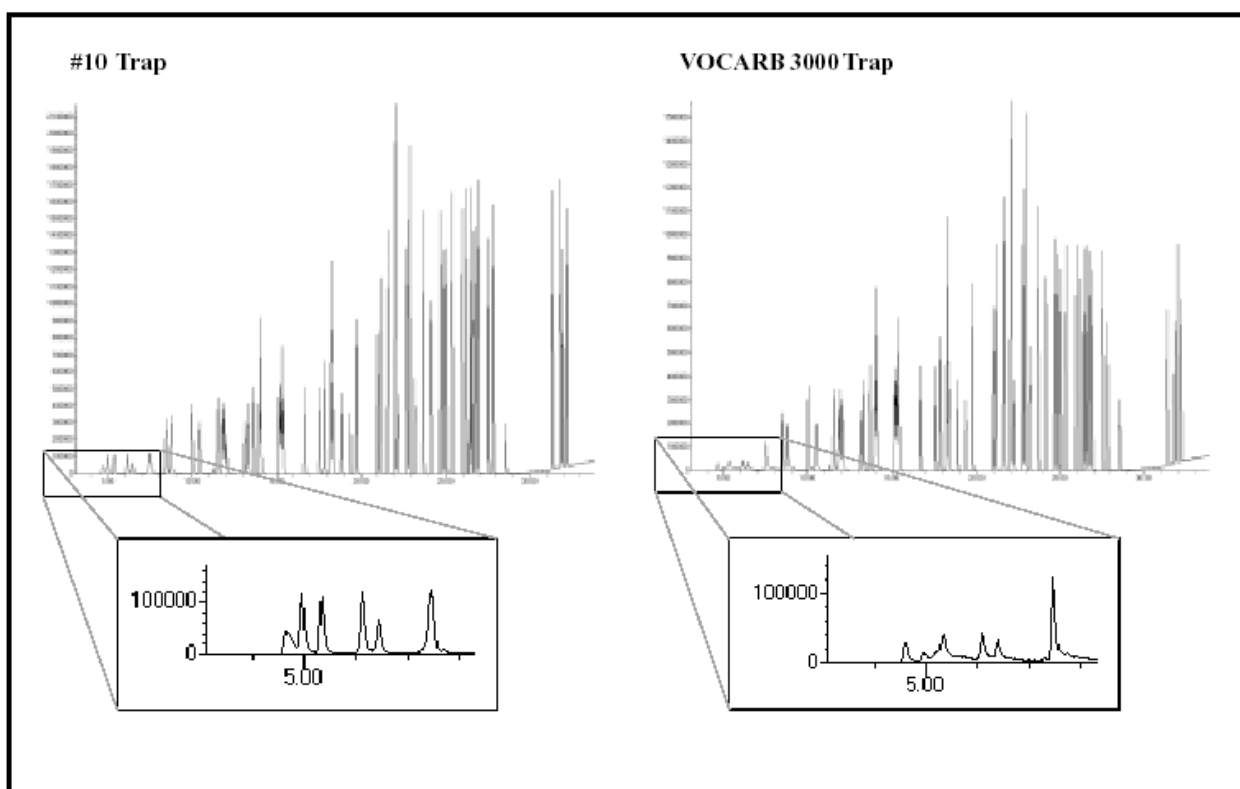


图 4 OI 分析仪器公司的 10 号捕集阱以及 VOCARB 3000 捕集阱得到的完整色谱图形。这两份色谱图几乎是完全一致的,但是使用 10 号捕集阱明显地改进了早洗脱出来的气体物质的灵敏度和峰形。(5mL 20-ppb 502.2 混标,分流比 9: 1, DB-VRX 柱子, 60m * 0.25mm 内径 * 1.4 μ m 膜厚, 35 $^{\circ}$ C 保持 4 分钟, 6 $^{\circ}$ C/分钟至 175 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C/分钟至 220 $^{\circ}$ C, 保持 2 分钟)(要获得 USEPA 方法 524.2 的峰识别和详细的方法结果, 请参考 OI 分析仪器公司的应用文档#1327)

GC 柱子的选择和性能

制约实验室分析效率的主要因素是周期时间。直到最近, 周期时间主要受限于 GC 为了完全分离最新的 USEPA 列表中的所有物质所需要的程序时间(多达 84 种分析物并且额外加上内标和替代标准)。当使用级联的 PID/ELCD 检测器(如 USEPA 方法 502.2 所示)时, 105 米的柱子能够持续一个多小时以分离所有的峰, 达到能够明确识别的目的(见图 5)。使用一台质谱仪, 当物质基于选定离子能够被识别和定量时, 峰一同被淋洗就不再是一个问题了。很多年来, 一根 60 米的柱子已经成为质谱检测器使用的标准, 这将 GC 的分析时间减小到 33-35 分钟(见图 6)。当前, 最新的趋势是采用更短的和更细的柱子。利用这种新的柱子, 总的 GC 分析时间可以缩短到 15 分钟或更短, 这样一来使吹扫捕集的周期时间就成为了制约的步骤。很多柱子的制造商推荐使用高分流比(20: 1 或更高)以增加解析流量, 并且改善峰形。虽然根据预期, 这将导致更高的 MDL, 但是实际上却恰恰相反。分析物更快地传输到 GC 柱子将导致更尖锐、强度更高的峰, 相应的甚至降低了 MDL。另外, 新型的质谱仪设计提供了更好的灵敏度, 就额外地补偿了分流造成的损失。评估几种不同的 GC 柱子在周期时间、灵敏度和色谱峰形几个方面对于整个性能的影响。图 7 和图 8 图解了各自的优点和缺点。

图 7a 显示了采用制造商推荐的条件，但是使用与图 6 所用的同样低的分流比（9：1）得到的色谱图。分析时间降低到小于 18 分钟，且前面一半色谱的色谱分辨率受到影响。当改为“脉冲分流”注入时只得到很少的改进（图 7b），但是使用制造商推荐的 20：1 的分流比，则明显改进了色谱性能（图 7c）。更快的解析流速，大约 24mL/分钟，相比于 13mL/分钟有效地改进了峰形。注意整个的灵敏度改进了，尽管分流流量的增加是作为整个峰形明显改进的结果。另外一些更早被洗脱出来物质的色谱性能的改进，可以通过将初始炉温从 60℃ 降低到 35℃ 来获得，如图 7d 所示。所有六个气体的基线分离是明显的，而且整个 GC 的运行时间仍然小于典型的 23 分钟的吹扫捕集周期时间。

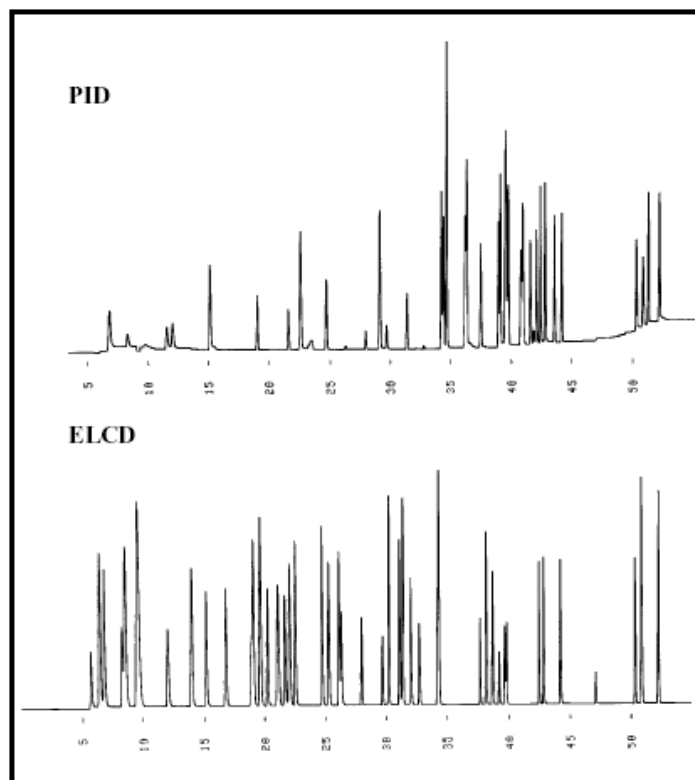


图 5 Rtx-502.2 柱子, 105m * 0.53mm 内径 * 3.0μm 膜厚, 使用制造商推荐的 GC 程序和一个 OI 分析仪器公司的 PID/ELCD 级联检测器（一个 5mL 20-ppb 的 502.2 标准）。这根柱子需要最长的 GC 运行时间以达到彻底的峰分离，但是它使用了 OI 分析仪器公司的经济且独特的级联式 PID/ELCD 检测器。

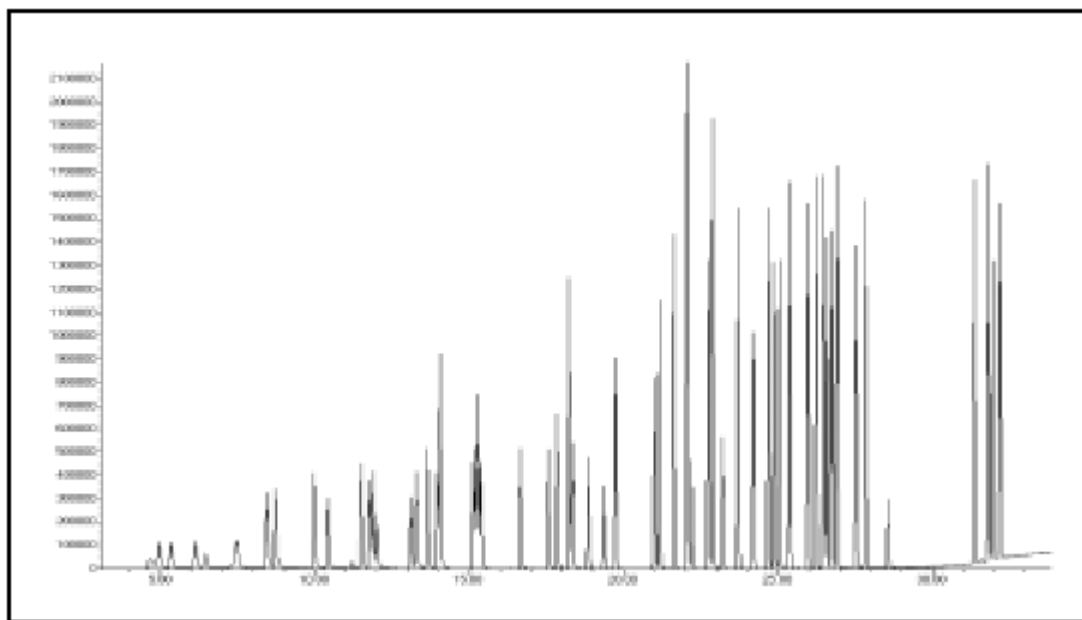


图 6 DB-VRX 柱子, 60m * 0.25mm 内径 * 1.4μm 膜厚, 使用制造商推荐的 GC 程序(一个 5mL 20-ppb 的 502.2 标准)。这根柱子作为基准已经很多年了，使分析时间减少到大约 33 分钟，也使 GC 成为 VOC 分析过程中的时间制约步骤。

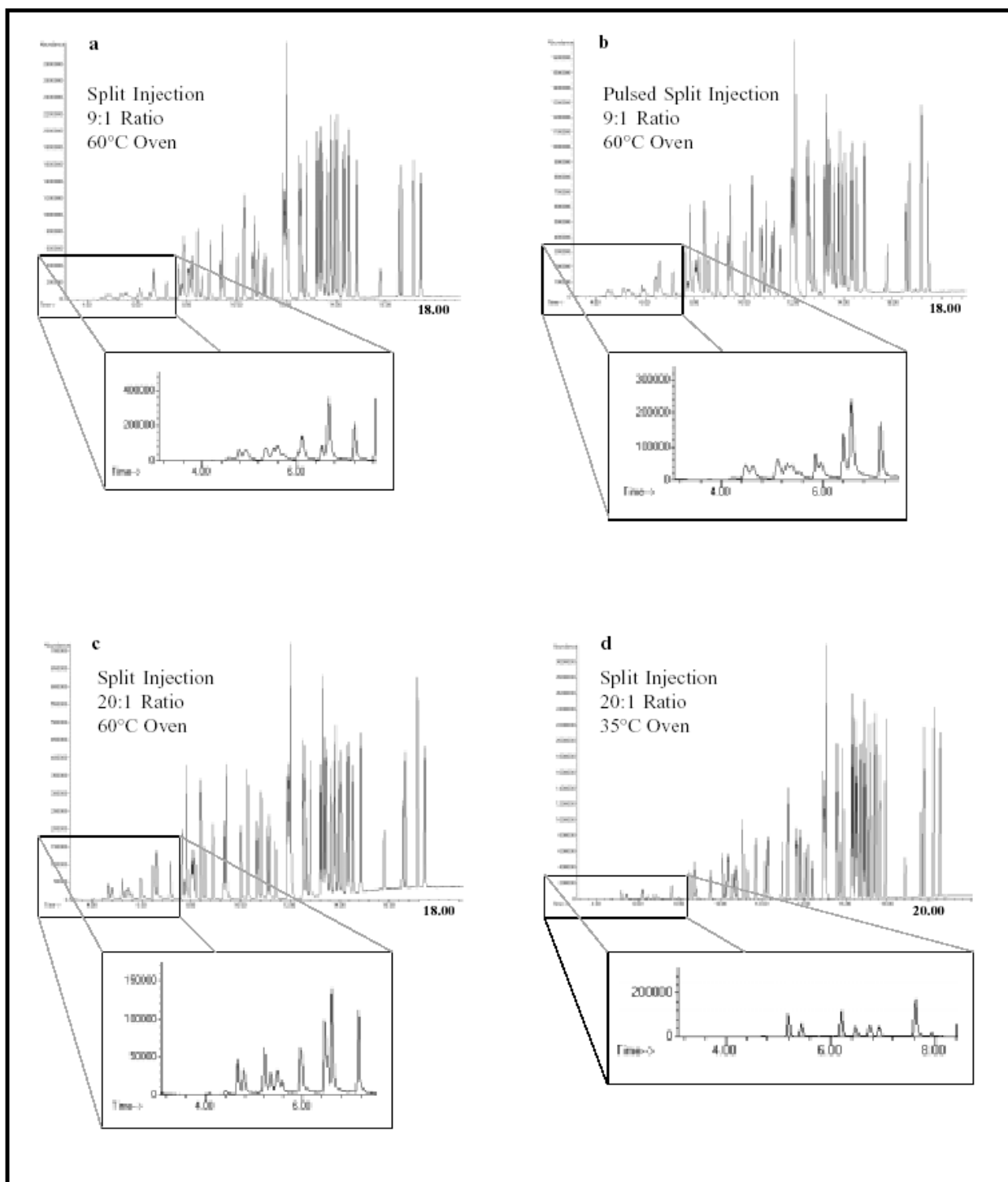


图 7 Rtx-VMS 柱子, 60m * 0.25mm 内径 * 1.4 μ m 膜厚, 显示了几种不同 GC 程序的效果 (一个 5mL 20-ppb 的 502.2 标准)。这根柱子与图 6 中使用的柱子几乎是一样的, 分析时间的减少主要是由于使用了更快的 GC 炉温程序。这根柱子现在是最佳选择, 将 GC 的分析时间降低到 18 到 21 分钟之间。

采用短的 20 米 DB-VRX 柱子能够得到更快的周期时间。使用这根柱子和制造商推荐的条件, 可以将 GC 的运行时间降低到 15 分钟以下, 但是仍然能够保证正常的峰形分辨率和灵敏度 (见图 8)。采用这根柱子, 吹扫捕集的周期时间就成为了瓶颈。

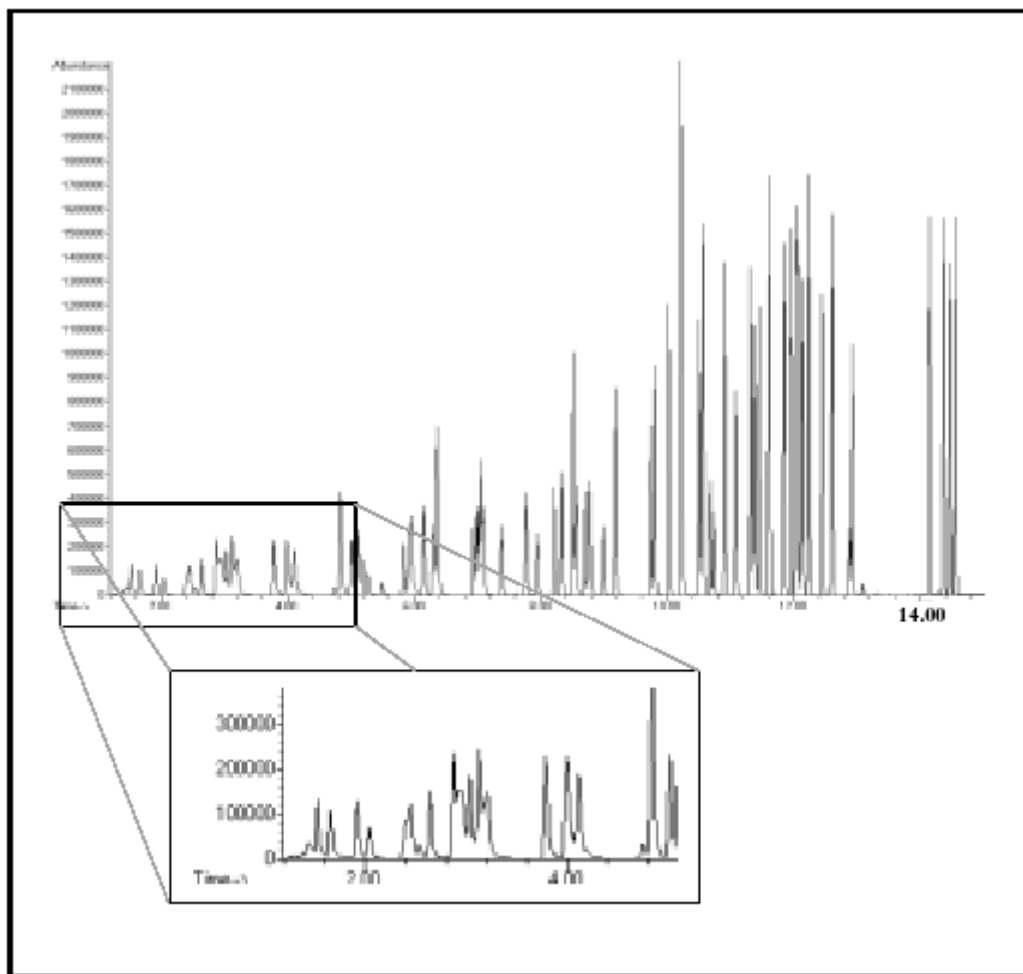


图 7 DB-VRX 柱子, 20m * 0.18mm 内径 * 1 μ m 膜厚, 采用制造商推荐的 GC 程序 (一个 5mL 20-ppb 的 502.2 标准)。这根柱子使 GC 的分析时间降低到小于 15 分钟, 使吹扫捕集的周期时间成为了瓶颈。

双吹扫捕集配置

当今重点投资于方法发展的分析实验室主要需要减少整个样品分析的周期时间, 同时增加仪器的分析能力。随着更短的 GC 运行时间成为常规, 用于色谱分离所花费时间不再是 VOC 分析的瓶颈。OI 分析仪器公司的 4560 型样品浓缩仪具有当今最短的吹扫捕集周期时间, 大约 23 分钟或更短, 包括 USEPA 指定的 11 分钟吹扫, 4 分钟解析和 10 分钟烘焙以及捕集阱冷却的时间。通过加热样品以减少吹扫时间, 使用 10 号捕集阱以消除 2-4 分钟的干吹扫时间, 并且使用快速的捕集阱加热技术使解析步骤降低到 2 分钟, 4560 型样品浓缩仪已经明显减少了周期时间。但是即使是这 23 分钟, 还是整整比上述最短的 GC 运行时间长了 8 分钟。更短的 GC 运行时间使 GC/MS 不得不空闲多达 8 分钟或更长, 以等待吹扫捕集 (和自动进样器) 完成一个循环。

为了使其资本的投资得到彻底地使用以减少质谱仪的空闲停机时间，一些实验室转而采用了双吹扫捕集配置，例如图 9 中 OI 分析仪器公司的 PT Express™。两套吹扫捕集装置与其各自的自动进样器采用“菊链连接”，使其各自传输样品至一台 GC/MS 进行分析。当一套吹扫捕集完成其周期，解析到 GC 柱子并且清洗样品流路的同时，而另外一套吹扫捕集也正在吹扫第二个样品，一旦第一个 15 分钟样品运行完毕，就立刻解析到 GC 的柱子。两套吹扫捕集和 GC 之间的相互联系由一个电子通讯盒进行协调，同步所有的吹扫捕集时间参数，避免两个样品同时解析到 GC。



图 9 OI 分析仪器公司的双吹扫捕集系统采用 PT Express 和 SAM

当使用双配置时，需要考虑几个因素，是否采用彻底分离校准和质控样品以应用于两个不同的吹扫捕集系统，或者是否交替在两个吹扫捕集系统之间安排校准和质控样品。对于每台仪器采用彻底的分离质控样品是更为严格的选择，当其中一台仪器的操作在序列中被中断时使问题最小化。虽然如此，这个选项将导致运行几乎两倍的质控样品，丧失了之前采用两套吹扫捕集装置所获得的时间优势。而另外的在两套吹扫捕集装置之间交替安排校准和质控样品的办法则更为有利，但是仪器和自动进样器之间必须在采样环尺寸、吹扫条件和捕集阱性能这些方面尽可能完全匹配，以保证满足方法的判据。在两套吹扫捕集设备上使用不同的替代标准，这样在数据查看和排除故障时，可以快速和简便地识别是哪一台设备运行的样品，也是十分重要的。

表 1 是两套匹配的吹扫捕集装置在 18 小时期间内分别分析 12 个重复分析物的相对标准偏差(%RSD)的报告。24 份 5mL 的 20-ppb BTEX 标准交替在两台匹配的吹扫捕集设备上运行，采用一个标准加入模块 (SAM) 自动加入 1 μ L 的内标物质，氟代苯。每个 TIC 中的峰采用质谱仪的 ChemStation 软件自动积分。%RSD 按照各自匹配的吹扫捕集设备和完整的 PT Express (双吹扫捕集) 序列进行计算。所有的 %RSD 都明显低于大多数 USEPA VOC 方法中规定的 15%至 30%的判据，整个双吹扫捕集的 %RSD 全部低于 10%，最高的偏差为 7.9%，是采用一对匹配的 1 μ L 环进行添加内标得到的。

在两套匹配的吹扫捕集设备上得到 BTEX 的校准曲线，范围从 0.5 至 100ppb。5 个重复的 5-mL 校准标准分别在双吹扫捕集系统上交替运行。对于每台吹扫捕集设备绘出各自的校准曲线，证明这两套系统是格外接近的。图 11 图解了每个物质的两条曲线之间极佳的符合程度，具有相似的斜率和变异系数(R^2)。两套吹扫捕集设备在每个浓度点上与平均面积值之间的偏差小于 1%。

表 1 两套匹配的吹扫捕集装置在 18 小时期间内分别分析 12 个重复分析物的相对标准偏差 (%RSD)

	吹扫捕集 1# 独立运行	吹扫捕集 2# 独立运行	PT Express 组合运行
苯	5.8	4.1	5.1
内标	6.7	7.5	7.0
甲苯	6.9	5.3	6.2
乙苯	7.2	4.8	6.1
邻/对-二甲苯	4.7	3.4	4.1
间-二甲苯	5.1	3.9	4.7
替代标准	6.0	9.4	无效

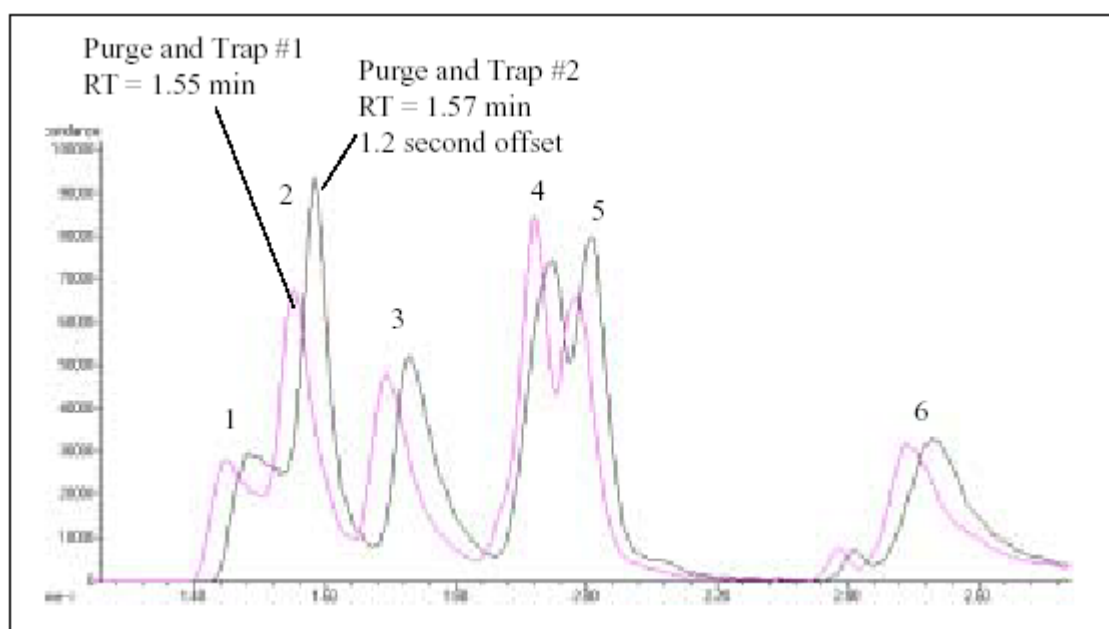


图 10 最早洗脱出来的峰，例如这六个气体，由于第二套吹扫捕集装置的传输管线更长，导致保留时间稍微延长了大约 1-1.5 秒钟。这个保留时间的偏差可以作为质控的工具，以帮助识别是哪一台吹扫捕集运行得到的样品。对于之后洗脱出来的物质不存在保留时间的偏移。

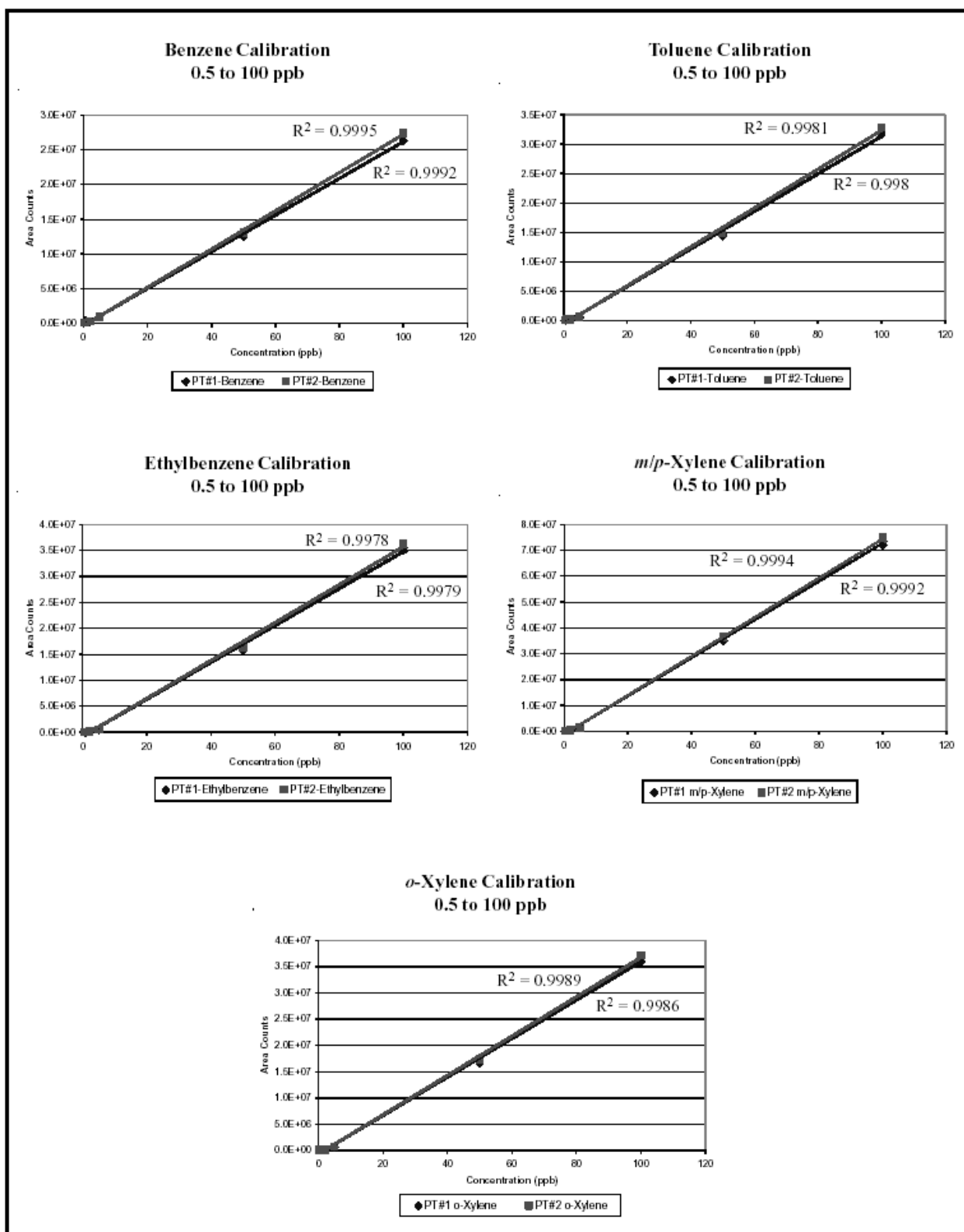


图 11 在两套匹配的吹扫捕集设备和一个 PT Express 系统上得到的所有 5 个 BTEX 峰的校准曲线。请注意对于每个物质得到的两条校准曲线之间极佳的符合程度以及几乎相同的变异系数，证明两套设备是多么的匹配呀！

自动多点水样过程采样器

通过将耗时的以及劳动强度大的样品采集过程和分析实现自动化，一个实验室可以进一步使这个过程流程化。显示在图 12 的 OI 分析仪器公司的 4506 型自动多点水样过程采样器 (AMPS) 允许根据编程或顺序采集多达 6 个饮用水流路的样品。这个系统完全避免了人工的操作，节省了时间和费用，减少了由于不适当的样品处理引起的错误。由于水样的采集和分析全部实现了自动化，操作者能够保证连续的、24 小时的多样品流监测。通过 WinAMPS™ 软件包，可以简便地编辑基于时间的或连续的顺序采样，样品之间的系统清洗，水空白的分析以及报警指示。采用这套系统，现在可以全自动地 24 小时监测源水和处理水流中的毒物或危险物质。另外，对于制药和半导体工业，AMPS 的主要应用在于按照法规规定，连续监测处理过程中的三卤代甲烷 (THM)。图 13、14 和 15 图解了这个常规的应用。



图 12 OI 分析仪器公司的 4506 型自动多点水样过程采样器配置 4560 型吹扫捕集样品浓缩仪和 SAM

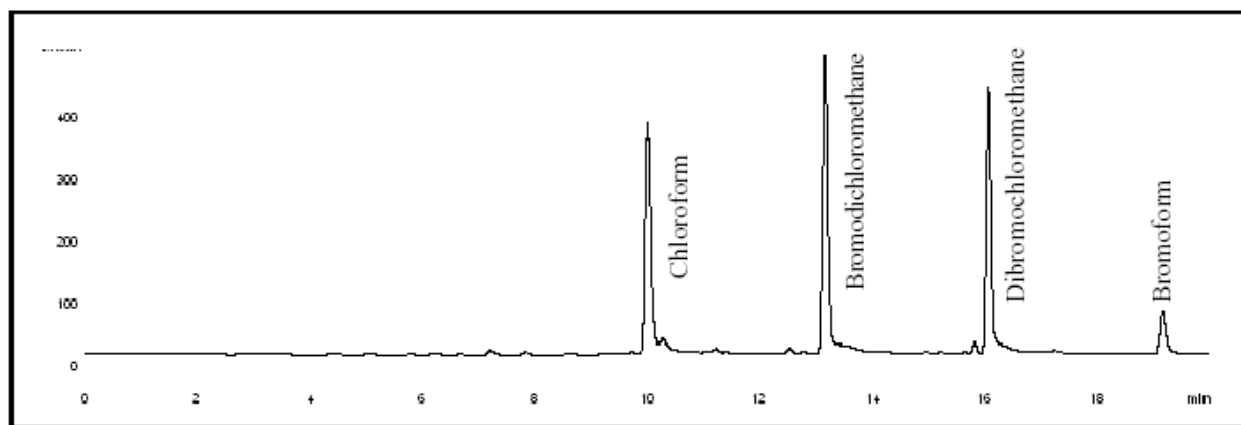


图 13 采用 AMPS 连续监测当地自来水中的三卤代甲烷的典型色谱图。分析采用 OI 分析仪器公司的卤化物特殊检测器 (XSD™)，只对样品中存在的卤化物质发生响应的检测器进行检测。在这项分析中观察到的几个峰是极低 ppb 浓度的三卤代甲烷。

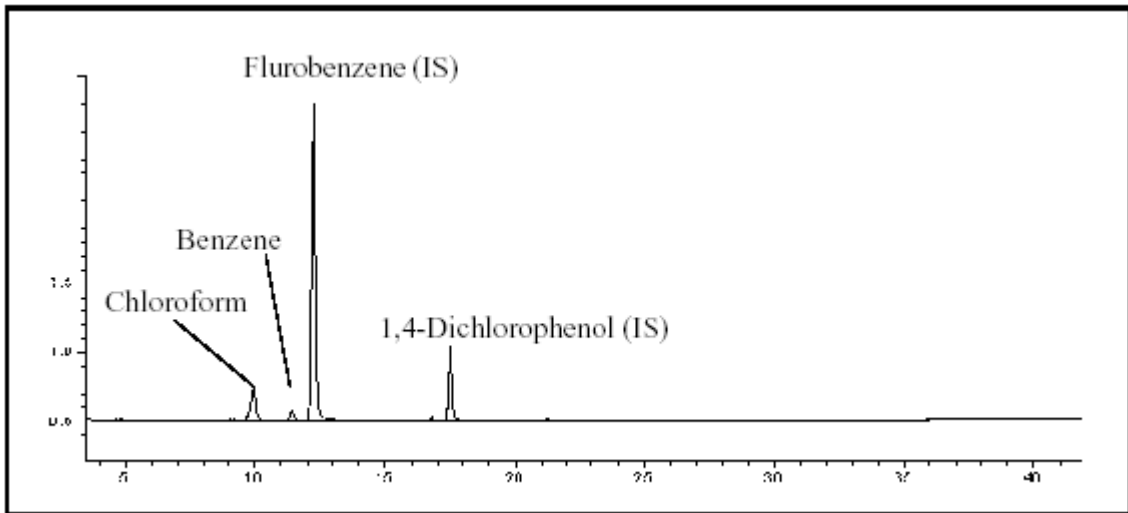


图 14 采用 AMPS 和 4560 型样品浓缩仪运行供给一个水处理厂的河流源水的色谱图。这套全自动化的系统用于监测 21 个关键的物质，浓度为个位数的 ppb 级别，用于加入到总 VOC 浓度之中。

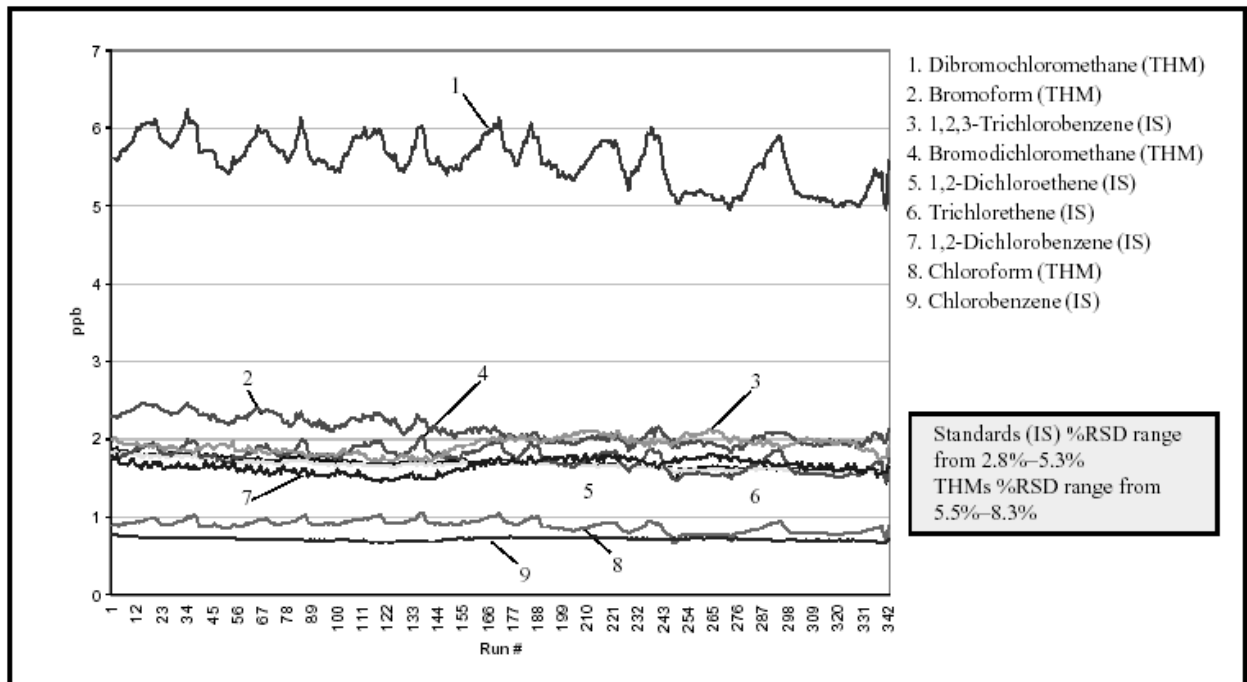


图 15 当采用选配的标准加入模块（SAM）得到的三卤代甲烷和内标（IS）物质的结果。SAM 被编辑在每次分析中加入内标。在七天时间内标准响应的稳定性验证了观察到的三卤代甲烷浓度的改变是其在自来水中实际浓度的微小改变的结果，而不是由于吹扫捕集或 GC 的漂移造成的。

结论

随着当前实验室不断增加的工作负荷和劳动成本的提高,要求分析的周期时间尽可能缩短以最快地分析样品,并且要求分析过程尽可能自动化。必须高标准地完成整个方法的性能,否则大部分优势将损失殆尽。当使用 OI 分析仪器公司的 4560 型样品浓缩仪,并配合上三层的 10 号捕集阱,将得到比厌水性的 VOCARB 3000 捕集阱更为优异的色谱峰形和灵敏度。毛细管柱的技术改进已经使 GC 的运行时间降低到小于 15 分钟或更短,导致吹扫捕集所需的 23 分钟的周期时间成为整个分析的瓶颈,导致一些实验室引入了双吹扫捕集系统。OI 分析仪器公司提供的新型的 PT Express 能够解决吹扫捕集的这一瓶颈问题,极大地发挥 GC/MS 的作用,除此之外,它还可以包括一些额外的 GC 步骤以监测系统。将耗费大量人力的样品采集步骤实现自动化,使整个过程达到了流水化操作,使整个应用更加快速、常规、可靠和耐用。现在已经可以实现快速、全自动地 24 小时监测饮用水中的毒性物质。

旋风式水管理器受到美国专利#5250093 的保护

Carboxen 和 VOCARB 是 Supelco 有限公司的注册商标

Tenax 是 Enka 研究实验室 Arnhem 的注册商标



P.O. Box 9010
College Station, TX 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com