



气相色谱-微波等离子体发射光谱联用仪在环境保护分析中应用的研究

中国科学院兰州化学物理研究所

选用多种检测器的气相色谱法,不能满足对多元素物质的高灵敏度和高选择性的分析要求。因此有人^[1]于1965年提出了气相色谱和微波等离子体发射光谱联用的方法(以下简称色-光法),经过几年的发展于1973年已基本上仪器化^[2,3]。由于该方法具有较高的灵敏度和选择性,因此越来越广泛地被产业部门和科研单位应用于环境保护分析。此方法能同时解决有机化合物中有机元素和金属元素的痕量分析问题,而且不受基体的干扰。如改变进样方式还能起到原子吸收光谱的作用,扩大了此方法的通用性,对分析含多元素的样品时,可较大程度地简化操作步骤,而不需随时卸换不同的检测器或更换不同的分析方法或分析仪器。

色-光法的基本原理

当气相色谱的载气氩或氦被微波激发后形成氩或氦等离子体,氩的电离势为15.68电子伏特,氦的电离势为24.46电子伏特,因此氩等离子体和氦等离子体能使色谱柱馏出的各个有机化合物组成完全碎片化和碰撞成激发态的原子,同时也能使无机化合物碰撞为激发态的金属元素。当激发态元素降至基态时就会相应地产生各元素的特征原子谱线。用光栅光谱可测得各特征谱线的强度。信号的记录可采用在一定波长范围内扫描记录方式。也可根据所测元素种类的多少在光谱仪

的不同波长处按上几个出口狭缝,用光电倍增管接受出口狭缝的信号。由此可见色-光法是一个能测多元素的高选择性和高灵敏度的方法,它与化合物的基本结构和性质无关,而只是对元素敏感。

色-光仪的研制

我们采用上海分析仪器厂的102型气相色谱仪和东德 Carl Zeiss, Jena 产的 PGS-2 型2米平面光栅摄谱仪,经改装加工,在兄弟单位(国营长风机器厂和北京第二光学仪器厂)的大力协助下,按装了一台基本原理与 McCormack 等^[1]相似的气相色谱-微波等离子体发射光谱联用仪(以下简称色-光仪)。整个仪器分三大部分,即:气相色谱部分,样品激

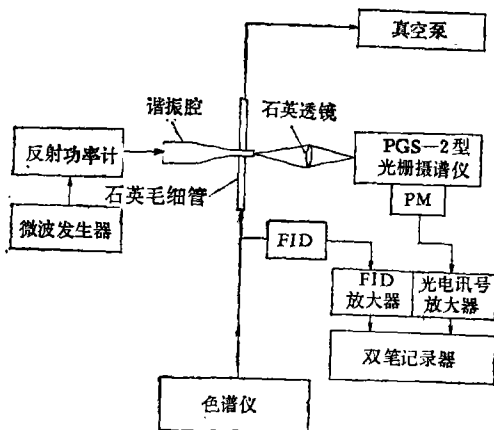


图1 色-光仪的方框图

PM-光电倍增管

FID-氢火焰离子化氧检测器

发部分和发射光谱部分(图1)。

一、气相色谱部分:

气相色谱部分与一般常用的气相色谱方法的最大差别在于气体流程。我们所采用的气体流程(图2),从柱馏出的组分为两股气流(可以是相等的两股气流或不相等的已知比例的两股气流)。一股馏至氢火焰离子化检测器(图2中的FID),另一股馏至石英毛细管(也可称为等离子体管或放电管)。由于用氩作载气时石英毛细管内需处于减压状态(3—10毫米汞柱),因此在柱后应加入一股气流以保证柱尾处于常压以上,否则在抽空石英毛细管时会使柱压降增大而降低柱效率。

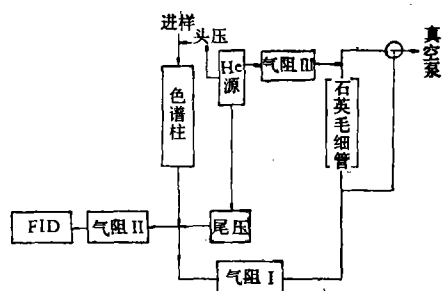


图2 气相色谱的气体流程图

在色-光法中常用的载气为氩气或氦气。氩等离子体的电势较氦等离子体的低,不能把化合物(特别是有机化合物)完全碰撞为原子态,因此常常在发射的原子谱线中掺杂了分子谱带。这样就会降低方法的灵敏度。在1966年后绝大部分的色-光法都改用氦气为载气,但最近Talmi等^[4]提出用色-光法分析硒的络合物时用氩等离子体并不能提高分析的灵敏度。他们在分析环境保护样品中的痕量汞、砷和铈时都广泛地采用了氩等离子体,这对分析金属元素有利于简化色-光仪和操作步骤。

二、样品的激发部分:

我们所采用的石英毛细管是内径为1毫米左右,外径为6—7毫米,长15厘米左右。

有人^[5]认为石英毛细管的内径越小越好,最佳的尺寸为内径0.5毫米和外径6毫米。此种规格的石英毛细管可连续使用3个月。我们采用的微波发生器是南京无线电金属元件厂产的微波理疗器。为了稳定所发生的微波,在理疗器上联结了滤波设备。理疗器上的国产磁控管型号为CK140,功率200瓦,频率为2450兆周。操作时常用的功率为20—90瓦。根据文献上记载的结果认为在20—90瓦范围内,功率的大小与灵敏度无关,只是当载气流速有较大变动时才需选择最佳的功率,如气流增大时应适当地加大功率,否则会明显地影响方法的灵敏度。为了把微波能量集中在石英毛细管上,需把所发生的微波通过波导电缆引入微波谐振腔。把石英毛细管置于腔体内。一般微波放电谐振腔有五大类^[6](表1)。用于色-光仪的谐振腔有锥型(第一类谐振腔也可称为波导管型)的和1/4波同轴短锥型(第五类谐振腔,简称为1/4波同轴型)。表2为各类谐振腔的操作特性,从表4所列的数据可知第5类谐振腔的反射功率为最小。我们采取了第一类谐振腔(国营长风机器厂非标准加工)结构见图3。以后准备对第一类和第五类谐振腔进行对比试验。

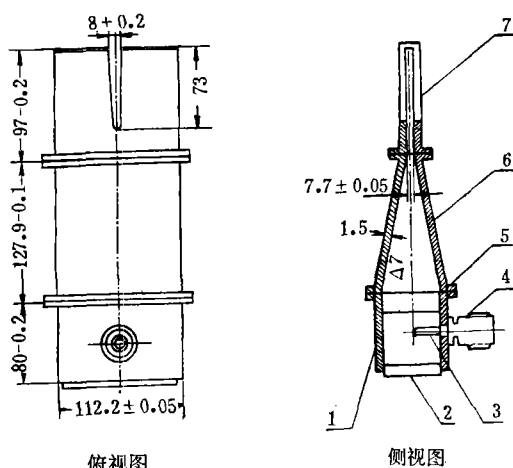
表1 微波放电谐振腔的类别

谐振腔	电性构型	耦合调节	能否从石英毛细管系统移动
1	锥型 TE ₀₁₃	有	能
2a	3/4波同轴短锥型	没有	不能
2b	3/4波同轴短锥型	有	不能
3	1/4波轴向短锥型	没有	不能
4	同轴平头型	有	能
5	1/4波同轴短锥型	有	能

当样品进入色谱柱前,在启动微波发生器的情况下,我们用高频火花真空测定仪引发氩等离子体,在谐振腔和石英毛细管的周围用罩有200目/平方吋铜丝网的专门吸收微波的泡沫塑料(北京红波塑料厂)屏蔽防护

表2 微波放电谐振腔的操作特性

谐振腔	激发的压力范围 (毫米汞柱)				在氦气中的反 射功率(%)			
	He		H ₂		0.1	1	10	100
	低	高	低	高	毫米汞柱			
1	0.07	600	0.04	28	78	28	4	15
2a	0.01	>700	0.03	240	50	30	18	10
2b	0.01	>700	0.02	400	46	5	4	4
3	<0.001	>700	0.01	210	22	56	63	55
4	<0.001	>700	0.01	250	<1	33	44	30
5	<0.001	>700	<0.001	>450	<1	<1	<1	<1



俯视图

侧视图

图3 锥型谐振腔的结构图

- 1.波导 2.塞块 3.杆 4.管接头
5.法兰盘 6.波导 7.波导

泄漏的微波。

三、发射光谱和信号记录部分:

我们采用的 PGS-2 型 2 米平面光栅摄谱仪的光栅为 651.5 条/毫米, 应用波长范围为 2000—8000 埃。在石英毛细管内所激发出来的光经过石英聚光镜(焦距 $f = 80$ 毫米)进入摄谱仪的进口狭缝。狭缝宽度为 30 微米。我们把原有摄谱仪的摄谱部分改为光电记录, 在按放平板处装上一个狭缝宽度为 24 微米的出口狭缝。用 1P 28 光电倍增管接受光学信号。信号经过放大器(北京第二光学仪器厂产)用一双笔记录器同时记录氢火焰离子化检测器的信号和光学信号。

我们准备在此仪器上对含有表 3 所列各元素的有机化合物进行定性和定量的测定。表 3 中所列各元素为环境保护分析和有机化学研究工作中较常见的元素, 其它特征波长在 2000—8000 埃范围内的元素同样也能测定。测量碳和磷元素时可在 1P 28 光电倍增管前加上一个兰色滤光片。测定氘、氟、氮和氧等元素时可改用 R446 光电倍增管并加上红色滤光片。

我们在上述所按装的色-光仪上初步试验了对含溴、氯、氢和硫等元素化合物的选择性(见图 4)。从图 4 可见当选用特定的波长时可选择性地测得各特定元素的信号。这对定性确定某组成的存在与否有很大的帮助。当在氢通道测量各种碳氢化合物时可明显看到含氢原子少的芳烃(苯和甲苯), 其光学信号相应地比 FID 的苯和甲苯的信号低。正己烷和苯在 FID 上的信号(指峰高)大小相近, 但在氢通道正己烷的信号比苯的信号大一倍多, 这是因为己烷有 14 个氢原子而苯只有 6 个氢原子的关系。由此可很直观地知道各个组成的类别。由光学信号的大小可定量地测得特定元素或含特定元素化合物的含量。

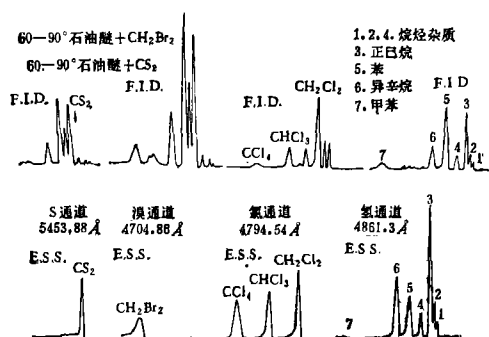


图4 色-光仪对各元素的选择性(与FID相比)

色谱条件: 柱长 2 米、内径 4 毫米(不锈钢);
固定液乙烯基硅弹性体;载气氦气;柱入口压力 1 大气压;柱温 100℃。

分光仪条件: 入口狭缝宽度 30 微米, 出口狭缝宽度 24 微米, 石英聚光镜(焦距 $f = 80$ 毫米)。

光电倍增器: 1P28. ESS: 发射光谱结果

表3 色-光仪用于环境保护方面的工作

样品种类		分析组成或元素	检测范围	参考资料
粮 食	小麦	农药 Bromoxynil (4-甲氧基-3,5-二溴代苄腈)	0.2ppm	[8]
	小麦	农药 Ioxynil (除莠剂) (3,5-二碘代-4-羟基苄腈)	0.1ppm	[9]
	燕麦	同上	同上	[9]
	玉米	杀虫剂马拉松 {S-[1,2-双(乙氧基羰基)乙基] 0,0-二甲基二硫代磷酸酯} $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	3ppb	[10]
	大豆	农药 Trithion (0,0-二乙基 S-对位-氯苯基硫代甲基二硫代磷酸酯)	10^{-10} 克 3.7—14ppb	[5] [10]
蔬 菜	甜菜	农药 Thimet [0,0-二乙基 S-(乙基硫代甲基)二硫代磷酸酯]	0.15ppm	[8]
	土豆	农药 Thiodan (6,7,8,9,10,10-六氯-1,5,5a,6,9,9a-六氢-6,9-甲撑-2,4,3-苯并二氧杂环硫-3-氧化物).	0.2ppm	[8]
	芹菜	农药 Dimethoate [0,0-二甲基-S-(N-甲基-氨基甲酰基甲基)二硫代磷酸酯]	0.03ppm	[11]
	芹菜	农药对硫磷(0,0-二乙基0,对位硝苯硫磷酯)	0.2ppm	[11]
	芹菜	农药对硫磷	10ppb	[5]
水 果	苹果	杀虫剂 Mesurol [N-甲基氨基甲酸 4-(甲硫基) 3,5-二甲苯基酯], 以苯酚衍生物进入色谱柱分离. $\begin{array}{c} \text{OCONHCH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	0.05—0.10ppm	[12]
	苹果	杀虫剂 Ciba-10573 [N-甲基氨基甲酸邻位 (1,3-二硫戊环-2-)-苯基酯], 以硅烷化衍生物进入色谱柱分离 $\begin{array}{c} \text{OCONHCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \end{array}$	0.1ppm	[12]
	桔子汁	杀虫剂对硫磷	0.5ppb	[5]
	葡萄	杀虫剂二嗪农 (Diazinon) [0,0-二乙基-0-(2-异丙基-4-甲基间二氮苯基)硫代磷酸酯]	0.3ppm 7—29ppb	[11] [10]
	葡萄	杀虫剂 Ronnel [0,0-二甲基-0-(2,4,5-三氯代苯基)硫代磷酸酯]	2—7.4ppb 0.25ppm	[10] [11]
鸡蛋		同上	同上	[11]
鲑鱼		有机汞化合物	0.17ppm	[13]
大比目鱼		农药对硫磷	0.2ppm	[11]
鳟鱼		有机汞化合物	10^{-12} 克	[14]
牛奶		农药 Dimethoate	0.2ppm	[11]

续 表 3

样品种类		分析组成或元素	检测范围	参考资料
饲料	苜 蓿	杀虫剂 Banol [N-甲基氨基甲酸6-氯代-3,4-二甲基苯酯], 以苯酚衍生物进入色谱柱分离. $\begin{array}{c} \text{OCONHCH}_3 \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.5ppm	[12]
	苜 蓿	杀虫剂 Dimethoate	0.06—0.19ppm	[11]
	牛 草	同上	0.2ppm	[11]
土 壤		杀虫剂 Ethion (0, 0, 0', 0'-四乙基 S, S'-亚甲基双二硫代磷酸酯)	0.2ppm 1.4ppb	[11] [10]
土 壤		杀虫剂 Disyston	0.17ppm	[8]
土 壤		除莠剂 Ioxynil	2.0ppm	[9]
土 壤		除莠剂 Atrazine (2-氯-4-乙氨基-6-异丙基氨基均三嗪)	0.05ppm	[12]
生物体	牛 尿	农药 Dimethoate	0.20ppm	[11]
	蜜 蜂	农药对硫磷	0.60ppm	[11]
	昆 虫	有机汞化合物	10^{-12} 克	[14]
水、饮水盐水		有机汞化合物	10^{-14} 克	[14]
金属元素 整合剂	乙酰基丙酮	铝、铬、铜、铁、钪; 铜和铁不出色谱信号	2×10^{-11} 至 2×10^{-12} 克/秒	[15]
	同 上	铬、铝、钪	—	[16]
	同 上	铬	6.2×10^{-10} 克/秒	[17]
	同 上	铝、铍、铬	依次为100, 0.01, 1×10^{-9} 克	[18]
	三氟化乙酰基丙酮	铝、铬、铜、铍、铁、钪、钒	2×10^{-11} 至 2×10^{-12} 克/秒	[15]
	同 上	铬、铝、钪、铟、铍、铁、铜、钒、锰	—	[16]
	同 上	铬、铍、铝、铍、铜、铁、铟	10^{-7} — 10^{-10} 克	[18]
	同 上	铬	1.7 至 8.0×10^{-10} 克/秒	[17]
	六氟化乙酰基丙酮	铬	1.5×10^{-11} 克/秒	[17]
	4-硝基-邻苯二胺	生物体(牛肝、人发、狗毛)和植物(果园中树叶)和煤、飘尘、矿渣、吸收清洗液中的硒。	4×10^{-11} 克	[4]
	硫乙酰替奈胺-2 (Thionalid), 苯基化后再色谱分析	煤、飘尘、果树叶子、牛肝、水中的砷	2×10^{-11} 克	[19]
		铈	5×10^{-11} 克	[19]
含硫化合物		二硫化碳、噻吩、二氧化硫、氢硫酸、二甲基亚砷	痕 量	[20]
在线分析		气体中痕量-氧化碳	1—80ppm	[21]
气体分析		氧、氮、氩、氢、一氧化碳、二氧化碳、氧化亚氮、甲烷、乙烯、丙烯、正丁烯	10^{-9} 克/秒	[16]

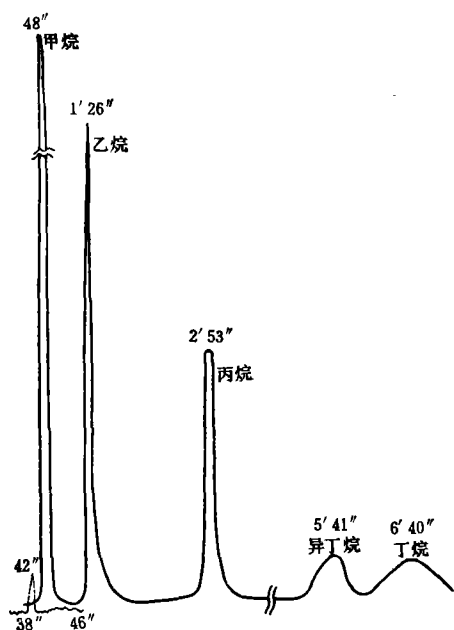


图5 用色-光仪分析铂重整补氯
试验的循环尾气色谱图

仪器的噪音对方法的灵敏度有很大的影响。为此我们与中国科学院科学仪器厂共同研究载气氮气的精制和纯度测定以尽量减少由氮气中的杂质所引起的噪音。由科学仪器厂研究和加工气体精制的设备。为了控制分析氮气中的杂质我们建立了分析 0.1ppm 数量级的甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氩、氧和氮气等杂质气相色谱法 [串联 0.7 米碳分子筛 TDX 柱 (柱温 130℃) 和 5 米高分子多孔小球 (Porapak Q) 柱 (柱温 -78℃)]。

色-光仪的特点和应用范围

在前面所述的基本原理中已提及，它只对给定波长的特定元素有选择性的信号，与化合物的基体无关，这是色-光仪所以比火焰光度计和电子俘获检测器优越的原因。其次当改用凹面光栅光谱仪时可在罗兰圈上按装多至 20 个以上的出口狭缝，这样可以用同一个样品同时测出 20 个以上的元素，不需改换不同检测器来达到多元素的测定要求。这对环境保护分析是十分有利的，因为这样既

能节约样品用量又能缩短分析周期。在测量灵敏度方面色-光法也可与其它检测器相比拟。电子俘获检测器虽对含卤素、硝基和氧的化合物具有较高的灵敏度 (最低检测量为 10^{-13} 克)，但对有机汞化合物 (如 CH_3HgX) 电子俘获检测器的灵敏度只有 10^{-9} 克，对二甲基汞的灵敏度则更低，而色-光仪对有机汞化合物的最低检测量可达 10^{-12} 克的水平。由此可见色-光仪是具有高选择性和高灵敏度同时又是一个较通用的检测仪，能同时测出有机化合物和金属有机化合物中的有机元素和金属元素。经改变进样方式后可使色-光仪的样品激发部分和发射光谱部分起到与原子吸收光谱类似的作用，并使样品由有机化合物扩大到无机化合物^[7]。

色-光仪用于环境保护分析方面的工作已发表的列于表 3。从表 3 的实例可知色-光法能成功地用于含氯、溴、碘、硫、磷的农药残余物，其效果与火焰光度计和电子俘获检测器类似。在分析有机汞化合物和硒、砷、锑等污染物时，色-光法的灵敏度比电子俘获检测器高，同时，色-光法还能选择性地分析金属螯合物。此外，也能用于分析大气中的气体污染物，由此可见色-光法的应用范围是比较广泛的。

我们还与上海炼油厂研究所协作，用该厂进口的 MPD850 色-光仪建立了铂重整补氯试验中反应尾气中 5—10ppm 数量级氯化氢的分析方法。铂重整 (65—140℃ 石油馏分) 催化剂在循环使用过程中，氯离子会被反应物中的水溶解而破坏金属—酸和水—氯化氢的平衡，催化剂的选择性和寿命都会随之降低。为了保持上述系统的平衡，需在原料油中加入适量的氯化物。补氯速度的快慢对催化剂的性能有很大的影响。为了控制补氯速度，就需准确地测定反应尾气中的氯含量。用色-光法分析尾气时，首先由色谱柱把氯化氢与其它组分离开，然后在光谱的氯通道

(下转第 16 页)

表6 硬度测量结果

添加 F-53 量 (克/升)	编 号	硬度 (Hv)
无	0	810
0.02	2	840
0.04	4	840
0.06	6	840
0.08	8	925

注: (1) 用 F-323 型硬度计, 200 克载荷下测定

(2) 在同一镀铬槽内添加不同量的 F-53 所得的镀铬层

(3) 硬度值是试样测定五点的平均值

日常产品: 未加 F-53 的脱铬率 13.5%

试验产品: 添加 F-53 的脱铬率 0%

从统计结果(30件)看, 添加 F-53 后镀

铬层与底金属层的结合力是良好的。

从一年多的实践和多项试验证明我们制备的 F-53 抑制铬酸雾的效果良好, 对镀层质量无不良影响。使用 F-53 后, 改善了劳动环境, 节约铬酸 25% 左右, 并缩减了排风装置的投资和节省了用电。

参 考 资 料

- [1] H. G. Eryce, Fluorine Chemistry 5 295 (1964).
- [2] I. L. Knunyants and G. A. Sokolski, Angew. Chem. Intern., 11 583 (1972).
- [3] F. W. Elans, M. H. Litt, A. M. Weidlor-Kubaneck and F. P. Avonda, J. Org. Chem., 33 1839 (1968).

(上接第 40 页)

测得氯元素的特征谱线强度。如此测定的氯化氢不会受尾气中大含量组成或其它杂质的干扰。我们选用的色谱柱为长 2 米和内径 3 毫米装有 GDX301 的玻璃柱。在柱温 110℃ 下分离尾气中各组成, 其顺序分别为氯化氢、氢和氧(混合峰)、甲烷、乙烷、水、丙烷、异丁烷和正丁烷, 这个方法同样也能用于大气中 ppm 级氯化氢污染物的分析。由于氯化氢具有腐蚀性, 因此要求仪器的气体流动系统能耐腐蚀, 否则会影响定量的准确性。

参 考 资 料

- [1] A. J. McCormack, S. C. Tong and W. D. Cocke, Anal. Chem., 37, 1470 (1965).
- [2] K. Durrant and W. R. McLean, Lab. Equip. Dig. 11, 156 (1973).
- [3] W. R. McLean, D. L. Stanton and G. E. Penketh, Analyst, 98, 432 (1973).
- [4] Y. Talmi and A. W. Andren, Anal. Chem., 46, 2122 (1974).
- [5] H. A. Moye, Anal. Chem., 39, 1441 (1967).
- [6] F. C. Fehsenfeld, K. M. Evenson and H. P. Broida, Rev. Sci. Instrum., 36, 294 (1965).

- [7] R. K. Skogerboe and G. N. Coleman, Anal. Chem., 48, 611A (1976).
- [8] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 39, 786 (1967).
- [9] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 38, 783 (1966).
- [10] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 38, 1757 (1966).
- [11] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 37, 1477 (1965).
- [12] C. A. Bache and D. J. Lisk, J. Gas Chromatog., 6, 301 (1968).
- [13] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 43, 950 (1971).
- [14] Y. Talmi, Anal. Chim. Acta, 74, 107 (1975).
- [15] R. M. Dagnall, T. S. West and P. Whitehead, Analyst, 98, 647 (1973).
- [16] R. M. Dagnall and P. Whitehead, Proc. Soc. Anal. Chem., 9, 201 (1972).
- [17] F. A. Serravallo and T. H. Risby, J. Chromatog. Sci., 12, 585 (1974).
- [18] H. Kawaguchi, T. Sakamoto, Y. Yoshida and A. Mizuike, Bunseki Kagaku, 22, 1434 (1973).
- [19] Y. Talmi and V. E. Norvell, Anal. Chem., 47, 1510 (1975).
- [20] R. M. Dagnall and S. J. Pratt, Talanta, 16, 797 (1969).
- [21] J. Moore, T. S. West and R. M. Dagnall, Proc. Soc. Anal. Chem., 10, 197 (1973).