

# 色 谱 分 析

SEPU FENXI

何新秀 编  
汪源成



成都科技大学出版社

李俊德 (M)  
贈書

# 色 谱 分 析

何新秀 编  
汪源成

成都科技大学出版社

(川) 新登字 015 号

### 内 容 简 介

本教材系在总结历年教学经验和参考有关资料的基础上编写而成。第一编为“气相色谱法”。含仪器结构、分离原理、分离柱、常用检测器和分析方法。第二编为“高效液相色谱法”。含基础知识、仪器结构、液固色谱法、液液分配色谱法、薄层色谱法和离子交换色谱法。此外,对当前发展趋势也作了适当介绍。

本教材主要作应用化学相应专业本、专科教学使用,亦可供有关人员参考。

## 色 谱 分 析

何新秀 编  
汪源成

责任编辑 袁顺生 卢奇勋

---

成都科技大学出版社出版发行

西南冶金地质印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 12.75 插页 2

1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—1000 册 字数 327 千字

ISBN 7-5616-2889-7/O·193

---

定价: 7.00 元

---

# 前 言

气相色谱和高效液相色谱分析是对学生进行基本培训不可缺少的重要教学环节。本教材是在多年教学中通过不断探索和总结,并参考前人的工作及有关文献编写而成,着重阐述:仪器结构、性能、分析方法的基本原理、实验技术与实际应用。也适当介绍了,色谱分析的最新研究成果和发展趋势。力求做到体系完整,概念准确清晰,叙述深入浅出,内容新颖。

本教材共分两篇,第一篇为“气相色谱分析”,由何新秀编写;第二篇为“高效液相色谱分析”,由汪源成编写。其取材既可独立成章,又可连成整体。不仅适用于工业分析、环境监测、精细化工、矿产综合利用等专业的教学,也可供学生自学和有关人员参考。

教材的初稿草成后,经胡忠铨教授主审,编者在此表示衷心感谢。

由于水平有限,书中疏漏错误难免,诚恳欢迎读者批评指正。

编者

1994年3月

---

# 目 录

## 第一编 气相色谱法

|                  |      |
|------------------|------|
| 第一章 绪论           | (1)  |
| § 1. 色谱法简介       | (1)  |
| 一、概念             | (1)  |
| 二、气相色谱法发展史       | (1)  |
| § 2. 色谱法的分类      | (1)  |
| 一、按两相所处状态分类      | (1)  |
| 二、按固定相的性质分类      | (2)  |
| 三、按分离过程的物理化学原理分类 | (2)  |
| § 3. 气相色谱法的特点    | (2)  |
| 第二章 气相色谱法系统      | (4)  |
| § 1. 气相色谱法的装置和流程 | (4)  |
| 一、气相色谱法的装置       | (4)  |
| 二、气相色谱法的流程       | (4)  |
| § 2. 气相色谱法系统     | (4)  |
| 一、气路系统           | (4)  |
| 二、温度控制系统         | (6)  |
| 三、进样系统           | (8)  |
| 四、分离系统           | (9)  |
| 五、放大系统           | (9)  |
| 六、讯号记录系统         | (9)  |
| 第三章 色谱柱          | (13) |
| § 1. 概况          | (13) |
| 一、色谱柱的材料和柱型      | (13) |
| 二、色谱柱的制备         | (13) |
| § 2. 气—固色谱柱      | (13) |
| 一、吸附等温线          | (13) |
| 二、吸附剂            | (14) |
| § 3. 气—液色谱柱      | (16) |
| 一、分子间的相互作用力      | (16) |
| 二、载体             | (17) |
| 三、固定液            | (22) |
| 四、色谱柱的制备         | (26) |
| § 4. 毛细管色谱柱      | (27) |
| 一、概况             | (27) |
| 二、毛细管的清洗         | (27) |

|                           |      |
|---------------------------|------|
| 三、毛细管的干燥 .....            | (27) |
| 四、毛细管柱的涂渍 .....           | (28) |
| § 5. 分离操作条件的选择 .....      | (28) |
| 一、色谱流出曲线和有关术语 .....       | (28) |
| 二、色谱柱的总分离效能指标 .....       | (31) |
| 三、色谱柱效能指标 .....           | (33) |
| 四、操作条件的选择 .....           | (37) |
| § 6. 色谱柱的新发展 .....        | (41) |
| 一、高分子多孔微球 .....           | (41) |
| 二、球型多孔硅胶 .....            | (44) |
| 三、键合固定相 .....             | (45) |
| <b>第四章 检测器</b> .....      | (48) |
| § 1. 概况 .....             | (48) |
| § 2. 检测器的响应值 .....        | (48) |
| 一、响应值的表示方法 .....          | (48) |
| 二、响应值的测定方法 .....          | (49) |
| § 3. 检测器的性能指标 .....       | (50) |
| 一、检测器的灵敏度 .....           | (50) |
| 二、噪音和检测度 .....            | (53) |
| 三、检测器的线性范围 .....          | (54) |
| 四、检测器的选择性 .....           | (54) |
| 五、检测器的性能测试 .....          | (55) |
| § 4. 热导池检测器 .....         | (55) |
| 一、热导池检测器的结构和电气测量线路 .....  | (55) |
| 二、热导池检测器的检测原理 .....       | (58) |
| 三、操作条件的选择 .....           | (62) |
| 四、故障分析和排除方法 .....         | (65) |
| 五、热导池的清洗和桥臂的更换 .....      | (67) |
| § 5. 氢焰离子化检测器 (FID) ..... | (67) |
| 一、检测器的结构及测量线路 .....       | (67) |
| 二、离子化机理 .....             | (68) |
| 三、操作条件的选择 .....           | (69) |
| 四、故障分析和排除方法 .....         | (70) |
| 五、离子头的清洗 .....            | (71) |
| § 6. 电子捕获检测器 .....        | (71) |
| 一、电子捕获检测器的结构 .....        | (72) |
| 二、电子捕获的机理 .....           | (72) |
| 三、操作条件的选择 .....           | (75) |
| 四、故障分析及排除方法 .....         | (78) |
| 五、检测器的清洗 .....            | (79) |
| § 7. 火焰光度检测器 .....        | (79) |
| 一、火焰光度检测器的结构 .....        | (80) |



|                                                |             |
|------------------------------------------------|-------------|
| 二、火焰光度检测机理 .....                               | (80)        |
| 三、关于磷的检测 .....                                 | (80)        |
| 四、关于硫的检测 .....                                 | (81)        |
| <b>第五章 定性定量分析 .....</b>                        | <b>(86)</b> |
| § 1. 色谱定性分析 .....                              | (86)        |
| 一、分析样品的判断和处理 .....                             | (86)        |
| 二、色谱定性方法 .....                                 | (88)        |
| § 2. 色谱定量分析 .....                              | (91)        |
| 一、峰面积的测量方法 .....                               | (91)        |
| 二、定量校正因子 .....                                 | (93)        |
| 三、定量方法 .....                                   | (95)        |
| <b>附录 .....</b>                                | <b>(98)</b> |
| 附表 1: 常用的色谱固定液一览表 .....                        | (98)        |
| 附表 2: 麦克雷诺 226 种固定相特征常数 ( $\Delta I$ ) 表 ..... | (104)       |
| 附表 3: 热导、氢焰校正因子 .....                          | (121)       |

## 第二编 高效液相色谱法

|                                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| <b>第六章 基础知识 .....</b>           | <b>(135)</b> |
| § 1. 现代液相色谱法 .....              | (135)        |
| § 2. 液相色谱法的分离过程 .....           | (136)        |
| § 3. 液相色谱法的理论基础 .....           | (136)        |
| 一、液相色谱法保留值 .....                | (136)        |
| 二、液相色谱法分离度 .....                | (138)        |
| 三、液相色谱分离度 $R_s$ 和 $N$ 的关系 ..... | (139)        |
| 四、液相色谱谱带扩展 .....                | (140)        |
| 五、液相色谱谱带拖尾 .....                | (141)        |
| <b>第七章 高效液相色谱装置 .....</b>       | <b>(142)</b> |
| § 1 概况 .....                    | (142)        |
| § 2 溶剂贮存器和洗脱 .....              | (143)        |
| 一、溶剂贮存器 .....                   | (143)        |
| 二、流动相脱气 .....                   | (143)        |
| § 3. 泵系统 .....                  | (143)        |
| 一、机械泵 .....                     | (144)        |
| 二、气动泵 .....                     | (145)        |
| 三、泵系统比较 .....                   | (146)        |
| § 4. 进样装置 .....                 | (146)        |
| 一、微量注射器 .....                   | (147)        |
| 二、微量进样阀 .....                   | (148)        |

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| § 5、其它部件 .....            | (148)        |
| 一、过滤器 .....               | (148)        |
| 二、压力监测器 .....             | (148)        |
| 三、脉动阻尼 .....              | (148)        |
| 四、梯度洗脱装置 .....            | (149)        |
| 五、恒温 .....                | (150)        |
| 六、馏分收集 .....              | (151)        |
| 七、记录器 .....               | (151)        |
| 八、液相色谱中的安全问题 .....        | (152)        |
| <b>第八章 液相色谱检测器 .....</b>  | <b>(153)</b> |
| § 1. 概况 .....             | (153)        |
| § 2. 紫外检测器 .....          | (154)        |
| § 3. 差式折光仪 .....          | (156)        |
| § 4. 电导池检测器 .....         | (158)        |
| § 5. 其他类型检测器 .....        | (159)        |
| <b>第九章 液—固色谱法 .....</b>   | <b>(160)</b> |
| § 1. 概况 .....             | (160)        |
| § 2. 固定相 .....            | (160)        |
| 一、填充剂类型及特点 .....          | (161)        |
| 二、填充剂的选择 .....            | (162)        |
| 三、柱的填充方法 .....            | (164)        |
| § 3. 流动相 .....            | (166)        |
| <b>第十章 薄层色谱法 .....</b>    | <b>(170)</b> |
| § 1. 概况 .....             | (170)        |
| § 2. 薄层色谱法的分离原理 .....     | (170)        |
| 一、分离效能 .....              | (170)        |
| 二、影响分离效能的因素 .....         | (171)        |
| 三、分离的高效能和极限值 .....        | (173)        |
| § 3. 分离效能的提高 .....        | (174)        |
| 一、薄层色谱装置的改进 .....         | (174)        |
| 二、操作技术的革新 .....           | (175)        |
| § 4. 操作条件的选择 .....        | (176)        |
| 一、吸附剂的选择 .....            | (176)        |
| 二、薄层板的制备方法 .....          | (176)        |
| 三、薄层板的活化及保存 .....         | (177)        |
| 四、涂样方法 .....              | (177)        |
| 五、溶剂展开 .....              | (178)        |
| 六、测定方法 .....              | (178)        |
| <b>第十一章 液相分配色谱法 .....</b> | <b>(179)</b> |
| § 1. 概况 .....             | (179)        |
| § 2. 柱填充剂 .....           | (179)        |



|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| 一、载体.....                 | (180)        |
| 二、固定液.....                | (180)        |
| 三、载体的涂渍.....              | (180)        |
| 四、填充柱的特性 .....            | (181)        |
| § 3. 离子对色谱 .....          | (182)        |
| 一、离子对色谱机理简述.....          | (182)        |
| 二、最佳条件的选择.....            | (184)        |
| <b>第十二章 离子交换色谱法 .....</b> | <b>(186)</b> |
| § 1. 概况 .....             | (186)        |
| § 2. 柱填充剂 .....           | (186)        |
| 一、离子交换树脂的合成.....          | (186)        |
| 二、离子交换树脂的类型.....          | (187)        |
| 三、离子交换树脂的特征 .....         | (189)        |
| § 3. 离子交换色谱法的流动相 .....    | (189)        |
| 一、流动相的淋洗过程.....           | (189)        |
| 二、淋洗剂的选择 .....            | (190)        |
| § 4. 离子交换色谱法原理 .....      | (191)        |
| 一、原理简述.....               | (191)        |
| 二、检测最佳条件.....             | (192)        |
| <b>主要参考文献 .....</b>       | <b>(194)</b> |

本书主要介绍气相色谱分析原理,包括固定液选择知识、气相色谱、离子对色谱、离子交换色谱、凝胶色谱和色谱分析软件等进行了广泛的研究,并介绍了色谱分析在药物分析中的应用。

气相色谱法始于1906年,由K. Martin首先用于分离气体混合物。随着科学技术的进步,气相色谱法对气体的选择性吸附和分离作用,离子对色谱法,是1950年由美国学者R. M. Smith首先提出的。他通过向载体的表面注入带有正电荷的离子,使负电荷的离子在载体表面吸附,从而使混合物中的各组分在载体表面吸附,从而实现分离。随着科学技术的进步,气相色谱法对气体的选择性吸附和分离作用,离子对色谱法,是1950年由美国学者R. M. Smith首先提出的。他通过向载体的表面注入带有正电荷的离子,使负电荷的离子在载体表面吸附,从而实现分离。随着科学技术的进步,气相色谱法对气体的选择性吸附和分离作用,离子对色谱法,是1950年由美国学者R. M. Smith首先提出的。他通过向载体的表面注入带有正电荷的离子,使负电荷的离子在载体表面吸附,从而实现分离。

进入20世纪50年代,气相色谱法开始用于分离和分析各种有机化合物。其原理是,混合物中的各组分在载体表面吸附,从而实现分离。随着科学技术的进步,气相色谱法对气体的选择性吸附和分离作用,离子对色谱法,是1950年由美国学者R. M. Smith首先提出的。他通过向载体的表面注入带有正电荷的离子,使负电荷的离子在载体表面吸附,从而实现分离。

色谱分析法是科学进步发展的产物。随着科学技术的进步,色谱分析法已成为一门独立的学科。在气相色谱法中,离子对色谱法有分离效率高、分析速度快、应用范围广等优点。特别适合于分离和分析一些复杂的混合物。随着科学技术的进步,气相色谱法对气体的选择性吸附和分离作用,离子对色谱法,是1950年由美国学者R. M. Smith首先提出的。他通过向载体的表面注入带有正电荷的离子,使负电荷的离子在载体表面吸附,从而实现分离。

## § 2. 色谱法的应用

色谱分析法在药物分析中,具有广泛的应用。对于色谱法可分类如下。

一、气相色谱法的应用

# 第一编 气相色谱法

## 第一章 绪 论

### § 1. 色谱法简介

#### 一、概念

气相色谱法是一种物理及物理化学的分离分析方法。分离依据是利用欲分离组分在两相间分配系数的差异。其中一相为具有较大表面积 of 固定相，而另一相是渗透过固定相的气体为流动相。当两相作相对运动时，欲分离组分在两相间作反复的多次的分配。只要欲分离组分之间在分配系数上有微小的差异，就能得到良好的分离。

#### 二、气相色谱法发展史

我国自 50 年代初开始研究色谱，包括对色谱基础知识、气相色谱、高效液相色谱、薄层色谱、凝胶色谱、裂解色谱和色谱分析仪方面都进行了广泛的研究，并促进了色谱分析在我国的迅速发展。

气相色谱法始于 1905 年，由 Kamsey 首先是用于分离气体和蒸气混合物。分离依据是利用固体吸附剂对气体的选择性吸附和解吸作用。真正的色谱分析法，是 1906 由俄国植物学家茨维特提出来的，他把植物色素的石油醚抽提液注入装有碳酸钙吸附剂的垂直玻璃管中，再注入纯石油醚，任其自由流下，此时，管内呈现出不同颜色的谱带，即植物中不同色素得到了分离。“色谱”一词因而得名。但随研究的深入，认识的深化，色谱分析法逐渐用于无色物质的分离，虽然此时“色谱”一词已失去原来的含义，但“色谱”一词仍然因袭使用迄今。

有人于 1952 年介绍了气—液色谱，利用这种方法分离和测定了挥发性化合物。其灵敏度、准确性和简易性都十分惊人。

色谱分析法是科学技术发展的产物。随科学技术的蓬勃发展，色谱分析法已逐步成为一门专门的学科——气相色谱学。由于气相色谱法有分离效能高，分析速度快，用样量少，适用于复杂样品的分离分析，特别是物理化学性质十分相近的一些复杂组分，能得到满意的分离效果；目前已广泛用于石油，石油化工，有机合成，医疗卫生，食品等工业生产的科研和控制生产方面的分离分析中。因此，色谱分析法是具有强大生命力的开拓性学科。

### § 2. 色谱法的分类

色谱分析法有多种类型，从不同的角度出发，对于色谱法可分类如下：

#### 一、按两相所处状态分类

所谓“相”是指一个体系中的某一均匀部分。若用固体吸附剂为固定相，气体为流动相，则称之为气固色谱。若用固体吸附剂为固定相，液体为流动相，则称之为液相色谱。考虑到固定相也有两种状态，即固体吸附剂固定相和载体表面涂有固定液的固定相。故可将色谱法分为下列四种：

|       |   |       |
|-------|---|-------|
| 气相色谱法 | { | 气固色谱法 |
|       |   | 气液色谱法 |
| 液相色谱法 | { | 液固色谱法 |
|       |   | 液液色谱法 |

## 二、按固定相的性质分类

### 1. 柱色谱法

按柱的粗细不同分填充柱色谱法和毛细管柱色谱法。后者是近年来迅速发展起来的一种新型色谱柱，将固体吸附剂附在毛细的内壁，其柱呈空心。前者是将固体吸附剂填充于玻璃管或金属管内。

### 2. 纸色谱法

利用滤纸吸附水分作固定相，样品涂在纸上，用有机溶剂作流动相。样品在纸上展开达到分离的目的。

### 3. 薄层色谱法

将固体吸附剂研成粉末后，经过加压或涂成薄膜。用类似纸色谱法的方法操作。

## 三、按分离过程的物理化学原理分类

### 1. 吸附色谱法

用固体吸附剂作固定相，用气体或液体作流动相。

### 2. 分配色谱法

分配色谱分为气液分配色谱和液液分配色谱两种。其分离是根据不同组分在两相间分配系数的差异而彼此达到分离。

### 3. 离子交换色谱法

利用离子交换原理，根据各组分和离子交换树脂之间亲和力的差异而达到分离的目的。若在交换过程中以络合反应为基础的称为络合色谱。若在交换过程中以胶体的电动效应为基础的称为电色谱。

## § 3. 气相色谱法的特点

气相色谱法的特点可概括为高效能，高选择性，高灵敏度，高速度，用样量少，应用范围广，而且还可制备高纯物质等。

气相色谱法是分离和检测同时进行。对多种成分混合物如同系物、异构体能同时得到每组分的定性和定量的结果。这是由于欲分离组分在气相中传质速度快，和固定相相互作用次数多，同时可供选用的固定相物质较多，加之可供用的检测器灵敏度高，选择性好。所以，气相色谱法分离分析物质，具有高选择性，高分离效能和速度快等特点。

高选择性是指能够分离物理化学性质极为相近的物质如氢原子的三个同位素氢（H），氘（D）、氚（T）所形成的六种氢分子，另外由于核自旋不同，氢分子又有正氢和仲氢之分。有机化合物也常有结构异构体及空间异构体之别，如顺式和反式异构体及旋光异构体。

高效能是指在极短的时间内，能够分离分析组成非常复杂的样品。如用空心毛细管柱一

次可以完成一百多个组分的烃类混合物的分离分析。

分析速度快，是指它通常只需几分钟或几十分钟就能够完成一个分析周期。如能配合自动化操作，则更为快速。

应用气相色谱法，既可以分析气体，又可以分析液体。只要控制操作温度在 $-196^{\circ}\text{C}$ 到 $450^{\circ}\text{C}$ 范围内，有不小于 $0.2-100\text{mm}$ 汞柱的蒸气压，对于热稳定性良好的气体、液体和固体物质都能选用气相色谱法分离分析。

和化学分析法相比，气相色谱法不受化学反应性质的影响，对于化学反应迟钝的或组分间化学性质十分相近的组分均能得到良好分离和分析，这是化学分析法难以解决的问题。但对于某些物质，如 $\text{HF}$ ， $\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 等却不如化学分析简便。

显然，气相色谱法的最大优点在于能分离多组分的复杂样品，这是光谱和质谱所不及的。但是质谱可直接测定未知物的分子量，红外光谱能直接测定分子中的官能团，这是色谱所不及的。因此，将色谱，质谱和红外光谱联用，定能在分析、分离和测定物质中发挥更大的作用。

气相色谱法的基本原理是：当一种混合物在载气的带动下，流经色谱柱时，由于各组分在柱中的分配系数不同，因而各组分在柱中的移动速度不同，从而在柱出口处按先后顺序依次流出，经检测器检测，即可得到各组分的色谱信号。气相色谱法具有分离效率高、灵敏度高、分析速度快等优点，广泛应用于环境监测、石油化工、医药卫生、食品分析等领域。

气相色谱仪主要由载气系统、进样系统、分离系统、检测系统和记录系统组成。载气系统的作用是提供稳定的载气流速，进样系统的作用是将样品引入色谱柱，分离系统的作用是将混合物分离成各个组分，检测系统的作用是将各个组分检测出来，记录系统的作用是将检测结果记录下来。

气相色谱仪的载气系统通常由气源、减压阀、流量计和管阀机构组成。气源的作用是提供载气，减压阀的作用是调节载气的压力，流量计的作用是测量载气的流量，管阀机构的作用是控制载气的流向。进样系统通常由进样口、进样针和进样阀组成。进样口的作用是引入样品，进样针的作用是将样品注入进样口，进样阀的作用是控制样品的注入。

气相色谱仪的分离系统通常由色谱柱和柱温箱组成。色谱柱的作用是分离混合物中的各个组分，柱温箱的作用是控制色谱柱的温度。检测系统通常由检测器和放大器组成。检测器的作用是检测各个组分的信号，放大器的作用是放大检测器的信号。

气相色谱仪的记录系统通常由记录仪和记录纸组成。记录仪的作用是记录检测器的信号，记录纸的作用是记录记录仪的信号。气相色谱仪的操作步骤通常包括：开机、预热、进样、分离、检测和记录。

气相色谱仪的维护通常包括：检查气源、检查减压阀、检查流量计、检查管阀机构、检查进样口、检查进样针、检查进样阀、检查色谱柱、检查柱温箱、检查检测器、检查放大器、检查记录仪、检查记录纸。

## 第二章 气相色谱系统

### § 1. 气相色谱法的装置和流程

#### 一、气相色谱法的装置

目前，一般的商品气相色谱仪，都是由下列部件构成“高压气瓶，减压阀，精密调节阀，净化干燥管，压力表，检测器（两功能的，只含热导池检测器和氢焰离子化检测器；四功能的，除上述两种检测器外，还有电子捕获检测器和火焰光度检测器），进样器（含微量注射器，六通阀或四通阀），色谱柱（含单柱、双柱、多柱），流速计，测量电桥，记录器等部件。

#### 二、气相色谱法的流程

载气由高压气瓶供给，经压力调节器降压，净化器净化，由稳压阀调节调至适当的流量而进入色谱柱，待流量，温度及基线稳定后即可进样，液态样品用微量注射器吸取，由进样器注入，样品由载气带入色谱柱进行分离。欲分离组分按一定顺序流出色谱柱，并进入检测器产生一定的讯号，经放大后由记录器记录下来。色谱峰就是样品组分在检测器上产生的讯号对时间所作的图。每一组分在图上能求出一定的保留时间，根据特有保留时间对组分定性。用色谱峰峰面积或峰高加以校正后进行定量。

### § 2. 气相色谱系统

#### 一、气路系统

气相色谱仪的气路系统是一个载气连续运行的密闭管路系统，如图 2—1 所示。

##### 1. 气路结构

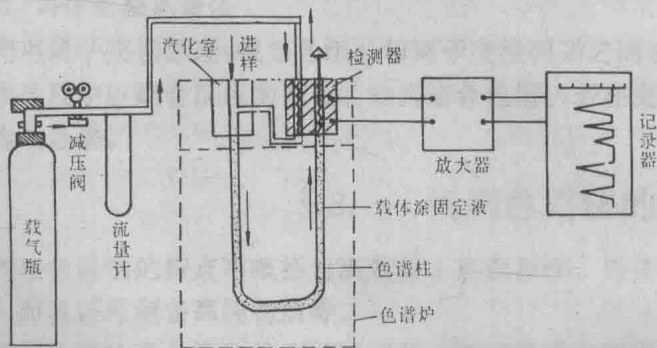


图 2—1 气相色谱仪流程示意图

常分单柱单气路结构和双柱双气路结构两种，以热导池检测器为例（如图 2—1）说明单柱气路结构：载气经稳压阀流出后，首先流入检测器的参考池，再经进样器和色谱柱流入检测器的测量池，凡是简单的色谱仪均属于此种气路结构。

补偿式双柱双气路结构（如图 2—2 所示）。一路经进样器，将样品带入色谱柱，经分

离后进入检测器的测量池；另一路纯载气直接进入检测器的参考池，仅起平衡作用。这样可以起补偿作用。如气流不稳，固定液流失等对检测器产生的噪音就会抵消，这样能提高仪器的稳定性。故适用于程序升温痕量分析。北京仪器厂生产的 SP—2304 型和 SP—2305 型气相色谱仪均为这种气路结构。

##### 2. 载气净化

在气相色谱中，对于载气的种类和纯度的要求，取决于色谱柱、检测器和分析项目三个方面。对于痕量分析，要求载气的纯度应高。对于色谱柱气固和气液色谱应除去载气中的水分。对于氢焰离子化检测器，可允许有少量水分和一些永久性气体存在，但不允许载气、燃烧气和助燃气中有烃类物质存在。对于电子捕获检测器，应将载气中的电负性物质除去。

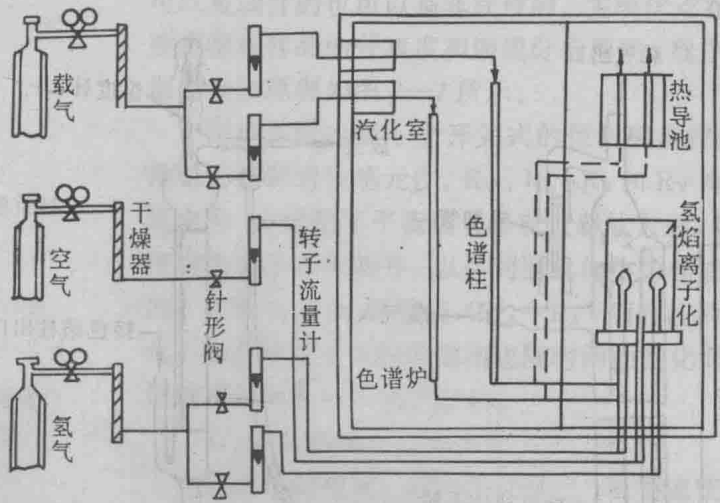


图 2-2 双柱双气路流程图

净化器是用于提高载气纯度的一种装置。它是串联在气路中的一种金属或塑料制成的管子，根据需要在管内装有净化剂。如活性炭可除去烃类组分。相对湿度大于 40% 时，可先接硅胶后接 4A 或 5A 分子筛，以除去水分等。若在液氮温度下，用分子筛可除去载气中的氧、氮、一氧化碳、二氧化碳等杂质。

### 3. 气流的稳定

为了得到准确的分析结果，必须将载气流量保持恒定。因此，通常将载气流量控制在 30—100ml/min，稳定度变化要求于小 1%。由于整个系统在确定条件下的阻力是不变的，而且柱出口均保持为大气压。所以，只要将载气入柱时的压力控制稳定，载气的流速随之稳定。在气相色谱中，常串联使用减压阀、精密调节阀和稳压阀等，以达到控制气流稳定的目的。

### 4. 压力和流速的测量

#### (1) 压力的测量

色谱柱前的压力，常用弹簧式压力表或标准压力表测量。色谱柱出口压力都是常压，故不另安测量装置。

#### (2) 流速测量

流速测量常采用三种方法：

##### ① 转子流量计

利用气体由下而上流动时所产生的浮力与转子重力的平衡位置和气体流速成比例的关系，指示出气体的流速。使用前，要作出转子的高度和气体流速的关系曲线。因控制转子高度就可控制载气流速。

##### ② 毛细管流速计（即示差式流速计）

利用气体流过毛细管时，在两端产生的压力差和气流流速成正比的关系，来指示气体的流速，玻璃毛细管流速计结构如图 2-3 所示。

##### ③ 皂膜流速计

皂膜流速计是气相色谱中常用的流速计，结构如图 2-4 所示。当气体流过流速计量管时，



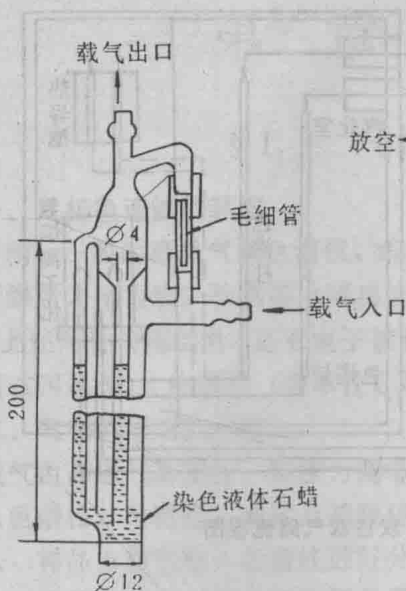


图 2-3 毛细管流速计

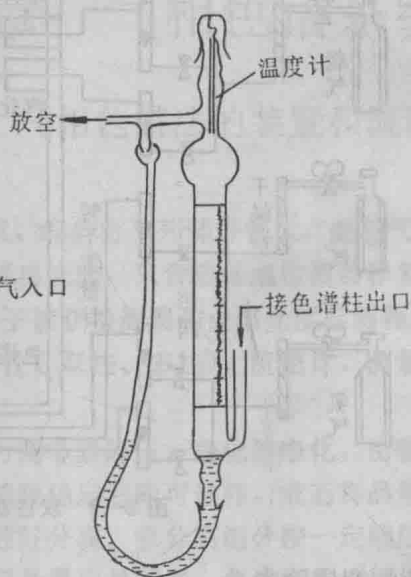


图 2-4 皂膜流速计

顶着皂膜沿刻度管自下而上移动。用秒表测定在一定时间内皂膜移动的距离，即可测定气体的流速，测量的精度可达到1%，值得提出的是，皂膜流速计不能用于二氧化碳气体流速的测量。

## 二、温度控制系统

温度是气相色谱中一个重要操作参数之一。它直接影响到色谱柱的选择性、分离效能、检测器的灵敏度和稳定性等。因此，严格控制色

谱柱和检测器的温度是色谱分析中一个十分重要的问题。为了控制温度，常把色谱柱和检测器放在同一恒温箱里。恒温箱温度应均匀，上下或同一横截面上不同位置的温度相差应不超过 $\pm 1\%$ 。温度控制器敏感元件控制点的控制精度要求为 $\pm 0.1 \sim 0.5^\circ\text{C}$ 。

下面是控制温度常用的几种方法：

### 1. 低温控制

有些样品需要在低温下分离（常控制在零度或零度以下），如用液氮能获得 $-196^\circ\text{C}$ 的低温，用于冰和酒精或干冰和丙酮的糊状混合物能获得 $-50 \sim -70^\circ\text{C}$ 范围内的低温。用冰水体系能获得 $0^\circ\text{C}$ 的恒温。

### 2. 蒸汽浴恒温

蒸汽浴恒温如图 2-5 所示。常用某些液体的气—液平衡体系来获得恒温系统。常用的恒温液有二氯甲烷（ $41^\circ\text{C}$ ），丙酮（ $56.5^\circ\text{C}$ ），甲醇（ $64^\circ\text{C}$ ），乙醇（ $78.3^\circ\text{C}$ ），苯（ $80.1^\circ\text{C}$ ），水（ $100^\circ\text{C}$ ），选用的同种液体，在不同的压力下，可以得到不同的恒温温度。

### 3. 空气浴恒温

空气浴恒温是目前气相色谱中应用最广的一种恒温装置。其优点是，温度范围广，升温快，使用方便。带强制性对流的空气浴恒温装置如图 2-6 所示。

恒温箱内空气如箭头方向所示方向流动，加热电炉丝一般分为两组，一组主加热，另一组控制加热。主加热的加热电压由一选择旋钮控制。一定的电压相当于恒温箱内一定的温度。通常把它作为预调节或粗调节。在恒温时，加热温度应略低于恒温温度。利用控制丝绕组的断开或接通控制电流，达到精确恒温的目的。因此，控制加热可以看成是温度的细调节。

在设计恒温箱时，务必做到保温好，对流好。一般的空气浴恒温装置使用温度可达 $350^\circ\text{C}$ 。恒温箱的温度梯度和恒温精度都能满足气相色谱的要求。

### 4. 程序升温控制

所谓程序升温是指在一个分析周期中，色谱柱的温度由低温逐步升到高温的这种变化既

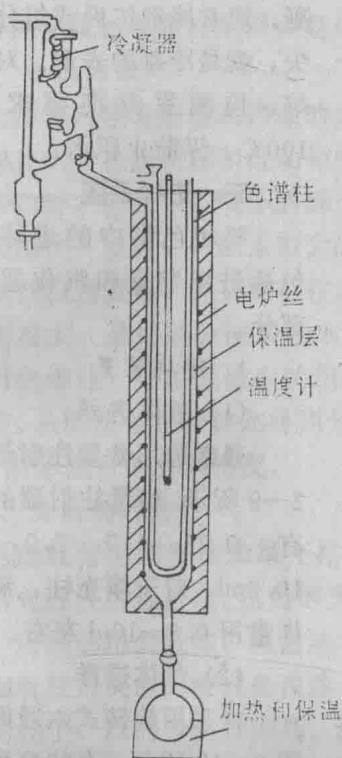


图 2—5 蒸气浴恒温装置示意图

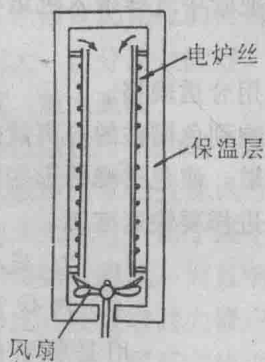


图 2—6 空气浴恒温装置示意图

可以是线性的也可以是非线性的。主要优点在于，能改善宽沸程样品的分离度和缩短分析周期。程序升温时的温度控制原理如图 2—7 所示。

图中虚线内是一个开关式的恒温温度控制器。 $R_w$  是温度控制的敏感元件。 $R_w$ 、 $R_A$ 、 $R_B$  和  $R_V$  构成一个交流电桥。电桥的不平衡信号经放大器放大后，相敏检波，使继电器接通或断开，以达到通电加热炉丝或断电的目的。如果电桥  $R_A$  臂阻值 ( $R'_A + R_A$ ) 随时间的变化而变化，势必使交流电桥的输出也随时间的变化而变化，这样就可达到程序升温的目的。

### 5. 温控线路及温度选择

色谱仪的柱室、热导池恒温室、电子捕获恒温室可采用同一种型式的比例式可控硅控制线路。该线路由三级稳压、直流电桥、两级差分放大、张弛振荡器组成，加热时指示灯亮，恒温时指示灯似明似暗，其感温控制加热元件为  $100\Omega$  铂丝电阻，其线路见图 2—8。

(1) 恒温操作。柱温的选择应考虑实际分离效果。基本原则是在保证组份充分分离前提下，尽量缩短分析时间。一般温度降低  $30^\circ\text{C}$ ，保留时间将增加一倍，温度降低分离效果好。

(2) 程序升温。对沸点范围很宽的（大于  $80^\circ\text{C}$ ）混合物，可采用程序升温法分析。当低温向高温呈线性的（按一种升温速度如  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ）或非线性（按几种升温速度）变化时，沸点不同的组分，将各在其最佳柱温下流出，从而改善分离效果，缩短分析周期。

(3) 气化室温度。要求在此温度下试样能瞬间气化而不分解。检查气化室温度选择是否恰当的方法是，再升高气化温度时，如果柱效的峰形有所改进，则原温度太低，如果保留时间，峰面积、峰形激烈变化，则温度太高，分解已经出现。所以，正确的选择与控制气化温度，对高沸点和易分解样品尤为重要。气化温度一般比柱温高  $10\sim 15^\circ\text{C}$  即可，并要有温度指示器。

(4) 检测室温度。除氢焰离子化检测器外，所有检测器都对温度的变化敏感，尤其是热导池检测器，温度变化将直接影响检测器的灵敏度和稳定性，因此，必须精密地控制检测室的温度。目前，除个别的恒温色谱仪还把检测器放在色谱炉内，使检测器与柱温保持一致外，大多数仪器都把检测器单独放在检测室内，由单独的温度控制器加以控制，一般控制在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内，并由直读温度表指示温度。对于恒温操作检测室温度一般选在与柱温相同或略高于柱温，对于程序升温操作，一般选择在最高柱温，这样即使柱温程序改变，而检测器温度则仍可保持不变。另外，检测器与柱出口连接管路也要

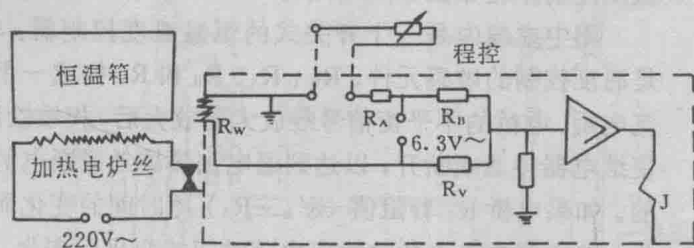


图 2-7 程序升温控制原理

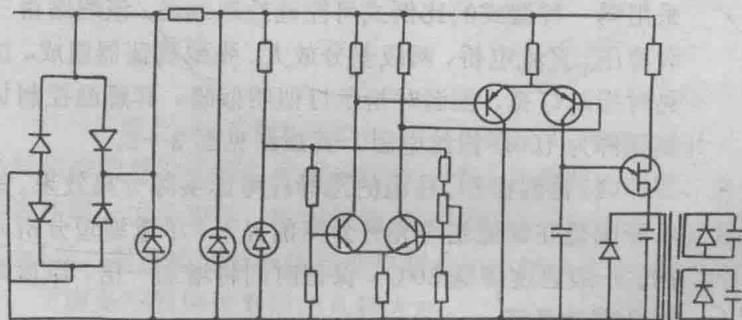


图 2-8 温控线路图

转动阀瓣 60 度成图中虚线位置，载气由 A 口进气，通过定量管，并把管中气样带入色谱柱进行分离。

定量管有 1, 3, 5, 10ml 等规格。根据工作的实际需要而选用合适规格。

值得注意的是，进样量的大小，进样时间的长短，将直接影响到色谱柱的分离效能。进样量大造成色谱柱超负荷。进样时间过长，造成样品中组分的扩散，使色谱峰峰形变宽，甚至变形。进样量的准确性直接影响到分析结果的准确度。因此，进样要快速准确。

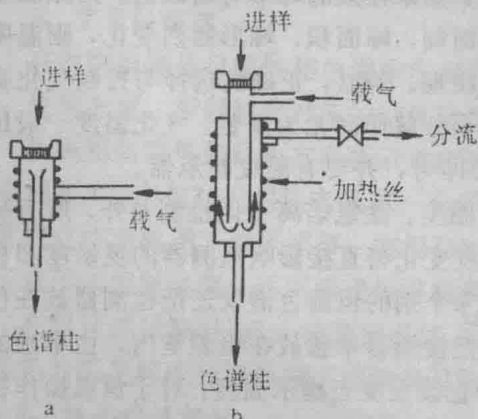


图 2-9 进样器示意图

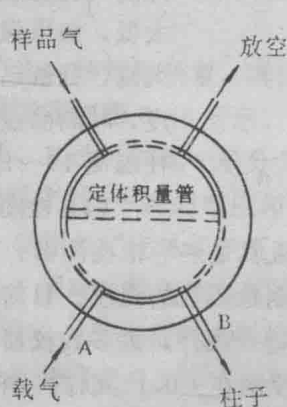


图 2-10 六通阀进样器示意图

加热，以防止样品或固定液冷凝。通常峰形扩展或组分峰消失，就是冷凝的表现。对于氢火焰，检测室温度要求高于 100℃，以防止积水。

### 三、进样系统

气相色谱中的进样系统包括进样装置和汽化室两个部分。

#### 1. 进样装置

##### (1) 液体进样

通常选用微量注射器，如图 2-9 所示。微量注射器的规格有，0.25, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0ml。对于填充柱，液体进样常用 0.5~10μl 左右。

##### (2) 气体进样

常采用旋转式六通阀，如图 2-10 所示。有的也采用推拉式进样阀。取样时，气体进入定量管而载气直接由 A 到 B(图中实线位置)。进样时，转

#### 2. 汽化室

汽化室的作用是将液体样品瞬间汽化为蒸气。因此，要求汽化室空间小，热容量大。载气进入汽化室之前经过足够的预热，再接触样品，将样品瞬间汽化。