

仪器装置与实验技术

脉冲放电氦光离子化检测器分析有机化合物的性能研究

梁 冰 李 辰 李瑞玉 欧庆瑜* 俞惟乐

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要 研究本实验室组装的脉冲放电氦光离子化检测系统上 PDPID 的性能、各种操作参数对信号的影响、操作最佳化及信号线性。用该系统分析了汽油、酮醇混合物和痕量挥发性有机化合物等样品, 它们的色谱图可以同 FID 相比。

关键词 脉冲放电氦光离子化检测器, 气相色谱, 有机化合物

1 引 言

脉冲放电检测器是使用稳定的脉冲高压放电作为离子化源的检测器。它可用多种工作模式, 具有不同的独特用途^[1], 脉冲放电氦光离子化检测器(He-PDPID)是其中的一种工作模式, 早期称为脉冲放电氦离子化检测器(PDHID), 属于能检测有机和无机化合物的通用型检测器^[2~4], 可以检测无机气体如 H₂、Ar、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂、NO、SO₂、SF₆; 有机化合物蒸汽中微量水; 体液中药痕量药物以及各种类型的有机化合物。因此, 它在半导体工业、核工业上都很重要, 在石油化工及其它在线自动化分析上是安全的仪器。

本实验主要讨论本实验室组装的 He-PDPID 系统分析有机化合物的操作条件优化及仪器性能。

2 实验部分

2.1 仪器

PDPID 框图示于图 1。检测池结构与美国 Valco 公司生产的 PDHID 相似^[1], 放电区是采用内径 3 mm 石英放电管, 上面装有两个铂金电极。脉冲供给模体(包括电缆和脉冲放电控制器)的脉冲周期是 280 μ s, 脉冲宽度是 40 μ s, 供电源 5~ 9.5 V 可调, 对应脉冲高压为 1000~ 2000 V, 检测器安装在 SP-2000 型气相色谱仪上(北京分析仪器厂), 该仪器电气控制及色谱数据处理全部由计算机 SP-2000 工作站完成。检测信号直接输入 SP-2000 型色谱仪的 FID 放大器, 选择量程 10^{-9} A, 极化电压: - 300 V。

2.2 工作条件

样品: 正十五烷 1.7×10^{-7} g/ μ L(溶剂异辛烷), 进样量: 1 μ L; 色谱柱: 25 m $\times$ 0.3 mm 交联 OV-1 石英毛细管柱; 分流: 20 mL/min; 隔垫清扫: 2 mL/min, 即实际进入样品量为 8.5×10^{-9} g; 柱温: 180 $^{\circ}$ C; 柱压: 0.08 Mpa; 放电气体: He 经 QJG-1 脱氧管(大连催化剂厂)脱氧及水后进入 He 净化器, 经阻尼管进入检测器中的放电区。

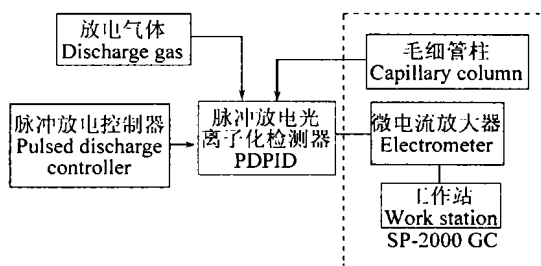


图 1 实验系统框图

Fig. 1 Block diagram of the experiment system

3 结果与讨论

当用纯 He 作放电气体时称氦-光离子化检测器(He-PDPID), He₂ 激发态(¹Σ_u⁺) 跃迁到解离的基态(¹S) 时,产生 Hopfield 发射^[5]: He₂(A¹Σ_u⁺) → 2He(¹s) + hν

发射谱带是邻近 70~ 90 nm 的宽带,能量范围是 16~ 18 eV, 高能光子几乎可以把所有化合物离子化。故除 Ne 以外有机化合物和永久性气体都会有信号, 离子化百分率随分子大小增加而增加, 除永久性气体外, 一般是在 0.01% ~ 0.08% 范围。He-PDPID 可以认为是通用型检测器。

影响 PDPID 性能的参数报道不多, Wentworth 等^[5]曾讨论了脉冲间隙和充电时间、偏电压、流量和检测器体积等对信号的影响。本实验是通过这些可变参数的实验了解自组装仪器的性能以指导今后的工作。

本实验组装的脉冲控制器是固定脉冲周期和脉冲宽度; 而偏电压- 300 V 是正常的工作范围, 因此本实验研究重点放在脉冲放电控制器的电压变化和放电气体的流量变化。

3.1 供电电压和通过放电区的 He 流量对 PDPID 性能影响

供电电源即脉冲高压发生器的电源, 它影响放电的电压和电流。根据实用需要设计了 5~ 9.5 V 可调电压。因为激发放电所需的电压与放电区两个电极的距离有关, 本装置采用可变供电电源以改变脉冲高压的幅度, 便于调整激发放电和选择合适的操作条件。

He 流量对信号的影响与检测池中 He 的纯度和检测池的结构有关。若检测池密封性差, 空气漏进检测池会使基流增加。

图2(a、b、c、d) 分别示出当供电电压是 5、6、7、8 和 9.5 V 时, He 流量与检测器的峰高、噪音、基流和信噪比为 2 时的最小可检度 *D* 的关系。由图可见, 设置供电电压为 5 V, 峰高是在 0.76~ 0.92 mV, 噪音在 0.0015~ 0.021 mV, *D* 在 9.2×10^{-12} ~ 1.4×10^{-10} g/s; 当电压为 6 V, 峰高在 1.15~ 1.4 mV, 噪音是 0.007 ~ 0.036 mV, *D* 在 2.8×10^{-11} ~ 1.8×10^{-10} g/s; 电压在 7 V 时, 峰高在 1.5~ 2.0 mV, 噪音在 0.01~ 0.075 mV, *D* 在 2.8×10^{-11} ~ 2.7×10^{-10} g/s; 电压在 8 V 时, 峰高在 1.6~ 2.2 mV, 噪音在 0.01~ 0.035 mV, *D* 在 2.6×10^{-11} ~ 1.2×10^{-10} g/s; 电压在 9.5 V 时, 峰高在 1.9~ 3.0 mV, 噪音在 0.05~ 0.18 mV, *D* 在 1×10^{-10} ~ 5.4×10^{-10} g/s。

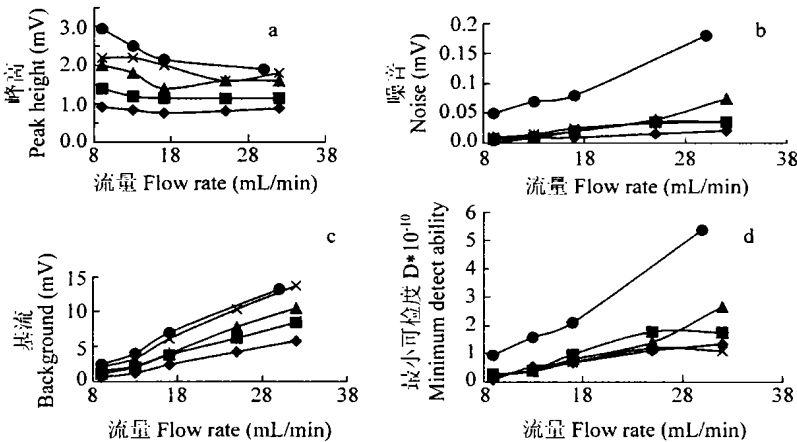


图2 不同电压下放电气体流量与检测性能关系

Fig. 2 Effects of discharge gas flow rate on detector performance on various power supply
a. 峰高与流量 (peak height versus flow rate); b. 噪音与流量 (noise versus flow rate); c. 基流与流量 (background versus flow rate); d. 最小可检度与流量 (minimum detect ability versus flow rate)。(◆)5 V; (■)6 V; (▲)7 V; (×)8 V; (●)9.5 V。条件见 § 2.2 (conditions see § 2.2)。放电气体流量 (discharge flow rate): 9, 13, 17, 25 和 32 mL/min。

由图中曲线可见, 除了 9.5V 外, 在 5~ 8 V 范围工作都比较平稳, 电压升高, 峰高值(即灵敏度) 会增加, 但噪音亦增加了。电压不变, 放电气体流量增大, 峰高会略有下降, 噪音上升较明显, 结果 *D* 增大。

D 值在 $9.2 \times 10^{-12} \sim 2.6 \times 10^{-10}$ g/s, 即在低电压 (5 V) 和低 He 流量 (9 mL/min), 由于噪音很低 (0.0015 mV), 最小可检度可低至 9.2×10^{-12} g/s, 这指标与氢火焰离子化检测器的指标相近。据文献报道 He 流量一般是 20~30 mL/min, Valco 公司的仪器推荐用 30 mL/min。可能理由是用 PDPID 分析痕量无机气体杂质时, 要求 He 的纯度在 99.9999%, 即需要严格净化 He 和不漏气, 用高放电气体流量, 可以避免因微小的泄漏导致大气中的空气扩散进放电区。但是对于有机化合物分析, 因有机化合物的电离势低, 放电气体纯度要求不很苛刻, 用低放电气体流量可以获得较低的 D 值, 而且 He 耗量低, 仪器运行费用低, 亦利于制成便携式仪器。

图 2c 示出基流随电压和流量升高而增大, 文献报道基流一般是低于 5 nA, 商用仪器基流是在 2 nA 以下, 但实际上基流最高值达 13 nA。实验结果显示, 在低 He 流量时基流低, 而且电压升高亦不会大幅度增加, 而是随 He 流量增大而显著增大, 由此分析基流大的主要原因不是检测器密封问题, 可能是 He 净化器效率下降所致。由于 PDPID 基流远大于 FID 基流, 因此文献报道一般用 FID 静电计接收信号需加入抵消电流。本 PDPID 系统是用 SP2000 GC 的工作站, 不必增设抵消电流便可直接采集信号。

3.2 线性

PDPID 样品容量较小, 样品量太大会扰乱放电, 信号下降, 甚至一个峰会变成 W 形峰, 一般线性范围在 4 个数量级左右。图 3 示出了浓度与峰面积的双对数线性关系, 与文献报道一致。

3.3 应用

选择了 4 个有代表性的应用, 考察 PDPID 原理样机的灵敏度、使用温度、吸附性及对柱效的影响。

图 4~ 图 7 4 个应用实例都经过 FID 验证。图 4 是汽油分析图, 样品量 0.1 μ L 便可获得分离度很好的色谱图, 与 FID 相当。图 5 是低碳酮、醇混合物的分离图, 醇类化合物拖尾较小, 酮基本不拖尾, 拖尾

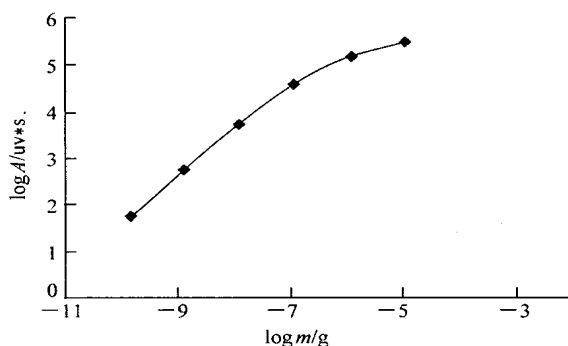


图 3 nC_{15}^0 峰面积对 nC_{15}^0 的质量关系图

Fig. 3 The dependence of peak area on the mass of nC_{15}^0

注入 nC_{15}^0 (inject nC_{15}^0): 1. 1.09×10^{-5} g; 2. 1.21×10^{-6} g; 3. 1.20×10^{-7} g; 4. 1.25×10^{-8} g; 5. 1.31×10^{-9} g; 6. 1.44×10^{-10} g.
条件见 2.2 (conditions see 2.2)。

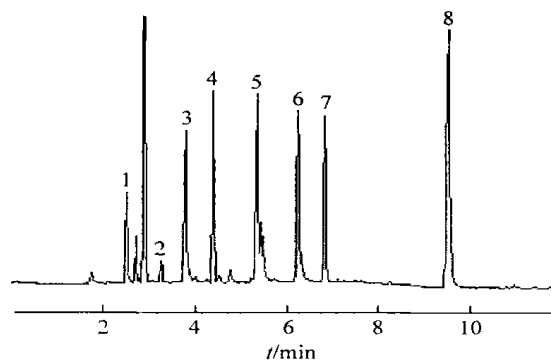


图 5 含氧化合物分析

Fig. 5 Analysis of oxygenated compounds

柱温 (column temp.): 50 $^{\circ}$ C (3 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 150 $^{\circ}$ C (2 min); 放电气体流量 (discharge gas flow rate): 15.5 mL/min; 样品 (sample): 10% 醇酮混合物 (mixture of alcohol and ketone) + 90% nC_8^0 ; 峰名 (peak name): 1. 甲醇 (methanol); 2. 正丙醇 (n-propyl alcohol); 3. 正丁醇 (n-butyl alcohol); 4. 戊酮 3 (3-pentanone); 5. 异戊醇 (isopentyl alcohol); 6. 正戊醇 (n-pentyl alcohol); 7. 环戊酮 (cyclopentanone); 8. 正己醇 (n-hexyl alcohol). 进样量 (sample size): 0.1 μ L; 分流 (split): 85 mL/min. 其他条件与图 4 同 (other conditions same as Fig. 4)。

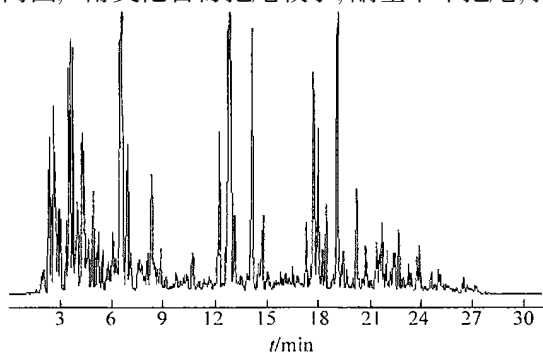


图 4 汽油分析

Fig. 4 Analysis of gasoline

柱温 (column temp.): 50 $^{\circ}$ C (10 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 120 $^{\circ}$ C (15 min); 进样量 (sample size): 0.1 μ L; 分流 (split): 50 mL/min; 供电 (power supply): 7 V; 放电气体流量 (discharge gas flow rate): 13.2 mL/min. 其它条件见 2.2 (other conditions see 2.2)。

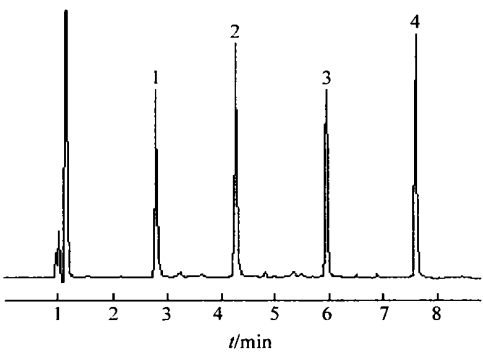


图 6 nC_7 nC_{10} 醇分析
Fig. 6 Analysis of nC_7 nC_{10} alcohols

柱温 (column temp.): 100°C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200°C (2 min); 样品 (sample): nC_7 nC_{10} alcohols; 溶剂 (solvent): CS_2 ; 峰名 (peak name): 1. 正庚醇 (n -heptyl alcohol); 2. 正辛醇 (n -octyl alcohol); 3. 正壬醇 (n -nonyl alcohol); 4. 正癸醇 (n -decyl alcohol)。进样量 (sample size): 0.1 μL ; 分流 (split): 50 mL/min; 放电气体流量 (discharge gas flow rate): 20 mL/min。其他条件与图 4 同 (other conditions same as Fig. 4)。

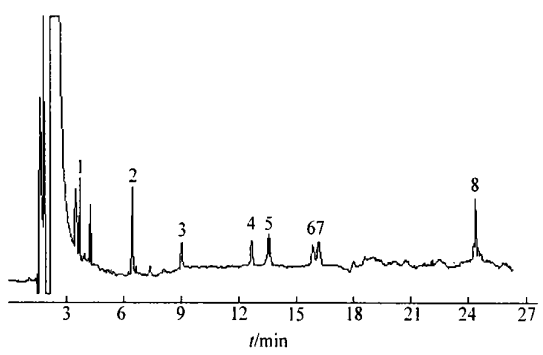


图 7 痕量挥发性污染物分析
Fig. 7 Analysis of trace volatile organic compounds (TVOC)

柱温 (column temp.): 50°C (18 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 150°C (2 min); 样品 (sample): 1×10^{-8} g/ μL 每个组成 (each chemical); 溶剂 (solvent): 二硫化碳 (CS_2)。峰名 (peak name): 1. 苯 (benzene); 2. 甲苯 (toluene); 3. 乙酸正丁酯 (n -butyl acetate); 4. 乙苯 (ethylbenzene); 5. 对、间二甲苯 (p, m -xylene); 6. 苯乙烯 (styrene); 7. 邻二甲苯 (o -xylene); 8. 十一烷 (undecane)。进样量 (sample size): 1 μL ; 分流 (split): 20 mL/min。其他条件与图 4 同 (other conditions same as Fig. 4)。

原因可能是柱表面还有一些吸附,而不是检测器吸附。可见即使是分析微量含氧化合物,由检测器引起的吸附并不严重。图 6 是用 nC_7 nC_{10} 醇考察 PDPID 的高温使用性能,图 7 是痕量挥发性污染物的分析。即使样品浓度低至 10^{-5} ,未经浓缩直接进样亦能检测,图中噪音比同一样品在 FID 上噪音大,一般在 FID 上 CS_2 响应很小,由于 CS_2 的电离势为 10.08 eV,所以,在图 7 中 CS_2 溶剂峰很大,但仍不影响痕量分析,说明该仪器结构合理,死体积不大。

4 结 语

PDPID 近几年已商品化,但应用还不够多。我们认为 PDPID 有其独特用途,例如分析痕量惰性气体杂质,用作无放射源 ECD 等,但它对放电气体纯度及仪器密封性等要求苛刻。它与 FID 相比有很多优点:放电气体纯化及漏气问题并不是极端重要,放电气体流量可低至 10 mL/min,耗气量低;只需单一气源;比较有望制成便携式色谱仪。另外 PDPID 放电焰是封闭的,不像 FID 暴露的火焰,操作简单,工作非常稳定,有利于用作车间过程分析。

References

1 Ou Qingyu (欧庆瑜), Liang Bing (梁 冰), Li Jubai (李菊白). *Analysis and Testing Technology and Instruments* (分析测试技术与仪器), **2001**, 7(1): 1~ 7
2 Wentworth W E, Vasin S V, Stearns S D, Meyerc J. *Chromatographia*, **1992**, 34(5~ 8): 219~ 225
3 Laurens J B, de Coning J P, Seinley J M. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 911: 107~ 112
4 Casari C, Andrews A R J. *Forensic Science International*, **2001**, 120: 165~ 171
5 Wentworth W E, Cai H, Stearns S. *J. Chromatogr. A*, **1994**, 688: 135~ 152

The Performance of Pulsed Discharge Helium Photoionization Detector for Organic Compounds

Liang Bing, Li Chen, Li Ruiyu, Ou Qingyu*, Yu Weile

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000)

Abstract The performance of pulsed discharge helium photoionization detector (PDPID) have been studied on the home make PDPID system. The dependence of the response on various operating parameters has been investigated and optimized. The response range in this mode of operation is linear about 4 orders of magnitude. Some samples such as gasoline, mixture of alcohol and ketone and trace volatile organic compounds have also been analysed by this system, the resulting chromatograms are as good as those obtained with conventional flame ionization detector.

Keywords Pulsed discharge helium photoionization detector, gas chromatography, organic compounds

(Received 23 February 2003; accepted 8 July 2003)

中国质谱学会第七届全国会员代表大会暨学术报告会 第一轮通知

由中国质谱学会主办,中国质谱学会第七届全国会员代表大会暨学术报告会预定于 2004 年 8 月中旬召开。本次会议将进行换届选举并在质谱学多个研究领域进行学术交流,邀请知名学者对质谱学的最新发展动态作专题学术报告。

1. 会议时间和地点: 2003 年 8 月中旬,内蒙古包头市。

2. 会议费用: 注册费 800 元;资料费 100 元,共 900 元(家属注册费 700 元,免交资料费)。

会议出版论文集,录用论文将以《质谱学报》增刊形式正式出版。参会论文要求附后。

3. 论文征集内容: (1) 无机质谱学; (2) 有机质谱学; (3) 同位素质谱学; (4) 生物医学质谱学; (5) 质谱仪器制造

4. 《质谱学报》编辑部 联系人: 徐书荣 邓中国 通信地址: 北京 275 信箱 65 分箱《质谱学报》编辑部, 邮编: 102413

电话: 010- 69357734; 传真: 010- 69357285; E-mail: jcmss401@21cn.com

中国质谱学会办公室 联系人: 苏玉兰 通信地址: 北京 275 信箱 88 分箱,中国质谱学会办公室, 邮编: 102413

电话: 010- 69358057; 010- 69357587; 传真: 010- 69357572; E-mail: office@cmss.org.cn 或 cmss@iris.ciae.ac.cn

未提交论文愿参加会议的单位和个人, 欢迎与我们联系。

参会论文要求:

(1) 要求参会论文未和相关正式书刊上公开发表,以摘要形式提交。Word 软件排版, A4 纸两页, E-mail 附件或软盘形式于 2004 年 6 月 1 日前(以当地邮戳为准) 寄送至《质谱学报》编辑部。

(2) 应征论文要求稿件要求主题突出, 论点明确, 数据可靠, 文字精练, 图表规范, 并注明作者姓名、单位、通信地址和电子信箱以便及时联系。论文请自留底稿, 录用与否恕不退还。

(3) 第一作者简历需以如下格式注于第一页页下: 作者简介: 姓名(出生年月~), 性别(民族), 籍贯, 职称或学位, 从事专业或研究方向; 并提供联系电话、E-mail 地址等。联系人非第一作者请注明, 并写明联系方式。获得基金资助的文章, 需以页下注形式注明基金项目名称, 并在括号内注明其项目编号。

(4) 来稿需须附中英文的文章题目、作者姓名、所在城市、单位、邮政编码、摘要、关键词(3~ 5 个)、参考文献。英文摘要(内容要求 4~ 5 个整句)包括英文题目、作者姓名(汉语拼音)、作者单位名称(正式对外名称)及邮编。

(5) 文中图、表少而精, 写上图号、图题和中英文图注; 表格采用三线表表示。图表内量符号与量单位间用“/(除号)”隔开, 如 L/cm。

(6) 参考文献必须是公开发表的、文中直接引用的, 著录项目要齐全。

详情敬请登陆《质谱学报》网址: <http://zpxb.chinajournal.net.cn>。