

电子俘获检测器及检测方法

电子俘获检测器 (ECD) 是灵敏度最高的气相色谱检测器, 同时又是最早出现的选择性检测器。它仅对那些能俘获电子的化合物, 如卤代烃、含 N、O 和 S 等杂原子的化合物有响应。由于它灵敏度高、选择性好, 多年来已广泛用于环境样品中痕量农药、多氯联苯等的分析。其应用面仅次于 TCD 和 FID, 一直稳居第三位。ECD 是气相电离检测器之一, 但它的信号不同于 FID 等其他电离检测器, FID 等信号是基流的增加, ECD 信号是高背景基流的减小。ECD 的不足之处是线性范围较小, 通常仅 10^2 - 10^4 。

ECD 的发现是一系列射线电离检测器发展的结果。1952 年首次出现了 β -射线横截面电离检测器; 1958 年 Lovelock 提出 β -射线氩电离检测器。当卤代化合物进入该检测器时, 出现了异常, 于是 Lovelock 进一步研究, 首次提出了此异常是具电负性官能团的有机物俘获电子造成的, 进而发展成电子俘获检测器。此后至今的 40 多年中, ECD 在电离源的种类、检测电路、池结构和池体积等方面均作了很大的改进, 从而使现代 ECD 的灵敏度、线性及线性范围、最高使用温度及应用范围等均有了很大的改善和提高。

ECD 工作原理

ECD 系统由 ECD 池和检测电路组成, 见图 3-6-1。它与 FID 系统相比, 仅两部分不同: 电离室和电源 E。为以后叙述方便, 我们将电源从微电流放大器中移出, 另成一单元 (7)。不同电源的具体情况将在下节介绍。

ECD 作原理是: 由柱流出的载气及吹扫气进入 ECD 池, 在放射源放出 β -射线的轰击下被电离, 产生大量电子。在电源、阴极和阳极电场作用下, 该电子流向阳极, 得到 10^{-9} - 10^{-8} A 的基流。当电负性组分从柱后进入检测器时, 即俘获池内电子, 使基流下降, 产生一负峰。通过放大器放大, 在记录器记录, 即为响应信号。其大小与进入池中组分量成正比。负峰不便观察和处理, 通过极性转换即为正峰。

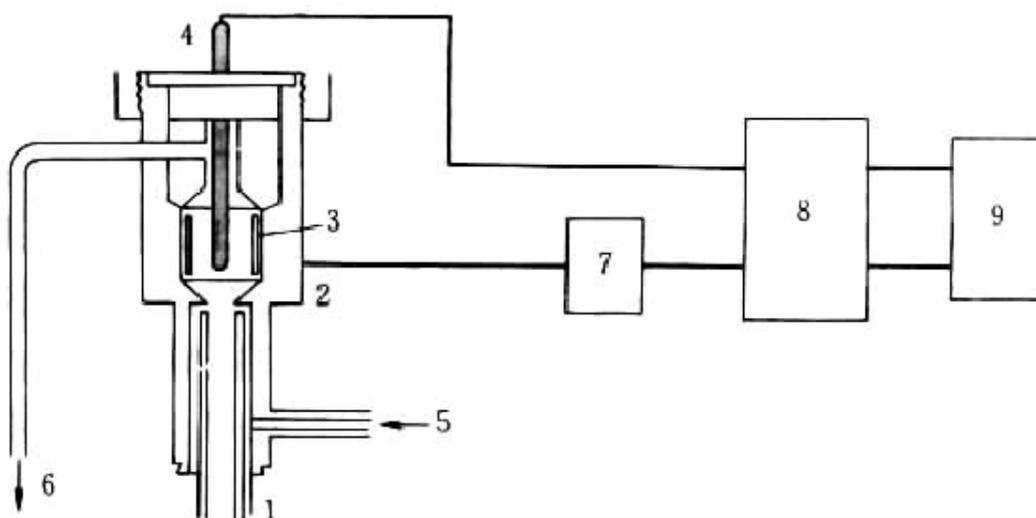


图 3-6-1 ECD 系统示意图

1—色谱柱; 2—阴极; 3—放射源; 4—阳极; 5—吹扫气; 6—气体出口;
7—直流或脉冲电源; 8—微电流放大器; 9—记录器或数据处理系统

响应机理

对 ECD 基流、响应规律的理论解释，通常用复合理论。但它无法解释压力对响应值的影响等规律，于是又出现了正空间电荷模型和负空间电荷理论。以下仅讨论复是理论。复合理论认为多种反应在 ECD 池内同时进行。首先是高能电子与载气分子的电离反应，形成基流 I_b ；然后是电负性组分的电子俘获反应，得到池电流 I_e ；最后是正、负离子复合成中性分子，排出池外。故其直接信号是 $(I_b - I_e)$ 。

1. 电离反应

β 粒子是具有 10keV 能量的高能电子。它能与氮或氩载气分子 (P) 通过非弹性碰撞，使其电离成正离子 (P^+)、次级电子 (e)，粒子本身消耗能量后变成热能电子 (β^*)，同时释放能量 (E)：



N_2 可按上式进行直接电离。但 Ar 在 β 粒子轰击下，可形成亚稳态原子 (Ar^*)



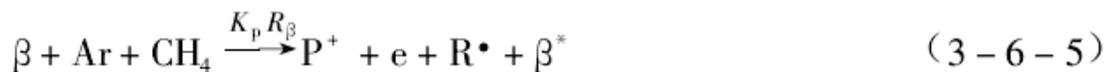
Ar^* 具有 11.6eV 的能量，且寿命较长。当能俘获电子的多原子组分 (AB) 进入，若其电离能低于 11.6eV， Ar^* 即可将其电离成正离子和电子，使 ECD 池中的基流增加：



因此，纯 Ar 作载气之 ECD，其响应易出现异常。为此，通常要在 Ar 中加入 5%-10% 左右的甲烷 (或二氧化碳) 作猝灭剂 (X)，使 Ar^* 一形成，就通过如下失活碰撞反应回到基态，防止异常：

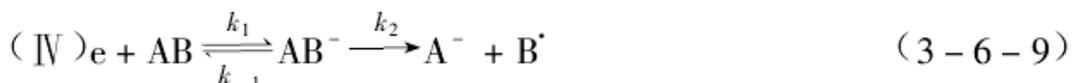
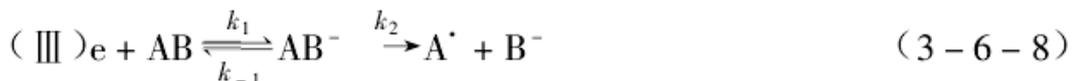


另外，加入甲烷还可降低高能 β 粒子和次级电子的能量，使之成为热电子 (能量仅 0.02-0.05eV)，十分易于被电负性组分俘获。所以 Ar/ CH_4 作载气的反应式为：



2. 电子俘获反应

电负性组分进入 ECD，俘获热电子，成为负离子有四种机理：



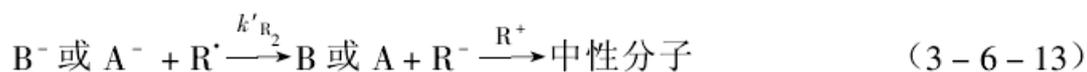
机理 I 为非离解反应，其特征是多原子分子俘获电子反应过程中，内能的变化 (E) 等于该组分的电子亲和势 (EA)。芳烃、羰基化合物等的电子俘获反应属此类。

机理 II 为离解反应，负离子曲线的离解能很小，AB 俘获电子后，经离解位能曲线立即离解。氯、溴、碘、烷基化合物的电子俘获反应属此类。

机理Ⅲ、Ⅳ均是二步离解过程，它是在机理Ⅰ的基础上，如 AB 分子吸收的能量 (E^*) 大于过程中内能的变化， $E^* > \Delta E$ ，即为机理Ⅲ。芳香族的氯、溴、碘化合物属此机理。如 AB 分子吸收的能量等于内能的变化， $E^* = \Delta E$ ，即为机理Ⅳ。乙酸酐、乙酸苯酯等属此机理。

3. 复合反应

因负离子的质量比电子大几个数量级，故在电场作用下，其运动速度比电子慢得多。它与正离子的复合速率是电子与正离子复合速率的 $10^5 \sim 10^8$ 倍。因此，负离子与正离子及游离基很易复合，形成中性分子。



另外，还有电子与正离子及游离基的复合：



ECD 池结构

如图 3-6-1 和图 3-6-2 所示，由电离源、阳极和阴极三者排布在一定形状的池腔中，构成 ECD 池。在此将组分浓度变化转变成电信号。通过检测电路将此信号取出，放大、记录。

一、电离源

ECD 的发展是和电离源的改进密切相关的。

30 多年来，ECD 的电离源一直用放射源。众所周知，放射性物质放射出来的射线有三种： α 、 β 、 γ 射线。ECD 对电离源的要求是：①电离能力强，可提供一定强度的基流；②穿透力小，确保人身安全；③半衰期长，性能稳定，使用寿命长；④耐较高温度，不易污染，应用面广。 α 射线虽电离能力最强，但它产生的噪声大，还伴随有对人体有害的 γ 辐射。 γ 射线电离能力差，且穿透力太强，能透过几十至几百毫米厚的钢板，不安全，故均不适用。 β 射线是高速的电子流，每厘米行程能产生 $10^2 \sim 10^4$ 离子对，电离能力和穿透力均介于 α 、 γ 射线之间；且通常为纯 β 射线，无其他辐射，较安全。故 β 射线最合适。 $^3\text{H}_2$ 和 ^{63}Ni 是经常使用的 β 射线源。

对 β 射线源进一步选择，主要侧重在上述要求③、④两方面，即半衰期和耐温性。早期使用的氚源有两种：氚-钛源 ($^3\text{H-Ti}$) 是将气体氚吸着在镀有钛膜的不锈钢片上制成箔，它耐温性差。以后又发展了将气体氚吸附在镀有抗膜不锈钢片上的氚-铈源 ($^3\text{H-Sc}$)。耐温性有了改善，但仍不理想。1966 年 Yanger 等首次使用 ^{63}Ni 放射源。它是将 ^{63}Ni 电镀在镍片上制成箔，耐温性明显提高，半衰期显著增长。见表 3-6-1。多年实践表明 ^{63}Ni 源优于 ^3H 源。

所以，近年来商品 ECD 几乎都是 ^{63}Ni 源。当然， ^3H 源射程短，活性大，在需制作小池体积 ECD 的情况下，有时也用 ^3H 源。

表 3-6-1 ^{63}Ni 和 $^3\text{H}_2$ 源性能的比较

性能	^{63}Ni 源	$^3\text{H}-\text{Ti}$ 源	$^3\text{H}-\text{Sc}$ 根
半衰期/年	93	12.5	12.5
最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	400	200 ~ 220	300 ~ 325
β 粒子能量/keV	67	18	18
β 粒子范围/mm	≈ 10	2.5	2.5
最大活性/(mCi/cm ²)	10	170	680
最大电流/pA	9(15mCi 源)	30(500mCi 源)	—
电子产生速度, R_e/s^{-1}	6×10^{10}	2×10^{11}	—
噪声 ^① /pA	1.5	3	—

①在 21 $^{\circ}\text{C}$ N_2 中, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 大气压) 下测量。

二、ECD 池结构

ECD 池结构要有利于收集电子，而不收集负离子，这是一大原则。如果两者不能明显区分，将出现非线性响应。

通常，ECD 池结构按照放射源、电极位置及形状（电场分布）、气体流路和池的几何形状，可分为三种主要类型：平行板型、同轴圆筒型和位移同轴圆筒型三种，见图 3-6-2 (a)、(b)、(c)。

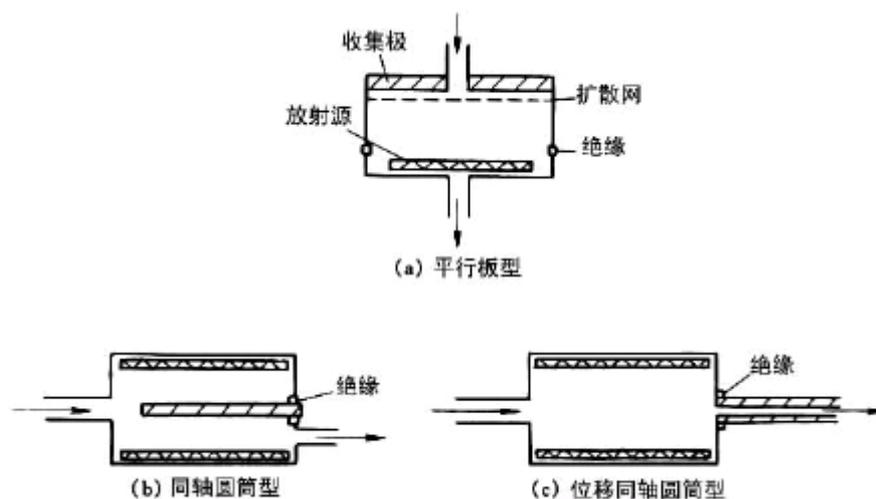


图 3-6-2 三种 ECD 池结构示意图

1. 平行板型

为早期使用的一种结构，因池体积太大等弊端，已基本被淘汰。

2. 同轴圆筒型

这是普遍采用的一种结构。与平行板型相比，相同面积的放射源箔，池体积可大为减小。要求从放射源至阳极的距离，应大于 β 粒子的射程。这样， β 射线可有效地与载气分子碰撞，将其电离， β 粒子本身亦变成热电子，产生最大基流。同时又可防止高速的 β 粒子碰撞至阳极，造成表面侵蚀。但此距离又不能太大。若距离太大，当窄的（约 $1\mu\text{s}$ ）低压（50V）脉冲加至阳极时，可能池中的电子不能完全被收集，特别是用 ^{63}Ni 源， N_2 作载气时，很容易出现此问题。而小直径的 $^3\text{H}_2$ 源，用 $\text{Ar}-\text{CH}_4$ 作载气时，则不易出现。因 ^{63}Ni 源与 $^3\text{H}_2$ 源相比，前者的 β 粒子能量大于后者； N_2 与 $\text{Ar}-\text{CH}_4$ 相比，前者使高能电子降低能量变成热电子的能力不如后者。文献已表明：对 100mCi 的 ^{63}Ni 源，如用 $\text{Ar}-\text{CH}_4$ 作载气，40V 脉冲高度

时, $<4\mu\text{s}$ 的脉冲宽度还能安全收集池中的所有电子, 而用 N_2 载气, 脉冲宽度必须大于 $20\mu\text{s}$ 才能完全收集。通常, 接填充柱的同轴型 ECD, 其池体积为 $2\sim 4\text{mL}$ 。

3. 位移同轴圆筒型

这是近年发展的一种较新结构。与同轴圆筒型相比, 相同面积的放射源箔, 池体积可更小。因阳极已从射线的发射区内移出, β 射线不大可能与阳极相撞, 故其池腔直径可更小。但还要考虑到以下两种情况: ①如何尽量减小粒子和放射源本身相撞; ②调整阳极移出的距离, 保证在脉冲宽度小时, ECD 池中的电子亦能完全被收集。 $75\text{mCi}^{63}\text{Ni}$ 源、池体积为 0.3mL 的 ECD, 在 N_2 作载气时, -50V 脉冲高度、 $0.64\mu\text{s}$ 的脉冲宽度即可完全收集池中的电子。近年毛细管柱的 ECD, 均是此结构。图 3-6-3 (a)、(b) 为两种微 ECD 示意图, 池腔体积分别为 $150\mu\text{L}$ 和 $100\mu\text{L}$ 。

另外, 按负空间电荷理论, 岛津 17-A 的“洁净”ECD, 使柱后流出组分不直接与放射源接触, 这样, 既可正常响应, 又可防止样品对箔的污染。特别是在分析一些较“脏”的样品, 如变压器油或动物组织中的农药时, 更为理想, 见图 3-6-3 (c)。

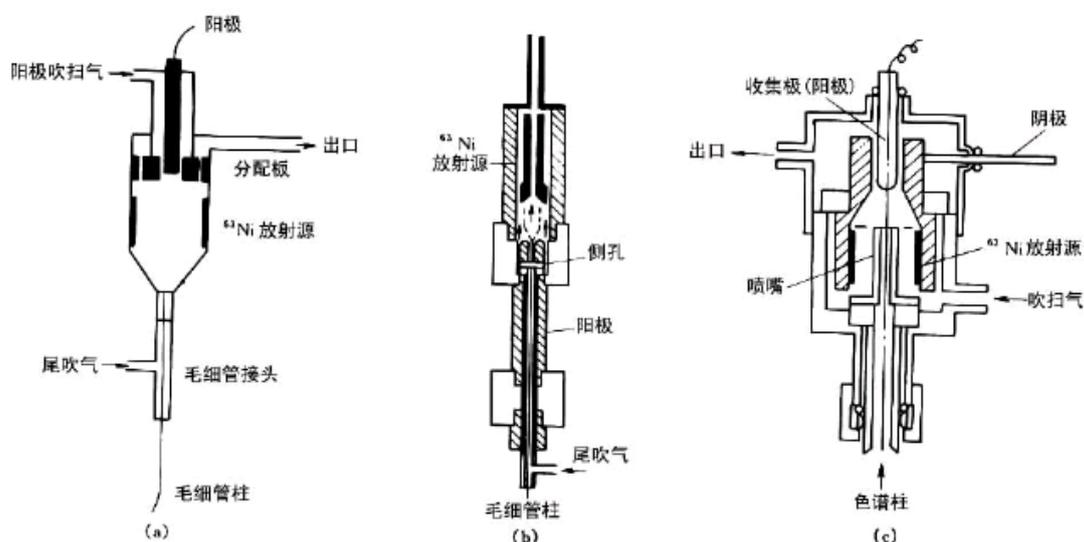


图 3-6-3 μ -ECD 和“洁净”ECD 示意图

(a) HP6890 系列气相色谱仪 μ -ECD; (b) Varian 3500 型气相色谱仪 μ -ECD; (c) “洁净”ECD

检测条件的选择

通常认为电子俘获检测器较难操作。但如果掌握了各种检测条件对 ECD 性能的影响, 应该是不难的。影响 ECD 线性和线性范围的因素已在上节讨论, 本节主要讨论影响 ECD 响应值

的因素: 载气种类、纯度和流速、色谱柱和柱温、检测器温度、电源操作参数。

一、载气种类、纯度和流速

1. 种类

N_2 、Ar、He、 H_2 均可作 ECD 的载气。 N_2 和 Ar 作载气时之基流和灵敏度均高于 He、 H_2 , 故填充柱时通常用 N_2 或 Ar/ CH_4 , 而不用 He 或 H_2 。

在同轴圆筒型恒电流方式 ECD 上, 测定了不同载气组成和不同参比电流时, 艾氏剂的灵敏度, 见图 3-6-11。参数 P 为参比电流和最大参比电流之比。由图可见, 在各参比电流下, 均是 Ar/5% CH_4 载气的绝对灵敏度最高, 纯 Ar 载气次之, N_2 载气最低。至 P 值接近 1 时, 三者灵敏度均急剧提高, 而线性范围下降。 N_2 载气的线性范围亦小于 Ar/ CH_4 。因 N_2 价廉,

又易与其他气相色谱检测器配合；对位移同轴圆筒型 ECD，N₂ 载气也可得到较高的灵敏度。所以常用 N₂ 作载气。

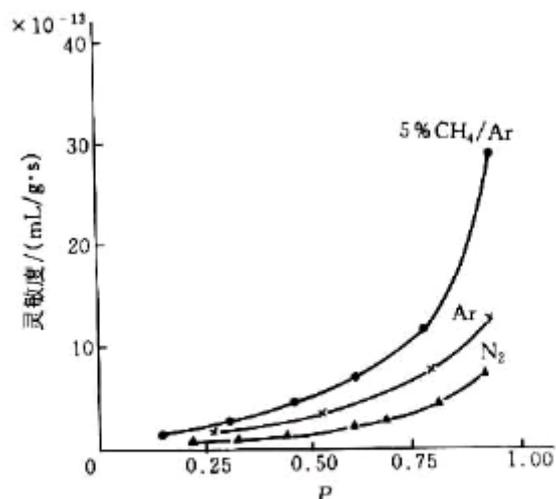


图 3-6-11 载气种类和参比电流对灵敏度的影响

当用毛细管柱，过柱载气流速很小（5mL/min）或需作快速分析时，可用 He、H₂ 作载气，尾吹用 N₂ 或 Ar/CH₄ 气。这时 ECD 的灵敏度取决于尾吹气的流速，但需注意，纯 He 同纯 Ar 一样，也易被激发成亚稳态，产生异常响应。故用 He 作载气时，同样要加入甲烷作猝灭剂，组成 He/CH₄ 混合气使用。还要注意，如 ECD 为 ³H₂ 放射源时，切忌用 H₂ 作载气。因 H₂ 可与 ³H₂ 交换，使 ³H₂ 大量流失，缩短检测器寿命。

2. 纯度

载气纯度直接影响 ECD 的基流或基频。图 3-6-12 为载气纯度对基流的影响。为保证 ECD 池的洁净，降低杂质俘获池中的自由电子，一般要求载气纯度在 99.99% 以上，还要外加净化器，以除去残留的氧和水。氧具有强烈的吸电子性，使基流下降。

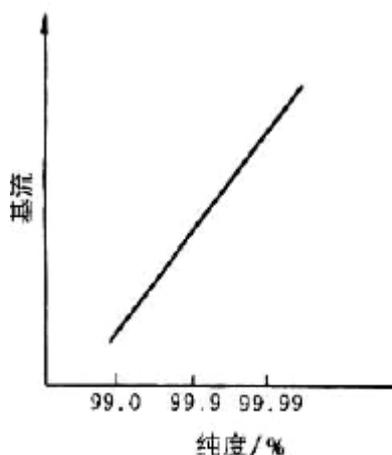


图 3-6-12 载气纯度对基流的影响

3. 流速

载气和尾吹气流速调节的目的和意义是不同的。前者主要从组分分离要求确定，通常填充柱 20~50mL/min，毛细管柱为 0.1~10/mL/min。后者在 ECD 中有三个作用。

(1) 为保持毛细管柱达一定的柱效，需加尾吹气，以减小谱带柱后变宽。表 3-6-11 为 $n=3000m^{-1}$ ， $t_R=5min$ 时，不同检测器体积和不同气体流速时，谱带变宽的百分数 (θ)。可以看出：同一色基流的影响谱柱，其后接的 ECD 池体积越大，为达相同柱效所需尾吹气流速越大。

表 3-6-11 不同池体积、不同流速对谱带变宽百分数 θ^D 的影响

气体流速/(mL/min)	池体积/ μ L			
	1500	8800	500	300
30	54	32	18	10
60	27	16	9	5
90	18	11	6	4

$$\textcircled{1} \theta = \frac{V_a \sqrt{n}}{t_R F_c}$$

(2) 保持 ECD 达饱和基流 I_0 (恒频率) 或稳定基频 f_0 (恒电流)。因 I_0 随通过检测器气体流速增加而增大， f_0 即随流速增加而减小，且两者均至一定值后达稳定，见图 3-6-13。

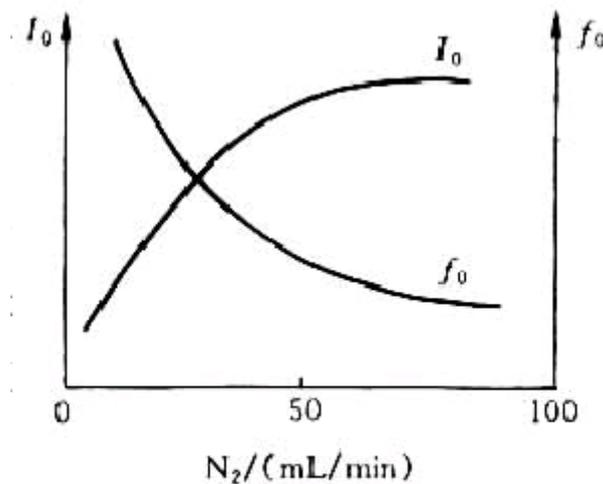


图 3-6-13 过ECD池流速对 I_0 或 f_0 的影响

(3) 由于 ECD 是浓度型检测器，峰面积反比于通过检测器的气体流速。但 ECD 的峰高不同于典型的浓度型 TCD。它随气体流速的增加而增大至最大值后，又随流速增加而下降。所以，在柱流速固定后，可通过调节尾吹气流速，使达最大响应。

总之，通过 ECD 池的气体流速对其性能的影响是复杂的，通常要对柱效、基流（或基频）和灵敏度三者兼顾，取一适中流速。不同型号仪器说明书中均有过 ECD 的最佳流速，可参照该推荐值，增、减约 2%~4% 的流速，以达到峰形变宽最小，灵敏度最高为最佳。对某些 ECD 有时仅变动 1~2mL/min，即可达目的。在恒电流方式中，线性范围随气体流速增加而略有增大。

二、色谱柱和柱温

色谱柱和柱温的选择原则是：既要保证各组分完全分离，又要保持 ECD 池洁净，不受柱固

定相污染。为此，应尽量选用低配比的耐高温或交联固定相；柱温尽量偏低。这样，在相同的柱温下，柱流失的绝对量比高配比、未交联固定相要少得多。同时，低配比柱达到相同分离度所需的柱温可降低，固定相流失又可进一步减少。

尽量不要选用含多卤原子的固定相，如甲基三氟丙基聚硅氧烷 (QF-1,OV-210)、聚三氟氯乙烯蜡 (Kel Fwax) 等。切忌用聚四氟乙烯管作连接管或色谱柱。它们均能使基流严重下降。

通常要求接 ECD 的色谱柱，其最高使用温度比接其他气相色谱检测器要低 50~140℃。

在程升过程中，柱温的变化对 ECD 的灵敏度和基线应无明显影响，但可能由于柱温的变化引起载气流速的改变，产生较小的基线漂移。

三、检测器温度

由于 ECD 的响应明显受检测器温度的影响，因此，检测器的温度波动必须精密控制小于 ±(0.1~0.3)℃，以保证响应值的测量精度在 1% 以内。另外，在比较同一化合物的响应值或最小检出量时，注意温度应相同。不标明温度的比较是欠妥的。

使用注意事项

ECD 使用中最重要的是始终保持系统的洁净；有了污染要及时发现、及时排除；为使定量准确，要注意防止 ECD 过载；还要注意安全。

1. 保持整个气路系统的洁净

ECD 对杂质十分敏感，故使用中每一环节均要考虑是否带入污染杂质。外来杂质进入 ECD 池，将出现两种异常：一是放射源表面污染，使放射源电离能力下降，从而使直流电压和恒频率方式 ECD 基流下降或恒电流方式中基频增高；二是杂质直接俘获 ECD 中的电子，使基流下降或基频增高。两者最终均导致灵敏度降低。

具体的保洁措施是：

(1) 系统气密性好 通过气密性实验，确保从气源至检测器出口的整个气路系统气密性好，无空气漏入。

(2) 气体纯度高 载气及尾吹气均应用纯度大于 99.99% 之纯气，或大于 99.999% (以上) 的高纯气。

(3) 隔垫流失小 进样口隔垫应用耐高温垫。使用前，可放在柱恒温箱中于 250℃ 下老化 8~12h，甚至再用溶剂萃取，然后使用。

(4) 汽化室洁净 汽化室中玻璃棉及玻璃插管应定期更换。

(5) 柱流失小 色谱柱应在比实际使用温度至少高 25℃ 的温度下充分老化，低柱温使用。

(6) 样品洁净 “脏样品” 应作净化处理。溶剂应用二次蒸馏的烷烃、芳烃或一氯烃。

(7) 毛细管柱两端洁净 当汽化室或检测器温度高时，可能使毛细管柱外的聚酰亚胺涂层分解成挥发性组分进入 ECD 池，为此，可用低温火焰，如丁烷打火机将其烧掉，以保持柱两端洁净。

(8) 检测器温度高于柱温 10℃ 以上。

(9) 保持吹扫气 暂时停机时，保持少量吹扫气通过 ECD。

2. 检测器污染及其净化

可据下述迹象之一判断 ECD 可能污染：

(1) 直流和恒频率方式 ECD 基流下降或恒电流方式基频增高。如 HP6890 气相色谱仪 ECD, 设计值是 100~600Hz 基频为洁净; 实际判断时, 通常认为大于 500Hz 即可能有污染;

- (2) 噪声增大, 信噪比下降;
- (3) 基线漂移变大;
- (4) 线性范围变小;
- (5) 出负峰, 通常是在大峰后有负峰。

对已经污染之 ECD, 操作者可用以下实验室简便净化 ECD 法之一处理之。

(1) 热清洗法 通常轻度污染常用此法。首先确保气路系统不漏和无污染 [(2)、(3) 法同]。然后, 卸下色谱柱, 用闷头螺帽将柱接检测器的接头堵死。调 N₂ 尾吹气至 50~60mL/min, 升检测器温度至 350℃左右 (⁶³Ni 源), 柱温 250℃, 保持 4~8h。最后, 冷至通常操作温度, 观察基频是否下降至正常值。如有效但还不够, 可重复处理之。

(2) 热水蒸汽洗 换上洁净的汽化室插管, 将原柱卸下, 换上一根洁净的短空柱, 通 N₂ 气, 保持通常流速。升检测器、汽化室和柱温分别为 300~350℃、200℃和 150℃。用微量注射器从进样口注入去离子水 50~100μL, 连续注射, 共注射 10~20 次。若原接毛细管柱, 即换一根未涂固定液的短毛细管柱, 每次注入 10~15μL, 共注射 50~100 次。这样, 利用热水蒸气流清洗 ECD 池。该法对大多数污染均可清除。但操作麻烦 (若用自动进样器可减轻一些工作量), 占用时间长, 清洗一次需 1~2 天, 近年已较少使用。

(3) 氢烘烤 这是近年较常用的方法。只需将载气或尾吹气换成氢气, 调流速至 30~40mL/min。汽化室和柱温为室温, 将检测器升至 300~350℃, 保持 18~24h, 使污染物在高温下与氢作用而除去。氢烘烤毕, 将系统调回至原状态, 稳定数小时即可。

如以上各法均无效, 即需与生产厂联系处理。

3. 防止 ECD 过载

在色谱分析中可能因进样量大 (或样品浓度大), 出现往过载或检测器过载。一般 4mm 内径填充柱可容许每个峰最大达 0.5~1mg, 内径为 0.25mm 的 WCOT 柱为每峰小于 (2~5) × 10⁻⁸g。在用 ECD 作环境样品中痕量污染物分析时, 每峰样品量为 10⁻⁸~10⁻¹³。这当然不会引起柱过载, 但对线性范围窄的 ECD, 则很容易达响应饱和。其表现为峰高不再增加 (或增加较小), 而半峰宽增大。此亦称 ECD 过载。显然, 它必将给定量带来很大的误差。这时, 必须用溶剂将样品稀释至 ECD 的线性范围以内, 再测定之。

4. 注意安全

放射性 ECD 中有放射源, 为防止放射性危害, 使用中应注意:

- (1) 检测器出口应用金属或聚乙烯管通至室外, 于避风、雨及非人行道处;
- (2) 经培训并有处理放射性物质许可证者, 才可拆卸 ECD, 否则不得拆卸;
- (3) 按正规要求, 至少每 6 个月要进行一次放射性泄露检测。