

GC基础知识

岛津国际贸易（上海）有限公司
分析中心

叶英

岛津公司广州分析中心

Tel: (020) 87108639 13825005389

Fax: (020) 87103258

客户服务热线: 800-810-0439

400-650-0439

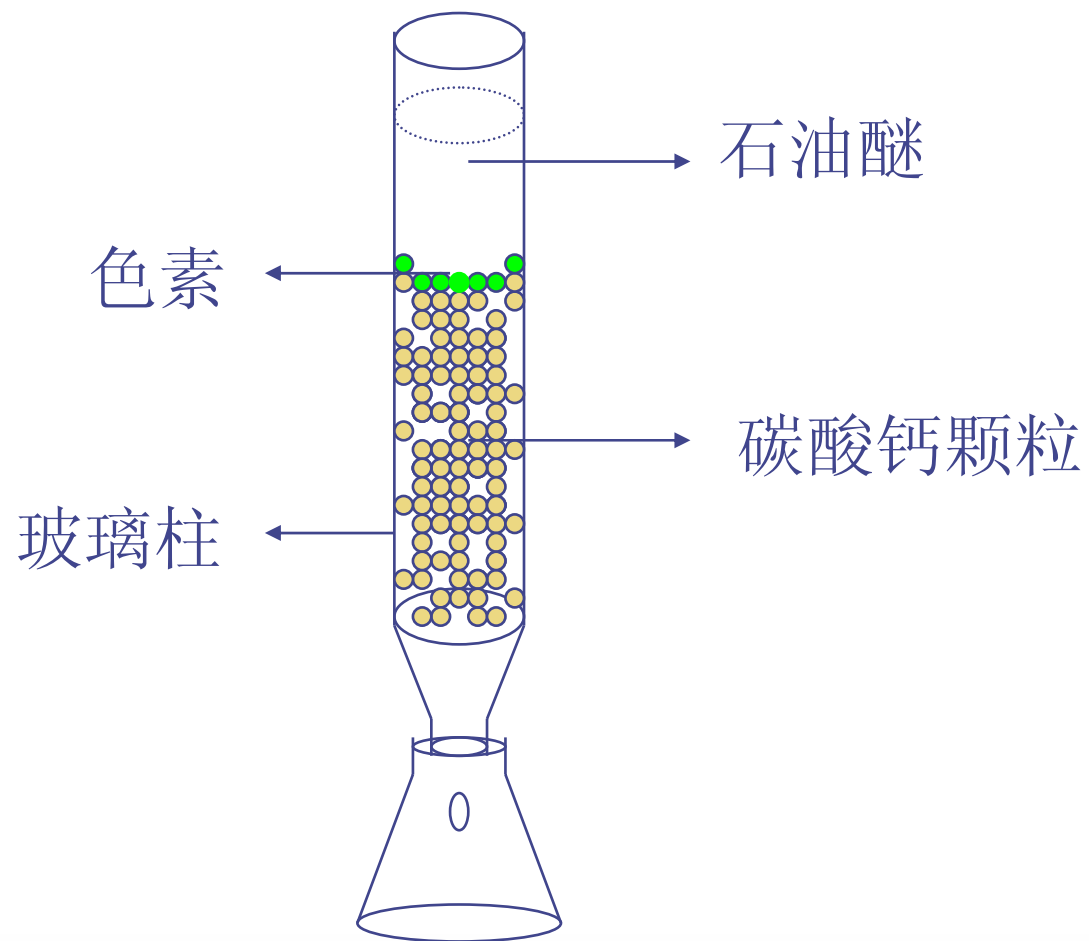
E-mail: skcyey@shimadzu.com.cn

岛津公司: <http://www.shimadzu.com.cn>

第一部分

色谱原理和基本构成

色谱法的特点



色谱法的定义和分类

- ❖ 色谱通过组分在流动相和固定相之间分配比的差异进行分离。
- ❖ 根据流动相的状态，色谱法可分为以下类型

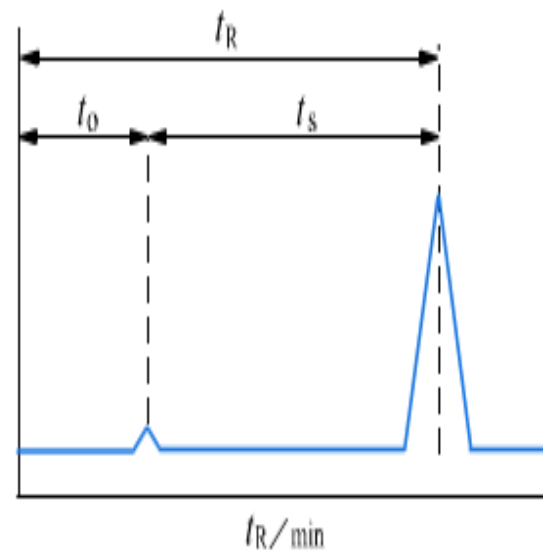
色谱类型	流动相	主要分析对象
气相色谱法	气体	挥发性有机物
液相色谱法	液体	可以溶于水或有机溶剂的各种物质
超临界流体色谱法	超临界流体	各种有机化合物

色谱法的特点

- ❖ 分离效率高
- ❖ 分析速度快
- ❖ 检测灵敏度高
- ❖ 样品用量少
- ❖ 选择性好
- ❖ 多组分同时分析
- ❖ 易于自动化

色谱法的基本原理

- ❖ 死时间: t_0
- ❖ 溶质保留时间: t_s
- ❖ 保留时间: t_R
- ❖ 容量因子: k'



色谱图与保留时间的概念

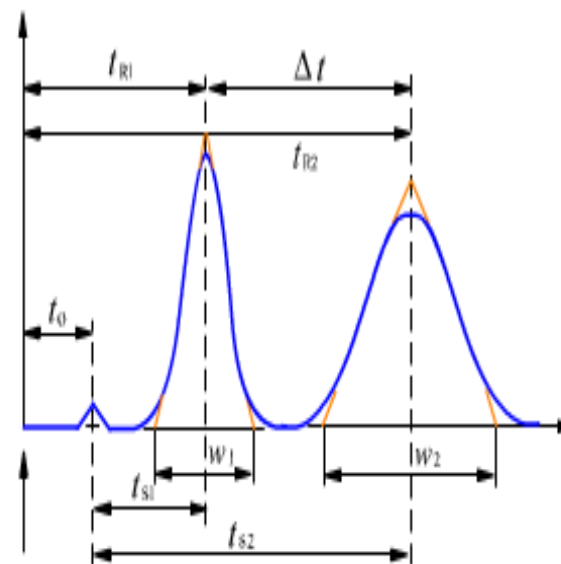
色谱法基本原理

❖ 分离度:

$$R = \frac{\frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_1 + W_2}}{2} = \frac{2\Delta t_R}{W_1 + W_2}$$

❖ 选择性系数:

$$\alpha = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0}$$



计算分离度和选择性的参数

色谱过程动力学-塔板理论

❖ 理论塔板数N:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2$$

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

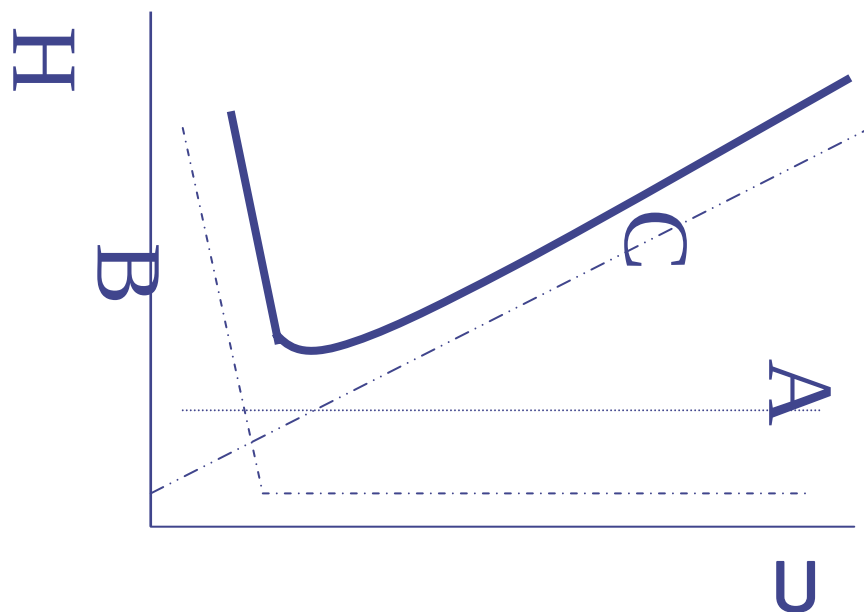
$b_{1/2}$ 为半峰宽, w 为峰底宽

❖ 理论塔板高度H:

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

色谱动力学-速率理论

❖ Van Deemter速率方程式



$$H=A+B/u+Cu$$

A: 涡流扩散

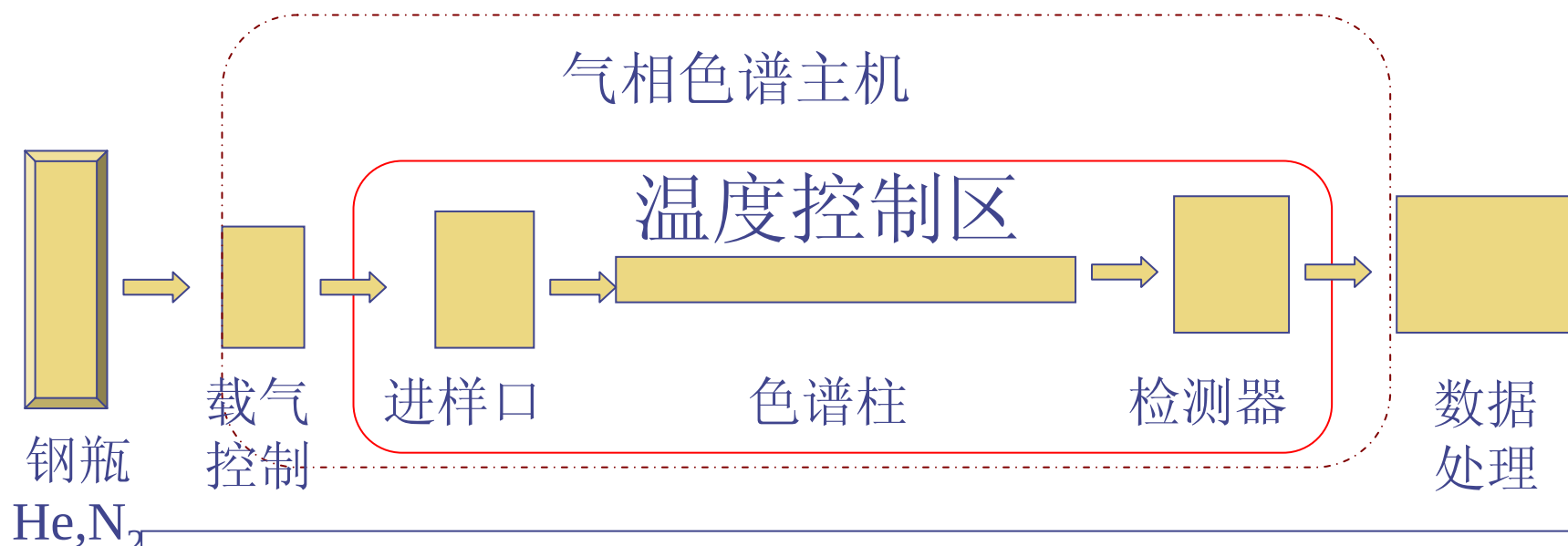
B: 纵向扩散项

C: 传质阻力项

u : 载气线速度

HETP:理论塔板高度

气相色谱构成示意图



载气控制：手动、数字(AFC)/恒线速度、恒压、恒流

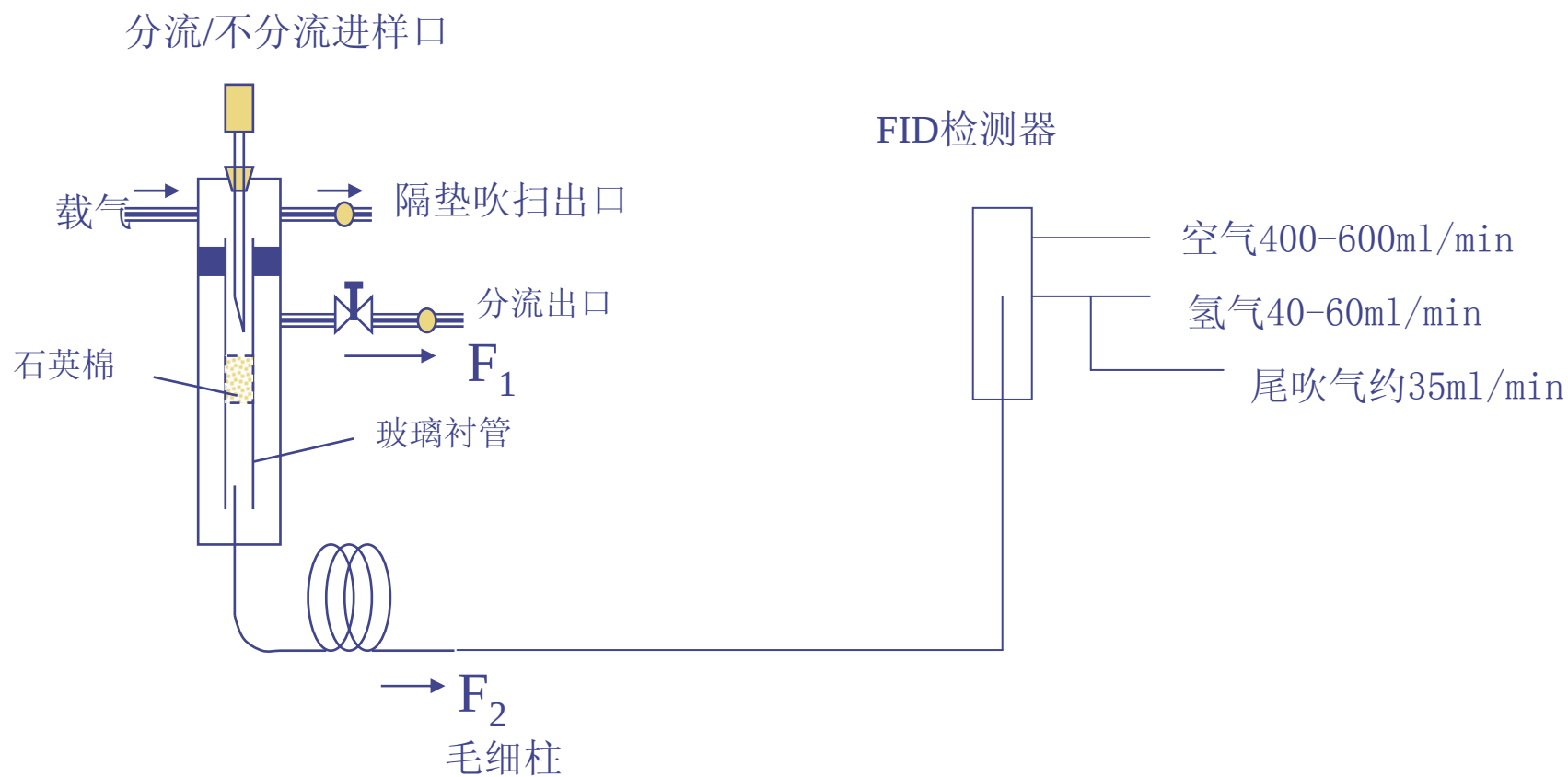
进样口：DRI、SPL/Splitless、OCI、PTV

色谱柱：填充柱、毛细柱

检测器：FID、TCD、ECD、FPD、FTD

数据处理：C-R8A、Gcsolution、Clarity_Shimadzu

气相色谱基本流路图



气相色谱基本控制参数

- ❖ 温度
- ❖ 压力（流量）
- ❖ 温度、压力（流量）的时间程序

第二部分

载气

载气纯度的重要性

载气不纯带来的问题：

- ❖ 载气中氧的存在导致固定相氧化，损坏色谱柱，改变样品的保留值。
- ❖ 载气中水的存在导致部分固定相或硅烷化担体发生水解，甚至损坏柱子。
- ❖ 气体中有机化合物或其它杂质的存在产生基线噪音和拖尾现象。
- ❖ 气体中夹带的粒状杂质可能使气路控制系统失灵。

保证载气纯度的措施

- ❖ 保证载气纯度在99.999%以上。
- ❖ 加装载气净化装置。
- ❖ 10%的钢瓶气保有量。

压力单位换算

$$100\text{kPa} = 1\text{bar}$$

$$1\text{kPa} = 1.02 \times 10^{-2}\text{kgf/cm}^2$$

$$1\text{kgf/cm}^2 = 98.1\text{kPa}$$

$$1\text{kPa} = 1.45 \times 10^{-1}\text{psi}$$

$$1\text{psi} = 6.89\text{kPa}$$

第三部分

进样口

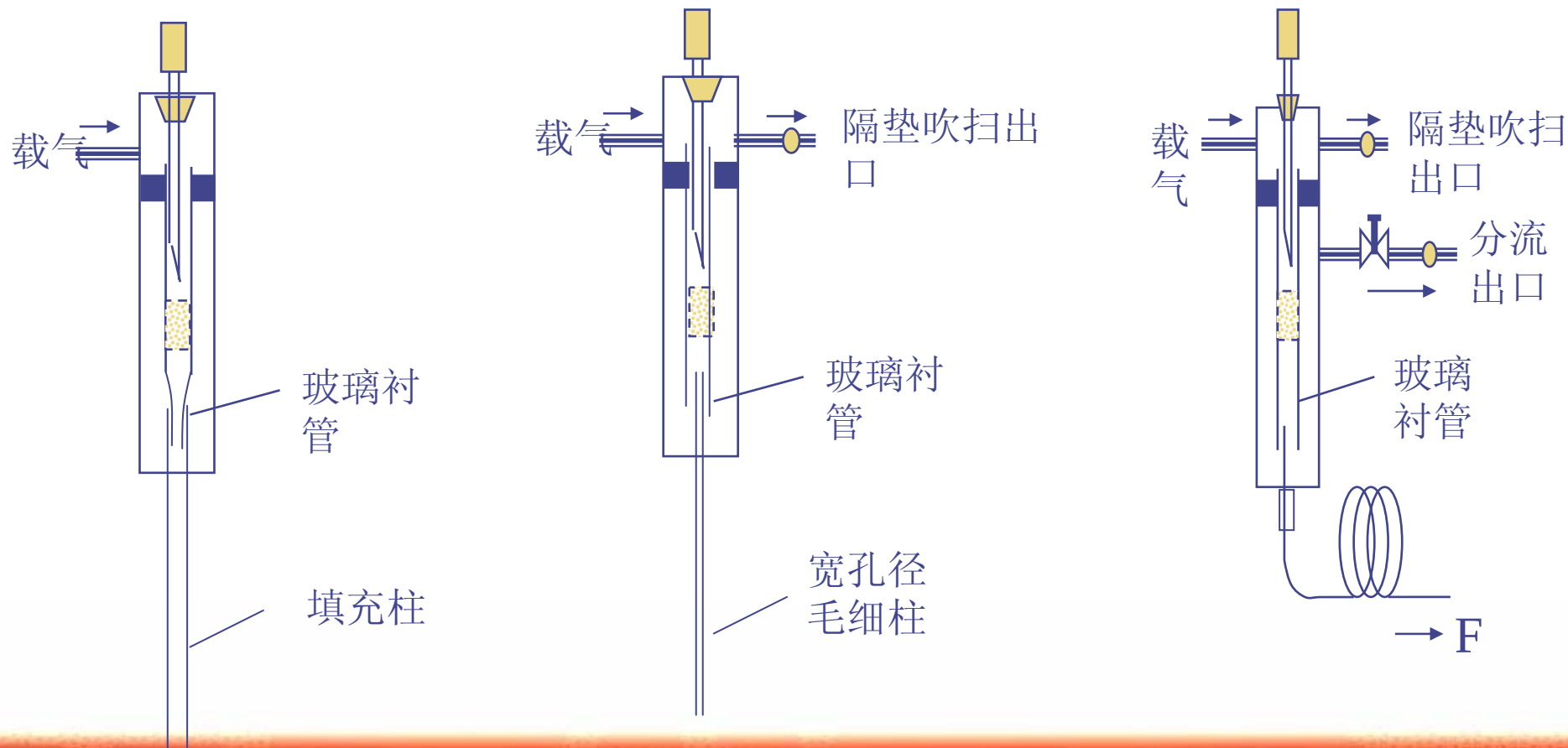
气相色谱的进样口类型

- ❖ 分流/不分流进样
- ❖ 填充柱进样
- ❖ 冷柱头进样
- ❖ 程序升温进样

分流/不分流进样是当前最为常用的进样方式

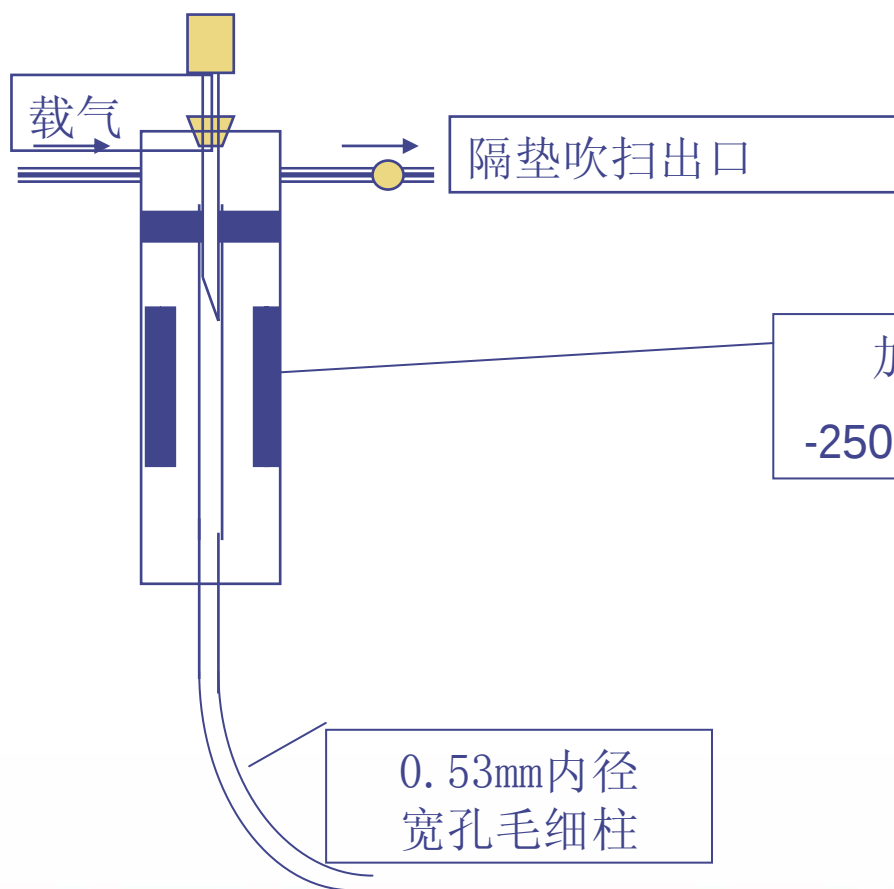
进样口的结构

❖ 填充柱进样口 ❖ 宽口径进样口 ❖ 分流/不分流进样口

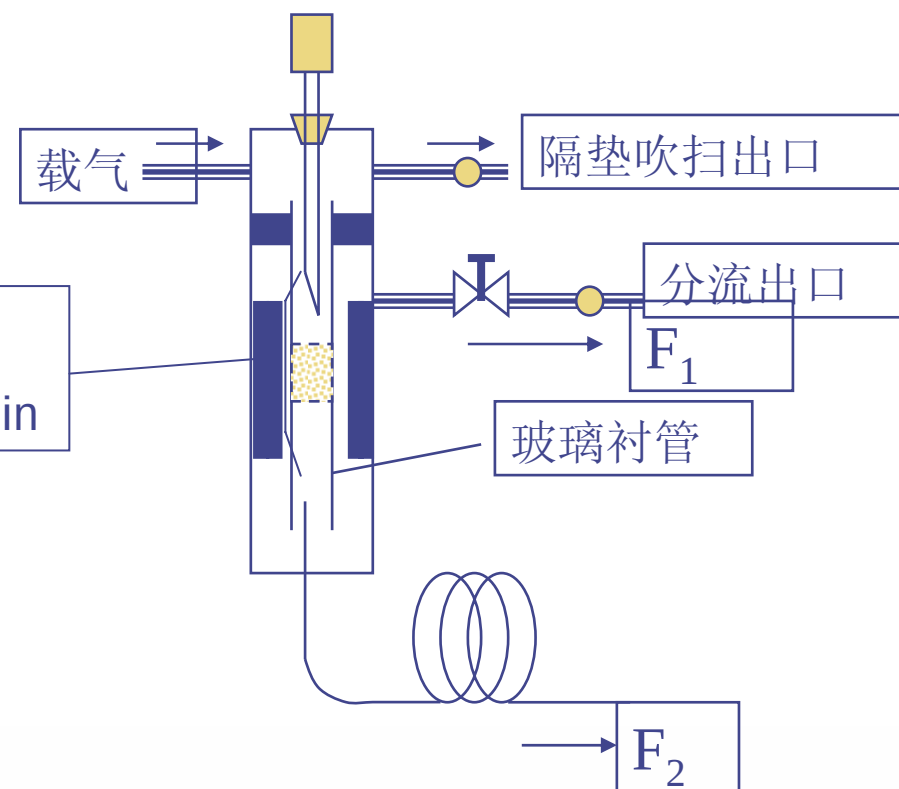


进样口结构

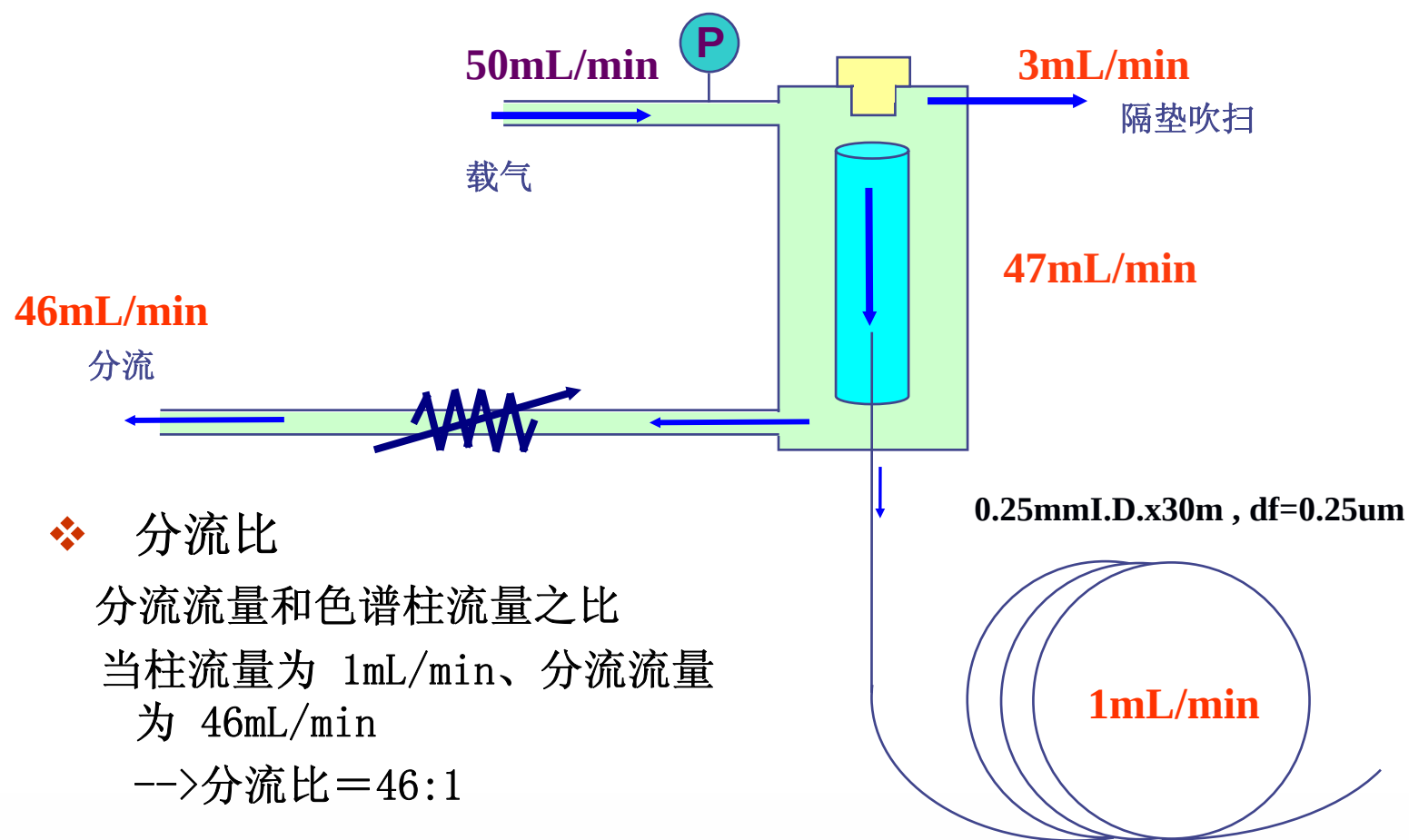
❖ 冷柱头进样口



❖ 程序升温进样口



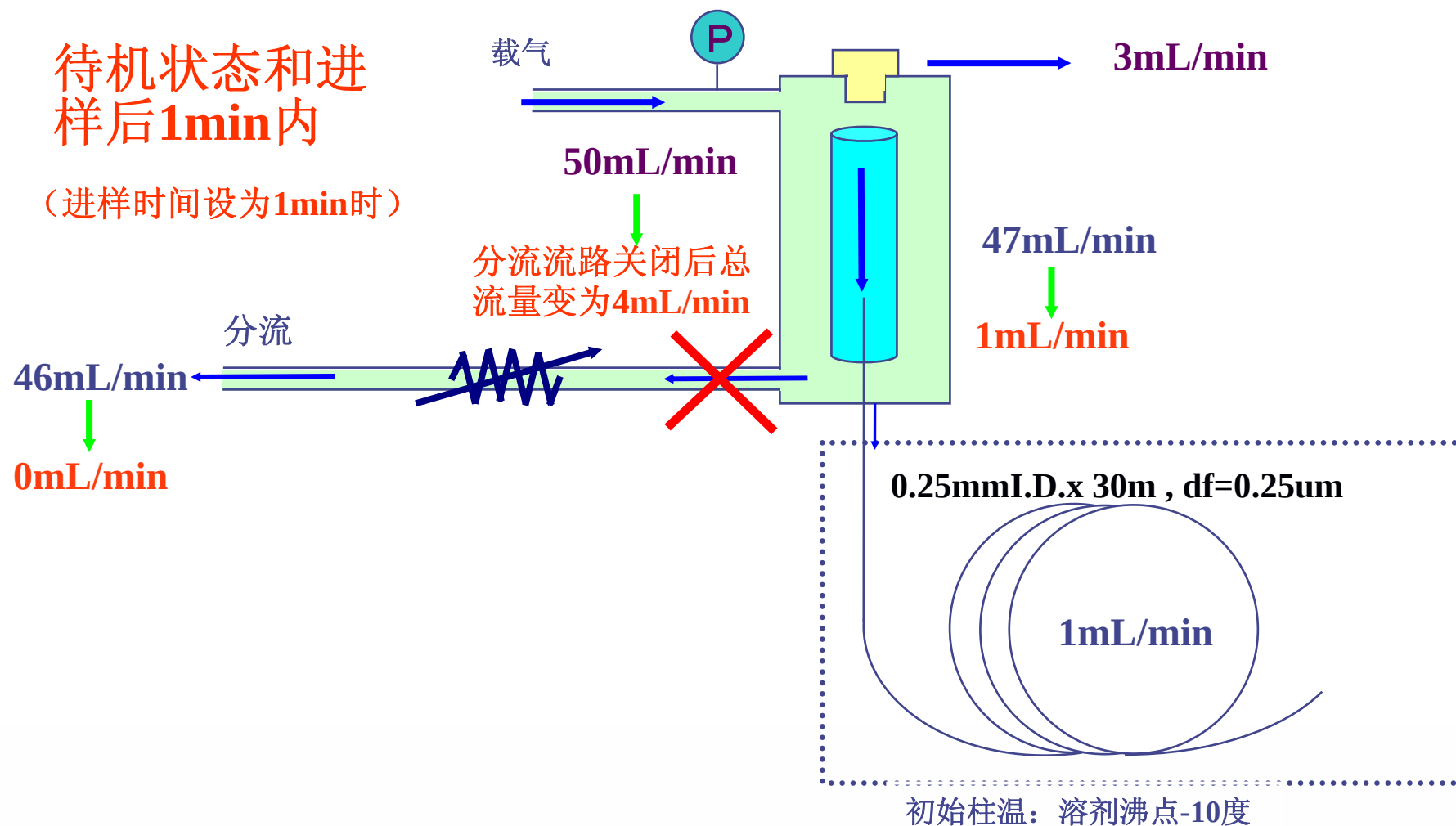
分流操作示意图



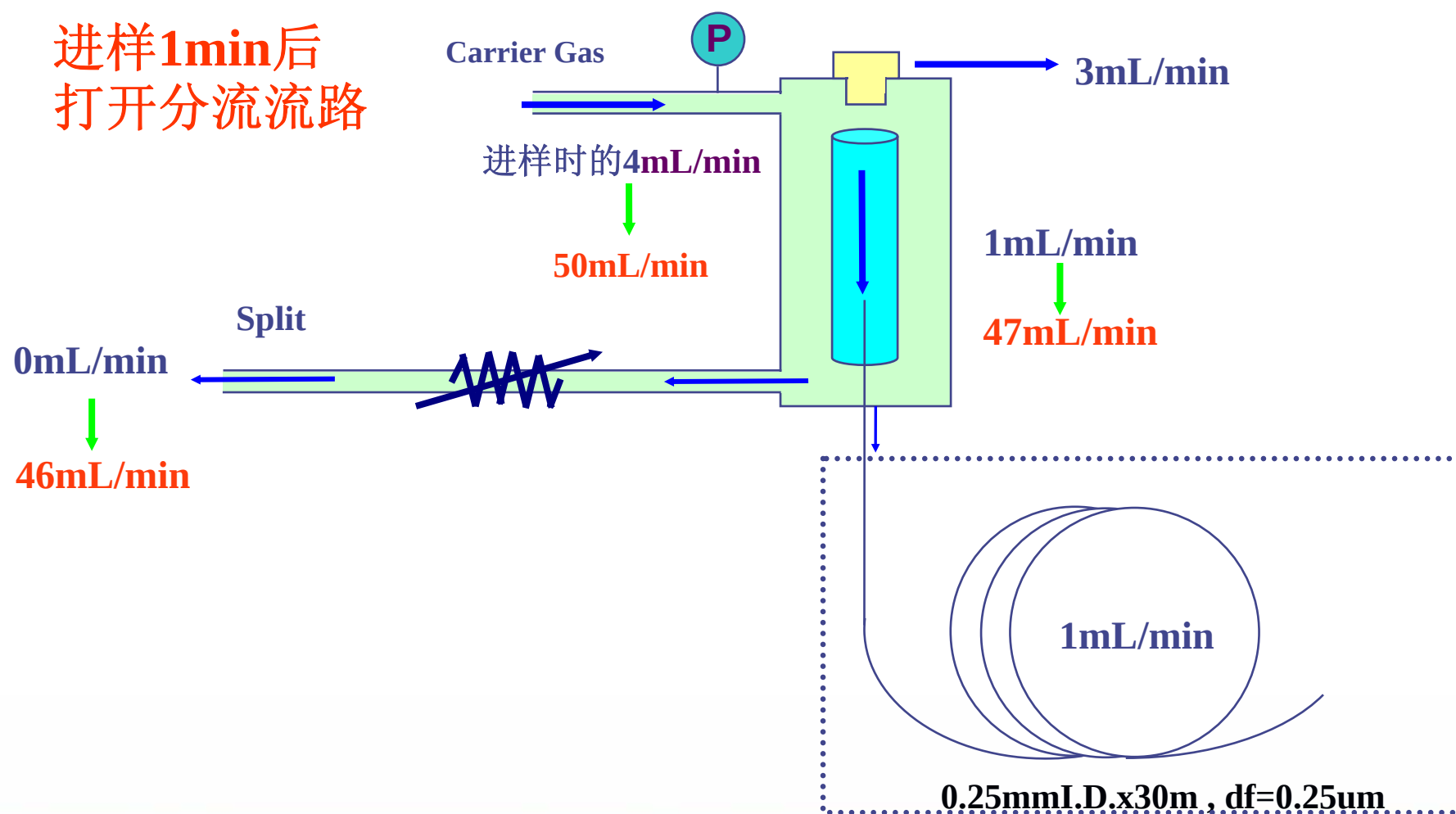
分流模式操作要点

- ❖ 除隔垫吹扫外的所有载气直接进入进样口
- ❖ 柱流量由柱头压控制
- ❖ 分流比的调节由总流量控制器控制
- ❖ 样品在进样口内气化，并按照同样的比例随载气分流
- ❖ 未知样品分析时，初始分流比采用50:1或者100:1
- ❖ 采用合适的分流比避免色谱柱过载，柱过载将导致分离度以及定量准确度变差
- ❖ 选择合适的进样口温度，既要保证目标组分气化，又要注意过高的温度将导致样品分解的可能性增加
- ❖ 配置正确时，分流方式的重现性良好
- ❖ 分流方式可以用于定性和定量
- ❖ 注意定期更换分流出口的捕集阱

不分流操作示意图（进样状态）



不分流操作示意图（进样完毕）



不分流模式操作要点

- ❖ 柱流量由柱头压控制
- ❖ 在进样阶段，分流阀关闭，进样时间到达后，分流阀开启
- ❖ 进样时间需精确选择，过长的进样时间将导致峰拖尾及展宽。
- ❖ 选择合适的进样口温度，既要保证目标组分气化，又要注意过高的温度将导致样品分解的可能性增加
- ❖ 合理设置柱温参数，利用溶剂聚焦和溶质聚焦保证良好的峰形

典型的不分流进样时间

柱内径 (mm)	进样时间 (min)	柱流量 (mL/min)	样品转移时间 (min)
0.18	2	0.3	2.7
0.25	1	0.7	1.2
0.32	0.75	1.2	0.7
0.53	0.5	2.6	0.3

载气: He

溶剂: 二氯甲烷

进样口温度: 250°C

柱头压: 69.0kPa

进样量: 2μL

不同柱头压下的溶剂气化体积

溶剂	密度 (g/mL)	分子量	气化体积 (uL)		
			34.5kPa	69.0kPa	103.5kPa
庚烷	0.68	100	219	174	145
己烷	0.66	86	245	196	163
戊烷	0.63	72	180	224	186
甲苯	0.87	92	303	242	201
乙酸乙酯	0.90	88	328	261	217
氯仿	1.49	119	400	319	266
二氯甲烷	1.33	85	500	399	332
甲醇	0.79	32	792	629	525
水	1.00	18	1776	1418	1179

进样量: 1uL

进样口温度: 250℃

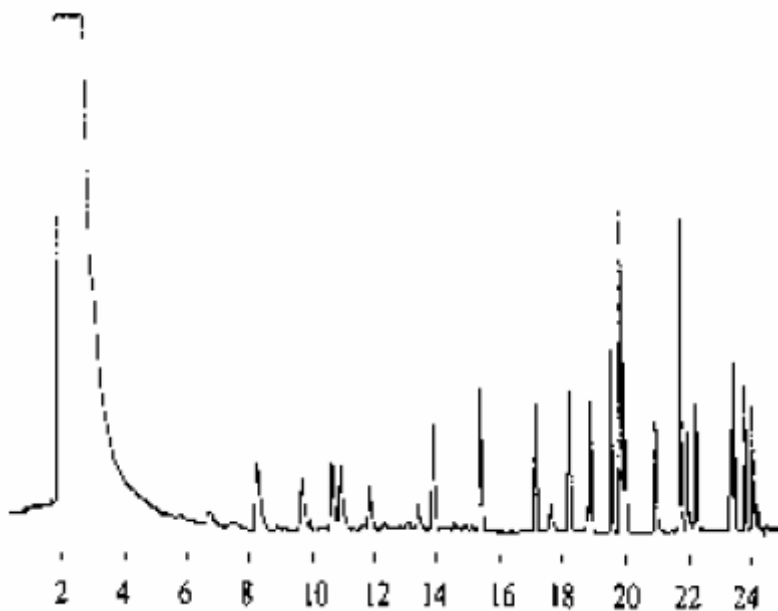
溶剂聚焦操作程序

1. 设置柱箱初始温度比溶剂沸点低10~20℃左右
2. 关闭分流出口电磁阀
3. 柱箱初温保持时间和进样时间保持一致
4. 进样时间到达后，开启电磁阀，柱箱开始快速升温（10~30℃/min），直到第一个组分流出
5. 降低升温速率，以保证其他组分的分离度

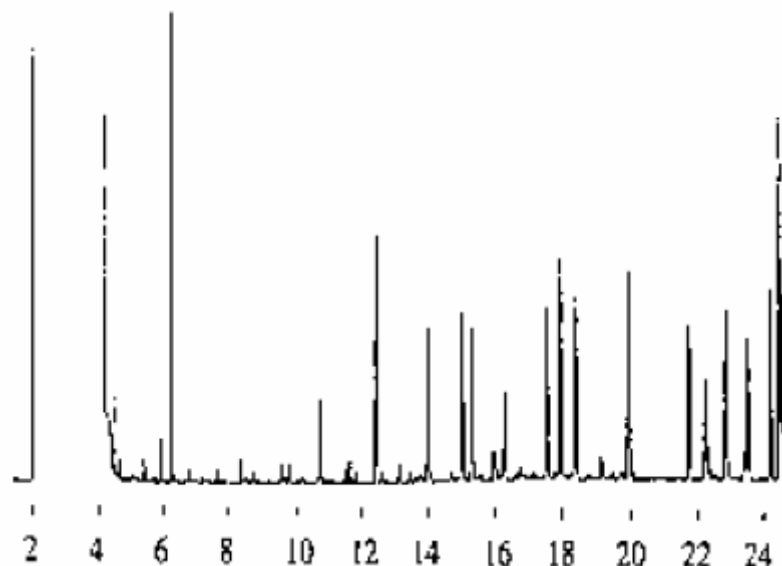
溶质聚焦操作程序

1. 设置柱箱初始温度比初流出组分的沸点低60～80℃左右
2. 关闭分流出口电磁阀
3. 柱箱初温保持时间和进样时间保持一致
4. 进样时间到达后，开启电磁阀，柱箱开始快速升温（10～30℃/min），直到第一个组分流出
5. 降低升温速率，以保证其他组分的分离度

溶剂聚焦对峰形的影响



色谱柱: Rtx-5 30m×0.25mm×0.25um
进样量: 1.0μL
样品: 5ug/mL农药混标 (溶剂为正己烷)
柱温程序: 150° C to 275° C @ 4° C/min.

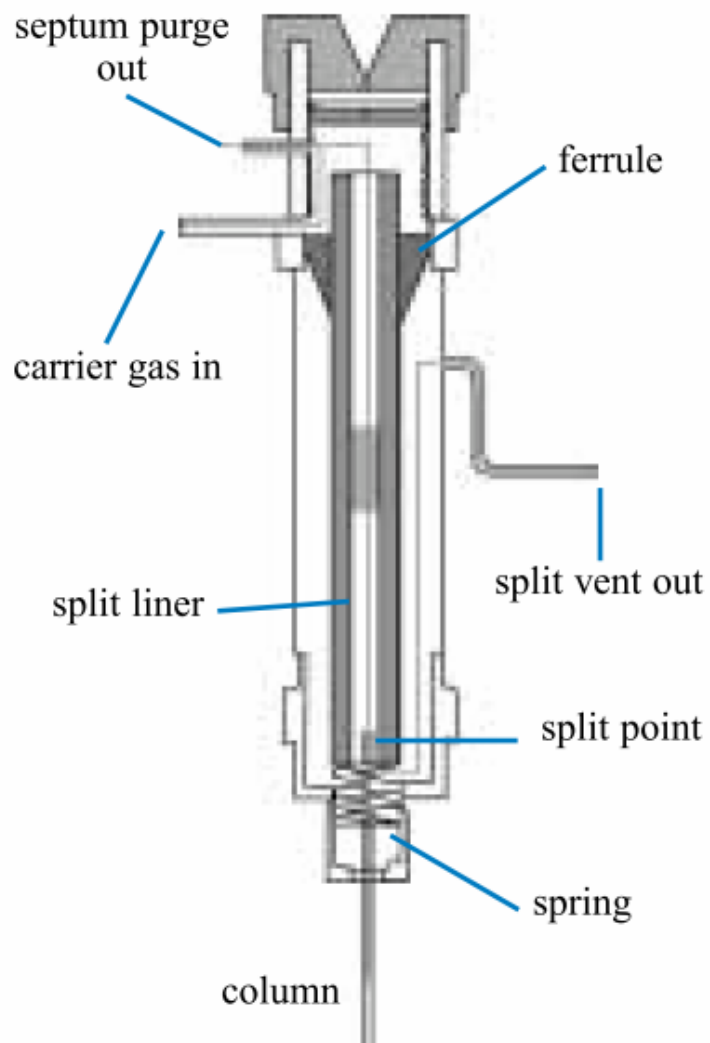


色谱柱: Rtx-5 30m×0.25mm×0.25um
进样量: 1.0μL
样品: 5ug/mL农药混标 (溶剂为正己烷)
柱温程序: 40° C to 150° C
@ 25° C/min. 然后 275° C @ 4° C/min.

溶剂/溶质聚焦要点

- ❖ 溶剂聚焦和溶质聚焦经常是协同作用
- ❖ 对于部分低沸点溶剂，如二氯甲烷（40℃），保证良好的溶剂聚焦很困难，需要更多的考虑溶质聚焦
- ❖ 为保证良好的溶剂聚焦效果，用非极性及微极性柱进行不分流分析时，应尽量采用正己烷、异辛烷等非极性溶剂

优化隔垫吹扫



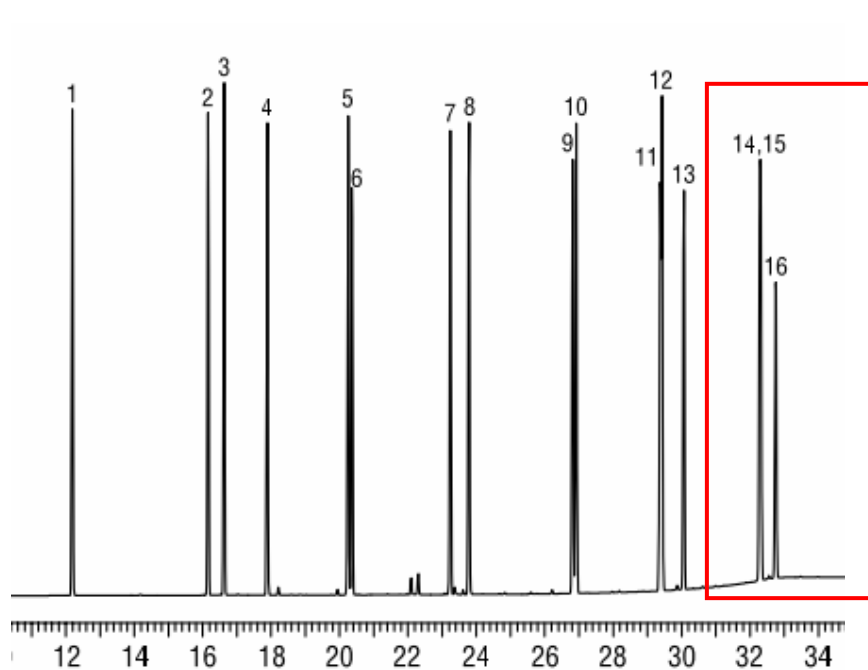
作用:

- ❖ 保证进样口顶部的干净空间
- ❖ 防止样品反冲，污染载气流路

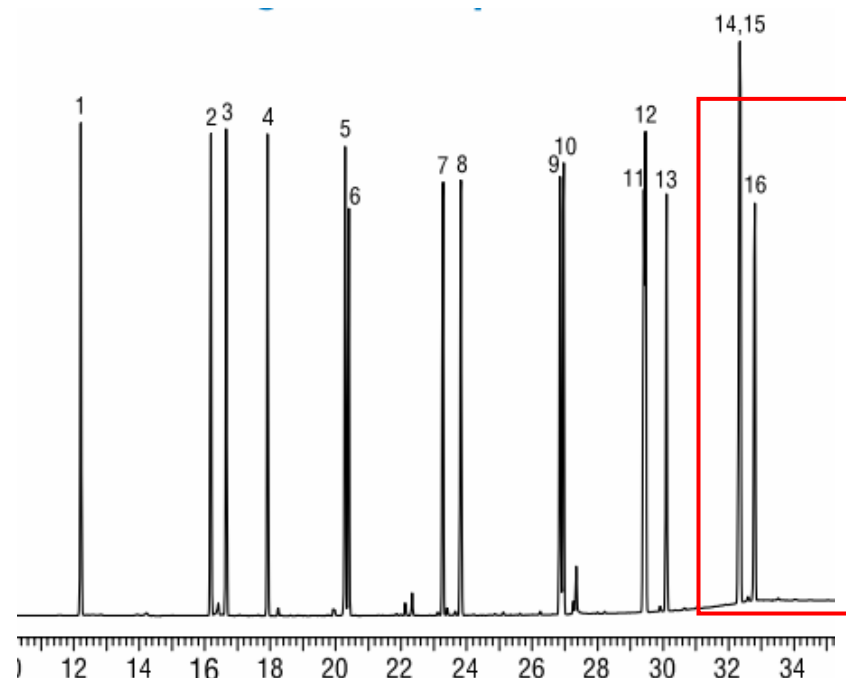
一般隔垫吹扫流量设置为3~5mL/min，同时要注意避免采用过大的吹扫流量。

注意事项-样品气化不完全

- ❖ 进样口温度过低，将导致高分子量化合物气化不完全，并且不能有效转移到色谱柱中。



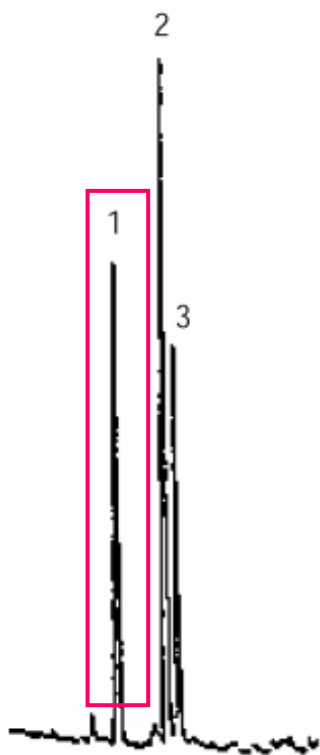
进样口温度：200°C



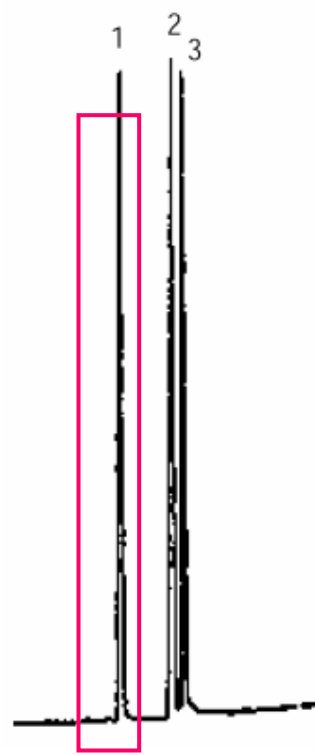
进样口温度：300°C

注意事项-样品分解

- ❖ 进样口温度过高，导致热稳定性差的化合物分解。

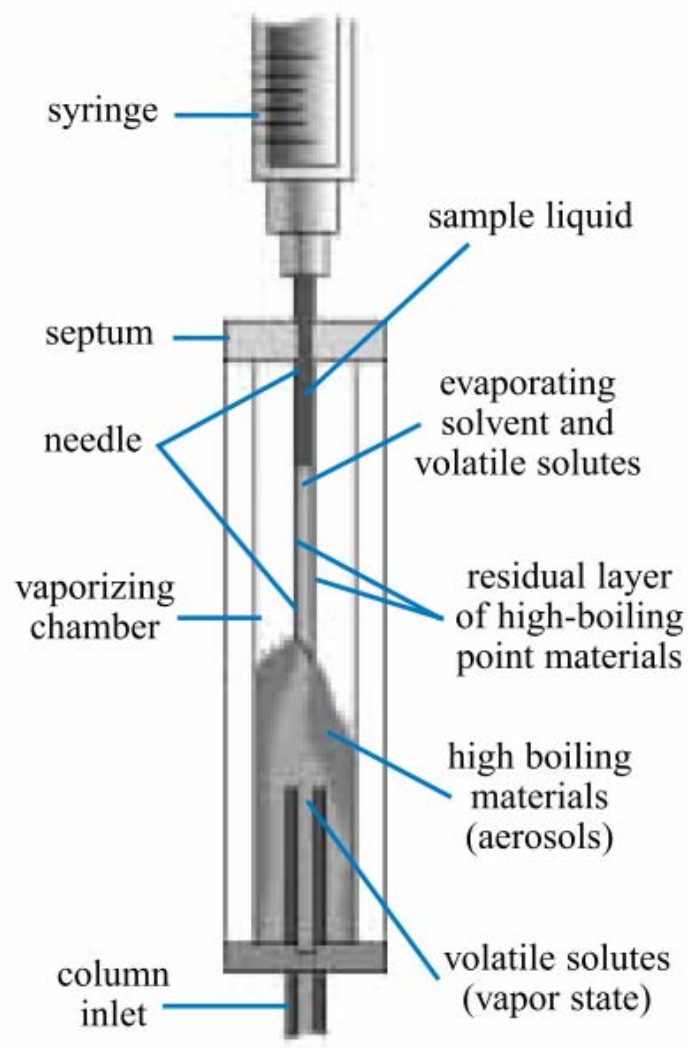


进样口温度：280℃



进样口温度：200℃

注意事项一进样针歧视



- ❖ 样品从进样针注入时，不同组分的气化程度不同，高沸点组分残留量比例高。
- ❖ 可以采用快速进样、热针进样和三明治进样法改善进样针歧视效应。

注意事项-其他

- ❖ 谨慎选择进样量，避免样品反冲和溢出
- ❖ 不分流进样时建议开启高压进样功能
- ❖ 采用大分流比分流进样时，建议开启载气节省功能
- ❖ 进水样时，建议开启分流阻尼固定功能
- ❖ 注意衬管中石英棉的用量和位置，以及和进样针的配合情况
- ❖ 分析高活性样品时，注意衬管和石英棉去活
- ❖ 分析较脏样品时，要增强衬管和石英棉检查的频率

第四部分

色谱柱

色谱柱选择的要素

- ❖ 柱材质
- ❖ 固定相
- ❖ 内径
- ❖ 膜厚
- ❖ 长度

1: 柱材质

不锈钢和熔融石英

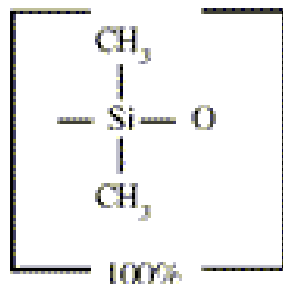
- ❖ 共同点: 良好的惰性和自由度
- ❖ 不锈钢的优势: 良好的耐磨性和抗刮伤特性, 可以缠绕为更小的尺寸, 卓越的温度适应性。
- ❖ 熔融石英的优势: 易于和保护柱连接, 易于确认毛细柱内的高沸点污染物。

2: 固定相

固定相选择的基本原则:

- ❖ 相似相溶原理, 选用非极性的固定相分析非极性化合物
- ❖ 如果化合物可以用不同极性的固定相分析, 选用极性最小的固定相。
- ❖ 非极性固定相的使用寿命长于极性固定相。
- ❖ 最通用的固定相是OV-1和SE-54。
- ❖ 对于偶极或氢键化合物, 选用含腈基或聚乙二醇的固定相。
- ❖ 轻烃或永久气体, 选用PLOT柱。
- ❖ 应用范围最广的五种固定相, Rtx-1、Rtx-5、Rtx-50、Rtx-1701和Rtx-wax可以满足90%以上的分析需求。

常见固定相的结构和性质1



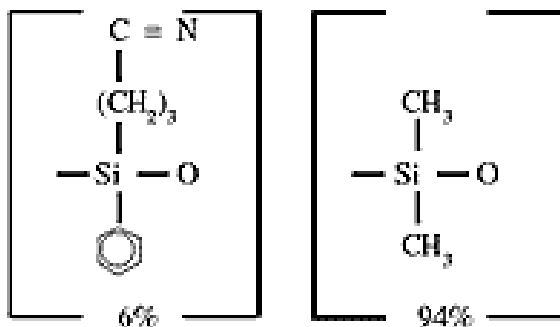
Rtx®/MXT®-1

100% dimethyl polysiloxane

Stable to 360° C

Polarity: non-polar

Uses: solvents, petroleum products, pharmaceutical samples, waxes



Rtx®/MXT®-1301, Rtx®/MXT®-624

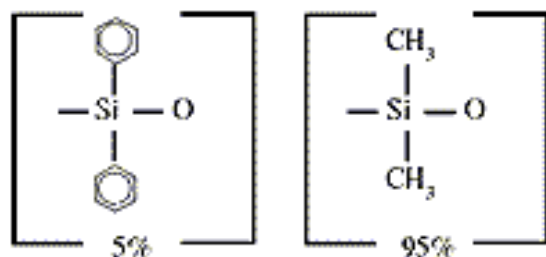
6% cyanopropylphenyl - 94% dimethyl polysiloxane

Stable to 280° C

Polarity: slightly polar

Uses: volatile compounds, insecticides, residue solvents in pharmaceutical products

常见固定相的结构和性质2



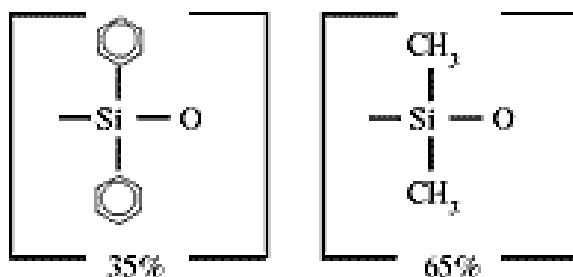
Rtx®/MXT®/XTI®-5

5% diphenyl - 95% dimethyl polysiloxane

Stable to 360° C

Polarity: slightly polar

Uses: flavors, environmental samples, aromatic hydrocarbons



Rtx®/MXT®-35

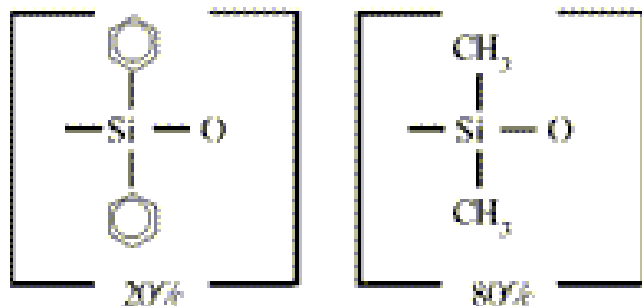
35% diphenyl - 65% dimethyl polysiloxane

Stable to 300° C

Polarity: intermediately polar

Uses: pesticides, Aroclors, amines, nitrogen containing herbicides

常见固定相的结构和性质3



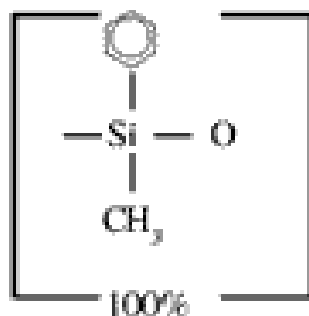
Rtx®/MXT®-20

20% diphenyl - 80% dimethyl polysiloxane

Stable to 310° C

Polarity: slightly polar

Uses: volatile compounds, alcohols



Rtx®/MXT®-50

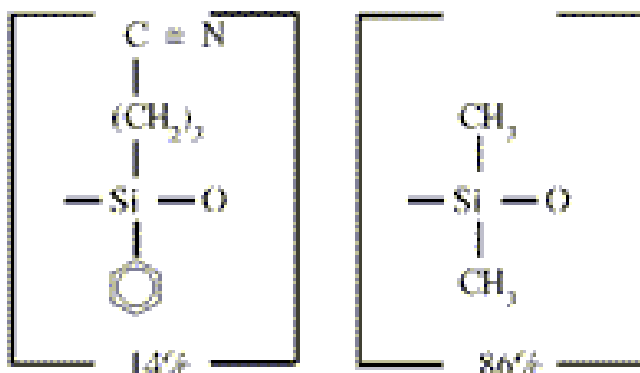
50% phenyl - 50% methyl polysiloxane

Stable to 340° C

Polarity: intermediately polar

Uses: triglycerides, phthalate esters, steroids, phenols

常见固定相的结构和性质4



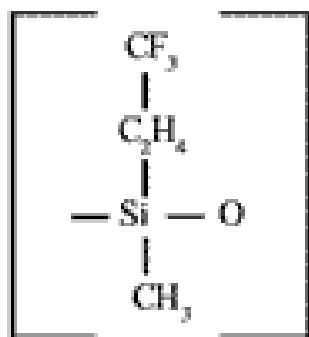
Rtx®/MXT®-1701

14% cyanopropylphenyl - 86% dimethyl polysiloxane

Stable to 280° C

Polarity: intermediately polar

Uses: pesticides, Aroclors, alcohols, oxygenates



Rtx®/MXT®-200

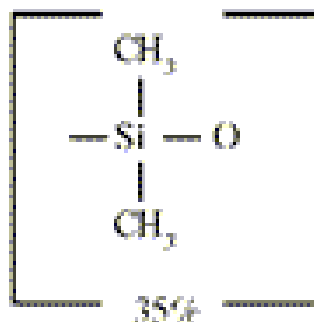
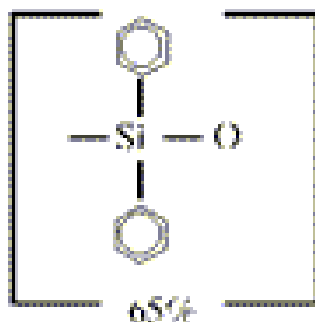
trifluoropropylmethyl polysiloxane

Stable to 360° C

Polarity: selective for lone pair electrons

Uses: environmental samples, solvents, Freons, drugs, ketones, alcohols

常见固定相的结构和性质5



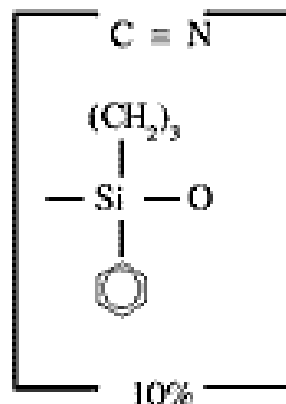
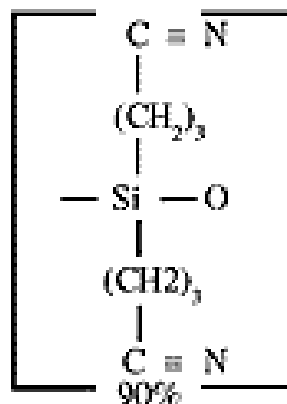
Rtx®/MXT®-65TG

65% diphenyl - 35% dimethyl polysiloxane

Stable to 370° C

Polarity: intermediately polar

Uses: triglycerides, rosin acids, free fatty acids



90% biscyanopropyl - 10%

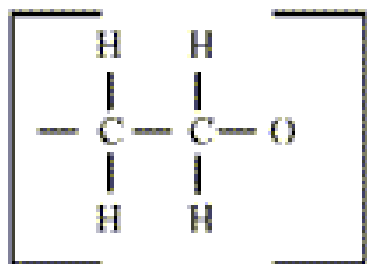
cyanopropylphenyl polysiloxane

Stable to 275° C

Polarity: very polar

Uses: FAMEs, cis/trans and dioxin isomers, rosin acids

常见固定相的结构和性质6



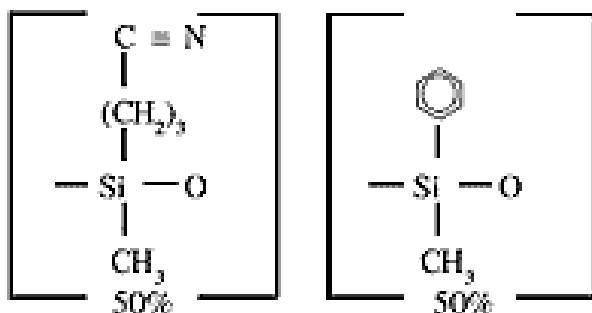
Stabilwax®/MXT®-WAX

Carbowax® PEG

Stable to 250° C

Polarity: polar

Uses: FAMES, flavors, acids, amines, solvents, xylene isomers



Rtx®-225

50% cyanopropylphenyl - 50% phenylmethyl polysiloxane

Stable to 260° C

Polarity: polar

Uses: FAMES, carbohydrates

商品化毛细柱固定液对照表

固定液类型	Restek	J&W	SGE	Alltech	Macherey— Nagel
100% dimethyl polysiloxane	Rtx-1 Rtx-1ms	DB-1 DB-1MS	BP1	AT-1 AT-1MS	Optima 1
95% dimethyl/ 5% diphenyl polysiloxane	Rtx-5 Rtx-5ms Rxi-5ms	DB-5 DB-5MS	BP5 BPX5	AT-5 AT-5MS SE-54	Optima 5
65% dimethyl/ 35% diphenyl polysiloxane	Rtx-35 Rtx-35ms	DB-35 DB-35MS	BPX35 BPX608	AT-35	-
50% dimethyl/ 50% diphenyl polysiloxane	Rxi-17 Rtx-50	DB-17 DB-608	BPX50	AT-50	Optima 17
6% cyanopropylphenyl/ 94% dimethyl polysiloxane	Rtx-1301 Rtx-624	DB-1301 DB-624	BP624	AT-1301 AT-624	Optima 1301 Optima 624
14% cyanopropylphenyl/ 86% dimethyl polysiloxane	Rtx-1701	DB-1701	BP10	AT-1701	Optima 1701
trifluoropropylmethyl polysiloxane	Rtx-200	DB-200 DB-210		AT-210	Optima 210
50% cyanopropylmethyl/ 50% phenylmethyl polysiloxane	Rtx-225	DB-225	BP225	AT-225	Optima 225
polyethylene glycol (PEG)	Rtx-WAX	DB-Wax	BP20	AT-WAX CarbonWAX	Optima WAX
polyethylene glycol 2- nitroterephthalate	Stabiwax-DA	DB-FFAP	BP21	AT-1000	Optima FFAP

不同极性固定液选择性

Optima240
30m × 0.32mm ×
0.5um

Optima225
30m × 0.32mm ×
0.5um

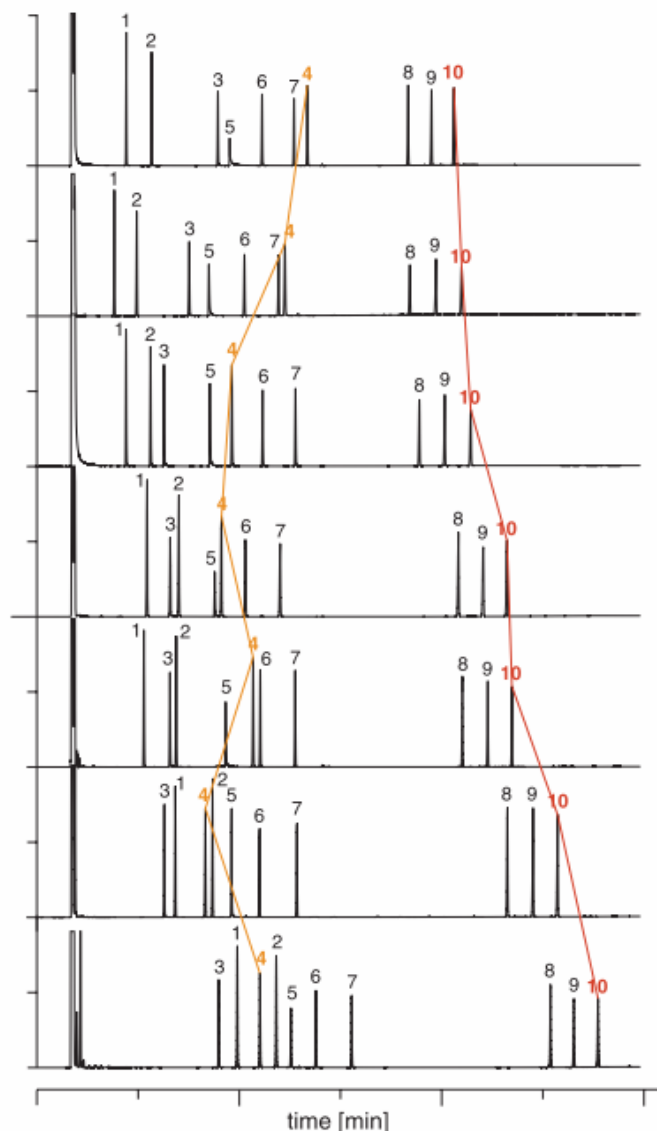
Optima210
30m × 0.32mm ×
0.5um

Optima1701
30m × 0.32mm ×
0.5um

Optima17
30m × 0.32mm ×
0.5um

Optima5
30m × 0.32mm ×
0.5um

Optima1
30m × 0.32mm ×
0.5um



峰表:

- 1.C11
- 2.C12
- 3.辛醇
- 4.二甲基苯胺
- 5.癸胺
- 6.癸酸甲酯
- 7.十一酸甲酯
8. C21
9. C22
10. C23

3: 内径

内径选择的基本原则:

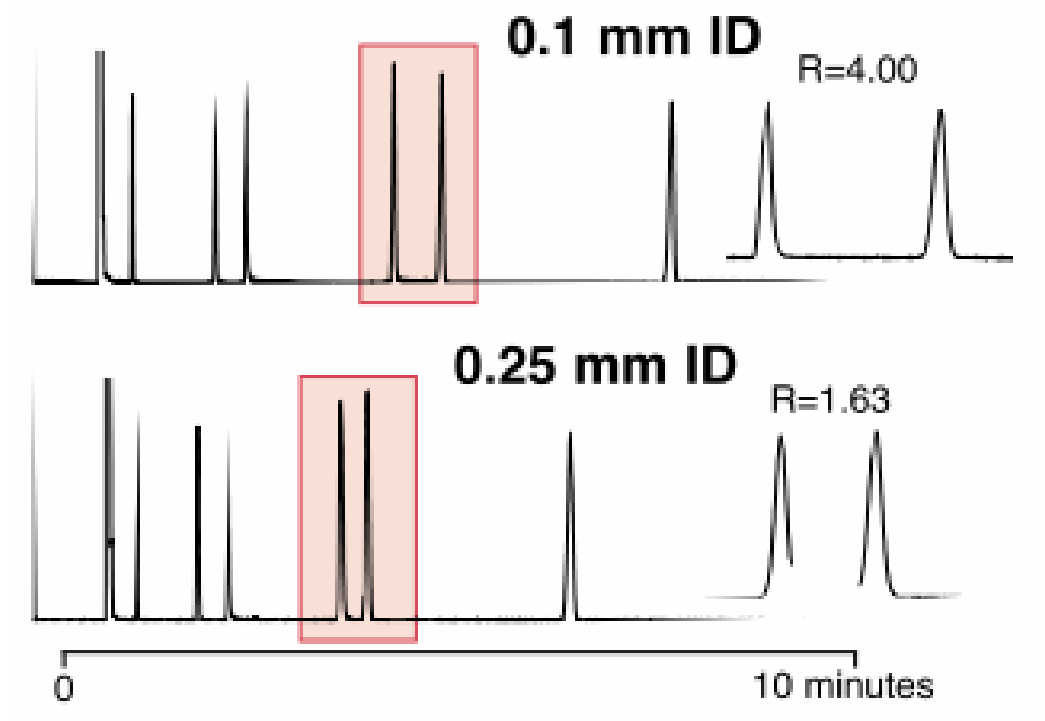
- ❖ 0.10mm口径柱适用于快速气相色谱分析。
- ❖ 0.25mm口径柱具有较高的柱效，用于标准的GC/MS应用和分流/不分流分析。
- ❖ 0.32mm口径柱中等柱效，多用于不分流进样。
- ❖ 0.53mm口径柱，可以替代填充柱，适合于痕量分析。

内径对柱特性的影响

内径 (mm)	样品容量 (ng)	柱效 (plates/m)	最佳流量 (He mL/min)
0.10	5-10	7000	0.18
0.20	5-30	5000	0.4
0.25	50-100	4170	0.6
0.32	400-500	3330	1.0
0.53	1000-2000	1670	2.8
0.75	10,000-15,000	1170	5.6
2 (packed)	20,000	2000	20

60m SPB-1 毛细柱 0.25&0.32mm内径: 0.25um膜厚 0.53&0.75mm内径: 1.0um膜厚
 线速度: 21cm/s
 以上数据均为参考值

内径对分离度的影响



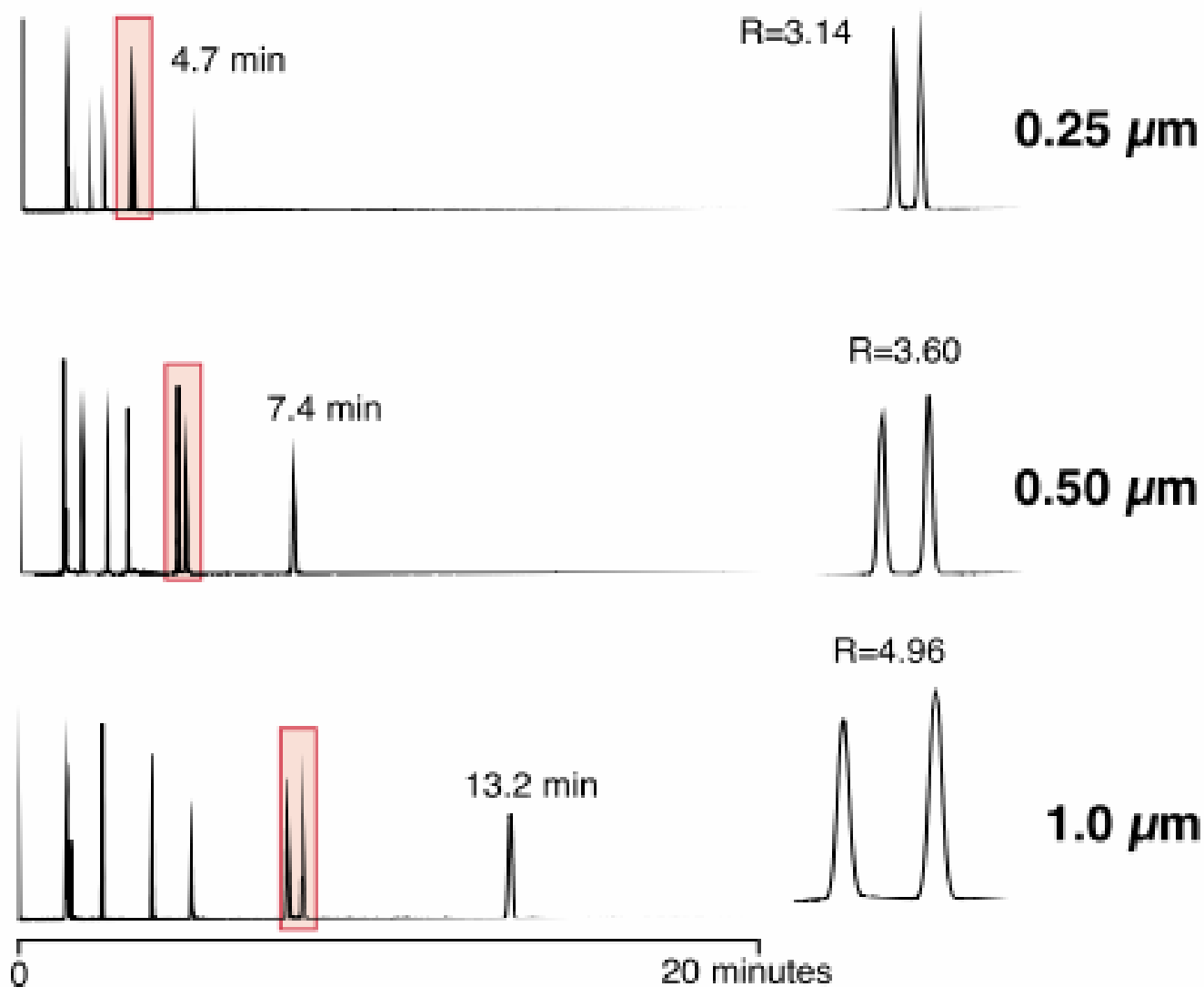
较小的内径可以获得更好的分离度或者在更短的时间内获得同样的分离度

4: 膜厚

膜厚选择的基本原则:

- ❖ 增加膜厚可以提高分离度和加强保留，厚些的液膜可以有效降低过载拖尾峰和其他化合物的共流出。
- ❖ 如果样品的浓度范围很宽，就需要更厚的液膜，反之，如果目标组分的分离足够，并且没有共流出的问题，就可以使用比较薄的液膜，对于挥发性有机物来说，厚液膜更为合适。
- ❖ 液膜厚度的改变将直接影响化合物的流出温度。膜越厚，保留越强，流出温度相应也越高。
- ❖ 标准膜厚（ $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）：最广泛的应用，对于流出达到 300°C 的大多数样品分析效果良好。
- ❖ 薄液膜（ $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ）：适合石化分析，甘油三酯等高沸点的物质。
- ❖ 厚液膜（ $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ）：适合于流出温度在 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间的低沸点化合物。

膜厚对分离度的影响



5: 长度

长度选择的基本原则:

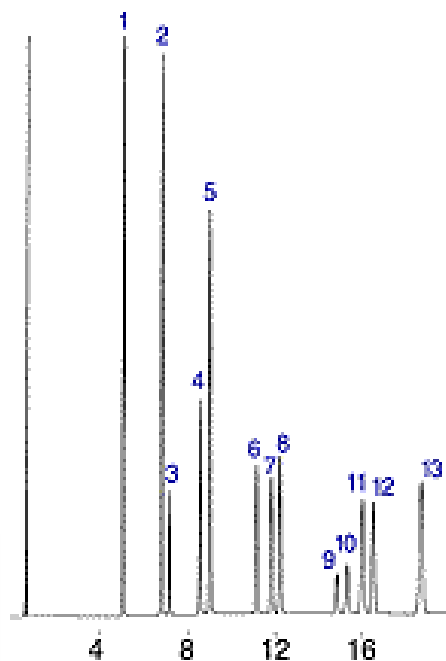
- ❖ 色谱柱越长，柱效越高。
- ❖ 选择可以满足分离度要求的最短的柱子。
- ❖ 如果即使是最长规格的色谱柱依然无法满足分离度的要求，请考虑更换固定相或膜厚。
- ❖ 分离度和柱长的平方根成正比，两倍的柱长只能增加40%的分离度。
- ❖ 标准柱（25~30m）：标准柱长，满足大部分应用。
- ❖ 短柱（5~15m）：通常用于10个组份以下简单样品的快速分析。
- ❖ 长柱（50m以上）：复杂样品分析。

柱长对分析时间的影响

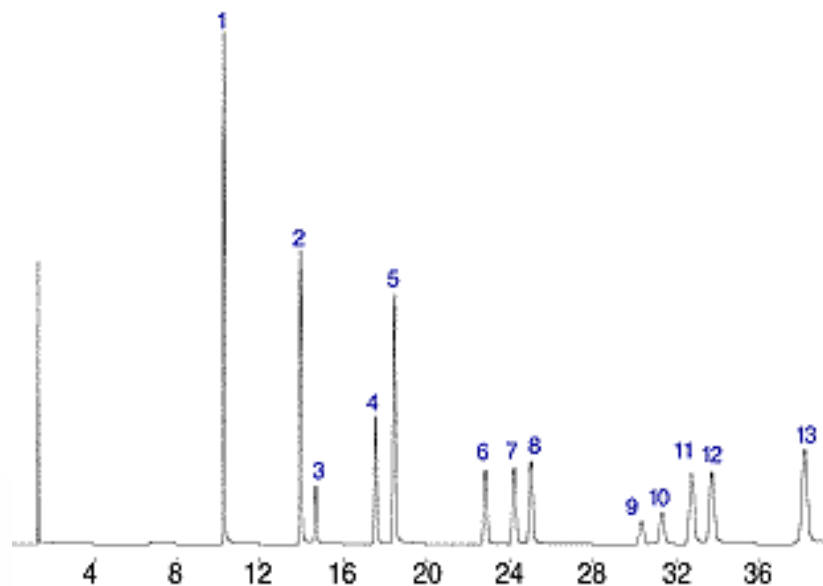
❖ 恒温分析

保留时间由柱长决定，柱长加倍分析时间也加倍。

30m × 0.25mm × 0.25μm



60m × 0.25mm × 0.25μm

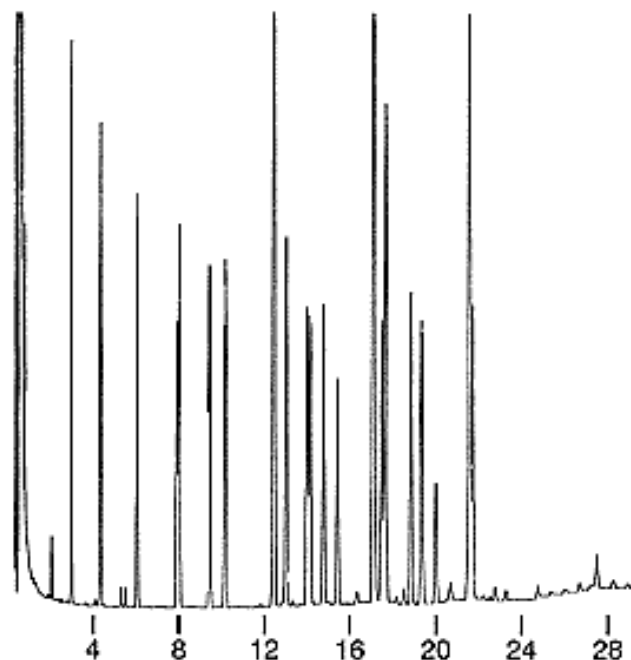


柱长对分析时间的影响

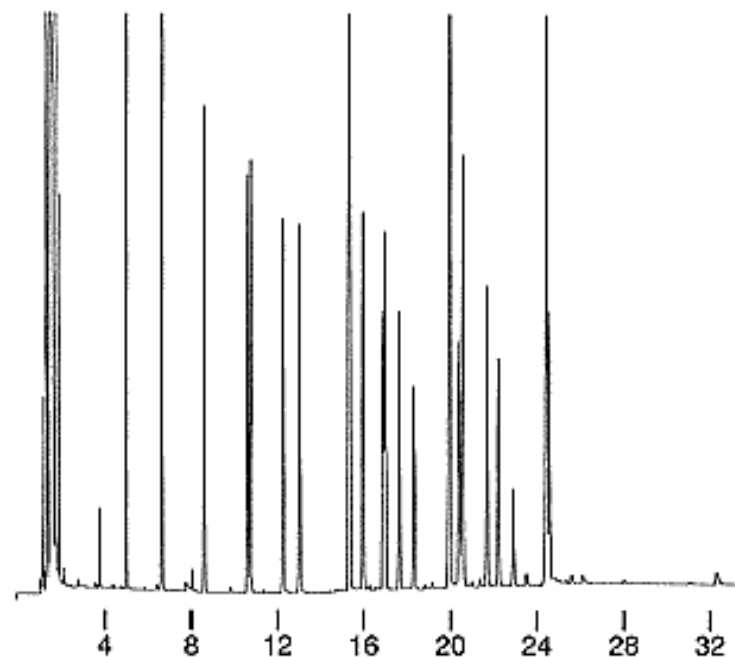
❖ 程升分析

保留时间主要取决于柱温，分离度的提升和恒温分析类似，但分析时间只是略有增加。

30m × 0.53mm × 0.5μm



60m × 0.53mm × 0.5μm



色谱柱的老化

❖ 为什么必须进行色谱柱老化？

新色谱柱含有溶剂和高沸点物质，所以基线不稳，出现鬼峰和噪声；旧柱长时间未用，也存在同样问题。一般采用升温老化，即从室温程序升温到最高温度，并在高温段保持数小时。

新柱老化时，最好不要连接检测器。

❖ 每天都要进行老化吗？

视仪器基线情况，确定是否需要老化以及老化时间。

第五部分

检测器

常用检测器

检测器	载气种类	测定浓度	应用
热导检测器 (TCD)	氢、氦、氙、氮	50ppm以上	无机气体、 有机化合物
氢火焰离子化检 测器 (FID)	氢、氮	数ppm以上	有机化合物
电子捕获检测器 (ECD)	氮	数ppb以上	有机卤素 等化合物
火焰热离子化检 测器 (FTD)	氢、(氮)	数ppb以上	氮、磷 化合物
火焰光度检测器 (FPD)	氢、氮	约0.1ppm	硫、磷 化合物

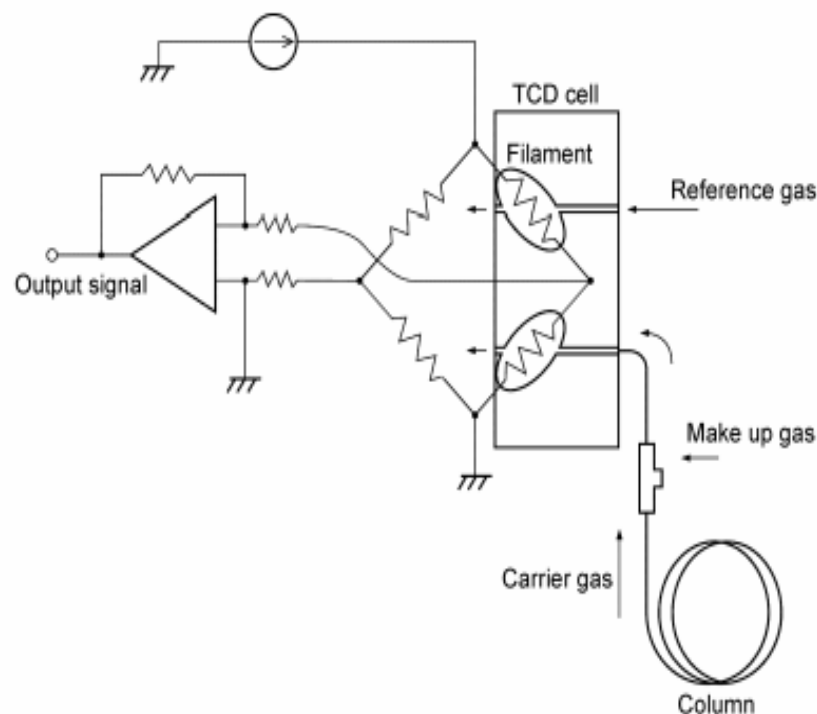
TCD检测原理和结构

❖ 原理:

由于不同气态物质所具有的热传导系数不同，当它们到达处于恒温下的热敏元件（如 Pt , Au , W , 半导体）时，其电阻将发生变化，将引起的电阻变化通过某种方式转化为可以记录的电压信号，从而实现其检测功能

❖ 提示:

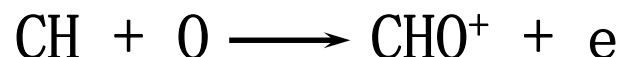
较大的桥电流、较低的池体温度、低分子量载气以及具有大电阻温度系数的热敏元件可获得较高的灵敏度。



FID检测原理

❖ 原理:

含碳有机物在氢火焰中燃烧时，产生化学电离，发生下列反应：

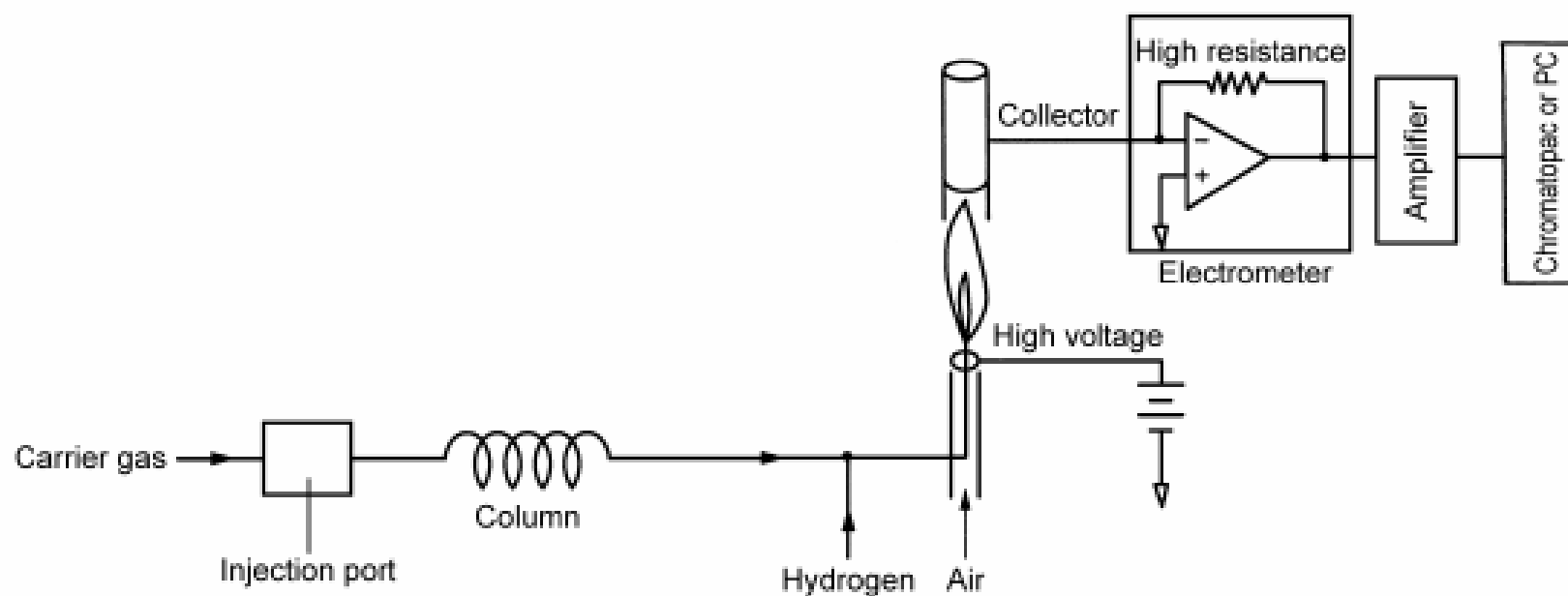


在电场作用下，正离子被收集到负极，产生电流

❖ 提示:

- 1、FID对无机物、永久性气体和水基本无响应
- 2、对含羰基、羟基、卤代基和胺基的有机物灵敏度很低或根本无响应

FID检测器结构

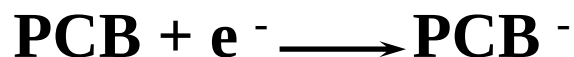


ECD检测原理

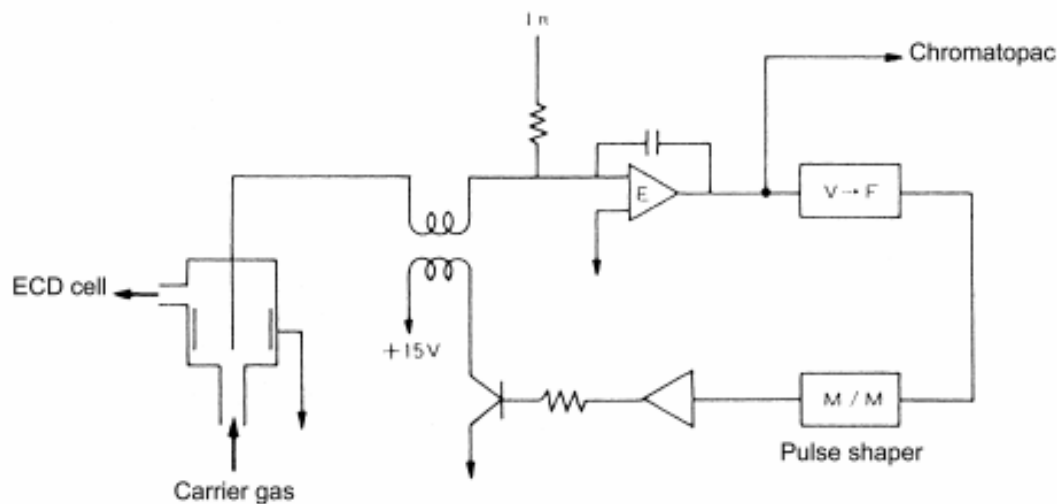
❖ 原理:

从色谱柱流出的载气(N₂或Ar)被ECD内腔中的放射源电离,形成次级离子和电子,在电场作用下,离子和电子发生迁移而形成电流(基流)。

含较大电负性有机物被载气带入ECD内时,将捕获已形成的低速自由电子,生成负离子并与载气正离子复合成中性分子,此时,基流下降形成“倒峰”。



ECD检测器结构



❖ 提示:

ECD主要对含有较大电负性原子的化合物响应。它特别适合于环境样品中卤代农药和多氯联苯等微量污染物的分析。

FTD检测原理和结构

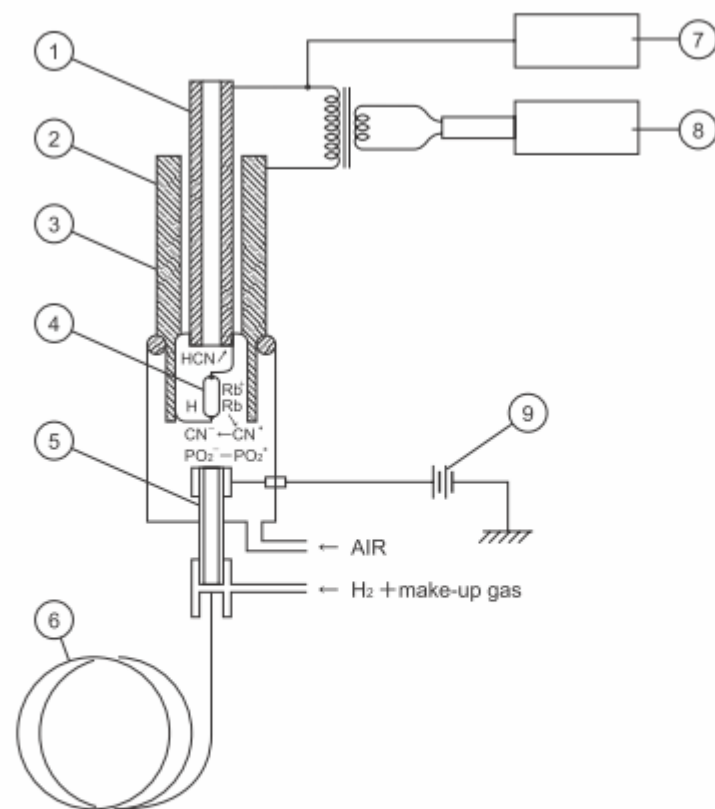
❖ 原理:

有机氮化合物在碱金属表面热分解成激发态氮化物 CN^* ， CN^* 又从碱金属表面吸收电子，生成 CN^- ，放出电子后的碱金属生成正离子，产生的信号电流被检出。



❖ 提示:

FTD检测器对含N或P的化合物具有高选择性。



- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| ① Collector cylinder | ⑥ Column |
| ② Insulator | ⑦ Electrometer |
| ③ Collector external cylinder | ⑧ Power controller |
| ④ Alkali source | ⑨ High-voltage power source |
| ⑤ Quartz nozzle | |

FPD检测原理

❖ 原理:

S、P在还原火焰中燃烧，产生特征波长的光线（
S=394nm, P=526nm）。这些光线通过滤光片，经光电倍增器放大并转化为电信号被检测。

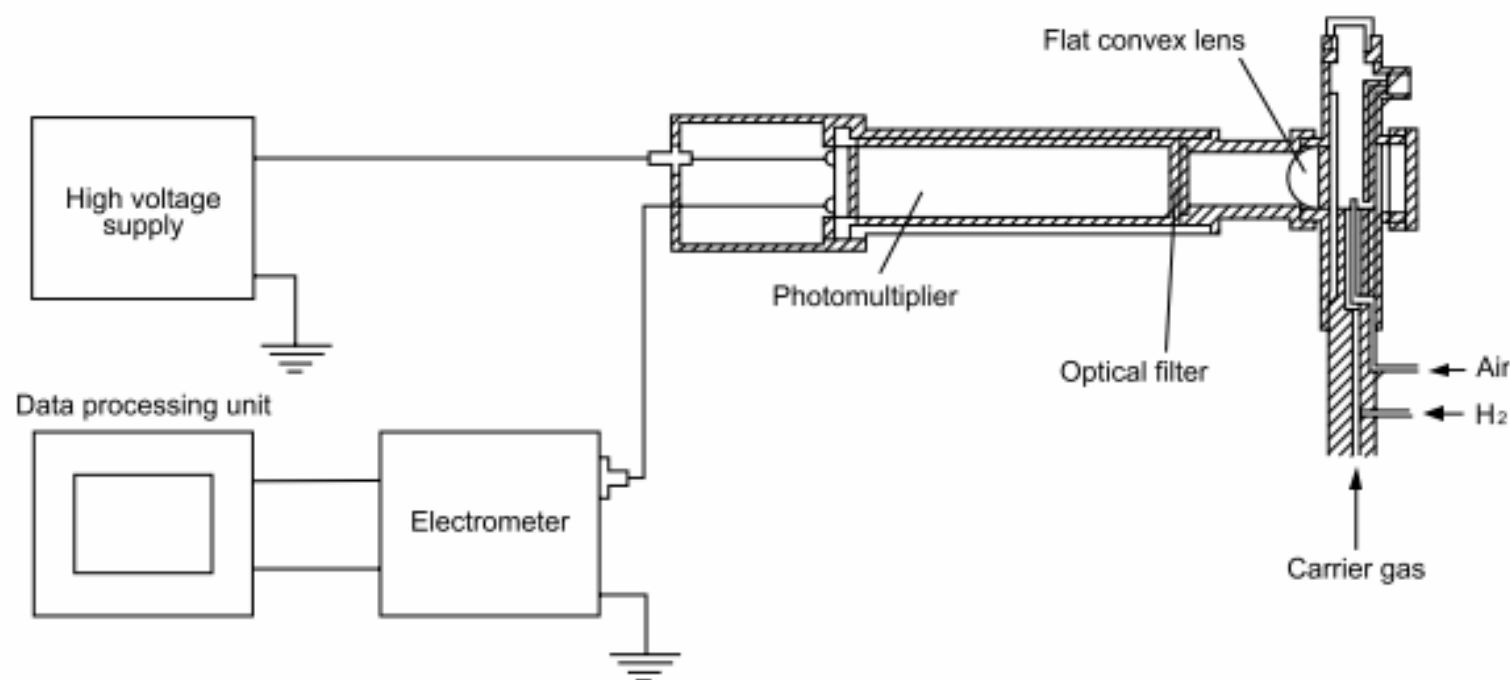
S :



P :



FPD检测器结构



第六部分

数据分析

数据可靠性判断

- ❖ 良好的峰面积重现性，一般CV%在0.5~3%
- ❖ 工作曲线具有良好的线性
- ❖ 峰形正常，避免拖尾峰和前沿峰
(柱选择恰当、衬管无污染、温度及流量设定)
- ❖ 色谱峰分离良好(分离度>2.5)

数据不良时的检查措施

1. 检查是否漏气

用检漏液检查各连接部位，并确认峰面积重现性

2. 检查色谱柱是否良好

长时间使用，因吸附、固定液流失、固定液分解及污染，造成柱劣化，更换新柱

3. 检查衬管是否正常

确认衬管有无破损、污染，确认石英棉的位置

4. 样品性质，是否易分解

对于不稳定的样品应注意保存温度，要避光并注意存放时间。

计算方法

- ❖ 峰处理参数（半峰宽, 斜率, 漂移, 变参时间等）
- ❖ 定性：保留时间及允许误差（时间窗%，时间带）
- ❖ 定量：
 - 定量方法：
 - 面积归一法、外标法、内标法等
 - 工作曲线的制作：
 - ※ 曲线点数：一点、两点及多点
 - ※ 曲线计算：线性、折线、二次曲线、三次曲线

峰处理参数-半峰宽

半峰宽： 设为最窄峰的半高宽， 单位： 秒

❖ 控制斜率测试时间： $10 \times$ 半峰宽

❖ 推荐值： 填充柱 5 s
 毛细柱 2~3 s

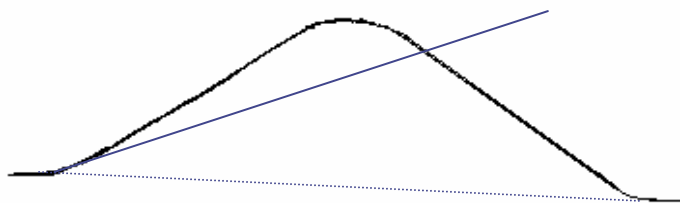
峰处理参数-斜率

斜率：10倍半峰宽内所有信号的总和

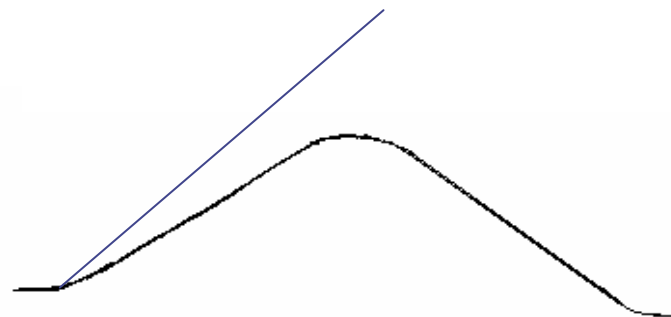
- ❖ 判断峰起点
- ❖ 滤除低平噪声（如蛇行等）
- ❖ 斜率值确定：一般采用斜率测试值，也可根据实际需要手动输入。

斜率值的手动设定

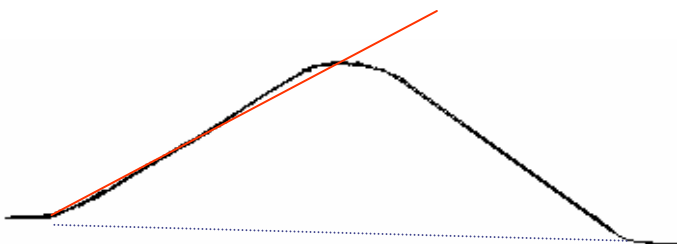
单位: uv/min



设定值<峰斜率, 作为峰计算



设定值>峰斜率, 作为噪声滤除



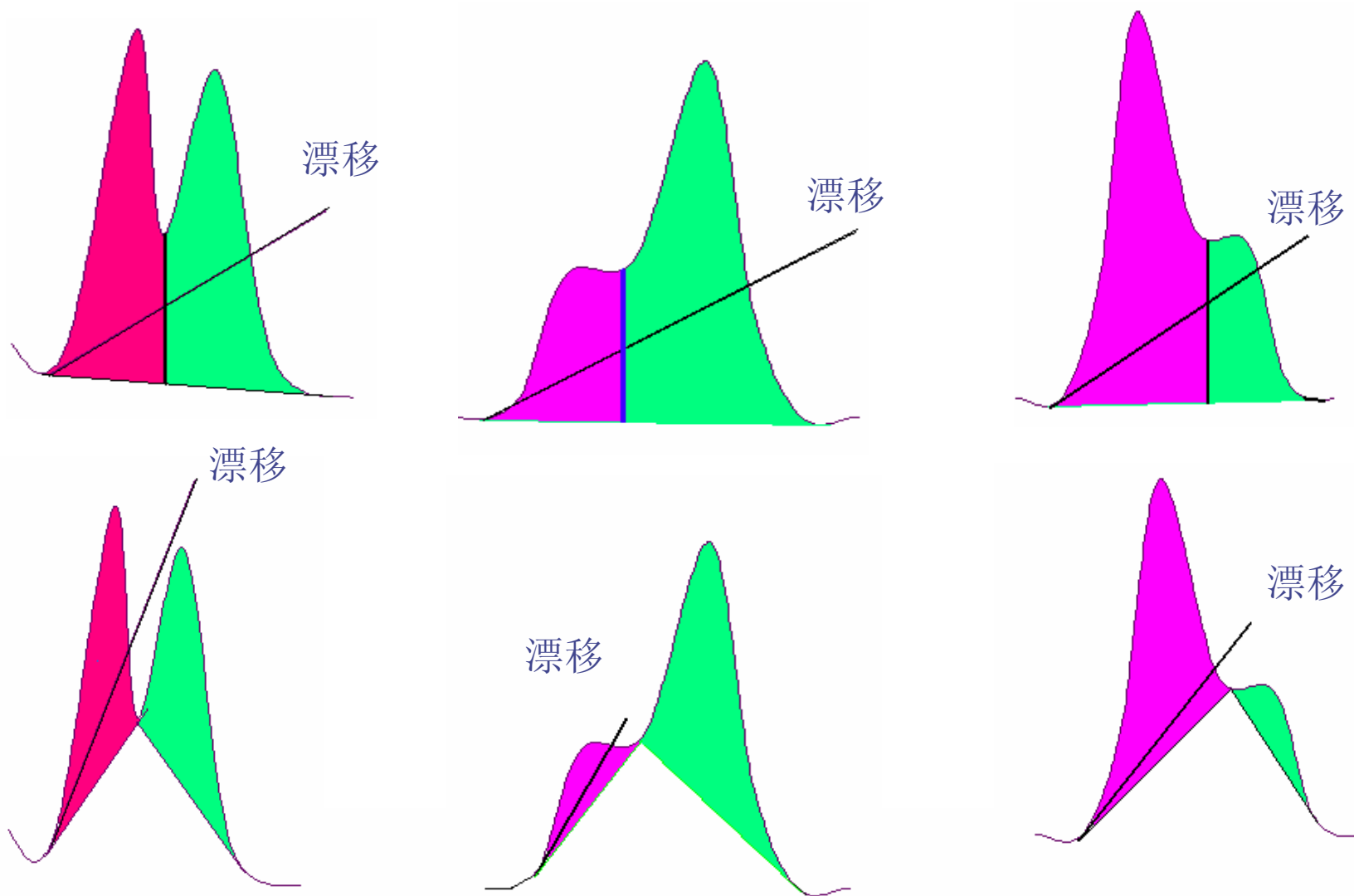
设定值 $\approx$ 峰斜率, 积分不稳定,
须手动设定

峰处理参数-漂移

漂移：判断相邻峰的积分方式

- 注：1) 设定值为0时，工作站将自动判断
- 2) 如漂移值与基线至峰谷连线较接近时，积分可能不稳定，导致面积值变化较大，需加以注意。

漂移值的设定



峰处理参数-变参时间

变参时间：峰展宽一倍所需要的时间，单位：分钟

- ❖ 设为0时，工作站自动判断；
- ❖ 程序升温分析一般设为1000min，即不变参。

积分峰标记

标记:

- ❖ E: 超量程峰, 这种峰的面积计算是错误的
- ❖ S: 拖尾峰 (溶剂峰常同时出现S、E两个标记)
- ❖ T: 尾上峰, 作过拖尾处理的峰
- ❖ V: 与前邻峰垂直分割
- ❖ L: 前沿峰

定性参数

绝对保留时间、相对保留时间

保留时间允许误差:

❖ 时间窗 (%): 相对允差

一般设为5%

❖ 时间带: 绝对允差

一般设为0.05~0.25 min

定量方法

面积归一法

校准面积归一法

外标法

内标法

定量方法（一）

1、面积归一法

各组分浓度以面积百分比表示，该结果可以确认大概的浓度，但有误差。

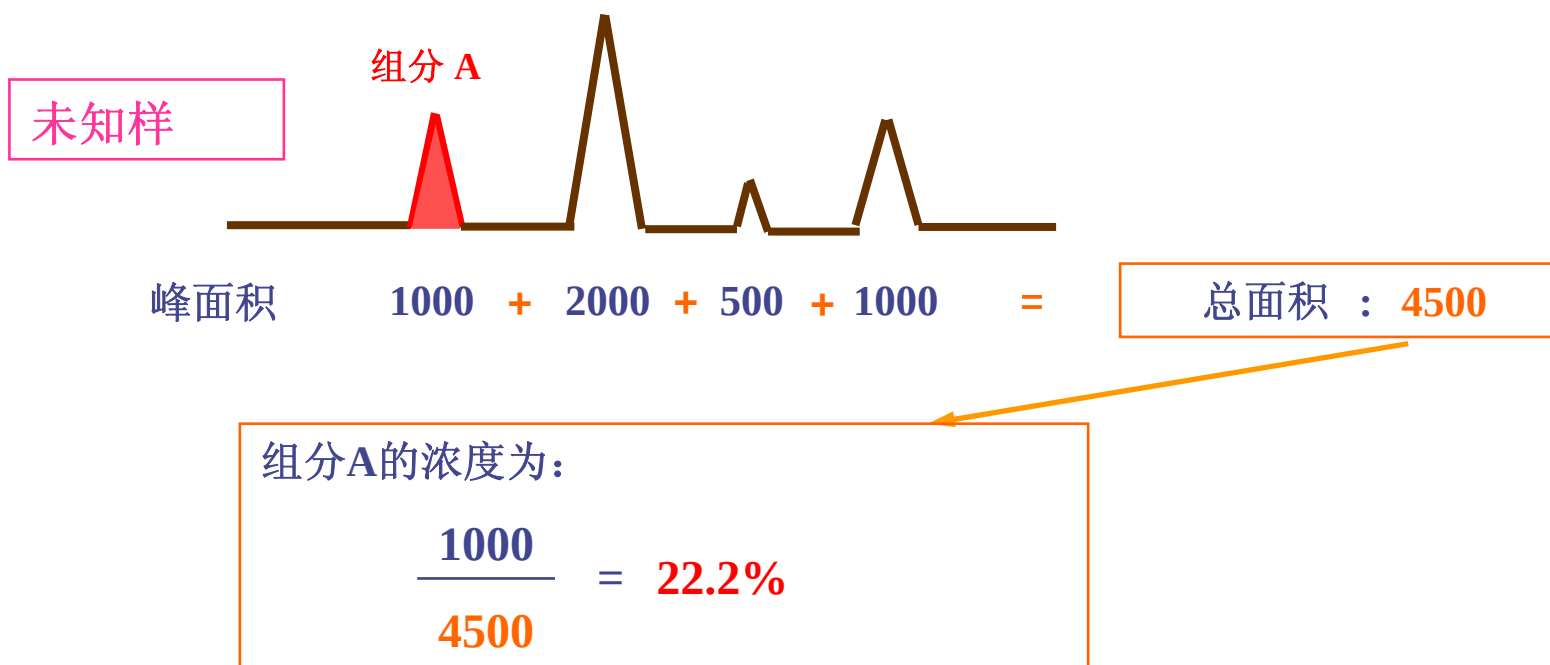
2、校准面积归一法

用质量响应因子对峰面积进行修正，用该法测定的浓度比前者准确，但前提是样品中所有组分都出峰，否则也有误差存在。

这两种方法应用的必须条件是：

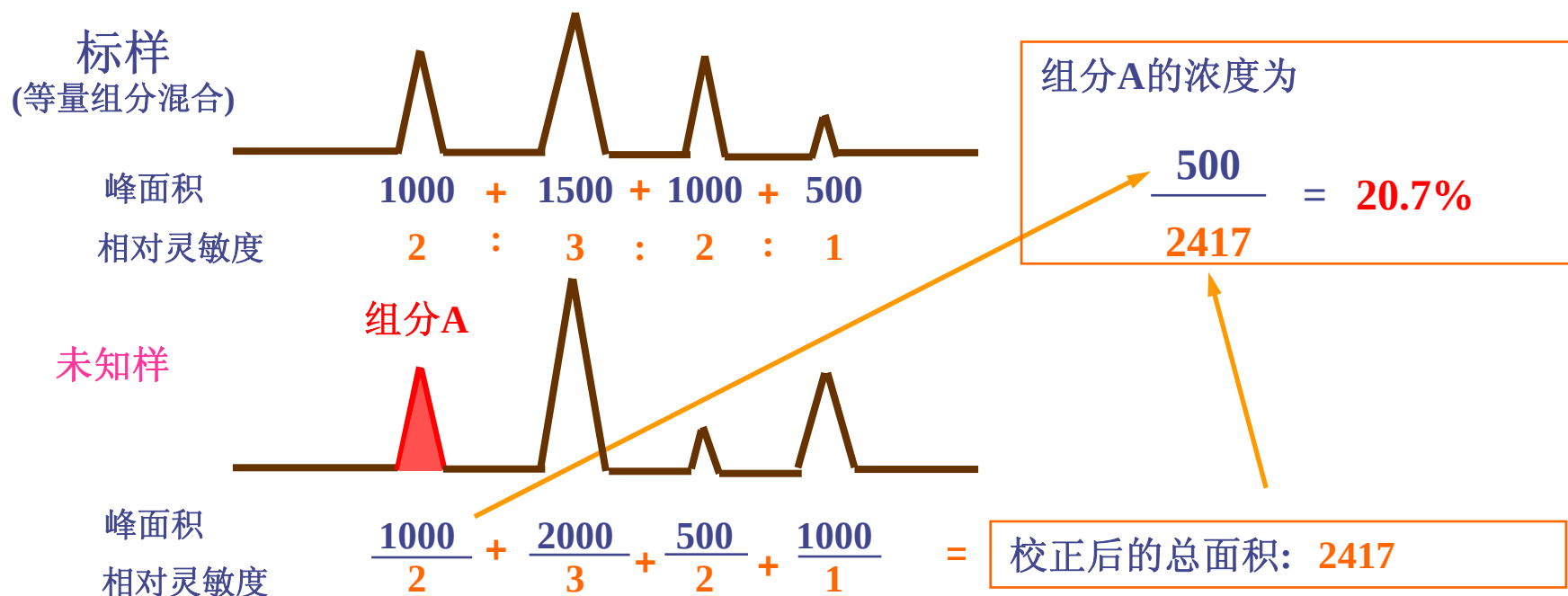
- 1) 样品中所有组分都出峰；
- 2) 所有峰面积计算必须准确。

面积归一法



- 不需标样
- 组分的灵敏度相近
- 得到大致浓度. (不能用于精确定量)

校准面积归一法



- 需要所有组分的标样

定量方法（二）

3. 外标法

该法是应用最广泛的方法之一，其误差来源主要是进样误差，因此，分析前一定要做面积重复性（即进样重复性）实验。

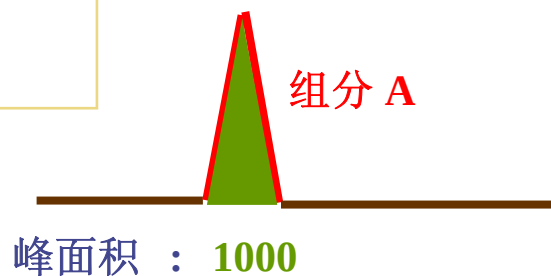
4. 内标法

在样品中添加内标物，通过组分与内标峰的面积比，对组分进行定量。

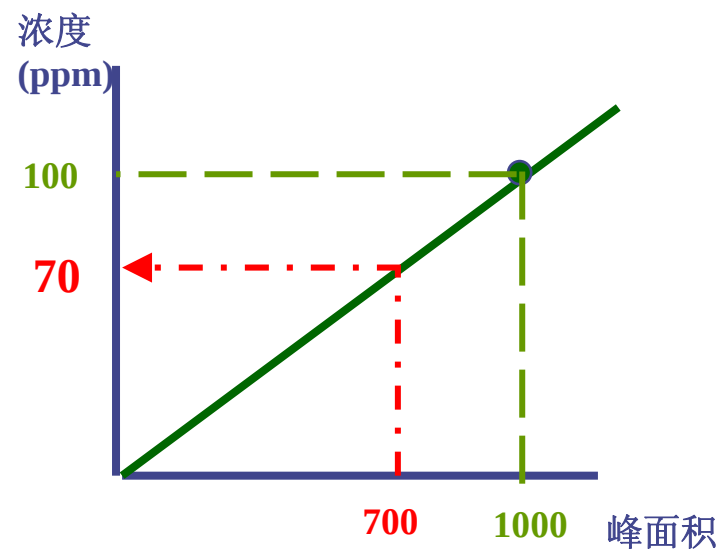
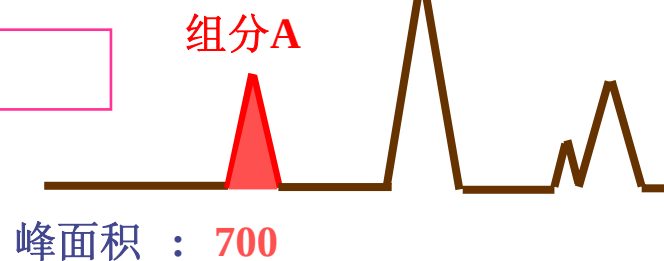
该方法减小了进样误差对定量结果的影响。

外标法

标样 1 μ L
(组分A
100ppm)



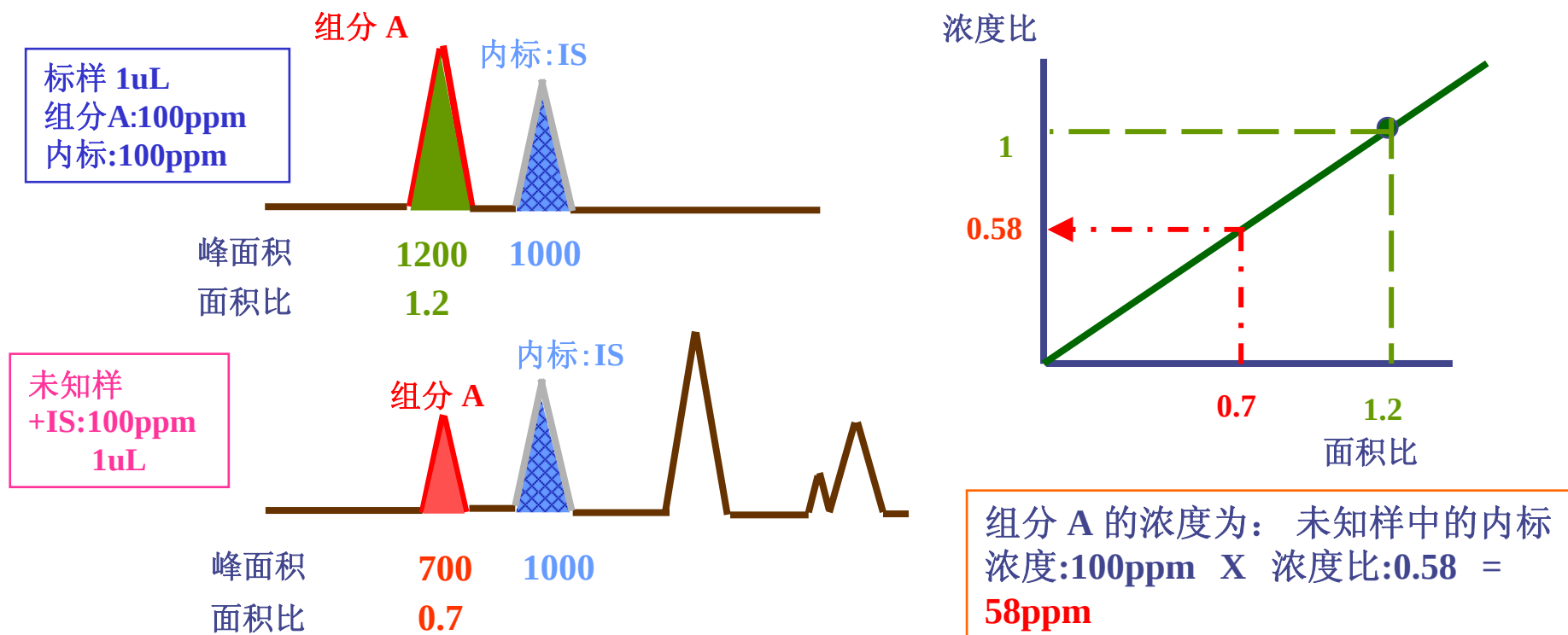
未知样 1 μ L



组分A的浓度为
70ppm

- 需要标样
- 目标组分被检测到，就可定量
- 进样量的误差直接影响定量结果

内标法



- 需要标样和内标物。
- 目标组分和内标物被检测到，就可定量。
- 可减小进样量的误差对结果的影响。
——>定量结果最为准确
- 内标物必须准确添加入所有未知样品中。

内标物的选择

- ❖ 内标物峰与试样中所有成分的峰完全分离。
- ❖ 内标物峰与目标成分峰保留时间不应差太远。
- ❖ 内标物具有与分析目标成分类似的化学性质。

校正级别（曲线计算方法）

- ❖ 单点校正（线性）
- ❖ 两点校正（线性）
- ❖ 多点校正
 - ❖ 线性回归
 - ❖ 点到点连线（折线）
 - ❖ 二次曲线
 - ❖ 三次曲线

单点校正

- ❖ 对每一组分仅做一个浓度的标样
- ❖ 标样浓度应尽可能接近实际样品中各组分的浓度
- ❖ 单点校正曲线通过原点

多点校正

- ❖ 对每一组分至少作三个不同浓度水平的校正
- ❖ 标样浓度范围应包含实际样品中各组分的浓度
- ❖ 多级校正有几种方式
 1. 当组分响应值随浓度变化不呈线性变化时，使用非线性校正（折线校正）或二次曲线、三次曲线
 2. 组分响应值随浓度变化呈线性变化时，使用最小二乘法，进行线性回归校正

总结-气相色谱分析步骤

- ❖ 开机：连好流路，先开载气再开电源，开辅助气
- ❖ 设定流量、温度、检测器参数
- ❖ 用默认处理参数进行样品分析
- ❖ 根据图谱调整分析条件，再分析样品，直至得到理想谱图
- ❖ 确定定量方法（内标、外标、面积归一等）
- ❖ 选择校正点数，编辑ID表（输入组分的保留时间和标样浓度）
- ❖ 选择校正次数（每浓度取几次均值）
- ❖ 选择曲线计算方式（直线、最小二乘或折线）
- ❖ 按从低浓度到高浓度的顺序，分析完所有标样，即完成曲线制作
- ❖ 进行未知样分析，每次分析结束，自动计算定量结果
- ❖ 分析完了，关机，系统降温后，关电源，关载气。