

这对于空心柱的分离是不能容许的。相反,对 FID,由于空心柱可插至喷嘴,柱后谱带扩张的体积可小于 $1\mu\text{l}$,通过喷嘴的氢气和氮气一般共为 $60\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右,按式 (7-14) 计算,响应时间小于 1ms 。从响应时间可以看出 FID 可以直接与空心柱联用,而普通 TCD 即使加尾吹气也不能与空心柱联用。

七、选 择 性

许多检测器是通用型,如氢火焰离子化检测器、热导检测器、截面积检测器、氦离子化检测器、光离子化检测器等,对许多化合物均有输出信号;而另一些检测器仅对一些特定类别的化合物,或含特殊基团的化合物有较大的输出信号,对其他类化合物无输出信号或很小,故称之为选择性检测器;如火焰光度检测器、电子捕获检测器、电解电导检测器等。这类检测器的选择性是待测物质的输出信号与潜在干扰物质的输出信号之比。例如氮磷检测器对含 N、P 的化合物有极大的输出信号,检测限可达 $(10^{-12}\sim 10^{-14})\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$,而对烃类化合物则很小,其比值为 $10^2\sim 10^4$,也就是说氮磷检测器对烃类化合物的选择性为 $10^2\sim 10^4$ 。

此外,电子捕获检测器、火焰光度检测器、电解电导检测器、微库仑检测器等都是具有很好选择性的检测器,这可从表 7-2 选择性指标中看出。这种选择性对含特殊元素的化合物的检出和定量,有很大的实用价值。

表 7-2 所列只是检测器的一般指标,对不同厂家,不同型号的检测器,其性能有所差异。如 Hewlett-Packard 公司 HP5890A 上的 TCD,采用单丝单柱,池腔仅 $3.5\mu\text{l}$,检测限可达 $4\times 10^{-10}\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (丙烷)。Varian 公司最新推出脉冲式火焰光度检测器, P 的检测限可达 $10^{-13}\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; S 的检测限可达 $10^{-12}\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; 对烃的选择性 $m_P/m_C\geq 10^5$; $m_S/m_C\geq 10^6$ [6]。

第三节 常用检测器

一、热导检测器

热导检测器 (TCD) 是根据组分和载气有不同的热导系数研制而成的。组分通过热导池且浓度有变化时,就会从热敏元件上带走不同热量,从而引起热敏元件阻值变化,此变化可用电桥来测量。热导检测器于 1921 年由 Shakespear 首先研制成功,称 Katharometer (卡他计) [7]。1954 年 Ray 将其用于气相色谱 [8],促进了气相色谱法的发展。通过长期的研究开发,改进了热敏元件、池体结构、温控系统,采用高性能的电子学线路,使热导检测器在灵敏度、线性范围、稳定性和响应速度等方面都有显著的改进。例如铼钨丝和前置放大器的采用,使灵敏度提高了两个数量级;为了降低最小检测量,池腔体积减少至 $10\mu\text{l}$,使之能用于毛细管柱。Hewlett-Packard 公司的 HP5890A 型热导池为单丝、单柱结构,池腔仅 $3.5\mu\text{l}$,采用射流元件切换载气和参比气,非常适用于毛细管柱,检测限可达 $4\times 10^{-10}\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (丙烷) [9]。

由于热导检测器结构简单、稳定性好、线性范围宽、操作简便、灵敏度适宜、定量准确、价格低廉,且对所有可挥发性物质均有信号,又属非破坏性检测器,易与其他仪器联用,因此成为目前应用最广的气相色谱检测器之一。这方面专著可参阅文献 [10~12]。

(一) TCD 的结构与测量电路

热导池是由池体、热敏元件构成,与测量电桥组成热导检测器。

1. 热导池的结构

热导池的池体多为圆柱形或方形不锈钢构成。池体钻有孔道,内装热敏元件。按气路流

型分为直通型、扩散型和半扩散型，见图 7-7。

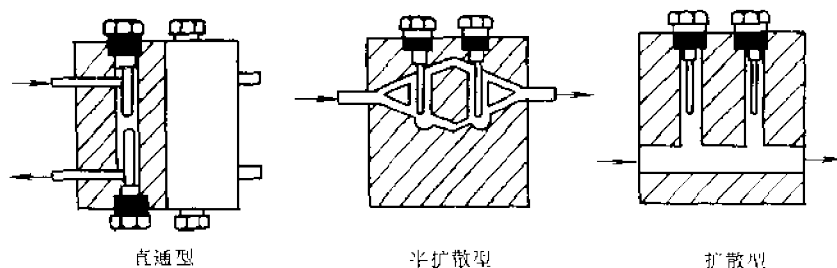


图 7-7 几种类型的 TCD

直通型灵敏度高、响应时间短、但极易受气流影响使噪声增大；扩散型则相反；半扩散型介于两者之间。目前多采用半扩散型。

2. 热导池中的热敏元件

热导池中的热敏元件有热丝型和热敏电阻型两种。目前 TCD 多采用电阻率大、电阻温度系数高、机械强度高、耐高温、对样品浓度变化线性范围宽的热丝型材料。使用最多的是铼钨丝合金。热敏电阻制作的热导池一般作为专用检测器。

3. 测量电路

热导池中热敏元件阻值的变化通过惠斯登电桥的原理进行测量。

热敏元件与电阻联成惠斯登电桥组成热导检测器有两种形式：一种是恒定桥电压或桥电流操作方式；另一种是恒定热敏元件温度操作方式。

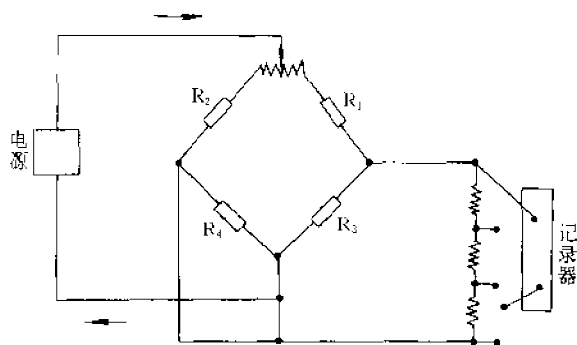


图 7-8 恒定桥电压或恒定桥电流的四臂热导池检测器

R_1 与 R_2 是测量池， R_3 与 R_4 是参比池

恒定桥电压或桥电流操作方式的 TCD 如图 7-8 所示。现在多采用四个电阻值相等的热敏元件组成电桥，电阻 R_1 与 R_3 、 R_2 与 R_4 分别代表测量池和参比池。载气以一定流量通过测量池和参比池，并且供给恒定的桥电流或桥电压，于是池体温度保持不变，电桥处于平衡状态，输出电压为零。当载气携带组分进入测量池，由于组分与载气的热导系数不同，使测量池中热敏元件的温度发生变化，其阻值也随之改变，而参比池的阻值仍保持不变，此时电桥不平衡，产生输出电压，并把电压

信号通过放大器放大后输出给记录器。

恒定热敏元件温度操作方式的 TCD 如图 7-9 所示。由一个作检测用的热敏元件 R_1 和三个固定电阻组成电桥。当载气携带组分进入测量池 R_1 时，同上所述，在电桥 a、b 点产生不平衡电压，此电压经放大器放大并反馈，使电桥的电压和电流都发生变化，以保证热敏元件的温度维持不变，因而热敏元件的阻值也不变，电桥又处于平衡，但是桥电压发生变化，此变化值经放大器放大后输出给记录器。

(二) 原理

当载气以一定流速通过稳定状态的热导池时，热敏元件消耗电能产生的热与各因素所散失的热达到热动平衡。造成热散失的因素有载气热传导、热辐射、自然对流、强制对流、热

敏元件两端导线的传导等。但主要是载气的热传导和强制对流,其余可以忽略。当载气携带组分进入热导池时,池内气体组成发生变化,其热导率也相应改变,于是热动平衡被破坏,引起热敏元件温度发生变化,电阻值也相应改变,惠斯登电桥就输出电压不平衡的信号,通过记录器得到组分的色谱峰。热导池产生的输出信号 ΔE 通过推导可得^[5]:

$$\Delta E \propto I^3 \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2} \quad (7-15)$$

式中, I 为电桥总电流, λ 为载气热导率, $\Delta \lambda$ 为组分与载气热导率之差。

(三) 操作条件的选择

1. 电桥电流

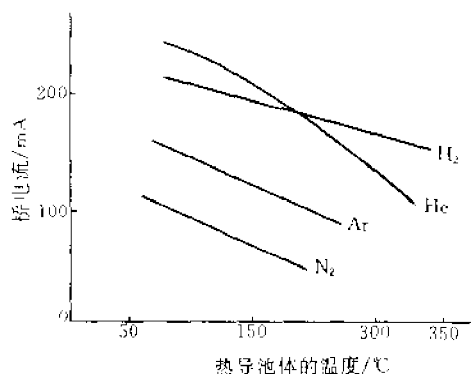


图 7-10 不同载气时不同池体温度情况下允许的桥电流

从公式 (7-15) 可以看出: 当载气的热导率与组分的热导率相差愈大, 电桥输出的不平衡电压 ΔE 也愈大, 即 TCD 的灵敏度就愈高。从表 7-3 可知, H_2 和 He 的热导率远远大于许多物质的热导率, 所以最好选择 H_2 或 He 作载气。选用分子量较小的气体比用 N_2 等重气体的优点, 表现为可选用较大的桥电流 (见图 7-10); 组分定量线性范围宽 (见图 7-11) 和不会出现反峰 ($\Delta \lambda < 0$)。

TCD 为浓度型检测器, 载气流速增大, 灵敏度随之骤降 (见图 7-11), 但为了减少池死体积对柱效和响应时间的影响, 载气流速每分钟以大于池体积 20 倍以上为好。通常池体积为 (0.5~1) ml, 所以载气流速多在 $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上。

3. 检测器的温度

TCD 对温度十分敏感。因为池温升高, 热丝阻值增加, 电流降低会导致灵敏度下降, 反之亦然。因此 TCD 对池温的稳定性要求很高。一般温控精度应为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 较先进的 TCD 温控精度优于 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。此外, 从图 7-10 可以看出, 池温升高, 桥流相应降低, 所以池温宜选定与柱温相近或略高几度, 这样既可以防止高沸点组分在池内冷凝, 又可以保持 TCD 有较高

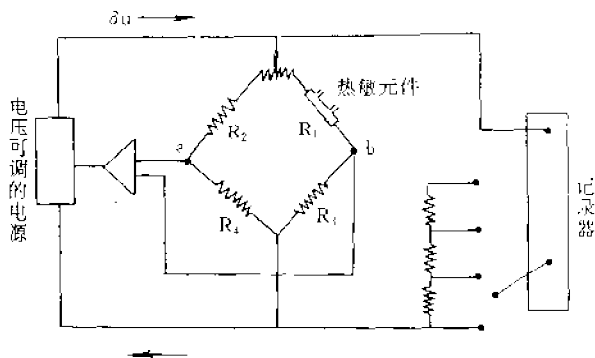


图 7-9 恒定热敏元件温度式热导检测器

从公式 (7-15) 可以看出: 热丝型热导池的输出信号 ΔE 与桥电流 I 的 3 次方成正比, 故提高 I 是提高 TCD 灵敏度的最主要途径; 但 I 值受稳定性及元件寿命限制, 桥流过大会引起噪声骤增和热丝氧化。有人从理论上计算过, 认为可使热丝产生 ($600 \sim 700$) $^\circ\text{C}$ 的电流规定为桥流上限。当用氢气作载气时, 铼钨丝的桥流上限为 240mA。此外, 桥流上限还与池温有关, 不同池温, 不同载气桥流上限如图 7-10 所示。由图 7-10 可以看出: 用 H_2 、He 作载气, 其桥流可比相同条件下用 N_2 作载气时高近 2 倍, 相应输出信号就可以高近 26 倍, 所以 TCD 多采用 H_2 和 He 作载气。

2. 载气和载气流速

的灵敏度。

表 7-3 一些气体和有机物蒸气的热导率 (λ)

单位: $\text{cal}^{\text{①}} / (\text{°C} \cdot \text{cm} \cdot \text{s})$

温度/°C			温度/°C			温度/°C		
$\lambda \times 10^5$	0	100	$\lambda \times 10^5$	0	100	$\lambda \times 10^5$	0	100
化合物			化合物			化合物		
空气	5.8	7.5	正己烷	3.0	5.0	甲胺	3.8	—
氢	41.6	53.4	正庚烷	—	4.4	二甲胺	3.6	—
氦	34.8	41.6	环己烷	—	4.3	乙胺	3.4	—
氮	5.8	7.5	环己烯	2.5	4.7	丙胺	3.0	—
氧	5.9	7.6	乙烯	4.2	7.4	三甲胺	3.3	—
氩	4.0	5.2	乙炔	4.5	6.8	二乙胺	3.0	—
一氧化碳	5.6	7.2	苯	2.2	4.4	异丁胺	3.0	—
二氧化碳	3.5	5.3	甲醇	3.4	5.5	正戊胺	2.8	—
氧化氮	5.7	—	乙醇	—	5.3	二正丙胺	2.6	—
二氧化硫	2.0	—	丙酮	2.4	4.2	三乙胺	2.7	—
硫化氢	3.1	—	四氯化碳	—	2.2	甲乙醚	—	5.8
二硫化碳	3.7	—	三氯甲烷	1.6	2.5	甲丁醚	—	5.0
氨	5.2	7.8	二氯甲烷	1.6	2.7	乙丙醚	—	5.4
甲烷	7.2	10.9	氯化甲烷	2.2	4.0	乙丁醚	—	4.7
乙烷	4.3	7.3	溴化甲烷	1.5	2.6	丙醚	—	1.6
丙烷	3.6	6.3	碘化甲烷	1.1	1.9	异丙醚	—	1.8
正丁烷	3.2	5.6	二氯二氯甲烷	2.0	—	丙丁醚	—	1.3
异丁烷	3.3	5.8	氯乙烷	2.3	4.1	丁醚	—	1.0
正戊烷	3.1	5.3	溴乙烷	1.7	—	乙酸甲酯	1.6	—
异戊烷	3.0	—	碘乙烷	1.4	—	乙酸乙酯	—	4.1

① $1\text{cal} = 4.1868\text{J}$ 。

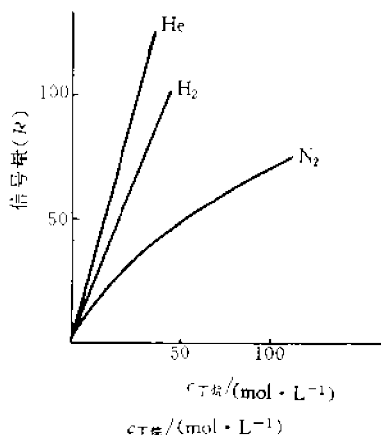


图 7-11 不同载气时丁烷的浓度与信号量的关系

(铂丝热导池, 桥电流为 200mA)

4. TCD 的相对响应值

对 TCD 而言, 组分的相对响应值 s 只与组分 (i)、标准物 (st) 及载气的性质有关, 与池体积、热丝温度、桥电流、元件特性、色谱条件等无关 (详见第九章)。因而从理论上讲, 其相对响应值 s 是一个通用常数。实际上, 只有载气与组分的热传导率相差较大 (如 H_2 、 He), 且进样量较小时, s 基本为常数, 此时误差一般不会超过 3%。TCD 的相对响应值 s 的测定可参阅第九章。

二、氢火焰离子化检测器

Mcwillan^[13]和 Harley^[14]等分别于 1958 年研制成功氢火焰离子化检测器 (FID)。FID 以氢气和空气燃烧生成火焰为能源, 当有机化合物进入火焰时, 由于离子化反应, 生成比基流高几个数量级的离子^[15], 在电场作用下, 这些带正电荷的离子和电子分别向负极和正极移动, 形成离子流; 此离子流经放大器放大后, 可被检测。产生的离子流与进入火焰的有机物含量成正比, 利用此原理可进行有机物的定量分析。

FID 是高灵敏度的通用检测器, 灵敏度可达 $(10^{-12} \sim 10^{-13}) \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$, 它对载气流速的波

动不敏感,载气流速在一定范围内波动,峰面积几乎不变;线性范围可高达 10^7 ,又由于FID结构简单,死体积可以小于 $1\mu\text{l}$,响应时间仅 1ms ,所以不仅可以与填充柱联用,而且也可以直接与毛细管柱联用;它对能在火焰中燃烧电离的化合物都有响应,对同系物的相对响应几乎相同,这给定量带来极大的方便。因此使它成为所有气相色谱检测器中使用最为广泛的一种。

(一) 氢火焰离子化检测器的结构

氢火焰离子化检测器由氢火焰电离室和放大器组成,如图7-12所示。

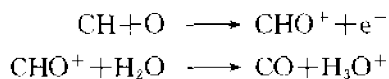
FID的电离室由金属圆筒作外壳,内装有喷嘴,喷嘴附近有一个环状金属环(极化极,又称发射极),上端有一金属圆筒(收集极),两者与 $90\sim 300\text{V}$ 的直流高压相连,形成电离电场。收集极捕集的离子流经放大器的高阻产生信号,放大后输送到记录器或数据处理系统。电离室金属圆筒外壳顶部有孔,燃烧后的废气及水蒸气由此逸出。

标准FID的喷嘴用金属制成,内径约 0.5mm 。发射极、收集极与电离室的金属外壳绝缘电阻值应在 $10^{14}\Omega$ 以上。引线需用屏蔽电缆,金属外壳接地。收集极的形状与发射极的距离,喷嘴内径的大小等对检测器的灵敏度均有影响。通常收集极为内径 10mm ,长 20mm 的金属圆筒,电极距离为 5mm 左右;为了降低热离子产生的噪声,以发射极为正极更好,不点火时基线应平稳。

美国Varian公司近年对FID进行了改进使用加金属帽的陶瓷喷嘴代替标准的金属喷嘴,除有效地消除拖尾,改善分辨率外,还能降低噪音,提高仪器灵敏度。这项改进技术已获美国专利^[36](USP, 4999162)。其他改进见文献[57]。

(二) 原理

FID是以 H_2 在空气中燃烧所生成的热量为能源,组分燃烧时生成离子,在电场作用下形成离子流。组分在火焰中生成离子的机理至今仍不十分清楚。早先认为是热致电离;现在化学电离机理为更多的人所接受。人们认为:在火焰中燃烧的碳氢化合物先裂解成 $\text{CH}\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$ 基,然后与氧进行反应生成 CHO^+ , CH_2OH^+ , COOH^+ , C_2OOH^+ , COO^+ , CHO_2 等离子和电子,火焰中的水蒸气与 CHO^+ 碰撞产生 H_3O^+ ,如



在电场作用下, CHO^+ , H_3O^+ 等正离子与负电子 e^- 分别向收集极和发射极移动,形成离子流,经阻抗转化,放大器放大(放大 $10^7\sim 10^{10}$ 倍)便获得可测量的色谱信号。这种离子化效率很低,一般在 $0.01\%\sim 0.05\%$,因此提高离子化效率是提高FID灵敏度的最有效途径。上述化学电离机理对非烃类组分的离解,还不能作确切的解释。

(三) 操作条件对输出信号的影响

有机化合物在FID产生的输出信号不仅受离子头结构的影响,还受氢气、空气、氮气、矽

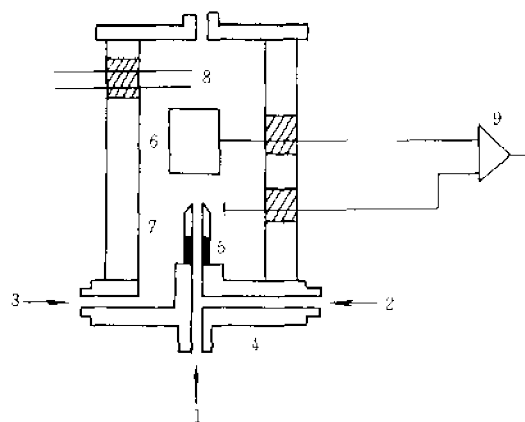


图 7-12 氢火焰离子化检测器的结构

1—色谱柱出口; 2—氢气; 3—空气; 4—底座; 5—陶瓷管;
6—收集极; 7—极化极; 8—点火器; 9—放大器

测器温度等操作条件的影响。

1. 氢气流速的影响

氢气作为燃烧气与载气混合后进入喷嘴燃烧,当载气中有机化合物含量不变,氢气流速的改变与有机化合物输出信号的关系如图 7-13 所示。从此图可知,通常氢气的最佳流速为 $(40 \sim 60) \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

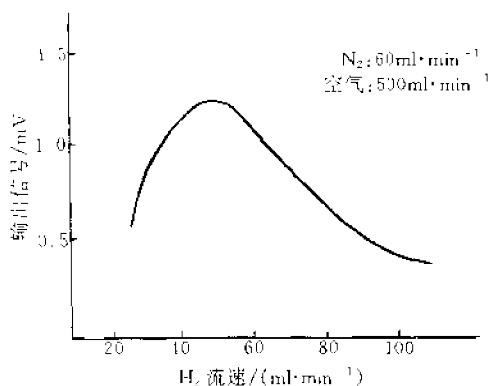


图 7-13 H_2 流速的效应

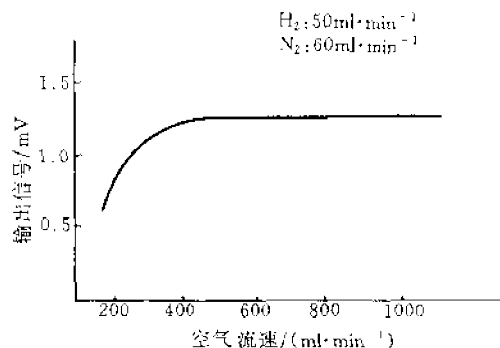


图 7-14 空气流速的效应

2. 空气流速的影响

空气是助燃气,为生成 CHO^+ 提供 O_2 ,同时还是燃烧产物 H_2O 和 CO_2 的清扫气,其流速改变的影响如图 7-14 所示。空气的最佳流速须大于 $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,和空气与氢气流量的比约为 10。

3. 氮气流速的影响

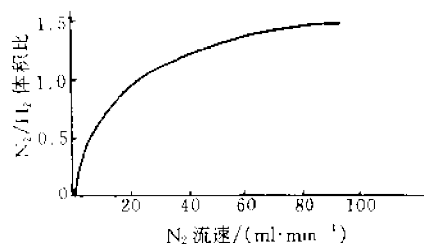


图 7-15 最佳 N_2/H_2 比

在我国多用 N_2 或 H_2 作载气(用 H_2 作载气时, N_2 作色谱柱后的吹扫气进入 FID),进入 FID 的 N_2 与 H_2 的体积比及 N_2 流速对输出信号是有影响的。从图 7-15 及图 7-13 可知, N_2 与 H_2 的最佳比为 1~1.5 及相应的 N_2 最佳流速。最近有文献报道,加一定比例的 NH_3 ,可增加输出信号^[16]。

4. 检测器温度的影响

增加 FID 的温度,会增大输出信号和噪声^[17];相对而言,FID 的温度不是主要的影响因素。一般是将检测器的温度比柱温设定稍高些,以保证样品在 FID 中不冷凝,但 FID 的温度不可低于 100°C ,以免水蒸气在离子室内冷凝。

(四) 相对响应值

几乎所有的有机化合物在 FID 上都有输出信号。对于烃类化合物,由于其相对响应值都很接近(许多情况下可不用相对响应值,但甲烷与苯除外),且线性范围高达 10^7 ,所以用 FID 对烃类化合物进行定量分析十分方便。对

表 7-4 部分 FID 无输出信号的物质

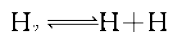
He	Ne	Ar	Kr	Xe
O_2	N_2	CO	CO_2	H_2O
SiF_4	SiHCl_3	SiCl_4	SO_2	H_2S
NO	NO_2	CS_2	NH_3	HCl

嘴内径为 (1.0~1.2) mm。双火焰的下喷嘴内径为 (0.5~0.8) mm, 上喷嘴内径为 (1.5~2.0) mm。遮光罩高 (2~4) mm, 用于阻隔火焰的发光, 降低本底噪音。石英管主要用于保证发光区在中心位置, 提高光强度, 并且有保护滤光片的隔热作用和防止有害物质对 FPD 内腔及滤光片的污染和腐蚀。

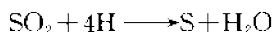
第三部分是光接收部分, 包括滤光片, 光电倍增管。滤光片的作用是滤去非 S、P 发出的光信号。通过滤光片的光信号, 由光电倍增管转换为电信号, 将倍增放大后的电信号送入记录器。

(二) 原理

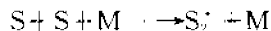
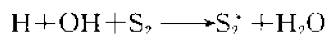
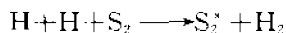
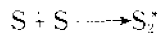
在富氢焰中, 氢气在高温下分解,



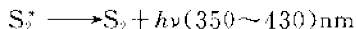
含硫化合物 (RS) 首先被氧化成 SO_2 , 然后被 H 还原成 S 原子,



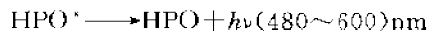
在外围冷焰区 (约 390 °C) 经以下反应生成激发态 S^* :



其中, M 为气体分子。激发态 S_2^* 分子返回基态时产生 (350~430) nm 的光谱,



对于含磷化合物, 则是先被氧化成磷的氧化物 PO, 然后被 H 还原成激发态 HPO^* , 可产生 (480~600) nm 的光谱:



(三) 操作条件的影响

氮气 (载气)、氢气和空气流速的变化直接影响 FPD 的灵敏度、信噪比、选择性和线性范围。氮气流速在一定范围变化时, 对 P 的检测无影响。对 S 的检测, 表现出峰高与峰面积随氮气流量增加而增大; 继续增加时, 峰高和峰面积逐渐下降。这是因为作为稀释剂的氮气流量增加时, 火焰温度降低, 有利于 S 的响应, 超过最佳值后, 则不利于 S 的响应。无论 S 还是 P 的测定, 都有各自最佳的氮气和空气的比值, 并随 FPD 的结构差异而不同。测 P 比测 S 需要更大的氢气流速。

极性的含 S 化合物容易被各种固体表面 (金属管壁、载体表面) 吸附。分析二氧化硫、硫化氢、甲硫醇等低分子硫化物时, 甚至须采用全聚四氟乙烯系统。

(四) PFPD

美国 Varian 公司最近推出的脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 在检测技术上有新突破^[1], 结构如图 7-18 所示。独特的脉冲火焰设计为检测 S、P、N 化合物提供了最佳的选择性和灵敏度。空气和氢气的消耗也比标准的 FPD 降低 10 倍, 比化学荧光检测器降低 20 倍。并且解决了 FPD 的淬灭问题。

PFPD 包括点火源和燃烧气流。由于燃烧气流量不足, 所以不能维持连续火焰。工作时, 燃烧的火焰扩散到检测器, 使样品燃烧, 在可燃混合物消耗完后, 火焰熄灭, 产生脉冲光辐

射。使用特殊的电子设备和适当的S、P和N过滤器,就可以在元素发射过程中观察到信号,从而提供最佳的选择性和检测限。

四、氮磷检测器

氮磷检测器(NPD)是由热离子化检测器(TID)发展而来^[22~25]。1961年Cremer等^[26]最初研制的火焰热离子化检测器是由氢火焰将样品离子化并加热碱源,碱源是可挥发的碱金属(为溴化铯、氟化钠等)。因其易挥发,寿命短,检测器的灵敏度难以保持稳定;线性范围也较窄,所以没有商品化的价值。1974年Kolb等^[27]人首先研制成可以测N、P化合物的NPD。碱源采用不易挥发的铷珠(碳酸铷和二氧化硅烧结而成的硅酸铷珠),用白金丝作支架,寿命近4h。

由于NPD对含N、P的有机物的检测具有灵敏度高,选择性强的优点^[28],它已成为目前测定含N有机物最理想的气相色谱检测器;对含P的有机物,其灵敏度也高于FPD,而且结构简单,使用方便;所以广泛用于环境、临床、食品、药物、香料、刑事法医等分析领域,成为最常用的气相色谱检测器。目前几乎所有的商品色谱仪都装备这种检测器。

(一) NPD的结构

NPD的结构与操作因产品型号而异,典型结构如图7-19所示。

NPD与FID的差异只是前者在喷口与收集极间加一个碱源——铷珠。铷珠约 $(1\sim5)\text{mm}^3$,可取出更换或清洗。其操作方式有两种:

1. 氮磷型操作

此为主要的操作方式,如图7-20(a)所示,喷嘴不接地,供给的空气和氢气流较小 $[V_{\text{air}} < 150\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}, V_{\text{H}_2} < (4\sim9)\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}]$,喷嘴不着火,氢气上升到被低电压,恒电流加热至红热的铷珠周围,在珠的周围形成冷焰,含N、P的有机物在此发生裂解和激发反应,而烃类化合物不会被燃烧掉,从而形成N、P的选择性检测。其选择性可高达 $10^2\sim10^4$ (指含N、P化合物的输出信号与碳氢化合物输出信号之比)。

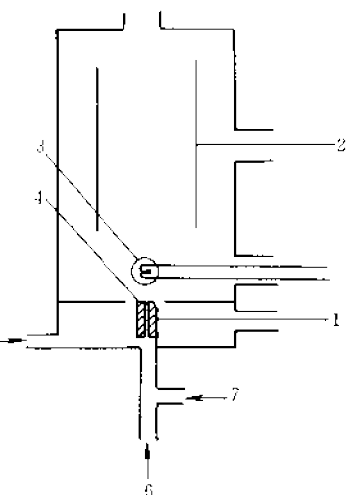


图 7-19 NPD 结构示意图

1—喷嘴接线; 2—收集极; 3—碱盐珠;
4—喷嘴; 5—空气入口;
6—载气入口; 7—氢气入口

2. 磷型操作

如图7-20(b)所示,喷嘴接地,铷珠用正常FID的火焰加热至发红 $[V_{\text{H}_2} = (50\sim60)\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}, V_{\text{air}} \approx 300\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}]$,烃类化合物在火焰上燃烧,产生的信号被导入大地,而含P的化合物被铷珠激发,形成P的选择性检测,但含P化合物的谱峰一般呈现拖尾现象,有文献报道,可在碱源表面涂Al、Rb粉改善峰形^[29]。

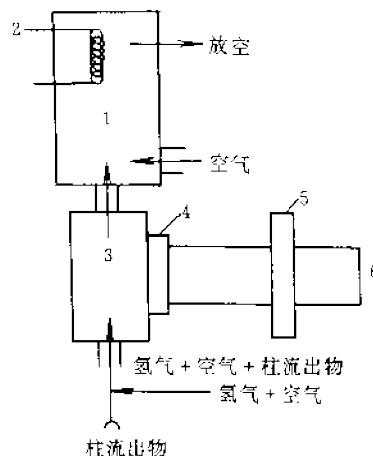


图 7-18 PFPD 示意图

1—点火室; 2—点火器; 3—燃烧室;

4—窗口; 5—过滤器(S、P或N); 6—光纤

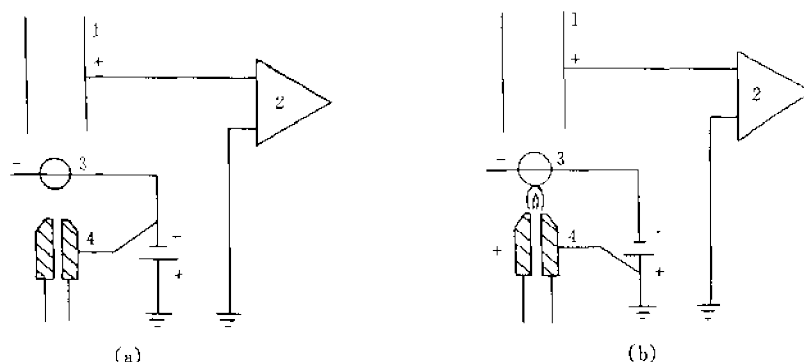


图 7-20 NPD 操作方式

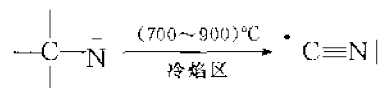
1—收集极；2—放大器；3—碱盐珠；4—喷嘴

(a) 喷嘴不接地；(b) 喷嘴接地

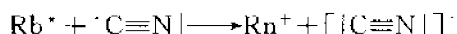
通常第二种操作方式所用的喷嘴内径比第一种稍小，若喷嘴不接地，铷珠卸掉则成为通用的 FID。

(二) 原理

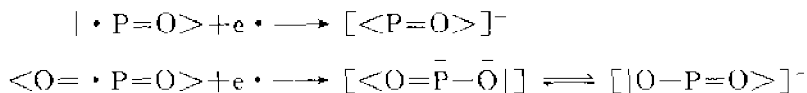
对 NPD 的检测机理有不同的解释^[30~32]。Kolb 的气相离子化理论认为铷珠被火焰加热后，挥发出激发态的铷原子，铷原子与火焰中各种基团反应生成 Rb^+ ， Rb^+ 被负极铷珠吸收还原，维持铷珠的长期使用，火焰中各基团获得电子成为负离子，形成本底基流。当含 N 的有机物进入铷珠冷焰区，生成稳定氰游离基 $\cdot C \equiv N|$ 。



氰游离基从气化铷原子上获得电子生成 Rb^+ 与氰化物负离子。



负离子在收集极释放出一个电子，并与氢原子反应生成 HCN，同时输出组分信号。含 P 有机物也有相似的过程。



(三) 操作条件的影响

加热电流、极化电压、气体流速对 NPD 的响应都有影响。

1. 极化电压的影响

与 FID 相似，电压增加，输出信号也增加，电压绝对值大于 $-180V$ 时，响应值基本不变。

2. 铷珠温度的影响

加热电流决定铷珠的表面温度，当温度 $< 600^\circ C$ 时，输出信号很小。温度升高，输出信号相应增加。一般调至 $(700 \sim 900)^\circ C$ 为宜。温度过高，基流和噪声迅速增加，铷珠寿命也会锐减。

3. 空气流量的影响

空气流量增加，铷珠表面温度降低，输出信号相应降低。在 N-P 型操作时， $V_{air} < 150 ml \cdot min^{-1}$ ；P 型操作时， $V_{air} \sim 300 ml \cdot min^{-1}$ 。

4. 氮气流量的影响

氮气流量过高, 铂珠表面温度降低; 氮气流量过低不利于组分参加反应, 这会使响应值降低, 所以须通过实验选定最佳值。

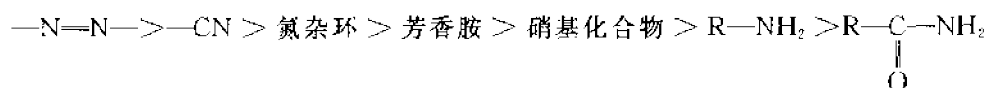
5. 氢气流量的影响

氢气流量增加可以增加冷焰区反应的机率, 铂珠温度也会提高, 因此氢气流量稍有增加, 输出信号会成倍增加。但必须小于最低着火流量。在 N-P 型操作时, 维持无焰条件, 一般 $V_{H_2} < 10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(四) 化合物结构与响应值

NPD 在测含 N 化合物上显示出特殊的优越性, 可以认为是气相色谱检测器中唯一可选择性地测量含 N 化合物的检测器。

含 N 化合物的响应值与结构有以下顺序关系:



五、电子捕获检测器

Pompeo 和 Otvos 曾用电离辐射检测出气体^[34], 其后 Deal 等人首先将放射性离子化检测器用于气相色谱^[35,36]; 1958 年 Lovelock 设计了氡离子化检测器^[37], 并进一步发展成电子捕获检测器 [ECD]^[38,39]。ECD 是一种灵敏度高, 选择性强的检测器。灵敏度高是指其对电子系数大的物质检测限可达 $(10^{-12} \sim 10^{-14}) \text{ g}$; 而选择性强是指它只对具有电负性的物质, 如含 S、P、卤素的化合物、金属有机物及含羰基、硝基、共轭双键的化合物有输出信号, 而对电负性很小的化合物, 如烃类化合物, 很小或没有输出信号。如对 CCl_4 的灵敏度就比对正己烷高出三个数量级。因此 ECD 是分析痕量电负性化合物最有效的检测器, 也是放射性离子化检测器中应用最广的一种。被广泛用于生物、医药、农药、环保、金属螯合物及气象追踪等领域。

(一) ECD 的结构

多采用圆筒同轴电极式结构, 如图 7-21 所示。其收集极用陶瓷、聚四氟乙烯或玻璃与池体绝缘, 绝缘电阻大于 $500 \text{ M}\Omega$ 。放射源用 ^3H 或 ^{63}Ni , 它们的性能见表 7-5。

从表 7-5 可以看出: 与 ^{63}Ni 相比, ^3H 的 β 射线能量低, 射程短, 是较理想的放射源。通常是将其吸附在金属钛上, 以不锈钢为极基, 称氟钛板。由于 ^3H 的使用温度不得超过 220°C , 因此高温情况下只能采用灵敏度稍低的 ^{63}Ni 。

收集极兼作正的极化极, 放射源接地, 池体一般很小, 如岛津 GC-9A 上 ECD 的内径为 10 mm , 高 10 mm , 与毛细管柱膜用的 ECD 池体更小, 一般采用同轴位移式的池体结构^[40]。

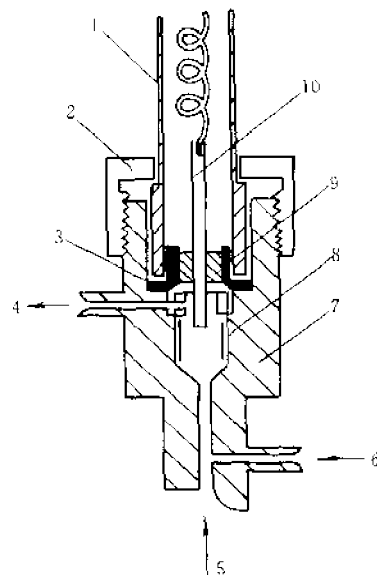


图 7-21 ECD 结构示意图

- 1—收集极外套；2—压紧帽；3—密封垫片；
4—出气口；5—载气入口；6—尾吹气入口；
7—池体；8—放射源；9—绝缘陶瓷；
10—收集极

表 7-5 放射源的特性

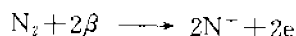
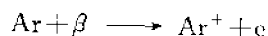
放射源	射线	使用剂量/GBq	最大能量/MeV	标准状况下 空气中射程/cm	最高使用温度/°C	半衰期/a
^3H	β	3.7~37 (100~1000) ¹	0.018	0.5~1.0	200	12.5
^{63}Ni	β	0.37~1.11 (10~30) ¹	0.067	4.5	400	85

¹ 括号内为以 mCi 为单位的数值。

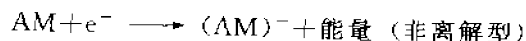
美国 Hewlett-Packard 公司新设计的 ECD, 在池体下部内表面镀镍, 减少高灵敏物质的吸附和降解。对阳极采用吹扫, 使池体上部无样品凝积。从而延长池寿命, 并能与毛细管柱联用。

(二) 原理

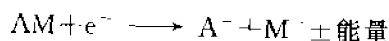
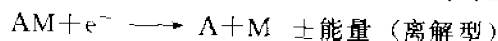
ECD 室内的放射源 (^3H 或 ^{63}Ni) 能放出初级电子、 β 射线, 在电场加速作用下向正极 (收集极) 移动, 与载气 (N_2 或 Ar) 碰撞, 产生更多的次级电子和正离子:



在电场作用下, 分别趋向极性相反的电极, 形成本底电流, 或称基流 ($I_0 \approx 10^{-9}\text{A}$)。当电负性组分 AM 进入电场, 捕获场内电子, 形成分子离子:



或



非离解型捕获过程多发生在检测器较低温度的条件下, 而离解型则多发生在温度较高的情况下。

负离子质量大、运动慢于电子, 向正极移动过程有机会与正离子 (Ar^+ 或 N^+) “复合”, 生成中性分子, 被载气带出检测器。“复合”作用使基流下降, 于是出现基流下降的反峰信号。所以 ECD 的信号都是反峰信号。

检测信号电流 I (引入电负性组分后剩余的电流) 与被测组分浓度 C 的关系为

$$\frac{I_0 - I}{I} = K'C \quad (7-16)$$

由于线性范围窄 ($10^1 \sim 10^2$), ECD 已很少采用直接供电和脉冲供电方式。国外仪器全部采用恒流调制脉冲供电, 线性范围可达 10^4 。电路示意图见图 7-22。该电源采用频率

f 的变化 Δf (几十至几百万赫兹), 自动平衡检测室内电子数 e 的变化, 以保持电流 I 恒定:

$$\Delta f = f - f_0 = KC \quad (7-17)$$

式中, f_0 为基始频率; C 为样品浓度; K 为系数。 Δf 值经频率-电压转换成 ΔV , 放大后输出

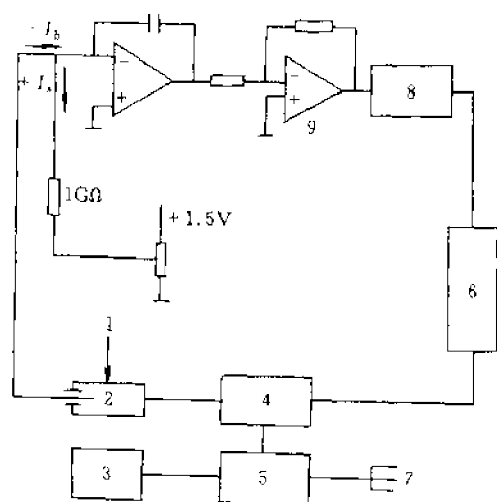


图 7-22 恒流调制电源线路框图

1—样品进入；2—检测器；3—信号记录；4—脉冲形成器；

5—频率电压变换器；6—电压频率变换器；7—补偿；

8—电平变换器；9—反相器

信号。从(7-17)式可以看出：ECD的输出信号是与检测室内组分的浓度成正比，所以ECD是浓度型检测器。

(三) 操作条件的选择

1. 载气和载气流速

ECD一般采用 N_2 作载气，也可以使用 $Ar+5\%\sim 10\%CH_4$ 或 $N_2+5\%CO_2$ 。 CO_2 和 CH_4 的加入是为了降低检测器内电子的能量。

载气必须严格纯化，彻底除水和氧。因为水和氧的存在会降低基流，影响ECD的灵敏度。可以采用脱氧剂使 O_2 的含量（体积分数）低于 10^{-8} ，用硅胶和分子筛联合脱水。系统微小的泄漏也会使基流降低以至消失。所以确保系统净化和不泄漏是使用ECD的必要条件。

载气流速增加，基流随之增大， N_2 在 $100ml \cdot min^{-1}$ 左右，基流最大。为了获得较好的柱分离效果和较高基流，通常采用在柱与检测器间引入补充的 N_2 ，以便检测器内 N_2 达到最佳流量（这种补充气还可以清洗检测器，所以又称清洗气）。ECD是浓度型检测器，清洗气同时会稀释组分浓度，因而在流量的选择上要两者兼顾。

2. 检测器的使用温度

温度对灵敏度的影响与检测组分的反应过程有关。当电子俘获机理为非离解型时，温度升高会降低ECD的灵敏度。当机理为离解型时，由于分子解离需要能量，所以温度升高，ECD的灵敏度亦增加。

为了获得较稳定的基流，还要求检测器有较高的控温精度（ $\Delta T < \pm 0.1^\circ C$ ）。

ECD是放射性检测器，检测器的温度受放射性污染的限制。1964年美国原子能委员会宣称：在空气中 3H 的剂量超过 $2 \times 10^{-7} \mu Ci \cdot cm^{-3}$ （ $7 \times 10^{-3} Bq \cdot cm^{-3}$ ）对人体有害^[41]。从表7-6可以看出：ECD流出的 3H 量即使在 $200^\circ C$ 操作时，也远远超过以上规定。因此建议将ECD的尾气导入通风橱或室外。使用 3H 源的ECD时，严禁检测器的使用温度高于 $220^\circ C$ 或不通气就升温。

表 7-6 不同 N_2 流速及不同温度下ECD中 3H 的逸出量

温度/ $^\circ C$	N_2 流速/ $ml \cdot min^{-1}$	3H 逸出量/ $kBq \cdot h^{-1}$	流出物中 3H / $Bq \cdot ml^{-1}$	温度/ $^\circ C$	N_2 流速/ $ml \cdot min^{-1}$	3H 逸出量/ $kBq \cdot h^{-1}$	流出物中 3H / $Bq \cdot ml^{-1}$
230	56	1559	463	190	58	79	22.6
230	130	1432	179	190	130	79	10.1
210	58	401	115	172	59	21	6.9
210	130	369	47	172	128	23	3.0
201	57	217	64	142	57	2	0.7
201	128	236	30.8	142	133	2	0.2

由于不断要求ECD在高温下使用，从表7-5可以知道 ^{63}Ni 是较理想的放射源，它是衰变中没有 γ 辐射的低能量的 β 放射源。放射核体是高熔点金属，所以它不仅最高使用温度可达 $400^\circ C$ （特殊设计可达 $450^\circ C$ ），而且排放上远比 3H 安全。目前绝大多数ECD都采用 ^{63}Ni 作放射源。

3. 极化电压

极化电压对基流和响应值都有影响，选择基流等于饱和基流值的85%时的极化电压为最佳极化电压。直流供电时，为（20~40）V；脉冲供电时，为（30~50）V。

4. 脉冲周期和宽度

最佳脉冲周期一般为（50~100） μs ，脉冲宽度为（0.5~5） μs 。

5. 固定液的选择

为保证 ECD 正常使用, 必须严防其放射源被污染。源污染主要来自样品与固定液。须特别防止样品中难挥发组分在柱内累积。因为一旦从柱后流出, 就会污染放射源。色谱柱的固定液必须选择低流失、电负性小的, 柱子必须充分老化后才与 ECD 联用。表 7-7 是用 ECD 时, 某些固定液的最高使用温度及老化条件。

表 7-7 ECD 对部分固定液的使用条件

固 定 液	老化条件		最高工作温度/℃	
	温度/℃	时间/h	FID	ECD
鲨鱼烷	105	16	100	100
阿匹松真空脂	200	16	250	150
SE 30	280	16	350	210
OV 17	280	16	300	200
聚丁二酸乙二醇酯	200	16	200	110
PEG 20M	200	16	200	110
β 、 β' 氧二丙腈	70	16	65	≤环境温度
二甲基苯磷酸酯	115	16	150	80
磷酸三甲胺二氧酯	150	16	175	70

6. 安全保障

ECD 是放射性检测器, 必须严格执行放射源使用、存放管理条例。拆卸、清洗应由专业人员进行。尾气必须排放到室外, 严禁检测器超温。

(四) ECD 的相对响应因子

ECD 的操作条件^[41], 检测器的结构^[42]与尺寸^[43], 放射源的种类, 载气的种类和流速, 极化电源的供电方式, 样品的导入方式^[44]等对其输出信号值都有影响。因此文献提供的相对响应值一般只可供参数, 不宜作定量的根据。

许多文献给出各种化合物在 ECD 上的相对电子吸收系数。Davanx 认为: 电子吸收系数与响应值之间有如下关系^[45]。

$$\mathcal{R} = \frac{K_i}{K_s} = \frac{A_i C_i}{A_s C_s}$$

式中, \mathcal{R} 是相对响应因子; K_i 、 A_i 、 C_i 是组分 i 的电子吸收系数、峰面积和浓度; K_s 、 A_s 、 C_s 是参比物的电子吸收系数、峰面积和浓度。从组分的电子吸收系数可以定量算出其相对响应因子, 从而对峰面积进行校正。

(五) 新型的 ECD

ECD 的主要缺点是采用放射源产生电子, 从而造成污染。新开发的 ECD 是用胺在远红外照射下, 相互作用产生电子^[46]; 或 He 在高压脉冲下产生电子^[48], 称为脉冲放电电子俘获检测器 (PDECD), 其操作条件类似脉冲放电发射检测器 (PDED), 其检测限可达亚 fg 级。可参阅文献 [19、50]。

通用的 ECD 都采用恒流源, 固定频率的 ECD (FF-ECD) 和化学激活型的 ECD (CS-ECD) 也被用于特殊目的的分析^[51]。

第四节 其他类型检测器

一、光离子化检测器

光离子化检测器 (PID) 对大部分的有机物都有响应。它是利用密封的 UV 灯发射的紫外

线,使色谱柱流出的电离电位低于紫外线能量的分子电离。灯的强度为 $(8.3\sim 11.7)\text{ eV}$,最广泛采用的是 10.2 eV 的灯。在电场作用产生电信号。检测限为 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 级,线性范围可达 10^7 。PID只使用一种载气(空气),无需其他辅助气体,灵敏度接近FID,并很容易与毛细管柱联用^[52]。由于它对S的灵敏度很高,对 CH_4 无输出信号,因此在环保和药物分析中引起人们极大的兴趣。在检测器联用中,由于FID与PID对脂肪族和芳香族化合物响应值不同,可以用其信号的比值来鉴别不同族的化合物。同样PID与NPD的联用,可用于鉴别伯、仲、叔胺化合物。

二、霍尔微电解电导检测器^[53]

霍尔微电解电导检测器(HECD或Hall D)是对N、P和卤素化合物高灵敏度的专用检测器。其线性范围和选择性可以和NPD、FPD、ECD媲美。

化合物经色谱分离后进入反应炉,在高温催化作用下发生反应,生成小分子化合物,经涤气器除去干扰组分,再进入电导池,在电导池中发生电离反应,从而改变电导池的电导值,输出电信号,达到检测元素的目的。Hall D按N方式工作时,可用来测定农药和除莠剂的残留量。按S方式工作时,其线性范围优于FPD,并且没有单焰FPD的熄灭问题。按卤素方式工作时,其选择性和线性范围都可达 10^6 ,可以取代ECD分析有机氯农药。由于Hall D是湿式化学式检测器,远不如FPD、NPD、ECD方便,因此应用受限制。近年SRI公司开发一种新型的干式电导检测器(DELCDTM),其最低检测限比湿式电导器稍好^[54],使用更方便,适宜推广。

三、热能量分析检测器

热能量分析器(TEA)是一种分析食品、饮料中亚硝胺的专用检测器,也被用于分析芳香族硝基化合物,炸药和胺类化合物。最低检出限为 $10^{-14}\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

四、微波等离子体检测器

微波等离子体检测器(MPD)是利用微波等离子体激发化合物,使所含元素产生特征光谱,经分光系统和光电转化后,输出电信号,能同时检测多种元素。适用于检测农药残留、大气、食品、血液和残渣中的有毒物质和其他环保分析。可同时检出C、H、D、O、N、F、Cl、Br、I、S、P等元素。线性范围为 $10^3\sim 10^4$;最低检出限为 $(10^{-9}\sim 10^{-10})\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

五、离子淌度检测器

离子淌度检测器(IMD)的灵敏度比FID和PID高,近似于ECD,而且可以提供多种响应模式,成为高灵敏度、高灵活性的选择性检测器^[55]。

参 考 文 献

- 1 Halasz I. Anal Chem, 1964; 36: 1428
- 2 Elceman G A, Hill H H, Jr, Davani, B. Anal Chem, 1996; 68: 297R
- 3 Hill H H, Mc Minn D G. In Hill H H, Mc Minn D C, ed. Detector For Capillary Chromatography, Chapter 1. New York: John Wiley & sons Inc, 1992
- 4 Dunbar M, Porter P E, Stross F H. Anal Chem, 1956; 28: 299
- 5 李浩春,卢佩章.气相色谱法.北京:科学出版社,1993