

# 压力回路式顶空进样器原理和 workflow 简介

邢小兵<sup>1</sup>, 马梦鑫

(北京普析通用仪器有限公司, 北京 101200)

**摘要:** 顶空进样器是气相色谱中常用的样品引入装置, 主要用于测定液体及固态基质中的挥发性物质等。不同厂家顶空进样器根据原理的不同, 大致可以分为气密针筒式、压力回路式和平衡压力式三种, 其中压力回路式顶空进样器应用最为广泛。本文分析了压力回路式顶空进样器的主要 workflow, 介绍了其核心工作原理, 为了解和使用顶空进样器提供了良好的参考。

**关键词:** 气相色谱; 顶空分析; 压力回路; 定量环

中图分类号: O652

文献标识码: A

## The Principles and Workflow of Headspace Analysis by Pressure/Loop Systems

Xing Xiaobing<sup>1</sup>, Ma Mengxin

(Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd, Beijing 101200, China)

**Abstract:** The headspace sampler is a commonly used sample introduction device in gas chromatography, which is mainly used to determine volatile substances in liquids and solid matrix. According to the different principles, headspace samplers can be roughly divided into three types: Systems Using Gas Syringes, Pressure/Loop Systems and Balanced Pressure Sampling Systems. Among them, Pressure/Loop Systems headspace sampler is the most widely used. This paper analyses the main workflow of the Pressure/Loop Systems headspace sampler, introduces its core working principle, and provides a good reference for understanding and using the headspace sampler.

**Keywords:** gas chromatography; static headspace analysis; pressure/loop Systems; sample loop

在气相色谱分析中, 常见的样品形态为液体或者气体。实际样品 (如蔬菜) 经过溶剂提取、过滤、萃取、浓缩和定容等前处理步骤之后变为溶液中的组份成为液体样品; 水质、土壤和固体废弃物等中的易挥发组份 (经处理后)、大气和工厂废气、天然气等化工气体等则

作为气体样品。样品形态和性质的不同会使得其引入进样口的方式不同，催生出多种多样的样品引入装置。常见的样品引入装置包括微量进样器和气密型进样针、多通阀、热解吸装置、吹扫捕集装置、顶空进样器和固相微萃取等。顶空分析法及顶空进样器可以不经其它前处理技术直接测定液体、固态基质中的挥发性物质，如血液中的酒精含量<sup>[1]</sup>、饮用水中三氯甲烷和四氯化碳<sup>[2]</sup>、水中苯系物等<sup>[3]</sup>，免除了萃取等前处理过程对操作者带来的有机物污染，同时消除了基体干扰，提高了测定灵敏度，在天然产物、环境监测、制药工程、交通执法中有着广泛的应用。

## 1 顶空进样器原理概述

顶空分析（Static Headspace Analysis, HS）的原理（图 1）是将待测样品（液体或固体）置入一可密闭的容器（样品瓶）中；一定温度条件下，待测样品中的挥发性组分进入到样品瓶内的气相空间中，同时，气相空间中的部分挥发性组分又重新回到待测样品中；一定时间后，系统达到动态平衡，样品瓶内气相空间中的挥发性组分浓度保持固定不变，且与待测样品中的挥发性组分原始浓度成一定比例；此时，抽取样品瓶内气相空间中的部分气体进行色谱分析，可以测定样品中挥发性组分的组成和含量。由于待测样品（液体或固体）一般位于样品瓶底部，气相空间位于样品瓶顶部，因此，该种分析模式称之为顶空分析。顶空进样器是依据顶空分析原理，用以完成样品平衡、取样和与气相色谱仪联用进样的装置。

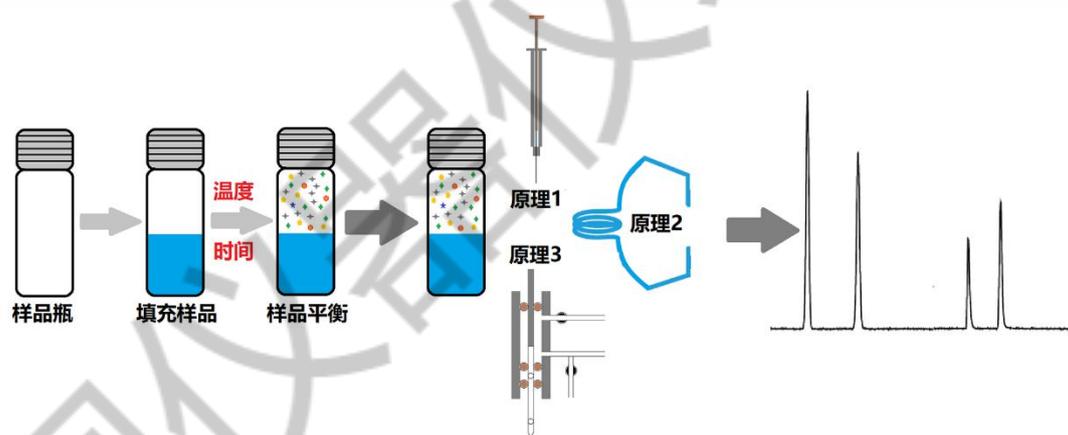


图 1 顶空分析原理示意

在实际的仪器实践过程中，不同厂家顶空进样器“抽取样品瓶内气相空间中的部分气体进行色谱分析”的方法不同，大致可以分为气密针筒式、压力回路式和平衡压力式三种<sup>[4]</sup>。另外，采用固相微萃取技术的顶空萃取，也认为是一种特殊的方法，本文不再涉及。本文主要介绍使用压力回路式原理进行顶空分析的仪器原理和 workflows 等内容。

## 2 压力回路式顶空进样器

## 2.1 一般过程

压力回路式顶空进样器，其工作流程是顶空瓶内气液两相在一定的温度和时间达到平衡后，使用氮气、氦气等惰性气体对顶空瓶加压至设定值并保持一段时间；加压结束后，关闭加压气体并切换流路，顶空瓶内气体样品从顶空瓶流出并通过和填充用以取样的定量环；最后，将定量环中的气体样品引入气相色谱仪进行分析。

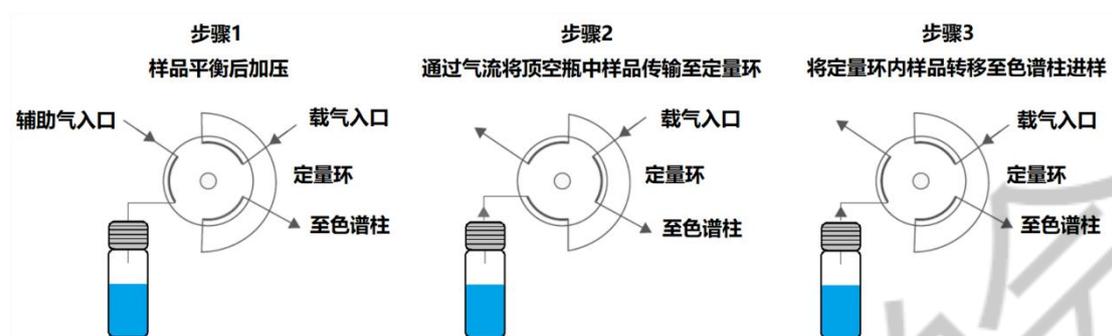


图2 压力回路式顶空进样器原理和流程示意（正压式）

压力回路式顶空进样器的特点是对顶空瓶先加压再泄压取样，一进一出，所以称之为压力回路；又由于使用六通阀和定量环进行取样，也称为“六通阀+定量环”式。图2示意了压力回路式顶空进样器的原理和简单工作流程，该种压力回路式也称之为正压型，即向顶空瓶内加压；图3中的顶空进样器不向顶空瓶内加压，而是在取样时通过针筒将顶空瓶内样品抽出，称之为负压型的压力回路式顶空进样器；在实际的仪器实现上，负压型的压力回路式顶空进样器常使用泵替代针筒。

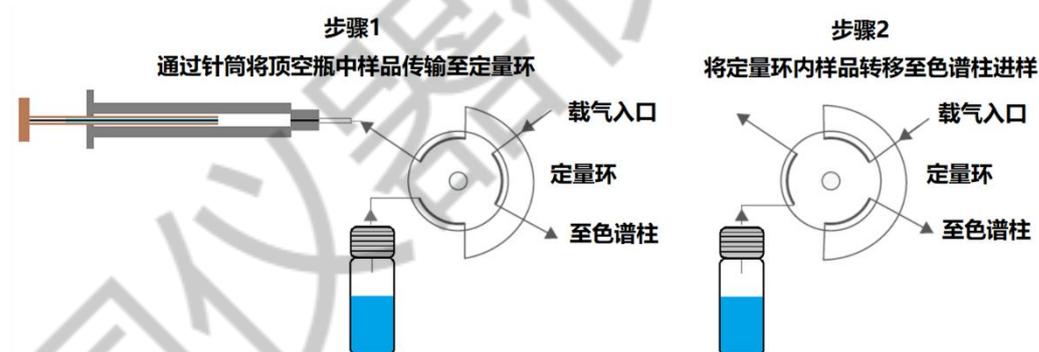


图3 压力回路式顶空进样器原理和流程示意（负压式）

## 2.2 压力回路式顶空进样器的典型仪器流路

压力回路式的顶空进样器典型仪器流路(图4)主要由以下组成：①气源及流量控制阀，一般也称之为吹扫气，主要作用是向顶空瓶加压和吹扫流路；②顶空瓶及其加热装置；③进行流路切换的六通阀和开关电磁阀；④可加热的样品传输管线和普通（或者惰性化）的管线等。

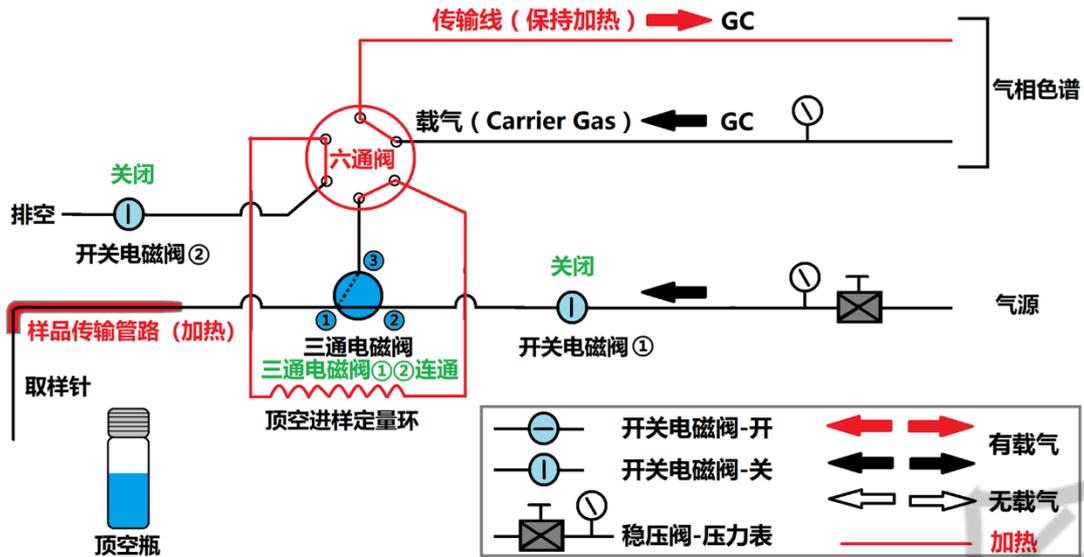


图 4 压力回路式顶空进样器的典型仪器流路

### 2.3 压力回路式顶空进样器的工作流程

顶空进样器在进行样品分析检测时，其主要工作流程包括：待机、样品加压、取样、定量环平衡、进样和管路吹扫等。本文以市面常见的某厂家顶空进样器为例，介绍仪器工作流程。该仪器自动化程度较低，样品加热平衡时间需要手动计时，进样时需要手动将取样针扎入样品瓶，其他均为自动化流程。

#### 1) 待机状态

仪器的待机状态（图 5），主要是开启顶空进样器后等待温度条件就绪，以及在待机状态对装有样品的顶空瓶进行加热平衡。

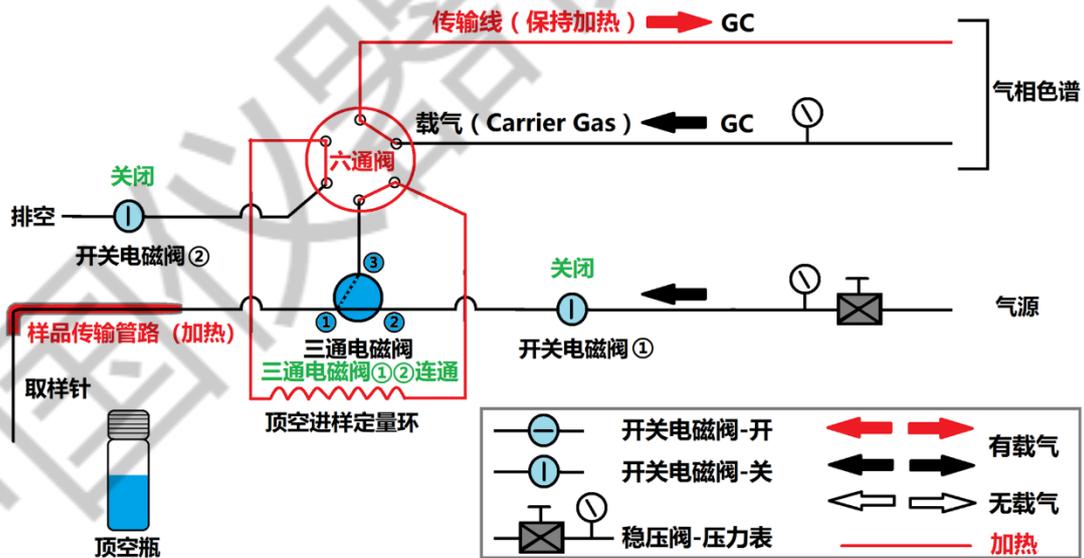


图 5 压力回路式顶空进样器的待机状态

#### 2) 样品加压

当顶空进样器处于样品加压状态（图 6）时，先将取样针扎入在一定温度下平衡好的顶空瓶中；随后，三通电磁阀①②位连通，开关电磁阀①打开，开关电磁阀②关闭；气源将通过稳压阀→开关电磁阀①→三通电磁阀②①→样品传输管路→顶空瓶，向顶空瓶内输入惰性气加压至设定值，并保持一定时间；加压完毕后，开关电磁阀①关闭。

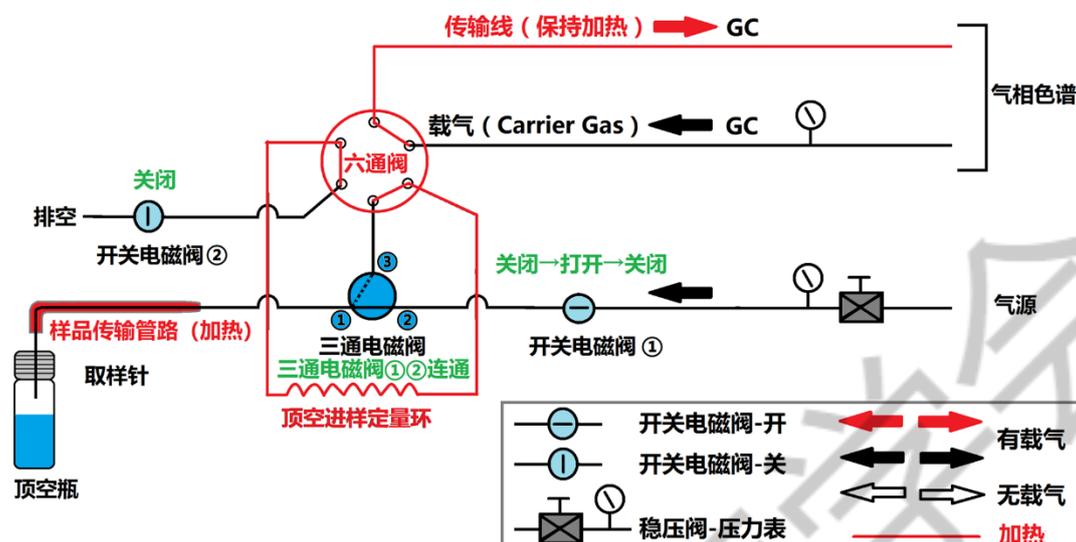
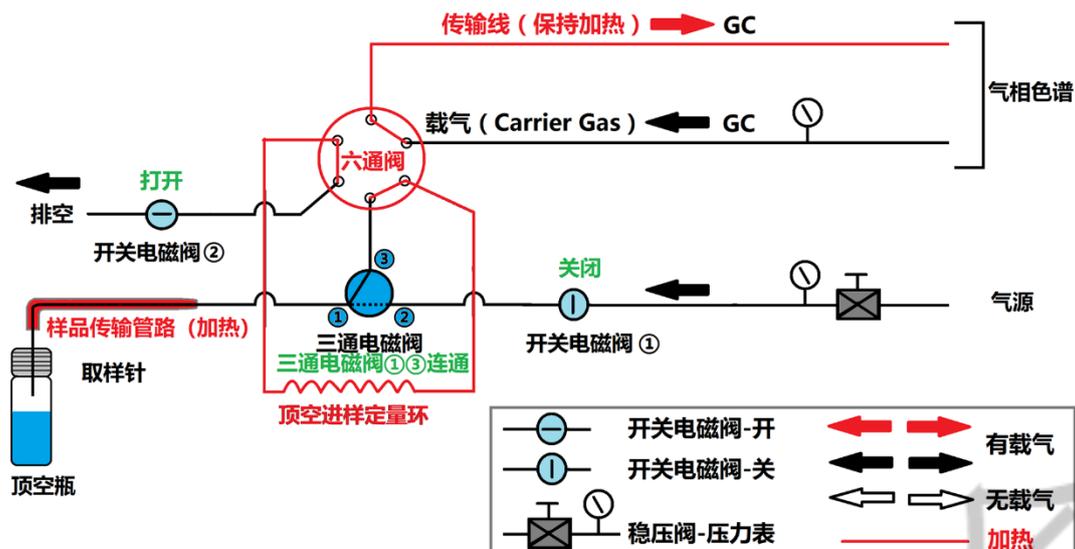


图 6 压力回路式顶空进样器的加压状态

一般而言，图 6 中气源——即顶空压力/加压气/吹扫气的压力常设置为 100KPa 左右，加压的时间一般设置为（20-60）s 左右。

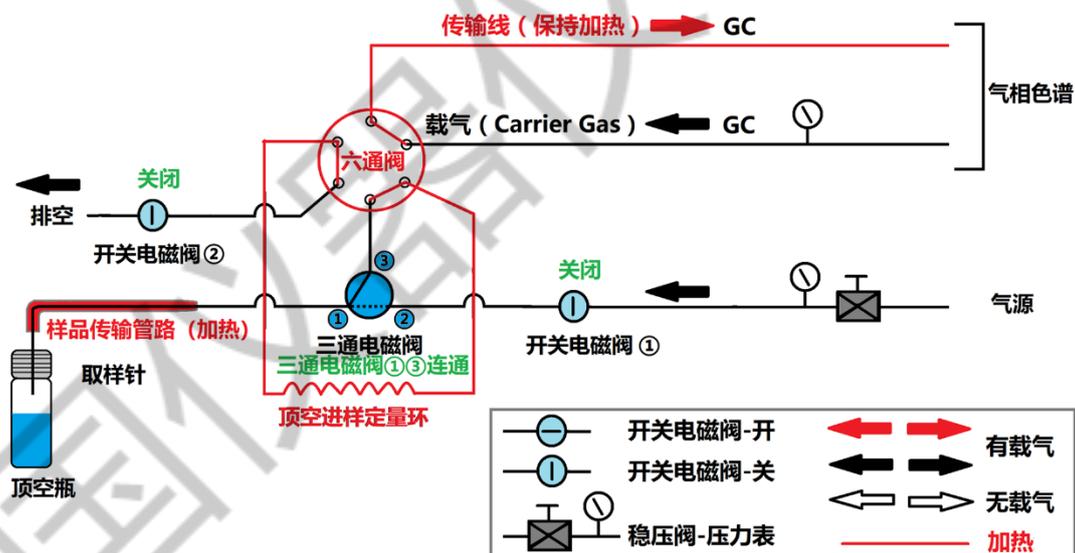
### 3) 取样状态

当顶空进样器处于样品加压状态（图 7）时，取样针处于顶空瓶中；此时，三通电磁阀①③位连通，开关电磁阀①关闭，开关电磁阀②打开；顶空瓶内的具有一定压力的气体样品将通过样品传输管路→三通电磁阀①③→六通阀和定量环→开关电磁阀②→放空，经过一定时间之后（即取样时间，一般 10s-60s 左右），定量环内充满样品。



#### 4) 定量环平衡

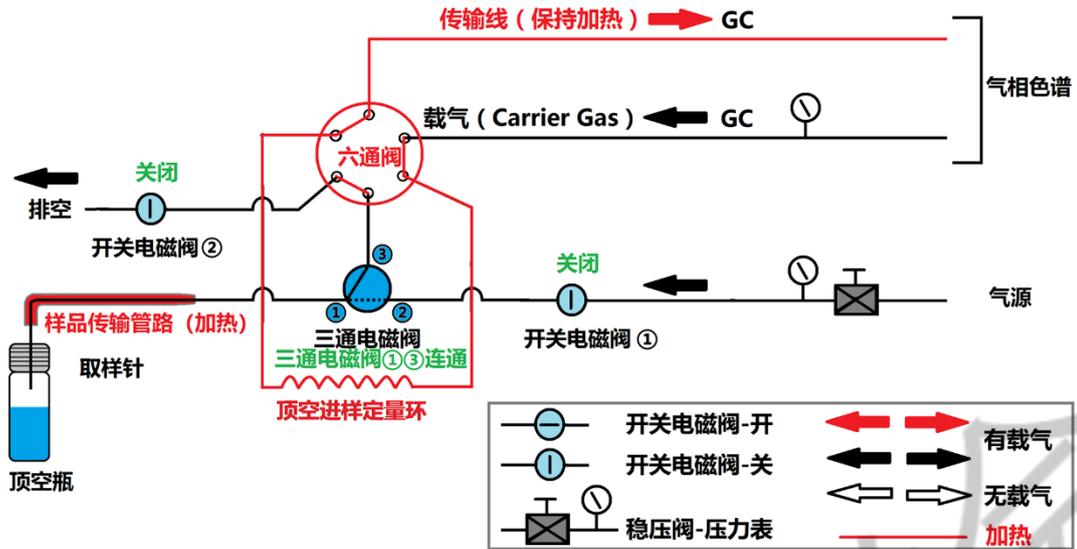
在取样过程持续一定时间之后（即取样时间，一般 10s-60s 左右），顶空进样器进入定量环平衡状态（图 8）；进入该状态后，开关电磁阀②会关闭，用以平衡定量环内的气体样品压力，此时从顶空瓶→样品传输管路→三通电磁阀①③→六通阀和定量环→开关电磁阀②形成密闭流路；此时仪器的流路和其他阀的状态，与取样状态无区别。定量环平衡时间一般设置为（3-5）s。



#### 5) 进样状态

定量环平衡过程结束后，六通阀切换状态，顶空进样器进入进样状态（图 9）；定量环被串入气相色谱仪载气流路，定量环内的气体样品被带入进样口，从而引入色谱柱进行分离；

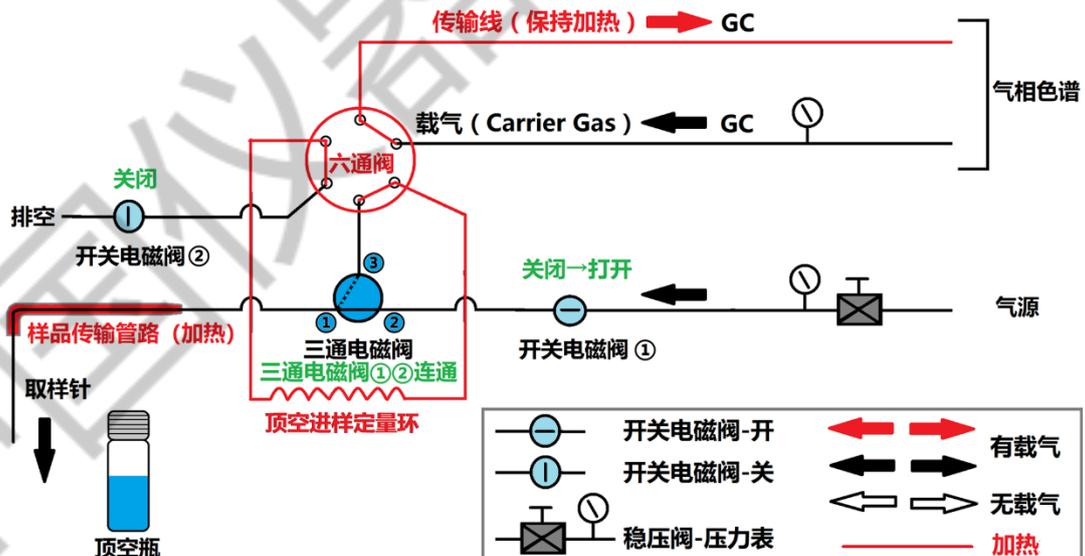
此时，三通电磁阀①③位连通，开关电磁阀①关闭，开关电磁阀②关闭。



进样过程持续一定时间之后（即进样时间，一般 5s-60s 左右），六通阀恢复原始状态，定量环不再串入气相色谱仪载气流路。另外，如果此时打开开关电磁阀②对顶空瓶内持续泄压，则可以进入到多次顶空萃取（MHE）模式中。

### 6) 吹扫状态

进样过程结束后，可以将取样针从顶空瓶中取下，手动进入吹扫管路状态（图 10）；此时，三通电磁阀①②位连通，开关电磁阀①开启，开关电磁阀②关闭；气源将通过稳压阀→开关电磁阀①→三通电磁阀②①→样品传输管路→放空，将取样管路中的样品残留通过惰性气吹出，避免影响下一次分析。



需要说明的是,定量环回路在进样过程中已经被载气清洗,因此在此清洗的必要性不大。管路的吹扫过程一般持续(1-3)分钟,建议在气相色谱分析结束后进行,避免大流量对空吹扫管路引起顶空-气相色谱联用系统压力不稳。

### 3 结论

顶空进样器的主要工作流程除了上述待机、样品加压、取样、定量环平衡、进样和管路吹扫之外,还有其他一些流程包含在以上几个流程之中或者之间,如压力测试检漏、定量环压力控制等,整体是为了更好的服务于样品的分析。目前使用压力回路式顶空进样器的厂家和仪器非常多,应用极为广泛。

#### 参考文献:

- [1]中华人民共和国公安部. 血液酒精含量的检验方法: GA/T 842—2019 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [2]国家市场监督管理总局. 生活饮用水标准检验方法第8部分: 有机物指标: GB/T 5750.8—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [3]生态环境部. 水质苯系物的测定顶空\_气相色谱法: HJ1067—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [4]Bruno Kolb,Leslie S.Ettre. Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice[M]. 2th ed.Hoboken:John Wiley & Sons, Inc., May 2006:70-84.