

仪器设备

光离子化检测器在气相色谱中的应用

景士廉 赵瑞兰 王荣荣 王玉保 李绍元 马如森

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要 作者研制成功一种光离子化气相色谱仪,并以工业和环境、生物样品中药物分析、混合物中物质的鉴别三个方面的应用为例,阐述了应用这种检测器进行分析的特点:灵敏度高、检出限低、选择性测量等。

最近由中国科学院生态环境研究中心研制的 PID-1000 型光离子化气相色谱仪在北京通过了鉴定,这是在我国首次研制成功的一种光离子化检测器。它利用光辐射使被测物质电离,但仍保持空气中的基本成分如 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 不被电离,从而进行选择性的检测,通过测量离子电流的大小,就可知道被测物质的含量;至于物质的种类则根据色谱柱保留值定性。

由于光离子化色谱仪具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、体积小、重量轻、携带方便、操作简单、造价低廉等优点,最早(1983年)被美国国家环保局、(EPA)、美国职业安全与健康局(OSHA)和美国国家职业安全与健康研究所(NIOSH)做为环境大气中有毒物质的分析方法。而后又在其它领域,例如食品检验、化工、医药、卫生、公安、国防等部门得到了广泛应用。

一、工业和环境样品中有毒物质分析

由于光离子化检测器对芳香族、卤代烃、有机硫、有机氮、烷基化合物非常灵敏,因此可对工业环境中的这些物质不经预浓缩进行直接分析,使其测量结果准确可靠。

光离子化检测器首次直接用于实际是检测大气中的氯乙烯单体,检测限达 ppb 水平,它比 FID 灵敏度高 40 多倍。图 1 为使用 PID-1000 型光离子化气相色谱测定北京青年路燃烧设备厂生产的焚烧炉烟气中的 H_2S 谱图,进样量 50 μl 。图 2 是应用该仪器测定北京第二量具厂生产的废液燃烧炉烟气中的苯的试验结果。样品气经一玻璃注射器取回,在实验室内分析,进样量 0.1 ml。图 3 为九江炼油厂排气中有机硫的测定色谱图。

应用 PID 测定空气中的 1-6 氯苯可达 ppb 量

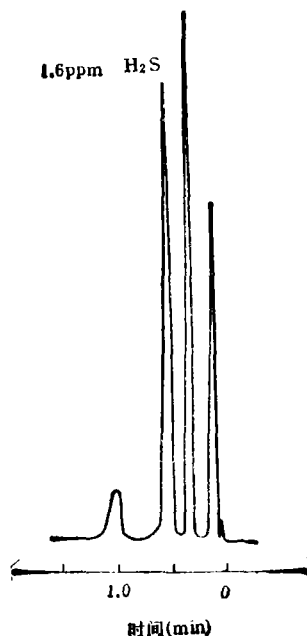


图 1 烟中 H_2S 的测定

1.5m $\times$ 2mm Carboxpack BHT 色谱柱 载气 Air:
12 ml/min, 低速: 16mm/min, 衰减: K:10,
记录: 20mv, 进样量: 0.05ml, 室温: 16 $^{\circ}C$

级。其方法是把氯苯吸附在 Amberlite XAD-中,使用四氯化碳解吸,然后送入光离子检测器测定。使用 PEG 40M 的 Synerg C 色谱柱,可分离 11 种氯苯异构体,浓度为 5 ppb-15ppm 范围时,其吸附与解吸率为 $95 \pm 12\%$ [1]。

光离子化色谱仪检测饮用水中的芳香烃化合物,比 FID 检测器高 10—40 倍,检出限为 0.05—0.1 μg 范围之内。其操作是把被测物质吸附在填充 RCP 18 的辅助柱上,然后用乙腈—水淋洗,洗提出的成分注入光离子化色谱中分析 [2]。

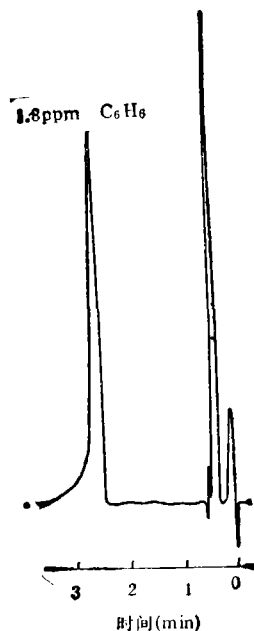


图2 烟气中苯的测定

2m × 2mm SE-30 色谱柱 低速: 8 mm/min
衰减: K:10, 记录: 0.2 V, 进样量: 0.1 ml,
室温: 18℃

光离子化检测器可用于检测制药厂附近有毒气体。由于光离子化检测器对碳氢化合物以及分子中含有 N、S 的化合物非常灵敏, 所以取得了非常好的效果。为了取得更好的效果, 也可以把被测物质经活性炭或硅胶进行预浓缩, 然后再用 PID 检测。由于检测是非破坏性的, 经 PID 检测后的物质可供其它仪器如质谱做进一步的鉴别^[3]。

PID 可用于环境中农药残留量分析。胺类 (Amines) 和亚硝胺类 (nitrosamines) 的气相色谱分析是人们十分关注的。因为它们都是潜在的致癌物质。使用 Chromsorb W. HP 涂上 OV-1 的填充柱与 PID 联用可检测硫基和磷基农药。对于分子中含有芳香环的农药, PID 的检出限可以与 ECD 相比; 而检测脂性农药 PID 的灵敏度比 ECD 要低 10 倍, 但与 FID 相近^[4]。

光离子化气相色谱一个重要的应用是检测工业与环境样品中以及生物样品中的痕量有机氮化合物。这些化合物的大部分, 特别是在分子中含有芳香环的那些物质都具有不同程度的致癌性, 当然这些物质可以用高效液相色谱和质谱进行直接分析, 但所能达到的最低检出限和使用的方便性都不如 PID^[5]。

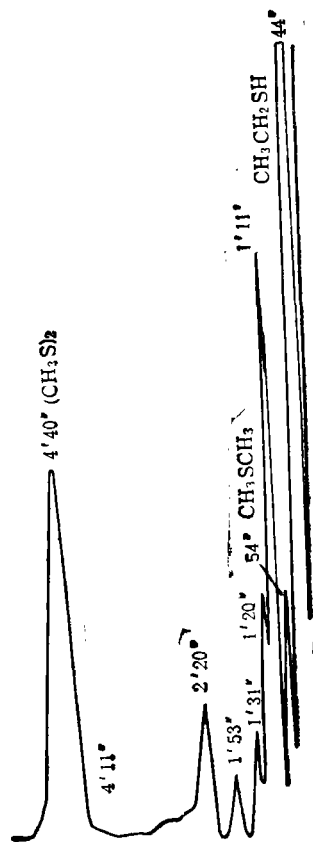


图3 九江炼油厂排气中有机硫测定

测定条件: 2m × 2mm SE-30 色谱柱, 室温 20℃
载气 Air: 11 ml/min 进样量 10 μl, K:20,
记录 0.1 V

使用 PID 除了检测工业环境中的有毒物质外, PID 在检测大气中磷、苯和甲基苯、砷、氨、硫化氢、有机硫及其它对 FID 无响应的化合物也是很成功的^[6,7]。

表1 PID 检测一些硫化物的检出限

化合物	检出限 (Pg)
H ₂ S	15
(CH ₃) ₂ S	20
(CH ₃) ₂ S ₂	22
CH ₃ SH	20
CS ₂	30

光离子化检测器是检测硫化物的灵敏检测器之一。它比火焰光度检测器 (FPD) 灵敏 10 倍。线性范围从几十微微克到几十毫克。表 1 给出了 PID 检测某些低分子量硫化物的检出限。

据报道,有人利用 PID 检测了空气中低达 0.1 ppm 的 CS_2 , 其方法是使用活性炭吸附管,然后用乙腈 (Acetonitrile) 对 CS_2 进行解吸,注入 PID 检测。试验证明,乙腈对 CS_2 的脱附是完全的。总的检测标准偏差是 4.78%。利用 PID 检测工业环境中臭味的硫化物如 H_2S 、 CH_3SH 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 、 CS_2 等检出限是 0.1 ppm^[4]。

二、生物样品中药物分析

新的药物研究过程中,经常要求检测大量生物体中越来越低的药物。解决这些难题的方法有两种途径。一是寻找新的更有效的萃取和提纯技术,而后进行分析;另一种途径是采用新的色谱方法和研制新的检测器以适应这种水平的分析。

在药物分析中,气相色谱和高效液相色谱一直起着重要作用。现在较为新的方法是采用色谱-质谱联用,色谱-红外联用技术进行这一分析工作。尽管这些方法很有效,但由于这些仪器结构复杂、造价昂贵,扩大使用受到了限制。具有 PID 的气相色谱仪除了结构简单、价格低廉的特点外,它的最大好处是灵敏度高。例如测试巴比妥盐酸 (Barbiturate) 药物的灵敏度 PID 是 FID 的 8—16 倍,检出限要低 20—27 倍^[5]。PID 之所以具有这样优良的性能是由于药物分子中都含有芳香环。

PID 的另一优点是对许多溶剂只有小的或没有响应。当样品中含有溶剂时,会降低仪器的背景电流,从而造成一个负峰。利用这一特点可以定量检测少量的色谱柱中快速淋洗出的物质。

此外, PID 的高灵敏特性并不会随样品中干扰物质数量的增加而受影响。所以在检测生物样品时 PID 检测器的背景电流要比 FID 低得多。

三、混合物中的物质鉴别

PID 的一个重要应用是对混合物中的物质进行定性、定量分析。在这种意义上它有“穷人质谱”的美名。把一个选择性检测器与一个非选择性检测器串联。例如把光离子化检测器与火焰离子化检测器或一个电子捕获检测器联用,就能定性鉴别样品中的各个组分。所测得的参数是光离子化检测器与相继检测器响应之比。这种比值是由峰面积或峰高来进行计算,并归一化到任何一种正烷烃(即正己烷)

化合物或其它标准物。某些色谱工作者把计算得到的归一化 PID/FID 之比称为归一化响应因子,用于表征一类化合物或某一类化合物中的某种物质。再联系到物质的保留时间,就能实现混合物中物质成分的定性与定量分析。

PID 的这种使用方法首先应用于鉴别复杂混合物中的碳氢化合物,例如天然气中碳氢化合物的分析。人们发现 PID/FID 归一化响应因子为 2 的化合物是烯烃;因子 5—6 的化合物是芳香族碳氢化合物;小于 2 的是烷烃。在一组分子中含硫和氯的农药中也存在着类似的依赖关系。PID/FID 归一化因子为 12—16 的是芳香族农药;5—10 的是不饱和脂肪类农药;小于 2 的是饱和脂肪类农药^[6]。

一种有趣的修正方案是若干光离子化检测器的串联,每一个 PID 使用一种不同能量的光源(例如 9.5 eV、10.2 eV、11.7 eV)那么同一个样品就要被测量若干次,所得到的响应比可用于烷烃、烯烃、芳香烃和聚芳香族化合物。

除了上述应用领域外,由于 PID 是浓度检测器,降低载气流量将明显增加检测灵敏度。因此它特别适宜应用毛细管色谱分析(高分辨率气相色谱 HRGC)。

参 考 文 献

- [1] Langhorst, N. L. and Nestrick, T. J., *Anal. Chem.*, **51**, 2018 (1979).
- [2] Oyler, A. R. Bodenner, D. L., Welch K. J. et al., *Anal. Chem.*, **50**, 837 (1978).
- [3] Moeckel, W. E., White, E. R. and Zarembos J. E., *Pittsburgh Conference on Analytic Chemistry*, Cleveland, OH, Paper No. 404, 1979.
- [4] Driscoll, J. N., Ford J. et al., *Amer. Lab.*, **10**, (5), 137 (1978).
- [5] Verner Peter, *J. of Chromatogr.*, **300**, 249—246 (1984).
- [6] Verstuyft A., *Rev. Amer. Ind. Hyg. Ass. J.*, **39**, 431 (1978).
- [7] Hester N. E. and Meyer, R. A., *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 107 (1979).
- [8] Smith, D. B. and Krause, L. A., *Amer. Industr. Hyg. Assoc. J.*, **39**, 939 (1978).
- [9] Jaramillo, L. F. and Driscoll, J. N., *J. Chromatogr.*, **186**, 637 (1979).
- [10] Driscoll, J. N. et al., *J. Chromatogr.*, **153**, 171 (1978).

(收稿日期: 1989 年 9 月 7 日)

Bi Mutian Li Xin(Environmental Science Center, Peking University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.43—49

The method was based on collection of formic and acetic acids in solid sorbent tubes containing Red Chromosorb (40/60 mesh) impregnated with potassium hydrate. The analytes were desorbed with deionized water in an ultrasonic bath and analyzed via IC analysis. This method was applied successfully to determination of formic and acetic acids in the ambient air of Beijing and some areas in Guangdong and Guangxi provinces. In the case of 2.4 m³ sample gas volume, the minimum detectable concentrations were about 0.2 µg/m³ and 0.4 µg/m³ for formic and acetic acids respectively.

A Discussion of Four Pretreatment Methods of Analysing Elements in Atmospheric Particulates. Li Zhensheng, Lang Yongshe (Environmental Protection Institute of the Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.49—53

This article presents a discussion on four pretreatment methods of analysing metal elements in air particulate samples. In determination of Cu, Pb, Cd, Cr, Be, Co and Ni, the four methods that are sulfate-ash method, acid mixture digestion, high pressure wet digestion and Soxhlet's extraction have been compared. The results demonstrate that the method of high pressure wet digestion with low blank is easy to handle and has a desirable precision (CV% 2.3—7.1%) and high recovery (91—117%).

Determination of Volatile Rates of Organic Compounds in a Simulated River Ecosystem. Zhao Yuanhui, Lang Peizhen, Long Fenshan (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.53—57

Studies were carried out in a simulated river ecosystem for determination of volatile rates of 37 kinds of organic compounds. The results showed that volatile process of organic compounds was in line with first-order kinetics. Volatile rate constants were predicted with modified two-film mass transfer model. The predicted constant values approach the values determined practically. In addition, the methods for determining and estimating parameters have been introduced in this paper.

Some Viewpoints on Constructing Dual Water System in Hotels. Shen Guanfan (Beijing Municipal Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.58—63

This article describes that in order to ease urban water supply, Beijing Municipality has provided that dual water system should be constructed in the newly-built hotels for treating and reusing a partial sewage on the spot. In China some water-short cities have been constructing dual water system one after another. According to researches and practice concerned, the author makes a

suggestion in the following aspects: the importance of constructing dual water system; choice of treatment process adapted to different sewage; technical and economic assessment of the system, and implementing the system in a planned way.

Study on Environmental Capacity of a Tidal River. Zheng Yingming, Gao Jianqun (Hohai University, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.63—69

This paper introduces a methodology on computing environmental capacity of a tidal river in variable conditions of water quality. The main factors affecting the capacity of a tidal river, design of the key factors for computation, a suitable calculating method have been discussed. Finally, a case study has been performed with the hydrologic data of the Suzhouhe River (Shanghai) and the result shows that the method is rational.

An Investigation on Community Response to Environmental Vibration. Tu Ruihe et al. (Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.70—73

Based on the investigations into environmental vibration caused by industrial machines in five cities in China, the paper analyzes the community responses in terms of subjective evaluation. The annoyance percentage increases with the Z-weighted vibration level and tendency behaves in the shape of S. The annoyance thresholds calculated by the u-test, the principle of psychological physics and turning point of the S-shaped curve are in the range from 70 to 76 dB(Z-weighted vibration level). The results have provided the national standard "GB10070-88 Standard of Environmental Vibration in Urban Area" on this basis.

Application of Photoionization Detector to Gas Chromatography. Jing Shilian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.84—86

This paper describes gas chromatography with photoionization detector to be applied in three fields: analysis of environmental samples, detection of drugs and identification of specific organic compounds. The instrument has its remarkable features with high sensitivity, low detection limit and selective measurements. The GC with PID has been designed and made by the authors.

A New Type of Hydrogen Fluoride Generator. Wu Changnian, Chen Shuyuan (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.87—91

Reported in this paper is a new type of HF generator which has been developed in Jiangsu Institute of Botany in 1989. The process of producing HF is substantially improved in the generator, so that HF solution of a specified concentration can be vaporized at a high temperature to form HF gas of a desirable concentration. The generator is suitably applied to the field experiments with the open-top chamber.