

色谱技术丛书
化学工业出版社

气相色谱检测方法

吴烈钧 编著

CHROMATOGRAPHY



00010288

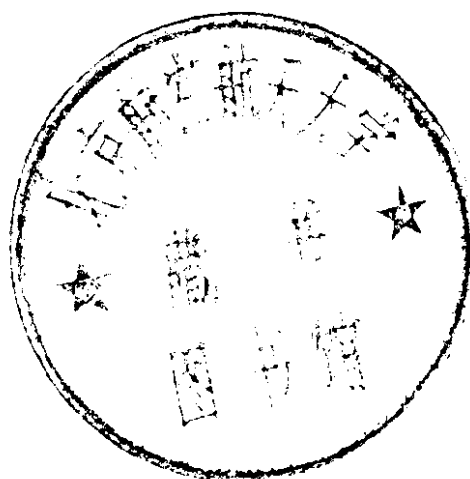
0657.7

色谱技术丛书



气相色谱检测方法

吴烈钧 编著



化学工业出版社



C0486980

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

气相色谱检测方法/吴烈钧编著. —北京: 化学工业出版社, 2000.1

(色谱技术丛书)

ISBN 7-5025-2716-8

I. 气… II. 吴… III. 气相色谱仪 IV. TH833

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 60789 号

色谱技术丛书

气相色谱检测方法

吴烈钧 编著

责任编辑: 田 桦 任惠敏

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 $\frac{1}{4}$ 字数 348 千字

2000 年 1 月第 1 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2716-8/TQ·1193

定 价: 27.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

色 谱 技 术 丛 书

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

《色谱分析概论》	傅若农			
《色谱定性定量》	汪正范			
《气相色谱检测方法》	吴烈钧			
《液相色谱检测方法》	张晓彤	云自厚		
《气相色谱方法及应用》	刘虎威			
《高效液相色谱方法及应用》	于世林			
《平面色谱方法及应用》	何丽一			
《离子色谱方法及应用》	牟世芬	刘克纳		
《毛细管电泳技术及应用》	陈 义			
《色谱分析样品处理》	王 立			
《色谱联用技术》	汪正范	杨树民	吴侔天	岳卫华
《色谱柱技术》	刘国铨	余兆楼		
《色谱仪器维护与故障排除》	吴方迪			

序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25% ~ 30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈均之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

近 20 余年来,气相色谱检测方法又有了新的发展。但我国这方面的专著,至今只有 20 年前陈骅译的《气相色谱检测器》一书,该书是美国 D. J. 戴维于 1974 年写的,多为 60 年代和 70 年代初的内容。本分册对近 20 余年来,气相色谱检测器方面的文献进行了系统地收集和总结,并结合编者多年的工作实践编写而成。

本分册除编入了大量 80 年代和 90 年代的新颖资料外,撰写中还注意了以下几点:①主要读者为分析人员,其中凡涉及电路方面的内容,均作了简化处理,并从分析人员易理解的角度作了讨论;②在叙述上,力求图文紧密配合,简明扼要、通俗易懂;③在内容上,安排了检测条件的选择、使用注意事项等大量实用内容,同时也有少量理论,使理论与实践密切结合;④可雅俗共赏,如 2~6 章中均有工作原理和响应机理二部分内容,对作一般了解者阅工作原理即可,对深入研究者可继续细读响应机理,等等。

本书从收集文献资料、撰写至定稿,长达 2 年之久,在这段时间里得到许多同行的指导、鼓励、支持和帮助。编写初起得到傅若农教授、汪正范副研究员和刘虎威副教授的指导和安排。撰写过程中,分别请张乐泮研究员和黄业茹副研究员帮助撰写第 8 章 FTIR 部分和第 7 章 2~5 节。完稿后,傅若农教授审阅了全书,张乐泮、王光辉研究员、刘仲明高工、张之旭工程师审阅了部分章节,并提出了不少宝贵的意见。中国惠普公司王小芳、管振喜以及其他各单位的景士廉、张天龙、林友顺、王志明、吴劲松、郭小忠、段尚庆、朱瑞林、贾重五、田洪孝等,提供了大量的素材,在此一并致以衷心的感谢。最后,还要感谢张莉、张强、吴为、周媛为本书的打印、绘图付出了辛勤的劳动。

由于气相色谱检测器变化、发展很快,编者水平有限,书中定有不少欠妥和错误之处,恳请读者批评指正。

吴烈钧

1999 年 8 月

内 容 提 要

本书对气相色谱检测方法作了全面、系统的介绍。全书共十章：第一章概述了气相色谱检测器的发展、分类、要求；微电流放大器、记录和数据处理系统。第二至第七章分别介绍了热导、火焰电离、氮磷、电子俘获、火焰光度、原子发射检测器的结构、工作原理、性能特征、检测条件的选择、使用注意事项和应用等。第八、九章对质谱、傅里叶变换红外光谱、光电离等九个气相色谱检测器作了简要介绍。第十章为多检测器组合检测法。书中编入了大量近年发展的新技术和新方法，图文并茂、深入浅出、实用性强。附录中给出了某些公司（厂）生产的气相色谱检测器性能等信息，供读者查阅。

本书是为中等以上文化水平的气相色谱分析人员编写的。可供气相色谱分析方面的研究和分析人员参考，也可作为气相色谱仪研制人员、管理人员的参考书以及中专、大专院校有关专业的教材。

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。