



Chapter.11

气相色谱法

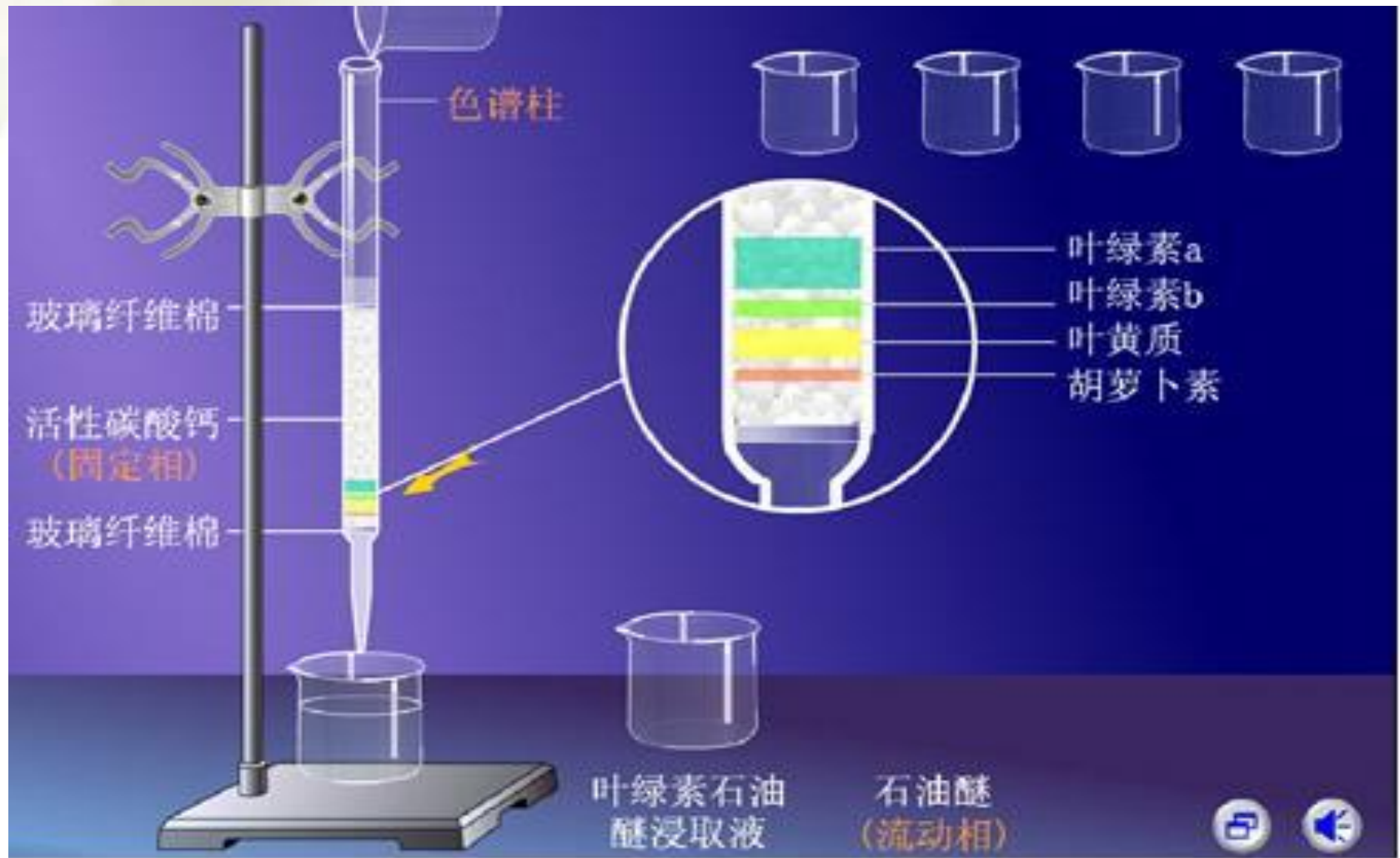


内容

- ❖ 11.1 色谱分析理论基础
- ❖ 11.2 色谱定性与定量分析方法
- ❖ 11.3 气相色谱法概述
- ❖ 11.4 气相色谱固定相
- ❖ 11.5 气相色谱检测器
- ❖ 11.6 气相色谱操作条件的选择
- ❖ 11.7 毛细管柱气相色谱法简介

11.1 概述

1906年茨维特实验



- ❖ 色谱法是一种分离技术，
- ❖ 试样混合物的分离过程也就是试样中各组分在色谱柱中的两相间不断进行分配的过程。
- ❖ 其中的一相固定不动，称为**固定相**；
- ❖ 另一相是携带试样混合物流过此固定相的流体（气体或液体），称为**流动相**。

分类

❖ 1、按流动相的物态分：

☞ 气相色谱法

流动相	固定相	类型	
气体	固体	气-固色谱	} 气相色谱
气体	液体	气-液色谱	

液相色谱法

流动相

固定相

类型

液体

固体

液-固色谱

液体

液体

液-液色谱

液相色谱

超临界流体色谱法

❖ 2、按固定相的固定方式分：

柱色谱 { 填充柱色谱
毛细管柱色谱

平面色谱 { 纸色谱
薄层色谱



3、按分离机制分：

分配色谱：利用分配系数的不同

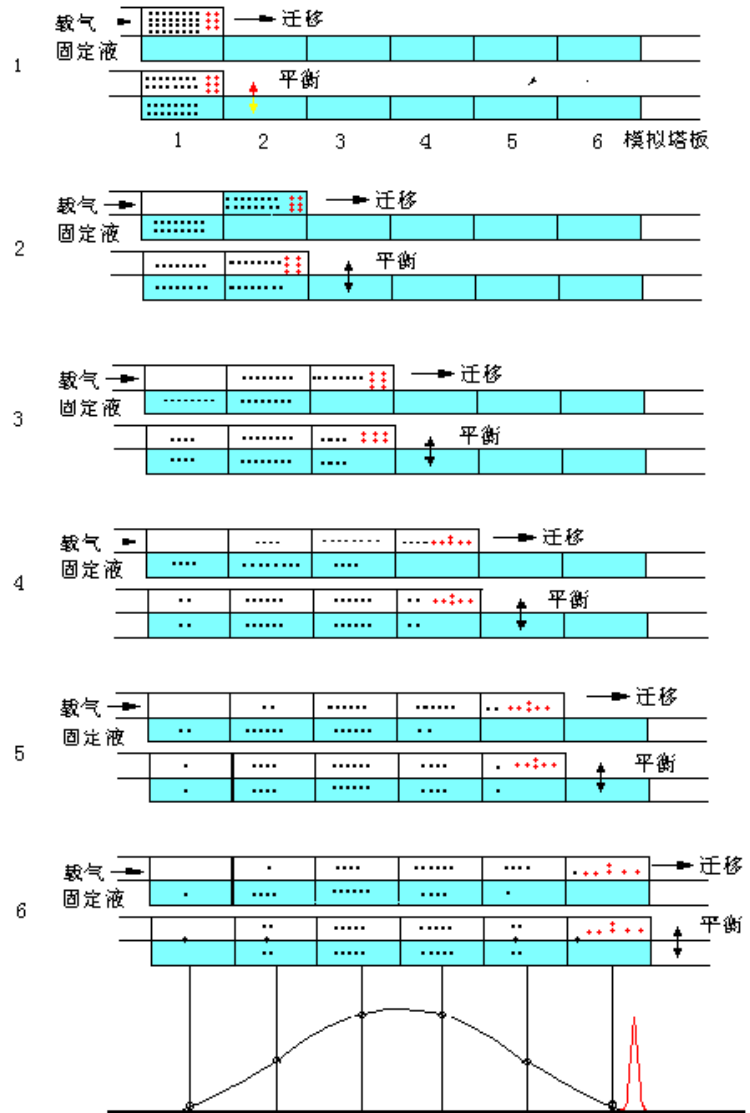
吸附色谱：利用物理吸附性能的差异

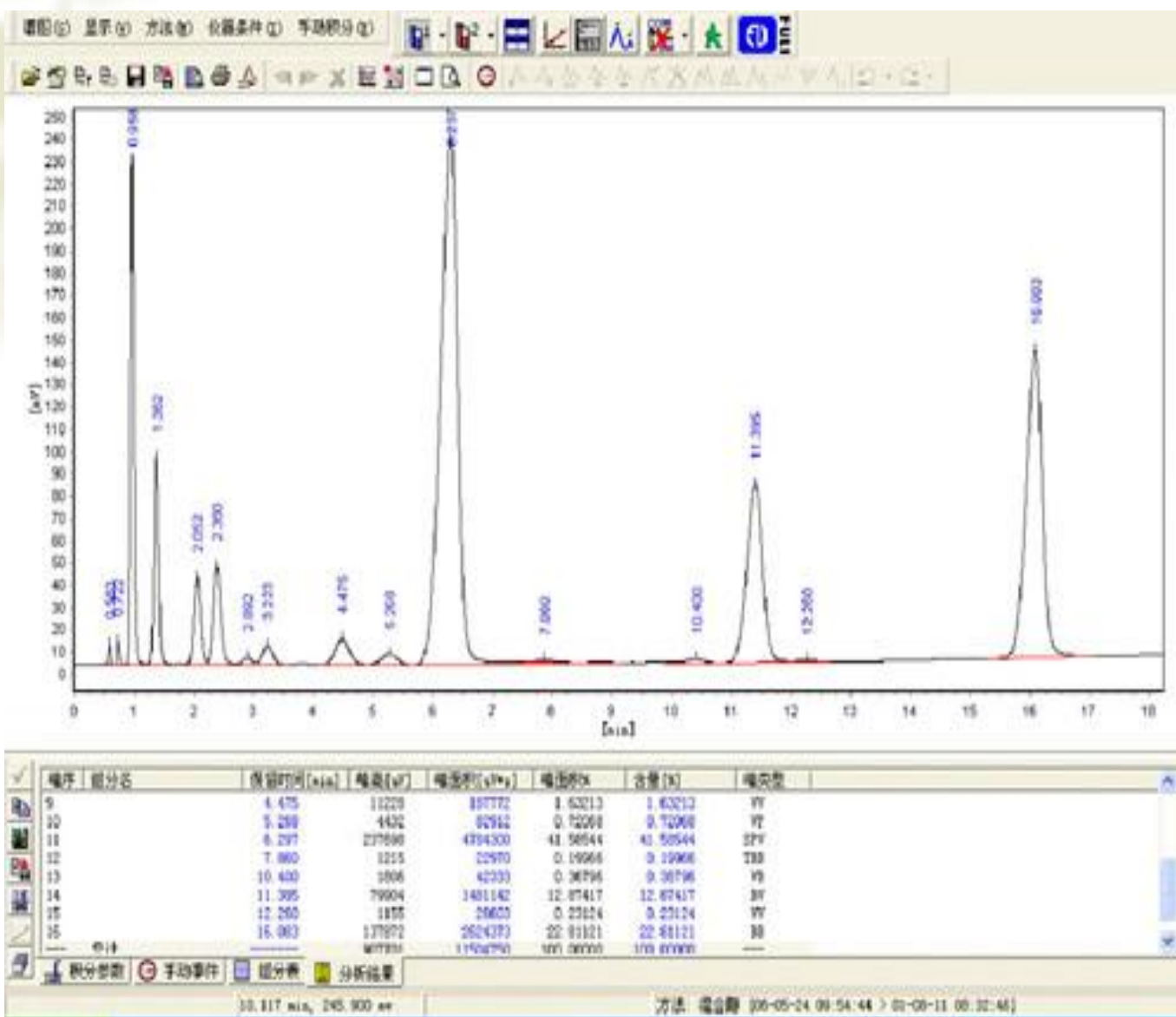
离子交换色谱：利用离子交换原理

空间排阻色谱：利用排阻作用力的不同

色谱分离基本原理

- ♥ 当试样由载气携带进入色谱柱与固定相接触时，被固定相溶解或吸附；
- ♥ 随着载气的不断通入，被溶解或吸附的组分又从固定相中挥发或脱附；
- ♥ 挥发或脱附下的组分随着载气向前移动时又再次被固定相溶解或吸附；
- ♥ 随着载气的流动，溶解、挥发，或吸附、脱附的过程反复地进行。





1. 分配系数

组分在固定相和流动相间发生的吸附、脱附，或溶解、挥发的过程叫做分配过程。在一定温度下，组分在两相间分配达到平衡时的浓度（单位：g / mL）比，称为分配系数，用 K 表示，即：

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} = \frac{c_s}{c_M}$$

分配系数是色谱分离的依据。

分配系数 K 的讨论

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}}$$

- ♠ 一定温度下，组分的分配系数 K 越大，出峰越慢；
- ♠ 试样一定时， K 主要取决于固定相性质；
- ♠ 每个组份在各种固定相上的分配系数 K 不同；
- ♠ 选择适宜的固定相可改善分离效果；
- ♠ 试样中的各组分具有不同的 K 值是分离的基础；
- ♠ 某组分的 $K = 0$ 时，即不被固定相保留，最先流出。

2. 分配比

在实际工作中，也常用分配比来表征色谱分配平衡过程。分配比是指，在一定温度下，组分在两相间分配达到平衡时的质量比：

$$k = \frac{\text{组分在固定相中的质量}}{\text{组分在流动相中的质量}} = \frac{m_s}{m_M}$$

分配比 \longrightarrow 容量因子

分配比的讨论

1. 分配系数与分配比都是与组分及固定相的热力学性质有关的常数，随分离柱温度、柱压的改变而变化。
2. 分配系数与分配比都是衡量色谱柱对组分保留能力的参数，数值越大，该组分的保留时间越长。
3. 分配比可以由实验测得。

3. 容量因子与分配系数的关系

$$k = \frac{M_s}{M_m} = \frac{\frac{M_s}{V_s} V_s}{\frac{M_m}{V_m} V_m} = \frac{c_s}{c_m} \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{K}{\beta}$$

β 为相比

填充柱相比：6~35；

毛细管柱的相比：50~1500。

V_M 为流动相体积，即柱内固定相颗粒间的空隙体积；

V_S 为固定相体积，对不同类型色谱柱， V_S 的含义不同；

气-液色谱柱： V_S 为固定液体积；

气-固色谱柱： V_S 为吸附剂表面容量；

色谱流出曲线及有关术语

1. 基线

无试样通过检测器时，检测到的信号即为基线。

2. 保留值

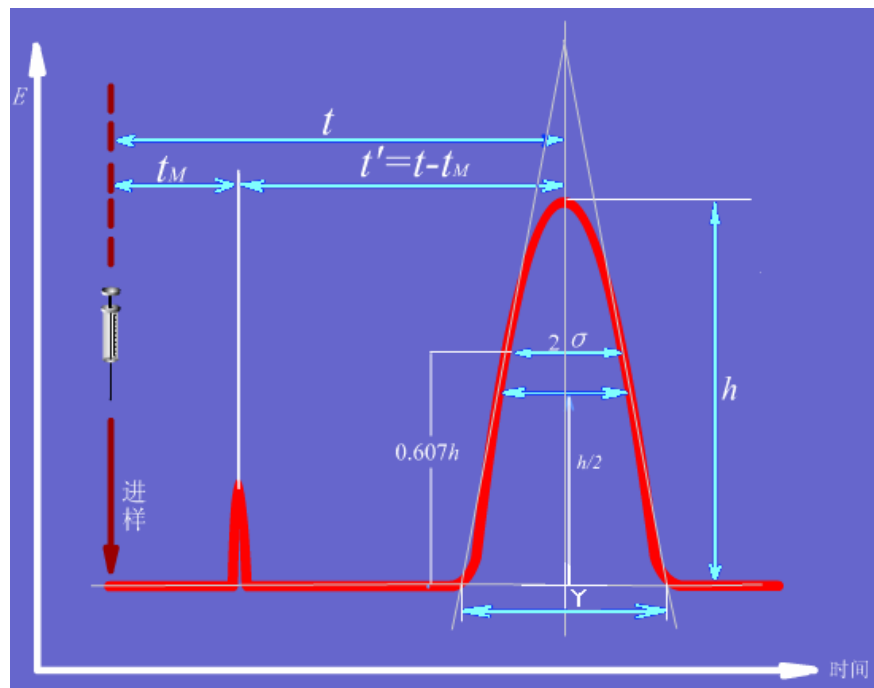
(1) 时间表示的保留值

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')： $t_R' = t_R - t_M$

$$k = \frac{t_R'}{t_M}$$



(2) 用体积表示的保留值

保留体积 (V_R) :
$$V_R = t_R \times F_0$$

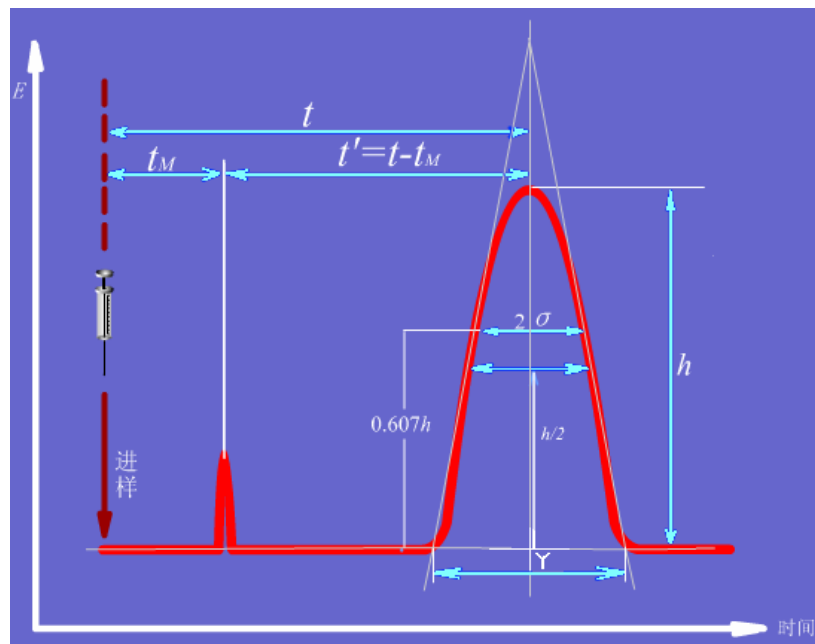
F_0 为柱出口处的载气流量，单位： $\text{m L} / \text{min}$ 。

死体积 (V_M) :

$$V_M = t_M \times F_0$$

调整保留体积(V_R') :

$$V_R' = V_R - V_M$$



3. 相对保留值 r_{21}

组分2与组分1调整保留值之比:

$$r_{21} = t'_{R2} / t'_{R1} = V'_{R2} / V'_{R1}$$

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。

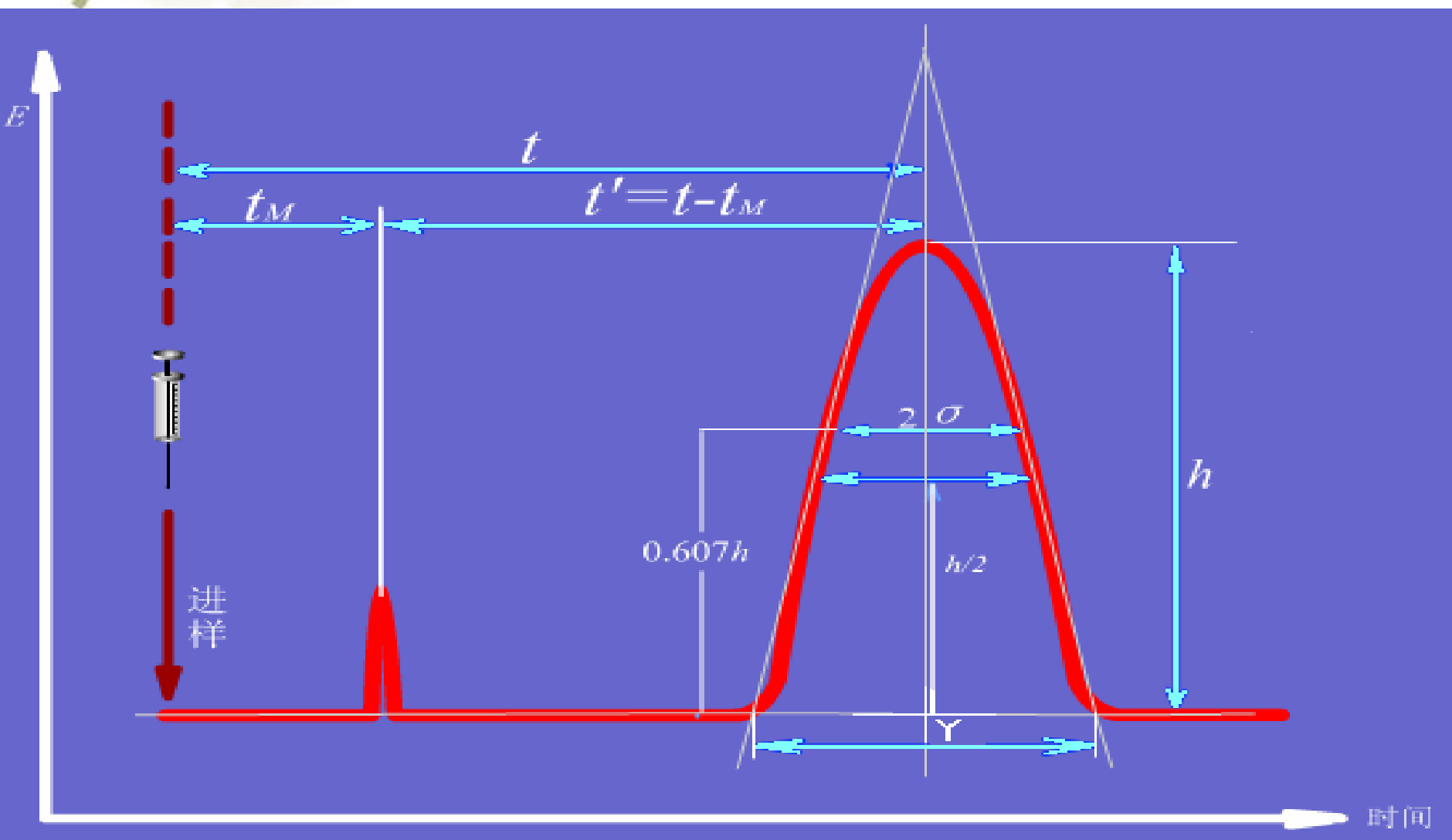
选择因子

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}}$$

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 $Y_{1/2} = 2.354 \sigma$
- (3) 峰底宽(Y): $Y = 4 \sigma$



色谱柱效能

色谱理论需要解决的问题：

色谱分离过程的热力学和动力学问题。

- (1) 影响分离及柱效的因素与提高柱效的途径；
- (2) 柱效与分离度的评价指标及其关系。

塔板理论

1、半经验理论；

将色谱分离过程比拟作蒸馏过程，将连续的色谱分离过程分割成多次的平衡过程的重复，类似于蒸馏塔塔板上的平衡过程）；

塔板理论的假设：

- (1) 在每一个平衡过程间隔内，平衡可以迅速达到；
- (2) 将载气看作成脉动（间歇）过程；
- (3) 试样沿色谱柱方向的扩散可忽略；
- (4) 每次分配的分配系数相同。

色谱柱长： L ，

虚拟的塔板间距离： H ，

色谱柱的理论塔板数： n ，

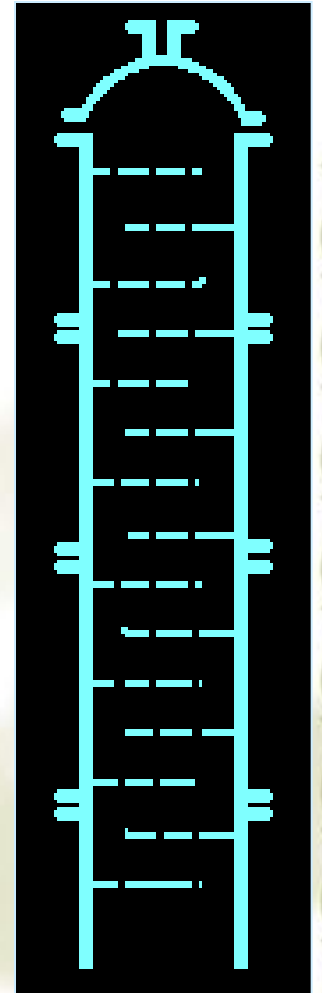
则三者的关系为：

$$n = L / H$$

理论塔板数与色谱参数之间的关系为：

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

保留时间包含死时间，在死时间内不参与分配！



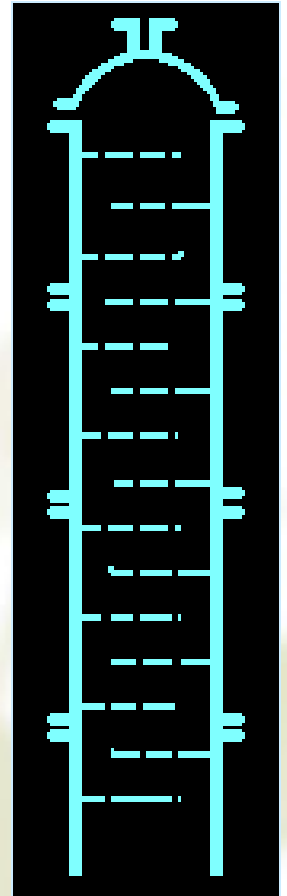
2. 有效塔板数和有效塔板高度

- 单位柱长的塔板数越多，表明柱效越高。
- 用不同物质计算可得到不同的理论塔板数。
- 组分在 t_M 时间内不参与柱内分配。需引入有效塔板数和有效塔板高度：

$$n_{\text{理}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2$$

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t'_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{Y} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$



3. 塔板理论的特点和不足

(1)当色谱柱长度一定时，塔板数 n 越大(塔板高度 H 越小)，被测组分在柱内被分配的次数越多，柱效能则越高，所得色谱峰越窄。

(2)不同物质在同一色谱柱上的分配系数不同，用有效塔板数和有效塔板高度作为衡量柱效能的指标时，应指明测定物质。

(3) 柱效不能表示被分离组分的实际分离效果，当两组分的分配系数 K 相同时，无论该色谱柱的塔板数多大，都无法分离。

(4) 塔板理论无法解释同一色谱柱在不同的载气流速下柱效不同的实验结果，也无法指出影响柱效的因素及提高柱效的途径。

速率理论

1. 速率方程（也称范·弟姆特方程式）

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

H : 理论塔板高度,

u : 载气的线速度(cm/s)

减小 A 、 B 、 C 三项可提高柱效;

存在着最佳流速;

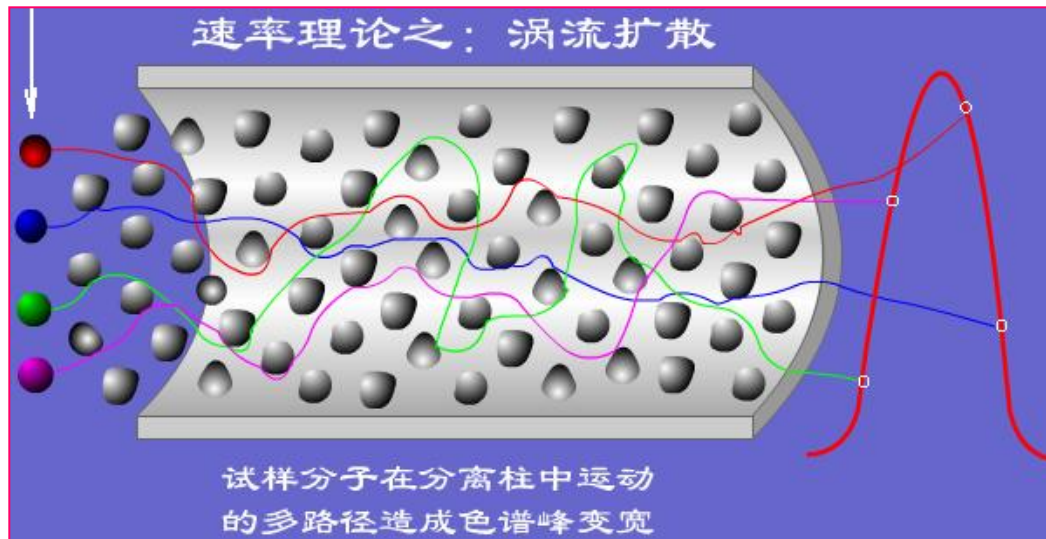
A 、 B 、 C 三项各与哪些因素有关?

A—涡流扩散项

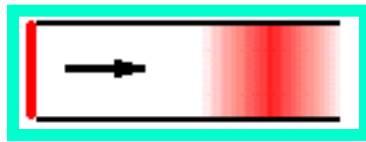
$$A = 2\lambda dp$$

dp : 固定相的平均颗粒直径

λ : 固定相的填充不均匀因子



固定相颗粒越小 $dp \downarrow$ ，填充的越均匀， $A \downarrow$ ， $H \downarrow$ ，柱效 $n \uparrow$ 。表现在涡流扩散所引起的色谱峰变宽现象减轻，色谱峰较窄。



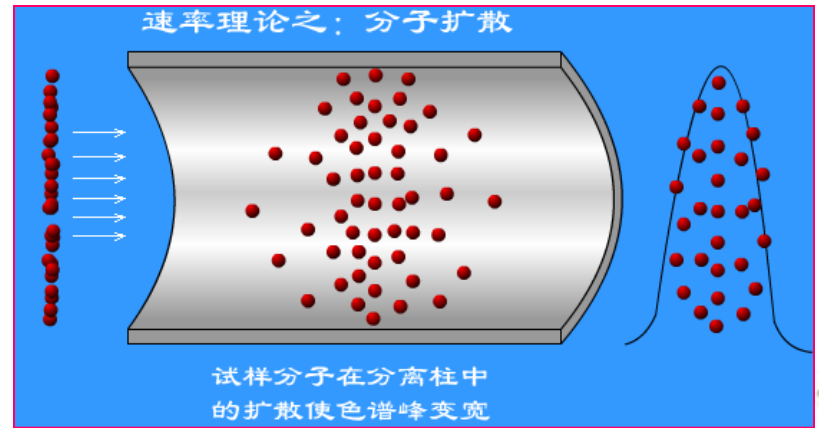
B/u — 分子扩散项

$$B = 2 \gamma D_g$$

γ : 弯曲因子, 填充柱色谱, $\gamma < 1$ 。

D_g : 试样组分分子在气相中的扩散系数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

- (1) 存在着浓度差, 产生纵向扩散;
- (2) 扩散导致色谱峰变宽, $H \uparrow (n \downarrow)$, 分离变差;
- (3) 分子扩散项与流速有关, 流速 \downarrow , 滞留时间 \uparrow , 扩散 \uparrow ;
- (4) 扩散系数: $D_g \propto (M_{\text{载气}})^{-1/2}$; $M_{\text{载气}} \uparrow$, B 值 \downarrow 。



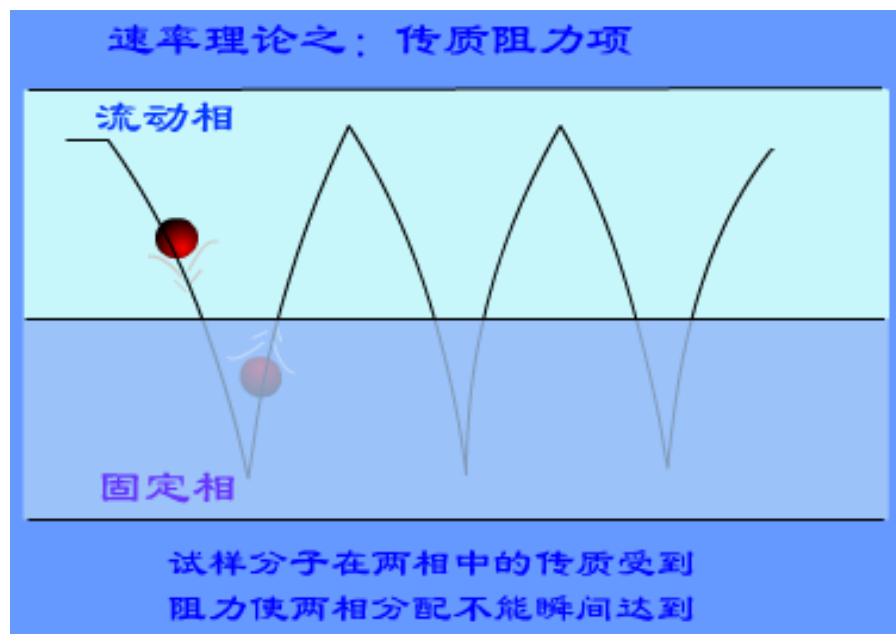
$C \cdot u$ —传质阻力项

传质阻力包括气相传质阻力 C_g 和液相传质阻力 C_L 即：

$$C = (C_g + C_L)$$

$$C_g = \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{D_g}$$

$$C_L = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L}$$



k 为容量因子； D_g 、 D_L 为扩散系数。

减小固定相粒度，选择小分子量的气体作载气，可降低传质阻力。

3. 速率理论的要点

(1) 组分分子在柱内运行的多路径造成的**涡流扩散**、浓度梯度所造成的**分子扩散**及**传质阻力**使气液两相间的分配不能瞬间达到平衡等因素是造成色谱峰扩展柱效下降的主要原因。

◦ (2) 通过选择适当的固定相粒度、载气种类、液膜厚度及载气流速可提高柱效。

(3) 速率理论为色谱分离和操作条件选择提供了理论指导。阐明了流速和柱温对柱效及分离的影响。

(4) 各种因素相互制约，如载气流速增大，分子扩散项的影响减小，使柱效提高，但同时传质阻力项的影响增大，又使柱效下降；柱温升高，有利于传质，但又加剧了分子扩散的影响，选择最佳条件，才能使柱效达到最高。

分离度

塔板理论和速率理论都难以描述难分离物质对的实际分离程度。即柱效为多大时，相邻两组份能够被完全分离。

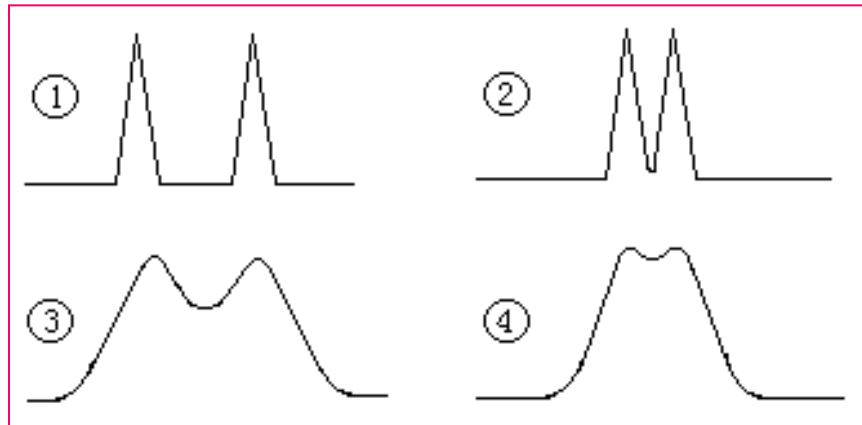
难分离物质对的分离度大小受色谱过程中两种因素的综合影响：

保留值之差——色谱过程的热力学因素；

区域宽度——色谱过程的动力学因素。

1、色谱分离中的四种情况的讨论：

- ① 柱效较高， ΔK (分配系数)较大,完全分离；
- ② ΔK 不是很大，柱效较高，峰较窄，基本上完全分离；
- ③ 柱效较低， ΔK 较大,但分离的不好；
- ④ ΔK 小，柱效低，分离效果更差。



2、分离度的表达式：

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{Y_2 + Y_1}$$

$R=1$ ： 分离程度**98%**；（基本分离）

$R=1.5$ ： 达**99.7%**（完全分离）。

令 $Y_2=Y_1=Y$ （相邻两峰的峰底宽近似相等），引入相对保留值和塔板数，可导出下式：

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{Y_2 + Y_1} = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{Y} = \frac{(t'_{R(2)} / t'_{R(1)} - 1) \cdot t'_{R(1)}}{Y}$$
$$= \frac{(r_{21} - 1)}{t'_{R(2)} / t'_{R(1)}} \cdot \frac{t'_{R(2)}}{Y} = \frac{(r_{21} - 1)}{r_{21}} \sqrt{\frac{n_{\text{有效}}}{16}}$$

$$n_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21} - 1} \right)^2$$

$$L = 16R^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21} - 1} \right)^2 \cdot H_{\text{有效}} \quad \longrightarrow \quad L \propto R^2$$

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{Y_2 + Y_1} = \frac{1}{4} \cdot \frac{(r_{21} - 1)}{r_{21}} \sqrt{n_{\text{有效}}}$$
$$= \frac{1}{4} \cdot \frac{(r_{21} - 1)}{r_{21}} \cdot \sqrt{n_{\text{理论}}} \cdot \frac{k_2}{1 + k_2}$$

3、讨论

(1) 分离度与 r_{21}

增大 r_{21} 是提高分离度的最有效方法，当 $r_{21} > 2$ ，即使在很短的时间内，组分也会完全分离。

增大 r_{21} 的最有效方法是选择合适的固定液。

(2) 分离度与柱效

分离度与柱效的平方根成正比， r_{21} 一定时，增加柱效，可提高分离度，但组分保留时间增加且峰扩展，分析时间长。

(3) 分离度与k

增加容量因子k可以增加分离度，但是会延长检测时间。

$k > 10$: 分离度的提高不明显

$k < 2$: 洗脱时间短

一般情况下控制 k : 1~5

例题1:

在一根3.0m的色谱柱上，分离一个样品的结果如下所示：
 $t_m=1.0\text{min}$ ， $t_{R1}=14.0\text{min}$ ， $t_{R2}=17.0\text{min}$ ， $Y_2=1.0$ ，试计算

- (1) 两组分的调整保留时间？
- (2) 用组分2计算色谱柱的有效塔板数及有效塔板高度？
- (3) 两组分的容量因子？
- (4) 他们的分配系数比及分离度
- (5) 若使两组分的分离度为1.5，问所需的最短柱长？（已知死时间和两组分色谱峰的峰宽均为1.0cm）

解： (1) $t_{R1}' = t_{R1} - t_M = 14.0 - 1.0 = 13.0 \text{ min}$

$$t_{R2}' = t_{R2} - t_M = 17.0 - 1.0 = 16.0 \text{ min}$$

(2)

$$n_{\text{有效}} = 16 \cdot \left(\frac{t_{R2}'}{Y_2} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{16}{1} \right)^2 = 4096 \text{ 块}$$

$$H = \frac{L}{n_{\text{有效}}} = \frac{3.0}{4096} = 7.3 \times 10^{-4} \text{ m}$$

(3)

$$k_1 = \frac{t_{R1}'}{t_m} = \frac{13.0}{1.0} = 13$$

$$k_2 = \frac{t_{R2}'}{t_m} = \frac{16.0}{1.0} = 16$$

(4) 分配系数比 = $\frac{k_2}{k_1} = \frac{16}{13} = 1.2$

$$R = \frac{r_{21} - 1}{r_{21}} \sqrt{\frac{n_{\text{有效}}}{16}} = \frac{\frac{16}{13} - 1}{\frac{16}{13}} \sqrt{\frac{4096}{16}} = 3.0$$

(5)

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sqrt{L_1}}{\sqrt{L_2}} \Rightarrow L_2 = L_1 \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 = 3.0 \times \left(\frac{1.5}{3.0}\right)^2 = 0.75m$$

11.2 色谱定性与定量分析方法

色谱定性方法：

1. 利用纯物质定性的方法

利用保留值定性：在色谱条件一定时，通过对比试样中具有与纯物质相同保留值的色谱峰，来确定试样中是否含有该物质及在色谱图中的位置。该方法不适用于不同仪器上获得的数据之间的对比。

利用加入法定性：将纯物质加入到试样中，观察各组分色谱峰的相对变化。

2. 利用文献保留值定性

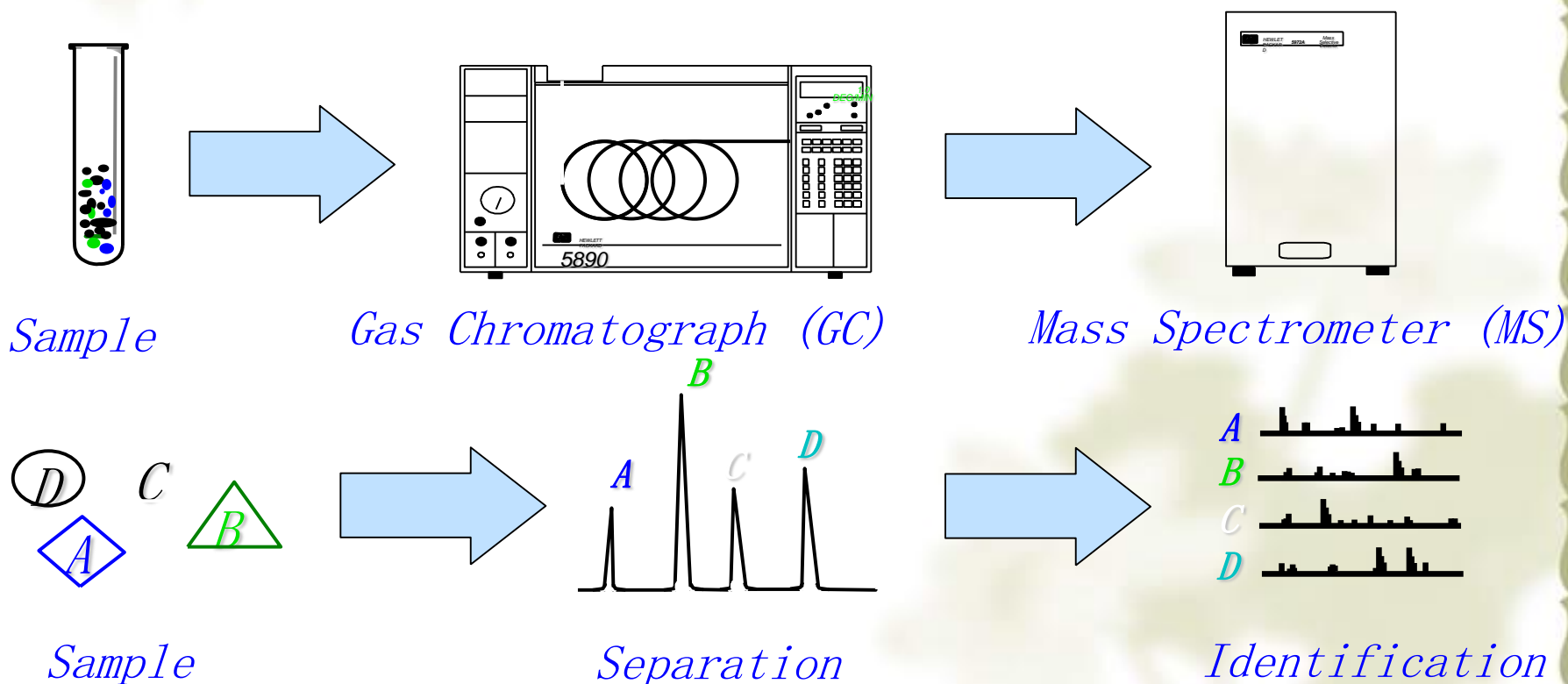
利用相对保留值 r_{21} 定性

相对保留值 r_{21} 仅与柱温和固定液性质有关。在色谱手册中都列有各种物质在不同固定液上的保留数据，可以用来进行定性鉴定。

3. 与其他分析仪器联用的定性方法

小型化的台式色谱质谱联用仪 (GC-MS; LC-MS)

色谱-傅立叶红外光谱仪联用仪;



色谱定量方法

1. 峰面积的测量

(1) 峰高 (h) 乘半峰宽 ($Y_{1/2}$) 法: 近似将色谱峰当作等腰三角形。此法算出的面积是实际峰面积的0.94倍:

$$A = 1.064 h \cdot Y_{1/2}$$

(2) 峰高乘平均峰宽法: 当峰形不对称时, 可在峰高0.15和0.85处分别测定峰宽, 由下式计算峰面积:

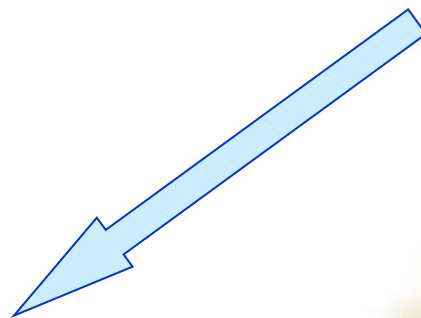
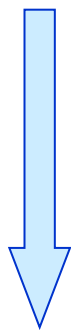
$$A = h \cdot (Y_{0.15} + Y_{0.85}) / 2$$

(3) 自动积分和微机处理法

2. 定量校正因子

✿ 试样中各组分质量与其色谱峰面积或峰高成正比，即：

$$m_i = f_i^A A_i \qquad m_i = f_i^h h_i$$



绝对校正因子：单位面积或高度对应的物质质量：

相对校正因子：即组分的绝对校正因子与标准物质的绝对校正因子之比。

$$f_{is}^A = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i / A_i}{m_s / A_s} = \frac{m_i}{m_s} \cdot \frac{A_s}{A_i}$$

当 m_i 、 m_s 以摩尔为单位时，所得相对校正因子称为相对摩尔校正因子；当 m_i 、 m_s 用质量单位时，称为相对质量校正因子。

3. 定量方法

(1) 归一化法:

$$w_i \% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_n} \times 100 = \frac{f_{is}^A \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n (f_{is}^A \cdot A_i)} \times 100$$

特点及要求:

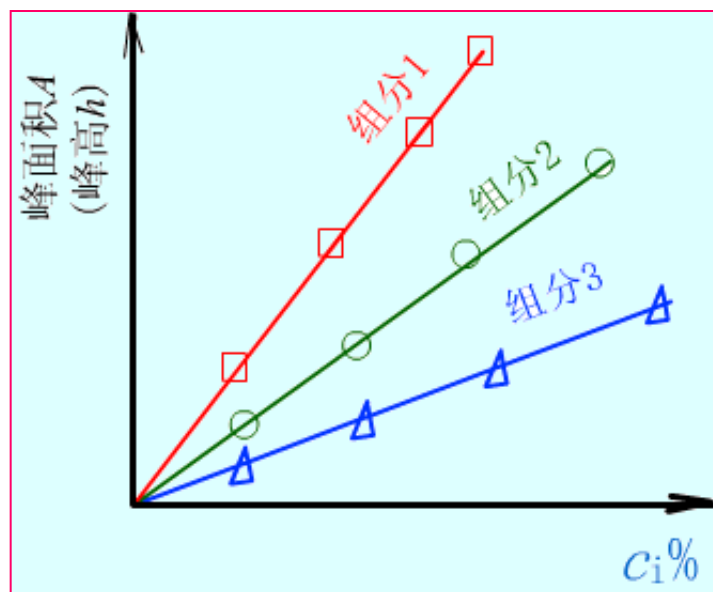
- ♣ 归一化法简便、准确;
- ♣ 进样量的准确性和操作条件的变动对测定结果影响不大;
- ♣ 仅适用于试样中所有组分全出峰的情况。

(2) 外标法

外标法也称为标准曲线法。

特点及要求：

- ♥ 外标法不使用校正因子，准确性较高，
- ♥ 操作条件变化对结果准确性影响较大。
- ♥ 对进样量的准确性控制要求较高，适用于大批量试样的快速分析。



(3) 内标法

内标物要满足以下要求：

- (a) 试样中不含有该物质；
- (b) 与被测组分性质比较接近；
- (c) 不与试样发生化学反应；
- (d) 出峰位置应位于被测组分附近，且对组分峰没有影响。

试样配制：准确称取一定量的试样 W ，加入一定量内标物 m_S

计算式:

$$f_{is} = \frac{f_i}{f_s} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \Rightarrow m_i = \frac{A_i}{A_s} \cdot m_s \cdot f_{is}$$

$$w_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot f_{is} \times 100\%$$

内标法特点

- (a) 内标法的准确性较高，操作条件和进样量的稍许变动对定量结果的影响不大。
- (b) 若将内标法中的试样取样量和内标物加入量固定，则：

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

11.3 气相色谱概述

特点

(1) 分离效率高

复杂混合物，有机同系物、异构体。手性异构体。

(2) 灵敏度高

可以检测出 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (10^{-6})级甚至 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (10^{-9})级的物质。

(3) 分析速度快

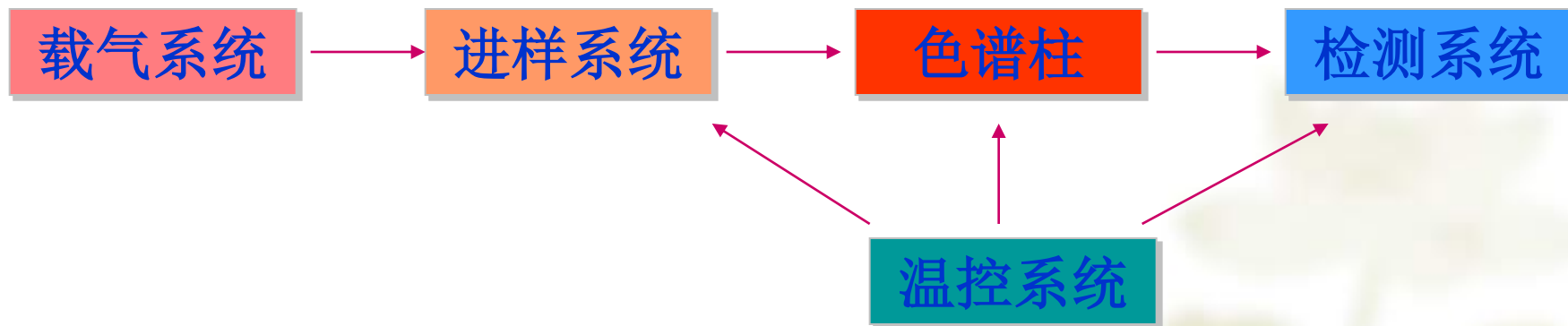
一般在几分钟或几十分钟内可以完成一个试样的分析。

(4) 应用范围广

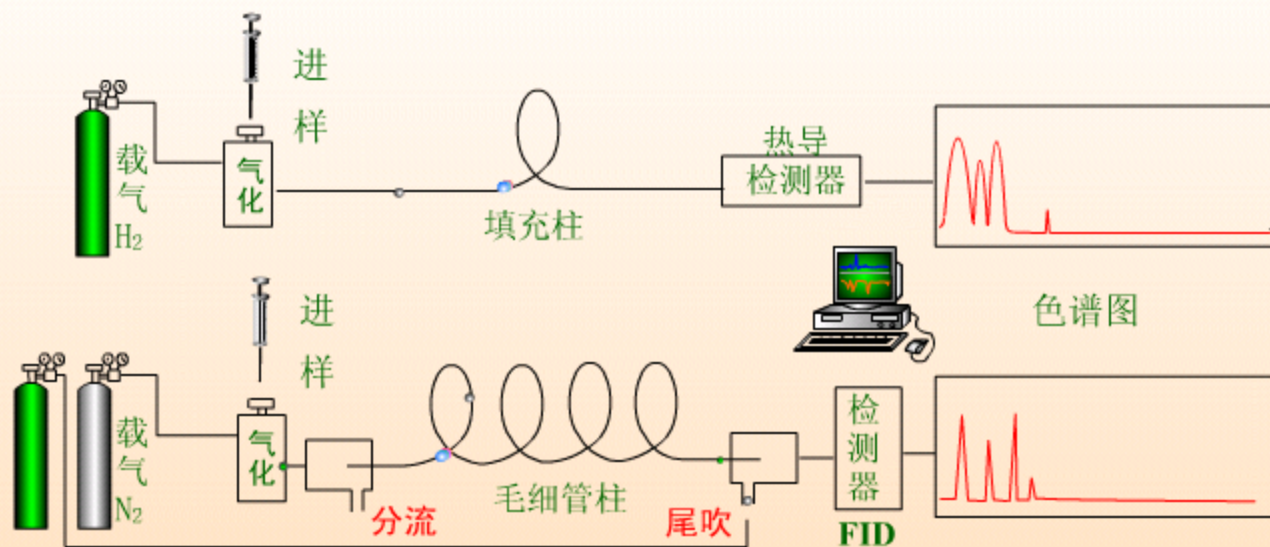
气相色谱：沸点低于 400°C 的各种有机或无机试样的分析。

液相色谱：高沸点、热不稳定、生物试样的分离分析。

气相色谱分析流程

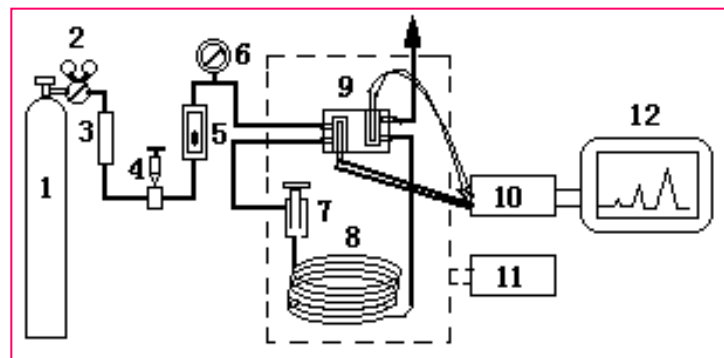


填充柱与毛细管色谱 结构流程对比



1. 气路系统

包括气源（1）、净化干燥管（3）和载气流速控制；



常用的载气有：氢气、氮气、氦气；

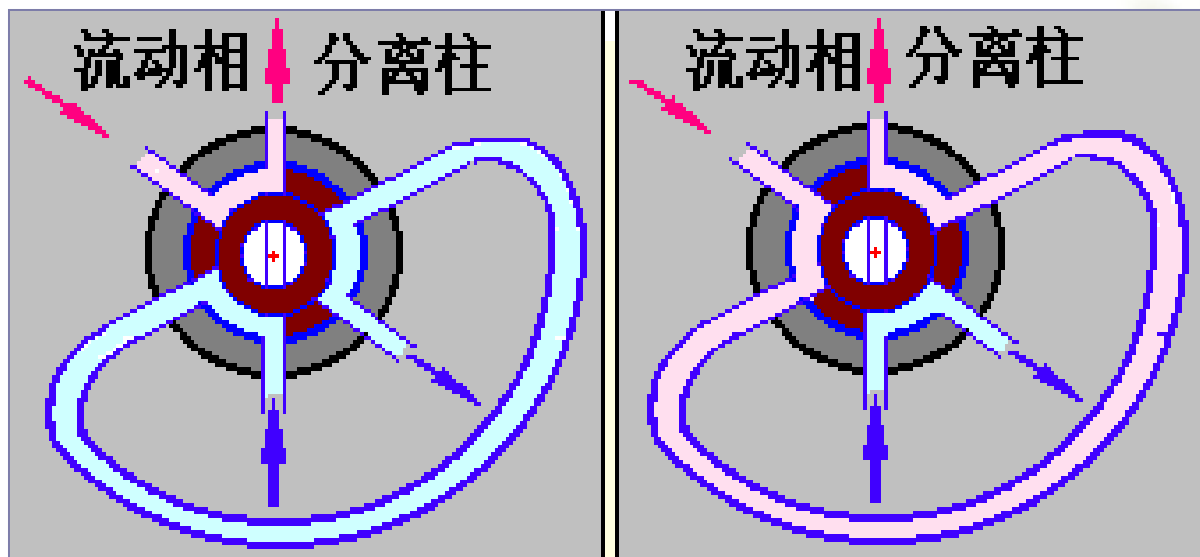
净化干燥管：去除载气中的水、有机物等杂质（依次通过分子筛、活性炭等）；

载气流速控制：压力表（6）、流量计（5）、针形稳压阀（4），控制载气流速恒定。

2. 进样系统

进样装置：进样器+气化室；

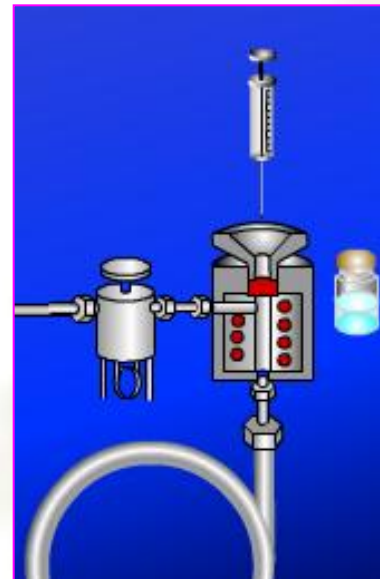
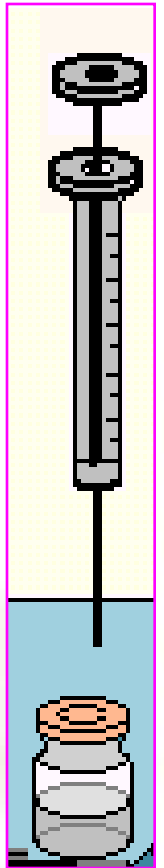
气体进样器（六通阀）：推拉式和旋转式两种。试样首先充满定量管，切入后，载气携带定量管中的试样气体进入分离柱；



液体进样器：

不同规格的专用注射器，填充柱色谱常用 $10\mu\text{L}$ ；毛细管色谱常用 $1\mu\text{L}$ ；新型仪器带有全自动液体进样器，清洗、润冲、取样、进样、换样等过程自动完成，一次可放置数十个试样。

气化室：将液体试样瞬间气化的装置。无催化作用。



3. 分离系统

色谱柱：色谱仪的核心部件。

柱类型：

(1) 毛细管柱

(2) 填充柱

柱填料：粒度为60-80或80-100目的色谱固定相。

气-固色谱：固体吸附剂

气-液色谱：担体+固定液

4. 温控系统

温控系统是用来设定、控制、测量色谱柱炉、气化室、检测室三处的温度。

温度是气相色谱分析的重用操作变量之一，直接影响色谱柱的选择性、分离效率和检测器的灵敏度及稳定性。

气化室的温度应使试样瞬时气化而又不分解，一般气化室的温度比最高柱温高 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

除氢火焰离子化检测器外，所有检测器对温度的变化都很敏感。

程序升温：适用于沸点范围很宽的混合物。是指在一个分析周期内，炉温连续地随时间由低温向高温线性或非线性变化，以使沸点不同的组分各在其最佳柱温下流出。

5. 检测系统

通常由检测元件、放大器、显示记录三部分组成；

被色谱柱分离后的组分依次进入检测器，按其浓度或质量随时间的变化，转化成相应电信号，经放大后记录和显示，给出色谱图；

常用的检测器：热导检测器、氢火焰离子化检测器；

11.4 气相色谱固定相

❖ 色谱的分离过程

☞ 气固色谱的分离机理：

吸附与脱附的不断重复过程；

☞ 气液色谱的分离机理：

气液两相间的反复多次分配过程。

气固色谱固定相

1. 种类

(1) 活性炭

有较大的比表面积，吸附性较强。

(2) 活性氧化铝

有较大的极性。适用于常温下 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 等气体的相互分离。 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。

(3) 硅胶

与活性氧化铝大致相同的分离性能，除能分析上述物质外，还能分析 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 等，且能够分离臭氧。

(4)分子筛

碱及碱土金属的**硅铝酸盐**（沸石），常用**5A**和**13X**（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。

(5)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**）。

型号：**GDX-01**、**-02**、**-03**等。适用于水、气体及低级醇的分析。

2. 气固色谱固定相的特点

- (1) 性能与制备和活化条件有很大关系；
- (2) 同一种固定相，不同厂家或不同活化条件，分离效果差异较大；
- (3) 种类有限，能分离的对象不多；
- (4) 使用方便。

气液色谱固定相

填充柱的气液色谱固定相（固定液 + 载体）：小颗粒表面涂渍上一薄层固定液。

固定液特点：

- 固定液在常温下不一定为液体，但在使用温度下呈液体状态。
- 固定液种类繁多，选择余地大，应用范围不断扩大。

载体：化学惰性的多孔性固体颗粒，具有较大的比表面积。

1. 固定液

固定液：高沸点难挥发的有机化合物，种类繁多。

(1) 对固定液的要求

- * 应对被分离试样中的各组分具有不同的溶解能力
- * 热稳定性好
- * 化学稳定性好
- * 粘度和凝固点低，以便在载体表面均匀分布。

(2) 选择的基本原则

“相似相溶”，选择与试样性质相近的固定相。

① 分离非极性组分时，通常选用非极性固定相。各组分按沸点顺序出峰，低沸点组分先出峰。

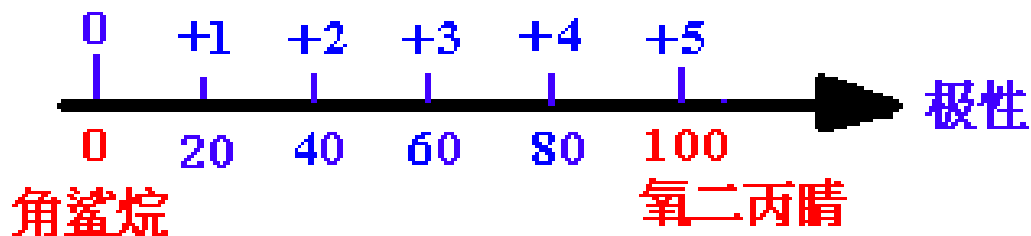
② 分离极性组分时，一般选用极性固定液。各组分按极性大小顺序流出色谱柱，极性小的先出峰。

③分离非极性和极性的（或易被极化的）混合物，一般选用极性固定液。此时，非极性组分先出峰，极性的（或易被极化的）组分后出峰。

(3) 固定液分类方法

*按化学结构分类。脂肪烃、芳烃、酯、聚酯、胺、醇、腈、聚硅氧烷等。

*按极性分类。规定：角鲨烷（异三十烷）的相对极性为零， β ， β' —氧二丙腈的相对极性为100。



2. 载体

(1) 作为载体使用的物质应满足的条件

- 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。一般常用**60~80目**、**80~100目**。

红色载体:

孔径较小，表孔密集，比表面积较大，机械强度高。适用于涂渍高含量固定液，分离非极性或弱极性组分的试样。缺点是表面存有活性吸附中心点。

白色载体:

煅烧前原料中加入了少量助溶剂（碳酸钠）。颗粒疏松，孔径较大。比表面积较小，机械强度较差。但吸附性显著减小，适用于涂渍低含量固定液，分离极性组分的试样。

气液色谱担体

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	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	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

3. 固定液配比（涂渍量）的选择

配比：固定液在担体上的涂渍量，一般指的是固定液与担体的百分比，配比通常在5%~25%之间。

配比越低，担体上形成的液膜越薄，传质阻力越小，柱效越高，分析速度也越快。

配比较低时，固定相的负载量低，允许的进样量较小。分析工作中通常倾向于使用较低的配比。

11.5 气相色谱检测器

11.5.1 检测器特性

1. 检测器类型

浓度型检测器：

测量的是载气中通过检测器组分浓度瞬间的变化，检测信号值与组分的浓度成正比。热导检测器；电子俘获检测器；

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，即检测信号值与单位时间内进入检测器组分的质量成正比。FID；

广普型检测器：

对所有物质有响应，热导检测器；

专属型检测器：

对特定物质有高灵敏响应，电子俘获检测器；

2. 检测器性能指标

响应值（或灵敏度） S ：

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：

$$E = S m$$

$$S = E / m$$

单位： $mV / (mg / cm^3)$ ；（浓度型检测器）

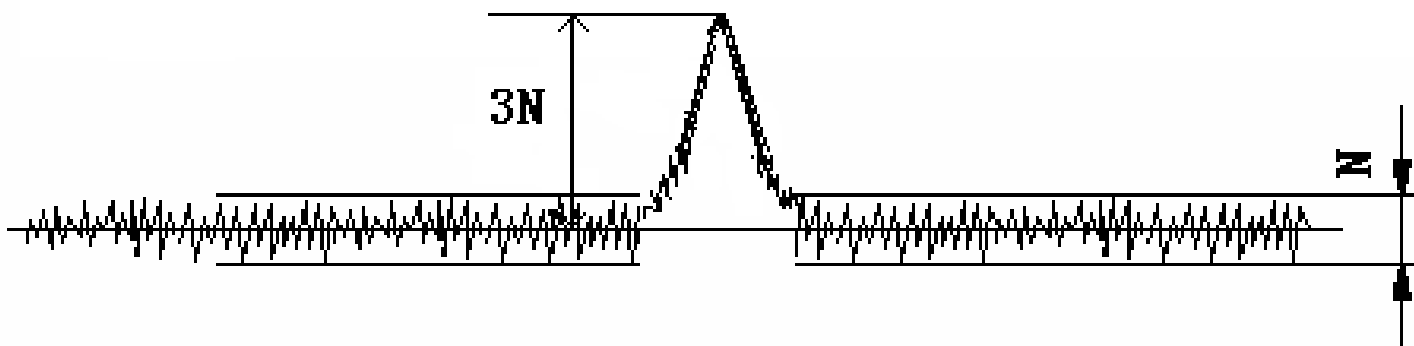
$mV / (mg / s)$ ；（质量型检测器）

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。 S 值越大，检测器（也即色谱仪）的灵敏度也就越高。检测信号通常显示为色谱峰，则响应值也可以由色谱峰面积（ A ）除以试样质量求得：

$$S = A / m$$

3. 最低检测限（最小检测量）

噪声水平决定着能被检测到的浓度（或质量）。



从图中可以看出：如果要把信号从本底噪声中识别出来，则组分的响应值就一定要高于 N 。

检测器响应值为3倍噪声水平时的试样浓度（或质量），被定义为最低检测限（或该物质的最小检测量）。

11.5.2 热导检测器

thermal conductivity detector, TCD

TCD是一种结构简单、性能稳定、线性范围宽，对无机和有机物质都有响应、灵敏度适宜的检测器。

1. 热导检测器的结构

池体（一般用不锈钢制成）

热敏元件：电阻率高、电阻温度系数大、且价廉易加工的钨丝制成。

参考臂：仅允许纯载气通过，通常连接在进样装置之前。

测量臂：需要携带被分离组分的载气流过，则连接在紧靠近分离柱出口处。

2. 检测原理

平衡电桥

不同的气体有不同的热导系数。

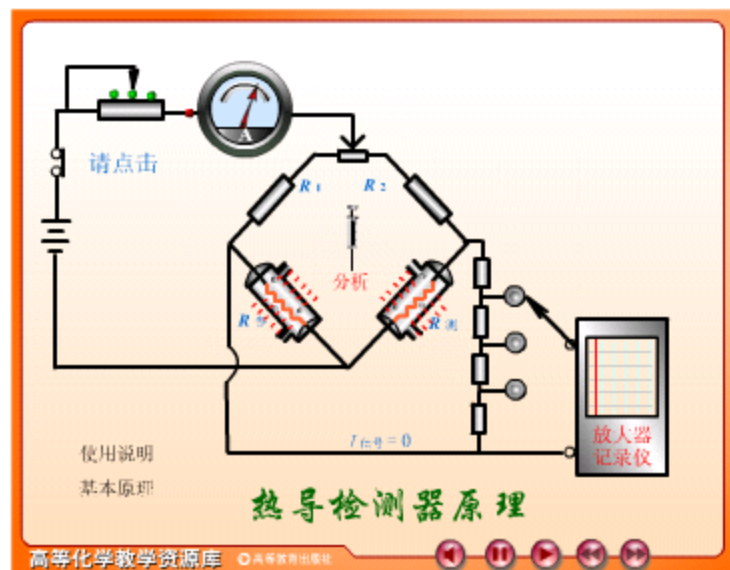
钨丝通电，加热与散热达到平衡后，两臂电阻值：

$$R_{参}=R_{测} ; R_1=R_2$$

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

无电压信号输出；

记录仪走直线（基线）。

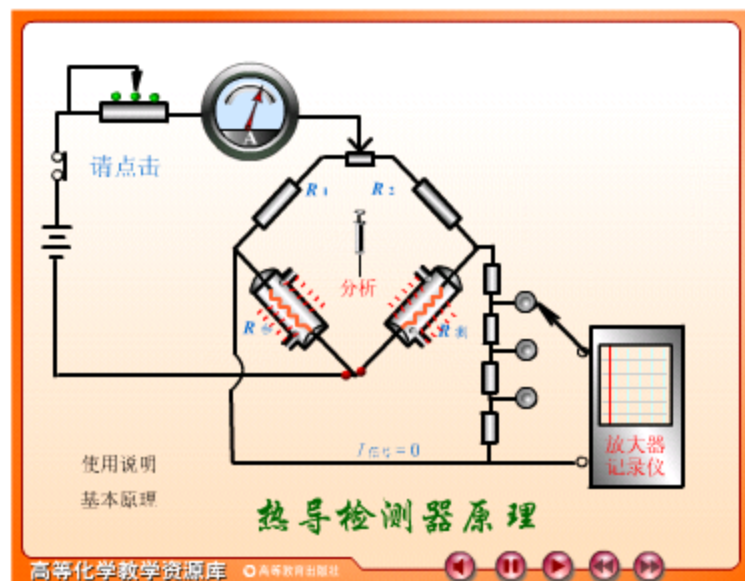


进样后:

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， $R_{参} \neq R_{测}$

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

这时电桥失去平衡，两端存在着电位差，有电压信号输出。信号与组分浓度相关。记录仪记录下组分浓度随时间变化的峰状图形。



3. 影响热导检测器灵敏度的因素

①**桥路电流 I** ： I ↑，钨丝的温度↑，钨丝与池体之间的温差↑，有利于热传导，检测器灵敏度提高。检测器的响应值 $S \propto I^3$ ，但稳定性下降，基线不稳。桥路电流太高时，还可能造成钨丝烧坏。

②**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。

③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。氦气也具有较大的热导系数，但价格较高。

表 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	$\lambda \times 10^5$ (100°C)	气体	$\lambda \times 10^5$ (100°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
氙	21.8	丙酮	17.6

11.5.3 氢火焰离子化检测器

1. 特点

简称氢焰检测器

(**FID: hydrogen flame ionization detector**)

- (1) 典型的质量型检测器;
- (2) 对含碳有机化合物具有很高的灵敏度;
- (3) 无机气体、水、四氯化碳等含氢少或不含氢的物质灵敏度低或不响应;
- (4) 氢焰检测器具有结构简单、稳定性好、灵敏度高、响应迅速等特点;
- (5) 比热导检测器的灵敏度高出近3个数量级, 检测下限可达 10^{-12}g g^{-1} 。

2. 氢焰检测器的结构

(1) 在发射极和收集极之间加有一定的直流电压（100—300V）构成一个外加电场。

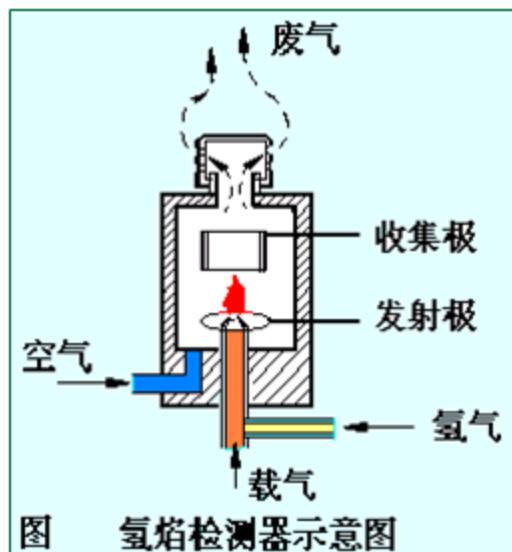
(2) 氢焰检测器需要用到三种气体：

N_2 ：载气携带试样组分；

H_2 ：为燃气；

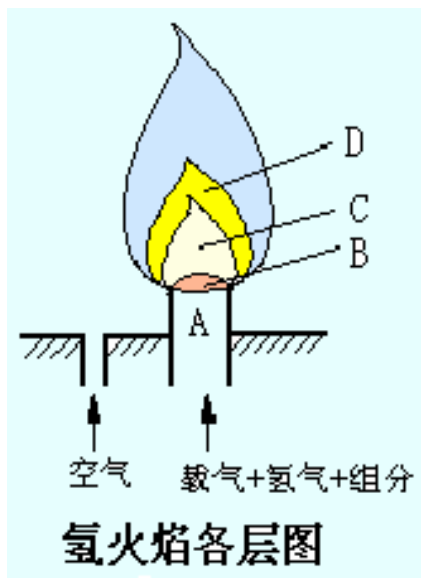
空气：助燃气。

使用时需要调整三者的比例关系，检测器灵敏度达到最佳。



3. 氢焰检测器的原理

有机化合物在氢火焰中裂解产生正离子和电子，在电场的作用下定向运动形成微电流信号。



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

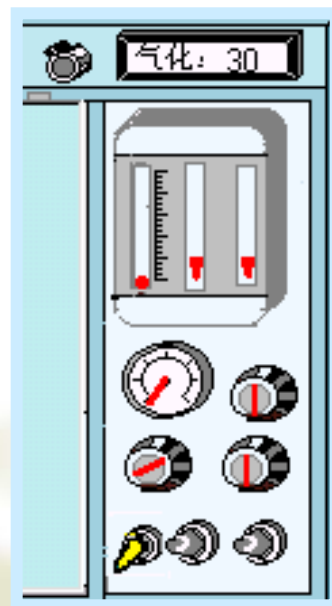
N_2 流速的选择主要考虑分离效能，

$N_2 : H_2 = 1 : 1 \sim 1 : 1.5$

氢气 : 空气 = 1 : 10。

②极化电压

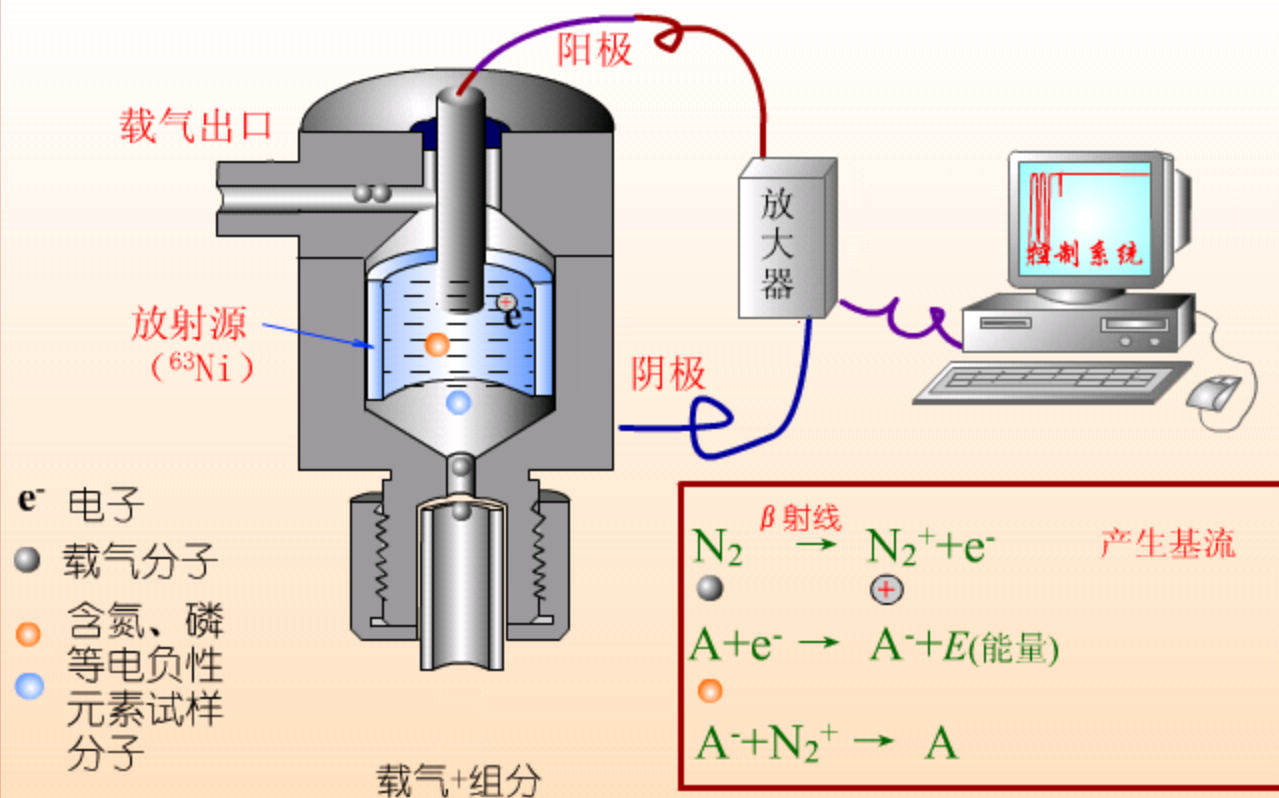
正常极化电压选择在100~300V范围内。



11.5.4 电子捕获检测器 electron capture detector, ECD

- 高选择性检测器，
- 仅对含有卤素、磷、硫、氧等元素的化合物有很高的灵敏度，检测下限 10^{-14} g /mL；
- 对大多数烃类没有响应。
- 较多应用于农副产品、食品及环境中农药残留量的测定。

电子俘获检测器



工作原理：在检测器池体内，装有一圆筒状的 ^{63}Ni 为负极，不锈钢棒为正极。在两极间施加直流或脉冲电压。当载气进入检测池后，放射线源的 β 射线将其电离为游离基和低能电子，这些电子在电场作用下，向正极运动，形成恒定的电流，即基流。当电负性的物质进入检测器后，就能捕捉这些低能电子，从而使基流下降，产生负信号。

11.5.5 热离子检测器(thermionic detector, TID)

氮、磷检测器；对氮、磷有高灵敏度；

在FID检测器的喷嘴与收集极之间加一个含硅酸铷的玻璃球，含氮、磷化合物在受热分解时，受硅酸铷作用产生大量电子，信号强；

11.5.6 火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)

化合物中硫、磷在富氢火焰中被还原，激发后，辐射出394、526 nm左右的光谱，可被检测；

该检测器是对含硫、磷化合物的高选择性检测器；

11.6 气相色谱分离操作条件的选择

11.6.1 载气种类和流速的选择

1. 载气种类的选择

- ♠ 载气种类的选择应考虑三个方面：载气对柱效的影响、检测器要求及载气性质。
- ♠ 载气摩尔质量大，可抑制试样的纵向扩散，提高柱效。载气流速较大时，传质阻力项起主要作用，采用较小摩尔质量的载气（如 H_2 ，He），可减小传质阻力，提高柱效。
- ♠ 热导检测器需要使用热导系数较大的氢气有利于提高检测灵敏度。在氢焰检测器中，氮气仍是首选目标。
- ♠ 在载气选择时，还应综合考虑载气的安全性、经济性及来源是否广泛等因素。

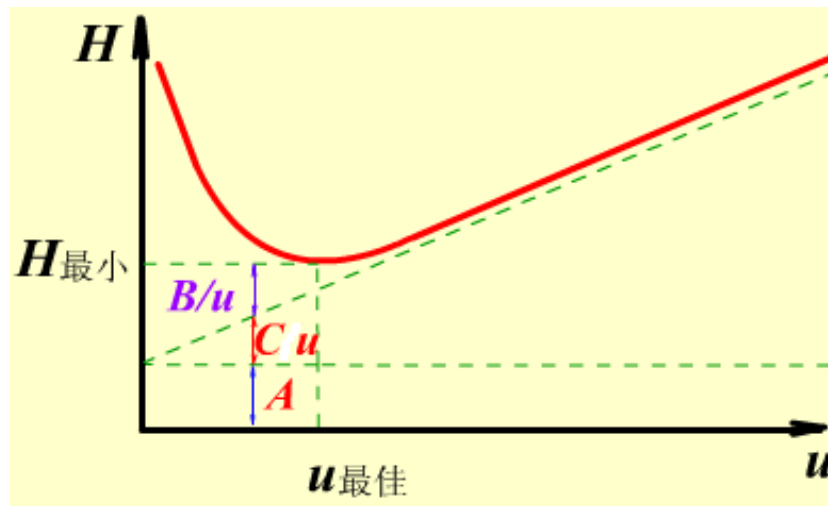
2. 载气流速的选择——最佳流速

载气流速高时：

传质阻力项是影响柱效的主要因素，流速 \uparrow ，柱效 \downarrow 。

载气流速低时：

分子扩散项成为影响柱效的主要因素，流速 \uparrow ，柱效 \uparrow 。



由图可见存在最佳流速 (u_{opt})。实际流速通常稍大于最佳流速，以缩短分析时间。

$H - u$ 曲线与最佳流速:

由于流速对这两项完全相反的作用，流速对柱效的总影响使得存在着一个最佳流速值，即速率方程式中塔板高度对流速的一阶导数有一极小值。

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + c\bar{u}$$

$$\frac{dH}{d\bar{u}} = -\frac{B}{\bar{u}^2} + C = 0$$

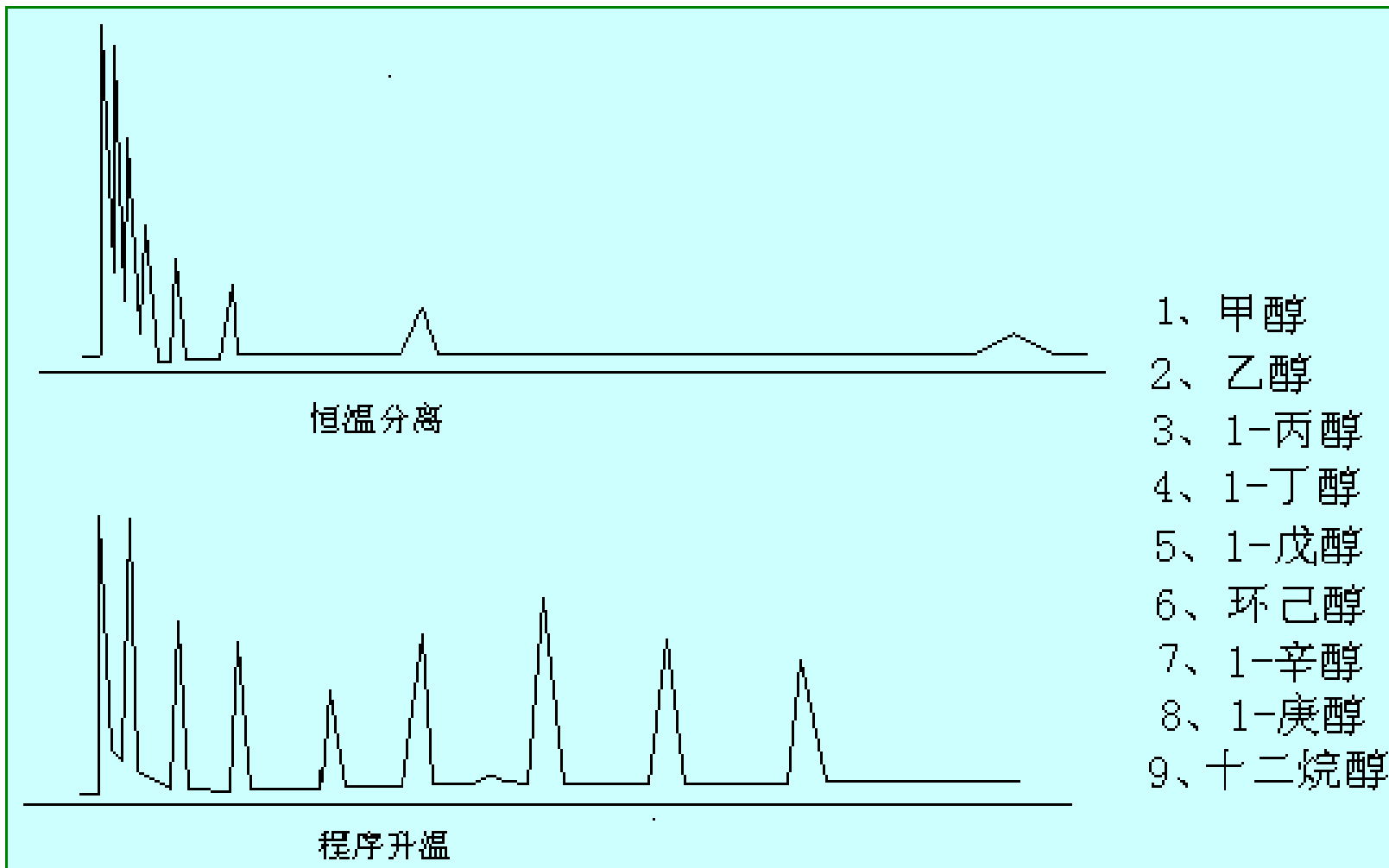
$$\text{则 } \bar{u} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$H = A + 2\sqrt{BC}$$

11.6.2 柱温的选择

- ❖ 首先应使柱温控制在固定液的最高使用温度（超过该温度固定液易流失）和最低使用温度（低于此温度固定液以固体形式存在）范围之内。
- ❖ 柱温升高，分离度下降，色谱峰变窄变高。柱温 \uparrow ，被测组分的挥发度 \uparrow ，即被测组分在气相中的浓度 \uparrow ， $K\downarrow$ ， $t_R\downarrow$ ，低沸点组份峰易产生重叠。
- ❖ 柱温 \downarrow ，分离度 \uparrow ，分析时间 \uparrow 。对于难分离物质对，降低柱温虽然可在一定程度内使分离得到改善，但是不可能使之完全分离，这是由于两组分的相对保留值增大的同时，两组分的峰宽也在增加，当后者的增加速度大于前者时，两峰的文叠更为严重。
- ❖ 组分复杂，沸程宽的试样，采用程序升温。

程序升温



根据试样的沸点选择柱温

试样沸点范围	柱温
气体、低沸点试样	室温~100° C
100 ~200° C	150° C
200 ~300° C	150 ~180° C
300 ~450° C	200 ~250° C

11.6.3 柱长和内径的选择

增加柱长对提高分离度有利（分离度 R^2 正比于柱长 L ），但组分的保留时间 $t_R \uparrow$ ，且柱阻力 \uparrow ，不便操作。

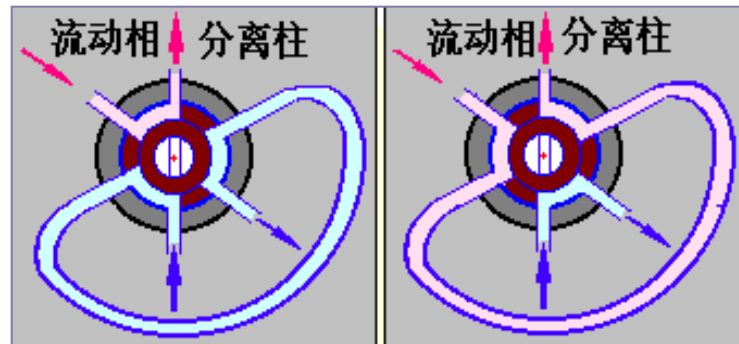
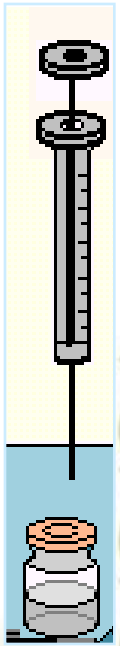
柱长的选用原则是在能满足分离目的的前提下，尽可能选用较短的柱，有利于缩短分析时间。

项目	普通填充柱	微填充柱	SCOT柱	PLOT柱	WCOT柱
柱长m	2~12	1~15	10~30	10~30	10~100
内径mm	2~4	0.3~1	0.5	0.5	0.05~0.7

11.6.4 进样时间和进样量

液体试样采用色谱微量进样器进样，规格有 $1\mu\text{L}$ ， $5\mu\text{L}$ ， $10\mu\text{L}$ 等。

- ♥ 进样量应控制在柱容量允许范围及检测器线性检测范围之内。进样要求动作快、时间短。
- ♥ 气体试样应采用气体进样阀进样。

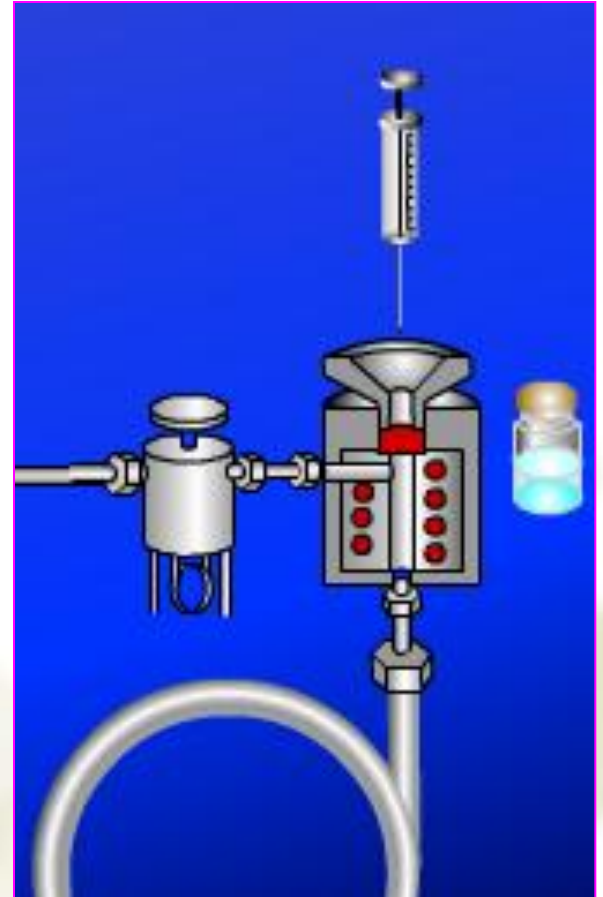
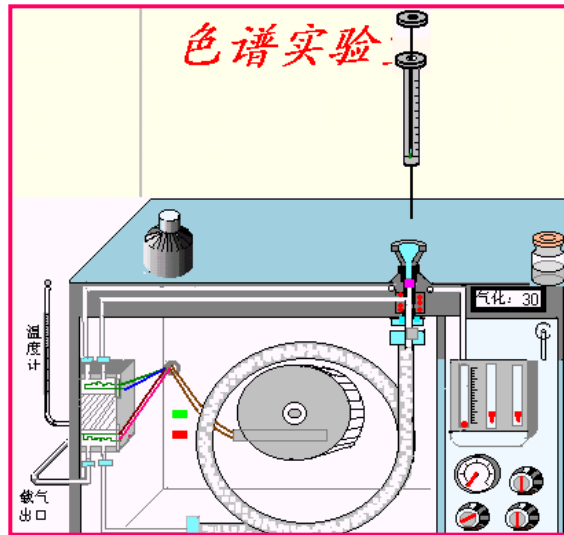


11.6.5 气化温度的选择

色谱仪进样口下端有一气化器，液体试样进样后，在此瞬间气化；

气化温度一般较柱温高 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

防止气化温度太高造成试样分解。



11.7 毛细管柱气相色谱法简介

长：20~100m

柱内径：0.2~0.5mm

固定液涂层薄

理论塔板数可达为 $10^4 \sim 10^6$

