

GC-14C 用电子捕获检测器 ECD—14C

使 用 说 明 书

仪器使用前，请仔细阅读本使用说明书，并请妥善保管，以备随时使用。因为使用放射性同位素，在安装前必须依照法令的规定进行。

⊕島津製作所

目 录

保证和售后服务-----	1
安全注意-----	2
1. 概论	
1. 1 ECD (ELECTRON CAPTURE DETECTOR) -----	4
1. 2 检测器的响应特性-----	5
2. 零部件清单-----	7
3. 基本操作	
3. 1 前言-----	8
3. 2 使用的气体-----	8
3. 3 气体的流量设定-----	9
3. 4 检测温度的设定-----	9
3. 5 系统的启动-----	11
3. 6 检测器的初期设定-----	12
3. 7 柱箱, 试样气化室的设定-----	13
3. 8 基线的确认-----	14
3. 9 电流值, 量程的调节-----	15
3. 10 对试样的注意事项-----	16
3. 11 装置的停止和再启动-----	16
4. 键操作	
4. 1 ECD 的键操作-----	17
4. 2 设定范围和缺省值-----	23
5. 维修与检查	
5. 1 ECD 检测池的检查-----	23
5. 2 为保持 ECD 检测池更加清洁-----	24
5. 3 ECD 检测池的清洗手续-----	25
5. 4 怀疑有破损的处置-----	28

6. 故障检修

6. 1 故障检修-----28

6. 2 错误信息-----31

7. 废弃

7. 1 废弃时的注意事项-----31

8. 易耗品

8. 1 易耗品清单-----32

9. 技术规格

9. 1 ECD-14C 的技术规格-----32

10. 附录

10. 1 ECD 检测池的构造-----33

10. 2 测量线的有关问题-----34

10. 3 装置的老化-----35

保证和售后服务

保证：

1：有效保修期

本仪器的有效保修期为自安装之日起一年。

2：条款

保修期内，由于制造商的原因造成仪器任何部件的损坏， 制造商将免费更换并且免费维修。

3：免费保修不包括以下内容

下列原因造成的仪器损坏不包括在保修范围内：

- a.) 由于误操作造成；
- b.) 由于非制造商或非本公司指定的人员维修或调试而造成；
- c.) 由于本仪器以外的因素引起；
- d.) 由于在恶劣环境条件下使用，如高温，高湿度，腐蚀型气体，震动等造成；
- e.) 由于火灾，地震或其他不可抗拒的因素造成；
- f.) 由于安装后的移动或运输而造成；

免费保修不包括易耗件的更换。

售后服务：

本仪器如出现故障，请认真检查并且依据“故障检修”的步骤进行正确处理，如仍然不能正常工作，或在“故障检修”一章中没有相关的描述，请您与当地办事处或代理商联系。

安全注意

ECD-14C 是岛津气相色谱仪 GC-14C 用检测器。

为保证仪器操作安全，须严格遵守下列注意事项。

- 1、不要用于上述目的以外的用途。
- 2、按使用说明书规定的程序操作。
- 3、遵守警告、注意事项的规定。
- 4、不要擅自拆卸和改装。
- 5、仪器内部修理，委托本公司销售维修点或代理店。
- 6、粉红色页和带网线部分是供本公司维修服务点安装时使用，用户自行安装有危险，请勿使用。

本使用说明书，警告内容按如下规定。

注意 表示如不遵守注意事项规定，有可能导致轻度受伤或损坏仪器。

在使用前，务必仔细阅读气相色谱仪主机 GC-14C 使用说明书上记载的有关安全注意事项。

1、腐蚀性气体和灰尘

本装置的检测电路的重要部分虽然装在屏蔽箱内，但从装置的使用寿命、精度考虑，应尽量避免安置在有腐蚀性气体或灰尘多的地方。

2、载气的排放

在排气口（VENT）上连接聚乙烯管和聚四氟乙烯管，使废气排放至室外无人处。

3、废弃物处置、取出时的注意事项

- 装备 ECD 的装置不能按一般废弃物处理。

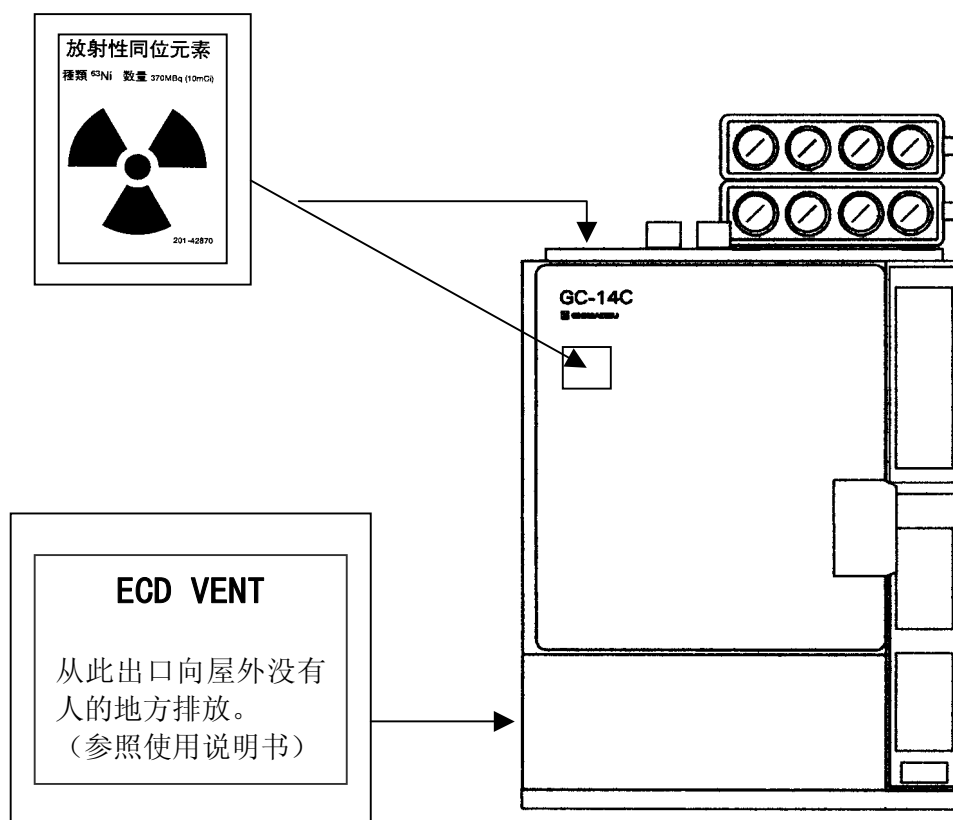
○ 不要取出 ECD（检测器）。

ECD使用放射性同位素⁶³Ni。放射性同位素的使用有严格的法令限制，取出和废弃必须依据法令的规定进行。

装有 ECD 的装置本身报废或 ECD(检测器)需要取出时，必须得到放射性元素使用负责人的同意，并按其指示进行。

4、指示标牌的粘贴

按下图所示位置粘贴指示标牌。



1 概 论

1.1 ECD (Electron Capture Detector)

ECD检测池中封入的放射源(^{63}Ni)所产生的放射线(β 线)使惰性气体(N_2)离子化,在检测池的电极上加上脉冲电压,捕获电子产生电流。吸收电子能力强的强电负性分子进入其中,吸收电子,形成负离子。由于带负电荷的分子比自由电子的移动速度慢,到达正电极的时间增长,而且与正离子再结合的概率也增大,使检测器中的电子密度减小,一个脉冲捕获的电子数减少。根据电子数减少程度相应加上多次脉冲,以保持每个单位时间内电子总数即电流恒定,则脉冲数的变化与强电负性分子的密度成正比。

R.J.Maggs, et al Anal. Chem. 43(1971), 1996

$$\Delta f = f - f_0 = Ka$$

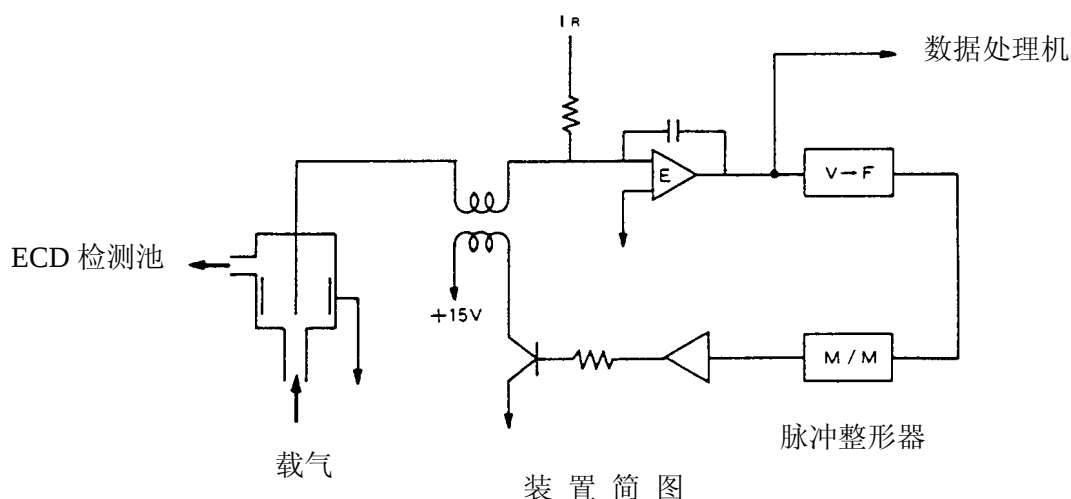
f: 脉冲频率数

f_0 : 只有载气时的脉冲频率数(基频)

K: 根据电子捕获速度等确定的常数

a: 电子捕获性物质的密度

装置的简图如下



通过放大器E, 比较设定电流 I_R 与ECD检测池形成的平均脉冲电流, 将两者相等时的电压送入下段的电压—频率变换器(VFC)。VFC发出的脉冲调到适当的脉冲幅度和脉冲高度后送到ECD检测池, 构成控制电路。

1.2 检测器的响应特性

ECD 的响应特性极为特殊，响应根据化合物的种类不同差异很大，即使同类物质，只要分子结构稍有不同，也会有很大差异。

即使同一成分，响应也会因检测器的构造、温度、外加电压等的不同而变化，下表为各种化合物的相对灵敏度，此表中所列数字只是大致数据。

各种化合物的相对灵敏度（例 1）*

化 合 物	灵敏度（任意单位）
1-chlorobutane	1.0
2-chlorobutane	2.0
1-chloro-2-methyl propane	1.7
2-chloro-2-methyl propane	12
1-chloropentane	1.0
1-chlorohexane	1.1
1-chloroheptane	1.5
1-chlorooctane	1.6
1,2-dichloroethane	190
1,4-dichlorobutane	15
1,1-dichlorobutane	110
trans-1,2-dichloroethylene	370
cis-1,2-dichloroethylene	90
chloroform	6×10^4
carbon tetrachloride	4×10^5
1-bromopropane	255
1-bromobutane	280
bromocyclopentane	280
1-bromopropene-2(allyl bromi	4×10^3
1,1-dibromoethane	1.1×10^5
1-iodobutane	9×10^4
benzene	0.06
toluene	0.2
2-fluorotoluene	0.55
4-fluorotoluene	0.55
chlorobenzene	75
bromobenzene	450
1-butanol	1.0
di-n-butyl	0.6
acetone	0.5
methyl butyrate	0.9
2,3-butanedione	5×10^4
n-heptyl trifluoroacetate	4.5
n-propyl pentafluoropropionate	450

对各种化合物的相对灵敏度（例 2）**

化 合 物	灵敏度（任意单位）
Hexane	0.9
Heptane	1.2
Octane	1.5
Decane	2.6
Chlorobenzene	5.5
Atazine	3,000
Dichloroethane	20,000
Lead Tetraethyl	30,000
Benzophenone	100,000
2,4D	125,000
Tedion	180,000
Malathion	250,000
Diethyl Maleate	550,000
Thioctane	600,000
2,4,5,T	800,000
Kelthane	1,600,000
D D D	2,000,000
D D T (para,para)	2,000,000
D D E	3,200,000
Heptachlor	4,800,000
Dieldrin	8,000,000
Aldrin	10,000,000
Lindane	11,000,000
Dibromoethane	11,000,000
Fluothane	16,000,000
Carbon Tetrachloride	400,000,000

* Phillippe Devaux, Georges Guiochon; in “Advances in Gas Chromatography 1967”,
A. Zlatkis, ed.

** K.P.Dimick, H.Hartmann; presented at ACS Winter Meeting Cincinnati, Ohio
January 13-18, 1963.

2. 零部件清单

本仪器包括如下零部件，请确认。

零部件名称	零部件编号	数量
ECD 电气控制部 (内含)	221-41176-91	1
ECD 控制部分		1
信号电缆	221-41123-91	1
信号软线 DET	221-41085-91	1
接线器 DET 26P	221-41011	1
排气口部件 (内含)	221-25058-91	1
排风管组合	221-15494-91	1
衬 套	221-15498	1
推 杆	201-32069	1
螺母, M4×8	201-48464	1
安装板	221-22963	1
螺丝, M4×8	020-46650	2
清洗部件 (内含)	221-15499-91	1
阻尼管 (不能弯曲)	221-14622-91	1
分支管	221-15500-91	1
ECD 附件 (内含)		
连接件, 玻璃柱	221-15561-91	1
管子, 衬管	201-36364-01	1
铝垫圈	201-35183	1
ECD 检测池信号输入电缆	221-00816-01	1
加热器套管	221-22542	1
配管, MF-GF	201-48560-10	1
配管, MF-GM	201-48563-10	1
螺丝, M4×20	020-46552	2
螺丝, M2×6	020-46504	2
螺丝, M4×8	020-46547	2
带齿垫圈, M4	023-81040-01	2
RI 标牌	221-07755	2
ECD 排气口标牌	221-29747	1
捆扎带	072-60320-02	2
安装说明书	221-40417A	1
使用说明书	221-40418A	1

3. 基本操作

3.1 前言

在第3章中说明 ECD 的基本操作程序。本章中说明的键操作程序与 GC-14C 使用说明书相一致。因此，在按 **SYSTEM** 键前，各参数的设定顺序已定，务必注意。气相色谱仪主机的操作方法和键的操作在 GC-14C 使用说明书中都有详细的说明，请参照。

注 为清除载气和尾吹气中的杂质，建议安装气体过滤器（选购件=P/N221-05619-01）和氧气捕集器（选购件=P/N221-38340-91）。

3.2 使用的气体

ECD 是高灵敏度的检测器，只要在载气中有微量杂质，就会使基线不稳定。

使用的载气和尾吹气起码要达到下列标准。在流路上使用空气过滤器（选购件：221-05619-01）和氧气捕集器（选购件：221-38340-91）可有效清除载气和尾吹气中的杂质。

- 使用毛细管柱时 载 气（供给压力：700~800kPa）
 - ◎ 氦气（最佳） 纯度 99.999%以上
 - 氮气（可用） 纯度 99.999%以上
 - 氩气+甲烷（5%）（可用）尾吹气（供给压力：300~800kPa）
 - ◎ 氮气（最佳） 纯度 99.999%以上
 - 氩气+甲烷（5%）（可用）
- 使用填充柱时 载气（供给压力：700~800kPa）
 - ◎ 氮气（最佳） 纯度 99.999%以上
 - 氩气+甲烷（5%）（可用）尾吹气（供给压力：300~800kPa）
 - ◎ 氮气（最佳） 纯度 99.999%以上
 - 氩气+甲烷（5%）（可用）

注 为了清洗柱的检测器侧连接处，填充柱时也需供给尾吹气。

3.3 气体流量的设定

用 CFC-14 流量控制器设定载气、尾吹气的流量。

3.3.1 载气的设定

在 CFC-14 流量控制器上设定所需的柱流量（填充柱时，通常设定为 30~60ml/min）。柱流量可在 ECD 的排气口处进行实测。

3.3.2 尾吹气的设定

在 CFC-14 流量控制器上设定尾吹气的流量，根据柱的不同，大致设定如下数值。尾吹气的流量在 ECD 的排气口处进行实测。

■毛细管柱时 尾吹气（N₂）50~100kPa（15~40ml/min）

■填充柱时 尾吹气（N₂）20~40kPa（5~10ml/min）

注

ECD 在气体不流动时升高温度会受污染。使用 ECD 时，必须确认排气口处载气、尾吹气在流动之后再升温。

注

1.ECD 的检测灵敏度取决于载气（也包括尾吹气）中的试样浓度。因此,如不产生峰扩展,则尽量使尾吹气流量小,才能提高灵敏度。另外,务必注意在进行定量分析时要设定相同的流量。

2.为清洗柱的检测器连接处,填充柱时也需供尾吹气。

3.4 检测温度的设定

注意

装有 ECD 的装置,不论是否使用,最高使用温度都必须设定在 350℃以下,温度升到 350℃以上有可能损坏 ECD。

首先,设定检测器的温度。为避免 ECD 检测池受到污染,检测器温度应比柱箱温度高出 20~50℃。下例为检测器温度设定在 300℃时的键操作和画面显示。

	键 操 作	画 面 显 示
		实测值 设定值
检测器温度(°C)	DET	DET ACT SET N. RDY 24 25_
	3 0 0 ENTER	DET ACT SET N. RDY 24 300_

- 注**
- 1、柱箱比检测器升温快。所以气相色谱仪启动时，柱箱、试样气化室的温度设定在接近室温（25℃左右）。
 - 2、与其他检测器（例如 FID 等）不同，ECD 根据成分不同，其灵敏度取决于检测器温度。进行定量分析时，每次设定必需是相同值。

最高使用温度的设定方法

检测器的最高温度设定在 350℃时的键操作和画面显示如下：

	键 操 作	画 面 显 示
显示设定画面	FUNC 4	FUNCTION NUMBER MAX TEMP 4
	ENTER	COL SET MAX TEMP 400
检测器的最高温度	△ 或 ▽	DET SET MAX TEMP 470_
	3 5 0 ENTER	DET SET MAX TEMP 350_
设定完毕	ESC	FUNCTION ESCAPE

3.5 系统的启动

1、设定开始时间

按 3.4 《检测器温度的设定》所示，在气相色谱仪启动时柱温箱温度设定在接近室温。系统启动时的开始时间（由 SYSTEM ON 开始至温度控制开始的时间）设定为 0。

设定画面
的显示

开始时间
(分)

设定終了

键 操 作	画 面 显 示
FUNC1	FUNCTION NUMBER START TIME 1
ENTER	START SET TIME 10.0 _ 上次的设定値
0ENTER	START SET TIME 0.0 _
ESC	FUNCTION ESCAPE

注

- (1) 确认 CFC-14 流量控制器的载气、尾吹气在流动。在 ECD 排气口确认载气、尾吹气按设定流量在流通。
- (2)按SYSTEM 键，系统启动。
- (3)系统启动时，开始时间设定为 0，温度控制立即开始，检测器温度开始上升。

键 操 作	画 面 显 示
SYSTEM	* HEATER ON * 5 秒后，实测值的监视器画面 COL INJ DET 25 25 27

2、连接处的漏气检查

- (1)涂沫肥皂水（如“Snoop”）等方法检查连接处是否漏气。
- (2)漏气时，修整连接部分。

(3)涂在连接处的肥皂水，用湿抹布等擦净。

注 柱连接处漏气时，响应不准确，而且基线产生噪声，务请注意。

3.6 检测器的初始设定

1、检测器的 ON

检测器置于ON时，ECD控制部开始控制。以下键操作为 2 号检测器ECD置于ON时的操作和画面显示。按 DET# 键，显示所选的检测器的设定画面。按 △ 键或▽ 键，直到显示出希望的检测器设定画面。

键 操 作	画 面 显 示
DET #	检测器的编号 2 ECD RNG CURR OFF 0_ 0.05
ON	2 ECD RNG CURR ON-- 0 0.05
ENTER	2 ECD RNG CURR ON 0_ 0.05

2、量程、电流值的初始设定

为检查基线，按如下顺序设定量程为 1(10¹)，电流值为 1(nA)。

量 程

键 操 作	画 面 显 示
DET #	量程 电流值 2 ECD ON RNG 0_ CURR 0.05
1 ENTER	2 ECD ON RNG 1 CURR 0.05_
1 ENTER	2 ECD ON RNG 1_ CURR 1.00

电流值(nA)

量 程

电流值(nA)

3.7 柱箱、试样气化室的设定

(1) 按 **DET** 键，确认已达到检测器的设定温度值。

键 操 作	画 面 显 示						
DET#	<table><tr><td>DET</td><td>ACT</td><td>SET</td></tr><tr><td>READY</td><td>300</td><td>300</td></tr></table>	DET	ACT	SET	READY	300	300
DET	ACT	SET					
READY	300	300					

(2)检测器温度达到设定值后，需一定时间，使 ECD 检测池内部达到温度平衡。约等 10 分~20 分，再接着进行下一步操作。

(3) 在(2)之后，设定柱箱温度和试样气化室温度。

试样气化室的温度按 **INJ** 键设定。柱箱的温度，在升温分析时按 **COL** **PROG** 键，恒温分析时按 **COL** 键设定。键操作的详细说明请参见 GC-14C 使用说明书。

注

为防止 ECD 检测池污染，检测器温度应比柱箱温度高出 20~50℃

3.8 基线的确认

1、基线的确认

(1)将数据处理机的衰减设置为 $3(2^3)$ ，使基线稳定，确认几乎形成一直线。

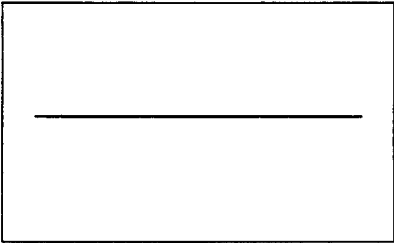


图 3.8.1 稳定后的基线

(2)遇如图 3.8.2 所示的基线不稳定时，请参见 6.1 《故障排除》。

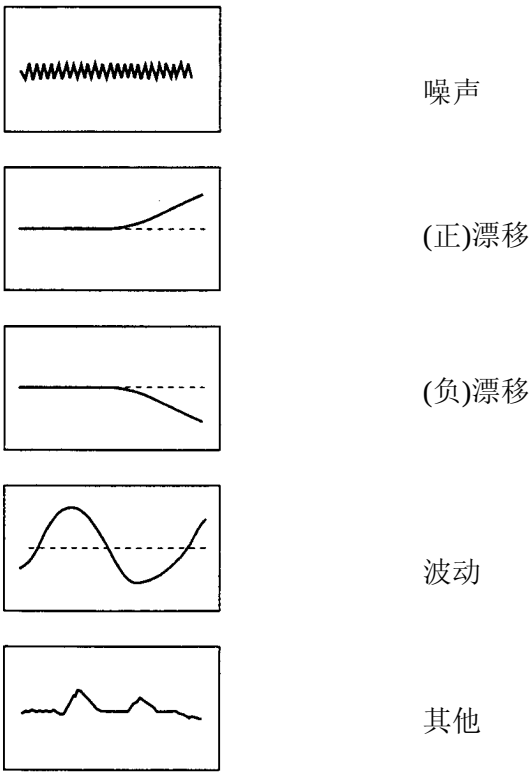


图 3.8.2 基线的各种异常

2、零点调节

- (1) 按气相色谱仪的 **DET #** 键，用 **△** 键或 **▽** 键选择需进行零点调节的检测器。
- (2) 按数据处理机的 **F** 键，解除自动零点调节。
- (3) 按气相色谱仪的 **ZERO** 键。显示如下画面。

键 操 作	画 面 显 示
ZERO	DET1 ZERO LEVEL 2000 - (+) 括弧闪烁

- (4) 电平为正时，+上所加括弧闪烁。按气相色谱仪的 **△** 或 **▽** 键，调节数据处理机的电平到 0 附近(0~2000 μ V)(上面的显示画面左侧的数值为调节时用的大致目标，实际的零点调节观察数据处理机)。
- (5) 按数据处理机的 **Z** 键。在数据处理机侧，自动进行零点微调。

详细请参见 4.1.5 《零点调节》。

3.9 电流值、量程的调节

1、电流值的调节

在检测器上流动的电流值可设定 0.05,0.1,0.2,0.5,1,2nA 六档。电流值增大，输出信号随之增大。但是，其噪音电平也增大，而灵敏度几乎不变。

■ 电流值的调节方法

电流值按 2nA → 1nA → 0.5nA → ……顺序设定，直到可进行零点调节时的电流值，再进行分析。高灵敏度分析时，有可能设定为 2nA，但通常设定为 1nA 或 1nA 以下。另外，电流值过小时，输出信号小，有时导致无法定量分析，请务必注意。

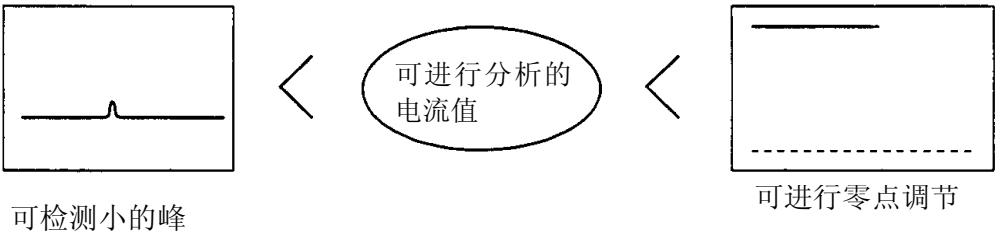


图 3.9.1

例如，电流值由 1nA 变更为 0.5nA 时，键的操作和画面显示如下：

键 操 作		画 面 显 示
光标移动	DET #	2 ECD RNG CURR ON 1_ 1.00
	ENTER	2 ECD RNG CURR ON 1 1.00_
电流值(nA)	0 . 5	2 ECD RNG CURR ON 1 0.50
	ENTER	

3.10 对试样的注意事项

- (1) 取自活体的试样应尽量清洗干净，再引入气相色谱仪。
- (2) 尽量不要使用四氯化碳或三氯甲烷等强电负性化合物作溶剂。如使用会使峰值过量，需等待较长一段时间，基线才能再次稳定，所以尽量不要使用。

<参考>

- (3) 在一般情况下，载气的柱流量+尾吹气流量为 30ml/min~60ml/min 时，灵敏度最佳。
- (4) 载气使用氦气时，如使用宽口径毛细管柱或填充柱那样载气流量大的柱时，基线水平增高，形成分析困难。这是由于 ECD 检测池内作为尾吹气供给的氮气在单位时间内的离子化效率降低所致。在这种情况下，建议提高尾吹气流量。

3.11 装置的停止和再启动

1、装置完全停止时

- (1) 停止时间设定在 0 分 (FUNC 1)。
- (2) 按 SYSTEM OFF 键。

因停止时间是 0 分，温度控制立即停止。载气和尾吹气在柱温度和 DET 温度仍处在高温时停止，会损坏柱和 ECD 检测池。

- (3) 柱温度、DET 温度达到低温(室温)时关闭载气、尾吹气。
- (4) 前面的开关置于 OFF。

注

- 1、装置长期停止时，必须把载气气瓶关上。

2、ECD 即使在不使用时，塞住 ECD 检测池的柱连接部，由于尾吹气流通，也可以保持检测池和流路的清洁。

用上述方法使装置停止时，可按本章所述的顺序再次启动。

2、连续运转时

连续运转时，没必要停止操作。但是，分流分析时，通过设定小分流比，可节约载气。再行分析时，确认各参数之后进行。

注

使用大固定液的填充柱(特别是液相沸点低时)，固定液有可能附着在检测池上。按以下顺序停止温度控制。

1. 停止时间设定在 0 分。

2. 按 **SYSTEM** **OFF** 键。

停止时间为 0，温度控制立即停止，载气、尾吹气继续流通，以使流路保持清洁，这样可以使基线在重新升温后在较短的时间内达到稳定。

按本章所示的顺序再启动。

注

装置停止时间较短的时候（例如一星期）尾吹气不停，以便使 ECD 的稳定时间缩短，所以最好不要停止尾吹气的供给。

4 键的操作

4.1 ECD 的键操作

■ 检测器的选择

选择检测器时的键操作和画面显示如下：

按 **DET#** 键，显示现在选择的检测器的设定画面。用 **△** 或 **▽** 键选择所使用的检测器。

<例>

由 1 号检测器 FID 变更为 2 号检测器 ECD 时，键的操作和画面显示如下：

键 操 作	画 面 显 示
DET #	检测器编号 1 FID RNG POL OFF 1_ 1
▽	2 ECD RNG CURR OFF 0_ 0.05

检测器没有连接时画面显示如下：

键 操 作	画 面 显 示
DET #	检测器编号 1 NOT INSTALL

■ 检测器的 ON/OFF

检测器 ON 时，检测器开始控制；检测器 OFF 时，检测器停止控制。另外检测器设定在 ON 时，和温度控制的开始和终了连动。

<例>

将按(1)选择的 2 号检测器 ECD 置于 ON 时，键的操作和显示如下：

键 操 作	画 面 显 示
DET #	2 ECD RNG CURR OFF 0_ 0.05
ON	2 ECD RNG CURR ON-- 0 0.05
ENTER	2 ECD RNG CURR ON 0_ 0.05

检测器置于 OFF 时按 DET# OFF ENTER 键。

■ 量程的设定

放大器的量程(放大器的倍率)分 0 和 1 两档设定,缺省值是 0。量程置于 0 时放大器的倍率最大,置于 1 时为 0 时的 1/10。因此,高灵敏度分析时量程用 0,其他场合使用量程 1。

<例>

所选 2 号检测器 ECD 的量程设定为 1 时,键操作和画面显示如下:

量程	键 操 作	画 面 显 示
	DET #	2 ECD ON RNG 0_ CURR 0.05
	1	2 ECD ON RNG 1 CURR 0.05
	ENTER	2 ECD ON RNG 1 CURR 0.05_

■ 电流值的设定

检测器的电流值可分为 0.05 ,0.1 ,0.2 ,0.5 , 1, 2nA 六档设定,缺省值是 0.05nA。电流值增大,输出信号也随之增大。但,由于噪声电平也增大,灵敏度几乎没变化。

<例>

选择的 2 号检测器 ECD 电流值设定为 1nA 时的键操作和画面显示如下:

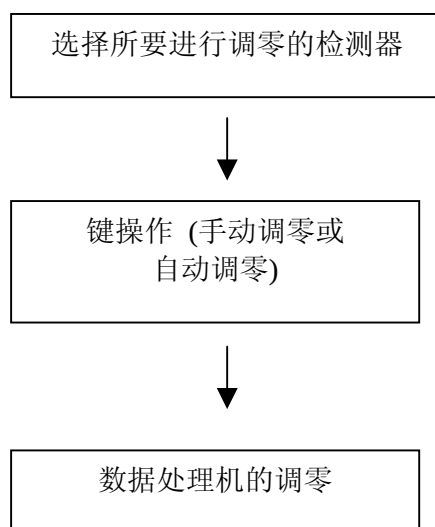
光标移动	键 操 作	画 面 显 示
	DET #	2 ECD ON RNG 1_ CURR 0.05
	ENTER	2 ECD ON RNG 1 CURR 0.05_

电流值

1	2 ECD ON	RNG 1	CURR 1
ENTER	2 ECD ON	RNG 1_	CURR 1.00

■ 零点调节

1. 零点调节的顺序



2. 选择进行调零的检测器

按 **DET#** 键显示检测器，用 **△** 或 **▽** 选择所要调零的检测器

3. 画面说明(调零)

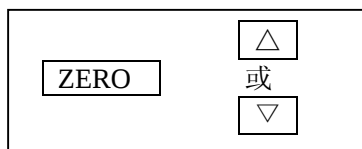
检测器编号

DET1	ZERO	LEVEL
2000	—	(+)

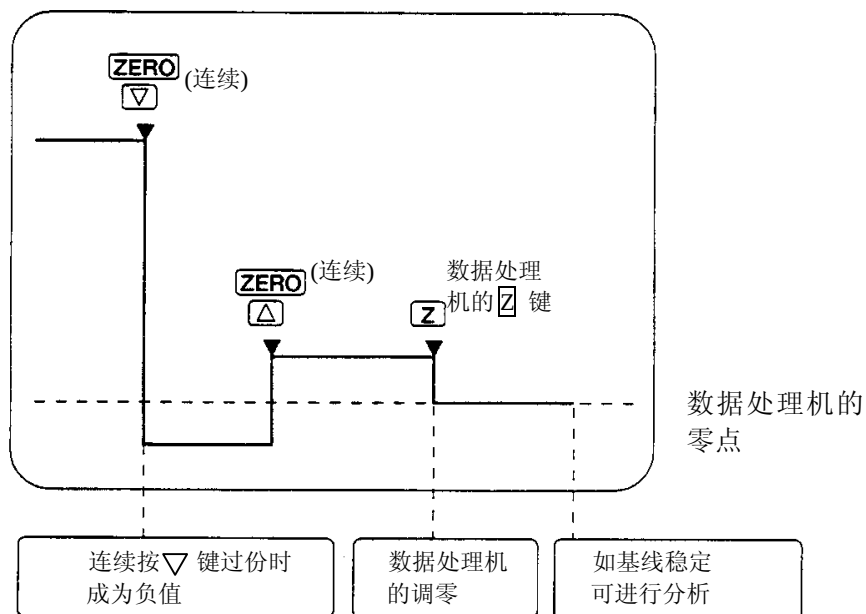
此数值可在 -2000~2000 的范围内调节。也可用于调整基线电平(污染的电平)

电平正时在+上，负时在-上加括弧闪烁。
当括弧(+) ↔ (-) 转换时，是气相色谱仪的零点。

4. 键操作之一(手动调零)



〈例〉 数据处理机的画面



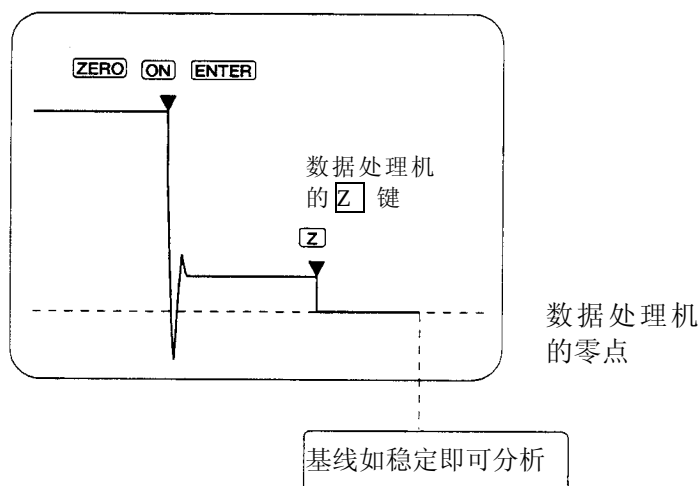
5. 键操作之二(自动调零)

自动零点调节



自动调零时，基线也随之自动向气相色谱仪的零点移动。

但是，根据使用的检测器的量程、衰减及数据处理机的衰减的不同，也有可能不进入数据处理机的画面内。



6. 键的操作之三(解除调零)

零点调节的解除

ZERO	OFF	ENTER
------	-----	-------

调零解除后，基线恢复到调零前的电平。

<例>

DET1	ZERO	LEVEL
2000	—	(+)

调零前的电平

7. 与调零有关的事件操作

自动调零和解除调零也可按如下事件操作进行。

另外，事件操作与时间程序结合使用，更加方便。

自 动 调 零		解除调零
检测器编号 1	EVENT 51	EVENT-51
检测器编号 2	EVENT 52	EVENT-52
检测器编号 3	EVENT 53	EVENT-53
检测器编号 4	EVENT 54	EVENT-54

■ 指示电平超过量程的信息

* ZERO	LEVEL	MAX*
--------	-------	------

超过上量程时

* ZERO	LEVEL	MIN*
--------	-------	------

超过下量程时

注

电平超过限量的状态称为“调零失效”。这时，请参见 6-1《故障检修》。

4.2 设定范围和缺省值

与 ECD 有关的参数设定范围和缺省值如下：

关于其他的参数，请参见 GC-14C 使用说明书《键操作》。

项 目	设定范围	缺省值
量 程	0,1	0
电流值	0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2nA	0.05nA

5 维修与检查

5.1 ECD 检测池的检查

ECD 检测池上附着固定相等杂质时，基线电平增高。即使这种情况，仍可调零，只要基线不超过限量，就可进行分析。电流值减小时，基线可以下降。这时，输出信号(峰)也减弱，务必注意。

按以下顺序，进行 ECD 检测池检查。

- (1) 安装色谱柱，各部的温度、流量设定和进行分析时相同。
- (2) 确认基线稳定后，设定电流值。
- (3) 先设定量程为 1($=10^1$)，调节零点。
- (4) 再设定量程为 0($=10^0$)，读取与前边量程 1 所得信号电平的差。
- (5) 作为检测池污染的标准，对电流值的各值，按(4)求得的信号电平差，低于下表的值为良好。

但是，即使高于下表值，如设定小的电流值，可获得满意的峰值时，也完全可以进行分析。

电流值(nA)	水平差(mv)
2.0	160
1.0	80
0.5	40
0.2	16
0.1	8
0.05	4

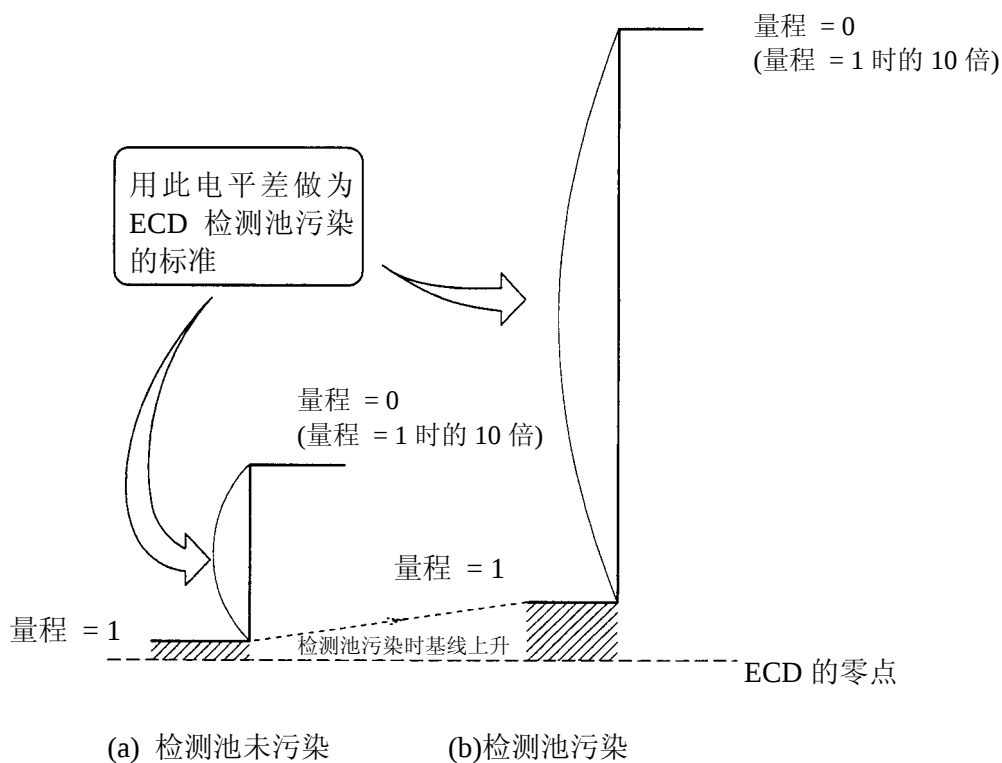


图 5.1.1 ECD 检测池的检查

5.2 为保持 ECD 检测池更加清洁

为保持 ECD 检测池更加清洁，注意事项如下。

1、使用耐高温的柱

ECD 检测池，主要由于附着固定相而被污染。建议使用耐高温的柱。设定比柱最高使用温度低 20℃-30℃ 的温度，可使 ECD 检测池的使用寿命延长。

2、使用固定相量少的柱

与 1 相同，为防止 ECD 检测池附着固定相，建议使用固定液尽量少的柱。用毛细管柱时没有多大问题，但用填充柱时，务必注意。

3、使用完全老化好的柱

为防止 ECD 检测池附着杂质，使用的柱应是完全老化好的柱。老化时，柱不连接在 ECD 上，可使 ECD 检测池使用寿命增长。

4、试样气化室也要完全老化好

与 3 的柱相同，防止检测试样气化室(玻璃衬管)的污染，必须进行充分老化。
(参见 10-3 《装置的老化》)

5、减少载气、尾吹气中的杂质

ECD 的载气、尾吹气的气瓶也要使用高纯度的。另外流路上的零部件(配管、流量控制

器等)也要使用清洁的。气体过滤器、氧气捕集器也需使用清除杂质的。

6、定期老化 ECD 检测池

ECD 检测池的最高使用温度置于 350℃左右(如 340℃), 定期进行老化。参见 10-3《装置的老化》。与柱连接的情况下进行老化时, 柱箱的温度调在下列数值。

{ 毛细管柱时: 最高使用温度
填充柱时: (最高使用温度)-30℃

固定液沸点低的填充柱在高温下使用时, 使用后应立即进行老化, 才能使 ECD 检测池的使用寿命更长。

7、检测器温度的设定应高于柱箱温度

检测器温度比柱箱温度高时, 柱的固定相不会附着在 ECD 检测池上。

设定检测器温度应高于柱箱温度 20~50℃以上。但是, ECD 的最高使用温度是 350℃, 请注意。(参见 3.4《检测器温度的设定》)

8、连续运转时要降低温度

使用 ECD 分析时, 经常是连续分析。这时如仍处在柱箱温度上升的状态下, 特别是填充柱的固定相会大量流出, 附着到 ECD 检测池上。连续运转时, 建议降低柱箱、试样气化室的温度。但载气、尾吹气仍继续流通。(参见 3.1.1《装置的停止和再启动方式》)

9、ECD 不使用时, 堵住 ECD 检测池的柱连接部, 尾吹气流通。

即使尾吹气不流通时, 为保持 ECD 检测池清洁, 须严密堵住柱连接一侧。

5.3 ECD 检测池的清洗手续

气相色谱仪用 ECD 检测池由于长期使用, 会受试样、柱填充剂、液相等污染, 灵敏度下降, 峰形状异常, 产生逆转峰值, 这时, 应按下述手续, 委托本公司清洗(修理)ECD 检测池。

注意

ECD 组件的安装和拆卸, 务请委托本公司维修服务点。

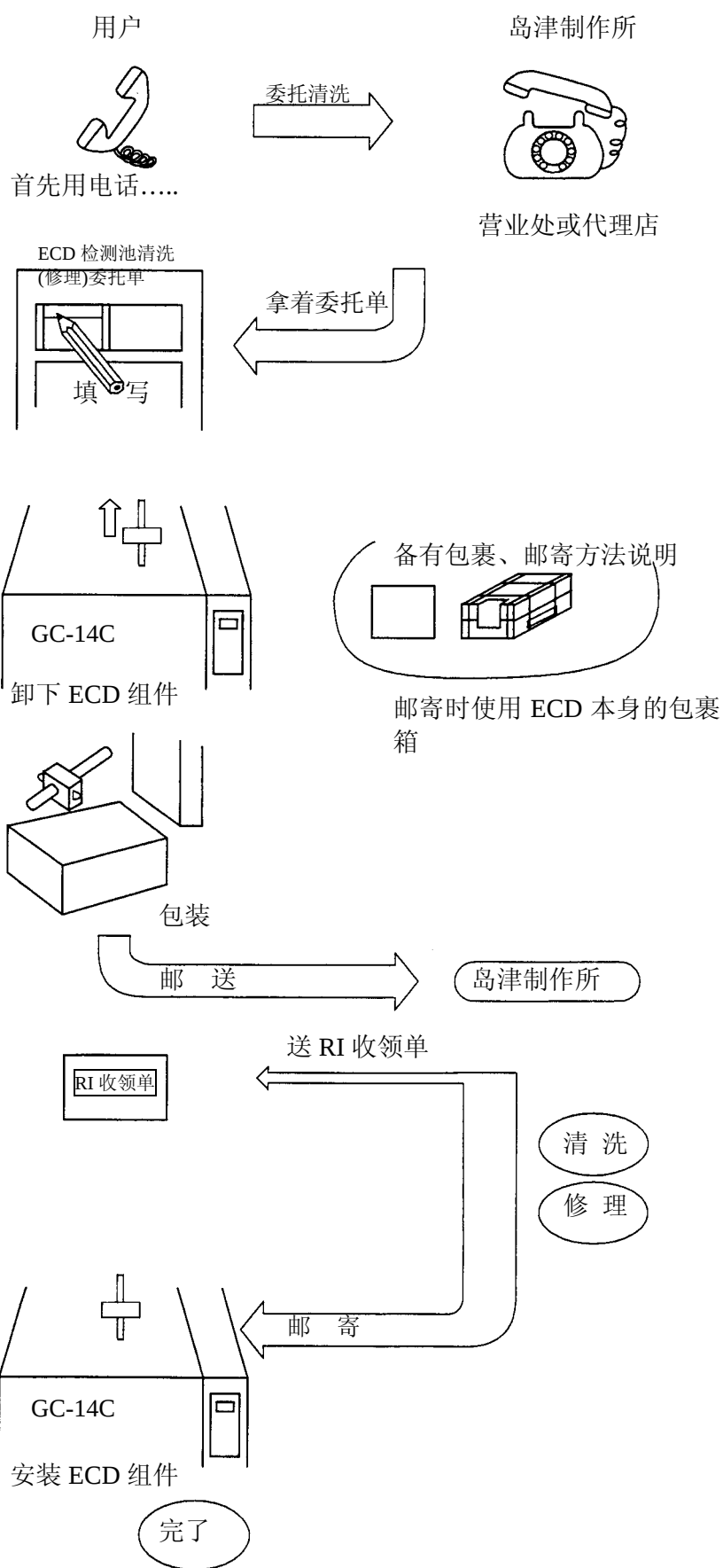
- (1) 预先向本公司(营业处)请求《ECD 检测池清洗(修理)委托单》。
- (2) 在委托单上填好希望条件等必要事项后, 委托本公司(营业部)清洗 ECD 检测池。
- (3) 将 ECD 组件从气相色谱仪主机上卸下。
- (4) 卸下的 ECD 组件根据法规规定, 麻烦用户直接邮寄到本公司。拆开的 ECD 检测池不得邮寄, 务必组件整体邮寄(邮送方法和收件地址等, 本公司营业部备有详细说明)。
- (5) 寄送到的 ECD 组件, 按委托单记载的内容, 本公司进行清洗(修理)。
- (6) 清洗(修理)完了的 ECD 组件, 由本公司邮送给用户。

(7) 将 ECD 组件安装到主机上

注

ECD 检测池开封、线源更换、清洗操作必须得到有关部门许可

- 1、即使已有非密封放射线源使用许可，因许可内容未包括这些事项，也不得进行 ECD 检测池的洗净，务请注意。
- 2、拆卸 ECD 组件时，用卸下的绝热材料堵住安装用孔。



5.4 怀疑有破损时的处置

怀疑 ECD 有破损时，应用测量仪测定。测定结果异常时，按国家放射性管理规定处理。

参见第 7 章《废弃》。

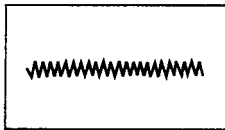
6 故障检修

6.1 故障检修

本章说明 ECD 常见的故障及产生的原因和应采取的措施。

关于气相色谱仪主机的故障，请参见 GC-14C 使用说明书《故障检修》。采取这些措施仍未能排除故障时，或遇到本章以外的故障时，请与岛津制作所营业处、代理店联系。

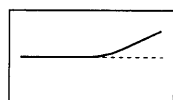
1、基线异常



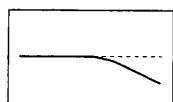
噪声

原 因	措 施
电气系统连接器没连接好	确认并修整连接器
载气、尾吹气 中杂质多	●彻底清除混入流路中的空气 (参见 10.3《装置的老化》) ●更换过滤器(分子筛过滤器、 空气过滤器氧气捕集器等) ●更换配管零件 ●更换气瓶 (换纯度更高的气 体)
漏 气	●检查漏气，修整漏气的配管连 接处
检测池污染	●检查检测池是否污染，必要时 送本公司清洗。(参见第 5 章《维 修与检查》)

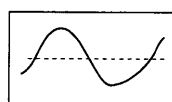
3、基线漂移、基线波动等



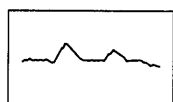
(正)漂移



(负)漂移



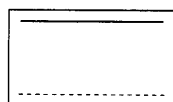
波 动



其 他

原 因	措 施
流路内残留空气	彻底清除空气（参见 10.3 老化）
载气或尾吹气流通不畅 空气混入	使载气、尾吹气正常流通
试样气化室(玻璃衬管)受柱污染	●清洗或更换玻璃衬管 ●老化柱
各部温度不稳定	用监视画面(MONIT)键监视查看各部温度,如始终无法稳定时,请与本公司营业处、代理店联系。
流量不稳定	用流量、压力计监视压力、流量,如始终不稳定,则请与本公司营业处、代理店联系。
检测池污染	检查检测池污染,必要时,送本公司清洗(参见第 5 章《维修与检查》)。

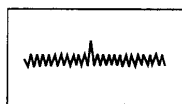
2、调零失效



超过量程

原 因	措 施
流路内残有空气	彻底清除空气 (参见 10.3 《装置的老化》)
载气或尾吹气流通不畅, 混入空气	使载气、尾吹气正常流通
检测池污染	检查检测池污染,必要时送本公司清洗 (参见第 5 章《维修与检查》)

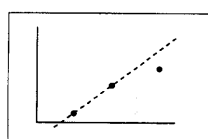
3、峰值极小(或灵敏度低)



原 因	措 施
载气泄漏	检查漏气、修整漏气的配管连接处
分流比过大 (在分流分析时)	减小分流比
试样送入量少或试样浓度小	增加试样送入量,或增加试样浓度
电流值、量程、衰减值不合适	量程置于 0,或升高衰减,增大电流
柱安装位置不当	正确安装柱
使用不适宜的柱	考虑极性,更换合适的柱

载气、尾吹气中杂质多	●彻底清除混入流路内的空气(参见 10.3《装置的老化》) ●更换过滤器(分子筛过滤器、气体过滤器氧气捕集器等)。 ●更换配管零件 ●更换气瓶(换纯度更高的气体)
检测池污染	●检查检测池污染,必要时,送本公司清洗(参见第 5 章《维修与检查》)。

4、测量线的直线性极端恶化



测量线

原 因	措 施
载气、尾吹气中杂质多	●彻底清除混入的空气 ●更换过滤器(分子筛压滤器、气体过滤器氧捕集器等) ●更换配管零件 ●更换气瓶(换成纯度更高的气体)
柱污染	老化柱
检测池污染	检查检测池污染,必要时送本公司清洗(参见第 5 章《维修与检查》)。

5、其他故障

以下所列的现象,请参见 GC-14C 使用说明书中的《故障排除》。

- 压力计不显示所设定值
- 气体泄漏不止
- 温度不上升
- 出现鬼峰
- 峰形异常
- 保留时间的重现性不良
- 峰面积的重现性不良

6.2 错误信息

本节说明 ECD 特有的错误信息。气相色谱仪主机的错误信息，请参见 GC-14C 使用说明书中的《错误信息》。

■ OVER TEMP 故障

* OVER DET* ACT 360

受温度控制的组件，在它的设定值超过最高使用温度时显示此信息，并连续发出报警鸣叫,这时需停止温度控制。ECD 时，检测器的最高使用温度设定在 350℃ 以下。检测器的温度超过 350℃ 时，自动安全功能启动，显示 OVER TEMP 错误。因此，只要检测器温度设定在 350℃ 以上，必然会出现 OVER TEMP 错误。另外，即使设定不到 350℃，温度达到设定值，有时也会短时超过 350℃，务必注意。

发生此错误时，请按 **CLEAR** 键，鸣叫停止后，排除错误。但是，在变更设定时，要查明是否会再次产生错误，因为，有时也会有虽然变更了设定仍然产生错误的情况。这时请按 **CLEAR** 键。

另外，ACT 值出现如下的几种显示时，表示热敏元件切断，或形成短路。请与本公司营业处或代理店联系。

COL、AUX1 -105

DET、INJ、AUX2、AUX3 -5

7 废 弃

7.1 废弃时的注意事项

ECD 因长时间使用等原因必须废弃时，放射线源(ECD 检测池)务必交给从事废弃的专业公司或本公司，同时要办理法律上的行政手续。另外，废弃装有 ECD 的气相色谱仪时，务必卸下 ECD，按前述进行废弃处置。

注

ECD 从气相色谱仪上卸取时，请委托本公司技术服务人员。

*ECD 件卸下后，用卸下的绝热材料堵住安装孔。

8 易耗品

8.1 易耗品清单

零件名称	零件编号	备注
硅橡胶隔垫	201-35584	进样口隔垫(一般用)
低渗漏隔垫	221-35507-01	进样口隔垫(耐热用)
玻璃衬管(分流用)	221-37374-01	分流用
玻璃衬管(不分流用)	221-32544	不分流用
玻璃填料	221-41453	密封玻璃衬管用
石英棉	201-47616	密封玻璃衬管用
石墨压环(4 个)	221-15563-91	安装玻璃衬管用
石墨压环 0.5mm	221-32126-05	安装毛细管柱用
石墨压环 0.8mm	221-32126-08	安装大口径柱用
密封圈	201-47614	安装填充柱用
铝垫圈	020-35183	密封配管连接处

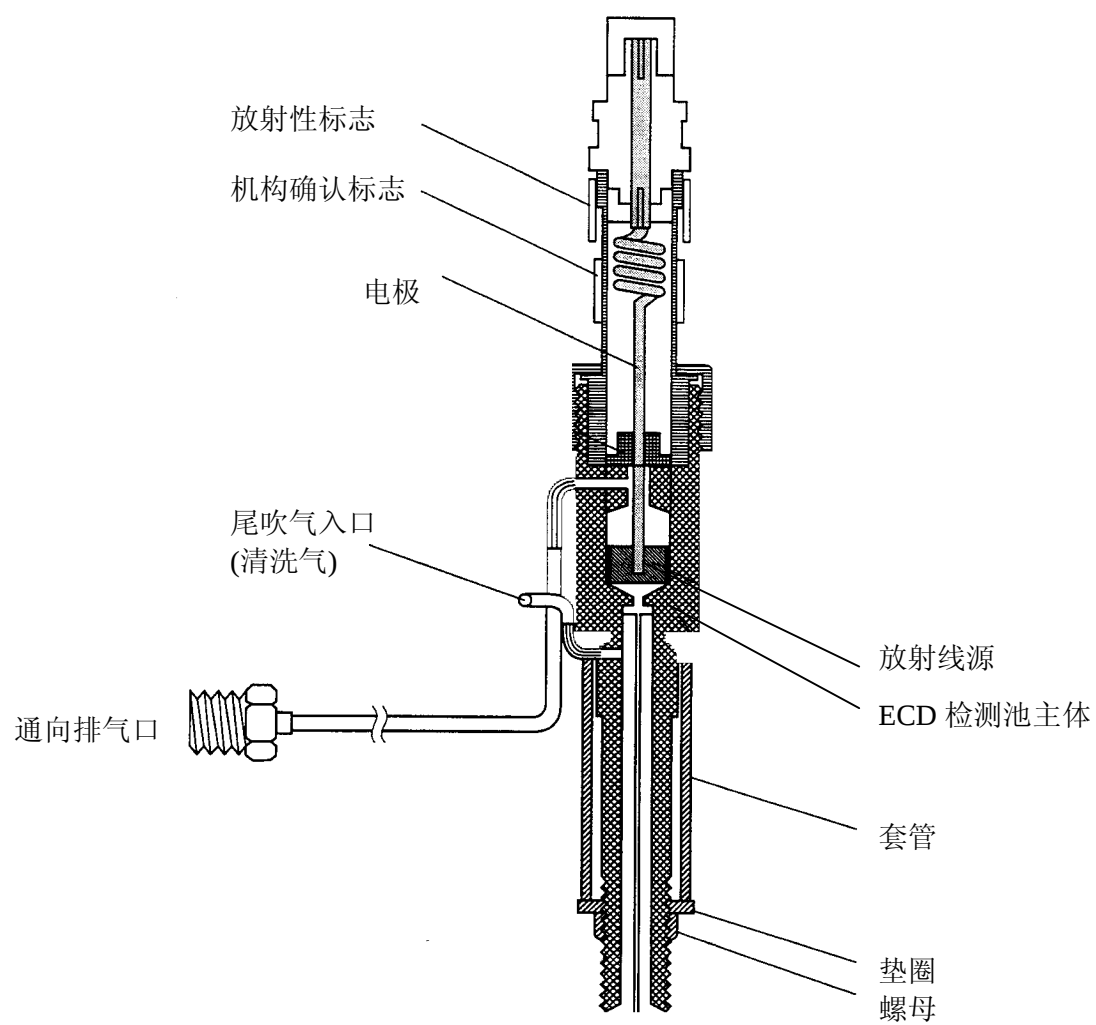
9 技术规格

9.1 ECD-14C 的技术规格

形 式	频率控制恒电流方式
放射线源	^{63}Ni 370MBq
检测池	同轴电极, 附清洗流路
检测池电流	0.05,0.1,0.2,0.5,1,2nA
直线性	10^4 (γ - BHC)
最小检测量	0.2 pg/s
最高使用温度	350℃(附过热保护电路)
量程切换	10^0 , 10^1 , 两档

10 附 录

10. 1 ECD 检测池的构造



10. 2 测量线的有关问题

本节就 6.1 《故障检修》中所述的《测量线的直线性》加以说明。

测量线

测量线是指图 10.2.1 中的图，该图表示与某试样量相应而产生的峰高度。

动态范围

所谓测量线的直线性就是在多大的范围内图中的线是直线。这个范围称为动态范围。以图 10.2.1 为例，试样量约在 10^{-1}pg 至 10^3pg 的范围内曲线图的线成为直线。这时的动态范围是 $10^3/10^{-1}$ ，称为 10^4 。

定量性

测量线的直线范围内峰高度与试料量成正比，即在这个范围内可进行定量分析。超出这个范围就不能做定量分析，请务必注意。

ECD 的特性

测量线的例子如下图 10.2.1。而且该测量线是 ECD 检查池处于最高状态时的线。

γ -BHC (Lindane) 试料所取得的直线性如下图所示。

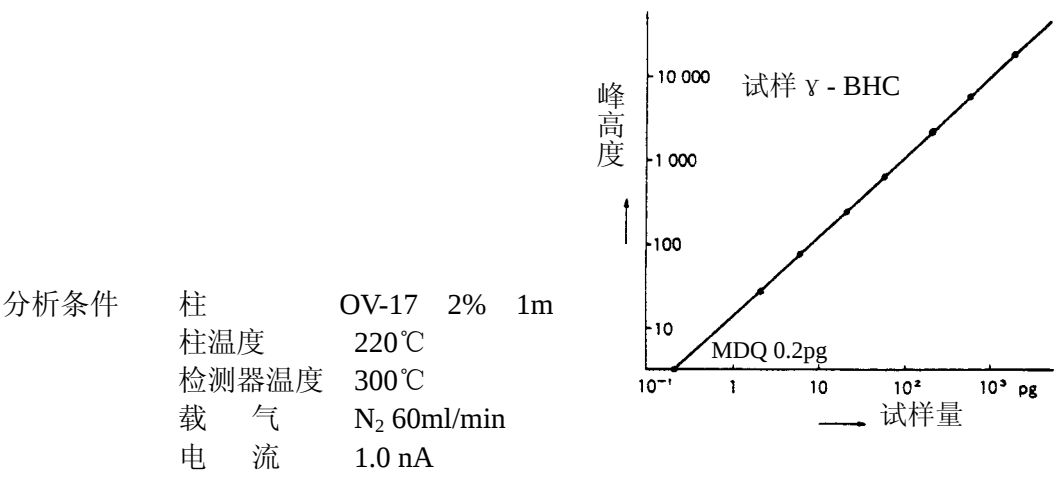


图 10.2.1

注意：

(1)物质的浓度越高，响应越容易偏离直线。

(2)测定高浓度物质时，应使用低电流值(0.5~1.0 nA)

10.3 装置的老化

安装或更换配管后空气会混入流路内，流路内混入空气后基线不稳定，无法进行准确分析。分析开始前必须对装置进行老化。装置老化时的条件设定如下节所示。操作程序的详细说明，请参见第3章《基本操作》。

装置的老化，建议按下列条件进行。

1、试样气化室的玻璃衬管

与分析时相同。确认玻璃衬管的种类、污染、破损情况。

2、柱

建议用空柱(没有固定相的柱)。以防柱的固定相附着到 ECD 检测池上，连接通常柱时，请用耐高温的柱。填充柱因固定相量大，老化装置时，尽量不要连接。

■ 毛细管柱时

石英玻璃管方便(选购件：例 FQ 管 0.2mmID×2m,P/N221-25964-02)。

■ 填充柱时

管 MF-MF (选购件：P/N201-48555-**, -**表示长度。例 30cm 长时用-30, 1m 长时用-00) 也可代替柱。

3、温度设定

柱箱温度： 340℃ (空柱时)

试样气化室温度： 340℃

检测器温度： 340℃

注 连接通常柱时，柱箱温度应设定比柱最高使用温度低 30℃。

4、流量设定

载气、尾吹气的流量都与分析时相同。

注 连接前述的 FQ 管(0.2mmID×2m)时，柱中的载气在流量控制器范围内流通即可。

5、检测器的设定

量程 = 1, 电流值 = 1nA(因需要，变更设定值时，务请检查基线)

6、老化时间

~半天时间(时间多少，也要看 ECD 有多长时间未使用)