

气相色谱/脉冲式火焰光度检测器 测定几种有毒化学品

王红英¹ 牟瑛琳¹ 郝焕明¹ 王延东¹ 彭 婧²

(1. 防化研究院, 北京, 102205; 2. 防化指挥工程学院核防护系, 北京, 102205)

摘 要 介绍了脉冲式火焰光度检测器的工作原理及特点。采用气相色谱/脉冲式火焰光度检测器测定了路易氏剂、芥子气、沙林、甲基膦酸二甲酯、二苯胂、二苯氯胂、三苯胂等 7 种有毒化学品。结果表明, 此方法灵敏度高、选择性好, 在检测有毒化学品方面具有独特的优势。

关键词 脉冲式火焰光度检测器 有毒化学品 气相色谱法

1 前 言

有毒化学品多为含砷、磷、硫等元素的有机化合物, 如路易氏剂、芥子气等。日本侵华战争后, 大量含有毒化学品的废旧弹药被遗弃在我国境内。半个世纪后的今天, 这些被遗弃的弹药已经严重锈蚀, 部分有毒品已经泄露, 对我国的生态环境及人民的生命安全和健康造成严重伤害。

目前有毒化学品的监测方法有液相色谱法、气相色谱/原子发射光谱法^[1,2]、气相色谱/质谱法^[3-6][HT]等, 但这些方法的选择性和灵敏度都不能满足环境监测的要求。作者在前期工作的基础上, 采用高选择性的脉冲火焰光度检测器(PFPD)^[7-10][HT]测定了 7 种有毒化学品。

本文建立的气相色谱/脉冲式火焰光度检测器(GC/PFPD)检测方法, 选择性好, 灵敏度高, 完全可以满足大气质量监测的要求。本研究对有毒化学品的测定和环境监测具有较高的参考价值。

2 工作原理及特点

PFPD 主要是利用反应气体末端的扩散火焰。通过火焰中的气相反应, 使一些分子产生特征发射光谱并使发射延迟。不同的发射光谱及延迟可以增强 PFPD 的选择性, 降低噪声, 提高检测灵敏度。由于使用不连续扩散火焰, 燃烧室所用气体流量大大降低。另外, 电子门能把噪声控制在门脉冲窗口之外, 进一步增强了检测器的灵敏度。PFPD 检测砷、硫、磷和碳的发射延迟光谱图如图 1 所示。

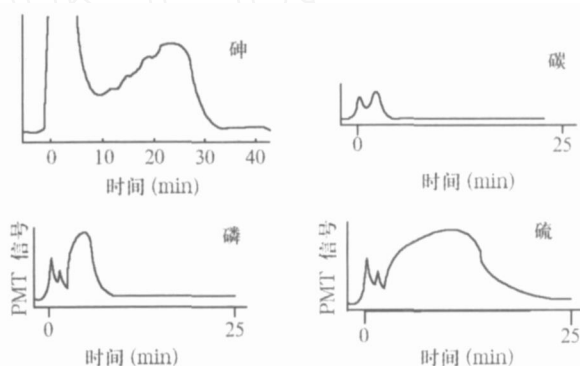


图 1 砷、硫、磷和碳的延迟光谱图

脉冲式火焰光度检测器是一种新型的火焰光度检测器, 最适合于选择性检测含硫和磷的化合物。同时 PFPD 检测器还能够选择性地测定 28 种特定的元素。它的双通道模拟输出功能允许同时输出 S 和 P、S 和 C 或其他两种元素产生的信号。PFPD 可以配置到任何进口的气相色谱仪上, 主要特点是灵敏度高, 选择性好, 同时具有时间过滤功能, 火焰背景、化学噪声和暗电流较低。燃烧气流量小, 燃烧室体积小, 有利于提高信号强度。发射信号的时间延迟明显地增强了选择性, 因此, PFPD 对碳氢化合物是一种特殊的检测器。各元素唯一的发射时间及双门槛差减软件, 明显增强了对不同元素的选择性, 因而能够在没有烃类干扰的情况下, 选择性测定 S、P、N、As 等多种元素。通过选择不同的检测模式及滤光片, 可以同时测定几种元素, 如 S + P、P + N、S + P + N 等。PFPD 同时测定单、双、三元素谱图如图 2 所示。

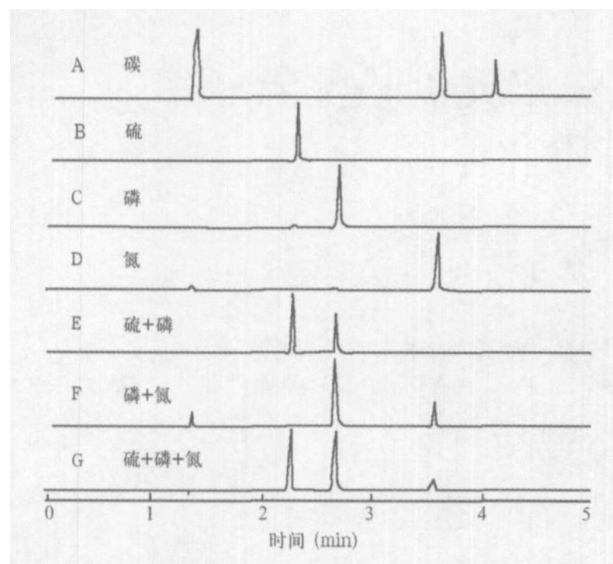


图 2 PFPD 同时测定单、双、三元素

PFPD 另一个较突出的优点是具有长期稳定性。由于 PFPD 是脉冲式连续点火,避免了火焰猝灭现象。烟尘会沿着燃烧室壁进行自清洁,提高了 PFPD 的可靠性和稳定性。因此,GC/PFPD 能够在较大的动态范围内完成低浓度样品的检测。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

HP - 5890 气相色谱仪(美国惠普公司);PFPD 检测器(美国 O. I. 公司)。

路易氏剂(L)、芥子气(HD)、沙林(GB)、甲基膦酸二甲酯(DMMP)、二苯胂肼(DA)、二苯氯肼(DC)、三苯肼(TPA),纯度均大于 98 %;1,3 - 二巯基丙烷(PDT)纯度为 98 %;乙腈为分析纯。

3.2 色谱条件

HP - 5 石英毛细管柱,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm(美国安捷伦公司);

柱初温 80 °C,0.75 min 后,以 20 °C/min 的速率升温到 280 °C,保持 5 min;

载气为高纯氮气,流速 1.2 mL/min;进样口温度 280 °C;

分流比 13:10;

进样量 1 μL。

3.3 检测器实验条件

检测器检测各种有毒化学品的实验条件见表 1。

表 1 检测器实验条件

毒剂	滤光片	光电倍增管	模式	信号范围 (ms)	温度 (°C)	气体流速 (mL/min)
L	BG12	R1924	S	6 ~ 24.9	220	氢气: 11.5
HD						
GB						
DMMP	GG495	R1924	P	5 ~ 15	300	空气(1): 10
DA						
DC						
TPA	GG496	R1925	As	4 ~ 24.9	300	空气(2): 10

3.4 样品的配制

路易氏剂(L)样品的配制:取 2 mL 乙腈于 4 mL 色谱进样瓶中,加入适量毒剂,再加入 10 μL 2 g/L 的 PDT 溶液,摇匀后放置 15 min,使衍生完全,进行色谱分析。

其它几种毒剂的配制:取 2 mL 乙腈于 4 mL 色谱进样瓶中,加入适量毒剂,摇匀,进行色谱分析。

4 结果与讨论

用气相色谱/脉冲式火焰光度检测器分别测定

几种毒剂,得到的数据见表 2。

从以上数据可以看出,PFPD 能够选择性测定多种有毒化学品。用气相色谱/脉冲式火焰光度检测器测定含 S、P、As 元素的有毒化学品,灵敏度高,线性范围较宽,相对标准偏差均小于 6.8 %。PFPD 对磷元素的相应信号较强,灵敏度最高,硫元素次之,砷元素最弱。试验中含磷元素的沙林最低检出限约为 1 pg,含硫元素的芥子气最低检出限约为 15 pg,对含 As 元素的三苯肼最低检出限约为 0.5 ng。

表 2 各种毒剂的测试结果

毒剂名称	线性范围	标准曲线	相关系数	相对标准偏差 (%)	检出限	FPD 检出限
L	50 ~ 1000ng/ mL	$y = 0.9029x - 10.665$	0.9996	6.8	20pg	200 pg
HD	24.806 ~ 496.128 ng/ mL	$y = 1.3807x + 1.5985$	0.9998	4.7	15 pg	200 pg
GB	1.16 ~ 18.51 ng/ mL	$y = 103.73x - 14.518$	0.9990	3.2	1 pg	20 pg
DMMP	122.88 ~ 1128.80 ng/ mL	$y = 2.3551x - 206.50$	0.9994	2.5	30 pg	
DA	20.51 ~ 200.51 μ g/ mL	$y = 13.217x - 444.64$	0.9987	4.2	2 ng	
DC	7.511 ~ 75.11 μ g/ mL	$y = 13.411x - 2.9165$	0.9994	4.1	1.1 ng	
TPA	6.625 ~ 66.25 μ g/ mL	$y = 16.391x + 49.175$	0.9985	4.8	0.5 ng	

y: 峰面积, x: 进样量

参考文献

- 周黎明, 曲刚莲, 顾惠芬. 分析化学, 1996, 24(2): 125 - 129
- Zorin A D, Zanozhna V F, et al. J Anal Chem, 1999, 54 (2): 166-168
- 陈静, 周黎明, 曲刚莲. 分析测试学报, 2002, 21 (5): 73-75
- Bruce A, Tomkin S, Gary A S. J Chromatogr A, 2001, 909: 13-28
- Bogdan S, Joseph H A. J Chromatogr A, 1998, 807: 253-263
- 周黎明, 顾惠芬, 曲刚莲. 分析实验室, 1996, 15 (3): 90-93
- Wang Yangdong. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry & Applied Spectroscopy, Pittcon, 2002
- 邢金仙, 刘晨光. 美国瓦里安仪器通讯, 2002, 15: 5-6
- 王红英, 王延东, 王秀凤, 郝焕明. 分析化学, 2005, 33 (10): 1479-1482
- 吴烈钧著. 气相色谱检测方法. 北京: 化学工业出版社, 2001: 191-192

收稿日期: 2009-02-23

Detection of toxic chemicals by gas chromatography/ pulsed flame photometric detector. Wang Hongying¹, Mu Yinglin¹, Hao Huanming¹, Wang Yandong¹, Peng Jing² (1. Research Institute of Chemical Defence, Beijing, 102205; 2. Department of Nuclear Defence, Chemical Defence Commanding Engineering College, Beijing, 102206)

The working principle and characteristic of pulsed flame photometric detector (PFPD) are described. Seven toxic chemicals (L, HD, GB, DMMP, DA, DC, and TPA) were determined by gas chromatography/ pulsed flame photometric detector (GC/ PFPD). The results demonstrate that the method is sensitive and selective, and has special advantages in the detection of toxic chemicals.