ECD 氧气诱导法分析大气中痕量 HCFC-22

孙皓林 ,陈立民 ,乐致威 ,孙国忠 ,马蔚纯(复旦大学环境科学与工程系 ,上海 200433 , Email : haolins @hot mail .com)

摘要 : HCFC-22($CHClF_2$) 是 CFC-12 的主要替代物 ,它在大气中的体积分数仅为 10^{-12} 级 .而且对 ECD 检测器响应灵敏度很低 .本文经过低温浓缩进样后采用氧气诱导法来增强 ECD 对它的分析灵敏度 ,载气中氧气的体积分数为 0. 54 %时 ,信噪比最大 ,此时 ECD 灵敏度增强约 500 倍 。结合该条件下 ECD 温度选择 ,程序升温和载气流量的研究 ,建立了高灵敏度 ECD 气相色谱测定大气中 HCFC-22 浓度的实用分析方法 .

关键词 : HCFC-22 ; GC-ECD ;氧气诱导法
中图分类号 : X831 . 02 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301 (2001) 04-04-0021

Measurement of Chlorodifluoromethane(HCFC-22) in the Atmosphere by Using an O_2-Induced Electron Capture Detector (ECD)

Sun Haolin ,Chen Limin , Yue Zhiwei ,Sun Guozhong , Ma Weichun(Department of Environmental Science and Engineering , Fudan University , Shanghai 200433 , China Email : haolins @hot mail .com)

Abstract : Chlorodifluoromethane ($CHClF_2$, HCFC-22) ,a typical substitute of dichlorodifluoromethane(CF_2Cl_2 ,CFC-12) , which atmospheric concentration was only at 10^{-12} *V/ V* level . After preconcentrated air sample , O_2-Induced method was used to enhance sensitivity of ECD response to HCFC-22 . When O_2 concentration in carrier gas was 0. 54 % ,there was the greatest value of S/ N(signal to noise) and ECD response increased by about 500 times . With the study of other conditions , such as selection of the ECD temperature , programing of the column oven temperature and carrier gas flow ,a practicable analysis method with high sensitivity of ECD was established .

Keywords : HCFC-22 ; GC-ECD ; O_2-induced

氯氟烃及其替代物在大气中为痕量气体 ,体积分数仅为 10^{-12} 级 ,测定难度较大[1] .由于 CFC-11 、CFC-12 和 CFC-113 等氯氟烃类物质较氯氟烃替代物在对流层中的相对浓度较大 ,而且 ECD 对它们的分析灵敏度较高 ,可以在气体低温浓缩进样后用常规的 GC-ECD 方法进行分析[2,3] .但 ECD 对 HCFC-22 这样的氯氟烃替代物 ,响应值很差 ,常规的 GC-ECD 方法即使在经过低温浓缩进样后仍无法对其进行有效分析[4] ,而本文采用氧气诱导法来增强 ECD 对它的分析灵敏度 ,可以较好地分析大气中痕量的 HCFC-22 .

1 实验方法

1. 1 试剂

HCFC-22 气体 ,纯度大于 99. 0 % ,华星气体有限责任公司 .高纯氮气(> 99. 999 %) ,上海比欧西工业气体有限公司 .高纯氧气(> 99. 999 %) ,上海比欧西工业气体有限公司

高纯度空气 ,由高纯氮气(> 99. 999 %) 和高纯氧气(> 99. 999 %) 按 4: 1 的空气比例配制而成 .

1. 2 仪器及其操作条件

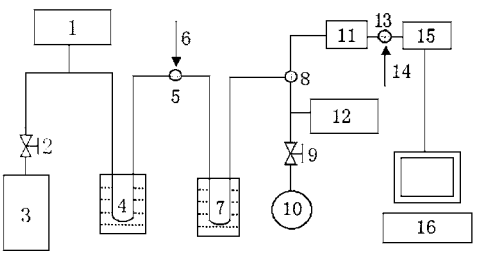
实验装置如图 1 ,由 4 个部分组成 :进样-低温浓缩系统 ; GC-ECD ;氧气添加系统 ;色谱工作站 .

基金项目 :国家自然科学基金资助项目(29677002) ;高等学校骨干教师资助计划项目 .
作者简介 :孙皓林(1975 ~) ,男 ,硕士研究生 ,主要研究方向为大气化学 .
收稿日期 :2000-09-21

气体样品导入后,经过脱水、低温浓缩富集,待测组分进入气相色谱仪进行分离,氧气在气相色谱仪后添加到已经过分离的气体中,再由 ECD 检测器进行检测,并由色谱工作站的色谱分析控制软件记录、处理数据.而其中没被浓缩富集的多余组分则进入 Vs.

气相色谱仪用带 ECD 的 GC-14BPF 型气相色谱仪,日本岛津公司生产;载气使用高纯氮气(>99.999 %),并经过分子筛及氧阱去除其中残余的水蒸气及其它微量杂质;色谱柱采用 Porapak QS(1/8" × 3 m)色谱柱.

色谱工作站使用与气相色谱仪配套的岛津 Class-GC10 色谱分析控制软件.



1.压力计 1 3.气体样品 4.脱水 6.载气 7.低温浓缩 10.Vs 11.GC 12.压力计 2 14.氧气添加 15.ECD 16.色谱工作站 2,9.二通阀 5,8,13.三通阀

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental equipment

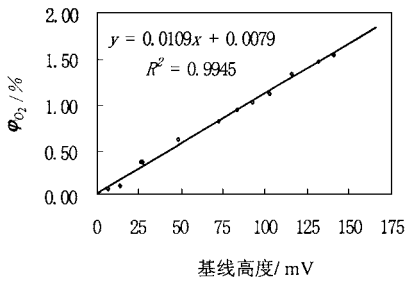
2 结果与讨论

2.1 氧气浓度标准曲线

进行氧气诱导提高 ECD 灵敏度实验时,载气通过色谱柱后将与高纯空气混合完成添加氧气的过程.分别测量高纯空气和混合后总载气的流量,就可以计算出载气中氧气的含量.

由 ECD 中添加氧气的原理可知,氧气将吸收 ECD 中自由电子,从而造成基流的下降,表现在 ECD 色谱中就是基线相应上升.于是笔者等推测,在其它基本操作条件(如:载气流速、T_D 柱温等)不变的情况下,ECD 基线高度与添加的载气含氧量应该存在某种特定的关系.

图 2 就是添氧量与 ECD 基线之间的关系曲线.实验结果证明,在一定的氧气浓度范围内,载气中氧气含量与 ECD 的基线高度之间存在非常好的线性关系.例如,在该色谱柱的工作条件下,含氧量与 ECD 基线高度可以用拟合公式:$y = 0.0109\,x + 0.0079$ 来表示.



色谱柱:Porapak QS(1/8" × 3 m) T_D:250 ℃ T_C:40 ℃
载气流速:40 ml/ min 添加氧气浓度范围:0 % ~ 1.5 %

图 2 载气氧气含量标准曲线

Fig.2 Standard curve of O_2 Contents of carrer gas

根据这一结果,在指定的工作条件下,可以在随时观察 ECD 基线高度的情况下,直接调节氧气的流量,待基线平稳后对照图 2 或拟合公式计算出载气中氧气的含量,从而节省了氧气浓度的测量时间,而且测量时不会破坏基线的平衡.

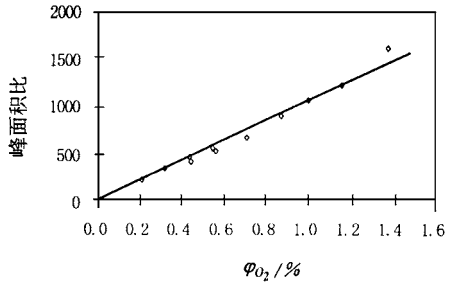
2.2 氧气添加研究

随着载气中氧气含量的增加,ECD 对 HCFC-22 的响应值也逐渐变大,且在一定的范围内存在着某种线性相关性,实验结果见图 3.同时,ECD 的基线噪声也随着载气中氧气含量的增加而放大.具体的实验结果如图 4 所示.

显然就信噪比而言,载气中氧气含量在 0.54 %时,ECD 对 HCFC-22 将有最佳的灵敏度,而且此时信噪比的变化相对较平缓,利于保持实验结果的精密度,并且可以通过严格控制实验条件(进样量、温度、载气流速等)来保持实验结果的精密度.通过图 3 可知,此时 ECD 灵敏度增强约 500 倍.

2.3 ECD 温度选择

在不存在氧气的 ECD 常规分析中,有离解型和非离解型捕获效应之分,ECD 温度对它们有着截然不同的影响.在选定的氧气和色谱条件下,进行 ECD 检测器温度对分析影响的研

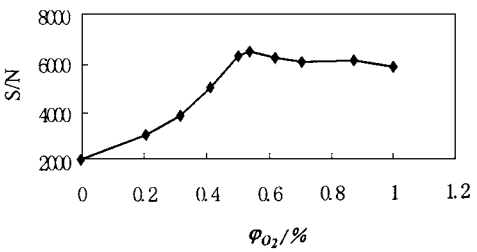


色谱柱:Porapak QS(1/8" × 3 m)　T_D:250 ℃　柱温:40 ℃ ~ 100 ℃,2 ℃/ min　载气流速:40 ml/ min　标准 HCFC-22 空气样品:595.6×10^{-12}　稀释气体:氮气

图 3　氧气诱导 ECD 灵敏度增强效应

Fig.3　Enhance sensitivity response of ECD by using O_2-induced

究.ECD 的温度改变时,最明显的现象是基线随之剧烈变化.载气中氧气含量为 0.54 % 的条件下,当 ECD 温度为 200 ℃时,基线高度为 120 mV;当 ECD 温度为 250 ℃时,基线高度为 50 mV;而当 ECD 温度 300 ℃时,基线高度为 25 mV.基线高度代表了 ECD 中基流的强弱,基线越高则 ECD 中的自由电子流越弱.温度对氧气存在时 ECD 基流的变化证明,在 ECD 中氧气吸收自由电子的过程为放热反应,低温条件将促进它的进行.

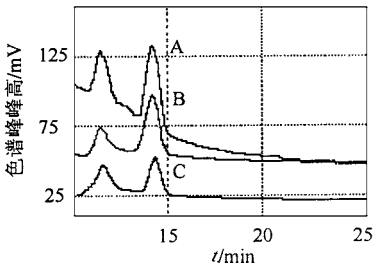


实验条件同图 3.

图 4　载气含氧量对 ECD 信噪比的影响

Fig.4　Effect of O_2 contents of carrer gas on value of signal to noise

图 5 显示 HCFC-22 样品在不同 ECD 温度下的色谱对比.图中 A、B 和 C 分别对应 ECD 检测器温度 200 ℃、250 ℃和 300 ℃的情况,它们的峰面积比为:2.6∶2.3∶1.从实验结果来看,低温也有利于 HCFC-22 的测量.这说明,对于氧气诱导 ECD 测量 HCFC-22 来说,温度在一定程度上是负面因素,低温有利于提高 O_2S-ECD 对 HCFC-22 的分析灵敏度.



φ_{O_2}:0.54 %　进样量:30 ml　T_D(A):200 ℃　T_D(B):250 ℃　T_D(C):300 ℃,余同图 3

图 5　O_2S-ECD 温度对分析 HCFC-22 的影响

Fig.5　Effect of temperature of O_2S-ECD on analysis of HCFC-22

考虑到低温不利于防止 ECD 的沾污,特别是仪器操作规定,ECD 温度必须高于色谱汽化室温度,这样当直接进样时,才能保证分析物质不会在 ECD 上凝聚.由于直接进样实验时,汽化室工作温度定为 200 ℃,所以综合这些方面的因素后,最终选定 ECD 分析 HCFC-22 的温度为 250 ℃.

2.4　程序升温

在分析过程中使用了程序升温的方式,这是为了改进在选定的工作条件下 HCFC-22 峰型较宽的问题.不同程序升温的条件产生的效果如图 6 所示.

从实验结果来看,较高的升温速度对分析 HCFC-22 较为有利,可以明显改变其出峰的形状.但是升温速度过快对色谱柱的基线影响也较大,最后选定的柱程序升温条件为 2 ℃/ min.

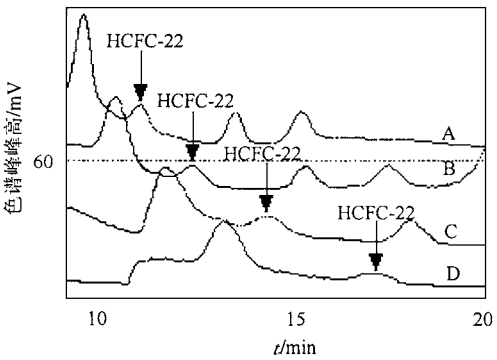
2.5　进样量标准曲线

在选定的氧气添加量条件下,进一步进行了 HCFC-22 进样量与 O_2S-ECD 响应值线性关系研究,如图 7 所示.在 100 ml 左右时,进样量与 O_2S-ECD 响应值有着很好的线性关系.

2.6　色谱工作参数

经比较,最后选用的色谱工作条件为:色谱柱 Porapak QS(1/8" × 3 m);ECD 测量温度 250 ℃;采用程序升温法,以 2 ℃/ min 的速度,由 40 ℃升至 100 ℃;载气流速为 40 ml/ min;氧气含

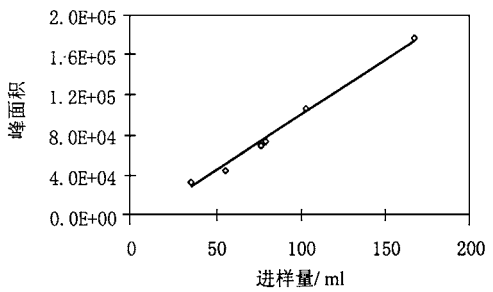
量 0.54 %;进样量为 50 ~ 150 ml.



色谱柱: Porapak QS(1/8" × 3 m) T_D: 250 ℃ φO_2: 0.54 % 载气流速:40 ml/ min 分析对象:对流层大气样品 采样时间:1999-03-17 采样地点:复旦大学 进样量: 150 ml 程序升温:A:4 ℃/ min,40 ℃ ~ 100 ℃ B:3 ℃/ min, 40 ℃ ~ 100 ℃ C:2 ℃/ min, 40 ℃ ~ 100 ℃ D:1 ℃/ min, 40 ℃ ~ 100 ℃

图 6 柱程序升温条件对测量的影响

Fig.6 Effect of programing of the column oven temperature on measurement



φO_2:0.54 %,余同图 3.

图 7 O_2S-ECD 响应值与 HCFC-22 进样量关系

Fig.7 Dependence of O_2S-ECD response value on HCFC-22 in-sampling contents

图 8 为该条件下的 HCFC-22 标准样品(595.6×10^{-12})色谱图.

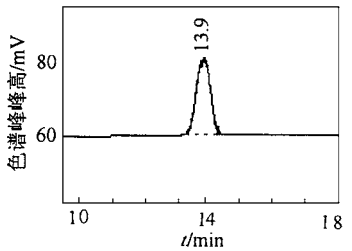
2.7 测量对流层大气中的 HCFC-22

在上海白龙港所采的对流层大气本底样品中 HCFC-22 的分析结果见图 9.

经文献和标准样品分析,该色谱图中除 HCFC-22 外,紧邻的 2 个峰分别为 CH_3Cl 和 CFC-12.

3 结论

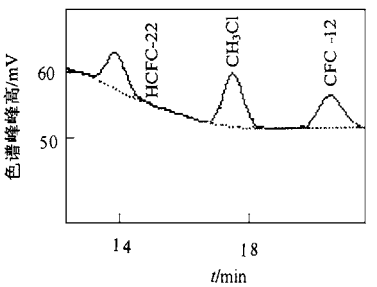
本文讨论的 ECD 氧气诱导法可以测量对流层大气中的痕量 HCFC-22 浓度,灵敏度较高,符合环境样品的分析要求,测量方便,从浓缩样品到色谱分析完毕,共需约 60 min.笔者利用这种方法对不同纬度地区所采的空气样品进行了分析.HCFC-22 只是一种临时性的替代物质,其对全球环境的长期影响尚处于评估之中,长期监测其在对流层中浓度分布的情况和变化的趋势,有着十分重要的意义.



φO_2:0.54 %,余同图 3.进样量:57.25 ml;HCFC-22 保留时间:13.9 min

图 8 HCFC-22 标准样品色谱图

Fig.8 Chromatography of HCFC-22 standard sample



大气样品导入量:150 ml 采样时间:1999-04-04 采样地点:白龙港 保留时间:HCFC-22 13.9 min CH_3Cl 17.2 min CFC-12 19.9 min,余同图 3.

图 9 O_2S-ECD 分析对流层大气样品色谱图

Fig.9 Chromatography of O_2S-ECD analyzing tropospheric atmosphere

参考文献:

1 Limin Chen et al. Distribution and trend of chlorodifluoromethane(HCFC-22) in the Atmosphere. Chem. Lett., 1994,**12**:2423 ~ 2426.

2 陈立民等.大气中氯氟烃类物质浓度变化的研究.环境科学,1999,**20**(1):27 ~ 29.

3 Limin Chen et al. Determination of 1, 2-dichlorotetrafluoroethane(CFC-114) Concentration in the Atmosphere. Chem. Lett.,1994,**3**:571 ~ 574.

4 Yue Zhiwei et al. Improvement of the ECD Response to HCFC-141b by O_2-Induced Measurement. 复旦大学学报(自然科学版),1999,**38**(1):116 ~ 118.