

问题讨论

关于微分型气相色谱检测器灵敏度的几个问题与孙亦梁同志商榷

庞增义

(北京分析仪器厂)

“关于微分型气相色谱检测器灵敏度的几点看法”一文收集了国内外大量有关资料，提出了自己的见解并做了总结，使我受益匪浅。但读完全文总觉得仍然没有给人们一个完整的、明确的有关灵敏度的定义和计算方法，为此我提出一些看法，供大家讨论。

(一) 常用灵敏度定义和计算公式的适应范围

检测器灵敏度定义和计算公式依赖于检测器类型。我们知道，从不同角度，气相色谱检测器可分成积分和微分型；线性响应与非线性响应型，浓度与质量型等各种类型。我们要讨论的灵敏度定义和计算公式仅适用于微分型、线性响应、典型的浓度型或质量型的检测器，例如TCD、FID、ECD、FPD（测磷时），而非线性响应（如 FPD 测硫时）、和非浓度又非质量型（如 NPD）则不适用。但也有人认为 NPD 是质量型检测器，所以灵敏度计算公式和FID一样，所以这里就不再详细讨论了。至于非线性响应（如 FPD 测硫时）的灵敏度定义和计算有些资料也曾提出看法，但至今没有得到公认。

(二) 灵敏度定义

因为我们要讨论的灵敏度定义仅指具有线性响应典型的浓度型或质量型检测器，所以我认为由 Young于1959年提出灵敏度定义式

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q} \quad (1)$$

并不过时，而只需给予R、Q更广义的解释而已。R指响应值，并没有限制使用单位，我们可以根据不同种类检测器，定义R的单位用厘米、伏、安培、频率、光强度等；Q作为被测物质量的单位，同样也可以用浓度或质量流速，因此可以说(1)式不但有明确的物理意义，也可以根据它推导出计算公式。

(三) 常用检测器输出的原始信号

气相色谱检测器发展至今它们输出的原始信号不仅有电信号即电压毫伏信号(TCD)，电流安培信号(FID、HID、NPD、ECD等)，频率信号(ECD调频工作方式)等，还有光信号(FPD)，因此我们讨论的灵敏度计算公式不宜限制在原始和电信号(伏、安培)之内。

(四) 灵敏度计算公式的类型与单位

有关气相色谱绝大部分文献中给出灵敏度计算公式和单位，从原则上讲都没有问题，关键是给出的公式单位和灵敏度定义，检测器的类型，样品的种类和使用单位之间的关系没有讲清楚，因此不分场合和条件随意使用，造成了不必要的误解和混乱。

我认为灵敏度的定义式(1)有明确的物理意义，和实际的S的计算公式也相符合。因为 $S = \frac{\Delta R}{\Delta Q}$ 式在线性响应条件下，经过适当的数学处理可以得到

$$S = \frac{A}{m} \quad (2)$$

式中：

A是指检测器响应(峰)面积，单位依赖于检测器的类型(毫伏×毫升，安培×毫升，安培×秒)

m是被测物质的量，单位依赖于样品的状态(克或毫克、毫升、克分子、克原子等)若把峰型作正三角形处理

$$\therefore A = h \times Y_{1/2}$$

$$\therefore S = \frac{A}{m} = \frac{h \times Y_{1/2}}{m} \quad (3)$$

式中：h为峰高，单位可以是厘米、毫伏、安培等。

常用换算关系为:

$$h(\text{mV}) = h(\text{cm}) \times u_1(\text{mV/cm})$$

其中: u_1' 定义为记录仪电压灵敏度 (mV/cm)

$$u_1'(\text{A/cm}) = \frac{u_1(\text{mV/cm}) \times 10^{-3}(\text{V/mV}) \times \text{放大器外衰减值} \times \text{放大器内衰减值}}{\text{放大器使用的输入高阻值}(Q)}$$

上式实际使用很不方便, 目前绝大部分 GC 放大器都给出其量程灵敏度, 如放大器最高灵敏度为 1×10^{-12} 安培满刻度偏转 1 毫伏 (AfmV), 其物理意义是不管放大器输入高阻和内衰减是多少, 只要在外衰减 $K=1$ 时记录仪上产生 1 毫伏的信号, 放大器高阻上流过的电流就是 1×10^{-12} 安培。因此, 只要知道放大器量程灵敏度, 峰高毫伏数就很容易转换成电流安培数。 $Y_{1/2}$ 为半峰宽单位可以定为厘米、分(秒)、毫升等, 它们的换算关系为:

$$Y_{1/2}(\text{min}) = Y_{1/2}(\text{cm}) \times u_2(\text{min/cm})$$

其中:

u_2 定义为记录仪走纸速度的倒数 (分/厘米)

$$Y_{1/2}(\text{ml}) = Y_{1/2}(\text{min}) \times Fc(\text{ml/min})$$

Fc 定义为出峰时载气在检测器中的体积流量。

通过以上的推导和说明, 不难看出灵敏度的最原始最基本的计算公式为:

$$S = \frac{h \times Y_{1/2}}{m} \quad (4)$$

对于浓度型和质量型检测器使用 (4) 式的区别仅是浓度型取 $Y_{1/2}$ 的单位为毫升, 质量型取 $Y_{1/2}$ 的单位为秒。

灵敏度常用的 (习惯) 计算方法推导见附录。

我认为从原则上讲浓度型与质量型灵敏度计算公式也可互相混用, 但应指出由于检测器响应特性不同, 若用质量型计算公式计算浓度型检测器的 S 值来比较两个检测器的好坏, 必须在相同载气流量条件下。同理浓度型 S 计算公式用于质量型检测器 S 的计算也一样。显然人为的规定在同一个载气流量下测试计算 S 是十分不方便的。

附录 常用微分型气相色谱检测器灵敏度计算公式*

(一) 非线性响应的检测器 (如 FPD 测硫) 灵敏度没有明确的定义和公认的计算公式。

(二) 有线性响应的检测器灵敏度定义式:

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q}$$

实用灵敏度计算公式: $S = \frac{h^{**} \times Y_{1/2}}{m}$

1. 浓度型检测器灵敏度计算公式:

$$S = \frac{h \times Y_{1/2}}{m} \text{ 或 } S = \frac{h \times Y_{1/2} \times Fc}{m}$$

$$h(A) = h(\text{cm}) \times u_1'(\text{A/cm})$$

其中: u_1' 定义为记录仪电流灵敏度 (A/cm)

两式中 $Y_{1/2}$ 的单位不同, 前式为毫升; 后式为分钟。

(1) 非离子化检测器输出原始信号为毫伏:

(如 TCD), 通用灵敏度计算公式:

$$S = \frac{h(\text{mV}) \times Y_{1/2}(\text{min}) \times Fc(\text{ml/min})}{m(\text{mg})} \\ = \frac{h \times Y_{1/2} \times Fc}{m} \text{ mV} \cdot \text{ml/mg}$$

若转换成习惯用的灵敏度计算公式:

$$h(\text{mV}) = h(\text{cm}) \times u_1(\text{mV/cm})$$

$$Y_{1/2}(\text{min}) = Y_{1/2}(\text{cm}) \times u_2(\text{min/cm})$$

$$A(\text{cm}^2) = h(\text{cm}) \times Y_{1/2}(\text{cm})$$

$$\therefore S = \frac{A(\text{cm}^2) \times u_1(\text{mV/cm}) \times u_2(\text{min/cm}) \times Fc(\text{ml/min})}{m(\text{mg})} \\ = \frac{A \times u_1 \times u_2 \times Fc}{m} \text{ mV} \cdot \text{ml/mg}$$

(2) 离子化检测器输出原始信号为安培 (如 ECD 直流供电或脉冲供电), 灵敏度计算公式和 TCD 不同, 通常没有习惯用公式, 仅有下式:

$$S = \frac{h(A) \times Y_{1/2}(\text{min}) \times Fc(\text{ml/min})}{m(\text{g})} \\ = \frac{h \times Y_{1/2} \times Fc}{m} \text{ A} \cdot \text{ml/g}$$

(3) 离子化检测器, 输出原始信号为频率 (如 ECD 固定基流调频工作方式), 没有专用的灵敏度计算公式, 通常借用下式:

$$S = \frac{h \times Y_{1/2} \times Fc}{m} \text{ A} \cdot \text{ml/g}$$

2. 质量型检测器灵敏度计算公式:

$$S = \frac{h \times Y_{1/2}}{m}$$

(1) 非离子化检测器, 输出原始信号为毫伏, 目前尚无商品。

(2) 离子化检测器, 输出原始信号为安培 (FID), 灵敏度通用计算公式:

$$S = \frac{h(A) \times Y_{1/2}(\text{sec})}{m(\text{g})} \\ = \frac{h \times Y_{1/2}}{m} \text{ A} \cdot \text{sec/g}(\text{C/g}) \quad (\text{C 为库伦, 下同})$$

若转换成习惯用的计算公式:

$$h(A) = h(\text{cm}) \times u_1'(\text{A/cm})$$

$$Y_{1/2}(\text{sec}) = Y_{1/2}(\text{cm}) \times u_2(\text{min/cm}) \times 60(\text{sec/min})$$

$$A(\text{cm}^2) = h(\text{cm}) \times Y_{1/2}(\text{cm})$$

$$\therefore S = \frac{A(\text{cm}^2) \times u_1'(\text{A/cm}) \times u_2(\text{min/cm}) \times 60(\text{sec/min})}{m(\text{g})} \\ = \frac{60 \times A \times u_1' \times u_2}{m} \text{ A} \cdot \text{s/g}(\text{C/g})$$

* 计算公式以液体样品 (单位: 克, 毫克) 为例; 若改为气体样品或样品取克分子、克原子为单位, 计算公式不变仅相应变换单位。

** h 一般为记录仪读数, 实际峰高还应乘上衰减倍数 K 值, 此处取 $K=1$

(3) 原始输出为光信号后转变成电流信号的所谓离子化检测器(如FPD测磷时),习惯上也用FID灵敏度的计算公式,但应注意, S 值的大小不但和检测器原始光强度有关,而且和光电倍增管的性能有关。

3. 介于浓度型和质量型之间的检测器(如NPD),还没有自己的灵敏度计算公式,习惯上使用FID的 S 计算公式,很明显是不合理的。

(收稿日期:1986年8月22日)

On the Sensitivity of Differential Chromatographic Detectors, A Discussion with Sun Yiliang Pang Zengyi, Beijing Factory of Analytical Instruments

Several questions of the origin, deduction units used and application range of the calculation formula of the sensitivity for general differential chromatographic detectors have been discussed systematically.

气相色谱法常用符号刍议

李浩春

(中国科学院大连化学物理研究所)

在色谱法发展的过程中,人们创造了许多有关的术语和符号,这些术语和符号,在人们的相互交流活动中,有许多已逐渐被统一起来了。一般地说,在国外色谱法术语比较统一;在国内比较普遍采用河北工学院科技情报研究室战英民主编的《英汉色谱技术词汇》的译名(1),现在我国国家标准局也发布了《气相色谱法术语》(2),这使得在国内使用气相色谱法的术语有了统一的标准。目前此《气相色谱法术语》仅将少量的气相色谱法符号规范化,我们期望大量的常用符号能早日被国家标准局采用。

目前色谱法的符号不论中外都很不一致;在国外曾有人和单位作过符号统一工作(3-6),在国内我们与战英民也分别曾在数年前提出过一些建议和探讨(7,8),经过这些年的实践,现在我们在《气相色谱法术语》中已规定的符号基础上,对气相色谱法常用的符号提出进一步的建议(见后),以便这些符号在国家标准局采用之前,可供我国更多的同志们参考,以便于学术交流。

顺便指出,遵从国家标准局的规定,本文中所述的符号,与国家标准局《气相色谱法术语》中相应的符号标准均保持一致,但压力的符号则遵从国家标准局GB3101-82《有关量、单位和符号的一般原则》的规定。

气相色谱法常用符号

A 峰面积, (cm²); Van Deemter公式中的涡流扩散项; Antoine公式中的常数; 吸光度

A_i 组分i的峰面积, (cm²)

A_s 参比物质的峰面积, (cm²)

B Van Deemter公式中的分子扩散项; Antoine公式中的常数

C Van Deemter公式中的传质速率项; Antoine公式中的常数

C_G 组分在气相中的浓度, (g/ml)

C_L 组分在液相中的浓度, (g/ml)

C₁ Van Deemter公式中组分在气相中的传质速率项

C₀ 进样浓度

D 检测限(D=2N/S), (mg/ml或g/s)

D_g 组分在气相中的扩散系数, (cm²/s)

D_l 组分在液相中的扩散系数, (cm²/s)

E 电场强度; 分子间相互作用力

E_A 峰面积定量分析误差

E_h 峰高定量分析误差

F 校正到柱平均压力及柱温下载气体积流量, (ml/min)

H 理论板高, (H=L/n), (mm); McReynolds溶剂常数

H_{eff} 有效理论板高, (H_{eff}=L/n_{eff}), (mm)

I 保留指数; 电流; 电离能

I_{PT} 程序升温气相色谱的保留指数

I_b 二倍基线波动

I₀ 基始电流

ΔI 同一组分在相同柱温和不同固定液时保留指数之差

ΔI 两个组分在相同柱温和固定液时保留指数之差

δI 同一组分在不同柱温和相同固定液时保留指数之差

J McReynolds溶剂常数

K 分配系数(K=C_L/C_G); McReynolds常数

K₁ 总分离效能指标, (K₁=2(t_{RC2}-t_{RC1})/