

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

景士廉 张云

北京东西分析仪器有限公司 北京 100035

摘要 本文介绍了北京东西分析仪器有限公司研制的 GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪并以实例说明在医药卫生领域中的应用。该仪器具有重量轻、线性范围宽、灵敏度高的优点。苯的检出限低至 1pg, 优于配备氢火焰检测器的实验室气相色谱仪两个数量级。

关键词 色谱气相仪 光离子化检测器 食品检验

Development of a Photo ionization Gas Chromatograph and It's Applications to Foodstuffs Analysis and Industrial Hygiene

S. L. Jing Y. Zhang

(East and west Electronic Technology Institute Beijing 100045)

A photo ionization gas chromatograph is described in this article .The portable chromatograph is light in weight and has many other advantages, such as wide linear dynamic range and higher sensitivity .The detection limit is as low as 1pg for benzene, two orders of magnitude better than the gas chromatograph with FID. The practical applications to foodstuffs analysis and industrial hygiene have been given in the paper.

Key Word: gas chromatograph photo ionization detector application

1. 前言

近年来,利用真空紫外辐射光离子化效应进行痕量和超痕量化学物质分析与检测方法的研究与应用越来越广泛。这种检测技术灵敏度高、检出限低,可进行 ppb 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,引起了世界各国环境保护、劳动卫生、食品安全性检验等领域分析工作者的重视。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) [1]。与此同时,众多的仪器厂商制、开发出各具特色的真空紫外光离子化气相色谱仪。

GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪是北京三雄科技公司研制的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（仅 14kg），可在现场进行分析等。

2. GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪工作原理

GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪基本结构如图 1 所示。仪器的核心部分是真空紫外光源和离子化池。被分析的气体样品经注射口注入，然后由载气带入色谱柱。被测物质经色谱柱分离后，进入离子化池，离子化池的上盖为真空紫外无极放电灯的窗口，两侧是电极。电极收集在真空紫外辐射下产生的离子，并产生离子电流，电离电流经放大后，由数据采集器和笔记本电脑组成的色谱工作站进行数据处理、记录、显示和存储。仪器使用的载气是合成空气，进入色谱柱之前需经净化，除去其中的微量有机物。

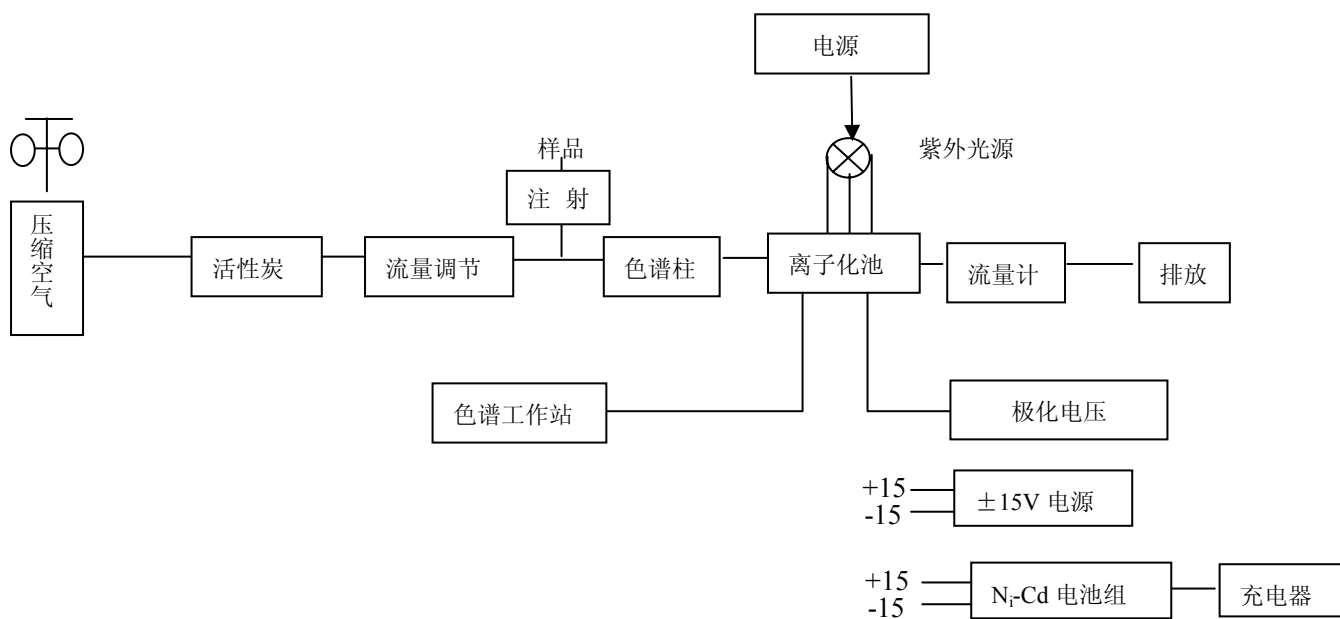
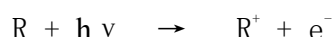


图 1 GC-4400 便携式光离子气相色谱仪工作原理

本仪器使用一只具有 10.6eV 能量的真空紫外无极气体放电灯作为光源。这种高能真空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 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 不被电离（这些物质的电离电位大于 12eV）。

被测物质的成分由色谱柱分离后进入离子化室，经过真空紫外无极气体放电灯照射电离，然后测量离子电流的大小，就可知道物质的含量。物质的种类根据色谱柱保留时间定性。

光离子化检测器由真空紫外光源和样品池组成。真空紫外光源发射的光，波长短至 110nm，相当于 10.6eV。气体分子 (R) 在真空紫外光的照射下，吸收真空紫外光子的能量 ($h\nu$)，产生正离子 (R^+) 和电子 (e^-)；



在电场的作用下形成离子电流，测量其大小，就可知道被测物质的含量。检测后，离子重新复合成为原来的气体和蒸汽，因此，光离子化检测器是一种非破坏性检测器。经过检测的化学物质，仍可做进一步的测定与分析。光离子化检测原理如图 2 所示：

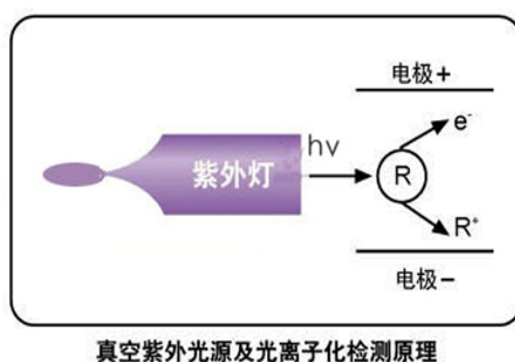


图 2 光离子化检测原理

3. GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪性能

3.1 主要技术性能指标：

检出限 不大于 0.3ppb ($1\mu\text{g}/\text{m}^3$) 或 1pg 苯

线性范围 10^5

光子能量 10.6eV

光源寿命 ≥ 3000 小时

定量重复性 5 次连续进样定量重复性 RSD 不大于 3%。

3.2 智能化

GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪,配备通用型笔记本电脑,内装色谱

工作站软件。用户可选定分析参数、计算参数、记录参。分析参数用于色谱峰的平滑、峰的鉴别、基线修正、重叠峰和拖尾峰处理等；计算参数用于峰的鉴别、浓度及各种复合计算；记录参数用于完成实时色谱峰的绘制。说明如下：

*** 分析参数：**

分析人员可指定分析参数、设置峰宽、斜率、漂移、最小面积、变参时间、锁定时间和停止时间等。

*** 定量参数：**

可按需要指定计算方法、样品量、内标量、峰鉴定号、时间窗、时间带、响应因子、浓度、首峰号等。

*** 记录参数：**完成实时色谱图的绘制，更完整清晰的记录色谱出峰的情况。

*** 数据量处理能力**

A、每张谱图包含的峰数量不受限制，可同时打开 20 个文件进行处理，谱图文件、实验条件及数据报告文件的数量仅受磁盘空间的限制，在分析过程中可自动编号并存储谱图文件。

B、分析完毕后，可再调节参数，对谱图进行再处理；可放大、缩小、比较；分析参数检索方便；可以对事后的数据进行重新校准，再分析，避免了在操作中的失误对结果的影响，打印格式灵活多样。

C、调用谱图时，所有相关参数，如分析参数、计算参数和记录参数及定性、定量结果，可同时调出。

3.3 GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪与配备 FID 检测器的色谱仪性能比较

比较结果见表 1。可以看出本仪器的最大特点是灵敏度高，检出限低，与氢火焰检测器相比有数量级区别。

表 1 色谱仪性能比较

仪器	噪声 (A)	苯检出限 (pg)	苯灵敏度 (C/g)
GC-4400	8×10^{-14}	1	2
FID [2]	5×10^{-14}	50	0.01

3.4 GC-4400型便携式光离子化气相色谱仪主要特点

- 无放射源
- 灵敏度高、检出限低

- 线性范围宽
- 无需氢气、助燃气体，只用空气
- 无需吸附-热解析，直接进样分析
- 水中有机挥发物分析，无需吹扫-捕集装置
- 重量轻，机动灵活，适于应急监测和现场分析
- 非破坏性检测，可进行二次分析、检测
- 本质安全
- 由笔记本电脑进行数据处理

3.5 GC-4400型便携式光离子化气相色谱仪可检测的主要化合物

1ppb: 环氧乙烷、氯乙烯、氯乙烷、苯、甲苯、二甲苯、乙烷、烷烃（直到辛烷）、异戊二烯、乙烯、丙烯、丁烯、二氯甲烷及其它氯甲烷类、轻质氯苯类、硫化氢、轻质硫醇类、有机硫（直至二甲基二硫），丙酮、甲基乙基酮、肟、磷化氢、乙醛、醛类（直至己醛）等。

50ppb: 乙二醇脂类、氟氯甲烷类（氟里昂）、异氰酸甲脂、氯乙烷类、环己酮、丙烯酸乙酯、轻质醇类等。

这里所列举的化合物只是使用本仪器可检测的部分化合物，并非全部。光离子化检测器，原则上可检测电离电位低于 10.6eV 的全部气（汽）体化合物。

4. GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪在食品安全及劳动卫生领域中的应用

4.1 食品安全

光离子化气相色谱仪主要应用于痕量气（汽）体分析。现以 GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪直接测定食用植物油中的残留溶剂为例，说明它在食品安全领域中的应用优点。

目前，国内多数色拉油都是选用“浸出法”生产工艺加工而成，这种工艺采用挥发性化学溶剂，将油脂原料经过充分地“浸泡”后，高温从油料植物中萃取出来。这些溶剂通常是廉价的石油化工产品“C₆”馏分，称为 6 号溶剂。当然，在食油生产的最后过程，萃取剂要从食用油中尽量除去。因此检测分析食用油中 6 号溶剂残留量十分重要，因为这种溶剂中含有有毒物质正己烷及其它与人体健康密切相关的化学成分。浸出油溶剂残留量,执行标准为 GB2716—88《食用植

物油卫生标准》，《GB5009.37-85》食用油中6号溶剂残留量检测方法采用氢火焰色谱法。为了增加检测灵敏度，样品需要热水浴，为了保证精度，水温要求准确控制在50℃并恒温保持0.5h，以达到汽液平衡。然后顶空取样，注射进气相色谱仪测定。

由于光离子化检测器灵敏度高，所以无需对油样进行加热，在室温下即可得出满意的检测结果。具体测定结果见表2。

表2 七种不同品牌食用油中残留溶剂测定结果

序号 ^①	衰减 (×706)	峰面积(归一化)	6号溶剂 (φ/10 ⁻⁶)
1	2	<1000	<0.005
2	2	<1000	<0.005
3	2	724752	3.5
4	2	72836	0.35
5	2	46658	0.23
6	2	182064	0.88
7 ^②	10	58481900	282

①由于商业上的原因，本报告只给出各种油样的编号 ②市售散装油。

由表2可见，除了7号油样6号溶剂含量大超标外，其余油样都低于国家规定的5×10⁻⁵级要求，其中1号品牌食用油残留溶剂的脱除最彻底。

图3给出6号溶剂及3号和7号油样品的色谱峰分离情况。

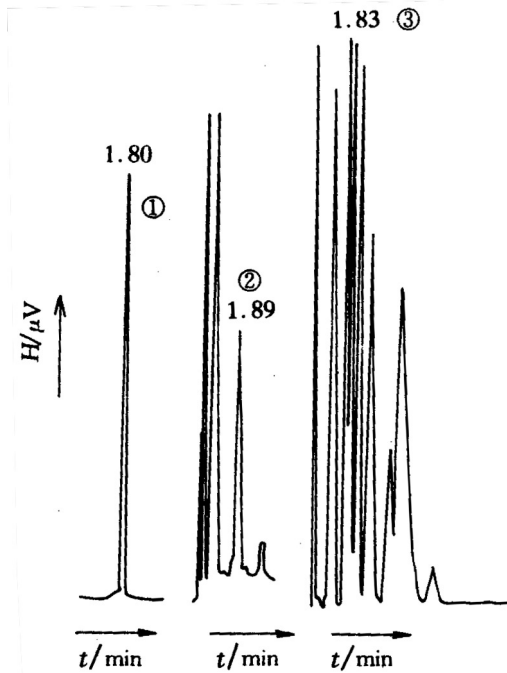


图 3 6 号溶剂及食用油中残留溶剂的色谱图

1-6 号溶剂；2-3 号油样；3-7 号油样。

GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪，可在常温下直接测定食用油中残留溶剂，无需在分析过程中对样品加热，使得分析操作简单、快速。仪器的检出限低、灵敏度高，适应了现代科学对分析仪器的要求。

GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪在农产品检验领域也具有广阔的应用前景。例如：

粮食储存过程中，为了防止霉变、生虫、鼠咬，通用的作法是用巨毒化学物质磷化氢 (PH_3) 作熏蒸剂，美国加利福尼亚州规定时间加权平均阈值 (TWA) 是 300ppb。因此开仓前后，周围环境及仓内磷化氢 (PH_3) 的残留量准确、快速分析是十分重要的。GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪对磷化氢 (PH_3) 不仅仅检测灵敏度高，更要求是机动、灵活、简单、快速，于现场抽取 1 毫升空气注射进 GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪，就可以得出准确、可靠的结果。

又如，羊毛、棉花、木材等农产品海上长途运输过程中，用溴甲烷 (CBr_4) 进行熏蒸，到岸之前在公海上空排放。到岸后，测量溴甲烷 (CBr_4) 的残留量至关重要。这个数据决定了在保障工作人员安全的前提下，什么时间进人，卸仓，因为这每延长一天就意味着付出巨额的压仓费。本仪器应是检测溴甲烷 (CBr_4)

的首选仪器。不仅仅是因为本仪器对溴甲烷 (CBr₄) 检测灵敏度高, 更要求是准确、快速。溴甲烷 (CBr₄) 是负电性的卤族化合物, 传统方法是利用带有电子俘获检测器 (ECD) 的气相色谱仪进行检测。但实际情况是溴甲烷 (CBr₄) 样品均含有大量的氧 (O₂), 氧 (O₂) 是负电性物质。利用 ECD 进行检测时, 很难把氧 (O₂) 与溴甲烷 (CBr₄) 两个峰区分开来。而本仪器使用的光离子化检测器的光子能量为 10.6eV, 氧 (O₂) 的电离电位 12.07eV, 溴甲烷 (CBr₄) 的电离电位为 10.31eV。因此本仪器对氧 (O₂) 没有响应, 只有溴甲烷 (CBr₄) 峰。因此根本不存在分离、消除氧 (O₂) 干扰的难题。

打开咖啡瓶盖, 抽取 100μl 顶空气样, 注射进 GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪, 会产生不小的峰高。它由咖啡中残留的二氯甲烷造成。在速溶咖啡制作过程中, 要从咖啡豆中除去对人体有害的兴奋剂——咖啡因, 使咖啡豆中咖啡因含量由 0.7%~3% 降至 0.02% 而保持其它成份不变, 二氯甲烷是普遍使用的脱咖啡因萃取剂。同样, 如果把一片聚氯乙烯包装塑料膜, 封在一个盛有洁净空气的容器中约 30 分钟, 抽取容器内 100μl 左右的样品空气注射就产生几个强峰, 其中之一就是氯乙烯。

4.2 劳动卫生

随着科学进步、人类生活质量的提高, 世界各国工业卫生领域里化学物质的时间加权平均阈限值越来越低; 所处理的化学物质的种类也越来越多; 而且其浓度是 ppb 级的。例如美国加利福尼亚州, 肿 TWA 为 50ppb, 磷化氢 TWA 为 300ppb, 二溴乙烯 TWA 为 130ppb。消毒气体环氧乙烷, 阈限值 TLV 为 1ppm, 而实际控制为 0.5ppm。尽管某些工业环境领域里的污染浓度高于这些值, 但关键是准确、可靠、快速地给出分析数据。在环境领域里对仪器要求的灵敏度, 在这里显得高了。但仪器的灵敏度还是十分重要。GC-4400 型便携式气相色谱仪的灵敏度比传统的技术如火焰离子化 (FID) 和红外吸收的灵敏度高 2-3 数量级。当一个火焰离子化检测器或红外气体分析仪检测 1ppm 的环氧乙烷时, 将有很大的背景噪声。GC-4400 型便携式气相色谱仪对环氧乙烷的检测限为 ppb 级, 虽然很少有人利用这种仪器去检测上述浓度的样品, 但用这种仪器测量时, 将会得到非常完美的数

据，这就是牺牲了灵敏度换取了准确、可靠和时间。使用本仪器可以在 5 分钟内或更少的时间进行几十 ppb 浓度的环氧乙烷的测量。

4.3 室内空气质量检测

国家质量监督检验检疫总局、卫生部、国家环境保护总局 2002-11-19 发布 2003-03-01 实施的《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002) 中规定的苯、甲苯、二甲苯、氨分析，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。其它检测器是什么？未明确规定。美国 EPA 制订的 T0-15 明确规定为 FID、ECD、PID(T0-15 第 6 页 4 节, See Discussion in Compendium Method T0-14A)，即 GC-PID-MS 法（光离子化色谱—质谱联用）。考虑我国实际国情，不可能广泛采用 GC-PID-MS 法，故我们推荐 GC-PID(光离子化色谱法)。现以 GC-4400 型便携式光离子气相色谱仪直接测苯定为例，说明它在室内空气质量分析中的应用优点。

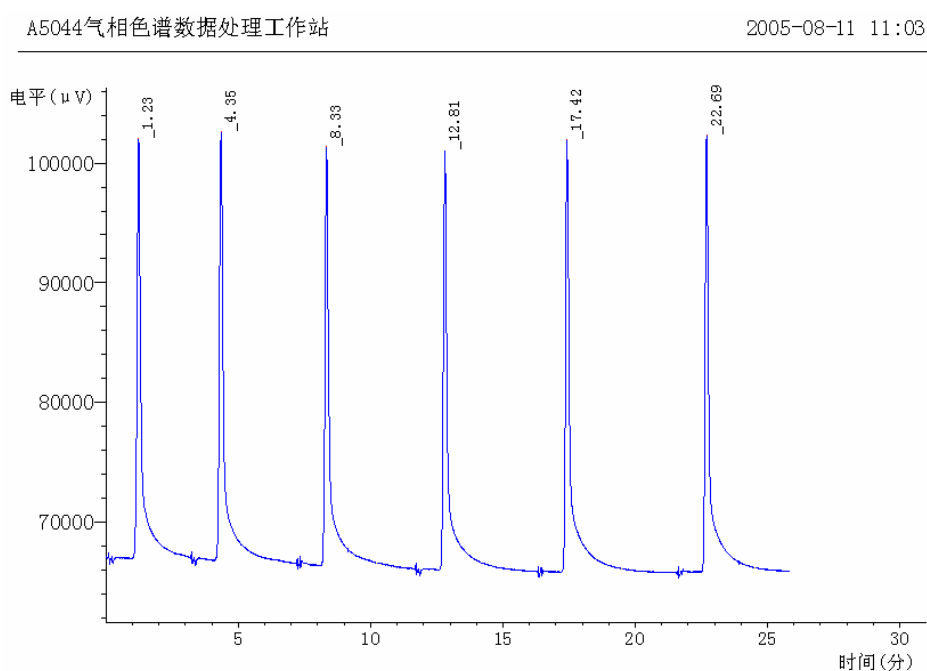


图 3 苯的分析载气：高纯 N_2 ，15ml/min 温度：31 $^\circ\text{C}$ 相对湿度：80% 进样量：100 μl 样品浓度：2mg/ m^3 (苯) 定量相对标偏差 RSD=1.2% 定性相对标偏差 RSD=0.6% RSD=1.2%

4.4 人体健康状态生化指标检测

正戊烷 (n-pentane) 是人体新陈代谢的产物。如果检查一定数量人的呼吸后，会发现相当不同的色谱响应，这与每个人的生化指标有关，可作为医生和生物化学家研究人体健康状态的指标。

在人们居住或工作的房间内，抽取 300 μ L 的空气，制作一个色谱图；然后制作吸收样品色谱图，首先深吸气，憋气约 15s，然后呼出，抽取 300 μ L 样品。取样时，为避免针尖刺伤和玷污，可以使用一根市售饮料吸管，用嘴含住，通过导管呼出取样，最后注入仪器。在所产生的色谱峰中，将会看到许多和室内空气相同的峰。其中，某些色谱峰尺寸减少了，这就是身体吸收的化学成分和数量。在注射后，大约 2min，会出现一个很大的峰，这就是正戊烷。它与每个人的健康状况有关。科学研究证明，人体在过分运动情况下，人体呼出气体中 n-pentane（正戊烷）的出现是细胞遭受损害的征兆，也是细胞遭受损害的指示剂。例如，一个德国探险队，曾经攀登喀拉昆仑山脉的 k₂ 峰，它是世界上第二高峰，高度为 8600m。登山并不是探险的唯一目的，另一个重要的目的是收集科学数据，验证维生素 E 的“返老还童”（复活活力）的效应。随队科学家选用了便携式光离子化气相色谱仪，对探险队队员呼出的 n-pentane（正戊烷）进行检测。选用这种仪器的主要原因是它灵敏度高、重量轻、机动灵活，无需化学前处理、浓缩富集、吸附-热解析，直接进行分析。也无需氢气，助燃气体，一根 1.2m 长的 SE=30 填充柱，载气流量是 12ml/min，增益 100，1ppm 的 n-pentane（正戊烷）产生一个满量程一半高度的色谱峰，保留时间是 142 秒。实验地点在 k₂ 峰海拔 5000m 的一个营地，分析是在两组疲倦的男性爬山者中进行，A 组服用维生素 E，而 B 组未服。实验数据有力地揭示了维生素 E 增强耐力和防止细胞损伤的功能。

由呼吸样品的分析中，可以发现一个重要的事实。注射的样品是含有饱和水蒸汽的，但对色谱图没影响。这是 GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪特点之一。水汽对其它类型的检测器具有较大的干扰，常常造成测量结果的误差。

总而言之 GC-4400 型便携式气相色谱仪是一种灵敏度高、检出限低、方便快捷的新型分析仪器。在食品安全及劳动卫生检验领域具有广阔的应用前景，有待于这一领域的科技人员进行研究、开发和应用。把我国食品安全及劳动卫生检验工作水平推向更高的水平。

5. 参考文献

- 1、U. S. Environmental Protection Agency, Method 602. 1982. 602-1~602-10.
- 2、Petr Verner, Photo ionization Detection and Its Application in Gas Chromatography. Journal of Chromatography. 1984, 300:249.