

现代仪器 在食品分析中的应用

上册

赵 静 主编



化学工业出版社

现代仪器在食品分析中的应用

上册

赵 静 主 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书详尽地介绍了食品质量与安全分析中常用分析仪器的基本原理、基本结构、特点和适用范围；书中介绍了一些资深色谱与光谱分析专家解决实际问题的方法。通过此书，仪器使用者可以初步具有使用一般分析仪器的能力，并可以通过此书解决一些简单的仪器分析中出现的问题。此书可以作为从事食品质量与安全检测的科研人员、学生的工具书。

图书在版编目（CIP）数据

现代仪器在食品分析中的应用（上、下册）/赵静主编. —北京：化学工业出版社，2012.6
ISBN 978-7-122-14156-9

I. 现… II. 赵… III. 分析仪器-应用-食品分析-研究 IV. TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 082721 号

责任编辑：刘亚军	文字编辑：管景岩
责任校对：吴 静	装帧设计：韩 飞
出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）	
印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司	
装 订：三河市万龙印装有限公司	
787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 510 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷	
购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899	
网 址：http://www.cip.com.cn	
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。	

本册编写人员

主 编 赵 静

副主编 单吉浩 薛晓锋 陈 芳 陈本晶 仇 键

编 者 赵 静 单吉浩 薛晓锋 陈 芳 陈本晶

仇 键 刘蓉蓉 赵 岳 赵秀震 王 鹏

黄京平 李桂芬 王 强 周 玲 王 勇

目 录

色谱与质谱分析

第 1 章 气相色谱法	2
1.1 气相色谱分析原理	2
1.2 气相色谱仪器	2
1.2.1 气相色谱主要基本结构	2
1.2.2 气相色谱检测器类型（普通与质谱）及适应范围	6
1.2.3 几种经典气相色谱仪简介.....	13
1.2.4 国外几种典型气相色谱仪性能介绍.....	17
1.3 气相色谱分析方法开发策略.....	23
1.3.1 气相色谱分析条件的优化和开发.....	23
1.3.2 气相分析毛细管柱的选择.....	25
1.4 气相色谱在食品分析中的应用举例.....	30
1.4.1 在农药残留检测方面的应用举例.....	30
1.4.2 在食品添加剂检测方面的应用举例.....	43
1.4.3 在兽药残留检测方面的应用举例.....	63
1.4.4 在食品包装材料中挥发物检测方面的应用举例.....	70
1.4.5 在持久污染物和违禁药物方面的应用举例.....	77
1.4.6 在其他方面的应用举例.....	84
1.5 气相色谱一般的维护与保养.....	92
1.5.1 一般情况下气相色谱仪的安装和运行环境.....	92
1.5.2 气相色谱仪各个系统的维护和保养.....	92
1.6 气相色谱一般问题诊断方法.....	95
1.6.1 气路系统故障.....	95
1.6.2 检测器故障.....	95
1.6.3 温控系统故障.....	96
1.6.4 电路故障.....	96
1.6.5 实验出现故障及分析.....	96
参考文献.....	100
第 2 章 液相色谱法	105
2.1 液相色谱分析原理	105
2.2 液相色谱仪器	106
2.2.1 液相色谱主要结构及检测器类型	106
2.2.2 适应范围	110
2.2.3 经典液相色谱仪简介	110
2.3 液相色谱分析方法开发策略	114
2.3.1 液相色谱分析条件的优化	114
2.3.2 液相色谱分析柱的选择	117

2.4 液相色谱在食品分析中的应用举例	120
2.4.1 应用于食品品质监测	120
2.4.2 应用于农药	134
2.4.3 应用于兽药残留检测	140
2.4.4 应用于生物毒素	147
2.4.5 防腐剂和抗氧化剂	152
2.4.6 添加剂	156
2.5 液相色谱一般的维护与保养	160
2.5.1 泵的维护与保养	160
2.5.2 进样器的维护与保养	160
2.5.3 柱的维护与保养	160
2.6 液相色谱一般问题诊断方法	161
2.7 液相色谱常见问题及其应对方法	162
参考文献	165
第3章 离子色谱分析	167
3.1 离子色谱分析原理	167
3.1.1 离子交换色谱	167
3.1.2 离子对色谱	167
3.1.3 离子排斥色谱	167
3.2 离子色谱仪器	168
3.2.1 离子色谱主要结构及检测器类型	168
3.2.2 适应范围	168
3.2.3 经典离子色谱仪简介	169
3.3 离子色谱分析方法开发策略	171
3.3.1 离子色谱分析条件的优化	171
3.3.2 离子色谱分析柱的选择	173
3.4 离子色谱在食品分析中的应用举例	174
3.4.1 离子色谱脉冲安培法测定蜂蜜中的葡萄糖、果糖、蔗糖	174
3.4.2 离子色谱法测定饮用水中的5种卤代乙酸	175
3.4.3 离子色谱法测定消毒牛乳中的硝酸盐	176
3.4.4 离子色谱法测定葡萄中的6种有机酸	178
3.4.5 离子色谱法测定掺假蜂蜜中的淀粉糖浆	179
3.4.6 离子色谱法测定原料乳中蛋白质含量	181
3.4.7 微波浓缩-离子色谱法测定饮用水中的痕量溴酸根和高氯酸根	183
3.4.8 离子色谱法同时测定水源水中的5种生物胺	184
3.4.9 离子色谱法测定水体中生物胺的含量	186
3.5 一般的维护与保养	187
3.5.1 常规维护	187
3.5.2 特殊维护	188
3.5.3 色谱柱的保存	188
3.6 离子色谱一般问题诊断方法	188
3.6.1 分析泵常见故障与排除	188
3.6.2 检测器常见故障与排除	189

3.6.3	色谱柱常见故障与排除	189
3.6.4	抑制器使用中的常见故障与排除	189
	参考文献	190
第4章	毛细管电泳	191
4.1	毛细管电泳分析原理	191
4.2	毛细管电泳仪器	193
4.2.1	毛细管电泳主要结构	193
4.2.2	毛细管电泳检测器类型	194
4.2.3	经典毛细管电泳简介	198
4.3	毛细管电泳分析方法开发策略	199
4.3.1	毛细管电泳分析条件的优化	199
4.3.2	毛细管电泳分析条件的开发流程	203
4.4	毛细管电泳在食品分析中的应用举例	205
4.4.1	毛细管电泳法在农药方面的应用实例	212
4.4.2	毛细管电泳法在兽药方面的应用实例	216
4.4.3	毛细管电泳法在食品添加剂方面的应用实例	225
4.4.4	毛细管电泳法在生物毒素方面的应用实例	229
4.4.5	毛细管电泳法在乳蛋白方面的应用实例	236
4.4.6	毛细管电泳法在离子方面的应用实例	242
4.4.7	毛细管电泳法在氨基酸、糖和维生素方面的应用实例	244
4.4.8	毛细管电泳法在其他方面的应用实例	258
4.5	毛细管电泳一般的维护与保养	264
4.5.1	毛细管电泳一般维护保养条件	264
4.5.2	常见故障分析及处理方法	265
4.6	毛细管电泳实验中常见问题的诊断方法	266
	参考文献	268
第5章	质谱	272
5.1	质谱电离技术	272
5.2	质谱的质量分析器	273
5.2.1	扇形磁场	274
5.2.2	飞行时间质量分析器	274
5.2.3	四极杆质量分析器	274
5.2.4	离子阱	274
5.2.5	离子回旋共振质量分析器	275
5.3	同位素质谱仪	275
5.3.1	基本概念	275
5.3.2	同位素质谱原理	276
5.3.3	同位素质谱仪器类型	278
5.3.4	同位素质谱仪的基本结构	278
5.3.5	同位素质谱应用范围	280
5.3.6	使用方法	281
5.3.7	仪器维护与保养	283
5.3.8	在食品分析中的应用举例	284

5.4 ICP-MS 在食品分析中的应用	285
5.4.1 ICP-MS 原理	286
5.4.2 仪器类型	286
5.4.3 主要结构	288
5.4.4 市场上的 ICP-MS 仪器及适应范围	289
5.4.5 使用方法	290
5.4.6 一般问题诊断方法	290
5.4.7 一般的维护与保养	291
5.4.8 在食品分析中的应用举例	291
参考文献	296

色谱与质谱分析

第 1 章 气相色谱法

1.1 气相色谱分析原理

色谱法的创始人是俄国植物学家茨维特。Martin 于 1941 年在分配色谱基础上提出了塔板理论的概念。1952 年, James 和 Martin 研制成了第一台气相色谱仪; 1955 年, 世界上出现第一台商品化的气相色谱仪; 1956 年, Van Deemter 提出了反映载气流速和柱效关系的速率方程, 奠定了气相色谱方法的理论基础; 同年, Golay 发明了毛细管色谱法, 以后又相继发明了各种气相色谱检测器, 色谱技术更加完善, 应用范围大大扩展。随着微处理机的使用和色谱工作站的发展, 实现了仪器的自动化, 使气相色谱仪迅速成为一种分析速度快、灵敏度高、应用范围广的常规分析仪器。

气相色谱法是以惰性气体(又称载气)作为流动相、以固定液或固体吸附剂作为固定相的色谱法。以固定液作为固定相的色谱称为气液色谱, 以固体吸附剂作为固定相的色谱称为气固色谱。气液色谱的固定相是在化学惰性的固体微粒(此固体用来支持固定液, 称为担体或载体)表面上, 涂一层高沸点有机化合物的液膜或直接将高沸点有机化合物均匀地涂敷在毛细管的内壁, 并形成一层均匀的液膜。在气液色谱中, 当载气携带被测样品进入色谱柱时, 气相中的被测组分就溶解到固定液中。载气连续流经色谱柱, 溶解在固定液中的组分会从固定液中挥发到气相中, 随着载气的流动, 挥发到气相中的组分又会重新溶解在前面的固定液中。这样反复多次溶解、挥发、再溶解、再挥发。由于各组分在固定液中的溶解度不同, 溶解度大的组分较难挥发, 停留在色谱柱中的时间就长些, 而溶解度小的组分易挥发, 停留在色谱柱中的时间就短些, 经过一定时间后, 各组分就彼此分离并依次流出色谱柱。气固色谱中的固定相是一种具有多孔性及比表面积较大的吸附剂。样品由载气携带进入色谱柱时, 立即被吸附剂所吸附。载气不断通过吸附剂, 吸附剂上的被测组分被洗脱下来, 洗脱的组分随载气流动, 又被前面的吸附剂吸附。随着载气的流动, 被测组分在气固吸附剂表面进行反复吸附、解吸。由于各组分在气固吸附剂表面的吸附能力不同, 吸附能力强的组分停留在色谱柱中的时间就长些, 吸附能力弱的组分停留在色谱柱中的时间就短些, 经过一定时间后, 各组分就彼此分离并依次流出色谱柱。被测组分在流动相与固定相之间的吸附、解吸和溶解、挥发的过程, 叫分配过程。气相色谱分离的基本原理是基于样品在色谱柱内流动相和固定相分配系数的不同而实现分离的。当载气携带样品进入色谱柱后, 样品中的各个组分就在两相间进行多次的分配, 即使原来分配系数相差较小的组分也会在色谱分离过程中分离开来。

1.2 气相色谱仪器

1.2.1 气相色谱主要基本结构

气相色谱仪由五大系统组成:

- ① 气路系统;
- ② 进样系统;
- ③ 分离系统;

- ④ 控温系统；
- ⑤ 检测和记录系统。

气相色谱仪的基本结构和基本流程如图 1-1 所示。

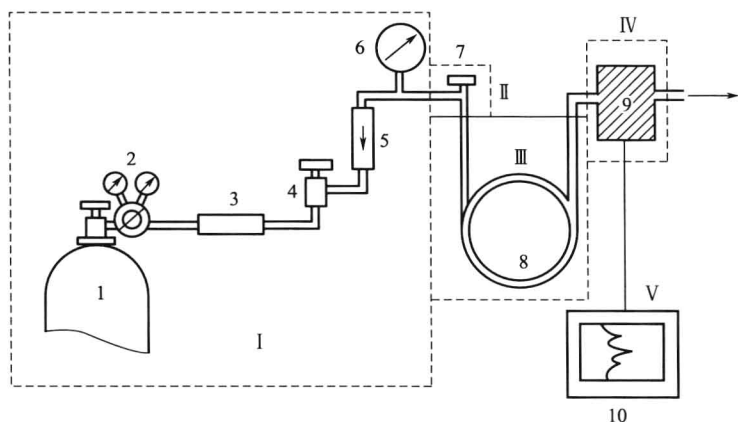


图 1-1 气相色谱仪的基本结构和基本流程

I—气路系统；II—进样系统；III—分离系统；IV—检测系统；V—记录系统
1—高压钢瓶；2—减压阀；3—净化干燥管；4—气流调节阀；5—转子流量计；
6—压力表；7—气化室；8—色谱柱；9—检测器；10—记录仪

1.2.1.1 气路系统

气相色谱仪具有一个让载气连续运行、管路密闭的气路系统。通过该系统，可以获得纯净的、流速稳定的载气。它的气密性、载气流速的稳定性以及测量流量的准确性，对色谱结果均有很大的影响，因此必须注意控制。

(1) 载气 常用的载气有氮气和氢气，也有用氦气、氙气和空气的。载气的净化，需经过装有活性炭或分子筛的净化器，以除去载气中的水、氧等不利的杂质。流速的调节和稳定通过减压阀、稳压阀和针形阀串联使用后达到。一般载气的变化程度 $<1\%$ 。

载气是气相色谱分离的动力，载气推动气化后的样品经色谱柱分离到达检测器。载气气路一般为 2~3 路，有接头、管线、压力表、稳压阀、稳流阀或用电子压力（EPC）、电子流量（EFC）阀控制和显示。

(2) 辅助气 辅助气用于辅助检测器工作所用。辅助气一般有 2 路，即氢气和空气（依检测器需求）。配用器件有接头、管线、压力表、开关阀、针阀或用电子流量（EFC）控制阀。

1.2.1.2 进样系统

进样系统的作用是将液体或固体试样在进入色谱柱之前瞬间气化，然后快速定量地转入到色谱柱中。进样量的大小、进样时间的长短、试样的气化速度等都会影响色谱的分离效果和分析结果的准确性和重现性。进样系统包括进样器和气化室两部分。

(1) 液体样品 液体样品一般采用 $1\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 或 $50\mu\text{L}$ 微量注射器，用手动方式插入。进样器至针底部，快速注射并快速拔出注射器；或采用仪器配置的自动进样器进样。手动进样偏差为 $5\%\sim 10\%$ ，自动进样为 $\pm 2\%$ 精度。

(2) 气体样品 大量重复气体分析进样应采用六通阀手动或自动进样，完成定体积进样，进样阀一般装在进样器前端。如不用气体进样阀，也可以用气密性注射筒手动进样，但进样重现性与进样阀相比较差。

(3) 进样器 进样器是将样品导入色谱柱的装置。

① 填充柱进样器。填充柱进样器下部连接填充柱，一般按不同仪器要求插入进样器内，样品经压帽上小孔穿过进样隔垫，经内衬管插到柱上端，由于进样器加热到一定温度，样品迅速气化并由载气带入色谱柱，即蒸发进样。填充柱进样器如图 1-2 所示。

② 毛细管进样器。由于使用毛细管色谱柱时，柱容量限制进样总量在 1×10^{-7} g 量级，要进入微小量，同时要非常快地通过进样器，以使初始谱带很窄，人们发明了分流进样器、不分流进样器、程序升温 (PTV) 进样器等多种进样器。

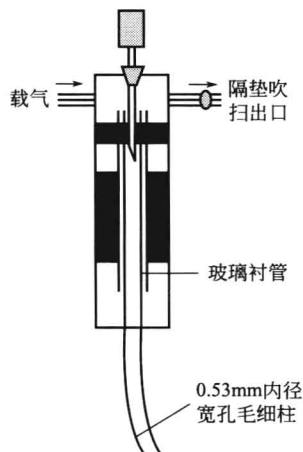


图 1-2 填充柱进样器

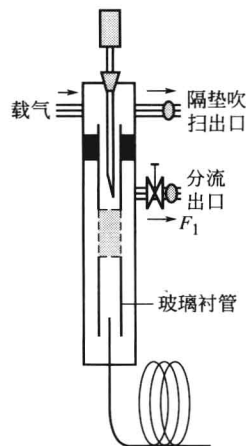


图 1-3 分流进样器结构

a. 分流进样器。分流进样器结构如图 1-3 所示，气相色谱毛细管分析大多使用分流进样，样品在气化室中受热蒸发，与载气在内衬管中混合后大部分经分流阀调节，按比例放空，极小一部分由载气带入毛细管里。

i. 分流比设定。分流比等于柱流量 / (分流流量 + 柱流量)，分流流量可以容易地在分流出口用皂膜流量计测定，而柱流量可用柱长与溶剂峰 (S) 之比测定柱平均线速，乘以 πr^2 (r 为柱内半径) 而计算。分流比一般为 1 : (20~100)，样品浓度大、进样量大，可用较大分流比，所用毛细管柱柱容量越小，分流比越大。

ii. 分流进样中的歧视效应。所谓歧视效应就是样品测量结果与真实浓度的差别，即失真。通常沸程宽、浓度差别大或组分性质差异会产生低沸点结果偏差，高沸点测定值偏低，定量失真现象。图 1-4 展示了歧视效应的产生过程。减小歧视效应除改进内衬管结构组合合适的分流比之外，还可以减小进样体积；或采用快速进针法、热针进样法或用如图 1-5 所示的溶剂冲洗法。应尽量减小歧视效应，采用分流进样模式进行毛细管柱进样。

iii. 隔热吹扫的作用。在进样器隔热下有一路载气放空，常用放空流量为 3~5 mL/min，称为隔热吹扫。其作用是吹掉进样垫在高温分解的组分，一般为增塑剂或低聚合物，以免进入柱中产生鬼峰。隔热吹扫同时吹去沾在进样针孔周围的样品，反吹扫入内衬管溶剂气体，减少溶剂及组分峰拖尾。

b. 不分流进样器。不分流进样器整体结构与图 1-3 所示分流进样器相同，差别在于进样器内衬 $\phi 1$ mm 左右的内衬管，分流出口管上装二位二通电磁阀，电磁阀由时间控制器控制。首先不分流进样适合于稀溶液样品，即分析各组分总量与溶剂之比为 1 : (100~200)，不分流进样量由于是稀溶液，一般进样量较大为 3~5 μ L，进样前分流阀关闭，进样时大部分溶剂与样品蒸发后进入毛细管柱前端。此时柱温低于溶剂沸点，柱前端冷凝溶剂使组分聚集在一段柱长内，30s 至 2min 后，分流阀开启，吹出残留进样器内的溶剂，同时程序升温开始分析，所以溶剂峰无拖尾，组分峰形不拓展。不分流进样时沸程宽的组分仍难解决歧视

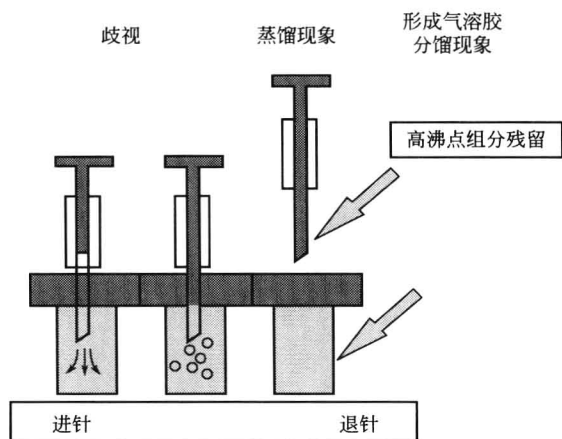


图 1-4 歧视效应的产生过程

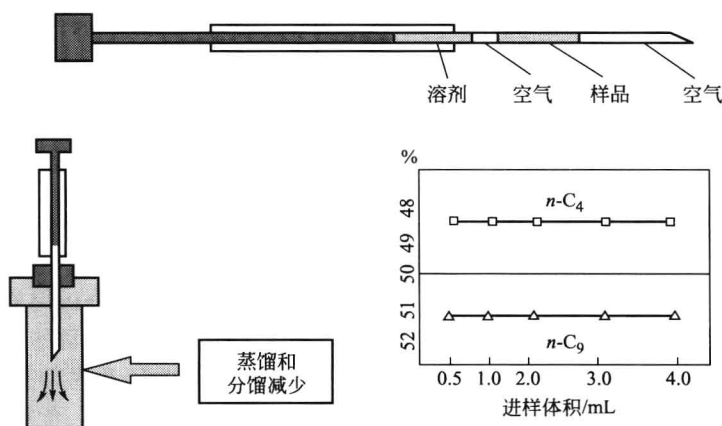


图 1-5 溶剂冲洗法

效应。

c. 柱头进样器。柱头进样是将样品直接注入毛细管柱或导管，解决了热蒸发进样产生的歧视效应和热不稳定样品分解问题。主要分为以下几种方式。

i. 冷柱头进样器。冷柱头进样器结构如图 1-6 所示，进样器开关阀或鸭嘴式阀，注射针插入毛细管柱内或导管内，将样品液态注入，由载气吹扫柱升温分析。冷柱头进样器由于注射直径为 0.5mm，所以适用于 0.53mm 大口径柱分析。

ii. PTV 进样器。PTV（程序升温）进样器为冷柱头进样器的改进，采用注射器冷进样至衬管内，以快速程序升温方式（15s 从 50℃ 升至 350℃），气化室加热，样品气化后以分流或不分流方式进入色谱柱。PTV 进样器是近年来人们公认歧视和热分解最小、样品失真最小的进样方式。图 1-7 为 PTV 进样器结构。

1.2.1.3 分离系统

分离系统由色谱柱组成。色谱柱主要有两类：填充柱和毛细管柱。

① 填充柱由不锈钢或玻璃材料制成，内装固定相，一般内径为 2~4mm，长 1~3m。填充柱的形状有 U 形和螺旋形两种。

② 毛细管柱又叫空心柱，分为涂壁、多孔层和涂载体空心柱。空心毛细管柱材质为玻璃或石英。内径一般为 0.2~0.5mm，长度 30~300m，呈螺旋形。色谱柱的分离效果除与

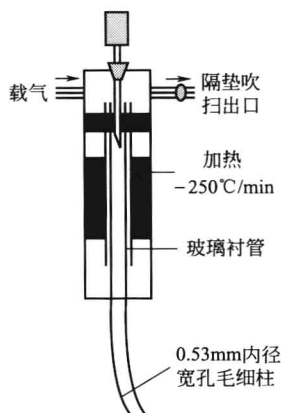


图 1-6 冷柱头进样器结构

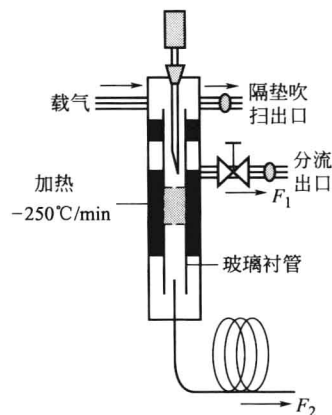


图 1-7 PTV 进样器结构

柱长、柱径和柱形有关外，还与所选用的固定相和柱填料的制备技术以及操作条件等许多因素有关。

色谱柱按分析方法需要分为填充柱和毛细管柱，置于柱箱内，一端用专用接头连于进样器，一端用接头连于检测器。要注意的是连接尺寸及空端位置需按仪器型号和柱形严格按仪器使用说明操作。

1.2.1.4 控温系统

温度直接影响色谱柱的选择分离、检测器的灵敏度和稳定性。控制温度主要针对色谱柱炉、气化室、检测室的温度控制。色谱柱的温度控制方式有恒温 and 程序升温两种。对于沸点范围很宽的混合物，一般采用程序升温法进行。程序升温指在一个分析周期内柱温随时间由低温向高温做线性或非线性变化，以达到用最短时间获得最佳分离的目的。

色谱柱箱一般为一个前面开门的保温空箱，采用强制风循环及内部加热，一般控制在40~400℃，精度为±0.1%或±1%，可以多阶程序升温或恒温操作，配有快速降温后开门机件。可以方便安装多根填充柱和毛细管柱，内体积一般在50L以上。

1.2.1.5 检测和记录系统

(1) 检测系统 根据检测原理的差别，气相色谱检测器可分为浓度型和质量型两类。浓度型检测器测量的是载气中组分浓度的瞬间变化，即检测器的响应值正比于组分的浓度。如热导检测器（TCD）、电子捕获检测器（ECD）。质量型检测器测量的是载气中所携带的样品进入检测器的速度变化，即检测器的响应信号正比于单位时间内组分进入检测器的质量。如氢火焰离子化检测器（FID）和火焰光度检测器（FPD）。检测器的具体介绍见下节。

(2) 记录系统 记录系统是一种能自动记录由检测器输出电信号的装置。

1.2.2 气相色谱检测器类型（普通与质谱）及适应范围

1.2.2.1 检测器分类

检测器是将气相色谱柱流出气体中的组分转化成可测信号的部件，按检测原理，气相色谱检测器可分为质量型和浓度型两种，按检测组分分类，可分为通用型和专用型检测器。

(1) 质量型检测器 质量型检测器是检测单位时间内通过检测器的组分的质量，以mg/s计，而与具体通过检测器气体量的多少无关。典型的质量型检测器如氢火焰离子化检测器（FID）。由于是质量型，所以适于毛细管使用，柱后加入30mL/s尾吹气，不会影响FID灵敏度。FPD和FTD也是质量型检测器。

(2) 浓度型检测器 浓度型检测器是检测通过检测器的单位体积溶液中组分的质量，以mg/mL计。典型的浓度型检测器如热导检测器（TCD）。由于是浓度型，柱后尾吹气会大

大降低载气中组分浓度，即降低组分检测灵敏度，所以除用微型热导池或大口径毛细管柱以外，一般热导检测器不能接毛细管柱使用。除 TCD 外，ECD 也是浓度型检测器。

(3) 通用型检测器 通用型检测器是对所有组分或较大部分都有响应的检测器，如 TCD 检测器，对所有有机组分、有机气体和水都有响应，但目前应用少的原因是仅适用于常量和半微量分析，检测器灵敏度较低。FID 检测器可称为通用型检测器，除水和无机气体外，基本所有组分都有响应。

(4) 专用型检测器 仅对某类化合物有特别高的灵敏响应，而对大浓度其他组分不响应或响应非常低的检测器为专用型检测器，常用的专用型检测器有：

ECD——对含卤素化合物和电负性化合物灵敏响应；

FPD——对含硫化合物、含磷化合物灵敏响应；

FTD——对含氮化合物、含磷化合物灵敏响应。

气相色谱常用主要检测器名称、载气种类、测定浓度和应用领域如表 1-1 所示。

表 1-1 常用气相色谱检测器

种类	载气种类	测定浓度	应用
热导检测器(TCD)	氢、氦、氩、氮	50μg/mL	无机气体、有机化合物
氢火焰离子化检测器(FID)	氢、氮	几微克每毫升以上	有机化合物
电子捕获检测器(ECD)	氮	几纳克每毫升以上	有机卤素等化合物
火焰热离子检测器(FTD)	氢、(氮)	几纳克每毫升以上	氮、磷化合物
火焰光度检测器(FPD)	氢、氮	约 0.1μg/mL	硫、磷化合物

1. 2. 2. 2 几种主要检测器及适应范围

(1) 氢火焰离子化检测器 (FID) 氢火焰离子化检测器是应用最广泛的检测器，其结构简单，如图 1-8 所示，色谱柱流出物与氢气混合在喷嘴形成一个很小的氢火焰，由提供的充足空气助燃。有机物分子在火焰中燃烧，其中非常少一部分在高温火焰中发生化学电离，产生离子 $\text{CH} \longrightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^-$ 在外加电场作用下形成电子电流 ($1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-12} \text{ g/s}$)，线性范围宽 (10^6)，响应快且死体积很小，所以适用于常量或半微量分析，其灵敏度高于一般 TCD 约 100 倍，而且可以直接连接毛细管使用，只需在柱后加入 20~30mL/s 载气尾吹，以减小死体积和维持适当火焰温度即可。

(2) 热导检测器 (TCD) 气相色谱仪之前就有了热导检测器——用于气体分析的卡它计，并最早应用于气相色谱检测器。TCD 检测原理是利用组分与载气热导率的差异。常用四臂半扩散型热导池和惠斯登电桥，如图 1-9 所示。热导池体一般为不锈钢块体，内有气体孔道并吊有铼钨热丝，热丝电阻一般为 60~100Ω。载气经参考池再到测量池，当组分与载气混合气流经测量池时，由于热导率差异，使热丝温度变化，电阻发生变化，在惠斯登电桥上产生参比电压。也有采用射流元件的单臂形热导检测器。热导检测器由于是通用型非破坏型结构，性能稳定，定量准确，有大量成熟分析方法与校正因子可用，所以 TCD 仍常为气相色谱仪基本配置，并广泛应用于无机气体、有机低分子烃类常规分析的常量及半微量分析中。一般 TCD

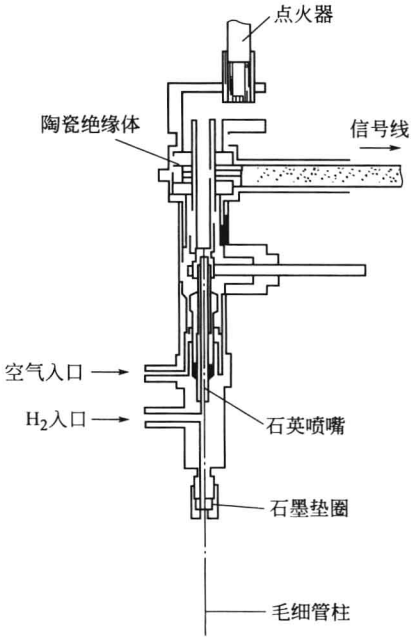


图 1-8 氢火焰离子化检测器

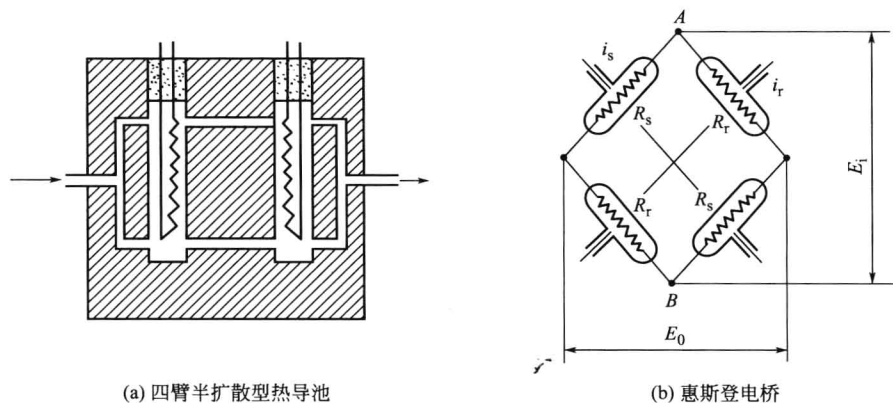


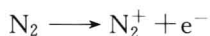
图 1-9 四臂半扩散型热导池和惠斯登电桥

灵敏度为 $10000 \sim 20000 \text{ mV} \cdot \text{mL/mg}$ ，常用氢气为载体，灵敏度较高。

(3) 电子捕获检测器 (ECD) ECD 是浓度型选择性检测器，ECD 选择性地检测卤素可电离性化合物，比烃类灵敏度高三个数量级，所以广泛用于环境、水、土壤、农产品中痕量含氧农药及多氯联苯等分析中。

ECD 结构如图 1-10 所示。

其原理如下：



ECD 常用 N_2 (或 Ar) 为载体，ECD 池内以环形放射性 ^{63}Ni 为放射源，ECD 放射源中 β 射线与载气 N_2 碰撞，产生大量低能量热电子，形成基流，当电负性组分进入池内，即捕获热电子产生信号。新型 ECD 也有用氢放射源如 $^3\text{H}_2$ 等。

ECD 使用中常见基流过大的问题，一般由载气净化不够所致 (含 O_2)，应使载气充分净化，使气路和色谱柱净化、老化好。

(4) 火焰光度检测器 (FPD) FPD 与 FID 结构相似，都有一个固定燃烧的氢火焰。FPD 检测器用来检测含硫、含磷化合物，并具有这两类化合物的高灵敏度和高选择性。FPD 检测器结构如图 1-11 所示，火焰测量装有滤光片。含硫或含磷化合物在氢火焰源中燃

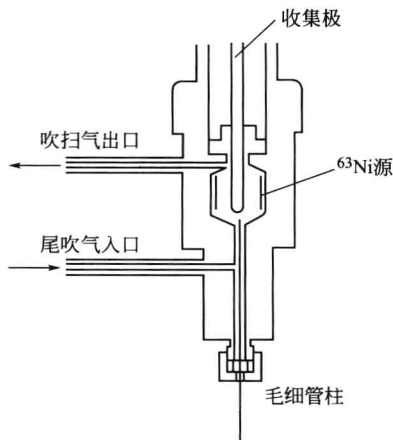


图 1-10 电子捕获检测器结构

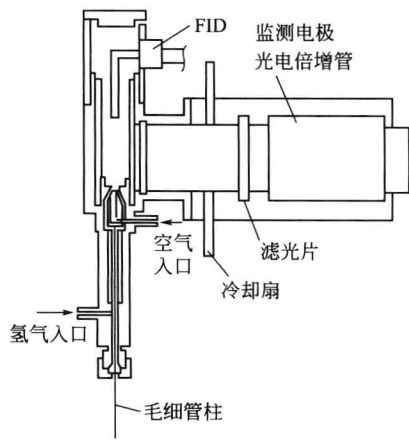


图 1-11 火焰光度检测器结构

烧, 其中 S、P 原子产生固定波长 (S 为 394nm, P 为 526nm) 光波, 这些光波通过专用滤光片, 经光电倍增放大后转换成电信号检测。

对 S 化合物: $(S \sim S) * \longrightarrow (S \sim S) + h\nu(394nm)$

对 P 化合物: $(PHO) * \longrightarrow (PHO) + h\nu(526nm)$

FPD 对检测 S、P 有很高灵敏度和选择性, 最低检测量可达 $1 \times 10^{-10} \text{ g/s}$, 但线性范围只有 2~3 个量级, 所以在低浓度定性分析时, 要配制样品浓度接近标样含量, 并做出定量工作曲线。除了按仪器说明书调整富氢火焰及相关条件外, 值得注意的是需要按测 S 还是 P 更换相应滤光片。

近年来部分国外仪器装配了改进的脉冲火焰气质检测器 (PEPD), 可扩展检测元素达 28 种, 从而使更多含金属有机物得到检测。

(5) 火焰热离子检测器 (FTD 或 NPD) 火焰热离子检测器是检测含氮、磷化合物的选择性较高的检测器, 所以又称氮磷检测器 (NPD)。FTD 检测器和 FID 相似, 只是在火焰中有一加热铷丝, 检测器结构如图 1-12 所示。

FID 工作原理有几种解释, 通常认为 N、P 化合物在氢火焰中用相对的冷火焰区生成电负性基团 (CN、PO、 PO_2), 这些电负性基团从气化铷原子上获得电子, 生成 Rb^+ 回到铷珠表面。

FTD 能对 N、P 化合物高灵敏检测, 是选择性检测, 对磷最小检测量可达 $1 \times 10^{-13} \text{ g}$, 所以广泛用于含磷农药检测。它对含磷化合物, 石化、化工产品及中间体中氮化合物、氰化合物、含 N 杂质化合物、芳胺、脂肪胺都有高灵敏响应, 广泛用于这类化合物的分析。

(6) 质谱检测器 色谱是分离分析混合物最为强有力的工具; 但其定性能力仍存在不足之处。色谱法最根本的定性指标是组分在色谱柱内的滞留时间。上面已阐述了检测器的定性法, 但上述定性方法只能获得该样品中没有某物质的结论。相反, 质谱 (MS) 方法具有很强的结构和鉴定能力, 但只是针对纯物质, 缺乏必要的分离能力。采用色谱与质谱联用, 结合两者的优势, 已成为解决复杂混合物分析的重要手段。对于气相色谱来说, 与质谱联用应用最为广泛, 技术也最为成熟。在联用系统中, 色谱相当于连续进样器, 质谱相当于色谱的特殊检测器。图 1-13 是一个典型气相色谱质谱联用系统示意图。

质谱法是利用电磁学原理将样品分子转化为带电电荷的气态离子, 并按照荷质比将其分离并记录下来, 从而获得分子结构的方法。自 1957 年 J. C. Homlmes 和 F. A. Morrel 首先实现 GC-MS 联用以来, 该技术已经得到了长足的发展, 并成为解决挥发性和半挥发性复杂混合物定性定量的强有力工具。

由于气相色谱在高于常压的条件下操作, 而质谱仪则是在高真空下工作, 因此需要一个接口单元。质谱仪包含以下几个部分: 真空系统、电离源、质量分析器及检测器。

① 真空系统。质谱仪必须在良好的真空条件下才能有效地工作。一般要求在 10^{-4} Pa 以下, 其主要原因有:

a. 过多的氧气将烧毁质谱仪的灯丝;

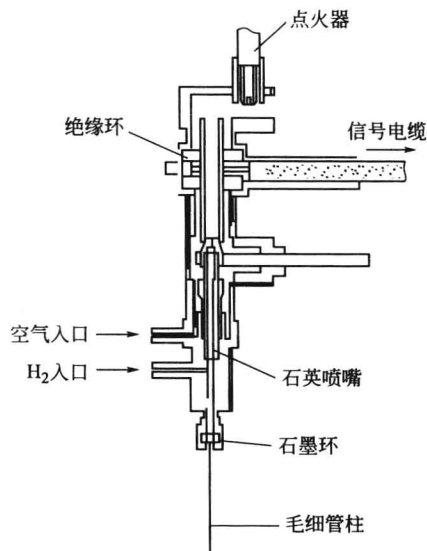


图 1-12 火焰热离子检测器结构