

气 相 色 谱 分 析

(教 材)

2004年7月

目 录

第一章	概述	
第一节	色谱是什么？色谱法的发展色谱法的基本原理 色谱法的分类	(1)
第二节	什么叫色谱仪气相色谱仪的分类	(2)
第三节	气相色谱仪的基本流程及实验室通用气相色谱仪主要 辅助装置	(5)
第四节	色谱仪的几个至要术语概念	(7)
第二章	实验室通用气相色谱仪的主要部件(结构原理性能操 作)	(15)
第一节	气路系统	(15)
第二节	恒温箱	(26)
第三节	检测器	(31)
3-1	热导检测器(TCD)	(35)
3-2	氢火焰离子化检测器(FID)	(41)

3-3	电子捕获检测器(ECD).....	(46)
3-4	火焰光度检测器(FPD).....	(72)
3-5	碱金属盐火焰离子化检测器(AFID).....	(77)
3-6	热离子氮磷 检测器(NPD).....	(80)
3-7	气体密度池检测器(GD).....	(88)
3-8	其他一些检测器.....	(97)
3-9	气相色谱检测器的发展趋势.....	(98)
第三章	故障排除.....	(99)
第一节	概述.....	(99)
第二节	整机故障排除图解法和整机基线分析故障排除法.....	(102)
第三节	气相色谱法有关术语汇编.....	(126)

第一章 概述

第一节 色谱是什么？色谱法的产生及其发展，色谱分析的基本原理，色谱仪的分类。

1-1 色谱是什么？

色谱又名色层，层析，是一种分离技术。当这种分离技术应用于分析化学领域之中，并与适当的检测手段结合起来，就是色谱分析法。由于色谱分析法速度快，分离效率高，加上所用以检测物质浓度的检测器具有很高的灵敏度，所以发展很快目前已成为分析化学中一个很重要的分支。至今色谱分析法已被广泛采用于石油、燃料、化工、医药、卫生、食品等部门及科研单位中。

与其他分离技术相比，如沉淀（结晶）、蒸馏、萃取、离心……色谱分离具有效率高，能适合多组分的分离。且将混合物中微量成分分离出来，加以检测也很方便，因此应用在检测农药残留量方面有很大的潜力。

与其他分离手段相比，如质谱，红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱，它具有设备费低廉，操作较简单，适合普遍推广使用。用以检测的检测器灵敏度高，再加上色谱能对复杂的混合物加以分离，所以特别适合对复杂的混合物中微量组分的检测，故色谱法应用于农药残留量的检测方面，有其优越性。

色谱分析也有其缺陷，其最大的不足之处在于不能从色谱图上对一般的未知体系作出确切的定性判断，只能对某些略知其梗概的体系，才能作出较为确切的定性判断，这是由于常用的检测器还不能按物质给出各别特征的信号。近年来不少色谱工作者正在从事这方面的努力，然而至今尚未取得令人满意的突破，于是人们就不得不采取将色谱分析与其他定性分析手段结合起来应用，如：色谱—质谱等。

1-2 色谱法的产生及其发展

色谱法是本世纪初（1903年）由波兰植物学家维特所创建的，他在分离植物叶的色素时，应用过许多方法都失败了。后来他竖立一根填充以碳酸钙颗粒的玻璃管，然后将植物叶色素的浸取液放到柱的顶端，再用石油醚加以冲洗，结果在玻璃管内植物叶色素被分成几个不同的色带，他当时就将这种分离方法命名为色谱，而把这根玻璃管称作色谱柱，一根简单的色谱柱，轻而易举地完成了在当时认为难以分离的工作，茨维特是十分高兴的，当时，这的确是一个新发现，当茨维特将色谱分离法公诸于世时，引起了广泛的注意，许多人争相采用，也取得了令人鼓舞的结果，近一百多年来，经过许多色谱工作者的努力，色谱技术在各方面都有了很大的发展，分离的对象早已不限于有色的物质了，但色谱这个名称还是保留下来。

作为色谱柱已不限于管状柱，还发展了平面的纸色谱和薄层色谱，这是不用柱管而可在两度空间上进行分离的色谱方法。

冲洗剂也不仅限于液体；气体也被用来作冲洗剂了，于是除了液相色谱外，还发展了气相色谱，至于色谱柱的填料，最初只有很少几种吸附剂，如今作固定相的物质已扩展到千种以上，液体也可作固定相。

最初用以鉴别物质分离情况的，主要是靠肉眼来观察，而今这项工作已由具有很高灵敏度的鉴定器来担任。现代的鉴定器不仅灵敏度高而且能很方便的把物质在色谱柱内的运动情况转变为相应的电信号，由适当的仪器自动记录下来，发展到色谱工作站，计算机自动化。

这样就得到被检测的物质,由有色扩展至无色,即使对含量低的组分($<1\text{ppm}$ 甚至 $<1\text{ppb}$)也能方便地检测出来。这就大大扩展了色谱分析适用的范围,对检测农药残留量也是极为有利的。

1-3 色谱分析的基本原理:

在色谱分析过程中,冲洗剂(在色谱中通常叫流动相)携带着试样通过色谱柱中的填充物(通常叫固定相)时,为什么试样中各组分就能获得分离呢?

这是由于试样通过色谱柱时,试样分子与固定相分子间发生了相互作用(主要的有、吸附、溶解、络合、离子交换……)于是使试样分子在流动相和固定相之间进行分配,由于试样中各组分的物理化学性质不同,所以各有在两相间的分配比(通常叫平衡常数或分配系数),于是各组分沿着色谱柱运动的速度也就不同,当经过适当长度的色谱柱后,(即反复进行了多次分配后),各组分彼此间就会拉开一定距离按先后次序从色谱柱后流出,从而获得分离。

由此看来,色谱分离就是看被分离物质在固定相和流动相间的分配系数是否有差异。由于分配系数与物质的化学组成及几何结构均有密切关系,所以能采用色谱法予以分离的对象是很广的。

在一次色谱操作中,试样通过色谱柱时,不是进行一次分配,而且在连续移动过程中进行多次分配,因而分离效率很高。

1-4 色谱的分类:

1.按流动相是气体还是液体,色谱分成了两大分支。流动相为液体的叫液相色谱。流动相为气体的叫气相色谱。

2.按固定相为固体或液体,气相色谱中又分成气固色谱和气液色谱,而液相色谱中则成为液固色谱和液液色谱。

3.气相色谱中,由于所用色谱柱的形式不同(通常有填充柱和毛细管柱),又称之为填充柱气相色谱,毛细管柱气相色谱等。

色谱中沿用的展示方法,即驱使样品通过色谱柱的方式有三种,即中洗法,前沿法和置换法。其中以冲洗法应用最广,其他两种方法很少应用,以后我们将仅限于考虑冲洗法气相色谱。

第二节 什么叫色谱仪? 气相色谱仪分类,气相色谱仪按应用大致可分为下六类:

1、实验室通用大型气相色谱仪。

2、简易型气相色谱仪。

3、携带型气相色谱仪。

4、专用型气相色谱仪。

5、工业流程用气相色谱仪。

6、工业用大型制备气相色谱仪。

1、通用型气相色谱仪

通用型气相色谱仪是一种供实验室和科研作常规,微量分析用的多功能分析仪器。

这类产品通常带有多种备用的进样器、色谱柱、检测器及其它附件,所以具有多种用途,高敏感度和自动程序操作等机能。

仪器本身是由自由选择的各种进样器,热裂解器,检测器、温度控制器、色谱柱、放

柱箱温度波动不超过0.1℃。

大器、电源、衰减器、制备装置和数据处理装置等共 20~30 个单元组合而成的。根据不同的使用要求,可重新编排各单元,组成近十种不同系列的色谱仪。

- 可对物质进行热裂解过程的分析;
- 能制备小量的纯样品;
- 能进行程序控制全自动化操作,并具备有与电子计算机联用的机能等。

除上述结构特点外,其主要技术性能有以下一些,

①柱温:由室温 $-400^{\circ}\text{C}\pm 0.05\sim\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,可配备低温($-50\sim 100^{\circ}\text{C}$)装置,多级升温,最大速率为 $30\sim 40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

②色谱柱:配备有填充柱、毛细管柱和大口径的制备柱据国外统计 80%的分析工作是在填充柱上进行,特别是细填充柱(内径 2~3 毫米)很受重视。柱长最大为 6~10 米,毛细管(内径 0.1~0.5 毫米)长度可达 200 米,小型制备柱内径 10 毫米左右。每次进样最多 3~5 毫升液体。

由于玻璃柱和全玻璃系统在微量分析中具有无吸附、无催化作用、少污染等优点,国内外的色谱仪都采用。

③进样装置:

气体定量进样阀有平面旋转阀、拉杆滑阀等,一般对 1ml 气样进样有 0.1%的重复性。液体进样时,采用注射器 1~10 微升范围重复性为 $\pm 5\%$ 。液体进样阀!微升进样可得 $\pm 1\%$ 重复性。先进仪器多配备液体自动进样装置,每次可装几十至一百个液样小瓶,自动程序进样。

热裂解器有管炉式,快速条加热式和居里点式几种。热裂解温度控制范围为 $300\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

④检测器:已成商品的检测器有 15 种,其中主要的有以下几种。

热导检测器(TCD)系通用检测器,对绝大多数物质有响应,适用于定量测定,线性范围 10^6 。用铼钨丝为热元件,使 TCD 灵敏度提高一个数量级($s > 800\text{mvmp}/\text{mg}$)。

氢焰检测器(FID)对有机化合物,有很灵敏的响应,敏感度最小为 1×10^{-12} 克/秒,最佳情况样品最小检测量为 $20\mu\mu\text{g}$ 最小检测浓度为 5ppb,线性范围为 10^7 。

碱盐检测器(AFID)敏感于含磷硫氮化合物,敏感度约为 1×10^{-13} 克/秒,线性范围 10^3 安基于 FID 而采用了不同碱盐可对不同物质具有选择性响应。先进仪器上碱盐工作寿命长达 3 个月或更长。

电子捕获检测器(ECD)对卤素、氧氮化物等电性物质有极高灵敏度和良好的选择性,已广泛使用在农药残留物和其他痕量分析方面,敏感度可为 1×10^{-13} 克/毫升(r-666)。线性范围一般为 10^3 ,若配上线性转换器可展宽到 10^5 。先进仪器上常配备 ^3H 、 ^{63}Ni 放射源的 ECD,而美 Beckman Gc55 仪器上独特地采用无放射源的的紫外光激发的 ECD。

火焰光度检测器(FPD)对含磷硫化物有选择性高灵敏响应,敏感度 1×10^{-12} 克/秒,线性范围 10^3 。对于残留农药(有机磷有机硫)的最小检测浓度低于/ppb 级硫分进行连续测定

氮离子化检测器(HID)对永久性气体有极高灵敏度,敏感度为 1×10^{-14} 克/秒,线性范围 10^3 ,在气相色谱中是唯一适于测定痕量永久性气体杂质检测器。

密度天平检测器(GD)属于通用检测器,对多数物质均有响应。最小检测量约为 $0.3\mu\text{g}$,它的响应直接与分子量有关,准确度好,线性范围较宽(10^5)。

库仑检测器(MCD)敏感于卤素,含硫化物,对 DDT,666 可检测到 0.01ppm 硫化物也可测到 10^{-3} ppm,线性范围 10^4 。

电导检测器(CD)对含卤素,硫氧化物敏感度可到 1×10^{-12} 克/秒亦适于做农药残留物分析。

2、简易型气相色谱仪

简易型气相色谱仪,一般实验室分析用(包括工厂车间分析室),适于中小单位 推广采用,仪器结构简单,比起多用型仪器,它只有比较少的单元组成,价格仅是多用型之 1/3 左右。

柱温:最高到 300℃左右,配备 1 个检测器。

3、携带型气相色谱仪

携带型气相色谱仪,于现场、野外巡回检测用,仪器结构紧凑,体小量轻,便于手提携带,特别之处在于仪器自带电源和气源,至少可供八小时工作的需要量,由于仪器重量体积有限制,故针对不同用途,可采用部件更换方式较为适宜。

4、专用型气相色谱仪:

专用型气相色谱仪服务于特定分析目的。其对象是既定的单种或某几种物质成分。由于使用场合和环境条件特殊,常对仪器有些特殊之要求,据此安排和确定仪器的构成和操作条件仅有单一套装置而不能再作他用。

这类仪器组成部件一般比多用型要少,但仪器结构却简繁不一。如有:

- ①测定空气中 CO,CH₄,总烃等组分(PPM 级)的 GC。
- ②测定大气中 PPb~PPm 级硫的 GC。
- ③测定 C、CH、N 组分 GC。
- ④测定组分分子量 GC。
- ⑤测定大气中痕量烃类色谱仪。
- ⑥分析宇航船气氛和分析火星大气的专用微型气相色谱仪。
- ⑦测定比表面积的专用气相色谱仪。

5、工业用气相色谱仪

这类气相色谱仪是供工业流程自动连续测定用的,这些产品的共特点是;

- ①单元组合化水平较高;
- ②多路自动采样:一般为 6~8;
- ③进样阀可输送气样或液样
- ④色谱柱:最高恒温温度为 200℃左右,采用填充柱长度可达 20 米和毛细色谱柱。
- ⑤检测器:多数选用热导检测器和氢焰检测器,还有少量选用火焰光度,氮离子化等检测器。

⑥程序控制器:是仪器自行操作之控制器,能发出采样、进样、校正、调零、切换、信息处理的各种时间指令,用作这种程序定时器已有凸轮式、圆盘式、定片式等。

⑦信息处理器:经过处理可以输出多种形式的信号,色谱峰谱、棒式图谱、打点倾向记录、积分值、整报讯号、控制讯号,运算后讯号输入计算机的讯号。

第三节 气相色谱仪的基本流程及实验室通用气相色谱仪主要辅助装置。

3-1 成套色谱仪一般分成三个部分：

1 主机

2 检测器的配置部分,由于这部分多系由电子元件所组成,加上主机的温度控制器又称电子部件。

3 记录仪或数据处理器,或计算机色谱工作站等。

1 主机部分:是色谱仪的主体,其中又分成两个系统

a 气路系统

这是由流动相流经的各部件组成,由于流动相在色谱过程中起着推动试样流过色谱柱的作用,所以这是色谱仪的主体部分。载气流经的次序如下:(见图 1-1)

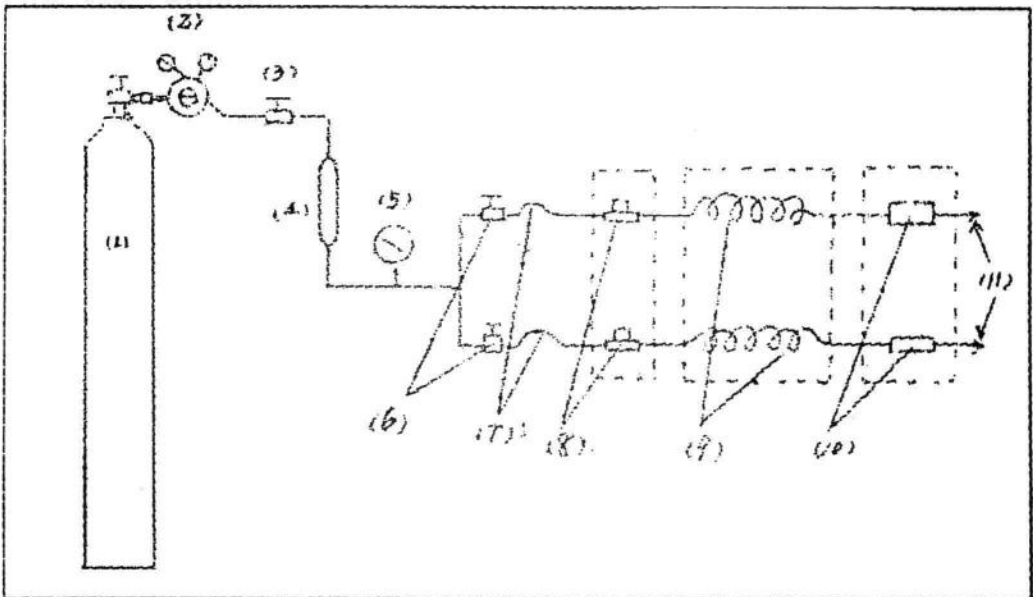


图 1-1 典型的气相色谱流程

图注:(1)高压气瓶,(2)减压阀,(3)稳压阀,(4)净化干燥管,(5)气压表,(6)稳流阀,(7)气体进样口,(8)液体进体口,(9)色谱柱,(10)检测器,(11)至皂膜流速计 另一种气路:高压气瓶→减压阀→稳压阀→稳流阀→净化干燥管→液体压力表→转子流速计→气体进体口→液体进样口→色谱柱→检测器→皂膜流速计→放空。

(1)高压气瓶是载气储存器,其内压力较高,(灌满时在 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右)使用时要特别注意安全,其出气口切莫对准人或仪器,也不可靠近热源,或受日晒,搬动时也要小心。轻拿轻放,勿在地上场滚,勿令受敲打撞出,以免发生爆炸,造成损失,尤其氢气瓶,应用更应小心。

(2)减压阀:主要起降低气压的作用,以便使用。所用减压阀必须与高压瓶嘴紧密配合,使用前必须用扳手上紧或检漏,否则开启时会发生意外或漏气,使色谱工作

无法顺利进行。

(3)稳压阀和稳流阀:当载气进入了色谱仪,通过它的作用使载气的压力和流速都稳下来,并能方便地,在小范围内较精确地调节流速。

(4)净化干燥管(塔)一般由金属圆筒作成,内盛硅胶和5A分子筛,其作用是将从钢瓶出来的载气中所带有的水分及杂质除去。在使用高灵敏度检测器时,对载气的净化要求往往很高,这点必须注意,管内的硅胶和分子筛等物质,每隔一段时间后因吸附杂质太多而失效了,就应当再活化才能继续使用。

(5)转子流量计:它只能供粗略地指示流速,作参考用,由它直接读出来的流速数值,并不能代表真实的流速,即误差较大。

(6)气体进样口:这里安装气体进样阀,通常气体进样阀就是定体积的六通进样阀。

(7)液体进样口:液体样品注入之处,与气体进样口不同之处,在于液体进样口有使液体样品瞬时挥发的汽化室,因此这部分要求有温控装置。

(8)色谱柱:这是进行分离的主要部分,色谱柱通常用不锈钢作成,内部填充固定相,仪器上所用的色谱柱有四种类型,即普通填充柱,小型填充柱,毛细管色谱柱以及供收集留分的制备柱,由于色谱分离通常要求在一定温度下进行故必须有温控装置。

(9)检测器:其作用是将色谱柱中物质浓度的变化转为电信号供记录下来,作为定性,定量的根据。检测器的工作(特别是浓度型)要求严格恒温,故这部分也应有温控装置。

(10)皂膜流速计,是目前测定流速用的标准测量工具,由它读出的流速,就比较准确多了。

6、温度控制系统

由于液体进样口,色谱柱及检测器在分离过程中都要求进行严格的温度控制,所以仪器上必须有精确的温控装置。

色谱柱温度的选择对分离影响较大,一般要求在恒温下进行分离,有时被分离组分多且间隔很大,可提高温度或采用程序升温的办法这样可以缩短分离的时间,又取得较好的分离效果。

液体进样口,即汽化室的温度要根据柱温及试样中被分离组分的沸点来选取,使样品在达到汽化室后,能在最短时间内全部汽化,而为载气带入色谱柱中。

检测器一般均要求在恒温下操作,特别是使用浓度型热导池时,恒温要求就严格些,检测器的温度也要选择得比色谱柱高一些,至少也应相等,而决不能低于色谱柱,否则从色谱柱出来的组分将凝聚而使检测器沾污。

2、检测器的配置部分:

通常包括各种鉴定器用的放大器,直流稳压电源,及热导池所用的电桥等。

检测器工作所需的电流、电压、要由直流稳压电源供给,直流稳压电源的优劣直接影响检测能否稳定地工作。对大多数离子化检测器它所输出的检测信号还应当进行放大,这样才能具有输出功率,因此对于各种离子化鉴定器,必须配置适当的电子放大器,以放大检测信号,才能与记录仪等相匹配。

2、记录仪:

色谱用记录仪实际上是一种电子电位差计,其主要作用是将检测器所输出的电信号自

动记录下来,供作定性定量的依据,因记录仪的量程有 1mv,2mv,5mv,10mv 及 50mv,100mv 等多种,一般多选用 10mv 以下的。现代色谱均配计算机和色谱工作站(软件)

3-2 实验室通用型气相色谱仪所配辅助装置有多有少,现将主要辅件,列出供参考。

- 1.全自动进样器(样品、气体、液体、固体)。
- 2.手动进样器(样品、气体、液体、固体)。
- 3.进样体系(用注射针全自动进样)。
- 4.裂解进样装置。
- 5.气样进样 16 通阀,可自动接受 16 条流路进来的样品。
- 6.加热气体进样装置。
- 7.样上进样(Head space)系统,即顶空进样系统。
- 8.反吹和柱的切换装置(可以装不同极性的柱)。
- 9.柱予处理装置,主要用于涂料油漆等样品。
- 10.低温附件 ACC-60℃或-90℃)。
- 11.柱头进样装置(适用于生物化学样品等)。
- 12.小型制备附件。
- 13.自动回零装置。
- 14.注射隔膜可移动进样装置(防止注射隔膜流失污染)。
- 15.数据处理(积分仪、打字机、电子计算机等)。

第四节 色谱仪的几个重要术语概念

4-1 零电流(或本底电流)。I₀

零电流或称本底电流应被理解为没有任何样品加到载气中时,检测器所产生的信号。这里我们更倾向于称为零电流信号这样更适用于所有的检测器。因为,对电子捕获检测器来说把零信号称为半底显然是不太适宜的。以下将分别对放射性检测器和非放射性检测器进行讨论。

(1)火焰离子化检测器的零电流,其正常值应为 $3 \times 10^{-11}A$ 到 $10^{-12}A$ 之间,在一般的火焰离子化检测器中都是采用 $H_2-O_2-N_2$ 火焰,一般认为其中 O_2 和 NO 离子化占主要份额。因此,假如在火焰中增加 H_2 ,使原子氧增加就会增加零电流。这种离子流大约有 $2.7 \times 10^{-12}A$ 。本底的第二个重要来源是燃料和载气(包括补充气流)中有机杂质的离子化。有机杂质来源有:

①气体本身的杂质。经一般过滤后的钢瓶气,可以不着重考虑。因为用“高纯气”和“普气”而得的零电流没有多大区别就可以说明这点。

②气体经过的气路壁不清洁。这个因素常常是影响高灵敏度检测器使用的主要原因。这种毛病常常为人忽略而又很难除去。管壁或阀门不洁物的缓慢扩散和解吸所起的作用掩盖了超纯气和普气之间的差别。假定,管壁上附有大约 0.04 克,分子量大约为 120 左右的油,全部挥发时约有 7.5ml。假定这种油室温下蒸气压为 0.01mmHg 柱,管道中流速为 40ml/min。气体和油蒸气压永远是平衡的,即气中,油浓度是 $0.01/760$ 即 13ppm,在氢火焰中这个浓度是以产生 $10^{-10}A$ 的半底电流,要消除这点油,就需要: $75/41 \times 0.0013 = 14431$ 分钟 = 240 小时,实际上在气流通过管道时所带走的油蒸气浓度平衡状态要差得多,而且越到最后,平衡越难带走就越少,有时即使是上述时间的好几倍,也不能消除这个污染。

③色谱柱固定液的流失。假定检测器的灵敏度为1微库伦/毫克,则柱每秒流失 10^{-6} mg物质就足以引起 10^{-12} A电流,这个数量大约相当固定液蒸气压为 10^{-4} mmHg柱,一般的固定液蒸气压要比这大(特别是还会有那怕是极微量的溶剂),这个因素要值得认真注意。

(2)电子捕获检测器的零电流(即基准电流) I_0 。

基准电流是衡量检测器灵敏度的一个重要参数。它的正常数值用氚源时大约为 2×10^{-9} A,用镍(Ni^{63})源时大约为 1×10^{-9} A左右,操作参数(温度、压力和流速)对它都有影响,但不会超出上面数量级的范围,由于检测器的灵敏度比火焰离子化检测器高得多,所以在里所用的载气或清扫气以及气路壁的清静度要求就更高了。在氢焰中气路壁的不洁以及柱流失是影响本底电流的主要原因,现在这两个因素仍然是影响零电流的最主要的原因,这两个因素不排除,提高所用气体的纯度就没有意义。对两类检测器我们从以下几种固定相可使用的温度对比可以看出这个问题的严重性(表5)。通常维持电流的异常高或低都予示着系统严重的污染。

表5 固定相流失对检测器的响应的形响

固 定 相	老 化 处 理		最 高 工 作 温 度 ($^{\circ}C$)	
	温 度 ($^{\circ}C$)	时 间 (时)	ECD	对 FID 及其他
角 鲨 烯 ($C_{30}H_{50}$)	105 $^{\circ}C$	16	100	100
阿 皮 松 L	200	16	150	250
甲 基 硅 酮 SE30	280	16	210	350
甲 基 硅 酮 SE52	280	16	170	350
甲乙二 醇,琥珀酸酯	200	20	150	225
羧 基 蜡 20M	200	16	110	200
邻苯二甲酸二正癸酯	150	16	65	175
邻苯三(2.4-二甲苯)酯	120	16	80	115

(3)关于碱焰离子化检测器的零电流,其影响因素和机理要更复杂得多,它随流速的影响更大。这里就不讨论了。

4-2 噪音 σ_N

噪音就是零电流(或本底)的波动。因此,上述产生零电流的各个因素的波动都会产生噪音。由此,也可以想象到,高的噪音电平是和高的零点电流联系在一起的。而当零电流大时为了降低噪音,提高信噪比,就要求更为严格地控制各个操作参数。

流速和压力对噪音的形响。在大多数的气相色谱仪器中使用了稳压阀和稳流阀来控制流速。气体流速的变化大约为6%上下,在使用钢瓶气时,稳定性可能要好一点。我们可以做实验证明,流速的变化对噪音的形响并不是流速变化本身,而是由于流速波动,被带到检测器去的“杂质”组分多少在变化,这些杂质可能来自柱子的固定相流失,气路壁的污染或所用的气体源。假如,在一个严格的清静系统用火焰离子化检测器做试验,流速波动 $\pm 1\%$ 噪音

的增加就只有小于 10^{-14}A 的数量级,在有污染的情况下,如在谈零电流时所举的那个污染例子中,对同样的流速波动所产生的噪音就有 $\times 10^{-12}\text{A}$ 。

温度对噪音的影响。这种影响主要的也是通过带到检测器中的杂质组分起作用,但由于室温度化是比较缓慢的,而柱子进样口,气路管道,以及检测器本身又有一定热容,因此由温度而来的这种影响要比流速更不直接,更要缓慢一些,特别对浓度型检测器,如温度波动对热导检测器工作的影响是极大的。因为温度是直接(而不是间接)决定了热丝的工作状态,并且温度和桥电流,流速影响的交互作用,使得温度及其波动成为决定热导检测器信号噪音比的最重要因素。

关于单流路分析和双流路分析时的噪音,通常,检测器的噪音可以用高斯分布来描写,设每个检测器的噪音是 σN ,则用双流路分析(即用双检测器)时,按照统计规律,其噪音就是 $\sqrt{(\sigma N_1)^2 + (\sigma N_2)^2} = \sigma N\sqrt{2}$ 即是单流路(单检测器)噪音的 1.4 倍。但是不要忽略在开始谈噪音时提到的,对每个检测器说来高的噪音电平是和高的零电流联系在一起的。所以在程序升温分析中,为了抵销程序升温过程零电流的增加,就常常采用双流路双检测器,并且在开始分析前就要力图使两个流路所有操作状态相同,检测器零电流也相同。这种对称补偿是很难通过电气的补偿线路来实现的。

对带放射源的检测器,它们的零电流与放射源的活性成比例,检测器本身的电流噪音主要来自放射性衰变的随机性,是完全可以用来解释的。根据统计理论,测知 N 个 A 粒子所得结果的标准偏差就是 \sqrt{N} 相对标准偏差就是 $\sqrt{N-1}$ 。下面我们举一个例子来说明如何粗略地去估计这种噪音的大小。

假定,我们的检测器用总强度为 200 毫居里的氡源,按定理 1 居里相当于 3.7×10^{10} 次核裂变,每秒⁻¹。所用的氡源辐射出 β 粒子数就是: $3.7 \times 10^{10} \times 200 \times 10^{-3} = 7.4 \times 10^9 \beta$ 粒子/秒,但是只有一半数目的 β 粒子用于腔室内,另一半向外为室壁吸收。在用氮做载气时,所得的最大零电流大约是 $5 \times 10^{-8}\text{A}$, (相当于 $5 \times 10^{-8} \times \frac{F}{N}$ 个电子/秒,法拉第常数 $F = 96500$ 库伦/克当量,阿佛加德罗常数 $N = 6.024 \times 10^{23}$,因此零电流相当于 3.74×10^{11} 电子/秒)。近似地,接收到总电子数的相对标准偏差就是:

$$\sigma_{10} = \sqrt{1/3.7 \times 10^9 + 1/3.74 \times 10^{11}}$$

$$\sqrt{\approx 1/3.7 \times 10^9} \approx 1.64 \times 10^{-5}$$

折算成电流值就是:

$$\sigma_{10} = \sum I_0 = 1.64 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-8}\text{A}$$

$$= 8.2 \times 10^{-13}\text{A}$$

在 99.73% 的可能性内,所测电流涨落,落在 $\pm 3\sigma$ 之内,因此所映出来的峰—峰噪音值就是:

$$\sigma N = 6\sigma_{10} = 6 \times 8.2 \times 10^{-13}\text{A}$$

$$\approx 5 \times 10^{-12}\text{A}$$

采用这种办法所估计到的噪音值和实际测定之间的吻合是良好的。因此,我们就有可能利用这个理论估计值和实际值比较,判定是否存在别的高噪音源。

4-3 不稳定性和漂移

零信号受各种条件的影响,包括电测量系统的影响而引起涨落。如果这种涨落引起零信号向某一方向改变,那么就说是漂移。如果没有确定的变化趋势,就称不稳定性。影响

这两个性能的因素同样可以从参加零电流的那些因素去分析。

4-4 时间常数(C)和检测器有效容积(U₀)

这里所说的时间常数是指通常所说的对信号的响应时间的度量,它主要取决于检测器的容积,对于离子化检测器,还和所用放大器的时间常数有关。对浓度敏感的检测器来说,有效容积这个特性就特别重要。因为时间常数小,有效容积小就意味着有测出被检物质流出峰的快速变化的能力。另一方面,检测容积小于样品从柱中流出所含的载气体积 V' 时,一定物质质量所得的被测信号比例于检测器的自由空间,并且流出峰的基底宽度除受 V' 决定之外,还要 U₀ 影响。换句话说检测器容积 U₀ 会使峰弥散,只有当检测器容积 U₀ 小于 V' 的 10% 以上时,这种影响才可以忽略。因此在设计检测器时, U₀ 要从需检测的最小色谱峰来考虑。

对火焰离子化检测器来说,时间常数取决于扩散速度和放大器。这类检测器的死空间极小(由火焰喷嘴内径尺寸定),而扩散速度大约为 1 毫秒。所以时间常数就取决于放大器。

我们要求时间常数小以使色谱流出峰形没有畸变,并且能测出快速的谱峰。但另一方面时间常数小也可以测出零信号的快速变化即“高”频噪音。对离子化检测器说来,零信号电流是在某一极短时间区间内,收集电荷的平均值,时间常数大就意味着要平衡一段比较长的时间,因而所测到的零信号电流起伏波动就要小些,较慢些,考虑到一般静电放大器输入高阻大时的时间常数总比输入高阻小时大些,所以采用较高的输入高阻挡,后面输出衰减使放大器电流灵敏度和用较低高阻时一样的时候,得到的零信号电流(即基线)看起来要比用低高阻时“好”些,原因就在于此,假如峰形是高斯分布曲线,高斯曲线的标准偏差是 σ_P , 而峰高降低大约 1%。这时可认为峰没有畸变。(标准偏差和半峰宽的关系为 $\Delta t_{1/2} = \sigma_P \sqrt{2 \ln 2}$), 所以一般地说要求时间常数。

$$\tau \leq 0.1 \sigma_P$$

同时我们也可以由此判别分所得的谱峰有没有发生畸变,以及畸变的程度。

4-5 灵敏度(S)

灵敏度是描写信号和产生这个信号的质量之间的关系(即应答值)。这个关系可以有以下三种情况:

(1)检测器信号比例于样品浓度(例如热导检测器)。

(2)信号比例于样品浓度的指数关系(例如用直流工作的电子捕获检测器)。

(3)信号比例于单位时间供到检测器的质量与浓度无关(例如火焰离子化检测器)。对不同的检测器就要用不同的单位来表示 S 值。通常对浓度检测器就用 D-P-S 数表示,单位为(毫伏·毫升/毫克):

$$S = A \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 / W$$

式中 A=色谱峰面积 cm^2 ; c_1 =记录器灵敏度 wv/cm ; c_2 =记录纸速度的倒数分/cm, c_3 =柱出口处流速 $\text{m}_1/\text{分}$ (校正到检测器的温度和压力) W =进样量(mg)对离子化检测器就用离子化效率来表示,单位是(库伦/克)或(库伦/克分子)

$$S = \frac{A C_1 C_2}{W}$$

由上述定义和计算,我们可以看到这个灵敏度的表示式在应用时是受到限制的,特别是在比较各个不因的检测器时也不方便,因为它没有考虑到信号/噪音比,其次由于对不同的化合物,在同一检测器上可以得到十分不同的响应,因此就需要用特定的化合物作参考来说明灵敏度;第三,如果表达灵敏度的同不是要确定最小可检测的样品量,还要知道所分析化合物的保留时间,很显然,早流出的峰要比晚出来的峰要容易检测一些。因此,灵敏度只是表示出检测信号大小的一个笼统的指标,这是应该不被忽视的。

4-6-1 检测限(M)

检测限(或称敏感度)是所产生的信号恰好等于2倍噪声时,单位时间(或单位流人体积中)所传递的物质质量。因此M数值越小就越能分析痕量物质,假定噪音的峰一峰值为 σ_N 则可计算得:

$$M=2\sigma_N/S$$

在作这样的定义和计算时,我们可以看到M的数值大小不仅取决于检测器,而且和整个色谱系统和测定系统有关。

4-6-2 最小检测量 w_{min} (指绝对进样量)

$$W_{min} = \sigma_{N_0} \cdot 1/2 \cdot N^{-1/4} \left(\frac{\tau}{\sigma_p} \right)^{-1/2}$$

由此我们可以看出,最小可检测的样品量,即检测限可以从下面几个方面来得到改善。

- (1)降低噪音 σ_{N_0} 。
- (2)增加理论板数N,即增加分离度(得到窄的峰)。
- (3)缩短保留时间 τ (使峰形窄)。

(4)增加 $\left(\frac{\tau}{\sigma_p}\right)$,但随着这项增加、峰形就产生畸变然而,当它从0.1(峰形不畸变的情况)增加到0.9时(对极痕量分析来说峰形畸变是允许的),M就可以得到3倍的改善。

由此看来,特定组分的最小检测量不仅和检测器有关,而且和所用的柱子及其流失状况,所用的分离条件(温度、压力、流速)密切相关,它和灵敏度不同,选择最佳操作条件往往可以成倍地得到改善。它从另一个角度描述了系统的性能,当两个系统作比较时,也必须考虑到上面所提到的那些因素。

4-6-3 最小检测浓度在实际工作中,往往会遇到这样的问题。

即要问,这台仪器能不能分析某个痕量物质其浓度大致为CX;即在考虑了进样量及分离条件之后,浓度低到多少就分析不出来了,这个量是可以从理论上估计出来的,假定给出的最小检测量 W_{min} ,所要分析的物质峰的区域宽度为 $\Delta\tau$,所用分析柱的理论板数是N,样品的保留体积是 V_R ,则这个仪器系统所能分析的样品最低浓度 C_{min} ,就可以计算出来为:

$$C_{min} = W_{min} \Delta\tau \left(\frac{2(N)}{V_R} \right)^{1/2}$$

在这个公式中,理论板数和保留体积的计算也是很方便的。若保留时间为 τ ,载气流速度为F,则 $V_R = \tau \cdot F$; $N = 16(\tau/2\Delta + \tau)^2$ 。

4-7 线性动态范围,响应指数和过载

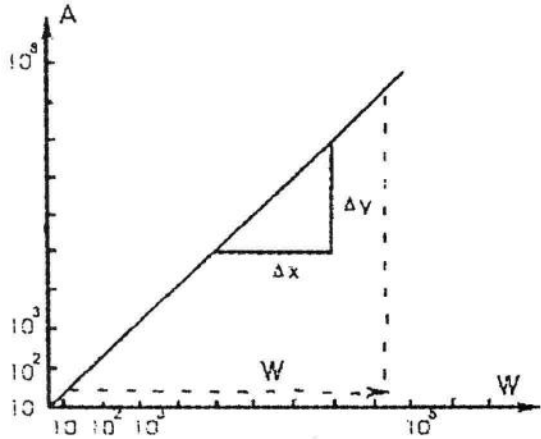
线性动态范围是指在作浓度—响应值的标定曲线,浓度和响应有线性关系的范围,如图

2 所用上下限浓度之比来表示。实际上上下限的浓度积偏离直线相对误差小于 3% 为限。在定量分析中, 这个指标特别重要, 因为大的线性范围意味着可以很少地去考虑样品量, 而且又可以精确地测定痕量杂质火焰离子化检测器在这方面的性能就特别好, 其线性动态范围达 10^7 。

响应指数是指上述标准曲线中 $y\Delta/\Delta x=1$ 。这个指标也是很有意义的。因为知道响应指数值之后我们就有可能通过比较少的实验点, 作出比较精确的标准曲线, 并且可以由此发现工作过程是否产生过分的误差以便去寻找误差来源。

当所进的样品浓度处于线性范围之外就称检测器过载, 这是和分离柱过载完全不同的另一个概念。

图 2 响应线性动态范围的图解表示。
图中 W 为样品量,
 A 为所得峰面积。



4-8 其他

除了上述的参数之外, 其他参数包括流速, 流速的稳定性, 温度, 恒温精度, 压力及其稳定性, 检测器的选择性指标以及各种电参数等。这些量都比较简单明了的。它们并不是不重要, 例如上面在分析噪音时就提到流量这个指标的重要性。但是我们只要了解它们的量的大小, 在工作的时候, 特别是在作使用过程的故障分析的时候, 把这些参数作为分析问题的根据。

总的说来, 对使用来说, 最重要的指标当然就是最小检测量, 最小检测浓度, 线性动态范围, 而检测限和灵敏度指标同样都只是从某一方面(而不是全面)指出检测器的品质或色谱整个系统的品质, 但用灵敏度的指标, 对使用仪器来说要更不方便更不直观一些。另一方面, 我们注意别的指标(例如零电流, 噪音等)的目的, 在于使我们对系统的工作正常与否有一个判断的依据, 同时也帮助我们寻找故障的可能来源。

4-9 小结与计算例子

敏意度

一个检测器的应答值高, 并不等于敏感度好, 因为如果应答值增大时, 基线波动也随着成比例增大, 这样并不能使鉴定器敏感度得到改善。所谓基线波动就是纯载气通过鉴定器时给出的信号的不稳定程度, 通常我们把二倍的基线波动(用 I_h 表示, 单位为毫伏或安培)来表示这种不稳定程度, 那么检测器的敏意度 M 为:

$$M = \frac{lh}{S} \quad (1)$$

当 S 取 S_g、S_v、S_t 时,则相应的 M_g、M_v、M_t 的单位分别为毫克/毫升,毫升/毫升,克/秒。由此可见,鉴定器敏感度 M_t 的物理意义是使鉴定器产生恰好能够鉴别的信号时,单位体积或时间引入鉴定器的最小的物质质量, M 值越小,则鉴定器越敏感,也就越有利于满足痕量分析的要求,应当注意,不要把检测器的特有常数 M 值和色谱分析的最小检测量 W_{最小} 混淆了后者的单位为毫克、克或毫升。

两者有如下的关系

$$\begin{aligned} W_{\text{最小}} &= \frac{A_i C_1 F_{co}}{U_1 S_v} \\ &= 1.065 \cdot 2 \Delta x \cdot 1/2 \frac{F_{co}}{u_1} \left(\frac{hc_1}{s_c} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

式中

- A_i 峰面积(cm²)
- F_{co} 载气流速(毫升/分)
- C₁ 记录器的灵敏度(毫伏/cm)
- U₁ 记录纸移动速度(厘米/分)
- S_v 应答值(即单位体积载气中携带单位体积待测组分时所产生的毫伏数)
- h 峰高 cm
- x 记录纸移动长度 em

要使待测物原所引起的信号能在色谱图上观察出来,要求信号大于二倍的基线波动,即 hcl > 1b, 极限情况是 HCl = 1b 将此关系式代入(2)式,并注意(1)式

即可得:

$$(W_g)_{\text{最小}} = \frac{1.065 \cdot 2 \Delta x \cdot 1/2 F_{co}}{u_1} M_g (\text{毫克}) \quad (3-1)$$

$$(W_v)_{\text{最小}} = \frac{1.065 \cdot 2 \Delta x \cdot 1/2 F_{co}}{u_1} M_v (\text{毫克}) \quad (3-2)$$

$$(W_t)_{\text{最小}} = \frac{1.065 \cdot 2 \Delta x \cdot 1/2 \cdot 60}{u_1} M_t (\text{毫克}) \quad (3-3)$$

习惯上仍以常使用色谱分析最小检测浓度的概念。所谓色谱分析的最小检知浓度是色谱分析的最小检测量和进样量 V₀ 或 M₀ 的比值(通常用 ppm 表示),即在一定的进样量时,色谱分析所能检知的最低浓度。

$$\text{或} \quad C_{\text{最小}} = \frac{W_{\text{最小}}}{V_0} \quad (4-1)$$

$$C_{\text{最小}} = \frac{W_{\text{最小}}}{M_0} \quad (4-2)$$

如用时间或体积表示色谱峰的区域宽度,则(3-1)和(3-2)式可写为:

$$(W_v)_{\text{最小}} = 1.065 \cdot 2\Delta V \times 1/2 \cdot M_v (\text{毫升}) \quad (5-1)$$

$$(W_t)_{\text{最小}} = 1.065 \cdot 2\Delta t \times 1/2 \cdot M_t (\text{克}) \quad (5-2)$$

下面我们用热导池和氢火焰离子化检测器为例来说明 M 、 $W_{\text{最小}}$ 和 $C_{\text{最小}}$ 的关系,同时也可以借此看出两种检测器性能的好坏,通常 $2\Delta t \times 1/2$ 的值一般为 10~100 毫升。当流速为 30 毫升/分时,10~100 毫升的峰宽就相当于 $2\Delta V/2$ 为 20~200 秒。设某组分的 $2\Delta V/2$ 为 25 毫升,即 $2\Delta t/2$ 为 50 秒,当热导池和氢火焰检测器的 M 值分别为 2×10^{-9} 毫升和 2×10^{-12} 克/秒,按(5)式计算可得用热导池时的最小检测量为:

$$(W_t)_{\text{最小}} = 1.065 \cdot 50 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \cong 5.3 \times 10^{-8} (\text{克})$$

用氢火焰离子化鉴定器时的最小检测量为:

$$(W_t)_{\text{最小}} = 1.065 \cdot 50 \cdot 2 \cdot 10^{-12} \cong 1.1 \times 10^{-10} (\text{克})$$

当进样量为 1 毫升或 1 毫克时,两种鉴定器的最小检测浓度为:

对热导池:

$$C_{\text{最小}} = \frac{(wt)_{\text{最小}}}{V_0} = 53 \text{ 毫克/米}^3$$

或

$$C_{\text{最小}} = \frac{(wt)_{\text{最小}}}{M_0} = 53 \text{ ppm}$$

对氢火焰离子鉴定器:

$$C_{\text{最小}} = \frac{(wt)_{\text{最小}}}{V_0} = 0.11 \text{ 毫克/米}^3$$

或

$$C_{\text{最小}} = \frac{(wt)_{\text{最小}}}{M_0} = 0.11 \text{ ppm}$$

总之, M 值和鉴定器的性能有关,它表示鉴定器所能检别的最小的量,而 $W_{\text{最小}}$ 不仅和鉴定器有关,而且和色谱峰的区域宽度成正比,色谱峰越窄,则色谱分析的最小检测量就越小。

$C_{\text{最小}}$ 除了和色谱峰的宽度、检测器的敏感度成正比外,还和色谱柱允许的进样量有关,进样量大,则检测的最小浓度就低。