

色谱问题解答：气相色谱常见问题及处理方法

一、气相色谱系统的基本组成是什么？

气相色谱系统的基本组成有：

1. 气源：常用的有 N₂、H₂、Air、Ar、He 等高压气体钢瓶，也可采用氢气发生器、氮气发生器、无油空气泵；
2. 气路控制系统：由开关阀、稳定阀、针形（调节）阀、切换阀和气阻、压力表、流量计等组成；
3. 进样系统：即汽化室，可以根据不同的分析要求，装置不同的进样器内衬。对于气体样品，最好采用六通阀定体积进样，可获好的重复性，对液体样品，一般采用微量注射器进样，对固体样品，多用裂解器或脉冲炉配合；
4. 色谱分离系统：色谱柱是解决样品组份分离的关键，有填充柱和毛细柱两大类，根据不同的分析要求来具体配置；
5. 检测器：是将样品中的化学组份转化为电讯号，灵敏度和稳定性是关系到整个仪器性能的心脏部件，常用有 TCD、FID、ECD、FPD、NPD；
6. 色谱工作站
7. 温度控制器：有恒温控制和程序升温控制二种方式；
8. 检测器电路；每种类型检测器都必须配置一个控制和测量的电路，从而实现非电量转换。例如，配合高灵敏度 TCD，就要配置一个热导池恒流电源，对 FID 就需配置一个微电流放大器。

二、气体为什么要净化？

气体纯度要影响灵敏度、稳定性。净化工作主要是脱除水份、氧（TCD、ECD）和碳氢化合物，碳氢化合物将影响基线稳定性。对于高纯气体分析，要求载气纯度要比被测气体纯度高一个数量级才能正常工作，否则要出倒峰，例如分析高纯 Ar(O₂≤2PPm, N₂≤5PPm)，就要求高纯 Ar 载气中 O₂、N₂都要小于 1 PPm 才行。应用 ECD 时，载气中内的 H₂O 和 O₂ 将严重影响灵敏度。

三、对进样的五点基本要求是什么？

为保证定性定量精度，进样的基本要求是：

1. 快速：是指取样要快，取样后送进仪器要快，样品应进入汽化室中载气流速的区域；
2. 重复：是指取样要重复、送入仪器的操作也要重复，对气体样品，要控制住气体样品的流量和压力恒定，以便保证进样和进被测气体的进样量一致性；
3. 进样器温度要正确设置；对液体样品，进样汽化温度要设置正确，要高于试样的平均沸点，温度太低会造成高沸点组份汽化不完全，温度太高，可能会引起某些组份的分解；
4. 进样死体积要尽量小；指汽化室到色谱柱的连接气路体积要尽可能小，气体进样阀到色谱柱的连接管尽量短，从而减少死体积对峰变宽的影响；
5. 对不同柱型要配置不同的进样器结构，以便获得理想的柱效和好的峰形。例如：对填充柱和细口径毛细柱分流进样，衬管内径要适当大些，而对大口径毛细柱柱头进样，衬管内径要适当小些（中间有窄小收口）。

四、填充柱的基本要素是什么？

对一个具体的被测样品，就必需应用一根适用的色谱柱，要考虑到组份的全部分离，也要考虑分析速度和检测器灵敏度。分离、速度、灵敏度是与填充柱的基本要素有关：

1. 柱长：柱子越长，分离越好，但分析周期会很长，检测灵敏度也会降低；
2. 柱内径：柱的内径越细，分离越好，但制备会困难，柱容量也会减少，造成高含量组份定量偏低；
3. 固定液：根据具体样品来选择，“相似性原理”是选择固定液的基本原则，特殊的、复杂的样品也可采用混合型固定液。例如，分离二甲苯，采用 DNP+有机皂土；分离白酒，常用 DNP+吐温；
4. 担体：担体目数大，颗粒细小，分离效果好，但柱压会太高，造成进样压力波动大，对有极性较强的组份，就必须应用硅烷化处理的担体，以利减小峰形拖尾；
5. 固定液与担体的配比：固定液配比越高，分离越好，柱容量也会提高，但分析周期会加长，基流会增加，从而增加噪音和基线漂流，柱子老化时间要很长。

五、气相色谱柱的安装

色谱柱的正确安装才能保证发挥其最佳的性能和延长使用寿命。正确的安装请参考以下步骤：

步骤 1. 检查气体过滤器、载气、进样垫和衬管等检查气体过滤器和进样垫，保证辅助气和检测器的用气畅通有效。如果以前做过较脏样品或活性较高的化合物，需要将进样口的衬管清洗或更换。

步骤 2. 将螺母和密封垫装在色谱柱上，并将色谱柱两端要小心切平。

步骤 3. 将色谱柱连接于进样口上色谱柱在进样口中插入深度根据所使用的 GC 仪器不同而定。正合适的插入能最大可能地保证试验结果的重现性。通常来说，色谱柱的入口应保持在进样口的中下部，当进样针穿过隔垫完全插入进样口后如果针尖与色谱柱入口相差 **1-2cm**，这就是较为理想的状态。（具体的插入程度和方法参见所使用 GC 的随机手册）避免用力弯曲挤压毛细管柱，并小心不要让标记牌等有锋利边缘的物品与毛细柱接触摩擦，以防柱身断裂受损。将色谱柱正确插入进样口后，用手把连接螺母拧上，拧紧后（用手拧不动了）用扳手再多拧 1/4-1/2 圈，保证安装的密封程度。因为不紧密的安装，不仅会引起装置的泄漏，而且有可能对色谱柱造成永久损坏。

步骤 4. 接通载气当色谱柱与进样口接好后，通载气，调节柱前压以得到合适的载气流速（见下表）。

柱前压设置为

Psi	15m	25m	30m	50m	100m
0.20mm	10-15	20-30	18-30	40-60	80-120
0.25mm	8-12	13-22	15-25	28-45	55-90
0.32mm	5-10	8-15	10-20	16-30	32-60
0.53mm	1-2	2-3	2-4	4-8	6-14

（以上仅为建议的起始设置，具体数值要依据实际的载气流速。）将色谱柱的出口端插入装有己烷的样品瓶中，正常情况下，我们可以看见瓶中稳定持续的气泡。如果没有气泡，就要重新检查一下载气装置和流量控制器等是否正确设置，并检查一下整个气路有无泄漏。等所有问题解决后，将色谱柱出口从瓶中取出，保证柱端口无溶剂残留，再进行下一步的安装。

步骤 5. 将色谱柱连接于检测器上其安装和所需注意的事项与色谱柱与进样口连接大致相同。如果在应用中系统所使用的是 ECD 或 NPD 等，那么

在老化色谱柱时，应该将柱子与检测器断开，这样检测器可能会更快达到稳定。

步骤 6. 确定载气流量，再对色谱柱的安装进行检查注意：如果不通入载气就对色谱柱进行加热，会快速且永久性的损坏色谱柱。

步骤 7. 色谱柱的老化色谱柱安装和系统检漏工作完成后，就可以对色谱柱进行老化了。对色谱柱升至一恒定温度，通常为其温度上限。特殊情况下，可加热至高于最高使用温度 10-20℃左右，但是一定不能超过色谱柱的温度上限，那样极易损坏色谱柱。当到达老化温度后，记录并观察基线。初始阶段基线应持续上升，在到达老化温度后 5-10 分钟开始下降，并且会持续 30-90 分钟。当到达一个固定的值后就会稳定下来。如果在 2-3 小时后基线仍无法稳定或在 15-20 分钟后仍无明显的下降趋势，那么有可能系统装置有泄漏或者污染。遇到这样的情况，应立即将柱温降到 40℃以下，尽快的检查系统并解决相关的问题。如果还是继续的老化，不仅对色谱柱有损坏而且始终得不到正常稳定的基线。一般来说，涂有极性固定相和较厚涂层的色谱柱老化时间长，而弱极性固定相和较薄涂层的色谱柱所需时间较短。而 PLOT 色谱柱的老化方法有各不相同。PLOT 柱的老化骤：HLZ Pora 系列 250℃，8 小时以上 Molesieve(分子筛) 300℃ 12 小时 Alumina(氧化铝) 200℃ 8 小时以上由于水在氧化铝和分子筛 PLOT 柱中的不可逆吸附，使得这两种色谱柱容易发生保留行为漂移。当柱子分离过含有高水分样品后，需要将色谱柱重新老化，以除去固定相中吸附的水分。

步骤 8. 设置确认载气流速对于毛细管色谱柱，载气的种类首选高纯度氮气或氢气。载气的纯度最好大于 99.995%，而其中的含氧量越少越好。如果您使用的是毛细管色谱柱，那么依照载气的平均线速度 (cm/sec)，而不是利用载气流量 (ml/min) 来对载气做出评价。因为柱效的计算采用的是载气的平均线速度。推荐平均线速度值：氮气：10-12cm/sec 氢气：20-25cm/sec 载气杂质过滤器在载气的管线中加入气体过滤装置不仅可以延长色谱柱寿命，而且很大程度的降低了背景噪音。建议最好安装一个高容量脱氧管和一个载气净化器。使用 ECD 系统时，最好能在其辅助气路中也安装一个脱氧管。

步骤 9. 柱流失检测在色谱柱老化过程结束后，利用程序升温作一次空白试验（不进样）。一般是以 10℃/min 从 50℃升至最高使用温度，达到最高使用温度后保持 10min。这样我们就会的到一张流失图。这些数值可能对今后作对比试验和实验问题的解决有帮助。在空白试验的色谱图中，不应该有色谱峰出现。如果出现了色谱峰，通常可能是从进样口带来的污染物。如果在正常的使用状态下，色谱柱的性能开始下降，基线的信号值会增高。另外，如果在很低的温度下，基线信号值明显的大于初始值，那么有可能是色谱柱和 GC 系统有污染。其他：色谱柱的保存用进样垫将色谱柱的两端封住，并放回原包装。在安装时要将色谱柱的两端截去一部分，保证没有进样垫的碎屑残留于柱中。

注意：当空气中氢气的含量在 4-10%时，就有爆炸的危险。所以一定要保证实验室有良好的通风系统。

六、稳压阀的作用及保证稳压效果的条件是什么？

为了获得定性定量的正确结果，稳压阀输入压力起码大于输出压力 0.05MPa，否则起不到良好的稳压效果，因此，气体钢瓶或气体发生器输出的气体应足够高才行，例如：载气输入仪器的压力必须大于柱前压 0.05 MPa。

七、怎么样老化色谱柱？

新填充的色谱柱不能马上使用还需要进行老化处理。

老化的目的有两个：

- 一. 是为了彻底除去填充物中的残余溶剂，和某些挥发性杂质。
- 二. 是促进固定液均匀的、牢固分布在单体的表面上。

老化的方法：

——把柱子与汽化室连接，与检测器一端要断开，以氮气为载气，流速是正常的一半即可，温度选择固定液的最高使用温度，老化时间大约 20 小时，老化完成后将仪器温度降至近室温关闭色谱仪，待仪器温度恢复室温再将色谱柱连接到检测器上（老化时接汽化室的一端最好接在检测器上），开机，在使用温度下看基线是否平稳，如果平稳色谱柱就算老化好了，否则要继续老化。

几种常用色谱柱的老化温度

角鲨烷(异三十烷) 140	E 301 300	GDX-101, 102, 103, 104, 201, 270
阿皮松 L 300	OV 17 300	GDX-301, 401, 403 250
阿皮松 K、M 250	SE 52 300	GDX-601 200
PEG 20M 200	DC FS-1265(旧称 QF-1) 250	TDX-01 400
PEG 6000 175	DC 703 250	碳分子筛 400
Ucon HB 2000 225	Porapak-T 200	OV 1 300
SE 30 300	Porapak-Q 250	SE 54 300

八、常用国产气相色谱担体(载体)及吸附剂

品名	规格/100克	品名	规格/100克
6201 红色担体系列	60/80/100 目	401 有机担体	60/80/100 目
101 白色担体系列	60/80/100 目	402 有机担体	60/80/100 目
102 白色担体系列	60/80/100 目	403 有机担体	60/80/100 目
103 白色担体系列	60/80/100 目	404 有机担体	60/80/100 目
104 白色担体系列	60/80/100 目	405 有机担体	60/80/100 目
201 红色担体系列	60/80/100 目	406 有机担体	60/80/100 目
202 红色担体系列	60/80/100 目	407 有机担体	60/80/100 目
301 红色担体系列	60/80/100 目	408 有机担体	60/80/100 目
302 红色担体系列	60/80/100 目	GDX 系列（高分子微球）	60/80/100 目
401 白色担体	60/80/100 目	TDX 系列（碳分子筛）	60/80/100 目

九、常用气相色谱固定液

溶剂：A=丙酮；AN=乙腈；C=氯仿；EA=乙酸乙酯；H=水；M=甲醇；T=甲苯

品名	溶剂	温度	参考包装	参考价
Apiezon L 阿皮松 L	C	50/300	25g	1950.00
Apiezon M 阿皮松 M	C	50/300	25g	675.00
Bentone 34 有机皂土-34	T	20/200	50g	380.00
苯乙腈	M	50	100g	268.60
苯乙腈-硝酸银	A	50	50g	1161.40
苜基联苯	A	100	10g	447.10
N,N-双-(2-氰乙基)甲酰胺(BCEF)	M	20/125	10g	769.30
N,N-双-(对甲氧基苜叉)-a,a'-二对甲苯胺(液晶)(BMBT)	C	150	5g	1205.40
N,N-双-(对苜基苜叉)-a,a'-二-对甲苯胺(液晶)(BPhBT)	C	277	10g	2946.40
邻苜二甲酸二(2-丁氧基乙酯)	M	175	50g	428.60
己二酸二(乙氧基乙酯)(BEEA)	C	150	25g	1607.10
癸二酸二(2-乙氧基乙酯)(BEES)	C	150	25g	1767.90
己二酸二(2-甲氧基乙酯)(BMEA)	C	150	25g	1000.00
Carbowax 400 聚乙二醇 400	C	20/100	100g	178.60
Carbowax 550 聚乙二醇 550	C	125	100g	1071.40
Carbowax 600 聚乙二醇 600	C	20/125	100g	178.60
Carbowax 1000 聚乙二醇 1000	M	40/150	50g	268.60
Carbowax 1450 聚乙二醇 1450	C	50/175	100g	268.60
Carbowax 3350 聚乙二醇 3350	C	60/200	100g	214.30
Carbowax 6000 聚乙二醇 6000	C	60/200	50g	357.10
Carbowax 20M 聚乙二醇 20000	C	60/225	100g	214.30
聚乙二醇 20000-对苜二甲酸反应物	C	60/250	100g	535.70
DC-11 (silicone grease) 硅脂 DC-11	C	300	50g	625.70
DC-200 (350 cstc) (methyl) 硅脂 DC-200	C	20/250	100g	268.60
DC-550 (25% Phenyl) 硅脂 DC-550	C	20/225	50g	540.00
DC-710 (50% phenyl, methyl) 硅脂 DC-710	A	20/220	50g	178.60
Dexsil 300 迪克赛 300 (聚碳硼烷-苜基硅氧烷)	C	50/400	1g	1316.60
马来酸二正丁酯	M	20/50	100g	268.60
邻苜二甲酸二正癸酯	A	150	25g	1510.70

邻苯二甲酸二-(2-乙己基酯)	M	150	100g	1285.70
癸二酸二-(2-乙己基酯)	A		50g	535.70
Diglycerol 二甘油、双甘油	M	20/150	20g	178.60
邻苯二甲酸二异癸酯	M	20/150	50g	625.70
邻苯二甲酸二壬酯	A	20/150	25ml	220.00
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	A	160	100g	214.30
癸二酸二辛酯(DOS) (Octoil S)	A	0/125	25g	6428.60
EPON 1001 (Epoxy resin) 环氧树脂 1001	C	200	100g	1285.70
FFAP 聚乙二醇 20000 与 2-硝基对苯二甲酸反应物	C	50/250	20g	1161.40

正十六烷	T	50	25g	280.00
聚乙二醇己二酸酯 Hi-EFF-1 AP(DEGA)	C	20/210	25g	625.70
聚乙二醇丁二酸酯 Hi-EFF-1 BP(DEGS)	C	20/200	25g	804.30
聚乙二醇己二酸酯 Hi-EFF-2AP(EGA)	C	100/210	50g	464.30
聚乙二醇丁二酸酯 Hi-EFF-2BP(EGS)	C	100/200	25g	804.30
聚新戊二醇己二酸酯 Hi-EFF-3AP	C	50/230	25g	804.30
聚新戊二醇丁二酸酯 Hi-EFF-3BP	C	50/230	25g	804.30
聚 1,4-丁二醇丁二酸酯 Hi-EFF-4BP	C	50/230	25g	804.30
Igepal CO-630 聚乙二醇苯基醚 CO-630	M	30/200	50g	357.10
Kel-F Oil No.10 聚三氟氯乙烯油	A	100	50g	500.00
OV-1 (methyl gum) 甲基硅橡胶 OV-1	C	100/350	10g	947.10
OV-11 (35% phenyl, methyl) 硅酮 OV-11	A	350	25g	571.40
OV-17(50% phenyl, methyl) 硅酮 OV-17	A	20/350	5g	333.00
OV-25 (75% phenyl, methyl) 硅酮 OV-25	C	300	20g	1591.70
OV-101 (methylfluid) 硅酮 OV-101	C	20/350	5g	420.00
OV-210 硅酮 OV-210	EA	20/275	20g	1035.70
OV-225 硅酮 OV-225	C	20/250	5g	548.00
OV-275(dicyanoallyl) 硅酮 OV-275	C	250+	5g	1000.00
OV-351 硅酮 OV-351	C	300	20g	1875.00
3,3'-氧二丙腈	M	20/100	50g	1340.00
Poly-A 101A 聚酰胺 101A	C	275	20g	625.70
Poly-A 135 聚酰胺 135	C	250	10g	1473.30

聚苯醚(5环) OS-124	C	20/200	20g	571.40
聚苯醚(6环) OS-138	C	20/250	10g	464.30
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	M	220	50g	535.70
QF-1 硅酮 QF-1	EA	20/250	25g	590.00
Reoplex 400 聚丙二醇己二酸酯	A	20/220	100g	1607.10
SE-30(methyl) 甲基硅橡胶 SE-30	C	75/300	100g	320.00
SE-30 甲基硅橡胶 SE-30(色谱级)	C	75/300	10g	804.30
SE-52 甲基苯基硅橡胶 SE-52	C	50/300	50g	357.10
SE-54 硅橡胶 SE-54	C	50/300	100g	1268.60
癸二腈	C	150	25g	700.00
SF-96(methyl) 甲基硅酮 SF-96	C	20/250	100g	1125.00
Silar 5CP r-氰丙基(50%) 苯基硅氧烷(西拉5CP)	C	50/250	10g	1054.30
Silar 10C r-氰丙基(100%) 苯基硅氧烷(西拉10C)	C	50/250	5g	1054.30
山梨醇	H	100/150	50g	392.90
角鲨烷	T	20/150	50g	392.90
角鲨烯	T	140	50g	392.90
SUPEROX 4 聚乙二醇 4,000,000	C	300	10g	714.30
SUPEROX 20M 聚乙二醇 20,000(高纯)	C, M	60/250	10g	1530.60
季戊四醇四 B-氰乙基醚(TCEPE)	C	30/150	10g	535.70
四乙二醇二甲醚	M	80	50g	616.10
N, N, N', N'-四(2-羟乙基)乙二胺(THEED)	M	125	25g	428.60
磷酸三甲苯酯	M	20/125	50g	535.70
三乙醇胺	M	75	100g	268.60
三(2-氰乙基)硝基甲烷(TCENM)	M	140	25g	1232.10
1, 2, 3-三(2-氰乙氧基)丙烷(TCEP)	M	20/180	50g	840.00
曲拉通 X-100(聚乙二醇辛基苯基醚)	M	190	100g	1071.40
曲拉通 X-305(聚乙二醇辛基苯基醚)	M	20/250	100g	268.60
Tween 80 吐温 80	M	20/160	100g	2142.90
UCON LB-550-X 聚丙二醇 LB_550_X	M	20/200	100g	1071.40
乙烯基甲基聚硅氧烷(UC-W982)	C	80/300	100g	680.00
聚酰胺树脂 900	M	275	50G	240.00

十、如何正确操作氢焰检测器？

1. 开机是先通载气和空气，让载气先冲洗进样器、色谱柱、检测器；
2. 接通并设置好各部分的温度控制；
3. 开通微电流放大器，设置好放大器输入高阻档（增益档），一般置于 $10^9 \Omega$ 档，走放大器基线；
4. 待检测器温度高于 100°C 时才能通氢气点火，点火是氢气可通得流量大一些，易于点火，点着火后就将氢气流量降到合适的位置（满足最佳 N_2/H_2 比）；
5. 应用基流调节电位器将记录仪表的记录笔调到适当的位置，走基线；
6. 待基线稳定后即可进行进样分析；
7. 停机时，必须先将氢气关闭让检测器熄火；
8. 然后关掉温控和放大器，待柱温降低到低于 $70\text{—}80^\circ\text{C}$ 时最后才关掉载气和空气。通 H_2 点火操作应在 FID 温度超过 100°C 时进行，关机时应先熄火，这一操作原则是为了避免造成检测器积水而导致放大器输入级绝缘下降，引起噪音增大。

十一、影响 FID 灵敏度的因素是什么？

影响 FID 灵敏度的因素有：

1. 喷嘴孔径大小：孔径小灵敏度高，但限制了进样差；
2. 收集极与极化极间的位置：极间距离大、灵敏度小，极间距离小、灵敏度高；
3. 极化极与喷嘴口的相互位置：喷嘴口高于极化极圈，灵敏度大大下降，喷嘴口低于极化极圈，则会引起噪音增大；
4. N_2/H_2 流量比：将明显影响灵敏度，各生产厂家的结构设计不同， N_2/H_2 比最佳值也不同，可用实验来确定，一般情况下， N_2 流量比 H_2 流量大些，一般 $\text{N}_2:\text{H}_2$ 是 1: 1.5 或 1: 1 为宜。喷嘴孔径为 $\phi 0.4$ 的，流量可再 20—30ml/min，喷嘴孔径为 $\phi 0.6$ 以上的，流量可在 40—50 ml/min 左右为佳。毛细管色谱的柱尾吹气的作用，除了减少组份的柱后扩散效应外，另一个主要作用是保证最佳 N_2/H_2 比，用以保证最佳灵敏度；
5. 空气流量小于 200ml/min 范围内，流量大小对灵敏度有影响，一般大于 250ml/min 条件下，空气流量对灵敏度无影响；
6. 放大器输入高阻的大小将直接影响放大器的电流放大倍数，当然影响 FID 灵敏度，输入高阻大，灵敏度高，但噪音会增大；
7. 放大器的输出电路都设计内衰电路，有 1/10、1/25、1/50，各生产厂家不同，内衰减比例也不同，改变或调节内衰减，也可改变 FID 灵敏度。当然，前提是要保证放大器基线稳定。

十二、如何防止 FID 收集极上的积垢

清除收集极积垢，拆洗 FID 时，常把喷嘴拆断造成了不可挽回的损失。依据 FID 工作原理，收集极对地为高阻，一般都在 10^7 欧姆以上，所以收集极的一般污染或收集极和静电计连接不良，除非在限制灵敏度操作外不会造成严重的噪声。所以当操作 FID 遇到尖峰噪声（基线毛刺）不提倡首先拆洗 FID 检测器，而应先寻找其它引起噪声的原因如：

1. 气流比是否合适；
2. 汽化室严重污染；
3. 柱流失严重(老化不够)；
4. 静电放大器不稳定；
5. 极化电压不稳定；
6. 有关信号连接接触不良；
7. 市电不稳定；
8. 接地不正确；
9. 数据处理机有故障或参数设置不合理；
10. 气体纯度欠佳(特别是使用各种气体发生器时)；
11. 色谱柱连接以后各接头有严重漏气。

只要有一定经验，上述检查即简单又直观。我们经常看到检测器特别是收集极内沉积的白色粉末状物质，均是硅酮型固定相流失经 FID 中燃烧后生成的二氧化硅所致。

为防止二氧化硅在检测器中积聚要注意以下几点：

①谱柱在连接检测器使用前充分老化。

②最好应用纯度较高（如色谱级纯）的固定相 OV-101；少用纯度差的 D-200。

③在满足分析对 FID 灵敏度要求的情况下，尽量选择大一些的空气流量，以便把各种燃烧物排出 FID。在确认可能是 FID 污染引起某种脉冲尖峰干扰噪声后。

其清除积垢方法有以下三种供大家参考使用：

①：注射若干微升氟里昂，燃烧形成氟化氢，氟化氢和二氧化硅反应后形成可挥发性物质。

②：拆下检测器的有关部分如：收集极，喷嘴，壳体，绝缘体等。在超声波浴中清洗两小时，用蒸馏水漂洗。装入检测器之前，再用丙酮清洗一次。

③：若相关部分特别是收集极积垢太多时，可以用细颗粒砂纸打磨清洗也是一种好方法。

氢焰系统常见故障的判断和检查

FID（氢焰检测器）的灵敏度高、死体积小、响应快、线性范围广，能有效地与毛细柱联用，成为目前对有机物微量分析应用最广的检测器。FID 检测系统主要由检测器、检测电路（放大器）和气路三大部分组成，当发生故障或分析谱图不正常时，应首先判断区分问题是出在哪一部分。

十三、FID 系统常见不正常情况有：

- 1、不能点火——问题主要出在气路或检测器；
- 2、基流很大——问题主要出在气路或检测器；
- 3、噪音很大——气路、检测器和电路出问题都有可能；
- 4、灵敏度明显降低——气路、检测器和电路不正常都有可能；
- 5、不出峰——气路、检测器、电路不正常都有可能；
- 6、色谱峰形不正常——进样器、气路、检测器为主要检查对象；
- 7、基线漂移严重——气路、检测器都有可能；
- 8、有时有讯号，有时无讯号——问题主要出在电路上。

一、检查气路：检查 H₂（氢气）、N₂（氮气）、AIR（空气）流量是否正常，空气流量太小和喷嘴严重漏气就会引起较大的爆鸣声而不能点火；氢气太小，氮气太大会使点火困难和容易熄火；喷嘴漏气，色谱柱漏气不仅会使点火困难，也会导致灵敏度降低，甚至不出峰；氢气与氮气流量比将明显影响灵敏度；很大氢气流量太大也会造成噪音变大；气路系统不干净，包括进样器污染，检测器污染或色谱柱没有充分老化都会引起基流、噪音较大和基线漂移。在点火时请注意基流大小：在点火前，放大器基线位置尽可能调在记录仪零位及附近，在不旋动调零电位器的条件下，点火后，记录笔偏离零位的距离可指示基流大小，可改变记录仪量程或放大器衰减倍数来确定，一般来说，点火后 H₂ 气调回正常工作值时，基流偏离小于 1mV，说明系统十分干净，基流小于 10mV，一般还能使用，若基流大于几十 mV，就说明系统污染比较严重，这时噪音、漂移都很大，仪器稳定时间也较长。检查是哪部分受到污染的简单方法，就是分别单独将某一部分的工作温度升高，若基流明显变大，该部分就污染严重。气路（包括进样器）中的堵塞和漏气，往往会引出峰不正常；进样器中衬管没有压平也会破坏正常峰形。

二、检查检测器：检查喷嘴是否漏气，这将影响点火、灵敏度、峰形和基线漂移；检查极化极与喷嘴的象对位置是否正确：喷嘴口高于极化极圈平面，灵敏度明显下降，这往往是装色谱柱管时柱管将石英喷嘴顶上去所致，象反喷嘴口低于极化极圈平面或极化极与喷嘴象碰，噪音会增大；检查收集极绝缘是否良好，若收集极绝缘不良，则噪音会很大，基线不稳定，漂移严重；收集极离子流讯号线接触不良或断线就会造成不出峰；检

测器是否污染，可用升温看基流变化大小来确定。清除污染的办法就是拆洗零部件和进行高温老化。

三、检查电路：仪器在不点火并拔去收集极插头时走基线就可判断和检查放大器是否正常，光是走放大器基线，一般正常情况应该是噪音小于 5 μ v，漂移应小于 10 μ v/0.5u。有条件的话，可给放大器输入一个微电流，即用一节电池串联一个 10 9 Ω 高阻接到放大器输入端（收集极离子线插头端），电池另一端接地，放大器增益于 10 9 Ω 档，输出应有 100mv 左右，若放大器增益于 10 8 Ω 档，输出应有 10 mv 左右，这就说明放大器工作正常，在没有高阻的情况下，用于指轻触放大器输入端，端出应出现一个很大的信号，这是最简单粗略地判断放大器是否正常的方法，如果上述检查不正常，则要对电路进一步检查，高阻切换继电器和 AD549 集成运算放大器接线的假焊虚焊常常会引起放大器失常，可用小烙铁在各点焊处逐一烫焊来加以判断检查；放大器屏蔽铁盒内电路（主要是高阻）受到潮气将严重导致噪音增加；收集极离子讯号线芯线较细容易碰断，往往造成讯号不通和不出峰；极化极对地电压（极化电压）一般在 220V-230V（有些产品设计为 250V-300V）给出极化电压的高压稳压管损坏就会 FID 极化电压不正常，从而导致不出峰或色谱峰畸形，使用万用表测量极化极对地的直流电压就可检查出极化电压是否正常。噪音的产生有时也会来自给出极化电压的高压稳压二极管，判断方法是去掉 220-230V 极化点压，看噪音是否消除或减小，除了更换高压稳压二极管外，在极化电压 230V 上串接一个 300K Ω 电阻，极化极对地再接一个 0.33 μ f/400V 电容，也可有效地滤掉来自高压稳压二极管的噪音。如果放大器有输出，但调零不起作用，则毛病肯定出在调零电位器或相应的连接线上。

十四、应用热导池检测器的注意事项有哪些？

热导池检测器(TCD)是气相色谱仪中应用较为广泛的检测器,尤其是在气体分析中应用最多.由于不断的研究和发展,越来越多应用于 ppm 级气体成份的微量分析,在许多分析应用中取代了 FID,然而,热导池检测器损坏的因素,避免不必要的损失.

热导池中的关键热导元件是用钨铼丝做的,钨铼丝直径一般只有 15 μ -30 μ ,材料又比较容易氧化,氧化或受污染后,阻值发生变化或断损,造成热导池测量电桥的对称性被破坏,致使仪器无法正常工作,引起热导元件损坏的因素较多,注意事项归纳如下:

1、**热导池接并联双气路应用时**,必须同时并联装上二根色谱柱,**二路都要同时通载气**,如果只装一根柱,而另一路不装柱不通载气,那么,一通电源就会将钨丝元件烧坏。

2、仪器停机后,外界空气往往会返进热导池和柱系统,因此**必须在开机时要先通载气 10 分钟以上再通电**,停机时间越长,那么重新开机时先通载气的时间也要长,否则系统中残留的空气中氧气会将钨铼丝元件氧化或烧断。

3、热导检测器**使用的载气纯度必须四个 9 以上 (99.99%)**,最忌载气中含氧量高,载气不纯将会影响热导元件的使用寿命,也会降低检测灵敏度,所以**载气必须脱氧净化**。

4、在**更换装色谱柱时,必须检漏**,保证气密性,色谱柱连接处漏气将会造成热导元件损坏,色谱柱出口端必须填装好玻璃棉和不锈钢丝网,避免柱担体吹入 TCD。

5、在多次进样分析后,应及时更换进样器上的硅橡胶垫,如果待到硅橡胶垫被多次注射针扎破漏气时再更换就迟了,因为硅橡胶垫一漏,载气漏出,空气漏进,热导元件就会烧坏。分析过程中更换硅橡胶垫时,必须将热导电源关断后,再迅速换垫,换好后必须通载气几分钟后才能再通热导池电源。

6、用平面六通阀做气体进样时,**六通阀的位置必须停在二个极端位置**,不能将阀旋停在中间位置,因为中间位置是六通阀将载气切断不通,这是很危险的,容易导致热导池中因不通载气而损坏。

7、色谱柱**高温老化时，必须将热导池电源关断**，热导池温控关断，并且将柱出口连接热导池进口的接头处断开，让高温老化的载气（N₂）流入柱箱内，这样可避免因柱子老化而污染热导池及钨铼丝元件。

8、**热导池桥电流的设定，必须比被分析试样组份的最高沸点高 20—30℃**，避免试样中高沸点组份冷凝在热导池中并污染钨铼丝元件。

9、**热导池桥电流的设定，必须考虑所用载气的种类**、工作温度和钨铼丝元件的冷阻，应明了这样的原则：①轻载气（H₂、H₂）桥电流可大，重载气（N₂、Air）桥电流必须小；②热导池工作温度高，桥电流应减小，工作温度低，桥电流可增加；③各生产厂家热导池钨铼丝元件阻值是不同的，因此，使用桥电流大小也不同，元件阻值大的，桥电流就应设定小些，具体桥电流设定可看说明书。

十五、影响 TCD 灵敏度的因素是什么？

1. 热导池桥电流：桥电流大，灵敏度高，桥电流提高 30—40mA，灵敏度将提高一倍，桥电流的提高使用，将受到稳定性和钨铼丝元件寿命限制；

2. 载气种类：应用 He、H₂ 作载气；

3. 载气流量：载气流量增大会减小灵敏度，但这个因素对 He、H₂ 轻载气影响不大，而对 N₂、Ar 重载气影响很明显，例如 Ar 载气，流量从 30—40ml/min 降到 7—8ml/min，峰高将增高一倍；

4. 载气纯度：载气纯度高，灵敏度高，例如将纯度 98—99% 的 H₂ 载气改为纯度 99.999% 的 H₂ 载气，检测器灵敏度将提高 13%；

5. 工作温度：热导池工作温度越高，灵敏度越低，是反的线性比例关系，以确保样品组份不在检测器中冷凝为原则，TCD 的工作温度尽可能设置低些有利，但低温控制比高温控制难；

6. 热导元件阻：热导元件阻值与灵敏度成正比，阻值越大，灵敏度越高，但阻值大，难以制造，制造合格率要降低；

7. 热导池气室的孔径：放置热导元件的气室孔径大小将明显影响检测灵敏度，气室孔径大，则峰面积大，灵敏度 S 值就大，但是对于使用分析者，感兴趣是以峰高来衡量检测器灵敏度，这样，就应选择小的气室孔径，峰形就尖窄，峰高灵敏度就高（但灵敏度 S 值是不高的）；热导池电源：热导池电源的测量电路中输出衰减器电路的输出阻抗将影响灵敏度，输出阻抗高，灵敏度就提高。

十六、检测器的清洗

色谱操作过程中，检测器有时受固定相流失及样品中的高沸点成分、易分解及腐蚀性物质的作用而被沾污，以至不能正常进行工作，因而提出了如何清洗鉴定器的问题。

加热法：若沾污的物质仅限于高沸点成分，通常可将检测器加热至最高使用温度后，再通入载气，就可清除。使用有放射源的检测器时，加热要多加小心，例如通常以氚源作成的电子捕获检测器一般都不能超过 200 度，此外还应注意加热的温度不能损坏检测器的绝缘材料。

溶剂法：如用加热法不适宜，也可以用纯的丙酮等溶液从进样口注入（每次可注入几十微升）进行清洗，这在沾污程度较轻时是有效的。

清洗法：若以上方法都不能解决沾污问题，应将检测器卸下进行较彻底的清洗，先选择适宜溶剂，要既能溶解沾污物，又不能损坏检测器，用注射器注入测量池进行清洗。若有条件，用超声波清洗就更理想些，要注意的是：清洗过的部分不能用手摸。

一、热导检测器的清洗：将丙酮，乙醚，十氢萘等溶剂装满检测器的测量池，浸泡一段时间（20 分钟左右）后倾出，如此反复进行多次至所倾出的溶液比较干净为止。当

选用一种溶剂不能洗净时，可根据沾污物的性质先选用高沸点溶剂进行浸泡清洗，然后再用低沸点溶剂反复清洗。洗净后加热赶走溶剂，再装到仪器上，加热检测器，通载气冲洗数小时后即可使用。

二、氢焰离子化检测器的清洗： 当沾污不太严重时，可不必卸下清洗，此时只需要将色谱柱取下，用一根管子将进样口与鉴定器联接起来，然后通载气并将检测器炉温升至120度以上，从进样口先注入20微升左右的蒸馏水，再用几十微升丙酮或氟里昂（Freon113等）溶剂进行清洗。在此温度下保持1—2小时检查基线是否平稳，若仍不满意可重复上述操作或卸下清洗。 当沾污比较严重时，必须卸下清洗。先卸下收集极，正极，喷嘴等，若喷嘴是石英材料制成的，先将其放在水中进行浸泡过夜。若喷嘴是不锈钢等材料做成，则可与电极等一起，先小心用细砂纸（300—400#）打磨，再用适当溶剂（浸泡如甲醇与苯1：1），也可以用超声波清洗，最后用甲醇洗净，放置于烘箱中烘干。注意勿用含卤素的溶剂（如氯仿、二氯甲烷等）。以免与聚四氟乙烯材料作用，导致噪声增加。 洗净后的各个部件，要用镊子取，勿用手摸。烘干后装配时也要小心，否则会再度沾污。装入仪器后，先通载气30分钟，再点火升高检测室温度，最好先在、120度保持数小时之后，再升至工作温度。

三、电子捕获检测器的清洗： 电子捕获检测器中有放射源，通常为H3或Ni63，因此要特别小心。 先拆开检测器中有放射源箔片，然后用2：1：4的硫酸、硝酸及水溶液洗检测器的金属及聚四氟乙烯部分。当清洗液已干净时，再用蒸馏水清洗，然后用丙酮洗，再置于100度左右的烘箱中烘干。 对H3源箔片，先用己烷或戊烷淋洗，绝不能用水洗。废液要用大量水稀释后弃去。 对Ni63源更应小心，绝不能与皮肤接触，只能用长镊子操作。先用乙酸乙酯加碳酸钠淋洗或用苯淋洗，再于沸水中浸泡5分钟，取出烘干，装入检测器中。装入仪器后通载气30分钟，再升至操作温度，几小时后备用。 清洗剩下的废液要用大量水稀释后才能弃去。

十七、选购毛细柱时必须提出的四个基本参数是什么？

1. 固定液

非极性：SE30*，OV101、SE54*

中极性：OV17，XE60*，OV1701*

极性：PEG20M*，FFAP*，DEGS*

2. 柱内径（mm）

0.2—0.25 柱效高、负荷量低、流失小

0.3—0.35 负荷量大于毛细口径诸60%，柱效低

0.53—0.6 大口径毛细柱，负荷量近似填充柱，总柱效远远超过填充柱，分析速度快

3. 柱长（m）

短柱 10—15 米 分离少于 10 个组份的样品

中长柱 20—30 米 分离 10—15 个组份的样品

长柱 50 米以上 分离 50 个组份以上的样品

4. 液膜厚度（ μm ）

薄液膜 0.1—0.2 μm 低负荷量、高沸点化合物

标准液膜 0.25—0.33 μm 一般标准毛细柱分析

厚液膜 0.5—1 μm 符合量较大，低沸点样品

特厚液膜 1—5 μm 取代填充柱，分析沸点 200℃ 以下复杂样品

十八、如何选择毛细柱固定相?

固定相	组成	极性	应用	与国外类似的相	老化温度℃
SE-30* OV-1	100%甲基聚硅氧烷	非极性	碳氢化合物、农药酚、胺	DB-1、BP-1、RT-1、GB-1、SPB-1、RSL-150、CPSiL5、007-1、HP-1	300
OV-101	100%甲基聚硅氧烷	非极性	氨基酸、基油	HP-101、SP-2100	280
SE-52 SE-54*	5%苯基甲基聚硅氧烷 1%乙烯基 5%苯基甲基聚硅氧烷	非极性 非极性	多核芳烃、酚、酯、碳氢化合物、药物、醇	DB-5、SP-5、GC-5、SPB-5、CPSiL8、007-2、RSL-200、OV-73	300
OV-1701*	7%氰丙基 7%苯基甲基聚硅氧烷	中性	药物、醇、酯、硝基苯类、除锈剂	BP-10、RSL-1701、DB-1701、RT-1701、CPSIL190B、007-1701	280
XE-60*	25%氰乙基甲基聚硅氧烷	中性	酯、硝基化合物	DB-225、CS-5、UCON、HB-5100	280
OV-17	50%苯基甲基聚硅氧烷	中性	药物、农药	DB-17、007-17、GC-17、SP2250、RSL-300	250
FFAP*	聚乙二醇一TPA 改性	极性	酸、醇、醛、酯、腈、酮、基油	SP-1000、OV-351、BP-21、HP-FFAP	250
PEG-20M*	聚乙二醇一20M	极性	醇、酸、醛、酯、甘醇、基油	HP-20M、DB-WAX 007-20M	180
农残-I*			六六六、DDT 八种含氯农药拟除虫菊酯类、含磷类农药		300
农残-II*			六氯苯等十二种含氯农药及其它农药		280

*可以做成交联型柱

十九、毛细管分析常见问题的解决

一、峰丢失

可能的原因及应采用的排除方法

1. 注射器有毛病，用新注射器验证。
2. 未接入检测器，或检测器不起作用，检查设定值
3. 进样温度太低，检查温度，并根据需要调整
4. 柱箱温度太低，检查温度，并根据需要调整
5. 无载气流，检查压力调节器，并检查泄漏，验证柱进品流速
6. 柱断裂，如果柱断裂是在柱进口端或检测器末端，是可以补救的，切去柱断裂部分，重新安装

二、前沿峰

1. 柱超载，减少进样量
2. 两个化合物共洗脱，提高灵敏度和减少进样量，使温度降低 10~20 度，以使峰分开
3. 样品冷凝，检查进样口和柱温，如有必要可升温
4. 样品分解，采用失活化进样器衬管或调低进样器温度

三、拖尾峰

1. 进样器衬套或柱吸附活性样品：更换衬套。如不能解决问题，就将柱进气端去掉 1~2 圈，再重新安装
2. 柱或进样器温度太低：升温（不要超过柱最高温度）。进样器温度应比样品最高沸点高 25 度
3. 两个化合物共洗脱：提高灵敏度，减少进样量，使温度降低 10~20 度，以使峰分开
4. 柱损坏：更换柱
5. 柱污染：从柱进口端去掉 1~2 圈，再重新安装

四、只有溶剂峰

1. 注射器有毛病：用新注射器验证。
2. 不正确的载气流速（太低）：检查流速，如有必要，调整之
3. 样品太稀：注入已知样品以得出良好结果。如果结果很好，就提高灵敏度或加大注入量。
4. 柱箱温度过高：检查温度，并根据需要调整
5. 柱不能从溶剂峰中解析出组分：将柱更换成较厚涂层或不同极性
6. 载气泄漏：检查泄漏处（用肥皂水）
7. 样品被柱或进样器衬套吸附：更换衬套。如不能解决问题，就从柱进口端去掉 1~2 圈，并重新安装

五、宽溶剂峰

1. 由于柱安装不当，在进样口产生死体积：重新安装柱。
2. 进样技术差（进样太慢）：采用快速平稳进样技术。
3. 进样器温度太低：提高进样器温度。
4. 样品溶剂与检测相互影响（二氯甲烷/ECD）：更换样品溶剂。
5. 柱内残留样品溶剂：更换样品溶剂
6. 隔垫清洗不当：调整或清洗
7. 分流比不正确（分流排气流速不足）：调整流速

六、假峰

1. 柱吸附样品，随后解吸：更换衬管，如不能解决问题，就从柱进样口端去掉 1~2 圈，再重新安装。

2. 注射器污染：用新注射器及干净的溶剂试一试，如假峰消失，就将注射器冲洗几次。

3. 样品量太大：减少进样量。

4. 进样技术差（进样太慢：采用快速平稳的进样技术

七、过去工作良好的柱出现未分辨峰

1. 柱温不对：检查并调整温度

2. 不正确的载气流速：检查并调整流速。

3. 样品进样量太大：减少样品进样量

4. 进样技术水平太差(进样太慢)：采用快速平稳进样技术。

5. 柱和衬套污染：更换衬套。如不能解决问题，就从柱进口端去掉 1~2 圈，并重新安装

八、基线不规则或不稳定

1. 柱流失或污染：更换衬套。如不能解决问题，就从柱进口端去掉 1~2 圈，并重新安装。

2. 检测器或进样器污染：清洗检测器和进样器

3. 载气泄漏：更换隔垫，检查柱泄漏。

4. 载气控制不协调：检查载源压力是否充足。如压力 $\leq 500\text{psi}$ ，请更换气瓶。

5. 载气有杂质或气路污染：更换气瓶，使用载气净化装置清洁金属管。

6. 载气流速不在仪器最大/最限定范围之内（包括 FID 用氢气和空气）：测量流速，并根据使用手册技术指标，予以验证。

7. 检测器出毛病：参照仪器使用手册进行检查。

8. 进样器隔垫流失：老化或更换隔垫

九、同一根柱保留时间长短不一

1. 柱温太低或太高，检查并调整柱温。

2. 载气流速太低或太高，在柱出口处用适当的，经标定气源测量流速。

3. 样品器隔垫或柱泄漏，如必要，请检查并修复。

4. 柱污染或损坏，重新老化或更换柱

5. 样品超载，减少样品进样量

6. 记录仪出毛病，检查记录仪

7. 载气控制不协调，检查载气源，看压力是否足够。如压力 $\leq 500\text{psi}$ ，请更换

二十、毛细管柱被污染，柱效和分辨率如何恢复

根据柱污染程度可采取不同的方法来解决，如果污染不严重，污染物沸点不是太高，可通过老化来解决，但老化温度不可超过柱子的最高使用温度，且一般要较长时间（8-30）小时，如果污染较严重，或通过老化仍不能使柱性能恢复，那就必须采用溶剂清洗，通常是用 5 倍柱容积的溶剂（如正戊烷，二氯甲烷等）通过色谱柱。当然，清洗溶剂用的越多，对柱性能的损坏越大，清洗完后，在通载气老化一定时间，如果柱性能恢复，便可继续使用。必须指出：只有交联柱才能清洗，对于非交联柱，清洗柱子会彻底失效，因为固定液被洗掉了，至于清洗用溶剂的选择，可参考说明书。

二十一、为什么进样器内的玻璃衬套会对色谱行为造成影响？

进样器内的玻璃衬套主要有下列作用：

1. 提供一个温度均匀的汽化室，防止局部过热。
2. 玻璃的惰性不不锈钢好，减少了在汽化期间样品分解的可能性。
3. 易于拆换清洗，以保持清洁的汽化室表面，一些痕量非挥发性组分会逐渐积累残存于汽化室，高温下会慢慢分解，使基流增加，噪声增大，通过清洗玻璃衬套可以消除这种影响。
4. 可根据需要选择管壁厚度及内径适宜的玻璃衬套，以改变汽化室的体积，而不用更换整个进样加热块。

从以上几个方面可以知道玻璃衬套对色谱行为造成影响的原因：

1. 分配容量（或容量因子） K ，好的柱子在高温运行后，分配容量 K 不应有明显的下降，否则，说明柱子的热稳定性不好
2. 理论塔板数 n ，热稳定性好的柱子经受高温后，理论塔板数应基本保持恒定
3. 柱子的极性。热稳定性好的柱子，高温前后极性变化不大，具体表现为保留指数 I 值没有大的变化。
4. 噪声。热稳定性好的柱子在高温下使用后，噪声不能增加。
5. 柱子的去活层，毛细管柱子涂固定液前内部一般要用去活性试剂去活以增加惰性。质量好的毛细管柱子高温后，去活层不应该变化，表现在对强极性样品或酸性样品的吸附性不能增加。