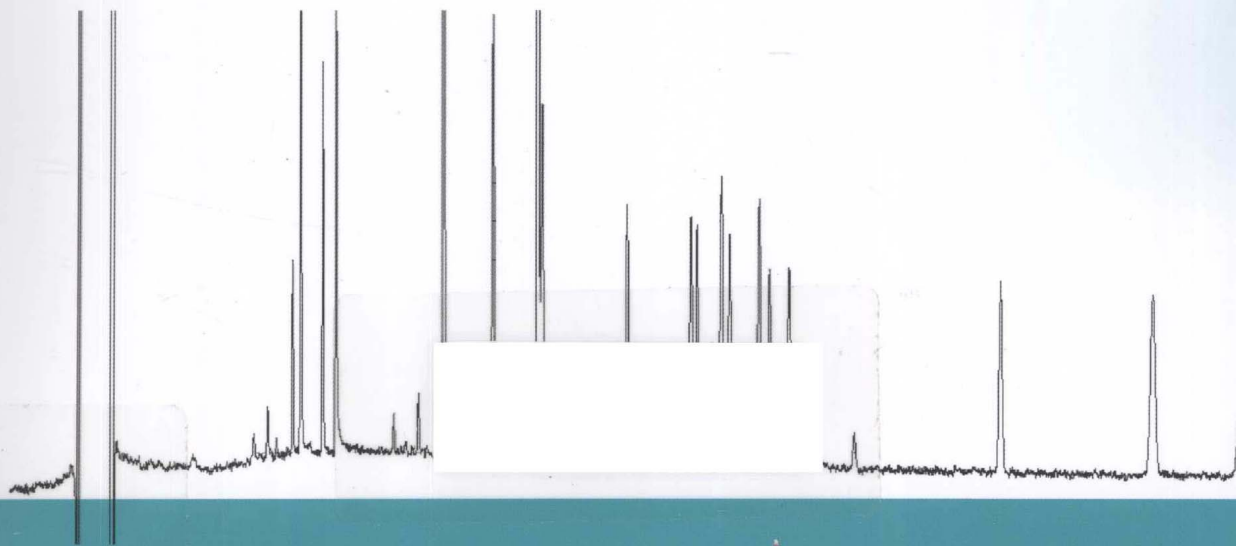


傅若农 主审  
仪器信息网 组织编写 徐明全 李仓海 主编

# 气相色谱百问 精编

QIXIANG SEPU  
BAIWEN JINGBIAN

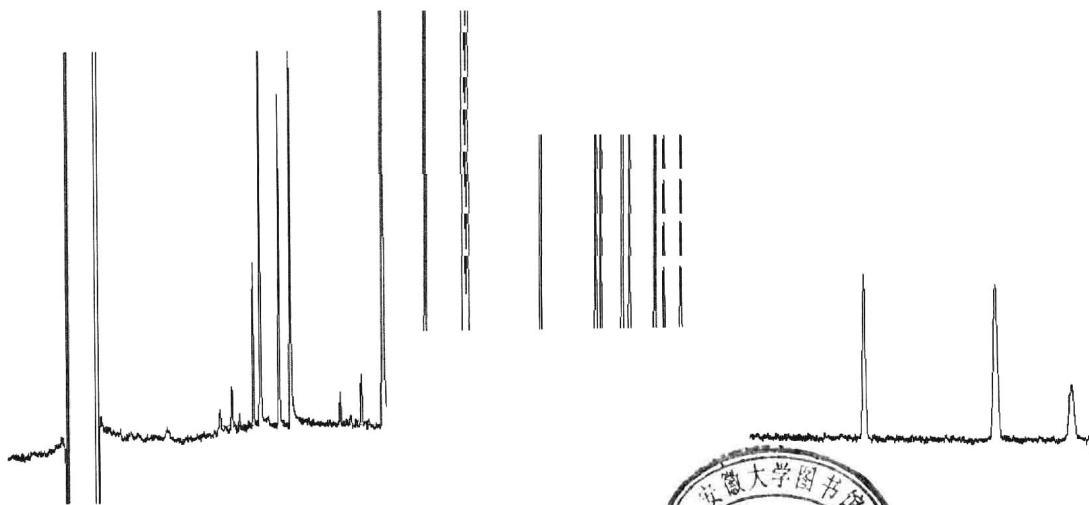


化学工业出版社

傅若农 主审  
仪器信息网 组织编写 徐明全 李仓海 主编

# 气相色谱百问 精编

QIXIANG SEPU  
BAIWEN JINGBIAN



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对气相色谱分析中出现的常见问题,结合农药残留检测、食品、医药、化工、环境保护等方面的实际应用,精选了103个问题,以问答的形式,采用了大量实际应用的案例,做了较为详细的解答;力求做到简明扼要、深入浅出、通俗易懂、新颖实用。主要包括气路与温控系统、进样系统、分离系统、检测系统、信号记录系统、气相色谱-质谱联用技术中的相关问题。本书不论对刚刚学习气相色谱的人员,还是专门从事气相色谱分析和检测的一线人员,都具有一定的帮助。

本书可供从事色谱分析的初、中级技术人员学习参考,也可作为有关厂矿色谱分析人员的培训教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

气相色谱百问精编/徐明全,李仓海主编;仪器信息网组织编写. —北京:化学工业出版社,2013.3  
ISBN 978-7-122-16301-1

I. ①气… II. ①徐…②李…③仪… III. ①气相色谱-问题解答 IV. ①0657.7-14

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第006910号

---

责任编辑:杜进祥

文字编辑:向东

责任校对:徐贞珍

装帧设计:韩飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张17 $\frac{3}{4}$  字数340千字 2013年6月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

## 《气相色谱百问精编》编写人员

主 审：傅若农

主 编：徐明全 李仓海

副主编：张新忠 韩木先

编写人员（按姓氏笔画排序）：

李仓海（仪器信息网）

吴艳亲（广东卫伦生物制药有限公司质检中心）

张亚军（宁夏疾病预防控制中心理化科）

张艳丽（河南鹤壁市农产品安全监测检验中心）

张新忠（中国农业科学院茶叶研究所农产品安全研究中心）

施祖灏（中国农业科学院家禽研究所农业部家禽检测中心）

徐明全（广东省疾病预防控制中心广东省生物制品与药物研究所）

韩木先（湖北师范学院化学与环境工程学院）

韩丙军（中国热带农业科学院分析测试中心）

# 序

自从气相色谱仪问世以来，已经有 60 多年的历史了，现今气相色谱方法已得到了极为广泛的应用。虽然色谱法经过近一个世纪的发展，但各种方法发展不平衡；著名色谱学家 McNair 认为气相色谱（GC）可能是世界上应用最广的分析技术，它仍处于上升的趋势，有报告估计它将以 3%~4% 的速度逐年增长，其中软件 35%、硬件 65%。之所以如此快速发展，是因为气相色谱的灵敏度高、分离度好、分析速度快，定量分析的精密度优于 1%。将来的发展趋势是增强自动化，特别是色谱工作站的应用，以及专门的进样装置与气相色谱仪的一体化，包括顶空、吹扫捕集、固相萃取、超临界流体萃取和加速溶剂萃取等。

在分析检测实验室 GC 的普及程度就像天平一样，但气相色谱毕竟不像天平那样简单。在使用中总会出现这样那样一些问题或故障，对刚刚入门的分析人员来说是一个大的障碍，所以他们总会有许多实际问题需要解决，例如在仪器信息网论坛的气相色谱版面里，就有很多关于气相色谱仪使用、应用、操作等方面的常见问题，而且很多是基础性问题，或相同性质的问题，用户一而再再而三反复提问。而在一般的气相色谱书籍中正好缺乏这类常见问题的案例分析、解决办法。所以为了让用户快速地掌握气相色谱使用操作，解决日常分析和维护中遇到的问题，仪器信息网论坛依靠广大网友，发挥集体智慧，共同编写了《气相色谱百问精编》一书。

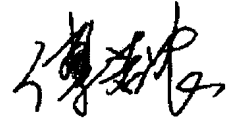
本书的特点是简明易读、就事论事、单刀直入。读者有什么问题就直接去找有关的案例，可快速找到答案，出现什么故障就可以很方便地找到解决办法。再者本书是由有多年实际工作经验的专家撰写，是实际工作中的经验总结，有很强的实用性和针对性，对读者有事半功倍的效果。特别是对刚刚入门进行气相色谱分析的实验人员，可以帮助他们加快熟练进行气相色谱分析的步伐。

鉴于本书是以解决具体问题为特点，所以不着重其系统性和理论阐述，读者在解决了具体问题之后，如还需要进一步追究更深的理论知识，可以阅读《色谱技术丛书》（第二版）中的《色谱分析概论》（第二版）、《气相色谱方法

及应用》(第二版)、《气相色谱检测方法》(第二版)、《色谱柱技术》(第二版)和《色谱仪器维护与故障排除》(第二版)等书籍,以获得更全面、更系统的理论知识。

仪器信息网仪器论坛(bbs.instrument.com.cn)是科学仪器及分析测试行业最大的网上交流平台,聚集超过120万行业用户,每天都有数万名分析人员在仪器论坛中学习、分享、讨论仪器技术、应用等问题。其中讨论热门的有色谱、质谱、光谱、电镜、物性测试、食品检测、药物分析、环境监测、实验室建设与管理、采购交流等话题。仪器论坛已成为用户讨论技术问题、寻师问友的最佳专业网上交流平台。

我相信本书的出版会受到广大读者的欢迎。



2012年10月于北京



从 1955 年第一台商品气相色谱仪的推出，到 1958 年毛细管气相色谱柱的问世，气相色谱技术很快从实验室的研究成果技术，变成了常规分析手段。1970 年以来，电子技术，特别是计算机技术的发展，使色谱技术如虎添翼；1979 年弹性石英毛细管柱的出现更使气相色谱技术上了一个新台阶。气相色谱（GC）技术现在已是一种相当成熟，应用极为广泛的分离、分析复杂混合物的方法。

随着科学技术的发展，气相色谱作为一种先进的检测手段，在各个领域中发挥着重要的作用。尤其是在 2000 年版《中华人民共和国药典》，把气相色谱列入常规检测方法起，气相色谱方法的应用得到了广泛的应用；在石油化工、医药、食品、香精香料、环境监测等许多行业都得到推广应用，特别是在农药残留监测，生活饮用水和污水检测，食品安全标准、食品安全监测、食品污染物调查，食品添加剂的检测等许多方面，都得到了推广应用，气相色谱对保证产品质量上也显得十分重要。随着社会不断进步，对环境的要求越来越高，环保标准也日益严格；对食品安全也有了更高要求，对食品安全风险监测也引起了格外的重视，对农残的检测和监测，也常规化了，这就要求气相色谱与其他分析方法一样朝更高灵敏度、更高选择性、更方便快捷的方向发展，不断推出新的方法来解决遇到的新的分析问题。网络经济飞速发展也为气相色谱的发展提供了更加广阔的发展空间。

笔者把在色谱分析中常遇到的疑难问题，结合多年来科研、教学和实践经验，以提问即答的方式编写成《气相色谱百问精编》一书，以供大家实际应用或研究、教学时作参考。

本书由仪器信息网组织编写，徐明全（Xmqhp）、李仓海（疯子哥）任主编，其中徐明全（Xmqhp）负责全书的策划、统稿、整理与审稿，且参与第三、四章编写；李仓海（疯子哥）负责统稿、组织和校正；张新忠（Charles911）、韩木先（Nicexxh）任副主编，其中张新忠

(Charles911) 参与第五、六章编写并参与部分章节的审稿工作，韩木先 (Nicexxh) 参与第一、二章编写；参与编写的人员还有：吴艳亲 (青林)、张亚军 (yajun50288)、张艳丽 (Zyl13367898)、施祖灏 (Ecoli)、韩丙军 (Binge82) 等同志。此外，汤效平 (tangxp0425)、蒋海强 (qqqq12723) 提供了第四章的部分素材，王萍博士协助审阅了第三、四章的部分文稿，特此致谢。

本书在编写过程中得到了业界许多专家的指导和帮助，特别是《色谱技术丛书》的主编、北京理工大学的傅若农教授给予大力支持和指导，并为本书写了序；参与本书审稿的人员还有仪器论坛的六位资深用户：汪雨 (我思故我在)、仲岳桐 (胖丁丁)、刘向东 (Wmw)、于文军 (皮皮鱼)、刘修鹏 (阿宝) 等专家，也提出了许多宝贵的意见，借此深表感谢，并向关心本书出版的领导和仪器分析网的朋友以及参阅引用资料的作者表示深深的谢意。

由于时间仓促，编者水平有限，书中难免存在一些缺点和错误，恳请同行和广大读者批评指正。

**编者**  
**2012年10月**



**第一章 气路与温控系统**

1

第一节 气体与气路 .....	3
1. 载气对分离测定有什么影响, 什么情况下可用氢气作载气? ...	3
2. 如何判断气体的纯化效果, 气体纯度对气相色谱分析有何影响? .....	7
3. 如何保证气相色谱气体使用的安全性? .....	10
4. 载气流速对分离测定有何影响? .....	11
5. 尾吹气对分离测定有何影响, 为什么要设定尾吹气? .....	14
6. 当发生漏气时色谱图上有什么变化? .....	19
7. 哪些部位容易漏气, 如何检测气路系统是否漏气? .....	20
第二节 温控系统与温度设置 .....	24
8. 汽化室温度对分离效果有何影响? .....	24
9. 柱温对分析结果有何影响? .....	25
10. 柱温如何影响物质的分离过程? .....	27
11. 程序升温时, 柱温 $N$ 阶程序如何确定, 是否 $N$ 越大越好? .....	29
12. 怎样使用柱温程序升温方法来改善后流出组分的峰形? .....	33
13. 检测器的温度设定对检测有何影响? .....	34
14. 如何得知汽化温度已经导致了样品的分解? .....	36
15. 气相色谱工作者对仪器系统应该做怎样的维护? .....	37
参考文献 .....	39

**第二章 进样系统**

40

第一节 进样口与衬管 .....	42
16. 如何判断是否需要更换隔垫或衬管? .....	42
17. 如何保养衬管和进样口? .....	43
18. 如何得知进样体积不超过进样衬管反应室的容积? .....	47
19. 分流进样与不分流进样的影响因素有什么区别? .....	49
第二节 进样器与汽化室 .....	54

20. 如何选购进样器, 怎样减小进样器的误差? .....	54
21. 进样器的参数设置, 对分离测定有何影响? .....	56
22. 怎样设置汽化室的指标参数? .....	58
第三节 固相微萃取、顶空进样与吹扫捕集进样 .....	61
23. 如何提高固相微萃取的萃取效率? .....	61
24. 静态顶空和动态顶空有什么特点? .....	64
25. 静态顶空进样分析影响分离度的因素有哪些? .....	66
26. 顶空进样的连接管路是否影响分离测定? .....	69
27. 顶空分析技术中如何提高加标样的回收率? .....	72
28. 吹扫捕集进样时, 影响测定结果的主要因素有哪些? .....	74
29. 吹扫捕集进样时, 如何设置吹扫时间? .....	79
第四节 与进样系统有关的其他问题 .....	80
30. 为什么在空白运行中, 会出现待测成分的色谱峰? .....	80
31. 什么原因会导致峰比原来的大, 而且出峰时间比原来 的快? .....	83
32. 分流比对物质的分离测定有何影响? .....	86
参考文献 .....	88

### 第三章 分离系统

89

第一节 色谱柱的选择与安装 .....	90
33. 气相色谱柱的类型有哪些, 在分析中如何选择色谱柱? .....	90
34. 怎样制作填充色谱柱, 如何选择和处理柱管材料、固定相? .....	91
35. 固定液的种类、性能对色谱分离的影响, 在工作中如何选择? .....	99
36. 毛细管色谱柱的种类、性能特性及应用中如何选择? .....	104
37. 多孔层开管柱 (PLOT) 的种类、特性及其老化方法如何 选择? .....	109
38. 色谱柱密封不好会产生怎样的问题? .....	112
39. 新买色谱柱如何安装、老化及验收? .....	114
第二节 色谱柱分析条件的选择 .....	117
40. 如何进行气相色谱柱分析条件的选择? .....	117
41. 如何选择分析条件以减少柱流失? .....	119
第三节 色谱柱的使用与维护 .....	120
42. 怎样才能延长色谱柱的使用寿命? .....	120
43. 如何判断更换新色谱柱的时间? .....	124
第四节 色谱柱异常现象的处理 .....	126

44. 如何从谱图判断柱流失, 发生严重柱流失时应如何补救? .....	126
45. 色谱柱分析时, 标样和样品的峰都随时间加宽, 是否正常? ..	129
46. 在测定分析时发现分离度下降, 应如何处理? .....	131
参考文献 .....	135

## 第四章 检测系统

136

第一节 检测器的普适性问题 .....	136
47. 如何选择合适的检测器? .....	136
48. 导致检测器无信号的主要原因有哪些? .....	144
49. 当输出信号异常时, 应如何解决? .....	145
第二节 FID 的常见问题 .....	148
50. 如何判断 FID 是否被污染, 如何避免被污染? .....	148
51. 如何提高 FID 的灵敏度? .....	150
52. 当 FID 被污染了应如何清洗? .....	151
53. FID 不能点火或使用过程中熄火的主要原因有哪些? .....	152
54. FID 在拆解时应注意什么问题? .....	153
第三节 TCD 的常见问题 .....	155
55. 在使用中如何保护 TCD, 以避免被污染或损坏? .....	155
56. 采用 TCD 作为检测器时, 如何确定物质相对校正因子? ..	157
57. 采用 TCD 时如何消除水的干扰? .....	159
58. 采用 TCD 作检测器时, 产生负峰的原因主要有哪些? .....	159
第四节 FPD 在检测中遇到的问题 .....	160
59. 为什么 FPD 在运行过程中会出现熄火或信号异常等现象? .....	160
60. 如何清洗 FPD 的喷嘴? .....	162
第五节 ECD 在检测中遇到的问题 .....	164
61. 如何判断 ECD 是否被污染了, 应怎样进行清洗? .....	164
62. ECD 出现拖尾峰、高本底峰或“鬼峰”的原因有哪些? ..	167
第六节 NPD 在检测中遇到的问题 .....	169
63. 什么原因会造成 NPD 选择性低? .....	169
64. NPD 钨珠应如何更换, 使用中有哪些注意事项? .....	171
参考文献 .....	173

## 第五章 信号记录系统

174

第一节 基线问题 .....	175
----------------	-----

65. 色谱图基线噪声过大的原因是什么? .....	175
66. 恒温程序时, 基线单方向漂移(增大或减小), 是什么原因? .....	177
67. 恒温分析时, 基线出现不规则漂移, 应如何处理? .....	181
68. 什么原因会引起波浪状的基线波动? .....	182
69. 为什么基线会出现不规则的尖刺? .....	185
70. 在程序升温时, 导致出现不规则基线的原因有哪些? .....	186
71. 什么原因会造成气相色谱出峰后基线降到原点以下? .....	190
第二节 灵敏度问题 .....	192
72. 什么原因会引起样品进样后不出峰? .....	192
73. 待测化合物保留时间正常, 但灵敏度降低, 应从哪些方面分析原因? .....	193
74. 在不增加样品浓度的情况下, 如何提高灵敏度? .....	196
75. 连续进样时发现灵敏度响应不能重复, 是何原因? .....	197
第三节 色谱峰异常问题 .....	201
76. 什么原因造成色谱分析中出现鬼峰? .....	201
77. 什么原因造成进样后出现负峰? .....	204
78. 为什么会出现前突峰? .....	206
79. 什么原因会导致色谱峰拖尾? .....	207
80. 什么原因会引起分析时出现圆头峰? .....	213
81. 当出现平头峰时, 应怎样解决? .....	215
82. 为什么有时会在峰后出现负的尖端? .....	216
83. 为什么会在出峰前出现负的尖端? .....	217
84. 什么原因导致色谱峰展宽? .....	219
85. 多个化合物出峰重叠在一起, 可采取什么措施分开? .....	223
第四节 保留时间问题 .....	227
86. 多次进样测定时, 化合物保留时间不重复的原因是什么? .....	227
87. 混合进样时, 大多数化合物的保留时间和响应重现性很好, 但某些化合物重现性差, 如何解决? .....	228
88. 当两种待测化合物保留时间完全重叠时, 怎样改善其分离效果? .....	230
89. 复杂样品分析时, 如何避免假阳性结果? .....	234
90. 色谱图中出现与待测化合物标准品保留时间相近的色谱峰时, 该如何定性? .....	235
第五节 异构体峰定量 .....	239
91. 常规柱分析氯氰菊酯时, 出现一组 4 个异构体峰, 如何对其	

定性定量分析? .....	239
92. 分析有机磷类农药残留时, 如何避免系统中各活性点对农药的吸附? .....	241
参考文献 .....	243

## 第六章 气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术

244

93. MS 作为气相色谱仪的检测器, GC-MS 能获得哪些信息? ...	246
94. MSD 与 ECD、NPD、FID 等其他检测器有何共性和区别? .....	248
95. GC-MS 对载气有什么特别要求, 为什么要用氦气? .....	251
96. GC-MS 气体流路有何特点, 如何解决 EFC 电子流量控制阀异常? .....	253
97. 影响 GC-MS 真空度的主要原因有哪些, 如何检漏? .....	254
98. GC-MS 样品导入的基本要求, 常见有哪些导入方式? .....	256
99. GC-MS 进样口隔垫与普通 GC 的有何区别, 安装质谱端色谱柱该注意什么? .....	258
100. 什么原因易引起 GC-MS 自动调谐异常 (氮氧水比例过高)? .....	259
101. GC-MS 与常规 GC 有什么不同, 数据处理应该注意些什么? .....	260
102. GC-MS 常见数据库有哪些, NIST 和 AMDIS 有什么作用? .....	262
103. 农药残留分析中, GC-MS 如何避免假阳性或假阴性结果? .....	264
参考文献 .....	265

## 附录

266

附录 1 检测器及其简称 .....	266
附录 2 选择毛细管柱的几个指标 .....	267
附录 3 气相色谱仪主要生产厂商名录 .....	268

# 第一章

## 气路与温控系统

气相色谱法 (Gas Chromatography, GC) 经过半个多世纪的发展, 已经成为一种应用广泛的混合物分离分析方法。其工作原理是, 进样器将样品引入系统后, 载气将样品组分带入色谱柱进行分离, 分离后各组分在载气辅助下进入检测器被检测, 通过信号转换, 记录系统得到样品组分的响应信号, 获得色谱图, 最终可由色谱峰的保留时间、峰高和峰面积来进行定性、定量分析。

气相色谱仪由气路系统、进样系统、柱系统、检测系统、数据处理系统等构成, GC 仪器基本结构示意图见图 1-1。其中色谱柱与检测器是 GC 的核心组成部分, 是主要影响 GC 分析的重要因素。

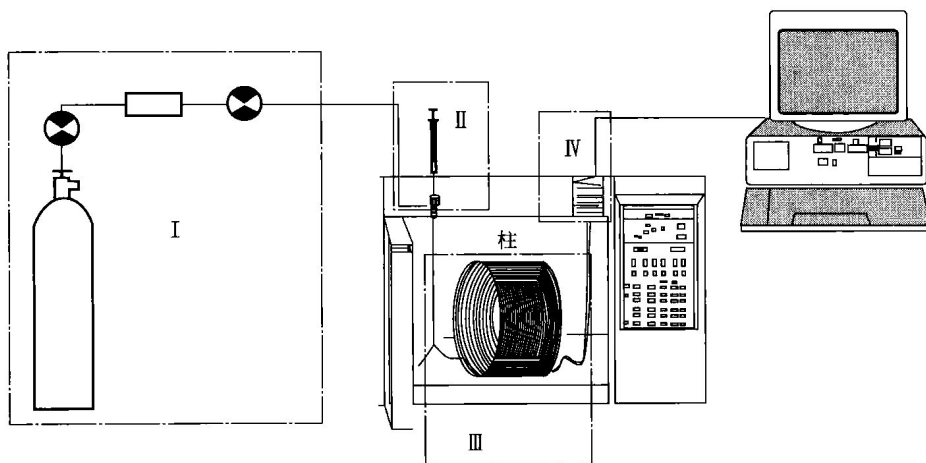


图 1-1 气相色谱仪结构图

I—气路系统; II—进样系统; III—柱系统; IV—检测系统

样品在色谱柱中的分离过程可概括为两个过程：①组分在流动相、固定相两相之间的吸附或分配过程，即色谱热力学过程；②组分在色谱柱中的纵向扩散、传质阻力、涡流扩散等影响谱峰展宽的过程，即色谱动力学过程。而气路和温控系统又是保证色谱分离过程重现性、色谱响应值大小、稳定性的重要部分。

色谱分离技术发展的初期，人们将色谱分离过程比作精馏过程，引入了化工过程中精馏的塔板概念，把连续的色谱过程看作是许多小段平衡过程的反复，把色谱柱比喻成精馏塔，于是便产生了塔板概念和塔板理论，随后又逐渐发展产生了速率理论。

虽然塔板理论在解释色谱流出曲线的形状、浓度极大值的位置以及评价柱效等方面非常成功，但却无法解释柱效与载气流速的关系，不能说明哪些主要因素影响柱效，在此基础上衍生而来的速率理论能较好地回答这些问题。速率理论从色谱动力学过程出发，阐述了被测组分在色谱柱中的运动情况与纵向扩散和传质阻力有关（填充柱还有涡流扩散），通过色谱峰的区域宽度反映出来。基于此，Van Deemter 从动力学理论研究了使色谱峰扩张而影响塔板高度的因素，导出速率理论基本公式，即 Van Deemter（范第姆特）方程式(1-1)：

$$H = A + B/\mu + C\mu \quad (1-1)$$

式中  $H$ ——塔板高度，cm；

$A$ ——涡流扩散项常数， $A = 2\lambda d_p$ ，cm；

$\lambda$ ——填充不规则因子；

$d_p$ ——填充物颗粒直径；

$B$ ——纵向扩散项常数， $B = 2rD_g$ ， $\text{cm}^2/\text{s}$ ；

$r$ ——填充物特性因素，填充柱  $r = 0.5 \sim 0.7$ ，毛细管柱  $r = 1.0$ ；

$D_g$ ——组分在气相中的扩散系数， $\text{cm}^2/\text{s}$ ；

$C$ ——传质阻力项常数， $C = C_g + C_l$ ，s；

$C_g$ ——气相传质阻力项常数，s；

$C_l$ ——液相传质阻力项常数，s；

$\mu$ ——载气线速， $\text{cm}/\text{s}$ ， $\mu \approx L/t$ ， $L$  为柱长（cm）， $t$  为死时间，s。

由方程式(1-1)可知，在  $\mu$  一定时，只有  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三个常数越小， $H$  才越小，柱效越高，表现为色谱峰峰形越好，峰越尖锐；反之则柱效低，峰形展宽。 $A$ 、 $B$ 、 $C$  三项为影响柱效的具体因素。

用 Van Deemter 方程式可以解释塔板高度-流速曲线（见图 1-2），阐明了影响塔板高度的主要因素，较好地描述了色谱参数对柱效的影响，有利于指导实际操作过程的操作参数设置。在低流速时（ $0 \sim \mu_{\text{最佳}}$  之间），流速“越小”， $B/\mu$  项越大， $C\mu$  项越小。此时， $C\mu$  项可以忽略， $B/\mu$  项起主导作用， $\mu$  增加则  $H$  降低，柱效增高。在高流速时（ $\mu > \mu_{\text{最佳}}$ ）， $\mu$  越大， $C\mu$  越大， $B/\mu$  越小。这时  $C\mu$

项起主导作用， $\mu$  增加， $H$  增加，柱效降低。因此要使理论塔板高度  $H$  最小、柱效最高，必有一最佳流速  $\mu_{\text{最佳}}$ 。在实际分析中，为了缩短分析时间，通常选用的载气流速稍高于最佳流速。

气相色谱分析时，色谱系统条件参数，气路系统如载气种类、载气流速，进样系统如进样方式，柱系统如色谱柱尺寸规格和装填情况，检测系统如检测器类型，以及温度设置等参数，对色谱分离过程和定性定量分析结果均有很大影响。本章主要介绍气体、气路与温控系统影响色谱分离分析的一些常见问题。

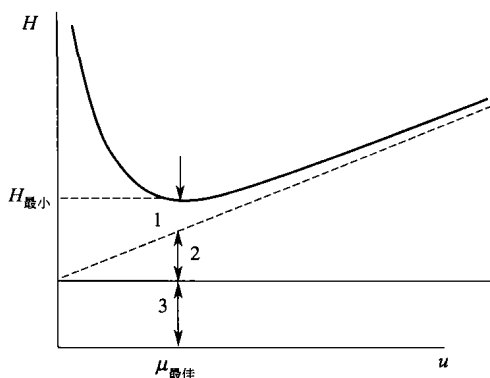


图 1-2 塔板高度-流速曲线

影响塔板高度  $H$  的主导因素：

1— $B/\mu$ ；2— $C\mu$ ；3— $A$

## 第一节 气体与气路

气相色谱中的气体又分为载气和辅助气，因此气路系统也包含两部分气路即载气气路和辅助气气路。

### 1. 载气对分离测定有什么影响，什么情况下可用氢气作载气？

(1) 提出问题 气相色谱的流动相是气体，即载气，选用的载气应不与被分离的样品发生相互作用。载气会影响色谱柱柱效、检测器性能和分析速度等。实际分析中，经常会遇到载气种类或流速不同，导致分析结果有差异，有时候还可选择氢气作为载气，究竟是什么原因呢？载气对分离测定有哪些影响呢？

(2) 分析原因 气相色谱系统中，载气的作用之一是将样品载入仪器系统进行分离和测定，另一个重要作用是保护仪器。常用的载气，按照密度分为轻载气如氦气（He）、氢气（ $H_2$ ）和重载气如氮气（ $N_2$ ）、氩气（Ar）；按照来源可分为常见气体如氮气、氢气和稀有气体如氦气、氩气；按照使用时的安全因素分为安全气体氮气、氦气和不安全气体如氢气；另外，按照价格高低可分为贵重气体氦气和普通气体如氮气、氢气、氩气。

载气种类不同，会导致分析结果不同。首先载气对柱效的影响主要表现在组分在载气中的扩散系数  $D_g$  上，而组分在载气中的扩散系数  $D_g$  又影响分子的纵



向扩散项系数  $B$  和气相传质项系数  $C_g$ ,  $D_g$  正比于  $B$ 、反比于  $C_g$ , 从而影响柱效和分析时间。

载气种类的选择, 主要考虑其对  $D_g$  的影响。  $D_g$  与载气分子量的平方根成反比, 即同一组分在分子量较大的载气中有较小的  $D_g$ 。因此根据 Van Deemter 方程可知:

① 涡流扩散项  $A$  与载气流速无关;

② 当载气流速  $\mu$  小时, 分子扩散项对柱效的影响是主要的, 因此选用分子量较大的载气, 如氮气、氩气, 可使组分的扩散系数  $D_g$  较小, 从而减小分子扩散的影响, 提高柱效;

③ 当载气流速  $\mu$  较大时, 传质阻力项对柱效的影响起主导作用, 因此选用分子量较小的气体, 如氢气、氦气作载气可以减小气相传质阻力, 提高柱效。

因此, 要使理论塔板高度  $H$  最小、柱效最高, 必有一最佳流速  $\mu_{\text{最佳}}$  (即  $\mu_{\text{opt}}$ )。载气种类和最佳线速度 ( $\mu_{\text{opt}}$ )、理论塔板高度 ( $H$ )、有效塔板高度 ( $H_{\text{eff}}$ )、理论塔板数 ( $N$ ) 和有效塔板数 ( $N_{\text{eff}}$ ) 之间的关系, 见表 1-1。

表 1-1 不同载气种类的影响<sup>[1]</sup>

载气	$\mu_{\text{opt}}/(\text{cm/s})$	$H/\text{mm}$	$N$	$H_{\text{eff}}/\text{mm}$	$N_{\text{eff}}$	$t_R/\text{s}$
$\text{N}_2$	13	0.22	227000	0.28	179000	3446
He	21	0.28	178000	0.36	140000	2130
$\text{H}_2$	37	0.28	178000	0.36	140000	1208

由于氢气属于轻载气和有一定危险性的易燃、易爆气体, 在强调分析速度时, 可选择氢气作载气, 但必须在符合检测器工作要求并保证安全的前提下使用。

(3) 解决方案 气相色谱分析选择载气时, 应注意以下几方面。

① 应根据检测器的工作原理, 考虑检测器的灵敏度、线性范围和稳定性等因素来选择载气, 检测器类型不同, 选用的载气可能有所不同。

a. 为了提高检测器的灵敏度, 使用热导池检测器 (TCD) 时, 应该选用与待测组分热导率差异比较大的气体, 如氢气或氦气作载气。

b. 为了避免基流下降而影响灵敏度, 电子捕获检测器 (ECD) 常用高纯氮气 (99.999%) 或氩气 (加入 5%~10% 的甲烷) 作载气。因氮气分子截面积大易得到更大的基流, 价格更便宜, 并能更好地适应多维色谱系统, 因此氮气使用更普遍。

c. 为了提高稳定性和线性范围, 结合成本考虑, 氢火焰离子化检测器 (FID) 常用分子量大的氮气作载气。

d. 对于热离子检测器 (TID), 又可称为氮磷检测器 (NPD), 载气种类对灵敏度也有一定的影响, 氦气使碱金属盐过冷, 用氮气作载气要比氦气灵敏度高