I、标准气体含量表示方法及换算

一、标准气体含量表示方法

1. 标准气体的摩尔分数 (x_B) (摩尔比)

标准气体中组分气体 B 的物质的量与标准气体中各组分物质的量的总和之比即为标准气体的摩尔分数。此浓度是我们经常用的一种。

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

式中： n_B —标准气体中组分气体B的物质的量

n_i —标准气体中各组分物质的量的总和
常用 10^{-2} (%)、 10^{-6} 表示

2. 标准气体的质量分数 (W_B) (重量比)

标准气体中组分气体 B 的质量与标准气体中各组分的质量的总和之比即为标准气体的质量分数。此也浓度是我们经常用的一种。

$$W_B = \frac{m_B}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

式中： m_B —标准气体中组分气体B的质量

m_i —标准气体中各组分质量的总和
常用 10^{-2} (%)、 10^{-6} 表示

3. 标准气体的质量摩尔浓度 (m_B)

标准气体中组分气体 B 的物质的量除以标准气体中各组分质量的总和为标准气体的质量摩尔分数。

$$m_B = \frac{n_B}{m_A}$$

式中： n_B —标准气体中组分气体B的物质的量

m_A —标准气体的总质量
常用 mol/kg、mol/g、mmol/g 表示

4. 标准气体的质量浓度 (ρ_B)

标准气体中组分气体 B 的质量 (m) 除以标准气体的体积 (v) 和为标准气体的质量浓度。

$$\rho_B = \frac{m}{V}$$

式中：m—标准气体中组分气体 B 的质量
V—标准气体的体积

常用 kg/m³、g/L、mg/L，ug/L 表示

5. 标准气体的物质的量浓度 (c_B)

标准气体中组分气体 B 的物质的量与标准气体的体积之比为标准气体的物质的量浓度。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

式中：n_B—标准气体中组分气体B的物质的量
V—标准气体的体积

常用 mol/m³、mol/L 表示

5. 标准气体的体积分数 (φ_B)

标准气体中组分气体 B 的体积与标准气体中各组分物质体积的总和之比为标准气体的体积分数。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

式中：V_B—标准气体中组分气体B的体积

n_i—标准气体中各组分物质体积的总和

常用 10⁻² (%)、10⁻⁶表示，因为任何气体在标准状态下的摩尔体积均可近似为 22.4L，所以标准气体的体积分数可近似等于标准气体的摩尔分数。

二、标准气体各种含量之间的换算

1. 质量比浓度换算成摩尔比浓度

$$x_B = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{M_i}}$$

式中： x_B — 摩尔比浓度；
 w_B — B组分的质量比浓度
 M_B — B组分的摩尔质量
 w_i — i组分质量比浓度；
 M_i — i组分摩尔质量；

2. 摩尔比浓度换算成质量比浓度

$$w_B = \frac{x_B \cdot M_B}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i}$$

式中： x_B — B组分的摩尔比浓度；
 w_B — B组分的质量比浓度
 M_B — B组分的摩尔质量
 x_i — i组分质量比浓度；
 M_i — i组分摩尔质量；

3. 摩尔分数与质量浓度的换算

$$x_B = \frac{\text{摩尔体积}}{\text{摩尔质量}} \times \rho_B$$

$$x_B = \frac{\text{摩尔质量}}{\text{摩尔体积}} \times \rho_B$$

4. 质量分数与质量浓度的换算

$$\rho_B = \rho \cdot w_B$$

ρ 一组分的密度

5. 质量浓度与物质的量浓度的换算

$$\rho_B = \frac{C_B \cdot m_B}{M_B}$$

II、标准气的制备方法

有称量法、渗透法、分压法、扩散法、静态容量法、饱和法、流量比混合法、指数稀释法、体积比混合法。

III、标准气的使用

1. 正确选用阀门：根据气体性质选用不同材质的阀门，特殊的气体必须使用特殊的阀门，总体要求死体积小、无吸附、耐压、有调节功能。
2. 取样管线的选择，由于胶管使用起来很方便，很多传统的进样管线都采用此类，但是众所周知，胶管对大部分有机气体，和含硫类的气体吸附性非常强，而且它的渗透性也很强，所以使用各类胶管来采样是不可取的，对分析数据造成很大偏差。建议根据不同的气体性质采用铜管、不锈钢管、四氟管而对于含硫的标准气和样品气最好采用内涂石英的不锈钢管或硫钝化不锈钢管。使用内涂石英的不锈钢管时不能对管线任意弯曲。
3. 进样管线的气密性，进样管线的泄漏，对样品的数据的准确性有很大影响，对低浓度氧气的影响更大。所以一定要严格检查取样管线的气密性。
4. 样品气的置换，由于标准气都要经过减压器和管线后才能取样，要准确取样必须将减压器和管线进行充分的置换，这种置换不是简单意义上的吹扫。因为减压器的死体积很大，不断将钢瓶阀打关闭反复3次以上，每次将减压器里的气体排尽，然后再吹扫系统才能正确取样。
5. 试图从标准气体钢瓶中把标准气取到取样袋或其他容器中，然后再从容器中取样分析，是最不可取的，这样造成了二次污染。使得样品气的数据不能真实的表现出来。
6. 最好将减压器安装好后最好不要反复装卸，特别是微量氧气、氮气、二氧化碳等大气含量高的气体。
7. 液体配制的标气不能将钢瓶躺到或倒置使用。

IV、定量校正因子的测定

1. 绝对校正因子

对同一检测器，等量的不同物质其响应值是不同的，但对同一种物质其响应值只与该物质的量（或浓度）有关。

$$f_i = \frac{m_i(c_i)}{A_i(h_i)}$$

式中：A_i, h_i—i组分的峰面积、峰高

m_i, c_i—i组分的质量，浓度

绝对校正因子只适用于测定的这一个检测器。因为即使换一个同一类型的检测器，甚至是同一厂家生产的同一型号的检测器，由于两个检测器的灵敏度总是有一定的差别的，这就使等量的同一种物质在这两个检测器上的响应值有所不同，因此计算出的校正因子也有所不同。同一检测器随着使用时间和操作条件的变化灵敏度也在改变。

2. 相对校正因子

相对校正因子 (*f*) 是某物质 (*i*) 与基准物质 (*s*) 的绝对校正因子之比。

$$f = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i(c_i) \cdot A_s(h_s)}{m_s(c_s) \cdot A_i(h_i)}$$

式中：f—相对校正因子

f_i—i物质绝对校正因子

f_s—基准物质绝对校正因子

A_i, h_i—i组分的峰面积、峰高

m_i, c_i—i组分的质量，浓度

A_s, h_s—基准物质的峰面积、峰高

m_s, c_s—基准物质的质量，浓度

常用的基准物质对于不同的检测器是不同的，TCD 常用苯作基准物质，FID 常用正庚烷作基准物质。

(1) 质量校正因子 *f_m*

(2) 摩尔校正因子 *f_M*
$$f_M = f_m \cdot \frac{M_s}{M_i}$$

(3) 体积校正因子 *f_v*

(4) 峰高校正因子一般不能引用文献校正因子。

(5) 以 1 物质作基准物质换算为 2 物质为基准物质

$$f_{m(i,2)} = f_{m(1,2)} f_{m(i,1)}$$

$$f_{M(i,2)} = f_{M(1,2)} f_{M(i,1)}$$

3. 响应值与校正因子的关系

绝对响应值 (*s_i*) 即单位量组分通过检测器时产生的信号强度，也称绝对灵敏度。

$$S_i = \frac{1}{f_i}$$

相对响应值 (s) 也称为相对灵敏度, 是某组分 (i) 与基准物质 (s) 的绝对值之比。

$$s = \frac{1}{f}$$

文献上提供的相对校正因子和相对响应值也受到操作条件和检测器性能的严格限制, 一般说仅可作色谱定量的参考, 最好通过实际实验进行测定。

RMR 值: 这是 1957 年由 Rosie 等人提出的相对摩尔响应值 RMR 概念, RMR 是以苯为参比物质, 并将单位摩尔苯所代表的峰面积值规定为 100, 由定义可得:

$$RMR_{(i\Phi)} = \frac{A_i/n_i}{A_\Phi/m_\Phi} \times 100 =$$

$$\frac{A_i/m_i}{A_\Phi/m_\Phi} = RWR_\Phi \frac{M_i}{M_\Phi} \times 100$$

式中: A_Φ —苯的峰面积

n_Φ —苯的物质的量

m_Φ —苯的质量

M_Φ —苯的相对分子量

A_i —i 物质的峰面积

n_i —i 物质的物质的量

m_i —i 物质的质量

M_i —i 物质的相对分子量

RMR_Φ —物质 i 对苯的相对摩尔响应值 (苯=100)

RWR_Φ —物质 i 对苯的相对质量响应值 (苯=1)

RMR_Φ 与 RWR_Φ 设定参比物为苯, 当参比物为其他物质时记为 RMR 与 RWR。

转换关系:

$$RMR_{(i,s)} = RWR_{(i,s)} \frac{M_i}{M_s} \times 100$$

$$f_{M(i,s)} = \frac{1}{S_{M(i,s)}} = \frac{1}{RMR_{(i,s)}} \times 100$$

$$f_{m(i,s)} = \frac{1}{S_{m(i,s)}} = \frac{1}{RWR_{(i,s)}} = 100 \frac{M_i}{RMR_{(i,s)} M_s}$$

4. 利用规律对校正因子的估算

TCD 相对校正因子的估算：TCD 的相对响应值一般只与组分、参比物质和载气的性质有关，而与 TCD 的结构、热丝温度、桥流、所用的敏感元件以及柱温、载气流速等无关。

A. 分子量规律：在 TCD 中同系物的相对摩尔响应值与其相对分子量间呈线性关系。

$$RMR_i = FM_i + G$$

式中：F—同系物的特征常数：斜率

G—同系物的特征常数：截距

例：计算正丁烷的 f_M

$$\frac{100}{f_M} = RMR = 1.35 \times 58 + 6.7 = 85$$

$$f_M = 1.176$$

查表丁烷 f_M 为 1.18

B. 基团截面积法：一般情况下醇、醛、酮、醚、酯及卤素等极性化合物在 TCD 中的 RMR 值等于构成该化合物各基团的 RMR 值之和。

例：乙酸乙酯，由分子式 $\text{CH}_3\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_3$ 可知，有两个 —CH_3 ，一个 —COO 和一个 —CH_2 基团，查表计算得：

$$\frac{100}{f_M} = RMR = 2 \times 12 + 1 \times 11 + 1 \times 77 = 112$$

$$f_M = 0.8929$$

C. 碳数规律：

D. 分子直径法

E. 氦气做载气的 RMR 换算成氢气载气的 RMR

$$RMR(H_2) = 0.86RMR(He) + 14$$

FID 相对校正因子的估算：由于 FID 的响应值不仅与色谱条件有关而且与检测器的电离

效应和捕集效应有关，采用相对校正因子排除色谱条件的影响，因而相对响应值与相对校正因子就与 FID 的结构、操作压力以及载气和燃气的流速有关，故而其相对响应值与相对校正因子的通用性不是很好，引用文献时要注意。

A. 碳数规律：在 FID 中同系物的相对摩尔响应值与其相对分子中碳原子数 n 呈线性关系。

$$RMR_{\Phi} = G_3 + F_3 n_i$$

式中： F_3 —同系物的特征常数：斜率

G_3 —同系物的特征常数：截距

$$f_m = 100 \frac{M_i}{RMR * M_s} = 100 \frac{58}{(0 + 14.3 \times 4) \times 100} = 1.01$$

$$f_{m(\text{正丁烷, 苯})} = f_{m(\text{正丁烷, 正庚烷})} \bullet f_{m(\text{正庚烷, 苯})} = 1.01 \times 1.12 = 1.13$$

查表丁烷 f_m 为 1.09

B. 有效碳数规律：在 FID 中对于不同类型的化合物的相对校正因子，可利用有效碳数近似响应的规律计算 RMR 值：

$$RMR_{(i,s)} = \frac{\sum C_{\text{有效}(i)}}{\sum C_{\text{有效}(s)}} \times 100$$

$$f_m(i,s) = \frac{\sum C_{\text{有效}(s)}}{\sum C_{\text{有效}(i)}} \times \frac{M_i}{M_s}$$

例：以正庚烷为基准物计算丙酸和丁酮的 f_m

查表的 $\sum C_{\text{有效}(\text{丁酮})} = 3$ ， $\sum C_{\text{有效}(\text{丙酸})} = 2.32$ ， $\sum C_{\text{有效}(\text{正庚烷})} = 7$ ，分子量分别为 72.11，74.08 和 100.21

$$f_{m(\text{丙酸})} = \frac{7}{100.21} \times \frac{74.08}{2.32} = 2.23$$

$$f_{m(\text{丁酮})} = \frac{7}{100.21} \times \frac{72.11}{3} = 1.68$$

查文献以正庚烷为基准物，丙酸和丁酮的 f_m 分别为 2.5 和 1.68

C. 碳质量响应值法