

气相色谱 - 氮磷检测器分析痕量磷化氢

牛晓君¹, 王彩虹¹, 耿金菊¹, 韩圣惠², 冯建坊¹, 王晓蓉¹

(1. 南京大学 环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093;

2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100886)

摘要: 采用柱前两次冷阱富集和气相色谱 - 氮磷检测器 (GC - NPD) 法, 测定了大气环境中存在的痕量磷化氢; 在原有的冷阱富集装置中配置温度控制仪和夹套冷阱控温, 可在线检测并控制磷化氢的富集温度, 并可选择不同的温度范围将其与厌氧环境中普遍存在的甲烷气体分离; 该法的检出限为 1.25×10^{-2} pg。

关键词: 气相色谱; 氮磷检测器; 磷化氢; 痕量; 温度; 甲烷; 富营养湖泊

中图分类号: O657.71; O613.62; X831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2004)03 - 0070 - 03

Determination of Trace Phosphine by Gas Chromatography

NIU Xiao-jun¹, WANG Cai-hong¹, GENG Jin-ju¹, HAN Sheng-hui²,
FENG Jian-fang¹, WANG Xiao-rong¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Research Institute for Gas - physics Chinese Academy of Science, Beijing 100850, China)

Abstract: A method for the determination of trace phosphine in atmospheric environment was developed. The sample was enriched twice in the cooling trap prior to injecting into the capillary and detected by gas chromatography with NP detector. The cooling trap enrichment device was furnished with temperature controller and cooling jacket to control the phosphine enrichment temperature for on line determination. In addition, various temperatures could be selected for the separation of methane gas existed universally in the atmospheric environment. The detection limit of phosphine is 1.25×10^{-2} pg.

Key words: Gas chromatography; NPD; Phosphine; Trace; Temperature; Methane; Eutrophic lake

磷化氢是十分活泼的无色气体。在光照、空气等作用下, 极易转化为磷的其它形态。长期以来, 对于磷化氢在磷的生物地球化学循环中的作用一直存在争议。随着磷化氢研究的深入, 磷化氢作为大气中普遍存在的气体已经得到了各方面的承认^[1-5], 但由于其浓度过低, 用传统的方法不能做出定量的结论。Devai 等人^[1] 1988 年首次在污水处理厂的挥发物中成功地检测到磷化氢的存在; 其后, Gindemann 等^[5] 对传统的分析方法进行了改进, 在大气环境中检测到磷化氢的存在; 土壤中吸附态磷化氢的测定也相应得到了解决, 将土壤经过一定的前处理后, 消解释放出气态磷化氢, 由 GC - NPD 分析其浓度^[6]。在富营养化水体中, 也有磷化氢的存在^[1-5,7], 但由于磷化氢易受到光、氧气等因素的影响, 其测定方法仍没有得到很好的解决。以往的方法^[6] 在采用冷阱富集痕量磷化氢时, 实际的富集温度未知并难以调整, 而且其冷阱垂直悬挂于液氮上方, 不同高度其冷却温度也有较大差异, 不能达到均一的富集温度, 为此, 本文在已有的柱前两次冷阱富集和 GC - NPD 法的基础上, 增加在线温度控制系统和采用内置导热空腔来控制不同的温度, 可准确控制磷化氢的富集温度(沸点 - 87.7 °C), 而且内置导热空腔可使整个富集冷阱的温度保持一定, 精确测定环境中痕量的磷化氢, 并能将其与另一厌氧环境中普遍存在的低沸点化合物甲烷分离。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 4890D 气相色谱仪, 装有热离子氮磷检测器 (NPD) (Agilent 公司); 液氮 (南京大学制冷实验室); 标准磷化氢气体 (南京特种气体厂); 六通进样阀; Pt100 热电阻温度测定仪; 两个 2 L 的保温

收稿日期: 2003 - 05 - 01; 修回日期: 2004 - 03 - 01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20177007); 教育部科学技术重点项目 (03079)

作者简介: 牛晓君 (1973 -), 男, 山西陵川人, 博士。

杯(作冷阱)。

1.2 色谱条件

色谱柱采用(Crosslinked 5% Ph Me Silicone, 25 m × 0.2 mm × 0.33 μm, Hewlett Packard)的毛细管柱。柱温 40, 检测器温度 220, 载气(氮气)流速为 2 mL/min, 空气流速为 120 mL/min, 氢气流速 3.5 mL/min, 辅助气氮气的流速为 30 mL/min, 检测器的激活电压控制在 450 mV 左右。进样量 10~50 mL。

1.3 分析仪器示意装置及样品分析流程

磷化氢冷却富集及检测装置见图 1。

气体样品在进入色谱柱子前,首先通过两个串联的 50 mm × 4 mm 的干燥剂管,内装有吸附在多孔载体上的固体 NaOH(Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany 产品),以除去 CO₂、H₂O 和 H₂S 等气体。余下的气体进入第一个冷阱中进行第一次富集,此冷阱是由一段长为 80 cm、直径为 0.53 mm 的填充有 Al₂O₃/Na₂SO₄的毛细管组成,置于液氮环境中,此次富集将磷化氢与碳氢化合物、氧气、氮气等沸点更低的气体分离。通过夹套层液氮的高度及温度监测仪将冷阱温度控制在 -88 (介于磷化氢与甲烷的沸点之间),富集在第一个冷阱中的磷化氢气体通过一个六通阀的转换,经载气氮气的吹扫使之进入第二个冷阱(长 20 cm、直径为 0.30 mm 的毛细管,材料、富集温度同第一个冷阱)进一步在线冷却富集,提高磷化氢的富集量,增加响应信号值。最终富集的气样也经载气氮气的吹扫进入气相色谱检测。整个系统各部分之间的转换由一个六通阀来控制。由样品峰与磷化氢标准气体色谱峰相比较得出定性定量分析结果。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线及其检出限

在选定的最佳实验条件下,对 10×10^{-12} () 标准磷化氢气体(N₂为载气,下同)进行测定,进样体积为 10、20、30、40 和 50 mL。结果表明:色谱峰面积与磷化氢的体积呈较好的线性相关,线性方程为 $y = 245.7x + 217.8$, x 代表进样的磷化氢体积(mL), y 代表色谱峰面积,其中 $r = 0.9993$, 检出限为 1.25×10^{-2} pg。

2.2 样品回收率的测定

用加标回收试验来检验本方法的准确度,在太湖湖州区域采集的气体样品中加入 10 mL 含量为 10×10^{-12} () 的标准磷化氢样品,按实验方法进行的操作,测得的加标回收率为 101%。

2.3 甲烷干扰考察

经过干燥管后,硫化氢、二氧化碳等酸性气体被除去。根据试验方法,进行了甲烷对测定结果的影响试验,当甲烷含量分别为 1000×10^{-6} ()、 1×10^{-6} () 时,而磷化氢的含量相应为 10×10^{-9} ()、 10×10^{-12} () 时,甲烷对测定结果的干扰值仅为磷化氢的 10^{-5} 。甲烷对实验结果的影响是由冷阱的分离效率引起的。

2.4 精密度试验

含量为 10×10^{-12} (), 进样为 30 mL 的标准磷化氢气体平行进行 5 次测定,测得磷化氢峰面积

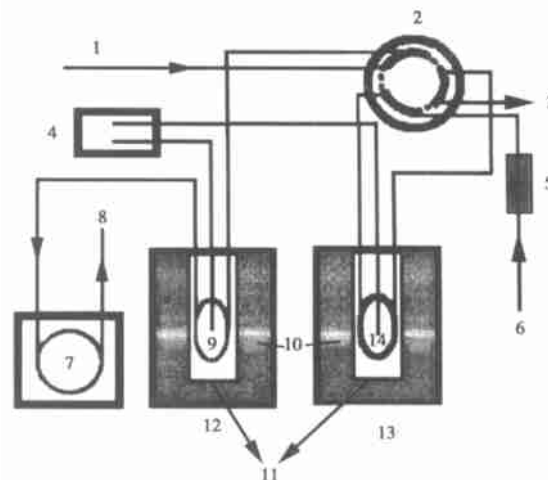


图 1 磷化氢冷却富集及检测装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the cooling enrichment and detection system for phosphine

1. 载气进口(carrier gas inlet); 2. 六通阀(six way valve); 3. 第一次富集后,分离出去的气体出口(outlet for the gas separated from the first enrichment); 4. 温度测控仪(temperature controller); 5. 干燥管(drying tube); 6. 进样口(sample introduction port); 7. 色谱柱(chromatographic column); 8. 检测器入口(inlet for detector); 9. (2号)富集柱(No. 2. enrichment column); 10. 液氮(liquid nitrogen); 11. 内置空腔冷阱(internal cavity cooling trap); 12. (2号)冷阱(No. 2 cooling trap); 13. (1号)冷阱(No. 1 cooling trap); 14. (1号)富集柱(No. 1 enrichment column); 实线是六通阀处于“off”位置时的通路,即第一次富集(solid line denotes the passage when the six way valve is in “off” position, i. e. the first enrichment); 虚线是六通阀处于“on”位置时的通路,即第二次富集(dotted line denotes the passage when the six way valve is in “on” position, i. e. the second enrichment)

的相对标准偏差 RSD 为 3.7%。

2.5 实际样品的分析

分别在太湖不同点位进行布点, 各个采样点的经纬度见表 1, 采样时间为 2002 年 4、5、6、7、8 和 9 月, 在每月中旬早上 9:00 进行采样。

采用上述方法对环境中的磷化氢气体进行测定, 样品的色谱图见图 2。测定结果的平均值及相对标准偏差见表 1。

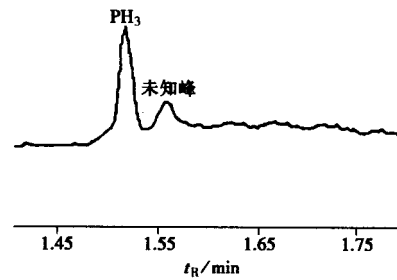


图 2 样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of sample

表 1 太湖气体样品测定结果

Table 1 Determination results of phosphine in gas samples of Taihu lake

| Sampling sites | Longitude and latitude | PH ₃ /(pg · m ⁻³) | RSD s _r / % |
|---------------------------------|------------------------|---|---------------------------|
| Liangxi river(梁溪河口) | N31 32 49 E120 13 38 | 161.9 | 5.5 |
| Beside the Sanshan island(三山岛边) | N31 30 78 E120 11 49 | 367.9 | 8.7 |
| Beside the Fulin hill(浮林山岛边) | N31 25 42 E120 12 57 | 805.9 | 3.5 |
| Two navigation mark(二号航标) | N31 28 60 E120 11 61 | 466.7 | 2.8 |
| Three navigation mark(三号航标) | N31 26 84 E120 11 31 | 514.1 | 1.3 |
| Four navigation mark(四号航标) | N31 24 69 E120 11 25 | 445.2 | 6.0 |
| Zhihu harbor(直湖港入湖口) | N31 30 31 E120 07 93 | 136.4 | 6.4 |
| Wuli lake(五里湖区) | N31 30 78 E120 15 19 | 623.7 | 5.5 |

参考文献:

- [1] DEVAİL, FELFODYL, WITINER L, *et al.* Detection of phosphine: new aspects of phosphorus cycle in the hydrosphere[J]. *Nature*, 1988, 333: 343 - 345.
- [2] GASSMANN G, GLINDEMANN D. Phosphine (PH₃) in the biosphere[J]. *Angewandte Chemie: International English Edition*, 1993, 32(5): 761 - 763.
- [3] GASSMANN G, VAN BEUSEKOM JEE, GLINDEMANN D. Offshore atmospheric phosphine[J]. *Naturwissenschaften*, 1996, 83: 129 - 131.
- [4] GASSMANN G, SCHORN F. Phosphine from harbor surface sediment[J]. *Naturwissenschaften*, 1993, 80: 78 - 80.
- [5] GLINDEMANN D, STOTTEMEISTER U, BERGMANN A. Free phosphine from the anaerobic biosphere[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 1996, 3: 17 - 19.
- [6] HAN S H, ZHUANG Y H, LIU J A, *et al.* Phosphorus cycling through phosphine in paddy field[J]. *The science of the total environment*, 2000, 258: 195 - 203.
- [7] GUENTER G. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 45: 197 - 205.

(上接第 69 页)

- [6] MATIOS IL, GORTON L, LAURELL T, *et al.* Development of biosensors based on hexacyanoferrates[J]. *Talanta*, 2000, 52(5): 791 - 799.
- [7] 吴霞琴, 郭小明, 王 荣, 等. 普鲁士修饰铂盘电极的胆固醇传感器的研制[J]. *分析化学*, 2001, 29(11): 1273 - 1275.
- [8] MATIOS IL, GORTON L, RUZGAS T, *et al.* A sensor for hydrogen peroxide based on Prussian Blue modified electrode: Improvement of the operational stability[J]. *Anal Sci*, 2000, 16(8): 795 - 798.