

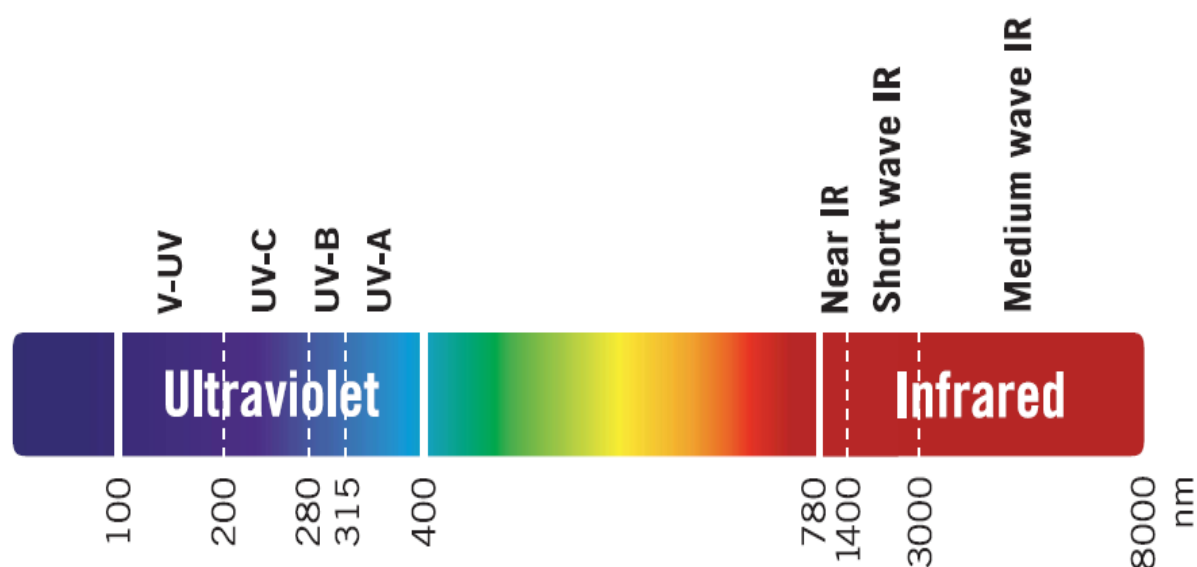
光离子化检测技术及传感器

光离子化检测技术为基础的传感器，以下简称 PID，广泛应用于环境污染检测、职业健康、疾病预防等领域。在石油化工装置的安全检测、区域监控方面也得到了广泛的应用。在工艺装置和管道附近安装 PID 检测器，对生产过程中意外故障导致的泄漏进行监测，实现对环境空气污染控制，并根据限值启动警报装置，以监控生产装置的运行状况。检测的数据也可用于设备运行情况分析，作为一种设备诊断工具，协助调查生产工艺过程中的问题，为快速排除故障提供参考数据，微量的 TVOC 泄漏是生产装置故障的前兆。PID 检测技术在国内外很多炼油和化工装置中的应用已十分普遍。近几年来，在我国的一些石油化工装置中对 TVOC 的检测已经开始采用 PID 技术取代催化检测技术，这门技术的国产化工作也取得了一定的进展。

PID 包括以下技术：

紫外光谱

PID 检测技术采用的是 V-UV 波段的 100–200nm 波，这个波段是真空紫外灯光源，对大多数有机化合物具有电离能力。



真空紫外光技术

以无极气体放电管技术为基础的真空紫外放电灯，光源内部没有电极，因此，光源寿命长，不存在阴极溅射问题。工作时，放电管中的工作气体在整个管子的横截面上激发，3GPID 技术使紫光辐射强度在垂直于辐射光进入样品池的平面上分布是均匀的。因而样品池中不存在死体积，从而增加了检测的器灵敏度，检出限可达 ppb 数量级。RAEsystems 公司在 PID 检测技术方面走在应用的前沿，从产品小型化、清洗技术、检测物质数据库的建立等为 PID 的发展做了大量的研究工作。

下面是离子化方程式，M 代表有机化合物分子，hv 代表光子能量。 $M + hv \rightarrow M + \bullet + e$

光栅技术

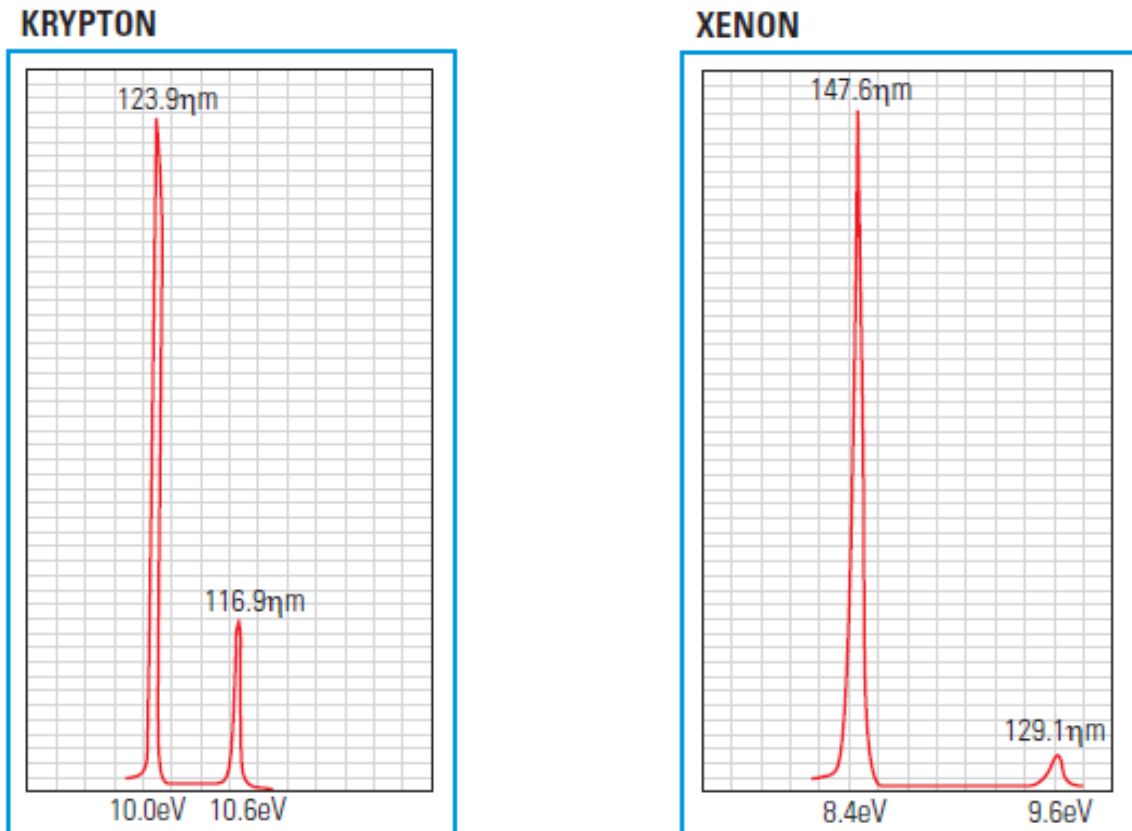
光栅技术是 PID 的技术核心，9.8eV、10.6eV、11.7eV 能量的控制由光栅决定的，真空紫外放电灯发出的光，根据窗口材料的不同，辐射紫外光的波长有多种，氟化镁晶体稳定的结构是紫外光栅的优选材料。116.9 nm 波长的晶体是检测有机化合物常用的一种材料。下图是放电管填充的气体、光栅材料与辐射能量的对应关系。

放电气体和出口材料对应如下：

PID lamp spectra – Energy Table in eV

Gas	Energy/ eV	PID λ /nm	Window materials
Xenon	9.6/8.4	129/147	MgF ₂
Xenon	8.4	147	Sapphire (Al ₂ O ₃)
Krypton	10.6/10.0	117/122	MgF ₂
D2	10.2	124	MgF ₂
Argon	11.7	105	LiF

下图为典型谱图：



离子化技术

光离子化是气体的物理特性，首先将光离子化原理用于实际工程的是气相色谱仪，它的提出者是 Robinson。1961 年， Lovelock 在对色谱分析各种离子化技术的评论中，把 PID 与 FID 相比较，显示出 PID 是相当有前途的检测技术。使用惰性气体放电可以有效地限制放电的辐射波长，使输出光辐射主要为惰性气体的共振谱线，当时的 PID 光源大多使用 Ar 或 He 气放电。早期的 PID 技术受当时的技术和材料科学发展水平的限制，光源与离子化池是在同一空间。因此产品化过程中遇到很多问题，应用受到很大的限制，这项技术仅停留在研究阶段，因此 PID 的研究与应用发展缓慢。

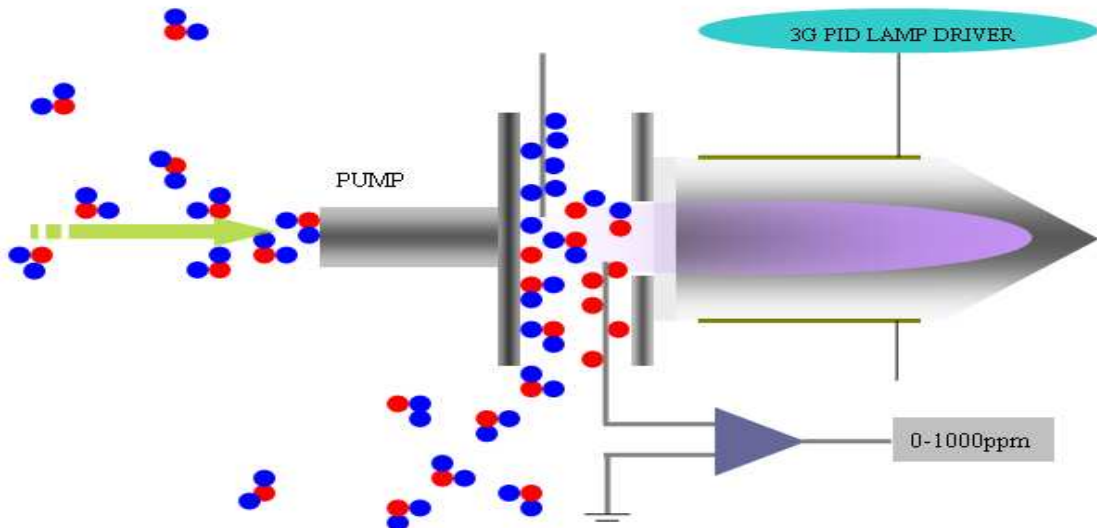
随着材料科学的进一步发展，PID 的研究取得突破，人们终于找到了一种材料，无论是光学、机械，还是化学物理性能都适于真空紫外光学元器件的制造。 Sevcik 和 Krysl 首先使用氟化物晶体作窗口材料，将紫外光源与离子化池分开，使紫外灯在近真空状态下放电，而保持电离室在一个大气压下工作，灯的真空紫外辐射几乎无损失地进入电离室，两者都在最佳状态下工作。这样的设计使 PID

在检测能力上提高了几个数量级，进入实用阶段。至此，光离子化技术获得迅速发展，RAE 公司在全球首次将 PID 技术用于环境检测。

自动清洗技术

光学检测技术的特点要求检测系统有较高的清洁度，自动清洗技术是 PID 检测器正常工作的基本保证，UV 光源发射的紫外光波，具有很高的能量，当这些光子作用到光学镜面上的污染物体时，光子能量可以直接打开和切断有机物分子中的共价键，使有机物分子活化，由于大多数碳氢化合物对紫外光具有较强的吸收能力，并在吸收紫外光的能量后分解成离子、游离态原子、受激分子和中子，这就是光敏作用。空气中的氧气分子在吸收了紫外光后也会产生臭氧和原子氧，臭氧又分解为原子氧和氧气，其中原子氧是极活泼的，在它的作用下，物体表面上的碳和碳氢化合物的分解物可化合成可挥发的气体：二氧化碳、水蒸气、一氧化氮等逸出表面，从而彻底清除了黏附在光学器件表面上的有机污染物。美国 RAEsystems 公司拥有多项 PID 检测专利技术，自动清洗技术就是其中一项重要技术，它为 PID 检测技术的产品化奠定了基础。

PID 传感器原理示意图：



参考文献：Heraeus PID-App-Note 20080926