

气相色谱-微波等离子体炬双检测器及其气相色谱的响应特性

师宇华, 吴立航, 李红梅, 于爱民, 张寒琦, 金钦汉

(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 提出并建立了气相色谱-微波等离子体炬(MPT)原子发射光谱和离子化双检测器系统. 以 Ar 气作为等离子体工作气体, O₂ 气作为等离子体屏蔽气体, 同时获得了被测组分的原子发射和离子化信息, 并对不同种类有机化合物的相对响应系数及检出限进行了测定.

关键词 气相色谱; 微波等离子体炬; 原子发射光谱检测器; 离子化检测器; 相对响应系数

中图分类号 O657.7 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)10-1842-04

自 McCormack 等^[1]首次将微波诱导等离子体原子发射光谱用作气相色谱的检测器(GC-MIP-AED)以来, MIP-AED 已被证明是一种很有前途的气相色谱元素选择性检测器. 金钦汉等^[2]研发的新型的微波等离子体光源——微波等离子体炬(MPT)具有对有机分子承受能力强且对金属和非金属元素的测定结果良好等优点. Broekaert^[3]认为, MPT 光源具有圆环形等离子体外形和高稳定性. 随后对 MPT 的应用研究广泛地开展起来^[4-6]. Pack 等^[7]使用 He 气作为工作气, 将 MPT 作为飞行时间质谱(TOFMS)的离子化源, 对从毛细管 GC 分离出来的卤代碳氢化合物进行测定. MPT 分别作为气相色谱的原子发射光谱检测器和离子化检测器的研究已有报道^[6,8-10], 但是这些研究只能获得样品单一的原子发射或离子化信息, 而同时将微波等离子体光源作为原子发射和离子化检测器, 进而同时获得样品的原子发射和离子信息尚未见报道. 本文使用微波等离子体光源-微波等离子体炬同时作为气相色谱的原子发射和离子化检测器, 首次建立了 GC-MPT-AED/ID 双检测器系统, 研究了经过色谱柱初步分离后, 同时获得样品组分的原子发射和离子化信息的方法. 这将为化合物的定性、定量分析提供更多的信息, 还能为复杂化合物的形态分析、检测器的响应特性以及样品离子化机理提供新的方法和研究手段.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SQ-203 型计算机化气相色谱仪为北京分析仪器厂生产; DW-1 型微波发生器为北京海光仪器公司提供; 等离子体工作气体 Ar 气(纯度 99.99%)和屏蔽气体 O₂ 气(纯度 99.9%)均为长春市氧气厂提供; 色谱柱为 2 m × 4 mm 不锈钢柱填充 3% 苯酮及 2.5% 二壬基邻苯二甲酸盐作为固定相; GC-MPT-AED/ID 联用装置为实验室自制. 所用化学试剂均为分析纯试剂.

1.2 实验过程

实验装置如图 1 所示, 将 GC-MPT-AED/ID 系统通入 Ar 气后, 开动气相色谱仪, 调节载气、工作气体、尾气气体和屏蔽气体流量; 调节色谱柱箱温

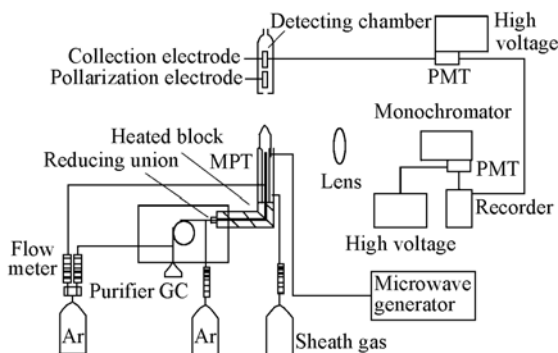


Fig. 1 Schematic diagram of GC-MPT-AED/ID

收稿日期: 2007-05-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29735160)资助.

联系人简介: 师宇华, 女, 博士, 副教授, 主要从事色谱分析与研究. E-mail: shiyh@jlu.edu.cn

度、汽化室温度、接口温度和分流比。为了提高样品的离子化效率,减少等离子体中活性粒子与收集极表面碰撞造成损失,必须使极化极、收集极和放电管三者同心。待色谱系统稳定后,打开微波电源,点燃 Ar 等离子体。用微量进样器进样,样品经色谱柱分离后进入 MPT 被激发,直至原子化和离子化,收集碳原子波长为 247.856 nm 处样品组分的原子发射信号,产生的离子流在外加电场(在极化极和收集极间外加 300 V 的极化电压)的作用下进入离子化检测器,被离子化检测器的收集极接收,经放大后由双通道记录仪同时记录下原子发射和离子化信号。

2 结果与讨论

2.1 微波功率、工作气体和尾气气体流量的优化

实验发现,微波功率、工作气体和尾气气体流量对苯中碳原子发射及苯离子化信号相对强度有一定的影响(见图 2~4)。

由图 2 可见,当微波功率较低(<50 W)时,随着微波功率的增加,原子发射及离子化信号相对强度也随之增强;当微波功率达 60 W,原子发射和离子化信号相对强度均出现最佳值;微波功率的继续增强(>60 W)将使原子发射相对强度降低,而离子化信号相对强度不再增加,这是由于等离子体的噪声和背景电流随微波功率的增加而有所增强所致。

所以,微波功率选择 60 W 为宜。

由图 3 可见,当工作气体流量较低(<400 mL/min)时,原子发射和离子化信号的相对强度随着工作气体流量的增加而增强,这是由于随着工作气体流量的增加,等离子体放电区域变大,延长了被分析物在等离子体中的停留时间,因而更有利于化合物的解离、激发和离子化。当工作气体流量达 400 mL/min,原子发射和离子化信号的相对强度均出现最佳值;继续增加工作气体流量使原子发射和离子化信号相对强度显著降低,这主要是由于等离子体的能量密度降低而且噪声增加所致。所以,工作气体流量选择 400 mL/min 为宜。由图 4 可见,当尾吹气体流量小于 300 mL/min 时,原子发射和离子化信号的相对强度随气体流量的加大而增强;当尾吹气体流量为 300 mL/min,原子发射和离子化信号相对强度均达到最佳值;继续增加尾吹气体流量会降低原子发射的相对强度,而离子化信号的相对强度也略有降低。这是由于样品在等离子体中的停留时间缩短,使得样品的原子化和离子化程度不完全所致。所以尾吹气体流量选择 300 mL/min 为宜。

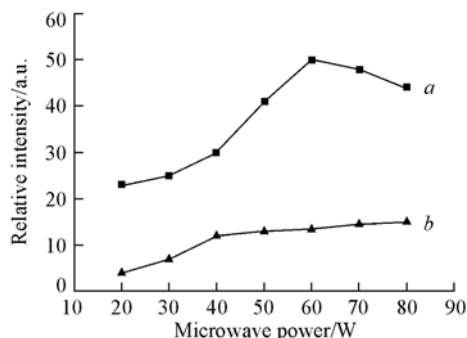


Fig. 2 Effect of microwave power on relative intensity of the atomization and ionization signal

a. Atomization signal; b. ionization signal. Operating conditions: flow rates of support gas and make-up gas is 400 and 300 mL/min, respectively; 1 ng of benzene.

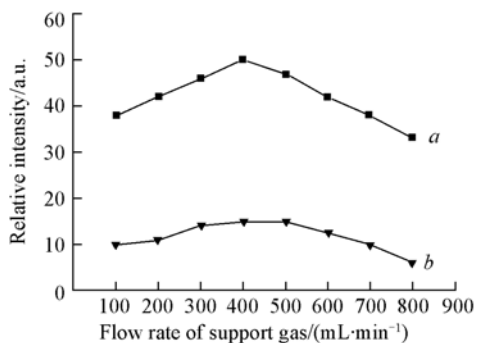


Fig. 3 Effect of flow rate of support gas on relative intensity of the atomization and ionization signal

a. Atomization signal; b. ionization signal. Operating conditions: microwave power is 60 W; flow rate of make-up gas is 300 mL/min; 1 ng of benzene.

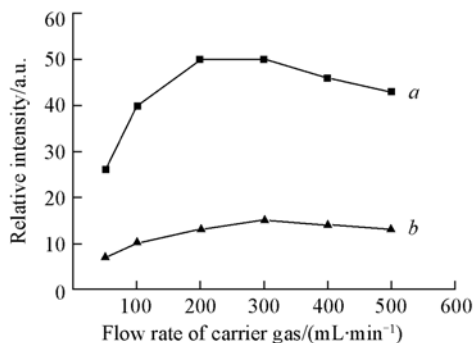


Fig. 4 Effect of flow rate of carrier gas on relative intensity of the atomization and ionization signal

a. Atomization signal; b. ionization signal. Operating conditions: microwave power is 60 W; flow rate of support gas is 400 mL/min; 1 ng of benzene.

2.2 屏蔽气体的优化

实验发现, 采用 N_2 气作 ArMPT 的屏蔽气体时, 空气中的 O_2 气不会进入等离子体, 在 200 ~ 300 nm 范围内 NO_x 背景发射强度减弱, 虽然此时等离子体稳定, 但在 300 ~ 400 nm 波段的背景发射增强, 因此不利于此波段元素的检测. 使用 O_2 气作 ArMPT 的屏蔽气体时, ArMPT 等离子体焰炬增长, 火焰更加稳定, 背景发射降低, 特别是在碳原子波长 (237.856 nm) 处, NO_x 带发射强度显著减弱^[11], 提高了此波段元素测定的信背比和信噪比. 因此, 本文采用 O_2 气作为 ArMPT 原子发射光谱的屏蔽气体. 由于 O_2 气的电负性很强, 它会与电子结合形成 O_2^- , 使等离子体中电子数目降低. 引入不同屏蔽气体时, ArMPT 的离子流测定的结果表明, 氧屏蔽下 ArMPT (OS-ArMPT) 的背景和噪声电流均比 NS-ArMPT 和 ArMPT 的低 (表 1), 提高了样品离子化测定的信噪比和信背比. 因此, OS-ArMPT 对苯离子化的检出限比 NS-ArMPT 低二个数量级. 所以选择 O_2 气作为该检测器的屏蔽气体, 流量为 1500 mL/min.

2.3 不同有机化合物相对响应系数和检出限的测定

以 Ar 气为等离子体工作气体, O_2 气作为 MPT 的屏蔽气体, 对不同有机化合物中碳原子发射和有机化合物离子化的相对响应系数 (RRF) 进行了测定 (表 2).

RRF 可以表明化合物的响应与结构之间的关系. 由表 2 可看出, MPT 作为气相色谱的原子发射光谱检测器 (MPT-AED) 时, 有机化合物中碳原子的 RRF (以苯中每摩尔碳原子的响应定义为 100, RRF 为待测物每摩尔碳原子与苯中每摩尔碳原子响应的比值) 随碳氢化合物中碳原子数目的增加而增加 ($n-C_6H_{14}$ 除外), 而 MPT 作为气相色谱的离子化检测器 (MPT-ID) 时, 有机化合物的 RRF (以每摩尔苯的响应定义为 100, RRF 为每摩尔待测物的响应与每摩尔苯响应的比值) 随碳氢化合物中碳原子数目的增加而降低; 该检测器对含氮有机化合物的测定也有类似于碳氢化合物的规律. 在 MPT-AED 中, 含氯原子 (氯代烃类) 和含一个氧原子的有机化合物 (醇、酮和醚类) 中碳原子的 RRF 偏低, 而含二个氧原子的有机化

合物 (有机酸和酯) 中碳原子的 RRF 偏高. 对于含氯和氧原子的有机化合物在 MPT-ID 中的 RRF 虽然没有规律, 但对于酮类、环氧有机化合物和含氯有机化合物, MPT 对它们的离子化程度比苯更强, 这可能与氧和氯的高电负性有关. 由表 2 还可看出, 虽然 RRF 的测定都是以内标物苯中碳原子或苯的每摩尔响应值定义为 100, 但 MPT-AED 对不同有机化合物中碳原子的 RRF 相互偏离程度较小, 而 MPT-ID 的 RRF 相互偏离程度较大, 这主要是由于结构不同的有机化合物在 ArMPT 中的解离、原子化、激发和电离过程及其反应机制不同所致. 不同有机化合物在 ArMPT 中的响应与化合物的结构有一定关系, 化合物的结构对样品离子化程度的影响更大. 同时测定有机化合物原子发射和离子化的 RRF 尚属

Table 1 Comparison study between OS-ArMPT, ArMPT and NS-ArMPT

Species	Background current/A	Noise level/A
OS-ArMPT	6×10^{-13}	4×10^{-15}
ArMPT	8×10^{-12}	6×10^{-14}
NS-ArMPT	2×10^{-11}	4×10^{-13}

Table 2 Relative response factor and detection limit (ng) of organic compounds from MPT-AED and MPT-ID simultaneously

Compd.	Empirical formula	Relative response factor		Detection limit	
		MPT-AED	MPT-ID	MPT-AED	MPT-ID
<i>n</i> -Hexane	$n-C_6H_{14}$	100	137.0	51	23
Benzene *	C_6H_6	100 *	100.0 *	10	13
Toluene	C_7H_8	122	28.0	17	6
Ethylbenzene	C_8H_{10}	169	11.0	26	2
Acetonitrile	C_2H_3N	75	95.0	21	6
<i>n</i> -Propylamine	C_3H_7N	94	88.0	12	50
Pyridine	C_5H_5N	124	18.0	18	4
Nitrobenzene	$C_6H_5NO_2$	142	0.2	20	1
Ethanol	C_2H_6O	73	51.0	17	5
Acetone	C_3H_6O	73	253.0	15	72
Propylene oxide	C_3H_6O	72	844.0	14	270
Isopropanol	C_3H_8O	101	57.0	14	4
1-Propanol	C_3H_8O	102	14.0	13	3
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	93	202.0	21	30
Ethyl ether	$C_4H_{10}O$	78	93.0	18	1200
Glacial acetic acid	$C_2H_4O_2$	105	13.0	17	2
<i>n</i> -Butyl acetate	$C_6H_{12}O_2$	123	16.0	18	6
1-Butyl chloride	C_4H_9Cl	100	94.0	16	16
Methylene dichloride	CH_2Cl_2	99	885.0	23	100
Chloroform	$CHCl_3$	96	210.0	30	56

* The reference compound.

首次, 它为等离子体的激发和解离机理等研究提供了新的方法和手段.

使用这种双检测器系统对不同有机化合物的检出限进行了测定(见表2). 图5为同时获得的原子发射和离子化信号图. 由表2可见, MPT-AED对不同种类有机化合物的检出限为10~51 ng, MPT-ID对不同种类有机化合物的检出限为1~1200 ng. MPT-AED对有机化合物中碳的检出能力差异较小, 而MPT-ID对有机化合物的检出能力差异较大. 而对多数有机化合物而言, MPT-ID的检出能力要比MPT-AED(C 247.856 nm 通道)强.

在测量分析时, 记录了每天打开色谱仪器达到系统稳定后, 进样量为1 μL , 苯的信号变化情况. 仪器连续运行30 d, 信号降低20%左右. 这是由于随着分析次数的增加和分析样品量的加大, 炬管管壁尖端会出现一些沉积物, 通过加入清洗气(H_2 气或 O_2 气)消除这种沉积, 可以恢复仪器的重现性.

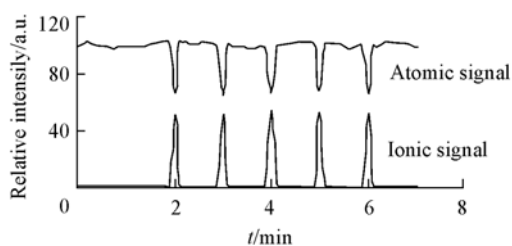


Fig. 5 Signal obtained from the double detector system

Injection volumn: 1 μL ; compound: benzene.

参 考 文 献

- [1] McCormack A. J., Tong S. C., Cooke W. D.. Anal. Chem. [J], 1965, **37**: 1470—1476
- [2] JIN Qin-Han(金钦汉), YANG Guang-De(杨广德), YU Ai-Min(于爱民), *et al.*. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis(吉林大学自然科学学报)[J], 1985, (1): 90—91
- [3] Broekaert J. A. C.. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 1995, **15**(5): 121—123
- [4] YU Ai-Min(于爱民), ZHAO Xiao-Jun(赵晓君), ZHANG Da-Xin(张达欣), *et al.*. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis(吉林大学自然科学学报)[J], 1996, (4): 79—82
- [5] YANG Wen-Jun(杨文军), ZHANG Da-Xin(张达欣), ZHAO Xiao-Jun(赵晓君), *et al.*. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis(吉林大学自然科学学报)[J], 1997, (1): 87—89
- [6] SHI Yu-Hua(师宇华), ZHENG Jian(郑健), WANG Mei-Jia(王美佳), *et al.*. Journal of Jilin University, Science Edition(吉林大学学报, 理学版)[J], 2003, **41**(3): 378—383
- [7] Pack B. W., Broekaert J. A. C., Guzowski J. P., *et al.*. Anal. Chem. [J], 1998, **70**(18): 3957—3963
- [8] SHI Yu-Hua(师宇华), YANG Wen-Jun(杨文军), YU Ai-Min(于爱民), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(11): 1739—1742
- [9] SHI Yu-Hua(师宇华), LIU Miao(刘淼), CAO Yan-Bo(曹彦波), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(11): 1642—1646
- [10] YANG Guang-De(杨广德), GUO Zhen-Ku(郭振库), YU Ai-Min(于爱民), *et al.*. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis(吉林大学自然科学学报)[J], 1987, (3): 87—89
- [11] Jin Q. H., Yang W. J., Liang F., *et al.*. J. Anal. At. Spectrom. [J], 1998, **13**: 377—384

Microwave Plasma Torch Double Detector System and It's Response Characteristics for Gas Chromatography

SHI Yu-Hua*, WU Li-Hang, LI Hong-Mei, YU Ai-Min, ZHANG Han-Qi, JIN Qin-Han

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract A double detector system in which MPT is used as the atomic emission spectrometry detector and ionization detector simultaneously for gas chromatography is developed firstly. Argon is used as the plasma gas and oxygen as the sheath gas. The relative response coefficient and the detection limit of different organic compounds are determined. The atomic emission signal and ionic signal is firstly obtained at the same time.

Keywords Gas chromatography; Microwave plasma torch; Atomic emission spectrometric detector; Ionization detector; Relative response coefficient

(Ed.: V, I)