

PID-100D 型光离子化气相色谱仪的研制与应用^①

王荣荣 陆妙琴 马如森 王 谦 李绍元 景士廉^②

中国科学院生态环境研究中心 北京 100085

摘要 介绍了中国科学院生态环境研究中心研制的 PID-100D 型双气路、双进样口、双色谱柱、单检测器的便携式光离子化气相色谱仪。该仪器具有重量轻、线性范围宽、灵敏度高的优点,苯的检出限低至 0.23 pg, 优于配备氢火焰检测器两个数量级。

关键词 气相色谱 光离子化检测器

近年来利用真空紫外辐射光离子化效应进行痕量和超痕量化学物质分析与检测方法的研究与应用越来越广泛。这种检测技术灵敏度高、检出限低,可进行体积分数小于 10^{-9} 级痕量气(汽)体分析,优于传统的氢火焰检测方法约两个数量级。因此,引起了世界各国环境保护、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。例如在美国将其定为具有法律仲裁权威性的分析方法(EPA methods 601、602、501、502、8020)^[1]。与此同时,众多的仪器厂商,如美国的 HNU、MSA (Mineral Safety Application)、Environmental Thermo Instruments、Tracor、英国 ELE、加拿大 Photovac 等公司研制、开发出各具特色的真空紫外光离子化气相色谱仪。

PID-100D 型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 2 代光离子化气相色谱仪,主要特点是灵敏度高,检测限低,可进行 10^{-9} 级痕量有机及部分无机气(汽)相化合物分析,线性范围宽可达 4 个数量级以上。以普通空气作载气,无需易燃、易爆氢气和助燃气体,运行安全,费用低,重量轻(仅 13 kg),可在现场进行分析等。此

外,新一代的光离子化仪器为双气路,双进样口、双色谱柱、单检测器的光离子化气相色谱仪。若用两根相同的色谱柱,可以提高分析速度和工作效率;若使用两根性质不同的色谱柱,既扩展了单台仪器分离被测物质的种类与范围,又有助于对所分析的物质定性。该仪器的另一项革新是以高稳定度的高压电源替代了早期同类仪器通用的高压电池组,消除了分析工作者定期检查、更换电池组易遭电击的危险和烦恼。

1 基本原理

光离子化检测原理在许多文献^[2]中都有叙述,这里不再赘述。

仪器分两部分:图 1 上半部分为气路图,下半部分为电器部分原理图。仪器使用普通压缩空气作载气,经净化器除去空气中所含有的化学污染物,再经三通阀分成两路分别进入气路 1 和气路 2。用两个调节阀分别调节两路各自所需的载气流速,然后通过注射口 1 和 2 进入色谱柱 1 和 2。要分析的化学物质用注射器注射进注射口 1 或 2。两条色谱柱均接入四通阀,分析人员通过四通阀可选择两根色谱柱中的一根进入光离子化样品

① 国家自然科学基金资助项目。

② 通讯联系人。

池进行检测;而另一路经流量计排放至大气。两路气路末端均有流量计以检测载气流速。

图1下半部分为仪器电路原理图。经四通阀选择进入光离子化样品池的化学物质,在真空紫外灯照射下电离。所形成的带电离子在高压电源形成的电场中加速,形成离子化电流。真空紫外灯为无极放电灯,经电感

耦合将灯电源提供的射频功率耦合进入灯管进行放电发光,光子能量为10.6 eV。光离子化电流经滤波器滤除样品池内灯电源产生的射频干扰,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进行数据处理,给出分析结果。

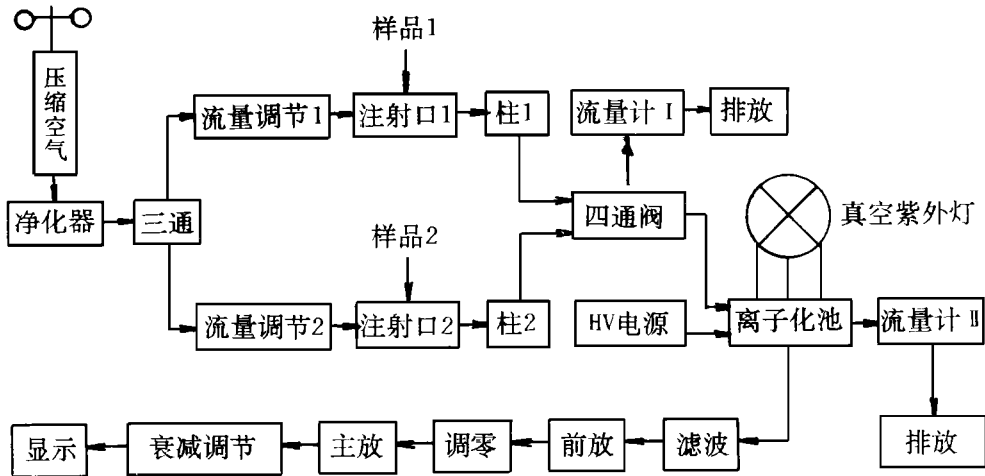


图1 PID-100D型光离子化气相色谱仪原理图

2 主要技术指标

启动时间: 测量体积分数为 10^{-6} 级样品(苯), 15 min; 测量体积分数为 10^{-9} 级样品(苯), 1 h。

噪声: 8×10^{-14} A(峰峰值)。

漂移: 3.4×10^{-12} A/h。

重现性: 1.0% (1 mL 27×10^{-9} 苯)。

线性范围: 4个数量级, 线性相关系数为0.99。

检出限: 0.23 pg(苯)。

3 讨论

PID-100D型光离子化气相色谱仪与配备FID检测器的色谱仪性能比较结果列于表1。可以看出本仪器的最大特点是灵敏度高, 检出限比氢火焰检测器低约两个数量级。

表1 色谱仪性能比较

仪器	噪声(A)	苯检出限(m/pg)	灵敏度(C/g)
PID-100D	8×10^{-14}	0.23	10.5
FID ^[2]	5×10^{-14}	50	0.01

4 应用

光离子化气相色谱仪主要应用于环境保护、劳动卫生、商品检验等领域痕量气(汽)体分析。现以PID-100D型光离子化气相色谱仪直接测定食用植物油中的残留溶剂为例, 说明它的优点。

进入90年代之后, 我国市场上的高级烹调油都是使用挥发性化学溶剂从油料植物中萃取出来的。这些溶剂通常是廉价的石油化工产品“C₆”馏分, 称为6号溶剂。当然, 在食用油生产的最后过程, 萃取剂要从食用油中尽

量除去。因此检测分析食用油中6号溶剂残留量是十分重要的,因为这种溶剂中含有有毒物质正己烷及其它与人体健康密切相关的化学成分。为此,国家对食用油中残留溶剂,制定了具体的标准检测方法(GB5009.37-85)。该方法采用氢火焰色谱法,对油样进行顶空取样测定。为了增加检测灵敏度,样品需用热水水浴加热,为了保证精度,水温要求准确控制在50℃并恒温保持0.5h,以达到汽液平衡。

由于光离子化检测器具有较高灵敏度,所以无需对油样进行加热,在室温下即可获得比较满意的检测结果。具体测定结果列于表2。

表2 七种不同品牌食用油中残留溶剂测定结果

序号 ^①	衰减($\times 706$)	归一化峰面积	6号溶剂($\phi/10^{-6}$)
1	2	< 1 000	< 0.005
2	2	< 1 000	< 0.005
3	2	724 752	3.5
4	2	72 836	0.35
5	2	46 658	0.23
6	2	182 064	0.88
7 ^②	10	58 481 900	282

① 由于商业上的原因,本报告只给出各种油样的编号。

② 1992年产市售散装油。

由表2可见,除了7号油样6号溶剂含量大大超标外,其余油样都低于国家规定的 5×10^{-5} 级要求,其中1号品牌食用油残留溶剂的脱除最彻底。

图2给出6号溶剂标样及3号和7号油样品的色谱峰分离情况。

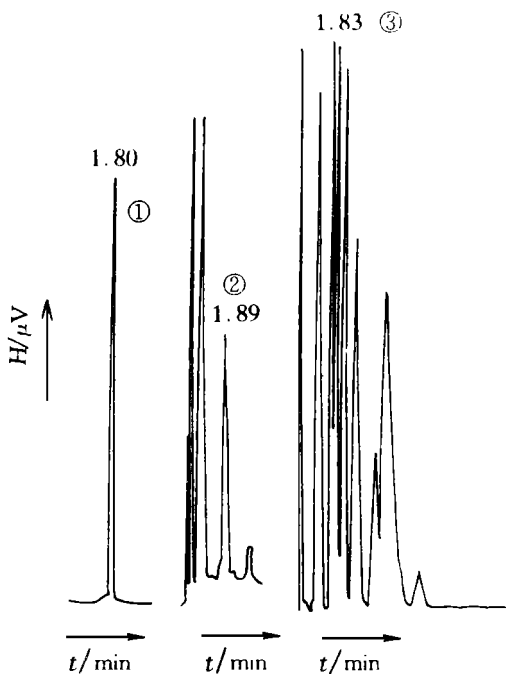


图2 6号溶剂标准及油样的色谱图
1—6号溶剂标准;2—3号油样;3—7号油样。

PID-100D型光离子化气相色谱仪,可在常温下直接测定食用油中残留溶剂,无需在分析过程中对样品加热,使得分析操作简单、快速。仪器的检出限低、灵敏度高,适应了现代科学对分析仪器的要求。

5 参考文献

- 1 U. S. Environmental Protection Agency. Method 602. 1982, 602-1~ 602-10.
- 2 Petr Verner. Photoionization Detection and Its Application in Gas Chromatography. *Journal of Chromatography*. 1984, 300: 249.

〈收稿日期:1995-11-01〉

Development of a Photoionization Gas Chromatograph and Its Application

*Wang Rongrong, Lu Miaoqin, Ma Rusen,
Wang Qian, Li Shaoyuan, Jing Shilian*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing, 100085)

A photoionization gas chromatograph is described in this article. This portable chromatograph is composed of two injectors, two columns and single PID. It is light in weight and has many other advantages, such as wide linear dynamic range and higher sensitivity. The detection limit is as low as 0.23 pg for benzene, two orders of magnitude better than the chromatograph with FID.

Key words: gas chromatograph, photoionization detector

欢迎向各地邮局订阅《分析化学》 邮发代号 12—6

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, 国内统一刊号 CN 22-1125) 是中国科学院和中国化学会共同主办的专业性学术期刊, 主要报道我国分析化学创新性研究成果, 反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生, 也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊、中国科学院优秀期刊及《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊文摘》等的文献源和《中国科技论文分析》统计源。论文已被包括美、英、日、俄的国内外近 20 种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所最近公布的“1994 年中国科技论文统计与分析”(年度报告)报道, 本刊近年发表论文 1994 年在国内被引用次数已居我国科技期刊之首。多年来, 本刊逐年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA) 摘引量最大的 1 000 种期刊(简称“CA 千种表”)中, 并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。是我国发行量、报道容量和国内外影响较大的科技学术期刊。

本刊为月刊, 每期 128 页, 1997 年国内单价 9.00 元, 全年(含邮费) 108.00 元。邮发代号 12—6, 在全国各地邮局均可订阅, 国外代号 M336, 中国国际书店订购。漏订读者, 可与编辑部联系。

编辑部地址: 长春市人民大街 159 号(原斯大林大街 109 号)

邮政编码: 130022 电话: (0431)5682801—235