



便携式气相色谱仪工作原理及特点

张云 景士廉*

(北京东西分析仪器有限公司 北京 100085)

摘要 环境化学的特殊需要, 决定环境分析、检测仪器的特征。近年来, 随着环境科学的发展, 适应这种要求的环境分析检测仪器也得到了长足进展。其中, 机动灵活的便携式气相色谱仪的研制与应用, 引起了广大环境分析化学工作者的高度重视。不同检测原理的检测器, 决定了各种便携式气相色谱仪的性能。本文从检测器检测原理出发, 分析几种常用便携式气相色谱仪的主要特征, 以便从事环境分析化学工作的科技工作者, 根据实际工作要求, 选气相色谱仪时参考。本文简要介绍, 配备热导池检测器 (TCD)、氢火焰检测器 (FID)、电子俘获检测器 (ECD)、光离子化检测器 (PID)、氩离子化检测器 (AID)、表面声波检测器 (SAW)、氮离子化检测器 (HID) 的便携式气相色谱仪性能。

关键词 色谱 气相 检测器

Characterizations of Various Portable Gas Chromatographs

X O Lee Y Zhang S L Jing*

(Beijing East and West Electronic Technology Institute Beijing China 100085)

Abstract Characterizations of environmental analysis and detection depend on the special needs of environmental chemistry. Recently, the instrumentations in the field of environmental analysis and detection have being developed very fast. Among them, the developments and applications of the portable gas chromatographs have been paid very much attention to, by scientists and technicians in the field of environmental chemistry. The different working principles decide different performances of portable gas chromatographs. Therefore, authors have discussed the major characterizations, including the working principles of several portable gas chromatographs in common use. The detectors in use are TCD、FID、PID AID and SAW. The purpose of the paper is to provide scientists in the instruments according the needs of their own research work.

Key Words Chromatograph Gas Detectors

环境分析监测仪器发展的动力来自环境科学的需要。环境科学的特征决定了环境分析监测仪器的特点。随着环境科学的发展, 要求分析监测的是大量基体中浓度越来越低的化学物质; 环境污染物中相当大的一部分具有很强的时间性和空间性; 化学结构类似的化合物往往对环境污染会有不同的影响。因此, 研制灵敏度高、分辨力强、速度快, 性能价格比好的分析检测仪器, 是环境分析、检测仪器研制、开发工作者致力解决的重要课题。具有机动、灵活性的便携式气相色谱仪就是适应这种要求而诞生和发展的。便携式气相色谱仪的主要性能取决于它使用的检测器, 因此, 本文从检测器的性质阐述、分析几种常用便携式气相色谱仪的主要特征, 以便广大从事环保事业的科技工作者根据实际工作需求, 选择仪器时参考。

*通讯作者



一、热导检测器气相色谱仪

热导检测器 (TCD, thermal conductivity detector) 是利用被测组分和载气热导系数不同而响应的浓度型检测器, 它是整体性能检测器, 属物理常数检测方法。热导检测器基本理论, 工作原理和响应特征, 早在上个世纪六十年代就已成熟。由于它对所有的物质都有响应, 结构简单, 性能可靠, 定量准确, 价格低廉, 经久耐用, 又是非破坏型检测器。因此, TCD 始终充满着旺盛的生命力。近十几年来, 应用于商品化气相色谱仪的产量仅次于 FID, 应用范围较广泛。

与其它检测器相比, TCD 的灵敏度低, 这是影响它应用于环境分析与检测的主要因素。据文献报道, 以氦作载气, 进气量为 2mL 时, 检出限可达 ppm 级 (10^{-6} g/g)。因此, 使用这种检测器的便携式气相色谱仪, 不适于室内外一般环境污染物分析与检测。大多用于污染源和突发性环境污染事故的分析与检测。

二、氢火焰气相色谱仪

氢火焰检测器 (FID, flame ionization detector) 是利用氢火焰作电离源, 使被测物质电离, 产生微电流的检测器。它是破坏性的、典型的质量型检测器。它的突出优点是对几乎所有的有机物均有响应, 特别是对烃类化合物灵敏度高, 而且响应值与碳原子数成正比; 它对 H_2O 、 CO_2 和 CS_2 等无机物不敏感, 对气体流速、压力和温度变化不敏感。它的线性范围广, 结构简单、操作方便。它的死体积几乎为零。因此, 作为实验室仪器, FID 得到普遍的应用, 是最常用的气相色谱检测器。

FID 的主要缺点是需要可燃气体-氢气、助燃气体和载气三种气源钢瓶及其流速控制系统。因此, 制作成一体化的便携式仪器非常困难, 特别是应对突发性环境污染事件的分析与检测就更加困难, 因为它需要点“一把火”, 增加了引燃、引爆的潜在危险性。上海精密科学仪器有限公司推出的 GC190 微型便携式气相色谱仪, 主要特点是, 柱上加热; 温度范围为, 环境温度至 $250^{\circ}C$; 微型 FID 检测器, 灵敏度达 5×10^{-11} g/s; 线性范围 10^5 , 氢气作载气 [1]。以氢气作载气主要问题是, 调节载气流量时, 无法控制氢火焰稳定性。

三、电子俘获检测器 (ECD) 电子俘获检测器 (ECD) 是卤代烃等电子亲和势较高化合物的选择性检测器, 灵敏度高。但它使用放射性同位素 ^{63}Ni , 根据我国相关法律, 不宜制成随意移动的便携式气相色谱仪 [2] [3]。

本文介绍的重点是自上个世纪八十年代迅速发展起来, 在西方科学技术发达国家得到广泛应用, 目前我国尚未得到很好应用的便携式气相色谱仪, 它们使用的检测器是光离子化检测器 (PID, Photo ionization detector)、氩离子化检测器 (AID, Argon ionization detector)、表面声波检测器 (SAW, Surface Acoustic Wave)。

四、光离子化痕量检测、分析技术

1. 光离子化痕量检测、分析技术及其光源的发展

Lossing 和 Tanaka 等人在 1955 年首先阐述了光离子化的原理, 当光子能量高于受辐照物质

分子的电离能时,该物质可以被电离。1957年 Robinson[4] 首先将此原理用于实际气相色谱检测器,1961年, Lovelock [5] 在对色谱分析技术的各种离子化技术的评论中,把光离子化检测器 (PID) 与氢火焰离子化检测器 (FID) 相比较,显示出 PID 是相当有前途的检测方法。Sawyer 对气体放电的研究表明,使用惰性气体放电可以有效地限制放电的辐射波长,使输出光辐射主要为惰性气体的共振谱线,因此当时的 PID 光源大多使用 Ar 或 He 气放电。早期的 PID 光源与离子化池并不分开,而是在同一空间进行。虽然 Lovelock 发现放电光源中,置入空心阴极时放电效率和稳定性都有显著的提高,但由于高效共振辐射出现在低气压下,而被分析物质离子化检测的最大灵敏度则在一个大气压左右,这使紫外光源和光离子化池都不能工作在最佳状态,因此在六十年代 PID 的研究与应用发展缓慢。

七十年代中期,人们终于找到了一种材料,无论是光学、机械,还是化学物理性能都适于真空紫外光学元器件的制造。1974年 Sevcik 和 Krysl[6] 首先使用氟化物晶体作窗口材料将紫外光源与离子化池分开,使紫外灯在近真空状态下放电,而保持电离室在一个大气压下工作,灯的真空紫外辐射几乎无损失地进入电离室,两者都工作在最佳状态。这样的设计使 PID 在检测能力上提高了几个数量级,进入实用阶段。这以后,光离子化技术迅速发展起来。

1976年, Driscoll[7] 设计的光离子化检测器首先由美国 HNU 公司推向市场,它对芳香族碳氢化合物、卤族有机化合物的检测灵敏度超过 FID 50 倍,线性范围达 7 个数量级。稍晚一些时候问世的是加拿大 Photovac 公司的超高灵敏度有毒气体分析仪。1983 年光离子化技术被美国国家环保局 (EPA)、美国职业安全与健康局 (NOSHA) 和美国职业安全与健康研究所 (NIOSH) 定为具有法律仲裁效力的环境中有毒物质的分析检测方法 (EPA methods 501、502.2、503、506、602、8020、T015、EPA method_21 等)。

2. 光离子化检测器使用的真空紫外光源的种类

关于光离子化检测器灵敏度的报导可分为两种。一种是 PID 检出限比 FID 低 5—50 倍,另一种低 10—100 倍。其原因讨论如下:

光离子化检测器的辐射源也分为两类。一类为直流气体放电管,由玻璃外壳,金属电极,真空紫外透明的晶体窗口组成。放电管内部,充以适当的工作气体,参见图 3-2。光源的发光是由两个金属电极间的高压放电激发工作气体发光。这种类型的放电管设计复杂,主要目的是避免金属电极遭受离子的轰击而损失。这一过程称为溅射。这种离子轰击溅射出的金属往往沉积在晶体窗口的内表面,减少了窗口的透明度,从而降低了使用寿命。例如美国 HNU 公司设计的气体放电灯,把气体放电形成的高密度光子限定于放电管内部中心处的毛细管内,即强制限定了离子流从一个电极到另一个电极的途径。在这种形式的放电管中,毛细管内是很高密度的离子流,但在电极表面是较低的离子流密度。这种设计的真空紫外光源,实际上是一“点光源”,它由毛细管横截面向外发光。这就造成了离子化池内,垂直于光辐射方向的横截面上,光强度沿径向分布极不均匀,中间部分光通量密度高,周边部分低。这就在光离子化池内形成了较大的死体积。这种结构的光离子化池,另一个弱点是不能以空气作载气。只要样品中,有痕量的氧存在,就显现出强烈的淬灭效应。这是因为氧的电子亲和势较高 (2.3eV),光离子化产生的电子,附着于氧原子上,形成负氧离子,在相同电场作用下,它的迁移率大大低于电子。与电子相比,在到达电极之前,具有更大的几率与一个带正电的离子重新结合,或者在检测之前已移出离子化辐射区域。因此这种结构的光源器件,若用空气作载气的话,淬灭是一个严重问题。相对而言,检测灵敏度也较低。

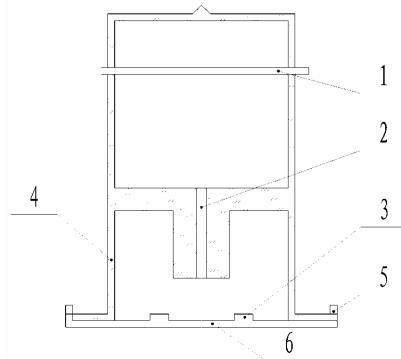
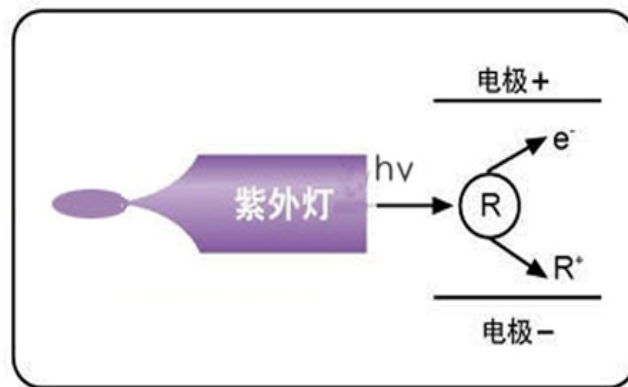


图 4-1 光离子化检测器

- 1、真空紫外无极气体放电光源；2、电感线圈；3、光离子化室；4、离子收集电极；
5、进出气接头；6、屏蔽罩

另一种辐射光源是北京东西分析仪器有限公司生产的 GC-4400 型 便携式光离子化气相色谱仪使用的无极气体放电管，详见图 4-2。这种真空紫外放电灯，光源内部没有电极，因此，光源寿命长，不存在阴极溅射问题。工作时，放电管中的工作气体是在整个管子的横截面上激发的。辐射强度在垂直于辐射光进入样品池的平面上是均匀的，其波长为 1165Å 和 1236Å。因而样品池中不存在死体积，从而增加了检测器灵敏度，也极大地减少了载气中氧的淬灭现象，所以可以以空气作载气。



真空紫外光源及光离子化检测原理

图 4-2

3. 各种光离子化检测仪器的优缺点

基于上述两种光离子器形成了三种各具特色和不同应用领域的光离子化仪器。

3.1 VOC 监测仪或称光离子化有机挥发物检测仪

典型代表产品是美国 Rae systems 推出的 PGM 系列、PE Photovac's 2020、英国离子科学公司的光离子化有机挥发物检测仪。它们的特点是体积小，重量轻，响应时间短，无需任何化学试剂和载气就可进行直接检测。主要用于复杂环境污染综合快速评价，而无需了解污染组分的细节；突发性环境污染事故的评估；污染源的跟踪与调查；车间、工作场所、室内空气质量检测；石油化工领域地下管线、有机挥发物储存罐微小跑冒滴漏查找；空气净化设备净化效率检查及个人防护等。主要缺点是没有分析能力。所得的结果，只是有机挥发物的粗略估计，不知所测化合物的种类与组成；由于所测气体各组分响应因子不同，因此两个同样的测试结果，不能说明两者浓度

相同，除非是已知化合物的检测。

3.2 便携式超高灵敏度光离子化气相色谱仪

典型的代表产品是北京东西分析仪器有限公司生产的 GC-4400 型 便携式光离子化气相色谱仪。

由于光离子化检测器使用图 4-2 所示的真空紫外无极气体放电灯，因此具有灵敏度高，检出限低，可进行 ppb 级痕量气体分析与检测。与（三—3.1 节）所述 VOCs 分析仪相比，由于它配备了色谱柱，因此具有普通气相色谱仪一样的分析性能，具备定性、定量分析能力；换句话说，它可以测定混合气体中所含各种组分，给出各种组分的含量。与配备 FID（火焰离子化检测器）的气相色谱仪相比，它体积小、重量轻、灵敏度高、可在现场进行清洁环境中痕量气体分析，并且无需氢气和助燃气体，只以空气作载气，属于非破坏性、本质安全型仪器。主要应用于环境保护、劳动卫生、商品检验、石油化工、公安、国防等领域，痕量气体定性、定量分析。

3.3 控温型光离子化气相色谱仪

典型代表产品是美国 HNU System Inc. 的 Driscoll 等研制的 Model 501-B & 301-B 自动气相色谱仪。它所使用的是图 2-1 所示的真空紫外光源。由于它增加了程序升温控制系统，因此它不仅可以进行气体样品分析，还可以进行高沸点及半挥发性化合物样品分析。适用范围较宽广，要求使用高纯氮作载气。由于增加了加热控温系统，体积、重量和能耗有较大幅度增加，多应用于实验室和有市电供应场所，其灵敏度低于（三—3.2 节）所述气相色谱仪 10 倍，但高于配置 FID 的气相色谱仪。

4. 国产便携式光离子化气相色谱仪产业化生产现状

我国研究、开发光离子化分析检测及其应用技术已有十六、七年的历史，形成了一系列科研成果 [8] [9] [10]，但由于种种原因，始终未能实现商品化生产。北京东西分析仪器有限公司已成功开发并产业化生产出具有我国自主知识产权的 GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪，获得 2005 年度 BCEIA 金奖和科技部创新基金重点支持（立项号：05C26211100048）。见图 4-3：

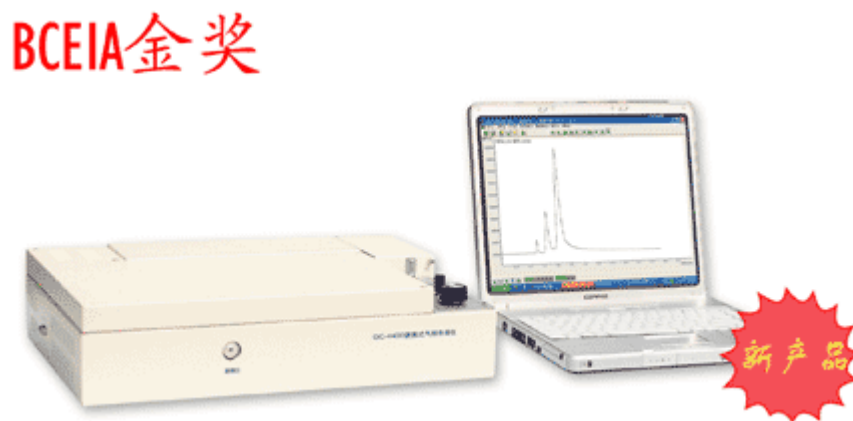


图 4-3 GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪

4.1 检测原理

该仪器使用一只具有 10.6eV 能量的真空紫外无极放电灯作为光源。这种高能真空紫外



辐射可使空气中大多数有机物和部分无机物电离，但仍保持空气中的基本成分如 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 不被电离（这些物质的电离电位大于 10.6eV）。被测物质的成分由色谱柱分离后进入离子化室，经过真空紫外无极放电灯照射电离，然后测量离子电流的大小，就可知道物质的含量。物质的种类根据色谱柱保留时间定性。

4.2 便携式光离子化气相色谱仪要特点

- a. **灵敏度高、检出限低。**可检测浓度低达 0.3ppb 或更低浓度的气体，无需化学前处理或予浓缩，直接进样分析，结果准确、可靠。
- b. **线性范围宽。**既可以进行痕量气（汽）体分析，又可以进行浓度高达几百 ppm 气（汽）体分析。
- c. **仪器重量轻。**机动灵活，尤其适于环境污染事故应急监测和现场分析
- d. 与通常使用的带有氢火焰检测器（FID）的气相色谱仪不同，它**无需氢气、助燃气体和高纯氮气，只使用普通空气。**
- e. 无需化学前处理、浓缩、富集、吸附-热解析，直接进样分析，结果准确、可靠。
- f. 水中有机挥发物分析，无需吹扫-捕集装置，顶空取样直接进样检测。
- g. 非破坏性检测，可进行二次分析。
- h. 本质安全。

4.3 便携式光离子化气相色谱仪主要用途

环境保护、居室内空气污染监测、食品安全、防化与反恐战争、航空与航天等一切要求进行痕量气（汽）体分析的部门。可检测的主要化合物如下：

环氧乙烷、氯乙烯、氯乙烷、苯、甲苯、二甲苯、乙烷、烷烃（直到辛烷）、异戊二烯、乙烯、丙烯、丁烯、二氯甲烷及其它氯甲烷类，轻质氯苯类、硫化氢、轻质硫醇类、有机硫（直至二甲基二硫）、丙酮、甲基乙基酮、肼、磷化氢、乙醛、醛类（直至己醛）、乙二醇醚类、氟氯烃类（氟里昂）、异氰酸甲酯、氯乙烷类、环己酮、丙烯酸乙酯、轻质醇类等。

这里所列举的化合物只是使用本仪器可检测的部分化合物，并非全部。原则上，使用本检测器可检测电离电位低于 10.6eV 的气（汽）体化合物达几百种。

五、氩离子化便携式气相色谱仪⁽¹⁾

氩离子化检测器（Argon Ionization Detector, AID），也是一种本质安全型、非破坏性检测器，利用它易于制成便携式气相色谱仪，近年，有商品化仪器问世。氩原子有两条共振能级，分别为 11.83eV、11.62eV 和两种亚稳态，又称激发态，它们的能量为 11.72eV、11.53eV。因此，可以检测 PID 不能检测的某些化合物，例如 1-1-1-三氯乙烷、四氯化碳、甲醛等化合物。

(1): 另文专述。

1. AID 的结构和工作原理

AID 结构通常有平行板式和同轴式两种，平行板式 AID 结构示意图 5—1 [11]：

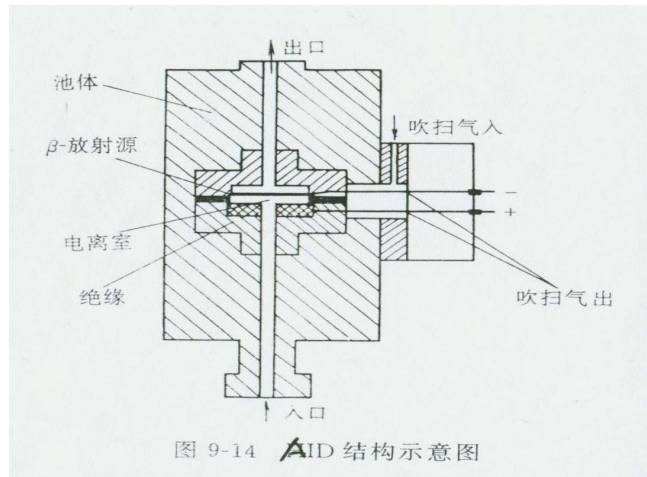


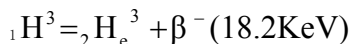
图 9-14 AID 结构示意图

图 5—1

在池体中心的绝缘材料中安放两个电极，负极内接放射源，外接负直流高压电源；收集极为阳极，外接微电流放大器。

氩离子检测器使用氩（β衰变）放射源，与 ECD 一样，是用于便携式光离子化气相色谱仪主要困难「2」「3」。氩（β衰变）放射源使氩原子激发、电离，形成一定的氩离子流，当样品气体 AB 加入后，离子流增加，在高压电场作用下，经放大后输出信号。激发氩原子的是氢的放射性同位素氩，其化学、物理性质与 H_2 气极相似，可以以金属钛或钪进行固定，制成氩—钛或氩—钪 β 射线放射源。这是因为金属钛和钪在高温下（800℃以上）大量释放内部吸附气体；温度降低时，又具有强烈吸收气体的性质。在真空技术中，人们就是利用这一原理制成超真空抽气泵—钛泵。同样，利用这一原理把氩气固定于两种金属中，制成氩—钛和氩—钪 β 射线放射源。最高使用温度分别为 225℃和 325℃；否则，有释放氩气的危险。氢的放射性同位素 3_1H 属 β 衰变，半衰期为 12.4 年。

3_1H 核衰变反应方程式如下：



母核 3_1H 衰变为子核 3_2He ，并发射 β 射线，粒子能量为 18.2KeV。

2. 优点

由上述 Ar 离子化检测器工作原理的分析得知，它的主要优点是，除光离子化检测器可检测的化合物外，还能检测电离电位在 10.6—11.6eV 之间的化合物。

3. 驱弊为利

a. 采用吸附—热解析

为了克服氩离子检测器放射源使氩原子激发、电离，形成的氩离子流决定的先天不足，即较高的背景、高漂移、高噪声、高检出限的不足，使其能在便携式色谱仪中得到应用，并具有 ppb 级有机挥发物分析能力，驱弊为利。必需采用吸附—热解析办法，对样品富集。即用进样泵，将大量的样品气体，抽进吸附介质中，对气体中的有机挥发物进行富集，抽进样气的多少取决于样品中被测物质的浓度和检测器的检测限。上述 Ar 离子检测器检出限为 ppm 级；若进行 ppb 级检测，富集因子起码要达到 1000 倍以上，然后使富集管急剧升温至 500℃，释放出富集的待分析的物质，以载气吹扫进入色谱柱进行分析。



b. AID/ECD

Ar 离子检测器固有的高背景值的缺点，也可以变弊为利。即用一个检测器即可以作 Ar 离子检测器使用，又可以作**电子捕获检测器（ECD）**使用。有些用户误认为 AID/ECD 是两个不同的检测器，其实是一个检测器，起两种不同作用罢了。只要按一下转换开关，转换成为另一种不同的检测电路，便可以进行卤族等电子亲和势较高的有机物的检测，但是，它毕竟不是专用的 ECD。与专用的 ECD 相比，可以预计它的线性范围会更窄（专用的 ECD，线性范围为 10^3 ），灵敏度也低。

c. 使用普通的色谱柱

驱弊为利的第三点是点是可以使用普通的色谱柱，不像光离子化检测器那样，要求低淋溶的高质量色谱柱。这是因为前者使用了高富集因子，色谱柱分离和检测器检测的实际上都是 ppm 级化合物。

4. 吸附—热解析技术应用要点

a. 优点

提高检测器的灵敏度，降低检出限的潜力是有限的。因而，提高检测灵敏度的另一种替代方法——吸附—热解析技术应运而生。

这种技术可以对大气或水中有机挥发物进行浓缩和富集。对于大气中的有机挥发物，可以用抽气泵直接把样品抽进吸附管富集；对于水或固体废弃物中有机挥发物，可以利用惰性气体吹扫液体或固体，在吸附管中富集，通过加热的方法，把经过富集的待分析样品转移到气相色谱中。利用这种技术，可以获得很高的浓缩效果，从而提高了分析对象的检测灵敏度。

b. 应用要点

为了保证利用这样技术获取分析数据的质量，首先要注意被分析组分在吸附管中填料上的柱容量。它不仅与被分离组分的色谱行为有关，而且也随样品中其它组分的多少及它们的色谱行为有关。其次，在热解析过程中，被吸附的化学物质在高温下，相互间会发生复杂的化学反应，造成分析结果谬误，不掌握这些性质，就无法最大限度地利用吸附填料，获取最佳的效果。对于痕量定性、定量分析来说，操作技术条件要求较高，最好经过予实验后进行正式分析。

应指出的是吸附—热解析技术所解决的问题是有限的。根据文献报导，当**富集因子大于 500 倍**时，会给分析结果带来较大误差，几千倍的富集因子会使分析结果失去定量意义。特别是吸附剂经过吸附—热解析多次反复使用，样品的回收率也随之变化。一般说来，吸附管使用寿命依使用条件而变。

不同分析物质要求选用不同的吸附介质和不同的热解析温度。表 4-2 给出了不同分析样品所需吸附剂和热解析条件，仅供读者参考。

表 4-2 各种化合物组分的沸点及适用的采样管、冷阱吸附剂

分析组分的沸点	取样管吸附剂	冷阱吸附剂	用途
---------	--------	-------	----



400℃以上	玻璃棉	玻璃棉	C ₂ 以上的正构烷烃、农药、PCB
100—400℃	Tenax GC	Tenax GC	C ₇ — C ₂₆ 正构烷烃，除苯以外的芳香烃化合物，四氯乙烯等卤代烃、醚
50—200℃	Chromosorb 102/106 Porapak N	Chromosorb 102/106 Porapak N	Chromosorb 102: 卤代烃（除 CH ₂ Cl ₂ ，CH ₃ Cl） Chromosorb 106: C ₅ —C ₁₀ 正构烷烃； Porapak N: 丙烯腈等腈类化合物
-30—80℃	Sphero carb(扩散吸附) 活性炭（泵吸）	Sphero carb 或 Chromosorb 102/106	挥发性物质（CS ₂ 、CH ₃ Cl、CH ₂ Cl ₂ 、乙醇，C ₃ —C ₅ 正构烷烃，丙酮，Vinyl chloride, ethylene oxide）
-30℃以下	分子筛 carbosieve	分子筛 carbosieve	SF ₆ ，N ₂ O，丁二烯，C ₁ —C ₃ 正构烷烃

5. 应用注组意事项

氦离子化便携式气相色谱仪的检测器使用氡（β衰变）放射源，无论是生产、销售、使用，须遵守我国相关法律、法规[2] [3]，申请领取许可证；具有符合国家环境保护标准、职业卫生标准和安全防护要求的场所、设施和设备；须具备报废后处理能力或者可行的处理方案。

六、氦离子化气相色谱仪

氦（He）离子化检测器是唯一的本质安全型、非破坏性的通用检测器。由于 He 的电离电位、共振电位、亚稳态电位都较高（分别为 24.6；20.96 和 21.20；19.80 和 20.96eV），它可以检测除氦以外的所有有机和无机气体，特别适合永久性气体分析。它的工作原理与氦离子检测器相同，这里不一一赘述。需说明的是这种检测器主要用于永久气体，例如氧的分析。尚未见有商品化便携式气相色谱仪应用这种检测器。

七、表面声波检测器⁽²⁾

7.1 表面声波传感器历史

表面声波传感器（SAW，Surface Acoustic Wave）是一种建立于高频机械振荡器基础上的一种传感器件，它可以提供一种简单、灵敏检测物质的化学、物理性质方法。

表面声波技术最早于 1965 年 White 和 Vollter[12]研究“手指交叉形”（IDT，Interdigital transducer）传感器时发现的。把一个手指交叉形电极，镀在一块压电晶体表面，就可以激励机械

(2): 另文专述。

弹性波，其中有瑞利表面波 (Rayleigh) 表面波。这种器件，最早用于射频信号处理，其中包括射频信号的产生，延迟和滤波。由于表面声波器件对周围环境特别敏感，其设计者和使用者必须精心屏蔽它，消除它的物理效应。非常有趣的是，一种声音，对一个人是噪声，对另一个人可能就是信号。对于物理学家，特别是电子工程师非常棘手的技术难题，但却成了分析化学家研究利用的热门课题。自从上个世纪七十年代，人们就开始研制各种物理的和化学的、具有高度敏感性的表面声波传感器。

7.2 表面声波传感器工作原理

表面声波的辐度和传播速度都可以用于监测器件表面介质的化学、物理性质。应用较多的是传播速度，因为在电子学中表面波传播速度可以以较高的精度测量 (10^{-7})；而辐度测量精度为 10^{-3} 。精度速度的变化，可以转变为频率的变化。在这一方面表面声波器件类似于石英晶体微量天平 (QMB, quartz crystal microbalance)。为了更好地理解表面声波器件工作原理和它的特性，我们把它与石英晶体微量天平做一比较。

石英晶体微量天平由一块石英压电晶体与电极构成。当一随时间变化的电压加在电极上时，晶格经受位移，产生弹性波，从晶体的一边，传到另一边。波速和振荡频率与晶体表面接触物质的密度和质量有关 [13]：

$$\Delta f = -2.3 \times 10^6 F^2 \Delta M / A \quad (1)$$

这里 Δf 是频移 (Hz)，它与质量变化有关； F 是晶体的固有谐振频率 (MHz)； ΔM 是晶体表面质量变化 (g)， A 是晶体的表面积 (cm^2)。当晶体表面镀附一层吸收介质时，石英晶体微量天平可以制成化学传感器。石英晶体微量天平传感器的灵敏度是一个放射性函数，最大灵敏度出现在器件中心，并向周边降低。

表面声波传感器也要求使用一块压电晶体，但与石英晶体微量天平传感器不同，电极制在压电晶体的同一面，形状为手指形交叉形 (IDTs)。当一个随时间变化的电压加上之后，晶格经历一种机械变形，它只限定于晶体表面一个特定区域，形成表面声波，如图 7-1 所示。在图 7-2 所示

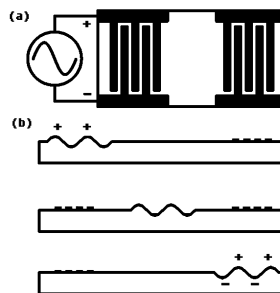


图 7-1 表面声波在表面声波延迟线上的传播 (a) 顶视图 (b) 侧视图

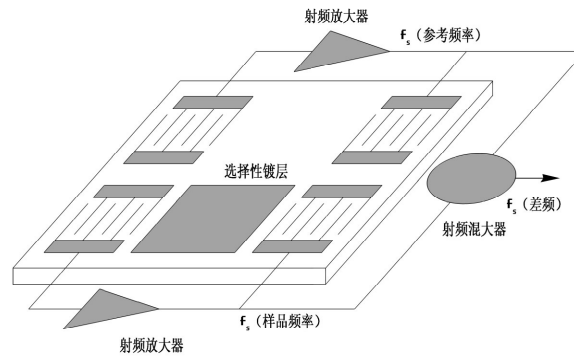


图 7-2 表面声波传感器工作原理

的延迟线结构中，实际上是一对传感器，组成两个表面声波延迟线，并制作在同一块基质上。每一套表面声波延迟线，都由发射器和接收器组成。表面声波延迟线手指交叉形电极作为发射器，发射表面声波，另一套手指交叉形电极作为接收器，把表面声波变成电信号。在图 7-2 所示的传感器表面镀一层非传导的、各向同性的聚合物薄膜。其响应特性如方程 2 所示：

$$\Delta f = (K_1 + K_2) \rho h f_o^2 - K_2 h f_o^2 (4\mu / V_R^2) [(\lambda + \mu) / (\lambda + 2\mu)] \quad (2)$$

这里 K_1 、 K_2 是石英基质材料常数； V_R 是瑞利波传播速度； h 是膜的厚度； ρ 是密度； μ 是膜材料的剪切模数， λ 是朗伯 (Lamb) 常数； f_o 是器件的固有频率。方程的第一项是由质量加载引起的频移；第二项描述了膜的弹性对共振频率的改变。如果镀层是一种软的、橡胶样的材料，那么对频率变化的贡献是很小的，方程 (2) 中的第二项可以忽略不计。若石英晶体为 ST 切割，计入其材数常数，那么方程 (2) 简化为：

$$\Delta f = -1.26 \times 10^6 f_o^2 h \rho \quad (3)$$

因为镀层的厚度和密度的乘积等于单位面积的质量。方程 (3) 类似于方程 (1)。

表面表面声波传感器和石英晶体微量天平 (QMB) 恰似一个硬币的两个面。两者都是高频、压电晶体器件，它的表面对质量 (或密度) 变化都很敏感。实际上，一个表面声波传感器和一个具有类似频率的石英晶体微量天平相比较，石英微量天平具有更大的质量灵敏度 (~2 倍) 和更低的噪声。可是石英晶体微量天平的谐振频率是由晶体的厚度决定的，实际应用的工作频率的上限是 10-20MHz。表面声波传感器却没有这一限制。实际应用的工作频率可达 GHz 量级。由公式 (3) 可以看出它的灵敏度是随晶体固有频率 f_o 的平方而增加的，具有更高的灵敏度。其次，随着频率的增加，器件几何尺寸减少，造价更加低廉，更低的检测限，更适合于便携仪器使用。还有，与石英微量天平灵敏度显现的放射性函数相比，表面声波传感器的灵敏度，在晶体表面是均匀的。最后表面声波器件上的表面声波只局限于器件的表面区域，易于接近，采样和受表面化学物质的相互作用而发生变化。

作为一种化学传感器，关键在于表面声波器件的镀层薄膜性质，即化学气体与镀层物质之间的反应。

7.3 表面声波传感器 SAW 设计原则

表面声波化学传感器的设计，必须遵守两条准则，首先，被分析的化学物质，必须接近器件的表面。通常使用一种选择性或半选择性镀层；其次，被分析的化学物质与镀层相互作用，使镀层的物理性质，例如，密度、粘滞度、模数、介电常数等产生变化，由此改变了表面声波传播速度变化。表面声波传感器的灵敏度和选择性在很大程度上，由镀层本身决定。一条延迟线镀有吸收膜；另一条延迟线不镀任何镀层，保持惰性。两条延迟线输出信号的频率之差，由电子线路采集，并由计算机进行数据处理、分析、显示和存储。这种结构的表面声波传感器有两个突出优点。首先，两条延迟线制在同一块基体上，性能完全相同，又在相同的环境条件下使用，没有镀层的延迟线作为参比，补偿了由温度、压力和其它因素引起的频率偏差。其次，频差是 KHz 级，适于价格低廉的数字电路进行信号采集与处理。

7.4 表面声波传感器应用——SAW-GC 便携式气相色谱仪

本文以表面声波传感器 (SAW) 作即检测器与毛细管色谱柱联用组成的便携式气相色谱仪 SAW-GC 为例说明其特点。

SAW-GC 系统示于图 6-3。它由两部分组成。左半部是由充气钢瓶、毛细管色谱柱、表面声波传感器 (即检测器) 组成的气相色谱仪；右边部分是被加热的进样口和抽气泵；两部分由环形的吸附阱相联接。工作过程分两步，首先，含有有机物的气 (汽) 体，由气泵抽进富集器——吸附阱中。吸附阱中填有 Tanax 或活性炭之类的吸附介质；然后，吸附阱转换到左半部的气相色谱仪。所富集的有机化合物，经加热解吸附，进入色谱柱进行分离，再由表面声波传感器检测。最后由数据采集器和计算机进行数据采集、处理、分析、显示和存储。由表面声波传感器的性质决定，SAW-GC 系统具有体积小、灵敏度高、检出限低的特点。表面声波传感器对某些化合物的检出限于表 2。实际应用的表面声波传感器，测量延迟线镀以具有宽广选择性的镀层，以适应更多的化学物质的检测，但不应对永久气体 (O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 等) 有响应。配备表面声波传感器的便携式色谱仪，使用惰性气体作载气。这种气体的化学物理惰性，决定了它不与测量延迟线的选择性镀层不发生任何物理化学反应。这种才能保证低的背景、漂移和噪声。因而才能具有低的检出限和高的灵敏度。

由于表面声波传感器测量延迟线涂敷具有选择性的介质，因此检测不同的化合物，响应因子不同；其次，表面声波传感器灵敏度虽然比光离子化检测器略低，但还属高灵敏度检测器，要求低淋溶色谱柱，超高纯载气。加之，市售配备表面声波传感器的便携式色谱仪，采用柱上升温系统，一般用户难以根据自己分析工作要求更换所需要的色谱柱；还有，无论是表面声波传感器，还是加热系统，均要求使用超高纯度的化学物理惰性的稀有气体。不但仪器本身，就是运行费用

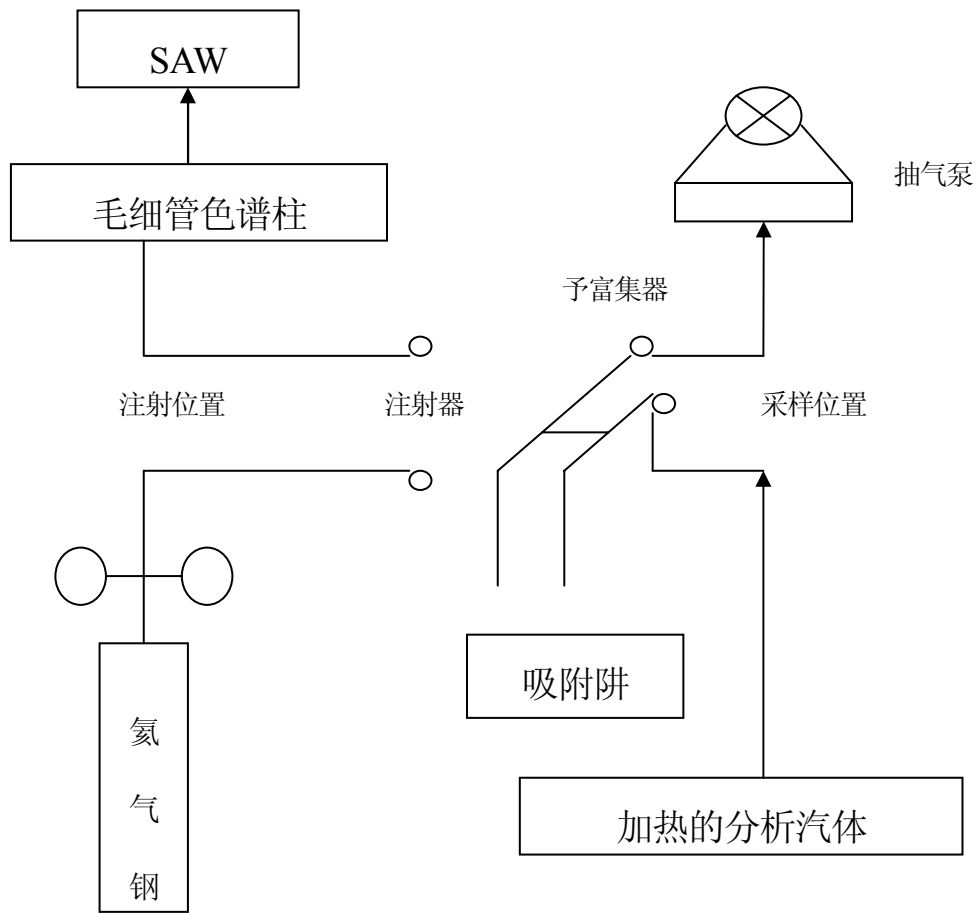


图 7-3 SAW-GC 系统

也偏高。为了降低配备声波传感器的便携式气相色谱仪的检测限，以便分析浓度更低的化合物。与氦离子化便携式气相色谱仪一样，采用吸附热解析一类的予富集器，以适应更低浓度化合物的分析与检测。因此，存在氦离子化便携式气相色谱仪类同的有关富集因子及回收率等问题，要求使用者具有丰富的分析经验。

 表 2 常见挥发性有机化合物的最小检测限^[14]

物质名称	空气(ppb)	水(ppb)
氯仿 Chloroform	45	0.65
二氯乙烯 <i>Cis</i> 1, 2 Dichloroethene	47	1.7
苯 Benzene	42	0.96
四氯化碳 Carbon Tetrachloride	130	16.49
三氯乙烯 Trichloroethylene	6.3	0.40
甲苯	11	0.15



Toluene		
四氯乙烯 Tetrachloroethylene	5.7	0.57
乙苯 Ethylbenzene	2.7	0.07
邻二甲苯 o-Xylene	2.5	0.11
四氯乙烷 1, 1, 2, 2 Tetrachloroethane	3.6	0.56

八、结束语

综上所述，由于环境科学的推动，近年来，便携式气相色谱仪得到快速发展。利用各种新原理的检测器也层出不穷。本文的目的是便于从事环境分析化学工作的科技工作者，根据实际工作要求，选购适合自己的种便携式气相色谱仪。

参考文献

- [11] 微型便携式气相色谱仪上海精密科学仪器有限公司，仪器信息网。
- [2] 中华人民共和国放射性污染防治法，新华网北京6月28日电，2003年6月2日第十届全国人民代表大会常务委员会第三次会议通过。
- [3] 《放射性同位素与射线装置安全和防护条例》，国务院第104次常务会议于2005年8月31日通过，国家总理温家宝签署国务院令予以公布，自2005年12月1日起施行。
- [4] J. Robinson, U. S. Patent, Application, filling date 1957, cited in Australian Patent #40359172.
- [5] J. E. Lovelock, Anal. Chem., 33, 1962(1961).
- [6] J. Sevcik, S. Krysl, Chromatographia, 7.3(1974).
- [7] J. N. Driscall, F. F. Spajani, Res./Dev., 27.50(1978).
- [8] 景士廉、王荣荣、赵瑞兰等，便携式光离子化气相色谱仪《分析仪器》No. 2, 1990 pp, 31-34。
- [9] 景士廉、王荣荣等，110型光离子化气体分析仪，《现代科学仪器》1994, No. 2, PP18-20。
- [10] JING SHILIAN, DETERMINATION OF TRACE HYDROCARBON GASES BY GC-PID AND ITS RELIABILITY ANALYSIS ,proceedings of the third Asia-Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Tecenologes, 2000, pp299-303.
- [11] 吴烈钧，气相色谱检测方法，2000, pp332-332。
- [12] White, R. M. ;Voltmer, F. W. Appl. Phys. Lett. 1965, 7, 314.
- [13] David S. Ballantine, Jr., Hank Wothltjen, Surface Acoustic Wave, Analitic Chemistry, Vol. 61, No. 11 June 1, 1989.
- [14] FGC/SAW 4200型快速气体分析仪样本，北京瑞多科技发展有限公司。