

销售与选购气相色谱仪的几个问题

一、几点考虑

仅从实验室用气相色谱仪为例来说，国产各种类型和型号就不下百种，不同产品的技术性能，功能特点，价格，操作特性相差甚大。再加上被分析样品千奇百怪，分析目的和要求又不大相同，对于那些工作时间不长，经验不多的色谱工作者，无论是销售还是选购一台性能/价格比适当的仪器或成套设备，的确不是一件容易的事。

1. 被分析样品情况：

- (1) 样品本身的组成和状态，是气态，液态，固态还是混合态，能否直接用气相色谱仪分析吗？
- (2) 被测组分是热不稳定，易分解，还是易催化反应。时间，温度，压力等变化是否会引起被测组分的变化；
- (3) 样品中是否有烟尘，悬浮物，高沸点组分和有腐蚀性成分。以便考虑样品如何采集获得，如何进行样品的预处理；
- (4) 样品来源容易吗？允许样品的消耗量，有利于选择进样方式；
- (5) 不需分析的组分及大致的浓度范围；
- (6) 每天需要分析样品的次数，两次分析的间隔时间；

2. 分析的目的如何？

- (1) 做定性分析：被分析组分已知或未知，有无标准物？
- (2) 定量分析：在那个范围—常量 ($10^{-1} \sim 10^{-3}$)；半微量 ($10^{-3} \sim 10^{-5}$)；微量 ($10^{-5} \sim 10^{-7}$)；痕量 ($10^{-7} \sim 10^{-9}$) 或超痕量 ($\leq 10^{-9}$)
- (3) 定量精度和分析准确性，若是半定量要求就简单的多。

3. 购货单位的定位：

- (1) 科研院所——要求高；
- (2) 监测和分析中心——准确可靠；
- (3) 第一线的现场分析用——重复再现；

4. 同一种样品，从理论上讲可能有用多种仪器的分析方法，从仪器的性能/价格比，操作特性，维修服务多方比较，列出推荐选用气相色谱仪分析的理由。

5. 咨询寻找有无被分析样品的国标，行标，企标或国外有关参考资料，若有，在标准中一般会给出仪器配置情况，以及仪器的主要功能和技术要求。

6. 有无分析同类样品的客户，若有，对选型推荐和日后客户建立色谱分析方法非常有利；

7. 搜集各种类型的气相色谱仪（含附件）的样本和资料，给最终选型和成套仪器；

8. 任务是长期？还是短期的？因任务不同决定投资多少，选用何种仪器（是否要作长期打算）？

9. 现有条件如何？对于一件新的分析任务有许多单位，现有的仪器经适当改造，重新建立分析方法，有可能胜任工作；若条件具备，可不建议投资购买新仪器设备，但应建议选配必要的附件和备件；

10. 考虑到所选仪器设备的工作效率，运行成本，自身的人力（技术水平），财力条件，视情况建议是否选择那些所谓高，精，尖的产品；

11. 色谱数据处理装置是最终给出分析结果的必备设备，要根据分析结果所需信息的种类和格式的具体要求来选购积分仪或色谱工作站。

12. 使用场合和仪器安装地点：

虽然气相色谱仪相对光学仪器在使用场合，安装位置要求不严格，但在操作某些检测器和高灵敏度工作时还应注意以下条件：

- (1) 使用场合：温度，湿度，大气压力，震动，电磁干扰，有无腐蚀性气体，通风，阳光，

水源，尘埃等可能对仪器工作的影响；

- (2) 仪器安装基座平稳抗震，面积大小，位置，维修是否方便；
- (3) 气源的供给方法，安装操作，纯度等能否满足要求。

二、气相色谱仪的适用范围和用途

原则上讲，凡是分子质量不大，有一定挥发性，在汽化或柱温情况下不分解的物质，或分子量大，但可以通过各处理衍生为易挥发的化合物也可以进行气相色谱分析。具体到目前商品气相色谱仪来讲，一般GC适用于沸点低于350℃的分析组，高温GC可以分析组分的沸点不超过500℃。在仪器分析方法中，色谱分析可同时进行分离和检测分析的特点与其它仪器分析方法相比有独特的优点。由于它分离效率特别高，对于多组分的复杂混合物，同分异构体和旋光异构体以及痕量组分的样品分析几乎是不可缺少的分析手段。目前随着检测技术，样品处理技术，微电子技术的不断发展，GC检测限已从最初的 10^{-2} 扩展到 10^{-13} 级甚至某些分析可达 10^{-15} 数量级。但是见于目前一般和气相色谱配套的商品常规检测器还不能根据被分析组分的构成给出特征信号，用常规GC做定性分析还受到一定限制，对于这类问题还需要采用多种仪器分析联用配合印证。目前实际在线联用的仪器分析方法主要有：GC/MS，GC/FIR，LC/MS，LC/NMR等。

三、气相色谱仪用户的粗略分类

不同类型的GC用户，对于分析目的和要求存在着较大差别。因此，对于选购同类型仪器的功能，性能，操作特性等也有很大不同，作为新客户应首先定位他属于那个层次范畴。我们可把GC用户可大体分为三类：

1. 国家设的科研院所和大专院校中的研究部门：主要用做生命科学环境科学新材料科学，法医科学，军事科学，航天科学，考古发掘研究，农林，地质海洋，药物动力功能和毒理学研究等的分析测试手段。
2. 国家各部委，局，总公司，国民经济中的重点行业，大型企业设置的研究所，分析中心，检测中心，监测中心等：如典型的行业有：化学工业，石油工业，冶金工业，能源（核能，煤炭）工业，半导体工业，机械工业，制药工业，轻工业（食品，日用化工），商业，建筑业等分析测试手段。
3. 用于第一线分析的客户如：工厂生产过程中的工艺控制和质量保证，进出口商品的质量监督，疾病诊断，卫生防疫，工业卫生调查和评价，公安侦破取证，军工装备有关监控（军事环境如：导弹发射现场，潜艇等空气质量监测），生物制品分析，环境监测日常分析，资源开发现场分析（油田，天然气热值计算），日常商品（化妆品，香料组成，玻璃，陶瓷，纸业等）质量监测，装修材料质量的监控，教学实验室等

四、气相色谱仪的分类

气相色谱仪可以依据(1)分离原理；(2)色谱柱的类型；(3)应用范围等多种方法分类。但从样品的来源（不同领域）和分析目的而论，深入了解仪器适用范围分类方法，对选购和销售何类何种气相色谱仪更适用一些，下面我们比较详细介绍这种分类方法。注意：一下列出了按应用目的不同气相色谱仪的分类，应给以指出的是有些种类的仪器可以有二类以上的应用范围和目的如：分析用GC也可以配备一些小型纯物质的制备辅件作为制备GC用等。

第1类：分析用，包括在线分析（工业色谱）和离线分析两大类。离线分析又包括实验室用和野外（现场）用（便携式）两类：实验室用又分为多检测器及多功能，单检测器（简易）和专用三种。

第2类：制备纯物质：分为定性用小型制备辅件和工业级制备用大型装置（仪器）；

第3类：物质的物化常数测定：如：单一常数（比表面积）和多种常数（比表面积和孔径分类）等。

（一）离线气相色谱仪：

离线分析用气相色谱仪一般指实验室或野外（现场）作为分析用的气相色谱仪。目前国内正在运行的几万台气相色谱仪中这类仪器占了90%以上。由于被分析对象不同，分析目的不同使用场合也不同，因此，对仪器的功能，性能指标，结构特点，价格等存在着较大差别。为满足不同分析的

需要研制生产了不同类型，不同用途的上百种型号的气相色谱仪，为销售和选购方便我们把它们分成：

- ① 多检测器多功能气相色谱仪；
- ② 单检测器或双检测通用气相色谱仪；
- ③ 某类样品的分析专用气相色谱仪；
- ④ 便携式气相色谱仪等四大类。

1. 多检测器多功能型气相色谱仪：

目前多检测器多功能型气相色谱仪仍是气相色谱仪生产使用的主流，这类仪器的特点主要有：

- ①检测器多；
- ②附（辅）件齐全；
- ③设计周到；
- ④灵活性大；
- ⑤性能优良。

可根据被分析样品的需要组合成不同分析流程的仪器，基本能满足不同分析对象的需求，特别适合第一类或部分第二类用户的需要。从另一角度看，这类仪器的不足点主要有：

- ① 仪器结构复杂；
- ② 要求操作人员水平高；
- ③ 用户自己维修困难；
- ④ 运行成本高；
- ⑤ 一般使用效率低；
- ⑥ 造价偏贵。

另外，需用户根据分析对象自己设立色谱分析方法。在推荐选择这类仪器时，应注意以下几点：

- (1) 所配备的检测器是目前需要还是以后要用到的吗？
- (2) 仪器平时能安装几个检测器，更换检测器相关气路方便否？
- (3) 所配的附件（辅件）有那几种，都需要选购吗？用户自己能否安装这些附件（辅件）？
- (4) 气路系统能满足不同分析流程的需要吗？是否是真正意义上的全玻璃化系统？另外，特别是要实现多路分析时，各类阀的安装是否方便与合理？
- (5) 进样器的种类结构特点和同类仪器比较有那些优缺点。若选择不合适会对以后进样分析重现性造成不良影响；
- (6) 色谱柱箱的容积应尽量大小；更换安装色谱柱是否方便；密封方法等；
- (7) 分析过程的自动化程度的高低，（如能实现毛细管的自动化程序，反复老化过程）；
- (8) 仪器的综合技术指标能否满足微量分析，进而能否满足痕量分析或超痕量分析要求；
- (9) 操作界面应方便友好成度！以利于各种参数设置，以减少误操作提高工作效率。

2.单检（双检）通用气相色谱仪：

这类气相色谱仪和多功能多检测器气相色谱仪相比，它仅配备常用 1~2 种检测器，进样系统也仅配备 1~2 种，使用最高温度一般也不高于 350℃。要想扩大这类仪器的功能常常需要再加一些附件或辅件并进行适当的改装。但是，由于设计制造是针对某一检测器和特别功能，所以反而容易作到合理。因此在某些特别功能，技术性能（如稳定性，信/噪比）和操作特性不亚于多检测器气相色谱仪。另外仪器结构相对简单，操作方便，维修可以自理，价格较低，工作效率高，利于普及。特别适合第二（三）类用户中，分析工作单一，技术力量比较薄弱的单位。

3. 用于某项分析的专用气相色谱仪

这类仪器实质上是在单（双）检测器通用气相色谱仪，配备一根合格的色谱柱，在出厂前由厂家帮助用户实验建立好一套针对某一项分析的方法，常称做交钥匙工程。可以作到只要有电源，仪器到货，安装后便可以进行实际样品的分析。当然厂家除收取仪器费用外，还要适当加收建立色谱分析方法的软件费用。但是，由于厂家专门生产制作这类仪器，从费用，时间，技术性能上对于客户还是非常合算的。例如：国内可批量供应的专用气相色谱仪有：

- (1) 天然气；

- (2) 液化石油气;
- (3) 煤气;
- (4) 炼厂气;
- (5) 变压器油中气;
- (6) 煤矿中空气品质;
- (7) 空气用 SF6 成分分析;
- (8) 大气的总烃 (非甲烷)
- (9) 微量水;
- (10) 金属 (合金) 玻璃中的微量气体;
- (11) 居住区大气中苯, 甲苯, 和二甲苯卫生检验标准方法检测;
- (12) 室内空气中总挥发性有机化合物 (TVOC) 的测定等。

可以说, 只要有国标, 行标, 企标或能提出具体分析要求, 均能通过仪器的二次开发定做成专用气相色谱仪。

4. 现场用便携式气相色谱仪:

便携式气相色谱仪一般只是专用型, 它是针对不同分析任务设计生产的便携式仪器, 在现场使用立即能取得分析结果。现场化学分析提供有用的信息, 有利于迅速作出决策。有些分析任务, 是无法在实验室内完成的, 另外, 由于现场采样灵活性强, 减少了多次采样的需要, 可以节省不少开支。目前, 国外便携式气相色谱仪主要用于环保领域, 法庭调查, 工业卫生等, 在化学武器应用现场分析也有不少应用实例。便携式气相色谱仪和常规仪器相比主要区别是要有独立电源供电和便携式气源。由于现场使用, 在仪器结构, 可靠性上有较高的要求, 因此, 国外这类仪器的价格并不低, 对同一种分析目的, 国内研制生产此类仪器还有一定困难, 单靠进口更难于普及。目前国家以投重资研制现场用便携式气相色谱仪。

(二) 在线气相色谱仪

在线气相色谱仪又称流程气相色谱仪或工业气相色谱仪, 它与其它用途的气相色谱仪相比要求自动化, 计算机化程度更高, 色谱柱的使用寿命要足够长, 以保证仪器能长期连续运转 (检修期大于 6 个月), 分析数据要准确, 可靠和稳定不变。在线气相色谱仪主要一般由:

- (1) 样品预处理装置;
- (2) 主机分析器;
- (3) 程序执行软件;
- (4) 数据处理等四部分组成。

在结构上它和实验室用气相色谱仪不同, 一般把前两部分放在现场, 仪器的控制和数据处理放在总仪表控制室。由于分析现场的条件和安全要求不同, 分析器又多为防爆型。由于仪器分析监测控制各种功能不同要求不同, 工业色谱又分开环和闭环两大类。

(三) 物质的某些物化常数测定用气相色谱仪

由于气相色谱仪特有的分离特点, 因而在催化热力学和动力学方面有很多方面可以应用。用经典方法测定物质的物化常数, 通常手续麻烦, 时间较长, 需要纯物质, 而用气相色谱仪设备简单, 操作方便, 可同时测两种或多种物质相差极其微小的物化常数。如: 分配系数, 活度系数, 溶解热, 蒸汽废度, 自由能, 自由 等。特别是固定物质的比表面积和孔径分布, 已有多种型号的专用气相色谱仪供用户选择并有专著出版。

(四) 制备用气相色谱仪

制备用色谱法是指利用色谱的高分离效率来分离纯化有机或无机化合物的方法。经色谱法制备的化合物纯度称为色谱纯, 纯度一般都大于 99.999%。制备的目的主要有:

- (1) 制备色谱纯的化合物作为化工和科研工作中所需要的高纯试剂和标准品;
- (2) 制备物质作为其它大型分析仪器进一步进行定性鉴定。

根据制备目的的不同, 制备用气相色谱仪可分为大型工厂规模的制备色谱装置 (年产量可达万吨以上) 和小型作为多功能气相色谱仪附件的制备装置, 制备量一般在几毫克到几克范围内。值

得指出的是随着分析仪器技术的发展和某些大型分析仪器的灵敏度的提高,已没有必要通过样品制备后再进行定性分析,而是直接采用气相色谱仪和其他大型仪器(质谱、光谱、核磁等)联用进行定性分析,如:GC/MS 定性分析已进入普及阶段。

五、气相色谱法做痕量分析选择仪器的几方面考虑(常规分析可参考)

痕量分析一般是指纯物质或混合物中被测组分含量在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ (体积比或重量比) 的成分的定性和定量分析。随着社会的不断发展与进步,人类面临的几大课题(资源 能源 人口 环境)的解决均与痕量分析技术密切相关。或者说,人们的日常生活越来越离不开痕量分析。痕量分析样品的特点:

- ① 样品来源广泛;
- ② 种类繁多;
- ③ 组成复杂;
- ④ 含量低;
- ⑤ 性质状态各不相同。

因此相对常量和微量分析难度大,对各方面要求都高的一项工作。虽说有多种分析方法:如色谱法、质谱法、光谱法、电化学等都可以用于痕量分析,相比之下气相色谱法具有诸多优点(在大多数情况下):

- (1) 仪器价格较低,使用条件不苛刻,利于普及推广;
- (2) 分离效率高,选择性大,有利于复杂多组分的分离检测;
- (3) 灵敏度高,分析速度快,直接进样用量小;
- (4) 与其他仪器联用能解决更复杂的分析难题。

色谱法已经是目前痕量分析中使用方法与仪器中数量最大,面最广的方法。当然,要完成一项痕量分析任务,除首先购置一台性能优良的 GC 外,还涉及样品采集,予处理,分析方法建立(色谱柱的选择,分析条件的优化等),标准样品的制备,数据处理等环节。以下就气相色谱法做痕量分析在销售或选购 GC 仪器时应考虑的几个方面,加以概括。

1. 痕量分析的目的与要求

由于痕量分析的目的与要求不同,对 GC 选购的品种,性能,耗时等存在着很大差别。以下我们把分析目的与要求不同大体分成三种情况,并讨论不同情况选购气相色谱仪时的不同的考虑:

(1) 分析目的是已知的痕量组分的定量分析:

在这种情况下,被分析的物质痕量组分和色谱分析方法是已知的(有标准分析方法,或已知有人已经做过相同物质的分析),我们可以根据分析方法中对仪器性能,乃至仪器型号做参考直接推荐选购。余下的问题是用户对色谱柱分离,控制操作条件等进行优化选择。如:

- ① 选择合适的仪器条件满足信/噪比和分离要求;
- ② 配制标样;
- ③ 设置合理的数据参数;正确的进行定量校正;
- ④ 编制需要的分析报告(形式和内容)等,以确保达到分析准确和精度要求。

另外,为了满足不同物质痕量分析或各类标准要求,各 GC 制造厂专门研制开发了专用气相色谱仪,例如:

- a. 天然、液化气、煤气、炼厂气等专用气相色谱仪;
- b. 变压器油中溶解气分析专用气相色谱仪;
- c. 液氧中痕量 C_2H_2 分析的专用气相色谱仪;
- d. 高纯度永久气体中杂质分析专用气相色谱仪等等。

这些专用仪器一般均包括:样品采集、予处理程序和进样方法;仪器硬件、系统的成套及自诊断和测试方法;最佳色谱柱分离及实验条件的优化;定性定量方法选择及标准分析的报告等。可推荐用户可直接选购。

(2) 分析目的和要求是对纯物质中某些痕量组分进行定性定量分析:

和第一种情况相比分析目标物是确定的,但没有成文的分析方法可以直接参照,选择 GC 时要麻烦的多。首先要根据被分析的组分化学结构、沸点、极性以及那一领域的分析项目,寻找可以参考的有关资料和方法,初步制定选购仪器和所需配用的色谱柱方案。然后,进一步

在请教有关专家看有无比合适的仪器和方法。否则可能首先需客户自己通过先期实验筛选使用什么色谱柱、进样方法、检测器和数据处理等来大体确定选购什么配置的 GC。这就是常说的，先建立色谱分析方法后，再选购仪器（含辅助设备）的过程。若一般经验不足有困难的客户，制造厂可协助研制或改装（仪器的二次开发），针对某一分析项目的专用的 GC。当然若条件允许也可以推荐买一台多功能、多检测、多附件的仪器，事后在通过实验建立色谱分析方法。

(3) 完全未知物质中的未知组分的定性定量分析

这类问题实际上，事先没有关于待分析样品的任何信息，要完成这类分析任务恐怕已不是如何选购仪器的问题了。虽然大部分分析课题可以通过色谱和其他大型仪器联用进行解决，但要达到预期分析目的，还需要做大量的先期实验工作如：

- ① 选用何种样品采集和处理方法方能满足分析要求（仪器准确度和精度）；
- ② 通过各种不同类色谱柱进行分离实验，确定色谱柱类型以及是否需要通过多维分析系统来实现样品分离分析；
- ③ 气相色谱仪常配备的通用检测器（如：TCD，FID，）和选择性检测（如：ECD，NPD，FPD，HCD）等，看那个能满足定性定量要求。另外，是否需考虑采用 GC 和其他大型仪器联用方法方能解决问题；
- ④ 根据色谱柱类型、检测器的特性（大型分析仪器如质谱，红外分光等可以看作 GC 的检测器）需选配何种性能数据处理装置、有无专门的数据处理软件可用等。综合分析，看能否建立起一套行之有效的色谱分析方法，还是需要寻求其他的分析途径。应该指出在目前的条件下，不是什么分析项目的痕量分析都能通过仪器分析来解决。

通过对以上三种情况下的分析目的与要求，如何推荐和选购仪器的粗略分析，可以得出：

本文谈的选购仪器的几点考虑，仅能针对第一、二两种情况，也就是我们在以前所讲的选购仪器用户分类的第二、三类。

2. 痕量分析对 GC 性能要求

可以说，痕量分析基本上都要用到仪器的最高性能的极限（除非对样品进行浓缩和转化处理）和各种专门功能。因此，推荐和选购仪器，首先应从那些功能齐全，性能优良的 GC 着手。当然 10^{-6} 组分分析有时并不比 10^{-9} 来得容易。如：分析液氧的 $0.05 \times 10^{-6} \text{C}_2\text{H}_2$ 和高纯气中的痕量 CO、CO₂，前者可以予浓缩几百倍，后者可以在镍催化下转化为 CH₄ 用 FID 检测等，可大大降低对仪器性能的要求。也就是说，在解决痕量分析时，还要具体问题具体对待，不能一味要求仪器性能越高越好，功能越强越好。

检测器灵敏度、仪器的检测限、最小检测量和最小检测浓度与选购仪器的关系：

灵敏度、检测限、最小检测浓度、最小检测量这四个技术指标是衡量 GC 好坏的基本条件，但由于物理意义不同，弄清四者的相互关系，在推荐和选购仪器时方可做到心中有数。

(1) 检测器的灵敏度 (S)：

检测器灵敏度物理意义是：输入到检测器单位浓度变化（或单位质量流量）检测器转变输出多大电信号，信号越大灵敏度越高。根据工作原理不同，浓度型（如 TCD）量纲：mv/mg/ml、质量型（如：FID）c/g（库仑/克）。不同仪器所配同一类检测器自然 S 值越大越好。但是应指出：一个人心脏好并不能说明这个人身体那里都好。因此，检测器的灵敏度高，并不一定说明这台仪器就能满足各种要求，它仅是选择仪器的一个前提。

(2) 色谱仪的检测限 (D)：

色谱仪的检测限俗称仪器的灵敏度或称敏感度。其物理意义是：能产生可判为色谱峰而非噪声（对于色谱法最小可判别峰为噪声的二倍）需进入检测器被测组分浓度变化（或质量流量）量，其量纲浓度型检测器（如 TCD）mg/ml，质量型检测器（如 FID）g/s。配置某一类检测器仪器的检测限可以通过仪器的二倍噪声除以仪器所配的检测器的灵敏度来计算。从检测限的物理意义来分析，可以看出若要使一台仪器的 D 减小，不但要求配置的检测器灵敏度高，还要使仪器的稳定性好，即噪声小。另外，由于我们并不知道客户买回通用 GC 作什么具体分析，因此，

一台仪器检测器的灵敏度和检测限，便成为仪器好坏的主要衡量指标，为了不同厂家的同类仪器能进行比较，大家规定了测试 S 或 D 时要用同一样品。但有时这个样品与用户被分析组分性质相差甚远，此时的 S 和 D 大与小不能说明什么问题。这点销售仪器时应特别注意。另外从色谱分析过程来看，好的仪器还要匹配的一根好的色谱柱和一台合格的数据处理装置，方能达到分析目的，这也就所说的成套问题。

(3) 实测样品的最小检测量 (m_d):

样品的最小检测量是指需要进入色谱仪（通过气体进样阀或汽化室）的最小样品（被测组分）量是多少，便可以判断是组分峰而不是噪声。从色谱分析中知道同样的样品的进样量，色谱峰半峰宽越窄（即峰越高）最小检测量越小。在实际分析中，要获得最小检测量，首先要求仪器配用检测器灵敏度要高，整台仪器噪声要小外，还需使被测组分的分离峰又窄又高，这就还需要选择一根好的色谱柱和合适的分析条件。所以当客户询问制造厂某一型号的通用 GC，对每一组分的最小检测量是多少时，厂家只能笼统回答。除非厂家曾用这台仪器作过同一样品的色谱分析。否则他们的回答仅能做为选购仪器的参考。当然作为专用 GC 回答这个问题并不困难。

(4) 实际样品最小检测浓度 (C_d):

实际样品最小浓度能小到多少，可以直接注入色谱仪进行分析而能获得定性定量结果。这是用户选购仪器最关心的关键问题，从最小检测量的物理意义上，我们可以看出，当两台仪器的最小检测量相同，但由于选择的色谱柱允许最大进样量不同（柱容量），样品的最小检测浓度也不同。如：一台仪器柱容量是另一台仪器柱容量的 10 倍，那么后者需把前者样品浓缩 10 倍方能获得同样的分析结果，即后者的最小检测浓度就比前者大了一个数量级。也就是说再某些情况下，前者可能无须把样品予浓缩，便可直接进样分析，大大简化了分析过程。另一好处，还有利于提高分析的准确性。这也就是为什么虽然毛细管柱分离组分峰可以又窄又高，但毛细管柱容量比填充柱小 10^2 - 10^3 倍，允许进样量也相应是填充柱的 10^2 - 10^3 分之一，所以有时为获得最小检测浓度，选用填充柱并不总比毛细管柱坏。

通过对上述检测器灵敏度、仪器检测限、被测样品组分的最小检测量和实际样品被测组分最小检测浓度物理意义的介绍与比较，可以得出以下几点结论：这对我们如何推荐仪器是有宜的。

- ① 仪器所配检测器灵敏度高，并不能完全说明整台仪器的好坏；
- ② 仪器的检测限低，并不一定能满足痕量分析要求；
- ③ 满足痕量分析的前提，是一台仪器所配检测器灵敏度高，仪器噪声小外，还需再加上有一个好的色谱分析方法，既不但色谱峰又高又窄而且在相同条件下允许大进样量；
- ④ 以毛细管和填充柱允许进样量为例，说明选择柱型或其他如：载气、温度、进样方式和检测器等没有绝对的好与坏之分，要具体问题具体分析；
- ⑤ 随意给用户提某型号的仪器，某一样品分析的最小检测浓度大小，可能会酿成大灾；
- ⑥ 对于一般客户，为解决分析要求，我们不但要提供成套仪器，还要提供完整的色谱分析方法（制造厂称为专用色谱仪，客户称为交钥匙工程）。我们完全可以保证，在用户在验收时，若达不到最小检测量或最小检测浓度的合同要求，客户可拒绝付款；
- ⑦ 当提供的 S 和 D 的检测标样和厂家用标样不同时，一定要进行换算后方能知道能否满足灵敏度要求，这点在给客户安装验收仪器时要特别注意。

六、如何给做痕量分析的客户推荐成套仪器（常规分析可参考）

推荐一台做痕量分析的 GC，首先应针对具体样品，分析选用何种检测器。我们知道对于一台 GC 的制造商，检测器是心脏。因为 GC 配置何种检测器决定了：

- ① 仪器整体结构；
- ② 气路系统的配置（如：气体过滤系统、进样系统、安装何种色谱柱、气密性和死体积要求等）；
- ③ 电气配置（电源、信号放大、温度控制精度，抗干扰措施等）。

另外，由于各种检测器性能、特点和缺点等不同，我们决定了采用何种检测器后，还要相应考虑与之配套的样品予处理过程、进样方法、标样选择、定量方法、数据处理装置

种类和性能的选购。这就是为什么我们把选购检测器作为重点详细介绍的原因。因篇幅有限，以下仅把带常用几种检测器适应性、最小检测量、最小检测浓度、操作特点和不足等简要介绍供销售人员参考。

(1) 氢火焰离子化检测器 (FID):

① 应用范围:

特别适用于有机化合物常量到痕量分析。是环境领域空气和水中痕量有机化合物最好的检测手段。是所有常规检测器中唯一可进水样的检测器，FID 是目前 GC 必备的检测器之一。

② 类型: 质量型 通用型 (80%的分析项目);

③ 检测限:

$D \leq 2 \times 10^{-12} \text{g/s}$; 最小检测量: $m_{\text{小}} \leq 1 \times 10^{-10} \text{g}$ (参考); 最小检测浓度: $C_{\text{小}}: 10^{-8} \sim 10^{-9}$ (参考)

④ 线性范围: 10^7

⑤ 响应时间: $\sim 1\text{ms}$ (最适合直接进样用于毛细管色谱分析);

⑥ 操作特点:

- 属质量型，峰面积不随载气流速改变;
- 稳定性好: S 和 D 对气流和检测器温度波动不敏感;
- 定量简单: 对有机物中同系物相对 S 值几乎相同;
- 近似理想的检测器、结构简单、寿命长、几乎不需维护;
- 唯一可进水样的常规检测器;

⑦ 不足:

- 操作中一般需用 N_2 , H_2 和空气等三种气源;
- 气路相对杂质，操作中的点火或获得最佳性能要反复调节气流比，这点与其它检测器相比显得麻烦。

(2) 电子捕获检测器 (ECD):

① 应用范围:

用于分析痕量电负性有机化合物最有效。常见电负性化合物如: 卤代烃、含磷、硫、卤素化合物，金属有机化合物，羟基、硝基以及共轭双键化合物等。另外，有时也用 10^{-6} 永久气的痕量氧分析，或经转化极性样品的分析。目前 ECD 已广泛用于: 生物化学、医学、药学、农药残毒、环境以及气象示踪等领域的痕量分析。

② 类型: 浓度型 高选择性如: 四氯化碳和正己烷灵敏度之比可大于 10^8 以上;

③ 检测限:

$D: 10^{-12} \sim 10^{-14} \text{g/ml}$; 最小检测量: $m_{\text{小}} \sim 10^{-13} \text{g}$ (参考); 最小检测浓度: $\leq 1 \times 10^{-11} \text{g/ml}$ (参考)

④ 线性范围: $10^2 \sim 10^4$ (依赖于工作原理和工作条件);

⑤ 响应时间:

几百毫秒 ~ 1 秒 (主要决定池容，若配毛细管分析，应尽量选用响应时间小的 ECD);

⑥ 操作特点:

- 常规检测器中灵敏度最高，必备检测器之一;
- 浓度型: 峰面积随载气流量而变;
- 稳定型: 稳定型比 FID 差，S 或 D 对载气和温度波动特别敏感;
- 仅用一种气体，日常操作在所有的检测器中最简单 (误操作除外);

⑦ 主要不足:

- 最容易引起误会的一个检测器，在日常操作中需要注意事项特别多，若不注意，立刻会引起稳定性变坏，S 大幅度下降，线性变窄 (恢复正常工作状态需时间长)，因此，常误认为是一个最不好操作的检测器。
- 建立色谱分析方法比较困难和费时，如: 样品的预处理、色谱柱制备老化、系统的干净程度、使用的溶剂器皿等都要有特别必要的要求;

(3) 火焰光度检测器 (FPD)

① 应用范围:

是一个高灵敏度, 高选择性检测器, 针对含磷、硫有机化合物和气体中的硫化物进行痕量分析, 如: 石油精馏中硫醇、COS、H₂S、CS₂、SO₂; 水质污染中的硫醇; 空气中的H₂S、SO₂、CS₂; 农药残毒、天然气中的硫化物等气体分析。FPD对含硫化物灵敏度的次序为: 硫化物>二硫化碳>二氧化硫。FPD测磷时不如NPD高, 在单为检测磷痕量分析时, 从多方面分析比较, 选购NPD更优于FPD。

② 类型:

测磷时为质量型, 测硫时S正比于样品浓度的1.5~2次方(依赖于检测器结构或操作条件); 高选择性, 对非敏感性组分选择性大于10⁴~10⁵;

③ 检测限:

$D_P \leq 1 \times 10^{-12} \text{ g/s}$ $D_S \leq 1 \times 10^{-11} \text{ g/s}$ 最小检测量(参考): $m_{\text{小}}(\text{P}) \leq 10^{-10} \text{ g}$
 $m_{\text{小}}(\text{S}) \leq 10^{-8} \text{ g}$ 最小检测浓度(参考): $C_{\text{小}}(\text{P}) \leq 10^{-6} \sim 10^{-8}$ $C_{\text{小}}(\text{S}) \leq 10^{-5} \sim 10^{-7}$;

④ 线性范围: 测磷: $>10^3$ 测硫 $\geq 10^2$ (依赖于检测器结构);

⑤ 响应时间: ≤ 0.1 秒 (一般可直配毛细管柱分析);

⑥ 操作特点和不足:

- 在气相色谱法中, 用FPD测痕量硫比其他方法具有灵敏度高, 选择性大, 仪器操纵方便稳定。但是最小检测浓度($\leq 10^{-7}$)一般偏高(特别设计除外), 脉冲火焰光度检测器(国内未见生产) 最小检测浓度可低几十倍, 价格偏高, 推广还有一定困难;
- 依据 FPD 测硫工作原理, 双火焰与单火焰相比, 测硫灵敏度低, 但线性宽有利准确定量。在推荐时视要求而定;
- 由于硫化物化学特性, 进样系统、色谱柱、检测系统与其它检测器相比, 使用材料惰性要求高, 操作中要注意上述问题的不良响应;
- 相对 FID 而言, FPD 操纵时最佳气流比, 检测器温度, 不但在测磷或硫时不同, 而且与某一具体组分的化学性质有关, 若选择不当, 灵敏度、选择性、线性范围均受到影响, 这给操作带来很大不便;
- NPD 检测磷比 FPD 最小检测浓度要低 1~2 个数量级, 虽然两个检测器成本相近, 但 NPD 操作相对方便简单, 仅做含磷痕量分析时可考虑选购 NPD;

(4) 热离子化氮、磷检测器 (TID, NPD, TSD, AFID):

① 适应范围:

NPD 属于高灵敏度, 高选择性检测器, 特别适用于对含氮和磷的有机化合物做痕量分析。如前所述测磷时和 FPD 相比应优先选用。目前 NPD 广泛应用于: 环保、食品(农残)、药物(麻醉品、毒品、氨基酸的派生物等), 生化(含氮代谢物), 法医、香料等领域。但应指出: 由于国内硬件欠缺或认识不足, 今后有待提昌普及。

② 类型:

浓度型还是质量型响应特性, 依赖于操作条件, 实际工作时应选择在质量型下工作为好。高选择性对非敏感性组分的选择性均大于10⁵以上。

③ 检测限: $D_N \leq 1 \times 10^{-13} \text{ g/s}$, $D_P \leq 5 \times 10^{-14} \text{ g/s}$; 最小检测量(参考): $m_{\text{小}} \leq 1 \times 10^{-12} \text{ g}$; 最小检测浓度(参考): $1 \times 10^{-11} \sim 10^{-12}$;

④ 响应时间: < 1 秒 (决定检测结构和操作条件);

⑤ 操作特点:

- 结构简单, 成本较低, 基本同于 FID, GC 必备的检测器之一;
- 用三种气源, 除 H₂ 流量需细调以外, 切同于 FID, 因此可以和 FID 公用一个气路系统;

⑥ 主要不足:

- 新碱珠需老化稳定一段时间;
- 寻找最佳气流比比 FID 略为困难;
- 碱金属珠有一定寿命(决定操作条件的应用), 因此运行成本较高。

(5) 热导检测器 (TCD):

TCD 是一种中等灵敏度, 无选择性通用检测器。原则上将不适合做痕量分析, 但由于结构简单通用性强, 不破坏样品, 成本低和操作简单等原因, 人们不断完善它, 如:

- ① 采用新的供电原理;
- ② 选用新的热丝材料;
- ③ 减少池容;
- ④ 改进气路;
- ⑤ 加前置放大;
- ⑥ 提高池体的控温精度等, 极大的提高了信/噪比;

因此在某些永久气体或低沸点组分分析中的痕量组分最小检测浓度可达 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 。由于 TCD 属于浓度型检测器它对操作条件, 如: 温度波动, 压力流量波动十分敏感。实践证明: 用它做痕量分析对操作条件要求十分苛刻, 因此, 推荐时要特别谨慎。

(6) 惰性气体 (氦, 氩) 离子化检测器:

适合于气-固色谱中, 做永久气体中痕量组分分析的检测器还有氦气或氩气作载气的离子化检测器, 两者的基本工作原理: 氦和氩原子在高能电子轰击下被激发为亚稳态, 样品组分进入检测器后与亚稳态氦或氩原子碰撞使样品分子电离, 得到基流大幅度增加检测电信号。氦和氩的亚稳态能量分别为 19.8eV 和 11.6eV。目前 HID 主要用于高氦中杂质检测, AID 用于高纯氩气生产与使用中的痕量杂质分析。由于上述两种检测器主要用于永久气体的分析, 所以要求载气本身的纯度特别高, 还要预防周围环境气对工作的干扰, 这给实际操作带来了不少困难。推荐时要客户做好准备。

七、样品采集、前处理和选购 GC 的关系?

通过以上介绍, 我们再一次体会到, 用气相色谱法做痕量分析确实是一门综合的实验技术。我们可把痕量色谱分析过程总结归纳以下四个阶段:

- ⑦ 样品采集;
- ⑧ 样品制备 (予处理);
- ⑨ 色谱分析;
- ⑩ 数据处理与结果表达。

如果样品采集和前处理比较成功, 在色谱分析和数据处理时, 即使选用的色谱仪所配用的检测器灵敏度不高, 分析柱分离效率较低, 数据处理装置性能、功能一般, 也能获得比较理想的实验结果。反过来说, 若所推荐的仪器和数据处理装置、配置较高又选择了一根高效色谱柱, 那么可大大降低样品的予处理过程。在目前的痕量分析中, 耗时、费力和效率低的样品采集与处理仍是整个色谱分析中的瓶颈。样品采集和处理时间有时要占了整个分析时间的三分之二。应当指出, 无论是何种最先进的色谱仪和设备, 真正高性能色谱柱, 最完善的数据处理装置, 都不能从一个采集处理不适当样品得到满意的分析结果。因此, 在给用户推荐仪器 (含数据处理装置的成套装置) 类型和性能时, 要考虑如何充分发挥所选仪器的综合分析能力, 以便简化样品的予处理过程或根本不需要样品的予处理。

为了在做痕量气相色谱分析时, 更有必要仔细选配推荐好气相色谱仪和配套设备, 我们把样品采集和制备的一些原则、方法以及和色谱分析方法的关系总结如下:

1. 样品采集:

目前国内在做分析时, 一般样品制备 (予处理) 由色谱分析人员完成, 而样品采集是由其他工作人员去做。为了选择好合适的样品制备方法和分析结果的准确可靠, 我们应提倡, 不但分析人员对所制备样品的来源、采集方法、采集过程有所了解, 而且负责选购仪器的人员 (我们销售人员) 也不例外。对采集样品应该知道:

- (1) 样品的物质组成? 浓度如何?
- (2) 样品中主要组分是什么?
- (3) 采集样品的地点和现场条件如何:
 - a) 采集样品的最佳时机;
 - b) 采集样品的位置;

- c) 采集样品的过程（有效时间）；
 - d) 采集样品的时间间隔；
 - (4) 应采用破坏性还是非破坏性采样方法？
 - (5) 采集样品的运输与存储；
 - (6) 预期采样后会得到那些色谱分析结果？
2. 选择样品采集和处理的方法及其技术应遵循的原则？
- (1) 待测组分的样品必须具有代表性；
 - (2) 采集方法与分析目的应保持一致，保证能采集到您想要的样品；
 - (3) 样品处理过程中，如何防止和避免待测组分不发生变化和丢失；
 - (4) 在进行待测组分化学反应（衍生、催化转化）时，必须已知和定量的完成；
 - (5) 选择样品处理方法应尽可能简单易行，处理装置和样品量要相适应；
3. 为什么要选择样品予处理？
- (1) 样品予处理目的可归纳为：
 - ① 欲分析组分子分离；
 - ② 富集；
 - ③ 转化；
 - ④ 衍生化（转化成色谱分析的状态）；
 - (2) 不能直接进样分析：如：
 - ① 品种繁多（含水、氧等对仪器和色谱柱的不良影响）；
 - ② 样品组成及其浓度复杂多变（基体对待分析痕量组分干扰大）；
 - ③ 样品物理形态广（黏度、固体、多相性样品）；
 - ④ 直接分析时干扰因素太多；
 - (3) 考虑用样品予处理方法弥补现有仪器或分析条件的不足
 - ① 分析测试的不同质量要求；
 - ② 现场环境不允许（如时间）；
 - ③ 样品的状态、不稳定性或化学活性；
 - ④ 现有分析条件不允许；
 - ⑤ 选购的仪器、设备条件不具备；
 - ⑥ 操作人员的技术水平限制；
4. 用的样品予处理技术和设备：
- 虽然样品予处理技术仍是痕量色谱分析的瓶颈，但随着科学技术的发展，许多传统的样品予处理技术或设备得到了很大的改进与完善，新的处理方法和技术也相继问世。目前样品的制备方法正处在多种处理技术并存，新老技术不断组合的局面下，选择何种样品处理技术，依赖于分析目的、分析方法或现有条件等，总之要具体问题具体分析。常用或比较新的样品制备技术主要有：
- (1) 顶空技术；
 - (2) 膜萃取技术；
 - (3) 固相萃取技术；
 - (4) 固相微萃取技术
 - (5) 微捕集技术；
 - (6) 超临界萃取技术；
 - (7) 微透析技术；
 - (8) 微量衍生化技术；
 - (9) 其他几种制备技术的组合；

八、不同领域给客户推荐成套仪器的几个典型实例（略）

