

气相色谱分析法讲义

中国科学院化学研究所编

商业部 科技机械局 印
粮 食 局

毛 主 席 语 录

马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

本讲义是为商业部等单位举办的“气相色谱分析法”短训班而编写的。为了使科学研究为无产阶级服务，开门搞科研，我们走出去接受了短训班的讲课任务。遵照伟大领袖毛主席关于“**为工农兵而创作，为工农兵所利用**”的教导，我们发动群众，破除迷信，在较短时间内编写了这份讲义。

对粮油食品中农药残留量及其它有害物质的分析检测工作十分重要，它不仅直接关系到人民群众的身体健康，而且也是进出口贸易中与帝、修、反斗争的内容之一。当前这种分析和检测主要靠“气相色谱分析法”。为了使原来从事一般化学分析的同志能较快地掌握这门技术，我们在编写中力求做到通俗易懂，重点在于讲清概念和应用，理论推导部分则力求简要。此外，在农药残留分析中用得最普遍的“电子捕获鉴定器”和“火焰光度鉴定器”予以专门讲解，并加上样品在气相色谱测定之前所必需的预处理操作手续等内容。

由于时间仓促，加上政治思想水平和业务水平所限，讲义中一定有许多错误和不当之处，请读者同志多多提出批评、建议，以便今后改进。

编 者 1975.3.

目 录

第一讲	概论	1
第二讲	气相色谱基本概念	5
第三讲	鉴定器概述	9
第四讲	电子捕获鉴定器	19
第五讲	火焰光度鉴定器	27
第六讲	进样器及进样技术	34
第七讲	载气、固定液、担体	41
第八讲	分离度、塔片理论、速率理论	54
第九讲	操作条件的选择	61
第十讲	定性分析	66
第十一讲	定量分析	81
第十二讲	气相色谱法测定农药残留量	89

第一讲 概 论

一、色谱是什么？

色谱又名色层、层析，是一种分离技术。当这种分离技术应用于分析化学领域之中，并与适当的检测手段结合起来，就是色谱分析法。由于色谱分析法速度快，分离效率高，加上所用以检测物质浓度的鉴定器具有很高的灵敏度，所以发展很快，目前已成为分析化学中一个很重要的分支。至今色谱分析法已被广泛采用于石油、燃料、化工、医药、卫生、食品等部门及科研单位中。由于党和国家对人民身体健康的关怀，近来，环境保护，卫生检验部门在检测食物、饮水……中的农药残留量中，也纷纷采用色谱分析法。

与其他分离技术相比，如沉淀（结晶），蒸馏，萃取，离心……色谱分离具有效率高，能适合多组分的分离。且将混合物中微量成分分离出来，加以检测也很方便，因此应用在检测农药残留量方面有很大的潜力。

与其他分析手段相比，如质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱等，它具有设备费低廉，操作较简单，适合普遍推广使用。用以检测的鉴定器灵敏度高，更加上色谱能对复杂的混合物加以分离，所以也适合对复杂的混合物中微量组分的检测。故色谱法应用于农药残留量的检测方面，有其优越性。

色谱分析也有其缺陷。其最大的不足之处在于不能从色谱图上对一般的未知体系作出确切的定性判断，只能对某些略知其梗概的体系，才能作出较为确切的定性判断。这是由于常用的鉴定器还不能按物质给出各别特征的信号。近年来不少色谱工作者正在从事这方面的努力，然而至今尚未取得令人满意的突破。于是人们就不得不采取将色谱分析与其他定性分析手段结合起来应用，如：色谱—质谱等。这些结合起来应用的手段，成了当今分析化学中最先进，最强有力的分析手段。

二、色谱法的产生及其发展：

色谱法是本世纪初（1903年）由波兰植物学家茨维特所创建的。他在分离植物叶的色素时，应用过许多方法都失败了。后来他竖立一根填充以碳酸钙颗粒的玻璃管，然后将植物叶色素的浸取液放到柱的顶端，再用石油醚加以冲洗，结果在玻璃管内的植物叶色素被分成几个不同的色带，他当时就将这种分离方法命名为色谱，而把这根玻璃管称作色谱柱。

一根简单的色谱柱，加上冲洗剂竟轻而易举地完成了在当时认为难以分离的工作，茨维特是十分高兴的，当时，这的确是一个新发现。当茨维特将色谱分离法公诸于世时，引起了广泛的注意，许多人争相采用，也取得了令人鼓舞的结果。七十多年来，经过许多色谱工作者的努力，色谱技术在各方面都有了很大的发展，分离的对象早已不限于有色的物质了，但色谱这个名称还是保留下来。

作为色谱柱已不限于管状柱，还发展了平面的纸色谱和薄层色谱，这是不用柱管而可在两度空间上进行分离的色谱方法。

冲洗剂也不仅限于液体。气体也被用来作冲洗剂了。于是除了液相色谱外，还发展了气

相色谱。至于色谱柱的填料，最初只有少数几种吸附剂，如今作固定相的物质已扩展到千种以上，液体也可作固定相了。

最初用以鉴别物质分离情况的，主要是靠肉眼来观察。而今这项工作已由具有很高灵敏度的鉴定器来担任。现代的鉴定器不仅灵敏度高，而且能很方便地把物质在色谱柱内的运动情况转变为相应的电信号，由适当的仪器自动记录下来。这样就使得被检测的物质，由有色扩展至无色，即使对含量很低的组分（ $<1\text{ppm}$ 甚至 $<1\text{ppb}$ ）也能方便地检测出来。这就大大扩展了色谱分析适用的范围，对检测农药残留量也是极为有利的。

由于其他技术部门中的新技术、新材料应用于色谱中，使色谱仪日臻完善，温度，压力也在较大范围内变化，并实现了自动化。这样就大大缩短了分析时间。

三、色谱分析的基本原理：

在色谱分析过程中，冲洗剂（在色谱中通常叫流动相）携带着试样通过色谱柱中的填充物（通常叫固定相）时，为什么试样中各组分就能获得分离呢？

这是由于试样通过色谱柱时，试样分子与固定相分子间发生了相互作用（主要的有：吸附、溶解、络合、离子交换……）于是使试样分子在流动相和固定相之间进行分配，由于试样中各组分的物理化学性质不同，所以各自在两相间的分配比（通常叫平衡常数或分配系数）也不同，于是各组分沿着色谱柱运动的速度也就不同，当经过适当长度的色谱柱后，（即反复进行了多次分配后），各组分彼此间就会拉开一定距离，按先后次序从色谱柱后流出，从而获得分离。

由此看来，色谱分离就是看被分离物质在固定相和流动相间的分配系数是否有差异。由于分配系数与物质的化学组成及几何结构均有密切关系，所以能采用色谱法予以分离的对象是很广的。

在一次色谱操作中，试样通过色谱柱时，不是进行一次分配，而且在连续移动过程中进行多次分配，因而分离效率很高。

四、色谱的分类：

1. 按流动相是气体或液体，色谱分成了两大分支。流动相为液体的叫液相色谱。流动相为气体的叫气相色谱。

2. 按固定相为固体或液体，气相色谱中又分成气固色谱和气液色谱，而液相色谱中则分成为液固色谱和液液色谱。

3. 气相色谱中，由于所用色谱柱的形式不同（通常有填充柱和空心柱或称毛细管柱），而又称之为填充柱气相色谱，空心柱气相色谱等。

色谱中沿用的展示方法，即驱使样品通过色谱柱的方式有三种，即冲洗法，前沿法和置换法。其中以冲洗法应用最广，其它两种方法很少应用，以后我们将仅限于考虑冲洗法气相色谱。

五、气相色谱基本流程：

成套色谱仪一般分成三个部分：1. 主机，2. 鉴定器的配置部分，由于这部分多系由电子元件所组成，加上主机的温度控制器，又称电子部分。3. 记录仪。

1. 主机部分：是色谱仪的主体，其中又分成两个系统：

a. 气路系统

这是由流动相流经的各部件组成，由于流动相在色谱过程中起着推动试样流过色谱柱的作用，所以这是色谱仪的主体部分。载气流经的次序如下：（见图1—1）

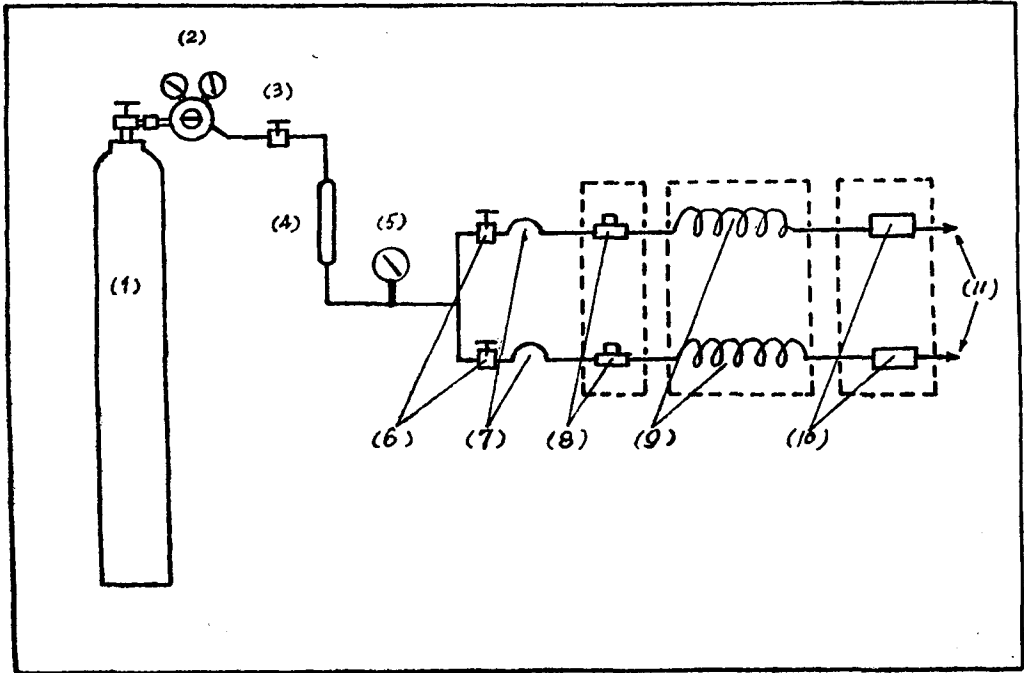


图1-1 典型的气相色谱流程

(1) 高压气瓶；(2) 减压阀；(3) 稳压阀；(4) 净化干燥管；(5) 气压表；(6) 稳流阀；(7) 气体进样口；(8) 液体进样口；(9) 色谱柱；(10) 鉴定器；(11) 至记录器。

高压气瓶→减压阀→稳压阀→稳流阀→净化干燥管→气体压力表→转子流量计→气体进样口→液体进样口→色谱柱→鉴定器→皂膜流速计→放空。

(1) 高压气瓶是载气的储存器，其内压力较高，（灌满时在 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右），使用时要特别注意安全，其出气口切莫对准人或仪器，也不可靠近热源，或受日晒，搬动时也要小心，轻拿轻放，勿在地上踢滚，勿令受敲打撞击，以免发生爆炸，造成损失。

(2) 减压阀：主要起降低气压的作用，以便使用。所用减压阀必须与高压气瓶嘴紧密配合，使用前必须用扳子上紧，否则开启时会发生意外或漏气，使色谱工作无法顺利进行。

(3) 稳压阀和稳流阀：到此载气开始进入了色谱仪。它的作用是使载气的压力和流速都稳下来，并能方便地在小范围内较精确地调节流速。

(4) 净化干燥管（塔）：一般由金属圆筒作成，内盛硅胶和5A分子筛，其作用是将钢瓶出来的载气中所带有的水分及杂质除去。在使用高灵敏度鉴定器时，对载气的净化要求往往很高，这点必须注意。管内的硅胶和分子筛等物质，每隔一段时间后因吸附杂质太多而失效了，就应当再活化才能继续使用。

(5) 转子流量计：它只能供粗略地指示流速，作参考用。由它直接读出来的流速数值，

并不能代表真实的流速。(详情第二讲中讨论)

(6) 气体进样口: 这里安装气体进样阀。通常气体进样阀就是定体积的六通进样阀, (关于六通进样阀, 见第六讲)。

(7) 液体进样口: 液体样品注入之处, 与气体进样口不同之处, 在于液体进样口有使液体样品瞬时挥发的汽化室, 因此这部分要求有温控装置。

(8) 色谱柱: 这是进行分离的主要部分, 色谱柱通常用不锈钢作成, 内部填充固定相, GC-5A 仪器上所用的色谱柱有三种类型, 即普通填充柱, 小型填充柱以及供收集馏分用的制备柱。由于色谱分离通常要求在一定温度下进行故必须有温控装置。

(9) 鉴定器: 其作用是将色谱柱中物质浓度的变化转化为电信号供记录下来, 作为定性、定量的根据。鉴定器的工作要求严格恒温, 故这部分也应有温控装置。

(10) 皂膜流速计, 是测定流速用的标准测量工具, 由它读出的流速, 就比较准确多了。

b. 温度控制系统:

由于液体进样口, 色谱柱及鉴定器在分离过程中都要求进行严格的温度控制, 所以仪器上必须有精确的温控装置。

色谱柱温度的选择对分离影响较大, 一般要求在恒温下进行分离, 有时被分离组分多且间隔很开, 可提高温度或采用程序升温的办法, 这样可以缩短分离的时间, 又取得较好的分离效果。

液体进样口, 汽化室的温度要根据柱温及试样中被分离组分的沸点来选取, 使样品在达到汽化室后, 能在最短的时间内全部汽化, 而为载气带入色谱柱中。

鉴定器一般均要求在恒温下操作, 特别是使用热导池时, 恒温要求就严格些, 鉴定器的温度也要选择得比色谱柱高一些, 至少也应相等。而决不能低于色谱柱, 否则从色谱柱出来的组分将凝聚而使鉴定器沾污。

2. 鉴定器的配置部分:

通常包括各种鉴定器用的放大器, 直流稳压电源, 及热导池所用的电桥等。

鉴定器工作所需的电流、电压, 要由直流稳压电源供给, 直流稳压电源的优劣直接影响鉴定器能否稳定地进行工作。对大多数离子化鉴定器它所输出的检测信号还应当进行放大, 这样才能具有很高的灵敏度, 因此对于各种离子化鉴定器, 必须配置适当的电子放大器, 以放大检测信号。

3. 记录仪

色谱用记录仪实际上是一种电子电位差计, 其主要作用是将鉴定器所输出的电信号自动记录下来, 供作定性定量的依据。国产记录仪的量程有 1mV、2mV、5mV、10mV 及 50mV、100mV 等多种, 一般多选用 10mV 以下的。

第二讲 气相色谱的基本概念

一、基本数据:

1. 关于色谱柱方面:

(1) 色谱柱材料:

一般成套色谱仪上均附有不锈钢和玻璃做成的色谱柱。不锈钢材料的优点是能承受较高温度，且使用过程中不易碎裂，但对有些样品如酸类、含卤素的化合物及腐蚀性物质等，不锈钢则易与之反应，其中有些金属元素，还具有催化作用，故在检测生物制品及某些农药残留物中，就会引起不良影响。因此，在这种情况下人们多用玻璃材料做成的色谱柱。玻璃柱的优点是耐酸、碱，无催化作用，但易碎，不耐高温。有的同志喜欢自己用塑料（如聚乙烯、聚四氟乙烯）做成的色谱柱，这种材料的最大优点，在于能方便地弯成所需的形式，并具有优良的抗腐蚀性能，但不能经受较高温度。

(2) 柱形状:

一般色谱柱的形状有直形、U形、双U形及螺旋形，当所需柱长较短，且仪器恒温箱又容纳得下的话，最好将柱子作成直形，若柱子长，恒温箱又容纳不下，就需要把柱子弯成U形，双U形或螺旋形，才便于安装。

(3) 柱内径(ϕ)，柱长(L):

填充柱的内径一般在2~6mm左右，而空心柱（或称毛细管柱）的内径，则在1~0.2mm左右。填充柱的内径太大则柱效率将显著下降，若内径小于2mm，则填充将较困难。

柱长，要根据所分离的试样及所用色谱柱的效能、性质等决定。易分离的试样可用较短的柱，而难分离的物质，则往往需要较长的色谱柱。色谱柱固定相选择得很合适，且柱效能又高，柱长可短些，否则就应加长。对空心柱色谱，有人作成了长达100米的色谱柱，能分离上百个组分。

(4) 固定相种类:

性质不同的固定相，所能适应分离的对象也各异，因此色谱工作者根据所分离的对象来选择固定相，以达预期的分离目的，这点是非常重要的。

气相色谱中所用的固定相一般分为三类:

①吸附剂:如活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛等。

②高聚物小球(又称高分子小球或高分子胶):如国产的GDX类型,上海试剂厂的401,402型高分子担体。国外的 Chromosorb 101, 102……, 107型及 porapak Q,R,S 等系列产品均属此类。

③担体涂固定液:

担体一般均系用硅藻土做成。常用硅藻土担体分白色和红色两种,白色为碱性,红色为酸性。

固定液种类很多,初步统计约有400多种。气液色谱中固定液都是涂在固态担体上的。

在实验中不但要记所用固定相的种类（名称或化学式），而且要记明用量或配比，以及填料的粒度。（气固色谱则只需说明担体的名称及粒度）。

2. 关于温度：

温度是物理化学体系的一个重要因素，任何过程都是在一定温度、压力下进行的。在气相色谱中温度对分配系数的影响很大，也就是对分离的影响很大。因此在分离过程中要适当选择色谱柱的工作温度，也就是柱温 T_c 。（用绝对温标 $^{\circ}\text{K}$ 表示，下同）

选择色谱柱温度要根据样品及固定相所容许的温度范围来选择。

至于鉴定器的工作温度 (T_D)，汽化室（液体进样口）温度 (T_v) 的选择，一般应稍高于柱温，至少也应相同而不应低于柱温。

有时色谱过程中还要用到程序升温，此时就要记下起始温度 (T_1) 及升温速度 ($\delta^{\circ}\text{K}/\text{分}$)。

此外还应记下操作室的室温 (T_0)。因温度对色谱过程的影响很大，仪器上所附仪表所指示的温度，往往需要加以校正。

3. 关于鉴定器方面：

鉴定器的种类及其工作条件，不同鉴定器的灵敏度，及其适应性，往往有很大的差别，选用不当，会导致错误的结论。

此外，鉴定器工作条件对鉴定器灵敏度的发挥也有很大影响。

常用鉴定器要读出的数据如下：

(1) 热导池：电源电压、热敏元件、桥路电流（毫安）、衰减比。

(2) 氢焰离子化鉴定器：极化电压、放大器型号、辅助气（氮气、空气）流速、衰减比（或放大倍数）。

(3) 电子捕获鉴定器：放射源种类、放射源强度（居或毫居）、工作电压、清洗气、衰减比（或放大倍数）。

4. 记录仪：

气相色谱的分离图谱，都是由记录仪给出的，因此对记录仪的性能及工作状况应有所了解，只需知道两个数据：

(1) 记录仪灵敏度 (u_1 毫伏/厘米) 即单位距离所代表的毫伏数。

(2) 记录纸走速 (u_2 厘米/分)；即单位时间内记录纸转过的距离。

5. 关于流动相方面：

(1) 载气种类：常用的载气有： N_2 、 Ar 、 H_2 、 He 、 CO_2 等，可根据鉴定器的要求及所分离的样品中所含组分来选用。

(2) 柱前压力 (P_1) 和柱后压力 (P_0)：

这是在计算流速及保留体积时所用到的数据。

柱前压 (P_1) 一般均由压力表直接读出，而柱后压则指大气压，是由气压计读出，值得注意的是由压力表读出的数值，还应加上大气压的数值才等于真实的柱前压。

(3) 流速：

由仪器所附有的柱前转子流量计所读出的体积流速并不准确，即使仔细地加以校正之后也不准确，这是因为气体是可压缩的，随着柱长不同，柱前压也有变化，载气在色谱柱中压力也不同。由于在不同压力下，即使同一体积流速，也是不相等的，因此对于流速的测量都

是用柱后的皂沫流速计来进行测量的。

由皂沫流速计测得的体积流速叫视体积流速 (F_o) 是较准确的, 但要计算柱温、柱平均压力下的体积流速还须加以一系列的校正。

载气通过了皂沫流速计之后, 使原先经过净化除去了水蒸汽的载气, 如今又带上饱和水蒸汽了, 因此要扣除水蒸汽的影响, 扣除了水蒸汽影响的体积流速为净体积流速 (F_o'), 其数值为:

$$F_o' = F_o \left(1 - \frac{P_w}{P_o} \right) \quad (2-1)$$

其中 P_w 为室温下的饱和水蒸汽压, 这个数据可从一般物理化学教科书中查得。

至于柱温、柱后压力下的体积流速叫校正体积流速 (F_c):

$$F_c = F_o' \frac{T_c}{T_o} = F_o \frac{T_c}{T_o} \left(1 - \frac{P_w}{P_o} \right) \quad (2-2)$$

柱温、柱平均压力下的体积流速叫平均体积流速 (\bar{F}_c):

$$\bar{F}_c = F_c \cdot j = j F_o \frac{T_c}{T_o} \left(1 - \frac{P_w}{P_o} \right) \quad (2-3)$$

其中 j 叫压力校正因子:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_o)^2 - 1}{(P_1/P_o)^3 - 1} \quad (2-4)$$

二、典型色谱图:

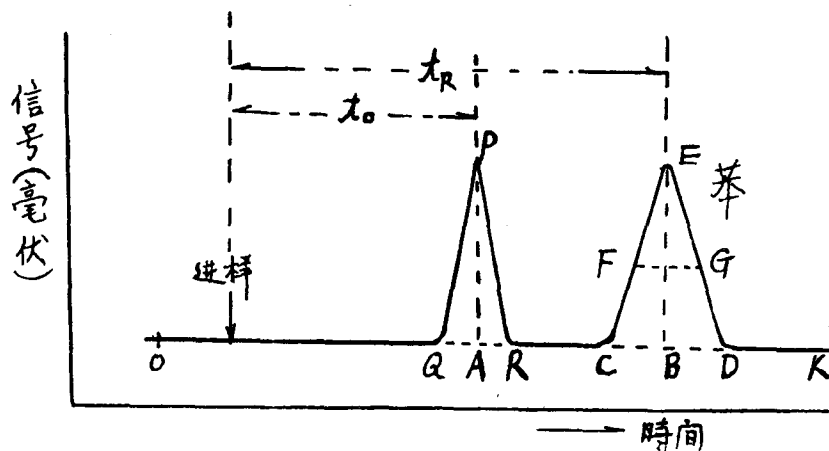


图2-1 典型流出曲线

1. 基线: 通常为一水平直线, 如图中 OQ, RC, DK 段。它表示只有载气通过鉴定器时, 所得到的信号, 它是测量的基准, 是检查仪器工作是否正常的项目之一。

2. 峰: 当载气中混有另外的物质, 一起通过鉴定器时, 所得到的信号——时间曲线, 如图中 QPR 段, CFEGD 段。

3. 峰底(峰宽): 峰两侧曲线在拐点作切线 (PQ、PR) 而在基线上相交的线段, 如图中虚线表示的 QAR, CBD 段。

4. 峰高(h): 峰最高点至峰底的垂直距离, 如图中的 PA, EB 段。

5. 半峰宽: 峰高一半处, 峰的宽度。即在峰高 EB 段取中点, 再对基线作平行线, 与峰截于两点, 如图中峰 CFEGD 上虚线 FG 所表示的宽度叫半峰宽。它是评价峰特征极有用的一个数据。

6. 峰面积: 峰和峰底所包围的面积, 如图中: QPRAQ 与 CFEGDC 所包围的面积。关于峰面积的测量及计算在定量分析中讲。
峰面积或峰高是定量分析要应用的主要数据。

三、保留值:

这是色谱定性的主要依据。

1. 死时间: 惰性物质通过色谱柱所需要的时间, 即从进样开始至惰性物质峰最高点所需的时间, 如图中 t_0 所示。

2. 死体积(V_0):

$$V_0 = t_0 \cdot \bar{F}_c = t_0 \cdot F_0 \cdot \frac{T_c}{T_0} \left(1 - \frac{P_w}{P_0} \right) \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (2-5)$$

3. 保留时间 t_R : 即试样通过色谱柱所需要的时间, 即从进样开始至试样通过色谱柱所需要的时间, 即从进样开始至试样峰最高点所需时间, 如图中 t_R 所示。

4. 保留体积 V_R : 保留时间与平均体积流速的乘积。

$$V_R = t_R \bar{F}_c = t_R \cdot F_0 \cdot \frac{T_c}{T_0} \left(1 - \frac{P_w}{P_0} \right) \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (2-6)$$

5. 实际保留时间 (t'_R): 即扣除了死时间的保留时间。

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (2-7)$$

6. 净保留体积 V_N : 实际保留时间与平均体积流速的乘积。

$$V_N = (t_R - t_0) \bar{F}_c = V_R - V_0 \quad (2-8)$$

7. 比保留体积 V_g : 即单位重量固定相的净保留体积。

$$V_g = \frac{V_N}{W_s} = \frac{(t_R - t_0)}{W_s} \bar{F}_c \quad (2-9)$$

其中 W_s 代表色谱柱中固定相的重量, 当用吸附剂时, 为吸附剂的重量, 当用固定液时, 为固定液的重量, 担体重量不计在内。

要注意: 保留时间随流速、柱长而变。

保留体积随柱长而变, 不随流速变。而比保留体积, 不随流速、柱长而变。

保留值在定性分析中是很有用的数据。

8. 分配系数, 平衡常数(K):

这是物理化学上常用的一个概念, 指物质在两相间分配达到平衡时, 两相中浓度的比值。

$$K = \frac{\text{固定相中物质的浓度}}{\text{流动相中物质的浓度}} \quad (2-10)$$

从理论上可以证明 V_g 与 K 成比例。这就把气相色谱数据与物理化学上的基本概念联系起来, 是更深刻地描述了色谱保留值的实质。

第三讲 鉴定器概述

鉴定器可以说是色谱仪的感觉器官。试样的各组分经色谱柱分离而从柱后流出时，必须要有一种器件来感受并传递出电信号，这种器件就是鉴定器。最常用的鉴定器有热导池和氢火焰离子化鉴定器两种。其他至少还有数十种鉴定器，各有不同的特点与用途。

鉴定器的性能好坏可从下面七条来评价：

1. 灵敏度 灵敏度高就是指对于很微量的测试物能产生很大的信号，即 $\frac{\Delta E}{\Delta Q}$ 值大（见图3-1）。高灵敏鉴定器可以检出 10^{-12} 克以下的物质。

2. 稳定性与重复性 稳定性好是指鉴定器受温度、气体流速、电压等条件的影晌小，易于保持基线稳定。稳定性和重复性是定量分析精密、准确的必要条件。

3. 线性范围 图3-1中的 Q_0 — Q_L 即为线性范围，即信号与试样的浓度或绝对量成正比例的范围。具体指标用 $\frac{Q_L}{Q_0}$ 的数量级表示。线性范围宽则定量方便、准确。常用的鉴定器线性范围大都在 10^4 以上。

4. 通用性与选择性 作为一般的分析仪器，希望鉴定器对各类物质都有响应，以便能广泛地使用，这叫通用性。热导池就属于这一类。在有些情况下，要求鉴定器只对某几类化合物有响应，对其他物质则不敏感，以便进行痕量分析。例如火焰光度鉴定器只对含磷、含硫的物质敏感，对于烃类、有机含氧物等则不敏感，适合于做有机磷农药的残留量测定。

5. 响应速度 鉴定器的响应速度如果不够快，则色谱峰形会失真，定量不准确，或使已分离的物质在色谱图上显示出分离不完全。一般要求鉴定器的死体积尽量小，能在一秒以内将载气中组分浓度的变化显示出来。

6. 响应的规律性 仪器分析通常都需要用标准样品校准后才能定量，有时标准样品还难以得到。如果鉴定器对各种物质的响应值可以从理论推算出来，那末就可以免除繁琐的配样校准工作。气体密度秤、质量鉴定器和离子化截面积鉴定器就是响应有规律的。有时不用标准样品而用质量鉴定器来校准热导池和其他鉴定器。

7. 装置的复杂和昂贵程度 我们希望鉴定器尽可能的简易、牢固、便宜。但要求它性能优越往往就带来了复杂性，价钱也贵了。

常用鉴定器的性能列于表3-1。

（一）鉴定器的灵敏度

灵敏度是一个泛称。表达灵敏度往往使用了许多不同的概念和不同的单位。有的用最小

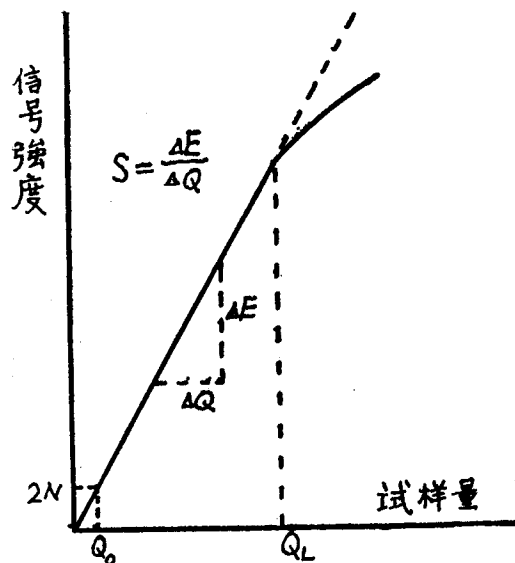


图3-1 鉴定器的响应值和线性范围

表3-1 常用鉴定器的性能一览

鉴定器	响应值	灵敏度	线性范围	对温度和流速的敏感性	适用范围	响应速度
热导池	10,000 毫伏·毫升(苯) 毫克	2×10^{-9} 克/毫升	10^5	高	通用	< 1秒
氢火焰离子化鉴定器	1×10^{-2} 库伦/克(苯)	2×10^{-12} 克/秒	$10^7 \sim 10^8$	低	有机物	< 0.1秒
电子捕获鉴定器	800 $\frac{\text{安} \cdot \text{毫升}}{\text{克}}$ (丙体六六六)	约 10^{-14} 克/毫升	约 10^3 注1	中	含卤素或硝基的化合物, 多环芳烃等。	< 1秒
火焰光度鉴定器	400库伦/克 (甲基对硫磷)	1×10^{-12} 克/秒	10^4 (磷型)	低 但对空气、流速敏感	含磷、含硫化合物	< 0.1秒
碱盐离子化鉴定器	20库伦/克 (对硫磷)	10^{-12} 克/秒 注2	10^3	高	含磷、含硫及含卤素化合物	< 1秒
离子化截面积鉴定器	10^{-3} 库伦/克	10^{-9} 克/秒	10^5	中	通用	< 1秒
氮离子化鉴定器	300库伦/克 (甲烷)	$10^{-13} \sim 10^{-14}$ 克/秒	10^5	要求极高的氮气纯度、	通用, 但主要用途是无机气体的痕量分析	< 1秒
气体密度秤	$10^3 \frac{\text{毫伏} \cdot \text{毫升}}{\text{毫克}}$	$\sim 10^{-8}$ 克/毫升	10^5	高	通用	< 1秒

注1 信号通过运算放大器按一定公式运算后线性范围可以扩大到 $10^4 \sim 10^5$ 。

注2 文献上最好的数据达 3×10^{-15} 克/秒, 但实用灵敏度只能达到表中所列值。

检知量(克), 有的用最小检知浓度(ppm或ppb等), 有的用灵敏度(克/秒)。这里将不同的术语和概念讲一下。

1. 响应值 是在鉴定器中单位重量或单位浓度的试样所产生的信号大小。响应值越大表示灵敏度越高。图3-1中的 $S = \frac{\Delta E}{\Delta Q}$ 即为响应值。由于各种鉴定器作用机理的不同, 响应值的量纲也有所不同。热导池的响应值又叫S值, 用毫伏·毫升/毫克表示, 或写作 $\frac{\text{毫伏}}{\text{毫克/毫升}}$, 可以理解为每毫升载气中有一毫克试样时, 所产生信号的毫伏数。氢火焰离子化鉴定器、火焰光度鉴定器以及其他离子化鉴定器的响应值用库伦/克表示, 即以每秒1克的进料速度进入鉴定器时, 所产生离子流的大小(安), 即 $\frac{\text{安}}{\text{克/秒}} = \frac{\text{安} \cdot \text{秒}}{\text{克}} = \text{库伦/克}$ 。对电子捕获鉴定器来说, 则是在鉴定器中试样浓度为 $1 \frac{\text{克}}{\text{毫升(载气)}}$ 时, 基流(鉴定器中只有载气而没有试样时收集极收集到的电流)减低多少(安), 单位为 $\frac{\text{安} \cdot \text{毫升}}{\text{克}}$ 。

2. 灵敏度 按照惯例, 把噪声的二倍作为最小检知信号(图3-1, 3-2)。灵敏度就是能以产生最小检知信号的试样浓度或进料速度。灵敏度 M_t 定义为

$$M_t = \frac{2N}{S}$$

N 为噪声。对于热导池，噪声以毫伏为单位，灵敏度以（毫克/毫升或）克/毫升为单位，对于一般离子化鉴定器，噪声以安为单位，灵敏度以克/秒为单位，而对电子捕获鉴定器，则噪声以安为单位，灵敏度以克/毫升为单位，有的地方也用克/秒为单位，由于载气流速通常都是几十到一百毫升/分，所以灵敏度不论用克/秒或克/毫升来表示，都是在同一个数量级的。要注意的是，这里的浓度(克/毫升)，是指试样在载气中的浓度，即试样通过色谱柱后进入鉴定器内，这时在载气中的浓度。而一般所谓最小检知浓度则是指某一组分在分析试样中的浓度，例如：二氧化硫在空气中的浓度或丙体六六六在大米中的浓度等。

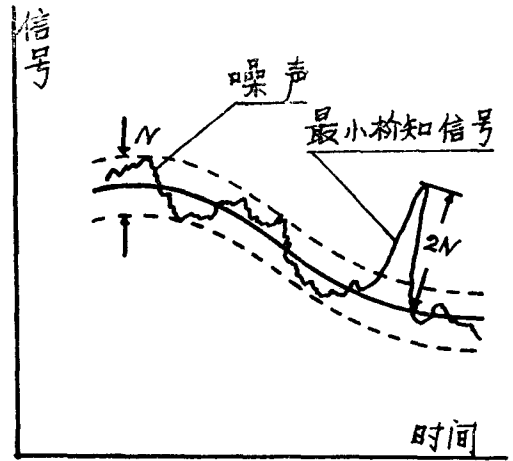


图3-2 鉴定器的噪声和最小检知信号

3. 最小检知量和最小检知浓度 这两个指标与响应值和灵敏度有所不同，它们不单纯是鉴定器性能的指标，还与色谱柱以及其他条件有关。但这两个指标的数值越小，反映出鉴定器的灵敏度越高。

对一般离子化鉴定器最小检知量

$$m_{小} = M_t \cdot \Delta t (\text{克})$$

式中 Δt 为该组分的色谱峰半峰宽 (秒)，如在记录纸上量得半峰宽为 Δx 毫米，则

$$\Delta t = \frac{60 \Delta x}{U_2}$$

U_2 为记录纸走速 (毫米/分)。对热导池和电子捕获鉴定器。

$$m_{小} = M_t \cdot \Delta t \cdot \frac{F_c}{60} (\text{克})$$

其中 M_t 以克/毫升为单位， F_c 为载气在鉴定器中的流速 (毫升/分)，并应换算到在鉴定器的温度和压力之下。

最小检知浓度 $m_c = \frac{m_{小}}{W}$ ， W 为在进行该试样分析时：色谱仪的最大允许进样量(克)。由此算得的 m_c 没有量纲，可用百分含量表示，也可以用 ppm(百万分之一，即 10^{-6}) 或 ppb(十亿分之一，即 10^{-9}) 表示。

举例：在我们研制的一台火焰光度鉴定器上，测得对于甲基1605的灵敏度为 3×10^{-11} 克/秒，甲基1605的半峰宽为 4 毫米，记录纸走速为 20 毫米/分，则

$$\Delta t = \frac{60 \Delta x}{U_2} = \frac{60 \times 4}{20} = 12 \text{秒}$$

$$m_{小} = M_t \cdot \Delta t = 3 \times 10^{-11} \text{克/秒} \times 12 \text{秒} = 3.6 \times 10^{-10} \text{克}$$

最大允许进样量为 40 微升乙醇溶液，即约 32 毫克 = 32×10^{-8} 克，所以最小检知浓度

$$m_c = \frac{m_{小}}{W} = \frac{3.6 \times 10^{-10} \text{克}}{32 \times 10^{-8} \text{克}} = 1.1 \times 10^{-8} \text{即 } 0.011 \text{ppm}$$

(二) 热导池 (热传导鉴定器)

热导池的结构简单, 灵敏度也不低, 对所有物质都产生信号, 是目前应用最广泛的一种鉴定器。它适合于常量分析和含量在几十个 ppm 以上的痕量分析, 以及一般的无机气体分析工作。国产的100型、102型、2305型以及 DQS-5101 型气相色谱仪都配备有热导池和氢火焰离子化鉴定器。2304-A 型是只有热导池一种鉴定器的简易色谱仪, 但也可以解决多种石油化工方面和实验室中的分析问题。

热导池的结构可见图3-3。热敏元件通常是钨丝或其他金属丝制成, 也称热丝。在通以电流后, 就升至较周围为高的温度。当组分从色谱柱后流入热导池时, 组分加载气的热导率与纯载气的热导率是不同的, 这样就改变 (一般情况下是提高) 了热敏元件的温度, 其电阻值也随之而改变, 从电桥线路上就产生一个信号电压 E :

$$E = \left[\frac{\ln \frac{r_c}{r_f}}{2\pi L} \right] \left[\frac{aE_i R_{oi}^2}{4l} \right] \left[\chi \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_g} \right) \right] \quad (3-1)$$

几何性因子 电性因子 热导性因子

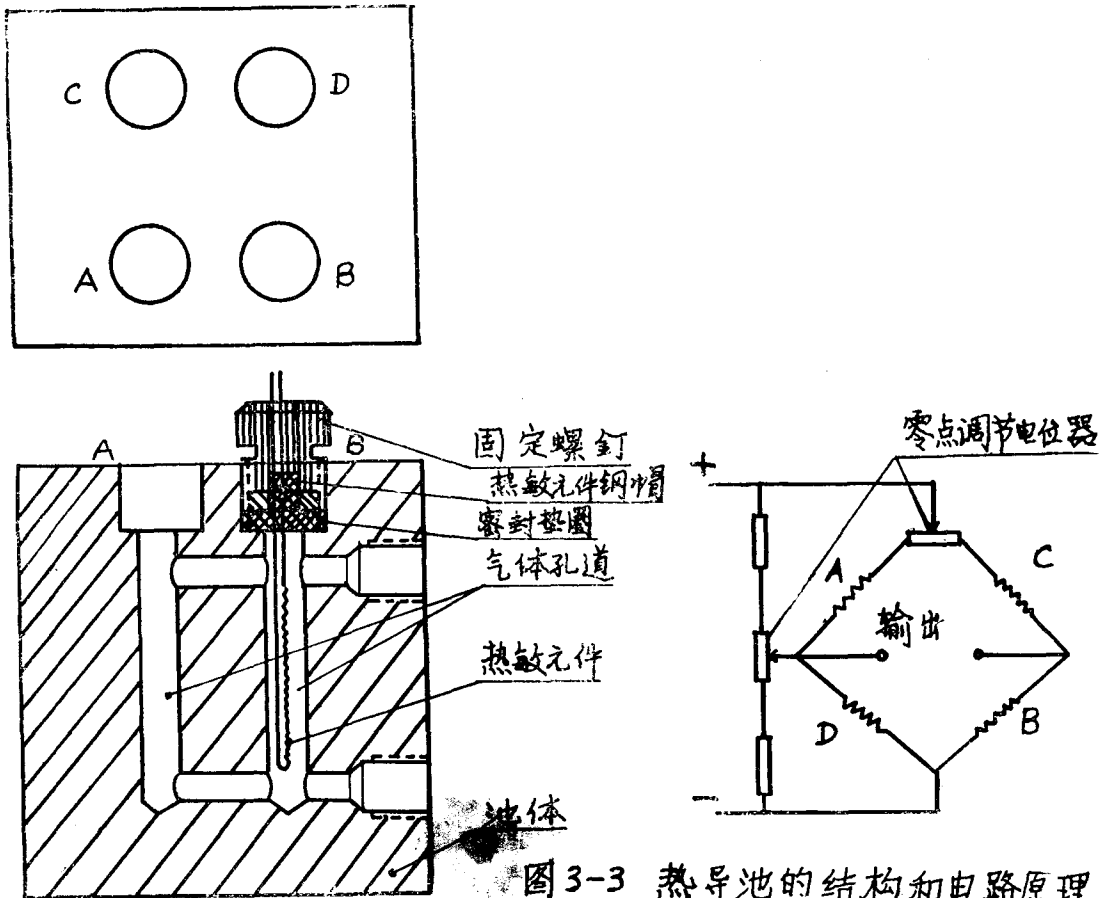


图3-3 热导池的结构和电路原理

式中 r_c 为池孔内径, r_f 为热丝直径, L 为热丝长度, R_0 为 0°C 时热敏元件的电阻值, J 为热功当量, χ 为组分在载气中的克分子分数, K_s 为组分的热导率, K_g 为载气的热导率, α 是热丝的电阻温度系数, E_i 是加在电桥上的电压, i 为通过热丝的电流、一般等于桥电流的 $1/2$ 。

从 (3-1) 式可以看出, 为要提高灵敏度, 可有如下途径:

1. 从几何性因子看, 采用细的金属丝做敏感元件, 增大池孔内径, 缩短热丝长度, 有利于提高灵敏度。但池孔不可太大, 否则死体积大了, 响应速度变慢。热丝短了, 则电阻值变小, 因此要使热丝短而电阻大, 一般多采用螺旋形钨丝, 30~50毫米的长度, 就可以有40欧以上的电阻。

2. 从电性因子看, 电流大则灵敏度高, 电压也是与电流成正比的。但电流的增大有一个限度, 太大了将使热丝烧坏。对于一般钨丝热导池, 以氢为载气时桥电流不宜超过 240 毫安 (通过每一热丝的电流是 120 毫安), 以氮为载气时桥电流不宜超过 120 毫安。但钨丝粗细不同则能承受的最大电流也不同。当鉴定器温度在 200°C 以下时, 可以这样大概地判断允许的电流: 以万用电表测量一个热丝元件上的电压, 除以热丝上的电流 (桥电流的 $1/2$), 得出在工作状态下热丝的阻值。这一阻值比起常温下电阻值的增加率不应超过 100%, 最好不超过 80%。如果超过 100%, 说明热丝温度太高 (因为金属丝的电阻是随温度的增高而线性地增加的), 易于损坏。

3. 从热传导性因子看, 载气与试样蒸汽的热导率差别越大则灵敏度越高。因此用氢或氮做载气可以获得较高的灵敏度。

一般气体和某些蒸汽的热导率见表 3-2。

表 3-2 气体和一些蒸汽的热导率

物 质	热导率 $\times 10^5$ *		物 质	热导率 $\times 10^5$ *	
	0°C	100°C		0°C	100°C
空 气	5.8	7.5	正 丁 烷	3.2	5.6
氢 气	41.6	53.4	正 戊 烷	3.1	5.3
氮 气	34.8	41.6	正 己 烷	3.0	5.0
氧 气	5.8	7.5	四 氯 化 碳	—	2.2
氩 气	5.9	7.6	三 氯 甲 烷	1.6	2.5
一 氧 化 碳	4.0	5.2	甲 醇	3.4	5.5
二 氧 化 碳	5.6	7.2	乙 醇	—	5.3
二 氧 化 硫	3.5	5.3	丙 酮	2.4	4.2
硫 化 氢	2.0	—	乙 酸 甲 酯	1.6	—
氨	3.1	—	乙 酸 乙 酯	—	4.1
甲 烷	5.2	7.8	甲 胺	3.8	—
乙 烷	7.2	10.9	二 乙 胺	3.6	—
丙 烷	4.3	7.3	水	—	5.51
	3.6	6.3			

* 热导率的单位为卡/厘米·秒· $^\circ\text{C}$