

# 气相色谱法

- [简介](#)
  - [原理](#)
  - [发展简史](#)
  - [仪器装置和操作](#)
  - [分类](#)
  - [定性和定量分析](#)
  - [应用](#)
  - [优缺点](#)
- [简介](#)
  - [原理](#)
  - [发展简史](#)
  - [仪器装置和操作](#)
  - [分类](#)
  - [定性和定量分析](#)
  - [应用](#)
  - [优缺点](#)

**定义**

[气相色谱法](#)（gas chromatography 简称GC）是色谱法的一种。色谱法中有两个相，一个相是流动

| 表 1 气相色谱法 |         |       |         |                                                 |
|-----------|---------|-------|---------|-------------------------------------------------|
| 名 称       | 组 成 部 分 | 流 动 相 | 固 定 相   | 应 用 范 围                                         |
| 气相色谱      | 载气系统    | 气     | 固定液或固定相 | 挥发性有机物、无机物、农药、兽药、食品添加剂、环境污染物、药物、生物活性物质、高分子化合物等  |
| 液相色谱      | 流动相系统   | 液     | 固定液或固定相 | 非挥发性有机物、无机物、农药、兽药、食品添加剂、环境污染物、药物、生物活性物质、高分子化合物等 |
| 超临界流体色谱   | 超临界流体   | 超临界流体 | 固定液或固定相 | 非挥发性有机物、无机物、农药、兽药、食品添加剂、环境污染物、药物、生物活性物质、高分子化合物等 |
| 离子交换色谱    | 离子交换树脂  | 液     | 离子交换树脂  | 无机离子、有机离子、生物活性物质、高分子化合物等                        |
| 凝胶渗透色谱    | 凝胶      | 液     | 凝胶      | 高分子化合物、生物活性物质、无机离子、有机离子等                        |
| 亲和色谱      | 亲和剂     | 液     | 亲和剂     | 生物活性物质、无机离子、有机离子等                               |
| 反相色谱      | 反相剂     | 液     | 反相剂     | 非极性有机物、无机物、农药、兽药、食品添加剂、环境污染物、药物、生物活性物质、高分子化合物等  |
| 正相色谱      | 正相剂     | 液     | 正相剂     | 极性有机物、无机物、农药、兽药、食品添加剂、环境污染物、药物、生物活性物质、高分子化合物等   |
| 薄层色谱      | 薄层板     | 液     | 薄层板     | 无机离子、有机离子、生物活性物质、高分子化合物等                        |
| 纸色谱       | 滤纸      | 液     | 滤纸      | 无机离子、有机离子、生物活性物质、高分子化合物等                        |

气相色谱图

相，另一个相是[固定相](#)。如果用液体作流动相，就叫液相[色谱](#)，用气体作流动相，就叫气相色谱。

气相色谱法由于所用的固定相不同，可以分为两种，用固体吸附剂作固定相的叫气固色谱，用涂有固定液的担体作固定相的叫气液色谱。

按色谱分离[原理](#)来分，气相色谱法亦可分为[吸附色谱](#)和分配色谱两类，在气固色谱中，固定相为吸附剂，气固色谱属于吸附色谱，气液色谱属于分配色谱。

按色谱操作形式来分，气相色谱属于[柱色谱](#)，根据所使用的[色谱柱](#)粗细不同，可分为一般填充柱和毛细管柱两类。一般填充柱是将固定相装在

一根玻璃或金属的管中，管内径为 2~6 毫米。毛细管柱则又可分为空心毛细管柱和填充毛细管柱两种。空心毛细管柱是将固定液直接涂在内径只有 0.1~0.5 毫米的玻璃或金属毛细管的内壁上，填充毛细管柱是近几年才发展起来的，它是将某些多孔性固体颗粒装入厚壁玻管中，然后加热拉制成毛细管，一般内径为 0.25~0.5 毫米。

在实际工作中，气相色谱法是以气液色谱为主。

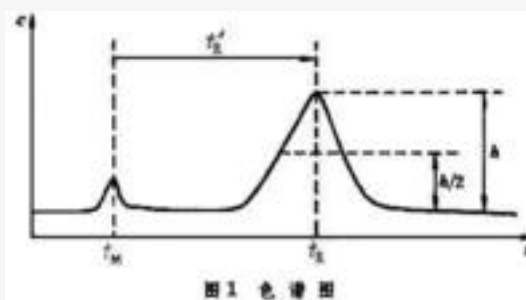
## 对仪器的一般要求

所用的**仪器**为气相色谱仪。除另有规定外，载气为氮气；色谱柱为填充柱或毛细管柱，填充柱的材质为不锈钢或**玻璃**，载体用直径为 0.25~0.18mm、0.18~0.15mm 或 0.15~0.125mm 经酸洗并硅烷化处理的硅藻土或高**分子**多孔小球；常用玻璃或弹性**石英**毛细管柱的内径为 0.20 或 0.32mm。进样口温度应高于柱温 30~50℃；进样量一般不超过数微升；柱径越细进样量应越少。**检测器**为氢火焰**离子**化检测器，检测温度一般高于柱温，并不得低于 100℃，以免**水气**凝结，通常为 250~350℃。

正文中各**品种**项下规定的条件，除检测器种类、固定液品种及特殊指定的色谱柱材料不得任意改变外，其余如色谱柱内径、长度、载体牌号、粒度、固定液涂布浓度、载气流速、柱温、进样量、检测器的灵敏度等，均可适当改变，以**适应**具体品种并符合**系统**适用性试验的要求。一般色谱图约于 30 分钟内记录完毕。

## 原理

气相色谱系统由盛在**管柱**内的吸附剂(表 1) 或惰性固体上涂着液体的固定相和不



气相色谱法

断通过管柱的气体的流动相组成。将欲分离、分析的样品从管柱一端加入后，由于固定相对样品中各**组分**吸附或溶解能力不同，即各组分在固定相和流动相之间的**分配系数**有差别，当组分在两相中反复多次进行分配并随移动相向前移动时，各组分沿管柱运动的速度就不同，分配系数小的组分被固定相滞留的时间短，能较快地从色谱柱末端流出。以各组分从柱末端

流出的浓度  $c$  对进样后的时间  $t$  作图, 得到的图称为色谱图。当色谱过程为冲洗法方式时, 色谱图如图 1 所示。从色谱图可知, 组分在进样后至其最大浓度流出色谱柱时所需的保留时间  $t_R$ , 与组分通过色谱柱空间的时间  $t_M$ , 及组分在柱中被滞留的 [调整保留时间](#)  $t_{\text{恼}}$  的关系是:

| 表 2 色谱柱类型 |       |       |       |       |         |
|-----------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 柱 型       | 固定相形式 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 注 意 事 项 |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |
| 填充柱       | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体 | 固定相载体   |

气相色谱法

式中  $t_{\text{恼}}$  与  $t_M$  的比值表示组分在固定相比在移动相中滞留时间长多少倍, 称为容量因子  $k$ :

从色谱图还可以看到, 从柱后流出的色谱峰不是矩形, 而是一条近似高斯分布的[曲线](#), 这是由于组分在色谱柱中移动时, 存在着涡流扩散、纵向扩散和传质阻力等因素, 因而造成区域扩张。在色谱柱内固定相有两种存放方式, 一种是柱内盛放颗粒状吸附剂, 或盛放涂敷有固定液的惰性固体颗粒〔载体或称担体 (表 2)〕; 另一种是把固定液涂敷或[化学交联](#)于毛细管柱的内壁。用前一种方法制备的色谱柱称为填充色谱柱, 后一种方法制备的色谱柱称为[毛细管色谱柱](#) (或称开管柱)。

通常借用蒸馏法的塔片概念来表示色谱柱的效能, 例如使用“相当于一个理论塔片的高度” $H$  或“塔片数” $n$  来表示柱效。

式中  $\lambda$  是与填充均匀性有关的因素, 称为填充不规则因子;  $\gamma$  是柱内填充物使得[气体扩散](#)路径弯曲的因素, 称为弯曲因子;  $d_p$  是填充物平均颗粒直径 (即粒度);  $u$  是载气在柱温、柱压下的线速;  $D_g$  是组分在[气相](#)中的分子扩散系数;  $D_l$  是组分在[液相](#)的扩散系数;  $df$  是固定液的液膜厚度;  $dc$  是开管柱的

| 表 3 常用载体 |        |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 载体名称     | 载体类型   | 载体名称   | 载体类型   | 载体名称   | 载体类型   |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |
| 载体 100   | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 | 载体 100 |

气相色谱法

内径。所以色谱柱的塔片数  $n=L/H$ , 式中  $L$  为色谱柱长;  $n$  的数值可用给定的物质作实验, 由实验所得到的色谱图 (图 1) 计算得到

式中  $\omega$  为色谱峰的半高宽, 由于气相色谱的组分在固定液中的分配等温线多为线性, 如果进样量很小, 得到的色谱峰流出曲线最初是用[高斯](#)正态分布来描述的, 其数学表示式为:

现在实验和理论上都证明了物质的色谱峰形状是不对称的和曳尾的，若用[指数](#)衰减修正的高斯分布作为描述色谱峰形状分布函数，则更为确切（公式 1）

式中 A 表示峰面积; t<sub>G</sub> 表示高斯峰的中心位置；σ 表示高斯峰的标准

$$\varepsilon\% = (\Delta h / h_0)\%$$

公式 1

准方差；τ 表示指数衰减函数的时间常数；t' 为积分变量。  
上面曾经指出，两组分的分配系数必须有差异，其色谱峰才能被分开。有了差异，分离时所需的柱效 n 也就不相同，

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{[\omega_{1/2(1)} + \omega_{1/2(2)}]/2}$$

公式 2

所以要判别两色谱峰分离的情况（图 2），气相色谱法还需要采用色谱柱总分离效能指标 R（公式 2）

n 与 R 的关系为（公式 3）

式中 α' 是组分相对保留值；α 是组分校正相对保留值。

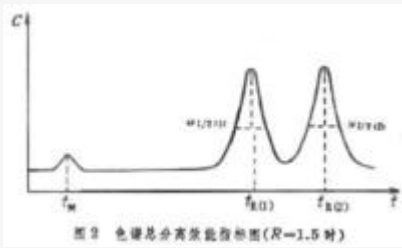
$$n = 1.6R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{1+k}{k} \right)^2 = (2.36R)^2 \left( \frac{1}{\alpha' - 1} \right)$$
$$\alpha = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}}, \quad \alpha' = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}}$$

公式 3

从上式可知，选择适宜固定液和具有给定塔片数的色谱柱后，应该通过改变色谱柱温来调节 α' 值，从而满足将两组分分离至给定 R 值的分离程度。  
**发展简史**

气相色谱法的发展与两个方面的发展是密不可分，一是气相色谱分离技术的发展，二是其他学科和技术的发展。

1952 年 James 和 Martin 提出气[液相色谱法](#)，同时也发明了第一个气相色谱检测



气相色谱法

器。这是一个接在填充柱出口的滴定装置，用来检测脂肪酸的分离，用滴定溶液体积对时间做图，得到积分色谱图。之后，他们又发明了气体密度

天平。1954 年 Ray 提出热导计，开创了现代气相色谱检测器的时代。此后至 1957 年，则进入填充柱、TCD 的年代。

1958 年 Gloay 首次提出毛细管，同年，Mcwillian 和 Harley 同时发明了 FID，Lovelock 发明了氦电离检测器（AID）使检测方法的灵敏度提高了 2~3 个数量级。

20 世纪 60 年代和 70 年代，由于气相色谱技术的发展，柱效大为提高，环境科学等学科的发展，提出了[痕量分析](#)的要求，又陆续出现了一些高灵敏度、高[选择性](#)的检测器，如 1960 年 Lovelock 提出[电子俘获检测器](#)（ECD）；1966 年 Brody 等发明了 FPD；1974 年 Kolb 和 Bischoff 提出了电加热的 NPD；1976 年[美国](#) HNU 公司推出了实用的窗式光电离检测器（PID）等。同时，由于电子技术的发展，原有的检测器在结构和电路上又作了重大的改进，如 TCD 出现了衡[电流](#)、横热丝温度及衡热丝温度检测电路；ECD 出现衡频率变电流、衡[电流脉冲](#)调制检测电路等，从而使性能又有所提高。

20 世纪 80 年代，由于弹性石英毛细管柱的快速广泛应用，对检测器提出了体积小、响应快、灵敏度高、选择性好的要求，特别是计算机和[软件](#)的发展，使 TCD、FID、ECD、和 NPD 的灵敏度和稳定性均有很大提高，TCD 和 ECD 的检测池体积大大缩小。

进入 20 世纪 90 年代，由于电子技术、计算机和软件的飞速发展使 MSD 生产成本和复杂性下降，以及稳定性和耐用性增加，从而成为最通用的气相色谱检测器之一。期间出现了非放射性的脉冲放电电子俘获检测器（PDECD）、脉冲放电氦电离检测器（PDHID）和脉冲放电光电离检测器（PDECD）以及集次三者为一体的[脉冲放电检测器](#)（PDD）。四年后，美国 Varian 公司推出了商品仪器，它比通常 FPD 灵敏度高 100 倍。另外，快速 GC 和全二维 GC 等快速分离技术的迅猛发展，也促使快速 GC 检测方法逐渐成熟。

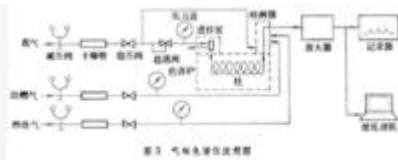
## 仪器装置和操作

### 气流系统

指载气及其他气体（燃烧气、助燃气）流动的[管路](#)和控制、测量元件。所用的气体从[高压气瓶](#)或气体发生器逸出后，通过减压和气体净化干燥管，用稳压阀、稳流阀控制到所需的流量。

### 分离系统

由进样室与色谱柱组成。进样室有气体进样阀、液体进样室、热裂解进样室等多种型式。色谱柱通常为内径 2~3 毫米、长 1~3 米、内盛固定相的填充柱，或内径 0.25 毫米、长 20 米以上



气相色谱法

、内涂固定液的开管柱。样品从进样室被载气携带通过色谱柱，样品中的组分在色谱柱内被分离而先后流出，进入检测器。

## 检测系统

包括检测器、微[电流放大器](#)、记录器。检测器（表 3）将色谱柱流出的组分，依浓度的变化转化为电信号，经微电流放大器后，把放大后的电信号分别送到记录器和数据处理装置，由记录器绘出色谱流出曲线。

## 数据处理系统

简单的数据处理部件是积分仪。新型的气相色谱仪都有微处理机作数据处理。

## 温度控制系统及其他辅助部件

温度控制器用于控制进样室、色谱柱、检测器的温度。如果色谱柱放置在有鼓风的色谱炉内，则要求色谱炉能在恒定温度或程序升温下操作。重要的辅助部件有顶空取样器、流程切换装置等。

## 流动相

即载气，可用氦气、[二氧化碳](#)、氢气、氮气等。载气的选择与纯化的要求取决于所用的色谱柱、检测器和分析项目的要求，如对有些固定相不能与微量氧气接触，又如对热传导池检测器宜用

表 3 气相色谱仪主要检测器

| 项 目           | 热导池检测器                               | 氢火焰离子化检测器                            | 电子捕获检测器                              | 质谱检测器                                | 光离子化检测器                              |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 载气 (L/min)    | 1~5                                  | 0.5~1                                | 0.5~1                                | 0.5~1                                | 0.5~1                                |
| 载气纯度 (%)      | 99.999                               | 99.999                               | 99.999                               | 99.999                               | 99.999                               |
| 灵敏度 (a.u./mL) | 10 <sup>-10</sup>                    | 10 <sup>-12</sup>                    | 10 <sup>-14</sup>                    | 10 <sup>-16</sup>                    | 10 <sup>-18</sup>                    |
| 响应时间 (s)      | 10 <sup>-2</sup>                     | 10 <sup>-2</sup>                     | 10 <sup>-2</sup>                     | 10 <sup>-2</sup>                     | 10 <sup>-2</sup>                     |
| 检测范围          | 10 <sup>-10</sup> ~10 <sup>-12</sup> | 10 <sup>-12</sup> ~10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> ~10 <sup>-16</sup> | 10 <sup>-16</sup> ~10 <sup>-18</sup> | 10 <sup>-18</sup> ~10 <sup>-20</sup> |
| 检测对象          | 无机物、有机物                              | 有机物                                  | 电负性强的有机物                             | 有机物                                  | 有机物                                  |
| 检测原理          | 热导系数不同                               | 离子化反应                                | 电子捕获                                 | 质量分析                                 | 光离子化                                 |

气相色谱法

氢气作载气；对[电子捕获检测器](#)须除去载气中负电性较强的杂质，以利于提高检测器的灵敏度。用分子量小的气体作载气时可用较高的线速，这时柱效下降不大，却可以缩短分析时间，因为分子量小的气体粘度小，柱压增加不大，并且在高线速时可减小气相传质阻力。用氢气作载气时，在填充柱和开管柱中的流速可分别选用 35 和 2 毫升/分左右。

固定相

一般来说，宜按“相似性”原则选择固定液；分析非[极性](#)样品时用非极性固定液；分析强极性样品时用极性强的固定液（表 4）。把固定液涂敷于开管柱的内壁，或涂渍在载体上制成填充柱的固定相，均勿太厚。开管柱的 $d_f$ 宜为 0.2~0.4 微米，填充柱的固定液含量宜为 3%~10%。载体颗粒约为柱径的 0.1，即 80~100 目较好。这样，组分在液相中传质快，载体粒度较小而又未增大填充不均匀性，有利于在较低的温度下分析高沸点组分及缩短分析时间。

操作温度

进样室的温度应根据进样方法和样品而定。气化方式进样时，气化温度既要使组分能充分气化，又不会分解（裂解进样除外）。检测室的温度以稍高于柱温为好，可避免组分冷凝或产生其他问题。色谱柱温的确定要作综合考虑，即要照顾到固定相的使用温度范围、分析时间长短、便于定性和定量测定等因素。最好能在恒温下操作，沸程很宽的样品才采用程序升温操作。满意的操作温度须由实验求得。

样品预处理

欲分析的化合物常用化学反应的方法转变成另一种化合物，这称为衍生物的制备。然后再对衍生物进行[色谱分析](#)。预处理的好处是：①许多化合物挥发性过低或过高，极性很小或热稳定

| 表 4 固定液选择 |     |       |     |      |             |
|-----------|-----|-------|-----|------|-------------|
| 化合物       | 性质  | 固定液   | 检测器 | 进样方式 | 备注          |
| 脂肪烃       | 非极性 | SE-30 | 热导  | 直接进样 | 沸点 50~250℃  |
| 芳香烃       | 弱极性 | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 醇、醛、酮     | 极性  | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 胺类        | 极性  | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 酯类        | 弱极性 | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 酸类        | 强极性 | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 糖类        | 强极性 | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 有机磷、有机氯   | 强极性 | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |
| 有机硫       | 强极性 | OV-17 | 热导  | 直接进样 | 沸点 100~250℃ |

气相色谱法

性差，不能或不适于直接取样注入色谱分析仪进行分析，其衍生物则可以很方便地进入色谱仪；②一些难于分离的组分，转化成衍生物就便于分离和进行定性分析；③用选择性检测器检测可获得高[灵敏度](#)的衍生物；④样品中有些杂质因不能成为衍生物而被除去。

气相色谱法最常用的化学衍生物法有硅烷化反应法、酰化反应法和酯化反应法（有重氮甲烷法、三氟化硼催化法和季硼盐分解法等）。在制备化学衍生物时要特别仔细，否则会带来严重的错误。

分类

内标准法

取标准被测成分，按依次增加或减少的已知阶段量，各自分别加入各单体所规定的定量内标准物质中，调制标准溶液。分别取此标准液的一定量注入色谱柱，根据色谱图取标准被测成分的峰面积和峰高和内标物质的峰面积和峰高的比例为纵坐标，取标准被测成分量和内标物质量之比，或标准被测成分量为横坐标，制成标准曲线。

然后按单体中所规定的方法调制试样液。在调制试样液时，预先加入与调制标准液时等量的内标物质。然后按制作标准曲线时的同样条件下得出的色谱，求出被测成分的峰面积或峰高和内标物质的峰积或峰高之比，再按标准曲线求出被测成分的含量。

所用的内标物质，应采用其峰面积的位置与被测成分的峰的位置尽可能接近并与被测成分以外的峰位置完全分离的稳定的物质。

### **绝对标准曲线法**

取标准被测成分 按依次增加或减少阶段法，各自调制成标准液，注入一定量后，按色谱图取标准被测成分的峰面积或峰高为纵坐标，而以标准被测成分的含量为横坐标，制成标准曲线。然后按单体中所规定的方法制备试样液。取试样液按制标准曲线时相同的条件作出色谱，求出被测成分的峰面积和峰高，再按标准曲线求出被测成分的含量。

### **峰面积百分率法**

以色谱中所得各种成分的峰面积的总和为 100，按各成分的峰面积总和之比，求出各成分的组成比率。

### **定性和定量分析**

#### **综述**

从色谱图可以看到，色谱峰是组分在色谱柱运行的结果，它是判断组分是什么物质及其含量的依据，色谱法就是依据色谱峰的移动速度和大小来取得组分的定性和定量分析结果的。

#### **定性分析**

在给定的条件下，表示组分在色谱柱内移动速度的调整保留时间是判断组分是什么物质的指标，即某组分在给定条件下的 $t_R$ 值必定是某一数值（图 1）。为了尽量免除载气流速、柱长、固定液用量等操作条件的改变对使用 $t_R$ 值作定性分析指标时产生的不方便,可进一步用组分相对保留值

$\alpha$  或组分的[保留指数](#)来进行定性分析。计算组分  $i$  在给定的柱温和固定相时的保留指数  $I_i$  的公式为（公式 4）

$$I_i = 100n + 100 \frac{\lg t'_{R(i)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}}$$

公式 4

式中  $n$  与  $n+1$  是紧靠在组分  $i$  前后流出的正构烷烃的碳原子数, 气相色谱法是这两个正构烷烃的调整保留时间。

将样品进行色谱分析后, 按同样的实验条件用纯物质作实验, 或者查阅[文献](#), 把两者所得的定性指标 ( $\alpha$  值、 $t$  恼值或  $I$  值) 相比较, 如果样品和纯物质都有定性指标数值一致的色谱峰, 则此样品中有此物质。

由于只能说相同物质具有相同保留值的色谱峰, 而不能说相同保留值的色谱峰都是一种物质, 所以为了更好地对色谱峰进行定性分析, 还常采用其他手段来直接定性, 例如采用气相色谱和[质谱](#)或光谱联用, 使用选择性的色谱检测器, 用化学试剂检测和利用化学反应等。

## 定量分析

色谱峰的大小由峰的高度或峰的面积确定。可用手工的方法测量峰高, 和以峰高  $h$  与峰高一半处的峰宽  $\omega_{1/2}$  的乘积表示峰面积。  $A = h \omega_{1/2}$ 。新型的色谱仪都有积分仪或微处理机给出更精确的色谱峰高或面积。应该注意, 组分进入检测器产生的相应的色谱信号大小 (峰高或峰面积) 随所用检测器类别和载气的不同而异, 有时甚至受到物质浓度和仪器结构的影响。所以须将所得的色谱信号予以校正, 才能与组分的量一致, 即需要用下式校正组分的重量:

$W = f' A$  式中  $f'$  为该组分的定量校正因子。依上式从色谱峰面积 (或峰高) 可得到相应组分的重量, 进一步用下述方法之一计算出组分  $i$  在样品中的含量  $W_i$ : ①归一化法, 将组分的色谱峰面积乘以各自的定量校正因子, 然后按下式计算 (公式 5)

$$W_i(\%) = \frac{A_i f'_i}{\sum A_i f'_i} \times 100$$

公式 5

此法的优点是方法简便, 进样量与载气流速的影响不大; 缺点是样品中的组分必须在色谱图中都能给出各自的峰面积, 还必须知道各组分的校正因子。

② 内标法, 向样品中加入被称为内标物的某物质后, 进行色谱分析, 然后用它对组分进行定量分析。例如称取样品  $W_m$  克, 将内标物  $W_\phi$  克加入其中, 进行色谱分析后, 得到欲测定的组分与内标物的色谱峰面积分别为  $A_i$  和  $A_\phi$ , 则可导出: (公式 6)

$$W_i(\%) = \frac{W_\phi}{W_m} \times \frac{A_i f'_i}{A_\phi f'_\phi} \times 100$$

公式 6

此方法没有归一化法的缺点，不足之处是要求准确称取样品和内标物的重量，选择合适的内标物。

③ 外标法, 在进样量、色谱仪器和操作等分析条件严格固定不变的情况下，先用组分含量不同的纯样等量进样，进行色谱分析, 求得含量与色谱峰面积的关系, 用下式进行计算：（公式 7）

$$W_i(\%) = A_i k'_i \times 100$$

公式 7

式中  $k'_i$  是组分  $i$  单位峰面积百分含量校正值。此法适用于工厂控制分析，特别是气体分析；缺点是难以做到进样量固定和操作条件稳定。

## 应用

只要在气相色谱仪允许的条件下可以气化而不分解的物质，都可以用气相色谱法测定。对部分热不稳定物质，或难以气化的物质，通过化学衍生化的方法，仍可用气相色谱法分析。

在石油化工、医药卫生、环境监测、[生物化学](#)等领域都得到了广泛的应用

### 1. 在卫生检验中的应用

空气、水中污染物如[挥发性有机物](#)、多环芳烃[苯、甲苯、苯并（a）比等]；农作物中残留有机氯、有机磷农药等；食品添加剂苯甲酸等；体液和组织等生物材料的分析如[氨基酸](#)、脂肪酸、维生素等。

### 2. 在医学检验中的应用

体液和组织等生物材料的分析：如脂肪酸、甘油三酯、维生素、糖类  
等。

### 3. 在药物分析中的应用

抗癫痫药、中成药中挥发性成分、[生物碱](#)类药品的测定等。

## 优缺点

### 优点

①分离效率高，分析速度快，例如可将汽油样品在两小时内分离出 200 多个色谱峰, 一般的样品分析可在 20 分钟内完成。

②样品用量少和检测灵敏度高，例如气体样品用量为 1 毫升，液体样品用量为 0.1 微升，固体样品用量为几微克。用适当的检测器能检测出含量在百万分之十几至十亿分之几的杂质。

③选择性好，可分离、分析恒沸混合物，沸点相近的物质，某些[同位素](#)，顺式与反式异构体，邻、间、对位异构体，旋光异构体等。

④应用范围广，虽然主要用于分析各种气体和易挥发的有机物质，但在一定的条件下，也可以分析高沸点物质和固体样品。应用的主要领域有石油工业、环境保护、[临床化学](#)、药理学、食品工业等。

## 缺点

在对组分直接进行定性分析时，必须用已知物或已知数据与相应的色谱峰进行对比，或与其他方法（如质谱、光谱）联用，才能获得直接肯定的结果。在定量分析时，常需要用已知物纯样品对检测后输出的信号进行校正。

## 展望

今后气相色谱法还将有很大的发展，耐高温的极性高效开管柱和选择性好、灵敏度高的检测器的研制，色谱定性和定量分析规律的研究，微处理机进一步的应用，生物学、医学、环境保护等方面新的分析方法都是很活跃的研究课题。智能气相色谱法的研究也是今后发展的方向。