

光离子化技术发展综述

张颿^{1,2} 魏庆农¹ 张伟¹ 彭夫敏¹

(¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室 合肥 230031)

(² 炮兵学院 合肥 230039)

E-mail: salas0527@163.com

摘要 回顾光离子化技术的发展历程,介绍了光离子化技术的优缺点、光离子化检测器的基本工作原理和结构,着重分析了电离室内部的电离微观机制。并以国产仪器 GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪为主,介绍了国内外近期 PID 技术的若干最新发展。

关键词 光离子化;光离子化检测器;电离室

中图分类号 TH74

The Overview of Development of Photoionization Technique

Zhang Fan^{1,2}, Wei Qingnong¹, Zhang Wei¹, Peng FuMin¹

(¹ Key laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(² Artillery Academy, Hefei 230039, China)

Abstract The development course of photoionization technique is reviewed. The merit and disadvantage of PID technique, the basic working principle and structure of PID is introduced. And the inner ionization microscopic mechanism of chamber is especially analyzed. The homemade GC-4400 portable photoionization gas chromatogram is taken as backbone. And some latest development of PID technique of home and abroad is introduced.

Key words Photoionization; photoionization detector; ionization chamber

1 引言

1.1 什么是光离子化技术

光离子化技术就是利用光电离检测器(Photoionization Detector, 简称 PID)来电离和检测特定的易挥发有机化合物(Volatile Organic Compounds, 简称 VOC)。光电离检测器可探测那些气体电离势能在紫外光源辐射能量水平之下的气体,其高能紫外辐射可使空气中大多数有机物和部分无机物电离,但仍保持空气中的基本成分如 N₂、O₂、CO₂、H₂O 不被电离(这些物质的电离电位大于 11eV)^[1]。

光离子化一个最显著的特点就是气体被检测后,离子重新复合成原来的气体和蒸气^[2],也就是说它是不具破坏性的检测器。可以通俗地讲, PID 就是一台没有色谱柱的便携式色谱。由于可以检测极低浓度的挥发性有机化合物和其它有毒气体。因而对 VOC 检测具有极高灵敏度的 PID 就在应急事故的各类处

理中有着无法比拟的优越性。随着科技的发展,它已经成为环境保护、痕量检测和实时检测污染等方面的强有力工具。

1.2 光离子化技术的产生与发展历程

光离子化作为一种检测手段已有三十多年的发展历史。早在 1957 年 Robinson 首先报导了这种仪器的研制。1961 年 Lovelock 评论了色谱分析各种离子化技术,其中包括光离子化和火焰离子化检测器(FID)。1984 年 Devenport 和 Adlard 对光离子化检测器作了评述。六十年代和七十年代期间,与其它检测器相比, PID 发展迟缓,被认为是没有实际应用前途的一种分析技术,几乎被人们遗忘。1974 年前后, PID 研制取得了突破性进展,进入了实用阶段。

1976 年,美国的 HNU 公司推出了首批 PID 商品仪器,一出现就引起了美国、加拿大、前苏联、日本等国色谱分析工作者的重视。稍晚一些时候,原加拿大的 Photovac 公司推出了超灵敏有毒气体分析仪,美国

收稿日期:2006-01-11

基金资助:国家 863 资源环境领域资助项目(课题号:2002AA641020)。

作者简介:张颿(1974-),博士,主要研究方向:光电仪器分析与研制。

的 Tracor 公司和 Thermo Environmental Instruments 公司推出了 PID, 日本的纪本公司推出了光离子化有机溶剂测试仪。同时, Perkin - Elmer 公司和美国橡树岭国家实验室等著名公司和实验室也先后开展具有自己特色的光离子化仪器的研究工作。1983 年光离子化学被美国国家环保局 (EPA)、美国职业安全与健康局 (OSHA) 和美国职业安全与健康研究所 (NIOSH) 定为环境大气中有毒物质分析检测方法^[3]。

随着技术的快速进步, 美国的华瑞 (RAE)、英思科 (Indsci)、热电 (Thermo)、梅思安 (MSA)、OI、SRI、Photovac、HNU、PE 等公司、英国的离子科学 (Ion Science) 公司均推出自己特色的 PID 系列产品。1993 年 RAE 推出世界上第一台个人用便携式光离子化检测仪 MicroRAE, 2004 年 RAE 推出世界上第一台结合 TVOC、可燃性气体、氧气、硫化氢和一氧化碳传感器于一体的佩戴式密闭空间进入气体检测仪 EntryRAE。此外, Ion Science 公司还生产出最低浓度可达 1ppb 的高精度 PID, 其生产的 FIRSTCHECK 6000EX 是世界上第一台具有 ppb 级 PID 检测器的多组分气体检测仪, 可以检测 LEL、O₂、CO、H₂S 等。2001 年 1 月俄罗斯莫斯科探测分析仪器制造局的专家也研制出光电气体分析仪, 能快速准确地测定气体成分及浓度。近年来, 加拿大的约克 (BW) 公司和日本的一些株式会社也积极进军 PID 技术。

中国科学家在 PID 方面的进展也很迅速, 中国科学院生态环境研究中心于 1987 年 6 月就开展了光离子化气体分析仪的研制工作, 经过两年的努力, 研制出了我国第一台光离子化气体分析仪——110 型光离子化气体分析仪^[4]。复旦大学电光源研究所和复旦大学科学仪器厂也于 1988 年 8 月研制出便携式光电有害气检测器^[5]。

近年来, GC - PID (色谱 - 光离子化仪) 技术的研究与应用愈加广泛。它可以进行 (超) 痕量化学物质分析与检测, 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, 引起世界各国环境保护、劳动卫生、医疗保健、石油化工等领域分析工作者的重视^[6]。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)^[7]。与此同时, 随着 GC - PID 技术的快速发展, 众多的仪器厂商, 如美国的 OI、SRI、HNU、MSA、Thermo Instruments、Tracor、Baseline - MOCON、英国的 ELE、加拿大的 Photovac、俄罗斯的 Chromdet 公司等公司研制、开发出具有自己特色的 GC - PID 仪器。比

如 SRI 公司生产的 8690 - 0040 型 GC - PID 检测灵敏度可以在 10ppb 以下, 而 OI 公司推出的 MINICAMS Series 2001 型 GC - PID 的检测灵敏度则甚至可以达到 1ppb。这些产品主要应用于环境保护、劳动卫生、公安国防、石油化工、商品检验、痕量气体的定性定量分析等领域。

最值得提出的是, 在 2005 年结束的第十一届北京分析测试学术报告展览会 (BCEIA2005) 上, 北京东西分析仪器有限公司研制出的 GC - 4400 型便携式光离子化气相色谱仪获得金奖^[8] (见图 1)。显示了我国气相色谱仪生产厂家实施跨越式发展的决心和勇气, 同时也标志着我国在色谱的微型化技术方面已跻身国际先进行列。

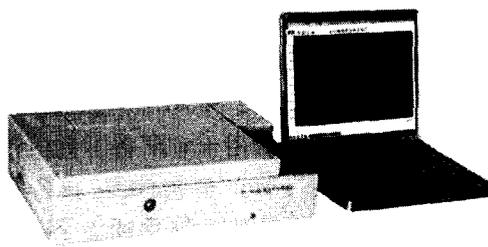


图 1 GC - 4400 便携式光离子化气相色谱仪

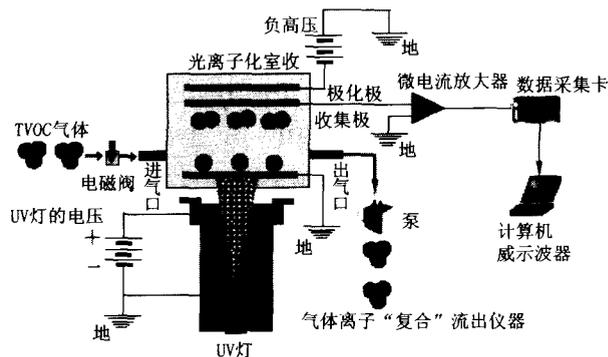


图 2 光离子化检测仪的电路结构示意图

2 光离子化检测仪的基本工作原理和结构

2.1 光离子化检测仪的基本工作原理

光离子化检测器使用具有特定电离能 (如 10.6eV) 的真空紫外灯 (UVV) 产生紫外光, 在电离室内对气体分子进行轰击, 把气体中含有的有机物分子电离击碎成带正电的离子和带负电的电子, 在极化极板的电场作用下, 离子和电子向极板撞击, 从而形成可被检测到微弱的离子电流。这些离子电流信号被高灵敏度微电流放大器放大后, 一方面经数据采集卡采样后直接送入计算机的 COM 口, 通过色谱分析平台对测量结果进行分析和处理。另一方面经电路放大

和数据处理,送至显示器显示出浓度等参数值。具体电路结构如图2所示,主要由光离子化室、微电流放大器 and 数据采集等几部分组成。

2.2 光离子化检测仪的结构

2.2.1 测量各气体组分的光离子化气相色谱仪

被测物质的成分由色谱柱分离后进入离子化室,基本工作原理见图3。

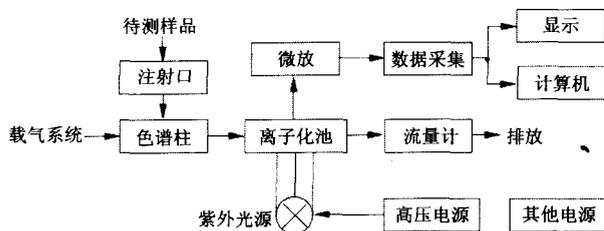


图3 测量各气体组分的光离子化检测仪基本工作原理图

该类仪器代表产品是 GC - 4400 型便携式光离子化气相色谱仪和加拿大 Photovac 公司推出的 PE PHOTOVAC 10S Plus 等。由于它配备了色谱柱,因此具有普通气相色谱仪一样的分析性能,具备定性、定量分析能力,可以测定混合气体中所含各种组分含量。它体积小、重量轻、灵敏度高、可在现场进行清洁环境中痕量气体分析,并且无需氢气和助燃气体,只以空气作载气,属于非破坏性、本质安全型仪器^[9]。

需要提出的是,该类中还包括一种控温型光离子化气相色谱仪,代表产品是美国 HNU 公司的 Driscoll 等研制的 Model 501 - B&301 - B 自动气相色谱仪。由于它增加了程序升温控制系统,不仅可以进行气体样品分析,还可以进行高沸点及半挥发性化合物样品分析。目前,中国尚无该类仪器的研制与生产。

2.2.2 测 TVOC 的光离子化检测仪

与测量各气体组分的光离子化检测器不同,该类 PID 仅测 TVOC (Total Volatile Organic Compounds, 挥发性有机化合物总量),因此不需要有色谱柱分离技术模块,基本工作原理见图4。

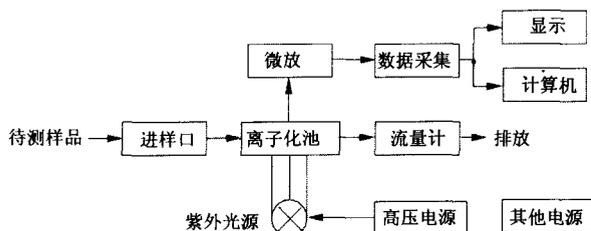


图4 测 TVOC 的光离子化检测仪基本工作原理图

该类仪器的典型代表产品是美国华瑞公司的 PGM 系列、英国离子科学公司的 Photochek 系列。它们的特点是体积小,重量轻,响应时间短,无需任何化学试剂和载气就可进行直接检测,也不要了解污染组

分的细节。主要用于复杂环境污染综合快速评价,突发性环境污染事故的评估、污染源的跟踪与调查、工作场所和室内空气质量检测及个人防护等。其缺点是没有组分分析能力,只是有机挥发物总量的粗略估计,不知所测化合物的具体种类与详细组成。

3 光离子化检测器的辐射源种类及特点比较

3.1 光离子化检测器的辐射源种类

光离子化检测器的辐射源分为两类:一类以美国 HNU 公司设计的直流气体放电管为例,由玻璃外壳,金属电极,真空紫外透明的晶体窗口组成,放电管内充以适当的工作气体。发光机制是由两个金属电极间的高压放电激发工作气体发光,结构及实物(英国 Thames Restek 公司研制)见图5。另一种辐射光源是英国 Cathedon 公司研制的真空紫外无极气体放电灯,结构及实物见图6。

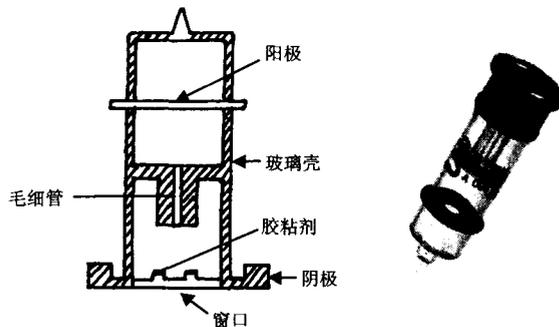


图5 直流气体放电管原理及实物图

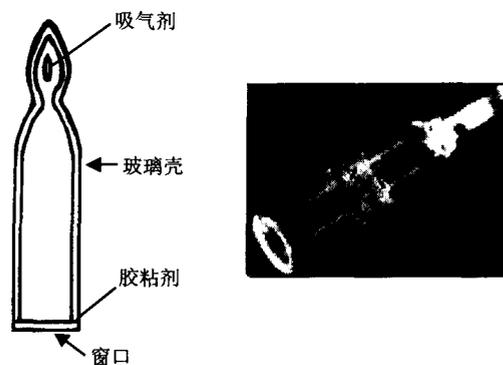


图6 真空紫外无极气体放电灯原理及实物图

除此之外,还有一种脉冲激励真空紫外无窗气体放电灯,其光子能量高于 11.6eV,主要用于电离电位更高的化学物质的分析与检测。它利用放电模式的变化引起被测物质响应因子的改变,加以计算机技术,实现被测物质定量和定性分析。其缺点是工作时消耗高纯度稀有气体并需要配备真空系统,结构复杂,价格昂贵。所以到目前为止,这种光源应用还是

有一定的限制^[10]。

3.2 光离子化检测器的辐射源特点比较

图5所示的直流真空紫外放电灯,把气体放电形成的高密度光子限定于放电管内部中心处的毛细管内,即强制限制了离子流从一个电极到另一个电极。这种设计的真空紫外光源,由毛细管横截面向外发光。这就造成了离子化池内在垂直于光辐射方向的横截面上,光强度沿径向分布极不均匀,这就在光离子化池内形成了较大的死体积。它的另一个弱点是不能以空气作载气。只要样品中有痕量的氧存在,就显现出强烈的淬灭效应^[11]。具体可参见本文的4.2.2部分的分析。

图6所示的无极气体放电管,灯内部没有电极,不存在溅射和阴极压降问题,光源寿命长。工作时,电磁能由绕于灯管外部的螺线管耦合进入灯内,由于螺线管内部磁场只和单位长度上的线圈匝数及电流强度有关,而与管径参数无关,即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,其波长为1165Å和1236Å^[11]。由于样品池中无死体积,从而增加了检测器灵敏度,也极大地减少了载气中氧的淬灭现象,所以可以以空气作载气。灵敏度和检测限相比直流气体放电管要高出一个数量级。

它们的优势都是良好的灵敏度和快速反应。缺点也都是具有选择性,只可以探测那些气体光电离势低于光源辐射水平的气体。另外,由于光源需要经常清洗,仪表需要经常标定以确保准确性。如果紫外灯的窗口材料是氟化镁(MgF₂,通常是10.6eV)的话,实验证明了不易潮解。但是,如果材料是氟化锂(LiF₂,通常是11.7eV)的话,不单易溶解于水,而且质地较软易碎。这也一定程度上制约了它的应用。

4 光电离微观机制的若干分析

4.1 电离种类

通常认为PID的响应机理是电离电位等于或小于光能量的化合物在气相中发出光电离。紫外灯光发出一定波长的光子流,经窗口射入电离室,载气分子(C)的电离电位高于光能量,它不被电离。当电离电位等于或小于光能量的组分(AB)进入电离室,即发生直接或间接光电离。归纳起来有如下几种^[12]。

4.1.1 直接电离

被测组分AB吸收光子(hν)直接电离成正离子,放出电子。

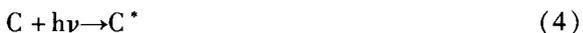


4.1.2 间接电离

一种是组分分子吸收光子至激发态,然后发生电离。



另一种是载气分子吸收光子至激发态,然后与被测组分分子碰撞,使组分电离,同时激发态C*失去能量回到基态。



式中,AB*、C*为两种物质的超激发态。反应(5)生成物AB*接着发生反应(3)。

如上所述,在电场作用下,电子e和正离子AB⁺分别向正、负极流动,形成微电流,产生信号。

4.2 影响光离子化电流的因素

4.2.1 光离子化电流计算的数学模型

1) Freedman 提出检测器中实际测得的离子流(i)可以写成^[13]: $i = I^0 F \eta \sigma N L [AB]$ (6)

式中: I⁰ - 光辐射强度; F - 法拉第常数; N - 阿伏加德罗常数; η - 组分的吸收横截面; σ - 激发态分子的电离效率; L - 光吸收层厚度; [AB] - 被测物质浓度。

当PID结构固定后, I⁰、L就随之固定,此时PID的摩尔响应R只与η和σ有关,即 $R = i/[AB] = K\eta\sigma$ 。η和σ的乘积又称为光电离横截面,与物质的电离电位(IP)密切相关。实验表明,IP是决定PID响应的最重要因素。

2) 光离子化电流即单位时间内产生的离子对数目^[14],可以表示为: $\frac{dN_i}{dt} = 2\sigma_i \phi [-e^{-\sigma_i N(t)l}]$ (7)

式中: N_i - 光离子对数; σ_i = σ_i + σ₀, σ_i - 光离子化吸收系数; σ₀ - 其他因素引起的吸收系数; φ - 单位时间进入离子化池中的光子数目; l - 光程长; N(t) - 单位体积内被测物质的分子数,即样品浓度。

式(7)说明,载气中被测物质浓度N(t)与单位时间内产生的离子对数目dN_i/dt,即光离子化电流,成指数关系而不是线性关系。只有在σ_iN(t) ≤ 1的情况下,式(7)可简化为:

$$\frac{dN_i}{dt} = 2\sigma_i \phi \sigma_i N(t)l \quad (8)$$

式(8)表明,只有在样品池光程l足够短,样品浓度足够低的情况下,被测物质浓度才与光离子化电流成线性关系。同时光离子化电流与真空紫外光强度φ,即单位时间内进入样品池中光子的数目,成线性

关系。

3) 光离子化检测器离子化池中两电极之间的电流用下式计算^[15]：

$$i = \frac{I_v^0 P_v L V_c [AB]}{l / \eta_v + K_1 / K_2 [C]} \quad (9)$$

式中： $[AB]$ - 能离子化的物质浓度，mol/L； $[C]$ - 空气浓度，mol/L； P_v - 离子化池面积，cm²； I_v^0 - 光辐射强度，mol/s； L - Loschmidt 常数 (2.69×10^{19} 克分子/cm³)； l - 光程长，cm； V_c - 常压下空气摩尔体积，L/mol； η_v 、 K_1 、 K_2 - 反应速度常数。

式(9)表明，在 K_1 、 K_2 、 $[C]$ 、 $[AB]$ 不变的情况下，离子流 i 与 UV 灯辐射光强度 I_v^0 成正比。可见增加 UV 灯发光强度可以提高灵敏度，降低检出限。

4) 在光离子化电离室中，光子的吸收遵循 Beer - Lamber 定律^[16]： $I = I_0 e^{-\delta \cdot N_A \cdot C \cdot l \cdot \frac{P}{100} \cdot \frac{273}{T}}$ (10)

式中： I_0 - 输入的光通强度； I - 输出的光通强度； N_A - Loschmidt 常数 (2.69×10^{25} 克分子/m³)； C - 待电离物质浓度； l - 光程长度； P - 电离室内压力； T - 电离室温度； δ - 吸收总截面。

5) 在标准压力和低浓度条件下，PID 信号由下式决定^[16]： $I = j_0 \cdot N_A \cdot C \cdot V \cdot \delta_i$ (11)

式中： j_0 - 光通密度； N_A - Loschmidt 常数， 2.69×10^{25} 克分子/m³； C - 待电离物质的浓度； V - 电离室体积； δ_i - 有效电离截面；

由以上各式可以清楚地看出，PID 信号与待测物质浓度成正比。所以，围绕上述的结论，针对电离室的设计应该力求满足检测指标和灵敏度的要求。因此以高灵敏度、低检测限为目的的光离子化检测器，应当具有较短的样品池、尽可能明亮的真空紫外光源和较高的灯电源激励功率。

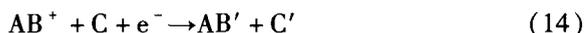
4.2.2 淬灭、复合等对电离电流的影响

在高浓度情况下，被测样品与光离子化电流的关系应以(式 10)表达。但实际上，在反应生成物没有被电极捕获之前，还存在若干逆向反应。电离室除了发生直接或间接光电离外，实际上还同时存在三种不希望发生的、使电子减少的反应^[17]。

一是激发分子的淬灭



二是正离子与电子的复合反应



三是电子吸收横截面大的外来物质通过电子俘获机理使池中电子浓度减小。



式(12)~式(16)中， C 为载气分子； A' 、 B' 、 C' 、 AB' 分别为该种物质的激发态。这些公式表示了分子淬灭和反应物的重新结合，一定程度上减小了电离电流。

其中影响最大的是反应(式 15)和(式 16)，这是因为氧的电子亲和势较高(2.3eV)，光离子化产生的电子，附着于氧原子上，形成负氧离子，在相同电场作用下，它的迁移率大大低于电子。与电子相比，在到达电极之前，具有更大的几率与一个带正电的离子重新结合，或者在检测之前已移出离子化辐射区域。因此若用空气作载气，淬灭的影响尤其值得考虑。

一般来说，测量污染物总量的光离子化有害气体监测仪，在高浓度下的响应曲线，比式(7)表达的还要弯曲。如果被测物质浓度很低，那么可以忽略影响不大的复合因素。最后得到的信号是上述各反应的总结果，一个设计良好和正常操作的 PID，应该是光电离反应占主导作用^[17]。

5 国内外光离子化相关技术的一些发展

PID 是近 20 余年快速发展起来的一种高灵敏度、高选择性检测器。从 50 年代后期发展至今，大体可分为三代。第一代未实用，很快被 FID 代替。第二代以 1976 年美国 HNU 公司推出商品化的 PID 为代表，在环境保护等领域得到广泛应用。以后在灯的能量、检测器池体积、材料及应用等方面又有了发展，出现了第三代 PID，现商品 PID 基本上为此代^[18]。90 年代中期又出现了无窗的脉冲放电光电离检测器(PDPID)，为 PID 增加了新的活力^[19,20]。此外，PID 产品最近也出现了 Ar - PDPID、Kr - PDPID 等多种新型检测器，这里不再赘述。

PID 既用于便携式微量气体分析仪上，也可以广泛地用作气相色谱(GC)检测器，还可以用作高效液相色谱仪(HPLC)检测器和超临界液相色谱仪(SFC)检测器。近年来，各厂家和公司纷纷在原有的 PID 技术上加以改进，诞生了很多新的技术。下面介绍若干应用。

5.1 与气相色谱(GC)连用，即 GC - PID 技术

检测 TVOC 的 PID，如果接上色谱柱或质谱分析仪器，即可有效测定各组分的成分、含量，可在工业流程检测、环境保护、农药检测、危险环境气体监测、人体呼吸和血气分析及监护、战场生化战剂快速监测等领域推广，具有广泛应用前景。

2000 年 4 月，OIML (International Organization for Modern Scientific Instruments 2007 2

Legal Metrology 国际法定度量衡组织) 出版了编号为 OIML R 113 的《MV_RR_OIM_0018 危险化学品污染物现场测定用便携式气相色谱仪》, 本国际建议给出了检验和验证便携式气相色谱仪(GC) 性能的步骤。此色谱仪用于与国家法律法规管理的危险废弃物场所有关的潜在危险化学品污染物的测定, 其中涉及了光离子化检测器的使用说明, 在中国的归口单位是全国物理化学计量技术委员会^[21]。

目前, 我国在这一领域工作做的较多的是中国北京东西分析仪器有限公司。其研制的 GC-4400 型便携式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 ppb 级痕量有机及部分无机气(汽) 体分析, 线性范围宽可达 5 个数量级以上。无需易燃、易爆氢气和助燃气体, 运行安全, 费用低, 重量轻, 可在现场进行分析等。苯的检出限低至 0.3ppb, 优于配备氢火焰检测器的实验室气相色谱仪两个数量级^[9]。

5.1.1 在空气检测中的应用

大气中对环境影响最为严重的有机污染物是挥发性有机物, 是指沸点在 50~260℃ 之间、室温下饱和蒸气压超过 133.32Pa 的易挥发性化合物。这类化合物常温下可以蒸气的形式存在于空气中, 易被皮肤、粘膜等吸收, 对人体产生急性损害^[22]。大气中的挥发性有机物包括: 苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸、石油烃化合物等^[23]。国家质量监督检验检疫总局、卫生部、国家环境保护总局于 2002 年 11 月发布并于次年 3 月实施的《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002) 中, 将苯、甲苯、二甲苯、氨的分析, 规定为气相色谱方法, 配备氢火焰检测器、质谱检测器或其它合适的检测器^[9]。

郑小萍结合了近年来国内外在 VOCs 的采样及测试技术上的进展, 介绍了以气相色谱法为主的分析方法, 提及了 PID 作其检测器的应用^[22]。陈烈贤等系统地介绍了 PID 在空气污染物中的检测应用, 对碳氢化合物、卤代烃、醇酮和醛、含硫、磷、砷和氮化合物、四乙基铝、无机酸等的检测做了详细阐述^[24]。王荣荣等以异戊二烯和 α -蒎烯等为例, 介绍了双色谱柱光离子化气相色谱仪技术在大气痕量气体分析中的应用, 并对生产现场进行了空气污染物分析^[25]。陈彬等利用 GC-PID 快速测定了空气中的醋酸酯类化合物^[26] 和胺类化合物^[27]。钟晋贤等还用 EPA 方法, 以 Tenax 作为吸附剂捕集大气中的痕量溴甲烷, 用气相色谱法分离和 PID 进行了精确测定^[28]。

5.1.2 水环境检测中的应用

60 年代以来, 人们对气相色谱光离子化检测器现代科学仪器 2007 2

进行了较多的研究和报道。光离子化检测器是一种通用性兼选择性的检测器, 对大多数有机物都有响应信号, 美国 EPA 已将其用于水、废水和土壤中数十种有机污染物的检测。EPA 制订了饮用水和土壤中有机物分析方法(502.1、502.2、503.1、8020/8021)^[29], 美国 EPA 还制订了城市和工业排水中有机物的分析方法(602 等)。

陈烈贤等系统地介绍了 PID 在测定水环境污染物中的应用, 对水中烃和卤代烃、胺类、无机物等检测方法做了详细阐述^[24]。刘廷良等利用了光离子化检测器和便携式气相色谱仪快速测定了水中的苯系物^[30]。刘菲等人还利用了毛细管气相色谱法测定矿坑水对地表水及地下水的水质影响程度^[31]。

此外, 1992 年 3 月国家环保局、中国环境监测总站委托武汉市环境监测中心站负责承担《“八五”有机污染物分析新方法开发研究》课题, 卢大远等人利用了 GC-PID 法测定了水和废水中苯胺类化合物^[32]。

5.1.3 在环境污染应急检测中的应用

突发性环境污染事故的应急监测要求能够及时报出污染物的种类和浓度水平, 以便为事故的处理处置提供参考依据。高性能气相色谱仪和便携式气体检测器的出现, 将在环境污染事故, 尤其是有机污染事故的监测和调查中发挥重要的作用。李国刚等介绍了常用挥发性有机污染物(VOC) 检测器的特性, 并阐述了光离子化检测器(PID) 的原理、特点及其在环境污染事故应急监测中的应用^[33]。

在土壤中污染物的检测方面, 王玉保等采用国产光电离子谱仪(GC-PID) 对大气痕量有机硫化物进行光电离子谱法测定, 分析硫酸铵在湿浸土壤中释放有机硫化物的机制^[34]。Nyquist 用便携式 GC-PID 进行现场调查, 直接测量土壤中的汽油污染量^[35]。

5.1.4 其它方面的应用

食品安全已经成为大家关心的问题, 要求相关检测仪器快速、准确、高效, 以便保证人民的生命安全。景士廉采用了便携式光离子气相色谱仪直接测定了食用植物油中的残留溶剂、粮食熏蒸剂磷化氢(PH_3) 残留量, 他还对含聚氯乙烯材料的有毒保鲜膜进行了相关检测^[9]。

施文对 PID 在生化战剂和反恐斗争中的应用做了详尽阐述^[2]; 吴利刚等人则采用了光离子化技术来监测液体火箭燃料里的胍类化合物^[36]。

在人体健康生化指标检测方面, Jaramillo 等提出了简单快速而又灵敏的测定尿和血浆中 16 种药物的

方法^[16]。另外,GC - PID 在工业和环境样品中有毒物质分析、生物样品中药物分析、混合物中的物质鉴别上也有广泛应用,这里不再赘述。

5.2 应用于多重检测技术

随着技术的不断发展,PID 也出现了新的进步,主要表现在多重检测器的采用。具体体现在 PID 和其他检测器(如电子捕获检测器 - ECD、火焰离子化检测器 - FID)的联用上。多重检测器是一个比较新颖的色谱分离技术,这几年得到很大的发展,随着其它新的分析手段的提高,在有机化合物分析中占有主要位置。多检测器组合检测法是将两(多)个气相色谱检测器组合在一起,同时或分时检测,得到两(多)个不同检测器的检测结果,提供多检测器响应的信息。

目前美国的 OI 和 SRI 公司在此方面做的工作较为领先,比如将单一的检测器改成多检测器(如 PID/FID),可以利用 PID 检测器的非破坏性检测,然后再给 FID 检测。另外,美国 OI 分析仪器公司研制了一种新型光离子化/火焰离子化串联检测器——4450 型 PID/FID,是应用于气相色谱中的一种新型的双串联检测器。其优点在于它将 4430 型 PID 和 4410 型 FID 相结合,采用独特的设计使 FID 直接连接到 PID,而不需要传输管线。该设计消除了需要非标准的接头和各自内部存在死体积的可能性,大大改善了峰形和仪器性能,同时也避免了使用未加热的传输管线而存在冷却点的可能性^[37]。另外,Thermo Quest 公司的 TR9110 型 PID/FID、CE 公司(Thermo Quest 公司的分支)的 μ Gold903 型 PID/FID 均和 OI 的该款结构类似。

5.3 应用离子迁移谱仪(IMS)等仪器上

离子迁移谱仪(Ion Mobility Spectrometer, IMS)是一种大气压或近大气压下,根据样品分子的离子在漂移管的特征分析时间,来对微量气体分子进行检测的仪器^[38]。

自上世纪 70 年代起,由于质谱新技术不断涌现,而离子漂移谱技术只能提供分子离子信息而无碎片信息,没有引起人们的重视,近年来才认识到它是一种低浓度下鉴定一些重要化合物的有力工具。这一技术的检测限很低(低于纳克级),适合军事部门在野外对化学战剂进行快速分析,使仪器在小型化方面得到迅速的发展,成为一种很方便实用的军用设备。此外,近年来恐怖活动不断升级,很多地方毒品交易日益泛滥,环境污染趋于恶化,发展快速、便携、灵敏的检测仪器对这些过程进行监控受到人们的广泛关注。

小型化一直是 IMS 的发展趋势,对于信号处理系统来说是巨大的挑战,同时也对它的选择性电离性提出了更高的要求。传统的 IMS 电离源一般是放射性⁶³Ni 箔片,随着技术的不断发展,为改善 IMS 的选择性,也可以利用光离子化技术作为它的光致电离源。IMS 中,光致电离与亲和力无关,能量一般在 8.6 ~ 11.7eV 之间,不会导致离子碎片形成,对空气中的 N₂、O₂ 及溶液中常见的成分如 CH₃OH 等也不会电离,避免了团簇的出现。而且它对多种有机物成分的电离效率很高,信号强度与电荷竞争的线性关系使得分析更为准确,因而大大提高了 IMS 的选择性^[39]。这对于检测痕量毒品、爆炸物和化学毒剂的系统来说,显得尤为重要。

6 结束语

近几十年来,随着对光离子化的微观机制和认识过程的不断深入、制造工艺的稳步提高以及各种新工艺和新材料的出现,光离子化技术在仪器和理论上都取得了很大的进展。可以预见的是,随着技术的飞速发展,它还会有更多的应用场合造福于人类。

参考文献

- [1] 李国刚. 真空紫外光离子化检测器及其在环境监测中的应用. 现代科学仪器, 2004, (1): 18 ~ 20
- [2] 施文. 气相色谱检测技术在化学战争和反恐怖斗争中的应用. 中国个体防护装备, 2002, (1): 28 ~ 29
- [3] 周中平, 赵寿堂, 朱立, 赵毅红. 室内污染检测与控制(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2002, 191 ~ 192
- [4] 景士康, 赵瑞兰, 王荣荣, 王玉保, 李绍元, 马如森. 光离子化检测器在气相色谱中的应用. 环境科学, 1990, 11(3): 84 ~ 86
- [5] 朱绍龙, 李乙明, 薛兴泉, 华英捷, 王书鼎. 便携式光电离有害气体检测仪的研制. 分析仪器, 1990, (1): 27 ~ 30
- [6] 王荣荣, 陆妙琴, 马如森等. PID - 100D 型光离子化气相色谱仪的研制与应用. 分析测试仪器通讯, 1996, (3): 125 ~ 127
- [7] U. S. Environmental Protection Agency. Method 602. 1982, 602 - 1 ~ 602 - 10
- [8] 景士康. BCEIA 2005 金奖产品 GC - 4400 型便携式光离子化气相色谱仪. 现代科学仪器, 2005, (5): 16 ~ 18
- [9] 景士康, 张云. GC - 4400 型便携式光离子化气相色谱仪及在食品安全及劳动卫生领域中的应用. 北京东西分析仪器有限公司, 2005 年 10 月
- [10] 吴烈钧. 气相色谱检测方法(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2000, 318 ~ 321
- [11] 王谦, 马如森, 王荣荣等. GC - PID 测定大气中痕量烃类化合物及可靠性. 吉首大学学报(自然科学版), 2000, 21(2): 39 ~ 43
- [12] 吴烈钧. 气相色谱检测方法(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2000, 307 ~ 308
- [13] A. N. Freedman. J. Chromatogr, 1982, 236: 11

- [14] Verner P. *Chromatogr*, 1994, 300:249
- [15] Verner P. *J Chromatogr*, 1984, 29(300):249
- [16] 谭永基. 光电离检测器及其在气相色谱中的应用. *国外科技*, 1990, (10):15~18
- [17] 王荣荣, 马如森, 王谦等. 两种光离子化检测器的性能特点. *分析仪器*, 1998, (2):39~43
- [18] J. N. Driscoll. *Am. Lab.* 1986, 18:95
- [19] W. E. Wentworth et al. *J. HRC.* 1996, 19(2):85
- [20] G. Gremaud et al. *J. Chromatogr. A.* 1996, 724:235
- [21] OIML R 113, MV_RR_OIM_0018 危险化学品污染物现场测定用便携式气相色谱仪
- [22] 郑小萍. 环境空气中 VOCs 的监测技术新进展. *环境监测管理与技术*, 2001, 13(3):15~17
- [23] 沈学优, 罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展. *环境污染与防治*, 2002, 24(1):46~49
- [24] 陈烈贤, 渠祁, 崔九思. 光离子化检测器及其在环境监测中的应用. *分析仪器*, 1993, (3):38~42
- [25] 王荣荣, 陆妙琴, 马如森等. 双色谱柱光离子化气相色谱仪的研制与应用. *分析仪器*, 1997, (3):35~37
- [26] 陈彬, 焦红岩, 孟月, 李淑香. GC-PID 快速测定空气中醋酸酯类化合物. *中国环境卫生*, 2001, 4(1):38~40
- [27] 陈彬, 焦红岩, 李淑香, 席亚清, 孟月, 卢春光. 光离子化检测器气相色谱仪测定空气中胺类化合物. *中国工业医学杂志*, 2000, 13(5):312~313
- [28] 钟晋贤, 刘晔. 光离子检测器测定大气中溴甲烷. *环境科学*, 1996, 17(2):64~65
- [29] 张莘民, 纪云琴. GC/PID 分析有机污染物. *中国环境监测*, 1997, 13(6):53~55
- [30] 刘廷良, 陈德义. 光离子化检测器便携式气相色谱仪快速测定水中苯系物. *中国环境监测*, 1997, 13(2):17~19
- [31] 刘菲, 王艳玲. 毛细管气相色谱法测定矿坑水中的苯系物. *地球科学-中国地质大学学报*, 2000, 25(5):529~531
- [32] 卢大远, 韦进宝, 李贤翼, 殷斌志, 谢昉, 朱汉昌. “八五”有机污染物分析新方法开发研究. 国家“八五”污染源监测技术研究分项课题(课题号:9150101-24), 1992~1994
- [33] 李国刚, 施文. 气体检测器及其在环境污染事故应急监测的应用. *环境监测管理与技术*, 1999, 11(4):1~4
- [34] 王玉保, 陆妙琴, 景士廉, 陈宗良. 大气痕量有机硫化物的光电离色谱法测定及硫酸铵在湿浸土壤中释放有机硫化物的研究. *干旱环境监测*, 1993, 7(1):1~6
- [35] Nyquist. J. E. et al. *Am Ind Hyg Assoc J.* 1990, 51:326
- [36] 吴利刚, 王煌军, 华明军. 光离子化技术在胺类气体监测中的应用. *宇航计测技术*, 2003, 23(6):46~49
- [37] 美国 OI 分析仪器公司上海代表处. 用 PID/FID 确定烃的种类. 美国 OI 分析仪器公司上海代表处, 2005 年 3 月
- [38] 邵土勇, 闾端峰, 侯可勇, 李海洋. 离子迁移谱仪的研究进展. *现代科学仪器*, 2004, (4):9~12
- [39] Jack A. Syage. *Photoionization Mass Spectrometry. AMERCANL ARORATORY*, 2000, 24~29

《现代科学仪器》2007 年第 2 期 广告索引

封面:中科院电子所传感器实验室

封二:赛默飞世尔科技(上海)有限公司

封三:珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

封底:北京普析通用仪器有限责任公司

前内一:日本岛津国际贸易(上海)有限公司

前内二:《现代科学仪器》支持单位

前内三:北京科创海光仪器有限公司

前内四:北京瑞利分析仪器有限公司

前内五:Buchi 实验室仪器公司

前内六:威格拉斯仪器(北京)有限公司

前内七:上海棱光技术有限公司

前内八:北京晨辉日升光电有限公司

前内九:上海新仪微波化学科技有限公司

前内十:长春吉大. 小天鹅仪器有限公司

前内十一:德国耶拿分析仪器股份公司

前内十二:美国瓦里安技术中国有限公司

后内一:上海屹尧分析仪器有限公司

后内二:北京英贤仪器有限公司

后内三:第二届中国(深圳)科学仪器及实验室装备展

后内四:中国国际生物技术和仪器设备博览会

后内五:国际新药发明科技年会 5 周年庆

后内六:现代科学仪器

后内七:上海新拓微波溶样测试技术有限公司

后内八:河北廊坊迪远仪器有限公司

正文黑白

内插一:河北宁强光源有限公司

内插二:北京市中亚气体仪器研究所

内插三:北京曙光电子光源仪器有限公司

第 105 页:北京欧普特科技有限公司