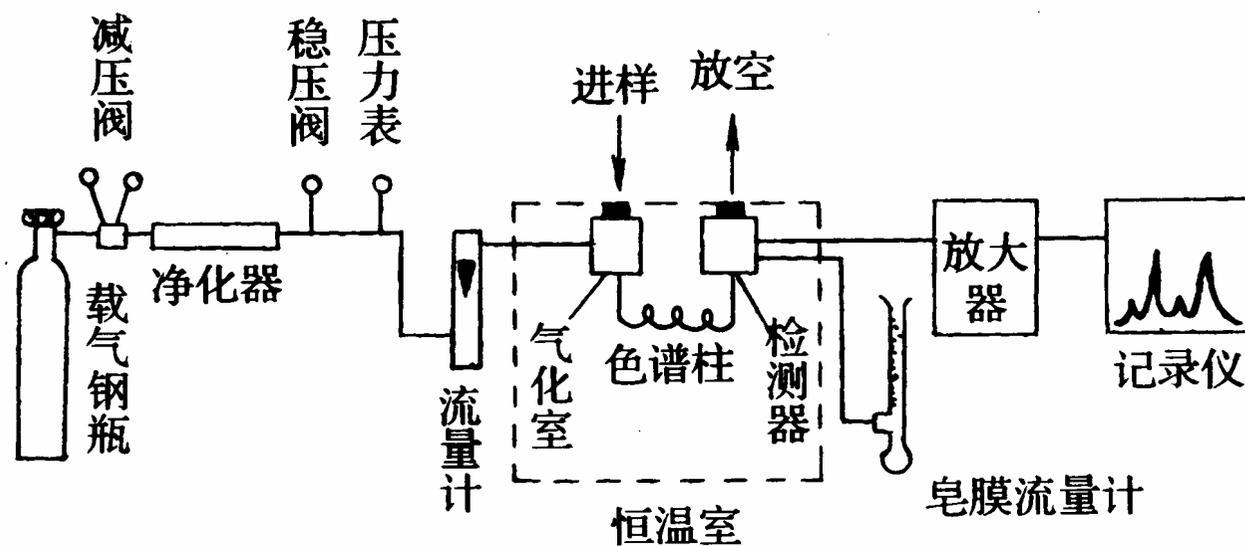


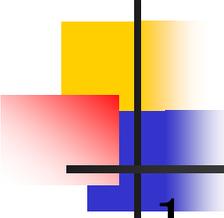


# 11.1 气相色谱仪

气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测和记录系统

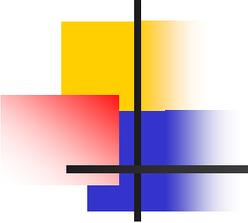


气相色谱仪示意图



## 一、气路系统

1. 载气：H<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>，He，Ar等，载气的选择主要由检测器性质及分离要求决定。
2. 气路结构：
  - 单柱单气路：恒温
  - 双柱双气路：程序升温（补偿由于固定液的流失和载气流量不稳等因素引起的检测器噪声和基线漂移）
3. 净化器：提高载气纯度
4. 稳压恒流装置。



## 二、进样系统

---

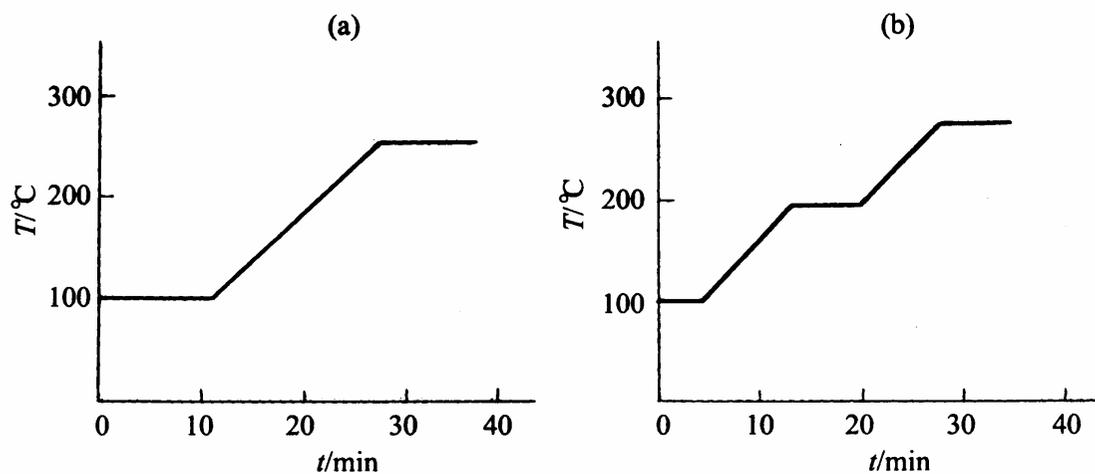
1. 进样器：
  - 微量注射器、六通阀
2. 气化室：瞬间气化，死体积尽可能小

## 三、分离系统

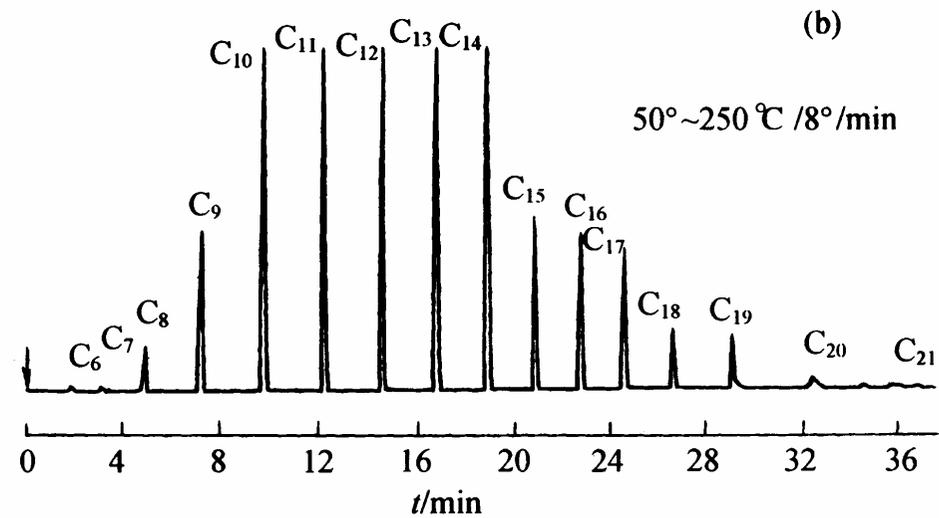
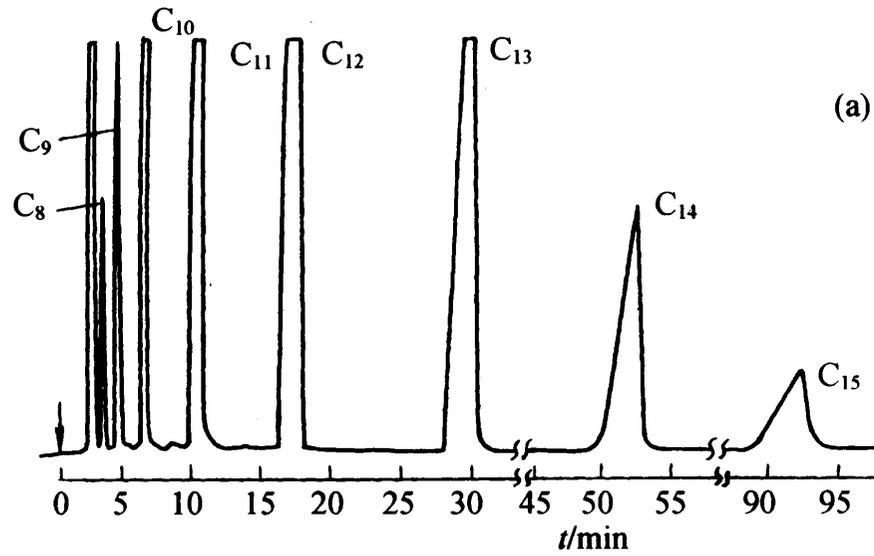
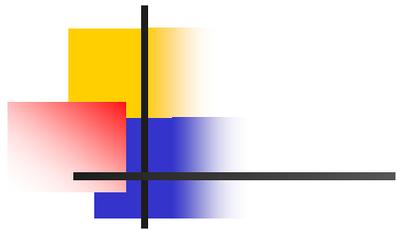
- 色谱柱有填充柱和开管柱(亦称毛细管柱)两大类
- 分离效果

## 四、温控系统

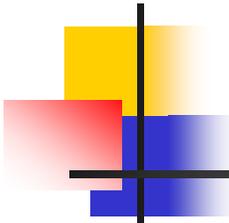
- 色谱柱、气化室、检测室三处温度控制
- 气化室温度应使试样瞬间气化但又不分解；
- 检测器除氢火焰外都对温度敏感；
- 柱温的变化影响柱的选择性和柱效，因此柱室的温度控制要求精确，温控反复根据需要可以恒温，也可以程序升温。



程序升温方式



恒温色谱 (a) 与程序升温色谱 (b) 分离直链烷烃的比较



## 五、检测器

- 把柱后流出的组分信号转变为可测量的信号  
(一般是电信号)

### 1. 分类

- 浓度型：热导池检测器、电子捕获检测器
- 质量型：氢火焰检测器

### 2. 性能

- 灵敏度 被测组分改变  $\Delta m$  时所响应的信号
- 检测限

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta m}$$

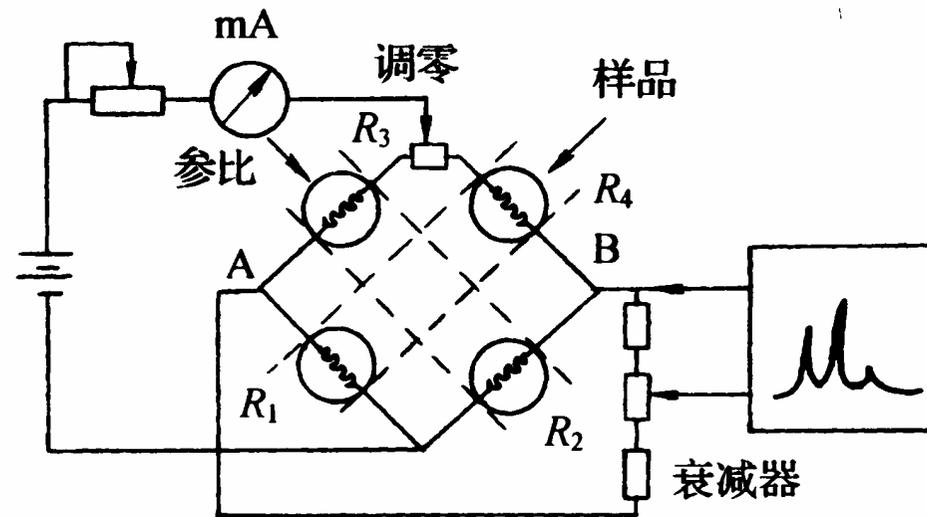
$$\text{浓度型: } S = \frac{A \cdot C_1 \cdot F_0}{C_2 \cdot m} \quad (mv \cdot mL \cdot mg^{-1})$$

$$\text{质量型: } S = \frac{60 \cdot A \cdot C_1}{C_2 \cdot m} \quad (mv \cdot s \cdot g^{-1})$$

$$D = \frac{3R_N}{S}$$

### 3. 类型

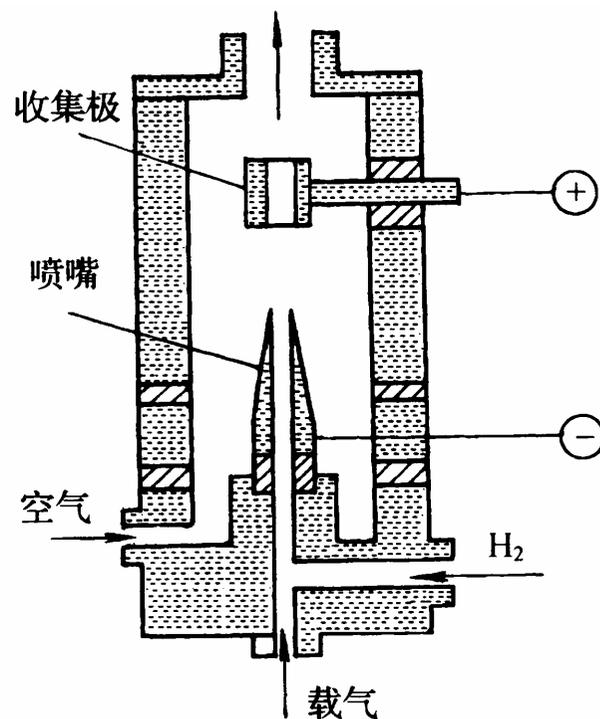
- (1) 热导池检测器 (TCD)
- 通用型检测器：无机、有机都响应



热导池惠斯通电桥测量线路

## (2) 氢火焰离子化检测器 (FID)

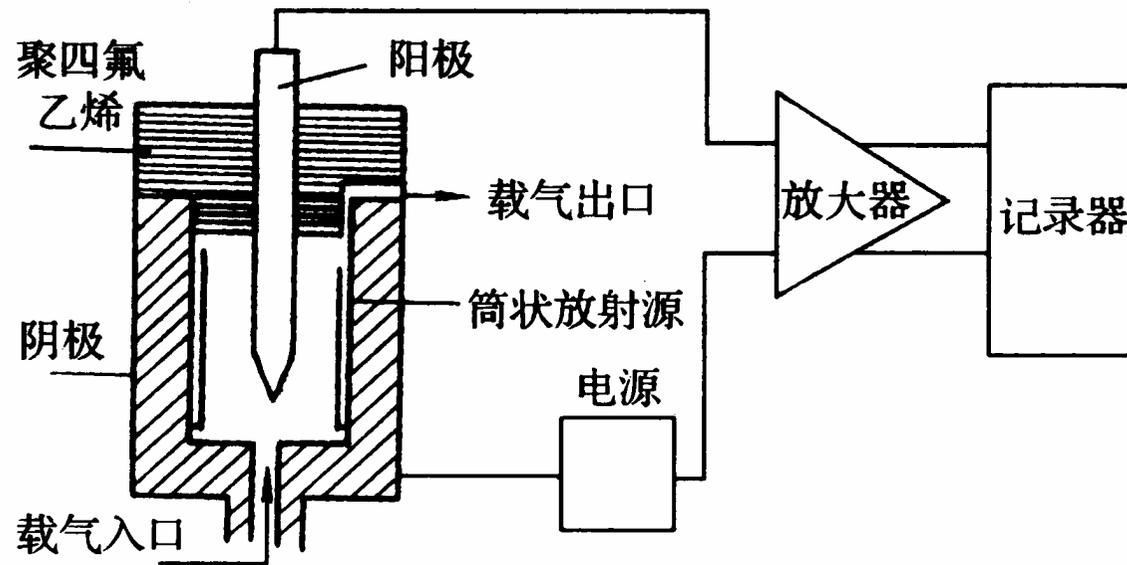
仅对含碳有机化合物有响应



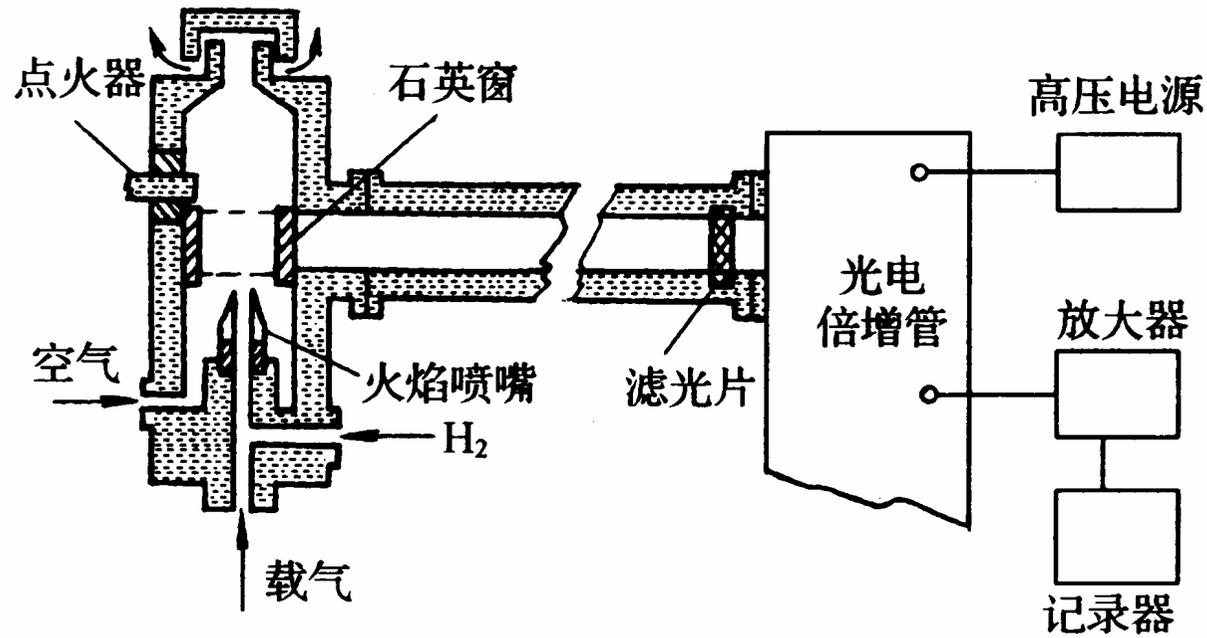
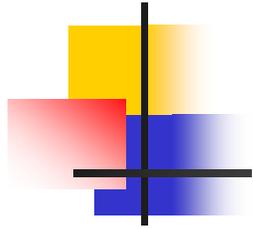
火焰离子化检测器

### (3) 电子捕获检测器 (ECD)

- 只对具有电负性的物质有响应

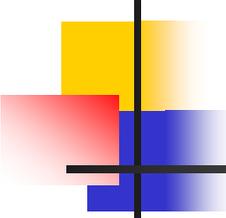


电子捕获检测器



火焰光度检测器

- (4) 热离子化检测器：对含N，P有机物有响应
- (5) 火焰光度检测器：对含S，P有机物有响应



## 11.2 气相色谱固定相及其选择

### 一、固定液（液体固定相）

1. 要求：热稳定性好、化学稳定性好、粘度和凝固点低、对组分有一定溶解度
2. 色谱柱的选择性

- 可证明 
$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0}$$
- 气液色谱中，混合物的分离取决于组分在气相的分压和活度系数
- 组分与固定液分子间的相互作用：作用力大，后流出；小的，先流出



### 3. 固定液的分类

#### (1) 极性

- $\beta, \beta'$  - 氧二丙腈 100; 角鲨烷 0
- 选取一对物质, 测定它们的相对保留值, 再取对数

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

- 被测固定液的相对极性  $P_x = 100 - \frac{100(q_1 - q_x)}{q_1 - q_2}$

1: 氧二丙腈

2: 角鲨烷

x: 被测固定液

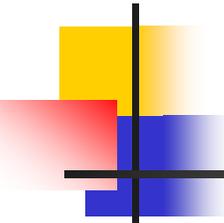
相对极性值均在0~100之间, 每20单位为一级, 分为五级。



## (2) 按化学结构分类

- 烃类、硅氧烷类、醇类和醚类、酯类和聚酯、腈和腈醚、有机皂土
- 麦氏常数

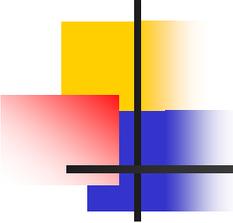
4. 固定液的选择：相似相溶



## 二、载体

---

- 多孔性（比表面积大）、化学惰性、较好的浸润性、热稳定性好、有一定的机械强度
- 硅藻土类：红色 高含量固定液 非极性  
白色 低含量固定液 极性
- 非硅藻土类：氟载体、玻璃珠

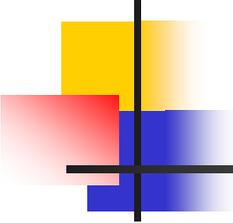


### 三、固体吸附剂

---

分析永久性气体和低碳数化合物

- 活性炭
- 分子筛
- 氧化铝
- 硅胶



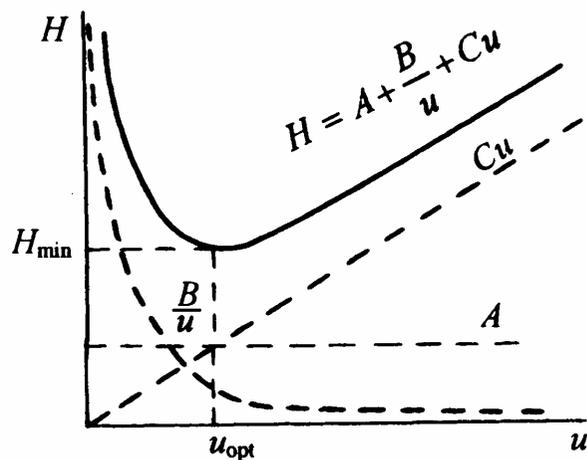
## 四、新型合成固定相

---

1. 高分子多孔微球
2. 键合固定相
  - 以硅胶为基体，利用硅胶表面的硅醇基（ $\text{Si-OH}$ ）与有机分子成键，可得各种性能的固定相

## 11.3 分离条件的选择

### 一、载气及其线速的选择

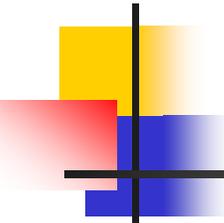


H-u 曲线

$$\frac{dH}{d\mu} = -\frac{\beta}{\mu^2} + C = 0$$

$$\mu_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

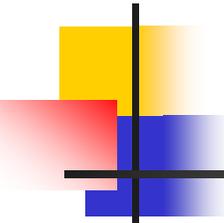
$$H_{min} = A + 2\sqrt{BC}$$



## 二、柱温的选择

---

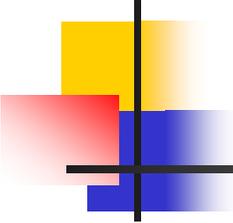
- 最高温度：固定液最高使用温度
- 最低温度：一般必须高于固定液的熔点
  
- 柱温降低，选择性增加
- 柱温升高，柱效增大
  
- 宽沸程混合物，选用程序升温法



### 三、柱长和柱径

---

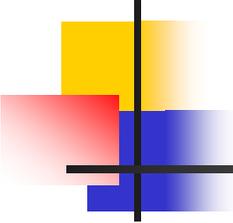
- 柱长增加， $R$ 增大，但分析时间延长，填充柱通常为2~6m
- 内径增大，增加分离的试样量，但纵向扩散路径增加，柱效降低，填充柱内径一般为3~6mm



## 四、载体的选择

---

- 载体粒度减小，柱效将明显提高，但是粒度过细，阻力增加，操作不便，一般载体直径为柱内径的 $1/20 \sim 1/25$ 之间



## 五、进样时间和进样量

---

- 进样速度必须很快
- 最大允许进样量应控制在使峰面积或峰高与进样量呈线性关系的范围内

## 11.4 开管柱气相色谱法简介

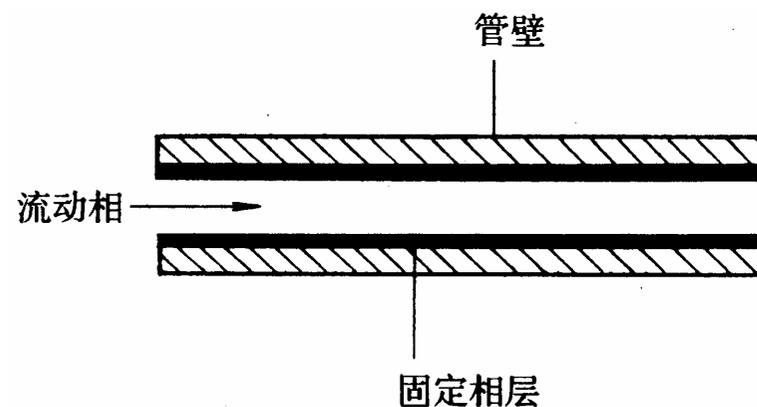
### 11.4.1 开管柱的优缺点

#### ■ 优点:

1. 总柱效高
2. 分析速度快
3. 柱容量小

#### ■ 缺点:

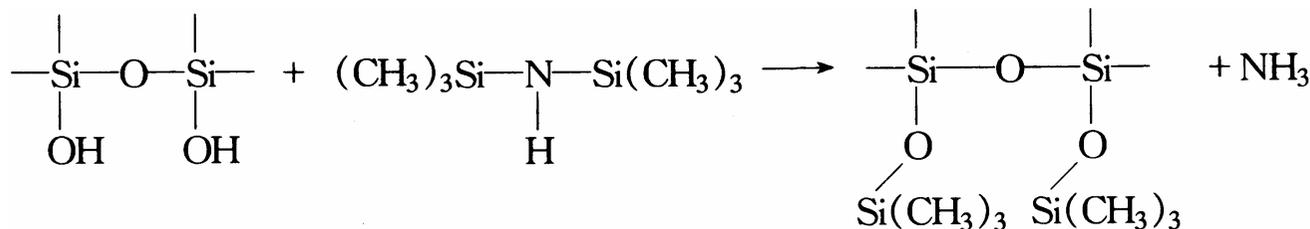
采用分流法进样，对痕量分析极为不利



开管柱剖面图

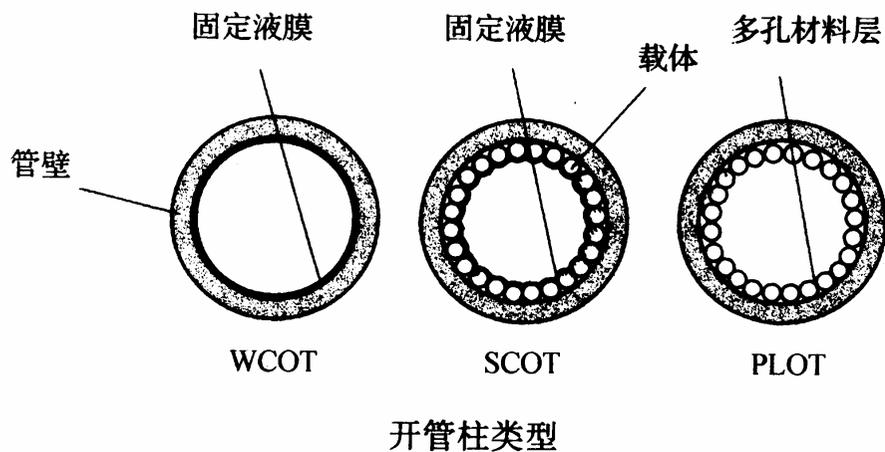
# 11.4.2 类型

## 1. 涂壁开管柱 (WCOT)

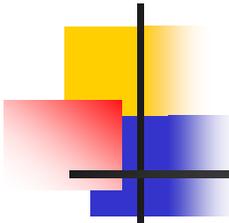


## 2. 多孔层开管柱 (PLOT、SCOT)

- (1) 键合型
- (2) 交联型

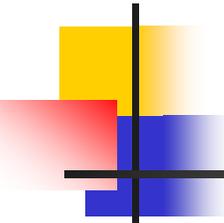






### 11.4.3 填充柱与开管柱的比较

	填充柱	WCOT	SCOT
柱长/m	1~5	10~100	10~100
内径/mm	2~4	0.1~0.7	0.5
柱效/n/m	500~1000	1000~4000	600~1200
允许进样量/ $\mu\text{g}$	0.01~1000	0.01~1	0.01~1
柱压	高	低	低



## 11.5 分析方法及应用

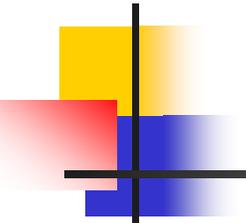
---

### 一、定性分析

- 保留值

保留时间、保留体积、保留指数、相对保留指数

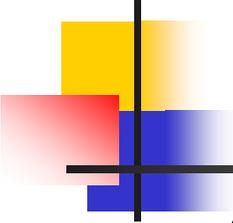
- 由于保留时间常受到流动相流速的影响，有时用保留体积而不是保留时间进行定性分析



---

## 1. 用已知物对照进行定性分析

- 单柱比较法
- 峰高增量法
- 双柱比较法



## 2. 用经验规律和文献值进行定性分析

- 碳数规律  $\lg t'_R = A_1 n + C_1$   $n (n \geq 3)$  为碳原子数
- 沸点规律  $\lg t'_R = A_2 T_b + C_2$
- 相对保留值  $\gamma = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1}$
- 保留指数  
(正构烷烃) 
$$I_x = 100 \times \left[ n + N \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+N)} - \lg t'_{R(n)}} \right]$$

- **例** 把含有**A**和**B**的样品以及相隔**2**个碳的两种正构烷烃的混合物注入色谱柱分析，**A**在两种正构烷烃之间流出，它们的保留时间分别为**10.62min**、**12.62min**和**14.82min**，测得甲烷的保留时间为**0.62min**，最先流出的正构烷烃的保留指数为**900**，而组分**B**的保留指数为**958.2**，求组分**A**的保留指数，试问**A**和**B**可能是同系物吗？

- **解** 
$$I_A = 100 \times \left[ n + N \frac{\lg t'_{R(A)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+N)} - \lg t'_{R(n)}} \right]$$

$$t'_{R(A)} = 12.62 - 0.62 = 12 \text{ min}$$

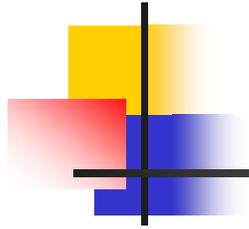
$$t'_{R(n)} = 10.62 - 0.62 = 10 \text{ min}$$

$$t'_{R(n+N)} = 14.82 - 0.62 = 14.20 \text{ min}$$

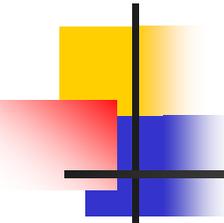
$$N = 2$$

$$I_A = 1003.9$$

$$I_A - I_B = 1003.9 - 958.2 = 45.7$$



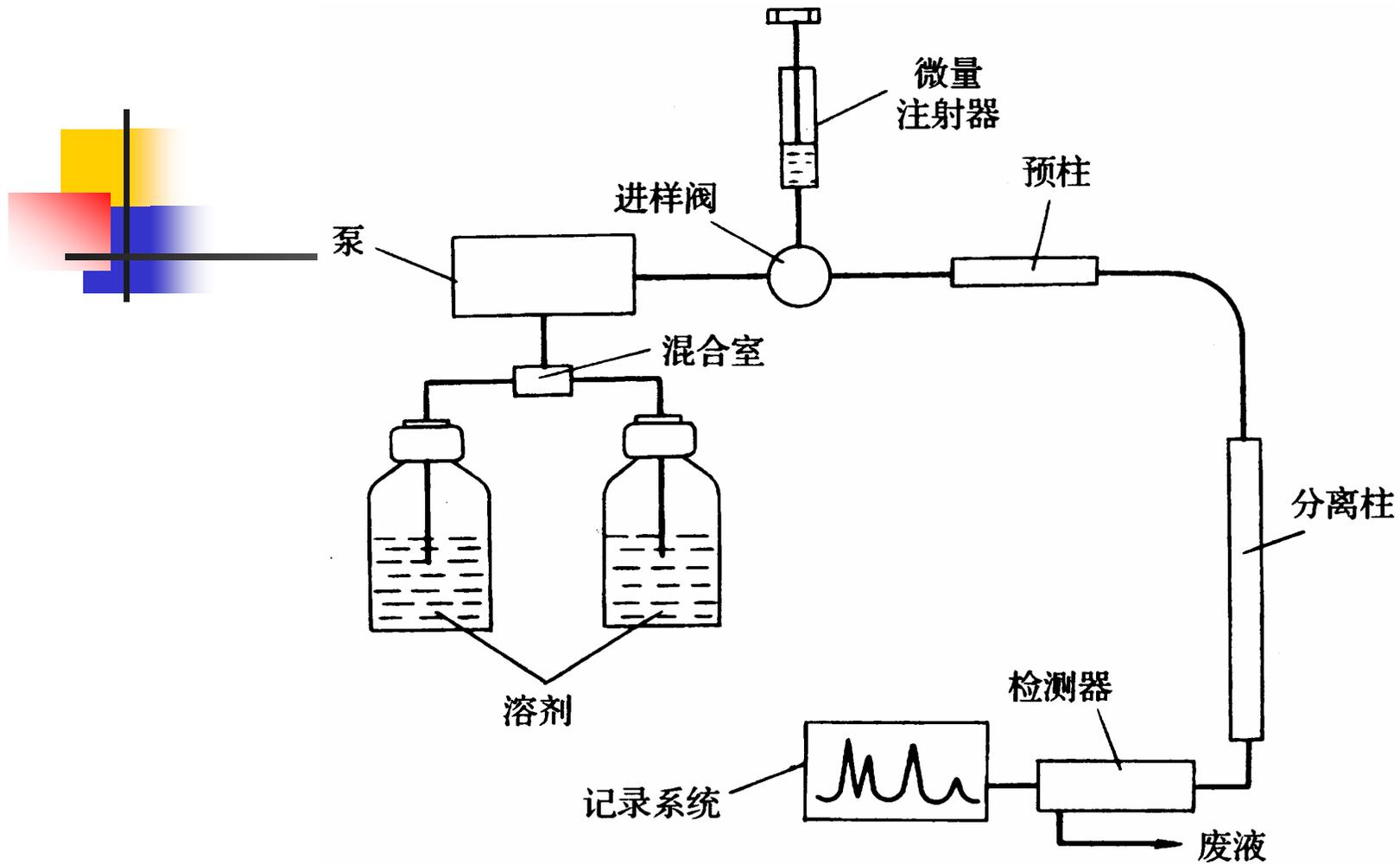
- 二、定量
- 三、应用



## 11.6 高效液相色谱简介

---

- 高效液相色谱法是一种以液体为流动相的现代柱色谱分离分析方法。
- 原则上只要能溶解在流动相中的物质都可以用高效液相色谱法分析，尤其适合那些不宜用气相色谱法分析的难挥发型物质、热不稳定物质、离子型物质和生物大分子等。在目前已知的有机化合物中，有80%的有机化合物能用高效液相色谱法。
- 四种基本类型：分配色谱、吸附色谱、离子交换色谱、尺寸排斥色谱



高效液相色谱仪示意图

主要由贮液器、脱气器、高压泵、进样器和检测器组成