

气相色谱检测器

〔美〕D.J.戴维 著

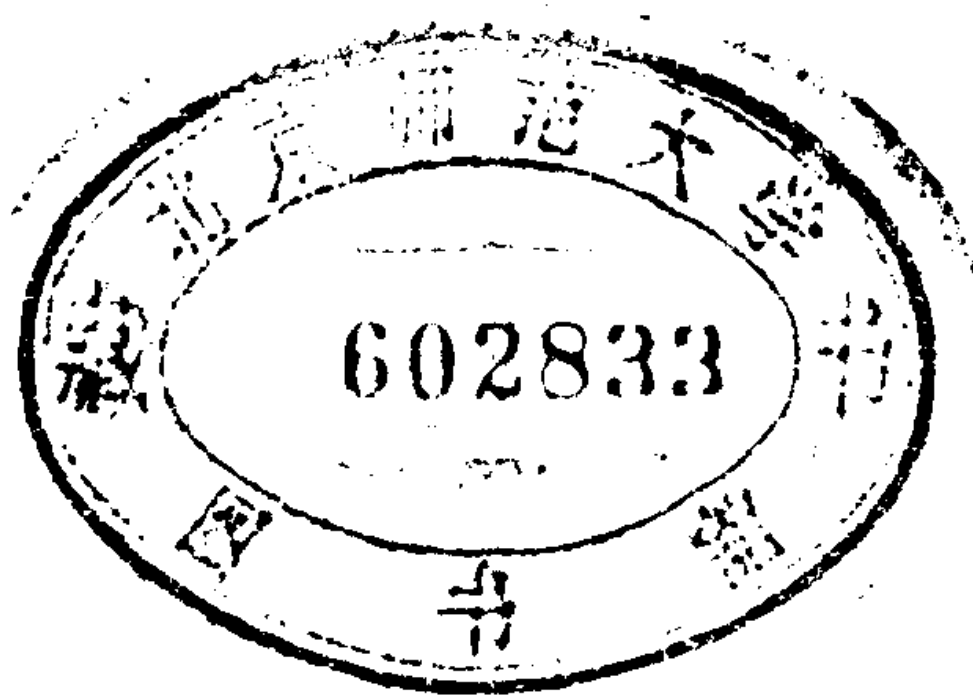
化学工业出版社

气相色谱检测器

[美] D. J. 戴维 著

陈 骅 译

70112/104



化学工业出版社

内 容 提 要

全书共十章：第一章概述了气相色谱检测器的发展情况、分类以及描述检测器性能的术语的定义；第二至九章分别介绍热导、火焰离子化、电子捕获、热离子、超声、氮离子化、火焰光度、电化学检测器的工作原理、性能、特点及使用情况、进展等等；第十章介绍了一些新的特殊类型的检测器。

本书由陈骅同志翻译，陈卫卿、孙家钟、李绍庆、钱文林同志审校。

D. J. DAVID
GAS CHROMATOGRAPHIC DETECTORS
JOHN WILEY & SONS, New York (1974)

气相色谱检测器

陈 骅 译

•

化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

•

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8^{1/4}$ 插页 1 字数 179 千字印数 1-15,250

1979 年 4 月北京第 1 版 1979 年 4 月北京第 1 次印刷

书号 15063·3006 定价 0.88 元

著 者 序

气相色谱检测器在过去十年进展很快。这个进展正面临着社会上对于解决工业和环境问题的迫切要求。这些装置对于明确这些问题已作出了重要的贡献，而明确这些问题又是去解决的第一个步骤。

随着气相色谱法的采用，就开始寻求更灵敏的及更特征性的检测器来提高这种技术的灵敏度。火焰离子化检测器的发明和发展得以测定痕量的组份，而以前对于它们的存在是不了解的。这样就使工艺过程更为完善。

同时，探索分析方法不仅仅要能够对痕量物质进行定量分析，而且还要对这些微量组份和大量的可能干扰物质之间进行区别。对于农药残留物的分析，这种要求就日益迫切。因为气相色谱提供了分离能力，存在的主要问题仍然是，当有微微克量的污染物时如何将它检出并和主峰区别开来。在农药残留物分析中对于特征性和灵敏度的要求导致电子捕获检测器和库伦计检测器的发展和使用。

在这个期间还出现了其他的检测器，它们是为了满足特殊的需要或者扩大某些应用领域而研制的。其中有许多还没有达到工业上的应用，而另一些曾获得重要的地位，但随后逐渐被淘汰了。正是由于这个发展是在不断地变化着，要准确地评价每种新的检测器或检出方法的重要性是很困难的。遗憾的是，本书不可能包括已报道的各种检测器或检出的原理，只论述那些被认为是重要的(或有可能成为重要的)检测

器。许多检测器的作用已经可以感觉出来而将要采用的一些无疑地也会有重要的作用。

虽然本书讨论的检测器在以前已由发明者以及一些有经验的研究人员叙述过，但是还没有将此技术编纂在一起的专著。由于检测器具有重要的意义，所以希望本书对从事色谱工作的人或者需要了解过去成果情况的人能有较大的帮助。

D. J. 戴维

1973 年 1 月

目 录

第一章 引 言	1
I. 历史背景	1
II. 检测器的分类	2
III. 术语的定义	6
A. 噪声	6
B. 灵敏度	6
C. 检出能力或最低检出极限	7
D. 特征性	7
E. 线性范围	8
F. 响应时间	8
参考文献	9
第二章 热导检测器	12
I. 引言	12
A. 历史背景	12
B. 定义	13
II. 原理	13
A. 仪器的基本部件	13
B. 理论, 影响输出信号的因素	14
III. 进展	25
IV. 性能	30
A. 影响响应的因素	30
B. 灵敏度及响应	32
C. 线性动态范围	33
D. 噪声及漂移	33
参考文献	34

第三章 火焰离子化检测器	37
I. 引言	37
II. 理论, 机理, 检测器设计的进展	37
III. 火焰机构	44
IV. 响应特征	46
A. 几何构型的影响	46
B. 基团及分子的影响	53
V. 性能	57
A. 灵敏度及噪声	57
B. 线性范围	60
C. 维护	61
参考文献	61
第四章 电子捕获检测器	64
I. 引言	64
II. 历史, 进展及现代的设计	64
III. 电子捕获机理	78
A. 引言	78
B. 动力学	78
C. 与温度的关系	81
IV. 响应特征	82
A. 操作变数的影响	82
B. 基团及分子的响应特征	90
V. 性能	93
A. 灵敏度及噪声	93
B. 线性范围	94
参考文献	96
第五章 热离子检测器	98
I. 引言	98
II. 背景, 原理及进展	99
A. 基础	99

B. 背景及进展	99
III. 检出的原理及机理	106
A. 卤素	106
B. 磷	107
C. 摘要	110
IV. 响应特征	111
A. 气体流速的效应	111
B. 碱金属盐的效应	112
C. 施加电位与电极极性的效应	113
D. 电极位置的效应	114
V. 性能	114
A. 灵敏度	114
B. 特征性	116
C. 线性动态范围及噪声水平	120
参考文献	122
第六章 超声检测器	125
I. 引言	125
II. 历史, 理论及进展	125
A. 理论	126
B. 进展及现代设计	129
III. 原理	131
IV. 响应特征及影响响应的因素	134
A. 温度	134
B. 压力	135
C. 流速	136
D. 换能器间距	137
E. 池体积	138
F. 响应的可预计性	138
G. 载气	139
V. 性能	140

A. 灵敏度	140
B. 噪声	142
C. 线性范围	143
参考文献	144
第七章 氦离子化检测器	146
I. 引言	146
II. 历史, 进展及原理	146
A. 理论	146
B. 历史及进展	147
III. 响应特征及影响响应的因素	148
IV. 性能	153
A. 灵敏度, 线性范围及噪声	153
B. 精密度	154
参考文献	155
第八章 火焰光度检测器	156
I. 引言	156
II. 理论, 历史及现代的设计	156
III. 响应特征及机理	160
IV. 性能	165
A. 灵敏度及特征性	165
B. 噪声	168
C. 线性范围	169
D. 补充情况	169
参考文献	169
第九章 电化学检测器	171
I. 引言	171
II. 历史和各种理论	171
A. 微库伦计检测器	171
B. 库尔森电解电导检测器	175
C. 反应库伦计	178

III. 现代设计的进展和原理以及响应特征	184
A. 微库伦检测器	184
B. 库尔森电解电导检测器	192
C. 反应库伦计	196
IV. 性能	196
A. 微库伦计检测器	196
B. 库尔森电解电导检测器	197
C. 反应库伦计	199
参考文献	200
第十章 其他类型的检测器	202
I 引言	202
II. 检测器	202
A. 钯检测器	202
B. 分子量检测器	204
C. 催化离子化检测器	206
D. 放电检测器	208
E. 对可加氢物质有选择性的检测器	219
F. 火焰发射检测器	221
G. 压电吸收检测器	227
H. 介电常数检测器	228
I. Kr^{85} 包接物检测器	228
J. 气体密度检测器	228
K. 碳, 氢和氮检测器	234
L. 截面积离子化检测器	235
M. 半导性薄膜检测器	238
参考文献	240
附 录	244
I. 气相色谱术语	244
II. 火焰离子化检测器基线漂移或噪声的故障判断图 (插页)	

第一章 引言

I. 历史背景

詹姆斯(James)及马丁(Martin) [1]在 1952 年开创的气相色谱法引进了一种仪器技术,其进展和应用之广是难以比拟的。最初几年见到的是比较简单的、不完善的商品仪器,只带有一种或最多有两种灵敏度不高的检测器。

过去这种仪器大多建立在分析试验室中,因为这些试验室从事多种物质的分析、控制及鉴别。现在这种仪器则建立在许多不同类型的试验室中,而有机、药物、农药化学工作者,工程技术人员,材料科学工作者等已普遍使用气相色谱仪来进行化学品的快速分析和方法的研究。因而气相色谱法的应用不断扩大。

这些年来气相色谱仪在许多方面已比较完善。柱恒温箱的温度范围已大为扩大,某些色谱仪可在 -100°C 到 $+500^{\circ}\text{C}$ 范围内的柱温下操作。进样系统的效率提高了,因而大部分进入此单元的多种样品都能完全汽化。流速控制器,进样隔片等等都有改进,使色谱工作者的操作大为简便。

仪器的这些改进推动了柱子材料、柱填充物及柱子制备方面的进展,因而又扩大了这种方法的应用范围。从文献可以看出色谱方法包括了一切可用的领域和许多类型的分析。在一般理论[2~12]及特殊的应用方面[13~20]都有专题文献。

尽管有这些显著的改进,气相色谱仪在很大程度上还是

五十年代后期的那种仪器。从 1960 年到现在,研制并应用了许多重要的新检测器。这些检测器可在更高的温度下操作,有更高的灵敏度,更宽的线性范围,某些则具有以前所没有的特征性。

检出手段及方法的改进,加上仪器在其他方面的改进,扩大了气相色谱的应用范围。我们不能判断检测器的进展对于仪器的其他改进的重要性,但可以说,如果没有适宜的和合乎需要的检出手段,最佳的柱分离也可能是无用的。

本书只讨论作为气相色谱的检测而研制的那些检测器,它们是色谱仪的一个独立的组成部分。象质谱仪,红外分光光度计等仪器不包括在本书内,因为它们是完全的辅助设备。表 1-1 概括了绝大多数的现用气相色谱检测器及其特性。任何气相色谱检测器基本上均可视为一个传感器(transducer),它感觉出与载气相异的组份的存在,被此组份所影响,并将此组份的物理存在转换为电信号,信号的大小与此组份的量成正比。

在评价或科学地比较各种检测器之前,必须理解与检测器有关的基本原理和术语。

Ⅰ. 检测器的分类

哈拉兹 (Halasz) [21] 将检测器分为两类(他称之为“族”)。第一类检测器的响应 S_1 与载气中的样品浓度有关,如下式:

$$S_1 = r_1 \cdot e = r_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

式中 r_1 = 比例常数, V_1 = 样品流速(克分子/秒), V_2 = 载气流速(克分子/秒)。

第二类检测器的响应 S_2 只与样品的质量流速 V_1 有关；因此信号与载气中的样品浓度无关。可以表述为：

$$S_2 = r_2 \cdot V_1$$

式中 r_2 = 第二比例因数。

在第一类检测器中，如果在检测器中的分子总数为恒定，则检测器的响应与样品的质量流速无关，而第二类检测器则不是如此。第一类的响应包括常用的热导检测器，其信号应该以单位浓度的响应来表示。在第二类中的火焰离子化检测器响应的比较单位应该是样品的单位质量流速的信号。在图 1-1 中表明这点。可以看出两曲线相交，所以在提高质量流速(样品流速)和降低样品浓度的情况下，火焰离子化检测器的灵敏度超过热导检测器。在极低的质量流速下情况相反，热导检测器的灵敏度能超过火焰离子化检测器。

当进入这两种检测器的样品浓度增加而质量流速保持恒定的情况下，火焰离子化检测器的响应保持不变而热导检测器的响应增加。这可由图 1-2 表明。哈特曼(Hartmann)[22]曾指出，在实际上载气流速的变化不超过25%，不影响检测器的响应值的最佳化。

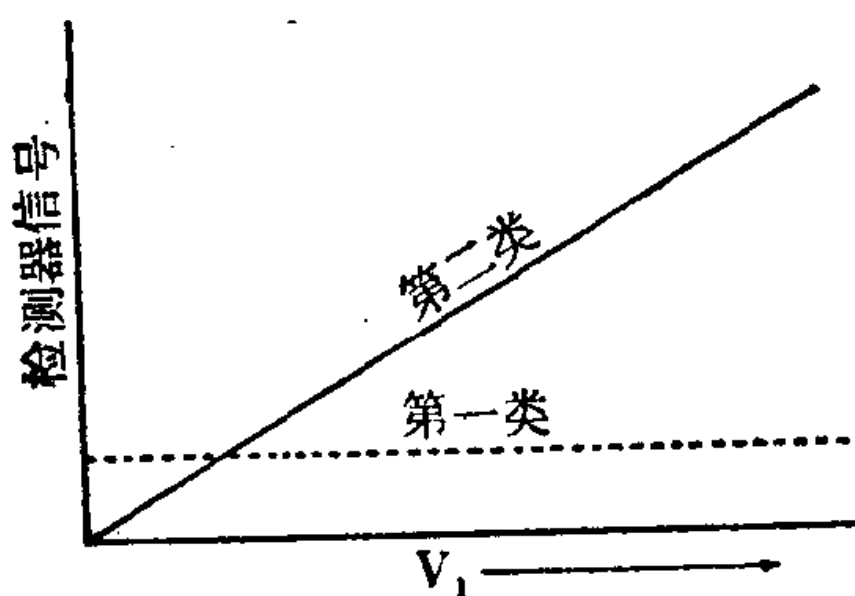


图 1-1 [文献 21] 在载气中样品浓度 C 为恒定的情况下，检测器信号是样品流速 V_1 的函数

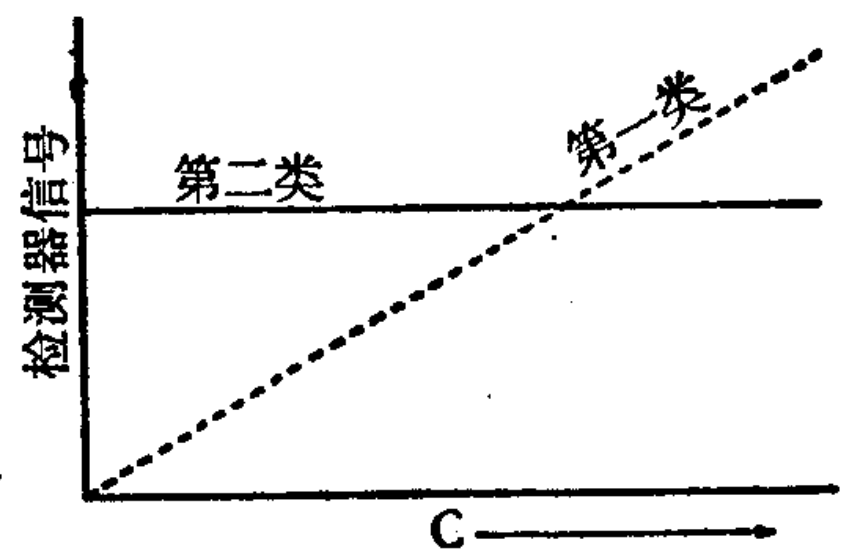


图 1-2 [文献 21] 在样品流速 V_1 为恒定的情况下，检测器信号是载气中样品浓度 C 的函数

表 1-1 现用气相色谱检测器的性能特征

检 测 器	适 用 性	选 择 性	载 气	线 性 范 围	灵 敏 度 (LLD,克)
热导检测器	所有的化合物	非	He, H ₂	10 ⁴	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁷ [23]
微型热导检测器	同 上	非	同 上	同 上	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁹ [24]
火焰离子化检测器	有机化合物	非	He, N ₂	5 × 10 ⁶ ~5 × 10 ⁷	10 ⁻¹⁰ [25]
电子捕获检测器	卤化的和氧化的化合物	响应与化合物有很大的关系	Ar, N ₂ + 10%CH ₄	10 ¹ ~10 ²	10 ⁻¹² ~10 ⁻¹³ [26, 27]
超声检测器	所有的蒸气	非, 但池温使其局限于低分子量的物质	H ₂ , He, Ar 以及其它的 纯气体	10 ⁶	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹⁰ [28]
氦离子化检测器	所有的蒸气	非, 但性能使其局限于永久气体	He	10 ³ ~10 ⁴	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻¹² [29, 55]†
火焰光度检测器	S-P 化合物	10 ³ 以上	He, N ₂	在双对数纸上, 对 硫为 5 × 10 ² , 对 磷为 1 × 10 ³	10 ⁻¹¹ [30]
电解电导检测器	卤化物, 氮化合物	10 ⁵	He, N ₂	10 ²	5 × 10 ⁻¹⁰ [31]
反应库伦计检测器	有机物 (特别是非卤化物)	非	He, N ₂	10 ⁴	10 ⁻⁹ [32]
微库伦计检测器	卤化物, 硫, 氮化合物	?	He, N ₂	10 ³	10 ⁻⁹ [34]
热离子检测器	磷, 硫, 氮化合物	10 ² ~10 ⁴	He, N ₂	10 ³	10 ⁻¹² [35, 36, 37]
碳, 氢, 氮检测器	所有的化合物	对氮可以是高选择性的	He	与检测器一起使用 的装置有关 (通 常为热导)	同左

续表

检 测 器	适 用 性	选 择 性	载 气	线 性 范 围	灵 敏 度 (LLD, 克)
气体密度秤	所有的化合物	非	CO ₂ , Ar, He, H ₂	10 ⁵	10 ⁻⁸ [38, 39]
截面积检测器	所有的化合物	非	H ₂	10 ⁵	10 ⁻⁸ [26, 40]
氢离子化检测器	所有的化合物	非	Ar	10 ⁵	10 ⁻¹¹ [26, 41]
分子量检测器		使用两个气体密度秤, 一个在样品侧, 一个 在参比侧			
催化离子化检测器	所有的化合物	对高枝化度的化合物有 最大的响应	H ₂ , He	10 ² ~10 ³	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁹ [42]
钨检测器	所有的化合物	使催化剂中毒的化合物 有较大的响应	H ₂	—	—
放电	所有的化合物	非; 以分光光度计观察 可能有高的选择性	He, Ar	10 ² ~10 ⁴	10 ⁻¹⁰ ~10 ⁻¹² [43, 44, 45, 46]
对可加氢物质有选 择性的检测器	可还原的物质		H ₂	?	? [47]
火焰发射	所有的化合物	化学基团的选择性以分 光光度计观察及FE/ FI 比值为基础	He, N ₂	—	10 ⁻⁶ [48]
压电吸收检测器	所有的化合物	与使用的涂层物有关	H ₂ , He, N ₂	?	~10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁶ [49]
介电常数检测器	固定气体	非	H ₂ , He, N ₂	?	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁹ [50, 51]
氦包接物检测器	强氧化的物种	?	H ₂ , He, N ₂	?	10 ⁻⁶ [52]
半导性薄膜检测器	所有的化合物	非	H ₂ , He, N ₂	?	? [53, 54]

II. 术语的定义

下面是经常用来描述或确定检测器性能的通用术语。因此色谱工作者为了讨论检测器的性能必须掌握这些术语的实际含意，同时在色谱工作者之间对这些定义也必须有一致的理解。

A. 噪 声

噪声通常分为两类，即短时噪声与长时噪声。短时噪声是记录笔在有限的带宽内较迅速的偏移。长时噪声则有长得多的时间，通常以分计。短时噪声可以重迭在长时噪声上。

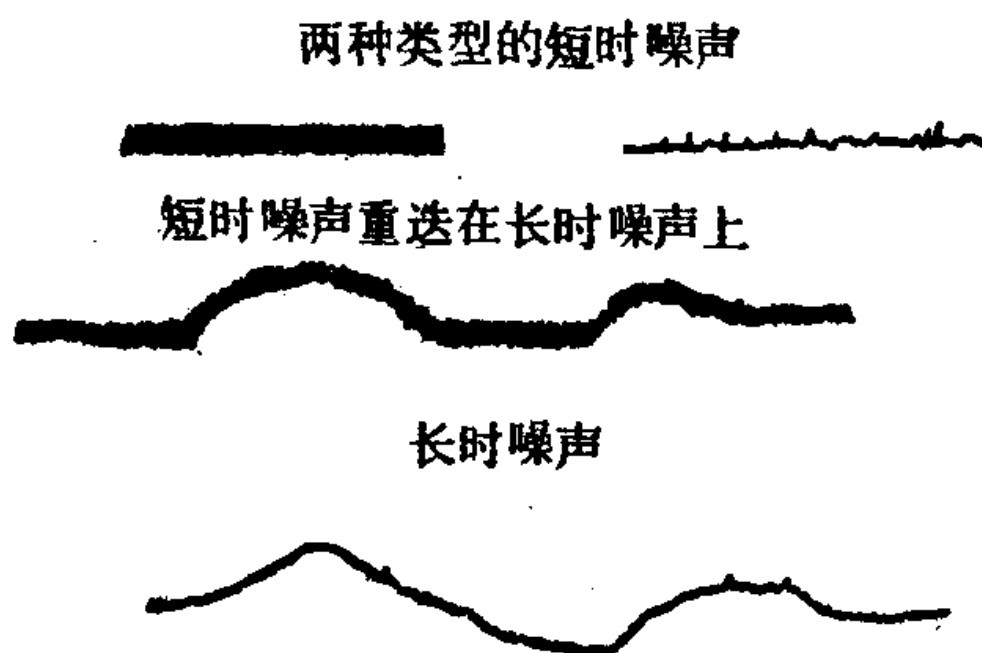


图 1-3 噪声的一般类型

当说到一个检测器有一定幅度的噪声时，通常指的是短时噪声；它以峰-对-峰的平均测量值来计量并以电的单位或满刻度的百分数来表示。

某些可能的实际类型示于图 1-3。

B. 灵 敏 度

灵敏度是检测器对进入其中的化合物的响应效率的度量。各类型的检测器必须在相同的基础上比较，即使用同一的标准比较方能有效。

对于浓度-相关的检测器，即属于第一类的检测器，通常认为灵敏度是峰面积与流速的乘积被样品的重量除：

$$S = \frac{\text{峰面积(毫伏} \cdot \text{分)} \times \text{流速(毫升/分)}}{\text{样品重量(毫克)}} \\ = \frac{\text{毫伏} \times \text{毫升}}{\text{毫克}}$$

对于质量流速-相关的检测器, 灵敏度是峰面积被样品重量(以克或克分子计)除:

$$S = \frac{\text{峰面积(安培} \cdot \text{秒)}}{\text{样品重量(毫克)}} = \frac{\text{库伦}}{\text{克}}$$

C. 检出能力或最低检出极限

此术语表示进到检测器的、并能产生一个超过噪声水平的可测响应的最低样品量。通常认为最低可检出的样品量产生的信号应等于噪声水平信号的两倍。能进行定量计算的量与特定的条件及操作有关, 但其数值总是要比最低检出极限为高。检出能力的计算是噪声水平的两倍被灵敏度除。可以看出信号及噪声都是检测器性能的组成部分, 而且应该列出信号-噪声比来描述检出能力。噪声增大(不论是什么原因)总是要降低检测器的性能, 因为最低检出极限(LLD)是样品重量被信号-噪声比除。

因为在表 1-1 中列出的检测器种类很多, 而各种检测器又没有公认的检出极限的准确数值; 但为了全面的比较, 故列出检出极限的近似数值(以克计)。

D. 特征性

许多检测器是通用的, 对进入其中的任何物质均有响应, 而另一些则对特定类别的化合物或含有特殊基团的化合物有极大的响应。表 1-1 也列出各种检测器的适用性以及检测器具有选择性响应的化合物。