

## 气相色谱用氦直流等离子体离子化检测器的研究

田肖丹 杨文军 刘 森 于爱民\* 金钦汉

(吉林大学化学系 长春 130023)

**摘要** 报道三种不同类型的气相色谱用氦直流等离子体离子化检测器.以氦气为载气和工作气体,白金电极为放电电极,通过测量检测器的工作参数,考察了检测器对  $H_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  等永久气体的响应特性及分析性能,并应用于实际样品分析.对检测器的离子化机理进行了研究和探讨.

**关键词** 气相色谱,氦直流等离子体,离子化检测器

直流等离子体离子化检测器(DCPID)是近年来发展起来的一种新型离子化检测器,这种检测器由于结构简单、操作方便、灵敏度高而引起广泛关注<sup>[1~3]</sup>.由于氦的电离电位很高(24.59eV),因此用它不仅可以测定各种复杂的有机物,而且对一些高电离电位的无机气体也有很高的灵敏度.但传统的氦离子化检测器(HeID)大都采用放射源<sup>[4~6]</sup>,这为实际应用带来极大的不便.本文提出了新型的氦直流等离子体离子化检测器,这种检测器具有结构简单、基流小、噪声低、灵敏度高、稳定性好等特点.研究了检测器结构和工作参数对  $H_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  等永久气体响应特性的影响,考察了氦气纯度与检测器分析性能的关系,将优化的检测器用于实际样品分析,并对检测器的离子化机理进行了初步探讨.

## 1 实验

### 1.1 仪器与色谱条件

102G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂),DWZ-301 型直流稳压电源(北京邮电第六实验工厂),FH426B 型高压电源(北京综合仪器厂),直流等离子体离子化检测器(自制).

不锈钢柱  $2m \times 3mm$ ,填充 5A 分子筛(60~80 mesh).对二氧化碳气体的分离,填充 GDX-101 高分子多孔微球(60~80 mesh),柱温  $50^\circ C$ .

### 1.2 检测器结构

检测器由放电室和检测室两部分构成(见图 1),由图 1 可见,在放电室内嵌有两个由铂片(丝)制成的放电电极,在一定直流电压下,由工作气体氦维持放电.放电室的末端与检测室相连,在检测器内设置了极化极和收集极,载气携带样品通过收集极后放空.根据放电电极的形状和放电室的结构设计出三种类型的检测器.

检测器 A:采用阳极为 0.3mm 铂探针和阴极为带孔(内径为 1mm)铂片的尖端放电方式.等离子体在阳极铂探针的尖端和阴极的孔间形成(见图 1A).

检测器 B: 放电电极是两个长 10mm, 宽 3mm, 厚 0.1mm 的对称铂片(见图 1B). 由图 1B 可见, 在两个铂片的末端呈“V”形, 末端之间的距离为 0.5mm, 在铂片的末端间隙中形成一条稳定的放电区域.

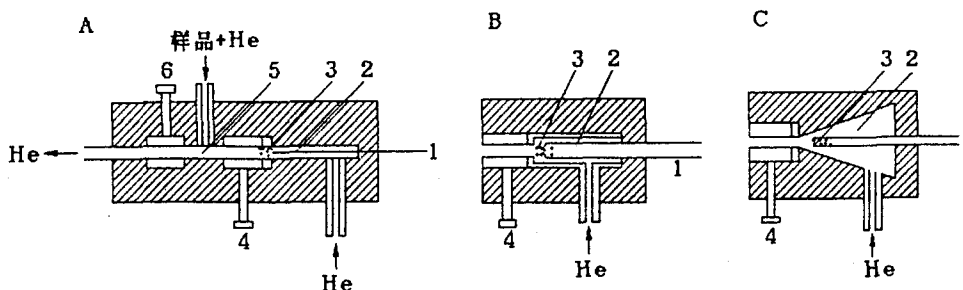


图 1 A, B, C 三种类型氦直流等离子体离子化检测器(HeDCPID)结构示意图

1—放电电极, 2—放电室, 3—等离子体, 4—极化板, 5—检测室, 6—收集极, B, C 仅示出放电室部分

检测器 C: 由图 1C 可见, 所采用的放电电极是与检测器 B 相同的两个铂片. 但对铂片末端进行刻蚀处理, 并且平行放置, 二者的间距为 1.5mm, 实验表明, 在铂片末端的刻蚀区内形成有明暗区的等离子体光柱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测器的优化

实验表明, 直流等离子体离子化检测器的灵敏度取决于等离子体的稳定性, 而检测器的稳定性又与放电电极的形状和放电室的结构有关. 因此, 稳定放电、降低检测器的噪声是改善直流等离子体离子化检测器性能的重要途径.

为了考察直流等离子体离子化检测器的响应特性和分析性能, 对三种不同类型检测器的背景电流、噪声、对氧气的敏感度和线性范围等主要性能进行了研究. 并与文献报道的同类检测器的性能作了比较(见表 1).

表 1 检测器的性能比较

| 检测器       | Yamane <sup>[7]</sup>   | Freeman <sup>[8]</sup> | Kawazoe <sup>[11]</sup> | 本文提出的三种类型检测器          |                       |                       |
|-----------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|           |                         |                        |                         | A                     | B                     | C                     |
| 背景电流(A)   | $10^{-9} \sim 10^{-10}$ | $6 \times 10^{-9}$     | $2 \times 10^{-9}$      | $4.0 \times 10^{-9}$  | $1.2 \times 10^{-9}$  | $5.0 \times 10^{-9}$  |
| 线性范围(数量级) | 3                       | 4                      | 3                       | 4                     | 4                     | 4                     |
| 敏感度(g/mL) | $2.8 \times 10^{-11}$   | $4 \times 10^{-11}$    | $4.5 \times 10^{-11}$   | $1.8 \times 10^{-11}$ | $8.9 \times 10^{-11}$ | $5.7 \times 10^{-12}$ |
| 噪声(A)     | $1.6 \times 10^{-11}$   | $4 \times 10^{-11}$    | $1 \times 10^{-13}$     | $1.0 \times 10^{-12}$ | $5.0 \times 10^{-13}$ | $2.0 \times 10^{-13}$ |

由表 1 可见, 检测器 A 的噪声明显高于其它两种类型的检测器, 这是由于检测器 A 采用尖端放电方式, 虽然产生的放电电流大, 但噪声也大, 因而不利于检测器灵敏度的进一步提高. 由图 1 可见, 检测器 B 和 C 都采用平板电极放电方式. 实验表明, 虽然检测器 B 的工作电压较低(650V), 但放电气体流量影响等离子体的稳定性, 并且对“V”型电极和放电室的加工、安装精

度要求很高;而检测器 C 虽然工作电压稍高(1100 V),但等离子体稳定,噪声明显降低(见表1).这是因为检测器 C 的放电室采用漏斗式结构,放电室与检测室之间的工作气体通道小(直径 1mm),工作气体可完全充满放电室,使维持放电的氦气流量稳定,因而减少了工作气体不稳定所产生的噪声.由于对放电电极末端进行了刻蚀处理,通过调节外加电压可控制等离子体光柱稳定在刻蚀区域内,使检测器的稳定性和灵敏度得到明显改善.对检测器 C 的稳定性和样品测定的重复性试验表明,基线漂移不大于 0.02mV/h,连续注入含氧气  $1.4 \times 10^{-8}$  g 的标准气体 11 次,测得相对标准偏差为 2.8%.

实验发现,检测器 C 放电产生的等离子体体积比检测器 B 的等离子体体积大得多,所以检测器 C 的样品承受能力强,有利于实际样品的分析.

## 2.2 检测器工作参数的选择

对影响检测器 C 分析性能的直流电压、工作气体流速、载气流速和氦气纯度等工作参数进行了考察.

**2.2.1 直流电压** 直流电压对所测永久气体的信噪比的影响如图 2 所示.当直流电压大于 1300V 时,等离子体不稳定,信噪比降低;当电压小于 900V 时,响应信号小.在 1100~1300V 范围内,CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, CO 和 N<sub>2</sub> 的信噪比最大,实验中选择直流电压为 1200 V.

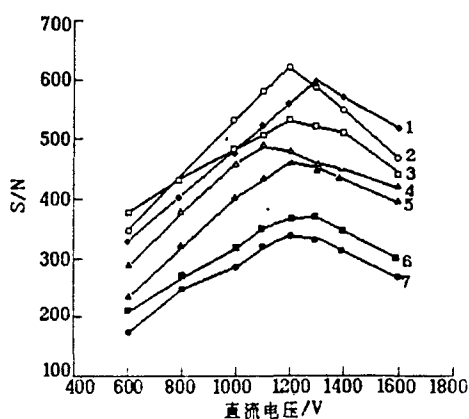


图 2 直流电压与信噪比的关系

进样量: Ar =  $1.8 \times 10^{-6}$  g, CH<sub>4</sub> =  $7.1 \times 10^{-7}$  g,

O<sub>2</sub> =  $1.4 \times 10^{-6}$  g, CO =  $1.2 \times 10^{-6}$  g,

CO<sub>2</sub> =  $1.9 \times 10^{-6}$  g, H<sub>2</sub> =  $8.9 \times 10^{-8}$  g,

N<sub>2</sub> =  $1.2 \times 10^{-6}$  g,  $F_s$  = 90mL/min,  $F_c$  = 60mL/min

1—CH<sub>4</sub>, 2—Ar, 3—CO, 4—CO<sub>2</sub>,

5—O<sub>2</sub>, 6—H<sub>2</sub>, 7—N<sub>2</sub>

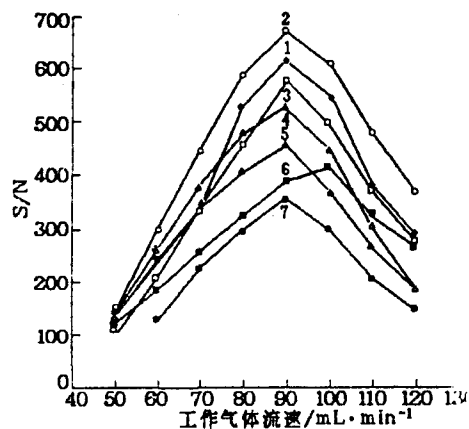


图 3 工作气体流速( $F_s$ )与信噪比的关系

直流电压 = 1200V,  $F_c$  = 60mL/min, 进样量同图 2

1—CH<sub>4</sub>, 2—Ar, 3—CO, 4—CO<sub>2</sub>,

5—O<sub>2</sub>, 6—H<sub>2</sub>, 7—N<sub>2</sub>

**2.2.2 工作气体流速** 工作气体是维持等离子体的气体,工作气体流速( $F_s$ )不仅影响响应信号的大小,而且影响等离子体的稳定性,所以工作气体流速有一最佳值(见图 3).实验结果证明,工作气体流速在 80~100mL/min 范围内,永久气体的信噪比达最大值.本文选用工作气体流速为 90mL/min.

**2.2.3 氦气纯度** 采用两种不同纯度的氦气为载气和等离子体工作气体,氦气纯度对检测器

响应特性的影响见表 2. 由表 2 可见, 当氦气纯度提高时, 背景电流升高, 对永久气体的敏感度略有增加, 但检测器的噪声不变. 这说明在降低检测器噪声、提高敏感度方面, 直流放电检测器的结构比氦气纯度更为重要.

表 2 氦气纯度对检测器响应特性的影响

| 氦气纯度 (%) | 背景电流(A)              | 噪声(A)                 | 敏感度(g/mL)             |                       |                       |
|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|          |                      |                       | Ar                    | CH <sub>4</sub>       | N <sub>2</sub>        |
| 99.99    | $5.0 \times 10^{-9}$ | $2.0 \times 10^{-13}$ | $2.7 \times 10^{-12}$ | $1.3 \times 10^{-12}$ | $7.1 \times 10^{-12}$ |
| 99.999   | $5.3 \times 10^{-9}$ | $2.0 \times 10^{-13}$ | $2.0 \times 10^{-13}$ | $9.6 \times 10^{-13}$ | $6.0 \times 10^{-12}$ |

### 2.3 样品分析

为了验证平板放电式检测器 C 的通用性和实用性, 对七种永久气体的敏感度和线性范围进行了测试(见表 3). 并对空气中二氧化碳和管道煤气中可燃组份进行了测定. 选用外标法定量, 由已知含量标样对照测定未知样品含量. 并将同一样品所得结果与热导池检测器(TCD)和氦微波诱导等离子体检测器(ArMIPID)所得结果相比较(见表 4 和表 5).

表 3 若干永久性气体的测试结果

| 样品组分            | 敏感度(g/mL)             | 线性范围(g/mL)                                    |
|-----------------|-----------------------|---|
| Ar              | $2.7 \times 10^{-12}$ | $9.0 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-11}$ |
| CH <sub>4</sub> | $1.3 \times 10^{-12}$ | $2.8 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-12}$ |
| CO              | $5.2 \times 10^{-12}$ | $3.6 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-11}$ |
| CO <sub>2</sub> | $2.1 \times 10^{-11}$ | $5.7 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-10}$ |
| O <sub>2</sub>  | $5.7 \times 10^{-12}$ | $5.2 \times 10^{-6} \sim 6.5 \times 10^{-11}$ |
| H <sub>2</sub>  | $8.4 \times 10^{-13}$ | $4.5 \times 10^{-7} \sim 5.2 \times 10^{-12}$ |
| N <sub>2</sub>  | $7.1 \times 10^{-12}$ | $3.6 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-10}$ |

表 4 环境样品中 CO<sub>2</sub> 的测定结果

| 样品  | TCD(mL/100mL) | HeDCPID(mL/100mL) | RSD(%) |
|-----|---------------|-------------------|--------|
| 室内  | 0.049         | 0.042             | 2.6    |
| 室外  | 0.033         | 0.030             | 2.0    |
| 烟道气 | 0.21          | 0.22              | 1.5    |

表 5 管道煤气中可燃组分的测定结果

| 被测组分            | ArMIPID(mL/100mL) | HeDCPID(mL/100mL) | RSD(%) |
|-----------------|-------------------|-------------------|--------|
| H <sub>2</sub>  | 50.5              | 51.1              | 3.4    |
| CH <sub>4</sub> | 19.5              | 18.5              | 2.8    |
| CO              | 22.5              | 23.3              | 3.0    |

### 2.4 检测器离子化机理探讨

当直流电压通过限流电阻加到两个放电电极上时,使流经放电电极中央的氦气放电,产生氦离子( $\text{He}^+$ ),亚稳态氦原子( $\text{He}^*$ )以及高能和低能电子,并发射出强烈的紫外辐射. 这些活性组分一般都具有较高的能量,是样品离子化过程中传递能量的载体. 被测组分经色谱柱分离后进入检测器时,与等离子体中的各种活性组分发生相互作用而导致电子碰撞电离、Penning 电离、光致电离和电荷转移等过程,使被测组分离子化. 一般认为电子碰撞电离、Penning 电离和光致电离是改变等离子体导电性能的主要过程<sup>[9]</sup>. 为了弄清究竟是哪种电离过程在样品组分离子化中起主要作用,我们将检测器的放电电极置于放电室中如图 4 所示的位置. 由图 4 可见,等离子体焰发射的紫外光照射不到被测样品组分(但等离子体中其它活性组分如  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}^*$  和高能电子仍然在检测室中与样品组分相接触)时,这种结构的检测器产生的响应信号与图 1 所示的检测器 C(等离子体所发射的紫外光照射到样品组分)的响应信号基本相同. 这一实验事实说明,氦直流等离子体所发射的紫外光在样品组分电离过程中可能不起主要作用.

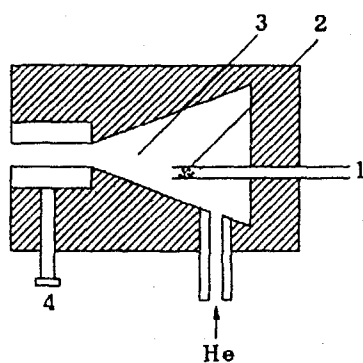


图 4 氦等离子体在检测器

放电室中的位置示意图

1—放电电极, 2—等离子体,

3—放电室, 4—极化极

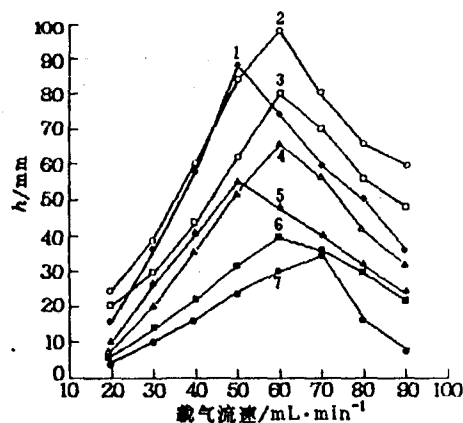
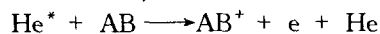
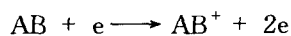
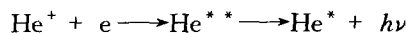
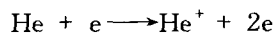


图 5 载气流速( $F_c$ )与峰高的关系

直流电压 = 1200V,  $F_s = 90\text{mL/min}$ , 进样量与图 2 相同

1— $\text{CH}_4$ , 2— $\text{Ar}$ , 3— $\text{CO}$ , 4— $\text{CO}_2$ , 5— $\text{O}_2$ , 6— $\text{H}_2$ , 7— $\text{N}_2$

实验中还发现,在一定的载气流速范围内,样品的响应信号随载气流速的变化出现峰值(见图 5).这与纯粹的质量型检测器和浓度型检测器完全不同<sup>[10]</sup>.说明该种检测器同时具有质量型检测器和浓度型检测器的特征<sup>[11,12]</sup>.上述实验表明,样品组份(AB)主要与氦等离子体中的亚稳态活性组分和高能电子发生碰撞而被离子化.下列电离过程在样品离子化中将起主要作用:



## 参考文献

- 1 Kazuyoshi Kawazoe, Tomoichi Kamo, Yoshinori Takata, Nobuyoshi Shikama, *Bunseki Kagaku*, **1985**, 34 (6), 309.
- 2 S. A. Beres, C. D. Haffmann, E. D. Katz, R. P. W. Scott, *Analyst*, **1987**, 112, 91.
- 3 叶 芬, 林丛敬, 罗春荣, 色谱, **1991**, 9(2), 119.
- 4 J. A. Anala, W. E. Wentworth, E. C. Chen, *J. Chromatogr.*, **1981**, 210, 401.
- 5 W. E. Wentworth, T. Limero, C. F. Batten, Edward C. M. Chen, *J. Chromatogr.*, **1988**, 441, 45.
- 6 W. E. Wentworth, T. Limero, C. F. Batten, Edward C. M. Chen, *J. Chromatogr.*, **1989**, 468, 215.
- 7 Mikiya Yamane, *J. Chromatogr.*, **1964**, 14, 355.
- 8 R. R. Freeman, W. E. Wentworth, *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 1987.
- 9 金钦汉, 许宪祝, 郭振库, 徐文国, 吉林大学自然科学学报, **1990**, 2, 71.
- 10 李浩春, 卢佩章, “气相色谱法”, 科学出版社, 北京, **1993**, 第 80 页.
- 11 F. Andrawes, P. Deng, *J. Chromatogr.*, **1985**, 349, 415.
- 12 F. Andrawes, R. Ramsey, *J. Chromatogr. Sci.*, **1986**, 24, 513.

## Studies on Helium Direct Current Plasma Ionization Detector for Gas Chromatography

TIAN Xiao - Dan    YANG Wen - Jun    LIU Miao    YU Ai - Min\*    JIN Qin - Han

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

**Abstract** Three types of direct current plasma ionization detectors (HeDCPID) for gas chromatography have been developed. When helium was used as both carrier and support gas and platinum was used as discharge electrodes, the analytical performance for the detection of  $H_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ , etc. were investigated by examining the experimental parameters. Practical samples were analyzed and ionization mechanism of the detectors were discussed.