

使用 GC-ICP-MS 对气体和液化气体样品中的挥发砷化合物同步进行总砷分析和形态分析



作者

Laura Freije-Carrel^a, Mariella Moldovan^a, J. Ignacio García Alonso^a, Thuy Diep Thanh VO^b, Jorge Ruiz Encinar^a

^a 奥维耶多大学物理与分析化学系, 西班牙

^b Borealis Polyolefine GmbH, 奥地利林茨

前言

许多不同类型的气体和液化气体样品中含有挥发性金属/类金属元素和化合物, 如天然气和沼气等。砷 (As) 是上述样品中最普遍的元素杂质之一, 它在许多行业中备受关注, 包括气体开采和加工以及聚合物制造。除了 As 的潜在毒性及其作为环境污染物的影响外, 必须在石化和聚合物行业中对其进行严格监测和控制。它存在于单体气体 (如乙烯和丙烯) 中时, 会影响以这些气体为原料合成的聚合物的性质。As 的挥发态也是高活性催化剂毒物。需要注意, 砷的毒性取决于它的化学形态, 其中砷化氢的毒性最强。因此, 需要借助可靠的方法进行气态样品中的总砷分析和砷形态分析。

将气相色谱 (GC) 与质谱检测器联用, 为砷形态分析提供了强大的解决方案。然而, 该系统并不总是适用于气体样品中的总砷测定, 因为无法检测到未从色谱柱中洗脱 (即与颗粒物相关) 的形态。

在本研究中, 采用了一种新型 GC-ICP-MS 方法, 一次测量即可进行砷的形态分析和总砷测定。实验证明, 该方法还可同时测定气体中其他元素 (例如 Hg) 的总元素浓度和各形态浓度。

实验部分

气体标准品和样品

保存在氮气 (N₂) 中的砷化氢 (AsH₃) 标准品 (Linde AG, Munich) 用于样品定量分析。分析了在 N₂ 下加压并添加 AsH₃ (ISGAS, USA) 的液化丁烷和裂解厂 (Borealis, Sweden) 的实际丙烯样品。

仪器

使用 Agilent 7890B 气相色谱系统, 配有两个互相连接的气体进样阀和 J&W GS-GasPro 色谱柱 (长 60 m, 内径 0.32 mm)。使用安捷伦 GC-ICP-MS 加热接口 (G3158D) 将气相色谱与 Agilent 7900 ICP-MS 连接。使用气体稀释器 GasMix Aiolos II 和气化室 (Alytech, France) 对样品和标准品进行在线稀释。优化后的 GC 和 ICP-MS 参数见表 1。

表 1. 优化后的 GC 和 ICP-MS 参数

ICP-MS 参数			气相色谱参数	
反应池气体模式	无气体	He	色谱柱流速 (mL/min)	3
RF 功率 (W)	1600		传输线流速 (mL/min)	5
采样深度 (mm)	8		柱温箱梯度	5 min 内 40–250 °C, 250 °C 保持 2 min
稀释气流速 (L/min)	0.3–0.4			
N ₂ 流速 (mL/min)	10			
提取透镜 1 (V)	0			
提取透镜 2 (V)	–200		进样模式	分流
Omega 偏置透镜 (V)	–80		分流比	1:6
Omega 透镜电压 (V)	10		GC-ICP-MS 接口温度 (°C)	250
反应池入口透镜 (V)	–30	–40		
反应池出口透镜 (V)	–50	–60		
偏转透镜电压 (V)	10	0		
板偏置透镜 (V)	–100	–60		

新仪器设置

GC-ICP-MS 配置的示意图如图 1 所示。将气体标准品、样品和稀释气体连接到稀释器 (右上)。分析液化气体时, 将气化室 (固定在 120 °C) 放置在样品和气体稀释器入口之间, 使样品在稀释前蒸发。分析气态样品时, 绕过气化室并将气体直接引入到稀释器中。采用三通阀可使稀释器出口气流通过气体进样阀 (GSV) 1 和 2 (图 1 下半部分的实线) 直接进样至气相色谱。GSV1 和 GSV2 在内部连接, 因此同时加载。

可以通过 ICP-MS MassHunter 色谱方法设置独立控制两个阀的进样, 但在本方法中, 两个阀同时进样。

当 GSV 转到进样位置时, 载入 GSV1 的气体体积通过气相色谱的进样口进样至分析柱。然后进行不同形态的传统气相色谱分离, 在各个形态流经气相色谱柱到达 ICP 时实现分离。同时, 将载入 GSV2 的气体体积进样至惰性 (熔融石英去活, 5 m, 0.32 mm 内径) 传输线, 直接通向 GC-ICP-MS 接口。传输线置于气相色谱柱温箱内, 并加热到气相色谱程序的初始温度。GSV2 气体体积绕过气相色谱柱, 并快速转移至色谱柱出口处的三通接头。使用此配置使载入 GSV2 的气体进入 GC-ICP-MS 接口, 并在 GSV1 进样的死体积流经气相色谱柱之前转移至 ICP。这种气体体积的直接转移允许对气体样品中存在的任意 ICP 可检测元素进行多元素流动注射分析 (FIA)。该选项能够进行快速总分析, 并可用于评估来自气相色谱柱的元素总回收率 (即, 某些元素形态可能未从气相色谱柱洗脱, 例如当元素形态被吸附到颗粒物上时)。

惰性传输线 (用于总元素分析) 和分析色谱柱 (用于形态分析) 的末端均通过双孔密封垫圈连接至 GC-ICP-MS 接口。此时, 气流与载气气流在线混合 (预先在位于气相色谱柱温箱内的预热管中加热), 然后通过加热气相色谱接口转移到 ICP-MS 等离子体。采用该方法可在同一样品注射中同时进行目标元素的总体和形态分析, 简单且可重现。

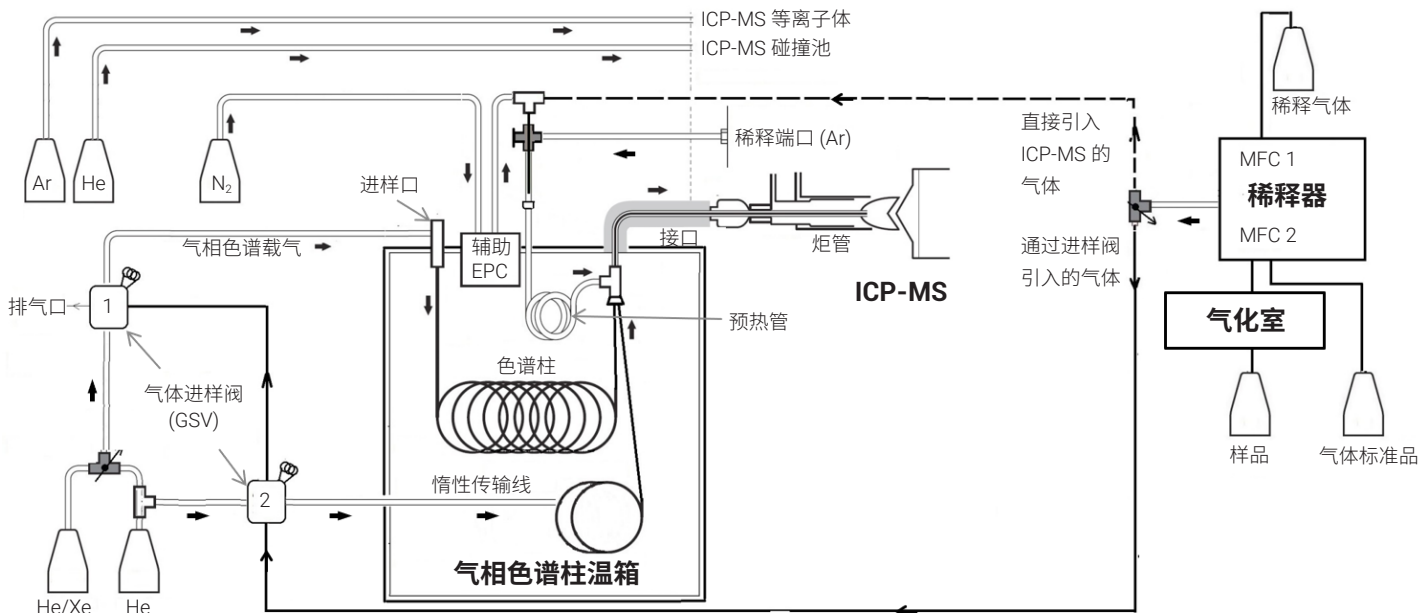


图 1. 用于同时进行总元素和形态分析的 GC-ICP-MS 仪器设置图 (经作者同意, 摘自 Laura Freije-Carrelo et al, Anal.Chem., 2017, 89 (11), pp 5719–5724. 2017 美国化学学会版权所有)

使用相同的系统配置, 气体稀释器之后的三通阀可用于将气流直接转移到 GC-ICP-MS 接口 (图 1 右上部分的虚线), 绕过气体进样阀和气相色谱柱。使用四通, 可在进入预热管之前将该气流与 ICP-MS 氩气稀释气体混合。此设置支持:

- 通过监测气体标准品/样品中分析物的连续信号来优化 ICP-MS 运行条件
- 使用快速的定性筛查采集进行分析, 以确定样品是否含有目标元素, 以及是否有必要进行后续定量分析

此外, 再安装一个三通阀 (图 1 的左下部分) 以选择气相色谱载气。该阀允许载气从氦气切换到含有氙气的氦气混合气, 以优化炬管位置和 ICP-MS 灵敏度。最后, 采用辅助电子压力控制 (Aux EPC) 对氩气稀释气流中恒压 N_2 的添加进行控制, 该稀释气流用于添加到 GC-ICP-MS 接口入口处的色谱柱/旁路气流中。研究证明, 添加 N_2 可提高 GC-ICP-MS 应用中的砷灵敏度^[1]。

结果与讨论

N_2 中的 AsH_3 标准品用于优化系统的运行条件。 N_2 中的 68 ppb (v/v) 砷化氢标准品和 N_2 空白样品的色谱图如图 2 所示。从色谱图的 Y 轴刻度可以看出, N_2 空白样品的信号高度比 AsH_3 样品的信号高度低了大约两个数量级。由图可见, 砷化氢标准品色谱图的第一个峰出现在 0.2 分钟, 对应从惰性传输线 (色谱柱旁路流路) 中洗脱出的总砷。第二个峰出现在 3.8 分钟, 对应形态分析 (从色谱柱中洗脱出的 AsH_3)。色谱图证明, 一次进样便可同时进行总砷分析和形态分析。

总砷分析和形态分析的峰面积差异是由于在气相色谱进样器使用的分流比 (1:6) 导致的。使用惰性传输线可以有效避免分析物吸附或是分析物损失。因此, 将实验获取到的峰面积比例与预期理论上的气相色谱进样口分流比进行对比, 可以评估观察到的总砷是只以 AsH_3 的形式存在, 还是以其他形态存在于样品中。总砷和 AsH_3 校准曲线 (0.2–68 ppb, $n = 13$) 上各点

对应的峰面积积分值显示：标准品中 AsH₃ 峰的平均回收率为总砷的 89% ± 11%。该结果表明，如预期一样，砷只以砷化氢的形态存在于标准品中。注意，此质量平衡算法假定使用的是准确精密的分流比。此外，总砷分析（色谱柱旁路）测定中砷峰与样品基质共流出，因此相同气相色谱条件下直接分析的灵敏度可能不一致。以上两方面可以解释回收率计算值为何有明显的不确定度（12% RSD）。

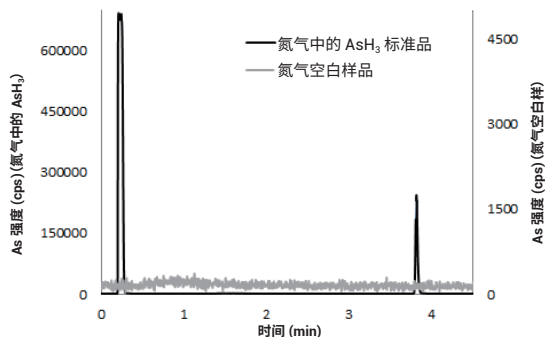


图 2. 氮气中砷化氢 (68 ppb, v/v) 的色谱图。(经作者同意, 摘自 Laura Freije-Carrelo et al, Anal.Chem., 2017, 89 (11), pp 5719–5724。2017 美国化学学会版权所有)

如图 3 所示，使用浓度为 0.2–68 ppb 的 AsH₃ 标准品生成了总砷分析和形态 (AsH₃) 分析的校准曲线。在总砷分析和形态分析的浓度范围内，该方法表现出良好的线性（总砷分析 $r^2 = 0.9996$ ，形态分析 $r^2 = 0.998$ ）。实验得出总砷分析的检测限为 2 ppt，AsH₃ 形态分析的检测限为 12 ppt。在我们知道的气态样品直接总砷分析和 AsH₃ 形态分析文献报道中，这两个检测限是最低的。

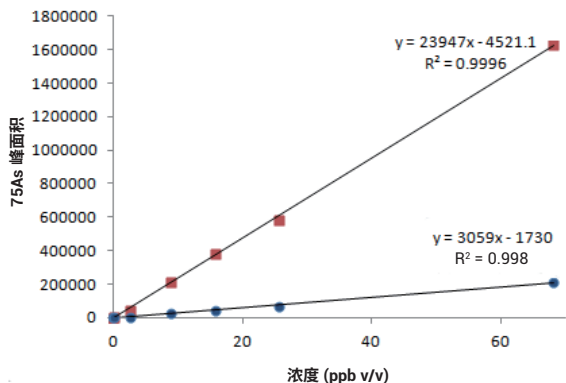


图 3. 使用砷化氢标准品的总砷（红点）和 AsH₃（蓝点）校准曲线

合成样品分析

将添加非确定浓度砷化氢的液化丁烷作为合成样品进行分析。为将任意多原子干扰程度降到最低，选择氦模式用于样品分析。将气化室的温度设置为 120 °C，与气体稀释器在线连接，用于气化样品。丁烷（用氩气按 1:7 稀释）的色谱图如图 4 所示。

总砷分析和砷形态分析的结果如表 2 所示。生产商 (ISGAS) 和一所独立的实验室也对该合成丁烷样品进行了分析，其结果分别为 218 ppb 和 40 ppb 砷化氢。这两个结果跨度之大，证明开发出一种用于气体和液化气体样品的可靠分析法实属不易。本研究所得结果见表 2。砷化氢实测浓度 95 ppb 左右，在其他两个实验室得出的结果范围内，这为新 GC-ICP-MS 法的适用性提供了可靠证明。

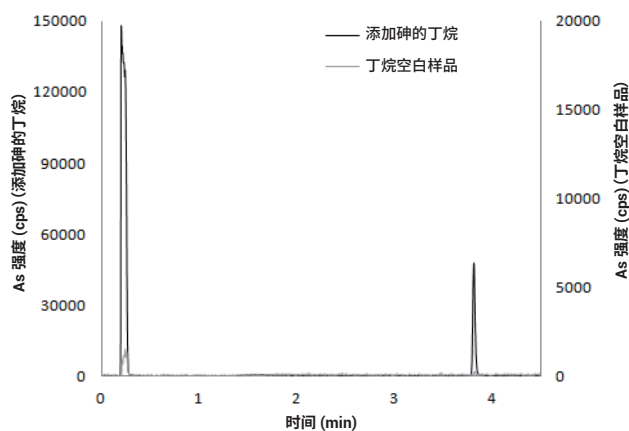


图 4. 以 1:7 稀释的丁烷空白样品和添加砷化氢的液化丁烷的砷分析色谱图。丁烷空白色谱图的强度低 7.5 个数量级

表 2. 添加砷化氢的液化丁烷和丙烯样品中砷的定量结果 (ppb 砷, v/v)。给出了扩展不确定度 (95% 置信水平, 不包括 N₂ 中砷化氢标准品的不确定度)

	液化丁烷	丙烯 (气相)	丙烯 (液相)
总砷分析	92 ± 4	54 ± 4	34 ± 3
形态分析	95 ± 4	53 ± 13	31 ± 5

(经作者同意, 摘自 Laura Freije-Carrelo et al, Anal.Chem., 2017, 89 (11), pp 5719–5724。2017 美国化学学会版权所有)

丁烷中的汞

丁烷样品同样添加汞。在与砷相同的采集过程中同步测定汞，以显示系统的多元素分析能力。汞的色谱图如图 5 所示。图中表明，清晰检测到总汞（第一个峰）和汞形态（第二个峰）的信号。然而，汞的峰形比砷峰表现出更严重的峰拖尾。该峰形的形成原因，可能是由于汞形态在从气瓶到 ICP 的过程中和阀和其他装置发生了非特异性吸附。采用针对汞分析优化的方法和条件，可以减少峰拖尾。

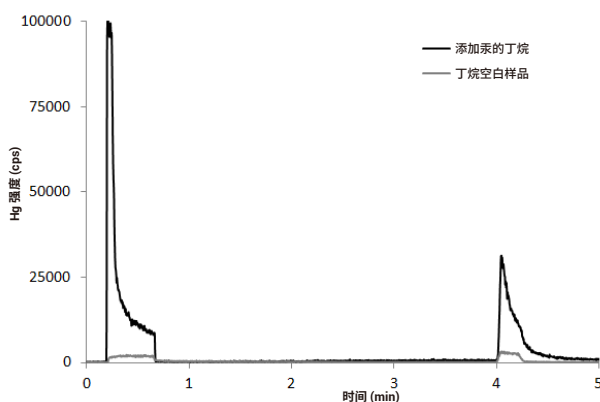


图 5. 以 1:7 稀释的丁烷空白样品和添加汞的液化丁烷的汞分析色谱图

实际样品分析

最后，对含气相和液化相的实际丙烯样品进行了分析。将气化室的温度设置为 120 °C，与气体稀释器在线连接，用于气化样品的液相。对于气相分析，将样品直接引入到气体稀释器。定量结果如表 2 所示。结果表明，该设置也可用于评估液化气体样品的气相和液相之间的总砷和其他形态砷的分离。

结论

结果证明，新 GC-ICP-MS 法适用于对 ICP 可检测的元素（如气体和液化样品中存在的砷和汞）进行直接的同步定量分析（总砷分析和形态分析）。

无需样品预浓缩步骤，即可获得低 ppt 浓度下总砷分析和形态砷分析的检测限。新 GC-ICP-MS 方法的快速分析（每次进样 5 分钟）有利于其在工业实验室中的实施。快速分析可以测定污染物，以判断是接受还是拒绝某一气体批次。

采用 ICP-MS 进行检测，可确保 GC-ICP-MS 设置适用于对气体和液化气体样品中任意 ICP 可检测的元素进行同步定量分析（总分析和形态分析）。

参考文献

1. Yang Song, Yuhong Chen, Determination of Arsine in Ethylene and Propylene by GC-ICP-MS, Handbook of Hyphenated ICP-MS Applications, 2nd Edition (采用 GC-ICP-MS 测定乙烯和丙烯中的砷化氢, ICP-MS 联用技术应用手册, 第二版) 第 75–76 页, 安捷伦出版物 2015, 5990-9473EN

更多信息

本研究最初发表于：

Laura Freije-Carrelo et al., Instrumental Setup for Simultaneous Total and Speciation Analysis of Volatile Arsenic Compounds in Gas and Liquefied Gas Samples, *Anal. Chem.* **2017**, 89, 5719-5724. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01082

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年4月8日，中国出版
5991-8799ZHCN

