

气相色谱仪操作说明书

目录

目录	1
第一章 气相色谱的基本理论	4
第一节 气相色谱法	4
气相色谱法原理	4
气相色谱法的一般流程	4
气相色谱法特点	5
气相色谱法常用术语及概念	5
第二节 气相色谱仪	6
典型的气相色谱仪	6
气相色谱仪的组成	6
第二章 Thermo 气相色谱仪硬件系统	16
第一节 自动进样器（用户可选项）	16
AS2000 自动进样器	16
AI/AS3000 自动进样器	18
Triplus 自动进样器	20
自动进样器维护	23
第二节 进样口	33
进样口系统	33
进样口类型	33
分流//不分流进样口简介	34
分流//不分流进样技术	37
分流//不分流进样口常见问题	41
分流//不分流进样口维护	41
其他进样口	47

PTV 进样口介绍	47
OCI 进样口介绍	49
HOT OC 进样口介绍	51
LVOCI 进样口介绍	51
GSV 进样口介绍	51
第三节 柱温箱和分析柱	52
柱温箱简介	52
分析柱安装和检查	53
正确使用配件	53
安装柱	54
检漏	56
手动检漏	56
做柱评价	57
做自动检漏	63
分析柱简介	64
柱分离指标	65
老化毛细管柱	67
柱温控制模式	68
色谱柱保存	69
使用毛细柱分析的注意事项	69
第四节 检测器	70
检测器基座	71
检测器工作气、尾吹气	72
配置检测器和尾吹气	72
辅助检测器	73
双 FPD 配置	74
第三个检测器基座	74
配置辅助检测器	74
检测器信号菜单	75
如何使用基线补偿	75
FID 检测器介绍	76
FID 安装	79

FID 维护.....	82
ECD 检测器介绍.....	85
ECD 安装.....	88
ECD 维护.....	92
NPD 检测器介绍.....	95
NPD 安装.....	97
NPD 使用与维护.....	100
FPD 检测器介绍.....	103
FPD 安装.....	107
FPD 维护.....	112
TCD 检测器介绍.....	114
TCD 维护.....	121
第三章 工作站软件 Chrom-card 介绍和使用.....	124
第一节 编辑方法.....	124
编辑分析方法.....	124
编辑仪器方法.....	133
编辑自动进样器方法.....	148
第二节 运行方法.....	150
打开方法文件.....	150
复制方法文件.....	151
编辑序列并运行.....	151
第三节 浏览数据.....	155
实时观察正在采集的谱图.....	155
浏览数据谱图（采集完成的）.....	156
色谱图叠加.....	157
第四章 气相色谱仪面板功能介绍.....	158
第五章 仪器维护和保养.....	160
附 1 毛细管柱的固定相、组成、极性和应用.....	169
附 2 常见色谱柱固定相的使用温度.....	171
附 3 热电公司的气相色谱柱以及操作温度.....	172
附 4 根据应用选择热电公司的气相色谱柱.....	174

第一章：气相色谱的基本理论

第一节 气相色谱法

气相色谱法原理：气相色谱的分离是基于色谱分离的原理进行的。由于样品各组分在流动相和固定相中的分配情况不同，一些组分与固定相作用较强，故较慢流出色谱柱，从而得以分离。

气相色谱法的一般流程：如图所示 GC 流程中，载气由高压气瓶供给，经压力调节器降压，经净化器脱水及净化，由稳压阀调至适宜的流量而进入色谱柱，经检测器流出色谱仪。待流量、温度及基线稳定后，即可进样。液态样品用微量注射器取样，由进样器注入，气态样品可用六通阀或注射器进样，样品被载气带入色谱柱。

样品中各组分在固定相与载气间分配，由于各组分在两相中的分配系数不等，它们将按分配系数大小的顺序依次被载气带出色谱柱。分配系数小的组分先流出；分配系数大的后流出。流出色谱柱的组分被载气带入检测器，检测器将各组分的浓度(或质量)的变化，转变为电压(或电流)的变化，电压(或电流)随时间的变化由记录器记录。

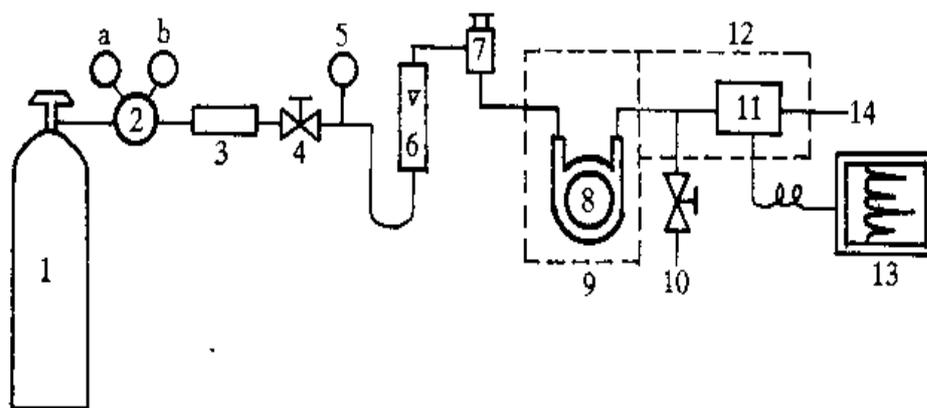


图 20-1 气相色谱仪示意图

1. 载气瓶 2. 压力调节器 (a. 瓶压, b. 输出压力) 3. 净化器 4. 稳压阀 5. 柱前压力表
6. 转子流量计 7. 进样器 8. 色谱柱 9. 色谱柱恒温箱 10. 馏分收集口 (柱后分流阀)
11. 检测器 12. 检测器恒温箱 13. 记录器 14. 尾气出口

气相色谱法的特点： 气相色谱法具有分离效能高、选择性好、灵敏度高、样品用量少、分析速度快（几秒至几十分钟）及应用广等优点。受样品蒸气压限制是其弱点，对于挥发性较差的液体、固体，需采用制备衍生物或裂解等方法，增加挥发性。据统计，能用气相色谱法直接分析的有机物约占全部有机物的 20%。

气相色谱法的一些常用术语及基本概念

- 1、相、固定相和流动相：一个体系中的某一均匀部分称为相；在色谱分离过程中，固定不动的一相称为固定相；通过或沿着固定相移动的流体称为流动相。
- 2、色谱峰：物质通过色谱柱进到鉴定器后，记录器上出现的一个个曲线称为色谱峰。正常色谱峰为对称形正态分布曲线，曲线有最高点，以此点的横坐标为中心，曲线对称地向两侧快速、单调下降；不正常色谱峰有两种：拖尾峰及前延峰。前沿陡峭，后沿拖尾的不对称色谱峰称为拖尾峰，前沿平缓，后沿陡峭的不对称色谱峰称为前延峰。
- 3、基线：在色谱操作条件下，没有被测组分通过鉴定器时，记录器所记录的检测器噪声随时间变化图线称为基线。
- 4、基线漂移：指基线随时间定向的缓慢变化。
- 5、峰高与半峰宽：由色谱峰的浓度极大点向时间座标引垂线与基线相交点间的高度称为峰高，一般以 h 表示。色谱峰高一半处的宽为半峰宽，一般以 $W_{1/2}$ 表示。
- 5、峰面积：流出曲线（色谱峰）与基线构成之面积称峰面积，用 A 表示。
- 6、死时间、保留时间及校正保留时间：从进样到惰性气体峰出现极大值的时间称为死时间，以 t_m 表示。从进样到出现色谱峰最高值所需的时间称保留时间，以 t_r 表示。保留时间与死时间之差称校正保留时间，以 t_r' 表示， $t_r' = t_r - t_m$ 。
- 7、死体积，保留体积与校正保留体积：死时间与载气平均流速的乘积称为死体积，以 V_m 表示，载气平均流速以 F_c 表示， $V_m = t_m F_c$ 。保留时间与载气平均流速的乘积称保留体积，以 V_r 表示， $V_r = t_r F_c$ 。保留体积与死体积之差称校正保留体积，以 V_r' 表示， $V_r' = V_r - V_m$ 。
- 8、保留值与相对保留值：保留值是表示试样中各组分在色谱柱中的停留时间的数值，通常用时间或用将组分带出色谱柱所需载气的体积来表示。以一种物质作为标准，而求出其他物质的保留值对此标准物的比值，称为相对保留值。
- 9、仪器噪音：基线的不稳定程度称噪音。
- 10、基流：氢焰色谱，在没有进样时，仪器本身存在的基始电流（底电流），简称基流

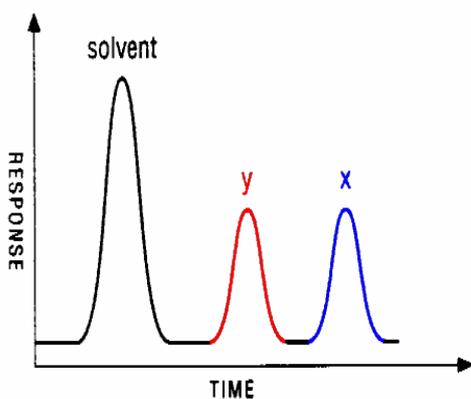


图 1-2 气相色谱流出峰图示意图

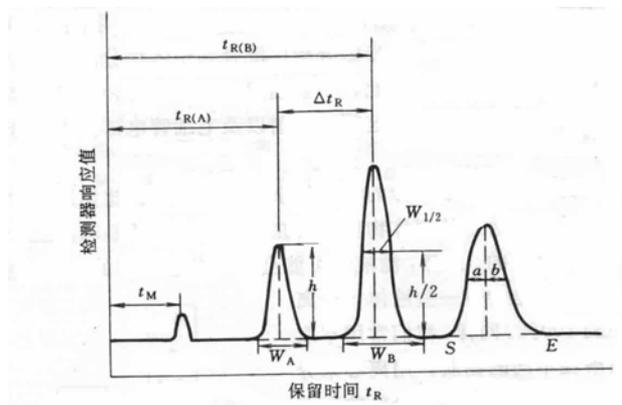


图 1-3 气相色谱相关参数

第二节 气相色谱仪

典型的气相色谱仪：具有稳定流量的载气，将气化的样品由气化室带入色谱柱，在色谱柱中不同组分得以分离，并先后从色谱柱中流出，经过检测器和记录器，这些被分开的组分成为一个一个的色谱峰。

色谱柱及检测器是气相色谱仪的两个主要组成部分。现代气相色谱仪都应用计算机和相应的色谱软件，具有处理数据及控制实验条件等功能

气相色谱仪的组成：

1. 气路系统（包括气源和流量的调节与测量元件等）
2. 进样系统（包括进样装置和气化室两部分）
3. 分离系统（主要是色谱柱）
4. 检测系统（各种检测器）
5. 数据采集、处理和控制系统（包括检测器和记录器）
6. 辅助系统（包括温控系统、阀系统、数据处理系统等）

a、气相色谱仪—载气系统

载气通常为氮、氢和氦气，由高压气瓶供给。要求高纯气体，至少99.999%，由高压气瓶出来的载气需经过装有活性炭或分子筛的净化器，以除去载气中的水、氧等有害杂质。由于载气流速的变化会引起保留时间和检测灵敏度的变化，因此，一般采用稳压阀、稳流阀或自动流量控制装置，以确保流量恒定。载气气路有单柱单气路和双柱双气路两种。前者比较简单，后者可以补偿因固定液流失、温度被动所造成的影响，因而基线比较稳定。ThermoFinnigan Trace 2000 气相色谱气路采用DPFC(数字式压力流量控制系统)可以对压力和气体流量精确控制，使分析结果具有极高的重现性。

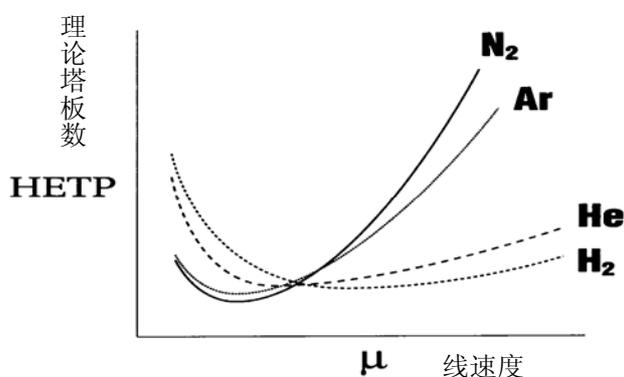


图 1-4 载气的线速度与柱效的关系

常用毛细管柱的最佳载气流量

载气	毛细管内径 (微米)					
	250		320		530	
	ml/min	cm/min	ml/min	cm/min	ml/min	cm/min
He	1.0	35	1.7	35	6	35
H2	1.6	50	2.6	50	7.5	50
N2	0.4	14	0.5	11	0.9	7

b、气相色谱仪—进样系统

进样系统包括进样装置和气化室。气体样品可以用注射针进样，也可以用定量阀进样。液体样品用微量注射器进样。固体样品则要溶解后用微量注射器进样。样品进入气化室后瞬间被气化，然后随载气进入色谱柱。根据分析样品的不同，气化室温度可以在 50 — 400℃ 范围内任意设定。通常，气化室的温度要比样品分离分析使用的最高柱温高 10 — 50℃ 以保证样品全部气化。进样量和进样速度会影响色谱柱效率。进样量过大造成色谱柱超负荷，进样速度慢会使色谱峰加宽，影响分离效果。热电公司的气相色谱进样口可提供分流/不分流进样、程序升温进样和冷柱头进样、大体积进样等多种进样方式，分别可连接填充柱、毛细管柱及大口径柱应用。

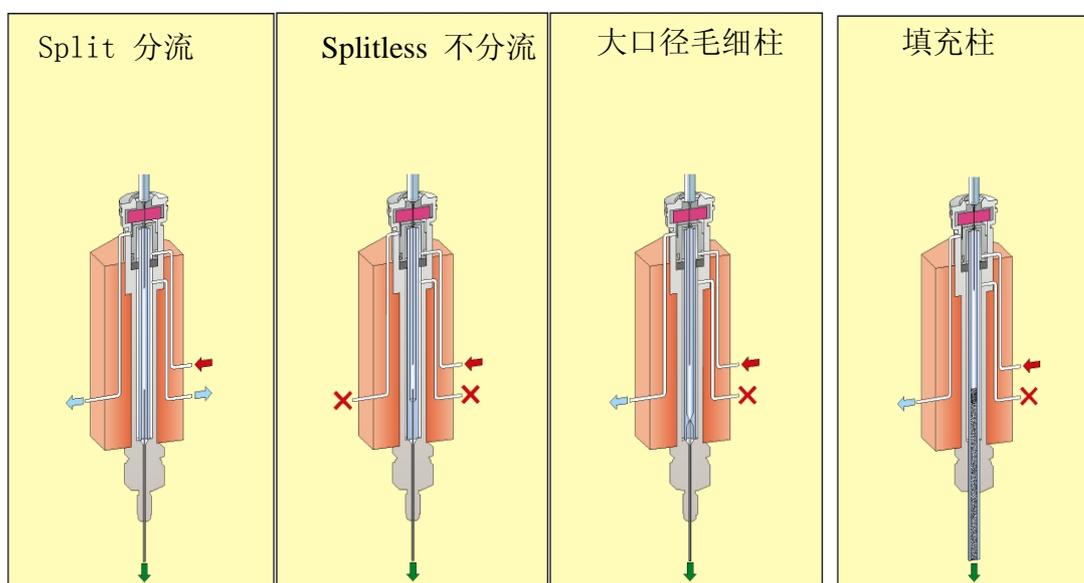


图 1-5 气相色谱的进样口

c、气相色谱仪—分离系统

气相色谱的分离是在色谱柱上实现和完成的。色谱柱用来分离混合物中的组分。各组分进入色谱柱时，是一个均匀的混合物。当他们通过柱子时，某些组分与色谱柱内的固定相亲合力强于其他物质，从而保留时间比其他组分更长。组分的分离就是根据各组分与柱内固定相的不同相互作用。与柱内固定相相互作用最小的组分最先流出，与柱内固定相相互作用最大的组分最后流出

① 分离是如何发生的：色谱是一种分离方法，物质在流动相和固定相之间进行分配。

由于各种物质在固定相中的保留能力不同而形成不同的流出时间以达到分离。

注：在气相色谱中，有流动相即载气，以及固定相即柱材料。固定相可以是固态的也可以是液态的（一般是粘稠的液体如聚合物）

②色谱柱类型：

有许多不同种类的柱子可供选择（注：要根据分离的组分种类选择柱子类型）

GC 用色谱柱按照柱管种类可分为填充柱和毛细管柱，按照分离的机理又可分为气-液分配色谱和气-固吸附色谱。

1. 填充柱。传统的气相色谱柱是带有固体填充物的金属或是玻璃管。长度：0.5-5m(多用 2m 的)，外径 2-4mm，填料 5%-10%的液相(硅藻土担体)，液相种类多，理论塔板数不太高，根据需要进行选择

2. 毛细管柱。毛细柱要注明四要素：固定液、长度、内径和膜厚，长度 15、30m（有时 60m），内径 0.1、0.22、0.32mm，材质为 熔融石英玻璃(惰性、弹性)，液相种类少 CBP-1, 5, 10, 20 理论塔板数高(10 万以上)，液相的种类不是太重要

目前使用广泛的为熔融石英玻璃毛细管柱，毛细管色谱柱由毛细管身和固定相组成。又分为三种：

壁涂开管柱 WCOT: Wall Coated Open Tubular column

载体涂渍开管柱 SCOT: Support Coated Open Tubular column

多孔层开管柱 PLOT(气-固色谱): Porous Layer Open Tubular column，就是在管壁表面粘合很薄一层的小颗粒物质 PLOT 柱的保留性能非常突出，用它可以进行那些常规固定相做不到的分析分离。对于那些要求在低于室温的条件下，使用聚硅氧烷或聚乙二醇固定相进行的分析分离，PLOT 柱在室温或高于室温的状态下就可以轻易完成。烃类和硫化物气体、惰性和永久性气体以及低沸点溶剂等都是常用 PLOT 柱进行分析分离的化合物。气固色谱法占整个气相色谱分析应用得 10%左右。

	流动相	固定相
气固色谱 (GSC)	气态	固态
气液色谱 (GLC)	气态	液态

气-固色谱采用的填充剂为固体吸附剂如硅胶、三氧化二铝，分子筛和高分子多孔微球

气-液色谱采用的填充剂为载体+固定液，在填充柱中，液体固定相附着在固体支撑物

上，然后填充在柱子中；在毛细管柱中，液体固定相附着在柱子内壁上。气液色谱法占整个气相色谱分析应用得 90% 左右。气-液色谱固定液有角鲨烷—标准的非极性固定液（分离烷烃、芳烃等烃类化合物），硅氧烷类—甲基硅氧烷（弱极性）、苯基硅氧烷（极性稍强）、氟烷基硅氧烷（中等极性）、氰基硅氧烷（强极性），醇类—聚乙二醇（PEG-20M——2500C），酯类——丁二酸二乙二醇聚酯（PDEGS 或 DEGS）。

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

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

b、分离非极性化合物，应用非极性固定液，样品各组分与固定液分子间作用力是色散力，没有特殊选择性，这时各组分按沸点顺序出峰，沸点低的先出峰。对于沸点相近的异构物的分离，效率很低；

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

d、对于能形成氢键的样品。如醇、酚、胺和水的分离，一般选择极性或氢键型的固定液，这时依组分和固定液分子间形成氢键能力大小进行分离。“相似相容性原则”是选择固定液的一般原则，有时利用现有的固定液不能达到满意的分离结果时，往往采用“混合固定液”，应用两种或两种以上性质各不相同的，按适合比例混合的固定液，使分离有比较满意的选择性，又不致使分析时间延长。然而，在实际工作中选择固定液往往是参考资料或文献介绍的实例来选用固定液的。

固定相流失——

所有的色谱柱都有固定相流失的现象。这是由于固定相的正常降解而产生的被洗脱物质。固定相流失会随着温度的升高加剧。我们可以通过流失曲线图清楚地看到这种变化。一般我们会在程序升温的条件下做一次空白试验，温度要升至色谱柱的温度上限，并持续该温度 10—15 分钟，这样就可以得到该色谱柱的正常流失曲线图。随着色谱柱的使用，柱流失会不断地升高。色谱柱暴露于有氧环境(空气)中和 / 或者持续在等于或接近色谱柱的上限温度条件下被使用，都会加速色谱柱的流失。柱流失突然或快速的升高则可能是色谱柱有损坏或 GC 系统有问题出现。而持续在高于色谱柱上限温度下操作使用，持续使色谱柱暴露于有氧环境中(通常由于泄漏)，或者不断分析的样品中有破坏性物质，这些都可能是问题的原因。

色谱柱温度极限——

一根色谱柱通常有两个温度极限，温度下限和温度上限。如果在低于温度下限的条件下实验，得到的色谱峰又圆又宽(柱效降低)。但是色谱柱并不会受到什么损坏。这样并不能发挥色谱柱的正常功能。在达到上限温度或者高于下限温度时，得到的色谱峰会有明显的好转。

温度上限一般有两个固定的数值。较低的是恒温极限，在该温度下色谱柱可以正常地使用，柱流失的寿命不会受到影响。较高的数值是程序升温极限，在此温度下色谱柱使用时间如果在 10—15 分钟内，色谱柱的流失和寿命不会受到太大的影响。但如果持续时间过长，则会增加色谱柱的流失，缩短色谱柱的寿命，固定相和熔融石英管的惰性都有可能被破坏。

色谱柱容量——

色谱柱容量是指色谱柱对一种溶质可容纳的最大量值，一旦超过此数值，该溶质的色谱峰就会发生畸变，也就是说该溶质超载。超载的色谱峰并不均衡而且沿固定方向变化。一般我们称之为“鲨鳍”峰。PLOT 柱超载表现为色谱峰的拖尾。不过以上种种情况对色谱柱本身没有什么影响。

柱容量与固定相的极性、膜的厚度、柱内径和溶质保留度等有关。如果色谱柱对一种溶质的容量很高，则表明该溶质与固定相的极性很相似(相似相溶)。例如，一根极性柱对极性化合物的容量一定大于对非极性化合物的容量；厚膜和大口径的色谱柱，其相对柱容量也会较高；而溶质的保留度增加会使柱容量降低；如果两种溶质极性类似，后出峰的化合物更容易发生超载现象。

mm	μ m	ng
0.10	0.05-0.25	5-25
0.20	0.1-0.5	20-100
0.32	0.25-5.0	80-1500
0.53	1.0-8.0	530-4200

d、气相色谱仪—检测系统

热电公司的检测系统有 NPD(氮磷检测器), ECD (电子俘获检测器)、FID(氢火焰离子化检测器)、FPD(火焰光度检测器)、TCD(热导检测器)等常规检测器, 还有 PID(光离子化检测器)专门用于含苯环如多环芳烃类化合物分析以及 PDD(脉冲放电检测器)专门用于高纯气体中杂质的分析等专用检测器

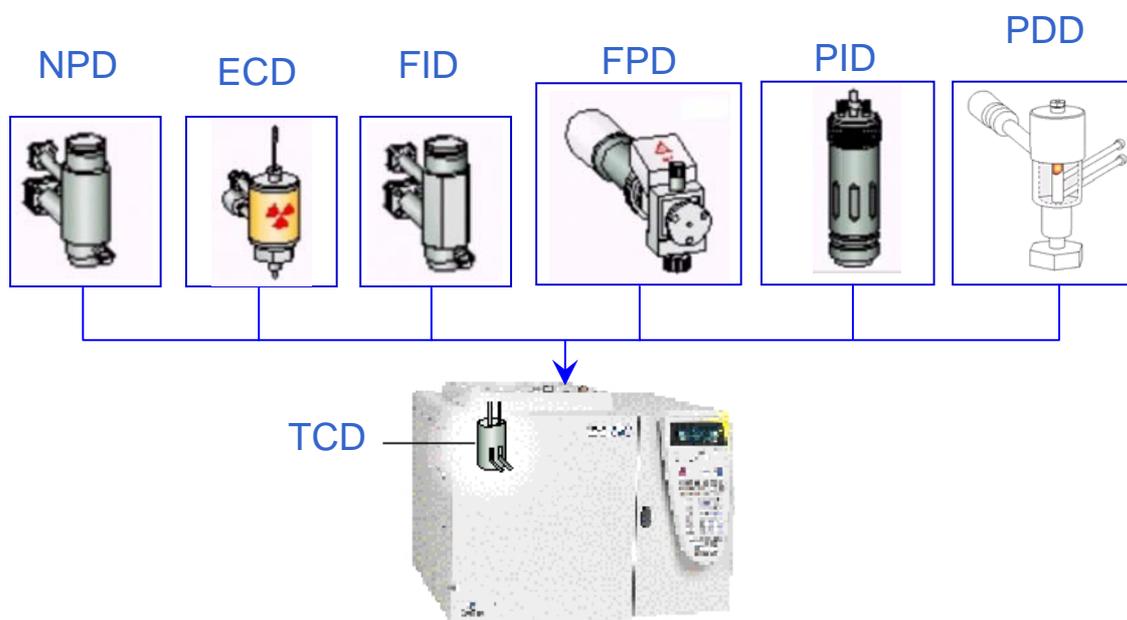


图 1-6 ThermoFinnigan 气相色谱检测器

① TCD 热导检测器

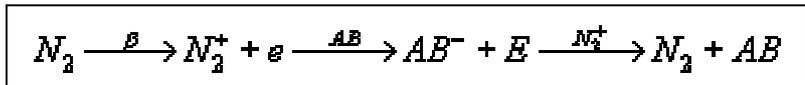
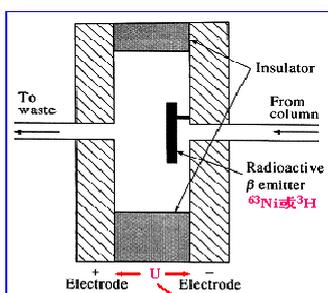
(Thermal conductivity detector, 简称 TCD), 是应用比较多的检测器, 不论对有机物还是无机气体都有响应。热导检测器由热导池池体和热敏元件组成。热敏元件是两根电阻值完全相同的金属丝(钨丝或白金丝), 作为两个臂接入惠斯顿电桥中, 由恒定的电流加热。如果热导池只有载气通过, 载气从两个热敏元件带走的热量相同, 两个热敏元件的温度变化是相同的, 其电阻值变化也相同, 电桥处于平衡状态。如果样品混在载气中通过测量池, 由于样品气和载气热导系数不同, 两边带走的热量不相等, 热敏元件的温度和阻值也就不同, 从而使得电桥失去平衡, 记录器上就有信号产生。这种检测器是一种通用型检测器。被测物质与载气的热导系数相差愈大, 灵敏度也就愈高。此外, 载气流量和热丝温度对灵敏度也有较大的影响。热丝工作电流增加一倍可使灵敏度提高3—7倍, 但是热丝电流过高会造成基线不稳和缩短热丝的寿命。热导检测器结构简单、稳定性好, 对有机物和无机气体都能进行分析, 其缺点是灵敏度低。

② FID 氢火焰离子化检测器

氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector, FID) 简称氢焰检测器。它的主要部件是一个用不锈钢制成的离子室。离子室由收集极、极化极(发射极)、气体入口及火焰喷嘴组成。在离子室下部, 氢气与载气混合后通过喷嘴, 再与空气混合点火燃烧, 形成氢火焰。无样品时两极间离子很少, 当有机物进入火焰时, 发生离子化反应, 生成许多离子。在火焰上方收集极和极化极所形成的静电场作用下, 离子流向收集极形成离子流。离子流经放大、记录即得色谱峰。有机物在氢火焰中离子化反应的过程如下: 当氢和空气燃烧时, 进入火焰的有机物发生高温裂解和氧化反应生成自由基, 自由基又与氧作用产生离子。在外加电压作用下, 这些离子形成离子流, 经放大后被记录下来。所产生的离子数与单位时间内进入火焰的碳原子质量数有关, 因此, 氢焰检测器是一种质量型检测器。这种检测器对绝大多数有机物都有响应, 其灵敏度比热导检测器要高几个数量级, 易进行痕量有机物分析。其缺点是不能检测惰性气体、空气、水、CO, CO₂、NO、SO₂及H₂S等。

③ ECD 电子捕获检测器

电子捕获检测器是一种选择性很强的检测器，它只对含有电负性元素的组分产生响应，因此，这种检测器适于分析含有卤素、硫、磷、氮、氧等元素的物质。在电子捕获检测器内一端有一个β放射源作为负极，另一端有一正极。两极间加适当电压。当载气(N₂)进入检测器时，受β射线的辐照发生电离，生成的正离子和电子分别向负极和正极移动，形成恒定的基流。含有电负性元素的样品AB进入检测器后，就会捕获电子而生成稳定的负离子，生成的负离子又与载气正离子复合。结果导致基流下降。因此，样品经过检测器，会产生一系列的倒峰。电子捕获检测器是常用的检测器之一，其灵敏度高，选择性好。



④ NPD 氮磷检测器

氮磷检测器也叫热离子检测器(TID)。NPD 的结构与 FID 类似，只是在 H₂-Air 焰中燃烧的低温热气再被一硅酸铷电热头加热至 600~800℃，从而使含有 N 或 P 的化合物产生更多的离子。

NPD 的特点：

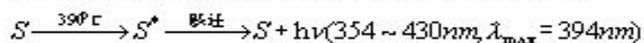
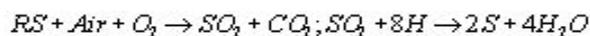
- 1) 对含 N、P 化合物的具有选择性：对 P 的响应是对 N 的响应的 10 倍，是对 C 原子的 10⁴-10⁴ 倍。
- 2) 灵敏度高：与 FID 对 P、N 的检测灵敏度相比，NPD 分别是 FID 的 500 倍（对 P）；50 倍（对 N）。

⑤ FPD 火焰光度检测器

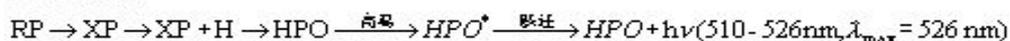
由喷嘴 + 滤光片 + 光电管三部分组成。结构上一般分为燃烧和光电两部分；前者为火焰燃烧室，与 FID 相似，后者由滤光片和光电倍增管等组成。其工作原理为：组分在富氢（ $H_2 : O_2 > 3$ ）的火焰中燃烧时组分不同程度地变为碎片或原子，其外层电子由于互相碰撞而被激发，当电子由激发态返回低能态或基态时，发射出特征波长的光谱，这种特征的光谱通过经选择的干涉滤光片测量（含有磷、硫、硼、氮、卤素等的化合物均能产生这种光谱）。如硫在火焰中产生 350-430nm 的光谱，磷产生 480-600nm 的光谱。

含 S、P 化合物在氢焰中的变化过程如下：

含S化合物



含P化合物



工作条件：通入的氢气量必须多于通常燃烧所需要的氢气量，即在富氢情况下燃烧得到火焰。

性能与应用：FPD为质量型选择性检测器，主要用于测定含硫、含磷化合物，其信号比碳氢化合物几乎高一万倍。广泛应用于石油产品中微量硫化合物及农药中有机磷化合物的分析。

第二章 Thermo气相色谱仪硬件系统

第一节 自动进样器（用户可选项）

Thermo公司的液体自动进样器有以下几种型号：
AS2000自动进样器



图2-1：AS2000自动进样器

AS2000结构:

A、取样单元:

a. 样品托盘 (sample tray) : 带有样品瓶位置编号的圆形盘式结构.

有四种不同的结构

1、适合于1ml, 1.2ml或者 2.5 mL样品瓶的标准90位盘

2、适合于1ml, 1.2ml或者 2.5 mL样品瓶的90位盘 (双45)。此盘90个位置从1到45指定编号 (2部分)。此盘必须在双分流/不分流进样口高生产率模式下使用。

3、适合于10ml样品瓶的32位盘 (AS2000右)

4、适合于10ml样品瓶的32位盘 (AS2000左)

b. 旋转进样塔: 由垂直可移动的方形盒构成, 自动进样针装在里面。它主要的功能是抽取样品, 注射样品, 清洗进样针。

c. 自动进样针的安装支架: 它是安装自动进样针的可活动的滑槽组成。

d. 洗液和废液盘: 由弧形盘组成。它由四个10ml清洁溶剂瓶和一个50ml瓶 (用来收集用过的清洗溶剂废液) 组成。

B、控制器: 在用户和取样单元间提供一个界面。它的主要功能是:

1、监视和控制取样单元

2、保存和管理分析方法

3、通过相应的电位计控制马达 (在取样单元的方形盒内) 的位置

AI/AS3000自动进样器

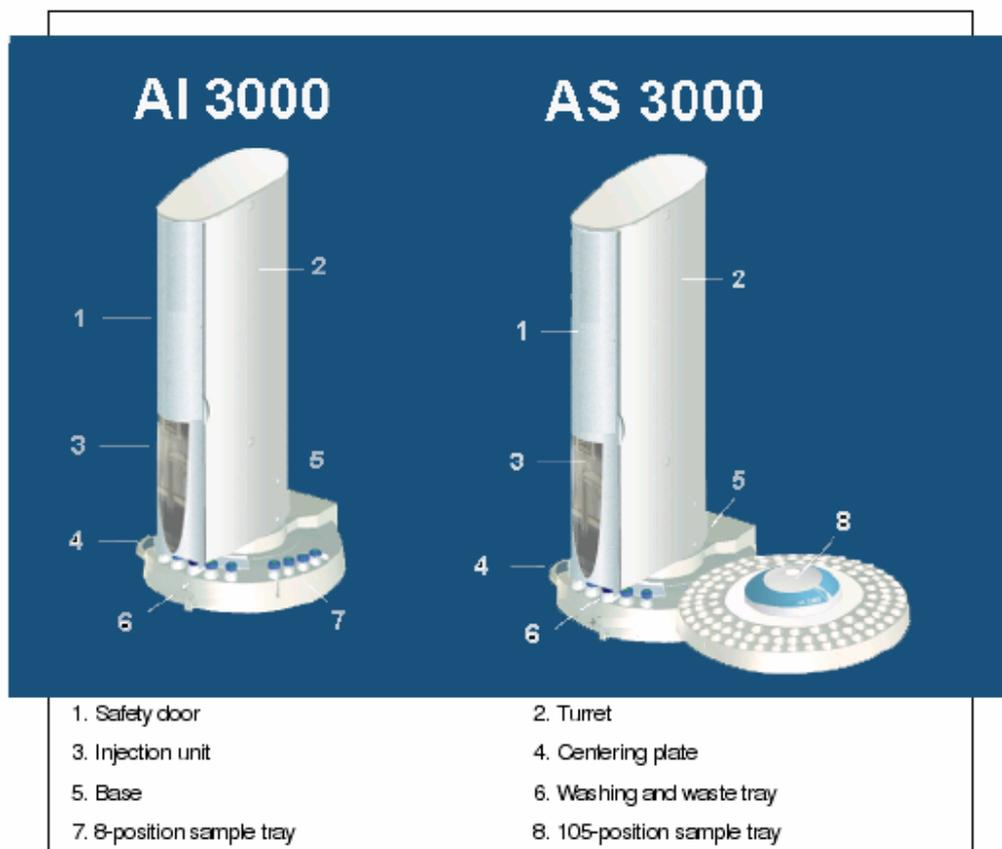


图2-2: AI/AS3000自动进样器

AI/AS3000和AS2000基本相同主要分成两个大部分，一部分为取样单元，另一部分为人机界面。

AI/AS3000结构

A、取样单元：

- a. 基座：主要是用来支撑取样单元的各个部件。
- b. 进样塔：它是由可以移动的，并且可以安装自动进样针的结构构成。它的主要功能是：抽取样品，注射样品，清洗进样针。塔本身还有一个非常安全的门，允许拆装进样针。
- c. 自动进样针的安装支架：它在可移动的进样塔内，由安装自动进样针的可移动的滑

槽组成。

d. 洗液和废液盘：它由四个10ml洗针的溶剂瓶和一个50ml用来收集用过的清洁溶剂的废液瓶组成。

f. 中心板：为取样器确定弧形的中心点

e. 样品托盘：用来放样品瓶，为了方便于确认样品，每个位置都赋予了一个编号。

自动进样器 AI 3000

样品瓶有8个位置

自动进样器AS 3000

一个带有105个样品瓶位置的可移动的圆盘安放在支撑盘上。

g. 进样器支架：也就是一个支撑基座，用来使自动进样器安装在气相上。

B、用户界面

AI/AS3000的功能可以通过用户界面控制：

- 1、有专门的软件作为计算机的数据处理系统
- 2、气相的键盘

Triplus 自动进样器

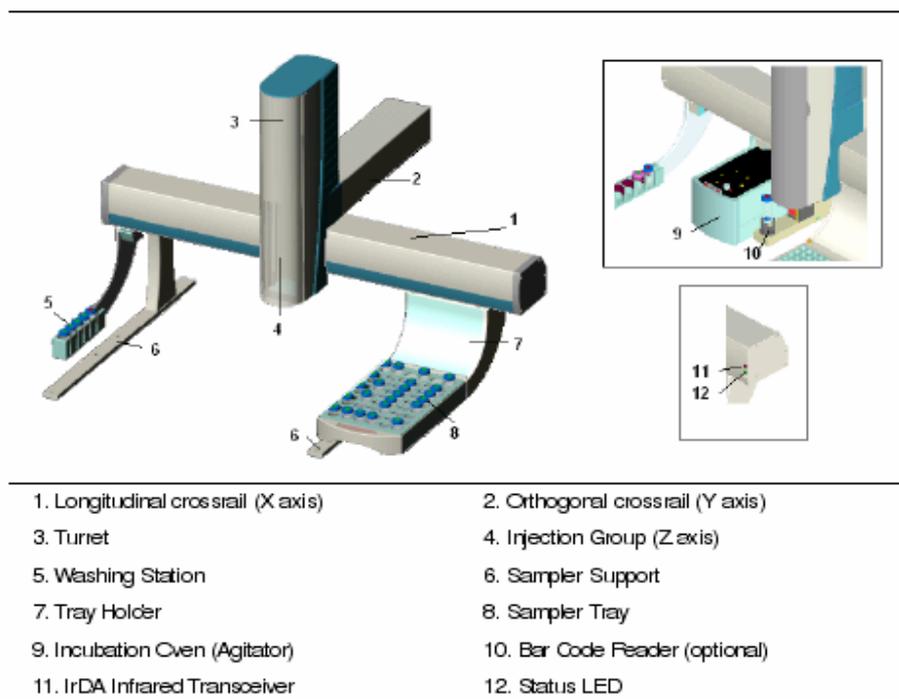


图2-3: Triplus 自动进样器

Triplus进样器如图所示，是以X, Y和Z轴作为取样系统的基础，一系列的其他部件安装在基座体上，一些部件是根据分析者分析的需要而选择的。

Triplus进样器有液体进样器配置 (AS), 顶空进样器配置 (HS) 和固相微萃取 (SPME) 三种。

Triplus进样器基本结构

A、取样单元

取样单元包括以下几部分：

a、取样器支架：它是将取样器安装在气相上的一个支撑基座。

导轨 (X和Y轴)

取样器拥有两条滑道，这两条滑道是整个自动进样器的根基。

横向导轨 (X轴)

代表了系统的X轴，是取样器的轴承结构。

垂直导轨 (Y轴)

代表了系统的Y轴，它沿着纵向导轨滑动，控制塔的移动。

b、塔

它是一个垂直的结构固定在垂直导轨上以便控制它的活动。它的内部有进样装置，而且能够完成进样器必要的三个功能，塔还安装了一个安全门，注射器可以任意取出。
进样装置（Z轴）

它代表了系统的Z轴，位于塔的内部。它由一个可安装注射器的活动支架构成。

c、洗液装置

它由两个或者四个溶剂瓶和一个废液瓶构成。

d、样品盘

样品盘是一个专用盘，它紧紧钩在X轴上。

盘上有样品瓶的位置并且每个位置都有确定的编号。

样品盘有以下两种：

1、54位样品盘

2、150位样品盘

（Triplus进样器可以安装两个样品盘）

e、加热箱（搅拌器）

它是 TriPlus HS 顶空进样器的主要部件。

为了在顶空进样分析中获得良好的重复数据，精确的温度调节装置是最重要的。可利用放在加热箱中的样品瓶的精确温度控制器来确保这一条件。在加热过程中配有小马达的加热箱可以振荡样品。当使用多次顶空萃取技术时，一个适当的装置可以安装在加热箱上盖的指定位置。

f、压力调节器

这个装置在加热箱的后面，它能够调节冲洗气冲洗注射针。当使用多次顶空萃取技术时，压力调节器控制所用气体流量从而为样品瓶增压同时冲洗注射器。

B、任选部件

以下是任选部件：

a、第二个样品盘

可以增加分析的样品数量

b、多次顶空萃取装置（MHE）

当使用多次顶空萃取技术时多次顶空萃取装置(MHE)被安装在加热箱上。

c、条形码读卡器

样品的有用信息编成条形码作为标签贴在样品瓶壁上。这个装置能够解读条形码的内容并且将这些内容在报告打印时输出。

C、用户界面

TriPlus 进样器的功能通过用户界面实现：

- 1、使用专业的软件作为计算机的数据处理系统
- 2、带有专业软件的微型计算机。

取样器的配置

TriPlus 可以安装在 TRACE GC Ultra 或者 FOCUS GC 气相上，并且能够对三个进样口进样：

进样器可以配置成如下几种形式：

TriPlus AS 液体进样器

TriPlus HS 顶空进样器

TriPlus SPME 固相微萃取进样器

TriPlus AS 液体进样器有如下特征：

可以进样到 S/SL, PTV, PKD, PPKD 和 OCI. 进样口

样品盘类型：

— 54 位盘

— 150 位盘

样品瓶容量

— 1 - 2 - 2.5 mL 用于 150 位盘

— 10 - 20 mL 用于 54 位盘

注射器类型：

用于分流不分流进样口的 80 mm 或者 50 mm 针头的 5, 10, 100, 250 μ L 注射针

TriPlus HS 顶空进样器

可以进样到 S/SL, PTV, PKD 和 PPKD 进样口。

样品盘类型：

— 54 位盘

样品瓶容量：

— 10, 20 mL

加热箱（搅拌器）类型：

- 6 瓶
 - 5 瓶（安装了 MHE 装置）
- 加热箱(搅拌器)温度控制:
- OFF（室温）；从 40 到 150℃
- 注射针:
- 1, 2.5, 5 mL
- 注射针温度控制:
- OFF（室温），从 40 到 150℃
- 操作模式:
- 恒定（需不需要浓缩）
 - 程序（需不需要浓缩）
 - 多次顶空萃取（MHE）

自动进样器的维护:

— 日常维护

自动进样器不需要常常维护，只需要在废液瓶满了，倒掉废液；清洁样品盘和更换注射针。

1、倒空废液瓶

当废液瓶中废液满时，只需要将废液瓶取出倒掉废液，然后将废液瓶按原位放回即可。

2、清洁样品盘

样品盘必须定期清洁

a、清洁样品盘只需要使用一般的肥皂和水或者家庭清洁用的没有摩擦剂的产品，还可以用干净的布轻轻干擦样品盘。

注意！不要损坏样品盘外环上黑色的标记，它能够正确识别样品瓶的位置。如果这些标记脏了，要轻轻的擦干净他们。

3、清洁

外部清洁自动注射器/取样器

警告！外部清洁必须关闭仪器，切断电源线。不要使用溶剂也不要将其喷射到电子部件上。

a、用干净的抹布清洗仪器的外表面。当清洁取样器的背部时一定要特别注意，不要

向背部喷洒洗液。只能用干净抹布来擦洗。

b、用干净的麻布干擦。

警告！如果万一清洁剂进入仪器。应立即关闭取样器然后打电话给 ThermoFinnigan 技术支持。

4、更换注射针

更换注射针的操作非常简单。然而，此操作必须小心谨慎以避免损坏针头确保进样装置的最佳性能。

AS2000/AI3000/ AS3000

标准进样针容积为 10 μ L，针头长度为 50 mm 。

注：5 和 0.5 μ L 注射针可以随意选择。

更换注射针时仪器可以关闭也可以不关闭。

a、打开塔的安全门，取出进样针。

b、反时针旋转注射针卡锁 180° 。

c、从注射针活塞头的凹槽中轻轻取出注射针活塞头，接着从针架上取出注射针主体。

d、完全取下注射针，当从样品瓶的定位装置中取下针头时操作一定要小心。

e、取一根新的注射针将针头插入样品瓶定位装置的导孔中。

f、将针的主体安装到支架上，同时将注射针活塞头导入活塞头凹槽中。

g、顺时针旋转注射针卡锁 180° 。

h、关闭塔的安全门。

注：如果仪器开着，当关闭安全门时，仪器就会自动运行调零程序。如果仪器关闭，当打开仪器时，仪器在自检过程中此程序也会同时运行。

Triplus AS (液体进样)

取出注射针（建议先关掉自动进样器的电源）

a、打开塔的安全门

b、从塔内取出注射器固定支架。

参考图 2-4 取出注射器，按照如下程序进行：

c、轻轻抬起注射器固定支架上端的卡锁。

d、完全取出注射器。

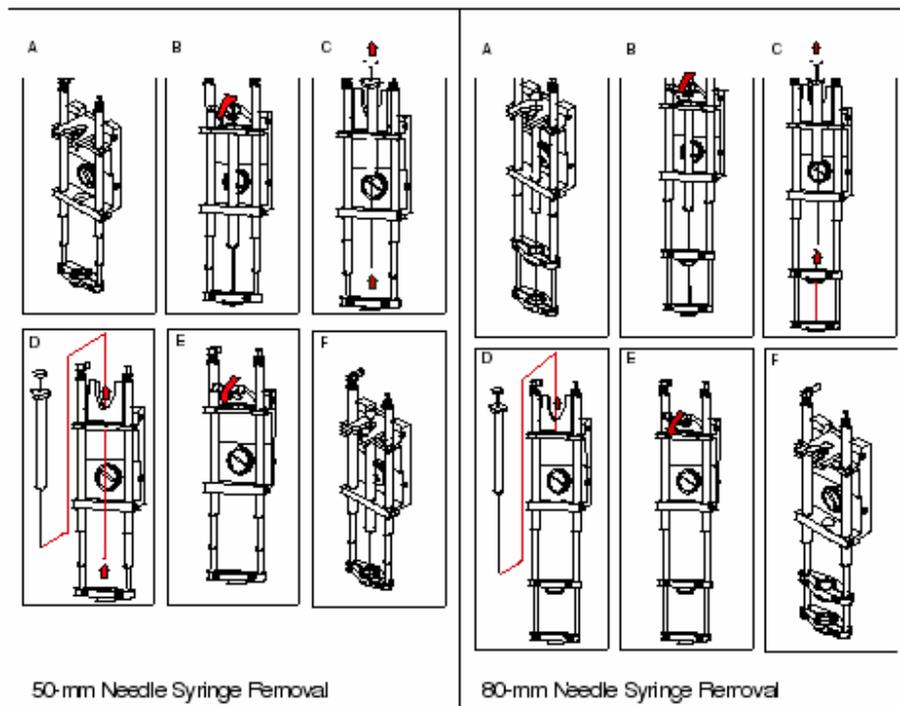


图 2-4: TriPlus 自动进样器:取出注射针

安装注射器

参考图 2-5 安装注射器，按照如下程序进行：

a、取出一根新注射器。

- b、将注射器主体放入固定支架，直到针尖进入接触传感器。
- c、当注射器上的凸缘碰到固定支架时，放下固定支架上端的卡锁。注射器此时就被牢牢的固定住了。

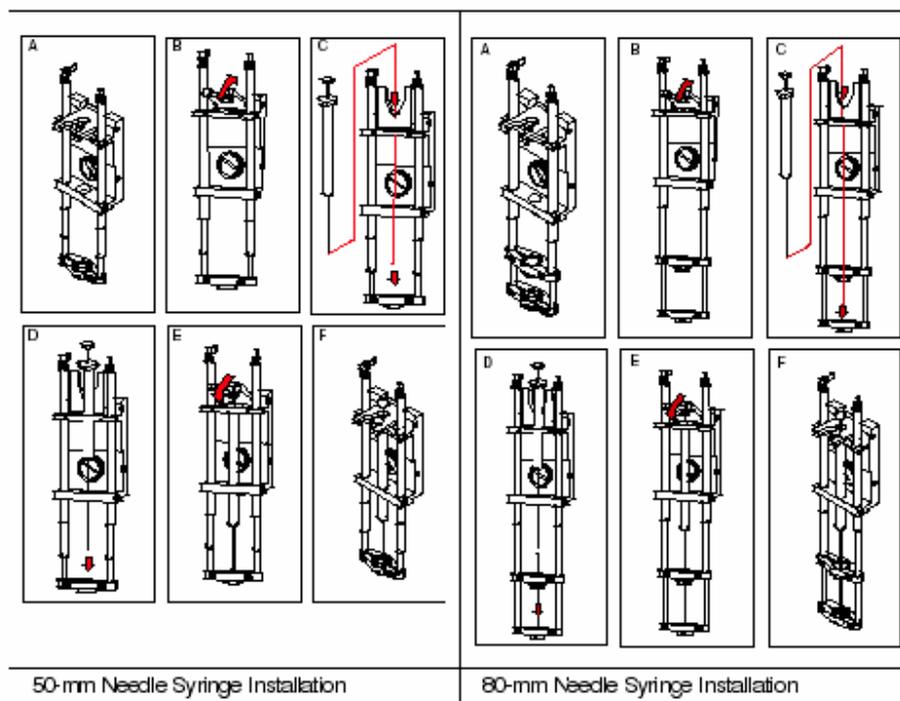


图 2-5: TriPlus 自动进样器:安装注射器

- d、体积选择器位于进样装置的支架盘上，标有可能安装注射器的体积。通过体积选择器选择所用注射针体积。
- e、安装注射针固定支架到进样装置的支架盘上，注意要将插销和活塞头同时放入相应的凹槽。

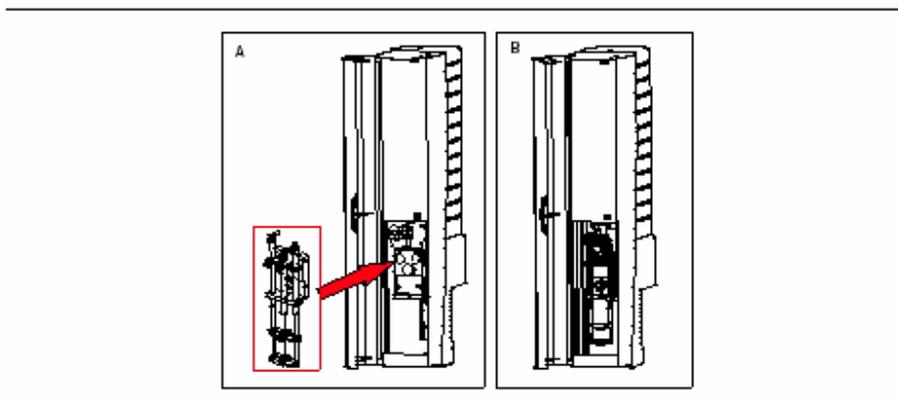


图 2-6: TriPlus 自动进样器: 安装注射器支架

f、关闭塔的安全门。

g、启动以前要在所使用的系统中打开仪器配置页面，输入体积和针头的长度。

TriPlus HS (顶空进样)

警告! 在安装或者更换以前要关闭仪器, 关闭电源以及切断取样单元控制器的电缆线。

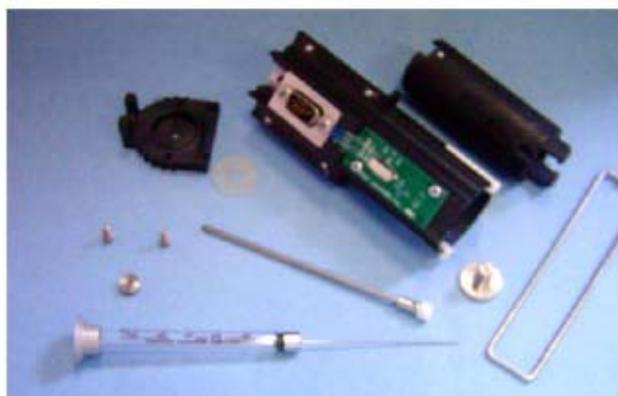
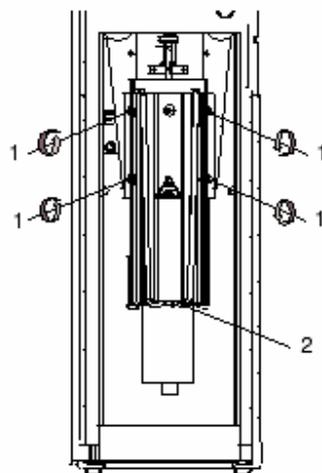


图 2-7: 进样模块部件

2.5 mm 艾伦内六角扳手用来安装和更换注射器。

a、使用同一个艾伦内六角扳手，旋松固定注射器固定装置到进样装置支架的螺母。

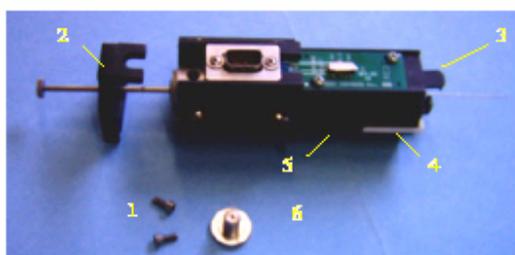
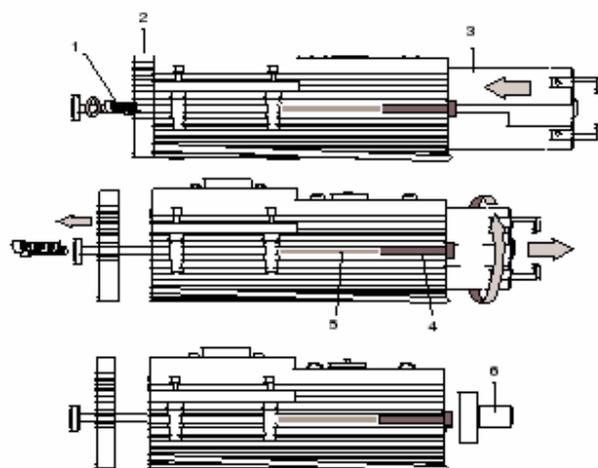


1. Fixing Screws

2. Lever

图 2-8: TriPlus 顶空进样器: 取出注射器模块

- b、向前拉图 2-8 中 lever, 小心地将注射器模块从塔中取出。
- c、用同样的 2.5 mm 艾伦内六角扳手取下两个固定螺母, 将注射器固定支架向上移动。
小心: 此时没有任何保护, 小心不要弄坏它。
- d、移动可伸缩的样品瓶定位装置, 将它推入注射器的固定支架。
- e、顺时针旋转机械伸缩装置 90°, 拔出样品瓶定位装置。
- f、移动针支架。



- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| 1. Fixing Screws | 2. Upper Cover |
| 3. Retractable Mechanism | 4. White Locking Pins |
| 5. Slot Guides | 6. Needle Guides |

图 2-9: TriPlus HS 注射器安装(1)

取下注射器

如图 2-9 所示, 注射器的上端被活塞扭包围以确保注射器恰好在加热块中。这些金属环适合于 1ml 或者 2.5 mL 注射器。(对于 5ml 注射器, 是不需要金属环的)。

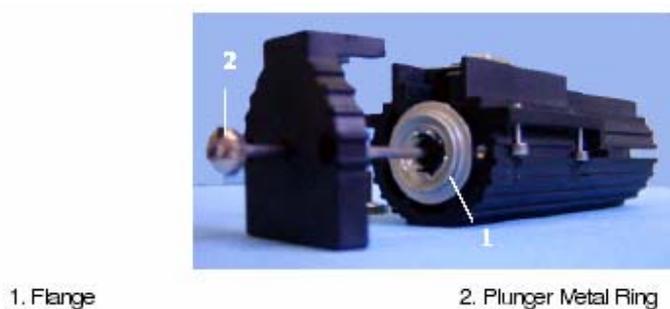


图 2-10: TriPlus 顶空进样器 注射器安装 (2)

a、使用合适的工具（例如，小的螺丝起子）轻轻拨起图 2-10 中的凸缘 1，直到注射器完全从它的支架中脱离为止。注射器支架内部有两个半圆柱状的套子，通过向上旋转加热块可以拆卸它们。当使用 1ml 或者 2.5 mL 注射器比较松时可以用他们。

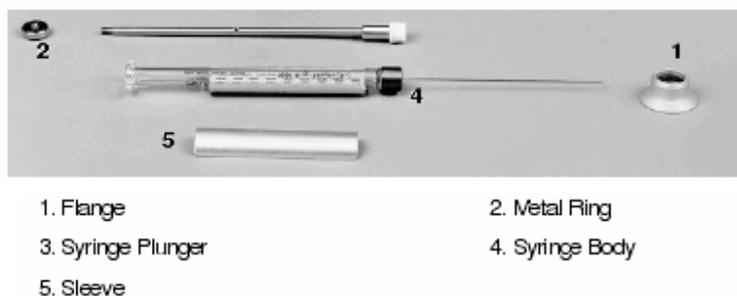


图 2-11: 拆卸注射器

更换注射器

- 准备好 1mL 或者 2.5 mL 注射器，要带有合适的套子和金属环。
- 把套子套在注射器主体上然后轻轻的插入注射器支架。一定要保证注射针轻松通过注射器支架底部的导孔。

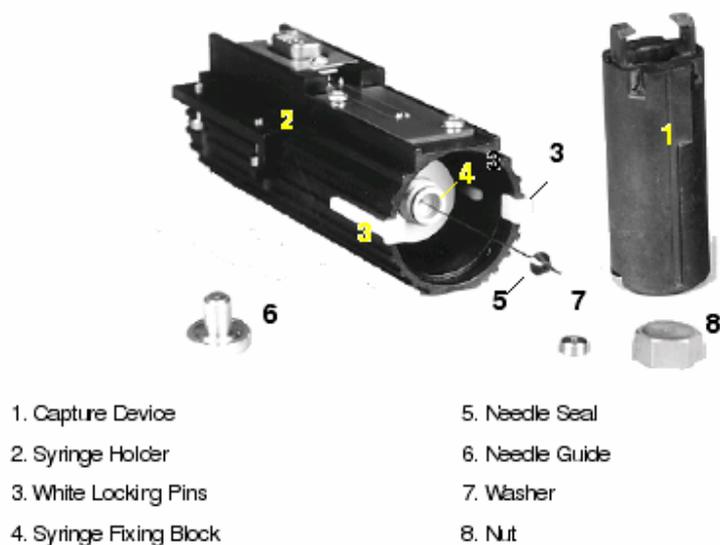


图 2-12: 进样装置

组装进样装置（参照图 2-12）

- a、 插入 needle seal 5 和 washer 7
- b、 固定注射器，旋紧 nut 8 在 syringe fixing block 4 上
- c、 needle guide 6 插到 needle 上，向上旋转。
- d、 插入注射器活塞和密封垫到注射器的主体。
- e、 插入 capture device 1 到加热块中并联结 slot guides 到锁定销。
- f、 放 lever 到它的相应位置，注意弧面是向前的。
- g、 重新安装加热块上面，并用两个螺丝固定它。
- h、 将 button 拧到注射器活塞上。

安装进样装置到进样器支架上

- a、 将注射块轻轻地插到塔上，确保 9-pin connector 和冲洗气喷嘴与加热块的相应部分连接完好。
- b、 向上移动注射器活塞，将活塞扭插入到注射桶支架内的相应位置。
- c、 安装四个固定螺母。
- d、 盖上外盖。
- e、 打开仪器。
- f、 在运行取样器前，打开方法菜单中配置页面，选择所用注射器的体积和针的长度。

5、清洗注射针

- a、如果样品不粘稠，编写取样器方法程序，用样品一次或者多次清洗注射器来确保活塞灵活运动。
- b、编写取样器方法程序，溶剂作为洗液一次或者多次运行后洗针循环程序。
- c、如果样品粘稠，编写取样器方法程序，用特殊的溶剂做循环清洗。（例如 A+B, A 用作清洁，B 用作冲洗）。第一种溶剂要比第二种溶剂的清洁能力要高一些，后一种溶剂的化学性质要与即将注射的样品的极性相似。
- d、每 100 针注射后，做一个自动的循环清洗程序。（限 AI/AS3000）
- e、每 100 针注射后，做一个手动的循环清洗程序。（限 AI/AS3000）

自动清洗程序

无论注射了纯样品，没有稀释的混合物，还是含有固体悬浮物的液体样品，甚至注射了一个很长的分析序列，都应该按照以下的循环清洗程序来做：

- a、在 4ml 瓶中加入高清洗能力的干净溶剂（建议使用丙酮）然后将它放在 AI/AS3000 自动取样器洗液盘的 D 号位置。
- b、利用计算机，进入数据系统打开 AI/AS3000 方法页面，选择以下参数：
Pre-injection Solvent: D
Pre-injection Cycles: 15
- c、进入文件菜单，单击“Send Method to Sampler”。
- d、进入命令菜单，单击“Start Clean Cycle”。
- e、如果必要，可以重复 4 步骤操作。

手动清洗

警告！本操作不适合于 0.5 μ L 注射器。

- a、从注射针支架上取下注射针。
- b、完全取出注射针活塞然后用软布或者棉纸蘸高清洗能力的有机溶剂，轻轻擦洗。（建议使用丙酮）。
- c、重新装入注射器活塞，反复抽压活塞吸取有机溶剂。（e. g. 正己烷）。
- d、重新安装注射器。

第二节 进样口

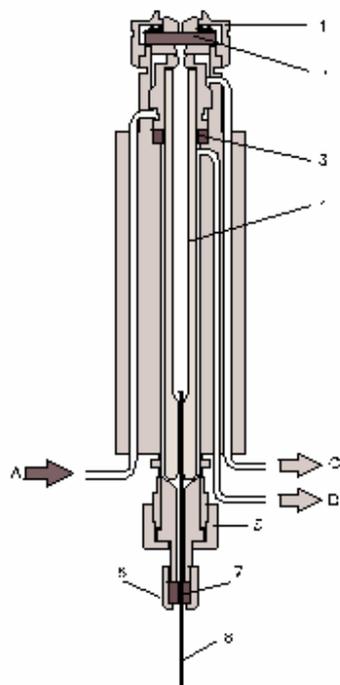
进样口系统：使样品以一种可重复可再现的方式导入到气相色谱柱中。被引入的样品应具有代表性，除特殊要求外，样品引入过程不应发生任何化学反应。

进样口类型：

- 分流/不分流进样口 (S/SL)
- 程序升温汽化进样口 (PTV)
- 冷柱头进样口 (OCI)
- 热炉温冷进样口 (HOT OC)
- 大体积柱头进样口 (LVOCI)
- 填充进样口 (PKD)
- 隔垫吹扫填充进样口 (PPKD)
- 气体取样阀 (GSV)

分流/不分流进样口简介

如图 2-13 所示为 S/SL 进样口，专为分流/不分流进样的应用而优化，以确保最高效的样品转移，减少高质量组分的歧视。



- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1. Septum Cap | 7. Graphite Column Ferrule |
| 2. Septum | 8. Capillary Column |
| 3. Liner Seal | A. Carrier Gas Inlet |
| 4. Glass Liner | B. Split Line |
| 5. Fixing Nut | C. Septum Purge Line |
| 6. M4 Retaining Nut | |

图 2-13: Split/Splitless 进样口

应用分流/不分流进样时，样品通过隔垫进入气化室的玻璃衬管。

使用分流或者不分流进样决定了如何选择衬管和注射针的长度。我们可以在室温到 375 °C 之间任意设定进样口的温度，当然这个温度的选择要考虑所选择的溶剂特性和样品的稳定性。

DPFC 能够控制分流流速，同时校准流速调整器使隔垫吹扫保持恒定。

分流出口和隔垫吹扫线路都有电磁阀控制开关。

易挥发的样品成分通过热隔垫挥发时在色谱峰上会产生鬼峰。因此隔垫系统始终保持一路隔垫吹扫的气路。从而抑制易挥发性的成分挥发进入柱子。图 2-14 为隔垫吹扫系统。

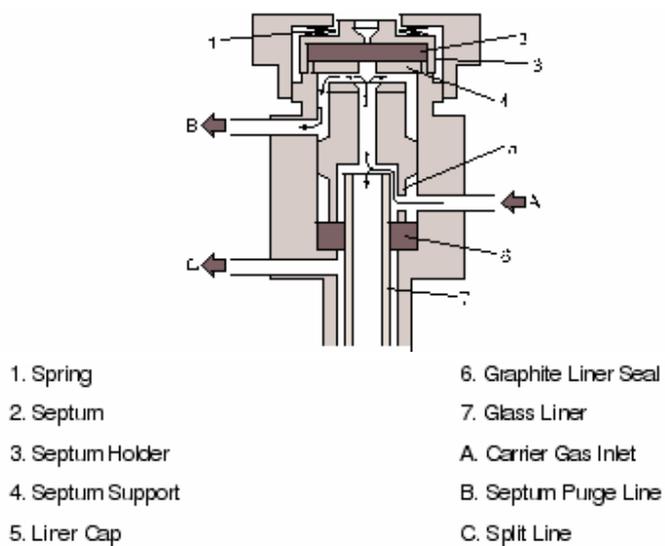


图 2-14: 隔垫吹扫系统

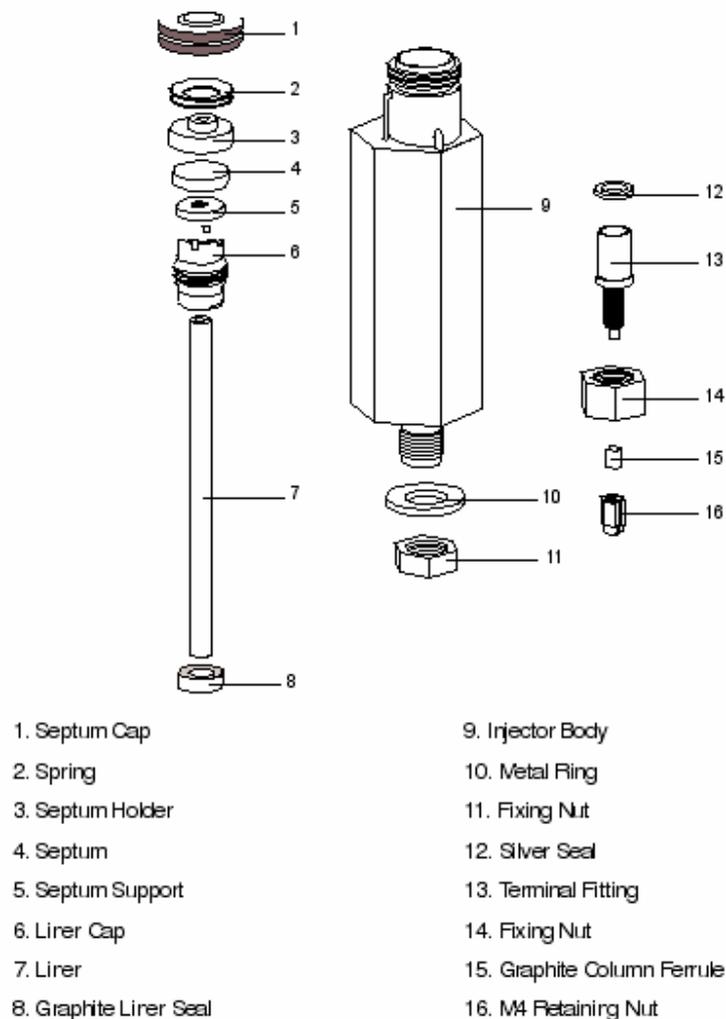


图 2—15：分流/不分流进样口部件

隔垫

标准隔垫

要选择质量好的隔垫使用，例如 BTO 隔垫。一般选择韧性好，寿命长，高温下低流失的隔垫。

Microseal™ Valve

S/SL 进样口可以使用 Merlin Microseal™ High Pressure Valve 代替标准隔垫

注意:

安装 Microseal™ Valve 要安装相应的配件。Microseal™ Valve 可以承受 15 到 700 kPa (2-100 psi) 的压力。他可以减少样品序列运行过程中由于隔垫变形而引起泄露的发生。Microseal™ valve 需要用直径为 0.63 mm (0.025-inch) 钝尖注射器或者针尖侧面有孔的注射器。

衬管

选择什么样的衬管取决于进样模式。

S/SL 进样技术

分流进样技术

分流/不分流气路系统:

分流进样期间，液体样品进入热的进样口并迅速气化。少量气体进入色谱柱，大部分从分流/吹扫出口排出。柱流量与分流流量之比由用户控制。分流进样主要用于高浓度样品分析，这一过程中大部分样品从分流/吹扫出口排出。它也用于不能稀释的样品。

毛细管柱的主要局限是样品载荷量小。因此，通常有必要分流或抛弃一部分样品，使一小部分样品混合物真正进入柱子。图 2-16 为分流示意图。

分流比决定了进入色谱柱的样品浓度。

分流比计算:

$$\text{分流比} = \frac{\text{分流出口流量}}{\text{柱流量}}$$

	A	B	C	D	
柱内径 (ID, um)	总流量	柱流量	隔垫吹扫	分流流量	分流比
250	100	0.5	2.0	97.5	195: 1
320	100	1.0	2.0	97	97: 1
530	100	3.0	2.0	95	95: 3

$$\text{分流出口流量} = (\text{分流比}) * (\text{柱流量})$$

当样品以分流模式进样时，样品进入衬管后，在气化室内迅速气化。载气携带气化的样品迅速向柱头移动。在柱头样品按照分流比分流。一部分样品进入毛细管柱，剩余部分从分流管路流出。其比率由用户控制。分流模式主要用于高浓度样品，这一过程中大部分从分流/吹扫出口排出。它也用于不能稀释的样品。可以在 INLET 菜单中设定柱流速和分流流速。

上面的例子使用三种不同内径的柱子显示分流比的计算。相同的总流量，隔垫流量和适当的柱流量，分流比有明显不同。柱子越细，分流比越高，样品容量越少。

注意

热空针进样技术

在热针内防止部分样品气化，避免高沸点成分的质量歧视。建议使用热空针进样技术，特别是在手动进样时更应该采用热空针进样。热空针进样技术是指注射器抽取一定体积的样品后再抽取一段空气确保针头是空的。空针头插入进样口后，等待几秒，迅速注入样品然后立即拔出注射针。

AI/AS 3000 和 TriPlus 都可以作热空针进样，只需在取样器方法页面选定。

总结：分流进样适合于高浓度样品分析，顶空分析，以及等温分析。

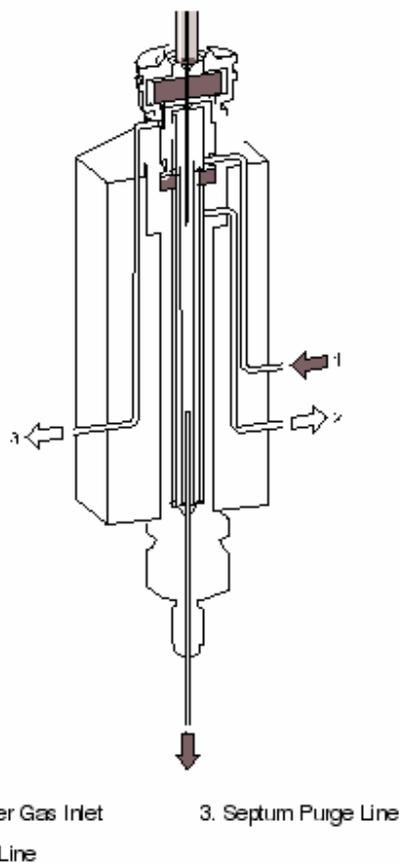


图 2-16:分流进样口

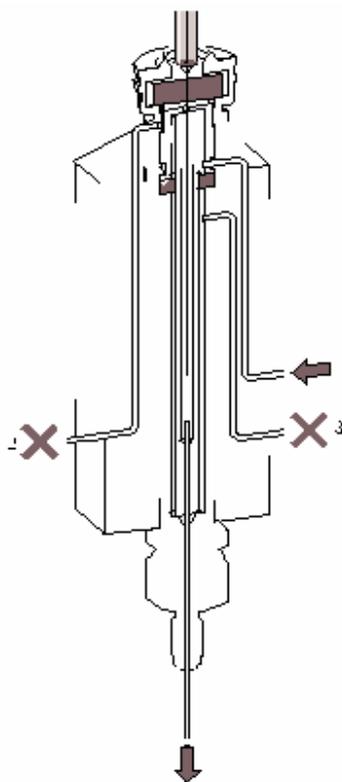
分流进样的最大优点是能够进样浓度范围很宽并且色谱峰形很尖锐。

不分流进样技术

不分流进样技术适合于分析低浓度的样品。分流进样时样品全部转移到色谱柱内没有分流部分。这样就提供了比分流进样更好的灵敏度。在进样期间分流出口关闭，样品全部转移到柱中。一旦样品转移完全后，分流出口打开将气化室内残留的溶剂蒸汽排出，从而避免了峰变宽以及溶剂拖尾。图 2-17 使用不分流进样示意图。

在不分流进样期间，分流阀关闭，通过进样口的载气流速比较低基本上与柱流速一致大约几个 ml/min。进样口能够承受的可以转移到柱中样品体积最大不超过 5 μ l（主要取决于溶剂类型）

在不分流阶段关闭分流阀的同时关闭隔垫吹扫，进样体积可以增大一些。



1. Carrier Gas Inlet 2. Septum Purge Line 3. Split Line

图 2-17: 不分流进样口

由于柱流速低，气化的样品从进样口转移到柱子中非常慢。一般载气流 1 - 4 mL/min，转移就需要 30 到 90 秒。转移时间与分流时间相对应。选择分流模式后，可以在 INLET 菜单中设定不分流的时间。

对于柱径比较小 (< 0.20 mm ID)，流速比较低 (< 1.0 mL/min) 的柱子，需要更长的转移时间。我们可以利用脉冲加压不分流模式来改变这些。在这个模式下，通过不分流阶段瞬间提高进样口压力来提高柱流速，从而缩短样品转移时间。我们可以设定脉冲压力，此压力在 **Prep Run** 阶段激活。

以脉冲方式增加进样口压力只是在一次运行之前，然后在一个指定时间后又将压力恢复为正常值。压力脉冲以更快速度将样品吹出进样口并进入柱子，减少样品在进样口分解的机会。

溢流

不分流进样有时会出现溢流，导致峰形失真。由于溢流产生的峰形失真是非常严重的。

以下情况会产生峰形失真：样品体积超过 3-4 μL ，使用极性大的有机溶剂（例如甲醇），柱内径 (<0.2 mm ID) 非常小。

分流/不分流进样口的一些常见问题：

非代表性样品 当样品被注入进样口时，希望通过柱子并进入检测器的样品有相同的成分构成。如不是这样，则检测器分析的为非代表性样品。这可能是样品分解，在进样口中没有完全气化，或者在进样口时发生反应的结果

错误的进样口温度 如果进样口太热，样品会发生分解。如果进样口不够热，沸点高的成分将不气化而留在进样口中。

阻塞 未挥发的样品会在进样口和衬管下部螺母的凹槽中积累，造成阻塞。这将影响分流比。同时，分流出口管线将被浓缩的样品阻塞。

污染 污染经常会来自样品本身。隔垫碎片或未气化的物质会累积在进样口中。

泄露 泄露是气相色谱中最常见的问题，经常发生在隔垫，也发生在进样口与柱子连接点。

S/SL 进样口维护

S/SL (Split/Splitless) 进样口属于常规配置。要得到良好的样品峰形，用户就要定期对进样口进行维护。维护主要包括：

- 更换隔垫
- 如果使用 Merlin Microseal Valve 代替标准隔垫，定期维护 Merlin Microseal Valve
- 清洗或者更换衬管
- 如果采用 DPFC 控制模式，定期更换碳过滤器

什么时候更换标准隔垫

隔垫在如下情况需要更换：

- 测定了 200 针及以上样品
- 隔垫破损，发生问题

建议更换新隔垫的同时也更换衬管。

警告！ 使用热电公司的标准隔垫，其他厂家的隔垫都有不同程度的降解。

什么时候清洁或者更换衬管

必须定期更换衬管，这主要取决于所测定样品的数量和特性。在色谱图中出现拖尾峰

特别是极性化合物，这是需要更换衬管的典型征兆。

更换进样口隔垫和衬管以及衬管的清洁

警告！避免烫伤！操作必须在低温下进行，因此，必须将进样口冷却到室温时方可操作。

1. 在操作面板上，在 OVEN 菜单中设定炉温为 30°C.
2. 在 INLET 菜单中设定进样口温度为 off.
3. 当进样口温度达到室温时在 CARRIER 菜单中，设定压力为 off.
4. 旋开隔垫帽
5. 取下隔垫固定螺母和隔垫，接着取下隔垫金属隔板。如图 2-18 中 A

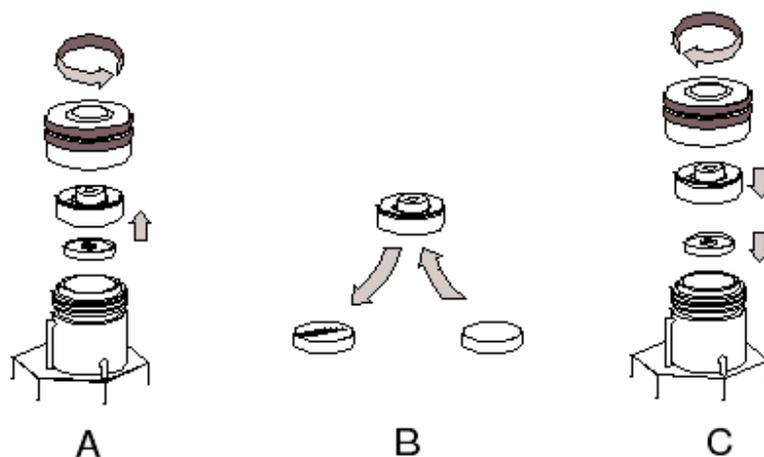


图 2-18: 更换隔垫

6. 用 GC 提供的专用衬管帽扳手旋开衬管帽。如图 2-19 中 B
7. 用镊子取出带有石墨环的衬管。如图 2-19 中 C
8. 用镊子夹一根新的或清洗过的衬管，从衬管底部套一个石墨环，并且保证石墨环和衬管顶部之间留有 1cm 以上的距离。石墨环（可重复使用几次）要平的装入衬管。
9. 把衬管外面的石墨屑擦拭干净，把衬管装入。
10. 用镊子把衬管放入进样口，然后轻轻的向下推它，直到衬管底部接触到进样口终端螺母。
11. 用衬管帽扳手拧紧衬管帽。

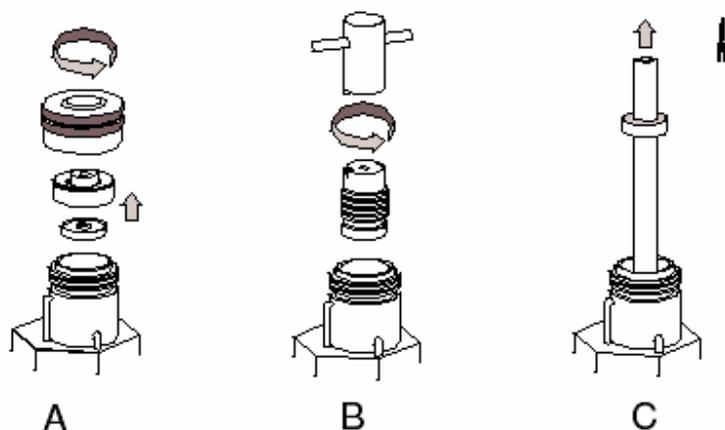


图 2-19:更换和清洗衬管 (1)

12. 接着放入隔垫金属隔板。隔垫金属隔板必须与进样口的上部保持齐平。如果没有保持齐平可能衬管帽没有拧紧。

13. 从隔垫固定螺母中取出隔垫（使用非金属性工具），如图 2-18 中 B

14. 放一个新隔垫到隔垫固定螺母中，注意隔垫中心的导孔必须朝上。如图 2-18 中 B

15. 清洁隔垫金属隔板，除掉隔垫的碎屑然后安装到进样口。

16. 放隔垫固定螺母到隔垫支持板顶部。（如图 2-18 中 C）。

17. 用手拧紧进样口螺帽，把螺帽拧紧后，再拧松 1/4-1/2 圈（可避免进样垫形成打孔效应）。

警告!

如果进样口的螺帽拧的过紧，垫片失去弹性，则会形成打孔效应，容易漏气。

18. 在 CARRIER, OVEN 和 INLET 菜单中设定工作条件。

19. 稳定后，做一个 leak check，保证不漏气。（如果柱子没换就不需要做柱评价）

注意:

使用可行的最低温度将避免样品、隔垫的降解。但温度必须足够高必须以使样品成分有效气化。

建议:

在更换衬管时，将柱子从进样口端卸下，由于柱子插在进样口端，如果衬管安装时略微弯一些就有可能把柱子碰断。

清洁衬管

- 将脏的衬管放在甲醇/丙酮（1：1）混合溶液中超声清洗半个小时。
- 用镊子取出衬管用干净的空气吹干。（不要用手直接接触衬管）

注意!

因为是痕量分析，我们应该用硅烷化的衬管安装到进样口。

如果衬管破碎在进样口中

当更换或者取出衬管时，有可能造成衬管破碎在进样口内。

除去衬管碎片操作

- 旋开固定分析柱的螺母，取下分析柱和分析柱金属环。如图 2-20 中 D
- 旋开进样口底部的终端接头，取下该带有银制密封垫的终端接头。如图 2-20 中 E

警告!

此时衬管碎片将会从进样口底部落下来。

- 用一个管状的清洁器将玻璃碎片从气化室中除去。
- 按住银制密封垫和终端接头，旋紧该接头。如图 2-20 中 F
- 安装分析柱和金属环，旋紧固定螺母。（柱头进入进样口的位置要与以前一致）如图 2-20 中 G

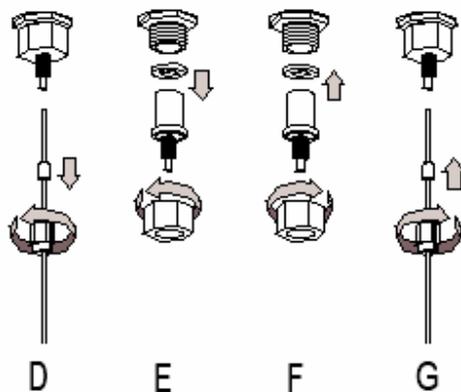


图 2-20 清理碎衬管

怎样选择进样隔垫:

进样隔垫在使用中应注意以下问题：首先气化室温度应控制在规定的最高温度之下，

避免隔垫降解破坏，造成污染或漏气。安装时注意松紧适度，太松太紧都容易漏气，最好使用隔垫吹扫。注射器针头要求锋利、光滑、无毛刺，质量不好的针头容易造成隔垫损坏或掉渣，引起泄漏和污染。

隔垫要根据进样的频率和使用条件定期更换，否则容易造成漏气，响应值改变，保留时间改变、分离度差、出鬼峰等。并要注意清理衬管里可能落入的隔垫的碎屑。

怎样选择进样口衬管：

衬管是气相色谱进样口的一个重要的部件，衬管合适与否会影响分析结果的质量，特别是对个微量成份和活性成份的分析更是如此。

针对一个特定的分析选择一根合适的衬管，常常是一个困难而且有挑战性的工作，必须考虑衬管的三个特性：容积、表面处理和可能影响到载气流通和样品蒸发的其他特性。

(1) 衬管容积：

进样口的目的是以可以重复的方式将样品导入到气相色谱仪流路里。气化的样品应该真实地代表液体样品，除非是特殊的设计，进样时样品不应该发生化学变化。进样口提高温度将液体样品气化为气体并且输送到柱头上，这个相变伴随着非常大的体积改变，产生的气体的体积应该不超过衬管的容积。如果气体的体积过大，则会造成逆流或者样品进入隔垫吹扫气流和分流气流而损失，导致重现性和灵敏度降低。

表一给出一些常用溶剂在给定的温度和压力下蒸发的体积扩张。

表一、蒸汽体积膨胀系数：

溶剂	密度	分子量	估计的体积膨胀
----	----	-----	---------

异辛烷	0.69	114	138:1
正己烷	0.66	86	174:1
正戊烷	0.62	72	198:1
乙酸乙酯	0.90	88	233:1
氯仿	1.48	119	284:1
二氯甲烷	1.33	85	356:1
甲醇	0.79	32	563:1
水	1.00	18	1261:1

进样口温度 250℃，柱头压 13PSI (90kPa)

这个数据表明 1 微升水在这个条件下蒸发将产生 1261 微升的水蒸汽。这个蒸汽的体积超出了常用衬管的容积。可以减少进样体积到 0.5ml 或者更少一点，以避免这种情况发生。

大容积的衬管 (>800ul) 内径也大，通常使用于进样量大于 1ul 的情况。小容积的衬管具有小内径，通常使用于小进样量 (1ul), 100um 内径快速柱，气体样品或者外部进样装置的情况，如顶空进样器或吹扫捕集进样器。

(2) 衬管的惰性化 (去活) :

衬管的活性表面会吸附样品的组份，引起峰拖尾，可能降低灵敏度和重现性。钝化试剂被用来覆盖或者与衬管的玻璃表面的活性部位反应。钝化能产生惰性的、长寿命的、性能一致的衬管。对于不分流模式或者分析极性化合物，必须使用钝化的衬管。在使用过程中，甚至钝化的衬管也会开始表现出活性，这时必须更换衬管。一个脏衬管常常会使峰形变宽，产生不规则的基线，使分辨率和响应降低。当出现这些情况时，也应考虑衬管的污染情况，必要时更换之。

如果玻璃棉装于衬管底部，它的目的只是简单地捕集不挥发物质。

对于酚类、有机酸、农药、滥用药品、活性极性化合物、热不稳定性化合物，不建议使用带玻璃毛的衬管。总之，要想得到良好的分析结果，必须选择适当的衬管，并时时注意保持其清洁和惰性，特别是在分析痕量物质，活性组份的时候。

其他进样口

PTV（程序升温进样口）介绍

PTV 进样口如图 2-21 所示，此进样口在分流和不分流进样模式下，进样口的温度可以变化。

可变化的温度程序能够消除传统热进样技术所产生的一些不可预知的影响。在程序变化温度模式下，样品进入冷衬管后，被迅速加热到程序化的蒸发温度接着被转移到毛细管柱中。

进样针是从来不加热的，它始终保持很低的温度从而抑制样品在针内挥发。转移温度必须保持在整个分析过程中，除非选择了高温清洁。

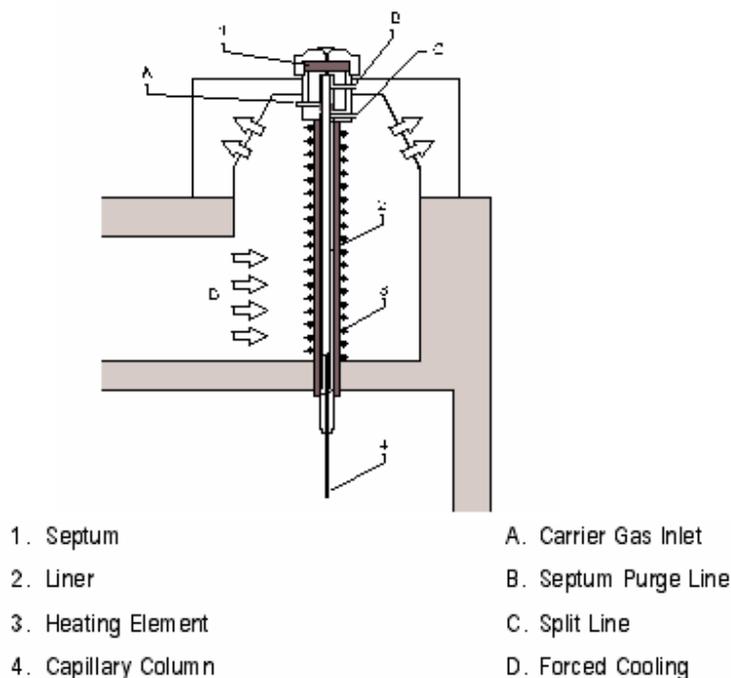


图 2-21 程序升温进样口

PTV 能够用做六种操作模式：

- PTV split，用来做浓度比较大的样品

- PTV splitless, 用来做痕量分析
- PTV Solvent Split, 当溶剂或反应试剂对柱子或者检测器有影响时, 可以用它来放空溶剂和反应试剂。
- PTV Large Volume, 通过大体积进样来提高灵敏度。
- Constant Temp Split, 适合于体积少的样品以及挥发性范围小的样品
- Constant Temp Splitless without or with pressure surge, 适合于样品体积小以及痕量分析。

PTV 进样口能够分析那些传统柱头进样不能分析的、比较脏的样品。

PTV 进样口还有可选项反吹系统, 它能够消除样品中的重组分, 也能够做大体积进样减少进入柱中的溶剂数量以及提高挥发性组分的回收率。

OCI (柱头进样口) 介绍

用注射器直接将液体样品注入毛细管柱。进样口上部是针的导孔和旋转阀。下部与柱

子连接。标准 OCI 没有隔垫。

OCI 如图 2-22 所示：

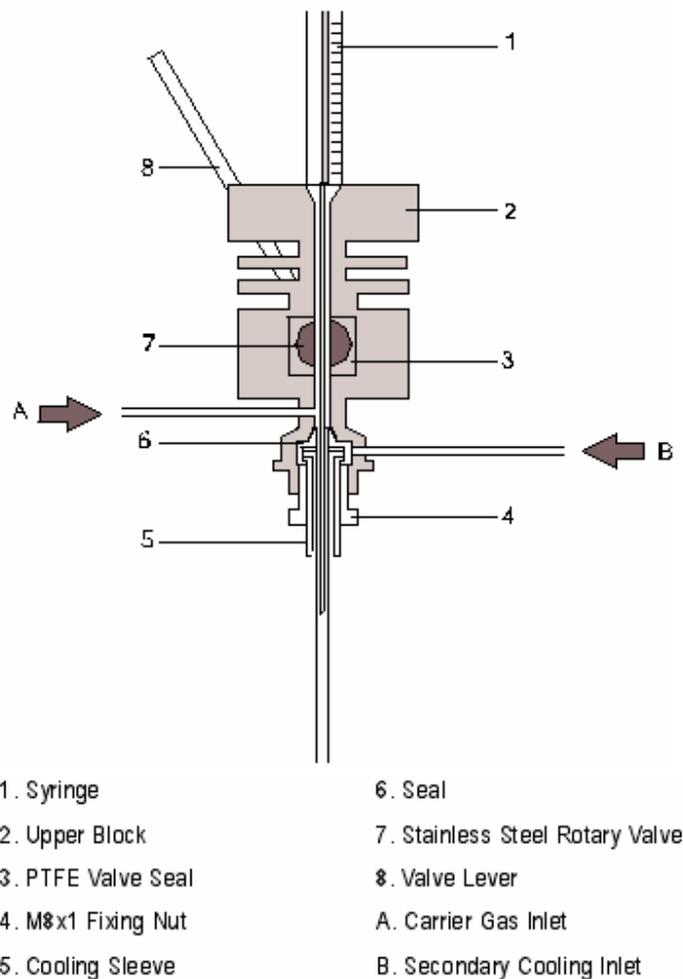


图 2-22: OCI 进样口

初级冷却系统

通过初级冷却系统使进样模块保持在室温。利用一个专用的冷却风扇保持空气流一直通过进样口主体，从而达到初级冷却的目的。

二级冷却系统

一路气围绕在柱头进样点周围。这路气是普通的压缩空气。但是对于特殊应用可以使用 CO₂。二级冷却系统保持柱头进样点温度在溶剂沸点以下，即使炉箱温度要在高温

下运行。提高炉箱温度有益于消除色谱峰失真。

二级冷却系统确保高效完成样品从注射器到毛细管柱的转移并且能够提高重现性。在进样前二级冷却系统立即被激活并且一直保持到所有溶剂全部蒸发。运行阶段二级冷却系统持续的时间取决于炉箱温度，溶剂的挥发性，以及进样数量，但是持续 3 - 10 秒是正常的。我们可以在 INLET (OCI) 菜单中设定二级冷却系统的参数。

初级和二级冷却系统如图 2-23 所示：

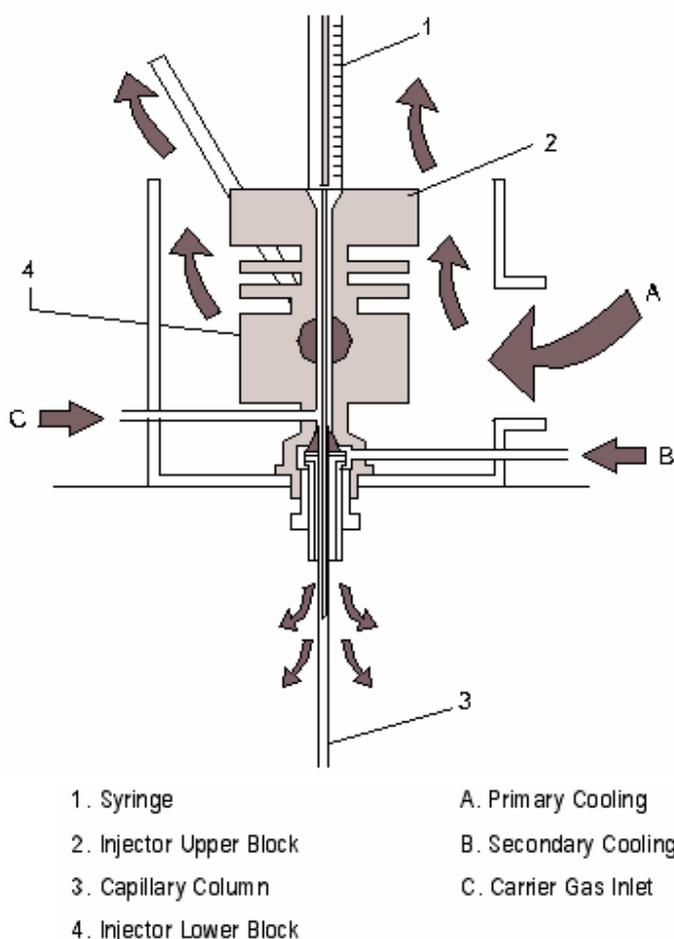


图 2-23：初级和二级冷却系统

OCI 进样口与热进样口比较，可以提高定量和定性水平。冷柱头进样可以避免热降解化合物的分解和损失。

HOT OC（高温柱头进样口）介绍

高炉温冷进样口是由冷柱头进样口配置一个高炉温装置。高炉温进样口，虽然炉温很高，但柱头是冷的。他能够大大缩短分析时间。它的优点在于：

- 缩短分析时间，因为不需要冷却炉箱温度。
- 减少分析物与毛细管柱活性点的结合。
- 高沸点成分等温分析
- 减少柱流失和载气中杂质的影响。

LVOCI（大体积柱头进样）介绍

LVOCI 是标准冷柱头进样口的一个特殊方式。它在进样口后安装一段预柱，紧接着连接一个三通阀（SVE），三通阀位于分析柱和预柱之间，另外一头是溶剂蒸汽出口。

GSV（气体取样阀）介绍

TRACE GC Ultra 有两种气体取样阀：手动和自动气体取样阀。

- 手动气体取样

手动气体取样，有一个六通阀。进样环范围很宽，可以做不同体积进样。阀被安装在 GC 左侧的面板上，属于常温。从取样到进样（反之相同）开关都是由旋转阀手柄手动控制。

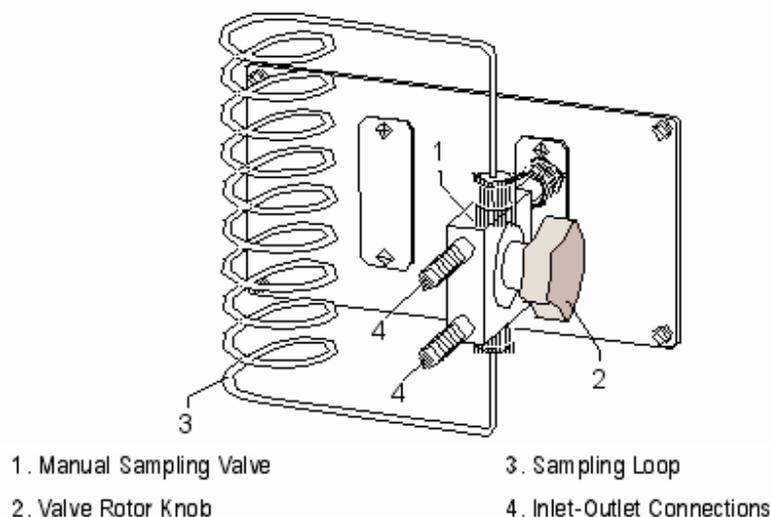


图 2-24：手动气体取样阀

- 自动气体取样

自动气体取样，有一个六通阀。进样环范围很宽，可以做不同体积进样。阀被安装在 GC 后面进样口和检测器的中间，没有给阀加热。取样环被安装在 GC 左侧面板上，属于常温。取样线路上安装了过滤器能够避免悬浮颗粒对阀的破坏。取样和进样开关由

TRACE GC Ultra 键盘控制。

第三节 柱温箱和分析柱

柱温箱简介

TRACE GC 柱温箱为分析柱提供了一个稳定的加热环境。炉箱加热和冷却迅速。有效的空气循环确保高温稳定。打开炉箱门启动微型安全开关，它能够自动关闭炉箱加热系统和风扇的马达。

柱温箱有以下几种性能：

- 炉温箱最大允许温度 450 °C
- 程序升温最大允许速率 120 °C/min
- 七个线性温度程序和八个水平
- 最小的运行温度可以在室温以上几°C。

炉箱安全

打开炉箱门加热和风扇电源就会被切断。此时所有设定被保存，屏幕会显示如下信息：

<p>OVBN</p> <p>Temp 100 door open</p>

返回到正常运行状态，关闭炉箱门。

警告! 炉箱的放气口在气相的后部。在冷却过程中放出热空气。

警告! 氢气存在潜在的危險，当氢气用作载气时，柱温箱中必须安装氢气感应器。参考氢气使用安全。.

分析柱安装和检查

分析柱主体挂在柱箱内柱子支架上，柱头和柱尾分别与进样口和检测器连接。

正确使用配件

将毛细管柱连接到进样口和检测器上，必须使用合适的金属环和固定螺母。

石墨金属环用在柱子与进样口以及检测器的连接上。

警告!

石墨金属环被压得过紧则在连接处会产生很严重的泄漏点。实际上，太大的压力就会引起连接点的泄漏，而且它是很难恢复的。

表 2-1 为不同口径的预柱和毛细管柱所对应使用的金属环。根据色谱柱尺寸选择合适的金属石墨环。否则环选择错误会造成泄漏和污染。

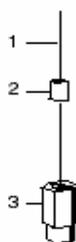
Capillary Column	Graphite Ferrule
0.1mm ID	0.25mm ID
0.25mm ID	0.35mm ID
0.32mm ID	0.45mm ID
0.53mm ID	0.8mm ID

表 2-1: 密封环

固定螺母

M4 开口固定螺母用来对毛细管柱同进样口以及检测器的连接。这个螺母一边开口有利于安装和拆卸。图 2-25 为毛细管柱与进样口以及检测器的安装示意图。

INJECTOR or DETECTOR



- 1. Capillary/Wide bore Column
- 2. Graphite Ferrule
- 3. M4 Split Retaining Nut

图 2-25: 毛细管柱/大口径柱与进样口和检测器的连接

安装色谱柱

警告!

每根柱子都有最大的操作温度。为了保护柱子在超过最高温度下使用，建议在炉箱配置菜单中设定最高温度参数。

如何连接毛细管柱，操作步骤如下：

- 准备好毛细管柱

注意!

切割和安装毛细管柱时要保护眼睛防止飞溅的颗粒进入眼睛，更不要割伤手。

a、石英毛细管柱切割

1. 用拇指和食指拿住毛细管柱，柱头要长出食指一些。
2. 用陶瓷刀片轻轻的切毛细管柱，用力过猛会切碎柱头。
3. 从柱头到切割处折断
4. 检查切痕是否平滑

b、金属毛细管柱切割

1. 用拇指和食指掐住毛细管柱，柱头要长出食指一些。
2. 用三角锉围绕柱子轻轻切割。
3. 从柱头到切割处折断
4. 检查切痕是否平滑

- 检查气路

检查气体过滤器、载气、进样垫和衬管等，保证辅助气和检测器的用气畅通有效。如果以前做过较脏样品或活性较高的化合物，需要将进样口的衬管清洗或更换。

- 连接柱子到分流/不分流进样口

1. 将石墨金属环套在柱子上，注意不要破坏金属环内的石墨。0.35mm 石墨环装 0.25mm 的柱子，0.53mm 石墨环装 0.32mm 的柱子，0.80mm 石墨环装 0.53mm 的柱子，
2. 至少切掉 1cm 柱头
3. 把柱子放在柱支架上。

4. 金属环的具体位置取决于进样口的模式。根据所选择的进样口模式，确定柱头到金属环底部的距离，然后在相应的位置用涂改液做标记。

不同进样口的位置如下：

分流进样口— 40 mm

不分流进样口— 64 mm

使用填充衬管的不分流进样口— 50 mm

5. 装柱前，用丙酮或甲醇擦拭柱子表面，然后将柱子插入进样口 2cm 左右，然后利用固定螺母的狭缝，将毛细管柱穿过固定螺母后向上移动，直到金属环与进样口螺母相接触。

6. 用手旋紧固定螺母，直到金属环的石墨刚好夹住毛细管柱。

7. 调节毛细管柱的位置，使标记处与固定螺母相齐平。

8. 用 6 mm 扳手旋紧固定螺母，不要过紧（旋 1/4 到 1/2 圈）

9. 安装后要做泄漏检查。

当色谱柱与进样口接好后，通载气，调节柱前压以得到合适的载气流速将色谱柱的出口端插入装有正己烷的样品瓶中，正常情况下，我们可以看见瓶中稳定持续的气泡。如果没有气泡，就要重新检查一下载气装置和流量控制器等是否正确设置，并检查一下整个气路有无泄漏。等所有问题解决后，将色谱柱出口从瓶中取出，保证柱端口无溶剂残留，再进行下一步的安装。

- 连接毛细管柱到检测器

连接毛细管柱到检测器的操作与连接到进样口的操作基本一致，所不同的是，柱尾到金属环的长度取决于不同的检测器。

不同的检测器，长度如下：

FID/NPD—97 mm

ECD—109 mm

FPD—127 mm

连接完成后确定载气流量，再对色谱柱的安装进行检查。

注意！如果不通入载气就对色谱柱进行加热，会快速且永久性的损坏色谱柱。

检漏

TRACE GC 有一系列的自动操作程序，很容易完成系统密封性的检查。

手动检查泄漏 - 柱评价 - 自动检查泄漏

经常核查会将由泄漏引起的麻烦降低到最少。

柱评价

只要可能的泄漏被排除，系统的密封性便是合适的。因此我们要做柱评价得出 K 因子，然后与标准 K 因子相比较。标准 K 因子如下表 1：

如果所获得的 K 因子值低于标准值很多，说明系统的泄漏没有被维护好。如果所获得的 K 因子值高于标准值很多，这时说明柱子中有堵塞的地方。

• 确认和消除泄漏

如果自动泄漏检查发现系统中有泄漏的可能（或者有泄漏的特征）我们应该做如下操作：

- 1、检查整个系统的泄漏情况，从载气到检测器。
- 2、检查接头处（柱子和进样口，柱子和检测器，分流阀，隔垫帽）。

如果一些明显的特征表明泄漏在气相色谱外部，那么最大的可能是气瓶/气相色谱的连接处。首先检测这些管线。

手动检漏

此操作柱头必须与进样口连接，但柱尾不能与检测器连接。

1. 小心将与检测连接的柱尾插入橡胶隔垫内密封。
2. 将分流和隔垫吹扫设定为 Off. 。
3. 提高载气的压力 150 - 200 kPa ，等到柱子和进样口压力稳定，这样持续 30 秒。
4. 减小压力到 50 kPa.
5. 观察压力变化，在密封性良好的系统，压力在 1 分钟内降低不能超过。
6. 如果我们安装良好（密封性好），取下柱尾的隔垫。准备将柱尾与检测器连接。
7. 如果密封性不好，检查金属环的松紧情况，然后再次做泄漏检查。

做柱评价

TRACE GC 中柱流速的控制是间接的。也就是说气相的压力调节控制通过柱中的载气流速。这样做，主要取决于柱子常数。柱子常数是柱子阻尼的测量值。

TRACE GC 的柱评价能够自动校准柱子常数。做柱评价，系统自动协调柱子的应用压力和使用温度之间的相互关系。每次安装柱子都要做柱评价。做柱评价前要做手动泄漏检查。在做柱评价时气相必须是等温的，因此做柱评价时气相不能做程序升温。

1. 在主页面移动光标选择载气，接着按 ENTER.

```

CARRIER (He)
Column evaluation
  
```

2. 滚动光标到 Column evaluation 然后按打开 COLUMN EVALUATION 菜单

```

COLUMN EVALUATION
Run column eval.
K = 1.0
Exit w/o column eval
  
```

3. 开始柱评价, 滚动光标到 Run column eval 然后按 ENTER.

注意

如果不运行柱评价就退出 Column evaluation 菜单, 光标滚动到 Exit w/o column evaluation 然后按 ENTER.

以下是柱评价没有启动的几个提示:

```

COLUMN EVALUATION
Oven not ready
  
```

或者

```

COLUMN EVALUATION
Carrier press. Off!
  
```

或者

```

COLUMN EVALUATION
GC running
  
```

或者

```

COLUMN EVALUATION
Packed mode!
  
```

4. 气相自动运行柱评价

注意

如果要放弃柱评价，光标滚动到 *Abort column eval.* 然后按 *ENTER*。页面将会显示 *Aborted by operator*

5. 几分钟后页面将会是如下显示，告诉我们柱评价完成，并且告诉我们柱评价所得 K 值。理想的 K 因子值根据所使用载气和柱子长度及内径的不同而不同。

```

COLUMN EVALUATION
Completed K=1.0
    
```

6. 如果所获得的 K 值与表中理论 K 值相差很多，说明系统的泄漏没有被修复。

注意

做柱评价对于后面要做的自动泄漏检查是非常必要的。

7. 如果出现错误，将会出现如下提示：

```

COLUMN EVALUATION
Err! Too low P drop

COLUMN EVALUATION
Err! Too High P drop.
    
```

理论 K 因子

下表为使用氦气，氢气，氮气做载气时不同型号柱子的理论 K 因子值。柱评价得出结果后与理论值做比较，得出值要在理论值的 10-15%左右偏离是合格的。

例如，一根 30 m x 0.25 mm 柱子所得出的 K 值应该在 1.5 - 2.0，如果与期望值有很大的背离说明隔垫或者柱的金属环处有泄漏或者在进样口或者某个点上有堵塞。

注意!

PLOT (多孔层开口柱) 柱子的 K 因子值将会比理论值高一些，这是因为填料颗粒的缘故。

K 因子表

氦气做载气时，理论 K 值表 2-2

氮气做载气时，理论 K 值表 2-3

氢气做载气时，理论 K 值表 2-4

Helium Carrier Gas Theoretical K Factor

COLUMN LENGTH (mm)	COLUMN ID (mm)								
	0.10	0.15	0.18	0.20	0.22	0.25	0.32	0.53	
2.5	5.55	1.095	0.53	0.347	0.237	0.142	0.053		
5	11.1	2.19	1.06	0.694	0.474	0.284	0.106	0.014	
6	13.3	2.63	1.27	0.833	0.569	0.341	0.127	0.017	

7	15.5	3.07	1.48	0.971	0.663	0.398	0.148	0.020
8	17.8	3.51	1.69	1.11	0.758	0.455	0.169	0.022
9	20.0	3.95	1.90	1.25	0.853	0.511	0.191	0.025
10	22.2	4.39	2.11	1.39	0.948	0.568	0.212	0.028
15		6.58	3.17	2.08	1.42	0.852	0.318	0.042
20		8.77	4.23	2.78	1.90	1.14	0.423	0.056
25		11.0	5.29	3.47	2.37	1.42	0.529	0.070
30		13.2	6.34	4.16	2.84	1.70	0.635	0.084
35		15.3	7.40	4.86	3.32	1.99	0.741	0.098
40		17.5	8.46	5.55	3.79	2.27	0.847	0.113
45		19.7	9.52	6.24	4.26	2.56	0.953	0.127
50		21.9	10.6	6.94	4.74	2.84	1.06	0.141
55		24.1	11.6	7.63	5.21	3.13	1.16	0.155
60			12.7	8.33	5.69	3.41	1.27	0.169
65			13.7	9.02	6.16	3.69	1.38	0.183
70			14.8	9.71	6.63	3.98	1.48	0.197
75			15.9	10.4	7.11	4.26	1.59	0.211
80			16.9	11.1	7.58	4.55	1.69	0.225
85			18.0	11.8	8.06	4.83	1.80	0.239
90			19.0	12.5	8.53	5.11	1.91	0.253
95			20.1	13.2	9.00	5.40	2.01	0.267
100			21.1	13.9	9.48	5.68	2.12	0.281
105			22.2	14.6	9.95	5.97	2.22	0.295

表 2-2 氦气做载气时，理论 K 值

Nitrogen Carrier Gas Theoretical K Factor

	COLUMN ID(mm)								
		0.10	0.15	0.18	0.20	0.22	0.25	0.32	0.53
COLUMN LENGTH (m)	2.5	4.95	0.98	0.471	0.309	0.2155	0.126	0.047	
	5	9.90	1.96	0.943	0.619	0.423	0.253	0.094	0.012
	6	11.9	2.35	1.13	0.743	0.507	0.304	0.113	0.015

7	13.9	2.74	1.32	0.866	0.592	0.355	0.132	0.017
8	15.8	3.13	1.51	0.990	0.676	0.406	0.151	0.020
9	17.8	3.52	1.70	1.11	0.761	0.456	0.170	0.022
10	19.8	3.91	1.89	1.24	0.845	0.507	0.189	0.025
15	29.7	5.87	2.83	1.86	1.27	0.760	0.283	0.037
20		7.82	3.77	2.48	1.69	1.01	0.378	0.050
25		9.78	4.72	3.09	2.11	1.27	0.472	0.063
30		11.7	5.66	3.71	2.54	1.52	0.566	0.075
35		13.7	6.60	4.33	2.96	1.77	0.661	0.088
40		15.6	7.54	4.95	3.38	2.03	0.755	0.100
45		17.6	8.49	5.57	3.80	2.28	0.850	0.113
50		19.6	9.43	6.19	4.23	2.53	0.944	0.125
55		21.5	10.4	6.81	4.65	2.79	1.04	0.138
60			11.3	7.43	5.07	3.04	1.13	0.151
65			12.3	8.04	5.49	3.29	1.23	0.163
70			13.2	8.66	5.92	3.55	1.32	0.176
75			14.1	9.28	6.34	3.80	1.42	0.188
80			15.1	9.90	6.76	4.06	1.51	0.201
85			16.0	10.5	7.18	4.31	1.61	0.213
90			17.0	11.1	7.61	4.56	1.70	0.226
95			17.9	11.8	8.03	4.82	1.79	0.238
100			18.9	12.4	8.45	5.07	1.89	0.251
105			19.8	13.0	8.87	5.32	1.98	0.263

表 2-3 氮气做载气时，理论 K 值

Hydrogen Carrier Gas Theoretical K Factor

	COLUMN ID(mm)								
		0.10	0.15	0.18	0.20	0.22	0.25	0.32	0.53
COLUMN (mm)	2.5	2.49	0.492	0.237	0.155	0.106	0.063	0.023	
	5	4.98	0.984	0.474	0.311	0.213	0.127	0.047	
	6	5.98	1.18	0.569	0.374	0.255	0.153	0.057	

7	6.97	1.38	0.664	0.436	0.298	0.178	0.066	
8	7.97	1.57	0.759	0.498	0.340	0.204	0.076	
9	8.96	1.77	0.854	0.560	0.383	0.229	0.085	
10	9.96	1.97	0.949	0.623	0.425	0.255	0.095	0.012
15	14.9	2.95	1.42	0.934	0.638	0.382	0.142	0.019
20	19.9	3.93	1.90	1.25	0.850	0.510	0.190	0.025
25	24.9	4.92	2.37	1.56	1.06	0.637	0.237	0.031
30		5.90	2.85	1.87	1.28	0.765	0.285	0.037
35		6.89	3.32	2.18	1.49	0.892	0.332	0.044
40		7.87	3.80	2.49	1.70	1.02	0.380	0.050
45		8.85	4.27	2.80	1.91	1.15	0.427	0.057
50		9.84	4.74	3.11	2.13	1.27	0.475	0.063
55		10.8	5.22	3.42	2.34	1.40	0.522	0.069
60		11.8	5.69	3.74	2.55	1.53	0.570	0.076
65		12.7	6.17	4.05	2.76	1.66	0.617	0.082
70		13.7	6.64	4.36	2.98	1.78	0.665	0.088
75		14.7	7.12	4.67	3.19	1.91	0.712	0.095
80		15.7	7.59	4.98	3.40	2.04	0.760	0.101
85		16.7	8.06	5.29	3.61	2.17	0.807	0.107
90		17.7	8.54	5.60	3.83	2.29	0.855	0.114
95		18.6	9.01	5.91	4.04	2.42	0.902	0.120
100		19.6	9.49	6.23	4.25	2.55	0.950	0.126
105		20.6	9.96	6.54	4.46	2.68	0.997	0.133

表 2-4 氢气做载气时，理论 K 值

自动检漏

TRACE GC 系统做自动泄漏检查时，气相用流量传感器测量柱流速。然后将此数值与柱子的原始校准流速相比较看两者是否一致，如果两个数值差异较大仪器就要做泄漏检查。

泄漏检查操作如下：

1. 在主页面移动光标到载气控制页面，然后按 ENTER.

```
CARRIER (He)
Leak Check
```

2. 光标滚动到 Leak check 然后按 ENTER 打开 Leak Check 菜单。

```
LEAK CHECK
Run leak check
Exit w/o leak check
```

3. 开始柱评价, 滚动光标到 leak check 然后按 ENTER.

4. 系统自动加压, 密封做泄漏检查。

注意

如果不做柱评价退出 LEAK CHECK 菜单, 滚动光标到 Exit w/o leak check 然后按 ENTER.

泄漏检查不能启动有以下几种提示:

```
LEAK CHECK
Oven not ready
```

或者

```
LEAK CHECK
Carrier press. Off!
```

或者

```
LEAK CHECK
GC running
```

或者

```
LEAK CHECK
Packed mode!
```

注意

如果放弃泄漏检查，滚动光标到 Abort leak check. 然后按 ENTER。就会看到这样的信息。 Aborted by operator。

5. 如果系统没有泄漏，就会有如下信息显示。

```

LEAK CHECK
Leak check passed
    
```

6. 如果发现泄漏，就会有如下提示。接着，处理泄漏然后再次做泄漏检查程序。

```

LEAK CHECK
Possible leak
    
```

注意!

只有事先做柱评价，才能够确保自动泄漏检查的有效性。

分析柱简介

GC 中通常使用两种基本类型的柱子：传统的填充柱和开管毛细管柱。填充柱即是以一些材料填充来进行吸附或吸收，而毛细管柱内壁覆盖了一种吸附或吸收材料。目前大多数应用使用毛细管柱；然而，也有一些特定的应用，尤其是永久气体分析仍使用填充柱。

两种柱子的主要不同在于构成材料。柱子长度和柱子内径。填充柱由铜、不锈钢、硅酸硼玻璃制成。毛细管柱由熔融硅制成。填充柱内径更大，通常 2—4mm，毛细管柱是 0.5 到 0.75mm。填充柱一般 0.5 到 10 米长，毛细管柱可长达 150 米。

两种柱子的柱流量有明显不同。毛细管柱比填充柱的样品容量小得多。

柱分离指标

柱效：色谱柱形成尖锐峰的能力

分离度：色谱柱将两个峰彼此分开的能力

选择性：色谱柱确认两个峰化学与物理性质差别的能力

分离指标与柱效、分离度和选择性有关。柱效高或尖锐峰经常导致高分离度。各种因素如柱内径、长度、柱流量和炉箱温度都可影响柱效和分离度。选择性代表了柱子中固定相的类型。必须确保要分析的组分与柱子的固定相有相互作用的能力。柱效引入

了理论塔板数，理论塔板数越多，柱效越高。

• 如何提高柱效

- 1、使用内径更小的柱子
- 2、减小固定相百分组成或固定相液膜厚度
- 3、减小进样量
- 4、使用更长的柱子
- 5、使用程序升温改善后流出组分峰形。

注意：好的进样技术也可以保障高柱效，进样应该紧凑快速，以免峰展宽。

• 如何选择分析柱

当开发一种新的方法，选择要使用的柱子时应考虑下述因素。

- 1、欲分离样品
- 2、柱内径
- 3、固定相
- 4、柱长
- 5、膜厚或者填充剂含量
 - A、柱容量
 - B、保留能力
 - C、惰性
 - D、柱效
 - E、流失

分析样品的种类影响柱子的选择。一般应该选择尽可能的最小内径。使用的进样口种类和分析的样品种类是其限制因素。欲分离的样品种类直接影响固定相的类型。应在不危害分离的情况下尽量用可能的最短柱子以减少分析的运行时间。

柱长度：分辨率与柱长的平方根成正比。在其他条件不变的情况下，为取得加倍的分辨率需有 4 倍的柱长。较短的柱子适于较简单的样品，尤其是由那些在结构、极性和挥发性上相差较大的组分组成的样品。

一般来说：5—12m 的短柱用于快速分离较简单的样品，少于 10 个组份（不包含难分离物质），也适于扫描分析；

25—30m 的色谱柱是最常用的柱长，大多数分析在此长度的柱子上完成，分离 10—50 个组份的样品

50m、60m 或更长的色谱柱用于分离大于 50 个组份或包含有难分离物质对的复杂样品。

注意：柱长增加，分析时间也增加。

柱内径：柱内径直接影响柱子的效率、保留特性和样品容量。小口径柱比大口径柱有更高柱效，但柱容量更小。

0.20mm 柱效高，负荷量低，流失较小，适合与质谱等灵敏检测器联用。

0.25mm：具有较高的柱效，柱容量较低。分离复杂样品较好。

0.32mm：柱效稍低于 0.25mm 的色谱柱，但柱容量约高 60%，用特制注射针可做柱上进样

0.53mm：具有类似于填充柱的柱容量，可用于分流进样，也可用于不分流进样，当柱容量是主要考虑因素时（如痕量分析），选择大口径毛细管柱较为合适。

液膜厚度：液膜厚度影响柱子的保留特性、柱容量、柱惰性、峰宽以及流失。

注意：厚度增加，保留也增加。

0.1~0.2 μ m：薄液膜厚度的毛细管柱比厚液膜的毛细管柱洗脱组分快，所需柱温度低，且高温下柱流失较小，适用高沸点的化合物的分析，适于配高灵敏检测器。

0.25~0.5 μ m：常用的液膜厚度。

注意：厚液膜对分析低沸点的化合物较为有利。

根据这几个方面的因素，首先尝试使用手边的柱子或者向同事咨询，也可以查询相关的应用文献。如果这些都难以确定，那就先用一根非极性或弱极性柱，如 TR-1 (DB-1) 或者 TR-5 (DB-5)。原因之一是非极性或弱极性固定液具有较高的柱效。原因之二是具有较高的抗氧化能力，可以有较高的使用温度。故使用寿命较长，同时一柱多用。只有当所分析极性化合物与固定液之间作用力很小或为了减少分析时间，才要换用极性较强的固定液

另外，使用柱子时应先仔细阅读供应商提供的信息。如：固定相商品名称，固定相化学名称，可替代的固定相，溶剂（溶解固定相的），最低温度和最高温度，以及柱子的长度、内径以及膜厚等。只有了解了这些才能够良好的使用。

毛细管柱的固定相、组成、极性和应用见附表 1

常见色谱柱固定相的使用温度见附表 2

热电公司的气相色谱柱以及操作温度见附表 3

根据应用选择热电公司的气相色谱柱见附表 4

老化毛细管柱

为了确保得到最好的分析性能，一根新柱子必须做老化，从而除去污染物和不必要的挥发物质。

柱子的老化除去从空气中吸收的易挥发性物质。

• 柱子的老化

色谱柱安装和系统检漏工作完成后，就可以对色谱柱进行条件化。涂渍好的毛细管柱首先要经过充分的老化，以除去固定液中的低分子量物质，一般商品毛细管柱，在制造出厂前都已经过充分老化；但柱子一经从仪器上拆卸下来，较长时间接触空气，在下次使用之前，最好以较低的初始温度程序升温至最高使用温度老化 2—3 次。各种固定液因其性质和生产厂家不同而最高使用温度有所不同，所以要注意毛细管柱的说明，生产毛细管柱的厂家应注明最高使用温度。老化中应注意载气的流速不易过大，否则会破坏均匀的液膜。一般非极性柱在 250℃ 以下老化使用，可用普通氮气，在 250℃ 以上高温使用时，必须使用高纯氮气或普通氮气经脱氧后使用，以延长柱子的使用寿命。对极性柱，尤其是 PEG 类（聚乙二醇）、FFAP、含氰基的固定液（OV225、•OV275），一定要用高纯氮气（最好高纯氮气经过脱氧，）99.99%，否则，固定液很快被氧化，以致不能使用。

设定 Injector flow 1.0ml/min，把开口端插入甲醇溶剂里，让柱子吹气 20 min。

在 GC 面板上 oven 里面设定好一个程序升温的方法，升温速度 5—8℃，不要太快，一般程序升温的最高温度低于柱子最高温度的 20 度左右，Ramp2 off。

在 configure/oven/auto prep run 和 auto start On 可自动循环重复。一般可以让新柱子老化过夜。

旧柱子可以做老化，老化程序也在 GC 面板上设定。

一般来说，涂有极性固定相和较厚涂层的色谱柱老化时间长，而弱极性固定相和较薄涂层的色谱柱所需时间较短。而 PLOT 色谱柱的老化方法各有不相同。PLOT 柱的老化步骤：HLZ Pora 系列 250℃，8 小时以上；Molesieve(分子筛) 300℃ 12 小时；Alumina(氧化铝) 200℃ 8 小时以上由于水在氧化铝和分子筛 PLOT 柱中的不可逆吸附，使得这两种色谱柱容易发生保留行为漂移。

当柱子分离过含有高水分样品后，需要将色谱柱重新条件化，以除去固定相中吸附的水分。

专业性柱子有关条件化的信息，要参考厂家的用法说明书。

警告!

如果柱子已经安装好，在开始老化柱子之前，将柱子和检测器断开。如果柱子没有安装好，那么只将柱子和进样口连接就可以了。如果使用的是 ECD 或 NPD 检测器，那么在老化色谱柱时，柱子与检测器断开，有利于检测器更快达到稳定。

警告!

不要用氢气作载气，因为它会进入炉箱可能产生爆炸。在加热炉箱之前确保系统没有泄漏。

• 柱流失检测

色谱柱老化结束后做柱流失检测，利用程序升温作一次空白试验（不进样）。一般是以 10°C/min 从 50°C 升至最高使用温度，达到最高使用温度后保持 10min。这样我们就会得到一张流失图。这些数值可能对今后作对比试验和实验问题的解决有帮助。在空白试验的色谱图中，不应该有色谱峰出现。如果出现了色谱峰，通常可能是从进样口带来的污染物。如果在正常的使用状态下，色谱柱的性能开始下降，基线的信号值会增高。另外，如果在很低的温度下，基线信号值明显的大于初始值，那么有可能是色谱柱和 GC 系统有污染。

柱温的控制模式

柱温的控制模式有两种：a、恒温，b、程序升温

a、恒温：在整个分析过程中，色谱炉温保持恒定；升温速率为“0”，但是后流出峰展宽。

b、程序升温：当组分有较宽的沸点范围 (>100°C) 时采用，可以缩短分析时间并使峰变窄，还可以设定多阶程序升温，但是柱流失增加，从而使得基线漂移。

色谱柱保存

色谱柱在不使用时要安全保存起来。

安全保存要注意以下两点：

- 1、保存柱子切勿划伤或者弯折，划伤和弯折的柱子很可能在高温加热时从划痕和弯折处断裂。
- 2、用进样垫堵上柱子两端以保护柱子中的固定液不被氧气和其他污染物所污染。
- 3、如果柱子曾经使用过，那么要明确标识柱头（进样口端）和柱尾（检测器端），以

避免下次使用时误用。

4、再次安装时要将色谱柱的两端截去一部分，保证没有进样垫的碎屑残留于柱中。

使用毛细柱分析的注意事项

1、无载气通过时，柱的固定液热分解较迅速。在柱箱（炉）升温前一定要先通上载气，在柱箱冷却后方能关载气。

2、载气中若夹带灰尘或其它颗粒状物体就可能造成色谱柱迅速损坏，同时还应注意不能让微粒或灰尘进入气化室，因此在载气进入仪器管路前必需净化器；

3、载气中的水分通过固定液的液膜吸附在体内表面上，将会取代或破坏固定液液膜，所以，固定液极性越强，越需要采用干燥的载气，例如：象 OV-1、SE-30、SE-54、OV-101 对载气干燥要求不高，而 PEG20M、FFAP 和 SP1000 对载气要求就很高。但在涂敷于碳酸钡沉积层上的柱子情况就恰恰相反，涂极性固定液的柱子能经受含水样品的直接进样，而涂非极性固定液的柱反而不能经受含水样品。但不管如何，载气进入管路前最好都应进行脱水处理；

4、对于那些能被氧化的固定液（如 PEG-20M、Carbowax、FFAP 等），对载气除氧也很重要，由于 N₂ 和 He 中含 O₂ 较高，而 H₂ 中含 O₂ 少，所以，ECD、FID 常用高纯 N₂ 作载气，TCD 用 H₂ 作载气。同时，停机使用时，应将排空端密封住，以防止空气中的氧气对色谱柱固定液的氧化作用。可以根据不同需要装填不同净化剂，进行过滤、脱水、除氧除有机物。

5、在大多数情况下，柱的寿命与它的使用温度成反比。采用稍低些的温度上限，可显著提高柱的寿命，程序升温到较高温度所维持的时间越短对柱的寿命影响越小。（见附表）

6、水、醇（尤其是甲醇）、二硫化碳这类的溶剂，有着非常强的置换固定液的能力，因此用于有意将相当大量的溶剂聚集在柱上（溶剂效应）的不分流进样法以及柱上进样法的溶剂，应根据它们对柱壁的吸附亲和力（或固定液被置换的可能性）小心的加以选择。（例如：甲醇不宜用于 PEG20M,丙酮往往会引起引起硅酮降解。）

7、毛细管柱最大特点是高柱效，但是柱效不仅反映了柱本身的质量，而且还包括进样过程的整个系统总效率，也就是说，自样品进入系统的一瞬间开始到出峰为止，每一个能影响峰宽或分离效果的因素，如进样器、柱的连接、辅助气引入位置、管路死体积、进样器内衬的毛病等等，都一定会影响柱效。

8、一根好的柱子，由于安装不当，可以造成理论塔板数降低，峰形增宽或拖尾、活性物质的吸附性拖尾或消失、灵敏度降低或组分分离不佳等等。

第四节 检测器

检测器与色谱柱出口端连接：对 FID 不仅插入深度要超过尾吹气和 H₂ 气的进口，而且应尽可能将柱出口端插到 FID 的喷嘴下面 1mm 处为佳，对微型 TCD 应插到 TCD 气体入口处为佳。可以改善轻度拖尾。

检测器配置

TRACE GC Ultra 可配置的检测器有以下几种：

- 火焰离子化检测器 (FID)
- 电子捕获检测器 (ECD)
- 氮磷检测器 (NPD)
- 光离子检测器 (PID)
- 火焰光度检测器 (FPD)
- 热导检测器 (TCD)
- 脉冲放电检测器 (PPD)

TRACE GC Ultra 检测器的气体调节模块有 DGFC 和 non-DGFC 两种模式。The TRACE GC Ultra 能够配置三种以上的不同类型的检测器。

每个检测器都安装在相应的左侧或者右侧的检测器基座 (LEFT DETECTOR, RIGHT DETECTOR) 。也可以安装第三个或辅助检测器，辅助检测器 (AUX DETECTOR) 可以有如下配置：

- 串连分析配置
- 双 FPD (双管) 配置
- 第三个检测器基座配置

每个检测器都有电路板控制。他们插在仪器侧面的沟槽内 (A, B, 或者 C) ，检测器的类型和尾吹气类型已经配置过。每个检测器只能配置一个指定的尾吹气，它主要取

决于各检测器的分析特点。

检测器基座

检测器基座是检测器和分析柱的一个过渡，有了检测器基座，可以简单的更换不同检测器。

检测器基座有以下模式：

- 填充柱检测器基座.
- 毛细管柱检测器基座.

a、填充柱检测器基座

图 2-26 为检测器基座示意图，它可以连接外径为 6 mm 或者 1/4 inch 以上的玻璃或者金属填充柱。柱子进入基座内的通道恰好达到检测器喷嘴的上部，检测器喷嘴坐落在检测器基座上。氢气和尾吹气流经柱子的尾端。从而减小死体积和峰宽。

b、毛细管柱检测器基座

图 2-27 为检测器基座示意图，它可以连接任何型号的毛细管柱，柱子直接进入检测器喷嘴，从而消除死体积。柱子与检测器基座连接可以用 M4 或者 M8 1 mm 配件。

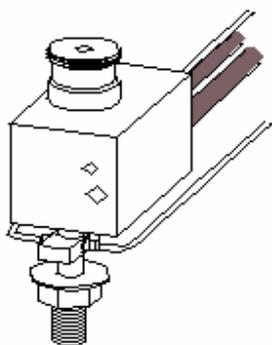


图 2-26：填充柱检测器基座

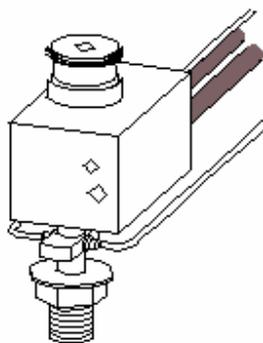


图 2-27：毛细管柱检测器基座

检测气

如果气相安装了自动的数字流量控制器 (DGFC)，气相能够自动识别检测器和检测器气体模块。不同的气体流量模块用作不同的检测器。但是有一些检测器，例如 TCD，就要指定模块。如果气相没有配置 DGFC，我们必须手动控制检测气。

尾吹气

绝大多数检测器都需要有辅助气流来提高灵敏度和峰形。尾吹气有益于快速地将化合

物从柱子送入检测器。尾吹气的类型取决于所使用的检测器。检测器菜单栏中尾吹气参数的设定取决于气相配置。

配置检测器和尾吹气

1. 在面板上按 **CONFIG** 然后将光标滚动到 **Left Detector** 或者 **Right Detector**。左右检测器的选择根据你的配置。
2. 选择检测器类型然后按 **ENTER**。
3. 如果想改变检测器类型，将光标滚动到该检测器然后按 **ENTER**。此时在被选择的检测器旁边会有一个星号。取消该检测器，光标滚动到 **None** 然后按 **ENTER**。
4. 如果有 DGFC 模块，滚动光标到 **Makeup** 然后按 **ENTER**。此时页面会显示出可选气体。星号会出现在当前激活的尾吹气旁边。
5. 改变尾吹气，滚动光标到所需气体旁然后按 **ENTER**。星号会出现在所选气体的后面。取消该尾吹气，滚动光标到 **None** 然后按 **ENTER**。

辅助检测器

如果检测器没有安装在标准左右检测器基座上，就要考虑将该检测器设置为辅助检测器。

辅助检测器配置有如下几种：

串联配置 (Stacked)

如果我们使用 ECD 检测器，它属于非破坏性检测器。我们能够在增加一个检测器。可以增加 FID, NPD 或者 FPD，但是我们必须安装一个专用的加热系统如图所示。

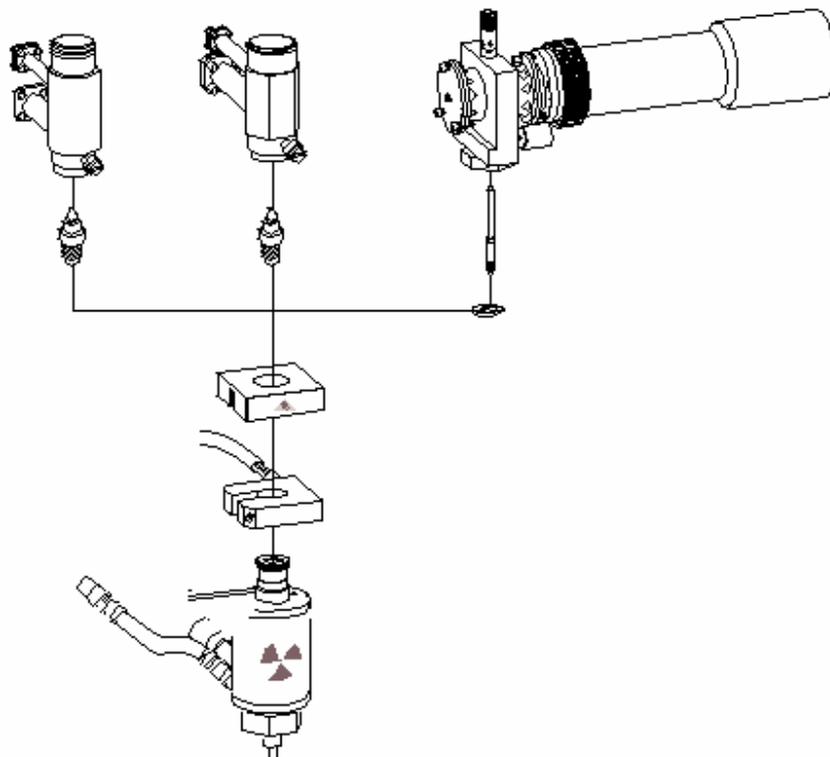


图 2-28: FID, NPD 以及 FPD 与 ECD 连用

辅助检测器的燃烧气可由额外的气体模块、DGFC 或者 non-DGFC 供给，如果计划安装辅助检测器，我们的 TRACE GC 必须由厂家重新配置。

双 FPD 配置

如果我们使用 FPD 检测器，我们可以在同一个检测器基体上串连一个带有不同滤光片的光电倍增管。这样一次处理样品就可以同时做硫和磷测定。

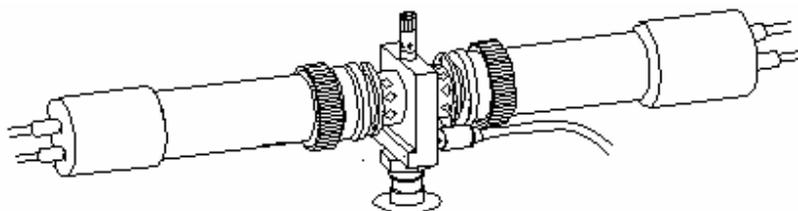


图 2-29: 双 FPD 配置 (双管)

FPD 检测器安装在相应的检测器基座上, 配置为 LEFT 或者 RIGHT DETECTOR 然而另外一个光电倍增管必须配置为 AUX DETECTOR.

注意! 两个光电倍增管的温度和检测气器设定要一致。

第三个检测器基座

可以安装第三个检测器在附加基座上, 它替代一个进样口。

只有 FID, NPD 或者 PID 可以做这种配置。

配置辅助检测器

用下面的方法配置辅助检测器和尾吹气:

1. 面板上按 CONFIG 然后滚动光标到 Auxiliary detector.

注意: 如果我们的 TRACE GC 系统已经在厂家做了辅助检测器的再次配置, 辅助检测器的项目在 CONFIGURE 菜单中。

2. 将光标滚动到 Detector type 然后按 ENTER.

3. 在 DETECTOR TYPE 子菜单中, 滚动光标到理想检测器类型然后按 ENTER, 选择 None 取消辅助检测器。

4. 如果需要, 滚动光标到 Makeup gas 然后按 ENTER.

5. 在 MAKE UP GAS 子菜单中, 滚动光标到辅助检测器所使用的尾吹气旁然后按 ENTER. 。选择 None 取消辅助检测器尾吹气。

检测器信号菜单

DETECTOR SIGNAL 菜单中包括控制检测器信号参数。当一个化合物从柱子中洗脱后进入检测器, 就会产生电子信号。信号的强度与化合物的数量有关。检测器的电子系统会处理这些信号然后发送给记录仪。信号强度与时间的曲线就形成了色谱图。

如何使用基线补偿

按如下步骤做基线补偿:

1. 滚动光标到 Baseline comp 然后设置为 ON.

按 **MODE/TYPE** 进入基线补偿菜单.

```

      BASELINE COMP
Setup comp run      <
Start com run
Setup comp output
  
```

2. 选择 **Setup comp run** 定义所储存的检测器基线。按 **ENTER**, 下面显示的是子菜单。

```

      BASELINE COMP
Run R det comp      On<
Run L det comp      On
Run Aux comp1      Off
  
```

当配置了辅助检测器时, “1” 才会显示。

3. 打开所要做的检测器补偿, 三个以上的检测器可以同时采集。.

4. 选择 **Start comp run** 开始基线补偿。按 **ENTER**, 显示下面的信息。

```

      Baseline comp run
      in progress
      Collecting Data
  
```

5. 选择 **Setup comp output** 定义被减基线, 按 **ENTER**, 子菜单显示在下面。

```

      SUBTRACTED OUTPUT
Right detector      On <
Left detector      On
Aux detector1      Off
  
```

当配置了辅助检测器时, “1” 才会显示。

6. 将做基线补偿的检测器设定为 ON。基线开始差减, 三个以上的检测器可以设定。

FID 介绍

硬件结构

FID 检测器，从柱子流出的带有氢气的混合物与喷嘴中流出的空气燃烧。喷嘴作为极化极（发射极），围绕着火焰的金属环为收集极。由静电计提供的极性电压加在电极上加速和收集有机化合物燃烧过程中产生的离子。形成的离子流，由静电放大器识别并转换为相应的信号输出。图 2-29 为 FID 示意图。

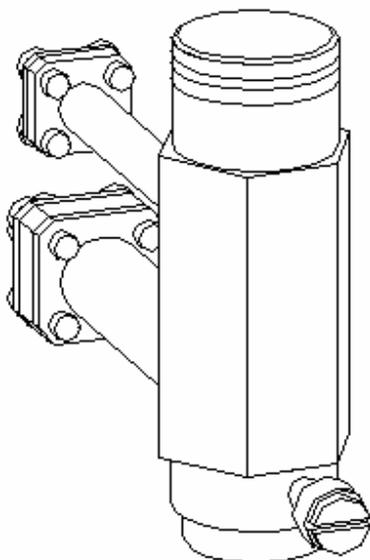


图 2-29: FID 检测器

喷嘴

火焰喷嘴在检测器基座上，它适合于毛细管柱，大口径柱和填充柱。可操作温度在 450 °C. 以上，它有陶瓷绝缘体。

选择性

FID 对绝大多数化合物（包括碳氢键）都有响应。对一些化合物没有或者有很小的响应，例如，永久气体、氮氧化物，硫化物、氨和水。

温度

检测器基座加热 FID，它所需的温度没有严格要求。只要能够阻止氢气燃烧形成的水

蒸汽凝结就可以了。检测器基座温度不能低于 150 ° C，低于 150 ° C 不能点火。基座的温度一般设定在比柱子使用温度上限高一点。

FID 气体供给

FID 稳定性和良好分析性能受到通过检测器的各种气体的流量影响。

FID 可用载气为：

毛细管柱：氦气、氮气、氢气

填充柱：氦气、氮气、氩气

载气流速的设定取决于所用气体的类型，类型确定后，主要考虑毛细管柱和填充柱的内径。

FID 所用燃烧气和尾吹气：

- 燃烧气：氢气和空气
- 尾吹气：氮气（建议使用）或者氦气

注意

毛细管柱色谱分析用 FID 检测器时，一定要加尾吹气，一般用氦气或 N₂ 气。加尾吹气的作用之一是减少柱后死体积对色谱峰造成的扩散，之二是保证 FID 有合适的氮氢比。FID 系质量型检测器，适当地增加尾吹气可提高检测的灵敏度，但尾吹气太高，会引起基线不稳以至灭火，尾吹气流速对峰高的影响：尾吹气太低，会引起色谱峰拖尾、对毛细管柱效损失大。尾吹气流量一般在 20-30ml 比较适合。使用填充柱时不需要尾吹气。

FID 检测器气体建议使用的流速范围：

- 氢气:30 - 50 mL/min
- 空气:300 - 600 mL/min
- 尾吹气:10 - 60 mL/min

注意

通常空气流速是氢气流速的十倍以保持火焰燃烧，从而获得最好的 FID 性能。我们保持空气和载气流速不变，不断改变氢气的流速，从而确定感兴趣化合物的最大灵敏度。对于高灵敏度分析，排除色谱系统或者检测器气体线路的污染是必要的。例如，污染产生色谱图中的鬼峰或者经常发现基线不稳定。

下表为 FID 典型的运行条件

表 2-5 典型的 FID 操作条件

Parameter	Capillary Column	Packed Column
Base temperature	250°C	250°C
Carrier	2ml/min	40ml/min
Hydrogen	35ml/min	40ml/min
Air	350ml/min	500ml/min
Make-up gas (Nitrogen)	30ml/min	Not used

FID 安装

在 TRACE GC Ultra 上正确的安装 FID，操作步骤如下：

1. 把喷嘴放在检测器基座内，用相应的工具将其旋紧。确保喷嘴垂直，防止损坏陶瓷绝缘部分。

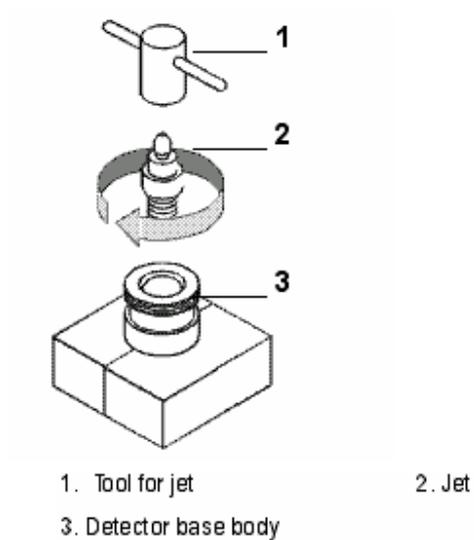
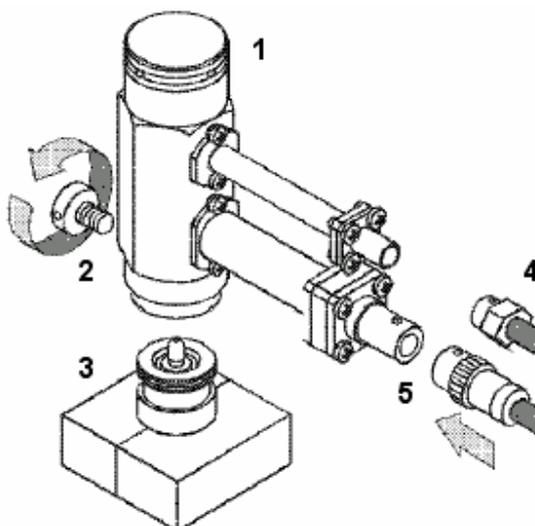


图 2-30: FID 喷嘴图

2. 把 FID 放在检测器基座上，然后检测器前部的固定螺母将其固定。
3. 小心地将信号和发射极电缆线从检测器控制卡连接到检测器。



- | | |
|--------------------------------|-----------------|
| 1. FID | 2. Fixing screw |
| 3. Detector base body | 4. Signal cable |
| 5. Ignition polarization cable | |

图 2-31: 安装 FID

设定 FID, 有 DGFC 流量控制器

在操作之前, 先确认如下事项:

- 确认检测器气体管线连接是否良好, 柱子安装是否正确, 系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 检查载气流速。

警告! 氢气有潜在的危險。参考氢气的安全信息。

具体操作如下:

1. 按 LEFT DETECT 或者 RIGHT DETECT 打开 DETECTOR (FID) 菜单。
2. 设置检测器基座温度。这个温度必须高于 150 ° C 才能够点火。
3. 按照分析的需要设定氢气流速。
4. 按照分析的需要设定空气流速。
5. 根据需要设定尾吹气流速。如果使用填充柱, 不需要使用尾吹气, 将其设置为 Off。
6. 当检测器设定温度达到时, 滚动光标到 Flame 然后按 ON。启动点火程序。点火后信号值增大。基线突然上涨表明检测器内火焰点燃。几秒钟后, 基线趋于稳定。
7. 按 LEFT SIGNA 或者 RIGHT SIGNAL 打开 SIGNAL 菜单然后校正输出信号。

设定 FID, 没有 DGFC 流量控制器

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危險。参考氢气的安全信息。

1. 松开检测器前部的固定螺母，然后取下检测器。
2. 按 LEFT DETECTOR 或者 RIGHT DETECTOR 打开 DETECTOR (FID) 菜单
3. 设定检测器基座温度。这个温度必须高于 150°C 才能点燃火焰。
4. 将空气和尾吹气流速关掉
5. 打开氢气。
6. 用适配器将流量计与检测器基座连接。
7. 测量气体流速
8. 用压力调节器调节气体压力直到得到理想的气体流速。参考表中建议的气体流速。
9. 关闭氢气

警告！不要把空气和氢气流速同时测量。

10. 打开空气
11. 测量气体流速
12. 用压力调节器调节气体压力直到得到理想的气体流速。参考表中建议的气体流速。
13. 关闭空气。
14. 打开尾吹气
15. 测量气体流速。
16. 用压力调节器调节气体压力直到得到理想的气体流速。参考表中建议的气体流速。

注意

填充柱不需要使用尾吹气，如果使用填充柱就关闭尾吹气。

17. 当检测器温度达到设定温度时，滚动光标到 Flame 然后按 ON。打开氢气和空气启动点火程序。点火后信号值增大。基线突然上涨表明检测器内火焰点燃。几秒钟后，基线趋于稳定。
18. 如果需要，按 LEFT SIGNA 或者 RIGHT SIGNAL 打开 SIGNAL 菜单然后校正输出信号。

设定 FID 信号输出参数

1. 按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 进入 SIGNAL (FID) 菜单
2. 光标滚动到 Range 10[^] (0...3) 设定静电放大器的输入范围, 0 (100) 是最高灵敏度。
3. 如果我们想过虑输出信号, 将模拟滤波器设定为 ON
4. 滚动光标到 Autozero 然后按 ON.
5. 如果需要补偿, 滚动光标到 Offset 然后输入所需数值或者按 ON 直接采用最后一次补偿数值。
6. 如果我们想做基线补偿, 将基线补偿设定为 ON

注意

如果 Range 10[^] 设定为 2 或者 3, 输出信号的微小变化将不会被检测到。

FID 维护

一、氢火焰离子化检测器(FID)火焰熄灭或点不着火的原因分析

- ① 冷凝。由于 FID 燃烧过程中导致水的形成, 所以检测器温度必须保持高于 100 °C, 以免水蒸气冷凝。长时间不开机时, 需长时间进行烘烤后再点火。
- ② 柱流速过高。若必须使用大内径柱, 可关小载气流速足够长时间以使 FID 点火。
- ③ 检查喷嘴是否堵塞。
- ④ 关闭尾吹气(makeup)流量, 点着火后再打开。
- ⑤ 氢气不纯。

二、收集极污垢

我们经常看到检测器特别是收集极内沉积的白色粉末状物质, 均是硅酮型固定相流失, 在 FID 中燃烧后生成的二氧化硅所致。为防止二氧化硅在检测器中积聚要注意以下几点:

- ① 色谱柱在与检测器连接使用前充分老化。
- ② 最好应用纯度较高的固定相 OV-101; 少用纯度差的。
- ③ 在满足分析对 FID 灵敏度要求的情况下, 尽量选择大一些的空气流量, 以便把各种燃烧物排出 FID。在确认可能是 FID 污染引起某种脉冲尖峰干扰噪声后。

其清除积垢方法有以下三种供参考使用:

- ①: 注射若干微升氟里昂, 燃烧形成氟化氢, 氟化氢和二氧化硅反应后形成可挥发性物质。
- ②: 拆下检测器的有关部分如: 收集极, 喷嘴, 壳体, 绝缘体等。在超声波浴中清洗两小时, 用蒸馏水漂洗。再用丙酮清洗一次, 然后装入检测器之。
- ③: 若相关部分特别是收集极积垢太多时, 可以用细颗粒砂纸打磨清洗也是一种好方法。

三、FID 检测器的清洗

- 污染的主要原因

离子化室在高温下易被试样腐蚀;当柱温过高时由于固定液的流失以及样品中的杂质易污染毛细管喷嘴;收集极易被样品中的水、一氧化碳、二氧化碳、氮的氧化物、硫化物、不能电离的无机化合物等物质所污染。

- 污染不太严重时

不必卸下清洗,此时只需要将色谱柱取下,用一根管子将进样口与检测器联接起来,然后通载气并将检测器温度升至 120 °C 以上,从进样口先注入 20 μL 左右的蒸馏水,再用几十微升丙酮或氟里昂溶剂进行清洗。在此温度下保持 1~2 h 检查基线是否平稳,若仍不满意可重复上述操作或卸下清洗。

- 检测器污染较重时

卸下清洗。先卸下收集极,发射极,喷嘴等,若喷嘴是石英材料制成的,先将其放在水中进行浸泡过夜。若喷嘴是不锈钢等材料做成,则可与电极等一起,先小心用细砂纸(300 # ~400 #)打磨,再用适当溶剂浸泡(如甲醇与苯 1:1),也可用超声波清洗,最后用甲醇洗净,烘干。注意勿用含卤素的溶剂(如氯仿、二氯甲烷等),以避免与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,勿用手摸。烘干后装配时也要小心,否则会再度污染。装入仪器后,先通载气 30 min,再点火升高检测室温度,最好先在 120 °C 保持数小时后,再升至正常工作温度。

四、使用时注意事项：

- 1) 严格注意气路的清洁，三种气体的净化管内需填装活性炭，用以去除气体中微量烃类组分。
- 2) 色谱柱的固定相必须在最高使用温度下充分老化，减少固定液流失和固定液中溶剂的挥发所造成的基线漂移。
- 3) 高温下使用时，进样口气化室硅橡胶垫必须先高温老化，避免出怪峰。
- 4) 检测器到达所需温度时，方可点火。另外将各种气体调节到所需要的流速上，但点火时，可将H₂ 流量调大，点火后，再缓慢调至所需值上；
- 5) 使用氢焰时，严防色谱柱未接到FID 的柱接头上，而盲目通氢气，这样会造成炉箱内充满氢气，一旦开机就会引起爆炸。
- 4) FID 系统停机时，必须先将 H₂ 气关闭，即先关 H₂ 气熄火，然后再关检测器的温度控制器和色谱炉降温，最后关载气和空气。如果开机时，FID 温度低于 100℃时就通 H₂ 点火；或关机时，不先关 H₂ 熄火后降温，则容易造成 FID 收集极积水而绝缘下降，会引起基线不稳。
- 5) 分析时，应注意保证溶剂和主组分燃烧完全。当空气不足时，由于燃烧不完全，喷嘴、收集极形成结碳和污染，导致噪声增大、收集效率降低从而影响使用。所以空气量的保证是很重要的。

ECD 介绍

硬件结构:

ECD 的电离室很小，这样可以减少污染。从而提高灵敏度和稳定性。检测器主要由不锈钢筒和镍 63 放射源组成。源在电离池内作为阴极而另外一个圆柱形电极作为阳极（收集极）。绝缘材料有效的确保两个电极和检测器之间绝缘。通过电子加热块控制电阻给检测器加热。如图 2-32 所示

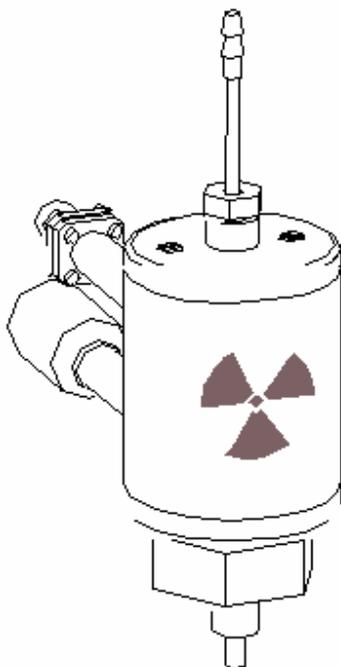


图 2-32: ECD 检测器

警告! 电子捕获检测器 (ECD) 带有 370 MBq (10 mCi) 的镍 63 β 放射源。

操作者不要自行打开检测器或者处理它。任何的维护保养以及仪器的部分分解都必须由有资质的人、Thermo Finnigan 授权的人以及专业可以操作放射性物质的人来进行处理。

ECD 气体供给

在 ECD 检测器内， ^{63}Ni 放射源放射 β 粒子，与易电离的载气分子或者流经检测器的尾吹气分子碰撞产生低能量电子。通常使用氮气或者氩气/5%甲烷。

当需要较高的线性范围或者载气中有污染使得电子有高的灵活性必须恢复操作值时建议使用氩气/甲烷。这两种气体必须是高纯度的。含氧或者水蒸气的量绝对不能超过 1 - 2 ppm。因为他们的存在将减少自由电子，使得捕获他们的几率减少。

ECD 检测器通常使用的气体：

毛细管柱：氮气、氩气、氢气

填充柱：氮气、氩气/5%甲烷

当毛细管柱或者大口径柱使用氮气或者氢气作为载气。尾吹气就应该使用氮气或者氩气/甲烷。

警告！氢气存在潜在的危險，请参照氢气安全使用信息。

化合物分子结构与检测器响应的关系

ECD 响应的灵敏性和选择性主要取决于进入检测器的物质对电子的亲合力。同时也受到操作参数和分析条件的影响。

例如有机化合物，电子亲合性主要取决于分子结构中电负的存在。例如卤素、硝基化合物、有机金属或者二酮。

例如卤素，ECD 的响应按如下顺序递减： $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$

响应因子，选择性，能够在 1 和 10^6 之间变化作为分子亲合电子能力的表示。如表所示

这些值也会受到温度的影响，温度能够提高那些捕获游离电子的化合物在检测器上的响应

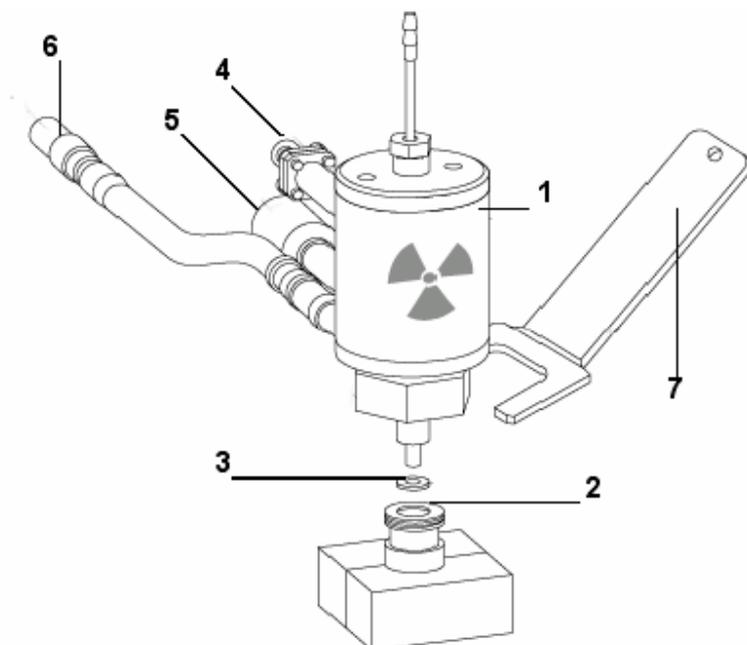
由于响应值的不同，在做定量前必须做检测器校准。在同样操作条件下，注射标准混合溶液来检验。检测器的灵敏度也会受到载气和尾吹气流速的影响。因为检测器的响应与气态混合物溶质的浓度有关。

表 2-6 一些有机化合物的相对灵敏度

Substance	Relatives Sensitivity
Ethane Benzene	1
Butanol Acetone Chlorobutane Chlorobenzene	$1-10^2$
1,2 Dichloroethane Anthracene Keto-steroids Tetraethyl lead Benzyl chloride	10^2-10^4
Chloroform Nitrobenzene Carbon disulphide Cinnamaldehyde	10^4-10^5
Carbon tetrachloride Dinitrophenol Diethyl fumarate Dinitrobenzene Hexachlorobenzene Hexachlorocyclohexane	10^5-10^6

ECD 安装

在 TRACE GC Ultra 正确安装 ECD，操作如下；



- | | |
|-------------------------|--|
| 1. ECD | 2. Detector Base Body |
| 3. Lower Seal | 4. Signal connector |
| 5. Excitation Connector | 6. Temperature sensor/heater Connector |
| 7. ECD Fixing Tool | |

图 2-33: 安装 ECD

1. 把 ECD 安装在检测器基座上，同时将下部的密封圈提起。用扳手将检测器固定。
2. 小心地将信号、激发以及温度传感/加热电缆线从检测器控制卡连接到检测器。

ECD 参数

Base Frequency

Base frequency 是评价 ECD 系统状态的重要参数。

对于检测池内热电子恒定的情况来讲，**base frequency** 与参照电流，脉冲幅度，脉冲持续时间有关。当参照电流提高或者脉冲持续时间以及脉冲幅度减少时频率值增加。

对于参照电流，脉冲持续时间以及幅度给定的情况下，当只有载气和尾吹气通过检测池时 **base frequency** 保持恒定。

在同样的操作条件下，频率值一般都会增加。因为检测池内电子数量减少或者电子收集效率下降。如果清洗和更换收集极（阳极）收集效率会得到恢复。如果电子数量减少是由于污染物进入检测池，我们必须消除源内污染物。

如果由于污染进入检测器，造成电子数量减少，我们必须除去污染源。如果 **base frequency** 值升高，那么电子捕获能力就会下降，因此，信号和噪音比值一般也要下降。

在 DETECTOR (ECD) 菜单中选择合适的参照电流，以维持 **base frequency** 值在可接受水平。

设定 ECD 条件，带 DGFC 流量控制器

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱，检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危險。参考氢气的安全信息。

具体操作如下：

1. 在面板上，按 LEFT DETECTOR 或者 RIGHT DETECTOR ， 打开 DETECTOR (ECD) 菜单。
2. 设定检测器基座温度。
3. 设定检测器温度. 一定要牢记分析和被检测化合物所需使用的最高柱温度。ECD 检测器的温度一般设定在 250 ° C 到 350 ° C 之间。
4. 如果需要，可以改变尾吹气流速。

注意

在加热阶段，尾吹气流速应该提高正常操作时流速的 50% 以上。

5. 设定参照电流 1.0 nA.
6. 设定脉冲幅度为 50 V. 如果气相系统很干净，可以选择较低的数值以减少电子激活能量。
7. 将光标滚动到脉冲持续时间然后按 ENTER 打开子菜单。
8. 根据所使用的气体选择理想的脉冲持续时间然后按 ENTER。当使用氮气时，脉冲持续时间应该选择 1.0 μ s 或者 0.5 μ s。当使用氩气/甲烷时建议使用 0.1 μ s
9. 看一眼所显示的 frequency 值。假如我们设定参照电流为 1.0 nA，脉冲持续时间为 1.0 μ s, 脉冲幅度为 50 V, base frequency 值应该低于 5 kHz。

稳定后的 frequency 值很低 (1 - 2 kHz)，脉冲幅度减少到 15 - 30V 或者脉冲持续时间设定为 0.5 μ s 可以提高线性范围和信号和噪音比。

10. 面板上按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 打开 SIGNAL (ECD) 菜单。校正输出信号。

参考 ECD 信号参数设定操作步骤。

设定 ECD 条件，不带 DGFC 流量控制器

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱，检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危險。参考氢气的安全信息。

具体操作如下：

1. 按 LEFT DETECTOR 或者 RIGHT DETECTOR 打开 DETECTOR (ECD) 菜单
2. 设定检测器基座温度
3. 设定检测器温度。一定要牢记分析和被检测化合物所需使用的最高柱温度。ECD 检测器的温度一般设定在 250 ° C 到 350 ° C 之间。
4. 打开尾吹气
5. 使用流量计, 测定检测器出口的气体流速。
6. 使用压力调节器调节流速，直到流速达到理想数值。

注意

加热阶段，要提高尾吹气流速。（一般提高正常操作流速的 50% 以上）

7. 设定参照电流为 1.0 nA.
8. 滚动光标到脉冲持续时间然后按 ENTER 打开菜单选项。
9. 根据所使用的气体选择理想的脉冲持续时间然后按 ENTER。当使用氮气时，脉冲持续时间应该选择 1.0 μ s 或者 0.5 μ s。当使用氩气/甲烷时建议使用 0.1 μ s
10. 设定脉冲幅度为 50 V.
11. 看一眼所显示的 frequency 值。假如我们设定参照电流为 1.0 nA，脉冲持续时间为 1.0 μ s, 脉冲幅度为 50 V，base frequency 值应该低于 5 kHz。

稳定后的 frequency 值很低 (1 - 2 kHz)，脉冲幅度减少到 15 - 30V 或者脉冲持续时间设定为 0.5 μ s 可以提高线性范围和信号和噪音比。

12. 面板上按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 打开 SIGNAL (ECD) 菜单。校正输出信号。参考 ECD 信号参数设定操作步骤。

设定 ECD 信号参数

1. 按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 进入检测器 SIGNAL (ECD) 菜单。
2. 滚动光标到自动调零，然后按 ON.

3. 如果需要 offset, 滚动光标到 Offset 然后输入数值或者按 ON 恢复前一次的 offset 值。
4. 如果需要做基线补偿, 打开基线补偿。

ECD 维护

警告! 放射源的维护和修理操作必须由有资格的权威人士来处理。

电子俘获检测器 (ECD) 的清洗

当 ECD 检测器使用一段时间后, 会出现基频升高, 噪声变大, 灵敏度下降的现象, 这时就需要对检测器的镍源清洗。

清洗方法如下:

- 1、换上干净的空柱, 调节载气的流量: 100ml/min 左右。进样器温度: 250°C, 柱箱: 190°C, 检测器温度: 350°C, 烘烤二至三天。
- 2、拆下色谱柱, 换上一根空的短的色谱柱, 通载气, 升高柱温箱, 检测室温度设定在 200—250°C, 从进样口注入 2ml 有机溶剂, 重复数次, 通气至干燥。不能用电负性的有机溶剂如三氯甲烷、四氯化碳等, 可用苯、正己烷等。
- 3、载气流速: 30ml/min, 加热区温度同 (1) 打开氢气流量阀, 通入高纯氢。流量: 50ml/min。清洗 15—20 分钟后关闭 H2 流量阀, 恢复半小时。

请注意! 上述方法均对镍源片的寿命有一定影响, 请慎重使用。

- 4、清洗收集极, 具体操作如下:
 - a. 在 ECD 面板上按 LEFT DETECTOR 或者 RIGHT DETECTOR, 进入 ECD 控制页面。
 - b. 连续滚动光标到 Base temp 和 ECD temp 然后按 OFF。
 - c. 滚动光标到 Mkup (N2) 然后按 OFF

- d. 从检测器端切断信号线、发射极和加热电缆线。
- e. 拿下仪器上盖和检测器的排气管路。用 1.5 mm 扳手卸下两个固定螺母。
- f. 卸下收集极然后用镊子取出它。
- g. 用甲苯和正己烷清洗收集极，最好用超声清洗。也可以用特别细的刚玉砂纸。
- h. 用镊子夹取重新安装收集极。**注意！不要用手拿，避免污染。**
- i. 重新安装仪器上盖和排气管路。
- j. 再次将信号线，发射极电缆线连接到检测器上。
- k. 再次设定检测器所需的操作条件。

注意：由于 ECD 检测器存在镍放射源，因此要拆卸清洗时要做好个人防护！！

使用注意事项

ECD 使用中最重要的是始终保持系统的洁净；有了污染要及时发现、及时排除；为使定量准确，要注意防止 ECD 过载；还要注意安全。

1. 保持整个气路系统的洁净

ECD 对杂质十分敏感，故使用中每一环节均要考虑是否带入污染杂质。外来杂质进入 ECD 池，将出现两种异常：一是放射源表面污染，使放射源电离能力下降。频率方式 ECD 基流下降或恒电流方式中基频增高；二是杂质直接俘获 ECD 中的电子，使基流下降或基频增高。两者最终均导致灵敏度降低。具体的保洁措施是：

(1) 系统气密性好 通过气密性实验，确保从气源至检测器出口的整个气路系统气密性好，无空气漏入。

(2) 气体纯度高 载气及尾吹气均应用纯度大于 99.99% 之纯气，或大于 99.999% 以上的高纯气。载气气路的脱氧管和脱水管要保证有效，水和氧对 ECD 检测器的影响比较大，因此要及时对脱氧管和脱水管进行活化。高纯氮气载气在小于 2MPa 时最好更换新的氮气。

(3) 隔垫流失小 进样口隔垫应用耐高温垫。使用前，可放在柱恒温箱中于 250℃ 下老化 8~12h，甚至再用溶剂萃取，然后使用。

(4) 汽化室洁净 汽化室中玻璃棉及玻璃插管应定期更换。

(5) 柱流失小 色谱柱应在比实际使用温度至少高 25℃ 的温度下充分老化，低柱温使用。

(6) 样品洁净 “脏样品” 应作净化处理。溶剂应用二次蒸馏的烷烃、芳烃或一氯烃。

(7) 毛细管柱两端洁净 当气化室或检测器温度高时, 可能使毛细管柱外的聚酰亚胺涂层分解成挥发性组分进入 ECD 池, 为此, 可用低温火焰, 如丁烷打火机将其烧掉, 以保持柱两端洁净。

(8) 检测器温度高于柱温 50℃ 以上, 以防止柱内的残存样品污染检测器。检测器的温度建议大于 250℃。

(9) 在作完样品分析后, 加大载气流速, 检测器升温至 350℃, 烘烤 30—60 分钟后在关机。以防止残存样品留在检测器内。

(10) 暂时停机时, 保持少量吹扫气通过 ECD。

2、由于 ECD 在高灵敏度下的稳定性易受周围环境温度影响, 所以仪器应放置在室内温度不易突变或没有强烈气流的地方, 才能获得稳定的基线。

3、由于 ECD 线性范围比较窄, 对 γ -666 其线性范围为本 10⁻⁹ 到 10⁻¹³ 克左右, 过大的浓度或进量会使检测器饱和, 而且恢复正常的工作状态有时需要很长的时间。所以, 当样品很浓时需要稀释。

4、为消除电负性化合物对色谱系统的污染, 最好使用烷烃, 苯或甲苯而不要使用卤化物, 丙酮等作溶剂。操作用的注射器, 色谱柱, 样品瓶等也不要接触电负性溶剂。

5、仪器晚上不用时可以将检测器温度降至 100 度左右。

以下迹象判断 ECD 可能污染:

- (1) 噪声增大, 信噪比下降;
- (2) 基线漂移变大;
- (3) 线性范围变小;

NPD 介绍

NPD 能够对含磷和含氮的有机化合物进行选择性的检测。

陶瓷热电离源位于喷嘴的正上方，源在氢气/空气环境中采用电加热，从而在源周围产生一个热的化学反应气层。

当含氮含磷化合物碰撞到热源时，产生带电负性的热分解产物接着由热离子源激发的电子电离。阴离子被收集后由电子放大器检测。

带有不同表层的热电离源都是可用的。对于特定分子，源能够提供很高的专一性和灵敏性。

当在氮气环境下运行时，它是氮的选择(ENS)操作模式。喷嘴安在检测器基座上，最高可以在 450 ° C 下操作。

如图 2-34 为 NPD 检测器

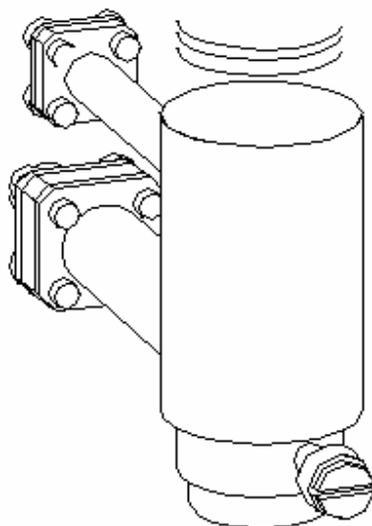


图 2-34: NPD 检测器

热电离源的寿命

源的寿命取决于源本身，操作温度，以及分析条件。源的加热电流只需要调节到刚刚能够在源周围形成激活层为好。当必须要重新调整源的加热电流时，检测器的稳定电流或者标准样品的响应值可以作为正确调节的向导。

延长源的寿命,当检测器不用时(例如晚上和周末)或者载气流中断时,我们建议关闭加热电流和氢气流。

流失的硅氧烷基剂或者残留的硅烷化试剂(来自于衍生化过程)都会污染源表面,缩短源的寿命。同样,长期使用卤化溶剂在源的涂层上形成反应的副产品对源的寿命有负面影响。

NPD 气体供给

NPD 通常使用的气体有如下几种:

NPD 载气

毛细管柱: 氦气、氮气、氢气(只能用在带有 DGFC 的系统)

填充柱: 氦气、氮气

警告! 氢气存在潜在危险。参考氢气安全使用信息。

载气的流量范围取决于所用气体类型以及所安装的毛细管柱或者填充柱的内径。

燃烧气: 氢气、空气

尾吹气: 氮气、氦气

氮气作为首选气,因为氮气热传导率低,它只需要很低的源加热电流。

注意

使用填充柱时,不需要使用尾吹气。

检测器通常采用的气体流速:

氢气: 2 - 4 mL/min

空气: 40 - 80 mL/min

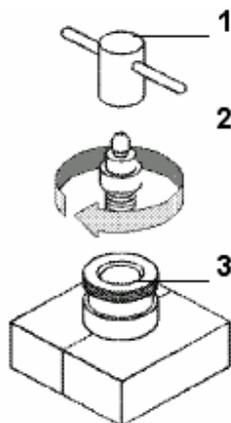
尾吹气: 10 - 20 mL/min

NPD 安装

在 TRACE GC Ultra 气相上正确安装 NPD, 操作步骤如下:

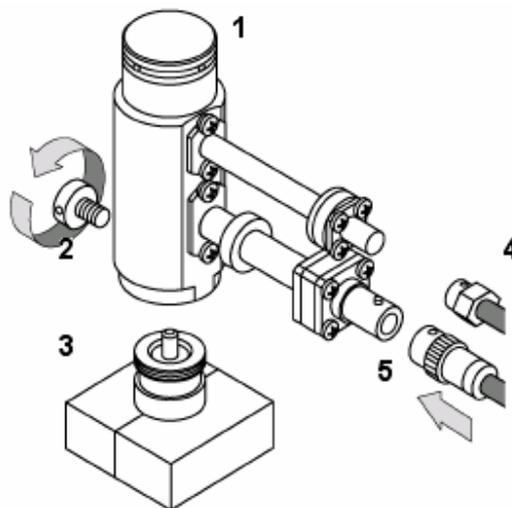
1. 将喷嘴放入检测器基座内然后用相应的工具拧紧它。确保喷嘴垂直,避免损坏陶瓷部分。参考图 2-35 所示。
2. 安装 NPD 在检测器基座上然后用工具旋紧检测器前部的螺母。参考图 2-36

3. 小心地将信号线和发射极电缆线从检测器控制卡连接到检测器。图 2—36



1. Tool for jet 2. Jet 3. Detector base body

图 2—35: NPD 检测器喷嘴图



1. NPD 2. Fixing screw
3. Detector base body 4. Signal cable
5. Ignition polarization cable

图 2—36: 安装 NPD

设定 NPD，带有 DGFC

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。

- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱，检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危險。参考氢气的安全信息。

具体操作如下：

1. 按 LEFT DETECTOR 或者 RIGHT DETECTOR 打开 DET (NPD) 菜单
2. 设定检测器基座温度.
3. 滚动光标到 H2 然后设定氢气流速。
4. 滚动光标到 Air 然后设定空气流速。
5. 滚动光标到 Mkup 然后设定尾吹气流速。
6. 光标滚动到 Polarizer V 然后设定为 3.5 V.
7. 滚动光标到 Source cur, 然后设定加热电流值. 等几秒钟后，校准热电离源周围的点火气体层。

基线信号 pA 将会突然增加，这就表明源周围的气体被激活。基线信号将会稳定在 10 - 30 pA

- 如果基线信号 pA 没有上扬, 提高源电流值到热电离源的点火值。
 - 如果基线信号值高于 100 pA, 减小加热电流值或者提高空气流速。
8. 源点火后, 在开始分析操作之前要有一段条件化的时间来达到热平衡。
 9. 滚动光标到 Target curr pA 然后根据信号值设定参考电流值。为了补偿在活性源表面的中性丢失，采用自动调节达到目标电流值。

注意

初始化后, 应该提高源电流来补偿基线漂移或者在样品溶剂猝灭效应后再次恢复源周围活跃层。

10. 按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 打开检测器 SIGNAL (NPD) 菜单，校正输出信号。

参考 NPD 信号参数设定操作步骤

设定 NPD (不带 DGFC)

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱，检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危險。参考氢气的安全信息。

调节气体流速

1. 按 LEFT DETECT 或者 RIGHT DETECT 打开 DET (NPD) 菜单.
2. 设定检测器基座温度。
3. 关闭空气和尾吹气。
4. 打开氢气。
5. 使用适配器将流量计与检测器基座连接。
6. 测量气体流速.
7. 用压力调节器调节气体压力，取得理想的气体流速。
8. 关闭氢气。

警告！不要同时测量空气和氢气流速。

9. 打开空气。
10. 测量气体流速。
11. 用压力调节器调节气体压力，取得理想的气体流速。
12. 关闭空气
13. 打开尾吹气。
14. 测量气体流速。
15. 用压力调节器调节气体压力，取得理想的气体流速。

设定加热电流和信号值

1. 滚动光标到 Polarizer V 然后输入电压值。
2. 滚动光标到源电流, 然后设定加热电流.

滚动光标到 Source cur, 然后设定加热电流值. 等几秒钟后, 校准热电离源周围的点火气体层。

基线信号 pA 将会突然增加, 这就表明源周围的气体被激活。基线信号将会稳定在 10 - 30 pA

- 如果基线信号 pA 没有上扬, 提高源电流值到热电离源的点火值。
- 如果基线信号值高于 100 pA, 减小加热电流值或者提高空气流速。

3. 源点火后, 在开始分析操作之前要有一段条件化的时间来达到热平衡。通常两个小时足够使得基线达到稳定。
4. 滚动光标到 Target curr pA 然后根据信号值设定参考电流值。为了补偿在活性源表面的中性丢失, 采用自动调节达到目标电流值。

注意

初始化后, 应该提高源电流来补偿基线漂移或者在样品溶剂猝灭效应后再次恢复源周围活跃层。

5. 按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 打开检测器 SIGNAL (NPD) 菜单, 校正输出信号。参考 NPD 信号参数设定操作步骤

设定 NPD 信号参数

1. 按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 进入检测器 SIGNAL (NPD) 菜单。
2. 光标滚动到 Range 10[^] (0..3) 设定静电放大器的输入范围, 0 (100) 是最高灵敏度。
3. 如果我们想过虑输出信号, 将模拟滤波器设定为 ON
4. 滚动光标到 Autozero? 然后按 ON.
5. 如果需要补偿, 滚动光标到 Offset 然后输入所需数值或者按 ON 直接采用最后一次补偿数值。
6. 如果我们想做基线补偿, 将基线补偿设定为 ON

注意

如果 Range 10[^] 设定为 2 或者 3, 输出信号的微小变化将不会被检测到。

NPD 使用与维护

氮磷检测器(NPD)是分析微量含氮、含磷有机污染物的常用手段。

1 NPD 的铷珠

1.1 铷珠老化

老化过程也是铷珠损耗过程, 尽量减少高温阶段老化的时间, 可以减少损耗。(1) 在大部分的时间内, 保持较低的老化温度和载气流量, 当基线相对较为平稳时, 再逐步升高温度, 直至达到分析所需的温度和载气流量。(2) 从老化温度接近分析所需温度时起, 间断注入一些高浓度样品, 有利于基线迅速平稳, 缩短老化时间。

1.2 铷珠加热电流

铷珠加热电流, 可以改变 NPD 的灵敏度, 同时也影响铷珠消耗量。提高加热电流, NPD 检测限可以优于厂商给出的技术指标 1~2 个数量级, 但这是以铷珠寿命的损失为代价的, 非必要不可如此。加热电流上限: 从检测器上面看到铷珠由暗红转为全部发红, 就达到上限了。如果继续升高加热电流, 虽然灵敏度能提高, 但会大大增加铷珠消耗速

度。从节省的角度,当使用 NPD 时,调节加热电流使灵敏度达到基本的分析要求就可以了,不必太高。

1.3 固定相的影响

除了含氟固定液伤害铷珠,不可使用外,硅氧烷固定相流失会污染检测器,也不宜使用。在微量组分分析时,常对进样口的玻璃衬管、玻璃柱和石英棉进行硅烷化处理,以减少吸附,提高分离效果。但使用 NPD 时建议不要这样做,因为流失的硅烷化试剂会污染铷珠,降低 NPD 的灵敏度。另外,建议不要使用 1701 的柱子,因为 1701 的柱子中含有氮,氮流失会减少检测器的寿命。

2 样品处理与分析

尽管 NPD 是选择性的检测器,但是从防止检测器(铷珠)和色谱柱污染的角度,在分析时还是应尽可能对样品进行净化。卤素化合物对 NPD 分析有影响,**注意如果是用氯甲烷提取样品,在最终分析前一定要将其除尽。**

3 为避免铷珠的污染应注意的几个问题

(1)使用的玻璃器皿必须很干净。必须避免使用含磷去污剂,用酸洗涤玻璃器皿,然后用蒸馏水、溶剂冲洗。

(2)运行干净的样品,并保持进样口/衬管干净以使污染减少。

(3)必须检测溶剂的纯度。含氯溶剂和硅烷化的试剂能够降低铷盐的使用寿命,尽可能在进样之前除去过量溶剂。

(4)其它经磷酸处理的柱子或玻璃毛、聚酰亚胺涂覆柱,或含氮固定液的流失会使铷珠表面覆盖一层 SiO₂,会降低离子化效率,增加系统噪音,因此应该避免使用。

4 铷珠的维护

安装新的铷珠时,必须保持铷珠的完整性。应缓慢升高铷珠加热电流和检测器温度。快速加热将导致铷珠破碎或裂开,尤其当铷珠在潮湿的环境中贮存时,更是如此。因此,若 NPD 在较高湿度环境中长期不用,检测器中可能积聚水汽,为了蒸发这些水份,将检测器温度设定在 100℃,保持 30min,然后设定检测器温度为 150℃,并再保持 30min。

5 为延长铷珠使用寿命,使用时应注意的事项

(1)在保证 NPD 的灵敏度和选择性条件下尽量使用低的加热电流,加热电流太大,会使铷珠过热而导致铷盐损失,铷珠加热时有气流通过会使铷盐损失加快。

(2)暂时不用时可降低电流,气流要保持稳定。

(3)避免在断气流的情况下加热电流,否则铷珠将会永久性损坏。

(4) 铷珠必须保持干燥。

(5) 应避免使用氯代烃溶剂，如：CH₂Cl₂、CHCl₃ 等。它会使灵敏度急剧下降；虽然以后灵敏度还会逐渐恢复，但影响寿命。水、甲醇、乙醇等溶剂对电离源的性能和寿命也有一定影响，同样要尽量避免。在一定要用氯代烃或用其他溶剂时，为避免溶剂峰后基线不能恢复，可在分析方法中设一时间程序：从进样至出溶剂峰期间，关闭氢气，当溶剂峰出完后再恢复氢流速至原设定值。这样，NPD 可很快恢复稳定的基线。

(6) 切勿用带氰基的固定液，如 OV-275、XE-60 等。还应避免用磷酸处理载体和玻璃毛等。

6 其他

(1) 切勿让氢气漏入柱恒温箱，以防爆炸。具体操作同 FID。

(2) 不要用氢气作载气，它将极大地影响 NPD 的灵敏度和专一性。如一定要用氢作载气，流量必须小于 3mL/min。

(3) 如果电极和喷嘴积累大量污垢，可将检测器拆下来，放在溶剂中超声清洗。

FPD 介绍

FPD 检测器如图 2-37 所示，它是以测量激发态分子回到基态时所发出的特征性谱线为基础。含硫和含磷的化合物进入富氢火焰中分解，分别激活 S₂* 和 HPO* 分子，*代表

激活的原子或者基态分子。 S_2^* 的发射谱线在 394 nm 而 $HP0^*$ 在 526nm 有最大吸收。这些发射光通过适当的光学滤光器过滤后利用光电倍增管转换成可测量的电信号。

滤光器放在 FPD 发射腔和光电倍增管之间。

进入火焰的硫原子数量和 S_2^* 发射光之间有二次方程的关系。对于含磷化合物， $HP0^*$ 发射光和磷的浓度之间存在线性关系。

除了传统的测定含磷和含硫化合物以外，FPD 能够用来做有机锡的判定，采用 610nm 滤光片。

在磷模式下，样品中锡的同位素含量是成比例的。

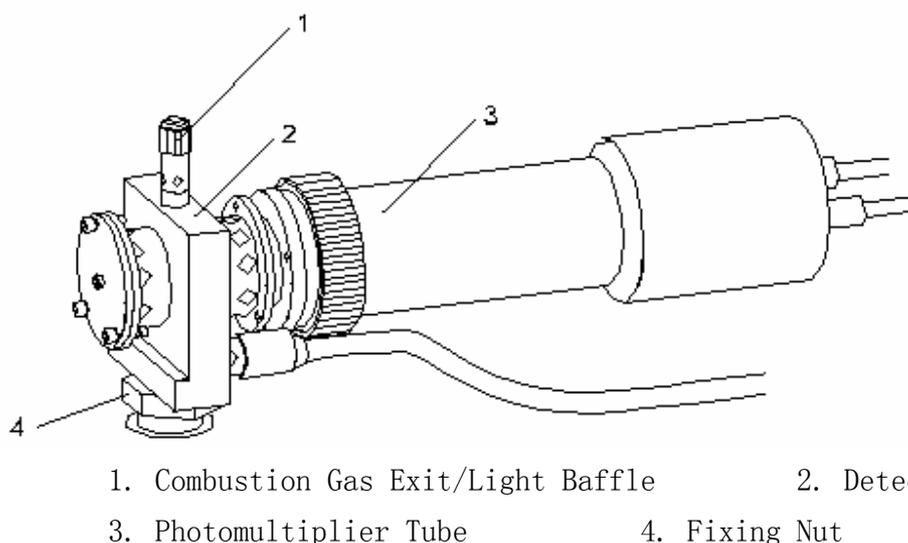


图 2—37: FPD 检测器

FPD 描述

FPD 检测器由燃烧室，滤光片以及测量发射光的光电倍增管组成。

如图 2—38 为检测器主体，包括特殊的燃烧室，加热和温度传感器，火焰，以及与光电倍增管连接的挡热板。废气和燃烧产物通过燃烧气出口排出。检测器配置了硫滤光片（波长 394 nm）和磷滤光片（波长 526 nm）。

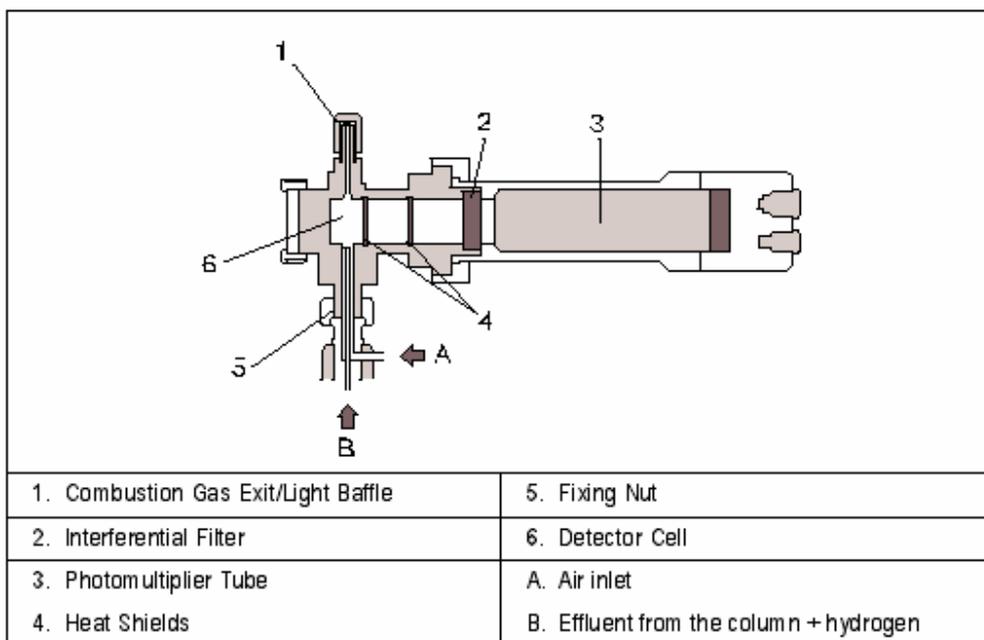


图 2-38: FPD 剖面图

双 FPD

通过在同一个检测器基座上连接另外一个带有不同滤光片的光电倍增管来扩大 FPD 检测器的分析能力。这种配置可以同时检测硫和磷或者磷和锡的检测，当然要配置合适的滤光片（610 nm）。如图 2-39 所示为双 FPD 检测器。

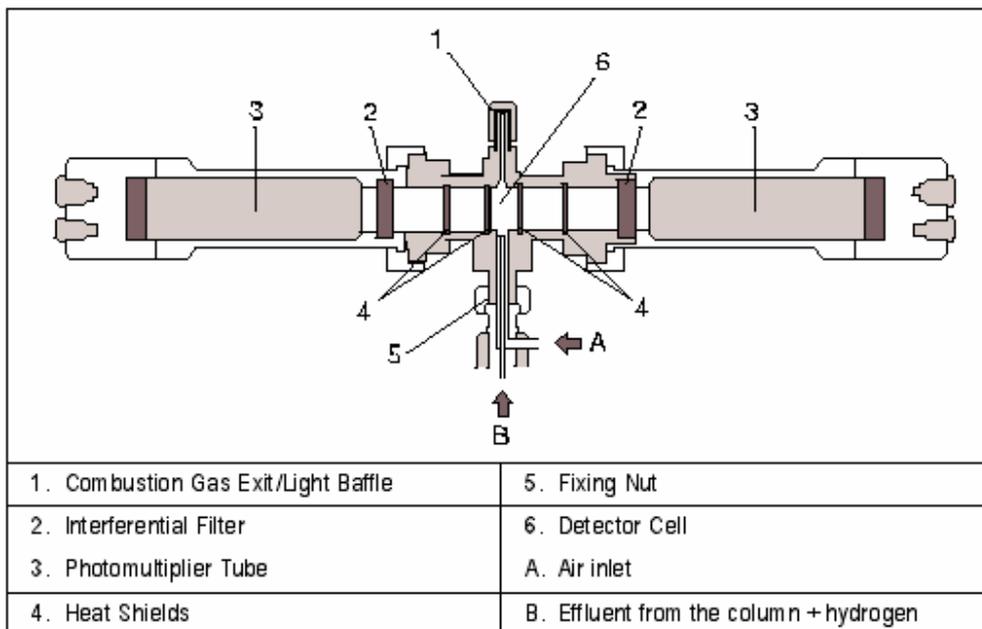


图 2—39: 双 FPD 剖面图

做双 FPD 检测器配置，需要做升级。另外一个光电倍增管必须作为辅助检测器配置。

喷嘴

金属喷嘴安装在检测器基座上，适合于毛细管柱、大口径柱 (CB 71) 或者填充柱 (CB 70)。

FPD 加热

温度应该足够高阻止水蒸气冷凝。通过降低光电倍增管的温度改善信噪比，FPD 应该保持在相对较低的温度下 (150 - 180 °C)，根据分析的需要提高检测器基座温度 (280 - 350 °C)。较高的检测器温度 (300 °C - 350 °C) 可以用来做 ECD/FPD 串连配置

FPD 气体供给

FPD 通常使用的载气如下：

毛细管柱：氦气、氮气、氢气

填充柱：氦气、氮气、氩气

载气流速范围取决于所用载气的类型以及所安装的毛细管柱和填充柱的内径。

FPD 检测器燃烧气:

- 氢气
- 空气

FPD 通常不需要尾吹气。

对于 FPD 检测器的灵敏性和选择性，正确的设定氢气/空气流速是最重要的。建议使用的流速如下表 2-7 所示。

表 2-7 建议使用的流速

Gas	Capillary Column	Packed Column
Carrier	1-3ml/min	30-50ml/min
Hydrogen	85-100ml/min	100-120ml/min
Air	100-120ml/min	110-135ml/min

最佳空气流速应该在正确设定氢气流速后根据分析标准混合物的实验数值来确定。

注意

当在磷模式下操作时，空气/氢气流速的变化对某些磷化合物的响应有很大的影响，然而含硫和磷的分子却不受到影响。这个特性使我们通过简单地减小空气流速(例如，从 120 到 90 mL/min)就可以很容易地区分磷酸酯和硫代亚磷酸盐，但是要保持相同的氢气流速。这个方法对于分析有机磷杀虫剂残留特别有用。

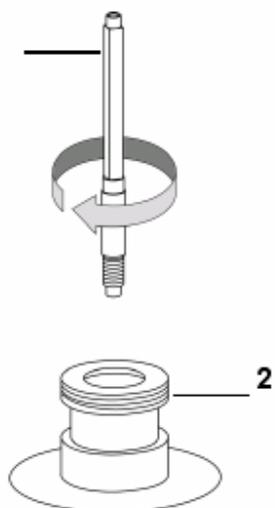
不带 DGFC 仪器的气体控制

如果仪器没有安装 DGFC 流量控制器模块，我们必须手动测量和调节检测器气体(氢气、空气和尾吹气)

FPD 安装

在 TRACE GC Ultra 气相上正确安装 FPD，操作步骤如下:

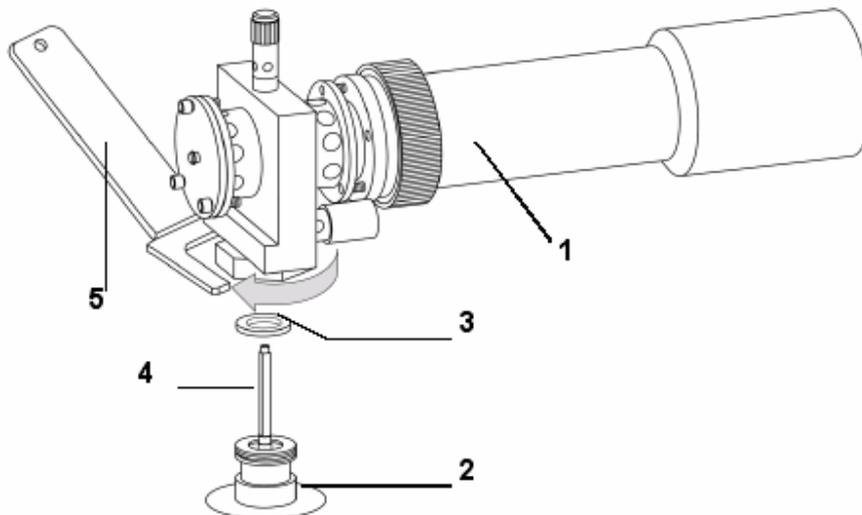
1. 将喷嘴放入检测器基座内然后用相应的工具拧紧它。确保喷嘴垂直, 以免受到破坏。



1. Jet 2. Detector Base Body

图 2-40: FPD 检测器喷嘴图

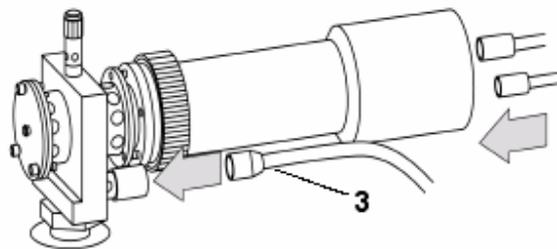
2. 将 FPD 放在检测器基座上, 注意铝环要插在正确的位置。
3. 用 FPD 专用扳手旋紧螺母。



1. FPD 2. Detector Base Body 3. Aluminium ring 4. Jet 5. FPD Fixing Tool

图 2-41: 安装 FPD

4. 小心地, 将信号线, 激发电压线以及点火/加热电缆线从检测器控制卡连接到检测器。



1. Signal Cable 2. Excitation Voltage Cable 3. Ignition/heating Cable

图 2-42: 电缆线

设定 FPD ， 带有 DGFC

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。

- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱，检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危险。当使用氢气作为载气时，参考氢气的安全信息。

具体操作如下：

1. 按 **LEFT DETECT** 或者 **RIGHT DETECT** 打开 **DET (FPD)** 菜单。
2. 滚动光标到 **Base temp** 根据分析需要设定检测器基座温度。
3. 滚动光标到 **FPD temp** 设定检测器温度。温度要高于 120°C，避免水蒸气冷凝在挡热板上。
4. 滚动光标到 **H2** 然后输入正确的氢气流速。
5. 滚动光标到 **Air** 然后输入正确的空气流速。
6. 滚动光标到 **Mkup** 输入尾吹气流速，或者按 **OFF**。
7. 滚动光标到 **High voltage mode?** 如果需要高压，按 **OFF**
8. 滚动光标到 **Flame** 然后按 **ON**. 启动点火程序。

信号值 (pA) 增加表明已经点火。也可以拿一个冷的、表面光滑的平板（例如镜子或者镀铬扳手）放在检测器的排气口观察是否有水蒸汽，从而核查是否已经点火。

稍后，基线稳定达到系统稳定电流。

9. 按 **LEFT SIGNAL** 或者 **RIGHT SIGNAL** 打开检测器 **SIGNAL (FPD)** 菜单然后校正输出信号。

更多的信息参考 FPD 输出信号参数设定操作步骤。

设定双 FPD 参数

1. 面板上按 **AUX**，然后滚动光标到 **Detector** 然后按 **ENTER** 打开 **AUX DETECT (DualFPD)** 菜单。
2. 滚动光标到 **High voltage mode?** 如果需要高压，按 **ON**

观察信号值 pA 变化

1. 按 **AUX**，然后滚动光标到 **Signal**，按 **ENTER** 打开 **AUX SIGNAL (DualFPD)** 菜单然后校正输出信号。

更多的信息参考 FPD 输出信号参数设定操作步骤。

设定 FPD，不带 DGFC

在操作之前，先确认如下事项：

- 确认检测器气体管线连接是否良好，柱子安装是否正确，系统是否泄漏。

- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱，检查载气流速。

警告！氢气有潜在的危险。当使用氢气作为载气时，参考氢气的安全信息。

1. 按 LEFT DETECT 或者 RIGHT DETECT 打开 DET (FPD) 菜单
2. 滚动光标到 Base temp 然后根据分析需要设定基座温度。
3. 滚动光标到 FPD temp 然后设定检测器温度。该温度必须高于 120°C，以避免水蒸汽冷凝在透镜上。
4. 关闭空气和尾吹气。
5. 打开氢气调节流量。

警告！不要同时测定氢气和空气流速。

6. 调节压力调节器的供给压力稳定后测定流速。如果必要，重复此步骤直到氢气流速达到理想数值。
7. 关闭氢气
8. 打开空气，调节并测定空气流速。
9. 调节压力调节器的供给压力稳定后测定流速。如果必要，重复此步骤直到空气流速达到理想数值。
10. 关闭空气
11. 如果必要，打开尾吹气然后调节并测定该气流速。当不需要使用尾吹气时，可关闭。
12. 打开空气
13. 滚动光标到 High voltage mode? 如果需要高压，可按 ON
14. 滚动光标到 Flame 然后按 ON. 启动点火程序。
15. 打开氢气

信号值 (pA) 增加表明已经点火。也可以拿一个冷的、表面光滑的平板（例如镜子或者镀铬扳手）放在检测器的排气口观察是否有水蒸汽，从而核查是否已经点火。

稍后，基线稳定达到系统稳定电流。

9. 按 LEFT SIGNAL 或者 RIGHT SIGNAL 打开检测器 SIGNAL (FPD) 菜单然后校正输出信号。

更多的信息参考 FPD 输出信号参数设定操作步骤。

设定 FPD 信号参数

与 NPD 的信号参数设定操作步骤完全相同。

双 FPD 信号参数设定

1. 按 AUX , 然后滚动光标到 Signal 按 ENTER 打开 AUX SIGNAL (DualFPD) 菜单
2. 光标滚动到 Range 10[^] (0...3) 设定静电放大器的输入范围, 0 (100) 是最高灵敏度。
3. 滚动光标到 Autozero? 然后按 ON.
4. 如果需要补偿, 滚动光标到 Offset 然后输入所需数值或者按 ON 直接采用最后一次补偿数值。
5. 如果我们想做基线补偿, 将基线补偿设定为 ON

注意

如果 Range 10[^] 设定为 2 或者 3, 输出信号的微小变化将不会被检测到。

FPD 检测器的维护和使用注意事项

注意! FPD 检测器的安装和拆卸必须在关机状态下操作进行, 否则会彻底损坏光电倍增管。

增管!

清洗发射极：按图 2-43 所示，将发射极（7）取出放入干净的水中超声清洗 5 分钟，用镊子取出后用清水冲洗干净，再用甲醇冲洗，放在干净处吹干。

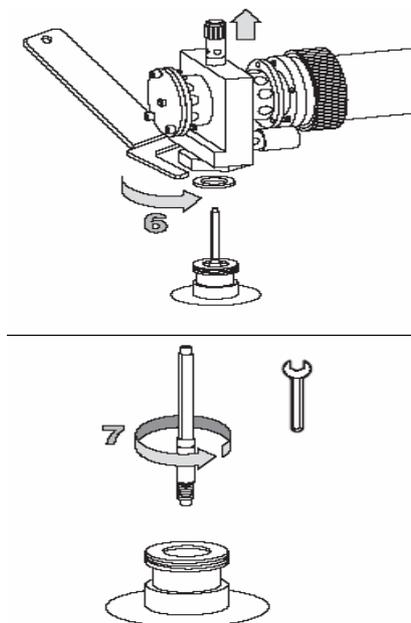


图 2-43

清洁滤光片：按图 2-44 所示，小心将滤光片取出，用擦镜纸小心除去滤光片两边镜面上的污染物，干净后再装回检测器。

注意！滤光片易碎，小心轻取，不要掉落在地！

注意！不要用手直接拿取滤光片，以免污染滤光片！

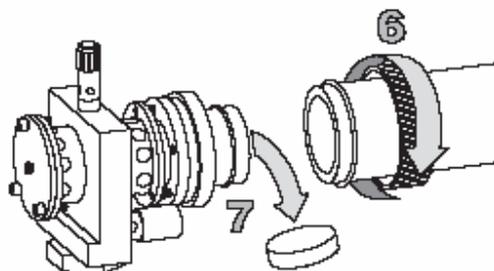


图 2-44

TCD 介绍

TCD 的灵敏性对任何有热传导性的化合物比对载气都大。它是通用型检测器。广泛应用于永久性气体以及其他 FID 检测器上几乎没有响应的有机或者无机化合物的分析。例如，CO₂，CS₂，H₂O，H₂，和 N₂。

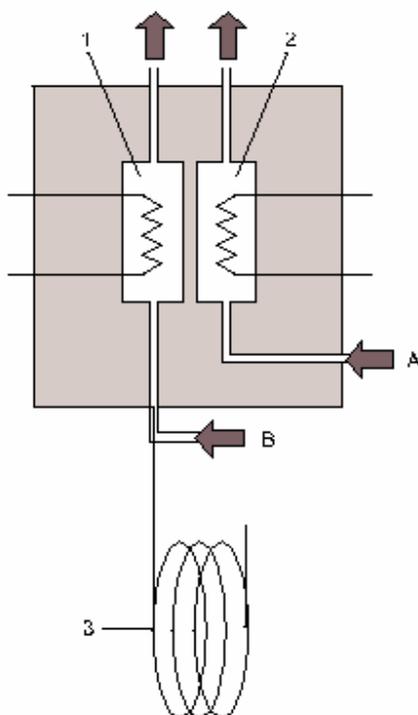
然而对于绝大多数有机化合物 FID 更灵敏，分析高浓度化合物 TCD 是首选的检测器。

TCD 只需要一种支持气，例如氦气。FID 需要四种支持气。

因为 TCD 没有破坏性，因此它可以连接一系列其他的色谱检测器。

TCD 由不锈钢腔体组成。腔体内含有带有相同电阻值的两个热丝（通常为钨/铼热丝）。铝质材料包围着腔体，提供加热源和温度传感器。

热丝与惠斯顿电桥检测电路连接。两路气流，一路参考气，一路分析气，进入检测器，经过热丝然后排放到大气中。下图 2-45 为热丝和气流。



1. Measure Cell A. Reference Gas 2. Reference Cell
B. Make-up Gas 3. Column

图 2-45: TCD 热丝和气体流路

当给热丝适当的电流时，给热丝加热到一定温度（电阻），使得热传导性气流通过热丝。

当化合物洗脱出来进入分析池时，随着传热性的不同，热丝的温度发生变化。

输出信号传到记录仪，例如积分仪，图表记录仪或者 Chrom-Card 或者 ChromQuest 数据系统软件。信号的极性可以知道被检测化合物相对于参考气的热传导率。用户可以自己选择加在热丝上的电源极性。

警告! TCD 的热丝对载气、参考气和尾吹气中不纯的物质非常敏感。为了确保检测操作正确, 我们应该在载气和尾吹气管线上安装氧气和水蒸气捕集阱。建议在连接气路到气相之前使用 OXICLEAR filter (PN 281 131 40)。

TCD 气体供给

TCD 检测器需要相同的气体，无论测量池（载气、尾吹气）还是参考池（参考气）。由于氦气热传导率高，化学性质稳定，因此建议使用氦气。当有特殊分析需要时，也可以使用传到率低的气体（氩气、氮气）。特别小心，也可以使用氢气作为载气和检测气。

警告! 氢气存在潜在危险, 参考氢气安全使用信息。

下表 2-8 为几种气体的热传导率

表 2-8 气体的热传导率

Gas	Thermal Conductivity ($\lambda \times 10^7$) at 0°C Where $\lambda = \text{Cal/cm} \times \text{sec.} \times ^\circ\text{C}$
Hydrogen	4130
Helium	3363
Methane	720
Oxygen	583
Nitrogen	580
Carbon Oxide	540
Argon	406
Carbon Dioxide	343

柱子

TCD 需要两条独立的气体管线。一条连接分析柱。另外一条连接参考池。参考池连接 DGFC 或者 non-DGFC 流量控制模式。这样可以不用第二根柱子。柱子流出物与尾吹

气一起进入分析池。如果 DGFC 或者 non-DGFC 检测器流量控制模式需要。应该使用大口径柱或者毛细管柱，在柱子和进样口之间的连接有必要做修正。当使用毛细管柱时，尾吹气线路必须被激活。这条线路从柱子出口处进入分析池。由此，补偿毛细管柱。

TCD 操作模式

TCD 能够在恒温或者恒压模式下操作。当热丝最大允许电流值 125nA 时，它能够自动转换到恒流模式。

- 恒温模式

在恒温模式下，热丝温度保持在设定值。随着气流传导率发生变化，反应环路改变电压。

如果所需电压达到最大允许值 15 V, 系统将会自动转换到恒压模式。

- 恒压模式

在恒压模式下，热丝电压保持在设定值。温度变化，正的或者负的，产生电流变化，阳的或者阴的，那样将会得到相应的信号。电压值的变化范围是 5 到 15 V。如果电流到达最大允许电流值 125 mA, 系统将会自动转换到恒流模式。当使用恒压模式时，有必要在 TCD 检测器菜单中设定热丝的极限温度。如果达到该温度系统将会自动转换到恒温模式。

选择 TCD 操作参数

TCD 能够在恒温 (CT)和恒压(CV)模式下操作。选择哪种模式主要取决于样品的浓度范围和所需要的灵敏度。CT 模式确保检测器有最大的线性关系，浓度达到 1% (g or mL)。CV 模式扩大线性范围到达更高的数值，但是在灵敏度方面有负面影响。选择了一种模式后，我们必须设定以下参数。

- 检测器温度
- 热丝温度/热丝电压

检测器灵敏度取决于检测器和热丝设定温度的不同：温度之间差异越大，灵敏度越好。通常检测器设定温度要比分析过程中所使用的最高柱温高一些。热丝的温度/电压取决于所用模式和所用载气。

为高热导率气体选择操作模式

当使用氢气或者氦气时，操作模式取决于所分析样品的浓度和类型。

- 使用恒温模式

例如样品浓度没有超过 10% (g 或者 mL)，使用以下值：

- 检测器温度：比分析过程中所使用的最高柱温高一些。
- 热丝温度：比检测器温度高 80 - 100°C

温度不同可以得到痕量 (ppm) 分析所需要的高灵敏度，并且能够确保热丝寿命长。

因为温度保持恒定，这种模式与其他模式相比，很大程度地延长了热丝寿命。

- 使用恒压模式

样品浓度范围广 (1-100%; g 或者 mL)，使用以下值：

- 检测器温度：比分析过程中所使用的最高柱温高一些。
- 热丝电压： 5 - 7 V

在这种操作模式下，检测器响应的线性关系最好。

下表 2-9 为使用氦气作为载气时，检测器温度的可选值以及化合物的浓度范围

表 2-9 可选测 TCD 参数

Concentration Range	Detector Temperature	Filament Temperature	Filament Voltage	Mode
ppm-5%	100°C	180°C	--	CT
0.5-100%	100°C	--	5V	CV
ppm-5%	180°C	270°C	--	CT
0.5-100%	180°C	--	6V	CV
ppm-5%	240°C	330°C	--	CT
0.5-100%	240°C	--	6V	CV

当分析样品浓度范围广时 (ppm-100%)，我们要为不同的应用选择不同的操作模式。

在 5000 ppm 到 5%浓度范围时信号有良好的线性。

为低热导率气体选择操作模式

当使用氮气或者氩气时，操作模式的选择取决于所分析化合物的类型和浓度范围

- 使用恒温模式

样品浓度不超过 1% (g 或者 mL), 使用以下值:

- a、检测器温度: 比分析过程中所使用的最高柱温高一些, 但不要高于 280—300°C
- b、热丝温度: 比检测器温度高 120—150°C

- 使用恒压模式

当使用低热导率气体时, 低电压, 热丝也可以达到比较高的温度。下表 2-10 为使用氩气时, 实验所得到的热丝温度以及所运用的电压

表 2-10 使用氩气时热丝的温度值

Detector Temperature 100°C	Values					
Voltage (V)	5	6	7	8	9	10
Filament Temperature (°C)	235	275	315	355	395	435

浓度范围广的化合物 (1-100%; g 或者 mL), 使用以下值:

- a、检测器温度: 比分析过程中所使用的最高柱温高一些, 但不要高于 280—300°C
- b、热丝电压: 5 V

这些温度差异提供了良好的灵敏度而没有降低热丝的寿命。

设定 TCD, 带有 DGFC

在操作之前, 先确认如下事项:

- 确认检测器气体管线连接是否良好, 柱子安装是否正确, 系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱, 检查载气流速。
- 当配置两个进口时, 滚动光标到 **Carrier source** 然后指定所用的 **Left** 或者 **Right** 通道。
- 当使用大口径柱或者毛细管柱时, 确保尾吹气管线连接良好。

警告! 氢气有潜在的危險。当使用氢气作为载气时, 参考氢气的安全信息。

具体操作如下:

1. 滚动光标到 **Ref flow** 然后设定合适的参考气流速。如果该值为 **Off**, 热丝的能量要取消。
2. 当需要使用尾吹气时, 滚动光标到 **Mkup flow** 设定合适的尾吹气流速。
3. 滚动光标到 **Block temp** 输入检测器温度。

4. 滚动光标到 **Transfer temp** 然后设定该值高于或者等于所用最高柱温。
5. 滚动光标到 **Const fil temp?** 选择操作模式。当使用恒温模式时，按 **YES**， 否则按 **NO**。
 - 如果输入的是“Y”，滚动光标到 **Fil temp** 然后设定热丝温度。这个值必须始终高于检测器温度。这两个温度之间差异越大越好，差异越大越检测器越灵敏。这个值的设定主要根据所用载气的热导率高低。
 - 如果输入的是“N”，滚动光标到 **Fil volt** 然后设定热丝电压。
 - 滚动光标到 **Fil temp limit** 然后设定最大的热丝温度以保护系统。这个值必须始终高于检测器温度。
6. 滚动光标到 **Filament power** 然后按 **ON**. 几秒钟后, **Fil status line** 会显示一条可读信息。7. 滚动光标到 **Carrier source** , 然后按 **ENTER**.
8. 滚动光标到 **R** 或者 **L** 入口与 **TCD** 连接, 按 **ENTER**.

注意

如果参考气或者载气弄错, 关闭热丝能量或者不要打开。

9. 按 **LEFT SIGNAL** 或者 **RIGHT SIGNAL** 打开 **SIGNAL (TCD)** 菜单, 校正输出信号。参考 **TCD** 信号参数设定操作步骤。

设定 TCD , 不带 DGFC

当使用大口径柱或者毛细管柱时, 需要使用尾吹气。

在操作之前, 先确认如下事项:

- 确认检测器气体管线连接是否良好, 柱子安装是否正确, 系统是否泄漏。
- 检查炉温和进样口温度。
- 根据所使用的毛细管柱或者填充柱, 检查载气流速。
- 当配置两个进口时, 滚动光标到 **Carrier source** 然后指定所用的 **Left** 或者 **Right** 通道。
- 当使用大口径柱或者毛细管柱时, 确保尾吹气管线连接良好。

警告! 氢气有潜在的危险。当使用氢气作为载气时, 参考氢气的安全信息。

1. 按照如下步骤调节和测量参考气流速:
 - a. 滚动光标到 **Ref flow** 然后按 **ON**, 接着调节流速。
 - b. 利用相应的压力调节器, 设定参考气流速的压力。
 - c. 待流量稳定后测定流速, 重复此步骤, 得到理想的参考气流速。

2. 当需要使用尾吹气时，按如下步骤调节和测定尾吹气流速：
 - a. 滚动光标到 **Mkup flow** 然后按 **ON**, 接着调节流速。
 - b. 利用相应的压力调节器，设定尾吹气流速的压力
 - c. 待流量稳定后测定流速，如果需要，重复此步骤，得到理想的尾吹气流速。
3. 滚动光标到 **Block temp** 输入检测器温度。
4. 滚动光标到 **Transfer temp** 然后设定该值高于或者等于所用最高柱温。
5. 滚动光标到 **Const fil temp?** 选择操作模式。当使用恒温模式时，按 **YES**， 否则按 **NO**.
 - 如果输入的是“Y”，滚动光标到 **Fil temp** 然后设定热丝温度。这个值必须始终高于检测器温度。这两个温度之间差异越大越好，差异越大越检测器越灵敏。这个值的设定主要根据所用载气的热导率高低。
 - 如果输入的是“N”，滚动光标到 **Fil volt** 然后设定热丝电压。
 - 滚动光标到 **Fil temp limit** 然后设定最大的热丝温度以保护系统。这个值必须始终高于检测器温度。
6. 按 **LEFT SIGNAL** 或者 **RIGHT SIGNAL** 打开 **SIGNAL (TCD)** 菜单，校正输出信号。
参考 TCD 信号参数设定操作步骤。

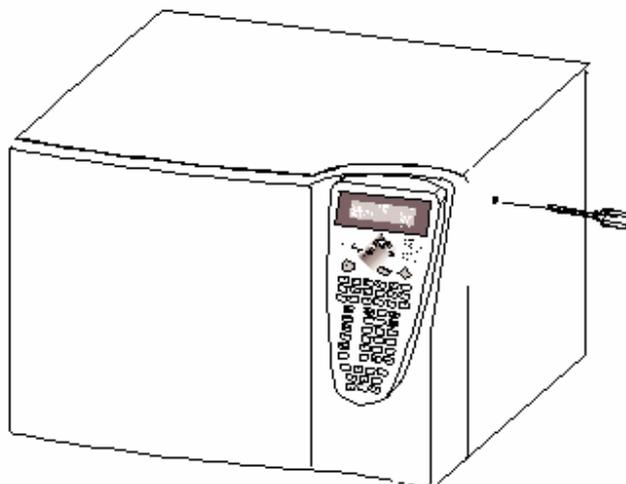
设定 TCD 信号参数

1. 按 **LEFT SIGNAL** 或者 **RIGHT SIGNAL** 输入 **SIGNAL (TCD)** 菜单。
2. 滚动光标到 **Gain (x1 or x10)** 然后设定理想值。当增益为 **x10**, 系统的灵敏度比较高。放大器放大的不仅仅是检测器的输出信号，也包括电子和机械噪音。
3. 如果需要，滚动光标到 **Neg polarity** 然后按 **YES** 转换输出信号的极性。
4. 随着所有气流和温度的稳定以及热丝的稳定。滚动光标到 **Offset** 然后按 **OFF**。
5. 定信号零点。

每次热丝温度和电压的设定条件改变时，为了平衡电桥都要调节信号零点。

滚动光标到 **Autozero**，然后按 **ON**。

假如电桥明显不平衡，不会实现零点作用。如果那样的话，用一个小螺丝刀调节检测器控制板上的电位计，直到信号达到 1000。



6. 如果想做基线补偿, **Baseline comp** 设定为 **ON**

TCD 维护

使用注意事项

- ① 确保毛细管柱插至测量池腔入口处合适的深度
- ② 避免热丝温度过高被烧断, 任何热丝都有一最高承受温度, 高于此温度则烧断。热丝温度的高低是由载气种类、桥电流、池体温度决定的。如载气热导率小、桥电流和池体温度高, 则热丝温度就高, 反之亦然。
- ③ TCD 在通桥电流前, 务必要先通载气, 检查整个气路的气密性是否完好, 调节 TCD 出口处的流速, 稳定 10~15 分钟后, 才能通桥电流。分析过程中, 若需要更换色谱柱、进样垫或钢瓶, 务必要先关桥电流, 再更换。关机时也一定要先关电源(关桥电流), 后关载气(否则检测器热丝会烧断)。
- ④ 载气中应无腐蚀性物质, 注意气路净化。载气和尾吹气应加净化装置, 并且净化装置要定期更换, 以有效除去氧气。如果载气中含氧时, 热丝会氧化而烧断、或使热丝寿命缩短, 所以载气必须除氧, 而且要用不锈钢输送管, 不要使用聚四氟乙烯作载气输送管, 因为聚四氟乙烯管会渗透氧气。
- ⑤ TCD 温度必须高于柱温, 否则组分会在池体内冷凝。
- ⑥ 在灵敏度足够的情况下, 应降低桥电流的使用值, 这样可提高仪器稳定性, 增加 TCD 使用寿命。

⑦ 若需停机，应先关电源，等到热导检测温度降至100℃以下时，再关气源，这有利于钨钨丝使用寿命。

TCD 检测器的清洗

TCD 检测器在使用过程中可能会被柱流出的沉积物或样品中夹带的其他物质所污染。TCD 检测器一旦被污染，仪器的基线出现抖动、噪声增加。有必要对检测器进行清洗。

TCD 检测器可以采用热清洗的方法，具体方法如下：关闭检测器，把柱子从检测器接头上拆下，把柱箱内检测器的接头用死堵堵死，将参考气的流量设置到 20 ~ 30 ml/min，设置检测器温度为 400℃，热清洗 4~8 h，降温后即可使用。

对于严重污染，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（20 分钟左右）后倾出，如此反复进行多次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，可根据沾污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。洗净后加热赶走溶剂，再装到仪器上，加热检测器，通载气冲洗数小时后即可使用。

TCD 常出现的故障及原因分析

① 热导时基线出现有规律圆滑波浪形摆动，波动周期约为 0.5min

检测室处有少量冷凝物挥发,致使基线产生波动。其过程是冷凝物挥发形成基流。而基流又与气路流量相关。当流量大时挥发多,基流大,反之基流小。通常流量是有缓慢波动的,约为1%一下。当气路清洁无污染时,此变化对基线响应影响甚微。而当气路不干净时却能引起较大的波动。当温度降低时,冷凝物挥发量下降。即使流量有波动对基线也无可观察影响。

② 在热导调零处基线不稳、噪声表现为无规则跳动

仪器长期不用,器壁有吸附。预热时释放出来,影响基线稳定性。待仪器充分预热后,基线达到正常。

③ 不出峰与灵敏度太低

原因只有两个,一是热丝位置连线有误,另一个就是热丝表面严重污染。对于前者应着重了解是否重接过热导池引线。对热导池连线来说,除了四个热丝要构成一个桥流之外,还必须注明热导桥路的对臂热丝元件应当处于同一气路当中。如果桥路接线是弄反了将会造成热导灵敏度很小甚至不出峰的现象。在此情况下往往还有双向峰产生。对于热丝表面严重污染来说,应首先尝试清洗热导池,无效时再考虑取下热丝清洗及彻底更换。

④ 气化室温度失控

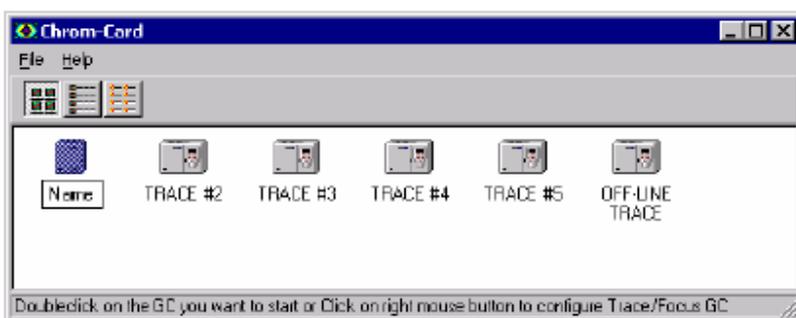
可能可控硅阴阳两极间击穿,加热丝或加热引线与机壳相碰。

第三章 工作站软件Chrom-Card介绍和使用

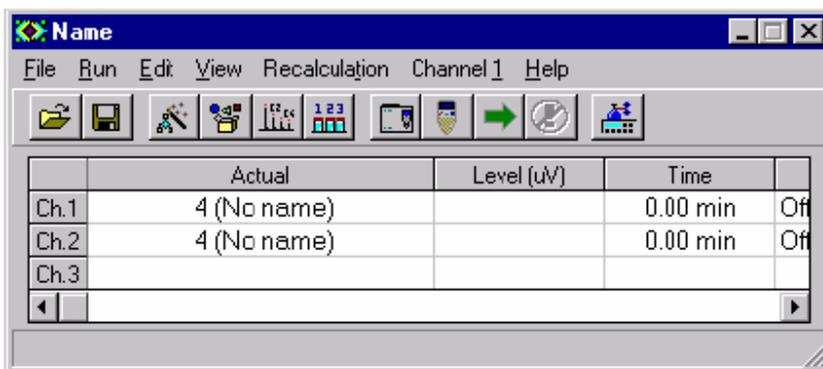
第一节 编辑方法

一、编辑分析方法

在桌面上单击 Chrom-Card 图标，进入

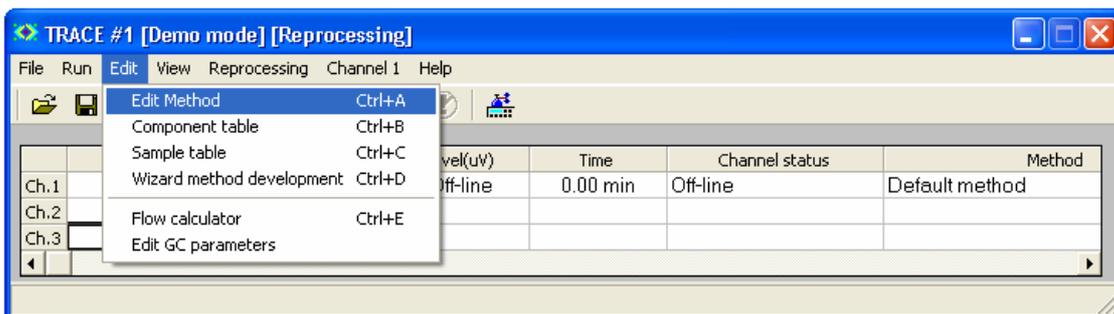


接着进入 trace#, 就可以进入仪器控制页面

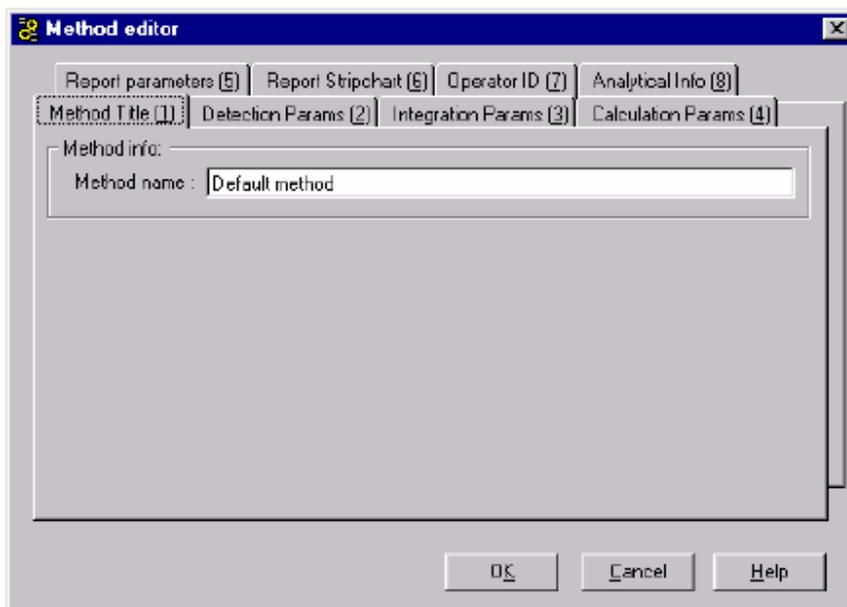


图标	说明	图标	说明
	打开方法文件		编辑FOCUS GC参数
	存储方法		远程显示和控制Trace面板
	导引式方法编辑		远程显示和控制Focus面板
	编辑方法		编辑自动进样器参数
	化合物组份表		开始样品序列
	样品表		停止样品序列
	编辑TRACE GC参数		柱流量计算器

菜单栏中点击 Edit 下拉菜单，然后选择 Method Edit 或点击  进入方法编辑



进入下面的对话框。此对话框可以编辑方法参数；



注意

所有的修改都会当前的记忆中存贮，如果做长久保存的话必须做保存方法命令。

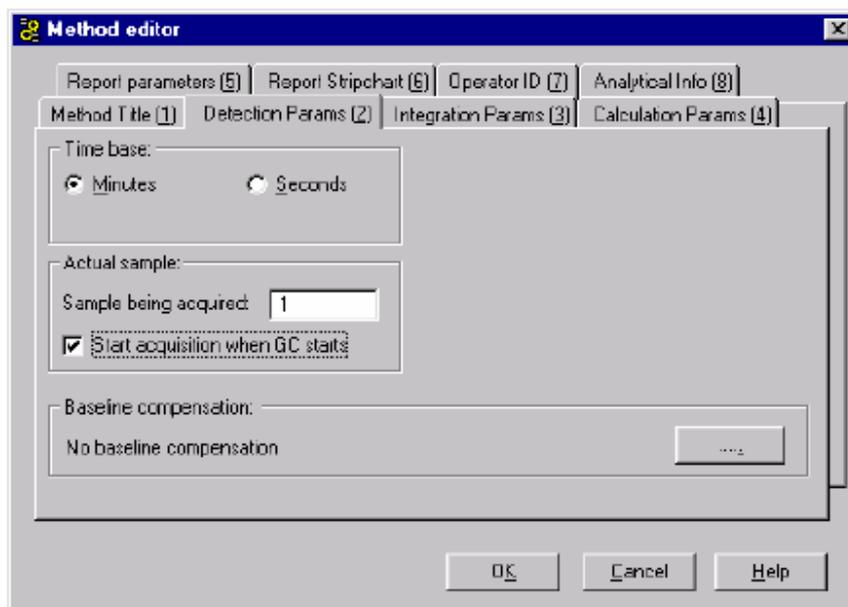
编辑方法要进入以下选项：

Method Title

对方法添加一个标题，这个标题将显示在主菜单中。

Detection Parameters

检测器参数模块是分析方法的一个部分，它包括数据采集的所有参数。



- Time Base

我们可以指定数据采集的时间单位，可以指定分为单位，也可以指定秒为单位。

- Actual Sample Box

Sample Being Acquired

样品表中所采集的样品号，系统将会找到样品表中相应的文件名并储存相应的色谱数据。如果没有找到相应的文件名，系统将会给出一个默认的名字。

Start Acquisition when GC starts

选择此项，数据采集与气相运行同步。

- Baseline Compensation Box

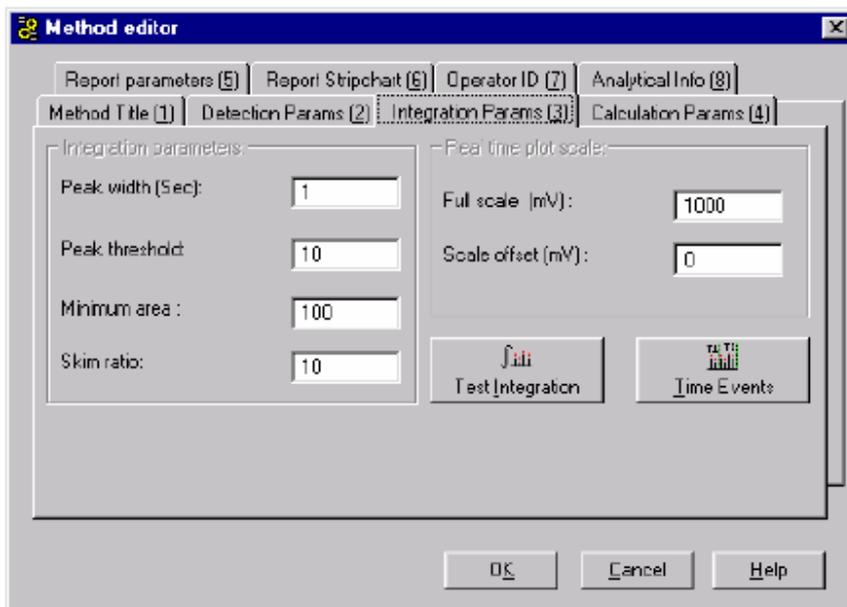
基线补偿可以将所有采集的色谱图与空白色谱图进行差减，以得到更好基线的数据谱图。

注意

需补偿的样品谱图和空白谱图必须在同一采集速度

Integration Parameters

积分参数模块也是分析方法的一部分，包括所有的积分参数。



• Integration Parameters Box

积分参数对话框包括所有用于积分运算的积分参数。

它仅仅以四个参数为基础：

参数描述

Peak Width

输入一个峰的宽度，它是积分的临界宽度，峰宽大于此数值的被积分，其他被忽略。在分析过程中利用 Time events 选项可以更改该参数。

Peak Threshold Minimum

在毫伏数量级为峰识别设置阈值，这个阈值用来为积分运算区分基线或者信号噪音。提高该值系统灵敏度降低，降低该值将会找到更多的峰。

首先用峰宽和峰面积阈值对峰进行积分；

Minimum Area

输入一个最小的峰面积值，低于这个值拒绝积分。

Skim Ratio

设定该值，可对连续共流出峰或肩峰进行识别或剔除

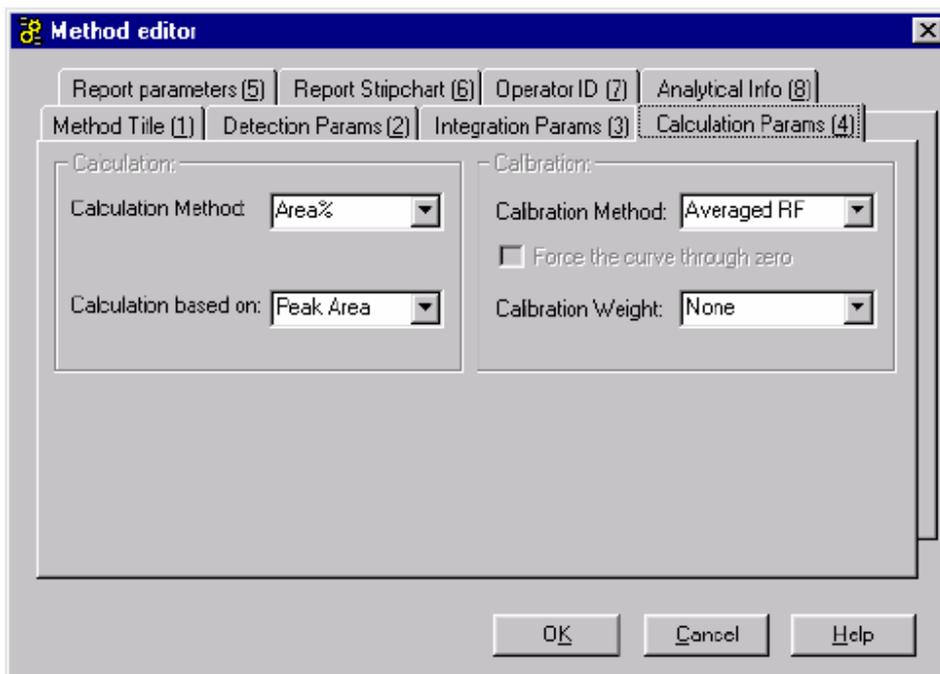
• Real Time Plot Scale Box

此功能规定，显示正在采集的数据谱图的纵座标的最大量程，以及补偿的数值。但是

用户可以在任意时间根据需要改变它。

- Calculation Parameters

这一段设定峰的所有计算参数



这个对话框包括两个方面的内容：

1、计算

Calculation Method: 指定计算方法，有四个不同功能的选项，分别是：

- 1) Area%: 面积百分含量
- 2) Nor Area%: 规一化面积百分含量
- 3) Intemal STD: 内标法
- 4) External STD: 外标法

Calculation based on: 指定计算基础，有两个不同功能选项，分别是：

- 1) 峰面积
- 2) 峰高度

2、校准

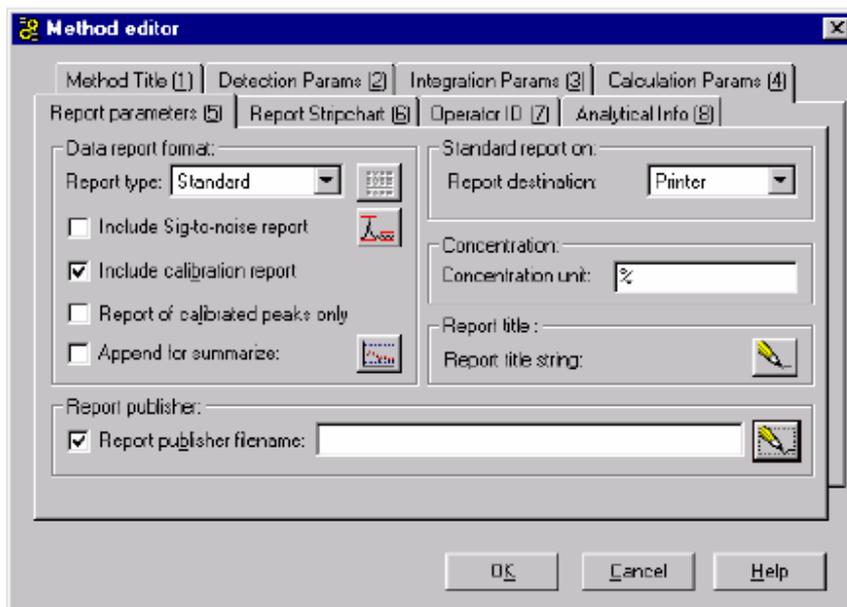
Calbration Method : 指定校准方法，有三个选项，分别是：

- 1) 平均因子
- 2) 线性拟合

3) 非线性拟合

Report Parameters

这部分涉及到所有报告参数。

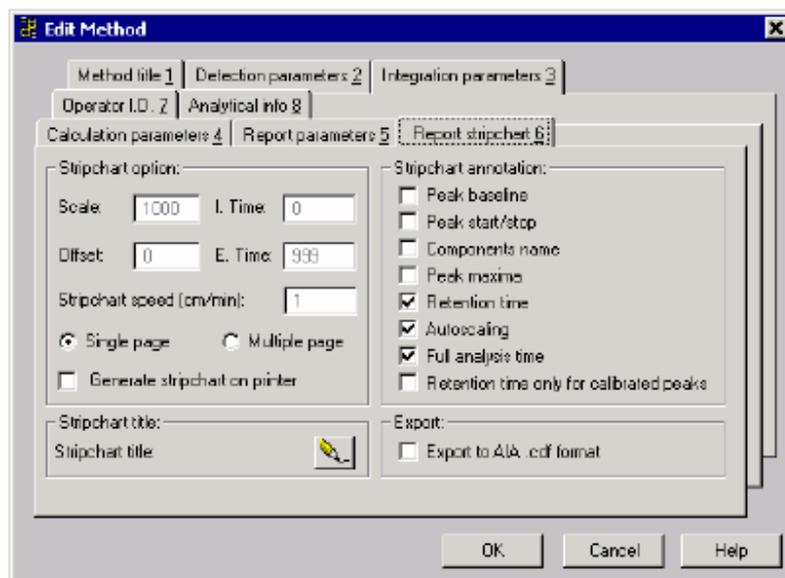


用户可以根据对话框中的选项，设定自己所需要的报告格式。也可以用 Report publisher 功能设定自己的报告模板。

只要将该选项选上，然后点击右侧的图标，进入模板编辑页面，便可随意设定报告模式了。

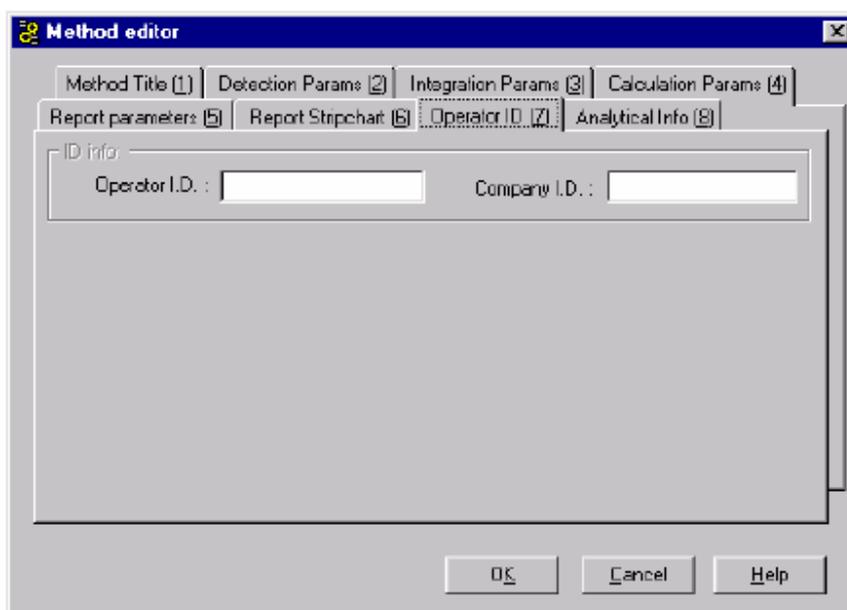
Report Stripchart

这部分选择并设定报告输出的图表的参数。



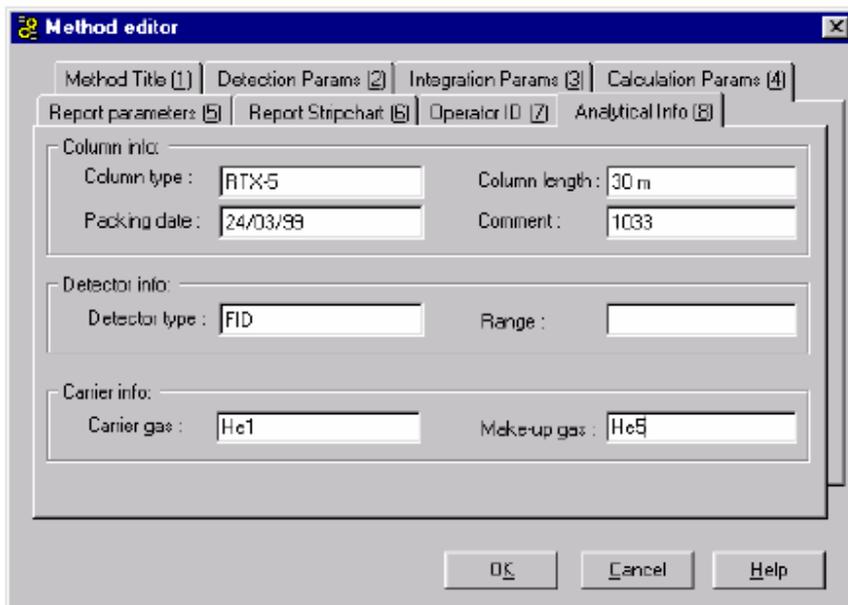
Operator ID

这部分输入操作者的相关信息。



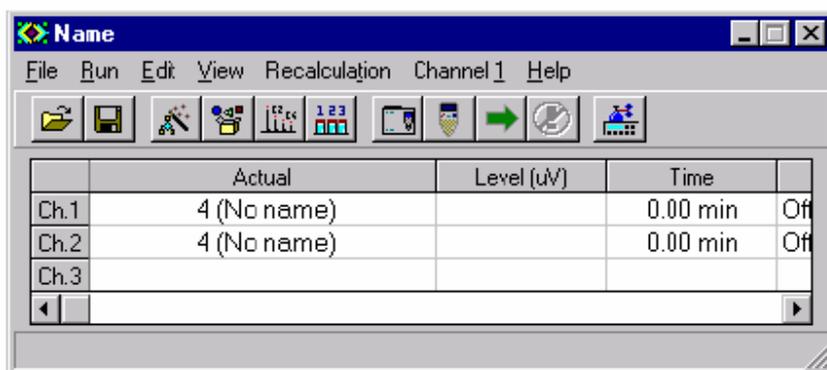
Analytical Information

这部分包括所有与分析有关的信息。柱子信息，载气信息，检测器信息等。



最后三部分都是由用户根据需要自行设定的参数，如果用户没有特别要求也可以采用默认值或者不设定。如果有需要时可以随时更改。

进行到这一步骤，分析样品的方法基本运行结束，下面就要给方法起个名字然后保存。OK 回到主页面，



点击  或从File 菜单中选择“save as” 将编辑好的方法以新的文件名保存，分析方法的文件名以.mth 结尾。

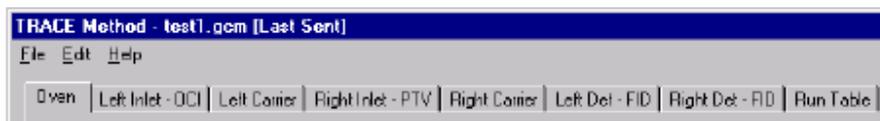
二、编辑仪器方法

TRACE GC 参数

根据我们的配置设定 TRACE GC 参数 (炉温, 进样口和检测器)。所有的参数都可以在 File 菜单中利用打开和保存功能保存 (files*.gcm) 和打开这些参数。而且这些参数可以直接利用发送方法功能直接发送给 Trace GC。新建一个气相方法可以开始于当前存储的一个方法或者以前保存为默认的方法。

仪器安装结束后, 工程师会根据所安装仪器, 在软件方面做好配置。我们可以直接设定方法的控制参数。

在主页面, 进入 Edit, 然后进入 Edit Gc Parameters 功能, 就会出现如下对话框:

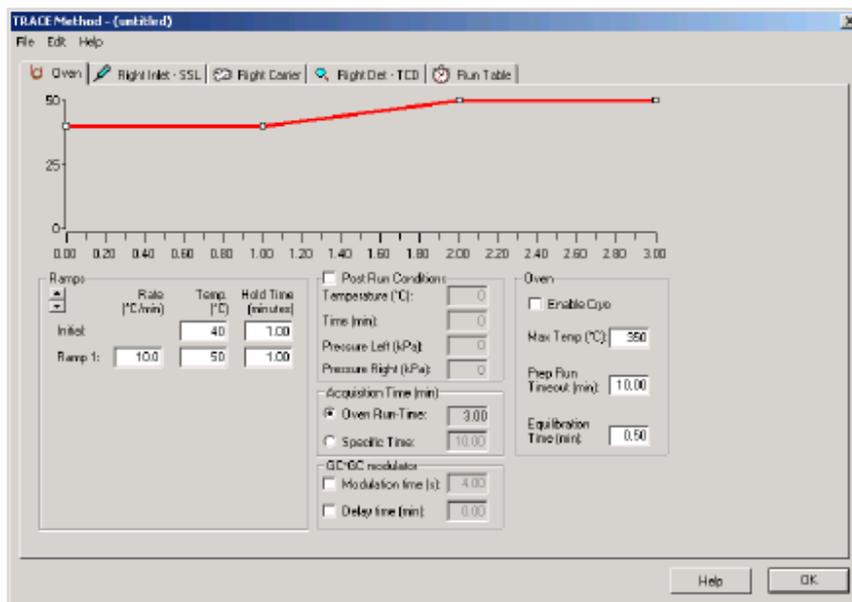


TRACE GC 控制参数列表

Oven Parameters

炉温设定列表包括炉温控制、其他相关参数以及后运行程序。可以控制复杂的升温程序 (七次速率变化) 以及后运行程序。炉温列表有以下几个控制组: 曲线图, 升温速率, 后运行条件, 采集时间, 以及炉温。

曲线图是根据炉温程序和后运行程序绘制而成的。座标轴以温度 (摄氏度) 和时间为单位。等温线仅仅是一条平滑线。



- Ramps Group Box

根据方法需要设定升温速率和持续时间。利用上下键增加速率变化的空白行。

- Post Run Conditions Group Box

在 Post run group 中，运行结束后我们可以立即设定后运行条件（后运行一般用于烘烤柱子）。

如果没有选择后运行条件选项，气相循环结束后就会重新回到所设定炉温程序的初始条件或者直接进入下一个方法。如果选择该选项，气相将立即进入该条件的设定点。

- Acquisition Time (min) Group Box

Oven Run-Time: 炉温程序运行所用的时间，但是不包括后运行时间。

Specific Time: 用户指定采集时间。

- Oven Group Box

这个选项包括如下控制功能：

Enable Cryo: 此选项启动炉温冷却系统。

Max Temp (° C): 指定运行的最高允许温度，与分析时所用得色谱柱最高使用温度有关。

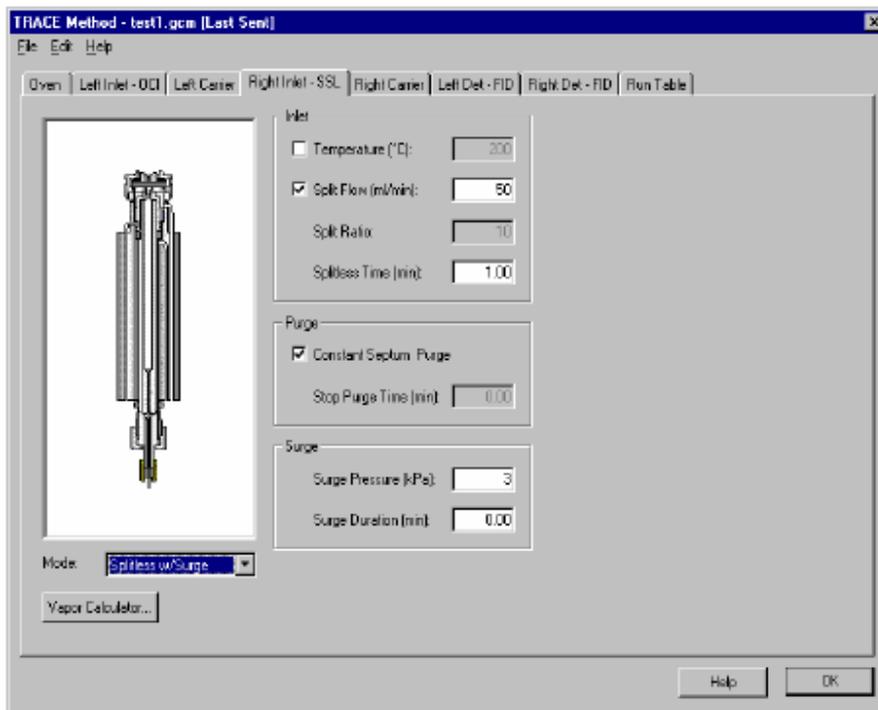
Prep Run Timeout (min): 预运行持续的时间，如果在这段时间内没有进样，仪器将会返回到等待状态。

Equilibration Time (min): 在初始条件达到后气相等待的时间。

Injectors Parameters

分流/不分流进样口

进样口参数控制分流/不分流进样口。对于进样口，配置不同，需要设定的参数也不同。例如，我们选择右侧分流/不分流进样口，就会显示如下列表：



- Inlet

Temperature (° C): 指定进样温度，它主要取决于进样方式，这个温度应该保证样品和溶剂气化。

Pressure: 指定进样口压力。如果我们选择恒流模式或者程序化载气流速模式，这个选项就失去了作用，载气流速在相应的载气列表中设定。

分流流速(ml/minute): 指定分流流速。

Split Ratio: (只在选择分流模式时设定) 指定分流流速与柱流速的比值。

Splitless Time(minutes): 指定不分流进样后，分流阀关闭所持续的时间。这个时间开始于运行开始。这个时间内绝大部分样品由进样口转移到柱子中。当不分流时间结束，分流阀打开。这样做是为了除去过多的溶剂蒸汽。

- Purge Group Box

此项控制进样口的隔垫吹扫。隔垫吹扫功能用来清除隔垫底部由样品分析所带来的污染。这样可以避免残留物质从一次运行到另一次运行。隔垫吹扫也能够避免由隔垫流失所带来的污染。

Constant Septum Purge: 隔垫吹扫可以在不分流进样阶段关闭。选择此选项隔垫吹扫阀将始终保持打开。不选择此选项, 分析人员可以在进样不分流的时间阶段关闭此阀。

Stop Purge for (minutes): 不分流进样后, 阀保持关闭的时间。该时间通常与不分流时间一致。

- Mode: List Box

利用该选项选择进样模式

Split

载气流速在进样口被分流, 大部分从分流出口排除。当分析高浓度或者纯样品或者分析不看重灵敏度的样品时用此进样模式。分流阀始终打开, 如果分流比例合适, 这个方法将产生很尖锐的峰形。

Splitless

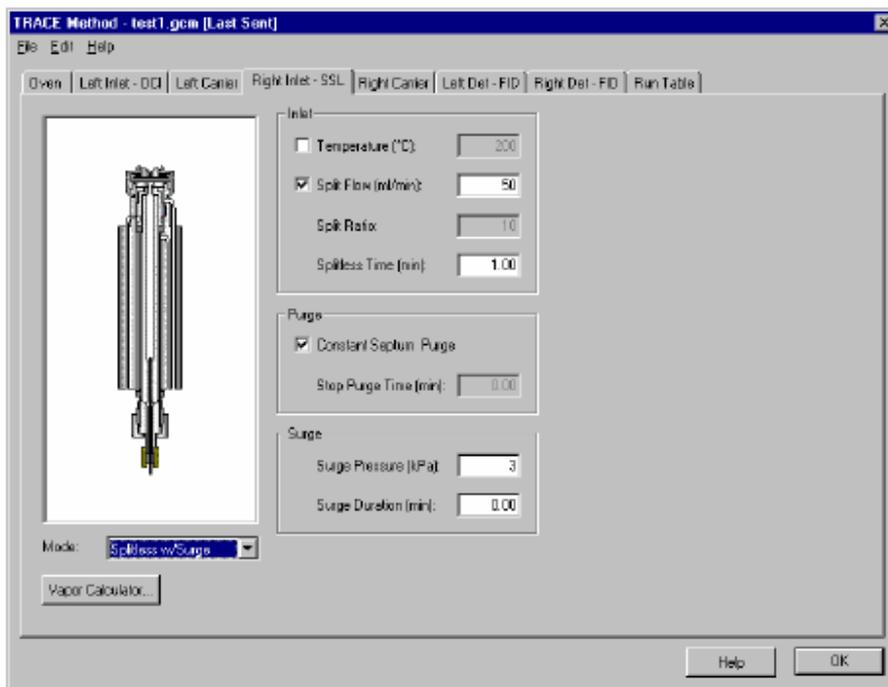
进样阶段分流阀关闭, 从而驱使绝大部分样品进入色谱柱。由于溶剂影响需要重新调整分析物, 特别是易挥发的化合物。通常不分流时间采用一分钟。

Splitless w/ surge:

类似于不分流进样, 但是在进样期间设定压力脉冲。脉冲起始于预运行, 直到脉冲持续时间结束。

Surge Group Box

当你在模式栏中选择脉冲不分流进样选项时，就可以利用这里的功能了。



Surge Pressure

压力运用于不分流阶段，在进样口产生脉冲流速，从而加速样品转移。是否使用根据分析的需要。

Surge Duration (minutes):

进样后压力脉冲持续的时间，一般与不分流的时间相同。

Carrier Parameters

用载气页面为 TRACE GC 左右进样口控制载气。载气能够携带分析的混合物通过气相柱子，在气相柱子中，分析物被分离成单独的成分。

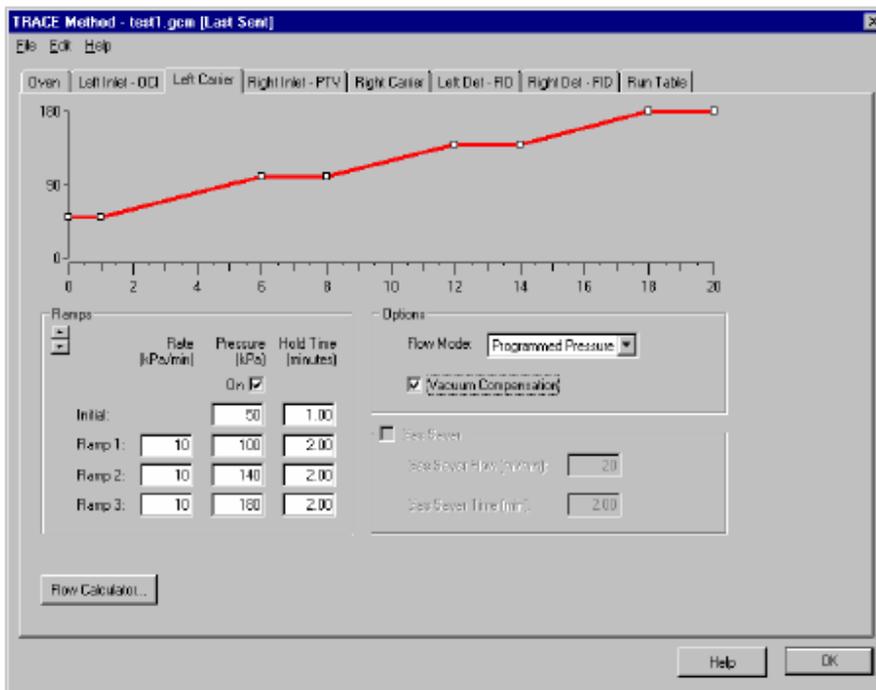
通过柱子的载气流速可以用线速度 (cm/sec) 表示也可以用流速 (ml/min) 表示。

常用载气有氦气/氢气和氮气。

氢气能够提供最好的色谱性能 (在高流速下的最佳分离能力)，然而，因为氢气是易燃气，氮气或氦气经常被用来作为载气。

• 曲线图

曲线图代表的是载气的压力或者流速的程序。一条平滑的线代表选择的是恒压或者恒流模式。X 轴表示时间，Y 轴表示流速 (ml/min) 或者压力。



• Ramps Group Box

我们最多可以设定不同变化速率，点击上下箭头可以增加或者删除最后一行。此选项的设定主要取决于所选择的流速模式。

注意

如果选择恒压或者恒流模式，在本页看到的初始压力值也会显示在进样页面。载气页面和进样口页面的压力值是相关联的，其中一个变化另外一个也随之变化。

On: 选择此选项打开进样口载气流速。没有选择此选项时进样口载气流速被切断。

Initial: 分析运行开始，进样口和柱子中初始压力或者流速。如果是恒流或者恒压，这个值将维持整个运行。

Initial Hold Time (minutes): 运行开始时初始压力或者流速持续的时间。

警告!

如果炉箱升到很高的温度而没有通载气，柱子就会被破坏。

- Option Box

Flow Mode

有四种模式可以选择，流速模式将会影响压力 Ramps group box. 选项的设定。

Constant Flow: 它控制左面的 Ramps group box 选项，显示流速 (mL/min)。为分析柱设定柱流速。当炉温程序升温时，气相系统就会自动提高压力。由于温度提高所以要补偿气体的线速度。

Constant Pressure: 它控制左面的 Ramps group box 选项，显示流速 (mL/min)。为分析柱设定进样口压力。

Programmed Flow: 它控制左面的 Ramps group box 选项，显示 Ramps, Rate, Flow 和 Hold Time。为分析运行输入柱流速控制程序。

Programmed Pressure: 它控制左面的 Ramps group box 选项，显示 Ramps, Rate, Pressure 和 Hold Time。为分析运行输入进样口压力控制程序。

- Vacuum Compensation

选择此选项，为真空部分分析柱尾端做补偿。通常用在质谱检测器中，当不选此选项时，通常认为是常规气相检测器，采用大气压。

- Gas Saver Group Box

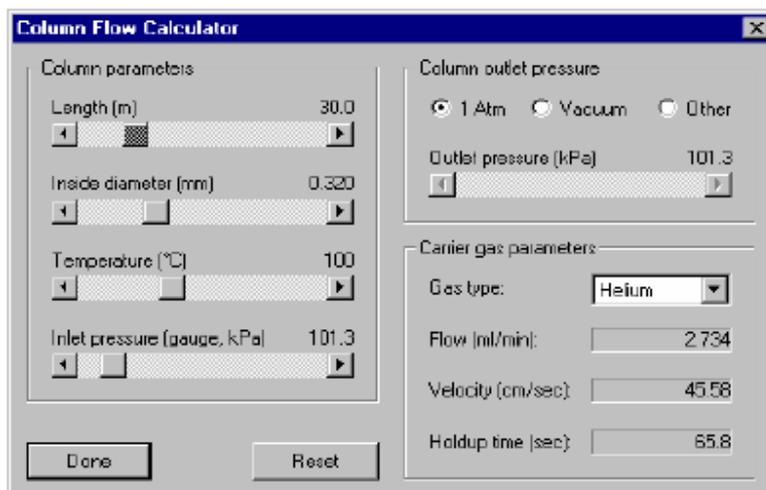
这个选项激活载气节省控制。这个控制减少载气的消耗量。特别是在使用大分流流速时。

Gas Saver Flow (ml/minute): 进样结束后或者等待状态时理想的载气流速。

Gas Saver Time (minutes): 进样后，载气节省流速被激活的时间。

- Flow Calculator

利用流速计算器确定通过毛细管柱的压力和流速。当计算载气流速，平均线速度以及持续时间时，柱子的尺寸，温度，进样口和出口压力以及载气类型可以改变。



- 通过移动“柱子参数”中的滑杆，改变柱子的长度，温度或者进样口压力，从而可以改变流速，线速度以及持续时间（改变出口压力或者载气类型也会导致载气流速，线速度发生改变），
- 当“柱子参数”发生改变时，流速，线速度，以及持续时间会同时发生变化。
- 改变“载气参数”中的流速和线速度，就会计算出保持其他柱子参数不变的情况下所需的进样口压力。
- 有时用来计算正确的柱长度，以进样口压力和准确的流速为基础计算（例如，当柱尾已经被截断了或者不知道正确的柱长）。输入进样口压力值（和其他参数），然后调节柱长度值，直到流速（或者线速度）与期望值一致，该柱长即为所得。

所谓载气是指通过柱子的气体。典型的载气有氦气，氢气和氮气。混合气一般不常用例如甲烷/氩气。

Column Parameters Group Box

Length (m)：拖动滑杆到理想柱长度的位置。

Inside Diameter (mm)：拖动滑杆到理想柱内径位置

Temperature (° C)：拖动滑杆到理想柱温位置

Inlet Pressure (kPa)：拖动滑杆到理想柱头压位置

Column Outlet Pressure Group Box

1 Atm：大气压力

Vacuum: 如果连接了质谱检测器，选择此选项

Other: 如果柱子出口压力不是一个大气压和真空时，选择此选项。这时下面的滑杆将被激活。

Outlet Pressure (kPa): 拖动滑杆到理想的柱尾压力

Carrier Gas Parameters Group Box

Gas Type: 柱子所用的载气类型

Flow (ml/min):

以列在 Column Parameter Group box 中的参数为基础计算出的柱子出口的真实流速。

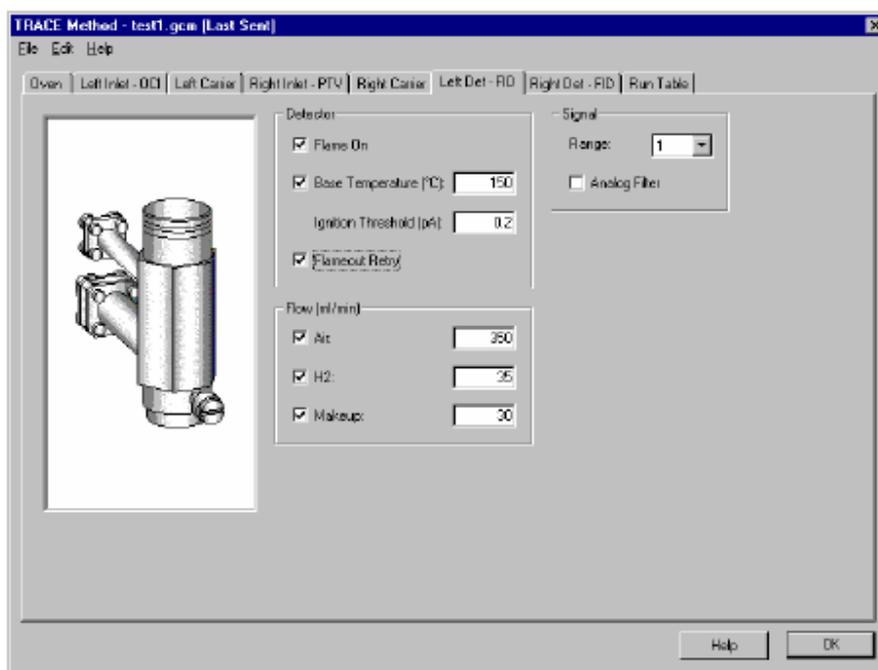
Velocity (cm/s): 平均载气线速度。

Hold-up Time (s): 非保留峰通过柱子所用的时间。保留时间的测定可以确定平均线速度。

Detectors Parameters

检测器检测柱子流出物。通过流出物的物理和化学属性来完成检测。FID, ECD, NPD, FPD, , TCD 和 MS 都是气相上典型的检测器。

FID 检测器



Detector Group Box

Flame On: 如果事先没有打开检测器气体, 选择此选项打开检测器气体, 然后打开点火线圈点火。不选此选项, 就会关闭检测器气体, 熄火。

Base Temperature(° C): 检测器基座温度。

Flameout Retry: 用来检测信号。如果信号下降并低于 Ignition Threshold 值, 重新打开点火线圈点火。Flameout Retry 最多可以重新点火三次。

Ignition Threshold (pA): 信号值用来与当前信号做比较, 确定 FID 火焰是否处于燃烧状态。

Flow (ml/min) Group Box

设定下面的选项使气流能够从 DGFC 到达检测器。即使没有选择 Flame On 选项, 选择这些选项并调用方法也可以引入指定的气体到检测器。

Air (ml/min): 设定空气量(0-600 ml/min)并激活

H2 (ml/min): 设定氢气的量(0-200 ml/min)并激活

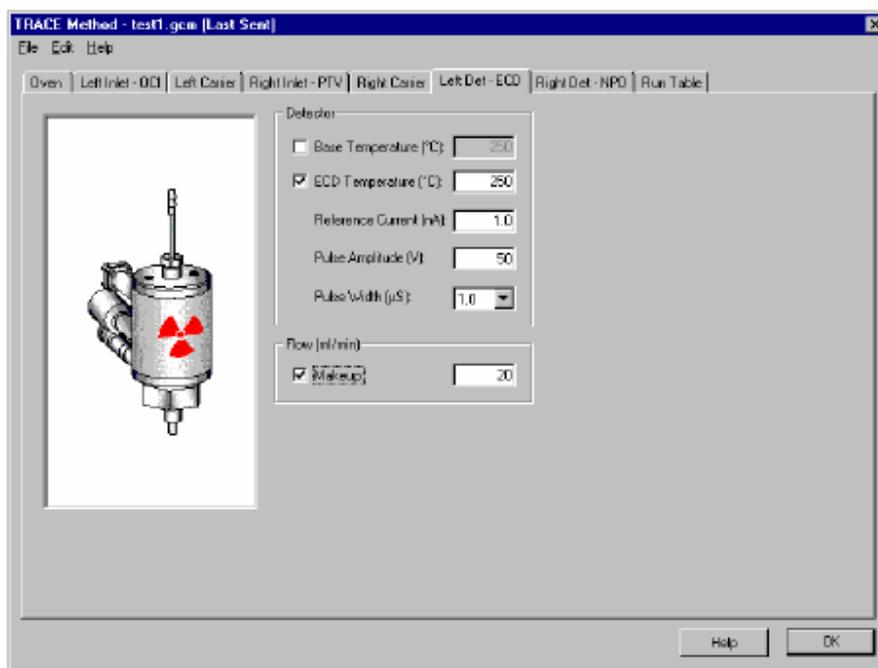
Makeup(N2) (ml/min): 设定尾吹气的量(0-90 ml/minute)并激活。FID 检测器建议使用氮气。Signal Parameters Group Box

Range(0, 1, 2, 3): 检测器所采集的信号范围。最低设置为“0”, 得到最大的灵敏度。如果高浓度样品就需要较高的范围。

Analog Filter: 电子信号过滤器, 用来减少基线噪音。

ECD 检测器

电子捕获检测器能够检测电负性大的有机化合物。



Detector Group Box

Base Temperature (° C): 检测器基座温度

ECD Temperature (° C): 检测器温度。设定温度要高于炉箱的最高温度，以防止样品冷凝在检测器上。

Reference Current (M): 作为检测器的参考电流值。一般采用默认值 1.0

Pulse Amplitude (V): 检测器脉冲电压。

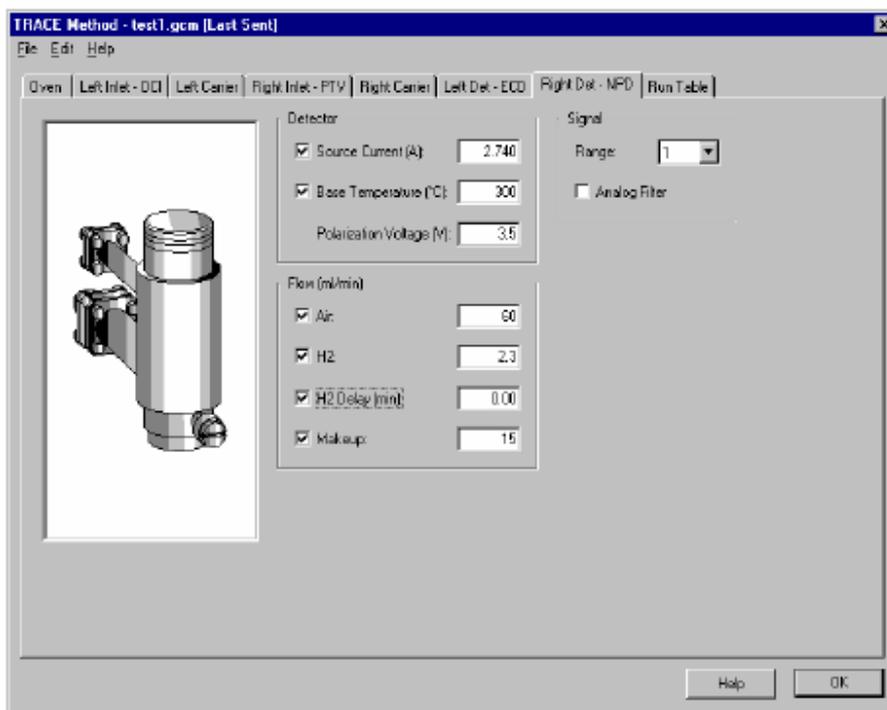
Pulse Width (µ s): 控制进入检测器脉冲，可以选择 0.1, 0.5, 或者 1 微秒。氮气作为尾吹气时用 1 µ s 脉冲，氩气/甲烷需要 0.1 µ s 脉冲。

Flow (ml/min) Group Box

Make-up Flow (ml/min): 设定尾吹气流速(0-90 ml/min)并激活，ECD 检测器建议使用氮气或者氩气/甲烷作为尾吹气。选择此选项使得尾吹气进入检测器。

NPD 检测器

氮磷检测器检测含氮或者含磷的有机化合物。



Detector Group Box

Source Current (A): 检测器的源电流 A (1.0–3.5)

Base Temperature (° C): 检测器基座温度

Polarization Voltage (V): 收集极电压(1.0–99.0)

Flow (ml/min) Group Box

设定下面的选项使气流能够从 DGFC 到达检测器。选择这些选项并调用方法可以引入指定的气体到检测器。

Air (ml/min): 设定空气流速(60–100 ml/min)并激活

H2 (ml/min): 设定氢气流速(2–4 ml/min)并激活

H2 delay time (min): 设定进样后关闭氢气流速的时间。当溶剂前沿离开分析柱时冷却铷珠周围的等离子区。这样可以减少对铷珠的损害。

Makeup (N2) (ml/min): 设定尾吹气流速(10–30 ml/min)并激活, NPD 检测器建议使用氮气做尾吹气。尾吹气热容量低可以冷却等离子区和铷珠。

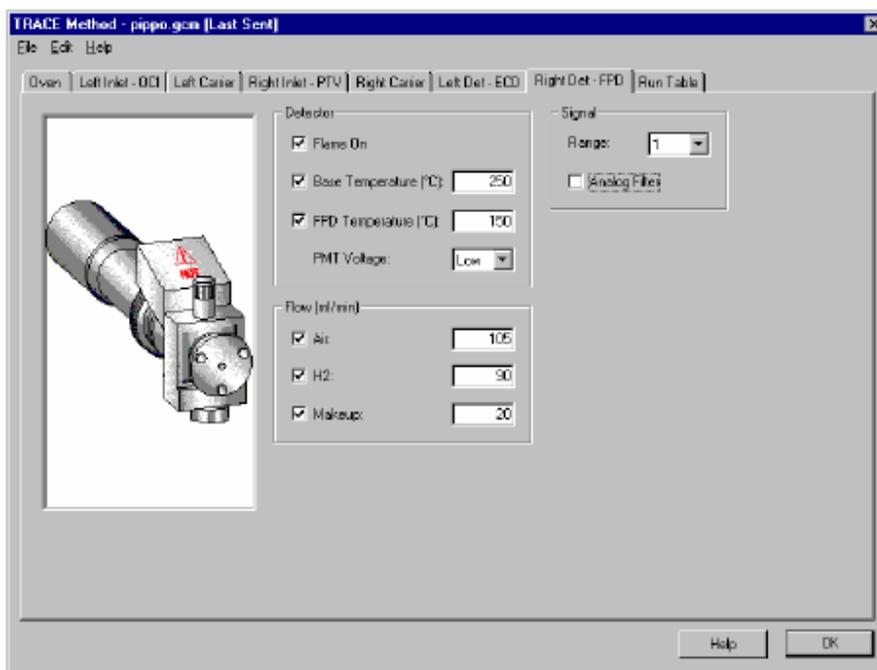
Signal Parameters Group Box

Range (0, 1, 2, 3): 检测器所采集的信号范围。最低设置为“0”, 得到最大的灵敏度。如果高浓度样品就需要较高的范围。

Analog Filter: 选择此选项为电子信号过滤，从而减少基线噪音。

FPD 检测器

FPD 检测器检测含硫和含磷化合物的特征谱线。



Detector Group Box

Flame On: 选择此选项，打开检测器气体并点火。

Base Temperature (° C): 检测器的基座温度，FPD 设定在 250 ° C.

FPD Temperature (° C): 设定检测器的温度，典型的操作温度为 180 ° C.

PMT Voltage (V): 设定光电倍增管的电压。这个值是高和低。值为设定电压是- 800 V，高为设定电压值是-900V。

Flow (ml/min) Group Box

Air (ml/min): 设定空气流量 (0-600 ml/min) 并激活。典型的应用值为 110-120 ml/min.

H2 (ml/min): 设定氢气流量 (0-200 ml/min) 并激活。典型的应用值为 90 ml/min

Makeup(N2) (ml/min): 如果需要, 选择此选项调节尾吹气。最好的气体为氮气。典型的应用值为 30 ml/min.。

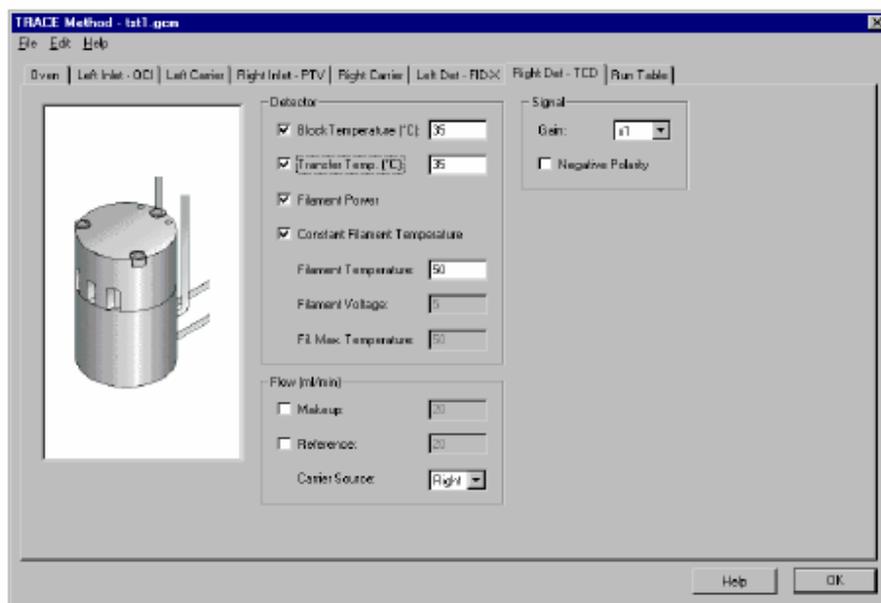
Signal Parameters Group Box

Range (0, 1, 2): 检测器所采集的信号范围。最低设置为“0”, 得到最大的灵敏度。如果高浓度样品就需要较高的范围。

Analog Filter: 选择此选项为电子信号过滤, 从而减少基线噪音。

TCD 检测器

虽然 FID 对绝大多数检测器都比较灵敏, 但是当分析高浓度分析物时, 简单的 TCD 还是首选的检测器。TCD 只需要一种气体, 例如氦气。FID 最多要用四种气体。因为 TCD 是非破坏性检测器, 它可以与其他色谱检测器连接使用。



Detector Group Box

Block Temperature (° C): 设定检测器温度 (30—450°C), 典型应用值为 200°C。这个数值的应用主要取决于你的应用。一般的原则是比分析过程中最高炉箱温度高一些。

Transfer Temp (° C): 设定传输线温度 (20—400 ° C), 该温度加热气相炉箱和 TCD 检测器之间的传输线。我们建议该值比炉箱温度稍高一些或者接近。

Filament Power: 选择此选项打开热丝能量。

Constant Filament Temperature: 选择此选项激活热丝温度控制并取消热丝压力控制以及热丝最高温度控制。此操作模式以检测器温度、热丝温度和载气之间相互关联为基础保持热丝恒温。对于低电压情况,当使用低热导率气体时,热丝温度会比较高。

Filament Temperature(° C): 设定热丝温度(50—450° C),以10° C的增量调节。热丝温度应该比检测器温度至少高20° C,差异越大灵敏度越好。热丝温度和检测器温度之间的差异主要取决于所用的载气。

Filament Voltage(Volt): 设定热丝压力(5—15),以1V的增量增加。热丝电压与热丝温度关联密切。典型的电压值为5到7V

Filament Maximum Temperature(° C): 当检测器在恒压模式下操作时,限制热丝温度。设定值在50—450° C

Flow (ml/min) Group Box

Makeup(ml/min): 设定尾吹气流速,输入0到100之间的整数。如果该值低于或者接近于10mL/min,热丝几乎没有能量。

Reference(ml/min): 当样品通过热丝时,除了样品载气以外,参考气也被用来测量气体传导率。参考气与载气必须是同种气体并且流速相同。

Carrier Source: 当气相有两个进口时,设定该参数。可以选择左或者右进口与TCD连接。

Signal Group Box

Gain: 设定增益为x1或者x10,当选择x10时,气相灵敏度提高检测器输出信号以及电子和机械噪音。

Negative Polarity: 选择此项可以转换输出信号的极性。

根据所配置的仪器情况,按上述方法设定所用检测器。

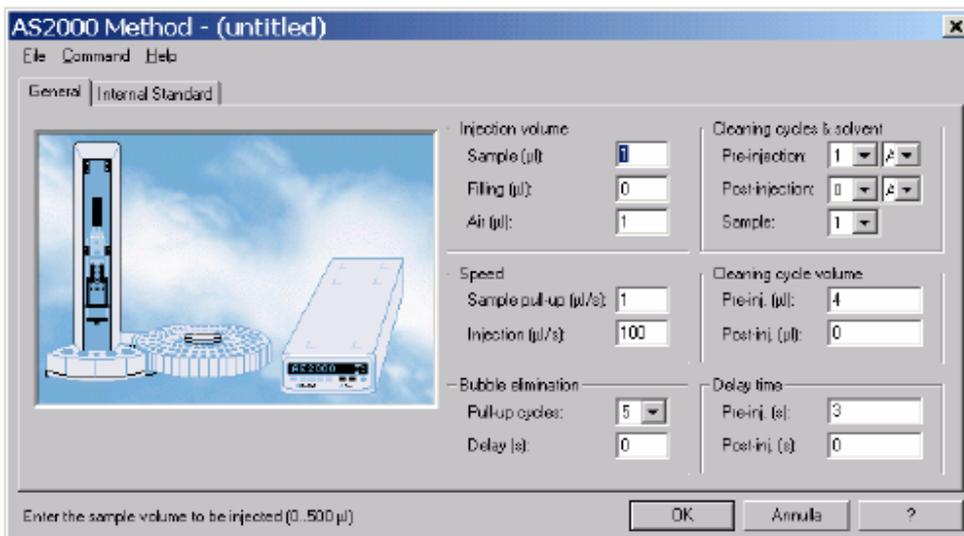
仪器方法编辑完成后,在仪器编辑页面File菜单中利用Save as保存该方法.仪器方法以.gcm结尾。

注意! 该方法一定要保存在与分析方法同一文件夹下。

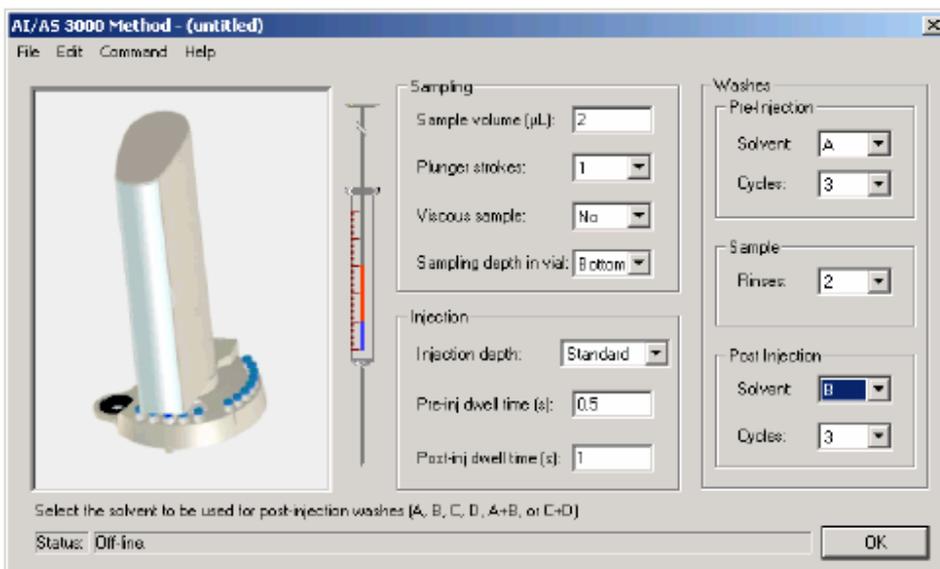
三、编辑自动进样器方法

该步骤为自选步骤,如果你的仪器没有配置自动进样器,可跳过此步骤。如果配置了自动进样器就要完成自动进样器的参数设定。

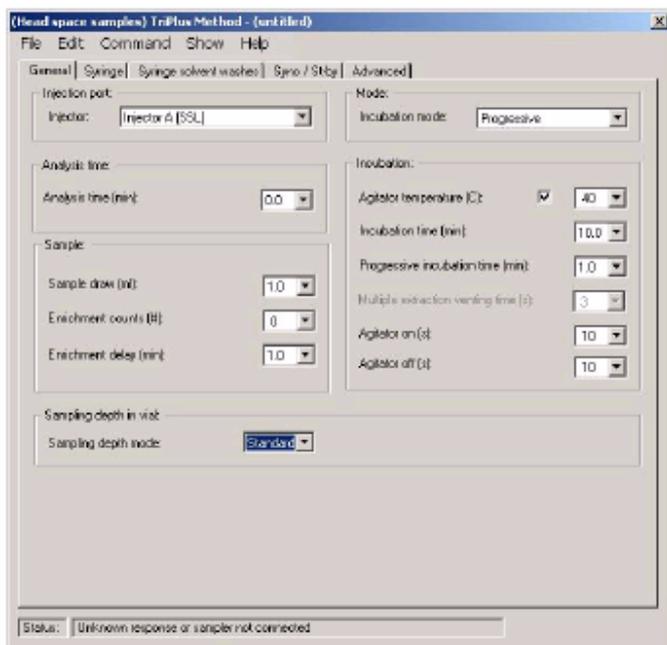
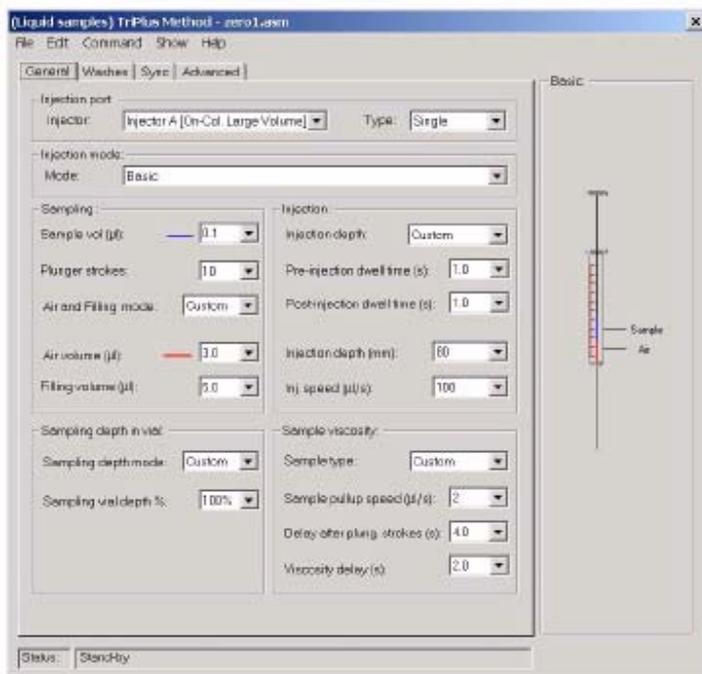
AS 2000 自动进样器参数



AI/AS 3000 自动进样器参数



TriPlus 自动进样器参数



这三种进样器都是 Thermo Finnigan 公司的液体进样器，TriPlus 自动进样器也可以同

时配置顶空进样和固相微萃取进样。

三种进样器的参数设定基本相同，大致有：进样体积，进样速度，洗针循环等参数。用户可以根据自己的样品特点及需要设定这些参数，除非样品有特别要求。

注意：自动进样器的方法编辑完成后，同样在该页面保存，并起名字，自动进样器的方法名以 .asm 结尾。保存时要与分析方法保存在同一个文件夹下。

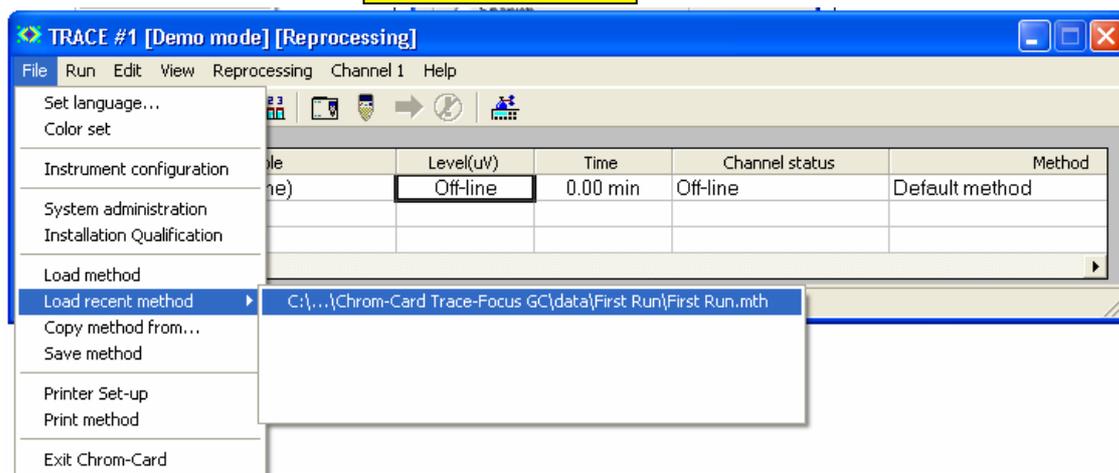
到目前为止方法文件已经全部编辑完成，下面该运行方法了。

第二节 运行方法

一、打开方法文件

方法一：从File下拉菜单选择“load method”或“load recent method”，选择“load recent method”可以从最近使用或打开的方法文件中选择其中的方法

Trace GC 主菜单

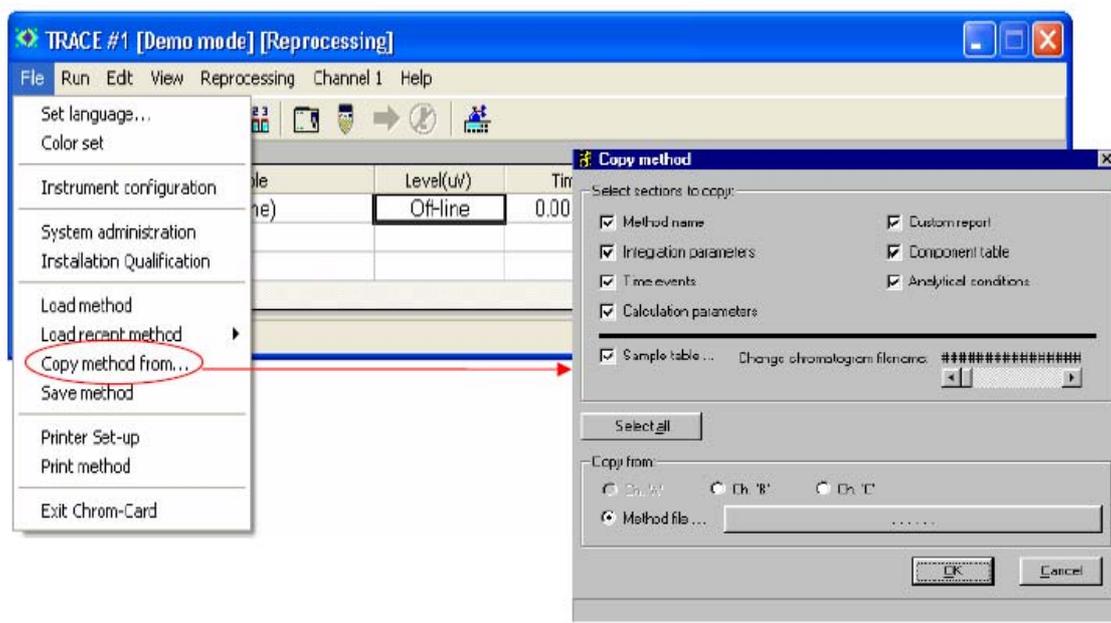


打开一个已有的方法文件，可直接使用，也可在此基础上作适当修改，保存后可直接使用

方法二： 点击  打开方法文件

二、复制方法文件

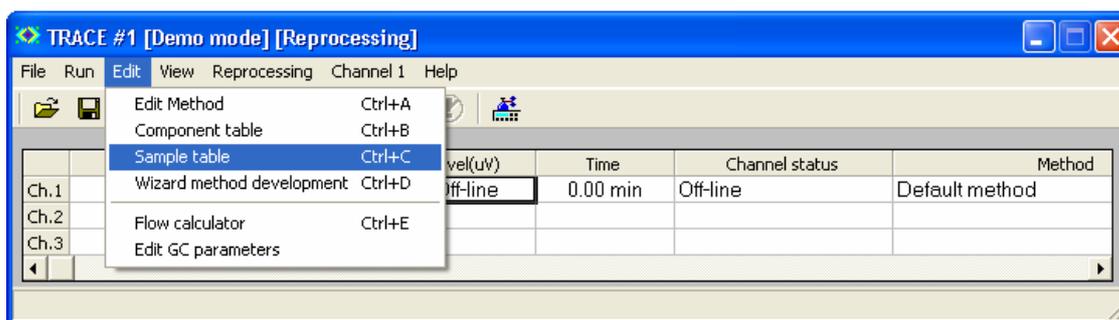
可将一个方法全部复制或方法中的部分内容复制到另一个方法文件中保存并使用。复制功能有以下几种



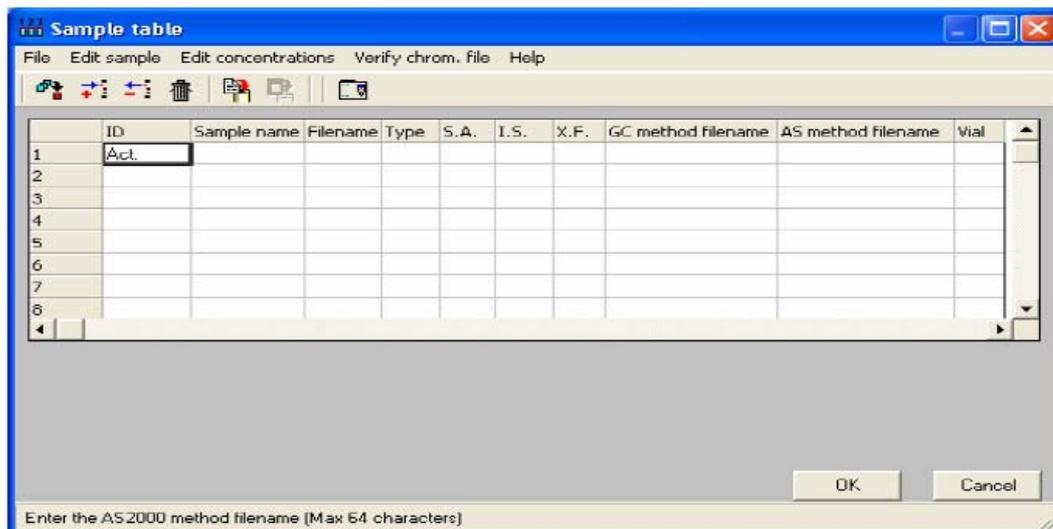
三、编辑序列，并运行

仪器方法完成后，编辑序列运行方法。

Trace# 页面，在“Edit” 下拉菜单选“Sample table” 或点击  打开“Sample table”



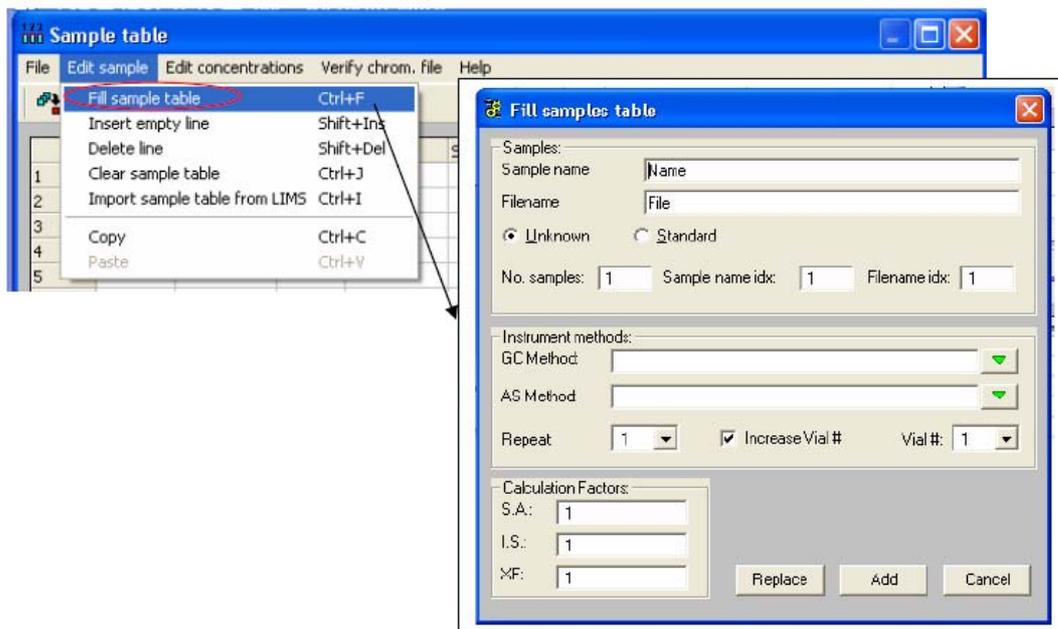
进入 Sample Table, 编辑样品序列



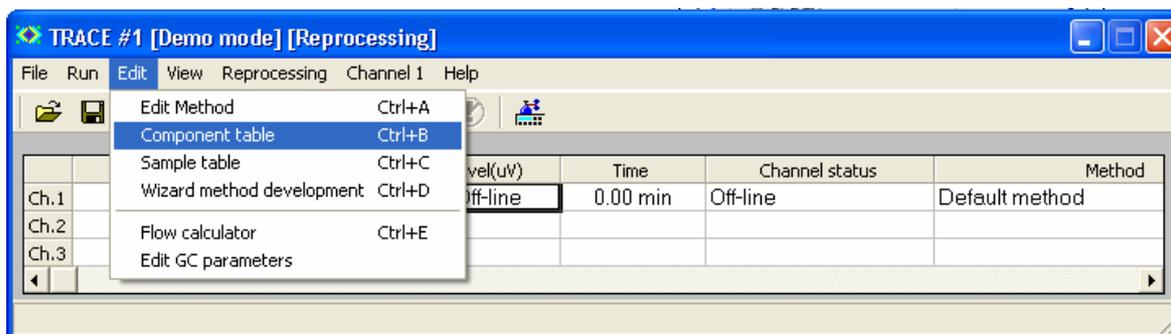
样品表

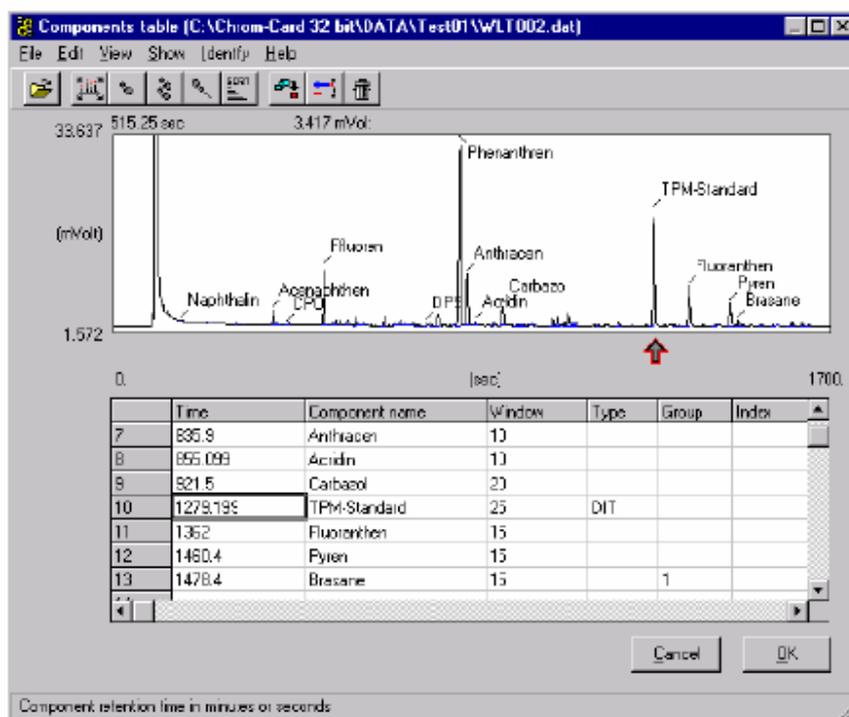
Icon	Description
	Fill Sample Table 填样品表
	Insert Line 插入行
	Delete Lines 删除行
	Clear Sample Table 清除样品表
	Copy Line(s) 复制行
	Paste Copied Line(s) 粘贴复制行
	Edit TRACE GC Parameters 编辑TRACE GC 参数
	Edit FOCUS GC Parameters 编辑FOCUS GC 参数
	Autosampler Parameters 自动进样器参数

输入样品的相关信息。然后按 OK 或者可以在 Edit sample 中进入 Fill sample table



设定完成后,按“Replace”回到样品表。再按“OK”重新回到trace#主页面,在“Edit”下拉菜单选“Component table”或点击 打开“Component table”





成分表

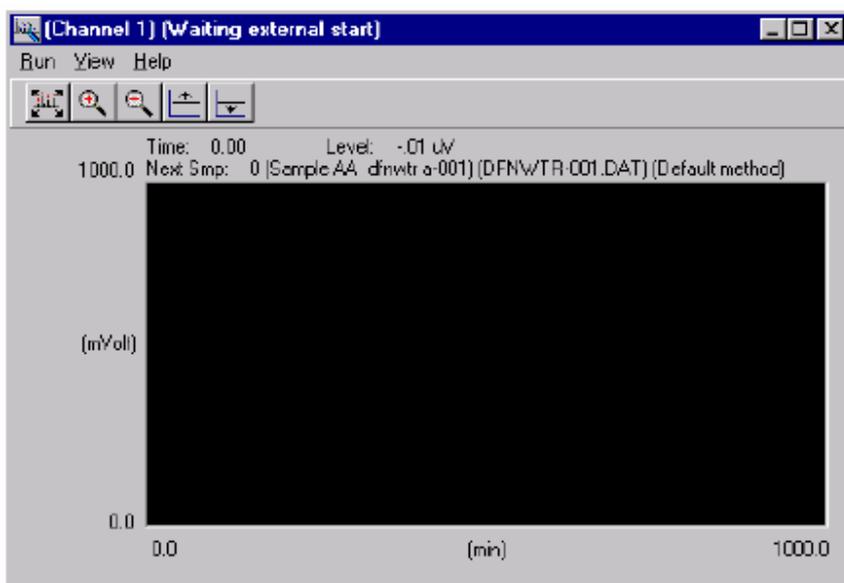
Icon	Description
	Load Chromatogram 打开色谱数据文件
	Chromatogram Icons 色谱图标
	Sort Icon 分类排序图标
	Fill Component Table 填化合物表
	Delete Line 删除行
	Clear Component Table 清除化合物表

用快捷键 清空成分表，然后按 OK。这是我们可以运行方法了。Trace#主页面，菜单栏中“Run”，进入 Start sequence of samples, 然后会出现保存序列的页面，将序列进行保存。仪器便可以运行样品了。

第三节 浏览数据

一、实时观察正在采集的谱图

Trace#主页面，菜单栏中“view”下拉菜单，进入View sample being acquired



实时采集样品谱图

菜单栏和几个快捷键能够完成不同的功能，用户可根据自己的需要，逐渐去摸索。

二、浏览数据谱图（采集完成的）

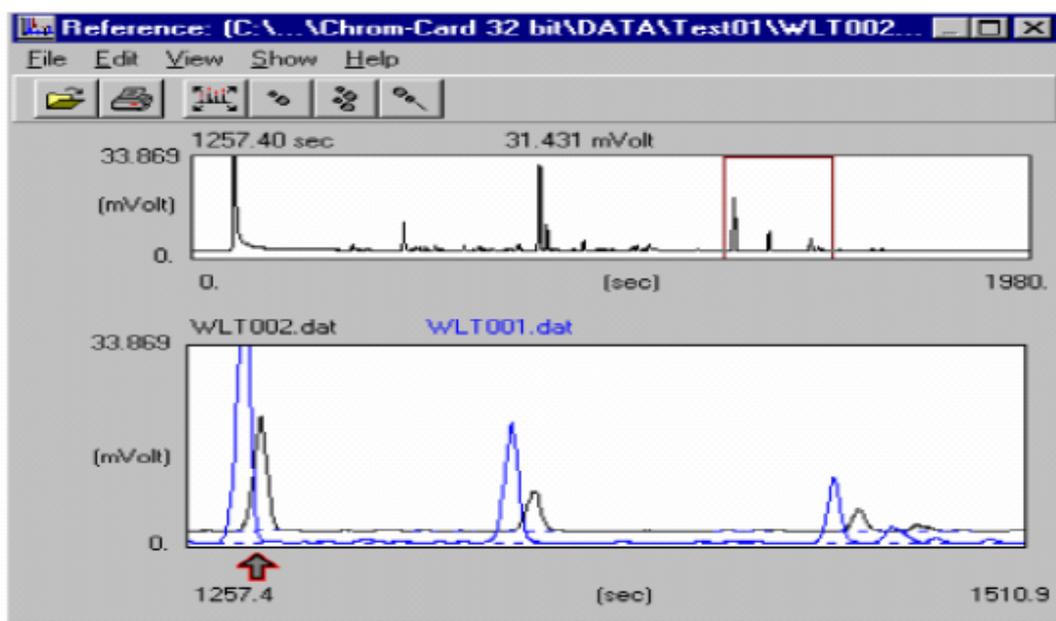
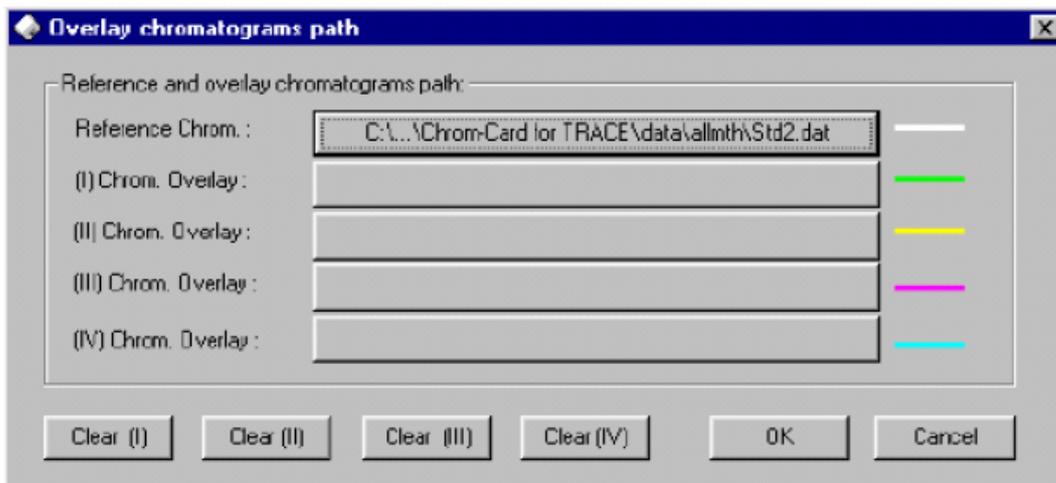
Trace#主页面，菜单栏中“view”下拉菜单，进入 View chromatograms



在此页面可以进行数据积分处理。

三、色谱图叠加

此功能可以通过叠加，比较两次色谱采集的保留时间，峰形，峰高等
Trace#主页面，菜单栏中“view”，进入 Overlay chromatograms



第四章 气相色谱仪面板功能介绍

GC面板分三个区域：液晶显示区，状态显示区，按钮区。

Oven—设定柱温箱温度，升温程序等（最高柱温箱温度可以到达450度）。

Aux—辅助温度区，如接质谱，可控制质谱传输线温度，

Right inlet—设定进样口模式参数，进样口温度等。

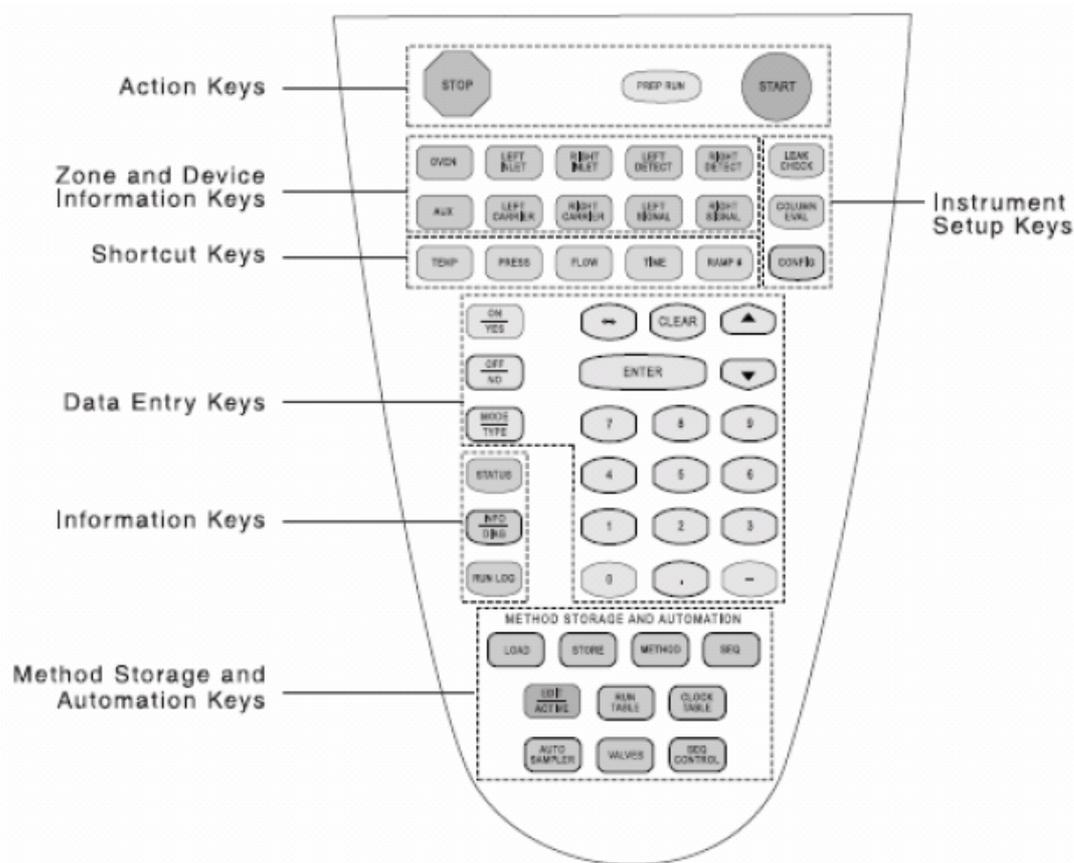
Right carrier—设定载气模式，流速，真空补偿Vacuum comp

Detect—设定检测器模式参数

Leak check—进样口，柱子安装完成后，做泄漏检查。

Config—配置进样口，检测器以及其他连用设备

Column eval—做柱评价



Column evaluation—柱评价:

做柱评价时柱温要设定在50度—60度(最好每次这个温度都一样), 柱评价结束后会显示K值, 该值需要和标准卡上的数值比较, 不应该相差太远(例如15m . 25mm的柱子, 标卡上是0.852, 但实际测出来的也有0.7-0.9的值)。如果测定出来的值过小, 表明柱子有漏或碎裂, 换个进样垫或拧紧进样口螺母, 或除去柱子的断裂部分(一般柱口)可以解决。如果测定值过大, 表明柱子有堵。也需要检查排除。

Leak check—检漏。 检漏时柱温箱的温度100—120 °C左右, 须和做柱评价不一样, 否则没有任何意义。Leak check和柱评价结果的K值一样, 表示passed。

第五章 仪器维护和保养

一、环境条件

气相色谱室严禁明火，环境温度小于 25℃，17—21℃ 最适合。不要很高，因为仪器本身需要散热，如果环境温度太高，会烧坏电路板。也不能太低，仪器可能启动不了。湿度 30%—60%。太潮湿的环境，如果长时间不开机会使电路板受潮，且载气管路里的水气会很多。最好单独安装空调来控制温度和湿度。南方地区可以安装个除湿器。

二、电源要求

电源要保持电压稳定，接地良好。推荐安装 UPS 断电保护装置，主要原因是断电后立即来电会对电路的冲击过大。或者安装空气开关，断电后需要人工手动打开。实验室应配备 UPS 或单相稳压电源。

三、开机

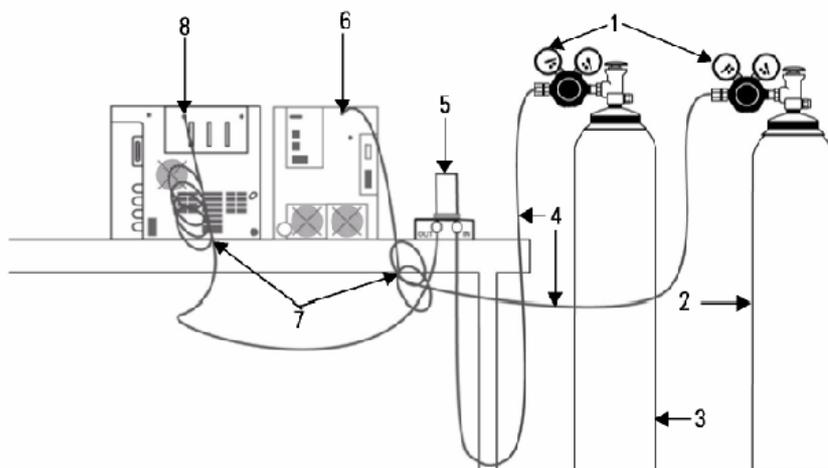
打开载气气源和检测器气源（根据相应的检测器所需气体），使气体输出压力约为 0.6MPa。打开气相总电源开关，等待气相自检完成，仪器显示屏显示最终版本号。打开工作站联机

四、关机

先将仪器的各热源部分（进样口、柱温箱、检测器）降温，等待温度小于 50℃，退出工作站，退出 Windows 所有的应用程序；用 Shut down 关闭计算机，关闭打印机电源；关闭气相总电源，最后关载气。

五、载气

FID, NPD, FPD 检测器：尽可能使用高纯载气 (>99.995%) 和氢气、空气燃烧气，由于目前生产气体的厂家较多，如果发现一家质量较好，建议固定一家送气单位。使用氦气钢瓶时，当气瓶余压到 2MPa 左右时，需要换气，主要因为氦气比较轻，会从气瓶中先跑出来，导致余气中有较多杂质。另外钢瓶在使用时应保持直立，严防太阳直射。



换气时不要把钢瓶拆下来后拖走等很长时间，最好先准备好备用气，拆下后马上换上。同时注意有些送来的气瓶头没有保护的套子，接口处比较脏，应该用纸巾擦拭干净后安装上。

换气时，把 GC 面板上所有的温度包括传输线温度设为 off，柱温箱温度降到 50 度以下，进样口温度设为 off。等这些温度下降 100℃后关闭载气，这主要是由于在没有载气的条件下过高的温度会把柱子烧坏。气相载气关闭后，将气瓶上总阀门关死，分压阀拧松。换好气后，把气瓶总阀打开，顺时针拧紧分压阀至 0.6MPa 左右，把 GC 面板上的载气打开，并保持 10min 左右，升高气相的各项温度。

六、进样垫

进样垫分为几种类型，最常用的是红色和灰绿色的，红色是耐高温进样垫，灰绿色的特性为低流失。更换进样垫时，将柱温箱的温度降到 50℃，并将进样口温度设为 OFF，把载气设为 OFF。所有这些操作可在 GC 的操作面板上设定。如果不将载气设定为 off，更换进样垫时，载气会从进样口处泄漏，仪器就会报警，随之自动将所有温度设置为 off，在这种情况下只有关闭 GC 总电源后重新开机才可对参数进行设置。

一般建议进 50 针以上就要做一次 leak check，观察是否有漏气。（气相漏气一般发生在垫片和装柱子端）

七、衬管

仪器配备的衬管一般有两种：分流和不分流的，分流的上下内径一样粗，而不分流的底部内径为一个细小的管子，这个细小的管子用于装毛细管柱，由于体积减小，样品

会全部转移到柱子里面。装衬管时有斜坡的一端朝下插入进样口，因为在进样口下端是碗状结构，如果衬管装反，压紧后会将衬管底部挤碎。

八、进样口装柱

对于分流进样，毛细管柱的入口端一定要伸过分流进样器的分流出口，也就是使毛细管柱的入口处于载气的高流速区域。如果毛细管柱的入口在分流进样器的分流出口以下，处于载气的低流速区域，得到的色谱图还不如填充柱，所以必须将毛细管的入口伸过分流进样器的分流出口，这样才会得到尖锐的峰形。

对于不分流进样，毛细管的入口应接到进样器的底部，这样可以使气化管中的样品完全进入柱子，也不会出现气流清洗不到的“死区”。

九、毛细管柱与检测器的安装

在毛细管连接到检测器之前，先接通载气，看一下柱子的出口是否有载气通过，（将柱子出口浸入装有甲醇或正己烷溶液的试剂瓶中看是否有气泡出现）如果没有载气从柱子出来，说明柱前系统中有泄漏的地方或柱子堵塞，应找出原因加以解决。然后将柱子的末端尽可能的伸到检测器（FID）喷嘴以下 1~2 厘米处（但不能超过喷嘴，并使柱子的出口处于气流的最高流速区域（即氢气引入口以上），如果柱子不能直接伸到检测器的喷嘴下方 1~2 厘米处，但必须伸到尾吹气入口的上部使柱子的末端处于气流的高速区域。

十、自动进样器维护

进样后洗针需不同的溶剂。进样针使用一段时间后，需取下用甲醇，丙酮超声清洗。其原因是自动进样器清洗体积只有 5 mL，进样针上部不会被清洗。因此，为了保证进样针正常工作，需定期手动清洗。

十一、仪器维护安排（推荐使用）

预防性维护可以保证系统始终处于良好的运行状态，因此平时要做必要性的维护，下表是推荐使用的维护频率（每天运行 8 小时，分析多种样品），每个实验室可根据实际工作情况（所分析样品量、样品的干净程度、自动进样器注射针的情况以及实验室环境情况）加以调整

维护频率	维护内容
每天	运行” AUTO LEAK “ 自动检漏
	根据方法需要用测试样检查仪器
	根据方法需要运行校准曲线
	检查钢瓶压力表头，检查气体压力< 50bar
每周	检查钢瓶压力表头，表头压力不应小于 35 bar
每月	检查气路总开关处的密封性
每年	清洗 FID 收集极

十二、分析中出现的问题、原因和解决方法

基线相关的问题

现象	原因	解决方法
基线波动	固定相累积	切去柱尾一段
	钢瓶中载气压力过低以至于不能控制	更换钢瓶或者提高压力
	载气或者燃烧气流速不稳	检查气体控制器
	杂质在柱中累积	检查气源的纯度，使用高纯气体
基线向下漂移	系统中载气泄漏	做泄漏检查，确保载气线路上每个连接部件都拧紧
	正在烘烤柱子	等待柱子达到稳定
基线向上漂移	杂质在柱中累积	检查气源的纯度，使用高纯气体
	检测器污染	检查检测器并清洗之
随着程序升温向上漂 移	柱子污染	老化柱子
	载气流速太高	降低载气流速
	柱子被污染	老化柱子
	载气被污染	更换钢气瓶或者气体过滤器
		①检查炉箱温度确保炉箱温度没

(高电流值) 基线信号太高	柱流失严重	有超过柱子的最高温度上限 ②老化柱子 ③更换柱子
	连接处松动	确保所有所有连接头和螺母都拧紧
基线出不规则峰: 溶剂峰后出现倒峰	检测器污染	烘烤或者清洗检测器
基线出 S 形峰	程序升温过程中柱流失严重	① 降低柱子的最高使用温度 ② 老化柱子 ③ 换一个高温柱试试
	氧气污染, 分解固定相	① 载气管路安装氧气过滤器 ② 检查阀和进样系统的泄漏情况 ③ 用含氧量低的高纯气体
基线出方形波	交流电波动大: 在同一线路上还有其他大型设备	使用专用交流电路, 确保提供的电流足够大的
基线出 高频噪音	检测器污染	将检测器与其他电子装置分开, 如果噪音消失, 清洗收集极
	燃烧气流速太低或者太高	检查检测器气体流速
	柱子污染	老化柱子
	检测器气体不纯	检查气体纯度并安装气体过滤器
	静电计有问题	更换静电计
	检测器温度高于柱子的最高温度上限	降低检测器温度到柱子的最高温度上限
	外电路干扰	连接交流电路监控器, 检查交流电供给情况
	柱密封环松动	旋紧密封环
基线出尖峰	检测器电子部件连接松动	确保电路连接正确
	静电计或者倍增器有问题	更换静电计或者倍增器
	柱尾太接近火焰 (FID)	向下移动柱尾(在喷嘴下方 2—3mm 处)
	检测器或者喷嘴脏了	将检测器与其他电子装置分开, 如

		果噪音消失，清洗收集极和喷嘴
	外电路干扰	连接交流电路监控器，检查交流电供给情况
	FID 温度太低	提高检测器温度，要大于 150℃

色谱峰相关的问题

现象	原因	解决方法
宽峰	柱流速太高	降低流速，达到最佳状态
	柱流速太低	提高流速，达到最佳状态
	分流进样模式中分流流速太低	提高分流流速到 40—50ml/min
	柱子性能下降	在最佳流速下测试柱子
	进样口脏了	清洗或者更换陈管
	固定相累积在柱子出口	切断部分柱尾
	检测器基座温度太低	提高基座温度使其高于柱子最高温度上限 5℃
	样品过载（柱膜厚太薄）	降低样品进样量或浓度
双峰	进样速度慢	进样快速连贯
	取样器的速度或者模式出现问题	快速进样
前伸峰	柱子或者检测器过载	① 减少进样量 ② 降低分析浓度 ③ 提高分流比
	柱子温度太低	提高柱子温度
前伸峰	固定相涂层太薄	使用固定相膜厚度大的柱子
	进样技术欠佳	使用更好的进样技术重复进样
鬼峰	载气污染	更换气体钢瓶或者气体过滤器
	实验过程中使用受到污染的玻璃器具	确保器具清洁无污染
	样品进样后分解	降低进样口温度；使用柱头进样
	样品溶液不干净	进样前充分净化样品
	进样口或者阀污染	① 拆下柱子烘烤进样口

宽的鬼峰		② 使用高质量的隔垫 ③ 更换分流出口过滤器 ④ 在阀和进样口之间安装在线过滤器
	上次进样的样品未完全从柱上洗脱下来	① 提高炉温程序的最高温度或者增加运行时间 ② 增大柱流速
不规则椅形峰	柱子中溶剂过载	① 提高初始炉温 ② 减少进样体积 (OC) ③ 安装一段空柱 (OC)
只有溶剂峰, 无样品峰	载气流速太高	降低载气流速
	燃烧气流速不正确	检查燃烧气流速
	检测器污染	烘烤、清洗检测器
	FID 火焰被溶剂峰淬灭	检查检测器温度
	进样量过大	减少进样量
	分流/不分流进样口柱子安装位置不正确(太高)	检查柱头的位置
全部不出峰	进样针堵了	更换或者维修注射器
	柱子断了或者未连接	检查柱子以及连接情况
	静电计或者放大器有问题	更换静电计或者倍增器
	记录仪有问题	更换记录仪
	FID 火焰熄灭	重新点火
	电缆线路连接不好或者中断	检查电缆线
	分流/不分流进样口柱头位置不正确(太高)	检查柱头位置
样品峰拖尾	色谱柱失效	注射测试混合物, 评价柱子
	柱温/炉温太低	提高柱温/炉温, 但不能超过固定相最高使用温度
样品峰拖尾	衬管脏	清洗或者更换衬管
	玻璃毛或者衬管有活性	使用重新硅烷化的玻璃毛和干净的衬管
	进样温度太低	提高进样口温度

	柱子连接不好或者有堵的地方	重新将柱子和进样口连接
	固定相不合适	更换柱子
溶剂峰拖尾	进样口柱头位置不正确	重新安装柱子
	柱头进样时，炉箱初始温度太高	降低炉箱初始温度
	隔垫吹扫流速太低或者分流流速太低	检查并调节隔垫吹扫流速和分流流速
	进样量过大	减少进样量
峰分不开	载气流速太高	降低载气流速
	柱子性能恶化	更换柱子
	柱温太高	降低柱温
	柱子太短	用一根长柱子
	柱子选择不合适	安装一根合适的柱子
	不恰当的进样方式	选择正确的进样方式

结果相关的问题

现象	原因	措施
峰面积重现性差	样品浓度与检测器的线性范围不符合	确保检测浓度适合检测器系统
	不恰当的进样方式	试着用其他的进样方式
	不合适的进样参数	检查进样温度和流速
	重复性不好的进样技术	① 检查样品制备过程 ② 将结果与标准进样的结果做比较
	隔垫或者注射器泄漏	定期检查或者更换注射器和隔垫
	进样口泄漏	核查柱子的连接处并做泄漏检查
	进样技术不好	① 小心地控制进样量 ② 使用干净、质量好的注射器
	分流流速或者比例控制不好	① 监测流速 ② 更换内过滤器

随保留时间增加, 灵敏度下降	载气流速太低	① 提高载气流速 ② 排查并祛除载气线路中的堵塞 ③ 检查进样口/柱子密封环
正常保留时间下, 灵敏度降低	气相载气线路泄漏	运行泄漏检查并修复泄漏
	进样过程中注射器泄漏	更换注射器或者隔垫密封垫
	分流进样温度太低	提高进样口温度
保留时间提前	固定相被氧气和水蒸汽破坏	除去载气中的氧气和水
	固定相流失	降低柱温
保留时间拖后	载气泄漏加剧	检查隔垫和柱子连接处的密封性
	载气用完	更换气体钢瓶
保留时间重现性差	载气波动或者阀控制不稳定	① 检测柱压或者流速 ② 检查或者更换阀控制器
	进样技术差	开始运行与进样结束同步
	进样量太大	减少进样量/体积
	柱温不稳定	① 检查炉箱门和冷却扇 ② 监测柱温

附 1: 毛细管柱的固定相、组成、极性和应用

• 固定相: AT SE-30, AT OV-1

组成: 100%甲基聚硅氧烷

极性: 非极性

应用: 碳氢化合物

同类型号: DB(HP) -1、AC1、SPB-1、CPSIL5、DM-1、RT-1

使用温度: 50—300°C

• 固定相: AT OV-101

组成: 100%甲基聚硅氧烷 (胶体)

极性: 非极性

应用: 氨基酸、基油

同类型号: HP-101、AC1、SP-2100

使用温度: 0—350°C

• 固定相: AT SE-52, AT SE-54

组成: 5%苯基甲基聚硅氧烷, 1%乙烯基 5%苯基甲基聚硅氧烷

极性: 非极性

应用: 多核芳烃、酚、酯、碳氢化合物、药物、醇

同类型号: DB(HP) -5、AC5、SPB-5、DM-5、CPSiL8、Rtx-5

使用温度: 50—350°C

• 固定相: AT OV-1701

组成: 7%氰丙基 7%苯基甲基聚硅氧烷

极性: 非极性

应用: 药物、醇、酯、硝基化合物

同类型号: DB(HP) -1701、AC10、DB-1701、SPB-1701、RT-1701、CP-Sil 19CB

使用温度: 0—280°C

• 固定相: AT XE-60

组成: 25%氰乙基甲基聚硅氧烷

极性: 中极性

应用: 酯、硝基化合物

同类型号: DB (HP) -225、AC225

使用温度: 0—280°C

• 固定相：AT OV-17

组成：50%苯基甲基聚硅氧烷

极性：中极性

应用：药物、农药

同类型号：DB(HP)-17、AC10

使用温度：0—250℃

• 固定相：AT FFAP

组成：聚乙二醇—TPA 改性

极性：极性

应用：酸、醇、醛、酯、腈、酮、基油

同类型号：DB (HP) - FFAP、SP-1000、Supec1-NUKOL、AC20

使用温度：50—250℃

• 固定相：AT PEG-20M

组成：聚乙二醇—20M

极性：极性

应用：

同类型号：HP- Wax、DB-Wax、AC20

使用温度：50—200℃

• 固定相：AT 农残 I 号 AT 农残 II 号

组成：

极性：

应用：六六六、DDT 等八种含氯农药拟除虫菊酯类、含磷类农药

同类型号：SPB-608、HP-608

使用温度：25—300℃

附表 2: 常见色谱柱固定相的使用温度

1、聚二甲基硅酮类固定相: OV-1, SE-30 (弹性体, OV-101, SF96, DC2000 流体), 使用温度上限为 300C, 但把温度上限改为 280℃, 可使柱子寿命显著延长。一般来说, 弹性体类固定液比流体类更稳定些, SF96, DC200 因含有较高水平的残留催化剂和不纯物, 不宜作 GC/MS 分析。

2、聚苯基乙基硅酮: SE-52 (弹性体, 5% 苯基), SE-54 (弹性体, 5% 苯基, 1% 乙烯基), DC10 (液体, 35% 苯基), OV-17 (液体, 50% 苯基) 实际上限 250℃。SE-52、SE-54 在 280 时稳定性很好, 常用于 GC/MS 分析, 并能容纳超负荷的大进样量。苯基含量增加、稳定性要差点。

3、聚氰丙基硅酮是极性强的硅酮固定液: OV225 (液体, 25% 氰丙基, 25% 苯基), Silav10c、SP2340 (液体, 75% 氰丙基), 实际温度上限是 250℃。

4、聚乙二醇型 (Carbowax or PEG) 固定液是乙烯氧化物聚合体的混合物, 其名称反映了他们分子量变化范围的平均值。Carbowax 20000 (腊状固体), FFAP (两终端都是对苯二甲酸的 Carbowax 20000), 实际温度上限是 220℃。

附 3: 热电公司的气相色谱柱以及操作温度

Trace 毛细管柱	固定相类型	同类可选柱	最高操作温度
TR-1	100%二甲基聚硅氧烷	DB™-1, DB-Petro, BP™-1, HP™-1, HP-1MS, Rtx™-1, Ultra-1, SPB™-1, SPB-1Sulfur, PetrocolDH, CP-Sil™5CB, RSL-150, RSL-160, Zebron™ZB-1, CB™-1, OV™-1, PE™-1, 007™-1 (MS), SP™-2100, SE-30, RH™-1, CC™-1, CP-Sil5CB MS, VF-1ms	膜厚≤1.0um 340°C/360°C; 膜厚在 1.5-3.0um 之间 300°C/320°C; 膜厚≥3.0um 280°C/300°C
TR-1MS	100%二甲基聚硅氧烷	DB-1, DB-Petro, BP1, HP-1, HP-1MS, Rtx-1, Rtx-1MS, Ultra-1, SPB-1, SPB-1Sulfur, PetrocolDH, CP-Sil5CB, RSL-150, RSL-160, ZebronZB-1, CB-1, OV-1, PE-1, 007-1 (MS), SP-2100, SE-30	370°C/380°C
TR-5	(5%苯基) 甲基聚硅氧烷	DB-5, BP5, Rtx-5, HP-5, Ultra-2, PTE-5, SPB5, MDN-5, CP-Sil8CB, SPB-5, AT-5, MDN-5, ZebronZB-5, 007-2 (MPS-5), SE-52, SE-54	膜厚≤1.5um 340°C/350°C; 膜厚>1.5um 280°C/300°C;
TR-5MS	(5%苯基) 聚亚芳基硅氧烷	DB-5, DB-5ms, DB-5.625XTI-5, BPX5, Rtx-5MS, Rtx-5, SilMS, 007-5MS, AT-5, AT-5MS, SPB-5, CP-Sil8CB, Ultra-2, HP-5MS, HP-5, HP5-TA, SPB-5, MDN-5S, VF-5ms, RSL-200, CB-5, PE-5, 007-2 (MPS-5), OV-5, SE-52, SE-54, PTE-5, CC-5, RH-5ms, ZebronZB-5	膜厚≤1.5um 360°C/370°C; 膜厚>1.5um 350°C/360°C;
TR-35MS	(35%苯基) 聚亚芳基硅氧烷	DB-35, DB-35ms, HP-35MS, HP-35, MDN-35, Rtx-35MS, Rtx-35, SPB-35, BPX35	360°C/370°C
TR-1701	(14%氰丙基苯基) 聚	DB-1701, Rtx-1701, HP-1701, BP10, OV-1701, 007-1701, CP-Sil119CB	280°C/300°C

	硅氧烷		
TR-50MS	(50% 苯基) 聚亚芳基硅氧烷	OV-17, SP-2250, DB-17, DB-17ms, DB-17ht, BPX50, Rtx-50, SPB-50, HP-50, HP-17, AT050, RSL-300, PE-17, CC-17, 007-17 (MPS-50), SPB-17, ZebronZB-50	360°C/370°C
TR-WAX	聚乙二醇	DB-Wax, BP20, Rtx-Wax, Stabilwax™, HP20M, HP-Wax, HP-INNOWax™, SUPELCO WAX™-10, AT-Wax, Nukol™, CP-Wax™52CB, SUPEROX II, CB-WAX, PE-CW, CCWAX, 007CW, CARBOWAX™, HP-INNOWax, PE-WAX, Zebron ZB-WAX	膜厚≤1.0um 260°C/280°C; 膜厚=1.0um 240°C/260°C;
TR-WaxMS	聚乙二醇	DB-Wax, Rtx-Wax, Stabilwax, HP20M, HP-Wax, BP20, HP-INNOWax, SUPELCO WAX 10, AT-Wax, Nukol, CP-Wax52CB, Zebron ZB-WAX	280°C/300°C
TR-SimDist	100% 二甲基聚硅氧烷	DB-HT Sim Dis, DB-2887, BPX1, Rtx-2887, HP-1, Petrocol2887, Petrocol EX2887	膜厚≤1.0um 400°C; 膜厚=2.65um 370°C
TR-FAME	(70% 氰丙基) 聚亚芳基硅氧烷	DB-23, BPX70, Rtx-2330, SP-2330, CP-Sil88, SP-2380, HP-23, VF-23ms, 007-23, AT-Silar, PE-23	250°C/260°C
TR-V1	氰丙基苯基聚硅氧烷	DB-624, BPX-Volatiles, Rtx-Volatiles, VOCOL™56, OV-624, AT-624, HP-VOC, CP-Select624CB, 007-624, ZM-624	280°C/300°C

附 4: 根据应用选择热电公司的气相色谱柱

成分名称	TR-1MS TR-1	TR-5MS TR-5	TR-35MS	TR-50MS	TR-1701	TR-Wax TR-WaxMS	TR-FAME	TR-V1	TR- SimDist
Acids 酸		√				√			
Alcohols 醇		√				*		√	
Phenols 苯酚		√	√			√			
Amines-Aliphatic 脂肪胺		√	*			√		√	
Aromatic-Amines 芳烃胺		√	*			√		√	
Aromatics-PAH 多环芳烃	√	*	√	√	√				
Nitroaromatics 硝基芳烃	√	√	√	√	√				
Chlorinated Aromatics 芳烃氯	√	√	√		√				
Pyrethroids 拟除虫菊酯	√	*	*	√	√				
Organochlorine Pesticides 有机氯农药	√	*	√	√	√				
Organophosphorous Pesticides 有机磷	√	*	√	√					
PCBS 多氯联苯		√							
Volatiles 挥发性物质		√				√		*	
Semivolatiles 半挥发物	√	*							
Herbicides 除草剂	√	√	√	√	√				
Dioxins 二噁英		*		√					
Industrial						√		√	

Solvents 工业漂白剂									
TRPH	*	√							
Food-FAME 食品-脂肪酸						√	*		
Sugars-Alditol Acetates 糖-糖醛醋酸酯						√	*		
Essential Oils 精油	*	*				√			
Beverages- Alcohols 饮料-醇						√		*	
Alditol Acetates Sugars 糖醛醋酸酯-糖类		√				√	*		
Triglycerides 三甘油酯		*							
Glucose- Methylated 甲基葡萄糖							*		
Butter Fat 黄油		√							
Plant Sterois 植物固醇		√	*	√					
Petroleum 石油	√	√							*
Polywax 聚石蜡	√	√							
Xylene 二甲苯	√	√							√
Paraffins 石蜡	√	√							
Acid/Neutral Drugs 酸/中性药物		√	*						
Sedatives 镇静剂 (止痛药)		√	*						

Antidepressants 抗抑郁药		√	*						
Racing Mixture 比赛用兴奋剂		*	√						
Phthalates 邻苯二甲酸盐	*	√							
Polymers 聚合物	*								
Monomers 单体						*			
Solvents 溶剂						*		√	
Dioxin 二噁因						√			
Ketones 酮			√	√	√	√		√	
Cigarette Lighter Fuel 烟香轻油		*						√	

注：“√”为建议使用；“*”为可使用