

关键字

汽油

烃

煤油

天然气井

PID/FID



气相色谱中的一种新型光离子化/ 火焰离子化串联检测器

简介

烃类物质的检测，由于其内部结构在光化学反应中的活性起到重要的作用而倍受关注(1)。饱和的、小分子质量的烃（例如，甲烷和乙烷）不具有光化学活性。虽然如此，支链烷烃、烯烃和芳香化合物在大气光化学反应中却极为活跃。这个反应可以产生刺激的氧化剂（例如臭氧）、PAH 和烟雾。

现在已经建立起来一套 GC 的检测方法，两个检测器分析来自色谱 GC 柱子的分离物质，然后比较每种分析物的相对响应值。这种评估响应比的技术在 30 多年前由 Grant (2) 提出并且由 Driscoll (3) 首先使用在 PID/FID 的应用中。对于很多类型的碳物质，其 FID 的相对响应是相同的（例如，芳香化合物、烯烃和支链烷烃）。因此，FID 用于测量烃的相对浓度，而不需要考虑饱和程度。相反，PID 对于不同饱和度的物质具有不同的响应。尤其是对于芳香化合物的灵敏度极高，但是对于烷烃的灵敏度却较低。

一种串联式检测器就是利用了 PID 和 FID 之间不同灵敏度的优势而开发出来的。这种组合检测器的优点在于，采用了一个独特的设计，使 FID 直接连接到 PID，而不需要传输管线。而之前的 PID/FID 检测器系统需要在检测器之间连接分流器和/或传输管线(4, 5)以实现互联。这个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。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。因为 PID 是一种非破坏性的检测器，串联操作是完全可能的。

烃类物质的检测通过评估归一化响应比而完成，PID 的响应除以 FID 的响应，并且归一到一个内部参比物质，从而得到归一化响应比。

实验

4450 型 PID/FID (OI 分析仪器公司, College Station, TX) 采用双检测器组合方式，其剖面图显示于图 1。PID 配置一个标准的 10.0eV 灯。这个串联的检测器中，样品流通过 PID 的离子腔，在此被高能紫外光连续地裂解。当物质进入腔体内，比裂解能量（10eV）低离子电位的物质被离子化。在电场中形成的离子被加速到达收集极，产生离子电流比例于分析物的量。这个电流被放大并输出到色谱仪的电子处理板上。流出 PID 的样品流通过 FID 的喷嘴。在喷嘴的出口，样品在氢气/空气火焰中被离子化。只有少量的离子形成，直到有机物质从火焰中被洗提出来，离子形

成了很大的增加。在电场中形成的离子被加速到达收集极，产生离子电流比例于分析物的量，然后这个离子电流被放大。

烃类样品注入到一个分流/不分流注入口中，分流比为 100:1，然后用 Rtx-5 (30m * 0.25mm * 0.25 μm) 的柱子进行分离 (Restek 公司, Bellefonte, PA)，初始温度 30℃ 保持 5 分钟，然后以 2℃/分钟程序升温到 200℃。载气为零级的氢气，流速为 1mL/分钟 (35cm/分钟)。GC 为 HP 5890 Series II (Hewlett-Packard, Avondale, PA)，串联检测器采用 20mL/分钟的氢气作为尾吹气 (同样是零级)。利用这种独特的串联检测器设计，作为 FID 燃烧用的氢气被引入到 PID 作为清扫气，流速为 35mL/分钟。清扫气的作用是避免分析物质凝结在 PID 灯窗口位置。FID 使用 180mL/分钟的空气。

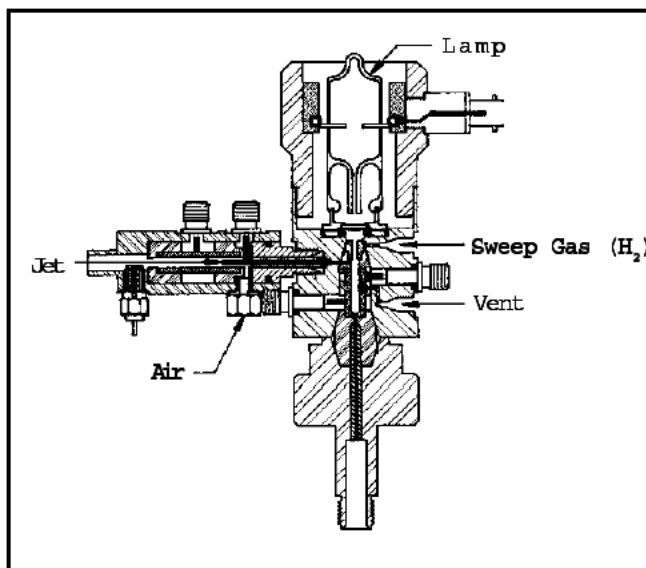


图 1 OI 分析仪器公司 4450 型双检测器组合的剖面图

结果和讨论

如上所述，PID 相对于 FID 的响应取决于要分析物质的类型。图 2 利用了一个含有烷烃、支链烷烃、烯烃和芳香化合物的简单烃类混合物图解了它们之间的差别。评估每对峰的响应比并且归一化到一个内部参比物质，通常为甲苯。下面的方程用于这个过程：

$$\frac{U_{PID}}{U_{FID}} \times \left(\frac{R_{PID}}{R_{FID}} \right)^{-1} \times 10 \quad (1)$$

这里， U_{PID} 和 U_{FID} 是 PID 和 FID 对于未知物质的响应值，对应的， R_{PID} 和 R_{FID} 是 PID 和 FID 对于参比物质的响应值。因子 10 用于设置参比物质的响应比，甲苯为 10。通过归一化响应比，使各自检测器的性能归一化。因此，当响应比归一化后，连接到 FID 的 PID 将给出相似的结果。显示于图 2 中各物质的归一化响应比 (NRR) 列出在表 1。如表中所示，烷烃的的归一化响应比大约为 1，支链烷烃为 2 到 3，烯烃为 4 到 6，而芳香化合物则为 8 到 11。

采用这种方式，评估了 121 种物质。它们的 NRR 给出在表 2。这些物质的分类包括：烷烃、烯烃、芳香化合物、醇、醛、酮、酯和醚类。一些物质的评估在之前已经被调查过(4)。呈现在这里的大部分物质已经写入协议中。其它一些物质之前尚未在文献中被报告。有几种可能的趋势；烷烃的 NRR 随碳链

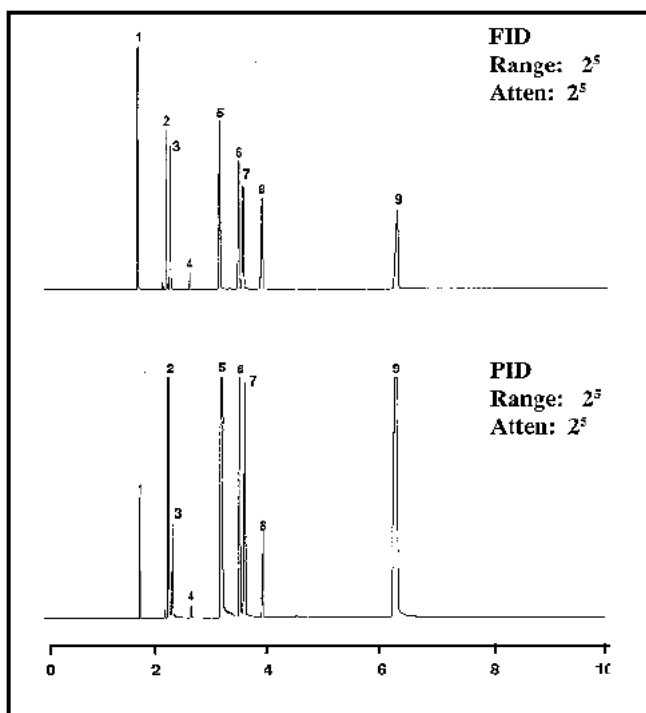


图 2 用串联的 PID/FID 检测器分析烃类混合物

的长度增加而增加。这可能是由于 FID 的离子化效率降低，导致 NRR 增加，或者可能是由于 PID 离子化效率增加，或者两者情况都存在。而且，当一个氯原子被一个氢原子替代后，NRR 也未发生改变。芳香化合物的 NRR 大约为 10，但是独立于功能团的特征。如果有大量的“脂肪族特征”，那么分子的总“芳香类特征”随着 PID 离子效率而减少。例如，苯是彻底的芳香类物质，其 NRR 为 10.66，而丙苯具有一定的脂肪族的特征，因此具有更低的 NRR，8.64。系统的效率采用 PID/FID 组合检测器相比于独立的 FID (HP, Avondale, PA) 得到的理论塔板数 N_{TH} 计算得到。对于每个检测器采用三个物质计算 N_{TH} 。它们是庚烷、甲基异丁基甲酮 (MIBK) 和甲苯。采用如下的方程计算 N_{TH} ：

$$N_{TH} = 5.54 \left(\frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (2)$$

这里， t_r 是峰的保留时间， $W_{1/2}$ 是半高位置的峰宽，结果见表 3。

<i>n</i> -Alkanes		1-Alkenes		Branched Alcohols		Branched Aldehydes	
Butane	0.06	1-Pentene	8.04	Isopropanol	1.69	2-Methyl Propanal	7.22
Pentane	0.42	1-Hexene	6.58	2-Methyl-1-Propanol	1.63	3-Methyl Butanal	6.04
Hexane	0.85	1-Heptene	5.98	2-Methyl-2-Propanol	2.01	Benzaldehyde	11.45
Heptane	1.13	1-Octene	5.96	2-Butanol	2.25	Esters	
Octane	1.36	1-Nonene	5.92	2-Ethyl-1-Butanol	2.94	Methyl Decanoate	3.57
Nonane	1.97	1-Decene	5.90	4-Methyl-2-Pentanol	3.23	Methyl Dodecanoate	4.24
Decane	2.32	1-Undecene	5.86	3-Methyl-3-Pentanol	5.51	Methyl Tetradecanoate	5.21
Undecane	3.26	1-Dodecene	5.87	Cyclohexanol	5.49	Methyl Hexadecanoate	7.35
Dodecane	3.32	1-Tridecene	5.95	n-Ketones		Methyl Octadecanoate	11.84
Tridecane	3.73	1-Tetradecene	6.03	2-Propanone (Acetone)	14.19	Ethyl Acetate	2.14
Tetradecane	3.98	Cyclohexene	5.60	3-Pentanone	13.19	Ethyl Propionate	3.12
Pentadecane	4.32	Aromatics		2-Heptanone	7.98	Ethyl Butyrate	3.25
Hexadecane	4.61	Benzene	10.66	4-Heptanone	8.80	Ethyl Valerate	3.44
Octadecane	5.22	Toluene	10.00	Branched Ketones		Ethyl Caproate	3.51
Nonadecane	5.25	Ethyl Benzene	9.23	4-Methyl-2-Pentanone	8.21	Propyl Acetate	1.97
Heneicosane	7.08	<i>o</i> -Xylene	9.10	5-Methyl-2-Hexanone	8.08	Propyl Propionate	3.15
Docosane	8.72	<i>m</i> -Xylene	10.71	5-Methyl-3-Heptanone	8.64	Propyl Butyrate	3.33
Cyclopentane	1.00	<i>p</i> -Xylene	10.64	2,6-Dimethyl-4-Heptanone	7.43	Propyl Valerate	3.54
Cyclohexane	2.73	<i>p</i> -Cymene	7.69	n-Aldehydes		Propyl Caproate	3.68
Chlorinated Alkanes		Isopropyl Benzene	7.62	Propanal	7.68	Butyl Propionate	3.22
1-Chloropentane	0.55	<i>n</i> -Propyl Benzene	8.64	Butanal	8.88	Butyl Valerate	3.66
1-Chlorohexane	0.84	1,3,5-Trimethyl Benzene	12.63	Pentanal	6.68	Butyl Caproate	3.77
1-Chloroheptane	1.10	<i>s</i> -Butyl Benzene	7.66	Hexanal	5.47	Butyl Heptanoate	3.94
1-Chlorooctane	1.32	<i>n</i> -Butyl Benzene	8.40	Heptanal	5.15	Ethers	
1-Chlorononane	1.58	Naphthalene	13.20	Octanal	4.99	Ethyl Ether	8.81
1-Chlorodecane	1.84	n-Alcohols		Nonanal	4.96	Propyl Ether	6.10
Branched Alkanes		Methanol	.0042	Decanal	5.27	Butyl Ether	5.46
2-Methyl Propane	0.06	Ethanol	1.15	Hendecanal	5.19	Pentyl Ether	5.23
2-Methyl Butane	0.50	Propanol	1.38	Dodecanal	5.38	Methyl t-Butyl Ether	9.05
2-Methyl Pentane	1.16	Butanol	1.39	Tridecanal	5.89	Ethyl t-Butyl Ether	8.01
2,2,4-Trimethyl Pentane		Pentanol	1.52	Tetradecanal	5.94	Ethyl Butyl Ether	6.40
(iso-octane)	2.69	Hexanol	1.84			Isobutyl Ether	5.44
Dimethyl hexane	2.26	Heptanol	2.21			Isopentyl Ether	5.57
2,2,5-Trimethyl hexane	3.31						

表 2 121 种烃类物质的归一化响应比

在每个检测器上，每个物质的 N_{TH} 在经验偏差之内是一样的。可以断定，当在 PID 和 FID 之间直接

连接的话，色谱效率没有损失。

PID/FID 的 NRR 技术已经应用在很多实际的分析中。第一个应用见图 3，显示了高级无铅汽油（91 号辛烷）的色谱组合。表 4 给出了大量物质的 NRR。表中列出来几个未知物质。通过已知其相对保留时间和未知物质的 NRR，可以方便地识别它们。在 2.653 和 3.387 处的峰的 NRR 分别为 1.27 和 1.59，因此它们是甲基烷烃，极有可能是甲基己烷和甲基庚烷。在 3.261 处的峰的 NRR 是 2.41，表明是支链烷烃，可能是二甲基己烷。在 5.449 和 5.608 处的峰的 NRR，表明它们是支链烷烃，可能是二甲基庚烷或三甲基庚烷。余下的分别在 18.875、18.944、20.195、23.437 和 43.735 处的未知物质，它们的 NRR 都接近 10，因此可以识别为芳香化合物。事实上，在 43.735 处的峰可能是 2-甲基萘。

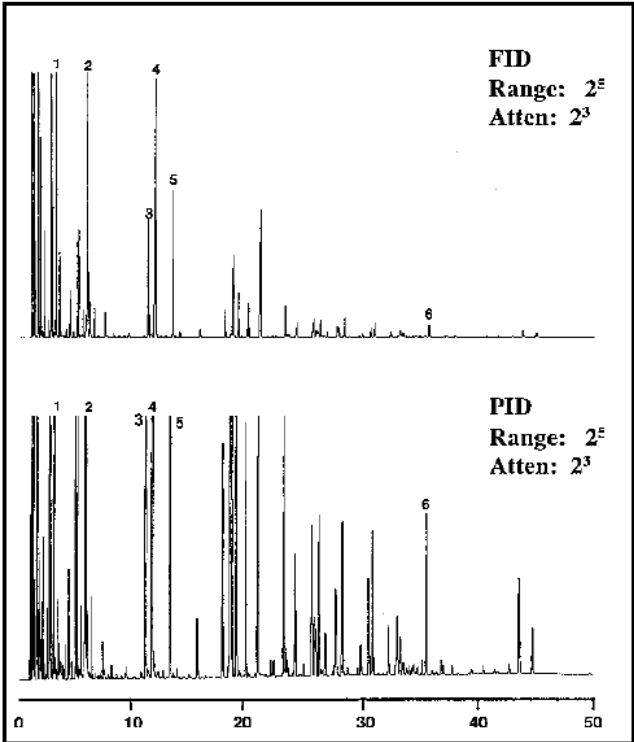


图 3 采用 PID/FID 串联检测器分析高级无铅汽油。其归一化响应比显示在表 4

	PID	FID	FID(Stand-Alone)
Heptane	134310	135565	133860
MIBK	137412	134028	140634
Toluene	145499	146237	143370

表 3 PID/FID 和独立 FID 检测器的理论塔板数 (N_{TH})

Ref.#	R.T.	NRR	Compound
	1.539	0.19	Unknown (Butane or i-Butane)
	1.678	0.48	i-Pentane
	1.757	0.71	Pentane
	2.095	0.86	Cyclopentane
	2.124	9.28	MTBE
	2.201	1.12	i-Hexane
	2.346	0.71	Hexane
	2.653	1.27	Unknown (Methyl Alkane)
1	3.215	7.99	Benzene & Cyclohexane
	3.261	2.41	Unknown (Branched Alkane)
	3.387	1.59	Unknown (Methyl Alkane)
	3.624	2.48	Unknown (Branched Alkane)
	3.927	1.06	Heptane
	5.449	3.83	Unknown (Branched Alkane)
	5.608	4.15	Unknown (Branched Alkane)
2	6.336	10.00	Toluene
3	11.544	9.32	Ethyl Benzene
4	12.135	10.90	m,p-Xylene
5	13.678	9.29	o-Xylene
	18.875	9.36	Unknown (Aromatic)
	18.944	9.04	Unknown (Aromatic)
	19.343	13.05	1,3,5-Trimethyl Benzene
	20.195	8.23	Unknown (Aromatic)
	21.283	10.10	1,2,4-Trimethyl Benzene
	23.437	9.35	Unknown (Aromatic)
6	35.720	13.70	Naphthalene

表 4 分析高级无铅汽油的归一化响应比

这项技术的另外一个应用是分析低铅航空汽油（100 号辛烷），显示于图 4。表 5 给出了其 NRR 和识别出来的峰。苯和环己胺在保留时间接近 3.20 的位置由这项研究中使用的柱子和炉温程序一同被洗脱出来。像表中所示，在 3.287 处的峰的 NRR 是 2.38。因为 NRR 匹配环己胺（2.73）而不是苯（10.66），因此可以确认其为环己胺。在 2.672 和 3.409 处的未知峰可能分别是甲基己烷和甲基庚烷。在 2.749、3.702 和 4.864 处的峰可能是二甲基己烷，而在 4.924、5.963 和 6.946 处的峰可能是二甲基庚烷。在 5.554、5.729 和 8.605 处的峰极有可能是三甲基庚烷。

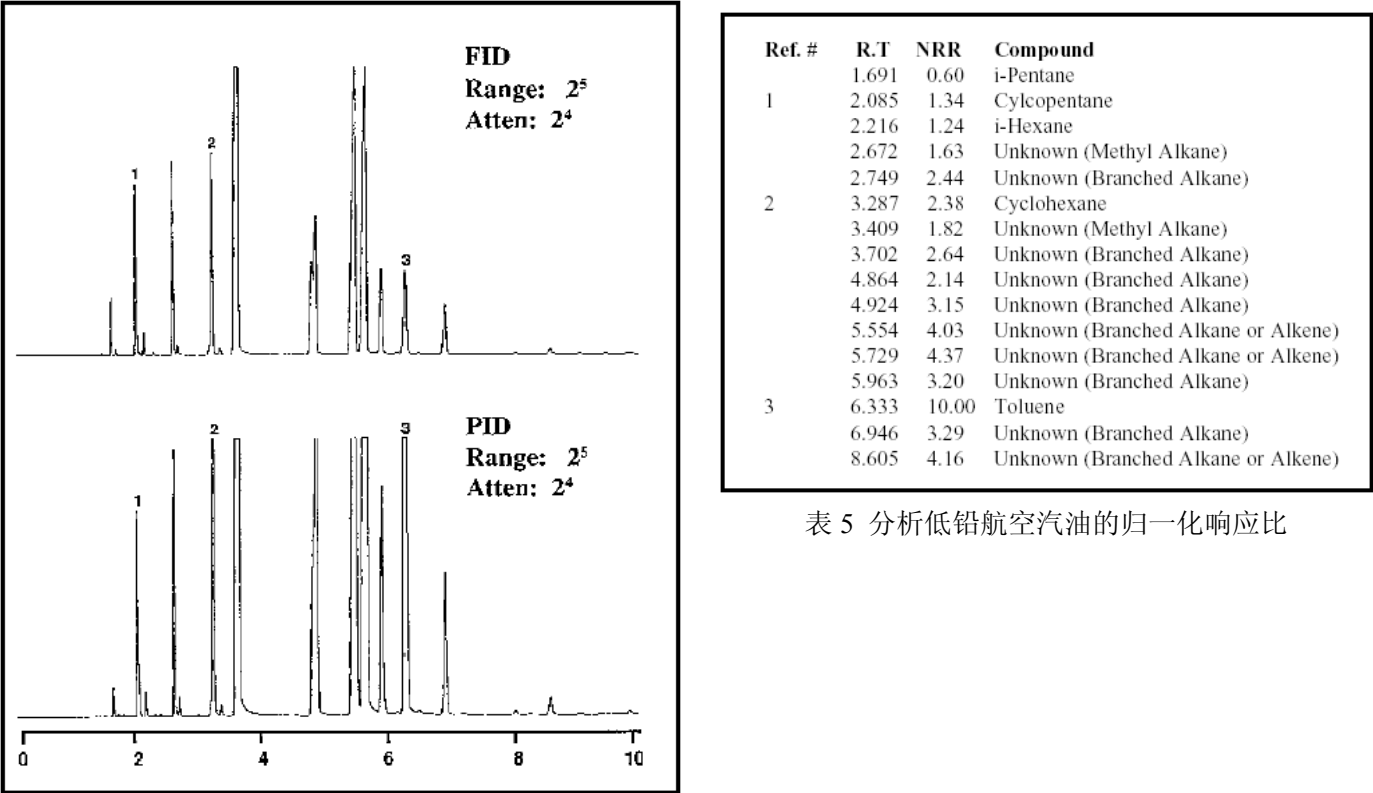


图 3 采用 PID/FID 串联检测器分析低铅航空汽油。其归一化响应比显示在表 5

表 5 分析低铅航空汽油的归一化响应比

液化天然气也可以采用这项技术进行很好地评估，显示于图 5，表 6 给出了其 NRR。在保留时间 2.698 处的峰，很接近于图 4 中的 2.749。但是因为 NRR 是不同的，因此得出结论，它们是两种不同的物质。在图 5 中这个峰可能是二甲基丁烷或 3-甲基戊烷。在 3.194 和 3.247 处的峰的 NRR 可以用于识别环己胺，在接近 3.20 分钟处洗脱出来的峰，NRR 是 2.73。在 3.194 处的峰最接近于这个值。其它的峰可能是二甲基庚烷。在 3.413、3.586、3.651 和 3.710 处的峰是甲基己烷和甲基庚烷。在保留时间 4.593 处的未知物质可能是二甲基庚烷。

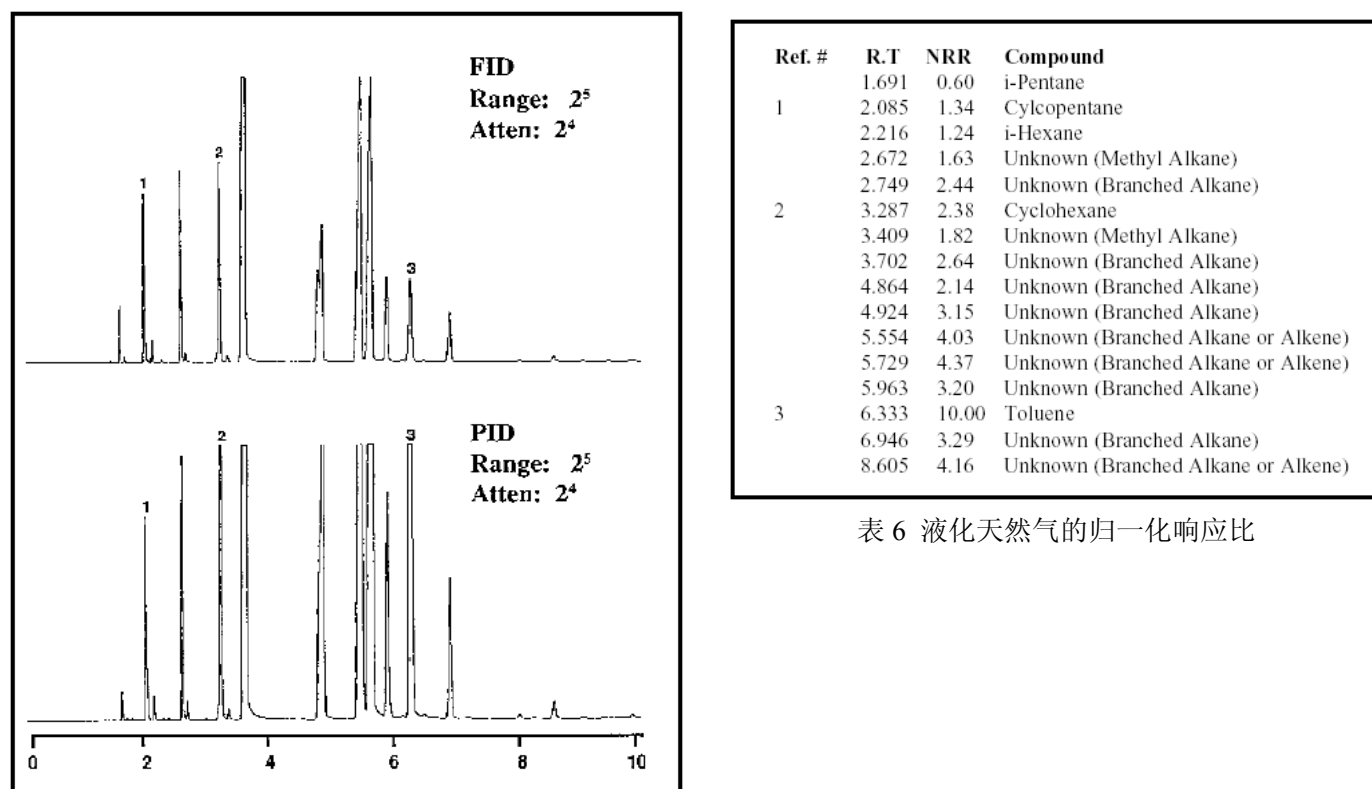


表 6 液化天然气的归一化响应比

图 5 采用 PID/FID 串联检测器分析液化天然气。为了归一化目的，甲苯作为内标加入到样品中

最后一个应用显示于图 6。用于检测喷气机的煤油。注意在 FID 色谱中的主要物质是正构烷烃，而大多数小峰是支链的烷烃和烯烃。表 7 给出了列出的几种物质的 NRR 和识别的名称。表中也为未知物质作出了一些可能的识别。

结论

通过依此比较 PID 和 FID 的结果，可以在一次 GC 运行中执行并且确认物质的识别。采用在 PID 和 FID 之间直接连接，消除了需要非标准的接头和传输管线的问题。这项技术对于检测和识别烃类物质的各种不同应用是十分有用的。

参考书目

- (1) Leighton, P.A. 空气污染的光化学，1960 年，学院出版社，纽约。
- (2) Grant, D.W. in Desty (ed). 气相色谱，1958 年，学院出版社，纽约。
- (3) Driscoll, J.N. Ford, J., Jaramillo, L.F. 和 Gruber, E.T. “通过组合光离子化和火焰离子化检测器，气相色谱检测和识别复杂混合物中的烃类芳香化合物和脂肪化合物” *J. Chromatogr.* 1978 年，158: 171-180 页。

- (4) Cox, R.D.和 Earp, R.F. “采用高分辨率的气相色谱同时光离子化和火焰离子化检测环境空气中的痕量有机物”, 分析化学, 1982 年, 52: 2265-2270 页。
- (5) Kapila, S.和 Vogt, C.R. “一种气密的小体积、用于毛细管气相色谱的光离子化检测器”, HRCC CC. J. High Resolut. Chromatogr. Commun.1979 年, 2: 536 页。

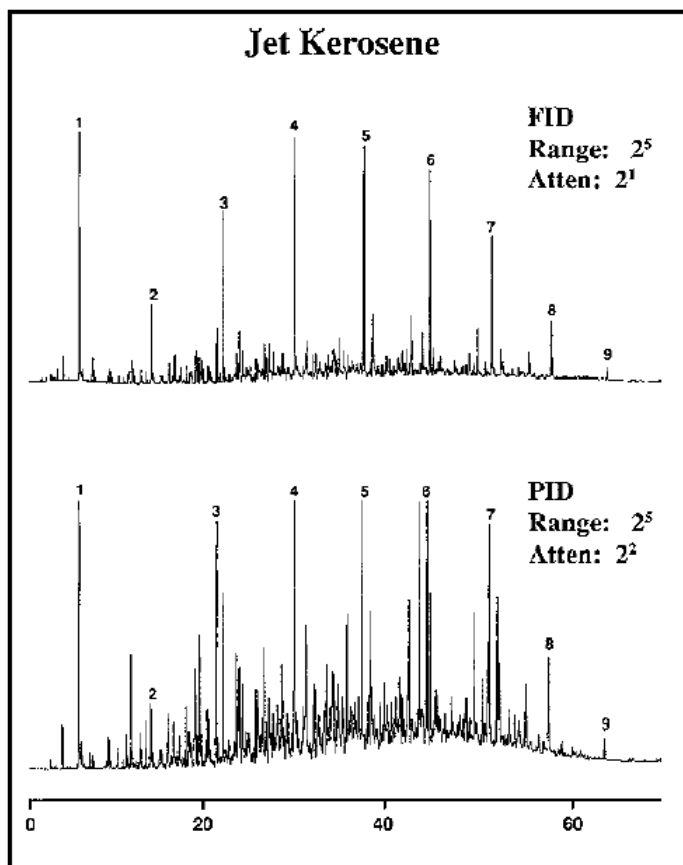


图 6 采用串联检测器分析喷气机的煤油。为了归一化目的，甲苯作为内标加入到样品中

Ref. #	R.T.	NRR	Compound
1	6.337	10.00	Toluene (Internal Reference)
2	14.262	2.04	Nonane
	21.217	9.77	Unknown (t-Butyl Benzene)
3	21.953	2.40	Decane
	23.692	5.61	Unknown (Branched Alkane or Alkene)
	24.064	6.08	Unknown (Branched Alkane or Alkene)
	26.456	8.25	Unknown (C11 Alkene)
4	29.831	3.58	Undecane
	31.130	8.86	Unknown (Alkene or Aromatic)
	34.053	7.37	Unknown (Alkene)
	34.648	4.86	Unknown (Branched Alkane)
5	37.413	3.50	Dodecane
	38.376	5.35	Unknown (Branched Alkane or Alkene)
	42.601	6.62	Unknown (Branched Alkane or Alkene)
	43.753	16.75	Unknown (PAH)
6	44.591	4.00	Tridecane
	49.728	8.63	Unknown (C14 Alkene)
7	51.365	5.59	Tetradecane
	55.317	6.81	Unknown (Branched Alkane or Alkene)
8	57.755	4.03	Pentadecane

表 7 喷气机煤油的归一化响应比