

# 气相色谱分析应用

◎ 王永华 编著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 气相色谱分析应用

王永华 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书较为系统地介绍了气相色谱分析的基本原理和应用技术。首先介绍了色谱技术的发展历程、分类方法和特点,然后详细介绍了气相色谱仪和气相色谱固定相、色谱基本关系式、气相色谱理论、毛细管柱气相色谱、气相色谱检测器、定性定量分析以及样品处理方法。

本书可作为高等院校气相色谱相关专业本科生和研究生及继续教育培训人员教材,也可供从事气相色谱分析测试的科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

气相色谱分析应用/王永华编著. —北京:科学出版社,2006  
ISBN 7-03-017015-6

I. 气… II. 王… III. 气相色谱-化学分析-应用 IV. O657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 019989 号

---

责任编辑:郭 森 丁 里 吴伶伶 王国华 / 责任校对:朱光光  
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2006年7月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2006年7月第一次印刷 印张:11 3/4

印数:1—3 600 字数:220 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

## 前 言

色谱不仅是一门分析测试技术,而且也是一门科学,即分离科学。气相色谱作为分离技术与方法已有近 50 年历史。它是分析化学的重要组成部分。虽然它所能分离分析的物质只占全部有机物的 20% 左右,但这部分化合物却与我们的日常生活密切相关,特别是环境中的有毒有机物,这些有毒有机物中的绝大部分都是挥发性和半挥发性的。可以毫不夸张地讲,在一切需要对挥发性和半挥发性混合物进行分离分析的领域,如石油化工、有机合成、轻工食品、天然产物、卫生防疫和法医质检等,都需要气相色谱仪。在环境保护、食品安全及应对突发事件等方面,气相色谱更是扮演了重要角色。

玻璃毛细管柱制备技术的突破,使气相色谱发展非常迅速,方兴未艾。据不完全统计,国内外从事色谱分析的人数已占从事分析化学工作总人数的三分之一。国际上已有十余种色谱期刊,论文数量以每年几千篇的速度持续增长,色谱发展之迅速、成果之丰硕、文献之浩繁均给人留下深刻的印象。

由于气相色谱原理与技术相对比较成熟,应用的领域又如此广泛,所以许多高等院校相关专业都已将其列为必修课程。目前国内外已经出版很多高质量的有关气相色谱分析方面的专著,但高等院校的教材多数仅在仪器分析课程教材中的有关章节中介绍气相色谱相关知识,其内容不能满足分析测试实践对本科生素质的要求。

作者以自编《气相色谱分析》(海洋出版社,1990 年)为基础,结合十余年在北京大学环境科学专业讲授气相色谱分析课程和从事色谱分析的实践,参考近年出版的有关专著编写了本书。书中对分析测试工作者感兴趣的问题,如石英毛细管柱和样品前处理都列专章做了讨论。

全书共分 9 章。第 1 章绪论部分主要介绍色谱技术的发展历程、分类方法和气相色谱分析的特点;第 2 章主要介绍气相色谱仪结构和各部分的功能;第 3 章主要介绍气相色谱固定相,包括固定液的分类、色谱柱的制备方法和评价等;第 4 章主要介绍色谱保留值和基本关系式;第 5 章介绍气相色谱理论,包括塔板理论、随机行走模型、速率理论和分离条件的选择;第 6 章介绍毛细管柱气相色谱分离原理和技术;第 7 章主要介绍气相色谱检测器结构、原理及操作方法;第 8 章讨论色谱定性和定量分析方法以及分析数据处理;第 9 章主要讨论色谱工作者普遍感兴趣的样品处理方法。

本书出版得到北京大学国家地理学基础科学研究与教学人才培养基地和上海

天美科学仪器有限公司的支持,作者在此谨致诚挚谢意。

作者力求本书内容简明扼要,深入浅出,并尽可能结合实际阐述色谱分析原理。但由于作者的知识水平和色谱实践经验有限,书中难免存在错误,恳请读者批评指正。

作者

2006年于北京大学

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 分离方法的意义 .....	1
1.2 色谱发展简史 .....	2
1.3 色谱分类方法 .....	3
1.4 色谱法特点 .....	3
<b>第 2 章 气相色谱仪</b> .....	5
2.1 气路系统 .....	5
2.2 进样系统 .....	6
2.3 分离系统 .....	8
2.4 检测系统.....	10
2.5 记录系统.....	10
<b>第 3 章 气相色谱固定相</b> .....	11
3.1 气-固色谱固定相 .....	11
3.2 气-液色谱载体 .....	15
3.3 分子间作用力.....	18
3.4 对固定液的要求及温度的影响.....	19
3.5 固定液的分类.....	21
<b>第 4 章 色谱基本关系式</b> .....	27
4.1 气相色谱图.....	27
4.2 色谱保留值.....	28
4.3 基本关系式.....	31
<b>第 5 章 气相色谱理论</b> .....	37
5.1 色谱塔板理论.....	37
5.2 随机行走模型.....	40
5.3 色谱速率理论.....	41
5.4 分离条件选择.....	45
<b>第 6 章 毛细管柱气相色谱</b> .....	54
6.1 理论基础.....	54
6.2 最佳分离条件选择.....	56

---

6.3	毛细管柱的制备	63
6.4	毛细管柱色谱仪器	72
<b>第7章</b>	<b>气相色谱检测器</b>	<b>80</b>
7.1	检测器的分类	80
7.2	检测器性能指标	81
7.3	热导池检测器	85
7.4	氢火焰离子化检测器	88
7.5	电子捕获检测器	92
7.6	火焰光度检测器	99
7.7	氮磷检测器	104
7.8	氦离子化检测器	106
7.9	光离子化检测器	107
7.10	红外光谱检测器	112
7.11	质谱检测器	114
<b>第8章</b>	<b>定性定量分析</b>	<b>128</b>
8.1	定性分析	128
8.2	定量分析	134
8.3	数据处理	138
<b>第9章</b>	<b>样品处理方法</b>	<b>147</b>
9.1	有机物衍生化	147
9.2	无机物衍生化	150
9.3	有机物富集方法	153
	<b>参考文献</b>	<b>179</b>

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 分离方法的意义

从混合物中分离出单一组分是分析化学和合成化学的基本任务之一。自然界中的一些物质主要是以混合物形式存在,而人工合成产物也常常是一些复杂混合物。化学工作者最经常进行的工作之一就是要把复杂混合物分离成单一纯组分。所以,分离方法对于许多领域都是十分重要的,不论是分析还是合成,也不论是科研还是生产。经典的分离方法包括沉降、萃取、吸附、结晶和精馏等,它们对化学的发展起重要作用。然而这些方法对于物理化学性质相似的复杂有机混合物的分离则是无能为力的,例如,苯的沸点为  $80.1^{\circ}\text{C}$ ,环己烷的沸点为  $80.7^{\circ}\text{C}$ ,用普通精馏的方法很难将二者分开。对于许多同分异构体、几何异构体、旋光异构体和构象异构体等,用普通分离方法很难将它们分开。因此,多年来人们一直在探索新的分离方法,期望出现高效、应用范围广泛的分离技术。

气相色谱方法和液相色谱方法的问世冲击了近代科学的许多领域,如果没有色谱法的出现,现代化学的发展将是不可想像的。仅就气相色谱而言,应用的领域和例子就不胜枚举,到 20 世纪 60 年代末,已经证明普通汽油中含有 340 种化合物,其中 180 种得到了鉴别。20 世纪 70 年代,色谱法应用于研究生物化学和医学问题,例如,从尿的提取物中可检出 300 种化合物,已鉴定的就有 40 余种。期望不久的将来,色谱法能为某些疾病的诊断作出应有的贡献。色谱法在环境有机污染物的分析中占有重要地位,研究的范围从空气中纳克每立方米级的多环芳烃分析到残留量为纳克每升级的多氯联苯和二噁英的测定。河流底泥中已经鉴定出百余种多环芳烃化合物。20 世纪 70 年代中期,通过色谱方法发现了饮用水中的挥发性卤代烃。人们对于香精油的兴趣可以追溯到很早,但是直到气相色谱问世以后,这个研究领域才迅速发展起来。近 20 年来,色谱理论特别是计算机在色谱中的应用得到空前发展,分离已不仅是一种技术,而是形成了一门科学——分离科学。

在气相色谱法中,分离和检测是同时进行的,因此,气相色谱法在环境科学研究领域的应用日益广泛,已成为环境污染物分析的两大支柱之一。计算机与气相色谱的结合使得这一方法更为完善,并逐渐向智能气相色谱的方向发展。色谱仪与红外光谱仪、质谱仪联用,优势互补,构成了现代先进的分析工具。现在有关气相色谱方法的论文以每年几千篇的速度增长,国际已发行十余种色谱期刊,色谱学发展迅速,硕果累累。



## 1.2 色谱发展简史

在色谱法问世以前,人们很早就注意到土壤的某些吸附特性,并将其用于海水净化。英国土壤化学家曾对溶液通过土壤后阳离子保留下来的现象产生过浓厚兴趣,并于1850年发现了离子交换的一些基本规律。活性炭在19世纪中叶就被广泛应用于甜菜汁的净化。这些都是色谱法的初期表现。然而人们公认的色谱法的创始人则是俄国植物学家茨维特(Tswett),他在1906年创立了色谱法。他将碳酸钙粉末放在一个长玻璃柱中,把植物叶子的石油醚提取液从柱顶端倒入,然后用纯净的石油醚冲洗,结果各种成分按吸附作用力不同分成具有不同颜色的谱带,然后按谱带的颜色进行鉴定分析。当时,茨维特把这种分离方法命名为色谱法,将这根长玻璃柱命名为色谱柱,在理论和实践上为色谱法奠定了基础。遗憾的是,茨维特对科学事业作出的重要贡献竟被忽视了25年。直到1931年,库恩(Kuhn)报道了使用气-固色谱法分离胡萝卜素异构体时,才引起人们的广泛注意。1941年,马丁(Martin)和辛格(Synge)用一根装满硅胶微粒的色谱柱,成功地完成了乙酰化氨基酸混合物质的分离,建立了液-液色谱方法,第一个提出了描述色谱柱效的理论模型。由于在分配色谱方面的杰出工作,他们获得了1952年的诺贝尔化学奖。1944年,康斯登(Consden)和马丁等采用滤纸作固定相,溶剂通过毛细作用带动混合物样品在两相间分配,成功地分离了一系列氨基酸样品,创立了纸色谱方法。1949年,马丁研究了色谱保留值与热力学平衡常数之间的函数关系,奠定了用色谱方法测定物理化学常数的基础。早在1941年,马丁和辛格就指出“流动相不一定非是液体,也可以是气体,而且在色谱柱中相间接触效率要比普通精馏塔高得多,若使气体流过非挥发性溶剂浸过的凝胶,则挥发性物质的分离是完全可能的,被分离物质在非挥发性溶剂中的分数近似遵从亨利定律”<sup>[1]</sup>。经过10年努力,这个预言成为现实,1952年,马丁和詹姆斯发明了气-液色谱方法<sup>[2]</sup>。1955年生产了第一台商品色谱仪。1956年,斯塔尔(Stahl)将粉末状硅胶用水调成糊状涂在玻璃板上烘干后,将样品点在板底部并浸在溶剂中,靠毛细作用将混合物样品分开,而建立了薄层色谱方法,该法在药物研究中应用极为广泛。1956年,范第姆特(van Deemter)提出色谱速率理论方程。1957年,戈雷(Goly)发明了开口毛细管柱,使气相色谱的分离能力大大提高,可以说毛细管柱的发明是气相色谱发展史上里程碑式的贡献。1957年,霍姆斯等首次把气相色谱与质谱仪联用获得成功,使得气相色谱鉴定能力弱的缺点部分得到克服。1984年,Low首次将气相色谱与傅里叶变换红外光谱联用成功。色谱检测器的发展也十分迅速,1957年发明氢火焰离子化检测器,1960年发明电子捕获检测器,1966年发明火焰光度检测器,1974年发明氮磷检测器。20世纪计算机在色谱领域的应用,更使气相色谱得到了迅速发展。

### 1.3 色谱分类方法

色谱法有多种不同分类方法:

(1) 按两相状态分类 在色谱法中有两相,即固定相和流动相。如果流动相是气体就叫做气相色谱。如果流动相是液体就叫做液相色谱。同样,固定相也可有两种状态,即固体吸附剂和载体涂上固定液。这样按两相状态就可将色谱分为两类:气相色谱,包括气-液色谱和气-固色谱;液相色谱,包括液-液色谱和液-固色谱。

(2) 按固定方式分类 柱色谱可分为两类:一类是固定相装在一根玻璃管内或者不锈钢管内,叫做填充柱色谱柱;另一类是将固定液涂在一根毛细管内壁上,管中心是空的,叫做毛细管色谱柱。纸色谱就是用滤纸作固定相,把试样点在滤纸下端,用溶剂将其展开,根据其在纸上斑点的位置和大小进行定性定量分析的一种方法。薄层色谱就是将硅胶调成糊状涂在玻璃板上作固定相,待干后与纸色谱方法的操作类似。

(3) 按分离原理分类 吸附色谱就是利用吸附剂对不同组分的吸附性能的差别进行分离,包括气-固吸附色谱和液-固吸附色谱。分配色谱是利用不同组分在两相间分配系数的差别进行分离,包括气-液分配色谱和液-液分配色谱。凝胶色谱是固定相表面具有大小不同的孔穴,根据分子体积的大小实现分离的。

### 1.4 色谱法特点

色谱法通常有以下特点:

(1) 灵敏度高 一般样品用量以纳克( $\text{ng}$ )计,对 FID 检测器,检测限可达  $1 \times 10^{-12} \text{g/s}$ ,如果测定大气中  $1 \text{mg/m}^3$  甲烷,可以直接进样,不用富集浓缩。用 ECD 检测器可以测定纳克每升级的有机氯化物,检测限对  $\gamma\text{-666}$  可达  $1 \times 10^{-14} \text{g/mL}$ 。

(2) 选择性好 对于物理、化学性质极为相似的异构体,如同分异构体、几何异构体、旋光异构体和构象异构体等,用普通分离方法很难分开,但在色谱柱上通过选择合适的固定液可以很容易将其分开。

(3) 分离效率高 一般毛细管柱可以达到  $10^6$  理论塔板数,沸点相近的组分也能得到较好分离。

(4) 分析速度快 多数样品可在数分钟内完成分析,复杂组分分析一般在 1h 内就可完成。

(5) 应用范围广 不仅可以分析挥发性组分,对难挥发性组分,也可以通过化

学转化法,生成易挥发且热稳定性好的物质进行分析;部分无机物也可转化成挥发性金属卤化物、金属螯合物和硅酯等进行分析;对高分子化合物,可以分析其裂解产物。将色谱方法应用于生物化学和医学,如对类脂化合物的分析,对酶及蛋白质、氨基酸结构与功能的了解,是气相色谱方法的重要成果之一。对大气、水质和土壤中有机污染物的测定,对动植物农药残留量的分析等是环境科学研究的首要任务,色谱法在这些方面应用非常广泛。

任何一种仪器都不是完美无缺的,色谱法也有其局限性,其最大缺点是依靠特征性不很强的保留值来鉴别未知物,准确度较差,在缺少已知纯样品对照时,很难判别未知物。扬其分离之长,避其鉴定之短,将色谱仪与质谱仪和红外光谱仪联用,是目前分析混合物中未知组分的有效手段。

## 第 2 章 气相色谱仪

色谱法是一种物理分离方法。气相色谱法是以气体作为流动相的色谱法,这就要求被分离的样品在柱内运行时必须处于气体状态。当样品在固定相和流动相所构成的体系中做相对运动时,具有不同分配系数的组分在两相间进行多次反复分配,从而达到分离的目的。气相色谱仪为实现这种分离分析提供了必要的物质基础。尽管气相色谱仪的外形、结构多种多样,但它的组成总是包括五个部分,即载气系统、样品气化系统、色谱柱分离系统、检测系统和数据处理系统。一般气相色谱仪的流程如图 2-1 所示。

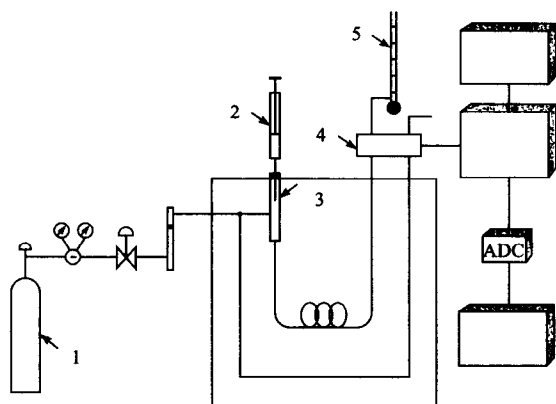


图 2-1 气相色谱仪流程图

1. 载气钢瓶;2. 进样注射器;3. 注射口;4. 检测器;5. 流量计

样品在气化室内迅速气化,并在恒定载气流带动下进入色谱柱,经色谱柱分离后的各组分先后进入检测器,检测器将组分的浓度信号转变成电信号,并经放大器放大后由记录仪记录测量。出峰的相对时间构成定性分析的依据,峰面积或峰高与组分浓度成正比,构成定量分析的依据。

### 2.1 气路系统

气相色谱仪的气路系统是一个载气连续运行、管路密闭的系统,气路系统的气密性、载气流速的稳定性以及流量测量的准确性都直接影响分析结果。气相色谱

中常用的载气有氢气、氮气、氩气和氦气。这些气体一般都由高压钢瓶或气体发生器供给,通常需要净化、稳压和测量流量。选用何种载气、如何净化,主要取决于所选用的检测器。常用氢气或氮气作为热导池检测器(TCD)的载气。用氮气或氩气作为氢火焰离子化检测器(FID)的载气,氢气作燃气,空气作助燃气。常用氮气作为电子捕获检测器(ECD)的载气。在气化室前串联一个净化管,管内装有分子筛、硅胶或者活性炭,这种净化法可以满足一般分析的要求。ECD检测器要求把电负性较强的组分,如氧气通过装有60~80目紫铜末的净化管,于450℃下反应生成氧化铜除去。一般说来,痕量分析或毛细管色谱的载气纯净程度要求较高。载气纯度将直接影响ECD和TCD的灵敏度和稳定性,一定要严格净化。在恒温色谱中,色谱柱的渗透性并不改变,因此在柱前加一个稳压阀,即可使柱子的进口压恒定,流速稳定。这样在一定温度下,恒定的流速将在特定的时间内把组分冲洗出来,这个时间叫保留时间。流速恒定,则组分就有一个特定的载气体积,称之为保留体积。测量流速最简便的方法就是用皂膜流量计(图2-2)。

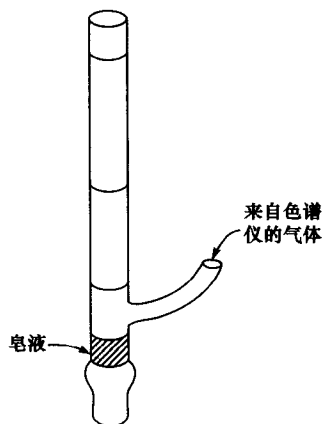


图2-2 皂膜流量计

测量方法是柱出口与流量计入口用一橡皮管连通,按一下装有肥皂液的橡皮头,其肥皂泡膜在载气推动下流经定量管。由于载气流经肥皂液时被水蒸气饱和,并且所要测定的是柱温度下的流速,所以需要进行温度和水蒸气压的校正,实际校正公式为

$$F = F_m \times \frac{T_c}{T} \times \frac{(p - p_{H_2O})}{p} \quad (2-1)$$

式中: $p$ 为大气压; $p_{H_2O}$ 为饱和水蒸气压; $T_c$ 为柱温; $T$ 为室温; $F_m$ 为实测流速; $F$ 为经柱温和水蒸气校正后的载气流速。

气相色谱仪的气路形式一般都是双气路,一路用于填充柱分析,另一路用于毛细管柱分析。双气路还适用于程序升温分析,以补偿固定相流失或载气流速变化导致的色谱基线漂移。对TCD检测器还兼有平衡电桥的作用。对毛细管柱色谱,除一路气体作载气外,还需要另一路气体作尾吹气使用。

## 2.2 进样系统

气化室(也称进样口)的作用就是将液体或固体样品快速、准确地加到色谱柱

头上。进样的速度、进样量大小、样品气化速度及样品浓度都会影响分离效果和定量结果的准确性和重复性。对气化室总的要求是热容量较大,死体积较小,无催化效应。气化室常用热容较大的金属块做成,其加热功率一般为 100W 左右,可控温度范围从室温至 400℃。一般采用内面涂有聚四氟乙烯膜的硅橡胶垫密封,用前将其加热到 350℃ 处理。气化室的结构虽然多种多样,但其主要功能就是为瞬间气化样品提供一定的温度条件,典型的气化室如图 2-3 所示。采用注射器将样品打到气化室,或直接注射到柱头上。对不锈钢柱一般是将玻璃内衬管插入气化室内,以防高温下金属表面催化分解样品。玻璃填充柱是将柱直接插到气化室内。最常用的玻璃内衬管结构是直通式,为避免组分的吸附,内衬管内表面进行了硅烷化处理。内衬管的体积大约 1mL,这是根据多数有机溶剂在进样口气化而膨胀的气体体积设计的,如 1 $\mu$ L 水在 250℃ 和 15psi<sup>①</sup> 柱头压下将产生 1192 $\mu$ L 水蒸气,因此内衬管的体积不宜太小。常用溶剂的膨胀体积倍数列于表 2-1。

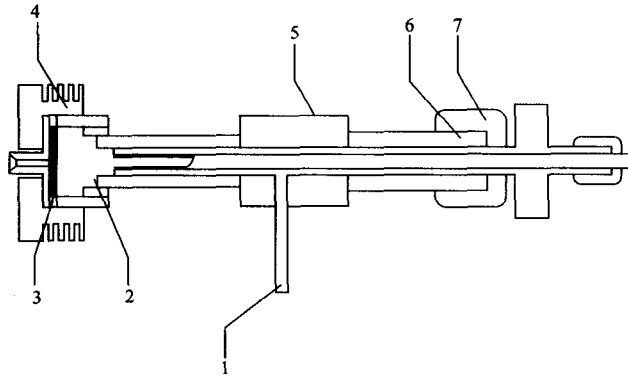


图 2-3 7890 II 型填充柱气化室的结构

1. 载气入口;2. 针头导向口;3. 密封垫;4. 密封螺纹口;5. 不锈钢加热体;6. 石墨密封环;  
7. 固定螺母

表 2-1 常用溶剂的膨胀体积倍数(250℃,13psi)

溶剂	相对分子质量	膨胀倍数	溶剂	相对分子质量	膨胀倍数
己烷	86	174	异辛烷	114	138
戊烷	72	198	乙酸乙酯	88	233
二氯甲烷	85	356	氯仿	118	284
甲醇	32	563	水	18	1261

① 1psi = 6.894 76 × 10<sup>3</sup>Pa, 下同。

色谱分离要求在最短的时间内让样品以塞状定量进入色谱柱,通常用微量注射器打针法进样,液体样品一般用 $1\mu\text{L}$ 、 $5\mu\text{L}$ 和 $10\mu\text{L}$ 注射器进样。注射器体积越小,注射精度越差。对 $1\mu\text{L}$ 注射器,人工操作的重复性为5%,自动进样为3%。操作方法是先过量吸入样品,然后将针头朝上排出气泡后定量到刻度,再快速插入气化室内。对固体样品应先选择合适的溶剂溶解后再进样。气体样品常用 $0.25\text{mL}$ 、 $1\text{mL}$ 、 $2\text{mL}$ 和 $5\text{mL}$ 医用注射器或气密性注射器及六通阀进样,重复性 $\leq 2.0\%$ 。六通阀的结构如图2-4所示,先用玻璃注射器或小真空泵将气体样品引入定量管内[图2-4(a)],然后切换载气流路使定量管内的样品进到色谱柱内[图2-4(b)]。

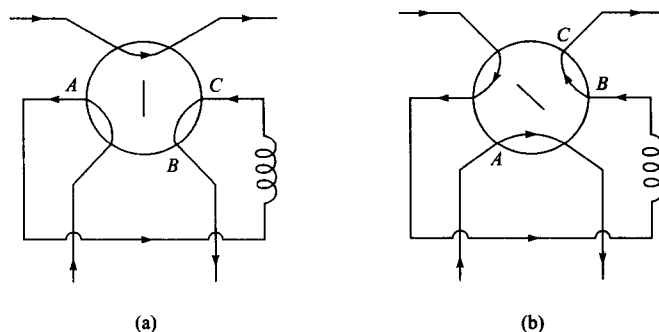


图2-4 六通阀的结构

(a) 采样过程;(b) 进样过程

气化室温度的选择,一般是要求在该温度下样品能瞬间气化而不分解。检查温度是否合适再提高温度,如果柱效有所改善,说明温度低了;如果峰形和保留时间有变化,说明有分解现象,温度选高了。一般选在样品沸点或高于柱温 $50^{\circ}\text{C}$ 左右即可。

### 2.3 分离系统

色谱柱是色谱分析的核心,分离成败的关键。色谱填充柱一般内径为 $2\sim 4\text{mm}$ ,长度为 $0.5\sim 5\text{m}$ 。材料主要有不锈钢和玻璃两种。不锈钢材料由于质地坚硬、化学稳定性好,是目前常用的材料,但因其不透明,填充时不易观察填充效果的好坏,而且其高温时对某些样品有催化效应。硬质玻璃材料最好,它表面吸附活性小,化学反应活性差,透明便于观察填充情况,是实验室常备的色谱柱。一般填充柱均做成U形和螺旋形两种。前者易于填充,后者占用柱箱体积小,且容易在柱填料与柱管之间产生缝隙。制备一根分离效能高的色谱柱,首先在载体表面涂上一层薄而均匀的液膜,然后把涂好的固定相均匀而又紧密地装填到柱子中。要

在载体上涂上一层薄而均匀的液膜,首先要选好溶剂,使固定液完全溶解;其次要避免在涂敷过程中因搅拌而使载体破碎;另外,载体表面及其内孔中存有的空气也会妨碍固定液的渗入,故需减压除去。下面介绍三种涂渍方法:

(1) 常规涂渍法 固定液配比大于5%时,可用常规涂渍法。配比是指固定液与载体的质量比,例如,10%角鲨烷的涂渍,在天平上称取1.0g角鲨烷,放在蒸发皿中,加入20mL乙醚溶解,再加入10.0g 60~80目6201红色载体,轻微搅拌,在红外灯下烘干溶剂即可。对于高配比固定液,因在高温老化时,固定液会重新分布均匀,所以常规法已能满足要求。对低配比固定液,由于固定液仅能以单分子层敷盖住载体表面,所以用常规法不易涂渍均匀,老化时也不能再分布均匀,故需抽真空涂渍。

(2) 抽真空蒸发法 将一定量固定液置于圆底烧瓶中,加入适量低沸点溶剂溶解,再加入一定量载体,边摇动边抽真空,对沸点较高的溶剂还可在水浴上加热,直至溶剂挥发至干。此法可以将载体内孔中的空气抽走,避免了空气膨胀导致的液膜破坏,保证涂渍均匀。

(3) 近似动态法 在一合适的漏斗内放入载体,然后将固定液与溶剂配成的溶液倒入漏斗内,静置一段时间后,滤去过量的溶液,于低温下烘干即可。固定相填充的好坏将直接影响柱效。一般多采用泵抽填充法,将色谱柱的尾端(接检测器的一端)塞上玻璃棉,接真空泵,另一端(接气化室的一端)接一小漏斗,在真空泵抽吸下装入固定相,边装边轻轻敲打,直到装满为止,塞上玻璃棉。要求填充紧密、均匀,防止固定相破碎。放置色谱柱时,将柱两头密封,以防污染。

色谱柱老化是指将色谱柱装好后接通载气,并与检测器断开,载气流速为5~10mL/min,在固定液最高使用温度下老化8h,目的是除去残存的溶剂和其他杂质。在老化温度下,固定液在载体表面还有一个再分布均匀的过程。实际色谱分离对固定液配比的要求不甚严格,一般配比为2%~25%。虽然色谱柱的涂渍与填充很简单,但制备一根柱效较高的柱子却不容易。一般填充柱理论塔板数为1000/m。固定液流失和样品污染是影响柱寿命的主要因素。当保留值变化显著时,说明柱已失效,需要再生、重涂或更换新的固定相。

分配系数受柱温的影响很大,一般要求柱箱温度控制精度 $\leq 0.1^{\circ}\text{C}$ 。由于有些样品组分很复杂,恒温操作的温度对有的组分过高,色谱峰挤在一起分不开;对有的组分过低,色谱峰扩散严重,因此要求柱箱具有程序升温功能。国产7900型色谱仪能进行多阶程序升温,最大升温速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,控温精度 $\leq 0.1^{\circ}\text{C}$ ,并能直接显示小数点后两位的温度,完全能满足色谱分析的要求。



## 2.4 检测系统

在气相色谱分析中,一个多组分混合物经色谱柱分离后,各组分顺序进入检测器。检测器将各组分浓度转变成易于测量的电信号,如电压、电流等,然后送记录器记录下来。因此,检测器就是对载气中各组分浓度变化的敏感器。这种变化可以是热、微电流等,从而构成各种类型的检测器。一个检测器能否准确而及时反映这些变化,将直接影响定性、定量结果。对检测器总的要求是灵敏度高,噪声低,线性范围宽,对各类物质都有信号,对温度和流速变化不敏感。现在通用型检测器有热导池和氢火焰离子化两种,而电子捕获、火焰光度和氮磷检测器等是选择性检测器。关于检测器的工作原理、结构和性能等将在以后的章节中介绍。大多数检测器都对温度变化较敏感,尤其是热导池检测器,温度变化直接影响检测器的稳定性和灵敏度,因此必须精密控制温度,一般要求温度变化在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内。对于恒温操作,检测器温度一般要高于柱温。对于程序升温操作,检测器温度一般选择比最高柱温略高。一般情况下,检测室温度最低也要高于 $100^{\circ}\text{C}$ ,以防积水。现在有许多气相色谱仪是将检测室与气化室装在一起,检测室温度的选择还要兼顾气化室的要求。

## 2.5 记录系统

记录仪记录的信号-时间曲线称作色谱图。纵坐标为检测器响应信号即峰高,它与检测器产生的电压或电流的大小成正比,反映流出组分的浓度变化;横坐标表示记录纸移动距离,也可用保留时间或保留体积来表示。色谱图是对组分进行定性定量分析的依据。早期用记录仪记录色谱峰,手工测量峰面积,后来采用积分仪进行自动处理,现在则发展到用计算机进行自动控制和处理。对数据处理系统的要求是:能对色谱峰面积进行积分;对基线漂移进行校正;对重叠峰和鞍形峰进行分解;对所处理的重要参数按要求打印出分析报告。利用计算机进行数据处理的最大好处是能进行色谱数据的存储,可对色谱图进行任意放大或缩小,并可设定时间程序,在任意时间内调整衰减和记录走纸速度等。