

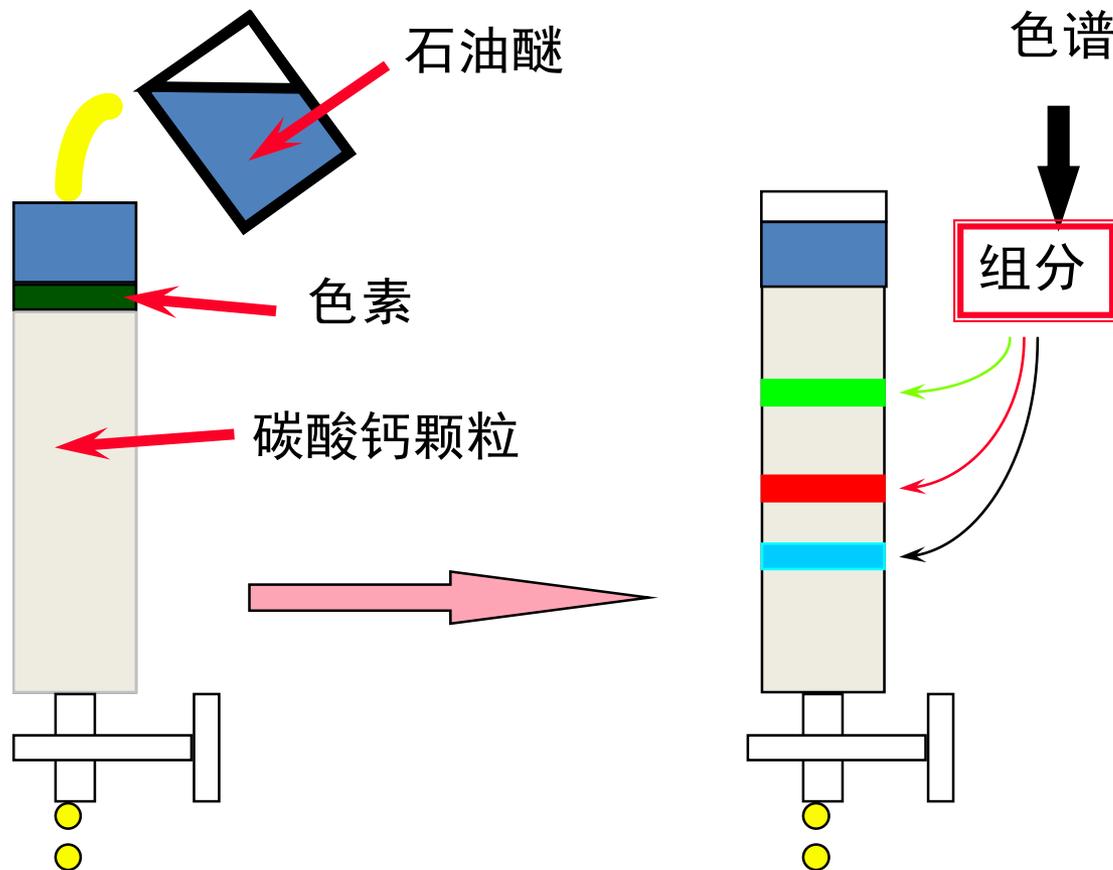
岛津气相色谱仪基础知识

岛津企业管理（中国）有限公司 分析中心

第一部分

色谱原理和基本构成

色谱起源



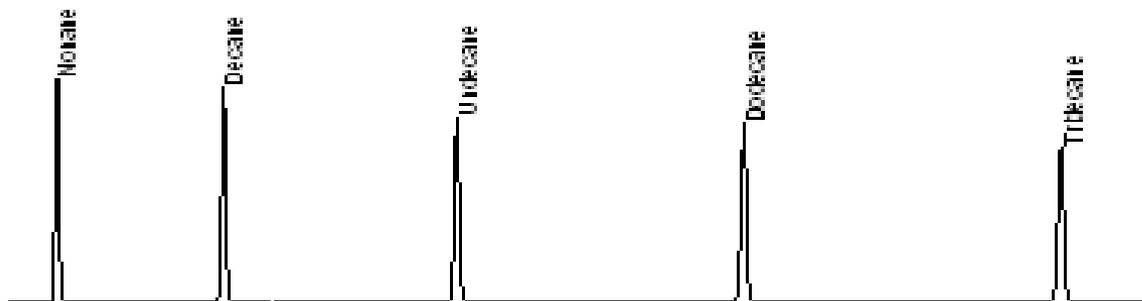
色谱定义

- ❖ 色谱法：利用组分在两相间分配系数不同而进行分离的技术
- ❖ 流动相：携带样品流过整个系统的流体
- ❖ 固定相：色谱柱固定相，静止不动的一相



➡ 色谱是一种**分离**技术

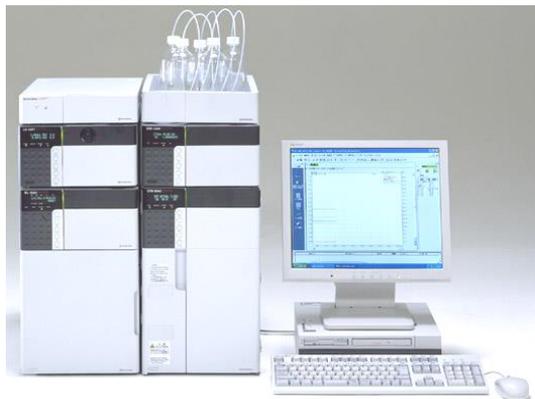
➡ 色谱主要是对混合物中的目标物进行**分离**和**定量**



GC vs HPLC

➡ 气相色谱：以**气体**作为流动相的色谱分离方法

- 👉 适用于沸点较低、热稳定性好的中小分子化合物的分析
- 👉 流动相只具有运载样品分子的作用



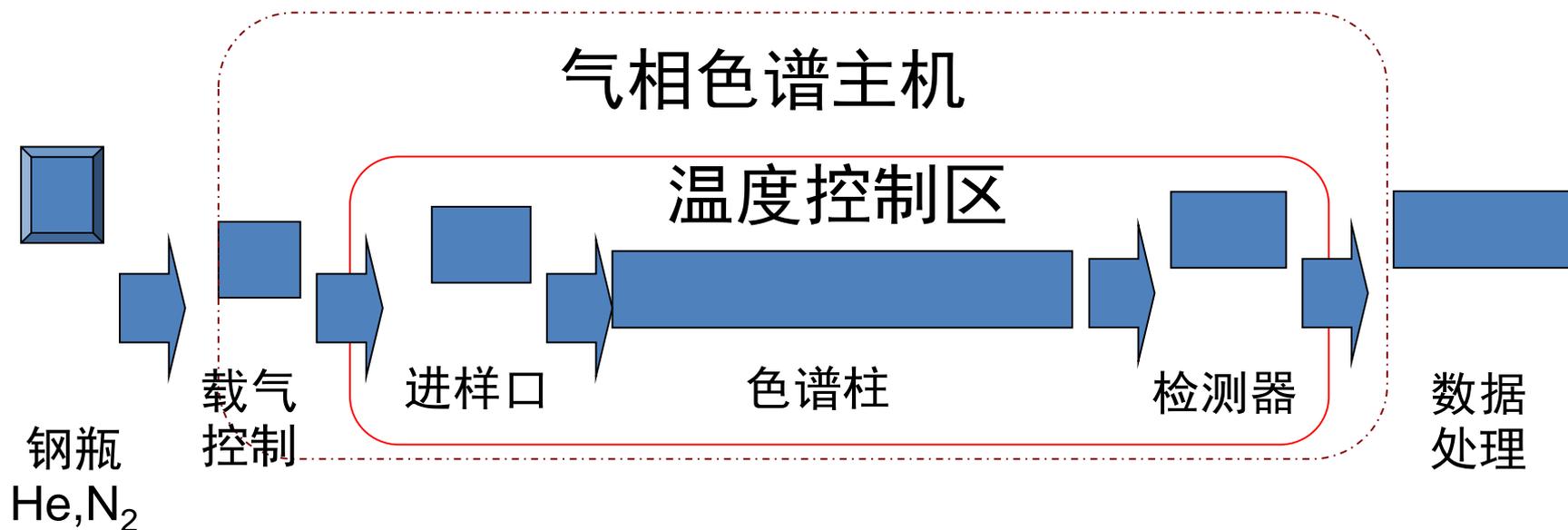
➡ 液相色谱：以**液体**作为流动相的色谱分离方法

- 👉 适用于高沸点、大分子、热稳定性差的化合物的分析
- 👉 流动相具有运载样品分子和选择性分离的双重作用

色谱法特点

- ❖ 分离效率高
- ❖ 分析速度快
- ❖ 检测灵敏度高
- ❖ 样品用量少
- ❖ 选择性好
- ❖ 多组分同时分析
- ❖ 易于自动化

气相色谱构成示意图



载气控制：手动、数字

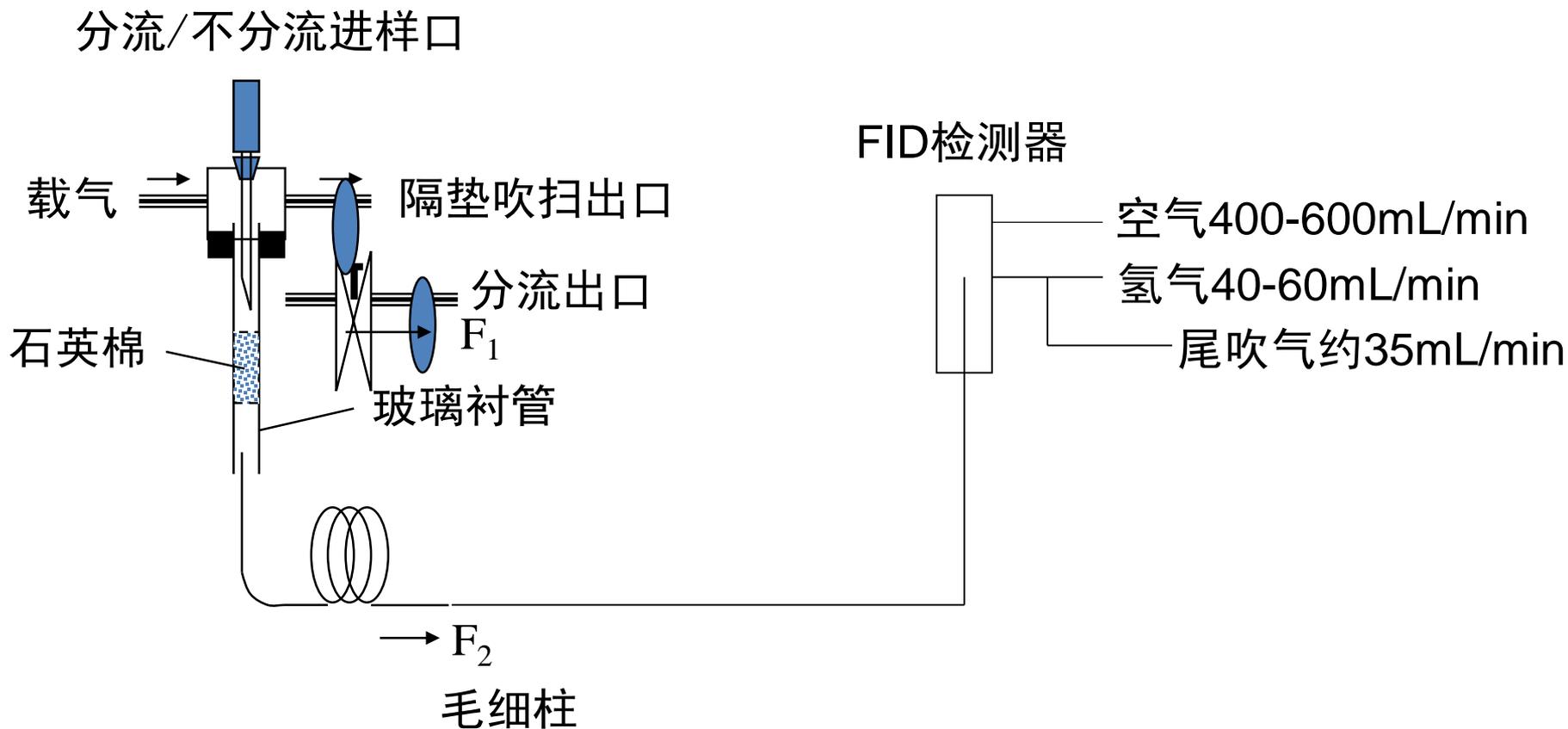
进样口：分流/不分流进样口、填充柱进样口、程序升温进样口

色谱柱：填充柱、毛细柱

检测器：FID、TCD、ECD、FPD、FTD

数据处理：GCsolution、GCsolution Lite

气相色谱基本流路图



气相色谱基本控制参数

❖ 温度

❖ 压力（流量）

❖ 温度、压力（流量）的时间程序

第二部分

载气部分

载气纯度的重要性

载气不纯带来的问题：

- ❖ 载气中氧的存在导致固定相氧化，损坏色谱柱，改变样品的保留值。
- ❖ 载气中水的存在导致部分固定相或硅烷化担体发生水解，甚至损坏柱子。
- ❖ 气体中有机化合物或其它杂质的存在产生基线噪音和拖尾现象。
- ❖ 气体中夹带的粒状杂质可能使气路控制系统失灵。

保证载气纯度的措施

- ❖ 保证载气纯度在99.999%以上
- ❖ 加装载气净化装置
- ❖ 10%的钢瓶气保有量

压力单位换算

$$100\text{kPa} = 1\text{bar}$$

$$1\text{kPa} = 1.02 \times 10^{-2}\text{kgf/cm}^2$$

$$1\text{kgf/cm}^2 = 98.1\text{kPa}$$

$$1\text{kPa} = 1.45 \times 10^{-1}\text{psi}$$

$$1\text{psi} = 6.89\text{kPa}$$

第三部分

进样口部分

GC进样方式

- ❖ 分流/不分流进样
- ❖ 填充柱进样
- ❖ 冷柱头进样
- ❖ 程序升温进样

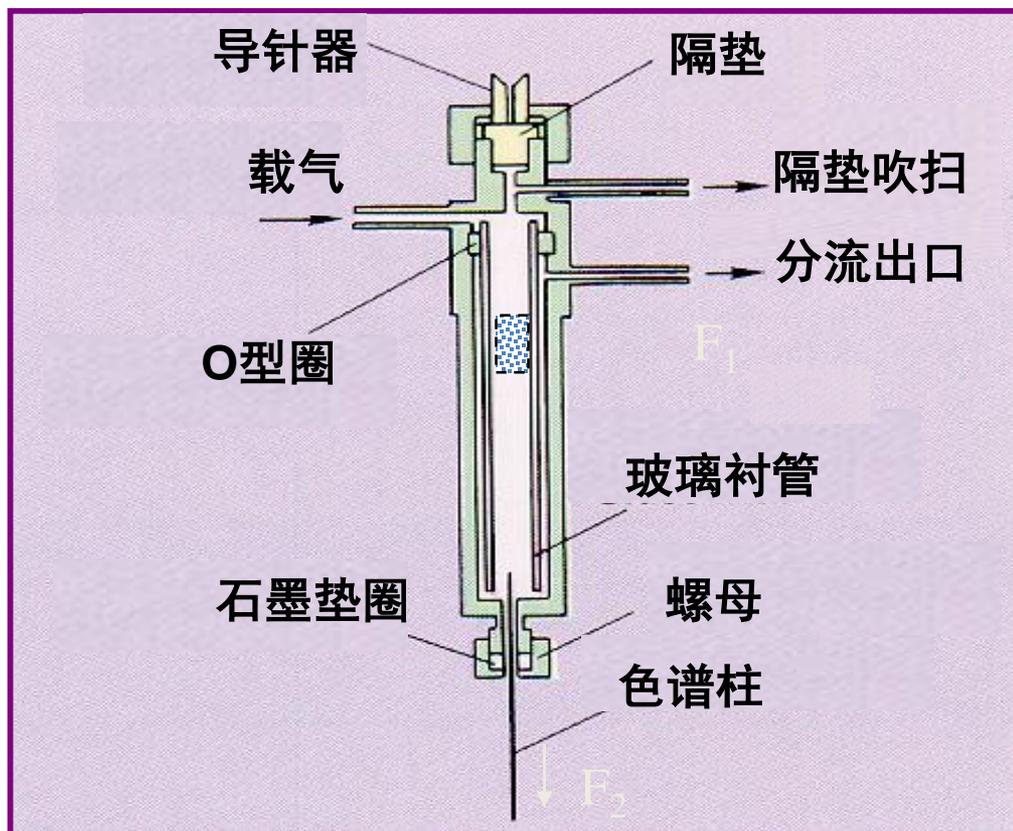
分流/不分流进样是GC最为常用的进样方式

GC进样口的配置



	GC-2010 Plus	GC-2014	GC-2014C
进样口配置	SPL-2010 Plus WBI-2010 Plus OCI/PTV-2010	SPL-2014 WBI-2014 SINJ-2014 DINJ-2014	SPL-2014C DINJ-2014C

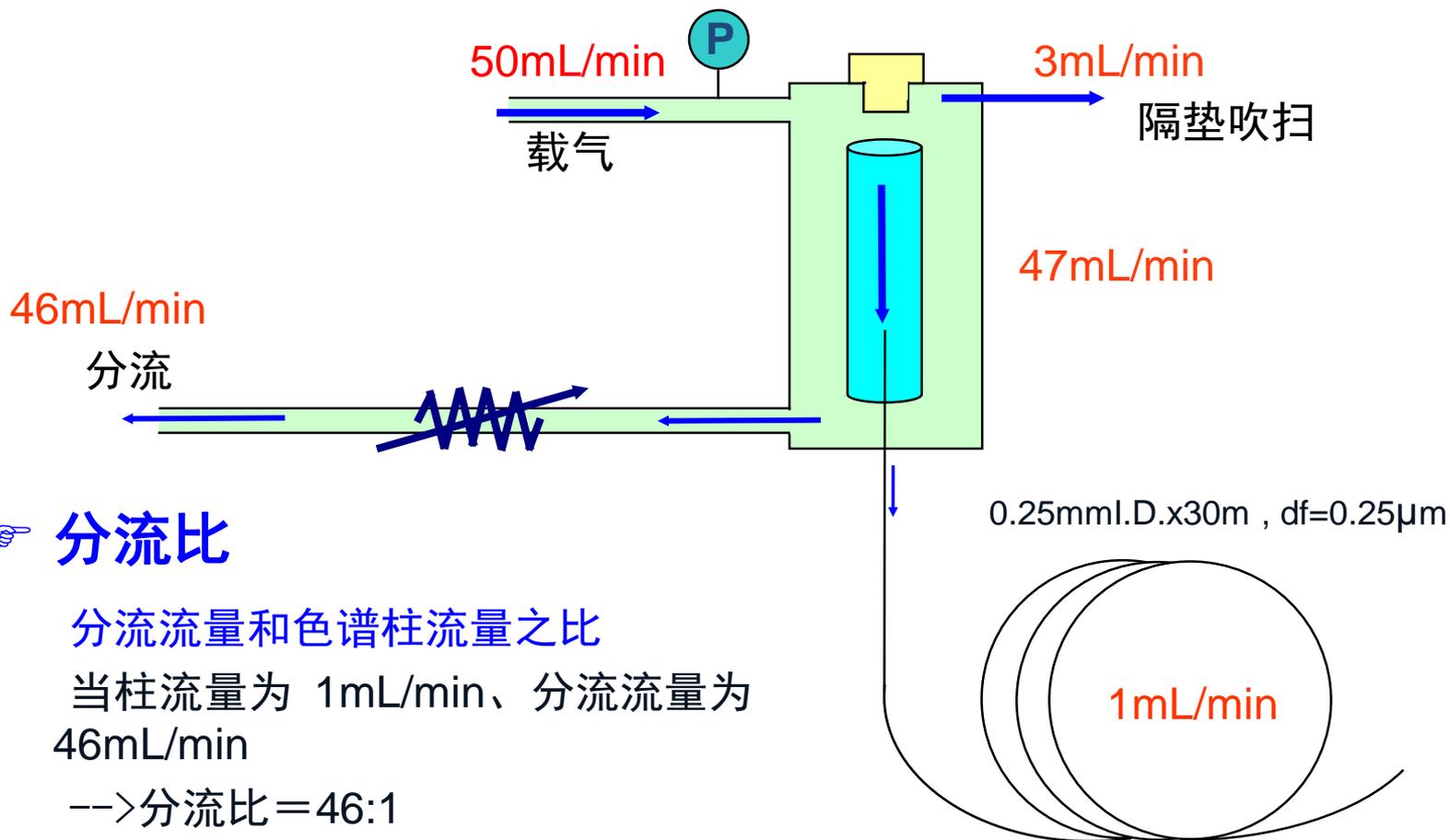
分流/不分流进样口结构



进样方式:

- ❖ 分流进样 (Split)
- ❖ 不分流进样 (Splitless)

什么是分流进样?

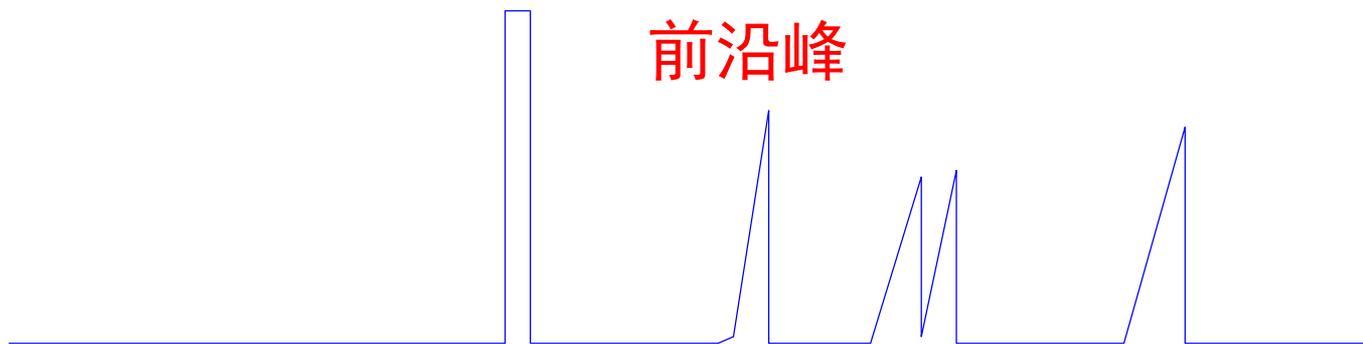


为什么要分流进样? (I)

❖ 防止色谱柱过载

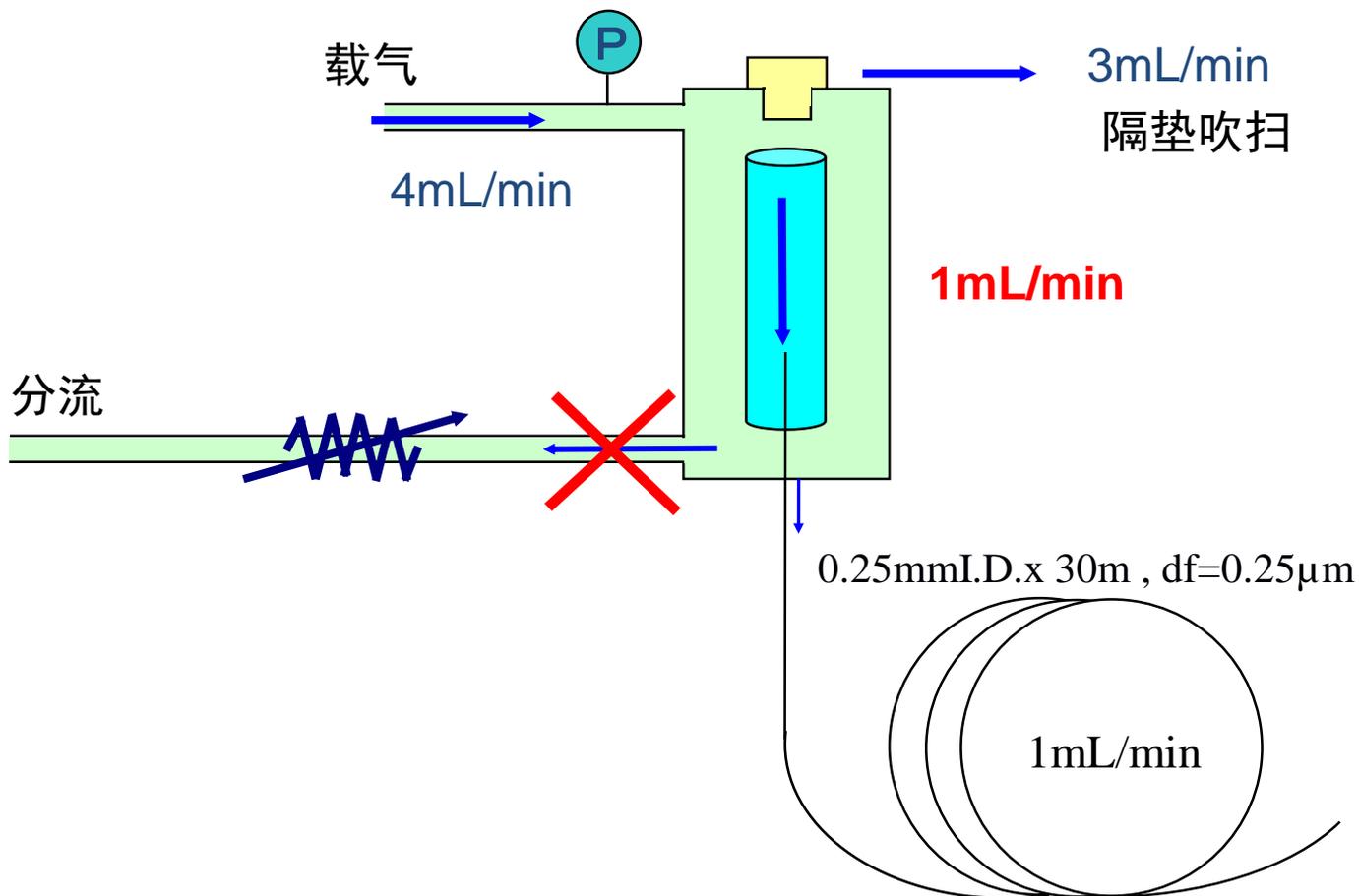
柱内径.(mm)	膜厚(μm)	承受样品量 (ng)
0.10	0.05-0.25	5-25
0.25	0.10-0.50	20-100
0.32	0.25-5.0	80-1500
0.53	1.0-8.0	530-4200

Dr. P. SANDRA Sample Introduction in CGC



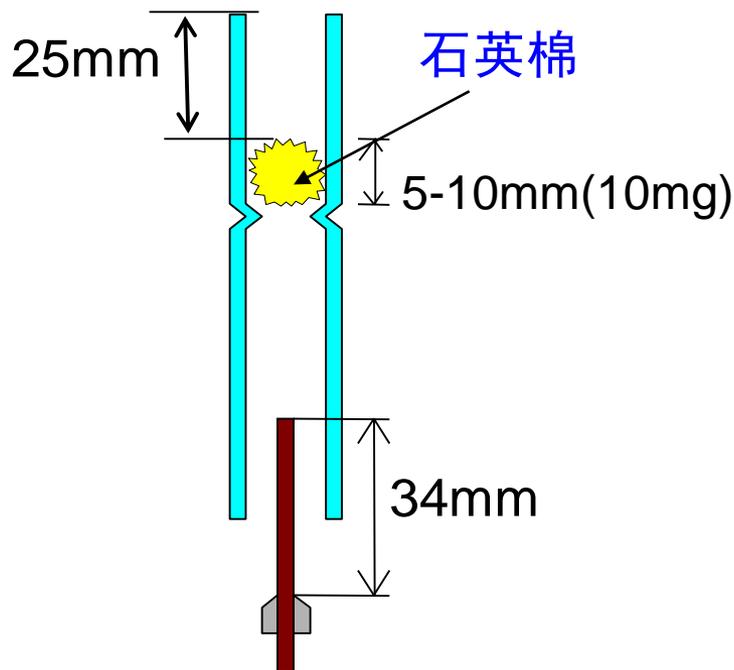
为什么要分流进样? (II)

❖ 减小色谱峰展宽



分流进样注意点_石英棉的装填

❖ 避免分流歧视，提高重现性

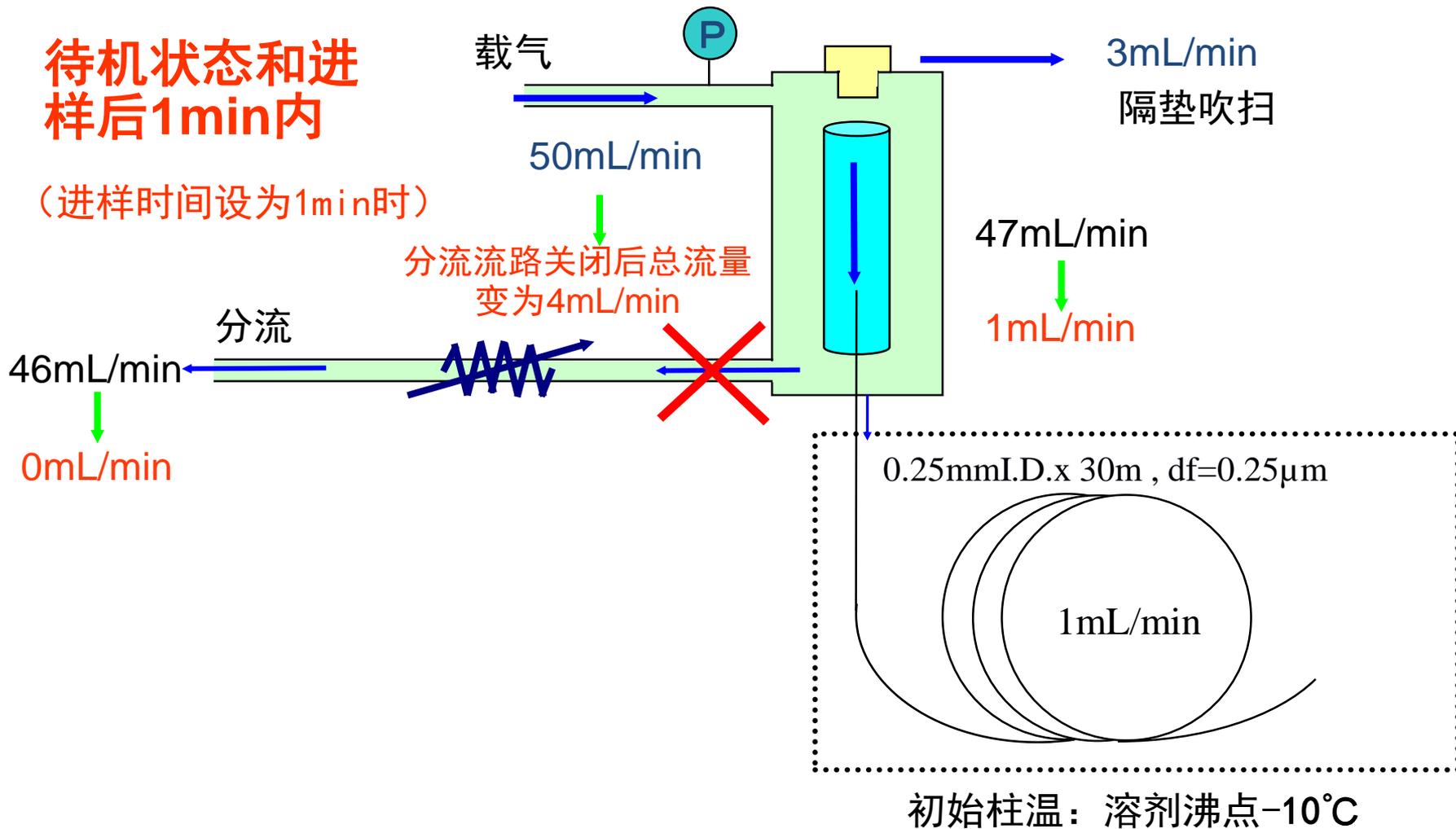


e.g . SPL-2010(Split)

分流进样操作要点

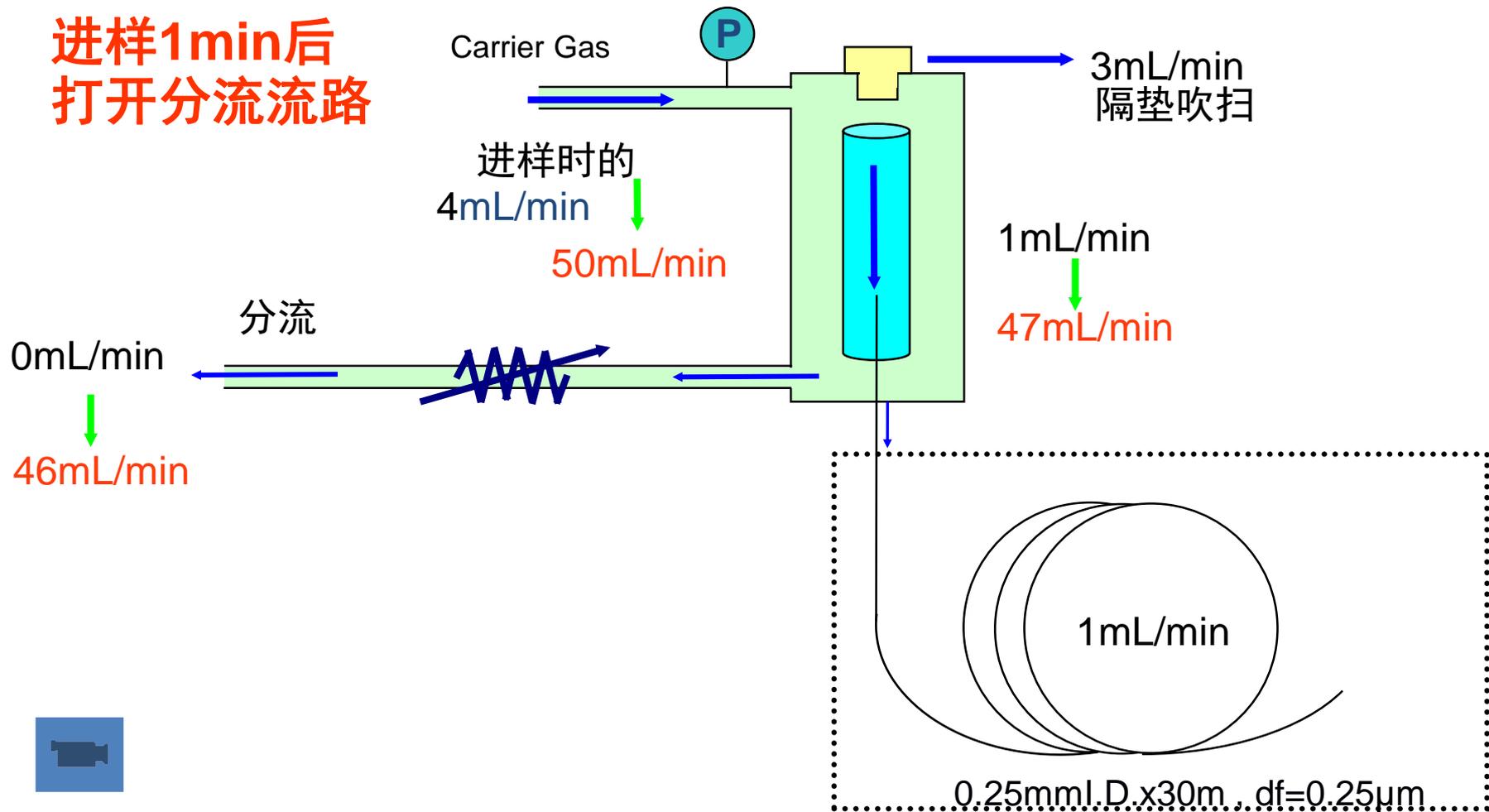
- ❖ 不适合微量组分的分析 ($\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下)
- ❖ 未知样品分析时, 初始分流比采用50:1或者100:1
- ❖ 使用分流衬管
- ❖ 正确装填石英棉
- ❖ 定期更换分流出口的捕集阱

什么是不分流进样？（I）



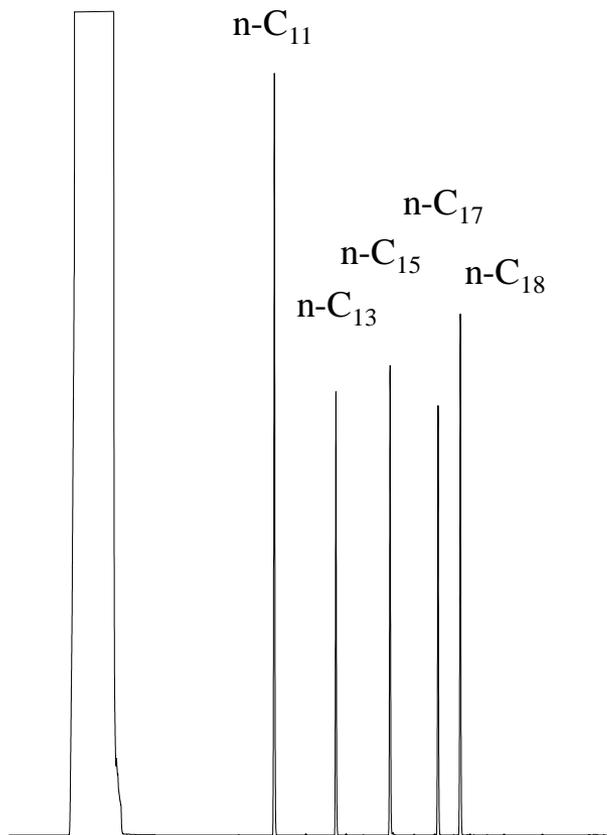
什么是不分流进样？（II）

进样1min后
打开分流流路

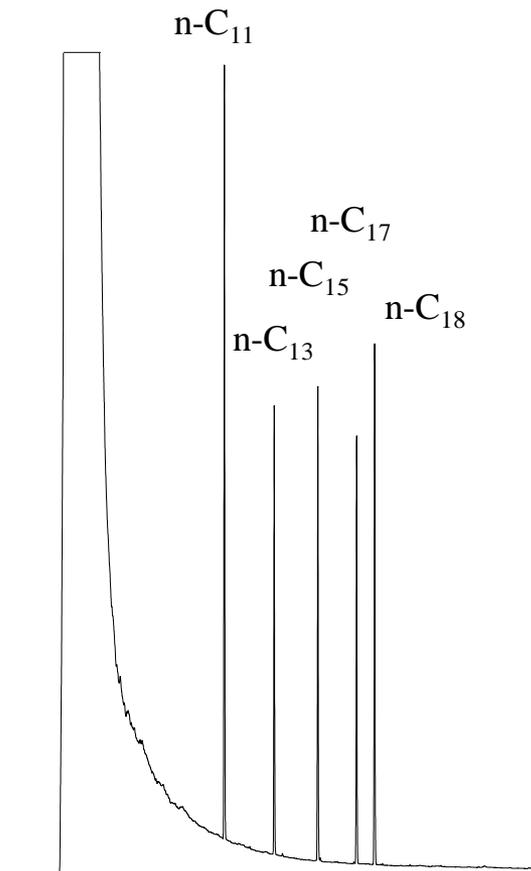


分流流路1min后打开电磁阀的作用

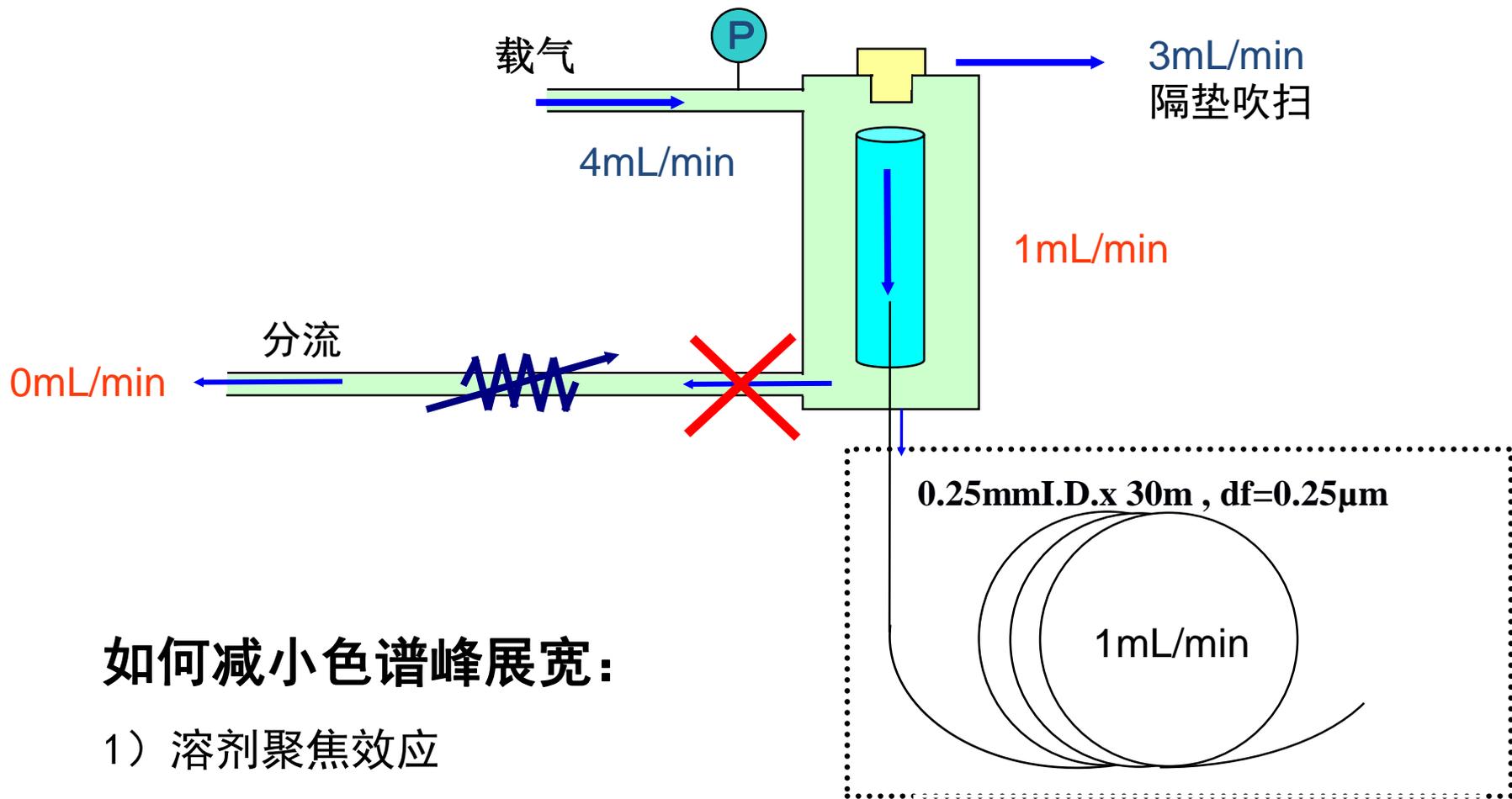
进样后1min打开电磁阀



未打开电磁阀



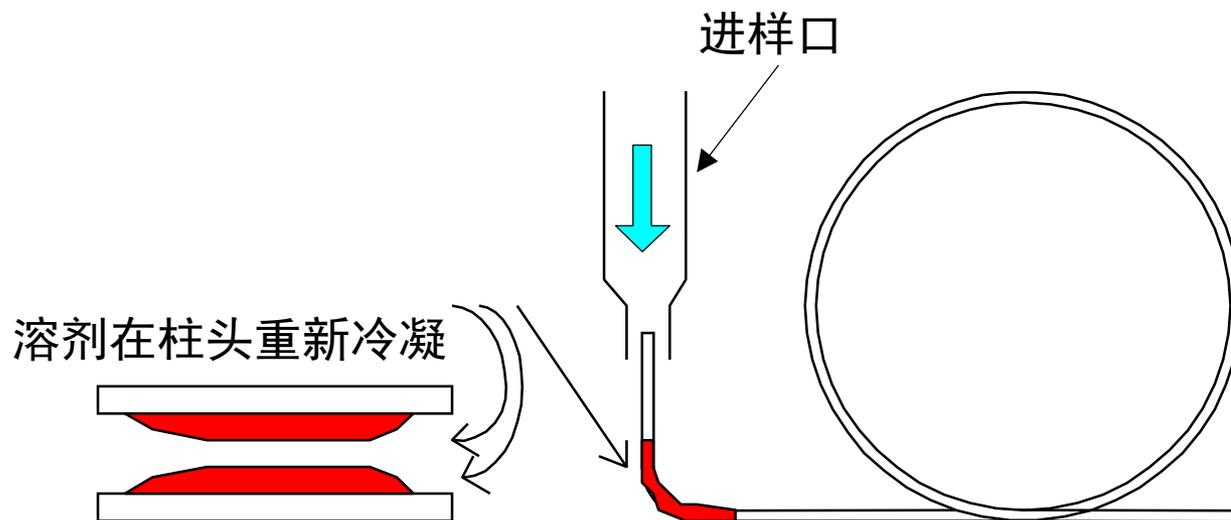
进样时间内色谱峰展宽的影响



如何减小色谱峰展宽:

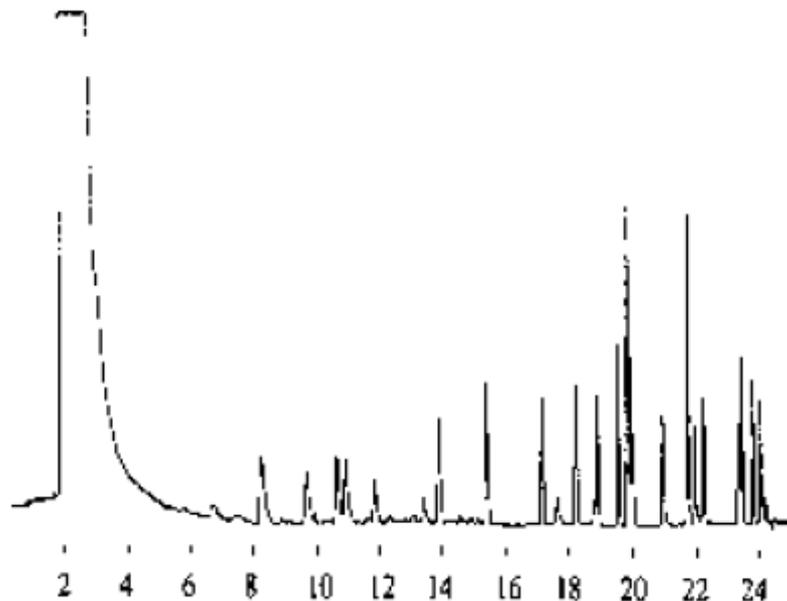
- 1) 溶剂聚焦效应
- 2) 高压进样

溶剂聚焦效应

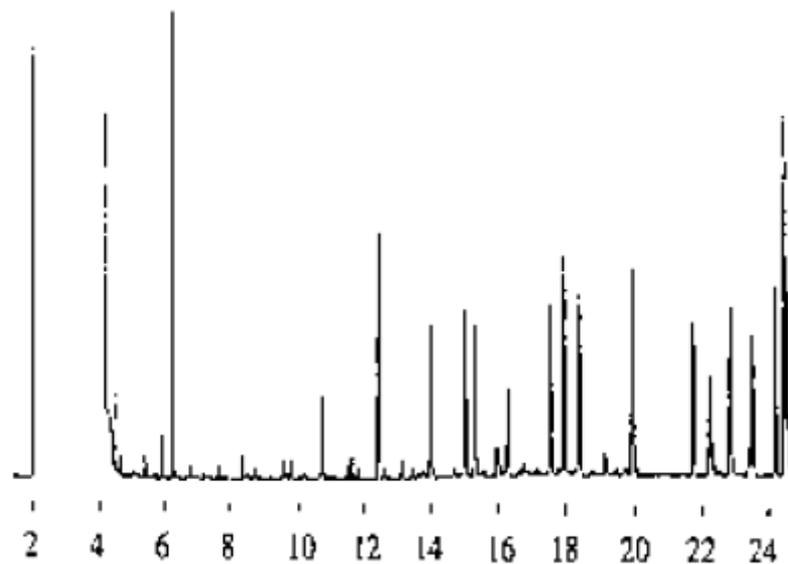


初始柱温：溶剂沸点-10°C

溶剂聚焦对峰形的影响



色谱柱: Rtx-5 30m × 0.25mm × 0.25um
进样量: 1.0μL
样品: 5μg/mL农药混标 (溶剂为正己烷)
柱温程序: 150°C to 275 °C @ 4 °C /min.



色谱柱: Rtx-5 30m × 0.25mm × 0.25um
进样量: 1.0μL
样品: 5μg/mL农药混标 (溶剂为正己烷)
柱温程序: 40 °C to 150 °C
@ 25 °C /min. 然后 275 °C @ 4°C /min.

高压进样

100Kpa → 250Kpa

待机状态和进样后1min内

(高压时间设为1min时)

0mL/min

分流

载气

9mL/min

3mL/min
隔垫吹扫

1mL/min

6mL/min

进样1min后，柱压回到100Kpa，柱流量恢复为1mL/min

0.25mm I.D. x 30m , df=0.25µm

1mL/min

6mL/min

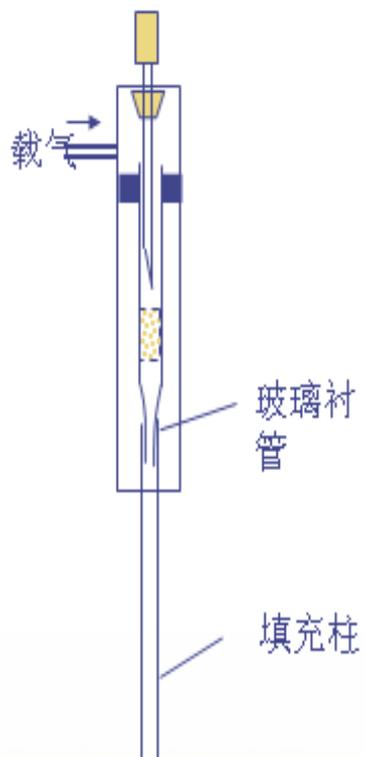
初始柱温：溶剂沸点-10°C

不分流进样操作要点

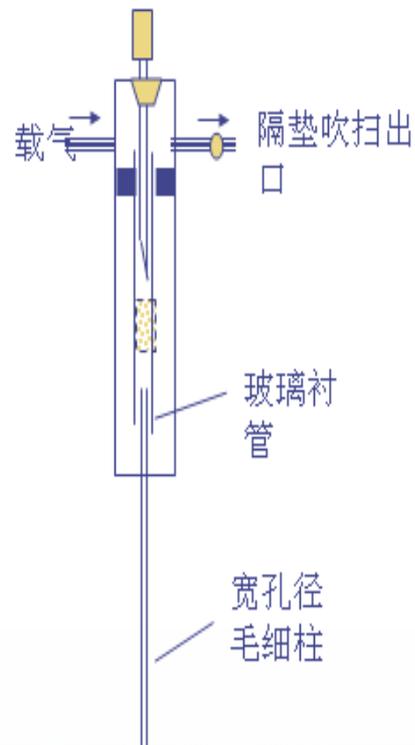
- ❖ 主要用于分析微量组分（数十 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或更低）
- ❖ 使用不分流衬管或去活性不分流衬管
- ❖ 衬管中可装填少量石英棉以提高重现性
- ❖ 如样品有强吸附性，最好不加石英棉
- ❖ 必须使用程序升温方式，初始温度低于溶剂沸点 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$
- ❖ 建议使用高压进样方式
- ❖ 不适合气体样品和低沸点溶剂类样品的分析
- ❖ 不适合分析在溶剂峰之前出峰的组分

GC进样方式

填充柱进样口

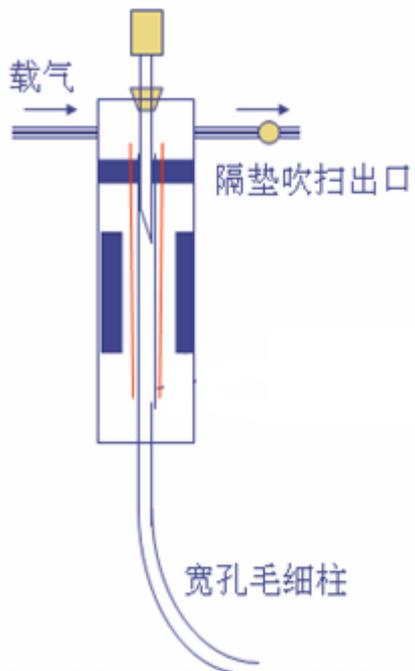


宽口径进样口

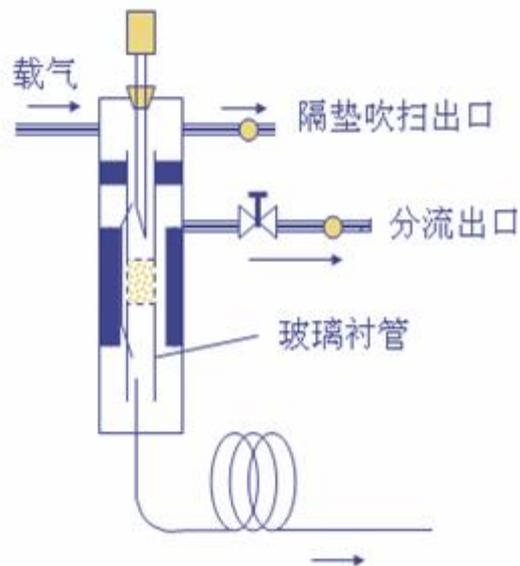


GC进样方式

冷柱头进样口



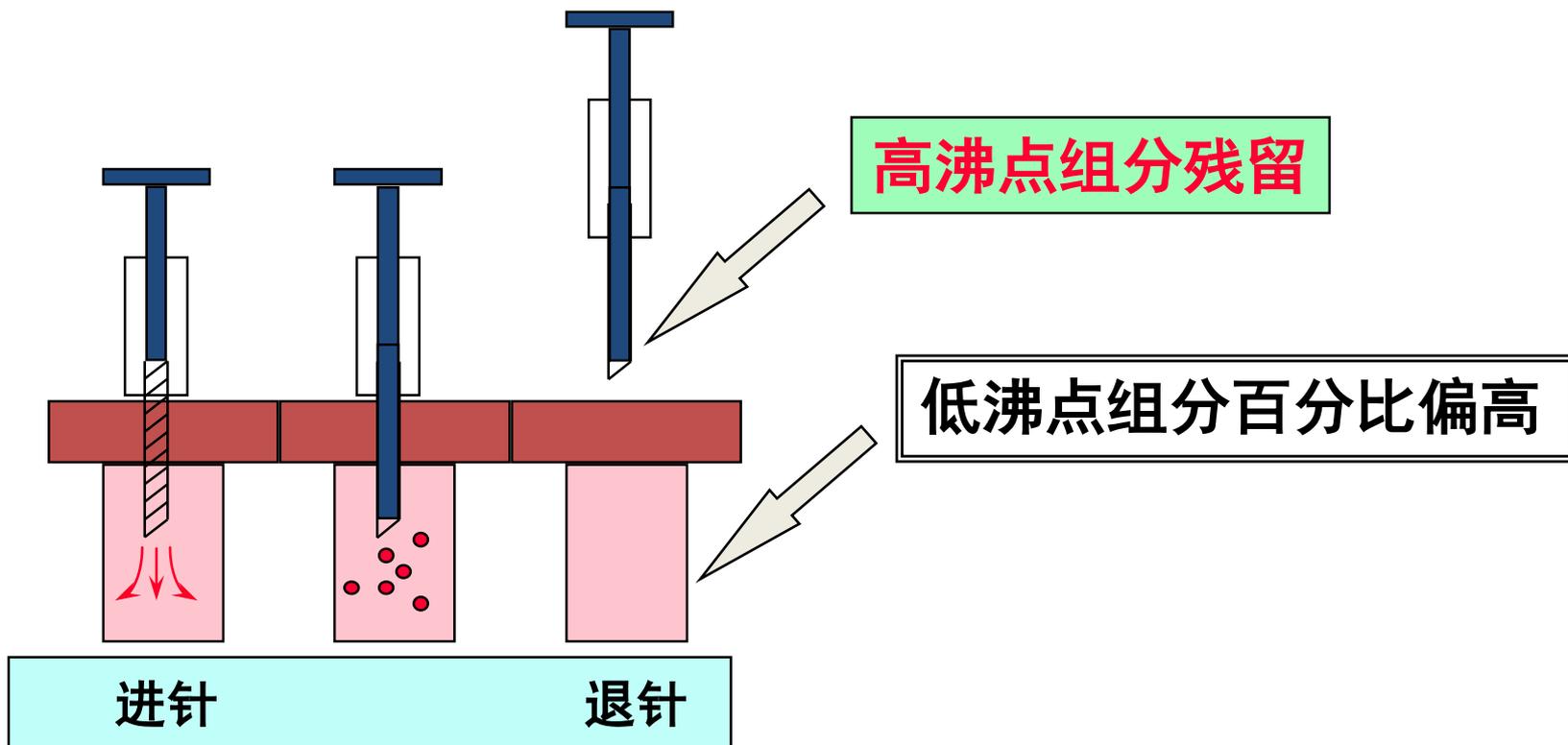
程序升温进样口



歧视效应和热分解

- ❖ 热进样（分流/不分流进样口，宽口径进样口）
 - ❖ 存在歧视现象和样品热分解
- ❖ 冷进样（冷柱头进样口，程序升温进样口）
 - ❖ 进样是在较低温度下进行
 - ❖ 歧视效应和热解效应的影响小

歧视效应的产生



减少歧视效应的方法—样品注入方面

❖ 快速进样法

❖ 溶剂冲洗法

❖ 热针法

减少歧视效应的方法—冷进样

❖ 概念

样品是在冷状态--低于样品沸点的温度下进样 (依据溶剂)
气化室快速升温使样品气化

❖ PTV (程序升温) 进样方式

分流进样(高浓度样)

无分流进样 (低浓度样)

大体积进样—LVI (痕量分析)

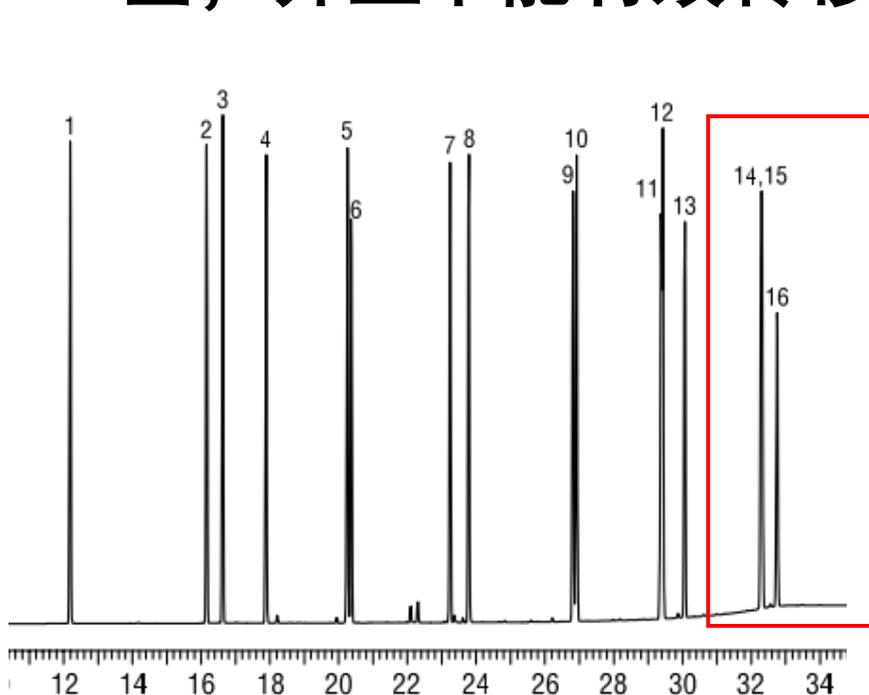
❖ OCI (冷柱头) 进样方式

一般适用于0.53内径的柱子

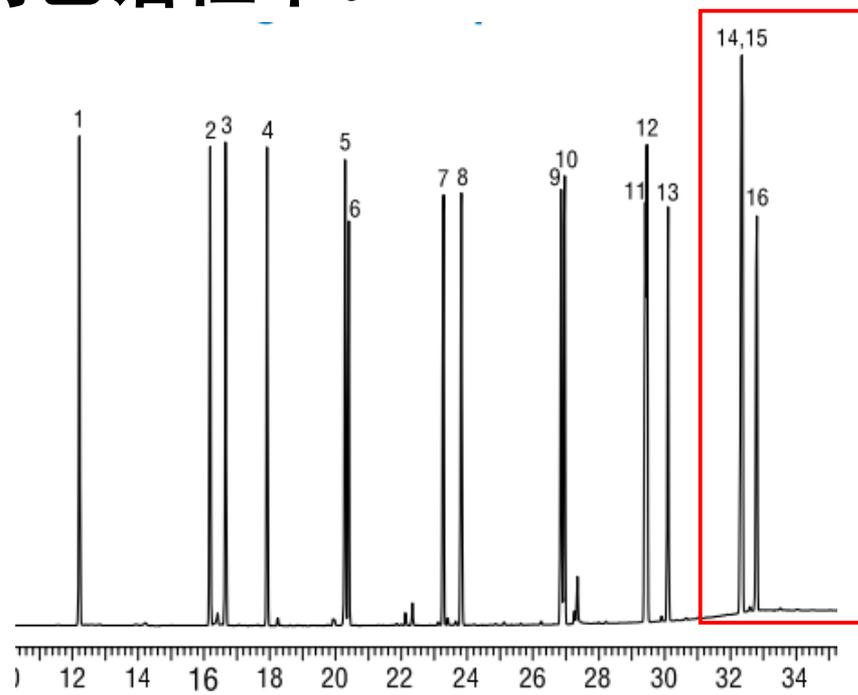
没有分流流路, 不能分析高浓度样品 (污染柱子), 进样量一般小于2 μ L

注意事项 - 样品气化不完全

- ❖ 进样口温度过低，将导致高沸点化合物气化不完全，并且不能有效转移到色谱柱中。



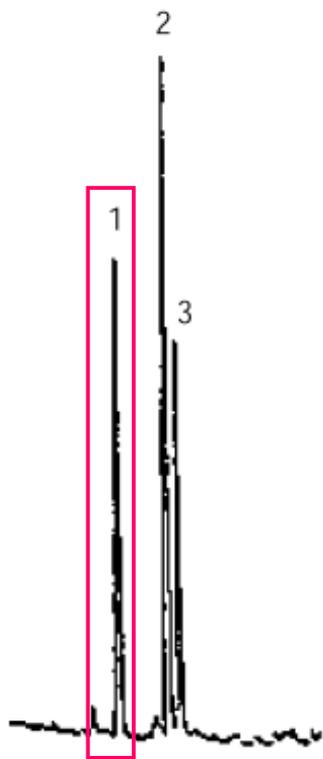
进样口温度：200°C



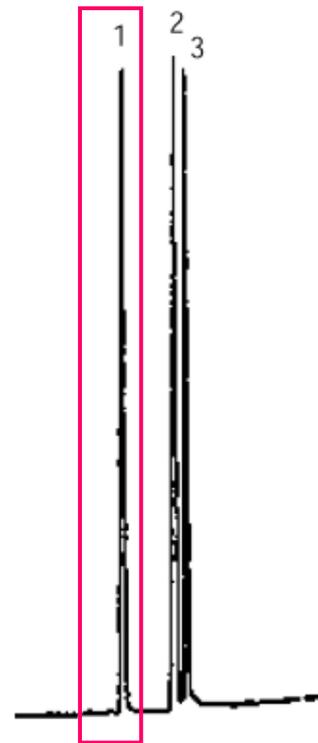
进样口温度：300°C

注意事项 - 样品分解

- ❖ 进样口温度过高，导致热稳定性差的化合物分解。



进样口温度：280°C



进样口温度：200°C

注意事项 - 手动进样

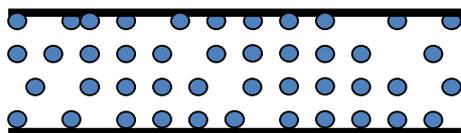
- ❖ 注射速度快
- ❖ 选择合适的注射器
- ❖ 取样准确，重现
- ❖ 减少注射针尖歧视，每次进样速度尽量一致
- ❖ 选择合适溶剂清洗注射器，避免污染

第四部分

色谱柱

色谱柱类型

❖ 填充柱



柱材：不锈钢、玻璃

内径：2.6--3mm

长度：0.5--6m

填料：担体和固定液的种类

固定液的浓度 1-30%

担体有硅藻土、玻璃、

石英、塑料担体 (TPA)等

❖ 毛细柱



柱材：熔融石英、不锈钢

内径：0.1mm--0.53mm

长度：10--100m

固定相种类：OV-1, PEG-
20M, OV-17等

固定相膜厚：0.1--5 μ m

气相色谱的固定相

- ❖ 固体：活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛等，用于无机气体及低碳烃的分析

应用比例约占10%

- ❖ 液体：聚甲基硅氧烷、聚乙二醇、聚脂等，用于液体样品及高沸点化合物分析

应用比例占90%以上

毛细管柱管材

❖ 熔融石英 - 合成高纯石英

外表面涂覆聚酰亚胺

内表面经化学处理

❖ 不锈钢

用于高温分析

最不易断裂

内表面经特殊处理

毛细管柱固定相

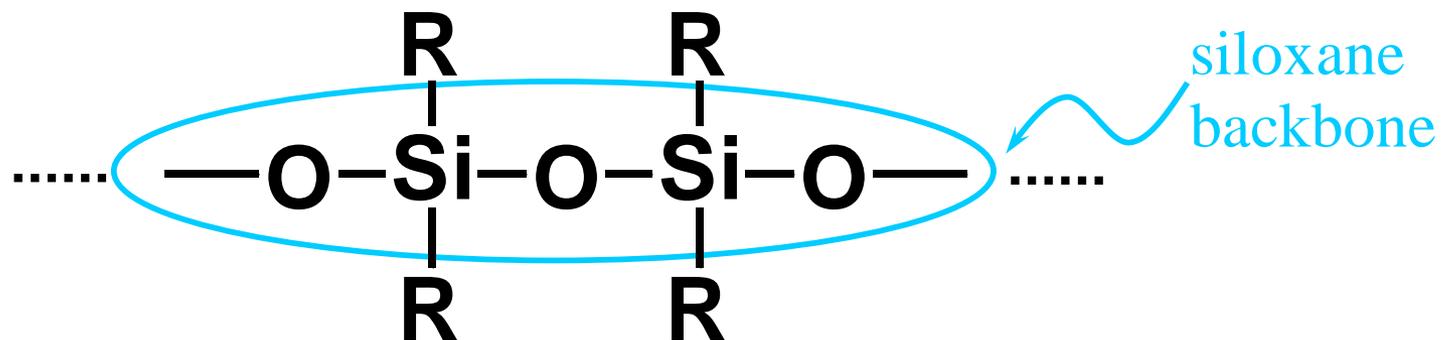
❖ 大多数固定相为聚合物

❖ 毛细管柱:

聚甲基硅氧烷 (Polysiloxanes, silicones)

聚乙二醇 (Polyethylene glycols, PEG)

固定相—聚甲基硅氧烷



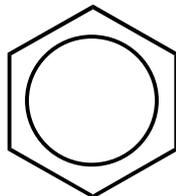
methyl



cyanopropyl



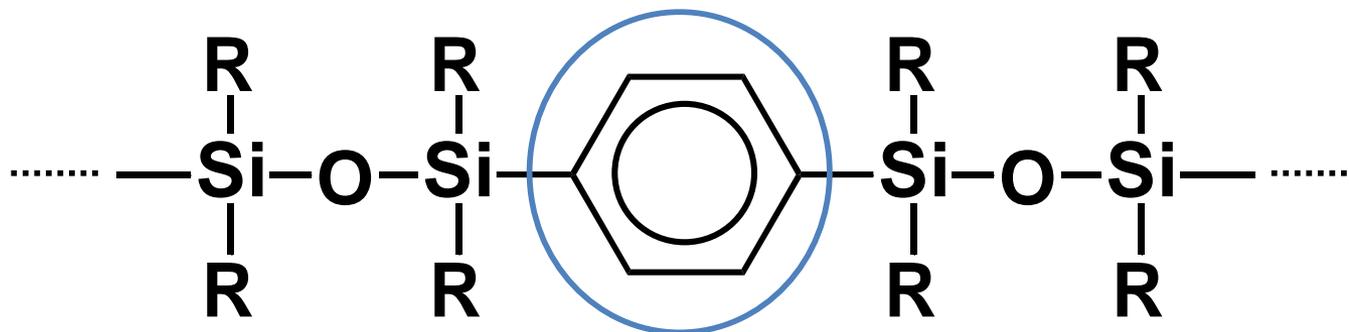
trifluoropropyl



phenyl

固定相—“ms”或低流失柱

❖ 苯基基团键入硅氧烷聚合物主链



e.g.

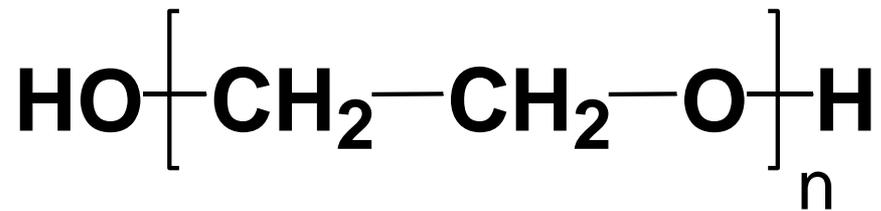
Rtx-5ms

DB-5ms

BPX-5

❖ 温度稳定性更好

固定相—聚乙二醇



❖ “WAX” or “FFAP” 类固定液

e.g. Rtx-WAX , Stabilwax-DA, DB-FFAP

❖ 温度稳定性比聚硅氧烷类差，最高使用温度低于聚硅氧烷类固定液

常用商品化毛细柱对照表

固定液类型	Restek	J&W	SGE	Alltech	Macherey —Nagel
100% dimethyl polysiloxane	Rtx-1 Rtx-1ms	DB-1 DB-1MS	BP1	AT-1 AT-1MS	Optima 1
95% dimethyl/ 5% diphenyl polysiloxane	Rtx-5 Rtx-5ms Rxi-5ms	DB-5 DB-5MS	BP5 BPX5	AT-5 AT-5MS SE-54	Optima 5
65% dimethyl/ 35% diphenyl polysiloxane	Rtx-35 Rtx-35ms	DB-35 DB-35MS	BPX35 BPX608	AT-35	-
50% dimethyl/ 50% diphenyl polysiloxane	Rxi-17 Rtx-50	DB-17 DB-608	BPX50	AT-50	Optima 17
6% cyanopropylphenyl/ 94% dimethyl polysiloxane	Rtx-1301 Rtx-624	DB-1301 DB-624	BP624	AT-1301 AT-624	Optima 1301 Optima 624
14% cyanopropylphenyl/ 86% dimethyl polysiloxane	Rtx-1701	DB-1701	BP10	AT-1701	Optima 1701
trifluoropropylmethyl polysiloxane	Rtx-200	DB-200 DB-210		AT-210	Optima 210
50% cyanopropylmethyl/ 50% phenylmethyl polysiloxane	Rtx-225	DB-225	BP225	AT-225	Optima 225
polyethylene glycol (PEG)	Rtx-WAX	DB-Wax	BP-20	AT-WAX CarbonWAX	Optima WAX
polyethylene glycol 2- nitroterephthalate	Stabiwax-DA	DB-FFAP	BP21	AT-1000	Optima FFAP

固定相选择

❖ 选择与目标化合物极性相近的固定相(“相似相溶”原则)

--> 峰形和分离变好

分析非极性化合物—非极性柱(e.g. Rtx-1)

分析极性化合物—极性柱(e.g. Rtx-WAX)

❖ 按照分析目的选择固定相

当组分沸点差异大时:

- 非极性柱(e.g. Rtx-1)

当组分沸点差异不大时, 如异构体:

- 极性柱(e.g. Rtx-WAX)

柱内径、长度、膜厚选择

❖ 按所需分离状况选择

需要高分离时：

—> [内径：细、长度：长] 柱

分离已足够，要缩短分析时间时：

—> [内径：粗、长度：短、膜厚：薄] 柱

❖ 按分析目的选择

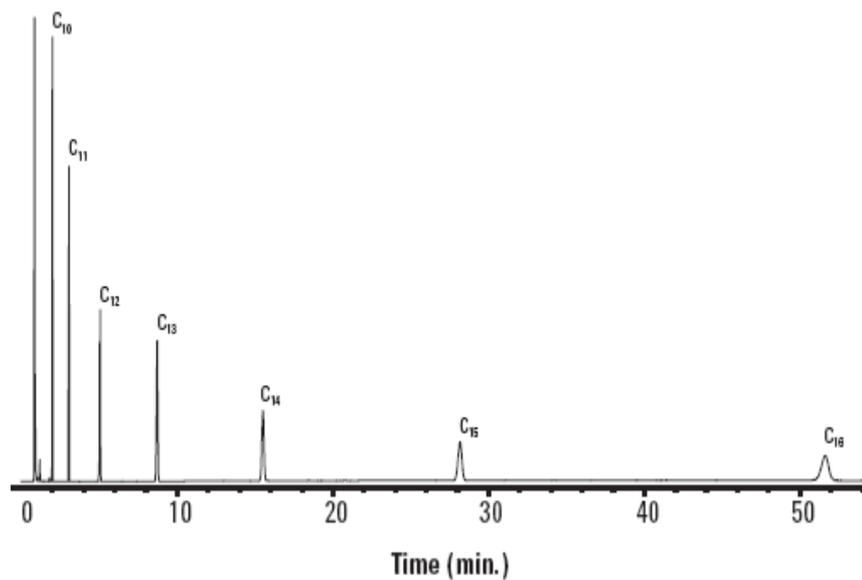
分析低沸点化合物时：

—> [长度：长、膜厚：厚] 柱

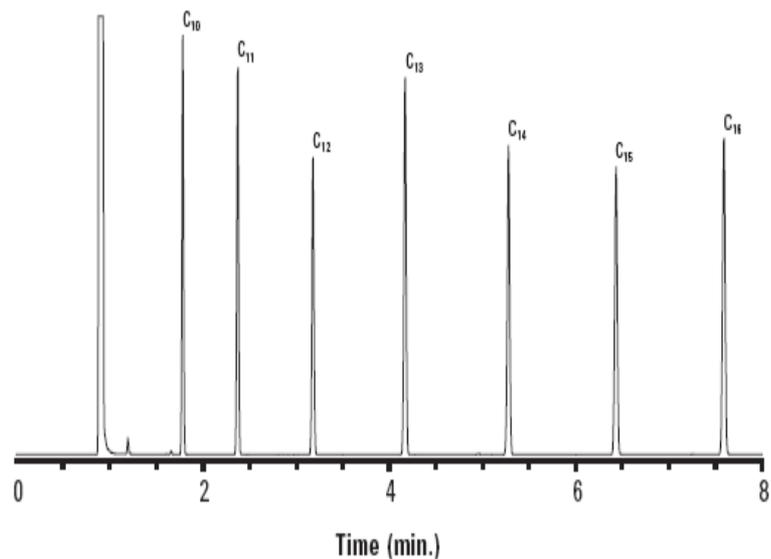
分析高沸点化合物时：

—> [长度：短、膜厚：薄] 柱

恒温分析与程序升温分析的比较



恒温分析
适用于沸程窄样品组分



程序升温分析
适用于沸程宽样品组分

色谱柱固定相典型应用

序号	名称	固定液名称	应用领域（Restek GC 应用数据集）
1	Rtx-1	100% dimethyl polysiloxane	空气样品、芳香族化合物、氯氟烃类化合物、香精油类、脂肪酸、香味挥发物、香味化合物、烃类、有机磷农药、氧化物（醚、醇等）、臭氧前体、溶剂、含硫化物、挥发物
2	Rtx-5	5% dimethyl/ 95% diphenyl polysiloxane	醇类、联苯胺类、丁基锡类、消毒副产物、氯代烃类、有机氯农药、柴油中有机物、成瘾药物、香精油类、汽油中有机物、卤代乙酸、卤代醚类、烃类（易燃物）、亚硝胺类、硝基芳香烃类、PCBs、基本药物、酚类、多环芳烃、邻苯二甲酸酯类、硅氧烷、溶剂、类固醇类
3	Rtx-624	6% cyanopropylphenyl/ 94% dimethyl polysiloxane	挥发性化合物
4	Rtx-1701	14% cyanopropylphenyl/ 86% dimethyl polysiloxane	丙烯酸酯、甲醛、有机氯农药、香味化合物、有机磷农药、药物（酸性/中性）、基本药物、溶剂
5	Rtx-WAX	polyethylene glycol (PEG)	醛类、芳香族化合物BTEX、香精油、FAMES（酸酯顺反化合物）、二醇类、溶剂
6	Stabiwax-DA	CarboWAX polyethylene glycol	脂肪酸（游离）、香味挥发物、有机酸、溶剂

毛细管柱流量设定



柱内径

0.25mm

0.32mm

0.53mm

流量(推荐)

1~2mL/min

2~4mL/min

5~8mL/min

载气控制方式

❖ 恒流控制（使用填充柱和宽口径毛细管柱时）

不管色谱柱温度如何变化，载气流量始终恒定。

(柱温上升时柱头压力自动调整)

❖ 恒压控制(通常用于毛细管柱)

载气柱头压力始终恒定。

(柱温变化时柱内流速同时改变)

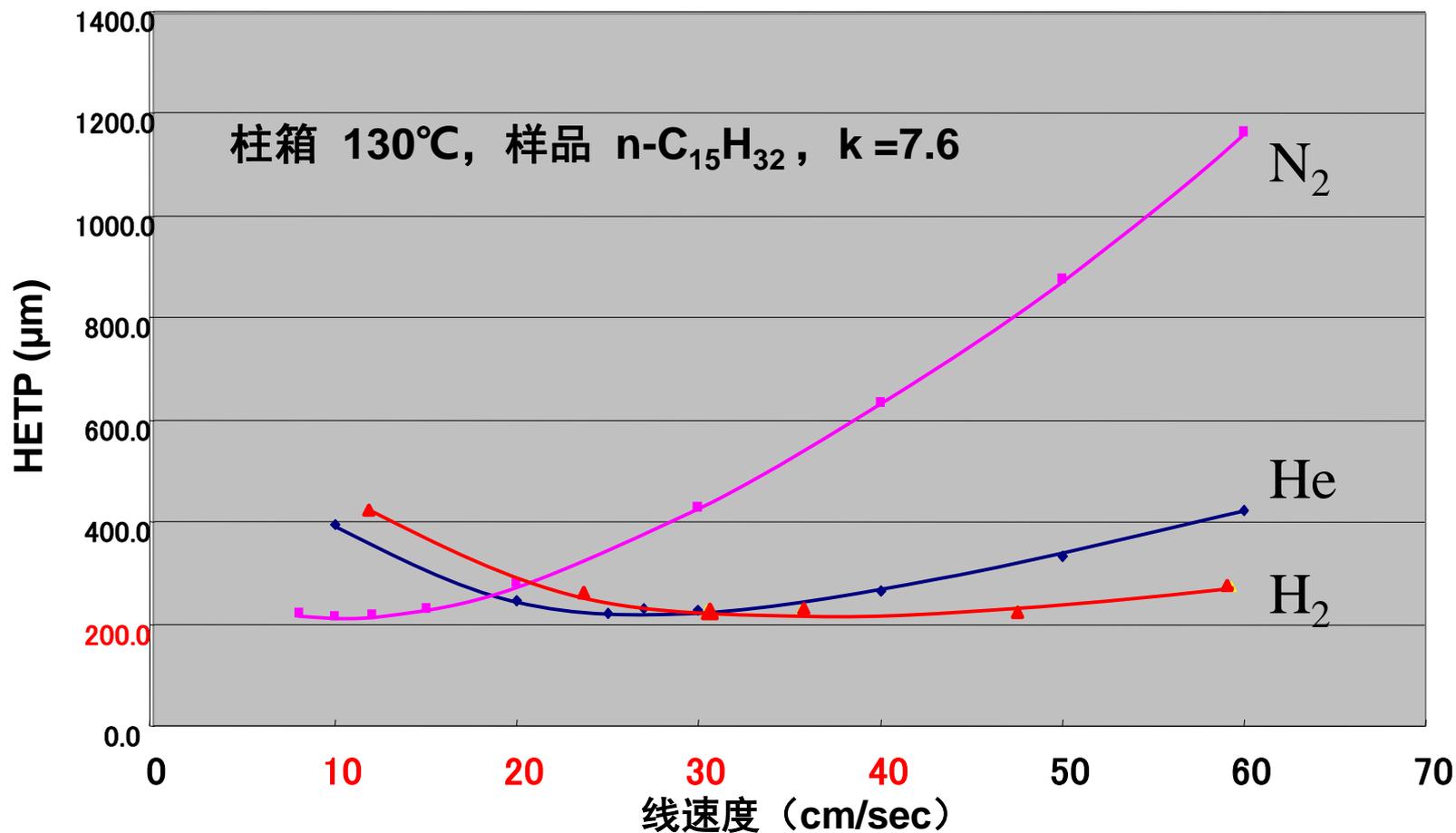
❖ 恒线速度控制(用于毛细管柱，GC-2010 Plus/2014具有此功能)

柱内平均线速度维持不变。

(色谱柱温度变化时柱压自动调整)

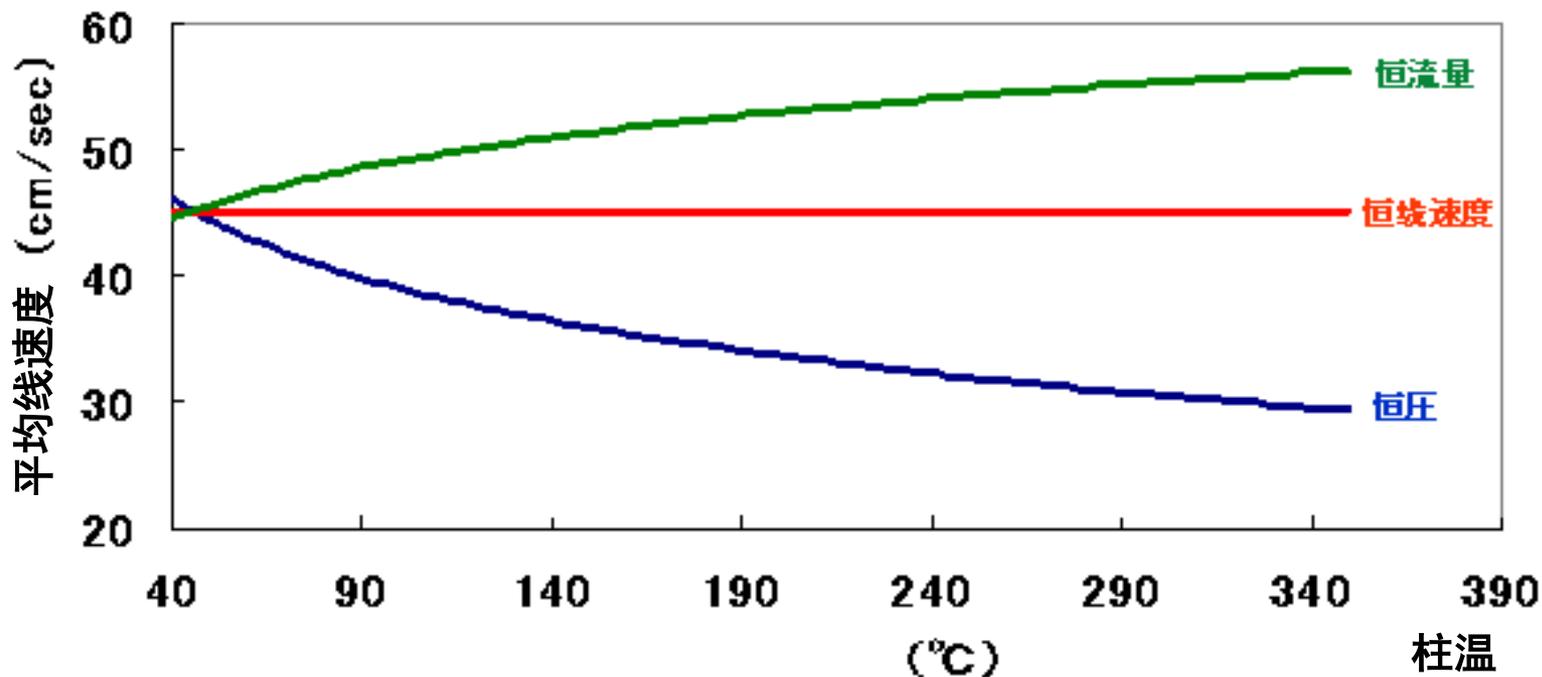
载气线速度与理论塔板高度关系

HETP曲线 (Rtx-1, 30m, 0.25mmi.d., 0.25 μ m)



载气不同控制方式比较

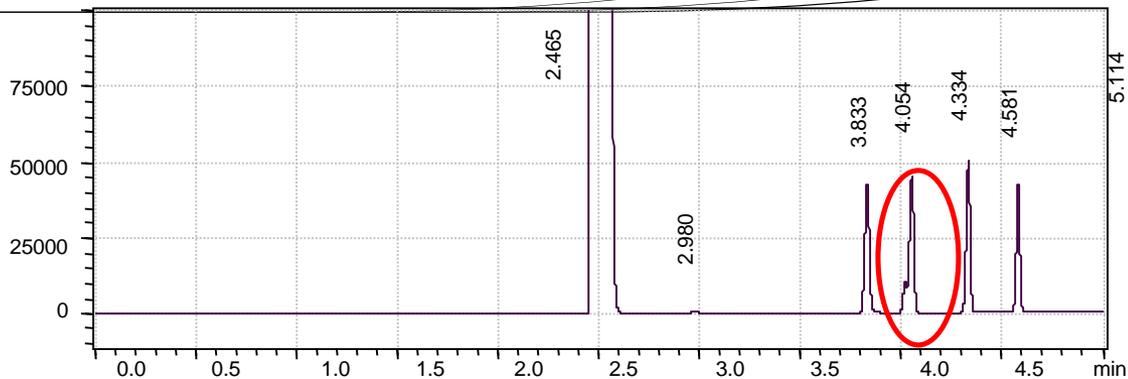
采用恒线速度方式，通常能得到最高的柱分离效率。



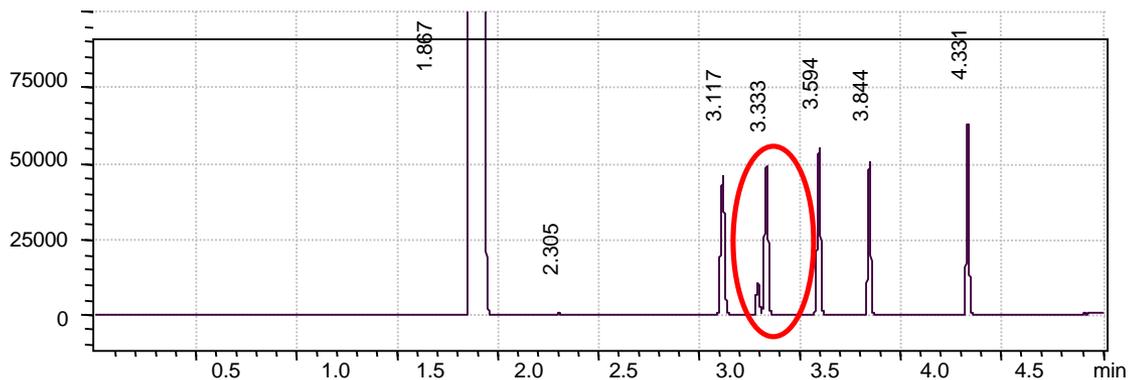
0.25mmID x 30m , df=0.25 μ m
He:150kPa, 2.32mL/min, 45.1cm/sec

恒线速度应用数据

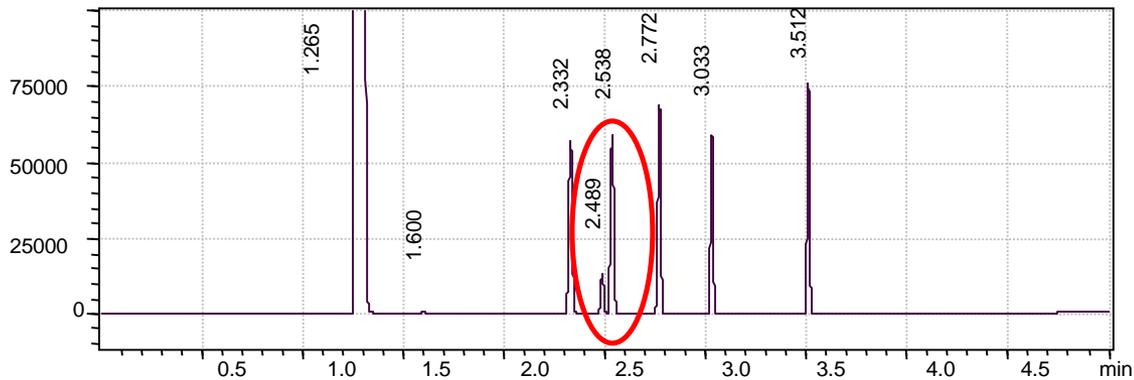
线速度: 15cm/s



线速度: 20cm/s



线速度: 30cm/s



色谱柱的老化

❖ 为什么必须进行色谱柱老化？

新色谱柱含有溶剂和高沸点物质，所以基线不稳，出现鬼峰和噪声；旧柱长时间未用，也存在同样问题。一般采用升温老化，即从室温程序升温到最高温度，并在高温段保持数小时。

新柱老化时，不要连接检测器。

❖ 每天都要进行老化吗？

视仪器基线情况，确定是否需要老化及老化时间。

第五部分

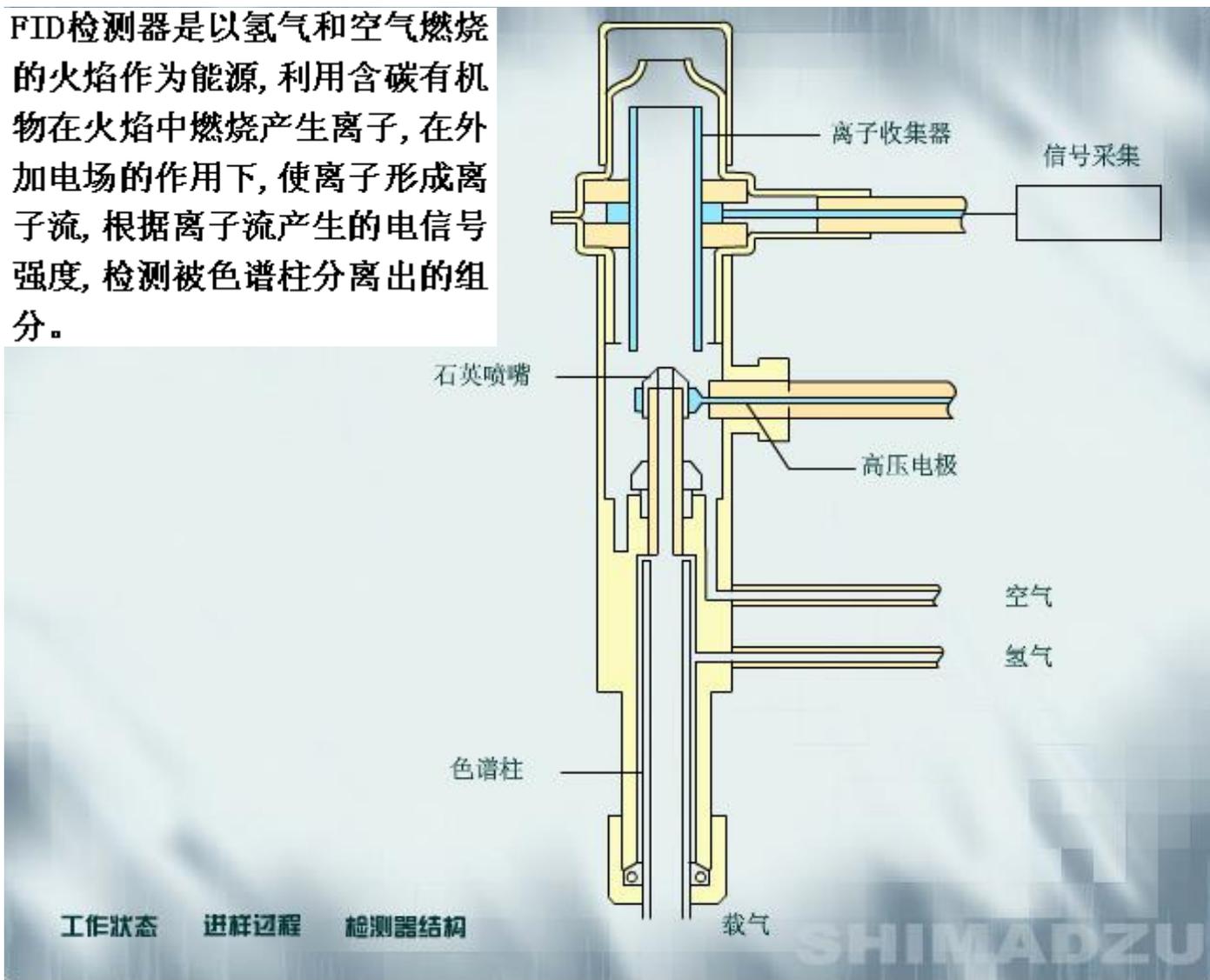
检测器

常用检测器

检测器	载气种类	测定浓度	应用
氢火焰离子化 (FID)	氦气、氮气	数ppm以上	有机化合物
电子捕获 (ECD)	氮气	数ppb以上	有机卤素 等化合物
火焰光度 (FPD)	氦气、氮气	约0.1ppm	硫、磷 化合物
火焰热离子 (FTD)	氦气、氮气	数ppb以上	氮、磷 化合物
热导 (TCD)	氦气、氢气、 氮气、氙气	50ppm以上	无机气体、 有机化合物

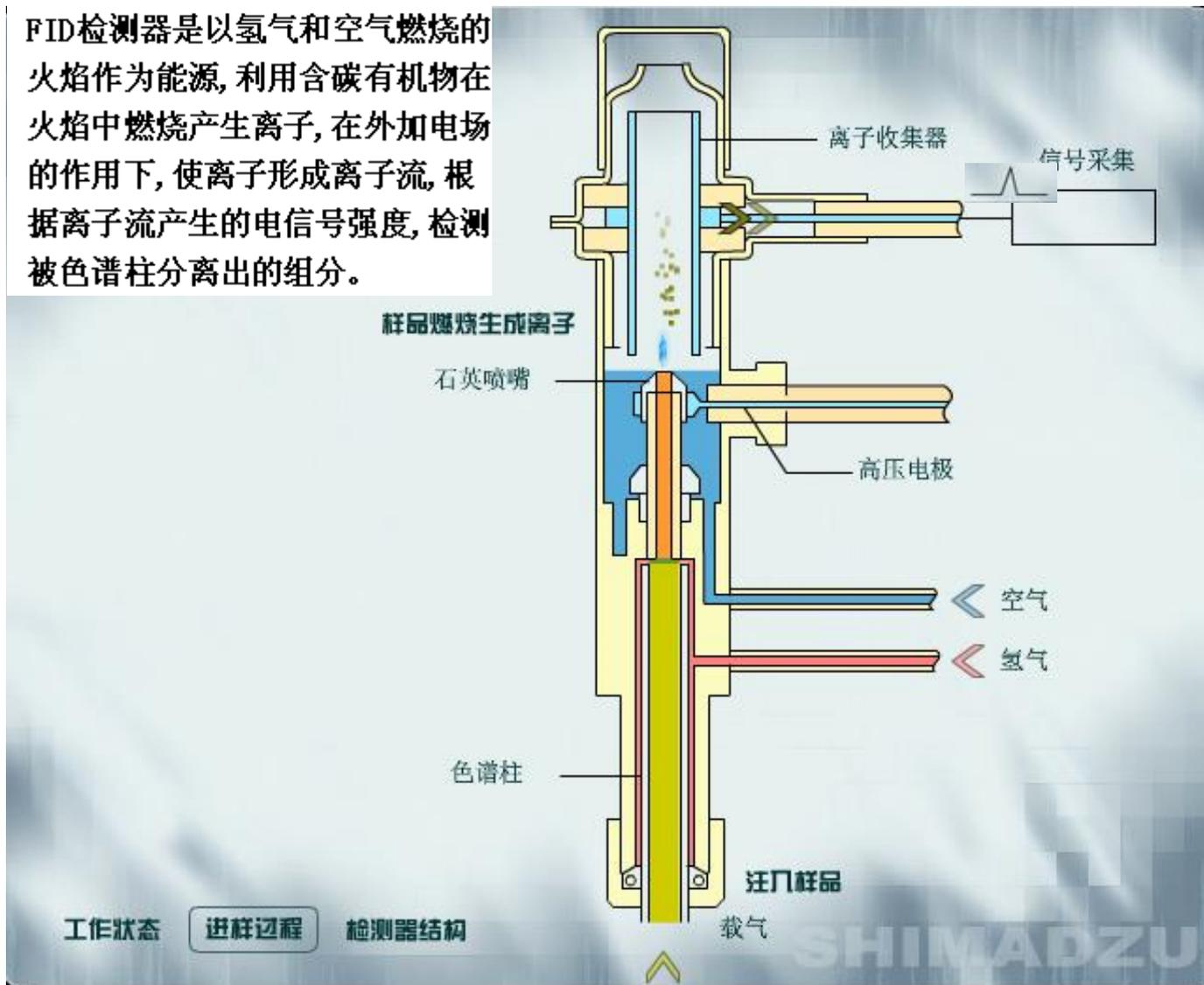
FID检测器

FID检测器是以氢气和空气燃烧的火焰作为能源,利用含碳有机物在火焰中燃烧产生离子,在外加电场的作用下,使离子形成离子流,根据离子流产生的电信号强度,检测被色谱柱分离出的组分。



FID检测器进样过程

FID检测器是以氢气和空气燃烧的火焰作为能源, 利用含碳有机物在火焰中燃烧产生离子, 在外加电场的作用下, 使离子形成离子流, 根据离子流产生的电信号强度, 检测被色谱柱分离出的组分。

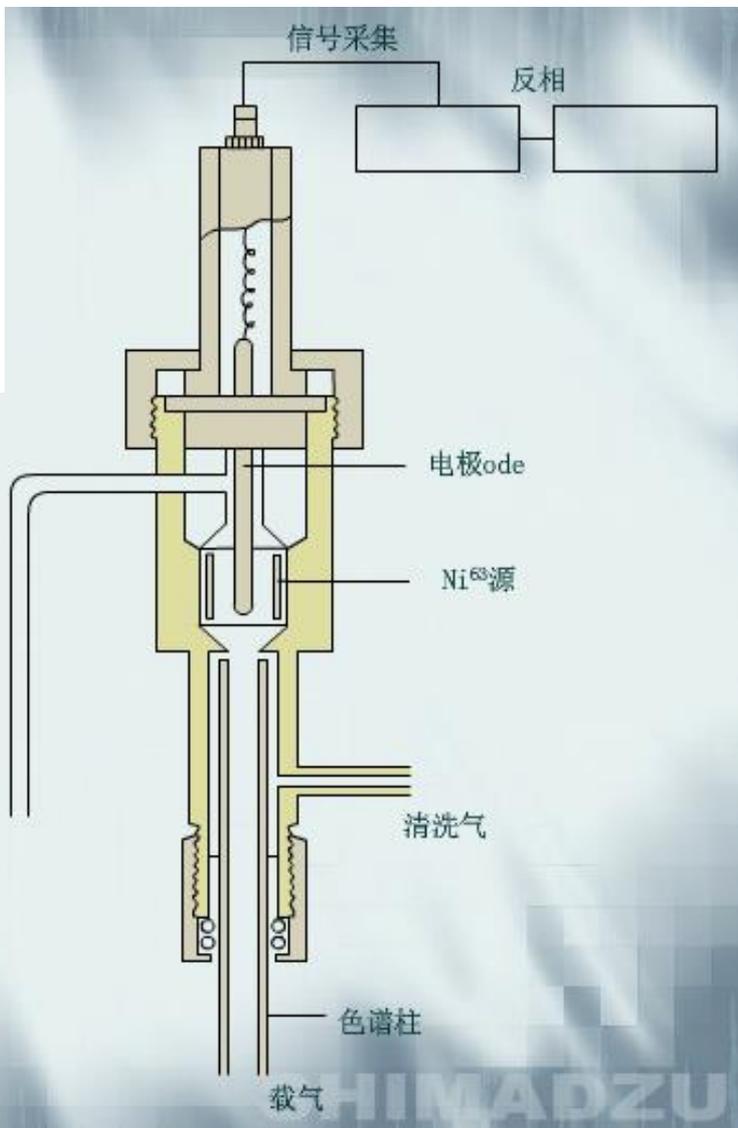


FID检测器使用事项

- ❖ 氢气、空气的比例1:10。
- ❖ 检测器温度设置高于色谱柱实际工作的温度，建议使用温度 $\geq 250^{\circ}\text{C}$ 。
- ❖ 在未接上色谱柱时，不要打开氢气阀门。
- ❖ 必须在温度升高后再点火，关闭时，应先熄火再降温。
- ❖ 因故障导致火焰熄灭，应尽量关闭氢气阀门，排除了故障重新点火时，再打开氢气阀门。

ECD检测器

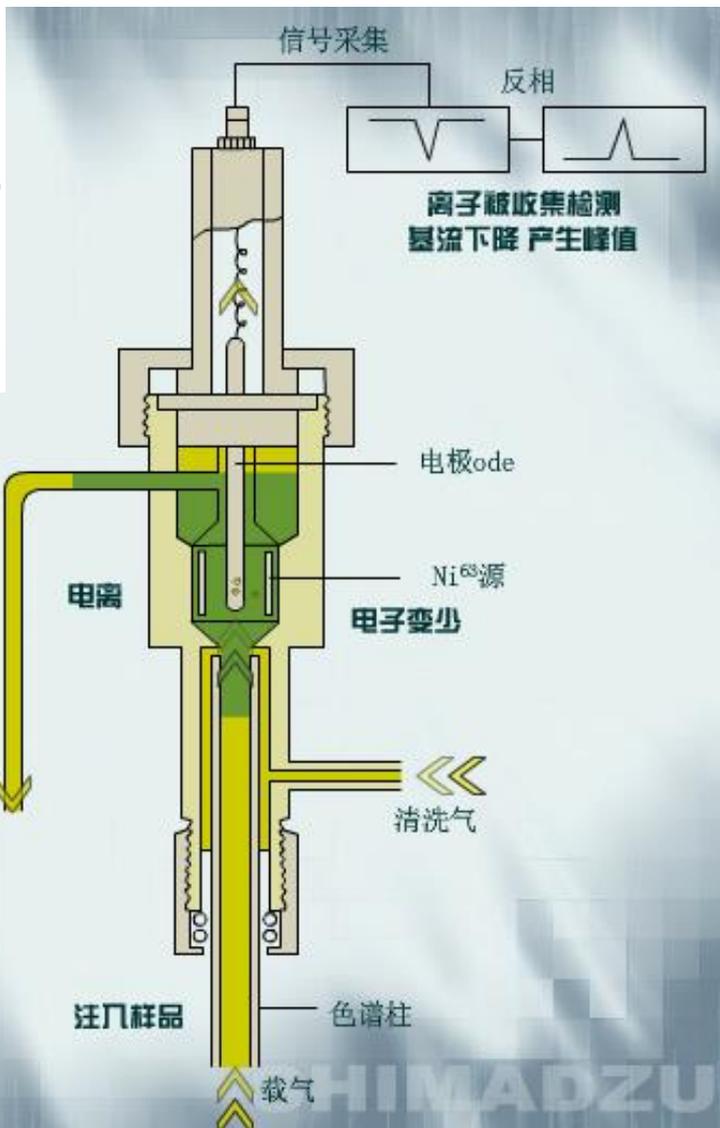
由柱流出的载气和尾吹气进入ECD池, 在放射源($Ni-63$)放出的 β 射线轰击下被电离, 产生大量的离子, 在电源、阴极和阳极电场的的作用下, 该电子流向阳极, 得到一个稳定的基流, 当电负性组分(卤素元素等)进入检测器时, 捕获游离的电子, 使基流下降, 产生一负峰, 通过放大器放大, 将负峰转换为正峰后记录仪记录下谱图信息。



工作状态 进样过程 检测器结构

ECD检测器进样过程

由柱流出的载气和尾吹气进入ECD池, 在放射源($Ni-63$)放出的 β 射线轰击下被电离, 产生大量的离子, 在电源、阴极和阳极电场的作
 用下, 该电子流向阳极, 得到一个稳定的基流, 当电负性组分(卤素元素等)进入检测器时, 捕获游离的电子, 使基流下降, 产生一负峰, 通过放大器放大, 将负峰转换为正峰后记录仪记录下谱图信息。



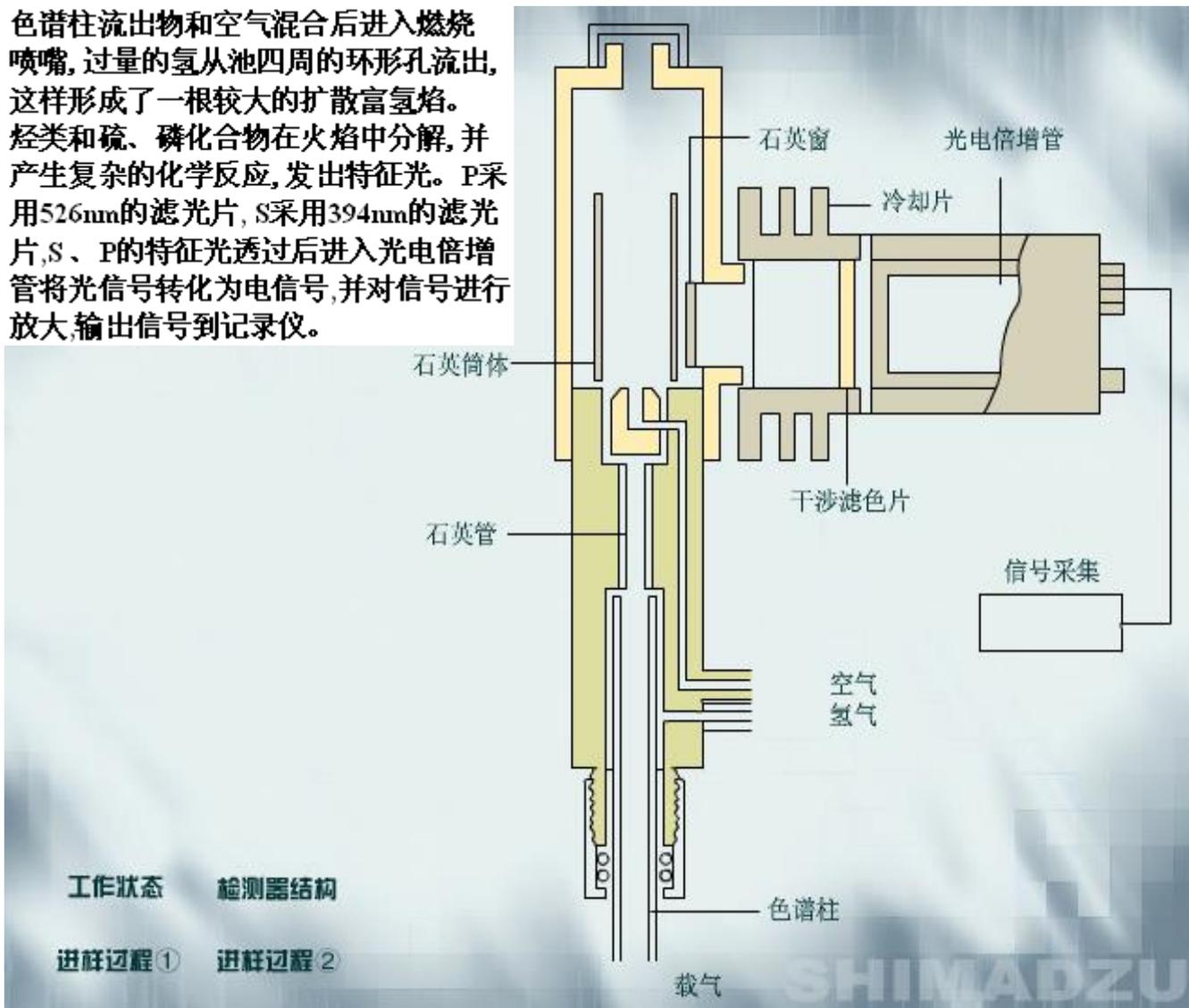
工作状态 **进样过程** 检测器结构

ECD检测器使用事项

- ❖ 气路要安装气体过滤器和氧气捕集器。
- ❖ ECD使用温度为250~350°C，否则检测器很难平衡，建议使用温度为300°C。
- ❖ ECD升温前通载气约10min，先升检测器温度再升进样口、柱温。
- ❖ ECD电流最大为2nA，通常为0.5~1nA。

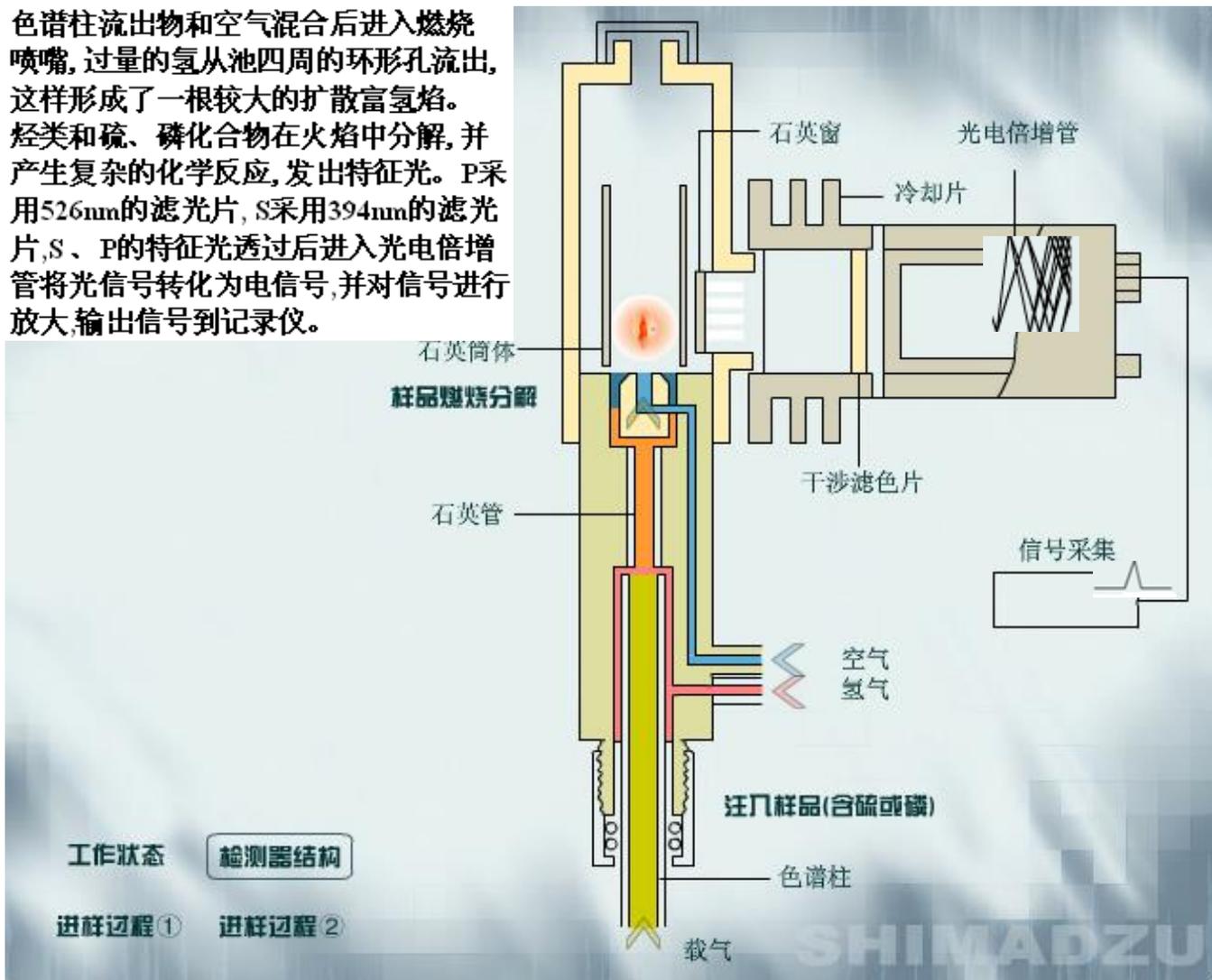
FPD检测器

色谱柱流出物和空气混合后进入燃烧喷嘴,过量的氢从池四周的环形孔流出,这样形成了一根较大的扩散富氢焰。烃类和硫、磷化合物在火焰中分解,并产生复杂的化学反应,发出特征光。P采用526nm的滤光片,S采用394nm的滤光片,S、P的特征光透过后进入光电倍增管将光信号转化为电信号,并对信号进行放大,输出信号到记录仪。



FPD检测器进样过程

色谱柱流出物和空气混合后进入燃烧喷嘴，过量的氢从池四周的环形孔流出，这样形成了一根较大的扩散富氢焰。烃类和硫、磷化合物在火焰中分解，并产生复杂的化学反应，发出特征光。P采用526nm的滤光片，S采用394nm的滤光片，S、P的特征光透过后进入光电倍增管，光电倍增管将光信号转化为电信号，并对信号进行放大，输出信号到记录仪。

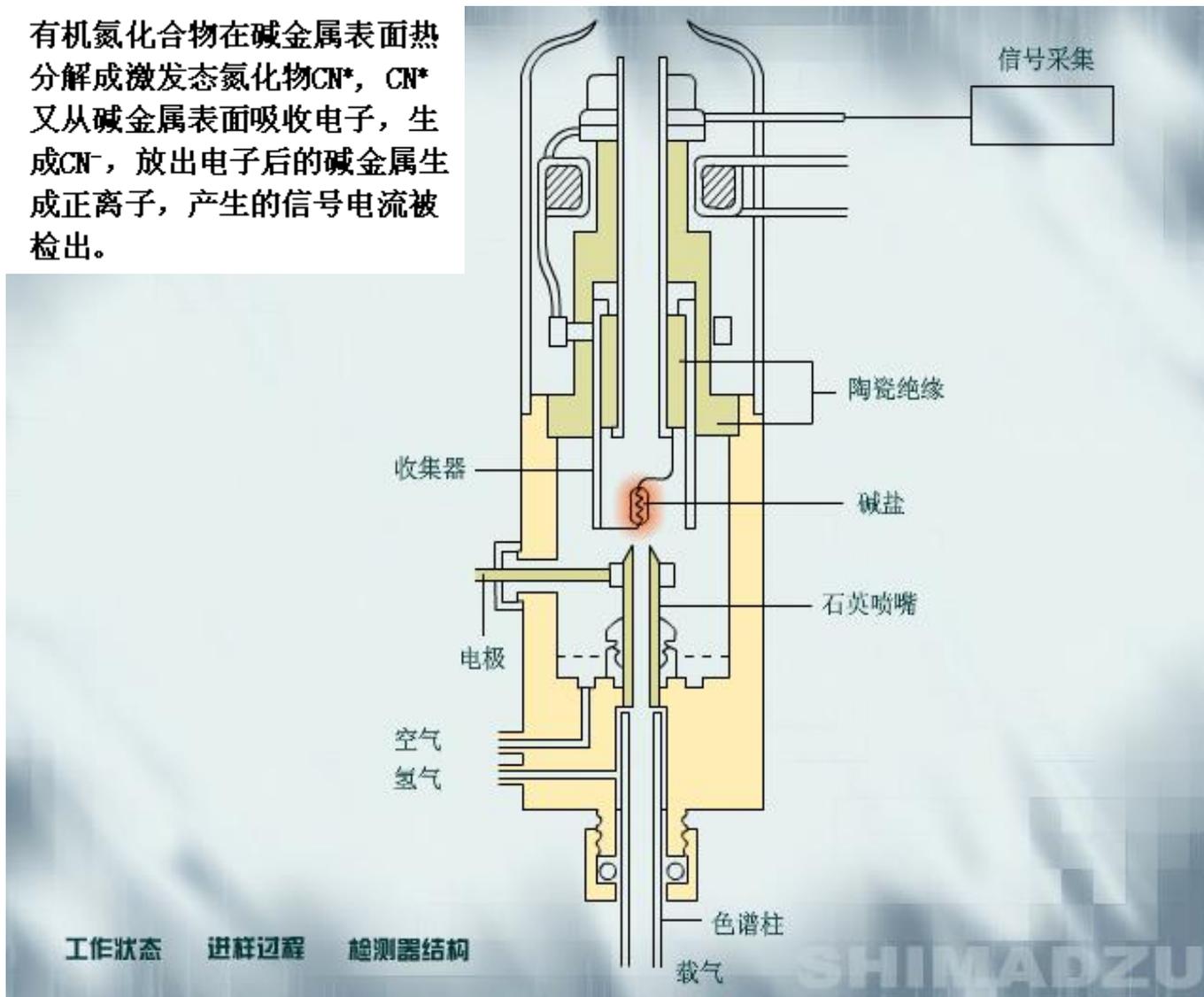


FPD检测器使用事项

- ❖ 建议FPD使用温度 $\geq 250^{\circ}\text{C}$ 。
- ❖ FPD的氢气、空气流量与FID不同。
- ❖ 必须在温度升高后再点火，关闭时，应先熄火再降温。
- ❖ 滤光片表面应清洁无污物，勿用手触摸其表面。

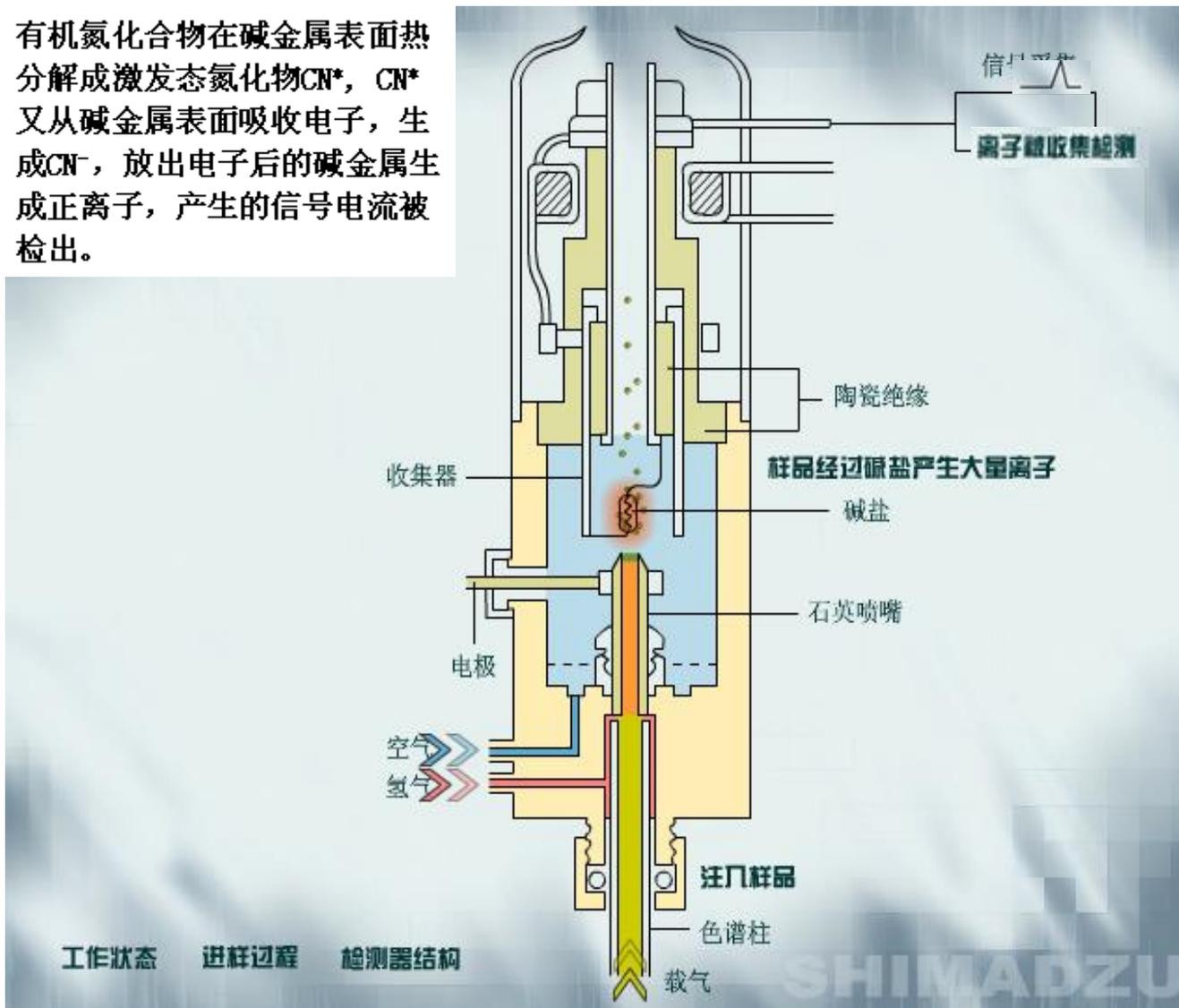
FTD检测器

有机氮化合物在碱金属表面热分解成激发态氮化物 CN^* ， CN^* 又从碱金属表面吸收电子，生成 CN^- ，放出电子后的碱金属生成正离子，产生的信号电流被检出。



FTD检测器进样过程

有机氮化合物在碱金属表面热分解成激发态氮化物 CN^* ， CN^* 又从碱金属表面吸收电子，生成 CN^- ，放出电子后的碱金属生成正离子，产生的信号电流被检出。



FTD检测器使用事项

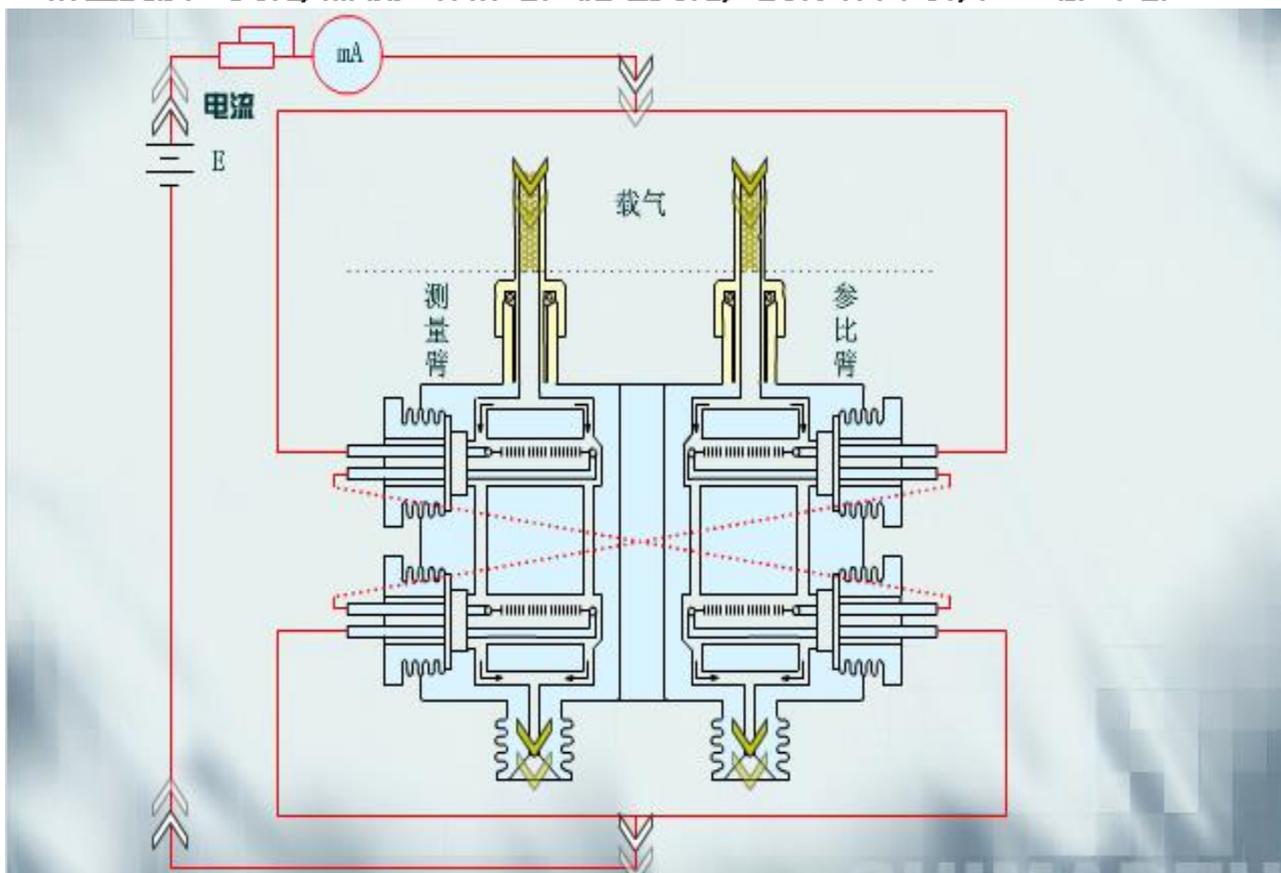
- ❖ 铷珠：避免样品中带水。
- ❖ 气源：载气N₂或He，要求纯度99.999%。
 - 一般He的灵敏度高。
 - 空气最好是选钢瓶空气，无油。
 - 氢气要求纯度99.999%。
- ❖ 使用FTD时，不推荐使用含氰基固定液的色谱柱，比如OV-1701。

TCD检测器

利用被测组分和载气的热导系数不同而产生响应信号。

载气以一定的流量通过测量池和参比池, 并供给恒定的桥电流, 此时池体恒温, 电桥处于平衡状态, 无信号输出。

组分进入测量池时, 组分和载气的热导系数不同, 使测量池热敏元件(铼钨丝)的温度发生变化, 热敏元件的电阻随之变化, 电桥失去平衡, 产生输出电压。



TCD检测器使用事项

- ❖ 载气中含有氧气时，热丝寿命会缩短，所以载气中必须彻底除氧。
- ❖ 用氢气作载气时，气体排至室外。
- ❖ 检测器通电之前，一定要确保载气已经通过了检测器，防止热丝烧断。
- ❖ 检测器电流越高，灵敏度越高，但灯丝寿命会缩短。
- ❖ 使用应注意尾吹气不能关闭，默认值为8mL/min。
- ❖ 关机时一定要先关检测器电源，然后关载气。

第六部分

数据分析

数据可靠性判断

- ❖ 良好的峰面积重现性，一般RSD%在0.5~3%
- ❖ 工作曲线具有良好的线性
- ❖ 峰形正常，避免拖尾峰和前沿峰
(柱选择恰当、衬管无污染、温度及流量设定)
- ❖ 色谱峰分离良好(分离度>1.5)

数据不良时的检查措施

1. 检查是否漏气

用检漏液检查各连接部位，并确认峰面积重现性。

2. 检查色谱柱是否良好

长时间使用，因吸附、固定液流失、固定液分解及污染，造成柱劣化，更换新柱。

3. 检查衬管是否正常

确认衬管有无破损、污染，确认石英棉的位置。

4. 样品性质，是否易分解

对于不稳定的样品应注意保存温度，要避光并注意存放时间。

计算方法

- ❖ 峰处理参数（半峰宽，斜率，漂移，变参时间等）
- ❖ 定性：保留时间及允许误差（时间窗%，时间带）
- ❖ 定量：

定量方法：

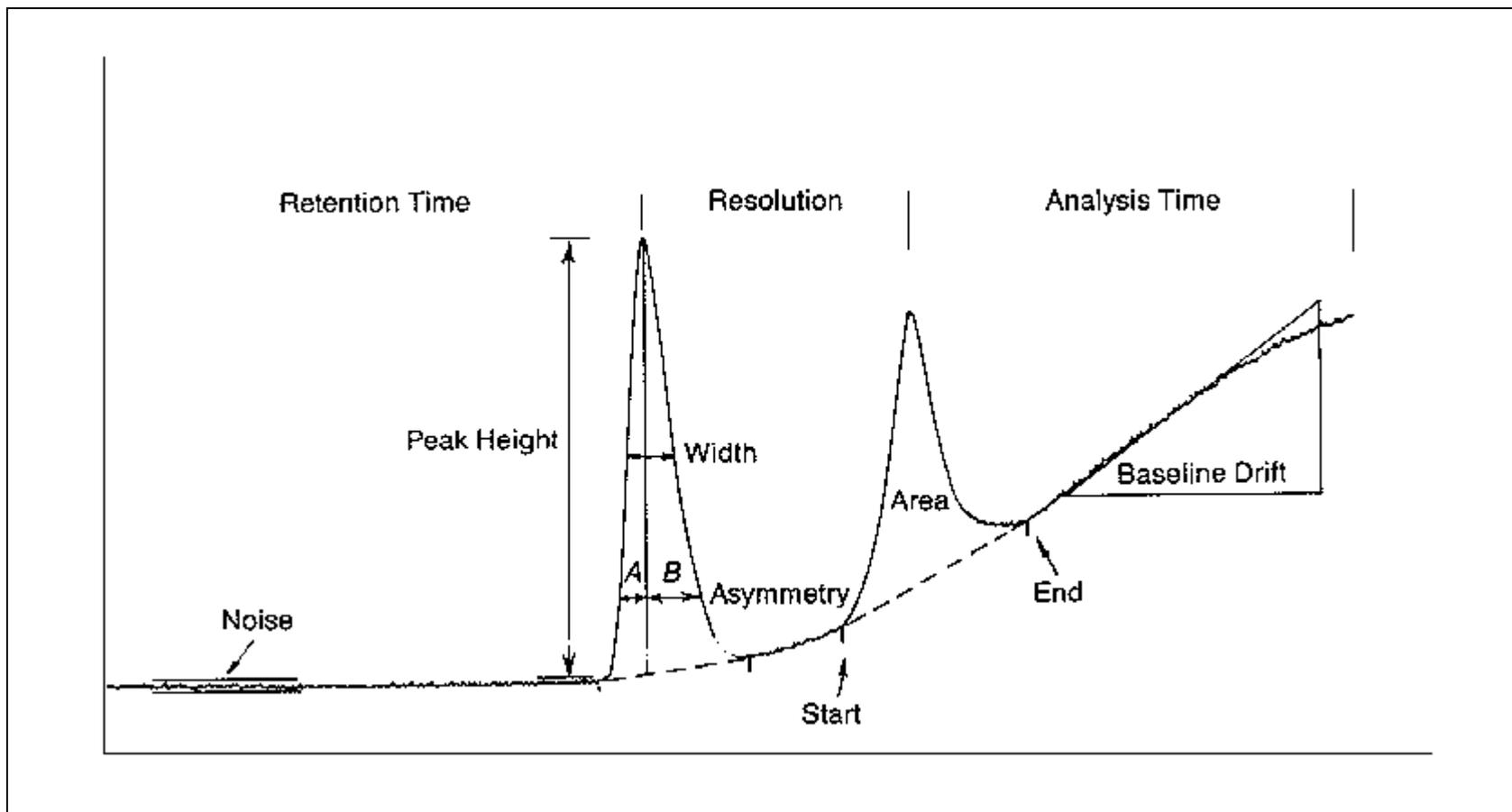
面积归一法、外标法、内标法等

工作曲线的制作：

曲线点数：一点、两点及多点

曲线计算：线性、折线、二次曲线、三次曲线

峰面积处理参数



基本积分参数

- ❖ **Slope:** 斜率，用来判断出峰起点、终点以及滤除低平噪声
- ❖ **Drift:** 漂移，判断相邻峰的积分方式
- ❖ **Width:** 半峰宽，峰的半高宽，排除峰宽小于最小峰宽的峰
- ❖ **T.DBL:** 变参时间，根据时间自动改变峰宽和斜率
- ❖ **Minimum area:** 最小峰面积，排除面积小于该值的峰

Slope - 斜率的设定



Slope < 峰斜率, 作为峰计算



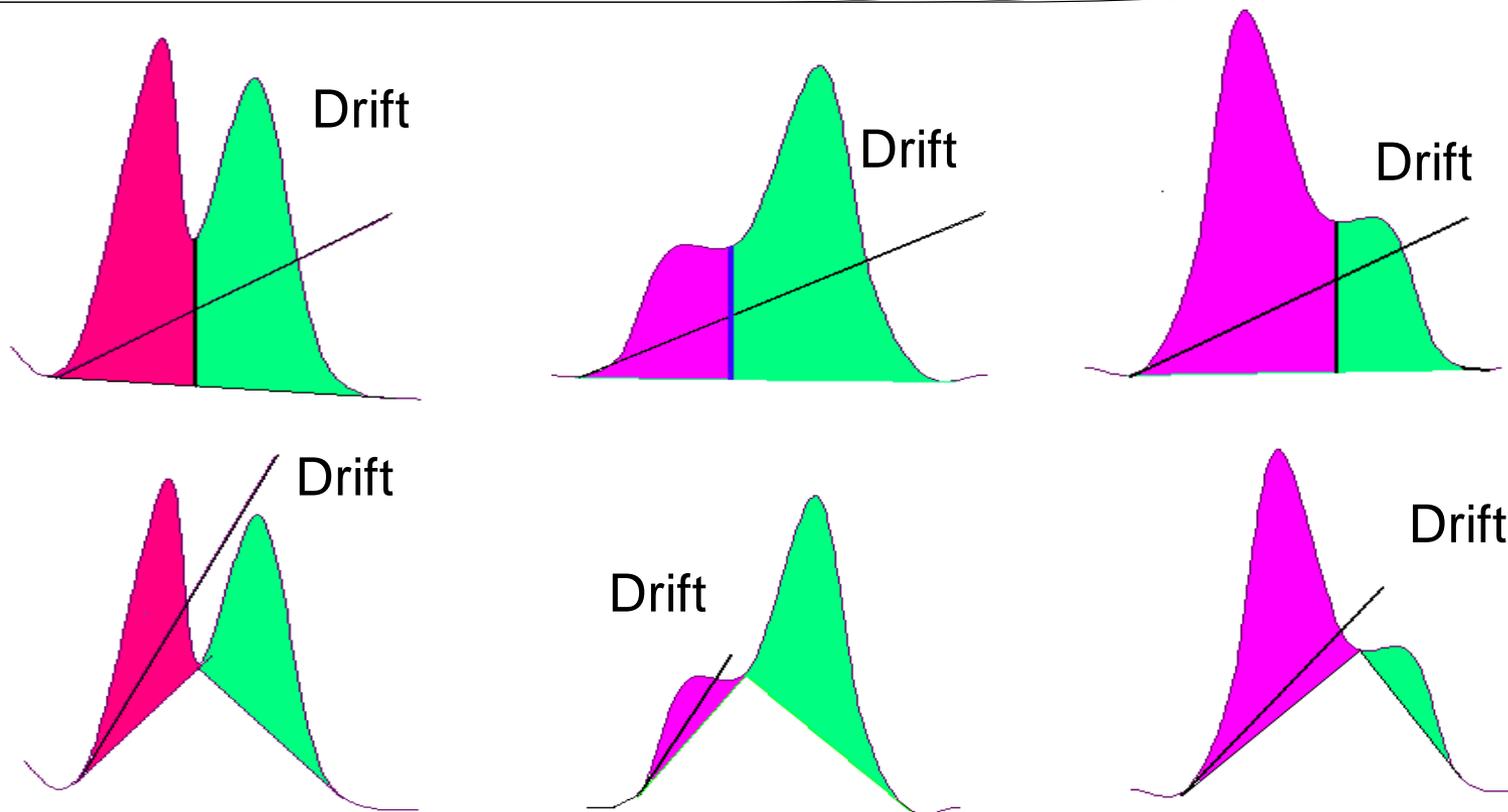
Slope > 峰斜率, 作为噪声滤除



Slope \approx 峰斜率, 积分不稳定, 须手动设定



Drift - 漂移值的设定



注：1) 设定值为0时，工作站将自动判断
2) 如Drift与基线至峰谷连线较接近时，积分面积值可能变化较大

Width - 半峰宽的设定

半峰宽：设为最窄峰的半高宽，单位：秒

❖ 控制斜率测试时间： $10 \times$ 半峰宽

❖ 推荐值：填充柱 5 s

毛细柱 2 s或3 s

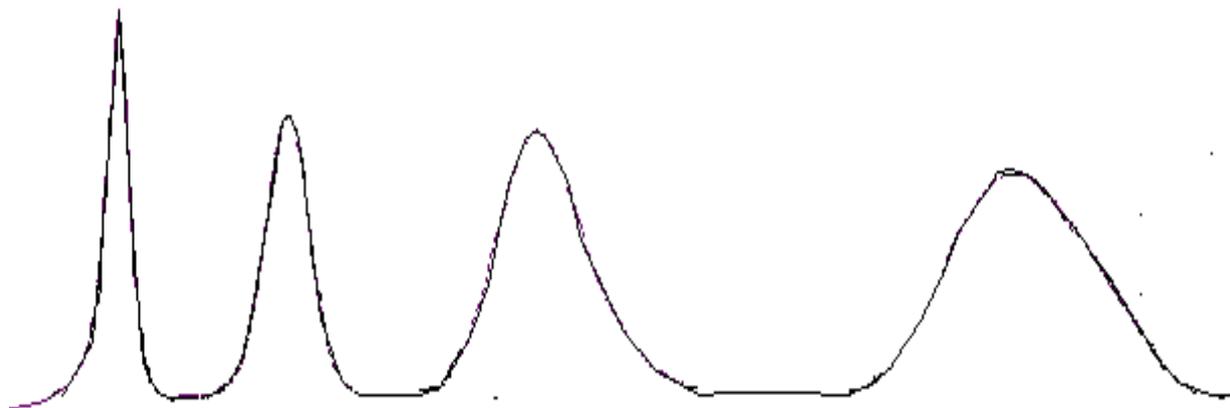
T.DBL - 变参时间的设定

❖ 变参时间：根据时间自动改变峰宽和斜率

等度洗脱时，出峰时间越长，峰越宽

设定值为0时，根据宽度自动判断

默认值为1000，此时该参数不起作用



在实际使用中，一般使用默认设定

定性参数

绝对保留时间、相对保留时间

保留时间允许误差：

❖ 时间窗(%)：相对允差

一般设为5%

❖ 时间带：绝对允差

一般设为0.05~0.25 min

定量方法

面积归一法

校准面积归一法

外标法

内标法

定量方法（一）

1、面积归一法

各组分浓度以面积百分比表示，该结果可以确认大概的浓度，但有误差。

2、校准面积归一法

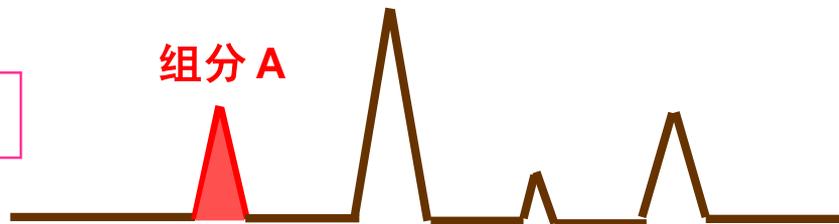
用质量响应因子对峰面积进行修正，用该法测定的浓度比前者准确，但前提是样品中所有组分都出峰，否则也有误差存在。

这两种方法应用的必须条件是：

- 1) 样品中所有组分都出峰。
- 2) 所有峰面积计算必须准确。

面积归一法

未知样



峰面积 1000 + 2000 + 500 + 1000 =

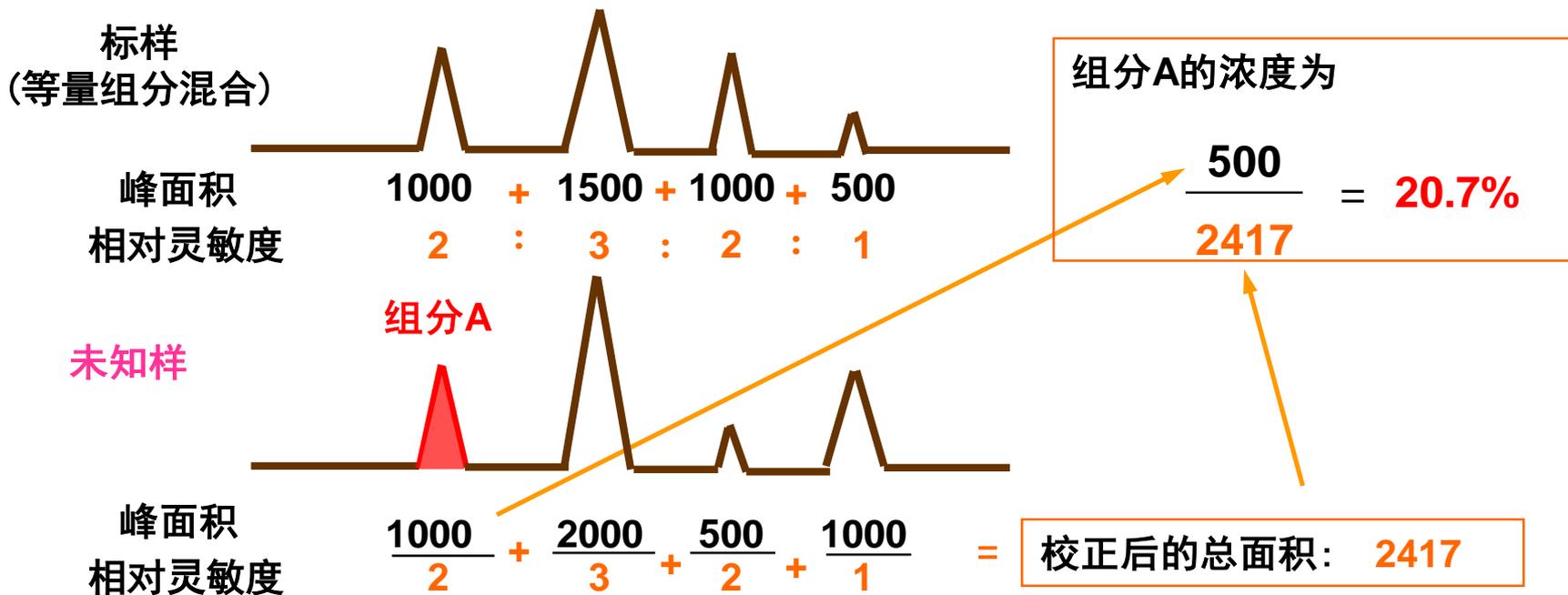
总面积 : 4500

组分A的浓度为:

$$\frac{1000}{4500} = 22.2\%$$

- ❖ 不需标样
- ❖ 组分的灵敏度相近
- ❖ 得到大致浓度(不能用于精确定量)

校准面积归一法



❖ 需要所有组分的标样

定量方法（二）

3、外标法

该法是应用最广泛的方法之一，其误差来源主要是进样误差，因此，分析前一定要做面积重复性（即进样重复性）实验。

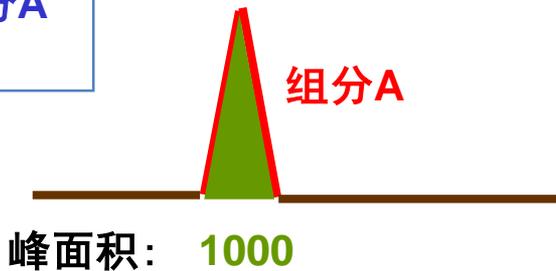
4、内标法

在样品中添加内标物，通过组分与内标峰的面积比，对组分进行定量。

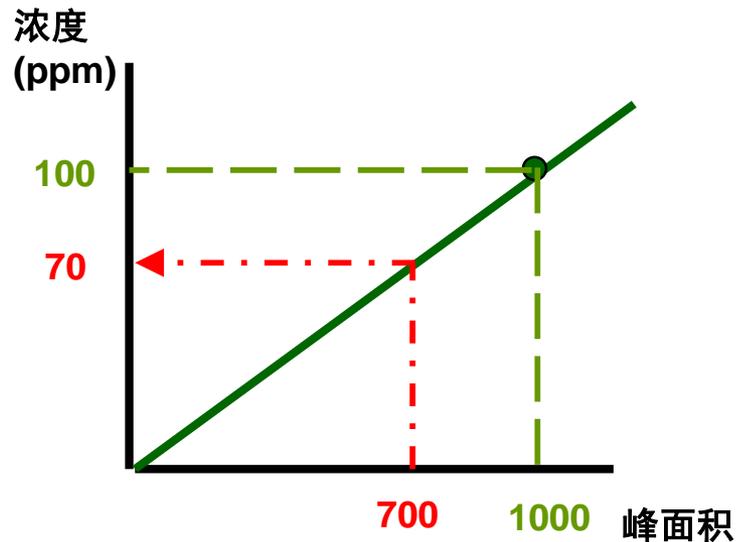
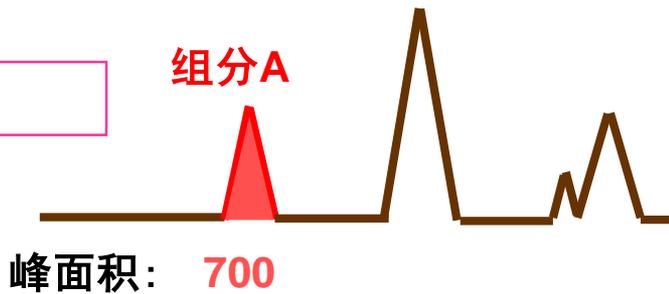
该方法减小了进样误差对定量结果的影响。

外标法

标样1uL (组分A 100ppm)



未知样 1uL

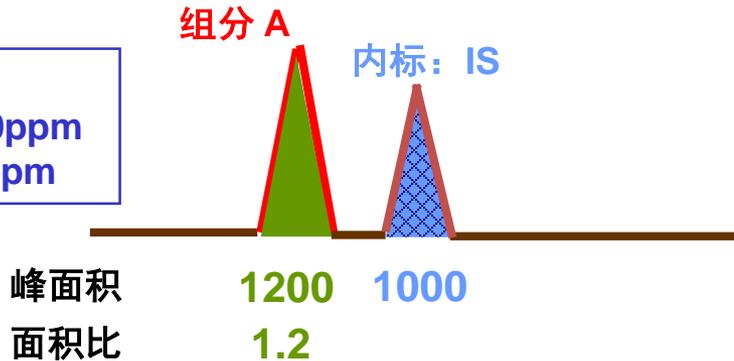


组分A的浓度为 70ppm

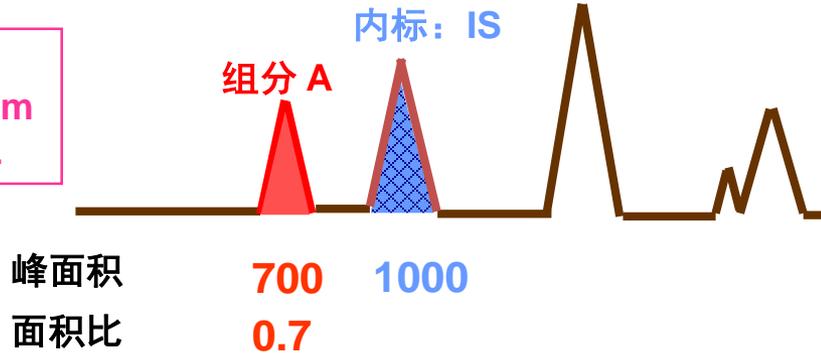
- ❖ 需要标样
- ❖ 目标组分被检测到，就可定量
- ❖ 进样量的误差直接影响定量结果

内标法

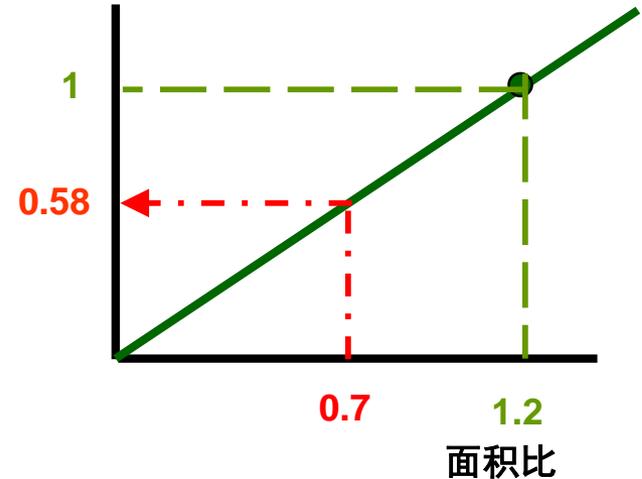
标样 1uL
组分A:100ppm
内标:100ppm



未知样
+IS:100ppm
1uL



浓度比



组分 A 的浓度为: 未知样中的内标浓度:100ppm X 浓度比:0.58 = 58ppm

- ❖ 需要标样和内标物。
- ❖ 目标组分和内标物被检测到，就可定量。
- ❖ 可减小进样量的误差对结果的影响。
-->定量结果最为准确
- ❖ 内标物必须准确添加入所有未知样品中。

内标物的选择

- ❖ 内标物峰与试样中所有成分的峰完全分离。
- ❖ 内标物峰与目标成分峰保留时间不应差太远。
- ❖ 内标物具有与分析目标成分类似的化学性质。

总结 – 气相色谱分析步骤

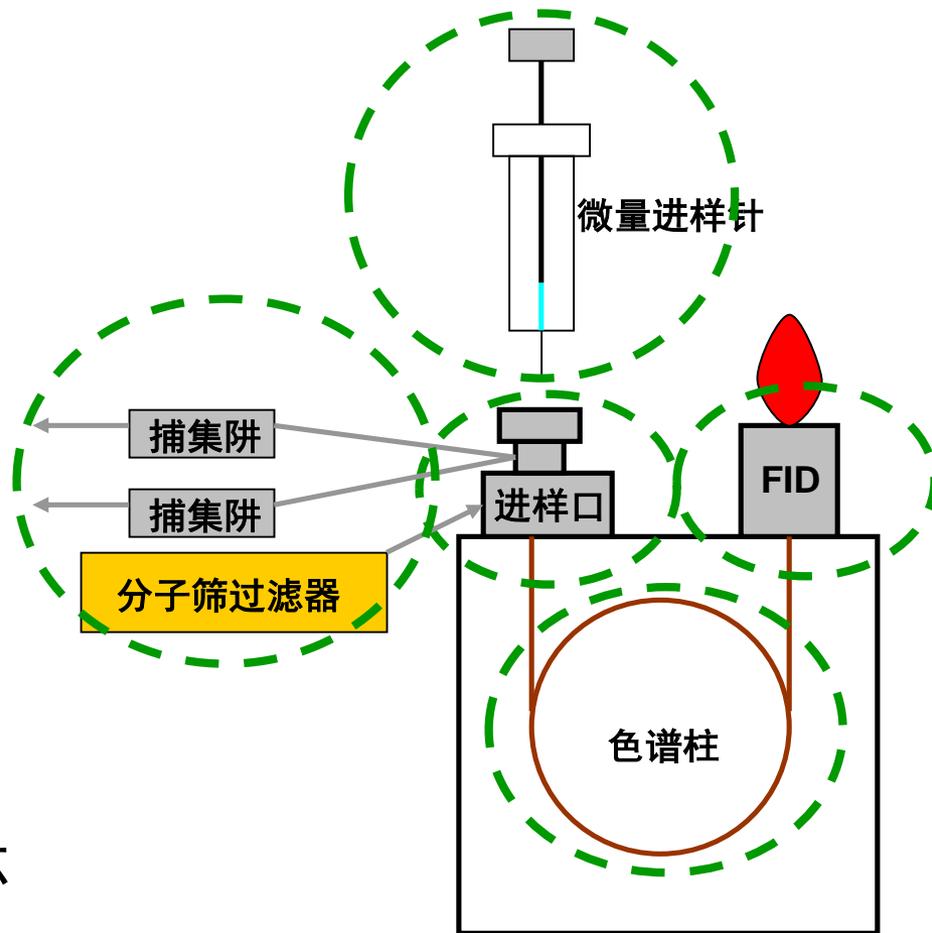
- ❖ 开机：连好流路，先开载气再开电源，开辅助气
- ❖ 设定流量、温度、检测器参数
- ❖ 用默认处理参数进行**单一标品**分析，确定**单一标品保留时间**
- ❖ 分析**混合标品**，根据图谱调整分析条件，直至得到理想谱图
- ❖ 确定定量方法（外标、内标等）
- ❖ 选择校正点数，编辑ID表（输入组分的保留时间和标样浓度）
- ❖ 选择校正次数（每浓度取几次均值）
- ❖ 选择曲线计算方式（直线、最小二乘或折线）
- ❖ 按从低浓度到高浓度的顺序，分析完所有标样，完成曲线制作
- ❖ 进行未知样分析，每次分析结束，自动计算定量结果
- ❖ 分析完了，关机，系统降温后，关电源，关载气

岛津气相色谱仪日常维护

岛津企业管理（中国）有限公司 分析中心

维护主要包括哪些内容？

- 一、自动进样系统
 - └ 进样针维护
 - └ 进样针更换
- 二、进样口外围部件
 - └ 气体选择
 - └ 气路附件
- 三、进样口
 - └ 进样隔垫
 - └ 玻璃衬管
 - └ 石英棉
 - └ O形圈、石墨压环
- 四、色谱柱
- 五、检测器



一、自动进样系统-微量进样针的维护



❖ 确认针杆的灵活性，针杆拉到满刻度，将针杆推回，如很紧或时紧时松时，需清洗针杆。

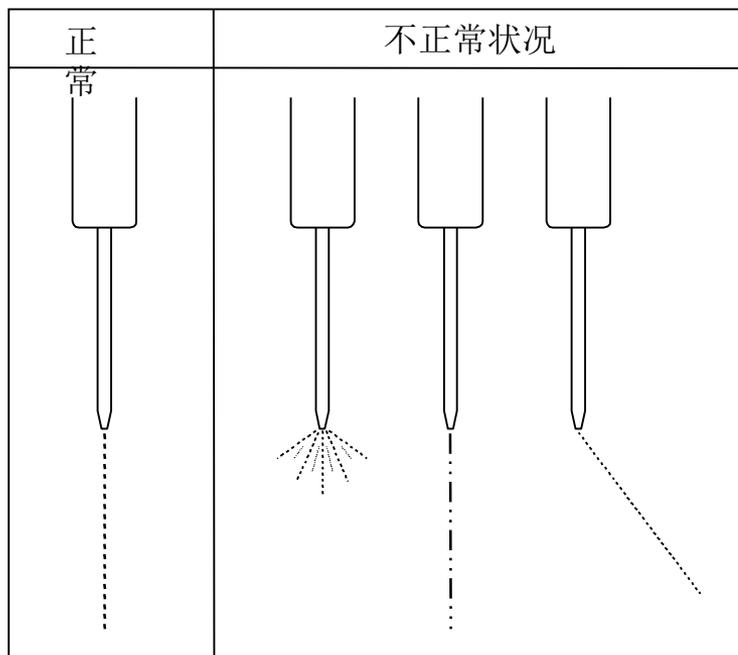
❖ 拔出针杆，用干净滤纸沾丙酮擦拭针杆。



❖ 将进样针针头浸入丙酮内，然后来回拉动针杆，直到针杆可以灵活顺畅移动，如有细小颗粒洗出，请更换丙酮后再次清洗。

微量进样针的维护

重现性差的原因及对策



- ❖ 使用后用溶剂清洗干净
- ❖ 推杆应该很顺畅
- ❖ 样品应该连续、垂直地从进样针头喷出

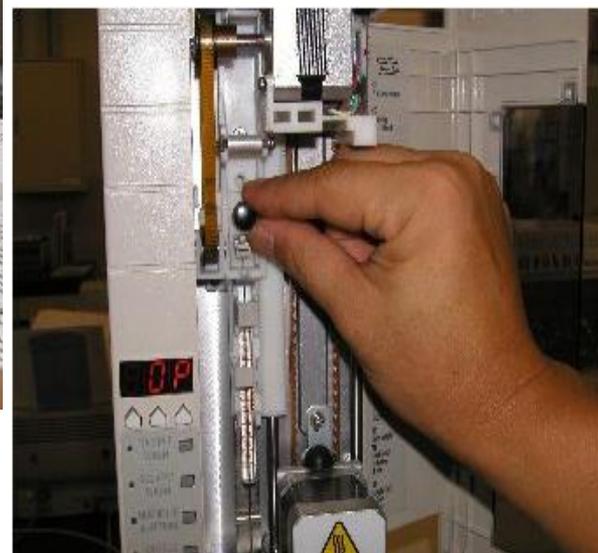
微量进样针的更换



打开自动进样器
AOC-20i的前门。

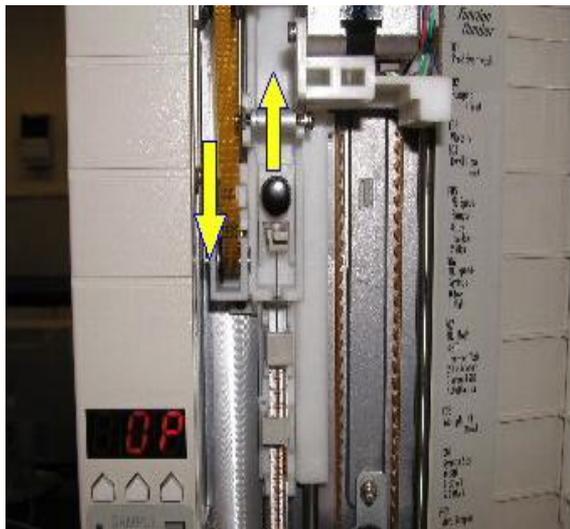


按 [STOP] 键，推杆
推动器将会停止工作。

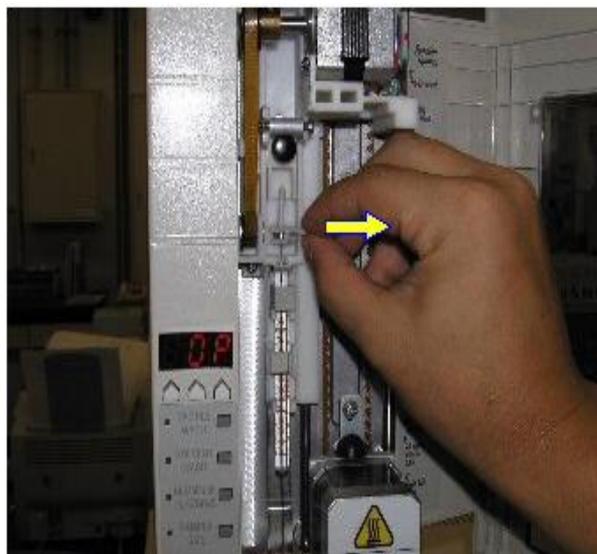


拧松固定推杆的螺母。

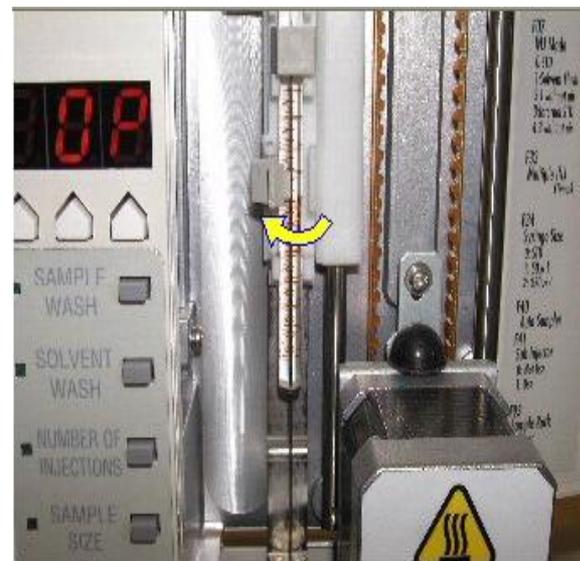
微量进样针的更换



拉动推杆传动带，使推杆固定部分向上移动。



取下推杆固定器。

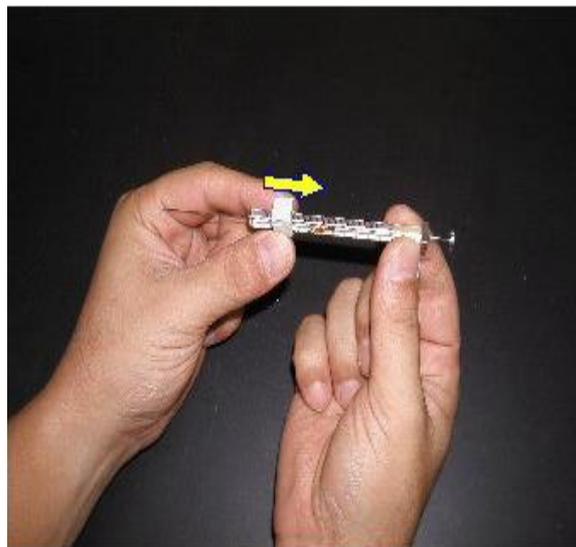


分开进样针固定钩与进样针。

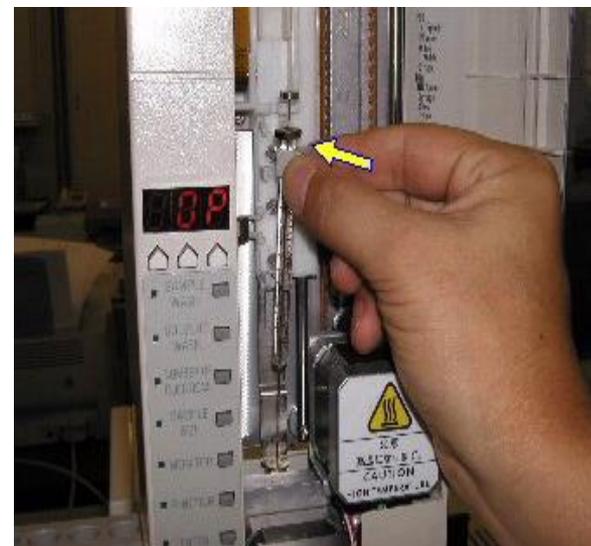
微量进样针的更换



取下进样针。



安装进样针固定器。

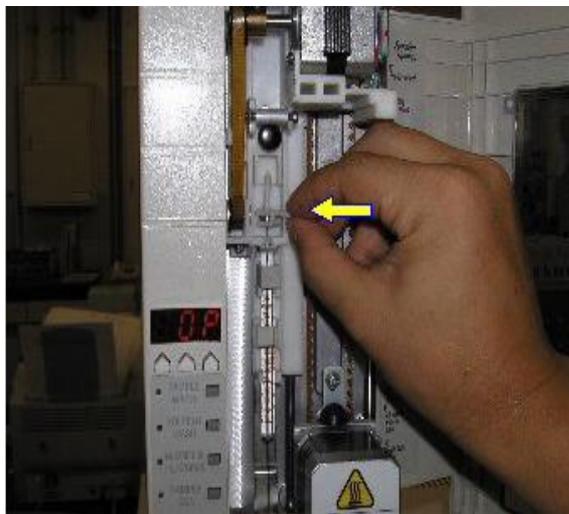


将进样针安装在注射器
驱动装置上。

微量进样针的更换



用固定钩将进样针固定。

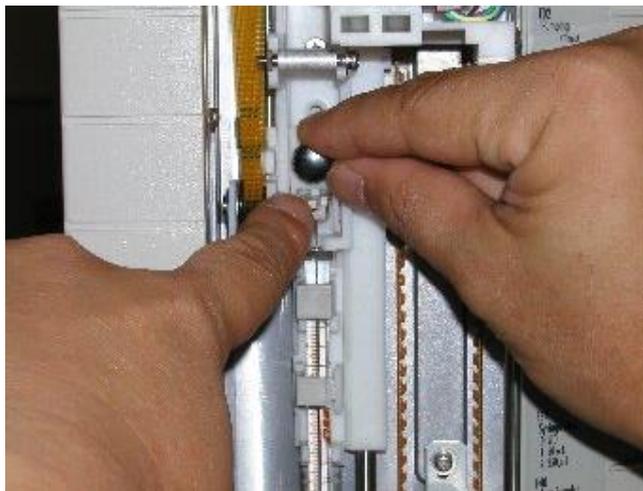


在推杆上安装推杆固定器。向下拉出推杆固定部分，使推杆顶部固定器插入上方孔中。



按 [RESET]键复位。

微量进样针的更换



向下轻轻地按推杆固定器。
在确定推杆尖端在零点后，
用螺母紧固注射推杆。

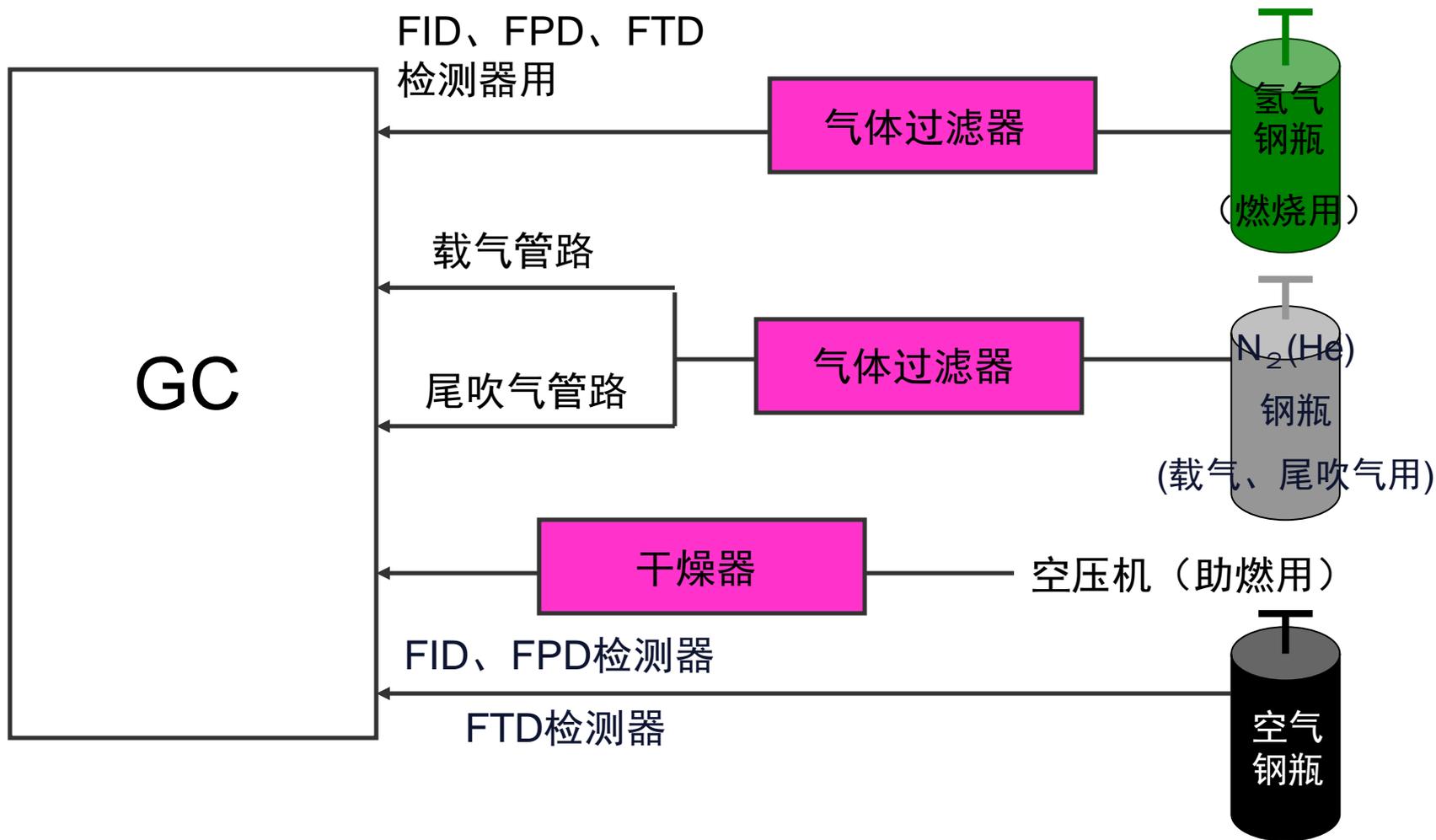


关上自动进样器AOC-20i的前门。

二、进样口外围部件

- 1、GC外围的组成
- 2、气体的选择和检查
- 3、气路附件的检查
- 4、气路附件的更换
- 5、气路附件信息表
- 6、其他

GC外围的组成

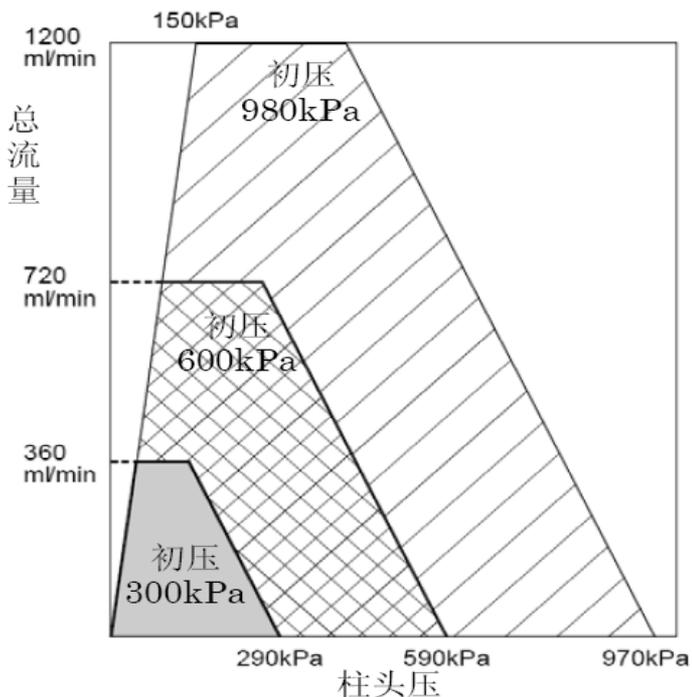


气体的选择和检查

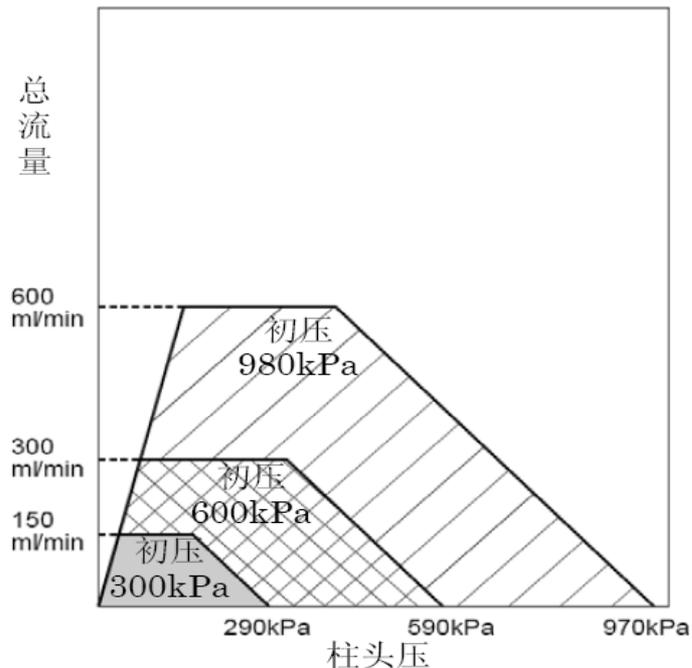
- ❖ 载气的选择
- ❖ 辅助气、尾吹气的选择
- ❖ 纯度的选择
- ❖ 气体压力的调整

载气的选择

- ❖ 根据分析的要求选择合适的载气
- ❖ 参考分析流量的要求选择载气



载气为 He、H₂ 时设定范围
0-1ml/min, 0-1kPa 为无效设定



载气为 N₂ 时设定范围
0-1ml/min, 0-1kPa 为无效设定

辅助气、尾吹气的选择

- ❖ FID、FPD、FTD工作时需Air、H₂辅助
- ❖ 使用毛细柱时需在检测器端加上尾吹气

检测器所用的尾吹气：

ECD N₂

FID N₂

FTD He、N₂

- ❖ FTD、FPD使用的辅助气均需使用钢瓶气，ECD的尾吹气需用钢瓶高纯气，气路中加装分子筛和氧气捕集阱。

气体纯度的选择

❖ 使用高纯度气体

一般性分析： 99.995%以上

高灵敏度分析： 99.999%以上

❖ 高灵敏度分析：载气、尾吹气、 H_2 、空气，需经气体过滤器过滤后使用。

气体压力的调整

❖ 载气一般要求压力500~600kPa

GC-2010 Plus使用压力范围300~980kPa，
供气压力主要取决于分析需要的压力及流量。

FID、FPD、FTD用H₂ 300~500kPa

FID、FPD、FTD用Air 300~500kPa

气路附件的检查

❖ 检查气体的纯度和供气压力

❖ 检查气体的气密性

❖ 检查气路中的过滤器是否需要更换

如：载气流路中的分子筛过滤器和氧气捕集阱
空气流路中的干燥硅胶

更换分子筛过滤器和捕集阱



部件号	部件名
221-42559-92	SPLIT/PURGE 捕集阱
221-34121-93	分子筛过滤器

气路附件信息表

部品名称	部品编号	用途
捕集阱（分流）	221-42599-92	分流流路用
捕集阱（吹扫）	221-42599-92	吹扫流路用
缓冲管	221-48441-91	分流流路用
分子筛过滤器	221-34121-93	除去载气中杂质
管路，MN2-GN2 L-500	201-48560-50	分子筛过滤器联接进 样口用配管
铝垫片	201-35183-84	配管联接用

空气钢瓶

- ❖ FTD检测器必须使用空气钢瓶，空压机会导致使用灵敏度不稳定，同时会造成FTD钨珠寿命变短。
- ❖ FID和FPD检测器作高灵敏度分析时也需使用空气钢瓶，降低基线噪音及漂移。

三、进样口

1、进样口检查内容

进样隔垫/衬管/石英棉/O形圈/石墨压环

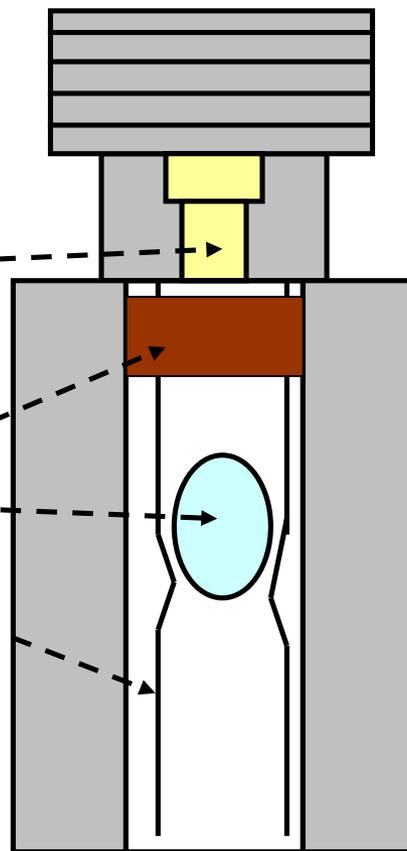
2、进样口部件的维护与更换

3、进样口常用耗材

进样口检查内容

检查的内容：

- ❖ 进样隔垫
- ❖ 玻璃衬管
- ❖ 石英棉
- ❖ 氟橡胶O形圈或
石墨O形圈



进样隔垫的类型



- 白色：标准部品
硅橡胶隔垫 201-35584 (20个/包)
- 蓝色：长寿隔垫 (LL)
低流失长寿隔垫 221-48972-91(20个/包)
- 红色：高温隔垫 (HT)
高温时比LL型流失更少 221-48398-91(20个/包)
- 绿色：低流失隔垫 (LB-2)
增塑剂少，质地较硬 221-35507-01

进样口部件的维护与更换-进样隔垫

❖ 进样100次后应更换进样隔垫。

(载气漏气造成保留时间及面积的重现性变差)

更换进样隔垫后，将进样隔垫螺母拧到底后，
回拧1/4~1/2圈。

❖ 进样隔垫污染导致出现鬼峰。

❖ 不同种类的进样隔垫引起的鬼峰，大小、数量、
出峰时间也是不一样的。

进样隔垫的更换

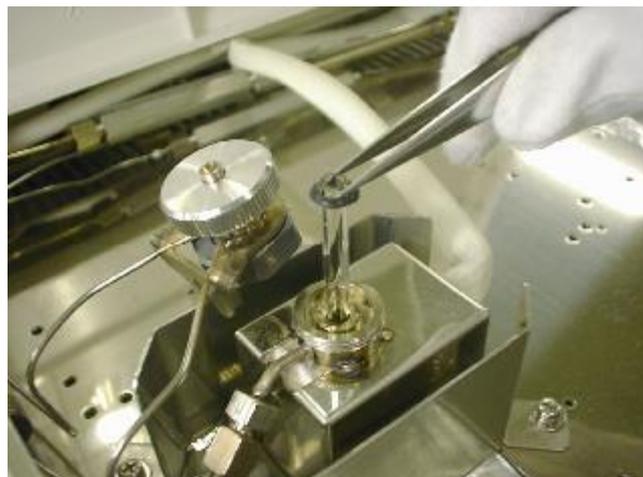
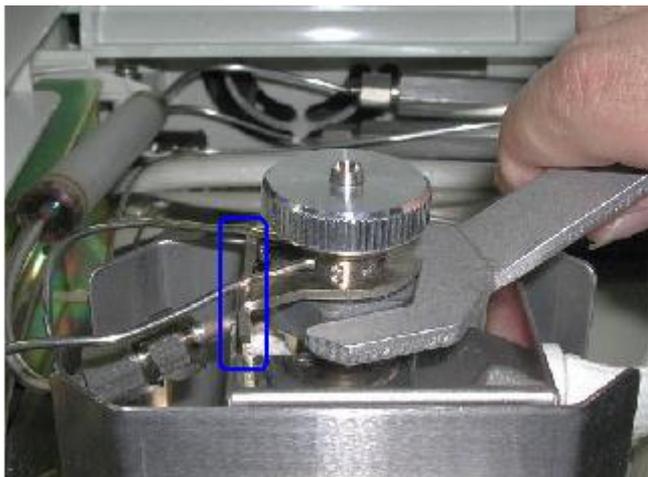


拧紧后，回拧半圈

进样口部件的维护与更换-玻璃衬管

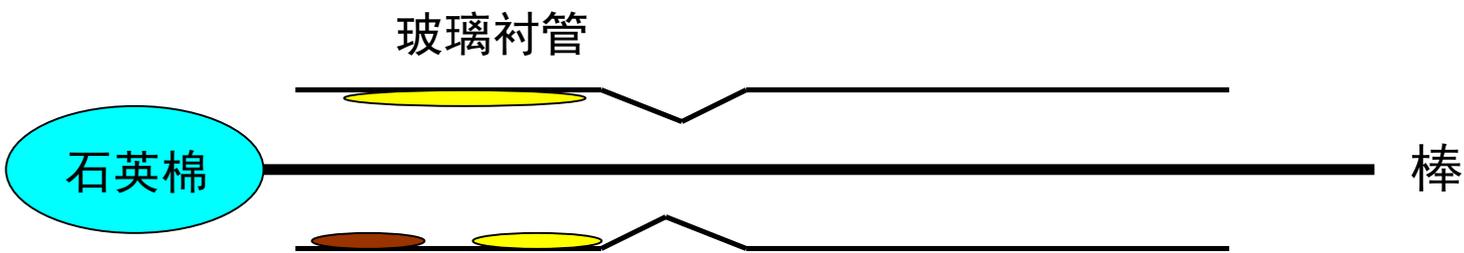
- ❖ 衬管、石英棉在干净的环境下保存，避免污染。
- ❖ 衬管上可能有石英棉残渣或样品的污染，使用前用溶剂清洗干净。
- ❖ 石英棉的量、位置对重现性、灵敏度有很大的影响。

玻璃衬管的更换

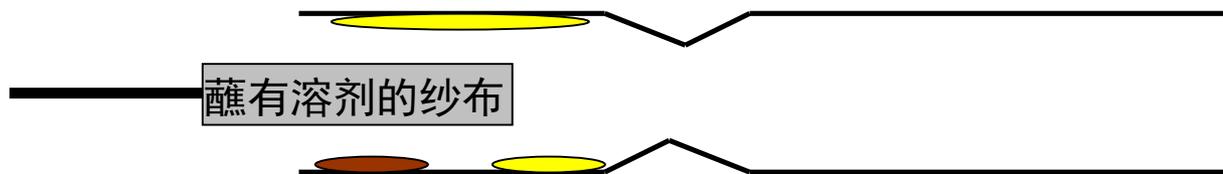


玻璃衬管的清洗

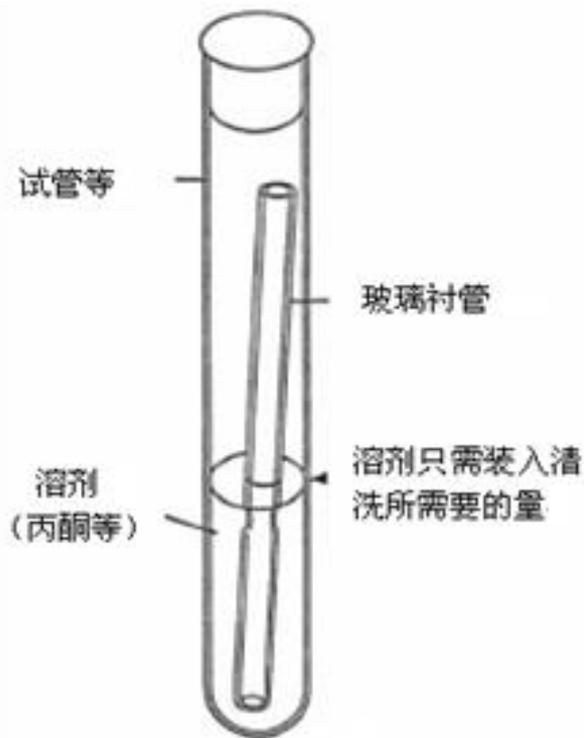
1. 用细棒将石英棉顶出。



2. 取出石英棉后，用包裹纱布的细棒蘸溶剂（丙酮等）清洗衬管内壁。

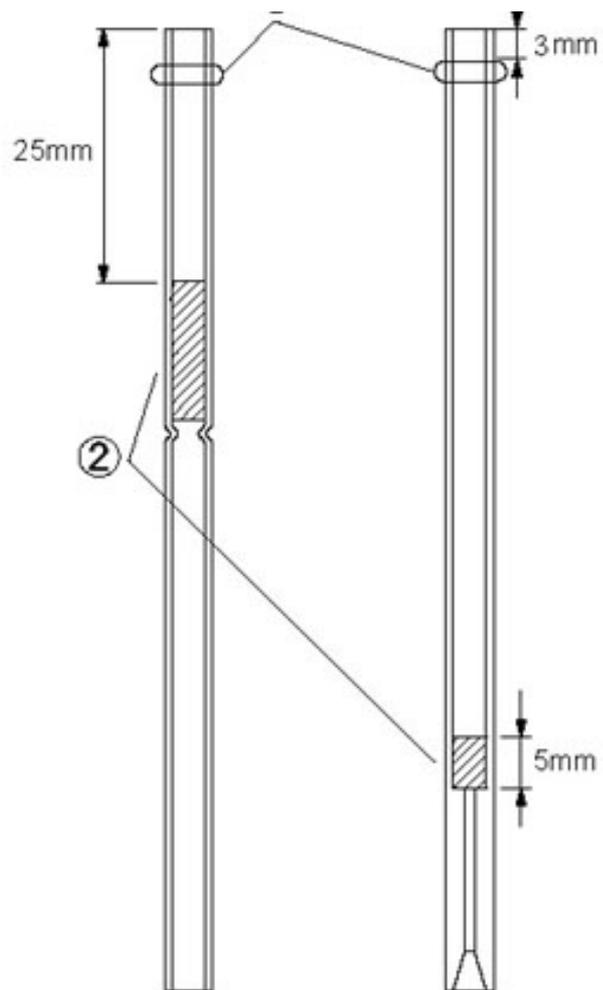


玻璃衬管的清洗



- ❖ 将玻璃衬管污染部分浸于溶剂（丙酮等）中放置数小时或用超声波进行清洗。
- ❖ 如上述方法无法清洗干净，可将玻璃衬管浸泡于1N硝酸溶液中7~8小时。

装填石英棉



玻璃衬管的去活

- ❖ 现象：部分农药的峰重现性差、偏差大，吸附、分解、峰变小。
- ❖ 原因：进样口内的玻璃衬管或石英棉活性过高，产生吸附、分解。

DMCS（二甲基氯硅烷化）处理

- (1) 玻璃衬管、石英棉用丙酮等有机溶剂清洗，晾干后在5%DMCS正己烷溶液中浸泡12小时。
- (2) 取出浸泡一夜的玻璃衬管、石英棉，立即用甲醇清洗2、3次，然后再在甲醇中浸泡一小时左右。
- (3) 从甲醇中取出，晾干后，放在干燥条件下保存。

石墨压环

石墨压环的确认

石墨压环有2种尺寸：

❖ 毛细柱内径0.32mm以下用： P/N 221-32126-05

❖ 毛细柱内径0.53mm用： P/N 221-32126-08



新的石墨压环

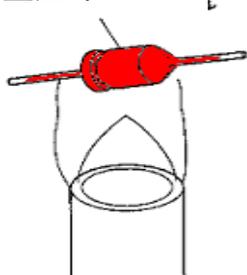
间隙消失



需要更换的石墨压环

石墨压环被挤压后，压环中间的间隙消失了需及时更换
—防止载气漏气—

石墨压环

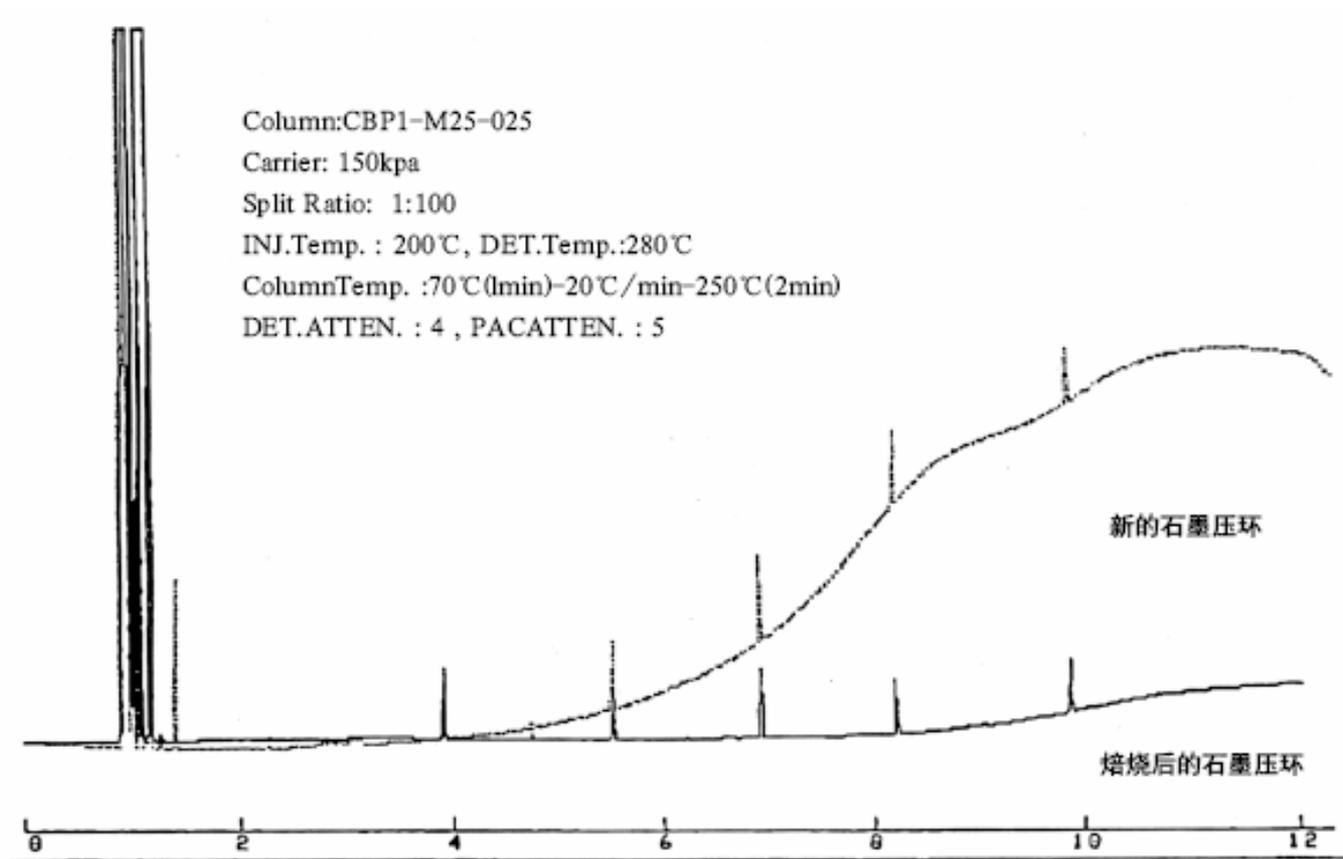


石墨压环的老化：

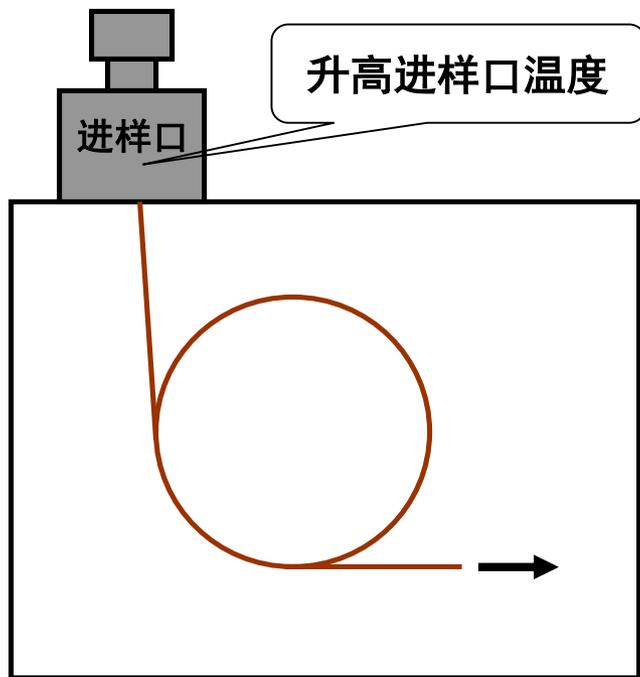
将石墨压环放入气体喷灯的蓝色火焰中，烧成赤热1-2秒钟。

注：气体喷灯使用时，注意防止烧伤。

石墨压环老化与未老化的实例比较



进样口的处理



先确认进样隔垫及玻璃衬管无污染，再对进样口的其他部分进行整体老化。

方法：将进样口的温度升高，超过通常分析时的温度，另柱温设定值超过平时分析条件使用的最高温度20~30°C以上。此时色谱柱的出口放空。

进样口的常用消耗品

部品名称	部品编号	备注
进样隔垫	201-35584	标准
进样隔垫	221-35507-01	高温用
氟橡胶O形圈	036-11203-84	GC-2010 Plus
分流衬管	221-41444-01	GC-2010 Plus
不分流/WBI 衬管	221-48335-01	GC-2010 Plus
硅烷化处理不分流衬管	221-48876-03	通用
惰性化石英棉	221-48600	通用

四、色谱柱

色谱柱出现问题时的表现:

- ❖ 基线漂移变大
- ❖ 基线噪音变大
- ❖ 峰形异常（峰分叉等）
- ❖ 分离度变差

色谱柱的维护

- 1、色谱柱的老化
- 2、色谱柱的切割
- 3、色谱柱的使用注意事项
- 4、色谱柱的安装
- 5、消耗品

色谱柱的老化

- ❖ 柱温箱温度逐渐上升到色谱柱的最高使用温度以下20°C左右或高于正常使用温度，高沸点成分被汽化后释放。（这个过程大约需要1~2小时，色谱柱可接在检测器上观察基线变化。）

- ❖ 注意：
 1. 新柱老化时，不要连接检测器。
 2. 监测时最好使用FID检测器。
 3. 检测器的温度必须高于柱的使用温度。
 4. 色谱柱污染很严重时，切掉进样口侧色谱柱30~50cm左右，老化时检测器一侧色谱柱放空，并将检测器堵上。

色谱柱的切割

使用专用毛细柱割刀

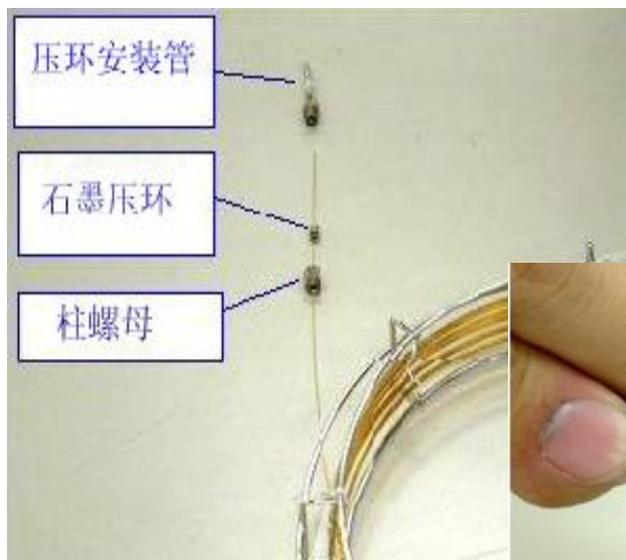


色谱柱的使用注意事项

- ① 色谱柱的使用温度要比柱的最高使用温度低。
(可延长柱的使用寿命, 降低检测器的基线噪音。)
- ② 除去载气中的氧(特别是使用极性柱时)。
 - 使用高纯度的气体(99.999%以上)。
 - 气瓶更换时特别注意不要混入空气。
 - 在GC进气口前加装氧气捕集管。
- ③ 不让难挥发的成分进入色谱柱内。
 - 充分做好样品的前处理。
 - 使用衬管和石英棉。
 - 在色谱柱前安装短的预柱来保护色谱柱(仅在使用毛细柱时)。

毛细柱的安装方法

❖ 工具：10×12扳手，6×8扳手2把，毛细柱割刀



毛细柱的安装方法

石墨压环的尖端到毛细柱顶部的长度（以GC-2010 Plus为例）

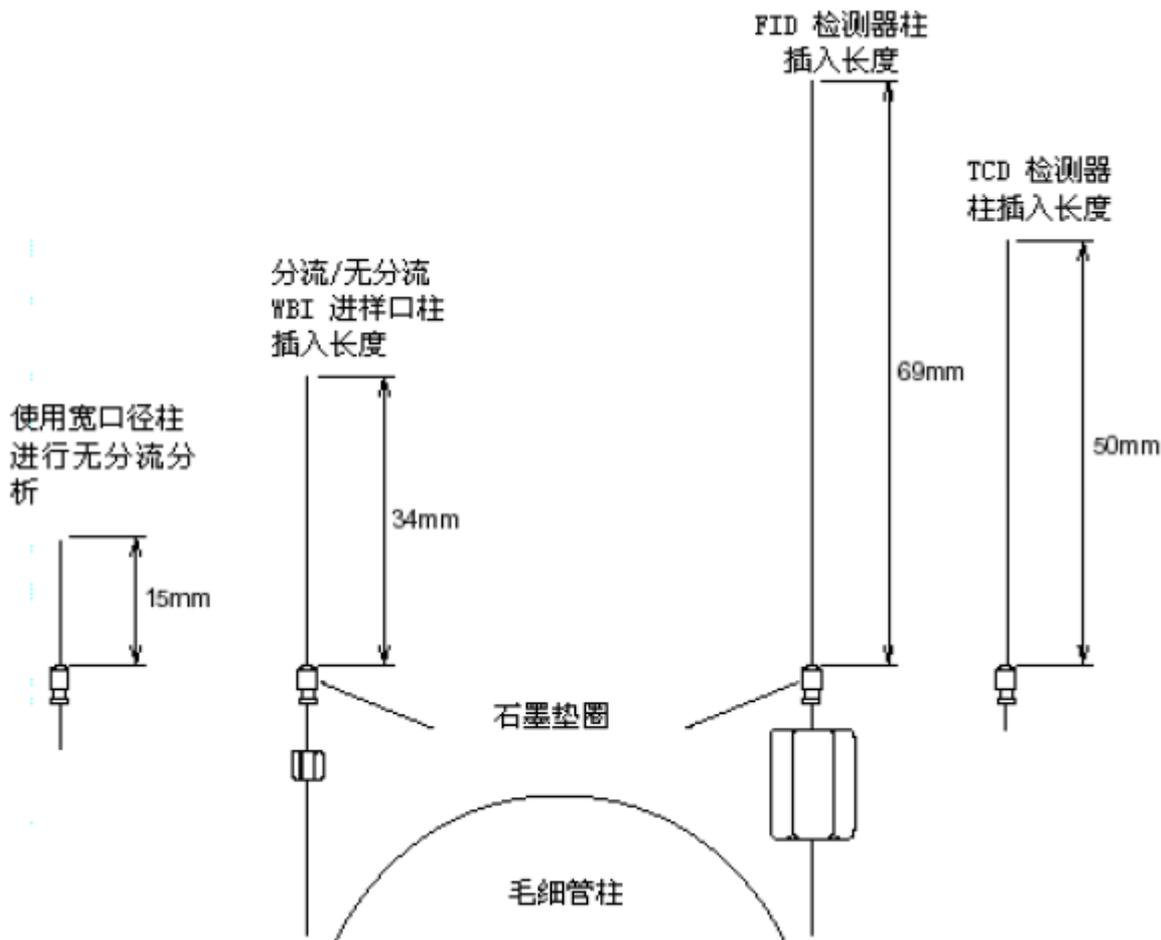
SPL: 34mm

FID、FTD: 69mm

TCD: 50mm

FPD: 82mm

ECD: 37mm



色谱柱常用消耗品

部品名称	部品编号	备注
石墨压环0.5	221-32126-05	内径0.32mm及以下毛细管柱用
石墨压环0.8	221-32126-08	内径0.53mm宽口径毛细管柱用
柱螺母	221-16325-01	进样口侧使用
开口螺母	221-32705	检测器侧使用

五、检测器- FID

FID喷嘴的检查更换

FID检查维护前确认:

1. FID 检测器熄火，关闭氢气
2. 检测器温度降到40°C以下
3. 关闭GC电源并拔出电源插头
4. 移除FID侧色谱柱

<注意> FID高温时拆卸螺母可能会损坏螺纹。

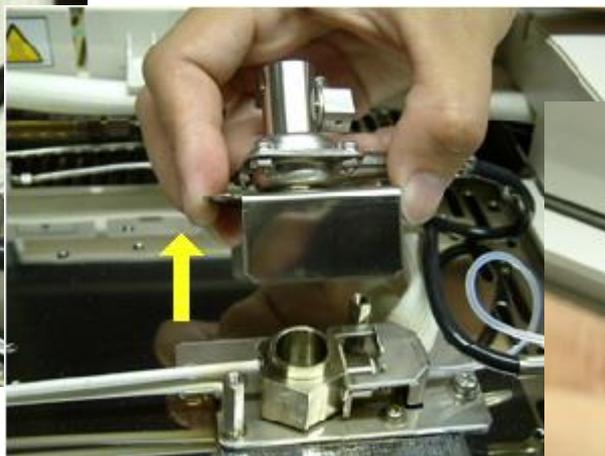
检测器- FID

FID喷嘴的检查更换

- 使用工具：十字螺丝刀、镊子、套筒扳手



① 取下收集极固定支架的螺丝



② 将收集极固定支架和收集极部分一起取下



③ 断开信号线

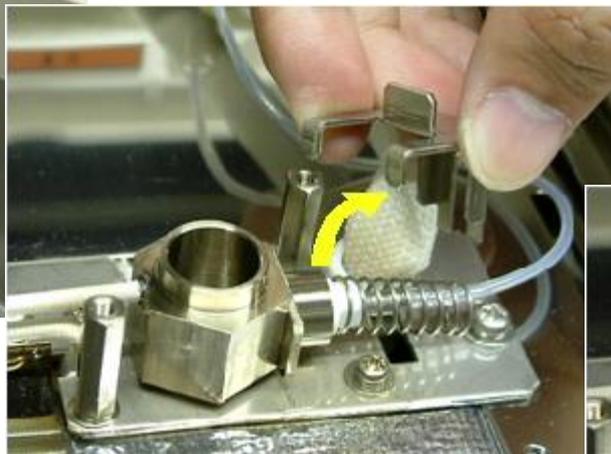
移除收集极

检测器- FID

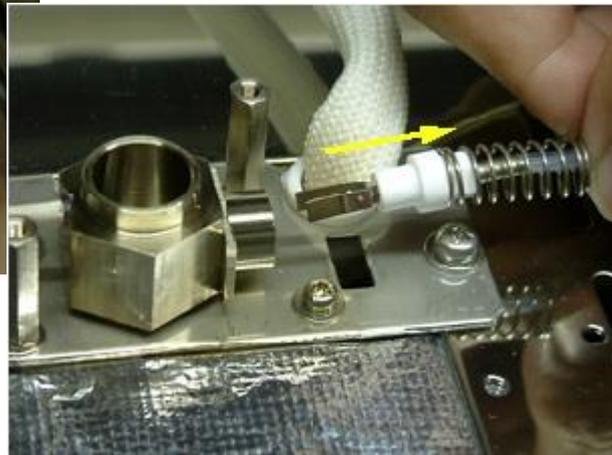
FID喷嘴的检查更换



④ 断开高压电缆



⑤ 向上取出高压极压板



⑥ 将高压电极和弹簧一起取出

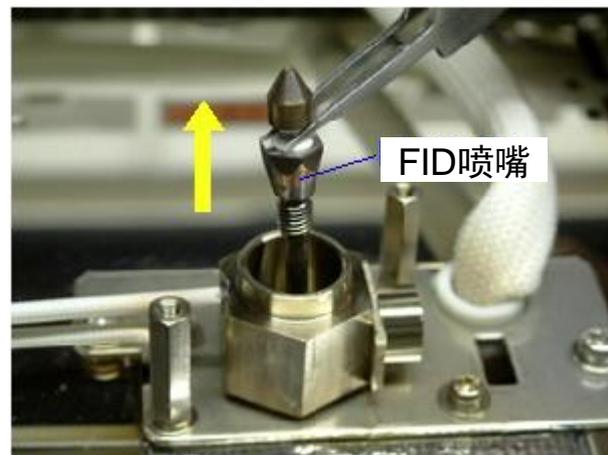
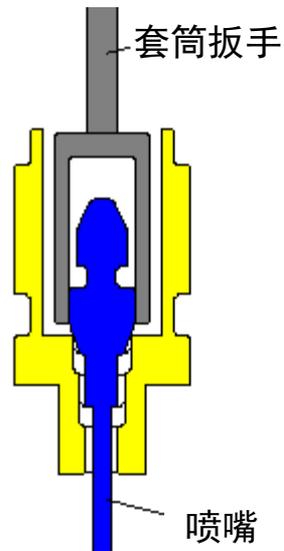
移除高压极

检测器- FID

FID喷嘴的检查更换



⑦ 拧松FID喷嘴

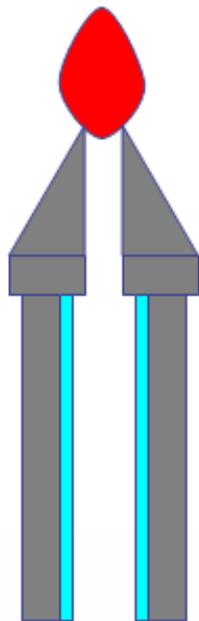


⑧ 取出FID喷嘴

检测器- FID

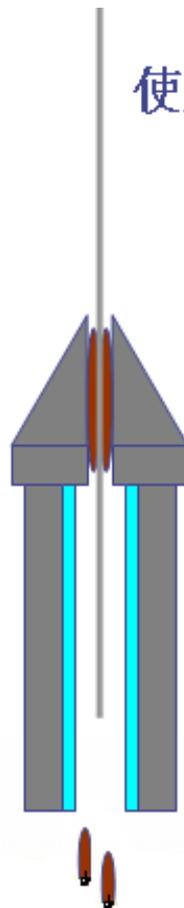
FID喷嘴清理

如有污物，用的蘸了溶剂纱布擦干净



长期使用后高沸点成分可能积在喷嘴处，造成基线噪音变大，或点火困难，需要清理。

使用细丝来清理



检测器- FPD

更换滤光片



1. 关闭系统。
2. 水平缓慢拉出光电倍增管部分并将其取下。
3. 手动旋转滤光片，将其取下。

检测器- FPD

更换滤光片

4. 仔细用软布擦干净滤光片表面的任何污物。
5. 检查滤光片的O形环，如果有损坏的话将其更换。
6. 安装滤光片。
7. 慢慢地装上光电倍增管部分。



检测器- ECD

使用气体

❖ 使用毛细管柱:

载气

氮气: 纯度99.999%以上

氦气: 纯度99.999%以上

尾吹气

氮气: 纯度99.999%以上

检测器- ECD

ECD池的老化

- ❖ 将检测器柱子端堵上，在340°C下，尾吹流量30~60mL/min，老化若干小时。

检测器- FTD

关于使用气体

❖ 载气:

氦气: 纯度99.999%以上

氮气: 纯度99.999%以上

❖ 尾吹气:

氦气: 纯度99.999%以上

氮气: 纯度99.999%以上

检测器- FTD

关于使用气体

- ❖ 氢气: (供气压力: 300~500kpa)
纯度99.999%以上
- ❖ 空气: (供气压力: 300~500kpa)
干燥空气 (钢瓶气)

检测器- FTD

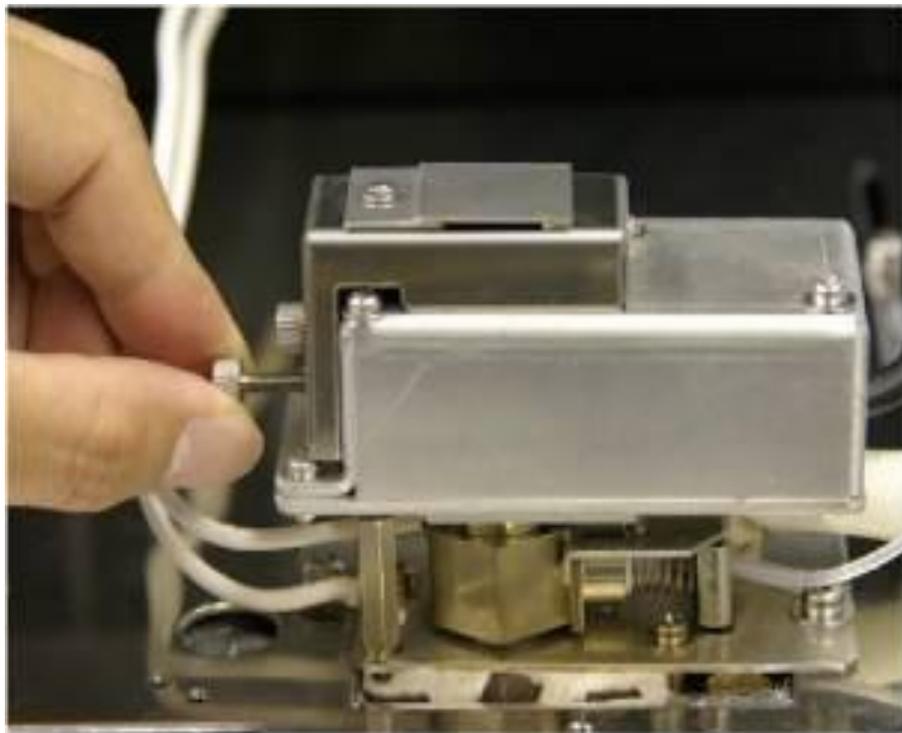
更换收集极

注意事项:

- ❖ 维护工作必须在每一部分的温度降到50°C以下。
- ❖ 用合适的工具进行维护工作，工具使用前用蘸丙酮的纱布或其他物品擦干净。

检测器- FTD

更换收集极



(1) 关闭系统，停止检测器载气供应。

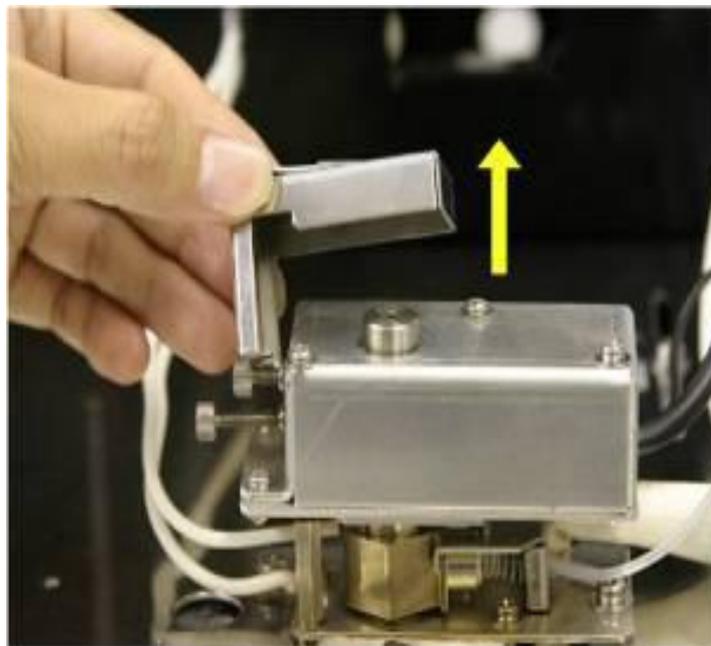
(2) 拧下收集极的2个固定螺丝。

检测器- FTD

更换收集极

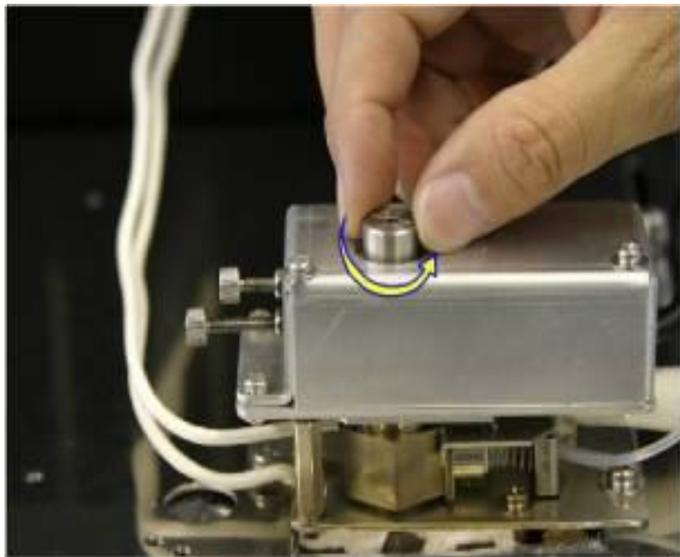
(3) 取下收集极的盖子。

检查是否有来自于碱源的硅氧化物沉积于收集极盖子里面阻塞排气孔。如果有许多硅氧化物沉积，将会增加噪音水平和降低灵敏度。用干净滤纸擦干净。

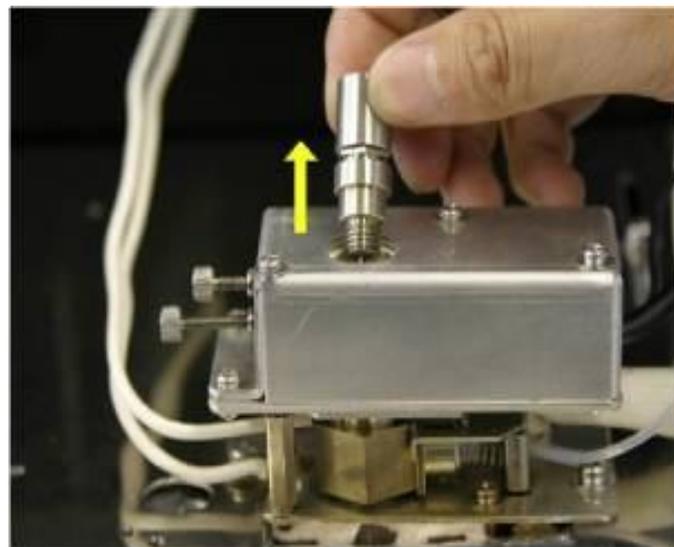


检测器- FTD

更换收集极



(4) 手动旋转FTD收集极将其拧松。



(5) 取下FTD收集极。

检测器- FTD

更换收集极

(6) 旋转装上新的FTD收集极即可。

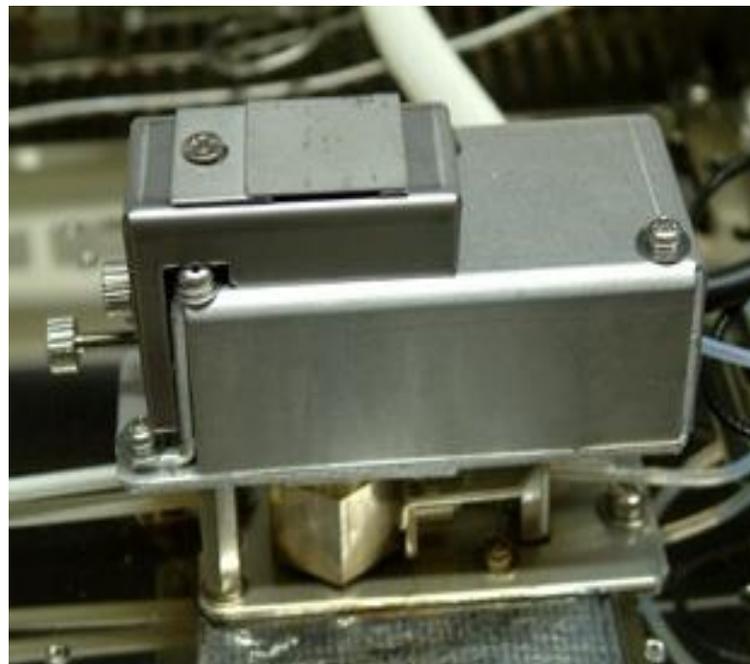
请注意不要拧得太紧否则会引起断丝。

(7) 装上收集极盖子。

(8) 交换几次拧紧收集极顶部和底部的固定螺丝。螺丝必须被重复上紧几次，因为拧紧一个螺丝有可能使另一个螺丝变松。检查以确定已经正确安装。

如果螺丝松了，碱源在加热时将不会发光，有可能导致灵敏度降低。

(9) 开启系统。



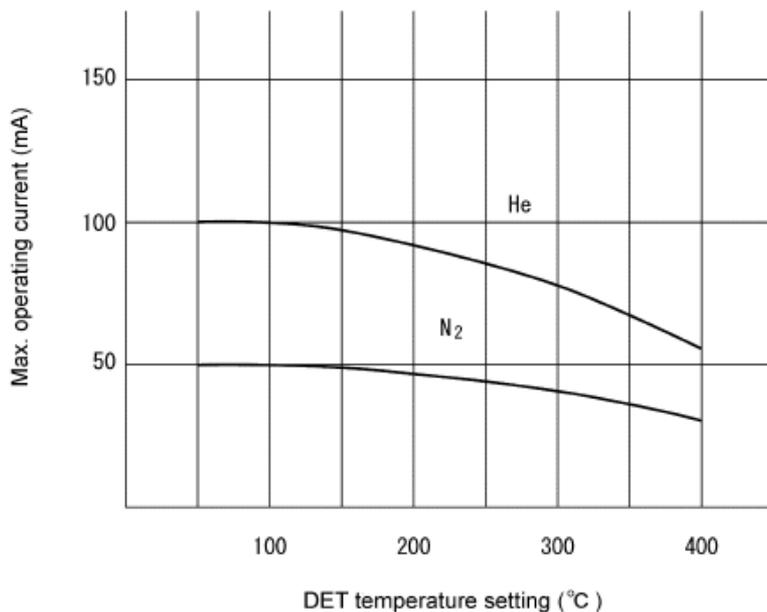
检测器-TCD

注意事项

1. 检测器部分存在空气时，灯丝通电流会导致氧化。防止这点，仪器装有保护电路，但是为防万一，需确认检测器部分流动的气体完全置换成载气后，灯丝再通电流。

2. TCD温度和载气确定电流值的上限。当电流值超过设定电流值的上限时会造成灯丝的损坏，因此必须遵守。

3. 虽然通过的电流越大，TCD灵敏度越高，但在电流值大的状态下持续分析时会缩短灯丝寿命。当其检测器温度设定低或分析氯等腐蚀性气体时，也会缩短灯丝寿命，务请注意。



常见故障分析- 基线噪音

- ❖ 使用气体纯度的确认
- ❖ 色谱柱老化
- ❖ FID喷嘴检查
- ❖ 更换气体过滤器
- ❖ 更换分子筛过滤器
- ❖ 更换变色硅胶

常见故障分析- 基线波动

- ❖ 基线跟着空压机启动变化的情况下，安装调压器
- ❖ 空气使用钢瓶气
- ❖ 更换分子筛过滤器
- ❖ 色谱柱老化
- ❖ 石墨压环老化
- ❖ 有脉动的情况下检查H₂、尾吹气使用的减压阀

常见故障分析- FID点火困难

- ❖ 更换变色硅胶
- ❖ FID喷嘴的检查（疏通、更换）
- ❖ 气体配比的检查
 - 氢气：40mL/min
 - 空气：400mL/min
 - 尾吹气：30mL/min
- ❖ 色谱柱安装是否正确
- ❖ 检查点火线圈

常见故障分析- 重现性差

- ❖ 更换进样隔垫
- ❖ 检查玻璃衬管上的O形圈
- ❖ 检查色谱柱两端接口
- ❖ 衬管内石英棉的量及位置
- ❖ 衬管惰性化处理
- ❖ 更换分流/吹扫流路捕集阱
- ❖ 维护微量进样针

常见故障分析- 鬼峰

- ❖ 更换进样隔垫
- ❖ 更换或清洗玻璃衬管
- ❖ 老化石墨压环
- ❖ 更换分流流路捕集阱
- ❖ 清洗缓冲管
- ❖ 老化/切割色谱柱
- ❖ 清洗微量进样针

常见故障分析- 峰形不正常

- ❖ 前延峰：色谱柱过载，进样口温度低
- ❖ 分叉峰：载气不纯
两组分不能分离
(流量、柱温、进样量、分流比、柱长不足等)
- ❖ 拖尾峰：柱温太低，进样口温度低，衬管损坏，
色谱柱污染

谢 谢！