

PID-100C 型光离子化 气相色谱仪的研制与应用*

王荣荣 陆妙琴 王 谦 马如森 李绍元 景士廉**

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

摘 要 作者研制的一种微机化光离子化气相色谱仪, 其灵敏度和检出限优于 *FID* 两个数量级(苯), 可用于有机挥发物痕量分析。

关键词 气相色谱 光离子化 检出限 痕量分析

1 前 言

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, 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、石油化工等领域广大分析工作者的重视。例如在美国将其定为具有法律仲裁权威性的分析方法^[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、加拿大的 Photovac 等公司已研制、开发出各具特色的真空紫外光离子化气相色谱仪。

PID-100C 型光离子化气相色谱仪是在 110 型光离子化气体分析仪基础上, 在真空紫外光源、机械结构、电子线路等方面进行了重要改进而形成的微机化便携式仪器。为本仪器配备的计算机是色谱分析的专用机, 面向各类不同水平的色谱分析人员。即使操作人员不具备计算机专业知识, 只需设置各分析参数、计算参数、记录参数, 就能自动完成色谱信号的处理、打印定量结果。

2 基本原理

光离子化检测原理在许多文献中都有叙述^[2], PID-100C 型光离子化气相色谱仪工作原理如图 1 所示。

3 主要技术指标

启动时间: 测量 10^{-6} 级样品 (苯), 15 min, 测量 10^{-9} 级样品 (苯), 1 h; 噪声: 8×10^{-14} A

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1995-09-11; 收到修改稿日期: 1995-11-15。

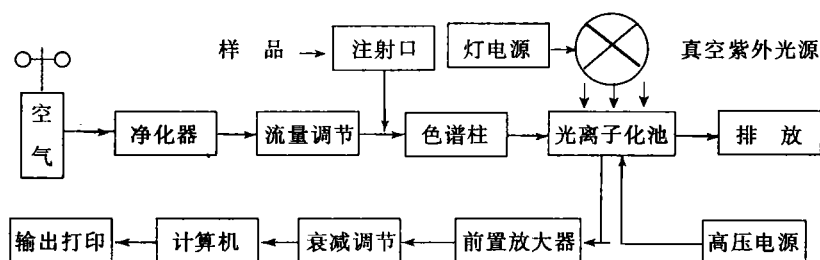


图1 PID-100C型光离子化气相色谱仪框图

Fig. 1 Schematic diagram of model PID-100C photoionization gas chromatograph

(峰-峰值)。漂移: 3.4×10^{-12} A/h。重现性: 1.0% (27×10^{-9} g/L 苯)。线性范围: 4个数量范围, 线性相关系数为 0.99。检出限: 0.23 pg (苯)。使用温度范围: $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。数据处理功能: (1) 分析参数: 操作者可根据分析样品的不同, 设置峰宽、斜率、漂移、最小面积、变参时间、锁定时间和停止时间。(2) 计算参数: 分析人员可按需要指定计算方法、样品量、内标量、峰鉴定号、时间窗、时间带、响应因子、浓度、首峰号等。(3) 记录参数: 用户可选定记录衰减档次和纸速。

分析参数用于色谱信号的平滑、峰的检测、基线修正、重叠峰和拖尾峰等处理; 计算参数用于峰的鉴别、浓度及各种复合计算; 记录参数用于完成实时色谱图形的绘制。

本计算机具有记忆功能, 当一天的分析任务完毕后, 下一次进行同样的分析时, 操作者只需选定原文件号, 计算机就可以按原选定的参数进行分析和数据处理。对于进行常规分析、监测任务的人员, 即使缺乏色谱分析和计算机使用知识, 只要有经验丰富的操作人员指导下, 建立一套合适的分析、计算及记录参数存入计算机, 只需按“起始”键, 然后注射样品, 就可以完成分析任务。

4 讨论

从表1可以看出本仪器的最大特点是灵敏度高。苯的检出限比氢火焰离子化检测器低两个数量级左右。

表1 PID-100C型光离子化气相色谱仪与具有FID检测器色谱仪性能比较

Table 1 Characteristics comparison between two apparatus

仪 器	噪声 (A)	检出限 (pg 苯)	灵敏度 (C/g)
PID-100C	8×10^{-14}	0.23	10.5
FID ^[1]	5×10^{-14}	50	0.01

本研究使用的气体放电灯, 详见图2。这种真空紫外放电灯光源内部没有电极, 因此不存在溅射问题; 加之灯尾部的吸气剂经高频激活, 可保证灯内工作气体长期稳定不变, 因此具有使用寿命长的特点 (3000 h)。工作时, 放电管中的工作气体是在整个管子的横截面上激发的。辐射强度在垂直于辐射光进入样品池的平面上是均匀的, 是面光源。样品池中没

有死体积,从而增加了检测灵敏度,也极大地减少了载气中氧的淬灭现象,因此,可以用空气作载气。

当检测空气中痕量化学物质时,样品直接注射进入以空气作载气的色谱柱进行分析。因此样品没有受到扰动和玷污,分析结果准确、可靠。

在进行相同浓度样品分析时,例如 $\mu\text{g/L}$ 级浓度样品,本仪器具有启动时间短、分析速度快的特点,这主要归功于它具有较高的灵敏度,即在进行突发性环境污染事件分析中,它可以牺牲灵敏度换取分析速度,开机后 15 min 就可以进行分析检测。

5 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-100C 型光离子化气相色谱仪直接测定食用植物油中残留的 6 号溶剂为例,说明它的优点。

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,样品需热水浴加热,为了保证精度,水温要求准确控制到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,并恒温保持 0.5 h,以达到汽液平衡。

由于光离子化检测器具有较高灵敏度,无须对油样进行加热,在室温下即可获得比较满意的检测结果。具体测定实验结果如下。

5.1 试剂及样品

标准 6 号溶剂。市场采购成品(桶装、瓶装)食用植物油(七种品牌)。

5.2 实验条件

分析柱: 5% SE-30% Chromosorb WAW-HMDS $0.19\text{ mm} \sim 0.35\text{ mm}$, 填装在 $\Phi 3\text{ mm} \times 1.5\text{ m}$ 聚四氟乙烯柱中;柱温: 室温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$);载气: 钢瓶空气经活性炭净化;流量: 23 mL/min ;进样量: 1 mL (注射器方式)。

5.3 实验方法

参照 GB5009. 37-85 要求,对配制的标准残留溶剂进行顶空取样。但分析采样是在室温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下对待测的七种品牌食用油样品进行残留溶剂分析。

5.4 结果

实验分析结果列于表 2。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 $5 \times 10^{-7}\text{ g}$ 要求,其中 1 号品牌食用油残留溶剂的脱除最彻底。

图 3 给出 7 号油样的色谱峰分离情况。

由于 PID-100C 型光离子化气相色谱仪,可在常温下直接测定食用油中的残留溶剂。无须在分析过程中对样品加热,使得分析操作简单、快速。

总而言之,本仪器是一台检测限低、灵敏度高、分析速度快、可进行数据自动处理的微型、便携式光离子化气相色谱仪,适应了现代科学对分析仪器的要求。

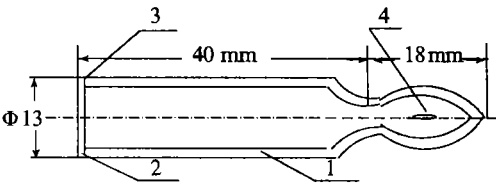


图 2 真空紫外无极放电灯
1 玻璃壳, 2 窗口, 3 胶贴剂, 4 吸气剂
Fig. 2 Configuration of the UV lamp

2 七种不同品牌食用植物油中残留溶剂测定结果

Table 2 Residue solvent in vegetable oils analyzed

序号	衰减 ($\times 706$)	归一化峰面积	6号溶剂检出含量 10^{-6}
1*	2	<1000	<0.005
2	2	<1000	<0.005
3	2	724752	3.5
4	2	72836	0.35
5	2	46658	0.23
6	2	182064	0.88
7**	10	58481900	282

* 由于商业上的原因,本报告只给出各种油样的编号。

** 92年产市售散装油。



图3 7号油样的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of sample oil No. 7

参 考 文 献

- [1] U. S. Environmental Protection Agency, Method 602, 1982.
[2] Verner P. Journal of Chromatography, 1984, 249.

Development and Application of PID-100C Photoionization Gas Chromatograph

Wang Rongrong Lu Miaoqin Wang Qian

Ma Rusen Li Shaoyuan Jing Shilian

(Ecological Environment Research Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract This article introduces the development of a micro computerized photoionization gas chromatograph. The sensitivity and the detection limit of this chromatograph are two orders of magnitude superior than GC with FID as detector and this apparatus can be used for trace analysis of volatile compounds.

Keywords Gas chromatography, Photoionization, Detection limit, Trace analysis.