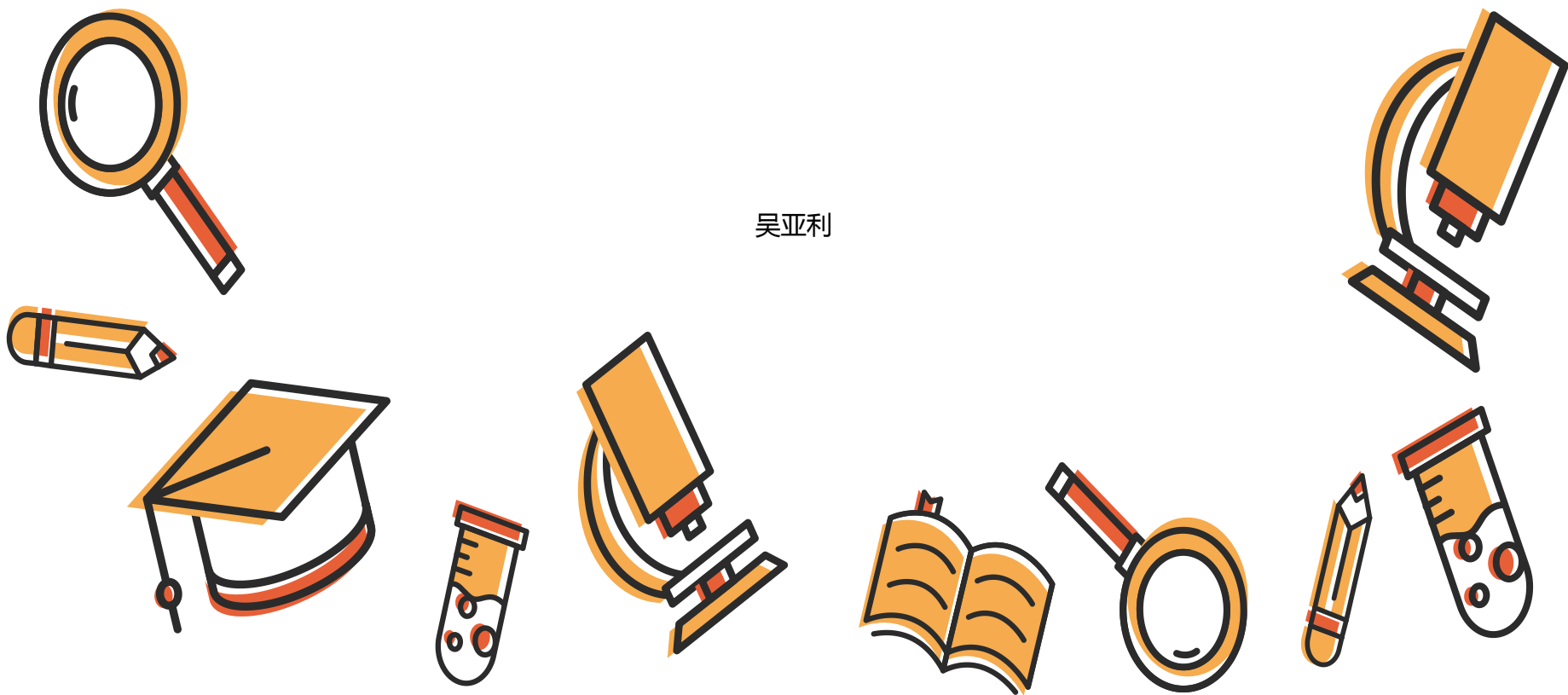


第四章 气相色谱法

吴亚利



CONTENTS

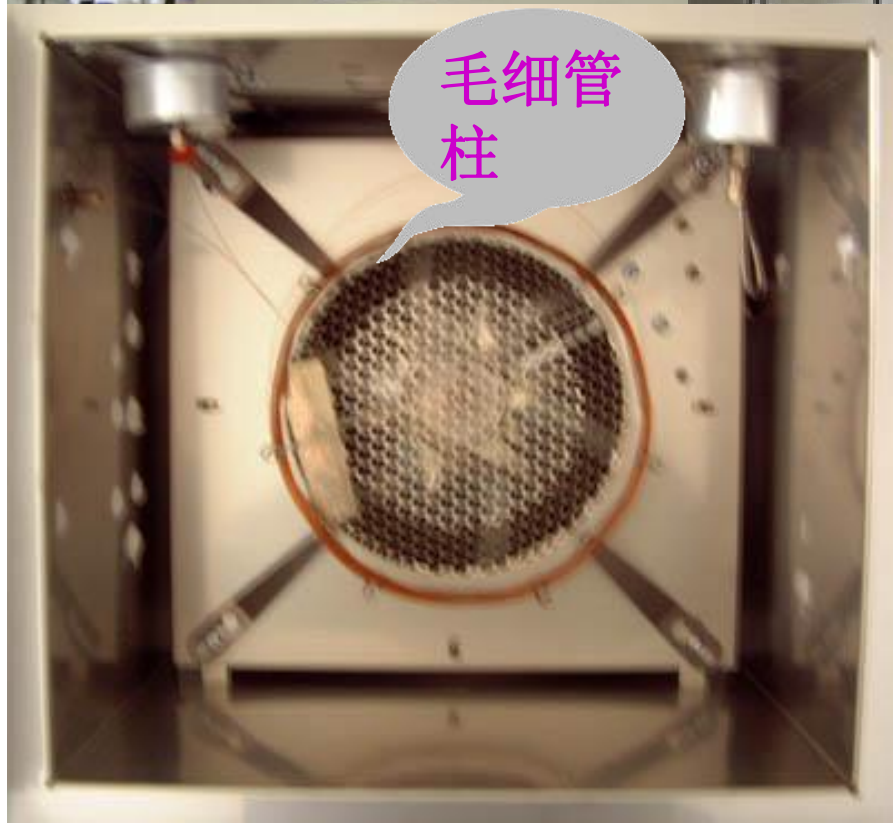
1. 方法原理
2. 气相色谱仪
3. 实验技术
4. 气相色谱法的应用实例

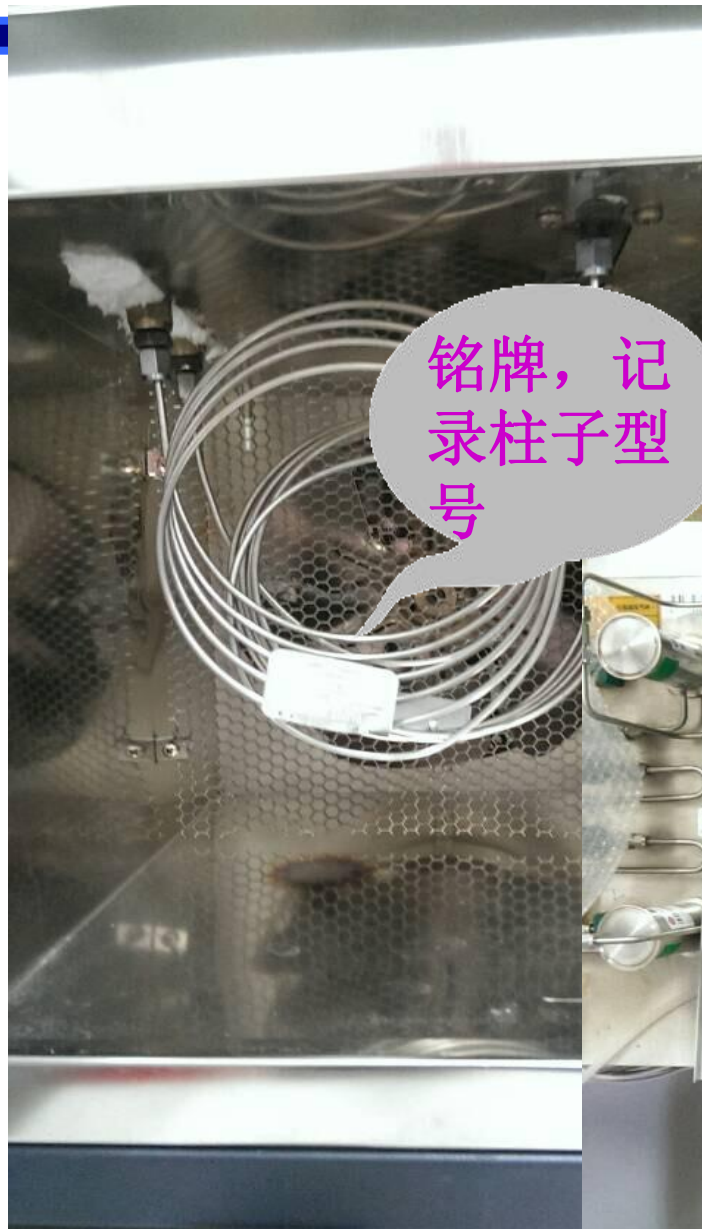


第四章 气相色谱法



第四章 气相色谱法





铭牌，记录柱子型号



六通阀，切换气路

调节柱前压

检测器 (TCD)



进样器

气相色谱柱: DB-5

20 m柱长 x 0.1 mm内径 0.1 μm膜厚

部件号: 127-5022

载气: 氦气 60 cm/sec, 40°C 时测定

柱箱温度: 40°C 保持 3 min

40-185°C, 30°C/min

185°C 保持 3 min

进样方式: 分流 1:275, 进样口 275°C

检测器: 氮气尾吹气, 30 mL/min

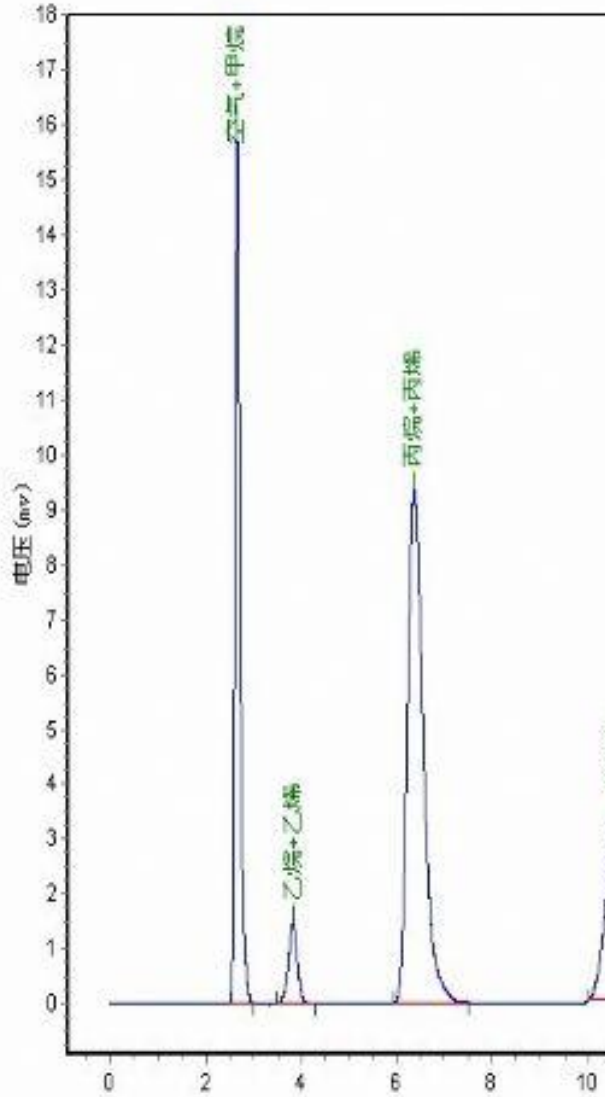
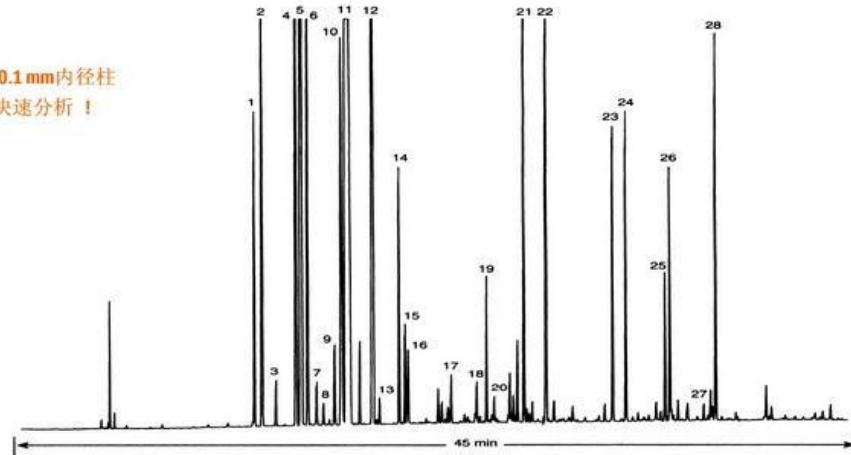
建议使用下列消耗品:

衬管: 低压, 单锥型: 5183-4647

隔垫: 高级绿色, 5183-4759

密封垫: 镀金, 18740-20885

注射器: 5 μL, 23-26s/42/HP, 锥型, 固定式: 5181-1273

用 0.1 mm 内径柱
快速分析!

- 1 α-侧柏酮
- 2 β-侧柏酮
- 3 茨烯
- 4 桉烯
- 5 β-蒎烯
- 6 月桂烯
- 7 辛醛
- 8 α-水芹烯
- 9 α-松油烯
- 10 p-对异丙基甲苯
- 11 δ-柠檬烯
- 12 γ-松油烯
- 13 辛醇
- 14 蒎品油烯
- 15 里那醇

- 16 壬醛
- 17 香茅醛
- 18 蒎品烯-4-醇
- 19 α-蒎品醇
- 20 葵醛
- 21 橙花醛
- 22 香叶醛
- 23 橙花醇乙酸酯
- 24 香叶醛乙酸酯
- 25 β-石竹烯
- 26 反-α-香柠檬烯
- 27 α-葎草烯
- 28 β-三红泛药烯

1. α-Thujone
2. β-Thujone
3. Camphene
4. Sabinene
5. β-Pinene
6. Myrcene
7. Octanal
8. α-Phellandrene
9. α-Terpinene
10. p-Cymene
11. δ-Limonene
12. γ-Terpinene
13. Octanol
14. Terpinolene
15. Linalool

16. Nonanal
17. Citronellal
18. Trepinen-4-ol
19. α-Trepinene
20. Decanal
21. Neral
22. Geranial
23. Nerylacetate
24. Geranylacetate
25. β-Caryophyllene
26. trans-α-Bergamotene
27. α-Humulene
28. β-Bisabolene

气相色谱法 (GC) 是从1952年后迅速发展起来的一种**分离分析**方法。其原理是：**基于不同物质物化性质的差异**，在**固定相**（色谱柱）和**流动相**（载气）构成的两相体系中具有不同的**分配系数**（或**吸附性能**），当两相作相对运动时，这些物质随流动相一起迁移，并在两相间进行反复多次的分配（**吸附——脱附**或**溶解——析出**），使得那些分配系数只有微小差别的物质，在迁移速度上产生了很大的差别，经过一段时间后，各组分之间达到了彼此的分离。被分离的物质依次通过检测装置，给出每个物质的信息，一般是一个**色谱峰**。**通过出峰的时间和峰面积**，可以对被分离物质进行**定性和定量分析**。

1、方法原理

◆ 气相色谱分析的介类

➤ 按**固定相**的物态，分为气—固色谱法 (GSC) 及气—液色谱法 (PLC) 两类。

➤ 按柱的**粗细和填充**情况，分为填充柱色谱法及毛细管柱色谱法两种。

➤ 按**分离机制**，可分为吸附及分配色谱法两类。

□ 气—液色谱法属于分配色谱法。在气—固色谱法中，固定相常用吸附剂，因此多属于吸附色谱法。当固体固定相为分子筛时，分离是靠分子大小差异及吸附两种作用。

1、方法原理

◆ 气相色谱介析的特点

- 气相色谱法具有分离效能高;
- 选择性好 (分离制备高纯物质, 纯度可达99%;可分离性能相近物质和多组分混合物);
- 灵敏度高 (可检测出 10^{-13}g ~ 10^{-11}g 的物质);
- 样品用量少 (进样量可在1 mg以下);
- 分析速度快 (几秒至几十分钟);
- 应用广泛 (易挥发的有机物和无机物)。据统计, 能用气相色谱法直接分析的有机物约占全部有机物的20%。

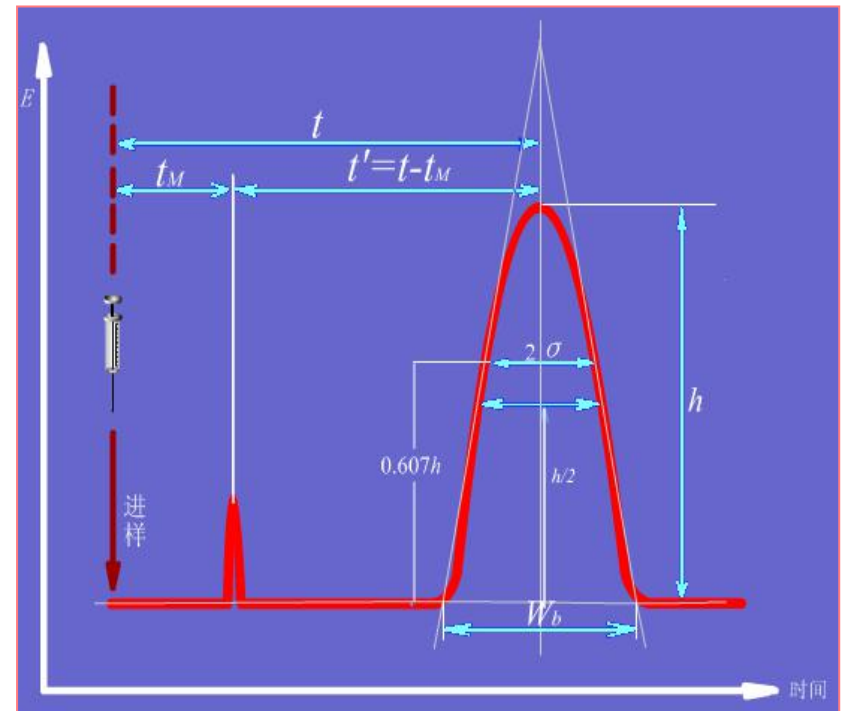
■ 色谱的专业术语

1. 基线与基线漂移

基线： 无试样通过检测器时，检测到的信号即为基线。

基线漂移： 基线随时间向一个方向的缓慢变化称为~（以一小时内的基线水平变化来表示）。

噪声： 无样品通过时，由仪器本身和工作条件等偶然因素引起基线的起伏称为~（以噪声带衡量）



流出曲线（色谱图）： 电信号强度随时间变化曲线
色谱峰： 流出曲线上突起部分

2.保留值

表示试样中各组分在色谱柱中的滞留时间的数值。

(1) 时间表示的保留值

保留时间 (t_R)：组分从进样到柱后出现浓度极大值时所需的时间；

死时间 (t_M)：不与固定相作用的气体（如空气）的保留时间；

调整保留时间 (t'_R) $t'_R = t_R - t_M$ (2-1)

(2) 用体积表示的保留值

保留体积 (V_R)：组分从进样到柱后出现浓度极大值时所通过的载气体积，即

$$V_R = t_R F_0 ;$$

$$V_R = t_R q_{v,0}$$

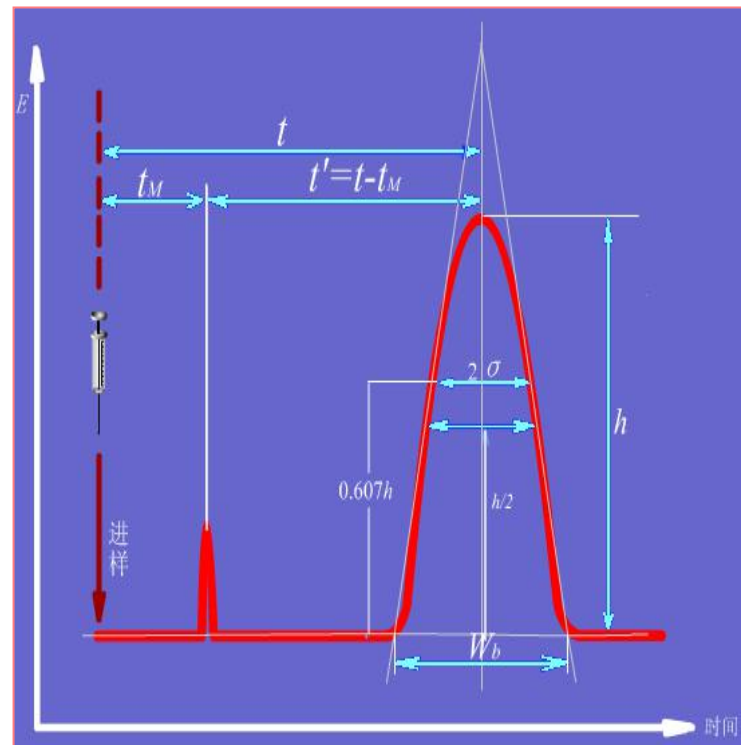
F_0 (或 $q_{v,0}$), 为柱出口处的载气体积流量,

单位: $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

死体积 (V_M) :

$$V_M = t_M F_0 \quad V_M = t_M q_{v,0}$$

调整保留体积 (V'_R): $V'_R = t'_R \cdot q_{v,0}$ 或 V'

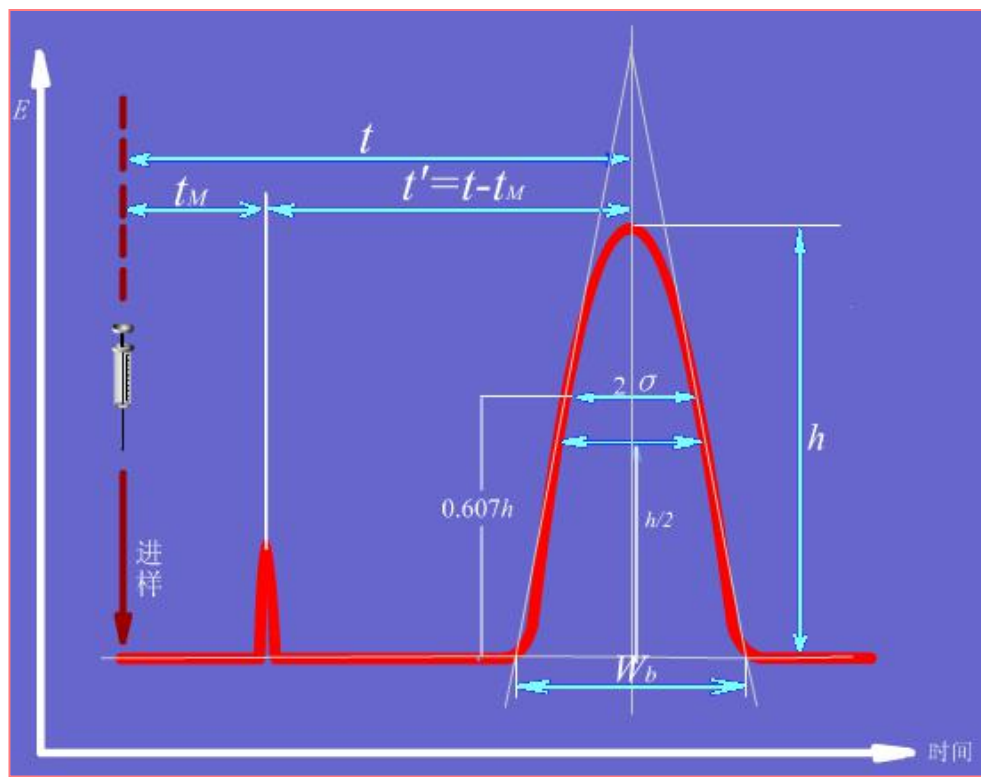


3 相对保留值 (relative retention value) 用 r_{21} (或 α) 表示

组分2与组分1调整保留值之比:

$$r_{21} = t'_{R(2)} / t'_{R(1)} = V'_{R(2)} / V'_{R(1)} \neq t_{R(2)} / t_{R(1)} \neq V_{R(2)} / V_{R(1)}$$

相对保留值只与柱温
和固定相性质有关，
与其他色谱操作条件
无关，它表示了固定
相对这两种组分的选择
性。



4. 区域宽度

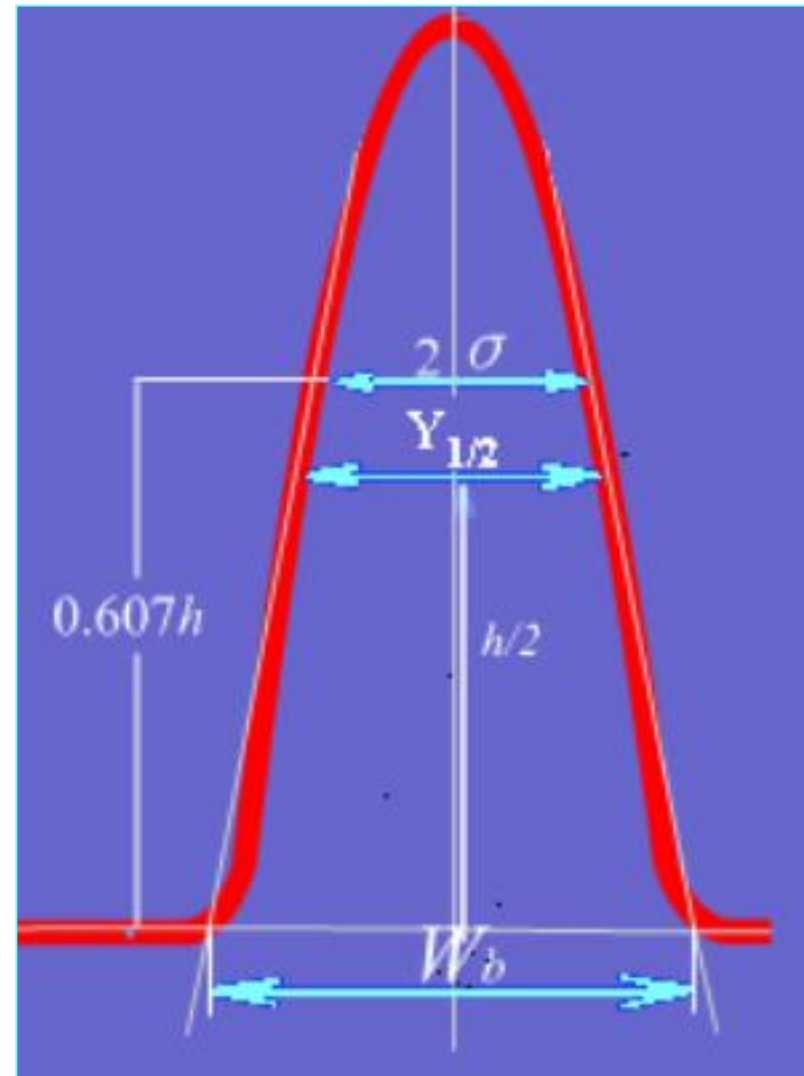
用来衡量色谱峰宽度的参数，有三种表示方法：

(1) 标准偏差(σ): 即0.607倍峰高处色谱峰宽度的一半。

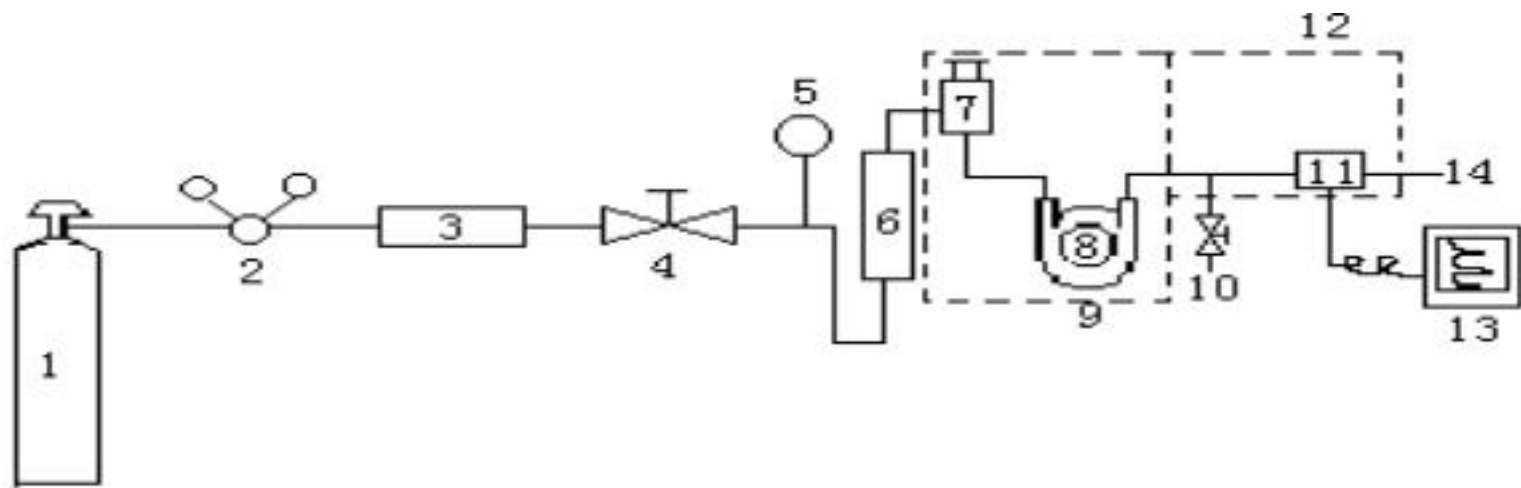
(2) 半峰宽($Y_{1/2}$): 色谱峰高一半处的宽度 $Y_{1/2} = 2.35 \sigma$

(3) 峰底宽(W_b): $W_b = 4 \sigma$

峰底宽(Y) = 4σ



2、气相色谱仪



1.载气瓶 2.压力调节器 3.净化器 4.稳压阀 5.柱前压力表 6.转子流量计 7.进样器 8.色谱柱 9.色谱柱恒温箱 10.馏分收集口(柱后分离阀) 11.检测器 12.检测器恒温箱 13.记录器 14.尾气出口

■ 气相色谱工作流程示图

2、气相色谱仪

◆ 气相色谱的组成

● 载气系统

载气系统包括气源、气体净化器、气路控制系统。载气是气相色谱过程的流动相，原则上说只要没有腐蚀性，且不干扰样品分析的气体都可以作载气。

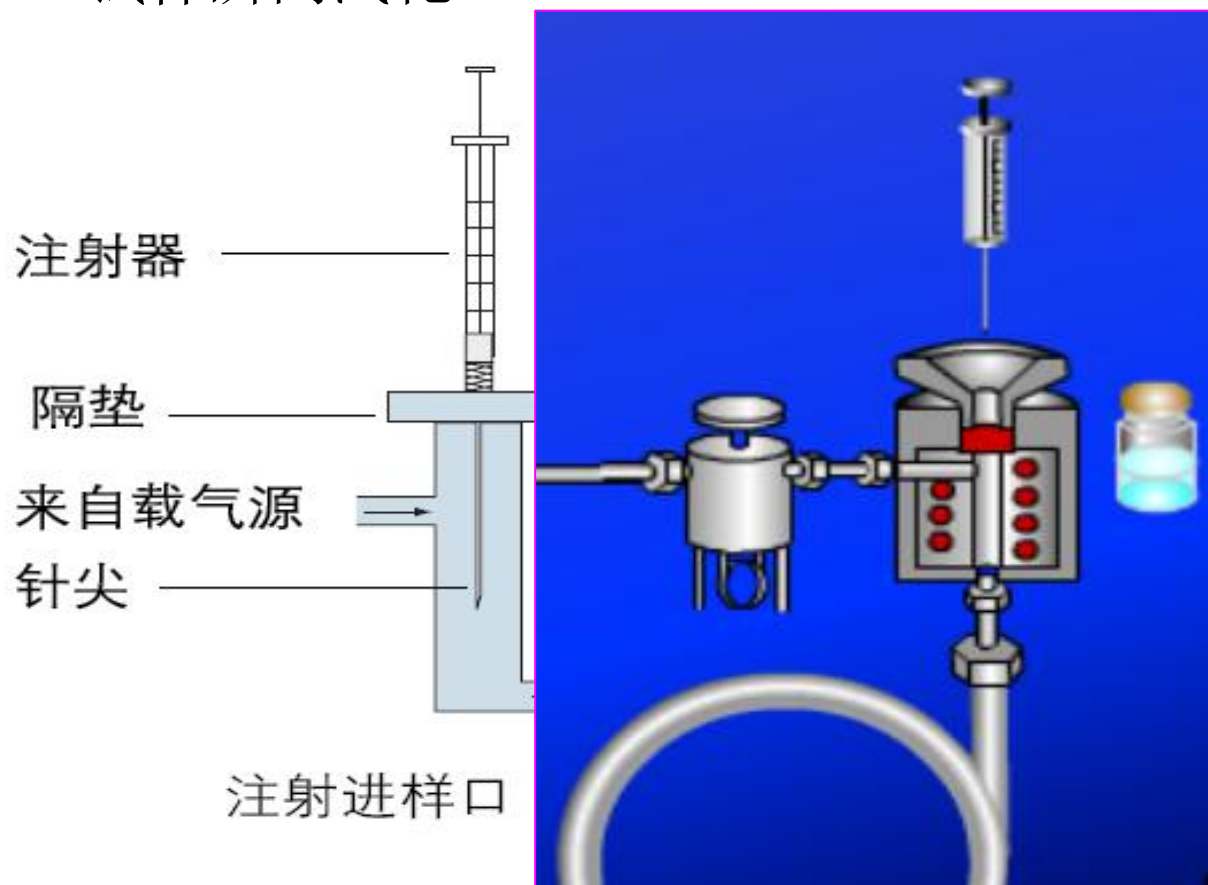
➤ 载气

气相色谱所用的流动相——气体叫载气。常用的载气有氮气（ N_2 ，纯度为99.9995%），来自钢瓶或氮气发生器，由分离空气来制得；氢气（ H_2 ，99.99~99.9999%），来自钢瓶或氢气发生器（电解KOH或NaOH溶液得到）；氦气（He）装有钢瓶；另外还有氩气（Ar），甲烷，乙烷和二氧化碳等。

2、气相色谱仪

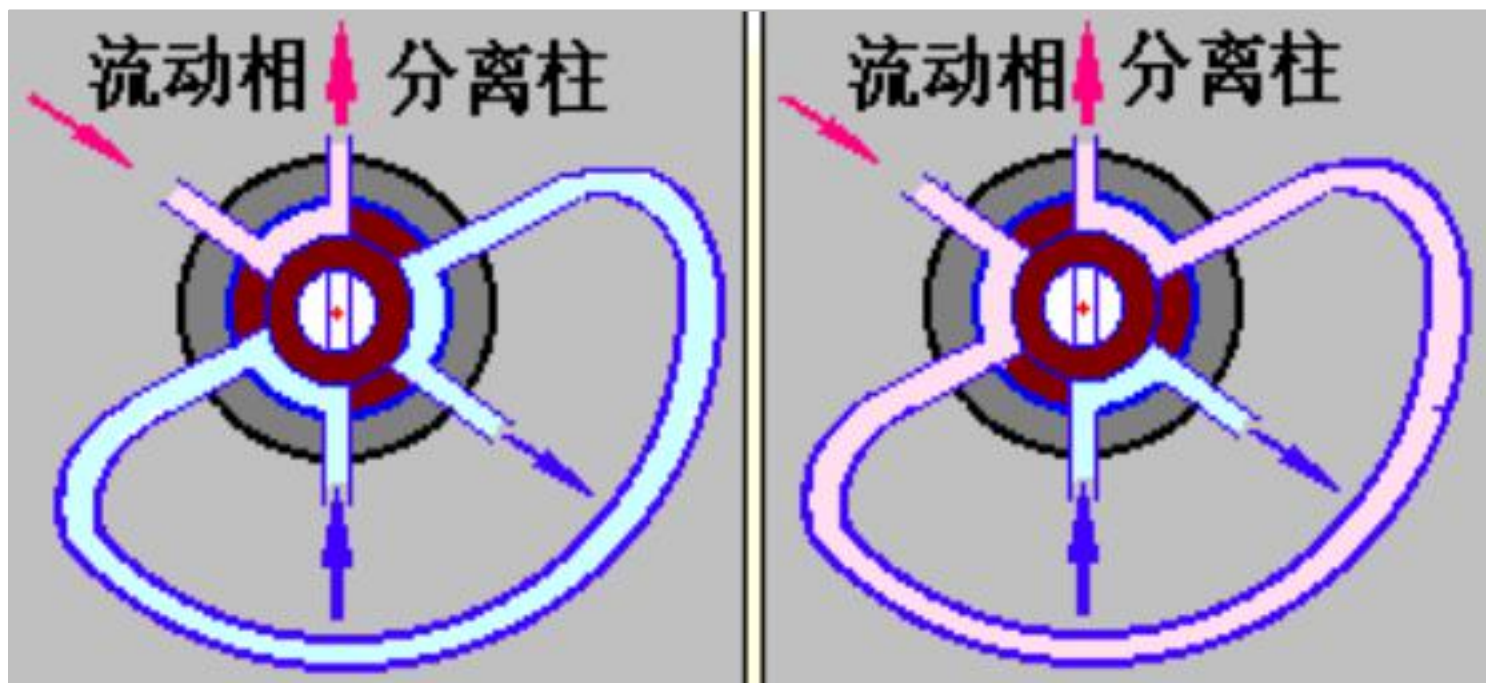
● 进样系统

进样系统包括进样器和汽化室，它的功能是引入试样，并使试样瞬间汽化。



2、气相色谱仪

气体进样器（六通阀）：推拉式和旋转式两种。试样首先充满定量管，切入后，载气携带定量管中的试样气体进入分离柱；



2、气相色谱仪

● 分离系统

是



力能

常用

毛

m,

2、气相色谱仪

● 检测器

检测器的功能是对柱后已被分离的组分的信息转变为便于记录的电信号，然后对各组分的组成和含量进行鉴定和测量，是色谱仪的眼睛。

(1) 热导检测器 (TCD)

热导检测器属于浓度型检测器，即检测器的响应值与组分在载气中的浓度成正比。它的基本原理是基于不同物质具有不同的热导系数，几乎对所有的物质都有响应，**是目前应用最广泛的通用型检测器**。由于在检测过程中样品不被破坏，因此可用于制备和其他**联用鉴定技术**。

2、气相色谱仪

(2) 氢火焰离子化检测器 (FID)

氢火焰离子化检测器利用有机物在氢火焰的作用下化学电离而形成离子流，借测定离子流强度进行检测。该检测器灵敏度高、线性范围宽、操作条件不苛刻、噪声小、死体积小，是有机化合物检测常用的检测器。但是检测时样品被破坏，一般只能检测那些在氢火焰中燃烧产生大量碳正离了的有机化合物。

(3) 火焰光度检测器 (FPD)

火焰光度检测器对含硫和含磷的化合物有比较高的灵敏度和选择性。其检测原理是，当含磷和含硫物质在富氢火焰中燃烧时，分别发射具有特征的光谱，透过干涉滤光片，用光电倍增管测量特征光的强度。

2、气相色谱仪

(4) 电子捕获检测器 (ECD)

电子捕获检测器是利用电负性物质捕获电子的能力，通过测定电子流进行检测的。ECD具有灵敏度高、选择性好的特点。它是一种专属型检测器，是**目前分析痕量电负性有机化合物最有效的检测器**，元素的电负性越强，检测器灵敏度越高，对含卤素、硫、氧、羧基、氨基等的化合物有很高的响应。电子捕获检测器已广泛应用于有机氯和有机磷农药残留量、金属配合物、金属有机多卤或多硫化合物等的分析测定。它可用氮气或氢气作载气，最常用的是**高纯氮**。

3、实验技术

色谱法是非常有效的分离和分析方法，同时还能将分离后的各种成分直接进行定性和定量分析。

● 色谱的定性分析

色谱定性分析的任务是确定色谱图上每一个峰所代表的物质。由于能用于色谱分析的物质很多，不同组分在同一固定相上色谱峰出现时间可能相同，仅凭色谱峰对未知物定性有一定困难。对于一个未知样品，首先要了解它的来源、性质、分析目的，在此基础上，对样品可有初步估计，再结合已知纯物质或有关的色谱定性参考数据，用一定的方法进行定性鉴定。

3、实验技术

(1) 利用保留时间定性

在一定的色谱系统和操作条件下，各种组分都有确定的保留时间，可以通过比较已知纯物质和未知组分的保留时间定性。如待测组分的保留值与在相同色谱条件下测得的已知纯物质的保留时间相同，则可以初步认为它们是属同一种物质。为了提高定性分析的可靠性，还可以进一步改变色谱条件(分离柱、流动相、柱温等)或在样品中添加标准物质，如果被测物的保留时间仍然与已知物质相同，则可以认为它们为同一物质。

利用纯物质对照定性，首先要对试样的组分有初步了解，预先准备用于对照的物质(标准对照品)。**已知纯该方法简便，是气相色谱定性中最常用的定性方法。**

3、实验技术

(2) 柱前或柱后化学反应定性

在色谱柱后装T形分流器，将分离后的组分导入官能团试剂反应管，利用官能团的特征反应定性。也可在进样前将被分离化合物与某些特殊反应试剂反应生成新的衍生物，于是，该化合物在色谱图上的出峰位置的大小就会发生变化甚至不被检测。由此得到被测化合物的结构信息。

(3) 保留指数法

对于气相色谱，可采用这种方法。保留指数法，又称为Kovats指数，与其他保留数据相比，是一种重现性较好的定性参数。

3、实验技术

• 气相色谱定量法

• 一、色谱定量公式：

$$m_i = f_i' \cdot A_i$$

m_i : 待测物质质量

f_i' : 待测物质定量校正因子

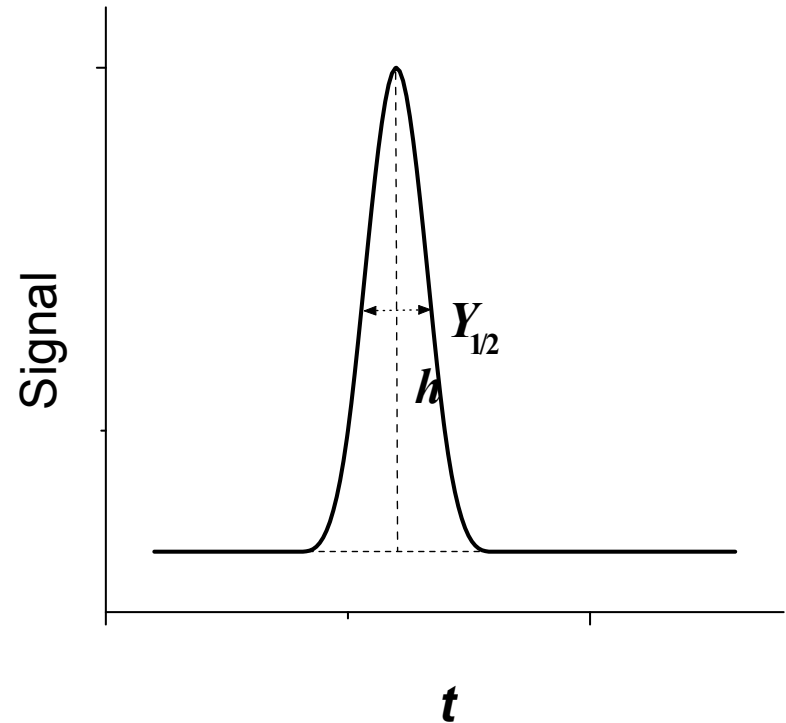
A_i : 待测物质色谱峰的积分面积

3、实验技术

•二、色谱峰的面积求法：

$$A = 1.605 \times Y_{h/2} \times h$$

$$A = h \times \frac{(Y_{0.15} + Y_{0.85})}{2}$$



•2、
$$A = h \times Y_{h/2} = h \times b \times t_R$$

3、实验技术

•三、定量校正因子

• (Quantitative calibration factor)

•绝对核 $m_i = f'_i A_i$ $f'_i = \frac{m_i}{A_i}$

3、实验技术

1. 质量校正因子 (*Mass calibration factor f_m*)

$$f_m = \frac{f'_{i(m)}}{f'_{s(m)}} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s}$$

2. 摩尔校正因子 (*Molar calibration factor f_M*)

$$f_M = \frac{f'_{i(M)}}{f'_{s(M)}} = \frac{A_s m_i M_s}{A_i m_s M_i} = f_m \frac{M_s}{M_i}$$

各物质的量以摩尔数计， M_i ， M_s 分别表示被测物与标准物质的相对分子质量（摩尔质量）

3、实验技术

• 四、定量计算方法

- 1、归一化法：若样品中所有的组分均能流出色谱柱且有较好的、可分辨的色谱峰时可用此法定量。

归一化
$$x\% = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \times 100\%$$

若各组分的 f 值相近或相同，例如同系物中沸点接近的各组分，则上式可简化为：

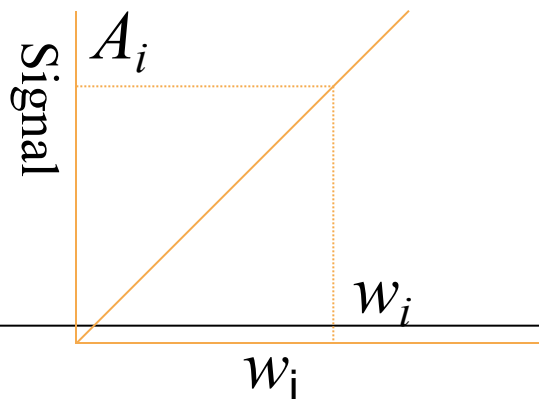
$$\%C_i = \frac{A_i}{A_1 + A_2 + \dots + A_i + \dots + A_n} \times 100$$

$$\%C_i = \frac{h_i f_i''}{h_1 f_1'' + h_2 f_2'' + \dots + h_i f_i'' + \dots + h_n f_n''} \times 100$$

式中 f_i'' 为峰高校正因子，此值需自行测定，测定方法同峰面积校正因子，不同的是用峰高来代替峰面积。

3、实验技术

- 2、外标法：所谓外标法就是应用欲测组分的纯物质来制作标准曲线。此时用欲测组分的纯物质加稀释剂(对液体样品用溶剂稀释、气体样品用载气或空气稀释)配成不同含量(%)标准溶液，取固定量标准溶液进样分析，从所得色谱图上测出响应讯号(峰面积或峰高等)、然后绘制响应讯号(纵坐标)对百分含量(横坐标)的标准曲线。分析试样时，取和制作标准曲线时同样量的试样(固定量进样)，测得该试样的响应讯号，由标准曲线即可查出其百分含量。



3、实验技术

- 3、内标法：若样品中除待测的几个色谱峰有良好分离，但其它所有的组分不能全部流出色谱柱或有不可分辨的色谱峰时可用此法定量。

$$W_i = f_i A_i$$

$$W_s = f_s A_s$$

$$\frac{W_i}{W_s} = A_i f_i / A_s f_s$$

$$W_i = \frac{A_i f_i}{A_s f_s} \cdot W_s$$

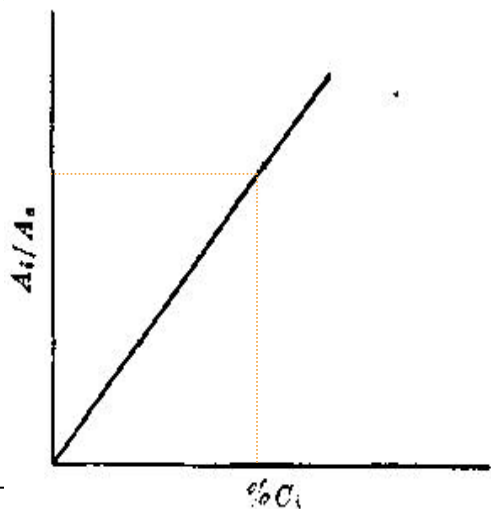
$$\%C_i = \frac{W_i}{W} \times 100 = \frac{A_i f_i}{A_s f_s} \cdot \frac{W_s}{W} \times 100$$

$$\%C_i = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{W_s}{W} \cdot f_i \times 100$$

3、实验技术

- 4、内标标准曲线法：若样品用量与加入标准物质量完全固定，则内标法的计算就可以简化为内标标准曲线法，它适用于工厂内成批样品的定量分析。

如果经常需要测定同一物质，可固定试样的称取量，并加入恒定量的内标物，此时 $f_i m_S / f_S m$ 为一常数故：



$$w_i \propto A_i / A_S$$

适合于液体试样的常规分析

Figure Internal working graph

3、实验技术

◆ 仪器的日常维护

(1) 色谱柱的清洗

玻璃柱的清洗可选择酸洗液浸泡、冲洗。铜柱可用10%的HCl溶液浸泡、冲洗。对于不锈钢色谱柱可以用浓度为5%~10%的NaOH热水溶液浸泡、冲洗，除去壁管上的油污。然后用自来水洗至中性，最后用蒸馏水冲洗几次，在120 °C的烘箱中烘干后备用。对于已经用过的柱了，可选用能溶解固定液的溶剂来洗涤。

3、实验技术

(2) 担体处理及固定液涂渍

担体主要是起承载固定液的作用，在实际使用中往往有不同程度的催化活性，当分离极性物质时，对组分有明显的吸附作用，其结果是造成色谱峰严重不对称，故而在使用前需经酸洗、碱洗和硅烷化，有时需要作釉化处理。市售担体有些已经处理，过筛后即可使用，涂渍前将担体放在105 °C烘箱中烘4h~6h，除去吸附在担体表面的水蒸气等。

3、实验技术

(3) 色谱柱的老化

为了彻底清除固定相中残余的溶剂和易挥发物质，使固定液液膜变得更均匀，能牢固地分布在担体表面上，对填充的色谱柱必须进行老化。老化的方法是把柱子入口端(填充时接漏斗端)与汽化室出口相接，另一端放空，通入载气(N_2 、Ar、He)，流速为15~20 mL/min，先在低柱温下加热1 h ~ 2 h，然后慢慢将柱温升至固定液最高使用温度之下20~30°C为止。老化时间一般为8h~12h。然后接入检测器，观察记录的基线，平直的基线说明老化处理完毕。

3、实验技术

(4) 气路的清洗

色谱仪工作一段时间后，在色谱柱与检测器之间的管路可能被污染，最好卸下来用乙醇浸泡冲洗几次，干燥后再接上。空气压缩机出口至色谱仪空气入口之间，经常会出现冷凝水，应将入口端卸开，再打开空气压缩机吹干。为清洗汽化室，可先卸掉色谱柱，在加热和通载气的情况下，由进样口注入乙醇或丙酮反复清洗，继续加热通载气使汽化室干燥。

(5) 氢火焰检测器的清洗

色谱仪工作一段时间后发现离子室发黑、生锈、绝缘能力降低而发生漏电时，可卸下收集极、极化极和喷嘴，用乙醇浸泡擦洗，然后用吹风机吹干。再将陶瓷绝缘体用乙醇浸泡、冲洗、吹干。

3、实验技术

(6) 热导池检测器的清洗

拆下色谱柱，换上一段干净的短管，通入载气，将柱箱及检测器升温到200-250 °C，从进样口注入2 mL乙醇或丙酮，重复几次，继续通载气至干燥。如果没清洗干净，可小心卸下检测器，用有机溶剂浸泡、冲洗。**切勿将热丝冲断或使其变形与池体短路。**