

目 录

第一章 概述	1
第一节 气相色谱检测器和气相色谱检测方法	1
一、气相色谱检测器	1
二、气相色谱检测方法	2
第二节 检测器发展简史	3
第三节 检测器的分类	5
一、按性能特征分类	5
二、按工作原理(检测方法)分类	6
第四节 检测器的要求	7
一、噪声和漂移	8
二、灵敏度和检测限	9
三、通用性和选择性	12
四、柱后谱带变宽	12
五、时间常数	14
六、相对响应因子、线性和线性范围	16
第五节 微电流放大器	19
一、放大器的作用	20
二、放大器的种类和技术指标	20
三、放大器的操作	21
第六节 记录器和数据处理系统	23
一、记录器	24
二、色谱数据处理机	26
三、色谱工作站	28
参考文献	29
第二章 热导检测器	30
第一节 引言	30
第二节 工作原理和响应机理	30
一、工作原理	30
二、响应机理	31

第三节 热导池的结构和检测电路	38
一、热导池的结构	38
二、检测电路	42
第四节 单丝流路调制式 TCD	46
第五节 性能特征	48
一、通用性	49
二、线性范围	53
三、灵敏度	55
第六节 检测条件的选择	56
一、载气种类、纯度和流量	56
二、桥电流	57
三、检测器温度	58
第七节 使用注意事项	58
第八节 应用	61
一、石油裂解气的分析	61
二、水及氧化性化工产品的程序升温分析	62
三、空气中痕量氯气的直接测定	62
参考文献	63
第三章 火焰电离检测器	65
第一节 引言	65
第二节 工作原理和响应机理	65
一、电离检测器	65
二、FID 工作原理和检测电路	66
三、响应机理	67
第三节 FID 结构	69
一、喷嘴内径和材料	70
二、电极形状和位置	70
三、极化电压	71
第四节 性能特征	72
一、灵敏度和池体积	72
二、响应因子和校正	72
三、线性、线性范围和定量准确度	76
第五节 检测条件的选择	80
一、毛细管柱插入喷嘴深度	81
二、气体种类、流量和纯度	81

三、温度	84
四、柱后压力	86
第六节 选择性的改善	86
一、富氢 FID	86
二、氢环境火焰电离检测器	87
三、氧专一性火焰电离检测器	87
第七节 使用注意事项	91
第八节 应用	93
一、烃类工业分析	93
二、水中挥发性极性有机物的痕量分析	93
参考文献	95
第四章 氮磷检测器	97
第一节 引言	97
第二节 工作原理和响应机理	98
一、工作原理	98
二、响应机理	100
第三节 电离源的设计	104
一、电离源的成分	104
二、电离源的形态	105
三、电离源的供电方式和加热电流	107
四、极化电压	110
第四节 性能特征	112
一、灵敏度和专一性	112
二、响应值和分子结构	113
三、稳定性和使用寿命	117
第五节 检测条件的选择	119
一、加热电流和基流	119
二、载气、尾吹气、氢气和空气流速	119
第六节 外热离子电离源	123
一、热气溶胶法	123
二、直接引入碱盐法	124
第七节 使用注意事项	126
第八节 应用	127
一、痕量氮、磷农药的检测	127
二、血中茶叶碱的分析	128

参考文献	129
第五章 电子俘获检测器	131
第一节 引言	131
第二节 ECD 工作原理和响应机理	131
一、工作原理	131
二、响应机理	132
第三节 ECD 池结构和检测电路	134
一、电离源	134
二、ECD 池结构	135
三、检测电路	137
四、库仑型	142
第四节 性能特征	143
一、灵敏度	143
二、选择性	147
三、线性范围	148
第五节 检测条件的选择	152
一、载气种类、纯度和流速	152
二、色谱柱和柱温	154
三、检测器温度	155
四、电源操作参数	158
第六节 脉冲放电电子俘获检测器	162
一、放射源的弊端	162
二、非放射性电离源	163
三、PDECD	164
第七节 ECD 选择性的改善	169
一、化学敏化 ECD	170
二、光致电离调制 ECD	176
第八节 使用注意事项	177
第九节 应用	180
一、多氯联苯 (PCBs) 和有机氯化化合物的多残留检测	180
二、饮用水中三卤甲烷的直接进样分析	182
参考文献	183
第六章 火焰光度检测器	185
第一节 引言	185
第二节 工作原理和响应机理	185

一、工作原理	185
二、响应机理	188
第三节 FPD 的结构	189
一、单火焰型	189
二、双火焰型	190
三、脉冲火焰型	191
第四节 性能特征	192
一、灵敏度和选择性	192
二、线性与非线性	199
三、猝灭	202
四、响应值与分子结构	206
五、线性范围	208
第五节 检测条件的选择	208
一、硫、磷检测	209
二、其他杂原子有机物和有机金属化合物的检测	219
第六节 使用注意事项	226
第七节 应用	229
一、硫、磷化合物的痕量检测	229
二、PFPD 对 ng/g 痕量硫化物的检测	230
三、环境中有机锡化合物的痕量检测	233
参考文献	235
第七章 原子发射检测器	237
第一节 引言	237
第二节 AED 工作原理和仪器结构	238
一、仪器结构	238
二、原理	243
第三节 性能特征	247
一、检测性能	247
二、GC-AED 多元素检测和经验式测定	249
第四节 检测条件的选择	250
一、传输线以及谐振腔加热温度	251
二、反应气体	251
第五节 应用	252
一、应用范围	252
二、非金属元素的选择性检测	252

三、高聚物分析	255
四、金属化合物的 GC-AED 分析	255
参考文献	260
第八章 质谱和红外检测器	261
第一节 引言	261
一、联用技术	261
二、发展	261
第二节 质谱检测器	263
一、MSD 结构和工作原理	263
二、谱图类型	272
三、性能特征	276
四、检测条件选择和操作注意事项	277
第三节 傅里叶变换红外光谱仪	282
一、FTIR 光谱仪（光管型接口）的基本原理	282
二、接口的种类	284
三、谱图类型	288
第四节 应用	292
一、MSD 的主要应用范围	292
二、FTIR（和 MSD）的某些应用实例	293
参考文献	303
第九章 光电离和其他检测器	305
第一节 引言	305
第二节 光电离检测器	306
一、PID 结构和工作原理	306
二、性能特征	309
三、检测条件选择和应用	314
四、无窗式光电离检测器	318
第三节 氦（氩）电离检测器	321
一、HID	322
二、改性氩电离检测器（M-AID）	328
三、非放射性 HID	331
第四节 表面电离检测器	334
一、结构和工作原理	334
二、性能特征和应用	335
第五节 离子迁移率检测器	338

一、结构和工作原理	338
二、性能特征和应用	340
第六节 化学发光检测器	343
一、氧化氮/臭氧检测器	344
二、硫化学发光检测器	346
第七节 电导检测器	349
一、结构和工作原理	349
二、性能特征和检测条件选择	354
第八节 氧化锆检测器	356
一、结构和工作原理	357
二、性能及操作条件的选择	359
参考文献	362
第十章 多检测器组合检测法	365
第一节 引言	365
第二节 组合方式	365
一、分体组合	365
二、一体组合	367
第三节 响应化	370
一、含义和计算	370
二、单选择性/通用性（或通用性/选择性）检测器响应比	370
三、单选择性/选择性检测器响应比	374
四、多选择性/通用性检测器响应比	376
第四节 应用	377
一、用响应比鉴定和分类检测	377
二、结构分析和鉴定	381
三、多维气相色谱中多维检测	389
参考文献	391
附录	392
一、某些公司（厂）生产的气相色谱检测器性能一览表	392
二、PID 光源和各类化合物的电离电位表	398

第一章 概 述

一个完整的气相色谱分析法，通常包含以下四部分：①样品处理及进样方法；②分离方法；③检测方法；④数据处理方法。气相色谱检测是气相色谱分析法中不可缺少的一环。本书将对检测方法进行系统、深入的讨论。其他内容参见本丛书其他分册。

第一节 气相色谱检测器和气相色谱检测方法

一、气相色谱检测器^[1~7,11]

被测组分经色谱柱分离后，是以气态分子与载气分子相混状态从柱后流出的，人肉眼不可能识别。由此，必须要有一个装置或方法，将混合气体中组分的真实浓度 (mg/mL) 或质量流量 (g/s) 变成可测量的电信号，且信号的大小与组分的量成正比。此装置称气相色谱检测器，其方法称气相色谱检测法。因此，气相色谱检测器是一种能检测气相色谱流出组分及其变化的器件。

检测器通常由两部分组成：传感器和检测电路。

传感器是利用被测物质的各种物理性质、化学性质以及物理化学性质与载气的差异，来感应出被测物质的存在及其量的变化。如热导检测器 (TCD) 就是利用被测物质的热导系数和载气热导系数的差异；氢火焰离子化检测器 (FID)、氮磷检测器 (NPD) 等都是利用被测组分在一定条件下可被电离，而载气不电离；火焰光度检测器 (FPD) 就是利用被测物质在一定条件下，可发射不同波长的光，而载气 N_2 却不发光等等。所以，传感器是将被测物质变换成相应信号的装置。它是检测器的核心。检测器性能的好坏，主要取决于传感器。

检测电路是将传感器产生的各种信号转变成电信号的装置。从传感器送出的信号是多种多样的，有电阻、电流、电压、离子流、频率、光波等。检测电路的作用是测定出这些参数的变化，并将其变成可测

量的电信号。如 TCD 中热丝阻值的变化，利用惠斯顿电桥变成电信号；各种气相电离产生的离子流，用电场收集、微电流放大器放大后，才显示出它的变化；而 FPD 不同波长光的强度，即是利用光电倍增管进行光电转换，然后微电流放大得到结果等。

二、气相色谱检测方法

气相色谱检测方法是气相色谱分析法的一部分，它所涉及的内容应包括两方面：一是检测器的正确选择和使用；二是其他有关条件的优化。一个好的气相色谱检测方法，应该是这两方面均处于最佳状态。它们的具体要求是：

(1) 检测器的正确选择和使用 建立气相色谱检测方法首先要针对不同样品和分析目的，正确选用不同的检测器，并使检测器的灵敏度、选择性、线性及线性范围和稳定性等性能得到充分的发挥，即处于最佳状态。

通常用单检测器直接检测，必要时可衍生化后再检测，或用多检测器组合检测。检测器正确选用和性能达最佳，不仅得到的定性和定量信息准确、可靠，而且还可简化整个分析方法。反之，不仅得不到有关信息，浪费了时间和精力，而且可能损坏检测器。

(2) 其他条件的优化 一个好的检测方法除考虑检测器本身外，还应考虑检测器前后色谱峰或信号不失真，不变形。因此，要求柱后至检测器峰不变宽、不吸附，以谱带宽度保持柱分离状态进入检测器为佳。还要求检测器产生的信号在放大或变换的过程中，或信号传输至记录器、数据处理系统过程中，或在数据处理过程中不失真。另外，为了充分发挥某些检测器的优异性能，还要求正确掌握某些化合物的衍生化方法等等。

可见，气相色谱检测方法是以气相色谱检测器为中心展开的。为叙述方便，本书也以检测器为中心撰写。将分章详细讨论检测器的结构、工作原理、性能特征、检测条件的选择、注意事项及应用等。柱后至检测器的峰变宽、信号变换以及衍生化方法等将插在各章中。放大器、记录及数据处理系统仅在概述中简单介绍。

第二节 检测器发展简史

检测器的发展与下两方面的发展是密不可分的。一是气相色谱柱的发展，二是其他学科和技术的发展。^[1~5, 13~18]

1952 年 James 和 Martin 提出气液相色谱法，同时也发明了第一个气相色谱检测器。这是一个接在填充柱出口的滴定装置，用来检测脂肪酸的分离。用滴定溶液体积对时间作图，得到积分色谱图。以后，他们又发明了气体密度天平。1954 年 Ray 提出热导计，开创了现代气相色谱检测器的时代。此后至 1957 年，是填充柱、TCD 的年代。

1958 年 Golay 首次提出毛细管柱，同年，Mcwillian 和 Harley 同时发明了 FID，Lovelock 发明了氦电离检测器 (AID)，使检测器的灵敏度提高了 2~3 个数量级。

20 世纪 60 和 70 年代，由于气相色谱技术的发展，柱效大为提高，环境科学等学科的发展，提出了痕量分析的要求，又陆续出现了一些高灵敏度、高选择性的检测器。如 1960 年 Lovelock 提出电子俘获检测器 (ECD)；1966 年 Brody 等发明了 FPD；1974 年 Kolb 和 Bischoff 提出了电加热的 NPD；1976 年美 HNU 公司推出了实用的窗式光电离检测器 (PID) 等。同时，由于电子技术的发展，原有的检测器在结构和电路上又作了重大的改进。如 TCD 出现了恒电流、恒热丝温度以及恒热丝平均温度检测电路；ECD 出现恒频率变电流、恒电流脉冲调制检测电路等，从而使性能又有明显提高。

20 世纪 80 年代，由于弹性石英毛细管柱的快速广泛应用，对检测器提出了体积小、响应快、灵敏度高、选择性好的要求，特别是计算机和软件的发展，使 TCD、FID、ECD 和 NPD 的灵敏度和稳定性均有很大提高，TCD 和 ECD 的池体积大大缩小。同时，出现了化学发光检测器 (CLD)，以及一批用于化合物的组成和结构分析的联用检测器，如傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、质量选择检测器 (MSD) 和原子发射检测器 (AED) 开始逐渐成为常规使用的检测器。

进入 20 世纪 90 年代，由于电子技术、计算机和软件的飞速发展使 MSD 生产成本和复杂性下降，以及稳定性和耐用性增加，从而成为

最通用的气相色谱检测器之一。其间出现了非放射性的脉冲放电电子俘获检测器 (PDECD)、脉冲放电氦电离检测器 (PDHID) 和脉冲放电光电离检测器 (PDPID) 以及集此三者于一体的脉冲放电检测器 (PDD)。1992 年 Amirav 提出脉冲火焰光度检测器 (PFPD), 4 年后, 美 Varian 公司推出了商品仪器, 它比通常 FPD 灵敏度高 100 倍。

为了提高高效液相色谱 (HPLC) 和超临界流体色谱 (SFC) 的检测灵敏度和选择性, 将某些气相色谱检测器应用于这些领域, 也是气相色谱检测器发展的内容之一。

据报道, 现有气相色谱检测器约 50 余种。根据 J. Chromatogr. Sci. 每年刊载世界各公司的色谱仪器指南对 1979~1998 年 20 年间其中 12 年的数据, 统计各气相色谱检测器的种类及其生产厂商数量, 按厂商数量对检测器排名次如下。前十二名依次为: TCD, FID, ECD, FPD, NPD, PID, MSD, FTIR, 氦电离检测器 (HID), 电导检测器 (ELCD), CLD 和 AED。十二名以后为其他检测器。形成此名次的大体过程如下。

1. TCD 和 FID 一直是互为第 1、2 位, 它们是二个应用最广的检测器。

2. ECD 和 FPD 基本上相互稳居 3、4 位。

3. 1983 年以前该指南中尚无 NPD 商品检测器报道, 1985 年开始报道就占第七位, 20 世纪 80 年代末 90 年代初其名次曾一度超过 ECD 和 FPD。PID 在 1988 年以前还处于 10 位以后, 1988 年一跃成第六位。现 NPD 和 PID 基本上处于 5、6 位。

4. MSD 和 FTIR 原在第 5、6 位, 20 世纪 80 年代末至今为第 7、8 位。

5. HID 20 年基本保持仅次于上述检测器的地位, 在第 8、9 位之间。

6. ELCD 和 CLD 于 20 世纪 80 年代末开始进入 10 位之内, 现基本上处在第 9~11 位。

7. AED 20 世纪 90 年代开始步入商品检测器, 基本上处于第 12 位。该检测器生产商虽少, 但近年得到广泛应用, 是最常用的检测器之一。

8. 其他检测器 20 世纪 70 年代末至 80 年代初还处于 7~10 位

的放射检测器、氡电离检测器、库仑检测器和超声检测器，80年代中至今已退至其他类。12位以后的还有：表面电离检测器、离子迁移率检测器、气体密度天平、荧光检测器、火焰红外发射检测器等。其中表面电离和离子迁移率检测器已表现出较好的发展前景。

第三节 检测器的分类

了解检测器的分类，可从整体把握其性能特征和工作原理。文献中对检测器有多种分类方法。本书按检测器的性能特征和工作原理分成两种分类法。

一、按性能特征分类

从不同的角度去观察检测器性能，有如下分类：

1. 对样品破坏与否

组分在检测过程中，如果其分子形式被破坏，即为破坏性检测器，如 FID、NPD、FPD、MSD 等。

组分在检测过程中，如仍保持其分子形式，即为非破坏性检测器。如 TCD、PID、IRD 等。

2. 按响应值与时间的关系

检测器的响应值为组分在该时间的累积量，为积分型检测器，如体积检测器等。现气相色谱分析中，此类检测器一般已不用。

检测器的响应值为组分在该时间的瞬时量，为微分型检测器。本书介绍的所有检测器，均属此类。

3. 按响应值与浓度还是质量有关

检测器的响应值取决于载气中组分的浓度，为浓度敏感型检测器，或简称浓度型检测器。它的响应值与载气流速的关系是：峰面积随流速增加而减小，峰高基本不变。因当组分量一定、改变载气流速时，只是改变了组分通过检测器的速度，即改变了半峰宽，其浓度不变。如 TCD、PID 等。凡非破坏性检测器，均是浓度型检测器。

当检测器的响应值取决于单位时间内进入检测器的组分量时，为质量（流量）敏感型检测器或简称质量型检测器。它的响应值与载气流速的关系是：峰高随流速的增加而增大，而峰面积基本不变。因当

组分量一定，改变载气流速时，即改变了单位时间内进入检测器的组分量，但组分总量未变，如 FID、NPD、FPD、MSD 等。

4. 按不同类型化合物响应值的大小

检测器对不同类型化合物的响应值基本相当，或各类化合物的 RRF 值之比小于 10 时，称通用型检测器，如 TCD、PID 等。

当检测器对某类化合物的 RRF 值比另一类大十倍以上时，为选择性检测器。如 NPD、ECD、FPD 等。

二、按工作原理（检测方法）分类^[13,14]

按检测器的性能特征分类对把握检测器的某项性能十分有益，但众多的检测器，各有多种性能。某检测器归哪类，似乎没有一个内在的规律可循。如按工作原理或检测方法分类，因一种检测器只有一种工作原理，比较明确，有一定的规律可循，比较容易掌握。

从工作原理考虑，检测器是利用组分和载气在物理或（和）化学性能上的差异，来检测组分的存在及其量的变化的。这些差异有多方面：利用组分与载气物理常数，如热导系数、密度等的差异来检测，称为物理常数检测法；利用组分与载气的光发射、吸收等性能的差异来检测，称光度学检测法等。上述方法中，不少都是分析化学中比较成熟的检测方法，如光度法、电化学法和质谱法，经过近二十余年的发展，现已为气相色谱法所用。这些装置已成了气相色谱仪中的一个检测器。因此，现气相色谱检测器已成阵容。表 1-1 为按检测方法分类的常见气相色谱检测器。

表 1-1 常见气相色谱检测器分类表

检测方法	工作原理	检测器		应用范围
		中文名称	符号	
1. 物理常数法	热导系数差异	热导检测器	TCD	所有化合物
	密度差异	气体密度天平	GDB	所有化合物
2. 气相电离法	火焰电离	火焰电离检测器	FID	有机物
	热表面电离	氮磷检测器	NPD	氮、磷化合物
	化学电离	电子俘获检测器	ECD	电负性化合物
	光电离	光电离检测器	PID	所有化合物
	氮电离	氮电离检测器	HID	电离能低于 19.8eV 的化合物

续表

检测方法	工作原理	检测器		应用范围
		中文名称	符号	
2. 气相电离法	氦电离	氦电离检测器	AID	电离能低于 11.8eV 的化合物
	离子迁移率	离子迁移率检测器	IMD	所有有机物
3. 光度法	原子发射	原子发射检测器	AED	多元素 (也具选择性)
	原子吸收	原子吸收检测器	AAD	多元素 (也具选择性)
	原子荧光	原子荧光检测器	AFD	某些有机金属化合物
	分子发射	火焰光度检测器	FPD	硫、磷化合物
	化学发光	化学发光检测器	CLD	氮、硫、多氯烃和其他化合物
	分子荧光	分子荧光检测器	MFD	具荧光特性化合物
	火焰红外发射	火焰红外发射检测器	FIRE	环境和工业污染物
	分子吸收	傅里叶变换红外光谱	FTIR	红外吸收化合物 (结构鉴定)
	分子吸收	紫外检测器	UVD	紫外吸收化合物
4. 电化学法	电导变化	电导检测器	ELCD	卤、硫、氮化合物
	电流变化	库仑检测器	CD	无机物和烃类
	原电池电动势	氧化锆检测器	ZD	氧化、还原性化合物或单质
5. 质谱法	电离和质量色散相结合	质量选择检测器	MSD	所有化合物 (结构鉴定)

有的文献还将检测器分成总体性能检测器 (bulk property detector) 和溶质性能检测器 (solute property detector) 两大类。前者是测量组分进入检测器前、后流动相某些总体物理性能的变化, 如表 1-1 中之 1 法。后者是测量流动相不具备的 (或十分小)、而溶质 (即组分) 具有的某些性质, 如俘获电子 (ECD)、发射光谱 (AED、FPD) 等, 即表 1-1 中 2~5 法。所以, 表 1-1 分类法与此分类基本是一致的。

第四节 检测器的要求^[1~7]

一个理想的检测器应该能瞬间真实地反映出柱后载气中组分的存在及其量的快速变化。因此, 就有以下要求:

① 希望在无组分流出现, 即仅有载气通过检测器时, 其响应信号曲线——基线, 是稳定而无波动的, 于是, 就有噪声和漂移的要求;

②希望极痕量的组分进入检测器就有响应，于是，就有灵敏度和检测限的要求；

③希望在某些情况下，对所有进入检测器的组分均有响应，而在另一些情况下，仅对某类（种）化合物有响应，于是，就有通用性和选择性的要求；

④希望保持高效毛细管柱的分离效能，就有柱后谱带不变宽的要求；

⑤希望十分窄的谱带快速通过检测器时，峰形不失真，就有检测器的响应时间要求；

⑥希望定量准确、可靠，就有相对响应因子、线性和线性范围的要求等。

一、噪声和漂移

通常，检测器的基线稳定性可用噪声和漂移二指标来衡量。

1. 噪声

由于各种原因引起的基线波动，称基线噪声（ N ）。无论在没有组分流出还是有组分流出时，这种波动均存在。它是一种背景信号。噪声分短期和长期噪声二类。如图 1-1 所示。

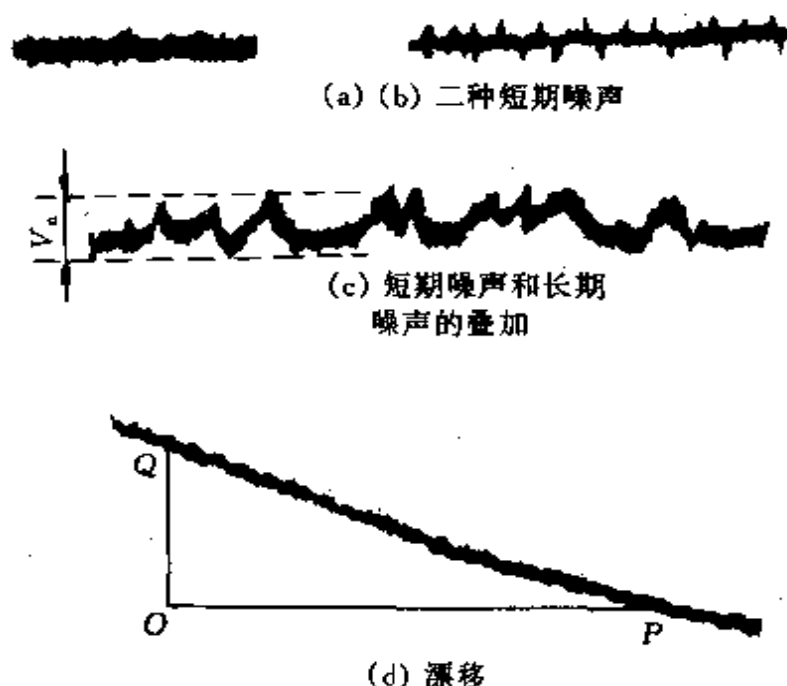


图 1-1 噪声和漂移图

短期噪声是来回摆动的信号，其频率明显比色谱峰快。此噪声能用适当的噪声滤波器将其除去，对分析工作影响不大。

长期噪声的出现频率与色谱峰相当，此噪声不能用滤波器除去，也无法与这样大响应值的色谱峰区别开。它对接近检测限的组分测定有较大的影响。

噪声的测量通常是取 10~15min 的噪声带来计算。噪声带用峰对峰的二条平行线来确定，见图 1-1 中虚线所示。此为测得的噪声 V_n ，单位为 mV。这时，检测器的噪声电平 (N_D) 见式 (1-1)：

$$N_D = V_n A \quad (1-1)$$

式中 V_n ——从记录的色谱图上测得的噪声，mV；

A ——衰减。

2. 漂移

基线随时间单方向的缓慢变化，称基线漂移。如图 1-1 (d) 所示。漂移的测量通常是取 0.5h 或 1h 内基线的变动来计算。从低电平点 P 作水平线，从高电平 Q 作垂直线，相交得交点 O 。这时，检测器的漂移为 $D_t = \frac{OQ}{OP}$ ，单位为 mV/h。

噪声和漂移除与检测器本身的性能有关外，噪声还可能来自于：检测器和数据处理系统的机械或电噪声；检测器加热、通气、火焰点燃、加电流等操作噪声；以及载气不纯或漏气、柱流失等噪声。而漂移大多与仪器中某些单元尚未进入稳定状态有关。如载气流量，汽化室、柱和检测器的温度，柱和隔垫的流失等。多数情况下，漂移是可以控制和改善的。

二、灵敏度和检测限

灵敏度和检测限是衡量检测器敏感程度的指标。

1. 灵敏度

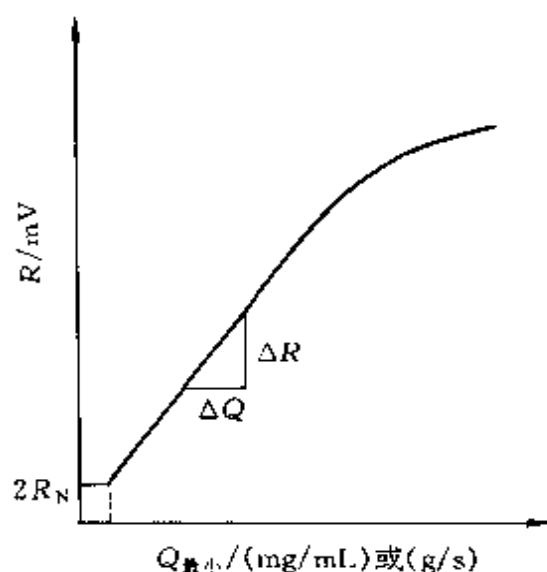


图 1-2 组分量与响应值图

灵敏度是指通过检测器物质的量变化时,该物质响应值的变化率。图 1-2 为不同组分量 (Q) 与对应响应值 (R) 图,直线部分斜率即为灵敏度 (S) 见式 (1-2):

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q} \quad (1-2)$$

检测器按其响应特征,可分为浓度型和质量型两类。前者 Q 为浓度 (c),单位为 (mg/mL); 后者 Q 为质量流量 (m),单位为 (g/s),因此,两者灵敏度的具体计算式是不同的。推导如下:

(1) 浓度型

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta c} = \frac{hc_1}{m/(W_{h/2} \cdot c_2 \cdot F)} = \frac{Ac_1c_2F}{m} \quad (1-3)$$

式中 h ——峰高, mm ;

$W_{h/2}$ ——半峰宽, mm ;

A ——峰面积, mm^2 ;

c_1 ——记录器或数据处理机灵敏度, mV/mm ;

c_2 ——纸速倒数, min/mm ;

F ——载气流速 (换算至检测器温度下之流速), mL/min ;

m ——样品质量, mg 。

因气体和液体的样品浓度单位不同,故 S 值的单位、含义等也略有不同。见表 1-2。

表 1-2 气体和液体的灵敏度符号、单位及含义

样品状态	灵敏度	符号	单位	含 义
气体	体积灵敏度	S_v	$\text{mV} \cdot \text{mL/mL}$	每毫升载气中含有 1mL 气体组分时,所产生的毫伏数
液体	质量灵敏度	S_g	$\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	每毫升载气中含有 1mg 组分时,所产生的毫伏数

测量灵敏度应在检测器的线性范围内进行。其信号应较检测限大 10~100 倍;或在相同的条件下较噪声大 20~200 倍。

TCD、ECD 等均是浓度型检测器,它们的灵敏度可用式 (1-3) 计算。

(2) 质量型

$$S_t = \frac{\Delta R}{\Delta m} = \frac{hc_1}{m/(W_{h/2} \cdot c_2)} = \frac{60Ac_1c_2}{m} \quad (1-4)$$

式中符号意义同前， S_t 的单位为 $\text{mV} \cdot \text{s/g}$ 或 C/g ，即有 1g 样品通过检测器时，每秒钟所产生的电位或电量（库仑）数。

测量灵敏度时的要求同浓度型。

FID、NPD 等均是质量型检测器，它们的灵敏度可用式（1-4）计算。

2. 检测限

在灵敏度计算中没有明确噪声大小，因而操作者可以将检测器的输出信号，通过放大器放到足够大，从而使灵敏度相当高。显然这是不妥的，必须考虑噪声这一参数。将产生两倍噪声信号时，单位体积的载气或单位时间内进入检测器的组分量称为检测限。则：

$$D = \frac{2N}{S} \quad (1-5)$$

式中 N ——噪声， mV 或 A ；

S ——检测器灵敏度；

D ——检测限，其单位随 S 不同也有三种：

$$D_g = \frac{2N}{S_g}, \text{ 单位为 } (\text{mg/mL}) \quad (1-6)$$

$$D_v = \frac{2N}{S_v}, \text{ 单位为 } (\text{mL/mL}) \quad (1-7)$$

$$D_t = \frac{2N}{S_t}, \text{ 单位为 } (\text{g/s}) \quad (1-8)$$

有时也用最小检测量（MDA）或最小检测浓度（MDC）作为检测限。它们分别是产生两倍噪声信号时，进入检测器的物质质量（g）或浓度（ mg/mL ）。

不少高灵敏度检测器，如 FID、NPD、ECD 等往往用检测限表示检测器的性能。

灵敏度和检测限是两个从不同角度表示检测器对物质敏感程度的指标，前者越大、后者越小，示检测器性能越好。

三、通用性和选择性

不同种类化合物，其单位质量物质在检测器上的响应值之比小于 10 时，该检测器为通用型检测器。如 TCD、PID、HID、MSD、FTIR 和 AED 等均属此类。

当某类化合物的响应值比另一类大 10 倍以上时，通常认为该检测器具有选择性。所以，选择性 (S) 可用二类化合物在该检测器上的灵敏度来测量：

$$S = \frac{S_i}{S_r} \quad (1-9)$$

式中 S_i ——具选择性组分的灵敏度；

S_r ——参考或干扰组分（通常用不含杂原子的烃类）的灵敏度。

NPD、ECD、FPD 等都是典型的选择性检测器。由于有选择性，检测器仅对某类化合物有特征响应，就可排除样品中其他组分的干扰。从而，可免除或简化复杂样品的前处理，降低对色谱柱分离能力的要求。

因选择性是一无量纲参数，故通常用两类化合物的相对摩尔响应值 (RMR) 或相对质量响应值 (RWR) 之比来表达：

$$S = RMR = \frac{R_i^{\text{mol}}}{R_r^{\text{mol}}} \quad (1-10)$$

或
$$S = RMR = \frac{R_i^m}{R_r^m} \quad (1-11)$$

式中 R_i^{mol} 和 R_r^{mol} ——分别为被测和参考化合物的摩尔响应值；

R_i^m 和 R_r^m ——分别为被测和参考化合物的质量响应值。

有时将选择性大于 1000 的情况，称专一性。如在 NPD 上，N、P 化合物对烃类的选择性均大于 10^4 ，不少文献称 NPD 为氮、磷化合物专一性（响应）检测器，同样，可称 FPD 是含磷、硫化合物专一性（响应）检测器，MSD 和 FTIR 是化合物详细分子结构专一性检测器等。

四、柱后谱带变宽

Scott^[4]认为柱外谱带变宽主要有四个原因，以它们的方差表示为：样品体积扩展 (σ_s^2)、连接管线扩展 (σ_l^2)、牛顿流扩展 (σ_{CF}^2) 和检

测器池体积扩展 (σ_{CM}^2)。柱外谱带变宽方差, 即总方差 (σ_E^2) 为上各方差之和, 见式 (1-12):

$$\sigma_E^2 = \sigma_S^2 + \sigma_T^2 + \sigma_{CF}^2 + \sigma_{CM}^2 \quad (1-12)$$

如要保持柱分辨率, 那么 σ_E^2 应小于柱方差 σ_C^2 的 10%, 见式 (1-13):

$$\sigma_E^2 \leq 0.1 \sigma_C^2 \quad (1-13)$$

据塔板理论, $\sigma_C^2 = \left(\frac{V_R^2}{n} \right)$, $\sigma_S^2 = \left(\frac{V_0^2}{n} \right)$

式中 σ_S^2 ——死时间峰的方差;

V_R ——保留体积;

V_0 ——死体积;

n ——理论塔板数。

式 (1-13) 经进一步换算后可得对毛细管柱的总方差, 见式 (1-14):

$$\sigma_E^2 \leq 0.06 \pi^2 r_i^5 L_i \quad (1-14)$$

式中 r_i 、 L_i ——分别为毛细管柱的半径和柱长。

对填充柱的总方差见式 (1-15):

$$\sigma_E^2 \leq 0.068 \pi^2 r^4 L d_p \quad (1-15)$$

式中 r 、 L ——分别为填充柱的半径和柱长;

d_p ——填料直径。

用式 (1-14) 和式 (1-15) 即可计算不同填充柱和毛细管柱允许的柱外谱带变宽。表 1-3 举出了某些计算结果。

表 1-3 不同色谱柱允许的柱外变宽体积

柱规格	填充柱	毛细管柱		
		大口径柱	标准柱	高效柱
长度/m	2.0	10	100	400
半径/mm	2.3	0.265	0.125	0.05
填料直径/mm	0.080	-	-	-
柱外变宽体积/ μL	54.8	2.78	1.34	0.27

可以看出: 柱内径越小, 要求柱外变宽体积亦小。为了减少谱带柱外变宽, 柱后至检测器的连接管应尽量短和内径小, 这样可以降低连接管线变宽和牛顿流变宽。近年已发展成可将毛细管柱直接插入检

测器, 如 FID、NPD、ECD 等, 基本上消除了柱后至检测器的连接管。即消除了式 (1-12) 右边第二、三项的影响。第一项为柱前扩展, 必须注意进样谱带越窄越好, 在此不再讨论, 详见《气相色谱方法与应用》分册。所以, 表 1-3 列出的允许柱外变宽体积, 即可看作主要是检测器的池体积。尽管近年来, 检测器池体积不断缩小, 如 FID 池体积已接近零, TCD 已小至 $3\mu\text{L}$, 但由于各种原因, 其他检测器池体积减小仍有一定限度。如 PID 现最小池体积为 $40\mu\text{L}$, ECD 为 $100\sim 150\mu\text{L}$ 。所以, 如用毛细管柱, 特别是高效柱, 除 FID 外, 基本上均要产生一定的谱带变宽。因此, 通常采取加尾吹气的办法, 以降低检测器的有效体积, 减小谱带变宽。然而, 像 TCD、ECD 等浓度型检测器, 加尾吹气后将使样品稀释, 出现灵敏度下降。所以尾吹量要适中。

除加尾吹气外, 降低检测器池的压力也能有效地减小谱带变宽^[19]。TCD、PID、ECD 等均可采用。

五、时间常数^[20,21]

组分进入检测器至响应出 63% 的电信号所经过的时间, 为该检测器的时间常数 (τ) 或称响应时间 (R_t)。它是实际 GC 系统

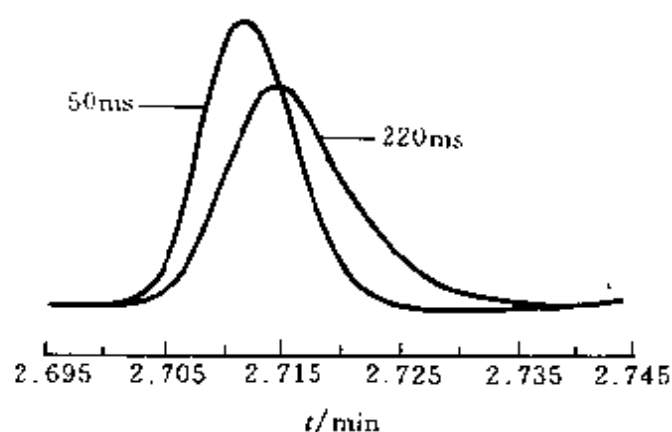


图 1-3 不同时间常数之峰形

(检测器、放大器) 对输出信号的滞后时间。 τ 值应该越小越好。特别是毛细管柱广泛应用后, 此指标尤显重要。检测器的响应时间应使峰形失真小于 1%^[3]。图 1-3 表示同一色谱峰在不同时间常数下之峰形。可以看出, τ 值小, 半峰宽窄, 峰

高大; τ 值大, 半峰宽变宽, 峰高下降。两者峰形不同, 但峰面积相等。问题是 τ 值大, 半峰宽变宽后, 还伴有拖尾, 使柱效下降。

τ 值对不同保留时间 (t_r) 的色谱峰有不同的影响。 τ 和 t_r 以及柱理论塔板数 (n) 的关系见式 (1-16):

$$\tau = \frac{t_r}{\sqrt{n}} \quad (1-16)$$

显然，柱效越高，保留时间越短的峰，要求时间常数越小。半峰宽变宽和峰高下降的程度取决于半峰宽对时间常数之比。要使记录下的色谱峰失真小于 1%，通常要求半峰宽大于十倍时间常数 (τ)。即：

$$W_{1/2} > 10\tau \quad (1-17)$$

图 1-4 表示半峰宽为时间常数的不同倍数时，其色谱峰峰高的下降和半峰宽的变宽曲线。表 1-4 为与该图配合的几个实例。

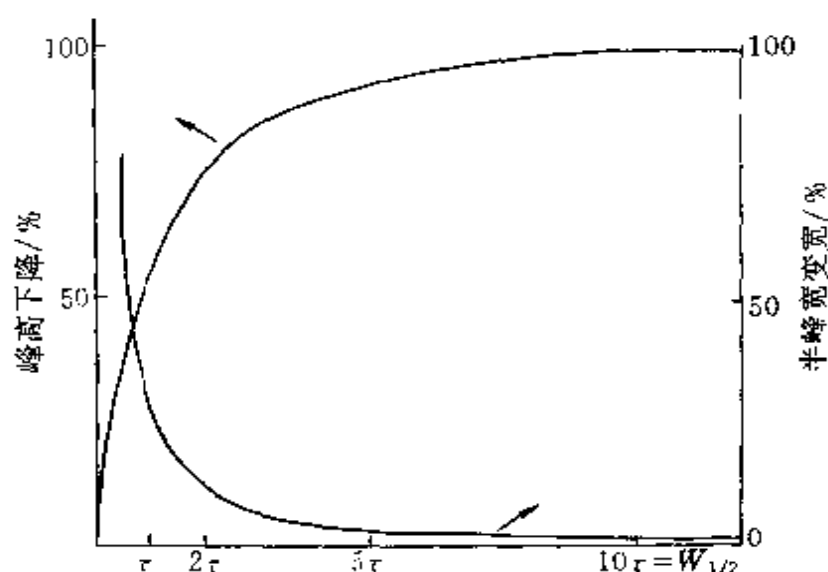


图 1-4 $W_{1/2}$ 为 τ 的不同倍数时，色谱峰高下降和峰宽变宽曲线

表 1-4 τ 对不同 $W_{1/2}$ 的色谱峰高和峰宽的影响

检测器 τ 值/ms	流出峰			
	半峰宽 ($W_{1/2}$) /s	$\frac{W_{1/2}}{\tau}$	半峰宽变宽/%	峰高下降/%
500	5	10	0	0
	1.25	2.5	10	10
	0.3	0.6	55	40
120	1.25	10.4	0	0
	0.3	2.5	10	10
30	0.3	10	0	0

τ 值的设置还与检测器种类和量程有关。表 1-5 为北京分析仪器厂 SP-3400 气相色谱仪各检测器时间常数的推荐设置值。

表 1-5 检测器的 τ 设置值^[10]

检测器	量程	τ 设置值/ms		检测器	量程	τ 设置值/ms	
		正常	快速			正常	快速
FID 和 NPD	10^{-12} A	270	50	FPD	10^{-10} A	1000	50
	10^{-11} A	72	50		10^{-9} A	100	5
	10^{-10} A	7.2	5		10^{-8} A	10	0.5
	10^{-9} A	0.7	0.5	ECD	1	200	50
	10^{-8} A	0.07	0.05		10	20	5

通常填充柱的半峰宽为几秒至几十秒，甚至更大，即便是毛细管柱的半峰宽多数也仅小至十分之几秒。而现代检测器的 τ 值均是以毫秒计的，所以完全满足绝大多数毛细管色谱峰的要求。操作时注意选择适当的设置值即可。

六、相对响应因子、线性和线性范围

相对响应因子、线性和线性范围都是定量中十分重要的参数。

1. 相对响应因子 (RRF)

组分通过检测器即有信号产生，此信号称检测器的响应，信号大小称响应值。检测器的响应值取决于组分的性质和浓度（质量或质量流量）。在同一检测器上，同一物质的浓度越大，其响应值越大；浓度相同，但组分不同，其响应值也不同。

众所周知、气相色谱分析是用各组分的响应值（峰面积或峰高）来定量的。为此，必须掌握各组分在不同检测器上的响应特性。相对响应因子 (Relative Response Factors, RRF) 或称相对响应值 (s) 就是表明此响应特性的指标。它是指某一组分与相同量参比物质，两者响应值之比，可用式 (1-18) 表示：

$$RRF = \frac{A_i/Q_i}{A_s/Q_s} \quad (1-18)$$

式中 A_i, A_s ——分别为组分和参比物质的峰面积；

Q_i, Q_s ——分别为组分和参比物质的量。

由于表示组分或参比物质质量可用质量分数或摩尔，故 RRF 也有相对质量响应因子 (RWR 或 f_i) 和相对摩尔响应因子 (RMR) 之分。

组分的 RRF 越大, 示其响应值越大。通常要准确定量, 必须用 RRF 值, 且此值稳定性要好。该值可从文献中查到, 也可预测, 以后在各章中将详细讨论。

2. 线性

不同类型检测器的响应值 (R_i) 与进入检测器的组分浓度、质量或质量流量 (Q) 之间的关系, 可用下通式表达:

$$R_i = CQ^n \quad (1-19)$$

式中 C ——常数。

$n=1$ 时, 该检测器为线性响应。

$n \neq 1$ 时, 为非线性响应。

线性响应的关系, 还可用以下两种作图法来表达。

(1) 在双对数坐标纸上, 作响应值与组分量间的关系图, 图中曲线的斜率为 1 ± 0.05 时, 为线性响应 (A); 斜率大于或小于 1 ± 0.05 (B、C) 时, 均为非线性响应。见图 1-5。

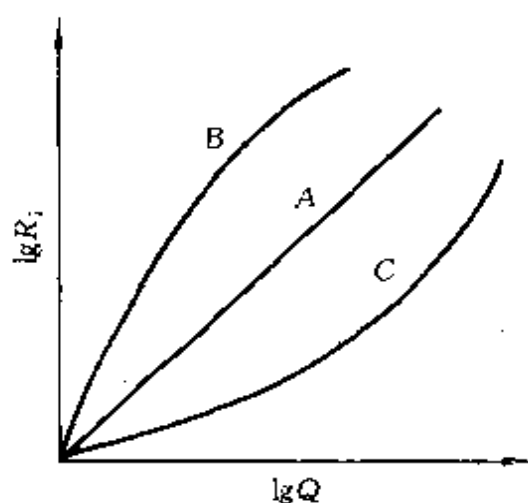


图 1-5 双对数坐标图上的线性与非线性

(2) 在单对数坐标纸上, 作单位组分量的响应值 (即摩尔响应值) 或称检

测器的响应指数 (Response Index of detector) 与组分量之间的关系图。线性响应时, 其单位组分量的响应值是恒定的, 见图 1-6。其偏离恒定值容许量为 $\pm 5\%$ 。

现所有商品检测器基本上都是线性检测器。唯独火焰光度检测器测硫时, 其响应值与组分量是非线性, 而呈二次方的关系。即式 (1-19) 中之 $n=2$ 。

3. 线性范围

进入检测器的组分量与其响应值保持线性关系, 或是灵敏度保持恒定所覆盖的区间, 称线性范围。其下限为该检测器的检测限; 当响应值偏离线性大于 $\pm 5\%$ (有的文献为 $\pm 20\%$) 时, 为其上限。因此,

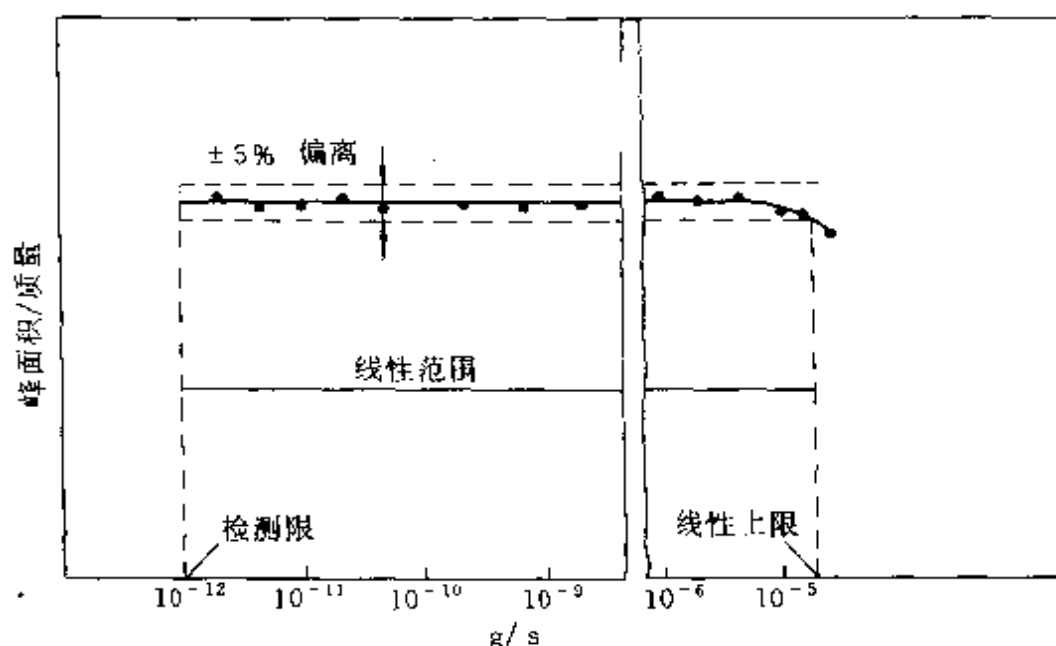


图 1-6 单对数坐标图中的线性响应和线性范围

线性范围 (LR) 可以检测器保持线性响应时, 其最大组分量 ($Q_{\max}$) 和最小组分量 ($Q_{\min}$) 之比来计算, 见式 (1-20):

$$LR = \frac{Q_{\max}}{Q_{\min}} \quad (1-20)$$

如 FID 的最小检测质量流量为 10^{-12} g/s, 其响应值偏离线性达 $\pm 5\%$ 时之质量流量为 10^{-5} g/s, 那么其线性范围为 10^7 , 如图 1-6 所示。

线性和线性范围对组分准确定量, 是十分重要的。实际工作中, 要确保检测器为线性响应 (FPD 测硫例外), 被测样品浓度特别是宽浓度范围的样品, 在线性范围内工作。

请注意, 检测器的动态范围与线性范围是两个概念。动态范围是指进入检测器的组分量增加, 信号也增大, 不管其响应是否呈线性, 均属动态范围。所以它大于等于线性范围。如 FID 线性范围为 $10^6 \sim 10^7$, 动态范围为 $10^3 \sim 10^9$ 。作者建议不要将动态范围称“动态线性范围”, 以免混淆。

表 1-6 为常用气相色谱检测器典型性能对照。^[22]

表 1-6 常用气相色谱检测器典型性能对照表

检测器	类型	检测限	选择性	线性范围	最高使用温度/℃	操作和维护的复杂性 ^①
TCD	通用性	4×10^{-10} g/mL (丙烷)	—	$>10^5$	400	1
FID	通用性 (有机物)	2×10^{-12} g/s	—	$>10^7$	420	1
NPD	选择性	$N_i \leq 1 \times 10^{-13}$ g/s $P_i \leq 5 \times 10^{-14}$ g/s	N/P: 1 : 5 N/C: 5×10^4 : 1 P/C: 10^5 : 1	10^5	420	2
ECD	选择性	高度可变、最低可达 5×10^{-15} g	—	10^4	420	2
FPD	选择性	$S_i < 1 \times 10^{-11}$ g/s $P_i < 1 \times 10^{-12}$ g/s	S/C: $10^3 \sim 10^6$: 1 P/C: $>10^6$: 1	$S_i \geq 10^3$ $P_i \geq 10^4$	420	2
AED	通用性	0.1~20 pg/s (取决于元素)	$(10^3 \sim 10^4)$: 1 (取决于元素)	$10^3 \sim 10^4$	450	4
PID	通用性或 选择性	2×10^{-13} g/s	与光源及化合物的 电离电位有关	$>10^7$	350	2
ELCD	选择性	$Cl_i: 5 \times 10^{-13}$ g/s $N_i: (2 \sim 4) \times 10^{-12}$ g/s $S_i: (2 \sim 4) \times 10^{-12}$ g/s	$Cl/C_i: >10^6$: 1 $N/C_i: >10^6$: 1 $S/C_i: 5 \times 10^4$: 1 $NO/N_i: >10^2$: 1	$Cl_i: 10^6$ $N_i: 10^4$ $S_i: 10^4$	400	2
TEA	选择性	100 pg	N-NO/C: ∞ N-NO/NO: (1~4) : 1	10^6	高于色谱 柱的最高 使用温度	3
FTIR	通用性或 选择性	4 pg~40 ng	可变	10^4	280~375	4
MSD	通用性或 选择性	EI: 10~100 pg NCI: 可低至 25 fg	可变	10^5	350	低分辨率: 4 高分辨率: 5

① 将检测器操作和维护的复杂性从简单(1)到复杂(5)分成五等。

第五节 微电流放大器

从检测器产生的电信号至得到一张色谱图或分析结果,一般还要经过下两步:一是放大器放大,二是记录器记录或数据处理系统处理。将分别在本节和下节讨论。

一、放大器的作用

检测器产生的电信号往往是很微弱的。如 FID 电离室中极化极和收集极间的电阻高达 $10^{10}\Omega$ 以上, 输出的信号电流通常仅 $10^{-14}\sim 10^{-7}$ A。记录器的输入电阻通常 $\leq 1k\Omega$; 数据处理机输入电阻较高, 也仅为 $10^7\Omega$ 。它们与检测器内阻相比, 均为低阻抗。所以两者直接相连, 不匹配。另外, 如此小的微电流直接进入低阻抗的记录系统, 产生的信号功率极小, 不足以推动记录笔工作。因此, 放大器的作用有两方面: 一是放大器的输入阻抗要高, 使与检测器匹配, 但输出阻抗要低, 使与记录器或数据处理机匹配即起阻抗变换作用; 二是放大器的输入和输出电压可基本不变, 但对输入微电流要不失真地比例放大, 即它仅对电流放大, 电压并不放大。

放大器的电压放大倍数 (K_V) 和电流放大倍数 (K_I) 可写成式 (1-21) 和式 (1-22):

$$K_V = U_{out}/U_{in} \cong 1 \quad (1-21)$$

$$K_I = I_{out}/I_{in} = (U_{out}/R_{out})/(U_{in}/R_{in}) = (U_{out}/U_{in})(R_{in}/R_{out}) \quad (1-22)$$

式中 U_{out} 、 U_{in} ——分别为放大器的输出和输入电压;

I_{out} 、 I_{in} ——分别为放大器的输出和输入电流;

R_{out} 、 R_{in} ——分别为放大器的输出和输入电阻。

将式 (1-21) 代入式 (1-22) 得式 (1-23):

$$K_I = R_{in}/R_{out} \quad (1-23)$$

即电流放大倍数取决于放大器输入和输出电阻值之比。通常输入电阻为 $10^7\sim 10^{10}\Omega$; 输出电阻小于 $10^3\Omega$; 所以放大器对电流的放大倍数为 $10^4\sim 10^7$ 倍。

二、放大器的种类和技术指标^[8,9]

早期的简易直接耦合型和静电计管多级直接耦合型微电流放大器, 现已基本淘汰。但该方式中用集成运算放大器组成的微电流放大器, 国内仍有不少仪器采用, 如 SP-3700、SP-2308、SP-09A 等。它实际上就是一种多级直接耦合、具有较高开环增益, 并加上深度电压负反馈的直流放大器。它的特点是: 有一定的功率输出, 且失调和漂移小, 输入阻抗较高而输出阻抗较低, 还有灵敏度高、稳定可靠、体积

小、质量轻、耗电少等优点。

目前,得到广泛应用的是模块式和单片式集成运算放大器。国内外商品气相色谱仪的微电流放大器均是此方式。一般采用美国 ANA 公司生产的 310J 型组件作为放大器。该组件可看作是一块由线性集成电路组成的电流-电压变换器。它由调制器 MD (输入)、方波振荡器 SG、交流放大器 AC、解调器 DM 和直流放大器 (输出) 五部分组成。它有固态电路的优点,结构十分简单,性能稳定可靠,且价格低廉。单片式常采用如 AD515 等。它体积较模块式小,价格更低廉。它们都十分适用于气相色谱 FID、NPD、ECD、FPD 等检测器微信号电流的放大。

应该指出:不同检测器对放大器性能的要求是不同的,应根据检测器的实际需要来确定。如对噪声 FID 要求 $\leq 1 \times 10^{-14} \text{A}$,以便它对痕量组分的检测;而 ECD 本身的噪声就比 FID 约大 100 倍,故放大器的噪声 $\leq 1 \times 10^{-12} \text{A}$ 已足够,要求它达 $1 \times 10^{-14} \text{A}$ 就无意义了。同样,FPD 本身的噪声更大,故放大器的噪声 $\leq 1 \times 10^{-10} \text{A}$ 即可。综合各项指标,对放大器的要求通常是 FID 最高,NPD 次之,ECD 再次之,FPD 最低,详见表 1-7。

表 1-7 常见检测器的放大器性能指标

指标名称	FID	NPD	ECD	FPD
灵敏度/A	$\leq 1 \times 10^{-14}$	$\leq 5 \times 10^{-14}$	$\leq 1 \times 10^{-12}$	$\leq 1 \times 10^{-10}$
噪声/A	$\leq 1 \times 10^{-14}$	$\leq 5 \times 10^{-14}$	$\leq 1 \times 10^{-12}$	$\leq 1 \times 10^{-10}$
漂移 (30min) /A	$< \pm 2 \times 10^{-14}$	$< \pm 1 \times 10^{-13}$	$< \pm 2 \times 10^{-12}$	$< \pm 2 \times 10^{-10}$
基流补偿范围/A	$10^{-10} \sim 10^{-12}$	$10^{-10} \sim 10^{-12}$	$10^{-8} \sim 10^{-9}$	$10^{-8} \sim 10^{-10}$
输入高阻/ Ω	$10^7 \sim 10^{10}$	$10^7 \sim 10^{10}$	$10^6 \sim 10^9$	$10^6 \sim 10^8$
输入信号线长度	尽量短	较短	可以长些	关系不大
线性范围	10^7	10^5	10^5	10^5
响应时间	小	较小	较大	一般
常设辅助电路	极化电压基流补偿基线位置调节点火电压	钨珠加热电源基流补偿基线位置调节	极化电压 (直流或脉冲) 基流补偿基线位置调节	光电倍增管高压电源基流补偿基线位置调节

三、放大器的操作

作为分析人员对微电流放大器了解上述内容已足够,至于放大器

的具体电路图及放大原理等已超出分析人员了解的范围。但与操作有关的输入高阻和输出衰减电路,还是有必要掌握的。图 1-7 为调制式微电流放大器输入、输出系统示意图。

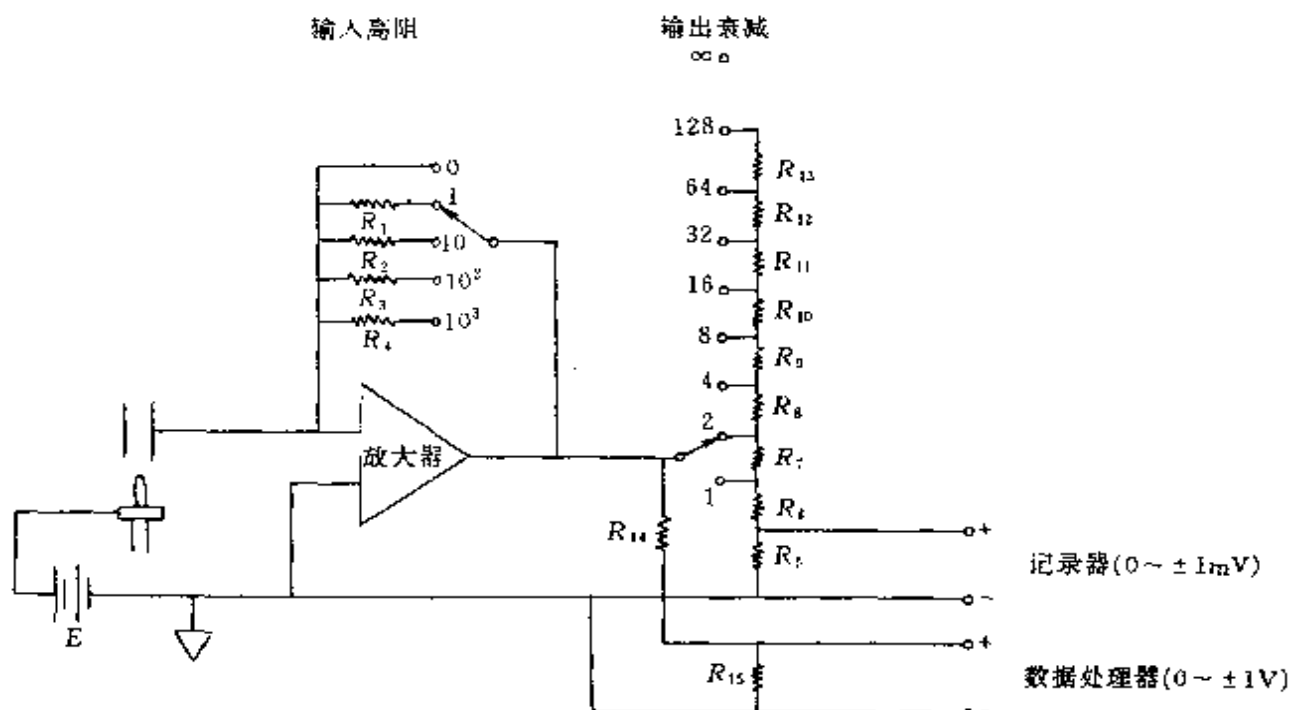


图 1-7 放大器输入、输出系统示意图

1. 输入高阻的设置

即灵敏度设置。 $R_1 \sim R_4$ 为输入高电阻。FID 通常是 $10^7 \sim 10^{10} \Omega$, 不同档是 10 倍的变化。操作时需据样品浓度及相对响应因子 (RRF) 值, 调至一适当值。样品浓度低或 RRF 值小, 可设在高阻值档; 反之即设在低阻值档, 以使放大器的输入信号适中, 得到合适的输出信号。

设置时需注意: 有的仪器用具体的欧姆值表示灵敏度值, 较直观, 不易出错。多数用 1、10、 10^2 、 10^3 或 1、2、3、4 表示灵敏度逐增, 即数字越大, 灵敏度越高。但也有仪器相反, 即数字越大, 灵敏度越低。当输入置“0”时, 即 $R=0$ 输入短路, 示无信号输入放大器。

2. 衰减

在接记录器时, 放大后的输出信号均要经过一输出衰减器, 调至一适当值输出, 以便记录器上的色谱图适中。此为调衰减。

衰减器有串联式和并联式两种。图 1-7 为串联式衰减。放大后之信

号在“1”时，信号经 R_6 ($1.8\text{k}\Omega$)、 R_5 ($0.2\text{k}\Omega$) 分压后，从 R_5 取出输出信号至记录器记录。 $R_7 \sim R_{13}$ 的阻值分别为：2K、4K、8K、16K、32K、64K、128K，相当于 2、4、8、16、32、64 和 128 档衰减值 (A)。衰减值是对输出信号衰减的倍数。它是按式 (1-24) 计算而得的：

$$A = \frac{\sum R_i}{R_0} \quad (1-24)$$

式中 R_i ——衰减输出信号经过的电阻值， Ω ；

R_0 ——未衰减输出信号经过的电阻值 (图 1-7 中为 2K)， Ω 。

如图 1-7 中衰减设置在“4”时，输出信号经过 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_5 ，衰减值为：

$$A = \frac{4\text{K} + 2\text{K} + 1.8\text{K} + 0.2\text{K}}{2\text{K}} = 4 \quad (1-25)$$

其意义是：输出信号有 2/4 降在 R_8 上，1/4 降在 R_7 上，实际取出全信号的 1/4 至记录器上作图。所以，有的仪器衰减用 1、2、4、8、…128 表示；有的用 1、1/2、1/4、1/8、…1/128 表示，两种表示法均可，衰减值为 ∞ 为输出信号断路，即无信号输出。

积分仪和数据处理机的输入电压范围为 0~1V，所以，放大器的输出不需通过衰减器，用分压电阻直接引出与其相连即可。见图 1-7。这时，色谱图大小调节可用数据处理机衰减键，而与放大器的衰减无关。

第六节 记录器和数据处理系统

记录器又称记录仪，通常用自动平衡电子电位差计作记录器。它是如实记录气相色谱检测器输出信号的装置。早期均用记录器记录。分析人员据色谱图用手工进行处理和计算，得到定性、定量结果。该图真实性强，如处理恰当，对高、低含量组分，或先、后流出峰或未完全分离峰、基线漂移峰和大峰尾部的小峰等，均能给出一定准确度的结果。但工作量较大。目前，记录器仍然是记录色谱图的有效工具。

色谱数据处理系统通常指数字积分仪、色谱数据处理机和色谱工作站。检测器的输出接该系统后，可得到峰面积等数据，或还可进行

定性、定量计算，打印出分析结果，甚至可进行仪器控制。不同处理装置的功能及配备计算机情况见表 1-8。

表 1-8 记录器和三种数据处理装置的功能及配备计算机情况比较

装置名称	色谱图	保留时间 和峰面积	定性	定量	报出结果	仪器控制	计算机	
							专用	通用
记录器	+	—	—	—	—	—	—	—
数字积分仪	—	+	—	—	—	—	—	—
数据处理机	+	+	+	+	+	±	+	—
工作站	+	+	+	+	+	+	—	+

注：“+”有此功能；“—”无此功能；“±”有的有此功能，有的无此功能。

必须指出，不能一概认为经处理装置打出的数据比手工准确度高、精密度好。GC 系统稳定，噪声、漂移小，色谱峰基本上完全分离，用仪器的初始值基本上就可得到优于手工的结果。如果基线噪声、漂移及峰分离不理想，各参数，特别是关键参数设置不妥，那么处理装置打出的结果还不如手工准确和精密。因此，分析人员对数据处理装置的工作原理，特别是一些关键参数的物理意义要有所了解，方能针对不同情况设置合适的参数，得到理想的结果。本节仅对记录仪、数据处理机和工作站作一概述，其他内容可参阅本丛书《色谱数据处理》分册和各公司产品说明书。

一、记录器^[8,9]

1. 工作原理

图 1-8 为典型的连续零点平衡电位计记录器工作原理示意图。差动放大器 (A) 将检测器来的信号 (V_x) 与参考电压 (V_0) 比较，其电压差 ($V_x - V_0$) 被放大后加至可逆电机 (M_1) 上。记录笔头和滑线电阻是连在一起，并随 M_1 的转动而左右移动的。如 $(V_x - V_0) > 0$ ， M_1 正转，使 V_0 增加；当 $V_0 = V_x$ 时，即 $V_x - V_0 = 0$ ，无电压差加至电机上， M_1 不动。如 $(V_x - V_0) < 0$ ， M_1 反转， V_0 减小至等于 V_x ， M_1 转动停止。所以， V_0 是跟踪 V_x 而变化的； V_0 的变化就是 V_x 的变化。同步电机 (M_2) 带动记录纸以一定速度移动为 X 方向， V_x 的变化通过记录笔画出为 Y 方向，最后得到电压(y)-时间(x)曲线的色谱图。

2. 要求

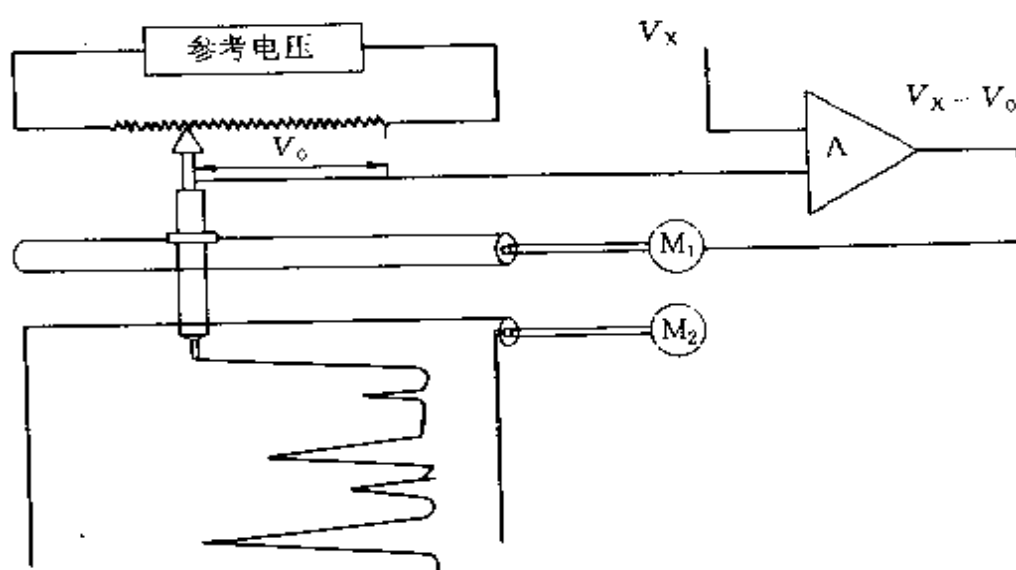


图 1-8 记录器工作原理示意图

为了使 V_0 能及时、如实地跟踪 V_x 的变化，得到准确的保留时间和峰面积值，记录器主要有如下要求。

(1) 输入阻抗 记录器的输入阻抗应与检测器的输出阻抗相匹配。现国内市场上几种型号的记录器，如 XWC 系列、XWT 系列和 LM14-Y(t) 系列记录器的输入阻抗均 $\leq 1k\Omega$ ，与检测器的输出阻抗 $< 1k\Omega$ 相匹配。

(2) 量程 记录器量程要合适。有些记录器是固定量程的，有些是多量程可供选择的。要据检测器的要求，选用不同量程的记录器。如与 TCD 配用，应选 1mV；FID 可选 5mV 或 10mV。

(3) 记录误差和不灵敏区 记录器的记录误差，或称记录基本误差，应小于满量程的 $\pm 0.5\%$ ，最大不超过 $\pm 1\%$ 。记录不灵敏区，或称记录死区，应小于满量程的 0.2% ，最大不超过 0.3% 。否则，记录误差大，灵敏度低。

(4) 噪声和漂移 记录器本身的噪声应小于满量程的 0.2% ，漂移应小于每小时满量程的 1% 。

(5) 线性 在一量程内和多量程之间均要有良好的线性关系。否则，将严重影响定量结果的准确度。

(6) 响应速度 又称全行程时间。对填充柱分析，选用 1s 或

2.5s 均可；但对毛细管柱分析，应选满量程时间小于 0.5s 的记录器。否则，记录笔不能跟踪快速变化的色谱峰，将造成峰形失真。

(7) 零点位置 有的记录器零点位置在量程的一端。显然若将基线调在记录器的零点上，基线稍向负方向漂移，信号就超出记录器的量程，是不妥的。如将基线调在零点以上位置，变衰减档时，基线亦随之上下跳动，显得图形较乱。应选用零点距标尺一端有一定距离的记录器。如 XWC 系列 10mV 量程记录器，其量程设计为 $(-1 \sim 0) \sim +9\text{mV}$ 。XWT 系列和 LM14-Y(t) 两系列的零点均是可在全量程范围内任意设定的，十分方便。

(8) 纸速 纸速要均匀，误差应小于 $\pm 0.2\%$ ，最大不超过 $\pm 1\%$ 。

二、色谱数据处理机

国外文献或产品说明书称积分仪(器)，国内产品称色谱数据处理机或微处理机。

处理机对各种异常峰的处理能力比数字积分仪强，它还可定性、定量和具备其他功能。处理机功能多且完善的原因是采用了专用计算机。所以，在技术上可做到：①它为数字信号，而不是模拟信号；②它为先采集数据、后判断处理，而不是随机实时判断；③它存储和计算能力强。

色谱数据处理机是由模/数(A/D)转换器，专用计算机、键盘以及作图/打印机组成的，图 1-9 为其硬件示意图。

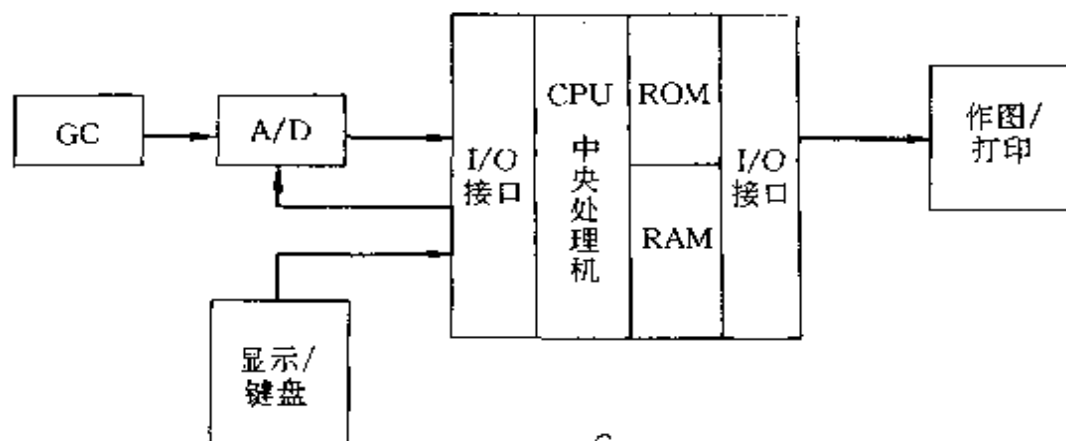


图 1-9 色谱数据处理机硬件示意图

1. 模/数 (A/D) 转换器

检测器的输出是连续变化的电压, 称模拟信号, 而计算机只识别数字信号, 故欲将检测器的信号送至计算机处理, 必须将其转换成数字信号。A/D 转换器主要起此作用, 它将所有的模拟信号, 不管是噪声、漂移还是色谱峰, 均如实地转换成数字, 输至专用计算机。

2. 专用计算机

它由中央处理单元 (CPU)、只读存储器 (ROM)、读写存储器 (RAM) 以及输入/输出 (I/O) 接口电路组成。

(1) CPU 又称微处理机。一般用 8 位机, 如 Z80、8080、8085 等, 有的用 16 位机, 如岛津 C-R7A 为 80786。它主要是由控制器和运算器组成。控制器是计算机的“神经中枢”, 它发出指令指挥和控制各部件运行。运算器完成各种数据计算和逻辑运算。

(2) ROM 用于存储所有固化程序, 如 A/D 输入、波形处理、参数设定、定量计算方法、键输入、打印驱动及打印等。当需要这些程序时, CPU 可从 ROM 中读出, 故称只读存储器。该程序在断电后仍保留。

(3) RAM 用于存储从检测器或键盘等输入的数据, 它们是随不同样品而变化的。断电后即消失。或是输入第二个数据即自动取代第一个数据。

(4) I/O 接口电路 是 CPU 与外部设备、如 A/D 转换器、键盘和打印/作图器之间必用的连接装置。通过它进行信息传输和逻辑控制。

3. 键盘

这是计算机的输入设备。当需要分析人员给计算指令和数据时, 可通过键盘输入。键盘输入有三种方式:

(1) 参数键 它是具体设置分析参数、计算参数等参数值的键。

(2) 功能键 它可查看上述参数或进行某一操作功能如缩图、走纸等。

(3) 对话键 按此键即与处理机对话, 如 ID 表、时间程序等。作图/打印机。

这是计算机的输出设备。处理机的运行状态、中间数据及最后分析结果, 均可从打印/作图器上作图或打印出。

所以,数据处理机的工作原理是:分析过程中 A/D 转换器不断接收 GC 来的信号,将其转换成数字信号送给专用计算机存储起来,这就相当于记录器记录下的原始谱图。专用计算机据分析人员从键盘给的指令,对谱图进行判峰、判基线和测峰面积、以及定性、定量等操作,得到结果从作图/打印器中打出。

三、色谱工作站

色谱工作站是微型计算机的一种。它的特点是配备了适于色谱分析的软件,对于不懂计算机的色谱分析人员,只要稍作训练,掌握该软件中的菜单运行,通过人机对话,即可使用。

色谱工作站自 80 年代出现后,很快得到了广泛的应用,现不少先进仪器均配备工作站。

色谱工作站尽管近年发展、更新很快,但它和色谱数据处理机相比,其组成和工作原理基本上是相同的,不同之处主要有如下三点。

(1) 软件 处理机内是固化程序,故其数据量和谱图处理能力是有限的。如仅有十个文件号,最多仅存十个色谱条件及数据。

工作站是计算机程序(早期产品在 DOS 软件下工作,近年在 Windows 下工作)故它的数据量和处理能力比处理机大得多。如它可同时连接几个 GC 信号,可事后再调节参数,对谱图进行再处理;谱图可放大、缩小;谱图可作相加或相减运算;可进行谱图比较;谱图可永久保存;可调节前、后台操作,检索十分方便;有的还可针对具体样品帮助建立分析方法;打印格式灵活、多样等。

(2) 显示器 数据处理机无 CRT 显示,欲了解运行情况,需打印在记录纸上。工作站均有 CRT 显示。这是国外区别处理机和工作站的依据。现国外有些数据处理机的软件已发展至接近工作站,但它无 CRT 显示,仍称积分仪。

(3) 工作范围 处理机是仅作色谱数据处理用,无其他功能。工作站除数据处理外,还可用于如汽化室、柱和检测器的温度、各种气体的流量和压力控制等。另外,它还可作一台普通计算机用。

明确此三个差别,将有助于了解工作站的具体性能和操作。

按照本丛书统一安排,本册将重点讨论最常用的六种气相色谱检

测器, 分别在第 2~7 章中专章讨论。FTIR 和 MSD 会在《色谱联用技术》分册作详细介绍, 本书仅在第 8 章作简介。考虑到还有大量有价值的气相色谱检测器均已商品化, 且性能优异、有一定特色, 在某些领域已得到应用, 故独辟第 9 章讨论。近几年, 气相色谱检测器应用中的一种趋势是多检测器组合检测法, 将在第 10 章讨论。

参 考 文 献

- 1 R. L. Grob ed. Modern Practice of Gas Chromatography. 2nd ed. New York; Wiley, 1985. Chapter 6
- 2 M. Dressler. Selective Gas Chromatographic Detectors. New York; Elecvier, 1986
- 3 D. G. Meminn and H. H. Hill. Detector for Capillary Chromatography. New York; John Willey & Sons, 1992
- 4 R. P. W. Scott. Chromatographic detectors Design, Function and operation. New York; Marcel Dekker, 1996
- 5 D. J. 戴维著, 陈骅译. 气相色谱检测器. 北京: 化学工业出版社, 1979
- 6 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1979
- 7 吉林化学工业公司研究院. 气相色谱实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1980
- 8 刘瑞挺. 气相色谱电路. 北京: 石油工业出版社, 1983
- 9 庞增义, 李洪盛. 气相色谱仪及其应用. 昆明: 云南科技出版社, 1989
- 10 北京分析仪器厂. SP-3400 气相色谱仪检测器介绍. 1992, 5, 17
- 11 杨一德等. 分析仪器电子技术. 北京: 北京理工大学出版社, 1995
- 12 朱良漪 主编. 分析仪器手册. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 13 R. E. Clement et al. Anal. Chem. 1990, 62; 417R~419R
- 14 G. A. Eiceman et al. Anal. Chem. 1992, 64; 174R~176R; 1994, 66; 626R~630R; 1996, 68; 298R~302R; 1998, 70; 329R~332R
- 15 P. C. Weston. trends in Anal. Chem. 1995, 14 (2); VIII
- 16 H. M. Menair. J. Chromatogr. Sci. 1973, 11 (9); 454; 1978, 16 (12); 578; 1983, 21 (12); 529
- 17 F. L. Bayer. J. Chromatogr. Sci. 1986, 24 (12); 549
- 18 B. E. Wenzel. J. Chromatogr. Sci. 1990, 28 (3); 133
- 19 A. Van Es et al. J. HRC. 1989, 12; 303
- 20 J. Sevcik and J. E. Lips. Chromatographia. 1979, 12 (10); 693
- 21 R. K. Simon. Jr. J. Chromatogr. Sci. 1985, 23 (7); 313
- 22 D. G. Wesfmoreland et al. Pure Appl. Chem. 1989, 61 (6); 1147

第二章 热导检测器

第一节 引言

热导检测器 (thermal conductivity detector, TCD) 是利用被测组分和载气的热导系数不同而响应的浓度型检测器, 有的亦称热丝检测器 (hot-wire detector, HWD) 或热导计、卡他计 (katherometer 或 catherometer), 它是知名的整体性能检测器, 属物理常数检测方法。

早在本世纪 20、30 年代, 在欧、美就有许多公司生产相当于今天 TCD 的气体分析装置, 用于化学工业和电厂的气体分析。气相色谱出现后, TCD 开创了现代气相色谱检测器的时代^[1]。其操作原理、基本理论和响应特征在 60 年代就已成熟。虽然 TCD 灵敏度较低, 但它对所有物质都有响应。加之, 它的结构简单, 性能可靠; 定量准确、价格低廉、经久耐用; 又是非破坏性检测器, 可与其他检测器联用等。特别是近十余年来, 毛细管柱的发展, 要求 TCD 在流路、形状、池体积、热丝材料、电桥检测电路、温度控制精度、灵敏度和线性范围等方面, 均作了不断的改进和提高。现池体积小至几微升, 可与填充柱、也可与毛细管柱直接相连; 不仅适于作常量分析、也可直接作 $\mu\text{g/g}$ 级的痕量分析。近 20 年中, 商品气相色谱检测器的产量, 一直是 TCD 和 FID 交替领先。因此, TCD 始终充满着旺盛的生命力, 至今仍是应用最广的检测器。

第二节 工作原理和响应机理

一、工作原理

TCD 由热导池及其检测电路组成。图 2-1 下部为 TCD 与进样器及色谱柱的连接示意图, 上部为惠斯顿电桥检测电路图。载气流经参考池腔、进样器、色谱柱, 从测量池腔排出。 R_1 、 R_2 为固定电阻; R_3 、

R_4 分别为测量臂和参考臂热丝。

当调节载气流速、桥电流及 TCD 温度至一定值后, TCD 处于工作状态。从电源 E 流出之电流 I 在 A 点分成二路 i_1 、 i_2 至 B 点汇合, 而后回到电源。这时, 两个热丝均处于被加热状态, 维持一定的丝温 T_f , 池体处于一定的池温 T_d 。一般要求 T_f 与 T_d 差应大于 100°C 以上, 以保证热丝向池壁传导热量。当只有载气通过测量臂和参考臂时, 由于二臂气体组成相同, 从热丝向池壁传导的热量相等, 故热丝温度保持恒定; 热丝的阻值是温度的函数, 温度不变, 阻值亦不变; 这时电桥处于平衡状态: $R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_4$ 或写

成 $\frac{R_1}{R_4} = \frac{R_2}{R_3}$ 。 M 、 N 二点电位相等, 电

位差为零, 无信号输出。当从 2 进

样, 经柱分离, 从柱后流出之组分进入测量臂时, 由于这时的气体是载气和组分的混合物, 其热导系数不同于纯载气, 从热丝向池壁传导的热量也就不同, 从而引起两臂热丝温度不同, 进而使两臂热丝阻值不同, 电桥平衡破坏。 M 、 N 二点电位不等, 即有电位差, 输出信号。

二、响应机理

1. 热平衡

TCD 的响应是热平衡的结果。如前所述, 当通过 TCD 的载气、桥电流及池温等恒定时, 该 TCD 即达平衡。此时, 桥流在热丝上所产生的热量与散失的热量相等, 如式 (2-1):

$$\frac{I^2 R}{J} = \text{热散失} \quad (2-1)$$

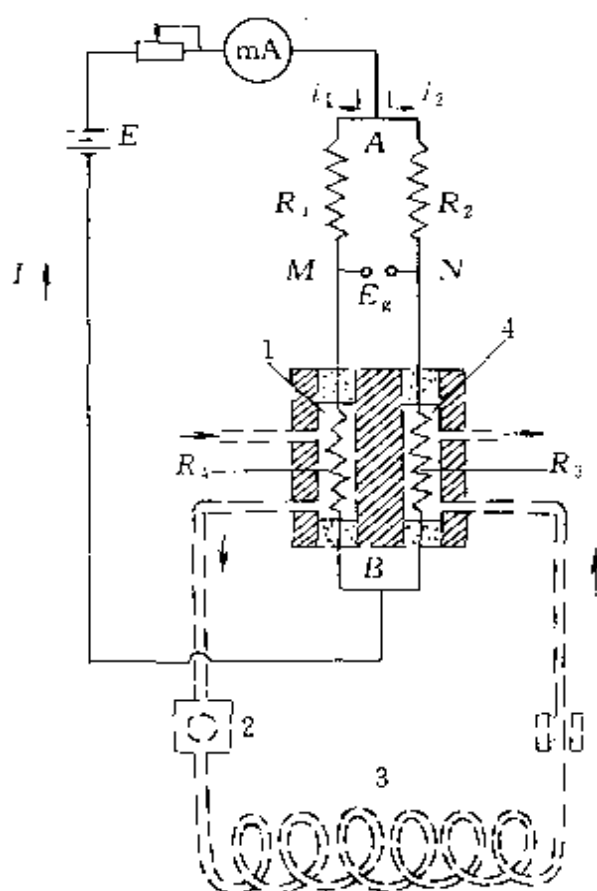


图 2-1 TCD 工作原理图

1—参考池腔; 2—进样器;

3—色谱柱; 4—测量池腔

式中 I ——热丝上通过的电流强度, A;

R ——热丝上之电阻值, Ω ;

J ——焦耳当量 (4.183J/cal)。

此散热有五种方式: ①热丝周围气体的热传导; ②热丝热辐射; ③热丝两端导线传导或称冷端散热; ④质量流量或称载气的强制对流; ⑤气体自然对流。

表 2-1 气体和有机蒸汽的热导率 [单位 $10^{-5} \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]

化合物		工作温度		化合物		工作温度	
		0℃	100℃			0℃	100℃
气体	空气	0.24	0.32	卤化物	四氯化碳	—	0.09
	氢	1.75	2.24		氯仿	0.07	0.11
	氮	1.46	1.75		二氯甲烷	0.07	0.11
	氟	0.24	0.32		氯甲烷	0.09	0.17
	氧	0.25	0.32		溴甲烷	0.06	0.11
	氩	0.17	0.22		碘甲烷	0.05	0.08
	一氧化碳	0.24	0.30		二氟二氯甲烷	0.08	—
	二氧化碳	0.15	0.22		氯乙烷	0.10	0.17
	氧化氮	0.24	—		溴乙烷	0.07	—
	二氧化硫	0.08	—		碘乙烷	0.06	—
	硫化氢	0.13	—	胺	甲胺	0.16	—
	二硫化碳	0.16	—		二甲胺	0.15	—
	氨	0.22	0.33		乙胺	0.14	—
碳氢化合物	甲烷	0.30	0.46		丙胺	0.13	—
	乙烷	0.18	0.31		三甲胺	0.14	—
	丙烷	0.15	0.26		二乙胺	0.13	—
	正丁烷	0.13	0.24		异丁胺	0.13	—
	异丁烷	0.14	0.24		正戊胺	0.12	—
	正戊烷	0.13	0.22		二正丙胺	0.11	—
	异戊烷	0.13	—		三乙胺	0.11	—
	正己烷	0.13	0.21	醚	甲乙醚	—	0.24
	正庚烷	—	0.18		甲丁醚	—	0.21
	环己烷	—	0.18		乙丙醚	—	0.23
	环己烯	0.11	0.20		乙丁醚	—	0.20
	乙烯	0.18	0.31		丙醚	—	0.19
	乙炔	0.19	0.29		异丙醚	—	0.20
	苯	0.09	0.18		丙丁醚	—	0.18
					丁醚	—	0.17
醇	甲醇	0.14	0.23	酯	醋酸甲酯	0.07	—
	乙醇	—	0.22		醋酸乙酯	—	0.17
酮	丙酮	0.10	0.18				

热传导是由于温度梯度,物体将热从高处传递到低处的一种性质。热传导能力用热导系数 λ 来表示。它表示在1m长度内,温度降低1K,经1s单位导热面所传导的热量,单位为W/(m·K)。不同气体和蒸气的热导系数见表2-1。

理论和实验均表明,热传导方式散热的比例越大,TCD性能越好。因为只有此散热方式,才与响应值有关;其他散热方式均与响应值无关,应越小越好。早期TCD的热传导散热约占全部热散失的73%。近几年由于池体积、流路及热丝连接等的改进和提高,热传导散热占总热散失的比例越来越高。表2-2中列出了近年来四臂铼钨丝TCD在不同条件下的热散失结果:

表 2-2 TCD 的热散失

条件					热散失比例/%					文献
热丝阻值 (0℃), Ω	电流电压 V	热丝温差 ℃	载气种类	流量 mL/min	热传导	冷端	辐射	质量流量	自然对流	
100	40	250	H ₂	59.4	97.4	2.01	0.07	0.15	忽略不计	[2]
25	16.5	200	He	60	91.1	3.6	1.2	0.56	忽略不计	[3]

可以看出,当代TCD在轻载气时,热传导方式已占90%以上,冷端散热是其他散热方式中的主要方式,辐射散热较小,因轻载气的摩尔恒压热容小,故质量流量散热也较小。自然对流忽略不计。在用N₂、Ar等重载气、高流量时,质量流量散热较大。式(2-1)可具体写成:

$$\frac{I^2 R}{J} = G\lambda(T_f - T_w) + FC_p\Delta T' \quad (2-2)$$

式中 G ——几何因子;

λ ——热传导系数;

T_f ——热丝温度;

T_w ——池壁温度;

F ——载气流量;

C_p ——气体的摩尔恒压热容, J/(K·mol);

$\Delta T'$ ——进入和流出池腔气体间的温差,℃。

质量流量是温度较低的气体进入池腔,在热丝附近被加热后又流

出池腔，带走的热量，是质量传递的结果，可能与热传导散热相当。

从式(2-2)可见，出峰时，进入池腔的是载气和组分的混合气，这时与纯载气相比不仅热导系数改变 $\Delta\lambda$ ，而且比热也相应变化 ΔC_p ，且 $\Delta\lambda$ 和 ΔC_p 的影响相近。如果它们是同方向变化，即 $\lambda_m < \lambda_1$ ， $C_{p_m} < C_{p_1}$ ，二者作用的结果，使响应值加强。这时，检测器在高流速时，灵敏度亦高。若它们变化方向不同，即 $\lambda_m > \lambda_1$ ， $C_{p_m} < C_{p_1}$ 或 $\lambda_m < \lambda_1$ ， $C_{p_m} > C_{p_1}$ ，则响应值变小或无响应，甚至出负峰、W 形峰和 n 形峰等。所以，通常 TCD 不用重载气。

2. 响应机理

在一个处于热平衡的 TCD 系统中，组分进入测量臂池腔，就会由于气体组成的改变，引起气体热导系数的变化；气体热导系数的改变，引起热敏元件温度的变化；热敏元件温度的改变，引起热敏元件阻值的变化；热敏元件阻值的改变，使惠斯顿电桥输出信号变化。故电桥输出信号是 TCD 中各个变量相继变化的最终结果。下分别研究这四个影响，即 $\frac{\partial\lambda}{\partial X_2}$ ， $\frac{\partial T_2}{\partial\lambda}$ ， $\frac{\partial R_1}{\partial T_2}$ ， $\frac{\partial E_{s,1}}{\partial R_1}$

(1) 组分浓度 (X_2) 对热导系数 (λ) 的影响 当用轻载气时，载气和组分分子量分别用 M_1 和 M_2 表示，它们的横截面积分别用 σ_1 和 σ_2 表示，且 $M_2 \gg M_1$ ；组分在载气中的克分子分数 (X_2) 很小，载气和组分分子均可看作是一坚硬的小球时，组分浓度对热导系数的影响，可近似表示成式 (2-3)：

$$\frac{\partial\lambda}{\partial X_2} = -K \frac{\sigma_{1,2}^2}{\sigma_1^2} \lambda \quad (2-3)$$

式中 K 是常数 (2.30)， $\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ 。

式 (2-3) 表明：

①变化率 $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial X_2}\right)$ 与载气热导系数 (λ) 成正比，即轻载气的变化率大；

②变化率与载气分子横截面积的平方成反比，故用轻载气变化率大。

③变化率与载气和组分的平均横截面积的平方 ($\sigma_{1,2}^2$) 成正比, 故被测组分与载气的横截面积差别越大, 其变化率越大。

因组分分子大而重, 移动缓慢; 载气分子小而轻, 移动快速, 实际上, 所有的热量是被载气分子传递的, 而组分分子仅起着阻碍载气分子传递的作用。因此, 组分的进入, 使热导系数减小, 用负号来表示。

(2) 热导系数 (λ) 对热丝温度 (T_f) 的影响 当 TCD 平衡时, 池壁和热丝的表面温度分别用 T_d 和 T_f 表示; 如果热丝的电阻是 R , 加热电流为 I , 则在热丝上产生的总热量是 $\frac{I^2 R}{J}$ 。从热传导的稳态方程, 经变换、简化、推导后, 可得到式 (2-4):

$$T_f - T_d = \frac{I^2 R}{J \lambda G} \quad (2-4)$$

对 λ 偏微分, 即得式 (2-5):

$$\frac{\partial T_f}{\partial \lambda} = -\frac{I^2 R}{J G \lambda^2} \quad (2-5)$$

式中 G 称几何因子, 它仅仅是池腔和热丝几何形状的函数。 G 的计算比较复杂, 对下二种简单情况 G 值计算如下:

①半径为 r_2 、长为 l 的热丝, 共轴装在半径为 r_1 的池腔中, G 值可从式 (2-6) 得:

$$G = \frac{2\pi l}{\ln \frac{r_1}{r_2}} \quad (2-6)$$

②半径为 r_2 的热敏电阻球, 同心地装在半径为 r_1 的球腔内, G 值可从式 (2-7) 得:

$$G = \frac{4\pi r_1 r_2}{r_1 - r_2} \quad (2-7)$$

式 (2-5) 表明:

- ①变化率 $\left(\frac{\partial T_f}{\partial \lambda}\right)$ 与桥电流平方 (I^2) 及热丝阻值 (R) 成正比;
- ②变化率与传热介质热导系数的平方 (λ^2) 成反比, 即在用轻载气时, 被测组分热导系数越小, 变化率越大;
- ③变化率与 G 成反比, 即对热丝 TCD, 池腔半径 (r_1) 大, 热丝

半径 (r_2) 和长度 (l) 小, 变化率大。

(3) 热丝温度 (T_t) 对热丝阻值 (R) 的影响 热丝的电阻与其温度的关系, 可近似地写成式 (2-8):

$$R = R_0(1 + \alpha T) \quad (2-8)$$

式中 R 和 R_0 ——温度 T 和 0°C 时之电阻值, Ω ;

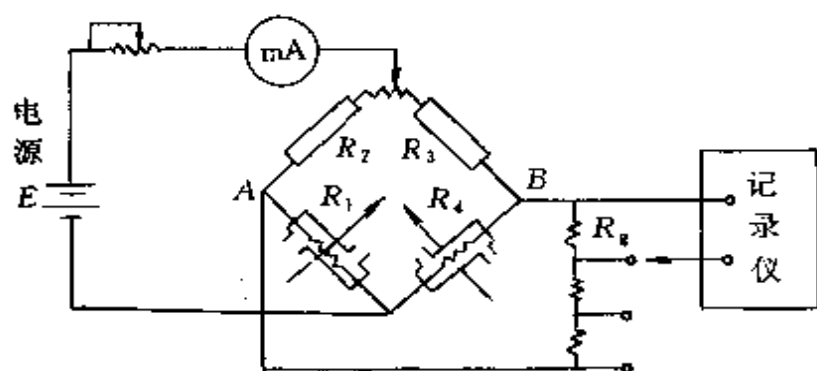
α ——电阻温度系数, $\Omega / (\Omega \cdot ^\circ\text{C})$ 。

式 (2-8) 对 T 微分得式 (2-9):

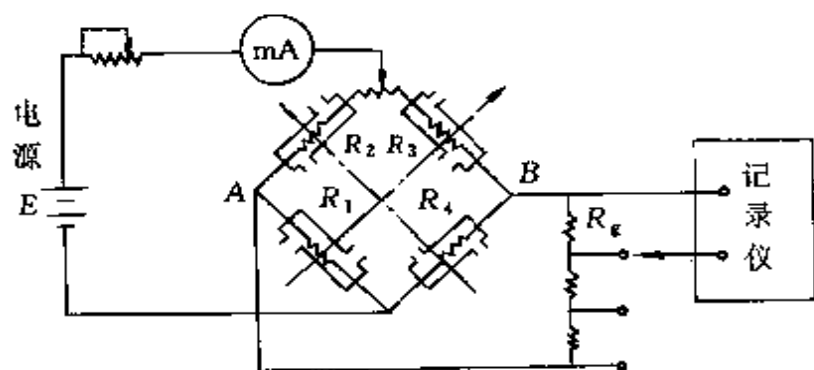
$$\frac{\partial R}{\partial T} = \alpha R_0 \quad (2-9)$$

式 (2-9) 表明电阻随丝温的变化率与 0°C 之阻值及电阻温度系数成正比。

(4) 热丝阻值 (R_t) 对电桥输出电压 ($E_{g,1}$) 的影响 对惠斯顿电桥, 如图 2-2 (a) 所示, R_1, R_4 为热丝, R_2, R_3 为固定电阻, E 为外加电压, R_g 为衰减电阻。



(a) 二臂 TCD



(b) 四臂 TCD

图 2-2 热导池电桥线路图

据克希荷夫定律，流过衰减电阻的电流 I_g 为式 (2-10)。

$$I_g = \frac{E(R_2R_4 - R_1R_3)}{R_1R_2R_3 + R_2R_3R_4 + R_3R_4R_1 + R_4R_1R_2 + R_g(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)} \quad (2-10)$$

通常， R_g 大于任何一个臂的阻值，故电桥输出电压可近似写成式 (2-11)。

$$E_g = I_g \cdot R_g = \frac{E(R_2R_4 - R_1R_3)}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)} \quad (2-11)$$

若为二臂热导池，将 E_g 对测量电阻 (R_1) 微分，即可得电桥输出电压随电阻的变化率，见式 (2-12)。

$$\frac{\partial E_{g,1}}{\partial R_1} = -\frac{ER_2}{(R_1 + R_2)^2} \quad (2-12)$$

可见，变化率与 R_3 ， R_4 无关，它们仅仅是作为固定 B 点电位用。当 $R_1 = R_2 = R$ 时，式 (2-12) 得最大输出信号，可写成式 (2-13)：

$$\frac{\partial E_{g,1}}{\partial R_1} = -\frac{E}{4R} \quad (2-13)$$

若为四臂 TCD [图 2-2 (b)]， R_1 ， R_3 为测量臂， R_2 ， R_4 为参考臂，载气和组分混合气除在 R_1 上产生上述一系列变化外，同时还在 R_3 上产生同样的变化，这时电桥输出电压随 R_3 的变化率，可将式 (2-11) 对 R_3 偏微分，得式 (2-14)：

$$\frac{\partial E_{g,3}}{\partial R_3} = -\frac{ER_4}{(R_3 + R_4)^2} \quad (2-14)$$

同样，当 $R_3 = R_4 = R$ 时，可得最大输出信号见式 (2-15)：

$$\frac{\partial E_{g,3}}{\partial R_3} = -\frac{E}{4R} \quad (2-15)$$

这时，电桥上总的输出电压由式 (2-16) 求得：

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_g}{\partial R} &= \frac{\partial E_{g,1}}{\partial R_1} + \frac{\partial E_{g,3}}{\partial R_3} \\ &= \left(-\frac{E}{4R} \right) + \left(-\frac{E}{4R} \right) \\ &= -\frac{E}{2R} \end{aligned} \quad (2-16)$$

可见，四臂 TCD 比二臂的输出信号大一倍。

式 (2-13)、式 (2-15) 和式 (2-16) 表明电桥输出电压对热丝电阻的变化率和电流 $\left(\frac{E}{R}\right)$ 成正比。

因式 (2-3)、式 (2-5)、式 (2-9)、式 (2-12) 都是独立的，可将其相乘，得到电桥输出电压 (E_g) 对组分浓度的变化率 $\left(\frac{dE_g}{dX_2}\right)$ ，即记录器上记录的组分浓度信号见式 (2-17)：

$$\begin{aligned}\frac{dE_g}{dX} &= \left(-K \frac{\sigma_{1,2}^2}{\sigma_1^2} \lambda\right) \left(-\frac{I^2 R}{JG\lambda^2}\right) (\alpha R_0) \left(-\frac{ER_2}{(R_1+R_2)_2}\right) \\ &= -K \frac{\sigma_{1,2}^2}{\sigma_1^2} \cdot \frac{I^2 R}{JG\lambda} \cdot \alpha \cdot \frac{ER_0 R}{(R_1+R_2)^2}\end{aligned}\quad (2-17)$$

其单位为 V/mol。若将输出电压换成 E'_g (mV)，浓度换成 c_2 (mg/mL)，可用 $E_g = 1000E'_g$ ， $X_2 = \frac{22.4}{M_2} \cdot c_2$ 代换， M_2 为组分蒸气分子量。代换后式 (2-17) 即变成通常 TCD 灵敏度单位 (mV · mL/mg) 为式 (2-18)：

$$S_g = \frac{dE'_g}{dc_2} = -\frac{K'}{M_2} \cdot \frac{\sigma_{1,2}^2}{\sigma_1^2} \cdot \frac{I^2 R}{JG\lambda} \cdot \alpha \cdot \frac{ER_0 R}{(R_1+R_2)^2}\quad (2-18)$$

式中 $K' = 5.1 \times 10^4$ 。式 (2-18) 右边各项都是可知的，它综合了各参数对 TCD 灵敏度的影响。当然，该式是在组分浓度很小的情况下得到的。实际上，各参数之间有交叉相互作用，如 $\frac{\partial \lambda}{\partial X_2}$ 和 α 均随温度而变化，在此未考虑； R 值随 I 的变化而改变，在式 (2-5) 中 R 是作常数来处理的等。当热丝温度变化较小时，这些影响均可忽略；但当热丝温度变化较大，特别是 ΔR 与 R 相当时，TCD 的响应即为非线性。

第三节 热导池的结构和检测电路

一、热导池的结构

热导池由热敏元件和池体组成

1. 热敏元件

热敏元件是 TCD 的感应元件，其阻值随温度变化而改变，它们可

以是热敏电阻或热丝。

(1) 热敏电阻 热敏电阻由锰、镍、钴等氧化物半导体制成直径约为 0.1~1.0mm 的小珠，密封在玻壳内。

热敏电阻有三个优点：①热敏电阻阻值大 (5~50k Ω)，温度系数亦大，故灵敏度相当高。可直接作 $\mu\text{g/g}$ 级的痕量分析；②热敏电阻体积小，可作成 0.25mm 直径的小球，这样池腔可小至 50 μL ；③热敏电阻对载气流的波动不敏感，它耐腐蚀性和抗氧化。

热敏电阻也有三个缺点：①热敏电阻 TCD 的响应值随温度的增加而快速下降，因此，通常热敏电阻要在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以下使用。使用范围受到极大的限制；②与热丝相比，热敏电阻的温度系数大，表现为其响应值对于温度的变化十分敏感。例如在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时，池温改变 1 $^{\circ}\text{C}$ ，热敏电阻和热丝的基线漂移分别为 10.4mV 和 5.0mV，前者比后者大一倍多，因此，热敏电阻的稳定性差，特别是在程升操作时，尤为突出；③热敏电阻对还原条件十分敏感，故不能用氢气作载气。

目前，只有下二情况可用热敏电阻作热敏元件：一是低温痕量分析；二是需小池体积配毛细管柱。其他情况很少用热敏电阻，而多用热丝。而且，近年热敏电阻可作成小池体积的优势也在逐渐下降。

(2) 热丝 一个性能优异的 TCD，对热丝的要求主要考虑四点：①电阻率高，以便可在相同长度内得到高阻值；②电阻温度系数大，以便通桥流加热后得到高阻值；③强度好；④耐氧化或腐蚀。①、②是为了获得高灵敏度，同时丝体积小，可缩小池体积，制作微 TCD。③、④是为了获得高稳定性。表 2-3 列出了商品 TCD 中常用的热丝性能。

表 2-3 常用热丝性能比较

热丝种类	电阻率 ρ /($\mu\Omega/\text{cm}$) (20 $^{\circ}\text{C}$)	电阻温度系数 α /(1/ $^{\circ}\text{C}$)	拉断力 /g	耐高温氧化 或腐蚀性
钨	6.82	4.5×10^{-3}	94	差
3% 铼-钨	9.89	3.88×10^{-3}	—	好
5% 铼-钨	14.35	3.10×10^{-3}	135.3	好
镀金铼-钨 ^[4]	—	—	—	极好
铁	10.0	5.0×10^{-3}	—	—
镍	6.9	6.0×10^{-3}	—	—
铁-镍合金 ^[5]	—	—	—	无氧化

钨丝电阻率低,相同长度之阻值只有铼钨丝的一半,灵敏度难以提高。另外,钨丝强度差,高温下易氧化,致使噪声增加、信/噪比下降。

铼-钨丝与钨丝相比,电阻率高,电阻温度系数略低。因 S 值大体上正比于 $\alpha\sqrt{\rho}$ ^[6]。3%, 5% 铼-钨丝和钨丝的 $\alpha\sqrt{\rho}$ 值分别为 12.2×10^3 、 11.7×10^3 和 10.29×10^3 。可见铼钨丝之 $\alpha\sqrt{\rho}$ 值均高于钨丝。故前者有利于提高灵敏度。

另外,铼钨丝与钨丝相比,拉断力显著提高,且高温特性好,故性能稳定。但它仍存在高温下易氧化的问题。现在高性能 TCD 均用铼钨丝。如 HP6890 型,岛津 GC-17A 型的 μ -TCD 热丝。

张天龙^[7]报道,铼钨丝有两种系列:纯钨加铼(W-Re)合金丝和掺杂钨加铼(WAl₂-Re)合金丝。在电阻率、加工成型性能和高温强度等方面,后者均优于前者。因此,在相同结构设计和操作条件下,选用后者可获得较高电阻值。掺杂钨加铼合金丝中,其阻值和 TCD 灵敏度均随掺铼量的增加而提高,见表 2-4。

表 2-4 铼含量与热丝阻值及灵敏度的关系

铼含量/%	阻值/ Ω	灵敏度/ $\text{mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$		铼含量/%	阻值/ Ω	灵敏度/ $\text{mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$	
		180mA	200mA			180mA	200mA
0	50	644	1300	3	135	3720	5760
1	100	2400	3600	5	180	5200	7000

可以看出,简单地改变 Re 的配比,可使灵敏度提高一倍。

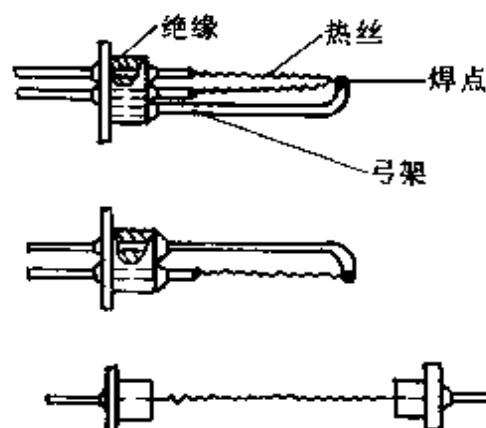


图 2-3 热丝安装形式示意图

镀金铼钨丝是指先在支架上焊未镀金铼钨丝,经严格清洗后,再在电解槽中直接镀金的铼钨丝。其阻值虽约下降 11%,在相同桥流下灵敏度下降约 30%,但其抗氧化性和耐腐蚀性显著提高,兼顾了灵敏度和稳定性^[4]。先镀金后焊至支架上的镀金铼钨丝,效果较差^[3]。

近年 Valco 公司推出了铁铼合金丝,据称可极大地提高灵敏度,且避免了

铼-钨丝的氧化问题。

热丝的安装通常是将其固定在一支架上，放入池体的孔道中。支架可做成各种形式，见图 2-3。

2. 池体

池体是一个内部加工成池腔和孔道的金属体。池材料早期多用铜，因它的热传导性能好，但它防腐性能差。故近年已为不锈钢所取代。通常将内部池腔和孔道的总体积称池体积。早期 TCD 的池体积多为 $500 \sim 800 \mu\text{L}$ ，后减小至 $100 \sim 500 \mu\text{L}$ ，仍称通常 TCD。它适用于填充柱。近年发展了微 TCD，其池体积均在 $100 \mu\text{L}$ 以下，有的达 $3.5 \mu\text{L}$ ，它适用于毛细管柱。

(1) 通常 TCD 池 通常 TCD 池按载气对热丝的流动方式（见图 2-4）可分直通式（a）、扩散式（b）和半扩散式（c），三种流型性能比较见表 2-5。

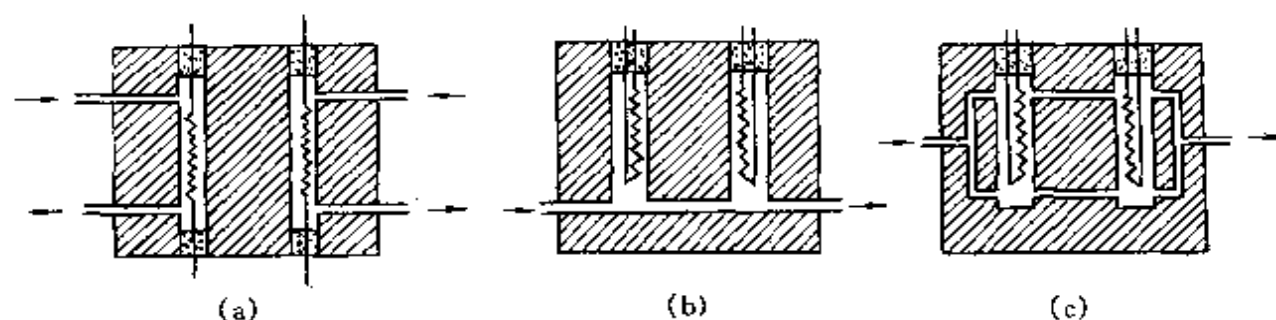


图 2-4 通常 TCD 池三种流型示意图

表 2-5 三种流型性能比较

流型	载气流动方式	气流波动影响	时间常数	灵敏度	应用
直通	全部直接通过热丝	大	$<1\text{s}$ ，响应快	高	有不少应用，特别是微 TCD 发展后，多用此方式
扩散	扩散至热丝	小	$5 \sim 10\text{s}$ ，响应慢	低于直通式	用于参考臂或制备色谱中
半扩散	部分直接通过，部分扩散至热丝	中	介于二者之间	低于直通式	在通常 TCD 池中应用较多

(2) 微型 TCD 池 由于池体积已减小至几微升，甚至 $200\text{nL}^{[30]}$ ，

故在 μ -TCD 中，载气流动方式已不像通常 TCD 那样明显，基本上可分成直通和准直通式两种，图 2-5 列出了几种 μ -TCD 池结构。

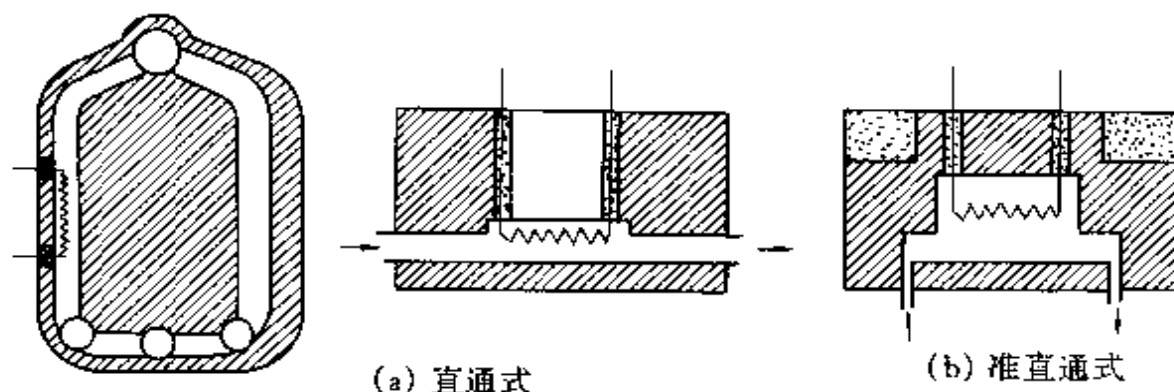


图 2-5 几种 μ -TCD 池结构

可以看出， μ -TCD 池腔体积仅数微升或数十微升，标准毛细管柱可直接与之相连，基本上不会造成峰扩张。当然在灵敏度许可的情况下，适当加尾吹气，对改善峰形还是十分有利的。

μ -TCD 池腔体积虽小，但是为使其工作稳定，池块还应有适当的质量，以保证恒温效果，从而使基线稳定。

二、检测电路

通常 TCD 和微 TCD 均是用惠斯顿电桥来测量气体热导系数的变化。其供电和输出信号的方式可分为五种：恒压电路，恒流电路，恒定热丝温度电路，恒定热丝平均温度电路和动态电流供电电路，另外，还有一些辅助电路。

1. 恒压电路

早期 TCD 均是恒压电路，即稳压电源的输出端 (AB) 电压保持不变，通常利用一恒压电源来实现，见图 2-6。当输出端 (AB) 电压变大时，通过与电桥并联的取样电路取出此电压值，经比较、放大后，将此变化送至调整电路，使输出电压变小，从而保持输出电压恒定不变。六七十年代的气相色谱仪基本上均是此检测电路。

2. 恒流电路

该电路用一取样电路与电桥串联，以保持电桥的电流不变，见图 2-7。

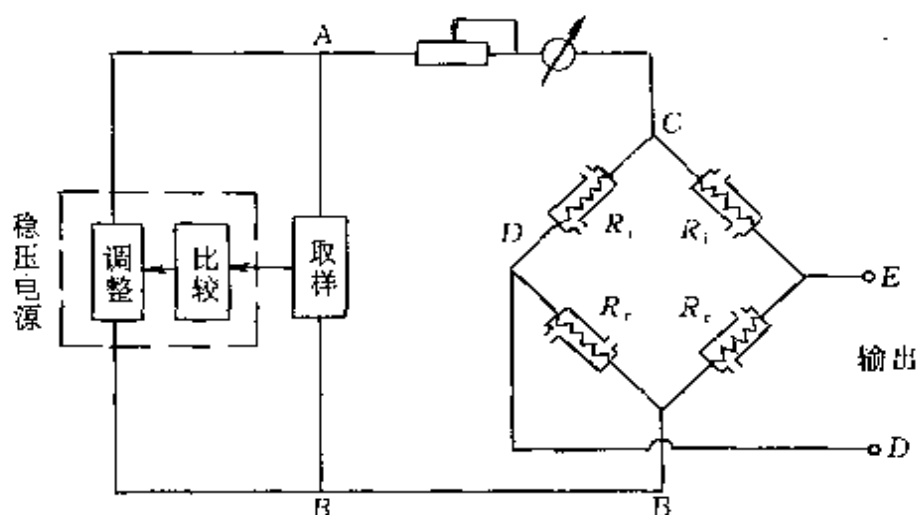


图 2-6 恒压电路示意图

R_i —测量臂电阻； R_r —参考臂电阻

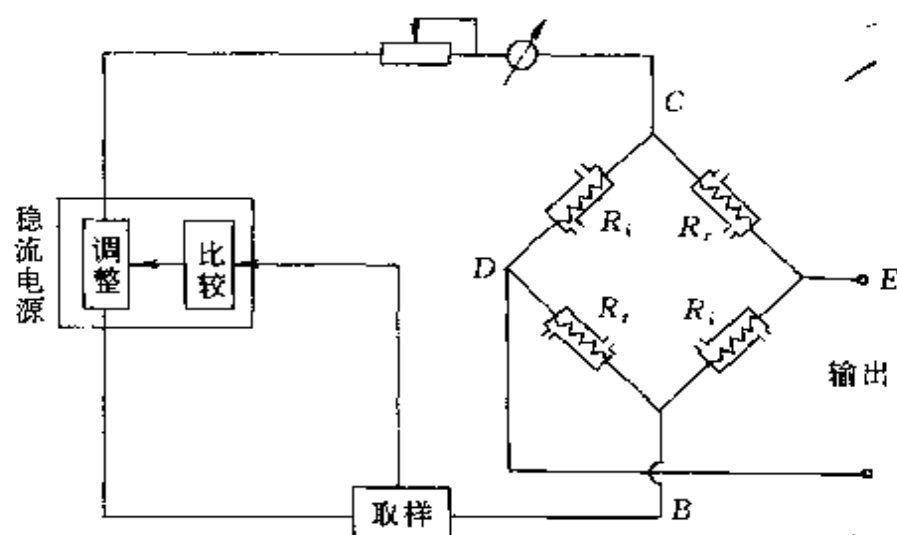


图 2-7 恒流电路示意图

当组分进入测量臂 (R_i)，电阻增加，桥流下降时，在取样电路上就反映出电流减小，经比较、放大后，将此变化送至调整电路，使保持桥路电流不变。由于TCD的灵敏度与桥流的三次方成正比，因此稳流检测的灵敏度高于稳压，日本岛津GC-14A, GC-14B, GC-8A等，国产SP-502型，SP-9800型气相色谱仪等，均是此方式。

3. 恒定热丝温度电路

Wittebrood^[9]首次将该电路用于TCD。它是通过改变输出电压使热丝温度在有、无组分通过时，均保持丝温不变，见图2-8。电桥由一

个测量臂热丝和二个固定及一个可变电阻组成。当组分进入测量臂,电阻增加, E 、 D 二点即产生电位差, 被放大器 A 放大, 反馈到调整电路, 调整、控制输出电压, 使该测量臂阻值不变, 从而恒定热丝温度。这时, 跨于桥上的电压变化即为检测器之信号, 它的灵敏度和线性范围均较稳流电路又有提高。用该方式的商品仪器有上海天乐公司 GC900 型气相色谱仪中的 TCD 及惠普公司各型号气相色谱仪中的微 TCD 等。

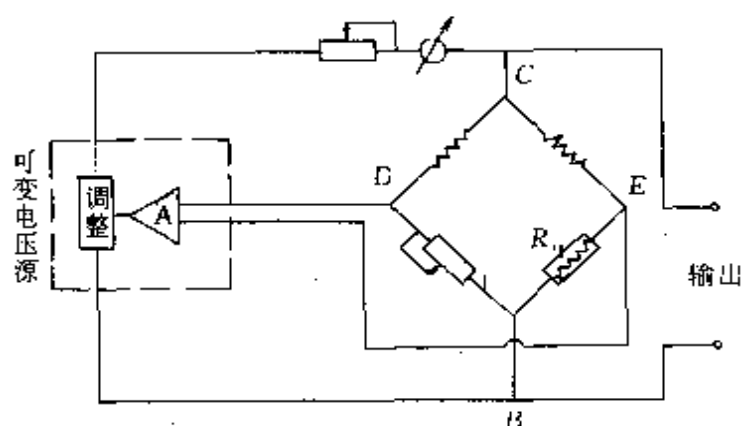


图 2-8 恒定热丝温度电路示意图

4. 恒热丝平均温度电路

该电路为 Patterson 等首次提出^[10], 它实质上是恒电压和恒热丝温度的结合。该电路由一个大惠斯顿电桥 (称控制电桥) 套一个小电桥 (称热导电桥) 构成, 见图 2-9。控制电桥接可变电压源, 热导电桥实质是接恒压源。当低热导系数的组分进入热导桥的测量臂, 其电阻值改变, 使 E 、 D 点电位不等, 通过反馈电路有负信号加至运算放大器 (G) 的同相端, 放大后传到调整电路, 调整可变电压源的输出, 使热导桥四个热丝的平均电阻值 ($\bar{R}$) 保持不变, 即平均温度恒定:

$$\bar{R} = \frac{R_i + R_r}{2} = \text{恒定}$$

式中 R_i ——测量臂的热丝阻值, Ω ;

R_r ——参考臂的热丝阻值, Ω 。

Varian 3700 气相色谱仪中之 TCD 用此电路^[11]。

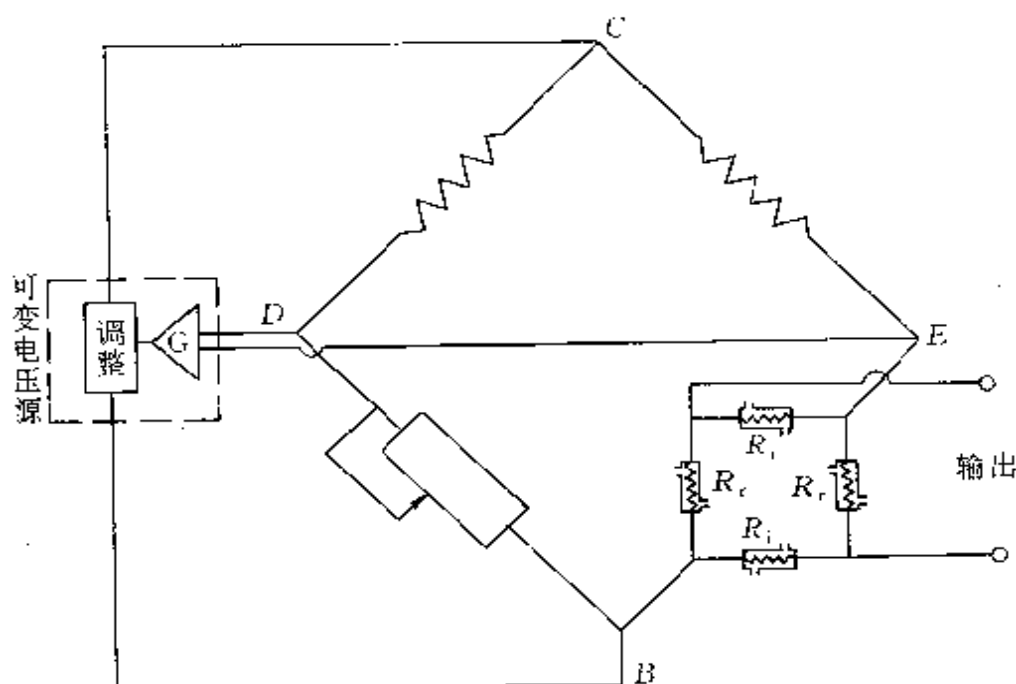


图 2-9 恒热丝平均温度电路示意图

5. 动态电流供电电路

该电路是使加至电桥上的桥流,随测量臂热丝阻值的变化而改变,它主要用于改善 TCD 的线性范围。Patterson 等^[12]认为 TCD 的响应存在下面三个重要的理论和经验问题:①当样品浓度稍高时,样品浓度与热导系数之间是非线性的。②当热丝的电阻变化值(ΔR)与其阻值(R)相当时, TCD 的响应是非线性的。③在多数情况下, TCD 的非线性均表现为灵敏度降低。恒压、恒流、恒丝温和恒平均丝温四种供电方式,均有上述问题存在。所以线性范围均有一定限制。动态电流供电电路的独特性能是:当样品进入测量臂,由于混合气热导系数变小,热丝阻值增大,该电路可自动相应提高其桥流,以补偿 TCD 灵敏度的降低而造成的非线性,加至电桥上的桥流按式(2-19)提供:

$$I = \frac{I_0}{1.3(1 - 4.2 \times 10^{-3} R_L)} \quad (2-19)$$

式中 I ——实际加至 TCD 上的桥流值, mA;

I_0 ——设定的桥流值, mA;

1.3 和 4.2×10^{-3} ——实验测定的系数;

R_L ——热丝的实际阻值 ($R_L = R + \Delta R/2$), Ω 。

该文献中 R_L 从 32Ω (室温) 至 72Ω (450°C)。用一热丝保护电路固定了 R_L 的上限为 72Ω 。只要平均热丝电阻小于 72Ω , TCD 就能按式 (2-16) 供给桥流。但若样品浓度和检测器温度均高, 或原设定桥流高, 将使 R_L 易达到 72Ω 。这时, 该电路可自动地从动态电流供电切换至恒热丝平均温度方式。

6. 辅助装置

近年有些仪器的检测电路中还加了热丝保护装置, 在信号或桥流过太, 或未通载气时, 可自动关电源, 保护热丝免于烧毁。

近年来, 由于 TCD 的噪声已降至相当低, 所以有的仪器在检测电路后, 又加了放大器, 将 TCD 的输出信号进一步放大。如 P.E. 公司的放大器可放大 20 倍, 日本岛津的 GC-17A 可放大 10 倍。

第四节 单丝流路调制式 TCD^[13,14]

载气在所有 TCD 池腔中的流动均是按一定方向, 连续匀速通过参考和测量池腔的。唯独惠普公司推出的单丝流路调制式 TCD, 其载气通过池腔的方式是按一定的周期改变方向、间断通过热丝的, 图 2-10

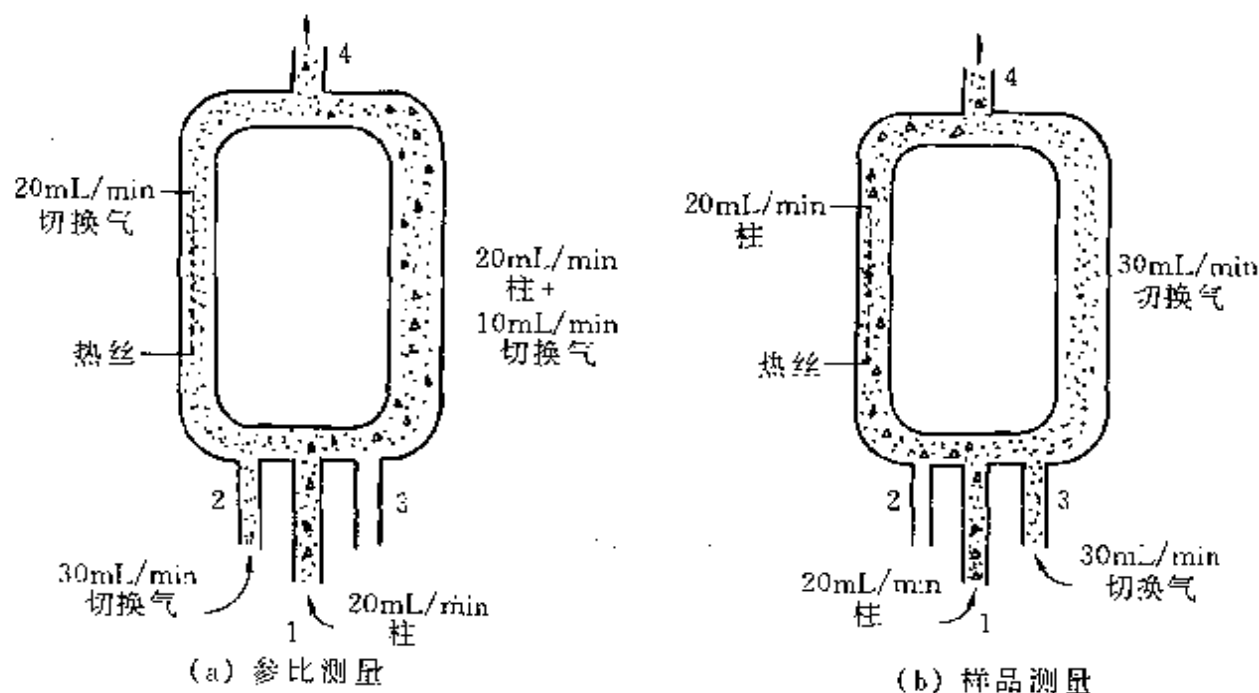


图 2-10 单丝流量调制式 TCD 工作原理示意图

△—样品分子；·—载气分子

为其工作原理示意图。

池体为长方形不锈钢制成，其内有长方环形的气体流路，左通道中放有热丝，右通道比左通道略粗。下方1为毛细管柱和尾吹气入口，2、3为切换气（或称调制气、参比气）入口。开机条件稳定后，柱和尾吹气以一定的流速进入池腔，它的流动方向完全受切换气控制。当切换气以一定的流速（如 30mL/min ）从2进入，其中 20mL/min 通过热丝，从出口4排出，另外 10mL/min 的切换气与柱流出组分一起通过右侧，从出口排掉，热丝只作参比气测量 [图 2-10 (a)]。当切换气从3进入，流过右侧排出；柱和余下切换气即通过热丝，而后排出，这时作样品测量 [图 2-10 (b)]。如此反复切换，频率为 5Hz ，即每 100ms 切换一次，每秒切换 10 次。对热丝而言，十次中有五次是样品气通过，另五次为参比气通过。

该单热丝为惠斯顿电桥的一个臂，组成恒丝温检测电路，见图 2-11。

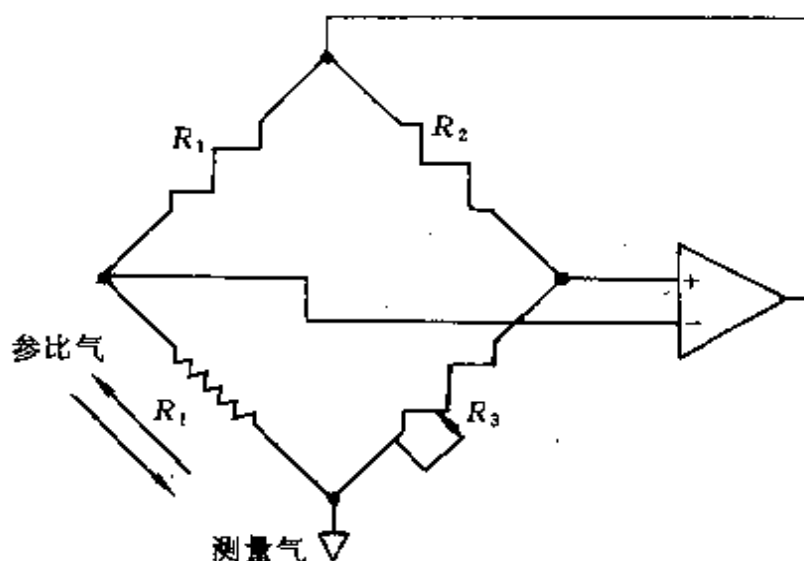


图 2-11 单丝流量调制式 TCD 检测电路图

它是用时域差从一根热丝上分别取得测量和参比信号。A/D 数据采集速率为 80Hz ，即 100ms 取 8 次数据， 1s 取 80 次。具体到一次参比和测量转换， 200ms 中 8 次取得参比数据，另外 8 次取得测量数据。最后用电子线路将这种脉冲式的色谱峰解调成正常的色谱信号峰，见

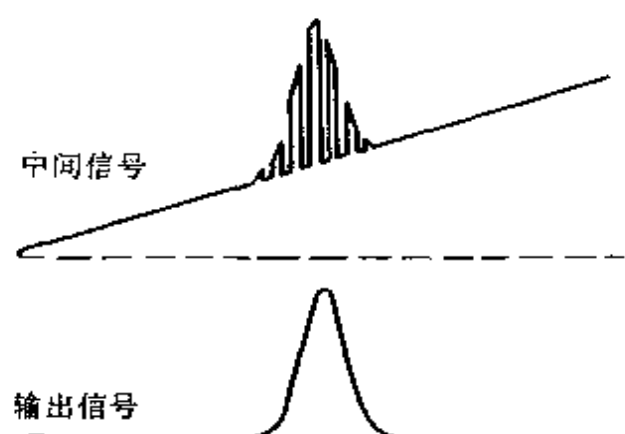


图 2-12 单丝流量调制式 TCD 的中间信号和输出信号示意图

图 2-12。

该 TCD 的优点是：①不要考虑多热丝之间的阻值要尽量相等，即热丝之间的匹配问题；②因柱流出气和切换气之间的切换是 100ms 发生一次，此速度远远大于柱和检测器恒温箱的热波动速度，所以，它对温度波动不敏感，表现出极低的噪声和飘移；③仅需一根色谱柱即可，不需另配参比柱。这样既简单，

又节省费用；④池体积小，可直接与 0.20mm 的毛细管柱相连；（图 2-13 为 12m×0.20mm 弹性石英毛细管柱与该 TCD 和 FID 相连的范氏曲线，可以看出前者比后者柱效下降约 12%，这对大多数应用无影响。）⑤灵敏度高，检测限可达 4×10^{-10} g/mL。

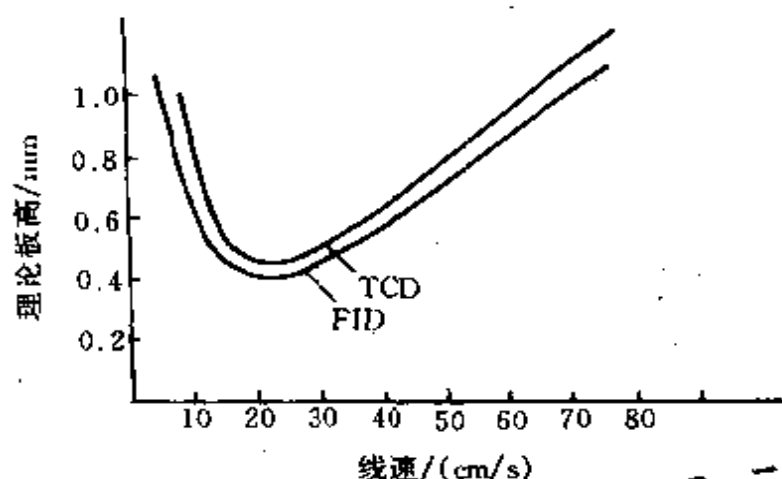


图 2-13 μ -TCD 上柱效的比较

第五节 性能特征

TCD 的性能特征是通用性好，定量准确，操作维护简单、价廉。不足之处是灵敏度较低。

一、通用性

TCD 的通用性好,表现在二方面:一是通用性响应,二是响应因子通用性好。

1. 通用性响应

由 TCD 的工作原理可知,除载气本身外,它对所有物质,无论是单质、无机物和有机物,均有响应。因为不同的物质均有不同的热导系数,只要被测组分与载气的热导系数有差异,即有响应。特别是用 H_2 (或 He) 作载气,其他各类化合物的热导系数均比它们小得多,极易响应。水和其他无机化合物,特别是永久性气体的检测,经常用 TCD。虽然通用性响应的检测器还有 HID、PID、MSD、AED 等,但它们价格高出 TCD 几倍,甚至几十倍,价格因素也大大提高了 TCD 的普遍使用率。

2. 响应因子通用性好

实验证明:不同作者测得的 TCD 相对响应值基本上是一致的。即它与使用的 TCD 类型(是热丝的还是热敏电阻的)、结构(直通、扩散、半扩散)以及操作条件(桥流、检测器温度、载气流量、样品浓度)等无关,可以通用。TCD 相对响应值很易从文献中得到,规律性强,可用多种方法预测,且稳定可靠,这为 TCD 广泛应用于定量分析,带来极大的方便。

(1) 易查到 不少专著^[15,16]和文献[17]中均有 TCD 的响应因子值,很易查到,可直接引用。表 2-6 列出了某些常用的相对质量响应因子。

文献中用 He 载气较多, H_2 载气较少。氮载气的 RMR 值可用式(2-20)换算至氢载气之值:

$$RMR(H_2) = 0.86RMR(He) + 14 \quad (2-20)$$

(2) 易预测 对文献中查不到的 RMR 值,可用下三种方法之一计算得到。

① 同系物线性规律:同系物中各化合物的相对摩尔响应因子(RMR)和其分子量(M_i)之间呈良好的线性关系:

$$RMR = F \cdot M_i + G \quad (2-21)$$

表 2-6 TCD 的某些常用的相对质量响应因子

化合物	RWR	化合物	RWR
氮	1.49	异戊二烯	1.36
氧	1.25	丙炔	1.45
氩	1.05	苯	1.28
二氧化碳	1.09	甲苯	1.26
一氧化碳	1.49	间二甲苯	1.23
水	1.82	1,2,4-三甲苯	1.25
甲烷	2.22	仲丁苯	1.18
乙烷	1.66	甲醇	1.72
正丁烷	1.47	乙醇	1.56
正己烷	1.43	正丁醇	1.28
正辛烷	1.41	正己醇	1.15
异丁烷	1.41	丙酮	1.47
异戊烷	1.42	甲乙酮	1.35
2-甲基戊烷	1.40	乙酸甲酯	1.27
2-甲基己烷	1.36	乙酸异戊酯	1.11
2,2,4-三甲基戊烷	1.29	硫化氢	1.12
环戊烷	1.39	甲硫醇	1.23
环己烷	1.36	硫杂环己烷	1.72
1,1,2-三甲基环己烷	1.10	正丁胺	1.56
乙烯	1.71	苯胺	1.22
丙烯	1.53	吡咯	1.28
异丁烯	1.46	吡啶	1.27
1-戊烯	1.41	喹啉	1.49
1,3-丁二烯	1.48		

式中 F 、 M_i 、 G ——分别为斜率、分子量和截距。

Messner 等^[18]总结了前人的数据,并用氮作载气,以苯作标准(100)实验测定了不同类型化合物的斜率(F)和截距值(G),见表 2-7。

相关系数除 $C_1 \sim C_3$ 烷烃外,均在 0.99 以上,其线性关系是十分理想的。

②基团截面值^[17]: Littlewood 提出,后来 Fischer 又进一步发展的基团截面法,可直接计算出化合物的 RMR 值。该法给出一些化合物的基团 RMR 值,见表 2-8。将某些基团 RMR 值相加,即可得到某化合物的 RMR 值。两个化合物的计算示例如下:

名称	1-溴乙烷				乙酸正丁酯		
分子式	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$				$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$		
基团值	74	11	12	12	77	3×11	12
加和值		97				134	
实验值		98				135	

表 2-7 不同类型化合物的 F , G 值

类 型	实验测定范围	F	G	相关系数
正构烷烃	$\text{C}_1 \sim \text{C}_3$	1.04	20.6	0.982
	$\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$	1.35	6.7	0.992
支链烷烃				
单甲基烷烃	$\text{C}_4 \sim \text{C}_7$	1.25	10.8	0.999
二甲基烷烃	$\text{C}_5 \sim \text{C}_7$	1.20	13.0	0.998
三甲基烷烃	$\text{C}_7 \sim \text{C}_8$	1.16	13.9	0.999
α -烯烃	$\text{C}_2 \sim \text{C}_4$	1.20	13.0	0.998
芳烃				
甲基苯	$\text{C}_7 \sim \text{C}_9$	1.16	9.7	0.999
单正烷基苯	$\text{C}_7 \sim \text{C}_9$	1.06	17.9	0.999
单另烷基苯	$\text{C}_9 \sim \text{C}_{10}$	1.04	13.1	0.999
正构酮类	$\text{C}_3 \sim \text{C}_8$	0.861	33.9	0.999
伯醇	$\text{C}_2 \sim \text{C}_7$	0.808	34.9	0.999
叔醇	$\text{C}_4 \sim \text{C}_5$	0.808	31.9	0.999
仲醇	$\text{C}_3 \sim \text{C}_5$	0.857	33.6	0.997
正构乙酸酯	$\text{C}_2 \sim \text{C}_7$	0.841	37.1	0.997
正构醚类	$\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$	0.886	43.3	0.994

表 2-8 部分基团的 RMR 值^①

基团	RMR 值	基团	RMR 值	基团	RMR 值
$-\text{CH}_3$	12	$-\text{C}=\text{O}$	64	C_6H_5-	99
$ \text{CH}_2$	11	$-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	77	$\text{F}-(\text{端基})$	57
$ \text{CH}$	10	$ \text{C}-\text{OH}$	60	$\text{Cl}-(\text{端基})$	67
$ \text{C}-$	9	$ \text{CH}-\text{OH}$	62	$\text{Br}-(\text{端基})$	74
$\text{H}-$	1	$ \text{CH}_2-\text{OH}$	61	$\text{I}-(\text{端基})$	83
$-\text{O}-$	62				

① 以氮作载气, 苯为标准(100.0)计。

用该法计算了某些化合物的预测值，均能与实验值良好吻合，见表 2-9。

表 2-9 用基团截面法预测的 RMR 值与实验值的比较

化合物	预测值	实验值	化合物	预测值	实验值
1-氯戊烷	123	123	乙酸正戊酯	145	146
1-氯庚烷	145	147	丙酮	88	86
1-溴丁烷	119	119	甲乙酮	99	98
1-溴乙烷	97	98	二乙酮	110	110
1-碘丙烷	117	117	正丁醇	95	95
1-碘丁烷	129	129	正己醇	117	118
乙酸异丙酯	123	121	乙基正丁基醚	130	130

③分子直径法^[17]：Barry 和 Rosie^[19~21]根据分子碰撞理论，提出了用分子直径 (σ) 和分子量 (M) 可计算 RMR 值，见式 (2-22)：

$$RMR = \left[\frac{\frac{\sigma_i + \sigma_l}{\sigma_i}}{\frac{\sigma_\Phi + \sigma_l}{\sigma_l}} \right]^2 \left[\frac{M_i - M_l}{M_\Phi - M_l} \right]^{1/4} \times 100\% \quad (2-22)$$

式中下标 i, l, Φ 分别表示被测组分、载气和内标苯，100 表示苯之 RMR 值。 σ 的单位为 Å (0.1nm)，该数据难查到，可用经验公式 (2-23) 和式 (2-24) 计算：

$$\sigma = 2.3647(T_c/P_c)^{1/3} \quad (2-23)$$

或

$$\sigma = 0.785(V_c)^{1/3} \quad (2-24)$$

式中 T_c ——临界温度，K；

P_c ——临界压力，atm (1.01325×10^5 Pa)；

V_c ——临界体积， cm^3/mol 。

Reid 等^[22]用表格形式列出了大量化合物的临界常数，可方便地直接查到。对查不到的临界常数，可用 Lydersen 方法计算，见式 (2-25)～式 (2-26)：

$$T_c = T_b [0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2]^{-1} \quad (2-25)$$

$$P_c = M(0.34 + \sum \Delta p)^{-2} \quad (2-26)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta v \quad (2-27)$$

式中 T_b ——化合物在标准状态下的沸点；

M ——化合物在标准状态下的分子量。

从表中查到该化合物各原子或基团的某临界常数增量总和，即可算出该化合物相应的临界常数值。用该法计算了具有各种官能团的近 100 个化合物的 RMR 值，与实验值十分吻合。

上三种方法均是可行的、实用的方法。同系物线性规律最简单，基团截面法要将化合物分子正确地分解成不同的基团。但该两法中均受有限的 F 、 G 值或基团 RMR 值限制，对此数据的化合物，该两法不能预测。分子直径法应用面较广。

二、线性范围

恒电压和恒电流方式的 TCD，其线性范围较窄。如在 H_2 载气中，恒电压方式对 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 和 C_4H_{10} 线性响应的浓度仅为 3%~

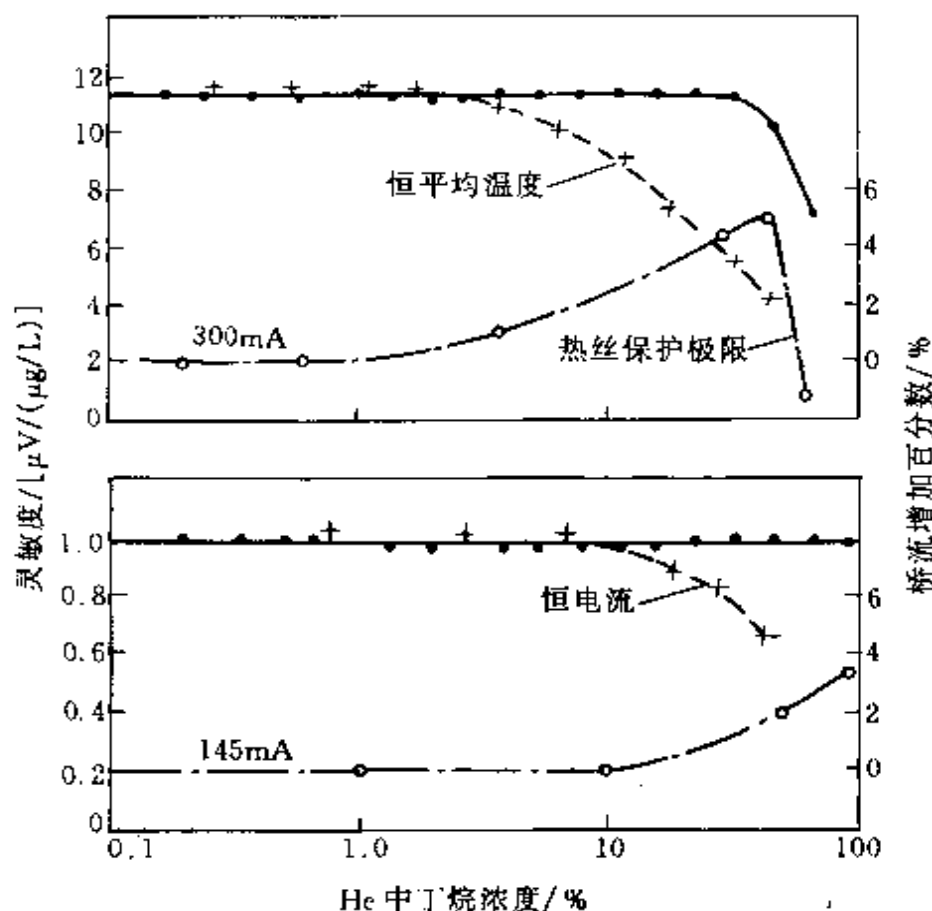


图 2-14 动态电流供电和恒电流方式线性范围比较图

5%，而恒热丝温度方式线性范围比前者高 10 倍，可达 30%~50%。线性范围最高者当属动态电流法。由于该法的桥流随热丝电阻的增加而稍增大，以补偿 TCD 灵敏度的降低。故它线性响应的样品浓度可高达 100%。图 2-14 为动态电流供电和恒电流二种方式线性范围的比较。用氮作载气分别测定了不同浓度丁烷的灵敏度。由图 2-14 可见，桥流设置在 145mA，当丁烷浓度达 10% 时，恒电流方式即开始呈现非线性响应，而动态电流供电方式至 100% 仍为线性。这是因为当丁烷浓度达 10% 左右，TCD 的桥流开始增加，以补偿灵敏度的下降。丁烷浓度越大，桥流增加越多，至 100% 浓度时，仅增加原桥流的 3%~4%。

图 2-14 为 300mA 高桥流时的比较，对通常 TCD，设置桥流越高，开始出现非线性响应的样品浓度越低。恒平均温度方式在丁烷浓度约为 3% 时，即开始呈现非线性响应，而动态电流供电方式的线性范围丁烷浓度可高达 40%。因到此浓度，平均丝温已达约 450℃，此为该装置设定的上限温度，过流保护开始工作，降低桥流。在实际工作中，如果灵敏度已足够，要尽量用低桥流，以增大其线性响应范围。通常 TCD 的线性范围为 10^5 ，而动态电流供电方式达 10^6 以上，见图 2-15。

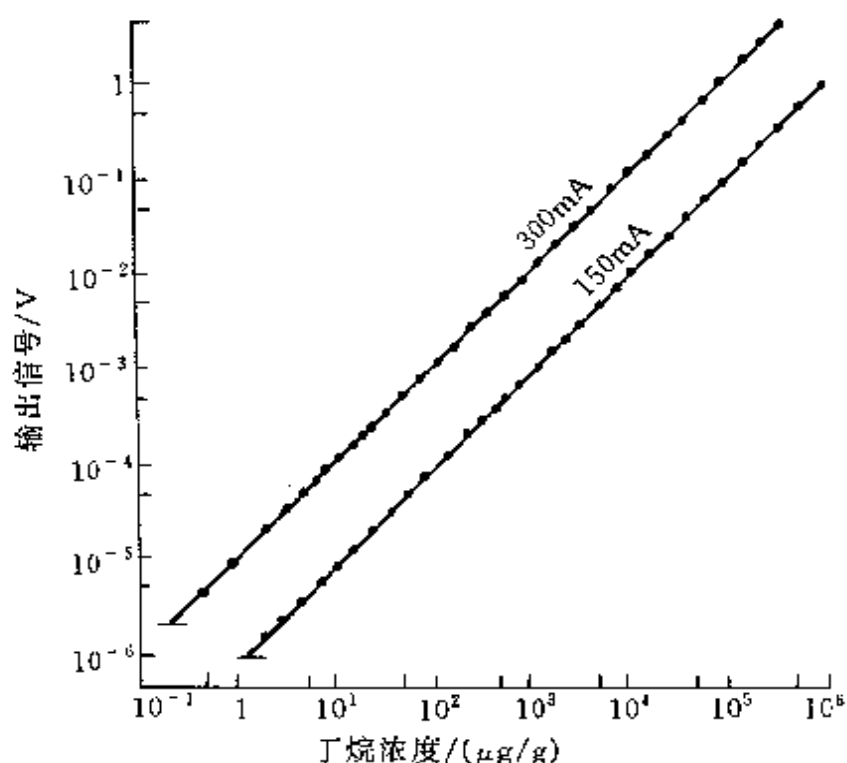


图 2-15 动态电流方式 TCD 的输出信号对样品浓度图

该法适用于轻载气 (H_2 、He), 重载气 (如 N_2) 不适用。在 N_2 作载气时, 其线性范围与恒电流方式相当。

动态电流供电 TCD 的线性范围可高达 100% 的样品浓度, 在气相色谱检测器中是独一无二的。此特征对分析主组分多于一个的样品十分有用, 例如分析醇饮料中乙醇和水的含量。在通常 TCD 中, 因易出现非线性响应, 可能不同进样量得到不同的分析结果。而在动态电流供电方式 TCD 中, 不同进样量, 其乙醇和水的含量始终保持恒定。

动态电流供电方式 TCD 响应因子的测定亦十分简单, 不需要配制标样, 只要分别注入不同体积的纯样品, 计算峰面积与进样体积比即可。如表 2-10 为用纯水和乙醇测定响应因子的结果。

表 2-10 响应因子的测定

进样体积/ μL	峰面积/进样体积		响应因子 (乙醇为标准)
	100% 水	100% 乙醇	
0.4	3240	2073	1.59
0.8	3343	2103	
3.0	3391	2096	
4.0	3302	2068	
平均	3319	2085	

三、灵敏度

与其他检测器相比, TCD 的灵敏度较低。1978 年以前其检测限仅达 $10^{-7} \sim 10^{-8} g$, 当进样量增加至 $10 \sim 25 \mu L$ (流体) 时, 其最小检测量约为 $50 \sim 100 \mu g/g$ ^[23,24]。1978 年 Kern 和 Elser 报道了恒热丝平均温度的 TCD, 氮作载气, 热丝电流 340mA, 热丝温度 300℃ 时, 进气体样 2mL, 最小检测量可达亚 $\mu g/g$ 级^[11], 见表 2-11。

表 2-11 文献[11]TCD 的最小检测量 ($\mu g/g$)

组分	5A 分子筛柱		Parapak Q 柱 柱温 70℃	组分	5A 分子筛柱		Parapak Q 柱 柱温 70℃
	柱温 32℃	柱温 90℃			柱温 32℃	柱温 90℃	
Ar	0.1	—	—	CO	—	0.2	—
O ₂	0.2	—	—	CO ₂	—	—	0.2
N ₂	0.3	—	—	C ₂ H ₄	—	—	0.2
H ₂	5.0	—	—	C ₂ H ₂	—	—	0.2
CH ₄	—	0.1	—				

近年, TCD 的灵敏度又有提高, 见表 2-12。

表 2-12 近年商品 TCD 的技术指标

仪器型号	生产公司	灵敏度	线性范围	丝阻/ Ω	池体积/ μL	电源方式
HP-5890A	美 HP	$4 \times 10^{-10} \text{g/mL}$	10^6	10	3.5	恒丝温
GC-17A	日岛津	$20000 \text{mV} \cdot \text{mL/mg}^{①}$	10^5	15	4	恒电流
SP-3400	中北分	$5000 \text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	10^5	32	140	恒平均丝温
AUTO-SYSTEM	美 PE	$9 \mu\text{V}/(\mu\text{g/g})$	10^5	—	—	恒电流
3800	美瓦里安	$300 \text{pg/mL}(\text{C}_4)$	10^6	—	—	恒平均丝温
8800H	中科院	$5000 \text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	—	180	28	恒丝温

① 放大 10 倍后。

综合以上性能可以看出, 当代 TCD 不仅仍保持通用性好的特色, 而且线性范围已有很大提高, 这样更有利于常规定量分析。由于池体积大大缩小, 可与毛细管柱相连作复杂样品的分析, 并且灵敏度已有较大提高, 可直接作痕量分析。

第六节 检测条件的选择

本节主要讨论载气种类、纯度及流量, 桥电流和检测器温度对灵敏度等性能的影响。

一、载气种类、纯度和流量

1. 载气种类

TCD 通常用 He 或 H_2 作载气。因为它们的热导系数远远大于其他化合物, 用 He 或 H_2 作载气的 TCD, 其灵敏度高, 且峰形正常, 响应因子稳定, 易于定量, 线性范围宽。北美多用氮作载气, 因它安全。其他地区因氮太昂贵, 多用氢。氢载气的灵敏度最高, 只是操作中要注意安全, 另外, 还要防止样品可能与氢反应。

N_2 或 Ar 作载气, 因其灵敏度低, 且易出 W 峰, 响应因子受温度影响, 线性范围窄, 通常不用。但若分析 He 或 H_2 时, 则宜用 N_2 或 Ar 作载气。避免用 He 作载气测 H_2 或用 H_2 作载气测 He。用 N_2 或 Ar 载气时需注意, 因其热导系数小, 热丝达到相同温度所需的桥流值, 比 He 或 H_2 载气要小得多。

毛细管柱接 TCD 时,最好都加尾吹气,即使是池体积为 $3.5\mu\text{L}$ 的 $\mu\text{-TCD}$, HP 公司也建议加尾吹气。尾吹气的种类同载气。

降低 TCD 池的压力,不仅可避免加尾吹气。而且还可提高 TCD 的灵敏度^[25]。如 $140\mu\text{L}$ 池体积 TCD 与 $50\mu\text{m}$ 内径毛细管柱相连。在约 500Pa (4mmHg) 低压下操作时,其池体积相当于 $0.7\mu\text{L}$,灵敏度提高近 200 倍。

2. 载气纯度

载气纯度影响 TCD 的灵敏度。实验表明:在桥流 $160\sim 200\text{mA}$ 范围内,用 99.999% 的超纯氢气比用 99% 的普氢灵敏度高 $6\%\sim 13\%$ 。

载气纯度对峰形亦有影响,用 TCD 作高纯气中杂质检测时,载气纯度应比被测气体高十倍以上,否则将出倒峰。

3. 载气流速

TCD 为浓度型检测器,对流速波动很敏感,TCD 的峰面积响应值反比于载气流速。因此,在检测过程中,载气流速必须保持恒定。在柱分离许可的情况下,以低些为妥。流速波动可能导致基线噪声和漂移增大。对微 TCD,为了有效地消除柱外峰形扩张,同时保持高灵敏度,通常载气加尾吹的总流速在 $10\sim 20\text{mL}/\text{min}$ 。参考池的气体流速通常与测量池相等,但在作程升时,可调整参考池之流速至基线波动和漂移最小为佳。

二、桥电流

桥流 (I) 与 TCD 的灵敏度 (S), 噪声 (N) 和检测限 (D) 的关系见图 2-16 A, B, C 曲线。

由图 2-16 可见,桥电流可显著提高 TCD 的灵敏度。一般认为 S 值与 $I^{2.8}$ 成正比。所以,用增大桥流来提高灵敏度是最通用的方法。但是桥流的提高又受到噪声和使用寿命的限制。若桥流偏大,噪声即由逐渐增加变成急剧增大,见曲线 B。其结果是信噪比下降,检测极限变大,即曲线 C 又复上升。另外,桥流越高,热丝越易被氧化,使用寿命越短。过高的桥流甚至使热丝烧断。所以,在满足分析灵敏度要求的前提下,选取桥流以低为好,这时噪声小,热丝使用寿命长。在追求该 TCD 最大灵敏度的情况下,则选信/噪比最大时之桥流,这时检测极限

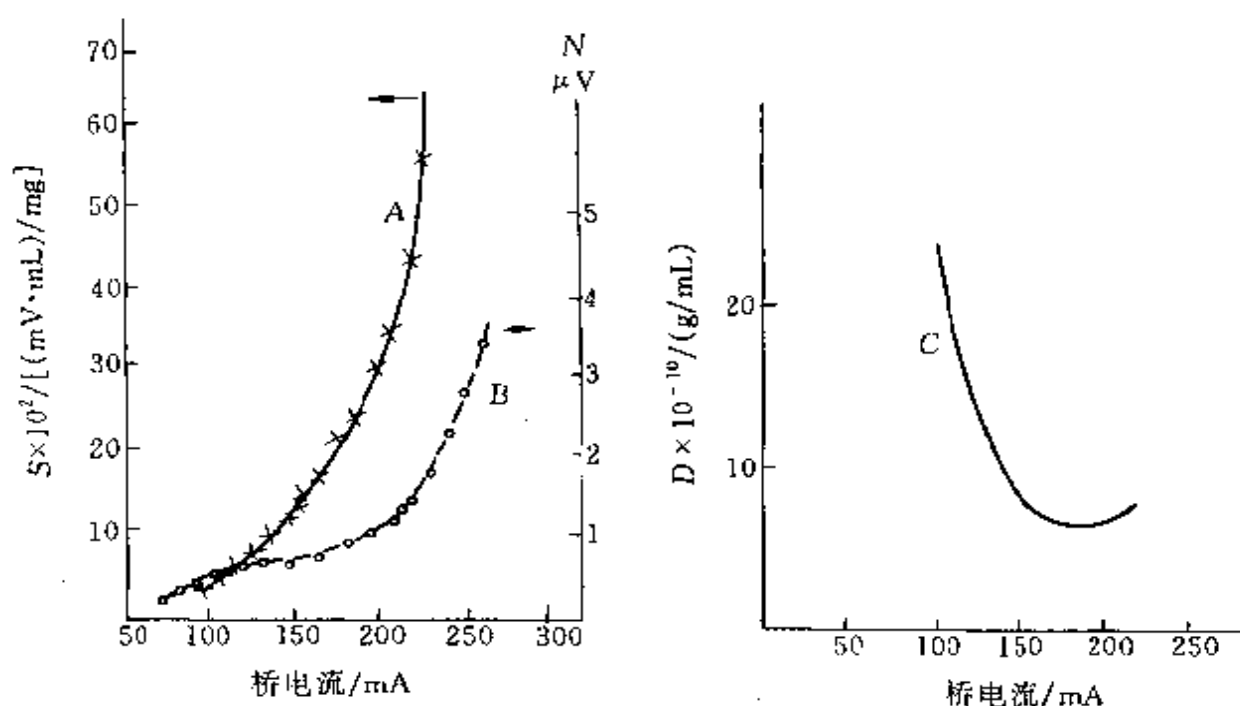


图 2-16 桥电流与 S 、 N 和 D 的关系图

最低，即曲线 C 之最低点。但长期在低桥流下工作，可能造成池污染，这时可用溶剂清洗 TCD 池。一般商品 TCD 使用说明书中，均有不同检测器温度时推荐使用的桥流值，见图 2-17。通常参考此值设定桥流。

三、检测器温度

TCD 的灵敏度与热丝和池体间的温差成正比。显然，增大其温差有二个途径：一是提高桥流，以提高热丝温度，前已讨论；二是降低检测器池体温度。这决定于被分析样品的沸点。检测器池体温度不能低于样品的沸点，以免在检测器内冷凝。因此，对沸点不很低的样品，采用此法提高灵敏度是有限的，而对气体样品，特别是永久性气体，可达较好的效果。

第七节 使用注意事项

为了充分发挥 TCD 的性能和避免出现异常，在使用中应注意以下几个方面。

1. 确保毛细管柱插入池深度合适

柱相对于检测器池的插入位置十分重要，它影响到最佳灵敏度和

峰形。

毛细管柱端必须在样品池的入口处，若毛细管柱插入池体内，则灵敏度下降，峰形差，若毛细管柱离池入口处太远，峰变宽和拖尾，灵敏度亦低。

装柱应按气相色谱仪说明书的要求操作。如果说明书未明确装柱要求，即以得到最大的灵敏度和最好的峰形为最佳位置。

2. 避免热丝温度过高而烧断

任何热丝都有一最高承受温度，高于此温度则烧断。热丝温度的高低是由载气种类，桥电流和池体温度决定的。如载气热导率小，桥电流和池体温度高，则热丝温度就高，反之亦然。一般商品色谱仪在出厂时，均附有此三者之间的关系曲线（见图 2-17），按此调节桥电流，就能保证热丝温度不会太高。

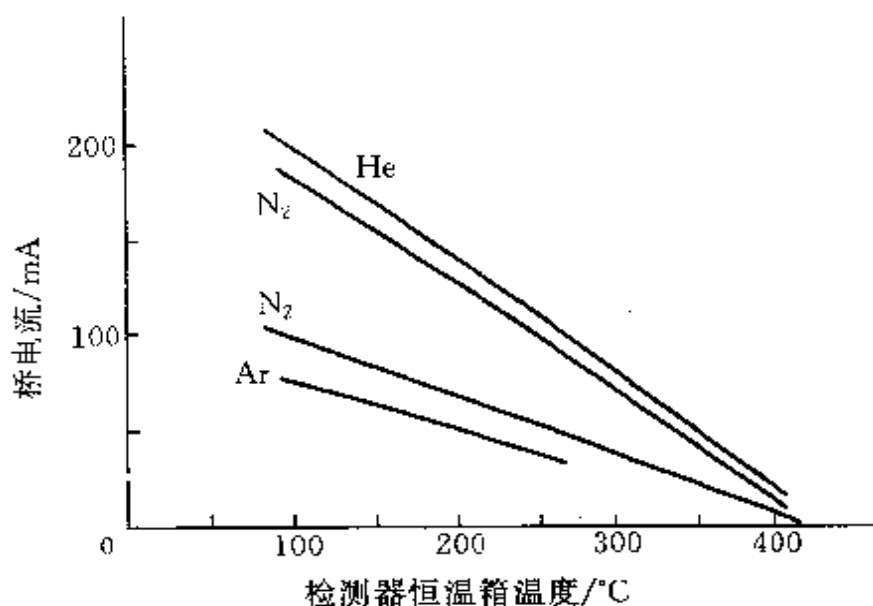


图 2-17 TCD 的最高桥电流曲线

图 2-17 中推荐的最大桥电流值，是指在没有氧存在的情况，如果有氧接触，则会急速氧化而烧断。因此，在使用 TCD 时，务必先通载气，检查整个气路的气密性是否完好，调节 TCD 出口处的载气流量至一定值，并稳定 10~15min 后，才能通桥流。工作过程中，如需要更换色谱柱，进样隔垫或钢瓶，务必先关桥流，而后换之。虽然近年仪器已有过流保护装置，当载气中断或桥流过大时，可自动切断桥流，但

操作时不要依赖此装置。操作者应主动避免出现异常为妥。

3. 避免样品或固定液带来的异常

(1) 样品损坏热丝 酸类、卤代化合物、氧化性和还原性化合物，能使测量臂热丝的阻值改变，特别是注入量很大时，尤为严重。因此，最好尽量避免用 TCD 作这些样品的分析，如果一定要作，则在保证能正常定量的前提下，尽量使样品浓度低些，桥流小些。这样工作一段时间后，如果 TCD 不平衡或基线长期缓慢漂移，可使“测量”和“参考”二臂对换，如此交替使用，可缓解此异常。

(2) 样品或固定液冷凝 高沸点样品或固定液在检测器中或检测器出口连接管中冷凝，将使噪声和漂移变大，以至无法正常工作。在日常工作中注意以下三点，即可避免此异常发生：①切勿将色谱柱连至检测器上进行老化；②检测器温度一般较柱温高 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ ；③开机时，先将检测器恒温箱升至工作温度后，再升柱温。

4. 确保载气净化系统正常

载气中若含氧，将使热丝长期受到氧化，有损其寿命，故通常载气和尾吹气应加净化装置，以除去氧气。载气净化系统使用到一定时间，即因吸附饱和而失效，应立即更换之，以确保正常净化。如未及时更换，此净化系统就成了温度诱导漂移的根源，当室温下降时净化器不再饱和，它又开始吸附杂质，于是基线向下漂移。当室温升高，净化器处于气固平衡状态，向气相中解吸杂质增多，于是基线向上漂移。

5. 注意程序升温时调整基线漂移最小

对双气路气相色谱仪，将参考和测量气路的流量调至相等，通常作恒温分析时，很正常；但在作程序升温时，可能基线漂移较大。这时，为使基线漂移最小，可作如下调整：①调参考和测量气路流量相等；②作程升至最高温度保持一段时间，同时记录基线漂移；③调参考气流量使记录笔返回到程升的起始位置，结束本次程升程序；④重复②、③操作，直至理想。

6. 注意 TCD 恒温箱的温度控制精度

表 2-13^[26]列出了由于外界因素对 TCD 响应值的影响。

可以看出热丝温度对灵敏度影响最大，温度改变 1°C 灵敏度变化竟达 $12400\mu\text{V}$ 。当然，除要求桥流稳定外，检测器温度的波动亦严重影响丝温。所以 TCD 灵敏度越高，要求检测器的温度控制精度

表 2-13 外界因素对 TCD 响应值的影响

影响因素		影响数值
桥流		$40\mu\text{V}/\text{mA}$
载气流量	单臂	$25\mu\text{V}/(\text{mL} \cdot \text{min})$
	双臂	$7\mu\text{V}/(\text{mL} \cdot \text{min})$
池压力	单臂	$17.3\mu\text{V}/\text{kPa}$
	双臂	$1.12\mu\text{V}/\text{kPa}$
机械冲击(3g 物体从 2.5cm 高处落在 TCD 外壳上)		$10\mu\text{V}$
热丝温度		$12400\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$

亦越高。一般均应小于 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 。如果出现基线缓慢来回摆动，一周约几分钟，即可能与温控精度不够有关。

第八节 应 用

TCD 一直是实际工作中应用最多的气相色谱检测器，它特别适于气体混合物的分析。近年也扩展到用毛细管柱作高沸点样品的分析，以及痕量分析等，举例如下。

一、石油裂解气的分析

本例最具代表性，有三方面原因：其一，它为工厂控制分析，这是 TCD 应用最多的场合；其二，裂解气为无机气体和轻烃的混合物，这是最能体现 TCD 应用特征的样品类型；其三，它用工业色谱仪在线

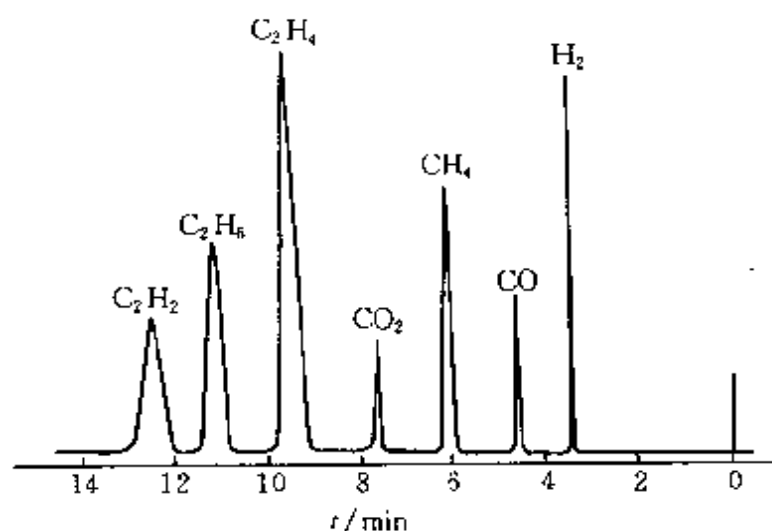


图 2-18 裂解气分析色谱图

监测。工业色谱仪最重要的要求是长期稳定运行，而 TCD 是所有气相色谱检测器中，最能满足此要求的检测器。工业色谱仪中 85%~90% 用 TCD^[27]。

图 2-18 为裂解气分析色谱图^[27]，它采用四个阀和四根填充柱配合，自动取样、自动柱切换、自动反吹，15min 一次，对无机和轻烃混合的 7 组分进行监测。

二、水及氧化性化工产品的程序升温分析^[28]

图 2-19 为水及氧化性化工产品的程序升温分析色谱图。因要对样品中微量水定量，必须用 TCD。色谱柱为 25m×0.53mm×5.0μm 甲基硅酮弹性石英毛细管柱，柱温为 50℃ (3min)，25℃/min，200℃ (4min)。He 载气 (<0.5μg/g 烃)，TCD 池体积为 25μL，涂金铼钨丝以防硝基化合物氧化。

三、空气中痕量氯气的直接测定^[29]

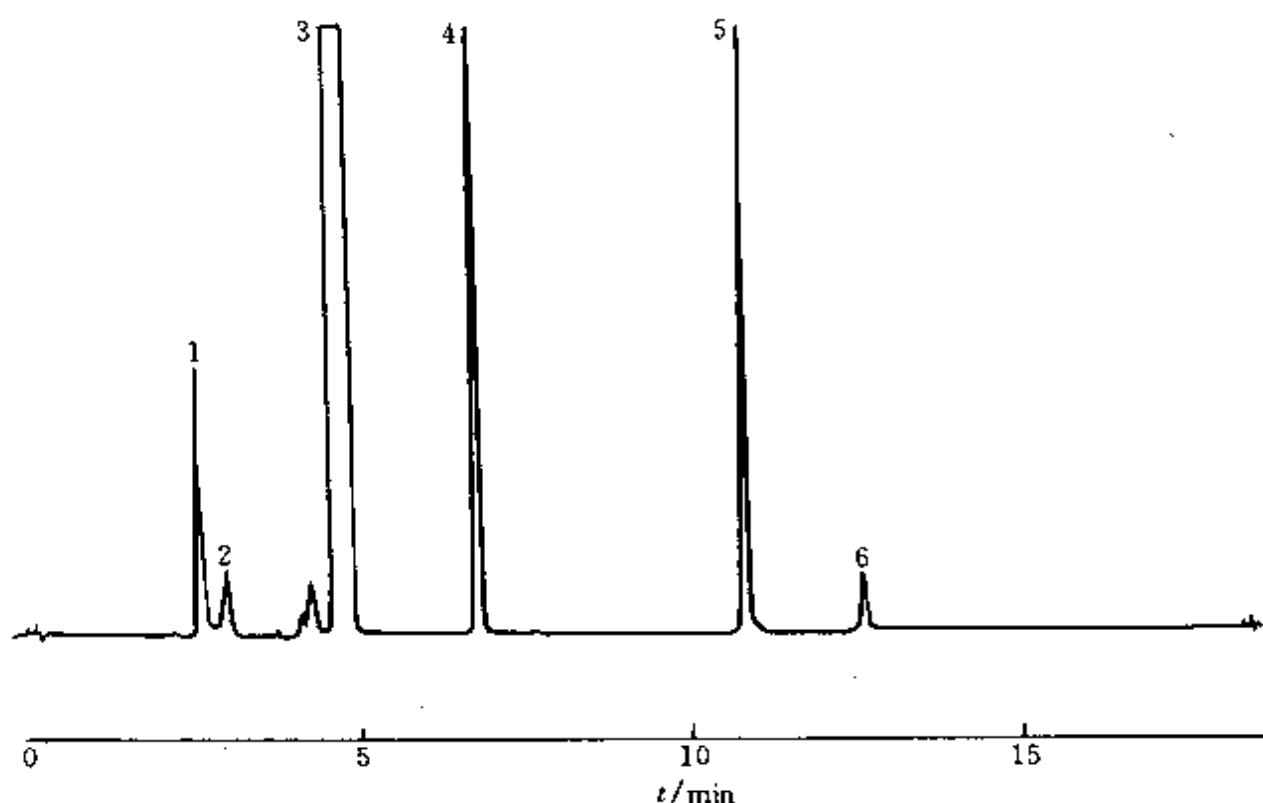


图 2-19 水及氧化性化工产品的程升分析色谱图

1—0.1%水；2—0.25%甲醇；3—86.85%特丁醇；
4—10.0%环己烷；5—0.5%硝基苯；6—4-0.3%硝基甲苯

用双柱系统可将 CO_2 、 Cl_2 、 O_2 、 N_2 完全分离。0.25mL 空气样品先在 $25\text{m} \times 0.53\text{mm}$ PoraPLOTQ 柱，将空气和二氧化碳、氯气分离，空气进入分子筛柱后，切换阀 2 使 CO_2 和氯气直接进入 TCD，而空气在分子筛柱中进一步分离后，再进 TCD。图 2-20 为其色谱图，氯的检测极限可达 $3\mu\text{g/g}$ ，在 $3 \sim 300\mu\text{g/g}$ 范围内均呈良好的线性关系。

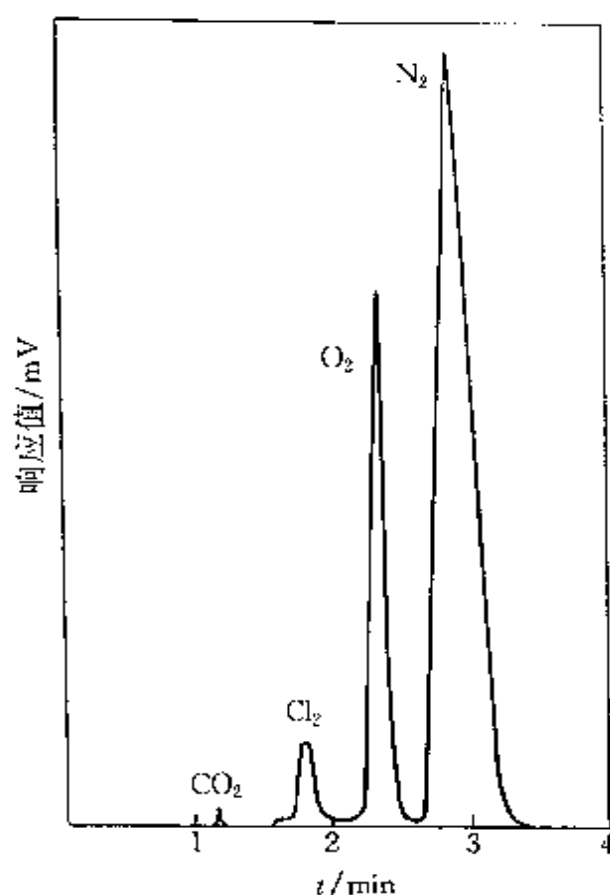


图 2-20 空气中痕量氯气直接测定色谱图

参 考 文 献

- 1 N. H. Ray, J. Appl. Chem. (London) 1954, 4, 21, 82
- 2 杨建和. 分析仪器. 1986 (1): 54
- 3 R. L. Grob. Modern Practice of Gas Chromatography. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1985. 228~230
- 4 陈志敏. 分析仪器. 1988, (4): 31
- 5 Valco 公司. 产品简介, 微型 TCD
- 6 A. I. M. 考勤曼著, 申葆诚译. 周同惠校. 气体色层法. 北京: 科学出版社, 1963. 92
- 7 张天龙. 热导池灵敏度的影响因素. 见: 中国化学会色谱委员会编. 第六次全国色谱学

- 术报告会文集·下册·上海:1987, 10, 642
- 8 北分研究所元件组·分析仪器·1976, (3); 31
 - 9 R. T. Wittebrood. chromatographia. 1972, 5; 454
 - 10 P. L. Patterson et al. Pittsburgh conference on Analytical Chemistry and Spectroscopy. 1976
 - 11 H. Kern and M. Elser. Mikrochimica Acta. 1978, I; 319
 - 12 P. L. Patterson et al. J. Chromatogr. Sci. 1982, 20 (1); 27
 - 13 R. Buffington and M. K. Wilson. H. P. Co. Dectors for Gas Chromatography-A Practical Primer, 1987, 20~21
 - 14 D. W. Messaros et al. 气相色谱石化应用文集(续编)·中国惠普, 1992. 112
 - 15 吉林化学工业公司研究院·气相色谱实用手册·北京: 化学工业出版社, 1979. 413~421
 - 16 孙传经·气相色谱分析原理与技术·北京: 化学工业出版社, 1979. 434~447
 - 17 D. M. Rosie et al. J. Chromatogr. Sci. 1973, 11; 237
 - 18 A. E. Messner et al. Anal. Chem. 1959, 31; 230
 - 19 E. F. Barry and D. M. Rosie. J. Chromatogr. 1971, 59 (2); 269
 - 20 E. F. Barry and D. M. Rosie. J. Chromatogr. 1971, 63 (2); 203
 - 21 E. F. Barry et al. Anal. Chem. 1972, 44 (9); 1559
 - 22 R. C. Reid et al. The properties of Gases and Liquids. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1977. 629~665
 - 23 H. M. McNair J. Chromatogr. Sci. 1973, 11 (12); 454
 - 24 H. M. McNair J. Chromatogr. Sci. 1978, 16 (12); 579
 - 25 A. Van Es et al. J. HRC. 1989, 12; 303
 - 26 R. L. Grob. Modern Practice of Gas Chromatography. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1985, 236
 - 27 郑保山·工业气相色谱·江苏省: 江苏科学技术出版社, 1981. 210
 - 28 T. J. Lechner-Fish et al. Amer. Lab. 1992, 24 (11); 28T
 - 29 A. L. Hunt and J. F. Alder. Analytical Communications. 1996, 33; 61
 - 30 Varian CHROMPACK. CP-3800 Gas Chromatograph.

第三章 火焰电离检测器

第一节 引言

火焰电离检测器 (flame ionization detector, FID) 是利用氢火焰作电离源, 使有机物电离, 产生微电流而响应的检测器, 又称氢火焰电离检测器。它是众多的气相电离检测器之一, 是破坏性的、典型的质量型检测器。

1957 年以前, 还没有高灵敏度的气相色谱检测器。1958 年澳大利亚的 Mcwilliam 等^[1]和南非的 Harley 等^[2]几乎是同时各自分别提出了 FID。经过 40 年的发展, 今天的 FID 结构仍然与当年基本相同。

FID 的突出优点是对几乎所有的有机物均有响应, 特别是对烃类灵敏度高且响应与碳原子数成正比。它对 H_2O 、 CO_2 和 CS_2 等无机物不敏感, 对气体流速、压力和温度变化不敏感。它线性范围广, 结构简单, 操作方便。它的死体积几乎为零, 可与毛细管柱直接相连。因此, FID 无论在过去的填充柱时期, 还是毛细管柱逐渐普及的今天, 均得到普遍的应用。FID 和 TCD 一直是两个最常用的气相色谱检测器。

FID 的主要缺点是需要三种气源及其流速控制系统。

第二节 工作原理和响应机理

一、电离检测器^[3]

本章第 4、5 和 9 章将要介绍的均是气相电离检测器。它们都是气相色谱检测器中灵敏度高, 应用面广的知名检测器, 其共同特征是利用某种形式的能量在检测器里使被测组分产生气相电离。FID 是利用氢/空气火焰的热能和化学能; NPD 是利用热固体表面的催化能和热能; ECD 是利用放射源的 β 射线能量; PID 是利用紫外光辐射能。一个理想的电离检测器, 总是通过几何构型和操作条件的选择, 使其对

样品的电离信号最大而本底或背景电离信号最小，唯有 ECD 相反，其信号是高本底信号的减小值。

电离检测器的总效率取决于电离效率和离子的收集效率，电离效率主要决定于电离源，以后将分别介绍。所有电离检测器均有收集极和极化极，在此二电极之间加一电场，使正、负离子和电子能定向运动。收集极和极化极的形状和位置，对收集效率有显著的影响，以后将分别讨论。因收集到的微电流十分低，故要求收集极绝缘性十分好，以免损失。因检测器要求在高温工作，故收集极的绝缘必须用耐高温的绝缘材料，这对一个好的电离检测器十分重要。

所有电离检测器收集到的微电流均十分弱，都必须经过微电流放大器进一步放大后才能记录。现代 GC 微电流放大器能检测的最小噪声为 10^{-14}A ，最大测量信号为 10^{-5}A ，响应时间最快达 50ms。

二、FID 工作原理和检测电路

FID 由电离室(传感器)和检测电路组成，图 3-1 为其系统示意图。

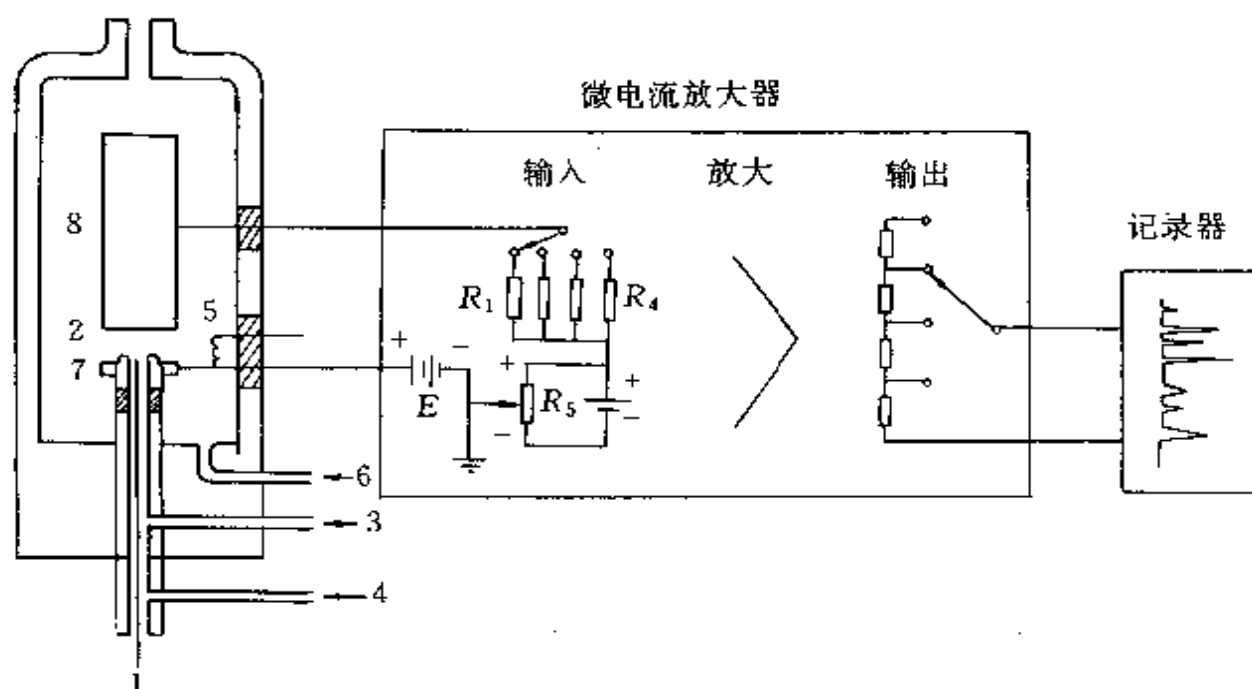


图 3-1 FID 系统示意图

- 1—毛细管柱；2—喷嘴；3—氢气入口；4—尾收气入口；
5—点火灯丝；6—空气入口；7—板化极；8—收集极

从毛细管柱 (1) 后流出的气体在喷嘴 (2) 处与从 (3) 进入的氢气以及 (4) 进入的尾吹气混合, 用点火灯丝 (5) 点燃氢火焰, 从 (6) 通入空气助燃。极化极 (7) 和收集极 (8) 通过高电阻、基流补偿和 50~350V 的直流电源 (E) 组成检测电路, 测量氢焰中产生的微电流, 检测电路又是微电流放大器的输入。

该电路在收集和极化极间形成一高压静电场。当仅有载气从柱后流出时, 因载气 (N_2) 本身不会被电离, 只有载气中的有机杂质和流失的固定液在氢火焰中被电离成正、负离子和电子。在电场作用下, 正离子移向收集极 (负极), 负离子和电子移向极化极 (正极)。形成的微电流流经输入电阻 R_i , 在其两端产生电压降 E 。它经微电流放大器放大后, 从输出衰减器中取出信号, 在记录器记录下即为基流, 或称本底电流、背景电流。只要载气流速、柱温等条件不变, 该基流亦不变。如载气纯度高, 流速小, 柱温低或固定相耐热性好, 基流就低, 反之就高。为了易于测得微电流的微小变化 (即很小信号), 希望基流越小越好, 实际上, 总有一定大小的基流。通常, 通过调节 R_s 加上一个反向的补偿电压, 使流经输入电阻的基流降至零, 此即所谓“基流补偿”。一般在进样前均要用基流补偿, 将记录器上的基线调至零。进样后, 载气和分离后的组分一起从柱后流出, 氢火焰中增加了组分被电离后产生的正、负离子和电子, 从而使电路中收集的微电流显著增大, 此即该组分的信号。该信号大小与单位时间进入火焰中物质的碳原子数成正比, 即“等碳响应”。

三、响应机理

近 40 年来, FID 的响应机理一直未明确, 近年才明朗化^[4, 5]。进一步了解氢火焰及 FID 的响应机理, 对深入理解工作原理、正确选择检测条件都是有益的。

1. 氢火焰

FID 的氢/空气火焰是一种典型的扩散焰。柱后流出物与 H_2 混合后从火焰的中心流出, 空气在火焰四周。氢燃烧所需的氧必须通过火焰外围向内扩散才能得到。扩散焰的特征是火焰中产生的基团和内、外火焰温度变化极大。如 FID 内火焰为富氢焰, 外火焰为富氧焰, 它们

之间即是 H_2 和 O_2 的混合区。在此又随火焰高度不同, 发生不同的火焰化学和火焰电离反应。

2. 响应机理

烃类的响应机理较简单, 非烃类比较复杂。

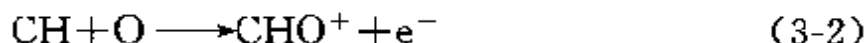
(1) 烃类 1996 年 T. Holm 等^[4]将氢火焰中的成分直接引至 MS 的离子源内, 研究了火焰不同高度成分的变化后指出: 在火焰下部, 从燃烧区向内扩散的氢原子流量较大, 烃类首先产生热氢解作用, 形成甲烷、乙烯和乙炔的混合物。然后这些非甲烷烃类与氢原子反应, 进一步加氢成饱和烃。在低于 600°C 温度下, C—C 键断裂, 最后所有的碳均转化成甲烷, 如式 (3-1) 所示:



此过程极快。

芳烃, 如苯先加氢形成环己烷, 再转化成甲烷。且 1mol 苯定量转化成 6mol 甲烷。

总之, 在火焰中是将不同烃分子中的每个碳原子均定量转换成最基本的、共同的响应单位——甲烷, 然后再经过式 (3-2) 化学电离过程产生信号:



所以, FID 对烃类是等碳响应。当然, 反应式 (3-2) 需要次甲基, 而在 C 原子中产生 CH 的几率仅 $1/10^6$, 因此, FID 最终产生信号的效率是极低的。

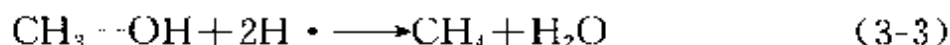
(2) 非烃类 对非烃类响应机理比较复杂, 随所含官能团不同而异。基本规律是不与杂原子相连的碳 (C) 均转化成甲烷。杂原子及其相连碳 (C_*) 的转化产物见表 3-1。

表 3-1 非烃类在 FID 火焰中的转化产物

化合物类别	C 转化产物	C_* 及杂原子转化产物
醇、醚、酮、酯	CH_4	CH_4 或 CO
胺	CH_4	CH_4 或 HCN
卤代烃	CH_4	CH_4 或 HX

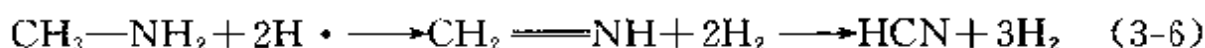
C_* 的转化产物是两个竞争反应的结果。如醇的 RMR , 随烃基而

异,是因为 C—O 键存在着氢化和脱氢反应的竞争。如甲醇的两个竞争反应为式 (3-3) 和式 (3-4):



如按反应式 (3-4), 甲醇无响应。但甲醇的有效碳数 (ECN) 是 0.75, 因此, 实际上甲醇在 FID 火焰中是反应式 (3-3) 和反应式 (3-4) 共存, 且前者是后者的三倍。对多碳醇, 也是二种反应并存: 一是热诱导消除水, 继之以烯烃还原, 产生甲烷的反应; 另一是在 α 位的 C—C 断裂和 C—H 断裂, 产生 CO 的反应。醇的 ECN 低于相应烃类, 乙醇的 ECN 为 1.70, 表明消除反应是主要的, 只有 30% 是氧携带碳转化成 CO。

胺类与醇类类似, 也有一系列竞争反应。以甲胺为例, 在 FID 火焰中是式 (3-5) 和式 (3-6) 并存, 多碳胺同多碳醇, 也是消除反应和 C—C 断裂、脱氢形成 HCN 二反应并存。



卤代烃在 FID 火焰中, 也同时发生着消除反应和脱氢化反应, 但它们均转化成甲烷分子, 如 1-氯丁烷在火焰中氢解成 4 个甲烷分子和 HCl。对一个碳原子上有几个卤原子的化合物, 如 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 , 在火焰中也只发现 CH_4 和 HCl 而无其他化合物。

总之, 含杂原子的有机物, 由于 O、N、Cl 等杂原子均已计入分子量, 但对 FID 响应值无贡献, 还有可能进一步与 C_s 形成不响应的 CO、HCN。因此, 按相对质量响应值计, 这些化合物的 RRF 值很低, 不符合等碳响应规律。

第三节 FID 结 构

FID 通常用一不锈钢外壳, 将喷嘴、收集极、极化极及点火线圈等密封在内, 留一出口排出燃烧产物, 见图 3-1。

FID 的性能决定于电离效率和收集效率, 前者主要与氮氢比有关, 后者与 FID 的结构 (如喷嘴内径、收集极、极化极的形状和位置、极化电压等) 以及样品浓度有关, 本节讨论与结构有关的内容, 其他将

在以后讨论。

一、喷嘴内径和材料

对填充柱通常喷嘴内径在 0.5mm 左右，这是扩散焰决定的。因为此内径时，载气和氢气混合后从喷嘴流出的速度，与氧从四周向火焰内扩散的速度达最佳配合。喷嘴内径减小，灵敏度偏高，但线性范围变窄；反之亦然。对毛细管柱，Simon^[6]认为喷嘴内径以 0.25mm 为佳。这时，灵敏度高，响应时间常数小至 50ms，峰形不失真。

喷嘴材料可用不锈钢、铂、陶瓷和石英。不锈钢和铂喷嘴，下端都要与地良好绝缘。目前应用较多的是后两种，特别是石英。因它们化学惰性和电绝缘性均好。在

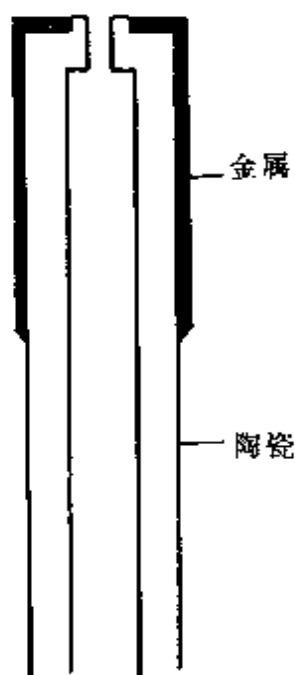


图 3-2 陶瓷喷嘴示意图

陶瓷(石英)管顶端加一金属帽即成喷嘴，图 3-2 为 Varian 公司的陶瓷喷嘴示意图^[7]。

此喷嘴可避免样品与热金属接触，降低组分，特别是极性或化学活泼性组分的催化、吸附作用，使峰形正常、噪声小。

二、电极形状和位置

极化极可用铂金、不锈钢或镍合金制作，多为圆形，并和喷嘴在同一平面。极化极低于喷嘴，灵敏度下降；反之，响应值虽可提高，但噪声亦增大。

收集极多用不锈钢制作，形状有多种，早期的有些已淘汰。目前最常用的是圆筒形，它在火焰喷嘴上方与喷嘴同轴安置。圆筒直径 6~10mm，长 20~60mm。

收集极和喷嘴必须有极好的绝缘，因在 100V 电压时，即使有 $10^{12} \Omega$ 的漏电阻，也能产生 10nA 的基线偏移。聚四氟乙烯绝缘电阻可达 $10^{15} \sim 10^{18} \Omega$ ，但要求绝缘点离热源远些。高纯陶瓷绝缘电阻可达 $10^{14} \sim 10^{16} \Omega$ ，且能耐 300℃ 高温。所有绝缘表面均要求洁净。

收集极和极化极之间的距离一般为 0~6mm。过低收集极过热，易产生热电子，增大噪声；过高，离子流到达电极的时间长，正、负离子再结合的几率大，收集效率降低。

三、极化电压

在收集极和极化极之间，加一极化电压，即可形成一电场，使火焰中形成的正、负离子能彼此分开而被有效地收集。实验表明，不同

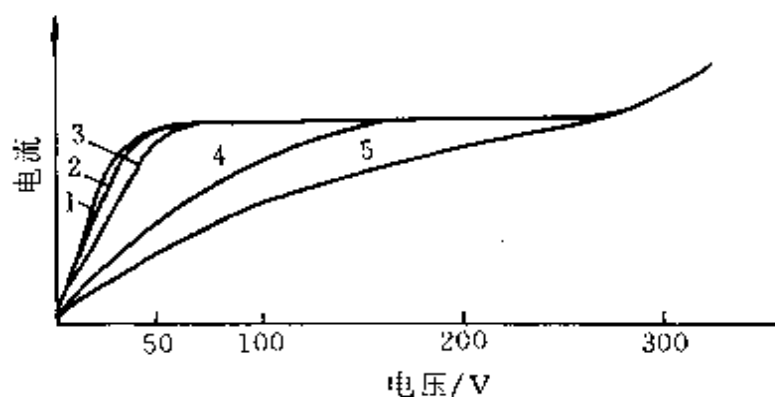


图 3-3 收集极与收集效率关系示意图

1 喇叭形；2 圆筒形；3 平板；4—盘状；5—棒状

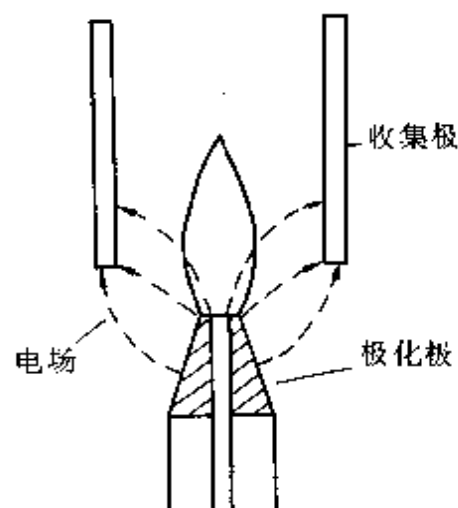


图 3-4 圆筒收集极电场分布示意图

形状收集极的收集效率不同（见图 3-3），喇叭形和圆筒形的收集效率最佳，约 50V 即可完全收集。

图 3-4 为圆筒收集极电场分布示意图。此电场分布最重要的特征

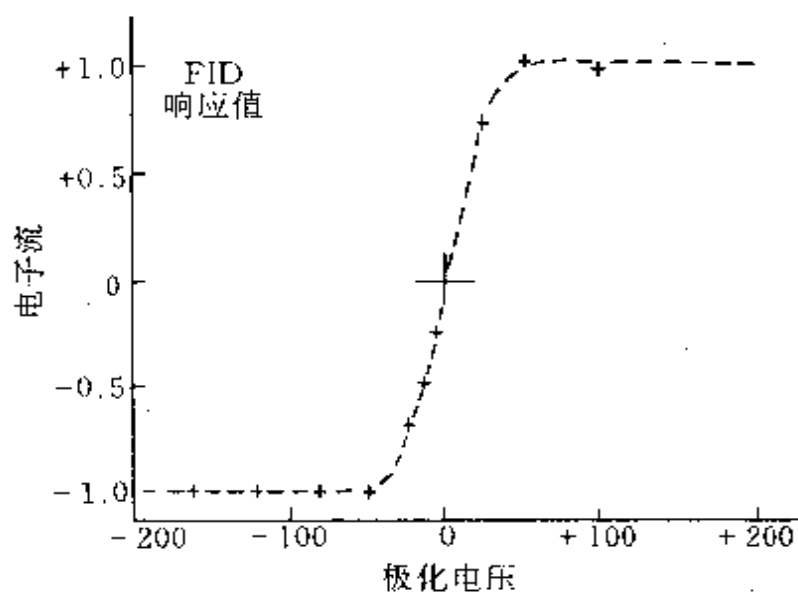


图 3-5 电离电流-极化电压曲线

是：在收集极下部电场最强；在收集极内部离喷嘴距离越远，其电场越弱。这就是说，FID 中产生的大部分离子和电子，是在收集极的下部收集的。

因 FID 中为气相电离，因此有等浓度的正、负离子形成。在设计良好的 FID 中，当极化电压从负到正变化时，其电离电流对极化电压的曲线是对称的，见图 3-5。因此，有些商品 FID 是收集正离子，而另一些是收集负离子，其性能都相当，极化电压一般为 150~350V。点火一般用镍铬丝作点火线圈，接 3~5V 交流电源，点火时通电，线圈发红即可。

第四节 性能特征

FID 的性能特征是：①高灵敏度和零池（喷嘴）体积；②适于对有机物，特别是烃类定量；③线性范围宽，但定量时要注意是否为线性和在线性范围内。

一、灵敏度和池体积

通常商品 FID 除对 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 等无机物质无响应外，对烃类的检测限达 $10^{-12}g/s$ 。即使对含杂原子的有机化合物响应值偏低，但仍高于 TCD。FID 属高灵敏度检测器之一。

在 FID 中，毛细管柱可直接插至喷嘴，被测组分一出毛细管柱即进入火焰电离，故 FID 的池体积接近零，消除了柱后峰变宽。

毛细管柱样品容量小、分离效能高，它要求灵敏度高、池体积小的检测器与之配合，而 FID 正具备了此两性能特征。所以，考察其他检测器是否有柱后峰变宽，通常均以 FID 为基准。许多填充柱分不开、TCD 检不出的样品，用毛细管柱、FID 轻而易举解决问题。

二、响应因子和校正

1. 烃类

FID 对烃类的相对质量响应因子 (RWR) 值基本上是相等的。即分子中有一个碳原子，就有一份响应值，为等碳响应。不同分子量的烷、烯、环烷和芳烃，除甲烷和苯外，其他化合物的 RWR 值均在 1.00 左右，见表 3-2。因此，烃类混合物定量，可以不用校正因子。但要注意

意：甲烷的 RWR 值仅 0.61，乙烷之值亦偏小，故对低碳烷($C_1 \sim C_5$)定量时，必须校正，否则将带来很大误差，童清木已有深刻体会^[9]。

表 3-2 某些化合物的 FID 相对质量响应因子(RWR)^[8]

化合物	RWR	化合物	RWR
甲烷	0.61	甲乙酮	0.61
乙烷	0.97	甲醚	0.42
正丁烷	1.09	乙酸甲酯	0.20
正己烷	1.03	乙酸异戊酯	0.62
正辛烷	0.97	乙烯	1.02
异戊烷	1.05	1-己烯	0.99
2-甲基戊烷	1.05	苯	1.12
2-甲基己烷	1.02	甲苯	1.04
2,2,4-三甲基戊烷	1.00	间二甲苯	1.04
环戊烷	1.04	1,2,4-三甲苯	0.97
环己烷	1.01	仲丁基苯	1.00
1,1,2-三甲基环己烷	1.01	甲酸	0.01
甲醇	0.23	乙酸	0.24
乙醇	0.46	己酸	0.63
正丁醇	0.66	硫杂环己烷	0.57
正己醇	0.74	特丁胺	0.54
丙酮	0.49	苯胺	0.75

2. 含杂原子有机物

含杂原子有机物，如含氧、硫、氮、卤素等化合物，其 RWR 值低于相应的烃类，见表 3-2。因为这些数值的变化明显地与化合物的类型、杂原子的数量以及分子量有关，因此，在作定量分析时必须要知道它们的 RWR 值。

有效碳数 (ECN)^[10]可以预测含杂原子有机物在 FID 上的响应。

早期的有效碳数以正庚烷为基准，对化合物中的原子或基团给出一有效碳数值，将欲定量分子中所有原子或基团的有效碳数值相加，即可求得该化合物的 ECN 值。表 3-3 中给出了各原子或基团的有效碳数值，该法对氯代烃、酯估算的准确度较差。

表 3-3 各基团的有效碳数值^[10]

原子	有机物类型	有效碳数	原子	有机物类型	有效碳数
C	烷烃	1.0	O 或 N	伯醇或伯胺	-0.6
C	芳烃	1.0	O 或 N	仲醇或仲胺	-0.75
C	烯烃	0.95	O 或 N	叔醇或叔胺	-0.25
C	炔烃	1.30	Cl	烷烃碳上的两个或多个	-0.12
C	羰基	0	Cl	烯烃碳上	0.05
C	羧基	0	H-C-O-TMS	醇的三甲基硅衍生物	3.69~3.78
C	腈基	0.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{TMS} \end{array}$	羧酸的三甲基硅衍生物	3.0
O	醚	-1.0	CH=N-O-TMS	肟的三甲基硅衍生物	3.3
O	酯	-0.25	CH=N-O-CH ₃	肟的甲基衍生物	0.92~1.04

1990 年, Jorgensen 等^[11]用萘作内标, 测定了 56 个含杂原子有机化合物的相对响应值, 然后算出其 ECN 值, 以及 ECN 值与真实碳数之间的差值。该差值即为分子中含杂原子而使响应值下降之有效碳数改变值, 用 ECN_e 表示。 ECN_e 值是 ECN 值的改进和提高, 它更准确。表 3-4 列出了各类有机物的 ECN_e 值。预测时, 用分子中的总碳原子数减去基团的 ECN_e 值, 即得该化合物的预测 ECN_e 值。用该法预测了酮、醇、胺、酯等单官能团化合物在 FID 上之响应值, 预测值和实验值间的平均偏差在 1.7% 以内, 表 3-5 为对几个多官能团化合物的预测举例。

表 3-4 各类化合物的基团 ECN_e 值

有机物类型	氮杂环	腈	酮	伯胺	醇和酚	醚和呋喃	酯	硫化物	烃类
基团 ECN_e	-0.62	-0.42	-0.80	-0.58	-0.64	-0.78	-1.27	-0.03	-0.08

黄业茹等^[12]首次提出相对碳质量响应因子($f_{i,c}$)的概念。它与 FID 相对质量响应因子(f_i)的关系为式(3-7):

$$f_{i,c} = \frac{M_i}{C_i} \cdot f_i \quad (3-7)$$

式中 M_i ——被测化合物的分子量;

C_i ——被测化合物中碳的总原子量。

表 3-5 几个多官能团化合物的预测举例

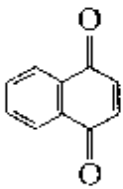
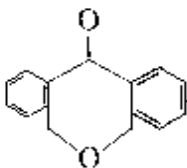
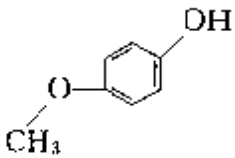
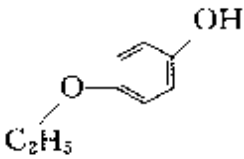
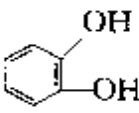
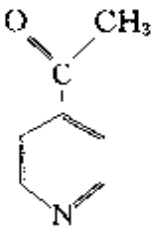
结构	名称	基团	碳数	减少值	预测 ECN_n	实验 ECN_n	误差/ %
	1,4-萘醌	二个酮	10	2×0.80	8.40	8.34	+0.8
	氧杂蒽酮	酮+醚	13	$0.80 + 0.78$	11.42	11.56	-1.2
	4-甲氧基酚	酚+醚	7	$0.64 + 0.78$	5.58	5.50	+1.5
	4-乙氧基酚	酚+醚	8	$0.64 + 0.78$	6.58	6.37	+3.3
	邻苯二酚	二个酚	6	2×0.54	4.72	4.94	-4.4
	4-乙酰吡啶	氮杂环+酮	7	$0.62 + 0.80$	5.58	5.52	+1.1

表 3-6 中比较了各类化合物的相对响应值因子(f_i)和相对碳响应值因子($f_{i,c}$)

可以看出, 各类化合物的 $f_{i,c}$ 值均在 1 左右, 不受化合物中杂原子存在的影响, 此规律与响应机理是吻合的。

表 3-6 $f_{i,c}$ 和 f_i 的比较

化合物	分子式	f_i	$f_{i,c}$	化合物	分子式	f_i	$f_{i,c}$
乙苯	C_8H_{10}	1.05	0.99	溴仿	$CHBr_3$	0.054	0.98
癸烯	$C_{10}H_{20}$	1.00	1.00	四溴乙烷	$C_2H_2Br_4$	0.073	0.91
氯环己烷	$C_6H_{11}Cl$	0.64	0.95	庚醇	$C_7H_{16}O$	0.86	1.02
1,1,2-三氯乙烷	$C_2H_3Cl_3$	0.21	1.01	十一酸甲酯	$C_{12}H_{24}O_2$	0.82	1.04
五氯乙烷	C_2HCl_5	0.14	1.01	氧杂蒽酮	$C_{13}H_8O_2$	0.87	1.03
溴乙烷	C_2H_5Br	0.24	0.95	硫芴	$C_{12}H_8S$	0.87	1.04
溴戊烷	$C_5H_{11}Br$	0.39	0.96	1-硝基萘	$C_{10}H_7NO_2$	0.74	1.00
溴庚烷	$C_7H_{15}Br$	0.58	1.00	2-硝基联苯	$C_{12}H_9NO_2$	0.75	0.98
<i>p</i> -溴甲苯	C_7H_7Br	0.58	1.01	六氯苯	C_6Cl_6	0.31	1.04
1,2-二溴丙烷	$C_3H_6Br_2$	0.17	0.99	邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	0.73	0.91

因此, FID 定量分析, 可用以下新方法计算, 见式 (3-8):

$$W_i = \frac{A_i M_i / C_i}{\sum_i A_i M_i / C_i} \times 100\% \quad (3-8)$$

式中 W_i ——被测化合物的质量百分数, %;

A_i ——被测化合物的峰面积;

M_i ——被测化合物的分子量;

C_i ——被测化合物中碳的总原子量。

这样, 在复杂的混合物多组分定量时, 就可不用纯化合物校正, 直接定量即可。虽然误差稍大些, 但对一般常规分析已满足要求, 是十分适用和方便的。

三、线性、线性范围和定量准确度

如前所述式 (1-19) 中 $n=1$ 的响应为线性响应, 线性响应的上限和下限之比为线性范围。文献和各仪器说明书均标出 FID 为线性响应, 其线性范围为 10^7 。但大量文献报道, FID 的定量准确度比 TCD 差, 其校正因子需验证后方可使用等。究其原因主要是: 有些商品 FID, $n>1$, 为非线性响应, 有些 FID 实测线性范围远小于 10^7 , 实际分析数据已有部分在线性响应外。所以, 确保 FID 为线性响应, 实际分析样品量均落在其线性范围内, 是 FID 准确定量的两个关键。为此, 使用 FID 作定量分析前, 必须用适当的标样进行校核, 通过改变进样量考察

其线性和线性范围是否正常。

FID 的非线性响应表现在两方面：①实际响应值大于线性响应值 ($n > 1$)，称超线性 (Superlinear)^[13]，有的又称高 (浓度) 端上升 (high-end rise, HER)^[14]；②实际响应值小于线性响应值 ($n < 1$)，称过载 (overload)^[13, 15]。

出现非线性的原因很多，主要是以下三方面：①FID 的设计欠佳；②氮氢比不妥；③样品质量流速大。

1. 设计欠佳

FID 的喷嘴内径、收集极和极化极的形状、位置以及极化电压值等均对线性及线性范围有显著影响。

(1) 喷嘴内径 图 3-6 为喷嘴内径与线性范围关系图。有的 FID 追求灵敏度高，将喷嘴内径设计较小，显然线性范围要变窄。

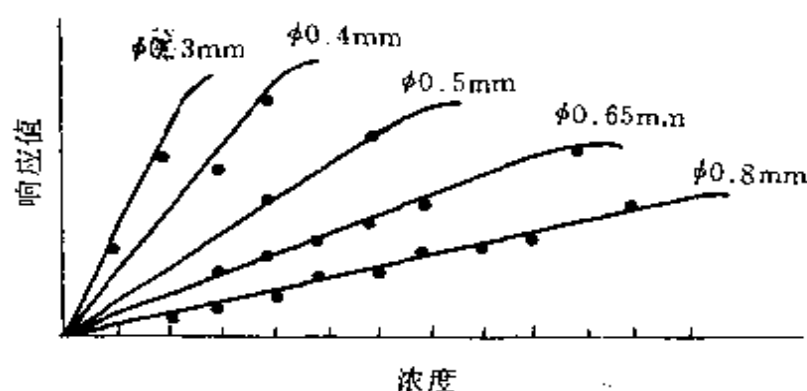


图 3-6 喷嘴内径与线性范围关系图

(2) 收集极形状 Bromly and Roga^[13]用不同载气、不同载气/燃气比例以及不同样品，对半圆筒形电极结构的 FID 和四臂 TCD 对照，考察了它们响应的线性。如在 He 载气，He 和 H₂ 比为 0.78，用丁烷-二氧化碳/He 标气时，其线性方程式分别为：

$$\text{FID: (丁烷)} R = 163600Q^{1.161} \quad r = 0.99993 \quad (3-9)$$

$$\text{TCD: (丁烷)} R = 7840Q^{1.005} \quad r = 0.99973 \quad (3-10)$$

$$(\text{CO}_2) R = 4945Q^{1.009} \quad r = 0.99998 \quad (3-11)$$

可见 TCD 对丁烷和 CO₂，不同样品量与响应值均表现出良好的线性，而 FID 之 n 值明显大于 1，为超线性。这时，FID 的绝对灵敏度随

样品浓度增加而增大。

(3) 极化电压 极化电压小, 严重影响高浓度样品的收集。在低浓度时, 火焰的大小取决于喷嘴内径, 氮、氢以及空气的流量。然而, 样品浓度增大, 相当于进入火焰中的燃料增多, 故火焰亦变大。但在收集极越向上, 其电场越弱, 收集效率越低, 所以, 样品浓度越大, 要求极化电压越高。

若质量流速 Q_3 在 300V 时完全收集后产生信号为 R_3 , 但在 250V 时由于部分未被收集, 仅产生 R_2 信号, 损失了 $(R_3 - R_2)$ 的响应, 使 $n < 1$ 。

2. 氮氢比不妥

FID 的 N_2 和 H_2 流速比对其灵敏度和线性及线性范围均有显著影响。通常调节氮氢比在 1 左右, 此时灵敏度最佳。但是最佳灵敏度和最佳线性及线性范围是两个不同的概念, 不可混淆。最佳灵敏度的条件其线性和线性范围并非最佳。当氮氢比调至最佳灵敏度时, 往往线性范围较窄, 高浓度样品易出现过载 ($n < 1$), 当氮氢比下降后, 可使线性范围变宽, 改善 FID 的定量准确度。

Albertyn 等^[16]用填充柱研究了喷嘴内径为 0.25mm, 圆筒形收集极 FID 对 $C_8 \sim C_{18}$ 六个脂肪酸甲酯标样的定量准确度。发现不同氮氢比对分析结果有明显影响, 特别是样品浓度高时。图 3-7 为已知标样中月桂酸甲酯含量为 47.78%, 在 N_2 载气流速为 30mL/min 时, 不同 H_2 流速和不同样品浓度下的分析结果。可以看出: 在低样品浓度端, 不同 N_2/H_2 比时, 分析结果与真实含量基本一致, 但在高样品浓度端, H_2 流速为 35mL/min 时, 月桂酸甲酯的含量竟降至 45.07%。这是 FID 响应值下降, 表现出过载的结果。当 H_2 流速增至 60mL/min 时, 又出现超线性, 使结果高达 49.20%。唯有 H_2 流速在 45~50mL/min (氮氢比分别为 0.67 和 0.60) 时, 月桂酸甲酯含量在不同样品浓度下均与已知值相差不大, 达最佳线性。

Marshall、Crowe^[17]和刘尔嘉^[18]也提出了最佳线性时之氮氢比分别为 0.43 和 0.45~0.72。

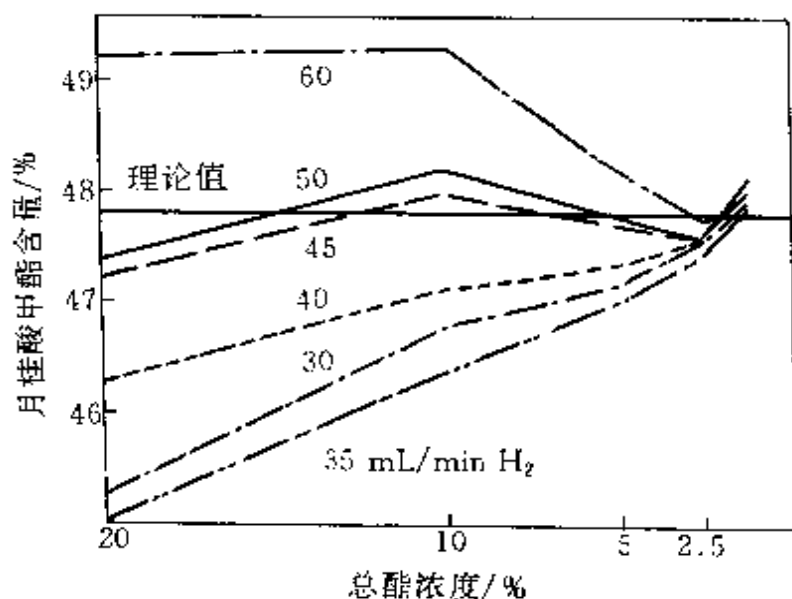


图 3-7 氢流速和总酯浓度对月桂酸甲酯含量的影响

3. 样品质量流速大

样品质量流速大时易出现非线性。由图 3-7 可见，在低浓度时，不同氮氢比下的月桂酸甲酯含量基本一致，但高浓度端却差别很大。Collson^[14]研究了高样品浓度下之非线性。他对两种商品 FID 在氮氢比分别为 1.18~1.22 和 0.97 条件下，信号电流为 $5 \times 10^{-7} \sim 10^{-10}$ A 范围内灵敏度的变化进行了系统研究。发现高浓度下非线性有如下规律：

(1) 信号达 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ A 时，响应值开始变小，即出现过载现象。且样品浓度或质量流速越大， n 值越小，浓度相同时，被测化合物分子量越大， n 值越小。

(2) 与化合物的种类有关：在用 He 载气时，饱和烃在高质量流速时，表现为 $n < 1$ ，而不饱和烃，如苯、乙炔等表现为 $n > 1$ 。

(3) 与载气流速有关：超线性随载气流速的降低而增大。

(4) 与载气种类有关：超线性随不同种类载气按以下顺序增强：He > Ar > N₂。毛细管柱接 FID 若用 He 作载气和尾吹气，将产生严重的超线性效应。若 He 载气不变，换成 N₂ 或 Ar 尾吹，即可大大减轻超线性，使高浓度端的线性得到改善（图 3-8）。

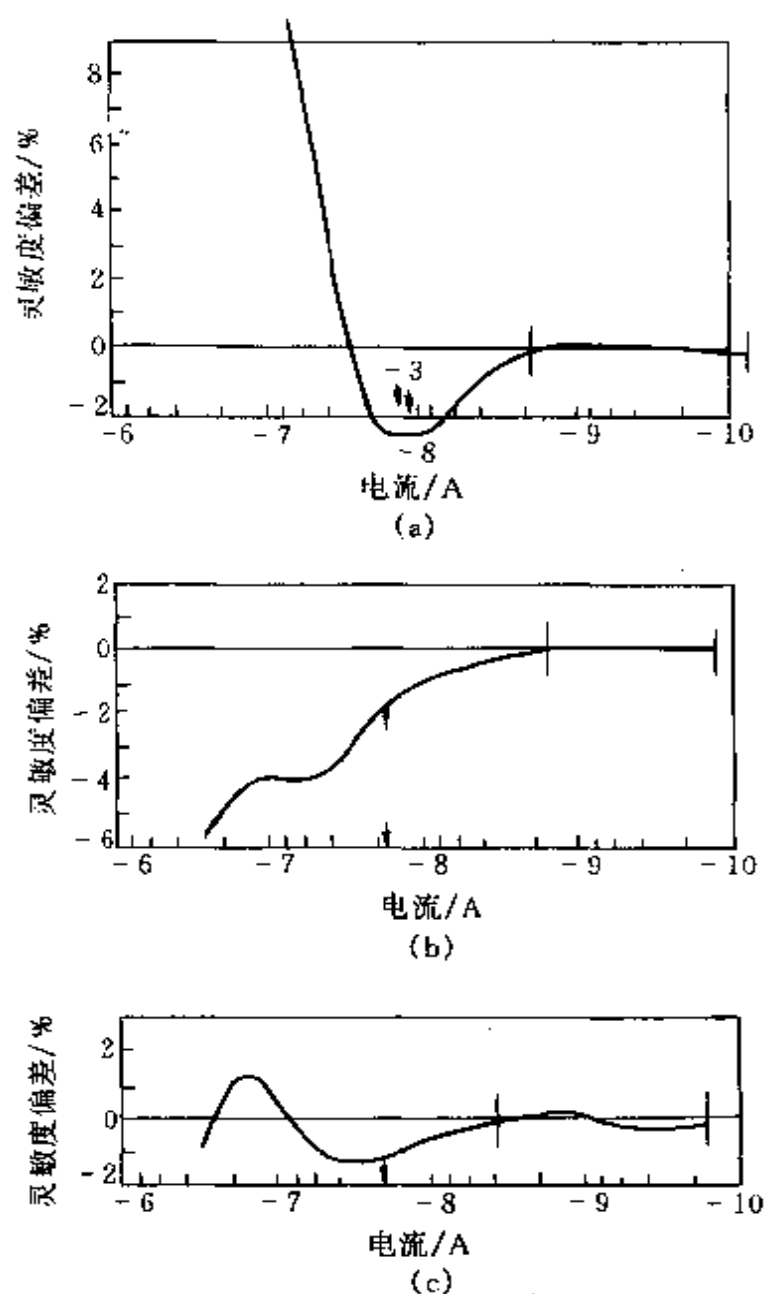


图 3-8 全部 He 载气和部分 He 载气、部分 N₂、Ar 尾吹高浓度端的线性比较

图号	载气/ mL/min	尾吹气/ mL/min	H ₂ / mL/min
(a)	He: 30	—	24.5
(b)	He: 16	N ₂ : 22	24.5
(c)	He: 16	Ar: 22	24.5

第五节 检测条件的选择

FID 可供操作者选择的参数有：毛细管柱插入喷嘴深度；载气、尾吹气种类和载气流速；氢气和空气的流速；柱、汽化室和检测室的温

度以及柱后压力。

一、毛细管柱插入喷嘴深度

毛细管柱安装时要注意确保柱头洁净和光滑平整以及适当的插入深度。多数毛细管柱质量是好的，但也可能有异物进入柱头或柱头截面不光滑平整。在安装前要仔细观察，确保无此异常；否则可能造成样品吸附或峰形异常。不少操作者将柱二端分别切去几厘米，然后安装，以确保柱头洁净和光滑。

毛细管柱插入喷嘴的深度对改善峰形十分重要^[19]。通常是插入至离喷嘴口平面下 1~3mm 处。若太低，易使流出的组分与金属表面（若喷嘴为金属的）接触，产生催化吸附。图 3-9 为毛细管柱插入不同深度的色谱图对照，可以看出两者对烷烃的峰形和峰高基本无差别。但后者对其他极性或活泼性组分（特别是二环己胺和 1-十二醇）峰形拖尾，峰面积明显减小。当然，若插入太深，使柱端进入火焰中，造成聚酰亚胺层分解，产生很大噪声，同时灵敏度下降，也是应该避免的。

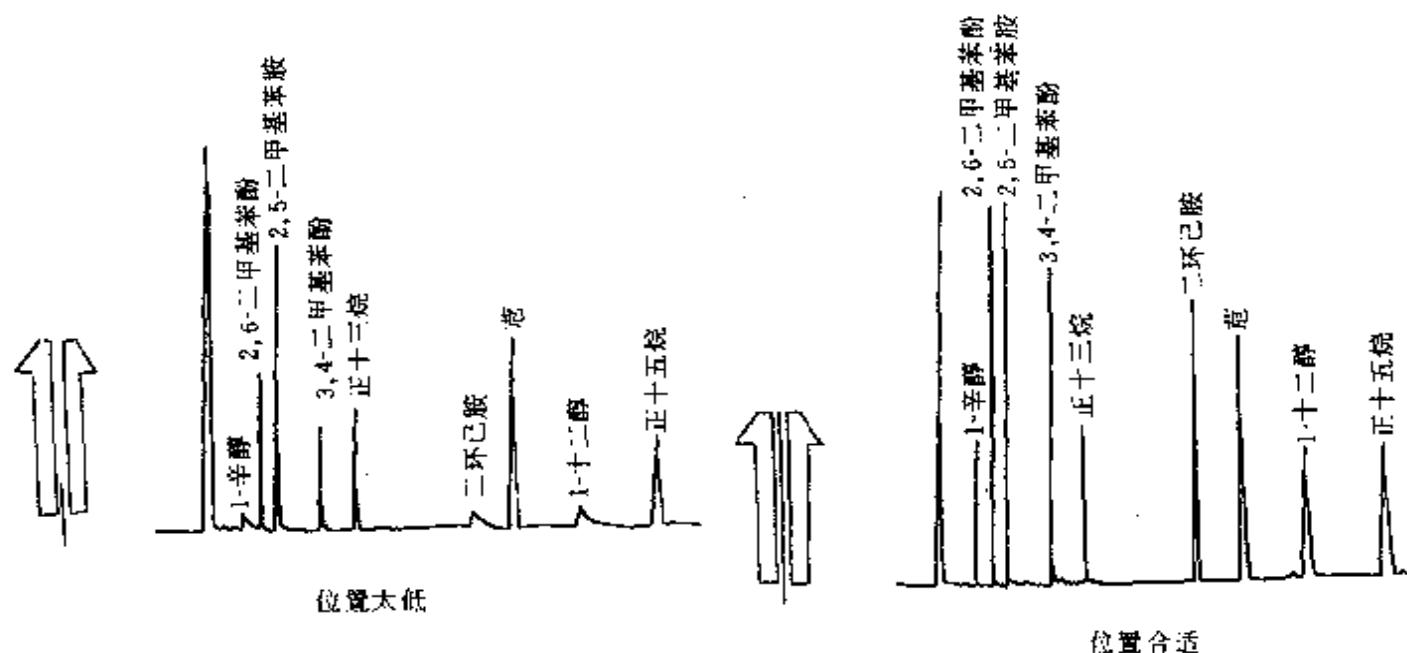


图 3-9 毛细管柱位置对色谱图的影响^[18]

二、气体种类、流速和纯度

1. 载气、尾吹气种类和流速

(1) 载气 载气将被测组分带入 FID, 同时又是氢火焰的稀释剂。 N_2 、Ar、 H_2 、He 均可作 FID 的载气。 N_2 、Ar 作载气, FID 的灵敏度高、线性范围宽。因 N_2 价格较 Ar 低, 故通常用 N_2 作载气。但从分离角度考虑, 毛细管柱亦常用 H_2 或 He 作载气, 在高流速下柱效可高于 N_2 、Ar。图 3-10 为两种载气在不同氢流速比时之响应曲线, 两者响应规律相似, 氮载气的灵敏度比氦约高 27%。

Abdel-Rehim 等^[20]报道, 氮作载气可使所有化合物在 FID 上的响应, 按有效碳数 (ECN) 计均高于 He 载气之值, 特别是胺类可接近化合物中的真实碳数, 如辛胺、N-甲基辛胺、二己胺的真实碳数、He 和 NH_3 中的 ECN 值分别为: 8、9、12; 2.88、5.93、10.87 和 7.91、9.10、11.76。

载气流速通常据柱分离要求调节。因 FID 为质量型检测器, 其峰高与载气流速成正比, 但在一定的流速变化范围内, 峰面积相等。因此, 要降低检测极限, 可适当增大载气流速。FID 定量的准确性用峰面

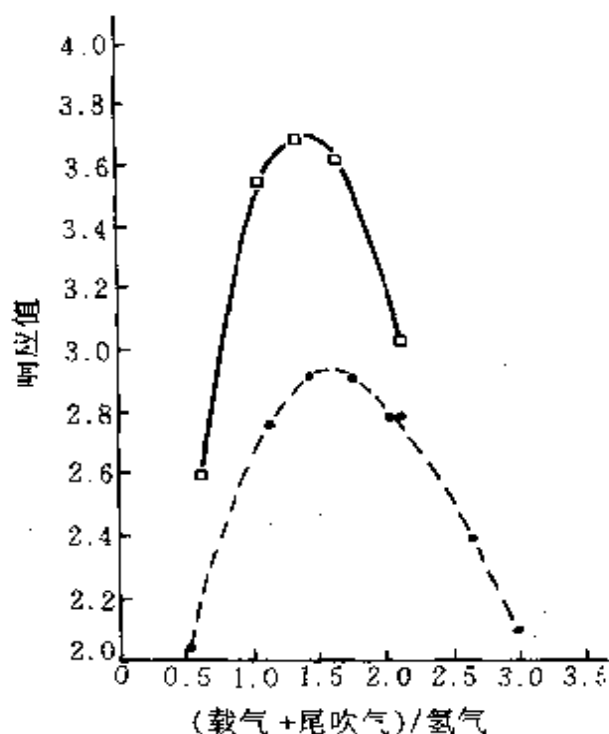


图 3-10 两种载气在不同氢流速比时之响应曲线

□— N_2 载气+尾吹气;
●—He 载气+尾吹气

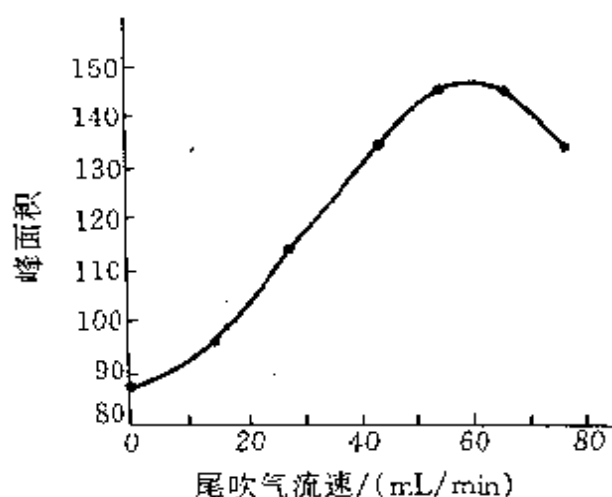


图 3-11 尾吹气流速对 FID 响应值的影响

积优于峰高，从最佳线性和线性范围考虑，以低些为妥。

(2) 尾吹气 尽管 FID 的死体积几乎为零，但为了不使柱后峰变宽和 FID 达最佳性能，在接毛细管柱时，通常柱后还要加尾吹气。用 N_2 或 Ar 作尾吹气，灵敏度高，线性范围宽；其流速可据 FID 具体结构而定。图 3-11 为尾吹气流速对 FID 响应值的影响。可见加尾吹气，可使峰面积增大近一倍。用 He 或 H_2 作载气时，如加 N_2 或 Ar 尾吹，还可改善其线性和线性范围。

2. 氢气和空气流速

(1) 氮氢比 氢气是保持氢火焰正常燃烧的燃气，还为氢解反应和非甲烷烃类还原成甲烷提供氢原子。实验表明，氮稀释氢焰的灵敏度高于纯氢焰。因此，通常 FID 均在氮稀释的氢焰中工作。在氮稀释的氢火焰中，氮氢比对 FID 的灵敏度和线性均有影响。调节氮氢比应据具体分析任务而定。在要求高灵敏度，如痕量分析时，则应按一般文献介绍，调氮氢比至响应值最大处为最佳。这时氮氢比通常在 1 左右。图 3-12 为在 0.25mm 内径喷嘴的 FID 上，不同氮氢比的灵敏度曲线^[6]。

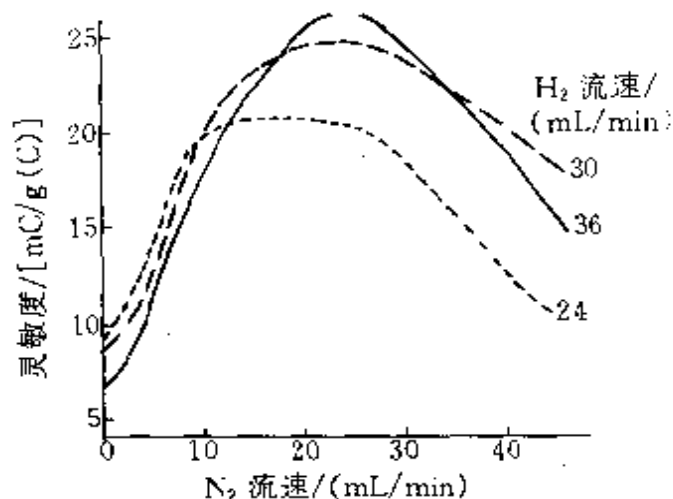


图 3-12 在 0.25mm 内径喷嘴的 FID 上，不同氮氢比的灵敏度曲线

在要求准确定量，如常量组分的质量检验时，则应按前节三所述，增大氢气流速，使氮氢比下降至 0.43~0.72 范围内，用灵敏度的减小来换取线性和线性范围的改善和提高。这时，因组分含量较高，不需追求灵敏度，而要求准确度。当然，最佳线性下具体氮氢比，还需色谱工作者针对自己的仪器具体调节。

如用 He 或 Ar 作载气或尾吹气，它们与氢之比对 FID 灵敏度和线性的影响规律，与氮氢比相同。但具体数值略有差别。可按上述规律选择最佳比。

Mitra 等^[21]研究了空气作尾吹气加至氢气中,对芳烃、烷烃、醚、醇和四氯化碳等不同有机物响应值的影响。当 H_2 流速为 45mL/min , 空气/氢流速比为 1.22 时,可使响应值增大约三倍。但噪声也较高。

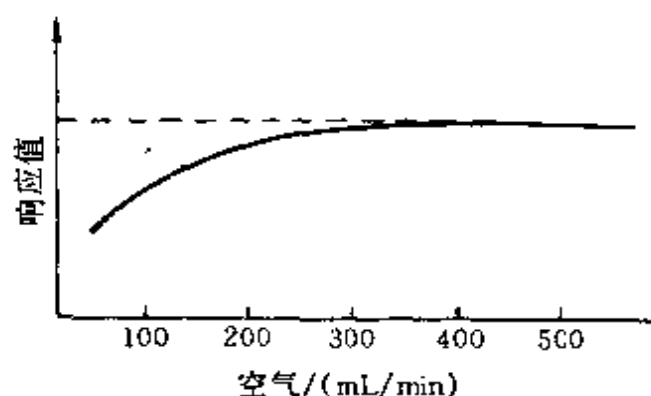


图 3-13 空气对 FID 响应值的影响图

(2) 空气流速 空气是氢火焰的助燃气。它为火焰化学和火焰电离反应提供必要的氧,同时也起着把 CO_2 、 H_2O 等燃烧产物带走的吹扫作用。通常空气流速约为氢气流速的 10 倍。流速过小,供氧不足,响应值低,流速过大,易使火焰不稳,噪声增大。

图 3-13 为空气对 FID 响应值的影响图,通常空气流速在 $300\sim 500\text{mL/min}$ 范围。

3. 气体纯度

在作常量分析时,载气、氢和空气纯度在 99.9% 以上即可,但在作痕量分析时,则要求三种气体的纯度相应提高。一般要求达 99.999% 以上,空气中总烃应小于 $0.1\mu\text{L/L}$ 。钢瓶气源中的杂质,可能造成 FID 噪声、基线漂移、假峰、柱流失和缩短柱寿命。Barry^[22]认为超纯氮气发生器产生的 N_2 纯度可达 99.9995%,氢气发生器产生 H_2 纯度可达 99.99999%。这些气源用于 FID 痕量分析,基线稳定性好。使用这些气源是可靠的。

三、温度

FID 为质量型检测器,它对温度变化不敏感。但柱温的变化间接影响基线漂移,检测器温度变化间接影响 FID 的灵敏度和噪声,故对它们也要正确选择。汽化室温度变化对 FID 性能既无直接亦无间接影响,不再讨论。

1. 柱温

通常配置单 FID 的仪器,对填充柱只能用于恒温操作,不能用程序升温。因单 FID 作程升后,柱流失随柱温升高而增大,造成基线漂移,无法分析。采用双 FID 差分电路连接,可相互补偿,使基线不漂移。图 3-14

为双 FID 离子室、检测电路、微电流放大器和记录基线示意图。

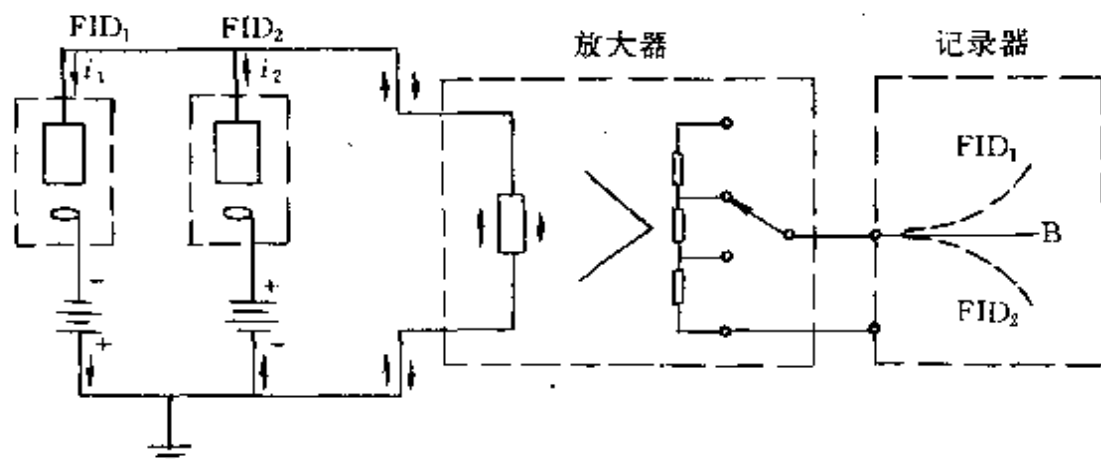


图 3-14 双 FID 电路及基线补偿示意图

从图 3-14 可以看出，要使双 FID 补偿效果好，就要使参比和测量二色谱柱在固定液种类、涂渍量、填充、老化以及三种气体的流速等，尽量一致。这样，两色谱柱在程升过程中，柱流失的质量流速相同，造成的基线漂移也相等。柱 1 的信号向正方向漂移，柱 2 向负方向。在差分电路中，此两个大小相等、方向相反的漂移信号，相互抵消，使最后的基线为 B，其漂移很小。

如在载气流速相等时，FID 补偿效果不佳，可调节载气流速不等，以达最佳补偿。方法是：先在载气流速相等时作程升，升至最后柱温时稍停，调参比柱载气流速，使基线回到原来的位置；然后再作第二次程升，再在高温处重复上操作，如此 1~3 次，至达理想。此调节过程，实质是调节参比柱在程升中流失的质量流速，使之与测量柱相近。

近年有的仪器带基线自动补偿装置。该装置在操作时有“校准”和“补偿”二步。在补偿前要先作“校准”：作一次程升空白，记下背景曲线图。作实际样品分析后，仪器自动对其基线进行补偿，使漂移的基线变成平直基线，而色谱峰不变。这实质上是将实际样品分析图的基线减去原存贮的空白基线。所以，对这种基线补偿，要注意“校准”基线稳定否。如果不稳定，补偿效果差。

近年用交联毛细管柱与单 FID 相连，也能作程序升温分析。因该柱流失小，条件合适时不会造成基线漂移。

2. 检测器温度

在 FID 中, 由于氢燃烧, 产生大量水蒸气, 若检测器温度低于 80°C , 水蒸气不能以蒸汽状态从检测器中排出, 冷凝成水, 使灵敏度下降, 噪声增加。所以, 要求 FID 检测器温度务必在 120°C 以上, 如惠普公司的仪器要求 150°C , 以确保正常响应。

四、柱后压力

通常 FID 是在大气压下工作, Bernier 和 Yost^[23]首次提出 FID 的出口在真空下操作。这时, 由于真空度提高, 气相扩散系数 D_g 增大, 从而降低了气相传质阻力, 使最佳线速提高, 大大缩短了分析时间。如出口压力为 17.3kPa 时, 柱效仅损失约 $1/9$ 、FID 灵敏度也稍低, 但分析时间可缩短约一半, 有利于快速分析。

第六节 选择性的改善

通常人们只注意 FID 对烃类的选择性, 实际上, 只要对火焰的成分和性质或是 FID 的结构稍作改变, 即可使 FID 对无机气体、卤代烃、有机金属化合物, 甚至对含氧有机化合物产生专一性的响应。

一、富氢 FID^[23~25]

原 FID 的结构和流路不变, 但要注意以下三点不同: ①要用纯氢, 不能用工业氢; ②用纯氧代替空气; ③各气体流速比为: N_2/H_2 和 O_2/H_2 分别为 0.3 和 0.6 左右。这时火焰为富氢焰, 它可用于检测无机气体。特别是对 NO 的检测限可达 $2 \times 10^{-11}\text{g/s}$, 与甲烷的检测限相同。对 H_2S 和 SO_2 的检测限均达到 $4 \times 10^{-10}\text{g/s}$ 。表 3-7 为富氢 FID 对某些无机气体的检测限。

表 3-7 富氢 FID 对某些无机气体的检测限

气体种类	响应/(C/g)	检测限/(g/s)	气体种类	响应/(C/g)	检测限/(g/s)
Ar	3×10^{-6}	7×10^{-6}	NO	1×10^{-2}	2×10^{-11}
CH_4	1×10^{-2}	2×10^{-11}	N_2O	3×10^{-5}	7×10^{-9}
CO	2×10^{-6}	1×10^{-7}	NO_2	1×10^{-4}	2×10^{-9}
CO_2	5×10^{-6}	4×10^{-8}	O_2	4×10^{-6}	5×10^{-8}
He	4×10^{-6}	5×10^{-8}	SO_2	5×10^{-4}	4×10^{-10}
H_2S	5×10^{-4}	4×10^{-10}			

某些氯代烃在富氢 FID 中, 摩尔响应和碳数之间保持线性关系。

如 CCl_4 在通常 FID 中响应较小；而在富氢 FID 中，摩尔响应值与甲烷相等^[25]。某些氟碳化合物在富氢 FID 上的响应比在通常 FID 和 ECD 上大几个数量级^[26]。

二、氢环境火焰电离检测器

1972 年 Aue 和 Hill^[27] 首次提出 HAFID (hydrogen atmosphere flame ionization detector)，并指出它对某些有机金属化合物有相当高的灵敏度和选择性。以后，Hill 等又作了改进和提高^[28~32]。HAFID 与通常 FID 相比，在操作和结构上有以下三点不同：①通至 FID 上的氢气和空气入口二者颠倒，FID 是氢火焰在空气环境中燃烧，HAFID 火焰则是在氢气环境中燃烧；②HAFID 收集极的距离在喷嘴上方约 7cm，而 FID 较低；③HAFID 在氢气中加入少量掺杂气，而在 FID 中不加任何试剂。

HAFID 按掺杂气的种类可分为二种类型：氢中加入少量硅烷，表现为对有机金属化合物选择性响应，简称金属型；氢中加入少量有机金属化合物，则对硅化合物选择性响应，简称硅型。

1. 金属型

金属型中按加入硅烷浓度分正、负型。当氢中硅烷浓度极低时，对有机金属化合物为正响应，而硅烷浓度增至百分之零点零几时，出现负响应。且后者的灵敏度较前者高 10~20 倍。图 3-15 为硅烷浓度与四乙基锡响应的关系。在负型操作时，四乙基锡的检测极限可达 5×10^{-13} g，对烃类的选择性为 10^5 ，线性范围为 10^3 。其缺点是耗氢量竟达 2.2L/min。文献 [32] 报道了屏蔽流速 HAFID (sheathed flow HAFID)。氢流速可降至 360~470mL/min。

2. 硅型

在氢气中掺入挥发性的有机金属化合物（如二茂铁），即成硅型 HAFID。它适于检测羧酸、醇、酚和胺等硅烷化处理后的样品。该 HAFID 的响应与被测组分中的三甲基硅基团数成正比。检测极限可达 5×10^{-11} g，硅对碳原子的选择性优于 1×10^4 。

三、氧专一性火焰电离检测器^[33~35]

氧专一性火焰电离检测器 (oxygen-specific flame ionization detec-

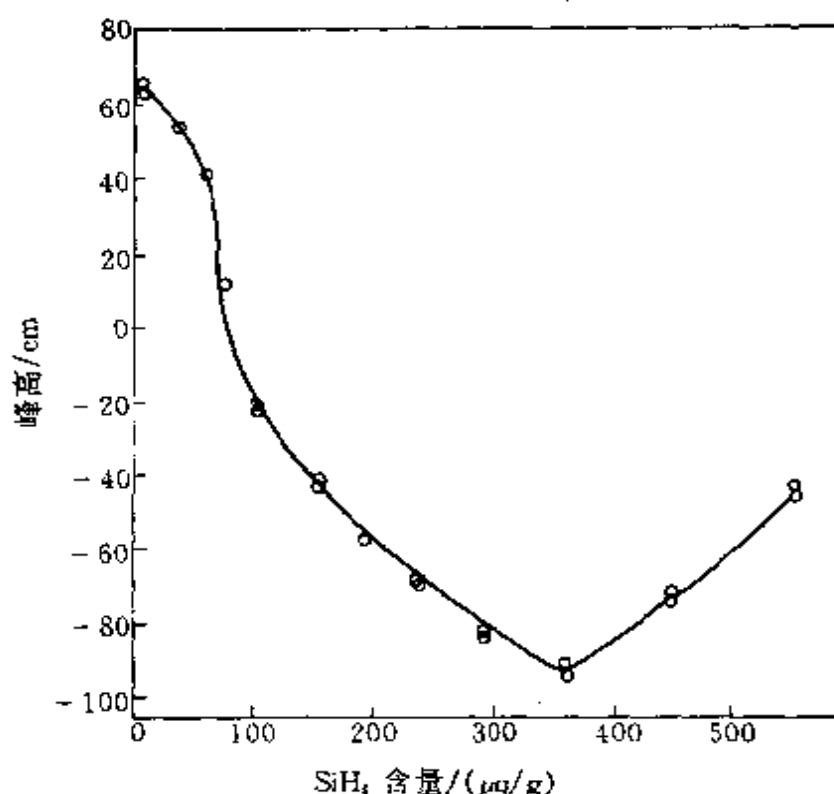
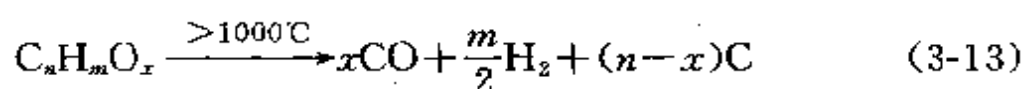
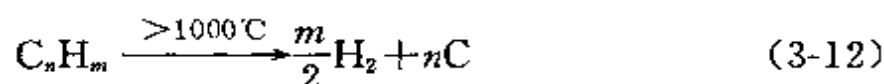


图 3-15 硅烷浓度与四乙基锡响应关系图

tor, OFID) 该检测器是对含氧化合物响应, 而对烃类无响应的专一性检测器。它可用于直接测定汽油中含氧化合物的含量, 不受烃类的干扰。OFID 由两个微反应器和通常的 FID 串联而成。经柱分离后的组分先进入裂化反应器, 烃类转化成氢气和碳, 而含氧化合物中的氧原子在此转化成 CO, 随后进入甲烷化反应器转化成甲烷, 在 FID 上检测, 图 3-16 为 OFID 示意图。

裂化反应器为螺旋型的铂/铑毛细管固定在一绝缘架上, 用低压电源直接加热至 1000~1400℃。在此条件下, 发生两种裂化反应:



反应后形成的一薄碳层附于铂/铑管的内壁。

甲烷化反应器是用一根短的氧化铝 PLOT 玻璃毛细管, 其内壁再

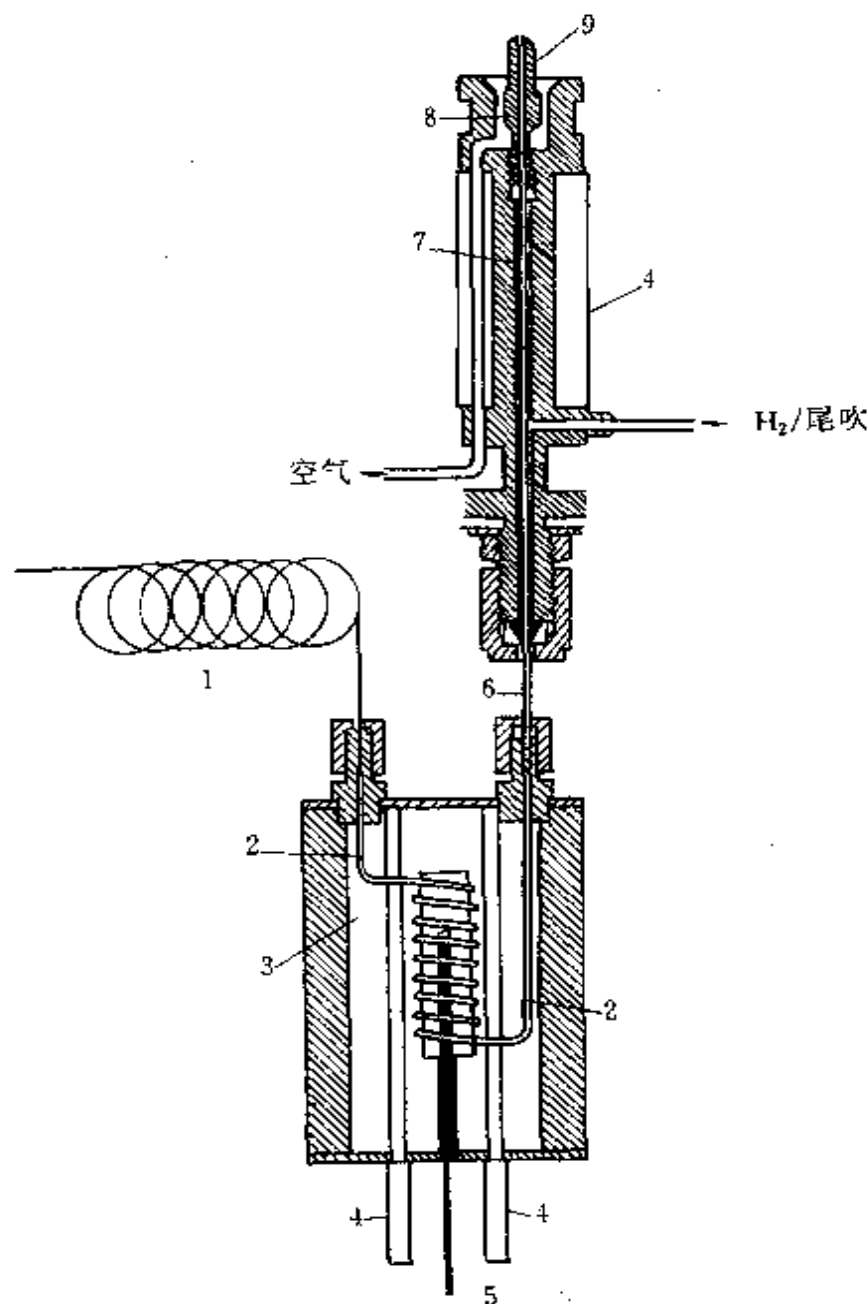
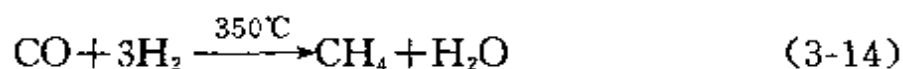


图 3-16 OFID 示意图

1—毛细管柱；2—铂/铑毛细管；3—热、电绝缘材料；4—加热器；
5—热电偶；6—石英毛细管；7—镍催化剂；8—密封；9—FID 喷嘴

吸附镍催化剂，直接插在通常 FID 的底座中，通入氢气，保持在 330~350℃。在裂化器中形成的 CO 在此转化成甲烷：



因 OFID 响应机理十分明确，分子中有一个氧原子，就可产生一个

CO 分子。故计算 CO 分子量占有机物分子量的比例,即可算得其重量响应值。OFID 的相对质量响应因子 (RWR) 可用下式计算:

$$RWR = \left(\frac{M_{CO}}{M_i} \right) / \left(\frac{M_{CO}}{M_s} \right) \quad (3-15)$$

式中 M_{CO} 、 M_i 和 M_s ——分别为 CO、被测组分和内标物分子量。

表 3-8 中列出了以乙酸乙酯为标准,各含氧化合物的 RWR 值。

表 3-8 某些含氧化合物的理论和实验 RWR 值

有机物名称	理论值	实验值		有机物名称	理论值	实验值	
		文献[35]	文献[33]			文献[35]	文献[33]
甲醇	1.38	1.41	1.38	异丙醇	0.73	0.76	0.75
乙酸乙酯	1.00	1.00		正丁醇	0.60	0.63	
乙醇	0.96	0.98	0.99	特正醇	0.60	0.62	0.61
丙酮	0.76	0.80		甲基特丁基醚	0.50	0.50	0.48
正丙醇	0.73	0.77		乙基特丁基醚	0.43	0.43	

可以看出:OFID 的响应正比于化合物中氧的百分含量。随着含氧化合物分子量的增加,其响应值下降。高碳含氧化合物响应值小。因此,OFID 的不足之处是不能用于 C_9 以上的高分子量化合物。

甲烷化反应器的使用寿命,可采取定期进已知浓度的 CO_2 ,观察其峰形变化来判断。若峰高下降、拖尾增大,示镍催化剂应更换。

要求载气和氢气中不含氧及含氧化合物,如 H_2O 、 CO 、 CO_2 等。为此,对这些气体要严格净化。另外,要求系统绝对密封,不得有丝毫泄露。若空气中的氧或水漏入,它们将与沉积在裂化反应器内壁的碳反应,形成 CO ,造成很大的背景信号,使噪声增大。

甲醇等含氧化合物可明显改善汽油的辛烷值。图 3-17 为添加含氧化合物后的商品汽油 OFID 色谱图。烃类无响应,只有含氧化合物,包括 O_2 、 H_2O 、MTBE 等,这些用其他方法很难检测的组分,在 OFID 上有响应。因此,OFID 为这些组分的定量带来极大的方便。

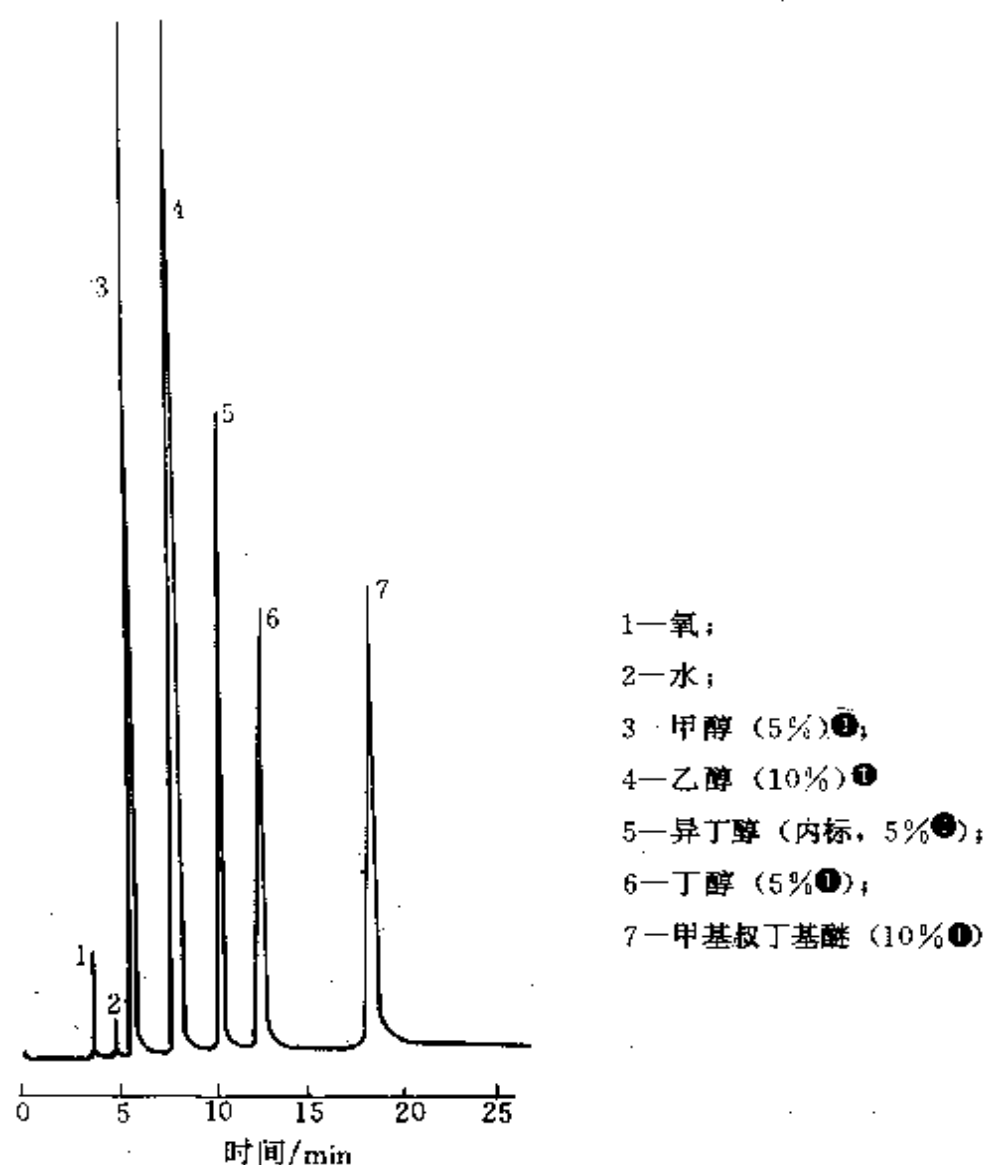


图 3-17 商品汽油中含氧化合物的 OFID 响应色谱图

第七节 使用注意事项

使用 FID，最重要的是注意安全，还要注意保持 FID 的正常性能和得到正确结果。

1. 安全

(1) 防氢气泄漏 切勿让氢气漏入柱恒温箱中，以防爆炸。注意以下三步操作，即可预防：

① 体积百分数。

①在未接色谱柱和柱试漏前，切勿通氢气；

②在卸色谱柱前，要检查一下，氢气是否已关；

③如果是双 FID，但现仅用一个 FID 工作，这时务必要将另一不用的 FID 用闷头螺丝堵死。

(2) 防烫伤 FID 外壳十分热，切勿触及表面，以防烫伤。

2. 保持 FID 的正常性能

(1) 正常点火 注意点火时，FID 温度必须在 120℃ 以上，点火困难主要是三种气体调节不妥所致，通常将氢流速适当增大些，或按生产厂推荐的气体流速点火。火焰是否点着可用以下两种方法检查：①用冷的金属光亮表面（如不锈钢镊子）对着 FID 出口，如有水珠冷凝在表面，示已点着；②在较高灵敏度下，稍调节氢气流速，若记录笔随流速变化而移动，示已点着。

(2) 防止二氧化硅沉积 聚硅氧烷类固定相的色谱柱（特别是填充柱），使用前一定要充分老化。使用时柱温应尽量低，以免固定液流失后在喷嘴和二电极上形成二氧化硅绝缘层，使灵敏度下降，噪声和漂移增大。若长期分析硅烷化处理后的样品，也要注意喷嘴和电极上的二氧化硅沉积。若长期作磷酸酯类样品分析，也可能污染电极。

凡上述情况，均要定期清洗喷嘴和电极。清洗方法可参考本丛书《气相色谱仪维护与故障排除》分册。

(3) 防止水等冷凝 为防止水和其他柱流出物在 FID 中冷凝，注意先关氢气、空气、气化室温度和柱温等，最后关 FID 加热和整个 GC 系统。

3. 注意数据准确可靠

(1) 线性范围 FID 的线性范围可达 10^7 ，但实际分析中要注意填充柱和毛细管柱二种可能出现的异常。

①填充柱超上限：填充柱样品容量大，注意可能超过该 FID 线性范围的上限。特别是用高固定液含量填充柱作高浓度样品定量时，要注意检验在该样品分析条件下，流出快、峰面积特大的组分，是否仍在线性范围以内。若超出了该 FID 的线性范围，将会带来很大误差。

②毛细管柱低上限：毛细管柱样品容量小，注意柱限制了该 FID

线性范围的上限。特别是用小口径、薄液膜毛细管柱分析时，柱样品容量更小。如 $25\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ 标准毛细管柱的最大柱容量仅为 $(2 \sim 5) \times 10^{-8}\text{g}$ ，以 FID 的检测极限达 $1 \times 10^{-12}\text{g}$ 计，线性范围也仅达 10^4 。 $25\text{m} \times 0.10\text{mm} \times 0.09\mu\text{m}$ 毛细管柱的最大柱容量为 $5 \times 10^{-10}\text{g}$ ，其线性范围更窄，仅 10^2 。所以，在用毛细管柱分析时，要注意在该分析条件下，实际可达的线性范围。否则，将会带来很大误差。

(2) 流速测量 近年的 FID 外壳均是密封的，仅一个出口。载气、氢气和空气均是从这一个出口排出。如果要测空气或氢气的流速，这时柱已接好，且也已通载气，注意在测得总流速后，计算氢或空气流速时，要减去载气流速。还要注意流速与温度有关，应在相同的温度设置下，测量或比较流速。

在具有电子压力控制装置 (EPC) 的气相色谱仪上 (如 HP6890 型等)，设定各气体流速后，EPC 可自动控制至该流速值，不需再测量。

第八节 应 用

FID 同 TCD 一样，应用面十分广。它主要用于烃类工业的分析，也用于化学、化工、药物、农药、法医化学、食品和环境科学等诸多领域。它主要作各种常量样品的常规分析，也作各种痕量样品的检测。

一、烃类工业分析^[36]

烃类工业中经常要进行正和异构烷烃、芳烃、萘和烯烃的估算分析，即 PIANO 分析。图 3-18 为其典型色谱图。样品是 PIANO 标准混合物。 $50\text{m} \times 0.5\text{mm}$ 弹性石英毛细管柱，固定相为 Petrocol DH50.2，柱温为 35°C (5min)， $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 200°C ，氮载气线速为 $20\text{cm}/\text{s}$ 。可通过软件进行各单体烃和族组成分析。

二、水中挥发性极性有机物的痕量分析^[37]

水中挥发性极性有机物的痕量分析，通常用溶剂萃取或吹扫富集法将其浓缩后再分析。这样，时间长、工作量大，且易带来误差。用 FID 直接进水样分析，可测至 ng/L 级。它简易、快速、准确。

图 3-19 为 $5\text{ng}/\text{L}$ 的试验混合物直接进样 $4\mu\text{L}$ 在 FID 上的色谱图。它比吹扫富集法快 10 倍以上。 $50\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 2\mu\text{m}$ 甲基聚硅烷氧

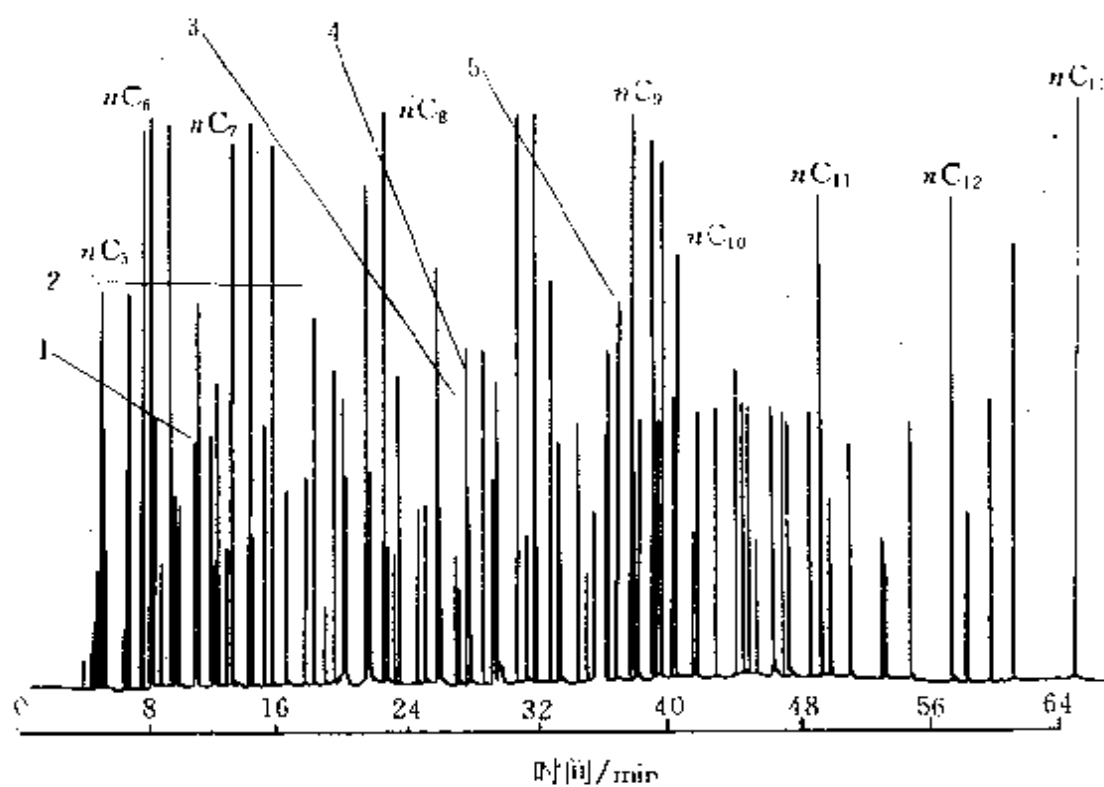


图 3-18 PIANO 分析典型色谱图

1—苯；2—甲苯；3—间二甲苯；4—对二甲苯；5—邻二甲苯

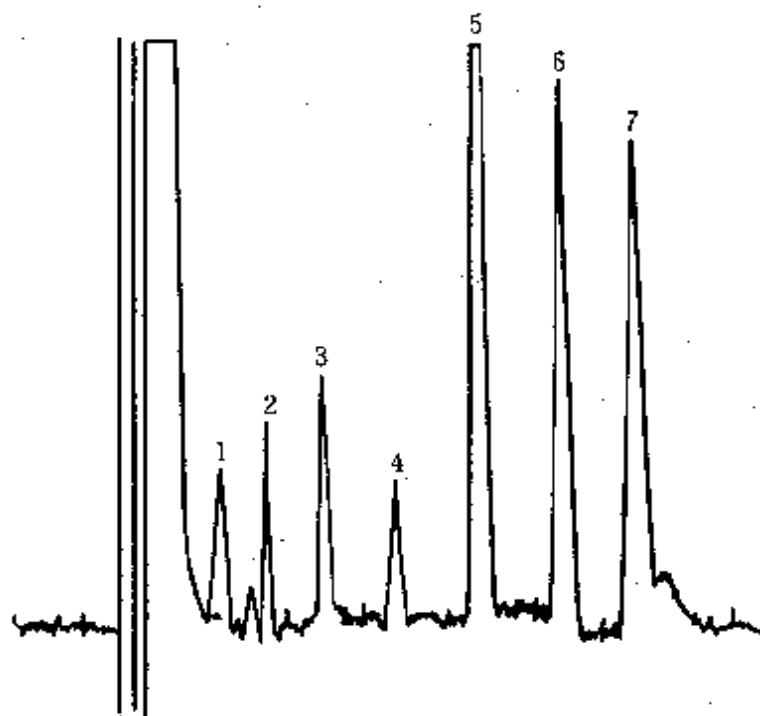


图 3-19 水中挥发性极性有机物的痕量分析

1—未知峰；2—丙酮；3—丁酮；4—四氢呋喃；

5—苯；6—三氯乙烯；7—甲基异丁基酮

烷柱, 恒温 106℃, 相应于每个峰的质量仅 $2 \times 10^{-11} \text{g}$ 。图中水虽是大量的, 但未干扰丙酮等组分的检测。

参 考 文 献

- 1 I. G. McWilliam and R. A. Dewar. *Nature* (London), 1958, 181: 760
- 2 J. Harley et al. *Nature* (London), 1958, 181: 177
- 3 P. L. Patterson *J. Chromatogr. Sci.* 1986, 24 (11): 466
- 4 T. Holm and J. O. Madsen. *Anal. Chem.* 1996, 68 (20): 3607
- 5 T. Holm. *J. Chromatogr. A.* 1997, 782: 81
- 6 R. K. Simon *J. Chromatogr. Sci.* 1985, 23: 313
- 7 J. R. Berg and T. Hawkins *Amer. Lab.* 1992, 24 (3): 44
- 8 H. V. Drushel. *J. Chromatogr. Sci.* 1983, 21 (8): 375
- 9 童清水, 色谱. 1985, 2 (4): 233
- 10 J. T. Scanlon and D. E. Willis *J. Chro. Sci.* 1985, 23: 333
- 11 A. D. Jorgensen et al. *Anal. Chem.* 1990, 62 (7): 683
- 12 H. Yieru et al. *Anal. Chem.* 1990, 62 (18): 2063
- 13 J. H. Bromly and P. Roga. *J. Chromatogr. Sci.* 1980, 18 (11): 606
- 14 E. R. Colson. *Anal. Chem.* 1986, 58 (2): 337.
- 15 V. Rossiter. *J. Chromatogr. Sci.* 1970, 8 (3): 164
- 16 D. E. Albertyn et al. *J. Chromatogr.* 1982, 247: 47
- 17 J. L. Marshall and B. Crowe, *Chromatographia*, 1984, 18 (7): 393
- 18 刘尔嘉等. 色谱. 1994, 12 (6): 414
- 19 D. G. McMinm and H. H. Hill. *Detector for Capillary Chromatography*. New York: John Willey & sons, INC. 1992. 10
- 20 M. Abdel-Rehim et al. *J. HRC.* 1994, 17 (10): 723
- 21 G. D. Mitra. *J. Chromatogr. Sci.* 1982, 20 (1): 11
- 22 E. Barry. *Amer. Lab.* 1993, 25: 36B~36E
- 23 U. R. Bernier and R. A. Yost. *J. Chromatogr. Sci.* 1993, 31: 358
- 24 T. A. Gough, C. J. Woollam. and P. Russev et al. *J. Chromatogr.* 1976, 119: 461
- 25 T. A. Gough et al. *J. Chromatogr.* 1978, 150: 533
- 26 M. A. Pringuer et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1979, 17 (7): 387
- 27 W. A. Aue et al. *J. Chromatogr.* 1972, 74: 319
- 28 M. A. Osman et al. *Anal. Chem.* 1979, 51 (8): 1286
- 29 M. A. Osman. et al. *J. Chromatogr.* 1981, 213: 397
- 30 A. R. Gholson et al. *J. Chromatogr.* 1987, 408: 329
- 31 D. R. Hansen et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1985, 23 (5): 208
- 32 M. M. Gallagher et al. *J. Chromatogr.* 1990, 518: 297
- 33 F. P. Di Sanzo *J. Chromatogr. Sci.* 1990, 28 (2): 73

- 34 W. Schreider et al. J. Chromatogr. 1982, 245; 71
- 35 G. R. Verga et al. HRC&CC. 1988, 11 (3); 248
- 36 R. P. W. Scott. Chromatographic detectors, design, function, and operation. New York; Marcd Dekker. Inc. 1996. 109~110
- 37 B. S. Middleditch et al. Chromatographia. 1987, 23 (4); 273

第四章 氮磷检测器

第一节 引言

氮磷检测器 (nitrogen-phosphorus detector, NPD) 是气相色谱检测器的后起之秀。它是电离型检测器之一, 检测低基流背景下信号电流的增加。NPD 对氮磷化合物灵敏度高, 专一性好, 专用于痕量氮、磷化合物的检测。

NPD 由碱火焰电离检测器 (alkali flame ionization detector, AFID) 发展而来。1964 年 Karman 和 Giuffrida^[1]首次报道了钠火焰电离检测器, 对含磷和卤素化合物有选择性的响应, 以后又有多种形式^[2~3]。它们均是用氢火焰加热挥发性的碱金属盐, 产生碱金属蒸汽, 表现出对含磷、卤素和氮化合物均有极高的灵敏度和选择性。遗憾的是其背景信号和样品信号均不稳定, 噪声大、热离子源寿命短, 难以实用。1974 年 Kolb 和 Bischoff^[4]提出了一种新的碱源改造方案, 使检测器稳定性显著改善, 灵敏度明显提高。它对含卤素化合物不敏感, 而对氮、磷化合物的响应比烃类大 10000 倍, 达专一性响应, 故以后通称氮磷检测器。实际上, 由于碱源的差异, 有些对含卤、含氧化合物也有较高的灵敏度。所以现有的文献仍称 AFID, 或热离子检测器 (thermionic detector, TID)、热离子电离检测器 (thermionic ionization detector, TID) 或热离子专一 (灵敏) 检测器 (thermionic specific (sensitive) detector, TSD), 或无火焰热离子检测器 (flameless thermionic detector)、无火焰碱敏化检测器 (flameless alkali sensitized detectors, FASD) 等。

NPD 与 AFID 比较, 有以下三个主要区别: ①用非挥发性的硅酸铷玻璃珠作热电离源, 而不是挥发性碱盐; ②硅酸铷玻璃珠是熔融在一根螺旋铂丝上, 用电加热珠, 而不是用火焰加热; ③氢气流仅几毫

升/分，为“冷氢焰”，而不是“热氢焰”。由于有了这些改进，NPD 使用寿命长、稳定性、重复性好，且背景基流由以前的 10^{-9} A 降到了 10^{-13} A，最小检测极限大大降低。操作方便易控制，使该检测器跃为最常用的检测器之一。

氮是有机化学中第二大类杂原子，有机磷化合物也是十分重要的有机物。NPD 最适于对复杂样品中痕量氮磷化合物的检测。

第二节 工作原理和响应机理

一、工作原理^[5]

NPD 系统由电离室和检测电路组成，如图 4-1 所示。它与图 3-1 中 FID 系统相似，但有两点不同：一是 NPD 较 FID 多一热离子电离源 (1) (以下简称电离源) 及其加热系统 (2)；二是 FID 微电流放大器中之电源 E，对喷嘴的极性是固定的，而 NPD 中是可变的。为叙述和理解方便，在图 4-1 中已将其从微电流放大器中移出，其他均同图 3-1。所以，NPD 可以认为是由普通 FID 加一电离源而成。

NPD 的结构和检测电路虽然和 FID 相似，但工作原理却完全

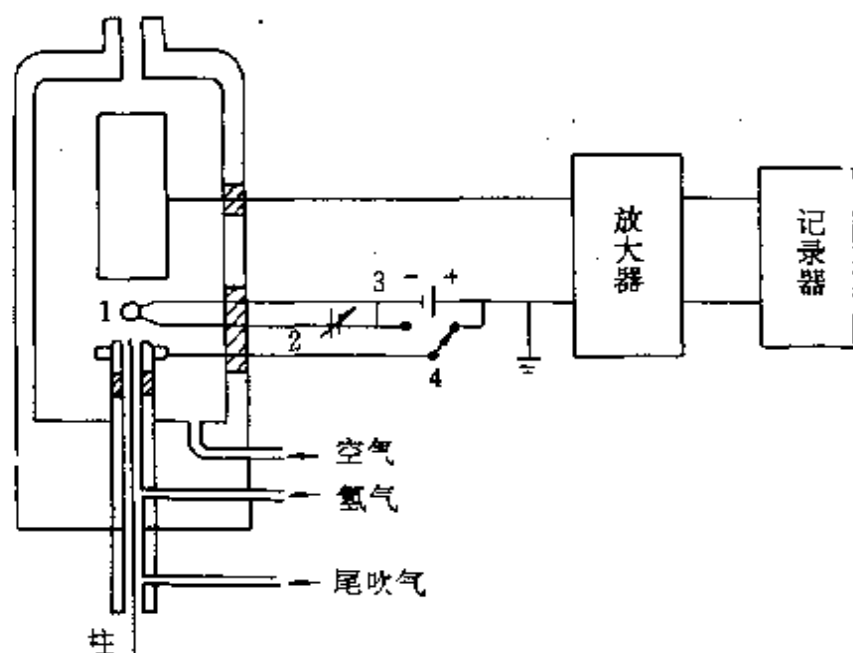


图 4-1 NPD 系统示意图

1—电离源；2—加热系统；3—极化电压；4—喷嘴极性转换开关

不同。

按加热方式、氢气流量和喷嘴极性不同，NPD 可分成三种操作方式：火焰电离型、磷型和氮磷型，分别以 FI、P 和 NP 型表之，见图 4-2，具体操作条件见表 4-1。

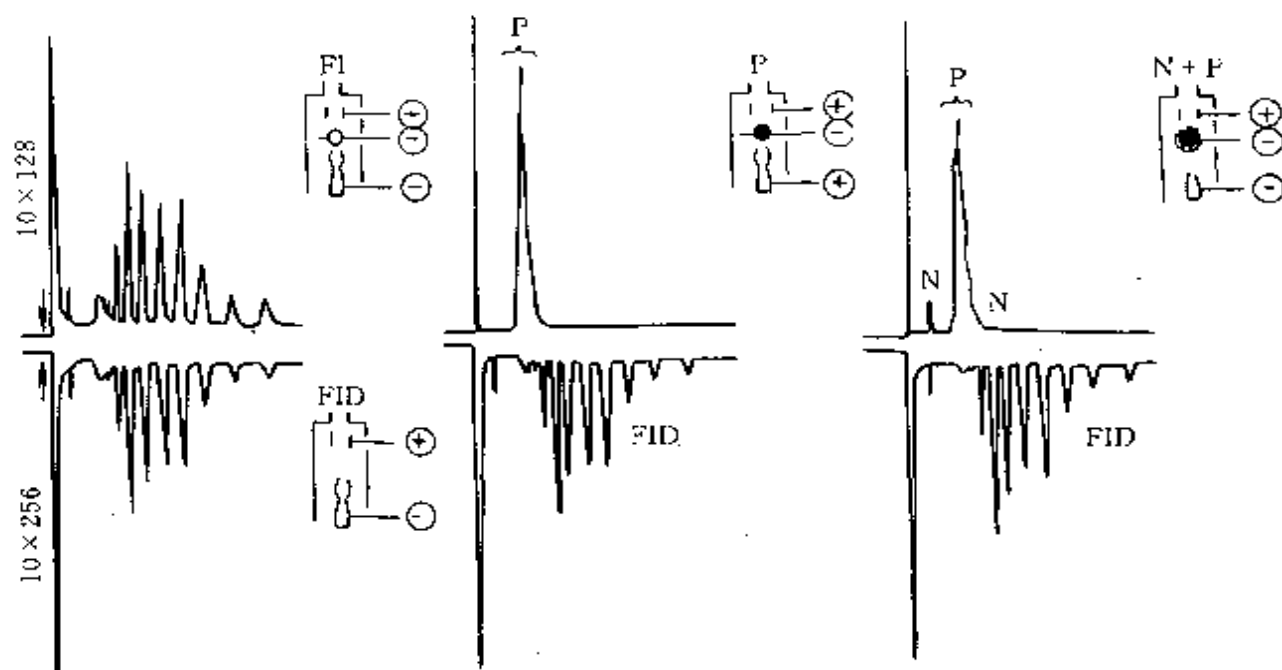


图 4-2 NPD 的三种操作方式

表 4-1 FI、P 和 NP 型操作条件比较

类型	电离源加热方式	H ₂ 流量/ mL/min	喷嘴极性	敏感元素
FI	不通电	≈30	负	C
P	电和氢焰同时加热	≈30	正	P
NP	电加热	2~6	负	N, P

1. FI 型

该型是将 NPD 当作 FID 用的型式，所以其条件亦同 FID。不同之处是在火焰和收集极之间多一电离源，但它不通电加热，也不需取下，不会影响其标准 FID 的性能。只是因为它靠火焰太近，被火焰加热，表现出对化合物的灵敏度稍有提高。

2. P 型

当需要把含磷化合物区别于其他化合物时，可用此型，该型喷嘴

接地为正电位。氢流量与通常 FID 相近, 喷嘴处能形成正常火焰, 电离源靠此火焰与电同时加热至暗红, 这时含磷化合物灵敏度增加, 而烃类峰全部消失, 为磷专一型。此专一性来自电离源是负电位。烃类在火焰中燃烧产生的电子, 不能越过电离源负电位的位垒, 在电离源和喷嘴之间电场的作用下, 流向喷嘴入地。而有机磷化合物裂解产生的电负性基团, 在电离源表面得到电子后, 形成负离子, 被收集极收集, 经电流放大后记录。因此, 在磷型中是以电离源为界, 将烃类信号和磷信号相互分离, 从而实现磷的专一性检测。

3. NP 型

它是对 N、P 均有极高的灵敏度和专一性的型式。为此, 必需使喷嘴和电离源均为负电位, 还要改变火焰条件, 使之适于氮化合物分解, 形成氰基 (CN)。将氢流量降至 $2\sim 6\text{mL/min}$, 如此小的流量, 在喷嘴处还不足以形成正常燃烧的氢火焰, 此低浓度的氢气只能在电离源表面附近形成一层化学活性很高的“冷氢焰”。此时, 加热的电离源表面温度为 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 。当氮、磷化合物进入“冷氢焰”区, 即发生热化学分解, 产生 CN 和 PO、 PO_2 等电负性基团。这些基团从电离源表面或其周围的气相中得到电子, 变成负离子, 在高压电场的作用下, 该负离子移向正电位的收集极, 产生信号。烃类在“冷氢焰”中不发生电离, 因而产生对氮、磷化合物的专一性检测。

二、响应机理

NPD 的响应机理主要有二种: 气相电离理论和表面电离理论。何者正确, 现还难以确定。

1. 气相电离理论

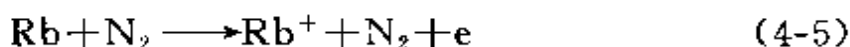
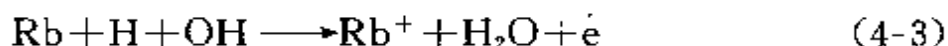
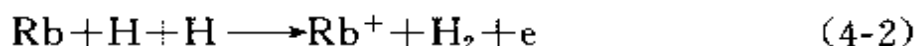
Kolb 等^[4,6]提出的气相电离理论, 要点如下所述。

(1) 基流和寿命 该理论能圆满解释 NPD 基流小和电离源寿命长的原因。

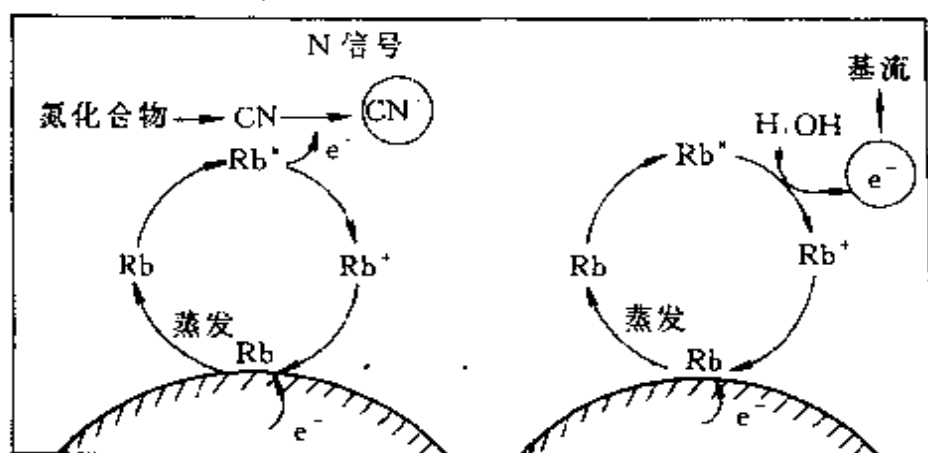
硅酸铷是不挥发盐。即使在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 下, 它也不能气化。因电离源是负电位, Rb^+ 不可能直接挥发成蒸气状态。因此, 该理论认为, 电离源中玻璃在加热温度下是电良导体, 可使 Rb^+ 得到从加热导线来的电子变成中性铷原子:



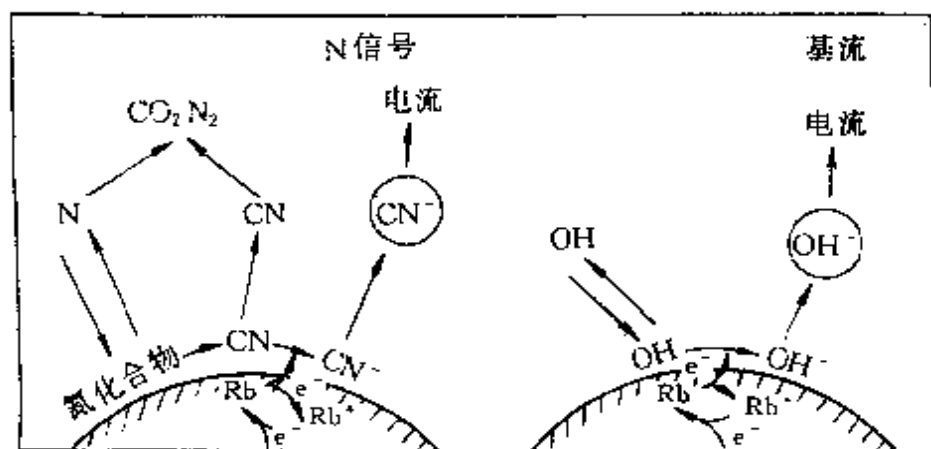
该铷原子在热电离源表面上可蒸发成蒸气态。正因为该铷原子是中性的，故 NPD 基流比 AFID 小 $10^3 \sim 10^4$ 倍。但它还是有一定的基流，这是因为在电离源表面的气相边界层中，铷原子发生如下反应的结果：



以上反应除产生基流外，还形成 Rb^+ 。 Rb^+ 在电离源负电位的影响



(a) 气相电离理论

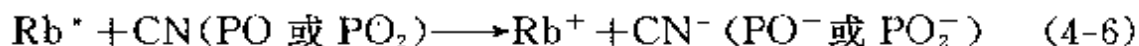


(b) 表面电离理论

图 4-3 两种理论对基流和信号的解释示意图

下，又回到铷源表面，形成铷的再循环。因此，电离源寿命长。

(2) N, P 化合物的专一性电离 Kolb 等提出 N, P 化合物先在气相边界层中热化学分解，产生电负性的基团，然后，该电负性基团再与气相的铷原子进行化学电离反应。对含氮化合物和含磷化合物，该电负性基团分别为 CN 和 PO 或 PO_2 ：



式中 Rb^* —— 激发态的铷原子。

Rb^+ 又回到负电位的铷表面， CN^- 、 PO^- 或 PO_2^- 被正电位的收集极收集，得到检测信号，见图 4-3(a)。

随着使用时间的增长，电离源中铷盐逐渐减少，气相中铷浓度亦相应下降，故灵敏度随之降低。

2. 表面电离理论

Patterson^[7]和 Olah 等^[8]提出的表面电离理论，要点如下所述。

(1) 离子流-电压曲线 该理论认为，如果 NPD 为气相电离，那么其离子-电压曲线应如 FID 一样，是对称的，且不受电场大小的影响。但他们测定了均匀陶瓷电离源 NPD 的离子流和极化电压间的关系，却得到了不对称的图形，且与电场大小有关。见图 4-4。其基流在负极化电压变化时很小，但随正极化电压增加而增大。组分信号响应则相

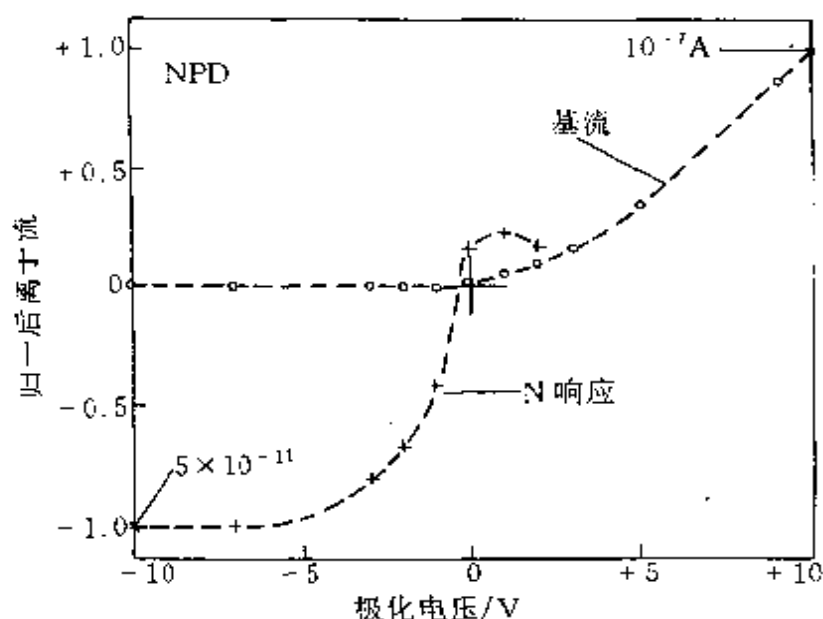
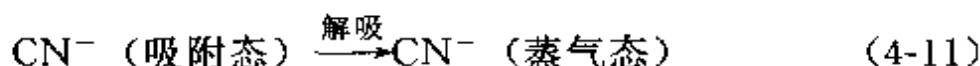
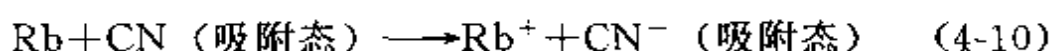
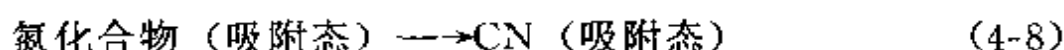
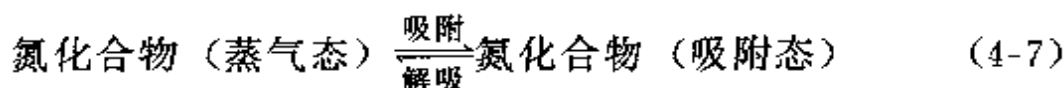


图 4-4 离子流-电压曲线

反：正极化电压时很小，随负极化电压增加而增大。此不对称表明：电离源本身是一个活性发射电极，由于电场的变化，使之活化能也随之改变，从而得到不对称的离子流-电压曲线。因此，NPD 的电离机理是表面电离过程。

(2) N, P 化合物的响应 响应分以下几步进行：化合物在源表面达吸附、解吸平衡，吸附态的氮（或磷）化合物在源表面分解成电负性基团 CN（或 PO, PO₂）；电离源中的碱金属正离子由极化电源获得电子，变成中性原子；该原子迁移至源表面与 CN（或 PO、PO₂）相遇，发生电子转移反应，形成 CN⁻；该 CN⁻ 从源表面解吸至气态，在电场作用下，移至收集极即为信号。

以氮化合物为例，其反应式表示为：



磷化合物与上类似。Rb⁺ 和 Rb 均不离开电离源表面，在其内部往复循环。所以其使用寿命长，见图 4-3（b）。

(3) 数学表达式 表面电离理论的数学表达式有多种，十分复杂。其中以电离源表面与被吸附的电负性基团之间的热平衡为基础的方程式为式（4-12）：

$$n_-/n_0 = (g_-/g_0)e^{(E_s - \phi)/kT} \quad (4-12)$$

式中 n_0 和 n_- ——分别为中性和负离子基团的密度；

g_0 和 g_- ——分别为中性和负离子基团的统计学质量；

E_s ——基团的电负性；

T, ϕ ——分别为表面温度和表面功函数；

k ——Boltzmann 常数。

表面功函数定义为从表面除去一个电子所需能量的大小。在玻璃或陶瓷基质中加入碱盐的目的是降低其 ϕ 值，使负离子易从表面发射。

ϕ 取决于碱盐的类型和密度。在密度相等时, 以下四种碱盐的 ϕ 值依次下降: $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ 。同一碱盐不同密度时, 密度越高, 功函越低。式 (4-13) 表明: 源表面的电离效率随 E_a 的增大或 ϕ 的降低而增加, 当 $\phi > E_a$ 时, 它还随表面温度的升高而增加。

合适的表面温度和功函相配合, 可以得到不同的灵敏度和专一性。如希望灵敏度高, 则需要源表面温度高, 这样有利于样品分解, 从而有利于响应。但若配以低功函的电离源, 将造成基流大而信号小, 而用高功函的电离源就可得到大的样品响应。又如希望专一性好, 则需要源表面温度低。这时如配以低功函的电离源, 则可达较好效果。

通过表面电离理论可以看出, 决定 NPD 响应特性的因素, 最关键的有三个: 一是电离源表面的功函数, 它是由电离源的化学组成决定的; 二是电离源表面的温度, 它是由加热电流大小决定的; 三是电离源表面周围气体层的成分, 它决定于进入检测器的气体类型及其在操作温度下的化学活性。Patterson^[9] 提出系统地改变此三参数, 可使热离子电离检测器 (TID) 拓宽为六种不同的响应形式: ①硝基/电负性专一响应型; ②卤素/硝基专一响应型; ③氮/磷专一响应型; ④所有有机物通用响应型; ⑤氮/卤素专一响应型; ⑥有机铅专一响应型。其中①和③将在以后讨论。其他已超出 NPD 范围, 不再讨论。

第三节 电离源的设计

如前所述, 普通 FID 加一电离源即成 NPD。而电离源的成分、形态、供电方式、加热电流及负偏压等对 NPD 的性能均有显著的影响。电离源的好坏基本上决定了 NPD 性能的优劣。

一、电离源的成分

70 年代, 多数文献致力于改善电离源的化学成分及其机械强度。近年, 在研究化学成分的同时, 注意了延长其使用寿命, 增加灵敏度和专一性, 电离源之间的重复性以及一个电离源不同时间的重复性等。

电离源的重要特征是: 碱金属盐的类型、配比及其在整个电离源体的分布。

碱金属盐的类型和配比是各公司的专有技术, 未见详细报道。对

磷化合物，当碱金属盐的类型和配比，在较大范围内变化时，均可得到较高的灵敏度和专一性。所以，寻找最佳配方主要针对氮化合物进行。将 Rb 和 Cs 盐适量配比，可得到对氮化合物灵敏度和专一性均达最佳的配方。如果再加入适量 Sr，还可减小磷化合物拖尾。

碱金属盐的分布，通常是以玻璃或陶瓷为基质，均匀分布于其中成形之。亦可在成形后之陶瓷芯表面，涂一层碱盐激活剂。

玻璃与陶瓷相比，陶瓷基质最常用，其原因有二：①改变陶瓷的成分和成形均较方便。陶瓷是在室温下将各原料按配方混合成膏状，制作成坯，再经高温烧结固化，而玻璃是在熔融状态配制和成型的；②陶瓷在 1500℃ 不熔融，其耐温性明显优于玻璃，可在较高温度下操作，有利于提高信噪比。

二、电离源的形态^[10]

电离源的形态有多种，现选出四种已商品化的 NPD 电离源，见图 4-5。

1. 均匀碱玻璃型^[4]

图 4-5 中 (a) 型，它是将碱玻璃熔融在铂金丝上，形成一直径约 1 mm 的硅酸铷玻璃珠，即原来 Kolb 和 Bischoff 提出的形式。为了使铂金丝有足够的阻值以便加热，丝的直径很细。通电操作时，使珠和丝均呈暗橘红色。样品热分解和电离均在此热珠表面。当然，可能铂金丝也有某些催化作用。此电离源位于样品入口和收集极之间。加至珠和喷嘴上的极化电压原用 -180V。

2. 均匀碱陶瓷型^[7, 11]

图 4-5 中 (b) 型。它是将碱金属盐和陶土均匀混合后，与螺旋型的镍铬合金丝一起，热丝在中间，制作成圆柱型的陶瓷坯，固化后即成 $\phi 4\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的陶瓷珠。因镍铬丝的电阻系数大于铂金丝，故加热效果优于前一种。通电时仅热源表面呈灼热态，而看不到镍铬丝。在圆筒形收集极的下部，开有小孔，以便进入检测器的气体平稳对称地流过电离源表面。收集极和电离源是同轴安置的，以便提高收集效率。喷嘴接地，通常电离源上加约 -4V 的极化电压。

3. 陶瓷涂层型^[12]

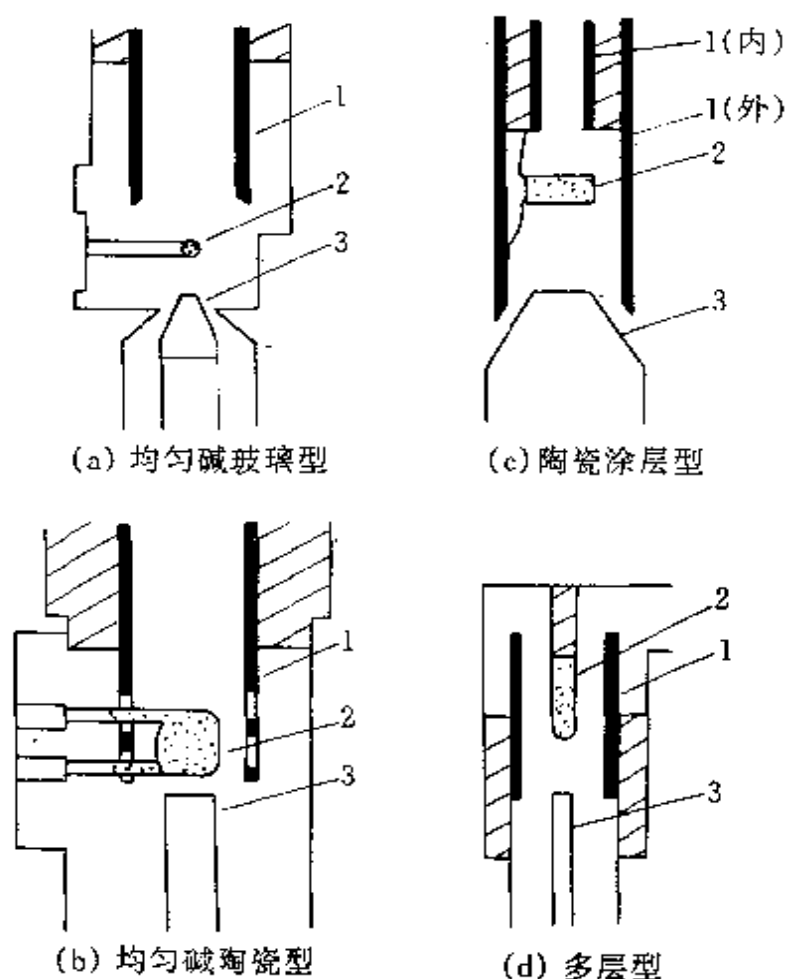


图 4-5 几种商品电离源的形态

1—收集极；2—电离源；3—样品入口

图 4-5 中 (c) 型，它是在铂金热丝上制作一圆筒形陶瓷芯，然后在其表面再覆盖一层碱盐激活剂 (alkali salt activator)。其外形约为 $\phi 2\text{mm} \times 4\text{mm}$ 。将铂金丝的两端焊在内、外收集极上，使内、外收集极将电离源包在其中。电离源用电加热，在电离源的周围产生低温等离子体，使有机物分解和电离。在典型的操作条件下，电离源和铂金丝是灼热至暗红或橘红色。它喷嘴接地，收集极极性与其它 NPD 刚好相反，为 -240V ，收集正离子。该电离源和检测器设计的独特性质，使它对酰胺和无 HCN 结构的含氮化合物均有极好的灵敏度和选择性。

4. 多层型^[13, 9, 14]

图 4-5 中 (d) 型，该电离源是在一根镍铬丝上整个覆盖一层无腐蚀的、导电的镍-陶瓷内层形成电离源体，而后再涂一层碱和 (或) 其

他添加剂的陶瓷表层。此两涂层使电离源中的两个物理过程：电荷迁移和表面电离，能分别进行。内涂层还可防止表面层碱金属盐对热丝的长期腐蚀。内涂层有代表性的配方按重量计为：18%镍粉加 82%氧化铝陶土。表面层的组成有三种类型：①高浓度的 Cs 加陶土，得到低功函表面；②适量 Cs/Sr 加陶土，得到中等功函表面；③与内层相同，即镍粉加陶土，得到高功函表面。该电离源安置在收集极的后段，在离子的产生和收集区内设有侧孔，喷嘴、电离源、收集极均是同轴安放且高度对称的，使通过的气流呈流线型。该电离源的外形为 $\phi 1.6\text{mm} \times 5\text{mm}$ ，在通电操作时，多数呈暗红或橘红色。喷嘴接地，电离源相对于收集极为 -5V 。

因早期的电离源是用铷盐制作成小球状，故称玻璃铷珠或陶瓷铷珠。后来，碱盐不限于铷，形状亦不限于小球，故称热离子电离源，本章中简称电离源。但有些文献仍称电离源为“珠”。

三、电离源的供电方式和加热电流

1. 供电方式

电离源需通电加热，其供电方式有两种：恒加热电流和恒表面温度。

(1) 恒加热电流 这是 NPD 普遍使用的方式。该方式是调节电离源的加热电压或电流至一定值，在工作期间保持不变。使用过程中，由于电离源不断老化，基流不断下降，样品响应的峰面积绝对值亦随之减小。但它们的相对响应值却基本保持恒定。工作相当长时间后，当样品响应的绝对峰面积小于一定值时，可升高其加热电流至样品响应近原值，保持加热电流不变，继续以上过程，见图 4-6 (a)。

(2) 恒表面温度^[14] 它是在 NPD 工作期间，调节电离源的表面温度保持不变。因表面温度是电加热输入的热量与气体的传导、对流、散热以及检测器外壳的传导散热相互平衡的结果。当电离源不断老化，或气体流量或检测器温度改变时，均可自动调节加热电流，使源表面的温度保持不变，从而使基流和灵敏度保持恒定。见图 4-6 (b)。它易于操作、热平衡快。但它与恒电流相比，其缺点是：当有大溶剂峰通过检测器时，经常出现十分大且不稳定的干扰信号。

2. 加热电流

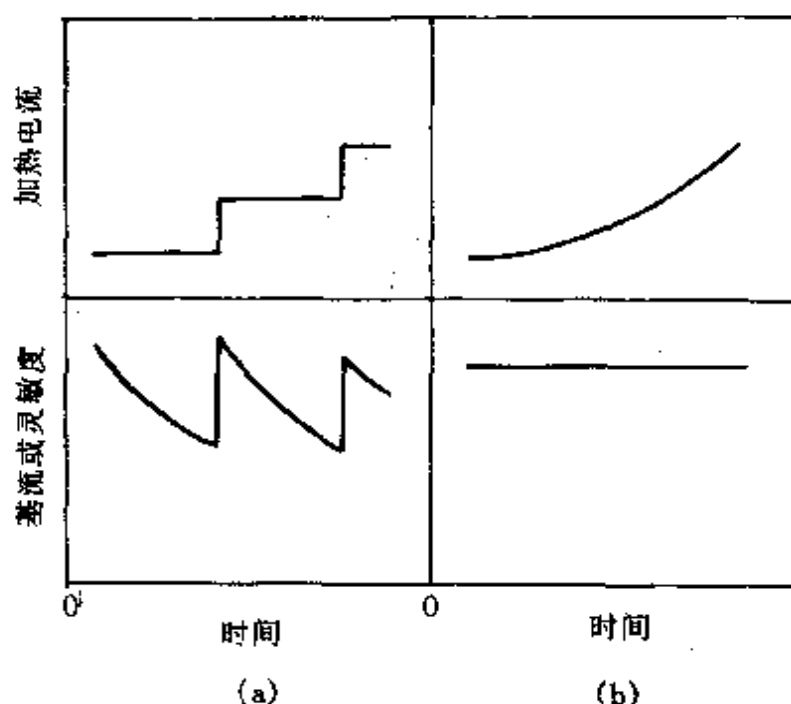


图 4-6 电离源的两两种供电方式示意图

加热电流显著影响 NPD 的灵敏度。电离源的表面温度 (T_B) 取决于加热和散热达到平衡。因此, 其温度与加热电流 (i)、载气、尾吹气、氢和空气的流量 (F), 以及检测器壁温度 (T_D) 等有关^[7]。这些关系可参照 TCD 的热平衡理论, 见方程式 (4-13):

$$i^2 R = (a_1 \lambda + a_2 F C_p) (T_B - T_D) \quad (4-13)$$

式中 R ——电离源中电热丝的电阻值;

λ ——电离源周围气体混合物热导系数;

C_p ——气体混合物的摩尔定压比热容;

a_1 和 a_2 ——常数。

式 (4-13) 可另写成式 (4-14):

$$T_B = i^2 a_3 + T_D \quad (4-14)$$

式中 a_3 ——与 R 、 F 、 C_p 等有关的常数。

因据 NPD 机理, 其电离过程为电离源的负离子发射, 按照著名的 Richardson-Dushman 方程, NPD 的热离子流 (I) 与表面温度呈指数函数关系见式 (4-15)。

$$I \propto e^{-W/T_B} \quad (4-15)$$

式中 W ——电离源的电子功函。

将式(4-15)取对数, 并将式(4-14)代入, 经近似换算得式(4-16):

$$\ln I \propto -W/i^2 a_2 \quad (4-16)$$

图 4-7 为基流、响应信号与加热电流的关系。上、下图的曲线分别与关系式 (4-15)、式 (4-16) 所揭示的规律是一致的, 这些规律可归纳如下。

(1) I_B 、 I_N 或 I_P 的绝对响应值均与加热电流呈指数关系。因此, NPD 的灵敏度可用加热电流十分有效的地调节。通过提高加热电流, 灵敏度可提高 10 倍。

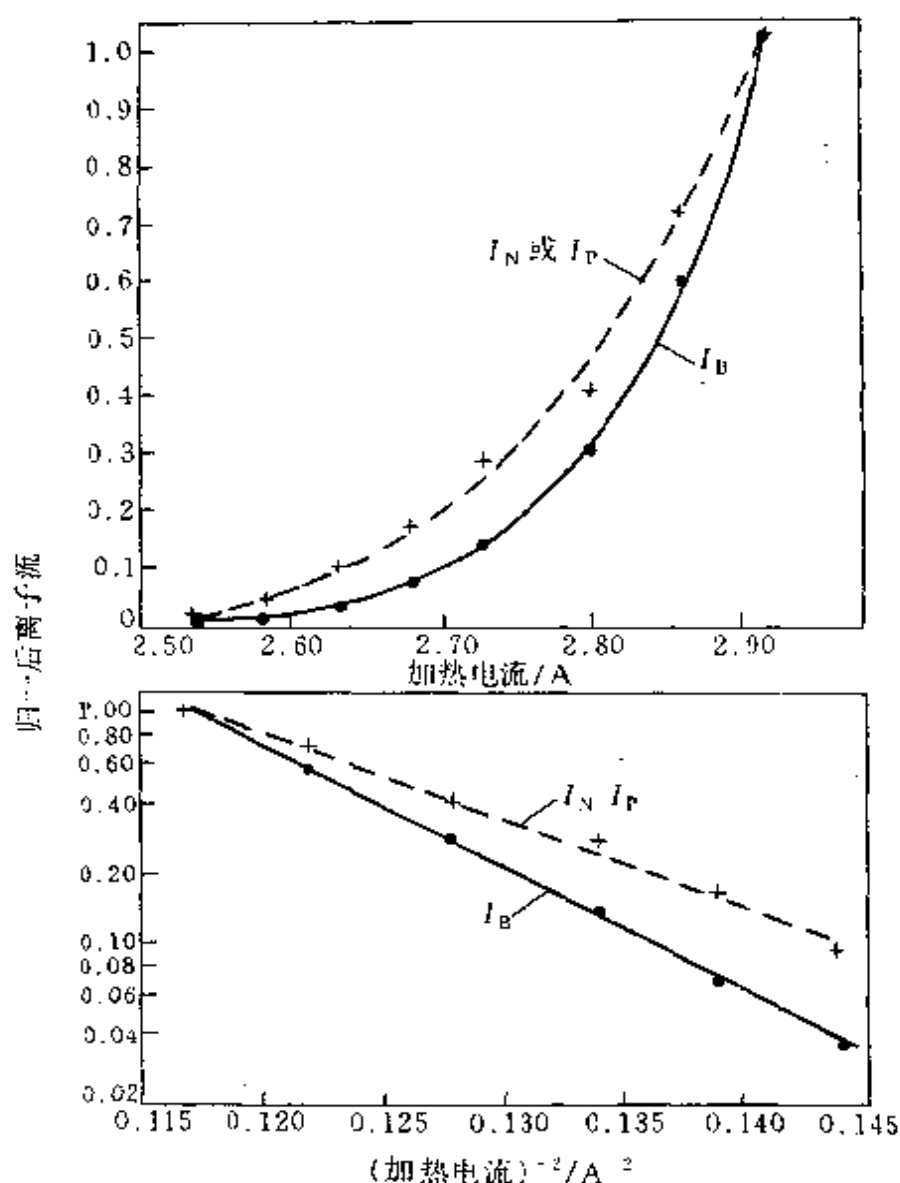


图 4-7 基流、响应信号与加热电流的关系图

(2) 在一定范围内, I_N 和 I_P 的相对响应值基本恒定, 这说明加热电流对氮、磷化合物两者之间的选择性影响不大。

(3) 如果加热电流大至一定值后, 基流的增加速度大于响应值的增加速度, 将使信噪比下降。这时, 也影响电离源的寿命。因此, 不可过高。

图 4-8 为同一样品在不同加热电流时之色谱图, 可以看出: (b) 加热电流大, 灵敏度高 8 倍, 但专一性基本一致。

四、极化电压

电离源和收集极之间的电场分布合理, 就能使检测器达到最大的收集效率。上述四种电离源中, 图 4-5 中 (a)、(b)、(d) 型收集极均为正电位, 收集负离子, 其电场分布基本是一致的。图 4-9 为 (a) 型电离源基流、样品信号与极化电压间的关系图。与图 4-4 [(b) 型电离源] 相比可

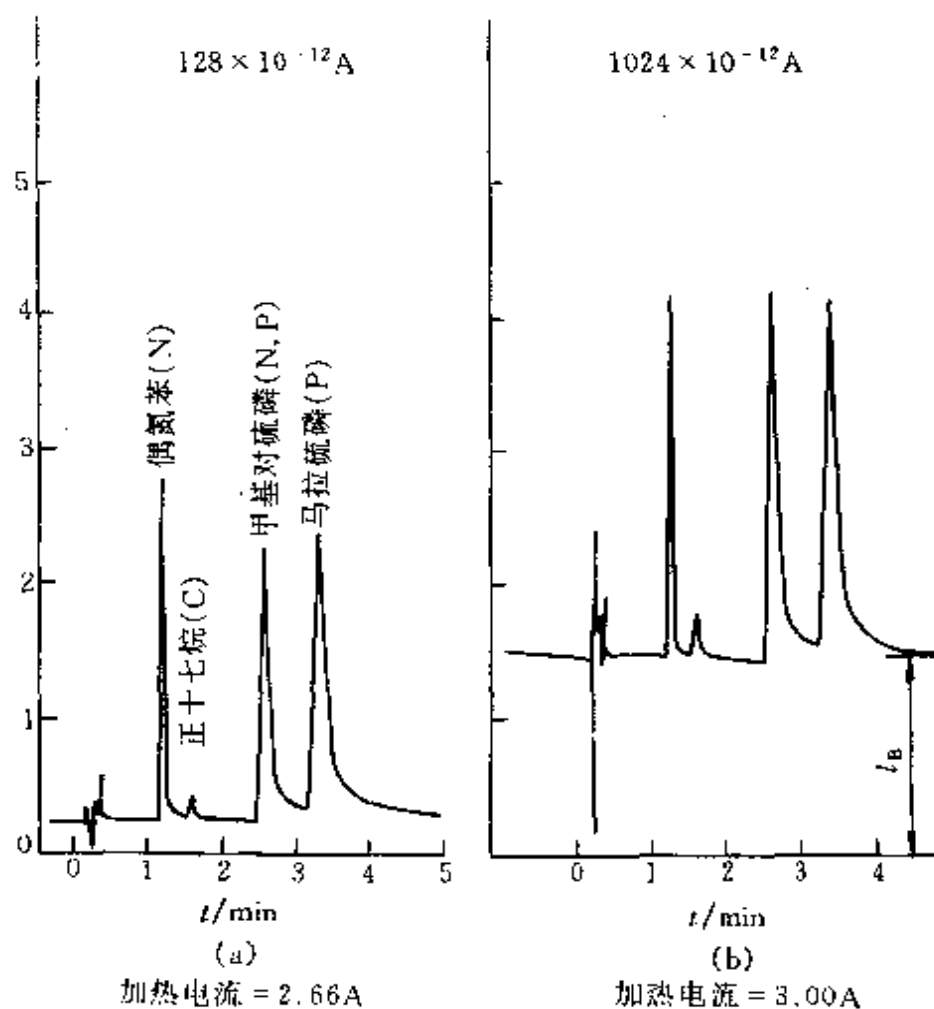


图 4-8 不同加热电流时同一样品的色谱图

以看出：它们的规律基本是吻合的，在负偏压时，基流十分小，而样品信号很大。(d)型电离源的极化电压与(b)型类似。因此，此三类电离源均控制在负偏压范围内工作。当然，不同型号的NPD，其最佳极化电压具体数值不尽相同。

(c)型收集极为负电位，收集正离子，但检测器内具体电场分布或离子流-电压曲线未见报道。

图4-10为不同极化电压下，NPD对同一样品响应的色谱图。(b)负偏压低于(a)，响应值下降，但专一性提高，(c)负偏压更小，以致出现了正基流和正响应，且基流大，样品响应小。通常，负偏压保持在 $-4 \sim -10\text{V}$ 。

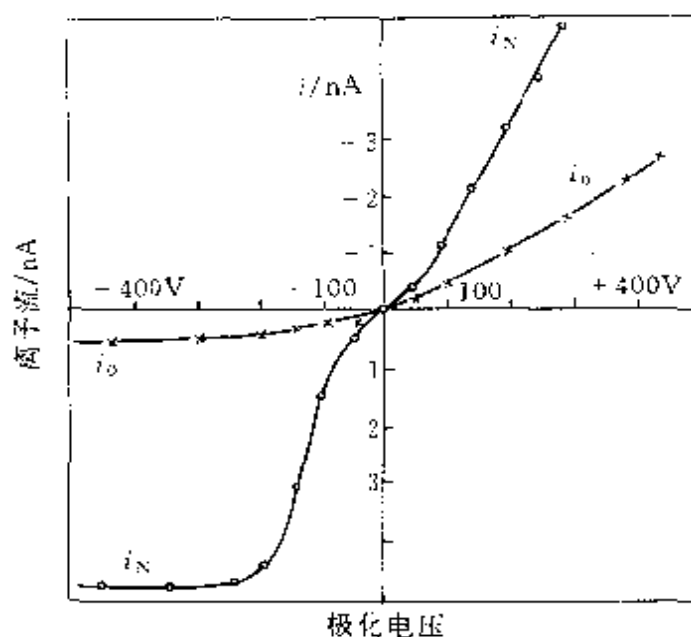


图4-9 均匀碱玻璃型电离源基流、样品信号与极化电压间的关系图

i_0 —基流； i_N —氮化合物响应

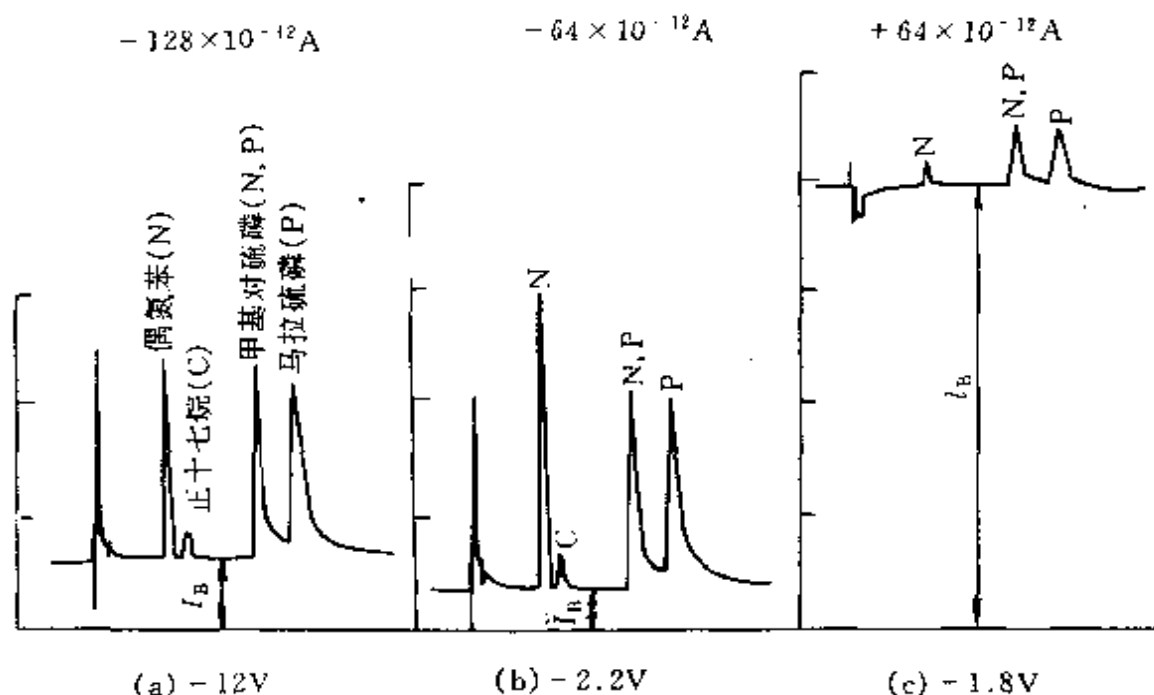


图4-10 不同极化电压下NPD对同一样品响应的色谱图^[11]

第四节 性能特征

NPD 与其他气相色谱检测相比,其性能特征是:灵敏度高、专一性强;其响应值与 N、P 原子流速成正比;但对某些 NPD,氮化物的响应还与其分子结构有关;电离源稳定性虽有改善,但使用寿命问题依然存在。

一、灵敏度和专一性^[7, 11, 14]

对氮磷化合物检测,目前 NPD 是灵敏度最高的检测器。它对氮的灵敏度超过 ELCD,对磷超过 FPD。N, P 对烃的选择性达 $10^4 \sim 10^6$, 硝基型达 10^8 , 所以, NPD 对 N、P 已达专一性响应,见表 4-2 和表 4-3。

表 4-2 NPD 三种操作方式的性能^[6]

性能	FI 型	P 型	NP 型	
			P	N
灵敏度	$5 \times 10^{-3} \text{C/g(C)}$	1C/g(P)	5C/g(P)	0.5C/g(N)
检测限	$3 \times 10^{-12} \text{g/s(C)}$	$5 \times 10^{-14} \text{g/s(P)}$	$1 \times 10^{-14} \text{g/s(P)}$	$1 \times 10^{-13} \text{g/s(N)}$
选择性	—	10^6g/g(C/P)	$1.25 \times 10^5 \text{g/g(C/P)}$	$2.5 \times 10^4 \text{g/g(C/N)}$
线性范围	2×10^7	10^5	10^5	10^5

表 4-3 四种形态电离源的 NPD 性能

项 目	均匀碱玻璃珠 ^[4]		均匀碱陶瓷 ^[11]	
	NP	P	N	P
实验化合物	吡啶	马拉硫磷	偶氮苯	马拉硫磷
检测限/[g/s(X)]	1.2×10^{-13}	5×10^{-14}	1×10^{-13}	5×10^{-14}
选择性/[g/g(C/X)]	5000	10^5	10^5	2×10^5
线性范围	10^5	10^5	10^5	10^4
项 目	陶瓷涂层 ^[12]		多层型 ^[9, 13]	
	N	P	NP	硝基 ^①
实验化合物	偶氮苯	马拉硫磷	偶氮苯 马拉硫磷	甲基对硫磷
检测限/[g/s(X)]	$< 1 \times 10^{-13}$ (8% $\text{H}_2 + \text{He}$ 混合气)	$< 5 \times 10^{-14}$ (8% $\text{H}_2 + \text{He}$ 混合气)	$(1 \sim 10) \times 10^{-12}$	$(1 \sim 10) \times 10^{-13}$
选择性/[g/g(C/X)]	3.4×10^4	7.5×10^4	$10^4 \sim 10^8$	10^8
线性范围	$> 10^4$	$> 10^4$	—	—

① 硝基-电负性化合物专一性响应型。

图 4-11 为 NP 和硝基型对同一样品响应的色谱图。样品组成及浓度为：正十七烷 $4400\text{ng}/\mu\text{L}$ 、偶氮苯和甲基对硫磷各 $2.2\text{ng}/\mu\text{L}$ 、马拉硫磷 $4.4\text{ng}/\mu\text{L}$ 溶于异辛烷溶剂。可以看出：NP 型的灵敏度和专一性已使三个氮磷化合物的响应大于烃的响应，而硝基型对甲基对硫磷的极高专一性和灵敏的响应又超过了 NP 型。这对痕量硝基化合物的检测是十分有效的。

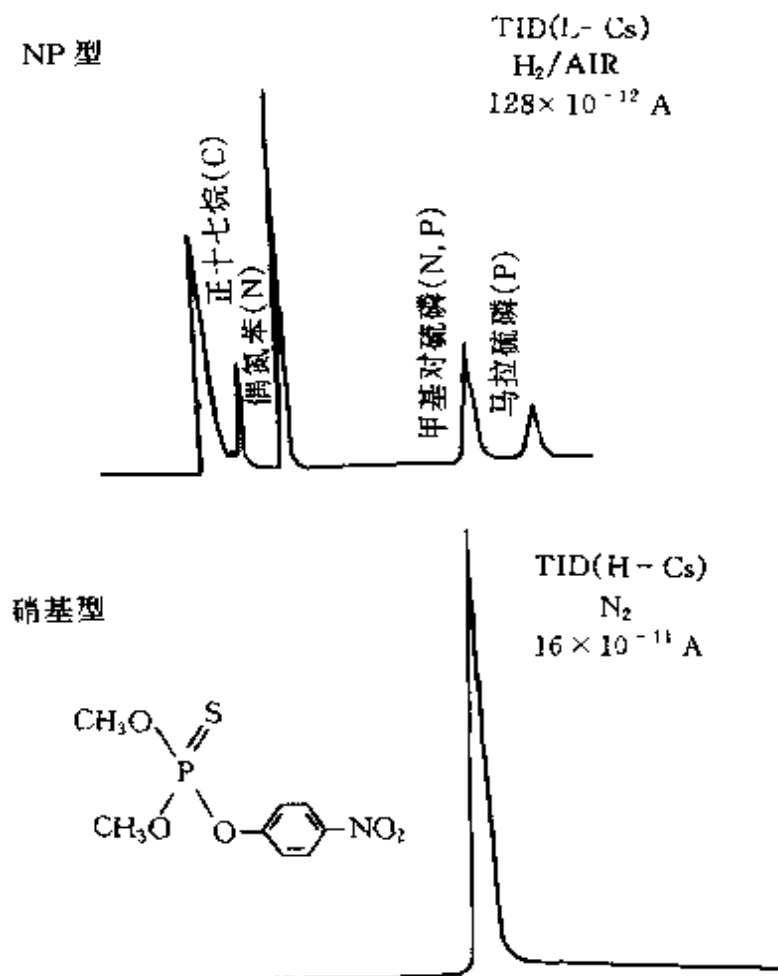


图 4-11 NP 和硝基型对同一样品响应的色谱图

二、响应值和分子结构^[11]

NPD 的响应与氮磷化合物的杂原子流速成正比。图 4-12 为马拉硫磷和偶氮苯的线性响应图。磷和氮化合物分别在 $5 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-10} \text{g/s}$ (P) 和 $10^{-13} \sim 10^{-8} \text{g/s}$ (N) 范围内，均呈良好的线性关系。

但是，通常 NPD 含氮化合物的响应还与其分子结构有关。易分解产生 CN 基的化合物，其响应值大；而其他结构，特别是硝酸酯、酰胺

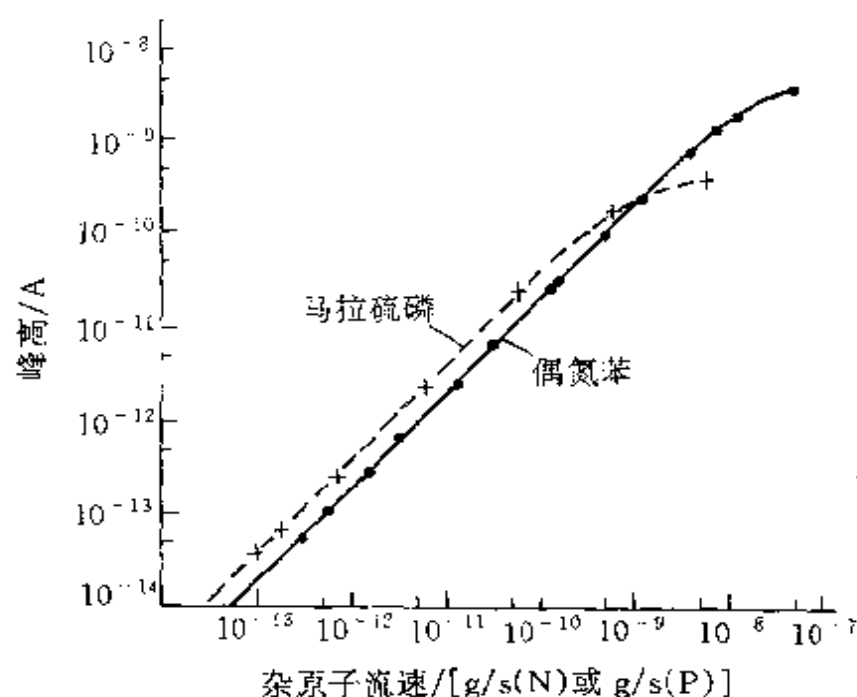


图 4-12 马拉硫磷和偶氮苯的线性响应图

类，其响应值小。张乐津等^[16]实验测定了一批含氮化合物的 *RMR* 值，见表 4-4。这些化合物响应值大小的顺序是：偶氮化合物 > 腈类 > 含氮杂环化合物 > 芳胺 > 硝基化合物 > 脂肪胺 > 酰胺。胺类，特别是酰胺类响应值小。表 4-5 列出了不同结构化合物在 NPD 上的相对灵敏度。可以看出，两者响应值大小顺序是一致的。

表 4-4 含氮化合物的 *RMR* 值^①

化合物	<i>RMR</i>	化合物	<i>RMR</i>	化合物	<i>RMR</i>
偶氮苯	1.43	联苯胺	1.48	2, 4-二硝基甲苯	0.66
氧化偶氮苯	1.31	3-甲吡啶	1.14	乙胺	0.40
1-萘甲腈	1.19	3-甲吡啶	1.08	二乙胺	0.22
丙烯腈	1.51	二甲基苯胺	1.15	三乙胺	0.38
喹啉	1.16	2-甲吡啶	1.01	对硝基苯酚	0.24
苯腈	1.31	乙腈	0.97	正庚烷	0.29
苯基氧	1.36	苯胺	0.75	硝基乙烷	0.14
二苯胺	1.17	硝基苯	0.62	苯甲酰胺	0.08
吡啶	1.29	邻硝基甲苯	0.49	苯乙酰胺	0.05
吡咯	1.24	间二硝基苯	0.50	乙酰胺	0.04

① 以 7,8-苯并喹啉为 1.00。

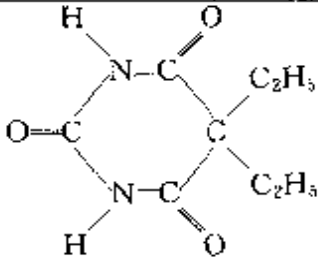
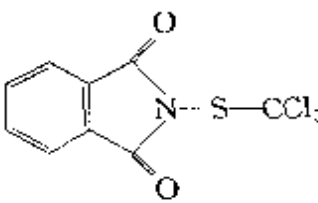
表 4-5 不同结构化合物在 NPD 上的相对灵敏度^[6]

化合物	结构	相对灵敏度 ^①
7,8-苯并喹啉	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N}=\text{CH}- \\ \end{array}$	100
菸碱	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{N}-\text{CH}- + -\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C} \\ \qquad \qquad \end{array}$	135
二苯胺	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ =\text{C}-\text{NH}-\text{C}= \\ \qquad \qquad \end{array}$	90
己二乙基丙二酰脲	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$	56
硝基甲苯	$\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{NO} \\ \end{array}$	14
己酸酰胺	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	9
乙烯另戊巴比妥	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$	6
叔丁基硝酸酯	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \end{array}$	0

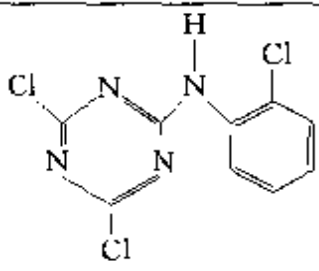
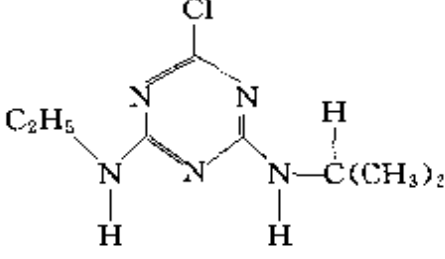
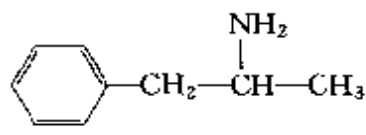
① 以 7, 8-苯并喹啉为 100。

上述 C 型电离源之 NPD, 对各种结构的含氮化合物, 从偶氮类到胺类、酰胺类等, 均有极好的响应。表 4-6 列出了某些在通常 NPD 上响应小的化合物在该类 NPD 上的检测限。特别要指出的是: 灭菌丹分子中氮原子分别与两个羰基和一个硫原子相连, 其灵敏度仍极高。二乙基丙二酰脲虽然灵敏度较其他稍低些, 但仍然是十分理想的。

表 4-6 不同化学结构氮化合物的检测限^[12]

序号	化合物	结构式	检测限/g/s
1	二乙基丙二酰脲		2.5×10^{-13}
2	灭菌丹 (农药)		7.5×10^{-14}

续表

序号	化合物	结构式	检测限/g/s
3	敌菌灵 (农药)		6.9×10^{-14}
4	阿特拉津 (农药)		5.4×10^{-14}
5	1-苯基-2-丙胺		4.1×10^{-14}

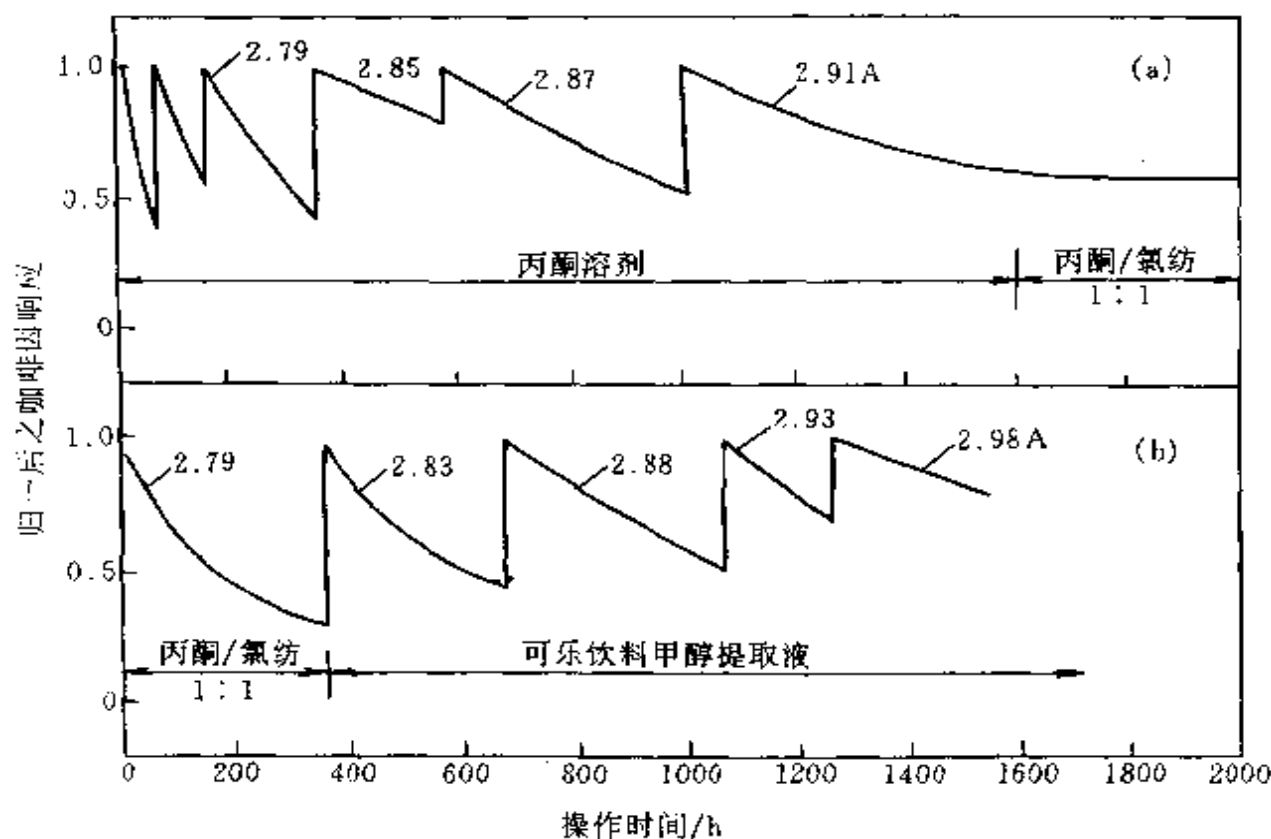


图 4-13 NPD 响应值与工作时间、加热电流关系图

三、稳定性和使用寿命^[11, 16, 17]

目前, NPD 的主要缺点是随使用时间增长性能变差; 最后响应极小, 必需另换新电离源。

图 4-13 为恒加热电流方式工作的 NPD 绝对响应值与工作时间、加热电流间的关系。可以看出: 电离源的加热电流不变, 其响应值随时间而下降, 为了达到分析方法要求的响应值, 可提高其加热电流。但使用一段时间后, 响应值又逐渐降低, 必须再提高其加热电流, 如此多次提高加热电流, 以保持 NPD 的正常工作。

响应值下降的一般规律是: 使用初期下降速度快, 后期下降速度慢。如图 4-13 (a) 中之电离源, 在开始 50h 内响应值下降 20%, 而在 1300h 后, 约经过 250h 才下降 20%。所以, 为了避免换新电离源后基线漂移太大, 通常在使用前均要预老化。

图 4-14 为不同工作时间电离源对同一样品用外标法定量的色谱图。左边为标样, 右边为可乐饮料提取液色谱图。珠 1, 3 工作时间相差 1520h, 一周以 40h 工作日计, 持续 38 周, 达 9.5 个月。在如此长的工作时间内, 三个样品测定结果均在平均值的 5% 以内。因此, NPD 定量采用外标法, 完全可以满足痕量分析的要求。

使用相当长时间以后, 如果加热电流调至正常值、甚至更高, 样品仍无响应或电离源无灼热状, 示电离源耗尽, 需更换之。

通常电离源的使用寿命在 1000h 左右, 而陶瓷电离源寿命可达 2000h 以上。

碱盐损耗的原因尚未明确, 文献 [16] 认为电离源的活性成分通常是碱金属硅酸盐, 虽然碱金属可再循环, 但氢气燃烧产生的水蒸气, 可将碱金属硅酸盐转变成碱金属氢氧化物和游离硅。该碱金属氢氧化物在操作温度下有较大的蒸气压。因此, 它就不断地流失。最后所有的碱金属挥发完, 留下惰性的硅。文献 [17] 认为碱金属是通过与氢交换而损失。因此, 用低氢流速操作, 可十分有效地延长电离源的寿命。

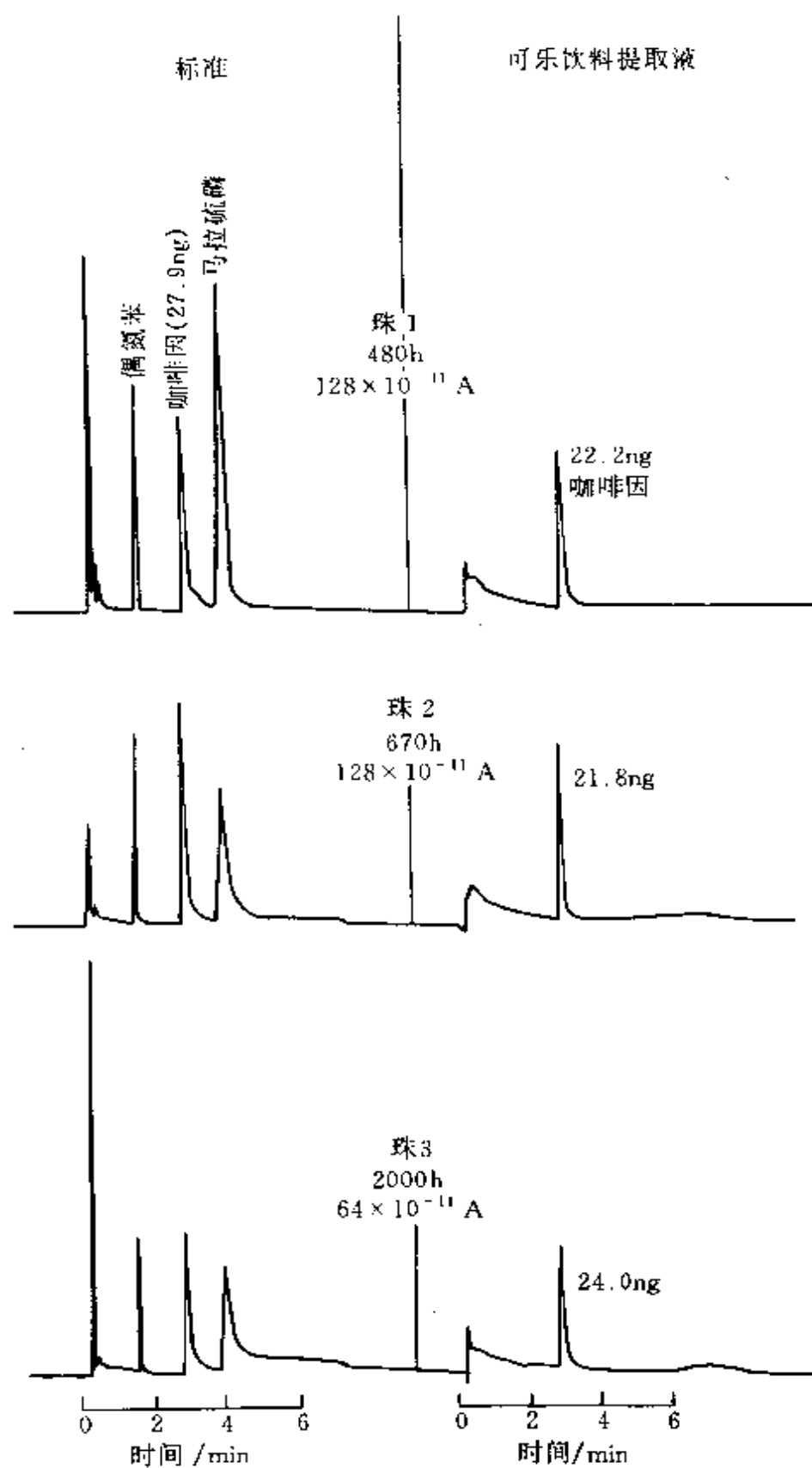


图 4-14 不同工作时间电离源对同一样品定量的色谱图

第五节 检测条件的选择

NPD 有多种操作方式, 选择何方式工作是检测条件选择的首要问题, 前几节已讨论。工作方式确定以后, 即是选择加热电流和各种气体流速, 以求 NPD 达最佳性能。

一、加热电流和基流^[18]

如前所述, 基流和组分信号均随加热电流的增加而增大。实际操作时, 可用基流为标记来调节加热电流的大小。调节基流的原则是, 在达到检测限的前提下, 宁小勿大。如已满足分析方法要求, 仍加大电流, 即使检测限还可下降, 但已意义不大; 相反, 却缩短了电离源的寿命, 是得不偿失的。低基流使电离源寿命长, 但过低可能造成溶剂猝灭。

不同型号的商品仪有不同的最佳基流设定值。如惠普公司的 HP 6890 气相色谱, 其 NPD 基流设定缺省值为 50pA。建议在 30~60pA 范围内使用, 最多不得超过 99pA。其他型号仪器可参照仪器说明书设定。一般设定基流后 20~60min, NPD 基线即稳定。

二、载气、尾吹气、氢气和空气流速^[4, 7, 10]

进入 NPD 的这些气体及其流速, 决定了电离源周围气体层的成分。从而强烈影响 NPD 的灵敏度和专一性。通常 NPD 和多层电离源的 TID, 对这些气体种类和流速的选择是不同的。

1. 通常 NPD

通常 NPD 进入检测器的气体有载气、尾吹气、氢气和空气。

(1) 载气和尾吹气 载气和尾吹气可用氮或氦气。它们的流速从柱分离考虑, 同 FID, 不再赘述。

NPD 是质量型检测器, 基流和响应值均随载气流速增加而增大。但在恒加热电流方式的 NPD 中, 载气还起着冷却电离源表面温度的作用。实验表明, 后者影响大于前者。因此, 流速越大, 降温越大, 基流和响应值越低。图 4-15 为二种载气的流速对基流 (I_B) 的影响^[7]。在相同流速下, N_2 载气的基流大于 He 载气。其原因是 N_2 主要以对流方式散热, 而 He 即是传导和对流同时进行。

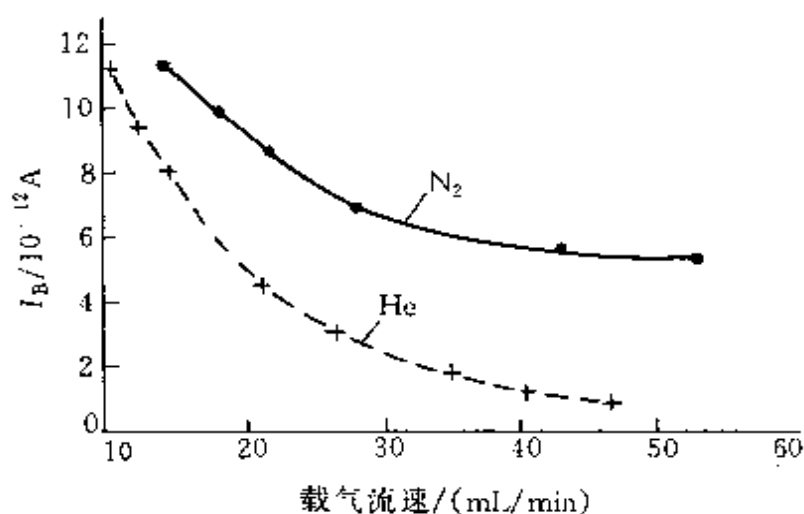


图 4-15 二种载气的流速对基流的影响

张乐洋等^[19]和 Lubkowitz 等^[20]报道, 在载气流速很低时(如小于 7mL/min), 基流和响应值随载气流速增加而增大。

(2) 氢气 氢气和空气流速对电离源周围气体层成分影响极大, 特别是前者强烈地影响着气体层的活性。

图 4-16 为恒加热电流方式的 NPD, 在 N_2 和 He 两种载气下, 不

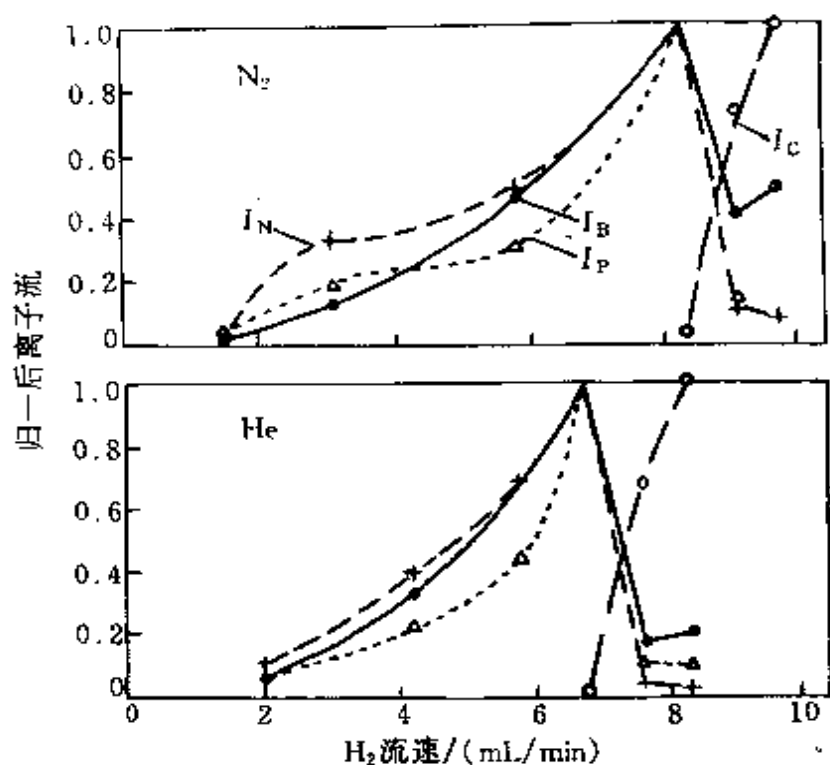


图 4-16 恒加热电流方式不同氢气流速对基流和响应值的影响图

同氢气流速对基流和响应值的影响。

与载气和空气流速相比,氢气流速十分小,但它每分钟数毫升的变化,却使基流和响应值大幅度地升降。 N_2 作载气时,氢流速从 1.5~8.3 mL/min, He 作载气时,氢流速从 2.0 mL/min 至 6.8 mL/min, 该 NPD 对氮磷化合物表现出高度的专一性响应,而此时基流约以氢流速的平方增长。对 N_2 和 He 载气,当氢分别大于 8.3 mL/min 和 6.8 mL/min 时, I_N 、 I_P 和 I_B 均急剧下降,且开始出现烃类的响应 (I_C)。原因是这时氢气已着火,“冷氢焰”变成了“热氢焰”。氢流速大于着火点以后,氮磷化合物的灵敏度和专一性消失, NPD 成了 FID。通常氢流速控制在 2~6 mL/min, 以 2.5~4.5 mL/min 为最佳^[20]。图 4-17 为恒加热电流方式的 NPD 在三种不同氢流速下, 试验样品的色谱图。氢流速增加使灵敏度提高, P 和 N 对烃的专一性下降。

如果保持 NPD 基流不变,其响应值随氢流速的减小而增加^[4, 6, 17]。

(3) 空气 空气流速的影响有两方面:一是维持氢的“冷氢焰”具有一定的活性;二是降低电离源表面温度。总的影响结果与载气相似,见图 4-18^[7]。氮作载气时,随着空气流速的增加,基流明显下降。

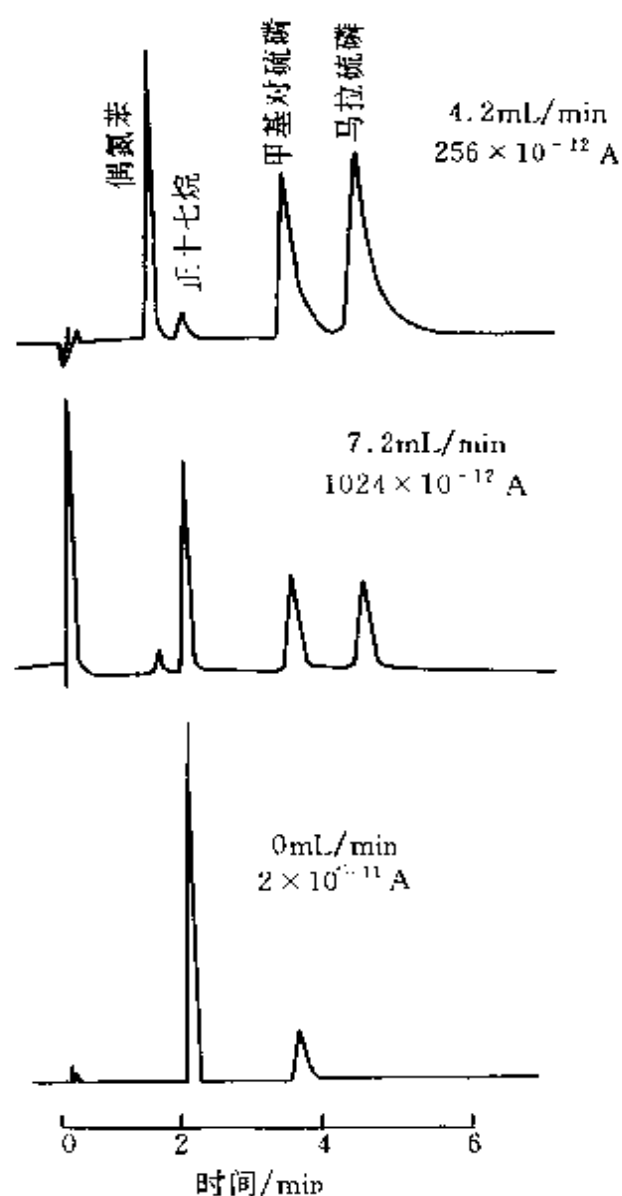


图 4-17 恒加热电流方式
不同氢流速下色谱图

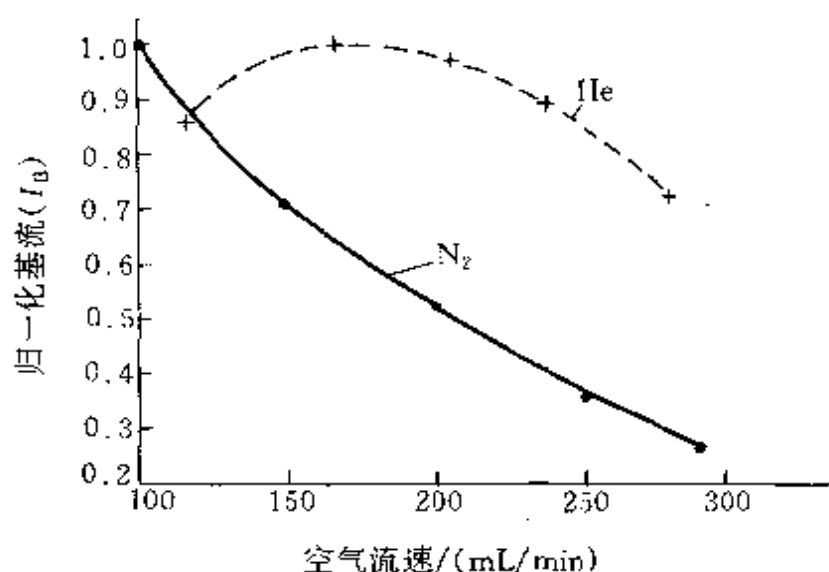


图 4-18 空气流量对基流的影响

这是氢气被稀释和源表面冷却的结果。但 He 作载气时, 随空气流速增加, 基流逐渐上升后再逐渐下降。这是因为空气对电离源表面温度的影响小于氮气的缘故。通常 NPD 的空气流速选择在 60~200 mL/min。

2. 多层电离源 TID^[9, 13, 14]

TID 6 种操作方式中, 与氮磷化合物检测密切相关的有两种: 氮磷专一响应型和硝基/电负性专一响应型。后者可作为 NPD 的另一类型。

Patterson 认为进入检测器的气体成分要与电离源的成分相配合。一般是高功函表面与活性的 H₂/Air 环境配合, 即进入检测器的气体种类和流速与通常 NPD 一样, 使功函降低, 样品响应大。对低功函表面, 应使其处于惰性环境中, 用 N₂ 代替 H₂ 和 Air, 以提高其功函, 使基流小, 样品响应大。如果相反, 前者在惰性环境中, 表面功函更高, 样品无响应。后者在 H₂/Air 环境中, 表面功函太低, 基流太大, 将覆盖所有信号。图 4-19 为氮/磷专一响应型和硝基/电负性专一响应型 TID 示意图。后者为高浓度 Cs 涂层的低功函表面, 温度低于 NP 型, 源周围是 10 mL/min 的 N₂ 气流加样品和 60~80 mL/min 的 N₂ 气流, 均无化学活性。因此, 样品必须是本身含有电负性官能团的化合物, 在电离源表面分解成电负性产物, 该电负性产物在源表面得到电子成负离

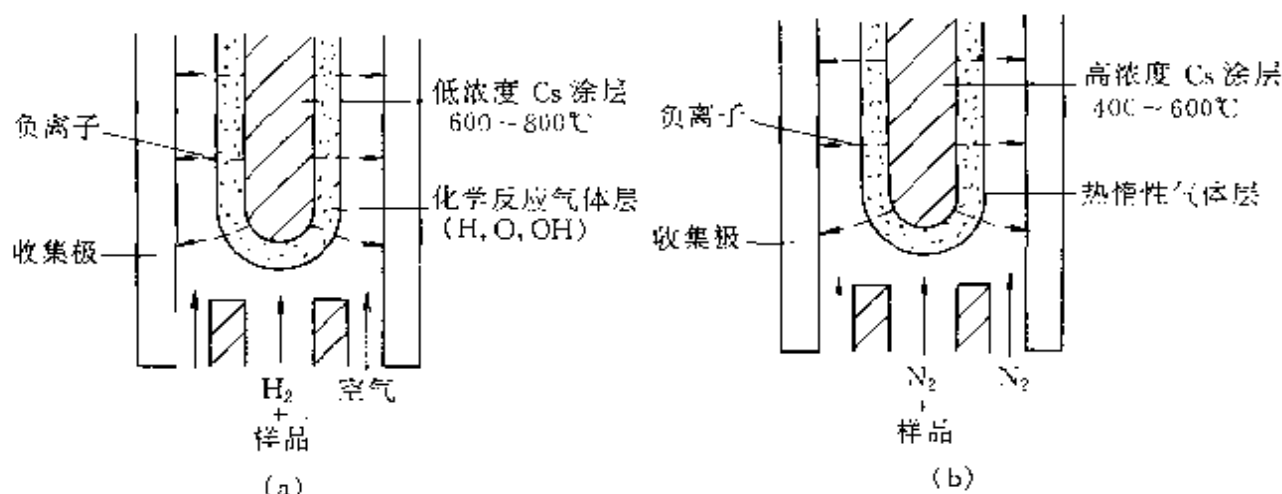


图 4-19 氮/磷专一响应型 (a) 和硝基/电负性专一响应型 (b) TID 示意图子, 产生响应。它对硝基化合物的灵敏度和专一性特别高。

第六节 外热离子电离源

如前所述, NPD 固有的弱点是使用一段时间后, 要更换新电离源。更换后, 又需对其进行稳定和优化处理。为了克服此不足, 已经提出了几种检测器内不安置电离源, 而在工作期间不断外加常新电离源至检测器的方法。

一、热气溶胶法

Brazhnikov 等^[21]提出该法, 制成热气溶胶检测器 (thermaerosol detector, TAD)。它是在通常 FID 上, 加一碱金属盐气溶胶发生器, 图 4-20 为其示意图。碱金属盐为 CsBr。气溶胶发生器由三部分组成: ①在 $(500 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的恒温炉内使 CsBr 汽化, 通入氮气使蒸气向前移动至冷却区; ②蒸气进入该区受到骤冷, 盐蒸气成过饱和态, 然后即成气溶胶, 通过较大氮气流量的稀释, 该气溶胶成单分散气溶胶微粒; ③最后在一定的压力下从锥形喷射口将气溶胶射入火焰区。在电位电极上加 100~300V 的正电压, 负极和喷嘴接地。TAD 对甲基对硫磷的检测极限为 $2 \times 10^{-13} \text{g/s}$, 线性范围 10^4 , 连续工作 2000h 不需更换任何部件, 且保持其灵敏度等性能不变。

Conte 等^[22]也报道了与以上类似的碱盐气溶胶源。它是用超声雾化器使 KCl 产生气溶胶, 通入氮和氢气与之混合后以氢火焰状态进入

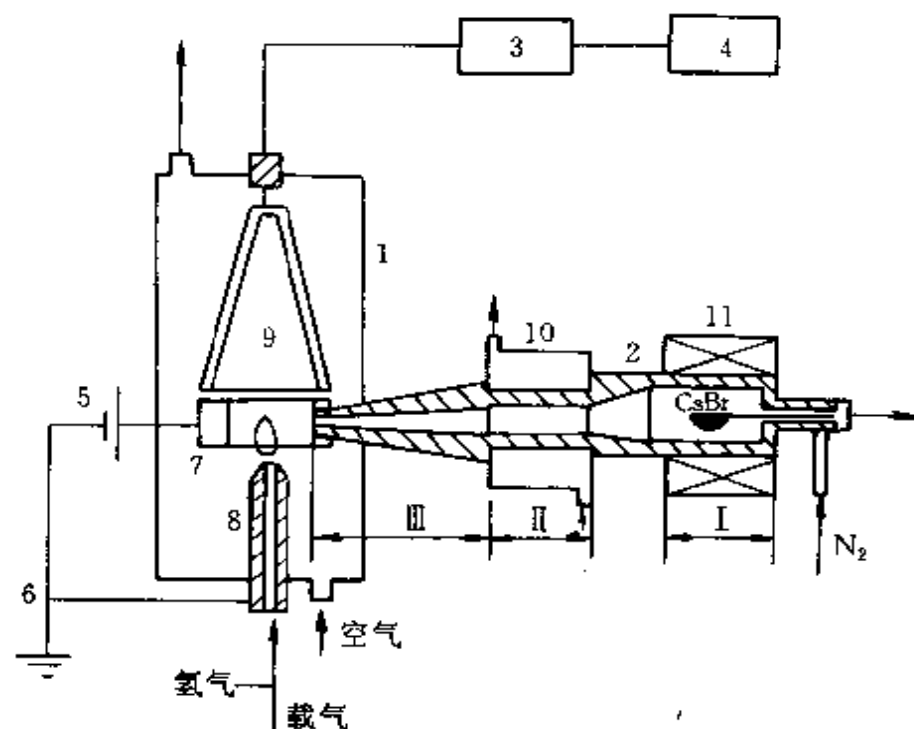


图 4-20 热气溶胶检测器示意图

1—FID; 2—气溶胶发生器; 3—放大器; 4—记录器; 5—电源; 6—接地;
7—电位电极; 8—喷嘴; 9—收集电极; 10—致冷器; 11—恒温炉

检测器。

二、直接引入碱盐法

最近, Snijders 等^[23]报道了用液体色谱的注射泵, 将碱盐的水溶液连续注入检测器反应区的方法, 图 4-21 为其示意图。它是在 Fisons 8000 系列气相色谱仪的 NPD-40 氮磷检测器上, 将原来安置的碱源小球取下, 换上一个内径 8.1mm, 外径 10.5mm, 高 3mm 的金属环, 在环侧面有一小孔, 以便插入内径 0.25mm, 外径 0.45mm 的金属毛细管至火焰区, 此毛细管伸入火焰的位置对检测器的性能影响极大。此位置可水平和垂直调节。该毛细管上加 -140V 电压, 喷嘴接地。图中右上角为毛细管、环和喷嘴部分的放大图。当毛细管端在喷嘴的正上方时, 为 0 位置。为了使液流稳定, 采用 Varian 8500 注射泵, 在压力 3000kPa 下, 经分流, 将 3 μ L/min 的流量引入检测器。

表 4-7 为该检测器对磷 (马拉硫磷) 的最佳操作条件。表 4-8 为该检测器对磷 (马拉硫磷) 和氮 (偶氮苯) 的性能指标。

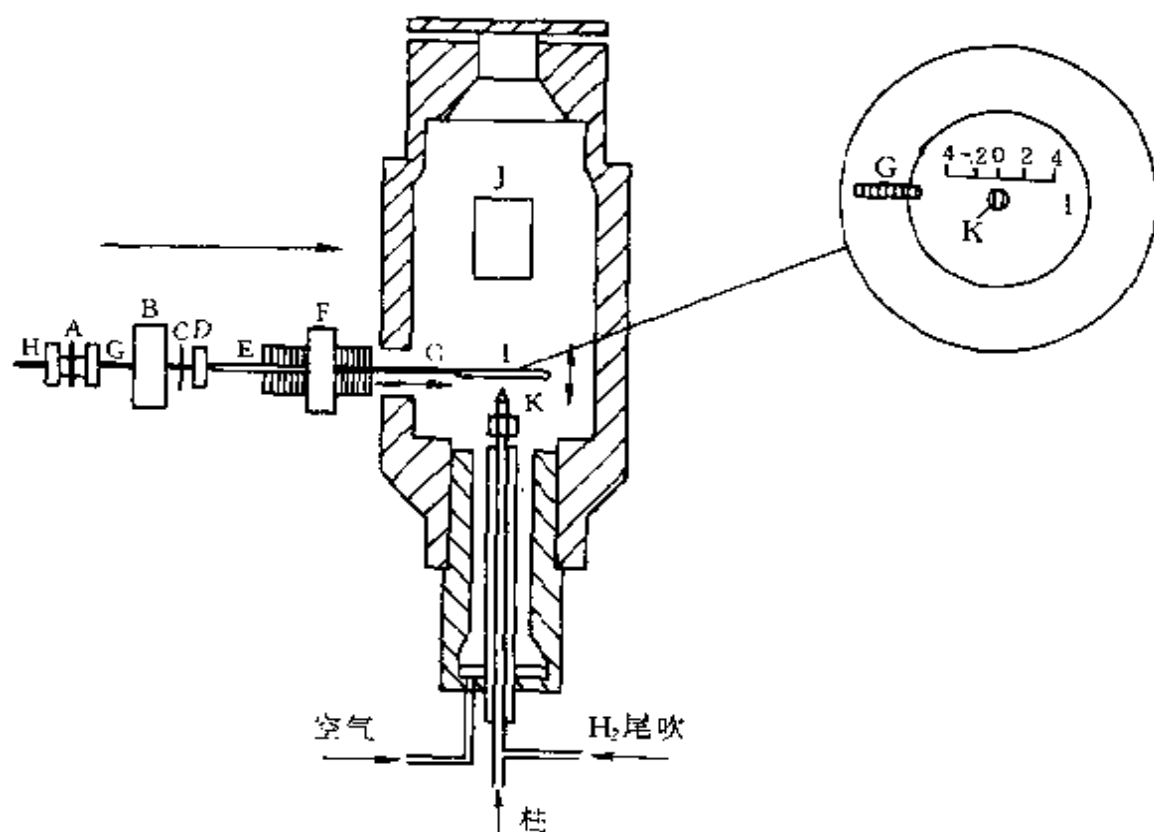


图 4-21 直接引入碱盐法示意图

A—连接器；B, F—黄铜螺母；C—Vespel 环；D—Kalrez 环；E—陶瓷绝缘管；
G—金属毛细管；H—弹性石英毛细管（10m×50μm 内径）；
I—金属环；J—收集极；K—火焰喷嘴

表 4-7 磷的最佳操作条件

参数	最佳值	参数	最佳值
碱盐类型	RbCl	氢气流量/(mL/min)	95
浓度/(mg/L)	150	空气流量/(mL/min)	295
毛细管离喷嘴高度/mm	6	尾吹气(N ₂)流量/(mL/min)	4
毛细管离喷嘴中心/mm	2		

表 4-8 检测器的性能指标

指标	P	N
灵敏度	48A·s/g	0.4A·s/g (N)
检测限	51fg/s	8pg (N) /s
选择性	1.5×10 ⁵ g/g (C/P)	1125g/g (C/N)
噪声/mV	1.50	1.50
重复性/%	5	—
线性范围	10 ⁴	—

该检测器对磷化合物的灵敏度与商品 NPD 相当,或更好些。对氮化合物的性能稍差。但它稳定性好,无更换碱源的弊端。

第七节 使用注意事项

为了使 NPD 保持其最佳性能,预防损坏和出现事故,使用中需注意以下四方面的操作^[18, 24]:

1. 电离源的维护

(1) 老化 电离源老化时,切勿将柱连至检测器。可将柱卸下用闷头螺丝将检测器入口密封,通氢、空气老化之。

(2) 开电加热 开加热电源后,应逐渐升高加热电流,切勿突然用大电流加热电离源。

(3) 氢气流速 只要灵敏度等能满足分析方法要求,应尽量用低氢气流速,以延长电离源寿命。

(4) 关电加热 关电加热前,务必先将加热旋钮退回至不加热状态,然后关电源。以防下次开电源时,加热电流过大。

(5) 休息 如果较长时间不工作(如过夜),应关加热电流,以延长电离源寿命。

2. 避免大量具电负性的化合物进入检测器

(1) 溶剂 应避免使用氯代烃溶剂,如: CH_2Cl_2 、 CHCl_3 等。它会使灵敏度急剧下降,虽然以后灵敏度还会逐渐恢复,但影响寿命。水、甲醇、乙醇等溶剂对电离源的性能和寿命也有一定影响,同样要尽量避免。在一定要用氯代烃或用其他溶剂时,为避免溶剂峰后基线不能恢复,可在分析方法中设一时间程序:从进样至出溶剂峰期间,关闭氢气,当溶剂峰出完后再恢复氢流速至原设定值。这样, NPD 可很快恢复稳定的基线。

(2) 固定液和磷酸 切勿用带氰基的固定液,如 OV-275、XE-60 等。还应避免用磷酸处理载体和玻璃毛等。

(3) 水 如 NPD 长期闲置在高温环境中,检测器内可能积水,造成基流升高。这时,可在通气的前提下,将检测器温度逐渐升至 70°C 、 100°C 各保持 30min,再升至 150°C 约 10min,基流即可降至 1pA

以下。平时正常使用时，检测器温度应保持在 150℃ 以上。

3. 氢气的安全和对 NPD 性能的影响

(1) 防漏 切勿让载气漏入柱恒温箱，以防爆炸。具体操作同 FID。

(2) 氢载气 不要用氢气作载气，它将极大地影响 NPD 的灵敏度和专一性。如一定要用氢作载气，流量必须小于 3mL/min。

4. 其他

(1) 柱流失和气路漏 NPD 对柱流失和气路漏不像 FID 那样敏感。因它是对 N、P 化合物专一性响应的检测器。尽管如此，实际操作中还是应避免出现这些异常为妥。

(2) 清洗 在用聚硅氧烷类固定液或作大量硅烷化衍生物样品后，电极和喷嘴均必须定期清洗。

(3) 电子线路与故障 通常检测器的电子线路不会出现故障。因当代的检测器电子线路都是固态电路。固态电路的特点是：如有故障，在开机后的前四周就会出现。所以，如果 28 天是好的，那么 28 年也不会有问题。通常如出现检测器故障，几乎总是由于操作条件或传感器部分不妥所致。

第八节 应 用

NPD 是痕量氮、磷化合物检测的有力工具，它已在环保、医药、临床、生物化学、法庭科学、染料和食品等领域得到广泛的应用。由于它专一性强，还用于复杂样品直接进样分析，可避免麻烦耗时的样品前处理，大大简化了分析方法。

一、痕量氮、磷农药的检测^[25]

农药多残留检测技术是近几年发展的一种经济、简单、高效的先进方法，已用于实际样品的检测。本例用二根不同极性的毛细管柱连接到 ECD 和 NPD。在柱和检测器之间有一切换阀，可使各柱流出组分进入二检测器。同一样品进样二次，配合转动切换阀，对一个组分可得到柱 1 ECD、NPD 和柱 2 ECD、NPD 四个结果。

色谱条件如下：

仪器：HP 5890 型气相色谱仪

色谱柱：30m×0.25mm×0.25μm DB-5 和 DB-17

柱温：57℃ (1min)，15℃/min，130℃ (1min)，2.3℃/min，270℃ (20min)

汽化室：250℃；检测器温度：300℃

载气：He

不分流进样：5μL

两检测器的线性范围和检测限见表 4-9。数据表明：两检测器的线性范围均较窄，但检测限均在 μg/L 级。NPD 对氮、磷农药的检测限明显低于 ECD。所以，NPD 是痕量氮、磷农药检测的有力工具。

表 4-9 某些农药的线性范围和检测限

农药名称	线性范围/(mg/L)		检测限/(μg/L)	
	ECD	NPD	ECD	NPD
马拉硫磷	0.05~0.80	0.10~1.00	8	3
敌敌畏	0.10~0.90	0.10~0.80	10	5
杀螟松	0.05~0.70	0.05~0.80	2	1
甲拌磷	0.05~0.80	0.15~0.70	7	3
乙硫磷	0.05~0.60	0.20~1.00	2	0.1
对硫磷	0.05~0.80	0.10~0.80	4	1
草灭特	0.20~0.60	0.20~1.00	100	23
涕灭威砒	0.20~0.70	0.15~0.50	67	16
涕灭威亚砒	0.20~0.70	0.15~0.50	74	22
阿特拉津	0.10~0.80	0.10~0.85	31	6
西玛三嗪	0.20~0.70	0.10~0.75	36	4
扑灭津	0.05~1.10	0.10~1.00	15	2

二、血中茶叶碱的分析^[13]

血中茶叶碱分析原用 FID 检测，需 1mL 血样，还要经过反提取。改为用 NPD 检测方法，仅需 20μL 血样，直接提取即可分析，省去了反提取步骤。图 4-22 为二种方法的色谱图。可以看出：FID 前处理手续虽多，但杂质峰仍很大，干扰测定；而 NPD 干扰小，方法简单、快速、准确。

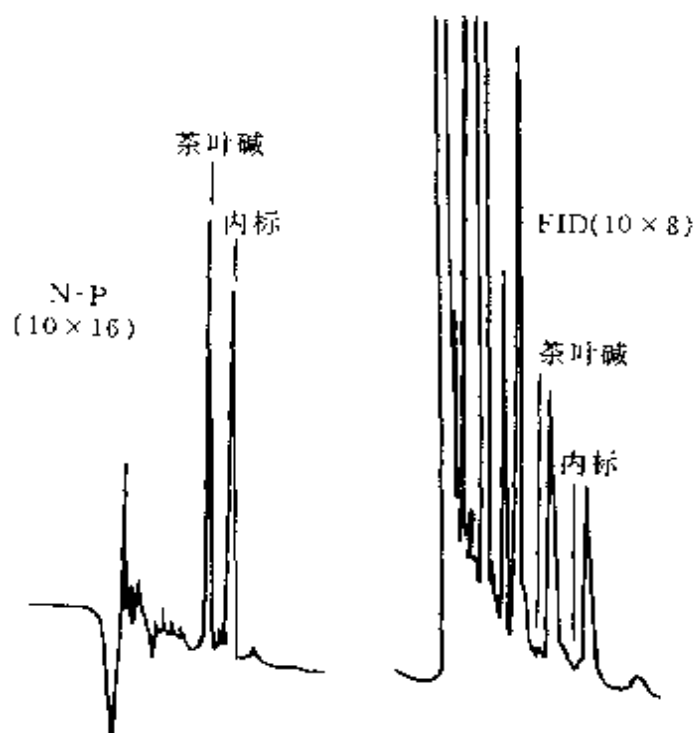


图 4-22 FID 检测和 NPD 检测色谱图

参 考 文 献

- 1 A. Karmen and L. Giuffrida. *Nature (London)*, 1964, 201, 1204
- 2 D. J. 戴维著, 陈骅译. 气相色谱检测器. 北京: 化学工业出版社, 1979
- 3 V. V. Brazhnikov et al. *Chromatogr. Rev.* 1970, 12, 1
- 4 B. Kolb and J. Bischoff. *J. Chromatogr.* 1974, 12 (11), 625
- 5 B. Kolb et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1977, 134, 65
- 6 B. Kolb et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1977, 15 (2), 53
- 7 P. L. Patterson *J. Chromatogr.* 1978, 167, 381
- 8 K. Olah et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1979, 17 (9), 497
- 9 P. L. Patterson. *J. Chromatogr. Sci.* 1986, 24 (2), 41
- 10 P. L. Patterson. *Detectors for Capillary Chromatography*. H. H. Hill and D. G. Mcminn ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992, 139
- 11 P. L. Patterson et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1978, 16 (7), 275
- 12 C. A. Burgett et al. *J. Chromatogr.* 1977, 134, 53
- 13 P. L. Patterson et al. *J. Chromatographia* 1982, 16, 107
- 14 P. L. Patterson et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1982, 20 (3), 97
- 15 张乐洋, 林炳承. 科学通报, 1982, 27 (24), 1500
- 16 R. P. W. Scott. *Chromatographic detectors Design, Function and operation*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996, 111

- 17 P. Vander Weijer et al. *Anal. Chem.* 1988, 60 (14); 1380
- 18 美惠普公司. HP6890 系列气相色谱仪操作手册. 第三卷. 检测器. 惠普公司, 1997. 80
- 19 张乐沣等. *科学通报*. 1982, 27 (22): 1373
- 20 J. A. Lubkowitz et al. *J. Chromatogr.* 1977, 133; 37
- 21 V. V. Brazhnikov et al. *J. Chromatogr.* 1979, 175; 21
- 22 E. D. Conte and E. F. Barry. *J. Chromatogr.* 1993, 644; 349
- 23 H. Snijders et al. *J. Chromatogr. A.* 1996, 732; 51~61
- 24 Perkin Elmer Gas Chromatography Auto System XL GC User's Manual Volume 1, Chapter 8
- 25 J. L. Bernal et al. *Chromatographia*, 1992, 33 (1/2); 67

第五章 电子俘获检测器

第一节 引言

电子俘获检测器 (electron capture detector, ECD) 是灵敏度最高的气相色谱检测器, 同时又是最早出现的选择性检测器。它仅对那些能俘获电子的化合物, 如卤代烃、含 N、O 和 S 等杂原子的化合物有响应。由于它灵敏度高、选择性好, 多年来已广泛用于环境样品中痕量农药、多氯联苯等的分析。其应用面仅次于 TCD 和 FID, 一直稳居第三位。ECD 是气相电离检测器之一, 但它的信号不同于 FID 等其他电离检测器, FID 等信号是基流的增加, ECD 信号是高背景基流的减小。ECD 的不足之处是线性范围较小, 通常仅 $10^2 \sim 10^4$ 。

ECD 的发现是一系列射线电离检测器发展的结果。1952 年首次出现了 β -射线横截面电离检测器; 1958 年 Lovelock^[1] 提出 β -射线氩电离检测器。当卤代化合物进入该检测器时, 出现了异常, 于是 Lovelock 进一步研究, 首次提出了此异常是具电负性官能团的有机物俘获电子造成的, 进而发展成电子俘获检测器^[2]。此后至今的 40 多年中, ECD 在电离源的种类、检测电路、池结构和池体积等方面均作了很大的改进, 从而使现代 ECD 的灵敏度、线性及线性范围、最高使用温度及应用范围等均有了很大的改善和提高。

本章将对 ECD 的工作原理、响应机理、结构、性能特征、检测条件的选择以及选择性的改善等作系统的叙述。考虑到近年来非放射性电离源的 ECD 已基本成熟, 其性能已达到、并在某些方面超过了放射性 ECD, 将专节介绍。

第二节 ECD 工作原理和响应机理

一、工作原理

ECD 系统由 ECD 池和检测电路组成, 见图 5-1。它与 FID 系统

(图 3-1) 相比, 仅两部分不同: 电离室和电源 E。为以后叙述方便, 我们将电源从微电流放大器中移出, 另成一单元 (7)。不同电源的具体情况将在下节介绍。

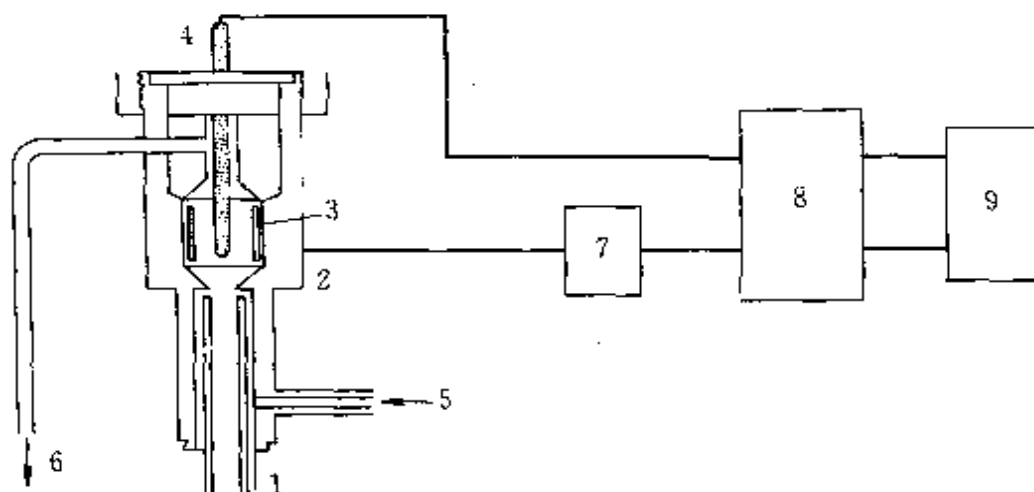


图 5-1 ECD 系统示意图

- 1—色谱柱；2—阴极；3—放射源；4—阳极；5—吹扫气；6—气体出口；
7—直流或脉冲电源；8—微电流放大器；9—记录器或数据处理系统

ECD 工作原理是：由柱流出的载气及吹扫气进入 ECD 池，在放射源放出 β 射线的轰击下被电离，产生大量电子。在电源、阴极和阳极电场作用下，该电子流向阳极，得到 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{A}$ 的基流。当电负性组分从柱后进入检测器时，即俘获池内电子，使基流下降，产生一负峰。通过放大器放大，在记录器记录，即为响应信号。其大小与进入池中组分量成正比。负峰不便观察和处理，通过极性转换即为正峰。

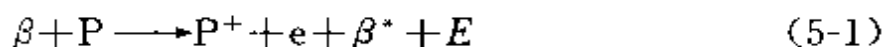
二、响应机理

对 ECD 基流、响应规律的理论解释，通常用复合理论^[3, 4]。但它无法解释压力对响应值的影响等规律，于是又出现了正空间电荷模型^[5]和负空间电荷理论^[6~9]。以下仅讨论复合理论。

复合理论认为多种反应在 ECD 池内同时进行。首先是高能电子与载气分子的电离反应，形成基流 I_b ；然后是电负性组分的电子俘获反应，得到池电流 I_c ；最后是正、负离子复合成中性分子，排出池外。故其直接信号是 $(I_b - I_c)$ 。

1. 电离反应

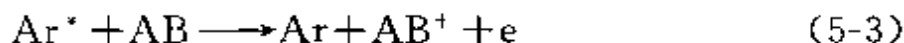
β 粒子是具有 10keV 能量的高能电子。它能与氮或氩载气分子 (P) 通过非弹性碰撞, 使其电离成正离子 (P^+)、次级电子 (e), β 粒子本身消耗能量后变成热能电子 (β^*), 同时释放能量 (E):



N_2 可按上式进行直接电离。但 Ar 在 β 粒子轰击下, 可形成亚稳态原子 (Ar^*):



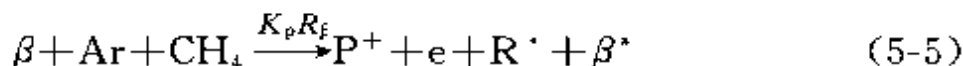
Ar^* 具有 11.6eV 的能量, 且寿命较长。当能俘获电子的多原子组分 (AB) 进入, 若其电离能低于 11.6eV, Ar^* 即可将其电离成正离子和电子, 使 ECD 池中的基流增加:



因此, 纯 Ar 作载气之 ECD, 其响应易出现异常。为此, 通常要在 Ar 中加入 5%~10% 左右的甲烷 (或二氧化碳) 作猝灭剂, 使 Ar^* 一形成, 就通过下失活碰撞反应回到基态, 防止异常:

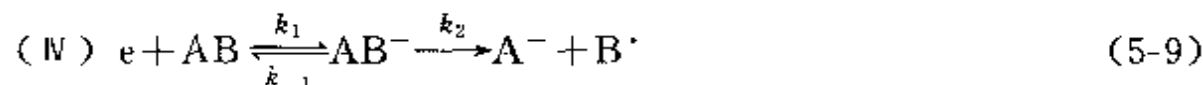
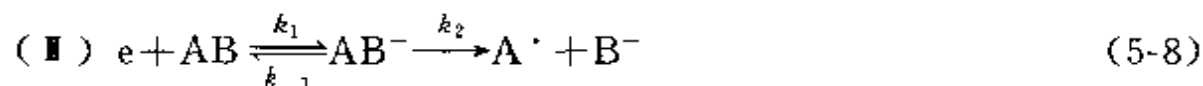


另外, 加入甲烷还可降低高能 β 粒子和次级电子的能量, 使之成为热电子 (能量仅 0.02~0.05eV), 十分易于被电负性组分俘获。所以 Ar/ CH_4 作载气的反应式为:



2. 电子俘获反应

电负性组分进入 ECD, 俘获热电子, 成为负离子有四种机理:



机理 I 为非离解反应, 其特征是多原子分子俘获电子反应过程中, 内能的变化 (E) 等于该组分的电子亲合势 (EA)。芳烃、羰基化合物

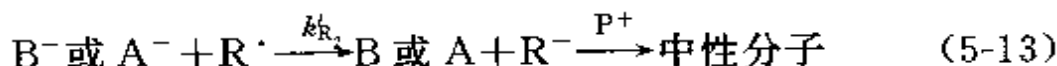
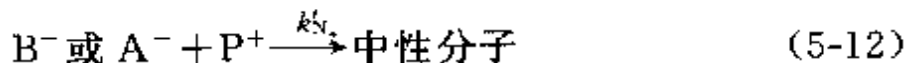
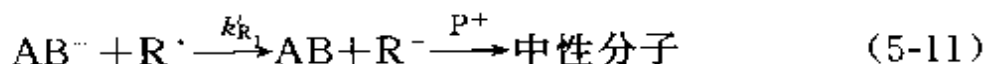
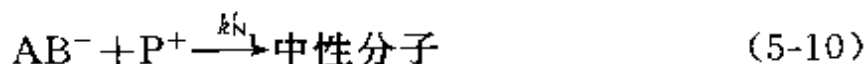
等的电子俘获反应属此类。

机理Ⅱ为离解反应，负离子曲线的离解能很小，AB俘获电子后，经离解位能曲线立即离解。氯、溴、碘、烷基化合物的电子俘获反应属此类。

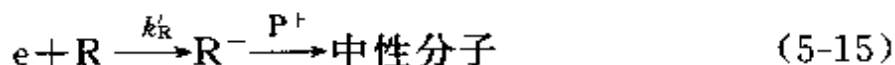
机理Ⅲ、Ⅳ均是二步离解过程，它是在机理Ⅰ的基础上，如AB分子吸收的能量(E^*)大于过程中内能的变化， $E^* > \Delta E$ ，即为机理Ⅲ。芳香族的氯、溴、碘化合物属此机理。如AB分子吸收的能量等于内能的变化， $E^* = \Delta E$ ，即为机理Ⅳ。乙酸酐、乙酸苄酯等属此机理。

3. 复合反应

因负离子的质量比电子大几个数量级，故在电场作用下，其运动速度比电子慢得多。它与正离子的复合速率是电子与正离子复合速率的 $10^5 \sim 10^8$ 倍。因此，负离子与正离子及游离基很易复合，形成中性分子。



另外，还有电子与正离子及游离基的复合：



第三节 ECD 池结构和检测电路

如图 5-1 和图 5-2 所示，由电离源、阳极和阴极三者排布在一定形状的池腔中，构成 ECD 池。在此将组分浓度变化转变成电信号。通过检测电路将此信号取出，放大、记录。

一、电离源

ECD 的发展是和电离源的改进密切相关的。

30 多年来，ECD 的电离源一直用放射源。众所周知，放射性物质

放射出来的射线有三种： α 、 β 、 γ 射线。ECD对电离源的要求是：①电离能力强，可提供一定强度的基流；②穿透力小，确保人身安全；③半衰期长，性能稳定，使用寿命长；④耐较高温度，不易污染，应用面广。 α 射线虽电离能力最强，但它产生的噪声大，还伴随有对人体有害的 γ 辐射。 γ 射线电离能力差，且穿透力太强，能透过几十至几百毫米厚的钢板，不安全，故均不适用。 β 射线是高速的电子流，每厘米行程能产生 $10^2 \sim 10^3$ 离子对，电离能力和穿透力均介于 α 、 γ 射线之间；且通常为纯 β 射线，无其他辐射，较安全。故 β 射线最合适。 $^3\text{H}_2$ 和 ^{63}Ni 是经常使用的 β 射线源。

对 β 射线源进一步选择，主要侧重在上述要求③、④两方面，即半衰期和耐温性。早期使用的氚源有两种：氚-钛源($^3\text{H-Ti}$)是将气体氚吸着在镀有钛膜的不锈钢片上制成箔，它耐温性差。以后又发展了将气体氚吸附在镀有钪膜不锈钢片上的氚-钪源($^3\text{H-Sc}$)。耐温性有了改善，但仍不理想。1966年Yanger等^[10]首次使用 ^{63}Ni 放射源。它是将 ^{63}Ni 电镀在镍片上制成箔，耐温性明显提高，半衰期显著增长。见表5-1。多年实践表明 ^{63}Ni 源优于 ^3H 源。所以，近年来商品ECD几乎都是 ^{63}Ni 源。当然， ^3H 源射程短，活性大，在需制作小池体积ECD的情况下，有时也用 ^3H 源。

表 5-1 ^{63}Ni 和 $^3\text{H}_2$ 源性能的比较

性能	^{63}Ni 源	$^3\text{H-Ti}$ 源	$^3\text{H-Sc}$ 源
半衰期/年	93	12.5	12.5
最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	400	200~220	300~325
β 粒子能量/keV	67	18	18
β 粒子范围/mm	≈ 10	2.5	2.5
最大活性/(mCi/cm ²)	10	170	680
最大电流/pA	9(15mCi 源)	30(500mCi 源)	—
电子产生速度, RU/s ⁻	6×10^{10}	2×10^{11}	—
噪声 ^① /pA	1.5	3	—

① 在 21°C N_2 中， $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 大气压) 下测量。

二、ECD 池结构

ECD 池结构要有利于收集电子，而不收集负离子，这是一大原则。

如果两者不能明显区分，将出现非线性响应。

通常，ECD 池结构按照放射源、电极位置及形状（电场分布）、气体流路和池的几何形状，可分为三种主要类型：平行板型、同轴圆筒型和位移同轴圆筒型三种，见图 5-2 (a)、(b)、(c)。

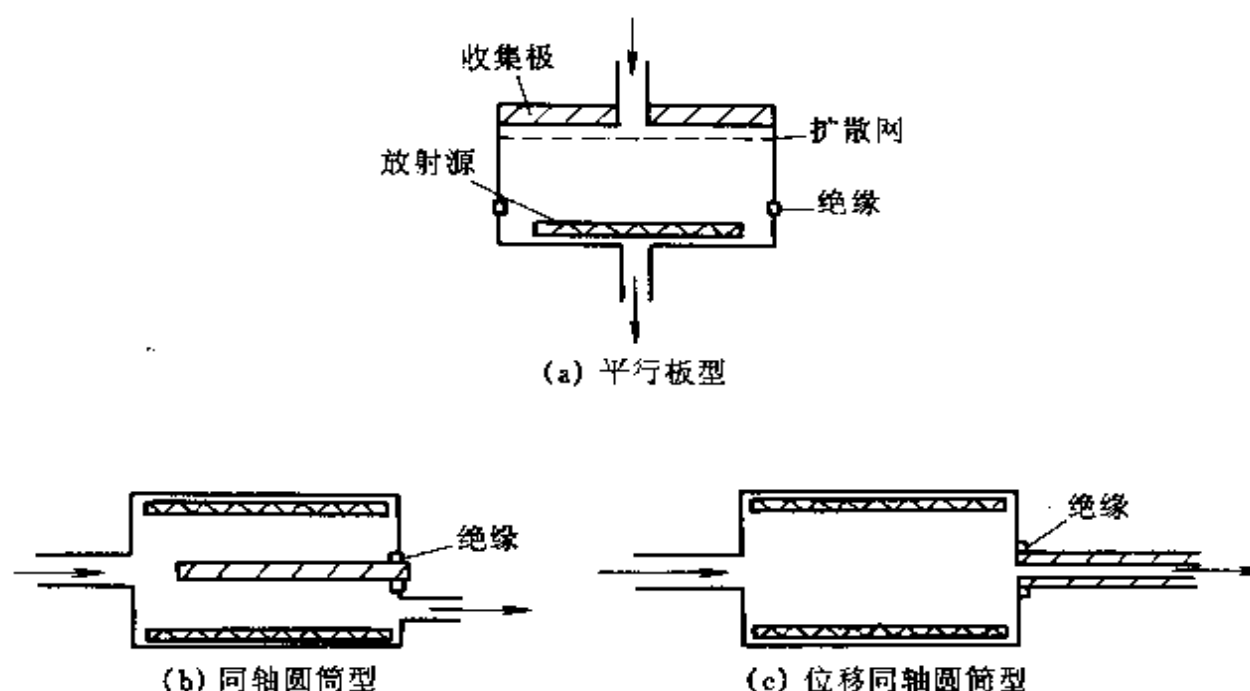


图 5-2 三种 ECD 池结构示意图^[4]

1. 平行板型

为早期使用的一种结构，因池体积太大等弊端，已基本被淘汰。

2. 同轴圆筒型

这是普遍采用的一种结构。与平行板型相比，相同面积的放射源箔，池体积可大为减小。要求从放射源至阳极的距离，应大于 β 粒子的射程。这样， β 射线可有效地与载气分子碰撞，将其电离， β 粒子本身亦变成热电子，产生最大基流。同时又可防止高速的 β 粒子碰撞至阳极，造成表面侵蚀。但此距离又不能太大。若距离太大，当窄的（约 $1\mu\text{s}$ ）低压（50V）脉冲加至阳极时，可能池中的电子不能完全被收集，特别是用 ^{63}Ni 源， N_2 作载气时，很容易出现此问题。而小直径的 $^3\text{H}_2$ 源，用 Ar-CH_4 作载气时，则不易出现。因 ^{63}Ni 源与 $^3\text{H}_2$ 源相比，前者的 β 粒子能量大于后者； N_2 与 Ar-CH_4 相比，前者使高能电子降低

能量变成热电子的能力不如后者。文献已表明：对 10mCi 的 ^{63}Ni 源，如用 Ar-CH_4 作载气，40V 脉冲高度时， $<4\mu\text{s}$ 的脉冲宽度还能安全收集池中的所有电子，而用 N_2 载气，脉冲宽度必须大于 $20\mu\text{s}$ 才能完全收集。通常，接填充柱的同轴型 ECD，其池体积为 $2\sim 4\text{mL}$ 。

3. 位移同轴圆筒型

这是近年发展的一种较新结构。与同轴圆筒型相比，相同面积的放射源箔，池体积可更小。因阳极已从射线的发射区内移出， β 射线不大可能与阳极相撞，故其池腔直径可更小。但还要考虑到以下两种情况：①如何尽量减小粒子和放射源本身相撞；②调整阳极移出的距离，保证在脉冲宽度小时，ECD 池中的电子亦能完全被收集。7.5mCi ^{63}Ni 源、池体积为 0.3mL 的 ECD，在 N_2 作载气时，-50V 脉冲高度、 $0.64\mu\text{s}$ 的脉冲宽度即可完全收集池中的电子。近年毛细管柱的 ECD，均是此结构。图 5-3 (a)、(b) 为两种微 ECD 示意图，池腔体积分别为 $150\mu\text{L}$ 和 $100\mu\text{L}$ 。

另外，按负空间电荷理论，岛津 GC-17A 的“洁净”ECD，使柱后流出组分不直接与放射源接触，这样，既可正常响应，又可防止样品对箔的污染。特别是在分析一些较“脏”的样品，如变压器油或动物组织中的农药时，更为理想，见图 5-3 (c)。

三、检测电路

如前所述，ECD 检测电路中电源 E 与 FID 不同，有直流和脉冲型之分。脉冲型中又可分恒频率变电流和恒电流变频率两种。因此，ECD 的电源或称 ECD 的操作方式可分为三种：直流电压式、恒频率脉冲电压式和恒电流频率调制式。

1. 直流电压式

该方式是在 ECD 工作期间，均有直流电压加在正、负极上。它的输出信号为基流的下降。早期 ECD 用此方式，现已不生产。该方式中，由于正离子在电场中的移动速度比电子慢得多，它们聚积在阴极附近，形成“空间电荷”，使电场的有效极化电压下降，响应值变小。另外，还有接触电位的影响。因此，该方式灵敏度低，线性范围小，易出现不正常峰形。

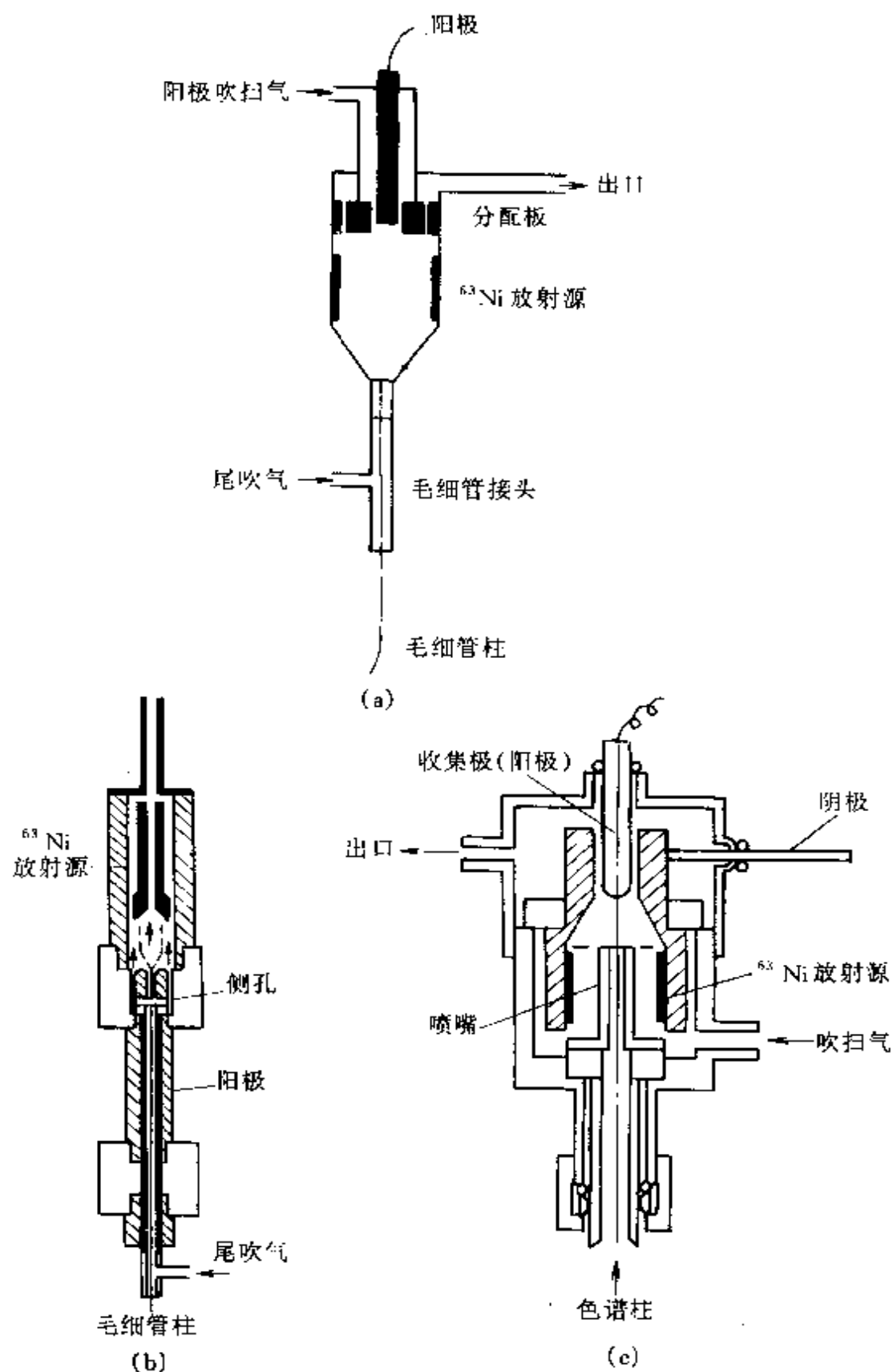


图 5-3 μ -ECD 和“洁净”ECD 示意图
 (a) HP 6890 系列气相色谱仪 μ -ECD; (b) Varian 3500 型
 气相色谱仪 μ -ECD; (c) “洁净”ECD

2. 恒频率脉冲电压式

为了避免直流电压方式中的各种异常,1963年,Loveloock 提出该方式^[11],70年代的商品ECD均属此类。它是在ECD工作期间,将恒频率的矩形脉冲电压加至阴极上,见图5-4(b)。矩形脉冲波形的主要参数有:

(1) 脉冲幅度 V_A (又称脉冲高度) 它是脉冲电压从一种状态变化到另一种状态的跳变值,约40~60V。

(2) 脉冲周期 T_p 为二个相邻脉冲重复出现的时间间隔,约5~2000 μ s。

(3) 脉冲频率 f 为单位时间内出现脉冲的次数,即 T 的倒数:
 $f = \frac{1}{T}$, 实质上它与 T 为同一参数,约1~10kHz。

(4) 脉冲宽度 t_w 为脉冲持续的时间,约1 μ s或更小。

在脉冲电场的作用下,仅在 t_w 时间内,所有自由电子均被阳极收集,池中的电子浓度降至零,见图5-4。而在脉冲间隔时间 ($T_p - t_w$),因无电场作用,电子浓度又逐渐增加,恢复至一定浓度。这时,因无电场加速,这些电子动能较低,它们易被电负性组分俘获。同时,俘获电子后的负离子也易与正离子复合成中性分子,避免了空间电荷聚积带来的不利影响。

即在脉冲方式下,形成基流

和响应是分别在不同时间交替进行的。只是因为 T_p 、 t_w 均是以微秒计,而记录器的扫描速度通常为十分之几秒,所以微秒级间断的基流和响应,在记录器上即为连续的时间平均基流和信号响应。因此,该方式

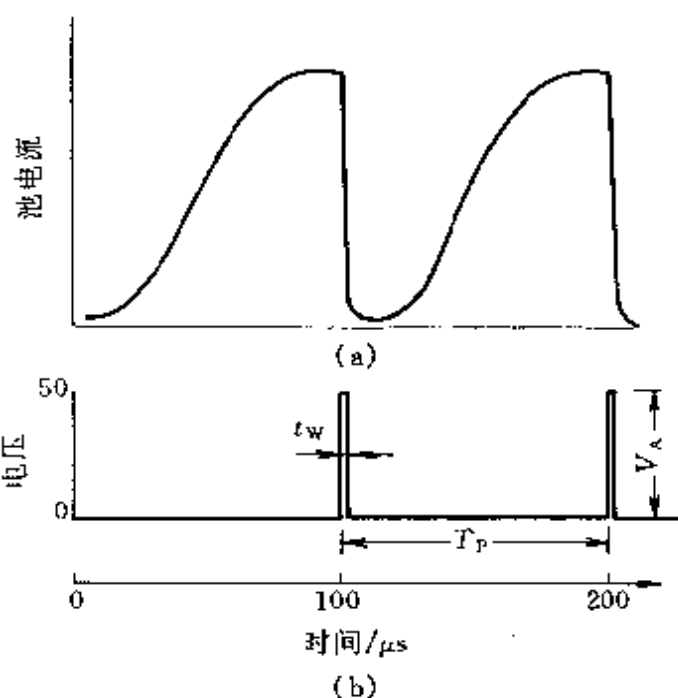


图5-4 脉冲电压(b)及其对ECD
池中电子浓度(a)的影响

可通过 V_A 、 T_P 、 t_w 三个参数，方便地调节 ECD 的性能（将在检测条件选择中讨论）。但是，因该方式最后产生的信号，仍是基流的减小值，其灵敏度和线性范围虽较直流电压式有一定的改善，但仍不理想。

3. 恒电流频率调制式

1971 年 Maggs^[12] 提出该方式，1977 年 Patterson^[13] 又提出了适于 N_2 作载气的商品 ECD。现商品 ECD 普遍采用该方式。它是在 ECD 工作期间，保持收集电流不变，通过反馈电路改变脉冲频率，将电流信号变成频率信号输出。使灵敏度和线性范围均较前二方式有很大提高，图 5-5 为其工作原理示意图。

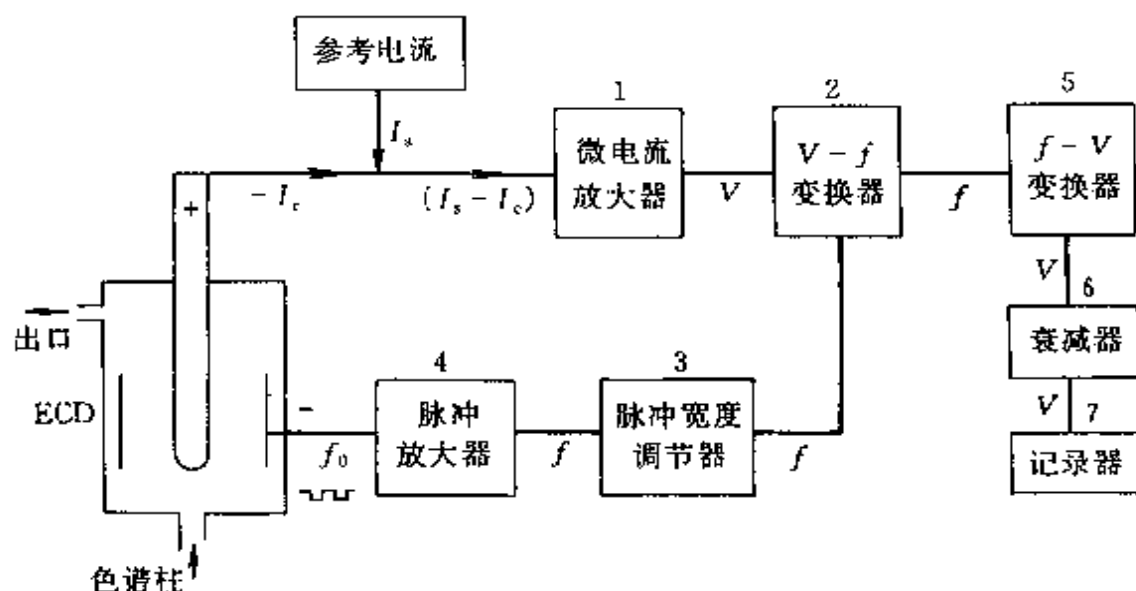


图 5-5 恒电流频率调制式 ECD 工作原理示意图

载气通过时，有一定的基频（ f_0 ）加在 ECD 阴极，使有一定的池平均电流（ I_c ）和参比电流（ I_s ）比较，这时 $I_s - I_c = 0$ ，微电流放大器（1）无信号输入，记录器亦无信号。当电负性组分进入 ECD，俘获电子使 I 下降，这时， $I_s - I_c \neq 0$ ，此差值经（1）放大后，以信号电压 V 输出。此电压在 $V-f$ 变换器（2）转换成脉冲（ f_A ）。该信号再分成两路：一路经脉冲宽度调节器（3）、脉冲放大器（4）后，反馈到 ECD 的阴极，使脉冲频率增加、 I_c 增大，恢复 $I_s - I_c = 0$ 的状态；另一路脉冲信号（ $f_A - f_0$ ）与组分浓度 $[A]$ 成正比。经 $f-V$ 变换器（5）后，又以电压信号输出，经衰减器（6）至记录器（7）记录。

图 5-6 为加在 ECD 池上的极化电压脉冲频率调制示意图。



图 5-6 加在 ECD 池上的极化电压脉冲频率调制示意图

峰高信号 $= f_s - f_0$ ，即为样品浓度。

该方式的定量基础是：平均电流 I_c 随脉冲频率 f 的增加而增大。图 5-7 为 N_2 载气和不同浓度样品的 $I_c - f$ 曲线^[13]。由曲线可以看出：①ECD 池中杂质及电负性组分越少，其饱和 I_c 值越高，这与直流电压方式是一致的；②控制恒定的 I_c 值，载气纯度越高， f_0 值越小，组分浓度越高， $(f_A - f_0)$ 越大。所以，从 f_0 值的大小，可以表明 ECD 系统的洁净程度。从最高频率 (f_{max}) 值可以表明 ECD 系统可测样品的浓度上限；③因 $f_{max} = \frac{1}{t_w}$ ，为扩展检测上限，必须减小 t_w 值。通常 t_w 值在 $0.2 \sim 0.7 \mu s$ 。

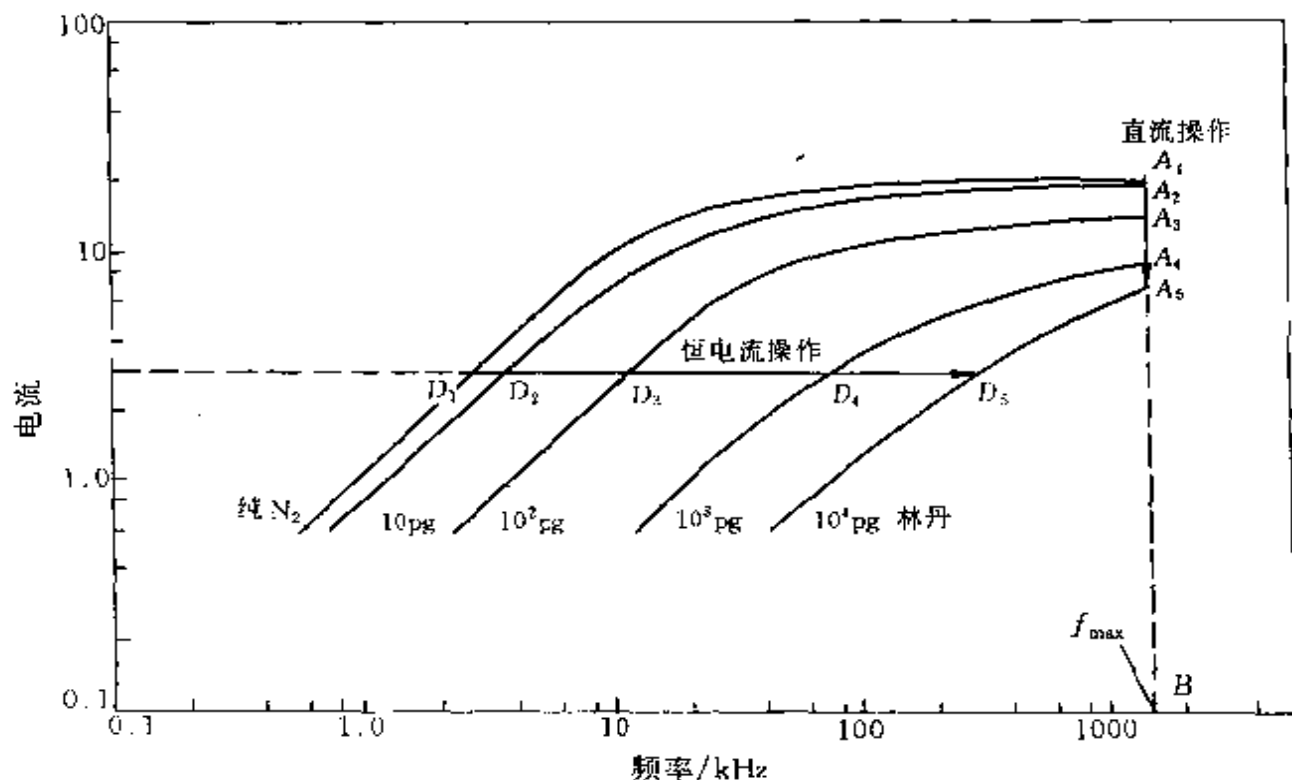


图 5-7 直流电压式和恒电流式工作曲线的比较

因该图 $t_w = 0.6 \mu s$, 故图中垂直线 ($1.6 \times 10^6 \text{ Hz}$) 与曲线的交点 $A_1 \sim A_5$ 表示了直流电压式在不同组分浓度时的检测电流值; 而水平线与曲线的交点 $D_1 \sim D_5$ 表示恒电流时不同组分浓度的脉冲频率值。显然恒电流优于直流电压。表 5-2 为不同浓度样品在恒频率和恒电流两种方式下, 响应值与浓度关系的比较, 显然后者灵敏度和线性关系均优于前者。

表 5-2 ECD 中恒频率和恒电流型响应值与浓度的关系比较^[11]

样品浓度/%	恒频率		恒电流	
	基流 I_b / A	响应值 $(I_b - I_c)$ / A	基频 f_0 / Hz	响应值 $(f - f_0)$ / Hz
0.1	1.85×10^{-9}	1.58×10^{-9}	588	2921
0.3	1.85×10^{-9}	1.77×10^{-9}	588	8667
1.0	1.85×10^{-9}	1.85×10^{-9}	588	27983

Aue 等^[13,14]还报道了用直流电压源, 通过改变电压, 亦可进行恒电流操作。电压的变化为其信号输出, 它的线性动态范围亦高于直流电压式和恒频率脉冲电压式, 可达 10^4 。

四、库仑型^[14~16]

库仑型是 ECD 的一种特殊操作方式。所谓库仑型响应, 是指那些强电子俘获化合物, 如 SF_6 、 CCl_4 、 C_6F_6 等能按式 (5-6) 100% 或 90% 以上向右进行变成负离子。这时, 检测器中的被测组分分子与该分子俘获的电子是等量的, 就可用法拉第定律从检测器中消耗的电量用下式计算被测组分的质量:

$$g = \frac{QM}{F} \quad (5-16)$$

式中 g , M ——分别为被测组分质量 (g) 和摩尔质量;

Q ——库仑数;

F ——法拉第常数, $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 。

因此, 它是一种绝对定量法, 可直接得到准确的定量结果或用于非库仑型 ECD 痕量组分的校准。

库仑型响应要在特别设计的长电离室 ECD 中, 在一定的条件下,

对某些强电子俘获化合物才能实现。它属质量型检测器。

通常 ECD 为非库仑型响应,属浓度型检测器,本书仅讨论非库仑型 ECD。

第四节 性能特征

灵敏度高、选择性好是 ECD 的主要性能特征。其不足之处是线性范围窄。

一、灵敏度

ECD 对强电子俘获化合物灵敏度极高。各类化合物在 ECD 上的响应值与其电子俘获系数 K_r 密切相关。为了使某些低 K_r 值化合物在 ECD 上获得最大的灵敏度,可对其进行衍生化。

1. 最小检出量 (MDQ) 和检测限 (D)

某些强电子俘获化合物在 ECD 上的灵敏度极高。表 5-3 中列出了某些化合物的 MDQ 和 D 值。可以看出,其 MDQ 值已达 fg , 在气相色谱检测器中, ECD 灵敏度是最高的。

表 5-3 某些化合物在 ECD 上的 MDQ 和 D 值

化合物	MDQ 或 D	化合物	D
γ -六六六	$3.6 \times 10^{-14}g$	四乙基铅	$3.7 \times 10^{-14}mol/s$
四氯化碳	$1 \times 10^{-15}g$	二苯甲酮	$3.1 \times 10^{-15}mol/s$
毒死蜱	$1 \times 10^{-14}g/s$	β -苯乙胺的七氟丁酰胺衍生物	$2.2 \times 10^{-16}mol/s$
特丁基碘	$3 \times 10^{-14}mol/s$	三氟乙酰丙酮-铬 (Ⅰ) 络合物	$1.3 \times 10^{-16}mol/s$

2. 相对电子俘获系数 (K_r)^[3]

电子俘获系数 K 是确定 ECD 灵敏度的主要参数。 K 值测定较复杂,通常用 K_r 值来表达不同物质的相对响应,它可从灵敏度或检测限按式 (5-17) 计算:

$$K_r = S_2/S_1 = D_2/D_1 \quad (5-17)$$

式中 2, 1——分别为被测组分和基准 (或参考) 物质。

式 (5-17) 表明, ECD 的 K_r 值即为其相对响应值。 K_r 值随化合

物的类型及分子结构有很大的变化。表 5-4 列出了各类化合物的 K_r 值。可以看出, 脂肪烃和单芳烃的 K_r 值最小; 含单或双卤原子和单硝基化合物居中; 含多卤原子、二硝基、醌类、二酮类和丙酮酸酯类等灵敏度最高。有趣的是两个或多个弱电子俘获官能团, 如羰基、酯基等, 通过共轭系连接后, 即成强电子俘获化合物。如二酮类、丙酮酸酯类和二苯甲酮。它们的结构式如下:

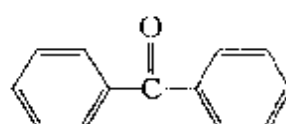
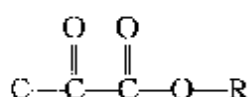
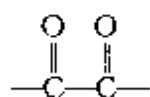


表 5-4 各类化合物的相对电子俘获系数 (K_r) (氯苯为 1.0)

化合物类型	K_r 化合物举例
烷、烯、炔烃, 脂肪族醚、酯和二烯	$\begin{array}{c} \text{烷} \\ \\ 0.01 \text{---} \text{苯} \\ \\ \text{胆甾醇} \\ \\ \text{苯甲醇} \\ \\ \text{萘} \\ 0.10 \end{array}$
脂肪族醇、酮、醛、胺、腈, 一氟和一氯化合物	$\begin{array}{c} \text{氯乙烯} \\ \\ \text{乙酰乙酸乙酯} \\ \\ \text{氯苯} \\ 1.0 \end{array}$
烯醇、草酸酯, 一溴、二氯和六氟化合物	$\begin{array}{c} \text{顺-1,2-二苯乙烯} \\ \\ \text{反-1,2-二苯乙烯} \\ \\ \text{偶氮苯} \\ \\ \text{苯乙酮} \\ 10.0 \end{array}$
三氯化合物、氯水合物、酰基氯、酸酐、巴比土酸酯、thalidomide 和烷基铅	$\begin{array}{c} \text{氯丙烯} \\ \\ \text{苯甲醛} \\ \\ \text{四乙基铅} \\ \\ \text{苄基氯} \\ \\ \text{茂并芳庚} \\ 300 \end{array}$

续表

化合物类型	K_r 化合物举例
一碘、二溴和三氯化合物、一硝基化合物、催泪剂、肉桂酸、杀菌剂和农药	肉桂醛 硝基苯 二硫化碳 1,4-雄甾二烯-3,11,17-三烯 氯仿 1000
1,2-二酮、富马酸酯、丙酮酸酯、酰胺、二碘、三溴、多氯、二硝基化合物和有机汞化合物	二硝基苯 二碘苯 富马酸二甲酯 四氯化碳 10000

K_r 值还与化合物的结构有关。表 5-5 表明：卤代化合物的响应顺序是： $I > Br > Cl > F$ 。表 5-6 的数据表明几个强电负性基团在同一碳原子上，能产生协同效应，使 K_r 值增大。如 1,1-二氯丁烷之 K_r 值明显大于 1,4-二氯丁烷。

表 5-5 各种卤化物的 K_r 值（全氟丙烷为 1.0）

化合物	K_r	化合物	K_r
CF_3Cl	3.3	$SF_5 (CF_2)_2Cl$	1.7×10^6
CF_3Br	1.3×10^3	$SF_5 (CF_2)_4Cl$	1.4×10^6
CHF_3	0.3	$SF_5 (CF_2)_6Cl$	1.5×10^6
$CHCl_3$	3.3×10^4	CF_3 CF_3 \ / C=C / \ F F	1.3×10^5
CF_4	1.0	CF_3 F \ / C=C / \ CF_3 F	3.0×10^5
CCl_4	2.2×10^6	$CF_3CF_2CF_2-F$	1.0
CH_2Cl_2	1.7×10^2	$CF_3CF_2CF_2-I$	6.0×10^5
CF_2Cl_2	3.0×10^4		
$CFCl_3$	1.2×10^6		
SF_6	1.9×10^6		

表 5-6 卤代化合物结构异构体的 K_r 值比较(氯苯为 1.0)

化合物	K_r	化合物	K_r	化合物	K_r
苯	0.0005	1-氯-2-甲基丙烷	0.023	1-溴丙烯-2	53.0
甲苯	0.0027	2-氯-2-甲基丙烷	0.16	1, 1-二溴乙烷	147.0
2-氟甲苯	0.0073	1, 2-二氯乙烷	2.52	1-丁醇	0.013
4-氟甲苯	0.0073	1, 1-二氯丁烷	1.47	二正丁基醚	0.008
氯苯	1.0	1, 4-二氯丁烷	0.02	丙酮	0.007
溴苯	6.0	1-溴丙烷	3.4	丁酸甲酯	0.012
1-氯丁烷	0.013	1-溴丁烷	3.7	2, 3-丁二酮	567.0
2-氯丁烷	0.027	溴环戊烷	3.7		

表 5-7 为不同氯原子数量和位置对 K_r 值的影响。表 5-8 综合了不同碳原子、同一碳原子上电负性基团的数量以及异构体的型式等对 K_r 值的影响。

表 5-7 不同氯原子数和位置对 K_r 值的影响

氯原子数	化合物或化合物类型	K_r	氯原子数	化合物或化合物类型	K_r
Cl	乙烯基类	0.2	Cl ₂	间-苯	30
	芳烃	1		对-苯	11
	脂肪烃	0.3	Cl ₃	1, 2, 3-苯	113
	烯丙基类	55		1, 2, 4-苯	75
	苄基类	110		1, 3, 5-苯	60
Cl ₂	邻-苯	42	Cl ₆	六氯苯	1100

表 5-8 K_r 值与化合物结构的关系

化合物结构	K_r ①	化合物结构	K_r ①	化合物结构	K_r ①
卤代系列		第一碳	1	α	10
I	9×10^4	碳原子上电负性基团的数量		β	5
Br	3×10^3			δ	1
Cl	1		4×10^5	几何异构体	
F	$\ll 1$		6×10^4	反	4
碳原子类型		二	10^2	顺	1
第三碳	10	一	1		
第二碳	2	位置异构体			

① 以该类中最低或次低者为标准。

3. 低 K_r 值化合物的衍生化

为了使低 K_r 值化合物在 ECD 上获得高灵敏度, 可将它们进行衍生化处理。

通常, 衍生化试剂必须含有二部分: 一是与低 K_r 值化合物反应的官能团; 二是能在 ECD 上产生高灵敏度的有机链。当然此有机链除含有大量电负性基团外, 还必须有足够的挥发性、热和化学稳定性。氟或氯代酰基系列衍生物具有好的色谱性能, 故常用这些衍生物。最常用的是五氟丙酰和七氟丁酰衍生物。表 5-9 为某些卤代酰基衍生物在 ECD 上的相对响应值。

表 5-9 某些卤代酰基衍生物在 ECD 上的相对响应^[15]

衍生物	化 合 物					苄基胺
	苯异丙胺	睾丸甾酮	5-甲基-2- 异丙基苯酚	二乙基己烯雌酚		
				文献 1 ^①	文献 2 ^②	
乙酰基	---	1.0	—	—	—	1.0
氟乙酰基	—	—	0.007	—	—	—
氯乙酰基	1.0	40	0.3	2.7	—	750
氟二氟乙酰基	---	340	—	—	—	---
二氯乙酰基	—	---	—	2.6	—	---
三氯乙酰基	540	—	—	2.1	—	—
三氟乙酰基	0.1	4	—	1.7	1.5	200
五氟丙酰基	40	50	1.3	—	15	5725
七氟丁酰基	90	190	1.0	—	23	17875
全氟辛基	230	600	—	—	21	---
五氟苯甲酰基	770	—	6.9	—	---	---

① 文献 1 为 J. F. Lawrence et al. J. Chromatogr. 1978, 147: 398.

② 文献 2 为 J. J. Ryan and J. F. Lawrence. J. Chromatogr. 1975, 135: 117.

二、选择性

由于 ECD 对多种类型化合物均有响应, 故有的文献称它是半选择性, 甚至认为无选择性。但如只考虑强电子俘获化合物, 如二酮类、多卤代烃, 对烃类的选择性高达 10^6 , 即具有极高的选择性。它比 NPD 中氮、磷化合物和 FPD 中硫、磷化合物对烃类的选择性还高。

ECD 的选择性和灵敏度是一致的。灵敏度高的化合物, 它对烃类的选择性也高。所以, 我们利用衍生化方法提高了低 K_r 值化合物的灵敏度, 同时也提高了它们的选择性。

正是由于ECD有极高选择性和高灵敏度,才使它能广泛应用于痕量有机分析,特别是对那些环境和生物样品(杂质含量高、种类多而复杂),仍能得到理想的色谱图。

当然,ECD的选择性和灵敏度一样,也随化合物的类型有很大变化。 K 值相近化合物之间的选择性就较差。如与多氯联苯(PCB)分不开的噻吩,常干扰PCB的测定。在实际工作中,我们应通过样品前处理或分离条件或检测条件的选择,充分利用它的极高选择性;而避开它选择性差或无选择性的不足。

三、线性范围

与其他检测器相比,ECD的响应值随组分浓度的变化最复杂。它线性范围又较窄,这些对准确定量是不利的。

ECD线性范围大小,主要取决于检测电路方式和组分的电子俘获速率。以下按检测电路方式进行讨论。

1. 直流电压和恒频率方式

此两方式的输出信号均为池电流变化($I_b - I_e$)。实验表明,只在低浓度时, ($I_b - I_e$)才与组分浓度 ($[AB]^0$)成正比。直流电压式的线性范围约 $10 \sim 10^2$; 恒频率式为 10^2 左右,最大达 5×10^2 。在高浓度时,直流电压和恒频率式均为非线性响应。为此,Wentworth等针对恒频率式提出了以下线性转换方程式(5-19):

$$\frac{I_b - I_e}{I_e} = K[AB]^0 \quad (5-18)$$

式中 I_b ——无AB时之池电流;

I_e ——有AB时之池电流;

K ——AB的电子俘获系数;

$[AB]^0$ ——池中组分AB的浓度。

上述转换可以手工处理,亦可用电子模拟转换电路进行。经转换后,线性范围可达 $10^4 \sim 10^5$ 。

表5-10为三个浓度相差10倍的样品,直接响应信号与变换信号的比较。可以看出,实际样品浓度变化100倍,直接信号仅改变10倍;而变换信号也改变100倍,即呈良好的线性关系。但该变换要求在长

脉冲周期 (1000~2000 μ s) 下操作。为了在此时能有足够大的基流, 就必须要求整个色谱系统和检测器十分洁净。

表 5-10 ECD 上直接信号与变换信号的比较

样品浓度 ^①	基流 (I_b) ^①	直接信号 ($I_b - I_e$) ^②	池电流 (I_e) ^③	变换信号 $\left\{ \frac{I_b - I_e}{I_e} \right\}$ ^④
0.1	50	4.5	45.5	0.1
1	50	25.0	25.0	1
10	50	45.5	4.5	10

① 均为任意单位。

2. 恒电流方式

该方式输出信号为池频率变化 ($f_A - f_0$), 即

$$f_A - f_0 = K[AB] \quad (5-19)$$

它的线性范围比前两种方式大得多, 可达 $10^4 \sim 10^5$, 这是该方式最主要的优点。图 5-8 为恒电流和直流电压式操作线性范围的比较。

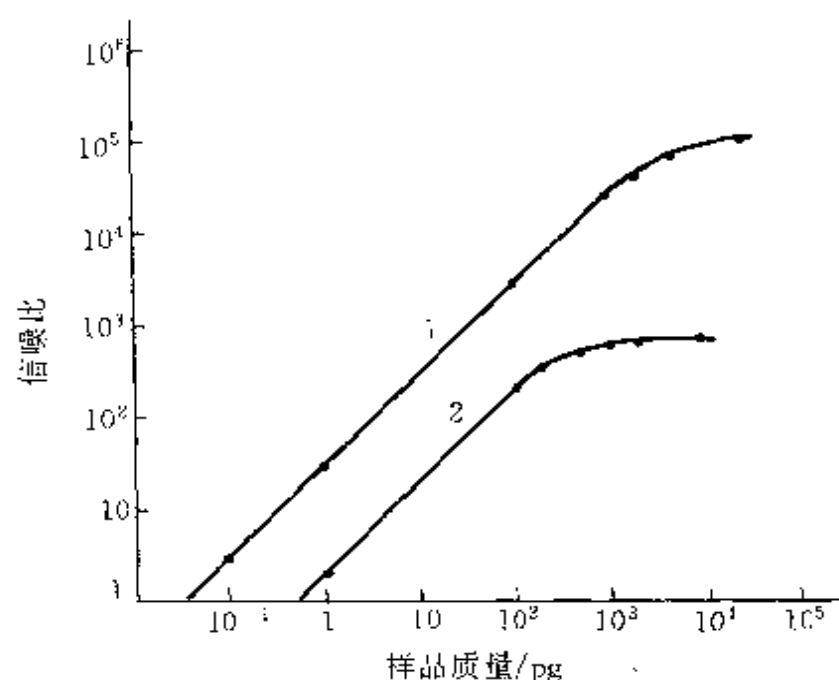


图 5-8 恒电流 (1) 和直流电压式 (2) 操作线性范围的比较

恒电流方式 ECD 的线性范围 (R) 可用下式计算:

$$R = \frac{f_{\max} - f_0}{2f_n} \quad (5-20)$$

式中 $f_{\max}$ ——产生线性响应的最大频率, Hz;

f_n ——噪声频率, Hz。

由式 (5-20) 可见, f_0 在较大范围内变化, 对线性范围改变不大, 但噪声影响却很大。例如 f_0 为 $f_{\max}$ 的 1%, f_0 增大一倍时, R 值仅改变 1%。但当噪声增大一倍时, R 值将减小一半。

文献 [17~19] 认为: 弱或中等电子俘获速率组分进入池中, 因它与电子的反应速率不大, 所以池中组分浓度 $[AB]^0$ 等于池中组分的瞬间浓度 $[AB]$, 故按式 (5-19) 在整个浓度范围内, 响应值 $(f_A - f_0)$ 与池中组分浓度 $[AB]^0$ 成良好线性关系。但对高电子俘获速率组分, 如 CCl_4 、 CFCl_3 和艾氏剂等, 一进入池, 立即俘获电子, 将使 $[AB] \ll [AB]^0$, 因此, 表现为非线性响应。在单对数坐标纸上, 以单位组分量的响应值对组分量作图, 为 S 型曲线, 见图 5-9。为此, Knighton 等^[19] 提出以下扩展线性方程式, 可使上非线性得到明显改善:

$$(f_A - f_0) \frac{H + f_A}{f_A} = G[AB]^0 \quad (5-21)$$

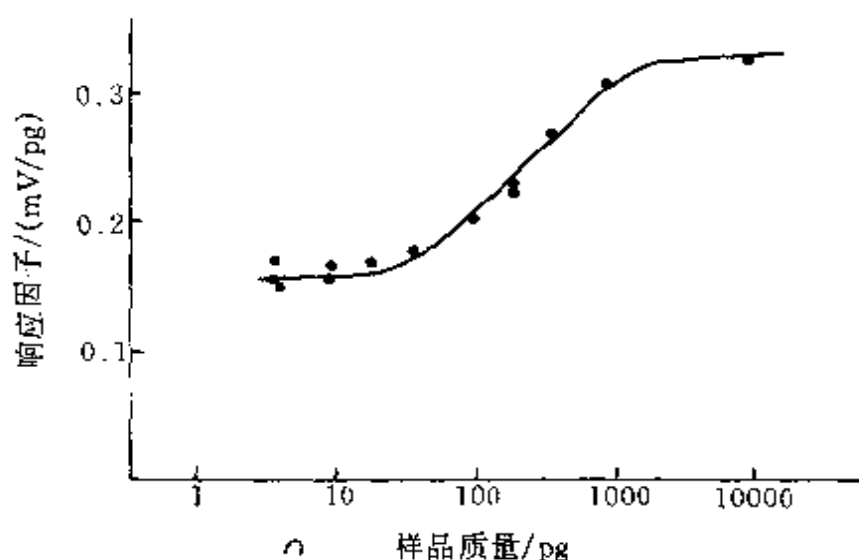


图 5-9 在恒电流 ECD 上艾氏剂的校正曲线

式中 H 和 G 均为比例常数, 可用两个以上标样实验测定得到。

图 5-10 为三个强电子俘获氯代烃 (CCl_4 最强, CFCl_3 和 CHCl_3 依此减小) 的相对摩尔响应对组分相对输入速度的实验曲线。图中纵坐

标 A 为通常响应函数 $\left(\frac{f_A - f_0}{\text{组分输入速度}} \right)$, B 为扩展线性函数 $\left[\frac{(f_A - f_0) \frac{H + f_A}{f_A}}{\text{组分输入速度}} \right]$ 。因 CHCl_3 的电子俘获速率只是适当快, 故在 A、B 二图上均表现为线性。而 CCl_4 和 CFCl_3 在 A 中明显呈非线性, 在 B 中基本达线性。

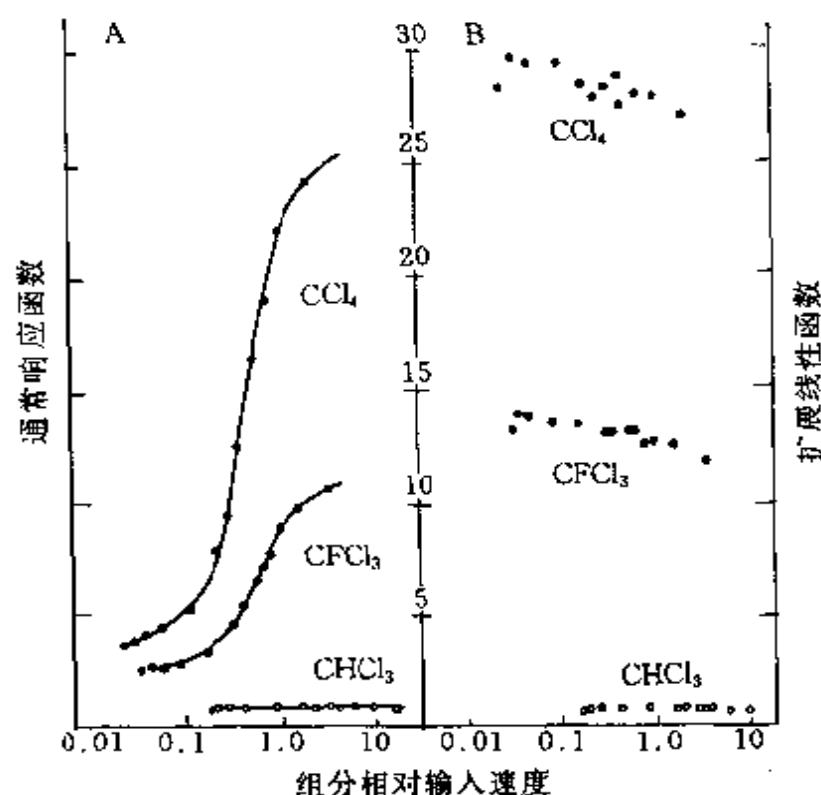


图 5-10 三个氯代烃的相对摩尔响应-组分相对输入速度实验曲线

尽量减小高电子俘获速率组分在 ECD 上出现的非线性, 还可通过缩小池体积和加大尾吹气流速来实现。因这两措施均是使池中 $[\text{AB}]$ 和 $[\text{AB}]^0$ 趋于相等。满足式 (5-20), 达线性响应。惠普公司的 $\mu\text{-ECD}$ 池体积已缩小至 $150\mu\text{l}$, 其线性范围高于通常 ECD^[37,38]。

对直流和恒频率方式, 提高基流, 线性范围略有增加, 但变化不大。对恒电流方式, 从式 (5-21) 可见, 降低基频可使线性范围增加。

ECD 线性范围窄, 对各组分浓度变化较大的样品准确定量是不利的。幸而, 绝大多数样品中各组分浓度变化不大, 加之, 通常定量方

法多用外标法。这样可弥补 ECD 线性范围窄的不足,使大量检测结果仍然是可靠的。

对强电子俘获速率组分准确定量,用恒频率方式优于恒流方式。

第五节 检测条件的选择

通常认为电子俘获检测器较难操作。但如果掌握了各种检测条件对 ECD 性能的影响,应该是不难的。影响 ECD 线性和线性范围的因素已在上节讨论,本节主要讨论影响 ECD 响应值的因素:载气种类、纯度和流速、色谱柱和柱温、检测器温度、电源操作参数。

一、载气种类、纯度和流速

1. 种类

N_2 、Ar、He、 H_2 均可作 ECD 的载气。 N_2 和 Ar 作载气时之基流和灵敏度均高于 He、 H_2 ,故填充柱时通常用 N_2 或 Ar/ CH_4 ,而不用 He 或 H_2 。

Maggs 等^[12]在同轴圆筒型恒电流方式 ECD 上,测定了不同载气组成和不同参比电流时,艾氏剂的灵敏度,见图 5-11。参数 P 为参比电流和最大参比电流之比。由图可见,在各参比电流下,均是 Ar/ $5\% CH_4$ 载气的绝对灵敏度最高,纯 Ar 载气次之, N_2 载气最低。至 P 值接近 1 时,三者灵敏度均急剧提高,而线性范围下降。 N_2 载气的线性范围亦小于 Ar/ CH_4 。因 N_2 价廉,又易与其他气相色谱检测器配合;对位移同轴圆筒型 ECD, N_2 载气也可得到较高的灵敏度^[13]。所以常用 N_2 作载气。

当用毛细管柱,过柱载气流速很小 (5mL/min 以下)或需作快速分析时,可用 He、 H_2 作载气,尾吹用 N_2 或 Ar/ CH_4 气。这时 ECD 的灵敏度取决于尾吹气的流速^[39],但需注意,纯 He 同纯 Ar 一样,也易被激发成亚稳态,产生异常响应。故用 He 作载气时,同样要加入甲烷作猝灭剂,组成 He/ CH_4 混合气使用。还要注意,如 ECD 为 3H_2 放射源时,切忌用 H_2 作载气。因 H_2 可与 3H_2 交换,使 3H_2 大量流失,缩短检测器寿命。

2. 纯度

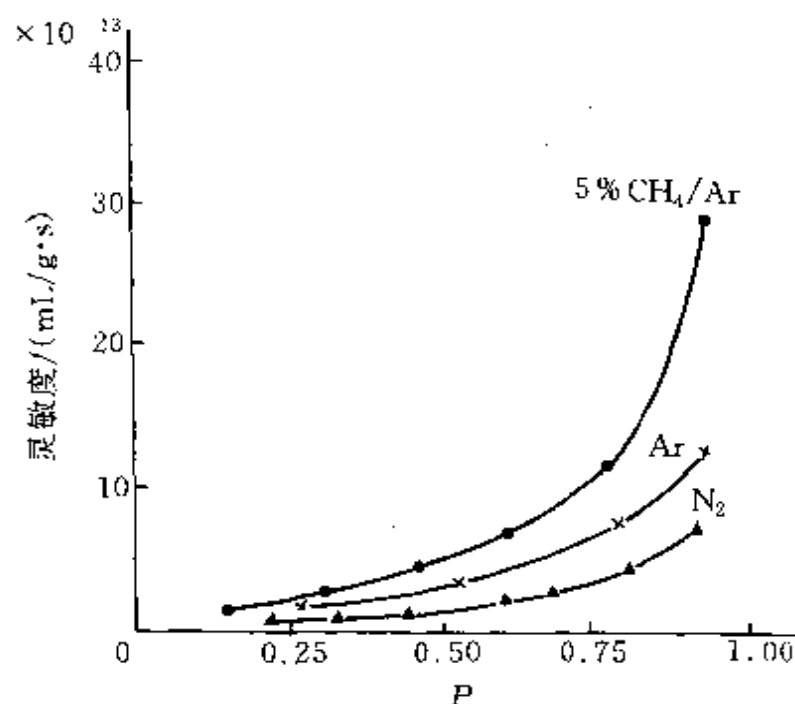


图 5-11 载气种类和参比电流对灵敏度的影响

载气纯度直接影响 ECD 的基流或基频。图 5-12 为载气纯度对基流的影响。为保证 ECD 池的洁净，降低杂质俘获池中的自由电子，一般要求载气纯度在 99.99% 以上，还要外加净化器，以除去残留的氧和水。氧具有强烈的吸电子性，使基流下降。

3. 流速

载气和尾吹气流速调节的目的和意义是不同的。前者主要从组分分离要求确定，通常填充柱为 20~50 mL/min，毛细管柱为 0.1~10 mL/min。后者在 ECD 中有三个作用。

(1) 为保持毛细管柱达一定的柱效，需加尾吹气，以减小谱带柱后变宽，表 5-11 为 $n=3000\text{m}^{-1}$ ， $t_R=5\text{min}$ 时，不同检测器体积和不同气体流速时，谱带变宽的百分数 (θ)。可以看出：同一色谱柱，其后接的 ECD 池体积越大，为达相同柱

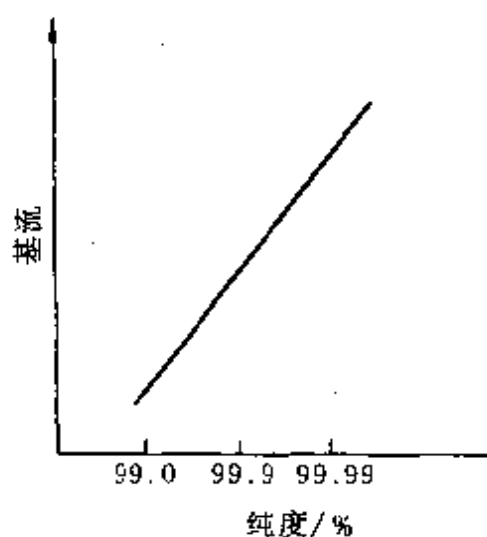
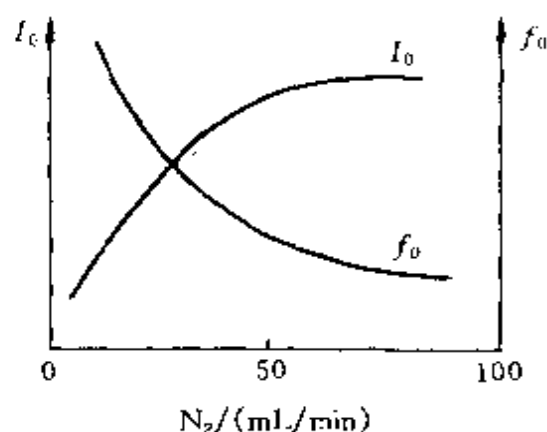


图 5-12 载气纯度对基流的影响

表 5-11 不同池体积、不同流速对谱带变宽百分数 $\theta^{(2)}$ 的影响^[20]

气体流速/ (mL/min)	池体积/ μL			
	1500	8800	500	300
30	54	32	18	10
60	27	16	9	5
90	18	11	6	4

$$\textcircled{1} \theta = \frac{V_a \sqrt{n}}{t_R F_c}$$

图 5-13 过 ECD 池流速对 I_0 或 f_0 的影响

效所需尾吹气流速越大。

(2) 保持 ECD 达饱和基流 I_0 (恒频率) 或稳定基频 f_0 (恒电流)。因 I_0 随通过检测器气体流速增加而增大, f_0 即随流速增加而减小, 且两者均至一定值后达稳定, 见图 5-13。

(3) 由于 ECD 是浓度型检测器, 峰面积反比于通过检测器的气体流速。但 ECD 的峰高不同于典型的浓度型 TCD。它随气体流速的增加而增大至最大值后, 又随流速增加而下降。所以,

在柱流速固定后, 可通过调节尾吹气流速, 使达最大响应。

总之, 通过 ECD 池的气体流速对其性能的影响是复杂的, 通常要对柱效、基流 (或基频) 和灵敏度三者兼顾, 取一适中流速。不同型号仪器说明书中均有过 ECD 的最佳流速, 可参照该推荐值, 增、减约 2%~4% 的流速, 以达到峰形变宽最小, 灵敏度最高为最佳。对某些 ECD 有时仅变动 1~2 mL/min, 即可达目的。在恒电流方式中, 线性范围随气体流速增加而略有增大。

二、色谱柱和柱温

色谱柱和柱温的选择原则是: 既要保证各组分完全分离, 又要保持 ECD 池洁净, 不受柱固定相污染。为此, 应尽量选用低配比的耐高温或交联固定相; 柱温尽量偏低。这样, 在相同的柱温下, 柱流失的绝对量比高配比、未交联固定相要少得多。同时, 低配比柱达到相同

分离度所需的柱温可降低，固定相流失又可进一步减少。

尽量不要选用含多卤原子的固定相，如甲基三氟丙基聚硅氧烷 (QF-1, OV-210)、聚三氟氯乙烯蜡 (Kel Fwax) 等。切忌用聚四氟乙烯管作连接管或色谱柱。它们均能使基流严重下降。

通常要求接 ECD 的色谱柱，其最高使用温度比接其他气相色谱检测器要低 50~140℃。

在程升过程中，柱温的变化对 ECD 的灵敏度和基线应无明显影响，但可能由于柱温的变化引起载气流速的改变，产生较小的基线飘移。

三、检测器温度

ECD 响应值与温度密切相关。可用式 (5-22) 表达：

$$\ln KT^{3/2} = \ln Z - \frac{\Delta E}{kT} \quad (5-22)$$

式中 K ——电子俘获系数；

Z ——预指数因子；

ΔE ——活化能；

k ——玻兹曼常数；

T ——检测器的绝对温度，K。

ECD 响应值随温度变化的特征是：不同电子俘获机理，其温度依赖性不同。图 5-14 为复合理论中四种机理的 $\ln KT^{3/2}$ 对 $1/T$ 的曲线。

机理 I 在高温区为正斜率，示温度越高 K 值越小。即响应值随温

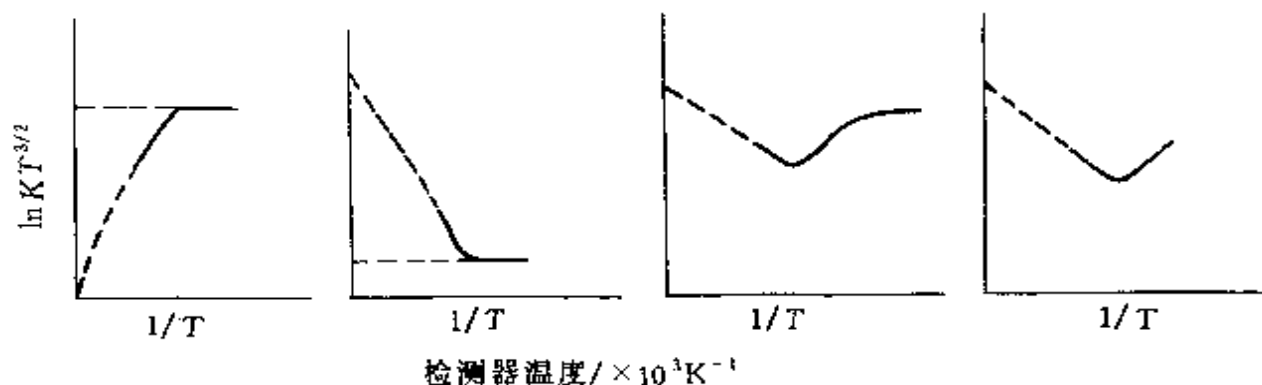


图 5-14 复合理论中四种机理的 $\ln KT^{3/2} - 1/T$ 曲线

度的增加而下降。因温度越高，式 (5-6) 的逆反应越大。相反，温度低有利于电子共轭，这时 K 值最大。遵循此机理的所有化合物截距均等于 14.8 ± 0.1 ，是其特征。

机理 I 在高温区为负斜率，示温度越高， K 值越大。即响应值随温度升高而增大。这是因为温度越高，越有利于分子的活化能增加，引起 AB 键断裂，即有利于式 (5-7) 反应。该机理在低温区 K 值最小。

机理 II、IV 比较复杂。在高温区正、负斜率均有，但主要表现为负斜率，属离解型的温度特征，即响应值随温度升高而增大。如硝基溴苯与 CCl_4 的温度依赖关系是相同的。

表 5-12 为某些化合物的斜率和截距值。图 5-15 为三种化合物的 K 值与温度的关系。

表 5-12 某些化合物的斜率和截距值

化合物	斜率/ (kcal/mol) ^①	截距	化合物	斜率/ (kcal/mol) ^①	截距
萘	3.02	} 14.8 ± 0.1	四氯化碳	-0.19 ± 0.22	33.82 ± 0.31
苯腈	5.50		三溴甲烷	-1.47 ± 0.27	34.41 ± 0.33
三亚苯	6.17		碘代苯	-3.14 ± 0.32	36.45 ± 0.43
苯乙酮	7.69		硫氰酸丁酯	-4.07 ± 0.18	32.76 ± 0.17
3-甲基苯甲醛	9.58		三氯甲烷	-4.25 ± 0.26	35.50 ± 0.35
4-氟苯甲醛	10.96		苄基氯	-4.84 ± 0.23	36.90 ± 0.27
葱	12.41		氯丙烯	-6.50 ± 0.22	33.04 ± 0.28
苊	13.29		乙酸酐	-7.82 ± 0.12	35.86 ± 0.14
2-萘甲醛	14.39		氟萘	-11.01 ± 0.29	40.55 ± 0.33
9-菲醛	16.69		氯甲烷	-13.86 ± 0.35	35.55 ± 0.39

① 1cal=4.18J。

如前所述：醇、酚、胺类可通过衍生化提高它们在 ECD 上的响应值。但不同衍生物对温度有不同的依赖性。表 5-13 为得到最大响应时，不同衍生物与温度的关系。

因此，我们可以对不同响应机理的化合物，采取升高或降低检测器温度的方法，使被测组分信号增大，干扰物的响应减小，达到选择性检测的目的。还可据斜率和截距值鉴定被测化合物属何类型。通常，氚源 ECD 适于非离解型、镍源 ECD 适于离解型组分的检测。

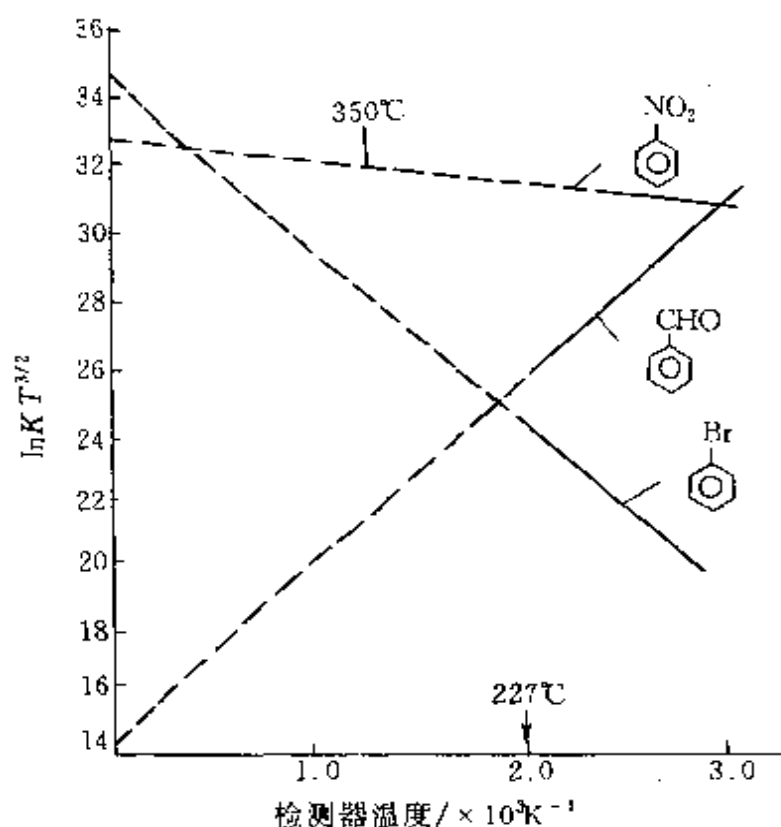
图 5-15 K 值与 T 的关系^[3]

表 5-13 不同衍生物的电子俘获机理及最大响应温度

化合物	衍生物 ^①											
	PFP		HFB		CA		CDFA		PFB		PFPA	
	机理	<i>T</i> ^②	机理	<i>T</i>	机理	<i>T</i>	机理	<i>T</i>	机理	<i>T</i>	机理	<i>T</i>
正己醇	■	高	■	高	■	高	■	高	I	低	I	低
环己醇	■	高	■	高	■	高	■	高	I	低	I	低
苯酚	I	低	I	低	■	高	I	高	I	低	■	高
正己胺	■	高	■	高	■	高	■	高	I	低	I	低
环己胺	■	高	■	高	I	高	■	高	I	低	I	低
苯胺	I	低	I	低	■	高	I	低	I	低	I	低

① PFP 为五氟丙酰基；HFB 为七氟丁酰基；CA 为氯乙酰基；CDFA 为氯二氟乙酰基；PFB 为五氟苯甲酰基；PFPA 为五氟苯乙酰基。

② 高或低表示达最大灵敏度应设置的检测器温度。

由于 ECD 的响应明显受检测器温度的影响，因此，检测器的温度波动必须精密控制小于 $\pm (0.1 \sim 0.3)^\circ\text{C}$ ，以保证响应值的测量精度在 1% 以内。另外，在比较同一化合物的响应值或最小检出量时，注意温

度应相同。不标明温度的比较是欠妥的。

四、电源操作参数

直流电压、恒频率、恒电流三种方式，其响应值大小均与下三因素有关：①组分的电子俘获系数；②ECD 池中的电子浓度；③组分与电子的接触时间。组分的电子俘获系数对响应值的影响已在第四节讨论。这里就后二因素讨论如下。

1. 直流电压式

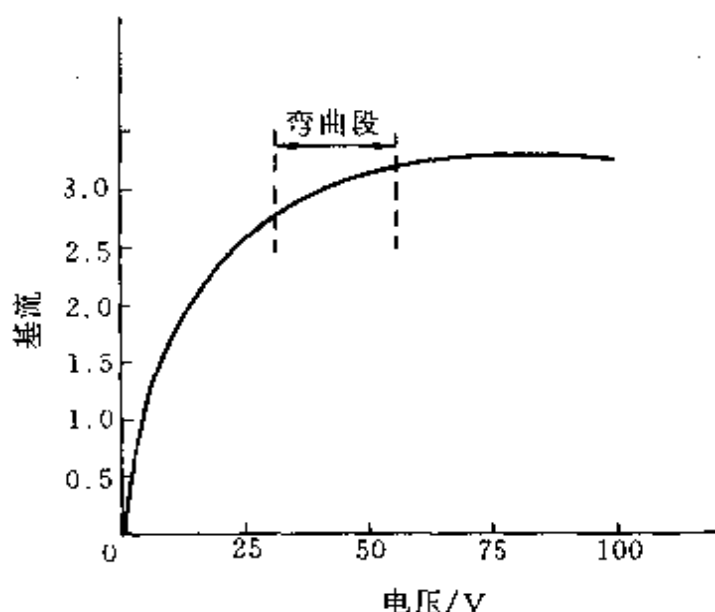


图 5-16 基流-电压曲线

该方式中主要选择直流电压值达最佳。在直流型中，基流 I_0 随直流电压增加而增大。通常当增至约 $4 \times 10^{-8} \text{A}$ 时，即达恒定。该电压和基流分别称饱和电压 (V) 和饱和基流 (I_b)，见图 5-16。此时表示检测器中的所有电子均被收集。

测定系统中饱和基流的大小，可以了解检测器内放射源、载气、色谱柱等是否正常。

如果放射源被污染或流失，电离能力下降，将使池中产生的热电子浓度小、基流小。载气不纯、气路漏或色谱柱严重流失等，均使大量热电子被杂质俘获，使基流降低。

饱和基流测量方法为：在极化电压为 0 时，使记录器指针指示在 0 位置。逐渐升高极化电压，记录器指针向满刻度移动到头。调“衰减”，使指针回到记录刻度范围内。这样交替转动“极化电压”和“衰减”，直至指针不再增大止。饱和基流按下式计算：

$$I_b = \frac{\text{放大器输出电压 (V)}}{\text{放大器输入电阻 } (\Omega)}$$

$$= \frac{m \cdot K \cdot A}{R \cdot 1000} \quad (5-23)$$

式中 m ——记录器指示值，mV；

K ——衰减倍数；

A ——放大器输出的内部衰减值，如图 1-7 为 $1/10$ ；

R ——输入高阻， Ω ；

1000——mV 换算至 V。

通常饱和基流 ^3H 源大于等于 $1 \times 10^{-8}\text{A}$ ， ^{63}Ni 源在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8}\text{A}$ 之间。若小于此值应查找原因。

直流型 ECD 的响应取决于组分对基流电子的俘获几率，而俘获几率又与电场强度及样品的亲电性密切相关。所以，必须根据具体组分选择最佳极化电压，使既能得到较大的基流，又能使自由电子保持低能量，增加组分与电子的接触时间，以提高组分俘获电子的几率。通常，池电流约为饱和基流的 85%，即图 5-16 中曲线的弯曲段灵敏度最佳。若偏高，即出现非线性响应；偏低，将使响应值对浓度的斜率在低浓度时较高，然后，随着浓度的增加而下降。

2. 恒频率式

该方式电源有三个参数：脉冲宽度 (t_w)、幅度 (V_A) 和周期 (T_P)。 t_w 在 $0.3\mu\text{s}$ 左右， V_A 在 9V 左右即能完全收集池中的自由电子，见图 5-17 (a)，(b)。故商品中此两参数均是固定不变的， t_w 在 $0.5 \sim 1.0\mu\text{s}$ ， V_A 在 $40 \sim 60\text{V}$ ，视不同型号仪器而异。脉冲周期对响应值和基流均有明显影响，它是需要选择的操作参数。

T_P 对响应值的影响与池中电子浓度密切相关。池中自由电子的形成速度取决于放射源的活性和载气的组成。操作条件稳定后，电子形成速度是恒定的。因此，如前所述，在脉冲间隔时间 ($T_P - t_w$)，电子浓度逐渐增加。 T_P 越大，电子浓度越高，见图 5-17 (c)。图 5-18 为两个不同 T_P 值时电子浓度示意图。电子浓度越高，组分俘获电子的几率越大。因此，响应值随 T_P 增加而增大。

T_P 对基流的影响却完全不同。如前所述，基流是在 t_w 时间内形成的， T_P 增加，意味着收集电子形成基流的时间相对减少。虽然电子浓度大，但在一定时间内（以秒计）收集的电子总和——基流，却随 T_P 的增加而减小。图 5-19 为脉冲周期对响应值和基流的影响。

对恒频率方式，响应值和基流都是十分重要的指标。因此，应针

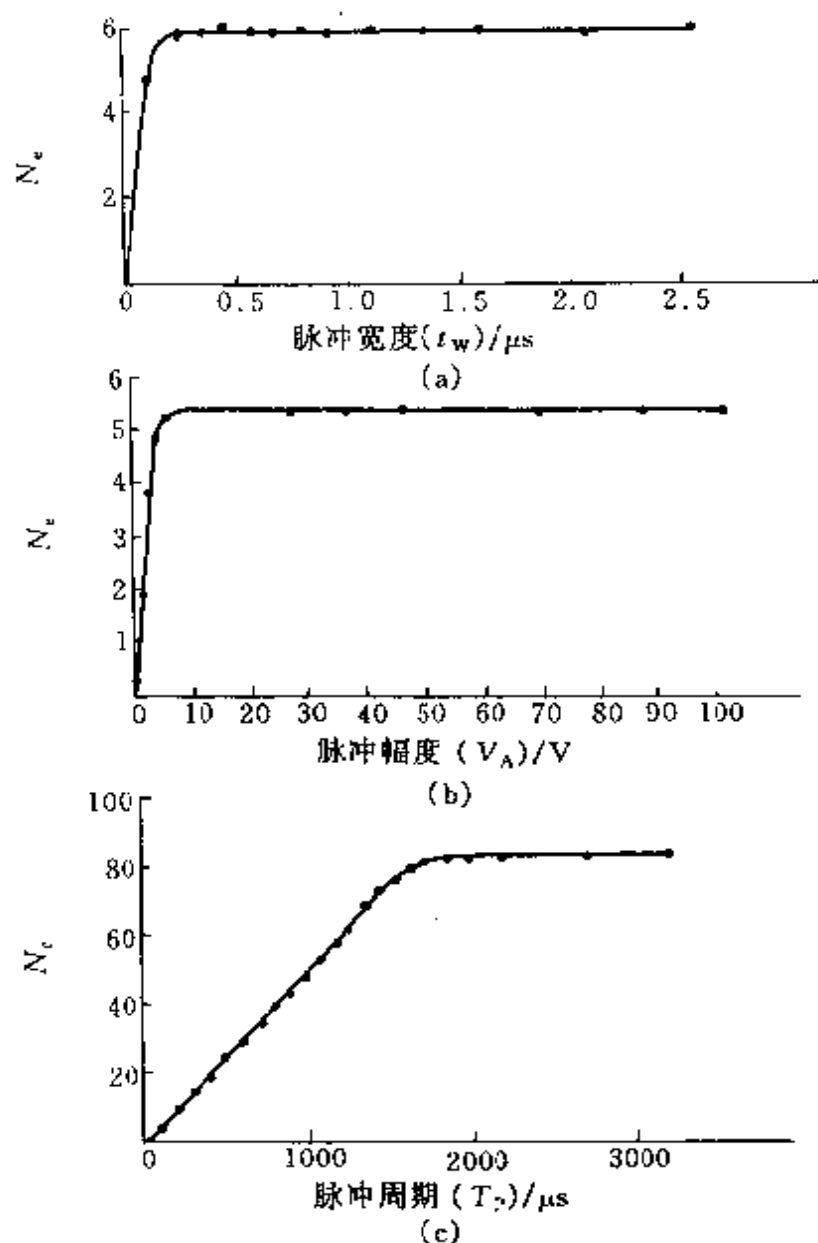


图 5-17 池中电子浓度 (N_e) 与脉冲宽度 (a)、
幅度 (b) 和周期 (c) 的关系曲线

对具体情况, 选择 T_p 值, 使响应值和基流两者兼顾。通常最佳脉冲周期约为脉冲宽度的 100 倍。

3. 恒电流式

恒电流检测电路与恒频率相似。脉冲幅度和宽度两参数的变化, 对 ECD 性能影响不大, 故商品 ECD 中此两参数均是固定不变的。供操作者选择的参数仅参比电流 (I_s)。

各种型号的仪器为达到足够的灵敏度和要求的线性范围, 均已设

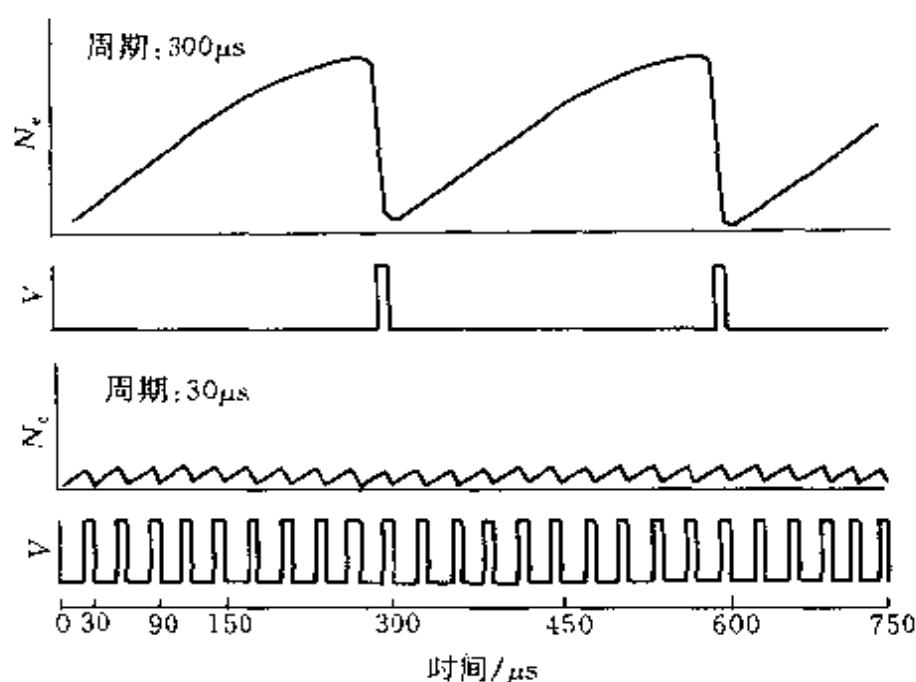


图 5-18 不同脉冲周期 (T_P) 时池中电子浓度 (N_e) 示意图

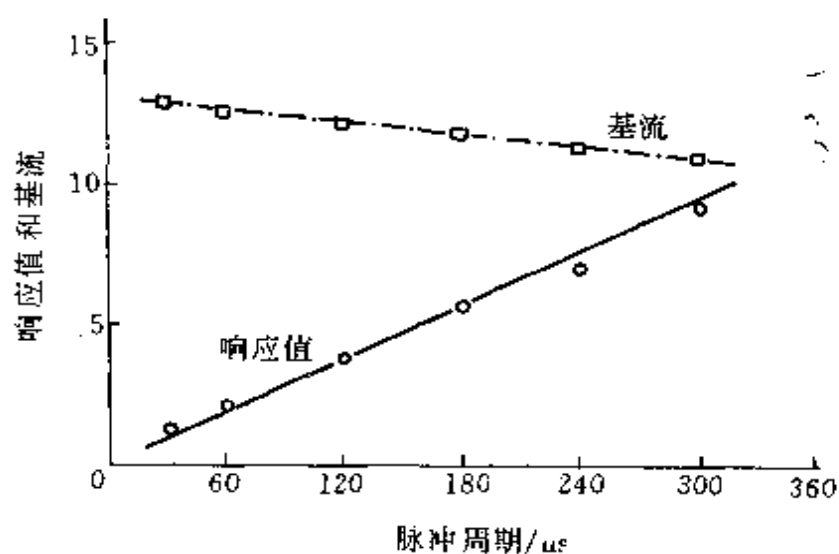


图 5-19 脉冲周期对响应值和基流的影响

计了参比电流范围和基频范围。如惠普公司 HP6890 系列气相色谱仪的 ECD, 其参比电流为 $0.5 \sim 5.0 \text{ nA}$, 基频为 $100 \sim 600 \text{ Hz}$ 。选择的参比电流合适, 不仅检测灵敏度高, 且线性范围宽。灵敏度高低取决于参比电流大小: I_r 值越大, 灵敏度越高。线性范围取决于基频大小: f_0 越小, 线性范围越大。灵敏度与线性范围两者又互相联系和制约。通常,

I_s 值大, 灵敏度高; 但 f_0 亦大, 线性范围变窄。反之亦然。因此, 应根据具体分析任务确定参比电流值。如追求灵敏度, 即可适当用高参比电流; 如样品中被测组分间浓度变化较大, 应适当用低电流。通常参比电流设置在 P 为 0.3~0.7 之间。

操作中, 还可从参比电流大小和基频大小, 判断 ECD 系统是否正常。如 HP6890 系列 ECD, 设定参比电流在 0.5~5.0nA 时, 基频在 100~600Hz 范围内, 示该 ECD 系统正常。且 I_s 值越高或 f_0 值越低, 性能越佳。通常, 新仪器第一次开机, 可能出现上最佳性能。可将此参比电流和基频的数据保存, 以备以后按此标准进行检查或维修。

第六节 脉冲放电电子俘获检测器

本节将先讨论放射性电离源的弊端, 然后对几种非放射性电离源作一简介, 最后重点介绍一种性能优异的非放射性 ECD——脉冲放电电子俘获检测器 (pulsed discharge ECD, PDECD)。

一、放射源的弊端

自 1960 年 Lovelock 提出 ECD 至今, 其电离源一直用放射源。放射源有结构和使用均较简单、ECD 的性能较理想、价廉等优点; 但实践表明放射源有以下弊端:

(1) 放射性箔表面易被污染 样品中大量高沸点或强极性杂质虽然在色谱图中无响应或低响应, 但其浓度可能比被测组分高几个数量级。它们进入 ECD 池, 与箔表面接触, 吸附在箔表面, 使其污染, 造成检测器性能严重下降。

(2) 易使样品分解 Ni 有较强的催化性能, 它能使某些样品催化分解, 特别是在检测器温度高时, 尤为突出。

(3) 最高使用温度有限 温度过高, 将使放射性同位素流失, 检测器失效。特别是氚源, 使用温度低, 污染后又不便用高温通气吹洗法将污染物除去。

(4) 池体积大 因放射源有一定的能量和射程, 要确保初级和次级电子最后均为热电子, 使仅产生电子俘获反应; 还要确保粒子不能射至阳极上。因此, 有一定的池空间是必要的, 特别是 ^{63}Ni 源, 池体积

缩小有一定限度。

(5) 放射性物质不安全 在制造、使用和维护 ECD 的过程中, 均要注意人身安全。

为此, 从 60 年代初就开始有了非放射性 ECD 的研究^[21], 至今己有多种非放射性电离源^[22~27]。

二、非放射性电离源

复合理论认为 ECD 的响应机理是: 以 β 射线为能源, 产生大量低能热电子, 形成基流。当电负性组分进入, 即俘获此热电子, 产生信号。因此, 非放射性 ECD 的开发, 就是寻求能生成 ECD 池中稳定基流的方法, 即寻求能生成电子的方法。

30 余年来, 有各种非放射性电离源报道:

1. 1964 年, Backman 仪器公司首次推出非放射性的商品 ECD。它是通过在载气中放电, 产生电子。因存在流量控制等问题, 不久就停产了。

2. 1975 年, Wentworth 等^[22]利用氢赖曼 α 放射谱线 (10.2eV), 使加至柱后的三乙胺电离, 产生电子, 制成光电子俘获检测器。它用直流电压方式操作。由于发射能量低, 产生的自由电子少, 故灵敏度低。对 CCl_4 的最小检出量为 50pg。

3. 1982 年 Neukerman 等^[23]将锆酸钡涂于铂丝上作阴极, 直接加热此热离子阴极产生电子。它对林丹的最小检测量可达 fg, 灵敏度和选择性均较理想, 但稳定性差。

4. 1983 年 Kapila 等^[24]利用紫外灯为能源, 使氮载气中掺入的三正丙胺电离, 产生电子, 阳极收集后形成基流。该 ECD 对林丹的最小检测量达 1pg。因它使用了 MgF_2 窗, 降低了透光率。同时也限制了最高使用温度。

5. 1987 年 Simmonds^[25]将紫外光射到金属表面, 通过光电效应产生电子。该检测器对六氟化硫灵敏度很高, 但不能在高温操作。

6. 1988 年 Wentworth 等^[26]利用氮作放电气和载气, 甲烷作掺杂气加在色谱柱后和 ECD 池之间, 用微波诱导放电产生的亚稳氮, 使甲烷电离, 产生电子。该 ECD 对 CCl_4 的最小检测量达 3.2pg, 其他化合

物灵敏度较差。

可见，上述六种非放射性电离源均不理想，因此，也一直没有商品化的非放射性 ECD。

三、PDECD

1992 年 Wentworth 与 Valco 仪器公司合作，研制成功 PDECD^[27]，以后，他们又对该检测器的特性进行了深入系统的研究^[28, 29]。1996 年推出了商品仪器^[30]。

1. 池结构和外接电路

图 5-20 为 PDECD 池剖面示意图。外主体是不锈钢圆筒。内空腔分成二段：上为放电区段、下为反应区段。放电区段用石英绝缘，相对放置二根其端点很尖的铂丝，相距约 1.6mm。反应区段用蓝宝石绝缘，安放两个偏压电极作为阴极，加不同的负电压；另外还有一个收集极（阳极），接微电流放大器。三个电极之间的距离相等，两端用螺母固定。

放电气进入放电区放电，然后进入反应区与从 E_1 处进入的掺杂气

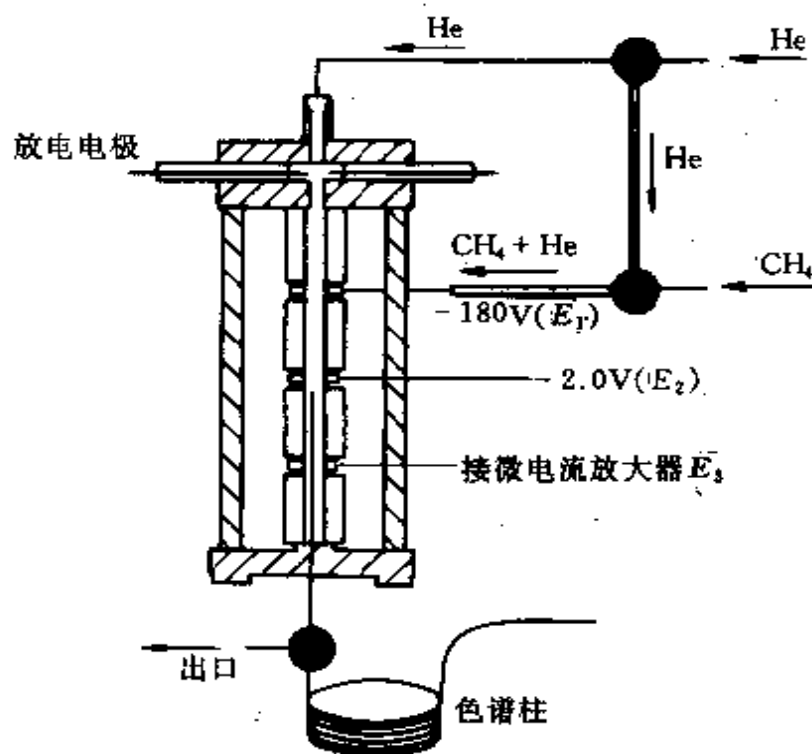


图 5-20 PDECD 池剖面示意图

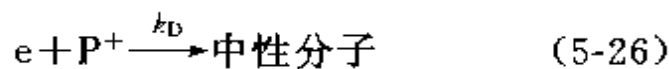
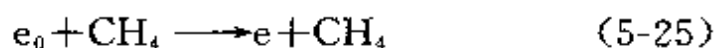
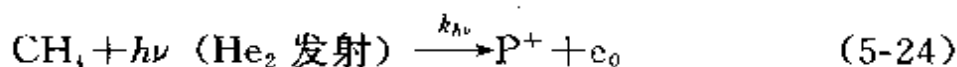
混合,继续前移,在 E_2 处与柱流出气混合,从另一端排出。放电气和载气均为纯度达 99.9999% 之氮气,掺杂气为含 0.3% CH_4 之氮气。

图 5-21 为 PDECD 外接电路方框图,脉冲宽度和周期是可变的。开路时,电压可达几千伏。

2. 工作原理和响应机理

在放电区,利用纯氮气流中脉冲放电,产生大量的亚稳态 He_2^* 。它跃迁到基态,发射出波长为 60~110nm 的光。它们是具有 11.3~20.7eV 能量的高能光子,可使除氮本身外的所有化合物电离。当它遇到掺杂气中的甲烷时,即将其电离,产生大量自由电子 (e_0)。这些电子在电场作用下向收集极移动。在移动过程中与甲烷发生非弹性碰撞,动能下降成为热电子 (e),最后形成恒定的基流。这些热电子在收集极附近浓度最大,当柱后流出的电负性组分进入检测器池,就俘获这些热电子,使基流下降,产生信号。如下反应式描述了其动力学机理:

(1) 热电子形成:



式中 P^+ ——产生电子过程中形成的总正离子;

e_0 ——从 CH_4 光电离而产生的初级电子;

k_{hv} ——光电离反应的速率;

k_D ——电子与正离子中和反应的速率常数;

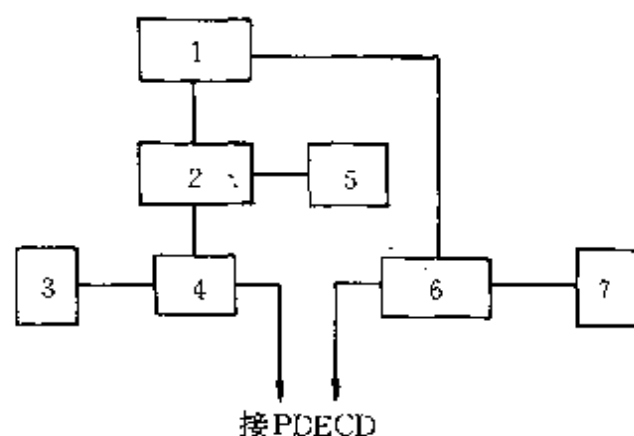
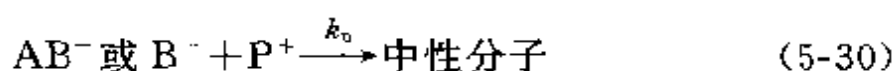
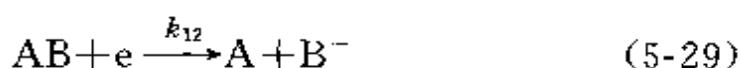
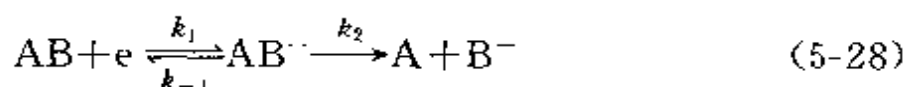


图 5-21 PDECD 外接电路方框图

1—示波器; 2—放电控制脉冲发生器;
3—放电控制电源; 4—点火线圈;
5—收集电压脉冲发生器; 6—高压脉冲放大器; 7—收集电压电源

k_1 ——电子与杂质反应的速率常数。

(2) 电子俘获和分子反应



式中 k_1 和 k_{-1} ——分别为非离解型分子俘获和除去电子反应的速率常数；

k_2 —— AB^- 离解的速率常数；

k_{12} ——离解型分子俘获电子的速率常数；

k_n ——正、负离子中和的速率常数。

将上动力学模型与放射性 ECD 的模型相比，可以看出：除了生成电子这一步不同外，其他是相似的。因此，可将式 (5-19) 用于 PDECD。其电子俘获系数 K 与各反应速率常数之间的关系为：

$$K = \frac{1}{(k_D + k_1 [I])} \left(k_{12} + \frac{k_1 (k_2 + k_n)}{k_{-1} + k_2 + k_n} \right) \quad (5-31)$$

因 $(k_D + k_1)$ 在分母，因此要求该数值小， K 值方可增大。

3. 影响响应值的因素

如前所述，PDECD 产生电子和收集电子的方式不同于放射性 ECD。影响产生电子的因素是放电电流和掺杂气，影响收集电子的因素是偏电压和收集方式。

(1) 放电电流 该电离源的强度与放电电流密切相关。脉冲放电源比直流放电源易启动、稳定，且抗干扰。通过改变放电电流强度或脉冲间隔，即可调整平均电流。在一定范围内，基流随放电电流的增加而增大，通常脉冲放电的平均电流为 0.5mA。

(2) 掺杂气 将掺杂物加至氦气中组成掺杂气。掺杂气的种类和浓度至关重要。氙、甲烷、氮均可作掺杂物。若以 CH_4/He 的响应值为基准，那么 Xe/He 、 CH_4/He 、 N_2/He 三种掺杂气之相对响应值分别为 1.2、1.0、0.5 和氙作掺杂物响应值最高，但价格昂贵，故通常用甲烷。

一般调整甲烷浓度为 0.3%。如将 PDECD 与其他检测器(如 FID、MS、IR)等联用, N_2/He 最理想。因它“较洁净”, 且分子量小。

(3) 偏电压和收集方式 偏电压的作用是在池中形成一电场, 使电子向收集极运动, 并被收集。通常 E_1 为 $-180V$, E_2 为 $-2.0V$, 造成一梯度较大的电场, 使电子向收集极方向移动, 它们又共同组成该 ECD 的阴极。 E_3 为收集电极, 亦是阳极。 $E_2 \sim E_3$ 的电位梯度较小, 有利于降低电子能量, 便于组分俘获。

PDECD 收集电子的方式与放射性 ECD 稍有差别。对放射性 ECD, 脉冲比直流电压方式灵敏度高, 线性范围宽。但在 PDECD 中, 脉冲收集方式的灵敏度和基流均低于直流方式。因此, PDECD 为直流电压方式收集。

4. PDECD 与放射性 ECD 的比较

现就灵敏度、选择性、响应时间和峰加宽四个指标, 比较如下:

(1) 灵敏度 电子俘获系数 K 是确定 ECD 灵敏度的主要参数。除检测器温度外, 它不受其他操作参数的影响。表 5-14 列出了四种不同类型的化合物在 $140^\circ C$ 时之 K 值。表 5-15 为 PDECD 和 ^{63}Ni -ECD 相对响应值和最小检出量的比较。可以看出: 除个别低电子俘获系数化合物外, 具中、高电子俘获系数的化合物, 在 PDECD 上之 K 值、相对响应值或最小检出量, 均优于放射性 ECD 1.5~3 倍。总的评价两者的灵敏度, PDECD 略高于放射性 ECD。

表 5-14 不同类型化合物电子俘获系数的比较 ($140^\circ C$)

化合物		电子俘获系数 K / (L/mol)		
名称	类型	CH_4 -PDECD (1)	3H_2 -ECD (2)	(1) / (2)
四氯化碳	高俘获、离解型	8.3×10^{10}	4.6×10^{10}	1.4
硝基苯	高俘获、非离解型	9.2×10^9	3.6×10^9	2.6
氯仿	高俘获、离解型	4.4×10^9	1.7×10^9	3.1
二氯甲烷	中俘获、离解型	3.3×10^8	1.6×10^8	2.1

(2) 选择性 图 5-22 为在相同色谱条件下, 23 个卤代烃在 CH_4 -PDECD 和 ^{63}Ni -ECD 上的色谱图。可以看出, 除水和甲醇外, 其他卤代烃的响应特性是相似的, 即两者的选择性基本一致。

表 5-15 CH_4 PDECD 和 ^{63}Ni -ECD 相对响应值和最小检出量的比较(150℃)

化合物	相对响应值			最小检出量/ $\text{pg}(s/n=2)$		
	PDECD(1)	^{63}Ni -ECD(2)	(1)/(2)	PDECD(1)	^{63}Ni -ECD(2)	(1)/(2)
四氯化碳	10000	10000	1.0	0.006	0.019	0.31
二溴氯甲烷	7600	5200	1.5	0.009	0.037	0.24
二氯溴甲烷	5900	4900	1.2	0.008	0.025	0.32
三氯氟甲烷	5300	5500	1.0	0.007	0.017	0.41
四氯乙烯	5000	4000	1.3	0.009	0.024	0.38
三溴甲烷	4500	2500	1.8	0.013	0.053	0.25
1,2-二溴乙烷	1900	1000	1.9	0.021	0.091	0.23
1,1,2,2-四氯乙烷	990	590	1.7	0.036	0.16	0.23
氯仿	660	470	1.4	0.036	0.10	0.36
三氯乙烯	570	380	1.5	0.037	0.11	0.34
顺-1,3-二氯丙烯	170	120	1.4	0.12	0.58	0.21
反-1,3-二氯丙烯	130	64	2.0	0.15	0.94	0.16
1,1,2-三氯乙烷	50	30	1.7	0.47	2.2	0.21
1,3-二氯苯	13	24	0.5	1.9	0.19	10
氯苯	13	45	0.3	2.1	0.45	4.7
1,2-二氯苯	12	25	0.5	1.9	0.11	17
1,1-二氯乙烯	7.2	6.7	1.1	1.3	4.3	0.31
1,2-二氯丙烷	6.8	43	0.2	0.61	0.28	2.2
溴甲烷	6.8	35	0.2	1.5	7.1	0.21
1,4-二氯苯	4.8	10	0.5	6.1	0.24	25
1,2-二氯苯	1.2	0.8	1.6	14	46	0.30
二氯甲烷	1.0	0.6	1.5	12	40	0.30
1,1-二氯乙烷	0.3	0.3	1.1	28	106	0.26
反-1,2-二氯乙烯	电离峰	0.7		电离峰	37	

(3) 响应时间和峰变宽 响应时间和柱后峰变宽均与检测器的内部体积密切相关。检测器体积越小, 响应时间越快, 峰越不易变宽。放射性 ECD 最小池体积为 $100\mu\text{L}$ 。PDECD 的实际有效体积为 $55\mu\text{L}$ 。当过检测器气体流量为 $40\text{mL}/\text{min}$ 时, 响应时间可小至 0.08s , 是十分快的。用直径为 0.18mm 的窄口径毛细管柱作 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 分析时, 其峰底宽仅 $0.4\sim 0.7\text{s}$ 。因此, 该两指标 PDECD 亦优于放射性 ECD。

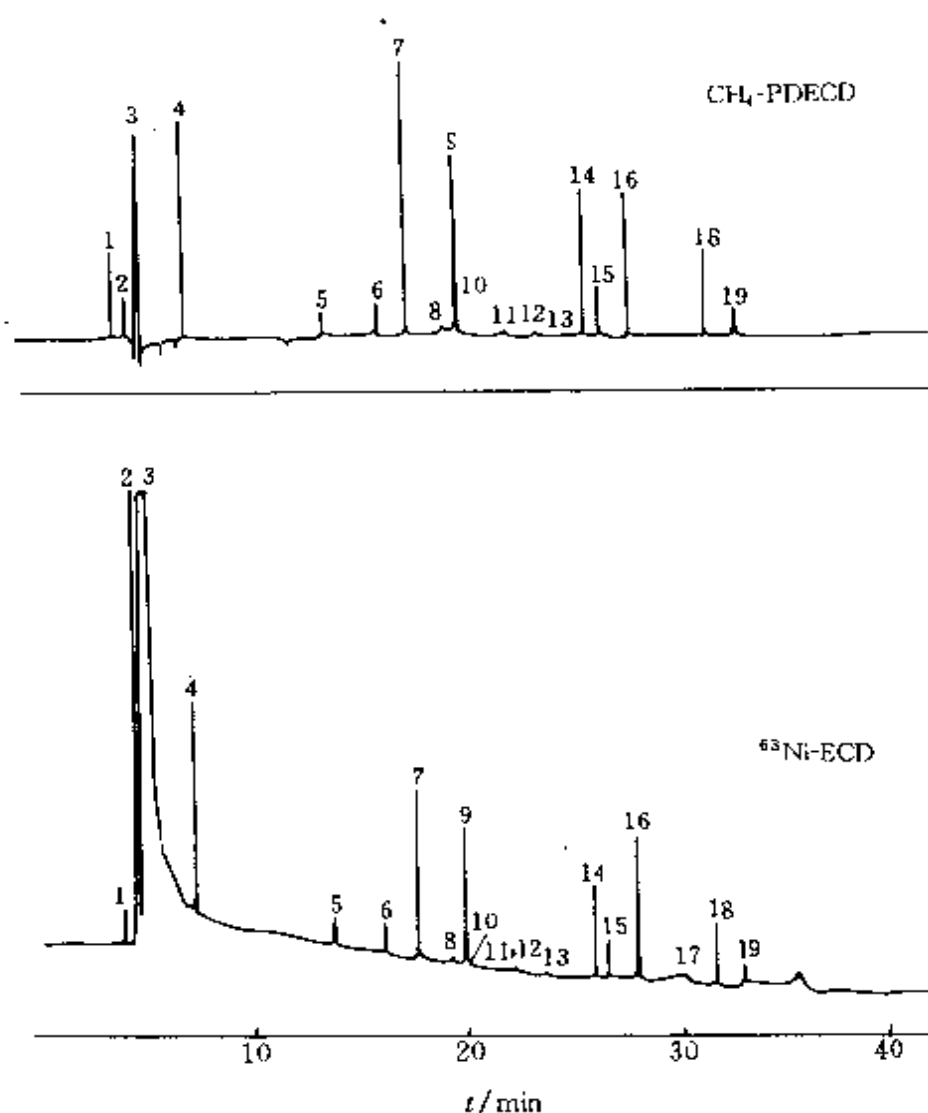


图 5-22 $\text{CH}_4\text{-PDECD}$ 和 $^{63}\text{Ni-ECD}$ 选择性比较

- 1—空气；2—水；3—溶剂；4—三氯一氟甲烷；5—氯仿；6—杂质；
 7—四氯化碳；8—1,2-二氯丙烷；9—二氯一溴甲烷；10—三氯乙烯；
 11—顺-1,3-二氯丙烯；12—反-1,3-二氯丙烯；13—1,1,2-三氯乙烷；
 14—二溴一氯甲烷；15—1,2-二溴乙烷；16—四氯乙烯；
 17—氯苯；18—溴仿；19—1,1,2,2-四氯乙烷

第七节 ECD 选择性的改善

强电子俘获化合物在通常 ECD 上对烃类的选择性是十分理想的。但弱电子俘获化合物、烃类和多环芳烃等响应却很小。另外，氯、溴、碘代烃之间选择性极差。然而，近几年发展的化学敏化电子俘获检测

器 (chemically sensitized electron capture detector, 简称 CS-ECD) 和光致电离调制电子俘获检测器 (photodetachment-modulated electron capture detector, 简称 PDM-ECD), 却使这些化合物的选择性得到了显著的改善。

一、化学敏化 ECD

理想的 ECD 系统中, 所含杂质应该越少越好。后来发现, 载气中含有某种杂质时, 能使某些化合物响应值增大。于是就发展成有意地向载气或尾吹气中加入各种化合物, 以达到明显地改变 ECD 响应值之目的。Grimsrud^[31]将这种 ECD 统称为 CS-ECD。现将氧敏化、氧化二氮敏化讨论如下。

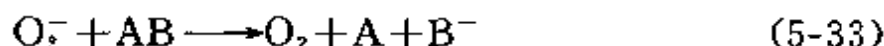
1. 氧敏化 ECD (oxygen-sensitized ECD, O₂S-ECD)

通常 ECD 要求进入池中气体氧含量应小于 1 μ L/L, 甚至更低。因氧可俘获电子, 使基流、灵敏度和线性均下降。所以, 通常 ECD 中不希望有氧存在。然而, 如果在载气中有意地加入千分之几的氧, 基流稍下降 (或基频稍增大), 但对弱电电子俘获系数化合物, 如一氯烃、多环芳烃、多环芳胺、二氧化碳等的响应, 却可以显著增大。其响应机理如下:

(1) 氧俘获电子成负离子:



(2) 样品分子与 O₂⁻ 进行离子-分子反应:



多原子样品分子与 O₂⁻ 反应后, 离解成负离子, 使 O₂⁻ 减少, 式 (5-33) 的平衡十分快速, 当 O₂⁻ 消耗后, 反应立即向右移动, 使池中电子密度下降, 产生信号。综合上两式即得: $e + \text{AB} \longrightarrow \text{A} + \text{B}^-$ 此即式 (5-7), 为离解型的电子俘获机理, 所以可将 O₂ 看作是催化剂。它可增强弱电电子俘获系数化合物的电子俘获反应。表 5-16 为某些卤代烃在通常 ECD 和 O₂S-ECD 相对响应值的比较。O₂S-ECD 恒电流和恒频率方式的响应是不同的。前者掺入 0.2% 氧, 对 CH₃Cl 可使响应增强 200 倍 (曲线 *b*), 而后者最佳掺氧量为 0.03%, 响应增强仅 4 倍 (曲线 *a*)。见图 5-23。所以, O₂S-ECD 均用恒电流方式操作。

表 5-16 某些卤代烃在通常 ECD 和 O₂S-ECD 上
不同温度下相对响应值的比较

化合物	250℃		300℃		350℃	
	ECD ^①	O ₂ S-ECD ^②	ECD	O ₂ S-ECD	ECD	O ₂ S-ECD
一氟甲烷	1.6	189	1.0	113	1.0	56
二氟甲烷	3.8	108	4.6	32	8.3	10.9
三氟甲烷	459	4.8	662	1.7	815	1.4
四氯化碳	9100	1.9	10500	1.2	11400	1.2
一氟乙烷	2.1	228	1.5	135	1.4	57
1,2-二氟乙烷	4.6	161	5.1	69	5.2	22
1-氟丙烷	2.0	201	1.3	127	1.2	57
2-氟丙烷	2.0	195	1.4	113	1.2	50
1,3-二氟丙烷	2.2	180	3.6	81	5.1	34
1-氟丁烷	2.3	145	1.6	84	1.4	34
2-氟丁烷	3.5	132	2.2	65	2.3	25
特丁基氟	1.7	95	1.3	47	1.8	13
1,4-二氟丁烷	3.4	197	3.2	94	2.9	53
氟乙烯	0.0068	107	0.0068	69	0.013	29
1,1-二氟乙烯	197	1.8	373	1.1	675	1.0
反-1,2-二氟乙烯	1.7	17	3.7	3.9	8.3	1.6
顺-1,2-二氟乙烯	1.2	20	2.3	5.5	4.9	2.0
三氟乙烯	505	2.9	732	1.4	1070	1.1
四氟乙烯	4000	1.8	4880	1.2	6160	1.0
1-氟 1-丙烯	0.0036	161	0.0031	91	0.0056	33
2-氟 1-丙烯	0.180	3.0	0.190	1.88	0.21	1.1
3-氟 1-丙烯	5.7	153	4.9	61	6.3	20
反-1,4-二氟 2-丁烯	380	8.5	500	2.9	580	1.7
苄基氟	42	44	67	10.3	97	4.5
氟苯	0.029	14.7	0.068	3.7	0.16	1.8
邻二氟苯	20	3.9	43	1.5	77	1.4
间二氟苯	29	10.2	60	2.4	103	1.0
对二氟苯	10.6	8.8	26	2.0	47	1.3
溴甲烷	18	55	24	13.3	39	5.0
一氟三氟甲烷	6.9	2.7	9.3	1.1	12.8	1.0
一氟二氟甲烷	2.0	190	1.35	90	0.7	62
二氟二氟甲烷	174	3.4	253	1.5	361	1.1
三氟一氟甲烷	4450	2.2	5210	1.3	5850	1.0

① 以 300℃CH₃Cl 在通常 ECD 上之响应值为 1.0 计。

② N₂ 载气中氧含量为 0.2% 时, 峰高较通常 ECD 增大倍数。

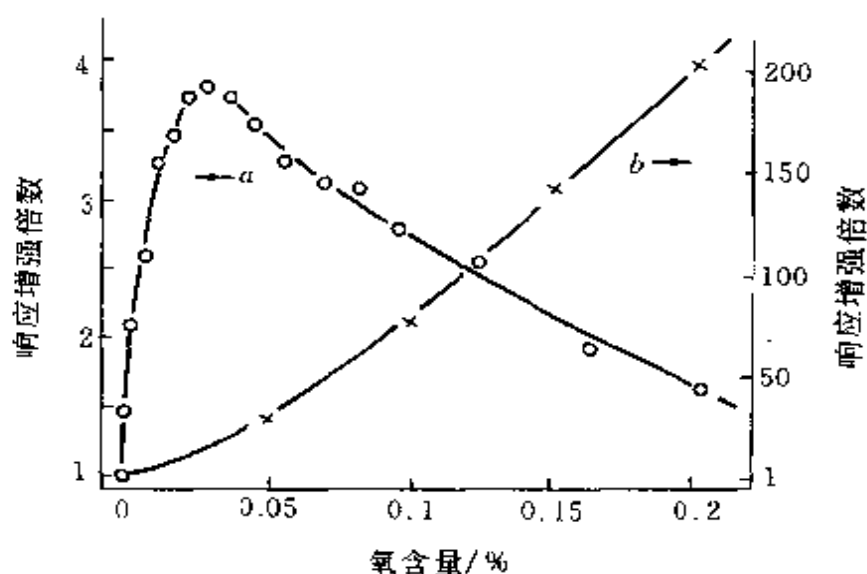


图 5-23 氧浓度对恒电流(b)和恒频率(a)方式增强的影响

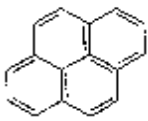
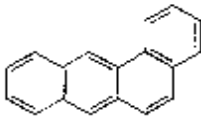
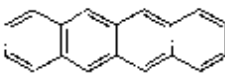
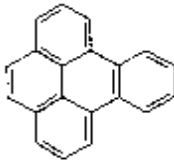
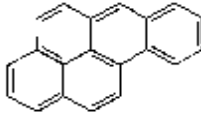
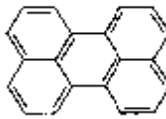
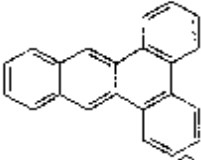
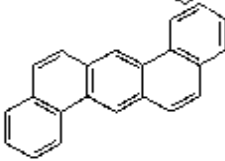
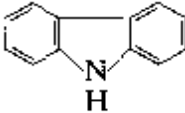
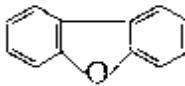
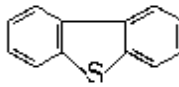
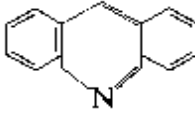
由表可见, O_2S -ECD 上响应增强倍数, 随分子中氯原子数减少和检测器温度的降低而增大。

Miller 等^[32]研究了 0.2% O_2 加至载气中, 恒电流方式 ECD 对多环芳烃的响应增强倍数, 并与通常 ECD 进行比较。见表 5-17, 30 个多环芳烃在 O_2S -ECD 上的响应值均高于通常 ECD。增强倍数也可作为鉴别这些化合物的依据。

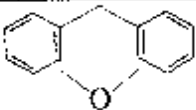
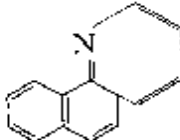
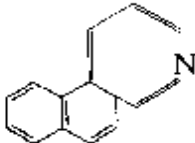
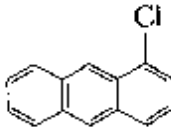
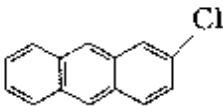
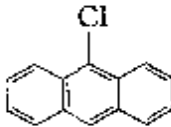
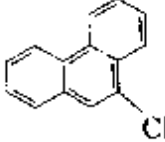
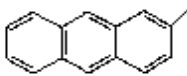
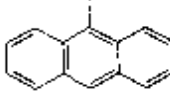
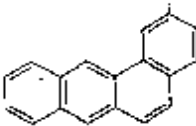
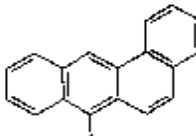
表 5-17 多环芳烃在通常 ECD 和 O_2S -ECD 上相对响应值的比较(250℃)

化合物	结构式	通常 ECD ^①	O_2S -ECD ^②
菲		1.0	4.6
蒽		40	62
苯稠[9, 10]菲 (三亚苯)		1.5	3.0
蒎		13	140

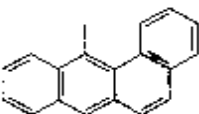
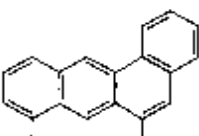
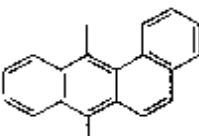
续表

化合物	结构式	通常 ECD ^①	O ₂ S-ECD ^②
芘		20	185
苯并[a]蒽		130	165
蔡并蔡		4000	7.4
苯并[e]芘		150	400
苯并[a]芘		2300	29
屈		1000	15
二苯[a, e]稠蒽		500	190
二苯[a, h]稠蒽		640	67
咔唑		110	200
氧芴		1.6	175
硫芴		0.9	15
氮蒽		1100	33

续表

化合物	结构式	通常 ECD ^①	O ₂ S-ECD ^②
氧杂蒽		14	136
4-氮菲		12	50
1-氮菲		10	70
1-氯蒽		2900	4.7
2-氯蒽		3500	8.9
9-氯蒽		2600	50
9-氯菲		4300	1.7
2-甲蒽		80	85
9-甲蒽		45	130
2-甲苯并[a]蒽		70	140
7-甲苯并[a]蒽		500	100

续表

化合物	结构式	通常 ECD ^①	O ₂ S-ECD ^②
12-甲苯并[a]蒽		190	150
6,8-二甲苯并[a]蒽		230	140
7,12-二甲苯并[a]蒽		8500	8.9

① 以菲作 1.0。

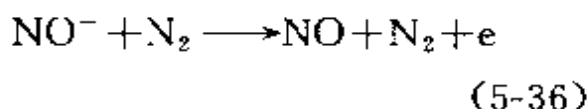
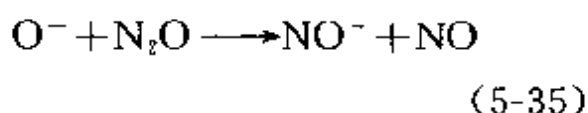
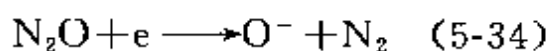
② 通常 ECD 峰高的倍数。

2. 氧化二氮敏化 ECD (nitrous oxide-sensitized ECD, N₂OS-ECD)

当将含量为百万分之几的 N₂O 加至尾吹氮气中, 可使 ECD 变成几乎对所有化合物均有响应的通用型检测器。它对分子量小的气体检测很有用, 如空气或气体混合物中 H₂、CO、CO₂、CH₄、氯乙烯和其他轻烃类。

其响应机理如下:

(1) N₂O 俘获电子发生下一系列反应:



此三反应进行十分快, 使检测器中有一定的 O⁻ 浓度 (不是 O₂S-

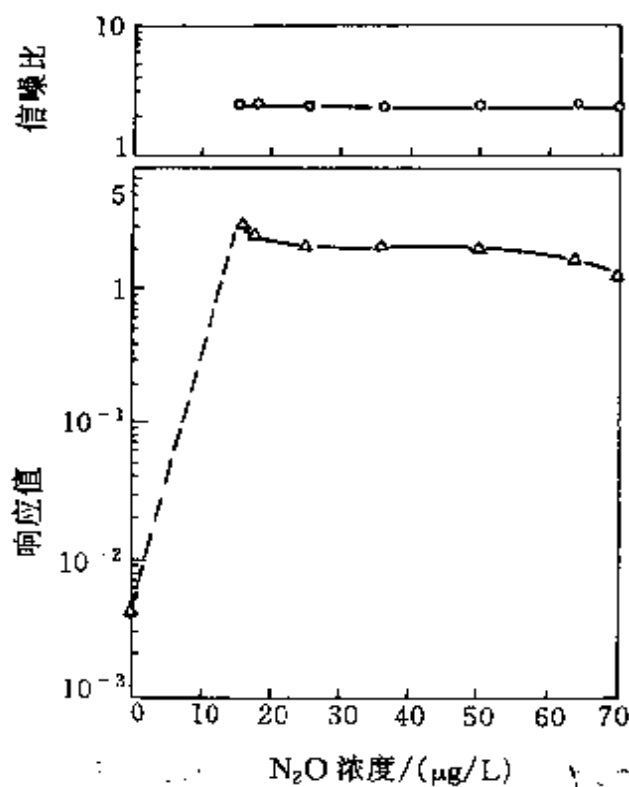
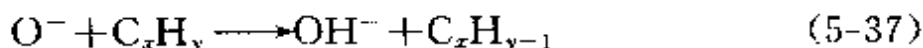


图 5-24 N₂O 浓度对响应值和信/噪比的影响

ECD 中的 O_2^-)。

(2) 样品与 O^- 反应 O^- 几乎能与所有化合物反应, 形成稳定的负离子, 以烃类为例:



检测器中 O^- 浓度下降, 引起电子密度下降, 产生信号。所以, N_2O -ECD 中组分并不直接俘获电子, 而是通过 N_2O 间接俘获电子, 产生 O^- 而响应的。 N_2O 的最佳浓度为 $15 \sim 70 \mu L/L$, 见图 5-24。另外, 其响应值还随温度增加而增大。表 5-18 为某些化合物在 N_2O -ECD 上响应值比通常 ECD 增强的倍数。

表 5-18 某些化合物在 N_2O -ECD 上响应增强倍数 (350℃)

化合物	增强倍数	化合物	增强倍数	化合物	增强倍数
氢	40	正戊烷	29	正丙烷	31
一氧化碳	100	正己烷	11	正丁烷	34
二氧化碳	10000	氯乙烯	760	氟甲烷	1
甲烷	13	氟甲烷	782	乙醛	11
乙烷	27	二氟氯甲烷	63		

二、光致电离调制 ECD^[33]

ECD 广泛用于环境样品中氯代烃的分析, 而有时也要分析环境样品中的溴代或碘代烃。但是, 由于样品中大量氯代烃的存在, 经常掩盖了溴代烃或碘代烃的响应。光致电离调制 ECD (PDM-ECD) 可用于大量氯代烃存在的样品中溴和碘代烃的选择性检测。

PDM-ECD 有两种类型: ①仅对碘代烃有专一性响应而对氯代烃无响应; ②对溴代烃和碘代烃均有专一性响应而对氯代烃无响应。以类型 1 为例, 响应原理如下:

(1) 碘代烃和氯代烃进入 PDM-ECD, 俘获电子, 形成负离子:



(2) 在一定的温度 (如 35℃)、一定的水蒸气压 (如 46Pa) 和汞弧光灯的照射下, I^- 不与水作用, 并能被光诱导电离, 使电子流增加, 产生响应:



在此条件下, Cl^- 能与水作用形成水合负离子, 且此水合负离子不能被光诱导电离, 故无响应:

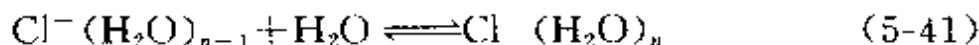


图 5-25 为同时含氯代烃和碘代烷的空气样品, 在通常 ECD(A) 和 PDM-ECD (B) 上的色谱图。PDM-ECD 温度 35°C , 水蒸气压 46Pa 。由图可见, 尽管乙基碘与浓度大于它 200 倍以上的氯仿一起进入检测器, 但在 PDM-ECD 中仍仅出乙基碘峰, 而不受氯仿的影响。PDM-ECD 对空气中甲基碘的检测限可达 0.01ng/L 。通过单色器选择适当的光, 可从对碘专一响应型转变成对碘、溴专一响应型。

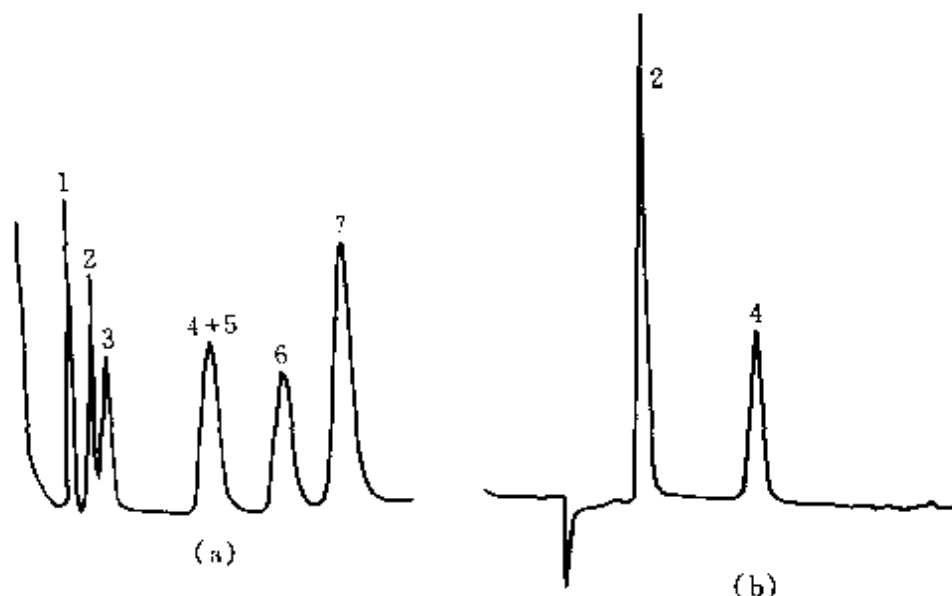


图 5-25 空气样在通常 ECD (a) 和 PDM-ECD (b) 上色谱图的比较

- 1 CFCl_3 (4nL/L); 2 CH_3I (1nL/L); 3— $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ (100nL/L);
4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (3nL/L); 5 CHCl_3 (700nL/L);
6— CH_3CCl_2 (300nL/L); 7— CCl_4 (5nL/L)

第八节 使用注意事项

ECD 使用中最重要的是始终保持系统的洁净; 有了污染要及时发现、及时排除; 为使定量准确, 要注意防止 ECD 过载; 还要注意安全。

1. 保持整个气路系统的洁净

ECD 对杂质十分敏感,故使用中每一环节均要考虑是否带入污染杂质。外来杂质进入 ECD 池,将出现两种异常:一是放射源表面污染,使放射源电离能力下降,从而使直流电压和恒频率方式 ECD 基流下降或恒电流方式中基频增高;二是杂质直接俘获 ECD 中的电子,使基流下降或基频增高。两者最终均导致灵敏度降低。

具体的保洁措施是:

(1) 系统气密性好 通过气密性实验,确保从气源至检测器出口的整个气路系统气密性好,无空气漏入。

(2) 气体纯度高 载气及尾吹气均应用纯度大于 99.99% 之纯气,或大于 99.999% 以上的高纯气。

(3) 隔垫流失小 进样口隔垫应用耐高温垫。使用前,可放在柱恒温箱中于 250℃ 下老化 8~12h,甚至再用溶剂萃取,然后使用。

(4) 汽化室洁净 汽化室中玻璃棉及玻璃插管应定期更换。

(5) 柱流失小 色谱柱应在比实际使用温度至少高 25℃ 的温度下充分老化,低柱温使用。

(6) 样品洁净 “脏样品”应作净化处理。溶剂应用二次蒸馏的烷烃、芳烃或一氯烃。

(7) 毛细管柱两端洁净 当汽化室或检测器温度高时,可能使毛细管柱外的聚酰亚胺涂层分解成挥发性组分进入 ECD 池,为此,可用低温火焰,如丁烷打火机将其烧掉,以保持柱两端洁净。

(8) 检测器温度高于柱温 10℃ 以上。

(9) 保持吹扫气 暂时停机时,保持少量吹扫气通过 ECD。

2. 检测器污染及其净化

可据下迹象之一判断 ECD 可能污染:

(1) 直流和恒频率方式 ECD 基流下降或恒电流方式基频增高。如 HP6890 气相色谱仪 ECD,设计值是 100~600Hz 基频为洁净;实际判断时,通常认为大于 500Hz 即可能有污染;

(2) 噪声增大,信噪比下降;

(3) 基线漂移变大;

(4) 线性范围变小;

(5) 出负峰，通常是在大峰后有负峰。

对已经污染之 ECD，操作者可用以下实验室简便净化 ECD 法之一处理之。

(1) 热清洗法 通常轻度污染常用此法。首先确保气路系统不漏和无污染〔(2)、(3) 法同〕。然后，卸下色谱柱，用闷头螺帽将柱接检测器的接头堵死。调 N_2 尾吹气至 $50\sim 60\text{mL/min}$ ，升检测器温度至 350°C 左右 (^{63}Ni 源)，柱温 250°C ，保持 $4\sim 8\text{h}$ 。最后，冷至通常操作温度，观察基线是否下降至正常值。如有效但还不够，可重复处理之。

(2) 热水蒸汽洗 换上洁净的汽化室插管，将原柱卸下，换上一根洁净的短空柱，通 N_2 气，保持通常流速。升检测器、汽化室和柱温分别为 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 、 200°C 和 150°C 。用微量注射器从进样口注入去离子水 $50\sim 100\mu\text{L}$ ，连续注射，共注射 $10\sim 20$ 次。若原接毛细管柱，即换一根未涂固定液的短毛细管柱，每次注入 $10\sim 15\mu\text{L}$ ，共注射 $50\sim 100$ 次。这样，利用热水蒸汽流清洗 ECD 池。该法对大多数污染均可清除。但操作麻烦（若用自动进样器可减轻一些工作量），占用时间长，清洗一次需 $1\sim 2$ 天，近年已较少使用。

(3) 氢烘烤 这是近年较常用的方法。只需将载气或尾吹气换成氢气，调流速至 $30\sim 40\text{mL/min}$ 。汽化室和柱温为室温，将检测器升至 $300\sim 350^\circ\text{C}$ ，保持 $18\sim 24\text{h}$ ，使污染物在高温下与氢作用而除去。氢烘烤毕，将系统调回至原状态，稳定数小时即可。

如以上各法均无效，即需与生产厂联系处理。

3. 防止 ECD 过载

在色谱分析中可能因进样量大（或样品浓度大），出现柱过载或检测器过载。一般 4mm 内径填充柱可容许每个峰最大达 $0.5\sim 1\text{mg}$ ，内径为 0.25mm 的 WCOT 柱为每峰小于 $(2\sim 5)\times 10^{-8}\text{g}$ 。在用 ECD 作环境样品中痕量污染物分析时，每峰样品量为 $10^{-8}\sim 10^{-13}\text{g}$ 。这当然不会引起柱过载，但对线性范围窄的 ECD，则很容易达响应饱和。其表现为峰高不再增加（或增加较小），而半峰宽增大。此亦称 ECD 过载。显然，它必将给定量带来很大的误差。这时，必须用溶剂将样品稀释至 ECD 的线性范围以内，再测定之。

4. 注意安全

放射性 ECD 中有放射源, 为防止放射性危害, 使用中应注意:

(1) 检测器出口应用金属或聚乙烯管通至室外, 于避风、雨及非人行道处;

(2) 经培训并有处理放射性物质许可证者, 才可拆卸 ECD, 否则不得拆卸;

(3) 按正规要求, 至少每 6 个月要进行一次放射性泄露检测。

第九节 应 用

有机氯农药、多氯联苯和卤代烃、已污染全球。它们在水、空气、土壤和食品中的痕量检测, 许多国家已规定用 GC-ECD 法。如美国 EPA 方法: 501.2、504、505、508、508A、515.1、548、551、552、608、612 等。ECD 直接进水样分析法已报道多年, 但国内尚未见应用; ECD 也广泛用于酚类、酞酸酯类和其他农药的痕量检测。现举二例。

一、多氯联苯 (PCBs) 和有机氯化合物的多残留检测^[34]

方法及条件同第四章应用例一。

两检测器的线性动态范围和检测极限见表 5-19。数据表明: 两检测器的线性范围均较窄, 但检测极限均在 $\mu\text{g/L}$ 级。ECD 对 PCB209 的检测极限竟低达 $0.002\mu\text{g/L}$ 。所以, ECD 广泛应用于 PCB 和有机氯化合物的痕量检测。

表 5-19 多氯联苯和有机氯化合物的线性范围和检测限

化合物	动态线性范围/(mg/L)		检测限/($\mu\text{g/L}$)	
	ECD	NPD	ECD	NPD
多氯联苯				
209	0.15~1.00	—	20	—
7	0.10~0.90	—	9	—
28	0.10~1.00	—	3	—
47	0.10~1.00	—	0.4	—
52	0.10~1.00	—	0.3	—
101	0.05~0.90	—	0.3	—
118	0.05~1.00	—	0.2	—
138	0.05~0.90	—	0.1	—

续表

化合物	动态线性范围/(mg/L)		检测限/($\mu\text{g/L}$)	
	ECD	NPD	ECD	NPD
多氯联苯				
153	0.05~1.00	—	0.08	—
180	0.05~1.10	—	0.05	—
194	0.05~1.00	—	0.05	—
206	0.05~1.00	—	0.01	—
209	0.05~1.00	—	0.002	—
有机氯农药				
七氯	0.10~1.00	—	0.04	—
六氯苯	0.05~0.70	—	0.2	—
4,4'-滴滴伊	0.05~0.75	—	0.3	2
敌百虫	0.10~0.60	0.10~0.85	2	25
野麦畏	0.05~1.10	0.15~0.60	12	—
艾氏剂	0.10~0.90	—	0.4	—
硫丹 B	0.05~0.75	—	0.4	—
α -六六六	0.10~1.10	—	0.5	—
狄氏剂	0.05~0.60	—	0.4	—
β -六六六	0.10~0.80	—	0.3	—
异狄氏剂	0.10~0.70	—	0.4	—
硫丹 A	0.10~0.80	—	0.2	—
δ -六六六	0.05~0.60	—	0.3	—
林丹	0.20~1.00	—	0.2	—
4,4'-滴滴涕	0.05~0.80	—	0.4	—
4,4'-滴滴涕	0.10~0.70	—	0.3	—
五氯酚	0.05~0.80	—	0.3	—
环氧七氯	0.05~0.80	—	0.0	—
五氯硝基苯	0.10~0.60	—	1	34
9,9'-甲氧滴滴涕	0.15~0.80	—	2	—
2,4,5-三氯酚	0.20~1.00	—	3	—
2,4-二氯酚	0.20~1.10	—	19	—
三氯杀螨酮	0.20~1.00	—	2	—
氯杀螨	0.20~1.00	—	8	—
杀螨酯	0.20~1.10	—	15	—
开乐散	0.05~0.70	—	0.3	—
醛异狄氏剂	0.10~0.90	—	0.4	—

① 国际纯粹化学和化学应用学会编号。

二、饮用水中三卤甲烷的直接进样分析

用氯化法消毒的饮用水,由于氯与水中腐殖酸和灰黄霉酸反应,使水中最后残存有氯仿、二氯溴甲烷、二溴氯甲烷及溴仿等污染物。世界卫生组织推荐氯仿的允许量为小于 $30\mu\text{g/L}$ 。测定水中三卤甲烷可用吹扫富集法、顶空分析和溶剂萃取等法,但近年多用直接进水样分析法^[35, 36]。因 ECD 可让大量水蒸气在短时间内通过,而无任何残留和不利影响,且检测器温度越高,水峰越窄。 ^{63}Ni -ECD 温度可升至 350°C 甚至更高,为该方法提供了更有利的条件。该法简单、快速、定量可靠。文献[36]的具体色谱条件如下:

仪器:瓦里安 3400、3500 两种气相色谱仪分别配池体积为 $300\mu\text{L}$ 和 $100\mu\text{L}$ 的 ^{63}Ni -ECD。

色谱柱: $30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 1.8\mu\text{m}$ DB-624

预柱: $4\text{m} \times 0.52\text{mm}$ 石英毛细管空柱

柱温: 104°C (3min), $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 150°C

进样口: 60°C (0.04min) $75^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 150°C

检测器: ^{63}Ni -ECD、量程 1、尾吹 N_2 : $50\text{mL}/\text{min}$ (3400 型), $25\text{mL}/\text{min}$ (3500 型) 两个 ECD 温度均为 350°C

载气: 线速 $20\text{cm}/\text{s}$ 或柱前压: 68947.6Pa

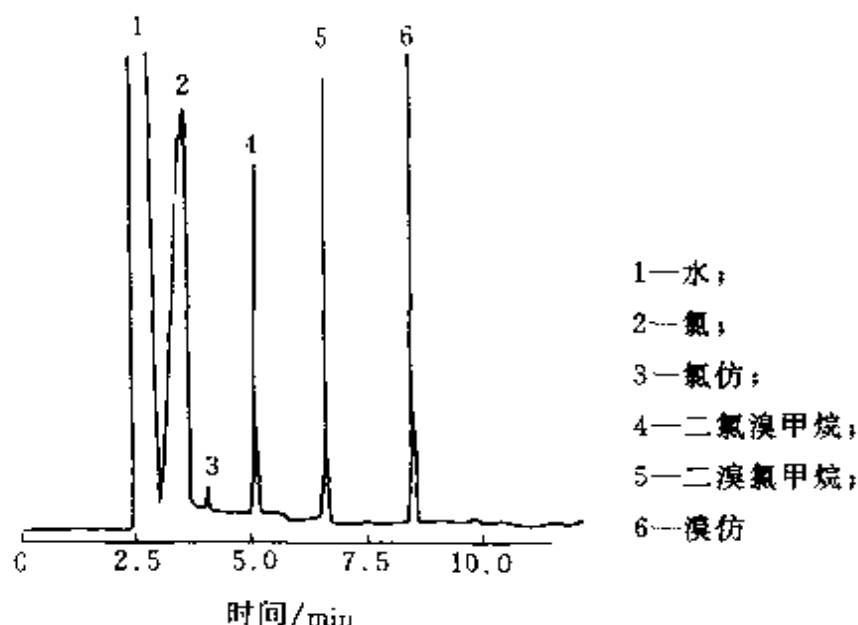


图 5-26 饮用水中三卤甲烷色谱图 (浓度约 105nL/L)

进样量: $1\mu\text{L}$

图 5-26 为饮用水中三卤甲烷色谱图, 表 5-20 列出了 3400 和 3500 上两种 ECD 的检测限。可见, 由于 $100\mu\text{LECD}$ 尾吹气可减至 $25\text{mL}/\text{min}$ 故检测限较 $300\mu\text{LECD}$ 低。

表 5-20 三卤甲烷在二种 ECD 上的检测限

化合物	检测限/ ($\mu\text{g}/\text{L}$)		化合物	检测限/ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
	$300\mu\text{LECD}$	$100\mu\text{LECD}$		$300\mu\text{LECD}$	$100\mu\text{LECD}$
CHCl_3	0.078	0.043	CHClBr_2	0.063	0.017
CHBrCl_2	0.024	0.016	CHBr_3	0.195	0.060

参 考 文 献

- 1 J. E. Lovelock J. Chromatogr. 1958, 1; 35
- 2 J. E. Lovelock and S. R. Lipsky J. Am. Chem. Soc. 1960, 82 (2); 431
- 3 E. D. Pellizzari J. Chromatogr. 1974, 98; 323
- 4 J. Connor. J. Chromatogr. 1981, 210; 193
- 5 P. L. Gobby et al. Anal. Chem. 1980, 52 (3); 473
- 6 W. A. Aue and S. Kapila. J. Chromatogr. 1980, 186; 1
- 7 S. Kapila et al. J. Chromatogr. 1980, 195; 17
- 8 W. A. Aue and K. W. M. Siu. J. Chromatogr. 1982, 239; 127
- 9 K. W. M. Siu and W. A. Aue. Microchimica Acta 1983, I. 417
- 10 W. L. Yanger et al. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists. 1966, 49; 1053
- 11 J. E. Lovelock Anal. Chem. 1963, 35 (4); 474
- 12 R. J. Maggs et al. Anal. Chem. 1971, 43 (14); 1966
- 13 P. L. Patterson J. Chromatogr. 1977, 134; 25
- 14 J. E. Lovelock et al. Anal. Chem. 1971, 43 (14); 1962
- 15 M. Dressler. Selective Gas Chromatographic Detectors. New York, Elecvier, 1986. 242
- 16 1985. Annual Book of ASTM standards. V. 14. 01. E697-79
- 17 J. J. Sullivan and C. A. Burgett. Chromatographia. 1975, 8 (4); 176
- 18 E. P. Grimsrud and W. B. Knighton Anal. Chem. 1982, 54 (3); 565
- 19 W. B. Knighton and E. P. Grimsrud Anal. Chem. 1983, 55 (4); 713
- 20 庞增义等. 分析仪器. 1986, (4); 62
- 21 J. H. Bochinski and J. C. Sternberg. Abstracts for the 148th National Meeting of the American Chemical Society, 1964, Abstract No. 52, P22A
- 22 W. E. Wentworth et al. J. Chromatogr. 1975, 112; 229

- 23 A. Neukermans et al. *J. Chromatogr.* 1982, 235: 1
- 24 S. Kapila et al. *J. Chromatogr.* 1983, 259: 205
- 25 P. G. Simmonds. *J. Chromatogr.* 1987, 399: 149
- 26 W. E. Wentworth et al. *J. Chromatogr.* 1988, 441: 45
- 27 W. E. Wentworth et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1992, 30 (12): 478
- 28 H. Cai et al. *Anal. Chem.* 1996, 68 (7): 1233
- 29 W. E. Wentworth et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1996, 34: 368
- 30 *J. Chromatogr. Sci.* 1996, 34: 9G, 1996 International Chromatography Guide. Gas Chromatography products
- 31 E. P. Grimsrud. *Detector for Capillary chromatography*. edited by H. H. Hill and D. G. McMin. New York: John Willey & Sons, 1992. 98
- 32 D. A. Miller et al. *Anal. Chem.* 1981, 53: 464
- 33 R. E. Arbon and E. P. Grimsrud. *Anal. Chem.* 1990, 62 (17): 1762
- 34 J. L. Bernal et al. *Chromatographia*. 1992, 33 (1/2): 67
- 35 I. F. M. M. Temmerman et al. *J. HRC.* 1990, 13 (5): 379
- 36 D. Carmichael et al. *J. HRC.* 1990, 13 (4): 267
- 37 I. Chanel and I. Chang 用 HP6890 微池 ECD 分析有机氯农药和多氯联苯同族物. 见: 管振喜主编. HP6890 气相色谱应用文集. vol. 1 北京: 惠普公司, 1999. 69
- 38 I. L. Chang and J. Murphy. 用 HP6890 系列 GC 和微池 ECD 分析水中 EDB 和 DBCP——EPA 方法 504. 见: 管振喜主编. HP6890 气相色谱应用文集. vol. 1 北京: 惠普公司, 1999. 74
- 39 F. David et al. 用 HP6890 微池-ECD 的毛细管气相色谱分析硝基芳烃和硝基多环芳烃. 见: 管振喜主编. HP6890 气相色谱应用文集. vol. 1 北京: 惠普公司, 1999. 66

第六章 火焰光度检测器

第一节 引言

火焰光度检测器 (flame photometric detector, FPD) 是利用富氢火焰使含硫、磷杂原子的有机物分解, 形成激发态分子, 当它们回到基态时, 发射出一定波长的光。此光强度与被测组分量成正比, 所以, 它是以物质与光的相互关系为机理的检测方法, 属光度法。因它是分子激发后发射光, 故它是光度法中的分子发射检测器。

1966 年 Brody 和 Chaney^[1] 首次提出气相色谱 FPD。称通用型 FPD。它有易灭火等缺点。以后在气体的流路形式方面又作了改进^[2~4]。这些均属单火焰 FPD (single flame photometric detector, 简称 SFPD)。为了克服 SFPD 的缺点, 出现了双火焰光度检测器^[5~7] (dual-flame photometric detector, 简称 DFPD)。近年又出现了脉冲火焰光度检测器 (pulsed-flame photometric detector; PFPD)^[8~10], 使灵敏度和选择性均较 SFPD、DFPD 有很大提高, 还扩大了检测元素的范围。

FPD 是一种高灵敏度和高选择性的检测器, 其特征是对硫为非线性响应。它是六个最常用的气相色谱检测器之一, 主要用于含硫、磷化合物、特别是硫化物的痕量检测。近年也用于有机金属化合物或其他杂原子化合物的痕量检测。

第二节 工作原理和响应机理

一、工作原理

图 6-1 为 FPD 系统示意图, 它主要由二部分组成: 火焰发光和光、电系统。

火焰发光部分由燃烧器 (4) 和发光室 (2) 组成, 各气体流路和喷嘴等构成燃烧器, 又称燃烧头。通用型喷嘴由内孔和环形的外孔组

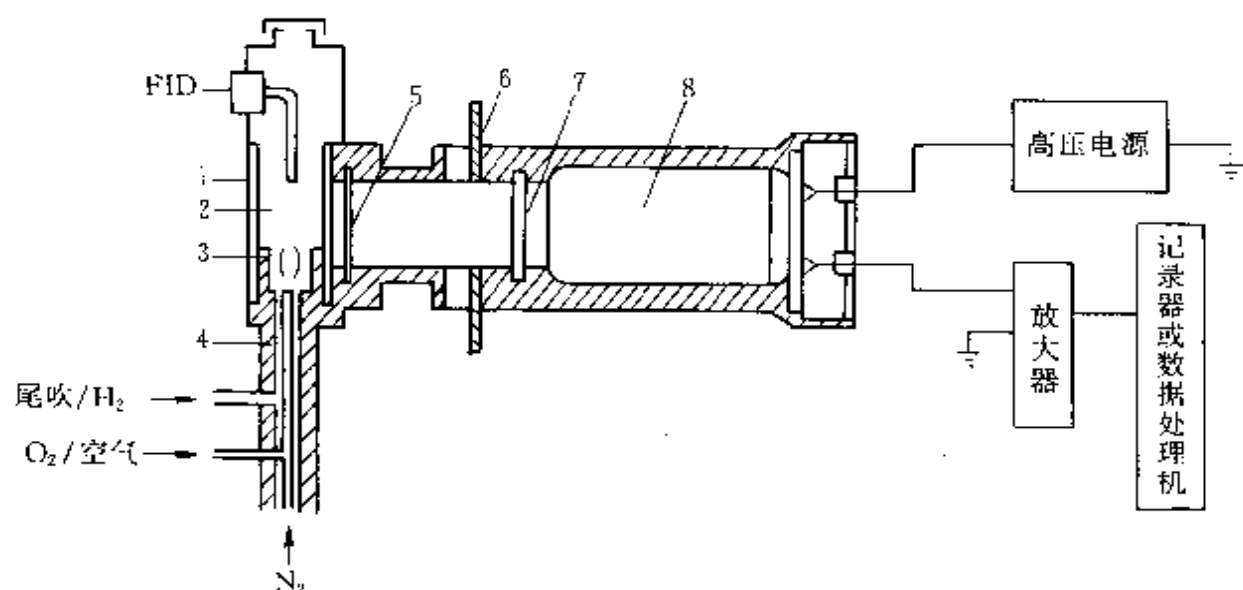


图 6-1 FPD 系统示意图

- 1 石英管；2—发光室；3 遮光罩；4—燃烧器；5—石英窗；6—散热片；
7—滤光片；8—光电倍增管

成。气相色谱柱流出物和空气混合后进入中心孔，过量氢从四周环形孔流出。这就形成了一个较大的扩散富氢火焰。烃类和硫、磷化合物在火焰中分解，并产生复杂的化学反应，发出特征光。硫、磷在火焰上部扩散富氢焰中发光，烃类主要在火焰底部的富氧焰中发光，故在火焰底部加一不透明的遮光罩（3）挡住烃类光，可提高 FPD 的选择性，为了减小发光室的体积，可在喷嘴上方安一玻璃或石英管（1），以降低检测器的响应时间常数。

右为光、电信号部分，为了避免发光中产生的大量水蒸气、燃烧产物和高温对光、电系统的影响，用石英窗（5）和散热片（6）将发光室和光电系统隔开。因 FPD 不是将所有的光变成电信号，而是用滤光片（7）选择硫、磷特征光。图 6-2 为硫、磷和碳的相对光谱响应曲线。当硫化物进入火焰，形成激发态的 S_2^* 分子，此分子回到基态发射出波长为 320~480nm 的光，其最大发射波长为 394nm。当磷化物进入火焰，形成激发态的 HPO^* 分子，它回到基态发射出波长为 480~580nm 的光，最大波长为 526nm。烃类进入火焰，产生 CH、 C_2 等基团的发射光，波长为 390~520nm。光电倍增管对上述广大范围的光均可接收。为了仅接收 S 和 P 的特征光，用了 394nm 的硫滤光片，它可

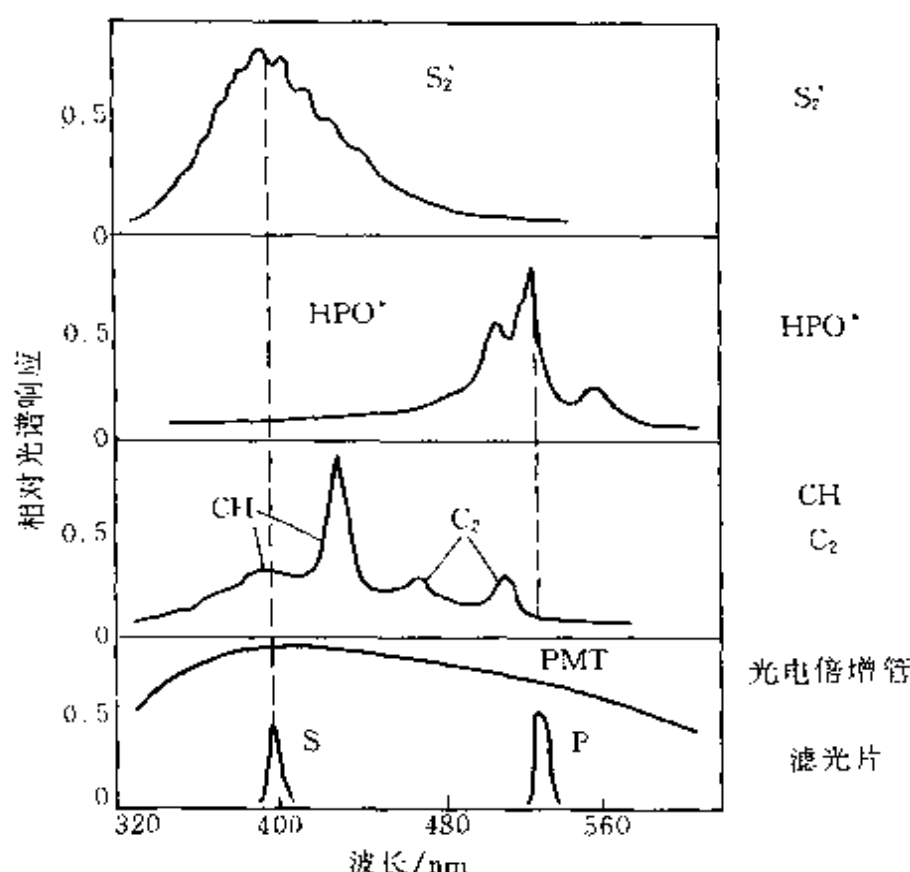


图 6-2 硫、磷、碳的相对光谱响应曲线

使 394nm 附近的光透过，而烃类光被滤去。滤光片通带窄，有利于提高选择性。通常通带约 10nm。同样，对磷、可用 526nm 滤光片，使磷的最大发射光透过，而滤去其他本底发射，从而达到选择检测之目的。光电倍增管（8）不仅可使光照射到光电阴极上产生电子，而且有多个（如 11 个）倍增电极，使光电子倍增 $10^5 \sim 10^8$ 倍，从而使微弱的光信号变成较大的电流信号。图 6-3 为光电倍增管工作原理示意图。它用负高压电流供电。光电阴极电位最低，各倍增电极电位依次升高，相邻电极间电位差为 50~100V。阳极电位最高，为零电位，接微电流放大器，至记录器记录。

FPD 对硫，其峰高响应与进入火焰中

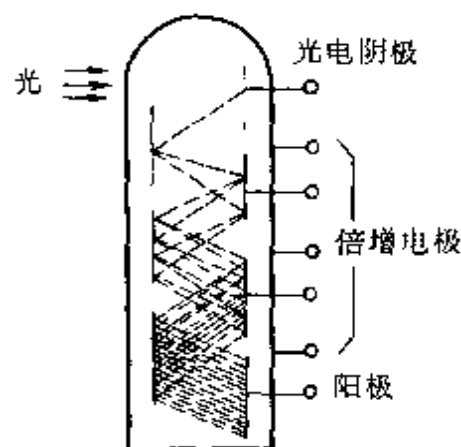


图 6-3 光电倍增管工作原理示意图

硫化物量的平方成正比；对磷，其峰高响应与进入火焰中磷化物量成正比。

有的仪器 FPD 中还有 FID 收集极，可同时得到 FID 信号。

二、响应机理

1. 硫的响应机理

当硫化物进入氢过量的扩散氢-空气焰中，发生以下几步反应：

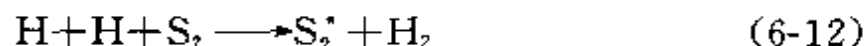
(1) 硫化物分解还原：



(2) 形成 S_2 通过以下十个快速平衡反应， H_2S 形成 S_2 ：



(3) 形成激发态 S_2^* 在火焰上部外层 S_2 形成激发态 S_2^* ，但其机理目前尚未明确。总之，低温有利于形成 S_2^* 。有的研究者认为 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_2^*$ 跃迁的能量来自原子氢的复合：



另一观点认为此过程是两或三原子复合的结果：



式中 Y 为第三原子（或分子）

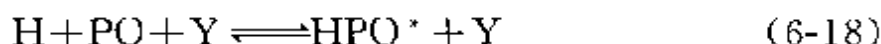
(4) 回到基态 S_2^* 的寿命约为 10^{-7}s ，它回到基态发出蓝到紫外区的光谱，即为 FPD 输出信号：



其他激发态的硫基团,如 SO^* 、 SH^* 和 SO_2^* 也发射出上波长的光。

2. 磷的响应机理

磷的响应机理较硫简单,也是在富氢焰中首先分解,然后通过以下反应形成激发态 HPO^* 基团:



式中 Y 为第三原子, HPO^* 回到基态发出绿色特征光。

第三节 FPD 的结构

FPD 的光、电转换系统近年变化不大。通常按光信号通道的数量, FPD 可分成三种:单通道、双通道和多通道。即对 FPD 火焰中发出的光信号,可如通常 FPD 一样取出一种波长的光;也可以用两个光电接收装置,放在火焰的二个方向,同时取出两种(如 S 和 P)信号;还可以用多通道取出多个光信号以及 FID 的信号等等。采用双通道或多通道,可以一次进样分析,得到多个信息。本节不再讨论。

FPD 的火焰发光是该检测器的核心,它与检测器的性能密切相关。按火焰发光部分的结构,FPD 又可分成三种:单火焰型(SFPD)、双火焰型(DFPD)和脉冲火焰型(PFPD)。

一、单火焰型

通用型 FPD 的结构和响应特征如前所述。但它有四个缺点:

(1) 易灭火 进样体积要小于几微升。若进样量稍大,则因瞬间缺氧而使火焰熄灭。

(2) 易猝灭 被测组分单独流出时,能在火焰中正常响应,但当有大量烃类与被测组分同时进入火焰时,被测组分的响应值严重下降,甚至无响应。

(3) 硫的响应值与进入火焰的硫原子流速经常偏离平方关系。

(4) 响应值与分子结构有关 硫、磷化合物的分子结构不同,在 FPD 上的响应值有很大差别。

Burgett 等^[2]为了克服易灭火的缺点,将氢和空气入口互换[图 6-4 (b)],即样品先与氢气混合在空气环境中燃烧;称反型。这时,进样量达到 $10\mu\text{L}$ 也不灭火,但却带来了烃类发光的干扰。因为进入的烃不能在火焰底部与氧接触,直到火焰上部才能与扩散层中的氧接触,燃烧发光。当然在火焰底部加一遮光罩也意义不大。此形式灵敏度偏低,且后三缺点仍存在。

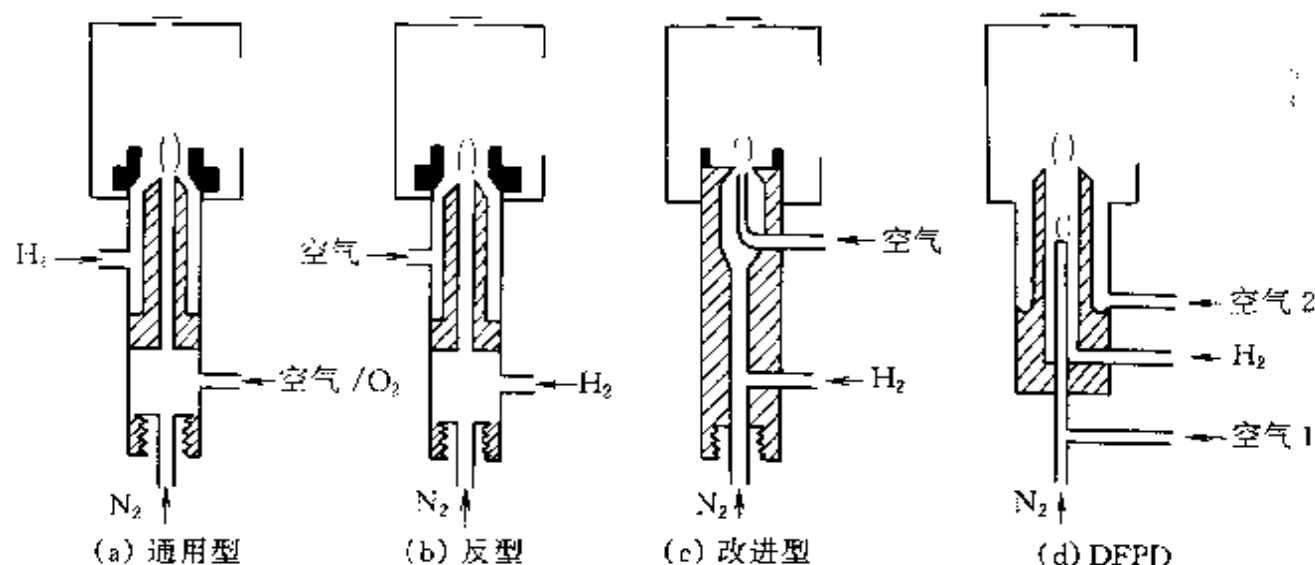


图 6-4 SFPD 的几种气体形式和 DFDP 示意图

日本导津 GC-17A^[4]的 FPD 是将空气直接引入火焰中心孔,载气和氢气混合后在外层燃烧,称改进型,见图 6-4 (c)。此结构进样量大也不会引起因瞬间缺氧而火焰熄灭。另外,它还保持了 Brody 燃烧器富氢扩散火焰的特色,使烃类在火焰下部,而 P、S 在上部发光,灵敏度高。但通用型 FPD 的后三缺点依然存在。

二、双火焰型

为了克服通用型 FPD 的四个缺点, Patterson 等^[5,6]首次提出了 DFDP。不久,孙传经等^[7]也作了报道 [图 6-4 (d)]。

DFPD 有上下两个串联的富氢火焰。载气和空气 1 混合后,再与第一个火焰喷嘴上过量的氢结合,形成下火焰(火焰 1)。剩余的氢在空气 2 助燃下,形成上火焰(火焰 2)。它位于下火焰气流之后,两者相距约 17mm 。点火时,先点着上火焰,然后温和地自动点燃下火焰。下

火焰的目的是将柱流出的各组分，分解成比较简单的燃烧产物。实验表明：测 S、P 化合物时，在上、下火焰之间已有 S_2 和 HPO 发光，这表明组分在下火焰中已基本完全分解。上火焰的目的是再次燃烧由下火焰来的燃烧产物，使 S_2 和 HPO 再发光。下火焰与 SFPD 一样，其发光条件受溶剂等干扰较大，而上火焰的发光条件较稳定，其光通过石英窗送至光电倍增管接收，即为信号。

当出溶剂峰时，下火焰可能瞬间熄灭，但上火焰因内有燃料，外有空气，仍是燃烧状态。溶剂过后，下火焰会自动点燃。DFPD 进样可大至 $60\mu L$ 而不灭火。另外，因为上火焰的发光条件较稳定，故它不仅避免了猝灭作用，还使磷的响应值仅与磷原子流速成正比，硫的响应值仅与硫原子流速平方成正比，而与化合物的分子结构无关。缺点是灵敏度稍低于 SFPD。这些将在下节详细讨论。

三、脉冲火焰型^[8~10]

为了进一步提高 FPD 的灵敏度和选择性，近年 Amirov^[8,9] 发明了 PFPD，见图 6-5。它的特点是用了脉冲火焰，即火焰断续燃烧。上部为点火室，下部燃烧室内有 2~3mm

内径的普通石英管(1)作燃烧管，它耐高温且透光性好。热丝点火器通直流电，使一直处于灼热状态，但无火焰。当载气在中心管与富氢/空气混合气(2)预混后，进入石英燃烧管内，与从外层旁路通入的富空气/氢混合气(3)一起进入点火室，即被点燃，接着自动引燃燃烧管中之混合气，使被测组分在富氢/空气焰中燃烧、发光。燃烧后由于瞬间缺氧，火焰即熄灭。连续的气流继续进入燃烧室，排掉燃烧产物，重复上过程进行第二次点火。如此反复进行，一秒钟断续燃烧 1~10 次，即脉冲

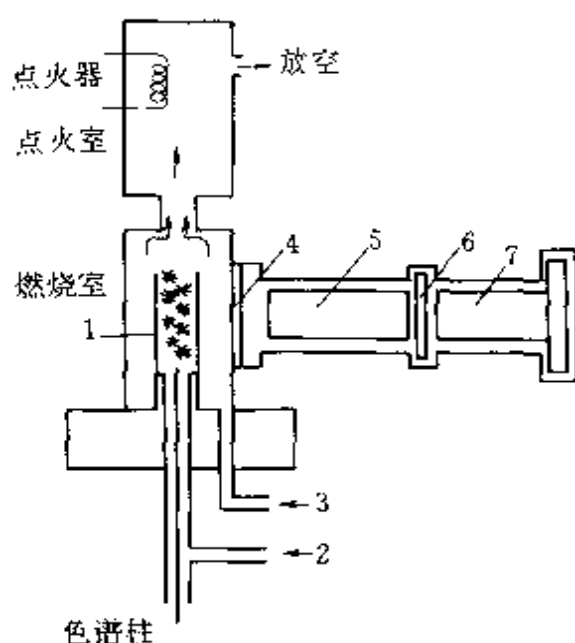


图 6-5 PFPD 结构示意图

- 1—石英管；2—富氢/空气；3—富空气/氢；4—蓝宝石；5—光导管；6—滤光片；7—光电倍增管

火焰频率为1~10Hz。用蓝宝石(4)将燃烧室与光学检测系统分开。光信号通过光导管(5)、滤光片(6)后,被光电倍增管(7)接收,产生信号。

PFPD的灵敏度比通常FPD高100倍。它可用时域将杂原子与烃类的发光分开,或是将杂原子之间的发光分开,从而进一步提高选择性。它不会灭火,避免了猝灭作用。这些也将在下节详细讨论。

第四节 性能特征

FPD的性能特征是:高灵敏度和高选择性;它对磷的响应为线性,但对硫的响应却为非线性;对SFPD,磷和硫的响应有猝灭作用,还与分子结构有关。

由于对硫的非线性响应,已引起不同文献对这些性能指标表达不一。下面在讨论各性能特征之前,将先明确一下其表达式。

一、灵敏度和选择性

1. 灵敏度

FPD为高灵敏度检测器,故通常用检测限来表达它对物质的敏感程度。有时也测量其灵敏度。

(1) 表达式^[11] 硫的检测限表达式为:

$$D_s = (2N_s/S_s)^{1/n} \quad (6-20)$$

式中 D_s ——硫的检测限, g/s;

N_s ——硫型的噪声电平, A;

S_s ——FPD的硫灵敏度, A/(g/s)ⁿ;

n ——硫的响应指数。

当 $n=2$,

$$D_s = \sqrt{2N_s/S_s} \quad (6-21)$$

或

$$D_s = \sqrt{\frac{2N_s}{H_s} \left(\frac{m_s P_s}{W_{1/4}} \right)} \quad (6-22)$$

式中 N_s, H_s ——分别为硫型噪声和最大响应峰高(单位相同,用A或mm均可);

m_s ——注入硫化物质量, g;

P_s ——硫化物中硫的质量分数;

$W_{1/4}$ ——硫响应峰 1/4 峰高处的峰宽, 如指数不为 2, 即为 $(1/2)^n$ 峰高处之峰宽, s。

磷的检测限为:

$$D_P = \frac{2N_P}{S_P} \quad (6-23)$$

$$\text{或} \quad D_P = \frac{2N_P}{H_P} \cdot \frac{m_P P_P}{W_{1/2}} \quad (6-24)$$

式中 D_P ——磷的检测限, g/s (P);

S_P ——磷的灵敏度, A · s/g (P);

N_P, H_P ——分别为噪声和最大响应峰高 (单位相同, 用 A 或 mm 均可);

m_P ——注入的磷化物质量, g;

P_P ——磷化物中磷的质量分数;

$W_{1/2}$ ——半峰宽, s。

灵敏度测量可用下五种方法之一: ①指数稀释法; ②渗透装置法; ③动态法; ④扩散稀释法; ⑤实际色谱图法。前三种方法仅对气态硫样品; 后两种方法可对硫、磷液体样。①, ②, ④法数据准确、可靠, 但需要特殊的装置, 在此不再讨论; 如感兴趣可参阅文献 [11]。③, ⑤法简述如下。

动态法是用一根空管将气相色谱仪的进样口和检测器入口相连, 然后注入已知 S 原子质量的样品至载气流中, 得到一谱带展宽的高斯峰, 用适当的方法得到面积或峰高值。该法的优点是不需要另外的特殊设备或装置, 十分方便。硫灵敏度用式 (6-25) 计算:

$$S_s = (A_s/m_s)(t_s/m_s)^n \text{ 或 } S_s = H_s / \left(\frac{m_s P_s}{W_{1/4}} \right)^n \quad (6-25)$$

式中 S_s ——硫灵敏度, A · (s/g)ⁿ;

A_s ——峰面积, A · s;

t_s —— $(1/2)^n$ 处之峰宽;

H_s ——响应的最大峰高, A。

实际色谱图法可用于磷、硫灵敏度的测量。它是将一定浓度的试验化合物注入色谱仪汽化室,经柱分离后进入 FPD, 得到实际色谱图, 据峰面积 (A_P) 或峰高 (H_s , H_P) 和注入的硫、磷化合物质量 (m_s , m_P), 按式 (6-25) 计算硫的灵敏度。磷的灵敏度按式 (6-26) 计算:

$$S_P = A_P / m_P \cdot P_P \quad (6-26)$$

$$\text{或} \quad S_P = H_P / \left(\frac{m_P P_P}{W_{1/2}} \right) \quad (6-27)$$

式中 S_P ——磷灵敏度, A · s/g (P)。

因测量过程中试验化合物可能在柱系统产生催化、吸附作用, 所以严格要求时, 不用此法。但对分析人员掌握仪器的性能、现又多用此法, 因它比较方便。但务必注意使用惰性好的载体和固定液。

用上两种方法测量时, 样品浓度不可过低或过高, 通常控制在信号比噪声大 20~200 倍。注意测磷时必须在检测器的线性范围内, 测硫时必须在相等的 n 值范围内。

早期文献在表示检测限或灵敏度时, 曾用化合物质量, 这样 D_s 、 D_P 值大小即与化合物有关。现均用 g/s (元素)。这样对 DFPD 和 PFPD, 其 D_s 、 D_P 值与化合物无关。注意两者之间仅差化合物中的元素质量分数。

硫检测限测量举例: 已知: 在某 FPD 上, 用浓度为 5ng/μL 的甲基对硫磷/丙酮溶液, 进样 2μL, 噪声和信号的衰减均为 8, 得到色谱图的噪声为 2mm, 峰高 143mm, $W_{1/4}$ 11.5mm, 纸速 4cm/min。计算: 先算出甲基对硫磷中硫的质量分数为 (32/262), 将 $W_{1/4}$ 换算成秒, 11.5 (60/40) = 17.25 (s) 代入式 (6-22):

$$D_s = \sqrt{\frac{2 \times 2 \times 8}{143 \times 8}} \cdot \frac{2 \times 5 \times 10^{-9}}{17.25} \cdot \frac{32}{262} \text{g/s(S)} = 1.2 \times 10^{-11} \text{g/s(S)}$$

(2) 灵敏度特征 表 6-1 中列出了不同 FPD 检测限的比较。

表 6-1 表明: SFPD 和 DFPD 对硫的灵敏度均低于硫化学发光检测器 (SCD) 和电导检测器 (ELCD); 它们对 P 的灵敏度也稍低于 NPD。但由于 FPD 有操作、维护简单, 在小浓度范围内定量准确等优点, 它

表 6-1 不同 FPD 检测限和选择性的比较

检测器	元素	检测限/[g/s(X)]	选择性[g/g(C/X)]	文献
SFPD				
P. E. FPD	硫	$(1.2 \sim 1.6) \times 10^{-10}$	10^4	[12]
	磷	$(1.9 \sim 2.0) \times 10^{-12}$		
岛津 FPD-17	硫	2.0×10^{-11}	10^4	[4]
	磷	0.9×10^{-12}		
SSD250	硫	2.0×10^{-11}	10^4	[13]
	磷	1.0×10^{-12}		
DFPD	硫	5×10^{-11}	$10^3 \sim 10^6$	[5]
	磷	5×10^{-13}	5×10^5	
SP-6000FPD	硫	1×10^{-10}	$10^3 \sim 10^6$	[14]
	磷	1×10^{-12}	10^5	
PFPD	硫	2×10^{-13}	∞	
	磷	1×10^{-14}	∞	[8]
	氮	5×10^{-12}	∞	

仍是痕量硫检测的有力工具。加之近年发展的 PFPD 对硫的灵敏度已超过了 SCD 和 ELCD, 对磷的灵敏度与 NPD 相当, 将 FPD 的性能特征又提到了一个更高的水平。

PFPD 灵敏度较 SFPD 和 DFPD 显著提高, 主要有以下四个原因。

(1) 延时门积分可大量排除火焰本底噪声 连续火焰 FPD 中的噪声约为 $(4 \sim 10) \times 10^4$ 个/s (光子), 这主要来自于火焰本底。那么, 相当于一个脉冲火焰时间 (0.3s) 的本底为 2×10^4 个光子, 其波动噪声为 140 个光子的信号。在 PFPD 中测硫时, 典型的 S 本底 (可能来自于空气中的 SO_2) 为每个脉冲中 50 个光子, 伴随的噪声为 7 个光子。因此, 延时门积分噪声下降 20 倍, 即信/噪比可提高 20 倍。

(2) 较高的光强度 PFPD 总气体流速比通常 FPD 约低 20 倍, 脉冲火焰在燃烧管内, 体积小至约为 $30\mu\text{L}$ (最大为 $100\mu\text{L}$)。这样, 组分浓度相应增大, 发光强度增加。特别是硫, 光强度与浓度平方成正比, 使灵敏度明显增大。

(3) 宽谱带滤光片 用廉价的、更稳定的宽谱带着色玻璃滤光片, 如 Schott BG-12 (S) 和 BG-39+GG-495 (P) 取代原来窄谱带干涉滤光片, 可大幅度地增加其选择性。该滤光片使杂原子信号增加 10 倍, 而碳信号增加 20~30 倍。这样, 表面上看选择性降低了, 但通过时间-

延时门积分处理后,最后可使检测限进一步下降,特别是对磷。

(4) 不同的火焰化学 这方面今天尚不很清楚,但与连续火焰相比,在火焰化学方面已表现出有些差别。脉冲火焰的特征是:急速加热随后又急速冷却。激发持续时间、燃烧管的表面等均对火焰化学有一定的影响。此独特条件对灵敏度的影响,现正在进一步研究中。

2. 选择性

FPD 中通常考虑硫、磷对碳以及硫、磷相互间的选择性。

(1) 表达式 除磷对碳的选择性外,其他选择性表达式均不同于线性响应的表达式。

硫对碳的选择性按式 (6-28) 计算:

$$X_{sc} = (S_s/S_c)(m_s')^{n-1} \quad (6-28)$$

式中 X_{sc} ——硫对碳的选择性, g/g(C/S);

S_s ——硫灵敏度, A/(g/s)ⁿ;

S_c ——带硫滤光片的碳灵敏度, A · s/g(C);

m_s' ——S 原子质量流速, g/s(S);

n ——硫响应幂常数。

注意: X_{sc} 值随硫质量流速的增加而增大。典型的 X_{sc} 值对低硫量为 10³g/g (C/S); 对高硫量为 10⁶g/g (C/S)。

磷对碳的选择性为式 (6-29):

$$X_{pc} = S_p/S_c \quad (6-29)$$

式中 X_{pc} ——磷对碳的选择性, g/g(C/P);

S_p ——磷灵敏度, A · s/g(P);

S_c ——带磷滤光片的碳灵敏度, A · s/g(C)。

硫对磷选择性表达式为式 (6-30):

$$X_{sp} = (S_s/S_p)(m_s')^{n-1} \quad (6-30)$$

式中 S_s ——硫灵敏度, A/(g/s)ⁿ;

S_p ——带硫滤光片的磷灵敏度, A · s/g(P);

m_s' 、 n ——同前。

因 FPD 的输出信号是随 S 原子质量流速的 n 次方、P 原子流速的

一次方变化, 故 X_{sp} 随 S 原子质量流速增加而增大。典型的 X_{sp} 值在其低硫量时为 10g/g (P/S) , 高硫量时为 10^4g/g (P/S) 。

磷对硫的选择性见表达式 (6-31):

$$X_{ps} = (S_p/S_s)(1/m_s')^{n-1} \quad (6-31)$$

式中 X_{ps} ——磷对硫的选择性, g/g (S/P) ;

S_p ——磷灵敏度, $\text{A} \cdot \text{s/g (P)}$;

S_s ——带磷滤光片的硫灵敏度, A/(g/s)^n ;

m_s' 、 n ——同前。

与 X_{sp} 相反, 磷对硫的选择性随 S 原子质量流速的增加而减小。典型的 X_{ps} 值在低 S 量时为 $10^4 \sim 10^5\text{g/g (S/P)}$, 高硫量时约为 5g/g (S/P) 。

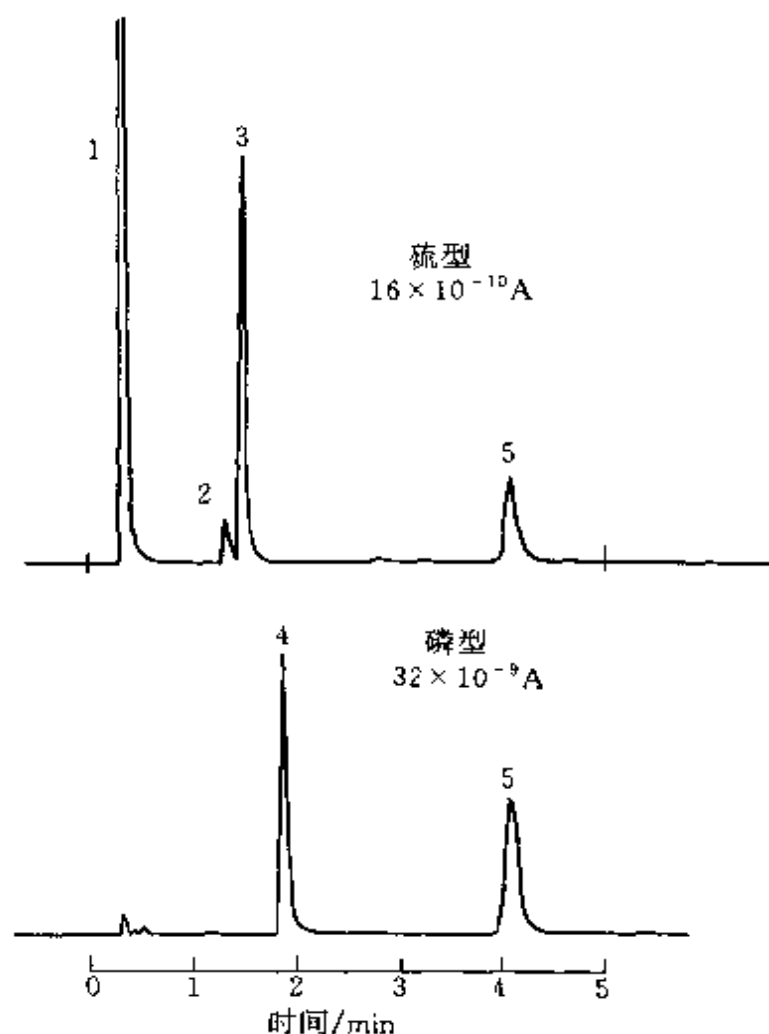


图 6-6 DFDP 的选择性

1—正辛烷 (溶剂); 2—正十五烷; 3—十二硫醇; 4—磷酸三丁酯; 5—甲基对硫磷

(2) 选择性特征 表 6-1 表明 FPD 选择性大小顺序是: PFPD > DFPD > SFPD。原因是 DFPD 将样品分解和发光分别在两个火焰中进行, 保证了上火焰稳定的发光环境, 故选择性较 SFPD 大为提高。图 6-6 为含正十五烷 4000ng 和十二硫醇、磷酸三丁酯和甲基对硫磷各 20ng 样品的色谱图。硫型色谱图中, 两个硫化物峰较大, 而正十五烷峰很小, 无磷化物峰。磷型色谱图中, 只有两个磷化物出峰, 而无硫化物和正十五烷峰, 其选择性高于 SFPD。

PFPD 对烃的选择性比 DFPD 又大得多。图 6-7 为在相同的色谱条件下 PFPD 和 DFPD 选择性的比较。样品为 Varian FPD 标准试验溶液, 组成同图 6-6。(a) 为在 DFPD 上进样 $2\mu\text{L}$, 分流比 20:1 时之色谱图。(b) 的进样量比 (a) 低 10 倍, 两个硫化物峰高均大于 (a) 图, 并无噪声和烃类干扰。(c) 的进样量比 (a) 低 100 倍, 其噪声与 (a) 图相当, 但峰高却大于 (a), 仍无烃类干扰峰。

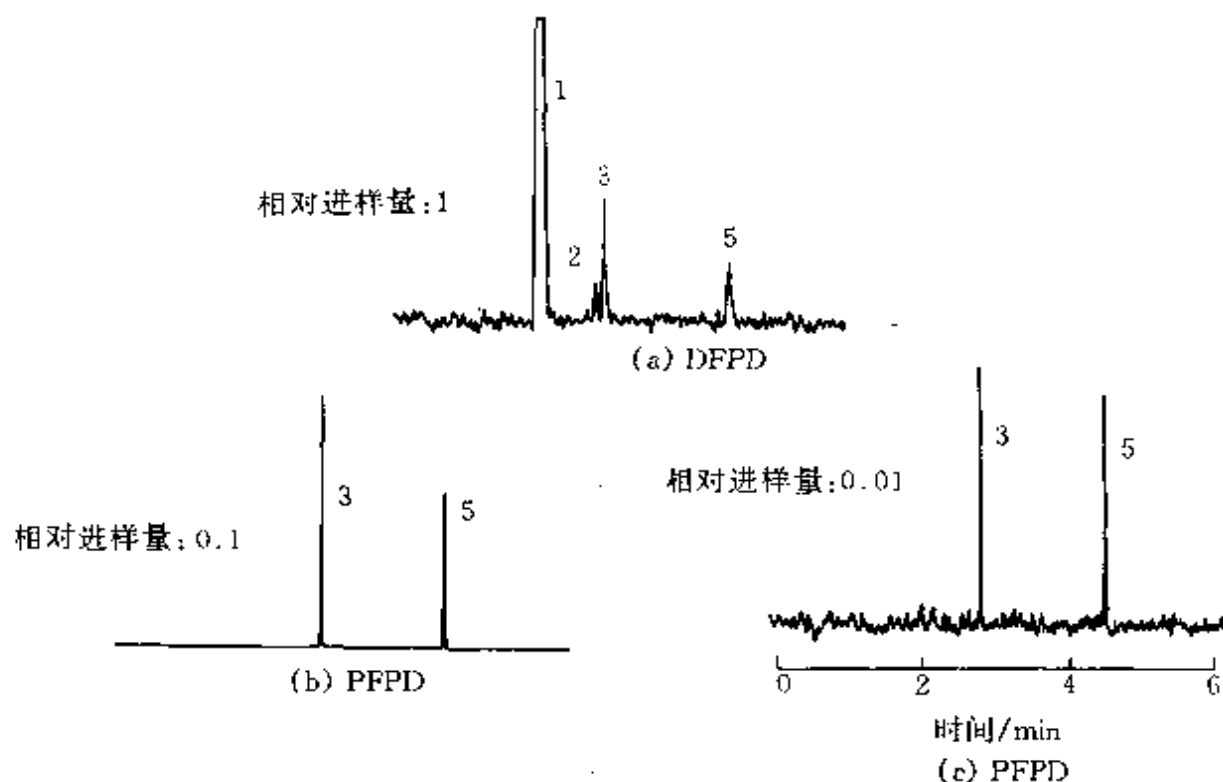


图 6-7 PFPD 与 DFPD 选择性的比较

PFPD 选择性极高的原因是多了一个时间维。图 6-8 为在脉冲火焰中, 硫、磷、碳发光与时间的关系曲线。

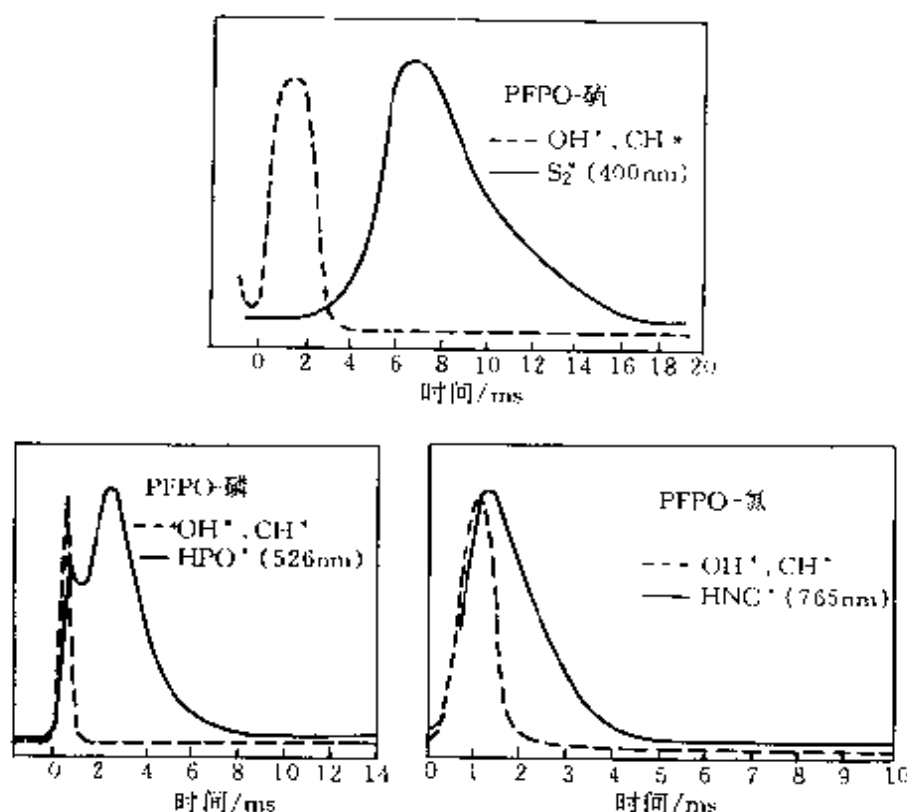


图 6-8 PFPO 中硫、磷、氮、碳发光与时间关系图

(a) 中虚线所示为 OH^* 和 CH^* 的发光，持续时间约 2ms。烃发光时硫的发光十分小，烃发光结束后硫发光才开始明显增大，持续时间长达约 16ms。因此，硫发光和烃发光很容易从时间上分开。磷、氮和烃的发光同样可用时域分开 [图 6-8 (b), (c)]。可用不同延迟时间门放大器分别接收 S、P、N 和 C 发光。所以它的选择性接近无穷大。最近报道^[40]PFPO 对 As、Se、Sn、Ge 等 11 种元素发光也可用时域分开，使选择性接近无穷大。所以，FPD，特别是 PFPO 将代替 AED，用于多元素检测是一个值得注意的发展动向。

二、线性与非线性

FPD 对磷的响应为线性，不再讨论。FPD 对硫的响应，不同于所有气相色谱检测器：它是独特的非线性响应。此响应关系比较复杂，以下将对非线性表达式、特征和测量方法以及线性化进行讨论。

1. 表达式^[1]

通常，在硫型操作时，FPD 的输出信号是进入火焰硫原子质量流

速的非线性函数，此关系可用式 (6-32) 表示：

$$E = S_s (m_s')^n \quad (6-32)$$

式中 E ——检测器信号，A；

S_s ——硫的灵敏度，A/[g/s(S)]ⁿ；

m_s' ——硫原子的质量流速，g/s(S)；

n ——硫响应的幂函数。

此规律可用全二次方响应模型说明：

$$E = k_2 C_s^2 + k_1 C_s + k_0 \quad (6-33)$$

式中 E ——峰高或峰面积响应值；

C_s ——检测器中硫的量（瞬间质量流速、浓度或质量），它包括从柱进入被测组分硫 (C_s) 和恒定的本底硫 (C_b)；

k_0, k_1, k_2 ——实验常数。

式 (6-33) 表明：等号右边第一项为典型二次方依赖关系的发射，它是进入检测器中的硫造成的。第二项 $k_1 C_s$ 有三种可能： $k_1 > 0$ 为非硫组分 (CH^*) 发射使响应增大；若 $k_1 < 0$ ，可能是本底火焰基团造成猝灭，使响应值减小。上二种情况均造成偏离二次方的关系。如 $k_1 = 0$ 为恒定的本底火焰发射，它决定电学零点或是基线。

2. n 值的特征和测量

指数 n 通常称硫响应的幂函数、指数比例常数或简称“ n 值”，它的理论值为 2.0。因 FPD 测硫时，光电倍增管接收的光是激发态的硫二分子 (S_2^*) 发射出来的，故检测器的信号 E 与 S_2^* 分子浓度成正比：

$$E = k[S_2^*] \quad (6-34)$$

如假定 S_2^* 是经下平衡反应形成的：



所以，式 (6-34) 就可写成

$$E = Kk[S]^2 \quad (6-36)$$

即 FPD 中硫的响应值与火焰中硫原子浓度的平方成正比。但实际上 n 值往往不为 2.0，SFPD 的 n 值通常为 1.5~2.0。 n 值的大小主要取决于 FPD 燃烧器的结构、操作条件和硫化物的类型。

SFPD 由于化合物的分解和发光两个过程均在同一火焰中进行, 容易受到竞争火焰反应、猝灭作用等影响, 使 n 值变化较大。DFPD 将化合物分解和发光分别在两个火焰中进行, 发光火焰条件较稳定, 故 n 值可接近理论值。PFPD 的脉冲火焰温度十分高, 它可使各种结构的硫化物均高温裂解成简单分子, 所以其响应值与通过检测器的硫质量流速呈现为纯平方关系。 n 值为 $2.00 \pm 0.03^{[7]}$ 。

O_2/H_2 对 n 值有很大的影响, 最佳 O_2/H_2 比时, 可达最大 n 值。 n 值还与进入火焰的硫原子流速有关, 某些 FPD 在低流量时, $n=1.00$; 而在高硫时, $n=2.00$ 。

n 值与硫化物的类型有关, 表 6-2 为某些硫化物在 FPD 上的 n 值^[13]。

表 6-2 某些硫化物的实验 n 值

化合物	n 值	化合物	n 值	化合物	n 值
H_2S	1.81	$C_6H_5SC_6H_5$	1.96	CH_3SOCH_3	1.96
CH_3SH	2.00	C_6H_5SH	1.70	$CH_3SO_2CH_3$	1.69
CH_3SCH_3	1.70	$C_6H_5SSC_6H_5$	1.48	SO_2	1.73
$CH_3SC_6H_5$	1.82	CH_3SSCH_3	1.78		

表 6-2 表明, 不同硫化物的 n 值不同。所以, 在多个硫化物同时定量时, 应分别测定每个硫化物的 n 值。

n 值的测量可用测量灵敏度的五个方法之一进行, 常用动态法和实际色谱图法。用不同浓度样品 (从检测极限浓度至大 100 倍以上浓度), 进一定体积, 得到一系列色谱图, 从而得到峰面积 A 和峰高 H 。在双对数坐标纸上, 用 A 或 H 对硫原子质量作图, 对各数据点用线性回归分析测定斜率值即为 n 值。

3. 线性化

为了便于定量, 对硫的非线性响应已有多种处理方法: 双对数校准曲线法、峰高换算法、电子组件转换法和化学线性化法等。

(1) 双对数校准曲线法 在双对数坐标纸上用峰面积 (或峰高) 对硫原子质量 (或硫原子质量流速) 作图。该法要求检测条件稳定。若检测条件变化, 需重作该图。

(2) 峰高换算法 可用下式 (6-37) 和式 (6-38) 将非线性转换成线性:

$$\sqrt{H} \cdot W_{1/4} = CM_s \quad (6-37)$$

或
$$A / \sqrt{H} = CM_s \quad (6-38)$$

式中 H 、 $W_{1/4}$ ——分别为组分的峰高 (μV) 和 1/4 高度峰宽 (s);

A ——组分的峰面积, $\mu V \cdot s$;

M_s ——注入组分的硫原子质量, g (S);

C ——与实验条件有关的比例常数。

式 (6-38) 避免了难以得到的半峰宽, 据易得到的峰面积和峰高即可计算, 是较式 (6-37) 常用的方法。

Patterson^[3]提出下关系式:

$$H = C(m_s')^2 \quad (6-39)$$

式中 C ——比例常数;

m_s' ——硫原子的质量流速, 它是硫原子质量被以秒计的 1/4 峰宽除而求得的, g/s(S)。

因此, 式 (6-39) 和式 (6-37) 基本是一致的。

(3) 电子组件转换法 许多商品 FPD 在放大器的输出后, 再加一线性化电路, 变成平方根值输出, 即线性输出。使用此装置时, 要明确此线性化电路是以 $n=2.0$ 处理信号的。只有当实际信号与 S 原子的质量流速是纯平方关系时, 两者才是线性关系。但实际工作中 n 往往不等于 2.0, 所以实际得到的定量误差, 随 S 浓度的增加和 n 值的下降而增大, 变化范围可达 40%~200%。

为了克服固定指数线性化电路的缺点, Eckhardt^[15]等提出可变指数线性化电路。 n 值能从 1 至 5 变化, 最大误差小于等于 0.5%。

(4) 化学线性化法 见第五节四。

三、猝灭

猝灭是 FPD 中一个不好的性能特征, 硫化合物比磷化物易产生猝灭。

1. 表现

当非硫(磷)化合物与硫(磷)化合物一起,或部分分离进入FPD时,经常出现硫(磷)响应值下降,甚至完全消失的现象,称猝灭(Quenching)或猝灭作用(Quenching effect)。猝灭的实质是激发态分子失活。如激发态的 S_2^* 分子与有机化合物或有机物的降解产物结合或碰撞,使其去活:



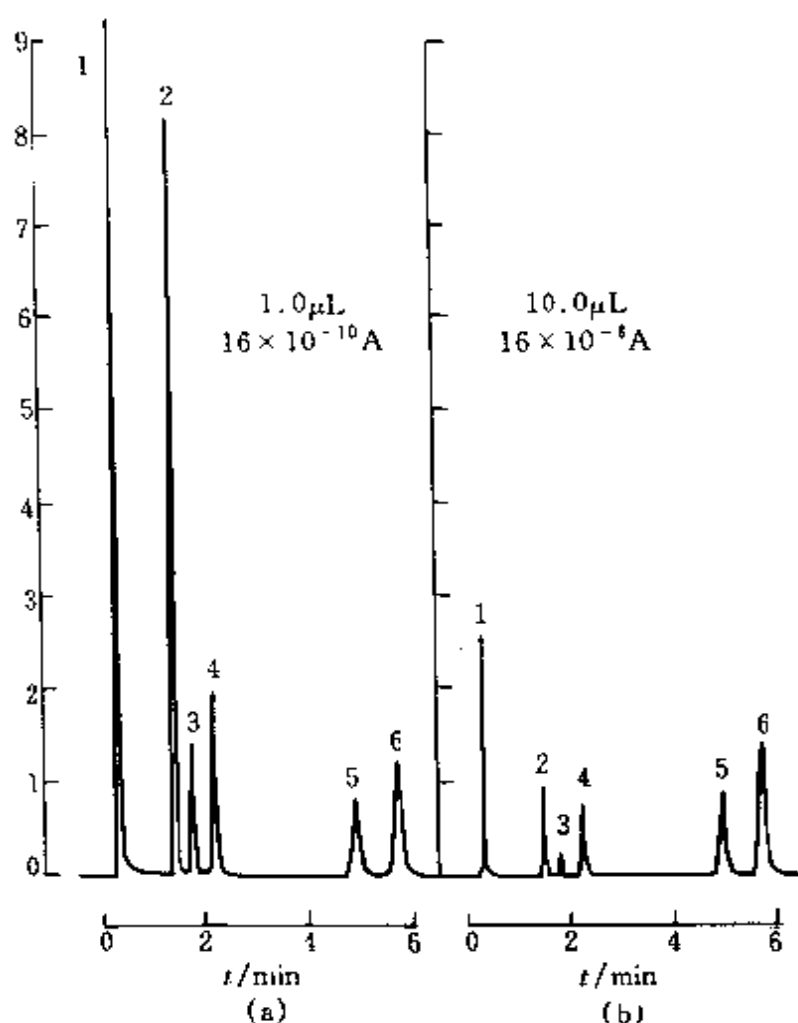
式中 X 为猝灭剂。猝灭作用大小主要与 FPD 的结构、猝灭剂的种类和浓度有关。

2. FPD 的结构

不同结构的 FPD 猝灭作用有显著的差别: SFPD 猝灭十分普遍,DFPD 和 PFPD 基本上可消除。

SFPD 结构不同,猝灭程度不同。如图 6-4 中 (a) 型小于 (c) 型。(a) 型中,样品是从富氧区经最高温度的火焰区到 S_2 发射的还原区。在形成 S_2 分子前,有机物即被氧化成 CO_2 , 而 CO_2 的猝灭作用较小。(c) 型中样品仅通过较低的温度区和扩散至较低的含氧区,有机物易分解成猝灭产物,故猝灭大于 (a) 型。

DFPD 下火焰的作用是将各种复杂的化合物均分解成简单组分,起着一个“基质规范化反应器”的作用。它的氧和氢比为 0.1, 为富氢还原焰,能将所有化合物均变成还原态,如 H_2S 、 S_2 、 H_2O 和 CH_4 等。这样,就可避免产生争夺 H 原子的反应。另有文献认为,烃类在下火焰可转变成 CO_2 和 H_2O , 它们都是猝灭很小或不猝灭的化合物。上火火焰的氧和氢比为 0.3, 为正常的 FPD 富氢焰,可使 S 响应达最大,图 6-9 为 SFPD 的猝灭色谱图。样品为含 5 种不同硫磷化合物(约 $5\mu g/g$) 的异辛烷溶液。(a)、(b) 为 SFPD (S 型) 进样 $1.0\mu L$ 和 $10.0\mu L$ 色谱图。它们进样量差 10 倍,而 (b) 量程较 (a) 大 100 倍,那么 (a)、(b) 二图中五组分的峰高彼此应相等,但它们明显不等。(b) 图中保留时间短的 3 个组分峰高明显变小。这是由于 $10.0\mu L$ 异辛烷溶剂峰拖尾比 $1.0\mu L$ 要大得多(FPD 中未显示出,在 FID 中明显可见),使这些组分仍处在溶剂峰拖尾的影响下猝灭而造成的。图 6-10 为同上样品在 DFPD 上分析色谱图。该图表明: $1.0\mu L$ 和 $10.0\mu L$ 得到了同样

图 6-9 SFPD 的猝灭色谱图^[6]

的相对峰高。而且 5 个组分基本上都表现出平方关系。至于在 DFPD 中，硫化物的指数 n 值是否为 2.0，现尚有争议^[5,6,16,17]。

PFPD 中稍增大空气/氢比，即可使猝灭大幅度减小。文献[8]认为：产生猝灭的一个可能反应是 $\text{CO} + \text{S} \rightarrow \text{COS}$ 。此 CO 是烃在富氢火焰中燃烧形成的，增加空气流速，就减小了脉冲火焰中的 CO（增加了 CO_2 ），从而降低了上猝灭反应。

3. 猝灭剂的种类和浓度

凡非硫、磷化合物均可造成猝灭，相同浓度不同种类的化合物猝灭作用强度顺序是：烃类 > 酮、醇等有机物 > 二氧化碳 > 水。烃类猝灭作用最强，水无猝灭作用^[16]。

同一猝灭剂，猝灭作用随浓度增加而增大，不少文献报道了引起

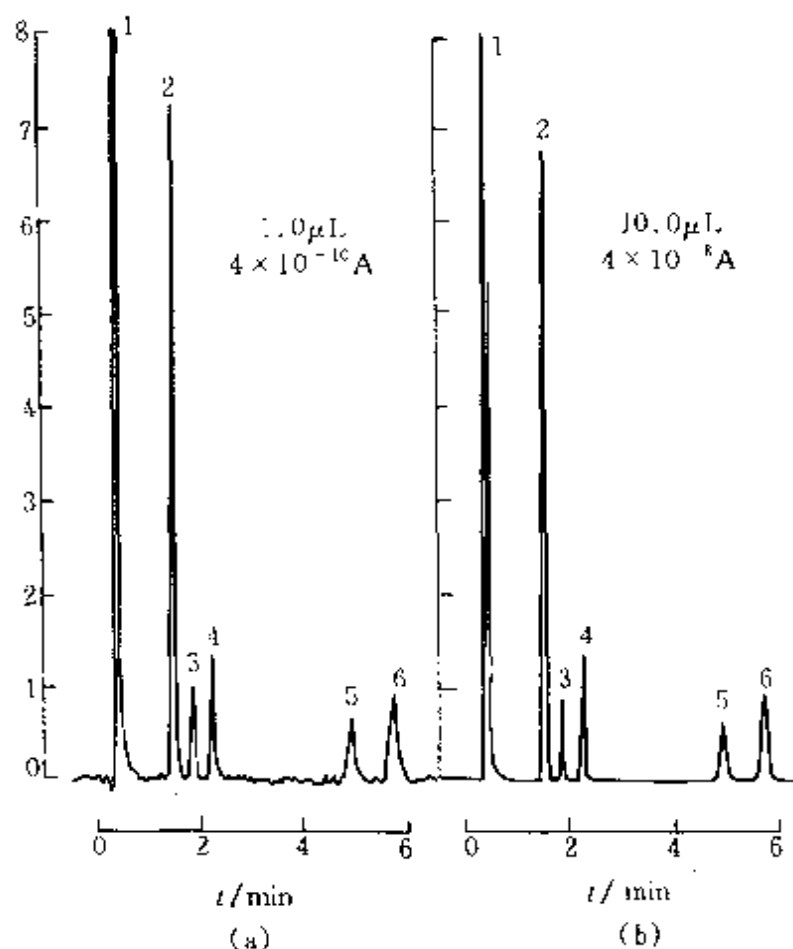


图 6-10 DFPD 基本消除猝灭色谱图^[6]

1—溶剂；2—乙拌磷；3—甲基对硫磷；4—马拉硫磷；5—甲基三硫磷；6—乙硫磷

硫明显猝灭的最小烃浓度，一般认为应大于 $(1 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-7})$ g/s(C)。已有各种定量评价猝灭作用的方法。Efer 等^[19]在 SFPD 上，定量测定了壬烷浓度对 5mg 2-乙基噻吩猝灭的影响。纵坐标为无猝灭相对值，100% 示无猝灭。横坐标为猝灭剂（壬烷）量。见图 6-11。该图表明：①猝灭程度与壬烷浓度不是简单的线性关系；②壬烷浓度大于噻吩 10~50 倍时，猝灭作用就十分明显。当大至近 700 倍时，噻吩峰则完全消失。这样的浓度比，在实际样品中是经常出现的。所以，用 SFPD 准确定量，必须考虑猝灭的影响。

另外，检测器的温度和柱温对猝灭也有一定的影响，猝灭随检测器温度升高而增强。柱温对猝灭产生间接影响：柱温高引起固定液流失大，当流失浓度达到一定值时，即造成猝灭。

4. 猝灭的发现和防止

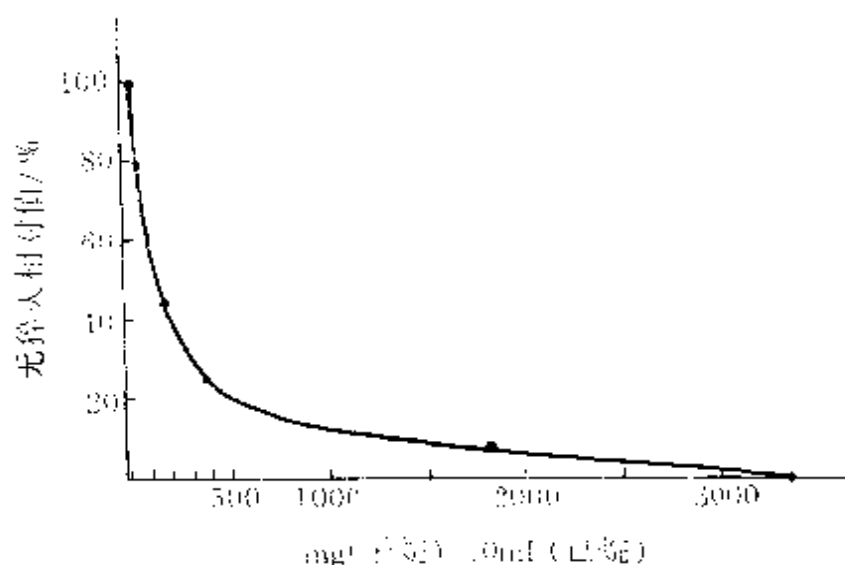


图 6-11 壬烷浓度对猝灭的影响

(1) 发现 实际工作中如何发现猝灭？可用下两种方法：①保持组分量不变，改变进样体积，观察 FPD 响应值的变化。如果响应值不变，示无猝灭，如果响应值随进样体积而改变，即为猝灭。②用 FID 监视烃类的流出，如发现 FID 图中有浓度较大的烃类峰，且保留时间与 FPD 中硫（磷）化物一致，则该硫（磷）化物可能有猝灭的影响。

猝灭最容易出现在以下两种情况：一是组成复杂的样品，往往不能将硫、磷组分与其他化合物完全分离，造成猝灭；二是硫、磷组分处在大溶剂峰的尾部，造成溶剂猝灭。

(2) 防止 目前，防止猝灭的方法有两种：一是分离；二是用 DFPD 或 PFPD。通过色谱柱分离条件选择，使烃类和含硫、磷化合物完全分离。这对一般样品是不难做到的，但对极复杂的样品，如煤油、汽油中痕量硫化物的检测，出现烃类与硫化物峰重叠是不可避免的。这时只有用第二种方法。

四、响应值与分子结构

在 SFPD 上，硫、磷化合物的结构对其响应值的影响，文献报道不尽一致。有的文献认为 SFPD 对硫的响应仅与分子中硫原子数有关，而与分子结构无关。而多数文献认为 SFPD 的响应与化合物的分子结构有关。但其响应大小顺序不同作者又有差别；Mizany^[20]报道不同氧化

态的硫化物在 SFPD 上响应大小顺序是二硫醚>硫酸酯>硫砜>硫醚>亚硫酸酯。而 Sugiyama 等^[21]报道的顺序是：丁硫醇>硫羟烷>噻吩>丁硫醚>苯硫酚>苯并噻吩>苯硫醚>苯二硫醚。前者是二硫醚的响应大于硫醚，而后者则相反。

Sass 和 Parker^[22]报道：各种类型有机磷化合物的摩尔响应值 (MR) 是不等的。其中磷酸酯和磷酸酯的 MR 值基本相等，如以此为“正常”值，那么，含二烷基氨基烷基磷酸酯的 MR 值约为“正常”值的一半至 1/7，而含二卤 (F 或 Cl) 的磷酸酯又比“正常”值约高 30%。有趣的是某些有机磷化合物在 SFPD 上的 MR 值变化竟与 NPD 相似 (表 6-3)。表 6-4 为四类有机磷化合物在单和双 FPD 上响应值的比较。

表 6-3 某些有机磷化合物在 FPD 和 NPD 上 MR 值的比较^[22]

化合物	结 构 式	MR	
		FPD	NPD
DIMP	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	19.80	20.1
DMMP	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	20.5	21.6
Sarin	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{F} \end{array}$	16.8	17.5
Tabun	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	17.1	18.3
VO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	9.0	10.7
VX	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	12.8	13.4

表 6-4 在 SFPD 和 DFPD 上某些有机化合物响应值的比较^[23]

化合物名称	注入量/ng		响应值/ $10^{-5}A$ ^①		响应比 (R_2/R_1)
	化合物	P	SFPD (R_1)	DFPD (R_2)	
磷酸三乙酯	20	3.4	7.5	28.1	3.7
磷酸三正丁酯	20	2.3	4.2	18.1	4.3
磷酸三苯酯	20	1.9	2.0	7.2	3.6
亚磷酸三乙酯	20	3.7	21.1	37.1	1.5
亚磷酸三正丁酯	20	2.5	5.8	7.5	1.3
亚磷酸三苯酯	20	2.0	11.1	14.1	1.3
硫代磷酸三乙酯	20	3.1	28.1	27.9	1.0
甲基对硫磷	20	2.3	16.1	16.2	1.0
对硫磷	20	2.1	15.1	15.3	1.0
三苯磷	20	2.4	18.2	19.4	1.1

① A 为峰面积。

表 6-4 表明：①DFPD 响应值大于 SFPD；②单、双 FPD 的响应比与化合物的结构密切相关，可用此值来鉴别不同类型的有机磷化合物。

在 DFPD 和 PFPD 上，硫（磷）化合物的响应值基本上与分子结构无关，而是硫（磷）原子流速的函数。

五、线性范围

1. 硫型

因 FPD 硫型为非线性响应，故不能称“线性范围”，而将 FPD 保持单幂响应的范围(The range of unipower response)作为该项性能指标。它是检测器的灵敏度保持在 10% 以内的硫原子质量流速范围。如用单幂响应的上限与检测限之比来表示，典型值为 $10^2 \sim 10^3$ 。或从 $5 \times 10^{-11} \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{g/s (S)}$ 。

2. 磷型

FPD 磷型的线性范围是磷的灵敏度保持不变，偏差在 5% 以内的磷原子质量流速范围，典型值为 $10^3 \sim 10^5$ ，或从 $5 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-8} \text{g/s (P)}$ 。磷型线性范围可用实际色谱图法测量。

第五节 检测条件的选择

硫、磷化合物的检测条件比较相近，其他杂原子有机物和有机金属化合物的检测条件又另有要求。

一、硫、磷检测

硫、磷相比，硫检测条件比较苛刻，选择时应慎重些。通常 FPD 检测条件选择，主要针对最佳响应值（灵敏度）进行。影响响应值的主要因素是气体流速、检测器温度和样品浓度。为了改善灵敏度和线性，还经常采用化学线性化方法。当使用毛细管柱时，如何使 FPD 与之适应，也是检测条件中必须考虑的问题。

1. 气体流速的选择

通常 FPD 中用三种气体：空气、氢气和载气。 O_2/H_2 比是影响响应值最关键的参数，其次是载气种类和流速。

(1) O_2/H_2 比 所谓 O_2/H_2 比，系指 FPD 火焰中从空气来的 O_2 与 H_2 气流速比。它决定了火焰的性质和温度，从而影响灵敏度。早期曾用纯 O_2 ，实验表明空气和纯 O_2 无差别，现多用空气。

最佳 O_2/H_2 比随 FPD 的结构而异，文献值也有很大的差别。所以，很难推荐一个适于各种 FPD 的 O_2/H_2 比。工作中应针对 FPD 型号和被测组分，参照仪器说明书，自己实测最佳 O_2/H_2 比为妥。

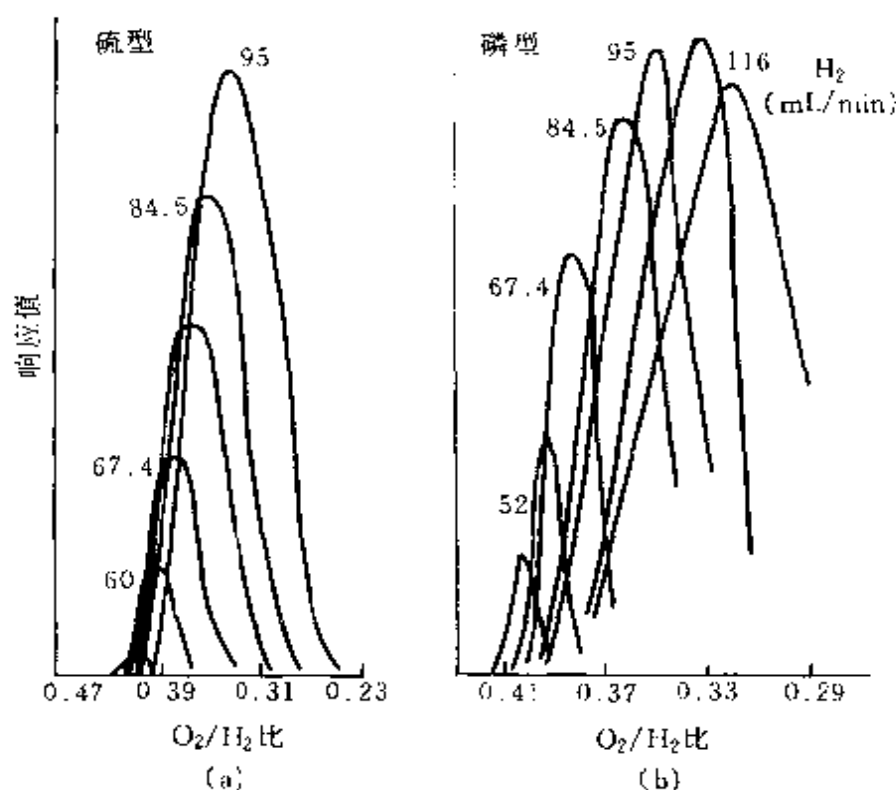


图 6-12 硫、磷响应值与 O_2/H_2 比关系图

①SFPD: 图 6-12 为硫、磷响应值与 O_2/H_2 比的关系^[11]。该图表明: 硫、磷响应值均随 O_2/H_2 比改变而明显变化, 两者相比, 硫的最佳 O_2/H_2 比要求较严, 低于最佳值, 火焰不稳定, 响应值下降; 高于最佳值, 由于以下两原因, 也使响应值下降: 一是火焰温度升高, 不利于 S_2 分子形成; 二是 O_2 浓度增加, 将产生下竞争反应: $S + 1/2O_2 \longrightarrow SO$, 使 S_2 分子浓度下降。磷的最佳 O_2/H_2 比范围宽些, 比较容易达到最佳状态。

通常 SFPD 最佳 O_2/H_2 比为 0.2~0.4; 有的为 0.1~0.2, 变化较大。但同一型号 SFPD, 硫的 O_2/H_2 比稍高于磷, 见表 6-5。

表 6-5 某些商品 FPD 的气体流速及最佳 O_2, H_2 体积比

FPD 类型和型号		磷或硫型	气体流速/(mL/min)				O_2, H_2 体积比	文献
			H_2	O_2 (Air1)	Air(Air2)	N_2 (He)		
SFPD	通常 FPD	[P]	200	10	80	60	0.13	[2]
		[S]	70	10	30	60	0.23	
	反型 FPD	[P]	200	20	50	60	0.15	[2]
		[S]	50	10	10	60	0.41	
	DFD51	[P 或 S]	40		40	(36)	0.21	[13]
	Melpar 100AT	[S]	120	10	10	30	0.21	[13]
	P. E. Sigma 1	[S]	50		83.5	60	0.35	[24]
	H. P. 6890 型	[P]	150		110	60(加尾吹)	0.15	[25]
		[S]	50		60	60(加尾吹)	0.25	
	P. E. 3920	[S]	68		124	(30)	0.38	[26]
	Tracor-560	[S]	82	—	109	(30)	0.28	[26]
	Varian 3700	[S]	144	—	205	(30)	0.30	[26]
DFPD	Varian 3700	[S]	144	(76)	(166)	(30)	0.35	[26]
	上分 1901	[P]	216	(123)	(226)	16	0.34	[27]
		[S]	174	(82)	(208)	16	0.35	
	Patterson	[P 或 S]	140	(80)	(170)	(30)	0.38	[5]
PFPD		[P 或 S]	10	—	20	(8)	0.42	[8]

②DFPD: 图 6-13 为 DFPD 中各种气体流速对硫、磷、烃的响应和基流的影响。

该图表明: ①在空气保持恒定时, 硫 磷的响应值 (I_S, I_P) 均随 H_2 流速增加而增大, 同时烃干扰 (I_C) 和基流 (I_B) 随氢流速增加而减小。最佳氢流速约为 140mL/min; ② I_S, I_P 以及 I_C, I_B 在空气 1 约为 70~95mL/min 时, 基本恒定, 大于此流速后, I_S 和 I_P 下降。最佳

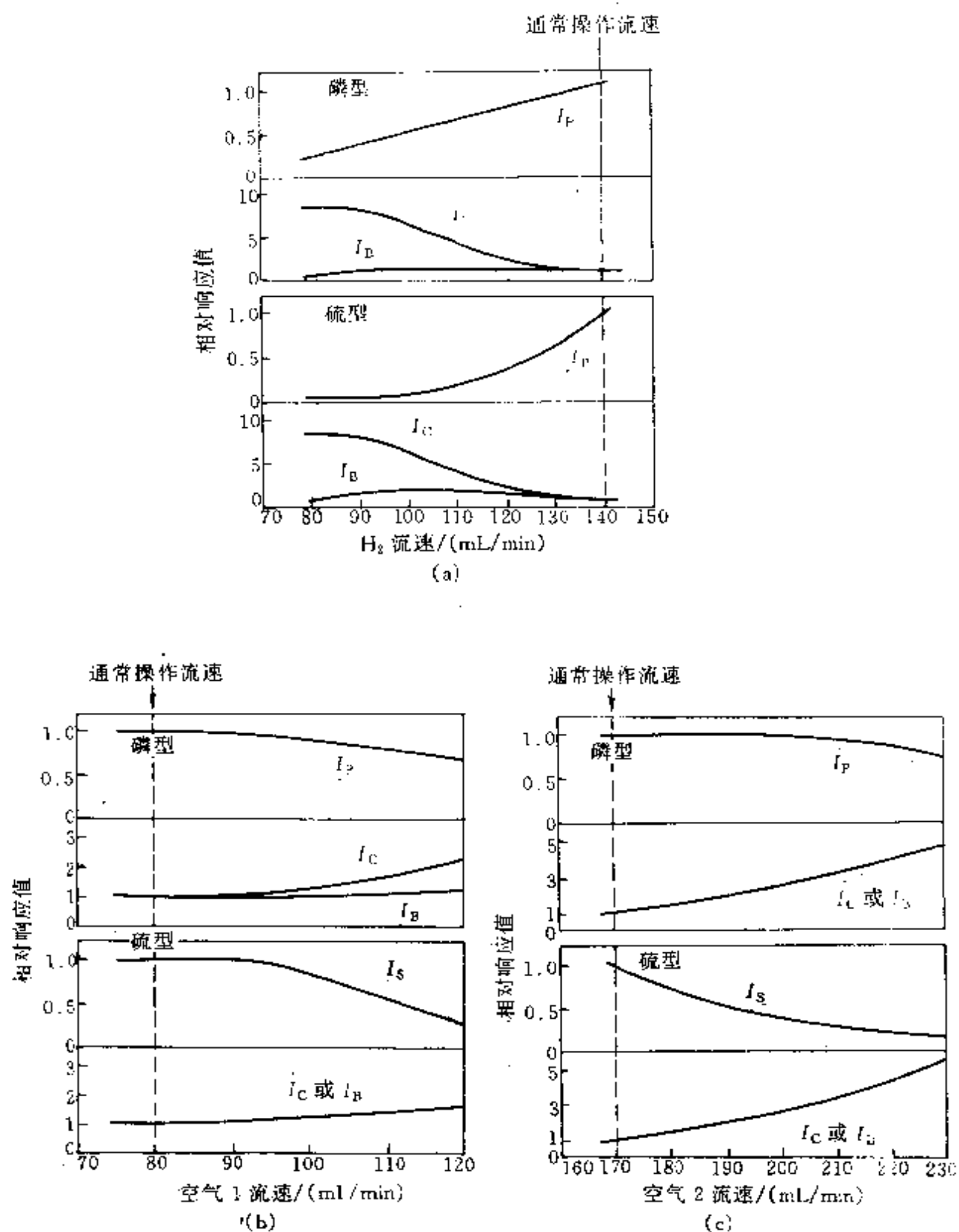


图 6-13 DFDP 中三种气体流速对响应值和基流的影响

空气 1 约为 80mL/min; ③ I_S 、 I_P 值随空气 2 增加而减小, 最佳空气 2 约为 170mL/min; ④硫、磷的最佳 O_2/H_2 比是一致的, 因此, 从 S 型

换至 P 型，只需更换滤光片。

但曾娅娣等^[27]在 1001 型气相色谱仪 DFPD 上，对操作条件优化时发现，硫的最佳气体流速与磷不等，见表 6-5。这可能与 DFPD 的结构有关。

表 6-5 表示：不同型号 DFPD 得到的 O_2/H_2 比相近。

③PFPD：PFPD 使用外预混后才进入检测器的 O_2/H_2 混合气。该气分成二路：一为富空气与氢混合气，体积比为 2.7 : 1；另一为富氢与空气混合气，体积比为 1 : 1。通过针形阀控制两预混气的流速，即可调整脉冲火焰中的 O_2/H_2 比。对内径 2mm、长 16mm 的石英燃烧管，两种预混气在 PFPD 内进一步混合燃烧，经计算约为 H_2 10mL/min，Air 20mL/min，即此时之 O_2/H_2 比为 0.42。对内径为 3mm 的燃烧管两种气体的流速应适当提高。

(2) 载气种类和流速 氮、氢、氢气均可作载气。不同文献报道 SFPD、DFPD 和 PFPD 的载气种类和流速对响应值的影响是一致的。

①SFPD：Cardwell 等^[12]在 SFPD 上测定了不同载气及其流速对二苯基二硫醚响应值的影响，见图 6-14。三种载气及其流速，对硫型响应值有不同影响； N_2 载气在低流速时，响应值随流速增加而增大，达 20 μ L/min 后，流速增加，响应值下降；He 在一定范围内，随流速增

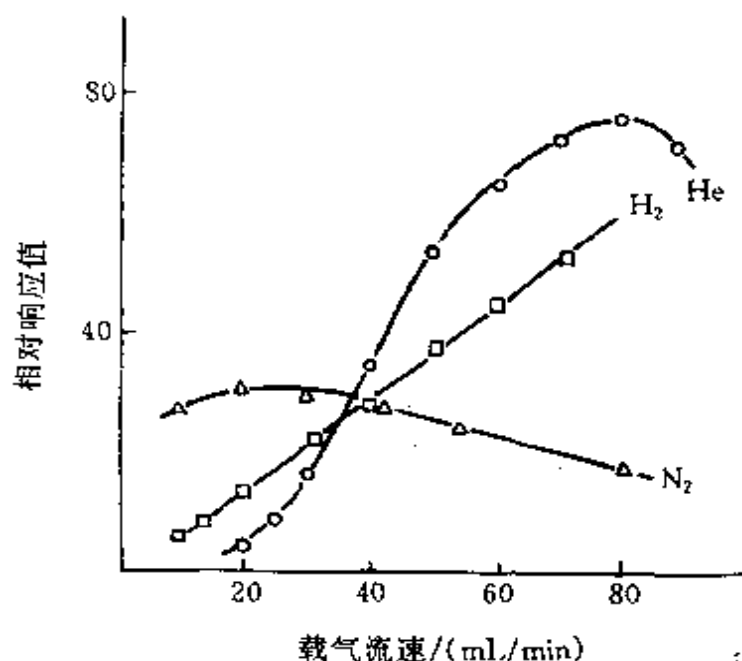


图 6-14 载气种类及流速对硫响应值的影响

加响应值增大,至很高流速时才逐渐降低。 H_2 载气在相当大范围内,响应值随流速增加而增大,最适于作 FPD 载气。

文献[24, 28]也报道在 N_2 载气时, SFPD 对硫的响应值随流速的增加而减小。所以, S 检测不宜用 N_2 作载气,用 He 、 H_2 均可,最好用 H_2 。

在 P 型操作时, N_2 流速对响应值影响不大,三种载气均可使用。

Patterson^[5]在 DFPD 上比较了 N_2 和 He 载气对响应值和基流的影响,认为 He 比 N_2 响应值大,基流小。

Amirav^[9]在 PFPD 上,比较了 He 和 H_2 载气及其流速对 PFPD 响应值的影响。实验表明:随着 He 流速增加,样品被稀释,灵敏度下降,当大于 $6\sim 8\text{mL/min}$ 时,由于燃烧器内混合区扩大,使发射时间开始

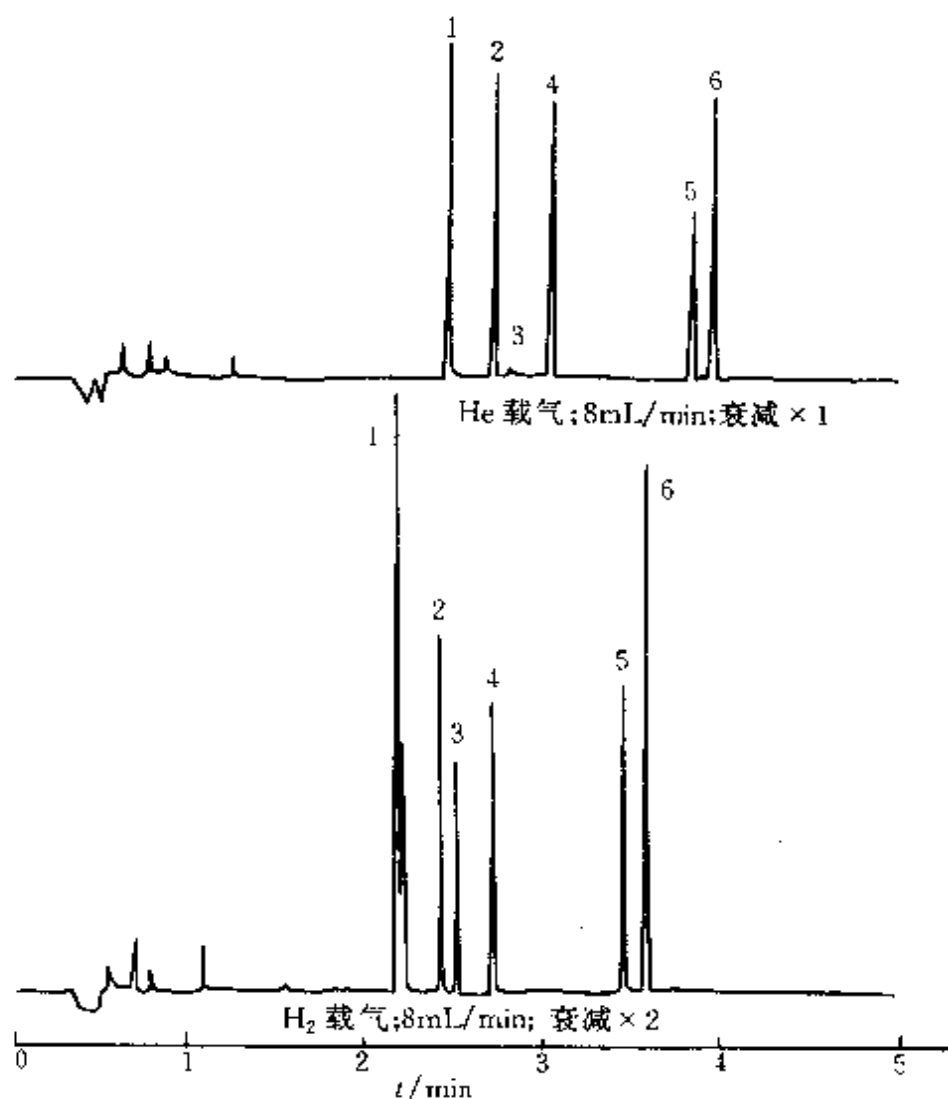


图 6-15 He 和 H_2 载气对含磷农药分析的比较

1—二嗪农; 2—甲基对硫磷; 3—分解产物; 4—对硫磷; 5—甲基三硫磷; 6—乙硫磷

减小。用氢作载气减小了稀释作用，在大载气流速时灵敏度最高。图 6-15 表明了 He 和 H₂ 流速均为 8mL/min 时，后者峰高响应较前者约大 3 倍。H₂ 作载气的分析时间短、峰宽窄。氢载气又是 PFPD 内所需之氢，不用再另加氢气。氢载气流速最大可达 40~50mL/min，但流速

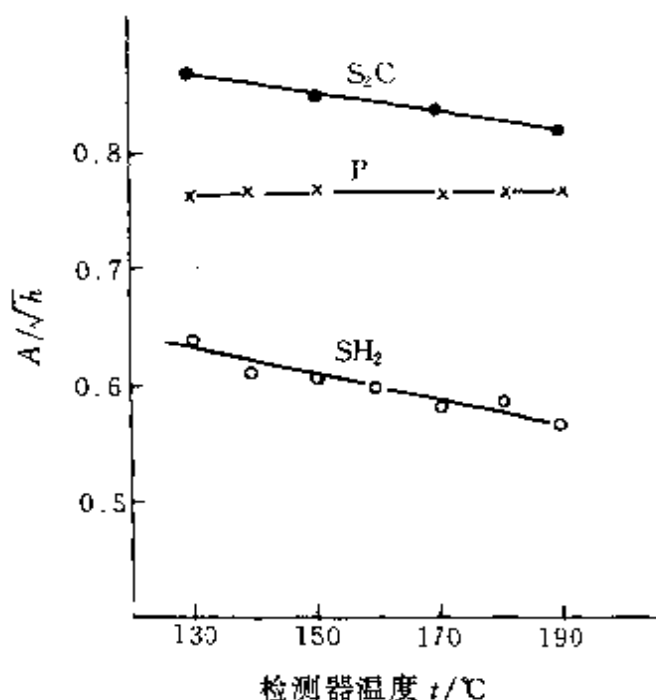


图 6-16 检测器温度对硫和磷的响应值的影响

大至 8~10mL/min 以上，灵敏度基本恒定，线性下降。填充柱也可用氢作载气与 PFPD 相连。但在汽化室的高温下，氢易造成样品催化分解，而 He 较稳定。图中 3 号峰即为分解产物。

综上所述，FPD 用 H₂ 载气最佳；氦次之；N₂ 最差。

2. 检测器温度

检测器温度也是影响响应值的重要参数之一。SFPD 温度对硫和磷的响应值有不同的影响：硫的响应值随检测器温度升高而减小；而磷的响应值基本上不随

检测器温度而改变，见图 6-16。

温度对硫响应值的影响主要是基于火焰温度低有利于 S₂⁺ 分子的形成。可以认为检测器温度低也使火焰温度偏低，响应值增大。其次，基线噪声还随检测器温度升高而增大。实验表明：SFPD 温度从 80℃ 升至 200℃，其峰高响应下降 3~4 倍，基线噪声增加 2~3 倍，硫化物的 n 值从 1.7~1.9 下降至 1.2~1.4。所以，硫化物的信噪比随检测器温度升高而下降。硫检测时，如希望提高灵敏度，应尽量降低 SFPD 的温度，但还要保证样品不会冷凝。最低不能小于 125℃，以确保水不冷凝。

PFPD 温度对响应值的影响基本同 SFPD。

PFPD 温度对硫、磷的响应值均有显著影响。如对两种磷型农药混合物响应值的影响表明：检测器温度低（如 140℃），灵敏度也低，特别是挥发性小的化合物更低。偏低的主要原因是这些有机磷化合物在燃烧管壁上

吸附。当温度增加至 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 以上, 响应值偏低的现象已消除。在 $220 \sim 250^\circ\text{C}$ 响应仅取决于磷含量, 而与化合物的挥发性无关。但对挥发性硫化物, 灵敏度随 PFPD 温度降低而增大, 100°C 比 200°C 时灵敏度高 2 倍, 噪声下降 1.5 倍。另外, PFPD 中火焰频率随温度增加而线性增大。

3. 样品浓度

在一定的浓度范围内, 样品浓度对磷的检测无影响, 而与硫的检测却密切相关。

SFPD 用于磷化物分析, 在线性范围内不同进样量时, 单位样品量 (摩尔响应或质量响应) 的响应值是恒定的, 即灵敏度与样品浓度无关。

由于 SFPD 对硫的响应与其量成指数关系, 即在低硫浓度时, 单位硫量的响应值低; 而高硫浓度时, 单位硫量响应值高。这样, 两个具有不同 n 值的硫化物, 其相对响应值将随样品浓度而改变。图 6-17 为二甲

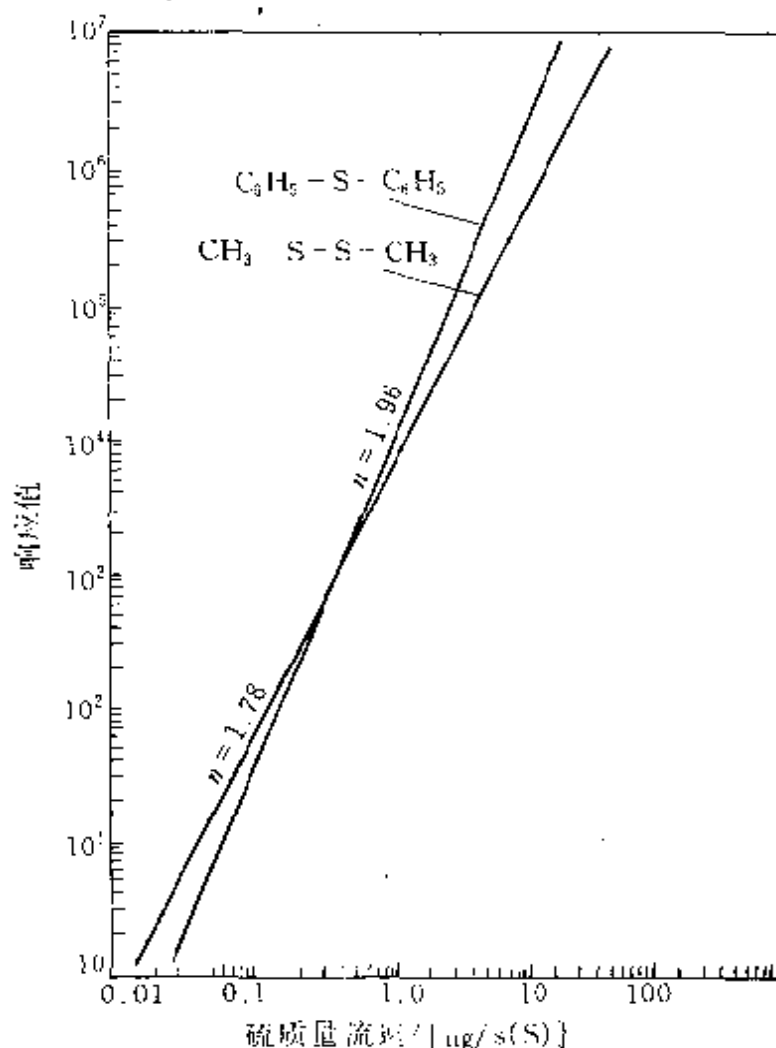


图 6-17 二甲基二硫醚和二苯硫醚的响应值与样品量关系图

基二硫醚和二苯硫醚的响应值与样品量关系图。其 n 值分别为 1.78 和 1.96。当样品量小于约 0.3ng/s 时,前者响应值大于后者;而样品量大于此值,结果即相反。另外, n 值还与 O_2/H_2 比、检测器的温度等有关。所以,硫化物定量时,标准与被测务必在相同的条件下进行。

4. 化学线性比

如上节所述,硫浓度越低,FPD 对硫的响应值越小。这对硫的痕量分析是十分不利的。为了改善痕量分析的灵敏度,可采用化学线性化 (chemical linearization) 或称掺入本底硫 (background sulfur doping)。它可使硫族 (S、Se、Te) 化合物的灵敏度增大,其他杂原子化合物无影响^[28]。

(1) 原理 在连续向 FPD 中掺入恒量硫化物,提高本底硫浓度 (S_B) 时,被测硫化物浓度 (S_A) 越低,峰高响应增加倍数越大;随着被测硫化物浓度增大,峰高增加倍数变小;当被测硫化物为高浓度时,峰高响应不受本底硫的影响,使被测硫化物达线性响应。含硫组分峰高增加的倍数 (f) 可用下式计算:

$$f=1+2(S_B/S_A)$$

图 6-18 为掺入不同量二硫化碳 (I ~ III) 和未掺入 (IV) 情况下,二苯基硫醚响应值对硫原子质量的校准曲线。该图表明:掺入本底硫越多,同一硫原子质量的峰高响应越大,越接近线性。通常可使硫检测灵敏度提高 4~5 倍。检测极限达 2~10pg/s(S)。该法也可提高有机硒和碲化合物的灵敏度。另外,掺入本底硫还可增强 FPD 抗烃和 CO_2 干扰的能力。

该法的缺点是线性范围较窄,仅 1.0~1.5 数量级。如实际样品中几个硫化物的浓度差别较大,不宜采用。

(2) 掺硫方法 通常是将 CS_2 、 SO_2 或 SF_6 等挥发性硫化物掺入氢气或空气流路中(不要加至载气中),进入 FPD。也可掺入挥发性硒或碲化合物。

掺入方法通常有两种:①渗透管法。将通入 FPD 的气体分成两路,一路经内有渗透管的全玻璃容器,带着渗出的气体 S 与另一路混合后,进入 FPD,调节二路气体流速,即可控制掺入 S 浓度。②预混法。先

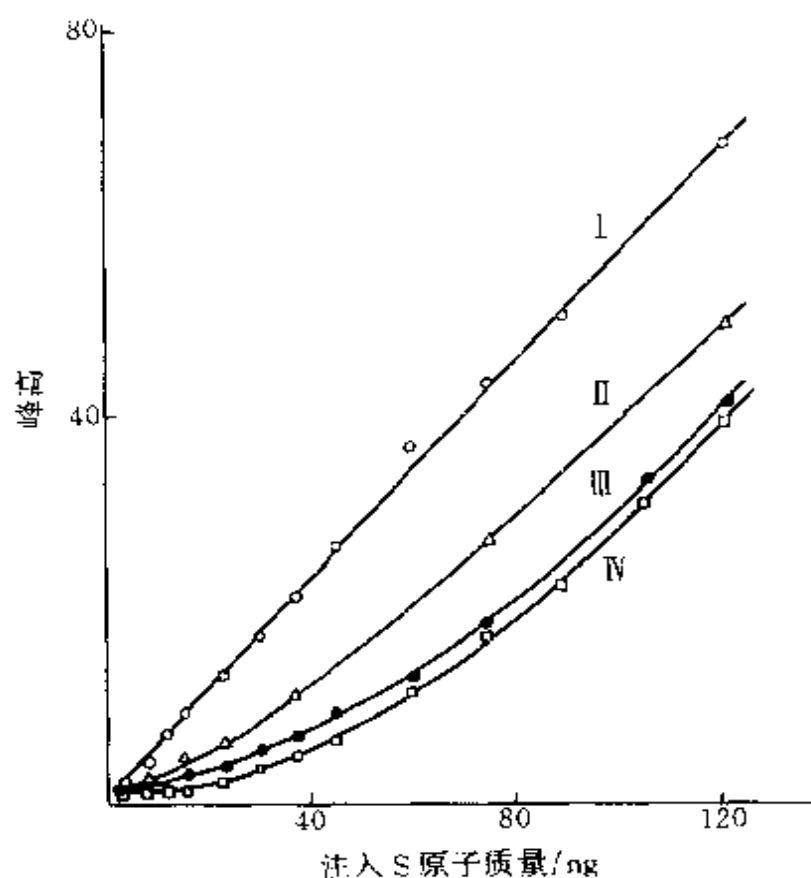


图 6-18 掺入不同本底硫的校准曲线

I ~ III 加入不同量 CS_2 本底；IV 无本底

将掺入硫气体配入一气体钢瓶中，充分混匀，调节该预混气和氢或空气流速，即可得到所需之浓度。

5. FPD 的改装

毛细管柱内体积小，要求 FPD 的死体积亦小，方可保持柱后峰不变宽。但早期商品 SFPD 在设计时仅考虑接填充柱，死体积较大。当这种 SFPD 与毛细管柱相接时，气体不能快速通过检测器，样品与热金属表面接触，易被吸附。结果峰形拖尾，柱效严重下降。Burinaga 和 Farwell^[29]对发光室提出了两种改进方案（见图 6-19）：①在屏蔽罩外加一段 6mm 内径、20mm 高的 Pyrex 玻璃管（a）；②在原不锈钢喷嘴上加一段 2mm 内径、4mm 高的石英管作喷嘴，然后在屏蔽罩内再加一段 4mm 内径、23mm 高的石英管（b）。结果死体积分别为原来的 8 和 20 分之一；使气流成层流流过 SFPD，且减小了内表面的吸附。

图 6-20 为 6 种含硫气体在改装前后 FPD 上色谱图的比较。可见，

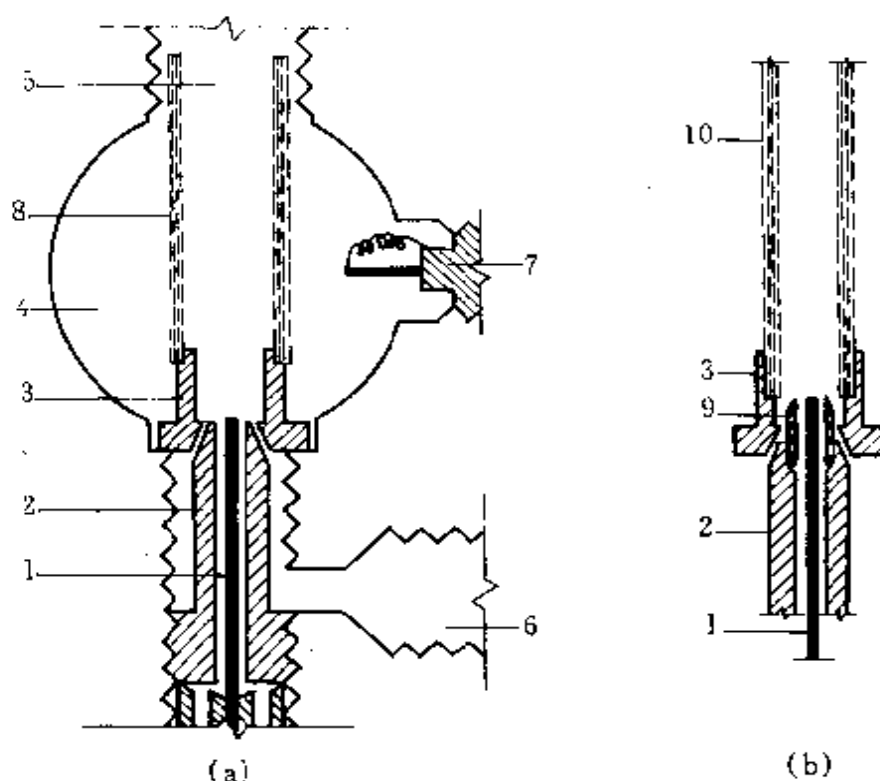


图 6-19 通常 Tracor/Meloy/Melpar FPD 改装剖面图

1—毛细管柱；2—不锈钢喷嘴；3—屏蔽罩；4—检测器死体积；5—出口；6— H_2 入口；
7—点火器；8—6mm 内径×20mm 高的 Pyrex 玻璃管；9—2mm 内径×4mm 高石英
英喷嘴；10—4mm 内径×23mm 高石英管

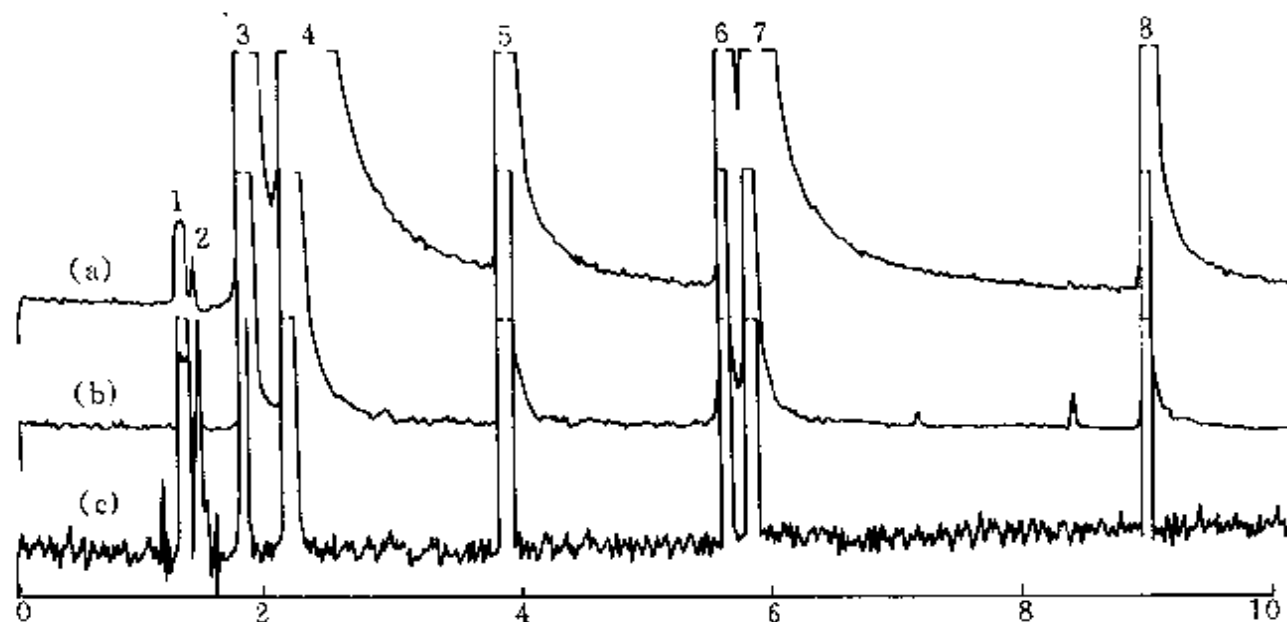


图 6-20 改装前后色谱图的比较

(a) 改装前；(b) A 方案改装；(c) B 方案改装

1—空气；2— CO_2 ；3— H_2S ；4— OCS ；5— CH_3SH ；6— CH_3SCH_3 ；
7— CS_2 ；8— CH_3SSCH_3

死体积越小，柱效越高。Gaines 等^[30]用此改装方案实际测定了大气中的硫化物，取得了较好的效果。

二、其他杂原子有机物和有机金属化合物的检测

早在 60 年代 Juvet 等^[31]就对 FPD 检测 Ti、As、Zr、Rh、Cr、Mo、W、Sn、Al 等金属螯合物和卤化物进行了研究。以后，Aue 等^[32,34,35,38]又用 FPD 系统地研究了 Ge、Sn、Ru、Ni、Cr、Fe、Mn、Sc、Os、B、As、Co、Mo、Re、Sb、N、Pb、Bi 和 C 等元素的检测。最近，H. Jing 和 Amirav^[40]报道了 PFPD 上 27 种（包括 S、P、C）元素的选择性检测条件。对硫、磷以外各元素的检测，按其响应规律可分为两类：平方响应和线性响应。

1. 平方响应

响应值与进入 FPD 中杂原子流速的平方成正比，硫族的 S、Se、Te 三元素和 Br 属该类型。Se、Te 同 S 均为周期表中 6A 元素，它们在 SFPD 上的响应特征和检测条件与 S 基本相同。Filnn 和 Aue^[32]报道

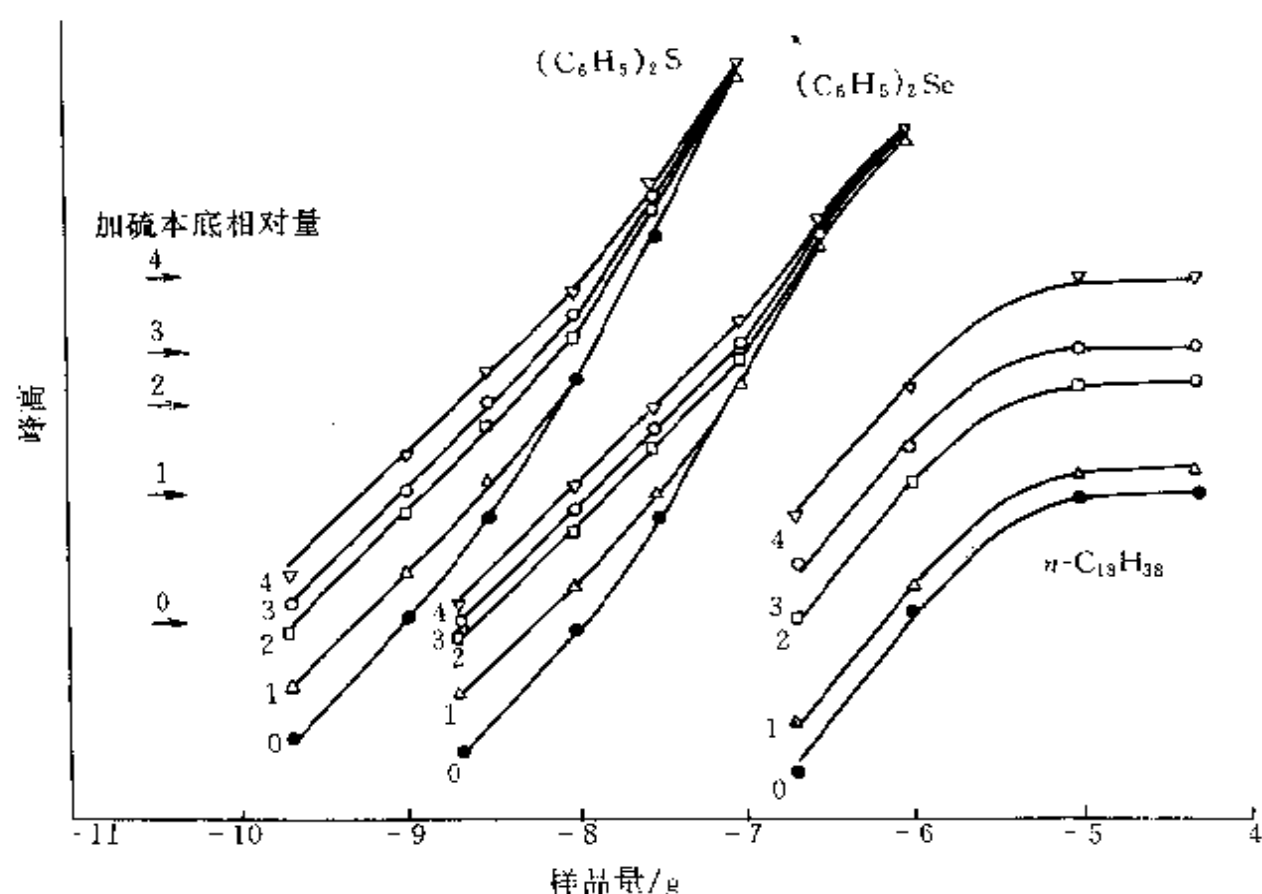


图 6-21 不同本底 S 时，S、Se 和 C 的校准曲线

Se 的最佳响应流速与 S 相近, O_2/H_2 比为 0.12~0.15, Se 光谱的最强波长约为 484nm。Se、Te 的响应值同 S 一样为非线性, 即与其原子质量流速的平方成正比。提高本底 S, 也可增加 Se、Te 的灵敏度, 并使之线性化。在最佳条件下, Se 和 Te 的灵敏度大约分别比 S 低 10 和 100 倍。图 6-21 为在双对数坐标纸上不同本底 S 时, S、Se 和 C 的校准曲线。

Se 也会被烃类猝灭, 但猝灭程度较 S 小。见图 6-22, 所以, 可利用增加甲烷量来提高 Se 对 S 的选择性。

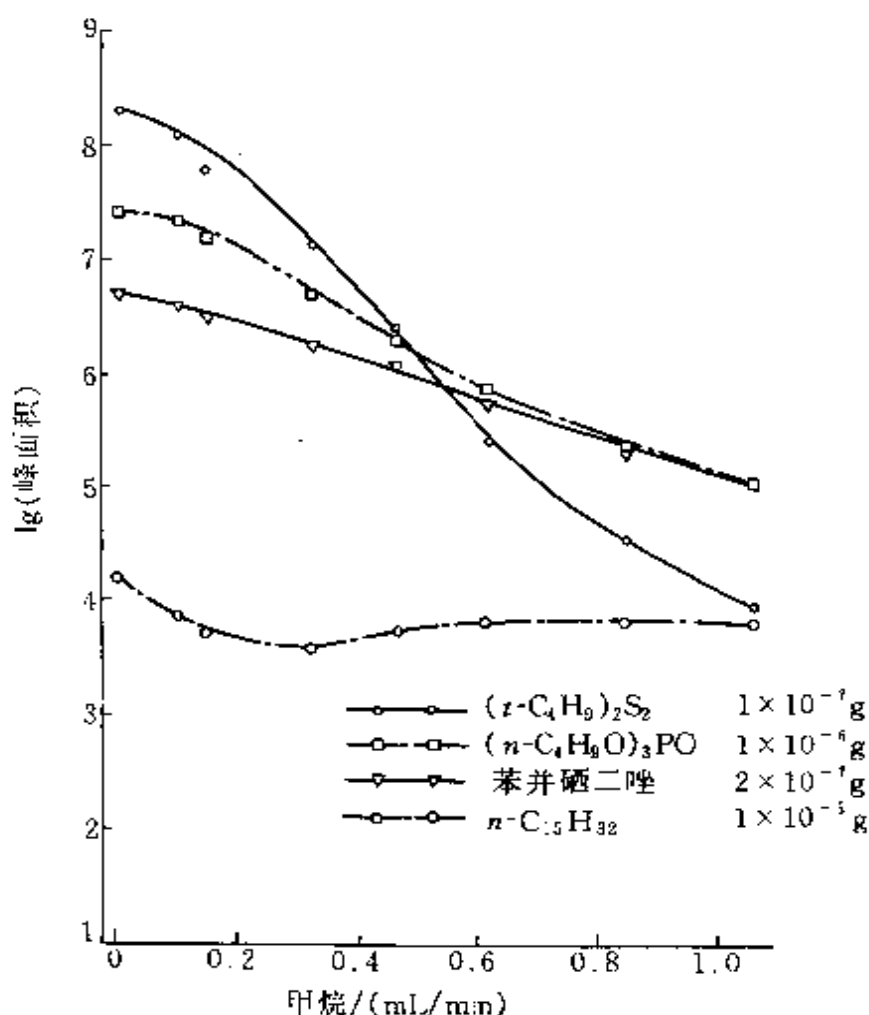


图 6-22 加入甲烷对 Se、S、P 猝灭的比较

这些元素在 PFPD 上的检测条件和性能指标见表 6-9。

2. 线性响应

除上 4 元素外, 其他均为线性响应。该类化合物研究较多并有特

殊发光机理的是有机锡和锗。

Sn、Ge 均为周期表中 4A 元素，两者光谱特征相似。它们的发光机理有两种类型：气相发光和表面发光。

(1) 气相发光 在通常 SFPD 冷富氢焰（约 300~600℃）中，Sn 和 Ge 分别发出红色的窄 SnH 和 GeH 分子发射光。最大强度波长为 610nm 和 650nm。通常用 610nm 和 650nm 滤光片来检测，检测限分别为 2×10^{-11} g/s (Sn) 和 2×10^{-13} g/s (Ge)。不同文献报道有机锡检测的 O_2/H_2 比为 0.025~0.28，差别较大。

SFPD 气相发光对有机锡的灵敏度和线性范围与原子吸收光谱检测器大体相同，见表 6-6。

表 6-6 GC-FPD 和 GC-AAS 检测有机锡性能比较^[33]

有机锡	最小检测量/pg		线性范围/pg	
	FPD	AAS	FPD	AAS
Bu ₃ Sn ⁺	1.5×10^2	1.5×10^2	$1.5 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^4$	$1.5 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^4$
Bu ₂ Sn ²⁺	1.2×10^2	1.4×10^2	$1.2 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^4$	$1.4 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^4$
BuSn ³⁺	1.0×10^2	1.1×10^2	$1.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$	$1.1 \times 10^2 \sim 1.1 \times 10^4$
Sn ⁴⁺	6.0×10	6.3×10	$6.0 \times 10 \sim 2.5 \times 10^4$	$6.3 \times 10 \sim 6.3 \times 10^4$

另外，Sn 和 Ge 还分别发射出最大强度波长约为 485nm 和 470nm 的淡灰色光，有的文献认为它们是 SnO 和 GeO 发射造成的。用此光谱检测 Sn 和 Ge 的报道不多。

(2) 表面发光 Aue 和 Flinn^[34,35]发现有机锡、锗在洁净的石英表面发射出波长为 350~500nm 的连续光谱，最大强度约为 390nm，呈蓝色。不用滤光片，可适当提高信噪比。检测限可达 5×10^{-16} g(Sn)/s 和 1×10^{-14} g(Ge)/s。图 6-23 为在双对数坐标纸上两种不同响应机理的峰高与样品量校准曲线。表面发光比气相发光灵敏度高 100~1000 倍。图 6-24 为两种检测方法中 Sn、Ge 和 S、C 响应值的比较。气相发光时，S 峰明显大于 Sn、Ge，但在表面发光中相反。表面发光机理目前尚不清楚。

江桂斌等^[36]研制了石英表面发光的 FPD，其燃烧头由三根不同内径的不锈钢管同心焊制而成，从内至外的气流分别为：载气、空气和氢

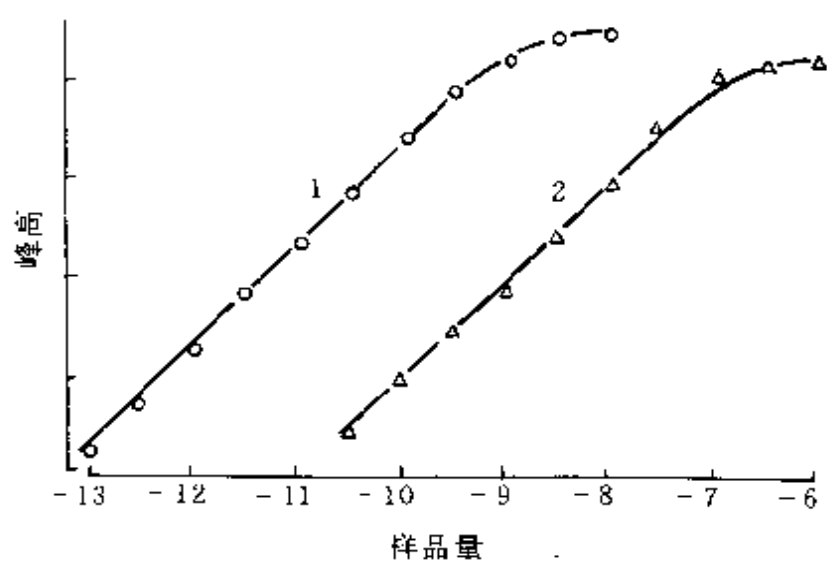


图 6-23 两种不同响应机理的峰高与样品量校准曲线
1—表面发光；2—气相发光

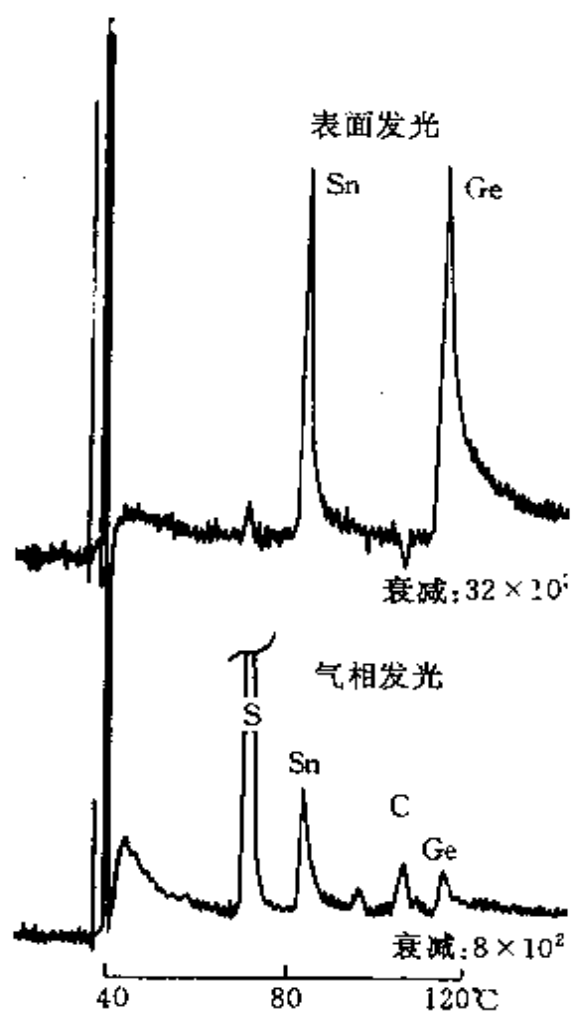


图 6-21 两种检测方法中 Sn、Ge 和 S、C 响应值的比较

气。在燃烧头外套一根长约 6~7cm 的石英管供表面发光。该 FPD 火焰稳定，重复性好。用于实际水和沉积物样品中有机锡检测并与原子吸收光谱分析对照，两者十分吻合^[37]。

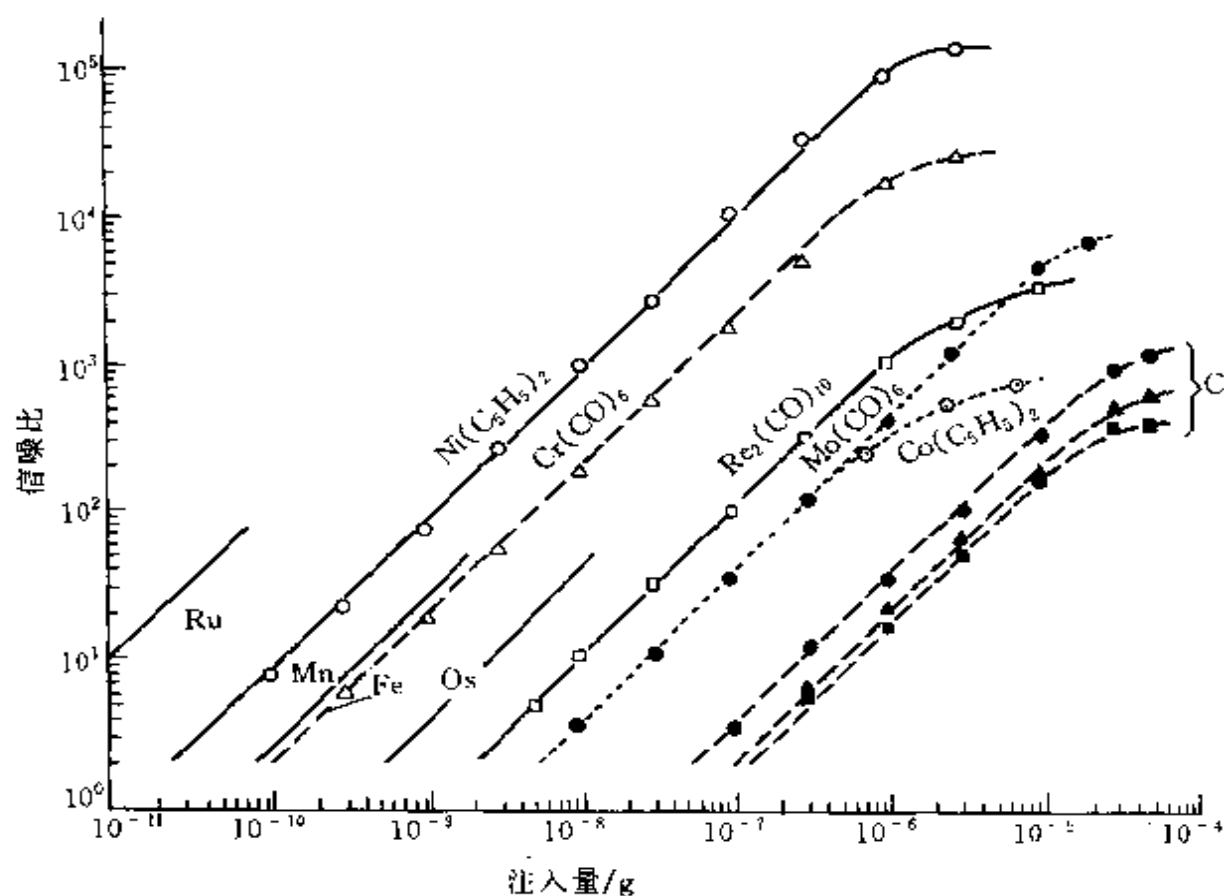


图 6-25 过渡金属化合物在 SFPD 上的校准曲线

Ru—二茂钌；Mn—甲基环戊二烯三羟基锰；Fe—二茂铁；Os—二茂锇

不同结构或方式的 FPD 在有机锡检测的灵敏度上，有很大差别。SFPD 灵敏度高于 DFPD，特别是无滤光片和表面发光方式灵敏度较高。见表 6-7。

表 6-7 不同 FPD 对有机锡的检测限 (pg)^[38]

FPD 结构或方式	丁基锡			苯基锡		
	一丁基	二丁基	三丁基	一苯基	二苯基	三苯基
SFPD	7~1500	11~1500	10~1500	22~500	195~500	20~500
SFPD ^①	2.0 ^②	0.25	1.6	1.7	4.9	4.7
SFPD	3.7 ^②	3~30	3.4~100	11.5	4.4	4.7
SFPD (无滤光片)	8	14	3	—	24	12
表面发光 (SFPD)	0.8~3 ^③	0.7~3	0.8~3	0.8	2.3	—
DFPD	270	180	160	—	—	455

① 文献 [42]。

② 以 Sn 计。

图 6-25 为某些过渡金属化合物在 SFPD 上的校准曲线图。表 6-8 列出了其最佳检测条件和检测限 [摩尔/s (元素)], 并与相同条件下烃类的检测限作了比较。

表 6-8 某些过渡金属化合物在 SFPD 上的检测条件及最小检测量^[39]

元素	化合物	柱温/ ℃	H ₂ 流量/ mL/min	Air 流量/ mL/min	检测限/ mol/s	滤光片 长度/nm	O ₂ 与 H ₂ 体积比
Ru	Ru(C ₅ H ₅) ₂	155	300	80	1×10 ⁻¹⁵	无	0.056
Cr	Cr(1fa) ₃	—	70	50+50O ₂	2×10 ⁻¹³	520	0.86
		160	180	35O ₂	2×10 ⁻¹¹	425.4	0.19
Cr	Cr(CO) ₆	60	300	55	5×10 ⁻¹⁴	无	0.038
Ni	Ni(C ₅ H ₅) ₂	130	300	55	1×10 ⁻¹⁴	无	0.038
Mn	C ₅ H ₅ CH ₃ Mn(CO) ₃	130	300	55	5×10 ⁻¹⁴	405	0.038
Fe	Fe(C ₅ H ₅) ₂	130	300	60	5×10 ⁻¹⁴	无	0.042
		—	140	60+27O ₂	8×10 ⁻¹²	无	0.28
Os	Os(C ₅ H ₅) ₂	170	300	60	2×10 ⁻¹³	无	0.042
Re	Re ₂ (CO) ₁₀	132	300	55	6×10 ⁻¹³	无	0.038
Mo	Mo(CO) ₆	52	300	55	2×10 ⁻¹²	无	0.038
Co	Co(C ₅ H ₅) ₂	120	300	55	3×10 ⁻¹²	无	0.038
C	苯	130	300	60	4×10 ⁻¹⁰	无	0.042
C	十二烷	130	300	60	7×10 ⁻¹⁰	无	0.042
C	正己醚	130	300	60	8×10 ⁻¹⁰	无	0.042

表 6-9 列出了 27 种元素在 PFPD 上的检测条件和达到的性能特征。

表 6-9 27 种元素在 PFPD 上的检测条件和性能特征^[40]

元素(X)/ 化合物 ^①	发射 时间	气体组 成 ^②	滤光片	PMT	燃烧管 内径/ mm	峰形	检测器 温度/ ℃	响应 类型	选择性/ [g/g (X/C)]	检测限/ [pg/ s(X)]
S 多种	延时	H	BG12	R647	2	正常	200~ 250	平方	∞	0.2
Se 二苯基硒	延时	H	BG12	R647	2	正常	200	平方	∞	2.5
Te 二苯基 二碲	延时 不延时	H S	GG495 BG12	R647	2 3	正常	220	平方 线性	∞ 150	200 3
Br 多种	延时	H	RG9	R5070	2	正常	200	平方	∞	1000
P 多种	延时	H	GG495	R647	3	正常	300	线性	∞	0.01
Ru 二茂钌	不延时	S	OG590 GG495	R5070 R647	3	正常	350	线性	5×10 ⁴	0.03

续表

元素(X)/ 化合物①	发射 时间	气体组 成②	滤光片	PMT	燃烧管 内径/ mm	峰形	检测器 温度/ ℃	响应 类型	选择性/ [g/g (X/C)]	检测限/ [pg/ s(X)]
Sn 四乙基锡	延时	H	BG12 OG590	R647	3	拖尾 (减小)	350 150	线性	∞	0.03
Mn 甲基环戊 二烯 三烷基锰	不延时	S,A	IF403 BG12	R647	3	拖尾 ($<5\%$)	200	线性	1.2×10^4 3000	0.1
Ge 四乙基锗	延时	H	OG590	R5070	3	正常	200~ 350	线性	∞	0.12
Fe 二茂铁	不延时	S,A	GG495	R647	3	正常	300	线性	2000	0.3
Rh 三乙酰丙 酮铑	不延时	S,A	GG495	R647	3	正常	300	线性	6000	0.3
As 三苯基砷	延时	H	RG695 GG495	R5070 R647	3	拖尾 (减小)	350 200	线性	∞	1 3
Cr 三乙酰丙 酮铬	不延时	S,A	GG495	R647	3	正常	300	线性	1200	1
Eu Eu(thd) ₃	不延时	S,A	OG590	R1463	3	正常	280	线性	10^4	1
Ga 三乙酰丙 酮镓	延时	H	OG550	R647	3	正常	200	线性	∞	1
Ni 二茂镍	不延时	S,A	GG495	R647	3	正常	300	线性	500	1
N 多种	延时	H	RG9 GG495	R5070 R647	3	正常	250	线性	∞	2 200
W 六烷基钨	不延时	S	GG495	R647	3	正常	280	线性	740	2
V 三乙酰丙 酮钒	不延时	S,A	OG590 RG9	R1463	3	正常	320	线性	3000 8000	2 5
Si 多种	不延时	A	GG495	R647	3	正常	300	线性	120	3
B 三羟丙 基硼	不延时	H	GG495	R647	3	正常	200~ 350	线性	640	4
Cu 三乙酰丙 酮铜	延时	H S	OG590 GG495	R5070 R647	3	正常	280	线性	∞	4

续表

元素(X)/ 化合物①	发射 时间	气体组 成②	滤光片	PMT	燃烧管 内径/ mm	峰形	检测器 温度/ ℃	响应 类型	选择性/ [g/g (X/C)]	检测限/ [pg/ s(X)]
Al 三乙酰丙 酮铝	不延时	S	GG495	R647	3	正常	320	线性	600	8
Pb 四苯基铅	不延时	S, A	BG12	R607	3	正常	200~ 350	线性	80	10
Sb 三羟乙 基锑	延时	H	OG590	R5070	3	拖尾 (减小)	200~ 350	线性	∞	30
Bi 三苯基铋	不延时	S, A	GG495	R647	3	正常	200	线性	40	60
C 多种	不延时	H A	OG590	R1463	3	正常	280	线性	—	70 100
			BG12	R647	3	正常	200 200~ 350	线性	—	200 100

① 该项给出元素和含该元素的化合物,多于一种化合物时,写多种。

② PFPD 燃烧气体组成:H、S、A 分别表示 O_2/H_2 比为 <0.5 、 0.5 左右和 >0.5 ,即富氢、化学计量和富氧火焰组成。③ 结构式为: $[(CH_3)_3CCOCH=C(O-)C(CH_3)_3]_3Eu$ 。

第六节 使用注意事项

使用 FPD 除注意光电倍增管的保护和调节、线性化装置的正确使用,以及保持 FPD 的良好性能外,还要注意安全。

1. 光电倍增管 (PMT) 的保护和调节

(1) 保护 PMT 通电后,切勿见强光。使用中注意,在通电后切勿卸下 FPD 帽观察火焰颜色或点火。如卸帽或点火,均应在高压电源关时进行。

(2) 调节 PMT 信噪比和工作电压间的关系是:加至 PMT 上电压太低,信噪比小;随着电压的升高,信噪比增大;当电压升至一定值后,信噪比最大。通常 PMT 的最佳工作电压在 $-700 \sim -800V$,因 PMT 的型号而异。两只相同型号的管子,在相同的电压下,其暗电流和电流放大倍数未必相等。同样,一只管子随使用时间的增加,电流放大倍数也逐渐下降。因此,为了保持 FPD 灵敏度不变,应定期调整 PMT 的工作电压。换新 PMT 后,应先稳定数小时,然后重调最佳电

压值。

2. 线性化装置的正确使用

(1) 因该装置对放大器来的信号均按平方根关系输出，我们需要的是将信号 E_s 变成 $\sqrt{E_s}$ 输出。但如果放大器输出未调至 0，即有一定的电平 E_a 时，此线性化电路实际处理的信号是将 $(E_s + E_a)$ 转换成 $\sqrt{E_s + E_a}$ ，显然这是不妥的。因此，为了得到准确线性关系值，务必将放大器的输出调至恰为 0。有的仪器需手工调；自动调时注意勿忘开“自动调零”开关。

(2) 当输入到线性化电路的电压接近 0 时，往往引起很大的噪声。因此，经该电路出来的噪声，不代表检测器噪声。

(3) 因线性化电路无处理负输入信号的能力，故分析过程中，如出现基线负漂移，得到的结果不可取。

(4) 因线性化电路内已将信号放大约 10 倍。故相对于未经此装置的信号，积分仪或记录器的衰减也要加大相应倍数。

3. 保持 FPD 的正常性能

FPD 点火较 FID 困难些；如何保持 FPD 噪声不变大，灵敏度不下降，是使用中常遇到的问题。

(1) 点火 通常富氢焰比富氧难点燃。如注意如下事项，并不难。

① FPD 温度必须加热到 120℃ 以上。

② 在原富氢焰流速时点火困难，可适当增大空气流速或降低氢流速，至接近 FID 富氧焰的 O_2/H_2 比，即可点燃。点燃后稍稳定几分钟，再将其变至 FPD 富氢焰的 O_2/H_2 比即可。

(2) 噪声 通常 FPD 的噪声在 $5 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-10} A$ ，如果过大应寻找原因排除之。FPD 的噪声主要来自两方面：一是 PMT；二是火焰。灭掉火焰若噪声仍较大，示为前者；反之为后者。

① PMT：它的噪声又有两个来源：管本身和漏光。

a. 暗电流：不点火时，PMT 在使用电压下所测得的电流称暗电流。正常为 $10^{-10} \sim 10^{-9} A$ 。PMT 的暗电流和随之产生的噪声除与管子本身（结构、材料和工艺）有关外，还与工作电压和温度密切相关。温

度越高,暗电流越大,随之产生的噪声也越大。如因检测器温度升高,造成噪声增大,应选取一折衷的检测器温度值,既使组分不冷凝,又尽量降低噪声。如检测温度必需较高,可对PMT采取冷却措施。

b. 漏光:当光漏入PMT,也产生噪声大、灵敏度低,甚至基线偏至一侧无法调零。判断是否漏光的简便方法是:用一块黑布盖在FPD系统上,如噪声变小,或基线正常可调,示漏光。再用同样方法检查局部具体漏光处,密封之。

②火焰:火焰噪声主要有二个来源:各气体比例变化和某气流中带入杂质。

a. 各气体比例变化:当FPD的密封圈老化变脆后,可能使空气漏入FPD燃烧室,改变了 O_2/H_2 比,噪声增大,且灵敏度降低。这是最常见的异常。有时阀件气体流速控制精度差也可能引起噪声和漂移。

b. 气流中带入杂质:如柱温升高造成固定液流失增加,引起火焰噪声增大。气源纯度差,带入杂质等。

(3) 灵敏度 除如前所述漏光、漏空气,使灵敏度降低外,常因下五方面的原因,使FPD灵敏度下降:

- ①滤光片透光度下降;
- ②玻璃套管脏;
- ③石英窗透光度下降;
- ④喷嘴脏或有沉积物;
- ⑤PMT损坏。

具体故障检查和排除方法,参阅本丛书《色谱仪器维护与故障排除》分册或仪器说明书。但在此有一点必须明确:PMT如果没有过热或在通电时过度曝光,是十分经久耐用的。通常PMT的寿命在2~3年以上,甚至更长。如果出现灵敏度下降,应先检查其他原因,最后才考虑PMT。

当然,要得到峰形对称,重复性好的分析结果,还要求柱分离系统吸附性小。

4. 安全

(1) 防氢气泄露 FPD同FID一样要用氢作燃气,使用中切勿

让氢气漏入柱恒温箱内，以防爆炸。注意：未接色谱柱前勿通氢气；卸柱前定关氢气；两套 FPD 仅用一套时，务必将另一套用闷头螺丝堵死。

(2) 防烫伤 FPD 外壳十分热，切勿触及其表面，以防烫伤。

第七节 应 用

FPD 在石油和石油化学工业、食品工业、环境保护、战用毒剂等领域得到广泛的应用。它主要用于痕量硫、磷化合物的检测，近年用于其他杂原子有机物和有机金属化合物检测的报道逐渐增多。

一、硫、磷化合物的痕量检测^[41]

1. 痕量硫化物检测

(1) 检测条件

仪器：HP6890 型气相色谱仪、SFPD、394nm 滤光片

色谱柱：30m×0.32mm HP-5

柱温：60℃ (1min)，20℃/min，250℃ (7min)。

气体流速：N₂ 载气加尾吹气：250℃时 60mL/min；H₂：50mL/min；Air：60mL/min。

样品：1.5μg/g 有机硫标准样，1μL 不分流进样。

(2) 结果 色谱图和检测限见图 6-26 和表 6-10。图中化合物如表 6-10 所示。

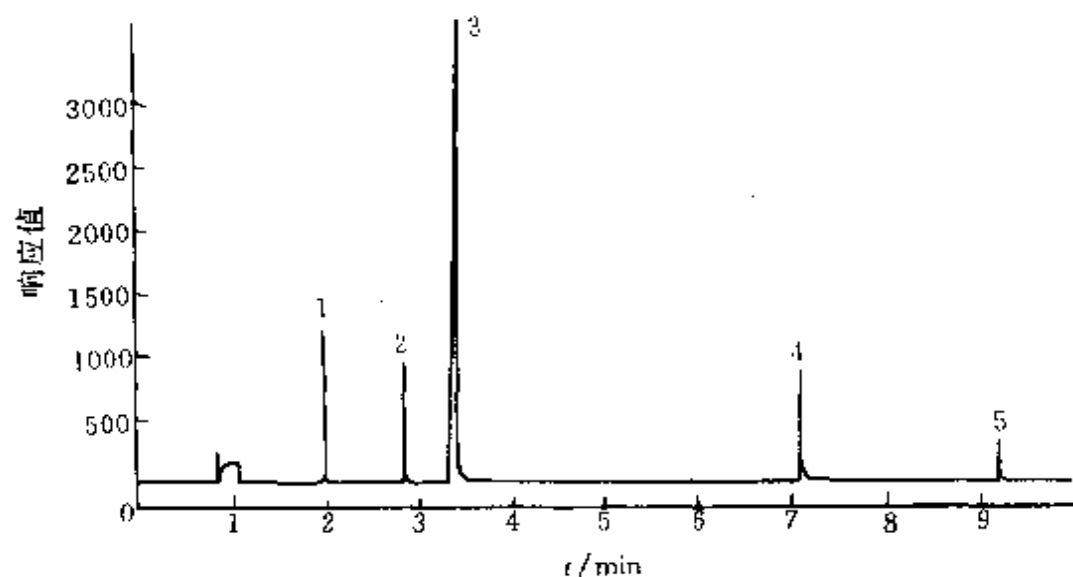


图 6-26 有机硫化物色谱图

表 6-10 五个硫化物在该条件下的检测限

峰序	化合物	检测限($n=11$)/ [pg/s(S)]	峰序	化合物	检测限($n=11$)/ [pg/s(S)]
1	2,5-二甲基噻吩	26.22	4	十二硫醇	16.90
2	仲丁基硫醚	20.10	5	辛硫醚	16.14
3	1,4-丁二硫醇	22.27			

2. 痕量有机磷农药的检测

(1) 检测条件

例 A

仪器：HP6890 型气相色谱仪、SFPD、526nm 滤光片

色谱柱：30m×0.32mm HP-5

柱温：60℃ (1min)，20℃/min，250℃ (7min)。

气体流速： N_2 载气加尾吹气：250℃时 60mL/min； H_2 ：50mL/min；
Air：110mL/min。

样品：20~40ng/g 有机磷农药标样，1 μ L 不分流进样。

例 B 按 EPA 方法 1618 进行。

仪器 同例 A

色谱柱：30m×0.53mm×1.5nm HP-1

柱温：60℃ (0.5min)，25℃/min，110℃，3℃/min 250℃
(10min)。

气体流速： He 载气过柱流速 7mL/min，在 250℃时尾吹 N_2 气
60mL/min； H_2 ：75mL/min；Air：100mL/min。

样品：1~2 μ g/g 有机磷农药标样，1 μ L 冷柱上进样。

(2) 结果 图 6-27、图 6-28 分别为例 A、B 色谱图。图中各峰名称及检测限见表 6-11。

二、PFPD 对 ng/g 痕量硫化物的检测

1. 苯中痕量噻吩的测定^[42]

在石化工业中经常使用的一些重要的溶剂如苯和甲苯等，溶剂中的总硫含量要求 $<1\mu$ g/g，其中苯中的噻吩应 <380 ng/g。由于苯与噻吩的沸点相近，检测时易受苯的干扰，利用 PFPD 的高灵敏度、高选

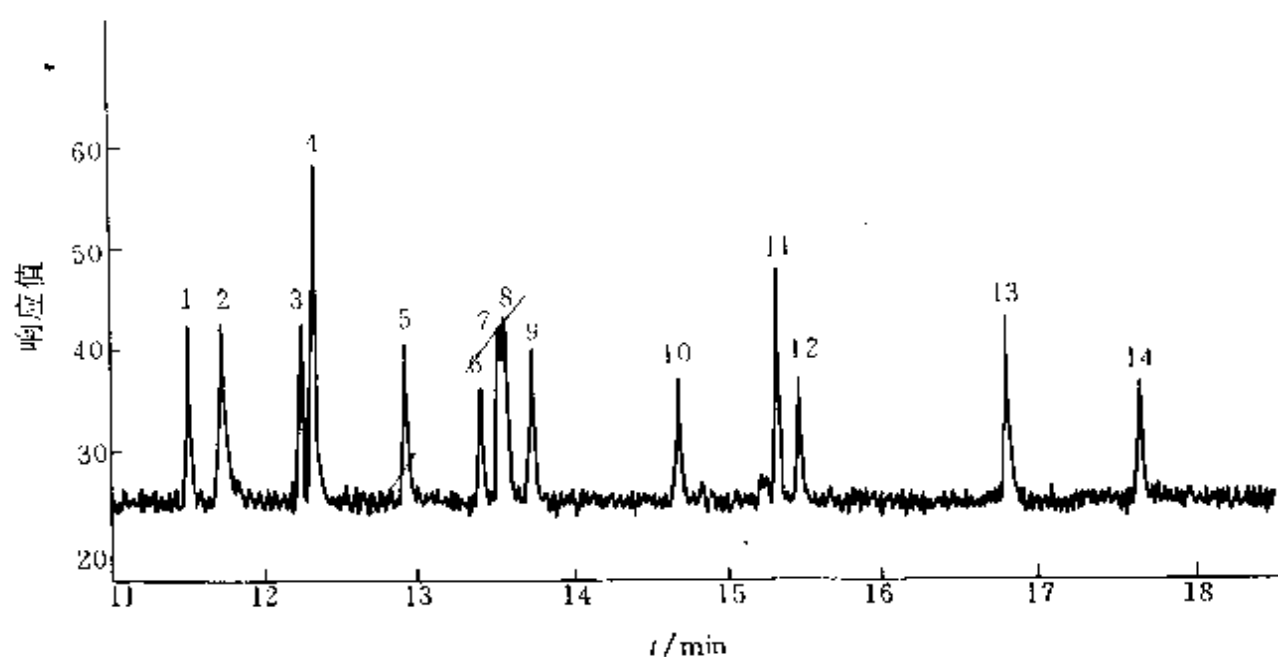


图 6-27 20~40ng/g 有机磷农药分析色谱图

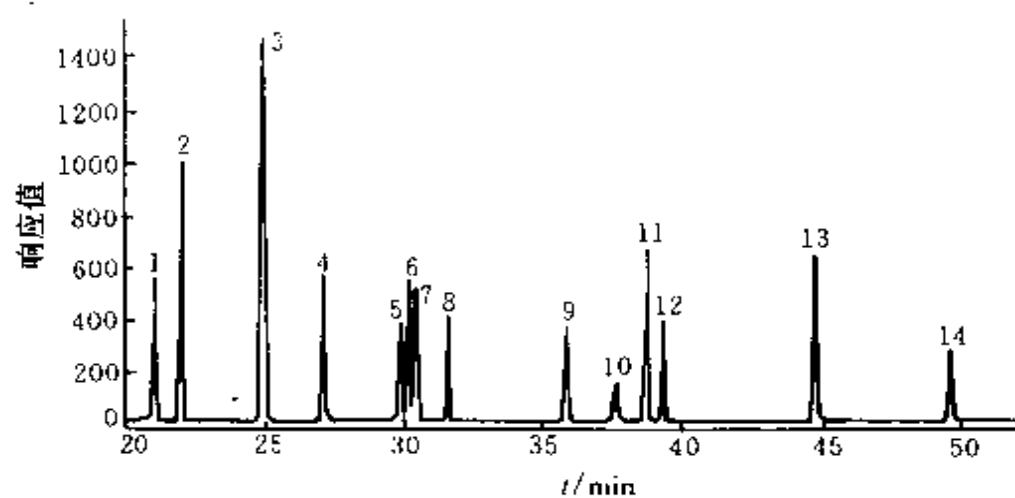


图 6-28 EPA 方法对有机磷农药分析色谱图

表 6-11 某些有机磷农药在 FPD 上的检测限

峰序	农药名称	检测限/(pg/s)	峰序	农药名称	检测限/(pg/s)
1	三九	1.85	8	壤虫磷	2.27
2	一〇五九	1.13	9	丙硫磷	2.51
3	乙拌磷	1.31	10	丰索磷	—
4	地亚农	1.74	11	乙硫磷	1.29
5	马拉硫磷	1.74	12	乙丙硫磷	2.36
6	倍硫磷	1.75	13	谷硫磷	1.24
7	对硫磷	1.84	14	蝇毒磷	2.08

择性，直接进样，可使苯中噻吩的检测达到 100ng/g 的水平。

(1) 检测条件

仪器：Varian 3600 型气相色谱仪、PFPD 检测器、340~460nm 滤光片。

色谱柱：30m × 0.53mm × 1.0μm DB-WAX

柱温：50℃ (1min)，4℃/min，100℃

气体流速：载气 (H₂) 7mL/min

检测器温度：250℃，燃烧管内径 2mm

样品量：苯中 100ng/g 噻吩样品 4μL (4:1 分流比)

(2) 结果

色谱图见 6-29，由图可见，由于 PFPD 的高灵敏度和高选择性，图中未出现苯峰，100ng/g 噻吩的谱图显示了极高的信噪比。

2. 高纯丙烯中痕量羰基硫 (COS) 的测定^[43]

随着丙烯工业中高效催化剂的普遍使用，对丙烯中 COS 的检测限要求达到 ng/g 级的水平，利用 PFPD 可对丙烯中 20ng/g 含量的 COS 进行定量检测。

(1) 检测条件

仪器：Varian 3800 型气相色谱仪、PFPD 检测器、340~460nm 滤光片。

色谱柱：30m × 0.53mm GSQ

柱温：80℃

检测器温度：250℃，燃烧管内径 2mm

样品量：250μL (气体定量管)

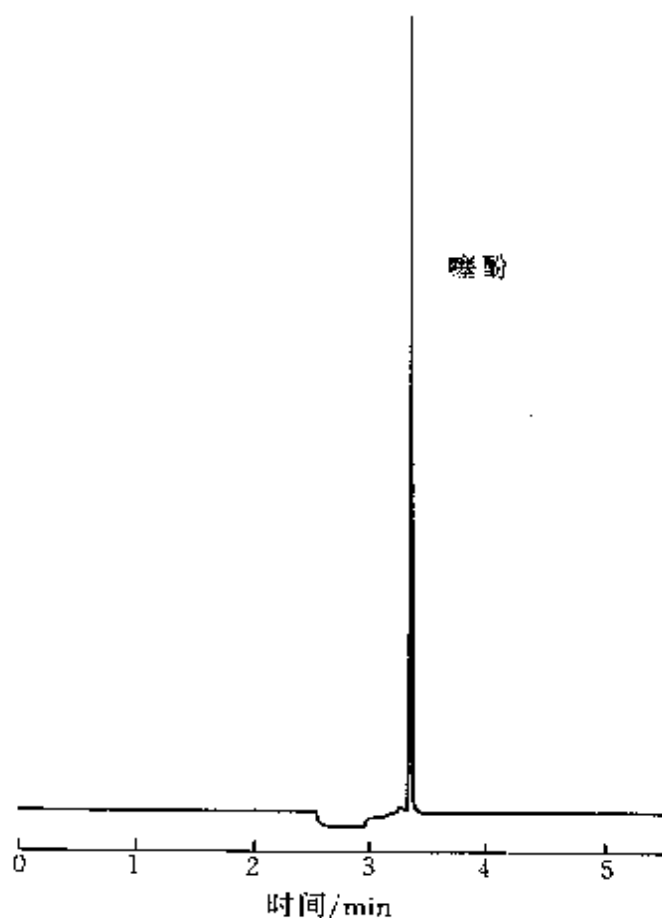


图 6-29 苯中 100ng/g 噻吩分析色谱图

(2) 结果

色谱图见 6-30, 由图可见, 由于 PFPD 的高灵敏度, 20ng/g COS 的谱图显示了较好信噪比, 完全可以满足定量分析的要求。

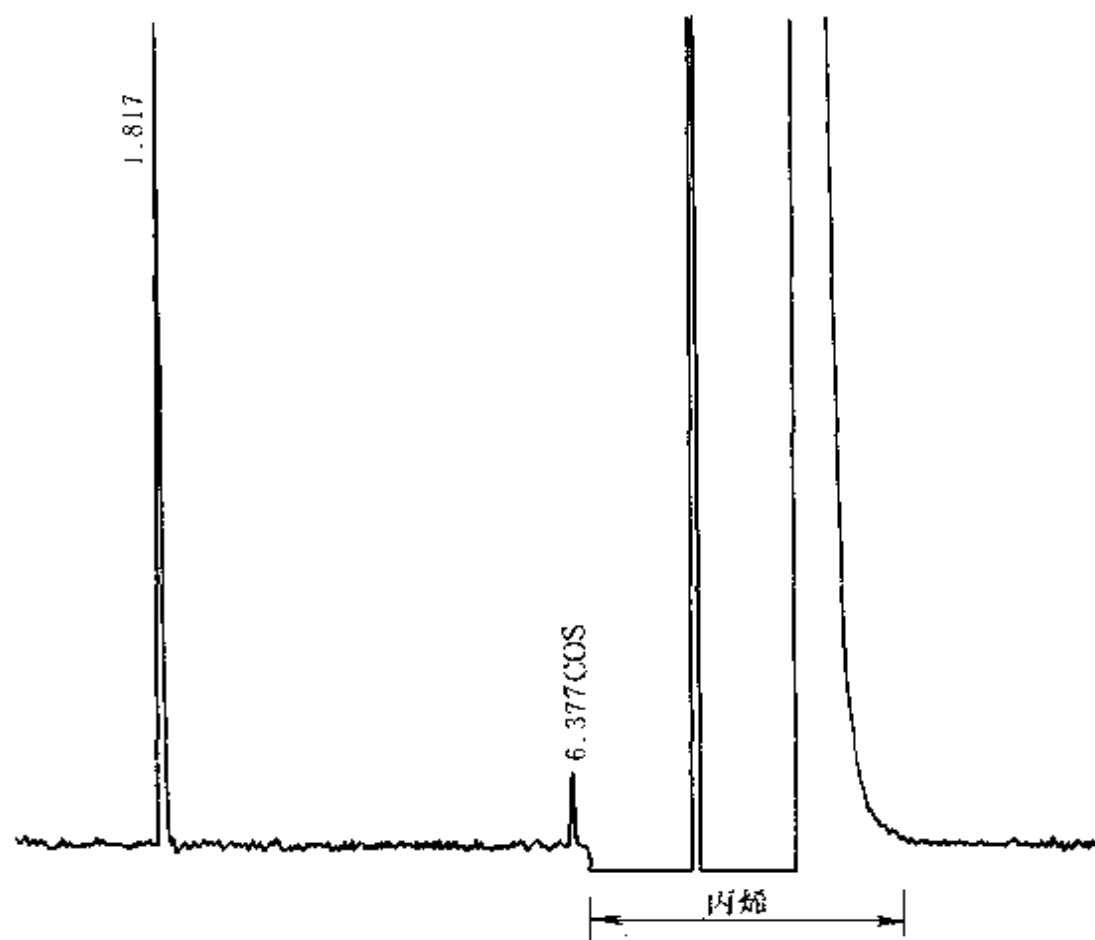


图 6-30 丙烯中 20ng/g COS 分析色谱图

三、环境中有机锡化合物的痕量检测^[44]

有机锡毒性极大, 且不同有机锡化合物毒性差别很大。所以必需对各种有机锡化合物分别检测。通常痕量有机锡化合物的气相色谱法是溶剂萃取、浓缩, 多数情况下还要衍生化制备成氢化物或烷基化。手续繁多费时, 衍生化效率低。环境提取物中的游离有机锡卤化物可用毛细管柱和 FPD 直接检测。

(1) 检测条件

仪器: HP5890 型气相色谱仪、FPD、611.5nm 滤光片

色谱柱: 30m×0.25mm×0.25mm DB-1

柱温: 80℃, 7℃/min, 275℃; 汽化室: 200℃; 检测器温度: 275℃

气体流速: N_2 载气 $20\text{mL}/\text{min}$; H_2 : $75\text{mL}/\text{min}$; Air: $100\text{mL}/\text{min}$

样品: 乙酸乙酯提取液 (浓度约 $200\text{pg}/\mu\text{L}$) 加 $4 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ 的 HBr , 不分流进样 $1\mu\text{L}$ 。

(2) 结果 图 6-31 为一、二取代的甲基、丁基和苯基锡游离氯化物典型色谱图。尽管样品中加入了 HBr , 但本底无影响, 也无有机锡分解产物的杂峰。表 6-12 为 9 个有机锡化合物在该条件下的保留时间和检测限。

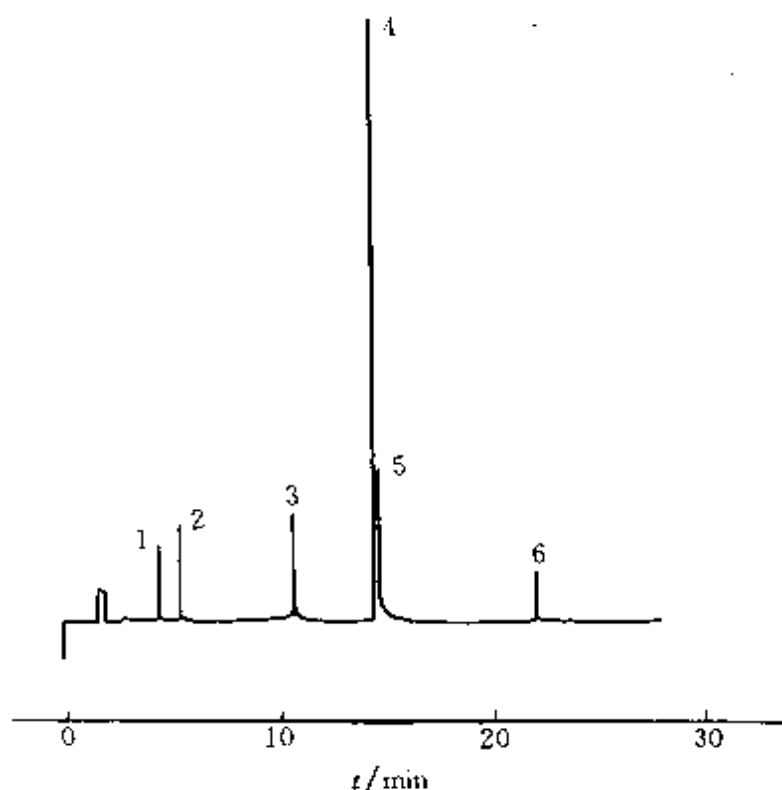


图 6-31 一、二取代的甲基、丁基和苯基锡游离氯化物典型色谱图

表 6-12 某些氯化有机锡的保留时间和检测限

峰序	化合物	保留时间/min	检测限/ $\text{pg}(\text{Sn})$
—	氯化三甲基锡	2.94	0.83
1	氯化二甲基锡	4.55	4.0
2	氯化一甲基锡	5.50	3.0
—	氯化三丁基锡	16.08	1.6
4	氯化二丁基锡	14.53	0.28
3	氯化一丁基锡	10.82	2.0
—	氯化三苯基锡	26.86	4.7
6	氯化二苯基锡	22.09	4.9
5	氯化一苯基锡	14.77	1.7

参 考 文 献

- 1 S. S. Brody and J. E. Chaney. *J. Gas Chromatogr.* 1966, 4: 42
- 2 C. A. Burgett and L. E. Green. *J. Chromatogr. Sci.* 1974, 12: 356
- 3 W. E. Ruprecht and T. R. Phillips. *Anal. Chim. Acta.* 1969, 47: 439
- 4 岛津 GC-17A 说明书
- 5 P. L. Patterson et al. *Anal. chem.* 1978, 50: 339
- 6 P. L. Patterson. *Anal. Chem.* 1978, 50: 345
- 7 孙传经等. *科学通报*. 1979, 24 (3): 107
- 8 S. Chcskis et al. *Anal. chem.* 1993, 65 (5): 539
- 9 A. Amirav and H. Jing. *Anal. Chem.* 1995, 67 (18): 3305
- 10 美国瓦里安中国有限公司分析仪器部. *国外分析仪器技术与应用*. 1996, (3): 85
- 11 1985 Annual Book of ASTM Standards. E840-81, Vol. 14.01, 772
- 12 T. J. Cardwell and P. J. Marrott. *J. Chromatogr. Sci.* 1982, 20 (2): 83
- 13 R. F. Zainullin and V. G. Berezkin. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1991, 22 (3, 4): 183
- 14 北京分析仪器厂. SP6000 系列气相色谱仪简介
- 15 J. G. Eckhardt et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1975, 13 (3): 133
- 16 D. A. Ferguson and L. A. Luke. *Chromatographia*. 1979, 12 (4): 197
- 17 S. K. Gangwal and D. E. Wagoner. *J. Chromatogr. Sci.* 1979, 17 (4): 196
- 18 M. Dressler. *J. Chromatogr.* 1983, 279: 145
- 19 J. Efer et al. *Chromatographia* 1990, 29 (3~4): 115
- 20 A. O. Mizany. *J. Chromatogr. Sci.* 1970, 8 (3): 151
- 21 T. Sugiyama et al. *J. Chromatogr. Sci.* 1973, 11 (12): 639
- 22 S. Sass and G. A. Parker. *J. Chromatogr.* 1980, 189: 331
- 23 C. R. Vogt and S. Kapila. *J. Chromatogr. Sci.* 1979, 17 (10): 546
- 24 C. E. Quincoces and M. G. Gonzalez. *Chromatographia*. 1985, 20 (6): 371
- 25 Hewlett-Packard Company. Application Note 228-371 Gas Chromatography February 1997
- 26 J. F. Mcgaughey and S. K. Gangwal. *Anal. Chem.* 1980, 52: 2079
- 27 曾娅娣等. *分析仪器*. 1987, (2): 11
- 28 W. A. Aue and C. G. Flinn. *J. Chromatogr.* 1978, 158: 161
- 29 C. J. Barinaga and S. O. Farwell. *J. HRC & CC*. 1986, 9 (8): 474
- 30 K. K. Gaines et al. *J. HRC*. 1990, 13 (7): 489
- 31 R. S. Juvet et al. *Anal. Chem.* 1966, 38 (4): 565; 569
- 32 C. G. Filnn and W. A. Aue. *J. Chromatogr.* 1978, 153: 49
- 33 R. J. Maguire and R. J. Tkacz. *J. Chromatogr.* 1983, 268: 99
- 34 W. A. Aue and C. G. Filnn. *J. Chromatogr.* 1977, 142: 145
- 35 C. G. Filnn and W. A. Aue. *J. Chromatogr. Sci.* 1980, 18 (3): 136

- 36 江桂斌, 徐福正. 化学通报. 1994, (3): 28
- 37 G. B. Jiang et al. J. Chromatogr. A. 1996, 727: 119
- 38 M. Abalos et al. J. Chromatogr. A. 1997, 786: 1
- 39 X. Y. Sun et al. Can. J. Chem. 1992, 70: 1129
- 40 H. Jing and A. Amirav. J. Chromatogr. A. 1998, 805: 177
- 41 Hewlett-Packard Co. Application Note 228-371. GC. February 1997.
- 42 A. Amirav and H. Jing. Varian GC Advantage Note 16.
- 43 D. Coe and M. Stevens. Varian GC Advantage Note 18.
- 44 S. Hashimoto and A. Atsuki. J. HRC. 1991, 14 (6): 397

第七章 原子发射检测器

第一节 引言

原子发射检测器 (atomic emission detector, AED) 是近年飞速发展起来的多元检测器。它是利用等离子体做激发光源, 使进入检测器的被测组分原子化, 然后原子被激发至激发态, 再跃迁至基态, 发射出原子光谱, 根据这些线光谱的波长和强度即可进行定性和定量分析, 所以, AED 属光度学检测法。由于它是原子 (或原子离子) 而不是分子激发后发射光, 故有原子发射检测器之称。

AED 是将成熟的原子发射光谱 (atomic emission spectrometry, AES) 应用于气相色谱法的结果。早在上世纪末即已确定了 AES 定性分析法, 至 1930 年以后又建立了 AES 定量分析法^[1]。近 30 年来, 由于各种新型光源及电子技术的出现, 使得 AES 又获得了新的发展。AES 具有选择性强、灵敏度高、既可定性、又可定量等特点, 但它仅能给出样品中各元素的总体信息。60 年代以来, 随着环境化学、生物化学、农业化学、无机和有机化学等领域的发展, 越来越多地要求得到样品中各单组分的元素组成信息。由于气相色谱法具有极强的分离能力, 因此, GC-AES 联用应运而生。1965 年 McCormack 等^[2]首次提出 GC 与微波诱导等离子体光谱 (microwave induced plasma-AES, MIP-AES) 联用; 随后又出现了减压系统操作^[3~5]; 1976 年 Beenakker^[6]提出常压下操作的 GC-MIP-AES, 使装置和操作大大简化。至 80 年代, 由于硬件设计的改进, 使等离子体稳定性提高, 加之光学技术、自动化以及计算机软件的进步, AED 商品化条件已基本具备。1988 年美国惠普公司首次推出了商品化的台式 HP5921 型 AED^[7], 7 年后又有了进一步改进的 HPG2350 型 AED^[8]。至 1998 年, 生产 AED 的厂商还有: AC Analytical controls BV、CDS Analytical Inc. 和 Hellamco^[9~16]。

AED 具有许多独特的性能和应用。如：①AED 可以以选择性和通用性两种方式工作，若用杂原子通道，AED 可作为选择性检测器，且其选择性较其他气相色谱检测器（如 ECD、FPD、ELCD 等）更高，若用碳、氢通道，AED 即为通用性检测器，且灵敏度高于 FID；②AED 对元素周期表中除氮以外的任何一种元素均可检测，属多元素检测器，可用于测定未知化合物的经验式和分子式；对未知物鉴定，AED 是 MSD、FTIR 的有力补充手段；③由于 AED 选择性强，可降低对复杂混合物高分辨分离的要求，对未完全分离峰亦可分别检测；④由于 AED 的相对响应因子几乎是恒定的，不用标样亦可准确定量。近年，AED 的应用领域仍在不断扩大，它是一种十分有发展前景的气相色谱检测器。

第二节 AED 工作原理和仪器结构

一、仪器结构

气相色谱-微波诱导等离子体原子发射光谱联用系统的主要组成部分为气相色谱、原子发射光谱仪（也称原子发射检测器）、色谱仪和光谱仪之间的接口（包括传输线、溶剂放空系统、谐振腔、等离子体放电管及微波发生器等）以及数据收集和数据处理系统等四大部分，本文着重介绍 HP 5921A GC-AED 仪器系统中的接口和光谱仪^[11]。

1. 接口

（1）传输线及其加热系统 GC-AED 结构示意图见图 7-1。接口部分由三个加热区构成：GC 区加热单元、传输线及谐振腔单元。传输线结构与以往的 GC-MIP 相同，不同之处是内层不锈钢管内径增大到 1.17mm，谐振腔单元（如图 7-2 所示）用 70W 加热筒为放电管入口侧提供热量，传输线的末段塞进 GC 块的埋头孔，并伸入谐振腔的毛细管连接件的后面。接口的设计使得石英毛细管柱由色谱炉中伸出并通过接口直接塞入放电管中，石英毛细管出口端通常置于离等离子体末端 8~15mm 处，使用填充柱时，以石英毛细管传输线连接柱出口到谐振腔单元。

（2）谐振腔及放电管 谐振腔结构如图 7-2 所示，为凹腔谐振腔，

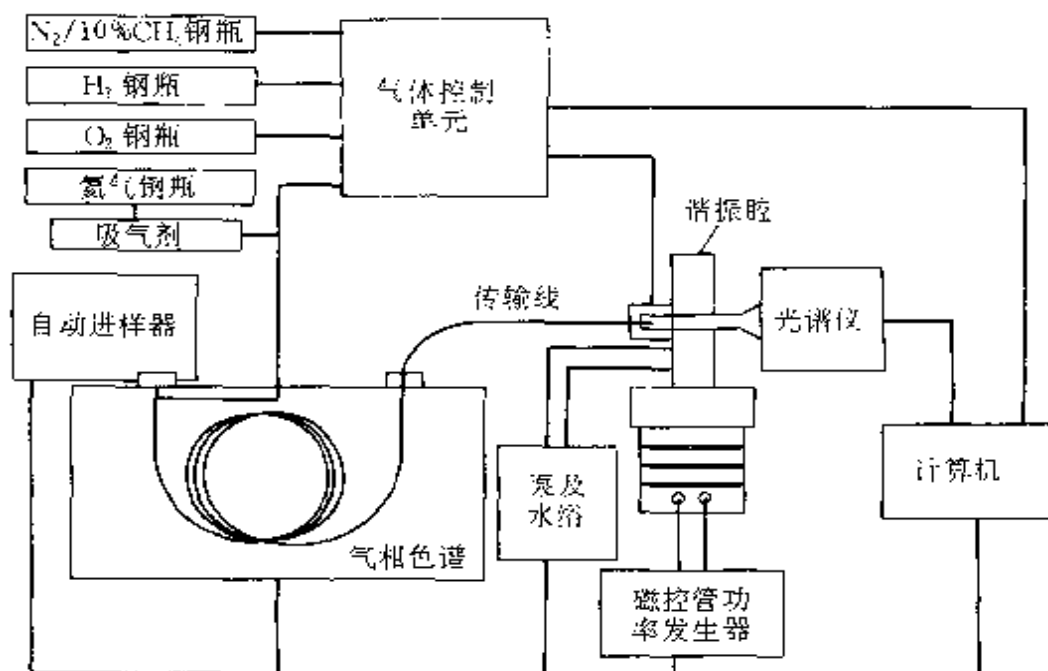


图 7-1 GC-AED 系统框图

类似 TM_{010} 谐振腔，区别在于谐振腔中心有一轴架，耦合线圈非常厚，谐振腔内径较小，在谐振腔中心环绕放电管还有通有冷却水的石英套管。谐振腔主体是不锈钢块和筒状单元结合而成，石英水套管夹在谐振腔的两半之间，水流为循环式，恒温水浴保持在 60°C 。

放电管为 1.0mm 内径 $\times 1.25\text{mm}$ 外径 $\times 42\text{mm}$ 长的聚酰亚胺涂层的熔融石英管 (Hewlett-Packard)，放电管的聚酰亚胺垫圈固定在谐振腔距 GC 一侧，靠光谱仪一侧用 Viton O 型圈固定，放电管上的聚酰亚胺部分不可伸过等离子体部分。

水冷却的放电管减少了放电管内壁的腐蚀，在 TM_{010} 系统中使用的是未冷却的厚壁放电管，根据所用微波功率不同，在使用 $8\sim 12\text{h}$ 后放电管内壁既出现可见的蚀纹，放电管腐蚀程度与元素（如硫和磷）峰拖尾有直接的关系。热放电管的腐蚀使得放电管寿命减少了 $20\sim 30\text{h}$ ，因此，硫和磷通道的色谱分辨率也严重下降。有了水冷却系统，放电管在使用了 30d 后才出现很轻微的腐蚀，硫通道的峰拖尾程度也减少，因此，放电管不需要经常更换，通常连续运行时每月只需更换一次。

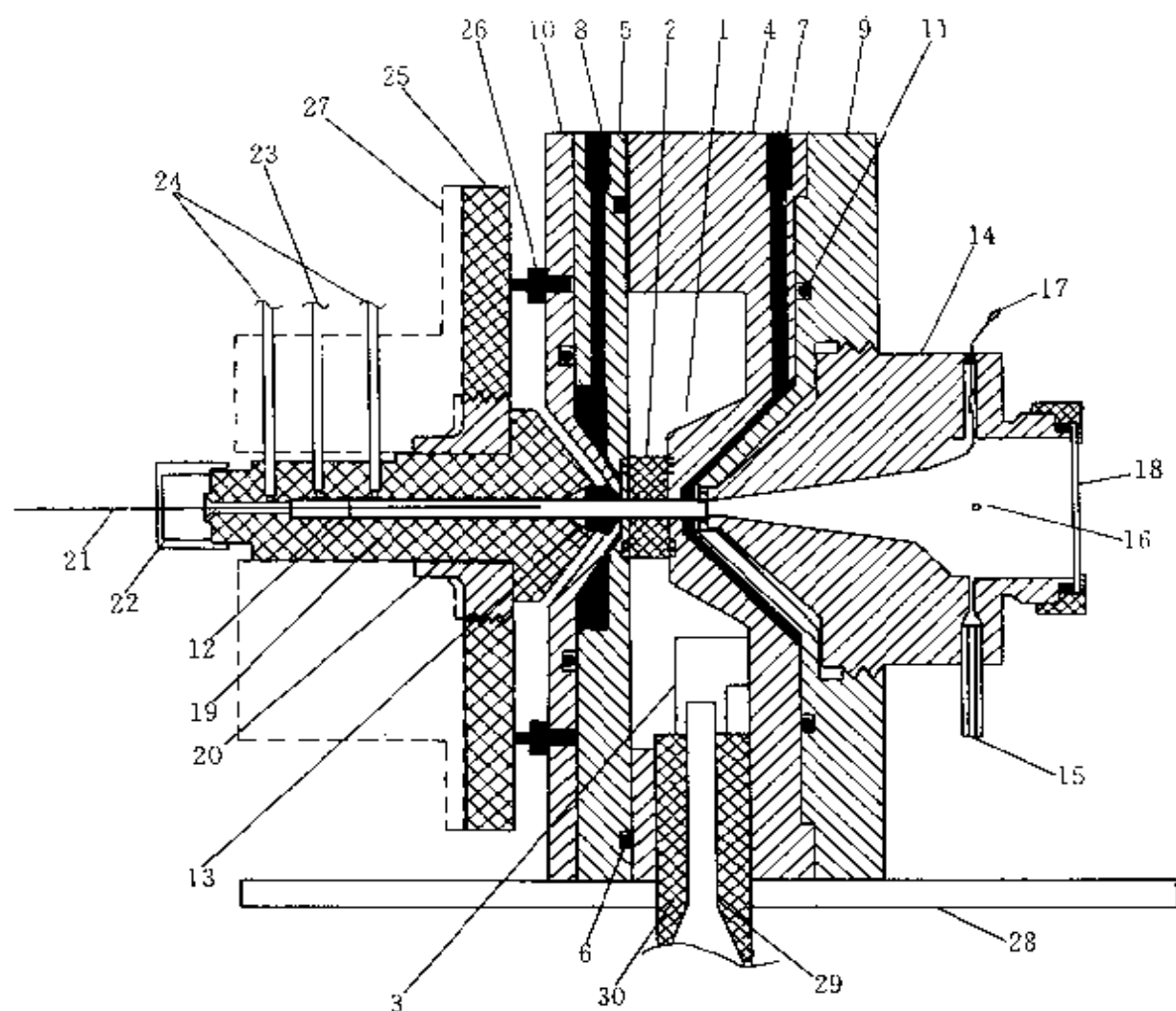


图 7-2 凹腔谐振腔

- 1—轴架；2—石英套筒；3—耦合线圈；4—谐振腔主体；5—谐振腔外套板；6—密封垫；7，8—冷却水进出口；9，10—水板；11—O 圈；12—石英放电管；13—聚酰亚胺垫；14—排放池；15，16—窗清扫气进出口；17—点火花器线；18—窗；19—气体接头；20—螺纹轴衬；21—色谱柱；22—毛细管柱接口；23—补充气及反应气入口；24—吹扫气流出口；25—不锈钢板；26—固定器；27—加热块；28—安装盘；29—铜中心导体；30—PTFE 同轴绝缘体

由于有最佳腔体设计、耦合线圈及同轴导线提供了稳定性高的等离子体，氮的较强发射线的信噪比超过 2000，表明几乎没有来自微波源的波动噪声，大大改善了等离子体对操作条件变化的耐受性。新设计的谐振腔极大地降低了原子背景发射—对暗流、连续光谱、分子谱带的贡献校正。

氮、氧、硅和碳的背景强度较以往的 TM_{010} 系统降低 5~50 倍，流

经等离子体的氦气流速可降至 5mL/min 而没有明显的大气背扩散。而在以往的系统中, 当氦气流速低于 50mL/min 时, 等离子体会由于大气气体的侵入而迅速变为不稳定状态。氮、氧及硅的背景发射水平降低是由于在水冷却下谐振腔中放电管内壁温度较低, 而用厚壁、未冷却的放电管时, 硅发射是很明显的, 在某种情况下甚至可用肉眼观测到颜色的变化, 而薄壁、水冷却的放电管中硅发射是检测不出的。由于硅氧化合物自放电管壁中蒸发导致背景硅发射, 因此使用冷放电管的同时也降低了氧的背景干扰。

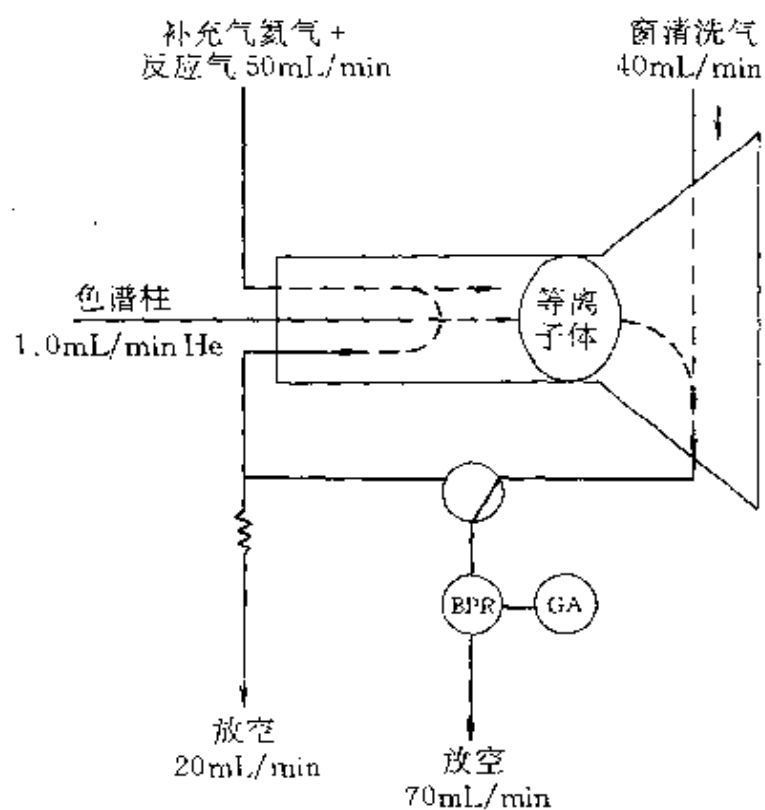
(3) 溶剂放空系统 溶剂放空系统如图 7-3 所示。图 7-3 (a) 为溶剂放空关时的气路(即色谱柱流出物直接进入等离子体), 柱流出物及约 30mL/min 的尾吹气(含有 0.1%~0.5% 的反应气体)进入等离子体; 另外 20mL/min 的补充气用来吹扫柱接口区域, 并沿柱外侧排出; 其他的补充气及柱流出物通过等离子体后, 与窗清扫氦气混合, 通过电磁阀及背压调节器(BPR)排出。图 7-3 (b) 为溶剂放空开状态, 电磁阀打开, 窗户一端的排放口关闭, 窗清扫气通过等离子体反方向流动, 流经色谱柱末段, 通过电磁阀及反压调节器将色谱柱流出物及补充气吹出。BPR 的设置是保持在放电管中有 10kPa 的压力, 溶剂放空阀由计算机控制, 并可设定时间程序。

(4) 微波发生器 微波功率通过波导附加到谐振腔上, 如图 7-4 所示, 谐振腔和波导之间的微波传输是通过 22mm 长、25 Ω 的同轴件完成的, 它是一根压进直径为 9.3mm 的聚四氟乙烯插塞套中的直径为 5.3mm 的铜棒, 谐振腔的耦合线圈连在铜管的一端, 另一端连接谐振腔天线。谐振腔的天线是一根 30mm 长 $\times$ 25mm 直径的圆筒, 它的一端为半球形而另一端为锥形, 锥形一端刻有螺纹并旋在铜棒的同轴件上。

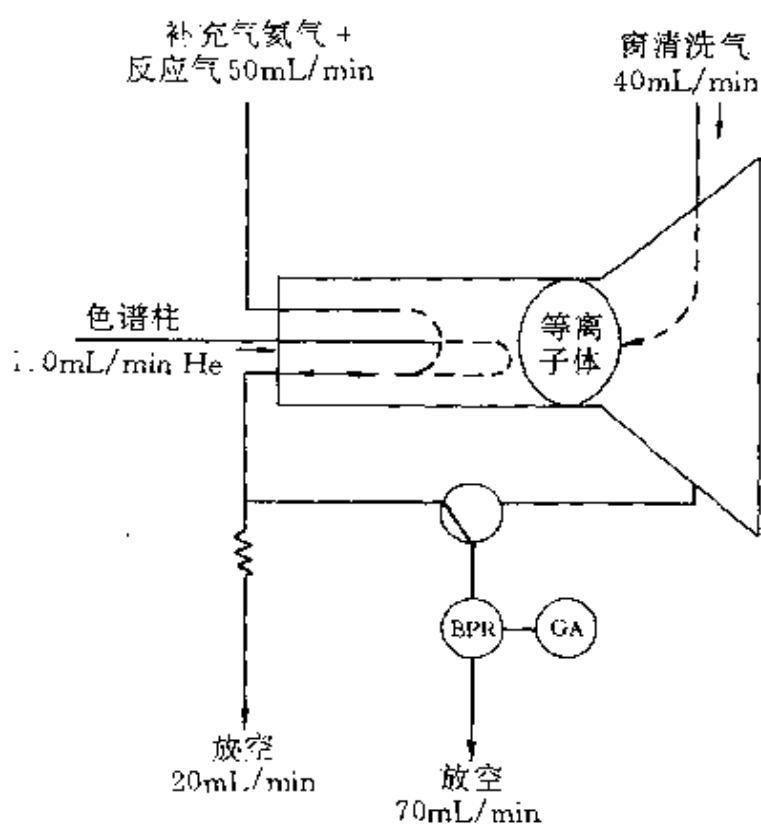
波导是一个长方形的热压加工件, 内部尺寸为 95mm $\times$ 45mm, 壁厚 3mm, 微波炉磁控管安装在波导的另一端。

谐振腔、波导、磁控管组件在磁控管的一端用活页接在光谱仪上, 在谐振腔一端用螺钉拧紧。这样的设计安排可在更换放电管时使谐振腔离开光谱仪, 之后还能够准确复原。

2. 光谱仪和计算机



(a) 溶剂放空关



(b) 溶剂放空开

图 7-3 溶剂放空系统

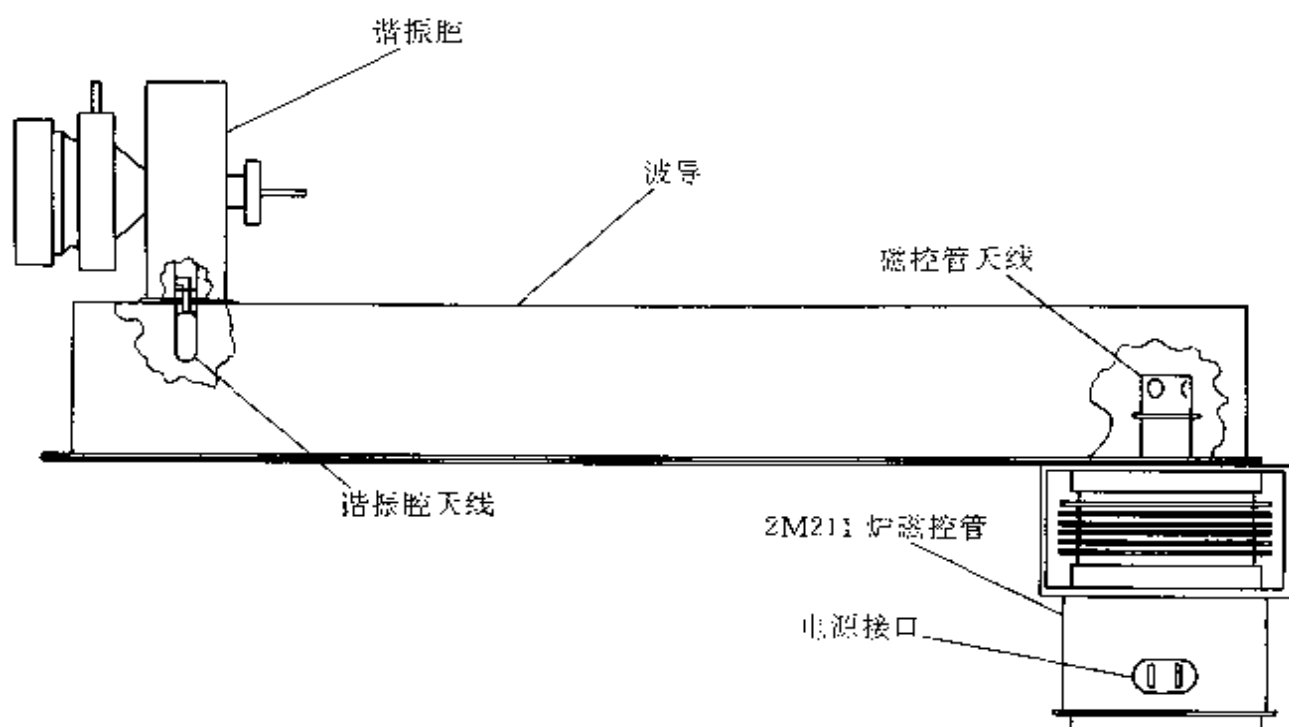


图 7-4 微波发生器

选择凹面光栅框架用于光谱仪;图 7-5 为光谱仪的结构图,光谱仪既有多色仪的某些特点,如在二极管阵列的波长宽度内成簇有多条谱线可以同时测定,另外又有单色仪的优点,光谱仪可以设定在任意波长处,同时还可以扫描连续光谱。

就光学灵敏度而言,多数感兴趣的元素应当使用最灵敏的原子发射谱线,有作者报道了元素如碳、硫和氮在真空紫外区的灵敏度优势,在真空紫外区元素碳、氮、硫、磷的灵敏度提高了许多倍。但是,近红外区的氧和氟有独特的灵敏线,因此,在 HP 5921A 上选择了 160~800nm 的波长范围,凹面光栅光谱仪的性能如表 7-1 所示。光学检测器为光二极管阵列,读出速度一般为 10Hz,有时在校正过程中也用到 100Hz。

计算机系统可以设定一个元素组的所需要的所有操作条件,将波长、反应气、尾吹气、序分类滤光片及溶剂放空程序化,运行一个或多个样品的连续多元素分析。

二、原理

微波是频率范围在 300MHz~300GHz 的简单电磁波,它既具有电

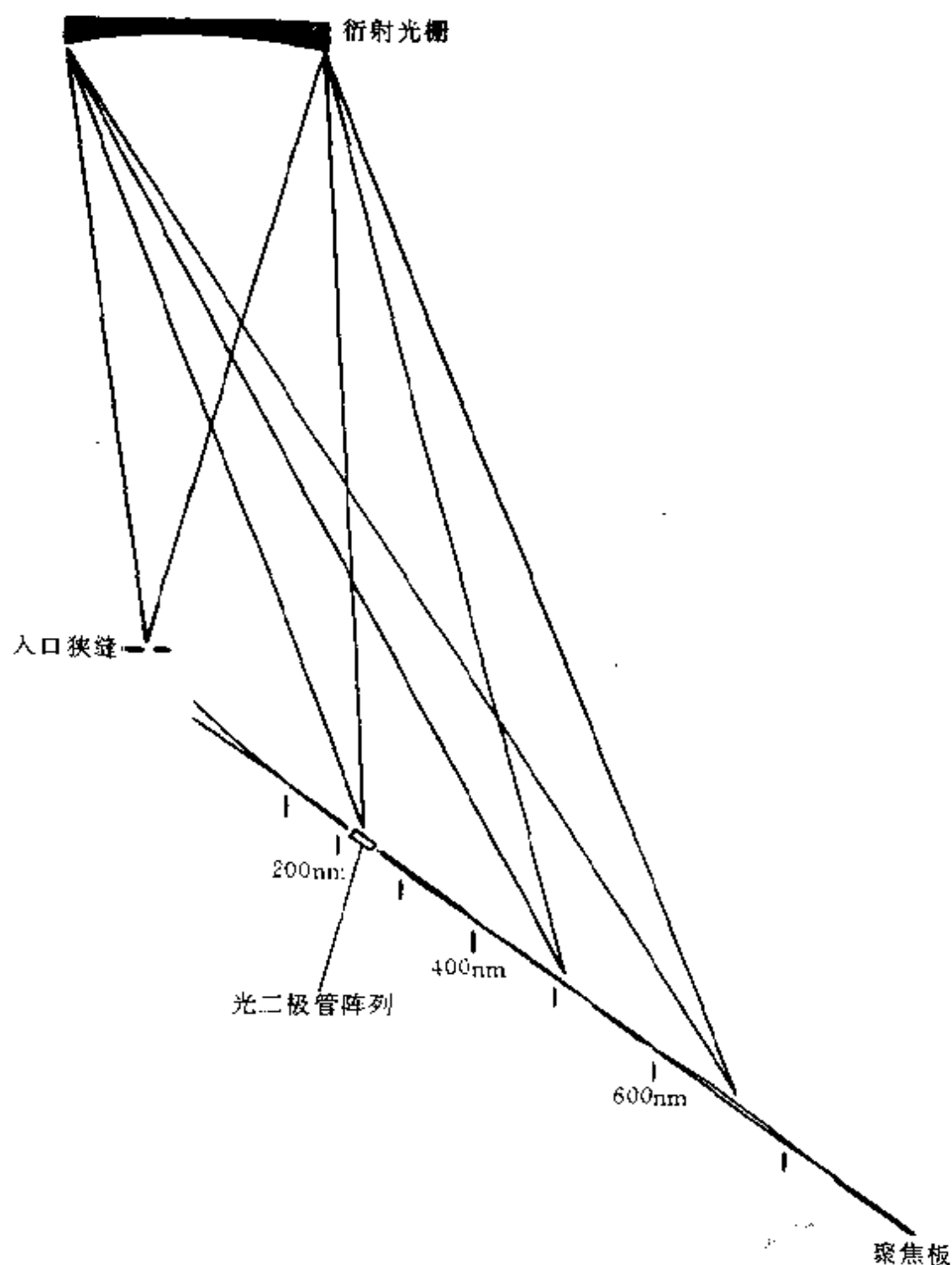


图 7-5 光谱仪结构图

场成分，又含有磁场组成。当微波能通过天线或波导或同轴电缆之一从微波源（或磁控管）传输到有等离子体气体存在的放电管上时便产生了微波等离子体。等离子体由部分离子化的电中性气体构成，用

Tesla 线圈“播种”等离子体，点燃放电。

表 7-1 光谱仪部件及操作条件

焦距	0.3m	吹扫气	氮气
聚焦平面长度	0.35mm	序分类器	
光栅刻线密度	550/mm	UV	280nm
光栅刻线深度	0.08 μ m	可见	460nm
波长范围	160~800nm	聚光光学镜	90°椭圆镜，焦距 0.13m
色散	0.2nm/像素（真空紫外） 至 0.06/像素（近红外）	检测器	211 光学相数光二极管阵列
分辨率	0.1nm（在 400nm 处）	相数大小	0.6mm $\times$ 0.006mm
入口狭缝宽度	0.05mm	暗流	0.5pA（25℃）
		动态范围	10 ⁵

由电子与气体原子的碰撞支持了等离子体，自由电子最初与微波场同相的振动移动，但是，当微波场快速变相时，电子移出其振荡运动（或变相），开始碰撞周围的等离子体气体原子。如果给出的电子在其结合之前通过碰撞至少产生出一个新电子，等离子体将自我支持。

微波等离子体根据微波能从微波源传输到等离子体上的方式不同而分为不同类。微波诱导等离子体是通过同轴电缆传输微波能的。

氦等离子体或氩等离子体是在微波谐振腔中维持的，微波谐振腔是用来聚焦或耦合来自微波源的微波能至毛细管放电管池上的。根据谐振腔的设计，微波等离子体可在常压或减压下操作。分析型微波等离子体的功率通常较低（约 50~100W）而便于操作，但是，由于谐振腔体积很小，允许高功率密度及得到高电子温度。因此，特别是在氦等离子体中，许多元素包括非金属元素都给出了强光谱发射。微波诱导等离子体的效率取决于所用放电谐振腔和波导，波导是将微波发生器产生的微波功率传输到等离子体支持气上的金属管，管中的断路导致沿其流过的微波能全反射，产生定波及形成一个谐振腔体。

微波诱导等离子体是应用最广的微波等离子体，Beenakker^[6]于 1976 年首次报道在常压下使用氦和氩操作的等离子体，通过同轴电缆将微波能由微波发生器传送到谐振腔上，谐振腔的作用是将微波源的能量集中于石英放电管上，使在微波谐振腔中维持氩等离子体或氦等离子体，微波发生器的工作频率位 450MHz。Beenakker TM₀₁₀谐振腔

的设计优点是发射光是轴向观测的而非通过谐振腔壁横向观测，常压操作的仪器优点大大简化了 GC 检测系统。

由于是微波能在惰性气体（氩气或氦气）内感生的电子反应产生等离子体，等离子体具有很高的电子温度。MaKCUMOB^[12]经过实验测定出微波氩等离子体的电子温度为 8eV（相当于 61920K），由此可见 MIP 的热力学温度为 6000K 左右，Brenner 也曾提出氦等离子体的热力学温度为 5000~6000K，因此，能够激发所有元素。

当样品经过色谱柱分离后，进入等离子体中被裂解成原子碎片并被激发，当它们从激发态回到基态时，就产生元素的特征谱线。发射出的特征谱线聚焦在光谱仪的入口狭缝上。检测器系统主要由带有高压电源的光电倍增管、放大器组成或二极管阵列，对所感兴趣的元素在选择波长或固定波长处进行检测。

在 GC-MIP 系统中色谱载气就是等离子体的支持气，通常都选用氩气或氦气。在激发过程中起作用的是亚稳态原子、亚稳态分子、离子和电子。在氩等离子体中，亚稳态原子的能量是 11.5eV 和 11.67eV，氩的离子化能是 15.76eV。在这样的条件下，等离子体区仅能把化合物部分地打碎成分子和原子碎片，并且碎片化程度是可变的。因此，发射光谱包括有原子光谱和复合的分子光谱，某些元素如氟、氯、溴、氧和氮仅能以双原子谱带发射光谱检测。这些光谱有时难以辨认，而且会发生不同光谱带的重叠，影响检测的选择性和线性范围，还会使部分元素的检测灵敏度受到化合物基体的类型的影响。在检测金属元素时多数用氩等离子体。但是，要激发非金属元素的原子，使它们能在光谱容易接受的区域（190~800nm）发射，就需要使用氦等离子体。氦原子亚稳态 $2s^3S$ 的激发能是 19.73eV，氦的离子化能是 24.59eV。因此，能产生“高热”的等离子体而足以使有机化合物完全地或以恒定比率地碎片化。根据 Beenakker^[13]列出的氩与氦等离子体中各元素最强分析发射线的激发能和离子化能的数据，这里将其中一般 MIP 所选用分析发射线的激发能和第一离子化能的数据列于表 7-2 中。由此可见碳、氢、氧、氮、氟和磷是属原子发射线，而氯、溴、碘和硫的激发能比第一离子化能高，是属离子发射线。因此，对非金属

检测时用氦等离子体是有利的。

表 7-2 某些元素的分析发射线^[13]

元素	波长/ nm	激发能/ eV	第一离子 化能/eV	元素	波长/ nm	激发能/ eV	第一离子 化能/eV
碳	247.86	7.68	11.26	磷	253.5	7.18	10.49
氢	486.13	12.75	13.6	氟	479.45	15.89	12.97
氧	777.19	10.74	13.62	溴	470.49	14.28	11.81
氮	746.88	11.99	14.53	碘	516.12	12.45	10.45
氟	685.6	14.50	17.42	硫	545.39	15.88	10.36

第三节 性能特征

一、检测性能

以往的 TM_{010} 谐振腔存在有以下 5 个问题：①对氧、氮和硫的灵敏度较差；②对大多数非金属元素来说选择性依旧不够理想；③某些元素有拖尾现象；④由于等离子体的腐蚀使得放电管寿命很短；⑤需要经常对谐振腔调谐。现在的 HP 5921 AED 检测系统在结构上进行的最大改进是：①在放电管的出口加了一个窗户，避免了空气背扩散进入放电管，因此，降低了氮和氧通道的噪声和干扰；②直接水冷却的放电管大大降低或消除了产生硫和磷等元素拖尾峰的放电管壁腐蚀，同时也降低了检测硅和氧时的背景强度和噪声；③凹腔谐振腔设计成能与波导—耦合磁控管很好匹配，免去了对调谐器的需求，从而消除了与调谐器及电缆相关的问题，如跳火、击穿和功率漂移。

光谱仪的改进改善了氮和硫的灵敏度，在 160~190nm 范围的真空紫外线的强度要比在近紫外或可见光区的谱线强度高过一个数量级，光谱仪的设计也提高了非金属元素的选择性，光二极管阵列检测器允许使用实时多点背景校正。

HP 5921A 原子发射检测器的检测限、选择性和线性动态范围如表 7-3 所示。最低检测限定义为产生两倍峰-峰噪声强度的色谱峰所需要的元素量除以色谱峰的半峰宽(以秒计)，峰-峰噪声测定至少要持续 30s。

线性动态范围是指响应因子(每单位质量面积)变动低于 20% 的

样品浓度范围。

每个元素的选择性定义为每摩尔元素的峰响应与每摩尔碳的峰响应之比, 如果碳响应为负峰或锯齿峰, 则使用全跨度的纵向响应为峰响应。

表 7-3 中的元素是以元素组划分列出的, 表示那些元素可以同时测定, 主要的原则是其发射线在二极管阵列的同一波长窗口的覆盖区内, 第二个因素是它们需要一致的反应气和尾吹气流量, 这就是为什么尽管磷与碳、氮和硫同在一个波长范围内, 但却将磷单独列为一组的原因。

表 7-3 HP 5921A AED 的性能^①

元素组	元素	波长/nm	最低检测限/(pg/s)	选择性/ 10^3	动态范围 ^②	反应气体	流速/(mL/min)
I	N	174.2	7.0	6	43000	O ₂ /H ₂	40
	S	1800.7	1.7	150	20000	O ₂ /H ₂	40
	Hg	184.9	0.1	3000		O ₂ /H ₂	40
	C	193.1	0.5		30000	O ₂ /H ₂	40
II	P	177.5	1.5	25	1000	H ₂	150
III	C	247.9	2.6		21000	O ₂ /H ₂	40
	Si	251.6	7.0	90	40000	O ₂ /H ₂	40
	Hg	253.7	0.1	3000		O ₂ /H ₂	40
IV	Br	478.6	75	19	4000	O ₂	30
	Cl	479.5	39	25	20000	O ₂	30
	H	486.1	2.2		6000	O ₂	30
	C	495.8	12		30000	O ₂	30
V	D	656.1	2.5	0.6	4000	O ₂	200
	H	656.3	3.0		5000	O ₂	200
VI	F	685.6	40	30	2000	O ₂ /H ₂	40
VII	O	777.2	75	25	4000	H ₂ /N ₂ /CH ₄	40

① 二级谱线, 247.9nm。

② 超出此范围的响应因子变动为 $\pm 30\%$ 。

表 7-4 比较了 HP 5921A 原子发射检测器与以往的常压氦微波诱导等离子体元素发射光谱检测器的检测限和选择性。除溴和氟以外, 检测限相仿或有所改善, 在多数情况下这种改善是很大的。除氟以外, 所有元素的选择性都高达一个数量级, 因此, 使用合适的反应清洗气、水冷却的薄壁放电管、最重要的是实时多点背景校正结合起来提高了系

统的选择性。

表 7-4 GC-MIP 检测性能^①

元素	波长/nm	检测限/ (pg/s)	对碳选择性	线性动态范围
碳 (a)	247.9	2.7 (12)	1	>1000
碳 (b)	193.1	2.6	1	21000
氢 (a)	656.3	7.5 (22)	150	500
氢 (b)	486.1	2.2		6000
氖 (a)	656.1	7.4 (20)	194	500
硼 (a)	249.8	3.6 (27)	9300	500
氯 (b)	479.5	39	25000	20000
溴 (b)	470.5	10	11400	>1000
氟 (b)	685.6	40	30000	2000
硫 (b)	180.7	1.7	150000	20000
磷 (b)	177.5	1	5000	1000
硅 (b)	251.6	7.0	90000	40000
氧 (b)	777.2	75	25000	4000
氮 (b)	174.2	7.0	6000	43000
铝 (b)	396.2	5.0	>10000	>1000
碲 (b)	217.6	5.0	19000	>1000
镓 (b)	291.3	约 200	>10000	>500
锗 (a)	265.1	1.3 (3.9)	7600	>1000
锡 (a)	284.0	1.6 (5.1)	36000	>1000
锡 (b)	303.1	(3.5)	30000	>1000
砷 (b)	189.0	3.0	47000	500
硒 (b)	196.1	4.0	50000	>1000
铈 (b)	267.7	7.5	108000	>1000
铁 (b)	302.1	0.05	350000	>1000
铅 (a)	283.3	0.17 (0.71)	25000	>1000
汞 (b)	253.7	0.1	300000	>1000
钒 (b)	292.4	4.0	36000	>1000
钛 (b)	338.4	1.0	50000	>1000
镍 (b)	301.2	1.0	200000	>1000
钨	340.4	5.0	>10000	>1000
锰 (b)	257.6	1.6 (7.7)	110000	>1000

① 检测限：三倍信噪比；(a)：常规 TM₀₁₀ MIP；(b)：Hewlett-Packard 5921A。

二、GC-AED 多元素检测和经验式测定

GC-AED 多元素选择性检测的最吸引人的功能之一，就是能够测定化合物的元素比，也就是说能够测定被 GC 分离出的低浓度样品组成的经验式。理论上 MIP-AED 的信号与元素的量呈正比，受基体干扰

较小, 尽管到目前为止还没有统一的结果和结论, 而且有些作者对这种经验式测定提出疑问, 但是, 多数研究结果表明, 只要选择合适的参比物质, 就可以准确得到化合物的经验式^[14~16]。因此, AED 能够成为一种可靠的 GC 直接定性工具, 用式 (7-1) 计算化合物中待测元素/碳元素原子数的比值。

$$\frac{\text{待测元素原子数}}{\text{碳原子数}} = \frac{\text{未知物中待测元素信号}}{\text{未知物中碳信号}} \times \frac{\text{参比物中碳信号}}{\text{参比物中待测元素信号}} \times \frac{\text{参比物中待测元素原子数}}{\text{参比物中碳原子数}} \quad (7-1)$$

定量计算公式如式 (7-2) 和式 (7-3):

归一化法

$$w_i = \frac{A_i M_i / c_i}{\sum A_i M_i / c_i} \times 100\% \quad (7-2)$$

内标法

$$w_i = \frac{A_i m_s M_i / c_i}{A_s m_c M_s / c_s} \times 100\% \quad (7-3)$$

式中 w_i ——待测化合物质量分数, %;

A_i ——特定元素通道待测化合物的峰面积;

A_s ——特定元素通道内标化合物的峰面积;

M_i ——待测化合物的分子量;

M_s ——内标物的分子量;

c_i ——待测化合物特定元素的总原子量;

c_s ——内标物特定元素的总原子量;

m_c ——样品质量;

m_s ——内标物质量。

第四节 检测条件的选择

除一般的 GC 分离条件的选择外, 还包括有元素发射谱线波长及同时检测的元素组、分光光度计中吹扫气流速、窗口吹扫气流速、传输线及谐振腔加热温度、反应气体使用以及反应气体压力等。其中, 元素发射谱线波长及同时检测的元素组、分光光度计中吹扫气流速和窗

口吹扫气流速等基本为固定值，不需要经常变动。

一、传输线以及谐振腔加热温度

如前所述，接口是 GC-AED 的一个重要组成部分，对接口的要求是：①GC 与 AED 的连接不应当降低各自的分析性能；②死体积小；③接口温度应当满足分析高沸点物质的需要。因此，分析样品时必须根据实际样品的性质确定传输线以及谐振腔的加热温度。

二、反应气体

AED 的气流系统能提供混入适当反应气体的补充氮气它允许补充气和反应气流速单独改变。通常使用的反应气体有三种：氧气、氢气和含有 10% 甲烷的氮气，这三种反应气体可以通过适当的电磁阀以不同的结合方式开启和关闭，氧气、氢气和氮气/甲烷混合气的流速一般分别为 0.15mL/min、0.03mL/min 及 0.25mL/min。

向氮等离子体中加入氧气、氮气、氢气或空气是很普遍的现象，加入这些气体（或净化气）是为了避免在放电管内壁形成碳沉积，如果不加入这些气体，碳沉积将导致严重的畸形色谱峰。由于使用的是凹形谐振腔及细放电管，加入反应气体就更为重要。反应气体的选择取决于要分析的元素组，例如，当同时测定碳、氢、氯、溴时，要使用氧气。容易形成难熔氧化物的元素，如磷或硼，需要使用氢气。有些元素需要使用混合气体才能得到最佳结果，典型的例子是氮和氧的检测。

光二极管阵列光谱仪系统可以同时测定碳、硫和氮。用氧气作为反应气时，碳通道的色谱峰峰形与氢火焰检测器（FID）得到的峰形类似，因此，可以说明碳通道没有拖尾峰。但是，氧选择性检测与氮选择性检测表现出相似的问题，当氮气或氢气作反应气时，所有含碳化合物在氧通道上都有响应，对非含氧化合物的响应可以从负峰变化到锯齿形峰，也就是说在基线的上下都有正负响应，因此，很难区分含氧化合物与非含氧化合物。如果使用混合气体如氢气和含 10% 甲烷的氮气为反应气，这种问题便解决了，在氧通道上不再有负峰或锯齿峰。

即使加入了反应气体，磷、氟、氘通道依旧有拖尾峰，这样的峰拖尾可以增加尾吹气流量（通常为 40mL/min）至约 150mL/min 加以改进。

第五节 应 用

一、应用范围

由于 GC-MIP 能够选择性检测非金属元素和金属元素, 因此, 可以同时检测含多种元素化合物中所有存在的元素。表 7-5 为以周期表表示的用 GC-MIP 分析过的元素^[17]。

表 7-5 GC-MIP 分析过的元素

周 期 \ 族	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1		H D							
2			Be	B	C	N	O		F
3				Al	Si	P	S		Cl
4		Cu	Zn	Sc	Ga	Ge	V	Cr	Se Mn Br Fe Co Ni
5		Ag	Cd	In		Zr Sn	As Nb	Mo Te	I Ru Rh ^① Pd ^②
6			Hg	Tm	Yb Lu Hf Pb	Sb Bi	W		Os

① 参考 P. C Uden, Y. Yoo, T. Wang and Z. Cheng, J. Chromatogr., 458, 319 (1989)。

② 参考 R. J. Lloyd, R. M. Barnes, P. C. Uden and W. G. Elliot, Anal. Chem., 50, 2025, 1978。

二、非金属元素的选择性检测

各种研究工作已向人们表明, GC-AED 能够有效地选择性检测有机化合物中的非金属元素, 如碳、氢、氮、氧、氮、硫、磷、氟、氯、溴、碘、硅及其他元素。

农药、杀虫剂和除草剂是当今社会使用最为广泛的化学物质之一, 它们的品种繁多, 而且挥发性较小, 但是随之而来的问题是在各种农产品、食品以及农业土壤中总可能残留这些化学物质。因此, 从人类和自然界生物健康考虑, 必须建立有效的分析方法。GC-AED 的主要应用之一就是测定各种样品中的残留农药、杀虫剂和除草剂等。这些被广泛使用的药品品种多, 而且化合物分子中多含有磷、硫、氯、溴、碘等元素, GC-AED 的各元素选择性通道检测不仅能够解决化合物分离问题, 而且可以立即判断出各种化学物质中的元素组成, 大大简化了分析程序。图 7-6 是绿葱萃取物中添加农药 (浓度低于 $\mu\text{g/g}$) 的多

元素测定谱图^[18]。

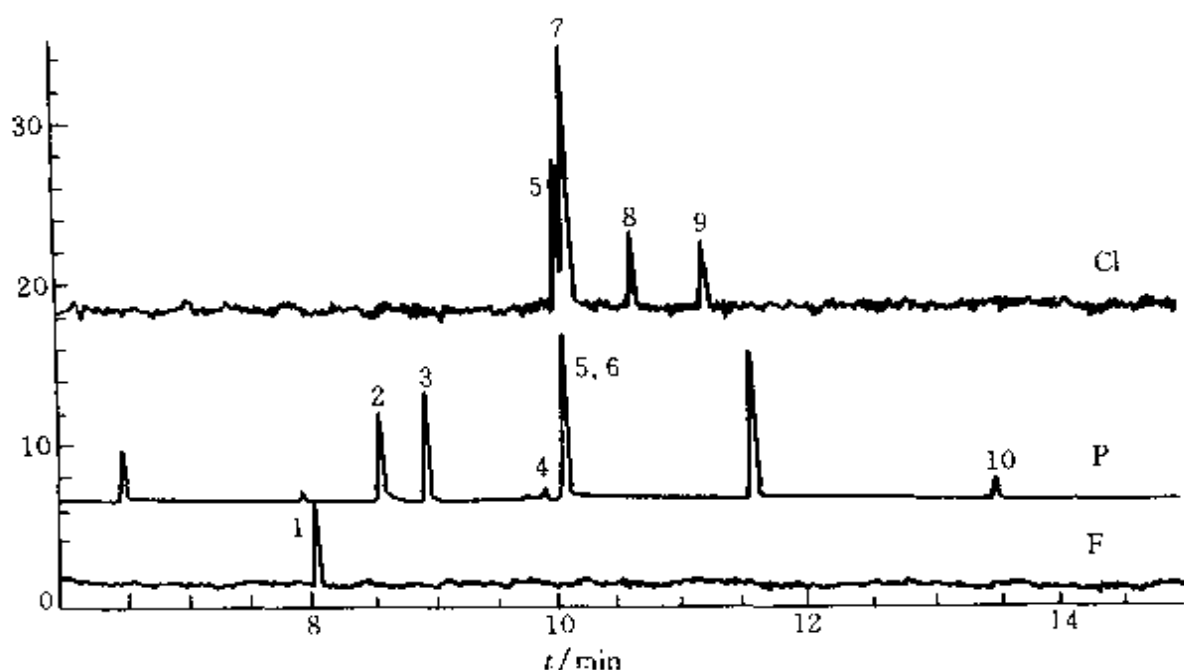


图 7-6 GC-AED 检测绿葱萃取物中添加农药的氯、氟、磷化合物

1—丁氟消草；2—乐果；3—二嗪农；4—百菌清；5 毒死婢；6—对硫磷；
7 二甲基敌草索；8 灭菌丹；9—狄氏剂；10—谷硫磷

多年来，国际上对二噁英的分析进行了大量研究，目前，最有效的分析方法是采用 HRGC-MS。但是，如果要测定各个异构体的元素比，则必须使用高分辨 MS。继 Mullian 和 Caruso^[19]的工作之后，Mohamad 等^[20]和 Bruce^[21]用毛细管气相色谱-MIP-AED 探讨了分析二噁英的可行性，不仅使二噁英异构体的混合物得到很好分离，而且测定出各异构体中碳/氯元素比。

GC-AED 的一个重要发展是采用动态顶空分析法作为气相色谱样品引入方法。顶空气相色谱 (HS-GC) 减少或省去了样品前处理，因此，大大减少了分析过程中挥发性香料和香味组分的化学变化，与常规进样方法比较，检测灵敏度提高了 2~3 个数量级。HS-GC-AED 已用于检测和鉴别大蒜中的痕量挥发性有机硒 (图 7-7)^[22]。

另外，许多有机化合物，包括工业和商业中比较重要的有机化合物都是含氧化合物，如石油化学中的有机化合物 (醇类、醛类、酯类、醚类、羧酸类等) 和天然有机化合物等。由于气相色谱中的大部分检

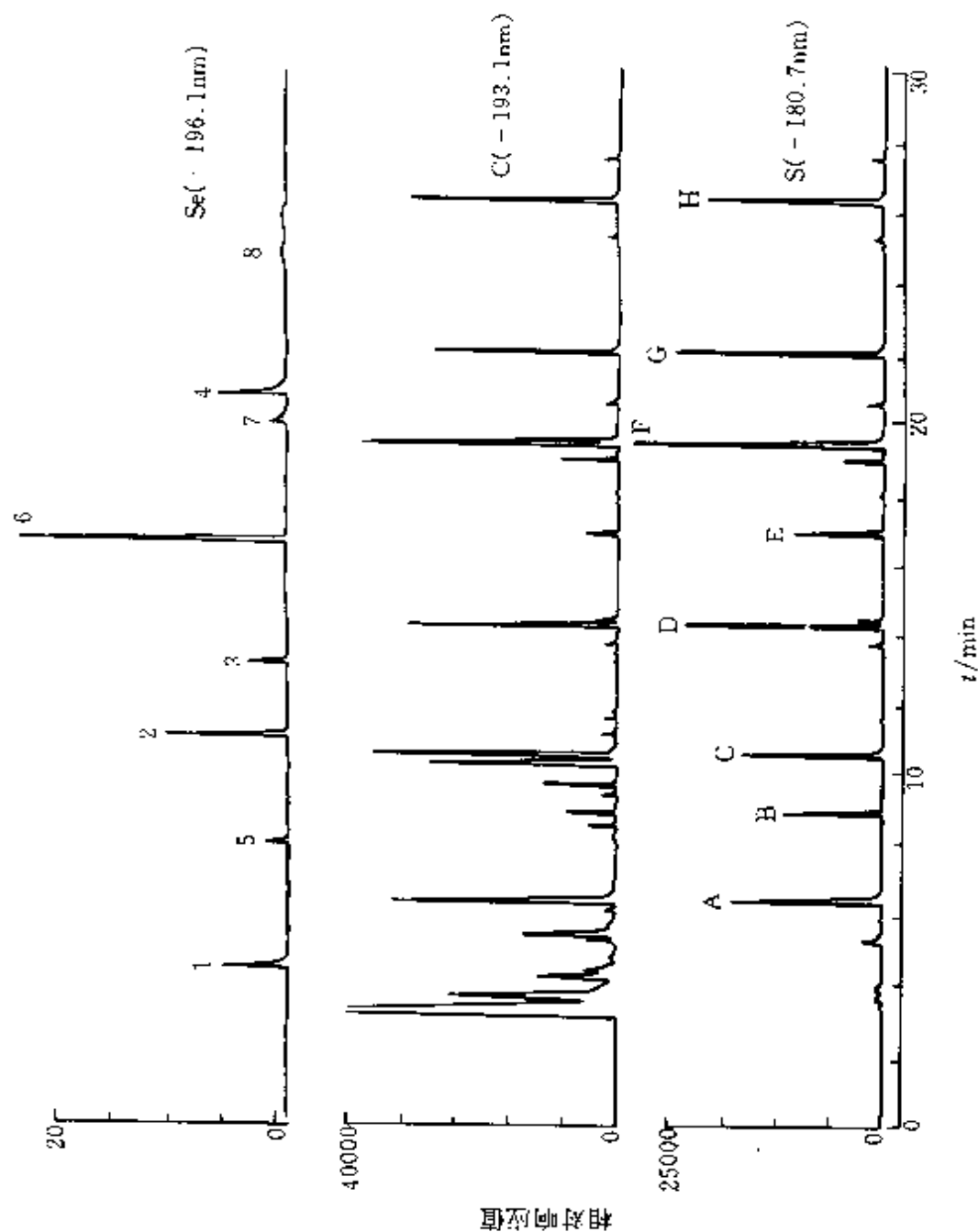


图 7-7 顶空 GC-AED 同时检测大蒜中碳、硫、硒化合物

含硒化合物: 1—二甲基硒; 2—甲基亚磺基硒酸甲酯; 3—二甲基二硒; 4—双(甲硫)硒; 5—烯丙基甲基硒; 6—2-丙烯硫硒酸甲酯; 7—1-丙烯硫硒酸甲酯; 8—烯丙基硫甲基硫硒

含硫化合物: A—烯丙基甲基硫; B—二甲基二硫; C—二烯丙基硫; D—烯丙基甲基二硫;

E—二甲基三硫; F—二烯丙基二硫; G—烯丙基甲基三硫; H—二烯丙基三硫

测器对氧检测都不灵敏,因此对这些化合物的元素选择性检测通常是很困难的。MIP-AED 已证明是很实用的氧选择性检测器(图 7-8)^[23]。

三、高聚物分析

从反应活性和热稳定性角度看,有机聚合物由于其实用性的限制,目前人们对含有无机元素的聚合物或半有机聚合物产生了兴趣,目的在于开发具有更高热稳定性、更好的化学稳定性和生物适应性、以及更高的耐火性能的聚合物材料。裂解色谱目前已被用于高聚物的质量控制和热稳定性的研究中,聚合物中所含杂原子如磷、氮、硅、硼、卤素等以及裂解色谱产物的色谱特征,使得 GC-AED 在此有很大的应用潜力。GC-AED 中的碳通道可以作为一个通用性检测器,完全能够代替 FID,进行一般的聚合物裂解产物的非选择性有机化合物以及 CO₂ 和 CO 的检测。同时,观测各杂原子通道可以同时检测裂解产物中含杂原子的碎片分子,改变裂解温度可以判断裂解机理,另外多通道裂解 GC-AED 还可以测定碎片分子的经验式。

另外,在表征矿物燃料及石油 precursors 中,裂解 GC-AED 已成功地应用于油母岩分析。在线裂解毫克量的抛光固体样品给出了极有价值的裂解产物硫和氮分布的信息,图 7-9 为裂解产生的宽沸点范围内的痕量有机砷化合物^[24]。

四、金属化合物的 GC-AED 分析

正是由于 GC-AED 对非金属和金属都具有选择性,因此,只要将金属转化为可供 GC 分析的金属氢化物、金属氯化物或挥发性的金属有机物、金属络合物等,GC-AED 既能达到复杂混合物的分离,又能通过金属元素的特征波长检测和定量测定各个组分的含量。在过去的几十年里,随着对环境中有有机金属化合物的研究不断深入,金属形态分析对弄清有机金属化合物的形成、分解、变化的途径中变得绝对必要。GC 与元素选择性检测器联用技术的迅速发展,使得环境过程中的有机金属化合物,如四烷基铅、三烷基铅及二烷基铅(烷基为甲基或乙基),以及二、三、四烷基锡(烷基为甲基或丁基)等的不同分子形式的直接鉴定(即形态分析)成为可能。正是利用这些技术,从海底

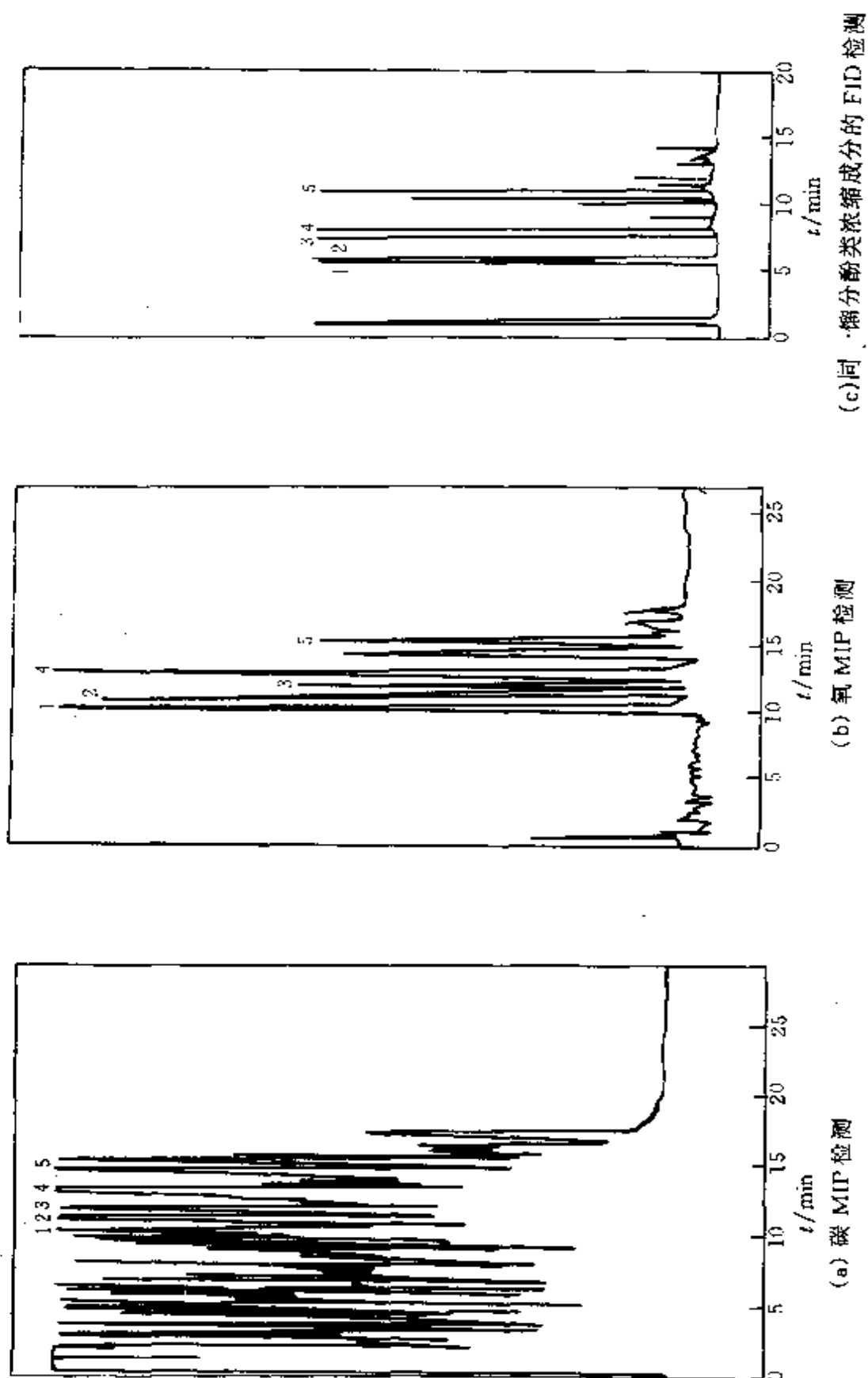


图 7-8 轻煤干馏馏分的 GC-AED 检测

1—苯酚; 2—邻氯代苯酚; 3—邻甲酚; 4—间、对甲酚; 5—C₂-苯酚类

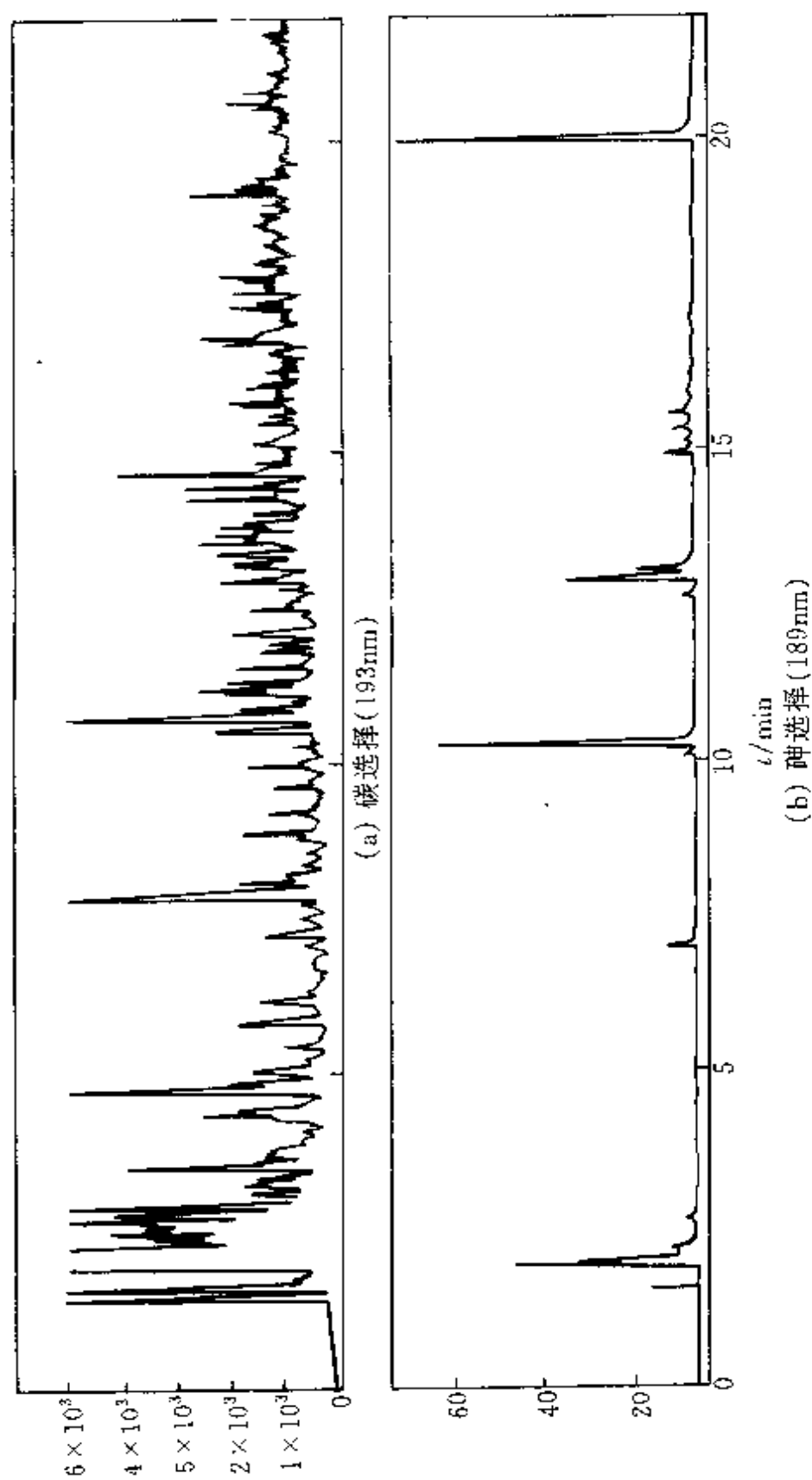


图 7-9 油母岩在 800 C 下裂解 10s 的裂解色谱图

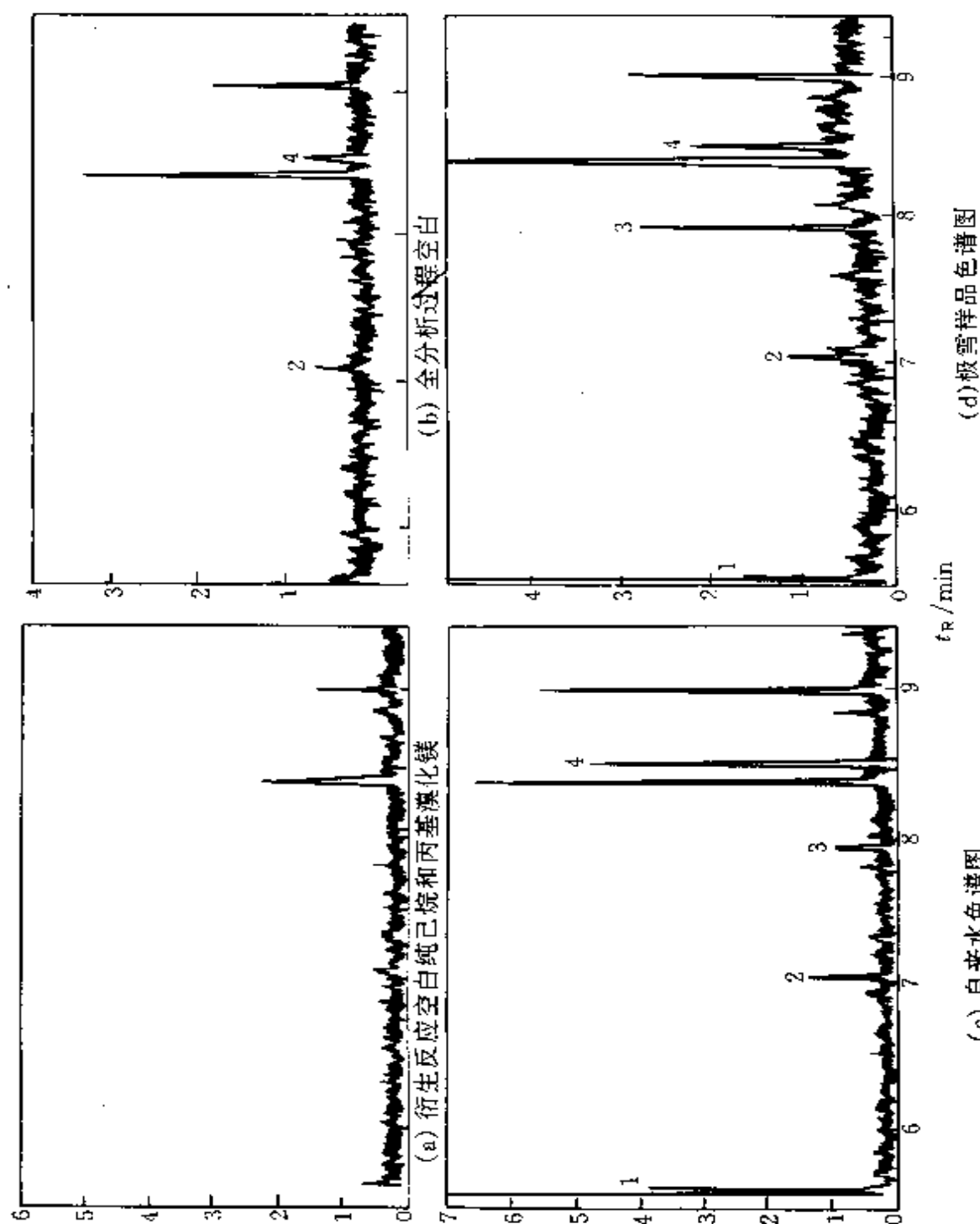


图 7-10 丙基取代有机铅的铅选择 GC-AED 色谱图

(a) 衍生反应空白纯己烷和丙基溴化镁; (b) 全分析过程空白; (c) 自来水色谱图; (d) 极雪样品色谱图

1—三甲基铅; 2—二甲基铅; 3—三乙基铅; 4—二乙基铅

沉积物、水及鱼中发现了烷基铅类化合物, 以及从其他环境样品中(包括污水及泥渣)中发现丁基锡类化合物。图 7-10 为各种介质中的有机铅(浓度低于 ng/mL) 经 Tenax 填充柱富集后测定的铅选择性色谱图^[25]。

AED 还证明是测定各种金属络合物可以普遍使用的选择性检测器^[26,27], 图 7-11 为应用凹腔谐振腔/二极管阵列系统选择性检测铜、镍和钯的 N, N' -乙烯-双(5,5-二甲基-4-氧己烷-2-亚胺)的络合物之例。GC-AED 还应用于原油指纹金属卟啉的测定^[28]。

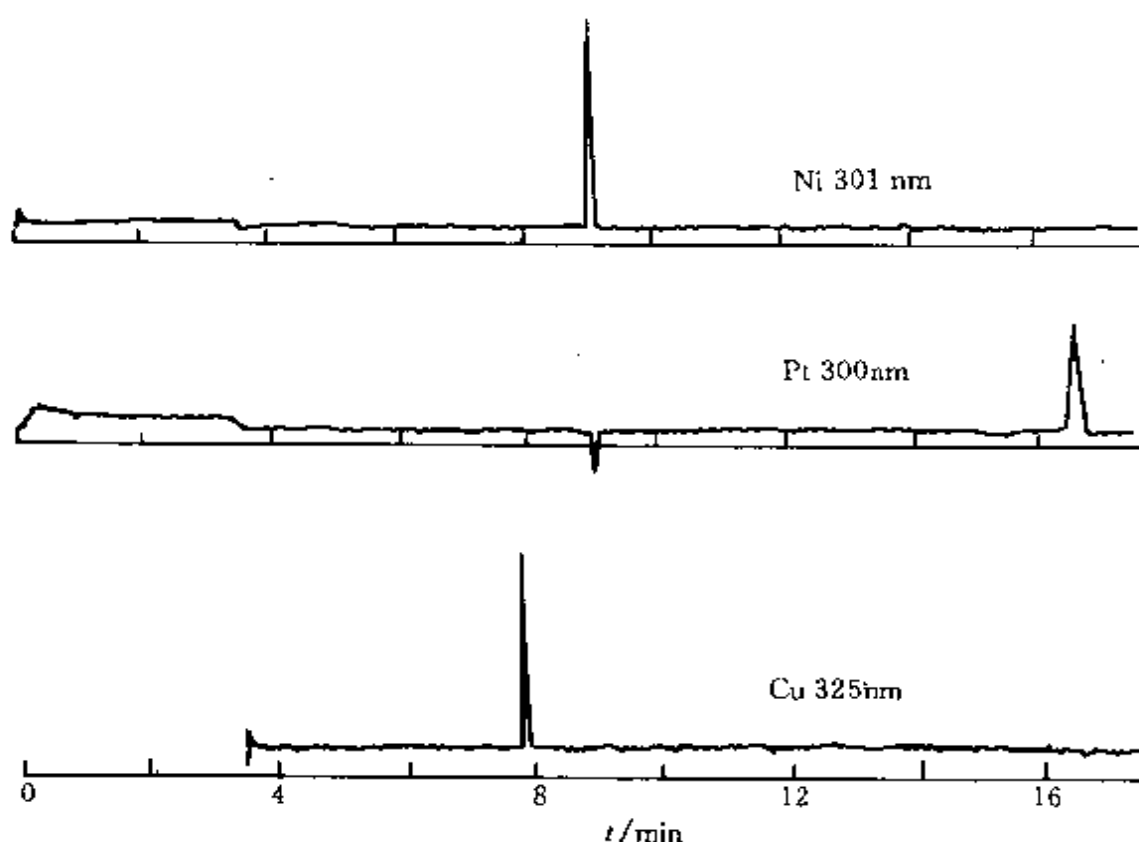


图 7-11 铜、镍、钯的 N, N' -乙烯-双(5,5-二甲基-4-氧-己烷-2-亚胺)的络合物混合物 GC-AED 检测

另外,许多作者的研究探索工作还表明,元素选择性检测及 GC 分离在无机反应化学中也有其重要意义,其中包括有对烷基铅、烷基锑、烷基锡的烷基重排反应^[29], 甲基乙基正丙基正丁基硅烷的 Friedel-Crafts 催化重排反应^[30]等。GC-AED 元素选择性检测可以直观地定性和定量反映出无机反应的中间产物以及反应进行的程度。

参 考 文 献

- 1 北京大学化学系仪器教学组. 仪器分析教程. 北京: 北京大学出版社, 1997. 104
- 2 A. J. McCormack et al. *Anal. Chem.* 1965, 37: 1470
- 3 C. A. Bache and D. J. Lisk. *Anal. Chem.* 1965, 37: 1477
- 4 C. A. Bache and D. J. Lisk. *Anal. Chem.* 1967, 39: 786
- 5 W. R. Mclean et al. *Analyst.* 1973, 98: 432
- 6 C. I. M. Beenakker. *Spectrochim. Acta.* 1976, 31B: 483
- 7 R. L. Firor. *Am. Lab.* 1989, 21 (5): 40
- 8 Hewlett-Packard. HPG 2350A Atomic Emission Detector for Gas Chromatography. 1995
- 9 LC-GC International. The Directory 1997/1998. August 1997. 505
- 10 *J. Chromatogr. Sci.* 1998, 36: 8G
- 11 B. D. Quimby and J. J. Sullivan. *Anal. Chem.* 1990, 62: 1027
- 12 A. U. MaKCUMB, C. A. 1966, 66: 32843f
- 13 C. I. M. Beenakker. *Spectrochim. Acta.* 1977, 32B: 173
- 14 P. C. Uden, K. J. Slatkavitz and R. M. Barnes. *Anal. Chim. Acta.* 1986, 180, 401
- 15 Y. Huang, Q. Ou and W. Yu. *J. Chromatogr. Sci.* 1990, 28: 584
- 16 Y. Huang, Q. Ou and W. Yu. *J. Anal. At. Spectrom.* 1990, 5: 115
- 17 俞惟乐. 色谱-等离子体发射光谱联用方法近况. 第一次色谱-等离子体发射光谱联用方法交流会报告, 1986年6月, 兰州
- 18 S. M. Lee and P. L. Wylie. *J. Agr. Food Chem.* 1991, 39: 2192
- 19 K. J. Mulligan, J. A. Caruso and F. L. Fricke. *Analyst.* 1980, 105: 1060
- 20 A. H. Mohamad, M. Zerazghi and J. A. Caruso. *Anal. Chem.* 1986, 58: 467
- 21 M. L. Bruce and J. A. Caruso. *Appl. Spectrosc.* 1985, 39: 942
- 22 X. -J. Cai, P. C. Uden, E. Block, X. Zhang, J. J. Sullivan and B. D. Quimby. *J. Agr. Food Chem.* 1994, 42: 2085
- 23 C. Bradley and J. W. Carnahan. *Anal. Chem.* 1988, 60: 858
- 24 J. A. Seeley, Y. Zeng, P. C. Uden, T. I. Eglinton and I. Ericddor. *J. Anal. At. Spectrom.* 1992, 7: 979
- 25 R. Lobinski and F. C. Adams. *Analysis* 1992, 20: M28
- 26 M. S. Black and R. E. Sievers. *Anal. Chem.* 1976, 48: 1872
- 27 P. C. Uden and T. Wang. *J. Anal. At. Spectrom.* 1988, 3: 919
- 28 P. C. Uden, in P. C. Uden (Editor), *Element Specific Chromatographic Determination by Atomic Emission Spectroscopy*, American Chemical Society, Washington D. C., 1992, ACS Symp. Ser. 1992, 479: 1
- 29 S. A. Estes, P. C. Uden and R. M. Barnes. *J. Chromatogr.* 1982, 239: 181
- 30 S. A. Estes, C. A. Poirier, P. C. Uden and R. M. Barnes. *J. Chromatogr.* 1980, 196: 265

第八章 质谱和红外检测器

第一节 引言

一、联用技术^[1~9]

迄今人们所认识的化合物已超过 1000 万种以上,而且新的化合物仍在快速增长。复杂体系的分离和检测已成为分析化学家的艰巨任务。

气相色谱法具有极强的分离能力,但它对未知化合物定性能力差,质谱 (mass spectrometry, MS) 对未知化合物具有独特的鉴定能力,但它要求被测组分是纯化合物或 2~3 个组分的混合物。将 GC 与 MS 联用,彼此扬长避短,无疑是复杂混合物分离和检测的有力工具。GC/MS 既可对未知化合物定性,又可对痕量组分定量。它灵敏度高、使用范围广,是应用最早、最多的联用技术。但它也有一些不足之处,主要是对几何异构体辨别能力差,甚至完全无法辨认。

近年来,在生化、药物、农药、环保、天然有机等领域,随着研究工作的深入,越来越多地发现异构体之间的生化差异很大,甚至截然相反。因此对异构体要弄清具体结构与光学性质的要求也越来越高。而红外光谱 (infrared spectrometry, IR) 对分子化合物具有较强的“指纹”识别能力,因此,GC 与 IR 联用,同样是复杂混合物分离和检测的有力工具,特别是对几何异构体。

二、发展

GC/MS 的发展可分为二个阶段:

(1) 联用 即将 GC 和 MS 通过接口联接起来,GC 将复杂混合物分离成单组分进入 MS 进行检测或鉴定。自 1957 年 Holmes 和 Morrell^[10]首次报道 GC/MS 以来,GC 是 MS 的进样装置,还是 MS 是 GC 的一个检测器?一直是一个争议的问题,而且似乎前一观点还颇占上风^[11]。美 Anal. Chem. 二年一次的气相色谱基础评论中,1994 年以

前 GC/MS 是自成系统的^[12];

(2) 常规气相色谱检测器 自 80 年代初出现小型或台式 GC/MS (bench-top GC/MS) 后, 特别是进入 90 年代, 由于适于 GC/MS 的应用与日俱增, MS 外形尺寸变小、成本和复杂性下降, 以及稳定性和耐用性的提高, 已使它成为常规气相色谱检测器之一。为了区别于大型 GC/MS 联用仪, 近年称其为质谱检测器 (mass spectrometric detectors, MSD) 或质量选择性检测器 (mass selective detectors), 走进了一般的实验室。美 Anal. Chem. 1998 年已将 MSD 与其他常规气相色谱检测器放在一起评论^[11]。

GC/IR 的发展大体经历了三个阶段:

(1) 分机检测 从 50 年代末就有人将色谱流出物收集、转移至微量液体池或微量气体池中, 再用 IR 检测之。显然, 这种间歇式的操作不是真正的联用, 但它为气相色谱和红外光谱联用迈出了第一步。

(2) 与色散型红外光谱联机检测 因气相色谱发展极快, 尤其是毛细管柱气相色谱发展以后, 从柱后流出的组分量极少 (可低至 pg 级), 流出速度很快, 一个组分通过检测器的时间可小于 1s。传统的光栅或棱镜分光的色散型红外光谱仪扫描速度太慢, 跟不上色谱组分的流出速度。再者, 其检测灵敏度太低, 即使是从填充柱流出的组分量, 最多也只有微克级, 仍不足以得出满意的红外光谱谱图。因此, 气相色谱与色散型红外光谱的联用, 始终未能发展起来。

(3) 与傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 联机检测 FTIR 问世后, 情况就有很大变化。由于干涉仪的快速动镜扫描代替了棱镜或光栅的波数扫描, 加上高灵敏度汞镉镉检测器、基体隔离和直接沉积接口的开发, 使其全频域光谱响应时间小于 1 秒, 灵敏度提高至检测限达 pg 级。克服了色散型扫描速度慢、信噪比和灵敏度都低的根本缺陷, 真正实现了 GC/FTIR 联用, 并且性能还在不断地完善。

由于本丛书《色谱联用技术》分册已对 GC/MS、GC/FTIR 作了详尽的介绍, 本章将对 MSD 和 FTIR 的结构和工作原理、谱图类型、性能特征、检测条件的选择和应用等作一简介。

第二节 质谱检测器

一、MSD 结构和工作原理

MSD 系统主要由四部分组成：接口、质谱检测器、计算机系统和真空系统，见图 8-1。毛细管柱出口通过接口直接插入离子源内，载气被真空抽走，被测组分被电离成分子离子和各碎片离子，经加速、聚焦后进入四极杆质量分析器，将各离子按质荷比分离后，在离子检测器上变成电流信号输出。该信号经计算机收集、处理和检索后、可打印出各种质谱图和鉴定结果。真空系统保证整个 MSD 在真空状态下工作。

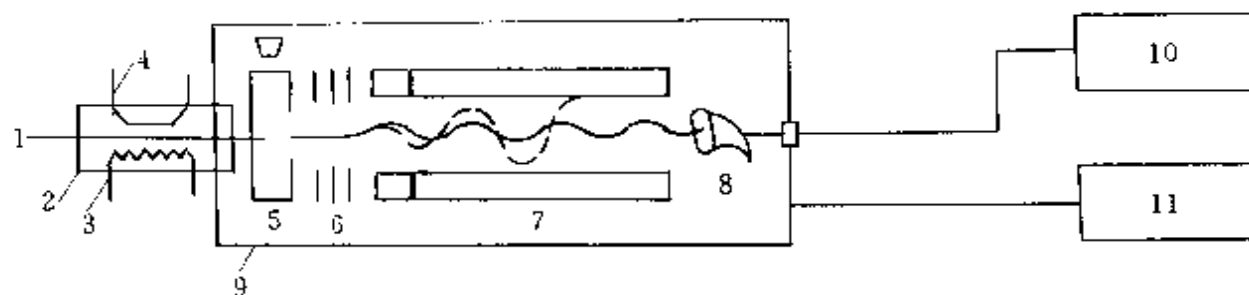


图 8-1 MSD 系统示意图

1—毛细管柱；2—接口；3—加热器；4—温度传感器；5—离子源；6—加速聚焦；
7—四极杆质量分析器；8—离子检测器；9—MSD；10—计算机；11—真空系统

1. 接口

接口主要有两个作用：一是降低压力。因 GC 出口为大气压 (10^5Pa)，而 MSD 要求在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 真空下工作，故在 GC 和 MSD 之间必须有一个特殊的接口，产生此压力差以满足两部分不同压力的要求。二是除去真空系统承担不了的多余载气，将组分尽量传输至离子源。接口种类很多，在台式 GC-MSD 中常用两种：直接接口和开口分流接口^[1]。

(1) 直接接口 该接口最简单，如图 8-1 所示，它是将毛细管柱出口通过接口加热区直接插入离子源内。少量载气即被抽走，不影响真空度和 MSD 正常工作；而组分 100% 流入离子源内。它灵敏度最高，组分因吸附损失的可能性也小。

该接口通常用于交联毛细管柱出口流量在 2mL/min 左右。如长度

为 25m 以上、内径 0.25mm 的毛细管柱，特别是更长和更细些的柱子效果更好。近年商品台式 GC-MSD 中此为常规配备接口，是目前最常用。

(2) 开口分流接口^[1] 对内径较大的毛细管柱，因柱后流量较大，如用直接接口，将产生两个问题：一是载气进入离子源的流量超过了真空系统排出的气量，将造成真空度下降，MSD 不能正常工作；二是由于柱压降减小，为了得到载气最佳流速，可能柱前压要相应降低至大气压以下。这时，可用开口分流接口，如图 8-2 所示。它相当于一个入口分流器。毛细管柱出口插入该分流器的内套管内，内套管的另一端同轴安放一根限流毛细管，两者相距约 1mm。尾吹进入该接口，流经内管与柱后流出的载气混合，部分混合气进入限流毛细管内，其余即从出口排出。如图所示，柱和尾吹气流速均为 5mL/min，总流速 10mL/min 中有 2mL/min 通过限流管进入 MSD，8mL/min 排掉。那么在此操作条件下，该开口分流接口对样品的分流比约为 4:1。即约 20% 的样品进入 MSD。

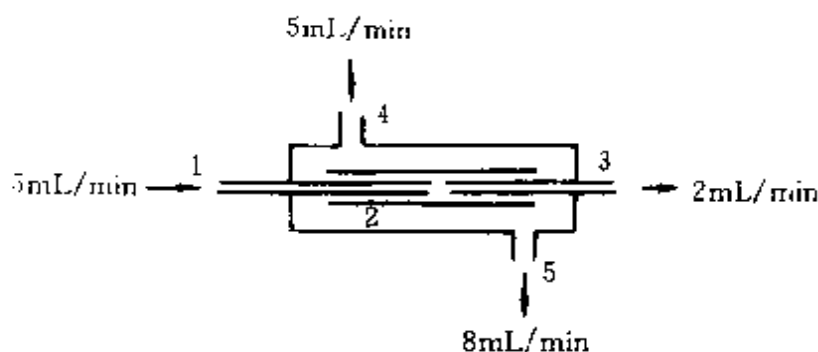


图 8-2 开口分流接口示意图

1—毛细管柱；2—内套管；3—接 MSD 的限流毛细管；4—尾吹气入口；5—尾吹气出口

分流比主要决定于限流毛细管的内径和尾吹气流速。合适的限流管内径为 0.06~0.6mm。这时，进入 MSD 的载气达 1~2mL/min。限流管内径增大，进入 MSD 的组分量增多，但破坏了真空度。减小尾吹气流速，也可降低分流比。但不能低于吹扫该接口内体积所需的最小流速，否则将使峰形变宽。

该接口可能吸附某些极性或痕量组分，使峰形拖尾或峰面积下降。

这时就应对可能与样品接触的套管表面、毛细管柱和限流毛细管柱的外表面进行惰化处理。

2. 质谱检测器

MSD 由离子源、质量分析器和离子检测器组成。它们安装在一金属密封箱内，真空度达 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 。

(1) 离子源 又称电离源，其作用是将被测组分电离成离子，并使这些离子加速和聚焦成离子束。离子源有多种，MSD 常用两种：电子轰击离子源 (EI) 和化学电离源 (CI)。

① EI 源：图 8-3 为 EI 源示意图。

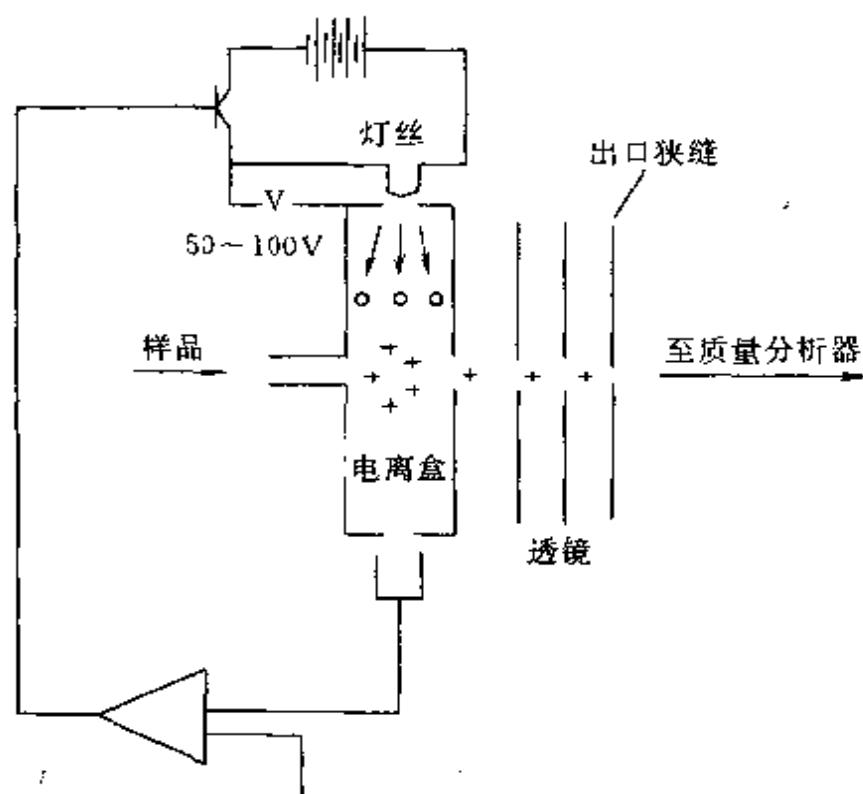
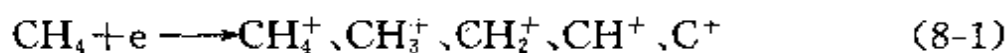


图 8-3 EI 源示意图

铯或钨丝经加热而发射出的电子，在 70V 电场的加速下，穿入电离盒。当被测组分分子进入电离盒时，即被电子轰击。由于一般有机物的电离电位为 15~20eV，70eV 的电子足以使分子电离并处于激发态，因而产生出分子离子和各种碎片离子。如甲烷在电子轰击下可能产生五种离子：



在电离盒和出口狭缝之间的透镜，实际上是一些相对于电离盒处于不同负电位的电极，可把离子从离子源内引出、加速和聚焦，使之成为、散角范围小的离子束，通过出口狭缝进入质量分析器。

EI 源的特点是：结构简单、温控和操作均较方便；电离效率高、所形成的离子动能分散小；性能稳定、所得谱图是特征的、能表征组分的分子结构。目前大量的有机物标准质谱图均是用 EI 源得到的。

②CI 源：它是通过反应离子与被测组分分子反应而使组分分子电离的一种电离方法。CI 源的结构与 EI 源基本相同，仅两点区别：一是在样品入口处加了一反应气入口；二是电子束入口和离子出口处的小孔较 EI 源小，约为 $0.7 \sim 1\text{mm}$ ，以使电离盒内反应气达到离子分子反应所需的压强，见图 8-4。

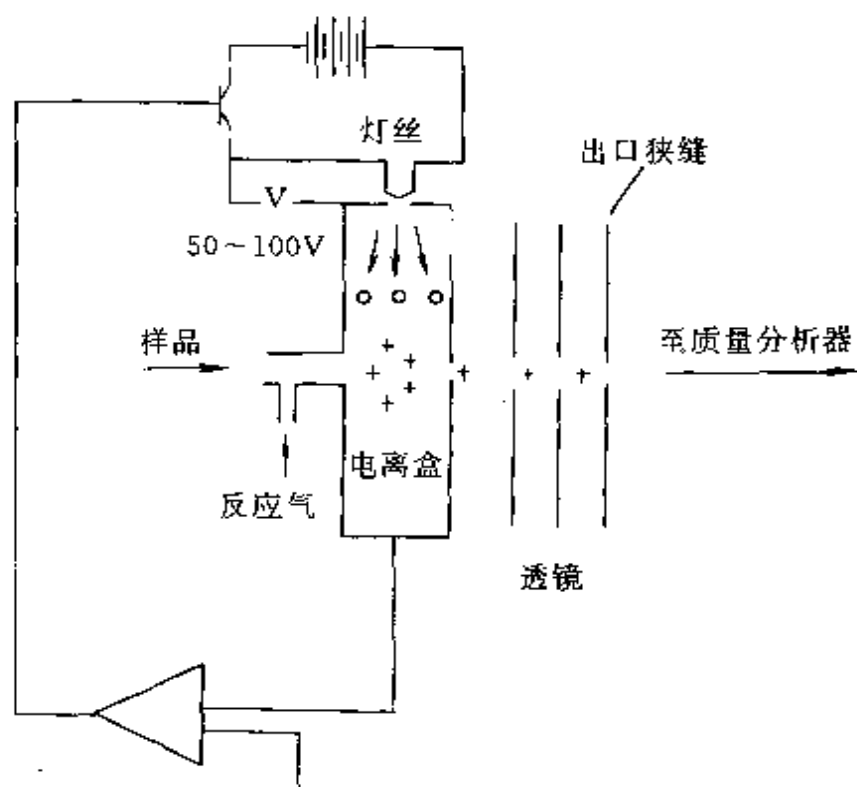
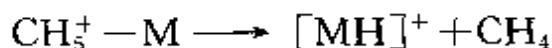
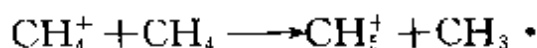
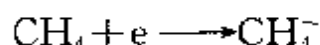


图 8-4 CI 源示意图

反应气体通常用甲烷或异丁烷。电离过程分两步进行：一是电子束将反应气体电离，并经历离子/分子反应后，产生反应离子。因电离源内反应气体浓度是组分的 $10^3 \sim 10^5$ 倍，所以组分几乎不被电子束电离。二是这些反应离子与被测组分分子相碰撞时，质子亲和力强者占

有质子，使组分分子电离成准分子离子 $(MH)^+$ 和其他碎片离子。



CI 与 EI 相比，有两个主要优点：a. 离子-分子反应后剩余的内能很小，故分子离子峰大，碎片离子峰较少，谱图较简单，易识别，因此，CI 经常称为“软”电离技术；b. CI 有选择性，通过选择不同的反应气体，使其仅与样品中的被测组分反应，从而使该组分被电离和检测。还可以利用其选择性来确定官能团性质和位置，以及用于空间异构体的鉴定。

CI 源可产生正离子，也可产生负离子。对于一些化合物如卤代芳烃，负离子 CI 有很高的检测灵敏度。

CI 源的不足之处是：谱图重现性较差，故谱库中无 CI 源标准谱图。

近年，商品仪器已有将 EI 源与 CI 源结合在一起的 EI/CI 组合离子源，使两者能快速切换。

(2) 质量分析器 它的作用是将不同 m/z 离子分离，它是 MSD 的核心部件。一般说质谱的类型，即是指质量分析器的类型。其种类繁多，台式 MSD 中常用两种：四极杆质量分析器 (quadrupole-MS, Q-MS) 和离子阱质量分析器 (ion trap-MS, IT-MS)^[1]。

①Q-MS：它又称四极杆滤质器或简称四极杆。用作 MSD 时，可称四极（杆）质谱检测器，图 8-5 为 Q-MS 工作原理图。四根横截面为双曲线或圆的金属杆，平行固定安放在正正方形四个角位置，水平

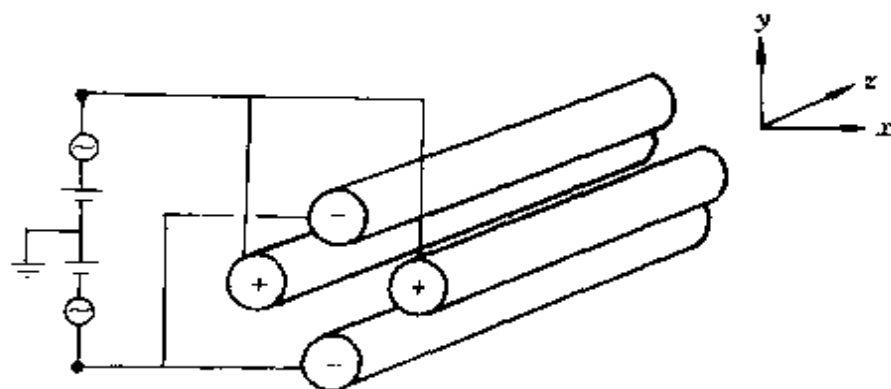


图 8-5 Q-MS 工作原理图

二杆(X 方向)连在一起为一组电极,垂直二杆(Y 方向)连在一起为另一组电极。二电极上所加的电压由一个直流电压 U 和一个射频交流电压($V\cos\omega t$)叠加而成。正、负电极上,直、交流成分之值均是大小相等、方向相反。

当正离子从 Z 方向进入该四极电场中,将受到 X 、 Y 二个方向的作用力。这些作用力的大小与 U 、 V 、 ω 以及四极场半径(r_0)有关。当 r_0 和 ω 及 U/V 比值为恒定时,则某一个 V 值,可使某一特定 M/Z 离子围绕 Z 轴在 X 、 Y 方向作有限振幅振动的同时,沿着 Z 方向穿过四极杆,到达离子检测器产生信号。而其他 m/z 离子沿 Z 轴前进的同时,在 X 或 Y 方向产生非共振运动,振幅逐渐增大,直至碰到四极杆上,放电后被抽走。而达不到检测器。

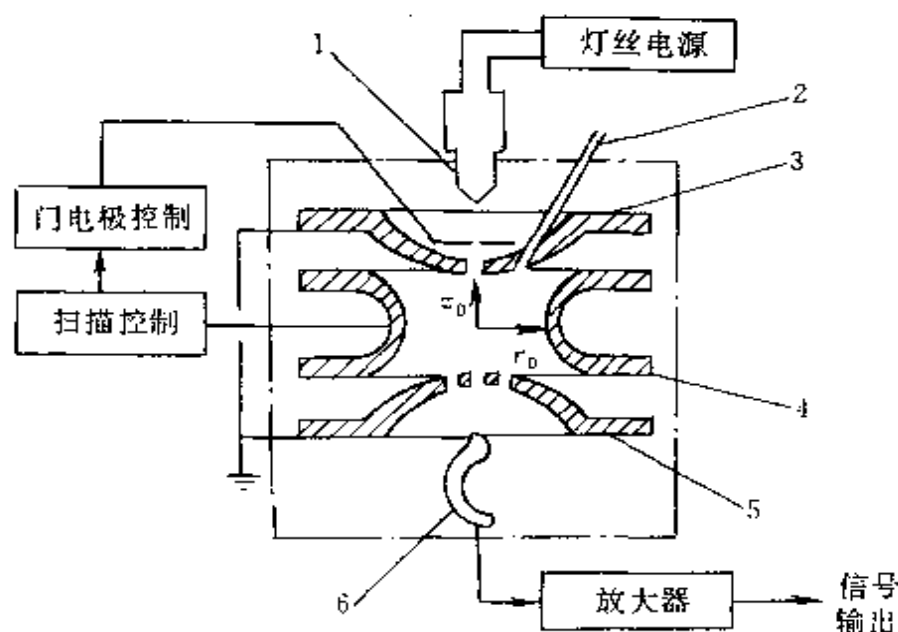
U/V 保持不变,通过对 V 扫描(U 也随之扫描),不同质荷比的离子从小至大,依次穿过四极杆,产生信号。

Q-MS具有体积小、结构简单、操作和维修均较方便;扫描速度快、离子流通量大;价格低等优点,故目前绝大部分MSD均用此种质量分析器。

但是,Q-MS有两个主要缺点:a.有质量歧视效应。即不同质量的离子穿过四极杆的导通率有差异(质量小离子导通率较高,质量大离子导通率较低);b.分辨率低,通常为 $1\sim 0.5u$ 。

②IT-MS^[2]:它又称四极离子阱、射频离子阱。美Finnigan公司研究开发了Paul和Steinwedel发明的四极离子阱技术,于1983年推出了第一台商品气相色谱离子阱检测器。早期的IT-MS是电离形成离子和质量分析均在同一离子阱中进行,只是在时间上将它们分开。图8-6为Finnigan MAT离子阱检测器横截面示意图。近年的GC/IT-MS已将离子源移到离子阱之外,称外离子源,本章不再讨论。

离子阱结构十分简单,仅由三个电极组成:上、下端电极(3,5)和环电极(4)。这些电极的内表面均为双曲面。 r_0 和 z_0 的关系应为: $r_0^2=2z_0^2$ 。氮载气(也是离子阱的缓冲气)与柱流出的被测组分从上端电极引入,EI源发射出电子,经门电极进入离子阱,使组分分子电离成离子。若使两个端电极处于地电位,在环电极上加有射频电压(r_f)。这样,一定质量范围的离子在离子阱的 z 和 r 方向都是处于稳定区,它

图 8-6 IT-MS 横截面示意图^[3]

1—灯丝；2—样品入口；3—上端帽极；4—环极；5—下端帽极；6—离子检测器

们按利萨如型轨道运动，捕集在离子阱的中心，持续时间约 1~30ms。然后，扫描射频电压的幅度，使 m/z 离子从小到大依次在 Z 方向进入不稳定区，从下端电极弹出，持续时间约 30~85ms。弹出离子被电子倍增管接收、放大、输出信号，图 8-7 为 IT-MS 扫描运行时序图。

IT-MS 的主要优点是多用性。当用 CI 或多重质谱 (MS^n) 操作时，

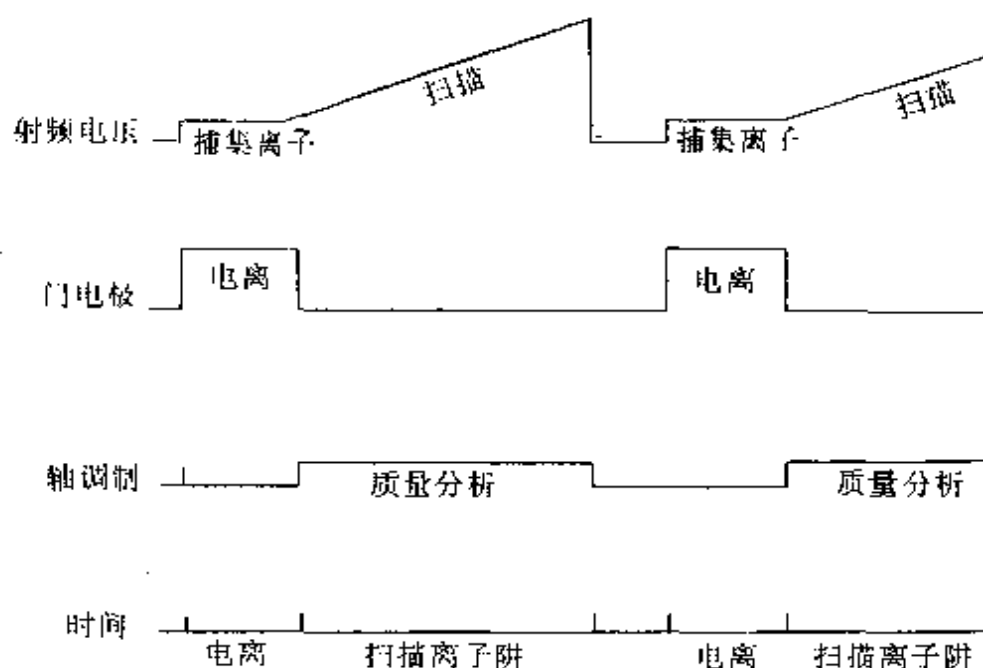


图 8-7 IT-MS 扫描运行时序图

均不需要更换硬件。如美国瓦里安公司的 saturn 2000 型 IT-MSD, 可自动地实现一级质谱与二级质谱的自动切换。因在离子阱中电子电离的同时, 可进行如质子交换等分子离子反应; MS 串联所需的离子产生、质量选择、离子活化和质量分析等, 均可在同一离子阱中进行。因它是时间串联, 而不是传统的空间串联。利用 MS/MS 方式可使其选择性远高于其他台式 MSD。IT-MS 还具有灵敏度高、结构简单、体积小、要求真空度相对低、操作容易、价格低等优点。另外, 离子阱还成功地用于气相离子-分子反应动力学、热力学、反应机理等气相离子化学以及分析化学研究等领域。

IT-MS 的不足是离子比的稳定性比 Q-MS 差。因离子停留时间前者以 ms 计、后者以 μ s 计, 时间长有利于反应速率较低的碎裂反应。如胆甾醇脱水峰前者大, 后者就较小。故 IT-MS 谱图检索的匹配率稍低于 Q-MS。

(3) 离子检测器 经质量分析器分离后之离子, 进入离子检测器, 在此将正(负)离子流转变成电信号, MSD 中常用电子倍增器作离子检测器。

电子倍增器与光电倍增管的工作原理相似, 不过它不是光, 通常是离子打在阴极表面上, 产生若干电子, 而后通过多级 ($n=10\sim20$) 依次倍增, 可获得 $10^5\sim10^8$ 的增益。最后在阳极上接收此电子流, 送至放大器放大、记录。这种倍增器的响应快、灵敏度高、本底噪声小, 检测极限可达 10^{-19} A。但也有灵敏度不稳定、易过载等不足。

有的仪器, 如 HP5973 型 MSD 不是让离子直接进入电子倍增器, 它是使离子先经高能打拿极, 释放出等量电子, 然后这些电子再进入电子倍增器。这样可进一步提高灵敏度, 同时又不污染电子倍增器。

3. 计算机系统

MSD 必须配有计算机系统才能有效地工作。一般气相色谱检测器的输出为电压-时间二维谱图, 而 MSD 输出为电压-质荷比-时间三维谱图, 数据量十分庞大。如果一个色谱峰有 $10\sim30$ 个采样点、即有 $10\sim30$ 张不同质荷比的原始质谱图。每张图上又有数十至数百个 m/z 峰数据, 对每一个峰数据都要进行质量标记、定量测量峰强、并按基峰归

一化处理, 然后进行谱图汇编检索以及进一步演绎分析、计算等, 最后才能得到定性、定量结果。通常一次进样有数十、甚至数百个色谱峰, 其数据处理工作量之大, 非人工所及。因此, 必须有计算机系统是 MSD 不同于一般气相色谱检测器的特征之一。计算机系统的性能主要取决于应用软件。

软件技术近年发展很快, 现多数商品软件具有下列功能。

(1) 数据的采集和简化 在极短的时间内按分析人员的要求进行数据采集, 并进行运算和简化处理, 最后变成峰位和峰强存贮在存贮器中。

(2) 质量数的校准和转换 将峰位转换成质荷比, 即将峰位-场强图转换成质荷比-峰强图, 需要“基准”。台式 MSD 通常是在分析样品前, 用全氟三丁胺 (PFTBA) 或全氟煤油 (PFK) 作质量内标, 对仪器各参数进行调整。使实际谱图的峰位转换成准确的质荷比值。

(3) 谱峰强度归一化 标准质谱图中不同 m/z 的峰强是以基峰 (或全部峰) 为 100, 计算出的相对峰强 (相对丰度), 为了便于将未知谱图和标准谱图比较, 必须将未知谱图进行同样的归一化处理, 变成相对丰度的棒图和列出相对百分数的数据表。

(4) 扫描控制 计算机系统按分析人员设定的扫描方式是“扫描”或“选择性离子监测”, 进行连续循环扫描或“跳变”扫描。

(5) 实时显示和前、后台功能 计算机在采集数据的过程中, 可做到边采集、边存贮、边显示, 让分析人员在前台能实时观察; 与此同时, 计算机还可对已存贮的数据在后台进行处理。

(6) 各种灵活的谱图处理和计算功能 计算机系统有对谱图进行加、减、比较和放大等功能。计算机还可将原始质谱图, 经不同处理后得到分析人员需要的总离子流图、质量色谱图等。计算机还可按需要进行各种定性、定量计算。

(7) 谱图检索 用计算机代替人工检索谱图为谱图检索。在计算机内存贮了大量标准质谱图。计算机可自动将未知质谱图处理成归一化棒状质谱图, 再按一定的检索方法与谱库中的标准质谱图一一进行比较, 算出它们的相似性指数 (或称相似度、匹配度), 最后把最相似

的库图化合物当作未知组分的鉴定结果,按相似性指数大小顺序,列出它们的名称、分子量、分子式、结构式等,供分析人员参考。

(8) 其他 计算机系统除用于 MSD 的控制和数据处理外,还可用于色谱仪、接口和真空系统的监控、状态显示、自检和故障诊断,实现仪器的全自动化分析。

4. 真空系统

如前所述,MSD 需在真空状态下工作。通常离子源的真空度应为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{Pa}$,而质量分析器和离子检测器则应达 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{Pa}$ 以上。要求高真空主要有以下两方面原因。

① 确保离子源内能正常电离被测组分分子,而不被其他分子或因素干扰。如空气本底气压高,将使灯丝烧毁;电离盒内气压高,将造成残余样品等本底物质的干扰,或可能发生另外的离子-分子反应或其他化学电离,或阻碍电子束通过电离盒等。

② 确保离子在质量分析器中能自由地按电、磁场作用力运动,不与其他分子或离子碰撞,或这些离子本身互相碰撞。

为了有效地达到所需的高真空,通常需要多台泵串、并联。如用涡轮分子泵(或油扩散泵)和机械泵串联,使达高真空度。操作时,先开机械泵,使体系达 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{Pa}$ 时,再开涡轮分子泵。涡轮分子泵是一些有斜槽的圆盘状转子,以 $3 \sim 5$ 万转/min 的高速相对于槽定子旋转。每对转子和定子构成一级,用 $15 \sim 20$ 级,真空度可达 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{Pa}$ 。该泵抽气量大,在 10min 以内即可达到所需真空度,没有泵液污染,不需特别维护,寿命可达 2.5 万 h,但价格较贵。

真空度测量可用真空规。通常,低真空用 Pirani 规或热偶计。高真空用离子规,或称热电离真空规。

二、谱图类型^[3,4,6]

MSD 的谱图有二类:质谱图和色谱图

1. 质谱图

它是一次扫描时间内得到的峰强-质荷比图。扫描方式又有连续扫描和跳变扫描之分。

(1) 连续扫描(scan)它是在规定的质量范围内,连续改变射频电

压 V ，使不同质荷比的离子依次产生峰强信号。它又称反复测量 (continuous repetitive measurement, CRM) 或全扫描 (full scan)。为了更清楚地表示不同离子的强度，通常不用质谱峰的面积，而用线的高低来表示，故又称质谱棒图，如图 8-8 所示。其横坐标是质荷比 m/z ，在通常 EI 情况下，电荷 Z 为 1，因此横坐标可表征分子离子和各碎片离子的质量数。纵坐标为离子强度，又称丰度，通常用百分比表示。归一化时有二种算法：一是将图中强度最大的基峰作 100，得到其他峰的相对强度；二是将图中各离子强度之和为 100，同上计算。两者得到的具体数值不同，但质谱图是一样的。

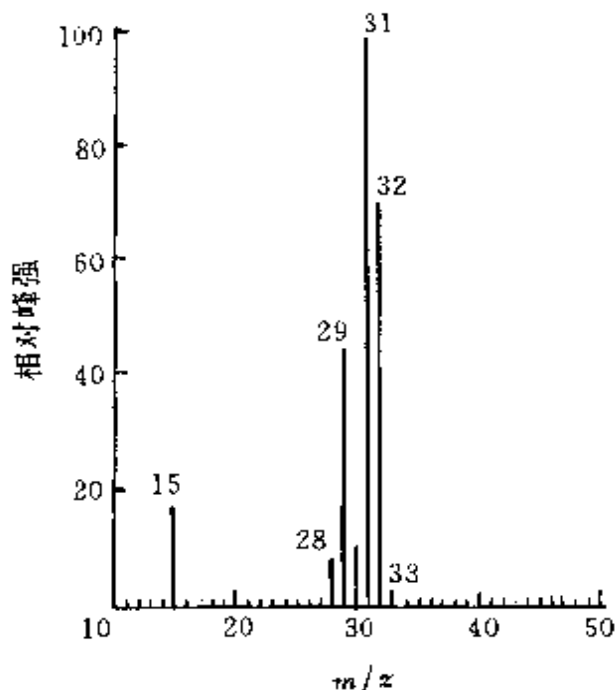


图 8-8 甲醇的全扫描质谱图

Scan 质谱图包含了被测组分分子量、元素组成和分子结构的信息，是未知组分定性的依据。

(2) 跳变扫描 它是在一次扫描时间内，跳跃改变射频电压 V ，使相应质荷比离子产生峰强棒图，而其他质荷比离子无信号。通常用选择性离子监测 (SIM) 定量时，采用此扫描方式。它是将有限的扫描时间集中在检测几个特征离子上，使灵敏度提高。如甲醇质量范围为 10~40，全扫描方式扫描速度为 0.5s 时，收集每个 m/z 离子的时间为： $0.5/30=16.7$ (ms)。如果改成仅检测 m/z 为 32 和 31 两种离子，扫描速度仍为 0.5s，那么每种离子的扫描时间将增至 250ms，使灵敏度大幅度提高。因该质谱图中仅有几个特征离子峰，不能作为未知组分定性的依据。

2. 色谱图

色谱图通常有三种类型：总离子流图 (TIC)、质量色谱图 (MC) 和选择离子监测图 (SIM)。

(1) TIC 将 MSD 中各组分产生的总离子流对保留时间或扫描次数作图,即得 TIC。瞬时总离子流值可以用总离子检测器直接得到,也可以通过计算机将一次扫描的各离子强度加起来作为 TIC 中的一个点间接得到,此又称再现总离子流色谱图 (RGC)。现大多数 MSD 采用后一方式,在采集、存贮数据的同时,又处理数据,并实时显示出 TIC。图 8-9 (a) 为某水样提取液的 TIC。

TIC 类似于 FID 的色谱图,用来表明或监视基线、峰面积和分离度等色谱性能特征,已不再有质谱信息。

为了使色谱峰不失真,扫描速度与色谱峰的流出速度要匹配。峰宽窄要配以快速扫描。一般以每个峰扫描 10~30 次,不能少于 10 次。过少的扫描点,将使峰形失真。然而,因扫描速度越快,灵敏度越低;因此,若为定性分析,而不是严格定量,则一个峰有 6~7 个点也可以了。

(2) MC 为了充分利用全扫描质谱的信息,可选取其中几个特征离子的峰强,对保留时间作图,即得到 MC。因它仅提取了部分离子作图,故又称提取离子色谱图 (EIC)。

MC 不同于 TIC,它具有质谱和色谱两者的信息,改变不同的提取离子,可得到不同的 MC。MC 通过除去本底和其他无关离子的干扰,降低噪声,提高选择性、分辨率和灵敏度,可使复杂的 TIC 简化,对特定化合物的分析或化合物的分类十分有用。图 8-9 (b) 为从 A 图中选取 m/z 为 178 和 202 两种离子的 MC 图。在图 8-9 (a) 图中淹没在干扰峰中的污染物菲、荧蒹和芘,在图 8-9 (b) 图中明显可见。

MC 还可用于检验一个色谱峰是单组分还是混合峰。

(3) SIM 它是预先选定一种或 2~3 种特征离子跳变扫描,得出这些离子峰强随时间变化的图形。跳变扫描与 SIM 的关系相当于连续扫描与 TIC 的关系。SIM 与 MC 一样都是特征离子的色谱图,但它们又有区别:MC 是先全扫描后选择特征离子,通过降低本底提高性能;SIM 相反,先选定特征离子,后扫描。它通过增加特征离子的峰强来提高性能。

图 8-10 为某实际环境样品的 SIM 与 MC 图的比较。可以看出:两者峰形基本相同,但 SIM 中峰强度较 MC 大近 100 倍。在 MC 中一些

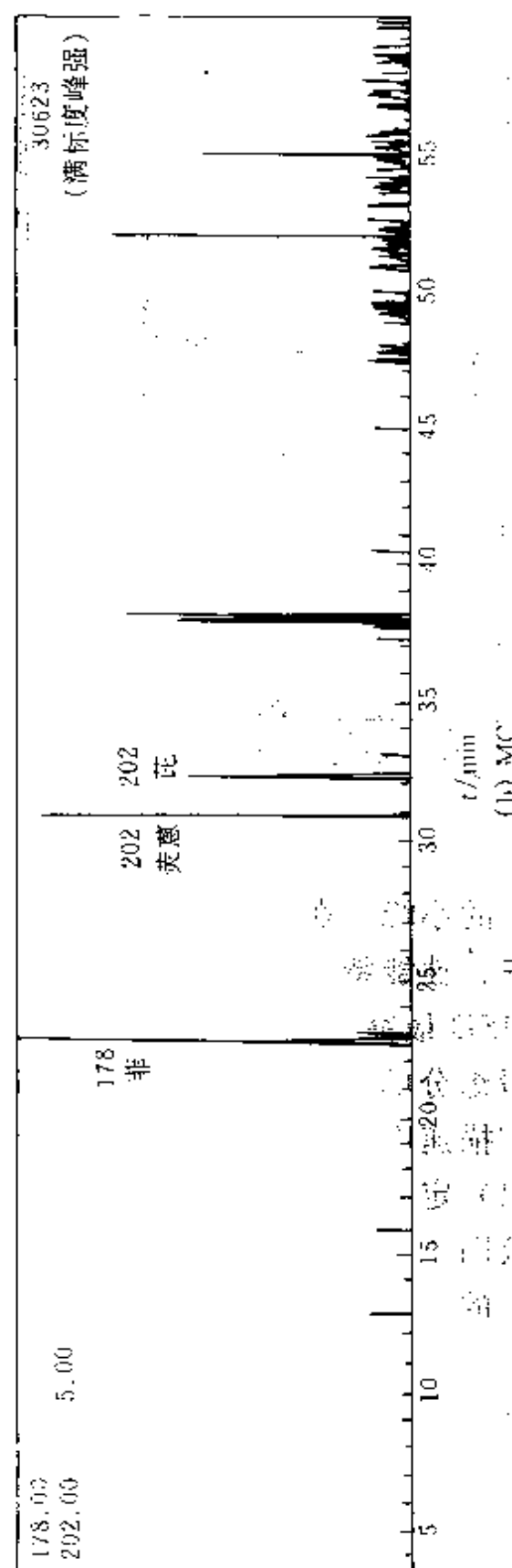
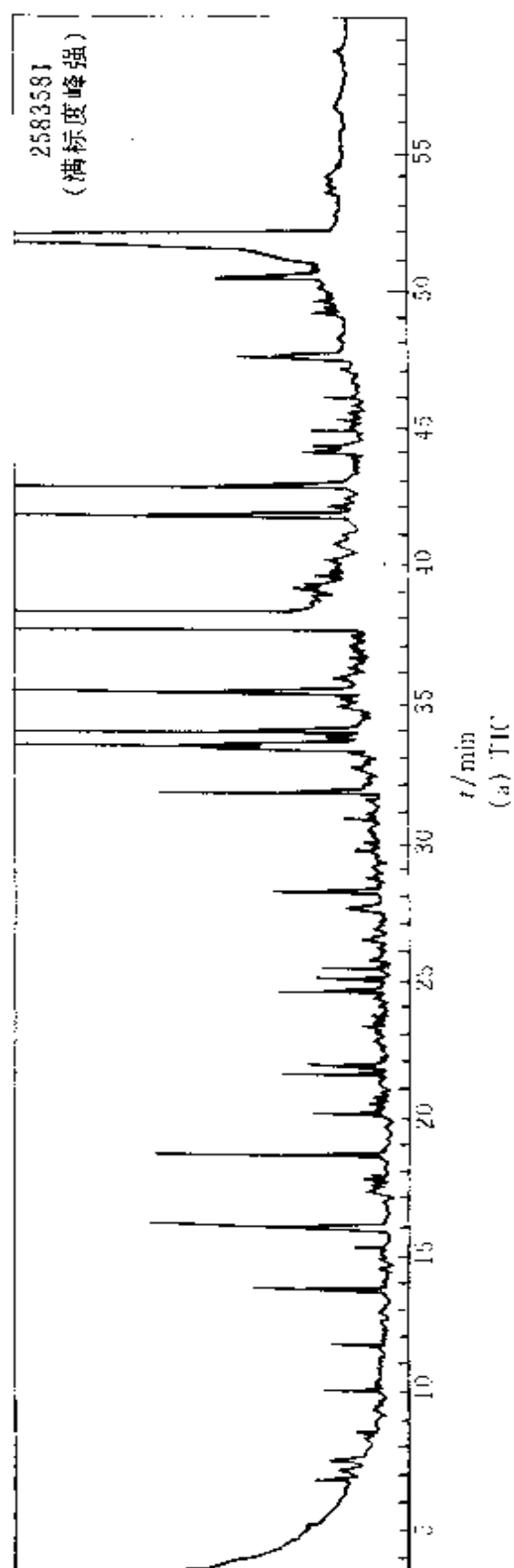


图 8-9 MC 与 TIC 比较

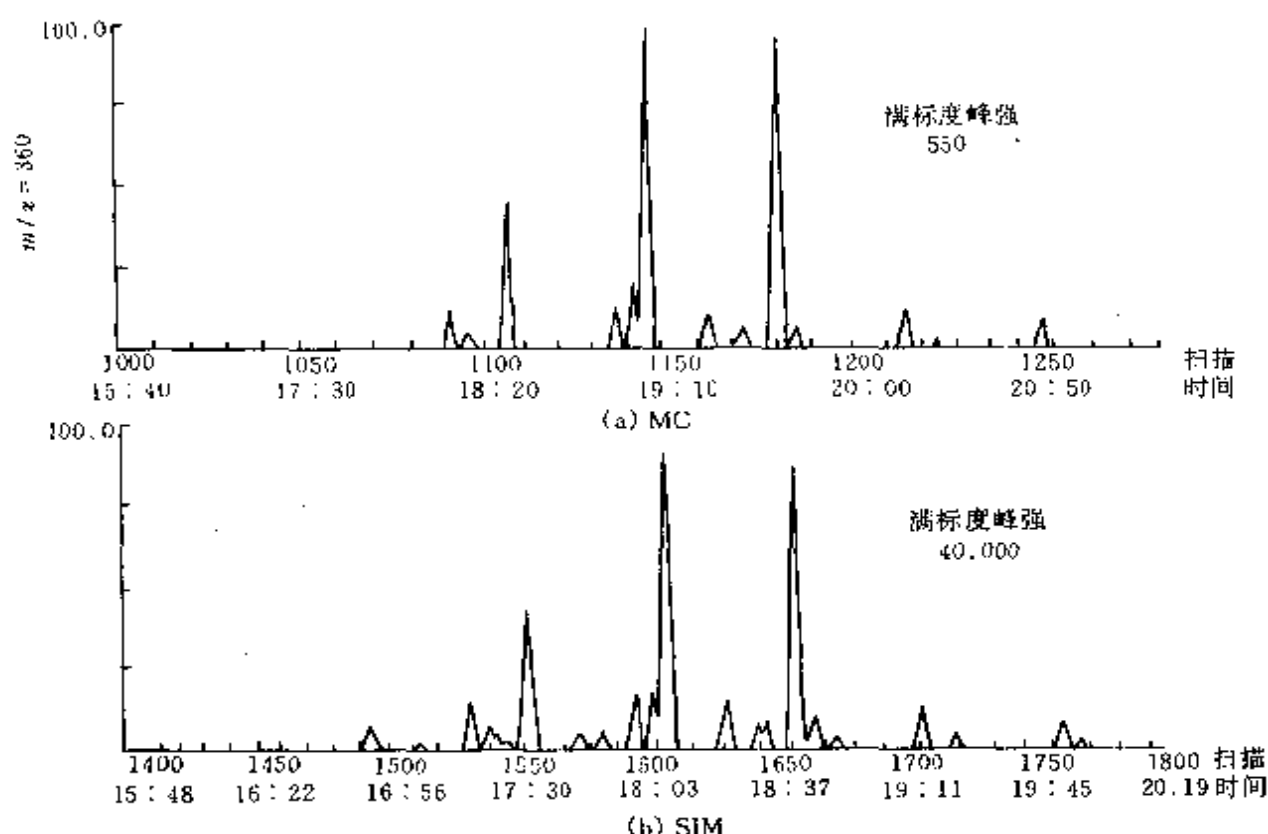


图 8-10 SIM 和 MC 的比较

检不出的小峰，在 SIM 中也能检出。

三、性能特征^[3,4,6,13]

MSD 最突出的性能特征是可用于未知物的定性鉴定，同时也可用于痕量组分的定量。表征 MSD 性能特征的主要技术指标有：质量范围、扫描速度、灵敏度、分辨率和线性范围等。

(1) 定性 用全扫描质谱图定性，该图可看作被测组分原来结构的指纹图。图中分子离子峰可确定被测组分的分子量；各碎片离子是该分子的一些组成部分。通常用计算机检索定性。也可通过谱图解析定性。

(2) 定量 MSD 的定量基础是被测组分的峰强与其量成正比。可用三种色谱图的峰面积、用外标法或内标法定量。它对二个甚至三个组分的混合峰仍可得到各组分的准确含量，这是它优于一般气相色谱检测器的特征之一。

(3) 主要技术指标 MSD 的性能指标随不同商品仪器而异，尚未

统一。通常文献认为主要技术指标有：质量范围、扫描速度、灵敏度、分辨率和线性范围。

质量范围 (MR) 是指能分析样品的分子量范围，通常用最小和最大离子的原子质量单位 (u) 表示。u 又称道尔顿 (dalton, Da), $1u = 1\text{Da}$ 。1960 年以前，物理学上以 ^{16}O 的 $1/16$ 作为原子质量单位，记作 amu；以后，又以 ^{12}C 的 $1/12$ 为单位至今。由于习惯，现仍有人用 amu。幸两者相差仅万分之三左右，故对低分辨率 MSD，用 u 或 amu 均可，且常以整数示之，一般为 $1 \sim 1000u$ 。

也有资料用 m/z 的范围表示质量范围。注意， m/z 的单位是汤姆逊 (thomson, Th)。

扫描速度是指质量分析器在十倍质量范围内 (如 $60 \sim 600$) 扫描所需的时间。用 s/十倍或 u/s 表示。通常扫描速度为 $0.1 \sim 1.5\text{s}/\text{十倍}$ 。现 Q-MS 的扫描速度可快至 $2000 \sim 5000u/\text{s}$ ，IT-MS 更高，可达 $10000u/\text{s}$ 。

灵敏度通常用检测限表示，在 MSD 中信噪比常规为 $10:1$ 。一般台式 Q-MS 的检测限，在扫描方式为纳克~亚皮克，SIM 达皮克~飞克级，即后者比前者高 $100 \sim 1000$ 倍。

分辨率 (R) 又称分辨本领。它是指 MSD 对二个不同质量离子的分辨能力。其定义为：

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (8-2)$$

式中 M ——被测离子的质量；

ΔM ——可被分离的二个峰的质量差。

“可被分离”有不同的定义，对 Q-MS 常定义为 ΔM 等于一个质谱峰的半峰宽，因 ΔM 为常数 (约 $0.5u$)，故其分辨率与 M 有关。一般 $R = 2M$ 。

线性范围定义同其他检测器。MSD 线性范围一般为 $10^2 \sim 10^4$ 。

四、检测条件选择和操作注意事项^[3,6,8,12]

现代 MSD 检测条件选择和操作，除部分硬件外，均通过键盘进行。下按检测条件、定性、定量三部分，对其条件选择和操作注意事项讨论如下。

1. MSD 检测条件

(1) 真空系统 MSD 开机必随之启动真空系统。不管是自动还是手动，均是先开机械泵，达一定真空度后，再开涡轮分子泵，通常用“自动”开机。但如第一次开机或停机时间较长，最好用手动，以确保涡轮分子泵的安全。

注意冬天室内温度很低时，机械泵油的粘度将很大。这时若开机，可能因马达过载而使保险丝烧断。必须将室温升至 18℃ 以上，使泵温度达平衡，油粘度降低后，方可再开机。

涡轮分子泵寿命据称为 2~3 万 h，它不要特殊维护；但机械泵要注意定时加油。

(2) 载气 He、H₂、N₂ 均可作 GC 的载气，但在 MSD 中因 N₂ 易干扰低质量组分的检测，通常不用。He 质量小、惰性好，是 MSD 中最常用的载气。H₂ 质量更小，但有一定还原性，有时也用作载气。载气纯度要求大于 99.995%。

(3) GC 进样方式 它对 SIM 定量影响较大，柱上进样重复性好，检测限低，是最常用的方式；不分流进样次之；分流进样定量效果最差。进样方式对定性影响不大。

注意进样口中的玻璃插管要及时更换或清洗，以免造成柱效下降、峰拖尾或本底高，干扰 MSD 测定。

(4) 色谱柱 现代台式 MSD 通常用毛细管柱而不用填充柱。毛细管柱选择主要考虑以下三点：①内径与接口协调。通常内径在 0.25mm 以下可用直接接口，0.32mm 以上需用开口分流接口。②柱效。内径、柱长、液膜厚度和线速相互间的配合要恰当，方可达高柱效。③固定相低流失。应选用耐高温（如聚硅氧烷类）交联毛细管柱，充分老化后使用，以免污染或干扰 MSD 的测定。切勿用固定相耐热性差和挥发性大的毛细管柱或长期在柱的最高使用温度下操作。

(5) 柱温和载气流速控制方式 此两者对 MSD 的性能产生间接影响。用直接接口、恒定柱前压程升时，载气流速将逐渐下降，使 MSD 中真空度也随之增高，从而影响 MSD 的质谱图和柱平均线速。为此，最好用恒流方式。同样，用开口分流接口，恒柱前压程升时，随着载

气流速的下降,分流比也随之变小,将影响定量。这时,也是以恒流方式为佳。

(6) MS 进样方式 通常适于 GC 分析的样品,均从 GC 系统进入 MSD。该方式操作简便,特别适于复杂样品。但若组分分子量大或热稳定性差,可用直接进样 DI。近年发展的膜进样质谱(membrane inlet MS, MIMS)可直接将空气或水样中的挥发性有机物引入 MS,对现场环境分析是一个很有前途的方法。

(7) 离子源 通常定性或定量均用 EI 源,但当有些化合物(如直链烷烃、醇等)在 EI 条件下,没有稳定的分子离子峰或分子离子峰十分小,很难作出正确鉴定时,可用 CI 源。当正 CI 源灵敏度不能满足要求时,在某些情况下,可用负 CI 源,对一些化合物,其灵敏度比正 EI 源高 2~3 个数量级。

(8) 电子倍增器 其增益随工作电压增加而增大,常用 -1.2~-1.5kV,增益约为 10^6 ; -1.65kV 时,增益将大于 10^5 。操作时注意检测器电压宜先选小些,如响应值小,可再加大。切忌一开始就用大电压。因当入射离子流超过 10^{-8} A 时,电子倍增器将产生过载及饱和效应。过载电子流打在电极上,将使电极受损,甚至烧毁。故发现过载,应立即降电子倍增器电压。

近年有些 MSD 有过载保护装置。当超过一定值,仪器自动关电子倍增器电压,信号立即降至 0;至下一个组分流出色时,又可自动使电子倍增器通电、工作。

2. 定性^[13]

通常用扫描方式对未知物进行定性鉴定。为使定性准确,一般要进行下列条件选择和操作:调谐仪器、条件设定、实时分析、数据处理、谱图检索和解析。

(1) 调谐仪器 为使仪器对不同分析目的(SCAN 或 SIM)均处于最佳状态,通常在仪器稳定后、分析样品前,需用标准物质作仪器调谐。标准物质是能产生稳定的、具有较宽范围 m/z 离子碎片的物质。如 PFTBA 经 EI 电离后能得到下列质量数离子:69、131、219、414、502、614。进标样后,仪器可自动按 PFTBA 的标准质谱图(从扇形 MS

得)对 MSD 的灵敏度、分辨率、质量数和峰相对强度进行调整或校正。如峰相对强度校正的原理和过程如下:标准质谱图中有以 m/z (69) 离子为 100%, 其他各离子峰的相对强度值, 如 219、502 离子分别为 32.0% 和 2.0%, 这是基准。由于 Q-MS 存在质量歧视, 故实测 PFTBA 质谱图中, 质量数大于 69 的峰强均偏低, 如 219、502 离子分别为 13.8% 和 0.4%。需要分别乘一峰强校正因子 (factor) 2.3 和 4.9 后, 该实测谱图才与标准谱图一致。峰强校正因子小, 示 MSD 质量歧视小, 性能好。近年推出的仪器已很好地克服了质量歧视效应, 如岛津 QP5050A, 峰强校正因子均为 1。其他型号仪器也已采用了不同的克服质量歧视效应的方法。

(2) 条件设定 通常采用列表对话方式进行条件设定。GC 条件选择可参阅其他分册, 此不赘述。MSD 需选择的参数如下。

①质量范围: 在扫描速度相同时, 该范围越小, 灵敏度越高。起始 m/z 值一般设 35 或 10, m/z 为 35 时, 可避开 H_2O (18)、 N_2 (28) 和 O_2 (32) 的干扰; 在测低分子量化合物时, 可从 10 开始。 m/z 的上限一般设在比欲鉴定组分分子量大约 50。

②扫描速度: 以确保一个色谱峰应采样 10 次以上为原则。若峰宽窄, 扫描速度应快些, 反之亦然。通常毛细管柱取 0.5~1.0s。

③阈值: 它是采集质谱数据时, 离子强度的下限, 小于此值的信号采样时删去。一般取 1000~3000。

④采集数据时间: 起始时间是开始作扫描采集质谱数据的时间, 一般以分计。溶剂切割时间是在此时间前, 灯丝不通电, 避免大溶剂峰进入离子室使灯丝烧毁。此参数用于保护灯丝。起始时间应比溶剂切割时间迟 0.5~1min。因灯丝刚点燃时不稳定, 还可能释放出一些吸附或残留在灯丝上的化合物, 以排除这些影响。结束时间实为结束扫描时间, 可等于或小于 GC 程序时间, 大于就无意义了。

⑤检测器增益: 或称扫描增益, 实际为加至电子倍增器上的电压值, 单位为 kV。该值大小主要取决于样品浓度, 可随样品浓度减小而增大。通常用 1.2~2.0kV。只要灵敏度满足要求, 该值尽量小些, 以延长电子倍增器寿命。

⑥时间程序：在一次运行中，如需要改变检测器的增益或开、关灯丝，可通过时间程序设入。

(3) 实时分析 将选择后各参数值送至 GC 和 MSD 后，仪器即按此值进行加热等操作，至 Ready 灯亮，即可进样分析。在实时分析过程中，注意观察有关情况，异常时需调整。如果这次分析无意义，可提前停止运行；如本次分析原设定时间不够，可延长分析时间，但必须在自动结束前置入。在分析运行期间，前台可离开实时分析画面，进行数据分析等其他工作。

(4) 数据处理 如前所述，用计算机可对谱图进行多种处理，对定性鉴定而言，主要是扣本底和谱图检索。

①扣本底：由于柱流失、未完全分离等原因，得到的质谱图直接检索相似度很差。这时必须扣本底，即作谱图相减处理，还被测组分质谱图的原貌后再检索，相似度可大为提高。

②谱图检索和解析：谱图检索的关键是要有快速而准确的检索方法和大量可靠的标准质谱图。近年，由于计算机计算速度的提高和检索方法（如八峰法、几率匹配（PBM）法等）的完善，已可在数秒钟内得到检索结果。但如果谱库中没有被鉴定组分的标准谱图，相似度自然下降。此时，标准质谱图的数量对检索结果就至关重要。现已有二十多万张标准质谱图。其中通用谱库有：NIST 库 75000 张；Wiley/NBS 库 130000 张。特殊化合物的专用谱库有：pfleger 药物库 1700 张；毒物库 2200 张；农药库（EI 和 CI 源）分别为 500 和 300 张以上。用户可酌情选择配备，最大限度地使谱库中含有鉴定组分的标准谱图可供检索。但是，由于已知化合物数量之巨大，收集的标准质谱图毕竟有限。当谱库中没有被鉴定组分标准谱图时，必须人工谱图解析。这方面请参阅有关专著^[9,14,15]，这里不再讨论。陈吉平、张乐洋等^[16]总结了气相色谱保留值的同系物规律、极性规律、加和规律和异构规律，并用来指导谱图解析，可提高定性结果的正确性。

3. 定量^[3,14]

MSD 定量步骤通常为：①对 TIC 中欲定量组分进行鉴定，确保样品中有被定量组分存在；②确定用于定量的特征离子；③作标样校准

曲线；④实际样品分析。MSD 定量，按扫描方式有 SCAN 和 SIM 之分；定量方法有外标法和内标法两种。

(1) SCAN 和 SIM 选择何种方式主要与样品浓度有关。浓度较大用 SCAN 方式，较小用 SIM。

用 SCAN 方式时，如果被测组分已完全分离，可用 TIC 峰面积定量。为了对未完全分离峰各组分定量，可分别选择各组分的特征离子，用 MC 图定量。

SIM 方式定量灵敏度和选择性主要取决于特征离子的选择。通常选择分子离子，或具有特征的、质量大、强度高的离子，使既能排除其他组分干扰，又最大限度降低检测限。

(2) 外标法和内标法 外标法又称绝对法，用适当浓度标样作峰强与组分量的校准曲线，然后在相同条件下作实际样品分析，得到未知样的峰强度，由校准曲线确定含量。该法简便，但要求条件稳定、GC 进样重复性好，它实际应用较少。

内标法又称相对法，是常用的定量方法。它是在标样和被测样中均加入内标物。这样，条件变化或进样误差，可用内标校正。另外，内标在样品处理前加入，可监测前处理效果，并可作组分损失校正。因此，该法准确度优于外标法。内标法操作步骤同外标法，但校准曲线坐标分别为欲定量组分与内标物峰强度比和质量比。

理想的内标物是被测组分的稳定同位素标记化合物，因它们物化性质相同，但不易得到。同系物的物化性质相似，还有相同的特征离子，又极易分离，是常用的内标物。其他物化性质相近的化合物，只要通过实验所得定量结果在允许误差范围内，也可作内标物。

第三节 傅里叶变换红外光谱仪

一、FTIR 光谱仪（光管型接口）的基本原理

傅里叶变换是 19 世纪由傅里叶提出的一个数学方法，即通过一定的数学关系把两个自变量定义在 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的不同函数联系起来，以便进行两种函数的互为变换。应用到傅里叶变换光谱学中来，就是时间函数同频率函数之间的变换。FTIR 光谱仪是通过迈克尔逊干涉仪

来获得光强度的时间函数。由于下面将讨论各种不同的接口，此处暂以常见的光管接口来说明 GC/FTIR 仪器的原理。图 8-11 是 GC/FTIR 仪器连接的简单原理图。

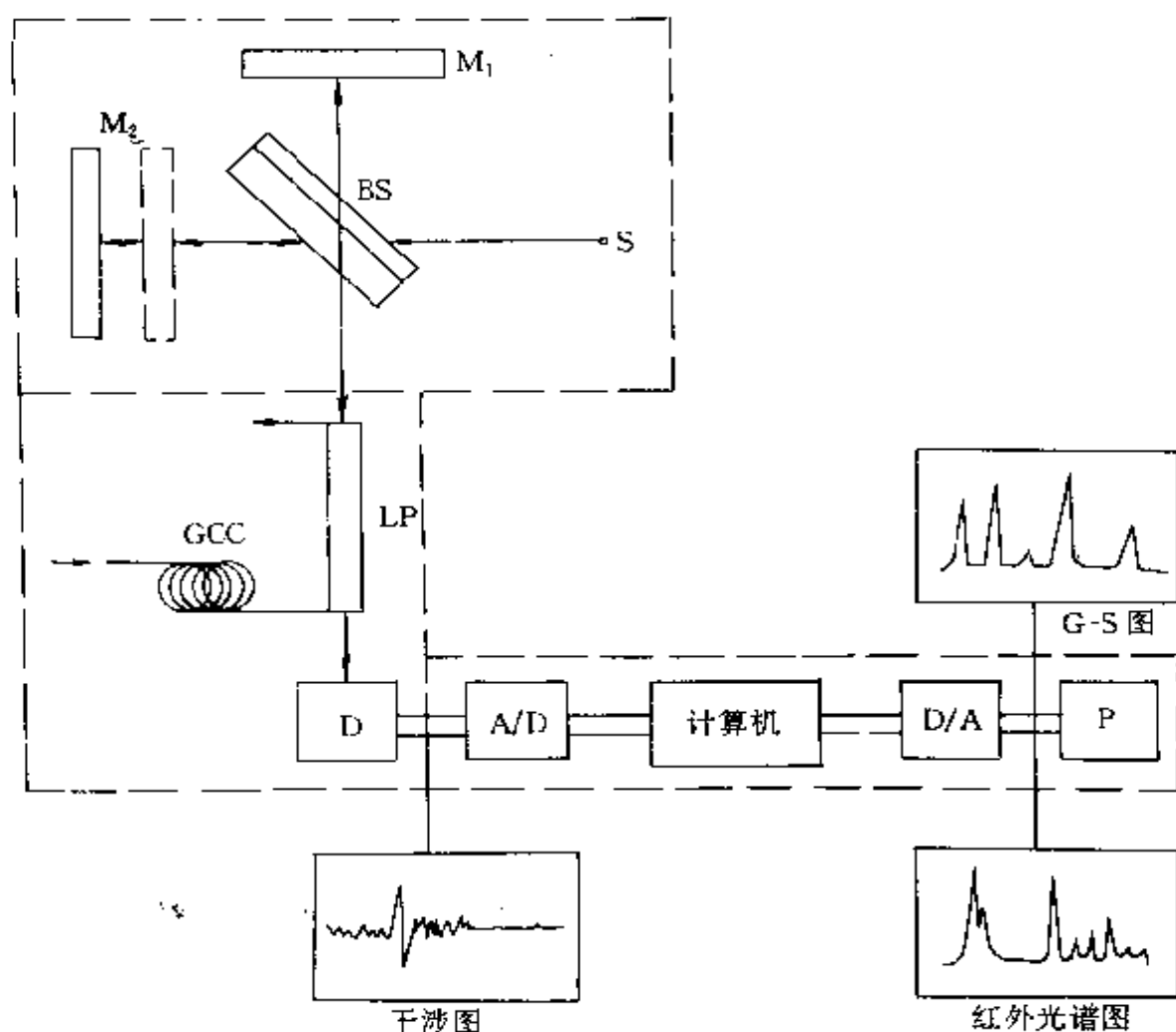


图 8-11 GC-FTIR 仪器基本原理示意图

首先自红外光源 S 发出的红外光经过准直后，以一束平行光到达分束器 BS，一半反射到固定镜 M₁，另一半透射到前后快速移动的动镜 M₂。通过 M₂ 反射回到 BS 的光束与 M₁ 反射回来的光束汇合。由于 M₂ 的移动，改变了两束反射光的光程差，使汇合光束为干涉光。它射向光管 LP 的端窗，通过光管的镀金内壁多次反射，以增加光程，提高灵敏度。此时气相色谱柱 GCC 尾端流出的组分也通过了光管 LP，就吸收了波长相当于组分分子振、转动能级跃迁的红外光，使干涉光获得了组分分子吸收光谱信息，到达检测器 D，得到干涉图。该图人们难以

解析。为此将此模拟信号经模数转换器 A/D 转换成数字信号, 输入计算机, 由计算机进行傅里叶变换计算。经变换后的数据, 再经过 D/A 数模转换和绘图仪 P, 就可以绘出通常的红外光谱图。

二、接口的种类

由于气相色谱和傅里叶变换红外光谱的仪器已分别发展得比较成熟, 如何使两者联用后达到最佳效果的关键就是接口。对接口的要求首先是对从色谱柱快速流出的已经得到分离的微量组分能够加以检测, 即得到一张张高信噪比的红外光谱图。其次是所得的红外光谱图的通用性如何, 能否利用现有的标准谱库来定性。根据这些主要要求, 在近二十多年中人们陆续发展出几种接口, 现分别讨论如下。

1. 光管

光管又称流动池。如上所述, 即从色谱柱流出的组分连同载气保持气态通过连接管进入光管而被检测。它是最先被发展出来的, 而到目前为止, 仍然是较常见的一种接口, 但光管的设计与操作条件两方面的问题必须考虑。

光管的设计首先是要考虑体积和几何状态, 光管的体积要与 GC 峰的体积相匹配。过小则只能使一部分的组分存在于光管中, 而无法容纳尽可能多的该组分分子。过大则增加了死体积, 使原来在柱子中分离得很好的组分又发生互混而降低了总的分离效率。一般认为, 光管体积应与色谱峰半高宽度的体积相对应。原来适用于填充柱的光管内径为 2mm 或更大, 长度可达 42cm。随着毛细管柱的普遍使用, 这样体积的光管已完全不适用。目前有几个公司光管的内径为 1mm, 长度为 10cm。看来进一步在光管尺寸上再做改进来提高灵敏度的潜力不大。但使用 0.53mm 大口径毛细管柱和增加进样量来与光管匹配, 则是常见的提高灵敏度的措施。在其他方面, 要求光管有高的透射率, 减少光能损失。

由于从改变光管结构来提高灵敏度的潜力已有限, 因此如何对操作条件适当改进, 以提高灵敏度, 也是应该考虑的。例如光管体积太大而不适用时, 可以增加尾吹气体来增加通过光管气体的流量, 使之在分离效率降低的问题上, 得到适当的补偿。此外, 尽量采取较低的

光管温度,有助于抑制噪音,增加信噪比^[17]。在程序升温的色谱中,也可以分段提升光管的温度以达到上述目的。近年来也有作者^[18]提出把柱子与光管一起程序升温,使光管中的积聚的物质质量得到逐步提升,而使灵敏度增加。

光管的优点是结构简单,价格相对比较低一些,技术成熟,使用比较普遍。最主要的两个缺点是:第一灵敏度低。高分流比、细口径毛细管柱的流出量与目前的质谱技术还是匹配的。但是光管的 FTIR 就是无法检出,包括色谱图与红外光谱图。FTIR 与 MS 的灵敏度一般相差可以高达 2 个数量级。第二用光管 FTIR 得到的是蒸气相的红外光谱图,它与凝聚相的谱图不一样。特别是要自动检索时,蒸气相谱图库中现已收集的标准谱图太少,约 12000 张。特别是沸点较高一点的有机物的蒸气相红外光谱图,除用光管的 GC/FTIR 有用外,别处很少用到。下面将提到的两种 GC/FTIR 接口,都不需要蒸气相谱图。因此单独为了光管 GC/FTIR 而去收集许多谱图,建成一个象质谱或凝聚相红外光谱图那样庞大的蒸气相红外光谱图库的可能性不大。这个缺点阻碍了自动检索的发展,但并不是得到的蒸气相谱图在定性上就没有意义,因为在得到 FTIR 的结果的同时,往往从其他方面已得到了不少的信息,因此在已知的小范围内判别异构体或某种结构,蒸气相红外光谱图还是有用的。由于上述两个缺点,人们就继续为 GC/FTIR 发展新的接口。

2. 基体隔离技术

基体隔离 (MI) 技术在经典红外光谱方法中早已存在,它就是将样品与较大量的惰性气体分子混合后,沉积在一个处于低温下的介质上,对样品分子进行红外检测以获得谱图。但自从 FTIR 出现以后,特别是 GC/FTIR 出现以后,MI 技术就得到了新的利用和发展。这是一种与光管接口完全不同的联机检测技术。具体操作是在色谱柱尾流出的气流中增加一股 Ar 气,然后使这股混合气流喷射到一个用液 He 保持在极低温度 (约 15K) 下的镀金圆盘边缘上并冷凝下来,圆盘按一定的速度旋转,冷凝的部位也不断变化。当该部位被转到特定位置时受到红外光束的扫描,圆盘将被基体 Ar 分子所隔离的样品分子选择

性吸收后的光束反射到检测器，而得到红外光谱图。

1978年 Reedy 等首先发表了把基体隔离技术应用于 GC/FTIR 的文章^[19]。在相继发表的论文中阐述了原理、仪器及在各方面的应用^[20]，从用填充柱分析简单的配制样品开始，直到用毛细管柱分析环境污染的样品，取得了较多的成果，1985年他们把方法应用到多氯联苯 (Aroclor 1221) 的分析上^[20]，克服了在没有足够标准谱图的情况下直接鉴定多氯联苯组分的困难。Schneider 等对光管和基体隔离两种接口技术做了比较^[21]。

基体隔离技术的优点是明显的，首先，经过喷口喷出而沉积于镀金圆盘边上（轨迹 $300\mu\text{m}$ ）的斑点，可以达到较小的面积（ 0.25mm 直径），而光管的内径为 1mm ，面积相差 16 倍，样品分子集中在较小的面积上，就可以得到较高的检测灵敏度。此外，用了基体隔离技术，由于谱带变得更尖锐，还可使谱带强度增加 2 至 4 倍。其次，样品分子冷冻后，在几小时之内都是稳定的，这就可以在长时间内进行多次扫描。对于含量低吸收弱的组分，可以在色谱流出完毕后的较长时间内收集红外光谱图信息。通过叠加信息提高信噪比。第三，由于在冷冻的条件下被测样品分子是被惰性的基体所包围的，因此样品分子之间就没有相互作用，红外谱图也就没有峰的变宽或微扰，谱图相当尖锐，质量高，即使没有库存谱图也比较容易看出所含的官能团。第四，对分子较大的化合物，用光管时必须保持高温才不会发生冷凝，而高温的涂金光管壁易使某些不稳定的分子发生化学变化。基体隔离技术则避免了样品分子的裂解、转化等反应。

当然，基体隔离技术也存在缺点，最主要的是仪器与操作都比较复杂，需要液 He 作冷冻剂，使投资与日常操作都比较昂贵，难以普遍推广。现在已有美国 Mattson Instruments Inc 把冷冻收集器制成商品仪器销售，名为 Cryofect 免去使用者自己设计制作而带来的困难。但基体隔离技术存在的另一个问题是得到的光谱图虽然尖锐而清晰，但与蒸气态图与凝聚态图又都不一样。要建立自己的谱图库来自动检索是不可能的。当然有经验的专家从这种图谱中还是可以得到有意义的结构信息。

3. 直接沉积 (DD) 技术

上面已经提到，基体隔离技术能把检测灵敏度提高的原因有：把样品斑点缩小、光谱峰更尖锐以及可以反复测量以增加信噪比等。但 Griffith 等^[22]看到基体隔离技术能提高灵敏度的关键在于把样品沉积面积缩小而并不是使谱峰变得尖锐，因此他便开始考虑发展直接沉积的技术。此技术与基体隔离技术有一些相似之处，而差别在于前者沉积样品分子在被检测时，并没有被基体隔离。因此并不需要用液 He 来保持沉积温度，它的沉积温度 (ZnSe 晶片) 可以是室温也可以是 100K，但低温有利于防止组分挥发和斑点扩散，所以一般较多用液氮作冷却剂。另一特点是沉积的斑点小了以后，使用红外显微镜对检测更有利。该技术已由 Bio-Rad 公司发展成商品仪器 (接口部分)，名 Tracer。仪器的基本原理如图 8-12 所示。

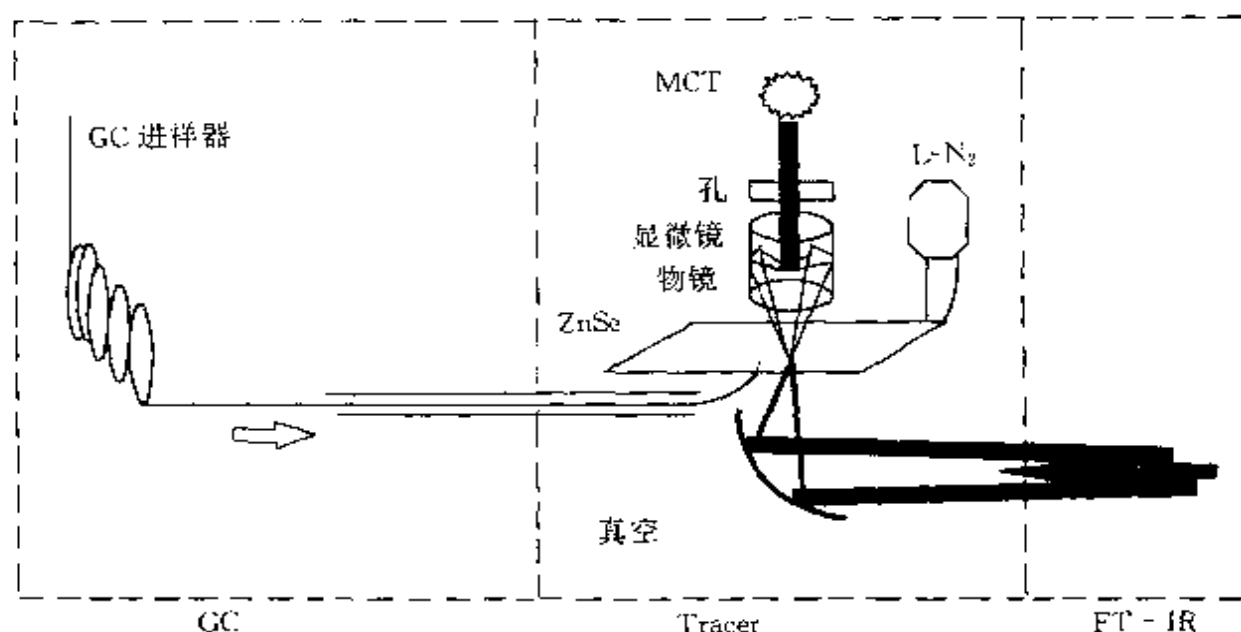


图 8-12 直接沉积接口示意图 (Bio-Rad 公司提供)

气相色谱柱的流出物直接沉积于可连续移动的用 ZnSe 晶片制成的窄带上，轨迹宽约 $100\mu\text{m}$ ，带移动时，刚沉积在晶片带上的样品分子被进入的 FTIR 光束通过显微镜而被 MCT 检测器所检测。得到连续的色谱图，属于在线扫描。但是需要时，也可以在色谱柱全部流出、沉积完毕后，对某些特定组分，重复扫描，累加信息，以增加信噪比，

从而提高色谱图和光谱图的质量。

直接沉积技术的特点是：

①冷却剂只需要用液 N_2 而不需要用液 He，因此与基体隔离技术比，操作更方便，日常费用也低。

②样品斑点小，又用了红外显微镜，所以可以达到 pg 级的灵敏度，比光管接口要高得多，也不低于基体隔离技术。

③这种技术既可以连续扫描得到连续的色谱图，又可对某些组分在色谱流出结束后重复扫描，累加信息，有利于提高对微量组分的检测灵敏度。

④在以上提到的三种接口中，它是唯一可以得到凝聚态红外光谱图的接口。而这种谱图库已积累了 150000 张标准谱图。显然，由于它能与经典红外光谱法共用谱图库，无需另外建立自己的谱图库，这有利于计算机检索，有利于长远的发展。

综合以上三种技术，各有优缺点。但目前特别是在国内，较多 GC/FTIR 是用光管接口。Tracer (DD 法) 接口只有极个别单位在用，价格是主要的原因。从灵敏度和能使用凝聚相光谱库这两点来看，Tracer 显然是有发展前途的。这在应用部分可看到，近期比较先进的 GC/FTIR 工作，大多使用 Tracer 接口。图 8-13 为咖啡因的乙醇甲苯溶液，在三种接口的仪器上分别得到的红外光谱图^[23]。该图表明 M1 与 Tracer 所用的样品量相近，而光管接口的样品量大了 2 个多数量级。

三、谱图类型

一个样品在进行 GC/FTIR 联用分析以后，既可以得到样品中每一组分的 FTIR 光谱图，也可以得到整个样品的连续色谱流出图。

1. 红外光谱图

FTIR 红外光谱图与一般经典红外光谱图无本质区别，它包含了未知组分定性鉴定的大量信息。

红外光谱图的横坐标为光频率，通常以波数 (σ/cm^{-1}) 或波长 (λ) 为标度。其纵坐标为光吸收强度，它有两种表示方法：一为以出射光强度 (p) 与入射光强度 (p_0) 之比，即透光率 (T) 表示：

$$T/\% = 100\% (p/p_0) \quad (8-3)$$

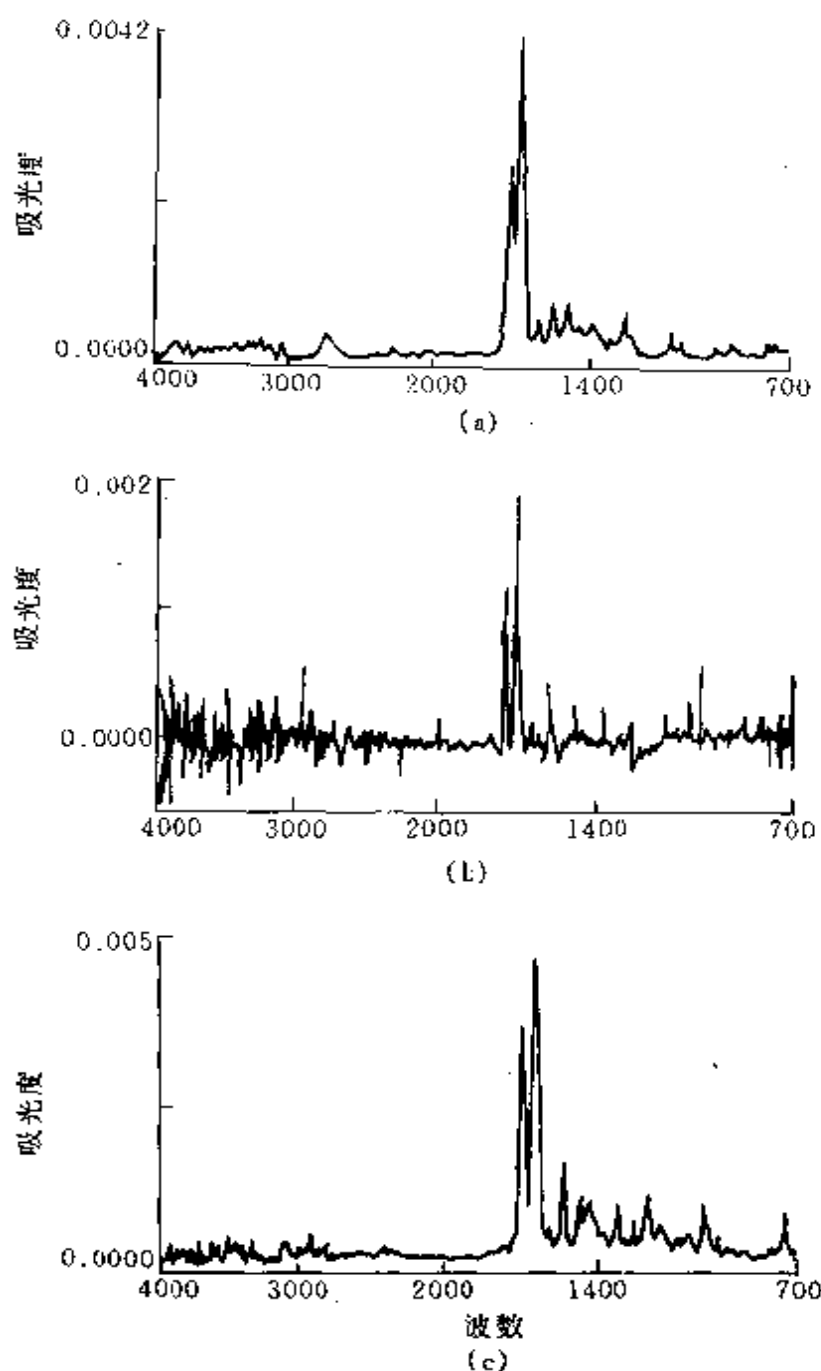


图 8-13 三种接口 FTIR 仪器的咖啡因光谱图对比

(a) 光管 (13ng 样); (b) MI (4pg 样); (c) Tracer (35pg 样)

该法得到的谱图称透射光谱图。各官能团吸收峰尖向下；峰尖越低，表示出射光越少。如图 8-14、图 8-17 所示。

目前已出版的标准红外光谱图大多以此方式表示（如图 8-16）。

另一种是从被测分子对光吸收的角度考虑，可用吸光度 (A) 表示：

$$A = \epsilon cl \quad (8-4)$$

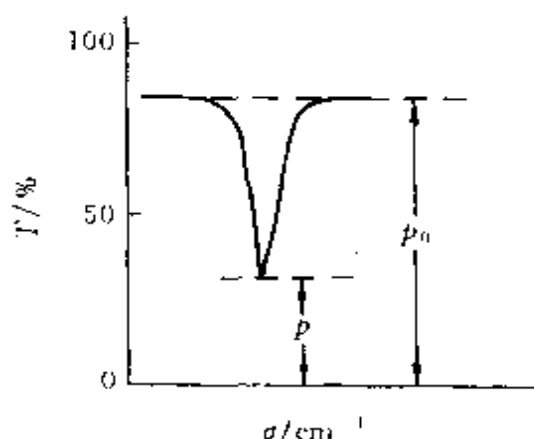


图 8-14 红外光谱图上的
 p 和 p_0 的测量

式中 ϵ ——摩尔吸收系数；
 c ——被测组分浓度；
 l ——光程，cm。

该法得到的谱图称为吸收光谱图，各官能团吸收峰尖向上。峰尖越高，表示该官能团吸收越强。如图 8-13、图 8-15 所示。现存储在计算机谱库中的标准谱图均采用此方式表示。

T 与 A 的关系可用式 (8-5) 关联：

$$A = \lg p_0 / p \quad (8-5)$$

现 GC/FTIR 系统中对未知谱图进行定性鉴定，与 MSD 一样亦是计算机检索后，给出几个匹配率最高的化合物，供分析人员参考。有关红外谱图的人工解析，请参阅有关专著，不再讨论。

2. 色谱图

同 MSD 中的色谱图一样，若以保留时间为横坐标，光谱吸收强度为纵坐标，即得到各种色谱图。它的作用是可以对样品组成有一个概括的了解，并以此与色谱图或质谱图进行峰的辨认与核对，以便最终确定整个样品的定性定量结果。现将三种不同方法处理得到的色谱图分别讨论如下。

(1) 官能团色谱图 这是自从有了 GC/FTIR 商品仪器以后，较早就发展出来的一种色谱图显示技术。操作者预先设定几个，例如 5 个，波数范围，计算机收集数据的同时，较快的加以计算处理，把在这 5 个区域内有吸收的组分的峰分别在 5 个图上实时地显示出来。纵坐标为吸收的强度，横坐标为时间。由于公司的不同，把它取名为 Chemigram、Infragram、Functional Group Chromatogram 等。实质上是基本相同的。

操作者考虑区域的设定时往往是从某官能团或结构特征所具有的红外吸收的波数范围出发，当在该范围的图上出现色谱峰时，该峰代表的化合物较可能是含有与此吸收范围相关的官能团或结构特征。这种技术就相当于应用色谱中的选择性检测器或质谱的选择离子检测方

法。综合各图可为样品定性提供信息，这种技术的另一个特长是对在色谱上不能分开的两个或多个组分的识别。由于官能团或结构的差别，往往能够在不同波数范围的图上得到各自的色谱峰，使得重叠的色谱组分可在图形上得到分离，而不必追求在色谱柱上得到完全分离。这种技术一直在被广泛采用。

(2) Gram-Schmidt 重建色谱图 官能团色谱图在 GC/FTIR 联机检测中起了很大作用，但为了从联用后的数据中得到可以全面反映各种组分的色谱图，以便得到直观印象，甚至与火焰离子化检测器 (FID) 的谱图作对比，人们迫切希望建立一种相当于 GC/MS 联用中的 TIC 谱图的图。虽然 TIC 图与 FID 图在量上并非完全一致，但能与 FID 图做对比并识别峰。1977 年，de Haseth 与 Isenhour 提出了用 Gram-Schmidt 矢量正交化的方法直接从干涉图取样进行 GC/FTIR 色谱图的重建，得到的图称为 Gram-Schmidt 重建色谱图 (G-S 图)，现在商品仪器已具有建立这种图的软件，并在实际分析中得到广泛的应用。

另一方面，人们关心的是 G-S 图上各组分的相对峰面积究竟在多大程度上能代表相对质量的问题，也就是 G-S 图与 FID 图在相对峰面积上一致性如何。张乐沅等^[24]对这个问题曾进行了考察。作者选用了包括烷烃、烯烃、芳烃、醇、醛、酮、醚、胺、酚等类的 38 种化合物，在相同的条件下，测量其在 G-S 图上的相对质量响应值。在所测的化合物中，苯乙醇最低，苯甲酸甲酯最高，相差 19 倍。如果测定更多的化合物时，相差会更大。这说明 G-S 图的峰面积已不能像 FID 图或 TIC 图那样粗略地代表组分质量，但较多化合物的相对响应值在同一数量级之内，尤其是同类化合物响应更接近，故一般来说还可以用来作为组分流出的示意图，以便把 FTIR 光谱图与保留时间，FID 图或 TIC 图在指定组分上进行关联。但必须十分小心，以免在识别峰时发生错误。

至于各组分在画成 G-S 图时质量响应值差别的原因，首先在于全光谱总吸收强度的差别，但又不完全在于此。其他造成差别的原因，既与红外吸收光谱带的形状有关，也与重建色谱图时的矢量取样位置

有关。

(3) 总红外吸收强度色谱图 总红外吸收强度色谱图 (TIA) 也是重建色谱图的一种方法, 它同 Chemigram 图又有一定的相似处, 即色谱峰的面积响应值是以相应时刻的全波区 (预先设定波数范围) 内红外吸收强度的积分来表示的。但 Chemigram 是实时得到的, 而 TIA 图是在数据收集完后经计算给出的。TIA 图的精度要比前者高。同 G-S 图相比, TIA 图上各类化合物的相对响应值的差别要小得多, 计算所需的时间也要少。但由于 TIA 图的信噪比低, 从而限制了它的使用。

综合上述三种做 GC/FTIR 分析时可以得到的色谱图, 我们可以知道, 官能团色谱图类似于气相色谱中选择性检测器的图或质谱中的选择离子检测图, 能反映特定类别的化合物。而另两种则类似于 FID、TCD 或 TIC 图。目前在实际使用中最常见的仍然是 G-S 图。

第四节 应 用

MSD 不但可用于未知物的鉴定, 还可用于痕量组分的定量, 所以它的应用面比一般气相色谱检测器广得多。MSD 已广泛应用于环境、农业、食品、生物、医药、法庭、石油和工业等诸多科学领域, 据统计, 1994 至 1995 两年中, 各国共发表气相色谱检测器方面论文 300 篇, 其中 GC/MS 占 58%。有关 MSD 的应用本节不再一一举例, 下将简述几个主要应用范围。

FTIR 的性能与 MSD 是互补的。几何异构体的质谱图十分相似, 用 MSD 几乎无法分辨; 而它们在 FTIR 上却有不同吸收谱带, 较易辨识。相反, 同系物的红外光谱图十分相似, 而质谱图则有区别。下将叙述环境污染物、天然有机物、农药、药物和其他领域中, 一些微量复杂混合物定性时, 必须同时使用 FTIR 和 MS 的某些实例。

一、MSD 的主要应用范围^[25]

(1) 环境分析 环境样品未知组分多, 且多为痕量分析范围, MSD 是目前环境分析中判定未知有机物及其结构最有效的方法。已广泛用于大气、水、土壤、沉积物和生物样品等介质中各种有机污染物的痕量检测、鉴定和证实。

(2) 石油和煤 石油工业是 GC/MS 应用最早的领域之一。60 年代末, 美国 ASTM 就建立了一系列 MS 定量分析的标准方法。研究表明, 台式 MSD 完全可以满足 ASTM 分析方法对汽油、煤油、柴油至润滑油各种石油馏分组成分析的要求。现 MSD 已用于油库成品油中正、异构烷烃、环烷烃和芳烃的常规分析。同样, MSD 也广泛用于煤的气化和液化产品组成分析以及溶剂分析等。MSD 也是有机地球化学研究的有利手段。如对甾烷类生物标志物的分析, 可用来研究石油和生油岩的成熟度、生油母质的来源、沉积环境和油源对比等。

(3) 化学、化工和高聚物研究 多年来, MSD 一直用于化学反应研究、化工产品质量提高、副产品的利用和未知产品的剖析等方面。裂解 GC/MS 与裂解 GC/FTIR 等手段配合对研究确定共聚物、聚合物的掺合物、地质有机聚合物、生物材料和考古学材料的结构特征是一种十分有效的手段。

(4) 法庭科学 MSD 用于血、尿、体液或毛发中各种毒品(如大麻、鸦片、海洛因、可卡因等)或血、尿中挥发性有机物(如甲醇、乙醇、氯仿等)的控制, 为疑难案件的鉴定和审定, 提供了有力的证据。另外, 运动员尿样中兴奋剂的检测和案件中安眠镇定药物的检测和鉴定, MSD 也是必备的手段。

(5) 天然物质和食品 各种天然物质(如中草药、植物挥发油、昆虫性信息素和各种花香)有效成分的研究; 烟、酒和饮料中风味物质(如脂肪酸、醇和酯等)和有害物质(如甲醇、农药和苯并芘等)的检测, 还有药物及其临床化学的检测及鉴定, MSD 也是十分有效的手段。

(6) 现场分析化学 这是分析化学中近年发展的一个新领域。它的分析检测是在现场进行, 实时提供数据。因此, 要求仪器轻便、快速、价廉、维护少。MSD 是现场分析化学中强有力的工具。现已有重量约 20kg, 质量范围为 1.6~700u, 分辨率 1u, 在扫描方式下能检测 pg 级六氯苯的便携式 GC/MSD, 用于现场分析。

二、FTIR (和 MSD) 的某些应用实例

1. 环境污染物

(1) 多氯联苯 (PCB) PCB 是一大类化合物, 原来用途很广。

但后来发现其在环境中不易消失,对生态造成很大危害,其中有些成员是很毒的。由于其异构体和同族成员有 209 种,故一般用 GC/ECD 或 GC/MS 来分离、定性和定量。深入研究发现只有少数有特殊结构的成员特别有意义,但要在质谱上区分这些比较相似的结构是困难的。而振动光谱却对区分分子结构特别有效。Hembree Jr. 等^[26]就利用 Tracer 作接口的 FTIR 配合 MS 来鉴定从毛细管柱流出的 Aroclor 1242 组分。结果表明有些未知物与标准物的红外光谱图及保留时间均一致,但两者 MS 的匹配度并不是最好的,说明了用 MS 来鉴定 PCB 的结构差异是比较困难的,作者给出了下述例子。

2,4',5-三氯联苯(a)与 2,4,4'-三氯联苯(b)的保留时间分别为 13.85min 和 13.99min,在色谱图上成为一个峰。MS 对(a)检索给出 3 种结果,可能为 2,3,4-三氯联苯,2,3',5-三氯联苯和 2,4',5-三氯联苯三种异构体,对(b)给出 2,4,4'-三氯联苯和 2,4,5-三氯联苯两种结果,说明 MS 的结果是不肯定的。但用 FTIR 对色谱峰的前沿和尾部测出红外光谱图,却得到了明确的结果。(a)与(b)之间对比无论是标准图还是样品图都差别很大,而无论对(a)或(b),标准图与样品图之间都非常一致,图 8-15 明确无误地给出了结果。这最有力的说明在鉴别分子结构差异时,有时 FTIR 比 MS 更为有用。

(2) 多环芳烃(PAH) PAH 构成了环境污染物的重要部分,其异构体对人身危害则差别很大,有的能致癌和致畸,所以应该对每一种异构体都正确鉴定。由于 MS 对辨别芳烃取代基位置能力差,红外光谱成为多环芳烃取代异构体的强有力的鉴定方法。但高沸点 PAH 过去用 GC/FTIR 鉴定的灵敏度都低,其原因是 PAH 本身红外吸收低,外加其强的吸收谱带在 750cm^{-1} 左右,而过去有些 GC/FTIR 检测器为了提高灵敏度把可检测的谱带范围搞得很窄,有时把 750cm^{-1} 没有包括进去。Bourne^[27]用检测范围可低至 650cm^{-1} 的 Tracer 接口,把 1ng 苯并(c)芘和蒽分别画出了很好的红外光谱图。

2. 天然有机物

(1) 柑橘精油中的倍半萜烯 可口可乐公司的 T. S. Chamblee 等^[28]曾对柑橘精油中的一些难以用 GC/MS 定性的倍半萜烯,用带

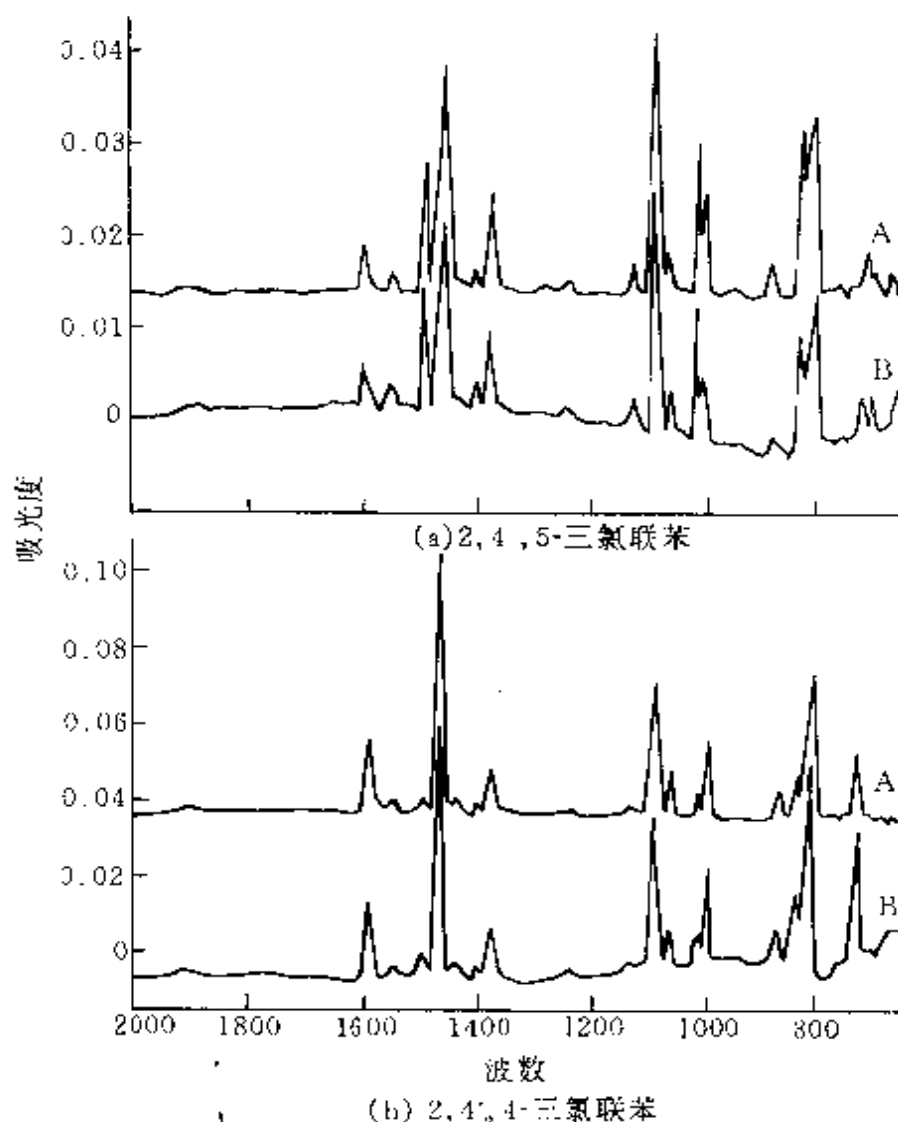


图 8-15 两个三氯联苯红外光谱图的比较
A 标准图；B—实际样品图

Tracer 接口的 GC/FTIR 方法定性了。第一个例子是香叶烯 B (c) 在遇热条件下容易重排成 γ -榄香烯 (a)，而这种重排在典型的 MS 条件下就会发生。同时，双环香叶烯 (b) 又会重排成双环榄香烯 (d)。实际上这几种化合物的 MS 图是十分相似的 (见图 8-16)，难以分辨。但它们的红外光谱图则差别较大 (见图 8-17)，根据标准谱图，可以鉴定。另一例子是香叶烯和具有玷吧烯及萆澄茄烯结构的倍半萜烯都具有相似的 MS 图。但可以用 GC/FTIR 方法来鉴定，作者因此从四种柑橘类果皮油中鉴定出 7 种倍半萜烯，而有一些是第一次从这些油中鉴定出来。

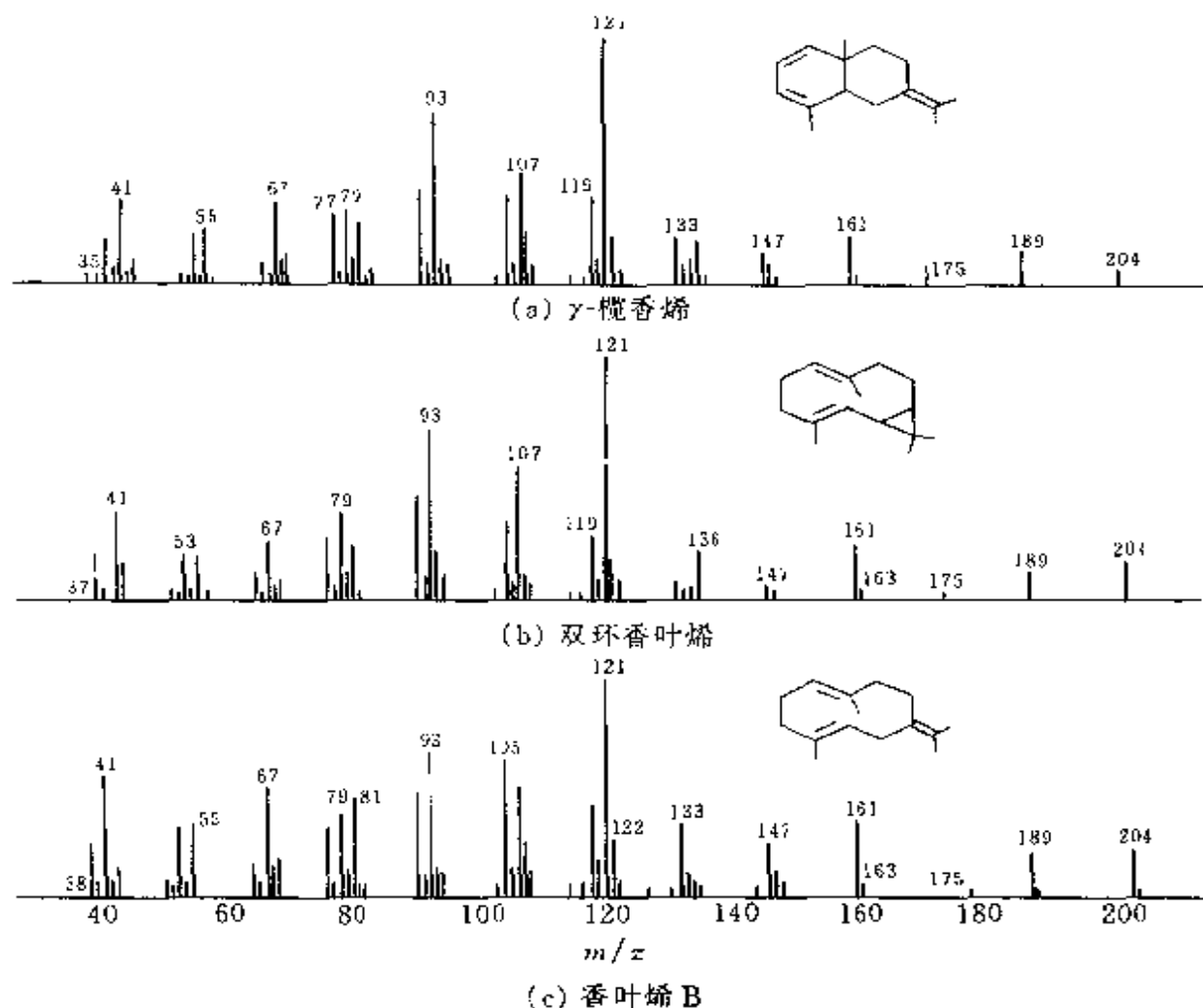


图 8-16 γ -榄香烯、双环香叶烯、香叶烯 B 的 MS 图^[28] (Bio-Rad 公司提供)

(2) 信息素 J. Auger 等作者^[29]主要是研究昆虫生态学的。认为某些植物释放的挥发性物质和昆虫放出的性引诱剂(统称信息素, allelochemicals and pheromones)的量极少,单独用 MS 难以确定结构,故利用 GC/MS 和 GC/FTIR 同时鉴定十分必要。但用光管接口的 GC/FTIR,灵敏度是不可能达到,故他们用 Tracer 接口来研究下列两种物质。

从葱谷蛾(leek moth)中提取出来的性引诱剂经过色谱分离得到 9 个峰,主要为 $C_{15}H_{34}$ 至 $C_{23}H_{48}$ 的正构烷烃。值得注意的是,奇数碳原子的烃都大大高于偶数碳原子的。

另一类与葱谷蛾有关的信息素是从葱属植物中散发出来的葱属挥发物,对葱谷蛾很有吸引力,鉴定结果这些化合物都由两个部分组成,

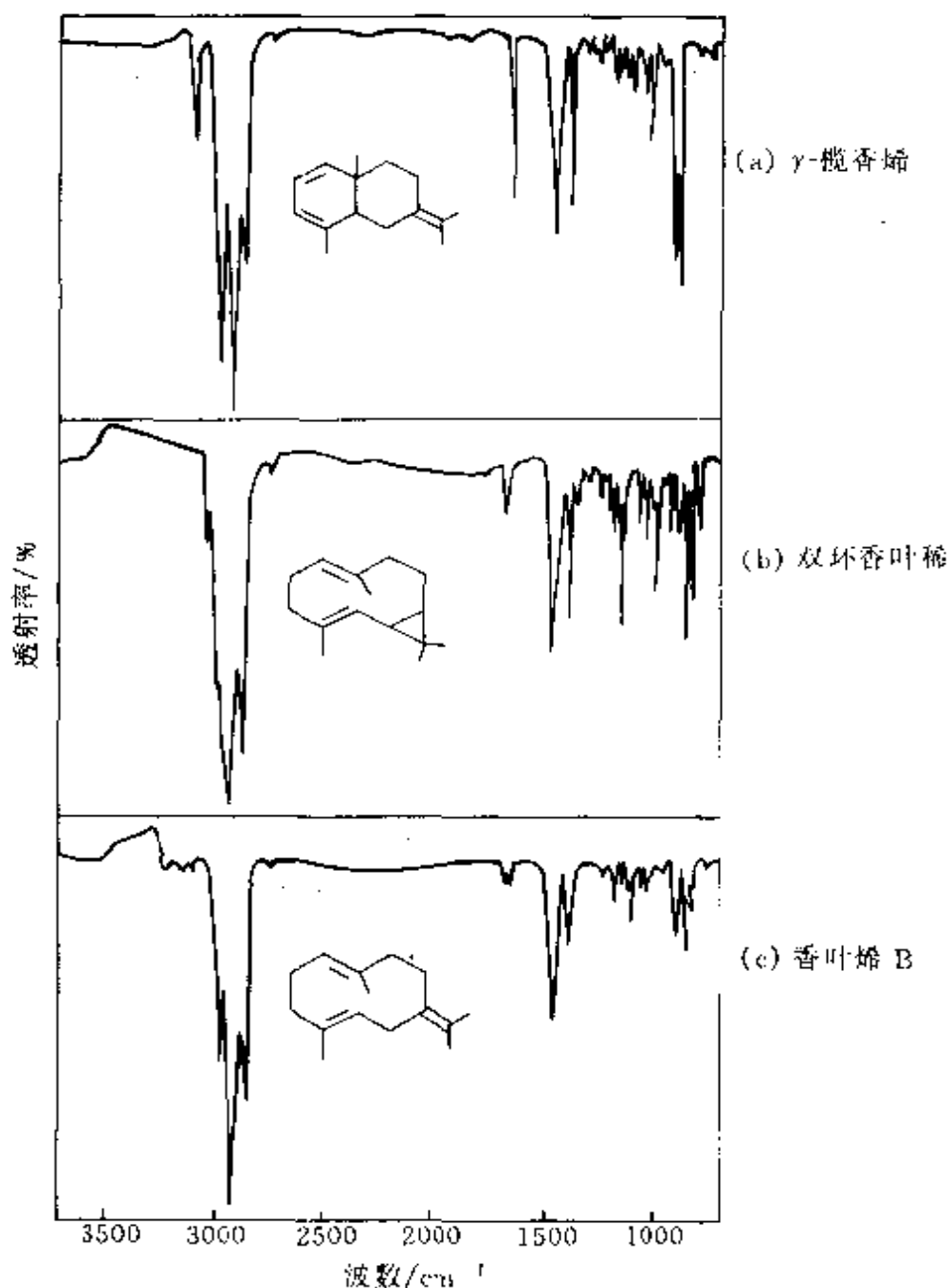
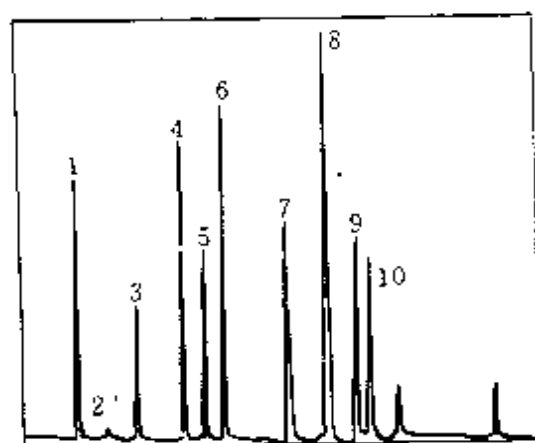


图 8-17 γ -榄香烯、双环香叶烯、
香叶烯 B 的 FTIR 光谱图^[28] (Bio-Rad 公司提供)

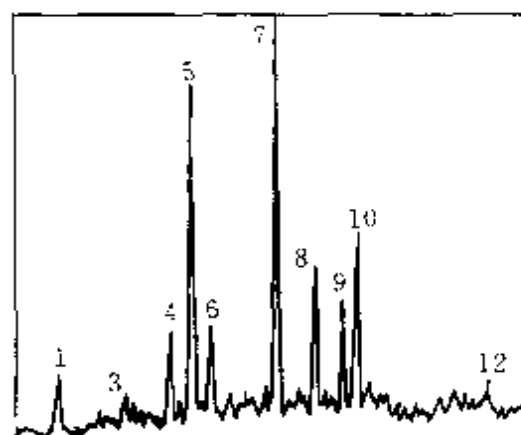
一部分是四种基团，即甲基、丙基、烯丙基或丙烯基，另外一部分是硫的化合物，主要为二硫化物。作者鉴定了葱属植物中 *A. vineale* 的挥发物，主要为二硫化二烯丙基和二硫化烯丙基 1-丙烯基，并给出了这两种化合物的清晰的红外光谱图。

3. 农药

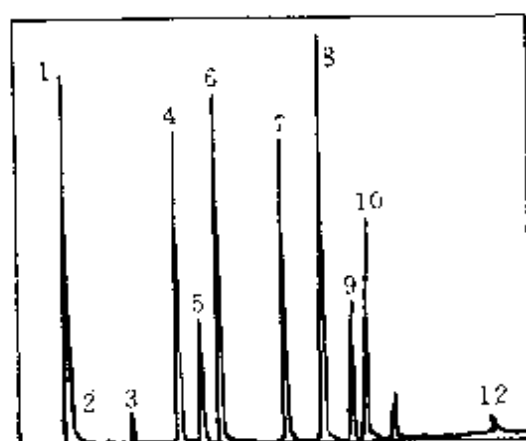
(1) 硫丹等混合农药 P. Jackson 等^[23]在英国和荷兰的不同实验室之间,用三种 GC/FTIR 仪器,分析对比了 9 种农药的混合物。每种农药的浓度均为每升几个 mg。把柱后流出样品分成三股气流进入三种检测器,即 GC/FID (20%), GC/MS (40%) 和 GC/FTIR (40%)。如图 8-18 所示。几种色谱图的灵敏度可谓相当,但 7[#] 和 10[#] 峰,为两种硫丹异构体。由图 8-19 (a)、(a) 可见,它们的质谱图是无法分辨的。但用其 FTIR 图对比,无论是用 MI 接口 [8-19 (b) 与 (e)] 或用 Tracer 接口 [8-19 (c) 与 (f)] 都有明显的差别,从而可以比较容易的分辨出来。



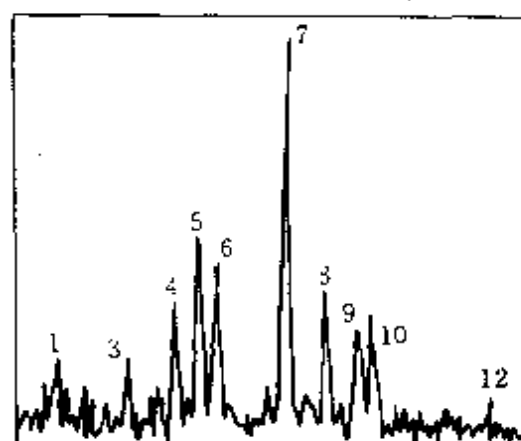
(a) GC/FID 图



(c) GC/MI/FTIR 的 G-S 图



(b) GC/MS 的 TIC 图



(d) Tracer 接口的 GC/FTIR

图 8-18 农药标样色谱图

1— α -六六六; 2—杂质; 3—七氯; 4—艾氏剂; 5—碳氟灵; 6—异艾氏剂;
7— α -硫丹; 8—狄氏剂; 9—异狄氏剂; 10— β -硫丹

(2) DDT 及其同类物 DDT 是一种有效的含氯杀虫剂,但在自然界中,它与 DDD, DDE 都有极高的稳定性,不易被破坏,因此目前各国都已禁止生产与使用。但它们在环境中将长期存在,检测其残留量也是长远的工作。Bourne 等^[27]在带有 Tracer 接口的仪器上,对 4, 4'-DDD, 4,4'-DDE 及 4,4'-DDT 三个组分各进样 6ng。得到了很清晰的红外光谱图。

4. 药物

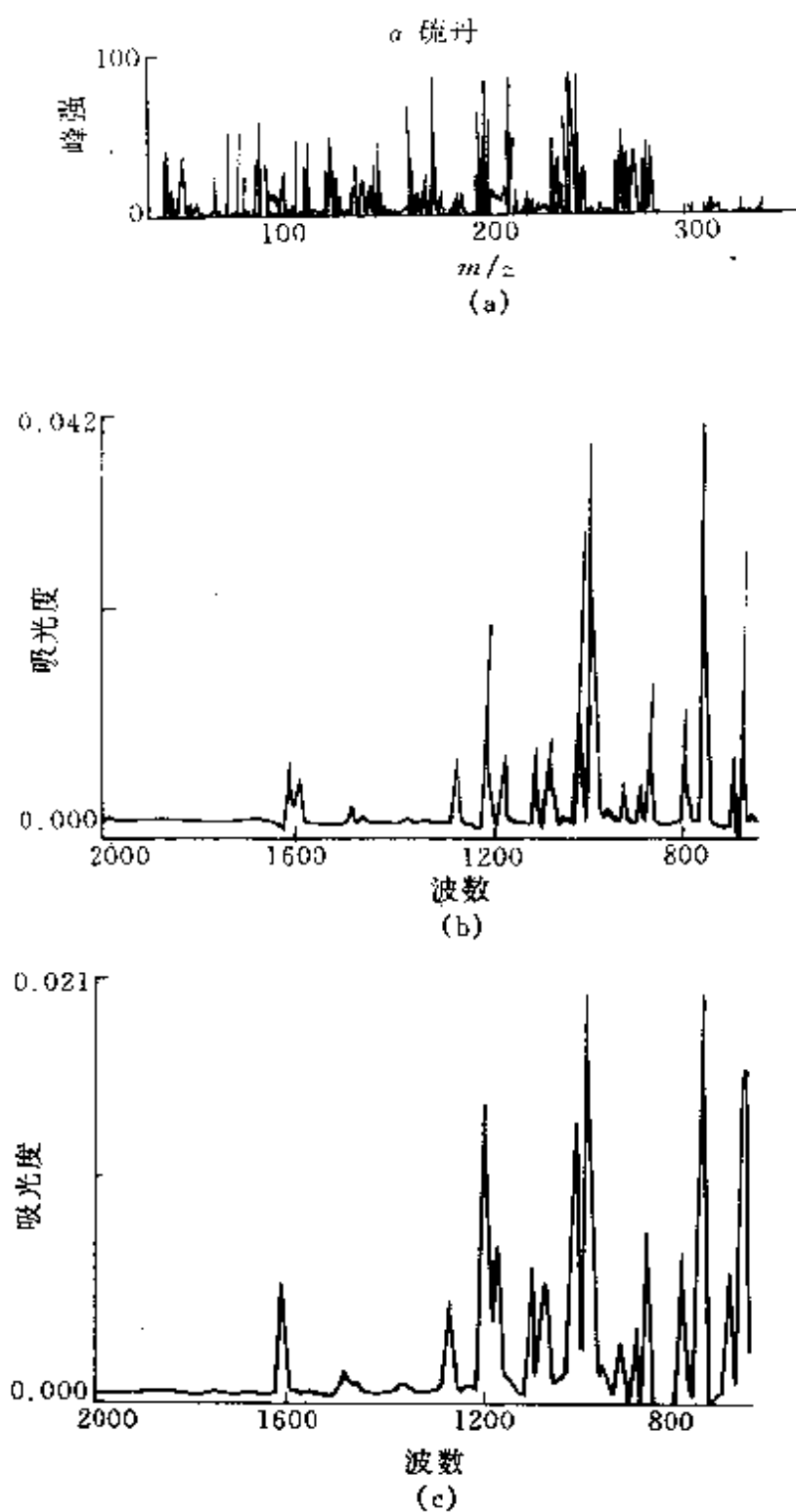
巴比妥是很重要的一类药,起到镇静和催眠的作用,但存在着被滥用的可能,在一些国家被列为受管制的药物。它们的同类物结构相近,作为一个类,用红外光谱来辨认是比较容易的,但要对单个巴比妥之间区分就比较困难。Griffiths 和 Norton^[30]用光管和直接沉积(Tracer)两种接口来对比了用 GC/FTIR 对巴比妥的测试结果,两种方法都能对表 8-1 中所列的 7 种巴比妥正确地定性,前者 12.5ng 量所得的光谱图与后者 150pg 所得的图用于检索的可靠性相当。因此作者认为两者的灵敏度几乎差了两个数量级。表 8-1 为各种巴比妥的色谱流出次序、名称和结构。

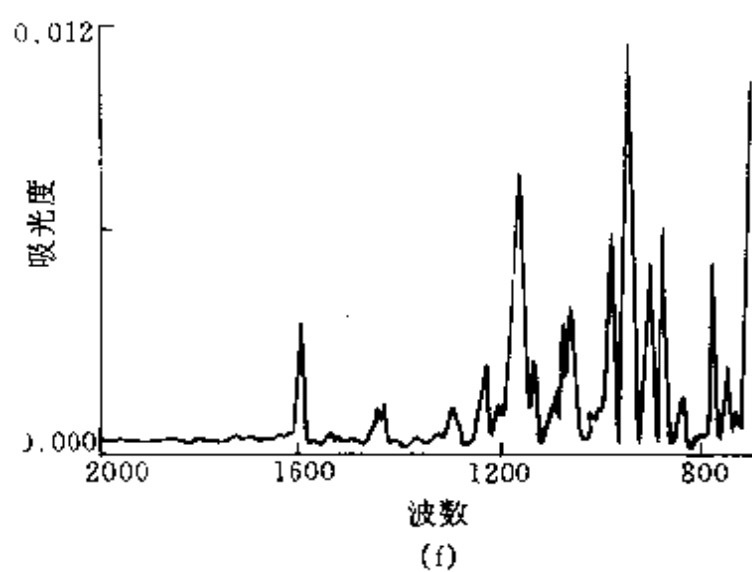
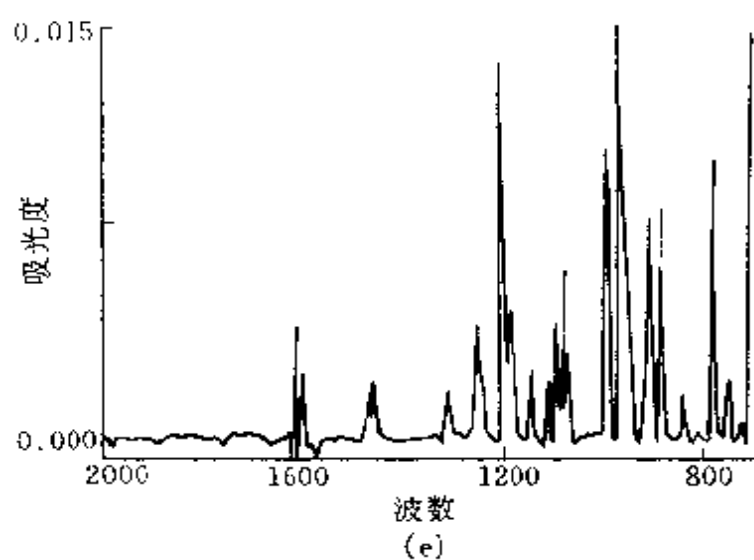
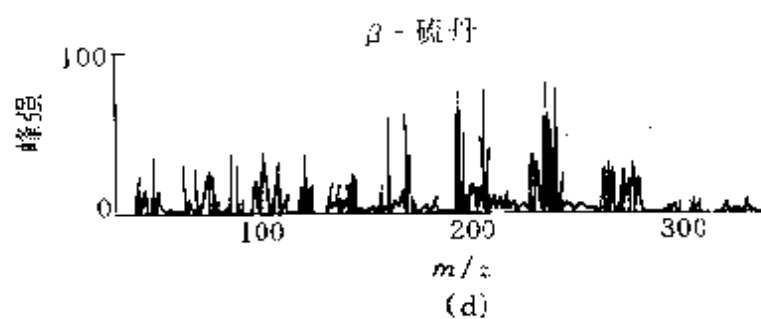
5. 其他

(1) 乙酰乙酸酯热分解机理的研究 P. Jackson 等^[31]利用 Mattson Cryolect 的 GC/MS/MI/FTIR 仪器研究了乙酰乙酸甲酯或乙酯的热分解的途径。在所使用的条件下,酮式和烯醇式的乙酰乙酸酯能够进行色谱分离,结果每一种烯醇式分子几乎完全转化成为酮-烯酮和醇分子,而酮式分子则仅仅部分分解,产品与烯醇式分解的产品一样。这就说明了较合理的机理是热分解通过了烯醇式乙酰乙酸酯而进行的。

(2) 二硝基二苯乙酸异构体的辨认 L. Sojak 等^[32]在对苯乙酸和二苯乙酸进行一硝基化和二硝基化的制备反应时,得到了很多相似的异构体。这些化合物在市场上难以购得纯品,又不能找到已发表的色谱、光谱数据,要全部依靠制备纯品来鉴定也十分困难。作者依靠少量制备纯品和 GC 和 MS, FTIR 联用解决了所得到的产品的鉴定。

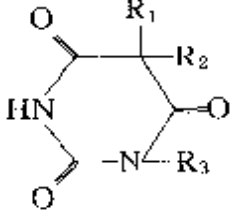
作者首先设法制得了纯 2,2'-二硝基二苯乙酸和 4,4'-二硝基二苯乙酸标准物,然后把已知的邻、间、对硝基苯乙酸的红外谱图加以对

图 8-19 α -硫丹和 β -硫丹的质



谱图和红外光谱图对比

表 8-1 巴比妥的色谱流出次序、名称和结构

流出 次序	名 称		结 构			
	中文	英文	R ₁	R ₂	R ₃	基本结构
1	巴比妥	Barbital	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
2	阿波巴比妥	Aprobarbital	CH ₂ CH=CH ₂	CH(CH ₃) ₂	H	
3	仲丁巴比妥	Butabarbital	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	H	
4	戊巴比妥	Amobarbital	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH (CH ₃) ₂	H	
5	速可巴比妥	Secobarbital	CH ₂ CH=CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
6	甲基苯巴比妥	Mephobarbital	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
7	苯巴比妥	Phenobarbital	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	

比,发现不同位置异构体的不对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ 的次序。另一有用的信息是只有对位异构体在 1600cm^{-1} 处才有芳环的伸缩振动,用 MS 确认表 8-2 中所有的 6 个化合物均为异核二硝基二苯乙酸。然后利用 GC 和光谱信息把其中的 4, 4'-和 2, 2'-位的异构体辨认出来,再利用取代位置与 $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ 大小次序关系及对位取代在 1600cm^{-1} 处有吸收带的规律,把表 8-2 中所有 6 个异核二硝基二苯乙酸甲酯的异构体辨认出来。两个 NO_2 都在邻位取代有一邻位效应。在约 1605cm^{-1} 也有谱带出现,这是一个例外。

表 8-2 用 GC 及 FTIR 数据确认二硝基二苯乙酸甲酯

峰号	保留时间/ min	NO ₂ 取代 位置	$\nu(\text{C}=\text{O})$ / cm^{-1}	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ / cm^{-1}	$\nu_s(\text{NO}_2)$ / cm^{-1}	$\nu(\text{芳环})$ / cm^{-1}
1	15.87	邻、邻	1757	1545	1353	约 1605
2	16.32	邻、间	1758	1546	1354	—
3	16.75	邻、对	1758	1546	1351	1603
4	17.36	间、间	1759	1548	1352	—
5	17.85	间、对	1759	1547	1351	1604
6	18.35	对、对	1758	1543	1349	1600

由此可见,在无标准谱图时,利用少量合成纯品,GC/MS 和 GC/FTIR 也可以把复杂异构体混合物——分离确认。

参 考 文 献

- 1 J. V. Hinshaw. LC-GC. INT. 1995, 8 (1): 22
- 2 R. E. March. J. Mass Spectro. 1997, 32: 351
- 3 F. W. Karasek and R. E. Clement. Basic Gas Chromatography Mass Spectrometry. Principles and Techniques. Amsterdam; Elsevier Science Publishers B. V. 1998
- 4 H. H. Hill and D. G. McMin. Detectors for Capillary Chromatography. New York: John Wiley & Sons. 1992
- 5 汪正范. 有机质谱仪. 见: 朱良漪主编. 分析仪器手册. 北京: 化学工业出版社, 1997. 774~792
- 6 张选君, 俞小兵. 气相色谱-质谱联用仪. 见: 朱良漪主编. 分析仪器手册. 北京: 化学工业出版社, 1997, 793~824
- 7 周良模等. 气相色谱新技术. 北京: 科学出版社, 1994. 41~64
- 8 庞增义, 李洪盛. 气相色谱仪及其应用. 昆明: 云南科技出版社, 1989. 559~575
- 9 汪昆华等. 聚合物近代仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1991. 102~132
- 10 J. C. Holmes and F. A. Morrell. Appl. Spectrosc. 1957, 11: 86
- 11 G. A. Eiceman et al. Anal. Chem. 1998, 70: 321R
- 12 G. A. Eiceman et al. Anal. Chem. 1994, 66: 521R
- 13 Shimadzu corporation. Shimadzu GC MS-QP5000 Operation Training Text Book; Shimadzu GC-MS Analysis Class Text.
- 14 季欧, 李玉桂编. 质谱分析法. 北京: 原子能出版社, 1998
- 15 [美] F. W. 麦克拉弗蒂著. 王光辉等译. 质谱解析. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 16 陈吉平, 张乐洋, 王龙星. 分析测试学报. 1997, 16 (4): 5
- 17 吕旭进, 张乐洋, 宋果男等. 分析化学. 1988, 15: 562
- 18 D. F. Gurka, S. Pyie, R. Titus, et al. Anal. Chem. 1994, 66: 2521
- 19 G. T. Reedy, S. Bourne, P. T. Cunningham. Anal. Chem. 1979, 51: 1535
- 20 J. F. Schneider, G. T. Reedy, D. G. Ettinger. J. Chromatogr. Sci. 1985, 23: 49
- 21 J. F. Schneider, J. C. Demirgian, J. C. Stickier. J. Chromatogr. Sci. 1986, 24: 330
- 22 S. Bourne, A. M. Haefner, K. L. Norton, et al. Anal. Chem. 1990, 62: 2448
- 23 P. Jackson, G. Dent, D. Carter, et al. J. HRC. 1993, 16: 515
- 24 张乐洋, 宋果男, 车迅等. 色谱. 1985, 3: 121
- 25 Anal. Chem. 1995, 67 (12): 1997, 69 (12) Application Reviews
- 26 D. M. Hembree, Jr. N. R. Smyrl, W. E. Davis et al. Analyst. 1993, 118: 249
- 27 S. Bourne, S. L. Hill, J. R. Powell et al. Bio Rad Digilab Div. FTS/IR Notes No. 75. 1990

- 28 T. S. Chamblee, R. L. Karelitz, T. Radford et al. Bio Rad Digilab Div. FTS/IR Notes No. 112. 1997.
- 29 J. Auger, S. Ferary. J. Chromatogr. A. 1994, 683: 87
- 30 K. L. Norton, P. R. Griffiths. J. Chromatogr. A. 1995, 703: 383
- 31 P. Jackson, D. Carter, G. Dent et al. J. Chromatogr. A. 1994, 685: 287
- 32 L. Sojak, A. Perjessy, R. Kubinec et al. J. Chromatogr. A. 1994, 665: 169

第九章 光电离和其他检测器

第一节 引言

光电离检测器(photo-ionization detector, PID)是近20余年快速发展起来的一种高灵敏度、高选择性检测器。它利用光辐射使被测组分电离,产生信号,其灵敏度比FID高50~100倍,选择性随光源而异。它是非破坏性的浓度型检测器,现已广泛用于环境保护、工业保健、商品检验和石油化工等领域的痕量分析。它是目前常用的气相色谱检测器之一,本章将重点讨论。

PID的发展经历了“无窗—有窗—无窗”的过程。1957年Robinson首次报道气相色谱PID。60年代至70年代初该检测器的第一代为无窗式。由于它灵敏度比FID低、稳定性差,未实用即被FID取代。70年代初PID取得突破性进展^[1,2],采用紫外灯作光源与电离室分开,使灯光源处于低压,电离室在大气压。1976年美国HNU公司推出此窗式商品仪器,称第二代PID,立即得到广泛的应用。以后在灯的能量、检测器池体积、材料、性能和应用等方面又作了改进,出现了第三代PID^[6]。1988年后窗式PID的产量剧增,近年PID的生产厂商数已与ECD、NPD相当。90年代中期无窗的脉冲放电光电离检测器(PDPID)问世^[7,8],为PID增添了新的活力。

我国PID的研制和应用也有不少报道^[9~20],其中景士廉和王荣荣等研制开发的便携式光电离气相色谱仪灵敏度高、稳定性好,具有一定特色,已得到广泛应用^[16~20]。

除PID外,本章第3~8节还要讨论一些性能优异、并已商品化的检测器,它们展现了气相色谱检测方法的多样性。

另外一些检测方法,如气体密度天平法、原子吸收光谱法、荧光检测法、紫外分子吸收检测法、火焰红外发射检测法和放射化学检测

法等，虽有一定特色，限于篇幅本章不再讨论。

第二节 光电离检测器

一、PID 结构和工作原理

1. 结构

PID 系统主要由两部分组成：紫外光源和电离室（见图 9-1）。其他是辅助部件。

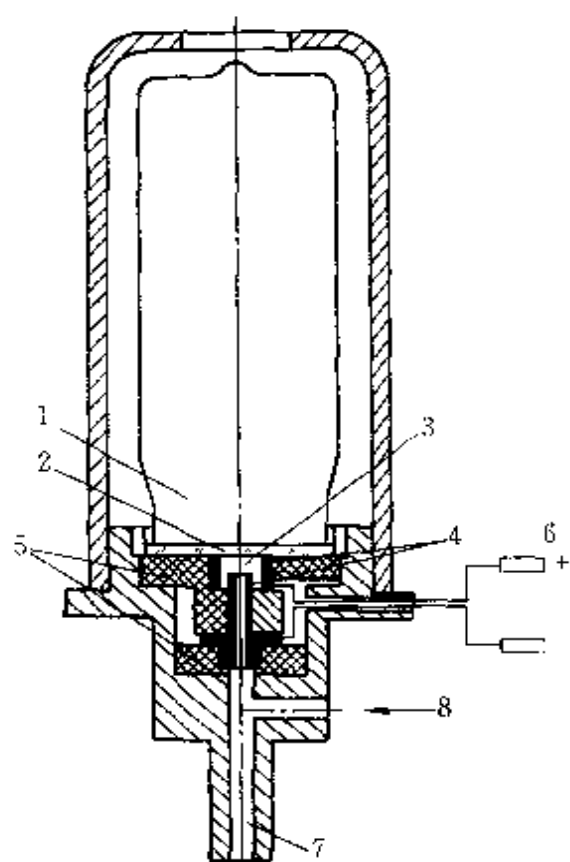


图 9-1 PID 示意图^[21]

- 1—紫外光灯；2—窗口；3—电离室；
4—电极；5—绝缘；6—接电源；
7—接色谱柱；8—尾吹气

(1) 紫外光源 又称激发源。它为电离室提供一定能量和强度的光子流，是 PID 的关键部件。第二代 PID 均用密封的紫外光灯作紫外光源。该灯是一种放电灯，可通过直流（1~2kV）、射频（75~125kHz）或微波（2450MHz）使其激发放电。灯内充低压惰性气体，产生远紫外辐射光。灯的一端用碱金属或碱土金属的氟化物晶片密封，称窗口，紫外光由此从灯内透射出。通常按充入的气体种类，紫外灯有四种类型。表 9-1 为 HNU 紫外灯的某些性能。氪灯应用最多、氙灯次之、氩灯应用最少。

氪灯的紫外光由两种相近波长光组成，无其他杂散光，而且能全部透过晶片。所以它输出的绝对光通量最大，灵敏度最高，是最常用的光源。

8.3eV 氪灯辐射光虽然是单色光，也能全部透过窗口，但它能量低。9.5eV 氪灯中几乎全是 8.4eV 的辐射光，大于 9.5eV 光的比例仅占 2.4%，所以，它灵敏度也低。氪和氙灯的使用寿命均较长。氙灯集中在 11.62eV 和 11.82eV 二辐射光，LiF 晶片将对 11.82eV 光子部分截止，使光强度减弱。另外，LiF 受紫外

光照射后, 将形成颜色中心, 也使透射光减小; 在高温时, LiF 的截止波长向长波长位移, 又进一步使氩光辐射受衰减。通常 LiF 窗的透光率只有 MgF_2 的 20%。使用寿命也短。所以氩灯应用较少。

表 9-1 不同紫外光灯的性能

灯类型	能量/eV		波长/nm	输出比例/%	窗口		使用寿命/h
	标称	实际			材料	截止波长/nm	
氩	11.7	11.82	104.8	26.2	LiF	105	几百
		11.62	106.7	71.8			
		10.20	121.6	2.0			
氪	10.2	10.64	116.6	17.1	MgF_2	112	>5000
		10.03	123.6	82.9			
氙	8.3	8.44	147.0	100	MgF_2	112	>5000
氙	9.5	8.44	147.0	97.6	MgF_2	112	>5000
		9.57	129.6	2.1			
		≥ 9.92	≤ 125.0	0.3			

(2) 电离室 又称样品池。载气和被测组分经过电离室, 在此受到紫外光灯的照射, 发生光电离。电离室中还有二个电极。收集极要避免紫外光的照射, 以减小基流和噪声。要求电极材料在紫外光照射下逸出功高、光电效率低, 通常用铂、金或不锈钢等。两极间加直流电压, 以在电离室内形成一电场。

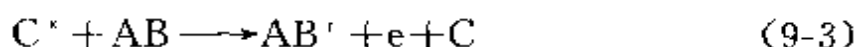
对电离室的要求, 除结构上要有利于组分能充分吸收紫外光、电场分布要有效地收集微电流外, 现代 PID 还要求电离室体积尽量小, 以便连接毛细管柱。图 9-1 中 PID 为 VNIICHROM PID, 柱出口对准窗口, 电离室体积仅 $40\mu\text{L}$ 。

(3) 其他 辅助部件 (图 9-1 中略) 有: ①气源, 通常用小钢瓶置于仪器内。②高压电源, 用直流高压源, 一般用 $100\sim 400\text{V}$ 。③微电流放大器与 FID 的微电流放大器规格同。④记录、显示或数据处理系统同其他检测器。当然, 现代 PID 还要求放大器等时间常数小。

2. 工作原理

通常认为 PID 的响应机理是电离电位等于或小于光能量的化合物在气相中发出光电离。紫外光灯发出一定波长的光子流, 经窗口射

入电离室，载气分子 (C) 的电离电位高于光能量，它不被电离。当电离电位等于或小于光能量的组分 (AB) 进入电离室，即发生直接或间接光电离。式 (9-1) 为 AB 吸收光子 ($h\nu$) 直接电离成正离子，放出电子。间接电离有两种可能：一是载气分子吸收光子至激发态，然后与被测组分分子碰撞，使组分电离，同时激发态 C^* 失去能量回到基态 (见式 9-2, 式 9-3)。二是组分分子吸收光子至激发态，然后发生电离 (见式 9-4, 式 9-5)：



在电场作用下，电子和正离子分别向正、负极流动，形成微电流，产生信号。实际上，电离室中还同时存在着三种不希望发生的，使电子减小的反应：①正离子与电子的复合反应；②激发分子的猝灭；③电子吸收横截面大的外来物质通过电子俘获机理使池中电子浓度减小。最后得到的信号是上述各反应的总结果。一个设计良好和正常操作的 PID，应该是光电离反应占主导作用。

Freedman^[22]提出检测器中测得的离子流 (i) 可写成：

$$i = I^0 F \eta \sigma N L [AB] \quad (9-6)$$

式中 I^0 ——灯的光强度；

F 、 N ——分别为法拉第常数和阿佛加德罗数；

η 、 σ ——分别为组分的吸收横截面和激发态分子的电离效率；

L ——光吸收长度；

$[AB]$ ——组分浓度。

对某一 PID， I^0 、 L 已固定，这时 PID 的摩尔响应仅与 η 、 σ 有关：

$$R = i/[AB] = K \sigma \eta \quad (9-7)$$

σ 与 η 的乘积又称光电离横截面，它与物质的电离电位 (IP) 密切相关。它们之间的理论关系十分复杂，还包含了许多其他因素，如分子的几何构型和对称性等。实验表明：电离电位是决定 PID 响应的最

重要因素。Freedman^[22]将大量化合物的摩尔响应值 R 对 IP 作图, 发现两者之间有良好的线性关系, 其相关系数为 0.93, 见图 9-2。所以, 现理论和实践中 PID 的响应均是以 IP 来解释。

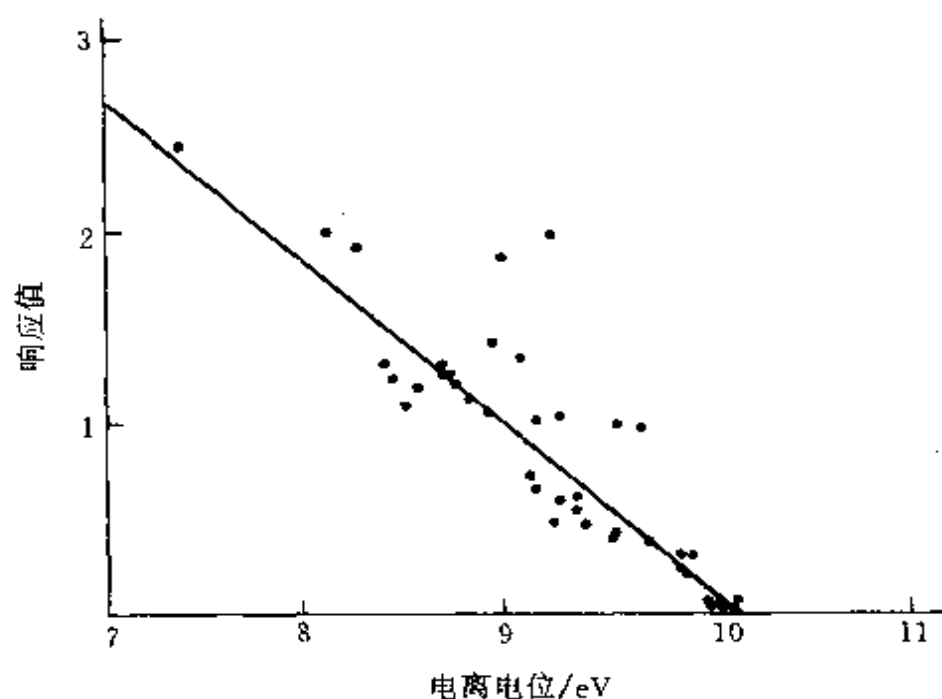


图 9-2 化合物摩尔响应值 R 与 IP 的关系

最近, Mergemeier 等^[23]提出 PID 中组分电离是在电极表面的吸附层中产生的, 而不是在气相中。此观点可以解释一些气相电离理论不能解释的现象, 对 PID 的优化将提供新的思路。

二、性能特征

PID 的主要性能特征是灵敏度高、选择性好且可调, 还有体积小、重量轻、携带方便以及线性范围宽等。

1. 灵敏度高

PID 的灵敏度取决于光强度。四种光源以氪灯 (10.2eV) 的强度最大, 其次是氙灯, 氙灯最小。以 FID 的灵敏度为基准, 不同光源的相对灵敏度见图 9-3。

Langhorst^[24]用 10.2eV 灯测定了各类有机物的灵敏度, 发现 PID 的摩尔响应值大小顺序是: 芳烃 > 烯烃 > 烷烃; 脂肪族酮 > 醛 > 酯 > 醇 > 烷烃; 环状化合物 > 非环化合物; 支链化合物 > 直链化合物; (卤

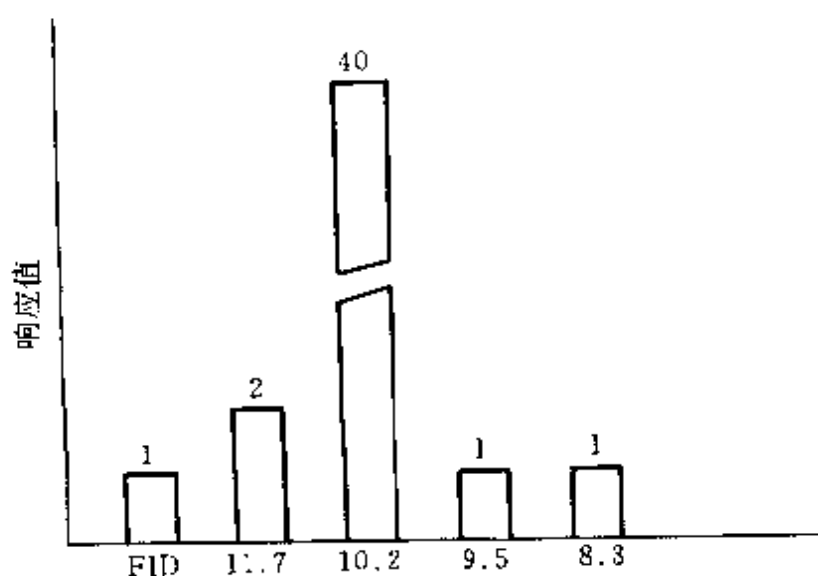


图 9-3 不同光源的灵敏度和选择性

代化合物中) $I > Br > Cl > F$; (取代苯中) 给电子基团 $>$ 受电子基团; (同系物中) 高碳数 $>$ 低碳数。图 9-4 为芳、烯、烷烃以及脂肪族醇、醛、

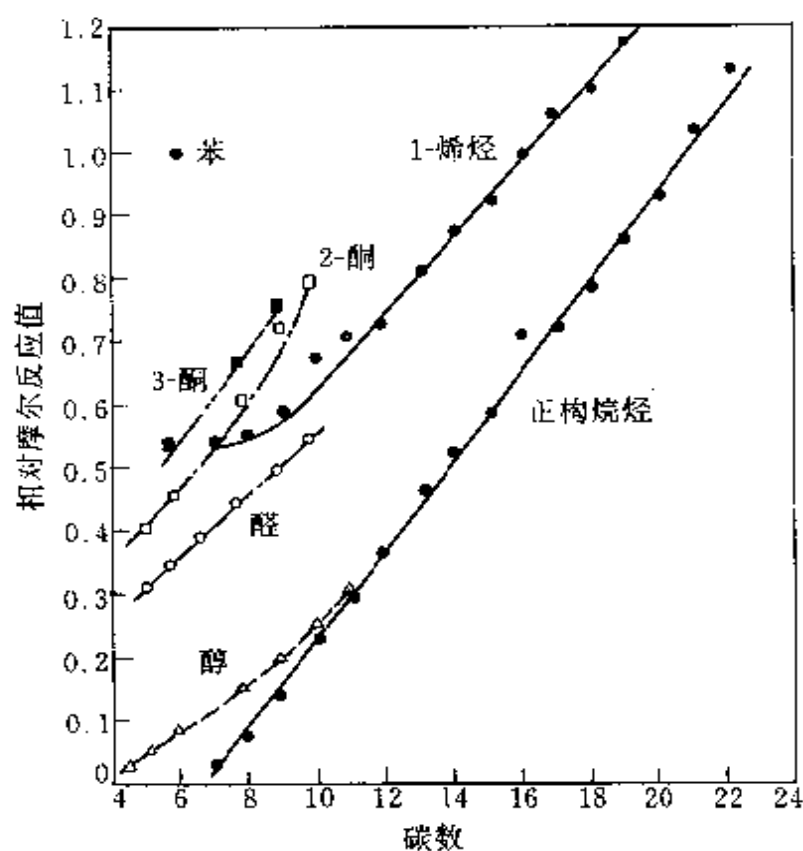


图 9-4 芳、烯、烷烃以及脂肪族醇、醛、酮的响应值与碳数的关系 (苯=1.0)

酮的响应值与碳数的关系图。图 9-5 为不同取代苯与苯响应值的比较。PID 对硫化物的灵敏度优于 FPD 和 HECD，对无机物灵敏度也很高，这是极宝贵的特性。表 9-2 列出了 PID 对各类化合物的检测限。

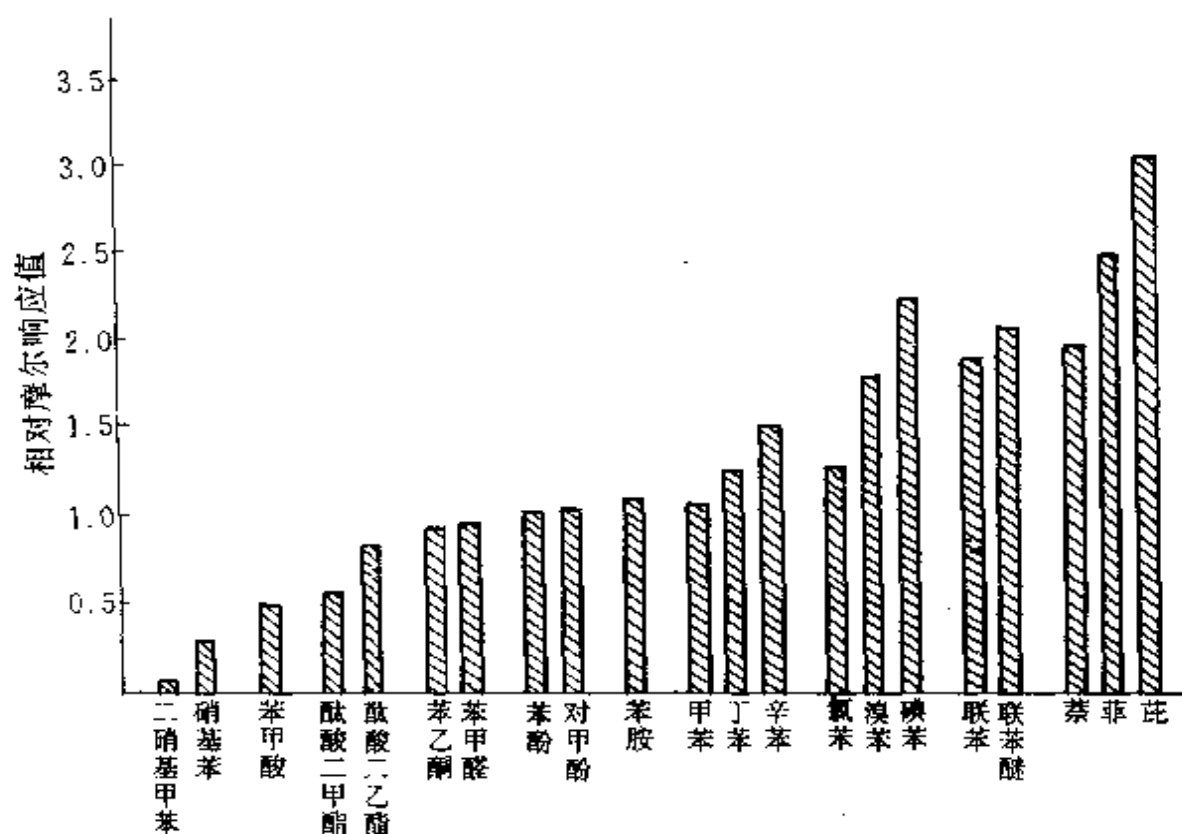


图 9-5 不同取代苯与苯响应值的比较 (苯=1.0)

表 9-2 各类化合物的检测限^[25]

化合物	检测限/pg	化合物	检测限/pg	化合物	检测限/pg
芳烃	1~10	甲基二硫醚	22	肟	25
巴比妥酸酯	100~1000	甲硫醇	20	氮	200
多芳烃	50~100	二硫化碳	30	氧化氮	52
四乙基铅	150	硫化氢	15	碘	25
甲硫醚	20	磷化氢	20		

Krull 等^[26]报道脂肪族醇、甾族化合物和甾醇等，可用五氟苯基二甲基氯硅烷进行衍生化处理，使它们在 PID 上的检测限下降 2~3 个数量级。表 9-3 列出了某些醇在填充柱和毛细管柱上，未衍生化和衍生化后的检测限。

表 9-3 脂肪醇衍生化前后在 PID 上检测限比较

化合物	填充柱		毛细管柱	
	衍生化前/pg	衍生化后/pg	衍生化前/pg	衍生化后/pg
甲醇	—	19.65	—	0.715
乙醇	9.08×10^3	18.30	137.37	0.662
正丙醇	9.40×10^2	17.30	169.98	0.761
正丁醇	1.94×10^3	18.16	158.01	0.810
正庚醇	6.06×10^2	44.40	115.46	0.947

2. 选择性好且可调

PID 的选择性取决于光能量, 能量小, 可光电离的化合物种类少, 选择性高。表 9-4 为光源和各类化合物的电离电位表。从上至下电离电位依次减小。当用 11.7eV 灯时, 除氮、甲烷、部分氟代烃和乙腈外, 表中乙烷等以下的化合物均有响应。当用 10.2eV 灯时, $C_1 \sim C_3$ 烷烃、氯甲烷类、甲酸、硝基甲烷、甲醛、甲醇和甲酸甲酯等均无响应或响应极小, 使选择性有了明显改变。同样, 9.5eV 和 8.3eV 灯的选择性

表 9-4 光源和各类化合物的电离电位表

光 源		化 合 物	
种类	能量/eV	名称	电离电位/eV
氙	11.7	乙烷、丙烷	11.6, 11.1
		氯甲烷	11.5~11.2
		甲酸	11.3
		硝基甲烷	11.2
		甲醛	10.9
		甲醇、甲酸甲酯	10.8
		$C_4 \sim C_7$ 烷烃	10.6~9.8
氙	10.2	$C_2 \sim C_4$ 烯烃	10.5~9.6
		苯	9.5
		溴代烃	10.5 以下
		乙醇	10.5
		反丁烯以上烯烃	9.1
氙	9.5	甲苯	8.8
		碘代烃	9.5 以下
		硫醇	9.5 以下
		甲胺	9.0
	8.3	联苯	8.3
		二甲胺	8.2
		二苯醚	8.1

又将逐渐增高。8.3eV 灯选择性最高。它与 NPD 结合，可鉴别伯、仲、叔胺。当然，各光源之间的选择性不是截然分开的。实际上，一些电离电位比光能量稍高的化合物也能产生一定的响应，但响应值小些。

图 9-6 为芳烃和氯代烃混合物在 11.7eV 和 10.2eV PID 上选择性的比较。可以看出：(b) 图中三个氯甲烷已完全消失，且灵敏度比 (a) 图大约 20 倍。

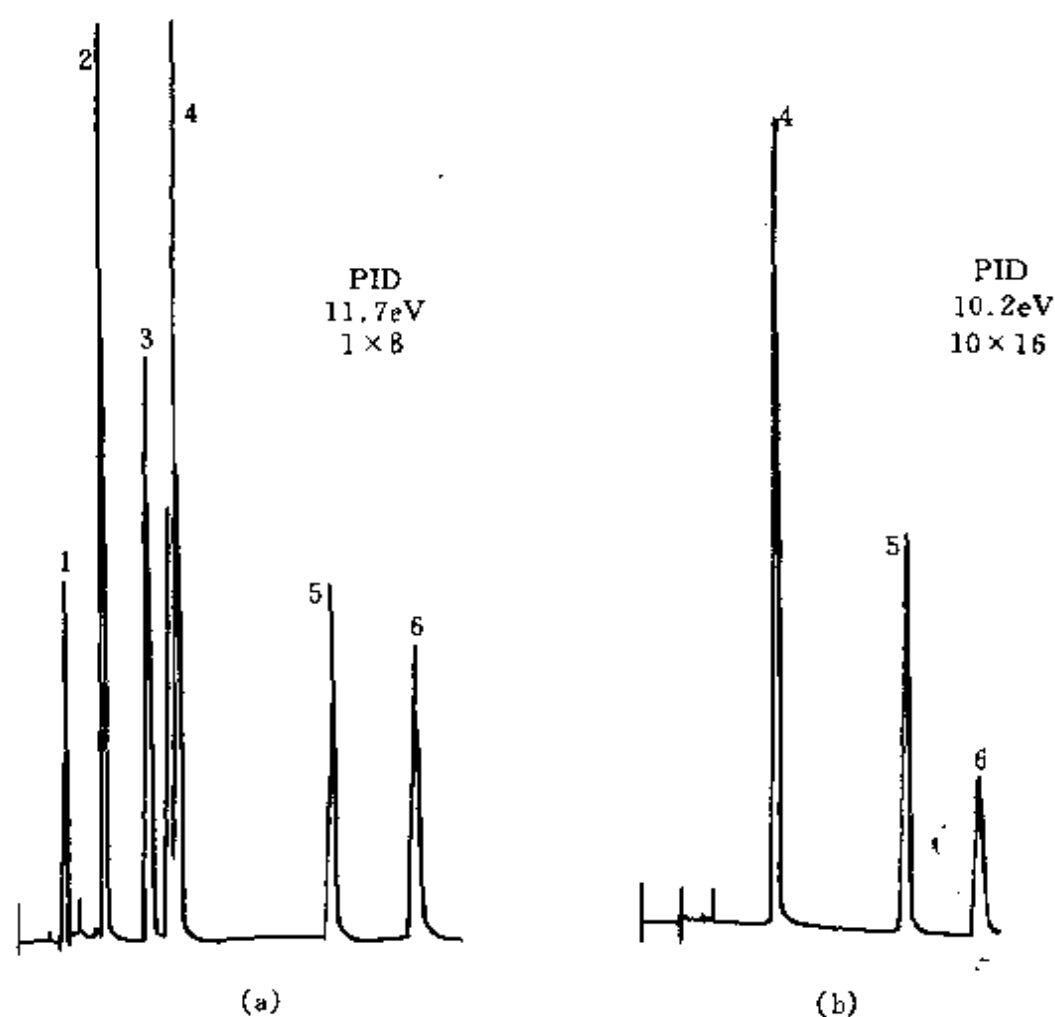


图 9-6 11.7eV 和 10.2eV PID 选择性的比较

1—二氯甲烷；2—氯仿；3—四氯化碳；4—苯；5—甲苯；6—四氯乙烯

曾娅娣等^[27]测定了不同能量光的选择性，见表 9-5。

附录三为实际辐射光能量和各类化合物的电离电位。分析人员可针对欲测化合物的种类，据附录三、表 9-5 或参考商品 PID 说明书，使用不同光源调节其选择性。

表 9-5 三种 PID 对不同化合物的选择性 (烷烃=1.0)

光能量/eV	正十一烷	1-辛烯	1-癸烷	甲苯	苯乙烯	萘	蒽	苯并蒽
9.5	1.0	1.7	1.8	4.5	13	66	68	55
10.2	1.0	3.0	2.9	6.2	7.8	9.4	7.1	5.9
11.7	1.0	1.0	1.1	2.2	4.2	6.0	—	—

3. 体积小、重量轻及其他

PID 结构简单、牢固, 仅用一种气体, 所以可作成体积小、重量轻的便携式气相色谱仪和手提式监测装置, 用于现场分析。

另外, PID 线性范围宽达 10^7 , 对浓度差别较大的各组分均可准确定量。PID 为非破坏性检测器, 可与其他检测器, 如 FID、ECD、NPD 和 ELCD 等串联, 同时得到更多的信息。PID 还有操作简单、价格低廉的优势。因此, PID 是一种性能优异的检测器。

但是, 它还有窗上易出现沉积物降低透光率, 需清洗窗口等不足。

三、检测条件选择和应用

1. 检测条件选择

因 PID 稳定性好, 故操作比较容易。通常适当选择载气种类、纯度和流速、检测器温度即可。如用 PID 快速分析可选用低压操作。

(1) 载气种类、纯度和流速 很多载气都可作 GC/PID 的载气。因氙灯的光子能量不超过 12eV , 所以凡电离电位比 12eV 大一定值的气体均可作载气。常用作载气的 Ar、 N_2 和 He 的电离电位分别为 15.8 、 15.6 和 24.6eV , 都较 12eV 大得多, 因此, 它们都可作载气。

Senum^[28]研究了不同载气对 5 个芳烃在 10.2eV PID 上的响应值, 结果见表 9-6。

表 9-6 不同载气的相对 PID 响应

载气种类	相对响应值 (以 $\text{N}_2=1.00$)				
	苯	甲苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
氙	1.401	1.44	1.49	1.40	1.42
一氧化碳	1.03	1.02	1.03	1.00	1.00
四氯化碳	1.010	0.998	0.848	1.098	1.27
氮	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
氦	0.987	0.987	1.126	0.970	0.982
空气	0.542	0.525	0.487	0.456	0.433
二氧化碳	0.285	0.269	0.278	0.249	0.179

表 9-6 表明: CO 、 CF_4 、 N_2 和 He 四种载气的响应值相当。因空气和 CO_2 有一定的电子俘获横截面, 它们可通过电子俘获猝灭机理使响应值降低, 故一般不用 CO_2 作载气。空气作载气的响应值虽仅 N_2 载气的一半, 但它方便、价廉, 故有些便携式商品仪器用空气作载气。值得注意的是 Ar 载气的响应值比 N_2 载气大 40% 以上。这是因为在 Ar 气中电子移动速度大, 使收集效率增大、降低了 PID 池中电子浓度, 从而使电子和正离子的复合反应减小的缘故。因此, Ar 是 PID 最好的载气, 有条件的话应该用 Ar 。但是 CH_4 的电子吸收系数很大, 若进入 PID 将通过电子俘获猝灭机理使响应值严重下降。故在 PID 与 ECD 串联时, 切勿用 Ar/CH_4 作载气。

PID 要求载气纯度在 99.995% 以上。为防止有机杂质产生噪声, 通常除分子筛净化器外, 还要加活性炭净化器。

流速选择时要考虑 PID 为浓度型检测器, 其响应峰面积随载气流速增加而减小, 操作时过柱和尾吹流速均应尽量小。具体数值应据柱内径和 PID 池体积而定。原则上是大口径毛细管柱或填充柱不用尾吹; 内径为 0.25mm 以下的毛细管柱接小池体积 PID, 可加每分钟数毫升的尾吹; 接较大池体积 PID 时, 需每分钟数十毫升的尾吹流速, 这对痕量检测是不利的。图 9-7 为两种不同池体积 PID 的峰高响应与尾吹流速的关系^[1]。

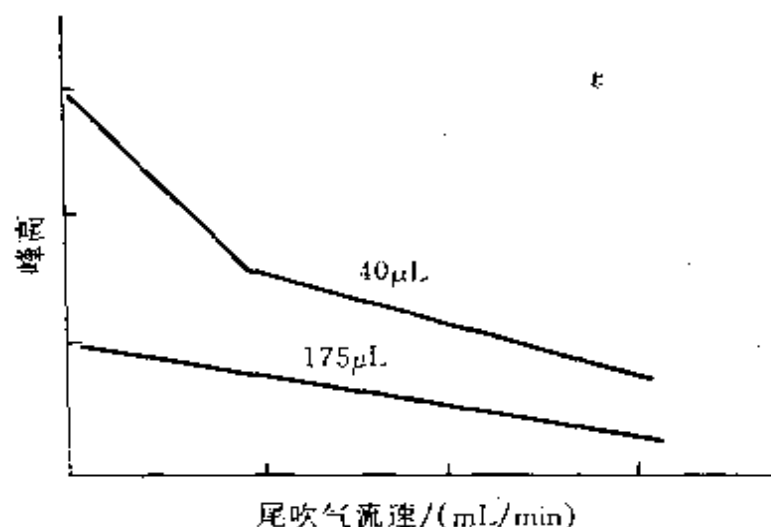


图 9-7 两种不同池体积 PID 的峰高响应与尾吹流速的关系

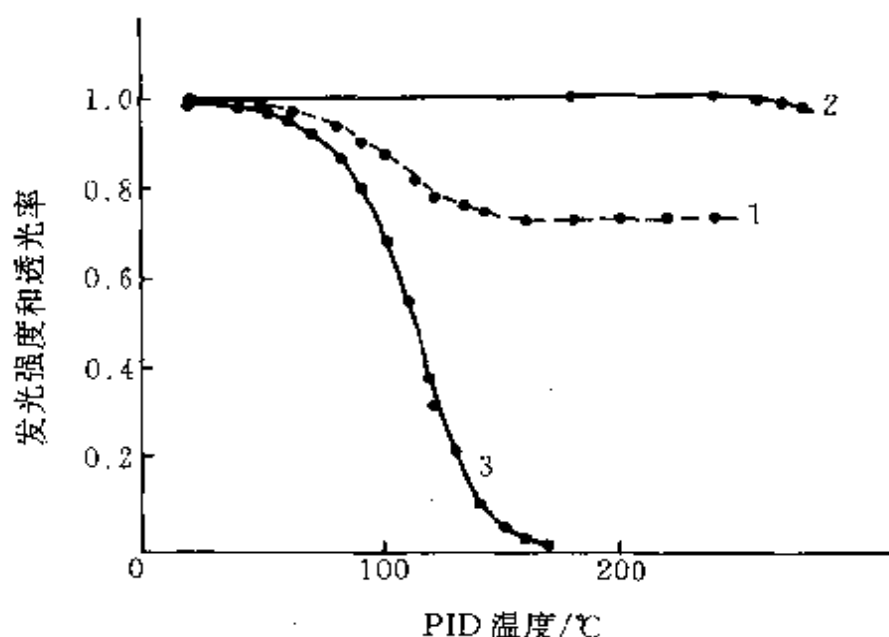


图 9-8 发光强度、窗透光率与 PID 温度的关系

1—发光强度；2—123.5nm 光的透光率；3—116.5nm 光的透光率

(2) 检测器温度 PID 温度选择时，除要求高于柱温和低于 PID 的最高使用温度外，还应考虑 PID 的响应值随其温度升高而下降的特性。图 9-8 为 10.2eV PID 光发射强度和 MgF_2 窗透光率与 PID 温度的关系^[21]。该图表明：①当温度从 70℃ 升至 160℃ 时，发光强度（曲线 1）显著降低，造成各组份响应值均下降，②123.5nm 光的透光率（曲线 2）基本不随温度变化，但温度对 116.5nm 光（曲线 3）却有显著影响，当达 160℃ 时，该辐射光实际上已接近截止。这将造成高电离电位化合物响应值下降。所以，在用氪灯分析高电离电位 ($>10.03\text{eV}$) 化合物时，PID 温度不要超过 100~120℃。

人们还可以利用升高 PID 温度，改变上述二波长光的透光率来提高 PID 的选择性或鉴定不同电离能的化合物。图 9-9 为两个芳烃和烷烃的峰高随温度的变化曲线。可见在 70~160℃，四个化合物峰高均随温度升高而明显下降，在 160~200℃，基本恒定。

(3) PID 压力 PID 通常均是在常压下操作。但在用短毛细管柱作快速分析时，常压下将使峰形变宽且拖尾；如改用低压操作，将使峰形正常^[29]。图 9-10 为不同尾吹流速对常压和低压 PID 性能特征的比较。具体操作条件如下：

仪器 Varian 3700 型气相色谱仪, 分流进样, PI52-02A 型 PID, 池体积 $40\mu\text{L}$

色谱柱 $2.5\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.1\text{L } \mu\text{m}$ 交联甲基聚硅氧烷

柱温 60°C

载气 He

图 9-10 表明: 对短毛细管柱快速分析, 常压加尾吹至 $50\text{mL}/\text{min}$ 峰仍变宽和拖尾。而在低压下峰形明显改善, 分离度显著提高。这时加尾吹已无必要。低压不加尾吹的分离度比常压加 $50\text{mL}/\text{min}$ 尾吹要好得多。

降低压力对 PID 响应值无影响。

2. 应用

PID 主要应用于环境分析和工业保健领域中各种污染物的检测(监)测, 也广泛应用于商品检验、石油化工、药物和生物化学等领域。美国环境保护局 (EPA)、美国职业安全和卫生监督局 (OSHA) 和美国职业安全与卫生研究所 (NIOSH) 已推荐用 GC/PID 检测芳烃多年, 并制定了 EPA602/503.1 等方法。饮用水中挥发性芳烃的检测限达 $0.002 \sim 0.02\mu\text{g}/\text{L}$, 故 PID 有芳烃检测器之称。对其他污染物 PID 也可达 $\mu\text{g}/\text{g} \sim \text{ng}/\text{g}$ 级, 甚至更好。如 PID 检测大气中 pg/g 级氯乙烯, 灵敏度比 FID 高 1000 倍。PID 还广泛用于各工作场所 ng/g 级甲醛、 pg/g 级异氰酸酯、 ng/g 级肼和磷化氢等无机毒物的检测。

PID 另一方面的重要应用是将 PID 自身或与其他气相色谱检测器串、并联, 利用保留值和各检测器上的响应比来对未知组分进行定

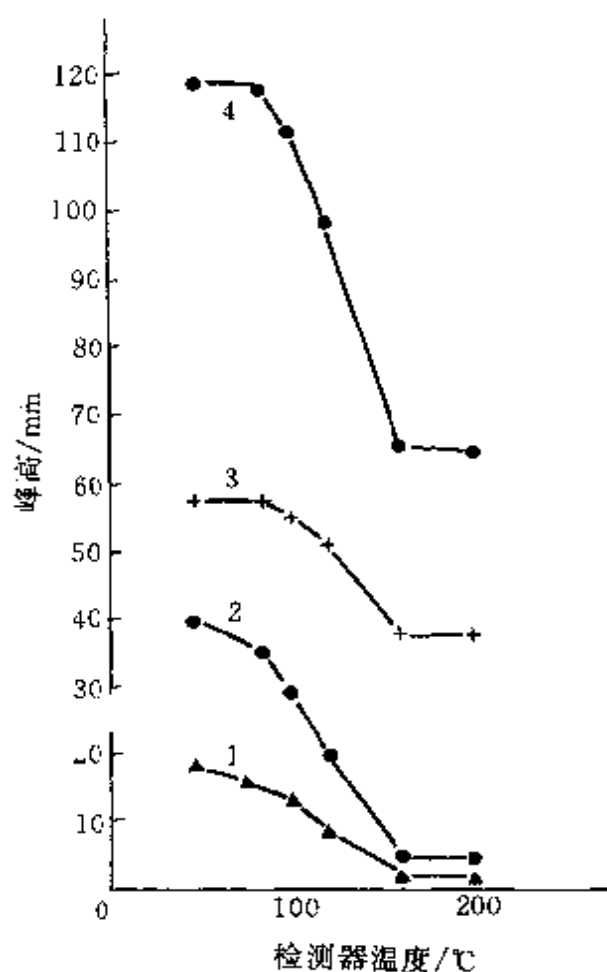


图 9-9 芳烃和烷烃的峰高随温度的变化曲线^[21]

1—正己烷; 2—正庚烷; 3—苯;
4—甲苯

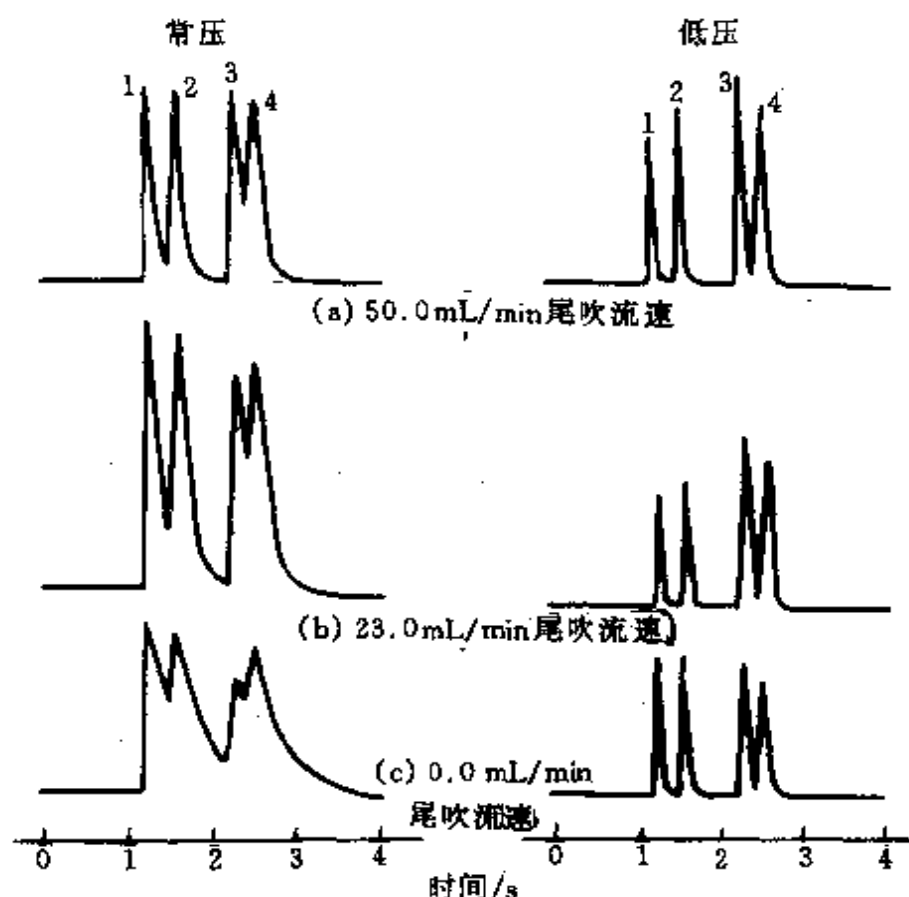


图 9-10 不同尾吹流速对常压和低压下 PID 性能比较^[28]

1—苯；2—甲苯；3—对二甲苯；4—邻二甲苯

性鉴定或化合物分类。将在第十章讨论。

四、无窗式光电离检测器^[7,8]

窗式 PID 有三个弊端：①LiF 或 MgF_2 窗对光透射均有一定衰减，且至一定波长完全截止；②窗上易出现沉积物降低透光率；③组分易在窗上冷凝或分解。这些均使 PID 灵敏度下降，故要经常清洗窗口。近年出现的无窗式光电离检测器与通常 PID 的主要区别是：①用脉冲放电作紫外光源而不用灯；②光源和光电离在一起而不分开。这样，就可避免窗式带来的弊端。它灵敏度和选择性不随时间而改变、耐温性好、检测范围广。现以脉冲放电光电离检测器 (pulsed discharge PID, PDPID) 为例讨论如下。

1. 结构和工作原理

图 9-11 为 PDPID 结构示意图。放电区的内径为 1.6mm，小于光电离区的内径 (3mm)，使毛细管柱流出组分不会反扩散至放电区造成污染。两端和中间三个电极 (放电、偏压和收集) 均是不锈钢材料。放电电极接地，另一接脉冲放电电源。脉冲宽度 28ms、间隔 220ms、幅度 20V。偏压电极为一 200~ -300V，收集极接微电流放大器。

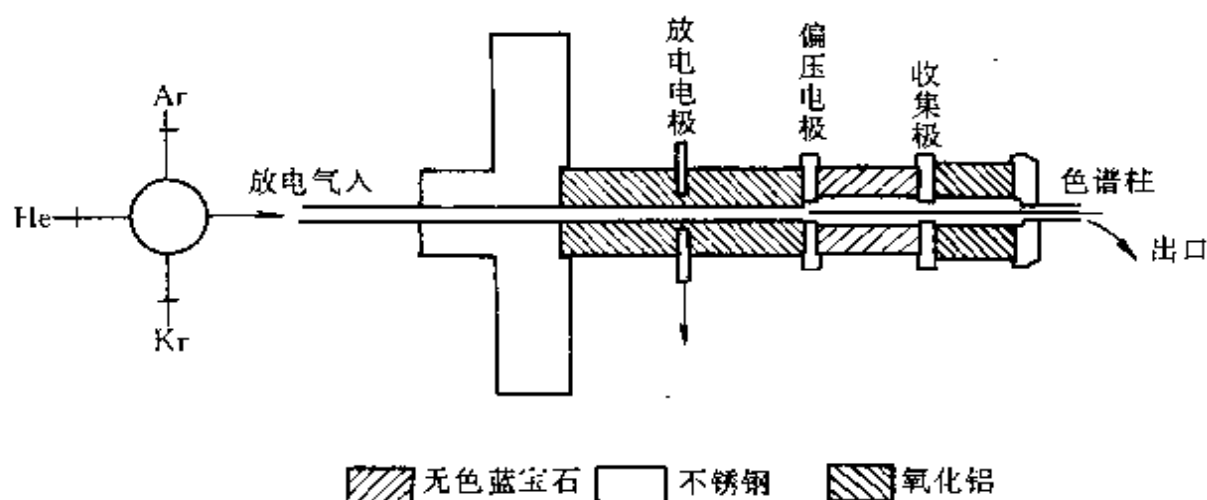


图 9-11 PDPID 结构示意图

通过放电气可用纯 He 或 Ar/He、Kr/He 混合气来调节 PDPID 辐射光的能量。不同放电气可经电子流速控制自动转换，以一定流量通入。在放电区通过脉冲放电，He 被激发至亚稳态 He_2^* ，然后跃迁到基态，发射出半宽度范围约为 13.5~17.5eV 的连续辐射光。现尚无能透过如此高能量光的窗晶片，因此，PDPID 必须是无窗式。亚稳态的 Ar^* 和 Ar_2^* 跃迁到基态分别产生 11.8eV 和 11.6eV 的原子发射和 9.3~10.2eV 的双原子发射共振光谱。同样， Kr^* 和 Kr_2^* 分别产生 10.6 和 10.1eV 的原子发射和 8.1~8.8eV 的双原子发射。原子较双原子共振谱线能量高、电离效率亦高。图 9-12 为 PDPID 三种紫外光源的光谱图。色谱柱流出的被测组分正对着光源，被光电离后在负偏压作用下，电子移向收集极，产生信号。

2. 选择性

PDPID 同通常 PID，其选择性随光能量的减小而增大。表 9-7 为四种光源和典型化合物的电离电位。

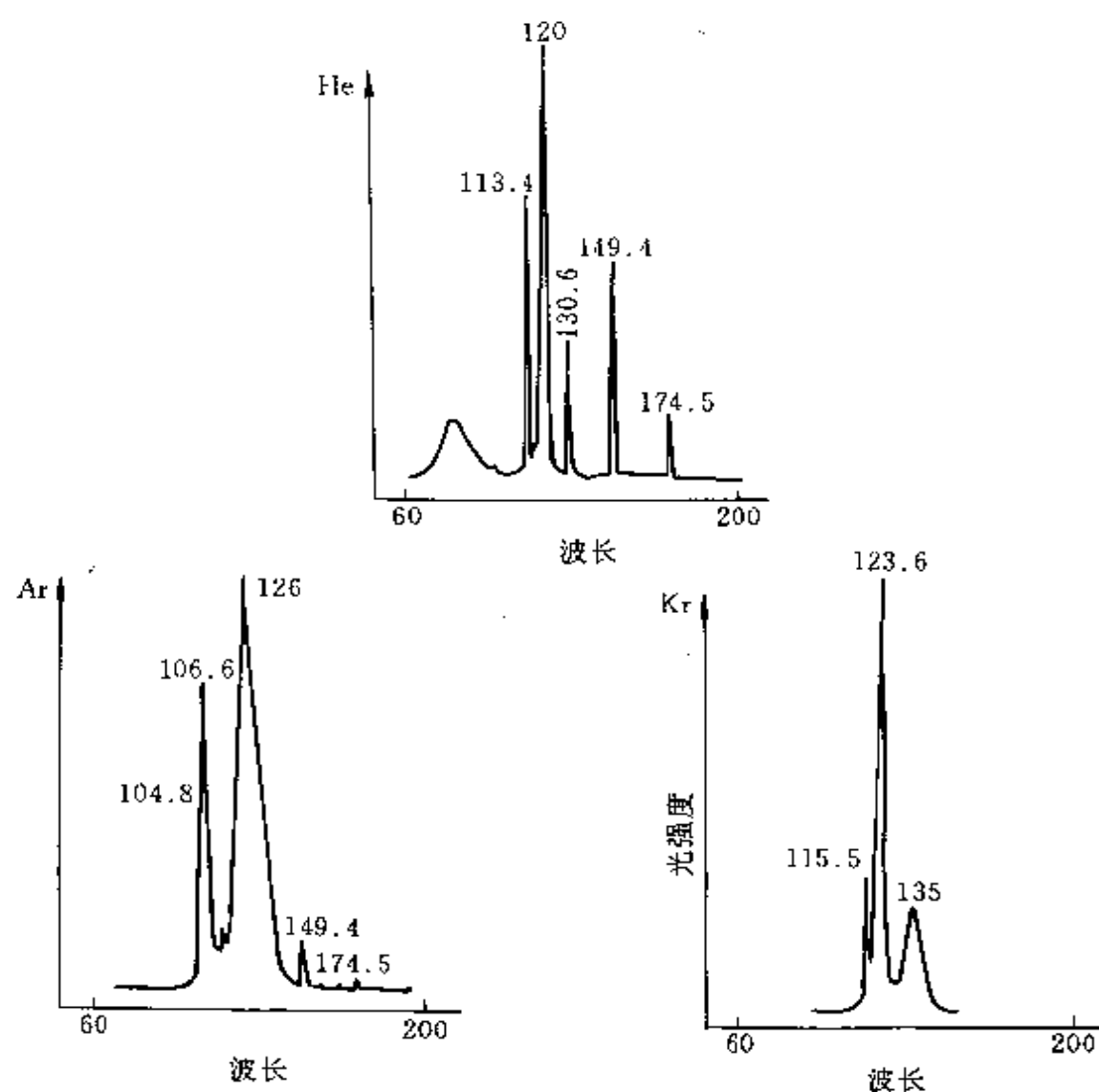


图 9-12 三种紫外光源的光谱图

表 9-7 光源和典型化合物电离电位

光源		化合物		光源		化合物	
种类	能量/eV	名称	电离电位/eV	种类	能量/eV	名称	电离电位/eV
纯 He	17.7	氮	15.6	1%Kr/He	10.6	溴甲烷	10.5
		四氯化碳	>13.9			正己烷	10.1
		氧	12.1			氯乙烯	10.0
		水	12.6			丙酮	9.7
		乙腈	12.2			碘甲烷	9.5
1%Ar/He	11.8	二氯甲烷	11.3	1%Xe/He	9.6	甲苯	8.8
		氯甲烷	11.2			三乙胺	7.5

纯 He-PDPID, 又称氦放电光电离检测器 (helium discharge photoionization detector, He-PDPID), 能量最高, 与氦电离检测器 (HID) 相似, 对所有化合物, 包括空气和水均有响应。它属通用型, 见图 9-13 (a)。

1%Ar/He 相当于通常 PID 中的 Ar 真空紫外光灯, 11.8eV 和 11.6eV 的原子辐射足以电离大多数化合物, 但不能电离空气和水, 它属基本通用型, 见图 9-13 (b)。

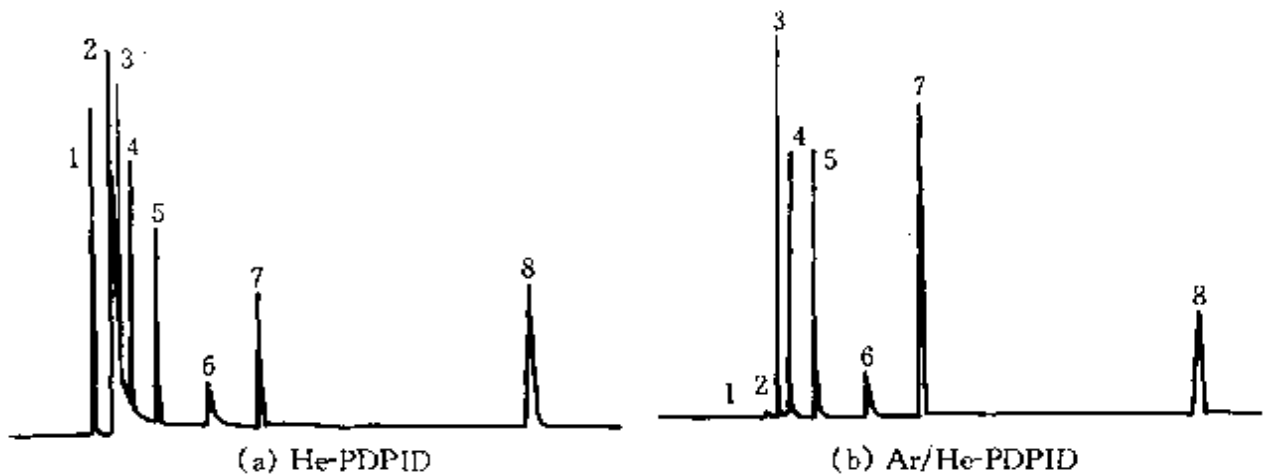


图 9-13 两种 PDPID 色谱图比较

样品: 每组分 10~15 μ g

1—空气+四氯化碳; 2—水; 3—氯甲烷; 4—氯乙烯; 5—溴甲烷; 6—丙酮;

7—碘甲烷; 8—正己烷

1%Kr/He 和 1%Xe/He 分别相当于 Kr 和 Xe 真空紫外光灯, 选择性依次提高。

遗憾的是 Kr, 特别是 Xe 价格昂贵, 此两种 PDPID 方式实用可能有局限性。所以, 实际上 PDPID 较通常 PID 选择性降低, 通用性提高。

第三节 氦 (氙) 电离检测器

氦电离检测器 (helium ionization detector, HID) 是唯一能检测至 ng/g 级的通用性检测器, 除氦以外, 它对其他的无机和有机化合物均有响应, 是非破坏性的浓度型检测器, 特别适于永久性气体的分析, 近年也逐渐用于复杂有机物或高分子量化合物的分析。

1955 年 Jesse 等发现稀有气体处于恒定射线辐射下, 有一定的离

子流,当痕量杂质气体加入后,离子流将增加。1958年 Lovelock 利用此结果设计了氩电离检测器 (argon ionization detector, AID)^[30]。AID 灵敏度很高,但它只能检测电离电位小于 11.7eV 的化合物。Lovelock 预言,纯氮的电离电位高于氩, HID 检测范围更广。1960年 Berry 首次使用 HID^[31]。以后电离源从 α -射线改为 β -射线源,池体积从约 1mL 逐渐减小到 100~200 μ l,成为广泛使用的气相色谱检测器之一。80年代末、90年代初,非放射性 HID 在技术、性能等方面已基本成熟,出现了放电电离检测器 (DID)^[32] 和脉冲放电氩电离检测器 (PDHID)^[33,34]。

因 HID 和 AID 的设计、工作原理和操作基本相同,仅使用气体和应用面不同。所以,将它们放在一节中,以 HID 为主讨论。

一、HID

1. 结构和工作原理

HID 结构通常有平行板和同轴式两种^[35],图 9-14 为平行板式 HID 结构示意图。

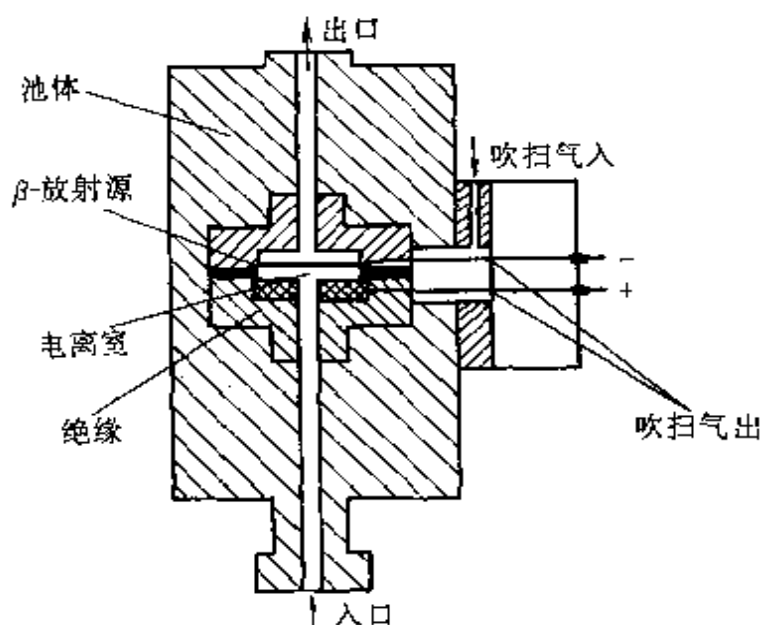


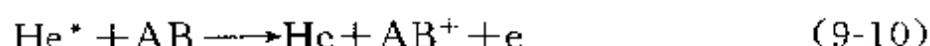
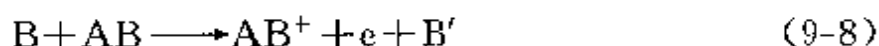
图 9-14 HID 结构示意图

在池体中心的绝缘材料中安放两个电极,负极内接放射源,外接负直流高压电源;收集极为阳极,外接微电流放大器。两电极相距较

近, 以减小池体积。近年 HID 池体积多为 $100 \sim 200 \mu\text{L}$, 可与内径为 0.25mm 以上的毛细管柱连接。放射源通常用氚-钛或氚-钨源, 耐温分别达 225°C 和 325°C 。比活性通常为 $250\text{mCi} \sim 1\text{Ci}$, 灵敏度随活性增加而增大, 吹扫气防止空气渗入。

HID 的工作原理通常认为是基于潘宁效应 (Penning effect), 即电子与稀有气体碰撞形成亚稳态原子, 该亚稳态原子的激发能传递到样品分子或原子; 如果样品分子或原子的电离电位 (IP) 小于亚稳态原子的激发电位, 样品将通过碰撞被电离, 使离子流增大。

当氦载气和被测组分进入 HID 池, 在 β 射线轰击下, 组分分子可直接被电离 [式 (9-8)]; 也可氦先激发成亚稳态, 然后 He^* 与组分分子相撞, 使其电离 [式 (9-9), 式 (9-10)]。



式中 B 、 B' ——分别为高能一次电子和降低能量后的一次电子;

e ——电离产生的二次电子。

因 He^* 的 IP 为 19.8eV , 它可通过式 (9-10) 电离除氦外的所有化合物。在高压电场作用下, 收集的微电流经放大后即信号。

当然, 在电离室中除上述产生信号的电离反应外, 还同时存在着 β 射线、二次电子以及 He^* , 使 He 电离产生基流的反应以及猝灭反应等, 不再讨论。

按上述机理, 除氦以外, 所有化合物在 HID 上应该都是正响应。但实验表明, 在氦载气纯度极高时, H_2 、 Ar 、 N_2 、 O_2 和 CF_4 为负响应, 见图 9-15。显然, 此现象与现机理相悖; 但这不影响它的正常应用。

2. 性能特征和检测条件选择

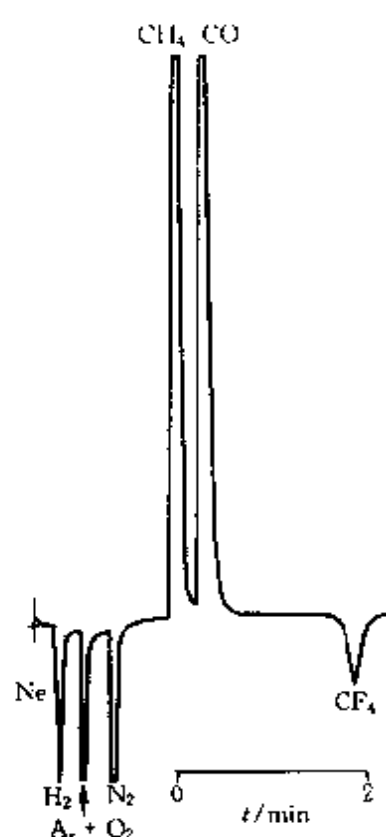


图 9-15 HID 中的特征负响应图

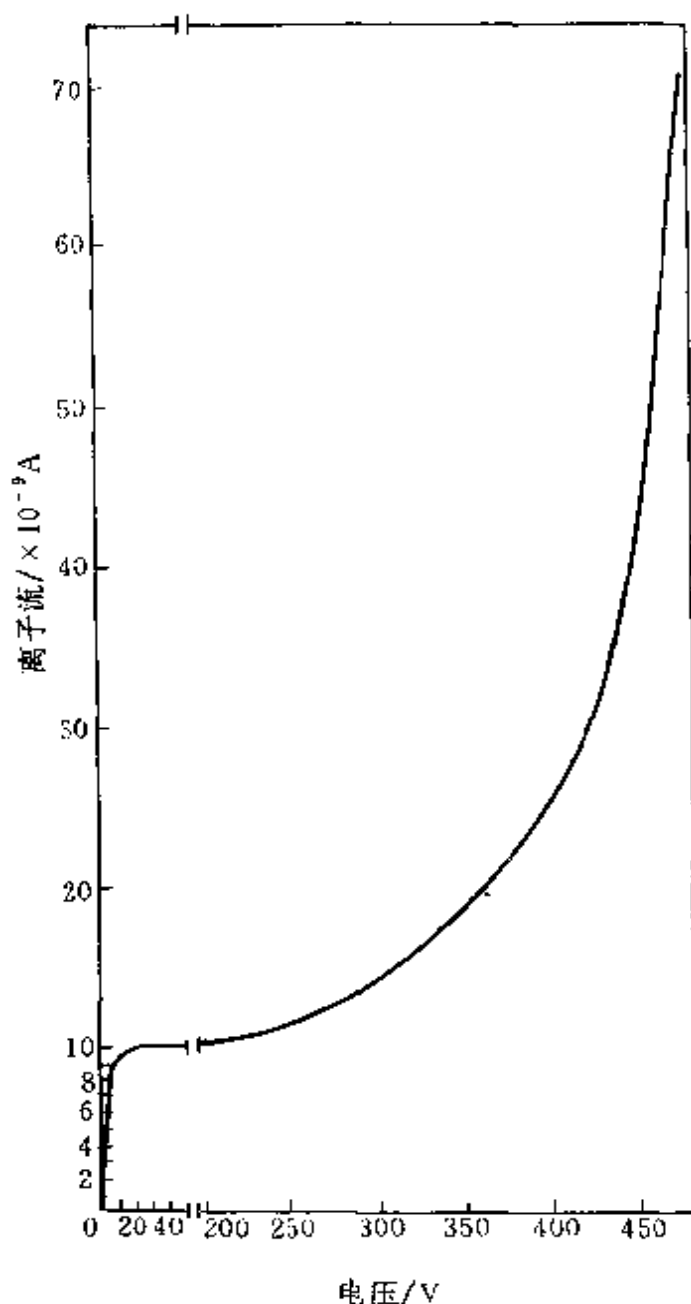


图 9-16 HID 电流-电压曲线

HID 最突出的性能特征是：①ng/g 级的灵敏度和通用性的响应；②操作中必须小心控制污染；③常有异常响应出现。此三特征是相互联系的，且均与检测条件密切相关。载气纯度、色谱柱流失和系统的气密性等均是通过杂质污染方式影响灵敏度；极化电压、载气流速和气密性通过灵敏度变化产生正常和异常响应等。下将讨论这些检测条件的选择，从中加深对性能特征的理解。

(1) 极化电压^[35] 通常 HID 用直流电源。图 9-16 为其电流-电压曲线。电压在 0~20V 间， i 随 V 的增加而线性增大，此为收集区。电压在 20~200V 时，其 i 值保持恒定。这时收集和产生的离子达到平衡，故它不随电压而改变，称饱和区。它噪声和基流小，但仍有稳定和灵敏的响应。对有机物检测限为 pg 级，

线性范围 10^6 ，此区可用于分析。当电压增加至约 200V 以上， i 值随 V 的增加呈指数上升，称倍增区。这是因为能量降低后的一次电子和二次电子被高压电场加速后，能量增大，又参与电离过程。

倍增区是 HID 最常用的电压区，因它灵敏度最高。但这时噪声大，组分浓度稍高即放电，稳定性差，只能测低浓度样品。另外，该区峰易变形，如易产生 M 或 W 形峰。

Todd 等^[37,38]在 HID 上采用了类似 ECD 的恒频率或恒电流变频率的脉冲型电源操作。脉冲幅度 0~500V, 频率 0~300kHz, 最小脉冲宽度 125ns。脉冲操作的优点是降低了噪声和基流, 稳定性增加, 能分析较高浓度的样品。但灵敏度仍低于直流电源型。

(2) 载气纯度和流速 载气纯度对 HID 的响应起着十分重要的作用。载气纯度低, 噪声大、灵敏度低、线性范围窄。

Andrawes^[36]提出考察分子筛柱上 H_2 、Ar、 O_2 和 N_2 是正峰还是负峰, 即可鉴别载气纯度。图 9-17 为氦气纯度对 HID 响应值的影响: 纯度高时, H_2 、Ar、 O_2 、 N_2 为负峰 (曲线 2), 其他化合物出正峰 (曲线 1); 而且, 负、正峰的响应值以及基流 (曲线 3) 均随纯度增加而增大。随着载气纯度下降, 负、正峰及基流也随之降低; 当基流降至最低值前, 负峰开始变正峰时, 在 ED 范围内所有峰均为正峰, 但峰高却明显减小, 基流随纯度下降又逐渐增大。此法既可鉴别载气纯度, 又可优化 HID 检测条件。

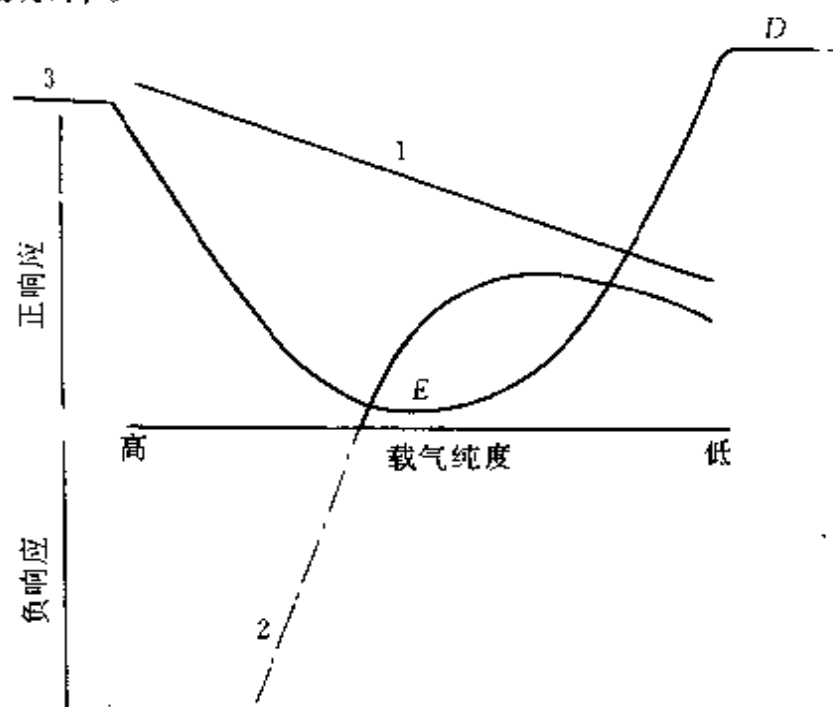


图 9-17 载气纯度对 HID 响应值的影响

HID 响应值与载气流速的关系, 按密封程度而不同: 在密封良好的 HID 中, 响应值和基流均随流速的增加而下降, 表现为浓度型检测器的特征 (图 9-18 曲线 A)。在密封差的 HID 中, 响应值开始时随流

速增加而增大,表现为质量型检测器的特征(曲线B),达一定值后即随流速增加而下降^[36]。所以,应据具体情况调整流速。

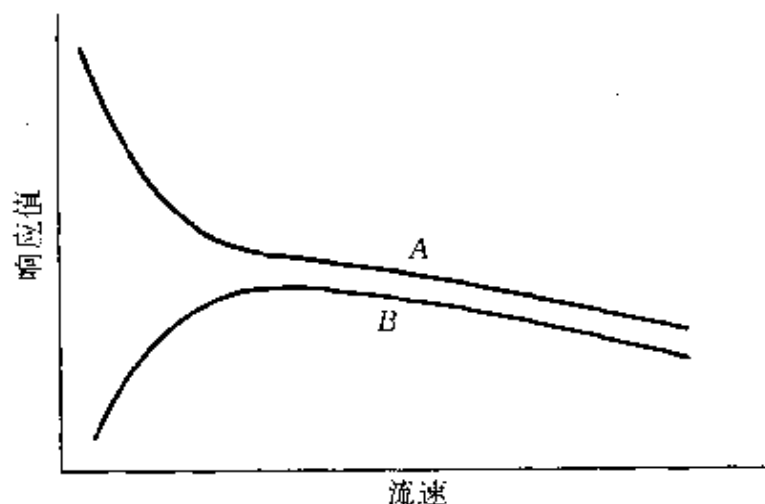


图 9-18 载气流速对 HID 响应值的影响

(3) 色谱柱 由于 HID 具有 ng/g 级灵敏度和通用性响应,不仅要求载气纯度高、气密性好,还要求色谱柱流失小。早期固定液热稳定性差、易流失,故 HID 多用填充吸附柱作气体分析,近年逐渐使用毛细管柱。

弹性石英交联毛细管柱不但分离能力强,而且热稳定性好、柱流失极小。Andrewes^[36]研究了六根色谱柱的柱温与 HID 基流的关系(图 9-19)。柱 1~6 分别是碳分子筛(carbosieve S)柱、涂 2% Carbowax 1500 的碳分子筛柱、三根高分子小球(Porapak Q、Super Q、Chromosorb 101)柱和 Carbowax 20M 交联柱。该图表明:柱 1 流失大,柱 6 流失小。究其原因可能有两方面:①流失与每米柱长的比表面有关,柱 1、3、4、5 固定相的比表面分别为 1000、840、840 和 $35\text{m}^2/\text{g}$,比表面越大,升高温度后解吸杂质越多;②流失与填料的纯净性及耐温性有关,如 Super Q 是 porapak Q 纯化后的产品,故柱 4 基流明显小于柱 3,交联比涂渍型耐温性好,故柱 6 小于柱 2。

(4) 气密性 为防止空气和水渗入 HID 和分离系统,除合理设计、安装,使无泄漏外,通常还用吹扫气保护。如图 9-14 HID 有吹扫气,为防止注射器进样时渗入空气和水,Andrewes 在进样口加了一吹

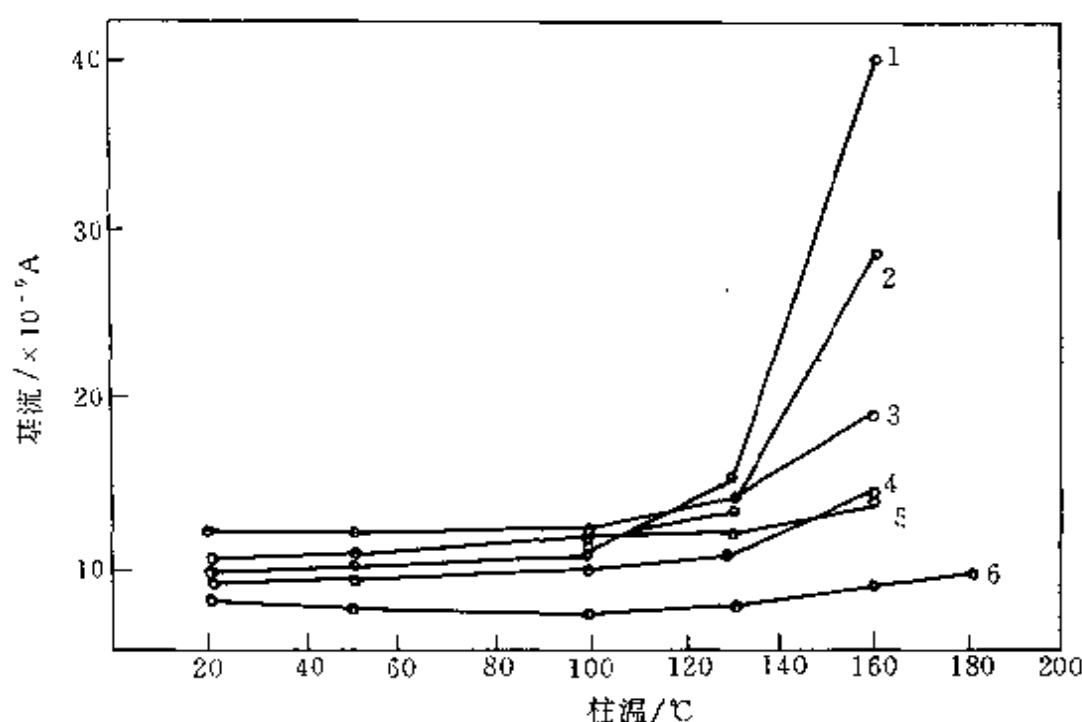


图 9-19 色谱柱柱温与HID基流关系图

扫隔舱，见图 9-20。

综上所述，用超高纯的氮载气、低流失的色谱柱、保持整个系统的良好气密性，是使HID达到高灵敏度的基本必备条件。在最佳条件下，HID灵敏度比FID高50倍，比TCD高500倍。表9-8为某些化合物在HID上的检测限。

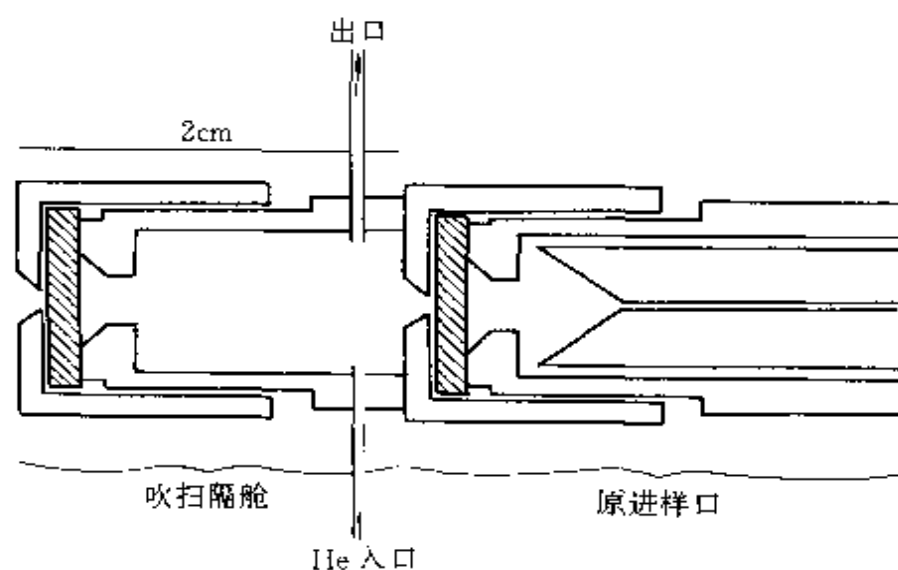


图 9-20 加吹扫隔舱的进样口^[36]

表 9-8 某些化合物在 HID 上的检测限^[39]

化合物	检测限/(ng/g)	化合物	检测限/(ng/g)	化合物	检测限/(ng/g)
氢	3	六氟化硫	0.2	硫化氢	0.1 ^①
氮	2	乙烷	0.1	氧化氮	0.1 ^①
氩	2	乙烯	0.2	水	0.1 ^①
氧	0.5	丙烷	0.2	一氧化二氮	0.1 ^①
一氧化碳	0.5	丁烷	0.2	二氧化硫	0.1 ^①
甲烷	0.6	二氧化碳	0.1	二氧化氮	0.1 ^①

① 按色谱柱无干扰估算。

3. 应用

HID 广泛用于其他气相色谱检测器难以检测的化合物（如无机气体、全氟碳、水、甲酸和甲醛等）的痕量检测。如高纯气中痕量杂质的分析、气体和液体样品中痕量水的检测、某些芳香族化合物和空气中某些污染物的直接测定、以及气相色谱裂解产物的分析等。

二、改性氙电离检测器 (M-AID)

如前所述，AID 与 HID 基本一致，但 AID 只能检测 IP 小于 11.7eV 的化合物。许多气体，如 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等的 IP 均大于 11.7eV，它们在 AID 上无响应。所以，AID 的应用较少，不再讨论。

王清海等^[40,41]研制成功改性氙电离检测器 (modified-AID, M-AID)。它灵敏度高，可用于上述 IP 大于 11.7eV 气体的检测。

图 9-21 为 M-AID 原理示意图。它的工作原理类似 ECD，即检测信号是高基流背景的下降值。纯度大于 6N 的氙载气从 1 进入。Ar 在 β 射线轰击下，部分电离成 Ar^+ 和电子 (e)，部分形成亚稳态 Ar^* ，在电场作用下，基流开始时随场强增加而增大，而后恒定，见图 9-22 曲线 A。

有机分子 (M) 通过渗入室进入检测器，且有足够的浓度，它与亚稳态 Ar^* 碰撞，被电离：



这些二次电子 (e) 在高压电场加速下获得能量，又与有机分子 M 或 M^+ 碰撞，产生三次电子 (e'')，……，这种“雪崩”式反应将产生大量电子，使基流剧增，见曲线 B。固定有机物浓度和场强，即可获得

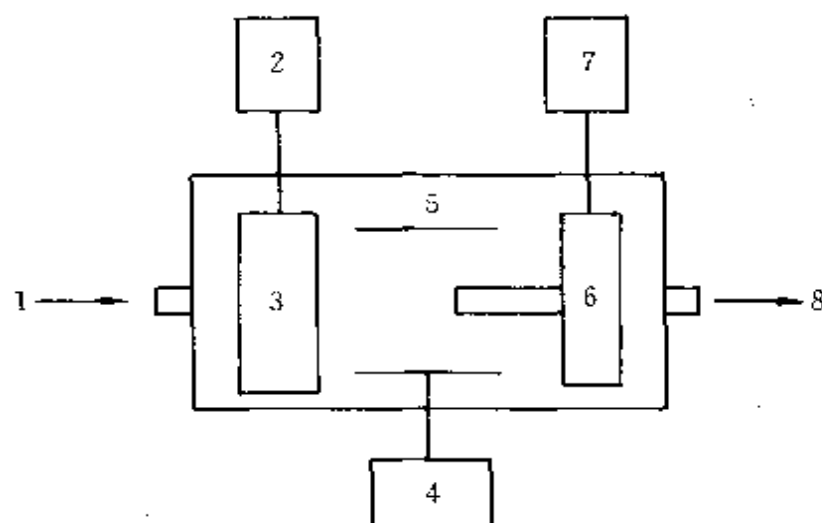


图 9-21 M-AID 原理示意图

1—M-AID 入口；2—有机物储罐；3—渗入室；4—负高压电源；
5— ^{63}Ni 放射源；6—收集极；7—微电流放大器；8—出口

一稳定的高基流。

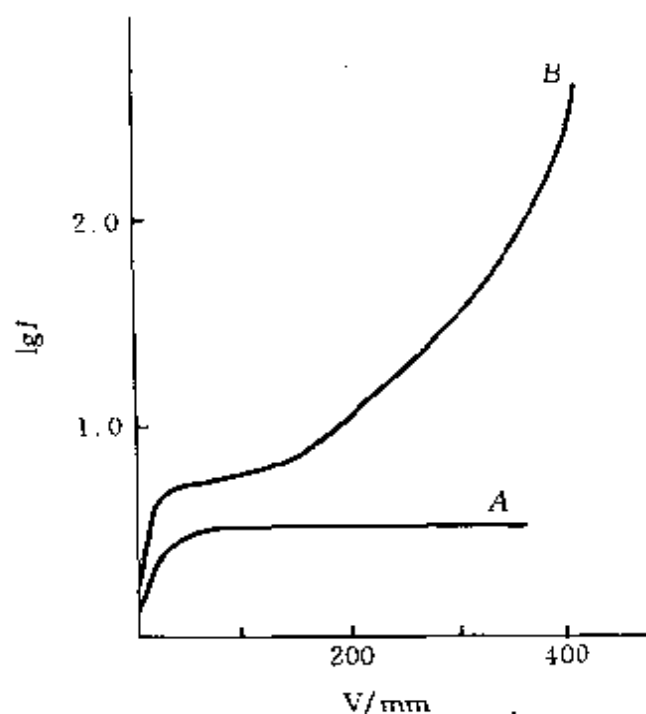


图 9-22 基流-场强关系图

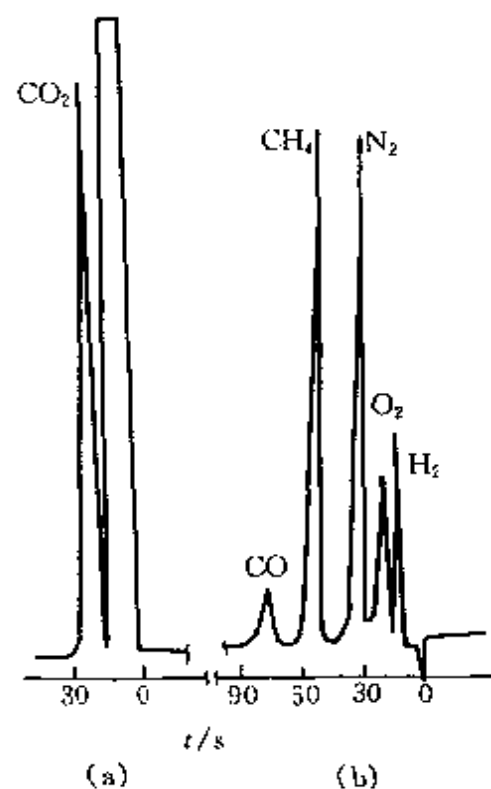


图 9-23 M-AID 典型色谱图
(a) 0.5m×2mm Porapak Q 柱；
(b) 1m×2mm 13X 分子筛柱

当有 IP 大于 11.7eV 的被测组分进入检测器, 它们不但本身不会被电离, 而且还妨碍上述电离过程的发生, 使基流下降, 产生负峰。此峰的大小与进入检测器的物质质量成正比。上述组分在 M-AID 上均是负峰。通过极性转换电路即可变成正峰, 图 9-23 为其典型色谱图, 表 9-9 为两种 M-AID 的检测限。

表 9-9 两种型号 M-AID 的检测限/ $(\mu\text{g/g})^{[41]}$

检测器型号	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2
DHP-05	0.30	0.23	0.43	0.07	1.50	0.09
DHP-05A	0.07	0.06	0.13	0.03	0.55	0.09

M-AID 的灵敏度与基流密切相关; 而基流主要取决于有机物的加入量和场强。要求 M-AID 在高灵敏度操作时, 可适当提高有机物浓度和场强, 如增加载气流速可增大有机物浓度, 场强可调至 $\geq 4000\text{V/cm}$ 。这时, 可对 5N 和 6N 氩气中的杂质进行分析。相反, 在作 4N 氩气中杂质分析时, 则需要降低场强或载气流速, 以降低灵敏度。场强与有机物加入量在一定范围内也可相互补偿, 如当有机物加入量小时, 可适当提高场强, 以达到所需的灵敏度。

三、非放射性 HID

通常 HID 用 β 射线源。同 ECD 一样, 放射源有易被污染等诸多弊端。所以 HID (AID) 出现不久, 就有人研究非放射性 HID。1962 年 Yamane^[42] 首次提出用气体放电代替放射源产生一次电子, 并制成了非放射性 AID。它除了产生一次电子方式不同外, 其他均与 Lovelock 提出的 AID^[30] 相同。以后, 又有了用氮作载气和放电气的非放射性 HID^[43]。但由于稳定性等原因未见商品仪器。近年, 对该类检测器的研究报道较多^[44~50], 比较成熟, 已商品化的有脉冲放电氮电离检测器 (pulsed discharge-HID, PDHID) 和放电电离检测器 (discharge ionization detector, DID)。

1. PDHID

以 Valeo 仪器公司的 PDHID^[33,34] 为例讨论如下。

PDHID 是利用氮中稳定的、低功率脉冲放电作电离源, 使被测组

分电离产生信号。PDHID 是非破坏性检测器，对所有物质，包括氦在内均有高灵敏度的正响应。

(1) 结构和影响响应值的因素

图 9-24 为 PDHID 的结构示意图。它与 PDPID 基本相同。

影响 PDHID 响应值的因素主要有以下几点。

①脉冲放电间隔和功率：PDHID 中放电电极距离为 1.6mm，改变充电时间可改变经过初级线圈的放电功率。充电时间越长、功率越大。一般脉冲间隔为 200~300 μ s，充电时间在 40~45 μ s 时，基流和响应值达最佳。

因放电时间仅约 1 μ s，而脉冲周期达几百 μ s，绝大部分时间放电电极是空载。所以放电区不会造成过热。

②偏电压：在放电区相邻的电极上加一恒定的负偏电压。响应值随偏电压的增加而急剧增大，很快即达饱和。在饱和区响应值基本不随偏电压而改变。PDHID 在饱和区内工作，噪声较低。基流与偏电压的关系同响应值。

③通过放电区的氦流速：氦通过放电区有两个目的：a. 保持放电区的洁净，以便氦被激发；b. 它作为尾吹气加入，以减小被测组分在检测器中的滞留时间。只是它与传统的尾吹气加入方向相反。如果池体积为 113 μ L，对峰宽为 5s 的色谱峰，要求氦流速为 6.8~13.6mL/min，如果峰宽窄至 1s，流速应提高至 34~68mL/min，以保持被测组分在检测器中的滞留时间短至该峰宽的 10%~20%。

(2) 电离方式和性能特征 PDHID 的电离方式尚不十分明朗。综合文献[33, 34]叙述，电离过程有三部分组成：①氦中放电发射出 60~110nm (11.3~20.7eV) 的连续谱带进行光电离（同 PDPID），这是主要的；②被高压脉冲加速的电子直接电离组分 AB，产生信号，或直

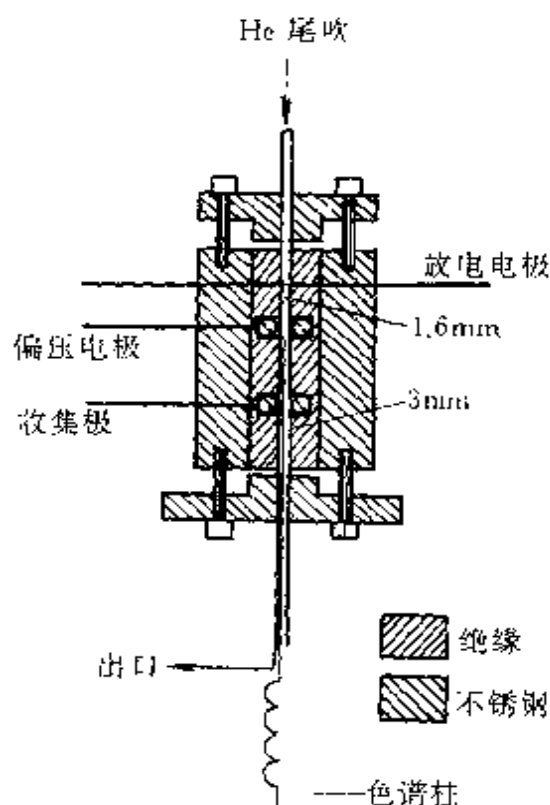


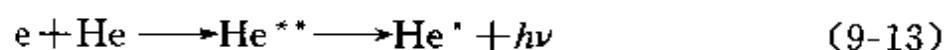
图 9-24 PDHID 结构示意图

表 9-10 某些化合物在三种检测器上的相对摩尔响应值 (甲烷=1.00)

化合物	HID	PDHID	HPID ^①	化合物	HID	PDHID	HPID ^①
H ₂	0.35	0.19	2.01	C ₂ H ₄	1.94	1.40	0.78
N ₂	0.47	0.40	0.42	C ₃ H ₈	2.35	2.48	0.57
Ar	0.53	0.60	0.49	C ₄ H ₁₀	2.65	3.23	—
O ₂	0.65	0.59	0.36	CO ₂	3.29	0.98	0.27
CO	0.71	0.51	0.42	H ₂ S	3.06	1.65	—
CH ₄	1.00	1.00	1.00	N ₂ O	3.29	0.92	0.34
SF ₆	1.11	0.89	0.22	SO ₂	3.29	1.61	0.75
C ₂ H ₆	1.65	1.85	1.12				

① 氦光电离检测器 (R. R. Freeman and W. E. Wentworth, Anal. Chem. 1971, 43: 1987)。

接电离载气和杂质产生基流；③亚稳态氦与组分反应电离产生信号，或与杂质反应电离产生基流。产生信号的电离反应如下：



PDHID 与 PDPID 实际上无区别。但它与另一些氦放电 PID (如

HPID) 却有一定差别。表 9-10 为某些化合物在三种检测器上的相对响应值。可以看出, PDHID 的响应与 HID 基本一致, 而与 HPID 有一定差别。PDHID 为浓度型检测器, 其响应值与载气流速成反比, 见图 9-25。PDHID 的电离效率和相对灵敏度均稍低于 HID, 见表 9-11。PDHID 对所谓永久性气体 (Ne、H₂、Ar、O₂、N₂、CH₄、CO 等) 均为正响应, 这与 HID 不同。表 9-12 为不同温度、不同文献 PDHID 对永久性气体的检测限。

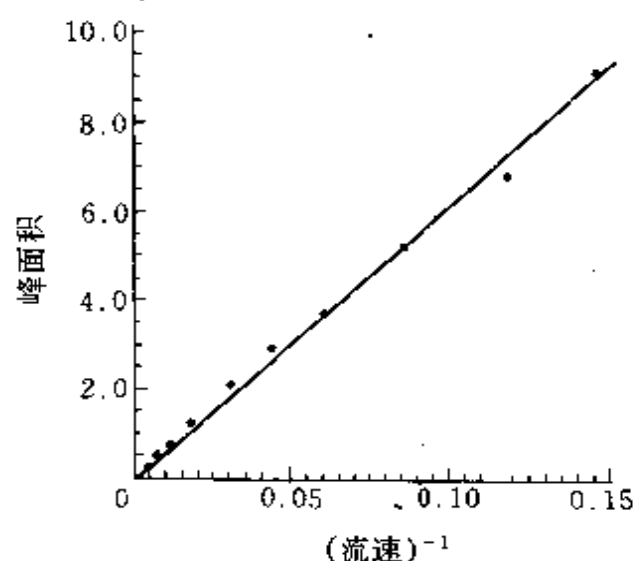


图 9-25 PDHID 响应值与载气流速关系图

表 9-11 某些电离检测器的电离效率和相对灵敏度

项 目	FID	HPID	HID	PDHID
表观电离效率 (丙烷)	0.000005	0.003	0.05	0.0007
噪声/A	1×10^{-14}	4×10^{-11}	2.5×10^{-12}	1.2×10^{-13}
电离/噪声	5×10^8	7.5×10^9	2×10^{10}	5.8×10^8
相对灵敏度	1.0	0.15	40	12
线性范围	10^7	10^4	10^4	10^5
气体	Air/H ₂	He	He	He
被测物质	大多数有机物	通用性	通用性	通用性

表 9-12 永久性气体的检测限

气体种类	检测限/pg			气体种类	检测限/pg		
	25℃ ^[34]	100℃ ^[34]	95℃ ^[33]		25℃ ^[34]	100℃ ^[34]	95℃ ^[33]
氟	39.8	42.4	1.4	氮	3.28	1.58	1.9
氢	0.23	0.31	0.04	甲烷	2.47	1.02	0.1
氩	1.68	2.48	0.8	一氧化碳	—	3.25	0.7
氧	2.46	2.48	0.8				

2. DID

DID 的结构和工作原理与 PDHID 基本相同, 也有放电和电离二个区, 既分开又相通。但 DID 采用直流氦电晕放电代替放射源。它也是以光电离为主要电离机理, 但也有其他方式, 如电子轰击等参与电离过程。现已有多家公司生产商品仪器, 如 Gow-Mac 仪器公司、ATI Unican 公司, Finigan/Gas 公司和 Toshniwal 仪器公司等。Talasek 和 Schoenke^[31] 比较了 HID、DID 和 MSD 在作痕量气体分析时的性能, 表 9-13 为其检测限。表 9-14 为它的优、缺点的综合比较, 总的评价 DID 优于 HID。

表 9-13 不同检测器对六种气体的检测限 (nL/L)

气体种类	HID	DID	MSD	气体种类	HID	DID	MSD
H ₂	5	50	—	CO	25	5	10
O ₂	50	10	1	CH ₄	5	5	10
N ₂	10	10	1	CO ₂	5	15	0.1

表 9-14 三种检测器性能综合评价^[51]

检测器	优 点	缺 点
HID	1. 对氢最灵敏	1. 对氧灵敏度差 2. 主组分对杂质测定有影响 3. 稳定性较差
DID	1. 稳定性很好 2. 灵敏度高	1. 对氢灵敏度差 2. 氧为主组分时对杂质测定有影响
MSD	1. 灵敏度最高 2. 稳定性最好 3. 主组分对杂质测定影响最小 4. 可作未知杂质鉴定	1. 价昂 2. $m/z > 10$

第四节 表面电离检测器

表面电离检测器 (surface ionization detector, SID) 是近十余年迅速发展起来的高灵敏度、高选择性检测器。它的响应是基于发射体表面的正离子表面电离。SID 对某些化合物的灵敏度高于 FID 和 NPD, 特别适于含氮化合物的检测。它在化学和化学药物工业、生物医学等领域分析中有着广阔的前景^[52]。

60 年代, 前苏联学者就对有机物的表面电离进行了研究。70 年代末至 80 年代初, 在研究表面电离机理的过程中, 发现 NPD 为负离子表面电离; 对正离子表面电离深入研究的结果开发了 SID。1985 年日本 Fujii 和 Arimoto^[53]报道铂发射体 SID 以后, 岛津首次推出了商品仪器。近年, Kishi 等^[54]又提出了称之为第二代的高温 SID。

一、结构和工作原理

图 9-26 为铂发射体 SID 结构示意图。喷嘴和收集极间有螺旋形铂丝, 其两端分别接内、外收集极。环形极化极加 +200V, 收集极相对于极化极即为 -200V, 以收集正离子流。用 He 作载气时, 再通入空气, 使发射体处于氧化环境中。电加热铂丝, 温度用电源控制器调节。经柱分离后的有机分子经喷嘴流出, 撞击到白炽的金属表面, 先经热分解成游离基, 解吸分子的电子转移至金属表面形成正离子, 产生正热离子发射电流 (J_s)。它与发射体温度 (T)、电离效率 [$\beta_s(T)$] 以及金属表面上化学分解得到游离基的产率 [$Y_s(T)$] 有关:

$$J_s(T) = N \cdot Y_s(T) \cdot \beta_s(T) \quad (8-15)$$

式中 N ——有机分子束。

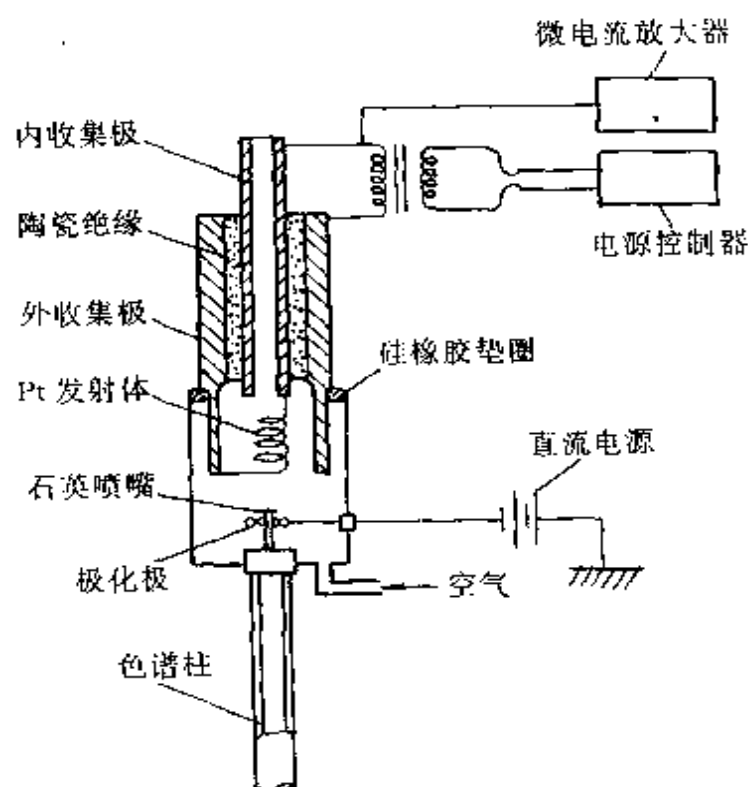


图 9-26 Pt-SID 结构示意图

为了得到较高的灵敏度，希望发射体表面要有好的裂解性能，以得到较高的 $Y_s(T)$ 值； $\beta_s(T)$ 又与金属表面功函、温度、正离子和中性分子统计质量比等参数有关。用高功函发射体可得到较高的 $\beta_s(T)$ 值。另外， $\beta_s(T)$ 值还与被测分子的电离能 (IE) 密切相关，所以 SID 的选择性高。

近年 Kishi 等^[54]报道了高温表面电离 (hyperthermal surface Ionization, HIS)。它是用超声自由射流膨胀技术使分子动能增加，引起金属表面电离效率大大改善，从而使灵敏度显著提高。它用氧化铼 (ReO_2) 代替 Pt 作发射体，加热至 900°C 左右。它对氧的灵敏度比 Pt-SID 高 800 倍，但选择性下降，图 9-27 为 Re-SID 结构示意图。

二、性能特征和应用

表 9-15 为 SID 与其他检测器性能比较。含氮化合物中，SID 对胺类的灵敏度最高，其响应大小顺序是叔胺 > 仲、季胺 > 伯胺，见表 9-16。

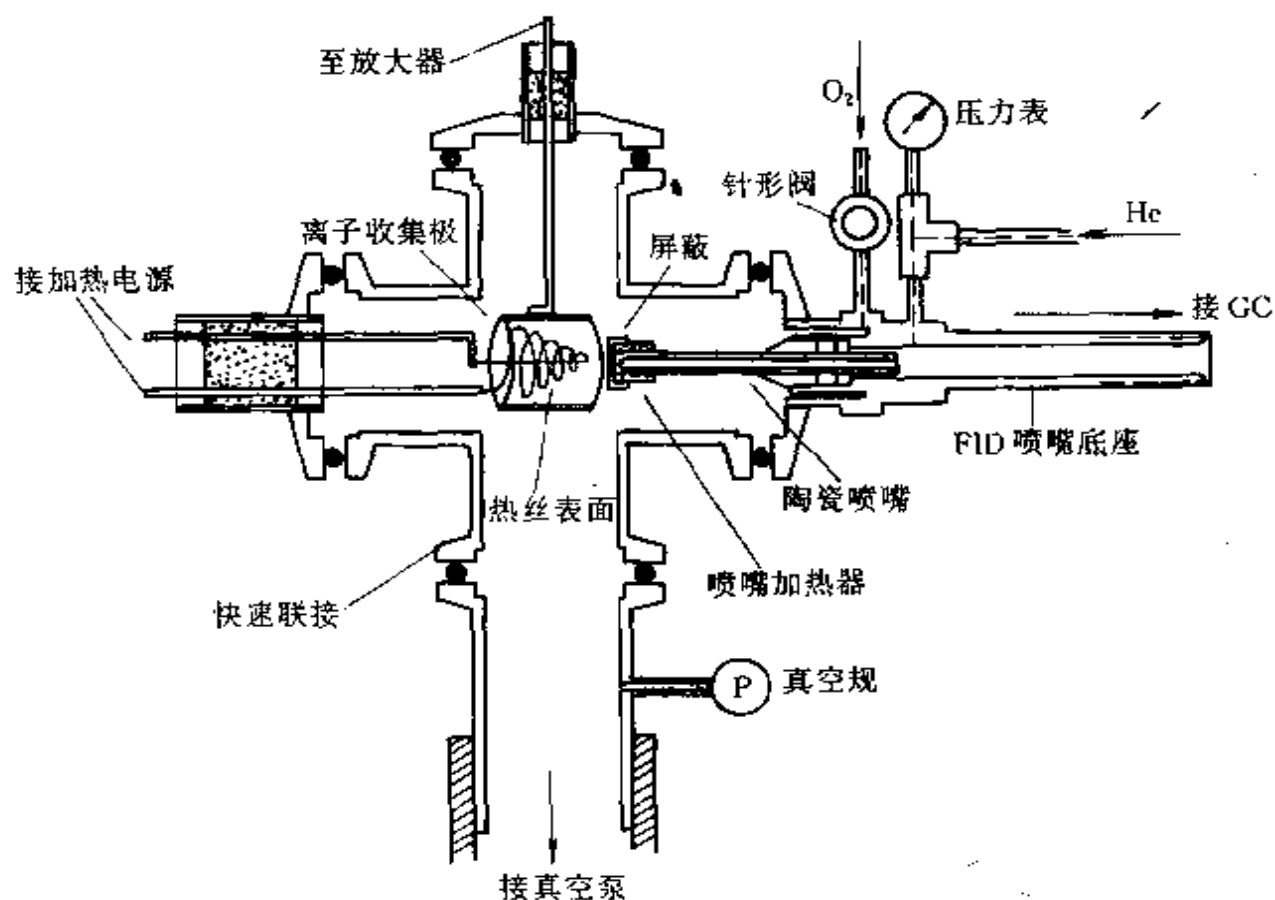


图 9-27 Re-SID 结构示意图

表 9-15 SID 与其他检测器性能比较

项目	FID	NPD	Pt-SID	Re-SID
原理	H ₂ /O ₂ 火焰 2000℃等离子体	负表面电离 700℃碱金属盐	正表面电离 550℃Pt 发射体	正表面电离 900℃ReO ₂ 发射体
灵敏度 C/g(X) ^①	0.015	0.2	1.58 (7.7×10 ⁻⁴) ^③	(0.64)
检测限 g/s(X)	3×10 ⁻¹²	5×10 ⁻¹⁴	1×10 ⁻¹⁴ (1.3×10 ⁻¹¹)	(1.6×10 ⁻¹²)
选择性 g/g(X/C) ^②	—	7×10 ⁴	5.3×10 ⁵ (3×10 ³)	(5.3×10)
线性范围	2×10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴ (10 ⁴)	(10 ⁴)

① FID, NPD, Pt-SID 和 Re-SID 的 X 分别为：正-丙烷、偶氮苯、三丁胺和甲苯。

② NPD、Pt-SID 和 Re-SID 中的 C 分别为：丙酮、十二烷和己烷。

③ 化合物与 Re-SID 同。

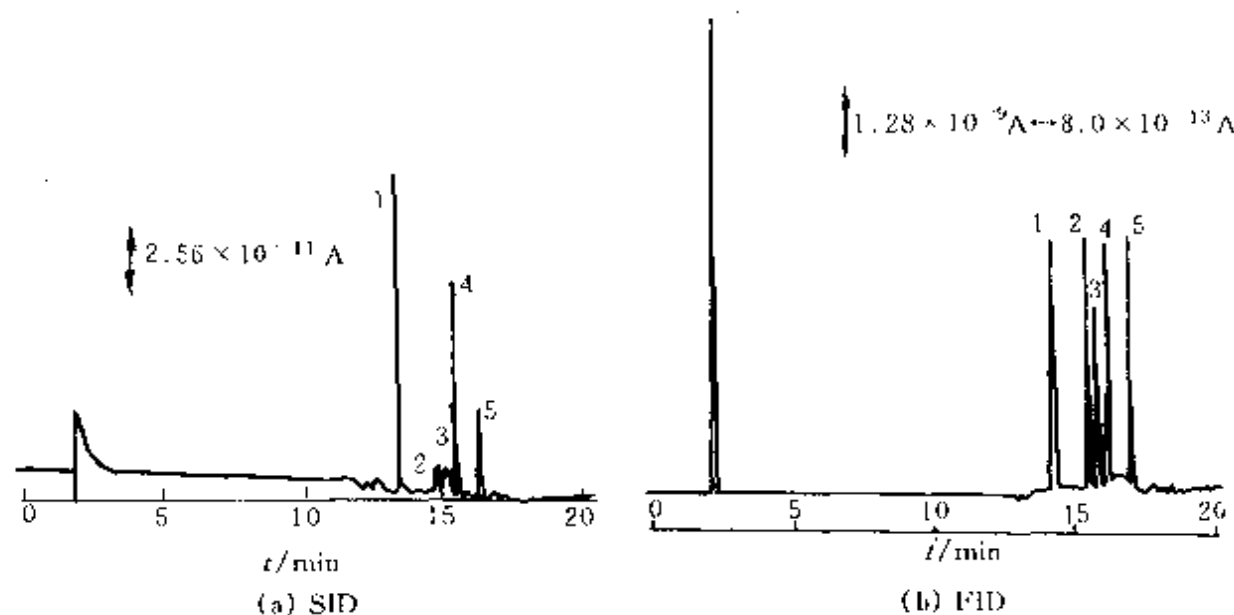
SID 已用于含氮化合物、芳烃、多环芳烃、甾族化合物和萜烯类化合物的痕量检测。

表 9-16 SID 对胺类响应的性能特征^[56]

胺	电离效率	灵敏度/ (C/g)	检测限/ (g/s)	动态 范围	选择性 (对酮)	$I_{SID}^{(1)}$ I_{FID}
叔胺				10^8	$10^6 \sim 10^8$	
二丙基炔丙基胺	1.3×10^{-1}	7.2	2.7×10^{-14}			10000
三丙基胺	1.8×10^{-1}	6.0	3.3×10^{-14}			8000
三丁基胺	1.6×10^{-2}	3.0	6.6×10^{-14}			6000
三乙基胺	2.0×10^{-2}	2.1	9.0×10^{-14}			4000
仲胺				10^6	$10^6 \sim 10^5$	
二戊胺	2.5×10^{-2}	2.9×10^{-1}	3.4×10^{-13}			100
二异戊胺	1.8×10^{-2}	1.4×10^{-2}	7.0×10^{-13}			488
二异丁胺	2.8×10^{-2}	3.3×10^{-2}	3.0×10^{-12}			80
二乙胺	1.4×10^{-3}	3.0×10^{-2}	3.3×10^{-12}			90
伯胺				10^5	10^4	
己胺	8.0×10^{-5}	2.8×10^{-3}	3.4×10^{-11}			30
烯丙胺	2.5×10^{-5}	1.4×10^{-3}	1.0×10^{-10}			5
丁胺	3.5×10^{-5}	3.5×10^{-4}	2.8×10^{-10}			70
季胺盐					$10^6 \sim 10^5$	
氯化四乙胺	2.5×10^{-3}	1.5×10^{-1}	1.0×10^{-13}	10^6		3000
溴化四乙胺	4.5×10^{-3}	1.9×10^{-1}	1.0×10^{-13}	10^6		4000
二酰胆碱	2.5×10^{-4}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-11}	10^5		2000

① 同时分别记录的 SID 和 FID 信号比。

值得注意的是 NPD 和 ECD 为元素或基团选择性检测器，而 SID 在某种程度上是物质选择性检测器。如单萜混合物中，SID 仅对 α -蒎烯选择性响应，而 β -蒎烯、月桂烯、葑烯和桉烯，尽管其分子式也是

图 9-28 SID 对 α -蒎烯的选择性1— α -蒎烯；2— β -蒎烯；3—月桂烯；4—葑烯；5—桉烯

$C_{10}H_{16}$, 却无选择性, 见图 9-28。

第五节 离子迁移率检测器

离子迁移率检测器 (ion mobility detector, IMD) 是利用气相电离和电泳技术相结合, 对痕量有机物进行检测的色谱检测器。它是高灵敏度的通用型或可调选择性的独特检测器, 现已广泛用于环境分析、药物、工业大气毒物的检测等领域。

1970 年, Cohen 和 Karasek^[57]首次使用常压离子迁移率波谱仪 (IMS) 作痕量有机分析, 当时称等离子体色谱法 (PC)。至 80 年代, 由于低流失弹性石英交联毛细管柱的出现、电离池体积的减少和毛细管柱可直接插入电离室等改进, 使 IMS 的性能更为完善。用它连续监测特定迁移率或迁移窗的各个离子或簇离子, 就得到连续的色谱图, 此时 IMS 即为 IMD。

一、结构和工作原理^[53]

图 9-29 为 IMS 结构示意图^[59]。它可分成五部分: 电离区、离子-分子反应区、离子闸门区、离子迁移区和离子收集区。

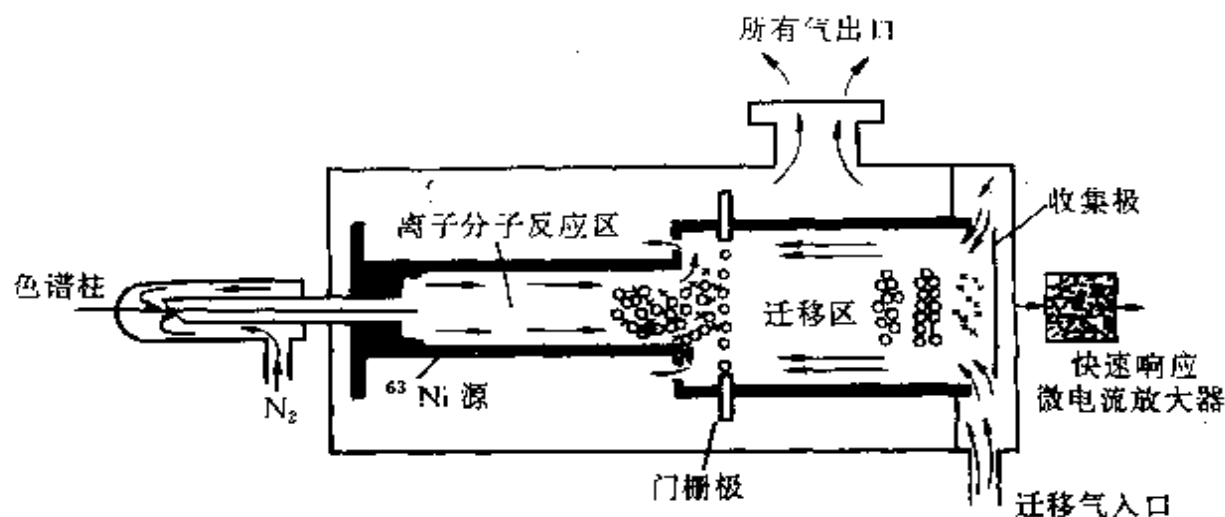


图 9-29 IMS 结构示意图

1. 电离区

该区是将载气电离, 然后与反应气反应形成反应离子。电离源可用常压电离源。如放射源、光电离和电喷雾电离源等。 ^{63}Ni 放射源是

IMD 中最常用的电离源, N_2 作载气时, 它放出的射线可使 N_2 电离成 N_2^+ , 同时放出热电子。然后该正离子和电子可与检测器中痕量的 H_2O 、 NH_3 和 NO 反应, 产生稳定的二次簇离子, 称反应离子。 ^{63}Ni 源产生的正反应离子有 $(H_2O)_nNH_4^+$ 、 $(H_2O)_nNO^+$ 和 $(H_2O)_nH^+$ 。同样, 电子被 O_2 、 H_2O 和 CO_2 俘获, 可形成下负反应离子: $(H_2O)_nO_2^-$ 和 $(H_2O)_n(CO_2)_mO_2^-$ 。

2. 离子-分子反应区

被测组分进入 IMD, 即与上述正、负反应离子产生离子-分子反应, 得到产物离子, 如单体离子和二聚物离子等。正离子-分子反应得正产物离子, 负离子-分子反应得负产物离子。

3. 离子闸门区

电离和离子-分子反应是处于一个电场中, 在电场作用下, 向迁移区方向移动, 但至离子闸门区被截止。离子闸门的作用是瞬间打开, 如 0.2ms, 各离子进入迁移区后立即关闭, 待这些离子在迁移区完成一次迁移如 20ms 后, 再打开, 第二次各离子进入迁移区, …… , 如此反复开、关, 用闸门频率来控制迁移区的时间间隔。

4. 离子迁移区

各种离子进入迁移区, 在电场加速下, 向收集极方向迁移, 与逆向流动的迁移气分子相撞。平衡时不同离子有不同的迁移速度 (ν), 它与电场强度 (E) 成正比, 其比例系数 (K) 称离子迁移率常数:

$$\nu = KE \quad (9-16)$$

离子迁移率常数 K 又与离子的电荷 (Z)、质量 (m)、中性漂移气体的质量 (M), 漂移气的温度 (T) 和密度 (N), 以及离子-分子相互作用横截面 (Ω_0) 有关。

在温度、压力、电场强度和漂移长度固定时, 离子通过漂移区的时间 (t) 与减小质量 ($\mu = mM/(m+M)$) 的平方根、 Ω_0 成正比与离子电荷 (Z) 成反比:

$$t = c' \frac{\mu^{1/2} \Omega_0}{Z} \quad (9-17)$$

式中 c' 是常数。

未被电离的分子，由逆向流动的迁移气体带出迁移区。

5. 离子收集区

该区是收集通过迁移区的离子流。它的设计取决于得到离子迁移波谱的方法。最常用的方法是直接记录产物离子迁移时间与离子强度的波谱。因离子迁移时间以 ms 计，故要求快速响应放大器，并取这些波谱的平均值以增大信噪比。第二种方式是干涉仪法，它可提高 IMS 的分辨率和灵敏度。因时间是分散的，还可利用一般响应的放大器得到干涉图。此干涉图经傅里叶变换后，即得通常 IMS 波谱图。

IMD 得到连续的、有一定时间间隔的 IMS 波谱图，即保留时间-离子流强度-迁移时间三维图。与 MSD 的三维图相似，该三维图也可分解成二种二维图：离子流强度-迁移时间图称 IMS 波谱图；离子流强度-保留时间图称色谱图。图 9-30 为 $C_1 \sim C_4$ 烷烃的 IMS 图及其色谱图。

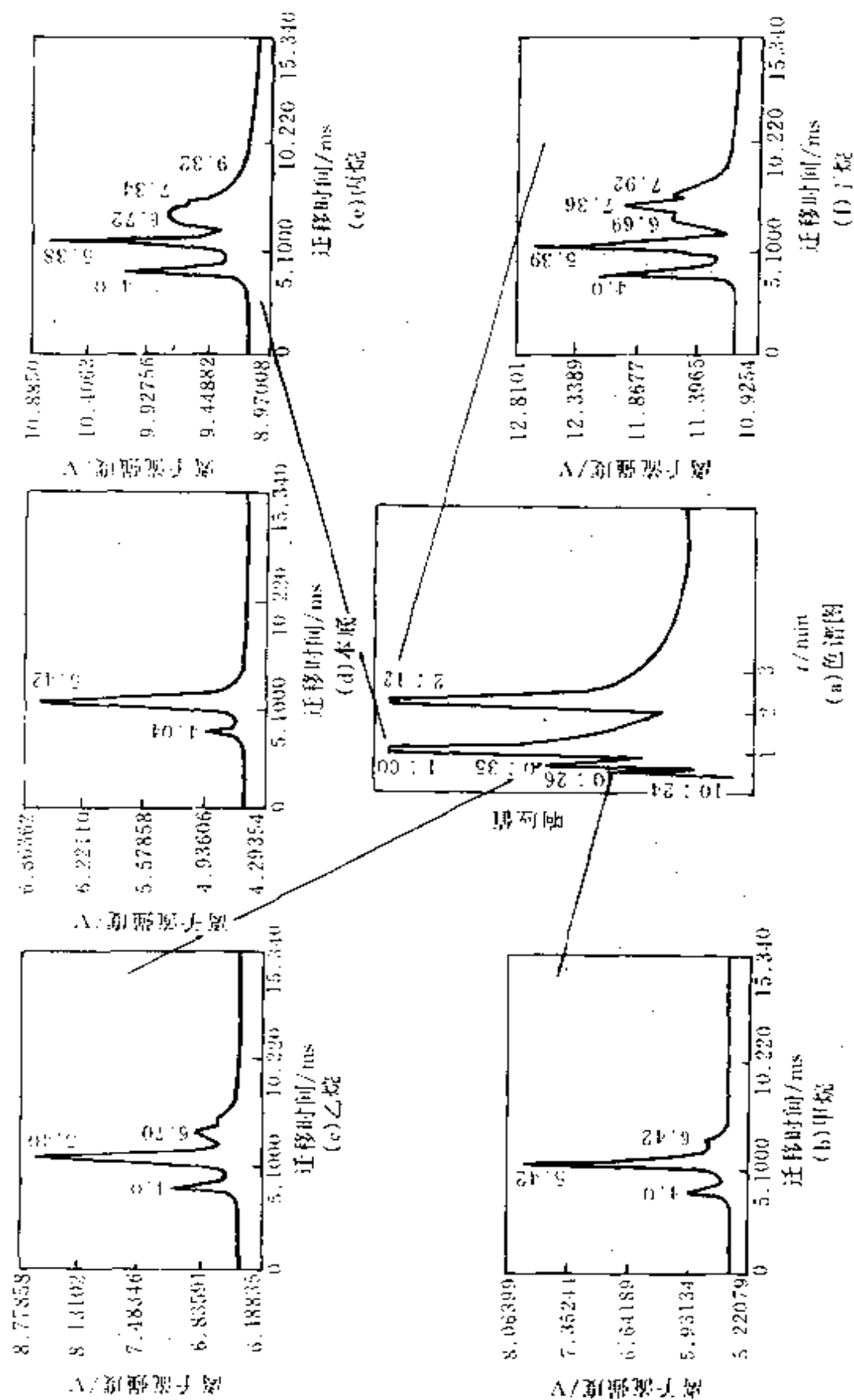
二、性能特征和应用

IMD 灵敏度高，检测方式多样，可用于多种色谱领域。

(1) 灵敏度高 IMD 的灵敏度高于 FID 和 PID，与 ECD 相当。它噪声低达 $5 \times 10^{-15} A$ 。对三丁胺等的检测限可达 0.2Pg。用 IMD 检测空气中 TNT 含量，其灵敏度比一般炸药检测器高 10~100 倍，达 pg 级。

(2) 检测方法多样 IMD 可作非选择性、也可作选择性检测；可检测正离子，也可检测负离子。在非选择性正离子方式操作时，IMD 的响应类似 FID，且灵敏度也高于后者。但对各类有机物的响应因子 IMD 变化较大。胺、有机磷酸酯和有机硫化合物等质子亲合力大的化合物，在 IMD 正型操作时灵敏度很高。IMD 的非选择性负离子型响应与 ECD 十分相似。因前者比后者多了负离子强度和迁移时间关系的信息。所以 IMD 的选择性优于 ECD，如 IMD 可从大量氯化物中选择性地检测痕量溴化物。图 9-31 为 62ng 多氯联苯与 5ng 4,4'-二溴联苯混合物在非选择性和选择性方式时的色谱图比较^[60]。选择性方式，仅二溴联苯峰。

由于 IMD 具有高选择性特性，随之带来了对色谱柱的分离要求可

图 9-30 C₁~C₄ 烷烃的 IMS 图 (b) ~ (f) 和色谱图 (a)

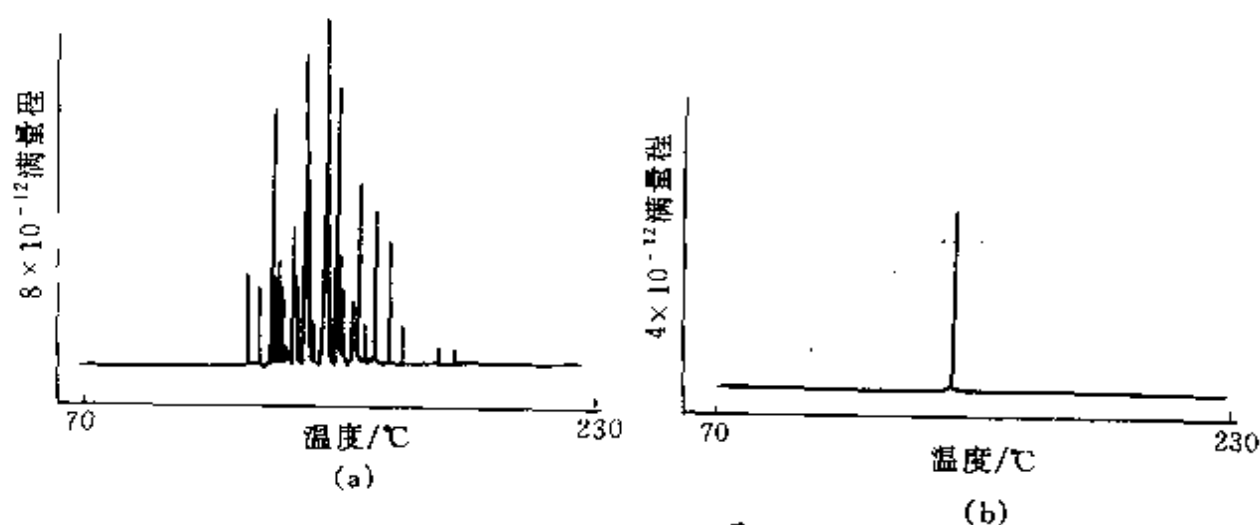


图 9-31 多氯联苯中二溴联苯的非选择性 (a) 和选择性 (b) 检测比较
降低、样品前处理可简化、甚至省略的优点。图 9-32 为未经净化和衍生化处理的土壤提取液中 2,4-二氯苯氧乙酸的非选择性和选择性检测色谱图比较^[51], 选择性方式明显排除了干扰。

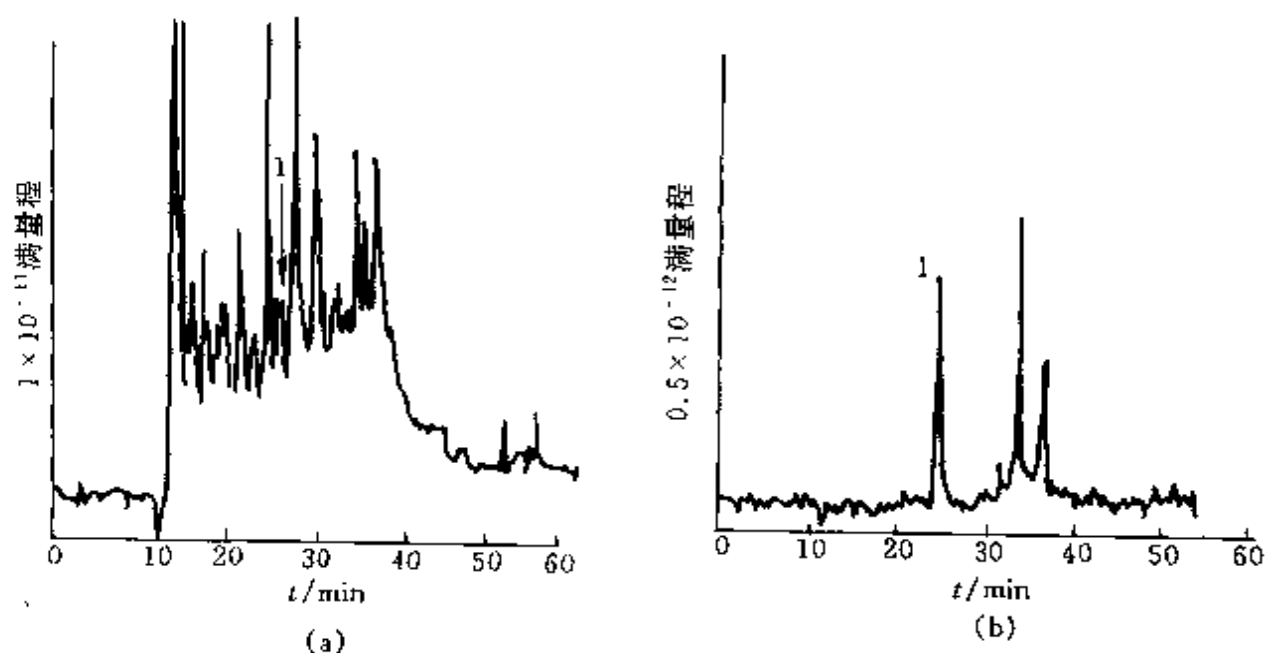


图 9-32 未前处理样品的非选择性 (a) 和选择性 (b) 检测比较
1—2,4-二氯苯氧乙酸

(3) IMD 除用于 GC 外, 也可用作 SFC 和 LC 的检测器。如用于 SFC 中检测甾族化合物、鸦片制剂、二甲基聚硅氧烷; 在 LC 中检测止痛药、对羟基苯甲酸等。

第六节 化学发光检测器

化学发光检测器 (chemiluminescence detector, CLD) 是先将被测组分分解成发光反应中的反应物, 然后与反应试剂反应形成激发态分子, 发光而被检测。它属分子发射检测法。近年已发展成气相色谱检测器之一^[62,63]。CLD 与其他检测器相比, 有以下优点: ①因它背景光十分弱, 是暗背景发光, 所以灵敏度高; ②它仅对被测组分有响应, 其他组分无响应, 所以选择性好; ③样品可直接分析, 使分析方法简化, 特别是可省去复杂、费时的样品前处理。CLD 的缺点是: ①价格较高; ②使用的反应气或化学发光反应产物经常是危险性的气体。

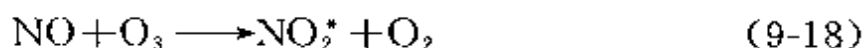
CLD 按其发光机理可分为三类, 见表 9-17。下将对前两类进行讨论。其他化学发光检测器参考文献[63, 64]。

表 9-17 气相色谱化学发光检测器

检测器种类	被分析化合物	反 应
氧化氮/臭氧检测器 热能分析器	N-亚硝基化合物	$\text{N}-\text{NO} \longrightarrow \text{NO}$ $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$ $\text{NO}_2^* \longrightarrow \text{NO}_2 + h\nu$
氧化还原化学发光	硝基化合物 含氮化合物 不含氮的各种化合物	$\text{R}-\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}$ $\text{R}-\text{N} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}$ $\text{还原溶质} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{氧化态}$ $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + h\nu$
硫化学发光检测器 氟诱导化学发光	还原性硫化物	$\text{R}_2\text{S} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{HF}^* \longrightarrow \text{HCSH}^* \longrightarrow \text{HCF}^*$ $\text{HF}^* \longrightarrow \text{HF} + h\nu$
臭氧诱导化学发光	还原性硫化物	$\text{R}_2\text{S} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{SO}_2^*$ $\text{SO}_2^* \longrightarrow \text{SO}_2 + h\nu$
氯的氧化物诱导发光	硫化氢/甲硫醇	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_3\text{SH} + \text{ClO}_2 \longrightarrow \text{S}_2^*$ $\text{S}_2^* \longrightarrow \text{S}_2 + h\nu$
其他化学发光检测器 烯烃选择性 卤素选择性	烯烃/其他烃 多氟代烃	$\text{C}=\text{C} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{氧化产物} + h\nu$ $\text{RX}_2 + \text{Na} \longrightarrow \text{RX} + \text{NaX}$ $\text{RX} + \text{Na} \longrightarrow (\text{R}) + \text{NaX}^*$ $\text{NaX}^* + \text{Na} \longrightarrow \text{NaX} + \text{Na} + h\nu$
“活性氮”	烃	$\text{C}_x\text{H}_y + \text{N} \longrightarrow \text{CN}^*$ $\text{CN}^* \longrightarrow \text{CN} + h\nu$

一、氧化氮/臭氧检测器 (nitric oxide/ozone detector)

臭氧能与多种无机和有机物反应发光。初期曾用此发光对大气中臭氧、NO 或 NO₂ 进行监测。气相色谱氧化氮/臭氧检测器是基于氧化氮和加入的过量臭氧反应,形成激发态 NO₂^{*},然后 NO₂^{*} 迅速衰变到基态,发射出红和近红外光谱 ($\lambda \geq 600\text{nm}$):



烯烃、一氧化碳和硫化物在此条件下与臭氧反应发出兰色光,所以,用红滤光片仅让 NO₂^{*} 发射光透过,用光电倍增管接收,放大至记录器记录。

按被测化合物含氮或不含氮,氧化氮/臭氧检测器又分为两种:TEA 和氧化还原化学发光。

1. 热能分析器 (thermal energy analyzer, TEA)

利用氧化氮/臭氧检测器化学发光的第一个气相色谱检测器是 TEA。图 9-33 为其系统示意图。经分离后的 N-亚硝基化合物在裂解室中约 300℃ 下催化分解成 NO,其他含氮化合物除亚硝酸酯外,都不形成 NO。因化学发光与压力成反比,故将反应室接真空泵抽真空。在真空抽吸下,所有分解产物进入 -150℃ 的冷阱,NO 蒸汽压高,可通

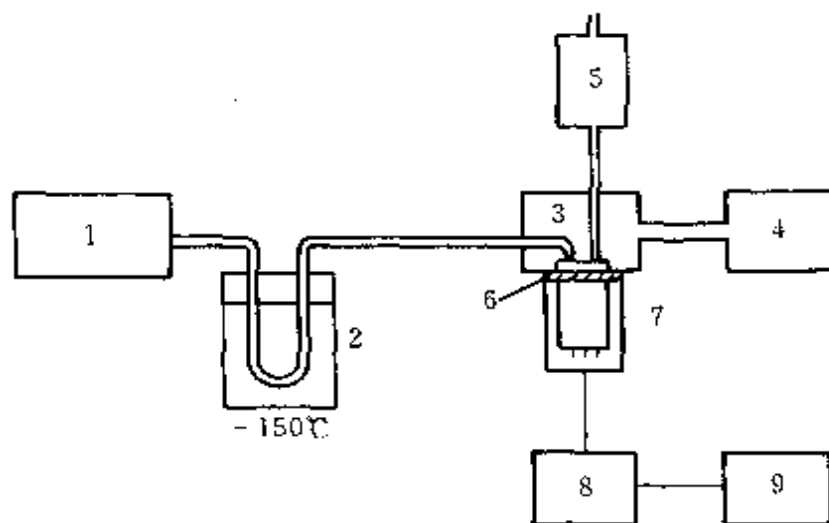


图 9-33 TEA 系统示意图

1—裂解室; 2—冷阱; 3—反应室; 4—真空泵; 5—臭氧发生器; 6—滤光片;
7 光电倍增管; 8—放大器; 9—记录或数据处理系统

过冷阱进入反应室与从臭氧发生器来的臭氧反应、发光，透过滤光片被光电倍增管检测。其他分解产物留在冷阱中。所以，TEA 对 *N*-亚硝基化合物具有极高的选择性。它对亚硝胺的检测限达 1ng，线性范围 10^5 。TEA 对亚硝基的相对摩尔响应在 1 左右，随化合物的结构稍有差异，见表 9-18。

表 9-18 不同 *N*-亚硝基化合物的亚硝酰基相对响应值

<i>N</i> -亚硝基化合物	分子量	每个亚硝酰响应	
		响应 (积分单位)	相对值
<i>N</i> -亚硝基二甲胺	74	18.1	1.00
<i>N</i> -亚硝基二乙胺	102	19.4	1.07
<i>N</i> -亚硝基二丙胺	130	19.8	1.09
<i>N</i> -亚硝基二苯胺	198	20.1	1.11
<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -乙基苯胺	150	18.6	1.03
9-亚硝基咪唑	196	17.6	1.03
<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基氨基甲酸乙酯	132	18.8	1.04
<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -苯基苯胺	212	16.7	0.92
<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基甘氨酸乙酯	146	17.5	0.97
<i>N</i> -甲基- <i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -硝基胍	147	18.4	1.02
<i>N</i> -亚硝基哌啶	114	21.2	1.17
二亚硝基哌嗪	144	15.7	0.87

该检测器检测不同含氮化合物，主要是形成 NO 的温度不同，随后的臭氧反应和发光条件基本一致。

N-亚硝基化合物的 *N*—NO 键最弱，在较低温度 (约 300℃) 即可分解得到 NO；硝基化合物温度较高，如硝基己烷需 500℃ 以上、芳香族硝基化合物需 700~900℃ 才能分解得到 NO；其他含氮化合物则需在 900~1000℃ 氧存在下催化分解。

2. 氧化还原化学发光检测器 (redox chemiluminescence detector, RCD)^[64]

该检测器对含氮或不含氮有机物均有响应。响应原理是：柱后流出物与含有 100~300μL/L 的 NO₂ 气流混合，然后在加热和催化剂作用下，有机物与 NO₂ 反应，形成 NO，该 NO 与臭氧反应、发光。当金作催化剂时，除饱和烃、全氯代化合物、水、氮、氧、二氧化碳和惰性气体外，其他化合物都可作为还原剂与 NO₂ 反应。

RCD 的检测限为亚纳克级, 如 2,6-二甲基酚为 0.2ng。其选择性主要取决于反应室中催化剂的温度。如 250℃ 只有醇和酚类可反应, 而在 400℃ 时, 可检测的化合物类别就较多, 当然催化剂的组成也影响选择性。

二、硫化学发光检测器

硫化学发光检测器 (sulfur chemiluminescence detector, SCD) 按响应机理可分为三种, 其中臭氧诱导发光是最常用的方法, 现以此为例讨论如下。

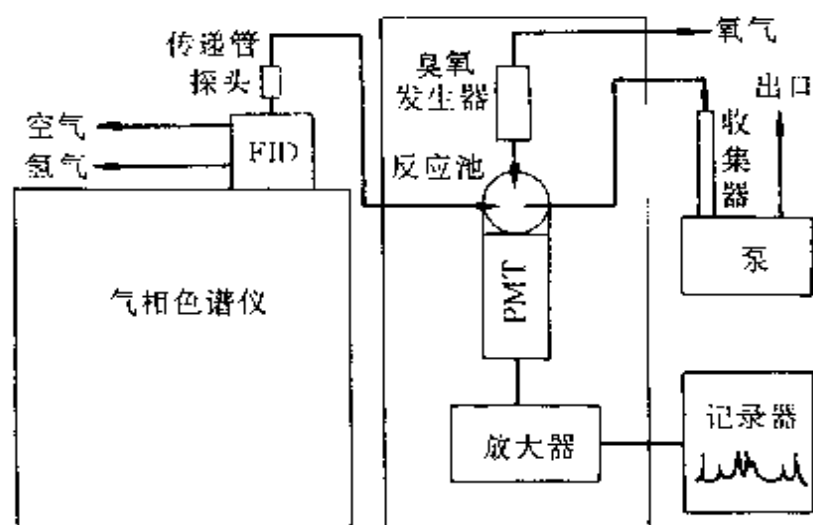


图 9-34 SCD 系统示意图

1. 结构和工作原理

图 9-34 为 SCD 系统示意图, 它与图 9-33 基本一致, 只是分解部分不同。SCD 系统是在通常 FID 上安装一探头, 收集氢火焰中形成的 SO, 通过传输线送至反应池, 在此与臭氧反应形成激发态 SO_2^* , 然后衰变至基态, 发出蓝色光谱 (280~420nm):



图 9-35 为通常 SCD 取样探头示意图^[63], 一根高纯陶瓷探头安放在 FID 中心喷嘴上方约 4mm 处。火焰为还原性氢/空气焰。如 H_2 200mL/min、空气 400mL/min。因 H_2 浓度大, 下平衡向右移动, 可产

生较多的 SO:



在正常操作条件下, 由于真空系统的抽吸, FID 中 80%~90% 的气流可经此探头吸入至反应池。但通常 SCD 尚有一些不足: 如性能很易受探头的位置和火焰大小的影响; 响应值随柱流失或探头中杂质累积而下降; 不易操作等。

针对以上问题, Shearer^[66] 提出无火焰硫化学发光检测法 (flameless sulfur chemiluminescence detection)。它是使柱后流出物与高浓度 H_2 在陶瓷管中混合, 从外部加热此管至 800℃ 以上使分解, 见图 9-36。

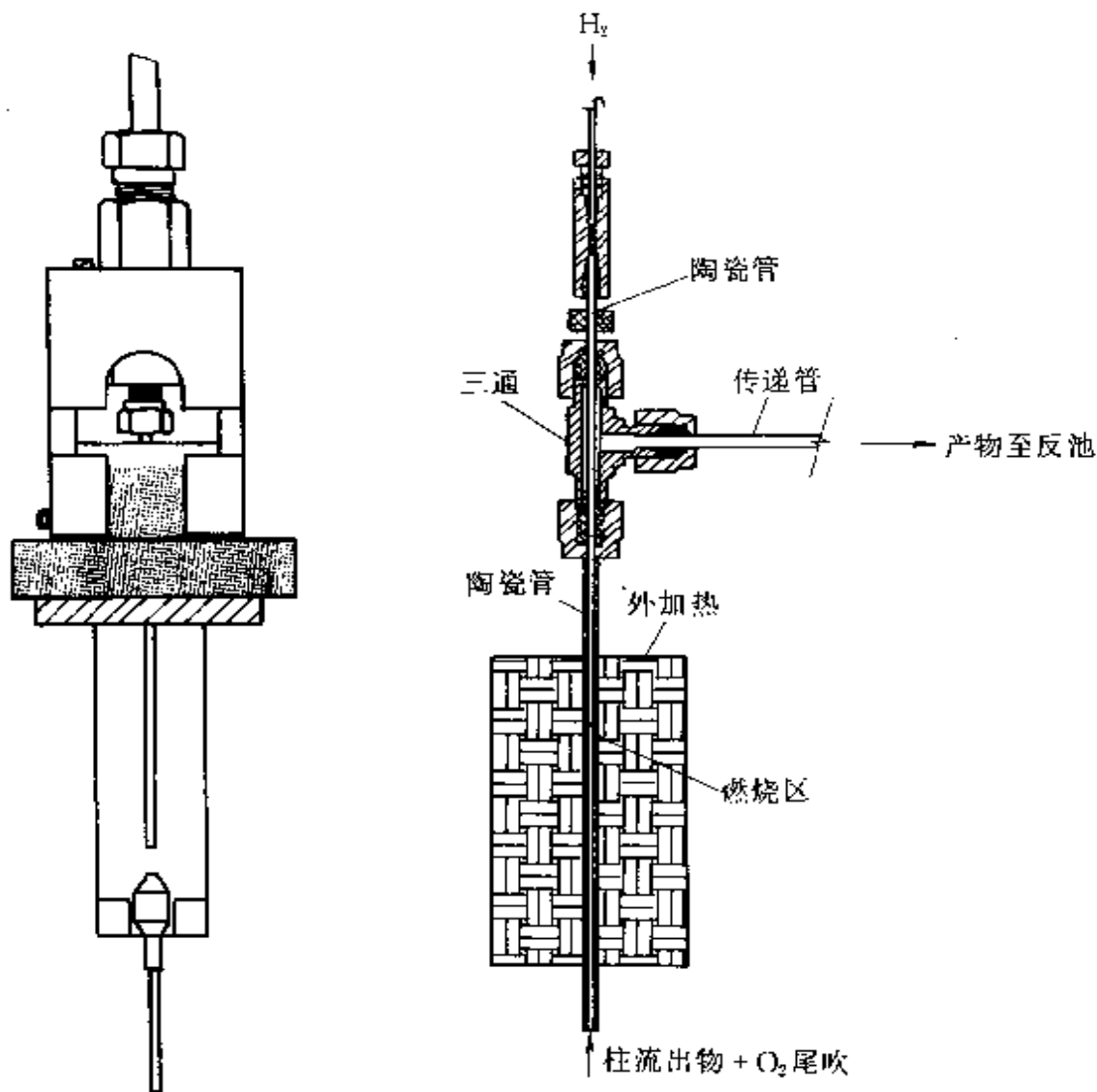


图 9-35 通常 SCD 取样
探头示意图

图 9-36 无火焰 SCD 系统示意图

无火焰 SCD 与通常 SCD 的主要区别是：①系统是封闭的，并抽真空；在低压下燃烧分解，可保持和产生较多的 SO，反应池中压力可低达 $(6 \sim 13) \times 10^2 \text{ Pa}$ ，发光强度增大；②氢气可过量加入，如 H_2 80mL/min，空气 20mL/min，使式 (9-23) 向右移，又不影响反应区的温度；③反应产物通过内、外陶瓷管的环形空隙抽至反应池，接触表面积大，可防止污染物沉积；④容易操作。无火焰 SCD 与通常 SCD 相比，不足之处是不能同时得到 SCD 和 FID 两种色谱图。

2. 性能特征

(1) 灵敏度高、选择性好 通常 SCD 的检测限 ($S/N=3$) 小于 1 pg/s(S) ，商品仪器小于 5 pg/s (S) 。它优于 FPD (S 型) 1 个数量级以上。表 9-19 为此两检测器对某些硫化物检测限的比较。无火焰 SCD 灵敏度比通常 SCD 又高 1 个数量级以上，其检测限为 $25 \sim 50 \text{ fg/s(S)}$ 。

表 9-19 SCD 和 FPD 检测限 (D) 和 n 值的比较^[67]

化合物	FPD		M-FPD ^①		SCD	
	$D/\text{pg (S)}$	n	$D/\text{pg (S)}$	n	$D/\text{pg (S)}$	n
硫化氢	80	1.9	10	1.6	5	0.8
氧硫化碳	85	1.8	5	1.2	3	0.9
二氧化硫	200	1.6	45	1.7	8	1.0
甲硫醇	225	2.3	20	1.6	10	1.0
甲硫醚	275	2.3	30	1.5	15	1.0
二硫化碳	250	2.4	40	1.8	10	1.0
甲基二硫醚	300	2.2	50	1.8	15	1.2

① 掺入硫化学改性 FPD。

在 SCD 上，硫化物对烷烃、醛和氯代烃的选择性高达 10^7 以上，也优于 FPD。

(2) 线性响应 从表 9-19 中两种检测器上指数比例常数可见，SCD 为线性响应，不像 FPD 为非线性。

(3) 无猝灭作用 表 9-20 列出了某些硫化物在有烃 (或 CO_2) 和无烃 (或 CO_2) 时，响应值之比，SCD 均在 1 左右。而 FPD 即明显猝灭，特别是烃对甲硫醇。

(4) 对 S 为等摩尔响应，易于定量 表 9-21 列出了通常 SCD 和无火焰 SCD 对某些化合物的相对响应值，均在 1 左右。

表 9-20 SCD 和 FPD 对异戊二烯和二氧化碳猝灭的比较^[68]

化合物	FPD	SCD	化合物	FPD	SCD
氧硫化碳	0.85 (0.42) ^①	0.95 (0.96)	甲硫醇	0.12 (—)	1.01 ()
硫化氢	0.55 (1.03)	0.98 (1.00)	二氧化硫	— (1.08)	— (1.03)

① 括号中为二氧化碳结果。

表 9-21 某些硫化物的相对 SCD 响应值

化合物	通常 SCD ^[68]	无火焰 SCD ^[66]	化合物	通常 SCD ^[68]	无火焰 SCD ^[66]
噻吩	1.00	1.00	苯并噻吩	1.16	0.96
2-甲基噻吩	1.06	—	二苯并噻吩	1.24	—
3-甲基噻吩	1.09	1.04	异丙基硫醇	—	0.86
2-乙基噻吩	1.10	—	甲乙硫醚	—	1.07
2,5-二甲基噻吩	1.14	—	甲基二硫醚	1.03	1.06
3-氯噻吩	—	1.04	苯硫醚	—	0.89

第七节 电导检测器

电导检测器 (electrolytic conductivity detector, ELCD) 是对含卤、硫、氮化合物具有高选择性和高灵敏度的电化学检测器。它是将被测组分变成杂原子氢化物或氧化物, 在去离子的溶剂中电离, 据溶剂电导率的变化来检测原组分的含量。近年电导池体积已大大缩小, 可与毛细管柱相连。它作为元素选择性检测器在环境保护、医药卫生和生物医学等领域得到广泛的应用。

ELCD 的发展一般可分为三个阶段。1962 年 Piringer 和 Pascalau^[69]首次提出气相色谱电导检测法, 并测定了烃类变成二氧化碳在去离子水中电导率的变化。1965 年 Coulson^[70]对其进行了改进, 用来检测含卤、硫和氮化合物。商品仪器称库尔森 (Coulson) 电导检测器。1974 年 Hall^[71]对库尔森电导检测器又作了改进, 提出了微电导检测器, 使选择性和灵敏度均有显著提高。Tracor 公司的商品仪器称霍尔电导检测器 (Hall electrolytic conductivity detector, HECD), 或霍尔检测器 (Hall detector)。ELCD 现已有多家公司生产。

一、结构和工作原理^[72]

图 9-37 为 ELCD 系统示意图。泵将溶剂吸入, 经离子交换树脂除

去离子和保持一定的 pH 值后,注入电导池。未进样时该去离子溶剂电导率很低,此信号为基线。

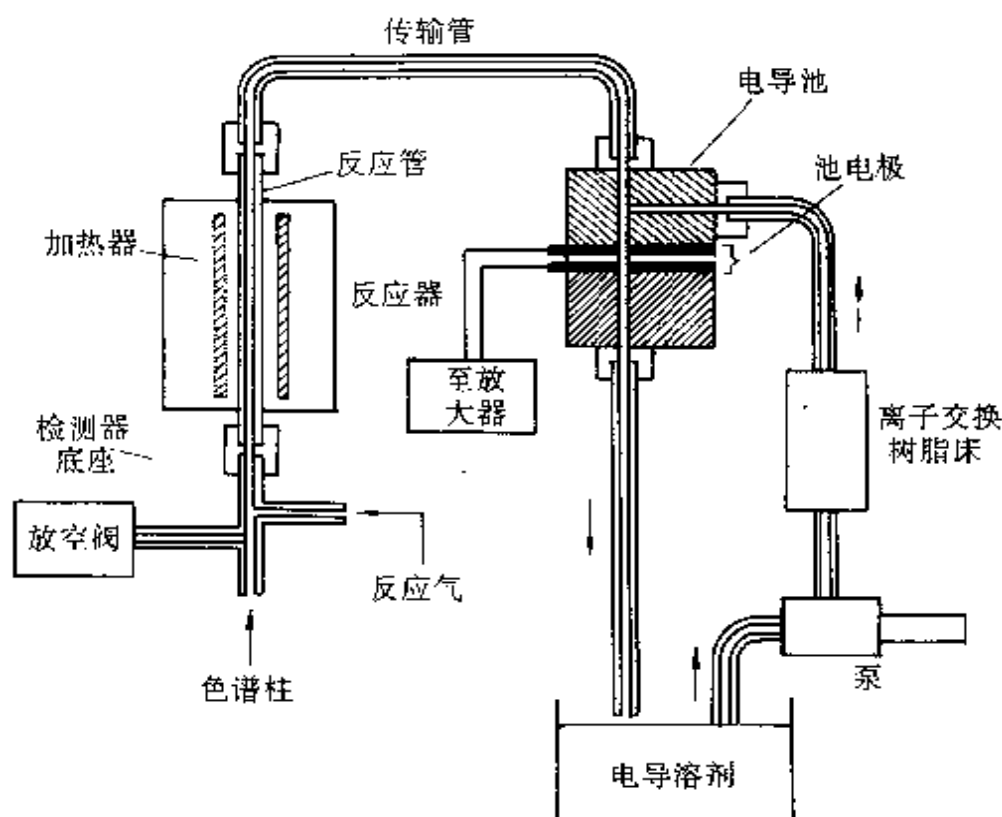


图 9-37 ELCD 系统示意图^[72]

当被测组分与反应气在反应器底部混合后进入微反应管,被加热到高温,含卤、硫和氮化合物分别催化分解成可电离的气体(HX 、 SO_2 、 NH_3)。这些气体产物通过传输管进入电导池,被不断流动的去离子溶剂吸收,电离成离子,使溶剂电导增大,经放大后输出。信号大小与被测组分中卤(硫、氮)的质量成正比。检测后的溶剂流回溶剂槽中,循环使用。可以看出:ELCD 的关键部分是反应器和电导池,前者主要决定 ELCD 的选择性;后者主要决定其灵敏度。

1. 反应器

图 9-38 为反应器剖面示意图。反应器底部有反应气入口和样品溶剂排出口。该出口用电磁阀控制。中部加热区约 25mm 长,最高温度达 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 。反应管用镍或铝管,可起催化作用。反应器在还原或氧化方式下操作,可据被测组分而定。不同方式的反应气和反应产

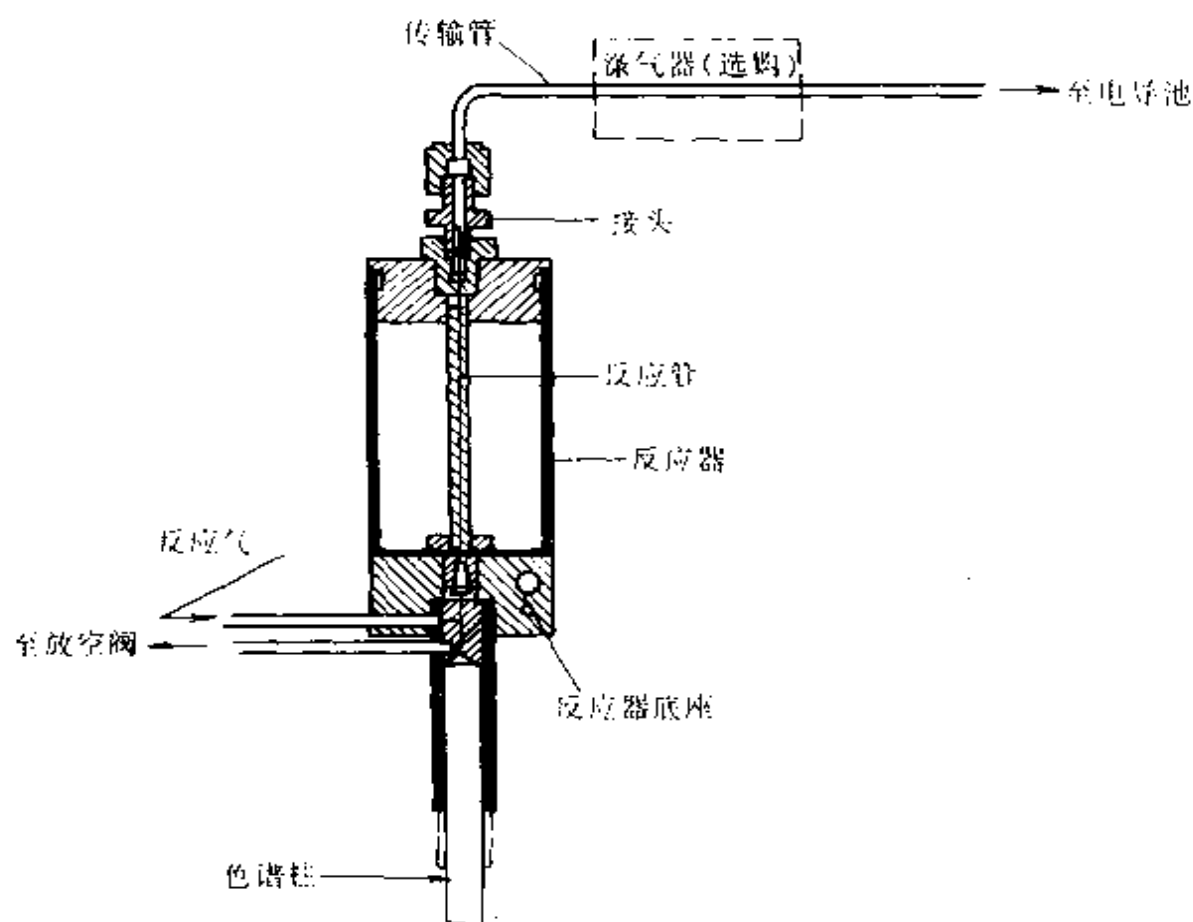


图 9-38 反应器剖面示意图

物见表 9-22。

表 9-22 850~1000℃下两种方式形成的反应产物

化合物种类	还原方式		氧化方式		注
	反应气	反应产物	反应气	反应产物	
含卤	H ₂	HX	空气	HX	还原、氧化方式均可,通常多用还原,在特殊情况下用氧化 通常用氧化方式 通常用还原方式
含硫	H ₂	H ₂ S	空气	SO ₂	
含氮	H ₂	NH ₃	空气	N ₂ 和某些氮氧化物	
含氧 烃	H ₂	H ₂ O	空气	—	随卤(硫、氮)化合物定
	H ₂	CH ₄ 和低碳烃	空气	CO ₂	随卤(硫、氮)化合物定

反应后产物进入传输管或涤气器去电导池。

在硫和氮型中用涤气器,它用于除去不需要的反应产物,减少干扰,提高选择性。涤气器由内径 1mm 长约 29cm 的螺旋形铜或不锈钢

管、其内装有涤气材料组成。它安放在反应器出口处。硫型涤气器中有银丝或涂有 AgNO_3 的石英毛。银能除去卤化氢，而让 SO_2 通过。氮型中有数根表面涂有 KOH 的石英丝，除去酸性气体，让 NH_3 通过。卤型不用涤气器。

2. 电导池^[72]

现商品电导池主要有两种，系分别据 1976 和 1985 年 Hall 的专利制作而成。第一种称霍尔检测器，它是 Tracor 公司登记的商标。第二种是 IO Analytical 生产的 ELCD。这两种电导池的结构和性能有一定的差别。

图 9-39 为霍尔检测器结构示意图。被测气体和溶剂在气-液接触器混合相溶，然后流入同轴的气-液分离器。液体沿内壁而下，动态储备在内、外电极之间，通过下面的小孔流出测量区。气体从内电极中心排出，达气-液分离。两电极间的液体已溶解了可电离的气体，其电导率的变化即为信号。此设计中，除要求气-液混合要充分外，还要求随后的气-液分离要完全。如有气泡通过测量区，将使噪声变大，信噪比严重下降。

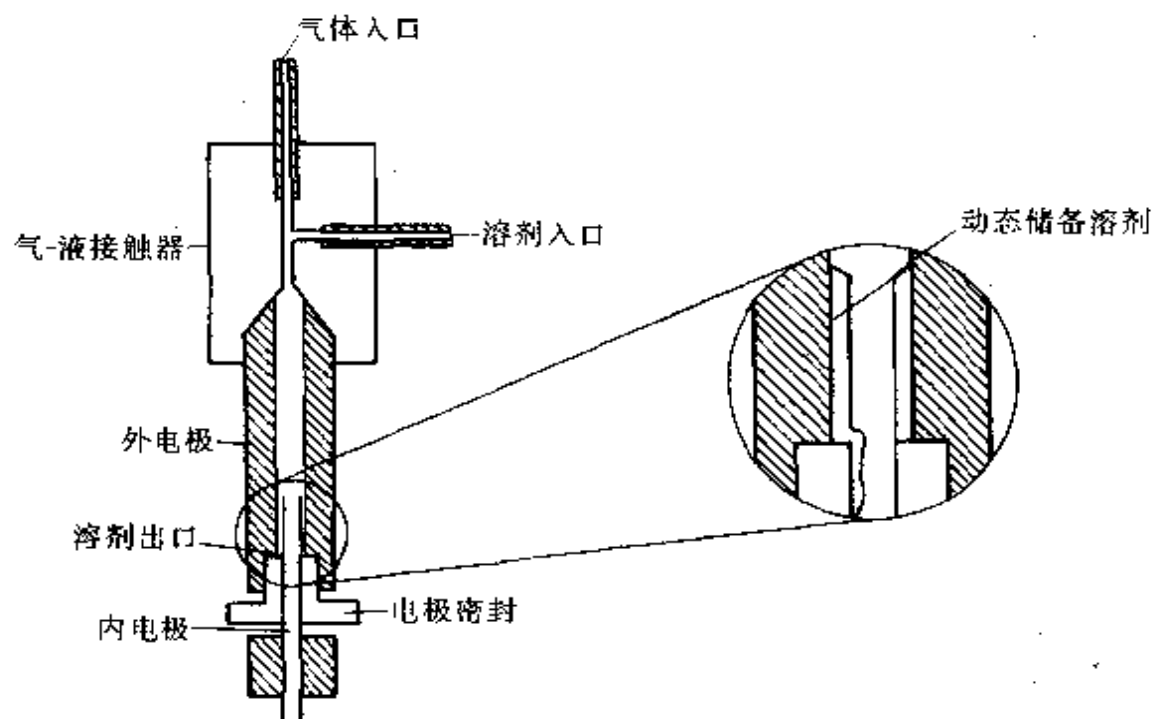


图 9-39 霍尔检测器结构示意图

图 9-40 为第二种电导池结构示意图, 气-液混合相溶后不分离, 随即进入测量区测其电导。这时无气泡。它与第一种相比有以下优点: ①池体积可大大缩小。如中心孔径可小至 0.33mm , 这时测量区体积仅 $0.03\mu\text{L}$, 可使用低至 $20\sim 50\mu\text{L}/\text{min}$ 的溶剂流速, 使电导液浓度增加, 从而提高灵敏度。②响应时间与溶剂粘度无关, 分析工作者可选择溶剂的范围更广, 从而使灵敏度和选择性更高。③可保持电导池良好的性能特征, 避免了第一种易污染使性能下降, 需经常清洗之弊端。

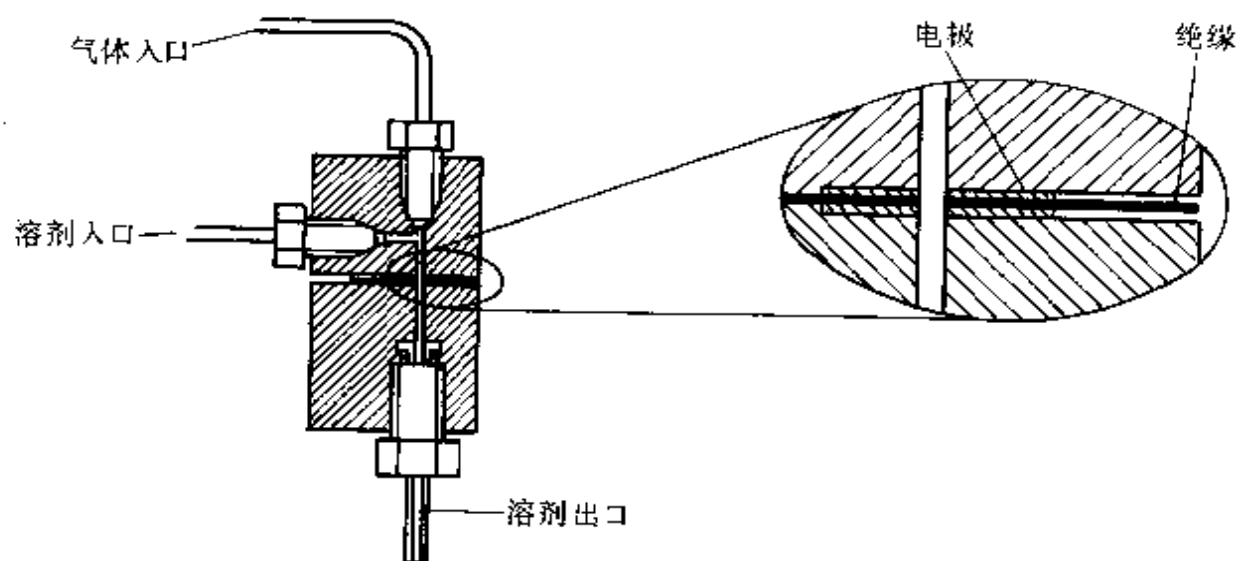


图 9-40 ELCD 电导池结构示意图

加在电导池上的电源, 早期曾用直流电压、交流电桥, 近年用方波双极脉冲电压。在此测量中, 信号由等效电容和等效电阻组成, ELCD 仅取电阻部分, 即方波后部输出作为检测器的信号, 见图 9-41。

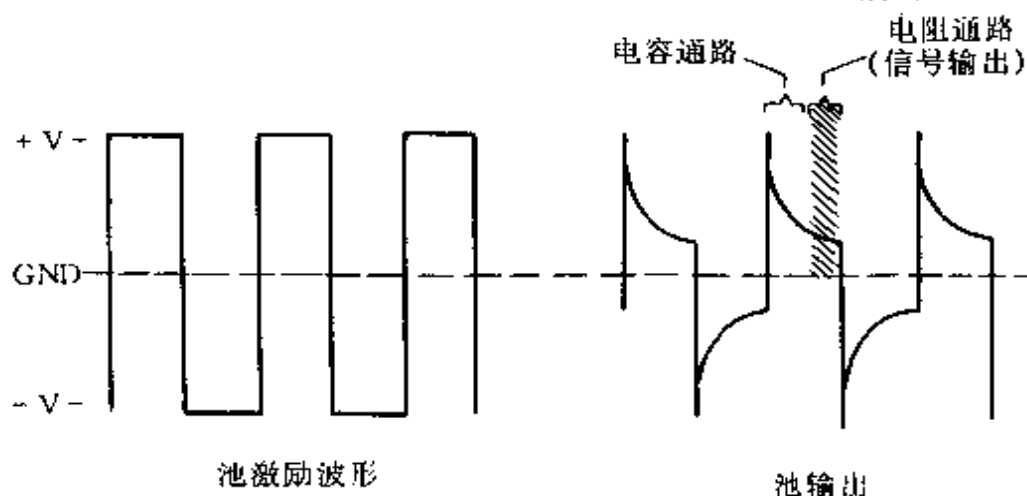


图 9-41 池激励波形和池输出

此方式可降低本底噪声，避免出现非线性。

二、性能特征和检测条件选择

1. 性能特征

高选择性和高灵敏度是 ELCD 的主要特征，所以它主要用于卤、硫、氮有机物的痕量分析。因 ELCD 中硫型和氮型的性能不如卤型突出，故通常卤型应用最多。OI Analytical 近年已针对卤化物的检测，推出了 5320 型 ELCD 和 5360 型卤素专一检测器 (XSD)^[73]。表 9-23 为 ELCD 的有关技术指标。近年有些 ELCD 对含卤化合物的检测限已与 ECD 相当，而且前者还有对不同卤代烃响应一致的特性，不像后者随电负性大小响应值变化较大，见表 9-24。

表 9-23 ELCD 的某些技术指标

检测类型	检测限/[pg(X)/s]	选择性/[g(X)/g(C)]	动态范围
X	0.5	$>10^6$	1×10^6
S	2~50	$5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$	1×10^4
N	2~4	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$	1×10^4

表 9-24 某些挥发性有机物在 ELCD 和 ECD 上的检测限^[74] (nL/L)

化合物	ELCD ^①	ECD ^②	化合物	ELCD ^①	ECD ^②
氯乙烯	0.20	0.80	四氯化碳	0.04	<0.01
1,2-二溴乙烷	0.10	<0.01	1,1,1-三氯乙烷	0.03	<0.01
1,2-二氯乙烷	0.05	0.19	三氯乙烯	0.02	0.01
二氯甲烷	0.05	0.60	三氯甲烷	0.03	<0.01
四氯乙烷	0.05	<0.01			

① 0.53mm 毛细管柱。

② 填充柱。

美 EPA 方法 502.1/601/608/611 以及挥发性有机物、多氯联苯、农药等的分析中，均用 ELCD 或 ECD 检测卤代烃。

2. 检测条件选择

ELCD 检测条件优化主要针对反应器和电导池进行。

(1) 反应器 反应器要选择的条件主要是反应管材、温度以及涤气器。

镍管对卤、硫、氮型均有催化作用，故三种情况都可使用。它是通用的反应管材，通常又多用于卤型和氮型，它可使不同结构的化

合物响应一致。请注意，现普遍使用的镍管都不是纯镍管，可能有百分之几的杂质，管内表面也相当粗糙，是不理想的。最好是用内表面光滑的纯镍管。在铝管内壁沉积一层光滑的纯镍表面是卤和氮型最理想的反应管。实验表明，水和有机溶剂可使镍管逐渐老化，开始表现为溴化物峰变小，以后氯化物峰也下降，且峰形拖尾。所以，为保持 ELCD 良好的性能，现镍管通常约 1~6 个月就需更换。管寿命主要取决于使用温度。温度越高、寿命越短。

铝管适于作硫型反应管。它不易烧毁和破损、价格低，还不像镍管一样需经常更换。

反应温度在 850~1000℃ 范围内随被测化合物种类稍有变化：如氯代芳烃高于氯代脂肪烃，硫化物反应形成 SO_2 的温度是二硫醚 > 硫醚 > 硫醇。

涤气器中涤气材料硫型选 Ag 丝或涂有 AgNO_3 的石英毛，氮型用涂有 KOH 或 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的石英丝。为适应毛细管柱的要求，梁冰^[75]对 Tracor 公司 700A 型 ELCD 中的涤气器进行了改造。他采用内径为 0.5~0.8mm、长 12mm 的聚四氟乙烯管，内穿入 1~6 根玻璃丝或石英丝，在管内壁和丝表面形成均匀的 KOH 涂层作氮型涤气器。结果使 N/CI 选择性提高了一个数量级，容量达 0.26mg，噪声低至原涤气器的 7%，满足毛细管柱分析要求。

(2) 电导池 电导池中影响性能的因素主要是溶剂的种类和流速。

电导池溶剂必须满足二个基本要求：被测气体分子完全电离；本底电导小。

非水溶剂如正丙醇是卤型最好的溶剂。HX 是离子型分子，在正丙醇中可完全电离；正丙醇本底电导小，可提高灵敏度；干扰分子如 H_2S 和 NH_3 在正丙醇中不电离，可提高选择性。该溶剂还能消除因水的自动质子传递作用 (autoprotolysis of water) 而造成的非线性。图 9-42 为 ELCD 与窄孔毛细管柱相连对氯代农药快速分离的色谱图。

含 1%~5% 水的甲醇是硫型常用的溶剂。因此溶剂中有水，可使本身不电离的 SO_2 形成能电离的 H_2SO_3 。

水中加入 10%~20% 的有机溶剂，如 10% 特丁醇的水溶液可用作

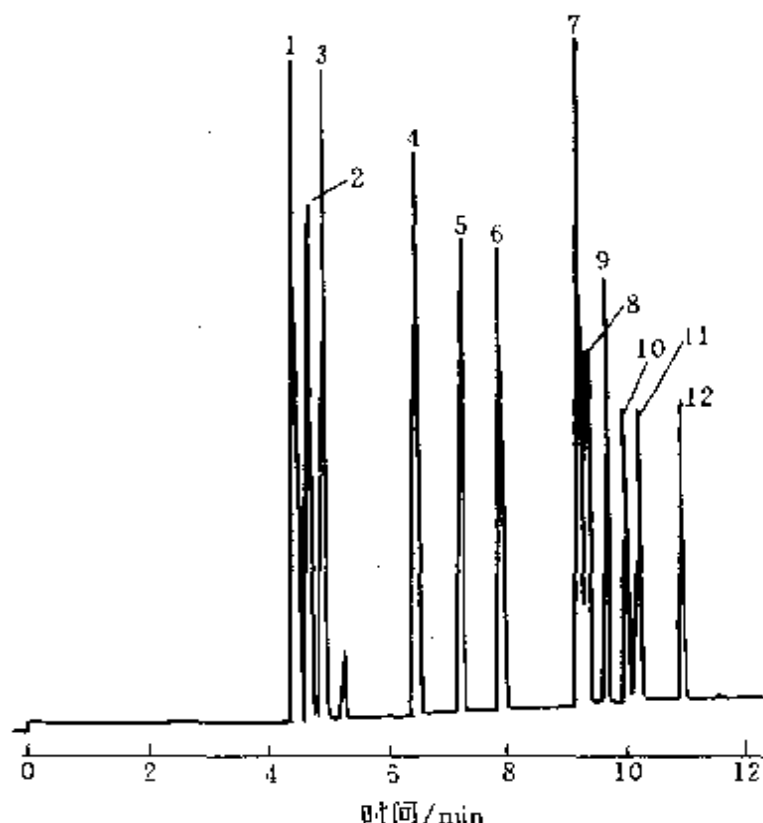


图 9-42 ELCD 与窄孔毛细管柱相连快速分析色谱图

1— α -666; 2— γ -666; 3— β -666; 4—七氯; 5—艾氏剂; 6—环氧七氯;
7— p, p' -DDE+狄氏剂; 8— o, p' -DDD; 9—异狄氏剂; 10— o, p' -DDT;
11— p, p' -DDD; 12— p, p' -DDT

样品中各组分: 0.4ng

反应温度: 920℃ 电导液: 35 μ L/min 正丙醇

氮型的溶剂。它既可使本身不电离的 NH_3 形成可电离的 NH_4OH , 又使本底电导小。

ELCD 的响应值和噪声均随电导液流速的增加而减小, 但程度不同。所以应该有一最佳信噪比的电导液流速。具体数值据不同仪器而异。如 Tracor 公司早期的 700A 型 ELCD, 硫型操作最佳电导液流速为 0.6~1.4mL/min^[76], 现 OI Analytical 与毛细管柱相连的 ELCD 约为 40 μ L/min^[72]。

Inouye 等^[77]列出了 700 和 700A ELCD 中常见的噪声和异常峰的类型、原因及其排除方法, 如感兴趣可阅原文献。

第八节 氧化锆检测器

氧化锆检测器 (ZD) 是高灵敏度、高选择性的电化学检测器。它

实际上是氧化锆固体电介质浓差电池。被测组分在该原电池中发生电化学反应,产生电动势而输出信号。它仅对氧化或还原性物质有响应,故又有氧化还原检测器之称。

1962年 Weissbart 和 Ruka 首次提出把固体电解质用于测定气体中的氧,出现了氧化锆固体电解质浓差电池测氧仪^[78],1982年法国 T. B. T 公司将其用作气相色谱检测器,测定氢、氧、甲烷和一氧化碳^[79]。林友顺和叶玉琴据此研制成功 ZD-II 氧化锆检测器气相色谱仪^[80,81]。我国化工行业规定用此检测器测定惰性气体中痕量 H_2 、 O_2 、 CH_4 和 CO ^[82]。

一、结构和工作原理

图 9-43 为 ZD 结构示意图。1 为氧化锆管,它通常是用氧化锆和氧化钇混合(如 9:1)的固体电解质,经细粉制备、高压成型、高温烧结而成。紧贴管的外壁为阴极作参比电极(2),以室内空气作参比气体;管内壁有阳极作测量电极(3)。为了使被测气体与测量电极充分接触,同时减小池体积,在氧化锆管内同轴安置一个氧化铝导管(4),还有加热炉(5)和热电偶(6)。该电池结构可写成:

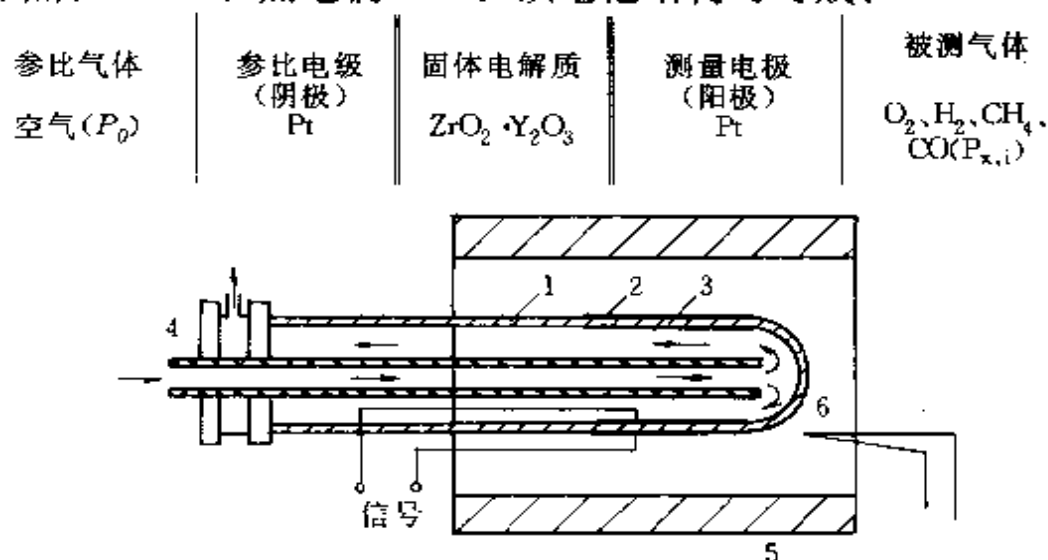


图 9-43 ZD 结构示意图

1—氧化锆管; 2—参比电极; 3—测量电极; 4—氧化铝导管; 5—加热炉; 6—热电偶

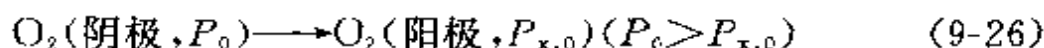
经色谱柱分离后的载气与被测组分由导管(4)中心通入,至氧化锆管底后反向流出,由于电解质二侧都有氧存在,只是浓度不同。氧浓度大一侧的电极为阴极,氧在电极表面取得电子变成负离子:



在一定的温度下, O^{2-} 通过空穴导电至氧浓度低一侧的电极——阳极, 给出电子:



这样, 该电池总的反应式为:



两电极间产生与氧浓度差对应的电动势 E , 可用能斯特 (Nernst) 方程式计算:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_0}{P_{x,0}} \quad (9-27)$$

式中 R 、 F ——分别为气体常数和法拉第常数;

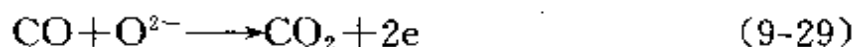
T ——检测器的温度, K;

P_0 、 $P_{x,0}$ ——分别为空气和被测气体中的氧分压, %, $P_0 = 20.95\%$ 。

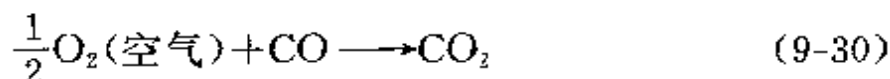
H_2 、 CO 和 CH_4 三种还原性气体在阴极上的电化学反应同式 (9-24), 在阳极上的反应可能有两种。一是仍起着氧浓差电池的作用, 发生氧化还原反应, 以 CO 为例:



二是起着燃料电池的作用, 直接参加电化学反应, 以 CO 为例, 阳极上反应为:



式 (9-29) 与式 (9-24) 组成燃料电池反应为:



H_2 、 CO 和 CH_4 的电池电动势同样可用能斯特方程式计算。以 CO 为例:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (9-31)$$

当氧组分进入 ZD 时, 使电池中低氧端的氧量增加, 故 E 为负值,

出反峰； H_2 、 CH_4 和 CO 进入 ZD，因进一步消耗氧，使电极二侧的氧浓度差更大， E 也更大，出正峰。这些电化学反应在 ZD 上产生的电动势是较大的，如样品气中 $10\mu L/L$ O_2 可产生约 $10mV$ 反电动势。所以，ZD 的输出直接接至记录器即可。图 9-44 为其典型色谱图。

二、性能及操作条件的选择

1. 性能

ZD 的性能特征是高灵敏度和高选择性。

ZD 对 H_2 、 O_2 的检测限为 $0.1\mu L/L$ ，对 CH_4 、 CO 为 $0.5\mu L/L$ ，其灵敏度比 TCD 高 $10\sim 100$ 倍。

ZD 仅对氧化或还原性物质有响应，其他物质，如 N_2 ， Ar ， He ， Ne ， Ke ， Xe 等惰性气体均无响应，具有极高的选择性。用 ZD 直接进样即可对高纯气体（纯度 99.999% ）中的痕量杂质进行测定，大大简化了分析方法。

另外，由于 ZD 具有选择性，所以，它对柱流失、污染等不敏感，表现出基线噪声小、信号稳定等优异性能。

ZD 在 $0.1\sim 10\mu L/L$ 范围内，响应值与样品量成良好线性关系，见图 9-45。

2. 检测条件选择

载气纯度、流速和检测器温度对 ZD 的性能有一定的影响，操作中要适当选择。

ZD 的灵敏度随载气中氧含量的减小而明显增大，见图 9-46。另外，载气中存在氧化、还原性物质将使灵敏度降低。为此，通常用高效脱氧剂去氧，用 AgX 氧化态净化剂除 H_2 、 CO 等组分。但载气纯度又不宜太高。若载气中氧含量太低，表现为本底电压太高，各组分响应均明显增大，特别是甲烷响应值太大，干扰其他组分测定。此时，在灵敏度足够的前提下，可调松色谱柱出口处的螺丝有意渗入少量氧，以



图 9-44 ZD 典型色谱图

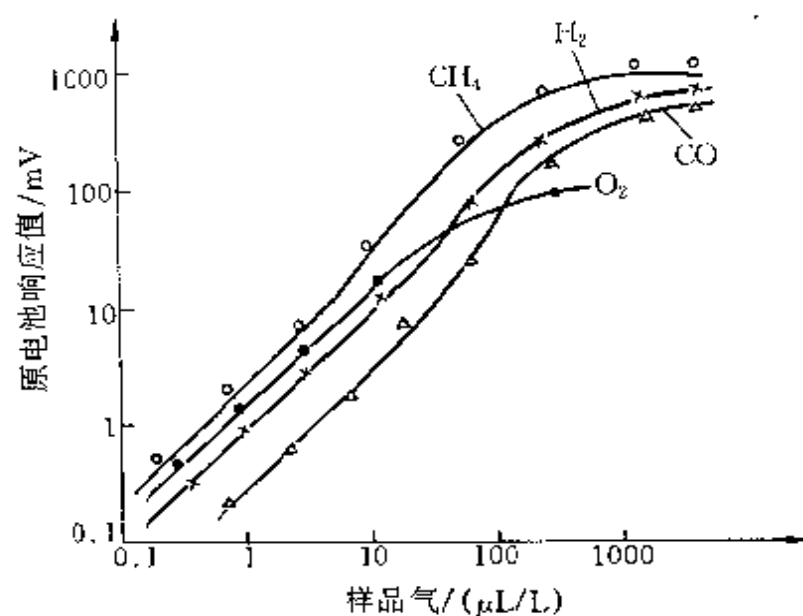


图 9-45 响应值和样品量关系图

调本底电压至 220~250mV 左右为宜。

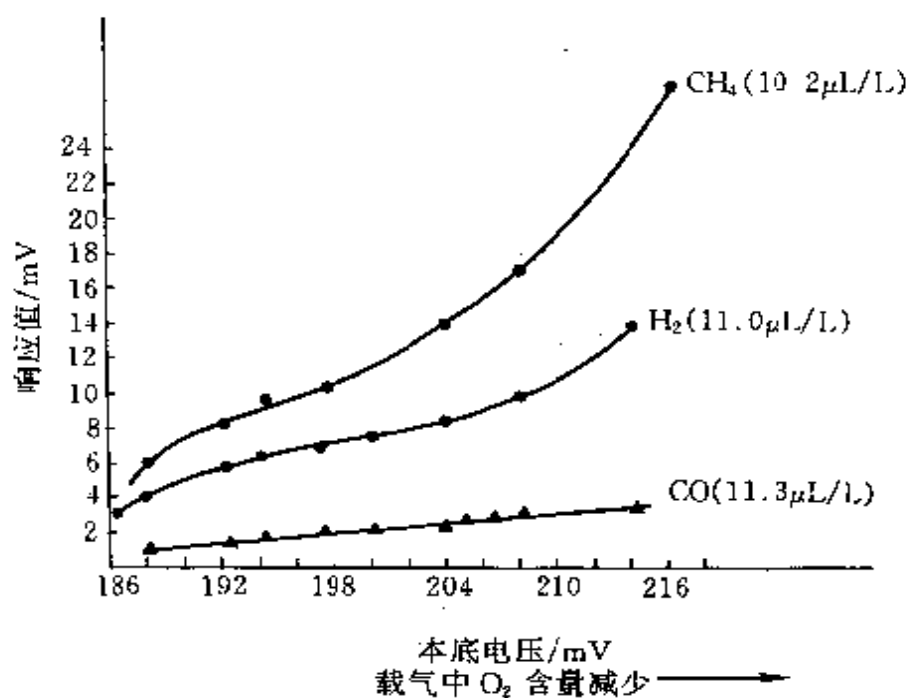


图 9-46 载气中氧含量对响应值的影响

ZD 的响应值在载气流速为 60~100mL/min 范围内, 随流速增加而增大。见图 9-47。但载气流速太大, 柱效会下降, 操作时必须二者兼顾。

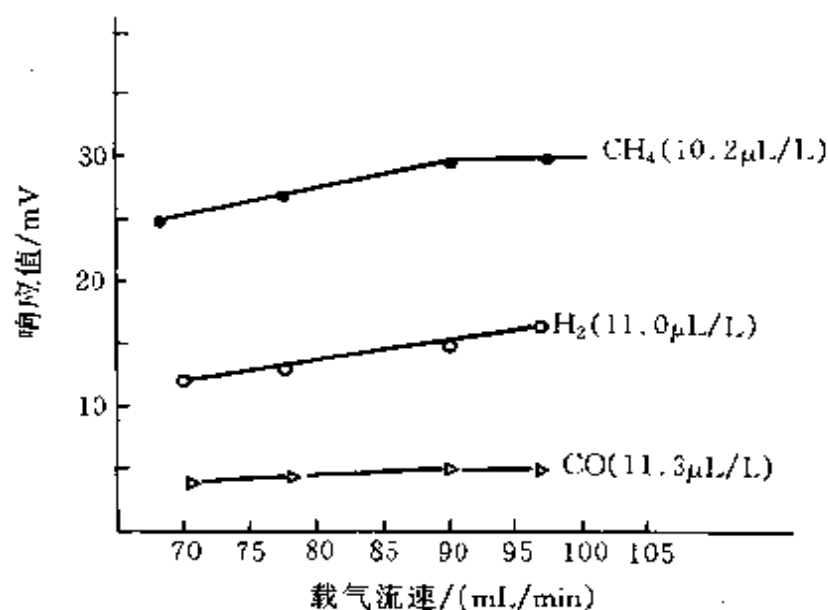


图 9-47 流速对响应值的影响

ZD 的温度对响应值有一定的影响。600~700℃时，响应值随温度的升高而增大，在 700~750℃时，响应值达最大。通常操作在此范围。温度再继续升高，响应值下降，见图 9-48。

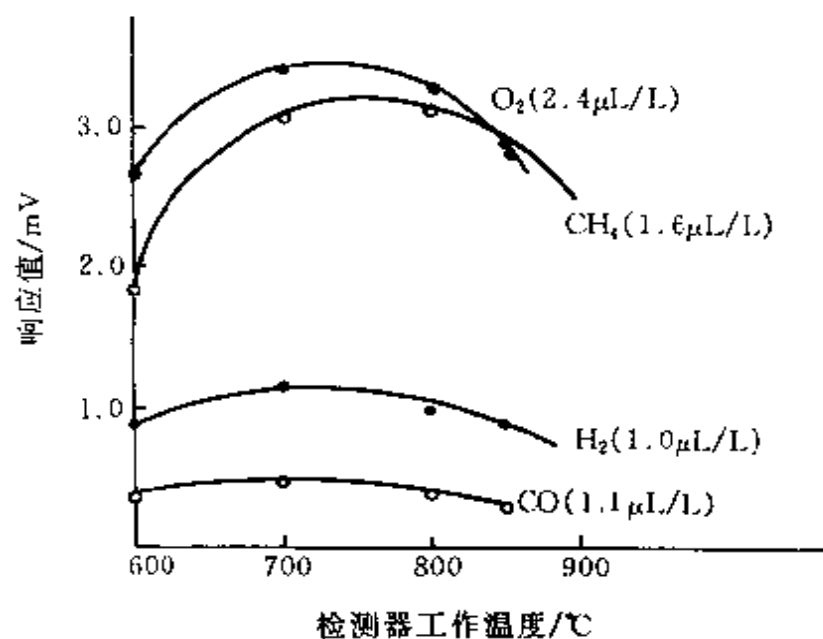


图 9-48 ZD 温度对响应值的影响

参 考 文 献

- 1 J. N. Driscoll. Photoionization detection. Detectors for Capillary chromatography H. H. Hill and D. G. Meminn ed. John & Sonc, Inc. 1992. 52
- 2 J. N. Driscoll. J. Chromatogr. Sci. 1985, 23: 488
- 3 J. Sevcik and Krysyl. Chromatographia. 1973, 7: 375
- 4 J. N. Driscoll and F. F. Spaziani. Anal. Instrum. 1974, 13: 111
- 5 J. N. Driscoll and F. F. Spaziani. Res. /Dev. 1976, 27: 50
- 6 J. N. Driscoll. Am. Lab. 1986, 18: 95
- 7 W. E. Wentworth et al. J. HRC. 1996, 19 (2): 85
- 8 G. Gremaud et al. J. Chromatogr. A. 1996, 724: 235
- 9 何道善等. 天然气化工. 1981, 6 (3): 44
- 10 王晋焜. 光电离检测器在高纯气体分析中的应用. 见: 中国化学会色谱委员会编. 第六次全国色谱学术报告会文集, 下册. 上海: 1987, 634
- 11 王小宇, 夏月琳. 色谱. 1985, 2 (5): 245
- 12 夏月琳, 王小宇. 色谱. 1985, 3: 102
- 13 朱绍龙等. 分析仪器. 1990, (1): 27
- 14 于爱民等. 分析仪器. 1993, (4): 45
- 15 薛传新, 周宝虹. 分析化学. 1980, 8 (3): 288
- 16 景士廉等. 分析仪器. 1990, (2): 31; 1992, (3): 36; 1994, (2): 36
- 17 景士廉等. 环境化学. 1990, 11 (3): 84
- 18 王荣荣等. 分析仪器. 1996, (1): 1; 1997, (3): 35; 1998, (2): 39
- 19 陆妙琴等. 环境化学. 1992, 11 (2): 21
- 20 景士廉等. 110 型光离子化气体分析仪使用手册, 中科院生态环境研究中心
- 21 T. V. Adamia et al. J. Chromatogr. 1991, 540: 441
- 22 A. N. Freedman. J. Chromatogr. 1982, 236: 11
- 23 S. Mergemeier et al. Fresenius J. Anal. Chem. 1998, 361: 29
- 24 M. L. Langhorst. J. Chromatogr. Sci. 1981, 19 (2): 98
- 25 M. Dressler. Selective Gas Chromatographic Detectors. New York: Eleccvier, 1986. 117
- 26 I. S. Krull et al. Anal. Lett. 1984, 17: 2369; 1985, 18: 2619
- 27 曾姪娣等. 色谱. 1986, 4 (1, 2): 117
- 28 G. I. Semum. J. Chromatogr. 1981, 205: 413
- 29 L. Puig and R. D. Sacks. J. Chromatogr. Sci. 1991, 29 (4): 158
- 30 J. E. Lovelock. J. Chromatogr. 1958, 1: 35
- 31 R. Berry. Nature. 1960, 188: 578

- 32 1988 International Chromatography Guide. J. Chromatogr. Sci. 1988, 26 (2): 8G
- 33 W. E. Wentworth et al. Chromatographia. 1992, 34 (5~8): 219
- 34 W. E. Wentworth et al. J. Chromatogr. A. 1994, 688: 135
- 35 F. Andrawes and R. Ramsey. J. Chromatogr. Sci. 1986, 24: 513
- 36 F. F. Andrawes. J. Chromatogr. 1984, 290: 65
- 37 R. S. Brazell and R. A. Todd. J. Chromatogr. 1984, 302: 257
- 38 R. S. Brazell and R. A. Todd. J. Chromatogr. 1987, 399: 139
- 39 D. J. 戴维著, 陈骅译. 气相色谱检测器. 北京: 化学工业出版社, 1979. 154
- 40 王清海等. 分析仪器. 1990, (2): 28; 1995, (3): 5
- 41 王清海等. 低温与特气. 1995, (2): 43
- 42 M. Yamane. J. Chromatogr. 1962, 9: 162; 1963, 11: 158
- 43 M. Yamane. J. Chromatogr. 1964, 14: 355
- 44 四川省化工研究院. 化工自动化及仪表. 1977, (5): 20
- 45 S. A. Beres et al. Analyst 1987, 112: 91
- 46 Q. Jin et al. Microchem. J. 1987, 35: 281
- 47 叶芬等. 色谱. 1991, 9: 119
- 48 于爱民等. 科学通报. 1993, 38: 1819
- 49 X. Tian et al. Microchem. J. 1995, 52: 139
- 50 Q. Jin et al. J. Chromatogr. 1997, 761: 169
- 51 R. T. Talasek and M. P. Schoenke. J. Chromatogr. A. 1994, 667: 205
- 52 T. Fujii and H. Arimoto. The Surface Ionization Detector. Detectors for Capillary Chromatography H. H. Hill and D. G. Meminn ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1992. 169
- 53 T. Fujii and H. Arimoto. Anal. Chem. 1985, 57: 2625
- 54 H. Kishi et al. J. Chromatogr. A. 1996, 722: 169
- 55 H. Kishi et al. J. Chromatogr. A. 1996, 750: 335
- 56 U. Kh. Rasulev et al. J. Chromatogr. A. 1995, 704: 473
- 57 M. J. Cohen and F. W. Karasek. J. Chromatogr. Sci. 1970, 8 (6): 330
- 58 H. H. Hill and D. G. McMin. The Ion Mobility Detector. Detectors for Capillary Chromatography H. H. Hill and D. G. McMin ed. John Wiley & Sons Inc., 1992. 297
- 59 D. R. Kojiro et al. Anal. Chem. 1991, 63 (20): 2295
- 60 R. H. St. Louis and H. H. Hill, Jr. J. HRC. 1990, 13: 628
- 61 M. A. Morrissey and H. H. Hill, Jr. J. Chromatogr. Sci. 1989, 27 (9): 529
- 62 M. Dressler. Selective Gas Chromatography Detectors. Amsterdam, Elsevier Science Publishing, 1986. 161
- 63 R. S. Hutte and J. Ray. Chemiluminescence Detector. Detectors for Capillary Chroma-

- tography edited by H. H. Hill and D. G. McMinn New York: John Willey & Sons Inc., 1992. 204
- 64 R. S. Hutte et al. J. Chromatogr. Sci. 1986, 24: 499
 - 65 S. A. Nyarady et al. Anal. Chem. 1985, 57: 2074
 - 66 R. L. Shearer. Anal. Chem. 1992, 64 (18): 2192
 - 67 K. K. Gaines et al. J. HRC. 1990, 13 (7): 489
 - 68 R. L. Shearer et al. J. Chromatogr. Sci. 1990, 28: 24
 - 69 O. Piringer and M. Pascalau. J. Chromatogr. 1962, 8: 410
 - 70 D. M. Coulson. J. Gas Chromatogr. 1965, 3: 134
 - 71 R. C. Hall. J. Chromatogr. Sci. 1974, 12 (3): 152
 - 72 R. C. Hall. The Electrolytic Conductivity (Hall) Detector. Detectors for Capillary Chromatography H. H. Hill and D. G. McMinn ed. New York: John Willey & Sons Inc., 1992. 109
 - 73 OI Analytical 5220、5320 型 ELCD 广告说明书
 - 74 N. Kirshen and E. Almasi. J. HRC. 1991, 14 (7): 484
 - 75 梁冰. 分析仪器. 1995, (1): 22
 - 76 S. Gluck. J. Chromatogr. Sci. 1982, 20 (3): 103
 - 77 V. Y. Inouye et al. J. Chromatogr. Sci. 1984, 22: 262
 - 78 张仲生. 氧离子固体电解质浓差电池与测氧技术. 北京: 原子能出版社, 1983, 12
 - 79 法国 T. B. T. 公司产品广告说明书. Super sensitive chromatography for super pure gases. 1982
 - 80 林友顺, 叶玉琴. 色谱. 1985, 3: 90
 - 81 林友顺, 叶玉琴. 稳定的氧化锆原电池在色谱中的应用及其电化学反应机理. 祝贺卢嘉锡、蔡啓瑞教授从事化学工作 50 年学术讨论会论文集. 厦门: 1986, 11, B76
 - 82 HG/T 2686—1995

第十章 多检测器组合检测法

第一节 引言

通常气相色谱检测法均是用单检测器检测，获得某一检测器的信息。当此情况不能满足要求时，可用多检测器组合检测法。该法是将两（多）个检测器组合在一起，同时或分时检测，得到两（多）个检测结果。它综合和发展了各检测器的响应特征，为被测组分提供更多的定性信息^[1]。

多检测器组合检测法（combination of multiple detector）是近 20 余年，特别是近 10 余年来，为解决许多复杂样品的分析而发展的新颖方法。它是气相色谱检测方法的发展倾向之一，现仍在发展中。

本章将对检测器的组合方式、响应比和应用三方面进行讨论。

第二节 组 合 方 式

多检测器组合有两类方式：分体组合和一体组合。

一、分体组合^[2,3]

原检测器的结构、响应机理和最佳操作条件不变，采用串或（和）并联的方式，将不同检测器组合在一起，对同一样品同时（或分时）得到不同的色谱图，为分体组合。它灵活性大，分析人员可根据需要自行组合。分体组合通常有下列五种方式：

1. 一次进样、单柱、双检测器串联 [图 10-1 (a)]

该方式连接、操作均较简单，进入两检测器的组分量相等，易得到两检测器准确的响应比值，稳定性好。该方法有两个要求：①串联的第一个检测器必须是非破坏性检测器，如 TCD、PID、HID、IRD 等；第二个可为破坏性的，如 FID、NPD、MSD 等；②为避免从检测器 1 至 2 的传输过程中峰变宽，通常需在柱后加入尾吹气。这样做的结果，

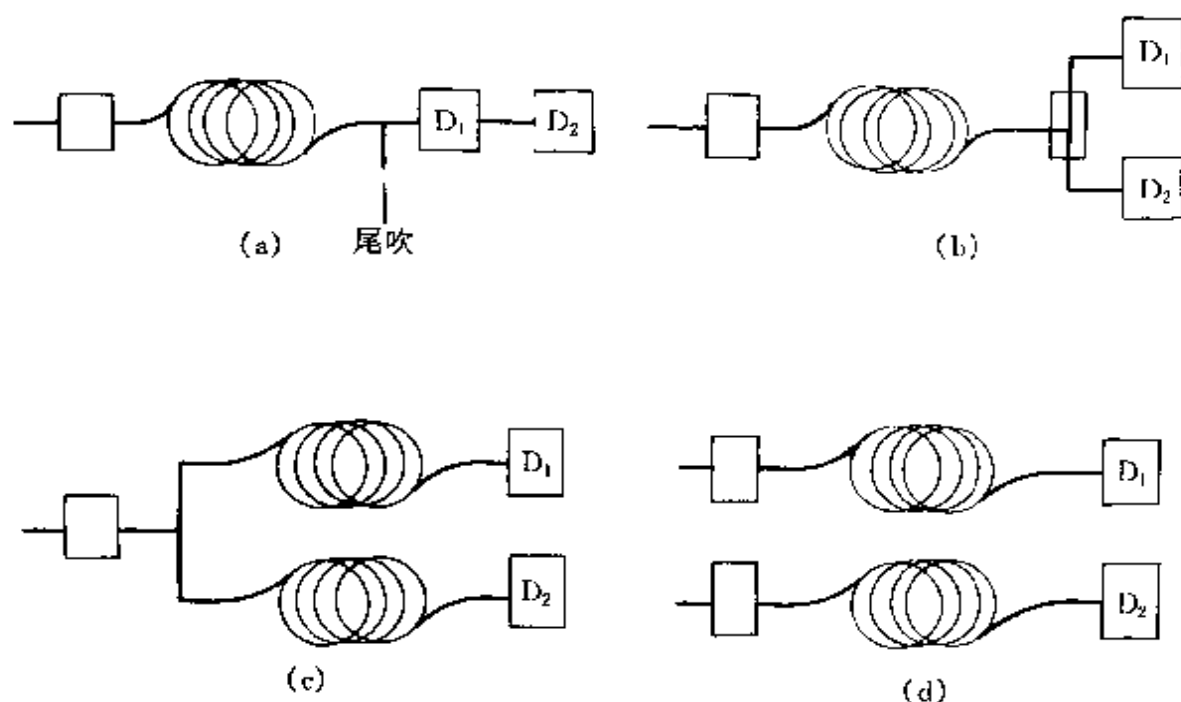


图 10-1 分体组合方式示意图

又造成浓度型检测器响应值下降，不利于痕量检测。

当组合的两检测器都是破坏性检测器时，不能用此方式，而可用方式 2。

2. 一次进样、单柱、双（多）检测器并联 [图 10-1 (b)]

该方式需在柱后接分流器将柱流出物分至两（多）检测器，调节分流比，使两（多）检测器上产生适当大小的信号。在计算响应比时，将分流比计入。该方式柱后传输管线较短，尾吹气可不用或减小，使浓度型检测器保持较高灵敏度。该方式通常要求用固定分流比的分流器，以避免分流比随柱温而改变，造成响应比重复性差。

方式 1，方式 2 广泛用于一般复杂样品的分析，但对某些复杂样品，还需考虑方式 3。

3. 一次进样、双柱、双检测器并联 [图 10-1 (c)]

该方式在柱前调节分流比，使二流路有一合适比例。通常用二根不同极性色谱柱分离，两种不同检测器检测。有时，也可用两个相同的检测器，通过相对保留时间的比较，对被测组分作出可靠的鉴定。

4. 二次进样、双柱、双检测器分时得到色谱图 [图 10-1 (d)]

在不便串、并联，但又需要两个检测器的信息时，可用此方式。其优点是避免了分流和串、并联的麻烦，但需二次进样，分析时间相对较长。

5. 多维气相色谱

多维气相色谱是通过阀将不同类型的气相色谱柱进行串、并联组合，用于复杂样品中多组分的分离、分析技术。如在柱后连接不同类型的检测器，还可增加定性信息。有关多维气相色谱内容请参阅本丛书《色谱联用技术》分册。

二、一体组合

各检测器响应机理不变，只是适当地改变结构和操作条件，将它们装于一体，色谱柱后流出物进入此检测器，可同时得到两（多）个不同检测器的色谱图，为一体组合。它使用方便，但由于该类检测器是生产厂（公司）的成品，其组合方式是固定的，分析工作者不能任意改变。现文献报道的一体组合检测器有下两种。

1. FPD 自身及与 FID 一体

1968 年硫、磷双光路 FPD 问世^[4]，一次进样可同时得到两种信号。两年后，又有了双光路 FPD 与 FID 一体，同时输出三种信号的报道^[5]。据 FID/FPD 响应比，可对烃类、含硫、磷化合物分类。现有些商品 FPD 即是此种组合。如 HP6890 型为 S、P 双光路 FPD，岛津 GC-17A 之 FPD 带 FID 等。由于它是在同一富氢火焰中产生 FPD 和 FID 两种信号，所以，FID 的灵敏度低于通常 FID，仅作辅助用。

近年，Tzanani 和 Amirav^[6]将脉冲 FID 和脉冲 FPD 结合于一体，制成脉冲火焰光度电离检测器（pulsed flame photometric ionization detector, PFPID）它可同时检测含 C、S、P 或 N 化合物。由于它实际上有两个火焰：C 在富氧火焰中响应，S、P 或 N 在富氢火焰中响应。另外，它还有脉冲火焰的时域参数。因此，其灵敏度和选择性可接近原脉冲 FID 和脉冲 FPD 水平。图 10-2 为几种类型有机物在 PFPID 上的色谱图。

2. 脉冲放电检测器（pulsed discharge detector, PDD）

1995 年 Valco 仪器公司推出了集 PDECD、PDHID 和 PDPID 于一

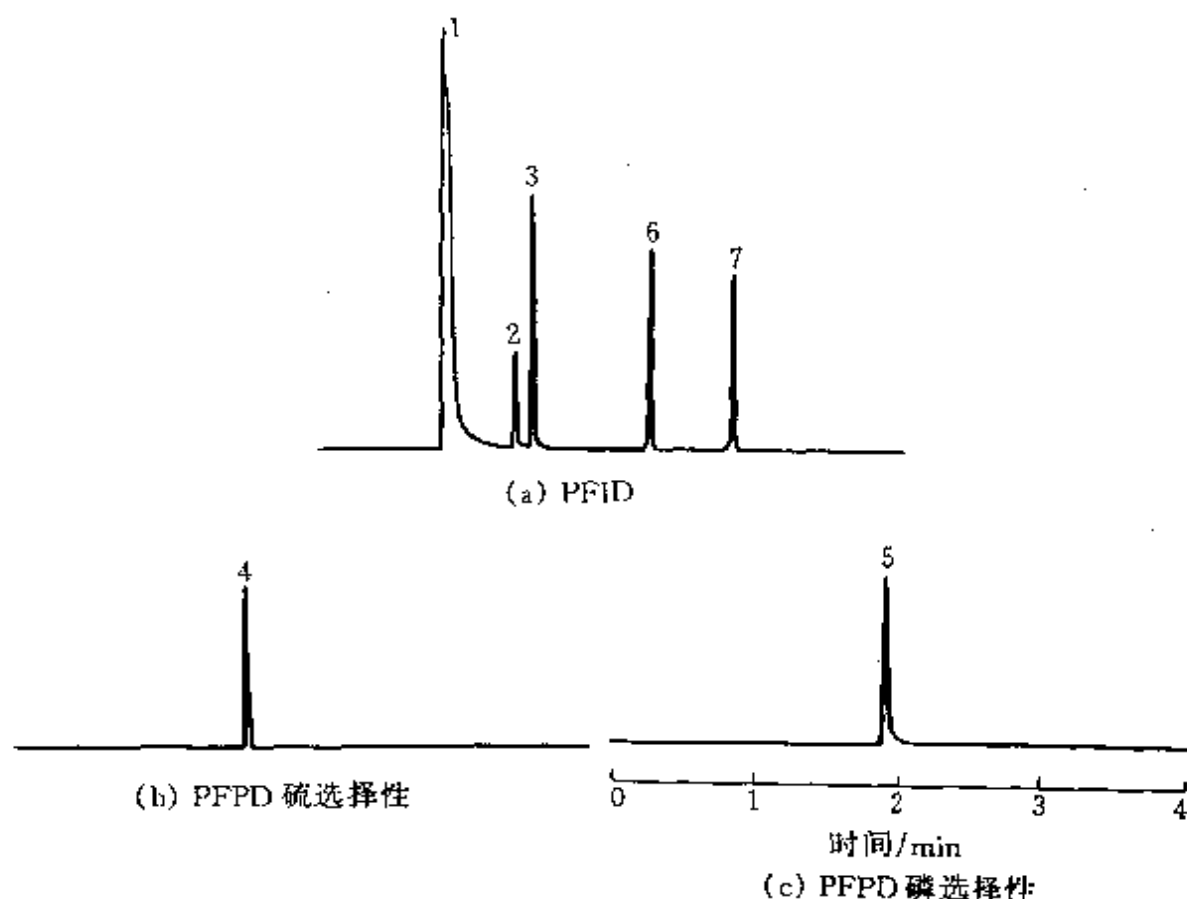


图 10-2 PFPID 的两通道同时检测色谱图

1—甲醇 (溶剂); 2—吡啶; 3—甲苯; 4—四氢噻吩; 5—甲基磷酸二甲酯;
6—溴苯; 7—癸烷;

浓度: 2,3,6,7 为 1mg/g ; 4 为 $10\mu\text{g/g}$; 5 为 $20\mu\text{g/g}$

体的 PDD^[7], 其结构同 PDECD (见图 5-21)。PDD 通常是用于单检测器操作。1996 年 Wentworth 等^[8]报道, 在一次分析中, PDD 的四种操作方式可相互快速转换。在 PDECD 方式时, 需加入甲烷掺杂气, 以产生电子。二偏压电极分别加 -20V (E_1) 和 $(-1\sim-4)\text{V}$ (E_2)。如通过阀转换除去甲烷掺杂气, 将 E_2 电压改为 -200V , 即可从 PDECD 转至 PDHID。如再转换至 Ar 或 Kr-PDPID, 仅转换阀件即可。这些转换只需 $4\sim9\text{s}$ 即可完成。所以, 在一次分析过程中可使不同组分在不同检测器上响应。图 10-3 为痕量烷、烯和氯代烃的三甲基戊烷溶液, 在 PDHID (H) 和 PDECD (E) 上以及两者快速转换的色谱图。比较图 10-2 (a), 图 10-2 (b) 两图可以看出: 二氯甲烷 (1)、甲苯 (7) 和氯苯 (10) 在 PDHID 上的响应大于 PDECD。1,1,2-三氯乙烷 (8) 二

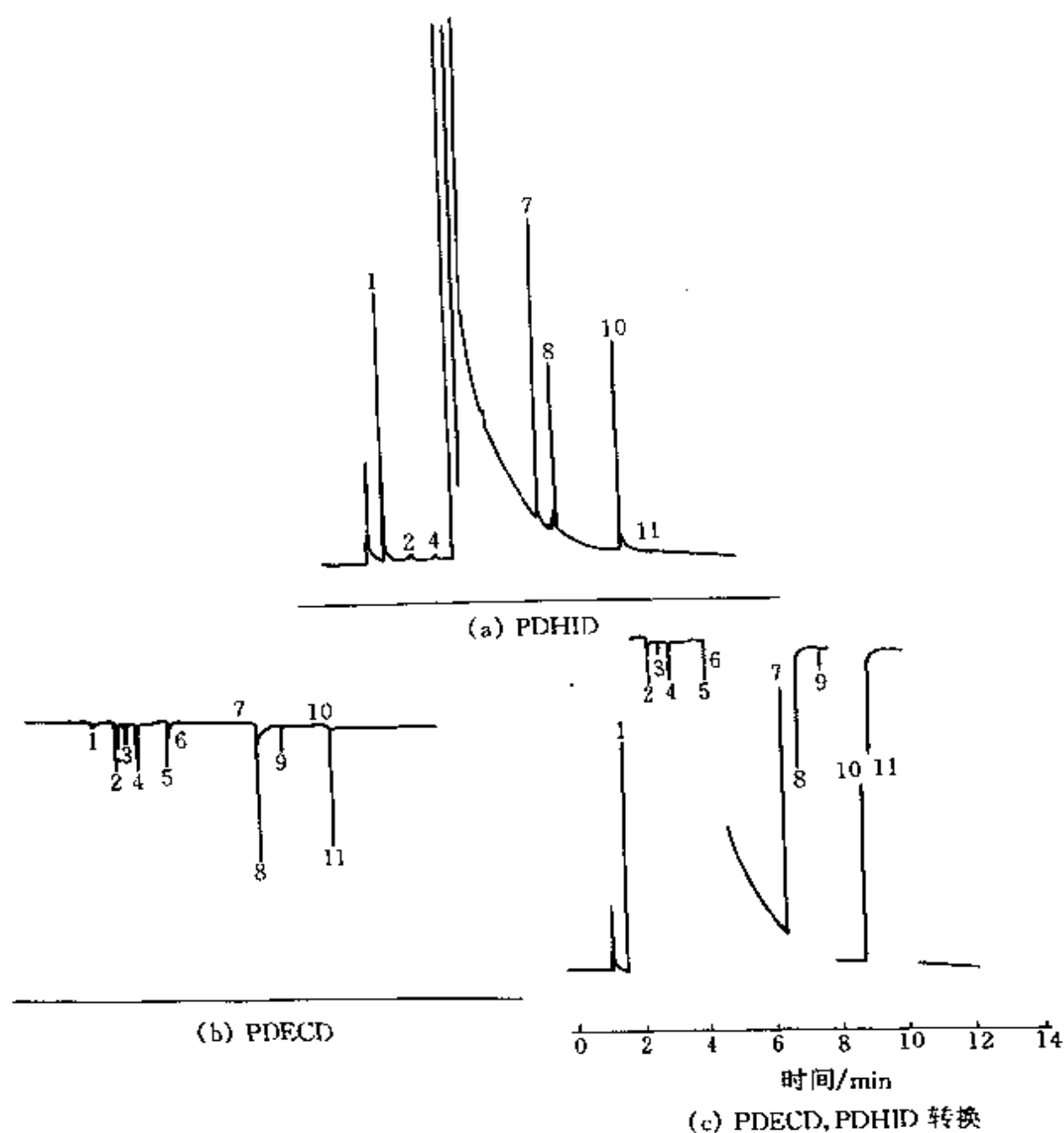


图 10-3 在 PDECD 和 PDHID 上烷、烯和氯代烃色谱图

1—二氯甲烷 (3.80ng); 2—氯仿 (36.8pg); 3—1,1,1-三氯乙烷 (1.67pg);
 4—四氯化碳 (0.39pg, 溶剂); 5—三氯乙烯 (37.0pg); 6—1,2-二氯丙烷
 (2.90ng); 7—甲苯 (2.20ng); 8—1,1,2-三氯乙烷 (1.80ng); 9—四氯
 乙烯 (0.38pg); 10—氯苯 (2.90ng); 11—从 8 号化合物带人的未知峰

者响应相当, 而其他强电负性化合物的响应则是 PDECD 大于 PDHID。为了一次进样, 不同类型化合物在一张色谱图上均能得到较大的响应, 就需作检测器转换。C 为 “H-E-H-E-H-E-H” 多次转换得

到的色谱图。峰 10 和 11 之间的时间间隔约 10s, 也能较好转换。

此外, 朱道乾等^[9]报道了 FID、NPD 和 FPD 一体的组合检测器。

第三节 响 应 比

如前所述, 各种检测器对不同化合物有不同的响应特征。如 FID 对烃类为等碳相应, 而 10.2eV 的 PID 对烯烃和芳烃的响应比 FID 分别大 5~10 和 10~20 倍。因此, 我们就可利用这些规律来进一步鉴定某类或某个化合物。两检测器响应比就是检测器响应规律的具体体现。近年文献报道了一些化合物在不同检测器上的响应比。它们可分为三类: 单选择性/通用性(或通用性/选择性)检测器响应比; 单选择性/选择性检测器响应比和多选择性/通用性检测器响应比。本节先讨论响应比的计算, 而后列出各类检测器响应比值, 以供参考。

一、含义和计算

某化合物(X)的检测器响应比(detector response ratio, DRR)是指它在第一个检测器和第二个(参比)检测器上相对响应值之比。它可用峰面积或峰高按式(10-1)和式(10-2)计算:

$$DRR = (A_{x,1}/A_{s,1}) / (A_{x,2}/A_{s,2}) = \frac{A_{x,1}A_{s,2}}{A_{s,1}A_{x,2}} \quad (10-1)$$

$$DRR_h = \frac{H_{x,1}H_{s,2}}{H_{s,1}H_{x,2}} \quad (10-2)$$

式中 DRR 、 DRR_h ——分别为峰面积和峰高响应比;

$A_{x,1}$ 、 $A_{s,1}$ ——分别为被测和标准(参比)化合物在检测器 1 上响应的峰面积;

$A_{x,2}$ 、 $A_{s,2}$ ——分别为被测和标准(参比)化合物在检测器 2 上响应的峰面积;

$H_{x,1}$ 、 $H_{s,1}$ 、 $H_{x,2}$ 、 $H_{s,2}$ ——x、s、1、2 含义同上的峰高响应。

二、单选择性/通用性(或通用性/选择性)检测器响应比

FID 为有机物通用性检测器, 以此为基础, 与其他选择性检测器, 如 PID, TID 组合, 或与对无机和有机物均有响应的 HID 组合, 可充分反映出 FID 和这些检测器的响应特征。

1. PID/FID 响应比

Driscoll 等^[10]用单填充柱、PI52-02HT 商品 PID 和 FID 串联,即组合方式 1 研究了烷烃、烯烃和芳烃响应比分别为 <2 、 $2\sim 4$ 和 $5\sim 10$ 。Nutmagul 和 Cronn^[11]用单毛细管柱、自己改装密封小池体积 PID 与 FID 串联组合,也进行了此研究,结果见表 10-1。

表 10-1 烃类化合物在 PID/FID 上的 DRR 值

化合物	DRR ^[11]		DRR ^[12]
	正辛烷=1.00	甲苯=100	甲苯=100
正己烷	0.42	2	4
正庚烷	1.29	7	7
正辛烷	1.00	5	8
正壬烷	1.60	8	14
正癸烷	2.00	10	16
1-己烯	14.4	74	59
2-庚烯	17.1	88	57
1-辛烯	10.5	54	44
1-壬烯	9.6	49	52
1-癸烯	8.9	46	36
苯	26.5	137	112
甲苯	19.4	100	100
乙苯	17.6	91	87
<i>o</i> -二甲苯	16.7	86	77
异丙基苯	13.4	69	79

Cox 和 Earp^[12]用 60m 长的毛细管柱分离,柱后 1:1 分流至并联的 PID (10.2eV) 和 FID 检测器,即组合方式 2,测定了环境空气中 143 个有机物的保留值和响应比。据此,可判断实际样品中被测组分的类型。

部分烷、烯、芳烃的响应比见表 10-1。醛、酮等的保留时间和响应比见表 10-2。

表 10-2 某些空气污染物的保留时间和 PID/FID 的响应比

化合物	保留时间/ min	DRR ^①	化合物	保留时间/ min	DRR
醛类			醛类		
乙醛	5.84	2	异戊醛	16.70	66
丙醛	9.87	84	戊醛	18.35	56
异丁醛	12.78	67	酮类		
丁醛	14.15	60	丙酮	10.05	160

续表

化合物	保留时间/ min	DRR ^①	化合物	保留时间/ min	DRR
酮类			氯代烯烃和氯代芳烃		
丁酮	14.70	153	氯乙烯	5.71	53
2-戊酮	18.09	105	氯苯	23.77	150
3-戊酮	18.47	141	1,1-二氯乙烯	11.12	190
卤代烃			反-1,2-二氯乙烯	13.29	410
一氯甲烷	4.80	0	三氯乙烯	18.58	300
一溴甲烷	6.97	0	顺-1,3-二氯丙烯	19.86	124
氯乙烷	7.73	0	反-1,3-二氯丙烯	20.09	129
三氯甲烷	9.93	0	四氯乙烯	22.76	290
二氯甲烷	11.71	0	邻氯甲苯	27.32	124
1,1-二氯乙烷	13.46	0	间氯甲苯	27.43	135
三氯甲烷	15.30	0	对氯甲苯	27.50	130
1,1,1-三氯乙烷	16.14	0	间二氯苯	29.14	154
1,2-二氯乙烷	16.42	0	对二氯苯	29.35	155
四氯化碳	17.22	0	邻二氯苯	30.18	137
一溴二氯甲烷	18.55	0	有机硫化物		
1,2-二氯丙烷	18.19	0	甲硫醇	6.64	650
1,1,2-三氯乙烷	20.82	0	乙硫醇	10.23	350
二溴氯甲烷	21.68	0	丁硫醇	19.06	133
1,1,2,2-四氯乙烷	25.53	3	四氢噻吩	22.27	185

① 以甲苯为 100 之响应比。

Bemgard 和 Colmsjo^[3]用毛细管柱组合方式 1 测定了多环芳烃 (PAHs) 和取代多环芳烃的响应比。其保留指数和 DRR 值见表 10-3 和表 10-4。

表 10-3 PAHs 在 PID/FID 上的峰面积和峰高响应比 (苊蒽=1.000)

峰序号	化合物	DRR		DRR _h		保留指数
		10.2eV	9.5eV	10.2eV	9.5eV	
0	六氯苯	1.439	—	1.281	—	—
1	菲	1.543	1.231	1.472	1.252	300.00
2	蒽	1.277	1.257	1.241	1.323	301.64
标准	苊蒽	1.000	1.000	1.000	1.000	345.26
3	比	1.043	0.912	0.990	0.904	352.91
4	苯并 [a] 芘	1.310	1.097	1.275	1.100	367.32
5	苯并 [a] 蒽	1.321	1.729	1.297	1.808	398.70
6	蒽	1.189	1.292	1.235	1.265	400.00
7	苯并 [k] 苊蒽	1.018	1.170	1.216	1.235	442.56
8	苯并 [e] 比	1.119	1.251	1.028	1.203	450.73

续表

峰序号	化合物	DRR		DRR _b		保留指数
		10.2eV	9.5eV	10.2eV	9.5eV	
9	苯并[a]芘	1.103	1.456	1.092	1.520	453.44
10	芘	1.242	1.051	1.213	1.070	456.22
11	茚并[1,2,3-cd]芘	0.981	1.323	1.042	1.453	481.37
12	二苯并[a,h]蒽	1.178	1.911	1.506	2.290	495.45
13	苯并(ghi)芘	0.987	1.102	1.020	1.176	501.32
14	蔻	0.926	0.890	1.015	0.991	—
15	二苯并[a,i]芘	1.386	1.842	1.943	2.289	—

表 10-4 取代多环芳烃在 PID/FID 上的保留值和 DRR_b 值

序号	化合物	保留指数	DRR _b	序号	化合物	保留指数	DRR _b
1	菲	300.00	1.47	12	4,5-二甲基菲	342.49	1.38
2	蒽	301.64	1.24	13	9,10-二甲基菲	343.49	1.39
3	3-甲基菲	319.60	1.47	标准	芘	345.26	1.00
4	2-甲基菲	320.48	1.44	14	芘	352.91	1.00
5	2-甲基蒽	321.86	1.21	15	8-甲基芘	363.48	1.06
6	1-甲基蒽	323.67	1.24	16	7-甲基芘	366.41	1.16
7	1-甲基菲	324.25	1.35	17	苯并[a]芘	367.32	1.15
8	9-甲基蒽	334.73	1.23	18	2-甲基芘	370.43	1.02
9	1,8-二甲基菲	337.45	1.41	19	苯并[b]芘	371.82	1.17
10	2,7-二甲基菲	338.81	1.49	20	4-甲基芘	373.63	1.10
11	3,6-二甲基菲	341.68	1.31	21	1-甲基芘	374.72	1.06

2. TID/FID 响应比

Mitra 等^[13]用组合方式 2 测定了含氧、卤化化合物的 DRR 值及检测限,见表 10-5。醇类的 DRR 值随分子量增加而下降,含卤化合物除氯苯外,高于含氧化合物。

表 10-5 TID[®]/FID 的 DRR 值和检测限

化合物	DRR	检测限/ ng	化合物	DRR	检测限/ ng
含氧化合物			丙醛	42	—
甲醇	18	0.18	丙酮	3	—
乙醇	14	0.17	甲乙酮	11	—
1-丙醇	13	0.18	甲基异丁基酮	6	0.29
2-丙醇	8	—	苯乙酮	5	—
丁醇	8	—	乙醛	0.5	—
辛醇	4	—	乙酸甲酯	4	0.43

续表

化合物	DRR	检测限/ ng	化合物	DRR	检测限/ ng
含氧化合物			1,1-二氯乙烷	43	—
乙酸乙酯	5	—	1,2-二氯乙烷	32	0.08
含氮化合物			1,1,1-三氯乙烷	30	—
乙腈	40	0.10	三氯乙烯	60	—
N,N-二甲基甲酰胺	2	—	氯苯	0.6	—
含卤化合物			1,2-二氯苯	4	—
3-氯-1,2-环氧丙烷	70	0.04	氯仿	120	—
二氯甲烷	123	—			

① TID 电离源为 TID-1-N₂ 型的高铯源, 在 N₂ 环境中操作。

3. HID/FID 响应比

Hunter 等^[14]用方式 2 对大气中痕量污染物进行鉴别。因 HID 的灵敏度高于 FID, 柱后以 1:1.3 的分流比分流后分别进入 HID 和 FID。表 10-6 为某些有机污染物在 HID/FID 上的 DRR 值。

表 10-6 某些有机物在 HID/FID 上的 DRR 值

化合物	DRR	化合物	DRR	化合物	DRR
2-甲基戊烷	4.4	邻二甲苯	3.1	丙酮	9.0
3-甲基戊烷	4.3	1,3,5-三甲苯	3.6	异丁烯醛	6.7
己烷	4.3	1,2,4-三甲苯	3.5	甲基乙烯基酮	7.1
庚烷	4.4	异戊二烯	5.9	苯甲醛	5.0
苯	2.8	甲醛	>300	1,1,1-三氯乙烷	17.6
甲苯	2.9	乙醛	10.6	甲硫醚	11.1
乙苯	3.0	甲醇	12.1		
间二甲苯	3.1	乙醇	10.9		

表 10-6 表明, HID 的相对响应均大于 FID, 特别是含氧有机物, 如甲醛在 HID 上响应比 FID 大 300 倍以上。

三、单选择性/选择性检测器响应比

该类组合较少, 有 ECD/FPD、ECD/NPD 等, 主要用于农药的鉴定, 也有 ECD/PID 组合。

1. ECD/FPD 响应比

Bicchi 等^[15]用方式 2 测定了八种农药的 DRR 值, 并用于四种果实中农药残留的测定。表 10-7 列出了不同色谱柱、不同浓度标样混合物 (混合物 1、2 和 3) 得到的保留指数 (I) 和 DRR 值, 以及三个 DRR

值的平均值。

表 10-7 不同条件下的 I 和 ECD/FPD 响应比

农药名称	OV-1 柱 ^①			OV-1701-OH 柱 ^②		平均值
	I	DRR (混 1)	DRR (混 2)	I	DRR (混 3)	
二嗪农	1743	0.58	0.60	1979	0.56	0.58
甲基对硫磷	1811	3.06	2.95	—	—	3.01
甲基毒死蜱	1820	4.93	4.67	2085	4.79	4.80
马拉硫磷	1919	1.11	1.15	2225	1.10	1.12
杀扑磷	2037	1.38	1.43	2375	1.38	1.39
乙硫磷	2223	1.23	1.30	2521	1.22	1.25
谷硫磷	2420	1.62	1.55	—	—	1.59
伏杀磷	2441	3.97	3.66	2865	3.56	3.73

① 25m×0.25mm×0.3μm OV-1;

② 25m×0.25mm×0.15μm OV-1701-OH。

2. ECD/PID 响应比

Krull 等^[16]用方式 2 研究了硝基芳烃、多环芳烃及其硝基 PAH 类似物的 DRR_b 值, 结果见表 10-8。

表 10-8 PAH_n 和硝基化合物在 ECD/PID 上的 DRR_b 值

化合物	DRR_b	化合物	DRR_b
邻硝基甲苯	1.00	芴	$<10^{-6}$
间硝基甲苯	1.05	蒽	8.83×10^{-3}
对硝基甲苯	0.68	芘	3.94×10^{-2}
2,3-二硝基甲苯	186.3	5-硝基-1,2-二氢化茚	1.97
2,4-二硝基甲苯	540	2-硝基萘	3.78
2,6-二硝基甲苯	222.4	2-硝基芴	4.64
3,4-二硝基甲苯	277.5	9-硝基蒽	1.81
1,2-二氢化茚	1.34×10^{-4}	3-硝基芘	5.89
萘	2.80×10^{-5}		

表 10-8 中四类化合物的 DRR_b 值变化很大。单硝基芳烃在 ECD 上的灵敏度虽然比 PID 高约两个数量级, 但它们的相对 DRR_b 值却基本相当。而对二硝基芳烃 ECD 的相对 DRR_b 值明显比 PID 大 2 个数量级以上; 多环芳烃则相反, ECD 比 PID 小 2~6 个数量级; 而相应的硝基取代 PAH_n 又基本上与单硝基芳烃的响应特征相似。所以, ECD/PID 组合对复杂混合物中这些化合物的证实十分有用。

四、多选择性/通用性检测器响应比

单个响应比虽比单检测器提供了更多的定性信息,但对某些组分的确切鉴定仍不理想。最近 Wenlworth 等^[17]提出用四个检测器联用定性。他用 $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ Rtx-5 弹性石英毛细管柱分离,柱后接多通分流器,通过四根等长的 $0.33\text{m} \times 0.05\text{mm} \times 0.05\mu\text{m}$ DB-5 弹性石英毛细管柱,等分分流至四个检测器: FID, Ar-PDPID, Kr-PDPID 和 He-PDPID。以通用型的 He-PDPID 为参比检测器,苯为内标,测定了不同官能团的 13 类 127 个化合物的相对保留值和响应比。表 10-9 以相对保留值为序,列出了前 20 个化合物的这些数值。每一个化合物都有四个不同于其他化合物的特征数值。这些数值已消除其他因素的影响,仅与化合物有关,可用来对色谱峰进行有效的定性。

表 10-9 某些化合物的相对保留和响应比值

化合物	相对保留 (苯=1.00000)	DRR		
		FID/He-PDPID	Ar-PDPID/He-PDPID	Kr-PDPID/He-PDPID
甲醇	0.47417	0.49412	0.72398	0.0075
乙醛	0.47937	0.548	0.57236	0.1539
乙醇	0.51152	0.73425	0.48529	0.0406
1-戊烯	0.53924	1.2267	0.74068	0.3986
乙腈	0.54394	0.94727	0.03544	0.045
丙酮	0.54597	0.84618	0.44658	0.4157
戊烷	0.54977	1.02318	0.70226	0.0404
异丙醇	0.55048	0.71188	0.45641	0.0453
丙醛	0.55134	0.72717	0.56616	0.4715
2-氯丙烷	0.55653	0.80584	0.63089	0.0254
乙醚	0.55925	0.74075	0.57438	0.3231
2-甲基-2-丁烯	0.57619	1.12593	0.67439	0.4911
碘甲烷	0.58033	0.32337	2.00935	2.1856
2-甲基-2-丙醇	0.58518	0.94403	0.41114	0.0804
氟利昂-113	0.58777	0.28147	0.02731	0.0232
丙烯腈	0.58842	1.22002	0.82595	0.0334
2,2-二甲基丁烷	0.59413	0.93579	0.58076	0.0621
二氯甲烷	0.60014	0.27785	0.8297	0.0262
1-氯丙烷	0.62231	0.72418	0.74839	0.0184
环戊烯	0.63715	1.15275	0.70006	0.4803

第四节 应 用

近年,多检测器组合应用逐渐增多。它主要用于二方面:①用响应比对未知化合物进行鉴定或分类检测;②以MSD为主,IRD和AED等为辅,作未知化合物的结构分析和鉴定。此外,它也用于多维色谱,下将分别讨论一些应用实例。

一、用响应比鉴定和分类检测

例1~3为用响应比对未知组分进行鉴定;例4、5为利用专一性响应分类检测。

例1 烷、烯、芳烃的鉴定。图10-4为实际空气样在PID与FID上的色谱图。以甲苯为100,计算了其中23个峰的响应比,并结合保留时间对其进行鉴定,结果见表10-10。这些峰的PID/FID比,烷烃为0~43,烯烃为44~88,芳烃为75~158。有些组分,如正辛烷、正壬烷和异丙苯等,实测之 DRR 值与标准偏差较大,是因为峰面积太小,使测量精度差所致。其他组分之 DRR 值基本在鉴定范围内,见表10-1、表10-2。

表 10-10 空气样中被鉴定的化合物及其响应比

峰序号	化合物	DRR 值 (甲苯=100)	峰序号	化合物	DRR 值 (甲苯=100)
1	正丁烷		13	乙苯	84
2	2,3-二甲基丁烷	4	14	对和间二甲苯	116
3	2-甲基戊烷	3	15	邻二甲苯	82
4	3-甲基戊烷	3	16	正壬烷	25
5	1-己烯	75	17	异丙基苯	134
6	2,4-二甲基戊烷	15	18	正丙基苯	103
7	苯	129	19	对乙基甲苯	76
8	2,3-二甲基戊烷	40	20	1,3,5-三甲基苯	158
9	3-甲基己烷	12	21	邻乙基甲苯	105
10	2,2,4-三甲基戊烷	28	22	1,2,4-三甲基苯	123
11	甲苯	100	23	1,2,3-三甲基苯	95
12	正辛烷	22			

例2 多环芳烃的鉴定。图10-5为曲轴箱润滑油的PAH部分的PID(10.2eV)色谱图。图10-5(b)为图10-5(a)的局部放大图。用表10-4

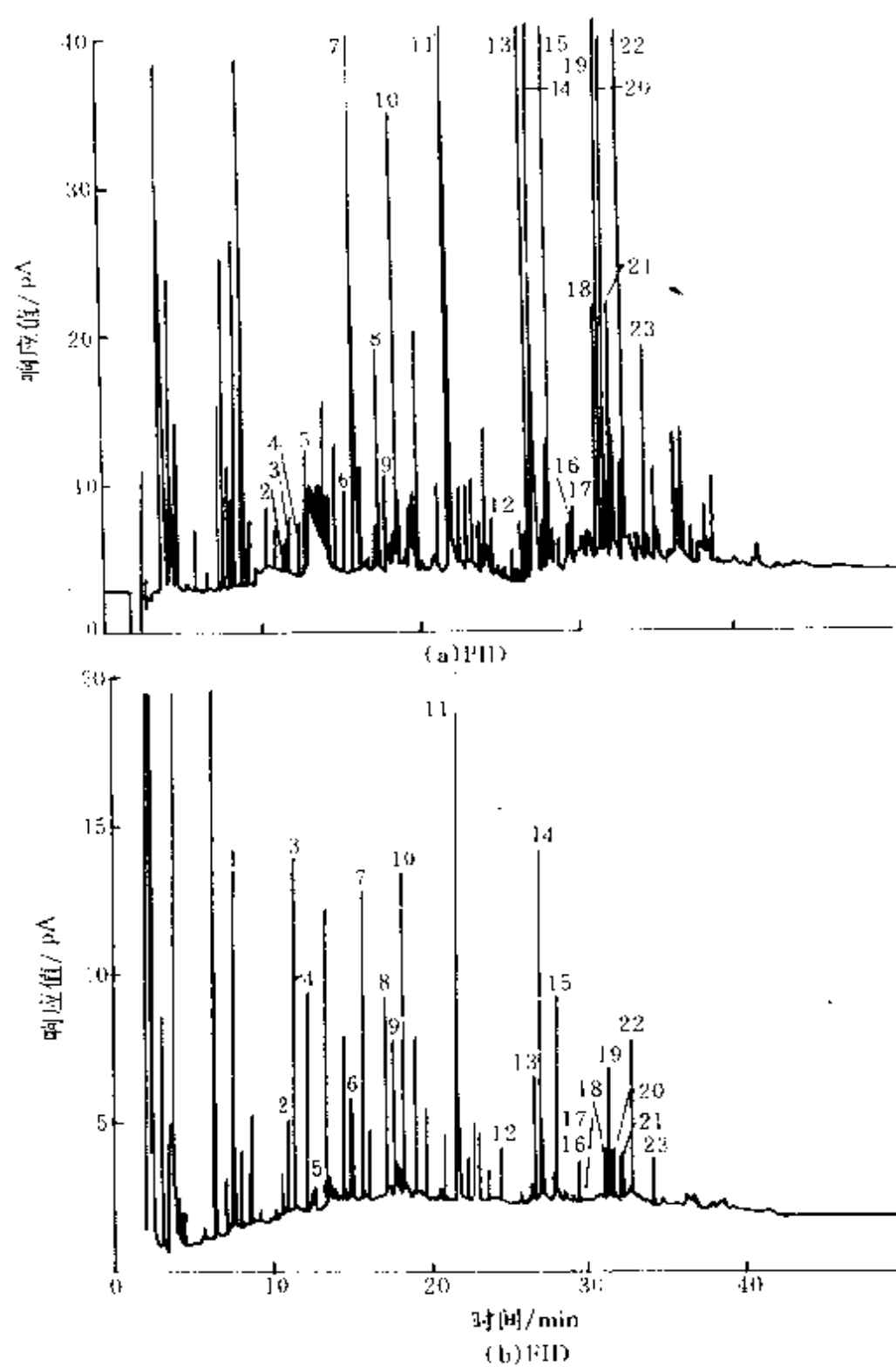


图 10-4 实际空气样在 PID 与 FID 上的色谱图

中之保留指数和 DRR_h 值对图 10-5(b) 图中 1~21 个峰进行了鉴定。

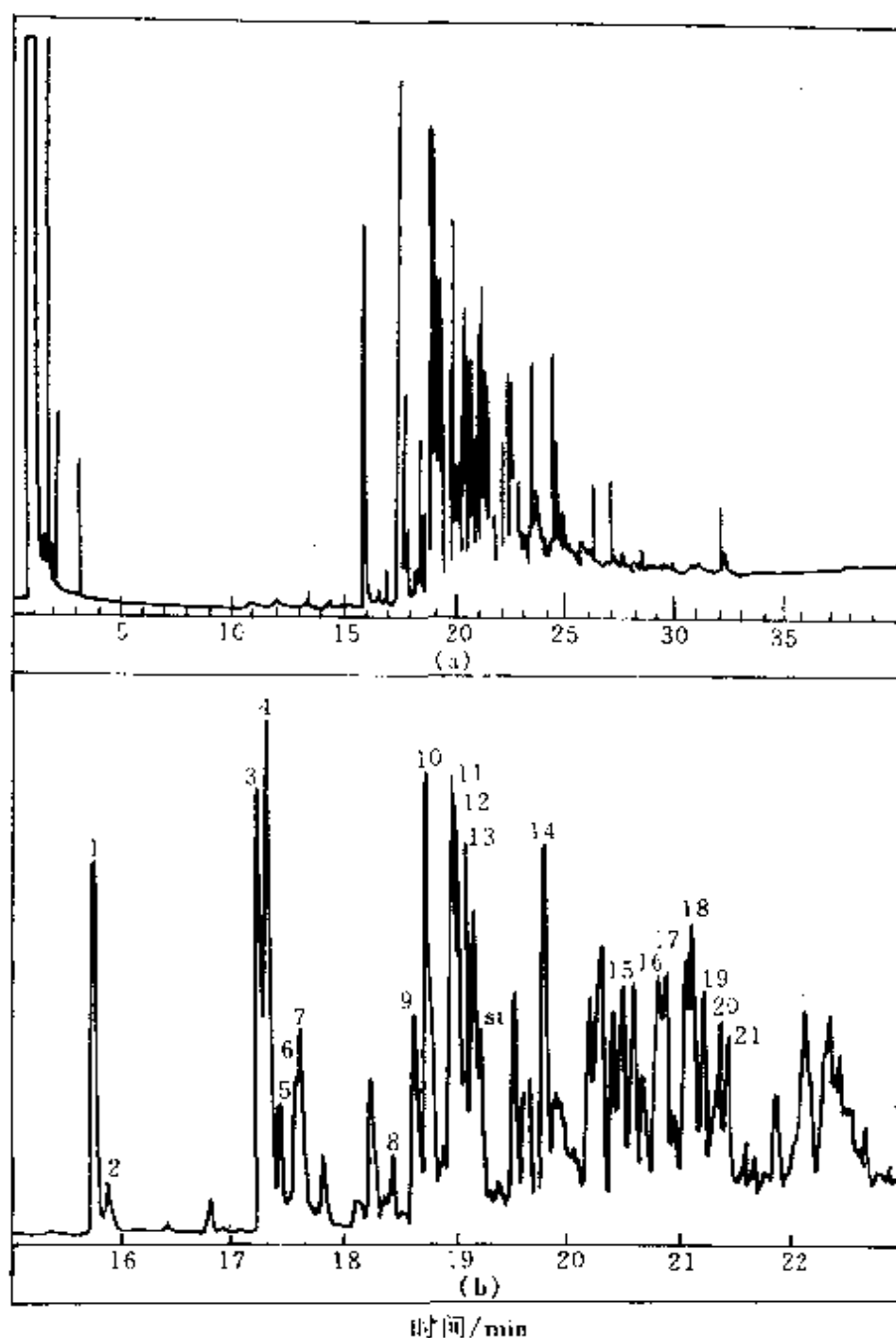


图 10-5 曲轴箱润滑油的 PAH 部分的 PID (10.2eV) 色谱图

例 3 亚乙基硫脲 (ETU) 的鉴定。ETU 是世界上最广泛使用的亚乙基双二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂的分解产物, 它有致癌作用。Dubey 等^[18]采用两步衍生法, 用一根毛细管柱分离, 柱后以 1:1 分流至并联的 ECD 和 NPD, 测定了食品中亚乙基硫脲的残留量。尽管实际

样品提取液在两检测器上均有多个峰检出, 但保留时间和两个检测器上的响应比, 可对亚乙基硫脲进行鉴定和定量, 检测限小于 1ng/g 。用 MSD 也进一步证实了该法鉴定是可靠的。图 10-6 为商品梨样提取液的 ECD 和 NPD 并联色谱图, 该样中 ETU 含量为 $0.01\mu\text{g/g}$ 。

例 4 空气中挥发性有机污染物分类检测。Kirshen 和 Almasi^[19]

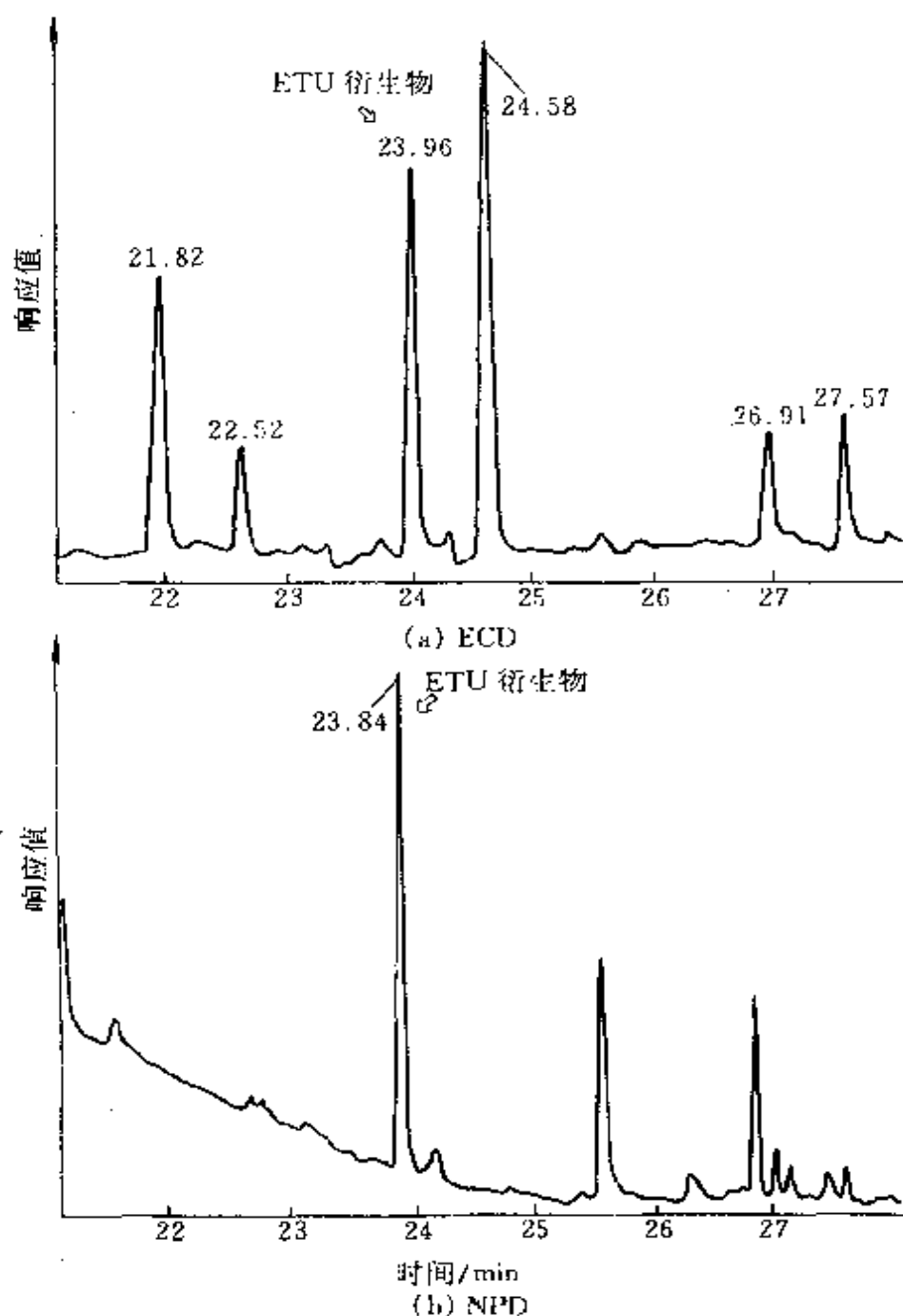


图 10-6 商品梨样提取液的 ECD 和 NPD 并联色谱图

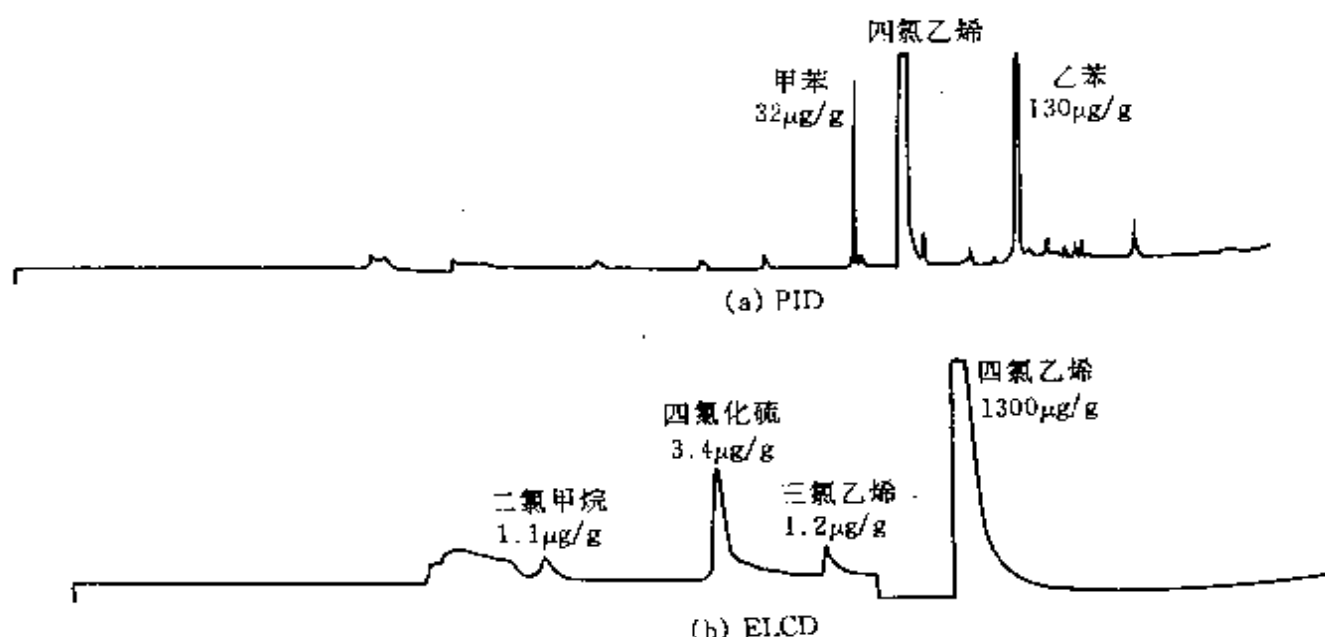


图 10-7 空气样中污染物色谱图

用毛细管柱分离后,与PID和ELCD串联,测定了环境空气和(或)土壤气体中挥发性有机污染物。图10-7为从干燥洁净场所取的空气样100mL经吸附、热解吸后的色谱图。PID检测四氯乙烯和芳烃,ELCD检测所有氯代烃。

例5 生物基体中乙二醇醚及其乙酸酯的监测。用FID和O-FID并联监测生物基体中某些乙二醇醚及其乙酸酯。

乙二醇醚及其乙酸酯是良好的溶剂,在工业上得到广泛的应用,同时也带来了严重的污染。以前的检测方法多用GC-FID。Giachetti等^[20]用FID和O-FID并联测定了人血和血浆中的这些污染物,图10-8为其色谱图。

二、结构分析和鉴定

例6 农药残留分析。此分析通常用毛细管柱分离、FPD、ECD或NPD等选择性检测器定量检测。一旦有农药检出,随后用MSD进行证实和鉴定。MSD用扫描方式,常被大量一起流出的基体化合物干扰,使MSD的实际鉴定灵敏度最低,而成为整个农药多残留分析的“瓶颈”。

Amirav和Jing^[21]利用并联的DFPD和MSD信息,提高了MSD的实际鉴定灵敏度。图10-9为毛细管柱分离后,得到的薄荷科芬芳植

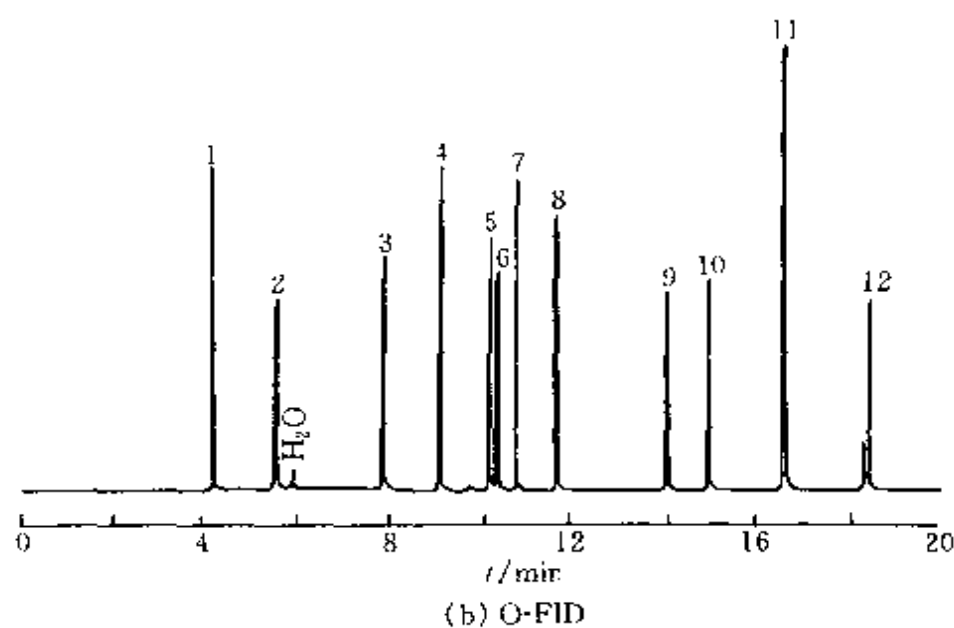
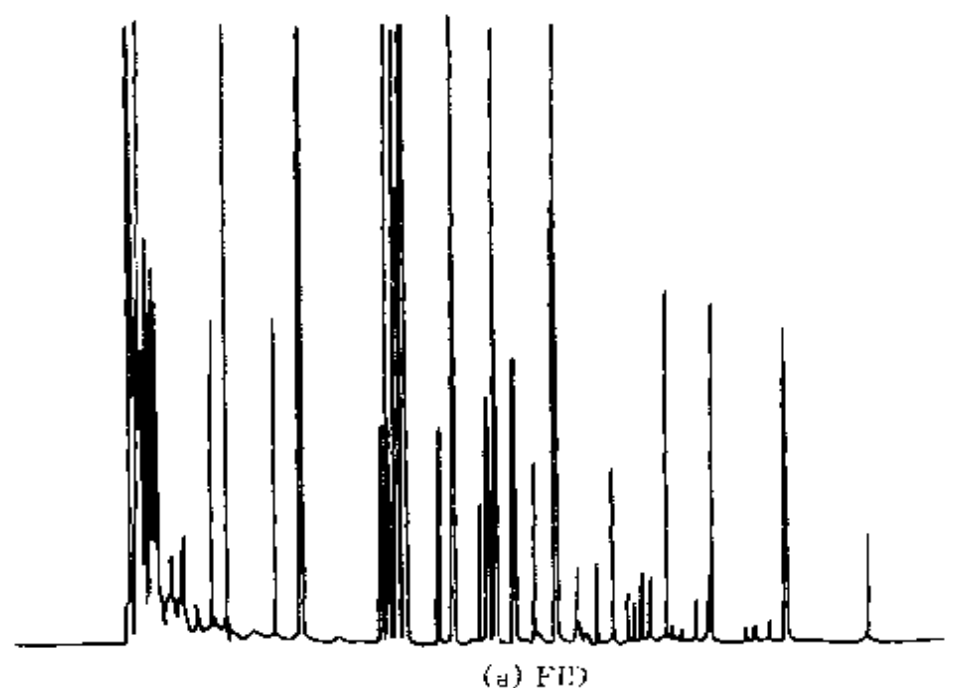


图 10-8 乙二醇醚及其乙酯的 FID 和 O-FID 色谱图

1—乙二醇二甲醚；2—乙二醇二乙醚；3—丙二醇单甲醚；4—乙二醇单甲醚；5—乙二醇单乙醚；6—乙二醇单异丙醚；7—乙二醇单甲醚乙酯；8—乙二醇单乙醚乙酯；9—乙二醇单丁醚；10—乙二醇单丁醚乙酯；11—乙二醇二乙酯；12—乙二醇单乙酯

物提取液中加入二嗪农 (1)、甲基对硫磷 (2)、对硫磷 (3)、甲基三硫磷 (4) 和乙硫磷 (5) 各 200ng/g 样的色谱图。

MSD 的 TIC 图十分复杂，对各峰检索均未检出这五种农药。而

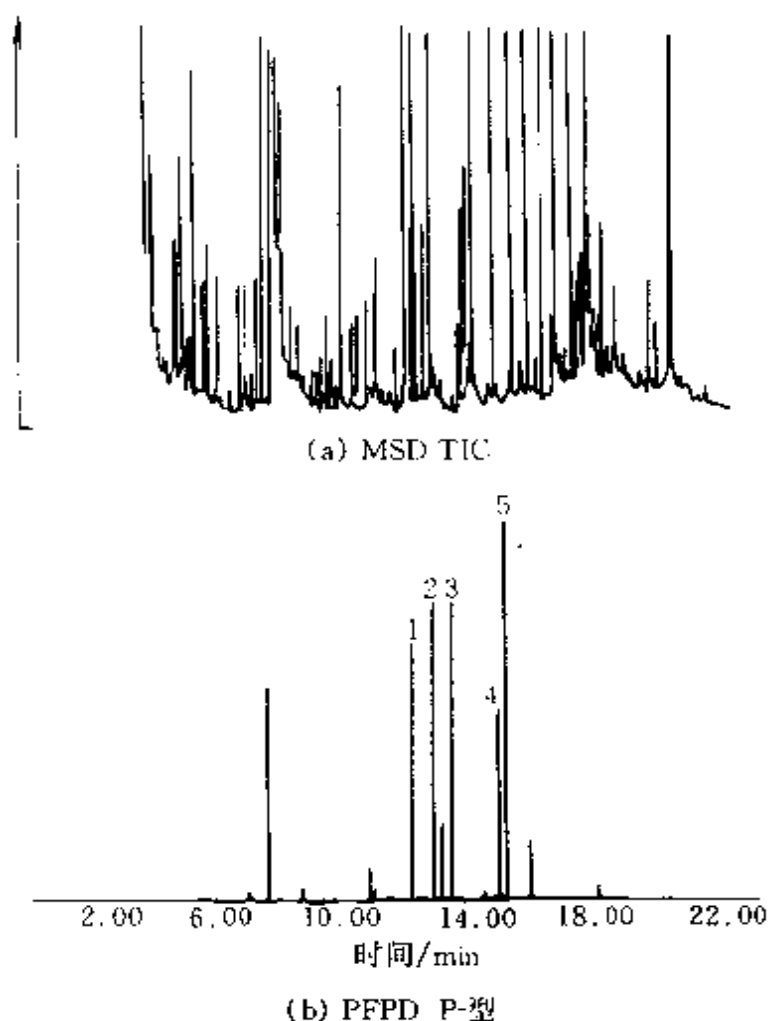


图 10-9 薄荷科芬芳植物提取液中加入痕量农药的 MSD
总离子流和 PFPD 色谱图

1—二嗪农；2—甲基对硫磷；3—对硫磷；4—甲基三硫磷；5—乙硫磷

PFPD 图十分简单，五种农药峰明显可见。可从 PFPD 图上农药峰流出的确切时间，找到 MS 图中的相应位置，见图 10-10 为图 10-9 的 4，5 号峰的局部放大图中箭头处，可以看出，它们均被大量基体峰淹没。调出乙硫磷的原始质谱图，见图 10-11。检索结果乙硫磷列为第三，匹配率仅 0.27，但经平均本底扣除后，再检索，乙硫磷升为第一位，匹配率达 0.92。

例 7 药物鉴定^[22]。安非他明是一种治疗精神抑郁症的药物，化学名称苯异丙胺。它有多个异构体，MSD 无法分辨，而红外光谱图则有明显区别。表 10-11 为各不同侧链异构体的红外吸收波数和相对强度。它表明：在 $900\sim 650\text{cm}^{-1}$ 和 $3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 吸收区，五个伯胺异

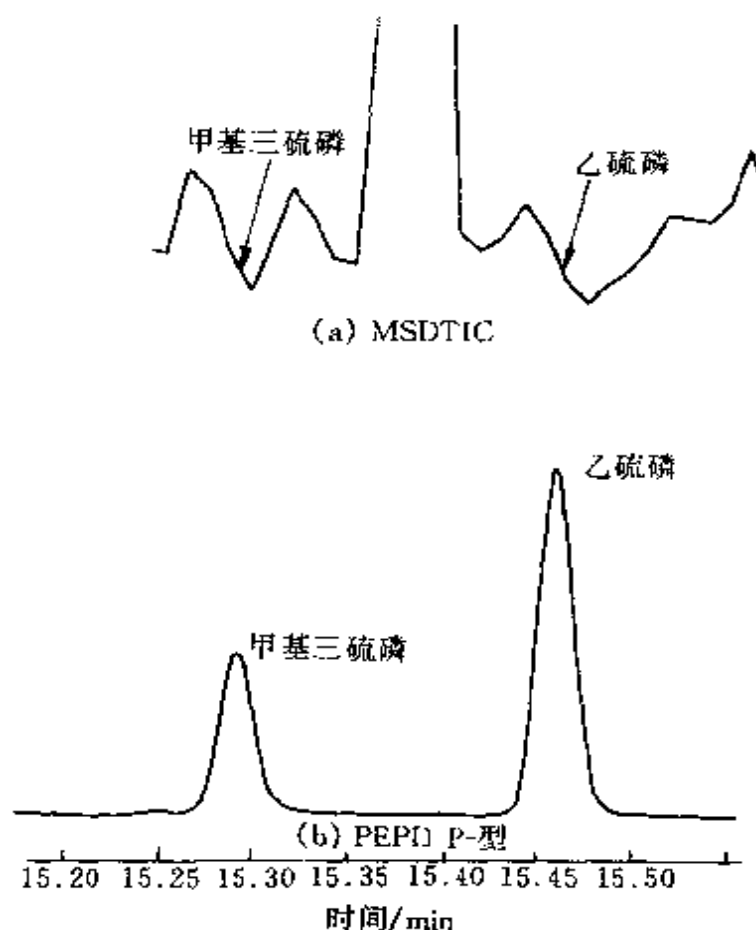


图 10-10 对 MSD 中农药流出点准确定位图

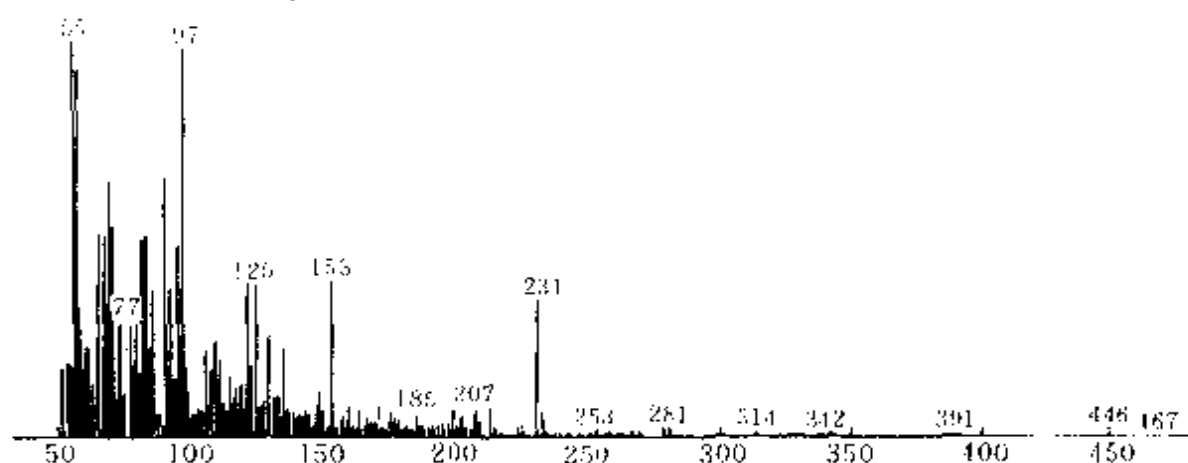
构体的光谱有明显差异；在 $800\sim 700\text{cm}^{-1}$ 吸收区，伯胺和叔胺也明显有别。图 10-12 (a)，(b) 为表中 1、8 号异构体的质谱和红外谱图的比较。

例 8 共聚物裂解产物鉴定。Oguchi 等^[23]用裂解色谱和串联 GC-FTIR-MS 以及 GC-AED，二次进样得到三种信息，对异丁烯甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MBS) 的 40 多个裂解产物进行鉴定。见图 10-13。现以 19 号峰为例，说明此三种检测器的结果如何结合，得到正确的鉴定结果。表 10-12 为 19 号峰的 MS 和 IR 检索结果和 AED 的信息。

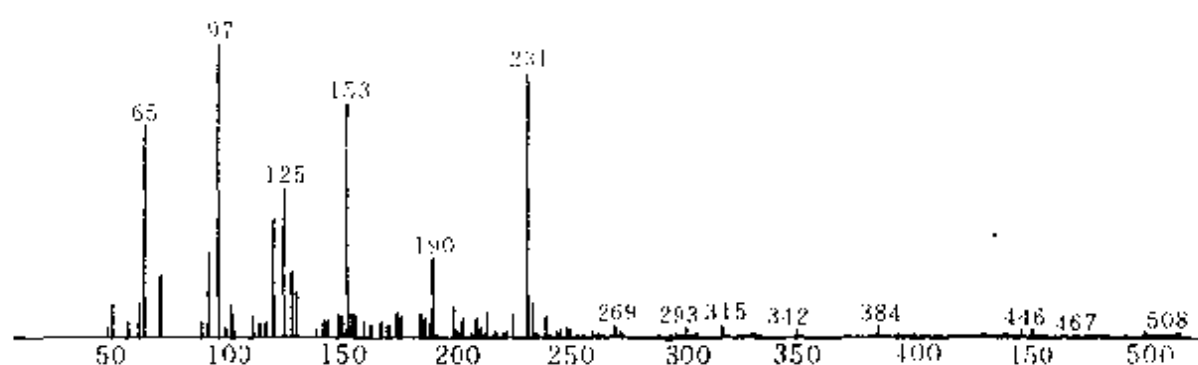
MS 检索出一个芳香族酯和二个芳烃，第一个匹配率还较高，但仍不能确定，需进一步验证。

IR 检出六个化合物：前两个为亚甲基丁二酸酯，后四个为芳香族酯，但无一与 MS 的结果一致。因 IR 谱库比 MS 库小，检索正确率较

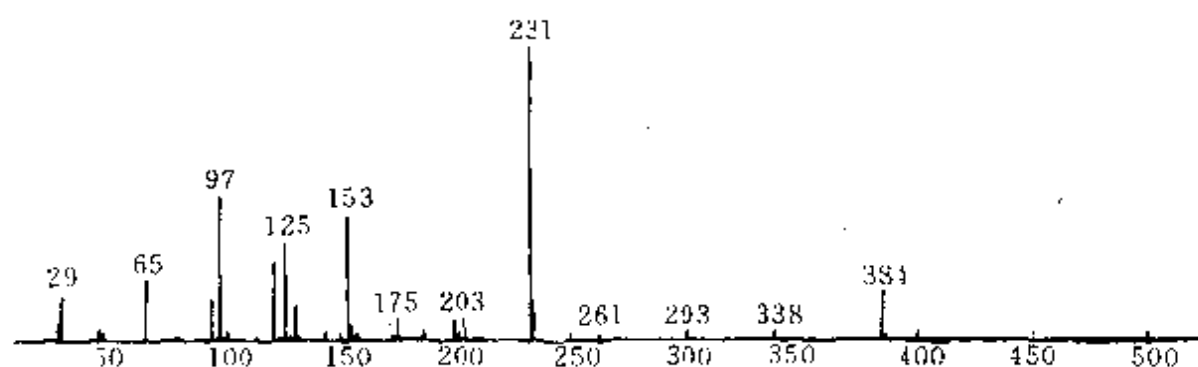
低。然而，这样的结果仍十分有用，因其官能团都是酯是一致。加之，前二个都是有亚甲基的有机酯。只有第一个 MS 检索结果与 IR 的此二结果是一致的。



(a) 原 MS 图



(b) 扣本底后 MS 图



(c) MS 谱库中乙硫磷

 m/z

图 10-11 按准确时间作 MSD 扣本底检索

表 10-11 胺异构体的相对峰强和峰数

序号	化合物结构式	850~670cm ⁻¹	3000~2850cm ⁻¹
1		789(m) ^① , 736(s), 699(m)	2968(s), 2928(s), 2859(w)
2		843(w), 754(m), 699(m)	2971(s), 2936(m), 2885(w)
3		785(m), 758(s), 699(s)	2969(s), 2933(m), 2885(w)
4		802(m), 763(m), 698(m)	2974(s), 2935(w), 2874(w)
5		773(m), 741(s), 698(m)	—2974(s), 2863(m)
6		760(m), 700(s)	
7		736(s), 699(s)	
8		743(s), 698(s)	
9		735(m), 698(m)	

① s, m 和 w 分别为强、中、弱吸收。

表 10-12 19 号峰的 MS 和 IR 检索结果和 AED 的信息

检测器	检索化合物或元素	匹配率	分子式
MSD	2-亚甲基-3-苯基丙酸甲酯	83	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
	1-乙炔基-4-甲基苯	37	C ₉ H ₈
	1,2,3,4-四氢-1,4-亚甲基萘	25	C ₁₁ H ₁₂
IRD	亚甲基丁二酸二甲酯	889	C ₇ H ₁₀ O ₄
	亚甲基丁二酸二丁酯	874	C ₁₃ H ₂₂ O ₄
	联苯甲酸二甲酯	870	C ₁₆ H ₁₄ O ₄
	邻甲苯甲酸甲酯	868	C ₉ H ₁₀ O ₂
	间甲苯甲酸甲酯	865	C ₉ H ₁₀ O ₂
AED	肉桂酸-3-苯丙酯	862	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
	检出元素: C, H, O		
	未检出元素: N, S		
	实验式: C ₁₁ C _{11.57} O _{2.21} 或 C ₁₁ H ₁₂ O ₂ 或 C ₁₁ C ₁₁ O ₂ 或 C ₂₂ H ₂₃ O ₄		

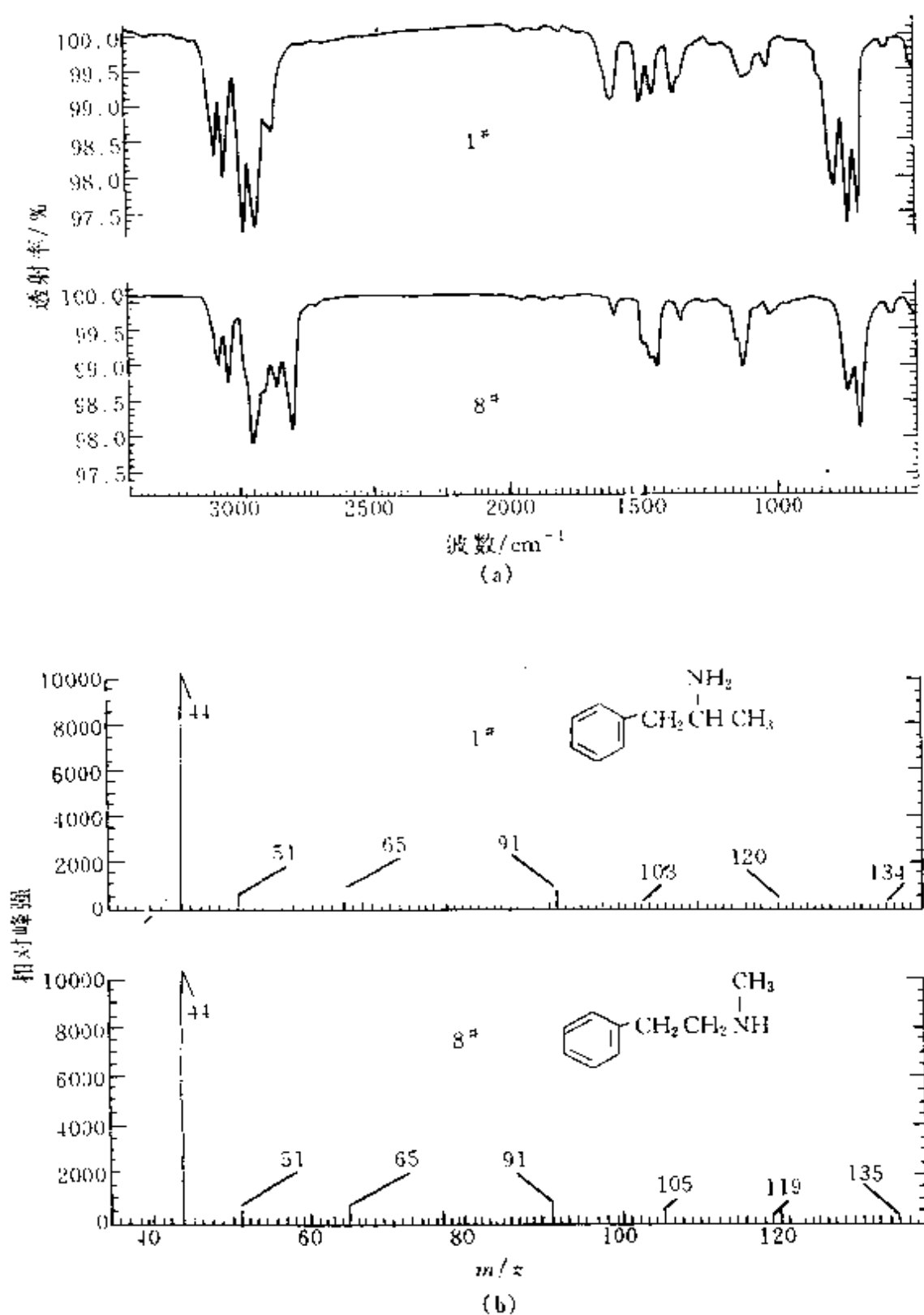


图 10-12 安非他明中 1 和 8 号异构体质谱和红外光谱图

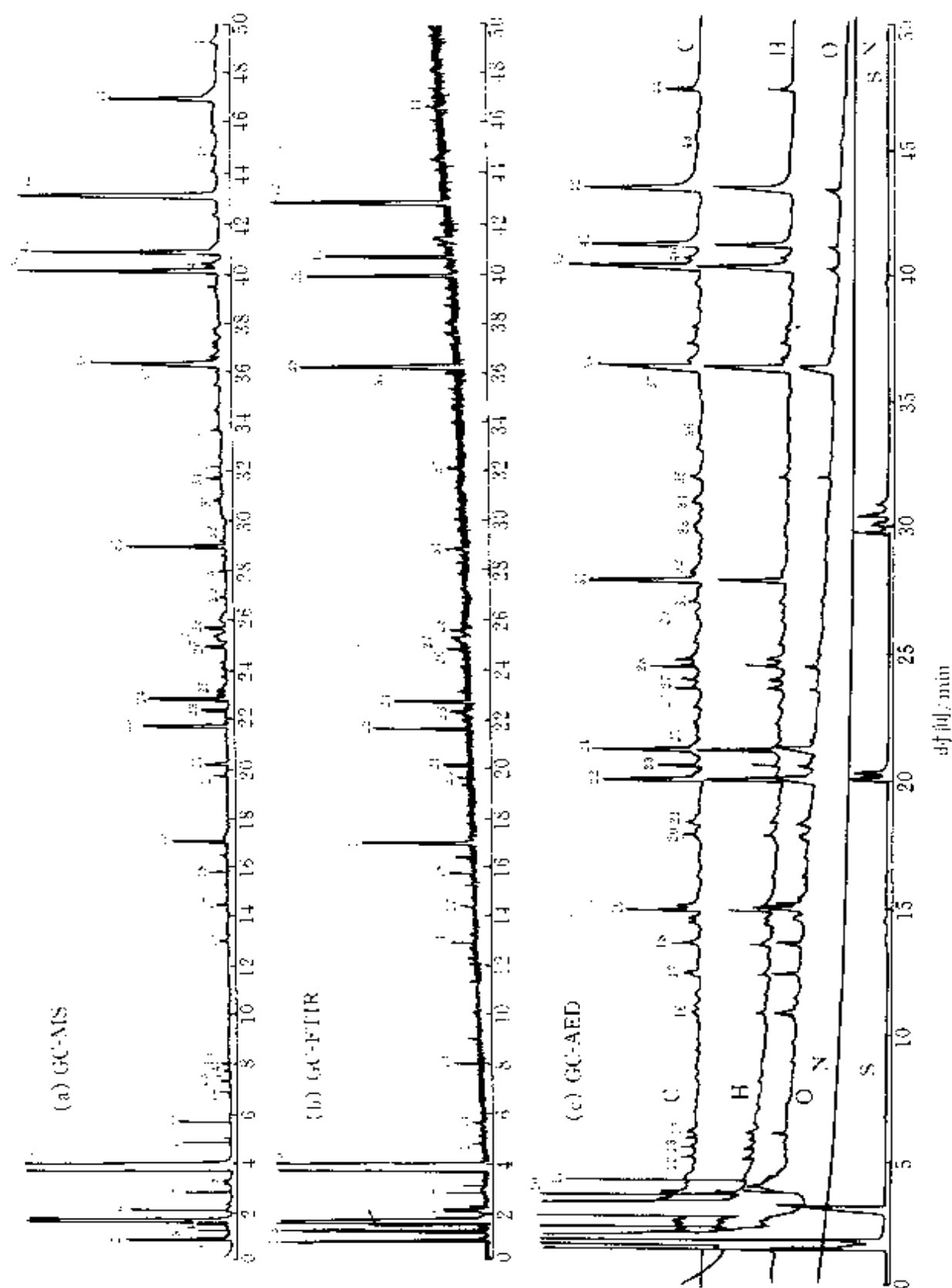


图 10-13 MBS 裂解产物的 MSD、IRD 和 AED 色谱图

AED 表明化合物含 C、H、O 之三元素，故 MS 中的二个烃类结果是不对的。AED 还表明无 S 或 N，有三个可能的实验式，最后二个分子量为奇数，可不考虑。所以 MS 的第一个结果是正确的。

三、多维气相色谱中多维检测

例 9 多维检测。多氯联苯在理论上有 209 种异构体，十分复杂。近年采用了多维气相色谱对其进行分离和检测^[24,25]，Blanch 等^[24]用非手

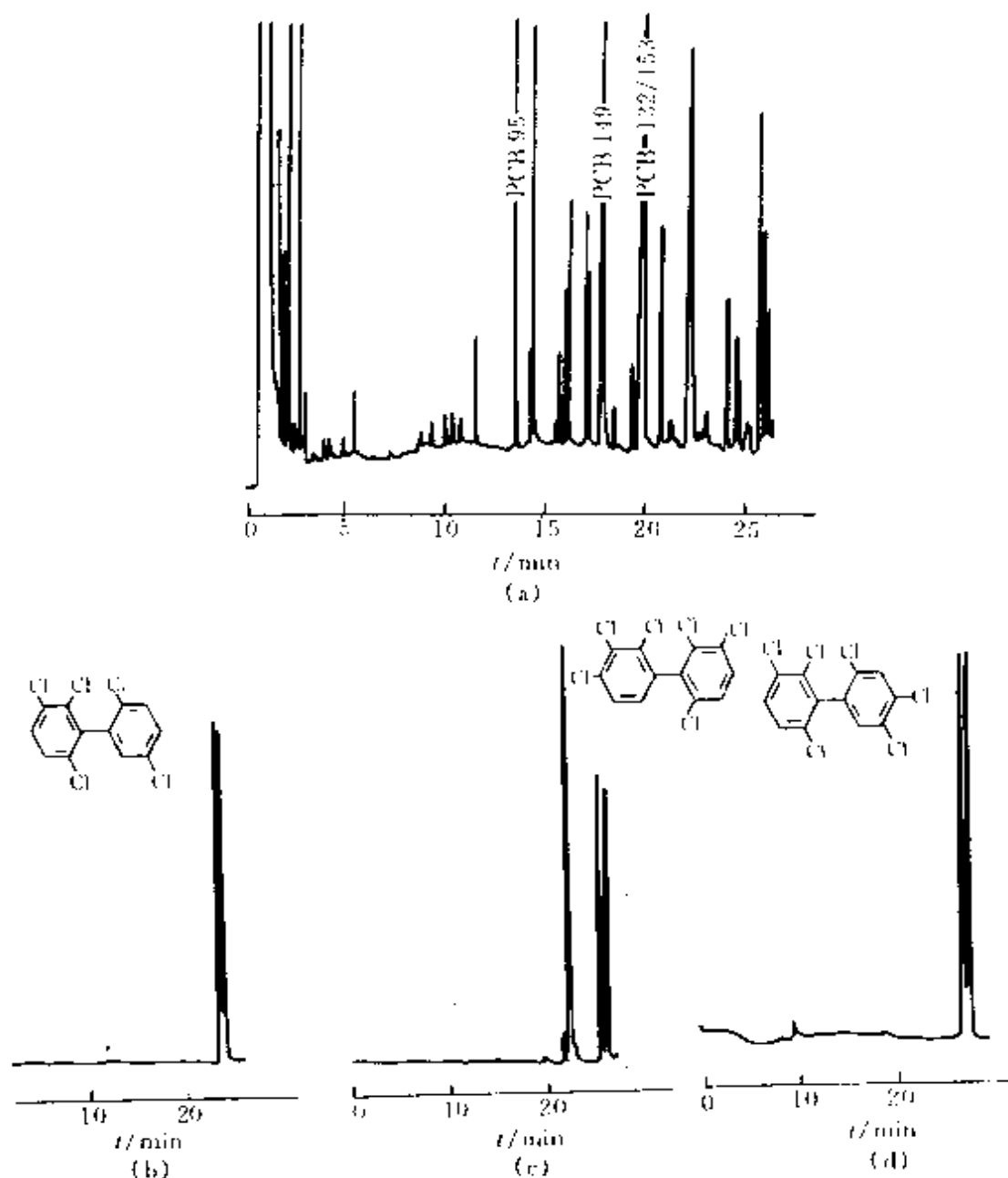


图 10-14 多维分离、多维检测 PCB 手性异构体色谱图
 (a) PCB 预分离 FID 检测色谱图；(b)，(c)，(d) 分别为中心切割 PCB95、PCB132 和 PCB149 在 ECD 上的色谱图

性毛细管柱对 PCB 予分离, FID 检测; 再中心切割具有手性异构体的三种 PCB: 95, 132, 149, 经手性毛细管柱分离, ECD 检测, 见图 10-14。

例 10 多维检测。天然气中含有无机气体和 $C_1 \sim C_7$ 的轻烃, 组成比较复杂。在多维气相色谱中用双阀、双柱分离、然后在 TCD 和 FID 上分别检测无机和有机组分, 十分方便, 见图 10-15。

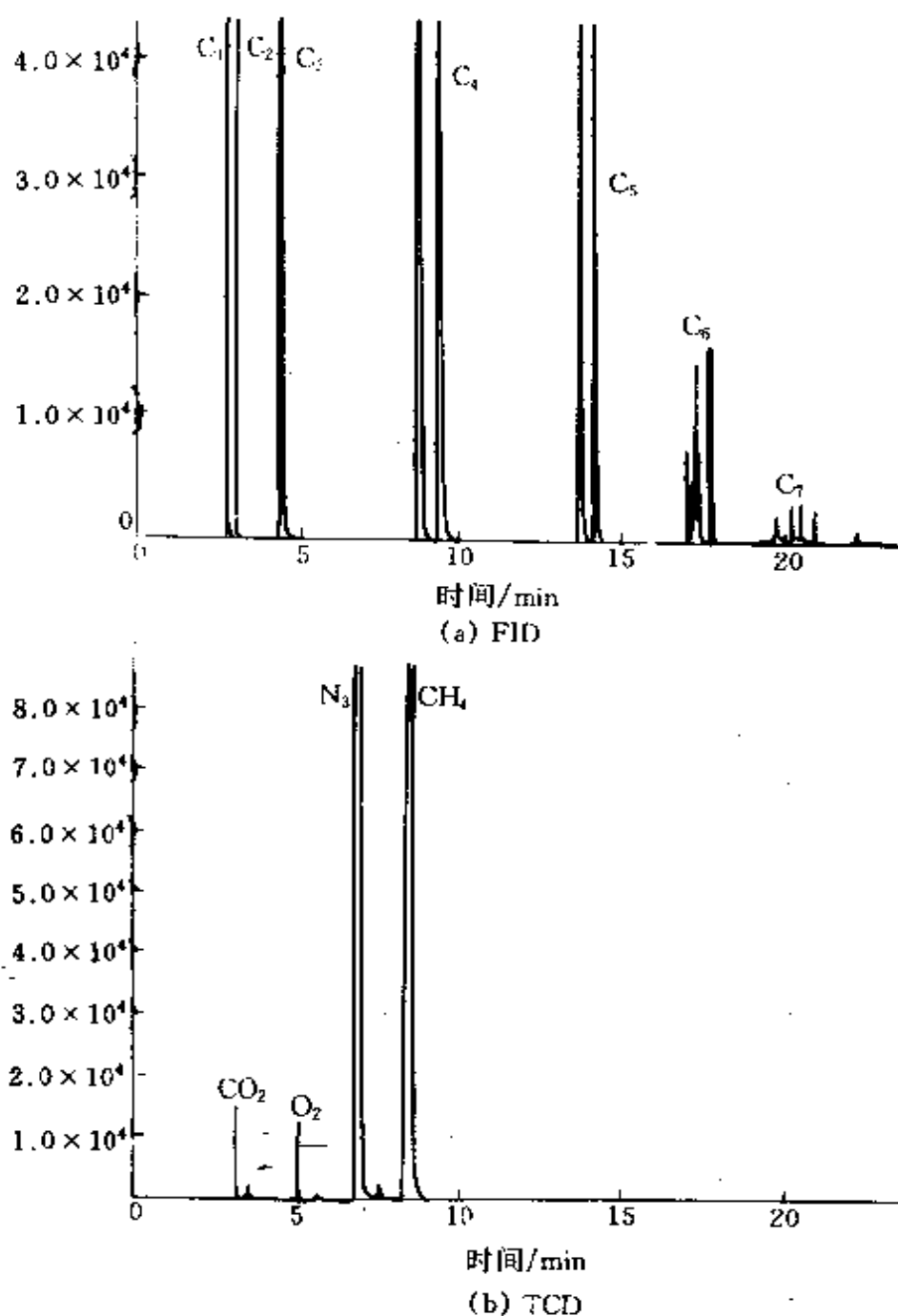


图 10-15 天然气中不同组分在 TCD 和 FID 上的色谱图^[25]

参 考 文 献

- 1 G. A. Eiceman et al. Anal. Chem. 1996, 66 (12): 302R
- 2 R. Pigliucci et al. Chromatographia. 1975, 8 (4): 165
- 3 A. Berngard and A. Colmsjo. J. Chromatogr. Sci. 1992, 30 (1): 23
- 4 Bocoman and Beroza. Anal. Chem. 1968, 40: 1449
- 5 H. W. Grice et al. J. Chromatogr. Sci. 1970, 8: 90
- 6 N. Tzanani and A. Amirav. Anal. Chem. 1995, 67: 167
- 7 Valco Instruments Co. Inc. Pulsed Discharge Detector. 1998
- 8 W. E. Wentworth et al. Chromatographia. 1996, 43 (7/8): 353
- 9 朱道乾等. 分析仪器. 1985, (4): 56
- 10 J. N. Driscoll et al. J. Chromatogr. 1978, 158: 171
- 11 W. Nutmagul and D. R. Cronn. Anal. Chem. 1983, 55 (13): 2160
- 12 R. D. Cox and R. R. Earp. Anal. Chem. 1982, 54 (13): 2265
- 13 S. Mitra et al. J. Chromatogr. Sci. 1995, 33 (7): 405
- 14 M. C. Hunter et al. J. HRC. 1998, 21 (2): 75
- 15 C. Bicchi et al. J. HRC. 1996, 19 (2): 80
- 16 I. S. Krull et al. J. Chromatogr. 1983, 260 (2): 347
- 17 W. E. Wentworth et al. J. Chromatogr. A. 1998, 795: 319
- 18 J. K. Dubey et al. J. Chromatogr. A. 1997, 765: 31
- 19 N. Kirshen and E. Almasi. J. HRC. 1991, 14 (7): 484
- 20 C. Giachetti et al. J. HRC. 1996, 19 (7): 383
- 21 A. Amirav and H. Jing. J. Chromatogr. 1998, 814: 133
- 22 W. Duncan and W. H. Soine. J. Chromatogr. Sci. 1988, 26: 521
- 23 R. Oguchi et al. J. HRC. 1991, 14 (6): 412
- 24 G. P. Blanch et al. J. HRC. 1996, 19 (7): 392
- 25 R. M. Kinghorn et al. J. HRC. 1996, 19 (11): 622
- 26 中国惠普. 气相色谱石化应用文集 (续编). 1992-69

附录

一、某些公司（厂）生产的气相色谱检测器性能一览表

公司 (厂) 名称	色谱仪 型号	检测 器名 称	检测器性能						其他
			灵敏度或 检测限	选择性	线性(动 态)范围	噪声	漂移	最高 使用 温度 /℃	
北京 分析 仪器 厂	SP- 3400 或 SP- 5000 SP- 3700	TCD	$>5000\text{mV} \cdot (\text{mL}/\text{mg})$ (丁烷)	—	$>10^5$	—	—	—	—
		FID	$\leq 2.7 \times 10^{-12} \text{g/s}$	—	$>10^7$	—	—	—	—
		FPD	$P_i < 10^{-12} \text{g/s}$ $S_i < 10^{-10} \text{g/s}$	$P/C_i > 10^5$ $S/C_i: 10^3 \sim 10^6$ (SP-6000)	$P_i \geq 10^5$ $S_i \geq 10^3$ (SP-3700)	—	—	—	—
		ECD	$< 0.1 \text{pg}$ (γ -666)	—	$>10^4$	—	—	—	—
		TSD	$< 1 \times 10^{-13} \text{g/s(N)}$ (偶氮苯) $< 5 \times 10^{-14} \text{g/s(P)}$ (马拉硫磷)	—	—	—	—	—	—
北京 市东 西电 子技 术研 究所	GC- 4000 系列	TCD	$\geq 5000\text{mV} \cdot (\text{mL}/\text{mg})$ (苯)	—	—	$\leq 0.1 \text{nV}$	$\leq 0.5\text{mV}/0.5\text{h}$	—	—
		FID	$\leq 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$	—	10^7	—	$\leq 0.3\text{mV}/0.5\text{h}$	—	—
		ECD	$\leq 1 \times 10^{-13} \text{g/mL}$ (γ -666)	—	—	—	$\leq$ 记录器 满刻度的 3%/h	—	—
		FPD	$S_i \leq 1 \times 10^{-10} \text{g/s(噻吩)}$ $P_i \leq 1 \times 10^{-10} \text{g/s(1605)}$	—	—	—	$\leq$ 记录器 满刻度的 3%/h	—	—

续表

公司 (厂) 名称	色谱仪 型号	检测 器名 称	检测器性能						其他
			灵敏度或 检测限	选择性	线性(动 态)范围	噪声	漂移	最高 使用 温度 /℃	
山东 鲁南 瑞虹 化工 仪器 有限 公司	SP- 502	TCD	$\geq 3000 \text{mV} \cdot (\text{mL}/\text{mg})$ (苯, H_2 载气)	—	$> 10^3$	$< \text{记录器量程} 1\%$	$< \text{记录器量程} 3\%/h$	—	—
		FID	$\leq 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (苯)	—	$> 10^4$	$< \text{记录器量程} 1\%$	$< \text{记录器量程} 3\%/h$	—	—
		NPD	$N_2: < 5 \times 10^{-12} \text{g/s}$ (偶氮苯) $P_2: < 5 \times 10^{-12} \text{g/s}$ (马拉硫磷)	—	$N_2: > 10^2$ $P_2: > 10^3$	$< \text{记录器量程} 1\%$	$< \text{记录器量程} 3\%/h$	—	—
		ECD	$\leq 1 \times 10^{-13} \text{g/mL}$ (γ -666)	—	$> 10^3$	$< \text{记录器量程} 1\%$	$< \text{记录器量程} 3\%/h$	—	—
		FPD	$S_2: < 5 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (噻吩) $P_2: < 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (1605)	—	$S_2: > 10^2$ $P_2: > 10^3$	$< \text{记录器量程} 1\%$	$< \text{记录器量程} 3\%/h$	—	—
上海 科创 色谱 仪器 公司	GC- 900 系列	TCD	$\geq 5000 \text{mV} \cdot (\text{mL}/\text{mg})$	—	—	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 20 \mu\text{V}/0.25h$	—	—
		FID	$\leq 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (正十六烷)	—	—	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 20 \mu\text{V}/0.25h$	—	—
		ECD	$\leq 2 \times 10^{-13} \text{g/s}$ (γ -666)	—	—	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 20 \mu\text{V}/0.25h$	—	—
		FPD	$S_2: \leq 2 \times 10^{-10} \text{g/s}$ $P_2: \leq 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$	—	—	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 20 \mu\text{V}/0.25h$	—	—
中科 院天 乐精 密科 学仪 器公 司	GC 900C	TCD	$> 2500 \text{mV} \cdot (\text{mL}/\text{mg})$ (正十六烷)	—	—	—	—	—	—
		FID	$< 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (正十六烷)	—	—	—	—	—	—
		ECD	$< 2 \times 10^{-13} \text{g/s}$ (γ -666)	—	—	—	—	—	—
		FPD	$S_2: < 2 \times 10^{-10} \text{g/s}$ $P_2: < 2 \times 10^{-11} \text{g/s}$	—	—	—	—	—	—

续表

公司 (厂) 名称	色谱仪 型号	检测 器名 称	检测器性能						其他
			灵敏度或 检测限	选择性	线性(动 态)范围	噪声	漂移	最高 使用 温度 /℃	
上海 海欣 色谱 仪器 有限 公司	GC- 920	TCD	$\geq 1500 \text{mV} \cdot (\text{mL/mg})$ (正十六烷)	—	—	$\leq 0.03 \text{mV}$	$\leq 0.1 \text{mV}/0.5\text{h}$	—	温控精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$
		FID	$< 1 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (正十六烷)	—	—	$\leq 5 \times 10^{-13} \text{A}$	$\leq 5 \times 10^{-12} \text{A}/0.5\text{h}$	—	—
		ECD	$2 \times 10^{-13} \text{g}(\gamma\text{-666})$	—	—	—	—	—	^{63}Ni 源恒 电流方式
		FPD	$S: < 5 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (噻吩) $P: < 1.4 \times 10^{-12} \text{g/s}$ (对硫磷)	—	—	—	—	—	—
上海 分析 仪器 总厂	GC 112A	TCD	$\geq 2000 \text{mV} \cdot (\text{mL/mg})$ (正十六烷)	—	$\geq 10^4$	$\leq 20 \mu\text{V}$	$\leq 30 \mu\text{V}/0.25\text{h}$	—	—
		FID	$\leq 5 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (正十六烷)	—	$\geq 10^5$	$\leq 1 \times 10^{-13} \text{A}$	$\leq 2 \times 10^{-12} \text{A}/0.25\text{h}$	—	—
惠 普 上 海 分 析 仪 器 有 限 公 司	1490 型	TCD	$\geq 1200 \text{mV} \cdot (\text{mL/mg})$ (正十六烷)	—	—	$\leq 0.05 \text{mV}$	$\leq 0.1 \text{mV}/0.5\text{h}$	350	—
		FID	$\leq 5 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (正十六烷)	—	—	$\leq 2.5 \times 10^{-13} \text{A}$	$\leq 1 \times 10^{-12} \text{A}/0.5\text{h}$	350	—
温 岭 福 立 分 析 仪 器 有 限 公 司	97 系列	TCD	$> 2000 \text{mV} \cdot (\text{mL/mg})$	—	—	—	—	399	温控精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$
		FID	$< 2 \times 10^{-11} \text{g/s}$	—	—	—	—	399	—
		ECD	$2 \times 10^{-13} \text{g}(\gamma\text{-666})$	—	—	—	—	—	—
		FPD	$S: 5 \times 10^{-11} \text{g/s}$ (噻吩) $P: 1.4 \times 10^{-12} \text{g/s}$ (对硫磷)	—	—	—	—	—	—

续表

公司 (厂) 名称	色谱仪 型号	检测 器名 称	检测器性能						其他
			灵敏度或 检测限	选择性	线性(动 态)范围	噪声	漂移	最高 使用 温度 /℃	
四川 仪表 九厂	SC- 2000 系列	TCD	$\geq 2500 \text{ mV} \cdot (\text{mL}/\text{mg})$	—	10^4	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 30 \mu\text{V}/\text{h}$	—	—
		FID	$\leq 3 \times 10^{-11} \text{ g/s}$	—	10^6	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 30 \mu\text{V}/\text{h}$	—	—
		NPD	$N_1: \leq 5 \times 10^{-11} \text{ g/s}$ $P_1: \leq 5 \times 10^{-12} \text{ g/s}$	—	10^3	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 30 \mu\text{V}/\text{h}$	—	—
		ECD	$\leq 2 \times 10^{-13} \text{ g/mL}$	—	10^4	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 30 \mu\text{V}/\text{h}$	—	—
		FPD	$S_1: \leq 5 \times 10^{-11} \text{ g/s}$ $P_1: \leq 10^{-12} \text{ g/s}$	—	10^3	$\leq 10 \mu\text{V}$	$\leq 30 \mu\text{V}/\text{h}$	—	—
安 捷 伦 (原惠 普)	HP 6890 plus 气相 色谱 系统	TCD	$< 4 \times 10^{-10} \text{ g/mL (丙烷)}$	—	$10^5 (\pm 5\%)$	—	—	400	单丝流路 调制式
		FID	$< 5 \times 10^{-12} \text{ g/s (C)}$ (丙烷)	—	10^7 ($< \pm 10\%$)	—	—	450	有灭火 自动检 测装置
		NPD	$N_1: < 4 \times 10^{-13} \text{ g/s (偶氮苯)}$ $P_1: < 2 \times 10^{-13} \text{ g/s}$ (马拉硫磷)	$N/C: 3.5 \times 10^4$ $P/C: 7.5 \times 10^4$	$N_1: > 10^5$ $P_1: > 10^5$	—	—	400	—
		ECD	$4 \times 10^{-14} \text{ g/s}$ (六氯苯)	—	$> 10^4$	—	—	400	15mCi ^{63}Ni 源,有 阳极吹扫, 防止污染
		u-ECD	$8 \times 10^{-15} \text{ g/s}$ (六氯苯)	—	5×10^5	—	—	400	$< 5 \text{ mCi}$ ^{63}Ni 源
		FPD	$S_1: 2 \times 10^{-11} \text{ g/s}$ (十二硫醇) $P_1: 9 \times 10^{-13} \text{ g/s}$ (磷酸三丁酯)	$S/C: 1 \times 10^3$ $P/C: 1 \times 10^4$	$S_1: > 10^5$ $P_1: > 10^6$	—	—	—	单或双 光路检测

续表

公司 (厂) 名称	色谱仪 型号	检测 器名 称	检测器性能					最高 使用 温度 /℃	其他
			灵敏度或 检测限	选择性	线性(动 态)范围	噪声	漂移		
珀金- 埃尔默	Auto- Syst- em XL	TCD	$9\mu\text{V}/(\mu\text{g/g})$ (壬烷)	—	$>10^5$	—	—	350	① 热丝保 护 a. 自限式, 并可在任一 通道过载后, 重新设置电 流值; b. 无气流 时,计算机软 件自动保护 ② 恒流方 式,四档可 调: 40、80、 120、160mA
		FID	$<3\times 10^{-12}$ g/s(C)	—	$>10^6$	—	—	450	① 输入范 围: 1, 20 ② 时间常 数: 50、200、 800 ms
		NPD	$N_i \leq 5\times 10^{-13}$ g/s $P_i \leq 5\times 10^{-14}$ g/s	N/C; 5×10^4 P/N; 10	$>10^4$	—	—	450	① 输入范 围: 1, 20 ② 时间常 数: 50、200、 800 ms
		ECD	$<0.05\text{pg}$ (全氟丁烯)	—	$>10^4$	—	—	450	① ^{63}Ni 放 射源; ② 计算 机软件在 470℃ 时,对检测器 超高温保护 ③ 时间常 数: 200、800 ms
		PID	$<10\text{pg}$ (苯)	—	$>10^7$	—	—	350	① 紫外光 源: 10.2eV ② 输入范 围: 1, 20 ③ 时间常 数: 50、200、 800ms
		ELCD	5×10^{-13} g/s(Cl)	Cl/C; $>10^6$	$>10^6$	—	—	450	—

续表

公司 (厂) 名称	色谱仪 型号	检测 器名 称	检测器性能						其他
			灵敏度或 检测限	选择性	线性(动 态)范围	噪声	漂移	最高 使用 温度 /℃	
瓦里 安	3800	TCD	$<3 \times 10^{-10}$ g/mL(C ₆)	—	10^6	—	—	450	—
		FID	$<2 \times 10^{-12}$ g/s(C)	—	10^7	—	—	450	—
		TSD	N: 1×10^{-13} g/s(偶氮苯) P: 1×10^{-13} g/s	—	N: 10^5 P: 10^4	—	—	450	—
		ECD	(马拉硫磷) $<5 \times 10^{-14}$ g/s(林丹)	—	10^4	—	—	400	—
		PFPD	S: $<1 \times 10^{-12}$ g/s P: $<1 \times 10^{-13}$ g/s N: $<2 \times 10^{-11}$ g/s	—	S: 10^3 P: 10^4 N: 10^2	—	—	450	—
岛津	GC- 17A	TCD	20000mV· (mL/mg) (壬烷)	—	—	—	—	400	池体 积 4mL
		FID	5×10^{-12} g/s(C)	—	10^7	—	—	450	① 超过温 度上限, 将进 行过热保护 ② 时间常 数: 50、150、 200ms
		NPD	N: 4×10^{-13} g/s(偶氮苯) P: 5×10^{-14} g/s (磷酸三丁酯)	N/C: 2.5 $\times 10^4$ P/C: 2.0 $\times 10^5$	10^4	—	—	350	—
		ECD	1×10^{-13} g/s(林丹)	—	10^4	—	—	~350	① ^{63}Ni 源 恒电流方式 ② 至 350℃ 时, 进行过热 保护
		FPD	S: 2×10^{-11} g/s (十二硫醇) P: 9×10^{-13} g/s (磷酸三丁酯)	—	10^4	—	—	350	① 具光电 倍增管保护 装置 ② 具 FID 监测装置

续表

光源	电离 电位 /eV	无机物	有 机 物										芳 烃
			卤代 烃	腈类	饱和 烃	不饱 和烃	酸、酯	醛、酮	氮化 物	醇、醚	杂环	取代 芳烃	
Kr*	10.6	溴硅烷	三氯溴 甲烷		丁烷	顺- 丁烯	丙酸				环氧 乙烷		
		二溴化锡											
	10.5	过氧化氢 溴	溴甲烷 二溴 甲烷			乙炔				乙醇			
		硫化氢											
	10.4	碘化氢			戊烷	1- 丙炔	戊酸 甲酯					五氟- 氟苯	
	10.3		溴乙烷						甲酰胺				
	10.2	氨	二溴 乙烷		异戊 烷	1- 丁炔	正丁 酸	乙醛		正丙 醇	环氧 丙烷		
		二氯化锗	溴丙烷				正己 酸	丙醛					
	10.1	二硫化 碳	四氟乙 烯		正己 烷		乙酸 乙酯	丙烯 醛		异丙 醇 甲醚			
	10.0	肼	氯乙炔			1- 己炔							
Xe*	9.9				环己 烷								
	9.8		溴乙炔						乙酰胺				
	9.7					丙烯							
	9.6					丁烯							
	9.5		碘甲烷							乙醚	四氢 呋喃		
			三氯乙 烯										
	9.4									甲硫 醇			
	9.3		碘乙烷				异硫 氰酸 甲酯	戊酮		乙硫 醇	吡啶		苯
	9.2		1-碘丁 烷							丙硫 醇 异丙 醚	糠醛	氟苯	

续表

光源	电离电位 /eV	无机物	有 机 物										
			卤代烃	腈类	饱和烃	不饱和烃	酸、酯	醛、酮	氮化物	醇、醚	杂环	取代芳烃	芳烃
Xe ⁺	9.1		2-碘丁烷			反-丁烯 1,3-丁二烯					二噁烷	氯苯	
	9.0								甲胺		呋喃	溴苯	
	8.9					4-甲基环己烯			乙胺	乙烯基醚	噻吩	邻、间氟代甲苯	
	8.8						异氰酸苯酯		丙胺			对氟代甲苯	甲苯 乙苯
	8.7					3-甲基-2-丁烯			丁胺	甲硫醚		苯酚 碘苯	正丙苯
	8.6					环戊二烯				甲乙硫醚		邻、间碘代甲苯	邻二甲苯 间二甲苯
	8.5									甲基二硫醚	2-甲呋喃		对二甲苯 1,2,3-三甲苯 苯乙炔
	8.4									乙硫醚			1,3,5-三甲苯
	8.3									二丙基硫醚 乙基二硫醚			1,2,4-三甲苯 联苯
	8.2								二甲胺	苯甲醚	吡咯		
	8.1									二甲醚			萘
	8.0					环辛四烯			二乙胺				1,2,4,5-四甲苯

符 号 表

A	吸光度
A	峰面积
AAD	原子吸收检测器
AAS	原子吸收光谱法
AED	原子发射检测器
AES	原子发射光谱法
AFD	原子荧光检测器
AID	氩电离检测器
AFID	碱火焰电离检测器
ASTM	美国材料试验学会
A/D	模/数转换器
Ar/CH ₄	5%~10%甲烷与氩的混合气
Ar-PDPID	放电气为 Ar/He 的脉冲放电光电离检测器
M-AID	改性氩电离检测器
C ₁	记录器或数据处理机的灵敏度, mV/mm
C ₂	纸速倒数, min/mm
CD	库仑检测器
CI	化学电离源
CLD	化学发光检测器
CRT	阴极射线管, 即字符或图形的显示器
D	检测限, D_g (mg/mL)、 D_v (mL/mL)、 D_t (g/s)
D_r	检测器的漂移, mV/h
DD	直接沉积
DI	直接进样
D/A	数/模转换器
DID	放电电离检测器
DRR	以峰面积表示的检测器响应比
DRR_h	以峰高表示的检测器响应比
DFPD	双火焰光度检测器

EI	电子轰击离子源
ECD	电子俘获检测器
ECN	有效碳数
ELCD	电导检测器
μ -ECD	微池电子俘获检测器
^3H -ECD	氚放射源电子俘获检测器
^{63}Ni -ECD	镍-63 放射源电子俘获检测器
CS-ECD	化学敏化电子俘获检测器
O_2S -ECD	氧敏化电子俘获检测器
N_2OS -ECD	氧化二氮敏化电子俘获检测器
PDM-ECD	光致电离调制电子俘获检测器
FID	火焰电离检测器
FPD	火焰光度检测器
FIRE	火焰红外发射检测器
FTIR	傅里叶变换红外光谱
GC	气相色谱
G-S 图	Gram-Schmidt 重建色谱图
GCC	气相色谱毛细管柱
GDB	气体密度天平
h	峰高, mm 或 cm
HID	氢电离检测器
HIS	高温表面电离
HECD	霍尔电导检测器
HPID	氢光电离检测器
HPLC	高效液相色谱
HAFID	氢环境火焰电离检测器
He-PDPID	放电气为纯氦的脉冲放电光电离检测器
I	保留指数
I_{in}	放大器输入电流
I_{out}	放大器输出电流
I/O	输入/输出接口
IE	电离能
IP	电离电位
IR	红外光谱法
IMD	离子迁移率检测器

IMS	离子迁移率波谱仪
IRD	红外光谱检测器
IT-MS	离子阱质量分析器
K	电子俘获系数
K	离子迁移常数
K_i	电流放大倍数
K_r	相对电子俘获系数
K_v	电压放大倍数
Kr-PDPID	放电气为 Kr/He 的脉冲放电光电离检测器
LC	液相色谱
LR	线性范围
MC	质量色谱图
MI	基体隔离
MR	质量范围
MR	摩尔响应值
m/z	质量与电荷之比, 简称质/荷比
MCT	汞镉碲检测器
MDA	最小检测量, g
MDC	最小检测浓度, mg/mL
MFD	分子荧光检测器
MIP	微波诱导等离子体
MSD	质谱检测器或质量选择检测器
MIMS	膜进样质谱
n	检测器响应的幂函数
n	理论板数
n_{eff}	有效板数
N	基线噪声, mV
N_D	检测器的噪声电平, mV
NPD	氮磷检测器
OFID	氧专一性火焰电离检测器
PDD	脉冲放电检测器
PID	光电离检测器
PMT	光电倍增管
PFPD	脉冲火焰光度检测器
PDECD	脉冲放电电子俘获检测器

PDHID	脉冲放电氦电离检测器
PDPID	脉冲放电光电离检测器
PFPID	脉冲火焰光度电离检测器
CH ₄ -PDECD	0.3%CH ₄ /He 作掺杂气的脉冲放电电子俘获检测器
PFTBA	全氟三丁胺
Q-MS	四极杆质量分析器
R	气相色谱分离度
R	检测器的响应值
ΔR	响应信号的变量
R_t	检测器的响应时间, ms
R_{in}	放大器的输入电阻, Ω
R_{out}	放大器的输出电阻, Ω
R_i^{mol}	被测化合物的摩尔响应值
R_r^{mol}	参考化合物的摩尔响应值
R_i^w	被测化合物的质量响应值
R_r^w	参考化合物的质量响应值
RCD	氧化还原化学发光检测器
RGC	再现总离子流色谱图
RMR	相对摩尔响应因子
RRF	相对响应因子
RWR	相对质量响应因子
S	选择性
S	灵敏度
S_g	浓度型检测器中之重量灵敏度, $mV \cdot mL/mg$
S_t	质量型检测器中之灵敏度, $mV \cdot s/g$, C/g , $A \cdot s/g$
S_v	浓度型检测器中之体积灵敏度, $mV \cdot mL/mL$
SCD	硫化学发光检测器
SFC	超临界流体色谱
SID	表面电离检测器
SIM	选择性离子监测
Pt-SID	铂发射体表面电离检测器
Re-SID	氧化铯发射体表面电离检测器
SCAN	扫描
SFPD	单火焰光度检测器

T	透光率
t_R	保留时间, min
Th	汤姆逊
TAD	热气溶胶检测器
TCD	热导检测器
TEA	热能分析器
TIA	总红外吸收强度色谱图
TIC	总离子流图
TID	热离子检测器
TSD	热离子专一(灵敏)检测器
u	原子质量单位, $1u \approx 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$
U_{in}	放大器的输入电压, V
U_{out}	放大器的输出电压, V
UVD	紫外检测器
V_0	死体积, mL
V_R	保留体积, mL
W	峰宽, s, min 或 mm
$W_{1/2}$	半高峰宽, s, min 或 mm
$W_{1/4}$	1/4 峰高处之峰宽, s, min 或 mm
X_2	组分在载气中的摩尔分数
X_{sc}	硫对碳的选择性
X_{sp}	硫对磷的选择性
X_{ps}	磷对硫的选择性
Z	离子电荷
ZD	氧化锆检测器
α	电阻温度系数
η	电离效率
λ	热传导系数
ρ	电阻率
σ	分子直径
τ	时间常数, ms