

# 光离子检测器测定大气中溴甲烷

钟晋贤 刘 晔

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要** 用 Tenax 作为吸附剂捕集大气中的痕量溴甲烷, 用气相色谱法和光离子检测器, 对其进行检测, 相对偏差为 0.0521, 最小检测限为 10 pg。室内外大气中的浓度分别为  $24 \times 10^{-12}(\text{V/V})$  和  $77.4 \times 10^{-12}(\text{V/V})$ , 污染在  $10^{-11}(\text{V/V})$  水平。

**关键词** 溴甲烷, 气相色谱, 光离子检测器。

大气中的溴代烷烃来自海洋生物的释放和人为的排放。它不仅对人类有直接危害, 也是破坏臭氧的主要化合物。气相色谱法由于灵敏度高被广泛用于检测溴甲烷。氢离子检测器灵敏度低, 对所有的碳氢化合物都有响应, 电子捕获检测器又操作不便, 故笔者采用一种新型的光离子检测器, 用 EPA 方法, 以 Tenax 作为吸附剂捕集大气中痕量的溴甲烷, 用气相色谱法分离和光离子检测器检测, 操作简单、灵敏度高。

## 1 实验部分

### 1.1 光离子检测器原理

短波长的紫外光能使很多化合物电离, 当被测物质由色谱柱分离后进入离子室, 经紫外无极放电灯照射电离, 然后测量离子电流大小, 根据计算, 单位时间内产生的离子对数目为:

$$dNi/dt = 2\alpha_1\varphi[1 - \exp^{-\alpha N(t)L}]$$

其中  $Ni$  为光离子对数,  $\alpha_t = \alpha_1 + \alpha_0$ ,  $\alpha_1$  为光离子化吸收系数,  $\alpha_0$  为其他因素引起的吸收系数,  $\varphi$  = 单位时间进入离子化池的光子数目。  $L$  = 光程长,  $Nt$  = 单位体积内被测物质的分子数, 即样品的浓度。公式说明, 载气中样品浓度与单位时间内产生的离子对浓度成指数关系。通常情况下,  $\alpha_t N(t) \ll 1$ , 即可得  $dNi/dt = 2\alpha_1\varphi\alpha_t N(t)L$ , 即样品浓度与单位时间内产生的离子对浓度成线性关系。所以测量离子电离大小, 就可知

道物质的含量。

### 1.2 测试条件

仪器: 110 型光离子化气体分析仪, 中科院生态环境研究中心研制, 120 mm 紫外无极放电灯。

积分仪: 日本岛津 RC-3B

色谱柱: Se30, 60—80 目, 长 2 m, 内径 2 mm 的聚四氟乙烯管填充而成。

载气: 氮气(纯度为 99.99%)

溴甲烷: 分析纯, 纯度 > 98%, 江苏激素所生产。

### 1.3 样品的富集方法

由于  $\text{CH}_2\text{Br}$  在大气中浓度很低, 一般在  $10^{-12}(\text{V/V})$ , 需要富集, 笔者采用美国 EPA 大气中挥发性有机物采集的方法<sup>[1]</sup>。用 800—100 目的 Tenax 装在内径为 5 mm 的玻璃管内, 长度约为 6 cm, 两端用玻璃毛堵塞制成吸附管。用相同的玻璃管, 里面填充无水氯化钙, 制成脱水管, 采样时吸附管放在液氮瓶中。当一定量的空气通过注射器进入脱水管和吸附管时, 所要分析的  $\text{CH}_3\text{Br}$  被吸附在 Tenax 上。

### 1.4 样品的分析方法

根据文献<sup>[1]</sup>, 吸附在 Tenax 上的  $\text{CH}_3\text{Br}$  需要在 180℃ 时解吸, 由于 110 型光离子化气体分

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-07-10

析仪没有加热装置, 故在进样口处装一个加热套, 维持加热套温度  $180^{\circ}\text{C}$ , 分析时, 将 Tenax 管从液氮瓶中取出, 按图 1 方式连接, 载气从吸附管通入柱作为进样时间。

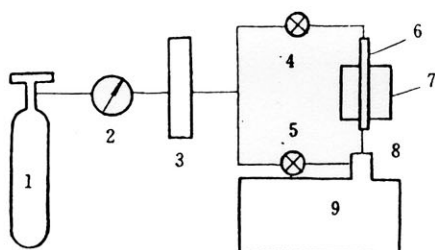


图 1 进样示意图

1. 高纯氮 2. 气压表 3. 流量计 4. 5. 截止阀  
6. Tenax 吸附管 7. 加热套 8. 进样口  
9. 光离子化气样分析仪

### 1.5 标准样品的制配

先将 1 L 的气袋抽空, 用注射器注入 1000 ml 的高纯氮, 然后用微量注射器注入  $50\ \mu\text{l}$  气态  $\text{CH}_3\text{Br}$ , 配成浓度为  $50 \times 10^{-6} (\text{V/V})$  的  $\text{CH}_3\text{Br}$  标气。再用一个气袋, 抽成真空, 注入 1 L 高纯氮和  $500\ \mu\text{l}$   $\text{CH}_3\text{Br}$  标气, 配成  $25 \times 10^{-9} (\text{V/V})$  的标气。

利用 RC-3B 积分仪外标的功能, 选择载气流速为  $10\ \text{ml/min}$ , 进上述标气, 求得校正系数值(RF)为  $2.68 \times 10^{-11} (\text{V/V})/\text{A}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 流速对光离子检测器响应值影响

图 2 是不同流速与  $\text{CH}_3\text{Br}$  响应值的关系, 可以看出,  $\text{CH}_3\text{Br}$  在光离子检测器的响应值是

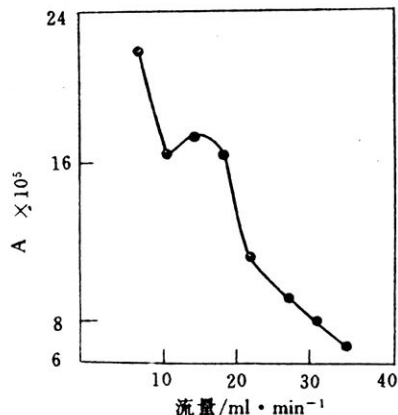


图 2 响应值与流量关系

随着载气流速加大而变小, 在流速为  $10-20\ \text{ml/min}$  时, 其变化较小, 所以选用流速为  $10\ \text{ml/min}$ 。

### 2.2 光离子检测器的重复性实验结果

表 1 列出了在同一色谱条件下重复进样 9 次的响应值, 从这结果算出相对标准偏差为 0.0521。

表 1 重复性实验结果

峰面积	X	$\sigma_{n-1}$	相对偏差
227753	2165489	2179134	
2277143	2145232	2110081	2130955
2073396	198322	197648	111093
			0.0521

### 2.3 大气中 $\text{CH}_2\text{Br}$ 的检测

采用 Tenax 柱在液氮下吸附,  $180^{\circ}\text{C}$  下解吸的方法, 对大气样品进行检测, 每个样品都是富集 500 ml 的空气样。

图 3 是标准样品和空气样品色谱图, 从图 3 可以看出, 光离子检测器具有高的选择性, 保留时间为 2 min 左右基本上没有杂质干扰。最小检测限为  $10\ \text{pg}$ 。

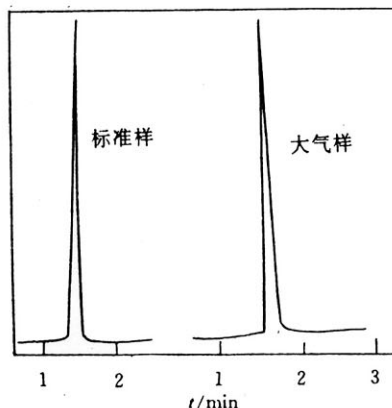


图 3 溴甲烷色谱图

测量结果表明, 实验室内空气  $\text{CH}_3\text{Br}$  含量为  $24 \times 10^{-12} (\text{V/V})$ , 在本单位大楼外空气中  $\text{CH}_3\text{Br}$  含量为  $77.4 \times 10^{-12} (\text{V/V})$ 。表明  $\text{CH}_2\text{Br}$  污染来自农药, 其污染在  $10^{-11} (\text{V/V})$  水平。

### 参 考 文 献

- Winberry W T et al. EPA TO-14 Method Compendium of Methods for the Determination of Toxin, Organic compounds in Ambient Air, U. S. EPA, Washington D. C., June 1988, EPA-600/4-89-017