

光离子化检测器 (PID) 的应用

光离子化检测器 (Photoionization Detector, 简称 PID) 是一种具有极高灵敏度, 用途广泛的检测器, 可以检测从极低浓度的 10ppb 到较高浓度的 10000ppm (1%) 的挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, 简称 VOC) 和其它有毒气体。很多危险隐患的根源是有害物质 (Hazardous Material) 超标, 而这些危险有害物质绝大部分都是 VOC, 因而对 VOC 检测具有极高灵敏度的 PID, 在易燃易爆物料生产运输管理、化工物料泄漏、热交换流体、工业卫生、室内空气质量、环境保护、密闭空间进入、应急事故检测中有着无法替代的作用。

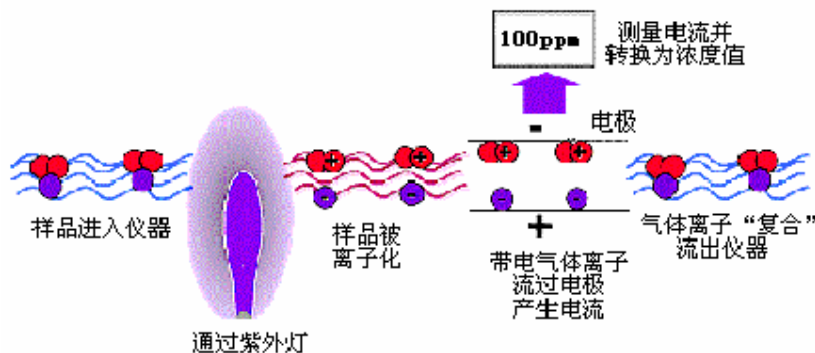
尽管已有一些公司号称它们也可以进行有机化合物的检测, 但 RAE Systems 公司多年来在 PID 技术上的持续改进和突破性发展: 包括使检测器更加小巧可以安装在更小型的仪器上, 分辨率更高使低达 ppb 级的有害物质的检测成为可能, 具有自动清洗功能使检测结果更加准确、更加稳定, 使仪器更加坚固、更加可靠和更加经济实用。也正是这些受美国专利保护的 PID 技术的改进和发展, 使 RAE Systems 的仪器一路领先, 始终成为客户在挥发性有机化合物检测领域的首选产品。

什么是 PID?

光离子化检测器可以检测 10ppb(parts per billion)到 10000ppm(parts per million)的 VOC 和其它有毒气体。PID 是一个高度灵敏、适用范围广泛的检测器, PID 可以看成是一个“低浓度 LEL 检测器”。如果将有毒气体和蒸气看成是一条大江的话, 即使你游入大江, LEL 检测器可能还没有反应, 而 PID 则在你刚刚湿脚的时候就已经告诉你了。

PID 是怎样工作的?

PID 使用了一个紫外灯 (UV) 光源将有机物分子电离成可被检测器检测到的正负离子 (离子化)。检测器捕捉到离子化了的气体的正负电荷并将其转化为电流信号实现气体浓度的测量。当待测气体吸收高能量的紫外光时, 气体分子受紫外光的激发暂时失去电子成为带正电荷的离子。气体离子在检测器的电极上被检测后, 很快与电子结合重新组成原来的气体和蒸气分子。PID 是一种非破坏性检测器, 它不会“燃烧”或永久性改变待测气体分子, 经过 PID 检测的气体仍可被收集做进一步的测定。



化合物的电离电位

从理论上说, 任何一种元素的原子和化合物都可以被离子化, 只是它们在电离时所需的能量各不相同,

而这种可以激发化合物中一个电子，即将化合物电离或离子化的能量被称为电离能或“电离电位”(IP)，它以电子伏特(eV)为计量单位。由紫外灯发出的紫外光的能量也以eV为单位。如果待测气体分子的IP低于灯的发射能量，那么，这种气体分子就可以被离子化，这种气体或蒸气也就可以被PID检测。

PID 的简单操作

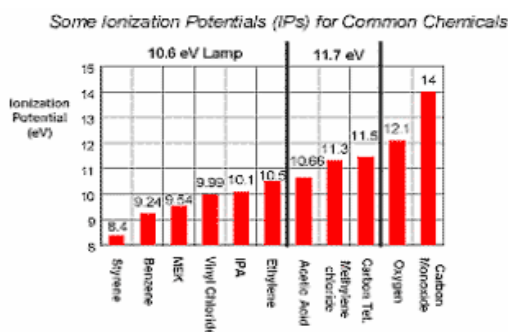
这个说起来比较复杂，简单讲，PID通过灯的能量将气体和蒸气打碎。

- 如果气体和蒸气的电离能低于灯的发射能量，PID就可以“看见”气体和蒸气。
- 反之，如果气体和蒸气的电离能高于灯的发射能量，PID就“看”不到它们。

换句话说，一个配75W灯的PID可以“看见”50W的气体却“看”不到85W的气体。

现在，我们将灯的发射能量和气体的电离能量(IP)都用同一个单位“电子伏特”或“eV”来统一。一种化合物的电离能或电离电位(IP)表示的是该化合物中化学键的强度，或该化学键形成的难易程度。

苯的IP为9.24 eV，它可以被标准配置的PID(配10.6 eV的紫外灯)所“看”到。氯甲烷的IP是11.32 eV，它只能被配11.70 eV灯的PID“看”到。一氧化碳的IP是14.01 eV，它就不可能被常规PID灯(9.8 eV, 10.6 eV或11.7 eV)离子化。我们可以从各类化学手册上和RAE提供的资料上查到各类物质的IP值。



PID 到底能测量那些物质?

可以被PID检测的最主要的气体或挥发物是大量的含碳原子的有机化合物。包括:

- 芳香类: 含有苯环的系列化合物, 比如: 苯、甲苯、乙苯、二甲苯等;
- 酮类和醛类: 含有C=O键的化合物。比如: 丙酮、丁酮(MEK)、甲醛、乙醛等;
- 胺类和氨基化合物: 含N的碳氢化合物。比如: 二乙胺等;
- 卤代烃类: 如三氯乙烯(TCE)、全氯乙烯(PCE)等;
- 含硫有机物: 甲硫醇、硫化物等;
- 不饱和烃类: 丁二烯、异丁烯等;
- 饱和烃类: 丁烷、辛烷等;
- 醇类: 异丙醇(IPA)、乙醇等。

除了上述有机物, PID还可以测量一些不含碳的无机化合物气体, 如:

- 氨;
- 半导体气体: 砷化氢(砷烷)、磷化氢(磷烷)等;

- 硫化氢;
- 氮氧化物;
- 溴和碘。

PID 不能测量那些物质?

- 放射性物质;
- 空气(包括 N₂、O₂、CO₂、H₂O);
- 常见毒气(CO、HCN、SO₂);
- 天然气(甲烷、乙烷等);
- 酸性气体(HCl、HF、HNO₃);
- 其它, 如氟力昂气体, 臭氧, 双氧水, 等等;
- 非挥发性物质: 如聚合物、油脂等。

什么是校正系数?

校正系数(CF, 或称为响应系数)是使用 PID 时特别有用的一个参数。它们代表了用 PID 测量某种特定气体的灵敏度。它用在当以一种标准气体校正 PID 后, 通过 CF 直接得到另一种气体的浓度, 从而减少了准备很多种标准气体的麻烦, 一次标定可以测定许多种气体。

1) CF 代表了测量的灵敏度

CF 值越低, 该种气体或蒸气被 PID 检测的灵敏度就越高。

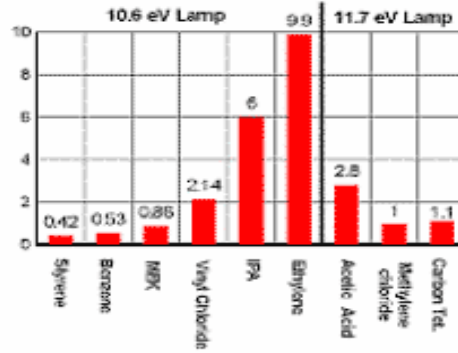
以 RAE Systems 的 10.6 eV 灯的 PID 为例, 苯的 CF 值是 0.53, 它的检测灵敏度大概是 CF 为 9.9 的乙烯的 18 倍。通常情况下, PID 可以很好地测定 CF 为 10 以下的各种物质。RAE 公司可以向用户提供各种物质的 CF 数据, 同时还在仪器的微处理器中存储了一些常见物质的 CF 值。

2) 在测量纯气体时, 可以用 CF 调整仪器的灵敏度。

校正系数通过与校正气体比较直接得到待测气体的浓度。例如: 苯的灵敏度大约是常用校正气体 (CF=1.00) 的两倍, 这样一来, 当我们用异丁烯校准过的仪器测量 2ppm 的苯时, 我们有下面的建议:

- 用读数直接乘以 0.53, 我们就会得到实际苯的浓度 2ppm
- 另外, 我们还可以将仪器的校正系数直接设定为 0.53, 从而直接得到苯的浓度
- PID 的微处理器可以自动存储并使用很多气体的 CF。

Some Correction Factors (CFs) for Common Chemicals



这样，我们就可以预置这些参数，使仪器自动读出待测气体的浓度。

RAE 已经测定了大多数气体的校正系数。校正系数随不同的仪器和制造商可能会有些不同，所以建议用户使用制造商提供的校正参数。所以，选择一个可以提供比较多 CF 的制造商也是应当考虑的。

如何知道 PID 能否测量某种气体？

- 首先，看气体的 IP 是否比 PID 灯的输出能量低：
 - 如果回答是，进行下面的第二步
 - 如果回答不，则 PID 无法检测到它
 - 如果不知道，询问 RAE Systems 公司
- 看是否 CF 值小于 10，
 - 如果是，则 PID 是一个最佳的测量手段
 - 如果不是，则 PID 可能不能准确的测定该种气体，但 PID 仍然可以作为一个比较好的估计和检测的工具。
 - 如果不知道，请询问 RAE Systems 公司

PID 的灯能量的选择

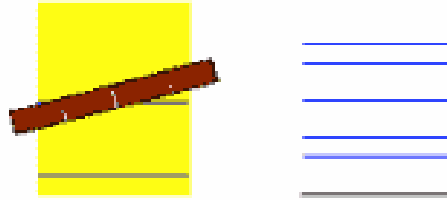
目前，RAE 公司生产的 PID 检测器可以配备三种能量的无极放电灯。即 9.8eV、10.6eV 和 11.7eV，以适应不同用户、不同化学物质检测的需要。

选择性和灵敏度

PID 是一种可以检测低至 ppm 乃至 ppb 水平的非常精确和灵敏的检测器。然而，PID 不是一种具有选择性的检测仪器。它区分不同化合物的能力比较差。为形象化地说明这个问题，我们用一把尺子来举例。用于测量一张纸的宽度的尺子可以说是一个灵敏和精确的工具，但它却无法区分灰色和白色纸之间的区别。因此，如果你要想知道灰色纸的宽度，首先要选择合适的纸张。我们用我们自己的头脑来选择灰色的纸，同样，如果你要测量黄色纸的宽度，首先你要用你的头脑来选择一张黄色纸。

PID 就同这个尺子类似，它可以告诉你有多少气体和蒸气存在，但我们要用我们的头脑去判断什么气体和蒸气存在。当我们接近一个未知的化学泄漏地点时，此时的 PID 还是用异丁烯标定的。一旦我们通过标记、货物清单、运单或其它方式知道了化学物质的种类，就可以调整 PID 的灵敏度直接读出待测物质的浓度。例如，如果我们正用异丁烯校正的仪器测量 1ppm 的苯，仪器显示是 2ppm，因为后者的灵敏度是前者

的两倍。一旦我们确认了化学物质是苯，就可以将 PID 的灵敏度调整到苯的校正系数，此时，仪器就可以准确地测量 1ppm 的苯了。



PID，一个精巧严谨的出色工具

PID 是可以用于应急事故中的灵敏的、可以精确测定各类化学品的出色手段。正如，放大镜的发现使我们更清晰地辨认指纹，PID 可以让救援人员立即检出危险物质的存在并可进一步地对其定量测量。放大镜是无法自己认定指纹的，但出色的检验人员就可以利用放大大镜头更快更准地进行判断。对于有毒气体也是一样，PID 无法判定有毒气体和蒸气，但有经验的救援人员却可以利用 PID 更快地进行判断并且可以进行准确的测定。由于人们越来越关注低浓度的化学品泄漏问题，PID 准确的现场测量为救援人员提供了一个极好的帮助。PID 可以帮助他们在处理大多数的应急事故时进行确认和检测。

一个 PID 可以看成是没有分离柱的气相色谱仪，因而 PID 可以提供极佳的精确度。许多人认为：尽管 PID 对很多 PPM 级的有毒化合物具有很好的灵敏度和准确度，但它由于缺乏选择性而用途不大。其实，大多数的其它方法，包括：检测管、MOS 传感器和 FID 检测器的选择性也不是很好。PID 的优势正在于它没有选择性，它是一种小巧的、连续测量的检测器，它可以为工作人员提供实时的信息反馈。这种反馈可以使工作人员确认他们处于没有暴露于危险化学品之中的安全状态而更好地完成他们的任务。就如同摄像机一样，PID 是连续测量的，并且它的结果还可以记录（采集数据）或者立即“回放”（浏览数据）。

为什么 PID 还不是那么普遍？

1970 年，PID 已经开始从实验室中走到现场用于化学品污染调查。虽然当时，它使用起来还很麻烦，但 PID 可以不需费钱费时的实验室测试就能定义污染物质的存在的能力还是使得 PID 成为很多环境清理工业不可缺少的工具。正是因为它的极佳的检测能力，某些应急事故处理队也认定 PID 对他们非常重要。但是当时 PID 的缺点：比如购置和维护费用较高、承受力较差、体积重量较大、对湿度和辐射较为敏感等都限制了 PID 在应急事故处理中的更为广泛的应用。

PID 现在已经成为最为有用的有机化合物检测的工具：

PID 可以 0.1ppm 的分辨率测量 0-2000 ppm 的有机物质，所以它是测量可以在很低浓度即可致癌的苯和其它有毒气体和蒸汽的最为合适的方法。PID 提供了预防长期中毒的最好保护。PID 技术上的突破克服了原有 PID 的缺点，从而为应急事故处理提供了迄今最为有力工具。PID 可以在各种情况提供精确测量的能力可以在以下的有机化合物测量过程中发挥重要作用：

初始个人防护确定

泄漏检测

事故区域确认

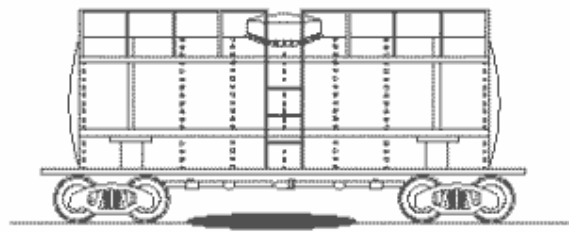
泄漏物确认
清除污染

初始个人防护确认

在接近可能事故发生地之时，救援人员必须首先确认个人防护设备（PPE，Personal Protective Equipment），有些所谓的“事件”也许并不是事故，而无须任何个人防护；而有些事故开始并没有任何污染迹象，但却需要特别的个人防护。还没有哪个检测器可以为救援人员提供所有的答案，但 PID 却可为此提供圆满解决手段。对于很多事故，PID 可以让救援人员确定自己周围是否存在有毒气体或蒸气。

一个铁路工作人员向应急救援中心报告：一个在湿热环境（35 °C，95%RH）中，一辆罐车发生泄漏。根据描述，这个罐车装载的是液苯。由于苯的毒性（个人暴露水平为 1 ppm），救援人员决定采用 A 级防护。但是，由于现在的温度很高，穿带如此装备会给救援人员带来更多伤害。

最后经过各种努力，确认“泄漏”的罐车下面的滴液是冷凝下来的水滴而不是泄漏出来的苯。原来，该罐车曾存放在 20 °C 的库房中，内部液苯的低温加上外面的高温和高湿出现了水的冷凝。

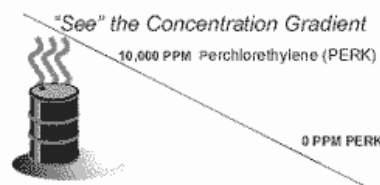


实际上，使用 PID 就可以帮助救援人员很容易确认是否有“可离子化”蒸气存在。因为根据记录，已知罐车中装的是苯，而苯是非常容易“离子化”的。救援人员就可以用 PID 判断是否有苯蒸气存在。这样一来，不仅减少了确定泄漏的费用，而且避免由于穿带 A 级防护服带来的高热伤害。

用 PID 进行泄漏检测

通常，泄漏并不是很容易看得到，而在有效制止泄漏之前，一定要确定泄漏的地点。任何情况下，任何气体或蒸气都是从其源头扩散出来的，而在扩散以后，则会被周围的空气稀释直到某些地方检测不到该物质的存在，这样一来，就建立了一个浓度梯度，即当气体完全扩散后，由浓度最高的源头到稀释为零，也就是浓度变化。

用 PID 可以测量并且“看到”很多气体和蒸气的浓度梯度。我们用 PID，就象用“盖革计数器”那样“看”到浓度梯度，并且跟随浓度的增加发现源头。用 PID 进行泄漏检测，不仅可以快速找到危险源头，而且可以节省很多时间和费用。



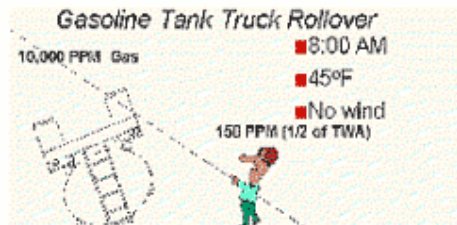
使用 PID 进行危险范围确认

当应急事故人员接近了事故地点后,就要根据气体或蒸气的毒性、温度、风向和其它因素决定危险范围。

然而,危险范围的确认通常是由没有很多经验的人员人为设定的。当条件变化时,由于外围人们没有识别条件变化的经验而无法随时调整危险范围。而此时,经验丰富的应急事故处理人员还在集中力量于漏液本身。

这样一来,外围人员就有可能由于条件的变化而处于危险状态,因为此时危险范围已经需要外围人员撤退出来了。对于大多数事故,使用 PID 就可以随时根据条件的变化改变危险范围的划定。PID 可以随时为外围人员提供实时的警报从危险地带撤退。

下图是一个实际事故的解释:在清晨,由于温度不高,风力不大,所有倾覆的有毒液体罐车的泄漏范围



还不是很大。但到了中午,由于温度和风向的变化,原来认为是安全的地方,现在已经处于十分危险的境地。而这种变化,用 PID 是很容易随时加以检测的。

数据采集的工具

利用 PID 的数据采集功能,应急救援人员可以得到现场暴露水平的记录以及确认事故起因的判据。一旦事故发生,工作人员就可以进行记录。



PID 作为漏液确认

在事故现场可能会有各种各样的液体存在,比如水、燃料、机器油、以及灭火泡沫等等,此时,使用 PID 就可以迅速判断液体的种类而节省很多时间。PID 可以迅速反映漏液是危险物质还是仅仅是水或其它非挥发性物质。

*PIDs can help separate the "Water"
from the "Oil"*



*Limited Absorbent can be Efficiently
used only on the Diesel Spill*

使用 PID 进行污染情况判断

危险物质对人的危害是不言而喻的，在事故现场，要迅速确认工作人员是否受到危险物质的沾污，或者该污染已被彻底消除。同时，工作人员还需要迅速判断那些防护服未被污染而可以继续使用。用 PID 就可以快速解决这些问题。对于受到污染的地方，PID 会立即给出正响应，而对那些已清理干净或未被污染的地方则没有反应。

在燃料泄漏事故中，消防人员经常会遇到防护服沾污很多汽油的情况，这对于消防人员自身是非常危险的。用 PID 就可以快速判断这种危险是否存在。

使用 PID 进行善后工作

任何应急事故处理的最终目的都是对漏液进行控制和清除。危险物质通常是对周围的水和土壤产生污染。相关单位都要确认这些污染的浓度以便决定是否进行进一步的善后工作。如果仅仅是油料泄漏而且又已经被道路完全吸收的话，就没有必要再进行处理了。

然而，如果油料已经污染，并且已经沾污了周围的土壤和水体，情况就不同了。有些地方的环保部门规定，如果全石油碳氢化合物浓度在 100 ppm 以上就需要做进一步处理，而如果低于该值则无需处理。此时，PID 就成为应急事故人员的一个最为有效的工具，他们就可以迅速对土壤进行测定而作出决定而不会失去更好的时机。

为什么不使用 LEL 检测器？

很多 VOC 确实是易燃物质并且可以被应用于很多气体检测器中配备的 LEL(Lower Explosive Limit)或称易燃易爆气体检测器所检测到。但是，由于 LEL 传感器的较低的灵敏度还不足以确认毒性而无法应用于许多低浓度 VOC 领域之中。

换句话说，LEL 传感器检测的是爆炸性而非毒性。

1)LEL 传感器检测的是爆炸性而非毒性

LEL 传感器测量的是爆炸下限的百分比，例如，汽油的爆炸下限是 1.4%，因而，100% LEL 就是 14,000 ppm 的汽油。10% LEL 是 1,400 ppm 的汽油，1% LEL 是 140 ppm 的汽油。140 ppm 是 LEL 传感器可以检测到的最小的汽油蒸气量。汽油的 TWA 值（时间加权平均值）是 300 ppm 而其 STEL（短期暴露水平）是 500 ppm，这些，再加上 LEL 传感器的较差的分辨率都说明 LEL 不适合于检测汽油泄露。LEL 传感器测量的是爆炸性而不是毒性。实际上，很多 VOC（有机化合物）即使在其浓度远远低于 LEL 传感器灵敏度时就已经具有了很大的毒性。

2)LEL 传感器是专用于测量甲烷气体的

最初，LEL 传感器是专门用于解决测量煤矿中甲烷浓度问题的。大多数的 LEL 传感器都采用测量易燃气体在催化极上燃烧产生热量的惠斯通电桥的原理。此时，温度升高引起电阻的变化，仪器对其进行测量并转化为 % LEL。

3)LEL 传感器的局限性

两种基理影响着 LEL 传感器的性能并影响着它们有效地测量非甲烷气体：即，气体在燃烧时的热量输出不同；“较重的”碳氢化合物蒸气很难扩散到 LEL 传感器内部，所以其热量输出也低一些。

有些气体燃烧产生热量较多而另一些可能相对小一些。这些物理性质的不同导致了使用 LEL 传感器时的不便。比如 100% LEL 甲烷(5%体积甲烷)产生的热量就相当于 100%LEL 丙烷(2.0%体积)的两倍。

有些分子较大的碳氢化合物可能很难扩散通过 LEL 传感器的防火屏蔽金属过滤层。在 LEL 传感器上，这个过滤层是用来避免传感器本身回火引燃环境并允许象甲烷、丙烷和乙烷等通过到达传感器的惠斯通桥的电极表面。然而，象汽油、煤油、溶剂等大分子有机物扩散通过这个过滤层的速度较慢，因而到达电桥的量也少，也即输出较低。

4)惠斯通电桥式的 LEL 传感器的灵敏度是以甲烷为代表的

根据下表，汽油在惠斯通电桥上产生的热量大约是甲烷的一半。因此，其产生的信号也是甲烷的一半。如果用甲烷标定的 LEL 检测汽油蒸气，仪器显示的读数就是实际浓度的一半。例如，在甲烷标定的情况下，如果 LEL 显示空气中汽油混合物的 50% LEL，实际上由于输出只有一半，LEL 就大约是 100%

Gas/Vapor	LEL(%vol)	灵敏度(%)
Acetone	2.2	45
Diesel	0.8	30
MEK	1.8	38
Toluene	1.2	40
Benzene	1.2	40
Methane	5.0	100
Propane	2.0	53

当然，LEL 的读数可以用你所测量的气体进行校正。比如，上表表明，丙烷的响应更接近于大多数的 VOC，因此也有很多的制造商用丙烷校正他们的仪器。也可以在仪器用甲烷校正后使用校正系数进行待测气体校正，即以软件修正的方法来使得仪器得到正确的读数。由于甲烷是最先到达传感器表面，所以用甲烷进行校正更适合于这类仪器。然而，即使使用了合适的校正系数，LEL 传感器还是因为缺乏足够的测量 PPM 量级的灵敏度而无法进行 VOC 的毒性测量。

ppm 量级的测量--气体传感器的新奉献

当密闭空间监测器开始用于安全市场时，它还只是用于保护人员不至于由于毒性和爆炸性的立即伤害。简单讲，LEL 可以保证工人今夜安全回家。而华瑞公司带有 PID 的气体检测器进入市场，可以保证工人既能天天安全回家，又可平安渡过晚年。华瑞公司 PID 气体检测器既注重实用、安全、卫生和应急，而又侧重于有毒气体和蒸气对于人类的长期影响的监测。

为什么不用 MOS 传感器？

半导体或称 MOS 传感器是一种早期的和不是很贵的便携式测量仪器。它也可以检测大多数的化学物质。但它们的局限性还是限制了它们在应急事故中的广泛应用。

- 1) 它们的灵敏度很差，一般的检出限度大约是 10PPM
- 2) 它们的输出是非线性的，这样就会影响它们的精确度。MOS 仅仅是一种各种有毒气体和蒸气的粗略检测器，依据它们的非线性输出得到的可以或不可以进入的决定是很危险的，因为这种输出更象用一条米尺测

量一张纸的厚度。

- 3) 相对于 PID, MOS 的响应时间要慢一些
- 4) MOS 传感器更易受到温度和湿度的影响
- 5) 它们很容易被中毒并且不容易清洗

便携式 GC/MS

气相色谱/质谱 (GC/MS) 具有很高的选择性, 但是非连续测量。它是“点测”而无法提供连续的警报测量。因为它们的采样量较小, 并且现场还存在着空气流动等等因素。只有像 PID 那样, 采用 100-500 cc/min 的连续监测, 才不至于被一时的高或低的读数蒙蔽。

同时, 目前还没有可以由工作人员带在身上的便携式的和坚固可靠的 GC/MS 仪器, 同时, GC/MS 还仅是一个即时而非预防手段, 它仅仅能报告发生了什么。一个色谱更多地提供了“点测”的照片结果而不是一个连续的、即时的影像。最后一点, GC/MS 在仪器价格上也比较贵。

火焰离子化检测器(FID)

火焰离子化检测器(FID)是一种宽带有机化合物检测器而不具备选择性。但它们的线性是非常好的。它们用于现场检测的主要局限在于它们较大的重量和体积, 以及需要配置一个氢气瓶, 这样一来, 就很难保证它们在危险环境中仪器本身的本质安全。FID 相对较贵、维护繁琐也限制了它在工业领域的应用。PID 和 FID 都是常见的有机化合物检测器, 很多人都想知道二者在技术上的不同, 但这种不同更多的是一种偏爱。FID 和 PID 之间的不同就如同米尺和市尺之间的不同。它们都可以有效地测量同一种物质, 但是, 由于 PID 更小巧一些, 更容易使用和更安全, 它要比 FID 更加普遍地应用于工业领域。

参考资料

Carol J. Maslanski, Steven P. Maslansky: Photoionization Detectors in Air Monitoring Instrumentation, New York, Van Nostrand Reinhold, 1993

NIOSH: Pocket Guide to Chemical Hazards, NIOSH Publications, Cincinnati, OH 1994

RAE Systems: Correction Factors and Ionization Potentials (Technical Note TN-106)

RAE Systems: Setting Alarm Limits for Mixtures (Technical Note TN-130)

RAE Systems: PID Training Outline