

采用便携式气相色谱 / 质谱仪 快速测定水中半挥发性有机物 的优势

Gas Chromatography/ Mass Spectrometry



Torion T-9 Portable GC/MS

多年以来，已有许多类型的分析仪器发展成便携式或手持式仪器来使用，包括荧光光谱仪、激光诱导击穿光谱仪、拉曼光谱、傅立叶变换红外和近红外光谱分析仪。然而，将气相色谱 / 质谱仪缩小成便携式结构，同时拥有实验室级仪器的分析性能，是一个巨大的挑战。以前的大多数尝试都使用“点对点”直接进样方法，其不需要任何的样品处理或样品进样配件。如果样品需要复杂的样品处理或需要精细的进样程序进到气相色谱仪，那便携式仪器的实用价值将明显降低。本文中新型的便携式气相色谱 / 质谱仪（Torion®T-9，PerkinElmer Inc.，Shelton，CT）被用来快速筛查半挥发性有机物（SVOCs），尤其特别的是分析水中的酚类和邻苯二甲酸酯类化合物的时间不到 10 分钟。

Torion T-9 便携式气相色谱 / 质谱技术

最早型号的便携气质系统及其在现场分析中的适用性已在公开文献中报道过^[1,2]。然而，最近采用具有低热质（LTM）性能的直接电阻加热的毛细柱代替常规毛细管柱方面有了许多改进。这种色谱柱能提供各点相同的热量分布，实际上消除了传统色谱柱技术的冷却点。从而，提高了高沸点化合物中半挥发性有机物在高温下的色谱分离的效率。

Torion T-9 的质谱采用环形离子阱结构，与其他的相比，

它非常适合小型化设计。新型的结构具有较大的离子捕获容量，可得到高离子计数，同时噪声低而且有优良的质谱谱图。在真空中，可根据不同的目标分析物将离子阱质量分析器加热至 175-210°C 之间。这能使质谱仪电极长时间保持清洁，减少了频繁维护的需要。关于 Torion T-9 便携式气相色谱 / 质谱技术的详细说明请参见以下引文^[3]。

样品前处理模块

通过使用锂电池供电，耐用而紧凑的 SPS3 前处理工作站，便携气相色谱 / 质谱技术在现场实时使用的性能得到进一步提高^[4]。快速样品前处理模块的选择包括固相微萃取（SPME）模块，用于固体分析的加热顶空（HS）模块，用于气态样品的针式捕集阱（NT）模块。用于液体的吹扫捕集（P & T）和热脱附（TD）模块，以及用于添加内标（IS）的内标模块。使用这些灵活的采样方法，系统可以轻松地在特定采样点下，使样品制备和分析达到不同的应用要求。

现在让我们更详细地了解一下，使用该仪器快速测定水中酚类和邻苯二甲酸酯类化合物的方法。

半挥发性有机物的快速测定

这种便携式气相色谱/质谱仪可以使用微量液液萃取 (MLE) 和线圈加热丝浓缩技术 (CWF) 来筛查水中的半挥发性有机物。实验采用半挥发性有机物加标的自来水, 浓度从 ppb 到 ppm。并使用少量 (0.2-0.5mL) 有机溶剂, 如二氯甲烷, 己烷, 戊烷或丙酮进行萃取。手动振荡并用 0.5-3% 的 NaCl 盐析可以加快液液提取过程。萃取几分钟后, 将萃取后含目标物的溶剂使用线圈加热浓缩, 溶剂蒸发后转移到样品瓶中。这种特定的半挥发性有机物筛查试验可用于测定混合物中的酚类和邻苯二甲酸酯类化合物。质谱仪和气相色谱参数条件如表 1 和表 2 所示。

图 1 显示了水中所有酚类化合物分离的总离子流图, 其中苯酚 (C_6H_5OH) 用红色箭头标记。苯酚的质谱谱图在右侧, NIST 质谱库的参考质谱图显示在其下面。所有酚类化合物从左至右分别是 (1) 苯酚、(2) 4-甲基苯酚、(3) 2-硝基苯酚、(4) 3,5-二氯苯酚、(5) 4-氯-3-甲基苯酚、(6) 2,4,6-三氯酚、(7) 4-硝基苯酚、(8) 2-甲基-4,6-二硝基苯酚和 (9) 五氯苯酚。

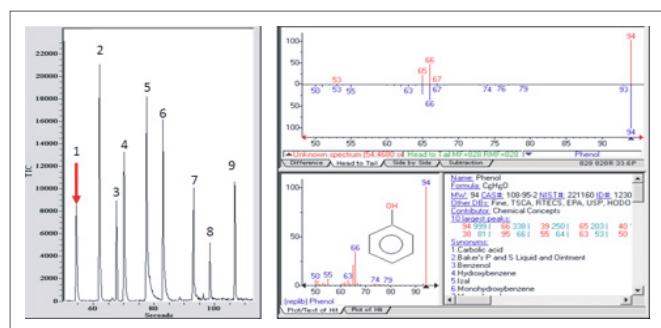


图 1. 水中所有酚类化合物分离的总离子流图, 其中苯酚 (C_6H_5OH) 用红色箭头标记。苯酚的质谱谱图在右侧, NIST 质谱库的参考质谱图显示在其下面的。所有酚类化合物从左至右分别是 (1) 苯酚、(2) 4-甲基苯酚、(3) 2-硝基苯酚、(4) 3,5-二氯苯酚、(5) 4-氯-3-甲基苯酚、(6) 2,4,6-三氯酚、(7) 4-硝基苯酚、(8) 2-甲基-4,6-二硝基苯酚和 (9) 五氯苯酚。

邻苯二甲酸酯类化合物分离的总离子流图如图 2 所示, 其中, 邻苯二甲酸二甲酯 ($C_{10}H_{10}O_4$) 用红色箭头表示。邻苯二甲酸二甲酯的质谱谱图如图右所示, NIST 质谱库的参考质谱图显示在下面。从左到右确定的所有邻苯二甲酸酯类化合物分别是 (1) 邻苯二甲酸二甲酯、(2) 邻苯二甲酸二乙酯、(3) 邻苯二甲酸二丁酯、(4) 邻苯二甲酸苄基丁酯、(5) 邻苯二甲酸二异辛酯和 (6) 邻苯二甲酸二辛酯。

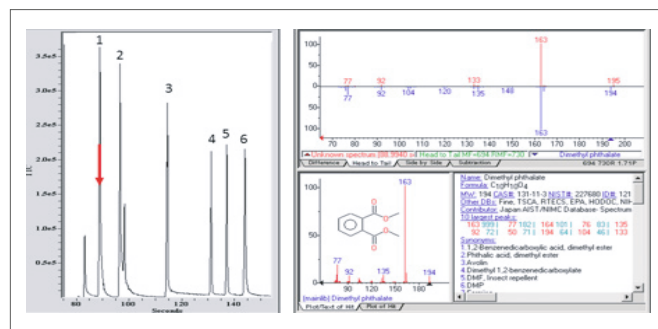


图 2. 邻苯二甲酸酯类化合物分离的总离子流图, 其中, 邻苯二甲酸二甲酯 ($C_{10}H_{10}O_4$) 用粗红色箭头表示。邻苯二甲酸二甲酯质谱谱图如图右所示, NIST 质谱库的参考质谱图显示在下面。从左到右确定的所有邻苯二甲酸酯类化合物分别是 (1) 邻苯二甲酸二甲酯、(2) 邻苯二甲酸二乙酯、(3) 邻苯二甲酸二丁酯、(4) 邻苯二甲酸苄基丁酯、(5) 邻苯二甲酸二异辛酯和 (6) 邻苯二甲酸二辛酯。

苯酚和邻苯二甲酸酯类化合物的便携气质筛查试验的总运行时间少于 5 分钟。这两种样品在分子离子化过程中发生一定程度的差异, 因此可使用 NIST 库检索功能确认后鉴定。尽管这些分离的峰值容量相对较低, 但是解卷积算法有助于更精确地分离和鉴定分析物。实际样品的动态范围和检测限将会在未来的进一步研究中被确定。

表 1. 测定水中半挥发性有机化合物 (SVOCs) 的质谱参数

质谱仪的操作条件	
质谱仪	环形离子阱质谱仪
电离源	电子轰击离子源
质谱仪工作温度	200 °C
质量数范围	45-500 amu
分辨率	< 0.5 m/z at 300 amu
质谱仪扫描速率	10-15 scan/s
检测器	电子倍增器

表 2. 测定水中 9 种酚类化合物和 6 种邻苯二甲酸酯的色谱分离条件

气相色谱分离条件		
样品导入	线圈式 加热丝进样器	线圈式 加热丝进样器
进样类型	分流 / 不分流 (10 秒 不分流)	分流 / 不分流 (10 秒 不分流)
进样温度	290 °C	300 °C
传输管温度	270 °C	280 °C
离子阱温度	200 °C	200 °C
初始温度 / 保留时间	50 °C 保持 10 秒	50 °C 保持 10 秒
升温速率	2 °C/s	2 °C/s
最终温度 / 保留时间	290 °C 保持 60 秒	300 °C 保持 60 秒

总结

在偏远或恶劣条件的现场，对空气，水和固体基质样品中痕量挥发性和半挥发性有机化合物的分析要求不断增长。本研究表明，现在可以通过便携式气相色谱/质谱仪结合快速样品前处理技术来实现实验室仪器同样的性能。这种组合能够在各种环境下进行定量和定性的测定，可为非技术性和无分析经验的操作人员提供快速，可行的解决方案。本应用文献已经证明，Torion T-9 便携式气相色谱/质谱系统能在五分钟内成功测定水中 9 种酚类化合物和 6 种邻苯二甲酸酯类化合物。

参考文献

1. Hand-Portable Gas Chromatograph-Toroidal Ion Trap Mass 1. Hand-Portable Gas Chromatograph-Toroidal Ion Trap Mass Spectrometer (GC-TMS) for Detection of Hazardous Compounds; J. A. Contreras et.al., Journal of American Society of Mass Spectrometry, Vol 19, Issue 10, p 1425-14, (2008).
2. Trace Analysis in the Field Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry; T. V. Truong et.al., Scientia Chromatographica, 6(1):13-26, (2014).
3. T-9 Portable GC/MS Product Note, https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/PRD_Torion-T-9-GCMS_012311B_01.pdf
4. SPS-3 Sample Preparation Module for Torion T-9, [http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/PRD_Sample_Prep_Station\(013095_01\).pdf](http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/PRD_Sample_Prep_Station(013095_01).pdf)
5. EPA Test Method 8081B: The Analysis of Organochlorine Pesticide Compounds by GC Capillary Column Technology, United States Environmental Protection Agency, Revision 2, 2007: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf>

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013325_CHN_01 PKI



欲了解更多信息，
请扫描二维码关注我们的
微信公众账号