

戴安(DIONEX)
仪器分析园地

一种新型的通用型检测器——电喷雾检测器(1)

刘立洋 刘肖

(戴安中国有限公司, 北京, 100029)

随着科技的飞速发展和工业化水平的不断提高,高效液相(HPLC)色谱技术已经被越来越多的行业和领域广泛采用.并且随着各种应用的持续增加,对HPLC的性能及与之搭配的检测器的检测效果的要求也越来越高.分析人员都希望所使用的检测器是既能检测多种物质又具有高灵敏度的通用型检测器,这也是紫外(UV)、质谱(MS)、示差折光(RI)与蒸发光散射(ELSD)等检测器较为常用的原因.可这些检测器虽然应用比较广泛,却各有其局限性,如紫外检测器依赖于被测物的化学结构,没有发色基团的物质难以直接检测;质谱需要首先将被测物电离,难电离的化合物无法检测,且质谱成本相对较高;而另外一款通用型检测器示差折光检测器(RI)不能兼容梯度淋洗,易受外界干扰;蒸发光散射检测器的线性与灵敏度问题等等,也导致它们大大缩小了适用范围,因此开发新一代的通用型检测器成为了各大分析仪器厂商研究的目标.电喷雾检测器(CAD)就是美国ESA公司在此形势下推出的一款新型的通用型检测器(如图1).它的检测原理独特,不依赖于分析物的结构也不需要将被测物电离,只要该物质属于半挥发性或非挥发性化合物就可以被检出,且灵敏度可以达到pg级别,重现性良好,是上述检测器的有力补充.本文将讨论电喷雾检测器的工作原理、特点及典型应用.

1 电喷雾检测器的工作原理

出自HPLC的洗脱液进入电喷雾检测器后先受氮气作用在雾化室中雾化,再以较高流速撞击到碰撞挡板上,撞击后形成大小不同的外面包裹着流动相的分析物颗粒的液滴,较大的液滴在重力影响下由废液管排出,较小的液滴则随氮气流入干燥管,挥发掉表面溶剂.同时,入口氮气的另一流路则经过电晕装置(含高压铂金电极)形成带正电荷的氮气粒子,与干燥后的溶质颗粒在碰撞室中发生碰撞,碰撞过程中正电荷被转移到颗粒的外表面上,颗粒表面积越大,携带的电荷数越多.另外,为了消除由带有过多正电荷的氮气引起的背景噪音,在带电分析物颗粒气流流入采集器之前,会通过一种称之为离子阱的装置(带有低负电压)定向中和掉迁移率较大的颗粒(即体积小的氮气粒子)上的电荷,而迁移率较小的带电颗粒(分析物颗粒)则把它们的电荷转移给采集器里的捕集网,而后由一个高灵敏度的静电检测计测量出总的电信号.也就是说,图谱里的响应值与测得的电信号呈正比,电信号与被测物的表面积呈正比,被测物的表面积与被测物的大小呈正比,而被测物的大小又与被测物进样的质量呈正比,即电喷雾检测器是一个质量敏感型检测器,其检测的响应值由进样的绝对质量决定,进样质量越大,打碎成的颗粒越大,带电荷越多,响应值越高.因此,无论何种化合物,只要进样质量相同,得到的响应值都趋于一致,这也是其具有一致的响应性的原因.又由于被测物在打碎时无论是离子还是分子都会形成中性的颗粒,且电荷只加在颗粒外表面,所以在一个实验中可以同时检测中性及阴阳离子,而在此之前的检测器都难以实现,也因此成为电喷雾检测器的又一亮点.另外,电喷雾检测器的参数大都已在出厂时设定好,每次分析的条件固定,因此重现性良好,一般RSD < 2%.

同样由于其工作原理,电喷雾检测器也有着一些缺憾.首先,由于被测物需要打碎成颗粒再干燥,所以挥发性的化合物无法进行检测,其次,所有基于气溶胶方法的分析仪器的浓度和峰面积均为非线性,包括蒸发光散射检测器(ELSD)和质谱(MS)在内,在实际计算中可能不如紫外检测器(UV)方便.尽管如此,电喷雾检测器仍不失为一款性能优越的通用型检测器,成为紫外和质谱等检测器的有力补充.

2 与其它检测器的对比

作为一款通用型检测器,电喷雾检测器的各项性能均表现良好.与其它检测器相比,首先想到的就是同样基于气溶胶原理进行检测的蒸发光散射检测器(ELSD)和质谱.

与ELSD相比,主要有以下优势:1)灵敏度高,对同一化合物的检出限,电喷雾检测器平均比蒸发光散射检测器低一个数量级,如进行依替膦酸钠检测时,进样144 ng时CAD仍可检测到除目标化合物外的两种杂质,而ELSD在进样2000 ng时已经达到了检测极限;2)不同化合物的响应一致,由于蒸发光散射检测器最终是通过颗粒对光的散射进行检测

定,而不同物质的散射程度不同,而且由于颗粒本身的不规则性,其不同的面对光的散射程度也不相同,因此化合物之间的响应很不一致,如图1;3)重现性更好,因为每台机器在出厂前已固定好一个最佳条件无法改动,且受环境影响很小;4)检测范围更宽,电喷雾检测器可从 μg — pg 跨越4个数量级;5)维护费用低,蒸发光散射检测器是将样品全部雾化进行检测而电喷雾检测器只有少部分进入干燥管进行后续检测,因此仪器内部的污染几率明显减少,而且电晕电极的使用寿命也明显高于氙灯.

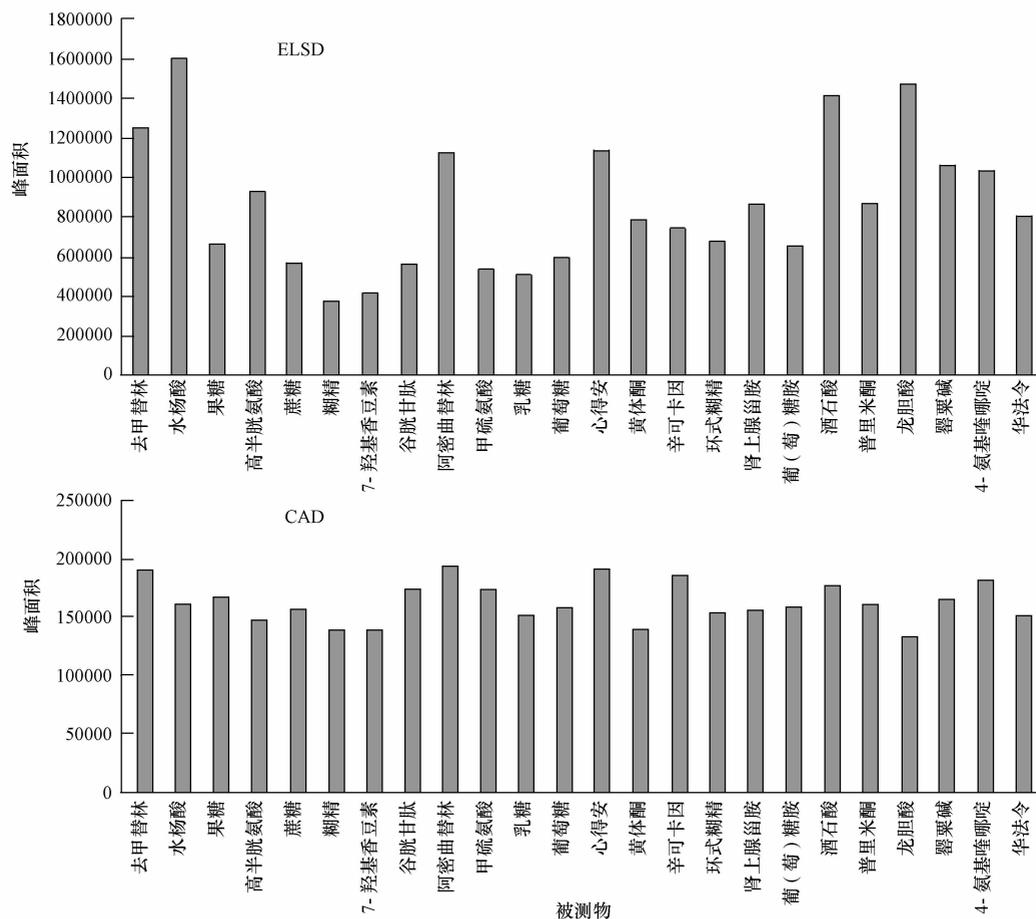


图1 ELSD(RSD38%)和CAD(RSD10.7%)对不同化合物的响应值(流动注射 $1.0\ \mu\text{g}$)

与目前比较高端的质谱相比,电喷雾检测器可以分析因为不能离子化而无法在质谱中进行检测的物质,并可与质谱并联,在质谱给物质定性的同时协助做定量分析,见图2.

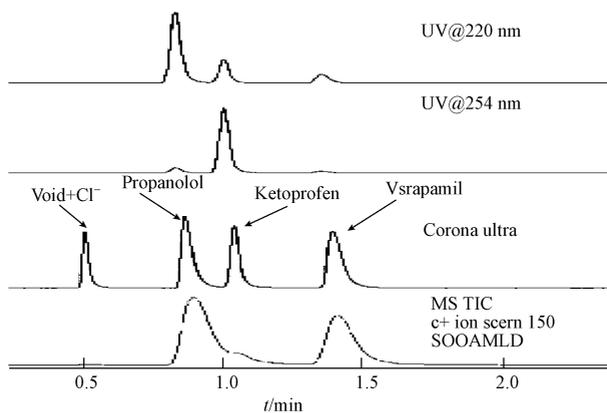


图2 同种分析物在UV、CAD和MS上的检测

与应用最广泛的紫外检测器相比,电喷雾检测器可以不依赖于化合物的结构,无论被测物有无发色基团,只要不具有挥发性在色谱柱中被完全分离都可以通过电喷雾检测器进行分析,而没有发色基团或弱紫外吸收的化合物在紫外检测器上没有响应很难检测,如图2.另外,如需同时检测多种物质,而这些物质的最大吸收波长又不相同时,电喷雾检测器的

灵敏度也要高于紫外检测器,见图 3.

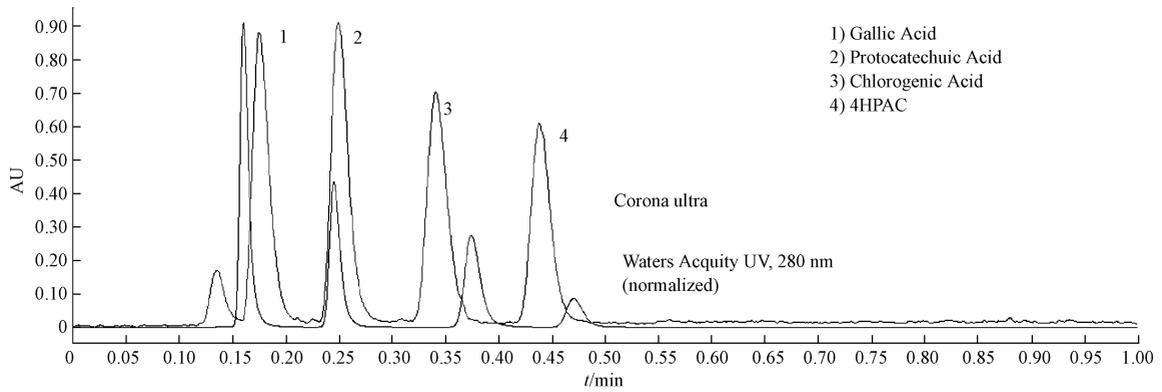


图 3 CAD 和 UV 同时检测 4 种物质对比图

电喷雾检测器与示差折光检测器相比,除了灵敏度、重现性都有提高外,最大的优势在于可以兼容梯度淋洗,使得更多的梯度方法得以应用.如图 4 所示,在多聚物的检测中,CAD 的基线更平稳,峰形更好,有利于分析的定性和定量.

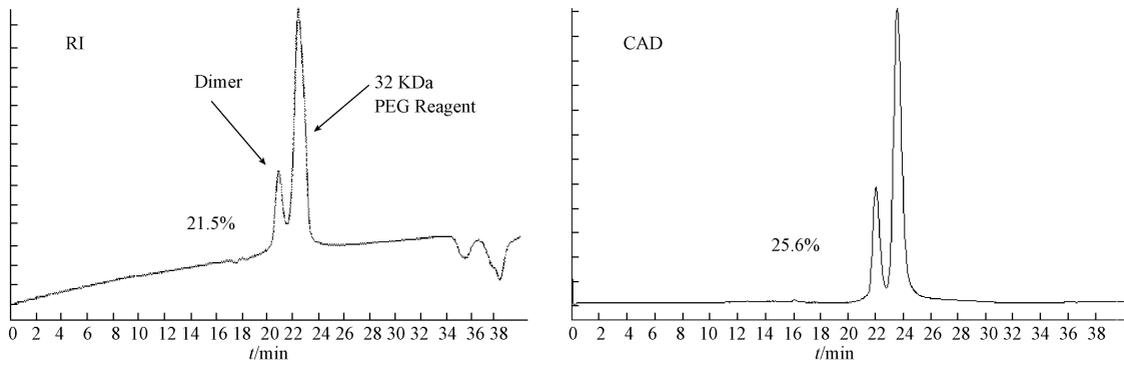


图 4 RI 和 CAD 检测图谱

另外,与所有检测器相比,电喷雾检测器的一大优点是设置参数少(只需调节内部压力),平衡时间短(1 h 以内),安装、操作简单,给实际使用人员带来了极大的方便.