

# 大气中某些有害物质的测试及消除 研究报告集

中国科学院大连化学物理研究所

科学出版社

# 大气中某些有害物质的 测试及消除

## 研究报告集

中国科学院大连化学物理研究所

科学出版社

1974

## 内 容 简 介

本书收集了有关大气中有害物质的测试及消除方面研究报告共 10 篇。测试方面包括气相色谱法、检气管法及试纸法测定大气中几十种有害气体以及空气中痕量氯及氟化氢的连续分析仪等；有害物质的消除方面包括柴油机尾气的循环净化、催化净化以及消除氮氧化物、蓄电池逸放氢气、聚四氟乙烯生产中  $F_{22}$  裂解气的污染等方面的研究。可供厂矿企业、研究单位、环境保护、劳动保护、城市卫生等部门在开展大气中污染成分的测试和消除的工作中参考、应用和推广。

## 大气中某些有害物质的测试及消除

### 研究报告集

中国科学院大连化学物理研究所

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1974 年 3 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1974 年 3 月第一次印刷 印张：5 3/4

印数：0001—7,800 字数：129,000

统一书号：13031·211

本社书号：359·13—4

定价：5.00 元

只限国内发行

# 目 录

## 一、 测 试 部 分

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| 大气成分和大气中某些污染物的气相色谱分析.....      | ( 1 )  |
| 空气中痕量氯气连续分析仪.....              | ( 14 ) |
| 空气中痕量氟化氢连续分析仪.....             | ( 21 ) |
| 空气中痕量砷化氢的交流极谱测定.....           | ( 29 ) |
| 检气管法、试纸法应用于空气中十三种有害气体的测定 ..... | ( 34 ) |

## 二、 有害物质的消除部分

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| 柴油机尾气循环净化氧化氮.....                      | ( 49 ) |
| 柴油机尾气催化净化的研究.....                      | ( 62 ) |
| 催化还原法消除氮氧化物污染的研究<br>(一) 催化剂评价试验 .....  | ( 67 ) |
| 消除蓄电池逸放氢气的研究.....                      | ( 78 ) |
| 国产滤毒罐对聚四氟乙烯生产中 $F_{22}$ 裂解气的防护性能 ..... | ( 83 ) |

# 一、测试部分

## 大气成分和大气中某些污染物的气相色谱分析

### 色 谱 组

近年来气相色谱在大气成分和大气中污染物,包括城市和厂房气体<sup>[1]</sup>、汽车排气<sup>[2]</sup>、密闭舱气体<sup>[3]</sup>,以及在空间研究领域的大气成分和污染物的分析<sup>[4]</sup>中得到日益广泛的应用。随着色谱柱和鉴定器稳定性的提高,高灵敏度、高选择性色谱鉴定器的发展<sup>[5,6]</sup>,以及色谱辅助技术如色谱、质谱连用技术的不断改进<sup>[7]</sup>,加上浓缩和高效能色谱分离柱的配合,已经使大气成分和大气中痕量、复杂、性能活泼的污染物的分析在鉴定方法、灵敏度、快速和自动化等方面取得重要进展。如采用浓缩和色谱-质谱联用方法已使分析限量达到 ppt 数量级<sup>[8]</sup>,并从汽车废气中分析出近 50 种污染物<sup>[9]</sup>。采用高灵敏度、高选择性鉴定器的结果,使得过去用热导池鉴定器时采用直接进样方法只能测到 200 ppm 以上的含量<sup>[10]</sup>,发展到可以从几毫升气体中直接测定几十个 ppm 到几十个 ppb 的痕量污染物<sup>[6,11-14]</sup>。本报告针对取样量少(几个毫升)、分析周期短(几分钟到二十几分钟)以及在特定条件下满足长期自动操作和常、痕量同时测定的要求,研究大气中主要成分和其中痕量污染物的分析方法。

### 原 理 和 手 段

由气相色谱的最小检出量  $q_{\text{最小}}$  可知<sup>[15]</sup>

$$q_{\text{最小}} = 1.065 \times 2\Delta t_{1/2} \times M_i / V_0$$

就一般的填充色谱柱而言,  $2\Delta t_{1/2}$  即区域半宽度的值为 10—100 秒左右,即最小检出量约为 10—100 倍于鉴定器的敏感度  $M_i$  值,由于允许的进样量  $V_0$  仅几个毫升,可知分析毫克/米<sup>3</sup>数量级的污染物应要求鉴定器的  $M_i$  值约为  $10^{-11}$  克/秒,对常量组分如 1%—50% 含量的测定,鉴定器的  $M_i$  值约  $10^{-8}$  克/秒即可满足要求,但要求它在高含量测定时有良好的线性,并能长期稳定操作。基于常量和痕量分析的具体要求,我们首先对鉴定的方法作了研究。

高效能色谱分离柱显然对提高分析灵敏度有帮助,但我们最感兴趣的还在分析时间上。一方面是由于实际工作中要求分析周期较短,另一方面也考虑到色谱峰保留时间越短,一般情况下  $2\Delta t_{1/2}$  值也就越小<sup>[16]</sup>,由色谱分析所需的分析时间  $t_{\text{最小}}$  可知,

$$t_{\text{最小}} = 5.54 \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot K_1 \right)^2 \frac{\lambda_{\text{有效}}}{u} (1 + k'), \gamma > 1$$

就一定的  $k'$  和一定的总分离效能指标  $K$  而言,  $\gamma$  越大,  $t_{\text{最小}}$  就越小,这样既能满足分析周期短的要求,同时又能使  $q_{\text{最小}}$  有所下降。因此我们实验工作中采用了吸附色谱柱和较低温度的分配色谱柱。由于大气成分及某些污染物的组成复杂、含量悬殊,要在短时间内用一个柱子、一种鉴定器解决分析问题往往是不可能的,因此利用鉴定器和色谱柱互补

长短的方法发展了多流路色谱流程。

概括起来我们用直接取样法分析大气成分和大气中痕量污染物的主要手段是：

(1) 常量组分的测定采用热敏电阻热导池和放射性截面面积离子化鉴定器和高选择性的吸附色谱柱,满足常量、线性、稳定以及耐震等要求；

(2) 痕量污染物的测定采用了氢火焰离子化鉴定器、氦离子化鉴定器、氩离子化鉴定器、碱金属火焰离子化鉴定器和电子捕获鉴定器,采用直接取样,不经过色谱柱或配用吸附色谱柱,或采用较低温度的分配色谱柱以满足痕量分析的要求；

(3) 复杂组分、常痕量同时测定时采用了多流路技术。

## 实验方法和结果

在所述分析工作中,采用了热敏电阻热导池、放射性截面面积离子化鉴定器、氢火焰离子化鉴定器、氦离子化鉴定器、氩离子化鉴定器、碱金属火焰离子化鉴定器和电子捕获鉴定器。除氢火焰离子化鉴定器的离子头系我所原 SP-01 型样机外,其余皆所内和协作单位共同协作研制,鉴定器的主要性能如表 1。

表 1 鉴定器的主要性能

| 鉴定器           | 二倍噪声  | 灵敏度                                          |                                                                           | 说明                                                      |
|---------------|-------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|               |       | 自制                                           | 国外先进水平                                                                    |                                                         |
| 热敏电阻热导池       | 1.0毫米 | $5 \times 10^{-8}$ 毫克/毫升<br>(对 $H_2$ )       | $3 \times 10^{-6}$ 毫克/毫升 <sup>[4]</sup>                                   | 耐震,线性较好。                                                |
| 放射性截面面积离子化鉴定器 | 1.0毫米 | $1.4 \times 10^{-8}$ 克/秒<br>(对 $O_2$ )       | $10^{-7} - 10^{-9}$ 克/秒                                                   | 耐震,线性较好(对 $O_2$ 可达 52.8%),能在负压下操作,对温度、压力不敏感,稳定快,对流速较敏感。 |
| 氢火焰离子化鉴定器     | 1.0毫米 | $3.3 \times 10^{-11}$ 克/秒<br>(对苯酚)           | $3 \times 10^{-12}$ 克/秒 <sup>[17]</sup><br>(对丙烷)                          | 对空气中有机污染物有高的灵敏度,线性好,主组分空气不干扰。                           |
| 氦离子化鉴定器       | 1.0毫米 | $8 \times 10^{-12}$ 克/秒<br>(对 $H_2S$ )       | $4 \times 10^{-13}$ 克/秒 <sup>[17]</sup><br>(对丙烷)                          | 对电离势低于 11.6 电子伏的组分很敏感,空气出反峰,不敏感。                        |
| 氩离子化鉴定器       | 1.0毫米 | $2 \times 10^{-12}$ 克/秒<br>(对 $CH_4$ )       | $4 \times 10^{-14}$ 克/秒 <sup>[5]</sup>                                    | 对永久性气体有很高的灵敏度。                                          |
| 电子捕获鉴定器       | 1.0毫米 | $1.5 \times 10^{-14}$ 克/秒<br>(对 $i-C_4F_8$ ) | $3 \times 10^{-14}$ 克/秒 <sup>[17]</sup><br>(对 $CCl_4$ )                   | 对电负性组分很敏感,线性窄。                                          |
| 碱金属火焰离子化鉴定器   | 0.2毫伏 | $1.0 \times 10^{-11}$ 克/秒<br>(对有机磷化合物)       | $1.7 \times 10^{-10}$ 克/秒 <sup>[18]</sup><br>[对 $i-(C_3H_7O_2)_2POCH_3$ ] | 对含磷、含卤化物有很高的灵敏度,但要经常处理碱金属环。                             |

现按分析要求和所用方法分述如下：

### (一) 常量组分的测定

1.  $H_2$  的报警 某些厂矿、坑道、船舱尤其是密闭环境要求严格控制  $H_2$  气含量在 2% 以下,当环境气体中  $H_2$  含量达到 2% 时要求自动报警,以确保环境的安全。要求所用设备能经受震动、冲击和长期运转的考验。根据上述要求,选用了热敏电阻热导池<sup>[19]</sup>和 13X 分子筛色谱柱。色谱操作条件是柱温  $60 \pm 0.5^\circ C$ ,柱长 1.5 米,内径 0.4 厘米,粒度 40—60 目,载气 Ar,流量 19 毫升/分,平面阀自动取样,进样量 0.28 毫升。采用峰高定量法, $H_2$  含量和峰高呈良好的线性关系,见表 2。

系统经过较长期运转(分析周期 10 分钟),当待测  $H_2$  气浓度为 1.3% 时,经 24 小时定量结果的考察,峰高的重复性为  $46.0 \pm 0.5$  毫米,相对误差为 1.1%,所用设备的最小检知量为  $300 \text{ ppmH}_2/\text{毫米峰高}$ 。经过连续运转的考察,证明采用峰高定量时,只要每 24 小时校正一次,即可达到  $\pm 1.1\%$  的精度。13X 分子筛柱,在长期运转中,保留值的变化情况见表 3。

表 2  $H_2$  含量和峰高的关系

| $H_2$ 含量(%) | 1.0  | 2.0  | 3.0 | 4.0   |
|-------------|------|------|-----|-------|
| 峰高(毫米)      | 36.0 | 76.0 | 106 | 144.5 |

表 3 13X 分子筛柱保留值的变化情况(操作条件如前述)

| 日期<br>(月/日) | 保留体积(毫升) |       |        |       | 载气流速(毫升/分) |
|-------------|----------|-------|--------|-------|------------|
|             | $H_2$    | $O_2$ | $CH_4$ | CO    |            |
| 6/26        | 39.4     | 52.0  | 89.5   | 128.0 | 18.3       |
| 7/1         | 39.7     | 51.7  | 88.7   | 127.0 | 18.5       |
| 7/5         | 39.7     | 51.5  | 90.0   | 127.0 | 18.5       |
| 7/21        | 39.5     | 51.7  | 89.0   | 123.0 | 18.4       |
| 7/28        | 39.0     | 51.0  |        | 123.0 | 18.6       |
| 9/5         | 38.3     | 48.6  | 87.9   | 120.0 | 18.7       |

由表 3 可知,在一个月(6/26—7/28)以上的连续运转中, $H_2$ ,  $O_2$  在 13X 分子筛柱上保留值的变化  $< 1\%$ 。

2.  $O_2$ 、 $CO_2$  含量的测定 采用双柱、双鉴定器和分别自动取样的并联流路,分析周期为 5 分钟。色谱操作条件为柱温  $40^\circ\text{C}$ ,用 1 米 5A 分子筛柱(60—80 目)分离  $O_2$ 、 $N_2$ ;用 0.4 米硅胶柱(60—80 目)分离空气和  $CO_2$ ,载气为  $H_2$  气,流量为 30—35 毫升/分,用十通平面阀自动取样,进样量为 1.0—1.5 毫升。所用鉴定器为放射性截面面积离子化鉴定器,其主要性能如表 1,结构如图 1。所用放射源为钷钽钷源<sup>[20]</sup>,强度约 1000 毫居里,鉴定器池体积

约 0.1 毫升,极间距离为 1 毫米,采用面积定量法测定,鉴定器的应答值和浓度呈良好的线性关系,见表 4。

系统经累计 1500 小时运转,相对误差除个别情况达到 1.4% (对  $CO_2$ )

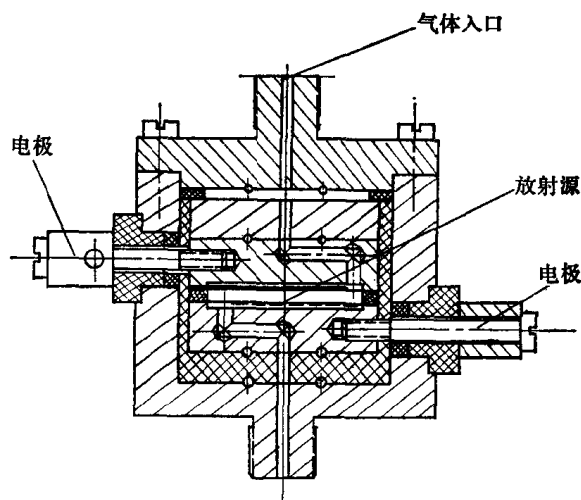


图 1 放射性截面面积离子化鉴定器的结构

表 4  $O_2$ 、 $CO_2$  含量和峰面积的关系

| $O_2$ |             | $CO_2$ |             |
|-------|-------------|--------|-------------|
| 含量(%) | 峰面积<br>毫伏·秒 | 含量(%)  | 峰面积<br>毫伏·秒 |
| 8.0   | 92          | 0.64   | 13          |
| 9.2   | 103         | 5.5    | 129         |
| 7.2   | 192         | 8.0    | 199         |
| 52.8  | 526         | 9.1    | 219         |

外,一般都在 1% 以内,色谱柱经 1500 小时运转分析周期不变, $O_2$ 、 $N_2$  和空气、 $CO_2$  的分离度  $K_2$  仍保持 100%, ( $K_2 = \frac{h_1 - h_{\text{相交}}}{h_1}$ ,  $h_1$  为相邻两峰中小峰的峰高,  $h_{\text{相交}}$  为两峰相交点

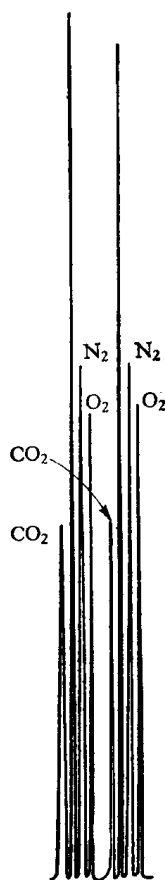


图2 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 的色谱图

表5 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 定量重复性

| 测量次数 | O <sub>2</sub> |             | CO <sub>2</sub> |             | N <sub>2</sub> |             |
|------|----------------|-------------|-----------------|-------------|----------------|-------------|
|      | 含量<br>毫米汞柱     | 峰面积<br>毫伏·秒 | 含量<br>毫米汞柱      | 峰面积<br>毫伏·秒 | 含量<br>毫米汞柱     | 峰面积<br>毫伏·秒 |
| 1    | 100            | 169         | 100             | 319         | 440            | 469         |
| 2    | 100            | 170         | 100             | 319         | 440            | 469         |
| 3    | 100            | 170         | 100             | 318         | 440            | 471         |
| 4    | 100            | 169         | 100             | 319         | 440            | 469         |
| 5    | 100            | 170         | 100             | 319         | 440            | 471         |
| 6    | 100            | 168         | 100             | 316         | 440            | 463         |
| 7    | 100            | 169         | 100             | 317         | 440            | 468         |
| 8    | 100            | 169         | 100             | 320         | 440            | 469         |
| 9    | 100            | 169         | 100             | 318         | 440            | 469         |
| 10   | 100            | 170         | 100             | 319         | 440            | 469         |
| 11   | 100            | 170         | 100             | 320         | 440            | 470         |
| 12   | 100            | 168         | 100             | 319         | 440            | 466         |
| 13   | 100            | 170         | 100             | 319         | 440            | 471         |
| 14   | 100            | 170         | 100             | 321         | 440            | 470         |
| 15   | 100            | 170         | 100             | 319         | 440            | 470         |
| 16   | 100            | 170         | 100             | 321         | 440            | 471         |
| 17   | 100            | 170         | 100             | 319         | 440            | 471         |
| 18   | 100            | 168         | 100             | 320         | 440            | 467         |
| 平均值  |                | 169         |                 | 319         |                | 469         |
| 平均偏差 | <1%            |             | <1%             |             | <1%            |             |

高度), 1500 小时后的色谱流出曲线如图 2, 定量重复性见表 5.

## (二) 痕量组分的测定

1. 痕量 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的测定 CO 是散布最广的毒物之一, CO 中毒会使血液中氧气输送发生障碍, 使全身组织尤其是中枢神经系统严重缺氧, 发生中毒现象. 车间中 CO 的最高允许浓度为 30 毫克/米<sup>3</sup>[21]. 而在特定环境中, 要求 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 含量分别控制在 3、800、14 毫克/米<sup>3</sup>以下, 针对上述组分我们采用了转化法和直接测定两种方法.

(1) 转化法测定 CO、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等组分. 这一方法首先由 Porter<sup>[22]</sup> 等人提出, 即用 Ni 催化剂将 CO、CO<sub>2</sub> 加 H<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>4</sub>, 然后用氢火焰离子化鉴定器测定, 通常可测定几个到十分之几个 ppm 的 CO<sup>[1]</sup>, 我们用的 Ni 催化剂的制备方法如下: 筛选 10 克 60—80 目 6201 型色谱担体, 将其浸入热的饱和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中(溶液量约大于担体体积一倍), 充分搅拌、煮沸 2—3 分钟, 放置约 10 分钟, 过滤, 然后在 110℃ 烘箱中烘烤, 烘干后再在 450℃ 马福炉中加热 4—5 小时, 然后装入内径 0.4 厘米的金属镍管中通氢气还原, 流量约 40 毫升/分, 催化剂温度保持在 380±10℃, 还原活化后即可使用. 所得催化剂为深黑色微有亮光. 所用催化剂长度为 7—8 厘米, 催化剂用量为 0.5 克, 两端塞以玻璃毛. 以一定量甲烷峰面积为基准, 测定 CO 的转化率. 测定痕量 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 所用的色谱条件是: 色谱柱, 5A 分子筛 60—80 目, 2 米, 内径 0.3 厘米(分离 CO、CH<sub>4</sub> 和空气); 天津硅胶 60—80 目, 1 米, 内径 0.3 厘米(分析空气中 CO<sub>2</sub>); 柱温 106℃; 使用氢火焰离子化鉴

定器;  $N_2$  流量为 30 毫升/分,  $H_2$  流量为 30 毫升/分, 空气流量为 500 毫升/分.  $N_2$  通过 5A 分子筛柱;  $H_2$  通过硅胶柱. 分析  $CO$ 、 $CH_4$  时的进样量为 3.0 毫升; 样品浓度,  $CO$  为 2.2ppm,  $CH_4$  为 3.0ppm. 分析  $CO_2$  时的进样量为 0.15 毫升;  $CO_2$  的浓度为 400ppm. 所得色谱流出曲线如图 3、图 4. 在催化转化法中, 我们发现  $CO$  的转化率和  $CO$  的浓度有关, 低浓度时  $CO$  的转化率下降, 在所述条件和样品浓度下, 我们测得转化率为  $\sim 80\%$ , 所用催化剂经一定量空气较长时间(约 12 小时)处理, 对空气峰区域的压缩和  $CO$  转化率的提高都有所改善.

(2) 用氦离子化鉴定器直接测定  $CO$ 、 $CH_4$ . 某些工厂和特定环境不适于采用转化法测定, 为此采用氦离子化鉴定器直接测定空气中的  $CO$  和  $CH_4$ , 氦离子化鉴定器是目前能直接测定 ppb 级永久性气体的一个鉴定器<sup>[23]</sup>, 鉴定器的结构和截面积离子化鉴定器结构完全一致, 采用纯氦为载气, 鉴定器工作于碰撞电离区. 测定痕量  $CO$ 、 $CH_4$  所用色谱条件是: 色谱柱, 13X 分子筛, 柱长 2.5 米, 粒度 40—60 目, 内径 0.4 厘米, 柱温  $60 \pm 0.5^\circ C$ , 极化电压  $-250$  伏, 载气  $He$  (上海或四川产高纯  $He$ ) 流量  $\sim 40$  毫升/分, 采用平面阀自动取样, 所得鉴定器的应答应值和浓度呈线性关系, 如表 6.

表 6 氦离子化鉴定器的应答应值和  $CH_4$ 、 $CO$  浓度的关系

|                 |         |    |    |    |     |     |
|-----------------|---------|----|----|----|-----|-----|
| CH <sub>4</sub> | 含量(ppm) | 30 | 60 | 90 | 120 |     |
|                 | 峰高(毫米)  | 11 | 28 | 44 | 58  |     |
| CO              | 含量(ppm) | 22 | 44 | 66 | 88  | 132 |
|                 | 峰高(毫米)  | 5  | 9  | 16 | 21  | 30  |

长期运转过程中, 每 12 小时校正一次, 峰高的重复性为  $88.5 \pm 0.5$  毫米(对  $CH_4$ )和  $53.0 \pm 0.5$  毫米(对  $CO$ ), 精度在  $\pm 1\%$  以内, 当极化电压为  $-300$  伏时, 6ppm $CH_4$  和 4.5ppm $CO$  的色谱流出曲线如图 5.

2. 用氢火焰离子化鉴定器测定总烃、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯酚、吡啶和 3-甲基吡啶等 芳烃中毒影响造血机能和神经系统; 苯酚中毒则恶心呕吐甚至可昏迷致死; 高浓度的石油蒸气可导致神经、呼吸、造血系统、皮肤和粘膜中毒. 国家规定车间最高允许量为: 溶剂汽油 300 毫克/米<sup>3</sup>; 苯 50 毫克/米<sup>3</sup>; 甲苯 100 毫克/米<sup>3</sup>; 二甲苯 100 毫克/米<sup>3</sup>; 酚 5 毫克/米<sup>3</sup>; 通常要求总烃含量不超过 30 毫克/米<sup>3</sup>. 从气相色谱分析来看, 这些组分如总烃、芳烃等的分离和鉴定并不困难. 其中吡啶和 3-甲基吡啶在文献上较为罕见. 总烃的分析采用了两种方法: 一种是抽气直接进样; 另一种利用反冲技术测定扣除  $CH_4$  后的总烃.

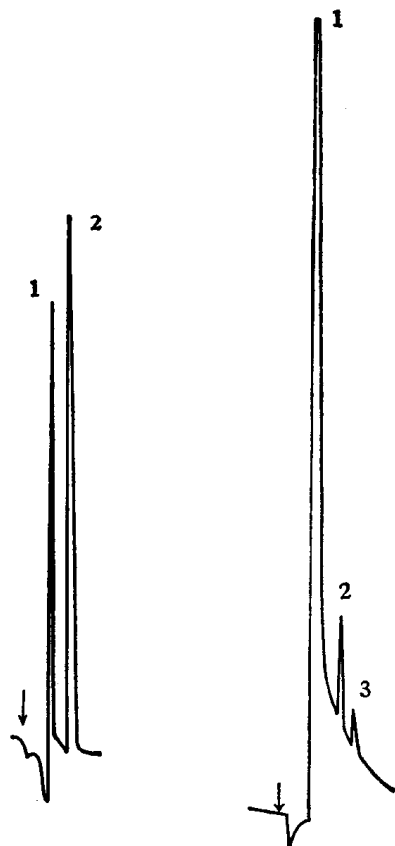


图 3  $CO_2$  色谱流出曲线  
1——空气; 2—— $CO_2$ ,  
保留时间 2'.

图 4  $CO$ 、 $CH_4$  色谱  
流出曲线  
1——空气; 2—— $CH_4$ ,  
保留时间 2'4"; 3—— $CO$ ,  
保留时间 3'37".

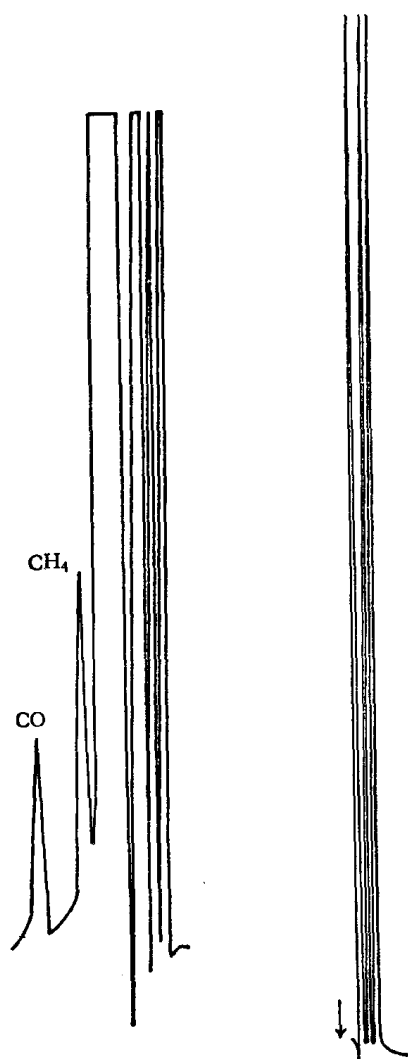


图5 痕量CH<sub>4</sub>和CO  
的色谱流出曲线

图6 总烃的色谱  
流出曲线

(1:1);用 80—100 目 Celite545 担体, 配比 100:10;柱温 80℃;用 H<sub>2</sub> 做载气;流量 100 毫升/分, 在约 20 分钟内可得到上述组分的分离, 分析灵敏度以每厘米色谱峰高的最小检知量来表示;苯为 30 毫克/米<sup>3</sup>, 甲苯 60 毫克/米<sup>3</sup>, 乙苯 70 毫克/米<sup>3</sup>, 二甲苯 90 毫克/米<sup>3</sup>, 相对误差在 ±2—±6% 以内。

分析方法和设备在船舱做了现场试验, 部分结果见表 8。

3. 痕量 H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH、CH<sub>3</sub>CHO 和 CH<sub>2</sub>CHCHO 的测定 H<sub>2</sub>S 既是一个剧毒的气体又是能和空气混合形成爆炸物的气体, 上述组分——H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH、乙醛和丙烯醛的

后一方法可参见“(三)复杂组分、常痕量同时测定时的多流路方法”中的讨论。关于总烃和苯酚、吲哚、3-甲基吲哚的测定方法, 选用了双柱氢火焰离子化鉴定器。用 2 米玻璃球柱(内径 0.4 厘米)分析总烃;用 1 米山梨醇 3%、聚乙二醇(2M) 0.5% 柱(内径 0.4 厘米); Celite545 60—80 目担体分析苯酚、吲哚和 3-甲基吲哚。柱温 108℃, N<sub>2</sub> 气流经山梨醇-聚乙二醇(2M) 柱, 流量 30 毫升/分; H<sub>2</sub> 气流经玻璃球柱, 流量 30 毫升/分; 空气流量为 500 毫升/分。测定总烃时所用的进样量为 0.15 毫升, 浓度为 28 毫克/米<sup>3</sup>, 保留时间为 15'', 峰高 18 厘米, 流出曲线见图 6。苯酚、吲哚、3-甲基吲哚测定时的配样浓度和分析检知量结果见表 7, 苯酚、吲哚、3-甲基吲哚的色谱流出曲线如图 7。

苯、甲苯、二甲苯和乙基苯的分析采用了 3, 5-二硝基苯甲酸酯和 PEG400 的混合固定液

表 7 苯酚、吲哚、3-甲基吲哚在不同  
浓度时测得的最小检知量

| 组 分    | 浓度(重/重)<br>×10 <sup>-6</sup> | 最小检知量<br>×10 <sup>-6</sup> | 浓度(重/重)<br>×10 <sup>-6</sup> | 最小检知量 <sup>*</sup><br>×10 <sup>-6</sup> |
|--------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|
| 苯 酚    | 5.8                          | 2.5                        | 0.61                         | 2.4                                     |
| 吲 哚    | 3.3                          | 5.2                        | 5.2                          | 4.5                                     |
| 3-甲基吲哚 | 3.1                          | 6.0                        | 5.2                          | 5.7                                     |

\* 按 1 微升液体 CS<sub>2</sub> 进样量 1 厘米的色谱峰高计算。

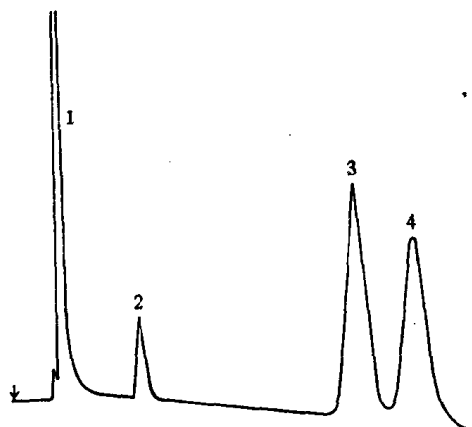


图 7 苯酚、吲哚、3-甲基吲哚的色谱流出曲线  
操作条件如前述。样品浓度分别为  $5.8 \times 10^{-6}$ 、 $3.3 \times 10^{-6}$ 、 $3.1 \times 10^{-6}$  稀释, 进样量 1 微升, 流速 360 毫升/小时。

1——二硫化碳; 2——苯酚; 3——吲哚;  
4——3-甲基吲哚。

表 8 某船舱和机房环境气体测定

| 分析结果<br>样品号 | 气体组成 | 舱内温度<br>℃ | 舱外温度<br>℃ | CO*<br>ppm |     | 苯<br>毫克/米 <sup>3</sup> |     | 甲苯<br>毫克/米 <sup>3</sup> |     | 乙苯<br>毫克/米 <sup>3</sup> |    | 二甲苯<br>毫克/米 <sup>3</sup> |    |
|-------------|------|-----------|-----------|------------|-----|------------------------|-----|-------------------------|-----|-------------------------|----|--------------------------|----|
|             |      |           |           | 舱内         | 机房  | 舱内                     | 机房  | 舱内                      | 机房  | 舱内                      | 机房 | 舱内                       | 机房 |
| 100         |      | 27.0      | 27.5      | 14         |     | 90                     |     | 25                      |     |                         |    |                          |    |
| 101         |      | 33.0      | 29.0      | 71         | 380 | 15                     | 119 | 43                      | 26  | 20                      | 14 | 42                       | 29 |
| 102         |      | 42.0      | 25.5      | 343        | 258 | 88                     | 185 | 55                      | 171 | 13                      | 16 | 96                       | 31 |
| 103         |      | 40.0      | 27.0      | 605        | 77  | 66                     | 53  | 35                      | 56  | <7                      | <7 | 55                       | 86 |
| 104         |      | 41.0      | 27.0      | 660        | 55  | 81                     | 41  | 36                      | 52  | <7                      | <7 | 54                       | 44 |

\* 催化转化法测定。

允许的最高含量分别为 10、3、36、0.5 毫克/米<sup>3</sup>。氢火焰离子化鉴定器不能测定 H<sub>2</sub>S，火焰光度计不能检出 CH<sub>3</sub>CHO、CH<sub>2</sub>CHCHO<sup>[5]</sup>，而氦离子化鉴定器又不适于和分配柱相连用，同时空气峰的干扰也较大。Adams 等人<sup>[11]</sup>曾采用过多种灵敏鉴定器包括热离子发射、库伦计等测定 H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH 等组分，但灵敏度都在几个到十几个 ppm 以上；Hall 用氦离子化鉴定器测定 H<sub>2</sub>S 时，也并没有得到肯定结果<sup>[24]</sup>。考虑到介稳态氦的电离势为 11.6 电子伏，而 H<sub>2</sub>S 的电离势为 10.4 电子伏，其他如 CH<sub>3</sub>SH、CH<sub>3</sub>CHO、CH<sub>2</sub>CHCHO 的电离势都比 H<sub>2</sub>S 为低，因而选用了氦离子化的鉴定方法，先后采用过微氦，氦三极和大电极氦离子化鉴定器做了灵敏度和线性试验，最后选用了如图 1 结构的氦离子化鉴定器。由于 H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH 等组分性质比较活泼，因此除鉴定器壳体和电极为不锈钢以外，进样后管道全部采用玻璃。所用色谱柱的固定液为 PEG 800，担体 Celite 545，60—80 目，酸洗处理，配比

表 9 H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH、CH<sub>3</sub>CHO 等组分在氦离子化鉴定器上的线性关系

| 组 分                 | 浓度(ppm) | 进样量(毫升) | 峰高(厘米) |
|---------------------|---------|---------|--------|
| H <sub>2</sub> S    | 0.65    | 1.0     | 0.4    |
|                     | 1.3     | 1.0     | 1.0    |
|                     | 2.6     | 1.0     | 2.4    |
|                     | 3.3     | 1.0     | 3.2    |
|                     | 4.3     | 1.0     | 4.5    |
|                     | 6.5     | 1.0     | 8.7    |
|                     | 13.0    | 1.0     | 18.0   |
| CH <sub>3</sub> SH  | 0.5     | 1.0     | 0.2    |
|                     | 1.1     | 1.0     | 0.5    |
|                     | 2.3     | 1.0     | 1.6    |
|                     | 4.5     | 1.0     | 3.4    |
|                     | 9.0     | 1.0     | 6.2    |
|                     | 18.0    | 1.0     | 12.4   |
| CH <sub>3</sub> CHO | 38      | 0.5     | 2.6    |
|                     | 38      | 1.0     | 5.7    |
|                     | 38      | 2.0     | 8.7    |
|                     | 38      | 2.5     | 10.8   |
|                     | 38      | 3.0     | 12.6   |

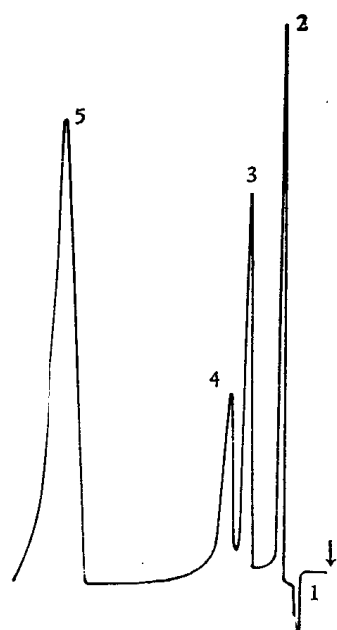


图 8 H<sub>2</sub>S 等组分的色谱流出曲线  
1——空气；2——H<sub>2</sub>S；3——  
CH<sub>3</sub>SH；4——CH<sub>3</sub>CHO；5——  
CH<sub>2</sub>CHCHO。

100:30, 柱长 1 米, 内径 0.4 厘米, 柱温 41℃, 载气 Ar, 流速 29.4 毫升/分, 鉴定器极化电压 -350 伏。在所述条件下色谱柱效率为 1200 塔片数 (对丙烯醛)。当进样量为 1 毫升时, 可直接测定 0.65 ppm H<sub>2</sub>S (峰高 0.4 厘米)、1.1 ppm CH<sub>3</sub>SH (峰高 0.5 厘米), 取 1 毫升样品, 其中 H<sub>2</sub>S 浓度为 6.5 ppm, CH<sub>3</sub>SH 为 9.0 ppm, CH<sub>3</sub>CHO 为 38 ppm, CH<sub>2</sub>CHCHO 为 220 ppm, 色谱流出曲线如图 8。H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH、CH<sub>3</sub>CHO 等组分在氩离子化鉴定器上信号和浓度之间呈良好的线性关系, 数据见表 9。

上述方法不能满足丙烯醛测定的要求, 这是由于一方面丙烯醛的  $2d_{1/2}$  过大 (~60 秒), 另一方面进样量过少, 有待于今后改进。

4. 用电子捕获鉴定器测定空气中全氟异丁烯和氟里昂-12 等组分 电子捕获鉴定器是对电负性组分非常敏感的一个鉴定器<sup>[17,25]</sup>, 它已经成功地用于空气中痕量污染物的测定<sup>[1]</sup>。由于全氟异丁烯剧毒<sup>[26]</sup>, 因而必须有很高的检测灵敏度, 我们用电子捕获鉴定器和氢火焰离子化鉴定器对某些含氟化物的检测灵敏度作了对比, 现将所得结果列于表 10。

表 10 电子捕获鉴定器和氢火焰离子化鉴定器对氟化物的最小检知量

| 组 分   | 最小检知量(ppm/厘米*) |         |
|-------|----------------|---------|
|       | 氢火焰离子化鉴定器      | 电子捕获鉴定器 |
| 六氟丙烯  | 0.20           | 0.30    |
| 八氟环丁烷 | 0.26           | 0.0001  |
| 全氟异丁烯 | 0.42           | 0.0001  |
| 三氟氯乙烯 | 0.73           | 3.5—4.5 |

\* 1 毫升进样量的结果。色谱条件是: 固定液异三十烷, 担体 6201, 40—60 目, 配比 3:7, 柱长 5 米, 柱温 0℃, 载气 N<sub>2</sub>, 流量 40 毫升/分, 电子捕获鉴定器极化电压 -18 伏。

表 11 氟里昂-12 的浓度与峰高的关系

| 浓度(ppm) | 峰高(毫米) |
|---------|--------|
| 18      | 7.0    |
| 36      | 14.5   |
| 72      | 28.5   |
| 108     | 41.0   |
| 144     | 54.0   |
| 180     | 66.0   |

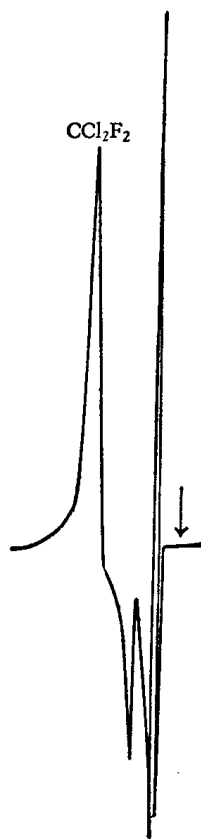


图 9 氟里昂-12 的色谱流出曲线

所用电子捕获鉴定器结构和图 1 基本相同, 仅两极间距离扩大为 7.0 毫米。

用电子捕获鉴定器测定空气中的氟里昂-12 也有较高的灵敏度, 此时鉴定器的电极距离为 4 毫米, 色谱柱为天津硅胶 60—80 目, 酸洗, 柱长 0.5 米, 内径 0.4 厘米, 柱温  $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , 载气 Ar, 流速 24 毫升/分, 极化电压 -13 伏, 进样量 0.28 毫升, 在所述条件下, 最小检知量可达 25 ppm/厘米, 鉴定器的应答值和浓度之间的线性关系见表 11。浓度为 124 ppm 的氟里昂-12 的色谱流出曲线如图 9。

5. 用碱金属火焰离子化鉴定器测定大气中痕量有机磷化物 有机磷化物常是剧毒组分,有时要求检测 0.01 毫克/米<sup>3</sup>的量。这样的灵敏度用氢火焰离子化鉴定器很难达到,而采用电子捕获鉴定器,由于大气中水分、氧等组分的干扰,也存在较多的困难。为此我们研制了碱金属火焰离子化鉴定器或称碱热离子鉴定器。这个鉴定器是 1964 年发展出来的<sup>[27]</sup>,在氢火焰离子化鉴定器的基础上增添了一个碱金属的环,当有含磷、含卤组分存在时,使火焰导电性大为增加,从而使其对含磷、卤等组分应答值增加。所用鉴定器的结构如图 10。它在结构上的特点是在氢火焰离子化鉴定器的收集极与喷嘴之间加添一个碱金属的环,根据试验选用了 NaF 极,极为喇叭状(见图 10),烧成后高 4.6—4.8 毫米,外径 4.6—4.8 毫米,内径 1.9—2.4 毫米。NaF 极与喷嘴的距离对灵敏度的影响较大,实验结果见表 12,图 11。

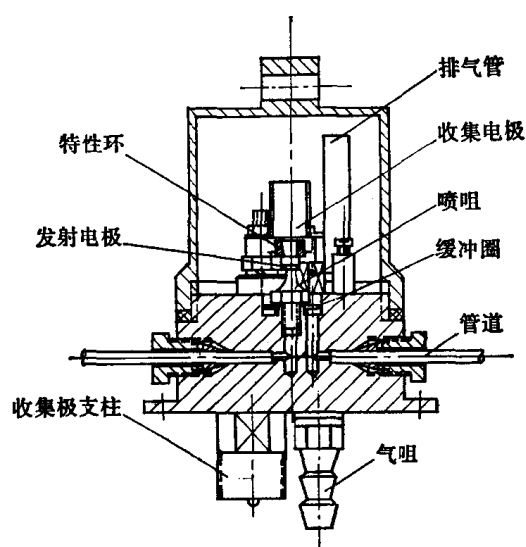


图 10 碱金属火焰离子化鉴定器的结构

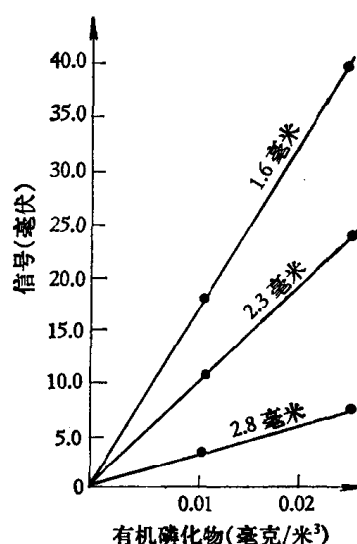


图 11 碱金属火焰离子化鉴定器的应答值和浓度及极距的关系

表 12 不同浓度和不同极距的应答值

| 极距(毫米) | 应 答 值 (毫 伏)                    |                                 |
|--------|--------------------------------|---------------------------------|
|        | 0.01毫克/米 <sup>3</sup><br>有机磷化物 | 0.025毫克/米 <sup>3</sup><br>有机磷化物 |
| 1.6    | 15.8                           | 39.6                            |
| 2.3    | 9.4                            | 23.6                            |
| 2.8    | 3.0                            | 7.5                             |

表 13 NaF 极使用寿命考察

| 使用时间(小时) | 氯仿标准气讯号<br>(毫伏) |
|----------|-----------------|
| 2.0      | 20.5            |
| 6.5      | 19.3            |
| 8.0      | 18.9            |
| 13.0     | 18.6            |

NaF 的平均使用寿命为 12 小时,用 9.5 毫克/米<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> 的标准气测定其寿命的结果如表 13。

鉴定器的具体操作条件为:鉴定器恒温 190℃,极化电压 150 伏,氢气流速 63 毫升/分,空气流速 240 毫升/分,被测样品由空气管路抽入直接测定。

### (三) 复杂组分、常痕量同时测定时的多流路方法

上面介绍的基本上都是单流路或双流路一个或一种鉴定器的系统,常量、痕量是分别测定的;但是实际工作中遇到的分析问题,常常是组成比较复杂,常量、痕量要求同时测

定。利用不同鉴定器和不同柱子的特点,把它们组合成多流路。多种鉴定器系统在时间上和操作上都十分有利。下面介绍双柱双鉴定器反冲流路用于常量  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  和痕量  $CH_4$ 、 $CO$ 、氟里昂-12 和总烃的测定。流程和阀件的连接如图 12, 可以用十二通拉杆阀, 也可以采用十二通平面阀。图 12 中柱 2 为 13X 分子筛柱, 柱 1 为异三十烷色谱柱; 样管

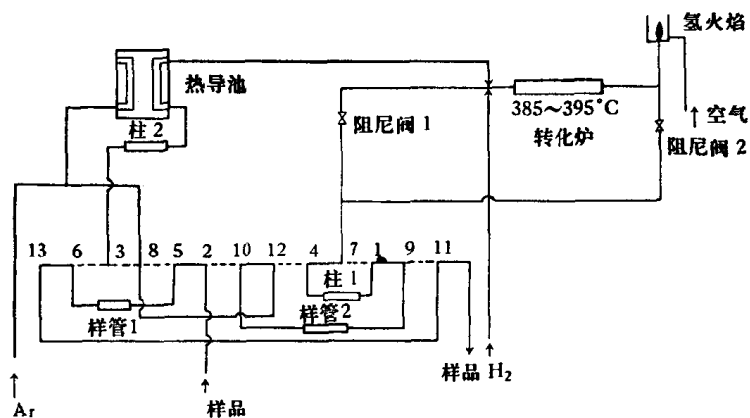


图 12 双柱双鉴定器反冲流路

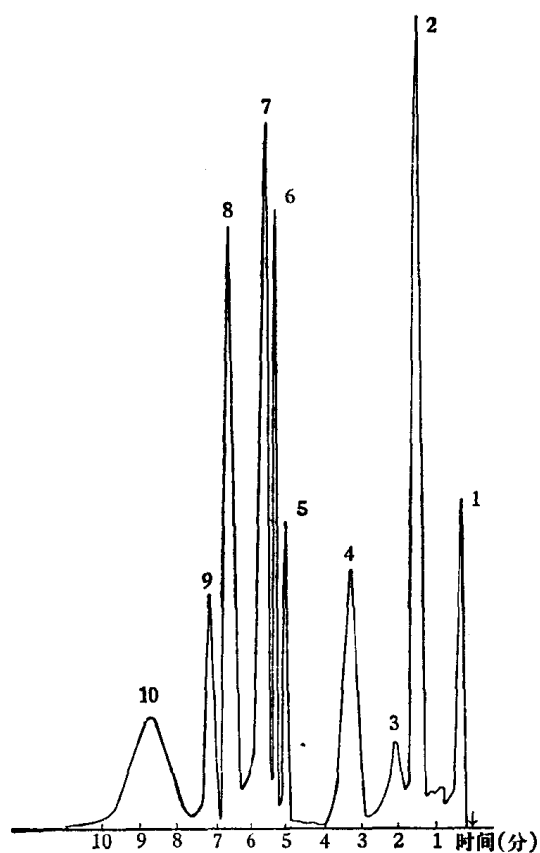


图 13 复合流路的色谱流出曲线  
1——空管峰; 2——空气+ $CH_4$ ; 3——40ppmF-12;  
4——1% $CO_2$ ; 5——1% $H_2$ ; 6——21% $O_2$ ; 7—— $N_2$ ; 8——40ppm $CH_4$ ; 9——20ppm $CO$ ; 10——40毫克/米<sup>3</sup>总烃。

2 的体积为 1.0 毫升, 样管 1 体积为 4.0 毫升; 阻尼阀 1、2 用以调节柱 1 流出物经过转化炉的流速和样品量, 所用阻尼阀实际控制流量比为 100:1。实线位置表示拉杆阀对样管 1 取样, 而样管 2 为进样。当拉杆阀前进(或后退) 6.0 毫米时, 表示样管 1 进样, 样管 2 取样。拉杆阀每前进和后退一次即完成一个分析周期。所用载气 Ar 流速为 18.8 毫升/分, 氢气流速为 50 毫升/分, 空气流速为 400 毫升/分。柱 2 流出物为  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ , 在热导池鉴定器上鉴定;  $CH_4$ 、 $CO$  经转化炉在氢火焰离子化鉴定器上测量。柱 1 的流出物为空气+ $CH_4$ 、氟里昂-12 和  $CO_2$ , 其中绝大部分经阻尼阀 2 在氢火焰离子化鉴定器上鉴定, 有 1% 量的柱 2 流出物经阻尼阀 1 和转化炉在氢火焰离子化鉴定器上测量。因为异三十烷柱上氟里昂-12 和  $CH_4$  的含量都很低, 所以只显示  $CO_2$  的测量结果。阻尼阀 1 和 2 的作用是使  $CO_2$  峰在保证鉴定灵敏度条件下达到和氟里昂-12 的全分离。总烃的测定利用柱 2 出峰, 柱 1 上实现反冲(图 12 实线位置)后在氢火焰离子化鉴定器上测量。整个分析周期为 12 分钟, 自动操作。色谱流出曲线用一台电子电位差计记录, 色谱流出曲线如图 13;

整个流程经过较长期运转。部分实验结果如表 14。

表 14 复合流路的部分实验结果

| 日 期<br>月/日、时 | 组 分       |          |                 |          |           |            |                   |          |                 |            |
|--------------|-----------|----------|-----------------|----------|-----------|------------|-------------------|----------|-----------------|------------|
|              | 氟里昂-12    |          | CH <sub>4</sub> |          | CO        |            | C <sub>7</sub> 烷烃 |          | CO <sub>2</sub> |            |
|              | 浓度<br>ppm | 峰高<br>毫米 | 浓度<br>ppm       | 峰高<br>毫米 | 浓度<br>ppm | 峰高<br>毫米   | 浓度<br>ppm         | 峰高<br>毫米 | 浓度<br>ppm       | 峰高<br>毫米   |
| 10/15 16:00  | 40        | 9.0      | 40              | 66.5     | 20        | 25.0       | 40                | 11.0     | 1               | 31.0       |
| 24:00        | 40        | 10.0     | 40              | 70.0     | 20        | 26.0, 26.5 | 40                | 11.5     | 1               | 30.0, 31.0 |
| 10/16 5:30   | 40        | 9.0      | 40              | 72.0     | 20        | 28.0       | 40                | 11.0     | 1               | 32.0       |
| 9:10         | 40        | 10.0     | 40              | 70.0     | 20        | 29.0       | 40                | 12.0     | 1               | —          |
| 19:30        | 40        | —        | 40              | 73.0     | 20        | 27.5       | 40                | 11.0     | 1               | —          |

表 15 大气中部分污染物的标准和测量结果

| 组 分    | 车间最高允许<br>量 <sup>[21]</sup> 毫克/米 <sup>3</sup> | 测定方法<br>的灵敏度<br>毫克/米 <sup>3</sup> | 说 明                                                                               |
|--------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 一氧化碳   | 30                                            | 3                                 | 用 FID 进量 3 毫升,峰高 1 厘米;用 HID 进量 1 毫升,峰高 1.6 厘米。                                    |
| 甲烷     | 14*                                           | 1                                 | 用 FID 进量 3 毫升,峰高 1 厘米;用 HID 进量 1 毫升,峰高 2.4 厘米。                                    |
| 二氧化碳   | 800*                                          | 80                                | 用 FID 进量 0.1 毫升,峰高 1 厘米。                                                          |
| 氢气     | 2%*                                           | 2%                                | 用 TD 进量 0.28 毫升,峰高 7.6 厘米。                                                        |
| 总烃     | 30*                                           | 28                                | 用 FID 进量 0.15 毫升,峰高 18 厘米。                                                        |
| 乙醛     | 36                                            | 10                                | 用 AID 进量 1 毫升,峰高 1 厘米。                                                            |
| 氟里昂-12 | 200                                           | 135                               | 用 ECD 进量 0.23 毫升,峰高 1 厘米。                                                         |
| 甲硫醇    | 3*                                            | 2                                 | 用 AID 进量 1 毫升,峰高 0.5 厘米。                                                          |
| 硫化氢    | 10                                            | 2.5                               | 用 AID 进量 1 毫升,峰高 1.0 厘米。                                                          |
| 酚      | 5                                             | 2.5                               | 用 FID 进量 1 微升 CS <sub>2</sub> ,峰高 1.0 厘米。                                         |
| 丙烯醛    | 0.5                                           | 40                                | 用 AID 进量 1 毫升,峰高 1 厘米。                                                            |
| 有机磷化物  | 0.01*                                         | 0.01                              | 用 AFID 连续进样,峰值 9 毫伏。                                                              |
| 苯      | 50                                            | 30                                | 用 FID, 峰高 1 厘米。                                                                   |
| 甲苯     | 100                                           | 60                                | 同 上                                                                               |
| 乙苯     |                                               | 70                                | 同 上                                                                               |
| 二甲苯    | 100                                           | 90                                | 同 上                                                                               |
| 吡啶     |                                               | 5.2                               | 用 FID 进量 1 微升 CS <sub>2</sub> ,峰高 1 厘米。                                           |
| 3-甲基吡啶 |                                               | 6.0                               | 同 上                                                                               |
| 六氟丙烯   |                                               | 1.4                               | 用 FID 进量 1 毫升,峰高 1 厘米。                                                            |
| 八氟环丁烷  |                                               | 0.001                             | 用 ECD 进量 1 微升,峰高 1 厘米。                                                            |
| 全氟异丁烯  | 0.5                                           | 0.001                             | 同 上                                                                               |
| 三氟氯乙烯  |                                               | 3.5                               | 用 FID 进量 1 微升,峰高 1 厘米。                                                            |
| 氧化氮    | 5                                             |                                   | 用 HID 可测定 0.2 ppm NO、N <sub>2</sub> O, 0.06 ppm NO <sub>2</sub> <sup>[22]</sup> 。 |
| 丁二烯    | 100                                           |                                   | 用 FID 取样 200 毫升,可测到 ppb 级 <sup>[11]</sup> 。                                       |
| 氰化氢    | 0.3                                           |                                   | 用 FID 浓缩法,测至 12 毫克/米 <sup>3</sup> <sup>[23]</sup> 。                               |
| 二氧化硫   | 20                                            |                                   | 用 FPD 可测至 0.05 ppm <sup>[6]</sup> 。                                               |
| 二氯乙炔   | 0.1 ppm*                                      |                                   | 用浓缩法,色谱-质谱联合测定 <sup>[3]</sup> 。                                                   |

FID 为氢火焰离子化鉴定器, HID 为氢离子化鉴定器, AID 为氦离子化鉴定器, ECD 为电子捕获鉴定器, AFID 为碱金属火焰离子化鉴定器, FPD 为火焰光度计鉴定器, TD 为热敏电阻热导池。

\* 为国外或特定条件下标准。

## 小 结

用气相色谱直接进样法对大气中主要成分和其中一些污染物做了分析。采用热敏电阻热导池和放射性截面离子化鉴定器、分子筛柱和硅胶柱测定  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  等组分的含量(浓度范围为 1%—60%), 长期运转, 相对误差在  $\pm 1.1\%$  以内。用氢火焰离子化鉴定器分子筛和玻璃球柱测  $CH_4$  和总烃, 转化法测  $CO$  和  $CO_2$ ; 山梨醇和 PEG2M 混合柱测酚、吡啶、3-甲基吡啶; 异三十烷柱测六氟丙烯、三氟氯乙烯; PEG400 和 3,5-二硝基苯甲酸酯混合柱测苯、甲苯、乙苯、二甲苯; 用氦离子化鉴定器 13X 分子筛柱测定  $CO$  和  $CH_4$ ; 用电子捕获鉴定器、硅胶柱测氟里昂-12, 异三十烷柱测定全氟异丁烯和八氟环丁烷; 用氩离子化鉴定器测定硫化氢、甲硫醇、乙醛以及用碱金属火焰离子化鉴定器测有机磷化物等大气中痕量污染物共 20 种, 浓度范围为 135—0.001 毫克/米<sup>3</sup>。结果表明, 测定的灵敏度都在大气中最高允许浓度之下, 仅丙烯醛的分析, 由于进样量的限制和出峰时间较长尚未能达到要求。常量组分和痕量组分要求同时测定时, 采用双柱、双鉴定器反冲流路也能满意地达到直接取样、长期自动分析的要求。所述方法的分析周期一般都在 15 分钟以内, 最大不超过 25 分钟, 色谱系统取样量最大不超过 4.0 毫升, 相对误差不大于  $\pm 10\%$ 。下面将大气中部分污染物的最高允许浓度、我们测定方法的结果和部分国外结果综合列于表 15。

## 讨 论

大气成分和大气中污染物的分析已经引起人们的普遍重视, 由于污染物的种类繁多, 环境又各不相同, 目前在测定这些污染物时所用的手段也各不相同, 有化学比色法、电化学法, 以及光谱、质谱等方法<sup>[6,30-33]</sup>。由于这一对象通常是:

- (1) 组成复杂, 要求检测和控制的对象, 或是多种的或是和其他组分共存的;
- (2) 浓度范围较宽, 有常量的, 有痕量 ppm—ppb 级的;
- (3) 组成的化学性质活泼, 即要求测定的组分本身或与它共存的组分通常都是活泼气体;
- (4) 对测定的方法、设备除要求可靠外, 通常还希望快速或连续指示, 甚至还要求所用设备能承受特殊环境下的考验。

虽然, 气相色谱方法不适合于连续测定, 但它是一个快速、灵敏的分离和测定复杂组分的一个有力工具, 在大气成分和污染物分析方面, 随着色谱单元部件质量的进一步提高, 色谱柱、鉴定器以及多流路技术的发展, 今后定会更好地发挥这一技术的作用。

## 参 考 文 献

- [1] Altshuller, A. P., «Advances in Chromatography», Ed. Giddings, J. C., Keller, R. A., M. Dekker Inc., New York, vol. 5, p. 229, 1968.
- [2] Ellis, C. F. et al., *ibid.*, vol. 8, p. 327, 1969.
- [3] Saalfeld, F. G. et al., «Report of NRL Progress», May, 1971.
- [4] Brazhnikov, V. V., Mukhin, L. M., *Chromatographic Reviews*, **15**, 151(1971).
- [5] Hartmann, C. H., *Anal. Chem.*, **43** (2), 113A(1971).
- [6] Adrew, E., O'Keeffe, A. E., *Analysis Instrumentation*, **8**, IV-1(1970).

- [7] McFadden, W. H., «Advances in Chromatography» vol. 4, p.265, Ed. Giddings, J. C., Keller, R. A., M. Dekker Inc., New York, 1967.
- [8] 村田 武等,岛津评论,6月,21(1971).
- [9] Seizinger, D. E. et al., *J. Air Pollution Control Assoc.*, **22**, (1), 47 (1972).
- [10] Bethca, R. M., Meador, M. C., *J. Chromatographic Sci.*, **7**, 655 (1969).
- [11] Adams, D. F. et al., *J. Air Pollution Control Assoc.*, **15** (1), 31(1965).
- [12] Applebury, T. E. et al., *ibid.*, **20** (2), 83(1970).
- [13] 津田 觉,分析机器, **10** (5), 37 (1972).
- [14] Mueller, P. K. et al., *Anal. Chem.*, **43** (5), 1R(1971).
- [15] 中国科学院大连化学物理研究所,«气相色谱法»,科学出版社,北京,1972.
- [16] 卢佩章等,«多元色谱理论.第一报.区域宽度变化规律»中国科学院大连化学物理研究所内部资料,1961.
- [17] Lovelock, J. E., *Anal. Chem.*, **33** (2), 162(1961).
- [18] Janák, J. et al., «Chromatographic Reviews», vol. 8, p. 90, Ed. Lederer, M., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- [19] 徐民宗等,«珠状半导体热敏电阻热导池的研究»,中国科学院大连化学物理研究所内部资料,1964.
- [20] «氟钛钼及其应用»,中国科学院原子能研究所内部资料,1972.
- [21] «化学工业毒物简明手册»,136页,燃料化学工业出版社,北京,1971.
- [22] Porter, K. et al., *Anal. Chem.*, **34** (7), 748(1962).
- [23] «氢离子化鉴定器的研制»,中国科学院大连化学物理研究所内部资料,1972.
- [24] Hall, H. I., *Anal. Chem.*, **34** (1), 61(1962).
- [25] Wentworth, W. E. et al., *J. Phys. Chem.*, **70**, 445 (1966).
- [26] «聚三氟氯乙烯和聚四氟乙烯生产及加工过程中的病理学和职业中毒»,上海市劳动卫生职业病研究所内部资料.
- [27] Giuffrida, L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **47**, 193 (1964).
- [28] Denovan, A. S. et al., AECL-2770, 1967.
- [29] Cropper, F. R. et al., *Anal. Chem.*, **35**(6), 735 (1963).
- [30] «空气中有害气体的测定»,上海市卫生防疫站革委会内部资料,1972.
- [31] Villalobos, R. et al., *Analysis Instrumentation*, **9**, D6-1 (1971).
- [32] Fee, G. G. et al., *ibid.*, D4-1 (1971).
- [33] 柳沢正幸,分析机器, **10** (7), 3 (1972).

(报告提出日期: 1972年9月)