

## 气相色谱分析法模块之

## 任务 3: 氢火焰离子化检测器的使用与归一法定量

## 教学任务

- 使用气相色谱仪氢火焰离子化检测器 (FID), 分析丁醇异构体混合物
- 标准对照法定性
- 归一法定量

## 教学方法

- 引探法、讲练结合

## 学时

- 每 20 人为一个学习组, 2 人一台气相色谱仪, 整个任务需 10 学时。

## 教学设计

任务: 丁醇异构体混合物的测定?

↓  
学生讨论, 教师引导确定分析方法和操作步骤

↓  
教师示范并讲解用气相色谱法定性定量分析丁醇异构体混合物的全过程

↓  
学生完成丁醇异构体混合物定性定量操作训练

↓  
学生讨论, 教师引导评价测定数据

↓  
教师引导并共同解决分析过程中的常见问题

↓  
教师讲解 FID 检测器结构、工作原理、性能特征、应用范围、FID 检测条件的选择方法

↓  
并行学习: 如何对苯系物进行定性定量分析?

↓  
作业与思考题

↓  
下次课程问题: 如何测定丙酮中的微量水分?

## 课程引入

- 任务：丁醇异构体混合物的测定方法？

（上次课结束后即布置并安排学生在课后查阅资料）

丁醇共有 4 种异构体化合物，即叔丁醇、仲丁醇、异丁醇与正丁醇，请大家思考一下，我们有没有学习过什么方法，可以用来测量性质非常接近的 4 种同分异构体？分析测定的难度主要在什么地方？

- 学生根据所查资料提出解决方案并进行现场讨论以决定各解决方案的优劣。

（教师可在上次课结束前，将每个教学单元分成几个小组，每个小组重点负责一种解决方案，通过小组各成员能力合作，查阅相关资料准备相关检测方案，并制作成电子文档（word 或 powerpoint）。在进行本次课程教学时让各小组推荐一名同学上台讲解。

本项目的检测难度主要是样品化学性质太接近，分离难，采用化学分析方法一般难以完成任务。可适当采用一些物理方法，如蒸馏法，但分离效果不好；萃取分离法，难找到合适萃取剂；分光光度法，几种丁醇在紫外波段无明显吸收）

- 最后教师引出本次课程的教学内容：“采用气相色谱法以氢火焰离子化检测器可以快速准确的测定丁醇异构体混合物中 4 种同分异构体的含量”

## 教师演示测定全过程

（本过程教师可以“图片”的形式展示测定过程，也可以“教学录像”演示测定过程，也可以“教师现场演示”的方式进行教学，目的是让学生掌握整个测定过程）

- 打开载气（N<sub>2</sub>）钢瓶总阀，调节输出压力为 0.4MPa。
- 打开载气净化气开关，调节载气合适柱前压，如 0.1MPa，控制载气流量为约 30mL/min。
- 打开气相色谱仪电源开关。
- 设置柱温为 95℃、气化温度为 140℃和检测温度为 120℃。
- 待柱温、气化温度和检测温度达到设定值并稳定后，打开空气钢瓶，调节输出压力为 0.4MPa；打开氢气钢瓶，调节输出压力为 0.2MPa。
- 打开空气净化气开关，调节空气合适柱前压，如 0.02MPa，控制其流量为约 200mL/min。
- 打开氢气净化气开关，调节氢气合适柱前压，如 0.2MPa，控制其流量为约 60mL/min。
- 用点火枪点燃氢火焰。
- 点着氢火焰后，缓缓将氢气压力降至 0.1MPa，控制其流量为约 30mL/min。
- 让气相色谱仪走基线，待基线稳定。
- 取一个干燥洁净的称量瓶，吸取 3mL 水，分别加入 100 μL 叔丁醇、仲丁醇、异丁醇与正丁醇（GC 级），称其准确重量，记为 m<sub>s1</sub>、m<sub>s2</sub>、m<sub>s3</sub>、m<sub>s4</sub>。摇匀备用，此为每位同学所配制丁醇测试标样。
- 另取一个干燥洁净的称量瓶，加入约 3mL 丁醇试样（教师课前准备），备用。
- 取两支 10 μL 微量注射器，以溶剂（如无水乙醇）清洗完毕后，备用。
- 打开色谱工作站（FL9500），观察基线是否稳定。

- 基线稳定后，将其中一支微量注射器用丁醇测试标样润洗后，准确吸取 1 μL 该标样按规范进样，启动色谱工作站，绘制色谱图，完毕后停止数据采集。
- 按相同方法再测 2 次丁醇测试标样与 3 次丁醇试样，记录各主要色谱峰的峰面积。
- 在相同色谱操作条件下分别以叔丁醇、仲丁醇、异丁醇与正丁醇（GC 级）标样进样分析，以各标样出峰时间（即保留时间）确定丁醇测试标样与丁醇试样中各色谱峰所代表的组分名称。
- 实训完毕后先关闭氢气钢瓶总阀，待压力表回零后，关闭仪器上氢气稳压阀。
- 关闭空气钢瓶总阀，待压力表回零后，关闭仪器上空气稳压阀。
- 设置气化室温度、柱温在室温以上约 10℃、检测室温度 120℃。
- 待柱温达到设定值时关闭气相色谱仪电源开关。
- 关闭载气钢瓶和减压阀，关闭载气净化器开关。

- 对丁醇测试标样所绘制色谱图，按公式  $f_i' = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i A_s}{A_i m_s}$ （以正丁醇为基准物质）计算各丁

醇异构体混合物的相对校正因子  $f_i'$ 。

- 对丁醇试样所绘制色谱图，按公式

$$w_i = \frac{f_i' \cdot A_i}{f_1' \cdot A_1 + f_2' \cdot A_2 + \dots + f_n' \cdot A_n} \times 100\% = \frac{f_i' \cdot A_i}{\sum f_i' \cdot A_i} \times 100\%$$

计算丁醇试样中各同分异构体的百分含量（%），并计算其平均值与相对平均偏差（%）。

### 学生完成丁醇异构体混合物定性定量操作训练

（教师应根据实训室的具体情况让学生合理安排时间，完成各项实验操作。如让学生先清洗并烘干称量瓶后开机，练习 FID 检测器的一些操作；在仪器走基线的时候去配制标样；根据仪器实际台套数，可允许部分学生先做试样，部分学生配制标样等）

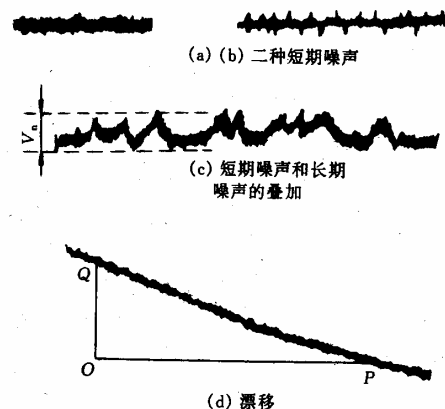
- 要求每位学生独立完成，独立处理数据，合理安排时间，实训过程中注意安全，节约样品、合理处理废液等。

### 学生讨论，教师引导评价测定数据

（教师应根据学生完成的实际情况，引导学生对测定结果的定性、定量数据进行综合评价，对色谱图相关术语进行讲解）

- 色谱流出曲线

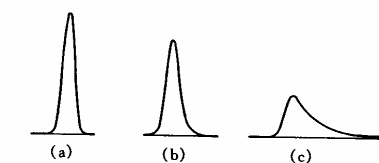
- 基线。当没有组分进入检测器时，色谱流出曲线是一条只反映仪器噪声随时间变化的曲线，称为基线。当操作条件变化不大时，常可得到如同一条直线的稳定基线。
- 基线噪声。基线中由于各种因素引起的基线起伏（如图中 a、b、c 所示）称为基线噪声。



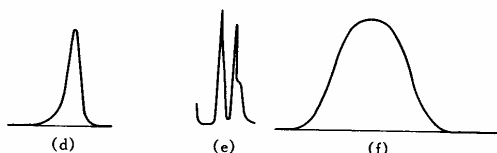
➤ 基线漂移。基线随时间定向的缓慢变化（如图中 d 所示），称之为基线漂移。

## ❑ 色谱峰

➤ 当有组分进入检测器时，色谱流出曲线就会偏离基线，此时绘出的曲线，称为色谱峰。描述色谱峰的基本参数有峰高、峰面积、峰拐点、峰宽与半峰宽等。



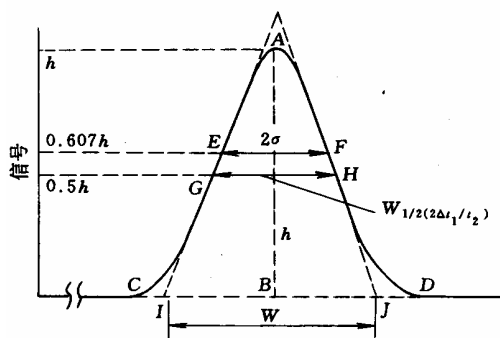
➤ a、d—前伸峰（前沿平缓后部陡起的不对称色谱峰）  
 ➤ b、c—拖尾峰（前沿陡起后部平缓的不对称色谱峰）  
 ➤ e—分叉峰（两种组分没有完全分开而重叠在一起的色谱峰）



➤ f—“馒头”峰（峰形比较宽大的色谱峰）

## ❑ 定量参数

➤ h—峰高（指峰顶到基线的距离，如图中 AB）  
 ➤ A—峰面积（指每个组分的流出曲线与基线间所包围的面积）  
 ➤ E、F—峰拐点（在组分流体曲线上二阶导数等于零的点，称为峰拐点，如图中的 E 点与 F 点）  
 ➤ w—峰宽（指色谱峰两侧拐点处所作的切线与峰底相交两点之间的距离，如图中 IJ）  
 ➤  $w_{1/2}$ —半峰宽（在峰高一半处的峰宽，如图中 GH）



## ❑ 定性参数——保留值

➤ 保留值是用来描述各组分色谱峰在色谱图中的位置，是气相色谱定性的参数。  
 ➤  $t_M$ —死时间，从进样开始到惰性组分从柱中流出，呈现浓度极大值时所需要的时间。  
 ➤  $t_R$ —保留时间，从进样到色谱柱后出现待测组分信号极大值所需要的时间。  
 ➤  $t'_R$ —调整保留时间，扣除死时间后的保留时间， $t'_R = t_R - t_M$ 。  
 ➤ 相对保留值：一定的实验条件下组分 i 与另一标准组分 S 的调整保留时间之比：

$$r_{iS} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{RS}} = \frac{V'_{Ri}}{V'_{RS}}$$

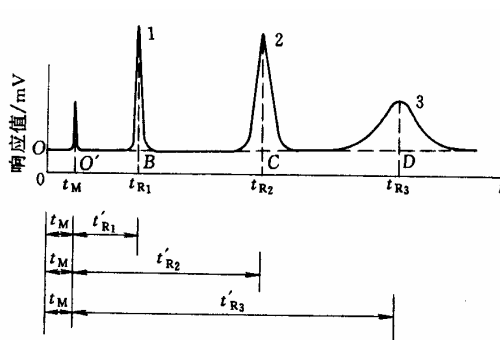
$r_{iS}$  仅与柱温及固定相性质有关，与其它操作条件如

柱长、柱内填充情况及载气流速等无关。

## 教师引导并共同解决分析过程中的常见问题

（本过程教师积极“引导”学生对该测定过程不理解

之处提问，可事先设计部分问题如①定性问题②定量问题③常见参数的设置等，最后教师可在学生



讨论的基础上作一个总结)

□ 定性分析：丁醇试样中各同分异构体的定性问题：一般可采用标准物质进行保留时间的对照来定性。

➤ 定性原则：在一定固定相和一定操作条件下，每种物质都有各自确定的保留值或确定的色谱数据，并且不受其它组分的影响。也就是说，保留值具有特征性。在同一色谱条件下，不同物质也可能具有相似或相同的保留值，因此保留值并非是专属的。

➤ 保留值定性：在气相色谱分析中利用保留值定性是最基本的定性方法，其基本依据是：两个相同的物质在相同的色谱条件下应该具有相同的保留值。

➤ 双柱法定性：单支色谱柱依据保留值进行的推测只能是初步的；若要得到更准确可靠的结论，可再用另一根极性完全不同的色谱柱，做同样的对照比较。如果结论同上，那么最终的定性结果便比较可靠。

➤ 色谱操作条件不稳定时的定性：

◇ 相对保留值定性：相对保留值只受柱温和固定相性质的影响，而柱长、固定相的填充情况和载气的流速均不影响相对保留值的大小。

◇ 用已知标准物增加峰高法定性：在得到未知样品的色谱图后，在未知样品中加入一定量的已知标准物质，然后在同样的色谱条件下，作已知标准物质的未知样品的色谱图。对比这两张色谱图，哪个峰增高了，则说明该峰就是加入的已知纯物质的色谱峰。

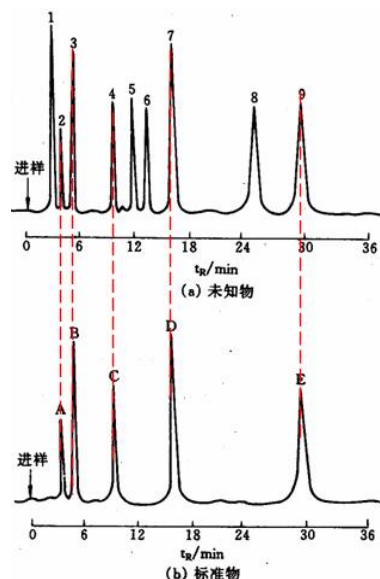


图 利用已知标准物质直接对照定性

□ 参数的设置：

项目	丁醇异构体混合物的测定
载气种类	N <sub>2</sub> 、Ar
载气流量	约 30mL/min
空气	300mL/min
H <sub>2</sub>	作燃气，约 30ml/min
检测器	氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID)
检测灵敏度设置	Range: 1/10/100/1000 (灵敏度 S 依次降 10 倍)

□ 定量分析

➤ 定量理论依据：在色谱分析中，在某些条件限定下，色谱峰的峰高或峰面积（检测器的响应值）与所测组分的数量（或浓度）成正比。

➤ 色谱定量分析的基本公式为： $w_i = f_i A_i$  或  $c_i = f_i h_i$ 。

➤ 定量校正因子的测定

◇ 绝对校正因子：表示单位峰面积或单位峰高所代表的物质的质量， $f_i = m_i / A_i$ 。

◇ 绝对校正因子的测定一方面要准确知道进入检测器的组分的量  $m_i$ ，另一方面要准确测量出

峰面积或峰高，并要求严格控制色谱操作条件，这在实际工作中是有一定的困难的。

◇ 相对校正因子是指组分 i 与另一标准物 S 的绝对校正因子之比，用  $f'_i$  表示

$$f'_i = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i \cdot A_s}{m_s \cdot A_i}$$

◇ 测定方法：准确称取色谱纯（或已知准确含量）的被测组分和基准物质，配制成已知准确浓度的样品，在已定的色谱实验条件下，取一定体积的样品进样，准确测量所得组分和基准物质的色谱峰峰面积，根据计算公式就可以计算出该组分的相对校正因子。

◇ 相对响应值或相对响应因子  $S' = 1/f'_i$

◇  $f'_i$ 、 $S'$  只与试样、标准物质以及检测器类型有关，而与操作条件和柱温、载气流速、固定液性质等无关，是一个能通用的参数。

□ 本项目的测定采用“归一化法”进行定量。

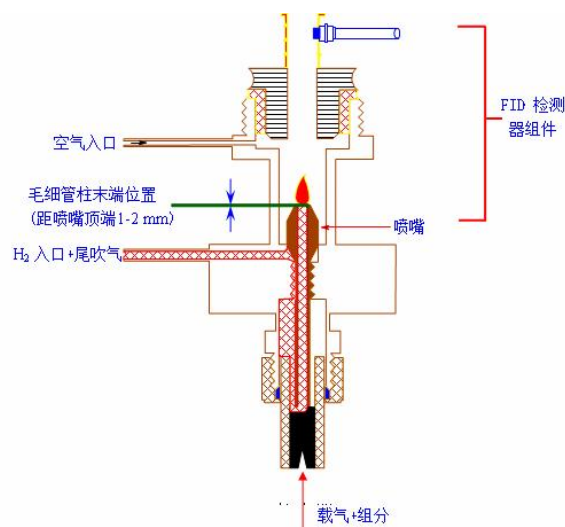
项目	丁醇异构体混合物的测定
定量方法	归一化法
要求	1、样品中各组分均出峰，完全分离，且均有响应； 2、进样量无须准确。
相对校正因子	须用标准物质测量相对校正因子，否则无法准确测量
计算公式	$w_i = \frac{f'_i \cdot A_i}{\sum f'_i \cdot A_i} \times 100\%$
方法特点	优点：简便、精确，进样量的多少与测定结果无关，操作条件（如流速，柱温）的变化对定量结果的影响较小。 缺点：校正因子的测定较为麻烦。

□ 其它注意事项：本项目的测定使用危险的  $H_2$  作燃气，在操作时一定要注意通风、 $H_2$  的排出、严格禁止学生在实验室吸烟、高温操作注意烫伤等。（教师可用一些安全上的实例给学生讲述此问题，以引起同学们的注意，同时辅以学生对“安全问题”讨论来提高学生的学习主动性与增强教学效果。）

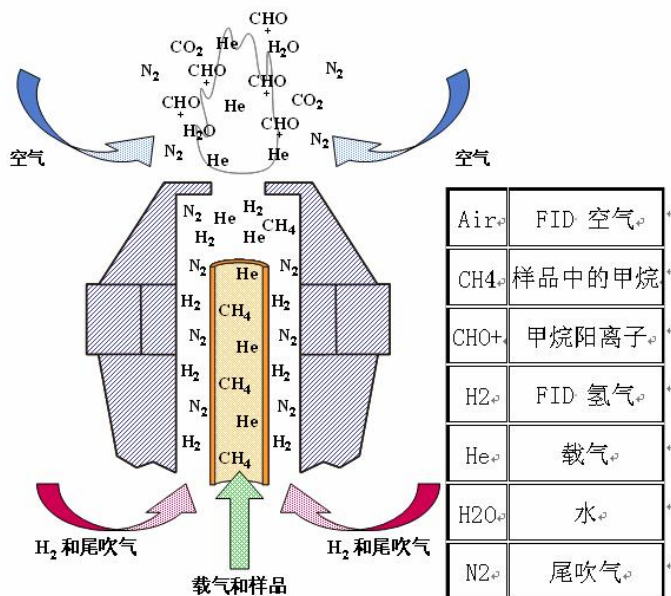
## 氢火焰离子化检测器结构与检测原理

□ 问题：为什么 FID 检测器能检测出丁醇异构体混合物各组分？（教师可引导学生对测定过程提出更深层次的问题）

□ FID 检测器的结构：氢焰检测器的主要部件是离子室。离子室一般由不锈钢制成，包括气体入口、出口、火焰喷嘴、极化极和收集极以及点火线圈等部件。极化极为铂丝做成的圆环，安装在喷嘴之上。收集极

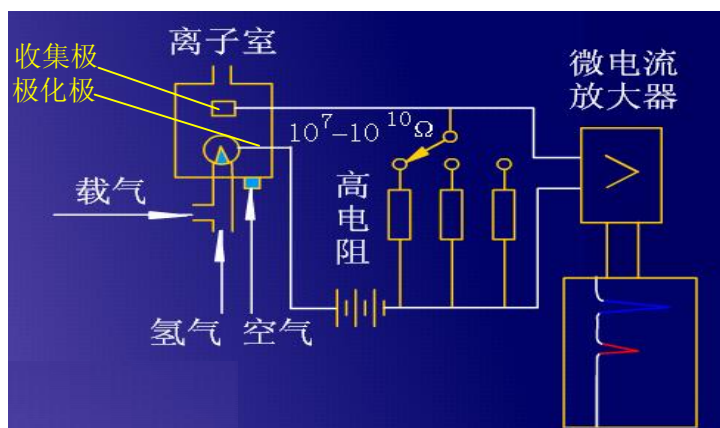


是金属圆筒，位于极化极上方。两极间距可以用螺丝调节（一般不大于 10mm）。在收集极和极化极间加一定的直流电压（常用 150~300V），以收集极作负极、极化极作正极，构成一外加电场。（教师可利用实物、挂图、动画来讲解 FID 结构）



□ FID 检测器的检测原理（教师可利用动画或图片来讲授 FID 的工作原理）

- 载气一般用氮气(或 Ar、He)、燃气用氢气，分别由入口处通入，调节载气和燃气的流量配比，由喷嘴喷出。助燃空气进入离子室，供给氧气。在喷嘴



附近安有点火装置，点火后，在喷嘴上方产生氢火焰。

- 进样后，载气和分离后的组分（以甲烷为例）一起从柱后流出。如图所示甲烷分子在氢火焰的作用下电离成 CHO<sup>+</sup>（载气分子不会电离），同时产生负离子和电子。
- 在电场作用下，正离子移向收集极（负极），负离子和电子移向极化极（正极），形成微电流，流经输入电阻 R1 时，在其两端产生响应信号 E。此信号大小与进入火焰中组分的质量是成正比的，这便是氢火焰离子化检测器的定量依据。

□ 基流与基流补偿

- 当仅有载气从色谱柱后流出，进入检测器时，载气中的有机杂质和流失的固定液在氢火焰（2100℃）中发生化学电离，同样生成正、负离子和电子，因此在电场作用下，同样形成微电流，经微电流放大器放大后，在记录仪上便记录下一信号，这个信号就称为基流。只要载气流速、柱温等条件不变，基流信号亦不变。

➤ 实际过程中，通常可通过调节与高电阻 R 相反方向的补差电压来使流经输入电阻的基流降至“零”，这就是“基流补偿”。

➤ 一般在进样前均要使用基线补偿，将记录器上的基线调至零。

#### □ FID 的特点

项目	FID 检测器
类型	1、质量型检测器 2、破坏型检测器 3、选择性检测器
灵敏度	1、FID 的特点是灵敏度高，检出限低，可达 $10^{-12}$ g/s。
线性范围	$10^7$
应用范围	对能在氢火焰中电离的有机化合物有响应，不能检测稀有气体、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $CS_2$ 、卤化硅、氮的氧化物、杂环化合物等物质

### FID 检测器检测条件选择

□ 问题：色谱操作条件是什么？如何设置？

□ 本次实训色谱操作条件：（教师可引导学生对测定过程进行分析，写出相应检测条件）

□ 色谱柱：PEG-20M (2m, 100-120 目)；载气： $N_2$ , 30mL/min；空气：300mL/min；氢气：30mL/min（点火前 60mL/min）；柱温：95℃；气化室温度：140℃；检测器温度：120℃；灵敏度档：10。

□ 载气种类、纯度和流量的选择

➤  $N_2$ 、Ar 作载气时 FID 灵敏度高、线性范围宽。因  $N_2$  价格较 Ar 低，所以通常用  $N_2$  作载气。

对 FID 而言，适当增大载气流速会降低检测限，所以从最佳线性和线性范围考虑，载气流速稍低为宜。

➤ 在要求高灵敏度，如痕量分析时，调节氮氢比在 1:1 左右（1/2~2/1 间）往往能得到响应值的最大值。如果是常量组分的质量检验，增大氢气流速，使氮氢比下降至 0.43~0.72 范围内，虽然减小了灵敏度，但可使线性和线性范围得到大的改善和提高。

➤ 通常空气流速约为氢气流速的 10 倍，一般情况下空气流速控制在 300~500mL/min。

➤ 在作常量分析时，载气、氢气和空气纯度在 99.9% 以上即可。在作痕量分析时，要求三种气体的纯度相应提高，要求达 99.999% 以上，空气中总烃含量应小于  $0.1 \mu L/L$ 。

□ 检测器温度。FID 为质量敏感型检测器，它对温度变化不敏感，但在作程序升温时要注意补偿基线漂移。由于氢气燃烧，产生大量水蒸汽，因此要求 FID 检测器温度必须在 120℃ 以上。

□ 极化电压。正常操作时，极化电压一般控制在 150~300V。

□ 电极形状和距离。收集极以圆筒状的采集效率最高。为获得较高的灵敏度，一般将极化极与收集极间的距离控制在 5~7mm。此外圆筒状电极的内径在 0.2~0.6mm 为宜。

### 并行学习

□ 思考题：你能设计用气相色谱法分析检测苯系物（含甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对

二甲苯、正丙苯)的实验方案吗?你能根据所设计的实验方案完成相关操作吗?(提示:可类似于丁醇异构体混合物的测定)

- 思考题:若样品中部分组分检测器无响应或部分组分对难以完全分离,此时如何采用气相色谱法对其进行定量分析?

### 归一化法举例:

- 有一个含四种物质的样品,现用气相色谱法 FID 检测器测定其含量,实验步骤如下:
- (1) 校正因子的测定。准确配制苯(基准物)与组分甲、乙、丙及丁的纯品混合溶液,其质量(g)分别为 0.594、0.653、0.879、0.923 及 0.985。吸取混合溶液 0.2 μL,进样三次,测得平均峰面积分别为 121、165、194、265 及 181 面积单位。
- (2) 样品中各组分含量的测定。在相同实验条件下,取该样品 0.2 μL,进样三次,测得组分甲、乙、丙及丁的平均峰面积分别是 172、185、219 及 192。
- 试计算(1) 各组分的相对质量校正因子;
- (2) 各组分的质量分数与摩尔分数。

解:(1) 由公式  $f'_m = \frac{m_i \cdot A_s}{m_s \cdot A_i}$ , 有

$$f'_{m(\text{甲})} = \frac{0.653 \times 121}{0.594 \times 165} = 0.806 \quad f'_{m(\text{乙})} = \frac{0.879 \times 121}{0.594 \times 194} = 0.923$$

$$f'_{m(\text{丙})} = \frac{0.923 \times 121}{0.594 \times 265} = 0.710 \quad f'_{m(\text{丁})} = \frac{0.985 \times 121}{0.594 \times 181} = 1.11$$

(2) 又由公式  $w_i = \frac{f'_{im} \cdot A_i}{\sum f'_{im} \cdot A_i} \times 100\%$ , 有

$$w_{\text{甲}} = \frac{0.806 \times 172}{0.806 \times 172 + 0.923 \times 185 + 0.710 \times 219 + 1.11 \times 192} \times 100\% = 20.4\%$$

$$w_{\text{乙}} = \frac{0.923 \times 185}{0.806 \times 172 + 0.923 \times 185 + 0.710 \times 219 + 1.11 \times 192} \times 100\% = 25.2\%$$

$$w_{\text{丙}} = \frac{0.710 \times 219}{0.806 \times 172 + 0.923 \times 185 + 0.710 \times 219 + 1.11 \times 192} \times 100\% = 22.9\%$$

$$w_{\text{丁}} = \frac{1.11 \times 192}{0.806 \times 172 + 0.923 \times 185 + 0.710 \times 219 + 1.11 \times 192} \times 100\% = 31.4\%$$

### 下次课程问题

- 已知某丙酮试剂,今欲测其所含微量水分的含量。你能根据所学知识 with 技能设计一可行的分析方案并完成相关操作吗?(提示:1、可查阅文献资料;2、先分析问题的难点。)