

气相色谱基础

王国平 编著

科学出版社

79.864
123

气相色谱基础

王国平 编著



科学出版社

1986

8610874

内 容 简 介

在分析化学领域中,气相色谱法是一种快速、灵敏、准确的定性、定量分析方法。它作为一种新的分离、分析技术,已广泛应用于科研、生产各部门的分析检验工作。本书通俗地介绍了有关气相色谱的基础知识及其在各方面的应用。全书分为八章,主要内容为:气相色谱法基础知识;仪器的构造与原理;定性、定量分析的方法;气相色谱技术的应用等。

本书可供从事分析检验工作的人员学习参考,也可供具有中等文化程度广大青年阅读。

气 相 色 谱 基 础

王国平 编著

责任编辑 王玉生 刘胜利

科学出版社出版

北京朝阳门大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年8月第一版 开本:787×1092 1/32

1986年8月第一次印刷 印张:5 1/4 插页:1

印数:0001—6,900 字数:99,000

统一书号:13031·4259

本社书号:4376·13—4

定价: 2.15 元

3741253

前 言

气相色谱法是二十世纪五十年代出现的一项重大科学技术成就。这是一种新的分离、分析技术，它在工业、农业、国防建设、科学研究中都得到了广泛应用。目前，以气相色谱法为重要分析手段的部门日益增多。例如，在石油化学工业中大部分的原料和产品都可采用气相色谱法来分析；在电力部门中可用来检查变压器的潜伏性故障；在环境保护工作中可用来监测城市大气和水的质量；在农业上可用来监测农作物中残留的农药；在商业部门可用来检验及鉴定食品质量的好坏；在医学上可用来研究人体新陈代谢、生理机能；在临床上用于鉴别药物中毒或疾病类型；在宇宙航行中可用来自动监测飞船密封仓内的气体等等。在广泛实践、认识的基础上，它在不断地发展和提高，从而逐渐形成了一门崭新的学科——气相色谱学。

由于气相色谱法具有分离效率高、分析速度快、灵敏及样品用量少等一系列特点，所以，虽然只经历了短短的二十多年，但发展之快却令人惊奇不已。为了使气相色谱学更快、更好地为社会主义四化建设服务，亟需进一步普及气相色谱技术知识。本书就是为了满足这一要求而写的。

本书限于篇幅不能面面俱到，只对气相色谱法作一梗概

介绍。如果同志们读后,对气相色谱技术有了一些兴趣,并在工作中能加以推广应用,那么,作者便深感欣慰了。不当之处尚望专家、读者指正。

王国平

目 录

前言.....	iii
一 什么是气相色谱.....	1
从颜色谈起	1
“色谱”一词的由来	1
色谱的分类	4
气相色谱法有哪些特点	10
气相色谱法与其它分析方法的比较	12
二 怎样看色谱图.....	14
气相色谱基本原理	14
色谱图是怎样得到的	16
定性指标——保留值	17
总分离效率指标——分离度	21
柱效率指标——理论塔板数	23
三 气相色谱仪.....	27
气相色谱仪是由哪些部分组成的	28
气路系统	28
色谱仪的心脏——色谱柱	39
色谱仪的耳目——检测器	42
微电流放大	47
把信号记录下来	49
四 色谱柱.....	51
气固色谱固定相	52

气液色谱固定相	56
五 检测器	69
热导池检测器	70
氢火焰电离检测器	74
电子俘获检测器	80
碱火焰电离检测器	87
火焰光度检测器	92
六 定性分析	99
利用保留值定性	99
利用保留值的经验规律定性	103
利用检测器的选择性定性	106
利用化学反应分类定性	107
与其它仪器结合定性	109
七 定量分析	110
色谱峰的测量方法	110
定量校正因子	113
定量计算方法	118
定量分析数据的处理	121
八 气相色谱技术的应用	124
气相色谱在电业部门的应用	124
气相色谱在医学上的应用	130
气相色谱在国防上的应用	134
气相色谱在环境保护分析中的应用	142
气相色谱在石油化工上的应用	152
九 发展与展望	157

一 什么是气相色谱

从颜色谈起

颜色,是人们非常熟悉的。人生一开始,就会见到具有各种各样颜色的东西。譬如说,穿的衣服有白色的、红色的、蓝色的等等;吃的蔬菜如白菜、西红柿、黄瓜颜色亦各不相同;住的房屋,平房、楼房、茅草屋、木板房、竹楼、窑洞等,其颜色也不一样。

各种颜色对人们的生活极为重要!它能给人们带来不同的感觉。试想,假如在自然界中所有的物体都是同一种颜色,那将是多么单调、多么缺乏生机啊!

“色谱”一词的由来

尽管自然界的物质呈现出各种不同的颜色,但它们却可由红、绿、蓝三原色组成。

夏季,人们常常会在雨后的晴空中看到一条色彩鲜艳的彩虹。这种大自然的美丽景象,往往引起孩子们的极大的兴趣。懂得的人知道,这不过是阳光的折射而已。下面我们就来做一个小的小的简单实验来说明这个问题:

8610874

• 1 •

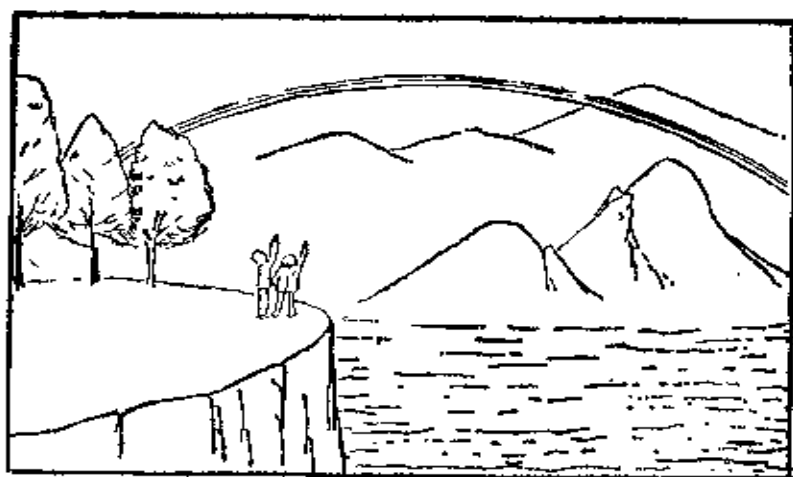


图1 天空中的彩虹

当一束阳光通过明亮的玻璃窗，照射到室内一张桌子上放着的三棱镜上时，若在棱镜的后面；即光线射出的一面放一张白纸，那么在白纸上立即就会呈现出和雨后晴空中彩虹完全一样的美丽景象。原来，天空中的小水滴，一颗颗都象三棱镜一样，当太阳光线照射到它上面时，经过折射和反射，便把七彩的色光投射到人们的眼睛里，这就是天空中的彩虹。这条由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色组成的彩带叫作光谱(带)。白色光被分解成从红到紫的彩色光，这种现象叫作光的色散，这就是物理上光谱的由来(参见书末彩色图插页图 2)。

化学工作者利用物质颜色深浅可以测定物质含量，这种方法称为比色法。用眼睛判断颜色深浅的方法，称为目视比色法。在微量分析中，由于人的视力有限，往往造成视觉误差或是根本无法进行判断。随着科学的发展，化学工作者设计了专门的仪器(比色计)来进行微量物质的测定，这种方法称

为光电比色法。

1906 年俄国植物学家 茨维特在研究分离植物色素的过程中，创立了一种新的、简单的，然而却是当时用其它方法无法解决问题的分离方法。

茨维特的实验装置如图 3 所示，他在一根玻璃管的狭小部分塞上棉花，然后在管中装填一种粉状碳酸钙作为吸附剂，把管子与抽滤瓶连接起来。他把植物叶子的石油

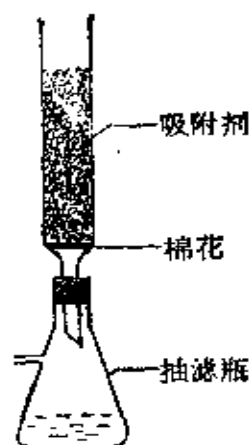


图 3 最简单的吸附仪器

醚抽提液倒入管中，使其自吸附柱中流下。此时，发现在称为吸附柱的玻璃管上部出现重叠的不同色彩的谱带。再用大量石油醚冲洗吸附柱后，由于不易被吸附的色素比易被吸附的色素在管中移动得快，这样就使原来相互重叠的谱带逐渐分离开来，结果在管内形成了不同颜色的谱带（色层）。“色谱”因而得名（参见书末彩色图插页图 4）。

植物叶子的多种色素在吸附柱上分成谱带之后，将这潮湿的吸附剂从玻璃管中推出，便得到了一个含有一段一段不同色彩谱带的吸附剂圆柱体。把这圆柱体按照谱带的位置用小刀逐个切开，至此，各种不同的色素就被完全分成为单一的成分了。

只作到这一步，还不能满足分析测定各种色素的要求。为此，还需将各种色素从被切成一段段的吸附剂圆柱体中洗

提出来。这可选用醇或其它的有机溶剂，使被吸附的物质溶解，成为纯一色素的溶液，当时，茨维特就是用这个方法成功地分离了植物色素。

随着这一技术的出现，在化学领域中一些新的专业名词诞生了。象前面曾提到的有颜色的谱带，就被称为“色谱图”。利用吸附柱将混合物分离成为单一组分进行分析，名为“色谱分析”。色谱分析的利用称为“色谱法”或者简称为“色谱”^①。

色 谱 的 分 类

在上面一节里，我们向大家介绍了早期的色谱方法。读到这里，也许有的读者会产生这样一种印象，即似乎这种分离技术仅能应用于有色物质。其实不然，人们通过实践发现无色物质与有色物质一样，也可以在吸附柱上分成很清楚的一系列谱带，只不过是人的眼睛看不出来而已。后来，由于操作技术的改进与提高，完全可以准确地找出无色物质在吸附柱上的位置。后来，这种方法越来越普遍地应用于无色物质的分离，现在的“色谱”这个名词也就慢慢失去了它原来的含意。

① 色谱——系由英文 chromatography 译出，亦称色层、层析。gas chromatography 气相色谱法，亦称气相层析法。gas chromatograph 气相色谱仪，亦称气相层析仪。chromatogram 色谱图，亦称色层图、层析图。

(一) 物质的形态

大家知道,自然界中以“实物形态”(不包括电磁场、引力场等以“场的形态”存在的物质)存在的物质是多种多样,数不胜数的。可是,常见的自然界中一切实物的聚集状态,却不外乎气态、液态、固态三种。

气体、液体、固体对于我们大家并不陌生。象地球表面覆盖着的空气就是气体。空气的组成相当复杂,通过研究人们发现它是由氮气、氧气、二氧化碳以及氦、氖、氩、氪、氙、氡等惰性气体组成的。空气中的氧气是人的呼吸必不可少的,没有氧气地球上就没有生命!

液体对于人的生命也是同等重要。我们日常饮用的水就属于液体。试问如果没有水,各种植物能够生长吗?各种动物能够生长吗?人类能够生存下去吗?除了水以外,象汽车、拖拉机的燃料——汽油、柴油也是液体。

炼钢用的焦炭,建造纪念碑用的大理石、花岗岩都是固体。盖房子用的沙子也是一种固体。

色谱法的出现到今天,随着其理论的日趋完善及其技术的改进提高,各种类型色谱的出现如同雨后春笋。为便于了解色谱法是怎样分类的,先介绍几个有关的专业术语。

固定相^①: 色谱中用于物质分离的,表面具有一定活性

^① 相——通常是指一个均匀的体系或一个体系中的均匀部分。

的固体吸附剂。

流动相：色谱中携带样品组分通过分离柱的冲洗剂。

例如茨维特的实验中用于植物色素分离的颗粒状碳酸钙，因其装在玻璃管中固定不动，所以我们把它称为“固定相”。而作为冲洗剂使用的石油醚，则称为“流动相”。

固定液：也可以称为液体固定相。由于固体固定相的种类较少，而且一般吸附剂又都具有催化活性，故其用途受到限制。一般来说，只适宜于分析永久性气体及低沸点碳氢化合物。自从1952年液体固定相的应用出现以后，色谱法就得到了非常广泛的应用。因为，直接用液体固定相不方便，而需要把它涂敷在惰性固体材料或者吸附剂上。通常是在惰性固体颗粒表面上涂上一层很薄的某种高沸点有机化合物的液膜，这种高沸点有机化合物就称为“固定液”。

载体：颗粒表面承载着固定液的固体材料称为载体。

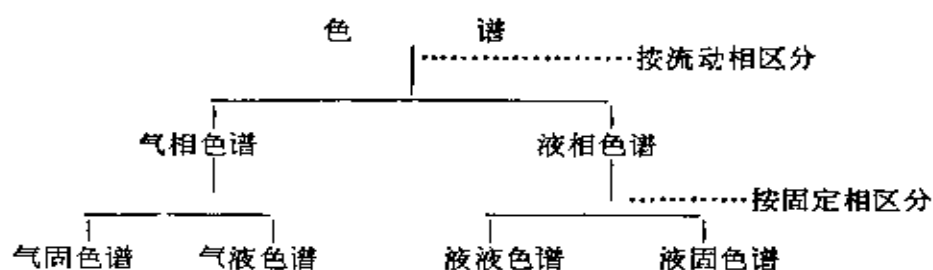
载气：流动相是某种气体时，我们称此气体为载气。

（二）色谱分类法

色谱法实质是利用不同组分在不同的两相中具有不同的分配系数这一性质。由于分配过程反复进行多次，这样就使得那些具有即使是微小差别的分配系数的组分也能够得到完全分离。通过对色谱过程的现象及基本机理的研究，从不同的角度出发，提出了一些分类的方法。大体上，可归纳为下述四种分类法：

1. 按两相所处的状态分类

用液体作为流动相的称为“液相色谱”或“液体色谱”；用气体作为流动相的称为“气相色谱”或“气体色谱”。又由于考虑到固定相也可能有两种状态，即固体吸附剂和惰性固体材料上载有液体的固定相，所以按这种分类法可以把色谱分成以下几种：



回顾一下最早建立的色谱，通过上面介绍的分类方法，我们可以知道当时是用液体石油醚作为冲洗剂的（也就是现在所说的流动相），故那时的色谱后来被称为液相色谱。当时分离叶色素用的吸附剂是装在玻璃管中的颗粒状碳酸钙（也就是现在所说的固定相），所以按照进一步划分，那时的色谱应该称为液固色谱。

本书所介绍的是气相色谱。气相色谱又分为气固色谱和气液色谱。

气固色谱的“气”字指流动相是气体，“固”字指固定相是固体物质。例如活性炭、硅胶等。

气液色谱的“气”字指流动相是气体，“液”字指固定相是液体。例如在惰性材料硅藻土表面涂上一层角鲨烷，可以分

离、测定纯乙烯中的微量甲烷、乙炔、乙烷、丙烯、丙烷等杂质。

2. 按固定相的性质分类

(1) 柱色谱法

这种色谱有一根分离柱用于分离混合物。这类色谱又包括两种类型：一种是固定相装在一根被称为色谱柱的玻璃管或者金属制成的管内，叫“填充柱色谱”；另一种是固定相附着在管子的内壁，中心是空的，叫“空心柱色谱”。

按这种分类法，上面提到的气相色谱属于填充柱色谱；而一般习惯上称为“毛细管色谱”的则属于空心柱色谱。空心柱色谱的分离柱，是将固定液涂在内径只有 0.1—0.5 毫米的玻璃、尼龙、塑料或金属拉制的毛细管的内壁上制成的。空心柱色谱与填充柱色谱比较，其突出的特点是分析速度快，加之柱长可达几十米至几百米，故其柱效率高。例如采用空心柱色谱对石油产品进行分析时，两小时内可获得一百多个组分的色谱峰。不过，由于空心柱难于制备，再加上其它条件的限制，所以其应用面不如填充柱色谱那样普遍。

(2) 纸色谱法

利用滤纸作为固定相，让样品溶液在纸上展开，达到分离鉴定的目的。

(3) 薄层色谱法

将吸附剂研成粉末，在玻璃或瓷板上涂成薄薄一层，然后

利用与纸色谱类似的方法操作。

薄层色谱法和纸色谱法目前广泛地用于生物化学、医学等方面的复杂有机化合物的分离鉴定。例如氨基酸、甾族化合物、激素、抗生素、染料等有机化合物。

3. 按分离过程的物理化学原理分类

(1) 吸附色谱法

是利用吸附剂表面对不同组分具有不同的吸附能力，借此达到分离测定的目的。前面提到过的气固色谱和液固色谱都属于吸附色谱法。

(2) 分配色谱法

它利用不同组分在给定的两相中具有不同的分配系数，因之混合物可实现分离及测定目的。前面提过的气液色谱和液液色谱即属于分配色谱法。

(3) 其它色谱法

利用离子交换原理的离子交换色谱法；利用化学反应的反应色谱法；利用胶体的电动效应建立的电色谱（纸上电泳）法。这几种方法一般多用于无机物的分离测定。

4. 按色谱动力学过程分类

按这种分类方法可将色谱分为冲洗法、顶替法与迎头法

三种情况。目前由于这种分类方法不大使用，这里不再赘述。

气相色谱法有哪些特点

通过上面的介绍，我们知道了气相色谱法是指用气体作为流动相的色谱法。由于样品在气相中传递速度快，因此样品组分在流动相和固定相之间可以瞬间地达到平衡。另外加上可选作固定相的物质很多，因此气相色谱法是一个分析速度快和分离效率高的分离分析方法。近年来采用高灵敏选择性检测器，使得它又具有分析灵敏度高、应用范围广等优点：

1. 分析速度快

由于气相色谱是先分离再测定，故对于一个多组分的混合物可以同时给出准确、可靠的定性和定量分析结果。一般一个分析周期为几分钟到几十分钟，就目前技术水平色谱分析已可实现秒速分析。色谱分析比较容易实现自动化，如自动控制色谱。有些仪器配有积分仪，出数据快。目前，把电子计算机用于色谱分析，已使色谱分析及数据处理实现完全自动化。

2. 分离效率高

高效能表现在能分离物理化学性质十分相近的物质，对

同位素①、同分异构体②有较强的分离能力。例如有机化学工业的重要原料二甲苯有三个同分异构体，它们是邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。用其它分析方法就比较困难，可是用气相色谱法却很容易地在十几分钟里，就能将这三个异构体分离、测定出来。

一般一根1—2米长的色谱柱，可有几千个理论塔板，而毛细管柱的理论塔板高达 10^5 — 10^6 个，从而可分析极为复杂的混合物。例如气相色谱法可以在几十分钟内一次解决含有一百多个组分的油类样品的分离测定，这对经典的化学分析方法来说简直是不可想象的。

3. 高灵敏度

由于气相色谱法是在气态中进行分离和测定的，所以样品只需很少一点儿就够用了。一般的情况下液体样品用量在几微升左右，气体样品用量在1毫升左右。

目前气相色谱法可分析测定 10^{-11} — 10^{-13} 克的物质。在微量分析中，可以测定出半导体工业用超纯气体、石油化学工业中聚乙烯、聚丙烯单体中含有的ppm③级杂质；在环境保

① 同位素——指原子序数相同而质量数不同的元素，它们在元素周期表上占有同一位置。

② 同分异构体——指具有相同的分子式，但结构和性质不同的化合物。异构体在有机化学中极为普遍。

③ ppm——为浓度单位，表示百万分之一，可写成 10^{-6} 。在气体分析中通常表示为体积比。 $1\text{ ppm} = 0.0001\% = 1\text{ 毫升/立方米}$ 。

护上，可用来直接分析空气中 ppm 级或 ppb^① 级的微量含硫毒物。

4. 应用范围广

气相色谱法可以分析各种气体、或在较高温度下(450℃)能汽化或定量裂解的液体或固体。不仅仅是有机物，也可以分析无机物(当然这要经过预先处理)。裂解色谱法可以分析诸如橡胶、合成纤维、塑料等有机高分子聚合物产品。利用色谱法的分离效能，可以制备出 99.99% 的色谱纯试剂，这种方法叫制备色谱法。此外，流程色谱也已用于石油、化工等工业生产自动控制。

气相色谱法与其它分析方法的比较

一般化学分析是根据被分析物质具有某种特定的化学性质与反应进行测定的，可是气相色谱法则不受这个条件的限制。因之许多化学性质极为相近的同系物或异构体组成的复杂样品很容易用色谱法进行分离、测定，而且能在一次分析中就给出定性与定量的结果。这是一般化学分析方法所达不到的。然而，一般化学分析方法建立时间较久，经过长时间实践证明它比较准确、可靠，且大多属于经典方法，可作为色谱法

① ppb——表示十亿分之一，即 10^{-9} 。ppm 和 ppb 的相互关系为：1ppm = 1000ppb。

的对照、旁证方法。化学分析实验用的仪器简单、价廉、操作技术不复杂，对初学者来说易于掌握。不足之处是分析样品费时较长。

气相色谱法也有一定的局限性。气相色谱法不能够象化学分析那样测定同系物的总量；定性时需要用纯标准样品作对照，才能给出定性结果，而往往这种纯标准样品又不易获得；定量时也是需用纯标准样品或已知浓度的样品进行定量校正。这样，作校正因子、曲线较费时间，而且仪器操作、维修需知识面较广、仪器费用也高些。

气相色谱法与光谱、质谱等方法比较，其最大优点是能分离分析多组分的复杂样品，这是光谱、质谱法所不及的。一般色谱法的灵敏度比光谱法要高，与质谱法接近。色谱法的弱点在于当缺乏纯样品时，定性困难。因为它需要将未知物的色谱峰与纯物质的色谱图进行对照，才能鉴定出未知物是什么。质谱法可以测定出未知物的分子量，而光谱法则可确定分子中含有的官能团，因此常常利用色谱法的高分离效率将一个多组分的复杂样品进行分离，然后把分离出的单个组分收集下来，再送质谱测定物质的分子量、光谱定出含有那些官能团，最后确定出该物质。在现代科学研究中就常常采用色谱与质谱、光谱联用，互相取长补短，共同解决疑难问题。

二 怎样看色谱图

气相色谱基本原理

气相色谱法是气固色谱法和气液色谱法的总称。气固色谱法是以固体吸附剂作为固定相，而气液色谱法是以液体作为固定相的，该液体又称为固定液。气液色谱柱是由载体和固定液组成的：载体系选用某种具有一定粒度的多孔惰性固体材料；固定液常为某种不易挥发的高沸点有机化合物。我们把表面涂上了一层很薄固定液液膜的载体装入柱管中，就得到了一根气液色谱柱。色谱柱中装填的物质称为固定相。由于样品的分离是在色谱柱中进行的，所以说分离情况取决于固定相。气固色谱法与气液色谱法其差异就在于它们的固定相不同，所以作用原理也不同，下面我们就来分别介绍一下。

对气液色谱法来说，当载气把一个被分析的混合物样品带入色谱柱以后，由于样品中各个组分对固定液有不同的溶解度，所以组分溶解情况显然也不相同。溶解度较大的组分会较快地溶解在固定液中，剩下的那些溶解度小的组分则溶解得较慢。当载气向前流动时，样品中各个组分从固定液中解析出来的量也就不同。在刚开始的短暂瞬间里，溶解在固

定液中的分子与在载气中解析出来的分子会达到瞬间平衡。当解析出来的组分随着载气向前移动的时候，又会再次溶解在前面一段固定液之中。因为分离过程中载气是连续不断地流过色谱柱，所以样品中各组分在液相和气相中建立的这种平衡会反反复复地出现多次，一般可达成千上万次乃至更多。

每个组分在载气和固定液中的分布情况，都和它在固定液中的浓度及在载气中的浓度有关，即取决于它在气、液两相中的分配系数 K 。

$$K = \frac{\text{单位容积液相中样品组份量}}{\text{单位容积气相中样品组份量}}$$

由上式我们可以知道，分配系数小的组分不易被固定液所“拘留”，它会较快通过色谱柱。反之，分配系数大的组分通过色谱柱的速度就会慢得多。从这里也可以看出组分的保留时间与分配系数成比例关系。由于样品中各组分的分配系数存在差异，所以即使相差得非常微小，但经过反复多次平衡之后，各组分的移动速度就有了快慢之分。样品中诸组分也就因而在色谱柱中得以分离，分离后的组分即进入检测器进行测定。

气固色谱法与气液色谱法的差别，在于它们的分离原理不同。气固色谱法的分离决定于固体吸附剂吸附各组分的能力，而不是象气液色谱法那样取决于各组分在固定液中的溶解度。当载气携带样品流过色谱柱时，柱内吸附剂对样品中各组分吸附能力不同，其脱附能力也不同。脱附出来的组分随载气向前移动时，又再次被吸附在前面一段吸附剂中。经

过反反复复多次建立吸附——脱附——吸附——脱附平衡之后，易吸附的组分在柱中移动速度较慢，而较难吸附的组分在柱中移动速度就快。随着载气的不断向前流动，样品中各组分彼此分离开来并先后流出色谱柱，从而能得到分离的结果。

色谱图是怎样得到的

气液色谱法利用被分离物质在色谱柱中的气相和液相间分配系数的微小差别，当两相作相对运动时，被分离物质在两相间作反复多次的分配平衡，因而最后得到分离。分离后的纯物质被载气带入检测器，检测器输出的检测信号又被记录仪表自动记录下来，图纸上记录下来的图形，我们称为色谱图。气固色谱法的情况与此类似，其原理已于前述，不再重复。

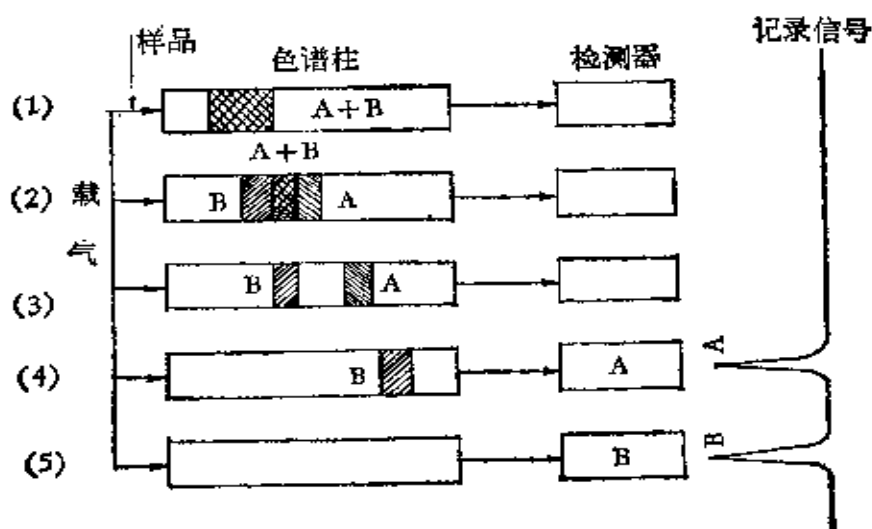


图5 样品在色谱柱中分离的示意图

下面通过图 5 来具体说明这一过程。当一个含有组分 A 和 B 的混合样品从进样口瞬间注入色谱仪后，载气以一定的流速把样品带入色谱柱。样品刚进入色谱柱时如图 5-(1) 所示，组分 A + B 是以一条混合的谱带出现。由于样品中组分 A 和 B 对固定液具有不同的分配系数，所以组分 A 和 B 在柱中以不同的速度向前移动，而开始逐渐得到分离见图 5-(2)。随着载气连续地流过色谱柱，使各组分在柱中液相与气相中反复多次出现溶解——解析——溶解——解析这种平衡、再平衡的过程。于是谱带 A 和 B 得到了越来越完善的分离，从图 5-(3) 中我们可以看出组分 A 和 B 已得到完全分离。由于组分 B 对固定液的溶解度较大，所以它先暂时被“居留”在色谱柱中。对固定液溶解度较小的组分 A 首先离开色谱柱，由载气把它带入检测器。检测器输出一个检测信号，记录器就画出图 5-(4) 那样的色谱峰。经过一定时间后，组分 B 也被载气带出色谱柱而进入检测器，最后我们就得到了分离样品混合物中组分 A 和 B 的色谱图。此后检测器无信号输出，记录器的画笔仍回到原来的基线位置。

定性指标——保留值

当我们把样品放进气相色谱仪以后，一定时间之后我们就会在记录器上得到一张象图 6 那样的带有一个一个色谱峰的色谱图。可是这张图说明了什么，或者说它有什么用处呢？人们通过实践发现：当仪器实验的操作条件保持不变时，任一

物质的色谱峰总是在图上固定的位置出现。除此之外，色谱峰

的大小与进入的样品量有关。

若进样量多，则色谱峰就大；进样量少时，那么相应的色谱峰也就小了。同时色谱峰的半宽度在一定的进样量和浓度范围内保持不变，是个常数。于是人们认识到了色谱图的重要性，它是色谱分析的重要依据，利用色谱图可以解决：

① 一定的条件下，物质的色谱峰保留时间具有特征性，因此可用作定性。

② 色谱峰的面积或高度是组分浓度或含量的量度，因此又可用作定量分析。

③ 根据色谱峰的位置与形状；可以对色谱柱分离性能进行评价。

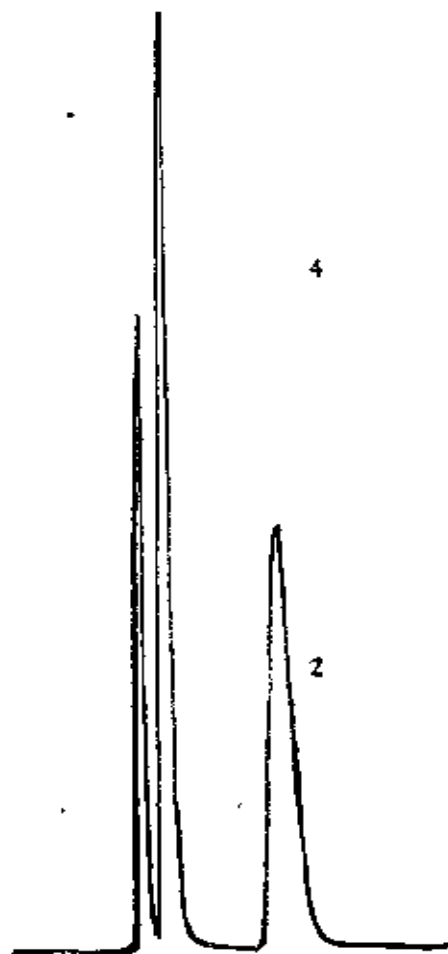


图6 色谱图

那么，色谱图怎样用于色谱定性、定量呢？这个问题留待后面去解决，这里还是先介绍几个有关的色谱术语吧。

1. 保留时间

样品中的组分经过色谱柱分离之后，随着稳定的载气流

逐渐进入检测器。在不同的时间,组分和浓度是不同的,所以记录器就把各组分及其浓度变化情况依次记录了下来,这就是所谓色谱图。色谱图是以组分的浓度或质量变化,或者说是以记录的检测信号强度作为纵坐标,以出峰时间作为横坐标。从图 7 可见,进样后随着时间的推移,组分的浓度在不断地发生变化,浓度先达到极大,随后又逐渐减小而形成一个峰,这就是该组分的色谱峰。

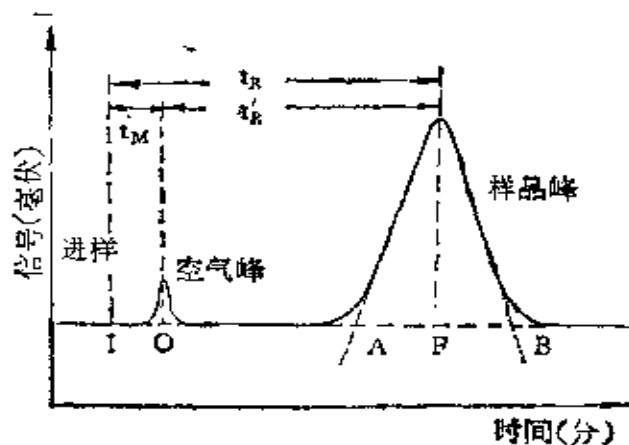


图 7 色谱流出曲线图

(1) 基线

色谱仪的操作条件保持恒定以后,当没有样品进入色谱检测器时,仪器的检测信号呈一条直线,这条直线称为基线。如图 7 中与横坐标平行的 IB 线。

(2) 死时间 t_M

从进样开始到空气峰的出现称为死时间 t_M 。也就是指不

被固定相吸附或溶解的气体在检测器中出现浓度或质量极大值的时间,如图 7 中 IO 所示。死时间取决于色谱柱内空隙体积的大小。

(3) 保留时间 t_R

从进样开始到样品色谱峰出现最高点的时间(图 7 中 IF),称为保留时间 t_R 。

(4) 调整保留时间 t'_R

扣除死时间后的样品保留时间,称为调整保留时间。如图 7 中 $OF = IF - IO$, 即 $t'_R = t_R - t_M$ 。

上述时间的单位一般都以分来表示。

2. 保留体积

(1) 死体积 V_M

指色谱柱内气相所占的体积。可由死时间和校正后的柱后载气流速的乘积来计算,即 $V_M = t_M \times F'_C$ 。公式中 F'_C 是校正到柱温、柱压下的载气流速,单位是毫升/分。其校正、计算方法见第 38 页。

(2) 保留体积 V_R

从进样开始到样品色谱峰出现最高点时所流过的载气体积。即

$$V_R = t_R \times F'_C$$

(3) 调整保留体积 V'_R

指扣除死体积后的保留体积。即

$$V'_R = V_R - V_M \quad \text{或} \quad V'_R = t'_R \times F'_C$$

一般上述保留体积的单位以毫升表示。

(4) 比保留体积 V_g

指 0°C 时每克固定液的调整保留体积。单位为毫升/克，计算式为：

$$V_g = \frac{273}{T_c} \times \frac{V'_R}{g}$$

式中 T_c 为色谱柱的绝对温度 (K)， g 为固定液的重量 (克)。

(5) 相对保留值 r_{is}

相对保留值 r_{is} 是个无因次量，它表示某组分调整保留值与标准物质调整保留值之比。即

$$r_{is} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} = \frac{V'_R(i)}{V'_R(s)} = \frac{V_g(i)}{V_g(s)}$$

总分离效率指标——分离度

在色谱分析中经常遇到的是混合物的各组分之间的分离问题；大量的工作是需研究解决相邻二组分（或称物质对）能否分离的问题。色谱柱对某一物质对的分离显然取决于它们

保留值的差别和柱效率的高低。为便于选择分离条件，常用分离度作为表达色谱柱总分离效率的指标。

分离度 R 定义为相邻两组分的保留时间之差被两峰宽度之和的平均值除。其数学表达式为：

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(W_2 + W_1)} = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{W_2 + W_1}$$

式中： $(t_{R(2)} - t_{R(1)})$ 为相邻两色谱峰保留时间之差， $\frac{1}{2}(W_2 + W_1)$ 为相邻两色谱峰宽度总和的一半，即两色谱峰宽度的平均值。

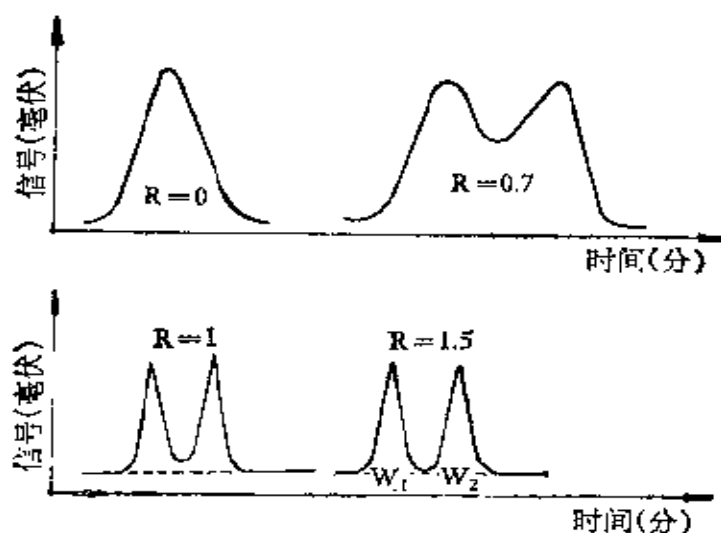


图8 色谱峰分离度

从图8可看出： $R=0$ 时两峰相互重叠，未分离；当 $R < 1$ 时，相邻两组分的色谱峰有较大部分重叠； $R=1$ 时，两峰基本上分开了，稍有重叠； $R \geq 1.5$ 时，两峰可得到完全

分离。应该要多大的 R 值才合适呢？这要看分离的目的。用色谱法制备纯物质时，则要求 R 值越大越好。若只需要对其中一个组分进行定量分析时，就没有必要一定去追求 $R \geq 1$ ，这样可以避免选择分离条件时的很多麻烦，同时也可以节省大量时间。

柱效率指标——理论塔板数

从上面我们知道，两种物质在色谱柱上的分离度 R 值愈大，则表明分离度愈好。当 $R \geq 1.5$ 时，两物质便可以得到完全的分离，然而要想得到较大的 R 值，就必须改善并提高色谱柱的效率。可是用什么来衡量、评价柱效率呢？人们通过长期的实践总结出了塔板理论和速率理论。我们在这里对塔板理论作些简单介绍。

在塔板理论中可把色谱柱比喻成一个化工生产设备——精馏塔，被分离物质在色谱柱中的分配过程以类似于精馏塔的塔板理论来加以描述。在每一块塔板高度间隔内，被分离物质在气、液两相达成分配平衡。反复多次之后使得挥发度大的组分与挥发度小的组分彼此分离，最后挥发度大的组分先离开色谱柱。尽管这个塔板理论并不完全适合色谱柱内的分离过程，色谱分离和通常的精馏塔分离过程存在较大的区别。可是由于这个比喻比较简单、形象，虽不能全面地解释（例如板理论对有些色谱现象不能给以解释），却亦能定性或半定量地解释色谱实践。这种近似的理论处理基本上能与实

验结果相符合,而由此计算出来的反映柱效率的塔板数,可用于评价各种柱参数,并比较它们对分离的影响。

色谱柱的理论塔板数常用字母 n 来表示,最常用的计算方法是

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

式中 $Y_{1/2}$ 为色谱峰的半峰宽亦即峰高一半处的宽度,即图 9 中 CD 所示。

W_b 为色谱峰的宽度,它是在色谱峰拐点所划的切线与基线相交的截距。如图 9 中 AB 所示。

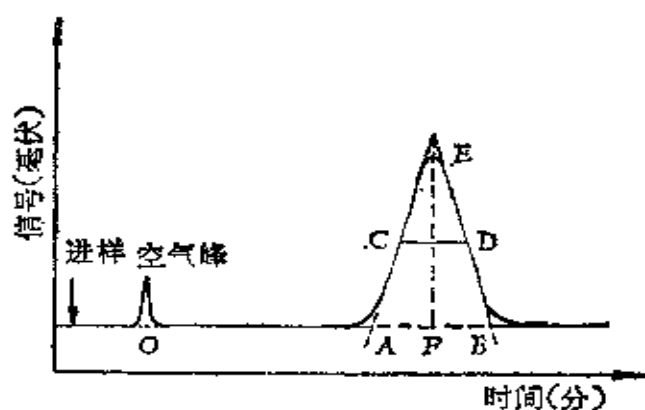


图 9 典型微分色谱图

值得注意的是计算过程中, $Y_{1/2}$ 与保留值的单位应相同。如都用体积、时间或距离为单位,切不可混用,否则就会发生计算错误。其中以测量色谱图上的距离单位最为简便、实用,可省去换算的麻烦。

常常用相当于一个理论塔板的高度 HETP (简称 H 值),来表达色谱柱的柱效率和色谱峰的扩张程度。计算式如下:

$$H = \frac{L}{n}$$

式中：L 表示色谱柱的长度，

n 表示理论塔板数。

用理论塔板数 n 和理论等板高度 H 表示柱效率似乎很好了。其实不然，因为 n 只能说明色谱峰的扩张程度和陡度；而不能说明两物质在柱中的分离情况。实际上理论塔板数与实验中所使用的整套仪器装置有关。色谱仪（检测器、注射室、气路连管）死体积的存在，对峰的影响很大。往往计算出来的 n 很大，H 很小，但色谱柱表现出的实际操作效能却很差。特别是对于流出色谱柱较早的那些组分，仅仅根据理论塔板数的大小，还不能真实反映分离程度的优劣。因而提出了有效理论塔板数 N 和有效理论等板高度 H' 作为柱效率的指标。其计算公式为：

$$N = 5.54 \left(\frac{t'_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{W_b} \right)^2$$

式中：t'_R 为调整保留时间

W_b 为色谱峰的宽度

$$H' = \frac{L}{N}$$

我们从表 1 所列的数据可以看出柱 I 和柱 II 的理论塔板数差不多，甚至柱 I 的 n 值还略高些，但分离情况却没有柱 II 好，R 值小了将近一倍。要想使异丁烷和正丁烷的分离度达到与柱 II 同样的 R 值 (R = 3.54)，则对柱 I 所需的理论塔板数远比柱 II 大得多。从表 1 中也可以看出用有效理论塔

表 I 理论塔板数、有效理论塔板数和分离度的关系

组分 \ 柱	柱 I			柱 II		
	r	N	R	n	N	R
异丁烷	2374	307	1.89	1865	887	3.54
正丁烷	2128	481		2120	1312	

板数 N ，则能够明确地表达出上述物质对的分离情况，显然用 N 作为柱效率的指标则可获得与用 R 作为总分离效率的指标相一致的结果。

三 气 相 色 谱 仪

从五十年代末期气相色谱仪问世以来,随着电子工业、材料工业的发展,气相色谱仪也在不断地改进。尤其是采用了先进的电子技术,仪器的自动化程度和分析精度大大地提高。气相色谱仪的应用向与其它近代分析仪器联用的方向发展。根据气相色谱仪的用途,可以分为三种类型:

① 实验室多性能色谱仪: 一般设计为积木式结构。这类仪器一般除了附带热导池检测器、氢火焰电离检测器以外,配有电子俘获检测器、碱火焰电离检测器、火焰光度检测器、截面积电离检测器、氦电离检测器等供分析、研究选用。另外,仪器还配备有程序升温、裂解装置等其它附件。

② 工业色谱仪: 这种仪器专门供工厂作流程指示、生产过程控制分析使用。

③ 制备色谱仪: 这类仪器是专为制备色谱纯试剂而设计的。

本章通过叙述气相色谱仪各部分的原理、结构和操作性能,介绍了什么是气相色谱仪,气相色谱仪是由哪几部分构成的,每个组成部分都具有什么作用等内容。使大家在阅读了本章之后能对气相色谱仪有一个基本的认识。

气相色谱仪是由哪些部分组成的

一台完整的气相色谱仪,是由分析单元和显示记录单元组成的。分析单元主要包括气路系统(含进样系统)、分离系统、检测系统。记录单元包括信号放大系统、记录系统。

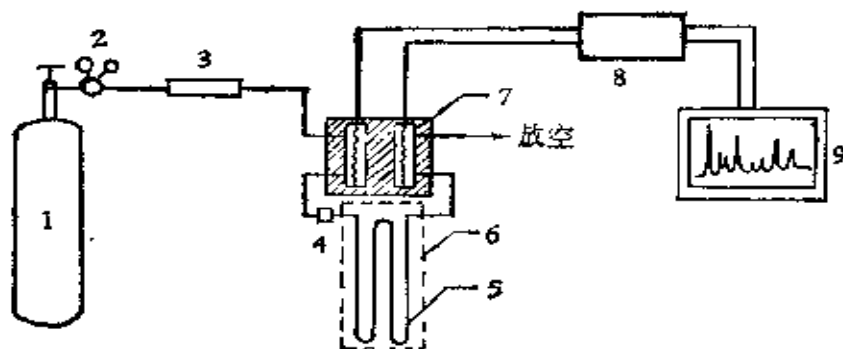


图 10 气相色谱仪流程示意图

图 10 是一个以热导池为检测器的气相色谱仪流程示意图。样品注入仪器后,由载气带入色谱柱中进行分离。样品中的各个组分经过分离以后,被载气依次带入检测器,检测器分别给出一个信号。这些信号先经微电流放大器放大,然后通过二次仪表也就是电子电位差计记录下来。最后,根据记录下来的图形,判断出每个色谱峰代表什么物质,并测定出它们的含量。

气 路 系 统

气相色谱仪的气路系统,是一个载气连续运行的密闭的

管路系统。气路系统的气密性,载气流速的稳定性,流速测量的准确性,对气相色谱分析的结果都有很大的影响,因此必须严格地进行控制。

气相色谱仪的气路系统,主要有单柱单气路和双柱双气路两种。

(一) 载 气 要 求

气相色谱中使用的载气要求纯度较高,而且要求流速保持稳定,所以一般是用高压钢瓶盛装。气相色谱中常用的载气主要有: 氢气、氮气、氩气和氦气。载气钢瓶的压力在100—150 公斤/厘米²,纯度为99.9—99.99% 之间。由于载气中还含有一定量的杂质,所以在通入气相色谱仪之前需要经过适当的净化。

色谱分析中究竟选用那一种载气,以及如何净化? 主要是看选用的检测器、色谱柱及所要分析的对象和要求。例如,用氢火焰电离检测器时,需要把载气、燃气(氢气)、助燃气(空气)中的烃类组分除净,而对永久性气体^① 杂质要求就不那么严格。因为氢火焰检测器对永久气体几乎没有响应,换句话

① 十九世纪初限于当时制冷技术水平,人们曾认为氢、氧、氮、一氧化碳等气体是不可能液化的,曾称这些气体为“永久气体”。现代低温制冷技术已能非常接近绝对零度(−273℃)。液氧(−183℃)、液体一氧化碳(−190℃)、液氮(−195℃)、液氢(−240℃)都能生产出来,但“永久气体”名称沿用至今。

说载气中少量的永久气体杂质影响不大。热导池检测器选用氢气或氦气作载气，分析灵敏度较高，因为它们热导系数大于其它气体。用氢作载气价格低廉，但一定要注意安全。用氦作载气比用氢气安全，但其价格高昂。此外，也常用氩、氮作载气。热导池检测器所用的载气用一般净化方法。载气中的水分含量也应该严格控制，因为载气长时间通入色谱柱后，载气中的水分被色谱柱吸附，就会影响到柱子的活性、使用寿命及分离效率。

载气的一般净化方法是先用硅胶，然后用分子筛除去载气中的水分。用活性炭除掉载气中的烃类组分，将载气通过105 催化剂即可使载气中的杂质氧降至 10 ppm 以下。这些净化管一般用内径 30—50 毫米、长度为 15—20 厘米铜管、不锈钢或其它金属管。载气经过上述净化处理，就可以满足使用要求。

(二) 气 路 流 程

气相色谱仪的气路系统常设计成单柱单气路或双柱双气路。双柱双气路与单柱单气路不同的地方，就是载气经过压力表、稳压阀后分成两路，各自经过针形阀、流量计、气化室（又叫样品注射室）、色谱柱，最后进入检测器。这种气路的优点，是可以补偿由于变温和高温下固定相的流失产生的不稳定性，以及由于载气流速不稳对检测器产生的噪声。因此，特别适用于程序升温 and 痕量分析。当仪器的两个柱分别装填不

同的固定相时,这样的一台仪器还可当作两台仪器使用。

从图 11-(1) 中,可以看出这种气路系统有两个进样口。当 A、B 两柱装同样的固定相时,从进样口 A 进样则样品从柱 A 分离后进入热导池的测量池,而柱 B 中无样品通过热导池的参考池,即只有纯载气流过热导池的参考池。若从进样口 B 进样,则纯载气流过柱 A 进入热导池的那边就作为参考池,而样品从柱 B 分离后进入热导池的另一边就成为测量池了。如果 A、B 两柱分别装填不同的固定相,要求填充尽量做到均匀一致,使它们在操作条件下不进样时记录仪显示的基线是一条直线。否则补偿效果不好,易引起基线的漂移。

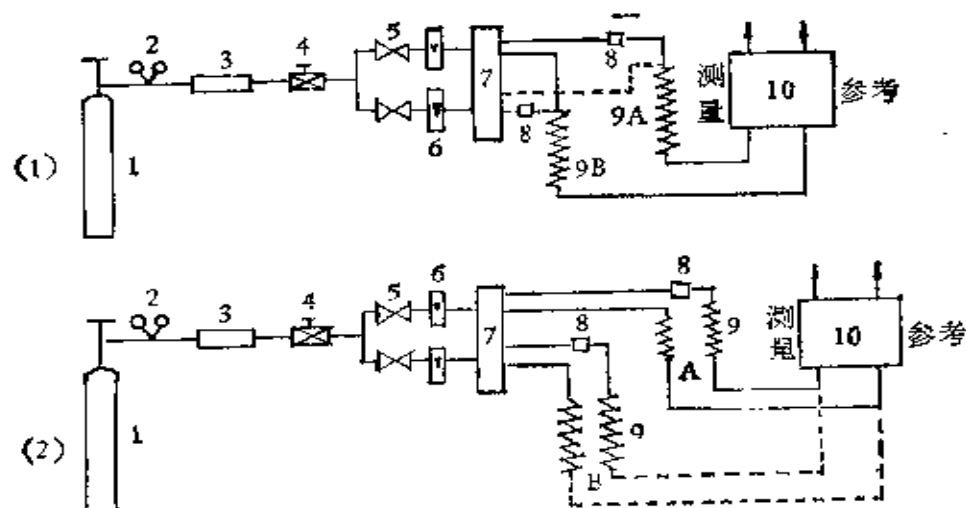


图 11 补偿式双柱双气路图

图 11-(2) 气路系统显然要比图 11-(1) 气路系统补偿效果更好。这是由于柱 A 和柱 B 分别具有测量柱和参考柱。这种结构的气路,特别是对于两柱分别装填不同性质的固定相

时,优点就更为显著。

(三) 进 样 系 统

气路系统中的进样口也叫做气化室。除了直接注射气体样品外,在分析液体样品时,可以将液体样品瞬间气化为蒸气,再由载气带人色谱柱。对气化室的设计要求是:热容量大,死体积小,不应使样品分解。气化室加热功率在 70—100 瓦左右,可控制温度范围自室温至 500℃。

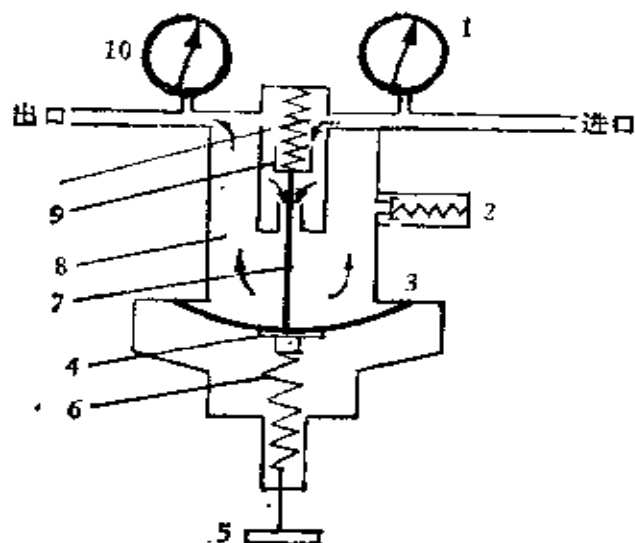
气体样品常用 0.25、1、2、5 毫升医用皮下注射器进样。也可用进样环管、六通阀定体积进样,其进样重复性比用注射器好。

液体样品一般用 1、5、10、50 微升微量注射器进样。

(四) 载气控制系统

载气流速对分离和测定有很大的影响,为了保证色谱分析的准确度,必须准确测量和严格地控制流速。载气的流速要求稳定,常要求流速变化小于 1%。载气从钢瓶中出来一般要经过减压阀、稳压阀、针形阀、流量计等,以控制载气流的稳定。

减压阀(又称氧气表或氢气表)装在钢瓶的出气口,用来把高压气体调节到较小的工作压力。一般是将压力从 100—150 公斤/厘米²减压到 2—4 公斤/厘米²。减压阀构造原理如



1. 高压表 2. 安全阀 3. 薄膜 4. 压板 5. 手轮
6. 弹簧 7. 顶杆 8. 低压室 9. 活门 10. 低压表

图 12 减压阀原理图

图 12 所示。拧开钢瓶上的阀以后，钢瓶中气体的压力即可由高压表 1 读出。当顺时针方向旋转手轮 5 时，压缩弹簧 6 通过薄膜 3、压板 4 和顶杆 7 而打开了活门 9。钢瓶出来的高压气体通过活门的间隙进入低压室 8，并经过出口处输出，低压室 8 中的气体压力可通过低压表 10 读出。减压阀用毕应将旋转手轮 5 按反时针方向完全松开，以免弹簧 6 长期处于工作状态，造成疲劳而失去调节、控制压力的作用。

减压阀必须严禁接触油脂，以免发生燃烧爆炸事故。氢气减压阀与氧气减压阀的螺纹方向相反，这是为防止错用而采取的一种有效措施。通常一只减压阀应尽可能用于同一种气体，防止混用发生危险。

由于气相色谱中使用的载气流量较小，一般是每分钟几十毫升，而且要求非常稳定。单靠减压阀进行控制是有困难的，所以还需串联稳压阀、稳流阀来控制气流的稳定。气相色谱仪常采用波纹管双腔式稳压阀，其作用原理见图 13。

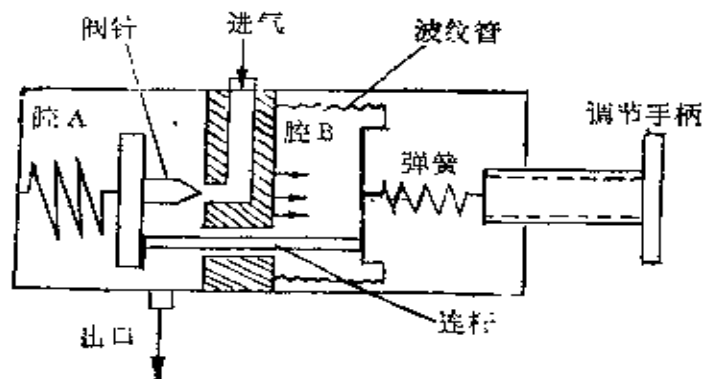


图 13 波纹管双腔式稳压阀

旋转调节手柄，调至一定程度使系统内达到平衡。若此时进气口压力稍有增加，空腔 B 内气压随之增大，波纹管向右伸张，连杆带动阀针亦向右移动。由于阀针的作用，此时气流阻力增大，出口压力则降回至原平衡状态。若进口压力略有降低，则同样由于阀针的作用使得气流阻力减小，而使系统内也能自动恢复原来的平衡状态，达到稳压的作用。

载气经过减压阀及稳压阀，只要气路系统密闭不漏气，是可以达到分析时所要求的精度的。象上分厂生产的 100 型气相色谱仪就是在气路中只串联了一个稳压阀。当然，气路中再串联一个稳流阀效果就会更好。常规样品分析就不一定非要再串联稳流阀了。有时，如分析研究一个含沸程较宽的

多组分未知混合样品时,在等温条件下所遇到的困难相当大。一个是分析时间长,另一个是沸点高的组分出不来,在这种情况下要想查明混合物的所有组分是不可能的。要想全部分离和测定,应采用程序升温①的方法,缩短宽沸程样品分析的时间。采用程序升温技术时,因柱温不断升高而引起色谱柱内阻力不断增大,因此就不可避免地使载气流量也随之变化。为了获得稳定的载气流速,这时再串联上一个稳流阀,效果会好得多。

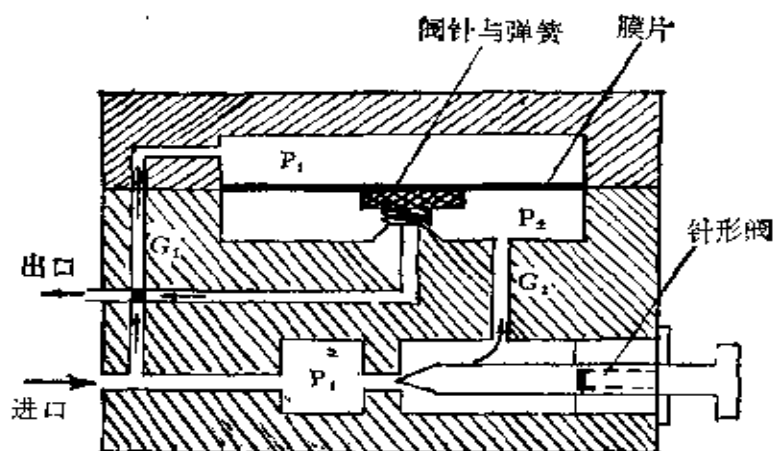


图 14 稳流阀

图 14 为稳流阀示意图。当气体进入阀之后,压力 P_1 通过细孔 G_1 作用于膜片上,另一股气流经过针形阀产生压力 P_2 ,经细孔 G_2 作用于膜片下,此时膜片上、下的压力差等于针

① 程序升温——是指在实验过程中,通过程序升温控制器使色谱柱温度能按预定的加热速度,随着时间的变化而不断升高。

形阀尖前后的压力差 ($P_1 - P_2$)。由于载气压力与压缩弹簧的对峙作用,靠可变形的膜片来移动阀针,使密封橡胶与阀门保持一定距离,借以保持 ($P_1 - P_2$) 恒定,阀出口处就有固定流速的气体输出。当出口流速受气阻影响而改变时, P_2 也随之变动,作用于膜片使阀门气阻改变,使得流速复原。

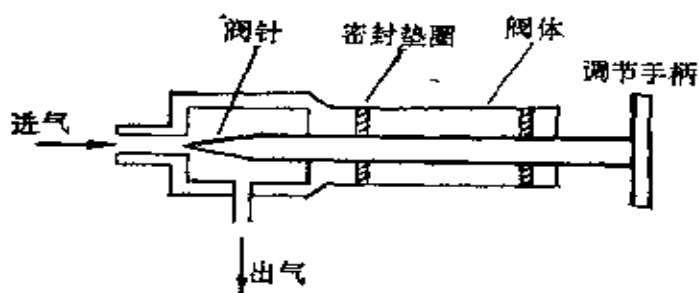


图 15 针形阀

图 15 是针形阀结构示意图。它常用于对气流控制精度要求不是太高的场合。例如,常用于氢火焰电离检测器的空气流量调节。调节针形阀的旋钮时,依靠锥形阀针在阀座孔中直线往复运动,来改变气阻实现流量调节。

实验室里自己组装气相色谱仪时,除了利用分析仪器厂制造的稳压阀、稳流阀以外,也可采用一些较为简便的办法来控制、调节载气流的稳定。如用水银柱、水柱的高低调节;用各种不同孔径的毛细管来增大或减小气体阻力,起到调节的作用;甚至用一个较大体积的玻璃瓶串联到气路系统中也能起到一定的稳压作用。总而言之,取决于分析要求及各自的条件,不论采用什么方法或装置,只要能满足分析的要求就可以。

(五) 载气压力与流速的测量

为了保证定量分析结果的重复性，还应该准确地测量载气压力和流速。载气通入仪器后，色谱柱前的压力是通过标准压力表测量出的。载气携带样品经过柱分离后进入检测器，最后从出气口排出。由于出气口处压力为常压，所以不需要另外再安装压力表测量。从实验室常备的大气压力计上测出的大气压就等于柱出口压力。

测量载气流速，仪器上安装有转子流量计。转子流量计是利用气体由下而上流动时产生的浮力，以及浮力和转子重力的平衡位置与流速成比例的关系，在玻璃管上刻度，根据转子停留位置的读数来指示载气流速。通常气相色谱仪转子流量计装在柱前，所以指示的载气流速是柱前流速。知道了柱前流速可通过下式计算出柱后的流速：

$$F_c = f_c \times (1 + P_i)$$

式中： f_c 、 F_c 分别为柱前、柱后载气流速， P_i 是柱前压力。

利用上式计算出的柱后流速，只是近似值。为了准确应当进行测量。测量柱出口载气流速最常用皂膜流量计，这是一种简单但很准确的测量方法。如图

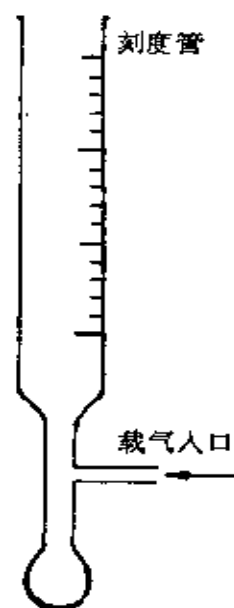


图 16 皂膜流量计

16 所示，它是用一根有刻度的碱滴定管，连接一支玻璃三通管，下端接一只小橡皮球，球内装有肥皂水。当需要测量载气流速时，用手挤压橡皮球以产生皂膜。载气顶着皂膜沿刻度玻璃管自下而上移动，用秒表测量在一定时间内皂膜移动的距离，即可按下式计算出载气的流速。

$$F_c = \frac{V}{t}$$

式中：V 表示皂膜在刻度管内移动的距离（毫升），t 是皂膜移动的时间（分）。F_c 是柱出口流速（毫升/分）。

习惯上大家都用皂膜流量计测出的流速来计算仪器灵敏度 S 值，严格地讲还应该考虑到对温度、水的饱和蒸气压及柱压的校正，流速值才更精确。通常可采用下列公式校正：

$$F'_c = j \times F_c \times \frac{P_o - P_w}{P_o} \times \frac{T_r}{T_c}$$

式中：F'_c 是经过温度、压力校正后的流速（毫升/分）

F_c 表示皂膜流量计测量的流速（毫升/分）

P_i 是柱进口压力（毫米汞柱）

P_o 是柱出口压力（毫米汞柱）

P_w 是测量时水的饱和蒸气压（毫米汞柱）

j 为压力梯度校正因子， $j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right]$

T_c 表示柱温（K）

T_r 表示室温（K）

色谱分析过程中要求气路系统密封不漏气。因为漏气操

作很不安全，尤其是用氢气作载气时，会引起爆炸事故。另外，漏气还会影响定性、定量分析的准确性。

检查气路系统的密封性，可用闷头螺母把仪器排气口堵住，将载气压力升高至 3 公斤/厘米²。至少也要把载气压力升高到比操作压力高出 1 公斤/厘米²。切断气源后，观察压力表的读数有无下降。若压力表指针逐渐下降，则说明漏气。仪器有漏气时，柱前压力表读数下降，而流量计读数上升。漏气严重时压力表指针会下降至零，流量计的转子会上升至顶部。

可用毛笔沾上肥皂水涂抹所有管路接头，漏气处会有气泡出现。仪器的试漏可以在整个系统试，必要时分段（柱前、柱后、检测器）检查，找出漏气的部位。

色谱仪的心脏——色谱柱

对分析工作者来说，分析一个样品时，必须考虑到怎样才能使样品在较短的时间里获得分离。首先必须制备一根好的色谱柱，才能实现这个要求。如果色谱柱选择不合适，那么就谈不上对样品的分析。可见，色谱柱的选择在建立分析方法过程中是非常重要的。因此，人们把色谱柱比作色谱仪的心脏，是颇有道理的。

色谱柱是由柱管和柱管内填充物组成的。气相色谱常用的柱管除了不锈钢管之外，还有用玻璃、铜、铝、尼龙、塑料等材料制成的。柱管的内径常为几个毫米，长度在几米至十几

米。柱管的形状根据柱炉的容积,设计有U形和螺旋形两种。象上海分析仪器厂生产的100型气相色谱仪的柱子是内径4毫米,长度为1米的U形不锈钢管;103型色谱仪用的柱子是内径3毫米,长度为1米或2米的螺旋形不锈钢管。如果1米长柱子不够用,可通过导管和接头螺母将多根柱子串联使用。

柱管内的填充物就叫固定相。固定相分为固体固定相和液体固定相。固体固定相一般是指活性吸附剂。柱子中填充活性吸附剂的色谱法叫气固色谱法。在化学试剂中虽然吸附剂的种类很多,但能在气固色谱法中作为固定相的却不多,目前使用的有活性炭、硅胶、分子筛、氧化铝和碳分子筛等几种。气固色谱法适用于分析无机气体和低碳烃类气体而不适宜分析沸点较高的物质。

对气液色谱法来说,所谓色谱柱的选择,是指载体和固定液的选择。由于可供选择的载体及固定液非常之多,所以气液色谱法的应用远比气固色谱法普遍。

气相色谱用的载体是一种惰性的物质,大部分都是多孔性的固体颗粒。气相色谱用的载体品种很多,总的来说可分为两大类:硅藻土型和非硅藻土型载体。硅藻土型载体又分为红色和白色两种。象大连6201载体是红色载体;上试101载体是白色载体。

装柱前要先将柱管清洗干净。清洗的方法与柱材料有关。如常用的不锈钢柱子需用10%氢氧化钠的热溶液抽洗4—5次(参见图17),以除去管内壁上的油污和金属碎屑,然

后用水冲洗掉多余的碱溶液,用载气吹干备用。

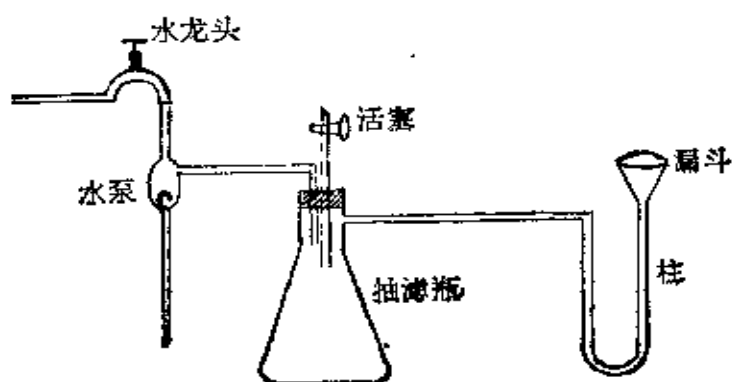


图 17 清洗柱装置图

一根效率高的色谱柱,不只在于选择了合适的固定液和载体,重要的是能否在载体表面上均匀地涂渍一层固定液的液膜。这个问题解决的好坏对分离效果影响很大,往往由于涂渍不好,使色谱柱达不到预想的分离结果。

按一定比例称量出固定液,选用适当的溶剂溶解固定液,溶剂的用量大约为载体体积的两倍。将溶解有固定液的溶剂,倒入盛有干燥载体的烧杯中。烧杯浸泡在略低于溶剂沸点的水浴中使溶剂挥发,为使固定液均匀地吸附在载体上,可不断地摇动烧杯,待溶剂挥发干,即涂渍完毕。注意不要贪图快而用烘箱烘烤,溶剂挥发太快,会影响固定液液膜均匀。为防止载体破碎,也不能用玻璃棒搅拌浸泡在溶剂中的载体。

固定液涂到载体上等溶剂挥发干后即可装柱。装柱的方法有三种:(1)泵抽装柱法,参见图 17。柱的一端用玻璃毛堵住,另一端接上漏斗,载体通过漏斗抽入柱中,装柱过程中

要不断轻轻敲击柱子各部位,使载体填充均匀。(2)手工装柱法,即边装边敲打的方法。(3)使用专门的装柱震荡器装柱。这种方法是靠震荡器产生的震荡,使固定相填充紧密均匀。填充完后,柱两端塞上玻璃毛接入仪器的气路系统。

色谱柱接到仪器气路系统之后,还需进行老化处理。老化的目的是为了使固定液均匀地、牢固地分布在载体表面上,同时驱除掉柱填充物中的残余溶剂和其它挥发性杂质。

老化柱是在通载气下,将柱温升至略高于操作温度,保持6—8小时,使固定液在载体上分布更均匀。应该注意,柱温不能超过固定液的最高使用温度。防止固定液流失造成柱效率降低。载气把色谱柱中残余的溶剂和挥发性杂质冲洗干净之后,色谱仪的记录笔就会划出一条很直的基线。此时,我们就可以开始分析样品了。

色谱仪的耳目——检测器

检测器也是气相色谱仪的重要组成部件,其作用原理是把经过色谱柱分离后的各组分浓度(或质量)变化转换成电信号。对于同一浓度的样品,采用不同的检测器时发现其检出能力是不一样的。有的可检测出来,有的则检测不出来。

实验室通用型气相色谱仪,必备的两个检测器:一个是热导池检测器,另一个是氢火焰电离检测器。

热导池检测器是气相色谱中使用最普遍的一种检测器,它几乎对所有物质都能给出信号响应。这种检测器具有结构

简单、稳定性好的优点。尤其适合于常量分析,对有些样品也能用于痕量分析,但灵敏度不如氢火焰电离检测器高。实际上,热导池检测器是由热敏元件与固定电阻组成的惠斯登电桥。热敏元件一般选用电阻大、电阻温度系数高的金属丝或热敏电阻。载气中无样品通过热导池时,电桥处于平衡状态。样品进入热导池后引起了热敏元件的温度变化,使得元件电阻值也发生了变化,导致电桥电流平衡被破坏,于是测量系统产生一个电信号。该信号送入记录器,记录笔就画出了色谱峰。因为电流变化与样品浓度成比例关系,所以能根据色谱峰的大小,计算出样品的含量。

氢火焰电离检测器是一种高灵敏度的检测器,也是气相色谱中应用最广泛的一种检测器。它适用于分析各种有机化合物,但不适用于分析各种无机气体。这种检测器具有响应快,线性范围广,受操作条件影响小的优点。它是利用氢-氧火焰,使样品中的有机物燃烧。有机物通过高温裂解,参加自由基反应而被电离。生成的离子在外加电场作用下,产生微弱电流,此电流经放大后被送到记录器。记录器记录下来的信号,就是我们所说的色谱峰。

前面提到不同的检测器,检测能力不同。其实,就是同一类的检测器,检测能力也未必相同。这是由于设计、工艺、元件等水平不同造成的差异。为了便于评价检测器的质量优劣,人们通过实践总结出了几个评价检测器检测能力的指标。下面做些简要介绍。

(一) 检测器灵敏度

一般气相色谱仪，配备有热导池和氢火焰电离检测器。由于它们分属两种不同类型，所以灵敏度的物理意义也不相同。通常检测器的灵敏度用 S 表示， S 值越大说明仪器灵敏度越高。

1. 热导池检测器灵敏度

热导池检测器属于浓度型检测器。灵敏度 S 定义为每毫升载气中含有 1 毫克样品时，所产生的信号毫伏数。 S 值的计算可采用下式：

$$S = \frac{A \times C_1 \times C_2 \times F_c}{W}$$

式中： A 表示色谱峰面积(厘米)²

C_1 为记录器灵敏度(毫伏/厘米)

C_2 为记录器纸速的倒数(分/厘米)

F_c 为载气流速(毫升/分)

W 为样品重量(毫克)

对于液体样品， S_g 单位为毫伏·毫升/毫克。对于气体样品， S_v 单位为毫伏·毫升/毫升。二者之间可通过下式互换：

$$S_g = S_v \times \frac{22.4}{M}$$

式中： M 为样品的分子量

2. 氢火焰电离检测器灵敏度

氢火焰电离检测器属于质量检测器。灵敏度定义为每秒钟有 1 克物质通过检测器时,所产生的信号毫伏数(安培数)。S_t 值单位为毫伏·秒/克(或安·秒/克)。S_t 值可用下式计算:

$$S_t = \frac{60 \times C_1 \times C_2 \times A}{W}$$

式中除 S_t 外各符号的意义同前。

(二) 敏 感 度

通常要求检测器对不同浓度的样品,能够准确、及时通过电信号反映出来。尤其是对于痕量物质的测定,要求有较高的灵敏度。是否仪器灵敏度越高越好呢?一个性能好的检测器不仅灵敏度高,敏感度也要好。检测器的灵敏度高,并不能说明敏感度好。这是因为灵敏度增大时,仪器基线波动也相应成比例增大。如有些电离放大器,放大倍数很高,结果仪器噪声也被同时放大了,造成敏感度值也很大。这里所说的基线波动就是指的仪器噪声,也就是纯载气通过检测器时给出信号的不稳定程度。一般说来,敏感度值越小仪器越敏感,也越有利于满足痕量分析的要求。

检测器敏感度 M 定义为,检测器恰好产生二倍噪声信号时的单位时间引入的样品量,或单位体积载气中含的样品量。

敏感度的计算公式为:

$$\text{浓度型} \quad M_g = \frac{2R_n}{S_g} \quad (\text{单位: 毫克/毫升})$$

$$\text{质量型} \quad M_t = \frac{2R_n}{S_t} \quad (\text{单位: 克/秒})$$

式中: R_n 为仪器噪声(毫伏)

(三) 最小检测量

气相色谱分析的最小检测量与检测器的敏感度是不同的。最小检测量是指色谱峰高大于二倍噪声时的进样量。最小检测量的计算公式为:

$$\text{浓度型} \quad (m_g)_{\text{最小}} = C_2 \times F_c \times Y_{\frac{1}{2}} \times M_g$$

$$\text{质量型} \quad (m_t)_{\text{最小}} = 60 \times C_2 \times Y_{\frac{1}{2}} \times M_t$$

式中: $Y_{\frac{1}{2}}$ 为半峰宽(厘米)

$(m_g)_{\text{最小}}$ 单位为毫克

$(m_t)_{\text{最小}}$ 单位为克

(四) 最小检测浓度

气相色谱分析中也经常使用最小检测浓度的概念。最小检测浓度的物理意义是,在一定的进样量时,色谱分析所能检测出的最低浓度。计算式为:

$$C_{\text{最小}} = \frac{m_{\text{最小}}}{V}$$

$$\text{或} \quad C_{\text{最小}} = \frac{m_{\text{最小}}}{W}$$

式中：V、W 为进样体积和进样量， $m_{\text{最小}}$ 可以是 $(m_g)_{\text{最小}}$ 或者 $(m_t)_{\text{最小}}$ 。最小检测浓度通常用 ppm 表示。

微 电 流 放 大

对于电离检测器来说，如氢火焰电离检测器在外加电场作用下，检测器输出的离子电流是十分微弱的直流信号，一般在 10^{-8} — 10^{-13} 安培范围。由于电流太弱，加之电离室内阻较高，因此不能用记录器来直接记录输出的信号。需要用微电流放大器将十分微弱的离子电流加以放大，才能用记录器进行记录。

电离检测器利用的微电流放大器与普通电子放大器不同。它具有以下特点：(1)它是直流放大器，因为输出的离子流是直流的基始电流（基线）和随时间缓慢变化的信号（色谱峰）。由于待测电流变化范围大，故要求仪器有较大的量程、线性范围和较大的输出功率，以便于记录器记录。(2)由于离子电流非常微弱，所以采用的直流放大器必须具有高灵敏度和高输入阻抗。输入级电子管的栅流非常小，而且要求稳定。一般常用的电子管放大器栅流较大，输入阻抗难以满足，因而不能完成微电流的放大任务。为了解决这个困难，人们研制出了一种特殊的电子管——静电计电子管。由于静电计管的栅流特别小，而且很稳定，采用它可以显著地降低栅流噪声，

大大提高放大器的输入阻抗，从而实现对微电流的放大。微电流放大器原理参见图 18。上分 100 型气相色谱仪的微电流放大器，就采用了 DC-2 型静电计管作前置放大。

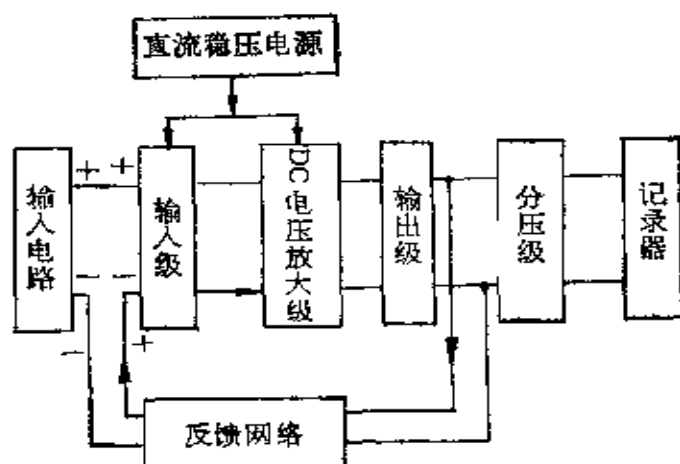


图 18 微电流放大器原理方框图

图 18 中的输入电路就是起着把电流变换成电压的作用。当微弱的离子电流，通过高电阻时就产生了电压降。电阻越大，产生的信号电压也就越大。输入级是微电流放大器的关键部位，常选静电计电子管作为输入级。优点是具有较高的输入阻抗，而且管子的栅流小。经过输入级的阻抗变换作用之后，电压放大级即可将直流电压加以放大。微电流放大器的输出电压，常采用阴极输出器作为输出级，以便分压器分压，最后完成记录。这种微电流放大器是一种直接放大式直流放大器。为了减少信号的漂移，还采用了全机负反馈的方法，来提高放大器的稳定性。

把信号记录下来

样品中各组分的浓度通过检测器的作用,转变成电信号。大家知道这电信号既看不见又摸不着,而且瞬间变化。若不把它及时“捕捉”住,转眼功夫它就“跑”了。所以要想办法“捕捉”产生的电信号,如果直接用检流计观测,那是非常不方便的。因为观测者在整个样品分析时间,眼睛都得盯住仪表,观察仪表指针的变化情况。时间长了,眼睛易疲劳引起观测误差,另外信号也无法保存下来。

气相色谱仪中采用记录仪来记录检测信号,然后根据被记录下来的信号图形进行定性和定量分析。常用的记录仪是电子电位差计,这是一种直接测量并记录直流电动势的二次仪表。上分 100 型色谱仪配置的 XWC-100 型记录仪是晶体管式自动平衡电位差计测量记录仪表。采用直流电位差的自动补偿法测量直流电位差,其工作原理如图 19 所示。待测电压信号 E_x 与 A、B 两点的电压 E_{AB} 极性相反地串联接在放大器的输入端。当待测信号的电压 $E_x = E_{AB}$ 时,由于极性相反完全补偿。放大器的输入为零,可逆电动机不转动。由可逆电动机传动的记录笔处于某一平衡位置不动。当待测信号电压发生变化 $E_x \neq E_{AB}$ 时,平衡被破坏了,于是放大器有信号输入(正或负),此输入的信号经放大器放大,放大后的输出信号驱动可逆电动机正向或反向转动,同时传带滑线电阻触点上的记录笔指针移动,使 A、B 两点电位与变化后的信号

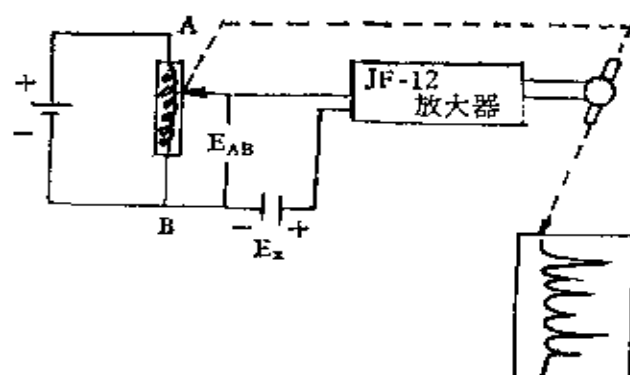


图 19 记录仪原理图

电压相等。当移动至 $E_{AB} = E_x$ 时，则处于新的平衡位置。与此同时记录笔就自动把此电压信号记录下来，于是在记录纸上就留下了时常所说的色谱图。

热导池检测器的信号一般未经放大而直接从电桥电路连接到记录仪上。它的电压信号较小，所以希望记录仪的量程小一些，选用 0—5 毫伏的记录仪比较适宜。氢火焰电离检测器的输出信号是十分微弱的，但经过微电流放大器放大以后，再输出的信号就比热导池输出的信号大，所以对记录仪灵敏度的要求相对低一些。

上分 100 型气相色谱仪兼顾到这两种检测器的特点，配置了 XWC-100 型长图自动平衡记录仪，满量程 0—5 毫伏，全行程时间为 2.5 秒。

四 色 谱 柱

色谱柱是气相色谱仪的关键组成部分。分离样品的任务,是由色谱柱来完成的。在气相色谱分析中,首先就是想方设法把一个混合物中的各种组分分离开来。实际上在气相色谱分析中,色谱柱及其分离条件的选择往往是试验工作的主要内容。色谱柱包括有气固色谱柱、气液填充色谱柱、毛细管色谱柱及近年发展起来的填充毛细管色谱柱、多孔层空心毛细管柱、多孔层玻璃球柱等。在本书篇幅范围里,向广大读者介绍最常见的气固色谱柱和气液色谱柱。

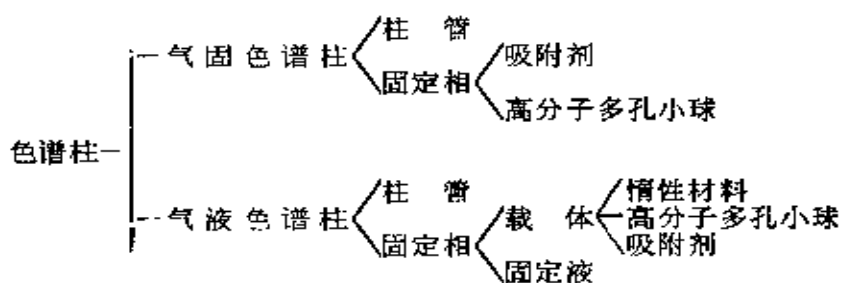


图 20 色谱柱的组成

色谱柱是由柱管和柱管内的填充固定相构成的。虽然常用的色谱柱的柱管材料仅有几种,但与之构成色谱柱的固定相却是多种多样的。固定相又分为固体固定相和液体固定相。近年来也有不少的样品用固体固定相、液体固定相的混合物来分析。本章里,我们将重点讨论气固色谱固定相和气

液色谱固定相。

气固色谱固定相

在气固色谱柱中，固定相是在柱管中填充的某种表面具有一定活性的吸附剂。当被分析的样品随载气进入气固色谱柱后，因吸附剂对样品混合物中各组分的吸附能力不同，经过反复多次的吸附与脱附的过程，最后样品中各组分逐渐得到分离。

由于吸附剂的吸附能力很强，所以常用来分离永久性气体以及 C_1 — C_4 低碳烃类气体，并且能得到满意的结果。吸附剂所具有的催化活性，使得气固色谱柱不适于分离高沸点有机化合物。下面介绍几种常用作气固色谱固定相的吸附剂。

(一) 分子筛

这是一类人工合成的泡沸石，其基本化学组成为 $MO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ，其中M代表某种金属离子，如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{++} 等。它具有均匀的孔结构和大的比表面（500—1000 米²/克）。当样品分子通过分子筛时，比孔径小的分子进入分子筛，而比孔径大的分子则通过分子筛颗粒间的通路而出来，故分子筛实际上象是一个“反筛子”。分子筛的性能主要取决于孔径的大小及表面特性。分子筛的类型很多，但在气固色谱中被用作固定相的只有 4A、5A、13x 三种。阿

拉伯数字表示孔径大小，字母则表示类型。如 4 A 分子筛的分子直径为 $4 \text{ \AA}^{\text{①}}$ ，其化学组成的比例 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 是 1:1:2。若 Na^+ 被 Ca^{++} 置换以后便成为 5 A 型的了。分子筛的主要用途是分析气体样品中的氢、氧、氮、甲烷、一氧化碳；低温分离分析惰性气体氦、氖、氩、氙、氡或其中的杂质；石油化工炼制产品中烃类。

(二) 氧 化 铝

一般用氧化铝吸附剂分离 C_1 — C_4 碳氢化合物及氢同位素与异构体。实践中发现被分离的物质在氧化铝柱上的保留值与氧化铝本身所含水份的量有很大关系，氧化铝的活性高是造成色谱峰拖尾的直接原因。因此使用时需要对氧化铝进行部分钝化，使氧化铝保持一定的稳定活性。虽然经过处理以后情况会好些，但是还是在氧化铝上涂上一层固定液分离效果好。石油化工上常用氧化铝作为载体，涂 β 、 β' -氧二丙腈、阿匹松脂、角鲨烷等固定液，制成的色谱柱分析 C_1 — C_4 烃类气体。

(三) 活 性 炭

活性炭具有多孔结构、比表面很大，通常为 300—500

^①埃为物理学中的一个长度单位，符号记作 $\text{\AA}$ 。 $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米。

米²/克。活性炭常用于分析永久气体和低沸点碳氢化合物。如在液氮低温下,可分离惰性气体氮和氦;在较高温度可分离含二氧化碳的气体混合物。由于活性炭吸附活性较强,所以常用水蒸汽处理,来减少其吸附活性,有利于一氧化碳和二氧化碳的分离。也可用低含量的固定液作为减尾剂,覆盖活性作用点,消除拖尾改善峰形。如用 2% 角鲨烷处理的活性炭分离了氢、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙炔、乙烯组成的气体混合物。

有人把炭黑置于惰性气流中加热,在 2500—3000℃ 的高温下灼烧,使原来的炭黑结晶为石墨,原来吸附活性不均匀的表面变成了比较均匀的石墨化表面,这种炭黑被称为石墨化炭黑。石墨化炭黑解决了气固色谱峰的拖尾现象,它能用来分离极性化合物而不致使色谱峰拖尾,它特别适用于分离空间、结构异构体。

(四) 硅 胶

普通的硅胶颗粒为 10—70 Å, 表面积为 500—800 米²/克。硅胶的色谱分离性能,取决于它的颗粒大小及含水量。常用于 C₁—C₄ 烷烃、二氧化碳、氧化亚氮、二氧化硫、硫化氢等气体的分析。为了改进硅胶的分离性能,人们用特殊方法制得一种多孔性球形硅胶,孔径从几十至几千 Å,在这种硅胶上再涂以少量的固定液,则可以用来成功地分离气体、液体烃、卤化物和芳烃,峰形对称、重复性较好。

(五) 高分子多孔性小球

高分子多孔性小球是以苯乙烯、二乙烯苯为单体；用悬浮聚合法合成的高分子聚合物。它具有色泽洁白、机械强度高、热稳定性好、吸附性能弱、耐腐蚀等优点。高分子多孔性小球是一种性能优良的新型色谱固定相，它既可以作为气固色谱的固定相，又可作为气液色谱的载体。国内产品以汉语拼音字母 GDX 命名，它代表了高分子多孔小球及固定相双重意义。

同类型的产品；国外有 Porapak、Chromosorb (美)；Полисорб、Synachrom (苏、捷)。随单体及交联共聚方式的差异，又分成 P、Q、N、R、S、T 等多种型号。

高分子多孔小球特别适用于样品中微量水份的分离测定，此外还广泛用于分离醇、酸、酯、醛、酮、腈、烷烃、芳烃、卤代物、含氮氧化物及各种永久性气体。它是近年来认为比较有效和有发展前途的固定相之一。

(六) 碳分子筛

碳分子筛 (TDX) 是近年新发展的一种黑色、多孔、比表面积较大的一种非极性吸附剂。也是由聚偏氯乙烯高温裂解经灼烧制成的多孔性小球，比表面约 $800 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，颗粒孔径约为 $6 \text{ \AA}$ ，耐高温可达 400°C ，低温到 -78°C 。

碳分子筛在稀有气体、永久气体、低碳烃类气体分析及其中微量水等杂质的分离分析方面显示出了具有良好的分离性能。例如，氮-甲烷在活性炭上是难分离物质对，可是用碳分子筛作固定相，只需柱长2米就可将氮、氧、氮、一氧化碳、甲烷、氮分离。

碳分子筛作为气固色谱固定相还具有耐腐蚀、耐辐射、柱效率高等特点。如用于腐蚀性较强的二氧化硫的分析，并不致于使柱子受到毒化。2米长的碳分子筛柱在10分钟内，就可将空气、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙炔、乙烯、乙烷、二氧化硫等组成的气体混合物分离。尤其是碳分子筛作为石油化工生产控制分析用的色谱固定相是很理想的，它具有快速、灵敏、准确、使用寿命长的优点。

吸附剂中能够直接用作气固色谱固定相的仅只分子筛、活性炭、氧化铝、硅胶等少数几种。别看数目有限，可是由它们作为固定相定名的气固色谱法却是气相色谱法的一个重要分支。气固色谱柱除一般用于分析气体外，它的独特之处是能用于氢同位素及异构体的分离。虽然气固色谱柱的应用远不如气液色谱柱普遍，但近年来由于吸附剂改性工作的新发展以及各种新型材料（GDX、TDX）的出现，又为扩大气固色谱柱的应用，开辟了新的途径。

气液色谱固定相

气液色谱固定相，是由惰性固体及其表面涂上一层某种

高沸点有机化合物的薄膜组成的。大家知道，这种惰性固体称为“载体”，而高沸点有机化合物则被称为“固定液”。

样品随载气进入色谱柱后，各组分在气、液两相中经过多次分配，而使各组分达到分离。固定液的性质对组分的分离起着决定性的作用，所以色谱柱的选择也就是指载体和固定液的选择。

初学者对吸附剂、载体、固定相、固定液等名词往往很容易混淆。吸附剂在气固色谱法中用作固定相，它可直接与被分析的组分作用。载体本身并不与被分析的组分作用，它的作用仅是承载固定液（参见图 20）。可是吸附剂和载体之间又没有严格的界限，有些物质既可作为吸附剂也可作为载体。例如氧化铝作为气固色谱固定相，可直接用于分析氢、一氧化碳等气体，在这里氧化铝作为吸附剂和被分析组分作用；氧化铝涂 1% β 、 β' -氧二丙腈之后，又可作为分析 C_1-C_4 烃类气体的固定相，此时氧化铝是用作承载固定液 β 、 β' -氧二丙腈的载体。一般来说，硅藻土型材料只用作载体不作为吸附剂使用，而吸附剂在许多情况下却能兼作为载体使用。

（一）载 体

如前所述，气液色谱用的载体应是化学惰性的物质。可以用作载体的品种很多，如硅藻土、玻璃球、素瓷、高分子多孔小球等。

大家知道，所有的气液色谱固定相都必须利用载体来承

载固定液。因为载体表面结构及性质的优劣，对于样品的分离影响是很大的。所以一种好的载体应尽可能满足下列几点要求：

① 载体表面积较大、颗粒分布均匀，以便固定液涂渍均匀。

② 具有化学惰性和热稳定性。

③ 具有一定的机械强度，避免在制备、装柱过程中破碎，影响分离效率。

载体基本上分为两大类：硅藻土型载体和非硅藻土型载体（见图 21）。因为以硅藻土为原料制成的多孔性载体柱效率较高，在气液色谱固定相中它比非硅藻土型载体出现的历史长久、应用普遍，下面我们重点讨论这一类载体。

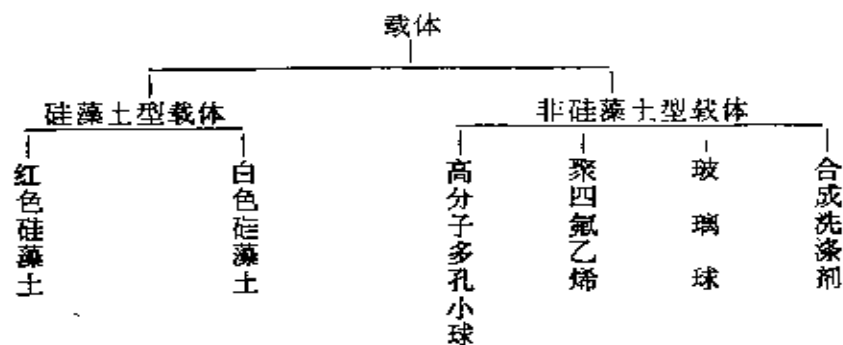


图 21 载体的分类

1. 硅藻土型载体

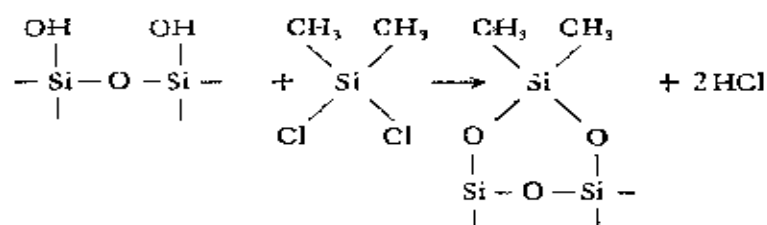
硅藻土型载体以外观而论，又有红色、白色之分。红色硅藻土的制法是将天然硅藻土粉碎并压成砖形，在 900°C 以上煅烧而成。因最初是由耐火砖制成，所以有的称为“保温砖载

体”、“耐火砖载体”。煅烧时硅藻土颗粒熔融，矿物质变成氧化物，氧化铁使它产生特征的粉红色。白色载体的制法是在煅烧前在硅藻土原料中，掺进少量助熔剂碳酸钠。煅烧时，在助熔剂作用下原来成氧化状态的铁转化成了无色的硅酸钠铁盐，原来浅灰色的天然硅藻土变成了白色。

红色载体国内产品有大连 6201、上试 201，国外有 C-22 耐火砖载体、Chromosorb P 等。日常用的白色载体国内有上试 101，国外有 Celite-545、Chromosorb W。红色载体孔径较小只有 1—2 微米，比表面为 $4 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。由于结构紧密，因而机械强度较好。白色载体因煅烧时加入了助熔剂，使硅藻土原来的细孔结构大部分被破坏，而变成疏松的烧结物。它的表面孔径较大，约为 8—9 微米，比表面积只有 $1 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，所以机械强度不如红色载体。然而由于结构的变化却使它的表面活性中心显著减少，导致白色载体具有比红色载体吸附性小的优点。两者的性能差异，是我们在实际工作中选用载体时的依据。

硅藻土型载体并非完全惰性，实验表明它的表面仍有吸附活性中心，这也就是为什么有时在分析样品时出现色谱峰拖尾现象的原因。有人专门对载体进行过研究，发现载体表面具有硅醇（ $\begin{array}{c} | \\ \text{— Si — OH} \\ | \end{array}$ ）及少量金属氧化物，因此表面存在氢键和酸碱活性作用点。由于吸附活性中心具有一定的吸附能力，如涂渍极性固定液时，造成分布不均匀。尤其是分析极性样品时，则由于活性中心点的作用，引起峰拖尾不对称，还

会使保留时间拖长,造成柱的分离效率降低。分析极性、氢键型或酸碱样品时,常常需要对载体加以处理。用 6 N 盐酸在加热的条件下浸泡载体,用水洗至中性,可除去表面的铁及其它金属氧化物杂质。再用 5% 氢氧化钾-甲醇溶液浸泡载体,用水洗至中性,可除去表面的酸性作用点。用二甲基二氯硅烷或六甲基二硅胺浸泡载体,用甲醇洗至不含 Cl^- ,可使载体表面的硅醇结构变化。硅烷化反应如下:



处理前载体表面 二甲基二氯硅烷 处理后载体表面

由反应式可看出,硅烷化的作用是硅烷化试剂二甲基二氯硅烷与载体表面的硅醇结构,发生了化学反应,除去了表面的氢键结合能力,从而改进了载体性能。图 22 给出了载体硅烷化前后分离性能的比较。

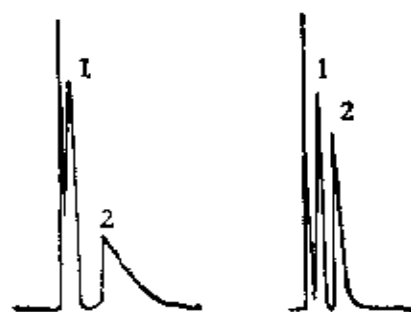


图 22 载体处理前后性能比较

总之,消除载体吸附作用的方法,应根据分析对象和要求进行选择,使之适用于分析的目的和要求。

2. 聚四氟乙烯载体

聚四氟乙烯载体，商品又名特氟隆。这类载体随生产上采用的聚合方法的不同，性能各异。表 2 列举了几种不同表面性能的载体。特氟隆-6 的比表面最大，采用者较多。

表 2 部分氟载体的表面性能

载 体	比表面(米 ² /克)	颗粒平均直径 (mμ)
特氟隆-1	0.23	600
特氟隆-5	—	300
特氟隆-6	10.5	0.5
特氟隆-7	—	35
Chromosorb T	7.8	—
Eluoropak 80	1.2	—

聚四氟乙烯载体，由于其表面的惰性，而被广泛地用于分离极性化合物及腐蚀性气体。例如水相样品、硫化氢、氨、二氧化硫等。这些化合物在用别的载体时；常会使色谱峰拖尾，而聚四氟乙烯载体却较好地解决了这个问题。

聚四氟乙烯载体的缺点是机械强度较差，涂渍固定液和装柱比较困难，以致柱效率不高。为提高柱效率，可采用低含量固定液。装柱之前，最好先将载体冷却至 0℃ 以下，这样就可避免载体颗粒因静电作用而发生凝聚造成的装柱困难。

3. 玻璃球

玻璃球载体表面积小（比表面约为 0.02 米²/克），是一种规则的球形载体。由于表面积小，所以能在其表面涂渍的固

定液量很少，一般是 0.05—0.5 %。填充玻璃球的色谱柱渗透性好，适宜在较低柱温下分析高沸点化合物，分析速度也快。

4. 高分子多孔小球

各种类型的高分子多孔小球，虽然能当作气液色谱柱的载体使用，但更多的是作为气固色谱固定相使用（可参见前面一节）。

5. 其他载体

除上述几种常用载体外，还有用氯化钠、砂子、素瓷、金刚沙、洗涤剂（经处理的烷基苯基磺酸盐）等作为载体来使用。这些材料的表面积都很小，分离效率较低，所以使用不够普遍。

（二）固 定 液

当对混合物样品进行气液色谱分析时，我们应先考虑选择什么固定液才能实现样品的分离。

制定气液色谱分析方案时，常常把很多精力和时间用在选择固定液上。选择固定液的问题，是分离成功与否的关键。

1. 固定液的要求

气液色谱法中，样品各个组分的分离，是依靠它们与固定液的相互作用来实现的。被分离组分在载气与固定液之间进

行分配,这时如果不考虑载体的吸附效应,则固定液直接影响到样品的分离。因此对固定液提出了一定的要求,它们应具备:

① 有适当的溶解性能,对易挥发组份有足够的溶解能力。

② 选择性好,对样品中各组份分离能力强,即K值差别要大。对沸点相近的异构体及其它难分离物质对尤其是如此。

③ 挥发性小,在使用温度蒸汽压较低,以免固定液流失。

④ 热稳定性好,在较高柱温下不易分解。

⑤ 化学稳定性好,不与被分析物质起化学反应。

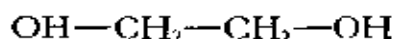
2. 固定液的极性

目前,能用作固定液的高沸点有机化合物已有四、五百种之多。由于它们具有不同的组成和性质,因而也有不同的用途。在这几百种固定液中,我们如何很快就能找到所需的固定液呢?为了便于人们在工作中选择固定液,曾经从不同角度出发,根据固定液的化学结构、官能团^①性质、固定液的相对极性 or 分析对象提出了几种分类法。下面我们简要介绍,目前国内外应用最为普遍的一种方法。

选择固定液时,常常会遇到“极性”这个术语。色谱分析中所用的极性概念,与通常化学上所用的极性概念不尽相同。我们以乙二醇为例说明。大家知道乙二醇具有如下结构:

① 官能团——指有机化合物分子结构中能反映出特殊性质的原子团。例如含有氨基 $-NH_2$ 的化合物显示碱性。

←—极性方向—→



乙二醇分子中，羟基极性基团的极性方向如箭头所示。由于极性方向相反，大小相同，故相互抵消，是一个非极性化合物。然而在气相色谱领域中，乙二醇却是一个极性较强的固定液。由此可见，色谱分析中指的极性固定液或极性化合物与化学上所说的极性概念是有区别的。不过，它们之间又有一定的联系。那就是在化学上称为极性的物质，在用于色谱分析时也往往属于极性化合物，因此在帮助我们选择固定液时，具有一定的参考价值。

表 3 几种常用色谱固定液

	固定液	最高使用温度(°C)	分 析 对 象
氢键型	甘 油	70	含氧、氮化物水溶液
	三乙醇胺	160	醇类、吡啶类及其衍生物
	聚乙二醇-600	200	极性样品、醇、醛、酮、脂肪酸酯
强极性	β 、 β' -氧二丙腈	100	烃类、含氧化物、极性物质
	有机皂土-34	200	芳烃，尤其对二甲苯异构体分离
	苯乙腈	室温	气体烃、卤代烃、芳烃
中、弱极性	邻苯二甲酸二壬酯	130	烃、醇、醛、酮、酸、酯、各类有机物
	聚苯醚	200	芳烃与脂肪烃
	磷酸三甲酚酯	120	烃类、芳烃和酚类异构体、卤化物、硫醇
非极性	角鲨烷	140	分离 C_1-C_8 碳氢化合物最理想的固定液，又称为“标准固定液”
	阿匹松脂	300	分析高沸点化合物
	甲基硅橡胶	350	各类高沸点有机化合物

按照固定液的极性强弱，可以把固定液分为：氢键型、强

极性、弱极性、非极性固定液等四类。表 3 列举了部分常用固定液,供大家参考。

罗什奈德提出了测定固定液相对极性的方法。假设 β 、 β' -氧二丙腈的极性为 100,角鲨烷的极性为 0,其它固定液的相对极性按下式计算:

$$\text{固定液的相对极性} = 100 - 100 \frac{q_1 - q_2}{q_1 - q_3}$$

式中: q_1 为苯和环己烷在 β 、 β' -氧二丙腈柱上的相对校正保留体积的对数值。

q_3 为苯和环己烷在角鲨烷柱上的相对校正保留体积的对数值。

q_2 为苯和环己烷在被测固定液柱上的相对校正保留体积的对数值。

在测定固定液的相对极性时,选用了苯和环己烷作为测定固定液相对极性的物质对。表 4 列出了几种按上法测出的固定液相对极性值。实际上,我们不一定如表 4 中那样精确

表 4 几种固定液的相对极性

固定液	极性值	相对极性
β 、 β' -氧二丙腈	100	+5
二甲基甲酰胺	80	+4
聚乙二醇-600	78	+4
二苯醚	44	+3
氯代十八烷	13	+1
硅油	7	+1
角鲨烷	0	—

地来表示固定液相对极性值。国内将相对极性值 0—100 分为五级，每 20 为一级，用“+”表示。如 β 、 β' -氧二丙腈为“+5”，邻苯二甲酸二辛酯为“+2”。非极性固定液以“-”表示，如正三十六烷为“-”。

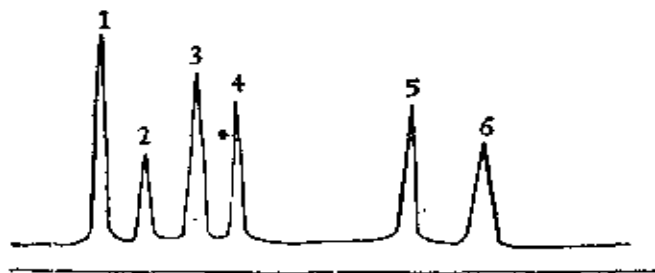
3. 固定液的选择

被分析样品确定后，根据什么原则去选择固定液，这的确是一个复杂的问题。事实上，同一个样品也可用不同固定液进行分离。但是，选择固定液也有规律可循。选择固定液的规律就是“相似溶解于相似原则”。所谓“相似”是指固定液与被分离组分的化学结构、相对极性相似。性质相似时，两种分子之间的作用力就强，被分离组分在固定液中的溶解度就大，分配系数也就大，因而在柱内保留的时间长。反之，溶解度小分配系数就小，因而很快流出色谱柱，各组分因此得到良好的分离。具体说来可以这样作：

① 样品为非极性物质，则选择非极性固定液。在非极性固定液上组分分离的顺序，一般符合沸点规律。沸点低的先出峰，沸点高的后出峰。同系物则按碳数规律分离，分子量小的先出峰，分子量大的后出峰。例如图 23 中，除乙炔外，其余组分都是按沸点顺序先后出峰。

② 样品为极性物质，则选择极性固定液。在极性固定液上各组分按极性大小顺序出峰，即极性小的组分先出峰，极性大的组分后出峰。如用极性固定液聚乙二醇 20 M，分离空气中乙醛、丙烯醛、甲基丙烯醛气体混合物。样品混合物中各组

分极性顺序：乙醛 < 丙烯醛 < 甲基丙烯醛，出峰顺序为乙醛、丙烯醛、甲基丙烯醛。



1. 甲烷(-161.5°C) 2. 乙炔(-83.6°C) 3. 乙烯(-103.9°C)
4. 乙烷(-88.6°C) 5. 丙烯(-47°C) 6. 丙烷(-42.2°C)

图 23 角鲨烷用于分离烃类气体

③ 样品为极性物质和非极性物质的混合物，通常也选用极性固定液。非极性物质以一个峰先流出，极性物质后出峰。固定液的极性越强，非极性、极性组份的保留时间相差越大。例如苯的沸点为 80.1°C ，环己烷沸点是 80.7°C ，两者相差不到 1°C 。用非极性固定液很难分离开，但用弱极性的邻苯二甲酸二辛酯为固定液时，苯的保留时间为环己烷的 1.5 倍，而用极性的聚乙二醇-400 固定液时，苯的保留时间为环己烷的 3.9 倍，若用极性更强的 β 、 β' -氧二丙腈固定液时，这个比值增大到 6.3 倍，这个物质对就更容易分离了。这是由于苯分子具有 π 电子云结构，容易被极化，而环己烷不易极化所造成的差异。

从上面的讨论中，我们可以很清楚地看出“相似相溶原则”在指导我们选择固定液的工作中具有很大的意义。只要我们抓住样品中最难分离的物质对，根据该物质对的特点，选

择合适的固定液,反复实践就一定会取得分离的成功。

最后,让我们把本章内容简单地总结几句。在色谱分析中,混合物能否分离开在很大程度取决于色谱固定相选择得是否得当。所以,固定相的选择就是色谱分离的关键问题。本章重点介绍了色谱柱的组成,结合载体、固定液的分类与选择,说明了如何根据分析对象的特点,选择合适的载体与固定液制备出所需要的色谱柱,来完成色谱分离。

五 检 测 器

在气相色谱仪中，检测器的作用是把各组分浓度或质量变化转换成易于测量的电压或电流的信号。该信号在一定范围内与组分的浓度或质量成比例关系。我们根据检测器输出的信号，就可判定样品的组成（定性分析）并确定各组分在样品中的含量（定量分析）。由此可见，检测器也是气相色谱仪的关键部件之一。

好的检测器对不同的分析对象、不同浓度的样品，应能迅速地反映出各组分及浓度随时间的变化情况。对检测器的要求是：敏感度高、稳定性及重复性好、线性范围广、响应快、使用寿命长、结构简单、便于制造和维修。一般上述几点，可作为评价一个检测器的依据。可是完全满足这些要求是有困难的，只能根据分析对象来选择适当的检测器。

近年来，检测器有很大发展。据不完全统计，目前已发展到六、七十种之多。虽然品种很多，其实有些仍处于改进、提高阶段；有的则尚未定型成批生产；真正发展较成熟，应用比较广泛的只有十余种。下面我们介绍几种最常用的气相色谱检测器。

热导池检测器

热导池作为气相色谱分析的检测器，具有比其它检测器更长久的历史。虽然它的灵敏度不算太高，但具有结构简单、稳定性好、线性范围较宽等优点。它适用于无机气体和各种有机物，既可作常量分析，也可用于微量分析。它是气相色谱仪器中，应用得最广泛的一种检测器。几乎世界上所有的商品仪器都配有该检测器。

(一) 热导池检测器工作原理

不同的物质具有不同的热传导系数（参见表 5），热导池检测器就是基于样品中各组分的热传导系数与载气热传导系

表 5 气体和有机蒸汽的热导率(卡/厘米·秒·度)

物 质	$\lambda_0 \times 10^{-3} (0^\circ\text{C})$	物 质	$\lambda_0 \times 10^{-3} (0^\circ\text{C})$
空气	5.8	甲烷	7.2
氢	41.6	乙烷	4.3
氮	34.3	乙烯	4.2
氦	5.8	苯	2.2
氖	4.0	丙酮	2.4
一氧化碳	5.6	氯仿	1.6
二氧化碳	3.5	甲醇	3.4

数不同的原理制成的。热导池是由两个固定电阻和一对阻值相等的钨丝组成的惠斯登电桥，其一为参比池，另一为测量

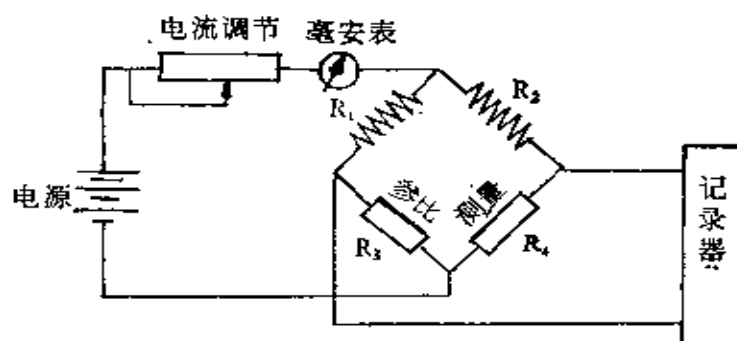


图 24 双臂热导池电桥电路

池，见图 24。参比池仅通过纯载气，样品经色谱柱分离后则随载气通入测量池。当无样品通过热导池时，电阻 $R_1 = R_2$ ， $R_3 = R_4$ ，故 $R_1 \times R_4 = R_2 \times R_3$ ，此时电桥处于平衡状态，输出电压为零，因此记录笔在纸上画出一条平直的基线。当有样品进入热导池检测器的测量池时，由于样品中各组分与载气的热导率不同，钨丝的温度随之发生变化。钨丝具有随温度而改变电阻值的特性，所以钨丝电阻的变化相应引起电流的变化，因参考池依旧不变，故 $R_1 \times R_4 \neq R_2 \times R_3$ ，于是惠斯登电桥失去平衡，而输出一个电信号。该信号的大小与组分的浓度成比例关系，这就是热导池检测器用作定量分析的依据。

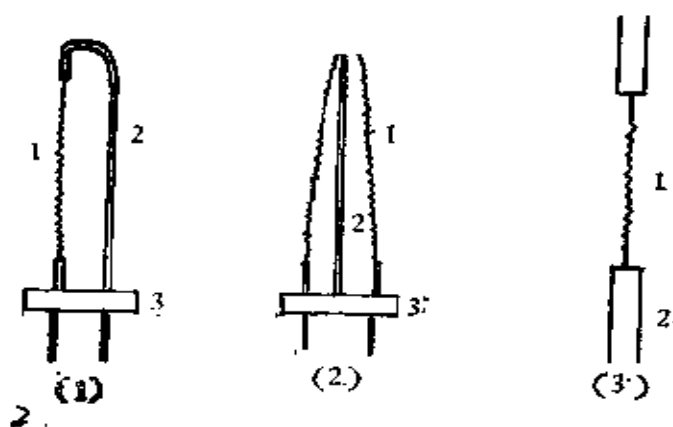
目前，已普遍采用四臂热导池来代替双臂热导池，即惠斯登电桥的四个臂都采用热敏元件组成。其灵敏度可比双臂热导池提高一倍。

（二）热导池检测器的结构

热导池检测器主要由热丝、池孔、池体三部分组成。热导

池池体常采用不锈钢或黄铜制成。池体上开有池孔，在池孔内安装了电阻大、电阻温度系数高的热敏元件。

金属丝常用作热导池的热敏元件，如钨丝、铂丝、铂铱丝、铼钨丝等。其中钨丝价格便宜，应用最广。钨丝在高温及遇氧的情况下容易氧化，为了避免这种氧化，延长其使用寿命，常常使用表面镀金的钨丝作为热敏元件。操作时先通载气，然后开启热导池电源；工作完毕，先断热导池电桥电流后停载气，使热导池的热丝始终处于缺氧的气氛中。最近几年来，有些仪器采用了铼钨丝作热敏元件，不仅提高了机械强度、高温性能与延长了使用寿命，而且还使灵敏度大大提高。



1. 热丝 2. 热丝支架 3. 绝缘体

图 25 热丝装置示意图

热导池热丝阻值在 25--80 欧姆，它的安装方式主要有三种，如图 25 所示。商品仪器多采用前二种方式，自制仪器因后一种方式制作容易常被采用。

热导池的池体稍大一些好，池体大热容量也大，热稳定性

好。根据热丝在载气中所处的位置不同，热导池内气体通路的几何结构大体可分成三种，如图 26 所示。

1. 流通型

载气直接流过热丝，特点是响应快，其与记录器的响应时间相当。一般池孔体积为 0.5—1 毫升左右。若用微型热导池（池孔体积为几微升）响应时间可快达 0.001 秒，因此适用于高速色谱，可实现秒速分析。直通型的缺点是对气体流量变化敏感，受流速波动的影响大。

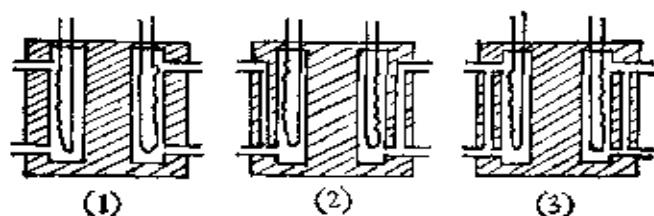


图 26 热导池基本结构

2. 扩散型

载气不直接流过热丝。这种结构的特点是对载气流速的波动不敏感，因此受流速波动的影响小，操作稳定，缺点是响应时间慢。

3. 半扩散型

这种形式综合了前二种的特点，性能介于前两者之间。目前较多地用于分析色谱仪上。

(三) 热导池性能指标

热导池的灵敏度，常以苯作为标准样品进行测试。热导池对苯的响应以毫伏·毫升/毫克为单位，通常 S 值为几千，好的仪器 S 值可上万。

热导池线性范围是 10^3 。线性范围定义为：响应值随组分浓度变化时，直线部分所对应的组分最大浓度与最小浓度之比值。比值越大说明检测器适用面越广。

氢火焰电离检测器

第一个氢火焰电离检测器是麦克威廉斯研制出来的，它是有机化合物微量色谱分析的主要检测器。由于具有灵敏度高、响应快、线性范围宽、结构简单、操作比较容易、稳定、可靠等特点，因此已成为国内外气相色谱仪常备检测器。

(一) 氢火焰电离检测器工作原理

大家知道氢气是不会自燃的，可是当遇有空气中的氧气就会燃烧。如果在火焰中引进微量有机物样品，有机物质就会被电离，在电场的作用下形成微弱的离子流。该电流被收集下来经过放大，由记录仪记录下来。这记录下来的信号就代表了在火焰中燃烧样品有机物(见图 27)。

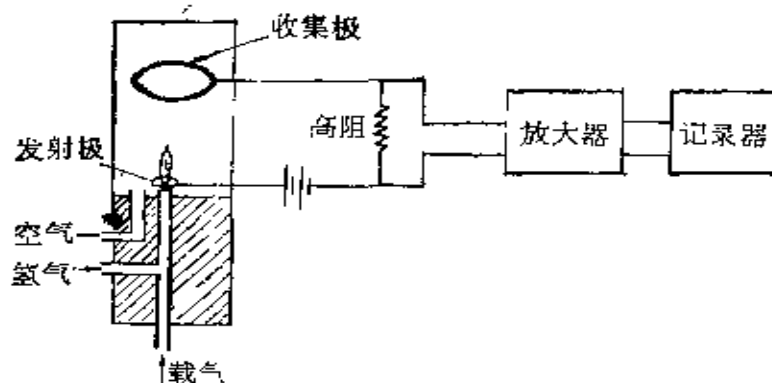
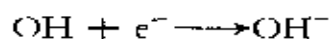
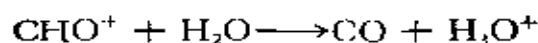
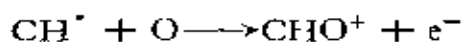
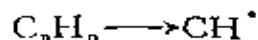


图 27 氢火焰电离检测器原理示意图

有机物质进入氢火焰中为什么会发生电离作用而形成电流？现代科学技术的发展，促使人们对火焰及火焰中离子形成的过程进行了深入的研究。通过研究逐渐改变了人们早期提出的关于热致电离理论的看法，而倾向于化学电离理论。化学电离理论认为起主要作用的不是火焰的温度，而是有机物在火焰中发生了自由基反应，产生了各种正、负离子。



在外加电场的作用下，离子定向移动，于是产生电流。

有机物在火焰中电离的过程远远不止上面几种形式，除了提到的之外，现已被实验证实了的还有 CH_3O^+ 、 C_3H_3^+ 、 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+$ 等许多种离子生成。有机物在氢火焰中电离的机理是相当复杂的，关于这方面的理论今天也还没有完全成熟，还

有待于进一步深入研究。可以断定,随着时间的推移,这个问题一定会得到圆满的解决。

(二) 氢火焰电离检测器的结构

这种检测器一般由电离室、离子头、气路等三个部分组成,其中离子头是检测器的核心部分。电离室常由金属制成圆形或方形,它的作用是防止外界气流引起火焰跳动,避免灰尘落入火焰喷嘴,影响基线的稳定性。此外,还可防磁、电干扰。

离子头是由离子发射极和收集极组成。图 28 给出了几种

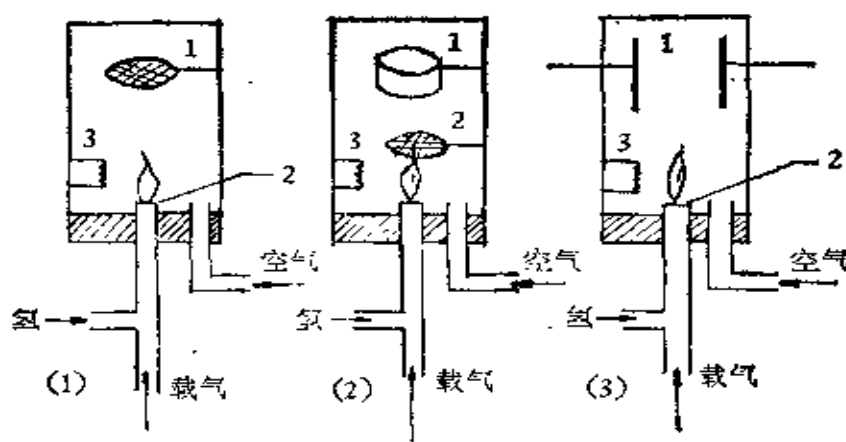


图 28 氢火焰电离检测器结构

不同设计的氢火焰电离检测器结构。图 28-(1) 是以不锈钢针头制作的喷嘴作为发射极(正极),火焰上方用铂丝绕制的圆环称为收集极(负极)。通过调节螺丝可使收集极上下移

动,用来调整两极间的距离,以保证最佳灵敏度。正负两极间的极化电压,一般施加直流 100—300 伏电压,形成外加电场。要求各电极对地绝缘良好,为了提高收集效率,增大线性范围,有的仪器采用了图 28-(2) 形式。收集极改用圆筒状电极,而发射极采用铂或镍丝制成圆环状。这种形式的离子头必须使火焰喷嘴、发射极和收集极三者之间位置与距离适当,不然的话达不到提高灵敏度的目的。图 28-(3) 也是为这个目的而设计的一种形式,它的特点在于收集极采用了平行板电极。

检测器的气路如图 28 所示。燃烧气体是氢。载气常用氮或氩,也可使用氢。用氢作载气时,也可同时兼作燃烧气体,但这种情况下,电子收集效率往往不如用氮作载气时高。这是由于检测器火焰中加入氮气流,可使火焰温度降低,减少了正负离子的复合效应。空气由旁路进入电离室作为氢的助燃气体使用。

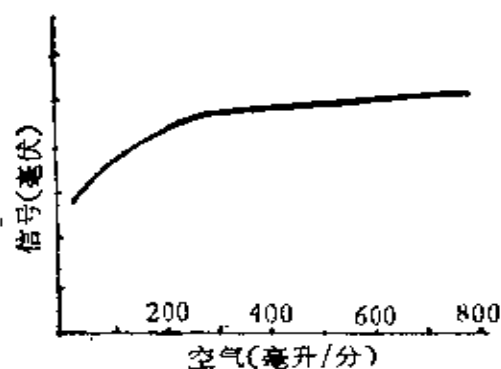


图 29 空气对响应值的影响

使用这种检测器时,各种气体之间的比例对火焰大小、形状及温度影响很大,即直接影响检测灵敏度。实践的结果表

明氢和氮的流速之比,最佳范围在 1:1—1:2 之间,氢流速则以能达到最大响应值来选择。空气流速的变化对灵敏度影响不太大;见图 29。由于各厂家检测器火焰喷嘴大小不同,所需空气流速各异,一般氢和空气比例控制在 1:10—1:20 为好。

(三) 氢火焰电离检测器性能指标

1. 基流和噪声

基流是指在点火以后,无样品进入检测器时,在电场作用下形成的微小电流,一般为 10^{-12} 安左右。

噪声是指在无信号输入时,基线波动的大小。一般在 10^{-14} 安左右。

2. 响应值和敏感度

为了便于评价氢火焰电离检测器性能,人们通常把苯选作标准样品进行测试。若检测器对苯的响应值以 10^{-3} 库仑/克^① 为单位,如果其数值 <5 就说明电离效率较差;数值 >5 者正常;数值在 10—20 之间,则说明电离效率较高,最好的仪器,此数值可达 50 以上。

检测器对苯的敏感度可达 10^{-12} 克/秒水平。

① 质量型检测器响应值(灵敏度)的单位有毫伏·秒/克和安培·秒/克两种。其中安培·秒/克=库仑/克。

3. 线性范围

氢火焰电离检测器比其它任何检测器的线性范围都大，它的线性范围可达 10^7 。这对于定量分析是极为令人满意的。

(四) 氢火焰电离检测器的应用

例 1 烯烃中微量烃类杂质分析

色谱条件：色谱柱：2 米 1%

β 、 β' -氧二丙腈/氧

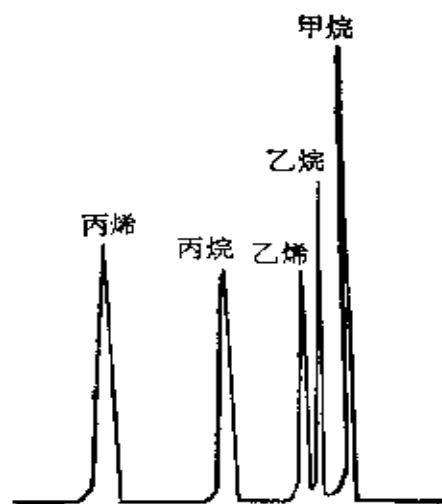
化铝，60—80 目

柱温：30℃

氢火焰电离检测器

载气：N₂ 80 毫升/分，H₂ 85 毫升/分，

空气 500 毫升/分



例 2 大气中苯类污染物的测定

的测定

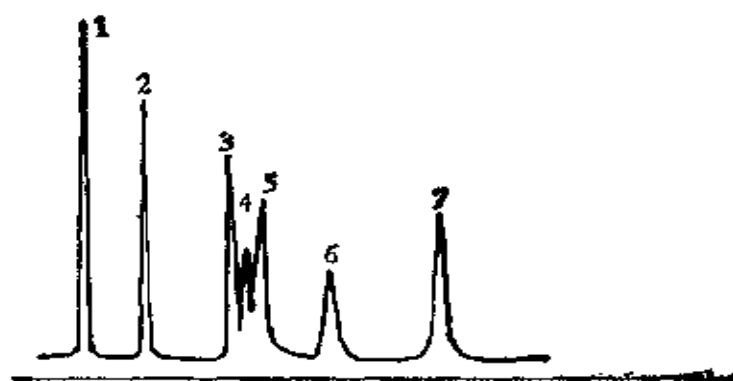
仪器：氢火焰电离检测器

图 33 烯烃中微量杂质色谱图

色谱柱：2 米 1.5% 有机皂土 + 1.5% 邻苯二甲酸二壬酯/上
试 101 载体，60—80 目

柱温：75℃，检测器：150℃，汽化室：150℃

载气：N₂ 50 毫升/分，H₂ 40 毫升/分，空气：350 毫升/分



1. 苯 1'11" 2. 甲苯 2'4" 3. 乙苯 3'43" 4. 对二甲苯 4'8"
5. 间二甲苯 4'26" 6. 邻二甲苯 5'9" 7. 苯乙烯 6'26"

图 31 大气中苯类污染物的分析

电子俘获检测器

电子俘获检测器在气相色谱法中的使用已有近二十年的历史。由于它是一种具有高选择性和高灵敏度的检测器，所以也已成为国内外商品气相色谱仪的常备检测器。

电子俘获检测器的高选择性是指它只对具有电负性^①的物质产生响应。样品电负性越强，检测灵敏度越高。可是对于非电负性的物质，则没有响应或是响应很小。这种检测器的高灵敏度表现在它能够胜任大气中 ppm—ppb 级污染物质的检测，食品中 ppb 级农药残留物的分析测定。

电子俘获检测器对卤化物、含磷、硫、氧的化合物、硝基化

① 电负性是指分子或原子捕获电子产生负离子的几率。电负性的物质是指能够捕获电子的物质，例如含卤素、硫、磷等原子的化合物。

合物、金属螯合物、甾族化合物、多环芳烃等电负性物质都有很高的灵敏度，其检出范围在 10^{-9} — 10^{-14} 克。目前，电子俘获检测器在环境监测、食品卫生、医药卫生、生物化学、农药、有机合成以及超纯分析等各方面已成为一种非常重要的测试仪器。

(一) 电子俘获检测器工作原理

电子俘获检测器系统由下列几个部分组成，如图 32 所示。



图 32 电子俘获检测器原理方框图

电子俘获检测器，顾名思义该检测器所检测的物质，一定具有“捕捉”电子的能力。那些被“捕捉”的电子又是从哪里来的呢？原来当载气氮流入检测器电离室时，就会被 ^3H 放射源 β 粒子轰击而电离，形成许多正离子和自由电子。当有外加电场存在时，大量的自由电子被电场加速向阳极方向迁移。由于电子质量小，运动速度快所以与正离子复合的几率很小，自由电子到达阳极并被收集下来，形成了检测器的基流 I_0 。

检测器基流的大小，直接影响到检测信号的强弱。基流随电场的增强而增大，然而也并不能无限制地增大。当电场增强到一定范围之后，基流逐渐趋于稳定，我们就把这个稳

定的基流称为饱和基流 I_b 。

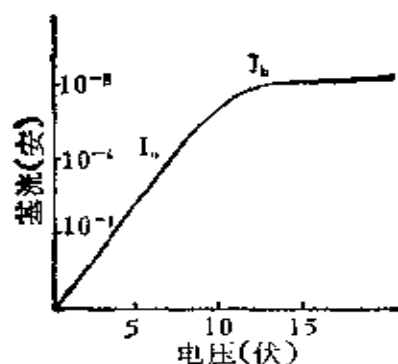


图 33 基流与电场电压关系

图 33 显示了基流与电场强度的关系。电子俘获检测器的饱和基流一般为 10^{-9} — 10^{-8} 安。

电子俘获检测器在不断形成基流的过程中，当电负性的物质进入电离室时，它“捕捉”了一定的自由电子，而形成负离子。这样电离室内的自由电子数目就减少了，因此使得基流下降，产生一个信号 I 。这个信号 I 实际上代表的是阳极收集下来的剩余电子，因为被电负性物质俘获的自由电子是无法收集的，我们只能测量基流的降低值 $\Delta I = I_b - I$ 。 ΔI 表示了检测器对样品的响应，电子俘获检测器因而得名。我们可以想象到，由于电子俘获检测器的这种特点，它的色谱图与其它检测器得到的色谱图相反，是一系列的倒峰。

(二) 电子俘获检测器的结构

电子俘获检测器的电离室内安装有 β 射线放射源和电

极。信号收集极作为阳极,放射源组成阴极。根据所设计的电极形状,这种检测器结构主要有三种。

图 34-(1) 是平行电极。图 34-(2) 是圆筒状同轴电极。图 34-(3) 是一个电极为圆筒,另一电极为平板的非对称式结构。前两种结构使用比较普遍,既能用于直流供电方式又适合于脉冲供电方式。非对称式结构出现较早,但仅能用于直流方式而不适合脉冲工作方式。

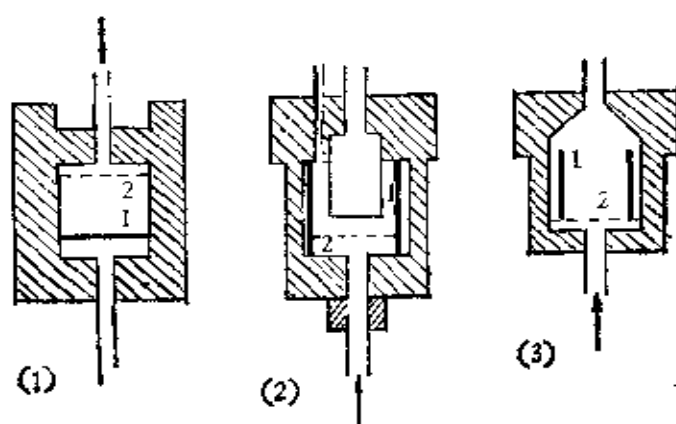


图 34 电子俘获检测器结构

电子俘获检测器常用的放射源有 ^3H 、 ^{63}Ni , 这两种放射源都是 β 放射源。 β 射线能量低,射程短,甚至一张纸的厚度就足以起到良好的屏蔽作用,所以最易于防护。由于是纯 β 源,也就不必担心 α 或 γ 射线辐射对人体的伤害。常用的 ^3H 源强度在 100—1000 毫居, ^{63}Ni 源强度为 10—30 毫居。国内使用的 ^3H 源有两种: (1) 氚钛源。是把氚吸附在镀有金属钛薄膜的不锈钢片基上制成的,这种源可在 200°C 以下使用。(2) 氚钨源。是把氚吸附在镀有金属钨薄膜的不锈钢片基上

制成的,它的使用温度高一些,可在 300℃ 使用。⁶³Ni 源使用温度可到 350℃。任何结构的电子俘获检测器都要求密封性与绝缘性好。应当注意,检测器的温度不能超过源的使用温度,否则造成放射源产生较大流失,影响灵敏度及放射源使用寿命,更重要的是随载气排出,造成环境的放射性污染会危及到操作人员的安全。

电离室内载气被 β 粒子轰击后,只有在电场存在下才能形成定向电流。外加电场有两种方式:一种是直流电压,另一种是脉冲电压。脉冲供电方式与直流方式相比,最大优点是扩大了线性响应范围、提高了灵敏度并减少样品对放射源的沾污。

(三) 电子俘获检测器的性能指标

1. 响应值和敏感度

电子俘获检测器基本上属于浓度型检测器,它的灵敏度计算可采用与热导池相同的方法。

电子俘获检测器的灵敏度以安·毫升/克表示,其物理意义为进入检测器的每毫升载气中含有 1 克样品时,检测器给出的信号安培数。通常对含卤素有机化合物灵敏度为几百安·毫升/克。敏感度可达 10^{-14} 克/毫升的水平。

然而,如果在电子俘获检测器中进行的是纯离解型反应,则应把它当作质量型检测器来对待。在这种情况下就应采用如同氢火焰电离检测器那样的计算方法。通常对含氮有机化

合物敏感度可达到 10^{-13} — 10^{-14} 克/秒水平。

2. 线性范围

该检测器的线性范围约为 10^2 左右，若经过适当校正可扩大至 10^5 范围。

3. 选择性

电子俘获检测器的高灵敏度和选择性对某些化合物表现十分突出，而且为其它检测器望尘莫及。表 6 列举了含氟化合物在电子俘获和氢火焰电离检测器上的测试结果。

表 6

样品	最小检出量 (ppm/cm)	
	氢焰	电子俘获
八氟环丁烷	0.26	0.0001
全氟异丁烯	0.42	0.0001

对表 6 中数据进行比较，我们可以看出最小检出量相差三个数量级，明显地表现出电子俘获检测器的高灵敏度以及良好的选择性能。

4. 进样量

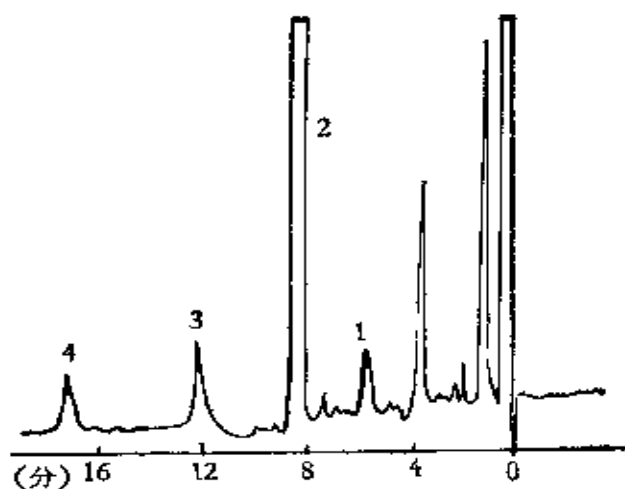
这种检测器的检测极限在微量分析范围，过大的进样量不仅易产生复形峰，而且导致检测器的饱和，破坏了仪器正常工作状态。较浓样品事先应进行稀释，通常进样量应控制在

10^{-9} — 10^{-12} 克左右。

(四) 电子俘获检测器的应用

随着农药使用的日益广泛，对污染物的控制与分析逐渐提到了日程上来。农药对环境的污染可涉及到水质、大气、土壤、农作物、水果与蔬菜，除此之外还有人类食用的鸡、鸭、猪、牛等。不仅对人体造成直接污染，还可通过食品进行二次污染。不难理解，农药对环境的污染，严重地危害着人类健康。因此，对环境中农药残留量的测试分析有着重要的意义。

例 1 人体或动物组织中有机氯农药的测定色谱柱：6 英尺 5% QF-1/Chromosorb W (酸洗硅烷化)



1. 表氯七氯 2. p,p' -DDE 3. p,p' -DDD 4. p,p' -DDT

图 35 肝脏中农药残留量色谱图

+ 4 英尺 5% DOW-200/Chromosorb W

电子俘获检测器: Ni^{63} 放射源, 极化电压 60 伏, 温度: 355°C

柱温: 180°C , 气化室: 225°C

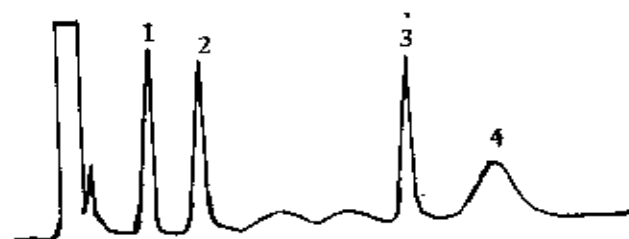
载气: N_2 70 毫升/分

检出量:

0.1 ppb γ -666, 0.3 ppb pp' -DDE (血中)

1.6 ppb 狄氏剂, 4.0 ppb pp' -DDT (脑中)

例 2 大米中六六六残留量分析



1. α -666 0.097 ppm 2. γ -666 0.016 ppm 3. δ -666, 4. β -666

图 36 大米中六六六残留量色谱图

色谱柱: 0.6 米 4% PEG/Chromosorb W 80--100 目

电子俘获检测器: 脉冲间隔 5 微秒, 187°C ,

气化室: 220°C , 柱温 190°C ,

载气: N_2 40 毫升/分,

衰减器: 1/16。

碱火焰电离检测器

碱火焰电离检测器, 也有人称为热离子检测器。它是六十年代中期, 在氢火焰电离检测器的基础上发展起来的一种

高选择性、高灵敏检测器。所谓“高选择性”就是说检测器对于检测含有某些元素或官能团的化合物具有很强的能力。氢火焰电离检测器对碳氢化合物具有的检出能力是任何其它检测器不能相比的,可是对含氮、硫、磷、卤素等杂原子的有机化合物,检测灵敏度不高。碱火焰电离检测器对上述有机物具有很好的选择性同时检测灵敏度也较高,利用它还可测定有机物中砷、硒、锡等杂原子。

选择性检测器由于它能“挑选”混合物中某些特定组分进行检测,所以使复杂样品的前处理可以简化,样品用量也可以减少。另外由于往往不需要对样品组分进行全分析,而可以大大节省色谱分析时间。

(一) 碱火焰电离检测器工作原理

氢火焰电离检测器的火焰喷口处,安装一个碱金属盐环就变成了碱火焰电离检测器。

碱火焰电离检测器的工作原理基于下述事实:当某些含有氮、磷、卤素等杂原子的化合物,在加有碱金属盐的火焰中燃烧时,离子电流就会大大增加。目前倾向于认为所检测的离子电流是由碱金属电离产生的。这是由于碱金属盐在火焰上加热时就会蒸发,蒸发的碱金属盐进入火焰,由于火焰的温度而电离并形成离子,于是在火焰中产生了一个稳定的基流。当含有氮、磷、卤素等杂原子的化合物样品在火焰上燃烧时,促进了碱盐的蒸发或者是提高了碱盐在火焰中产生离子的效

率，而引起火焰中碱盐电离的离子数目大大增加。增大了离子电流经过微电流放大器放大，该信号由记录器记录下来。这个由记录器记录下来的信号即代表了所测定的样品。

（二）碱火焰电离检测器的结构

碱火焰电离检测器的结构和氢火焰电离检测器的结构基本相同，不同的只是在氢火焰喷嘴和收集极之间增加一个碱金属盐环。

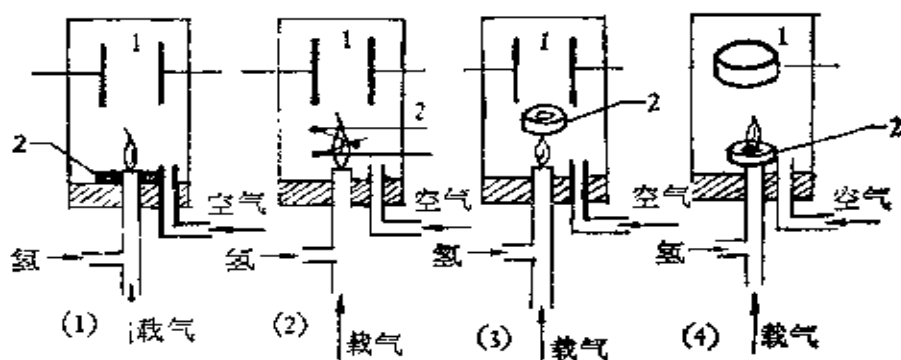


图 37 碱火焰电离检测器结构

自从该检测器出现以来，人们对这种检测器先后不断地提出过许多不同的设计和改进，但较常用的有四种，图 37 为其结构示意图。图 37-(2) 中是把碱金属盐涂在铂丝上。制备的方法是用 $\phi 0.5$ 毫米的铂丝绕成直径为 5 毫米的螺旋圈，在线圈上滴数滴饱和碱金属盐溶液，在火焰上慢慢烤干，直至烧熔。如此重复操作 3—5 次，即可使用。图 37-(1) 中碱金属盐为粒状的，它置于火焰下方。图 37-(3)、图 37-(4) 中是将碱盐

粉末模压成圆片状，中心钻有小孔，或者是压制在金属环内。碱金属盐可置于火焰上方，盐环底部距火焰喷嘴 2—4 毫米，或碱金属盐环套在火焰喷嘴上。为了防止碱盐熔化堵塞小孔以及蒸发太快，制作过程中可在碱盐内掺入百分之几的二氧化硅。国产 103 型气相色谱仪就采用了图 37-(4) 这种结构形式，每个碱盐环的使用寿命为六个月。

(三) 碱金属盐的选择与灵敏度测试

一般来说，钾、钠、铷、铯、钙、锶、钡的硫酸盐、卤化物及碳酸盐，均可用在碱火焰电离检测器上。实验证明：溴化铯最适用于含磷化合物，硫酸铷适合于含氮化合物，用硫酸钾也有很好的效果。不同的碱盐对检测器的选择性和灵敏度有很大的关系，见表 7 和表 8。

表 7

碱盐	对比化合物	选择性(响应比)	检测器
Rb_2SO_4	有机氮化物/烃	1000:1	碱火焰电离
CsBr	有机磷化物/卤化物	1000:1	碱火焰电离
CsBr	有机磷化物/烃	15000:1	碱火焰电离
Na_2SO_4	有机磷化物	600:1	碱火焰/氢火焰
Na_2SO_4	有机卤化物	20:1	碱火焰/氢火焰

碱火焰电离检测器属于质量型检测器。它的响应值和敏感度可采用与氢火焰电离检测器相同的方法来计算。

表 8

杂原子	碱盐	测试物质及检测极限
P	Rb_2SO_4	甲基对硫磷 1×10^{-12} 克/秒
P	Na_2SO_4	农药 1605 4×10^{-12} 克/秒
P	CsBr	PH_3 3×10^{-11} 克/秒
S	K_2SO_4	噻吩 5—6 库仑/克分子
N	Rb_2SO_4	偶氮苯 1×10^{-12} 克/秒
Cl	Na_2SO_4	DDT 10^{-8} 克

(四) 碱火焰电离检测器的应用

例 1 食品中有机磷农药残留量的分析

色谱柱: 2 米 QF-150/6201 载体, 60—80 目

柱温: 200°C , 气化室 250°C , 检测器 250°C

载气: N_2 20 毫升/分, H_2 35 毫升/分, 空气 600 毫升/分

碱盐: 氯化钠

进样量: 1 毫升

样品浓度:

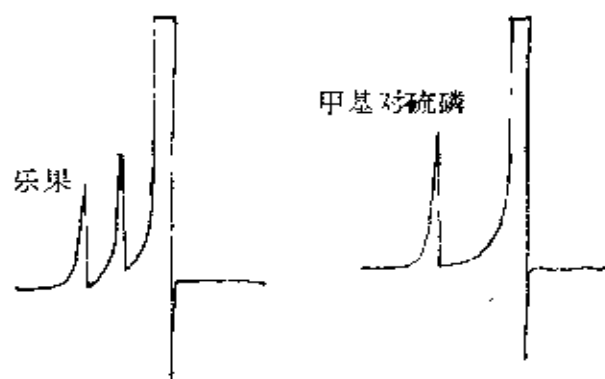


图 38 甲基对硫磷与乐果色谱图

甲基对硫磷 2 微克/乙醇 (毫升)

乐果 80 微克/乙醇 (毫升)

例 2 污水中亚硝胺的测定

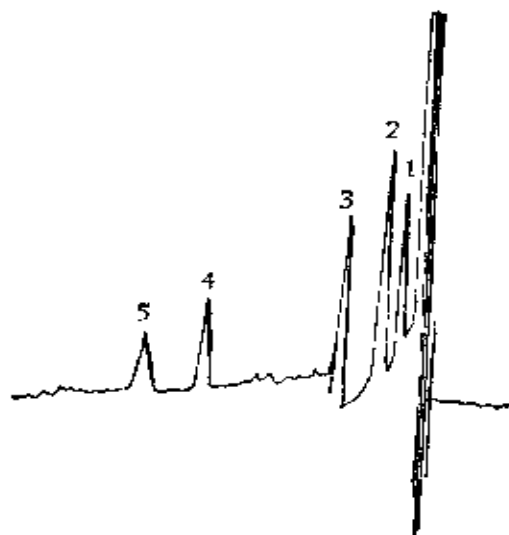
色谱柱: 3 米 7.5% 聚乙二醇 20 M/Chromosorb W 100—120
目

柱温: 115°C, 汽化室: 200°C, 检测器: 400°C

碱盐: 溴化铷

进样量: 2 微升

检测灵敏度: 0.1 微微克氮/秒



1. 二甲基亚硝胺 2. 二乙基亚硝胺 3. 二丙基亚硝胺
4. N-亚硝吡啶 5. N-亚硝兰吡咯烷

图 39 污水中亚硝胺的测定

火焰光度检测器

1966 年布罗迪和钱尼首先设计出火焰光度检测器, 并应

用到气相色谱上。它是一种对含磷、硫化合物具有高选择性和高灵敏度的新型气相色谱检测器。火焰光度检测器的出现,又进一步扩大了气相色谱法的应用范围。特别是在环境与食品污染、炼焦与石油化工以及生物化学领域中得到了越来越广泛的应用。它适用于分析测定含硫、含磷有机化合物以及气体硫化物。若对仪器稍作适当改进,还可使应用范围扩大,如可用于有机卤化物、氮化物及其某些金属螯合物的分析测定。

(一) 火焰光度检测器的工作原理

火焰光度检测器主要由以下几个部分组成,见图 40。

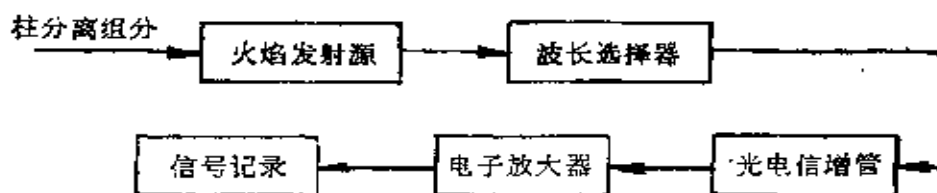
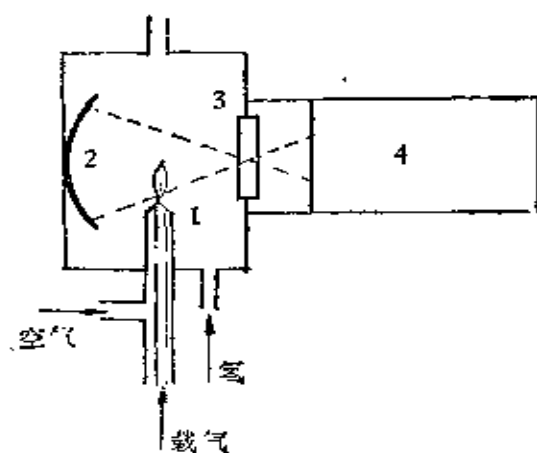


图 40 火焰光度检测器原理方框图

火焰光度检测器的火焰发射源是一个富氢火焰,其燃烧温度在 $1800-2900^{\circ}\text{C}$ 左右。波长选择器是金属半透膜或介质型的滤光片。光的接收部分采用光电倍增管,见图 41。含硫或含磷样品被送到火焰上燃烧时,样品分子就裂解成碎片或原子,原子被激发,被激发的电子瞬间回到原来未被激发状态,并放出一定的能量,发射出特征光谱。光束通过滤光片之后,其它波长的光就会被滤光片吸收。而样品发射出的特征光谱则透过滤光片投射到光电倍增管上,光电倍增管把光转



1. 火焰喷嘴 2. 反射镜 3. 滤光片 4. 光电倍增管

图 41 火焰光度检测器

换成电信号。该信号再进一步经过微电流放大器放大，最后由记录器记录下来。

样品在火焰中的燃烧反应机理比较复杂，现仍在进一步研究。目前普遍认为：

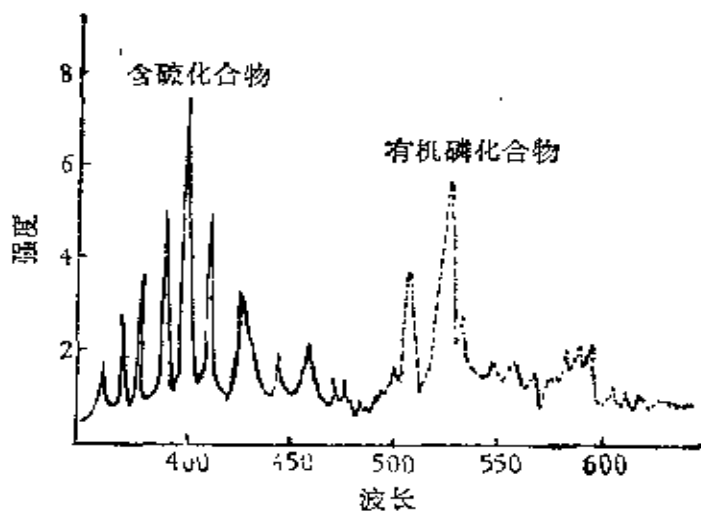
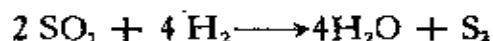
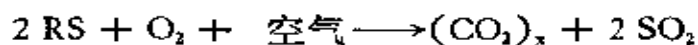


图 42 特征光谱图



含硫化合物在火焰上燃烧之后，主要是以 S_2 分子的形式发射出波长为 394 毫微米的特征光，含磷有机化合物主要是以 HPO 碎片的形式发射出波长为 526 毫微米的特征光，见图 42。

(二) 火焰光度检测器的结构

随着火焰光度检测器应用日益普遍，它也成为气相色谱仪的几种主要检测器之一。国外生产的多性能、通用型气相色谱仪，都配有这种检测器。近年我国生产的气相色谱仪也带有火焰光度检测器。

火焰光度检测器的基本结构如图 43 所示。由于火焰的大小及形状对整个检测器性能的影响很大，所以各厂家曾研究并提出过许多种不同的火焰喷嘴设计。图 43 显示出了三种不同的火焰喷嘴结构。从图 43 中我们可以看出，这三种火焰喷嘴结构的气路是完全不相同的。

图 43-(1) 的结构特点是空气和载气先混合以后再进入火焰喷嘴，氢气在外层燃烧，这种气路结构有利于提高检测器的灵敏度。可是对样品进样量有很大限制，当进样量超过 10 微升时，火焰容易熄灭，这是值得特别需要注意的问题。图 43-(2) 火焰喷嘴结构是载气和氢气先混合之后再进入喷嘴，

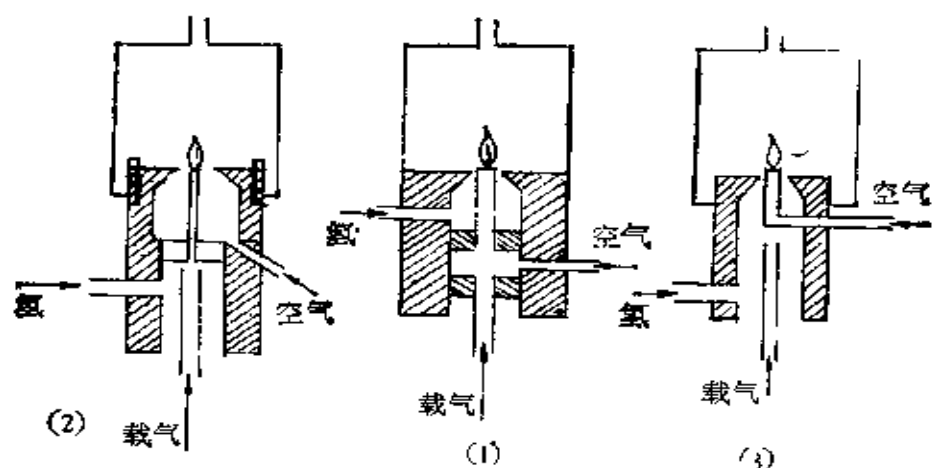


图 43 火焰喷嘴结构

空气在外层助燃。这种气路特点是弥补了上述结构容易熄火的缺点。可以适当地增大进样量,如进样量可达 40 微升而不灭火,但是其灵敏度不如上述结构。图 43-(3) 火焰喷嘴结构是空气直接进入喷嘴,载气与氢气混合后在外层燃烧。这种结构兼备前述两种结构的优点,是一种比较令人满意的形式,可是这种气路结构加工难度最大。

(三) 火焰光度检测器的性能指标

评价火焰光度检测器,同其它质量型检测器相同。下面分别予以介绍:

1. 响应值和敏感度

火焰光度检测器对含磷、含硫有机化合物的灵敏度比氢

火焰电离检测器要高近千倍。通常对含磷有机化合物能达到几十至几百库仑/克，对含硫化合物也可达到几十库仑/克。

对含磷、硫有机化合物的敏感度一般均可达到 10^{-12} 克/秒的水平。

2. 基流、暗流和噪声

基流是在点火以后，无样品通过检测器时，在使用的电压下所测得的光电倍增管输出的电流值。一般常在 10^{-8} 安培左右。

暗流是指未点火时，光电倍增管在使用电压下所测得的电流。在正常情况下，此电流数值在 10^{-9} 安培左右。

噪声是指在无信号输入时，基线波动的大小。一般为 10^{-10} 安培。

3. 线性范围

该检测器对含硫和含磷有机化合物的线性范围不同，对含磷有机化物的响应在 0.2—300 毫微克范围是线性的（四个数量级）。对含硫有机化合物，峰高或峰面积与浓度平方呈比例关系。用对数坐标作图时，线性范围为 10^4 。

4. 选择性

火焰光度检测器是一种对含磷、含硫有机化物具有高选择性的检测器，它对碳氢化合物的检测灵敏度较差。其选择性最大，可达四个数量级，也就是说对含磷、硫有机化物的响

应值比对碳氢化物高出 1 万倍。在分析中减少了溶剂峰覆盖的危险及其它碳氢化物杂质的干扰，所以说火焰光度检测器非常适用于微量含磷、硫有机化物的分析测定。

(四) 火焰光度检测器的应用

例 1 甲基 1605 农药残留量的测定

色谱柱：2 米 5% DC-200/6201 载体，60—80 目

柱温：200℃，检测器：220℃，气化室：230℃

载气：N₂ 30 毫升/分，H₂ 180 毫升/分，空气 130 毫升/分

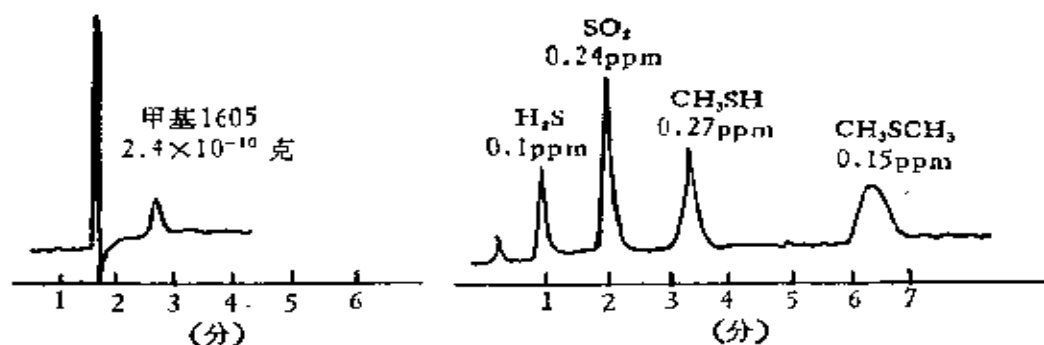


图 44 甲基 1605 农药色谱图

左边 1. H₂S 0.1 ppm 2. SO₂ 0.24 ppm 3. CH₃SH 0.27 ppm
4. CH₃SCH₃ 0.15 ppm

图 45 气体硫化物的色谱图

例 2 大气中硫化物的测定

用内径 2 毫米的聚四氟乙烯柱，柱长 10 米，固定液为五环聚苯醚加少量正磷酸，涂在 40—60 目的聚四氟乙烯载体上，对低于 1 ppm 的硫化物气体混合物的分离色谱图如图 45。

六 定性分析

气相色谱法作为一种比较先进的分析方法，在很多领域得到了广泛应用。这种方法实际上包括了把样品中的各组分先分离、然后进行定性、定量分析这三部分内容。什么是定性分析？所谓定性，顾名思义就是要确定分析对象的性质。说得通俗些，定性分析就是鉴别色谱图上每个色谱峰是什么物质。利用气相色谱数据，对色谱图上各未知峰进行定性分析，已有许多比较成熟的方法。近年，对于组分繁杂的样品又发展了色谱与其它物理化学方法结合起来进行定性的新方法。

利用保留值定性

（一）直接用保留值定性

利用未知物的保留值与已知物保留值对照定性，是气相色谱分析中最常用的简便方法。当实验条件严格保持不变时，任何物质都有一个确定的保留值（时间、体积或距离）。由此，不难理解在相同的实验操作条件下，测定未知物和已知物的保留值，通过对照就能判断某一色谱峰代表那种物质。图 46 是通过一只秒表记录保留时间对几种组分的鉴定。

虽然利用保留值定性比较方便,但由于它受实验条件的
影响很大,所以对各种操作条件要求控制很严格。有时往往
由于仪器的性能及其它条件的影响,使得直接利用保留值定
性受到限制。

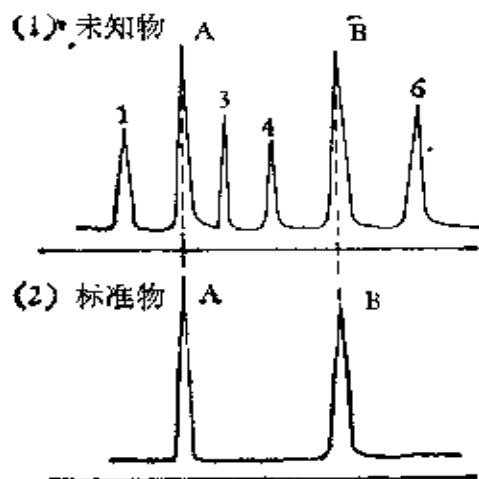


图 46 用保留时间鉴定未知物

(二) 用比保留体积定性

用比保留体积 V_g 值作为定性指标,是一种比较准确的方法。因为 V_g 值不象 t_R 或 V_R 那样,受固定相种类、柱长、载气流速等条件的影响。它仅与柱温有关,许多资料上的保留数据是以 V_g 值形式给出。

比保留体积 V_g , 是 0°C 时每克固定液的校正保留体积,单位为毫升/克。它的计算公式为:

$$V_g = \frac{273}{T_c} \times \frac{V_R'}{g}$$

式中： T_c 代表柱的绝对温度(°K)， g 为固定液的重量(克)。

在气固色谱中，比保留体积一般用 V_m 表示，单位为毫升/毫升。计算式为：

$$V_m = \frac{273}{T_c} \times \frac{V_R'}{M}$$

式中： M 表示柱中吸附剂的体积(毫升)。

在实际工作中，我们只要测定出未知物的 V_R 值去和文献资料上发表的标准物的 V_R 值对照，就可以准确鉴定出未知物。虽然用比保留体积 V_R 值定性比较准确，但是 V_R 值的计算却是一件比较麻烦的事。

(三) 用相对保留值定性

相对保留值 $r_{i,s}$ ，也是气相色谱分析中一个重要的定性数据。当要分析的样品组分比较复杂而且缺少所测组分标准物时，可选某一物质作为标准物，测定各组分对标准物质的相对保留值与文献资料上的数据对照，确定该组分是什么物质。采用相对保留值 $r_{i,s}$ 作为定性指标，使得定性工作更为简单、方便。 $r_{i,s}$ 是个无因次量，它表示某未知物校正保留值与一个标准物的校正保留值之比。

$$r_{i,s} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} = \frac{V'_{R(i)}}{V'_{R(s)}} = \frac{V_{R(i)}}{V_{R(s)}} = \frac{K_{(i)}}{K_{(s)}}$$

应当注意：

$$r_{i,s} \approx \frac{t_{R(i)}}{t_{R(s)}} \approx \frac{V_{R(i)}}{V_{R(s)}} \approx \frac{t_{R(i)}^0}{t_{R(s)}^0}$$

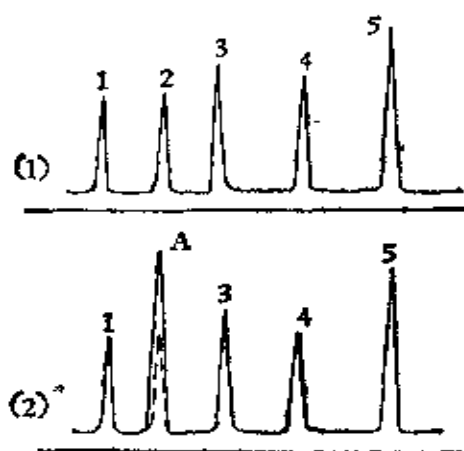


图 47 根据色谱峰增高定性

相对保留值 r_{i1} 只是柱温、固定液性质的函数,而与其它操作条件无关。即使柱长、柱直径及载气流速有所变化, r_{i1} 不受影响。使用相对保留值 r_{i1} 定性时,常要求选定的标准物的保留值介于样品中各组分保留值之间。

实际上,有时会出现仪器不够稳定或者样品中各组分的保留值十分接近,使得准确地测量保留值发生困难。这种情况下,可以将纯物质加入被分析的样品中,在同样实验条件下根据混合后样品色谱峰是否增高来定性。图 47-(1) 表示一个未知样品的色谱图,图上共有五个组分的色谱峰。图 47-(2) 是将纯物质 A 加入到未知样品中以后得到的色谱图,从图中可看出第二个峰显著增大,由此可判定第二个峰为 A 物质。

(四) 多柱定性

对一个不太清楚其组成的混合物样品,仅仅用一根色谱柱定性有时会发生错误。这是由于不同的组分,也有可能在同一根色谱柱上具有相同的保留值(见图 48-(1))。这时可选用两根(或多根)不同极性的色谱柱来分离,然后定性。如图 48 中甲基叔丁醚(沸点 54°C) 和 2,3-二甲基丁烯-(1)(沸

点 55.7°C) 是沸点相近的两种化合物, 当用弱极性的硅橡胶柱分离这两个组分时, 两个组分重叠为一个色谱峰。可是用极性较强的己二酸乙二醇酯柱时, 这两个组分能完全分离。

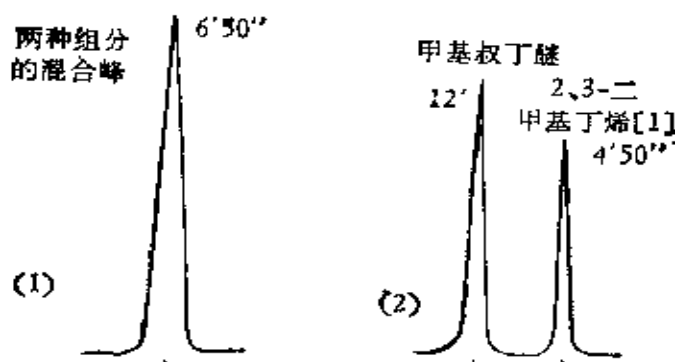


图 48 在不同极性柱上的分离结果

利用保留值的经验规律定性

上面介绍的方法, 都是利用测定保留值或加入纯物质的方法进行定性。一个实验室不可能万物齐全, 有时缺少样品中某几个组分的纯物质的情况是不可避免的。遇到这种情况怎么办, 还能进行定性吗? 下面我们介绍如何利用经验规律来计算保留值, 而后对未知组分进行鉴定。

(一) 碳数规律作图法

人们通过大量实验结果, 总结出如下规律。即在一定的

温度下同系物①的保留值的对数和组分分子中的碳原子数成线性关系。保留值可以用校正保留值、比保留值、相对保留值。此关系可用下式表示：

$$\log V_g = A_1 n + C_1$$

式中： A_1 、 C_1 是与固定液和被分析物质分子结构有关的常数， n 为组分分子中的碳原子数目。当知道了某一同系物中几

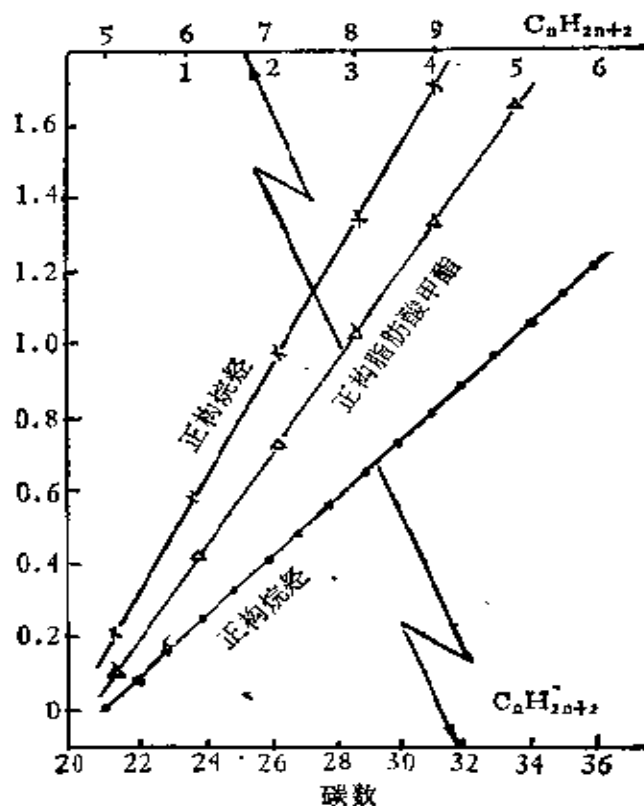


图 49 保留值与碳数的关系

① 同系物是指分子的结构相象，彼此相差一个或几个 $-\text{CH}_2$ 的许多有机化合物。例如甲烷 CH_4 、乙烷 C_2H_6 、丙烷 C_3H_8 等是可用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示的同系物。

个物质的保留值，就可根据上式推知同系物中其它物质的保留值。也可根据同系物中某几个已知物质的保留值作出如图 49 中所示的直线，然后在该同系物的直线上寻找未知物的保留值，最后和所得色谱图对照进行定性。

(二) 沸点规律作图法

同族有机化合物具有相同碳原子数目的碳链异构体的保留值的对数与其沸点成线性关系。即有：

$$\log V_R = A_2 T_b + C_2$$

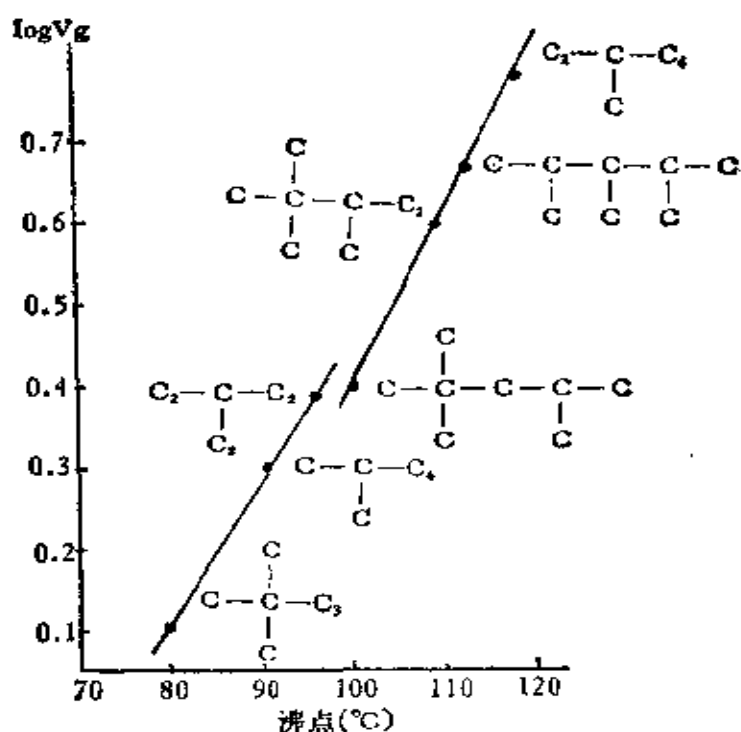


图 50 保留值与沸点的关系

式中： A_1 、 C_1 是通过试验可确定的经验常数， T_b 为物质的沸点。

和碳数规律一样，对各异构体也可以根据其中几个已知物的保留值的对数与其沸点作图，如图 50 所示。然后再根据另外几个未知物的沸点在图中求出其相应的保留值，最后与色谱图上的未知峰作对照进行定性。

利用检测器的选择性定性

利用前面一章学到的知识，我们知道一种检测器对各种组分的选择性和灵敏度是各不相同的。甚至有的检测器对不同类物质的响应信号相差十分悬殊。如电子俘获检测器虽是一种高灵敏检测器，但并不是对所有化合物都灵敏。它只对电负性物质有响应，电负性越强，检出灵敏度越高。不同类型的检测器，对同一物质的选择性与灵敏度也不一样。比如说热导池灵敏度较低但对无机气体和各类有机物都有信号反应，氢火焰电离检测器只对含碳的有机物非常灵敏，而对无机气体或水基本上无信号反应。利用这些特点我们在分析大气

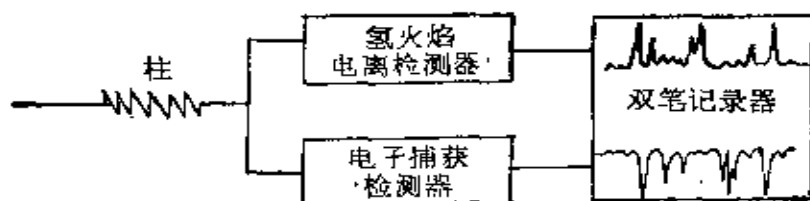


图 51 单柱双检测器示意图

或水中污染物时,就可以将各类污染物进行大致分类、定性。

色谱定性工作中,也常采用单柱双检测器或双柱双检测器配合使用,如图 51 所示,来达到对未知物进行分类、定性的目的。图 52 是利用双检测器分析城市上空大气的色谱图。

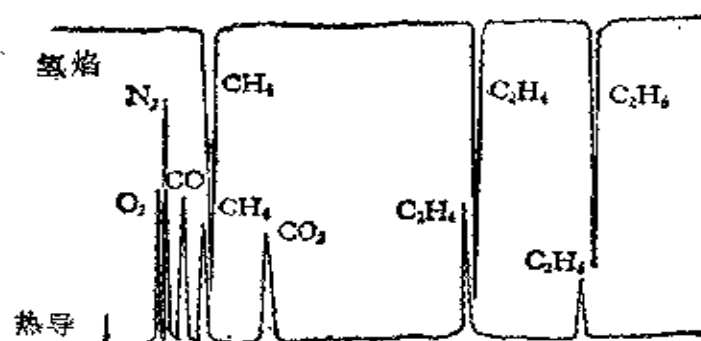


图 52 双检测器分析城市大气

利用化学反应分类定性

有时遇到组成十分复杂的混合物样品,利用前面叙述的方法定性是有困难的。化学基础知识使我们懂得带有一定官能团的化合物与某些特定试剂具有特征反应,我们可利用官能团化合物的这个性质,从样品混合物中除去某些带有一定官能团的组分。比较样品经化学反应处理前、后所得色谱图的变化,就可以初步判断各组分所含有的官能团。再进一步测定各组分的保留值,与标准物对照就能完成样品中各组分的定性鉴定。图 53 为这种色谱系统流程。

对于气体样品,可以用注射器处理样品。先在注射器活

塞杆上涂少量试剂,将活塞杆慢慢推入筒内,使注射器内壁均匀地涂上一层试剂。用此注射器抽取一定量待分析样品,把针头刺入硅橡胶垫,以免样品逸出。放置一定时间,待化学反

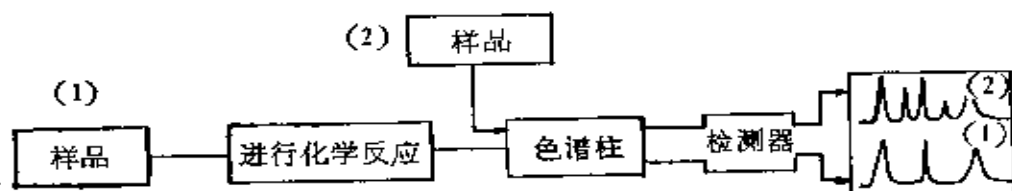


图 53 利用化学反应定性的流程示意图

应完毕之后,将样品注入色谱柱进行分析。这种处理方法称为预处理法。

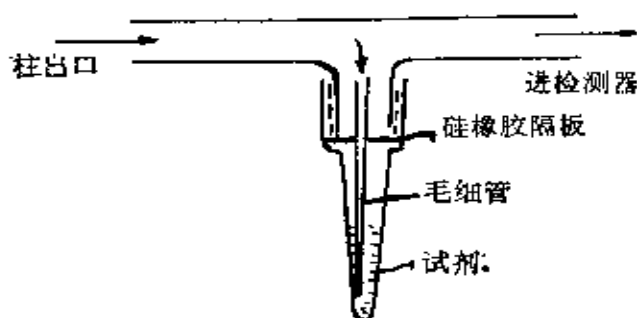


图54 化学方法鉴定官能团

样品预处理,也可以采用另外一种方式。那就是把化学试剂涂在载体上,装入柱中放在色谱分离注之前。预处理柱的作用和工矿企业监测有害气体用的检气管原理是一样的。

也可以采用在柱后收集分离后的组分,进行定性的方法。使柱后流出物通入一个盛有化学试剂的试管中,见图 54。利用灵敏、特效的化学反应,如颜色反应、沉淀反应等对样品中某组分进行定性分析。根据各组分的保留时间,及时更换装有不同化学试剂的试管,可使尽可能多的组分得到鉴定。

与其它仪器结合定性

上面已介绍了色谱定性方法。可是色谱分析工作者仍然会在生物化学、高分子合成、石油化工、医药卫生、火箭技术与宇宙航行等领域遇到大量复杂的样品。对那些十分复杂的样品单靠色谱定性往往是难以解决的。在各种分析仪器中,除了气相色谱仪外,还有紫外光谱仪、红外光谱仪、质谱仪、核磁共振波谱仪等。无论那一种分析仪器,其能力终究是有限的。利用气相色谱高效分离技术,先把复杂的混合物分离成单个组分或简单的组成,用馏分收集器把各个纯色谱馏分收集下来,分别用光谱、质谱、核磁共振等技术进行定性分析。近年来发展了气相色谱与质谱、红外光谱和电子计算机联用技术,不但能完成复杂样品的定性,而且还能给出定量结果。

七 定 量 分 析

定性分析解决了未知物的鉴定问题。通过定性分析知道了色谱图上的每一个色谱峰代表什么物质，然而这仅仅是完成了色谱分析的一部分内容。因为在工作中不仅需要确定样品的组成，而且还要求知道样品中每个成分的含量。气相色谱分析最显著的优点之一就在于可以同时得到定性、定量分析数据。色谱图除了用于定性外，还能够用于定量测定。这是由于色谱峰的峰面积，在一定的实验条件下，随着进样量的增加成比例变化。由此可见，色谱图也是定量分析的重要依据。下面，我们介绍怎样利用色谱图进行定量分析。

色谱峰的测量方法

(一) 峰高乘半峰宽法

峰高乘半峰宽法测量峰面积是最方便的常用方法。当色谱峰为对称峰时，可把色谱峰近似看作一个等腰三角形，见图55中 $\triangle ABC$ 。因此，可利用几何中等腰三角形面积的计算方法，来计算色谱峰的面积。

$$A = h \times Y_{\frac{1}{2}}$$

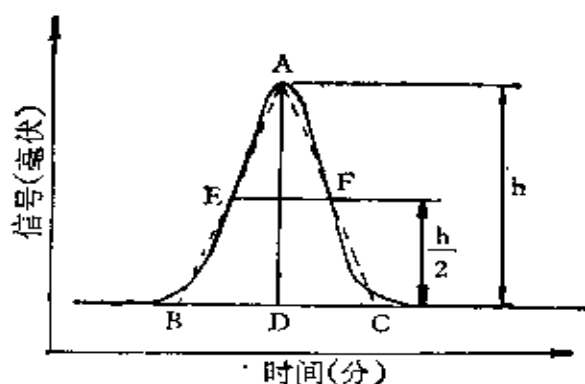


图 55 峰面积测量

式中：A 表示色谱峰的面积，h 为峰高(即图中 AD)， $Y_{\frac{1}{2}}$ 表示峰高一半处的峰宽度(即图中 EF)。

实际上，理论计算表明这样计算出来的峰面积只有真实峰面积的 0.94。在进行绝对测量时，如计算色谱仪的灵敏度就应乘上校正值 1.065。此时色谱峰面积应为：

$$A = 1.065 \times h \times Y_{\frac{1}{2}}$$

由于定量分析需要对样品的峰面积和标准物的峰面积进行比较，所以它是一种相对测量方法。因此，定量分析中计算峰面积时，就可以把校正值 1.065 省去。这种方法对狭窄的峰形、不对称的色谱峰、因分离不完全而与其它峰有重叠现象的色谱峰的测量误差较大。遇有这几种情况，选用其它的测量方法较好。

(二) 峰高乘保留时间法

对同系物样品分析，同系物色谱峰的半峰宽和保留时间

成线性关系,即有:

$$Y_{\frac{1}{2}} = b \times t_R$$

$$A = h \times b \times t_R$$

式中: b 为斜率。在作相对测量时 b 可约去,所以可用峰高与保留时间的乘积表示色谱峰面积。这种方法最适用于测量比较窄的色谱峰面积,因为测定色谱峰的保留值比测量半峰宽误差要小。

(三) 剪纸称重法

有时得到的色谱峰峰形不对称或者峰面积胖大,不能用前二种方法测量峰面积。我们可以把图上的色谱峰用剪刀剪下来在分析天平上称重,将其重量数值代替峰面积进行计算。如果使用的记录纸密度均匀,这种方法还是比较准确的。缺点是操作比较麻烦、费时间。

(四) 求积仪法

求积仪是一种简单的手动测量峰面积的仪器,测量面积可准确到 0.1 厘米²。该仪器适用于测量不太对称的色谱峰和与其它峰有重叠现象的色谱峰面积。显然,当面积很小时应当重复多次进行测量,用取平均值的办法来减小测量误差。

(五) 数字积分仪测量法

数字积分仪是一种能够自动测量面积的仪器,使用这种

仪器测量峰面积可以大大地节省人力和时间。为了提高色谱分析的自动化程度，目前有些商品色谱仪已配备有数字积分仪。记录器记录下来的峰面积，可以通过数字积分仪测量。它除了能将面积数据打印出来或用数字显示外，有的还可同时把色谱峰的保留时间，被分析物质的百分含量打印显示出来。图 56 是数字积分仪原理方框图。

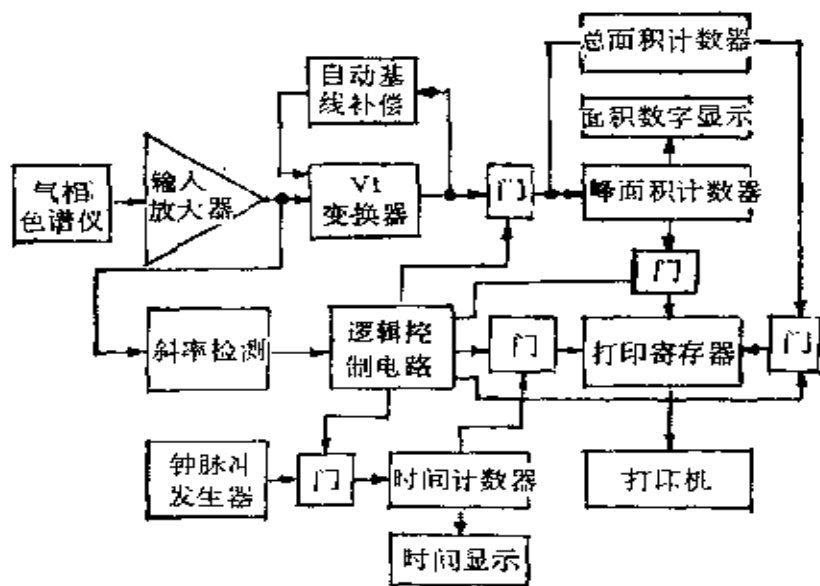


图 56 数字积分仪原理图

定量校正因子

气相色谱仪的响应值又称为灵敏度。通常习惯上用检测器对苯的响应值表示仪器的灵敏度，来衡量各仪器性能与检测水平。国内气相色谱仪热导池对苯的响应值，一般在 1000—2000 毫伏·毫升/毫克。不同的物质在同一个检测器

上产生的响应不同,因此给定量结果的计算带来不便。可是若用相对响应值 S' 或定量校正因子 f , 对各组分的响应值进行校正以后,不同物质在同一个检测器上产生的响应就相等了。这时再用归一化法进行计算,不但可以很容易求得各组分的百分含量,而且使定量分析大为简化。

相对响应值 S' 或定量校正因子 f , 是气相色谱定量分析中的一个重要参数。相对响应值 S' 是一个常数。它不受热导池结构、温度、电桥电流、流速等实验条件的影响,而只与载气的性质有关。如果我们具备待分析物质的纯样品或者已知浓度的样品,通过实验可以测定其相对某一标准物的响应值。 S' 可用下述公式求出:

$$S' = \frac{S_i}{S_s}$$

或者

$$S' = \frac{A_i/W_i}{A_s/W_s} = \frac{A_i \times W_s}{A_s \times W_i}$$

式中: A 表示色谱峰面积, W_i 、 W_s 分别为待分析物和标准物的重量。

色谱分析中使用的 S' 的单位有两种,一种是相对重量响应值 S'_w , 另一种是相对克分子响应值 S'_v 。它们之间可通过下式换算:

$$S'_v = S'_w \times \frac{M_i}{M_s}$$

式中: M_i 、 M_s 分别为待分析物与标准物的分子量。

定量校正因子 f 和相对响应值 S' 之间互为倒数关系。

$$f_v = \frac{1}{S'_v}, \quad f_g = \frac{1}{S'_g}$$

在定量结果计算中,峰面积(或峰高)乘以 f_v 或除以 S'_v 则得到克分子百分含量,对于气体来说也就是等于体积百分含量。峰面积(峰高)乘以 f_g 或除以 S'_g , 则得到重量百分含量。若用归一化法计算待分析物质的百分含量时,可采用下式:

$$C_i\% = \frac{A_i \cdot f_i}{A_1 \cdot f_1 + A_2 \cdot f_2 + \dots \dots A_n \cdot f_n} \times 100\%$$

或者

$$C_i\% = \frac{A_i/S'_i}{A_1/S'_1 + A_2/S'_2 + \dots \dots A_n/S'_n} \times 100\%$$

习惯上,人们常采用苯作为标准物,也就是将苯的相对克分子响应值定为 100,测定其它物质相对于苯的响应值。这时可用下式:

$$S'_v = S'_g \times \frac{M_i}{M_s} = S'_g \times \frac{M_i}{78} \times 100 = 1.28 \times M_i \times S'_g$$

虽然,我们可以通过实验来测定校正因子,可是一个实验室里不可能具备各种各样的待分析物的纯样品,往往会由于缺乏纯样品而无法自行测定校正因子。这种情况下,也可以利用文献资料中发表的有关数据。因 S' 或 f 的单位有所不同,所以别人发表的数据不一定完全适合自己的需要。为了使数据适合自己的需要,可以用下式换算:

$$S'_v = \frac{1.28 \times M_i}{f_g}$$

表 9 某些物质在热导池上的相对响应值与校正因子(以氢为载气)

名称	分子量	S _r	t _r	S _g	t _g	名称	分子量	S _r	t _r	S _g	t _g
甲烷	16	35.7	2.80	1.74	0.574	邻-二甲苯	106	127	0.787	0.935	1.07
乙烷	30	51.2	1.95	1.33	0.752	丙苯	120	145	0.690	0.943	1.06
乙烯	28	48.0	2.08	1.34	0.746	1,2,4-三甲苯	120	150	0.667	0.975	1.03
丙烷	44	64.5	1.55	1.14	0.877	1,2,3-三甲苯	120	149	0.671	0.969	1.03
丙烯	42	64.5	1.55	1.20	0.833	氫	40	42	2.38	2.819	1.22
异丁烷	58	82.0	1.22	1.10	0.909	氮	28	42	2.38	1.17	0.855
正丁烷	58	85.1	1.18	1.14	0.877	氧	32	40	2.50	0.975	1.03
正丁烯	56	81.0	1.23	1.13	0.885	二氧化碳	44	48	2.08	0.851	1.18
异丁烯	56	82.0	1.22	1.14	0.877	一氧化碳	28	42	2.38	1.17	0.855
反丁烯-(2)	56	85.0	1.18	1.18	0.847	硫化氢	34	38	2.63	0.872	1.15
顺丁烯 (2)	56	87.0	1.15	1.40	0.714	水	18	33	3.03	1.43	0.699
异戊烷	72	102	0.980	1.11	0.901	丙酮	58	86	1.16	1.16	0.862
正戊烷	72	105	0.952	1.14	0.877	乙醚	74	110	0.909	1.16	0.862
苯	78	100	1.00	1.00	1.00	吡啶	79	100	1.00	0.989	1.01
甲苯	92	116	0.862	0.983	1.02	氨	17	40	2.50	1.86	0.538
乙苯	106	129	0.775	0.949	1.05	甲硫醇	48	59	1.69	0.959	1.04
间-二甲苯	106	131	0.763	0.964	1.04	四氢呋喃	72	83	1.20	0.899	1.11
对-二甲苯	106	131	0.763	0.964	1.04	乙醛	44	65	1.54	1.15	0.870

$$S'_g = \frac{1}{1.28 \times M_i \times f_g}$$

表 9、表 10 中的数据就是利用上述各公式计算出来的。表 9 是某些物质在热导池上以氢作载气，以苯为标准的相对响应值和校正因子。表 10 是某些物质在氢火焰电离检测器

**表 10 某些物质在氢火焰电离检测器上的相对重量
响应值和校正因子(以苯作标准)**

名称	S'_g	f_g	名称	S'_g	f_g
甲烷	0.866	1.15	苯	1.00	1.00
乙烷	0.866	1.15	丙酮	0.438	2.28
乙烯	0.911	1.10	1,2,3-三甲苯	0.875	1.14
乙炔	0.955	1.05	1,2,4-三甲苯	0.866	1.15
丙烷	0.875	1.14	1,3,5-三甲苯	0.875	1.14
甲苯	0.955	1.05	丙苯	0.902	1.11
乙苯	0.920	1.09	甲酸	0.00893	112
正丁烷	0.920	1.09	乙酸	0.214	4.67
对二甲苯	0.893	1.12	丙酸	0.357	2.80
间二甲苯	0.929	1.08	丁酸	0.429	2.33
邻二甲苯	0.911	1.10	乙酸乙酯	0.339	2.95
甲醇	0.205	0.487	乙腈	0.348	2.87
乙醇	0.411	0.243	乙酸丁酯	0.491	2.04
丙醇	0.536	0.187	苯胺	0.670	1.49
丁醇	0.589	0.170			

上,以苯为标准的相对响应值和校正因子。

有时文献资料中的数据不是用苯作为标准物，而是选用另一物质作为标准。我们可利用下述公式将以另一物质为标准的相对响应值、校正因子换算成所需的以苯为标准的相对响应值和校正因子。同样，也可以将以苯为标准的相对响应

值换算成以另一物质为标准的相对响应值。

$$S'_{g(i/\text{苯})} = S'_{g(i/s)} / S'_{g(\text{苯}/s)}$$

$$S'_{g(i/\text{苯})} = f_{g(\text{苯}/s)} / f_{g(i/s)}$$

式中： $S'_{g(i/\text{苯})}$ 表示待分析物质 i 相对于苯的重量响应值， $S'_{g(i/s)}$ 和 $f_{g(i/s)}$ 表示待分析物质 i 相对于另一标准物的重量响应值和校正因子， $S'_{g(\text{苯}/s)}$ 和 $f_{g(\text{苯}/s)}$ 表示苯相对于另一标准物的重量响应值和校正因子。

定量计算方法

(一) 定量进样法(外标法)

这是色谱分析中广为采用的一种方法，尤其是工厂常规分析常常采用这种方法。当色谱操作条件严格控制不变时，在一定进样量范围内，物质的浓度与峰高成线性关系。配制一系列不同浓度的已知样品，分别进同样体积的样品，根据所

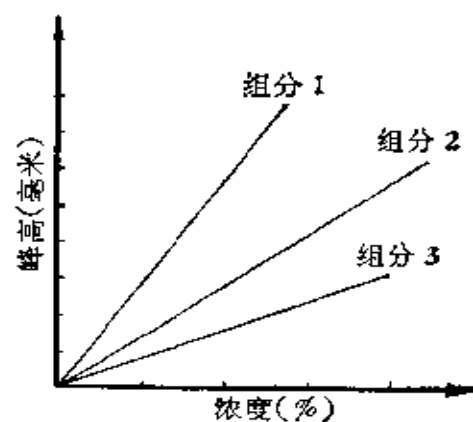


图 57 定量进样法标准曲线

得色谱峰高,作出标准曲线,如图 57 所示。分析未知样品时,注进与制作标准曲线同样体积的样品,按所得色谱峰高从标准曲线上查出未知样品浓度。也可以根据标准曲线先求出单位峰高代表的浓度校正值 κ ,再按下式计算浓度:

$$C\% = h \times \kappa \times 100\%$$

本法定量比较方便,但对操作条件控制要求较严。为了克服操作条件不稳定引起的误差,常常需要定期校正 κ 值。如果操作条件稳定,在不同浓度的各点上求出的 κ 值是个常数。

(二) 归 一 化 法

若待分析样品中各组分在色谱操作条件下都能出峰,可以选用归一化法计算各组分含量。

$$C_i\% = \frac{A_i/S'_i}{A_1/S'_1 + A_2/S'_2 + \cdots \cdots A_n/S'_n} \times 100\%$$

归一化法可以用峰面积归一,也可用峰高归一。该法操作简单方便,计算结果比较准确。在允许进样量范围内,进样量多少对结果无影响,因此不需要准确控制进样量。另外,它对色谱操作条件的要求也不象峰高定量法那么严格。

(三) 内 标 法

由于对有些样品的分析很难满足每个组分都出峰的要求,因此也就限制了归一化法的普遍应用。实际工作中,常

会遇到只要求测定样品中某几个组分。若所需测定的几个组分,但不是全部组分在选定的色谱条件下都能出峰,显然采用归一化法进行计算是不行的,此时我们可采用内标法进行定量计算。

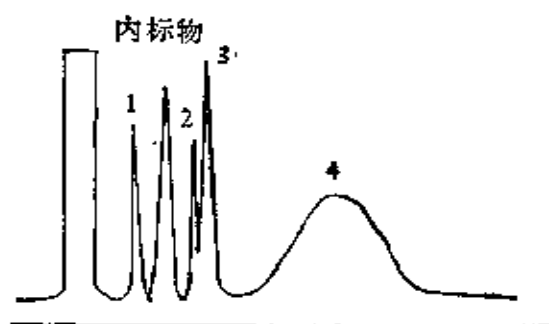


图 58 内标法

内标法就是选择一种样品中不包含的纯物质,加入到待分析的样品之中。要求内标物在同样的色谱操作条件下能够出峰,并且在色谱图上其位置最好处于几个待测组分中间,象图 58 所示。通过测定内标物和某几个组分的峰面积和相对响应值,利用下述公式,即可求出欲测各组分的含量。

$$C_i \% = \frac{A_i/S'_i}{A_s/S'_s} \times \frac{W_s}{W} \times 100 \%$$

式中: W_s 、 W 分别为内标物和待分析样品重量, A_i 、 A_s 为被测组分和内标物的峰面积, S'_i 、 S'_s 为被测组分和内标物的相对重量响应值。

内标法要求使用分析天平精确称量内标物及样品的重量。因比较费时间,所以用在工厂日常控制分析中不够方便,

此法的使用受到一定的限制。可是内标法在非常规性分析的科学研究中采用还是比较普遍的,准确性也较好。

定量分析数据的处理

色谱分析和其它分析方法一样,分析结果也有一定误差,因此分析结果常采用准确度和精密度来表示误差的大小。误差的表示方法有两种:(1)绝对误差,指测定值与真值之差;(2)相对误差,指绝对误差占真值的百分数。

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测定值} - \text{真值}}{\text{真值}} \times 100\%$$

实际上在分析样品时,真值往往是不知道的,因此有时也就无法计算出定量分析结果的准确度。在这种情况下,常采用精密度来表示分析结果的好坏。处理分析数据时,可以用多次分析结果的算术平均值当作“真值”与各个测定数据进行比较,这样计算出来的差值称为偏差。精密度的表示方法有:(1)绝对偏差,也称为平均偏差。它是指各测定值与平均值之差的平均数(无正负号);(2)相对偏差,是指平均偏差占平均值的百分数;(3)标准偏差,也称为均方根偏差。

$$\text{平均偏差} = \frac{\sum(\text{测定值} - \text{平均值})}{n}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{平均偏差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

$$\sigma (\text{标准偏差}) = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$\sigma \% (\text{相对标准偏差}) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \%$$

式中: n 为测量次数, x 为测量值, $\bar{x}$ 为算术平均值。

平均偏差、相对偏差计算简便,应用也很广泛,但不能表示出极值。标准偏差是表示精密度的一种较理想的方法,它可以说明多次分析结果的密集程度,并能计算出真实结果应在什么范围内。显然测量次数越多, σ 越小,精密度越高。

例: 对某气体样品中甲烷含量进行了五次测定 (数据如下), 试计算分析结果的平均偏差、相对偏差与标准偏差。

测定值 (%)	平均值 (%)	偏差 (%)
54.3	54.5	0.2
54.7		0.2
54.8		0.3
54.2		0.3
54.5		0

$$\text{平均偏差} = \frac{0.2 + 0.2 + 0.3 + 0.3 + 0}{5} = 0.2$$

$$\text{相对偏差} = \frac{0.2}{54.5} \times 100 \% = 0.37 \%$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{0.2^2 + 0.2^2 + 0.3^2 + 0.3^2 + 0}{5 - 1}} = \pm 0.255$$

$$\sigma\% = \frac{0.255}{54.5} \times 100\% = 0.47\%$$

通过上面的计算结果告诉我们，测定样品中甲烷的含量应该在 54.2—54.8% 范围之内，测定的相对标准偏差为 0.47%，是比较令人满意的。

八 气相色谱技术的应用

气相色谱在电业部门的应用

大型变压器是电力系统中高压输电、供电中的关键设备，确保它的安全运行是电力生产中的一个非常重要的问题。如果变压器内部出现故障不能及时发现和维修，往往会造成设备损坏，甚至发生爆炸而引起火灾。以往检查变压器，常用电气绝缘试验法。这种方法不能及早发现变压器内部的潜伏性故障，常常要等故障发展到相当严重的程度才能发现，而且需要停电才能试验。尽管大型变压器都装有瓦斯报警装置，但在故障发展到一定程度才能报警。即使发出了报警信号，故障原因也不易查明。

气相色谱法检测变压器故障，是我国电力部门的一项重大技术革新。过去检查故障不但要停电，并且往往因无法判断故障而需要把变压器内成吨的油放出，由工人钻进变压器内进行检查和维修。检修一台变压器，就要花费几天乃至一个月的时间。现在用气相色谱法检测，只需把变压器的油样取几十毫升，将油中气体脱出，注入气相色谱仪中。根据仪器显示的色谱图及油中气体组分与含量，就可以判断是否存在故障，并能大体上确定故障的部位，整个过程仅需要二十多分

钟。

变压器存在故障时，其内部绝缘油和固体绝缘材料将因受电、热等作用而产生各种气体。因而溶解在油中的特征气体的组成和浓度，就成为判断故障性质和程度的重要依据。变压器油脱气的方法有两种：（1）一种是用载气吹赶变压器油中的气体。（2）另一种是真空脱气法。气相色谱法检测变压器故障时，常采用真空脱气法。变压器故障产生的气体见表 11。

表 11 变压器故障产生的气体成分

永久气体	氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳
气态烃	甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯
其它	甲 醇

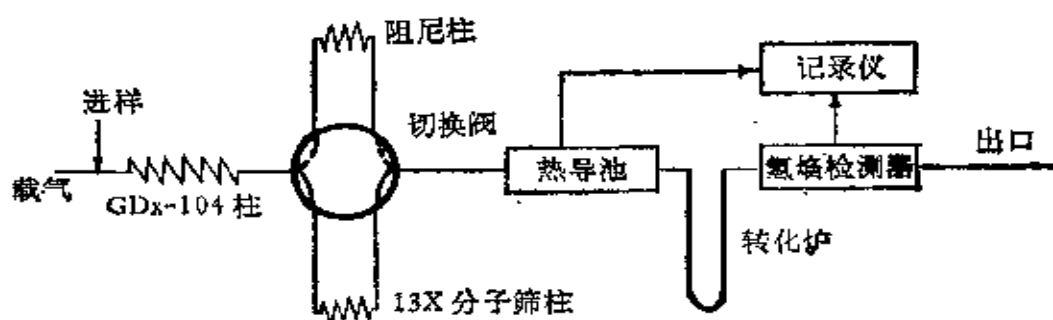
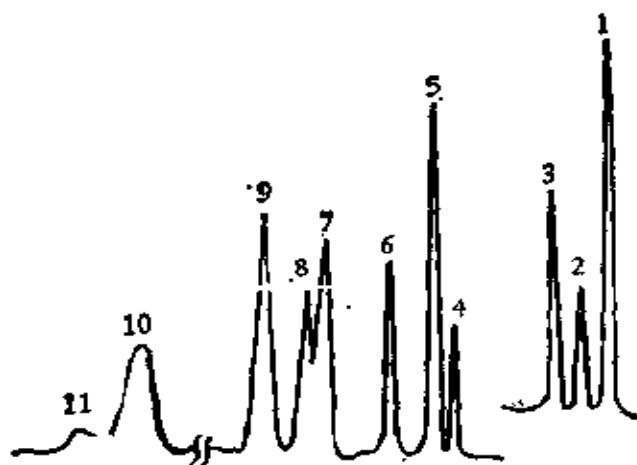


图 59 两次进样色谱流程图

图 59 是两次进样分析的流程图。柱 I 是 3 米 2% 碳酸丙烯酯涂于 GDX-104 上，柱 II 是 0.9 米 13x 分子筛。转化管内装 0.2 米镍催化剂，温度 380℃。载气氩 36 毫升/分，氢气 21 毫升/分，空气 400 毫升/分。第一次进样时切换阀在虚线

位置,可以分析除氢、氧、氮以外的组分。第二次进样时切换阀在实线位置,分析氢、氧、氮三个组份。两次进样分析获得的色谱见图 60。



1. H_2 , 4'25'' 2. O_2 , 5'21'' 3. N_2 , 6'24'' 4. CO , 1'42''
 5. CH_4 , 2'10'' 6. CO_2 , 3'26'' 7. C_2H_4 , 5'24'' 8. C_2H_2 , 5'43''
 9. C_2H_6 , 7'1'' 10. C_3H_8 , 28'23'' 11. C_3H_6 , 31'23''

图 60 两次进样分析的色谱图

两次进样分析的流程,完成一个油样分析存在使用样品多、影响定量结果准确性的因素也多的缺点。一次进样分析采用两根气固色谱柱串联,其流程见图 61。柱 I 为 3 米

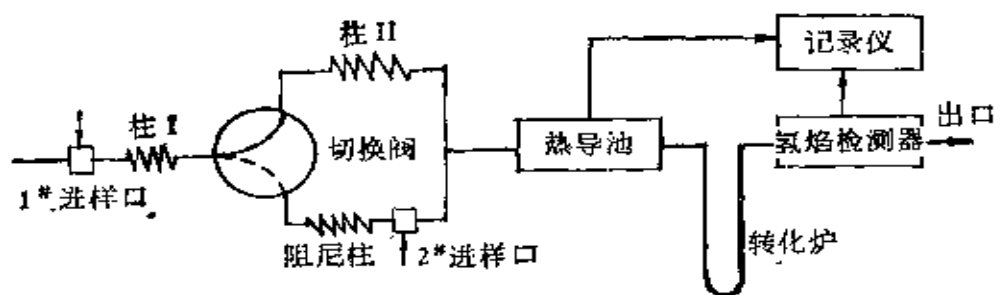
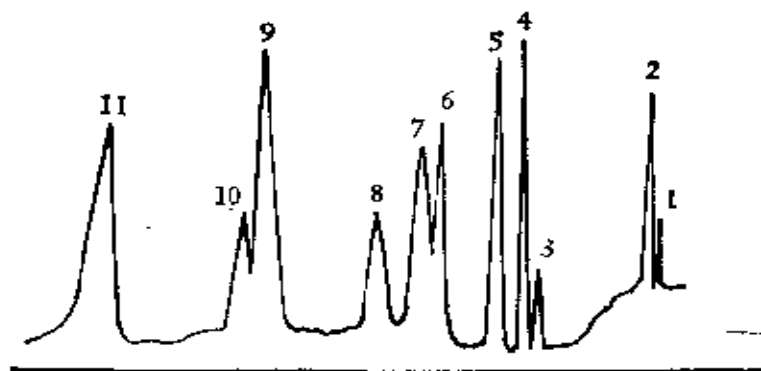


图 61 一次进样分析的色谱流程图

GDx-104, 柱温 44°C。柱 II 是 0.3 米 TDx-01 (碳分子筛), 柱温 160°C。转化管为 0.2 米镍催化剂, 温度 380°C。载气: 氮 22 毫升/分, 氢气 44 毫升/分, 空气 450 毫升/分。进样量为 1 毫升。进样时, 切换阀处于实线位置, 柱 I 和柱 II 串联使用。利用柱 II 将氢、氧、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙炔、乙烯、乙烷等组分分离。待乙烷峰出来后, 将切换阀切换到虚线位置, 此时柱 I 和柱 II 断开而与阻尼柱串联。丙烯等重组分从 GDx-104 柱分离出后, 不经 TDx-01 柱而直接进入检测器。氢和氧由热导池测量, 其余组分由氢火焰电离检测器检出。变压器油中气体混合物的色谱见图 62。



1. H_2 53'' 2. O_2 1' 3. CO 1'6'' 4. CH_4 1'29'' 5. CO_2 2'12'' 6. C_2H_2 3'46'' 7. C_2H_4 4'20'' 8. C_2H_6 6'16''
9. C_3H_8 12'46'' 10. C_3H_6 14'20'' 11. CH_3OH 19'50''

图 62 一次进样分析的色谱图

如需测定变压器油中溶解气体的总碳量, 可在 2# 进样口注入样品, 此时切换阀处于虚线位置, 样品不经任何分离直接进入转化炉, 氢火焰电离检测器 10 秒之内就可给出总碳量的

信号。

也可用其他的色谱柱，分离测定油中溶解的气体组分和浓度。例如采用 TDx-01 和 GDx-502 两根平行的柱子在室温条件下进行测定。在 1 米长 TDx-01 柱上分离氧、氮、一氧化碳，在 3 米长 GDx-502 柱上分离甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷、乙炔，热导池检测器用氢作载气。或者在加温条件下只采用 0.8 米 TDx-01 色谱柱，用氮作载气进行一次进样测定，6 分钟之内即可完成氢、氧、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙炔、乙烯、乙烷等组分的分离与测定。

用氢焰检测器必须同时使用三种气源：载气、燃气、助燃气。我国有的单位开展了用气敏半导体检测器色谱法，分析电力变压器油样的研究工作。气敏半导体色谱仪具有结构简

表 12 变压器油中溶解气体(体积%)

组分	油类	正常运用的变压器油	新 油
H ₂		0—0.05	—
O ₂		20—30	29.6
N ₂		30—78	未测
CO		0.002—0.02	0.006
CH ₄		0.001—0.005	0.001
CO ₂		0.8—1.5	1.19
C ₂ H ₂		痕	—
C ₂ H ₄		0.001—0.05	0.001
C ₂ H ₆		0.001—0.05	痕
C ₃ H ₆		0.001—0.05	0.001
C ₃ H ₈		0—0.001	痕
可燃气体总量		0.02—0.1	0.009

单、灵敏度高、只需要一种载气源(可用压缩空气)等优点,而这些对远离城市的单位是非常适合的。用 2 米涂 2.5% 邻苯二甲酸二丁酯的硅胶色谱柱,以空气作载气,7 分多钟可分离测定氢、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、乙炔、丙烯等组份。对氢可测至 1—10 ppm, C_1 — C_3 可测至 10—100 ppm。

正常运行变压器油中溶解气体的分布范围见表 12。从表 12 中可明显地看出正常运行的变压器油中可燃气含量较少,浓度在 0.02—0.1% 之间,而新油中的含量就更低了。从表 13 中可以看出,按可燃气总量作为大体上判断变压器运行状况的指标是可行的。表 13 中的数据是几百台变压器油样中溶解气体的可燃气总量的统计分布结果。

表 13

类 别	可燃气总量	占变压器总台数百分比
正常变压器	<0.1%	79.4%
轻度故障或 大面积低温过热	0.1—0.5%	12.4%
故障变压器	>0.5%	8.2%

对变压器进行检测的实践表明:当变压器内部存在潜伏性故障时,必然导致其内部绝缘油和固体绝缘材料受电、热等作用而产生各种气体。这些气体与故障形式及严重程度有关,可以根据气相色谱法分析变压器油中各种气体组分及含量找出潜伏性故障的性质和大致部位,以便及时得到检修,把事故消灭于萌芽状态。例如,某省普查中一台 220 千伏大型变压器用常规方法试验没有发现异常现象,现场认为问题不

大。但用气相色谱法对油中气体进行两次色谱分析发现可燃气总量由 0.074% 上升到 4.05%，增高了五十多倍，其中乙炔含量由 0.001% 升至 0.21%。两次色谱分析结果对比，发现故障发展极为明显并初步判断该变压器油中有电弧性高温热点，导致油热分解产生气体。经现场吊芯检查，在铁芯顶部由于螺丝松动，螺母脱落在铁芯上使铁轭与铁芯短路，造成铁芯多点接地引起局部火花放电，铁芯已有三处严重烧损。由于及时发现了潜伏性故障并进行了检修，从而避免了一次可能发生的事故。

综上所述，气相色谱法具有简单、快速、灵敏、准确和需油样少等优点，通过分析溶解在变压器油中的气体，预测、预报变压器的潜伏性故障是有效的。气相色谱法为在带电情况下及早发现变压器内部潜伏性故障，消除隐患，开辟了一条新的途径。

气相色谱法检测变压器潜伏性故障的成功，对于保证安全供电具有重要意义。目前，这种检测变压器故障的新方法，已在我国电力工业上得到推广使用。

气相色谱在医学上的应用

众所周知，气相色谱法可以把多组分混合物，在一次分析中同时给出定性、定量结果。气相色谱法由于它的分离能力高、分析速度快，加之多种灵敏、选择性检测器的出现，已使它在医学上得到比较广泛的应用。随着医药生产发展，药品的

种类和数量不断增多,生产上迫切需要建立快速、准确的分析方法。气相色谱法不仅能胜任生产控制分析、产品质量鉴定,而且在药物制剂和临床化验中也得到应用。

气相色谱法可以测定分析青霉素、红霉素、卡那霉素、维生素、复方感冒药、阿司匹林、及磺胺等众多药物。用氢火焰电离检测器在涂 3% PPF 固定液的色谱柱上分离测定红霉素如图 63 所示。

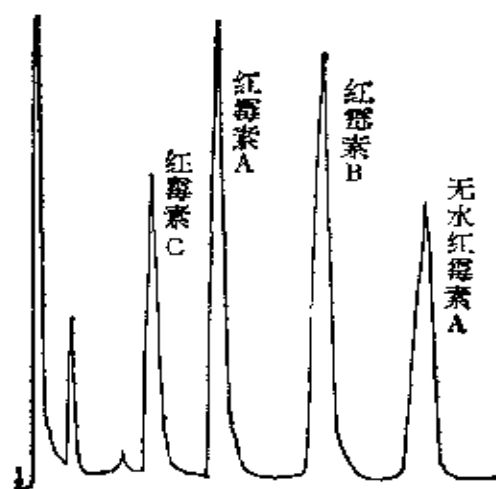


图 63 红霉素混合物色谱图

计划生育是一项重要工作。近年来我国计划生育工作已经取得了很大成绩,例如复方甲地孕酮片(口服避孕片 2 号)、复方炔诺酮片(口服避孕片 1 号)就是我国近年自己生产的避孕药。经过临床试验已证明是使用方便、效果可靠、深受群众欢迎的口服避孕药。生产中必须严格控制炔雌醇的含量,否则会引起服用者程度不同的副作用。采用 2 米涂 2.5% OV-1 固定液的 Celite-545 色谱柱,用氢焰电离检测器大约

4 分钟就可分离测定出微量炔雌醇。由图 64 可见，气相色谱

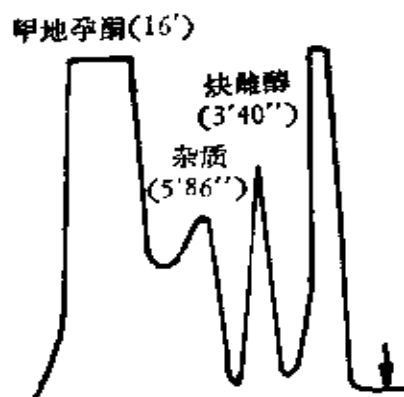


图 64 复方甲地孕酮片色谱图

法能够满足快速、准确测定药片中炔雌醇含量的要求，结果是令人满意的。

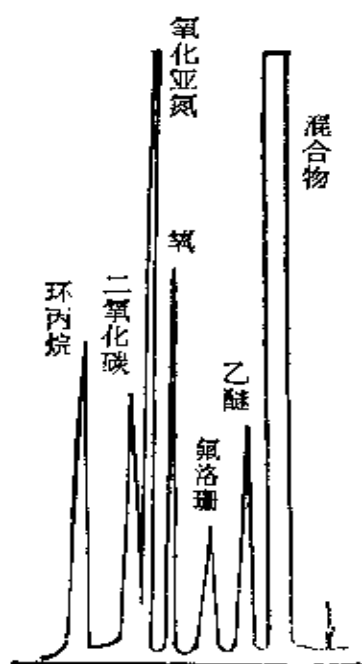


图 65 呼吸麻醉剂混合物色谱图

临床化验是医学上重要诊断手段之一。它一方面要求快速准确以便及时无误诊断病患；另一方面要求试样(如血液)尽量少，以减轻病人痛苦，气相色谱法很适用于临床化验。在人体组织、血液、尿中痕量毒物的分析中，采用电子俘获检测器可以测出组织中 ppb 级农药或血中痕量金属铬。氢火焰电离检测器可测定急性酒精中毒患者血液中低级醇、乙醛和丙酮。手术过程中对病人麻醉及呼吸的研究是很有价值的。气相色谱分析呼吸麻醉剂混合

物如图 65 所示,每个样品分析时间不超过 5 分钟。

肺功能测定是疾病防治的重要研究项目。过去由于测定肺功能需要的仪器较多、操作复杂,长期以来使得肺功能测定只能局限于实验室范围。我国有关单位试制成功了肺功能测定专用气相色谱仪,该仪器具有结构简单、操作方便和易于携带等特点。利用 13x 分子筛和涂有真空活塞脂的硅胶色谱柱,在热导池上就可以测定呼吸气中氧、氮、一氧化碳和二氧化碳含量。实践证明:该仪器有力地配合了医务工作者深入农村和基层,开展慢性气管炎、肺气肿和肺心病的防治工作。

当前,气相色谱法已用于医院里的常规化验。利用涂 1.8% SE-30 固定液的色谱柱,用氢火焰电离检测器测定妇女尿中甾体化合物孕二醇,可以鉴别出怀孕与否。每小时可测定 40 个样品,这与一般常用的青蛙实验相比,既快速又准确。此外,色谱法还成功地应用于生物化学、生物医学研究。大家知道,研究蛋白质性质、结构和组成对阐明生命起源有重大作用。蛋白质是由氨基酸组成的,蛋白质经水解或酶解产生的最终产物是多种氨基酸混合物。以往要分析该混合物是相当困难的,六十年代起气相色谱法分析蛋白质氨基酸取得了很大成绩。只要将样品中氨基和羧基转化为挥发性衍生物,就能成功地用于各种蛋白质氨基酸的分离及测定。国外曾用此法分析月球岩石样品中的氨基酸。我国有的单位分析了某些地球化学样品中的十几种氨基酸,为了解生命在地球上的起源提供了宝贵的资料。

气相色谱在国防上的应用

(一) 气相色谱在军事方面的应用

近代的海军武器中，潜艇占有突出地位。在第二次世界大战中，各参战国被潜艇击伤击沉的各类舰船达几千艘。潜艇在军事上除用于军事侦察、攻击水面舰艇及攻潜战外，更重要的是还可作为隐蔽的、机动性强的战略核导弹发射基地，因此它比地面导弹发射场具有更重要的军事意义。目前，军事强国都在发展以核潜艇为主的水下舰队。他们利用核潜艇发射的战略、战术导弹加强自己的军事实力。反潜战和潜艇战已成为海军作战中非常重要的问题。

三十多年前，世界上所有的潜艇潜入水中后，都用柴油机充电的蓄电池作为动力。每天或数天之内总要浮出水面，以解决燃料燃烧所需的空气，同时更新供人呼吸的空气。在当时，艇内空气环境的质量不太突出。后来，潜艇改用核动力。由于核反应堆不需要氧气核潜艇也就不必频繁浮出海面。因此，潜艇被敌方发觉的可能性也就大大减小了。核潜艇使长期水下航行有了希望。然而，只有确保了艇员生活的安全问题，长期水下航行才能真正实现。通常影响人员生活安全的问题包括：食物贮存、放射性污染、大气成分与污染、环境中的微生物与温度等。这里只介绍有关核潜艇大气的化学问题。

潜艇潜入水中，实际上就是一个密闭的环境系统。百余
人操纵艇内各类设备，长期在水下续航，艇内大气环境会越来
越浑浊。但是大气的成分既不应使艇员感到烦闷不适，又不
应使艇员健康受到影响。可见，大气环境质量是直接影响到
战斗力的重要因素。核潜艇易于积累潜在的有毒或腐蚀性污
染物。这些污染物由各种各样的来源产生，包括人员排泄物、
香烟烟雾、制冷剂泄漏、油漆挥发物、食物烹调、柴油机燃料
等。据资料报道，将猴子、老鼠密闭在吡啶、硫化氢、甲硫醇、
3-甲基吡啶的工业极限值下，发现不到九十天 80% 以上的动
物死亡。动物实验清楚地说明了大气污染物的影响。为了不
损害人员的健康和保证战斗力，检测和控制核潜艇大气中的
痕量污染物就成为一个十分重要的问题。

潜艇上的污染源能产生非常多的大气污染物。仅仅两个
主要来源(吸烟和涂料溶剂)就可产生几百种污染物。由于大
部分污染物是烃类或取代烃，分析用的仪器称为总烃分析器
是可以的。实际上总烃分析器就是用备有氢火焰电离检测器
的气相色谱仪。现在气相色谱仪作为检测总烃和单个烃的分
析仪器，已装备在核潜艇上。空气质量监测中，常常以甲烷和
总烃值作为一种衡量空气质量的标准。通常应用气相色谱法
测定空气中总烃的方法，是通过阀门将色谱柱短路，使整个样
品不经任何分离，就直接进入氢火焰电离检测器。这样就可
得到一个代表空气样品中总烃的色谱峰。如需测定甲烷，只
要转动阀门，使另一个样品通过分离柱，就可测出空气中甲烷
的含量。图 66 是取自潜艇大气的一个典型色谱图，它是在反

冲方式下得到的。所谓反冲方式是指得到甲烷和氟里昂峰后，立即切换一个称为反冲阀的阀门。让载气在尽可能短的时间内，反向流过色谱柱，而把其它所有烃类迅速冲洗出来并进入检测器。利用这种方式得到的反吹峰是扣除了甲烷之外的总烃。这是一个更为适用的方法，因为用一个样品就可直接测定出空气中甲烷和除甲烷外的总烃含量。图 66 采用的

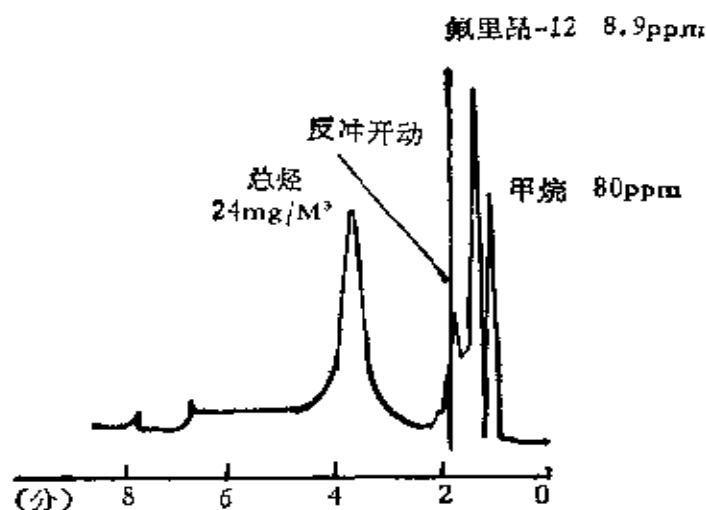


图 66 潜艇空气样品的反冲色谱图

色谱柱是 2.5 米 10% 硅酮油 (DC-200) 固定液涂在 ChromosorbG 上，柱温 55℃。注入样品等甲烷和氟里昂-12 流出后，大约 2 分钟时切换反冲阀，在大约 4 分钟时间记录下了“总烃”峰。国外海军规定总烃的允许浓度为 40 毫克/米³。为了检测单个污染物，应当另外单独注入一个样品，按习惯用的色谱方法，即样品经色谱柱分离后进入检测器检测。据报道，在密闭的潜艇大气中已能分离鉴定出四百多种烃类有机物。

痕量卤代烃往往是核潜艇大气污染物成分之一。含氯氟

烃常在潜艇上用作制冷剂、气溶胶推进剂、灭火剂、脱脂剂与清洁剂。卤代有机物之所以在密闭大气环境中具有一定的研究价值,是因为它可能引起腐蚀,使有机物变质,而且对人员有较大毒性。取来的气体样品通过定量管引入色谱仪中。色谱柱内填充多孔聚合物固定相 Porapak,先于 50℃ 恒温几分钟,然后分段程序升温至 220℃。采用专门用于卤代烃的库仑检测器,可测定气体样品中浓度为 10—20 ppb 的氯代烃。

测定潜艇中污染物的浓度,能够检验消除系统的效率和控制污染物的来源。现在的核潜艇都带上几台高效静电除尘器清除灰尘、悬浮物、有机蒸汽和臭味,来保证大气更宜于居住生活。显而易见,只有对核潜艇大气中污染物不断监测和控制,改善和保证大气环境质量才能使核潜艇具有更大的续航力和战斗力。

(二) 气相色谱在军工生产上的应用

火药是我国古老的四大发明之一。今天,除了在军事方面的用途外,火药、炸药还广泛用于开山造田、筑路、修水渠、建设水库、建设海港、人工制造宝石等许多方面。随着火药、炸药生产的发展,对分析测试工作提出了新的、更高的要求。对加快火药、炸药分析,人们花费了不少时间和精力研究新的方法。比色法、分光光度法、极谱法都需预先分离干扰物质才能定量测定,薄层色谱法既费时又存在着重复性较差的缺点,而共同之处仍是分析速度慢,其中分离则是关键问题。气相

色谱技术的出现,为火药、炸药成分快速分析开辟了一个新的途径。六十年代末,气相色谱法已成为火药、炸药工业的例行常规分析方法。

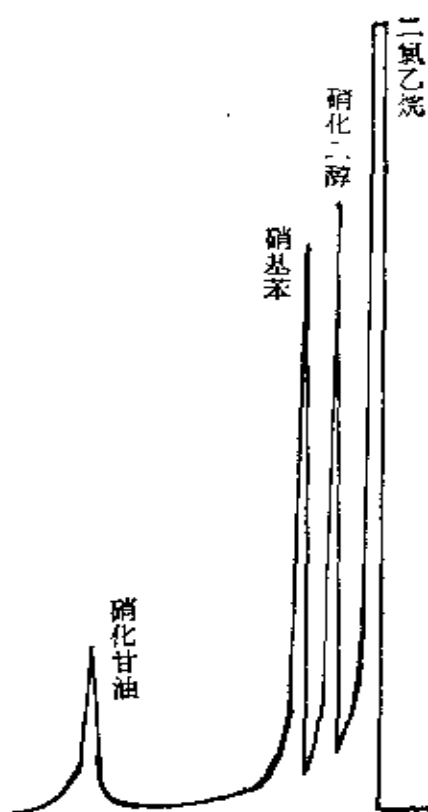


图 67 硝化甘油和硝化乙醇
二醇的分离

火药、炸药的特点是受热后要分解,象硝化甘油从 135°C 起开始分解,由于吸收分解产物硝化甘油变红, 145°C 时分解加速,其气体放出之快尤如沸腾。 165°C 激烈沸腾,在 260°C 强烈爆炸。气相色谱法分析硝化甘油时,为了避免样品产生强烈的热分解而影响分离和测定,一般样品测定温度应保持在 135°C 以下。从图 67 中可以看出,当柱温保持在硝化甘油分解温度以下(130°C)是可以用气相色谱法分离测定的。也有人在 150°C 成功地分离了含六种硝酸酯的混合物,

见图 68。照理说硝化甘油在此温度分解加速,为什么还可以很好地进行分离呢? 原来采取了两项措施: (1) 减小色谱柱长度, (2) 选择高的载气流速。这样做,即使柱温高了一些,但由于硝酸酯随载气能较快地通过色谱柱,减少了其分解的程度,所以仍能进行测定。目前,气相色谱法测定硝化甘油的精

度可满足千分之三的要求。火药中增塑剂、安定剂以及钝感剂也都可以用气相色谱法进行测定,与化学法相比既简单、省时、准确度又好。

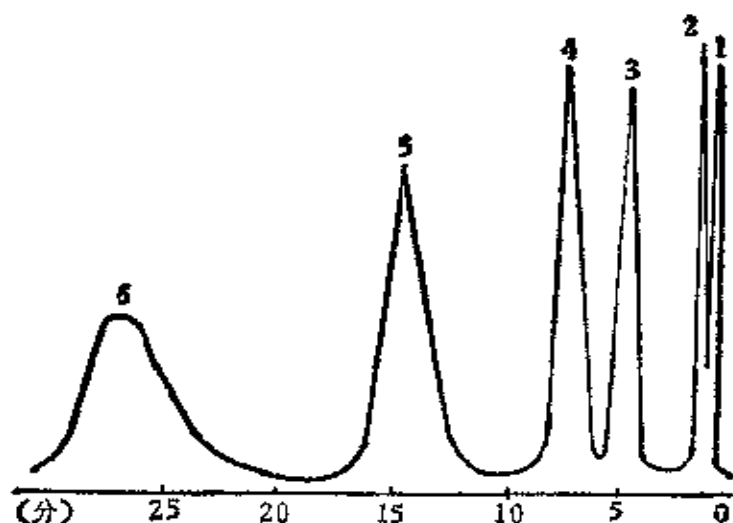
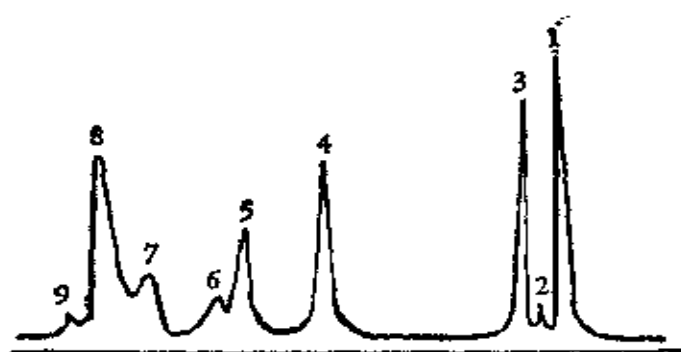


图 68 多元醇硝酸酯分离色谱图

炸药中各种硝化产物和各种异构体的分析,是比较困难的事情。虽然纸色谱法和薄层色谱法能使各种硝基甲苯分离,毕竟太麻烦了。用气相色谱法则使甲苯硝化产物的分析大为方便。采用极性硅橡胶 XE-30 作固定液,可以使一硝基甲苯的三种异构体以及二硝基甲苯的五种异构体分离。图 69 则是用 10% 阿匹松-L (高真空活塞脂) 作固定液,在柱温 210℃,分离测定一硝基甲苯和二硝基甲苯。

TNT 炸药的纯度是值得人们重视的问题,因为杂质不仅影响产品的性能而且直接影响熔铸和压铸加工 TNT 的机械性质。TNT 的纯度也能用气相色谱法快速测定。TNT 炸



1. 2-MNT 2. 3-MNT 3. 4-MNT 4. 2, 6-DNT 5.
2,3-DNT 6. 2, 5-DNT 7. 2,4-DNT 8. 3,4-DNT
9. 3,5-DNT

图 69 甲基硝化物的色谱分离图

药的几种异构体可用 10% DC-LSX-30295 或者 10% UC-W-98 作固定液，采用程序升温技术进行分离。利用这一方法分析三硝基甲苯的粗制品和精制品中的杂质含量见表 14。

表 14 工业 TNT 中杂质含量

组分 样品	2,5- DNT	2,4- DNT	3,5- DNT	2,3,5- TNT	2,4,5- TNT	2,3,4- TNT
粗 TNT	0.02	0.40	0.02	<0.02	1.85	0.95
精 TNT	0.02	0.33	—	—	0.35	0.35

火炸药热分解和燃烧、爆炸后气体成分的分析，在理论和实践上都有重要的意义。比如硝化度不同，燃烧后产生气体组分按一定规律变化。我们通过测定燃烧后气体组分，就可推算出硝化棉的硝化度。另外根据产生的气体含量还可以测定火炸药的化学安定度。过去气体的成分分析多采用奥氏气体分析仪分析，虽测定比较准确，但操作麻烦、费时间，而且不

适用于含活性气体种类多的混合气体。

不同的炸药产生的气体成分，并不完全相同。常用的火炸药热分解、燃烧或爆炸后产生的气体有氢、氧、氮、氧化亚氮、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、硫化氢、氯化氢、二氧化硫、氰氢酸、氨、氯气等成份。各气体成分之间化学性质相差较大，在一根色谱柱上完全分离是有困难的。现普遍采用多柱串联进行分离，多检测器进行检测的方法。弗雷泽曾用三根色谱柱串联起来测定火药的安定度。第一根柱是在硅藻土上涂聚丙二醇固定液，低温分离样品中残余溶剂和水，第二根柱用硅胶分离空气、一氧化氮、一氧化碳、氧化亚氮、二氧化碳，第三根柱用 5 A 分子筛把氧和氮分离开。特罗韦尔也采用三根柱和双检测器串联的方法分离类似的气体混合物。他用的第一根柱是硅烷化玻璃微珠上涂聚乙二醇-1500 固定液，在低温下分离二氧化氮。第二根柱是在载体

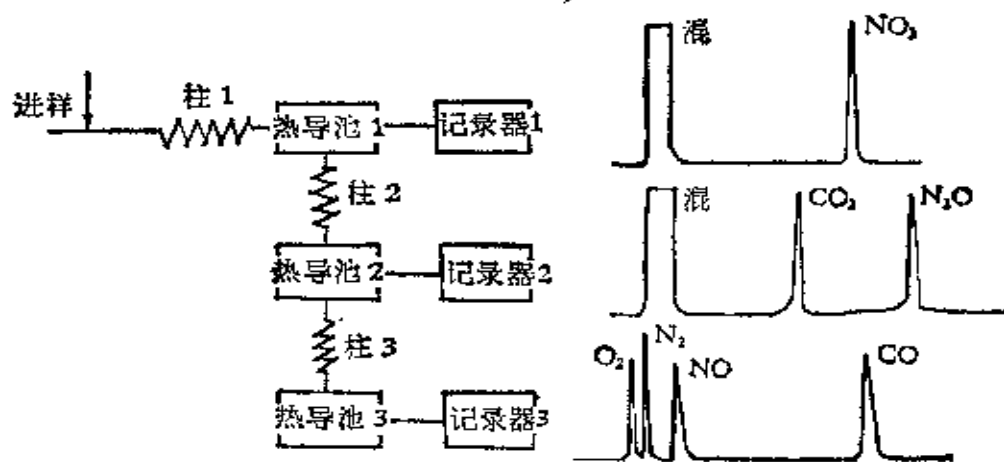


图 70 三柱三检测器系统的示意图

上涂 40% 二甲基亚砷分离氧化亚氮和二氧化碳。第三根色谱柱装 13 X 分子筛,用于分离氧、氮、一氧化氮和一氧化碳。图 70 是采用三根色谱柱与三个检测器串联分析上述气体混合物的示意图。第一根柱装硅烷化玻璃微球,第二根柱是活性炭,第三根柱装 5 A 分子筛,一次进样可在 7 分钟内完成氧、氮、一氧化氮、一氧化碳、氧化亚氮、二氧化碳和二氧化氮的混合气体测定。

综上所述,气相色谱法作为一种先进的分析方法已开始应用到火炸药的分析检验中。随着新型载体材料及检测器的出现,气相色谱技术一定能够为火炸药工业现代化生产作出新的贡献。

气相色谱在环境保护分析中的应用

每一个人都生活在自然环境之中,因此环境污染与环境保护是大家都关心的一个重大问题。自然环境由大气、水、土壤、生物所组成。人类在同自然界的斗争中,不断地认识和改造自然,使自然环境不断地得到改善。随着工业生产的发展,工业生产过程中排放出的废气、废水、废渣也会大量增多。如果不采取净化处理,久而久之势必造成对空气、水体、土壤的污染。“三废”中含有大量有毒物质通过空气、水与土壤而扩散,致使环境遭受污染和破坏,给人类和其它生物带来危害。环境分析是环境保护工作的眼睛。通过对环境中水质、土壤、大气的精确分析测试,可以及时发现污染,了解污染程

度，并为解决治理污染提供必要的可靠依据。

随着科学技术的不断向前发展，各种先进分析仪器不断出现。环境监测分析方法也从间断测定改为连续测定，手工操作日渐趋向于自动化仪器分析。“三废”对自然环境的污染情况十分复杂，污染物的种类繁多而浓度又低，甚至各污染物之间还存在相互干扰。因此无论那一种先进的分析技术也不可能单独胜任全部环境污染分析测试任务，而往往要求各种方法和仪器相互配合，发挥各自的特长，共同完成环境监测分析任务。气相色谱法在解决环境污染分析方面如同光谱法、极谱法、原子吸收分光光度法、分光光度法、中子活化法一样，是一种重要的方法。

（一）大气中污染物的分析

工业废气是大气污染的主要污染源。在某些国家，随着工业的发展，各工业部门排放出的有害物日益增多。排放量较大的有火力发电、钢铁、冶金、石油、化工等企业及汽车废气，据统计每年约有六、七亿吨毒气排入大气层。这样多的毒气进入自然环境，确已达到十分惊人的地步。难怪有些国家出现了各种“公害病”，直接危害到人民的健康。据不完全统计，单是英国伦敦的十几起烟雾事件，就夺去近万人的生命。弥漫在美国洛杉矶上空的汽车废气形成的光化学烟雾，一次就使四百余人中毒死亡。还有以日本四日市定名的“四日气喘病”就是由于大气中二氧化硫浓度高，引起的支气管哮喘及

肺气肿等呼吸系统疾病。

大气中主要污染物包括有碳的氧化物 (CO 、 CO_2)、硫化物 (H_2S 、 SO_2 、 SO_3)、氮的氧化物 (N_2O 、 NO 、 NO_2)、挥发性脂肪烃类(烷烃、烯烃、炔烃)、醛类、芳烃以及多环芳烃等。此外,还有各种金属烟尘诸如砷、铬、镍、汞、铅、铍等是对人类危害较大的致癌物质。

虽然每年排放出的各种工业有害物数以亿吨计,但随环流大气扩散后污染物浓度还是很低的,一般在 ppm—ppb 水平。近年来已发展了多种高选择性、高灵敏度色谱检测器用于大气污染物的测定,见表 15。最能说明高选择性的例子是

表 15

色谱检测器	最小检出量或检出浓度
微库仑检测器	含卤素、硫、氮化合物 10^{-9} 克
氢火焰电离检测器	烃类化合物 <1 ppm
火焰光度检测器	含磷化合物 10^{-12} 克 硫醇 2×10^{-10} 克 四乙基铅 1 ppb 二氧化硫 1 ppb
碱火焰电离检测器	含硫、磷化合物 10^{-11} — 10^{-12} 克
电子俘获检测器	滴滴涕、六六六 0.02—0.07 ppm 有机汞 10^{-12} 克 转化法测铍、铬 10^{-12} — 10^{-14} 克
氮磷检测器	马拉硫磷 48 ppb 呋灵威 0.3 ppm

在碱火焰电离检测器上,含磷化合物与碳氢化合物的响应值

相差一万五千倍。

污染物的浓度达到检测器的灵敏度时，可以直接对样品进行测定。由于污染物的浓度通常很低，直接引入样品测定是有困难的，往往需要先将样品进行浓缩而后测定。浓缩样品有两种方法：(1) 液体吸收法是使样品以一定的流速通过装有吸收液的气体吸收器，达到浓缩被测物质的目的。(2) 固体吸附法是使样品以一定的流速，在低温通过装有吸附剂的取样管，使被测物质达到浓缩的目的。

大气中致癌物 3、4-苯并芘的测定，就采用液体吸收法浓缩取样，然后用有机溶剂萃取进一步浓缩，最后将萃取液注入色谱仪。用 5 米长涂有 1% SE-52 固定液的 Chromosorb G 色谱柱，用氢火焰电离检测器测定。大气中痕量有机磷农药用硅胶吸附剂浓缩取样后，加热脱附引入到涂 15% 硅油固定液的 6201 色谱柱中进行分离，用碱火焰电离检测器可测出 ppb 级浓度。大气中硫化氢和二氧化硫的测定是环境监测的一个重要项目，涂硅油或聚苯醚等固定液的色谱柱虽能进行分离，但峰形不同程度拖尾并不十分令人满意。用二(2-乙基己基)磷酸作固定液时色谱峰对称不拖尾、保留时间短、有利于微量快速分析。2 米涂 20.5% 二(2-乙基己基)磷酸固定液的上试 101 色谱柱分离硫化氢、二氧化硫、二硫化碳的结果示于图 71。用火焰光度检测器，进样 1 毫升可测定 0.5 ppm 硫化氢和 0.2 ppm 二氧化硫，每次测定仅需 2 分多钟。对于 100—1000 ppm 浓度范围的硫化氢和二氧化硫，可采用热导池检测器检测。为排除空气峰的干扰，可在 2 米 40% 二(2-乙基

己基)磷酸/上试 101 酸洗硅烷化色谱柱前串联一根 1 米长 GD₁-105 柱,分离结果如图 72。

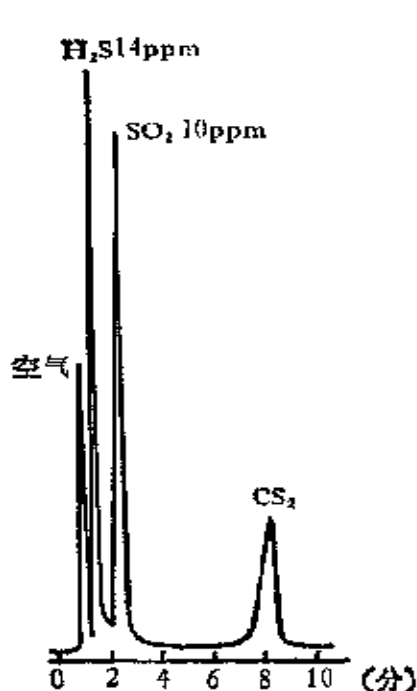


图 71 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 的色谱图

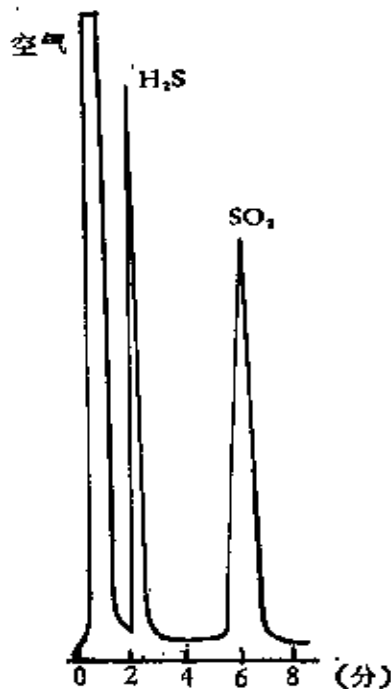


图 72 高浓度 H_2S 和 SO_2 色谱图

大气中较高浓度的一氧化碳、二氧化碳、甲烷等可用热导池检测器检测,但热导池检测器不能提供足够的灵敏度来测定环境中低于 10 ppm 浓度的甲烷和一氧化碳。氢火焰电离检测器对于这种浓度的有机碳氢化合物无疑具有足够灵敏度,可是对一氧化碳却不然。只有氦电离检测器可提供测定 ppm 级无机气体的灵敏度,但由于缺少成型的商品仪器,其使用不甚普遍。目前广泛采用镍催化剂在氢气氛中将一氧化碳还原成甲烷,所生成的甲烷则很容易用氢火焰电离检测器检

测。采用转化法测一氧化碳，使用碳分子筛将一氧化碳从存在于大气中的微量甲烷中分离出来，则环境水平的甲烷和一氧化碳均可测定。按空气质量标准，没有必要去测定除甲烷以外的单个烃，所以甲烷以外的烃可以作为一类来报告。气相色谱法测定总烃是将色谱柱短路，使整个样品不经任何分离就直接进入氢火焰电离检测器，这样就能得到一个代表空气样品中总烃的色谱峰。用两个样品分别测定出总烃及甲烷的含量，根据总烃值和甲烷值用差减法就能计算出非甲烷含量。目前，多用便携式气相色谱仪或装在大气污染监测车上的气相色谱仪监测都市空气。我国已于1975年试制成功了第一辆大气污染监测车，用于首都环境监测。

（二）水中污染物的分析

水是一种十分宝贵的自然资源，是人类生活、动植物生长和工农业生产不可缺少的物质。水质污染是指排入水体的污染物质超过了水的自净能力，使水的组成及其性质发生变化，从而使动、植物的生长条件恶化，人类生活和健康受到不良影响的现象。人为造成的污染主要是指向江、河、湖、海等水体中排放大量未经处理的工业废水、生活污水和各种废弃物，引起水质恶化。目前，很多国家河流、湖泊污染情况也是很严重的。如美国五大湖之一的伊利湖，由于受酚等化合物的污染，不仅鱼类绝迹，并且成为威胁人们生活的“毒湖”。日本的“水俣事件”就是由于当地工厂排放出含汞废水，使得汞在鱼体内

富集，引起食用者中毒的事件。据调查，日本水俣湾的鱼类、贝类中含汞量高达 9—24 ppm。

水中的污染有机物中以酚类、苯类、石油、农药等较为常见，无机物中主要有废酸、废碱以及毒性较大的汞和其它重金属如铅、铬、铍、铊、镍等。水中污染物种类繁多，特别是有机化合物种类较多。用化学分析方法不易测定。气相色谱法在分离测定有机物方面比其它分析方法优越，因而近年来在水质污染分析中得到广泛使用。

化学农药是保护农作物免受病、虫、草害的药剂，它对农业增产起到了巨大的作用。目前，世界上化学农药年产量已达 170—200 万吨，品种已增加到一千种以上，常用的也有三百余种。化学农药在自然界中稳定性较高，随着长期大量使用，它以各种方式扩散到环境中去，极易通过食物链在生物体中富集，并引起危害。据报道，在无人烟的南极企鹅体内和北极的冰块中都能检测出滴滴涕。由此可以看出，农药对全球自然环境的影响。

有机农药中普遍使用的有对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、滴滴涕、六六六、艾氏剂、狄氏剂等。水中农药残留量的测定，一般要经过萃取浓缩。苯、氯仿、丙酮、己烷、乙酸乙酯等是常用的萃取剂。水样先经萃取后，再浓缩萃取液，方能进行色谱分析。农药分析常用的固定液有 DC-200、QF-1、OV-17、SE-30、阿匹松-L、PEG-20M 等几种，固定液含量一般在 1—10% 之间。载体国内常用上试 101、上试 102，国外常用 Chromosorb W、Gas Chrom Q、Celite-545

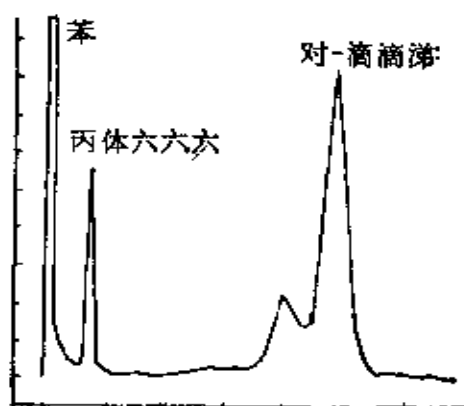


图 73 滴滴涕和六六六的色谱分离图

等。图 73 是用 1 升水样经苯多次萃取，蒸发至干，残留物再溶于苯后进行测定的。色谱柱是用 5% 硅油 DC-200 和 5% 硅油 QF-1 混合固定液涂在 Chromosorb W 载体上。检测器用 ^3H 源电子俘获检测器。此法可检出水中滴滴涕的浓度为 0.1—0.05 微克/升，可检出六六六的浓度为 0.002 微克/升。电子俘获检测器对含卤素化合物具有特殊的选择性，因此这类检测器常用于有机氯农药的测定。近年来电子俘获检测器不断得到改进与提高。随着新型放射源 ^{63}Ni 、 ^{147}Pm 的出现，使检测器的使用温度由 200℃ 提高到了 350℃ 以上，同时延长了放射源的使用寿命。目前，电子俘获检测器已成为监视水体中有机氯农药污染的锐利眼睛。

有机磷农药的色谱分析和上述有机氯农药的方法相似，区别在于检测器的选用。有机磷农药的测定可以采用微库仑检测器、碱火焰电离检测器和火焰光度检测器。其中，尤以火焰光度检测器的灵敏度为最高，对磷可检测 ppb 级水平，对硫

为 ppm 级水平。水样经预先处理后,将 10% DC-200 和 10% QF-1 混合固定液涂于上试 101 硅烷化白色载体上作为色谱柱,选用磷型滤光片的火焰光度检测器,可以测定出水中微量乐果、敌敌畏、马拉硫磷等农药,见图 74。若选用 5% SE-30 固定液涂于 Chromosorb W 的色谱柱,可以同时测定污水中极微量的敌敌畏、敌百虫、甲拌磷、乐果、内吸磷、甲基对硫磷、对硫磷和马拉硫磷等多种有机磷农药。

水中氯代苯类和硝基苯类化合物来源于制药、炸药等化工废水中。采用电子俘获检测器比用氢火焰电离检测器的检测灵敏度高得多,例如水中微量 TNT 用苯萃取后,电子俘获检测器最低检出浓度为 0.1 ppb。丙烯醛、乙醛等醛类的测定采用聚乙二醇-600 或 β 、 β' -氧二丙腈为固定液,用氢火焰电离检测器检测。直接注入 50 微升水样,水峰不干扰测定,最低浓度可测 0.1—0.5 ppm 丙烯醛。

自从日本出现水俣病后,河水、海水、鱼贝类和淤泥中有机汞的污染已引起了世界各国的重视。气相色谱法用于测定鱼体、淤泥和水中的甲基汞,获得了满意的结果。分离甲基汞常用的固定液有苯基二乙醇胺、丁二酸酯、环己烷二甲醇丁二酸酯、丁基(1,4)二醇丁二酸酯、聚乙二醇-20 M、二乙二醇丁二酸酯等。最适宜的检测器是电子俘获检测器。测定甲基汞时,用 6 英尺长含 5% 丁基(1,4)二醇丁二酸酯色谱柱,电子俘获检测器测定的灵敏度是取水样 500 毫升时为 20 毫微克/升。国内采用 2 米涂 7—10% 聚乙二醇-20 M 色谱柱,对 10 克重样品进行处理后进样 10 微升,用电子俘获检测器至少可

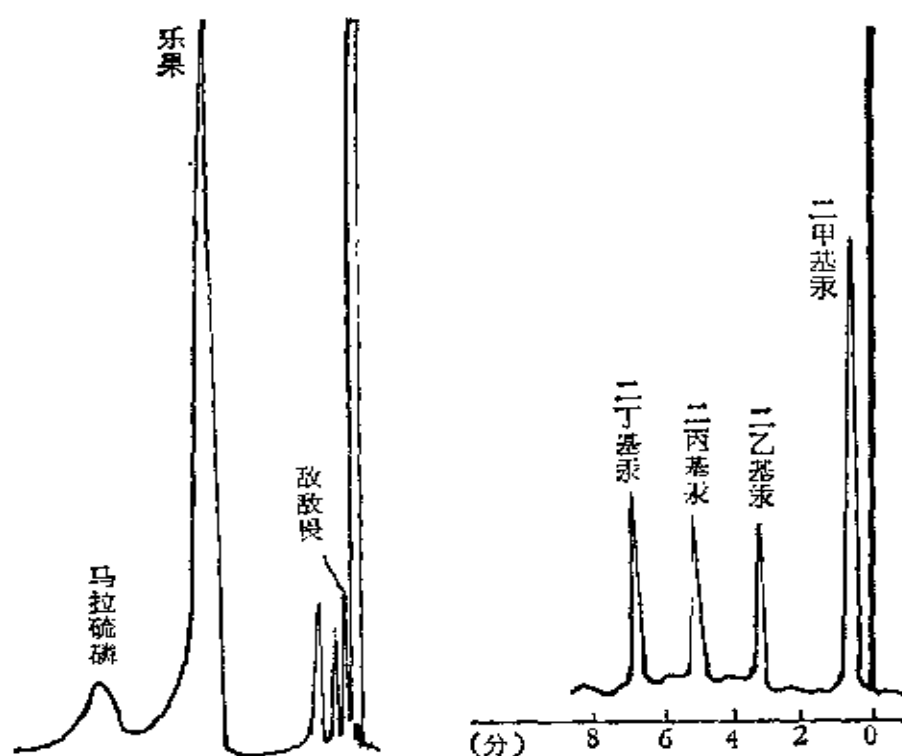


图 74 污水中有机磷农药色谱图

1. 二甲基汞 2. 二乙基汞
3. 二丙基汞 4. 二丁基汞

图 75 四种混和二烷基汞的分离

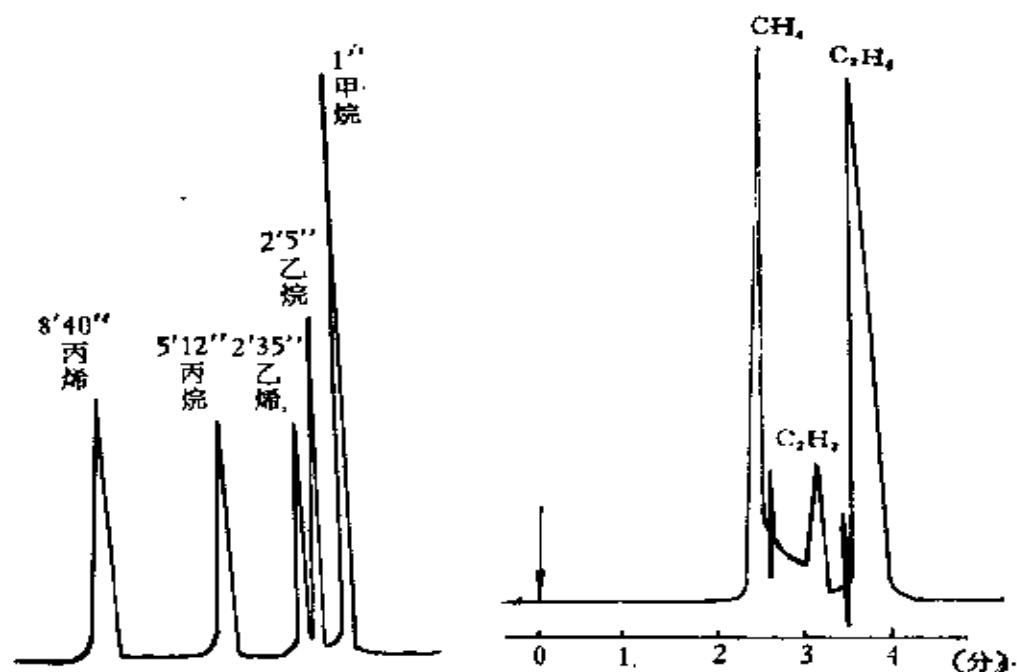
测定至 5 ppb 甲基氯化汞浓度。近年国外提出了用气相色谱分离测定水中二烷基汞的新方法，直接分析毫微克量级的二烷基汞化合物，而无需将烷基汞转换为电子俘获检测器最灵敏的卤代烷基汞。图 75 的色谱条件是 6 英尺长装填涂 5% DC-200 和 3% Q·F-1 固定液的色谱柱，在 70℃ 保持 2 分钟，先从二乙基汞中分离出二甲基汞，随后以 20℃/分的速率程序升温到 180℃，就可逐步分离出其同系物二丙基汞和二丁基汞。

气相色谱在石油化工上的应用

炼厂气是各种石油炼制过程中副产气体的总称。随加工过程不同,炼厂气组成也不同。对以炼厂气作为原料的工厂来说,炼厂气组成与含量是一个重要的分析项目。炼厂气中 C_2 以下的组分可用热导池检测器测定。炼厂气的分析可在二根色谱柱上完成,柱 I 涂 30% 邻苯二甲酸二丁酯分离 C_2 — C_4 组分,柱 II 用碳分子筛分离氢、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烷、乙烯。

乙烯和丙烯是近代有机化工重要的原料之一。随着石油化学工业的发展,它也得到了迅速的发展。特别是乙烯,它是石油化工的代表性产品,近年来它的产量迅速上升。丙烯和丁烯是与乙烯同时在裂解过程中得到的产品,它们的产量随裂解原料、裂解方法、裂解温度而有所不同。乙烯或丙烯生产过程中经过工业分离与精制,即能得到纯乙烯或丙烯。用作聚烯烃的纯品质量要求较高,如纯乙烯纯度 99.9%,纯丙烯纯度在 99.5% 以上。控制分析是化工生产中不可缺少的一个组成部分,离开了准确而及时的控制分析,就会给生产带来不可估量的损失。

纯乙烯或丙烯中微量一氧化碳、二氧化碳采用转化法分析。一氧化碳、二氧化碳首先经过活性炭柱分离,然后通过加氢转化管,使其于 380°C 在镍催化剂存在下分别还原为甲烷,并用氢焰电离检测器检测,该法可测定 1 ppm 的一氧化碳、二



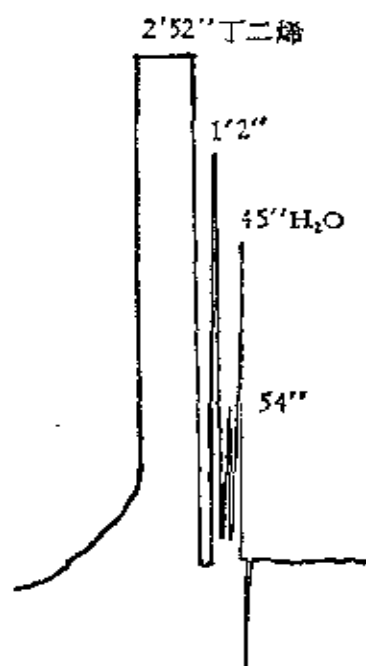
1. 甲烷 1' 2. 乙烷 2'5'' 3. 乙烯 2'35'
4. 丙烷 5'12'' 5. 丙烯 8'40''

图 77 乙烯中痕量乙炔色谱图

图 76 纯乙烯中烃类杂质色谱图

氧化碳。其它非烃类杂质如氢、氧、氮用活性炭与分子筛串联柱分离，通过热导池检测器测定。烃类杂质以涂有 β 、 β' -氧二丙腈的活性氧化铝为固定相的色谱柱分离(见图 76)，用氢火焰电离检测器检测。乙烯中微量乙炔的存在，会影响到聚合物的质量。因此，有必要建立一个快速、准确的测定乙烯中微量乙炔的分析方法。以往工厂多采用比色法测定，取样量大又费时，不能满足现代生产控制分析的要求。采用涂十六烷固定液的色谱柱分离样品，使微量乙炔能在大量乙烯峰的前面流出(见图 77)，这样既可避免乙炔峰被乙烯主峰拖尾掩

盖的威胁，又有利于分析灵敏度的提高。氢火焰电离检测器能检测纯乙烯中小于 5 ppm 的乙炔，可以满足生产对分析的要求。



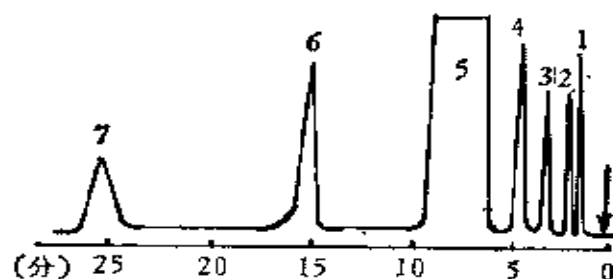
1. H_2O 45'' 2. 54''
3. 1'2'' 4. 丁二烯 2'52''
图 78 丁二烯中水份的测定

顺丁橡胶的合成过程中，单体丁二烯及溶剂苯或加氢汽油中的微量水，对聚合反应有很大的影响，需要严格控制在 30 ppm 浓度以下。经典的费休滴定法分析微量水时手续烦琐，而且时间长。随着合成橡胶工业发展，显然快速分析微量水是发展方向。气相色谱法基本上解决了丁二烯气体中微量水的分析问题，见图 78。该法采用 GD_x-01 型色谱固定相分离丁二烯中的水份，采用较高灵敏度的热导池检测器检测。另外针对水有很强吸附性的特点，采用干燥处理的载气，减小仪器死体积及运用反冲技术等措施，解

决了色谱法分析水分的困难。本法除用于分析丁二烯、苯、加氢汽油中微量水外，也可测定烃类、醇类、有机酸中几至几十 ppm 的微量水份。

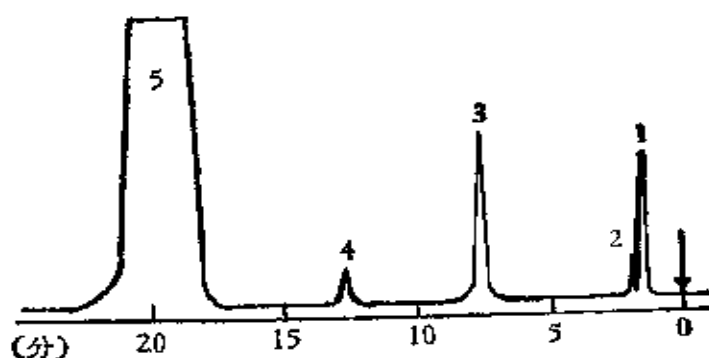
丙烯酸甲酯是腈纶生产中所需的第二单体。丙烯酸甲酯是由丙烯腈在硫酸作用下经水解并和甲醇发生酯化反应合成出的。除了主要产物丙烯酸甲酯外还有副产物甲醚、 β -甲氧

基丙酸甲酯、丙烯酸以及剩余的原料丙烯腈和甲醇。这些组份的分析过去也多采用化学分析方法，手续复杂、分析时间长。改用色谱法分析方法简单，准确度和重复性都比化学法好。GD_x-01 载体上涂 20% 聚乙二醇-20 M 固定液对甲醚和甲醇分离不好，而对丙烯酸和 β -甲氧基丙酸甲酯分离良好。上试 402 有机载体上涂 20% 聚乙二醇-20 M 对甲醚、甲醇分离良好，但对丙烯酸和 β -甲氧基丙酸甲酯分离不理想。采用两柱串联，取其各自的长处，用氢火焰电离检测器成功地分析



1. 甲醚 2. 甲醇 3. 乙醇 4. 丙烯腈 5. 丙烯酸甲酯 6. 丙烯酸
7. β -甲氧基丙酸甲酯

图 79 粗酯色谱图



1. 水 2. 甲醇+甲醚 3. 乙醇 4. 丙烯 5. 甲酯

图 80 精酯中微量水色谱图

了各个组分见图 79。 本法可满足生产控制分析和产品质量检验的要求。用 GD_x-103 色谱固定相的色谱柱,在热导池检测器上还能测定丙烯酸甲酯中的微量水份,分离情况如图 80 所示。

九 发展与展望

现代工业、农业、国防与科学技术的高速发展,对分析技术提出了相应的要求。经典手工操作化学分析方法,已远不能解决现代生产工艺、科学研究中遇到的复杂、微量、快速、精密的分析问题。随着科学技术的发展,各种现代分析方法和仪器不断出现,气相色谱法就是其中一种重要方法。气相色谱法发展至今,虽仅只二十余年,但在分析化学领域中已占据相当重要的地位。现在每年发表的有关文章有几千篇之多,全世界每年生产的各种类型的色谱仪数以万计,从事气相色谱专业的技术人员超过了其它分析专业的人员。

自从 1952 年气相色谱技术问世以来,气相色谱基础理论日臻完善,仪器和应用技术发展更为迅速。五十年代初期热导池检测器首先应用于气相色谱技术,1958 年麦克威廉斯制成氢火焰电离检测器,1959 年洛夫罗克制成电子俘获检测器,1964 年吉夫里达制成碱火焰电离检测器,1966 年布罗迪和钱尼首先研制成功火焰光度检测器。这段时期的前后检测器的类型大体完成,开始增加仪器品种,并向各实用领域发展。据不完全统计,检测器品种达七十余种,但很多属于专用范畴或仍处于科研阶段。属于气相色谱仪常备检测器并已商品化的仅有热导池、氢火焰电离、碱火焰电离、电子俘获、火焰

光度、氦电离、氩电离等几种检测器，这些已能够满足日常分析工作的需要。

热导池检测器几何结构的改进及铼钨丝的应用提高了信噪比，使灵敏度提高了三个数量级。热导池恒电流桥路设计和恒热敏丝温度控制，大大提高了线性范围与热稳定性。氢火焰电离检测器离子室设计的改进，提高了火焰稳定性，新的电极设计提高了信号噪声比使得检测极限更低。碱火焰电离检测器近来采用非挥发性碱源代替以往用的挥发性碱源，提高了使用寿命，改善了定量线性与重复性，同时扩大了应用范围。电子俘获检测器的放射源 ^{147}Pm 的出现，把 ^3H 源的使用温度提高了一倍。采用脉冲调制式供电方式，可使线性响应范围提高到 10^5 ，同时减少检测器沾污的可能性。新的结构设计只需对电极稍作改变，即能作为氩电离检测器。其它各类检测器如微库仑、微波发射、电子迁移、化学电离、射频放电、超声波、辉光放电等检测器也有所发展。

气相色谱法在对复杂混合物的分离效能上具有独特优点，定量分析亦令人满意，但在未知物定性和结构分析上显得有些无能为力。因此气相色谱法多与质谱、红外光谱、核磁共振、微波激发光谱、激光喇曼光谱等技术联用，相互取长补短、发挥各自特长，取得了很好的效果。如质谱灵敏度高、扫描速度快并能准确测得未知物分子量，因此色谱-质谱联用技术，是目前解决复杂未知物定性问题的有效工具之一。色谱-质谱联用，分辨率自数千至数万，扫描时间 0.8 秒/0—400 质量数，所需样品量仅 10^{-8} — 10^{-11} 克。目前，色谱-质谱联用设备

已商品化，成为科研、生产上有力的分析工具。色谱-红外联用可对烷烃、醛、酮、苯、酯类有机化合物进行鉴定、分析，采用傅里叶变换红外光谱可测定 0.1—1 微克的样品。气相色谱法近期发展中，最突出的是与电子计算机联用，不仅能迅速准确地给出分析结果，一台电子计算机还能控制几十台色谱仪分别按各自程序进行自动分析。

近年来气相色谱技术主要围绕着以下几个方面发展着。(1)仪器便携式小型化；(2)实现仪器温度、载气流速、进样等自动程序控制；(3)改进检测器设计，提高信号噪声比；(4)研制发展新型色谱载体与固定液；(5)色谱与质谱、红外光谱等和电子计算机联用向自动化发展；(6)色谱用电子计算机进行群控，实现工业流程生产自动化。总之，气相色谱法是一门新的应用技术，它促进了科研、生产的发展，已受到分析工作者的高度重视。