

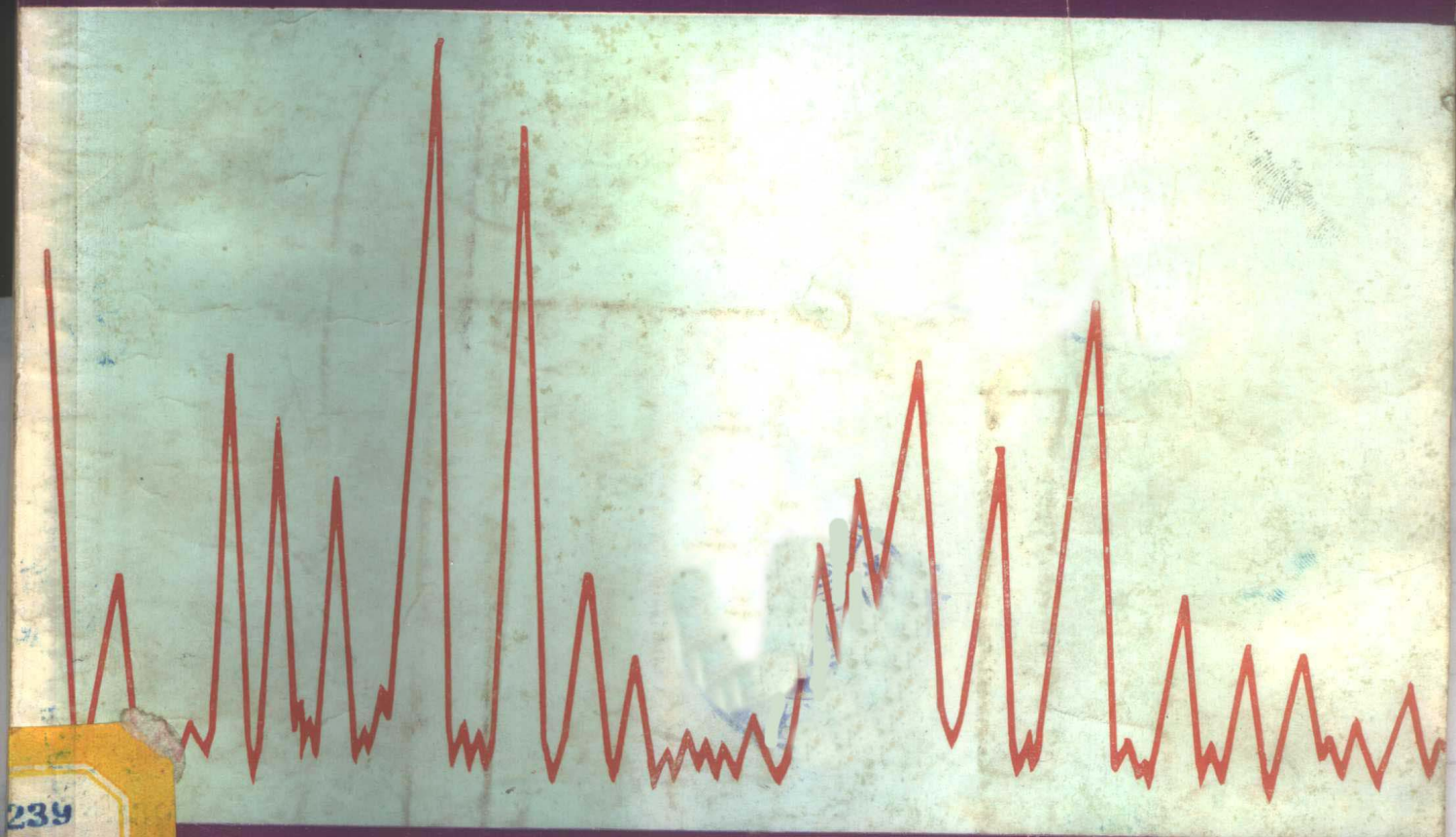
34239

820493

7573

气相色谱及其分析应用

陈体清 编



239

73

成都科技大学出版社

34239

7573

320493

39027

气相色谱及其分析应用

陈体清 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

成都科技大学出版社

气相色谱及其分析应用
陈体清 编

成都科技大学出版社出版、发行

开本：787×1092 1/16 印张：141/8
1987年1月第1版 1987年2月第一次印刷
印数：1—3000 字数：363,000

统一书号：15475·26 定价：3.00元

前 言

随着我国科学技术水平不断地提高，工农业生产不断地发展。气相色谱作为一种新的高效、快速、灵敏的分离分析技术，在我国现在已经得到越来越广泛的应用和发展，成为化学、石油化工、生物化学，环境保护及医药卫生等各方面的重要分析工具。

考虑到，从事气相色谱分析工作者，尤其是在一些中小型的工矿企业中，相当一部分仅具有高中或者中专的文化水平，由于他们缺少气相色谱的基本知识，在工作中碰到不少的困难，因而迫切要求能出版适应这类读者的较为通俗的气相色谱分析书籍。为此，本书就在上海第二工业大学化工系分析教研组自1984年以来，曾举办过五期气相色谱短训班所使用的讲稿的基础上，再参考有关资料，加以补充修改写成的。

本书共分九章，包括：气相色谱法；气相色谱仪的结构及其作用原理；气相色谱固定相；气相色谱定性与定量分析法；操作条件的选择；毛细管色谱法；反应色谱；裂解色谱及其在高聚物分析上的应用；程序升温气相色谱法。

本书可作为从事气相色谱分析的技术人员自学用书，也可供职工高校的分析专业作教材。在编写过程中，考虑到读者的特点，力求能写得深入浅出，通俗易懂，并注意理论联系实际，便于自学，在取舍内容时，着重考虑到国内应用的普遍性。由于目前国产气相色谱仪的品种繁多，且在质量和数量上基本能满足我国工矿企业一般分析的要求。因此在编写气相色谱仪的结构及其作用原理一章时，就以上分100型，102G型及103型气相色谱仪为典型。但也考虑到目前正在发展的某些新技术和新方法，因此，对毛细管色谱，反应色谱、程序升温气相色谱法及裂解色谱的基本原理及其应用也作了较为详细地介绍。本书在编写过程中，得到许多兄弟院校及科研单位的大力协作，书稿由华东化工学院朱明华教授审阅，并提出宝贵意见，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，本书内容恐怕不能满足实际需要，缺点错误也在所难免，恳切希望读者批评指正。

编者

一九八六年七月

目 录

第一章 气相色谱分析法	(1)
第一节 气相气谱概述	(1)
一 色谱分析分类.....	(2)
二 气相色谱法的特点.....	(2)
三 气相色谱的发展动向.....	(3)
第二节 气相色谱法及其分离原理	(4)
一 气相色谱法的一般流程.....	(4)
二 气—固色谱法和气—液色谱法的基本原理.....	(5)
三 色谱流出曲线和有关术语.....	(6)
第二章 气相色谱仪的结构及其作用原理	(9)
第一节 100型、102G型色谱仪的总体结构	(9)
第二节 气路流程及各主要部件在气路系统中的作用	(11)
第三节 关键气路部件的结构与工作原理	(12)
第四节 载气柱后流速, 平均流速的测定和计算	(18)
第五节 仪器的安装与操作步骤	(20)
第六节 检测器	(21)
一 检测器的主要技术指标.....	(21)
二 灵敏度(应答值) 的测定及计算方法.....	(23)
三 检测器的敏感度, 最少检测量及最小检测浓度的计算.....	(26)
四 计算实例.....	(26)
五 热导池检测器.....	(27)
六 氢火焰离子化检测器.....	(37)
七 电子捕获检测器.....	(50)
八 火焰光度检测器.....	(54)
九 氢焰热离子化检测器.....	(54)
第三章 气相色谱固定相	(56)
第一节 气相色谱用的吸附剂	(56)
一 炭质吸附剂.....	(57)
二 氧化铝吸附剂.....	(57)
三 硅胶吸附剂.....	(58)
四 分子筛吸附剂.....	(58)
第二节 气相色谱用的载体(担体)	(59)

一	载体的要求	(59)
二	载体的分类	(59)
三	载体的性质或惰化处理	(62)
四	载体的选择	(64)
第三节	气相色谱固定液	(64)
一	气液平衡的物理化学原理	(64)
二	分配系数K	(68)
三	固定液和样品分子间的相互作用力	(71)
四	对固定液的要求	(79)
五	固定液的分类及选择	(80)
第四章	气相色谱定性与定量分析法	(97)
第一节	气相色谱定性分析法	(97)
一	利用纯物质对照的定性分析法	(97)
二	利用保留值的经验规律定性法	(98)
三	利用文献保留数据的定性法	(99)
四	利用与其他物理方法结合定性	(100)
五	利用化学反应或物理吸附原理定性	(100)
六	利用检测器选择性定性	(102)
第二节	气相色谱定量方法	(102)
一	峰面积测量方法	(102)
二	绝对校正因子及相对校正因子	(104)
三	几种常用的定量方法	(105)
四	影响定量准确度的各种因素	(110)
第五章	操作条件选择	(113)
第一节	塔板理论	(113)
一	三项式分配	(114)
二	塔板理论方程	(116)
三	塔板理论方程式的讨论	(117)
四	理论塔板数(n)的计算方法	(118)
五	有效理论塔板数 $n_{\text{有效}}$ 和有效理论塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 的计算	(119)
六	评价色谱柱的二个指标	(120)
第二节	速率理论	(122)
第三节	色谱分离条件的选择	(125)
第六章	毛细管色谱法	(132)
第一节	毛细管色谱的基本原理	(132)
一	毛细管柱速率方程	(132)
二	毛细管柱的操作条件	(132)
第二节	毛细管柱的制备	(134)
一	毛细管柱的拉制	(134)

二	毛细管柱的涂渍	(134)
三	经典壁涂毛细管柱	(135)
四	新型壁处理毛细管柱	(136)
五	填充毛细管柱	(138)
六	微型填充柱	(138)
第三节	仪器装置	(139)
一	入口分流器	(139)
二	柱后和检测系统	(139)
第四节	应用	(140)
第七章	反应色谱	(144)
第一节	反应色谱法基本原理	(144)
一	反应色谱的特点	(144)
二	柱前反应	(144)
三	柱后反应	(151)
第二节	反应色谱在元素分析上的应用	(153)
一	有机元素中碳、氢或氮的测定	(153)
二	用气相色谱技术进行氮的测定	(154)
三	用气相色谱技术进行氧的测定	(154)
四	其他元素的测定	(154)
第三节	反应色谱在功能团分析上的应用	(155)
一	活泼氢	(155)
二	羟基	(155)
三	氨基	(155)
四	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—OR} \end{array}$ 烷氧基(—OR)、 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—N—R} \end{array}$ 烷氨基(—N—R)、 —SR 烷硫基(—SR)和 —SiR_3 烷硅基(—SiR ₃)	(156)
五	羧基	(156)
六	巯基(—SH)	(157)
七	不饱和键	(157)
八	水份	(158)
第八章	裂解色谱及其在高聚物分析上的应用	(159)
第一节	裂解色谱基本原理和裂解器	(159)
一	裂解色谱的特点	(159)
二	高分子的热裂解	(160)
三	影响裂解反应的因素	(162)
四	裂解器	(164)
第二节	应用	(169)
一	实验条件的确定	(169)
二	高聚物的鉴定	(169)

三 均聚共混物与共聚物的鉴别·····	(171)
四 共聚物组成定量分析·····	(172)
五 高聚物微观结构的研究·····	(175)
六 其他方面的应用·····	(179)
第九章 程序升温气相色谱法·····	(282)
第一节 概述·····	(282)
第二节 程序升温的基本理论·····	(284)
一 保留温度及其他保留值·····	(284)
二 保留温度与碳数关系·····	(285)
三 保留温度与沸点关系·····	(285)
四 保留温度与其他操作条件的关系·····	(287)
第三节 程序升温操作条件的选择·····	(287)
一 柱效率的评价·····	(288)
二 操作条件的选择·····	(289)
第四节 程序升温色谱仪系统·····	(290)
一 程序升温色谱流程·····	(290)
二 载气纯化及控制·····	(291)
三 气化室、检测室要单独加热·····	(291)
四 色谱炉·····	(291)
五 程序升温控制器·····	(292)
六 高温固定液·····	(292)
习题·····	(294)
附录一 不同温度下水蒸气的压力(毫米汞柱)·····	(298)
附录二 气体和有机蒸气的热传导率(10 ⁵ 千卡/厘米·度·秒)·····	(299)
附录三 热导池检测器的校正因子·····	(201)
附录四 氢焰离子化检测的校正因子·····	(209)
附录五 国内外载体和吸附剂·····	(216)
附录六 气相色谱固定液·····	(233)

第一章 绪论

第一节 气相色谱概述

气相色谱法是从五十年代迅速发展起来的一种新型分离分析技术。由于它具有分离效能高、分析速度快、样品用量少等特点，因而已被广泛用于解决石油及石油化工、化工、有机合成、医药卫生、环境保护及食品等工业生产、科学研究和生产控制方面的分析问题。在不断丰富、发展和提高的过程中，已逐渐形成了一个专门的学科。

色谱分析是一种多组分混合物分离、分析工具。它主要利用物质的物理性质进行分离，并测定混合物中各组分的含量。

在本世纪初（1906年）俄国植物学家茨维特（M. S. Tswett）把植物叶色素的石油醚抽提液倒入一根装有碳酸钙吸附剂的玻璃管中，并加入纯的石油醚，任其自由流下。在玻璃管内的植物叶色素就被分离成几个具有不同颜色的谱带，然后按不同谱带取下来，进行定性或定量分析，从而确定混合物中各组分的相对含量，当时茨维特就把这种分离方法命名为色谱法而把这根玻璃柱称为色谱柱。

他这个重大的发现，当时引起广大分析工作者极大的注意，此后，许多科学工作者争相采用这种分离技术。70多年来，经过广大色谱分析工作者的努力，色谱技术在各方面都得到很大的发展。

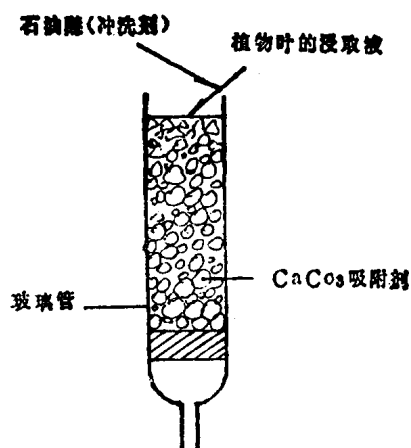


图 1-1

早在1941年英国的生物学家马丁（Martin, A. T. P）等人研究液-液分配色谱，同时提出气-液色谱的一些设想，经过他们十多年的努力，于1951年终于成功地创立了崭新的气-液色谱法，他第一次成功地分析脂肪酸，脂肪胺等混合物。在这个基础上并对气-液色谱法的理论和分析方法作了精辟的论述。

此后许多科学工作者先后相继做了大量的研究工作，使不断地补充完整，才发展成为今天比较完整、先进的色谱分析这一门学科。

1954年瑞依（Ray, N. H.）把热导池检测器用于气相色谱仪，并对仪器做了重大改进，从而扩大了气相色谱法的应用范围。1956年荷兰学者范第姆特（Van Deemter, J. J.）等人，总结了前人的研究成果，提出了气相色谱的速率理论，为气相色谱法奠定了理论基础。同一年，美国工程师戈雷（Golay, M.）发明了一种效能极高的毛细管色谱柱。随后几年澳大利亚学者墨克威廉（McWilliam, I. G.）发明了氢焰离子化检测器，英国学者劳夫劳克（Lovelock, J. E.）研制出氢焰热离子化和电子捕获等高灵敏度，高选择性检测器。把色谱柱的分离

效能和检测器的灵敏度都大大提高了一步。从而使气相色谱法获得极为迅速的发展和更加广泛的应用。

约在1962年前后，各国相继出现了一批教科书和专论。气相色谱法有了理论、仪器和应用。在其问世的十年后，已经发展成为一门独立的新学科，以其崭新的面貌，展现在分析化学工作者的面前。

我国于1958年南京分析仪器厂制备成功第一台气相色谱仪。1966年北京石油研究院试制成功第一台制备色谱仪。此后各种型号色谱仪，包括多性能气相色谱仪在全国各地相继出现，如目前，北京、上海、大连、南京、沈阳、西安、成都、山东、天津等地都有各种型号的气相色谱仪商品。

一、色谱分析分类

色谱分析的分类方法较多，从不同角度出發，有各种色谱分类法：

(1)按固定相使用的形式，可分为柱色谱法(固定相装在色谱柱中)、纸色谱法(滤纸为固定相)和薄层色谱法(将吸附剂粉末制成薄层作固定相)等。

(2)按分离过程的机制，可分为吸附色谱法(利用吸附剂表面对不同组分的物理吸附性能的差异进行分离)、分配色谱法(利用不同组分在两相中有不同的分配系数来进行分离)、离子交换色谱法(利用离子交换原理)和排阻色谱法(利用多孔性物质对不同大小分子的排阻作用)等。

(3)按流动相的物态，色谱法可分为气相色谱法(流动相为气体)和液相色谱法(流动相为液体)，再考虑到固定相也可能有两种状态，故可分为下述四类：

气相色谱	{	气固色谱(简称G、S、C)
		气液色谱(简称G、L、C)
液相色谱	{	液固色谱(简称L、S、C)
		液液色谱(简称L、L、C)

二、气相色谱法的特点

由于物质在气相中传递速度快，气态样品的各组分与固定相互相作用次数多，加之可选用的固定相物质较广，因而气相色谱法用来分离分析物质显示许多特点：

(1)分离效率高：由于流动相是气体，流动相向固定相扩散快，并且物质在两相之间建立平衡几乎是瞬间的，这就保证了有高的分离效率。加上气体粘度小，柱阻力小，因此可以使用长柱使分离效率提得更高。一根1~2米长的填充柱，可以有几千个理论塔片，若是毛细管色谱柱，可以有 $10^5 \sim 10^6$ 个理论塔片，这样使一些极复杂或难分离的物质经过许多次分配平衡，最后达到分离。例如毛细管色谱柱一次可解决汽油、煤油等石油产品中几十种至二百多种烃类组分的分析。

(2)速度快：一般分析一次的时间在几分钟到几十分钟。某些快速度分析，1秒钟可分析好几个组份。色谱分析很易自动化，有些仪器带有数字积分仪，出数据很快。目前正用电子计算机控制色谱分析，使色谱操作及数据处理完全自动化，速度很快。

(3)选择性高：是指它对性质相近的物质有很高的分离能力，特别是气液色谱。这是由于固定液的种类多，选择范围广，加上操作温度范围也很宽，二者配合，可将结构相似或沸点相近的物质分开。如有机物中的正异构体，顺式、反式异构体，芳烃中邻、间、对位异构体，原则上都可分离和分析。

(4)灵敏度高：由于采用了灵敏检测器，可以检测出 10^{-11} ~ 10^{-13} 克物质。因此在痕量杂质分析中，可以测出超纯气体，高分子单体，高纯试剂中1 ppm (10^{-6})~0.1ppb (10^{-9})的杂质；在大气污染物分析中可以直接测出十几个ppb甚至(经浓缩后) ppt (10^{-12})的微量毒物；在农药残留量的分析中，可测出农、副产品、食品及水质ppm~ppb级卤、硫、磷化合物。

(5)样品用量较少：液体样品用量0.01微升~10微升，气体样品用量0.1毫升~10毫升。

(6)应用范围广：只要在操作温度为-196℃到450℃的温度范围内，有不少于0.2~10毫米汞柱的蒸汽压力，而且在操作温度下，热稳定性能良好的气、液、固体物质，原则上均可以用气相色谱法进行分析，因此它广泛应用于有机物的分析，约占全部有机物的20%。除此之外，对于那些不挥发易分解的物质，可用化学转化法，生成挥发性的稳定的衍生物后再分析。部分无机物可转化成金属卤化物，金属螯合物等再分析；对于无机酸如硫酸、磷酸等，可与硅酯化试剂反应，生成硅酯衍生物而分析。至于高分子或生物大分子可用裂解色谱法，分析其裂解产物。

石油和石油化工是最广泛采用气相色谱技术进行分析测试的一个领域。例如石油气、石油裂解气、汽油、煤油、烃类燃烧尾气等都可应用气相色谱分析。还应用在化学工业方面，如分析各种醛、酸、酮、醇、醚、氯仿、芳烃异构体、煤气、永久性气体，稀有气体以及有机物中微量水等。

气相色谱近年来最突出的表现是在尖端工业上的应用。为此，超小型全盘自动化工业色谱仪也已问世。用上述色谱仪在宇宙飞船中可分析大气的组成，分析火星上的大气组成。在原子能工业中用它来分析各种无机氯化物等。

气相色谱法在医药卫生方面应用甚广，利用气相色谱法可分析人体和动物体组织中ppb级氯代烃类农药含量、分析人体血液或血浆中铬含量、急性酒精中毒等。又分析人体中甾体、糖类、尿酸、生物胺等含量，可帮助考察代谢情况，预报病患。

气相色谱在环境污染的分析上也有许多应用，如大气中污染物主要是有毒气体、蒸汽，如 SO_2 、 H_2S 、 CO 、 NO 、碳氢化合物、醛类等，它们都可以用气相色谱分析。此外还有煤尘、烟尘和各种金属烟尘，其中包括很多致癌物质如多环芳烃、苯并芘、砷、铬、镍等，它们中间有些也能用色谱法分析。利用电子捕获检测器的气相色谱法能测定水中微量DDT和六六六，利用火焰光度检测器或氢焰热离子化检测器能测定水中微量有机磷农药。

三、气相色谱的发展动向

进入七十年代后期，气相色谱法仍以很高的速度向前发展。各种色谱理论更加成熟，应用则向深、广两方面扩展。色谱仪更加完善，其发展动向可归结为通用、专用、联用、计算机化。

1. 实验室通用型多性能气相色谱仪。已基本定型、更加完善，质量和自动化程度不断提高。目前优质的色谱仪往往带有多种不同性能的检测器，程序升温 and 控温，高效能色谱柱，计算机控制、数据处理系统。

2. 专用色谱仪。实践中最急需的往往是专用仪表，因而近年来各种专用色谱仪不断出现。例如有：气体分析、野外分析、环保监测等专用色谱仪；工业流程控制专用色谱仪；超小型自动色谱仪，重量只有100克，用于宇宙考察，分析月球、火星的气体成份、水分和碳氢化物；制备色谱正向生产规模迈进。

3. 色谱与其它仪器联用，色谱与其它近代分析仪器联用，是一个很有前途的发展动向。是剖析未知物的有效工具。例如：色谱—质谱联用，是最重要的分析手段；色谱—光谱联用，包括色谱—红外光谱联用，色谱—拉曼光谱联用，是剖析未知物结构的有效手段之一；色谱—核磁共振联用，对烃类异构体确定质子位置是很有效的；此外还有色谱与其它仪器联用，如薄板色谱、微库仑、化学反应、裂解等联用，也获得很大成功。

4. 计算机化。近年来色谱技术中大量采用电子计算技术，在色谱分析和研究工作中获得极为显著的成效。色谱—计算机组合主要有两个方面：

(1) 采用计算机进行大量日常色谱分析中定性定量问题的处理。即先获得保留数据和峰面积，然后由计算机算出相对保留值，根据计算机存贮的保留数据，得知流出峰为何物，再由查出的校正因子，计算出各组分的定量结果。一台计算机可同时控制几台至几十台色谱仪，使色谱分析实现自动化。

(2) 采用计算机进行色谱研究，也取得不少成绩。例如，现在已将数万篇色谱文献摘要录成磁带，供色谱工作者借助计算机自动查阅有关文献摘要。同时已用计算机自动计算定性用的保留指数，并建立了定性鉴定色谱峰的气相色谱计算机系统。此外还采用计算机来归纳不同物质和在不同固定液上的大量色谱保留指数间的经验规律，利用计算机计算多元混合固定液的最佳配比等等。可以期望，不久可由色谱—计算机联用，解决未知物的定性问题。

第二节 气相色谱法及其分离原理

一、气相色谱法的一般流程

常用的气相色谱所采用的基本设备如图 1—2 所示，包括气体源、进样器、色谱柱、检测器和记录器五个部分。图 1—2 是用热导池作检测器时气相色谱流程示意图。载气由高压气瓶 1 供给，经减压阀 2 减压，通过净化干燥管纯化脱水后，经稳压阀 3 控制压力和流速，通过转子流量计 4 后，由压力表 5 指示气体压力，然后进入检测器热导池 6 的参比池，随后

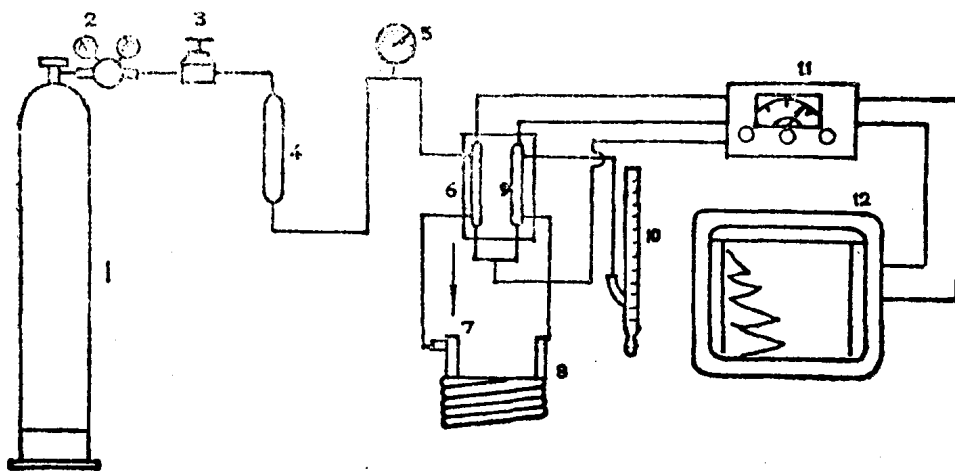


图 1—2 气相色谱流程示意图

1. 高压气瓶(载气源) 2. 减压阀 3. 稳压阀 4. 转子流量计 5. 压力表 6. 热导池参比池
7. 进样器 8. 色谱柱 9. 热导池测量池 10. 皂膜流速计 11. 测量电桥 12. 记录仪

通过色谱进样器7到色谱柱8，最后通过热导池的测量池放空。色谱柱后的流速可以用皂膜流速计10测定。在色谱柱温度、检测器温度及载气流速稳定之后，从进样器注入欲分析样品，在载气流携带下的不同组分在柱内得到分离而先后流出色谱柱，当流出色谱柱的组分进入检测器时，产生一定的信号用记录仪器12记录下来，得到如图所示的“色谱图”。在图上浓度随时间变化的曲线称色谱流出曲线，即色谱峰。如果样品中各组分得到完全分离，则每个组分在色谱图上的一个完整的色谱峰，峰的高度或面积的大小代表相应组分在样品中的含量。这就是气相色谱法的简单流程。不难看出两种组分能否分离，关键在于色谱柱。分离后组份能否鉴定出来在于检测器。

二、气—固色谱法和气—液色谱法的基本原理

多组分样品通过色谱柱后为什么会分离呢？是怎样分离呢？这和运动员参加长跑比赛相似，大家同时起跑，但由于各人体力和技巧不同，因此经过一段时间就有先有后，故最后到达终点所需的时间各不相同。而气相色谱分析过程中各组分在色谱柱中的分离是基于他们各自分配系数不同，因此各组分离开柱后的时间不同。

1. 色谱柱的基本知识

在气液色谱法中，液体是流动的，为什么可以做固定相呢？原来，为了把液体固定下来，可以采用一个方法，就是将高沸点液体涂布在固体颗粒上，这样在形式上看来是固体，实际上是液体在起作用。

色谱柱如果从形状上看，大体分为盘管形和U形管色谱柱两种形式。如果它们内装固定相，就称为填充柱，通常填充柱内径2~6mm，长1~10m。此外还有毛细管柱，通常毛细管柱内径0.1~0.5mm，长50~300m，内表面涂有固定液，又称为空心毛细管柱。

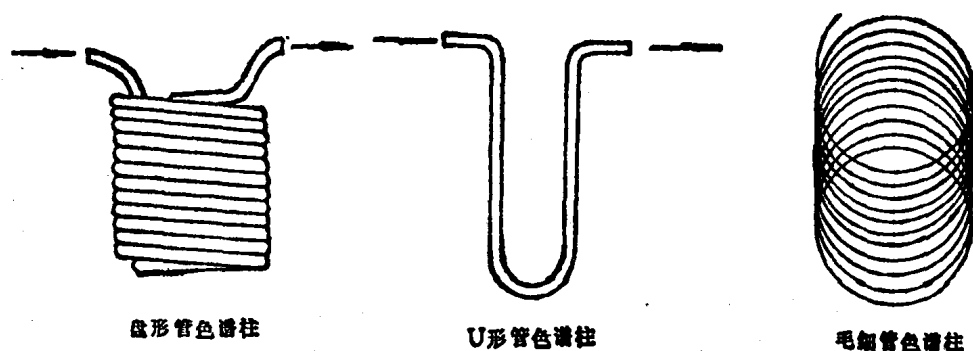


图1-8 色谱柱

2. 载气

在气相色谱中，把流动相气体称为“载气”一般选用不与样品作用的较为惰性气体作为“载气”，常用的载气有 H_2 、 N_2 、He、Ar、 CO_2 等。载气以一定的流速携带气体样品或经气化后的液体样品一起进入色谱柱。

3. 试样中各组分在气—固色谱柱中分离的原理

气固色谱的色谱柱内，填充的固定相是固体吸附剂，如硅胶、分子筛、活性炭、三氧化二铝等。气固色谱主要用于分离永久性气体或气态烃等。分离的原因，主要依据于吸附剂固体表面对样品各组分具有不同的物理吸附能力所导致。

试样由载气携带进入柱子时，立即被吸附剂所吸附。载气不断流过吸附剂时，吸附着的组分又被洗脱下来，这种洗脱下来的现象称为脱附，脱附的组分随着载气继续前进时，又可被前面的吸附剂所吸附，随着载气的流动，被测组分在吸附剂表面进行反复的物理吸附，脱附过程。由于被测物质中各组分的性质不同，它们在吸附剂上的吸附能力就不一样，较难被吸附的组分就较容易被脱附，逐渐走在前面，容易被吸附的组分就不易被脱附，逐渐走在后面，经过一定时间后，即通过一定量的载气后，试样中各组分就彼此分离而先后流出色谱柱，各自进入检测器。如图 1—4 所示，假定吸附剂对 B 组分的吸附能力大于 A 组分，则 A 组分先出峰。

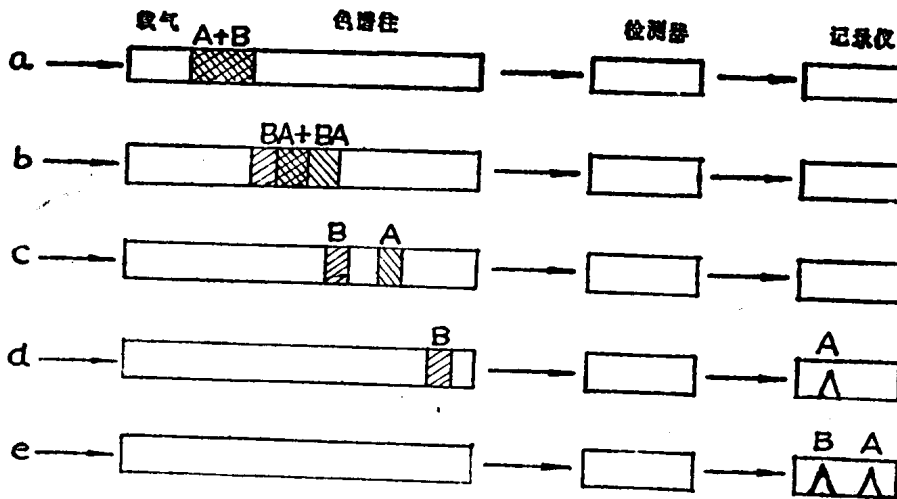


图 1—4 样品在色谱柱中的分离情况

4. 试样中各组分在气—液色谱柱中分离的原理

气—液色谱的固定相是在化学惰性固体微粒（称为担体）表面涂上一层高沸点的有机化合物的液膜，这种高沸点的有机物称它为固定液。被测定物质各组分在气—液色谱柱内被分离的原理，是由于各组分在固定液中溶解度的不同。当载气携带被测物质进入色谱柱时，气相中被测的组分就溶解到固定液中去，载气连续流经色谱柱，溶解在固定液中的被测组分又会从固定液中挥发到气相中去，随着载气的流动，挥发到气相中的被测组分又会溶解在前面的固定液中去，这样经过反复多次溶解、挥发、再溶解、再挥发。由于各组分在固定液中溶解能力不同，溶解度大的组分就较难挥发，停留在柱中的时间就较长一些，往前移动就较慢一些，而溶解度小的组分，停留在柱中的时间就短一些，往前移动的较快一些，经过一定时间后，各组分就彼此分离。各组分分离情况也是与图 1—4 所示一样。

三、色谱流出曲线和有关术语

当试样中各组分经色谱柱分离后，随载气依次流出色谱柱，经检测器后的流出物讯号与时间的关系曲线叫色谱流出曲线，见图 1—5。

下面分别介绍流出曲线中有关术语的物理意义

基线

在实验操作条件下，纯载气通过检测器时，在记录纸上画出的一条线称为基线。它反映了检测器噪声随时间变化的情况。稳定的基线是一条直线，如图 1—5 中的 O—t。

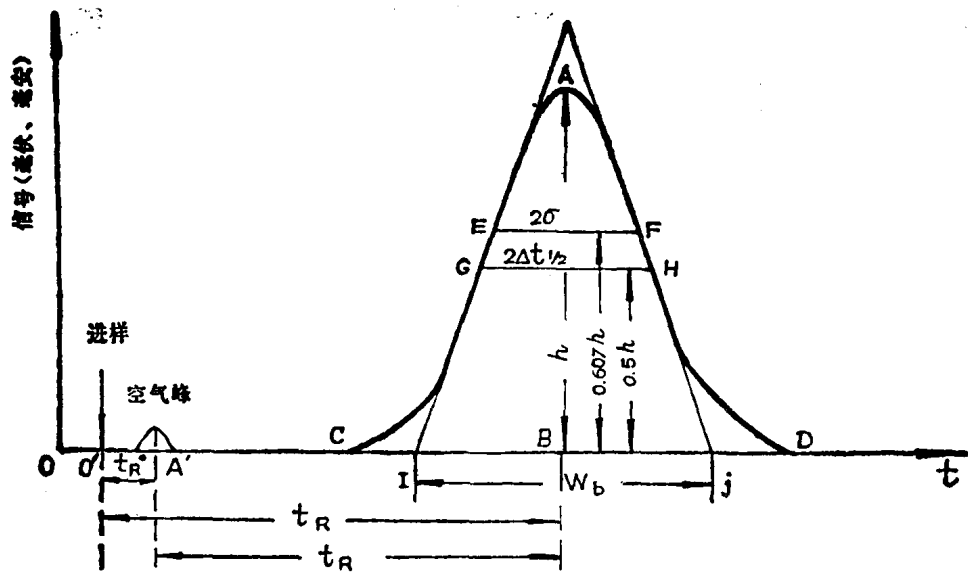


图 1—5 色谱流出曲线图

保留值:

(1) 死时间 (t_R^0)

以进样到出现空气峰 (或甲烷峰) 浓度极大值时所需的时间。它表示不被固定相吸附或溶解的气体进入色谱柱, 在柱后 (即在检测器里) 出现浓度极大点的时间, 如图 1—5 中的 $O'A'$ 。死时间正比于色谱柱中空隙体积的大小。

(2) 死体积 (V_R^0)

它表示该色谱柱的空隙体积, 进样系统以及检测器系统的死体积。当进样系统和检测器系统的死体积很小, 可以忽略不计时, 这时它就等于柱的空隙体积。也就是说从空气进样到出现空气峰极大值时, 在这段时间内载气流过的体积。即:

$$V_R^0 = t_R^0 \cdot \bar{F}_c' \text{ (毫升)}$$

式中 \bar{F}_c' 为校正到柱温、柱压下载气平均体积流速 (毫升/分)。

(3) 保留时间 (t_R)

指被分析样品从进样开始到记录器上出现该组分浓度的极大值所需的时间, 也即该组分的出峰时间, 如图 1—5 中的 $O'B$ 。在操作条件严格保持不变时, 其保留时间是一常数, 因此可用它来定性。单位一般以分来表示。

(4) 保留体积 (V_R)

指分析样品从进样开始到柱后出现浓度极大值时所通过的载气体积, 即:

$$V_R = t_R \cdot \bar{F}_c' \text{ (毫升)}$$

(5) 校正保留时间 (t_R')

指扣除死时间的保留时间, 如图 1—5 中的 $A'B$, 亦即:

$$t_R' = t_R - t_R^0 \text{ (分)}$$

(6) 校正保留体积 (V_R')

指扣除死体积后的保留体积, 即:

$$V_R' = V_R - V_R^0 \text{ (毫升)}。或 V_R' = t_R' \cdot \bar{F}_c' \text{ (毫升)}$$

(7) 比保留体积 (V_g)

指0°C时每克固定液的校正保留体积，其单位是毫升/克。若在任意温度下，

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

式中 T_c 为色谱柱的绝对温度(°K)， g 为固定液的重量。

(8) 相对保留值 (γ_{12}) :

它表示某组分1的校正保留值和另一组分2的校正保留值的比值，即：

$$\gamma_{12} = \frac{t_{R'}(1)}{t_{R'}(2)} = \frac{V_{R'}(1)}{V_{R'}(2)} = \frac{V_g(1)}{V_g(2)}$$

相对保留值是固定液性质的函数，与其它操作条件无关。

区域宽度：

(1) 标准偏差 (σ)

即0.607倍峰高时色谱峰宽度的一半，如图1—5中的EF的一半。

(2) 峰半宽度 ($2\Delta t_x$) (或用 Y_x 表示) :

指峰高一半处色谱峰的宽度。如图1—5中的GH。峰半宽度与标准偏差间的关系是：

$$2\Delta t_x = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$$

如图1—5中横坐标用流过色谱柱的载气体积，或记录纸距离表示，则峰半宽度相应用 $2\Delta V_x$ 或 $2\Delta d_x$ 等代表体积或距离的符号。

(3) 峰底宽度 (W_b)

指通过流出曲线的拐点所作的三角形在基线上的截距，如图1—5中的Ij。它和标准偏差 σ 间的关系是：

$$W_b = 4\sigma$$

曲线的纵坐标代表流出物的量，实际上以重量或浓度来表示流出物的绝对含量是不必要的，而只需以检测器指示的毫伏数来表示相对量。横坐标为时间，在自动记录器上实际代表记录纸移动的距离。对一个具体的实验，记录纸移动的速度与载气的流速是已知的，保留体积很容易计算出来。

在气相色谱中，色谱柱的固定相性质和用量、载气流速、工作温度等等操作条件都是可变的，在指定的工作条件下，得出的保留时间或保留体积是气相色谱中组分的重要参数，这是气相色谱定性分析基础，色谱峰面积代表各组分的含量，它是定量分析的依据。

第二章 气相色谱仪的结构及其 作用原理

目前国产气相色谱仪品种繁多,但其结构及作用原理基本上大同小异。现以上海分析仪器厂100型、102G型及103型气相色谱仪为典型,介绍其结构及作用原理。

第一节 100型、102G型色谱仪的总体结构

一、概述

100型与102G型气相色谱仪是实验室分析仪器,在整机结构方面虽然各有其特点,但基本原理相同,仪器性能相近,有不少另部件可以通用,线路和气路的结构原理也大体相似,它们都具备热导池与氢焰离子化两种检测器,用途也基本相同,100型与102G型气相色谱仪的主要技术特性如下:

(1)灵敏度

a.热导池检测器: 100型 ≥ 50 ($\text{mV} \cdot \text{ml}/\text{mg}$)

102G ≥ 80 ($\text{mV} \cdot \text{ml}/\text{mg}$)

载气: N_2 , 样品: C_6H_6 (苯), 桥路电流: 120mA。

b.氢焰离子化检测器: 100型 $Q_0 \leq 1 \times 10^{-10}$ (g/S)

102G型 $Q_0 \leq 1 \times 10^{-10}$ (g/S)

(2)稳定性

在灵敏度达到上述技术指标的情况下,其基线漂移:

100型 ≤ 0.1 ($\text{mV}/\text{小时}$)

102G型 ≤ 0.05 ($\text{mV}/\text{小时}$)

(3)恒温槽

100型层析室恒温槽、100型检测室恒温槽、102G型层析室恒温槽控温精度分别为:

$\pm 0.3^\circ\text{C}$ $\pm 0.2^\circ\text{C}$ $\pm 0.3^\circ\text{C}$

有效区域温差 $\leq 2^\circ\text{C}$

最高使用温度: 300 $^\circ\text{C}$ 350 $^\circ\text{C}$ 250 $^\circ\text{C}$

(4)气化器: $\leq 400^\circ\text{C}$

功率: 100型 ≤ 4.5 瓦,

102G型 ≤ 1.5 瓦

二、100型和102G型整机总体结构

(一)100型整机总体结构

100型整机采用积木式结构,整套仪器由主机、层析室与检测温度控制器、热导池电源