

气相色谱-原子发射光谱的 CIC 定量方法研究

曲刚莲*, 马果花, 潘荣荣, 李芬润
(防化指挥工程学院分析中心, 北京 102205)

摘 要: 运用气相色谱-原子发射光谱所独有的化合物无关校正曲线法 (CIC 法), 分别对 P、C、As、S 4 个元素通道进行实验, 得出了误差规律, 结果表明: 当被测化合物的保留时间与标准物质相近, 分子结构相似, 定量结果的相对误差较小; 保留时间相差较远, 分子结构相差较多, 则定量结果的相对误差就较大。如果在实验室标准物质缺乏的情况下, 可以利用 CIC 方法进行定量。

关键词: 气相色谱-原子发射光谱检测器; CIC 法

中图分类号: O657.7; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2007) 11-079-03

在气相色谱中, 原子发射检测器 (Atomic Emission Detector, AED) 是采用微波诱导氦等离子体 (Microwave Induced, Plasma) 与发射光谱 (Emission Spectrometry) 结合的一种原子等离子体发射光谱 (AES)。原子发射光谱检测器^[1]能选择性地检测任意一种从气相色谱流出的元素 (氦除外), 至今已开发出 23 种元素^[2]。其检测机理为化合物在氦等离子体中被完全碎片化和原子化后, 元素信号强度与实际元素量成正比^[3,4]。也就是说, 元素信号面积与组分中元素的质量成正比, 与元素所在分子的结构无关。因此, 在 GC-AED 分析中, 可以用一种含有所要测定元素的已知化合物去校正包含相同元素的化合物。这就是 GC-AED 分析所独有的与化合物结构无关校正曲线法, 简称 CIC 法^[5] (Compound Independent Calibration)。基于这一特殊选择性检测器的功能, 我们对几种有毒化学品进行了探索性的研究测试, 其目的是想用少数的标准样品来定量测定含有相同元素的多种有毒有害的有机化合物, 用以解决实验室标准样品缺乏的问题。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

HP5890A-HP5921A 型 GC-AED 联用仪 (HP 公司); 电子分析天平 (常熟市衡器厂); 对羟基苯甲

酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯, 无水乙醇, 均为分析纯; 二氯甲烷 (色谱纯, Tedia Company), 其它试剂均由本单位提供。

1.2 色谱柱与色谱操作条件

色谱柱: HP-5 毛细管柱: 30 m $\times$ 0.32 mm i. d., 0.25 μ m; 进样口温度 250 ; 检测器温度 250 ; 不分流进样, 进样体积为 1 μ L。升温速率条件 1: 40 (1 min) $\xrightarrow{10}$ 90 $\xrightarrow{20}$ 280 ; 升温速率条件 2: 50 (1 min) $\xrightarrow{20}$ 280 (8 min)。

1.3 AED 参数

见表 1。

表 1 AED 参数
Tab. 1 Parameters of AED

元素	波长/nm	试剂气	补充气流量/(mL/min)
C	496	O ₂	35
As	189	H ₂	35
P	178	H ₂	180
S	181	O ₂ , H ₂	35

2 结果与讨论

以不同元素通道标定同一类型化合物, 并进

* 收稿日期: 2006-09-14; 修订日期: 2006-11-28

作者简介: 曲刚莲 (1951 -), 女, 副教授

行比较, 从中找出误差规律。

2.1 以 P 通道作为标定元素

分别配制不同浓度的沙林 (GB)、梭曼 (GD)、维埃克斯 (VX) 的乙醇标准溶液, 按 1.2 项的升温速率条件 1 测定。

2.1.1 以 GB 的 CIC 曲线测定 GD、VX GC/AED 的 P178 通道分析测定, 得相应浓度的色谱峰面积, 以峰面积对 GB 含 P 量作图, 我们称它为 GB 的 CIC 曲线。用 GB 的 CIC 曲线定量测定已知浓度的 GD、VX 标准溶液, 可得 GD、VX 溶液的含 P 量, 既而得出 GD、VX 的测定浓度, 以测定浓度与已知浓度进行比较, 计算相对误差。

2.1.2 以 GD 为标准物定量测定 GB、VX 用同样的方法测定并绘制 GD 的 CIC 曲线, 对加入已知浓度的 GB、VX 标准溶液进行测定, 计算其相对误差。

2.1.3 以 VX 为标准物定量测定 GB、GD 用同样的方法测定并绘制 VX 的 CIC 曲线, 对加入已知浓度的 GB、GD 标准溶液进行测定, 计算其相对误差。

2.1.4 P 通道 CIC 定量测定方法的结果 将以上 GB、GD、VX 的 CIC 法定量结果与加入值比较进行误差分析, 结果见表 2。

表 2 P 通道的 CIC 法相对误差 ($n = 3$)

Tab. 2 Relative error of P channel				
标准物质	R_t/min	GB	GD	VX
GB	3.78	-	11.94	32.45
GD	7.20	10.46	-	34.73
VX	13.08	27.21	21.34	-

从以上分析结果可以看出, 当用 CIC 法定量测定时, 保留时间相近, 物质结构相似, 相对误差相对较小; 保留时间相差较远, 物质结构相差较多, 相对误差相对较大。

2.2 以 C 通道作为标定元素

分别配制对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯、丁酯 (通常也称为尼泊尔甲、乙、丙、丁酯, 本文简称为甲、乙、丙、丁) 不同浓度的标准溶液, 在 C496 通道下进行 CIC 法的定量分析, 具体步骤参照 2.1 的作法, 以 1.2 项下的升温速率条件 1 进行分离测定。测定结果进行相对误差分析, 结果见表 3。

表 3。

表 3 C 通道的 CIC 法相对误差 ($n = 3$)

Tab. 3 Relative error of C channel					
标准物质	R_t/min	甲	乙	丙	丁
尼甲	8.510	-	0.61	0.16	3.02
尼乙	8.983	0.61	-	0.16	3.02
尼丙	9.629	0.17	0.45	-	3.02
尼丁	10.247	3.26	3.90	3.42	-

从对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯、丁酯这 4 种化合物的结构来看, 依次之间就差一个甲基, 而且保留时间也比较接近, 甲酯和丁酯之间只差 1.74 min, 所以总体结果误差不大, 但还是能看出保留时间较远的尼泊尔丁酯相对误差大些。

2.3 以 As 通道作为标定元素

分别配制二苯氯膦 (DA)、二苯氰膦 (DC)、三苯膦 (TPA)、氧联双二苯膦 (BDPAO) 不同浓度的标准溶液, 在 As189 通道下进行 CIC 法的定量分析, 具体步骤参照 2.1 节的作法, 以 1.2 项下的升温速率条件 2 进行分离测定。测定结果进行相对误差分析, 结果见表 4。

表 4 As 通道的 CIC 法相对误差 ($n = 10$)

Tab. 4 Relative error of As channel					
标准物质	R_t/min	DA	DC	TPA	BDPAO
DA	10.521	-	1.52	5.62	18.69
DC	10.846	1.62	-	4.86	18.52
TPA	12.522	4.55	4.45	-	16.56
BDPAO	18.833	50.66	52.22	30.21	-

从以上用 As 通道作为标定元素的分析结果可以看出, 有同样的结果, 即用 CIC 法定量测定时, 被测化合物的保留时间与标准化合物相近, 物质结构相似, 相对误差相对较小; 反之, 相对误差相对较大。

2.4 以 S 通道作为标定元素

分别配制 1,4-二硫六环 (DT)、芥子气 (H)、倍半芥子气 (Q) 不同浓度的标准溶液, 在 S₁₈₁ 通道下进行 CIC 法的定量分析, 具体步骤参照 2.1 节的作法, 以 1.2 项下的升温速率条件 2 进行分离测定。测定结果进行相对误差分析, 结果见表 5。

表 5 S 通道的 CIC 法相对误差 ($n = 10$)

Tab. 5 Relative error of S channel

标准物质	R_t/min	DT	H	Q
DT	5.075	-	5.89	9.98
H	6.025	5.21	-	4.67
Q	9.970	8.23	5.69	-

从以上 3 种化合物的结构看, DT 与 H 和 Q 的结构有较大的不同, DT 为环状化合物, 而 H 和 Q 之间结构有所相似, 但 H 与 Q 的保留时间又相差较远, 因此, 在用 S 通道作为标定元素, 用 CIC 法定量测定, 还是反映出被测化合物的保留时间与标准化合物相近, 物质结构相似, 相对误差相对较小; 反之, 相对误差相对较大。

3 结论

运用 GC-AED 特有的化合物无关校正曲线法 (CIC 法), 初步研究了 P、C、As、S 4 个通道的 CIC

法定量误差, 结果表明, 当被测化合物的保留时间与标准化合物相近, 物质结构相似, 定量结果的相对误差相对较小; 保留时间相差较远, 物质结构相差较多, 则定量结果的相对误差就相对较大。如果在实验室标准物质缺乏的情况下, 或样品基质复杂, 则选用杂原子通道进行 CIC 方法定量, 可大大减少定量的误差。

参考文献

- [1] Shih M L, Ellin R I. Anal Lett, 1986, 19: 2197
- [2] Schoene K, Steinhanses J, Bruckert H J *et al.* J Chromatogr, 1992, 605: 257
- [3] 左伯莉, 曲刚莲, 马远骏. 分析科学学报, 1995, (3): 63
- [4] 曲刚莲, 周黎明, 蔡冠梁. 防化学报, 1999, (2): 8
- [5] 梁汉昌等. 痕量物质分析气相色谱法, 北京: 中国石化出版社, 2000. 189

Study of compound independent calibration by GC-AES

QU Gang-lian*, MA Guo-hua, PAN Rong-rong and LI Fer-run (Analytical Center, Institute of Chemical Defence, Beijing 102205), Fenxi Shiyanshi, 2007, 26(11): 79~81

Abstract: The unique CIC method of AES was studied in the thesis. The error rules were concluded through the study of four element channels, such as P, C, As, and S. The result shows: the more similar retention time and molecular structure has, the more smaller the relative error has. Vice versa. The method is suitable for the situation of lack of standard compounds.

Keywords: GC-AES; CIC