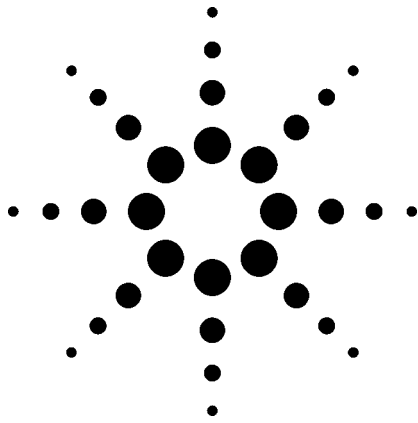


气相色谱检测器指标解释指南

技术报告



摘要

一个简要的指南，帮助您了解检测器指标以及如何用它们进行特定分析相关的问题，灵敏度指标应该是独立的检测器响应单位，而且它与检测器的信噪比 (S/N) 有关。必须给定测试化合物和数据采集速率，如果动态范围是线性的，应该给出在整个动态范围内的响应相对于物质变化的信号有多大。选择性参数要参考所使用的测试化合物。

前言

不同的销售商所提供的仪器指标用以帮助科学家来选择可最大程度地满足其需要的仪器，不幸的是几乎没有用于建立指标的标准，因而常常很难进行直接的比较。

检测器的指标是很重要的，因为检测器的性能决定是否能够有效地完成一项分析工作，关键问题包括灵敏度、线性、选择性和重复性，重复性在许多系统参数的函数，包括进样技术、柱流失和流量稳定性，因为检测器的重复性不能独立于其他系统因素进行测定，常常只列出检测器的灵敏度和线性指标。

不幸的是现在如何确定这些指标仍然没有定论。一些机构如 ASTM (美国测试和材料学会)、US EPA (美国环保署) 以及其它各国的测试机构提出了检测器的指标标准。仪器制造商在开发检测器时可以利用这些方法，但是，为了在用户实验室和生产中易于进行测试，通常对这些方法做了修改，例如 ASTM 对热导检测器 (TCD) 和氢火焰检测器 (FID) 的方法，要求的气体标准和/或稀释系统很难得到。

检测器灵敏度

检测器灵敏度应是它对指定样品的最低检测限 (MDL) 或指定样品进样量的信噪比 (S/N) 的量度，这种测量要比简单的响应/质量比有价值，因为它包含了系统的噪音信息，这点很重要，因为放大器能够增加表观响应值 (每克物质得到的峰面积或峰高)，但是它同时也增加了噪音。相应地，设定一个噪音的上限也不合适，因为在操作条件可能会使噪音加大，但信号值也按比例增加，因此总的讲检测器的性能得到提升。



MDL 和信噪比二者都提供一个检测器电子单元独立的灵敏度数据，而 FID 的 pA 测量值确实可反映产生离子的数量，其他检测器会有各自的检测模式，得到不同的信号单位。原始 TCD 测量的是跨接电阻丝两端电压的变化，并用以指示电阻丝温度的变化。Agilent TCD 电阻丝保持恒温，而测量该情况下电压的变化，得到的测量信号单位仍然是电压，但和原始测量的电压不一样。与此类似，原始电子捕获检测器 (ECD) 提供的是电流信号，安捷伦脉冲 ECD 给出的是跨接检测池两端的脉冲电压和脉冲频率的变化，因此要保持电流的恒定，ECD 的信号单位是 Hz (脉冲/秒)，在这样不同的信号转变机理下，指定检测器的性能时应与单位无关，这点是很重要的。

MDL 与峰宽无关，但是应当规定采集数据的速率或滤波器带宽，必须给出假定代表 MDL 的 S/N 值。通常 S/N = 2，利用这一规定，用户可以按照他指定的分离条件来估算检测限(DL)。MDL 的单位决定于检测器的类型，有两种类型检测器，一种是质量流量检测器 (如火焰检测器)，另一种是浓度型检测器 (如 TCD)。质量流量检测器的响应是在给定时间内化物流过的质量多少，MDL 是质量/时间，浓度型检测器的响应是化合物在检测器检测体积 (不是样品) 内浓度大小，其 MDL 单位是质量/体积。质量流量检测器的响应与流量无关，浓度型检测器的响应与流量有关。一些浓度型检测器具有气体吹扫，检测器池体积很小，所以他们对柱流量的依赖性不强，因此它们可以按“假”的质量流量检测器来处理。Agilent 微池电子捕获检测器 (μECD) 就是一例。

计算质量流量检测器的 MDL，可以测定它的噪音和注射一定量样品的峰面积来计算。假定噪音测量值以相应检测器的单位来表示 (如 FID 为 pA)，面积为检

测器的单位乘以时间 (如 FID 为 pA-s)，则 MDL 在 S/N = 2 时的值按下式计算：

$$MDL = \frac{2 * \text{噪音} * \text{注射样品量}}{\text{峰面积}} \quad (1)$$

对于 FID 如果进样量为皮克 (10^{-12} g)，MDL 将以 pg/s 表示。

对于浓度型检测器，MDL 具有流量项，用下式计算：

$$MDL = \frac{2 * \text{噪音} * \text{注射样品量}}{\text{峰面积} * \text{通过检测池的流量 (mL/s)}} \quad (2)$$

如果进样量为 pg，MDL 的单位就是 pg/mL，为此可得出结论：流量增加 MDL 就降低。但是增加流量会稀释样品，所以增加流量会降低峰面积。这样，分母的值随流量改变而变化，使 MDL 值改变，就像噪音随流量改变一样。典型情况下，噪音随流量的增加而增加，所以 MDL 也增加。

因为噪音的测量是 MDL 计算的一部分，所以如何得到噪音十分重要，噪音要在“正常”的操作条件下测量 (连接色谱柱并通入载气)。例如 FID 的电路噪音或漂移 (火焰关闭)，不会表现出检测器实际操作中的情况，因为许多噪音的来源不包括在这一测量中。典型情况下，噪音有高频部分 (源于电子线路) 和低频部分，低频部分是指短期 (wander) 和长期漂移 (Drift)。短期漂移其方向是随机的，但是比短期电子噪音的频率要低，长期漂移在一阶段中信号单调地向一个方向变化，这一阶段要比短期漂移和电子噪音时间长，如图 1 所示。在术语中“短”和“长”与色谱峰的峰宽相关，一般来讲，测量噪音是在十倍于半峰宽 (或者在十倍于高斯峰的峰面积/峰高比) 的时间段里进行。较长时间的测量成为超-估噪音 (over-estimate noise)，而较短时间的测量是低估噪音 (underestimate noise)。

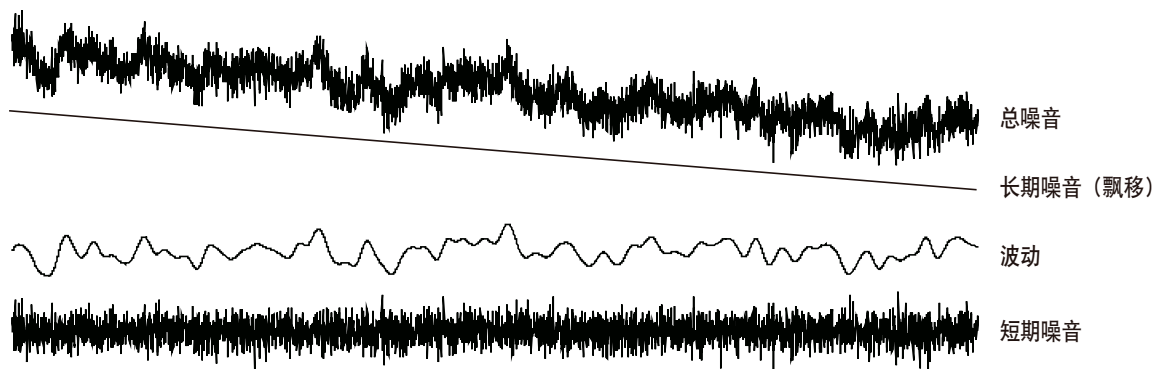


图 1. 噪音的不同组成

一旦测量噪音的时间段确定，没有明显背景干扰的基线区域或样品峰可用来测量噪音。一个好的方法要使用七个时间段，测量在没有长期漂移情况下每一个时间段的峰与峰的噪音，其方法是从通过各个点的线性回归线计算数据点的偏差。在回归线上最大、最小偏差的差值就是这一时间段峰与峰的噪音。建议每一个时间段是连续的，有 10% 的交替重叠，这一情况如图 2 所示，七个时间段的噪音平均值能很好地代表检测器的噪音。

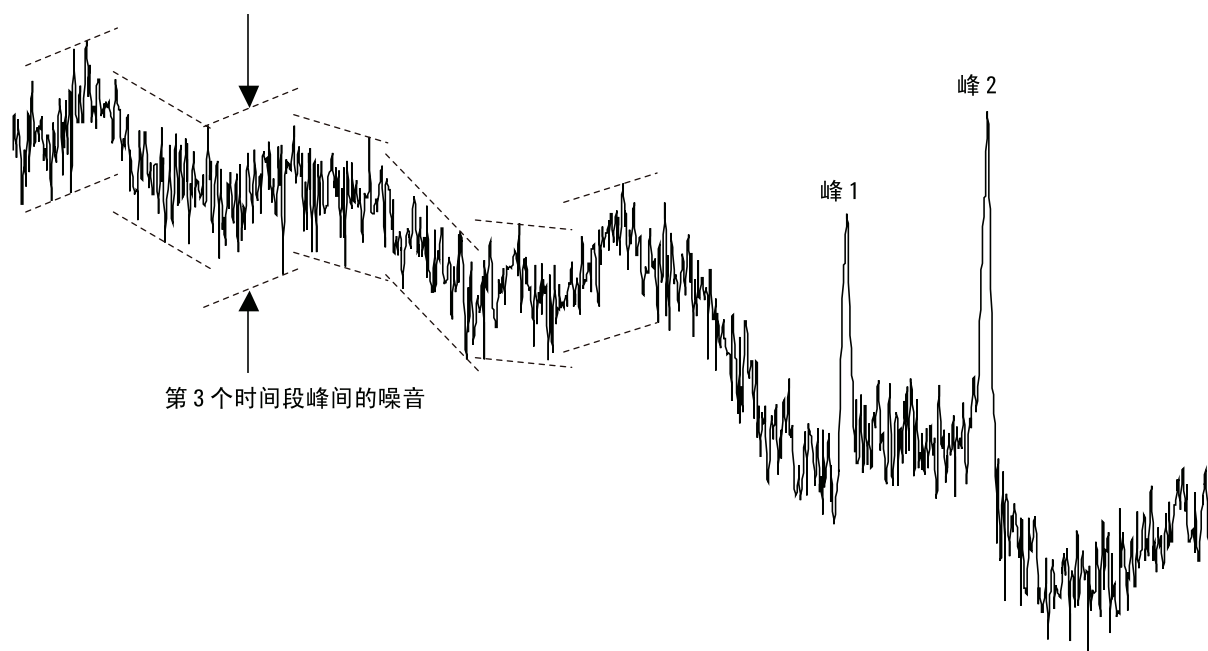


图 2. 七个接替重叠时间段的噪音测量，每一段落的时间十倍于两个峰的半峰宽。峰的振幅比平均峰与峰的噪音大二倍，两个峰是明显可以测定的，从峰 1 的位置在短期漂移的最小处，峰 2 的位置在短期漂移的最大处，二峰的大小有明显的差别，这就是为什么定量分析的精密要求比简单的检测有较大信噪比

电子噪音常常是绝对信号的函数，即信号越高噪音越大，如果由于气体不干净或柱流失造成系统的污染，背景信号就会增高，噪音将会高于低背景条件下的数值。一般噪音正比于信号值的平方根，所以，背景信号降 4 倍，噪音会降低 2 倍。提高供气的纯度是需要的，把色谱柱进行老化和对近期没有加热过的检测器进行“烘烤”除去以前的污染物，可以使检测器达到规格要求的指标。

检测器的 MDL 值与给定的色谱方法中最小检测样品浓度有关，对质量流量检测器可用下式计算：

$$c_i = \frac{A}{Hv_e} MDL \quad (3)$$

式中：

c_i 是给定化合物可以检测的最低样品浓度。

A 和 H 是该化合物以适宜的样品浓度下得到的峰面积和峰高。

v_e 是合适分流的比经过校准的样品体积¹，MDL 是指定的最低检测限数值。

对于高斯峰 A/H 近似等于测定的半峰宽，因此可以用半峰宽代替。

举例来说，这里要计算一个在 FID 上色谱峰预期半峰宽为 2 s 的最低样品浓度，在此情况下，我们还需要另外一个信息，就是要知道在所测定化合物中碳的相对含量，如果我们所考虑的化合物是正十六烷 (C16)，在每一克 C16 中有 0.85 克碳，如果 FID MDL 是 2 pgC/s，那么 C16 的 MDL 是 C16 的 (2/0.85) pg/s，或 2.35 pg/s。使用这一数值并假设进样量为 1 μL (不分流)，我们得到：

$$c_i = \frac{(2 \text{ s})(2.35 \text{ pg/s})}{1 \mu\text{L}} = 4.7 \text{ pg}/\mu\text{L} = 4.7 \text{ ng}/\text{mL} \quad (4)$$

¹有效的进样体积用下式得到：

$$v_e = \frac{v_i}{(1 + SR)}$$

式中： v_i 进样体积，SR 是分流比。

如果溶剂的密度是 0.7 g/mL，那么这一值等于 6.7×10^{-9} g/g 或 6.7 ppb (w/w)。

上面的计算没有考虑一个重要的因素，就是采集数据的所用的速率，假设 MDL 指定在 5 Hz 的速率下进行采集，这一速率对半峰宽为 1.5 s 到 3 s 的宽度是合适的，这些峰从基线到基线²之间有 15 到 30 个数据点，这一条件为色谱工作者提供了一个可以检测峰形好坏的可能，对于这些峰可以得到最佳的最小检测水平，和极好的峰面积和保留时间 (RT) 重复性。更多的数据点会增加噪音而得不到更多的信息，例如我们所举例子中的样品峰，5 Hz 是正确的采集数据速率，不需要做更多的修正从 MDL 估算最小样品浓度。如果色谱峰宽变窄到 1/4，采集数据的速率就要增加到 20 Hz，峰高会增加到以前的 4 倍，而噪音会以采集数据速率比的平方根的量来增加：

$$\frac{\text{Noise}(20 \text{ Hz})}{\text{Noise}(5 \text{ Hz})} = \sqrt{\frac{20}{5}} = 2 \quad (5)$$

这样，对同一样品量的 S/N 会增加 4/2 或 2 倍，这就是说这一样品浓度给出的最小可检测峰是 2.35 pg/ μL 。类似上述情况，色谱中产生较宽的色谱峰会造成较高的最低检测样品浓度，因为噪音的降低比峰高的降低要更慢一些。改变色谱条件的效应（峰宽改变）由下式计算：

$$\frac{S_1/N_1}{S_2/N_2} = \sqrt{\frac{\text{width}_2}{\text{width}_1}} \quad (6)$$

这是假设采集数据速率随峰宽而改变，这一关系可以加入到我们计算样品最小浓度的公式中：

$$c_i = \frac{A}{Hv_e} MDL \sqrt{\frac{\text{采集分析数据速率}}{\text{MDL 采集数据速率}}} \quad (7)$$

²对于高斯峰，如果 t_R 是 RT 而且 $w_{1/2}$ 是半峰宽，那么，峰面积的 98% 将包含在时间窗口 (从 $t_R - w_{1/2}$ 到 $t_R + w_{1/2}$) 中，在 $t_R + w_{1/2}$ 处的信号高于基线以上峰高的 2.5%。如果选择 A/H 作为峰宽的计量，那么 $t_R - A/H$ 到 $t_R + A/H$ 时间窗口将包含峰面积 >98%，在时间为 $t_R + A/H$ 处的信号将小于在基线以上峰高的 2%。

要记住这是代表进样 1- μL 样品的浓度给出大于两倍噪音的峰高，为了精确定量分析，峰高常常至少要高于 MDL 四到五倍。

注射一定量样品测定的检测器的 S/N 比指标，很容易和上述计算得到的 MDL 指标进行比较，在我们所举 FID 的例子中，对注射 4.7 pg 样品，检测速率为 5 Hz 时峰宽为 2 s 时，S/N = 2，如果有另外一个 FID 进样为 50 pg 时其 S/N = 20，那么可以认为和前一个 FID 在进样 47 pg 时 S/N = 20 的性能很接近。但是这种情况只有假设二者的峰宽类似时比较才可以。如果第二个 FID 测试的峰和前者有明显的差别，S/N 的数值就需要考虑加以调整。

对浓度型检测器的计算要包括流量值一项，此流量指通过检测器也包括通过色谱柱及任何尾吹气的总流量，因为 Agilent 科技公司的 TCD 有独特的设计，检测器的流量也包括一些参考气的流量，对这种 TCD 的流量可以用下式估算：

$$F_{COR} = \left(\frac{0.4}{60}\right)(F_{MU} + F_{COL} + F_{REF}) \left(\frac{T_{DET}}{T_{AMB}}\right) \quad (8)$$

这里， F_{COR} 是流过检测池的流量，以 mL/s 计量， F_{MU} ， F_{COL} ，和 F_{REF} 分别为尾吹气、色谱柱和参考气的流量，以 mL/s 计量，并在室温下测量， T_{AMB} ， T_{DET} 是检测器温度，二者的温度以 K 氏温标表示。

当检测器池体远小于峰体积时³，最小样品浓度可以用下式进行计算：

$$c_i = \left(\frac{A}{H}\right) \left(\frac{MDL}{v_e}\right) (F_{COR}) \sqrt{\frac{\text{分析数据的采集速率}}{MDL \text{ 数据的采集速率}}} = w_{1/2} \left(\frac{MDL}{v_e}\right) (F_{COR}) \sqrt{\frac{\text{分析数据的采集速率}}{MDL \text{ 数据的采集速率}}} \quad (9)$$

对于安捷伦公司的 TCD MDL = 400 pg 丙烷/ mL⁴，认为样品的导热系数和丙烷 (C3) 一样，如果半峰宽是 2 s (采集数据的速率 = 5 Hz)， $T_{DET} = 300^\circ\text{C}$ ， $T_{AMB} = 25^\circ\text{C}$ ， $F_{COL} = 5 \text{ mL/min}$ ， $F_{MU} = 10 \text{ mL/min}$ 和 $F_{REF} = 25 \text{ mL/min}$ ，进样 1 μL 的最小检测样品浓度为：

$$c_i = 2 \text{ s} \left(\frac{400 \text{ pg/mL}}{1 \mu\text{L}}\right) \left(\frac{0.4}{60 \text{ s/min}}\right) (40 \text{ mL/min}) \left(\frac{(273 + 300)^\circ\text{K}}{(273 + 25)^\circ\text{K}}\right) \sqrt{\frac{5}{5}} = 410 \text{ pg}/\mu\text{L} = 0.41 \text{ ng}/\mu\text{L} = 0.41 \mu\text{g/mL} \quad (10)$$

类似 FID 例子中的做法，也可以表示为 580 ppb (w/w)。

因为许多 TCD 样品多为气体，对于这类样品计算最小样品浓度也很有用。计算程序类似于上述情况，但是常用的浓度单位为摩尔百分含量，或 ppm (v/v 或 mole/mole)，注射的 moles 总量可用下式进行计算：

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (11)$$

此处：

p 是样品定量管的压力，以大气压为单位

V 是样品定量管的体积以 mL 为单位

T 是样品温度，以 $^\circ\text{K}$ 为单位

R 是理想气体常数，82 mL-atm/mol- $^\circ\text{K}$

最小检测浓度 (pmol/mL) 是用被分析物的分子质量除以 MDL。应该进行说明的是，大的样品容积 (0.1–2 mL) 需要使用相对大的进样流量，以免由于样品加载时间长使峰宽增加。对填充柱其载气流量通常是够用的：对毛细管柱使用适当的分流比进样，可以保持峰的效率，但是要以损失灵敏度为代价。下面是两个例子。

1. 填充柱，柱流量 30 mL/min，定量样品管 1 mL，样品为丙烷 (44 g/mol)，尾吹气 (MUG) = 2 mL/min，参考气 = 45 mL/min，检测器温度为 200 $^\circ\text{C}$ ，半峰宽 20 s，定量样品管温度为 25 $^\circ\text{C}$ ，1 atm.，使用这一峰宽，采集数据速率设定为 0.5 Hz，是原始速率的 1/10。
2. 毛细管柱流量为 2 mL/min，定量样品管 1 mL，分流比 = 20，MUG = 6 mL/min，Ref = 15 mL/min，检测器温度为 200 $^\circ\text{C}$ ，峰宽为 4 s，定量样品管温度为 25 $^\circ\text{C}$ ，1 atm.，对这一色谱峰的适合的数据采集速率为 2 Hz，或者是原始数据采集速率的五分之二。

³ 峰容积 $\sim 2(w_{1/2})(F_{COR})$ 。在我们的例子中，这一数据值约为 5.3 mL (远远大于 3.0 μL 的池体积)

⁴ 这里用氦做载气和检测器气体，采集数据的速率为 5 Hz，TCD 由于纯载气和被分析物有不同的导热系数而得到响应，如果被测定化合物和丙烷的有很大的导热系数，或者使用不同的载气，MDL 就会有差别。

使用下面的关系式:

$$\frac{C3 \text{ 摩尔数}}{\text{进样摩尔数}} = \frac{[R][T_s][MDL] \sqrt{\frac{\text{分析数据速率}}{\text{MDL 数据速率}}}}{[p_s][v_e][C3 \text{ 分子质量}]} F_{COR} \quad (12)$$

对每一情况下得到:

1. C3 的最小样品摩尔分数 =

$$20 \text{ s} \frac{[82 \frac{\text{mL-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}}][298^\circ\text{K}][400 \frac{\text{pg}}{\text{mL}}][10^{-12} \frac{\text{g}}{\text{pg}}] \sqrt{\frac{0.5 \text{ Hz}}{5 \text{ Hz}}}}{[1 \text{ atm}][1 \text{ mL}] 44 \frac{\text{g C3}}{\text{mol}}} 0.81 \frac{\text{mL}}{\text{s}} = \quad (13)$$

$$1.1 \times 10^{-6} = 1.1 \text{ ppm}$$

2. C3 的最小样品摩尔分数 =

$$4 \text{ s} \frac{[82 \frac{\text{mL-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}}][298^\circ\text{K}][400 \frac{\text{pg}}{\text{mL}}][10^{-12} \frac{\text{g}}{\text{pg}}] \sqrt{\frac{2 \text{ Hz}}{5 \text{ Hz}}}}{[1 \text{ atm}][0.048 \text{ mL}] 44 \frac{\text{g C3}}{\text{mol}}} 0.26 \frac{\text{mL}}{\text{s}} = \quad (14)$$

$$3.0 \times 10^{-6} = 3.0 \text{ ppm}$$

毛细管柱的最小样品浓度比较高,这不是由于检测器的灵敏度较低,而是由于有效进样量只有约 0.05 mL,而填充柱的进样量为 1 mL,这是由于要避免进样时时间超载造成峰的加宽。用户可以选择样品体积、DLs、峰宽和分离度进行优化其分析。此外,窄的峰常常得到较低的 DLs (较好的灵敏度)。但是,对浓度型检测器,在使用较高流量以便降低峰宽时,流量的因素必须要考虑。

从指标计算最小样品浓度的方法可作为指南,并可用于比较。检测器指标的测定系统要在控制的环境下,使用经过老化的色谱柱和干净的载气。受气体质量、气源系统的洁净程度、色谱柱的流失量,和样品组成的性质,得到的结果会有所不同。

检测器的动态范围

检测器的第二个重要指标是它的动态范围,这一指标是衡量检测器可以使用的有效浓度范围,参见图 3,在这一情况下检测器响应值一直随浓度增加而提高。

最后达到某些浓度,超过这一浓度检测器达到“饱和”,并且在其后响应值不再随浓度的增加而增加(甚至下降),动态范围常常定义为最高样品浓度与代表 MDL 浓度之比。

在此范围内的变化是线性的,在此浓度范围内,每一个注射的样品量相对于检测器的响应是一个常数。如果给定偏差的范围,这一偏差常常是从平均响应值得到的最大最小偏差。像 FID 和 TCD 检测器,通常其响应值是非常线性的,而其他检测器的响应不是线性的。这是由于其响应的物理机理造成的,火焰光度检测器 (FPD) 是对 S_2^* 的响应,所以峰面积对硫化物的浓度的平方根呈线性。Agilent μ ECD 是特殊设计的,使其具有线性的响应,尽管响应本身不是线性的。如果响应是非线性的,检测器就要在几个浓度范围内进行校准,从峰面积计算含量时必须使用从这些数据得到的校准曲线。常常在手册中或数据表里会提供峰面积对进样量的曲线图。因为有大动态范围,常常要使用对数值坐标。

不幸的是,这种对数值坐标能把非线性数据表示为线性的,如果直线的斜率是 1,数据只能是线性的。用 Y-轴作为响应值/进样量(例如,面积/克),用 X-轴作为进样量,以这样的方式表示数据对应图是一种较好的方法,X-轴可以是对数值标度。图 3 是第一种方法的结果,图 4 是用同样的数据做成响应值/进样量对进样量的对应曲线。很明显,第二种对应曲线可以得到更为详细的信息。

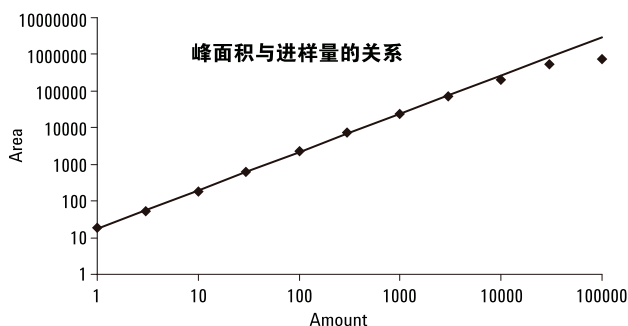


图 3. 峰面积与进样量的关系图 (两个坐标均为对数标度)。在高浓度时响应值下降,但其他的数据呈线性关系

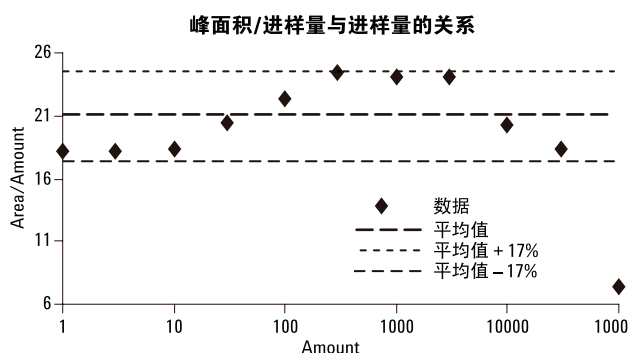


图 4. 峰面积/进样量对进样量的关系曲线。进样量坐标轴是对数标度，峰面积/进样量的平均值是把最高进样量剔除以后计算的，这一数据说明此检测器的线性范围为 $3 \times 10^4 \pm 17\%$

测量检测器动态范围的标准方法常常是把稀释系统出口直接连接到检测器上，并监测其在改变浓度时的响应值，这样测定的是检测器的实际动态范围。一种更为实际的方法是注射不同浓度的样品到色谱柱中，测量每个浓度下的峰面积，因为不需要特殊的设备，而且它对实际实验室分析样品更具有代表性。使用毛细管柱进行分析时，实际上会发现它们的实际动态范围会超过指标的范围。这是因为色谱柱在高浓度下会超载，所以峰宽增加，对给定的样品进样量，达到检测器的最大浓度小于没有超载的情况。自然，峰的加宽大大降低了可以达到分离的分离度，因此也导致 RTs 大的偏差。在评估分离的适宜性时，分析学家需要测试这一方法对样品浓度可适应的范围，确定其能保持足够的分离能力，检测器的响应能保持适当的范围。有时需要更换高容量色谱柱或增加分流比或样品进行稀释。对高浓度范围进行这些修正，常常会导致 MDL 的增加，所以需要进行折衷处理，像 FID 检测器，使峰与峰之间具有适当的分离度，具有宽的动态范围，实际上可以定量分析 20 pg/nL 的杂质峰和溶剂峰（对烃类典型的量约为 0.7 mg/ μ L），这就表明可用的动态范围为 3.5×10^7 。这样，需要一个可以处理全动态范围的数字数据通道，以及一个可以支持这类数据的数据系统。

选择性

最后一个必须要考查检测器的选择性，习惯上选择性是描述它对某些化学品有响应，而对其他一些可能有干扰的化学品没有响应。在气相色谱中的检测器具有宽范围的选择性，有一些检测器主要是通用型的，对所有化合物有响应，TCD、质量选择检测器（MSD）、和氦离子化检测器（HID）是通用型检测器的例子，其响应值随化合物的不同而异，但是通常其差别在 10 到 100 倍的范围内。FID 几乎对所有有机化合物都有响应，没有 CH₂ 单元的有机分子（如甲酸或四氯化碳）没有足够的响应，但它们是例外。FID 以其宽的线性动态范围和相对高的灵敏度，成为引人注目的检测器，用于分析多种有机化合物。它对非有机化合物没有响应，因此像空气就看不到它的峰。其他所使用检测器只对某些类型的样品化合物有选择性、有响应，ECD 对可以捕获电子的化合物有响应，相对响应值有不同，简单的芳烃响应值很小，而含硝酸酯和含氯化合物一般有很强的响应。其他的检测器对洗脱出来的含有特殊元素的分子有响应，FPD 对 P 或 S 以及 As（决定于所安装的滤光片）有响应。氮磷检测器（NPD）对含 N 和 P 的有机化合物有响应。此外，MSD 能够运行的模式是只对具有特定质荷比的离子有响应，这一模式把它从通用型检测器转变成选择性检测器。

选择性检测器通常表现出超常的灵敏度和选择性，这样就使它们对测定复杂基体中的低浓度组分有特殊的吸引力，这些检测器对被测定化合物有响应而对基体化合物没有响应，这样一来样品制备时间就可以缩短。

选择性通常以对某一化合物（或元素）对其他化合物的相对响应值来衡量，通常选择烃类如十八烷（C₁₈）

代表 C 的响应，对特殊元素检测器，选择含有这一相关元素的化合物，例如，对 NPD，Agilent 公司使用马拉硫磷作为含磷化合物的代表，以及使用偶氮苯作为含氮化合物的代表。把已知含量的偶氮苯、十八烷、马拉硫磷注入色谱仪，十八烷的浓度比其他化合物高的多，选择性按下式计算：

$$\text{选择性 (P/C)} = \frac{\frac{\text{面积}_{\text{马拉硫磷}}}{[\text{质量}_{\text{马拉硫磷}}][\%P_{\text{马拉硫磷}}]}}{\frac{\text{面积}_{\text{十六烷}}}{[\text{质量}_{\text{十六烷}}][\%C_{\text{十六烷}}]}} \quad (15)$$

$$\text{选择性 (N/C)} = \frac{\frac{\text{面积}_{\text{偶氮苯}}}{[\text{质量}_{\text{偶氮苯}}][\%N_{\text{偶氮苯}}]}}{\frac{\text{面积}_{\text{十六烷}}}{[\text{质量}_{\text{十六烷}}][\%C_{\text{十六烷}}]}} \quad (16)$$

FPD 的选择性可以用类似的方法来测定，但是，必须指出的是 S 的选择性测定必须分别进行，这样才可以测定 S 对 C 的相对响应值，但是必须要注意处理淬灭的现象。S 的响应需要在火焰中有形成激发态 S₂ 的反应，检测这一激发态 S₂ 发射出来的光，这一过程会因为烃类的浓度增高而淬灭，所以在测定选择性时，要分别测定含 S 对含 C 分子的信号。如果和含 C 分子一起流出就会显著降低 S 的灵敏度。脉冲 FPD 和常规 FPD 一样也有同样的问题。

没有规定使用何种化合物测试灵敏度的标准，一般来说，是代表这类物质的典型化合物，它们相对稳定，具有好的色谱性能。

Agilent 6890N GC 检测器的指标

对灵敏度、选择性和线性进行非常专业化的测定，专门的操作人员通过专用的仪器、专用的色谱方法，专用的测试样品、专用的浓度范围进行测试。当转化成仪器指标时，其含义做某些修改，适合大多数通用仪器现在应用的方式，而不是某一个仪器、某一个实验

室使用的一种方法。安捷伦使用前面所讲述的方法，使用同一类型检测器测量许多仪器的 DLs。对噪音和信号进行计算。检测器的指标远高于平均值，以保证每一台个别仪器和检测器到达用户手中能够达到规定的指标。这是很保守的，但它是所有仪器均可以达到的指标。

结论

了解检测器的指标并且知道如何把它们和进行特定的分析关联起来是非常重要的事情，这样可以保证气相色谱系统适合于分析的要求。灵敏度指标与检测器响应单位无关，与检测器的信噪比 (S/N) 有关。必须给定测试化合物和数据采集速率，如果要求动态范围是线性的，必须知道在整个动态范围内相对于物质质量变化的响应信号有多大。选择性数值要参考所使用的测试化合物。

尽管这一指南是很简单的，但制造厂家应该提供详细的步骤，说明如何进行测试，用它可以了解以不同方式描述指标的差别，以及如何把指标用于特定的样品或分析。

更多信息

如需了解更多的有关我们的产品和服务的信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对这一材料里可能的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

这一材料里包含的信息、说明和指标，将来如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司，2005

中国印刷
2005 年 8 月 30 日
5989-3423CHCN

