

双色谱柱光离子化气相色谱仪的研制与应用*

王荣荣 陆妙琴 马如森 王 谦 李绍元 晏士廉**

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

一、前 言

真空紫外辐射光离子化检测技术, 灵敏度高、检出限低, 可进行体积分数小于 10^{-9} 级痕量气(汽)体分析, 优于氢火焰检测方法约两个数量级。因此, 引起各国环境保护、劳动卫生、医疗保健、商品检验、石油化工等领域分析工作者的重视。美国将其定为仲裁性的分析方法^[1]。许多厂商开发出各具特色的真空紫外光离子化气相色谱仪。

双色谱柱光离子化气相色谱仪是中国科学院生态环境研究中心研制的第二代光离子化气相色谱仪。仪器为双气路、双进样口、双色谱柱、单检测器。用两根相同的色谱柱, 可以提高分析速度和工作效率; 使用两根不同的色谱柱, 可以扩展被测物质的种类与范围, 并有助于对物质定性。仪器以高稳定度高压电源替代了高压电池组, 消除了定期检查、更换电池组带来的烦恼。

二、工作原理

光离子化检测原理文献已有叙述^[2]。仪器工作原理见图1。图中上半部分为气路部分; 下半部分为电器部分。

载气经净化器, 除去化学污染物, 经三通

分成两路, 分别进入气路1和气路2。两个调节阀分别调节两路载气流速, 然后通过进样室1和2进入色谱柱1和2。样品用注射器注入进样室1或2。通过四通阀选择两根色谱柱中的一根进入光离子化池; 另一路经流量计排放至大气。两气路末端均有流量计检测载气流速。

进入离子化池的被分离物质, 在真空紫外

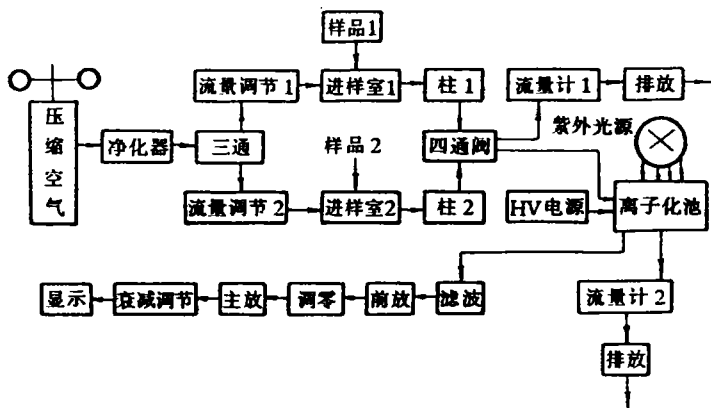


图1 双色谱柱光离子化气相色谱仪原理图

灯照射下被电离, 形成的带电离子在高压电场中加速, 产生离子流。离子流大小代表被分析物质的浓度, 物质的种类由保留时间定性。真空紫外灯为无极放电灯, 光子能量为 10.6eV 。

光离子化电流经滤波器滤除射频干扰, 经前置放大器、调零、主放、衰减调节, 输出至记录仪或色谱数据处理机。

主要技术指标

启动时间: 体积分数 10^{-6} 级样品(苯),

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

15min; 体积分数 10^{-9} 级样品 (苯), 1h。

噪声: 8×10^{-14} A (峰-峰值)

漂移: 3.4×10^{-12} A/h

线性范围: 4 个数量级, 线性相关系数为 0.99。

检出限: 0.23pg (苯)

与 FID 检测器性能比较列于表 1。

表 1 双柱光离子化气相色谱仪与 FID 性能比较

仪器	噪声 (A)	苯检出限 (pg)	灵敏度 (C/g)
光离子化色谱	8×10^{-14}	0.23	10.5
FID ^[2]	5×10^{-14}	50	0.01

三、应用举例

1. 大气痕量气体分析

(1) 异戊二烯和 α -蒎烯

异戊二烯和 α -蒎烯是植物放到大气中的痕量化合物。研究它们在环境中的浓度, 释放速率以及迁移、变化和归宿是环境化学的重要课题之一。传统的分析方法是利用采样管对这些物质进行吸附浓缩, 然后解吸附, 最后用 GC 和 GC/MS 测定。光离子化色谱法无需预浓缩和解吸等前处理, 直接用气袋收集植物叶片释放的异戊二烯和 α -蒎烯就可以进行测量。图 2 为混合标样、侧柏、桧柏释放气的光离子化色谱图。图 3 为两种针叶树释放的异戊二烯和 α -蒎烯累积浓度随时间变化的曲线。

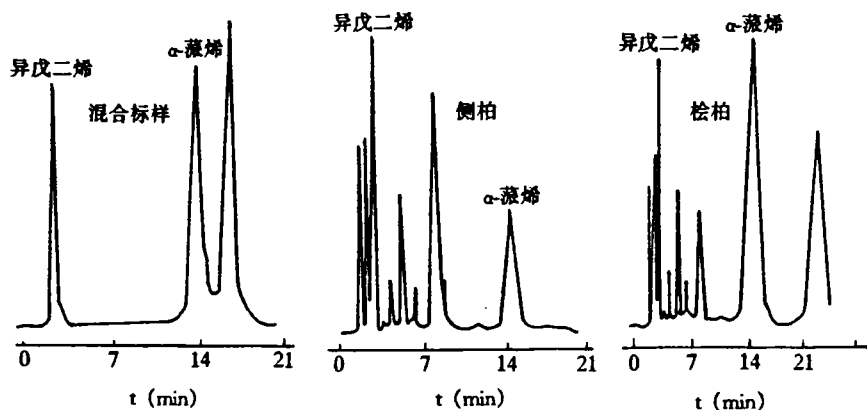
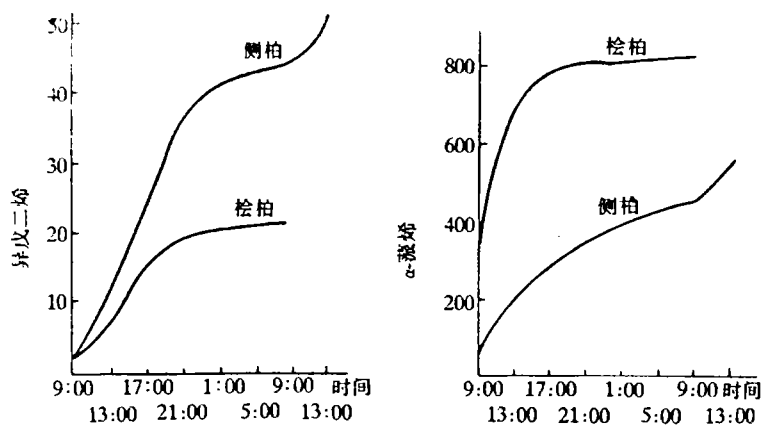


图 2 混合标样、侧柏、桧柏释放气色谱图



实验结果表明, 光离子化气相色谱仪可以直接分析浓度低达 10^{-9} 级的异戊二烯和 α -蒎烯, 与传统方法相比, 操作简便, 避免了沾污, 具有准确、可靠、快速的特点。

图 3 异戊二烯和 α -蒎烯释放曲线

色谱柱: 5% SE- Chromosorb W. 酸洗, 硅烷化, 60~80 目, 聚四氟乙烯柱管, 长 2m, 内径 2mm; 载气: 高纯氮气, 流速: 64mL/min

(2) 溴甲烷

溴代烷烃主要来自海洋生物和人为排放，是破坏臭氧的主要化合物。氢火焰检测器对溴甲烷灵敏度低，易受碳氧化合物干扰；电子捕获检测器检测含氧样品时，氧对电子亲合性形成的吸收峰难以和溴甲烷峰分开；光离子化检测器对氧无响应。溴甲烷在大气中浓度很低，一般在 10^{-12} (v/v)，我们采用 Fenax 柱在液氮下吸附，180℃下解吸的方法进行富集。检测时，每个样品都是富集 500mL 的空气样。图 4 是标准样品和空气样品色谱图。从图中可以看出，光离子检测器分析结果没有氧的干扰。

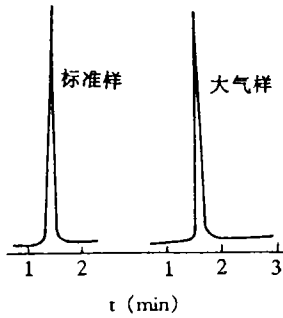


图 4 标准样品和空气样品色谱图

色谱柱: SE 30 60~80 目, 聚四氟乙烯管, 长 2m, 内径 2mm 载气: 氮气 (纯度 99.9%), 流速 10mL/min

2. 生产现场空气污染物分析

生产现场空气污染物浓度较高，种类繁多，一般要求一台仪器能完成多种组分的测量。双气路、双进样口、双色谱柱光离子化气相色谱仪，可以扩大测量气体的种类和范围。

表 2 是某工厂生产现场空气中乙醇、乙酸乙酯、丙酮、苯、苯乙烯、正己烷等六种主要

污染物分析结果。图 5 是污染物色谱图。

表 2 某工厂生产现场空气污染物测定结果

污染物	苯	苯乙烯	丙酮	乙酸乙酯	正己烷	乙醇
浓度 (mg/m ³)	0.24	2.75	0.15	2.34	0.21	41.2

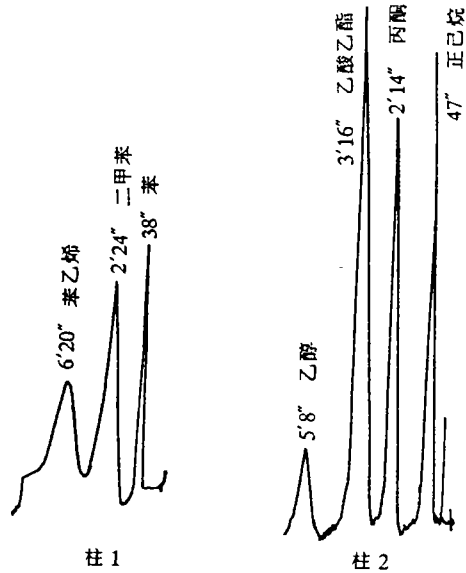


图 5 苯、苯乙烯、丙酮、乙酸乙酯、正己烷、乙醇的色谱图

柱 1: Chromosorb P/AW (60~80 目) 涂 FFAP, 聚四氟乙烯管, 内径 2mm, 长 1.2m, 分离苯、苯乙烯
柱 2: Chromosorb W. A. N (80~100 目) 涂 PEG, 聚四氟乙烯管, 内径 2mm, 长 2.6m, 分离丙酮、正己烷、乙酸乙酯、乙醇
载气: 压缩空气, 经活性炭净化 流量: 30mL/min

参考文献

- 1 U. S. Environmental Protection Agency, Method 602. 1982: 602-1-602-10
- 2 Verner P. Chromatogr, 1984, 300: 249-264.

收稿日期: 1996-10-29

Development and applications of a two-column photoionization gas chromatograph. Wang Rongrong, Lu Miaoqin, Ma Rusen, Wang Qian, Li Shaoyuan, Jing Shilian (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

The operational principle and the specifications of a portable photoionization gas chromatograph are described. The chromatograph is composed of two injectors, two columns and one photoionization detector. It has the advantages of wide linear dynamic range, high sensitivity and light weight. The instrument can be used for analyzing trace gases or vapours in environmental air and detecting air pollution in working places. Examples of applications are presented.