

为什么检测含硫、含磷的化合物要选择 SCION（赛里安） PFPD 检测器？

提到用气相检测含硫、含磷的化合物，大家的第一反应肯定是选择 FPD 检测器（火焰光度检测器）。确实在以前的气相应用里传统的 FPD 检测器在对含磷、含硫化合物的检测中往往具有较为出色的表现，但随着现在检测需求的提升，我们对硫、磷化合物的检测浓度要求越来越低，传统的 FPD 渐渐无法在低浓度的硫、磷化合物的检测中发挥作用。SCION 特有的 PFPD（脉冲式火焰光度检测器）作为一种新型的火焰光度检测器，特别适合于对含硫、含磷化合物的选择性检测。

01 为什么传统的 FPD 可以检测含硫、含磷的化合物？

传统的 FPD 在对含硫、含磷化合物进行检测时，检测样品在富氢火焰中燃烧时，硫、磷被激发而发射出具有特征波长的光谱。如含硫化合物在进入火焰后，会形成激发态的 S^*2 分子，此分子在回到基态时会发射出蓝紫色的特征光；而当含磷化合物进入火焰后，形成的激发态 HPO^* 分子在回到基态时会发射出绿色的特征光（波长范围在 480-560nm，最大强度对应的波长为 526nm）。这两种特征光的光强度与被测组份的含量均成正比（这就是 FPD 的定量基础），特征光经滤光片滤光后，由光电倍增管进行光电转换，产生相应的光电流，经放大器放大后由色谱工作站记录下生成相应的色谱图。

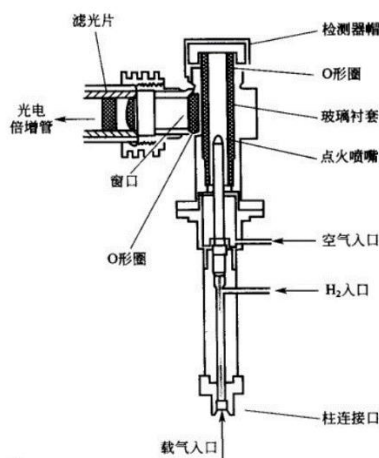
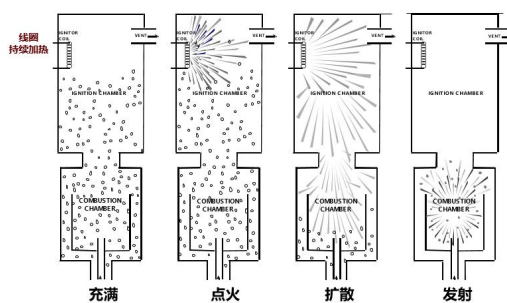


图 1 传统 FPD 检测器结构示意图；

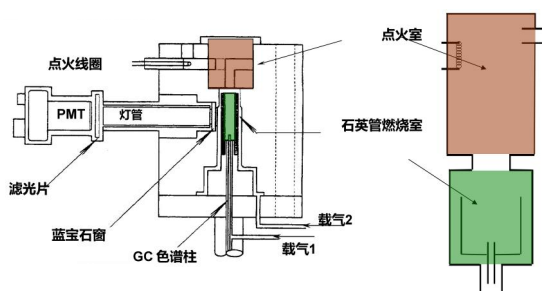
02 为什么说 SCION PFPD 是一种新型的火焰光度检测器？

PFPD 区别于传统 FPD 检测器主要在于间歇燃烧产生的脉冲式火焰。



图二 PFPD 间歇燃烧模式示意图；

在上面也介绍了样品在富氢火焰中会发生气相反应, 含不同元素的分子可产生不同的特征发射光谱, 但在产生特征光的同时也会发生发射延迟现象。脉冲式火焰可以利用不同的发射延迟在对化合物的特征光进行光学分辨的同时加入时间分辨, 从而极大的提升了选择性和灵敏度, 降低背景噪音的干扰。此外由于是采用间歇性燃烧的扩散火焰, PFPD 检测器所需的气体流量相比传统 FPD 也会大大降低。

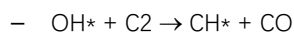


图三 SCION PFPD 检测器结构示意图

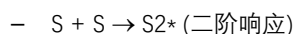
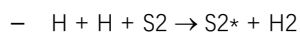
看到这里我们可能会有疑问, PFPD 检测器究竟是如何因为间歇性燃烧产生的脉冲而在光学分辨之外额外提供时间分辨呢?

在这里我们要先明确时间分辨原理的概念-所谓时间分辨的原理是因为不同元素产生激发和发射的时间不同:

碳氢发射(1-3 ms)



硫发射(6-26 ms)



磷发射(4-14 ms)



实际	450 °C	信号	0.000 μV	<input checked="" type="checkbox"/>
启用	<input checked="" type="checkbox"/>	采集信号	开	
平方根模式	<input type="checkbox"/>	时间	> 初始	10
温度	450 °C	范围	10	
		自动归零	<input checked="" type="checkbox"/>	
		采集信号	<input checked="" type="checkbox"/>	
倍增管电压	510 V	EFC15	启用	<input checked="" type="checkbox"/>
光栅延迟	4.0 ms		设定	实际
光栅宽度	10.0 ms	燃气气	空气	17.0 17.0 mL/min
触发电压	200 mV	燃气气	氢气	13.0 13.0 mL/min
		燃气气	空气	10.0 9.8 mL/min

所以在 PFPD 的参数设定中我们可以通过设定光栅延迟时间来实现时间分辨。以上图为例, 因为碳氢的发射一般在 1-3ms, 而磷的发射在 4-14ms, 所以可以设置光栅延迟在 4ms, 这样可以保证每一次脉冲产生的激发, 在前 4ms 由碳氢产生的干扰被大量去除, 而 4ms 之后磷产生的激发则不受影响。从而提高了选择性, 也降低了火焰背景和噪音。

03 为什么 SCION PFPD 更适合检测含硫、含磷的化合物?



图四 SCION PFPD 外观

- SCION PFPD 相比传统的 FPD 对含硫、含磷化合物的检测具有更高的灵敏度和更好的选择性。

当使用优化好的 PFPD 检测器和色谱柱 (0.25mm 内径) 时可达硫化物 10-20 ppb 级别的检测 (无预浓缩装置), 有机磷农药更是可以达到 ppb 级别的检测。这一灵敏度远高于传统的 FPD 检测器。

PFPD 检测器因为特有的因间歇性燃烧而产生脉冲的设计, 可以在光学分辨之外额外提供时间分辨。发射信号的时间延迟会明显地增强选择性 ($>10^3$), 因此, PFPD 相对碳氢化合物而言是一种特殊的检测器 (选择性超过 10^7)。同时通过改善硅的选择性, 可以使得 PFPD 在色谱柱高温流失的条件下依然可以提供一个稳定的基线。

SCION PFPD 优异的电路设计使得检测器的基线电流也达到非常低的水平, 同时由于对燃烧室和气路设计的优化, 使得信号强度更高。

- SCION PFPD 相比传统的 FPD 具有较低的燃气消耗。

PFPD 工作时通常只使用 13mL/min H_2 和 27mL/min 的空气, 无需任何辅助气。同时也可使用小的载气流量 (例如 2mL/min) 和小口径的毛细管柱来获得更好的分离效果而不用担心灵敏度不够。

- SCION PFPD 相比传统的 FPD 结果具有更好的一致性。

由于在延迟发射时间内样品被充分燃烧，相当于双火焰光度操作，所有分子内部的影响是可以忽略的。因此元素测定时，等分子的 S、P 可确保一致的响应比率，且很容易校正。

- SCION PFPD 易于操作和调节。

使用 PFPD 达到最佳性能的关键在于调整火焰的脉冲。SCION PFPD 可以做到无需额外的软件监控，通过简单的针型阀的调节配合基线的监测即可判断达到最佳的 Tick-tock 点。这一调节在工程师装机调节之后，测试需求和条件不需重大改动的前提下，一般可以不用再次调节。

PFPD 硫模式的检测限远优于 FPD，但使用和维护同 FPD 基本一致。同硫化学荧光检测器(SCD)相比，检测限基本在同一数量级。但由于二元响应，PFPD 的信噪比更好些。但需要注意的是，SCD 检测器需要臭氧发生器和真空泵，操作较为复杂，且维护成本高，稳定性也不如 PFPD。

- SCION PFPD 相比传统的 FPD 具有长期的稳定性。

使用 PFPD 基本不存在火焰猝灭、烟尘或卤代溶剂产生的问题。由于 PFPD 的点火是连续工作的，避免了火焰的猝灭；如果有任何烟尘存在，它会沿着燃烧室壁进行自清洁。这种功能提高了 PFPD 的可靠性和稳定性。因此 PFPD/GC 能够在较大的动态范围内完成低浓度样品的检测，卤代溶剂的腐蚀问题可以通过点火时间程序来消除。

- SCION PFPD 可以与气相色谱或气质联用一体化。

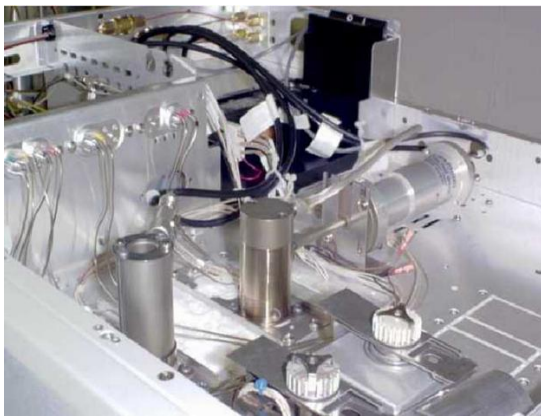


图 5 PFPD 与 SCION GC 一体化产品

目前，仅有 SCION 是可以提供与气相色谱或气质联用一体化 PFPD 检测器的供应商。使用气相色谱或者气质联用的工作站（Compass CDS/MS workstation 或其他第三方支持的色谱数据系统）均可实现对 PFPD 检测器的控制，设置分析方法可以通过工作站或触摸屏简单完成，同普通气相色谱的检测器和方法设置的流程完全相同，无需额外的软件或者方法设置，也无需考虑信号采集和输入输出的问题。让您的使用、操作和维护都可以做到极其简便。更重要的是，与 GC 和 GCMS 一体化的设计保证了您在购买、使用和维护的过程中都能够享受到统一的高水平服务。

这么好用的 PFPD 小伙伴们检测含硫、磷化合物的时候一定记得用呀！