

6. 气相色谱分析法

- 6.1 方法原理
- 6.2 气相色谱仪
- 6.3 气相色谱基本理论
- 6.4 气相色谱实验技术
- 6.5 气相色谱法的应用实例
- 6.6 实验

6.1 方法原理

- 6.1.1 色谱法概述
- 6.1.2 色谱流出曲线常用术语
- 6.1.3 色谱分离原理

6.1.1 色谱法概述

6.1.1.1 色谱法由来及分类

(1) 色谱法的由来

1906 年，俄国植物学家茨维特（M·S·Tswett）在研究植物色素的过程中，做了一个经典的实验，实验是这样的：在一根玻璃管的狭小一端塞上小团棉花，在管中填充沉淀碳酸钙，这就形成了一个吸附柱，如图 6-1 所示。然后将其与吸滤瓶连接，使绿色植物叶子的石油醚抽取液自柱中通过。结果植物叶子的几种色素便在玻璃柱上展开：留在最上面的是叶绿素；绿色层下接着是两三种黄色的叶绿素；随着溶剂跑到吸附层最下层的是黄色的胡萝卜素。这样一来，吸附柱便成为一个有规则的、与光谱相似的色层。接着他用纯溶剂淋洗，使柱中各层进一步展开，达到清晰的分离。然后把该潮湿的吸附柱从玻璃管中推出，依色层的位置用小刀切开，于是各种色素就得以分离。

再用醇为溶剂将它们分别溶下，即得到了各成分的纯溶液。茨维特在他的原始论文中，把上述分离方法叫做色谱法，把填充 CaCO_3 的玻璃柱管叫做色谱柱，把其中的具有大表面积 CaCO_3 固体颗粒称为固定相，把推动被分离的组分（色素）流过固定相的惰性流体（本实验用的是石油醚）称为流动相，把柱中出现的有颜色的色带叫做色谱图。现在的色谱分析已经失去颜色的含义，只是沿用色谱这个名词。

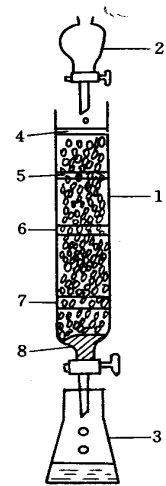


图 6-1 茨维特吸附色谱分离实验示意图

- 1—装有 CaCO_3 的色谱柱；
- 2—装有石油醚的分液漏斗；
- 3—接收洗脱液的锥形瓶；
- 4—色谱柱顶端石油醚层；
- 5—绿色叶绿素；6—黄色叶绿素；7—黄色胡萝卜素；
- 8—色谱柱出口填充的棉花

色谱分析法实质上是一种物理化学分离方法，即利用不同物质在两相（固定相和流动相）中具有不同的分配系数（或吸附系数），当两相作相对运动时，这些物质在两相中反复多次分配（即组分在两相之间进行反复多次的吸附、脱附或溶解、挥发过程）从而使各物质得到完全分离。

(2) 色谱法的分类

色谱法有多种类型，从不同的角度可以有不同的分类方法。通常是按照下述三种方法进行分类的：

① 按固定相和流动相所处的状态分类，见表 6-1：

表 6-1 按两相所处状态分的色谱法分类

流 动 相	总 称	固定相	色谱名称
气 体	气 相 色 谱 (GC)	固体	气-固色谱 (GSC)
		液体	气-液色谱 (GLC)
液 体	液 相 色 谱 (LC)	固体	液-固色谱 (LSC)
		液体	液-液色谱 (LLC)

② 按固定相性质和操作方式分类，见表 6-2：

表 6-2 按固定相性质和操作方式分的色谱法分类

固定相形式	柱		纸	薄层板
	填充柱	开口管柱		
固定相性质	在玻璃或不锈钢柱管内填充固体吸附剂或涂渍在惰性载体上的固定液	在弹性石英玻璃或玻璃毛细管内壁附有吸附剂薄层或涂渍固定液等	具有多孔和强渗透能力的滤纸或纤维素薄膜	在玻璃板上涂有硅胶 G 薄层
操作方式	液体或气体流动相从柱头向柱尾连续不断地冲洗		液体流动相从滤纸一端向另一端扩散	液体流动相从薄层板一端向另一端扩散
名 称	柱色谱		纸色谱	薄层色谱

③ 按色谱分离过程的物理化学原理分类，见表 6-3：

表 6-3 按分离过程的物理化学原理分的色谱法分类

名称	吸附色谱	分配色谱	离子交换色谱	凝胶色谱
原理	利用吸附剂对不同组分吸附性能的差别	利用固定液对不同组分分配性能差别	利用离子交换剂对不同离子亲和能力的差别	利用凝胶对不同组分分子的阻滞作用的差别
平衡常数	吸附系数 K_A	分配系数 K_P	选择性系数 K_S	渗透系数 K_{PF}
流动相为液体	液固吸附色谱	液液分配色谱	液相离子交换色谱	液相凝胶色谱
流动相为气体	气固吸附色谱	气液分配色谱		

目前，应用最广泛的是气相色谱法和高效液相色谱法。

6.1.1.2 气相色谱法的分析流程

图 6-2 是气相色谱分析流程图。N₂ 或 H₂ 等载气(用来载送试样而不与待测组分作用的惰性气体)由高压载气钢瓶供给，经减压阀减压后进入净化器，以除去载气中杂质和水分，再由稳压阀和针形阀分别控制载气压力(由压力表指示)和流量(由流量计指示)，然后通过汽化室进入色谱柱。待载气

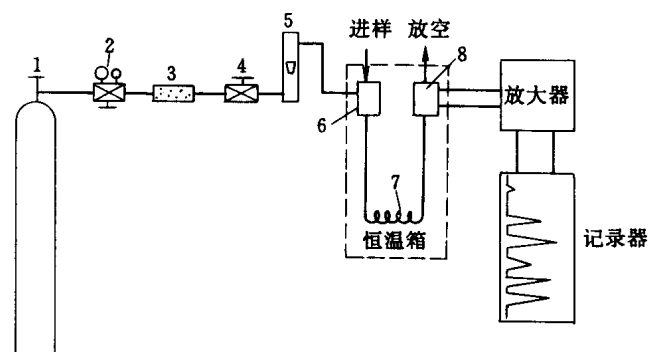


图 6-2 单柱单气路结构示意图

1—载气钢瓶；2—减压阀；3—净化器；4—气流调节阀；
5—转子流量计；6—汽化室；7—色谱柱；8—检测器

流量，汽化室、色谱柱、检测器的温度以及记录仪的基线稳定后，试样可由进样器进入汽化室，则液体试样立即汽化为气体并被载气带入色谱柱。由于色谱柱中的固定相对试样中不同组分的吸附能力或溶解能力是不同的，因此有的组分流出色谱柱的速度较快，有的组分流出色谱柱的速度较慢，从而使试样中各种组分彼此分离而先后流出色谱柱，然后进入检测器。检测器将混合气体中组分的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 或质量流量 ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) 转变成可测量的电信号，并经放大器放大后，通过记录仪即可得到其色谱图。

6.1.1.3 气相色谱法的特点和应用范围

气相色谱法是基于色谱柱能分离样品中各组分，检测器能连续响应，能同时对各组分进行定性定量的一种分离分析方法，所以气相色谱法具有分离效率高、灵敏度高、分析速度快、应用范围广等优点。

分离效率高是指它对性质极为相似的烃类异构体、同位素等有很强的分离能力，能分析沸点十分接近的复杂混合物。例如用毛细管柱可分析汽油中 50~100 多个组分。

灵敏度高是指使用高灵敏度检测器可检测出 $10^{-11}\sim 10^{-13}\text{g}$ 的痕量物质。

分析速度快是相对化学分析法而言的。一般情况下，完成一个样品的分析，仅需几分钟。目前气相色谱仪普遍配有色谱微处理机(或色谱工作站)，能自动画出色谱峰，打印出保留时间和分析结果，分析速度更快，更方便。另外进行气相色谱分析所用样品量很少，通常气体样品仅需要 1mL，液体样品仅需 1 μL 。

气相色谱法的上述特点，扩展了它在工业生产中的应用。它不仅可以分析气体，还可以分析液体和固体。只要样品在 450℃ 以下，能气化都可以用气相色谱法进行分析。

气相色谱法的不足之处，首先是由于色谱峰不能直接给出定性的结果，它不能用来直接分析未知物，必须用已知纯物质的色谱图和它对照；其次，当分析无机物和高沸点有机物时比较困难，需要采用其它的色谱分析方法来完成。

6.1.2 色谱流出曲线常用术语

6.1.2.1 色谱图与色谱流出曲线

色谱图是指色谱柱流出物通过检测器系统时所产生的响应信号对时间或流动相流出体积的曲线图。（如图 6-3 所示）

色谱流出曲线是指色谱图中随时间或载气流出体积变化的响应信号曲线，也就是以组分流出色谱柱的时间 (t) 或载气流出体积 (V) 为横坐标，以检测器对各组分的电信号响应值 (mV) 为纵坐标的一条曲线。由图 6-3 可以看到，色谱图上有一组色谱峰，每个峰代表样品中的一个组分。

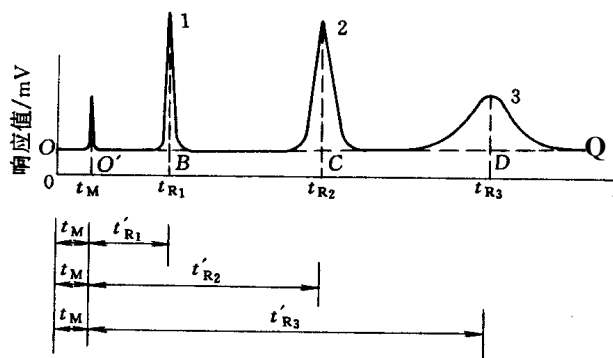


图 6-3 色谱流出曲线图

6.1.2.2 色谱有关名词术语

(1) 基线

当没有组分进入检测器时，色谱流出曲线是一条只反映仪器噪声随时间变化的曲线（即在正常操作下，仅有载气通过检测器系统所产生的响应信号曲线），称为基线。操作条件变化不大时，常可得到如同一条直线的稳定基线。图 6-3 中 OQ 即为流出曲线的基线。

① 基线噪声

指由各种因素引起的基线起伏，如图 6-4 (a), (b), (c)所示；

② 基线漂移

指基线随时间定向的缓慢变化，如图 6-4(d)所示。

(2) 色谱峰

当有组分进入检测器时，色谱流出曲线就会偏离基线，这时检测器输出的信号随检测器中的组分的浓度而改变，直至组分全部离开检测器，此时绘出的曲线（即色谱柱流出组分通过检测系统

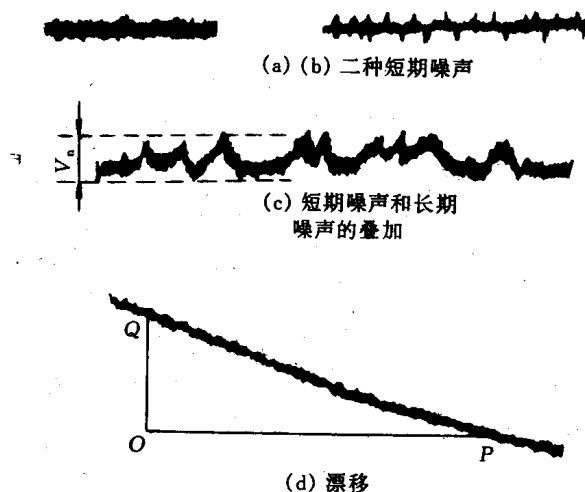


图 6-4 噪声和漂移图

时所产生的响应信号的微分曲线)，称为色谱峰（如图 6-5 所示）。理论上讲色谱峰应该是对称的，符合高斯正态分布的，实际上一般情况下的色谱峰都是非对称的色谱峰，主要有以下几种情况（见图 6-6 所示）：

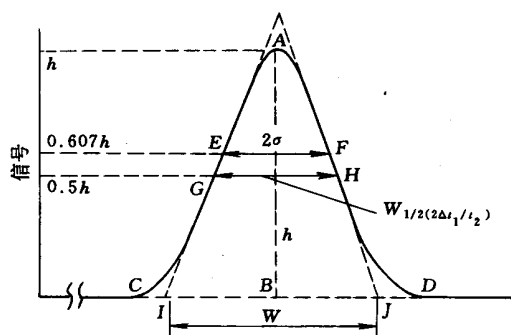


图 6-5 色谱峰图

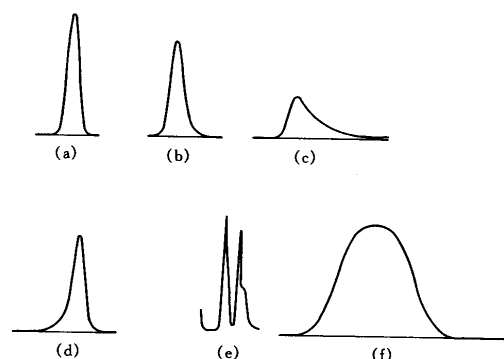


图 6-6 非高斯峰

- ① 前伸峰：前沿平缓后部陡起的不对称色谱峰；
- ② 拖尾峰：前沿陡起后部平缓的不对称色谱峰；
- ③ 分叉峰：两种组分没有完全分开而重叠在一起的色谱峰；
- ④ “馒头”峰：峰形比较矮而胖的色谱峰；

(3) 峰高和峰面积

峰高 (h) 是指峰顶到基线的距离（如图 6-5 中 AB），以 h 表示。峰面积 (A) 是指每个组分的流出曲线与基线间所包围的面积。峰高或峰面积的大小和每个组分在样品中的含量相关，因此色谱峰的峰高或峰面积是气相色谱进行定量分析的主要依据

(4) 峰拐点

在组分流出曲线上二阶导数等于零的点，称为峰拐点，如图 6-5 中的 E 点与 F 点。

(5) 峰宽与半峰宽

色谱峰两侧拐点处所作的切线与峰底相交两点之间的距离，称为峰宽，如图 6-5 的 IJ，常用符号 W_b 表示。在峰高为 $h/2$ 处的峰宽 GH，称为半峰宽，常用符号 $W_{1/2}$ 表示。

(6) 保留值

保留值是用来描述各组分色谱峰在色谱图中的位置，在一定实验条件下，组分的保留值具有特征性，是气相色谱定性的参数。保留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。

① 死时间 (t_M)

指从进样开始到惰性组分（指不被固定相吸附或溶解的空气或甲烷）从柱中流出，呈现浓度极大值时所需要的时间（如图 6-3 中 OO' 所示的距离）， t_M 反映了色谱柱中未被固定相

填充的柱内死体积和检测器死体积的大小，与被测组分的性质无关。

② 保留时间 (t_R)

从进样到色谱柱后出现待测组分信号极大值所需要的时间(如图 6-3 中 OB 所示的距离)，以 t_R 表示。 t_R 可作为色谱峰位置的标志。

③ 调整保留时间 (t'_R)

扣除死时间后的保留时间(如图 6-3 中 O'B 所示的距离)，以 t'_R 表示：

$$t'_R = t_R - t_M \quad (6-1)$$

t'_R 反映了被分析的组分与色谱柱中固定相发生相互作用，而在色谱柱中滞留的时间，它更确切地表达了被分析组分的保留特性，是气相色谱定性分析的基本参数。

④ 死体积 (V_M)、保留体积 (V_R) 和调整保留体积 (V'_R)

保留时间受载气流速的影响，为了消除这一影响，保留值也可以用从进样开始到出现峰(空气或甲烷峰，组分峰)极大值所流过的载气体积来表示，即用保留时间乘以载气平均流速。

$$\text{死体积} \quad V_M = t_M \cdot F_c \quad (6-2)$$

$$\text{保留体积} \quad V_R = t_R \cdot F_c \quad (6-3)$$

$$\text{调整保留体积} \quad V'_R = t'_R \cdot F_c \quad (6-4)$$

式中 F_c 是操作条件下柱内载气的平均流速， F_c 可用下式计算：

$$F_c = F_0 \cdot \left[\frac{P_0 - P_w}{P_0} \right] \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i / P_0)^2 - 1}{(P_i / P_0)^3 - 1} \right] \cdot \frac{T_c}{T_r} \quad (6-5)$$

式中 F_0 是用皂膜流量计测得的柱后流速； P_0 是柱后压，即大气压； P_w 是饱和水蒸气压； P_i 是柱进口压力； T_c 、 T_r 分别是柱温和室温(用热力学温度表示)。

⑤ 相对保留值 r_{iS}

一定的实验条件下组分 i 与另一标准组分 S 的调整保留时间之比：

$$r_{iS} = \frac{t'_{R_i}}{t'_{R_S}} = \frac{V'_{R_i}}{V'_{R_S}} \quad (6-6)$$

r_{iS} 仅与柱温及固定相性质有关，而与其它操作条件如柱长、柱内填充情况及载气的流速等无关。

⑥ 选择性因子 (α)

指相邻两组分调整保留值之比，以 α 表示：

$$\alpha = \frac{t'_{R_1}}{t'_{R_2}} = \frac{V'_{R_1}}{V'_{R_2}} \quad (6-7)$$

α 数值的大小反映了色谱柱对难分离物质对的分离选择性， α 值越大，相邻两组分色谱峰相距越远，色谱柱的分离选择性愈高。当 α 接近于1或等于1时，说明相邻两组分色谱峰重叠未能分开。

(7) 相比率 (β)

色谱柱内气相与吸附剂或固定液体积之比。它能反映各种类型色谱柱不同的特点，常用符号 β 表示。

对于气-固色谱：

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \quad (6-8)$$

对于气-液色谱：

$$\beta = \frac{V_G}{V_L} \quad (6-9)$$

式中， V_G 是色谱柱内气相空间(mL)， V_S 是色谱柱内吸附剂所占体积(mL)，而 V_L 是色谱柱内固定液所占体积(mL)。

(8) 分配系数 (K)

平衡状态时，组分在固定相与流动相中的浓度比。如在给定柱温下组分在流动相与固定相间的分配达到平衡时，对于气-固色谱，组分的分配系数为：

$$K = \frac{\text{每平方米吸附剂表面所吸附的组分量}}{\text{柱温及柱平均压力下每毫升载气所含组分量}} \quad (6-10)$$

对于气-液色谱，分配系数为：

$$K = \frac{\text{每毫升固定液中所溶解的组分量}}{\text{柱温及柱平均压力下每毫升载气所含组分量}} = \frac{C_L}{C_G} \quad (6-11)$$

式中 C_L 与 C_G 分别是组分在固定液与载气中的浓度。

(9) 容量因子 (k)

又称分配比，容量比，指组分在固定相和流动相中分配量（质量、体积、物质的量）之比。

$$k = \frac{\text{组分在固定相中的质量}}{\text{组分在流动相中的质量}} \quad (6-12)$$

k 与其它色谱参数有以下一些关系：

$$k = K \frac{V_L}{V_G} = \frac{K}{\beta} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M} \quad (6-13)$$

6.1.3 色谱分离原理

色谱分离的基本原理是试样组分通过色谱柱时与填料之间发生相互作用，这种相互作用大小的差异使各组分互相分离而按先后次序从色谱柱后流出。这种在色谱柱内不移动、起分离作用的填料称为固定相。固定相可分为固体固定相、液体固定相两大类，分别对应于气相色谱中的气-固色谱和气-液色谱。

6.1.3.1 气-固色谱

气-固色谱的固定相是固体吸附剂，试样气体由载气携带进入色谱柱，与吸附剂接触时，很快被吸附剂吸附。随着载气的不断通入，被吸附的组分又从固定相中洗脱下来（这种现象称为脱附），脱附下来的组分随着载气向前移动时又再次被固定相吸附。这样，随着载气的流动，组分吸附-脱附的过程反复进行。显然，由于组分性质的差异，固定相对它们的吸附能力有所不同。易被吸附的组分，脱附较难，在柱内移动的速度慢，停留的时间长；反之，不易被吸附的组分在柱内移动速度快，停留时间短。所以，经过一定的时间间隔（一定柱长）后，性质不同的组分便达到了彼此分离。

6.1.3.2 气-液色谱

气-液色谱的固定相是涂在载体表面的固定液，试样气体由载气携带进入色谱柱，与固定液接触时，气相中各组分就溶解到固定液中。随着载气的不断通入，被溶解的组分又从固定液中挥发出来，挥发出的组分随着载气向前移动时又再次被固定液溶解。随着载气的流动，溶解-挥发的过程反复进行。显然，由于组分性质差异，固定液对它们的溶解能力将有所不同。易被溶解的组分，挥发较难，在柱内移动的速度慢，停留时间长；反之，不易被溶解的组分，挥发快，随载气移动的速度快，因而在柱内停留时间短。经一定的时间间隔（一定柱长）后，性质不同的组分便达到了彼此分离。

物质在固定相和流动相之间发生的吸附-脱附和溶解-挥发的过程，称为分配过程。显然，分配系数或分配比相同的两组分，它们的色谱峰永远重合；分配系数或分配比的值差别越大，则相应的色谱峰距离越远，分离越好。一般来说，对气-固色谱而言，先出峰的是吸附能力小而脱附能力大的物质；对气-液色谱而言，先出峰的是溶解度小而挥发性强的物质。总的来说，分配系数小的物质先出峰，分配系数大的物质后出峰。

思考与练习 6.1

(1) 色谱图是指_____通过检测器系统时所产生的_____对_____或_____的曲线图；

(2) 指出右图色谱流出曲线中各线段的名称与符号：

线段	名称	符号
$O'A'$		
$O'B$		
$A'B$		
CD		
AB		
IJ		
GH		

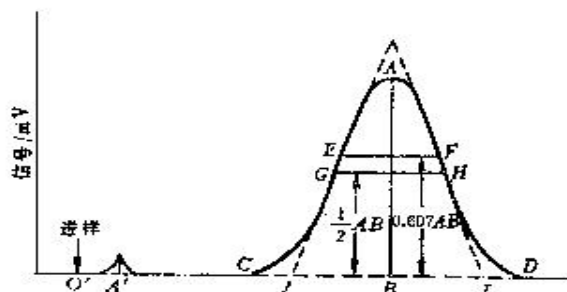


图 6-7

(3) 一个组分的色谱峰，其峰位置（即保留值）可用于_____，峰高或峰面积可用于_____；

(4) 色谱分离的基本原理是_____通过色谱柱时与_____之间发生相互作用，这种相互作用大小的差异使_____互相分离而按先后次序从色谱柱后流出；这种在色谱柱内_____、起_____作用的填料称为固定相；

(5) 气-固色谱的固定相是_____；气-液色谱的固定相是_____；

(6) 在气-固色谱中，各组分的分离是基于组分在吸附剂上的_____和_____能力的不同；而在气-液色谱中，分离是基于各组分在固定液中_____和_____能力的不同；

(7) 在一定温度下，组分在两相之间的分配达到平衡时的浓度比称之为_____；

(8) 俄国植物学家茨维特（Tswett）在研究植物色素的成分时所采用的色谱方法属于

- A. 气-液色谱 B. 气-固色谱 C. 液-液色谱 D. 液-固色谱

(9) 气相色谱谱图中，与组分含量成正比的是

- A. 保留时间 B. 相对保留值 C. 峰高 D. 峰面积

(10) 在气-固色谱中，样品中各组分的分离是基于

- A. 组分性质的不同 B. 组分溶解度的不同
C. 组分在吸附剂上吸附能力的不同 D. 组分在吸附剂上脱附能力的不同

(11) 在气-液色谱中，首先流出色谱柱的组分是

- A. 吸附能力大的 B. 吸附能力小的 C. 挥发性大的 D. 溶解能力小的

(12) 解释下列名词

固定相、流动相、色谱图、色谱峰、保留时间、调整保留时间、死时间、分配系数

(13) 简要说明气相色谱的分析流程。



阅读材料

气相色谱——马丁与辛格 (Martin & Synage)

马丁于1910年3月1日出生于英国伦敦一个书香门第，早年就读于著名的贝德福德学校，在学校，他的物理、化学成绩总是名列前茅。1929年，他进入剑桥大学学习。1932年大学毕业，1935年和1936年他先后拿到了硕士和博士学位。辛格1914年10月28日出生于英国的利物浦，1936年他从剑桥大学毕业，1939年他获得了硕士学位，1941年马丁、辛格联名发表了第一篇有关分配层析法文章，因此，辛格获得了博士学位。

1937年，马丁到剑桥大学与辛格共事。1938年，他们制成第一台液相色谱仪，但还有很大的缺陷。1940年，马丁改进设计出一台合用的分配色谱仪。1941年，马丁、辛格联合发展了第一篇有关分配层析的文章，1943年，辛格离开利兹，但他还始终与马丁联系与合作，继续对分配层析法进行探索，1944年马丁等人在上述探索的基础上，用普通滤纸代替硅胶作为载体，也获得了成功。分配色谱法和纸色谱法的发明和推广极大的推动了化学研究，特别是有机化学和生物化学的发展，可以说是分析方法上一次了不起的革命。正是认识到这一意义，诺贝尔评奖委员会将1952年的诺贝尔化学奖授予了马丁和辛格。

6.2 气相色谱仪

6.2.1 概述

6.2.2 气路系统

6.2.3 进样系统

6.2.4 分离系统

6.2.5 检测系统

6.2.6 数据处理系统和温度控制系统

6.2.7 常用气相色谱仪的使用

6.2.1 概述

6.2.1.1 气相色谱仪基本构造

气相色谱仪的型号种类繁多，但它们的基本结构是一致的。它们都由气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、数据处理系统和温度控制系统等六大部分组成。

6.2.1.2 气相色谱仪的分类和 workflows

常见的气相色谱仪有单柱单气路和双柱双气路两种类型，其结构示意图参见图 6-2 和图 6-8。单柱单气路（如图 6-2 所示）工作流程为：由高压气瓶供给的载气经减压阀、稳压阀、转子流量计、色谱柱、检测器后放空。这种气路结构简单，操作方便。国产 102G 型、HP4890 型等气相色谱仪均属于这种类型。

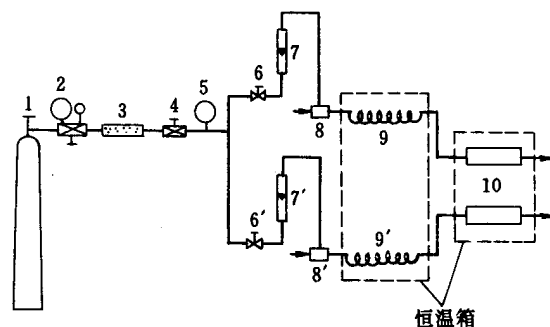


图 6-8 双柱双气路结构示意图

1—载气钢瓶；2—减压阀；3—净化器；4—稳压阀；5—压力表；6, 6'—针形阀；7, 7'—转子流量计；8, 8'—进样-气化室；9, 9'—色谱柱；10—检测器

双柱双气路（如图 6-8 所示）是将经过稳压阀后的载气分成两路进入各自的色谱柱和检测器，其中一路作分析用，另一路作补偿用。这种结构可以补偿气流不稳或固定液流失对检测器产生的影响，提高了仪器工作的稳定性，因而特别适用于程序升温 and 痕量分析。新型双气路仪器的两个色谱柱可以装性质不同的固定相，供选择进样，具有两台气相色谱仪的功能。上海科创 GC900A、PE AutosystemXL 型气相色谱仪均属于此种类型。

6.2.2 气路系统

6.2.2.1 气路系统的要求

气相色谱仪中的气路是一个载气连续运行的密闭管路系统。整个气路系统要求载气纯净、密闭性好、流速稳定及流速测量准确。

气相色谱的载气是载送样品进行分离的惰性气体，是气相色谱的流动相。常用的载气为氮气、氢气（在使用氢火焰离子化检测器时作燃气，在使用热导检测器时常作为载气）、氦气、氩气（氦、氩由于价格高，应用较少）。

6.2.2.2 气路系统主要部件

(1) 气体钢瓶和减压阀

载气一般可由高压气体钢瓶或气体发生器来提供。实验室一般使用气体钢瓶较好，因为气体厂生产的气体既能保证质量，成本也不高。

由于气相色谱仪使用的各种气体压力为 0.2~0.4Mpa，因此需要通过减压阀使钢瓶气源的输出压力下降（高压钢瓶和减压阀的使用安装详见 6.2.2.3 节）。

(2) 净化管

气体钢瓶供给的气体经减压阀后，必须经净化管净化处理，以除去水分和杂质。净化管通常为内径 50mm，长 200~250mm 的金属管，如图 6-9 所示。

净化管在使用前应该清洗烘干，方法为：用热的 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液浸泡半小时，而后用自来水冲洗干净，用蒸馏水荡洗后，烘干。净化管内可以装填 5A 分子筛和变色硅胶，以吸附气源中的微量水和低相对分子质量的有机杂质，有时还可以在净化管中装入一些活性炭，以吸附气源中相对分子质量较大的有机杂质。具体装填什么物质取决于载气纯度的要求。净化管的出口和入口应加上标志，出口应当用少量纱布或脱脂棉轻轻塞上，严防净化剂粉尘流出净化管进入色谱仪。当硅胶变色时，应重新活化分子筛和硅胶后，再装入使用。

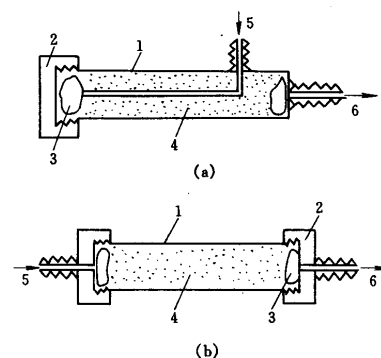


图 6-9 净化管的结构

(a) 非直通式；(b) 直通式

1—干燥管；2—螺帽；3—玻璃毛；
4—干燥剂；5—载气入口；6—载气出口

(3) 稳压阀

由于气相色谱分析中所用气体流量较小（一般在 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下），所以单靠减压阀来控制气体流速是比较困难的。因此，通常在减压阀输出气体的管线中还要串联稳压阀，用以稳定载气（或燃气）的压力，常用的是波纹管双腔式稳压阀。

使用这种稳压阀时，气源压力应高于输出压力 0.05MPa ，进气口压力不得超过 0.6MPa ，出气口压力一般在 $0.1\sim 0.3\text{MPa}$ 时稳压效果最好。稳压阀不工作时，应顺时针转动放松调节手柄，使阀关闭，以防止波纹管、压簧长期受力疲劳而失效。使用时进气口和出气口不要接反，以免损坏波纹管。所用气源应干燥，无腐蚀性、无机械杂质。

(4) 针形阀

针形阀可以用来调节载气流量，也可以用来控制燃气和空气的流量。由于针形阀结构简单，当进口压力发生变化时，处于同一位置的阀针，其出口的流量也发生变化，所以用针形阀不能精确的调节流量。针形阀常安装于空气的气路中，用以调节空气的流量。

当针形阀不工作时，应使针形阀全开（此点和稳压阀相反），以防止阀针密封圈粘在阀门入口处，也可防止压簧长期受压而失效。

(5) 稳流阀

当用程序升温进行色谱分析时，由于色谱柱柱温不断升高引起色谱柱阻力不断增加，也会使载气流量发生变化。为了在气体阻力发生变化时，也能维持载气流速的稳定，需要使用稳流阀来自动控制载气的稳定流速。

稳流阀的输入压力为 $0.03\sim 0.3\text{MPa}$ ，输出压力为 $0.01\sim 0.25\text{MPa}$ ，输出流量为 $5\sim 400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。当柱温从 50°C 升至 300°C 时，若流量为 $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，此时的流量变化可小于 $\pm 1\%$ 。

使用稳流阀时，应使其针形阀处于“开”的状态，从大流量调至小流量。气体的进、出口不要反接，以免损坏流量控制器。

(6) 管路连接

气相色谱仪的管路多数采用内径为 3mm 的不锈钢管，靠螺母、压环和“O”形密封圈进行连接。有的也采用成本较低、连接方便的尼龙管或聚四氟乙烯管，但效果不如金属管好。特别是在使用电子捕获检测器时，为了防止氧气通过管壁渗透到仪器系统造成事故，最好使用不锈钢管或紫铜管。连接管道时，要求既要能保证气密性，又不会损坏接头。

(7) 检漏

气相色谱仪的气路要认真仔细的检漏，气路不密封将会使以后的实验出现异常现象，造成数据的不准确。用氢气作载气时，氢气若从柱接口漏进恒温箱，可能会发生爆炸事故。

气路检漏常用的方法有两种：一种是皂膜检漏法，即用毛笔蘸上肥皂水涂在各接头上检漏，若接口处有气泡溢出，则表明该处漏气，应重新拧紧，直到不漏气为止。检漏完毕应使用干布将皂液擦净。

另一种叫做堵气观察法，即用橡皮塞堵住出口处，转子流量计流量为 0，同时关闭稳压阀，压力表压力不下降，则表明不漏气；反之，若转子流量计流量指示不为 0，或压力表压力缓慢下降（在半小时内，仪器上压力表指示的压力下降大于 0.005MPa），则表明该处漏气，应重新拧紧各接头以至不漏气为止。

(8) 载气流量的测定

载气流量是气相色谱分析的一个重要操作条件，正确选择载气流量，可以提高色谱柱的分离效能，缩短分析时间。由于气相色谱分析中，所用气体流量较小，一般采用转子流量计（如图 6-10 所示）和皂膜流量计（如图 6-11 所示）测量。

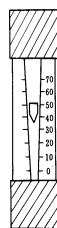


图 6-10 转子流量计

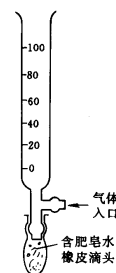


图 6-11 皂膜流量计

转子流量计是由一个上宽下窄的锥形玻璃管和一个能在管内自由旋转的转子组成的，其上、下接口处用橡胶圈密封。当气体自下端进入转子流量计又从上端流出时，转子随气体流动方向而上升，转子上浮高度和气体流量有关，因此根据转子的位置就可以确定气体流速的大小。对于一定的气体，气体的流速和转子的高度并不成直线关系，转子流量计上的刻度只是等距离的标记而不是流量数值。因此实际使用时必须先用皂膜流量计来标定，绘出气体的体积流速与转子高度的关系曲线图（不同压力、不同气体流速与转子位置关系不一样）。

皂膜流量计是目前用于测量气体流速的标准方法。它是由一根带有气体进口的量气管和橡皮滴头组成，使用时先向橡皮滴头中注入肥皂水，挤动橡皮滴头就有皂膜进入量气管。当气体自流量计底部进入时，就顶着皂膜沿着管壁自下而上移动。用秒表测定皂膜移动一定体积时所需时间就可以算出气体流速 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)，测量精度达 1%。

6.2.2.3 气路系统辅助设备

(1) 高压钢瓶

气体钢瓶是高压容器，采用无缝钢管制成圆柱形容器，底部再装上钢质平底底座，使气体钢瓶可以竖放。气瓶顶部装有开关阀，瓶阀上装有防护装置（钢瓶帽）。每个气体钢瓶筒体上都套有两个橡皮腰圈，以防震动后撞击。

为了保证安全，各类气体钢瓶都必须定期作抗压试验，每次试验都要有详细记录（如试验日期、检验结论等），并载入气瓶档案。经检验，需降压后使用或报废的气体钢瓶，检验单位还会在瓶上打上钢印说明。

(2) 高压气瓶阀和减压阀

减压阀俗称氧气表，装在高压气瓶的出口，用来将高压气体调节到较小的压力（通常将 10~15MPa 压力减小到 0.1~0.5MPa）。高压瓶顶部开关阀（又称总阀）与减压阀结构如图 6-12 所示。

使用时将减压阀用螺旋套帽装在高压气瓶总阀的支管 B 上，并且能使该压力在工作时保持不变。因此减压阀的功用是高压气体的减压和稳压。用活络扳手打开钢瓶总阀 A（逆时针方向转动），此时高压气体进入减压阀的高压室，其压力表（0~25MPa）

指示出气体钢瓶内压力。沿顺时针方向缓慢转

动减压阀中 T 型阀杆 C，使气体进入减压阀低压室，其压力表（0~2.5MPa）指示输出气体管线中的低工作压力。当低压室的压力大于最大工作压力（2.5MPa）的 1.1~1.5 倍时，减压阀安全装置就全部打开放气，确保安全。不用气时应先关闭气体钢瓶总阀，待压力表指针指向零点后，再将减压阀 T 形阀杆 C 沿逆时针方向转动旋松关闭（避免减压阀中的弹簧长时间压缩失灵）。

实验室常用减压阀有氢、氧、乙炔气等三种。每种减压阀只能用于规定的气体物质，如氢气钢瓶选氢气减压阀；氮气、空气钢瓶选氧气减压阀；乙炔钢瓶选乙炔减压阀等，决不能混用。导管、压力计也必须专用，千万不可忽视。安装时应先检查螺纹是否符合，然后用手

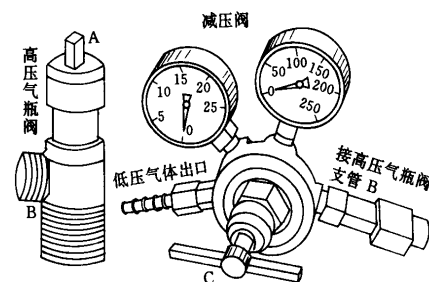
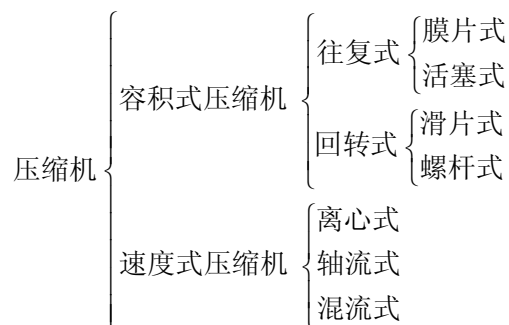


图 6-12 高压气瓶阀和减压阀

拧满全部螺纹后再用扳手拧紧。打开钢瓶总阀之前应检查减压阀是否已经关好（T 形阀杆松开），否则容易损坏减压阀。

（3）空气压缩机

压缩机的种类很多，按工作原理可分为两大类：容积式压缩机和速度式压缩机。按压缩机的结构型式，又可作如下分类：



用来压缩空气的压缩机，在中小流量时，最广泛采用的是活塞式空气压缩机；在大流量时，则多采用离心式空气压缩机。中小型活塞式空气压缩机，若以压缩机气缸夹套和级间气体冷却方式划分，又可分为水冷式（用水冷却）和空冷式（用空气冷却）两种。凡是要求压缩机连续运行或设备安装的环境温度较高的场合应采用水冷式。反之可考虑空冷式。化学实验室里，化学反应及仪器分析上使用的气源，常采用小型单缸或双缸空冷式空气压缩机。排气压力约为 $3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{Pa}$ ，排气量小于 $1 \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

近年来化学实验室里越来越多地采用无油空气压缩机，因其工作时噪声小，排出的气体无油，适合作为现代仪器的气源并在医学、环境科学等领域中使用。

JKQ-10 型净化空气发生器是一种对空气进行增压、净化，并输出具有一定压力洁净空气的空气压缩机，它适用于流量不大于 $1 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，要求压力脉动小的场合。净化空气发生器的工作原理是空气经过干燥器初步干燥后，由全封闭往复式压缩机进行增压，增压后的气体经由单向阀送入贮气瓶，并由贮气瓶分二路输出，一路送入压力控制器（压力控制器可自动启闭压缩机），另一路则经过开关阀、稳压阀、过滤器到最后输出。稳压阀可以把输出压力稳定在某一数值上，由面板上压力表显示，最高输出压力为 0.4MPa 。

6.2.2.4 气路系统的日常维护

（1）气体管路的清洗

清洗气路连接金属管时，应首先将该管的两端接头拆下，再将该段管线从色谱仪中取出，这时应先把管外壁灰尘擦洗干净，以免清洗完管内壁时再产生污染。清洗管内壁时应先用无水乙醇进行疏通处理，这可除去管路内大部分颗粒状堵塞物及易被乙醇溶解的有机物和水分。在此疏通步骤中，如发现管路不通，可用洗耳球加压吹洗，加压后仍无效可考虑用细钢丝捅

针疏通管路。如此法还不能使管线畅通，可使用酒精灯加热管路使堵塞物在高温下碳化而达到疏通的目的。

用无水乙醇清洗完气体管路后，应考虑管路内壁是否有不易被乙醇溶解的污染物。如没有，可加热该管线并用干燥气体对其进行吹扫，将管线装回原气路待用。如果由分析样品过程判定气路内壁可能还有其它不易被乙醇溶解的污染物，可针对具体物质溶解特性选择其它清洗液。选择清洗液的顺序应先使用高沸点溶剂，而后再使用低沸点溶剂浸泡和清洗。可供选择的清洗液有苯烷、N，N-二甲基酰胺、甲醇、蒸馏水、丙酮、乙醚、氟里昂、石油醚、乙醇等。

(2) 阀的维护

稳压阀、针形阀及稳流阀的调节须缓慢进行。稳压阀不工作时，必须放松调节手柄（顺时针转动）；针形阀不工作时，应将阀门处于“开”的状态（逆时针转动）；原因如前所述。对于稳流阀，当气路通气时，必须先打开稳流阀的阀针，流量的调节应从大流量调到所需要的流量；稳压阀、针形阀及稳流阀均不可作开关使用；各种阀的进、出气口不能接反。

(3) 转子流量计和皂膜流量计的维护

使用转子流量计时应注意气源的清洁，若由于对载气中微量水分干燥净化不够，在玻璃管壁吸附一层水雾造成转子跳动，或由于灰尘落入管中将转子卡住等现象时，应对转子流量计进行清洗。方法是：旋松上下两只大螺钉，小心地取出两边的小弹簧（防止转子吹入管道内）及转子，用乙醚或酒精冲洗锥形管（也可将棉花浸透清洗液后塞入管内捅洗）及转子，用电热吹风机把锥形管吹干，重新安装好。安装时应注意转子和锥形管不能放倒，同时要注意锥形管应垂直放置，以免转子和管壁产生不必要的摩擦。

使用皂膜流量计时要注意保持流量计的清洁、湿润，皂水要用澄清的皂水，或其它能起泡的液体（如烷基苯磺酸钠等）使用完毕应洗净、晾干（或吹干）放置。

6.2.3 进样系统

要想获得良好的气相色谱分析结果，首先要将样品定量引入色谱系统，并使样品有效地气化，然后用载气将样品快速“扫入”色谱柱。气相色谱仪的进样系统包括进样器和气化室。

6.2.3.1 进样器

(1) 气体样品进样器

气体样品可以用平面六通阀（又称旋转六通阀）（如图 6-13）进样。取样时，气体进入定量管，而载气直接由图中 A 到 B。进样时，将阀旋转 60°，此时载气由 A 进入，通过定量管，将管中气体样品带入色谱柱中。定量管有 0.5、1、3、5mL 等规格，实际工作时，可以根

据需要选择合适体积的定量管。这类定量管阀是目前气体定量阀中比较理想的阀件，使用温度较高、寿命长、耐腐蚀、死体积小、气密性好，可以在低压下使用。SP-2304 型，SP-2305 型气相色谱仪使用这种平面六通阀。

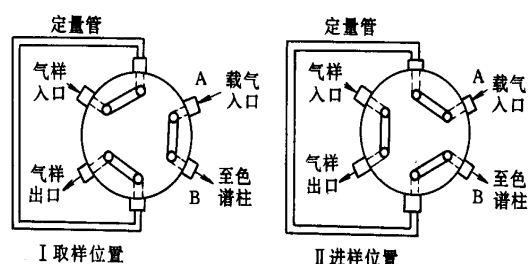


图 4-13 平面六通阀结构，取样和进样位置

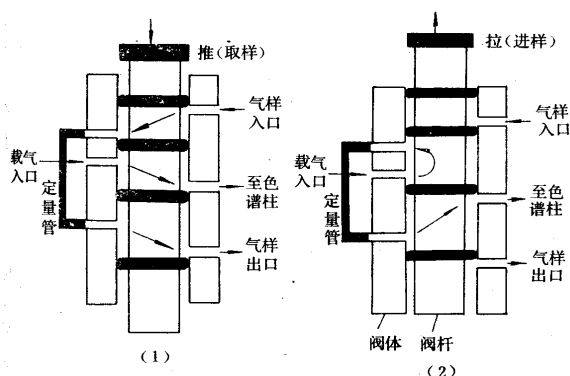


图 4-14 拉杆六通阀取样、进样位置

(1) 取样；(2) 进样

另一种六通阀是拉杆式的，主要由阀体和阀杆两部分组成（如图 6-14 所示）。阀体为一圆柱筒，体上有 6 个孔，阀杆是一根金属棒，上有四道间隔不同的半圆槽并有相应的耐油橡胶密封圈，将阀体密封。阀杆有两个动作，推进时完成取样操作；拉出（6cm）时就完成进样操作。100G 型、102G 型气相色谱仪就使用这种拉杆六通阀。

当然，常压气体样品也可以用 0.25~5mL 注射器直接量取进样。这种方法虽然简单、灵活，但是误差大、重现性差。

(2) 液体样品进样器

液体样品可以采用微量注射器直接进样（如图 6-15 所示）。常用的微量注射器有 1、5、10、50、100 μL 等规格。实际工作中可根据需要选择合适规格的微量注射器。

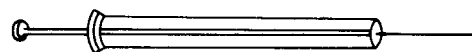


图 6-15 微量注射器

(3) 固体样品进样器

固体样品通常用溶剂溶解后，用微量注射器进样，方法同液体试样。对高分子化合物进行裂解色谱分析时，通常先将少量高聚物放入专用的裂解炉中，经过电加热，高聚物分解、汽化，然后再由载气将分解的产物带入色谱仪进行分析。

除上述几种常用的进样器外，现在许多高档的气相色谱仪还配置了自动进样器，它使得气相色谱分析实现了完全的自动化，其具体结构可参阅相关专著。

6.2.3.2 气化室

气化室的作用是将液体样品瞬间气化为蒸汽。它实际上是一个加热器，通常采用金属块作加热体。当用注射器针头直接将样品注入热区时，样品瞬间气化，然后由预热过的载气（载气先经过沿加热的气化器载气管路），在气化室前部将气化了样品迅速带入色谱柱内。气相色谱分析要求气化室热容量要大，温度要足够高，气化室体积尽量小，无死角，以防止样品扩散，减小死体积，提高柱效。

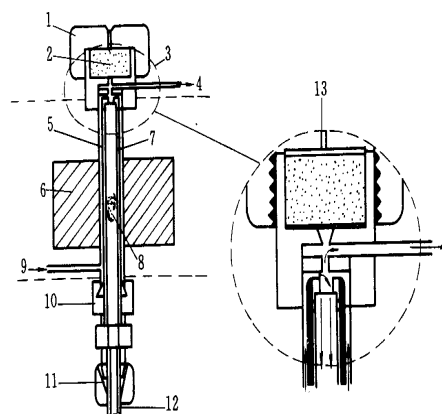


图 6-16 填充柱进样口结构示意图

图 6-16 是一种常用的填充柱进样口，它的作用就是提供一个样品气化室，所有气化的样品都被载气带入色谱柱进行分离。气化室

1—固定隔垫的螺母；2—隔垫；3—隔垫吹扫装置；4—隔垫吹扫气出口；5—汽化室；6—加热块；7—玻璃衬管；8—石英玻璃毛；9—载气入口；10—柱连接件固定螺母；11—色谱柱固定螺母；12—色谱柱；13—3 的放大图

内不锈钢套管中插入石英玻璃衬管能起到保护色谱柱的作用。实际工作中应保持衬管干净，及时清洗。进样口的隔垫一般为硅橡胶，其作用是防止漏气。硅橡胶在使用多次后会失去作用，应经常更换。一个隔垫的连续使用时间不能超过一周。

由于硅橡胶中不可避免地含有一些残留溶剂或低分子齐聚物，且硅橡胶在汽化室高温的影响下还会发生部分降解，这些残留溶剂和降解产物进入色谱柱，就可能出现“鬼峰”（即不是样品本身的峰），影响分析。图 6-16 中隔垫吹扫装置就可以消除这一现象。

使用毛细管柱时，由于柱内固定相的量少，柱对样品的容量要比填充柱低，为防止柱超载，要使用分流进样器。样品注入分流进样器气化后，只有一小部分样品进入毛细管柱，而大部分样品都随载气由分流气体出口放空。在分流进样时，进入毛细管柱内的载气流量与放空的载气流量的比称为分流比。分析时使用的分流比范围一般为 1:10~1:100。

除分流进样外，还有冷柱上进样、程序升温汽化进样、大体积进样、顶空进样等进样方式，具体内容可参阅相关专著。

正确选择液体样品的气化温度十分重要，尤其对高沸点和易分解的样品，要求在汽化温度下，样品能瞬间气化而不分解。一般仪器的最高汽化温度为 350~420℃，有的可达 450℃。大部分气相谱仪应用的汽化温度在 400℃ 以下，高档仪器的汽化室有程序升温功能。

6.2.3.3 日常维护

(1) 气化室进样口的维护

由于仪器的长期使用，硅橡胶微粒可能会积聚造成进样口管道阻塞，或气源净化不够使

进样口玷污，此时应对进样口清洗。其方法是首先从进样口处拆下色谱柱，旋下散热片，清除导管和接头部件内的硅橡胶微粒（注意：接头部件千万不能碰弯），接着用丙酮和蒸馏水依次清洗导管和接头部件，并吹干。然后按拆卸的相反程序安装好，最后进行气密性检查。

（2）微量注射器的维护

微量注射器使用前要先用丙酮等溶剂洗净，使用后立即清洗处理（一般常用下述溶液依次清洗：5%NaOH 水溶液、蒸馏水、丙酮、氯仿，最后用真空泵抽干），以免芯子被样品中高沸点物质玷污而阻塞；切忌用重碱性溶液洗涤，以免玻璃受腐蚀失重和不锈钢零件受腐蚀而漏水漏气；对于注射器针尖为固定式者，不宜吸取有较粗悬浮物质的溶液；一旦针尖堵塞，可用 $\Phi 0.1\text{mm}$ 不锈钢丝串通；高沸点样品在注射器内部分冷凝时，不得强行多次来回抽动拉杆，以免发生卡住或磨损而造成损坏；如发现注射器内有不锈钢氧化物（发黑现象）影响正常使用时，可在不锈钢芯子上蘸少量肥皂水塞入注射器内，来回抽拉几次就可去掉，然后做洗清即可；注射器的针尖不宜在高温下工作，更不能用火直接烧，以免针尖退火而失去穿刺能力。

（3）六通阀的维护

六通阀在使用时应绝对避免带有小颗粒固体杂质的气体进入六通阀，否则，在拉动阀杆或转动阀盖时，固体颗粒会擦伤阀体，造成漏气；六通阀使用长了，应该按照结构装卸要求卸下进行清洗。

6.2.4 分离系统

分离系统主要由柱箱和色谱柱组成，其中色谱柱是核心，它的主要作用是将多组分样品分离为单一组分的样品。

6.2.4.1 柱箱

在分离系统中，柱箱其实相当于一个精密的恒温箱。柱箱的基本参数有两个：一个是柱箱的尺寸，另一个是柱箱的控温参数。

柱箱的尺寸主要关系到是否能安装多根色谱柱，以及操作是否方便。尺寸大一些是有利的，但太大了会增加能耗，同时增大仪器体积。目前商品气相色谱仪柱箱的体积一般不超过 15dm^3 。

柱箱的操作温度范围一般在室温~ 450°C ，且均带有多阶程序升温设计，能满足色谱优化分离的需要。部分气相色谱仪带有低温功能，低温一般用液氮或液态 CO_2 来实现的，主要用于冷柱上进样。

6.2.4.2 色谱柱的类型

色谱柱一般可分为填充柱和毛细管柱。

(1) 填充柱

填充柱是指在柱内均匀、紧密填充固定相颗粒的色谱柱。柱长一般在 1~5m，内径一般为 2~4mm。依据内径大小的不同，填充柱又可分为经典型填充柱、微型填充柱和制备型填充柱。填充柱的柱材料多为不锈钢和玻璃，其形状有 U 型和螺旋型，使用 U 型柱时柱效较高。

(2) 毛细管柱

毛细管柱又称空心柱。它比填充柱在分离效率有很大的提高，可解决复杂的、填充柱难于解决的分析问题。常用的毛细管柱为涂壁空心柱（WCOT），其内壁直接涂渍固定液，柱材料大多用熔融石英，即所谓弹性石英柱。柱长一般在 25~100m，内径一般为 0.1~0.5mm。按柱内径的不同，WCOT 可进一步分为微径柱、常规柱和大口径柱。涂壁空心柱的缺点是柱内固定液的涂渍量相应较小，且固定液容易流失。为了尽可能地增加柱的内表面积，以增加固定液的涂渍量，人们又发明了涂载体空心柱（SCOT，即内壁上沉积载体后再涂渍固定液的空心柱）和属于气-固色谱柱的多孔性空心柱（PLOT，即内壁上有多孔层（吸附剂）的空心柱）。其中 SCOT 柱由于制备技术比较复杂，应用不太普遍，而 PLOT 柱则主要用于永久性气体和低分子量有机化合物的分离分析。表 6-4 列出常用色谱柱的特点及用途。

表 6-4 常用色谱柱的特点和用途

参数		柱长 /m	内径 /mm	柱效 N/m	进样量 /ng	液膜厚度 /μm	相对 压力	主要用途
填充柱	经典	1~5	2~4	500~1000	10~10 ⁶	10	高	分析样品
	微型		≤1					分析样品
	制备		>4					制备纯化合物
WCOT	微径柱	1~10	≤0.1	4000~8000	10~1000	0.1~1	低	快速 GC
	常规柱	10~60	0.2~0.32	3000~5000				常规分析
	大口径柱	10~50	0.53~0.75	1000~2000				定量分析

6.2.4.3 色谱柱的维护

使用色谱柱时应注意以下几点：

- (1) 新制备的或新安装色谱柱使用前必须进样前进行老化（具体方法见 6.4）。
- (2) 新购买的色谱柱一定要在分析样品前先测试柱性能是否合格，如不合格可以退货或更换新的色谱柱。色谱柱使用一段时间后，柱性能可能会发生变化，当分析结果有问题时，应该用测试标样测试色谱柱，并将结果与前一次测试结果相比较。这有助于确定问题是否出在色谱柱上，以便于采取相应措施排除故障。每次测试结果都应保存起来作为色谱柱寿命的记录。

(3) 色谱柱暂时不用时, 应将其从仪器上卸下, 在柱两端套上不锈钢螺帽(或者用一块硅橡胶堵上), 并放在相应的柱包装盒中, 以免柱头被污染。

(4) 每次关机前都应将柱箱温度降到 50℃ 以下, 然后再关电源和载气。若温度过高时切断载气, 则空气(氧气)扩散进入柱管会造成固定液氧化和降解。仪器有过温保护功能时, 每次新安装了色谱柱都要重新设定保护温度(超过此温度时, 仪器会自动停止加热), 以确保柱箱温度不超过色谱柱的最高使用温度, 对色谱柱造成一定的损伤(如固定液的流失或者固定相颗粒的脱落), 降低色谱柱的使用寿命。

(5) 对于毛细管柱, 如果使用一段时间后柱效有大幅度的降低, 往往表明固定液流失太多, 有时也可能只是由于一些高沸点的极性化合物的吸附而使色谱柱丧失分离能力, 这时可以在高温下老化, 用载气将污染物冲洗出来。若柱性能仍不能恢复, 就得从仪器上卸下柱子, 将柱头截去 10cm 或更长, 去除掉最容易被污染的柱头后再安装测试, 往往能恢复柱性能。如果还是不起作用, 可再反复注射溶剂进行清洗, 常用的溶剂依次为丙酮、甲苯、乙醇、氯仿和二氯甲烷。每次可进样 5~10 μL , 这一办法常能奏效。如果色谱柱性能还不好, 就只有卸下柱子, 用二氯甲烷或氯仿冲洗(对固定液关联的色谱柱而言), 溶剂用量依柱子污染程度而定, 一般为 20mL 左右。如果这一办法仍不起作用, 说明该色谱柱只有报废了。

6.2.5 检测系统

气相色谱检测器的作用是将经色谱柱分离后顺序流出的化学组分的信息转变为便于记录的电信号, 然后对被分离物质的组成和含量进行鉴定和测量。检测器是色谱仪的“眼睛”。

6.2.5.1 检测器的类型及性能指标

(1) 检测器的类型

目前气相色谱仪广泛使用的是微分型检测器, 这类检测器显示的信号是组分随时间的瞬时量的变化。微分型检测器按原理的不同又分为浓度敏感型检测器和质量敏感型检测器。浓度敏感型检测器的响应值取决于载气中组分的浓度。常见的浓度型检测器有热导检测器及电子捕获检测器等。质量敏感型检测器输出信号的大小取决于组分在单位时间内进入检测器的量, 而与浓度关系不大。常见的质量型检测器有氢火焰离子化检测器和火焰光度检测器等。

(2) 检测器的性能指标

检测器的性能指标是在色谱仪工作稳定的前提下进行讨论的, 主要指灵敏度、检测限、噪声、线性范围和响应时间等。

① 噪声和漂移

在没有样品进入检测器的情况下, 仅由于检测仪器本身及其它操作条件(如柱内固定液

流失，橡胶隔垫流失、载气、温度、电压的波动、漏气等因素）使基线在短时间内发生起伏的信号，称为噪声（N），单位用毫伏表示。噪声是检测器的本底信号。使基线在一定时间内对原点产生的偏离，称为漂移（M），单位用毫伏/小时表示，可从图 6-4 看出噪声与漂移的关系。良好的检测器其噪声与漂移都应该很小，它们表明检测器的稳定状况。

② 检测器的线性与线性范围

检测器的线性是指检测器内载气中组分浓度与响应信号成正比的关系。线性范围是指被测物质的量与检测器响应信号成线性关系的范围，以最大允许进样量与最小允许进样量的比值表示。良好的检测器其线性接近于 1。检测器的线性范围越宽越好。

③ 检测器的灵敏度

气相色谱检测器的灵敏度（S）是指通过检测器物质的量变化时，该物质响应值的变化率。一定浓度的组分（Q）进入到检测器产生响应信号（R），将不同的物质量与相应的响应信号作图，其中线性部分的斜率就是检测器的灵敏度，即：

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q} \quad (6-14)$$

式中，R 的单位为毫伏，Q 的单位则因检测器的类型不同而异，S 的单位随之亦有不同，浓度敏感型检测器的灵敏度用下式计算：

$$S = \frac{Ac_1c_2F}{m} \quad (6-15)$$

式中，A 为峰面积， mm^2 ； c_1 为记录器或数据处理机灵敏度， $\text{mv}\cdot\text{mm}^{-1}$ ； c_2 为纸速倒数， $\text{min}\cdot\text{mm}^{-1}$ ；F 为载气流速(换算至检测器温度下之流速)， $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ；m 为样品质量，mg。

因气体和液体的样品浓度单位不同，故 S 值的单位，含义等也略有不同，见表 6-5。

表 6-5 气体和液体的灵敏度符号，单位及含义

样品状态	灵敏度	符 号	单 位	含 义
气体	体积 灵敏度	S_v	$\text{mV}\cdot\text{mL/mL}$	每毫升载气中含有 1ml 气体组分时，所产生的毫伏数
液体	质量 灵敏度	S_g	$\text{mV}\cdot\text{ml/mg}$	每毫升载气中含有 1mg 组分时，所产生的毫伏数

质量敏感型检测器的灵敏度用下式计算：

$$S_t = \frac{\Delta R}{\Delta m} = \frac{60Ac_1c_2}{m} \quad (6-16)$$

式中符号意义同式(6-15)， S_t 单位为 $\text{mv}\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}$ ，即有 1g 样品通过检测器时，每秒钟所产生

的电位数。

④ 检测器的检测限

在灵敏度计算中没有明确噪声大小，因而操作者误认为可以将检测器的输出信号，通过放大器放到足够大，从而使灵敏度相当高。显然这种办法是不妥的，因为必须考虑到噪声这一参数。通常将产生两倍噪声信号时，单位体积的载气或单位时间内进入检测器的组分量称为检测限 D （亦称敏感度），其定义可用下式表示：

$$D = \frac{2N}{S} \quad (6-17)$$

由于灵敏度 S 有不同的单位，所以检测限也有不同的单位：

$$D_g = \frac{2N}{S_g}, \text{ 单位为 } (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}) \quad (6-18)$$

$$D_v = \frac{2N}{S_v}, \text{ 单位为 } (\text{mL}/\text{mL}) \quad (6-19)$$

$$D_t = \frac{2N}{S_t}, \text{ 单位为 } (\text{g} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (6-20)$$

灵敏度和检测限是从两个不同角度表示检测器对物质敏感程度的指标。灵敏度越大，检测限越小，则表明检测器性能越好。

检测器的灵敏度的测定方法是：在一定实验条件下，将一定量的纯物质（常用苯）进样，测量其峰面积，应用灵敏度的计算公式，即可求得相应灵敏度。

例 6-1 已知进样 $0.5 \mu\text{L}$ 纯苯，测得峰面积 $A_{\text{苯}} = 0.166 \text{cm}^2$ ，苯的密度为 $0.88 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，记录仪灵敏度为 $0.4 \text{mV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，记录纸速度为 $0.5 \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ，载气流速 $F_c = 30 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。求热导池检测器的灵敏度 S_g 。

$$\text{解： } S_g = \frac{A_i \cdot F_c \cdot u_2}{m_i \times u_1} = \frac{0.166 \times 30 \times 0.4}{0.5 \times 0.88 \times 0.5} = 90.5 (\text{mV} \cdot \text{mL} \cdot \text{mg}^{-1})$$

⑤ 检测器的响应时间

气相色谱检测器响应时间，是指进入检测器的组分输出达到 63%所需的时间。显然，检测器的响应时间越小，表明检测器性能越好。

6.2.5.2 气相色谱仪常用检测器

目前可用于气相色谱分析法的检测器已有几十种，其中最常用的是热导检测器(TCD)、氢火焰离子化检测器(FID)。普及型的仪器大都配有这两种检测器。此外电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD)及火焰光度检测器(FPD)等也用得比较多。表 6-6 总结了几种常用检测器的特点和技术指标（以商品检测器的最好性能为例）。

表 6-6 常用气相色谱仪检测器的特点和技术指标

检测器	类型	最高操作温度/°C	最低检测限	线性范围	主要用途
火焰离子化检测器 (FID)	质量型, 通用型	450	丙烷: $<5\text{pg/s}$ 碳	10^7 ($\pm 10\%$)	各种有机化合物的分析, 对碳氢化合物的灵敏度高
热导检测器 (TCD)	浓度型, 通用型	400	丙烷: $<400\text{pg/ml}$; 壬烷: $20\,000\text{mV}\cdot\text{ml/mg}$	10^5 ($\pm 5\%$)	适用于各种无机气体和有机物的分析, 多用于永久气体的分析
电子俘获检测器 (ECD)	浓度型, 选择型	400	六氯苯: $<0.04\text{pg/s}$	$>10^4$	适合分析含电负性元素或基团的有机化合物, 多用于分析含卤素化合物
微型 ECD	质量型, 选择型	400	六氯苯: $<0.008\text{pg/s}$	$>5\times 10^4$	同 ECD
氮磷检测器 (NPD)	质量型, 选择型	400	用偶氮苯和马拉硫磷的混合物测定: 氮: $<0.4\text{pg/s}$ 磷: $<0.2\text{pg/s}$	$>10^5$	适合于含氮和含磷化合物的分析
火焰光度检测器 (FPD)	浓度型, 选择型	250	用十二烷基硫酸和三丁基膦酸酯混合物测定: $<20\text{pg/s}$ 硫; $<0.9\text{pg/s}$ 磷	硫: $>10^5$ 磷: $>10^6$	适合于含硫、含磷和含氮化合物的分析
脉冲 FPD (PFPD)	浓度型, 选择型	400	对硫磷: $<0.1\text{pg/s}$ 磷; 对硫磷: $<1\text{pg/s}$ 硫; 硝基苯: $<10\text{pg/s}$ 氮	磷: 10^5 硫: 10^3 氮: 10^2	同 FPD

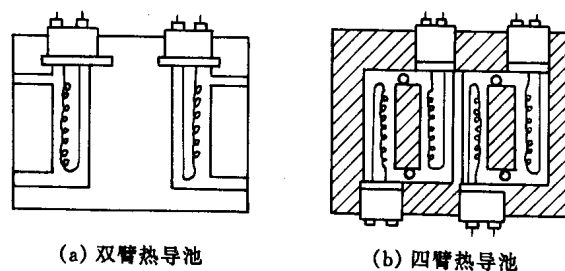
(1) 热导检测器 (TCD)

热导检测器 (TCD) 是利用被测组分和载气的导热系数不同而响应的浓度型检测器, 有的亦称为热导池。

① TCD 结构和工作原理

A. 结构:

热导池由池体和热敏元件构成, 有双臂热导池和四臂热导池两种 (如图 6-17 所示)。双臂热导池池体 (如图 6-17a) 用



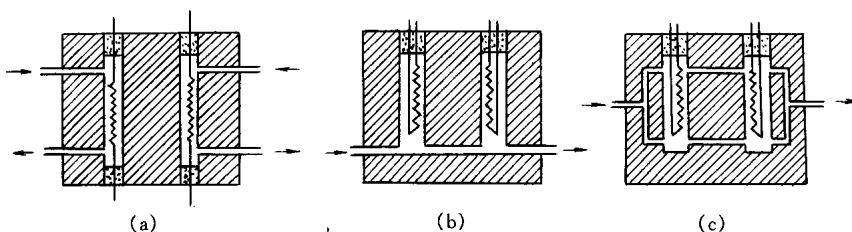
(a) 双臂热导池

(b) 四臂热导池

图 6-17 热导池结构

不锈钢或铜制成, 具有两个大小、形状完全对称的孔道, 每一孔道装有一根热敏铼钨丝 (其电阻值随本身温度变化而变化), 其形状、电阻值在相同的温度下, 基本相同。四臂热导池 (如图 6-17b), 具有四根相同的铼钨丝, 灵敏度比双臂热导池约高一倍。目前大多采用四臂热导池。

热导池气路形式有三种, 即直通式、扩散式和半扩散式, 如图 6-18 所示。直通式热导池响应快, 但对气流波动较敏感; 扩散型具有稳定的特



(a)

(b)

(c)

图 6-18 热导池气路形式

点，但响应慢、灵敏度低；半扩散型介于二者之间。

热导池中，只通纯载气的孔道称为参比池，通载气与药品的孔道为测量池。双臂热导池是一个参比池，另一个是测量池；四臂热导池中，有两臂为参比池，另两臂为测量池。

早期 TCD 的池体积多为 $500\sim 800\mu\text{L}$ ，后减小至 $100\sim 500\mu\text{L}$ ，适用于填充柱。近年来发展的微型热导池 ($\mu\text{-TCD}$)，其池体积均在 $100\mu\text{L}$ 以下， $\mu\text{-TCD}$ 可与毛细管柱配合使用。惠普公司推出的单丝流路调制式 TCD 只用一根热丝，稳定性好、噪声小、响应快、灵敏度很高（灵敏度可提高 3 个数量级，线性范围扩大了 2 个数量级），也可与毛细管柱配合使用。

B. 测量电桥

热导池检测器中，热敏元件电阻值的变化可以通过惠斯通电桥来测量。图 6-19 为四臂热导池基本原理电路示意图。

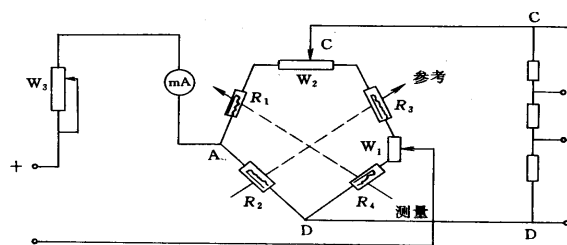


图 6-19 四臂热导池测量电桥

将四臂热导池的四根热丝分别作为电桥的四个臂，四根热丝阻值分别为： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 。在同一温度下，四根热丝阻值相等，即 $R_1=R_2=R_3=R_4$ ；其中 R_1 和 R_4 为测量池中热丝，作为电桥测量臂； R_2 和 R_3 为参比池中热丝，作为电桥的参考臂。 W_1 、 W_2 、 W_3 ，分别为三个电位器，可用于调节电桥平衡和电桥工作电流的大小。

C. 工作原理

热导池检测器的工作原理是基于不同气体具有不同的热导系数。热丝具有电阻随温度变化的特性。当有一恒定直流电通过热导池热丝时（此时池内已预先通有一定流速的纯载气），热丝被加热。由于载气的热传导作用使热丝的一部分热量被载气带走，一部分传给池体。当热丝产生的热量与散失热量达到平衡时，热丝温度就稳定在一定数值。此时，热丝阻值也稳定在一定数值。由于参比池和测量池通入的都是纯载气，同一种载气有相同的热导系数，因此两臂的电阻值相同，电桥平衡，无信号输出，记录系统记录的是一条直线。当有试样进入检测器时，纯载气流经参比池，载气携带着组分气流经测量池，由于载气和待测组分二元混合气体的热导系数和纯载气的热导系数不同，测量池中散热情况因而发生变化，使参比池和测量池两池孔中热丝电阻值之间产生了差异，电桥失去平衡，检测器有电压信号输出，记录仪画出相应组分的色谱峰。载气中待测组分的浓度愈大，测量池中气体热导系数改变就愈显著，温度和电阻值改变也愈显著，电压信号就愈强。此时输出的电压信号（色谱峰面积或峰高）与样品的浓度或成正比，这正是热导检测器的定量基础。

② TCD 性能特征

TCD 无论对单质、无机物或有机物均有响应，且其相对响应值与使用的 TCD 的类型、结构以及操作条件等无关，因而通用性好。TCD 的线性范围为 10^5 ，定量准确，操作维护简单、价廉。不足之处是灵敏度较低。不过，近年来 TCD 的灵敏度又有了提高，如 HP-5890A 型气相色谱仪，其 TCD 的灵敏度可达 $4 \times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

③ 检测条件的选择

影响热导池灵敏度的因素主要有桥路电流、载气性质、池体温度和热敏元件材料及性质。对于给定的仪器，热敏元件已固定，因而需要选择的操作条件就只有载气、桥电流和检测器温度。

A. 载气种类、纯度和流量

a. 载气种类

载气与样品的导热能力相差越大，检测器灵敏度越高。由于相对分子质量小的 H_2 、He 等导热能力强，而一般气体和蒸气导热能力（如表 6-7 所示）较小，所以 TCD 通常用 He 或 H_2 作载气。用 H_2 或 He 作载气的 TCD，其灵敏度高，且峰形正常，易于定量，线性范围宽。

通常不使用 N_2 或 Ar 作载气，因其灵敏度低，线性范围窄。但若分析 He 或 H_2 时，则宜用 N_2 或 Ar 作载气。用 N_2 或 Ar 作载气时要注意，因其热导系数小，热丝达到相同温度所需桥流值，比 He 或 H_2 载气要小得多。毛细管柱接 TCD 时，最好都加尾吹气^①，尾吹气的种类同载气。

表 6-7 一些化合物蒸气和气体的相对热导率

化合物	相对热导率 He=100	化合物	相对热导率 He=100	化合物	相对热导率 He=100
氦 (He)	100.0	乙炔	16.3	甲烷(CH_4)	26.2
氮 (N_2)	18.0	甲醇	13.2	丙烷(C_3H_8)	15.1
空气	18.0	丙酮	10.1	环己烷	12.0
一氧化碳	17.3	四氯化碳	5.3	乙烯	17.8
氨 (NH_3)	18.8	二氯甲烷	6.5	苯	10.6
乙烷 (C_2H_6)	17.5	氢(H_2)	123.0	乙醇	12.7
正丁烷 (C_4H_{10})	13.5	氧(O_2)	18.3	乙酸乙酯	9.8
异丁烷	13.9	氩(Ar)	12.5	氯仿	6.0
环己烷	10.3	二氧化碳 (CO_2)	12.7		

b. 载气的纯度

载气的纯度影响 TCD 的灵敏度。实验表明：在桥流 160~200mA 范围内，用 99.999% 的超纯 H_2 比用 99% 的普通 H_2 灵敏度高 6%~13%。载气纯度对峰形亦有影响，用 TCD 作高纯

^①尾吹气是从色谱柱出口处直接进入检测器的一路气体，又叫补充气或辅助气。其作用一是保证检测器在最佳载气流速条件下工作，二是消除检测器死体积的柱外效应。

气中杂质检测时，载气纯度应比被测气体高十倍以上，否则将出倒峰。

c. 载气流速

TCD 为浓度敏感型检测器，色谱峰的峰面积响应值反比于载气流速。因此，在检测过程中，载气流速必须保持恒定。在柱分离许可的情况下，载气应尽量选用低流速。流速波动可能导致基线噪声和漂移增大。对 μ -TCD，为了有效地消除柱外峰形扩张，同时保持高灵敏度，通常载气加尾吹的总流量在 $10\sim 20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。参考池的气体流速通常与测量池相等，但在程序升温时，可调整参考池之流速至基线波动和漂移最小为佳。

B. 桥电流

一般认为灵敏度 S 值与桥电流的三次方成正比。所以，用增大桥电流来提高灵敏度是最通用的方法。但是，桥流偏大，噪声也由逐渐增大变成急剧增大，结果是信噪比下降，检测限变大。而且，桥流越高，热丝越易被氧化，因此使用寿命也越短，过高的桥流甚至可能使热丝被烧断。所以，在满足分析灵敏度要求的前提下，应尽量选取低的桥电流，这时噪声小，热丝寿命长。但是 TCD 若长期在低桥电流下工作，可能造成池污染，此时可用溶剂清洗热导池。一般商品 TCD 使用说明书中，均有不同检测器温度时推荐使用的桥电流值，实际工作时通常可参考此值来设定桥电流的具体数值。

C. 检测器温度

TCD 的灵敏度与热丝和池体间的温差成正比。实际过程中，增大其温差有两个途径：一是提高桥电流，以提高热丝温度；二是降低检测器池体温度，这决定于被分析样品的沸点。检测器池体温度不能低于样品的沸点，以免样品在检测器内冷凝而造成污染或堵塞。因此，对具有较高沸点的样品的分析而言，采用降低检测器池体温度来提高灵敏度是有限的，而对那些永久性气体的分析而言，用此法则可大大提高灵敏度。

④ 应用

热导检测器是一种通用的非破坏型浓度型检测器，一直是实际工作中应用最多的气相色谱检测器之一。TCD 特别适用于气体混合物的分析，对于那些氢火焰离子化检测器不能直接检测的无机气体的分析，TCD 更是显示出独到之处。TCD 在检测过程中不破坏被检测的组分，有利于样品的收集，或与其它仪器联用。TCD 能满足工业分析中峰高定量的要求，很适于工厂控制分析。

TCD 在工厂中的应用最典型的实例要数石油裂

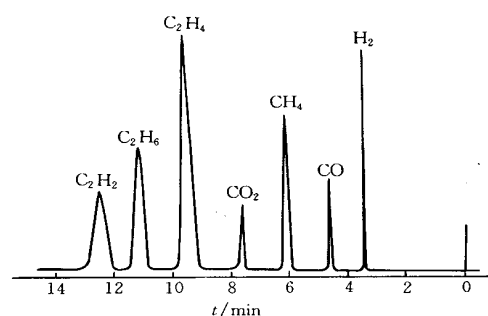


图 4-20 裂解气分析色谱图

解气的分析。这是因为：第一，石油裂解气的分析为工厂控制分析，是 TCD 应用最多的场合；第二，裂解气为无机气体和轻烃的混合物，这是最能体现 TCD 应用特征的样品类型；第三，裂解气分析用工业色谱仪在线监测，要求能长期稳定运行，而 TCD 是所有气相色谱检测器中，最能满足要求的检测器。图 6-20 为裂解气分析色谱图，它采用四个阀和四根填充柱配合，自动取样，自动柱切换，自动反吹，15min 一次，对无机和轻烃混合的 7 组分进行检测。

⑤ 热导池检测器的维护

A. 使用注意事项

- a. 尽量采用高纯气源；载气与样品气中应无腐蚀性物质、机械性杂质或其它污染物。
- b. 载气至少通入半小时，保证将气路中的空气赶走后，方可通电，以防热丝元件的氧化。未通载气严禁加载桥电流。
- c. 根据载气的性质，桥电流不允许超过额定值。如载气用 N_2 时，桥电流应低于 150mA；用 H_2 时，则应低于 270mA。
- d. 检测器不允许有剧烈振动。
- e. 热导池高温分析时如果停机，除首先切断桥电流外，最好等检测室温度低于 $100^{\circ}C$ 以下时，再关闭气源，这样可以延长热丝元件的使用寿命。

B. 热导池检测器的清洗

当热导池使用时间长或被玷污后，必须进行清洗。方法是：将丙酮、乙醚、十氢萘等溶剂装满检测器的测量池，浸泡一段时间（20min 左右）后倾出，如此反复进行多次，直至所倾出的溶液比较干净为止。

当选用一种溶剂不能洗净时，可根据污染物的性质先选用高沸点溶剂进行浸泡清洗，然后再用低沸点溶剂反复清洗。洗净后加热使溶剂挥发，冷却至室温后，装到仪器上，然后加热检测器，通载气数小时后即可使用。

(2) 氢火焰离子化检测器 (FID)

氢火焰离子化检测器 (FID) 是气相色谱检测器中使用最广泛的一种，是典型的破坏型质量型检测器。

① FID 结构和工作原理

A. FID 的结构

FID 的结构如图 6-21 所示。氢焰检测器的主要部件是离子室。离子室

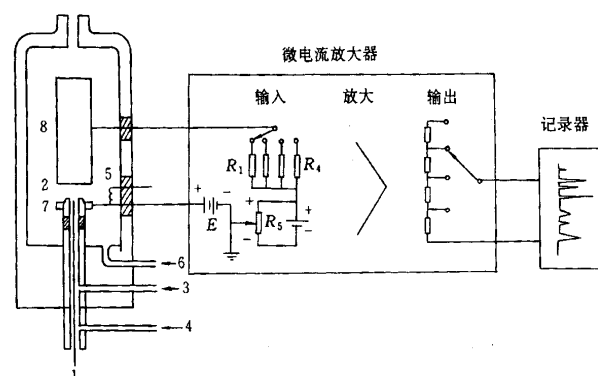


图 6-21 氢焰检测器结构示意图

1—毛细管柱；2—喷嘴；3—氢气入口；4—尾吹气入口；5—点火灯丝；6—空气入口；7—极化极；8—收集极

一般由不锈钢制成，包括气体入口、出口、火焰喷嘴、极化极和收集极以及点火线圈等部件。极化极为铂丝做成的圆环，安装在喷嘴之上。收集极是金属圆筒，位于极化极上方。两极间距可以用螺丝调节（一般不大于 10mm）。在收集极和极化极间加一定的直流电压（常用 150~300V），以收集极作负极、极化极作正极，构成一外加电场。载气一般用氮气、燃气用氢气，分别由入口处通入，调节载气和燃气的流量配比，使它们以一定比例混合后，由喷嘴喷出。助燃空气进入离子室，供给氧气。在喷嘴附近安有点火装置（一般极化极兼点火极），点火后，在喷嘴上方即产生氢火焰。

B. FID 工作原理

当仅有载气从毛细管柱后流出，进入检测器，载气中的有机杂质和流失的固定液在氢火焰（2100℃）中发生化学电离（载气 N_2 本身不会被电离），生成正、负离子和电子。在电场作用下，正离子移向收集极（负极），负离子和电子移向极化极（正极），形成微电流，流经输入电阻 R_i 时，在其两端产生电压降 E 。它经微电流放大器放大后，在记录仪上便记录下一信号，称为基流。只要载气流速、柱温等条件不变，该基流亦不变。实际过程中，总是希望基流越小越好。但是，基流总是存在的，因此，通常通过调节 R_s 上的反方向的补差电压来使流经输入电阻的基流降至“零”，这就是所谓的“基流补偿”。一般在进样前均要使用基线补偿，将记录器上的基线调至零。进样后，载气和分离后的组分一起从柱后流出，氢火焰中增加了组分被电离后产生的正、负离子和电子，从而使电路中收集极的微电流显著增大，此即该组分的信号。该信号的大小与进入火焰中组分的质量是成正比的，这便是 FID 的定量依据。

② 性能特征

FID 的特点是灵敏度高，比 TCD 的灵敏度高约 10^3 倍；检出限低，可达 $10^{-12} g \cdot s^{-1}$ ；线性范围宽，可达 10^7 ；FID 结构简单，死体积一般小于 $1 \mu L$ ，响应时间仅为 1ms，既可以与填充柱联用，也可以直接与毛细管柱联用；FID 对能在火焰中燃烧电离的有机化合物都有响应，可以直接进行定量分析，是目前应用最为广泛的气相色谱检测器之一。FID 的主要缺点是不能检测永久性气体、水、一氧化碳、二氧化碳、氮的氧化物、硫化氢等物质。

③ 检测条件的选择

FID 可供操作者选择的主要参数有：载气种类和载气流速；氢气和空气的流速；柱、气化室和检测室的温度；极化电压；电极形状和距离等。

A. 气体种类、流速和纯度

a. 载气

载气将被测组分带入 FID，同时又是氢火焰的稀释剂。N₂、Ar、H₂、He 均可作 FID 的载气。N₂、Ar 作载气时 FID 灵敏度高、线性范围宽。因 N₂ 价格较 Ar 低，所以通常用 N₂ 作载气。最近有实验表明：用 NH₃ 作载气时可使所有化合物在 FID 上的响应值比用 He 作载气时高。

载气流速通常根据柱分离的要求进行调节。对 FID 而言，适当增大载气流速会降低检测限，所以从最佳线性和线性范围考虑，载气流速以低些为妥。

b. 氮氢比

实验表明，氮稀释氢焰的灵敏度高于纯氢焰。在要求高灵敏度，如痕量分析时，调节氮氢比在 1：1 左右往往能得到响应值的最大值。如果是常量组分的质量检验，增大氢气流速，使氮氢比下降至 0.43~0.72 范围内，虽然减小了灵敏度，但可使线性和线性范围得到大的改善和提高。

c. 空气流速

空气是氢火焰的助燃气。它为火焰化学反应和电离反应提供必要的氧，同时也起着把 CO₂、H₂O 等燃烧产物带走的吹扫作用。通常空气流速约为氢气流速的 10 倍。流速过小，供氧量不足，响应值低；流速过大，易使火焰不稳，噪声增大。一般情况下空气流速在 300~500 mL·min⁻¹ 范围。

d. 气体纯度

在作常量分析时，载气、氢气和空气纯度在 99.9% 以上即可。但在作痕量分析时，则要求三种气体的纯度相应提高，一般要求达 99.999% 以上，空气中总烃含量应小于 0.1 μL·L⁻¹。钢瓶气源中的杂质，可能造成 FID 噪声、基线漂移、假峰，以及加快色谱柱流失，缩短柱寿命等。

B. 温度

FID 为质量敏感型检测器，它对温度变化不敏感。但在用填充柱或毛细管柱作程序升温时要特别注意基线漂移，可用双柱进行补偿，或者用仪器配置的自动补偿装置进行“校准”和“补偿”两步骤。

在 FID 中，由于氢气燃烧，产生大量水蒸汽。若检测器温度低于 80℃，水蒸汽不能以蒸汽状态从检测器排出，冷凝成水，使高阻值的收集极阻值大幅度下降，减小灵敏度，增加噪声。所以，要求 FID 检测器温度必须在 120℃ 以上。

在 FID 中，气化室温度变化时对其性能既无直接影响亦无间接影响，只要能保证试样气化而不分解就行。

C. 极化电压

极化电压的大小会直接影响检测器的灵敏度。当极化电压较低时，离子化信号随所采用的极化电压的增加而迅速增大。当电压超过一定值时，增加电压对离子化电流的增大没有比较明显的影响。正常操作时，所用极化电压一般为 150~300V。

D. 电极形状和距离

有机物在氢火焰中的离子化效率很低，因此要求收集极必须具有足够大的表面积，这样可以收集更多的正离子，提高收集效率。收集极的形状多样，有网状、片状、圆筒状等。圆筒状电极的采集效率最高。两极之间距离为 5~7mm 时，往往可以获得较高的灵敏度。另外喷嘴内径小，气体流速大有利于组分的电离，检测器灵敏度高。圆筒状电极的内径一般为 0.2~0.6mm。

④ 日常维护

A. 使用注意事项

- a. 尽量采用高纯气源，空气必须经过 5A 分子筛充分的净化；
- b. 在最佳的 N_2/H_2 比以及最佳空气流速的条件下使用；
- c. 色谱柱必须经过严格的老化处理；
- d. 离子室要注意外界干扰，保证使它处于屏蔽、干燥和清洁的环境中；
- e. 长期使用会使喷嘴堵塞，因而造成火焰不稳，基线不准等故障，所以实际操作过程中应经常对喷嘴进行清洗。

B. 氢火焰离子化检测器的清洗

若检测器玷污不太严重时，FID 的清洗方法是：将色谱柱取下，用一根管子将进样口与检测器连接起来，然后通载气将检测器恒温箱升至 120℃ 以上，再从进样口注入 20 μ L 左右的蒸馏水，接着再用几十微升丙酮或氟里昂溶剂进行清洗，并在此温度下保持 1~2h，检查基线是否平稳。若基线不理想，则可再洗一次或卸下清洗（注意：更换色谱柱，必须先切断氢气源）。

当检测器玷污比较严重时，必须卸下 FID 进行清洗。具体方法是：先卸下收集极、极化极、喷嘴等。若喷嘴是石英材料制成的，则先将其放在水中进行浸泡至过夜；若喷嘴是不锈钢等材料制成的，则可将喷嘴与电极等一起，先小心用 300~400 号细砂纸磨光，再用适当溶液（如 1:1 甲醇-苯）浸泡，超声波清洗，最后用甲醇清洗后置于烘箱中烘干。注意切勿用卤素类溶剂（如氯仿、二氯甲烷等）浸泡，以免与卸下零件中的聚四氟乙烯材料作用，导致噪声增加。洗净后的各个部件要用镊子取出，勿用手摸。各部件烘干后，在装配时也要小心，

否则会再度玷污。部件装入仪器后要先通载气 30min，再点火升高检测室的温度。实际操作过程中，最好先在 120℃ 的温度下保持数小时后，再升至工作温度。

⑤ 应用

FID 广泛应用于烃类工业、化学、化工、药物、农药、法医化学、食品和环境科学等诸多领域。FID 除用于各种常量样品的常规分析以外，由于其灵敏度高还特别适合作各种样品的痕量分析。

(3) 电子捕获检测器 (ECD)

电子捕获检测器 (ECD) 也是一种离子化检测器，它可以与氢火焰共用一个放大器。它的应用仅次于热导检测器和氢焰检测器。是一种具有选择性的高灵敏度检测器。ECD 仅对具有电负性的物质，如含有卤素、硫、磷、氧、氮等的物质有响应信号，物质的电负性愈强，检测器的灵敏度愈高。ECD 特别适用于分析多卤化物、多环芳烃、金属离子的有机螯合物，还广泛应用于农药、大气及水质污染的检测，但是 ECD 对无电负性的烃类则不适用。

① ECD 结构和工作原理

A. 结构

电子捕获检测器的结构如图 6-22 所示。电子捕获检测器的主体是电离室，目前广泛采用的是圆筒状同轴电极结构。阳极是外径约 2mm 的铜管或不锈钢管，金属池体为阴极。离子室内壁装有 β 射线放射源，常用的放射源是 ^{63}Ni 。在阴极和阳极间施加一直流或脉冲极化电压。载气用 N_2 或 Ar 。

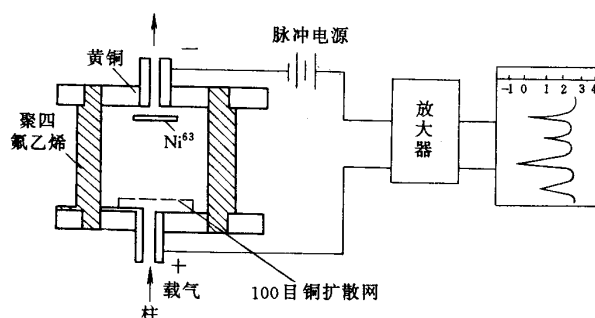
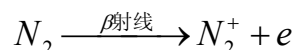


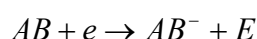
图 6-22 ECD 的结构示意图

当载气 (N_2) 从色谱柱流出进入检测器时，放射源放射出的 β 射线，使载气电离，产生正离子及低能量电子：



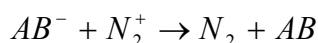
这些带电粒子在外电场作用下向两电极定向流动，形成了约为 10^{-8}A 的离子流，即为检测器基流。

当电负性物质 AB 进入离子室时，因为 AB 有较强的电负性，可以捕获低能量的电子，而形成负离子，并释放出能量。电子捕获反应如下：



反应式中，E 为反应释放的能量。

电子捕获反应中生成的负离子 AB^- 与载气的正离子 N_2^+ 复合生成中性分子。反应式为：



由于电子捕获和正负离子的复合，使电极间电子数和离子数目减少，致使基流降低，产生了样品的检测信号。由于被测样品捕获电子后降低了基流，所以产生的电信号是负峰（如图 6-23 所示），负峰的大小与样品的浓度成正比，这正是 ECD 的定量基础。实际过程中，常可通过改变极性使负峰变为正峰。

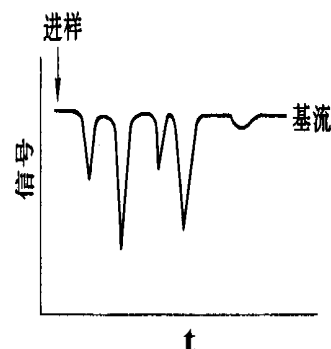


图 6-23 ECD 产生的色谱图

②性能特征及应用

ECD 是一种灵敏度高，选择性强的检测器。ECD 只对具有电负性的物质，如含 S，P，卤素的化合物、金属有机物及含羰基、硝基、共轭双键的化合物有输出信号，而对电负性很小的化合物，如烃类化合物等，只有很小或没有输出信号。ECD 对那些电子系数大的物质检测限可达 $(10^{-12} \sim 10^{-14})$ g，所以特别适合于分析痕量电负性化合物。虽然 ECD 的线性范围较窄，仅有 10^4 左右，但 ECD 仍然被广泛用于生物、医药、农药、环保、金属螯合物及气象追踪等领域。

③ 操作条件的选择

A. 载气和载气流速

ECD 一般采用 N_2 作载气，载气必须严格纯化，彻底除去水和氧。

载气流速增加，基流随之增大， N_2 在 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右，基流最大，为了同时获得较好的柱分离效果和较高基流，通常采用在柱与检测器间引入补充的 N_2 ，以便检测器内 N_2 达到最佳流量。

B. 检测器的使用温度

当电子捕获检测器采用 ^3H 作放射源时，检测器温度不能高于 220°C ；当采用 ^{63}Ni 作放射源时，检测器最高使用温度可达 400°C 。

C. 极化电压

极化电压对基流和响应值都有影响，选择基流等于饱和基流值的 85% 时的极化电压为最佳极化电压。直流供电时，极化电压为 20~40V；脉冲供电时，极化电压为 30~50V。

D. 固定液的选择

为保证 ECD 正常使用，必须严格防止其放射源被污染。因此色谱柱的固定液必须选择低流失、电负性小的，以防止其流失后污染放射源。当然，实际过程中，柱子必须充分老化后

才能与 ECD 联用。

E. 安全保障

^{63}Ni 是放射源，必须严格执行放射源使用、存放管理条例。拆卸、清洗应由专业人员进行。尾气必须排放到室外，严禁检测器超温。

③日常维护

A. 使用高纯度载气和尾吹气

ECD 使用过程中必须保持整个系统的洁净，要求系统气密性好，主体纯度高（载气及尾吹气的纯度大于 99.999%）；

B. 使用耐高温隔垫和洁净样品

使用流失小的耐高温的隔垫，汽化室洁净，柱流失少；使用洁净的样品；检测器温度必须高于柱温 10°C 以上；

C. 检测器的污染及其净化

若直流和恒频率方式 ECD 基流下降或恒电流方式基数增高，噪声增大，信噪比下降，或者基线漂移变大，线性范围变小，甚至出负峰，则表明 ECD 可能污染，必须要进行净化。目前常用的净化方法是载气或尾吹气换成 H_2 ，调流速至 $30\sim 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。汽化室和柱温为室温，将检测器升至 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，保持 $18\sim 24\text{h}$ ，使污染物在高温下与氢作用而除去。这种方法称之为“氢烘烤”。氢烘烤毕，将系统调回至原状态，稳定数小时即可。

（4）火焰光度检测器 (FPD)

火焰光度检测器 (FPD) 是一种选择性检测器，它对含硫、磷化合物有高的选择性和灵敏度，适宜于分析含硫、磷的农药及环境分析中监测含微量硫、磷的有机污染物。

①FPD 的结构和工作原理

A. 结构

FPD 由氢焰部分和光度部分构成。氢焰部分包括火焰喷嘴、遮光槽、点火器等。光度部分包括石英窗、滤光片和光电信增管，如图 6-24 所示。含硫或磷的化合物由载气携带，先与空气（或纯氧）混合后由检测器下部进入喷嘴，在喷嘴周围有四个小孔，供给过量的燃气氢气，点燃后产生光亮、稳定的富氢火焰。喷嘴上面的遮光槽可以将火焰本身及烃类物质发出的光挡去，这样可以使火焰更稳定，减少噪声。硫、磷燃烧产生的特征光通过石英窗口、

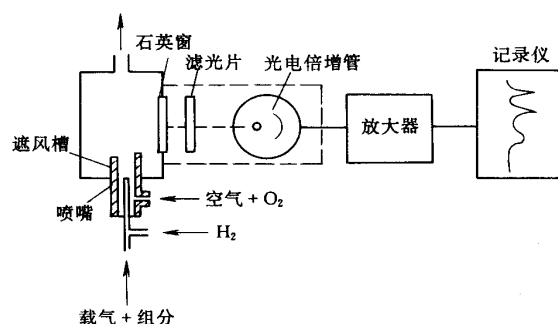


图 6-24 FPD 结构示意图

滤光片（S 用 394nm 滤光片，P 用 526nm 滤光片），然后经光电倍增管转换为电信号，由记录仪记录色谱峰。

B. FPD 检测原理

含硫或磷的有机化合物在富氢火焰中燃烧时，硫、磷被激发而发射出特征波长的光谱。当硫化物进入火焰，形成激发态的 S_2^* 分子，此分子回到基态时发射出特征的蓝紫色光（波长 350-430nm，最大强度对应的波长为 394nm）；当磷化物进入火焰，形成激发态的 HPO^* 分子，它回到基态时发射出特征的绿色光（波长为 480~560nm，最大强度对应的波长为 526nm）。这两种特征光的光强度与被测组分的含量均成正比，这正是 FPD 的定量基础。特征光经滤光片（对 S 394nm，对 P 526nm）滤光，再由光电倍增管进行光电转换后，产生相应的光电流。经放大器放大后由记录系统记录下相应的色谱图。

② 检测条件的选择

硫、磷化合物的检测条件比较接近，实际上硫的检测条件更为苛刻，操作时更应慎重。影响 FPD 响应值的主要因素是气体流速、检测器温度和样品浓度等。当使用毛细管柱时，如何使 FPD 与之适应，也是检测条件中必须考虑的问题。

A. 气体流速的选择

通常 FPD 中用三种气体：空气、氢气和载气。 O_2/H_2 比是影响响应值最关键的参数，它决定了火焰的性质和温度，从而影响灵敏度。实际工作中应针对 FPD 型号和被测组分，参照仪器说明书，自己实际测量最佳 O_2/H_2 比。

实验表明，FPD 的载气最好用 H_2 ，其次是 He，最好不用 N_2 。这是因为 H_2 作载气在相当大范围内，响应值随流速增加而增大；而且在用 N_2 作载气时，FPD 对 S 的响应值随流速的增加而减小，但用 H_2 作载气时却不存在这样的情况。因此，最佳载气流速应视具体情况做实验来确定。

B. 检测器温度的选择

检测器温度对硫和磷的响应值有不同的影响：硫的响应值随检测器温度升高而减小；而磷的响应值基本上不随检测器温度而改变。实际过程中，检测器的使用温度应大于 100°C ，目的是防止 H_2 燃烧生成的水蒸气冷凝在检测器中而增大噪声。

C. 样品浓度的适用范围

在一定的浓度范围内，样品浓度对磷的检测无影响，是呈线性的；而对 S 的检测却密切相关，因为这是非线性的。同时，当被测样品中同时含硫和磷时，测定就会互相干扰。通常 P 的响应干扰不大，而 S 的响应对 P 的响应产生干扰较大，因此使用 FPD 测硫和测磷时，应

选用不同滤光片和不同火焰温度来消除彼此的干扰。

③性能和应用

FPD 是一种具有高灵敏度和高选择性的检测器。它对磷的响应为线性，检测限可达 0.9pg/s (P)，线性范围大于 10^6 ；它对硫的响应为非线性，检测限可达 20pg/s (S)，线性范围大于 10^5 。FPD 现已广泛用于石油产品中微量硫化物及农药中有机磷化合物的分析。

6.2.6 数据处理系统和温度控制系统

6.2.6.1 数据处理系统

数据处理系统是气相色谱分析必不可少的一部分，虽然对分离和检测没有直接的贡献，但分离效果的好坏，检测器性能的好坏，都要通过数据处理系统所收集显示的数据反映出来。所以，数据处理系统最基本的功能便是将检测器输出的模拟信号随时间的变化曲线，即将色谱图画出来。

(1) 电子电位差计

最简单的数据处理装置是记录仪。常用的记录仪是电子电位差计，它是一种记录直流电信号的记录仪。记录仪满量程通常为 5mV 或 10mV 。对热导检测器，由于它输出电信号未经放大，因此选用满标量程 $0\sim 5\text{mV}$ 比较合适。对氢火焰检测器，由于输出电信号经放大器放大，宜选用满标量程为 $0\sim 10\text{mV}$ 。对于填充色谱柱，记录仪的满标时间（指记录笔由记录纸的始端画至终端所需时间）选 1s 或 2.5s 比较合适。记录仪中记录纸的移动速度可通过变速齿轮调节，纸速使用要适当，纸速太慢会增加峰面积的误差；太快则造成纸张浪费。由于电子电位差计记录的色谱图，其色谱峰面积和峰高等数据必须用手工测量，这样往往会带来人为的误差，故记录仪的使用越来越不受欢迎，有被完全淘汰的趋势。

(2) 积分仪

目前，使用较为普遍的数据处理装置是电子积分仪。它实质上是一个积分放大器，是用电容的充放电性能，将一个峰信号（微分信号）变成一个积分信号，这样就可以直接测量出峰面积，最后打印出色谱峰的保留时间，峰面积和峰高等数据。

(3) 色谱数据处理机

70 年代后期把单片机引入到数据积分仪中，可以将积分仪得到的数据进行存贮、变换，采用多种定量分析方法进行色谱定量分析，并将色谱分析结果（包括色谱峰的保留时间、峰面积、峰高、色谱图、定量分析结果等）同时打印在记录纸上。这种功能较多的积分仪称为色谱数据处理机。它还可以从一个磁盘拷贝到另一个磁盘中。色谱数据处理机除可以存贮色谱数据外，还可以文件号的方式存贮不同分析方法的操作参数，使用这一方法只需要调出文

件号，不必一个参数一个参数再去设定。色谱数据处理机的功能越来越多，日新月异，目前除了处理从检测器输出采集到的色谱数据外，很多色谱数据处理机还增加了对色谱仪的控制功能。如气相色谱仪的进样口温度、柱温（包括程序升温）、检测器温度和参数等都可以由色谱数据处理机设定和控制。

总之，色谱分析处理机的发展大大减轻了色谱工作者的劳动，同时使色谱定性、定量分析的结果更加准确、可靠。

（4）色谱工作站

色谱工作站是由一台微型计算机来实时控制色谱仪器，并进行数据采集和处理的一个系统。它是由硬件和软件两个部分组成。

硬件是一台微型计算机，不同厂家的色谱工作站对微型计算机的配置要求也有所不同。一般色谱工作站都要求配有：586 或更高的处理器，内存不小于 16M，1G 以上的空闲硬盘，显示器，主板上至少有两个空闲扩展槽，打印机一台，鼠标器一个，标准键盘一个，以及色谱数据采集卡和色谱仪器控制卡。

软件主要包括色谱仪实时控制程序，峰识别和峰面积积分程序，定量计算程序，报告打印程序等。

色谱仪通过色谱数据采集卡和色谱仪器控制卡与计算机连接，在色谱工作站软件控制下，可以对气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、凝胶渗透色谱、超临界流体色谱、薄层色谱及毛细管电泳等的检测器输出的色谱峰的模拟信号进行转换、采集、存贮和处理，并对采集和存贮的色谱图进行分析校正和定量计算，最后打印出色谱图和分析报告。

色谱工作站在数据处理方面的功能有：色谱峰的识别、基线的校正、重叠峰和畸形峰的解析、计算峰参数（包括保留时间、峰高、峰面积、半峰宽等），定量计算组分含量（定量方法有归一化法、内标法、外标法等）等。色谱工作站在对重叠峰的数据处理时，一般采用高精度拟合法，有较高的准确度。色谱工作站的软件还有谱图再处理功能，包括对已存贮的色谱图整体或局部的调出、检查；色谱峰的加入或删除；对色谱图进行放大或缩小处理；对色谱图进行叠加或相减运算等。

色谱工作站对色谱仪器的实时控制功能包括了色谱仪各单元中单片机具有的所有功能，包括色谱仪器一般操作条件的控制；程序的控制，如气相色谱的程序升温，液相色谱的梯度洗脱等；自动进样的控制，流路切换及阀门切换的控制；自动调零、衰减、基线补偿的控制等。

目前国内市场上虽然已出现各种各样的以中文编辑的“色谱工作站”产品，但令人遗憾

的是，这类产品大多只是计算机数据处理软件和 A/D 转换器的组合，叫做色谱数据系统更为确切一些，因为它不具备控制仪器的功能。

6.2.6.2 温度控制系统

在气相色谱测定中，温度的控制是重要的指标，它直接影响柱的分离效能、检测器的灵敏度和稳定性。控制温度主要指对色谱柱，气化室，检测器三处的温度控制，尤其是对色谱柱的控温精度要求很高。

(1) 柱箱

为了适应在不同温度下使用色谱柱的要求，通常把色谱柱放在一个恒温箱中，以提供可以改变的，均匀的恒定温度。恒温箱使用温度为室温 $\sim$ 450 $^{\circ}\text{C}$ ，要求箱内上下温度差在 3 $^{\circ}\text{C}$ 以内，控制点的控温精度在 $\pm 0.1\sim 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

现在气相色谱仪多采用可控制硅温度控制器。这种控温方式使用安全可靠，控温连续，精度高、操作简便。

恒温箱的温度测量可使用水银温度计或热电偶测量，通过测温毫伏计指示出色谱柱温（注意测温毫伏计上指示的温度应加上室温，才是色谱柱的真实温度）。现在数字显示式温度指示装置也获得了广泛的应用。

当分析沸点范围很宽的混合物时，用等温的方法就很难完成分离的任务，此时就要采用程序升温的方法来完成分析任务。所谓程序升温就是指在一个分析周期里，色谱柱的温度连续的随分析时间的增加从低温升到高温，升温速率可为 1 $\sim$ 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。这样可改善宽沸程样品的分离度并缩短分析时间。

(2) 检测器和汽化室

在现代气相色谱仪中，检测器和汽化室也有自己独立的恒温调节装置，其温度控制及测量和色谱柱恒温箱类似。

(3) 温度控制系统的维护

一般来说，温度控制系统只须每月一次或按生产者规定的校准方法进行检查，就足以保证其工作性能。校准检查的方法可参考相关仪器的说明书。实际使用过程中，为防止温度控制系统受到损害，应严格按照仪器的说明书操作，不能随意乱动。

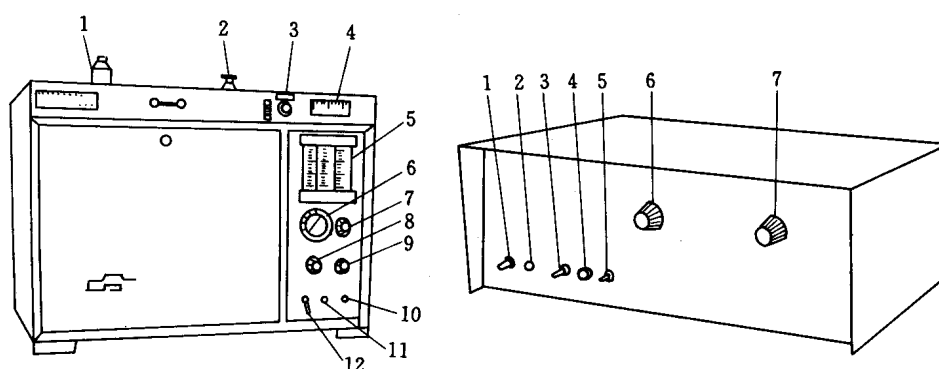
6.2.7 常见气相色谱仪的使用

6.2.7.1 102G 气相色谱仪（氢焰）的使用

（图 6-25 显示了上海分析仪器厂生产的 102G 型气相色谱仪的外形及仪器面版图）

(1) 输入载气；

- (2) 打开主机电源总开关；
- (3) 打开温度控制器层析室加热电源开关，调节层析室温度调节旋钮，设置色谱柱柱温；
- (4) 打开汽化器加热电源开关，调节汽化室温度调节旋钮，设置汽化室所需温度；
- (5) 打开氢焰加热开关，使氢焰检测器加热；
- (6) 温度升至所设置温度，稳定半小时后，打开热导池电源及氢焰离子放大器电源开关，将氢焰/热导转化开关旋至氢焰处；
- (7) 打开记录仪电源开关，用氢焰零调将记录仪调零；
- (8) 打开净化空气发生器电源开关。逆时针方向打开下端气源开关阀门，同时打开气源稳压阀至一定值；

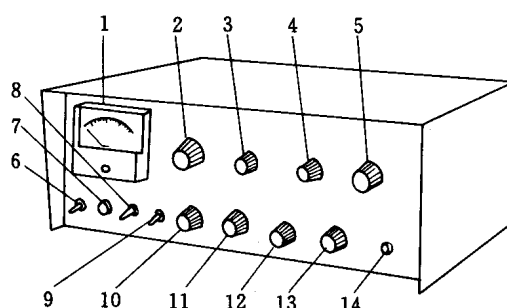


(a) 主机

1—氢焰离子化检测器；2—汽化室；3—温度
读数转换旋钮；4—温度显示表头；5—流
量计；6—压力表；7,8,9—空气、载气、
氢气流量控制阀；10—温控指示灯；
11—主机指示灯；12—主机电源开关

(b) 温度控制器

1—电源开关；2—电源指示灯；3—汽化室
加热电源开关；4—汽化室、氢火焰离子
化室温控指示灯；5—氢火焰离子化室加
热电源开关；6—层析室温度调节旋钮；
7—汽化、氢火焰离子化室温度调节旋钮



(c) 信号控制及调节系统

1—电流表；2—衰减旋钮；3—热导平衡旋钮；4—热导零调旋钮；5—灵敏度旋钮；
6—电源开关；7—指示灯；8—点火开关；9—正负转换开关；10—热导
电流调节旋钮；11—热导、氢焰转换开关；12, 13—基始电流补
偿调节（粗调和细调）旋钮；14—放大器零调旋钮

图 6-25 102G 型气相色谱仪面版图

(9) 逆时针方向打开氢气钢瓶总阀门（高压表指针指示钢瓶内的气压），再顺时针方向打开减压阀门（低压表指针指示输出气压），逆时针方向打开安全阀门；

(10) 逆时针方向打开空气针形阀和氢气稳压阀使转子流量计至一定值，并调节至所需流量；

(11) 使热导池电源及氢焰离子放大器灵敏度旋至一定值。打开点火开关，使记录仪指针向右移动，顺时针方向打开基始电流补偿旋钮，使记录仪指针回零。

(12) 待仪器稳定后，启动色谱工作站，即可进样；

(13) 实验完毕，半小时后，按开机反方向关机。逆时针方向旋转基始电流旋钮至最小，关闭电源开关；

(14) 罩上仪器罩。

6.2.7.2 102G 气相色谱仪（热导）的使用

(1) 打开载气，选择所需流量；

(2) 打开主机电源总开关；

(3) 打开温度控制器层析室加热电源开关，调节层析室温度调节旋钮，设置色谱柱柱温；

(4) 打开汽化器加热电源开关，调节汽化室温度调节旋钮，设置汽化室所需温度；

(5) 温度升至所需温度，稳定一小时后，打开热导池电源及氢焰离子放大器电源开关，将氢焰/热导转化开关旋至热导处，热导电流旋钮顺时针旋至所需桥流；

(6) 打开记录仪电源开关，用热导平衡（粗调）及热导零调（细调），调节记录仪指针指零；

(7) 待仪器稳定后，启动色谱工作站，进样分析；

(8) 实验完毕，半小时后，按开机反方向关机；

(9) 盖上仪器罩。

思考与练习 6.2

(1) 装在高压气瓶的出口，用来将高压气体调节到较小的压力是

- A. 减压阀 B. 稳压阀 C. 针形阀 D. 稳流阀

(2) 既可用来调节载气流量，也可用来控制燃气和空气的流量的是

- A. 减压阀 B. 稳压阀 C. 针形阀 D. 稳流阀

(3) 下列试剂中，一般不用于气体管路的清洗的是

- A. 甲醇 B. 丙酮 C. 5%氢氧化钠水溶液 D. 乙醚

(4) 在毛细管色谱中，应用范围最广的柱是

- A. 玻璃柱 B. 石英玻璃柱 C. 不锈钢柱 D. 聚四氟乙烯管柱

(5) 下列哪些情况发生后，应对色谱柱进行老化？

- (17) 简述气相色谱柱的日常维护。
- (18) TCD 的日常维护要注意哪些问题？
- (19) 试说明氢焰检测器的日常维护应注意哪些方面？
- (20) 简述 ECD 性能特征及使用注意事项。
- (21) 解释下列名词：检测器的灵敏度、检测器的噪声与漂移、检测器的线性范围。



阅读材料

微型气相色谱的特点及应用

在现代高科技和实际需要的推动下，各种仪器的小型化和微型化一直是一个重要的发展趋势，很突出的例子有各种化学传感器和生物传感器的开发。现已有多种传感器可用于矿井中易燃易爆和有毒有害气体的监测、战地化学武器的监测等。传感器有很高的灵敏度和专属性，但对复杂混合物的分析，如工业气体原料的质量控制、油气田勘探中的气体组成的分析、航天飞机机舱中的气体监测等，单靠传感器显然是不够的。这就需要用小型、轻便、快速的 GC 进行分析。

事实上，GC 的微型化一直是人们追求的目标，并已经历了几十年的发展。总的看来，开发微型 GC 有两种思路。一是将常规仪器按比例小型化，如 PE 公司的便携式 GC，其大小相当于一个旅行箱，重量为 20Kg 左右；二是用高科技制造技术实现元件的微型化，如 HP 公司的微型 GC，其大小相当于一个文件包，重量可达 5.2Kg。中国科学院大连化物所的关亚风教授也成功地研制出了微型 GC。这些微型 GC 的共同特点是：

- (1) 体积小，重量轻，便于携带。可安装在航天飞机及各种宇宙探测器上，也可由工作人员随身携带进行野外考查分析。
- (2) 分析速度快，保留时间以秒计，很适合于有毒有害气体的监测和化工过程的质量控制。
- (3) 灵敏度高，对许多化合物的最低检测限为 10^{-5} 级。
- (4) 可靠性高，适合于不同的环境，可连续进行 2 500 000 次分析。
- (5) 功耗低，省能源，一般采用 12V 直流电，功耗不超过 100W。
- (6) 自动化程度高，可用笔记本电脑控制整个分析过程和数据处理，也可遥控分析。
- (7) 样品适用范围有限。目前市场上的微型 GC 基本都采用 TCD 检测器，进口温度不超过 150℃，故主要用于常规气体的分析，如天然气、炼厂气、氟里昂、工业废气以及液体和固体样品的顶空分析，而不适于分析高沸点样品。

目前已开发出多种专用的系列微型 GC，如天然气分析仪、炼厂气分析仪等。

6.3 气相色谱基本理论

6.3.1 塔板理论

6.3.2 速率理论

色谱工作者对高度复杂的色谱过程进行了大量的研究工作，提出了几种理论用以解释色谱分离过程中的各种柱现象和描述色谱流出曲线的形状以及评价柱子的有关参数。下面简单

介绍对色色谱分离理论中最常见的塔板理论和速率理论。

6.3.1 塔板理论

塔板理论是 1941 年由马丁 (Martin) 和詹姆斯 (James) 提出的半经验式理论, 他们将色谱分离技术比拟作一个蒸馏过程, 即将连续的色谱过程看作是许多小段平衡过程的重复。

6.3.1.1 塔板理论的基本假设

塔板理论把色谱柱比作一个分馏塔, 这样色谱柱可由许多假想的塔板组成 (即色谱柱可分成许多个小段), 在每一小段 (塔板) 内, 一部分空间为涂在载体上的液相占据, 另一部分空间充满载气 (气相), 载气占据的空间称为板体积 ΔV 。当欲分离的组分随载气进入色谱柱后, 就在两相间进行分配。由于流动相在不停的移动, 组分就在这些塔板间隔的气液两相间不断的达到分配平衡。塔板理论假设:

- (1) 每一小段间隔内, 气相平均组成与液相平均组成可以很快的达到分配平衡。
- (2) 载气进入色谱柱, 不是连续的而是脉动式的。每次进气为一个板体积;
- (3) 试样开始时都加在 0 号塔板上, 且试样沿色谱柱方向的扩散 (纵向扩散) 可略而不计;
- (4) 分配系数在各塔板上是常数。

这样, 单一组分进入色谱柱, 在固定相和流动相之间经过多次分配平衡, 流出色谱柱时便可得到一趋于正态分布的色谱峰, 色谱峰上组分的最大浓度处所对应的流出时间或载气板体积即为该组分的保留时间或保留体积。若试样为多组分混合物, 则经过很多次的平衡后, 如果各组分的分配系数有差异, 则在柱出口处出现最大浓度时所需的载气板体积数亦将不同。由于色谱柱的塔板数相当多, 因此不同组分的分配系数只要有微小差异, 仍然可能得到很好的分离效果。

6.3.1.2 理论塔板数 n

在塔板理论中, 我们把每一块塔板的高度, 即组分在柱内达成一次分配平衡所需要的柱长称为理论塔板高度, 简称板高, 用 H 表示。假设整个色谱柱是直的, 则当色谱柱长为 L 时, 所得理论塔板数 n 为:

$$n = \frac{L}{H} \quad (6-21)$$

显然, 当色谱柱长 L 固定时, 每次分配平衡需要的理论塔板高度 H 越小, 则柱内理论塔板数 n 越多, 组分在该柱内被分配于两相的次数就越多, 柱效能就越高。

计算理论塔板数 n 的经验式为:

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 \quad (6-22)$$

式中 n 是理论板数； t_R 是组分的保留时间； $W_{1/2}$ 是以时间为单位的半峰宽； W_b 是以时间为单位的峰底宽。

由式 6-22 可以看出，组分的保留时间越长，峰形越窄，则理论塔板数 n 越大。

6.3.1.3 有效理论塔板数 $n_{\text{有效}}$

在实际应用中，常常出现计算出的 n 值很大，但色谱柱的实际分离效能并不高的现象。这是由于保留时间 t_R 中包括了死时间 t_M ，而 t_M 不参加柱内的分配，即理论塔板数还未能真实地反映色谱柱的实际分离效能。为此，提出了以 t'_R 代替 t_R 计算所得到的有效理论塔板数 $n_{\text{有效}}$ 来衡量色谱柱的柱效能。计算公式为：

$$n_{\text{有效}} = \frac{L}{H_{\text{有效}}} = 5.54 \left(\frac{t'_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{W_b} \right)^2 \quad (6-23)$$

式中 $n_{\text{有效}}$ 是有效理论塔板数； $H_{\text{有效}}$ 是有效理论塔板高度； t'_R 是组分调整保留时间； $W_{1/2}$ 是以时间为单位的半峰宽； W_b 是以时间为单位的峰底宽。

由于同一根色谱柱对不同组分的柱效能是不一样的，因此在使用 $n_{\text{有效}}$ 或 $H_{\text{有效}}$ 表示柱效能时，除了应说明色谱条件外，还必须说明对什么组分而言。在比较不同色谱柱的柱效能时，应在同一色谱操作条件下，以同一种组分通过不同色谱柱，测定并计算不同色谱柱的 $n_{\text{有效}}$ 或 $H_{\text{有效}}$ ，然后再进行比较。

6.3.2 速率理论

由于塔板理论的某些假设是不合理的，如分配平衡是瞬间完成的，溶质在色谱柱内运行是理想的（即不考虑扩散现象）等，以致塔板理论无法说明影响塔板高度的物理因素是什么，也不能解释为什么在不同的流速下测得不同的理论塔板数这一实验事实。但塔板理论提出的“塔板”概念是形象的，“理论塔板高度”的计算也是简便的，所得到的色谱流出曲线方程式是符合实验事实的。速率理论是在继承塔板理论的基础上得到发展的。它阐明了影响色谱峰展宽的物理化学因素，并指明了提高与改进色谱柱效率的方向。它为毛细管色谱柱的发展，高效液相色谱的发展起着指导性的作用。

6.3.2.1 速率理论方程式

在速率理论发展的进程中，首先由格雷科夫提出了影响色谱动力学过程的四个因素：在流动相内与流速方向一致的扩散、在流动相内的纵向扩展、在颗粒间的扩散和颗粒大小。到 1956 年，范第姆特（Van Deemter）在物料（溶质）平衡理论模型的基础上提出了在色谱柱内溶质的分布用物料平衡偏微分方程式来表示，并且设定了柱内区带展宽是由于溶质在两相间的有效传质速率、溶质沿着流动相方向的扩展和流动相的流动性质造成的。从而得到偏微分

方程式的近似解，也即速率理论方程式（亦称范第姆特方程式）：

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (6-24)$$

式中， H 为塔板高度， u 为载气的线速度（ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ）， A 为涡流扩散项， B 为分子扩散项， C 为传质阻力项。

6.3.2.2 影响柱效能的因素

（1）涡流扩散项

A 称为涡流扩散项（亦称多路效应项）。由于试样组分分子进入色谱柱碰到柱内填充颗粒时不得不改变流动方向，因而它们在气相中形成紊乱的类似

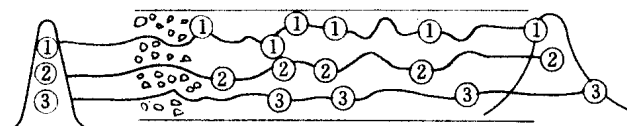


图 6-26 涡流扩散项

“涡流”的流动（如图 6-26 所示）。组

分分子所经过的路径长度不同，达到柱出口的时间也不同，因而引起色谱峰的扩张。 $A=2\lambda d_p$ ，说明涡流扩散项所引起的峰形变宽与固定相颗粒平均直径 d_p 和固定相的填充不均匀因子 λ 有关。显然，使用直径小、粒度均匀的固定相，并尽量填充均匀，可以减小涡流扩散，降低塔板高度，提高柱效。

（2）分子扩散项

B/u 称为分子扩散项（亦称纵向扩散项）。组分进入色谱柱后，随载气向前移动，由于柱内存在浓度梯度，组分分子必然由高浓度向低浓度扩散（其扩散方向与载气运动方向一致），从而使峰扩张。 $B/u=2\gamma D_g$ ，式中 γ 为弯曲因子，它反映了固定相对分子扩散的阻碍程度。填充柱的 $\gamma < 1$ ，空心柱 $\gamma = 1$ 。 D_g 为组分在气相中的扩散系数，随载气和组分的性质、温度、压力而变化。 u 为载气的线速度， u 越小，组分在气相中停留时间越长，分子扩散也就越大。所以，实际过程中若加快载气流速，可以减少由于分子扩散而产生的色谱峰扩张。由于组分在气相中的扩散系数 D_g 近似地与载气的摩尔质量的平方根成反比，所以实际过程中使用摩尔质量大的载气可以减小分子扩散。

（3）传质阻力项

$C\cdot u$ 项为传质阻力项，它包括气相传质阻力项 $C_g\cdot u$ 和液相传质阻力项 $C_L\cdot u$ 两项，即

$$C \cdot u = (C_g + C_L)u \quad (6-25)$$

式中 C_g 、 C_L 分别为气相传质阻力系数和液相传质阻力系数。气相传质阻力是组分从气相到气液界面间进行质量交换所受到的阻力，这个阻力会使柱横断面上的浓度分配不均匀。阻

力越大, 所需时间越长, 浓度分配就越不均匀, 峰扩散就越严重。由于 $C_g \cdot u \propto (d_p^2/D_g)u$, 所以实际过程中若采用小颗粒的固定相, 以 D_g 较大的 H_2 或 He 作载气 (当然, 合适的载气种类, 还必须根据检测器的类型选择), 可以减少传质阻力提高柱效。

液相传质阻力是指试样组分从固定相的气液界面到液相内部进行质量交换达到平衡后, 又返回到气液界面时所受到的阻力。显然这个传质过程需要时间, 而且在流动状态下分配平衡不能瞬间达到, 其结果是进入液相的组分分子, 因其在液相里有一定的停留时间, 当它回到气相时, 必然落后于原在气相中随载气向柱出口方向运动的分子, 这样势必造成色谱峰扩张。由于 $C_L \cdot u \propto (d_f^2/D_L) \cdot u$, (式中 d_f 为固定相液膜厚度; D_L 为组分在液相中的扩散系数)。所以实际过程中若采用液膜薄的固定液则有利于液相传质, 但不宜过薄, 否则会减少样品的容量, 降低柱的寿命。组分在液相中的扩散系数 D_L 大, 也有利于传质、减少峰扩张。

速率理论指出了影响柱效能的因素, 为色谱分离操作条件的选择提供了理论指导。由范特姆特方程可以看出许多影响柱效能的因素彼此以对立关系存在, 如流速加大分子扩散项影响减少, 传质阻力项影响增大; 温度升高有利于传质, 但又加剧分子扩散的影响等等。如何平衡这些矛盾的影响因素, 使柱效能得以提高, 必须在色谱分离操作条件的选择上下功夫。

思考与练习 6.3

- (1) 色谱峰越窄, 表明理论塔板数就越_____, 理论塔板高度就越_____, 柱效能越_____;
- (2) 有效理论塔板数与理论塔板数之间的区别在于前者_____的影响;
- (3) 范特姆特方程式, 说明了_____和_____关系;
- (4) 涡流扩散与_____和_____有关;
- (5) 分子扩散又称_____, 与_____及_____有关;
- (6) 对气相色谱作出杰出贡献, 因而在 1952 年获得诺贝尔奖金的科学家是
A. 茨维特 B. 马丁 C. 海洛夫斯基 D. 罗马金-赛柏
- (7) 某组分在色谱柱中分配到固定相的质量为 m_A , 分配到流动相中的质量为 m_B , 而该组分在固定相中的浓度为 c_A , 在流动相中的浓度为 c_B , 则该组分的分配系数为
A. m_A/m_B B. $m_A/(m_A+m_B)$ C. c_A/c_B D. c_B/c_A
- (8) 范特姆特方程式主要说明
A. 板高的概念 B. 色谱峰的扩张 C. 柱效降低的影响因素
D. 组分在两相间的分配情况 E. 色谱分离操作条件的选择
- (9) 试说明塔板理论的四个基本假设;
- (10) 试写出范第姆特方程式的表达式, 并说明其中各个参数的物理意义;

- (11) 影响涡流扩散的因素有哪些？它们是怎样影响理论板高的？
- (12) 试说明温度对传质阻力项的影响；
- (13) 速率理论考虑了影响色谱动力学过程的哪些因素？
- (14) 解释下列名词：理论塔板高度、有效理论塔板数、分子扩散项。



阅读材料

水中的重金属元素

在水体中存在着各种金属离子，这些金属离子有些是水体中的有利离子，有些则有着很大的毒性，比如水体中的重金属离子有汞、镉、铅、铬、铜、钴、锌等，它们都有一定的毒性。这些重金属主要来自采矿、冶炼、电镀、化工等工业废水，随着工业的飞速发展，水资源的重金属污染越趋严重。而这些重金属离子通过食物或饮水及呼吸进入人体，且不易排泄，能在人体的一定部位积累，使人慢性中毒。众所周知的日本水病是由于汞的污染所造成的；骨痛病是由于镉污染所致；铬为有毒元素，长年吸入六价铬能引起鼻中膈穿孔，在肺组织内积存可能引起肺癌，连续饮用含铬的水，在肝、肾、脾脏中积累，造成危害。所以，在环境污染的检测特别是对水资源的检测中，重金属元素是必须检测的内容之一。为此，为保护环境和人体健康的需要，要建立对环境样品中超微量重金属元素的检验方法。

对重金属离子的螯合物进行的气相色谱分析法，已经被广泛的应用于对自来水、污水、海水、血液、尿、生物组织中重金属离子的检验，此法具有方法灵敏、选择性好、仪器也较简单等优点。

6.4 实验技术

6.4.1 色谱柱的总分离效能指标——分离度

6.4.2 分离操作条件的选择

6.4.3 色谱定性分析

6.4.4 色谱定量分析

6.4.1 色谱柱的总分离效能指标——分离度

根据塔板理论，有效理论塔板数 $n_{\text{有效}}$ 是衡量柱效能的指标，表示组分在柱内进行分配的次数，但样品中各组分，特别是难分离物质对（即物理常数相近，结构类似的相邻组分）在一根柱内能否得到分离，取决于各组分在固定相中分配系数的差异，也就是取决于固定相的选择性，而不是由分配次数的多少来确定。因而柱效能不能说明难分离物质对的实际分离效果，而选择性却无法说明柱效率的高低。因此，必须引入一个既能反映柱效能，又能反映柱选择性的指标，作为色谱柱的总分离效能指标，来判断难分离物质对在柱中的实际分离情况。这一指标就是分离度 R 。

分离度又称分辨率，其定义为：相邻两组分色谱峰的保留时间之差与两峰底宽度之和一半的比值，即：

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(W_{b_1} + W_{b_2})/2} \quad (6-26)$$

或

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{1.699(W_{1/2(1)} + W_{1/2(2)})} \quad (6-27)$$

式中 t_{R_1} 、 t_{R_2} 分别为 1、2 组分的保留时间； W_{b_1} 、 W_{b_2} 分别为 1、2 两组分的色谱峰峰底宽度； $W_{1/2(1)}$ 、 $W_{1/2(2)}$ 分别为 1、2 两组分色谱峰的半峰宽。

显然，分子项中两保留时间差愈大，即两峰相距愈远，分母项愈小，即两峰愈窄，R 值就愈大。R 值愈大，两组分分离得就愈完全。一般来说，当 $R=1.5$ 时，分离程度可达 99.7%；当 $R=1$ 时，分离程度可达 98%；当 $R<1$ 时，两峰有明显的重叠。所以，通常用 $R \geq 1.5$ 作为相邻两峰得到完全分离的指标。

由于分离度总括了实现组分分离的热力学和动力学（即峰间距和峰宽）两方面因素，定量地描述了混合物中相邻两组分实际分离的程度，因而用它作色谱柱的总分离效能指标。分离度与柱效能（ $n_{\text{有效}}$ ）和选择性因子三者的关系可用数学式表示为：

$$n_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{\alpha_{2,1}}{\alpha_{2,1} - 1} \right)^2 \quad (6-28)$$

6.4.2 分离操作条件的选择

在固定相确定后，对一项分析任务，主要以在较短时间内，实现试样中难分离的相邻两组分的定量分离为目标来选择分离操作条件。

6.4.2.1 载气及其流速的选择

(1) 载气种类的选择

载气种类的选择首先要考虑使用何种检测器。比如使用 TCD，选用氢或氦作载气，能提高灵敏度；使用 FID 则选用氮气作载气。然后再考虑所选的载气要有利于提高柱效能和分析速度。例如选用摩尔质量大的载气（如 N_2 ）可以使 D_g 减小，提高柱效能。关于载气种类的选择可参阅 6.2.5 节。

(2) 载气流速的选择

由速率理论方程式可以看出，分子扩散项与载气流速成反比，而传质阻力项与流速成正比，所以必然有一最佳流速使板高 H 最小，柱效能最高。

最佳流速一般通过实验来选择。其方法是：选择好色谱柱和柱温后，固定其它实验条件，依次改变载气流速，将一定量待测组分纯物质注入色谱仪。出峰后，分别测出在不同载气流

速下，该组分的保留时间和峰底宽。利用（6-23）式，计算出不同流速下的有效理论塔板数 $n_{\text{有效}}$ 值，并由 $H=L/n$ 求出相应的有效塔板高度。以载气流速 u 为横坐标，板高 H 为纵坐标，绘制出 $H-u$ 曲线(如图 6-27 所示)。

图 6-27 中曲线最低点处对应的塔板高度最小，因此对应载气的最佳线速 U_{opt} ，在最佳线速下操作可获得最高柱效。相应的载气流速为最佳载气流速。使用最佳流速虽然柱效高，但分析速度慢，因此实际工作中，为了加快分析速度，同时又不明显增加塔板高度的情况下，一般采用比 $u_{\text{最佳}}$ 稍大的流速进行测定。对一般色谱柱（内径 3~4mm）常用流速为 20~100mL·min⁻¹。

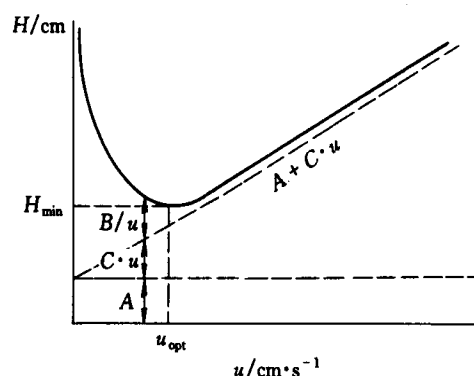


图 6-27 塔板高度 H 与载气流速 u 的关系

6.4.2.2 色谱柱的选择

在气相色谱分析中，分离过程是在色谱柱内完成的。混合组分能否在色谱柱中得到完全分离，在很大程度上取决于色谱柱的选择是否合适。因此，色谱柱的选择和制备就成为色谱分析中的关键问题。

(1) 气-固色谱柱的选择

气-固色谱所采用的固定相为固体，因此，气-固色谱柱的选择也就是固体固定相的选择。下面简单讨论一下固体固定相的性质及应用。

固体固定相一般采用固体吸附剂，主要有强极性硅胶、中等极性氧化铝、非极性活性炭及特殊作用的分子筛，它们主要用于惰性气体和 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 等一般气体及低沸点有机化合物的分析。

固体吸附剂的优点是吸附容量大，热稳定性好，无流失现象，且价格便宜。其缺点是吸附等温线不成线性，进样量稍大就得不到对称峰；重现性差、柱效低、吸附活性中心易中毒等。由于在高温下常具有催化活性，因而不宜分析高沸点和有活性组分的试样。由于吸附剂的种类少，应用范围有限；吸附剂在使用前需要先进行活化处理，然后再装入柱中制成填充柱再使用。表 6-8 列出几种常用吸附剂的性能和处理方法，供选择时参考。

(2) 气-液色谱柱的选择

气-液色谱填充柱中所用的填料是液体固定相。它是由惰性的固体支持物和其表面上涂渍的高沸点有机物液膜所构成的。通常把惰性的固体支持物称为“载体”，把涂渍的高沸点有机物称为“固定液”。因此，气-液色谱柱的选择主要就是固定液和载体的选择，下面我们简

表 6-8 气相色谱法常用吸附剂的性能比较

吸附剂	主要化学成分	最高使用温度/℃	极性	分析对象	活化方法	备注
活性炭 吸附剂活性炭	C	<300	非极性	永久性气体及低沸点烃类	用苯浸泡, 在 350℃ 用水蒸气洗至无浑浊, 在 180℃ 烘干备用	加少量减尾剂或极性固定液 (<2%) 可提高柱效, 减少拖尾或对称峰
石墨化炭黑	C	>500	非极性	分离气体及烃类, 对高沸点有机化合物峰形对称	同上	
硅胶	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<400	氢键型	分离永久性气体及低沸点烃类	用 (1+1) HCl 浸泡 2h, 水洗至无 Cl^- , 180℃ 烘干备用, 或在装柱后 200℃ 载气活化 2h	在 200~300℃ 活化, 可脱去 95% 以上水分
氧化铝	Al_2O_3	<400	极性	分离烃类及有机异构体, 低温情况下可分离氢的同位素	200 ~ 1000℃ 烘烤活化冷至室温备用	随活化温度不同, 含水量也不同, 从而影响保留值和柱效
分子筛	$x(\text{MO}) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot z(\text{SiO}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<400	强极性	特别适用于永久性气体和惰性气体的分离	在 350~550℃ 下烘烤活化 3~4h, 超过 600℃ 会破坏分子筛结构而失效	

单讨论固定液和载体的性质。

① 固定液

A. 对固定液的要求

a. 固定液应是一种高沸点有机化合物, 其蒸气压要低, 挥发性要小, 以免在操作柱温下发生流失而影响柱寿命 (一般根据固定液沸点确定其最高使用温度);

b. 稳定性好, 在操作柱温下不分解, 并呈液态 (一般根据固定液的凝固点决定其最低使用温度), 其粘度较低, 以保证固定液能均匀地分布在载体上, 并减小液相传质阻力;

c. 溶解度大并且具有良好的选择性, 这样才能根据各组分溶解度的差异, 达到相互分离;

d. 化学稳定性好, 在操作柱温度下, 不能与载体以及待测组分发生不可逆的化学反应;

B. 常用固定液的分类

在气液色谱中所使用的固定液已达 1000 多种, 为了便于选择和使用, 一般按固定液的“极性”大小进行分类。固定液极性是表示含有不同官能团的固定液, 与分析组分中官能团及亚甲基间相互作用的能力。通常用相对极性(P)的大小来表示。这种表示方法规定: β 、 β -氧二丙腈的相对极性 $P=100$, 角鲨烷的相对极性 $P=0$, 其它固定液以此为标准通过实验测出它们的相对极性均在 0~100 之间。通常将相对极性值分为五级, 每 20 个相对单位为一级, 相对级性在 0~+1 间的为非极性固定液 (亦可用“-1”表示非极性); +2、+3 为中等极性固定液; +4、+5 为强极性固定液。表 6-9 列出了一些常用固定液相对极性数据, 最高使用温度和主要分析对象等资料, 供使用时选择和参考。

表 6-9 常用固定液

固定液		最高使用温度/°C	常用溶剂	相对极性	分 析 对 象
非极性	十八烷	室温	乙醚	0	低沸点碳氢化合物
	角鲨烷	140	乙醚	0	C ₈ 以前碳氢化合物
	阿匹松(L.M.N)	300	苯、氯仿	+1	各类高沸点有机化合物
	硅橡胶(SE-30, E-301)	300	丁醇+氯仿 (1+1)	+1	各类高沸点有机化合物
中等极性	癸二酸二辛酯	120	甲醇、乙醚	+2	烃、醇、醛酮、酸酯各类有机物
	邻苯二甲酸二壬酯	130	甲醇、乙醚	+2	烃、醇、醛酮、酸酯各类有机物
	磷酸三苯酯	130	苯、氯仿、乙醚	+3	芳烃、酚类异构物、卤化物
	丁二酸二乙二醇酯	200	丙酮、氯仿	+4	
极性	苯乙腈	常温	甲醇	+4	卤代烃、芳烃和 AgNO ₃ 一起分离烷烯烃
	二甲基甲酰胺	20	氯仿	+4	低沸点碳氢化合物
	有机皂-34	200	甲苯	+4	芳烃、特别对二甲苯异构体有高选择性
	β, β'-氧二丙腈	<100	甲醇、丙酮	+5	分离低级烃、芳烃、含氧有机物
氢键型	甘油	70	甲醇、乙醇	+4	醇和芳烃、对水有强滞留作用
	季戊四醇	150	氯仿+丁醇 (1+1)	+4	醇、酯、芳烃
	聚乙二醇-400	100	乙醇、氯仿	+4	极性化合物：醇、酯、醛、腈、芳烃
	聚乙二醇 20M	250	乙醇、氯仿	+4	极性化合物：醇、酯、醛、腈、芳烃

近年来通过大量实验数据，利用电子计算机优选出 12 种最佳固定液。这十二种固定液的特点是：在较宽的温度范围内稳定，并占据了固定液的全部极性范围。十二种固定液如表 6-10 所示。从中可以看出：实验室只需贮存少量标准固定液就可以满足大部分分析任务的需要。

表 6-10 十二种最佳固定液

固定液名称	型号	相对极性	最高使用温度/°C	溶剂	分析对象
角鲨烷	SQ	-1	150	乙醚、甲苯	气态烃、轻馏分液态烃
甲基硅油或 甲基硅橡胶	SE-30 OV-101	+1	350 200	氯仿、甲苯	各种高沸点化合物
苯基（10%）甲基聚 硅氧烷	OV-3	+1	350	丙酮、苯	各种高沸点化合物、对芳香族和极性化合物保留值增大 OV-17+QF-1 可分析含氯农药
苯基（25%）甲基聚 硅氧烷	OV-7	+2	300	丙酮、苯	
苯基（50%）甲基聚 硅氧烷	OV-17	+2	300	丙酮、苯	
苯基（60%）甲基聚 硅氧烷	OV-22	+2	300	丙酮、苯	
三氟丙基（50%）甲 基聚硅氧烷	QF-1 OV-210	+3	250	氯仿 二氯甲烷	含卤化合物、金属螯合物、甾类
β-氰乙基（25%）甲 基聚硅氧烷	XE-60	+3	275	氯仿 二氯甲烷	苯酚、酚醚、芳胺、生物碱、甾类
聚乙二醇	PEG-20M	+4	225	丙酮、氯仿	选择性保留分离含 O、N 官能团及 O、N 杂环化合物
聚己二酸 二乙二醇酯	DEGA	+4	250	丙酮、氯仿	分离 C ₁ ~C ₂₄ 脂肪酸甲酯，甲酚异构体
聚丁二酸 二乙二醇酯	DEGS	+4	220	丙酮、氯仿	分离饱和及不饱和脂肪酸酯，苯二甲酸酯异构体
1, 2, 3-三（2-氰 乙氧基）丙烷	TCEP	+5	175	氯仿、甲醇	选择性保留低级含 O 化合物，伯、仲胺，不饱和烃、环烷烃等

C. 固定液的选择

选择固定液应根据不同的分析对象和分析要求进行。一般可以按照“相似相溶”原理进行选择，即按待分离组分的极性或化学结构与固定液相似的原则来选择，其一般规律如下：

a. 分离非极性物质，一般选用非极性固定液。试样中各组分按沸点从低到高的顺序流出色谱柱。

b. 分离极性物质，一般按极性强弱来选择相应极性的固定液。试样中各组分一般按极性从小到大的顺序流出色谱柱。

c. 分离非极性和极性混合物时，一般选用极性固定液。这时非极性组分先出峰，极性组分后出峰。

d. 能形成氢键的试样，如醇、酚、胺和水的分离，一般选用氢键型固定液。此时试样中各组分按与固定液分子间形成氢键能力大小的顺序流出色谱柱。

e. 对于复杂组分，一般可选用两种或两种以上的固定液配合使用，以增加分离效果。

f. 对于含有异构体的试样（主要是含有芳香型异构部分），一般应选用特殊保留作用的有机皂土或液晶做固定液。

上面几点是选择固定液的大致原则。由于色谱柱中的作用比较复杂，因此合适的固定液还必须通过实验进行选择。

② 载体

载体也称作担体，它的作用是提供一个具有较大表面积的情性表面，使固定液能在它的表面上形成一层薄而均匀的液膜。由于载体结构和表面性质会直接影响柱的分离效果，因此在气液色谱中，要求载体表面应是化学惰性的，即无吸附性、无催化性，且热稳定性要好。为了能涂布更多的固定液又不增加液膜厚度，要求载体比表面积要大，孔径分布均匀，另外还要求载体机械强度好，不易破碎。

A. 载体的种类

常用的载体大致可分为无机载体和有机聚合物载体两大类。前者应用最为普遍的主要有硅藻土型载体和玻璃微球载体；后者主要包括含氟载体以及其它各种聚合物载体。

a. 硅藻土型

硅藻土型载体使用的历史最长，应用也最普遍。这类载体绝大部分是以硅藻土为原料，加入木屑及少量黏合剂，加热煅烧制成的。一般分为红色硅藻土载体和白色硅藻土载体两种。这两种载体的化学组成基本相同，内部结构相似，都是以硅、铝氧化物为主体，以水合无定型氧化硅和少量金属氧化物杂质为骨架。但是它们的表面结构差别很大，红色硅藻土载体和硅藻土原来的细孔结构一样，表面孔隙密集，孔径较小，表面积大，能负荷较多的固定液。由于结构紧密，所以机械强度较好。常见的红色硅藻土载体有国产的 6201 载体及国外的 C-22 火砖和 Chromosorb P 等。白色硅藻土载体在烧结过程中破坏了大部分的细孔结构，变成了较

多松散的烧结物，所以孔径比较粗，表面积小，能负荷的固定液少，机械强度不如红色载体。但是和红色硅藻土载体相比，它的表面吸附作用和催化作用比较小，能用于高温分析，应用于极性组分分析时，易于获得对称峰。常见的白色硅藻土载体有国产的 101 白色载体、405 白色载体，国外的 Celite 和 Chromosorb W 载体等。

b. 玻璃微球

玻璃微球是一种有规则的颗粒小球。它具有很小的表面积，通常把它看做是非孔性、表面惰性的载体。为了得到较为理想的表面特性，增大表面积，使用时往往在玻璃微球上涂敷一层固体粉末，如硅藻土、氧化铁、氧化铝等。也可以用含铝量较高的碱石灰玻璃制成蜂窝状结构的低密度微球；或者用硅酸钠玻璃制成表面具有纹理的微球；或者用酸、碱腐蚀法制成表面惰性、多孔性的微球等。这类载体的主要优点是能在较低的柱温下分析高沸点物质，使某些热稳定性差但选择性好的固定液获得应用。缺点是柱负荷量小，只能用于涂渍低配比固定液，而且，柱寿命较短。国产的各种筛目的多孔玻璃微球载体性能很好，可供选择使用。

c. 氟载体

这类载体的特点是吸附性小，耐腐蚀性强，适合于强极性物质和腐蚀性气体的分析。其缺点是表面积较小，机械强度低，对极性固定液的浸润性差，涂渍固定液的量一般不超过 5%。

这类载体主要有两种，常用的一种是聚四氟乙烯载体，通常可以在 200℃ 柱温以下使用，主要产品有国外的 Teflon, Chromosorb T, Hablopart F 等；另一种是聚三氟氯乙烯载体，与前者相比，颗粒比较坚硬，易于填充操作，但表面惰性和热稳定性较差，使用温度不能超过 160℃，其主要产品有国外的 Ekatlurin, Daiflon Kel-F-300 和 Halopart K 等。

B. 载体的预处理

载体主要是起承担固定液的作用，它表面应是化学惰性的，但实用中的载体总是呈现出不同程度的催化活性，特别是当固定液的液膜厚度较小，分离极性物质时，载体对组分有明显的吸附作用。其结果是造成色谱峰严重地不对称，所以载体在使用前必须先经过处理，具体方法如下：

a. 酸洗法

用 6mol.L⁻¹ 盐酸溶液浸泡载体 2h，然后用水洗至呈中性，于 110℃ 烘箱中烘干备用。酸洗可除去担体表面的铁等金属氧化物杂质。酸洗后的载体可用于分析酸性物和酯类样品。

b. 碱洗法

将酸洗后的载体放在 100g.L⁻¹ 的 NaOH 甲醇溶液浸泡后过滤，再用甲醇和水洗至中性，在 110℃ 烘箱中烘干备用。碱洗可以除去载体表面的 Al₂O₃ 等酸性作用点。碱洗后载体可用于

分析胺类碱性物质。

c. 硅烷化处理

硅烷化处理是指利用硅烷化试剂处理载体，使载体表面的硅醇和硅醚基团失去氢键力，因而纯化了表面，消除了色谱峰拖尾现象。常用的硅烷化试剂有三甲基氯硅烷，二甲基二氯硅烷和六甲基二硅胺等。硅烷化处理后的载体只适于涂渍非极性及弱极性固定液，而且只能在低于 270℃ 柱温下使用。

d. 釉化处理

将待处理的载体在 20g·L⁻¹ 的硼砂水溶液中浸泡 48h，间搅拌数次后，吸滤，并于 120℃ 烘干，再在 860℃ 高温下灼烧 70min，在 950℃ 下保持 30min，最后再用开水煮沸 20~30min，过滤烘干，过筛备用。处理过的载体吸附性能低，强度大，可用于分析强极性物质（对一般极性和非极性样品，可不必用此法处理）。

除以上介绍的几种常用的处理方法外，尚有物理钝化处理、涂减尾剂等方法，相关知识可查阅有关专著。

目前，市售载体有的已经处理过，过筛，用蒸馏水漂洗除去粉末（已硅烷化的载体应用无水乙醇漂洗）后即可使用（常选用 60~80 目或 80~100 目），涂渍前将载体放在 105℃ 烘箱中烘 4~6h，除去吸附在载体表面的水蒸汽等。

C. 载体的选择

选择适当载体能提高柱效，有利于混合物的分离。选择载体的大致原则是：

a. 固定液用量>5%(质量分数)时，一般选用硅藻土白色载体或红色载体。

若固定液用量<5%(质量分数)时，一般选用表面处理过的载体。

b. 腐蚀性样品可选氟载体；而高沸点组分可选用玻璃微球载体。

c. 载体程度一般选用 60~80 目或 80~100 目；高效柱可选用 100~120 目。

表 6-11 列出了根据被测组分极性大小选择合适的载体。

表 6-11 载体选择参考表

固定液	样品	选用硅藻土载体	备注
非极性	非极性	未经处理过的载体	
非极性	极性	酸、碱洗或经硅烷化处理过的载体	当样品为酸性时，最好用酸洗载体，为碱性时用碱洗载体
极性或非极性，固定液含量（质量分数）<5%时	极性及非极性	硅烷化载体	
弱极性	极性及非极性	酸洗载体	
弱极性，固定液含量（质量分数）<5%时	极性及非极性	硅烷化载体	
极性	极性及非极性	酸洗载体	
极性	化学稳定性低	硅烷化载体	对化学活性和极性特强的样品，可选用聚四氟乙烯等特殊载体

③合成固定相

A. 高分子多孔小球

高分子多孔小球（GDX）是以苯乙烯等为单体与交联剂二乙烯基苯交联共聚的小球，从化学性质上可分为极性和非极性两种。这种聚合物在有些方面具有类似吸附剂的性能，而在另外一些方面又显示出固定液的性能。高分子多孔小球作为固定相主要具有吸附活性低、对含羟基的化合物具有相对低的亲和力、可选择范围大等优点。

高分子多孔小球本身既可以作为吸附剂在气-固色谱中直接使用，也可以作为载体涂上固定液后使用。在烷烃、芳烃、卤代烷、醇、酮、醛、醚、酯、酸、胺、腈以及各种气体的气相色谱分析中已得到广泛应用。高分子多孔小球在交联共聚过程中，使用不同的单体或不同的共聚条件，可获得不同分离效能、不同极性的产品。

B. 化学键合固定相

化学键合固定相，又称化学键合多孔微球固定相。这是一种以表面孔径度可人为控制的球形多孔硅胶为基质，利用化学反应方法把固定液键合于载体表面上制成的键合固定相。这种键合固定相大致可以分为硅氧烷型、硅脂型以及硅碳型等三种类型。

与载体涂渍固定液制成的固定相比较，化学键合固定相主要有以下优点：具有良好的热稳定性；适合于作快速分析；对极性组分和非极性组分都能获得对称峰；耐溶剂。化学键合固定相在气相色谱中常用于分析 $C_1 \sim C_3$ 烷烃、烯烃、炔烃、 CO_2 、卤代烃及有机含氧化合物等。国产商品主要有上海试剂一厂的 500 硅胶系列与天津试剂二厂的 HDG 系列产品，国外的品种主要有美国 Waters 公司生产的 Durapak 系列。

④ 气-液色谱柱的制备

色谱柱分离效能的高低，不仅与选择的固定液和载体有关，而且与固定液的涂渍和色谱柱的填充情况有密切的关系。因此，色谱柱的制备是气相色谱法的重要操作技术之一。

气-液色谱填充柱的制备过程主要包括下面三个步骤：

A. 色谱柱柱管的选择与清洗

a. 色谱柱柱形、柱内径、柱长度的选择

色谱柱柱形、柱内径、柱长度都会影响柱的分离效果，一般直形优于 U 形、螺旋形，但后者体积小，为一般仪器常用。柱的内径大小要合适，若内径太大，柱的分离效果不好；若太小容易造成填充困难和柱压降增大，给操作带来麻烦，所以一般选用 3~4mm。柱子长，柱的分离效果好，但柱子的压降增大，保留时间长，甚至会出现扁平峰，使分离效果下降。因此，选择柱长的原则是：在使最难分离的物质对得以分离的情况下，尽量选择短柱。通常

使用 1~2m 长的不锈钢柱子。

b. 柱管的试漏与清洗方法,

在选定色谱柱后, 需要对柱子进行试漏清洗。试漏的方法是将柱子一端堵住, 全部浸入水中, 另一端通入气体, 在高于使用时操作压力下, 不应有气泡冒出, 否则应更换柱子。

柱子的清洗方法应根据柱的材料来选择。若使用的是不锈钢柱, 可以用 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim 100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的热 NaOH 水溶液抽洗 4~5 次, 以除去管内壁的油污和污物, 然后用自来水冲洗至中性, 烘干后备用。若使用的是玻璃柱, 可注入洗涤剂浸泡洗涤两次, 然后用自来水冲洗至呈中性。再用蒸馏水洗二次(洗净的玻璃柱内壁不应挂有水珠), 在 110°C 烘箱中烘干后使用。对于铜柱, 则需要使用 $W(\text{HCl})=10\%$ 的盐酸溶液浸泡, 抽洗, 直至抽吸液中没有铜锈或其它浮杂物为止, 再用自来水冲洗至呈中性, 烘干备用。对经常使用的柱管, 在更换固定相时, 只要倒出原来装填的固定相, 用水清洗后, 再用丙酮、乙醚等有机溶剂冲洗 2~3 次, 然后烘干, 即可重新装填新的固定相。

B. 固定液的涂渍

a. 固定液用量的选择

固定液的用量要视载体的性质及其它情况而定。通常将固定液与载体的质量比称为液载比。液载比的大小会直接影响载体表面固定液液膜的厚度, 因而也将影响柱的分离效果。理论和实践都证明, 液载比低可以提高柱的分离效果。但液载比不能太低, 如果载体表面不能被固定液覆盖, 则载体会出现吸附现象, 出现峰的拖尾。因此, 固定液不是越少越好, 若用量太少, 柱的容量也小, 进样量也就要减少。一般常用的液载比是 5% 左右。

b. 固定液的涂渍

固定液的涂渍是一项重要的基本操作, 它要求固定液能均匀的涂敷在载体表面, 形成一层牢固的液膜, 其方法如下:

在确定液载比后, 先根据柱的容量, 称取一定量的固定液和载体分别置于两个干燥烧杯中, 然后在固定液中加入适当的低沸点有机溶剂(所用的溶剂应能够与固定液完全互溶, 并易挥发。常用的溶剂有乙醚、甲醇、丙酮、苯、氯仿等)。溶剂用量应刚好能浸没所称取的载体, 待固定液完全溶解后, 倒入一定量经预处理和筛分过的载体, 在通风橱中轻轻晃动烧杯, 让溶剂均匀挥发, 以保证固定液在载体表面上均匀分布。然后在通风橱中或红外灯下除去溶剂, 待溶剂挥发完全后, 过筛。除去细粉, 即可准备装柱。

对于一些溶解性差的固定液, 如硬脂酸盐类、氟橡胶、山梨醇等, 则需要采用回流法涂渍。

C. 色谱柱的装填

将已洗净烘干的色谱柱的一端塞上玻璃棉，包以纱布，接入真空泵；在柱的另一端放置一专用小漏斗，在不断抽气下，通过小漏斗加入涂渍好的固定相。在装填时，应不断轻敲柱管，使固定相填得均匀紧密，直至填满（如图 6-28）。取下柱管，将柱入口端塞上玻璃棉，并标上记号。

为了制备性能良好的填充柱，在操作中应遵循以下几条原则：第一，尽可能筛选粒度分布均匀的载体和固定相；第二，保证固定液在载体表面涂渍均匀；第三，保证固定相在色谱柱内填充均匀；第四，避免载体颗粒破碎和固定液的氧化作用等。

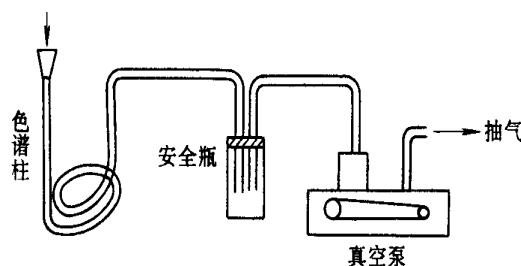


图 6-28 泵抽装柱示意图

D. 色谱柱的老化

新装填好的柱不能马上用于测定，需要先进行老化处理。色谱柱老化的目的有两个，一是彻底除去固定相中残存的溶剂和某些易挥发性杂质；二是促使固定液更均匀，更牢固地涂布在载体表面上。

老化方法是：将色谱柱接入色谱仪气路中，将色谱柱的出气口（接真空泵的一端）直接通大气，不要接检测器，以免柱中逸出的挥发物污染检测器。开启载气，在稍高于操作柱温下（老化温度可选择为实际操作温度以上 30°C ），以较低流速连续通入载气一段时间（老化时间因载体和固定液的种类及质量而异，2~72h 不等）。然后将色谱柱出口端接至检测器上，开启记录仪，继续老化。待基线平直、稳定、无干扰峰时，说明柱的老化工作已完成，可以进样分析。

6.4.2.3 柱温的选择

柱温是气相色谱的重要操作条件，柱温直接影响色谱柱的使用寿命、柱的选择性、柱效能和分析速度。柱温低有利于分配，有利于组分的分离；但柱温过低，被测组分可能在柱中冷凝，或者传质阻力增加，使色谱峰扩张，甚至拖尾。柱温高，虽有利于传质，但分配系数变小不利于分离。一般通过实验选择最佳柱温。原则是：使物质既分离完全，又不使峰形扩张、拖尾。柱温一般选各组分沸点平均温度或稍低些。表 6-12 列出了各类组分适宜的柱温和固定液配比，以供选择参考。

当被分析组分的沸点范围很宽时，用同一柱温往往造成低沸点组分分离不好，而高沸点组分峰形扁平，此时采用程序升温的办法就能使高沸点及低沸点组分都能获得满意结果。在

表 6-12 柱温的选择

样品沸点/℃	固定液配比/%	柱温/℃
气体、气态烃、低沸点化合物	15~25	室温或<50
100~200 的混合物	10~15	100~150
200~300 的混合物	5~10	150~200
300~400 的混合物	<3	200~250

选择柱温时还必须注意：柱温不能高于固定液最高使用温度，否则会造成固定液大量挥发流失；同时，柱温至少必须高于固定液的熔点，这样才能使固定液有效地发挥作用。

6.4.2.4 气化室温度的选择

合适的气化室温度既能保证样品迅速且完全气化，又不引起样品分解。一般气化室温度比柱温高 30~70℃或比样品组分中最高沸点高 30~50℃，就可以满足分析要求。温度是否合适，可通过实验来检查。检查方法是：重复进样时，若出峰数目变化，重现性差，则说明气化室温度过高；若峰形不规则，出现平头峰或宽峰则说明气化室温度太低；若峰形正常，峰数不变，峰形重现性好则说明气化室温度合适。

6.4.2.5 进样量与进样技术

(1) 进样量

在进行气相色谱分析时，进样量要适当。若进样量过大，所得到的色谱峰峰形不对称程度增加，峰变宽，分离度变小，保留值发生变化，峰高峰面积与进样量不成线性关系，无法定量。若进样量太小，又会因检测器灵敏度不够，不能检出。色谱柱最大允许进样量可以通过实验确定。方法是：其它实验条件不变，仅逐渐加大进样量，直至所出的峰的半峰宽变宽或保留值改变时，此进样量就是最大允许进样量。对于内径 3~4mm，柱长 2m，固定液用量为 15~20%的色谱柱，液体进样量为 0.1~10 μL ；检测器为 FID 时进样量应小于 1 μL 。

(2) 进样技术

进样时，要求速度快，这样可以使样品在气化室气化后随载气以浓缩状态进入柱内，而不被载气所稀释，因而峰的原始宽度就窄，有利于分离。反之若进样缓慢，样品气化后被载气稀释，使峰形变宽，并且不对称，既不利于分离也不利于定量。

为保证好的分离结果，为了使分析结果有较好的重现性，在直接进样时要注意以下操作要点：

① 用注射器取样时，应先用丙酮或乙醚抽洗 5-6 次后，再用被测试液抽洗 5-6 次，然后缓缓抽取一定量试液(稍多于需要量)，此时若有空气带入注射器内，应先排除气泡后，再排去过量的试液，并用滤纸或擦镜纸吸去针杆处所沾的试液(千万勿吸去针头内的试液)。

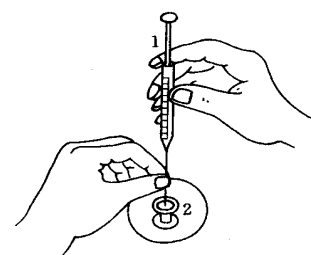


图 6-29 微量注射器进样姿势

1—微量注射器；2—进样口

② 取样后就立即进样，进样时要求注射器垂直于进样口，左手扶着针头防弯曲，右手拿注射器（见图 6-29），迅速刺穿硅橡胶垫，平稳、敏捷地推进针筒（针头尖尽可能刺深一些，且深度一定，针头不能碰着汽化室内壁），用右手食指平稳、轻巧、迅速地将样品注入，完成后立即拔出。

③ 进样时要求操作稳当、连贯、迅速。进针位置及速度、针尖停留和拔出速度都会影响进样的重现性。一般进样相对误差为 2~5%。

6.4.3 气相色谱定性分析

气相色谱定性分析的目的是确定试样的组成，即确定每个色谱峰各代表何种组分。定性分析的理论依据是：在一定固定相和一定操作条件下，每种物质都有各自确定的保留值或确定的色谱数据，并且不受其它组分的影响。也就是说，保留值具有特征性。但在同一色谱条件下，不同物质也可能具有相似或相同的保留值，即保留值并非是专属的。因此对于一个完全未知的混合样品单靠色谱法定性比较困难，往往需要采用多种方法综合解决，例如与质谱仪、红外光谱仪等联用。实际工作中一般所遇到的分析任务，绝大多数其成分大体是已知的，或者可以根据样品来源、生产工艺、用途等信息推测出样品的大致组成和可能存在的杂质。在这种情况下，只需利用简单的气相色谱定性方法便能解决问题。

6.4.3.1 利用保留值定性

在气相色谱分析中利用保留值定性是最基本的定性方法，其基本依据是：两个相同的物质在相同的色谱条件下应该具有相同的保留值。

但是，相反的结论却不成立，即在相同的色谱条件下，具有相同保留值的两个物质却不一定是同一物质。因此使用保留值定性时必须十分慎重。

利用已知标准物质直接对照定性是一种最简单的定性方法。要求必须在具有已知标准物的情况下，方能使用本法。具体方法是：将未知物和已知标准物质用同一根色谱柱，在相同的色谱操作条件下进行分析，作出色谱图后进行对照比较。如图 6-30 中将未知试样 (a) 与已知标准物质 (b)

在同样的色谱条件下得到的色谱图直接进行比较。可以推测未知样品中峰 2 可能是甲醇，峰 3 可能是乙醇，峰 4 可能是正丙醇，峰 7 可能是

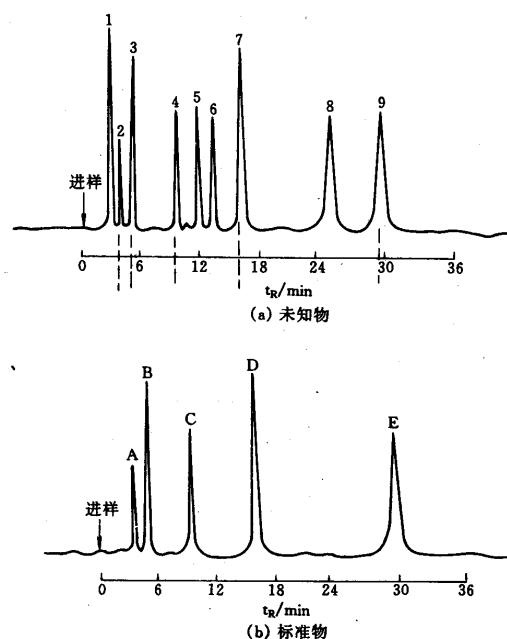


图 6-30 利用已知标准物质直接对照定性

已知标准物：A—甲醇；B—乙醇；
C—正丙醇；D—正丁醇；E—正戊醇

正丁醇，峰 9 可能是正戊醇。当然，这样的推测只能是初步的，若要得到准确可靠的结论，可再用另一根极性完全不同的色谱柱，做同样的对照比较。如果结论同上，那么最终的定性结果便比较可靠。如果对这个结果还是持怀疑态度，那么便只有用其他定性分析方法去确认了。比如与红外光谱仪或质谱仪联用。

实际过程中，在利用已知纯物质直接对照进行定性时是利用保留时间 (t_R) 直接比较，这时要求载气的流速，载气的温度和柱温一定要恒定，载气流速的微小波动、载气温度和柱温的微小变化，都会使保留值 (t_R) 有变化，从而对定性结果产生影响。为了避免这个问题，有时利用保留体积 (V_R) 定性。不过，保留体积的直接测量是很困难的，因此一般都是利用载气流速和保留时间来计算保留体积的数值。

实际过程中常采用以下两个方法避免因载气流速和温度的微小变化而引起的保留时间的变化，从而给定性分析结果带来影响。

(1) 用相对保留值定性

式 (6-6) 定义了相对保留值的概念——在相同色谱操作条件下，组分与参比组分的调整保留值之比。相对保留值只受柱温和固定相性质的影响，而柱长、固定相的填充情况和载气的流速均不影响相对保留值 (r_{is}) 的大小。所以在柱温和固定相一定时，相对保留值为一定值，用它来定性可得到较可靠的结果。

(2) 用已知标准物增加峰高法来定性

在得到未知样品的色谱图后，在未知样品中加入一定量的已知标准物质，然后在同样的色谱条件下，作已知标准物质的未知样品的色谱图。对比这两张色谱图，哪个峰增高了，则说明该峰就是加入的已知纯物质的色谱峰。这一方法既可避免因载气流速的微小变化对保留时间的影响而影响定性分析的结果，又可避免色谱图图形复杂时准确测定保留时间的困难。可以说，本法是在确认某一复杂样品中是否含有某一组分的最好办法。

6.4.3.2 利用保留指数定性

在利用已知标准物直接对照定性时，已知标准物质的得到往往是一个很困难的问题，一个实验室也不可能备有很多的各种各样的已知标准物质。因此，人们发展了利用文献值对照定性的方法，即利用已知的标准物质的文献保留值与未知物的测定保留值进行对照进行定性分析。当然，为了使得这样的定性分析结果准确可靠，就必须要求从理论上去解决保留值的通用性及它的可重复性。为此，1958 年匈牙利色谱学家柯瓦特 (E.Kovats) 首先提出用保留指数 (I) 作为保留值的标准用于定性分析，这是目前使用最广泛并被国际上公认的定性指标。

(1) 保留指数的定义

保留指数是把物质的保留行为用紧靠近它的两个正构烷烃标准物来标定（要使这两个正构烷烃的调整保留时间一个在被测组分的调整保留时间之前，一个在其后）。某物质 X 的保留指数 I_X 可用下式计算：

$$I_X = 100 \left[Z + n \cdot \frac{\lg t'_{R(X)} - \lg t'_{R(Z)}}{\lg t'_{R(Z+n)} - \lg t'_{R(Z)}} \right] \quad (6-29)$$

式中 $t'_{R(X)}$ 、 $t'_{R(Z)}$ 、 $t'_{R(Z+n)}$ 分别代表组分 X 和具有 Z 及 Z+n 个碳原子数的正构烷烃的调整保留时间（也可用调整保留体积）。n 为两个正构烷烃碳原子差值，可以为 1、2、3、…，但数值不宜过大。

用保留指数定性时，人为规定正构烷烃的保留指数均为其碳原子数乘以 100，如正己烷、正庚烷、正辛烷的保留指数分别为 600、700、800。

（2）保留指数的确定

要测定某一物质的保留指数，只要与相邻两正构烷烃混合在一起（或分别进行），在相同色谱条件下进行分析，测出保留值，按式（6-29）计算出被测组分保留指数 I_X ，再将计算出的 I_X 值与文献值对照定性。测定出的保留指数的准确度和重现性都很好，用同一色谱柱测定误差小于 1%，因此只要柱温和固定液相同，就可以用文献上发表的保留指数定性。但在使用文献上的数据时，色谱实验条件要求必须与文献一致而且要用几个已知组分验证，最好也用双柱法确认。

例 6-2 实验测得某组分的调整保留时间以记录纸距离表示为 310.0mm。又测得正庚烷和正辛烷的保留时间分别为 174.0mm 和 373.4mm，如图 6-31 所示。

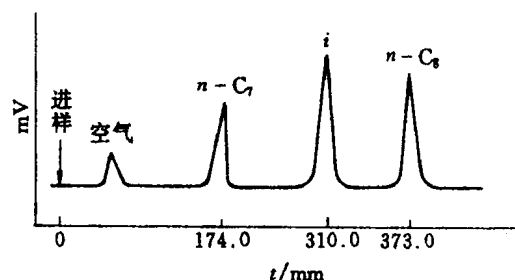


图 6-31 保留指数测定示意图

计算此组分保留值（测定条件为：阿皮松 L 柱、柱温 100℃）。

解：已知： $t'_{R(X)}=310.0\text{mm}$ ； $t'_{R(Z)}=174.0\text{mm}$ ； $t'_{R(Z+n)}=373.4\text{mm}$ ；

$$Z=7; \quad Z+n=8; \quad n=8-7=1$$

代入式（6-29）得：

$$I_X = 100 \times \left[7 + 1 \times \left(\frac{\lg 310.0 - \lg 174.0}{\lg 373.4 - \lg 174.0} \right) \right] = 775.6$$

从文献上查得，在该色谱条件下， $I_{\text{乙酸乙酯}}=775.6$ ，再用纯乙酸乙酯对照实验，可以确认该组分是乙酸乙酯。

（3）利用保留指数定性的特点

保留指数仅与柱温和固定相性质有关，与色谱操作条件无关。不同的实验室测定的保留指数的重现性较好，精度可达 ± 0.03 个指数单位。所以，使用保留指数定性具有一定的可靠性。又由于很多色谱文献上都可以查到很多纯物质的保留指数，因此使用保留指数定性也是十分方便的。保留指数定性与用已知标准物直接对照定性相比，虽然避免了寻找已知标准物质的困难，但它也有一定的局限性，对一些多官能团的化合物和结构比较复杂的天然产物是无法采用保留指数进行定性的，主要原因是这些化合物的保留指数文献上很少有报道。

6.4.3.3 联机定性

色谱法具有很高的分离效能，但它不能对已分离的每一组分进行直接定性。利用前述两种办法定性，也常因找不到对应的已知标准物质而发生困难，加之很多物质的保留值十分接近，甚至相同。常常影响定性结果的准确性。

通常称“四大谱”的质谱法、红外光谱法、紫外光谱法和核磁共振波谱法对于单一组分（纯物质）的有机化合物具有很强的定性能力。因此，若将色谱分析与这些仪器联用，就能发挥各自方法的长处，很好地解决组成复杂的混合物的定性分析问题。

联用方法一般有两种：一种方法是将色谱分离后需要进行定性分析的某些组分分别收集起来，然后再用上述“四大谱”的方法或其它的定性分析方法进行分析。这一方法烦琐，费时且易污染样品，一般只在没有办法的时候才采用（如与某仪器没有合适的联接技术）；另一种方法是将色谱与上述几种仪器通过适当的联接技术——“接口”直接联接起来。将色谱分离后的每一组分，通过“接口”直接送到上述仪器中进行定性分析。这样，色谱和所联用的仪器就成为了一个整体——联用仪，可以同时得到样品的定性和定量结果。

除以上介绍的常用定性方法外，还有碳数规律法、沸点规律法、与化学反应结合定性等方法，这里不再作一一介绍，读者可查阅相关专著。

6.4.4 气相色谱定量分析

6.4.4.1 定量分析基础

定量分析就是要确定样品中某一组分的准确含量。气相色谱定量分析与绝大部分的仪器定量分析一样，是一种相对定量方法，而不是绝对定量方法。

（1）定量分析基本公式

气相色谱法是根据仪器检测器的响应值与被测组分的量，在某些条件限定下成正比的关系来进行定量分析的。也就是说，在色谱分析中，在某些条件限定下，色谱峰的峰高或峰面积（检测器的响应值）与所测组分的数量（或浓度）成正比。因此，色谱定量分析的基本公式为：

$$w_i = f_i A_i \quad (6-30)$$

或
$$c_i = f_i h_i \quad (6-31)$$

其中 w_i 为组分的质量； c_i 为组分的浓度； f_i 为组分的校正因子； A_i 为组分 i 的峰面积； h_i 为组分 i 的峰高。在色谱定量分析中，什么时候采用 A_i ，什么时候采用 h_i ，将视具体情况而定。一般来说，对浓度敏感型检测器，常用峰高定量；对质量敏感型检测器，常用峰面积定量。

(2) 峰高和峰面积的准确测定

峰高和峰面积是气相色谱的定量参数，它们的测量精度将直接影响定量分析的精度。峰高是峰尖至峰底（或基线）的距离，峰面积是色谱峰与峰底（或基线）所围成的面积。因此要准确地测量峰高和峰面积，关键在于峰底（或基线）的确定。峰底是从峰的起点与峰的终点之间的一条连接直线。一个完全分离的峰，峰底与基线是相重合的。

在使用积分仪和色谱工作站测量峰高和峰面积时，仪器可根据人为设定积分参数（半峰宽、峰高和最小峰面积等）和基线来计算每个色谱峰的峰高和峰面积。然后直接打印出峰高和峰面积的结果，以供定量计算使用。

当使用记录仪记录色谱峰时，则需要用手工测量的方法对色谱峰和峰面积进行测量。虽然目前已很少采用手工测量法去测量色谱峰的峰高和峰面积。但是了解手工测量色谱峰峰高和峰面积的方法对理解积分仪和色谱工作站的工作原理及各种积分参数的设定是大有裨益的。所以，下面我们简单介绍几种常用的手工测量法。

① 峰高乘以半峰宽法

当色谱峰形对称且不太窄时，可采用此法。即：

$$A = h \cdot W_{1/2} \quad (6-32)$$

式中 h 为峰高， $W_{1/2}$ 为半峰宽。

这种方法测得的峰面积为实际峰面积的 0.94 倍，因此实际面积应为：

$$A_{\text{实际}} = 1.065h \cdot W_{1/2} \quad (6-33)$$

② 峰高乘以平均峰宽

当峰不对称时，一般可采用此法。即先分别测出峰高为 0.15 和 0.85 处的峰宽，然后按下式计算面积。

$$A = \frac{1}{2}(W_{0.15} + W_{0.85}) \cdot h \quad (6-34)$$

此法计算出的峰面积较准确。

③ 峰高乘以保留时间法

在一定操作条件下，同系物的半峰宽与保留时间成正比，即：

$$\begin{aligned}W_{1/2} &\propto t_R & W_{1/2} &= b \cdot t_R \\A &= h \cdot W_{1/2} = h \cdot b \cdot t_R\end{aligned}\quad (6-35)$$

作相对计算时，b 可以约去。

此法适用于狭窄的峰，或有的峰窄、有的峰又较宽的同系物的峰面积的测量。

对一些对称的狭窄峰，可直接以峰高代替峰面积，这样做既简便快速，又准确。

(3) 定量校正因子的测定

气相色谱定量分析的依据是基于待测组分的量与其峰面积成正比的关系。但是峰面积的大小不仅与组分的量有关，而且还与组分的性质及检测器性能有关。用同一检测器测定同一种组分，当实验条件一定时，组分量愈大，相应的峰面积就愈大。但同一检测器测定相同质量的不同组分时，却由于不同组分性质不同，检测器对不同物质的响应值不同，因而产生的峰面积也不同。因此不能直接应用峰面积计算组分含量。为此，引入“定量校正因子”来校正峰面积。定量校正因子分为绝对校正因子和相对校正因子。

① 绝对校正因子 (f_i)

绝对校正因子是指单位峰面积或单位峰高所代表的组分的量，即

$$f_i = m_i / A_i \quad (6-36)$$

$$\text{或} \quad f_{i(h)} = m_i / h_i \quad (6-37)$$

式中 m_i 为组分质量（或物质的量，或体积）， A_i 为峰面积， h_i 为峰高。峰高定量校正因子 $f_{i(h)}$ 受操作条件影响大，因而在用峰高定量时，一般不直接引用文献值，必须在实际操作条件下用标准纯物质测定。显然要准确求出各组分的绝对校正因子，一方面要准确知道进入检测器的组分的量 m_i ，另一方面要准确测量出峰面积或峰高，并要求严格控制色谱操作条件，这在实际工作中有一定困难。因此，实际测量中通常不采用绝对校正因子，而采用相对校正因子。

② 相对校正因子 (f'_i)

相对校正因子是指组分 i 与另一标准物 S 的绝对校正因子之比，用 f'_i 表示：

$$f'_i = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i \cdot A_s}{m_s \cdot A_i} \quad (6-38)$$

$$\text{或} \quad f'_i = \frac{f_{i(h)}}{f_{s(h)}} = \frac{c_i \cdot h_s}{c_s \cdot h_i} \quad (6-39)$$

式中, f'_i —相对校正因子; f_i — i 物质的绝对校正因子; f_s —基准物质的绝对校正因子; m_i — i 物质的质量; c_i — i 物质的浓度; A_i — i 物质的峰面积; h_i — i 物质的峰高; m_s —基准物质的质量; c_s —基准物质的浓度; A_s —基准物质的峰面积; h_s —基准物质的峰高。

常用的基准物质对不同检测器是不同的, 热导检测器常用苯作基准物, 氢火焰离子化检测器常用正庚烷作基准物质。

通常将相对校正因子简称为校正因子, 它是一个无因次量, 数值与所用的计量单位有关。根据物质质量的表示方法不同, 校正因子可分为:

A. 相对质量校正因子

组分的量以质量表示时的相对校正因子, 用 f_m 表示。这是最常用的校正因子。

$$f'_m = \frac{f_{i(m)}}{f_{s(m)}} = \frac{m_i/A_i}{m_s/A_s} = \frac{A_s \cdot m_i}{A_i \cdot m_s} \quad (6-40)$$

式中下标 i 、 S 分别代表被测物和标准物。

B. 相对摩尔校正因子

指组分的量以物质的量 n 表示时的相对校正因子, 用 f'_M 表示。

$$f'_M = \frac{f_{i(M)}}{f_{s(M)}} = f'_m \cdot \frac{M_s}{M_i} \quad (6-41)$$

式中 M_i 、 M_s 分别为被测物和标准物的摩尔质量。

C. 相对体积校正因子

对于气体样品, 以体积计量时, 对应的相对校正因子称为相对体积校正因子, 以 f'_V 表示。

当温度和压力一定时, 相对体积校正因子等于相对摩尔校正因子, 即:

$$f'_V = f'_M \quad (6-42)$$

上面所介绍的相对校正因子均是峰面积校正因子, 若将各式中的峰面积 A_i 和 A_s 用峰高 h_i 、 h_s 表示, 则可以得到三种峰高相对校正因子, 即 $f'_{m(h)}$ 、 $f'_{M(h)}$ 、 $f'_{V(h)}$ 。

③ 校正因子的实验测定方法

准确称取色谱纯 (或已知准确含量) 的被测组分和基准物质, 配制成已知准确浓度的样品, 在已定的色谱实验条件下, 取一定体积的样品进样, 准确测量所得组分和基准物质的色谱峰峰面积, 根据式 (6-40)、(6-41) 和 (6-42), 就可以计算出相对质量校正因子, 相对摩尔校正因子和相对体积校正因子。

④ 相对响应值 S'_i

相对响应值是物质 i 与标准物质 S 的响应值 (灵敏度) 之比, 单位相同时, 与校正因子互

为倒数，即：

$$S'_i = \frac{1}{f'_i} \quad (6-43)$$

f'_i 和 S'_i 只与试样、标准物质以及检测器类型有关，而与操作条件和柱温、载气流速、固定液性质等无关，是一个能通用的参数。本教材附录 3 和附录 4 列有 TCD 和 FID 作检测器时部分有机化合物的 f'_i 、 S'_i 值。

6.4.4.2 定量方法

色谱中常用的定量方法有归一化法、标准曲线法、内标法和标准加入法。按测量参数，上述四种定量方法又可分为峰面积法和峰高法。这些定量方法各有优缺点和使用范围，因此实际工作中应根据分析的目的，要求以及样品的具体情况选择合适的定量方法。

(1) 归一化法

当试样中所有组分均能流出色谱柱，并在检测器上都能产生信号时，可用归一化法计算组分含量。所谓归一化法就是以样品中被测组分经校正过的峰面积（或峰高）占样品中各组分经校正过的峰面积（或峰高）的总和的比例来表示样品中各组分含量的定量方法。

设试样中有 n 个组分，各组分的质量分别为 $m_1, m_2, \dots, m_n$ ，在一定条件下测得各组分峰面积分别为 $A_1, A_2, \dots, A_n$ ，各组分峰高分别为 $h_1, h_2, \dots, h_n$ ，则组分 i 的质量分数 W

(i) 为：

$$w_{(i)} = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} = \frac{f'_i \cdot A_i}{f'_1 \cdot A_1 + f'_2 \cdot A_2 + \dots + f'_n \cdot A_n} = \frac{f'_i \cdot A_i}{\sum f'_i \cdot A_i} \quad (6-44)$$

$$\text{或 } w_{(i)} = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} = \frac{f'_{(h)i} \cdot h_i}{f'_{1(h)} \cdot h_1 + f'_{2(h)} \cdot h_2 + \dots + f'_{n(h)} \cdot h_n} = \frac{f'_{(h)i} \cdot h_i}{\sum f'_{i(h)} \cdot h_i} \quad (6-45)$$

式中， f'_i — i 组分的相对质量校正因子， A_i —组分 i 的峰面积。

当 f'_i 为摩尔校正因子或体积校正因子时，所得结果分别为 i 组分的摩尔百分含量或体积百分含量。

若试样中各组分的相对校正因子很接近（如同分异构体或同系物），则可以不用校正因子，直接用峰面积归一化法进行定量。这样，式（6-44）可简化为：

$$w_{(i)} = \frac{A_i}{\sum A_i} \quad (6-46)$$

采用积分仪或色谱工作站处理数据时，往往采用峰面积直接归一化定量，得出各组分的面积百分比，其结果的相对误差在 10% 左右；若是对校正因子比较接近的组分（如同系物）

而言，直接峰面积归一化定量结果的误差却是很小的，在误差允许范围之内。

归一化法定量的优点是简便、精确，进样量的多少与测定结果无关，操作条件（如流速，柱温）的变化对定量结果的影响较小。

归一化法定量的主要问题是校正因子的测定较为麻烦，虽然从文献中可以查到一些化合物的校正因子，但要得到准确的校正因子，还是需要用每一组分的基准物质直接测量。如果试样中的组分不能全部出峰，则绝对不能采用归一化法定量。

（2）标准曲线法

标准曲线法也称外标法或直接比较法，是一种简便、快速的定量方法。

与分光光度分析中的标准曲线法相似，首先用欲测组分的标准样品绘制标准曲线。具体方法是：用标准样品配制成不同浓度的标准系列，在与待测组分相同的色谱条件下，等体积准确进样，测量各峰的峰面积或峰高，用峰面积或峰高对样品浓度绘制标准曲线，此标准曲线应是通过原点的直线。若标准曲线不通过原点，则说明存在系统误差。标准曲线的斜率即为绝对校正因子。

在测定样品中的组分含量时，要用与绘制标准曲线完全相同的色谱条件作出色谱图，测量色谱峰面积或峰高，然后根据峰面积和峰高在标准曲线上直接查出注入色谱柱中样品组分的浓度。

当欲测组分含量变化不大，并已知这一组分的大概含量时，也可以不必绘制标准曲线，而用单点校正法，即直接比较法定量。具体方法是：先配制一个和待测组分含量相近的已知浓度的标准溶液，在相同的色谱条件下，分别将待测样品溶液和标准样品溶液等体积进样，作出色谱图，测量待测组分和标准样品的峰面积或峰高，然后由下式直接计算样品溶液中待测组分的含量：

$$w_i = \frac{W_s}{A_s} \cdot A_i \quad (6-47)$$

$$w_i = \frac{W_s}{h_s} \cdot h_i \quad (6-48)$$

式中， w_s 为标准样品溶液质量分数； w_i 为样品溶液中待测组分质量分数； $A_s(h_s)$ 为标准样品的峰面积（峰高）； $A_i (h_i)$ 为样品中组分的峰面积（峰高）。

显然，当方法存在系统误差时（即标准工作曲线不通过原点），单点校正法的误差比之标准曲线法要大得多。

标准曲线法的优点是：绘制好标准工作曲线后测定工作就变得相当简单，可直接从标准工作曲线上读出含量，因此特别适合于大量样品的分析。

标准曲线法的缺点是：每次样品分析的色谱条件（检测器的响应性能，柱温，流动相流速及组成，进样量，柱效等）很难完全相同，因此容易出现较大误差。此外，标准工作曲线绘制时，一般使用欲测组分的标准样品（或已知准确含量的样品），而实际样品的组成却千差万别，因此必将给测量带来一定的误差。

（3）内标法

若试样中所有组分不能全部出峰，或只要求测定试样中某个或某几个组分的含量时，可以采用内标法定量。

所谓内标法就是将一定量选定的标准物（称内标物 S）加入到一定量试样中，混合均匀后，在一定操作条件下注入色谱仪，出峰后分别测量组分 i 和内标物 S 的峰面积（或峰高），按下式计算组分 i 的含量。

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{试样}}} = \frac{m_s \cdot \frac{f'_i \cdot A_i}{f'_S \cdot A_S}}{m_{\text{试样}}} = \frac{m_s}{m_{\text{试样}}} \cdot \frac{A_i}{A_S} \cdot \frac{f'_i}{f'_S} \quad (6-49)$$

式中 f'_i 、 f'_S 分别为组分 i 和内标物 S 的质量校正因子； A_i 、 A_S 分别为组分 i 和内标物 S 的峰面积。也可以用峰高代替面积，则：

$$w_i = \frac{m_s \cdot f'_{i(h)} \cdot h_i}{m_{\text{试样}} \cdot f'_{S(h)} \cdot h_S} \quad (6-50)$$

式中 $f'_{i(h)}$ 、 $f'_{S(h)}$ 分别为组分 i 和内标物 S 的峰高校正因子。

内标法中，常以内标物为基准，即 $f'_S = 1.0$ 则式（6-49）可改写为：

$$w_i = f'_i \frac{m_s \cdot A_i}{m_{\text{试样}} \cdot A_S} \quad (6-51)$$

式（6-50）可改为：

$$w_i = f'_{i(h)} \frac{m_s \cdot h_i}{m_{\text{试样}} \cdot h_S} \quad (6-52)$$

内标法的关键是选择合适的内标物，对于内标物的要求是：

- ① 内标物应是试样中不存在的纯物质；
- ② 内标物的性质应与待测组分性质相近，以使内标物的色谱峰与待测组分色谱峰靠近并与之完全分离；
- ③ 内标物与样品应完全互溶，但不能发生化学反应；
- ④ 内标物加入量应接近待测组分含量。

内标法的优点是：进样量的变化、色谱条件的微小变化对内标法定量结果的影响不大，

特别是在样品前处理（如浓缩、萃取、衍生化等）前加入内标物，然后再进行前处理时，可部分补偿欲测组分在样品前处理时的损失。若要获得很高精度的结果时，可以加入数种内标物，以提高定量分析的精度。

内标法的缺点是：选择合适的内标物比较困难，内标物的称量要准确，操作较复杂。使用内标法定量时要测量待测组分和内标物的两个峰的峰面积（或峰高），根据误差叠加原理，内标法定量的误差中，由于峰面积测量引起的误差是标准曲线法定量的 $\sqrt{2}$ 倍。但是由于进样量的变化和色谱条件变化引起的误差，内标法比标准曲线法要小很多，所以总的来说，内标法定量比标准曲线法定量的准确度和精密度都要好。

（4）标准加入法

标准加入法实质上是一种特殊的内标法，是在选择不到合适的内标物时，以欲测组分的纯物质为内标物，加入到待测样品中，然后在相同的色谱条件下，测定加入欲测组分纯物质前后欲测组分的峰面积（或峰高），从而计算欲测组分在样品中的含量的方法。

标准加入法具体作法如下：首先在一定的色谱条件下作出欲分析样品的色谱图，测定其中欲测组分*i*的峰面积 A_i （或峰高 h_i ）；然后在该样品中准确加入定量欲测组分（*i*）的标样或纯物质（与样品相比，欲测组分的浓度增量为 ΔW_i ），在完全相同的色谱条件下，作出已加入欲测组分（*i*）标样或纯物质后的样品的色谱图。测定这时欲测组分（*i*）的峰面积 A'_i （或峰高 h'_i ），此时待测组分的含量为：

$$w_i = \frac{\Delta W_i}{\frac{A'_i}{A_i} - 1} \quad (6-53)$$

或

$$w_i = \frac{\Delta W_i}{\frac{h'_i}{h_i} - 1} \quad (6-54)$$

标准加入法的优点是：不需要另外的标准物质作内标物，只需欲测组分的纯物质，进样量不必十分准确，操作简单。若在样品的预处理之前就加入已知准确量的欲测组分，则可以完全补偿欲测组分在预处理过程中的损失，是色谱分析中较常用的定量分析方法。

标准加入法的缺点是：要求加入欲测组分前后两次色谱测定的色谱条件完全相同，以保证两次测定时的校正因子完全相等，否则将引起分析测定的误差。

思考与练习 4.4

（1）适合于强极性物质和腐蚀性气体分析的载体是

- A. 红色硅藻土载体 B. 白色硅藻土载体 C. 玻璃微球 D. 氟载体

(2) 气相色谱的定性参数有

- A. 保留值 B. 相对保留值 C. 保留指数 D. 峰高或峰面积

(3) 气相色谱的定量参数有

- A. 保留值 B. 相对保留值 C. 保留指数 D. 峰高或峰面积

(4) 如果样品比较复杂，相邻两峰间距离太近或操作条件不易控制稳定，要准确测量保留值有一定困难时，可采用

- A. 相对保留值进行定性； B. 加入已知物以增加峰高的办法进行定性；
C. 文献保留值数据进行定性； D. 利用选择性检测器进行定性。

(5) 在法庭上，涉及到审定一个非法的药品，起诉表明该非法药品经气相色谱分析测得的保留时间，在相同条件下，刚好与已知非法药品的保留时间相一致。辩护证明：有几个无毒的化合物与该非法药品具有相同的保留值。你认为用下列哪个检定方法为好？

- A. 利用相对保留值进行定性； B. 用加入已知物以增加峰高的办法；
C. 利用文献保留指数进行定性； D. 用保留值的双柱法进行定性。

(6) 适合于作气-液色谱的固定液应具备哪些条件？

(7) 用实例说明固定液选择的一般原则。

(8) 简述色谱柱的老化方法。

(9) 应用归一化法定量应该满足什么条件？

(10) 选择内标物的条件是什么？

(11) 在一定条件下分析只含有二氯乙烷、二溴乙烷和四乙基铅的样品。得到如下数据：

组 分	二氯乙烷	二溴乙烷	四乙基铅
峰面积 A	1.50	1.01	2.82
f_i'	1.00	1.65	1.75

试计算各组分的质量分数。

(12) 在一个苯系混合液中，用气相色谱法分析，测得如下数据。计算各组分的含量。

组分	苯	甲苯	邻二甲苯	对二甲苯	间二甲苯
f_i	0.780	0.794	0.840	0.812	0.801
h/cm	4.20	3.06	7.50	2.98	1.67
b/cm	0.30	0.32	0.34	0.35	0.38

(13) 用内标法测定燕麦敌含量。称取 8.12g 试样，加入内标物正十八烷 1.88 g，测得样品峰面积 $A_i = 68.00\text{cm}^2$ ，已知燕麦敌对内标物的相对校正因子 $f_{i/s}' = 2.40$ 。求燕麦敌的质量分数。

(14) 某试样中含有甲酸、乙酸、丙酸、水及苯等物质。称取试样 1.055g，以环己酮作内标

物，称取 0.1907g 环己酮加到试样中，混匀后，吸取此试液 3 μ L 进样，从色谱图上测量出各组分的峰面积如下表所示：

组 分	甲 酸	乙 酸	环己酮	丙 酸
峰面积 A_i	14.8	72.6	133	42.4
相对响应值 S'	0.261	0.562	1.00	0.938

求试样中甲酸、乙酸、丙酸的质量分数。



阅读材料

气相色谱专家系统

现代色谱仪的发展目标是智能色谱仪，它不仅是一种全盘自动化的色谱仪，而且还将具有色谱专家的部分智能。智能色谱的核心是色谱专家系统。气相色谱专家系统是一个具有大量色谱分析方法的专门知识和经验的计算机软件系统，它应用人工智能技术，根据色谱专家提供的专门知识，经验进行推理和判断，模拟色谱专家来解决那些需要色谱专家才能解决的气相色谱方法及建立复杂组分的定性和定量问题。

色谱专家系统的研制始于 80 年代中期，中国科学院大连化学物理研究所的 ESC (Expert System for Chromatography) 有气相与液相两大部分，可以分别用于气相色谱和液相色谱，使用的是个人微型计算机。

许多色谱数据站都有在线定性和定量功能，但其定性、定量软件只起自动化的作用，ESC 气相色谱专家系统，力求的是要起智能化的作用。ESC 气相色谱专家系统智能定性方法其核心是只储存物质在一个柱温和固定液时的保留指数的文献值，在一定范围内，可利用储存的少数与柱温、固定液有关的参数，预测其它柱温及固定液时的计算值，用其供作定性。对于出现组分分离不完全的情况，ESC 专家系统应用曲线拟合法时，先在计算机屏幕上显示色谱图，利用加减法更好地解决数值难以求准确的问题，然后用色谱峰分析软件分析色谱峰。

总之，色谱专家系统经过 10 多年的历程，已取得很大进展和一批可喜的成果，在生化、环保、石油化工等生产实践中愈加显示出其价值。可以预测，今后新的针对某些特定领域的问题，新的专用性专家系统软件将不断推出，可解决更多的各种实际问题。

6.5 气相色谱法的应用实例

6.5.1 石油化工产品的 GC 分析

6.5.2 高分子材料的 GC 分析

6.5.3 药物的 GC 分析

6.5.4 食品的 GC 分析

6.5.5 香料与精油的 GC 分析

6.5.6 农药的 GC 分析

6.5.7 GC 在环境检测中的应用

气相色谱法广泛用于各种领域，如石油化工、高分子材料、药物、食品、香料与精油、

农药、环境保护等。下面我们以几个简单的实例来说明气相色谱的广泛应用。

6.5.1 石油化工产品的 GC 分析

石油产品包括各种气态烃类物质、汽油与柴油、重油与蜡等，早期气相色谱的目的之一便是快速有效地分析石油产品。图 6-32 显示了用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ PLOT 柱分离分析 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烃的色谱图。

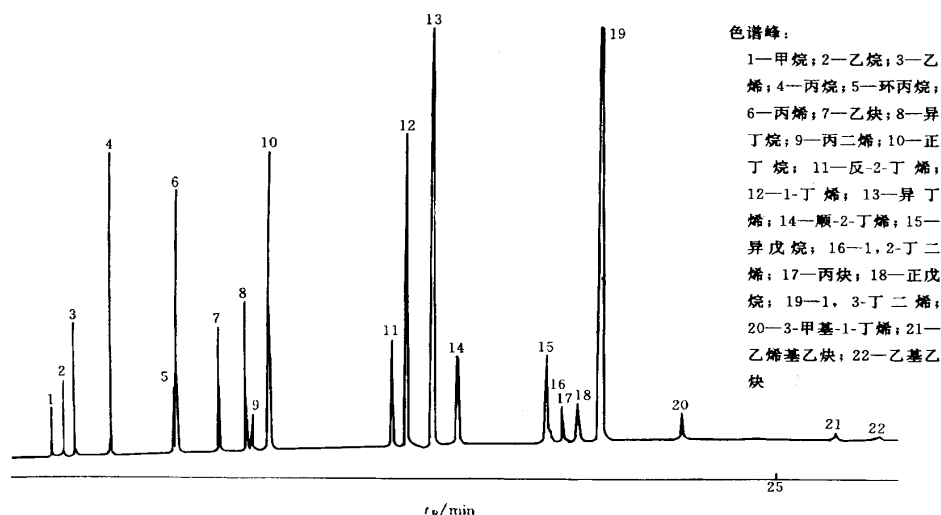


图 6-32 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烃类物质的分离分析色谱图

色谱柱： $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ PLOT 柱， $50\text{m}\times 0.32\text{mm}$ ， $d_i=5.0\mu\text{m}$ 载气： N_2 ， $\bar{u}=26\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 气化室温度： 250°C
柱温： $70^\circ\text{C}\rightarrow 200^\circ\text{C}$ ， $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 检测器：FID 检测器温度： 250°C

6.5.2 高分子材料的 GC 分析

分析高分子材料的主要目的是为了弄清高分子化合物由哪些单体共聚而成。高分子材料的分子量比较大，分析时常用衍生法、裂解法或顶空分析法，具体方法可参阅相关专著。图 6-33 显示了标准单体混合物的色谱图。

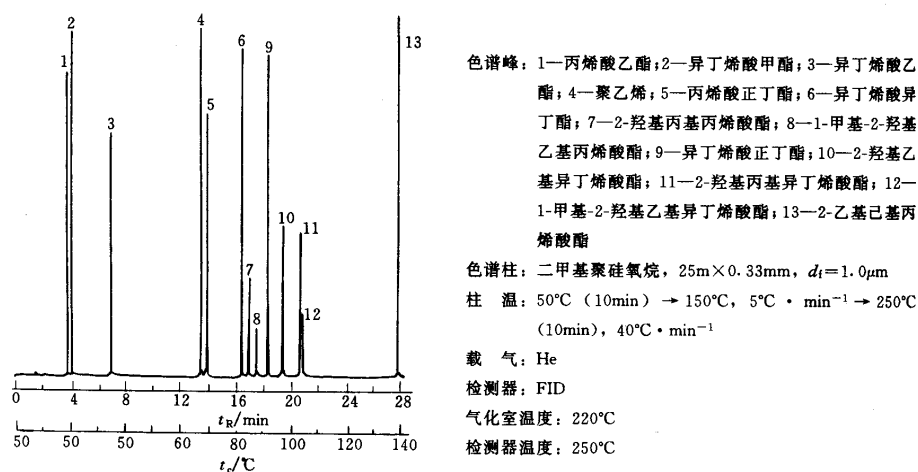


图 6-33 标准单体混合物色谱图

6.5.3 药物的 GC 分析

许多中西成药在提纯浓缩后，能直接或衍生后进行分析，其中主要有镇静催眠药、镇痛

药、兴奋剂、抗生素、磺胺类药以及中药中常见的萜烯类化合物等。图 6-34 显示了镇静药的分离分析色谱图。

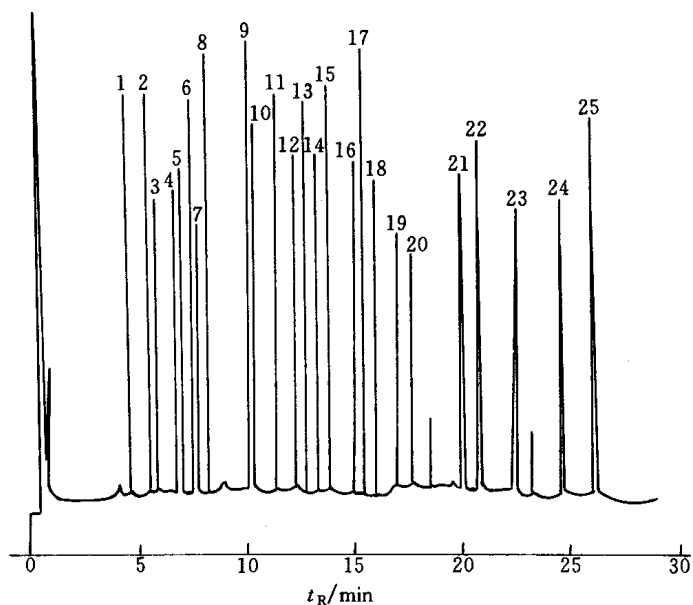


图 6-34 镇静药分离分析色谱图

色谱峰：1—巴比妥；2—二丙烯巴比妥；3—阿普巴比妥；4—异戊巴比妥；5—戊巴比妥；6—司可巴比妥；7—眠尔通；8—导眠能；9—苯巴比妥；10—环巴比妥；11—美道明；12—安眠酮；13—丙咪嗪；14—异丙嗪；15—丙基解痉素（内标）；16—舒宁；17—安定；18—氯丙嗪；19—3-羟基安定；20—三氟拉嗪；21—氟安定；22—硝基安定；23—利眠宁；24—三唑安定；25—佳静安定

色谱柱：SE-54，22m×0.24mm

柱温：120℃→250℃（15min），10℃·min⁻¹

载气：H₂ 检测器：FID

气化室温度：280℃ 检测器温度：280℃

6.5.4 食品的 GC 分析

食品分析可分为三个方面：一是食品组成，如水溶性类、类脂类、糖类等样品的分析；二是污染物，如农药、生产和包装中污染物的分析；三是添加剂，如防腐剂、乳化剂、营养补剂等分析。目前对食品的组成分析居多，其中酒类与其它饮料、油脂和瓜果是重点分析对象。图 6-35 显示了牛奶中有机氯农药的分离分析色谱图。

6.5.5 香料与精油的 GC 分析

天然植物用油提等方法预处理后，可分离出很多色谱峰，需要用气相色谱-质谱联用（GC-MS）进行定性，实际操作也比较困难。目前国内主要对玫瑰花、玉兰花、茉莉、薄荷、桔子皮等香料或精油进行了分析测定，结果都比较好。图 6-36 显示了香料的分离分析色谱图。

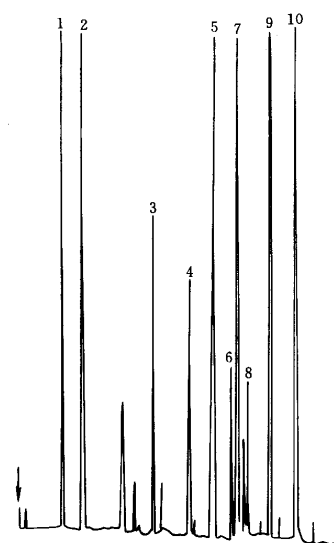


图 6-35 牛奶中有机氯农药的分析

色谱峰：1—六氯苯；2—林丹；3—艾氏剂；4—环氧七氯；5—*p,p'*-滴滴伊；6—狄氏剂；7—*p,p'*-滴滴伊；8—异艾氏剂；9—*o,p'*-滴滴涕；10—*p,p'*-滴滴涕

色谱柱：SE-52，25m×0.32mm，*d*_i=0.15μm

柱温：40℃（1min）→140℃，20℃·min⁻¹→220℃，3℃·min⁻¹

载气：H₂，2ml·min⁻¹ 检测器：ECD

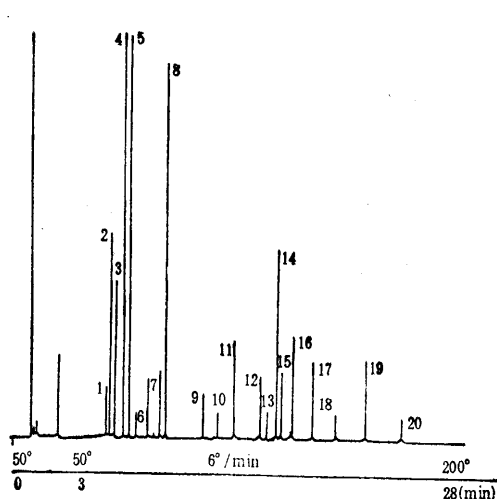


图 6-36 香料的分离分析色谱图

色谱柱: SE-52, 25m×0.32mm;
柱温: 50 (3min)→200°C, 6°C/min;
色谱峰: 1.苯甲醛; 2.乙基- α -羟基异戊酸; 3. β -辛醛-1; 4.己酸乙酯; 5.乙酸乙酯; 6.苯甲醇; 7.1-苯乙醇; 8.里哪醇; 9.水杨酸甲酯; 10.檀花醇; 11.肉桂醛; 12.氨基甲酸酯; 13.丁子香酚; 14.肉桂酸甲酯; 15.香草醛; 16. α -紫罗酮; 17. β -紫罗酮; 18.甲基-N-甲酰氨基甲酸酯; 19.姜油醇; 20.苯甲酸苯酯。

6.5.6 农药的 GC 分析

气相色谱法在农药中的应用主要是指对含氯、含磷、含氮等三类农药的分析,可使用选择性检测器,可直接进行痕量分析。图 6-37 显示了用 ECD 分析有机氯农药的色谱图。

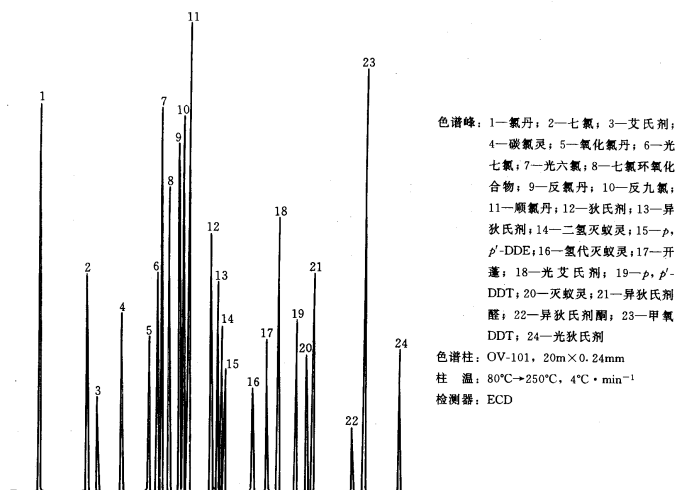


图 6-37 有机氯农药的分离分析色谱图

色谱峰: 1-氟丹; 2-七氟; 3-艾氏剂; 4-碳氯灵; 5-氧化氟丹; 6-光七氟; 7-光六氟; 8-七氟环氧化合物; 9-反氟丹; 10-反九氟; 11-顺氟丹; 12-狄氏剂; 13-异狄氏剂; 14-二氢次氯灵; 15-p, p'-DDE; 16-氢代次氯灵; 17-开蓬; 18-光艾氏剂; 19-p, p'-DDT; 20-次氯灵; 21-异狄氏剂; 22-异狄氏剂酮; 23-甲氧 DDT; 24-光狄氏剂
色谱柱: OV-101, 20m×0.24mm
柱温: 80°C→250°C, 4°C·min⁻¹
检测器: ECD

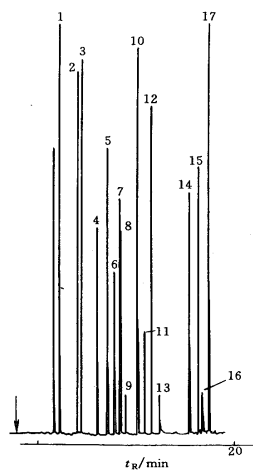


图 6-38 水中溶剂的分离分析色谱图

色谱峰: 1-乙醇; 2-甲基乙基酮; 3-仲丁醇; 4-1,2-二氯乙烷; 5-苯; 6-1,1,1-三氯丙烷; 7-1, 2-二氯丙烷; 8-2,3-二氯丙烷; 9-氯甲氧丙环; 10-甲基异丁基酮; 11-反-1,3-二氯丙烷; 12-甲苯; 13-未定; 14-对二甲苯; 15-1,2,3-三氯丙烷; 16-2,3-二氯取代的醇; 17-乙基戊基酮
色谱柱: CP-Sil 5CB, 25m×0.32mm
柱温: 35°C(3min)→220°C, 10°C·min⁻¹
载气: H₂
检测器: FID

6.5.7 GC 在环境检测中的应用

目前利用气相色谱法也可以分析许多环境保护的样品,如有关气体、水质和土壤的污染情况的分析。图 6-38 显示了水溶剂中常见有机溶剂的分离分析色谱图。

6.6 实验

6.6.1 气相色谱气路连接、安装和检漏

6.6.2 气相色谱填充柱的制备

6.6.3 载气流速及柱温变化对分离度的影响

6.6.4 丁醇异构体混合物的 GC 分析——归一化法定量

6.6.5 利用气-固色谱法分析 O₂、N₂、CO 及 CH₄ 混合气体

6.6.6 甲苯的气相色谱分析——内标法定量

6.6.7 乙醇中水分的测定——外标法定量

6.6.8 丙酮中微量水分的测定——标准加入法定量

6.6.9 程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成份

6.6.1 气相色谱气路连接、安装和检漏

6.6.1.1 实验目的

- (1) 学会连接安装气路中各部件；
- (2) 学习气路的检漏和排漏方法；
- (3) 学会用皂膜流量计测定载气流量。

6.6.1.2 仪器与试剂

- (1) 仪器：

102-G 型气相色谱仪、气体钢瓶、减压阀、净化器、色谱柱、聚四氟乙烯管、垫圈、皂膜流量计

- (2) 试剂：肥皂水

6.6.1.3 实验内容与操作步骤

- (1) 准备工作

①根据所用气体选择减压阀

使用氢气钢瓶选择氢气减压阀(氢气减压阀与钢瓶连接的螺母为左螺纹)；使用氮气(N_2)、空气等气体钢瓶，选择氧气减压阀(氧气减压阀与钢瓶连接的螺母为右旋螺纹)。

②准备净化器

清洗气体净化管并烘干。分别装入分子筛、硅胶。在气体出口处，塞一段脱脂棉(防止将净化剂的粉尘吹入色谱仪中)。

③准备一定长度(视具体需要而定)的不锈钢管(或尼龙管、聚四氟乙烯管)。

- (2) 连接气路

①连接钢瓶与减压阀接口；

②连接减压阀与净化器；

③连接净化器与仪器载气接口；

④连接色谱柱(柱一头接汽化室，另一头接检测器)。

- (3) 气路检漏

①钢瓶至减压阀间的检漏

关闭钢瓶减压阀上的气体输出节流阀，打开钢瓶总阀门(此时操作者不能面对压力表，

应位于压力表右侧），用皂液（洗涤剂饱和溶液）涂在各接头处（钢瓶总阀门开关、减压阀接头、减压阀本身），如有气泡不断涌出，则说明这些接口处有漏气现象。

②气化密封垫圈的检查

检查气化密封垫圈是否完好，如有问题应更换新垫圈。

③气源至色谱柱间的检漏（此步在连接色谱柱之前进行）

用垫有橡胶垫的螺帽封死汽化室出口，打开减压阀输出节流阀并调节至输出表压 0.025MPa；打开仪器的载气稳压阀(逆时针方向打开，旋至压力表呈一定值)；用皂液涂各个管接头处，观察是否漏气，若有漏气，须重新仔细连接。关闭气源，待半小时后，仪器上压力表指示的压力下降小于 0.005MPa，则说明汽化室前的气路不漏气，否则，应仔细检查找出漏气处，重新连接，再行试漏。

④汽化室至检测器出口间的检漏

接好色谱柱，开启载气，输出压力调在 0.2~0.4MPa。将转子流量计的流速调至最大，再堵死仪器主机左侧载气出口处，若浮子能下降至底，表明该段不漏气。否则再用皂液逐点检查各接头，并排除漏气(或关载气稳压阀、待半小时后，仪器上压力表指示的压力下降小于 0.005MPa，说明此段不漏气，反之则漏气)。

（4）转子流量计的校正

①将皂膜流量计接在仪器的载气排出口（柱出口或检测器出口）；

②用载气稳压阀调节转子流量计中的转子至某一高度，如 0、5、10、15、20、25、30、35、40 等示值处；

③轻捏一下胶头，使皂液上升封住支管，产生一个皂膜；

④用秒表测量皂膜上升至一定体积所需要的时间；

⑤计算与转子流量计转子高度相应的柱后皂膜流量计流量 $F_{皂}$ ，并记录在下表。

$F_{转}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$F_{皂}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$									

（5）结束工作

①关闭气源；

②关闭高压钢瓶。关闭钢瓶总阀，待压力表指针回零后，再将减压阀关闭（T 字阀杆逆时针方向旋松）；

③关闭主机上载气稳压阀（顺时针旋松）；

④填写仪器使用记录，做好实验室整理和清洁工作，并进行安全检查后，方可离开实验室。

6.6.1.4 注意事项

- (1) 高压气瓶和减压阀螺母一定要匹配，否则可能导致严重事故；
- (2) 安装减压阀时应先将螺纹凹槽擦净，然后用手旋紧螺母，确实入扣后再用扳手扣紧；
- (3) 安装减压阀时应小心保护好“表舌头”，所用工具忌油；
- (4) 在恒温室或其它近高温处的接管，一般用不锈钢管和紫铜垫圈而不用塑料垫圈；
- (5) 检漏结束应将接头处涂抹的肥皂水擦拭干净，以免管道受损，检漏时氢气尾气应排出室外；
- (6) 用皂膜流量计测流速时每改变流量计转子高度后，都要等一段时间（约 0.5~1min），然后再测流速值。

6.6.1.5 数据处理

依据实验数据在坐标纸上绘制 $F_{\text{转}}-F_{\text{皂}}$ 校正曲线，并注明载气种类和柱温、室温及大气压力等参数。

6.6.1.6 思考题

- (1) 为什么要进行气路系统的检漏试验？
- (2) 如何打开气源？如何关闭气源？

6.6.2 气相色谱填充柱的制备

6.6.2.1 实验目的

- (1) 学习固定液的涂渍技术；
- (2) 学习气-液色谱填充柱的装填和老化技术。

6.6.2.2 仪器与试剂

(1) 仪器

托盘天平、分析天平、真空泵、标准筛、102-G 气相色谱仪、不锈钢空柱

(2) 试剂

6201 载体（60~80 目）、乙醚、邻苯二甲酸二壬酯（色谱纯）、盐酸（A.R.）、氢氧化钠（A.R.）。

6.6.2.3 实验内容与操作步骤

(1) 选择、清洗和干燥色谱柱管

①选择一根内径为 3mm，柱长为 1~2m 的不锈钢柱（若使用已用过的柱管，应先倒出原装填的固定相）。

②清洗柱管。将选好的柱管用 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim 100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠热溶液反复抽洗柱管内壁 3~4

次后，用自来水抽洗，再用 $W(\text{HCl})=10\%$ 的盐酸溶液抽洗 3 次，最后用自来水冲至中性。

③试漏烘干。将柱管一端堵住，另一端通入气体，用肥皂水检查有无漏气。若无漏气，再将柱管用蒸馏水冲洗至无 Cl^- ，并抽去水分后于烘箱内 120°C 左右干燥。

(2) 载体的预处理

称取 100g 60~80 目的 6201 红色硅藻土载体置于 400mL 烧杯中，加入 $C(\text{HCl})=6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液，浸泡 20~30min，然后用水清洗至中性，抽滤后转移至蒸发皿中，于 105°C 烘箱内烘干 4~6h。取出，冷却后，再用 60~80 目标准筛除去过细或过粗的筛分，并保存在干燥器内备用（若为已经预处理的市售商品载体，则可不必要酸洗，但需要在 105°C 烘箱内烘干 4~6h 后再使用）。

(3) 估计载体和固定液的用量

①估算载体用量 ($m_{\text{载}}$)

先根据柱管长度 (L) 和管内径 (d) 计算柱管容积再过量 20%~40%。

$$\text{柱管容积 } V_{\text{柱}} = \pi d^2 \cdot L / 4$$

$$\text{当 } L=2\text{m}, d=3\text{mm} \text{ 时, } V_{\text{柱}} = 3.14 \times 0.3^2 \times 200 / 4 = 14.0\text{cm}^3$$

$$\text{②按过量 30\% 计算, } V_{\text{实际}} = 14.0 \times (1+30\%) = 18.2\text{mL}$$

用量筒取经筛分为 60~80 目的红色载体 18mL，然后称出其质量 m_s (准确至 0.01g)。

③计算固定液用量(m_L)：根据液载比及载体质量 m_s ，计算固定液用量。本实验选用液载比为 10%，则

$$m_L = m_s \times (10/100)$$

在台称上称取 m_L (g) 固定液邻苯二甲酸二壬酯于 400mL 烧杯中。

(4) 配制固定液溶液

①估算溶解固定液的溶剂用量

溶剂用量以恰能完全浸没载体为宜。一般按体积计算，大约为载体的 0.8~1.2 倍。本实验取 1.1 倍，即 20mL。

注意!所选溶剂应能溶解固定液，不可出现悬浮或分层等现象，同时溶剂应能完全浸没载体。本实验用乙醚作溶剂。

②配制固定液溶液 在盛有固定液的烧杯中，加入 20mL 乙醚，搅拌使固定液溶解。

(5) 涂渍 把载体倒入装有固定液的烧杯中，轻轻摇匀。

(6) 挥发溶剂 将烧杯放通风橱中任溶剂自然挥发，并随时轻摇，待近干后再将烧杯置于红外干燥箱内，烘干 20~30min，最后再用 60~80 目筛子筛分。

(7) 柱子的装填

在已清洗烘干的不锈钢柱管一端塞入一小段玻璃棉，管口包扎纱布后，按图 6-53 通过三通活塞开关和缓冲瓶接真空泵减压抽气。另一端接一小漏斗，向小漏斗中连续加入固定相，并用小木棒轻轻敲打柱管，当漏斗中固定相不再下降时，说明柱已填满。此时使三通活塞通大气，然后关泵，去掉漏斗，并在这一端塞入一小段玻璃棉，作好进气端和出气端标记。

装柱前在台秤上先称好空柱质量，装完后再称一次实柱质量，两者之差便是装填量。

(8) 老化处理

①把填充好的色谱柱的进口端（接小漏斗的一端）接入仪器的汽化室，另一端连接一小段细接管抵住玻璃棉后放空。

②通入载气、控制较低流速（ $10\sim 15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ）。开启色谱仪上总电源和柱室温度控制开关，调节柱室温度至 110°C 进行老化处理 $4\sim 8\text{h}$ 。然后接上检测器，并启动记录仪电源或色谱工作站，若记录的基线平直，说明老化处理完成，即可用于测定。

(9) 老化结束后，按 6.6.1.3 节实验步骤（5）的方法结束实验工作。

6.6.2.4 注意事项

(1) 载体在浸泡、清洗和涂渍过程中不可用玻璃棒搅拌。

(2) 挥发溶剂时，烘烤温度不宜过高，以免载体爆裂。烘干过程中要经常轻摇烧杯，溶剂挥发应缓慢进行，否则涂渍不均匀。

(3) 填充色谱柱时，不得敲打过猛，以免固定相破碎；填充后，若色谱柱内的固定相出现断层或间隙，则应重新装填。

6.6.2.5 数据处理

实验结束后，按下列格式填写实验记录：

色谱柱编号_____；制备日期_____；柱材_____；柱长_____；柱内径_____；

载体名称_____；筛目范围_____；载体用量_____mL_____g；

固定液名称_____；固定液用量_____g；溶剂名称_____溶剂用量_____mL；

载体涂渍方法_____；柱实际装填量_____g；液载比_____；

老化温度_____ $^{\circ}\text{C}$ ；时间_____h。

6.6.2.6 思考题

(1) 如何估计载体、固定液、溶剂的用量？

(2) 涂渍固定液时，为使载体和固定液混合均匀，可否采用强烈搅拌的方法？为什么？

(3) 色谱柱为什么要老化处理？

6.6.3 载气流速及柱温变化对分离度的影响

6.6.3.1 实验目的

- (1) 掌握用微量注射器进样的基本操作;
- (2) 学会使用色谱数据处理机;
- (3) 学会正确选择载气流速和柱温等操作条件;
- (4) 学会 TCD 的使用方法。

6.6.3.2 实验原理

理论塔板数 (n) 或有效理论塔板数 ($n_{\text{有效}}$) 是衡量柱效的重要指标, 从理论上讲, 理论塔板数越多, 柱效越高。但理论塔板数多到什么程度才能满足实际分离的要求呢? 一般可用分离度来衡量, 因为分离度是色谱柱总分离效能的量化指标。

分离度主要是针对两个相邻色谱峰而言的, 由式 (6-39) 可以看出, 分离度 R 是塔板数 (n)、选择性因子 (α) 的函数。因此, 可通过调整柱温、柱压和气液体积等因素来改变 n 或 α , 从而达到改善分离度的目的。

6.6.3.3 仪器与试剂

(1) 仪器

102-G 气相色谱仪或其它各种带热导检测器的气相色谱仪, 色谱数据处理机、色谱柱 SE-30 (80~100 目, $\Phi 4\text{mm} \times 2\text{m}$), 1 支 $1\mu\text{L}$ 微量注射器; 1 支 $5\mu\text{L}$ 微量注射器。

(2) 试剂

氢气; 乙醇、丙醇、丁醇标样及未知混合样。

6.6.3.4 实验内容与操作步骤

(1) 色谱仪的开机和调试。

- ① 打开载气, 确保载气流经热导检测器, 并调整流速为 $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- ② 打开汽化室、柱箱、检测器的控温装置, 将温度分别调节为 150°C , 100°C , 120°C ;
- ③ 打开桥流, 调至 100mA ;
- ④ 打开色谱数据处理机, 输入测量参数。

(2) 标准和未知试样的分析测定

- ① 仪器稳定后, 分别注入 $0.2\mu\text{L}$ 乙醇、丙醇、丁醇标准样品, 记录保留时间;
- ② 注入空气样品 $2\mu\text{L}$, 记录空气保留时间;
- ③ 注入 $1\mu\text{L}$ 未知样品, 记录保留时间和半峰宽;
- ④ 确定未知样品各个峰所代表的物质。

(3) 不同柱温下测定未知样品

柱温分别在 90℃, 110℃, 120℃, 130℃, 重复测定未知样品和空气的保留时间以及半峰宽, 流速依然为 40mL·min⁻¹。

(4) 在不同流速下测定未知样品

流速调整为 10, 20, 60, 80, 100mL·min⁻¹, 重复测量未知样品和空气的保留时间及半峰宽, 柱温恒定在 100℃。

(5) 结束工作

- ① 实验结束后, 关闭桥电流, 关闭加热系统, 关闭总电源, 关闭色谱数据处理机;
- ② 待柱温降至室温后关闭载气;
- ③ 清理仪器台面, 填写仪器使用记录。

6.6.3.5 注意事项

- (1) 改变柱温和流速后, 待仪器稳定后再进样;
- (2) 为了保证峰宽测量的准确, 应调整适当的峰宽参数;
- (3) 控制柱温的升温速率, 切忌过快, 以保持色谱柱的稳定性。

6.6.3.6 数据处理

- (1) 在给定的柱温和流速下, 分别用两种方式计算丙醇与乙醇, 丙醇与丁醇的分离度;
- (2) 计算改变柱温后丙醇和乙醇, 丙醇与丁醇的分离度;
- (3) 计算改变流速后丙醇和乙醇, 丙醇与丁醇的分离度;

6.6.3.7 思考题

- (1) 分离度是不是越高越好? 为什么?
- (2) 影响分离度的因素有哪些? 提高分离度的途径有哪些?
- (3) k 值的最佳范围是 2~5, 如何调节 k 值?
- (4) 在实验给定的条件下, 如果使丙醇与相邻两峰的分离度为 R=1.5, 所需的柱长是多少 (假设塔板高度为 H=10mm)?

6.6.4 丁醇异构体混合物的 GC 分析——归一化法定量

6.6.4.1 实验目的

- (1) 学会使用归一化法对样品进行定量测定;
- (2) 进一步熟练使用 TCD。

6.6.4.2 实验原理

邻苯二甲酸二壬酯是一种常用的具有中等极性的固定液，用它制备的 DNP 色谱柱对醇类有很好的选择性，特别是对四种丁醇异构化合物的分析，在一定的色谱操作条件下，四种丁醇异构化合物可完全分离（见图 6-39），而且分析时间短，一般只需几分钟。

6.6.4.3 仪器与试剂

（1）仪器

102-G 型气相色谱仪（或其他型号 GC）、色谱数据处理机、色谱柱（6.6.2 节制备的 DNP 柱）、氢气钢瓶、试剂瓶。

（2）试剂

异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正丁醇（A.R.）

6.6.4.4 实验内容与操作步骤

（1）准备工作

① 配制混合物试样

用一干燥且洁净的小瓶（青霉素瓶）称取 0.5g 叔丁醇、0.6g 仲丁醇、0.5g 异丁醇、0.5g 叔丁醇（称准至 0.001g），混合均匀、备用。

② 色谱仪的开机及参数设置

通入载气（H₂），检查气密性完好后，调节载气流量为 20~30mL·min⁻¹。打开色谱仪电源，设置实验条件如下：柱温 75℃，汽化室温度 160℃，热导检测器温度 80℃，桥电流 150mA，纸速 300mm/h，衰减比 1 : 1。打开色谱数据处理机。

（2）混合试样的分析

待仪器电路和气路系统达到平衡，基线平直后，用 1 μL 清洗过的微量注射器，吸取混合试样 0.6 μL 进样，分析测定，记录分析结果。

按上述方法再进样分析测定两次，记录分析结果。

（3）结束工作

实验完成后，清洗进样器，按 6.6.3.4 节的方法关机，并清理仪器台面，填写仪器使用记录。

6.6.4.5 注意事项

（1）如果峰信号超出量程以外，样品量可酌情减少，或者增加衰减比；

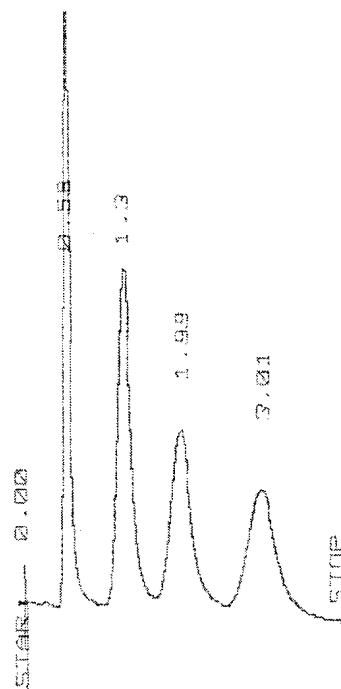


图 4-32 归一化法测丁醇异构混合物的分离谱图

0.58min—叔丁醇；1.30min—仲丁醇；
1.99min—异丁醇；3.01min—正丁醇。

(2) 若峰形过窄, 不易测量半峰宽, 可适当加快纸速;

(3) 如果用 N_2 作载气, 桥电流一般选用 100mA。

6.6.4.6 数据处理

(1) 记录实验条件。

(2) 将色谱图上测量出的各组分的峰高、半峰宽、计算的峰面积等填入下表。

组分	f'_m	h_i/mm				$W_{1/2}/\text{mm}$				A/mm^2	W_i
		1	2	3	平均值	1	2	3	平均值		
叔丁醇	0.98										
仲丁醇	0.97										
异丁醇	0.98										
伯丁醇	1.00										

(3) 按下式计算各组分的质量分数:

$$W_i = \frac{f'_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n f'_i \cdot A_i}$$

6.6.4.7 思考题

(1) 什么情况下可以采用峰高归一化法? 如何计算?

(2) 归一化法对进样量的准确性有无严格要求?

(3) 本实验用 DNP 柱分离伯、仲、叔、异丁醇时, 出峰顺序如何?

6.6.5 利用气-固色谱法分析 O_2 、 N_2 、CO 及 CH_4 混合气体

6.6.5.1 实验目的

(1) 加深理解气-固色谱法的原理和应用;

(2) 学会气体分析的一般实验方法。

6.6.5.2 实验原理

气相色谱是进行气体分析的有力手段。所谓气体是指在室温下呈气态的物质。例如永久性气体 (H_2 、 O_2 、 N_2 、CO、 CO_2 及水蒸气等), 烃类气体, 低沸点碳氧化合物, 含氮气体, 含氯气体, 惰性气体等。对这些气体样品的分析通常采用气-固色谱法。其基本原理是利用色谱柱中填充的固体吸附剂对样品中各组分吸附、脱附能力的不同, 从而使各组分得以分离。当样品量过大时, 峰形拖尾, 保留时间位移, 各组分之间的分离变差, 所以样品的进样量应尽可能的小, 这样方能保证固体吸附剂上气体样品的浓度随气相中样品的浓度的增加而线性增加, 使得吸附等温线为一直线。

6.6.5.3 仪器与试剂

(1) 仪器

102-G 气相色谱仪（或其它型号带 TCD 的气相色谱仪）；色谱柱：5A 分子筛（60~80 目， $\Phi 4\text{mm} \times 3\text{m}$ ）；氢气、皂膜流量计、 $1\ \mu\text{L}$ 微量注射器、六通阀进样器；

（2）试剂

O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 标准气，混合气样品。

6.6.5.4 实验内容与操作步骤

（1）准备工作

① 按 6.6.4.4 节的步骤（1）打开气相色谱仪，调节载气（ H_2 ）的流速约为 $40\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 设置并恒定柱温为 60°C ；热导检测器温度为 80°C ；汽化室温度为 80°C ；

② 打开热导检测器开关，调节桥流为 100mA ；

③ 打开色谱数据处理机，输入要求的各种参数。

（2）标样和试样的分析测定

① 吸附等温线的测定

A. 仪器稳定后，用微量注射器注入 $0.3\ \mu\text{L}\ \text{N}_2$ ，记录组分的保留时间和半峰宽；

B. 改变 N_2 进样量（分别用进样器注入 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, $1.0\ \mu\text{L}$ ，必要时可用六通阀进样器），记录各种进样量下色谱图上对应的 N_2 的保留时间和半峰宽；

② 标准样品的分析

分别注入 $0.3\ \mu\text{L}\ \text{O}_2$ 、 N_2 、 CO 及 CH_4 标准样品，记录保留时间和峰面积。

（3）混合试样的分析：

用微量注射器进 $1.0\ \mu\text{L}$ 混合气样品，记录下色谱图上各个色谱峰的保留时间和峰面积。

（4）结束工作

① 实验结束后首先关闭热导检测器桥电流的开关，然后关闭其它电源开关；

② 待柱温降至室温以后，关闭氢气钢瓶；

③ 清理实验台面，填写仪器使用记录。

6.6.5.5 注意事项

（1）先通载气，确保通过热导检测器后，方可打开桥流开关；

（2）在用注射器进样时，因进样器内有一定的压差，应注意安全使用注射器。

6.6.5.6 数据处理

（1）详细记录色谱分析的实验条件；

（2）做出吸附等温曲线，考察并讨论进样量对组分保留时间和半峰宽的影响；

（3）利用峰面积归一化法计算混合试样中 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 各组分的百分含量；

(4) 利用面积归一化法(不经校正)对 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 进行定量计算, 与 (3) 计算的结果进行比较并讨论.

6.6.5.7 思考题

- (1) 在气相色谱仪中有单气路和双气路之分, 二者各有什么特点?
- (2) 在分析永久性气体时常采用热导检测器, 这是为什么? 热导检测器的检测灵敏度与其桥电流的大小有什么关系吗? 具体实验桥电流的大小如何确定?
- (3) 在色谱分析中, 经常会出现色谱峰有不对称的现象, 除了进样量的影响之外, 还有什么其它的影响因素?

6.6.6 甲苯的气相色谱分析——内标法定量

6.6.6.1 实验目的

- (1) 学会用内标法对试样中待测组分进行定量;
- (2) 学会熟练使用 FID;
- (3) 学会测定峰高校正因子。

6.6.6.2 实验原理

DNP 柱 (使用邻苯二甲酸二壬酯作固定液) 是中等极性的色谱, 在一定的色谱操作条件下可对一些简单的苯系化合物进行完全的分离 (见图 6-40)。

6.6.6.3 仪器与试剂

(1) 仪器

102-G 气相色谱仪 (或其他型号)、色谱柱 (DNP 柱, $\Phi 4\text{mm} \times 2\text{m}$), 氢气、氮气钢瓶、空气压缩机、微量注射器 ($10\mu\text{L}$)、2 支 1mL 通用注射器、2 个试剂瓶

(2) 试剂

苯、甲苯 (GC 级)、甲苯试样 (C.P. 级或自制)

6.6.6.4 实验内容与操作步骤

(1) 准备工作

① 配制标准溶液

取一个干燥洁净带胶塞的试剂瓶 (青霉素瓶), 称其质量 (准确至 0.001g , 下同), 用医用注射器吸取 1mL GC 级甲苯注入小瓶内, 然后称量, 计算出甲苯质量; 再用另一支注射器取 0.2mL 苯 (GC 级) 注入瓶内, 再称量, 求出瓶内苯的质量, 摇匀备用。

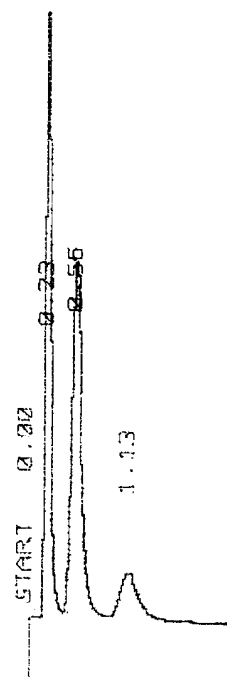


图 6-40 内标法测甲苯含量
分离谱图

0.23min—苯 (内标物); 0.56min
—甲苯; 1.13min—杂质

②配制甲苯试样溶液

另取一干燥洁净的试剂瓶，先称出瓶的质量，然后用注射器吸取 1mL 甲苯试样，注入瓶中，称出(瓶+甲苯)质量，再求出甲苯试样质量。然后再用注射器吸取 0.1mLGC 级的苯(内标物)，称量后计算出加入苯的质量，摇匀。

③仪器的开机

启动色谱仪，打开载气(N₂)钢瓶，调节流量为 20~30mL·min⁻¹，柱温设为 90~95℃，汽化室温度 120℃；打开色谱工作站，设置各种参数。

④FID 的点火

A. 打开空气钢瓶或空气压缩机的开关，调节流量为 500~600mL·min⁻¹，设置检测器温度 110℃；

B. 待检测器温度恒定至 110℃时，打开氢气钢瓶，将流量调至 80 mL·min⁻¹ 左右，点火(是否点燃可将不锈钢板手置于检测器上看是否有雾气，或点火时看基线有无大的信号输出)；

C. 点燃后，将氢气流量降至 20~30mL·min⁻¹。

(2) 标准溶液的分析

待基线稳定后抽洗微量注射器，注入 0.2~0.4 μL 标准溶液，分析测定，色谱图走完后记录样品名对应的文件名，打印出色谱图及分析测定结果。重复操作三次。

(3) 试样的分析

抽洗微量注射器，注入 0.2~0.4 μL 的甲苯试样溶液，分析测定，色谱图走完后记录样品名对应的文件名，打印出色谱图及分析测定结果。重复操作两次。

(4) 结束工作

① 实验结束后，清洗进样器；

② 关机

A. 先关闭氢气钢瓶总阀，回零后关减压阀，然后关闭 H₂ 稳压阀；

B. 关空气钢瓶(或空气压缩机开关)；

C. 关闭温度控制系统的加热开关；

D. 关色谱工作站；

E. 待温度降至室温时，关闭仪器总电源；

F. 关载气总阀及减压阀，关载气稳压阀。

③ 清理台面，填写仪器使用记录。

6.6.6.5 注意事项

- (1) 注射器使用前应先用丙酮或乙醚抽洗 5~6 次, 然后再用所要吸取的试液抽洗 5~6 次;
- (2) 氢气是一种危险气体, 使用过程中一定要按要求操作, 而且色谱实验室一定要有好的通风设备。

6.6.6.6 数据处理

- (1) 记录实验操作条件;
- (2) 从打印出的色谱分析结果上将苯、甲苯的峰高填入表中:

试剂及其步骤		h/mm				m/g
		1	2	3	平均值	
苯	标准溶液					
	试样溶液					
甲苯	标准溶液					
	试样溶液					

- (3) 根据标准溶液分析测定所得到的数据, 按下式计算出甲苯的峰高校正因子(以苯为标准物):

$$f'_{\text{甲苯}(h)} = \frac{m_i \cdot h_s}{m_s \cdot h_i}$$

- (4) 根据甲苯试样溶液分析测定所得到的数据, 按下式计算出样品中甲苯的含量(以苯为内标物):

$$W_{\text{甲苯}} = \frac{h_i}{h_s} \cdot \frac{m_s}{m_{\text{样}}} \cdot f'_{\text{甲苯}(h)}$$

式中 m_s 、 $m_{\text{样}}$ 分别代表内标物苯及样品溶液的质量; $f'_{\text{甲苯}(h)}$ 为苯作标准物的甲苯的峰高相对质量校正因子。

6.6.6.7 思考题

- (1) 内标法定量有哪些优点? 方法的关键是什么?
- (2) 本实验为什么可以采用峰高定量?

6.6.7 乙醇中水分的测定——外标法定量

6.6.7.1 实验目的

- (1) 学会配制水饱和苯溶液;
- (2) 学会绘制外标工作曲线;

(3) 学会利用外标法测定试样中被测组分含量。

6.6.7.2 实验原理

以 GDX 为固定相, 利用高分子多孔微球的弱极性和强憎水性可分析有机溶剂(醇类、酮类、醛类、烃类、氯代烃、酯类和部分氧化剂、还原剂)中的微量水分。其特点是水保留值小, 水峰陡而对称, 从而使水峰在一般有机溶剂峰之前流出。图 6-41 是用外标法测定乙醇中微量水的色谱图。

6.6.7.3 仪器与试剂

(1) 仪器

102—G 气相色谱仪(或其他型号)、色谱柱(GD×101)、60mL 分液漏斗(1 个)、微量进样注射器(10 μ L, 50 μ L 等)、氢气钢瓶、记录仪(或色谱数据处理机)。

(2) 试剂

苯(GC 级)、蒸馏水、乙醇试样

6.6.7.4 实验内容与操作步骤

(1) 准备工作

①制备水饱和苯溶液

将一定量 GC 级的苯置于分液漏斗中, 用同体积的蒸馏水振荡洗涤, 去掉水溶性物质, 如此洗涤次数不应小于 5 次。最后一次振荡均匀后连水一起装入容量瓶中备用。

②色谱仪的开机

先将色谱柱换成 GDX101(Φ 3mm×1m, 40~60 目), 然后按 6.6.4 节的方法开机, 设置各参数为: 柱温 100℃, 载气为 H₂, 流量 40mL·min⁻¹, 检测器为热导池, 桥电流 180mA, 汽化室温度为 200℃, 衰减比 1:1。

(2) 水饱和苯溶液的分析测定

待仪器调试至基线平直后, 抽洗微量注射器 5~10 次, 分别按 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 μ L 的进样量进样。记录样品名对应的文件名, 打印出色谱图和分析结果, 同时记录苯层温度。

重复进样两次。

(3) 乙醇试样的分析测定

在完全一致的操作条件下, 取 3.0 μ L 乙醇试样进样, 分析结束后, 打印出色谱图和分析结果。

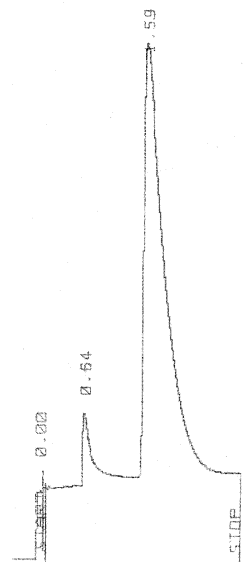


图 6-41 外标法测乙醇中水分的分离谱图

重复进样两次。

(4) 结束工作

实验结束后清洗进样器，并按 6.6.4.4 节方法正确关闭色谱仪和气源，同时清洗台面，填写仪器使用记录。

6.6.7.5 注意事项

(1) 水饱和苯溶液在每次开始使用前，都需要振荡 30s 以上，静止 2min 后，方可取苯层进样，同时用温度计准确量取苯层温度。

(2) 进样量要准确，进样速度要快，针尖在汽化室停留时间要短且统一，否则工作曲线线性较差。

(3) 取样以及整个分析过程中要尽量保证样品瓶的密封性，防止样品吸潮或挥发。

(4) 平行测定的水峰峰高相对偏差要小于 5%，否则实验应重做。

6.6.7.6 数据处理

(1) 记录实验条件；

(2) 记录苯层温度；

(3) 将水饱和苯溶液和试样中的水峰峰高填入下表：

进样量/ μL		水饱和苯溶液					试样
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	3.0
$h_{\text{水}}/\text{min}$	1						
	2						
	3						
	平均值						
含水量/ mg							

(4) 绘制标准工作曲线。

(5) 计算乙醇中水的含量。

6.6.7.7 思考题

(1) 分离有机物中的微量水分，为什么选有机高分子化合物为固定相？

(2) 单点校正法定量应如何进行？什么情况下适用？

(3) 你认为外标法定量操作关键是什么？

附：苯中饱和水溶解度

温度/ $^{\circ}\text{C}$	含水量/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	含水量/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	含水量/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	含水量/%
10	0.0440	17	0.0561	24	0.0696	31	0.0888
11	0.0457	18	0.0579	25	0.0716	32	0.0918
12	0.0474	19	0.0597	26	0.0745	33	0.0947
13	0.0491	20	0.0614	27	0.0773	34	0.0977
14	0.0508	21	0.0635	28	0.0802	35	0.1006
15	0.0525	22	0.0655	29	0.0830	36	0.1055
16	0.0543	23	0.0676	30	0.0859	37	0.1104

6.6.8 丙酮中微量水分的测定——标准加入法定量

6.6.8.1 实验目的

- (1) 学会配制外加水标准样
- (2) 学会用标准加入法测定试样中的待测组分。

6.6.8.2 实验原理

本实验以 GDX 为固定相，用标准加入法测定丙酮中的微量水。

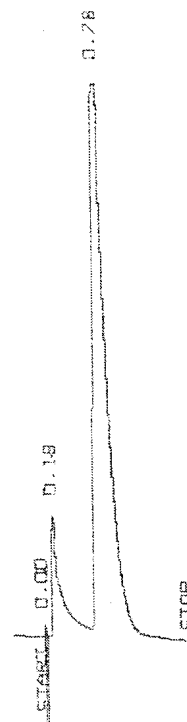
图 6-42 是标准加入法测定丙酮中水分的含量的色谱图

6.6.8.3 仪器与试剂

(1) 仪器

102-G 型气相色谱仪（或其它型号）、色谱柱（GDX101）、微量注射器（10 μ L）、10mL 容量瓶（2 个）、记录仪（色谱数据处理机）

(2) 试剂 丙酮试样、蒸馏水



6.6.8.4 实验内容与操作步骤

(1) 准备工作

①外加水标准溶液的制备

取一个干燥且洁净的 10mL 容量瓶，准确称其质量（称准至 0.0002g），然后用注射器加入 10~20 μ L 水，称取（瓶+水）的质量，计算出外加水的质量；再加入 6mL 丙酮试样，再次称量，并计算出丙酮样品的质量 m 。

②仪器的开机

正确开机，设置实验条件如下：固定相（同 6.6.7.4），柱温 100℃，载气为 H_2 ，流量为 40mL·min⁻¹，检测器为热导池，桥电流 180mA，汽化室温度 200℃，衰减比 1/1。

(2) 丙酮试样的分析测定

待基线平直后，用被测丙酮试样抽洗微量注射器后，抽取 3 μ L 丙酮试样进样，出峰后，记录水峰峰高。重复进样两次。

(3) 外加水标样的分析测定

严格控制在同一操作条件下，取 3 μ L 外加水标准溶液进样，出峰后，记录水峰峰高。重复进样两次。

(4) 结束工作

实验完成后，清洗进样器，按步骤关闭气相色谱仪和气源，并清理台面和填写仪器使用

图 4-42 标准加入法测
丙酮中水分的含量
0.18min—水；0.78min—丙酮

记录。

6.6.8.5 注意事项

- (1) 外加水标准溶液应当使用时现配；
- (2) 容量瓶洗净晾干后应置于干燥器中备用；
- (3) 平行测定时进样量要一致，进样速度要快，针尖在汽化室停留时间要短且统一。
- (4) 平行测定相对偏差应小于 5%，否则应重做。

6.6.8.6 数据处理

- (1) 记录实验条件

(2) 将样品水峰和外加水标准溶液水峰峰高填写在下表，并计算出外加水标样中外加水的质量 (m_s) 和样品质量 (m)。

项目	h _水 /mm				m/g
	1	2	3	平均值	
试样					
外加水标样					

- (3) 用下式计算丙酮中水分的含量

$$W(H_2O) = \frac{h_i \cdot m_s}{(h_s - h_i) \cdot m}$$

式中， h_i 为被测样品水峰峰高，mm； h_s 为外加水标准溶液中水峰峰高，mm； m_s 为外加水质量，g； m 为样品质量，g。

6.6.8.7 思考题

- (1) 标准加入法定量有哪些注意事项？
- (2) 标准加入法定量适合于何种情况？

6.6.9 程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成份

6.6.9.1 实验目的

- (1) 学会程序升温的操作方法；
- (2) 了解毛细管柱的功能、操作方法与应用；
- (3) 了解毛细管柱色谱法分析白酒的主要成份。

6.6.9.2 实验原理

程序升温是气相色谱分析中一项常用而且十分重要的技术。对于每一个欲分析的组分来说，都对应着一个最佳的柱温，但是当分析样品比较复杂，沸程很宽的时候，若使用同一柱温进行分离，其分离效果很差，因为低沸点的组分由于柱温太高，很早流出色谱柱，色谱峰

重叠在一起不易分开；高沸点的组分则因为柱温太低，很晚流出色谱柱，甚至不流出色谱柱，其结果是各组分的色谱峰疏密不均，有时还出现“怪峰”，给分析工作带来困难。因此，对于宽沸程多组分的混合物样品，必须采用程序升温来代替等温操作。程序升温的方式可分为线性升温和非线性升温，根据分析任务的具体情况，可通过实验来选择适宜的升温方式，以期达到比较理想的分离效果。白酒主要成份的分析便是用程序升温来进行的，图 6-43 显示了程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成份的分离谱图。

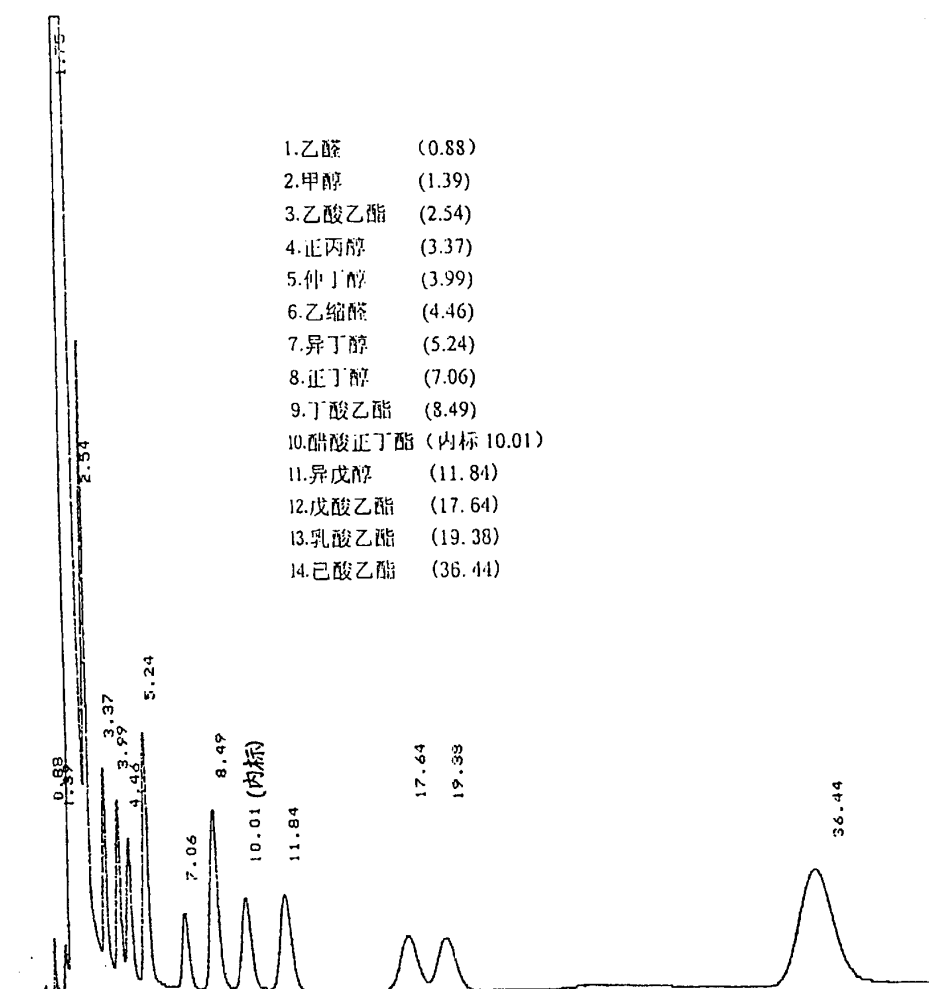


图 6-43 程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成份的分离谱图

6.6.9.3 仪器与试剂

(1) 仪器

GC900A 型气相色谱仪（或其它型号气相色谱仪），交联石英毛细管柱（冠醚+FFAP 30m × 0.25mm），微量注射器（1 μL）；

(2) 试剂

氢气、压缩空气、氮气；乙醛、甲醇、乙酸乙酯、正丙醇、仲丁醇、乙缩醛、异丁醇、正丁醇、丁酸乙酯、醋酸正丁酯（内标）、异戊醇、戊酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯（均为

GC 级)；市售白酒一瓶；

6.6.9.4 实验内容与操作步骤

(1) 标样和试样的配制

①标样(1~2%)的配制 分别吸取乙醛、甲醇、乙酸乙酯、正丙醇、仲丁醇、乙缩醛、异丁醇、正丁醇、丁酸乙酯、异戊醇、戊酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯各 2.00mL，用 60%乙醇（无甲醇）溶液定容至 100 mL；

②内标（2%）的配制 吸取醋酸正丁酯 2mL，用上述乙醇定容至 100mL；

③混合标样（带内标）的配制 分别吸取①标样 0.80mL 与②内标样 0.40mL，混合后用上述 60%乙醇溶液配成 25mL 混合标样。

④白酒试样的配制 取白酒试样 10mL，加入 2%内标 0.40mL，混合均匀。

(2) 气相色谱仪的开机

①通载气（N₂），调节流速 30mL·min⁻¹；调分流比为 1：100；

②设置柱温升温程序：初始温度为 50℃；50℃（6min） $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220℃；恒温在 220℃；

③汽化室温度为 250℃；

④打开色谱仪总电源和温度控制开关；

⑤通氢气和空气，流量分别为 50 mL·min⁻¹ 和 500 mL·min⁻¹；

⑥点火，检查氢火焰是否点燃；

⑦打开色谱工作站，输入测量参数，走基线。

(3) 标样的分析

待基线平直后，依次用微量注射器吸取乙醛、甲醇、乙酸乙酯、正丙醇、仲丁醇、乙缩醛、异丁醇、正丁醇、丁酸乙酯、异戊醇、戊酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯标样溶液 0.2 μL，进样分析，记录下样品名对应的文件名，打印出色谱图和分析结果；

(4) 白酒试样的分析

①用微量注射器吸取混合标样 0.2 μL，进样分析，记录下样品名对应的文件名，打印出色谱图和分析结果；重复两次；

②用微量注射器吸取白酒试样 0.2 μL，进样分析，记录下样品名对应的文件名，打印出色谱图和分析结果；重复两次。

(5) 结束工作

实验完成以后，在 220℃柱温下老化 2h 后，先关闭氢气，再关闭空气，然后关闭温度控制开关；待温度降至室温后关闭气相色谱仪总电源开关；最后关闭载气。

清理实验台面，填写仪器使用记录。

6.6.9.5 注意事项

- (1) 毛细管柱易碎，安装时要特别小心；
- (2) 不同型号的色谱柱，其色谱操作条件有所不同，应视具体情况作相应调整；
- (3) 进样量不宜太大。

6.6.9.6 数据处理

(1) 定性

测定酒样中各组份的保留时间，求出相对保留时间值 (r)，即各组份与标准物 (异戊醇) 的保留时间的比值 $\gamma_{iS} = t'_{R_i} / t'_{R_S}$ ，将酒样中各组份的相对保留值与标样的相对保留值进行比较定性。也可以在酒样中加入纯组份，使被测组份峰增大的方法来进一步证实和定性。

(2) 求相对校正因子

相对校正因子计算公式 $f'_i = \frac{A_S \cdot m_i}{A_i \cdot m_S}$ ， A_i ， A_S 分别为组份 i 和内标 S 的面积， m_i ， m_S 分别为组分 i 和内标 S 的质量。根据所测的实验数据计算出各个物质的相对校正因子。

(3) 计算酒样中各物质的质量浓度

计算公式为 $W(i) = \frac{h_i}{h_s} \cdot \frac{m_s}{m_{\text{样}}} \cdot f'_s$ ，式中 i 为酒样中各种物质， S 为内标物。

6.6.9.7 思考题

- (1) 白酒分析时为什么用 FID，而不用 TCD？
- (2) 程序升温的起始温度如何设置？升温速率如何设置？
- (3) 分流比如何调节？

本章主要符号

- A 峰面积(cm^2)；速率理论方程式中的涡流扩散项；
- A_i 组分 i 的峰面积 (cm^2)；
- A_S 标准物质的峰面积 (cm^2)；
- B 速率理论方程式中的分子扩散项；
- C 速率理论方程式中的传质阻力项；
- C_G 组分在气相中的浓度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)；
- C_L 组分在液相中的浓度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)；
- C_0 进样浓度
- c_1 记录器的灵敏度 ($\text{mV} \cdot \text{cm}^{-1}$)；
- c_2 记录纸速的倒数 ($\text{min} \cdot \text{cm}^{-1}$)；
- D 检测限 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)
- d_f 固定液液膜厚度 (μm)；

D_g 组分在气相中的扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ;
 D_L 组分在液相中的扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ;
 F_c 校正到柱平均压力及柱温下载气体积流量 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) ;

f'_M 相对摩尔校正因子;

f'_V 相对体积校正因子;

f'_m 相对质量校正因子;

H 理论塔板高度 (mm) ;

$H_{\text{有效}}$ 有效理论塔板高度 (mm) ;

h 峰高 (cm) ;

$h_{1/2}$ 半峰高 (cm) ;

I 保留指数;

I_0 基流;

K 分配系数;

k 容量因子, 分配比;

L 柱长 (m) ;

N 基线噪声 (mV) ;

n 理论塔板数;

$n_{\text{有效}}$ 有效理论塔板数;

p_i 柱进口处压力 (Pa) ;

p_0 柱出口处压力 (Pa) ;

p_w 水蒸气压 (Pa) ;

R 分离度;

γ_{iS} 相对保留值;

S 检测器灵敏度;

T 热力学温度 (K) ;

t_M 死时间 (min) ;

t_R 保留时间 (min) ;

t'_R 调整保留时间 (min) ;

u 载气线速度 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ;

$\bar{u}$ 载气平均线速 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ;

u_{opt} 载气最佳线速 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ;

V_G 柱内气相体积 (mL) ;

V_L 柱内液相体积 (mL) ;

V_M 死体积 (mL) ;

V_R 保留体积 (mL) ;

V'_R 调整调整保留体积 (mL) ;

W_b 峰宽 (cm 或 min) ;

$W_{1/2}$ 半峰宽 (cm 或 min) ;

α 选择性因子;

β 相比率;

γ 速率理论方程式中气体扩散路径的弯曲因子;

η 粘度。

本章要点

理论知识部分

(1) 有关名词术语

色谱分析法、气相色谱分析法、固定相、流动相、色谱图、色谱流出曲线、基线、基线噪声、色谱峰、峰高、峰面积、峰宽、半峰宽、保留值、保留时间、调整保留时间、死时间、保留体积、调整保留体积、死体积、载气平均流速、相对保留值、选择性因子、相比率、分配系数、载体、固定液、浓度型检测器、质量型检测器、检测器的灵敏度、检测器的检测限、检测器的响应时间、塔板理论、速率理论方程式、涡流扩散项、分子扩散项、传质阻力项、分离度、最佳载气流速、保留指数、相对质量校正因子、相对摩尔校正因子、相对体积校正因子、相对响应值、内标物、固相萃取。

(2) 基本原理

气相色谱的分类及分离原理;

气相色谱仪分析流程, 主要组成系统的结构、工作原理与日常维护, 气相色谱的应用;

气相色谱操作条件的选择 (填充柱和毛细管柱的制备方法; 固定相、固定液的要求, 分类及选择; 载体的选择和预处理、液载比的选择、载气的类型选择等);

定性依据和定性方法 (纯物质对照、文献值对照和联机定性等);

定量分析方法 (归一化法、内标法、标准加入法与外标法);

高压钢瓶、减压阀、稳压阀的使用维护知识;

转子流量计和皂膜流量计的使用知识;

空气压缩机的使用方法;

氢火焰离子化检测器的构造、检测原理、性能指标、操作条件的选择与日常维护保养;

热导检测器的构造、检测原理、性能指标、操作条件的选择与日常维护保养;

电子捕获检测器的构造、检测原理、性能指标、操作条件的选择与日常维护保养;

火焰光度检测器的构造、检测原理、性能指标、操作条件的选择与日常维护保养;

气相色谱仪的调试 (气路连接、检漏、柱温、气化室温度、检测器调试、记录仪或数据

处理机、色谱工作站的使用)。

操 作 技 能 部 分

气路系统的检漏方法、气化室与检测器的检漏方法；

色谱柱的制备方法（色谱柱的清洗、色谱柱的填充、色谱柱的老化、载体的表面处理、固定液的涂渍、溶剂的挥发）；

气相色谱仪的开机与关机操作；

进样方法（六通阀的进样；微量注射器的清洗、试样的抽洗、取样技术与进样技术）；

色谱数据处理机与色谱工作站的使用方法；

温度控制系统的调试方法；

检测器（TCD、FID）的调试方法；

气体高瓶、减压阀与稳压阀、针形阀与稳流阀的正确使用；

空气压缩机、真空泵的使用；

皂膜流量计与转子流量计的正确使用。

参考文献

- (1) 刘虎威编著，气相色谱方法及应用，化学工业出版社，2000 年；
- (2) 黄一石主编，仪器分析技术，化学工业出版社，2000 年；
- (3) 吴烈钧编著，气相色谱检测方法，化学工业出版社，2000 年；
- (4) 刘国詮、余兆楼编著，色谱柱技术，化学工业出版社，2000 年；
- (5) 汪正范编著，色谱定性与定量，化学工业出版社，2000 年；
- (6) 吴方迪编著，色谱仪器维护与故障排除，化学工业出版社，2001 年；
- (7) 王立、汪正范、牟世芬、丁晓静编著，色谱分析样品处理，化学工业出版社，2001 年；
- (8) 李浩春、卢佩章编著，气相色谱法，科学出版社，1993 年；
- (9) 陈培榕、邓勃主编，现代仪器分析实验与技术，清华大学出版社，1999 年；
- (10) 朱明华编，仪器分析，高等教育出版社，1993 年；
- (11) 张济新、孙海霖、朱明华编，仪器分析实验，高等教育出版社，1994 年；
- (12) 施荫玉、冯亚菲编，仪器分析解题指南与习题，高等教育出版社，1998 年；
- (13) 分析化学手册——第五分册，化学工业出版社，1999 年；
- (14) 浙江大学分析化学教研组，分析化学选择题填空题选集（第三册），高等教育出版社，1988 年；
- (15) 李宪昌编著，气相色谱分析指南，内蒙古人民出版社，1994 年；
- (16) 金鑫荣、孙科夫编，近代色谱原理与技术，华东理工大学出版社，1998 年。