

气相色谱仪器常见参数解析

检测器相关参数

氢火焰离子化检测器 (FID)

最低检出限: $<3 \times 10^{-12}$ gC/sec 壬烷, 信噪比: 2:1

基线噪声: $\leq 2 \times 10^{-13}$ A

基线漂移: $\leq 2 \times 10^{-12}$ A/30min

线性: $\geq 10^6$

电子捕获检测器 (ECD)

离子源: 15mCi⁶³Ni

最低检出限: $<5 \times 10^{-14}$ 全氯乙烯, 氮气/甲烷和氩气

热导检测器 (TCD)

最低检出限: <1 ppm 壬烷

基线噪声: $\leq 20 \mu\text{V}$

基线漂移: $\leq 100 \mu\text{V}/30\text{min}$

线性 $\geq 10^4$

氮磷检测器 (NPD)

最低检出限: 5×10^{-13} g N/sec 5×10^{-14} g P/sec

火焰光度检测器 (FPD)

最低检出限: 1×10^{-11} g S/sec 1×10^{-12} g P/sec

柱箱和控温程序

柱箱控温范围: 室温加 5°C - 399°C (以 1°C 增量任设)

温度精度: 不大于 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

温度梯度: $\pm 1\%$ (温度范围 100°C - 350°C) 程序升温

升温速率: 0.1 - $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (以 0.1°C 增量任设)

时间设定: 6000 (min)

填充柱进样口控温范围: 温室+ 10 ~ 399°C

检测器控温范围: 温室+ 10 ~ 399°C

毛细管进样口控温范围: 温室+ 10 ~ 399°C

N 阶升温程序

气相色谱其他相关参数

进样残留 $\leq 0.05\%$

进样重复性 $\leq 1\%$

1) 解析各种检测器的原理、用途和作用?

FID 的全称是火焰离子化检测器, 因为一般都用的是氢气, 所以一般叫氢火焰检测器。它的原理很简单, 当有机物经过检测器时, 在

火焰那里会产生离子，在极化电压的作用下，喷嘴和收集极之间的电流会增大，对这个电流信号进行检测和记录即可得到相应的谱图。一般的有机化合物在 FID 上都有响应，一般分子量越大，灵敏度越高。FID 是 GC 最基本的检测器。

ECD 检测器全称电子捕获检测器，它有一个放射源，会不间断地发射电子，这个电子流在通常的时间尺度下，可认为是恒定的，我们称为基流。当含有强电负性元素如卤素、O 还有 N 等元素的化合物经过检测器时，他们会捕获并带走一部分电子而使基流下降，检测并记录基流信号的变化就可以得到谱图。因此，ECD 是一个选择性的检测器，仅对含强电负性元素的化合物有高响应，它的灵敏度很高，比 FID 要高出 2-3 个数量级。

各检测器原理：

(1) FID：氢气和空气燃烧生成火焰，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，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。

(2) TCD：是根据组分和载气有不同的导热系数研制而成的。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。

(3) NPD：由于 NPD 对含 N、P 的有机物的检测肯有灵敏度高，选

择性强，线性范围宽的优点，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。

(4) FPD: 是分析 S、P 化合物的高灵敏度、高选择性的气相色谱检测器。广泛用于环境、食品中 S、P 农药残留物的检测。当含 S、P 的化合物在富氢焰 (H₂ 与 O₂ 体积比) 中燃烧时，伴有化学发光效应，分别发射出 (350-480) nm 和 (480-600)nm 的一系列特征波长光，其中 394nm 和 526nm 分别为含 S 和含 P 化合物的特征波长。光信号经滤波、放大，便可得到相应的谱峰。以前一直将 FPD 作为 S 和 P 化合物的专用检测器，后由于氮磷检测对 P 的灵敏度高于 FPD，而且更可靠，因此 FPD 现今多只作为 S 化合物的专用检测器。

(5) ECD: 是一种灵敏度高，选择性强的检测器，利用镍源发生 α 射线轰击物质组分，使物质离子逃逸再被检测，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、环保、金属螯合物及气象追踪等领域。

气相色谱检测器按其检测特性分类可分为浓度型检测器和质量型检测器。

1. 热导检测器 (thermal conductivity detector, TCD)

【结构】: 热敏元件装入检测池池体中，制成热导池，再将热导池与

电阻组成惠斯顿电桥。

【原理】: 热敏电阻消耗的电能所产生的热与载气热传导和强制对流等散失的热达到热动平衡,当载气中有组分进入热导池时由于组分的导热系数与载气不同,热平衡被破坏,热敏电阻温度发生变化,其电阻值也随之发生变化,惠斯顿电桥输出电压不平衡的信号,记录该信号从而得到色谱峰。

【应用】: 热导检测器是一种通用的非破坏性浓度型检测器,理论上可应用于任何组分的检测,但因其灵敏度较低,故一般用于常量分析。

2. 氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector,FID)

【结构】: 金属圆筒做外壳,内部装有燃烧的喷嘴,载气及组分从色谱柱流出后与氢气(必要时还有尾吹气)一起从喷嘴逸出并与喷嘴周围的空气燃烧。喷嘴附近装有发射极和收集极,两极间形成电场。

【原理】: FID 是以氢气在空气中燃烧所生成的热量为能源,组分燃烧时生成离子,同时在电场作用下形成离子流。组分在火焰中生成离子的机理,至今不是很清楚。

【工作条件】: 温度一般应在 150℃ 以上以防积水; 氢气: 氮气: 空气=1: 1: 10。

【性能与应用】: FID 是多用途的破坏性质量型检测器。灵敏度高,线性范围宽,广泛应用于有机物的常量和微量检测。

3. 氮磷检测器 (nitrogen-phosphorus detector,NPD)

【结构】: 与氢火焰离子化检测器类似,但在火焰喷嘴与收集极之间,装有铷珠(硅酸铷, $Rb_2O \cdot SiO_2$)。

【原理】: 一些研究者提出了一些不同的机理, 但都不能完满地解释实验现象。

【工作条件】: 两种操作方式, NP 方式和 P 方式, 其工作条件也不一样。

【性能与应用】: NPD 是选择性检测器。NP 操作方式时, 可用于测定含氮和含磷的有机化合物; P 操作方式时, 可用于测定含磷的有机化合物。作为选择性检测器, 对于检测的化合物灵敏度非常高, 为其它检测器所不及。

4. 电子捕获检测器 (electron capture detector,ECD)

【结构】: 检测室内有正负电极与 β -射线源, 目前所使用的最佳的放射源是 Ni63, 在衰变中没有 γ 辐射, 产生的 β 射线能量低, 半衰期长, 可用到 400℃。

【原理】: 检测室内的放射源放出 β -射线粒子 (初级电子), 与通过检测室的载气碰撞产生次级电子和正离子, 在电场作用下, 分别向与自己极性相反的电极运动, 形成检测室本底电流, 当具有负电性的组分 (即能捕获电子的组分) 进入检测室后, 捕获了检测室内的电子, 变成带负电荷的离子, 由于电子被组分捕获, 使得检测室本底电流减少, 产生倒的色谱峰信号。

【工作条件】: 载气一般选用高纯氮气, 气体中微量氧和微量水会污染检测室, 必须用净化管除去。

【性能与应用】: ECD 是浓度型选择性检测器, 对负电性的组分能给出极显著的响应信号。

用于分析卤素化合物、多核芳烃、一些金属螯合物和甾族化合物。

5. 火焰光度检测器 (flame-photometric detector,FPD)

【结构】: 一般分为燃烧和光电两部分；前者为火焰燃烧室，与 FID 相似，后者由滤光片和光电倍增管等组成。

【原理】: 组分在富氢 ($H_2 : O_2 > 3$) 的火焰中燃烧时组分不同程度地变为碎片或原子，其外层电子由于互相碰撞而被激发，当电子由激发态返回低能态或基态时，发射出特征波长的光谱，这种特征的光谱通过经选择的干涉滤光片测量（含有磷、硫、硼、氮、卤素等的化合物均能产生这种光谱）。如硫在火焰中产生 350-430nm 的光谱，磷产生 480-600nm 的光谱。

【工作条件】: 通入的氢气量必须多于通常燃烧所需要的氢气量，即在富氢情况下燃烧得到火焰。

【性能与应用】: FPD 为质量型选择性检测器，主要用于测定含硫、含磷化合物，其信号比碳氢化合物几乎高一万倍。广泛应用于石油产品中微量硫化物及农药中有机磷化合物的分析。

6. 其它检测器: 质谱仪、付立叶变换红外光谱仪、AED、SCD、ELCD、PID、HID 等。

(1) FID: 氢火焰离子化检测器，载气中被分析物在氢火焰中被电离成正负离子和电子，在电场作用下，正负电荷的离子和电子分别向收集极和极化极移动，形成离子流；此离子流经放大器放大后，可被检测。

FID 检测器的优点是对几乎所有的有机物均有响应。特别是对烃

类灵敏度高且响应与碳原子数成正比。对无机物、气体流速、压力、温度变化不敏感，线性范围广，死体积小，应用非常广泛。

(2) TCD: 是根据组分和载气有不同的导热系数研制而成的。主要依靠一个电桥平衡来完成分析。组分和载气的混合物导热系数不同于纯载气，通过热导池时，从热丝向池壁传导的热量不同，从而引起两臂热丝温度不同，进而使热丝阻值不同，破坏电桥平衡。产生电位差，并被检测。

TCD 对所有物质均有响应，结构简单、性能可靠，定量准确，经久耐用。广泛用于各种气体分析。

(3) NPD: 分为几种类型，较常用的为 NP 型，对含 N、P 均有极高灵敏度和专一性。利用低流量氢气燃烧产生的冷氢焰使氮磷化合物热分解，产生 CN 和 PO 等电负性基团，这些基团得到电子变为负离子并被收集极捕捉，产生信号。

NPD 结构简单，使用方便，广泛用于环境、临床、食品、药物、香料、刑事法医等分析领域，

(4) FPD: 是分析 S、P 化合物的高灵敏度、高选择性的气相色谱检测器。当含 S、P 的化合物在富氢焰 (H₂ 与 O₂ 体积比) 中燃烧时，生成 HPO 或 S₂ 离子，发射波长分别为 394nm 和 526nm 的特征光。光信号经光电倍增管放大，便可得到相应的电信号。通过检测电信号可知光信号的强度并用来定量化合物。

FPD 广泛用于环境、食品中 S、P 农药残留物的检测。

(5) ECD: 是一种灵敏度高，选择性强的检测器，利用放射源发射

贝塔射线轰击载气和吹扫气，电离后产生大量电子并流向阳极形成基流，电负性物质进入检测器后俘获电子使基流下降产生负峰经过放大器放大，极性转换，信号被记录。

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、环保、金属螯合物及气象追踪等领域。

1) 温度范围对检测有何影响？升温速率对检测有何影响？

有的仪器虽标注最高温限很高，但实际上在那个温度下根本不能运行，高温运行，相关组件要耐高温，温度高蒸汽压就搞，气路部分要承压，对仪器的材质要求很高，仪器价格就会高，温度范围越大，制定分析方法的选择性就越宽。升温速率快又平稳，不容易造成基线漂移，如果慢速升温，换取基线稳定得不偿失，这是仪器的一个重要技术指标，尤其是对于程序升温分析方法。

温度控制范围越广泛，对检测物的沸点及性质的适用范围也就越大，对分离有利。升温速率越小，则对性质非常相近的物质分离有利，如 COS 和 H₂S。

一个仪器的温度范围宽，说明仪器的设计水平和其研发实力。但在整个温度范围内的温度稳定性不一定就好。柱温直接影响分离效能和分析速度。提高柱温可以提高柱效和分析速度，但选择性因子变小，分离度降低。升温速率的选择主要考虑分离度和分析速度。气化室和检测器的温度主要取决于样品的化学和热稳定性，沸程范围，相应进

样器和检测器的类型。

色谱仪温度控温范围越宽，适用检测样品的沸点范围就越宽，检测沸点范围就越广！是代表仪器先进性的重要指标！进口产品：柱温控温范围：-100 度~420 度；而国产色谱一般：室温+10 度~400 度。

温度高可以缩短分析时间，但注意不要高于色谱柱的最高使用温度。温度低分离效果好但分析时间长。

柱箱的温度控制范围越宽，可检测的范围越大，组分分离的越好。一般说，升温速率低组分分离的效果较好，升温速率高组分分离的效果较差。

温度范围对检测的影响与被测样品的性质有直接关系，如果是沸点范围不宽并且最高沸点不高的样品，一般都能满足，主要是针对那些沸点范围宽且最高沸点高的复杂混合物样品，看温度范围能否满足条件。升温速率与分析时间关系较大，对于检测的影响不太大。

我想温度范围主要说的是色谱柱，也就是我们需要检测的物质分离的温度要求，简而言之就是分离物质的沸点之下，柱子内固定相挥发温度之下，而又同时满足待测物质快速分离的要求！

柱箱的温度控制范围越宽，可检测的范围越大，组分分离的越好。比如温控在 200℃的色谱仪，组分沸点高于 200℃就不能实验。温控在 400℃的色谱仪，组分沸点在 200℃~400℃的组分就能实验。无论是恒温分析还是程升分析都是如此，

一般说，调整升温速率可以改善组分分离的效果，升温速率低各组分分离的效果较好，升温速率高各组分分离的效果较差。

2) N阶升温程序有何作用和意义? N越大越好?

几阶程升,说明能输入几个不同的升温分析程序,便于多个不同的程升分析方法便捷的操作。购买仪器时此项是可选项,恒温分析不必选择。

N的数字越大,代表同一分析周期内可控制的温度平台的数量,对于样品组成复杂,各组分性质差异较大,如沸点,分子大小等的分离越有利,如果可能的话N越大越好,安捷伦的为8。

N阶升温程序是为了应对很多种而且沸程较宽的物质组来进行的,先进行低温运行,有一些组分就先出峰,然后很多高沸程组分再进行进一步分离。至于N肯定不是越大越好,N越大,程升越复杂,重现性较差,N只要能满足分离的要求就可以了。

程序升温有利于沸点不同的化合物在不同的温度下气化,可以提高分离效果。但并不是N越大越好,因为还要考虑到分析时间,N越多,所用的分析时间越长,不利于样品量大的检测。

N阶升温程序的有效利用,既可以达到组分的有效分离,又可以缩短检测的时间有利于提高仪器的工作效率。根据检测经验在组分难以分离的温度阶段则可以设置较低的升温速率,以便达到组分的有效分离。在组分较易分离的温度阶段可以提高升温速率使柱温较快地达到终止温度完成检测过程。N的大小以满足检测需要为主,太多会增加不必要的仪器成本。

N阶升温程序对复杂样品有用,但是一般都能满足,作用是使沸

点范围宽的样品中的低沸点组分能分开，高沸点组分峰又不至于太宽，并缩短分析时间，总之就是使样品组分能在各自的沸点附近出峰。N不是越大越好，如果你的样品很普通，根本用不到那么多阶。

N阶升温程序并没有什么太大的意义，这个参数往往是仪器公司的用来招投标时所用的，有些仪器厂家会标榜自己的仪器可以实现任意阶的程序升温。几乎不会使用到三阶以上的程序升温程序，至少我没有从任何文献及气相色谱仪的使用者那里看到或听说过。

N阶升温程序的有效利用，既可以达到组分的有效分离，又可以缩短检测的时间有利于提高仪器的工作效率。根据检测经验在组分较多的温度区间，则可以设置较低的升温速率，并设置一定的终止时间，以便达到组分的有效分离。在组分较少、易分离的温度区间可以提高升温速率使柱温较快地达到终止温度完成检测过程。N的大小以满足检测需要为主，以合适为好，N太多会增加不必要的仪器成本。现在一般以N=5的为多。基本上可以满足检测的需要。

3) 进样重复性是如何计算的？数值的大小对分析有何影响和意义？

进样重复性就是打好多针，计算其精密度（偏差），当然偏差越小越好，说明仪器越稳定。

以上技术指标好多相互关联，相互说明，相互制约，有时就好像鱼与熊掌不能兼得，购买时要考虑自己分析样品的具体情况。比如微量分析，选择灵敏度高的，当然牺牲一些稳定性；常量分析选择稳定性高的，线性范围宽的。