

气相色谱的定量分析方法探讨

刘亚超

国家能源集团宁夏煤业有限公司煤制油化工质检计量中心 宁夏 银川 750000

摘要: 本文探讨气相色谱在定量分析应用, 研究多种定量方法。本文概述了实验目的和方法原理, 强调气相色谱在化学分析重要作用。详细介绍实验所需试剂, 包括标准品、待测样品、载气、助燃气、固定液以及气相色谱仪等关键设备。详细阐述四种常用定量分析方法, 定量进样法、归一化法、外标法和内标法, 对其优缺点进行比较分析。

关键词: 气相色谱; 定量分析; 定量进样法; 归一化法

气相色谱是高效灵敏分离分析技术, 广泛应用于多个科学领域。定量分析方法准确性和可靠性对于实验结果至关重要, 气相色谱定量分析方法不断完善发展^[1]。系统探讨气相色谱定量分析方法, 明确不同方法原理, 为科研工作者和实验室技术人员提供有价值参考信息。

1 实验目的分析

气相色谱作为一种高效灵敏且广泛应用分离分析技术, 其实验结果准确性对于多个科学领域至关重要。通过本实验能深入理解气相色谱定量分析基本原理、操作技巧, 为实际应用提供精确可靠分析结果。通过实际操作和数据分析, 验证气相色谱在定量分析中准确性。使用不同类型样品结合定量分析方法, 对实验结果进行比较, 评估各种方法优缺点^[2]。掌握气相色谱定量分析基本操作技巧, 包括样品制备、进样操作、色谱条件优化等。通过实际操作理解气相色谱工作原理, 为后续研究打下坚实基础。结合实验探讨影响气相色谱定量分析结果各种因素, 包括样品性质、进样量、色谱柱选择等。分析因素对实验结果影响, 提出相应改进措施, 提高分析准确性^[3]。为气相色谱定量分析方法进一步优化应用拓展提供有价值参考信息, 经过实验研究, 气相色谱定量分析方法将在更多领域发挥更大的作用, 为科学研究和工业应用提供强大支持。

2 方法原理分析

色谱柱是实现样品分离关键部件, 由固定相和移动相组成。固定相是固体吸附剂或涂有固定液载体, 移动相则是载气, 如氮气、氦气等。当样品通过进样针注入进样口后, 在高温下迅速汽化随载气进入色谱柱^[4]。在色谱柱中各组分因在固定相和移动相之间的分配系数不同而实现分离。分配系数大组分在固定相中停留时间长, 移动速度慢。分配系数小组分相反。随着载气流动, 各组分将依次从色谱柱中流出, 进入检测器。常用检测器有热导检测器(TCD)、氢火焰离子化检测器(FID)

和电子捕获检测器(ECD)等, 当组分通过检测器时产生与浓度成正比响应信号。信号被放大并记录下来得到色谱图, 色谱图上每峰代表一个组分, 峰面积或高度与组分浓度成正比。在进行定量分析时采用不同方法计算组分浓度, 定量进样法是直接进样方法, 通过精确控制进样体积实现定量分析。使用微量注射器精确量取一定体积样品注入进样口, 根据色谱图上峰面积或高度计算组分浓度。基于所有组分峰面积之和的恒定进行定量分析, 测量每个组分峰面积, 计算所有组分峰面积之和。将每个组分峰面积除以所有组分峰面积之和, 得到每个组分的浓度。根据已知浓度标准品或内标物得出峰面积与浓度的关系, 计算出待测组分浓度。这种方法不需要知道每个组分校正因子, 适用于多组分混合物分析。当样品中某些组分未完全分离或检测器响应非线性时, 该方法产生较大误差。为减小误差, 可以采用多次测量取平均值方法提高结果准确性。

外标法和内标法通过比较标准品和待测样品响应进行定量分析, 外标法需要配制一系列不同浓度标准溶液, 分别进样测量其响应值(如峰面积或峰高), 绘制标准曲线。待测样品浓度通过将其响应值与标准曲线进行比较, 内标法是在样品中加入已知量内标物, 通过比较内标物和待测组分响应值进行定量分析。两种方法都需要确保标准品或内标物在色谱条件下具有相同响应行为, 获得准确定量结果。在实际操作中通过优化色谱条件和选择合适内标物提高分析准确性, 选择与待测组分性质相似、在色谱图上分离良好且响应稳定化合物作为内标物^[5]。

3 试剂及仪器的分析

3.1 试剂分析

3.1.1 标准品。标准品是已知纯度和浓度的化合物, 用于制作标准曲线或作为定量分析的参照。

3.1.2 待测样品。待测样品是实验中需要进行分析未

知样品，在制备待测样品时注意样品的代表性、均匀性和稳定性。

3.1.3 载气。载气是携带样品通过色谱柱气体，常用载气有氮气、氦气等。

3.1.4 助燃气。助燃气主要用于检测器的燃烧反应，如氢火焰离子化检测器（FID）中的空气。

3.1.5 固定液。固定液是涂在色谱柱内壁或载体上的高沸点有机化合物，用于提高色谱柱分离能力。

3.2 仪器分析

3.2.1 气相色谱仪。气相色谱仪是实现气相色谱分析核心设备，包括进样系统、色谱柱、检测器和数据处理系统等部分。进样系统负责将样品引入色谱柱、色谱柱负责分离样品中的各组分、检测器负责将组分转化为电信号、数据处理系统则负责记录和处理信号并输出色谱图。

3.2.2 进样针。进样针是用于精确量取和注入样品工具，进样针选择应根据样品性质和进样量要求进行。

3.2.3 微量注射器。微量注射器是用于精确量取微量液体工具，常用于定量进样法中。微量注射器精度和重复性对确保实验结果准确性至关重要，在选择使用微量注射器时应注意其量程、精度和稳定性因素。

4 气相色谱的定量分析方法

4.1 定量进样法

4.1.1 进样系统。定量进样法核心技术在于进样系统精确性和重复性，进样系统由进样针、进样口组成^[6]。为确保进样准确性，进样针需要具备高精度刻度，在使用过程中要保持清洁，避免残留物对后续进样影响。进样口和进样阀设计需要考虑减少死体积和残留，确保每次进样的体积能准确传输到色谱柱中。

4.1.2 进样体积控制。在定量进样法中，进样体积控制至关重要。使用微量注射器或自动进样器实现精确控制，微量注射器可手动操作，通过旋转活塞精确调整进样体积。自动进样器通过编程控制，实现更高精度和重复性进样操作。为了获得可靠分析结果，进样体积误差应控制在较小范围内，要求误差小于5%。

4.1.3 进样技巧。除进样系统精确性外，进样技巧会对定量进样法结果产生影响。在进样过程中，需要保持稳定进样速度，避免过快或过慢导致进样体积偏差。进样针插入进样口深度需要保持一致，确保每次样品能均匀分布在色谱柱起始端。

4.1.4 标准曲线绘制。定量进样法使用已知浓度标准品绘制标准曲线，测量不同浓度标准品在色谱图响应值（如峰面积或峰高），建立浓度与响应值之间线性关系。标准曲线斜率截距通过最小二乘法等数学方法进行

计算，评估线性关系准确性。

4.1.5 样品浓度计算。在获得标准曲线后使用相同方法测量待测样品在色谱图上响应值，根据标准曲线计算出样品中各组分浓度。为提高测量精度，对同一样品进行多次进样测量，取平均值作为最终结果。

4.2 归一化法

4.2.1 峰面积测量。归一化法核心技术在于准确测量各组分色谱峰峰面积，要求色谱峰具有良好分离度，确保峰面积测量准确性。在实际操作使用色谱工作站或积分仪等设备进行自动测量，手动测量峰高和峰宽，计算峰面积。

4.2.2 峰识别与定性。在进行归一化法分析前，需要对色谱图各峰进行识别定性。通过与标准品色谱图的对比、保留时间的比较以及使用质谱等辅助手段实现。

4.2.3 校正因子。不同组分响应因子可能存在差异，会导致归一化法分析结果偏差。为校正这种偏差，可引入校正因子。校正因子是各组分相对于某一参考组分响应因子之比，通过测量标准品中各组分校正因子，将其应用于待测样品归一化计算中，提高分析准确性。

4.2.4 归一化计算。归一化法计算过程相对简单，测量待测样品中各组分色谱峰峰面积，计算所有组分色谱峰面积之和。将每组分峰面积除以总面积，得到归一化峰面积百分比。

4.2.5 方法验证与误差分析。为验证归一化法准确性，进行方法验证实验。包括线性范围、精密度、准确度，对可能出现误差来源进行分析控制，如样品制备过程误差、色谱条件波动以及峰面积测量误差等。合理实验设计，将误差降低到最小程度，提高归一化法分析准确性。

4.3 外标法

4.3.1 标准溶液的配制。外标法准确性取决于标准溶液配制，标准溶液浓度应涵盖待测样品浓度范围，具有良好线性关系。在配制标准溶液时使用高纯度标准品，准确称量溶解，确保标准溶液准确可靠。为避免标准品在储存使用中降解或污染，应妥善保存定期检查标准品有效期。

4.3.2 色谱条件的优化。外标法要求待测样品与标准品在相同色谱条件下进行分析，因此在进行外标法分析前，需要对色谱条件进行优化，获得最佳分离效果。选择合适色谱柱、调整柱温程序，对比标准品和待测样品色谱图，评估色谱条件适用性。

4.3.3 峰识别与定性。准确识别并定性待测样品目标组分，与标准品色谱图进行比对实现。比对应关注色谱

峰保留时间、峰形特征，确保准确识别目标组分。对复杂样品或未知组分，使用辅助手段进一步确认。

4.3.4 标准曲线的绘制。外标法通过绘制标准曲线建立浓度与响应值之间关系，标准曲线是一系列不同浓度标准溶液在相同色谱条件下进行分析后得到响应值（如峰面积）与浓度关系图。测量标准溶液响应值，使用线性回归等方法拟合数据，得到标准曲线方程和线性范围。标准曲线斜率和截距反映浓度与响应值之间线性关系，是外标法定量分析关键参数。

4.3.5 样品浓度的计算。在获得标准曲线后测量待测样品中目标组响应值，根据标准曲线方程计算出其浓度。为提高测量精度和可靠性，对同一样品进行多次进样测量，取平均值作为最终结果。在计算浓度时考虑进样体积、稀释倍数等因素对结果影响，进行相应校正。

4.3.6 方法验证与质量控制。为确保外标法准确性，需进行方法验证和质量控制。方法验证包括线性范围、精密度、准确度和检出限等指标评估。线性范围是指标准曲线能够准确测量浓度范围。精密度是指在相同条件下多次测量结果重复性，准确度指测量结果与真实值之间接近程度。检出限则指能可靠检测到最小浓度，质量控制通过定期使用标准品进行校准、检查色谱系统性能。

4.4 内标法

4.4.1 内标物与待测组分的响应比较。比较内标物和待测组分色谱峰响应，进行定量分析。涉及测量两者峰面积或峰高，计算其比值。由于内标物浓度已知，因此根据内标物与待测组分响应比值，推算出待测组分浓度。

4.4.2 定量计算与校正。测量待测组分和内标物色谱峰响应值（如峰面积），计算两者之间响应比值，根据内标物已知浓度和响应比值推算出待测组分浓度。在实际应用中，需要考虑可能基质效应、仪器响应非线性等因素对定量结果影响，采取相应校正措施提高准确性。

4.4.3 方法验证与质量控制。为确保内标法准确性和可靠性，需进行方法验证和质量控制。方法验证包括评估内标法线性范围、精密度、准确度和检出限等指标，

准确测量浓度范围。相同条件下多次测量结果重复性，取保测量结果与真实值之间接近程度。可靠检测到最小浓度，通过定期使用标准品进行校准、检查色谱系统性能，确保实验结果可靠性。

结束语

综上所述，探讨气相色谱多种定量分析方法后，采取的归一化法、外标法、内标法都有其独特应用场景。归一化法简便易行，适用于组分复杂且难以获得纯品情况。外标法准确度高，适用于大批量样品快速分析。内标法有效消除系统误差，提高定量结果准确性。在实际应用中根据样品性质、分析要求等因素综合考虑，选择最合适定量分析方法。后续分析化学技术将在现有基础上飞速发展，气相色谱技术完善创新，为定量分析提供精确高效方法。

参考文献

- [1]黄芝凤,贾文燕,袁黎明. 基于手性共价有机框架材料的气相色谱固定相的合成和分离性能研究[J]. 分析化学,2023,51(3):436-444.
- [2]展学旺,李彭辉,徐琳. 顶空固相微萃取/气相色谱-质谱联用测定尿液中8种苯系物和17种挥发性卤代烃[J]. 分析化学,2023,51(6):1033-1041.
- [3]张宇,王椿,辛悦,等. 自组装固相萃取-气相色谱-质谱法测定大气细颗粒物中溴代多环芳烃类化合物[J]. 分析化学,2023,51(10):1641-1650.
- [4]张娣,张海燕,陈泊鑫,等. 以金属有机框架材料HKUST-1为固定相的微型气相色谱柱[J]. 分析化学,2023,51(3):429-435.
- [5]李洁,王艳丽,李芳芳,等. 改进的QuEChERS方法结合在线凝胶色谱-气相色谱-串联质谱技术测定植物油中74种农药残留[J]. 分析化学,2023,51(10):1693-1702.
- [6]李晓森,黄桂兰,吴姬娜,等. 固相萃取-固相辅助衍生-气相色谱-串联质谱对水样和尿液中氰化物的分析检测[J]. 分析化学,2023,51(4):611-620.