

第七章 气相色谱法 (GC)

第一节 气相色谱法的特点

第二节 气相色谱仪

第三节 气相色谱检测器

第四节 气相色谱固定相

第五节 定性与定量分析

下页



帮助

返回

Gas Chromatography

气相色谱法

气相色谱法（GC）是英国生物化学家 Martin A.J.P 等人在研究液液分配色谱的基础上，于1950年发明了一种极有效的分离方法，以气体为流动相的色谱分离技术（气液色谱）。可分析和分离复杂的多组分混合物。食品农残、包装材料挥发性物质检测等方面应用广泛。

Archer John Porter Martin



born

1 March 1910

London

died

28 July 2002 (aged 92)

1952年化学诺贝尔奖得主

1. 气相色谱法的特点

- ◆ **分离效率高**：适用于复杂混合物的分离。
- ◆ **灵敏度高**：可以检测出 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppm)级甚至 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppb)级的物质。
- ◆ **分析速度快**：一般为几分钟或几十分钟。
- ◆ **应用范围广**：适用于沸点低于 400°C 的各种有机或无机试样的分析。
- ◆ **不足之处**：不适用于高沸点、难挥发、热不稳定物质的分析；被分离组分的定性较为困难。

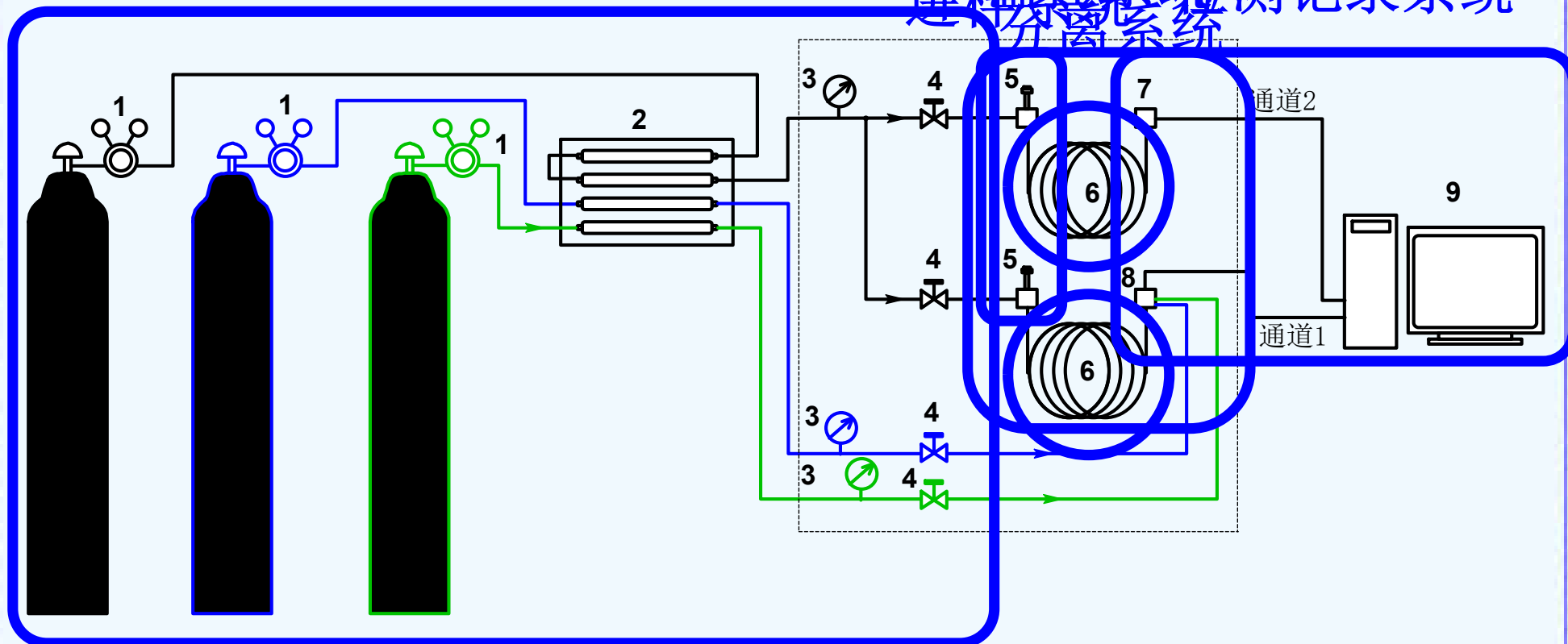
2. 气相色谱仪组成和结构系统

- ◆ 载气系统
- ◆ 进样系统
- ◆ 分离系统
- ◆ 检测记录系统
- ◆ 温度控制系统



载气系统

进样系统 温控系统 检测记录系统

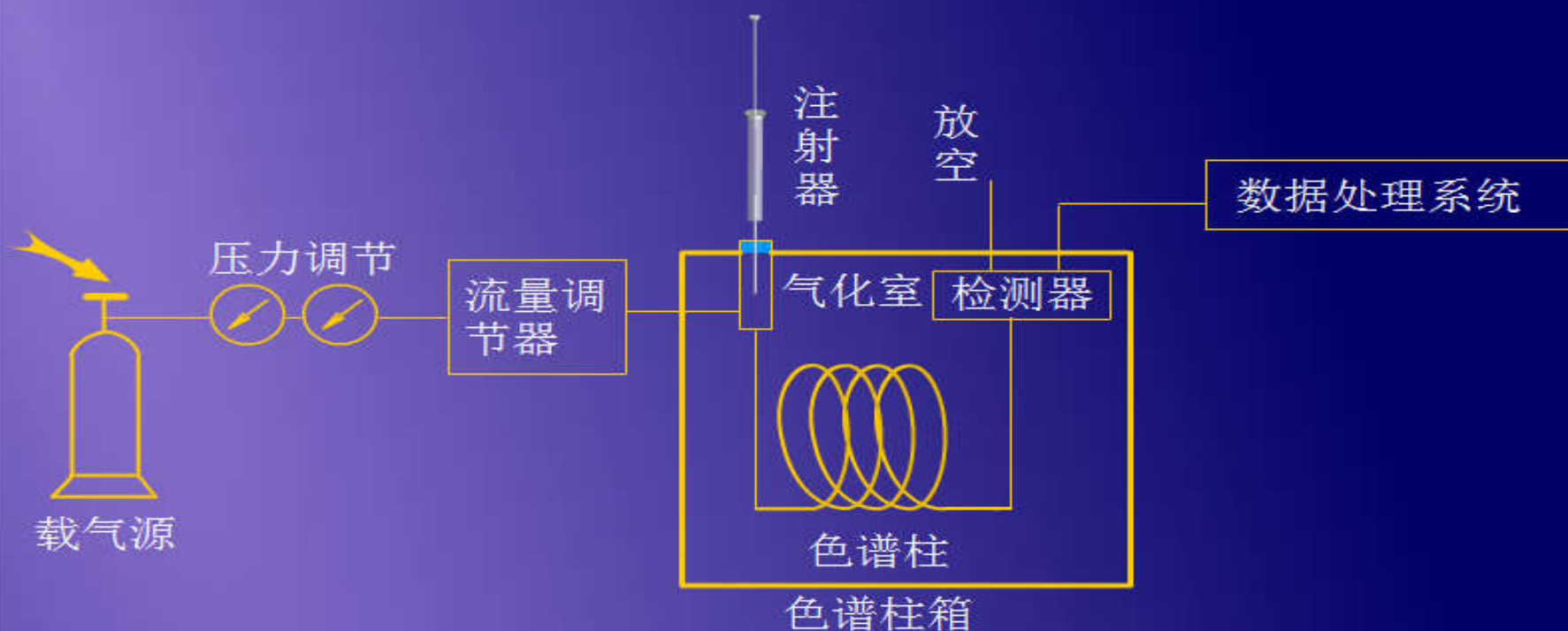


1-减压阀； 2-净化干燥管； 3-压力表； 4-针形阀； 5-气化室；
6-色谱柱； 7-热导检测器； 8-氢火焰检测器； 9-数据采集机

气相色谱仪工作流程

载气调至所需流速；气化室，色谱柱，检测器调至最佳工作状态；

分析样品从进样器→ 载气→气化室（气化）→色谱柱分离
→检测器→记录仪→**保留值：定性；A或h：定量**



2.1 载气系统

氢	H ₂	淡绿	氢	大红
氧	O ₂	淡 (酞) 兰	氧	黑
氮	N ₂	黑	氮	淡黄
空气		黑	空气	白

思考题：为何气体钢瓶具有不同颜色？氢气、氮气、氧气？
查查不同气体钢瓶颜色标志。

2.1 载气系统

- ◆ **常用载气：** H_2 、 N_2 、 He 、 Ar 等。载气主要根据检测器特性决定。
- ◆ **载气系统要求：**密封性好、载气纯净（净化干燥管，通过活性炭、分子筛净化器等去除水、氧、有机物等杂质），流速稳定（稳压阀、双气路）、流速控制（压力表、流量计）方便和测量准确。
- ◆ 载气流量大小及其稳定性对色谱峰影响很大，流量通常控制在30~100 mL/min。
- ◆ 柱前流量采用转子流量计指示，柱后流量用皂膜流量计进行测量。

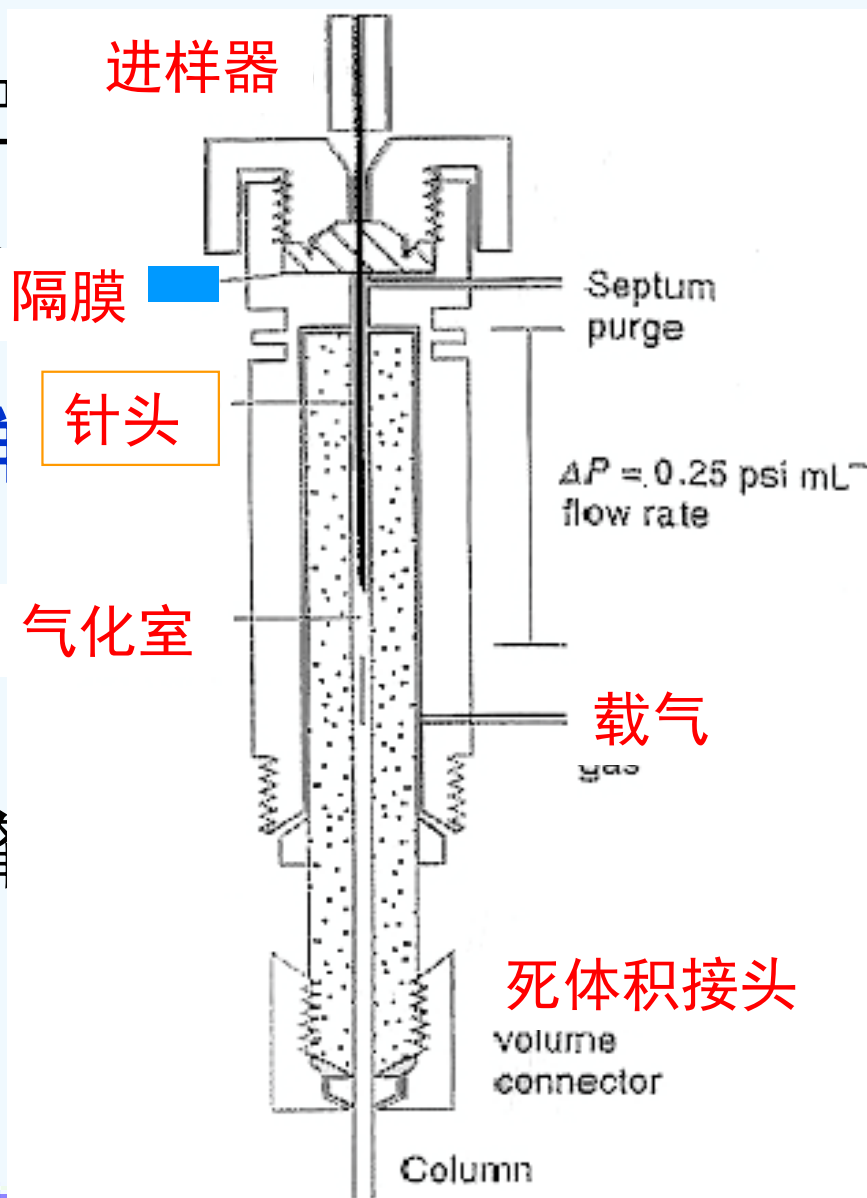
2.2 进样系统

◆ 作用：把

◆ 组成：符

◆ 试样进样
离效率、

◆ 气化室：
证色谱峰



色谱柱上端。

气化速度 对分
影响。

瞬间气化，保

2.3 分离系统

色谱柱：核心部件！

◆ **填充柱：** 由柱管和固定相组成。气-固色谱固定相为固体吸附剂；气-液色谱固定相由**担体+固定液**组成。

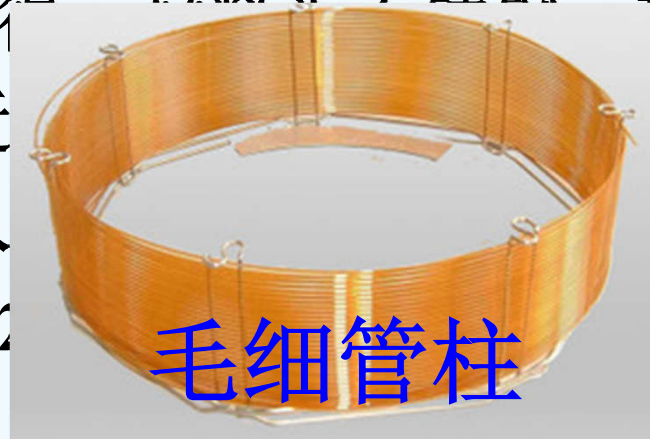
◆ **毛细管柱：** 分为空心毛细管柱和填充毛细管柱。空心毛细管柱常用，通常将**固定液**均匀涂渍或交联到内

名
環
是
拉



填充柱

是近
装入
为0.2



毛细管柱

被
它
热

毛细管气相色谱的优缺点：

涡流扩散、分子纵向扩散、传质阻力

◆ 优点：

$$H = A + B/u + C \cdot u$$

$$u_{\text{最佳}} = \sqrt{B/C}$$

$$H_{\text{最小}} = A + 2\sqrt{B \cdot C}$$

- ✓ 空心毛细管柱不存在涡流扩散 ($A=0$) ;
 - ✓ 固定液液膜厚度小 ($C \cdot u$ 小, 组分传质快) ;
 - ✓ 空心柱流动阻力小, 柱管可以做得很长。
- ◆ 缺点：固定相体积小, 分配比较低, 因而最大允许进样量受到限制, 柱容量较低。

思考题：毛细管柱比填充柱有更高的柱效能？

2.4 温度控制系统

柱温：引起分配系数变化，对色谱分离的选择性和柱效能产生影响；**检测器温度：**影响检测灵敏度和稳定性，色谱仪温度必须严格控制！

- ◆ 气化室温度控制
- ◆ 色谱柱温度控制
- ◆ 检测器温度控制

温度控制方式

- ◆ 恒温法
- ◆ 程序升温法

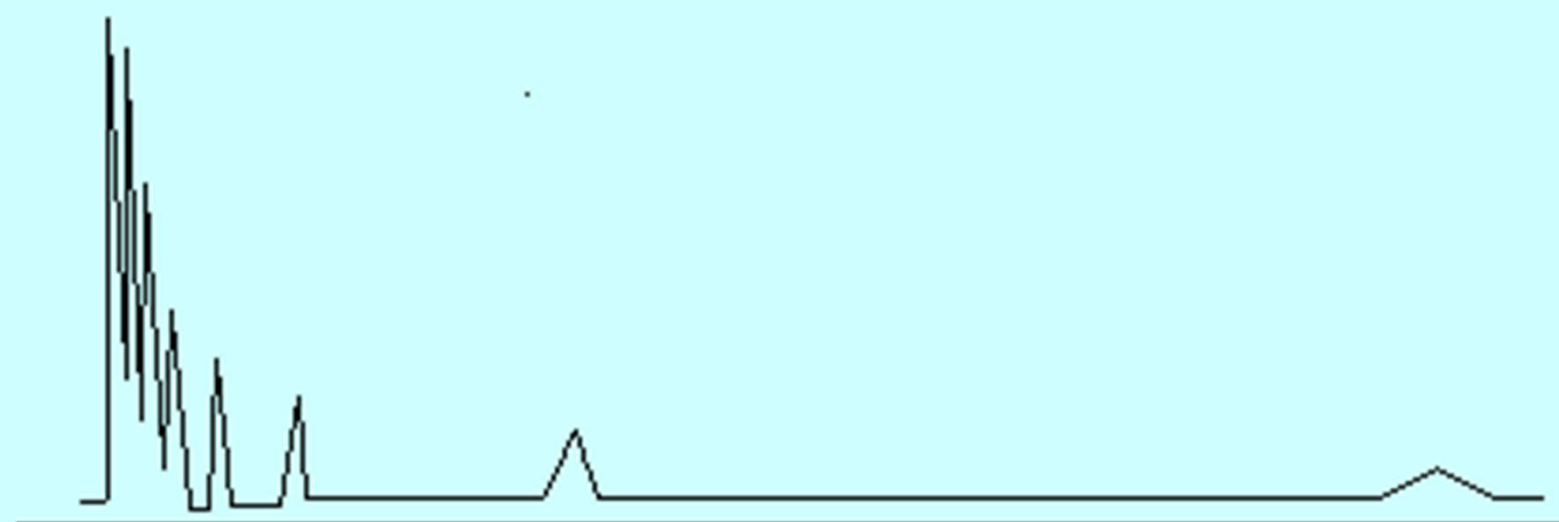
2.4 温度控制系统

◆ 气化室温度控制

- ✓ 气化室温度控制在使样品瞬间气化而不造成样品分解为最佳。室温 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。气化室温度取决于样品的化学和热稳定性、沸程范围。
- ✓ 一般选在样品的沸点左右或稍高于样品沸点温度，通常比柱温高 $30-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。汽化温度需要恒温控制。

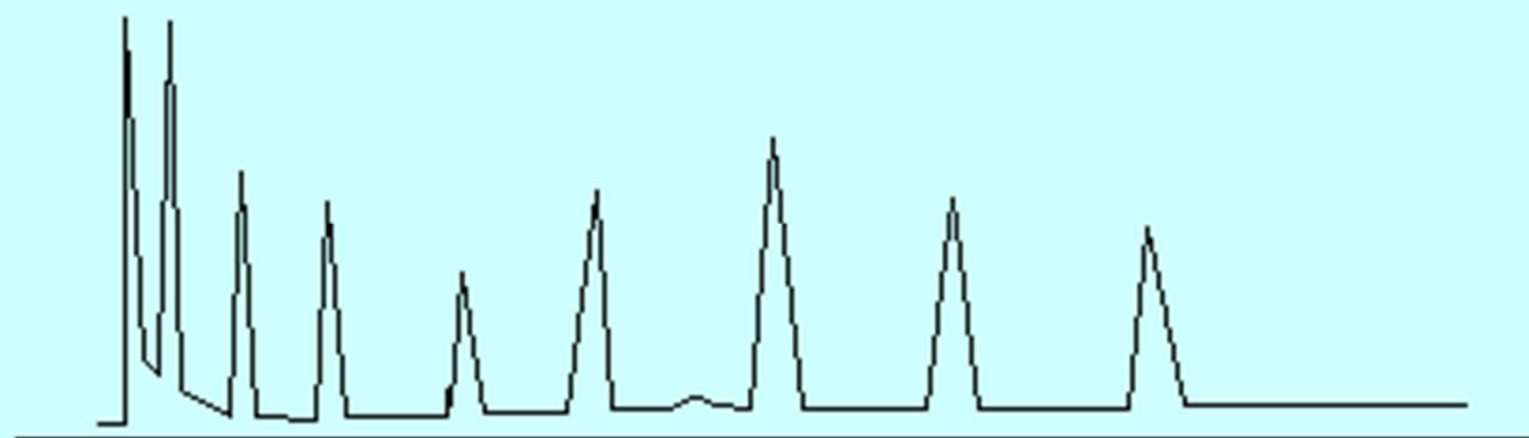
◆ 色谱柱温度控制

- 样品组成复杂、沸程较宽时，应采用**程序升温法**！
- **色谱柱的温度按照组分沸程**设置的程序连续地随**时间线性或非线性逐渐升高**，**使柱温与组分的沸点相互对应**，以使低沸点组分和高沸点组分在色谱柱中都有适宜的保留、色谱峰分布均匀且峰形对称。
- 各组分的**保留值**可用**保留温度 T_R** 表示：组分极大点浓度流出色谱柱时的柱温叫保留温度，其**重要性相当于恒温中的 t_R , V_R** 。对每一个组分在一定的**固定液**体系中， **T_R** 是一个特征数据，即**定性数据**，不受加热速度、载气流速、柱长和起始温度影响。



恒温分离

- 1、甲醇
- 2、乙醇
- 3、1-丙醇
- 4、1-丁醇
- 5、1-戊醇
- 6、环己醇
- 7、1-辛醇
- 8、1-庚醇
- 9、十二烷醇



程序升温

2.4 温度控制系统

◆检测器温度控制

- 检测器温度一般与等于或略高于色谱柱温。
- 检测器温度的设定，与样品沸程、检测器类型有关。
- 使用火焰离子化检测器时，检测器温度一般应高于柱温，并不得低于**150°C**，以免水汽凝结，通常为**250~350°C**。
(如做气用的是电导检测器，使用温度是**100°C**，做油用氢焰检测器，使用温度是**240°C**)。
- 一般来讲，检测器的温度高于最高组分沸点**50~100°C**。

2.5 检测记录系统

色谱仪的关键部件之一，种类较多，原理和结构各异。有的具有广泛的适用性，有的具有高选择性(仅对某类物质有高响应)。

- ◆ 热导池检测器 (TCD)
- ◆ 氢火焰检测器 (FID)
- ◆ 电子捕获检测器 (ECD)
- ◆ 火焰光度检测器 (氮磷检测器 , FPD)

3. 气相色谱检测器

3.1 信号响应特性

分类：检测原理的不同

- ◆ **浓度型检测器**：测量的量与通过检测器组分浓度瞬间的变化与组分浓度成正比。

热导检测器 (TCD)

电子捕获检测器 (ECD)

- ◆ **质量型检测器**：测量的是载气中某组分进入检测器的速度变化，单位时间内进入检测器的量与组分的质量成正比。

氢火焰离子化检测器 (FID)

火焰光度检测器 (FPD)

- **浓度型检测器 (TCD,ECD)** , 瞬间响应值 (峰高) 与流动相流速无关, 而积分响应值 (峰面积) 与流动相流速成反比, 峰面积与流动相流速的乘积为一常数。 h 与 v 无关, A 与 v 成反比。
- **质量型检测器(FID,FPD)**, 其峰高响应值与流动相流速成正比, 而积分响应值 (峰面积) 与流速无关。 h 与 v 成正比, A 与 v 无关。

3.2 热导检测器 (TCD)

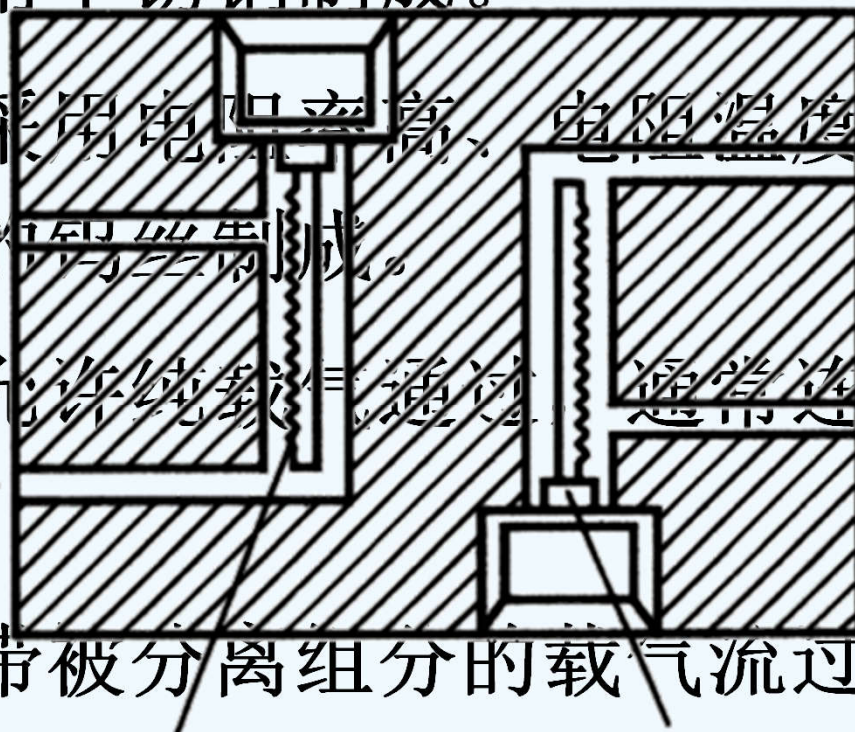
(1) 热导检测器的结构

◆ **池体**：一般用不锈钢制成。

◆ **热敏元件**：采用电阻率高、电阻温度系数大、且价廉易加工的钨丝制成。

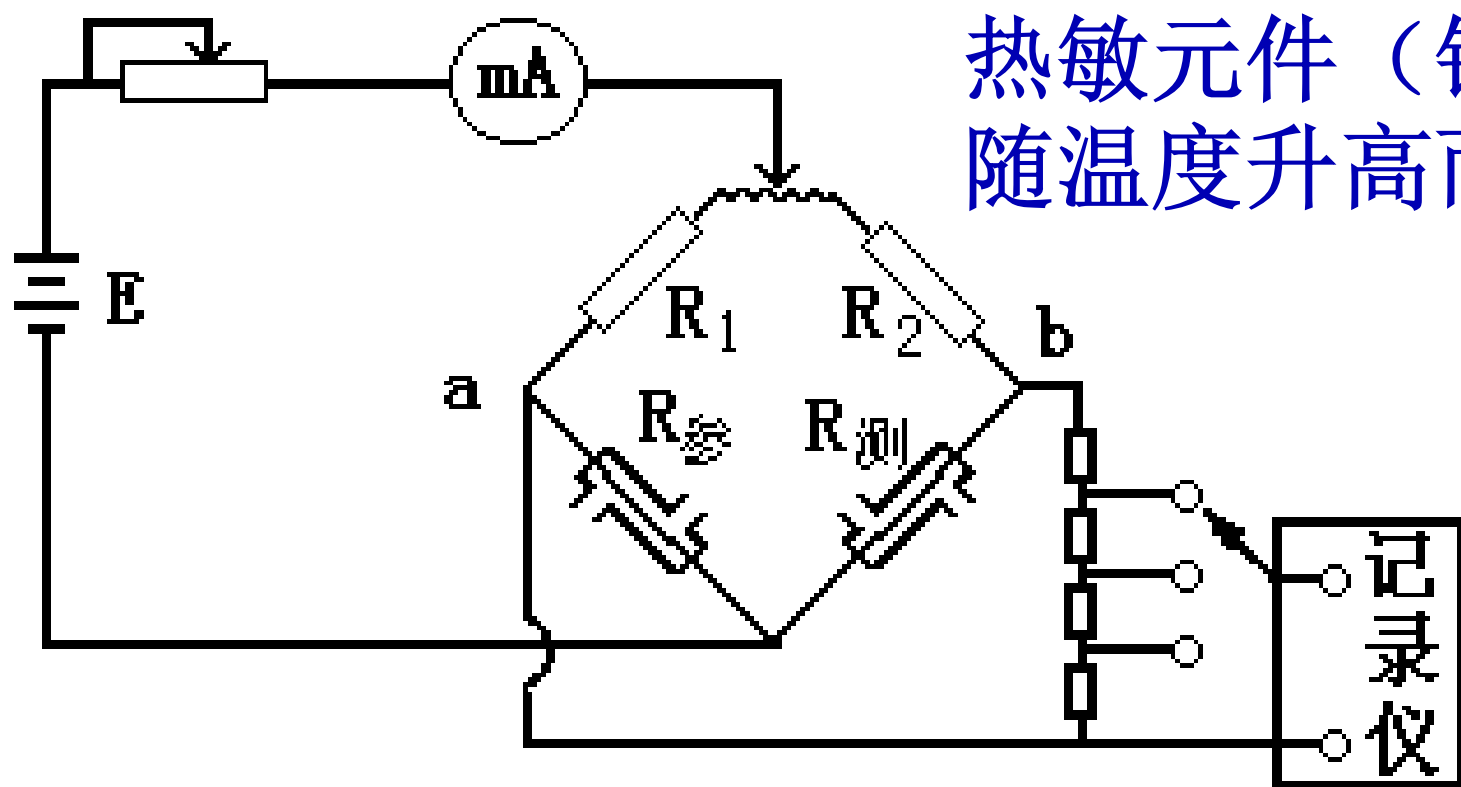
◆ **参比池**：仅允许纯载气通过。通常连接在进样装置之前。

◆ **测量池**：携带被分离组分的载气流过，连接在紧靠近分离柱出口。



(2) 检测原理

平衡电桥原理（惠更斯平衡电桥）



（不同的物质气体有不同的热导系数）

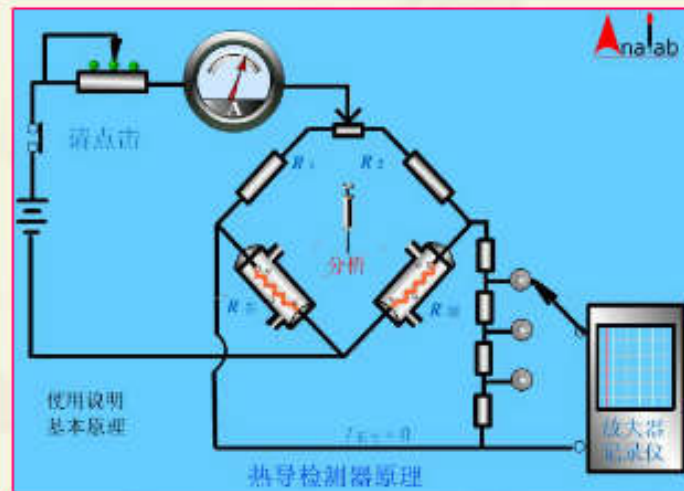
钨丝通电，加热与散热达到平衡后，两臂电阻值：

$$R_{\text{参}} = R_{\text{测}} ; R_1 = R_2$$

则： $R_{\text{参}} \cdot R_2 = R_{\text{测}} \cdot R_1$

无电压信号输出；

记录仪走直线(基线)。



进样后：

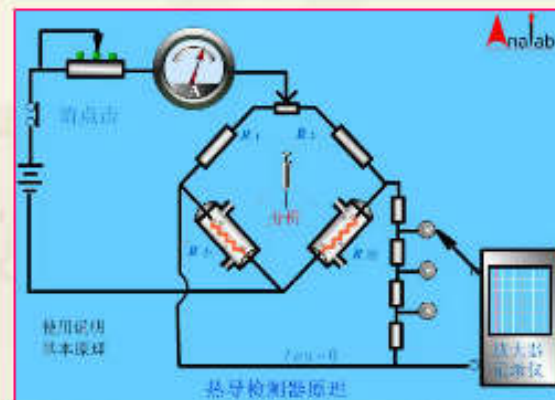
载气携带试样组分流过测量臂而这时参考臂流过的仍是纯载气，使测量臂的温度改变，引起电阻的变化，测量臂和参考臂的电阻值不等，产生电阻差，

$$R_{\text{参}} \neq R_{\text{测}}$$

则： $R_{\text{参}} \cdot R_2 \neq R_{\text{测}} \cdot R_1$

电桥失去平衡，有电压信号输出。

$$\Delta E \propto \Delta R \propto \Delta t \propto \Delta \lambda \propto c$$



(3) 影响热导检测器灵敏度的因素

- ◆ **桥路电流 I** ： $I \uparrow$ ，钨丝温度 \uparrow ，钨丝与池体之间温差 \uparrow ，有利于热传导，检测器响应值 $S \propto I^3$ ，**检测器灵敏度提高**。但 $I \uparrow$ ，稳定性下降，基线不稳。桥路电流过高，可能造成钨丝烧毁。
- ◆ **池体温度**：**池体温度与钨丝温度相差越大**，越有利于热传导，检测器的**灵敏度也就越高**，但池体温度不能低于分离柱温度，以防止试样组分在检测器中冷凝。

- ◆ **载气种类：**载气与试样的热导系数相差越大，在检测器两臂中产生的温差和电阻差也就越大，检测灵敏度越高。载气的热导系数大，传热好，通过的桥路电流也可适当加大，则检测灵敏度进一步提高。

$\Delta\lambda \uparrow$ ，灵敏度 \uparrow ； $\Delta\lambda = 0$ ，无信号
当 $\lambda_{\text{组分}} > \lambda_{\text{载气}}$ ，出负峰

某些气体与蒸气的热导系数(λ)，单位： $\text{J} / \text{cm} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{s}$

气体	$\lambda \times 10^5 \quad (100^\circ\text{C})$	气体	$\lambda \times 10^5 \quad (100^\circ\text{C})$
氢	224.3	甲烷	45.8
氦	175.6	乙烷	30.7
氧	31.9	丙烷	26.4
空气	31.5	甲醇	23.1
氮	31.5	乙醇	22.3
氩	21.8	丙酮	17.6

3.3 氢火焰离子化检测器 (FID)

(1) 氢焰检测器的原理

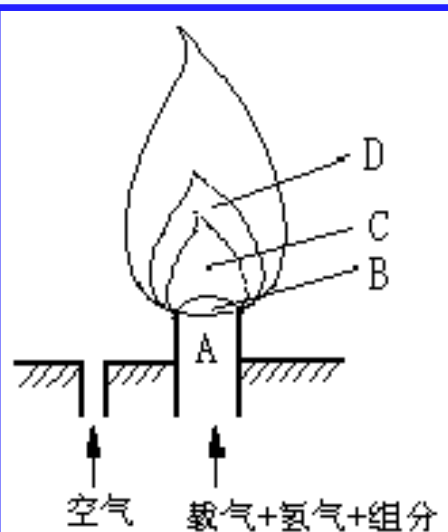


图5-8 氢火焰各层图

A区：预热区

B层：点燃火焰

C层：热裂解区，
温度最高

D层：反应区

含碳有机物在氢火焰中发生电离：

①. 有机物 C_nH_m 在C层火焰中发生裂解反应产生自由基： $C_nH_m \rightarrow \cdot CH$

②. 自由基在D层火焰中与激发态原子氧或分子氧发生如下反应： $\cdot CH + O \rightarrow CHO^+ + e$

③. 正离子 CHO^+ 与水分子碰撞而发生分子离子反应： $CHO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ (水合氢离子) + CO

◆ 化学电离产生的正离子和电子在外加恒定直流电场的作用下分别向两极定向运动而产生微电流 (约 $10^{-6} \sim 10^{-14} A$) ;

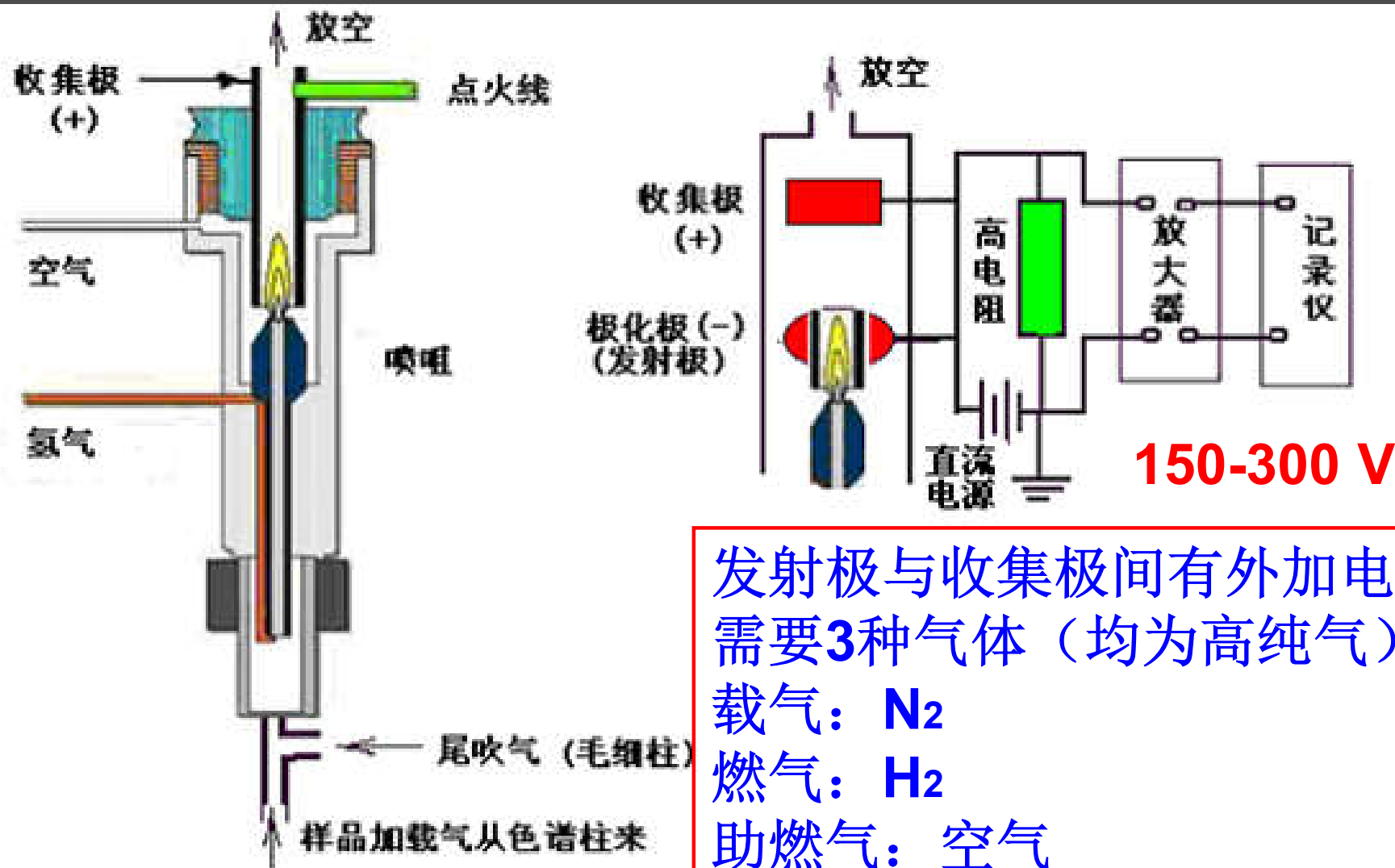
在一定范围内，微电流的大小与进入离子室的被测组分质量成正比。

(2) 特点

- ◆ 典型的质量型检测器。
- ◆ 对大多数有机化合物具有很高的灵敏度，但对无机气体（ H_2S 、 NO 、 CO_2 、 SO_2 等）、水、四氯化碳等含氢少或不含氢的物质灵敏度低或不响应。
- ◆ 灵敏度比热导检测器高出近2~4个数量级，检测下限可达 $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。
- ◆ 结构简单、稳定性好、响应迅速（从80~200°C，灵敏度几乎相同）。

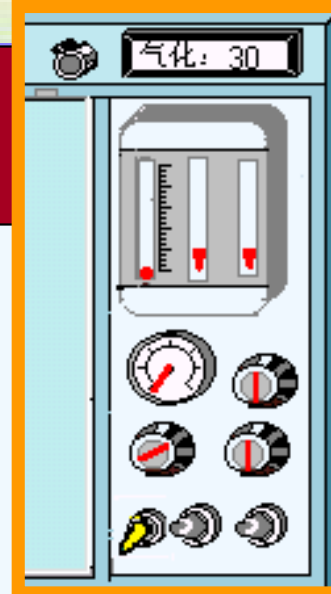
(3) 氢焰检测器的结构

影响灵敏度的因素：氢氮比、空气流量、极化电压等



发射极与收集极间有外加电场
需要3种气体（均为高纯气）：
载气：N₂
燃气：H₂
助燃气：空气

(4) 影响氢焰检测器灵敏度的因素



① 各种气体流速和配比的选择

N_2 流速的选择：主要考虑分离效能

$N_2:H_2 = 1:1 \sim 1:1.5$ （影响氢火焰的温度以及火焰当中的电离过程）

氢气:空气 = 1:10（空气是助燃气，并且为生成 $CHO+$ 提供氧气。空气流量在一定范围里对响应值有影响。）

② 极化电压

正常选择150~300V范围内。

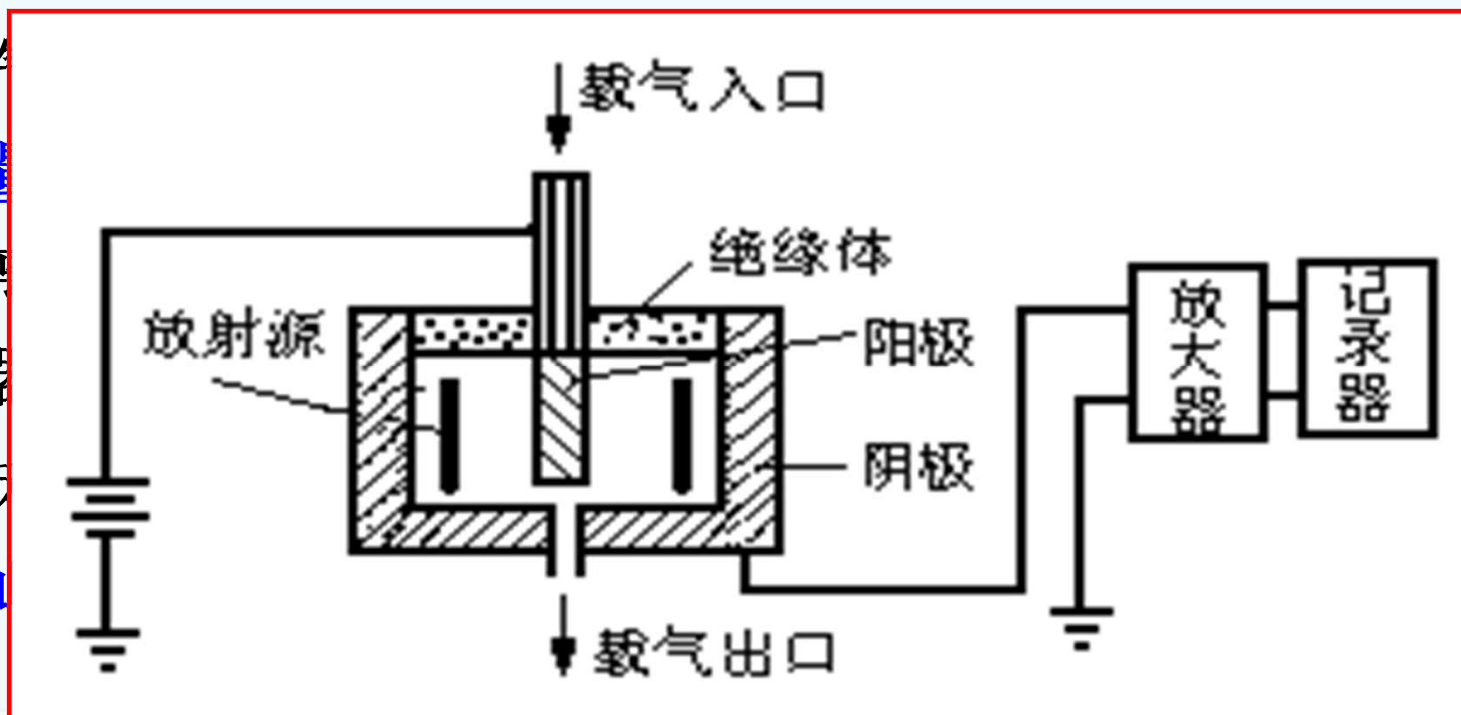
3.4 电子捕获检测器 (ECD)

- ◆ 高选择性、浓度型检测器。
- ◆ 原理：电负性有机物捕获自由电子，根据自由电子（基流）下降的信号强度对组分进行定量。
- ◆ 仅对含 卤素、磷、硫、氧等电负性元素 的化合物有很高灵敏度，检测下限可达 10^{-14} g/g。
- ◆ 对大多数烃类没有响应（因呈电中性，无电负性）

电子捕获检测器原理

- ◆ 当只有纯载气分子通过离子源时， β 放射源不断放射 β 粒子，在 β -粒子的轰击下，载气分子电离成正离子和自由电子，在所施电场的作用下离子和电子都将做定向移动，形成了一定的离子流（基流）。

- ◆ 当载气中含有微量的电负性物质时，这些物质会与基流中的正离子结合，形成负离子，从而使基流下降。
- ◆ 因此，通过测量基流的变化，可以检测出电负性物质的存在。



的组
与载
这样
理上

ECD的特点及应用：

- ◆ **优点：** 高选择性、高灵敏度。
- ◆ **缺点：** 线性范围窄；受操作条件影响比较大，稳定性差；电离源具有放射性，受管制。
- ◆ **应用：** 广泛用于农药残留、大气、水质污染分析，以及生化、医学、药物学和环境监测。

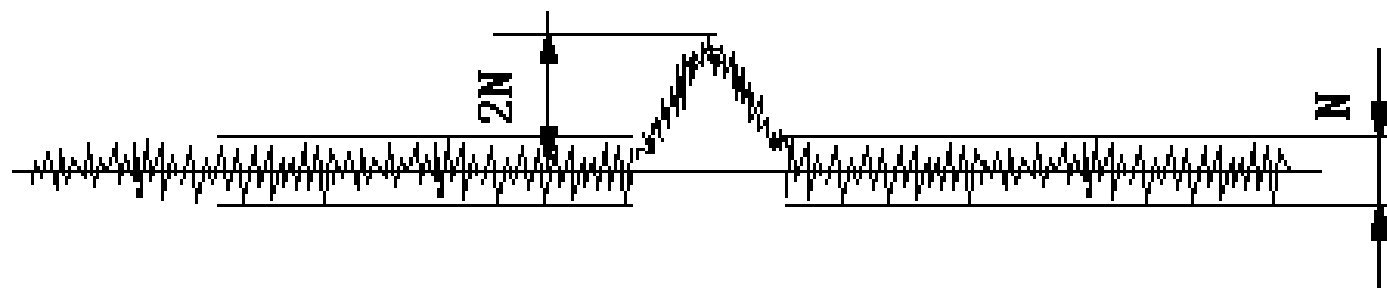
3.5 火焰光度检测器 (FPD)

- ◆ **原理：**含S、P的化合物在富氢火焰中燃烧产生化学发光物质，发射出波长分别为394 nm和526 nm的特征光，通过对特定波长光强的测定对组分进行定量检测。
- ◆ 对含硫、磷化合物具有高选择性和高灵敏度。
- ◆ 线性范围窄。
- ◆ 用于测定大气痕量污染及水、农产品中对有机磷或有机硫等农残的测定。

3.6 检测器性能评价指标

噪声 N 、灵敏度 S 、检出限 D 、最小检测量 Q_0 、
线性范围、响应时间

噪声 N



在没有样品进入检测器时，基线在短期内发生起伏的信号称为噪声 N 。

噪声是因仪器本身及其他操作条件所引起，如载气、温度、电压等的波动。

检测器性能评价指标：

灵敏度 S ： 定义:信号 (E) 相对进入检测器的组分量 (m) 的变化率，亦称响应值。

在一定范围内,信号 E 与进入检测器的物质质量 m 呈线性关系:

$$E = S \times m \quad S = E / m$$

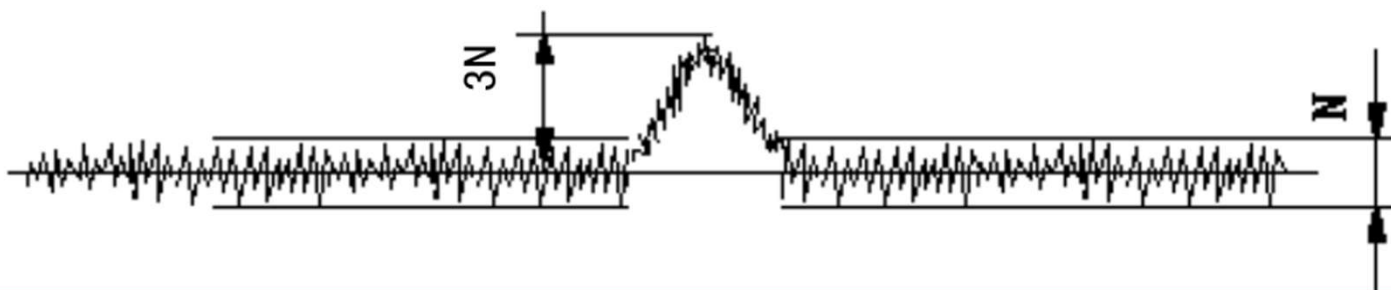
S 表示单位质量的物质通过检测器时，产生的响应信号的大小。

气相色谱检测信号通常显示为色谱峰，实际工作中，灵敏度由色谱峰面积 (A) 除以试样质量 (m) 求得：

$$S = A / m$$

检测器性能评价指标：

检出限D： 检测器恰能产生3倍于噪声信号时的单位时间引入检测器的样品量或单位体积载气中需含的样品量，也称**敏感度**。



$$D=3N/S$$

- 无论哪种检测器，检出限D都与灵敏度S成反比，与噪声N成正比。
- 检出限不仅决定于灵敏度，而且受限于噪声，是衡量检测器性能好坏的综合指标。

检测器性能评价指标:

最小检出量 Q_0

- 指产生3倍噪声峰高时，色谱体系所需的进样量。
- 实际工作中，检测器不可能单独使用，它总是与气化室、色谱柱及连接管道等组成一个体系。
- 最小检出量 Q_0 与检出限 D 是两个不同的概念。
- 检出限只用来衡量检测器的性能；
- 最小检测量不仅与检测器性能有关，还与色谱柱效及操作条件有关。
 - ◆ 半峰宽越窄， Q_0 越小。

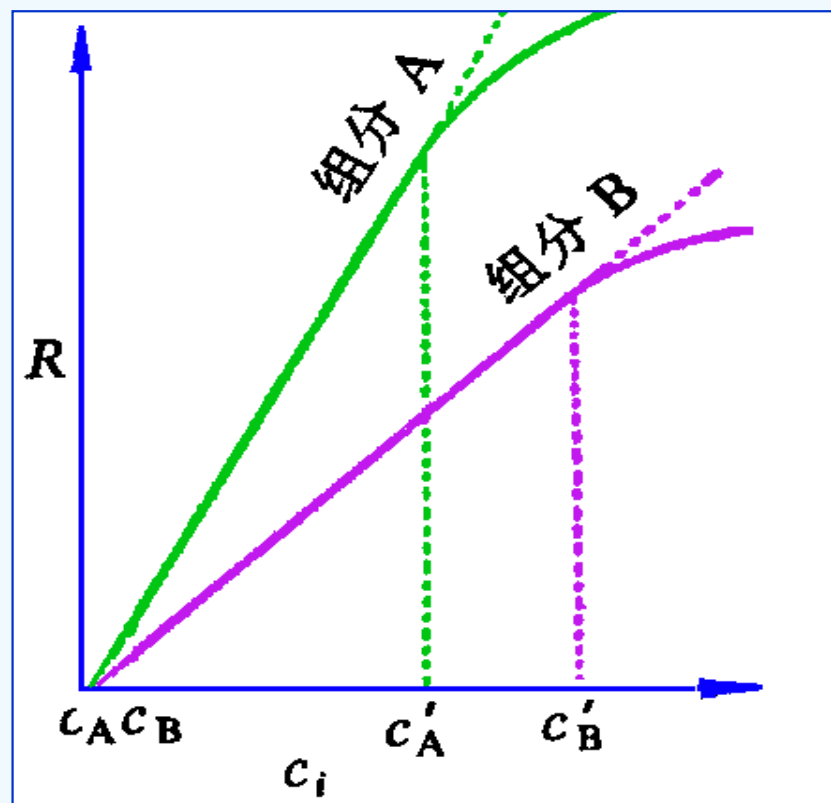
线性范围：检测器在线性工作时，被测物质的最大浓度（或质量）与最低浓度（或质量）之间的浓度范围。

可用最大允许进样量与最小检出量 Q_0 的比值来表示。

- 不同组分的线性范围不同
- 不同类型检测器的线性范围差别也很大
- 线性范围越宽，越利于该检测器对组分的不同含量准确定量。

响应时间：

- 指进入检测器的某一组分的输出信号达到其真值的63%所需的时间。



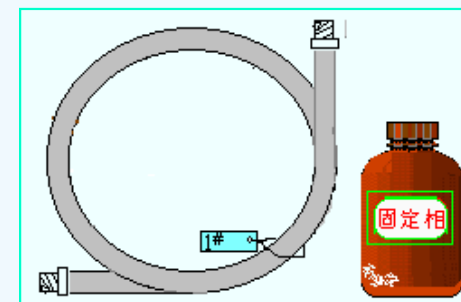
性能 \ 检测器	热 导	火焰离子化	电子捕获	火焰光度
类型	浓度	质量	浓度	质量
通用性或选择性	通用	通用	选择	选择
灵敏度	$10^4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	$10^{-2} \text{ mV} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$	$800 \text{ A} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$400 \text{ mV} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$
检出限	$2 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (对 P) $10^{-11} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (对 S)
最小检测浓度	$0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$
线性范围	10^4	10^7	$10^2 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^4$ (对 P) 10^2 (对 S)
适用范围	有机物和无机物	含碳有机物	卤素及亲电子物质、 农药	含硫、磷化合物， 农药残留物

4. 气相色谱固定相

4.1 气固色谱固定相

- ◆ **活性炭**：非极性，有较大比表面积，吸附性较强。
- ◆ **活性氧化铝**：弱极性。适用于常温下 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 等气体分离。 CO_2 能被活性氧化铝强烈吸附而不能用这种固定相进行分析。
- ◆ **硅胶**：强极性，与活性氧化铝分离性能大致相同，除能分析上述物质外，还能分析 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 等，能够分离臭氧。

- ◆ **分子筛**：特殊吸附作用，主要是碱及碱土金属的多孔性硅铝酸盐。常用5A和13A（常温下分离 O_2 与 N_2 ）。除了广泛用于 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、CO等的分离外，还能够测定He、Ne、Ar、NO、 N_2O 等。
- ◆ **高分子多孔微球（GDX系列）**：新型的有机合成固定相（苯乙烯与二乙烯苯共聚）。适用于水、气体及低级醇的分析。



气固色谱固定相的特点:

- ◆ **分析对象:** H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、惰性气体及 C_1 - C_4 低碳烃类气体。
- ◆ **优点:** 对低碳烃类异构体的分离具有很好的选择性和较高的分离效率。
- ◆ **缺点:** 吸附等温线常常为非线性, 所得色谱峰往往不对称; 在高温下具有一定催化活性, 不宜分离高沸点和含活性组分的有机化合物; 性能与制备和活化条件有很大关系。

4.2 气液色谱固定相

气液色谱固定相：固定液+载体(支持体)组成，固定液均匀地涂敷在载体表面。

- ◆ 固定液：固定相。
- ◆ 载体（担体）：化学惰性多孔固体颗粒。

载体的要求：

- ◆ 比表面积大，孔径分布均匀；
- ◆ 化学惰性，表面无吸附性或吸附性很弱，与被分离组份不起反应；
- ◆ 具有较高的热稳定性和机械强度，不易破碎；
- ◆ 颗粒大小均匀、适度，形状规则，有利于提高柱效。一般常用60-80目或80-100目。

- 硅藻土型载体
- 非硅藻土型载体

填充柱气液色谱担体（载体）一览表：

种类		担体名称	特点及用途	生产厂家
硅藻土类	红色硅藻土担体 密集	201 红色担体 301 釉化红色担体 6201 红色担体	适用于涂渍非极性固定液分析非极性物质 由 201 釉化而成，性能介于红色与白色硅藻土担体之间，适用于分析中等极性物质	上海试剂厂 大连催化剂厂
	白色硅藻土担体 疏松	101 白色担体 101 酸洗 101 硅烷化白色担体 102 白色担体	适用于涂渍极性固定液分析极性物质 催化吸附性小，减小色谱峰拖尾	上海试剂厂
非硅藻土类		高分子微球 玻璃微球 氟担体	由苯乙烯和二乙烯苯共聚而成 经酸碱处理，比表面积 $0.02 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，可在较高温度下使用，适宜分析高沸点物质。 由四氟乙烯聚合而成，比表面积 $10.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 适宜分析强极性物质和腐蚀性物质	上海试剂厂

固定液:

- ◆ 高沸点、难挥发有机化合物。
- ◆ 常温下不一定为液体，但在使用温度下一定呈液体状态；
- ◆ 种类繁多，选择余地大；
- ◆ 应用范围不断扩大。

①. 固定液的要求

- ◆ **有适当的溶解性能：**对易挥发的组分有足够的溶解能力。
- ◆ **选择性好：**对试样各组分分离能力强，即各组分的分配系数差别要大。
- ◆ **挥发性小：**在使用温度下蒸气压较低，避免固定液流失。
- ◆ **热稳定性好：**在较高柱温下不易分解。
- ◆ **化学稳定性好：**不与被分析物质起化学反应。

②. 固定液的分类

- ◆ 可根据固定液的化学结构、官能团性质、极性
及分析对象进行分类。
- ◆ 各种色谱手册中，一般按有机化合物分类方法
分为：脂肪烃、芳烃、醇、酯、聚酯、胺、聚
硅氧烷等。
- ◆ 常用的分类方法：相对极性分类法。

规定： β, β' -氧二丙腈的极性为100，角鲨烷极性为0，
其它固定液极性在0-100之间

固定液相对极性：以丁二烯/正丁烷为物质对

分别测定物质对在三种固定液上的相对保留值

β, β' -氧二丙腈 角鲨烷 待测固定液

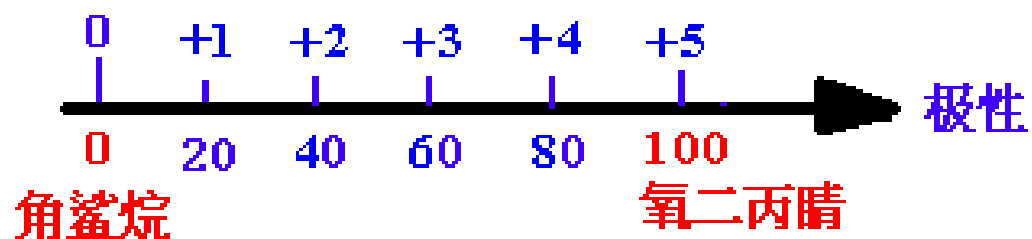
$$q = \lg \frac{t'_{R(\text{丁二烯})}}{t'_{R(\text{正丁烷})}}$$

q_1

q_2

q_x

待测固定液相对极性 P_x : $P_x = 100 - 100(q_1 - q_x)/(q_1 - q_2)$



0~+1 非极性固定液
+2 弱极性固定液
+3 中等极性固定液
+4~+5 强极性固定液

相对极性不能全面反映组分与固定液分子间的全部作用力(包括静电力、诱导力、色散力、氢键等), 固定液的麦氏常量才能反映分子间的全部作用力, 以保留指数I为基础数据。P 30-31

③. 固定液的选择

一般使用 相似性规则！

- ◆ **非极性组分：**一般选择非极性固定液，出峰顺序取决于组分蒸气压大小。
- ◆ **中等极性组分：**一般选用中等极性固定液，出峰顺序应同时考虑蒸气压和分子间作用力。
- ◆ **强极性组分：**选用强极性固定液，按极性大小出峰。
- ◆ **极性、非极性组分混合物：**通常也选用极性固定液。

5. 定性定量分析

5.1 试样的预处理

- ◆ **化学衍生化**：通过合适化学反应改变组分（极性、挥发性、稳定性）色谱分离性质，或增强检测器响应。
- ◆ **裂解色谱技术**：将难挥发固体样品高温裂解成低分子碎片，由载气带入气相色谱仪中分析。
- ◆ **分离富集**：除去不适于气相色谱直接分离的物质如无机盐等，对低含量组分进行预富集。

5.2 定性分析

1. 利用保留值与已知物对照定性

- ◆ **保留时间定性：**在同一色谱条件下，某色谱峰与标准物质色谱峰保留时间相同。
- ◆ **峰高增量定性：**将标准物质加入试样中，比较前后色谱图，找峰高明显增加的色谱峰。
- ◆ **双色谱系统定性：**试样和标准品的混合物分别采用极性差别较大的两种不同固定液的色谱柱进行分离，观察保留时间是否均相同。

2. 根据保留指数定性

- ◆ **保留指数定性法**：保留指数*I*是一种重现性较其他保留值都好的定性参数，可根据**固定液、柱温**直接与文献值对照，**不需标准试样**。 **P46**

规定：**正构烷烃的保留指数为其碳数乘100**，如正己烷保留指数为**600**。**被测物质保留指数由碳数相邻的正构烷烃(标准物)保留指数进行标定。**

$$I_x = 100n + 100 \left(\frac{\log t'_{Rx} - \log t'_{Rn}}{\log t'_{Rn+Z} - \log t'_{Rn}} \right) \times Z$$

被测组分

碳数n+Z

碳数n

两正构烷烃碳
原子数之差

5.3 定量分析

气相色谱定量分析依据：

被测组分质量与其色谱峰面积成正比。

$$m_i = f_i' A_i$$

比例常数：组分 i
的定量校正因子

组分 i 色谱
峰面积

①. 峰面积测量

- ◆ 峰高乘半峰宽法：对称色谱峰。

$$A = 1.065 \times h \times W_{0.5}$$

- ◆ 峰高乘平均半峰宽法：不对称色谱峰，于峰高0.15和0.85倍处，分别测出峰宽，取其平均值为平均峰宽。

$$A = 1.065 \times \frac{h}{2} \cdot (W_{0.15} + W_{0.85})$$

- ◆ 计算机自动积分

②. 定量校正因子

- ◆ 绝对校正因子 f_i' ：指单位峰面积所代表组分的质量，随色谱条件(检测器)而变化。

$$f_i' = m_i / A_i$$

- ◆ 相对校正因子 f_i ：某组分 i 的绝对校正因子与基准物质 s 的绝对校正因子之比，不受色谱条件影响。

$$f_i = \frac{f_i'}{f_s'} = \frac{m_i / A_i}{m_s / A_s}$$

热导检测器 --- 标准物为苯

氢焰检测器 --- 标准物为正庚烷

③. 定量方法

1 归一化法：若试样中有n个组分，均能出色谱峰，则其中某组分*i*的质量分数。

$$w_i = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \cdots + A_i f_i + \cdots + A_n f_n} \times 100\%$$

当峰形很好时，可用峰高 h_i 取代峰面积 A_i

特点：简便、准确、操作条件对结果影响较小。但试样中组分必须**全部出峰**，所有组分都必须测出其校正因子和峰面积，不实用！
不适用于微量杂质的测定。

归一化法优缺点

➤ 优点:

- 简便，准确
- 定量结果与进样量、重复性无关
- 色谱条件略有变化对结果几乎无影响

➤ 缺点:

- 所有组分必须都出峰
- 必须已知所有组分的校正因子
- 不适用于微量杂质的测定。

③. 定量方法

2 内标法：在一定量试样中加入一定量内标物，同时测定色谱峰面积。根据试样和内标物的质量以及被测组分和内标物的峰面积可求出被测组分的含量。

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}$$

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{试样}}} \times 100\% = \frac{f'_i A_i m_s}{f'_s A_s m_{\text{试样}}} \times 100\%$$

1.00

若将内标法中的试样取样量和内标物加入量固定，则：

$$c_i \% = \frac{A_i}{A_s} \times \text{常数}$$

内标物的选择原则

- ① 内标物应是试样中不含的纯物质；
- ② 稳定、易得纯品；
- ③ 内标物色谱峰的位置应在各待测组分色谱峰中间或与之接近，并与待测组分色谱峰完全分开；
- ④ 内标物与试样互溶，且不发生化学反应；
- ⑤ 内标物的量与被测组分含量接近，峰面积近似。

内标法优缺点

➤ 内标法优点:

- 重复性及操作条件对结果无影响
- 只需待测组分和内标物出峰，其他组分可无峰

➤ 内标法缺点:

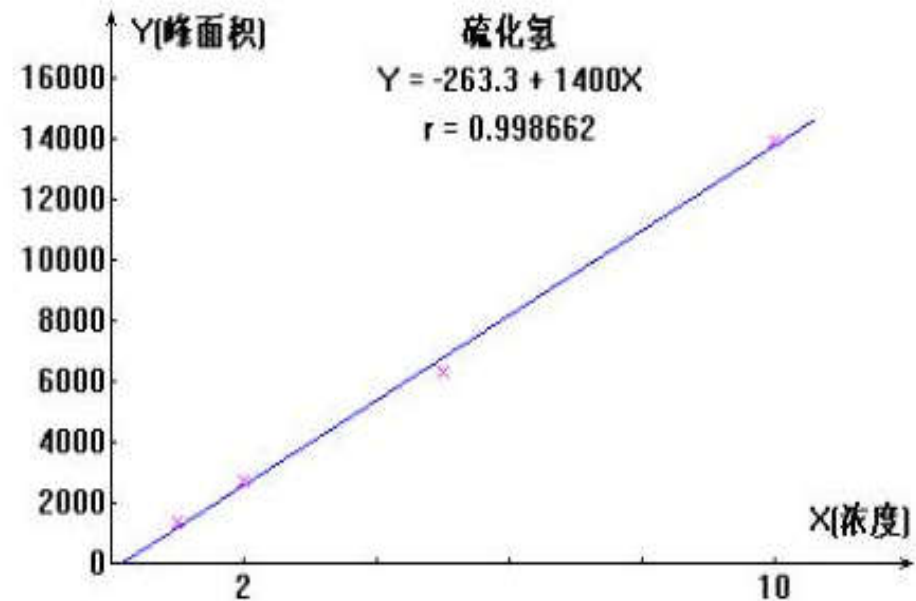
- 制样要求高;
- 找合适内标物困难;
- 每次分析都要用分析天平准确称出内标物和样品的质量;
- 对分离度的要求比原样品更高。

③. 定量方法

3 外标法（标准曲线法）

利用待测组分纯物质制作标准曲线：

首先用纯物质配制一系列不同浓度的标准试样，在一定的色谱条件下准确定量进样，测量峰面积（或峰高），绘制标准曲线。



进样品测定时，要在与绘制标准曲线完全相同的色谱条件下准确进样，根据标准曲线回归方程计算被测组分的含量。

外标法的特点

- ⌘ 外标法是所有定量分析中最通用的一种方法。
- ⌘ 特点是简便，不需要校正因子，但进样量要求十分准确，操作条件也需严格控制。
- ⌘ 适用于日常控制分析和大量同类样品的分析。

章节重点

- ◆ 气相色谱法的特点及组成系统。
- ◆ 气相色谱检测器适用范围、特点及影响因素。
- ◆ 载体的要求，固定液要求、分类及选择原则。
- ◆ 气相色谱定性、定量分析方法。