

气相色谱常识

一、气相色谱法有哪些特点？

答：气相色谱是色谱中的一种，就是用气体做为流动相的色谱法，在分离分析方面，具有如下一些特点：

- 1、高灵敏度：可检出 10^{-10} 克的物质，可作超纯气体、高分子单体的微量杂质分析和空气中微量毒物的分析。
- 2、高选择性：可有效地分离性质极为相近的各种同分异构体和各种同位素。
- 3、高效能：可把组分复杂的样品分离成单组分。
- 4、速度快：一般分析、只需几分钟即可完成，有利于指导和控制生产。
- 5、应用范围广：即可分析低含量的气、液体，亦可分析高含量的气、液体，可不受组分含量的限制。
- 6、所需试样量少：一般气体样用几毫升，液体样用几微升或几十微升。
- 7、设备和操作比较简单仪器价格便宜。

二、气相色谱的分离原理为何？

答：气相色谱是一种物理的分离方法。利用被测物质各组分在不同两相间分配系数（溶解度）的微小差异，当两相作相对运动时，这些物质在两相间进行反复多次的分配，使原来只有微小的性质差异产生很大的效果，而使不同组分得到分离。

三、何谓气相色谱？它分几类？

答：凡是以气相作为流动相的色谱技术，通称为气相色谱。一般可按以下几方面分类：

1、按固定相聚集态分类：

- (1) 气固色谱：固定相是固体吸附剂，
- (2) 气液色谱：固定相是涂在担体表面的液体。

2、按过程物理化学原理分类：

- (1) 吸附色谱：利用固体吸附表面对不同组分物理吸附性能的差异达到分离的色谱。
- (2) 分配色谱：利用不同的组分在两相中有不同的分配系数以达到分离的色谱。

(3) 其它：利用离子交换原理的离子交换色谱：利用胶体的电动效应建立的电色谱；利用温度变化发展而来的热色谱等等。

3、按固定相类型分类：

(1) 柱色谱：固定相装于色谱柱内，填充柱、空心柱、毛细管柱均属此类。

(2) 纸色谱：以滤纸为载体，

(3) 薄膜色谱：固定相为粉末压成的薄膜。

4、按动力学过程原理分类：可分为冲洗法，取代法及迎头法三种。

四、气相色谱法简单分析装置流程是什么？

答：气相色谱法简单分析装置流程基本由四个部份组成：1、气源部分，2、进样装置，3、色谱柱，4、鉴定器和记录器。

五、气相色谱法的一些常用术语及基本概念解释？

答：1、相、固定相和流动相：一个体系中的某一均匀部分称为相；在色谱分离过程中，固定不动的一相称为固定相；通过或沿着固定相移动的流体称为流动相。

2、色谱峰：物质通过色谱柱进到鉴定器后，记录器上出现的一个个曲线称为色谱峰。

3、基线：在色谱操作条件下，没有被测组分通过鉴定器时，记录器所记录的检测器噪声随时间变化图线称为基线。

4、峰高与半峰宽：由色谱峰的浓度极大点向时间座标引垂线与基线相交点间的高度称为峰高，一般以 h 表示。色谱峰高一半处的宽为半峰宽，一般以 $x_{1/2}$ 表示。

5、峰面积：流出曲线（色谱峰）与基线构成之面积称峰面积，用 A 表示。

6、死时间、保留时间及校正保留时间：从进样到惰性气体峰出现极大值的时间称为死时间，以 t_d 表示。从进样到出现色谱峰最高值所需的时间称保留时间，以 t_r 表示。保留时间与死时间之差称校正保留时间。以 V_d 表示。

7、死体积，保留体积与校正保留体积：死时间与载气平均流速的乘积称为死体积，以 V_d 表示，载气平均流速以 F_c 表示， $V_d = t_d \times F_c$ 。

保留时间与载气平均流速的乘积称保留体积，以 V_r 表示， $V_r = t_r \times F_c$ 。

8、保留值与相对保留值：保留值是表示试样中各组分在色谱柱中的停留时间的数值，通常用时间或用将组分带出色谱柱所需载气的体积来表示。以一种物质作为标准，而求出其他物质的保留值对此标准物的比值，称为相对保留值。

9、仪器噪音：基线的不稳定程度称噪音。

10、基流：氢焰色谱，在没有进样时，仪器本身存在的基始电流（底电流），简称基流

六、一般选择载气的依据是什么？气相色谱常用的载气有哪些？

答：作为气相色谱载气的气体，要求要化学稳定性好；纯度高；价格便宜并易取得；能适合于所用的检测器。常用的载气有氢气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳气等等。

七、载气为什么要净化？应如何净化？

答：所谓净化，就是除去载气中的一些有机物、微量氧，水分等杂质，以提高载气的纯度。不纯净的气体作载气，可导致柱失效，样品变化，氢焰色谱可导致基流噪音增大，热导色谱可导致鉴定器线性变劣等，所以载气必须经过净化。一般均采用化学处理的方法除氧，如用活性铜除氧；采用分子筛、活性炭等吸附剂除有机杂质；采用矽胶，分子筛等吸附剂除水分。

八、试样的进样方法有哪些？

答：色谱分离要求在最短的时间内，以“塞子”形式打进一定量的试样，进样方法可分为：

1、气体试样：大致进样方法有四种：（1）注射器进样，（2）量管进样，（3）定体积进样，（4）气体自动进样。一般常用注射器进样及气体自动进样。注射器进样的优点是使用灵活，方法简便，但进样量重复性较差。气体自动进样是用定量阀进样，重复性好，且可自动操作。

2、液体试样：一般用微量注射器进样，方法简便，进样迅速。也可采用定量自动进样，此法进行重复性良好。

3、固体试样：通常用溶剂将试样溶解，然后采用和液体进样同样方法进样。也有用固体进样器进样的。

九、简述在气相色谱分析中柱长、柱内径、柱温、载气流速、固定相、进样等操作条件对分离的影响？

答：操作条件对于色谱分离有很大影响。

1、柱长，柱内径：一般讲，柱管增长，可改善分离能力，短则组分馏出的快些；柱内径小分离效

果好，柱内径大处理量大，但柱内径过大，将导致担体不能均匀地分布在色谱柱中。分析用柱管一般内径为3—6毫米，柱长为1—4米。

2、柱温：是一个重要的操作变数，直接影响分离效能和分析速度。选择柱温的根据是混合物的沸点范围，固定液的配比和鉴定器的灵敏度

。提高柱温可缩短分析时间；降低柱温可使色谱柱选择性增大，有利于组分的分离和色谱柱稳定性提高，柱寿命延长。一般采用等于或高于数十度于样品的平均沸点的柱温为较合适，对易挥发样用低柱温，不易挥发的样品采用高柱温。

3、载气流速：载气流速是决定色谱分离的重要原因之一。一般讲流速高色谱峰狭，反之则宽些，但流速过高或过低对分离都有不利的影响

。流速要求要平稳，常用的流速范围每分钟在10—100毫升之间。

4、固定相：固定相是由固体吸附剂或涂有固定液的担体构成。

(1) 固体吸附剂或担体粗细：一般采用40—60目、60—80目、80—100目。当用同等长度的柱子，颗粒细的分离效率就要比粗的好些。

(2) 固定液含量：固定液含量对分离效率的影响很大，它与担体的重量比一般用15%—25%。比例过大有损于分离，比例过小会使色谱峰拖尾。

5、进样：一般讲进样快，进样量小，进样温度高其分离效果好。对进液体样，速度要快，汽化温度要高于样品中高沸点组分的沸点值，一次汽化，保证色谱峰形不致展宽、使柱效高。当进样量在一定限度时，色谱峰的半峰宽是不变的。若进样量过多就会造成色谱柱超载。一般

讲柱长增加四倍，样品的许可量增加一倍。对于常规分析，液体进样量为 1 — 20 微升；气体进样量为 0、1 — 5 毫升。

十、色谱柱管材料应根据什么原则选择？常用的柱管是由什么材质制成的？

答：对色谱柱管材质，应按如下要求选择：1、应与固定相、试样、载气不起化学反应。2、要易于加工成型。3、管内壁应光滑，横截面应均匀呈圆形。一般色谱柱管形状呈 U 型或螺旋形，大多由铜、不锈钢，玻璃等材质制成。

十一、新的色谱柱管（铜或不锈钢管）应怎样处理后方能使用？

答：新柱管应先用稀酸或稀碱（1：1 盐酸或氢氧化钠）洗涤，以除去油污等脏垢，而后用自来水冲洗，继用蒸馏水冲洗至中性，再用干净的空气吹洗并烘干后，即可使用了。

十二、什么叫担体？对担体有哪些要求？

答：担体是一种多孔性化学惰性固体，在气相色谱中用来支撑固定液。

对担体有如下几点要求：

- 1、表面积较大，一般应在 0、5 — 2 米² / 克之间；
- 2、具有化学惰性和热稳定性；
- 3、有一定的机械强度，使涂渍和填充过程不引起粉碎；
- 4、有适当的孔隙结构，利于两相间快速传质；
- 5、能制成均匀的球状颗粒，利于气相渗透和填充均匀性好；
- 6、有很好的浸润性，便于固定液的均匀分布。

完全满足上述要求的担体是困难的，人们在实践中只能找出性能比较优良的担体。

十三、担体分几类？其特点如何？

答：通常分为硅藻土和非硅藻土两大类，每一类又有种种小类。

1、硅藻土类型：

（1）白色的：表面积小，疏松，质脆，吸附性能小，经适当处理，可分析强极性组分；

（2）红色的：有较大的表面积和较好的机械强度，但吸附性较大。

非硅藻土类型：

(1) 氟担体: 表面惰性好, 可用来分析高极性和腐蚀性物质, 但装柱不易, 柱效率低些。

(2) 玻璃微球: 表面积小, 用它做担体柱温可以大大降低, 而分离完全且快速。但涂渍困难, 柱效低。

(3) 多孔性高聚物小球: 机械强度高, 热稳定性好, 吸附性低, 耐腐蚀, 分离效率高, 是一种性能优良的新型色谱固定相。

(4) 炭分子筛: 中性, 表面积大, 强度高, 使用寿命长, 在微量分析上有无比的优越性。

(5) 活性炭: 可以单独做为固定相。

(6) 沙: 主要用于分离金属。

十四、一般常用的担体有哪几种? 各属哪类?

答: 101担体: 为白色硅藻土担体;

102担体: 为白色硅藻土担体;

celite545: 为白色硅藻土担体;

201担体: 为红色硅藻土担体;

6201担体: 为红色硅藻土担体;

C-22保温砖: 为红色硅藻土担体; chvomosovbp: 为红色硅藻土担体。

十五、使用担体为何要进行处理? 一般处理的方法有哪些?

答: 常用的担体表面并非惰性, 它具有不同程度的催化作用和吸附性(特别是固定液含量低时和分离极性物质时)造成峰拖尾和柱效下

降, 保留值改变等影响, 因而需要预处理。现将一般处理方法简述如下:

1、酸洗法: 用浓盐酸加热处理担体 20—30 分钟, 然后用自来水冲洗至中性, 再用甲醇漂洗, 烘干备用。此法主要除去担体表面的铁等无机物杂质。

2、碱洗法: 用 10% 的氢氧化钠或 5% 的氢氧化钾—甲醇溶液浸泡或回流担体, 然后用水冲洗至中性, 再用甲醇漂洗, 烘干备用。碱

洗的目的是除去表面的三氧化二铝等酸性作用点, 但往往在表面上残留微量的游离碱, 它能分解或吸附一些非碱性物质, 使用时要注意。

3、硅烷化: 用硅烷化试剂和担体表面的硅醇、硅醚基团起反应, 除去表面的氢

键结合能力，可以改进担体的性能。常用的硅烷化试剂有二甲基二氯硅烷和六甲基二硅胺。

4、釉化：把欲处理的担体在 2、3% 的碳酸钠—碳酸钾（1：1）水溶液中浸泡一天，烘干后先在 870 度下煅烧 3、5 小时，然后升温到 980 度煅烧约 40 分钟。经过这样处理，担体表面形成一层玻璃化的釉质，故称“釉化担体”。这种担体的吸附性能小，强度大，当固定液中加入少量的去尾剂后，能分析如醇、酸等极性较强的物质。但对非极性物质柱效能则稍有下降。此外甲醇和甲酸等物质在釉化担体上有一定的不可逆化学吸附，在定量分析时应予以注意。

5、其他纯化方法：凡是用化学反应来除去活性作用点或用物理复盖以达到纯化担体表面性质的方法都可以使用。

十六、常用的担体目数为多少？

答：常用的 4—6 毫米内径的色谱柱：对于较长色谱柱，选用担体目数一般为 40—80 目；对于较短色谱柱选用担体目数一般为 80—100 目（每英寸内的筛孔数目为目）。

十七、常用的担体怎样选择？

答：各种担体，名目繁多。在常用硅藻土担体中，红色担体（如 6201、201），可用于非极性或弱极性物质的分离。白色担体

（如 101）可用于极性物质或碱性物质。釉化红色担体（如 301）可用于中等极性物质。硅烷化白色担体可用于强极性氢键型物质如废水测定。分离酸性物质，如酚类，要用酸洗处理的担体。分离碱性物质，如乙醇胺，要用碱洗处理的担体。微量分析要用硅烷化的担体。有些特殊的情况下要用特殊的担体，如氟担体分离异氰酸酯类。但是在普通的常量分析中，对担体可以不必过份讲究，甚至如耐火砖粉粒，玻璃珠砂和海沙也可以使用。

十八、何谓固体固定相？大体可分为几类？

答：指直接装填到色谱柱中作为固定相的具有活性的多孔性固体物质。

固体固定相大体可分为三类：

第一类是吸附剂。如：分子筛、硅胶、活性炭、氧化铝等；

第二类是高分子聚合物。如国内的G D X型高分子多孔微球，国外Porapak系列等；

第三类是化学键合固定相。在气相色谱中，通常是将固定液涂敷在载体表面上。采用化学键合固定相分析极性或非极性物质通常都能够得到对称峰，柱效很高，固定相的热稳定性也有所改善。

十九、什么是固定液？对固定液有哪些要求？

答：一般是一种高沸点的有机物的液膜，通过对不同组份的不同分子间的作用，使组份在色谱柱中得到分离。

对气相色谱用的固定液，一般有如下几点要求：

- 1、在操作温度下蒸气压低，热稳定性好，与被分析物质或载气不产生不可逆反应；
- 2、在操作温度下呈液态，而且粘度愈低愈好。物质在高粘度的固定液中传质速度慢，柱效率因而降低。这决定固定液的最低使用温度；
- 3、能牢固地附着在载体上，并形成均匀和结构稳定的薄层；
- 4、被分离的物质必须在其中有一定的溶解度，不然就会很快地被载气带走而不能在两相之间进行分配；
- 5、对沸点相近而类型不同的物质有分离能力，即保留一种类型化合物的能力大于另一种类型。这种分离能力即是固定液的选择性。

二十、固定液的选择原则有哪些？

答：根据被分离组分和固定液分子间的相互作用关系，固定液的选择一般根据所谓的“相似性原则”，即固定液的性质与被分离组分之间的某些相似性，如官能团、化学键、极性、某些化学性质等，性质相似时，两种分子间的作用力就强，被分离组分在固定液中的溶解度就大，分配系数大，因而保留时间就长；反之溶解度小，分配系数小，因而能很快流出色谱柱。下面就不同情况进行讨论：

- a、分离极性化合物，采用极性固定液。这时样品各组分与固定液分子间作用力主要是定向力和诱导力，各组分出峰次序按极性顺序，极性小的先出峰，极性越大，出峰越慢；
- b、分离非极性化合物，应用非极性固定液，样品各组分与固定液分子间作用力

是色散力，没有特殊选择性，这时各组分按沸点顺序出

峰，沸点低的先出峰。对于沸点相近的异构物的分离，效率很低；

c、分离非极性和极性化合物的混合物时，可用极性固定液，这时非极性组分先馏出，固定液极性越强，非极性组分越易流出；

d、对于能形成氢键的样品。如醇、酚、胺和水的分离，一般选择极性或氢键型的固定液，这时依组分和固定液分子间形成氢键能力大

小进行分离。“相似相容性原则”是选择固定液的一般原则，有时利用现有的固定液不能达到满意的分离结果时，往往采用“混合固定液”，应用两种或两种以上性质各不相同的，按适合比例混合的固定液，使分离有比较满意的选择性，又不致使分析时间延长。

然而，在实际工作中选择固定液往往是参考资料或文献介绍的实例来选用固定液的。

廿一、混合固定液的处理方法有几种？

答：混合固定液的处理方法有三种：

1、分别涂渍于担体后再混合；

2、将固定液混合后再涂渍，注意这时所用的固定液都应溶解在同一个溶剂里；

3、分别涂渍，分别填入按比例长短的色谱柱，最后再将它们串接起来。

上述三种处理方法，结果基本相同，但对于特殊的分离，有些也会有差异。

廿二、常用的固定液涂量为多少合适？

答：由于固定液含量对分离效率的影响很大。所以它与担体的重量比例，低比例为5%，一般用15%—25%。液体比例再大，则

被分析的样品在比较厚的液膜上有扩散现象，有损于分离；液体比例太低时，则由于液膜太薄，担体表面上残余的吸附能力会显示出

来，使色谱峰拖尾。由于低比例能促进平衡的建立，可以用较高的载气流速，所以用低的液体比例，再加上少量样品，能缩短分析时

间。对硅藻土担体固定液含量可大些15—30%；由于氟担体表面积较小，所以最多只能10%；至于玻璃微球由于表面积特小，

固定液含量便只能保持在0、25%左右。

廿三、配柱时常用的固定液溶剂有哪些？选用溶剂的原则是什么？

答：常用的溶剂有：甲醇、乙醇、yi 醚、丙酮、正丁醇、正己烷、石油醚、苯、甲苯和氯仿等等。选用的原则是 1、溶解性好，2、不与固定液起化学反应，3、沸点低，4、毒性小。

廿四、配柱时在担体上涂渍固定液采用的常规方法是什么？

答：一般配常用的色谱柱，大都采用“常规”涂渍法，其简要操作为：取所需量的固定液，用适量（能浸过担体）的溶剂溶解，将担体缓缓倒入其中，随到随搅，而后用红外灯照射（或用水浴蒸发）以赶走溶剂，则固定液就附着于担体上了。

廿五、色谱柱的常用填充方法有哪些？

答：固定相填充的好坏，将直接影响柱效率。通常多用泵抽填充法，即把色谱柱的一端塞上玻璃棉，接真空泵，另一端接一漏斗，在抽吸下加入固定相，边装边敲打色谱柱，至固定相不再进入为止。装好后，塞上玻璃棉。装柱要求要填充得均匀，紧密，切忌有空隙。

廿六、新装填的色谱柱为什么要老化一段时间才能使用？

答：装填好的色谱柱，连接于仪器上后，应先试压，试漏，而后在恒定的温度下用载气吹洗数小时后承受分析，一般称此为柱子的老化过程。老化的目的是把固定相的残存溶剂，低沸点杂质，低分子量固定液等赶走，使记录器基线平直，并在老化温度下使固定液在担体表面有一个再分布过程，从而涂得更加均匀牢固。装填好的色谱柱，经过老化一段时间后，柱效及性能均稳定了，这样才可使用。

廿七、色谱柱失效后有哪些表现？其失败原因是什么？

答：色谱柱失效主要表现为色谱分离不好和组分保留时间显著变短。

色谱柱失效的主要原因是：对气固色谱来说是固定相的活性或吸附性能降低了，对气液色谱来说，是使用过程中固定液逐渐流失所致。

气相色谱分析操作注意事项

一 载气钢瓶的使用规程

- 1 钢瓶必须分类保管，直立固定，远离热源，避免暴晒及强烈震动，氢气室内存放量不得超过二瓶。
- 2 氧气瓶及专用工具严禁与油类接触。
- 3 钢瓶上的氧气表要专用，安装时螺扣要上紧。
- 4 操作时严禁敲打，发现漏气须立即修好。
- 5 用后气瓶的剩余残压不应少于 980 kPa。
- 6 氢气压力表系反螺纹，安装拆卸时应注意防止损坏螺纹。

二 减压阀的使用及注意事项器仪表同

- 1 在气相色谱分析中，钢瓶供气压力在 9.8-14.7 MPa。
- 2 减压阀与钢瓶配套使用，不同气体钢瓶所用的减压阀是不同的。氢气减压阀接头为反向螺纹，安装时需小心。使用时需缓慢调节手轮，使用完后必须旋松调节手轮和关闭钢瓶阀门。
- 3 关闭气源时，先关闭减压阀，后关闭钢瓶阀门，再开启减压阀，排出减压阀内气体，最后松开调节螺杆。

三 热导池检测器的使用及注意事项

- 1 开启热导电源前，必须先通载气，实验结束时，把桥电流调到最小值，再关闭热导电源，最后关闭载气。
- 2 稳压阀，针形阀的调节须缓慢进行。稳压阀不工作时，必须放松调节手柄。针形阀不工作时，应将阀门处于“开”的状态。
- 3 各室升温要缓慢，防止超温（现在的气相色谱仪一般采用程序自动控制升温）。
- 4 更换汽化室密封垫片时，应将热导电源关闭。若流量计浮子突然下落到底，也应首先关闭该电源。
- 5 桥电流不得超过允许值。

四 氢火焰检测器的使用及注意事项

- 1 通氢气后，待管道中残余气体排出后，应及时点火，并保证火焰是点着的。
- 2 使用 FID 时，离子室外罩须罩住，以保证良好的屏蔽和防止空气侵入。如果离子室积尘，可将端盖取下，待离子室温度较高时再盖上。工作状态下，取下检测器罩盖，不能触及极化极，以防触电。

3 离子室温度应大于 100℃，待层析室温度稳定后，再点火，否则离子室易积水，影响电极绝缘而使基线不稳。

五 微量注射器的使用及注意事项

1 微量注射器是易碎器械，而且常用的一般是容积为 1μl 的注射器，使用时应多加小心，不用时要洗净放入盒内，不要随便玩弄，来回空抽，否则会严重磨损，损坏气密性，降低准确度。

2 微量注射器在使用前后都须用丙酮或丁酮等溶剂清洗，而且不同种类试剂要有不同的微量注射器分开取样，切不可混合使用，否则会导致试剂被污染，最后检测结果不准确。

3 对 10μl -100μl 的注射器，如遇针尖堵塞，宜用直径为 0.1 mm 的细钢丝耐心穿通(工具箱中备有),不能用火烧的方法。

4 硅橡胶垫在长时间进样后，容易老化漏气，因此需及时更换。

5 用微量注射器取液体试样，应先用少量试样洗涤多次，再慢慢抽入试样，并稍多于需要量。如内有气泡则将针头朝上，使气泡上升至完全排出，再将过量的试样排出，用滤纸吸去针尖外所沾试样。注意切勿使针头内的试样流失。

6 取好样后应立即进样，进样时，注射器应与进样口垂直，针尖刺穿硅橡胶垫圈，插到底后迅速注入试样，完成后立即拔出注射器，同时迅速按下色谱数据工作站的数据采集开关，整个动作应进行得稳当，连贯，迅速。针尖在进样器中的位置，插入速度，停留时间和拔出速度等都会影响进样的重复性。

手不要直接接触注射器的针头和有样品部位、不要有气泡（吸样时要慢、快速排出再慢吸，反复几次，10ul 注射器 金属针头部分体积 0.6ul，有气泡也比较难看到，多吸 1-2ul 把注射器针尖朝上气泡上走到顶部再推动针杆排除气泡，（指 10ul 注射器，带芯子注射器平感觉）进样速度要快（但不易特快），每次进样保持相同速度，针尖到汽化室中部开始注射样品。

7 必须在本次实验完全结束才能进样继续进行下一个实验。

六 热导池检测器的使用及注意事项

1 开启热导电源前，必须先通载气，实验结束时，把桥电流调到最小值，再关闭热导电源，最后关闭载气。

2 稳压阀，针形阀的调节须缓慢进行。稳压阀不工作时，必须放松调节手柄。针

形阀不工作时，应将阀门处于“开”的状态。

3 各室升温要缓慢，防止超温；2061C 气相色谱仪采用程序控制自动升温，精确度达 0.1℃，因此可以防止超温现象的发生。正常情况柱温：60℃。汽化室温度：200℃。

七 氢火焰检测器的使用及注意事项

1 检测恒温箱操作温度>100℃，以防积水，影响电极绝缘而使基线不稳。实际温度一般应高于柱温 30℃~50℃，在启动仪器加热升温过程中后，应先升检测器温度后升色谱柱箱温度，待升温过程基本完成，温度稳定，最后再开 H2 点火，并保证火焰是点着的。氢气和空气的比例应 1: 10，当氢气比例过大时 FID 检测器的灵敏度会急剧下降，在使用色谱时别的条件不变的情况下，灵敏度下降要检查一下氢气和空气流速。氢气和空气有一种气体不足点火时发出“砰”的一声，随后就灭火，一般当你点火电着就灭，再点还着随后又灭是氢气量不足。

本仪器所用检测器氢火焰点火为引燃式，只要点火线圈安装正确无需再调节气流比，若点火困难，应检查气流比是否合适，一般讲过大的 N2 和空气流量点燃火焰均有一定困难，为了方便可适当调大 H2 或减少空气流量，氢火焰点火，点火时的气流比和方法如前所述，建议放大器量程调到“10”，点着火后再调回到所需量程。待点着火后再调回到原先气流比。

2 如何判断 FID 检测器是否点着火？

不同的仪器判断方法不同，2061C 用带抛光面的扳手凑近检测器出口，观察其表面有无水汽凝结。有水气则说明点火成功，反之点火失败。检查点火后查看基线稳定性，正常点火稳定时间 $T \leq 2$ 小时，检验时若达不到技术要求，允许再次热清洗一段时间。

八 怎样防止进样针不弯？

很多做色谱分析工作的新手常常会不小心把注射器的针头和注射器杆弄弯，原因是：

- 1.进样口拧的太紧，室温下拧的太紧当汽化室温度升高时硅胶密封垫膨胀后会更紧，这时注射器很难扎进去。
- 2.位置找不好针扎在进样口金属部位。
- 3.注射器杆弯是进样时用力太猛，进口色谱带一个进样器架，用进样器架进样就

不会把注射器杆弄弯。

4.因为注射器内壁有污染，注射时将针杆推弯。注射器用一段时间就会发现针管内靠近顶部有一小段黑的东西，这时吸样注射感到吃力。清洗方法将针杆拔出，注入一点丁酮，将针杆插到有污染的位置反复推拉，然后再注入水直到将污染物弄掉，这时你会看到注射器的内壁污染物已清除，将针杆拔出用滤纸擦一下，再用酒精洗几次。分析的样品为溶剂溶解的固体样时，进完样要及时用溶剂洗注射器。

5.进样时一定要稳重，急于求快会把注射器弄弯的，只要你进样熟练了自然就快了。这样检测出来的结果就会比较准确。

气相色谱仪在使用中应注意哪些因素

气相色谱仪在使用中应注意以下几方面因素。

(1)**环境条件** 气相色谱仪对环境温度要求并不苛刻，一般在 5~35℃ 的室温条件下即可正常操作。但对于环境湿度一般要求在 20%~85% 为宜。在高度潮湿的地区，使用某些型号仪器的氢火焰离子化检测器时，会因湿度大而导致放大器绝缘性能下降，若在高灵敏度挡上操作，响应值会下降。分析人员在使用仪器时，若遇到上述现象，应采取必要的措施。

(2)**气体纯度** 气相色谱仪所用气源纯度要求在 99.99% 以上。目前，许多操作者对于不同检测器要求不同气源纯度的问题没有引起足够的重视，使用中，有可能因气源纯度不够而导致检测器检测限高且基线不稳定。例如用纯度为 98% 的氢气作为氢火焰离子化检测器的燃气气源，在检测器的 $10^4 \text{M}\Omega$ 灵敏度挡上使用时，可能由于氢气纯度不够(含有甲烷等可燃性气体)，导致基线严重不稳，好像有永远出不完的峰。如果载气纯度不高，又含有微量氧时，将会影响毛细管柱的寿命。

(3)**气流比例的选择** 对下氢火焰离子化检测器，需要 N₂-H₂-Air 焰，点燃后应为富氧焰，即空气应过量，以保证氢气完全燃烧，3 种气体的最佳比例为 N₂: H₂: Air = 1: (0.85~1), (6~8): 1 或空气量更大。在此条件下，检测器灵敏度高、稳定性好，作出的定量校正因子可靠。

气相色谱仪分析过程

气相色谱仪以气体作流动相（载气），当样品进入汽化室汽化后，被载气带入色谱柱内，样品中各组份在流动相和固定相之间进行反复多次的分配，由于样品中各组份的性质不同，在色谱柱中两相间的分配系数和吸附系数不同，在载气带动下各组份在柱子中的运行速度也不同，经过一定的柱长后，各组份在柱子末端分离开，然后用接在柱子后的检测器根据组份的物理化学性质将组份按顺序检测出来。

气相色谱仪分析过程：待测物样品被蒸发为气体并注入到色谱分离柱柱顶，以惰性气体（指不与待测物反应的气体，只起运载汽样品的作用，也称载气）将待测物样品蒸气带入柱内分离。其分离原理是基于待测物在气相和固定相之间的吸附-脱附（气固色谱）和分配（气液色谱）来实现的。因此可将气相色谱分为气固色谱和气液色谱。

气固色谱：利用不同物质在固体吸附剂上物理吸附-解吸能力不同实现物质的分离。由于活性（或极性）分子在这些吸附剂上的半永久性滞留（吸附-脱附过程为非线性的），导致色谱峰严重拖尾，因此气固色谱应用有限。只适于较低分子量和低沸点气体组分的分离分析。

气液色谱：通常直接称之为气相色谱。它是利用待测物在气体流动相和固定在惰性固体表面的液体固定相之间的分配原理实现分离。

工作流程：

气相色谱的流动相称为载气，它是一类不与样品和固定相作用而专用来载送样品的惰性气体。它的工作流程是这样的：高压钢瓶提供载气，经减压阀减压后通过净化干燥管干燥、净化，用气流调节阀或针形阀调节并控制载气流速至所需值，然后稳定的通过色谱柱和检测器并排出。这样整个系统中就充满了载气。

待分析的气体样品由进样器注入，被载气带入色谱柱中进行分离。被带入色谱柱的混合物的不同组分将在色谱柱以不同速度移动，在不同的时间到达色谱柱的末端，色谱柱中就逐渐形成了不同单组分和分段。

这些单独的组分随着载气先后进入检测器，检测器将组分及其浓度随时间的变化转变为易测量的电信号（比如电压或者电流），必要时将信号放大，再驱动自动记录仪记录这些信号随时间的变化量，就获得了一组峰形曲线。通过对这些曲线的分析就可以对混合物的各组分有所了解。至此就完成了一次色谱分析。

气相色谱仪

气相色谱仪一般由气路系统、进(取)样系统、色谱柱、检测器、信号放大处理系统和记录仪等部分组成。下面分别简述各部分的构造及其原理。

1 气路系统

气路系统一般由氢气发生器(或高压载气瓶)、减压阀、气流调节阀和有关连接气路组成。它提供载气和气体通路，所用的载气是由氢气发生器(或高压载气瓶)提供。载气常用氢气、氮气、氦气、氩气和二氧化碳等，有时也用洁净的空气，但一般使用氢气和氮气为多。

2 进样系统

进样系统一般是由进样阀、样品气泵、多孔拉杆阀、定量管等组成。气相色谱仪可以用于分离固相、气相和液相标本。液相标本采用微升注射器穿过橡皮隔片注入，气相标本采用特种气相注射器注入。

3 色谱柱

色谱柱是气相色谱仪的核心部件，柱子一般采用不锈钢或玻璃管制成 U 形或螺旋形。它又可分为填充柱和空心毛细管柱。

填充柱一般内径为 2~6mm，长为 1~6m，管内装有颗粒担体或吸附剂，主要用于一般混合物的分析，其分离效能较低，但柱容量较大。

毛细管柱一般内径为 0.1~0.5mm，长 30~300m，空心管壁涂有固定液，主要用于复杂混合物的分析。其分离效能高，但柱容量较低，允许进样量小。

载体一般采用惰性、多孔的固体颗粒。多由硅藻土或玻璃珠制成，分析不同极性的微生物化合物，为了获得最适的分离条件，要求有不同固定相的载体。目前比较常用的载体有：聚乙二醇（Carbowax 20M）、FFAP（聚乙二醇 20M 和 2-硝基对苯二甲酸的反应产物），OV-17（苯基甲基硅酮）。OV-210、SE-30（甲基硅酮）、Chromosorb G（白色硅藻土载体）等。

4 检测器(又称鉴定器)

检测器是气相色谱仪的重要部件，从色谱柱流出的各个组分，通过检测器将其浓度变化转换成易于测量的电信号。

4.1 检测器的种类

色谱仪的检测器种类很多，根据其检测原理的不同可分为浓度型检测器和质量型检测器。

浓度型检测器给出的信号大小取决于进入检测器的载气中组分的浓度，峰面积与流速成反比。浓度型检测器有热导池、电子捕获及气体密度天平等检测器。

质量型检测器给出的信号大小取决于单位时间内由载气带入检测器中的组分质量，因此峰面积与载气流速无关。质量型检测器有氢焰离子化、氦离子化及火焰光度检测器等。

4.2 检测器的性能指标

一般都希望检测器能具有灵敏度高、噪声小、稳定性好、响应速度快及线性范围宽等特点。其衡量指标主要有灵敏度和敏感度。

4.2.1 灵敏度

通过检测器能检测出一定量的组分时，所给出的信号大小称为该检测器对该组分的灵敏度，也称为响应值或应答值，是衡量检测器质量的重要指标。

浓度型检测器的响应信号与载气中组分的浓度成正比，因此液体样品的灵敏度用单位体积载气中含有单位重量组分通过检测器时产生的信号来表示，单位为： $\text{mV} \cdot \text{mL} / \text{mg}$ 。而气体样品的灵敏度用单位体积载气中含有单位体积组分通过检测器时产生的信号来表示，单位为： $\text{mV} \cdot \text{mL} / \text{mL}$ 。其灵敏度计算公式为：

$$S_i = A_i C_1 C_2 F / m_i C \cong W_1 / 2F / m_i$$

式中 S_i —— 组分 i 灵敏度； F —— 载气流速(mL / min)；

A_i —— 组分 i 的峰面积(cm^2)； m_i —— 组分的量(液体为 mg ，气体为 mL)；

C_1 —— 记录仪灵敏度(mV / cm)； h —— 峰高(mV)；

C_2 —— 记录纸速度的倒数(min / cm)； $W_1 / 2$ —— 半峰宽(min)。

质量型检测器的响应信号与单位时间内通过检测器的组分量成正比，其灵敏度用 $1\text{g} / \text{s}$ 组分通过检测器时所产生的信号来表示，单位为 $\text{mV} \cdot \text{s} / \text{g}$ ，若组分是气体用式(19)计算其灵敏度计算公式为：

$$S_i = A_i C_i C_1 C_2 60 / m_i \cong W_{1/2} 60 / m_i \quad (19)$$

式中 S_i — 组分灵敏度； m_i — 组分的重量(g)；

A — 组分 i 的峰面积(cm^2)； h — 峰高(mV)；

C_i — 记录仪灵敏度(mV / cm)； $W_{1/2}$ — 半峰宽(min)；

C_1 — 记录纸速度的倒数(min / cm)。

4. 2. 2 检测器敏感度

检测器的灵敏度 S 只表示检测器对某组分子产生的信号大小，不考虑仪器噪声所造成基线波动的大小。然而信号的强度只有比噪声大一倍的量为检测限量，故仅用灵敏度 S 还不能很好地衡量检测器的质量，必须引入敏感度 M 这一概念。所谓敏感度 M 是指单位体积或单位时间内，使检测器能检测出信号时最小物质质量，也称为检测的最小检出量。通常信号要等于基线波动 2 倍的量才能检测出，故敏感度 M 的计算公式为： $M = |b|S$

式中 $|b|$ — 基线波动的二倍(mV)；

M — 敏感度(mg / mL 或 g / s)；

S — 检测器的灵敏度($\text{mV} \cdot \text{mL} / \text{mg}$ 或 $\text{mV} \cdot \text{s} / \text{g}$)

注意：检测器的最小检出量(敏感度)与色谱分析的最小检出量不同。前者只与检测器性能有关；后者除了与检测器性能有关外，还与柱效率及操作条件有关。它是指色谱仪出现能检测出信号时，所需进入色谱柱的最小物质质量，其单位为毫克或毫升。

4. 3 热导池检测器(TCD)

热导池一般采用金属(不锈钢或黄铜)作池体，内装二根或四根阻值相等的铼钨丝、钨丝或铂丝作热敏元件，分别构成热导池的参考臂和工作臂，即构成惠斯顿电桥。

由电源给电桥提供恒定的电流或电压，以加热热敏元件，当两臂都只有纯载气通过时，由于载气带走两臂的热量是相同的，所以两臂的温度是相同的，电桥处于平衡状态。即根据电桥平衡原理，此时电桥 AB 两端的电位差为零，无信号

输出，记录仪记录的是一平直的基线。

当加入样品后，此时参考臂仍然仅有纯载气通过，其电阻值不变；而工作臂有载气和样品(导热系数不同)通过，使电阻值改变，电桥失去平衡，在 AB 之间产生电位差，电桥有信号输出，记录仪记录相应的色谱信号峰值，当组分全部通过后，两臂又都均为纯载气通过。电桥恢复平衡。记录恢复基线状态。

热导池检测器是利用组分蒸气和载气导热系数不同来测定各组分的，因此当载气的导热系数与组分的导热系数相差越大时，其灵敏度就越高，故通常以导热系数较大的氢气或氦气作载气为好。若以氮气作载气，由于它的导热系数与许多被测组分相近，故灵敏度较低，有时甚至会出现负峰。

热导池检测器在使用时应选择合适的桥电流，增大电流可以提高灵敏度，但电流过大时噪声将会增高。造成基线不稳。一般桥电流 100~150mA 之间为宜，一般不能超过 200mA。

4. 4 氢焰离子化检测器(FID)

氢焰离子化检测器是利用有机物在氢气——空气火焰中产生离子化反应而生成许多离子对，在加有一定电压的两极间形成离子流。测量离子流的强度就可对该组分进行检测。它具有灵敏度高、响应快、线性范围宽、死体积小等优点，是目前广泛使用的一种检测器。

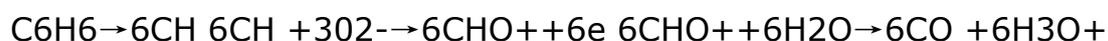
4. 4. 1 FID 检测器结构与检测原理

氢焰离子化检测的核心部分是离子室，一般用不锈钢制作，主要包括气体入口、火焰喷嘴、极化极和收集极等构成。

在离子室底部，氢气与载气在进入喷嘴前混合。助燃气——空气由侧方引入，在喷嘴口点火燃烧形成氢焰。火焰上方有一筒状收集电极，下方有一圆环状极化电极(也称发射极)。两极间施以恒定的电压，使热分解形成的离子在两极间作定向流动而产生电流。当没有有机物通过检测器时，氢气在空气中燃烧形成的离子极少，即基流很小，记录仪记录基线。当有有机物进入检测器时，由于有机物的离子化产生大量离子，使产生的电流大大的增强，记录仪记录相应的色谱峰。产生电流的大小与有机物的进入量成正比。由于离子室输出的电流较弱，需经高电阻转为电压输出后，再经放大记录其检测结果。

4. 4. 2 氢焰离子化机理

有机物的气态分子是不导电的，必须在能量作用下，使之产生离子化，氢火焰即为所提供的能源。氢焰使有机物离子化的机理尚不十分清楚，但目前多认为是一个化学电离过程。下面以苯为例，其化学电离过程如下：



即苯在氢火焰作用下，首先裂解为 CH 自由基，与进入火焰的 O₂ 反应，生成 CHO 及电子，CHO 又与火焰中生成的水蒸气分子碰撞产生 O⁺ 正离子，此时 H₃O⁺ 及 CHO 和电子在电场作用下产生电流。

氢焰检测器仅能分析有机物，不适于分析惰性气体、空气、水、CO、CO₂、C、NO、SO₂、H₂S。

4.5 电子捕获检测器(ECD)

电子捕获检测器是一种能对具有电负性的物质(如含有卤素、硫、磷、氮的物质)产生信号的选择性检测器。电负性越强，检测器的灵敏度越高。这种检测器以放射源发射的β射线为能源，将载气(N₂ 或 Ar)电离，产生正离子和慢速低能量的电子，它们在恒定电场作用下向极性相反的电极运动，形成稳定的电流，即基流。若具有电负性的组分进入检测器，捕获了慢速低能量的电子，变成带负电荷的分子、离子，带负电荷的分子、离子和载气电离产生的正离子复合成中性化合物，被载气携带到检测室外。被测组分捕获电子的结果使得基流降低，产生负信号，即形成负峰。被测组分的浓度越大负峰越大。

4.6 其它类型检测器

气相色谱用的检测器还有火焰光度检测器(HFD)和热离子检测器(TD)。火焰光度检测器有时也称为硫磷检测器，它利用含硫、磷试样在富氢焰中燃烧生成具有化学发光性质 S₂ 和 HPO，可分别于 394nm 和 526nm 检测痕量(痕量分析：如用光谱法或极谱法对某样品中含量非常少，即在百万分之一的物料样作分析)硫和磷的存在。热离子检测器又称碱火焰电离检测器，是一种对含磷、氮、硫、卤素等杂原子的有机物有较高灵敏度的选择性检测器。