

GC-MIP-AED 技术及其在化学毒剂分析中的应用

沈永玲*, 曲刚莲, 李善茂, 马果花

(防化指挥工程学院化侦检分析教研室, 昌平 102205)

摘 要: 本文概述了 GC-MIP-AED 技术的原理、特性及其影响因素, 并综述了其在化学毒剂分析中的应用。

关键词: 气相色谱-原子发射光谱; 化学毒剂; 路易氏剂

GC-AED 技术即气相色谱和等离子体原子发射光谱联用技术。1965 年, 由 McCormack 等^[1]首次提出。在随后的发展中, 出现了以下几种常见的等离子体^[2]: 微波诱导等离子体 (MIP-AED)、电感耦合等离子体 (ICP-AED)、电容耦合等离子体 (CCP-AED)、直流氦等离子体 (DCP-AED) 等多种等离子体形式。自 20 世纪 70~80 年代商品化仪器问世以来, 仅有微波诱导等离子体 (MIP-AED) 由于具有高的电离、放电管死体积小、能与 GC 低载气流速兼容, 且技术成熟、相对低的制造成本、低的操作运转费用、易操作等优点而被商品化。

1 GC-MIP-AED 装置、原理及特性

1.1 GC-MIP-AED 装置及原理

目前常用的 GC-MIP-AED 系统组成示意图如图 1 所示。它主要有气相色谱柱系统和微波等离子体检测器组成。其基本原理: 被分析样品经色谱柱分离后, 被分离组份依次进入微波等离子体, 因等离子体具有较高的电子温度, 因此, 在此处被分离组分吸收能量发生化学键断裂, 并使原子激发至较高能级的电子激发态, 当激发态的原子失去能量回到基态时, 就放射出特征频率的光, 经分光 and 光电转换装置检测发射光的波长和强度, 从而得到定性和定量信息。

1.2 GC-MIP-AED 的特性

元素检测灵敏度高, 具有多元素检测能力。理论上可检测除氦 (He) 以外的任何一种元素; 可以确定被分析的金属或非金属元素及其衍生物的种类; 可以承受非理想的色谱流出, 从不能完全分离的复杂基体中确定被测物 (被测元素) 的发射。如图 1 所示。

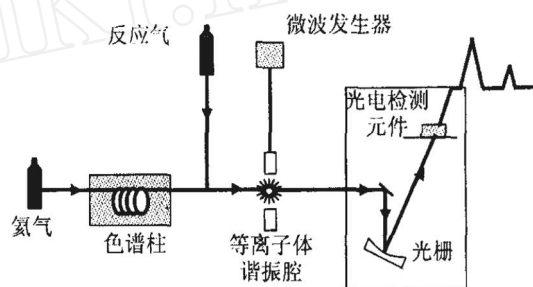


图 1 GC-MIP-AED 系统示意图

2 影响因素

2.1 化学和光谱干扰

化学干扰是由于等离子体中的杂质及被测元素与放电管壁发生反应所致。在等离子体气体中可能引起的干扰包括: 等离子体气体 (Ar, He, 氮气^[3]) 中含有的少量空气及水蒸气, 试剂气及共流出的其它元素等。等离子体中的各种杂质对各种元素的检测有不同程度的影响, 尤其导致硫、卤素等发射强度的降低。但实验发现: 加入 200~1000 ppm 的氧气和氢气可得到好的光谱基线、选择性并使某些非金属元素的峰形得到改善。被测元素与放电管壁发生反应可以导致碳沉积于管壁; 而硫随放电管温度升高会严重腐蚀管壁^[4]。

光谱干扰是指在一定波长下, 不同元素之间的峰相互重叠, 从而形成干扰。在检测过程中, 即使波长只有 0.025 nm 的波动, 测定误差将增加 6 倍^[5]。因此, 通过选择合适的波长和操作条件, 降低其它元素的干扰, 波长的选择是关键。

研究表明, 化学干扰和光谱干扰均会降低选择性, 致检测灵敏度降低^[6,7]。因此, 常通过采用本底校正, 实施多点背景检测, 提高被测元素的选择性和定量的准确度。

2.2 化合物结构

俞维乐等以烷烃、烯烃、单环芳烃及醇等同系物的混合物含有饱和烃和不饱和烃的混合物、含氧化合物及各种氯代、溴代烃类化合物为代表,考察了化合物结构对 GC-MIP-AED 元素响应值的影响。大量实验数据表明,元素信号的强弱实际上与化合物的结构有或多或少的关系,同一种元素在不同的化合物中,其检测限和测定灵敏度也不相同。化合物的结构不同,其元素的响应值会受到不同程度的影响。同系物、烯烃-烷烃-芳烃混合物及含氧化合物单位物质量的元素响应值不随化合物结构而变化,可以直接用于定量分析。多环芳烃的相对响应因子值较烷烃和烯烃的略低,但如果采用在定量分析中直接采用 GC-MIP-AED 的定量方法不会引入太大的误差,因此这类混合物也基本不存在定量校正的问题。当分子中含有卤素原子时,随卤素原子的增加,碳、氢元素的响应值增大(以一卤代烃或碳氢化合物为参考)。多卤代烃的氯元素的响应值不随分子结构的变化而变化,溴元素的响应值随分子中溴原子数增大而增大,溴原子数相同的化合物有相同的元素响应值^[8]。

曲刚莲等^[9]通过 GC-MIP-AED 法分别对 P、C、As、S 4 种元素进行实验,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大。

为此要得到准确的定量结果,在复杂样品分析中需要考虑引入校正值或者选择化合物结构相似的化合物为标准物。这在常量分析中是需要特别注意的,否则将引入较大的误差。但对于痕量物质分析,不引入校正值也不至于产生较大的不允许的误差。

2.3 微波输入功率

微波发生器提供给等离子体能量以实现等离子体的放电及待测物的激发和原子化。师宇华等^[10]对 C、P、Si、Sn、B 和 I 元素进行研究,实验结果表明:微波功率大于 10 W 即可点燃等离子体,但此时等离子体不稳定;随着微波功率的增加,等离子体炬焰沿着放电管的方向逐渐延伸加长,被分析物原子发射的信噪比(S/N)也明显增强;当微波功率达到 40 W 后,虽然被分析物原子

发射的信号强度有所增强,但微波功率的增加引起各原子发射波长处的噪声和背景发射强度的增强以及反射功率的随之加大,使被分析物原子发射的信噪比降低,不利于各待测元素的测定。微波功率一般选择在 40 W 为宜。此外,B 和 I 元素的激发和原子化需要的微波功率略大一些(约为 45 W)。

3 GC-MIP-AED 在化学毒剂分析中的应用

由于化学战剂毒性强,影响面大,所以必须采用快速先进的分析测试仪器进行分析,GC-MIP-AED 既发挥了 GC 的高分离能力,又应用了 AED 的高选择性和高灵敏度的特性。GC-MIP-AED 能检测多种元素,特别是化学毒剂中常含有的 P、As、S、N、O、Cl 等元素。因而能在化学毒剂的检测中发挥重要作用,是化学毒剂分析的理想仪器。

3.1 GC-MIP-AED 在神经性毒剂分析中的应用

神经性毒剂主要包括沙林(GB)、梭曼(GD)、塔崩(CA)、维埃克斯(VX)等,通过呼吸道、眼睛、皮肤等进入人体,具有干扰乙酰胆碱酯酶并破坏神经系统的功能,主要作用在骨骼肌、一些器官和中枢神经系统,重者可迅速致死。神经性毒剂是已知化学战剂中毒性最大的。曲刚莲^[11]等用分步萃取的方法提取被污染的污水,用 GC-MIP-AED 法检测。结果发现:中性萃取检测得到了 VX 原体及其降解产物、N,N-二异丙基乙硫醇和二硫化合物;碱性萃取得到的是 N,N-二异丙基乙硫醇,蒸干后可以检测到有甲基磷酸乙酯,而酸性萃取没有发现 VX 及其相关化合物,并且结果与 VX 在水中的降解机理基本相符合。周永新^[12]等通过此法同时鉴定了 VX、Bz 及其降解产物二异丙基氨基乙硫醇、二苯羟乙酸甲酯和 3-羟基喹啉等 5 种化合物,且得到 VX、Bz 及其降解产物二异丙基氨基乙硫醇、3-羟基喹啉、二苯羟乙酸甲酯的检出限分别为 15.6、6.79、3.02、28.40 和 31.78 mg/L。潘荣荣等^[13]利用该法对神经性含磷毒剂 GB、GD、VX 进行研究,得出 GB、GD、VX 的最低检测限分别为 6.09、4.91、15.21 ng,进样的精密度分别为 4.16%、1.75%和 4.96%,且建立了 GB、GD、VX 的 CIC 定量测定方法。

3.2 GC-MIP-AED 在糜烂性毒剂中的应用

糜烂性毒剂又称起疱剂,能引起皮肤、眼、呼吸道等局部损伤,收后出现不同程度的全身反应。

主要代表物有芥子气(H)、路易氏剂(L)。Mazurek 等^[14]用 GC-MIP-AED 法,定量分析了海底石块中的芥子气及其水解产物,共检测到了 50 种化合物,确证了 30 种,定量测定的相对标准偏差(RSD)为 4.4%~14.3%。周黎明用该法对污水和土壤中的微量路易氏剂进行研究^[15,16]。对于污水,在酸性的条件下,采用 2,3-二巯基丙醇(BLA)为衍生剂,可选择性地检测衍生物中的氯、硫、砷等元素,尤其是对硫、砷的检测灵敏度高、选择性好,线性范围宽,并且无淬灭现象。最小检测量为 0.1 μg/L。回收率为 87.2%~97.4%;而对于土壤中的路易氏剂用稀 HCl 萃取后,再用 1,3-二巯基丙烷衍生成挥发性的环状化合物在 480.192、181.397、189.042 nm 检测到了氯、硫、砷等元素。检测限为 10 pg,加标回收率才在 71.2%~87.88%之间。而陈静^[17]采用 3,4-二巯基甲苯为衍生剂,测定了水和土壤中路易剂及其衰变产物,路易士剂和苯胂酸的检出限分别为 0.07 和 0.03 mg/L,回收率在 93.98%~10.26%。宋婷婷等^[18]将该法应用于染毒人全血及尿样中路易氏剂及其水解产物的测定。用 2,3-二巯基丙醇作为衍生化试剂,然后对样品进行预处理和富集,再进行定性定量检测,其检出限分别为 50、20 μg/L (S/N = 3),相对标准偏差小于 5.4%,检测灵敏度较高。此法为确证路易氏剂染毒提供了一种溯源性检测,尤其适用于 BLA 治疗后生物学样品中路易氏剂中的检测。

3.3 GC-MIP-AED 在含砷、磷的剧毒化合物中的应用

Schoene 等^[19]以巯基乙酸甲酯衍生化含砷化学战剂,以检测 S 元素间接测定了环境中的该类物质。曲刚莲等^[20]针对土壤中含砷化学战剂及其泄露物进行研究,采用该法获得了造成土壤总砷含量超过国家环保标准的污染物中,有机砷化合物主要存在形式有二苯氯胂、二苯胂、三苯胂和氧联双苯胂。Brickhouse 等^[21]用此法为辅助方法结合 GC-MS、LC-MS 和 NMR 检测美国的山路旁一可疑的黄色液体,共测出 6 种含磷化合物,其中 O,O,S-三甲基硫代磷酸酯为胆碱酯酶抑制剂,得出此黄色液体为化学战剂模拟剂。周黎明等^[22]对日本遗弃在华的化学武器赛璐珞载体毒烟筒(红筒)进行了分析研究,采用乙氰和稀 HCl 作为样品前

处理的溶剂,处理后的样品含有 DC 和 DA 等有机相,然后进行定量分析主要采用 GC-MIP-AED 和 HPLC 两种方法,GC-MIP-AED 主要用于分析挥发性较好的毒剂及相关化合物,HPLC 主要分析极性很强的化合物。从定量分析结果来看,赛璐珞载体毒烟筒样品中的含砷化合物主要以二苯砷为主,但是含量不均匀,最高含量可达 34.97%,最低只有 0.67%;毒剂 DA 的含量最高为 7.53%,最低含量为 1.23%;毒剂 DC 的含量最高为 4.29%,最低含量为 0.05%;DA、DC 的主要分解产物氧联双二苯砷在有机砷总量上最高可以达到 23.49%,最低为 0.23%。另外,除了以上有机化合物以外,还有相当量的樟脑添加剂,含量最高者达 33.72%,最低也达到 6.19%。

参考文献

- [1] McCormack A J, Tong S C, Cooke W D. *Analytical Chemistry*, 1965, 37(12): 1470
- [2] 赵贵喜, 梁冰, 杨永坛. *现代科学仪器*, 2005, 2: 30
- [3] Deutsck R D, Hieftje G M. *Appl Spectroscopy*, 1985, 39(2): 214
- [4] 杨永坛, 杨海鹰, 陆婉珍. *现代科学仪器*, 2003, 2: 46
- [5] Sullivan J J, Quimby B D. *Anal Chem*, 1990, 62: 1034
- [6] McCormack A J, Tong S C, Cooke W D. *Anal Chem*, 1965, 37: 1470
- [7] Hagen D F, Besisle J, Marhevka J S. *Spectrochim Acta*, 1983, 38B: 377
- [8] 梁汉昌. *衡量物质分析气相色谱法*. 北京: 中国石化出版社. 2000. 206
- [9] 曲刚莲, 马果花等. *分析实验室*, 2007, 26(11): 79
- [10] 师宇华, 郑健, 杨任飞等. *色谱*, 2003, 21(6): 621
- [11] 曲刚莲, 马远骏等. *防化学报*, 1995, 7(2): 27
- [12] 周永新, 李前远, 靳志云等. *分析测试学报*, 2000, 19(3): 79
- [13] 潘荣荣, 曲刚莲等. *化学工程师*, 2007, 137(2): 36
- [14] Mazurek M, Wirkiewicz Z, Popiel S *et al.* *J Chromatogr A*, 2001, 919(1): 133
- [15] 周黎明, 曲刚莲等. *分析化学研究报告*, 1996, 24(2): 125
- [16] 周黎明, 曲刚莲等. *分析测试学报*, 1997, 16(5): 41
- [17] 陈静, 周黎明, 曲刚莲. *分析化学研究简报*,

-
- 2001, 29(11) : 1276
- [18] 宋婷婷, 陈 佳, 郭 磊等. 分析测试学报, 2008, 27(8) : 800
- [19] Schoene K, Steinhanses J, Bruckert HJ *et al.* J Chromatography, 1992, 605(2) : 257
- [20] 曲刚莲, 周黎明等. 防化学报, 1999, 9(64) : 8
- [21] Brickhouse M D, Creasy W R, Williams B R *et al.* J Chromatogr A, 2000, 883(122) : 185
- [22] 周黎明, 周建梅, 曲刚莲等. 防化学报, 2005, 88(2) : 13
-

www.cnki.net