

# GC 进样系统和进样

## 进样系统概述

在气相色谱分析中，由于样品的状态、成分和性能各异，含量相差悬殊，色谱柱千差万别，分析目的和要求不同，又有各式各样的进样技术，所以：

1. 进样系统的结构、使用材料；
2. 进样系统的操作过程；
3. 进样方法；
4. 进样时的温度；
5. 进样时间；
6. 进样量大小；
7. 进样工具；
8. 进样的准确性和重复性等。

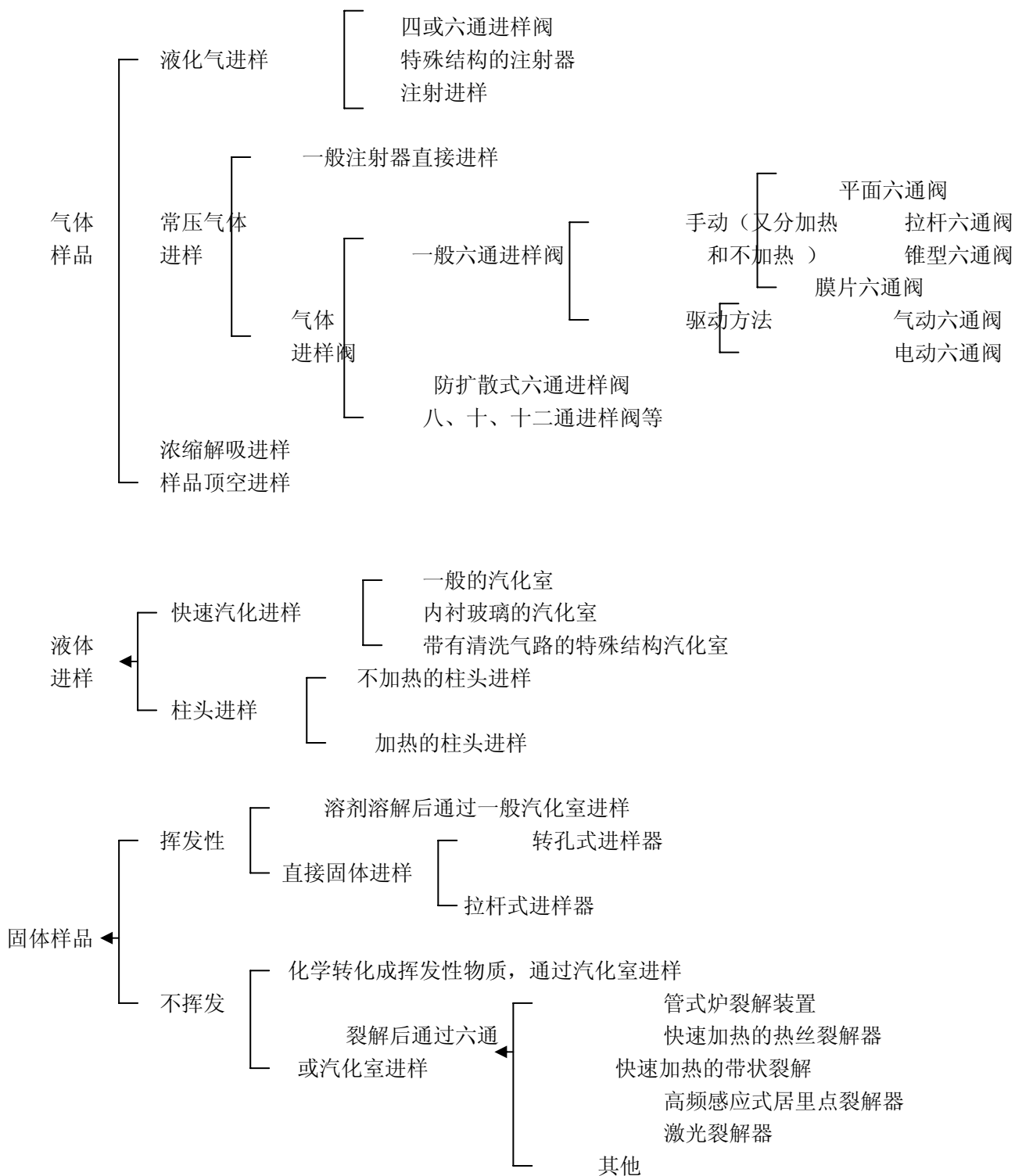
都对气相色谱的定性、定量结果产生直接的影响。因此进样（进样系统）是气相色谱分析中的误差主要来源之一。鉴于上述，企图使用一种进样系统来满足所有的进样要求是不可能的。目前用于气相色谱仪的进样系统种类繁多，除气、液、固态和混合态等样品进样，有一般的进样器外，还专门设计了高速进样、高压进样、高精度进样、大体积进样、顶空进样、浓缩热解吸进样和固相微萃取进样等特殊结构的进样系统。无论从结构特点，还是适用范围讲，进样系统大体可以分成用于填充柱和毛细管柱两大类。

## 第一节 填充柱进样系统

### 一. 填充柱进样系统分类

填充柱进样系统可分成自动和手动两大类。下表列出常用填充柱进样系统分类。另外，随着分析样品越来越复杂，并且进样要求在不断提高，除表里所列进样装置与方法外，还设计了微机控制组合式进样系统，实现了全自动气体（液体、固体）进样。有些进样系统仅用于特殊用途，必要时可参考有关资料。

填充柱进样系统（手动或自动）的分类



## 二、常压气体进样

### 1. 常压气体样品进样常用有三大类：

#### (1) 用一般医用液体注射器（1ml~ 5ml ）进样：

优点简单、灵活，但缺点是定量误差大，重复性约 2.5%。这是因为在进样时，由于柱前压高于环境大气压，它会使气体样品沿管内壁渗透造成的，虽然可以通过针管内壁涂上一层真空硅脂提高气密性来弥补，但又会出现硅脂对碳氢化合物的吸附作用，定量误差仍然很大。

#### (2) 仪器用高气密性气体样品注射进样器，重复性有所提高，但目前价格偏高。

#### (3) 采用六通阀定体积进样：

优点是操作方便、迅速，而且所得结果也较准确，且重复性误差可优于 0.5%，即使环境温度、压力变化校正起来也很方便。另外，还可以直接用于高压气体样品进样。

### 2. 常规进样阀的基本情况和使用的：

#### (!) 主要类型：a. 气体进样六通阀； b. 通过八通、十通、十二通等实现多路切换取样或多规格定量管进样；

#### (2) 操作方式：手动或自动控制。自动驱动方式主要有气驱动和电驱动两大类；

#### (3) 结构类型：滑动和旋转（60°），旋转又分平面和锥面两种阀芯；

#### (4) 阀芯材料：主要有聚四氟乙烯和含石墨的聚酰亚胺等复合材料；

#### (5) 使用温度：聚四氟乙烯阀芯：最高 200℃，一般在 75℃比较保险，复合材料：最高 300℃ ~ 350℃，耐压高、密封性好，寿命长，但可能对某些组分也有吸附性；

#### (6) 定量管（常备）：0.25、0.5、1、2、3、5、…10ml 不同规格；

#### (7) 安装位置：

① 安装在柱箱外，方便，但死体积大，控温困难；

② 安装在柱箱内，不方便，死体积小，易恒温和控制；

#### (8) 连接方式：

0 阀出口和色谱柱入口直接连接，死体积小，缺点是液体样品不能再进样（没有气化室）；

0 串接在汽化室的载气入口处，安装方便，对柱效有少许影响，不影响液样从注射口进样；

0 用辅助载气通过阀出口，直接插入汽化室进样口，拆装方便，有利于提高分辨率，缺点是用户实现比较困难；

#### (9) 阀的温度：理论上讲，为保证准确的进样量，阀必须温度恒定，另一方面也取决于样品的沸点。

操作时，视要求而定。但对于永久气体分析，室温下操作，完全能保证色谱分析的精度要求；

#### (10) 连接管路的温度：特别是把阀安装在柱箱外，样品中的组分沸点又偏高，除阀需要控温外，连接管路也应适当加温，但管路的控温要求不高，一般加热采用一定功率的低压大电流加热即可；

#### (11) 能否用阀进液体样品：

① 因液体汽化后的体积会成百倍膨胀，由此进样体积不宜太大；

② 样品中若有不能完全汽化的组分，会影响下次分析或出现“鬼峰”，遇有上述情况，最好改用先汽化，再用常规六通阀气体进样；

#### (12) 耐腐蚀性：普通不锈钢材料耐腐蚀性差，使用中应注意强酸和强碱组分在阀中的吸附和对阀体、管路的腐蚀，若长期使用应采用耐腐蚀性强的材料（镍），制作的阀体和管路；

#### (13) 阀进样时峰展宽问题：阀进样相对其他进样技术，样品谱带较宽，这在常规填充柱分析中，影响并不明显，在毛细管分析中必须引起注意。为此，进样的操作条件，如载气流量、分流比、衬管规格、进样技术等必须加以选择，在某些情况下还需考虑采用低温再浓缩和程序升

温技术；

- (14) 载气的流量：载气的流量和定量管的体积成正比，一般分析不低于 20ml/分，流量太小可能损失柱效，流量过大，对于浓度型检测器，不利于低浓度组分的检出限。

### 1. 通进样阀种类

- (1) 平面六通阀；
- (1) 拉杆六通阀；
- (3) 锥形六通阀；
- (4) 膜片六通阀；
- (5) 防扩散模式六通阀：

气相色谱已进入痕量分析范围，如氦离子化检测器，要求色谱仪的气路系统，特别是进样系统必须保持十分良好的气密性，因为任何气体的微量渗透将使分析失败，为此，进样部分必须采用带隔离层的防扩散进样阀，通常用流动氮气作隔离层。

### 4. 什么气体样品不能直接采样（注射针、采样瓶、气体六通阀）进样分析

- (1) 气体温度已接近它的露点；
- (2) 气体中的有效组分能和进样系统反应；
- (3) 气体压力高于 0.35MPa
- (4) 气体压力低于大气压；
- (5) 气体气流，输送到分析地会被冷却；
- (6) 气体中某些组分不稳定，可能会进一步反应或附加反应；

### 5. 六通阀气体进样技术与技巧

- (1) 依据分析要求，选用不同的六通阀的工作原理、结构和阀材料；
- (2) 不同阀的气密性性能差异很大（0.1~0.6Mpa），依据分析要求保证不漏气；
- (3) 定量管体积：

原则上讲，由气体进样体积引起的峰的展宽与柱的扩散效应引起的峰的展宽相比小得多。实际工作中，用以下方法可以估算出你使用的分析系统，最大允许的定量管的体积，即从最小定量管进样，不断增大定量管体积，直到获得最大峰高。用最大峰高的半峰宽时间乘以载气流速即为最佳定量管体积。若继续加大定量管体积，会发现色谱峰只增宽而不增高，显然再加大定量管体积进样会影响分离。气体分析在一般色谱试验条件下，定量管体积通常在 1~5 毫升左右，在灵敏度满足要求的情况下尽量小；

- (4) 目前为了不影响液体注射进样，常把六通阀串接在汽化室的入口处，显然这种接法增加了一定的死空间，分析要求较高时，最好跨过汽化室直接接进入色谱柱或把六通阀载气出口直接通过注射垫插入柱头（堵死汽化室入气口）；
- (5) 在环境温度较下，样品组分有可能冷凝或气体样品中含有微量液体时，应考虑六通阀（含导入仪器的管线）温度影响，解决办法是把阀放入色谱柱箱或阀单独控温加热；
- (6) 防止含有灰尘、机械颗粒或高沸点杂质的样品直接进样，否则未予处理样品进入阀内，会影响气密性或正常工作；
- (7) 取样方式：

为防止可能造成的环境中的气体成分对样品的污染或干扰，最好通过大注射器针头象液体进样一样打入定量管，不易用各种胶管或塑料管接入，有可能：a. 管材本身不纯净；b. 各种胶管或塑料管材原则都会有渗透作用，在做痕量分析尤其不利；

- (8) 取样工具：

目前常用的是金属镀膜取气袋、大注射器或专用取气钢瓶。除非要求极低，目前已很少采用球胆、塑料袋取气。特别注意常时间存放时，芳香烃在取样袋中的损失； $C_2H_2$ 在取样减压阀中浓度就会有变化。

(9) 定量管内样品的气压:

由于气体的含量和气压直接有关, 为保证每次进样的重复性, 取样后要使定量管的压力与大气压平衡, 依据经验一般在取样后应平衡 20~30 秒;

(10) 冲洗定量管样品体积:

由于被分析的气体样品浓度不同, 为防止进较高浓度样品后又进较低的浓度时, 定量管中原有高浓度气体残留的干扰, 取样时要求需用新样品气对定量管进行冲洗, 冲洗气量依据经验不小于定量体积的 5 倍。实际影响也可以通过实验峰的重现性来判断与选择;

(11) 进样旋转速度:

旋转要快, 中间不得停留。因为根据阀的工作原理, 在旋转进样的瞬间, 载气会断流, 此时原柱前压会突然下降, 当旋转进样到位后, 柱前压又会猛然增高恢复到原来值, 当旋转速度过慢或中间停留, 柱前压突然增加后会损坏柱性能, 另外也会在高灵敏度分析时, 出现超常的进样峰, 严重者会影响分离重复性和无法定量等;

(12) 进样后停留时间:

要视分析情况, 即进样后基线的波动性或定性定量的重复性的具体要求来决定。依据一般经验是在进样数秒后(此时第一个色谱峰还未出现之前), 把阀旋回到取样位置比较好。这时易消除阀气密性欠佳和定量管体积过大对基线或出峰造成地影响;

(13) 如发现阀的气密性差或被污染, 有经验的操作者可以对六通阀进行拆洗, 但应注意阀体和阀瓣的密封面只准用柔软的棉织品擦洗, 溶剂应用易挥发的己烷、丙酮、三氯甲烷等, 清洗后用干燥空气吹干。但应特别注意, 用于 ECD 的气体六通阀进样系统应避免使用含卤族的碳氢化合物(如: 三氯甲烷)做清洗剂, 否则这些干扰溶剂将长时间以痕量水平存在, 而出现怪峰。

### 三、液体进样系统(汽化室)

气体、液体或固体样品都可以采用汽化室进样, 因此, 任何类型的气相色谱仪都配有汽化室。一般讲汽化室是一个把液体或固体样品瞬间加热变成蒸汽, 并保持化学性质不变的器件。早期常用的汽化室, 实验表明金属表面在 250~300℃时, 催化作用会增强, 如甾族化合物和中草药中的许多成分将发生变化, 为此, 又设计出内衬玻璃的汽化室, 即在金属汽化室内插入石英玻璃管, 可避免样品与金属接触。目前汽化室的结构是多种多样的, 几乎每一个厂家结构都不同, 同一厂家有时也有几种结构。一个设计优良的汽化室应具有以下几点考虑:

0. 配有热容量足够大的金属块(目前常用不锈钢, 其次是铜);
0. 温度能控制在 50~450℃范围之内。为了保证重复性, 控温度精度要优于±0.5℃。一般仪器最高 350℃ ~ 420℃, 个别可达 450℃。由于受到目前色谱柱允许的最高温度限制, 大部分分析工作, 进样器的温度都 < 400℃应用;
0. 汽化室容积要较小, 且内径要细些, 有利提高载气在管中的线速度, 避免样品汽化后的扩散, 从而得到较理想的峰型。但汽化室容积应大于样品汽化后的体积, 否则, 由于气样品体积突然膨胀, 压力波动很大, 会引起反相扩散(到灌)并导致峰型的扩展, 常见的进样器汽化体积在 1 毫升左右;
0. 载气在进入汽化室之前应预热, 以保持汽化室温度, 防止样品重新冷凝;
0. 汽化室设计的尺寸, 应保证在用一般的注射器进样时, 能把样品注射到理想的汽化区域;
0. 汽化室内壁应具有足够的惰性, 否则将对样品产生吸附作用或发生反应, 也不应对样品有催化分解作用。为此, 在汽化室内采取了多种措施, 最常用的是附加石英玻璃衬管或柱头进样, 当然对于化学稳定性好的样品, 惰性问题并不显得很重要。另外, 汽化室的内壁光洁度要足够高;
0. 汽化室内应无死角和死容量, 以避免造成样品反吹的空间, 比如玻璃汽化衬管与注射垫之间

相通处的直径应比较小或加一个挡块；

0. 备有注射垫清洗功能。注射垫虽然有优劣之分，要求高时，还应进行老化处理，但仍无法避免制作材料中的低分子组分，在汽化室高温操作时，橡胶材料发生分解，另外，还有可能在注射时溶剂残留在垫中等，若无注射垫吹洗功能均有可能进入色谱柱，形成“鬼峰”。注射垫吹洗气路，实质上是一个把注射垫隔离开样品汽化区域的结构，即把载气分流出 3~5ml/分从注射垫底部吹出进口，即便注射垫有污染物流出，也会被清洗气流带出汽化室，因此，对于微量和痕量分析时，注射垫清洗功能是不可缺少的。

为了消除注射垫的影响，若不备有注射清洗气路时，注射垫最好采用一边带有聚四氟乙烯薄膜，耐高温硅橡胶垫，且操作时进样密封垫应尽量保持比较低的温度；

0. 结合不同进样技术的要求，尽可能通过简单的组合满足不同需要；
10. 保养或拆装清洗要方便。

从上述分析不难看出，设计一种能满足各种需要的进样系统是不可能的，因此，不同适用范围的仪器，配置进样器不同，有时为了扩大应用范围，一台仪器还需配备多种进样器。重要的是在日常操作时，应避免结构不同的汽化室对分析的不利影响。

#### 四. 柱头进样

为了克服一般汽化室汽化过程中的溶质扩展、反吹和组分的热分解现象，可采用针头比较长的注射器将样品直接打到色谱柱的顶端固定相上，使微量的液体样品瞬间汽化，及时进入色谱柱的第一块塔板以提高柱效，这种进样方法，称柱头进样。

0. 柱头进样的适应范围：

柱头进样特别适合微量杂质分析，如农药残毒量分析，柱头进样用程序升温效果也很好，当分析的微量杂质时，可在比较低的起始温度进样，溶剂很快跑掉，被测组分升温后被赶出，等于浓缩。对于低沸点样品，柱头进样可取得很好的分析精度，但当组分的沸点高于 250℃时，瞬间汽化就比较困难，不利于瞬间汽化。为了适应不同沸点的样品，柱头进样又分加热和不加热两种，对于加热的柱头进样，色谱柱的担体要装到加热温度最高处，但不能装满，柱头不填充固定相部分长度，要以注射器针头不穿过填料为限。

2. 柱头进样特别注意点：

为防止损坏针头，要求柱头堵塞固定相的材料最好用玻璃棉。柱头进样用于金属柱或玻璃柱结构基本相同，使用中可根据需要加热或不加热。柱头进样操作的关键是注射针要插到足够的深度，否则将体现不出它的优点。通常一般快速汽化室也可以改做成柱头进样。

#### 五. 自动液体进样器

自动液体进样，也可以采用同气体进样同样的方法，用切换阀，定体积的自动进样。但用得较多的仍是采用通过注射针进样到汽化室，它的动作完全模拟人，实际上是一个机械手。自动进样的微量注射器，能完成自动清洗、取样、计量、进样，并可指令选择被分析的样品和根据要求选用清洗溶剂。样品和溶剂瓶放在自动控制的能转动的托盘上，最多可百计，每种样品的进样次数或每次进样后的清洗次数都可以方便的事先编程选择，而且清洗可在分析过程中进行，因而节省时间。分析的定量、定性的重复性误差可优于 1%。随着科学技术的不断发展和新技术的推广应用，液体自动进样装置，已经不仅简单的模拟人工全自动进样工作，而是逐步和样品制备诸多功能相结合，自动完成一些样品的制备操作，如自动固相萃取浓缩进样等。另外，新型的液体自动进样增加的诸多新功能主要还有：

- (1) 可变进样速度：快速进样可以有效消除针尖的歧视现象，有利于重复性；慢速进样可保证高粘度样品的有效进样；
- (2) 扩大了进样体积和进样针的选择范围，能进行大体积（100 $\mu$ l）进样；
- (3) 适用于多种进样技术，如毛细管柱分析的分流/不分流进样和 PTV 进样等；
- (4) 可改变取样深度，不但有利于从那一层液样中取样，而且若用在液样顶空取样，又成为一台

全自动顶空进样装置；

- (5) 有实时调整编程功能，可随时插入和调整分析任务和顺序，促进了 GC 分析的更进一步自动化。

自动进样在气相色谱仪中作为一种附件配套，可以实现全自动化操作，提高了效率与分析的重复性和精确性。但目前自动进样，特别是液体自动进样，其设备、结构还比较复杂，只有在样品种类和分析次数都很多时才能有效发挥作用。

### 第二节 毛细管柱进样系统

概述：

毛细管柱和填充柱相比具有分离效率高、色谱峰窄而尖、化学惰性和热稳定性好，特别是柱涂渍交联固定相技术的发展使柱流失进一步减少，提高了仪器的信噪比，有利于降低检测限。但因毛细管柱固有内径很细，一般厚液膜也只有几微米，固定液也只能以毫克计，一般柱容量比填充柱低 2~3 个数量级，因此，操作中进样方法与技术成了定量重复性和准确度的主要关键之一。当初的毛细管柱的分流进样，对沸点范围宽，挥发性强或热不稳定的样品出现严重的进样歧视现象，使分析重复性变差和定量的不准确，为克服毛细管柱的固有不足和分流进样系统的缺陷，随后设计了多种针对不同分析样品，不同规格的毛细管柱，不同的分析目的的多种进样系统，如常见的除分流进样外还有：

1. 不分流进样；
2. 冷柱头进样；
3. 恒温程序和程序升温进样（PTV）；
4. 大体积样品直接进样；
5. 稀溶液样品直接进样；
6. 不同进样系统和技术的全自动进样等。

大大改善不同样品分析的定量精度，在某样品分析中，最小检测限已经和一填充柱分析相差无几甚至更低。

目前，用于毛细管柱分析的样品，主要由气体和液体两大类。气体进样和填充柱基本一样，可采用注射器和进样切换阀进样，优缺点也基本相当，当然对于毛细管柱分析，气体进样遇到的问题可能比填充柱要多一些，例如，载气的流量、分流流量、衬管的选择和影响、不同进样技巧等的选择等都比填充柱气体进样来的严格。以下我们仅把常用的几种液体进样系统的工作机理、适用范围和操作参数的选用额要加以介绍和比较，以便针对不同情况，选择不同进样系统或进样技术。

#### 一、分流进样

##### 1. 分流进样和应用注意的事项：

一个性能较佳的分流进样系统应有以下几个部分组成，在结构上应满足较好的分流重复性和定量精度的要求。

##### (1) 分流器

分流器是按一定的比例将一种气体或液体分成若干部分的装置。分流器用于色谱毛细管柱的分析进样分流中，可使样品小部分进入色谱柱，以防柱过载而大部分放空。为达到分流目的，分流器有多种分流结构。色谱用分流器设计应满足以下几点要求：

- ① 分流后样品各组分峰的相对大小，不论是计算值还是相对峰面积，都应与分流前严格一致；
- ② 样品组分浓度变化时，峰面积与浓度应有良好的线性关系；
- ③ 当温度（汽化、柱温、室温）、分流比和载气流速发生变化时，各组分相对大小要保持恒定；

从以上几点要求可以看出**分流器**，在分流进样系统的重要性，因此在作分流进样分析时，若重复性和定量精度欠佳时，也应考虑分流器的影响；

### (2) 注射垫清洗气路

注射垫清洗气流，主要作用是带走注射垫可能挥发出来的气体，防止对正常分析的干扰或出现“鬼峰”。注射垫产生的挥发性气主要来源于：

- ④ 注射垫本身；
- ② 进样时反冲到注射垫上的样品蒸汽；
- ⑤ 注射时，被注射垫吸附的样品（主要是溶剂）。

清洗气流量一般是通过一个固定气阻，依据柱前压大小，可能在 1~5ml/分变化。由于目前毛细管柱的规格范围变化很大，清洗流量可能超出设计范围。另外，从结构上看它也起着一部分分流作用，因此在某些分析时，清洗气流的波动可能给分析结果带来不利影响，此时若用针型阀把清洗气流改为可根据分析要求随意调节，可能更实用。

### (3) 汽化衬管（简介）

对汽化衬管结构要求：

- ⑥ 有合适的汽化容量，以防止样品汽化膨胀体积大，而引起“倒灌”，因此，针对不同样品，衬管的容量选用是不同的；
- ⑦ 为减少样品蒸汽汽化的反吹，衬管的顶部，应设计有一段较细的孔；
- ⑧ 衬管的内径和热容量要足够大，以便有利于样品汽化和样品与载气的混合，为此，分流进样的衬管都不是直通的，管内有烧结玻璃粉、缩径结构或填充石英棉（或玻璃棉）等；
- ⑨ 衬管内部填有东西时，增加了样品与衬管的接触表面积，加快汽化速度，有利于减小歧视，有时还起到不挥发物和机械杂质进入色谱柱，但其结构应考虑清洗处理方便，否则会影响载气流速和加大样品歧视；
- ⑩ 若能把衬管的壁做薄一些，内部填充几毫米不同的固定相，可起到予柱作用，同时能阻挡不挥发性组分和机械杂质通过，再生和更换也很方便；  
若用分流进样分析极性、易吸附、催化分解的样品，采用内填充物结构的衬管，不十分理想。为此，设计了多级缩内径的衬管。另外，也可以采用硅烷化处理的方法减小吸附和催化作用；衬管内填充物位置要适当，一是保证在汽化温度的最高区，二要注意，注射针尖和其距离，不同厂商的衬管尺寸不相同，也是这个道理。实验表明，采用不合要求的衬管（即注射针进样位置不对）样品歧视现象更大；

### (4) 密封性

特别是内衬管的密封。目前内衬管的材料多用玻璃制作，常用密封材料为耐高温硅橡胶或石墨垫圈。由于衬管工作在高温区，温度又经常变化，在结构设计时，一要考虑密封结构合理，二要注意按时维护保养，即定时检漏和更换密封件；

### (5) 总流量控制器件的特性

分流进样，进入汽化室的总流量是载气流量、分流流量和注射垫清洗流量的总合。目前除高档 GC 采用 EPC 供气外，绝大部分仪器仍采用稳压阀调节柱前压供气，因此，稳压阀的性能，特别是它的压力或流量特性，将会在操作参数变化时，引起上述三种流量的变化，当寻找分析重复性差的原因时，也应注意这方面的原因；

### (6) 分流针型阀的选用

分流针型阀和 GC 气路系统中使用的普通针型阀有很大的不同，因为它在工作中，一是要求在输入压力不同时，能线性调节流量，最大到几百毫升/分（甚至 1000ml/分）；二是通过的它气体不是单一气，而是分流气和样品组分的混合气，且组分的沸点不同，为了保证分流流量的恒定，提高分流流量的重复性，要求最好把调节针阀加热控温，另外这一方法也可以防止高沸点组分在分流阀中冷凝影响流量的稳定性；

### (7) 分流放空空气过滤器

特别是分析有毒或高沸点样品时，大部分被分流放空的组分应避免直接排入室内或防止在排出管路

冷凝，必须在出口配装过滤器。安装位置要放在温度较低的区域，其容量要足够大和活化更换方便。

### 2. 样品的适应范围和局限性

分流进样对样品适应范围宽，分流比可调范围大，操作方便灵活，虽然和其它进样方法相比有局限性，**只有在分流进样不能满足要求时，方需考虑其它进样方法**。另外建立毛细管柱分析方法时，一般首选分流进样系统开始试验。

#### (1) 适应样品

- ① 样品浓度和组分沸点：浓度约在 0.001% ~ 10% 左右或浓缩后的样品；沸点  $\angle C_{20}$ ；
- ① 化学性稳定的可挥发的绝大部分的气体和液体样品；
- ② 样品不需要溶剂稀释，故不存在溶剂的有害影响；
- ③ 通过调节分流比，进样量范围可大可小；
- ④ 对较脏样品，由于衬管结构对柱污染较小，另外，绝大部分可以通过分流排空；
- ⑤ 常规样品定量分析，选择好进样条件，标准偏差可低于 2%；
- ⑥ 进样系统的结构与操作简单，有利于自动化；

#### (2) 局限性

- ① 不适用于样品中痕量组分的分析；
- ② 对于宽沸程样品，分流后将产生组分失真，除非采用程序升温技术，否则定量精度差；
- ③ 由于进样口工作时，温度较高或结构的限制，对强极性的样品会产生吸附、降解或按分子量重排反应，不适合定量分析；
- ④ 由于注射隔膜工作温度高和寿命短，若不采用隔膜清洗功能，会对分析造成较大干扰；
- ⑤ 对于挥发性或极性相近的样品分析时，为满足重复性和定量精度要求，选取实验参数多，建立较佳分析方法费时费力；
- ⑥ 非 EPC 控制，载气浪费较大；
- ⑦ 数量有限的贵重样品，选用应谨慎。

### 3. 操作参数的选择

如上所述，毛细管柱分析，分流进样作为首选的进样方法，主要是由于它的简易型而不是它的可靠性，因此在常规分析时，作为定性或定量精度要求不高的一类分析时被广泛应用。实践证明，对于挥发性或极性相近，沸点低于正二十烷的样品，通过主要操作参数的最佳化选择后，也可以得到较满意的定量精度。应当指出，分流进样对某些样品适应性差的主要原因是样品汽化时失真（样品歧视），因此操作时，对产生样品失真的主要原因采取相应的预防措施是必要的。产生样品汽化失真的原因是多方面的，但随着对样品进样的实践和深入研究，人们终于认识到，**样品的蒸发步骤、注射隔膜的存在和注射针手动进样等才是根本原因**，因此，为了获得满意的重复性和定量精度，除了在设计分流进样结构时尽量减小样品失真外，**更主要的是实现非失真进样**。

#### (1) 造成进样失真的原因

- ① 由于分子量不同，造成组分在注射针尖上的选择性蒸发；
- ② 组分挥发性不同，引起在进样中的扩散速度有差异；
- ③ 样品蒸发不完全或蒸发速度有限；
- ④ 汽化温度过高，造成易挥发组分的激烈蒸发和难挥发组分在载气入口冷区上的重新冷凝；
- ⑤ 样品蒸汽和载气混合不均匀；
- ⑥ 柱入口处气体黏度的变化或溶剂重新冷凝使柱阻力变化，而造成的分流比的改变；
- ⑦ 强极性或不稳定样品在衬管和注射垫表面的吸附和分解等；
- ⑧ 注射方式影响（如“热针”进样或溶剂冲洗进样）；
- ⑨ 进样速度太慢、太快或进样本身不重复等。

#### (2) 汽化温度

汽化温度一般选择在接近或等于最高沸点组分的温度，以保证所有组分能汽化。若汽化温度高

可能有利于减小初始谱带宽度，但温度太高可能使样品某些组分分解和降解，反而产生样品歧视，更合理的方法不是提高汽化温度而是选用合适的衬管形式，以增大热容量和样品接触表面。对于新样品初始建立分析方法，汽化温度可以从 300℃ 开始试验选择；

### (3) 分流比太小

分流比一般在 20:1~500:1，分流比太小要根据样品浓度和进样量来调整。分流比小，进样失真和分流歧视可能小些，但初始谱带会变宽影响分离，但分流比小，适合配合程序升温分析技术。分流大时，有利于峰形，但可能样品和分流失真较严重。实操时要视样品浓度，选用合适分流比后，而决定进样量。在分析结果要求不高情况下，选择分流比大一些对各方面都比较有利。另外随着温度的变化（如柱温升高、柱流量变化、汽化温度变化等），分流比对针型阀的流量特性也有影响，因此，计算分流比或重新调整分流阀时，一定要在色谱柱和分流进样器温度恒定后进行；

### (4) 载气流量的选择

载气总流量等于载气流量、分流流量和隔热清洗流量之和。对配 EPC 控制的气路，各流量可以在较大范围内自动设定调整，但对常规用稳压阀调节柱前压供给流量时，要注意所配稳压阀的压力和流量特性优劣。原则讲，在分析要求允许的情况下，柱前压高一些或分流比大一些，有利于各流量的稳定和分析重复性；

### (5) 注射隔垫清洗流量

在柱前压较高时，清洗流量可能超过 5ml/分，此时它的分流作用亦不能忽略。尤其当注射垫密封性欠佳时，对进样失真影响更大。另外在分析允许的情况，也可以把清洗气路关死操作；

### (6) 衬管型式选择和密封

对于非极性化学稳定的样品，衬管的类型和内部填充方法（物），对分析影响较小，可不必多考虑。但对于极性、热不稳定或易吸附分解的样品，必须倍加小心的选择衬管的结构形式和内部填充物。另外内部填充物和形式还应配合进样量、温度或流量等诸多参数通过标样试验仔细选用。衬管若密封不良，特别是操作一段时间后，将形成载气（分流、柱流量）旁路，色谱峰将忽大忽小，造成无法定量的后果，因此，除保证初装时的密封性外，还要视情况定时作检漏试验；

### (7) 分流点的确定

分流点是指色谱柱进口和衬管填充物以及注射针尖的相对位置，不同位置对进样歧视程度是不同的，为了减小歧视，毛细管柱入口在汽化中较佳的位置，可以通过多次试验确定。为了简化安装，一般可按仪器说明书给出的尺寸安装。为了分析的重复性，每次重复安装时，一定要严格按相同尺寸安装。另外，柱出口是否与衬管内径同心也是一个关键，安装时也是应该引起注意；

### (8) 进样量和进样速度

分流进样的最佳进样量要从以下几方面考虑（一般不超过 2 $\mu$ l，最好控制在 0.5 $\mu$ l 以下）：

- ① 样品（组分多少、性质、温度、贵重程度）；
- ② 色谱柱容量；
- ③ 仪器的检测限（量程、衰减大小）；
- ④ 进样器的温度和热容量；
- ⑤ 衬管的类型（填充类型、容积）；
- ⑥ 分流比；
- ⑦ 手动进样还是自动进样。

一般讲，为防止不均匀汽化，保持窄的初始谱带宽，尤其在恒温分析时，进样速度尽量快一些为好（通过自动液体的快速进样，也证明了这一点）。

## 二、不分流进样

由于毛细管的柱容量很小，采用分流进样，绝大部分样品通过分流失空，真正进入柱的样品很少，显然对低浓度的微量分析，特别是对痕量组分的分析极为不利，就是配备灵敏度极高的 FID 也难以检测。使

诸如环境监测、天然产物以及毒物分析等痕量组分分析工作受到了很大限制，因此又发展了无分流进样法。它兼有直接进样和分流进样的优点，样品几乎全部进入色谱柱，并能避免溶剂峰严重拖尾，它比通常的分流进样相应信号提高1~3个数量级，允许进样量为2~3微升，最大可达10微升。

### 1. 结构要点

不分流进样器一般和分流进样器设计在一起。通常在分流进样器的分流出口和隔垫清洗器出口增加了电磁开关阀，以实现两种气流的控制，按需要开与关。另外，不分流进样选用的汽化衬管和分流进样也略有不同；

### 2. 工作机理要领

应当指出，不分流进样实质上不是不分流进样，而是当样品进入色谱柱达95%左右时，开启分流阀（和清洗隔垫气）把剩余样品迅速吹出汽化室。不分流进样的技术和分流进样技术不同点主要是：

- ① 汽化温度和色谱柱程序升温初始温度较低；
- ② 进样时暂时关闭分流阀（和隔垫清洗阀）；
- ③ 注射样品的速度可以较慢；
- ④ 实现“溶剂效应”后，可减小溶剂峰拖尾和较小保留时间组分峰的锐化，提高分离度和检测灵敏度；
- ⑤ 实现了稀溶液样品的直接进样分析；

### 3. “溶剂效应”

溶剂效应能使低沸点的组分峰带变窄，故柱效高于分流进样。所谓溶剂效率是指当无分流进样时，由于柱的起始温度比溶剂沸点低15~30℃，样品在汽化室中以一定的速度汽化，大量溶剂带着组分很快流向低温柱头，并在那里冷凝。冷凝在柱头上的溶剂与固定液膜混合，形成比固定液膜厚几倍的溶剂液膜（在柱入口附近最厚），组分蒸汽塞其前沿在溶剂膜上保留较强，随着溶剂的挥发其后沿保留较弱，因而使峰变窄，这就是溶剂效应。由于溶剂膜变厚，因而相比减小，这种效应对保留时间短的组分尤其明显，而对于高沸点组分相当于柱头冷捕集。

在分流进样操作时，要获得良好的“溶剂效应”，还须满足以下几个实验条件：

- (1) 溶剂峰一定要在被测组分峰之前流出；
- (2) 样品的沸点要足够高，通常要在150℃以上；
- (3) 要选择适当的溶剂，如：二氯甲烷、氯仿、二硫化碳、乙醚、己烷、异辛烷等，不宜使用极性或芳香烃溶剂，因为这些物质的汽化温度高，虽然宜在柱头上冷凝，但在二次汽化时，会损害原固定相液膜，特别是非交联柱；
- (4) 柱箱的初始温度，必须低于溶剂沸点近40℃；
- (5) 被分析组分的浓缩浓度通常不超过 $10^{-4}$ ；
- (6) 进样量不宜过大，具体值视结构而定，一般在1~10微升，常用2~3微升；
- (7) 进样时间也有一定限制，通常在30~90秒之间；
- (8) 进样速度通常限制在3~15秒内；

### 4. 适应范围和局限性

#### (1) 适应范围

- ① 有“溶剂效应”分析时，减小了溶剂拖尾，且组分接近溶剂拖尾峰，分辨率提高，即峰型变窄；
- ② 对于远离溶剂峰，保留时间较大的组分，可以不考虑“溶剂效应”，用较高的初始柱温，缩短分析时间；
- ③ 样品几乎（95%以上）全部进入色谱柱，特别适合稀释样品中痕量或超痕量组分分析；
- ④ 在分流进样时，无论如何选择实验条件，也无法克服样品歧视和分流结构的全线性分流，特别是高沸点组分失真更大，而无分流进样基本克服了上述不足，可使定量相对误差优于1.5%；
- ⑤ 对于样沸程窄，极性大样品的，要求进样量大的痕量分析比分流进样更有利；
- ⑥ 由于柱初始温度较低，有利于热不稳定化合物的分析；

### (2) 局限性

- ① 为获得较好的“溶剂效应”，要求采用柱程序升温技术；
- ② 分析样品的浓度应低于 $10^{-4}$ ，否则样品要稀释；
- ③ 实现“溶剂效应”时，溶剂选择有一定限制；
- ④ “溶剂效应”会对难挥发性组分造成峰展宽和畸变；对早流出峰保留时间重复性欠佳；
- ⑤ 对于难挥发的或化学不稳定的化合物仍有一定的样品歧视；
- ⑥ 实现“溶剂效应”操作时，要依据溶剂性质、柱初始温度、进样量、进样时间及载气流量等因素需反复选择，建立方法试验较费时费力，且不宜掌握；
- ⑦ 选用常规液膜柱，溶剂选择控制条件不当，大量进样会对液膜有溶解作用；

## 5. 操作条件的选择

### (1) 分流阀打开的时间

打开分流阀的目的，是用大流量（50~150ML/分）迅速将汽化室中的残余样品蒸气吹去。如不及时打开分流阀，有可能在分析过程中，残余蒸汽不断被载气稀释，引起组分峰的严重拖尾而降低了分辨能力。分流阀的打开时间，要依据汽化温度、载气流量和进样量等决定，通常在30~90秒，最佳时间最好通过实验确定；

### (2) 汽化温度

汽化温度，通常比分流进样稍低一些，因不分流进样的时间长（几秒），汽化温度低一些不会对分析结果有明显影响，但温度不能过低，否则会造成高沸点组分的失真，影响重复性。温度过高又不利于热不稳定化合物的分析；

### (3) 载气流速

从减小峰的初始宽度考虑，载气流速大一些有利，但流量太大，能使样品蒸汽和载气完全混合，溶剂在柱头冷凝困难，会降低或损失“溶剂效应”；

### (4) 进样量

进样量大一些有利于形成或加大“溶剂效应”。进样量还和溶剂性质、汽化温度、汽化衬管容积和进样速度有关，一般2~3 $\mu$ l；

(5) 汽化内衬管的选择，用于不分流进样的衬管内径比分流进样小，最好使注射针紧贴在内孔的周围，阻止样品汽化时反冲，常用内径为2毫米的直孔衬管；

### (6) 注射速度

因不分流进样和分流进样不同，注射速度对分析结果影响较小，通常可控制在3~15秒左右，进样速度快，样品蒸汽反冲大，若注射垫清洗气偏大，也将损失一定量的样品。注射速度太慢，可能使样品蒸汽和载气充分混合而影响“溶剂效应”。试验表明，在保证分离情况下，注射速度快一些有利；

### (7) 注射垫清洗气

由于注射垫清洗气较大时，除造成样品损失外，还可能对分析重复性有较大不利，为此，也可以在进样时，把清洗气关死，在打开分流阀时，同时也打开清洗气；

(8) 对于较高沸点样品的分析，无需使用“溶剂效应”，此时选择分析参数可简化很多，为了使痕量组分多进入色谱柱，提高信/噪比，可以加长打开分流阀时间或提高柱的初始温度；

(9) 在优选分析条件下，热不稳定样品分析仍不能满意时，应考虑选择冷柱上进样技术。

## 三、冷柱头进样系统

### 1. 工作机理要点

冷柱头进样系统在结构上，和分流/不分流进样系统有很大不同，它没有注射垫，无分流过程，也无汽化加热。冷柱头进样，就是将样品直接注入处于室温或更低温度下的色谱柱头内，然后再开始程序升温，使不同沸点的组分依次汽化，通过色谱柱进行分离。

冷柱头进样可以手动和自动进样，使用0.53mm大口径柱时，可以用标准常规注射器，而配用0.32mm内径的毛细管柱时，则必须采用专门设计的细石英玻璃注射器进样。冷柱头进样因无注射垫，所以为了

进样时气体密封，必须设计一种既能密封又能进样方便的结构，因此不同厂商的进样器，设计上是不同的。另外，冷柱头进样不用衬管，有时仅用一段类似衬管插件，以保证针尖准确的插入色谱柱进口。

为了使柱头处于更低温度，也可以用液氮或液体二氧化碳制冷，此时柱箱初始温度可以设计得高一些，甚至于超过溶剂沸点，这种操作的优点，可缩短分析时间，提高工作效率。

### 2. 适应范围和局限性

#### (1) 适应范围

- ① 进样过程中，既无样品汽化，也不无分流操作，彻底地消除了分流/不分流进样时的样品歧视（针头和分流歧视）；
- ② 由于无汽化温度（室温），无衬管，所以样品不受高温影响，也不接触可能吸附和催化作用的汽化表面；
- ③ 和分流/不分流进样比较，消除了一切由于注射垫引起的危害；
- ④ 样品全部进入色谱柱，柱效高、定量准确度优于 1%，因此特别适合热不稳定化合物和分析准确度要求高的化合物分析；
- ⑤ 同不分流进样相比，实现溶剂效应时，进样量、溶剂挥发性和柱温的选择范围较宽，组分浓度可高达千分之几，进样量可小至 0.1~0.2 $\mu$ l；

#### (2) 局限性

- ① 对于较脏样品或不挥发组分易污染柱头，下次分析时产生干扰出现“鬼峰”；
- ② 大量溶剂对柱头液膜可能造成损害，对保留时间的重复也有影响。另外，可能引起峰的宽度和畸变；
- ③ 进样器的结构特殊，有时需专用注射针，操作起来显得比较复杂，运行成本也比较高；
- ④ 除非要求极高的分析准确度或热不稳定化合物的分析，才考虑选用冷柱头进样系统，所以常规 GC 配置，通常不带冷柱头进样系统。

#### (3) 操作条件

- ① 冷柱头进样需要采用程序升温技术，对于某些冷柱头进样结构，还需有柱头进样加温功能，以保证在程序升温时，柱头温度不能低于柱箱温度；
- ② 载气的流速不像不分流进样那样严格，稍快一些有利于进样分析；
- ③ 进样量比分流/不分流进样小，一般 0.5 $\mu$ l，最大不超过 2 $\mu$ l。实操时允许进样量，要依据样品浓度、色谱柱性能和仪器的检测限试验选择。在满足要求的条件下，进样量应选择小一些有利。

## 四、程序升温汽化（PTV）进样系统

PTV 进样，实质上是把样品注入处于较低温度的带有汽化衬管的进样系统中，然后将进样系统按设定的温度程序升温。在结构上，程序升温汽化（PTV）进样系统，是把分流/不分流进样器和冷柱头进样器设计在一起，因此，它充分发挥了各上述进样技术的长处，避免了其缺点，例如：

1. 消除了注射汽化过程中的样品歧视；
2. 避免了汽化温度对进样过程的影响；
3. 可设定控制进样时的恒定温度；
4. 使用小于 0.32mm 毛细管柱时，实现了普通微量注射器进样；
5. 通过温度控制，可实现大体积浓缩进样，以除去溶剂或低沸点组分；
6. 衬管不但可作为预柱，而且避免了脏样品对色谱柱的污染；
7. 通过进样器的低温控制，可实现热解吸或顶空进样技术相结合的组分浓缩进样，大大提高了检测灵敏度。

总之，由于 PTV 操作模式的多样，选用灵活，可适应不同样品，不同分析要求，现已成为通用的进样系统。作为多种操作模式和多功能的 PTV 进样系统，在设计和结构上要有许多特殊要求，例如：

- 整个进样系统的热容量要小，以便保证生降温速率；
- 要实现快速降温或低进样温度，还须配置冷却装置和控制；

- 为适应多模式操作，应有程序升温控制和定时控制器等；
- 需配各种汽化衬管，以适应不同模式操作时的需求。当然，对不同用户，还须根据具体情况和分析要求，选用不同配置的 PTV 进样装置，以简化操作过程、降低成本和提高工作效率；

### 五、大口径毛细管柱直接进样

大口径（0.53mm）石英毛细管柱，具有和常规（ $\angle 0.32\text{mm}$ ）石英毛细管柱同样的惰性，而柱容量又比其大的多，柱效又介于填充柱和毛细管柱之间，因此，对于十几个组分之内，不太复杂的样品或热不稳定样品的微量分析十分有效。所谓大口径毛细管柱直接进样就像填充柱一样，样品在汽化室汽化后，全部进入色谱柱。由于大口径柱载气流量可达 20ml/分，故使用一般的填充柱汽化室进样完全可行，但为了取得更好的效果，最好把填充柱汽化室，柱连接与密封方法稍加改装，改装时要特别注意四点：

1. 选用汽化衬管的容积要和进样量大小相匹配，太大太小都不合适；
2. 衬管顶端最好是锥形缩径，以减少样品蒸汽的倒灌。衬管和柱连接处也应制成 0.53mm 不能穿过的缩径，以防样品蒸汽冲入柱头处的死体积；
3. 采用填充柱衬管，柱头插入衬管的长度，最好在最底部，不易插入太深，否则会形成死体积；
4. 为满足 FID 最佳气流比，一般要增设补充气（ $\text{N}_2$ ）调节气路。

大口径直接进样时操作参数选择和填充柱进样基本一样，但要注意：

- a. 汽化温度尽量低一些（高于待测组分沸点  $10\sim 25^\circ\text{C}$ ）；
- b. 大口径毛细管柱最佳载气流量一般为  $3\sim 5\text{ml/分}$ ，由于采用的是填充柱流量控制系统，在分析允许的情况下大一些好，但一般不会大于  $15\text{ml/分}$ 。对于填充柱，柱前压有稳流阀和稳压阀两种调节方法，无论哪种调节方法，在大口径毛细管柱，低柱前压或小流量（ $\angle 5\text{ml/分}$ ）都有可能控制精度较差，遇到此情况，最好加装适当的气阻限流器提高柱前压，以增加分析重复性和定量精度；
- c. 进样量，由于大口径柱的容量小于填充柱，故一般进样量不会大于  $1\mu\text{l}$ ，实操时严防出现柱过载；
- d. 注射速度，大口径直接进样选用汽化衬管一般容积偏小，为防止倒灌注射速度慢一些，可能有利于保留时间短的峰分离度。

### 六、大体积进样技术(LVI)

气相色谱仪发展至今，仪器的检测限，特别是配置常用的几种检测器，无论如何改善操作参数，提高信/噪比，对于大多数分析目标，绝对进样量也难达到  $10^{-12}\text{g}$  以下。为此必须对样品进行浓缩，为了简化和取消样品浓缩步骤，发展了大体积进样技术。所谓大体积进样，是进样量比常规大几十倍到几百倍（ $5\sim 500\mu\text{l}$ ），因此，GC 检测限可大大降低。另外人们总希望柱容量越大越好，实际上无论是填充柱还是毛细管柱，柱容量总是有限的，进样量一大，很容易造成柱超载，致使柱性能变坏，峰形畸变。而对于毛细管柱分析，稀样品进样量大，主要问题是溶剂过载问题。前面我们已讨论过，常规不分流进样和冷柱头进样器适合稀样品的分析，但大量溶剂进入色谱柱也会造成许多不利影响，于是，在毛细管柱分析进样器上，又发展了允许在 LVI 冷柱头进样系统或 LVI 程序升温汽化进样系统上，允许大体积进样器结构，其实质就是增加了可控制时间的溶剂放空装置。

#### 1. LVI 冷柱头进样系统

冷柱上进样实现大体积进样，适合分析较低沸点样品组分，因为通过选择溶剂挥发性，可使沸点接近于溶剂的组分保留在预柱中，但它不太适用较脏样品，否则会降低工作效率和提高运行成本。实际操作中，关键是溶剂放空的开与关的时间，时间短会造成分析柱中溶剂过载，影响柱效；时间长又会造成低沸点组分随溶剂放空，影响分析精度，因此，放空时间要根据所用溶剂的沸点，初始柱温，进样体积和载气的流量优化选择。

#### 2. LVI 的 PTV 进样系统

如前所述，PTV 进样时，样品在衬管中汽化，不挥发的污染物滞留在衬管中不会进入色谱柱，适合于分析含农药和多环芳烃等较脏的环境样品的分析。为防止组分随溶剂放空，PTV 大体积进样的待分析组分的沸点，应大于溶剂沸点  $100^\circ\text{C}$  以上。另外，为了加大浓缩倍数可以多次重复进样，但应注意

两次进样间隔，间隔大小时衬管内会充满液体，液体样品可能会随放空放空，导致分析结果峰偏小；如果间隔太长，挥发性组分（沸点低于 $C_{13}$ ）会损失较多。建立色谱分析方法时，间隔需根据溶剂性质、进样器的初始温度和放空（分流）出口流量，通过实验选择优化。对于沸点低，又不干净的样品，通过配有低温冷冻PTV进样系统，大体积进样也能获得很好效果，但设备较杂质、操作麻烦和运行成本也偏高。

应当指出，实际分析操作中，无论哪种进样系统（技术），完全避免进样歧视是不可能的。值得庆幸的是因色谱分析是相对定量，只需操作参数或条件能稳定重现，即使有一定程度的样品歧视也会重复，因此，可以通过标样的校准来消除样品歧视对定量精度的影响。

### 第三节 柱进样系统的选择和使用中的诸问题

#### 一、进样系统的选用

人们总希望有一种万能的进样器，不但能适应填充柱或毛细管柱各种不同的柱类型，又能满足不同进样量和进样技术的需要，实践证明这是不现实的。因此对于一项新分析任务，还面临选择进样系统的问题。选择进样器主要根据：a. 样品的性质和特点；b. 分析目的；c. 色谱柱类型；d. 现有仪器条件。一般原则是，在满足各种要求的前提下，应尽量选用结构简单、操作和维修方便的进样系统，例如：填充柱和毛细管柱进样器首选前者；用毛细管柱做常规分析，分流进样系统为首选等。

##### 1. 首选填充柱进样系统的原因

一般填充柱和毛细管柱进样系统相比有以下优点：

- ① 结构简单；
  - ② 操作容易；
  - ③ 易于维修保养；
  - ④ 有无隔垫清洗结构对分析结果影响不大；
  - ⑤ 由于填充柱容量大，进样量最高可达  $10\mu\text{l}$ ，且全部进入色谱柱，有利于微量和痕量组分分析。分析重复性和定量准确度也高；
  - ⑥ 对于极性样品、易吸附和分解的样品，很容易用玻璃内衬管或玻璃柱来解决；
  - ⑦ 只要分离度允许，填充进样系统可以适合于各式各样的能挥发的样品分析，而不像配毛细管柱分析时，必须仔细选择不同进样系统的麻烦；
  - ⑧ 对于液体样品，由于柱分离效率有限，进样速度对分析结果影响不大，手动和自动进样区别也不大。
- 为了提高定量精度只要注意进样量和进样速度应尽量重现即可。

##### 2. 毛细管柱进样器的选择

无论采用什么色谱分析方法，毛细管柱容量与载气流量和填充柱相比均较低，虽然根据毛细管柱分析的特点，设计了多种进样系统和改进了进样技术，但进样引起的定量误差，总体来讲比填充柱进样来得大。因此，对于毛细管柱分析配置的进样系统的选择，要比填充柱考虑的因素多得多。就是同一样品从理论上讲可能有多种进样器可供选择，但实际上可能存在性能价格比、操作的简便性和维修保养要求等存在很大不同，为此，选择进样器时，应首先列出不同进样器的优缺点，经比较后再最终确定，特别应避免仅根据某一优点选用进样器的弊病，例如：

- (1) 对热稳定性样品，分流/不分流进样器是优选；
- (2) 对热不稳定或有易分解组分样品，应考虑选用惰性小的进样器；
- (3) 在某一样品操作参数选择中，采用高分流和低汽化温度时，样品仍有可能分解时，应考虑选用冷柱头进样技术的进样系统等。

应当指出，实际分析操作中，无论哪种进样系统（技术），完全避免进样歧视是不可能的。值得庆幸的是因色谱分析是相对定量，只需操作参数或条件能稳定重现，即使有一定程度的样品歧视分析结果也会重复，此时，可以通过标样的校准来消除歧视效应对定量精度的影响。

## 二、进样量

进样量的大小，直接影响定性与定量结果。一台气相色谱仪，一种色谱分析方法，允许进样量主要是由样品性质、色谱柱容量、仪器的灵敏度（检测限）和进样系统等四方面综合来决定。一般讲进样量过大，保留时间会位移、峰形变宽或畸变、峰之间分离度变坏；若组分含量低，又在溶剂的峰拖尾处，有可能被掩盖或难以定量等。进样量小，可以克服上述各种弊病，使峰得到良好分离，有利于提高分析的准确度。但在样品组分含量相差较大时，进样量小，微量组分可能难以检出。另外，进样量小会使保留时间拖后。进样量还和检测器的响应线性范围和动态范围有关，选用的进样量响应，应在线性范围内，此时定量即简单且精度高，若响应在动态范围内（非线性段），虽然可以定量，此时不但定量麻烦，且误差明显增加。进样量响应超出了动态范围，就无法定量了。对于非线性响应的FPD分析硫化物时，为了提高信/噪比，适当增加进样量又有利于提高灵敏度等。

在色谱分析实践中，人们为减少样品的预处理（浓缩），实现样品直接进样，提高工作效率，创新了多种大体积进样技术，设计了各式各样的进样系统。但对于常规分析的进样系统，仅从允许样品进样量来比较：

1. 填充柱大于毛细管柱；
2. 大口径毛细管柱大于常规毛细管柱；
3. 程序升温分析比恒温分析允许进样量大；
4. 在毛细管柱分析技术中，不分流进样量比分流进样量大的多；
5. 允许大体积进样的冷柱头进样系统与PTV进样系统又比常规上述两种进样系统（技术）大的多。

具体针对某一样品，在建立色谱分析方法时，允许最大进样量，可以参考有关资料，先大体确定进样量的大小。由于允许进样量是远不止上述的几个因素，因此，最佳进样量还需通过实验来确定。通常填充柱，对于液体样品 $\angle 10\mu\text{l}$ ，气体样品最大 $10\text{ml}$ ；常规毛细管柱允许进样量一般小于 $1\times 10^{-7}\text{g}$ ；从检测器考虑，对于液体样品：TCD： $1\sim 5\mu\text{l}$ ；FID： $\angle 1\mu\text{l}$ ；下表给出了不同的分析目的和方法，允许最大进样量范围，可供建立色谱分析方法初始阶段或日常操作时，确定进样量时参考。

不同分析目的和方法允许最大进样量范围

	液体样品	气体样品
常量分析	$>0.1\text{g}$	$\angle 10\text{ml}$
半微量分析	$0.01\sim 0.1\text{g}$	$1\sim 10\text{ml}$
微量分析	$0.1\sim 10\text{mg}$	$0.01\sim 1\text{ml}$
超微量分析	$\angle 0.1\text{mg}$	$\angle 0.01\text{ml}$
痕量分析	$\angle 0.01\%$	

## 三、关于注射隔垫

隔垫的作用是保证气路系统中，进样口处于密封状态，无论进样与否防止漏气，避免外部气渗入。由于仪器的性能和分析要求不断提高，隔垫问题对分析干扰也越来越引起人们的注意。新注射垫低沸点物质流失和接近报废旧注射垫引起的漏气对定量结果的影响一样大。目前国产注射垫由于没有质量标准，有些小厂生产的注射垫达不到硅橡胶可耐的高温，甚至由于采用恶劣原材料和工艺不合理，在很低的温度下便产生了变质流失。另外在更换使用新批号的注射垫，一定要通过实验检验对分析影响大小，看是否在允许范围之内，盲目随意使用，一旦出现问题解决起来可能费时费力。为了减小注射垫对分析定量的影响，可通过对注射垫予前处理来解决，在毛细管分析中加注射垫清洗也是一个解决办法。

### 1. 隔垫可能引起的故障

- (1) 漏气：样品经过隔垫流失、载气和分流流量下降分析重复性变差；
- (2) 引起“鬼峰”：

一般讲，“鬼峰”来源之一是注射垫内表面对样品的吸附，当程序升温脱附而出现；另外注样过程中把隔垫碎渣带入汽化室，在温度高于 250℃时，会发生分解而产生“鬼峰”。

### 2. 使用隔垫注意事项

- (1) 选用尽可能低的进样口温度，注射器的温度越高隔垫寿命越短。在实际操作时注射温度能满足要求即可，千万不能无目的的把温度升高。为了减小在痕量分析时，注射隔垫中挥发物对分析的干扰，常在高温下对隔垫进行有意老化处理，在这种情况下，只能以减少进样次数为代价。当汽化室温度设置的太高，可能由于注射隔垫降解而流失，即产生相应距离相等的“鬼峰”，此时可以每次降低 25℃汽化室温度直到无峰出现为止来判断和解决。另外当分析较低挥发性化合物时，如多环芳烃不必非把汽化温度设为高于柱温 25℃ ~50℃；
- (2) 定期及时更换；
- (3) 注射散垫帽不要拧得太紧。一个设计好的注样器表现在散热密封注射垫螺母不需拧得很紧，不但好穿刺且延长了垫寿命。实践证明散垫帽拧得太紧更易漏气。用于自动进样注射设计结构一般有利于延长垫寿命；
- (4) 选用的注射针要针尖锋利和无倒刺。针尖的质量对垫使用的穿刺次数影响最大，采用质量不高的注射针进样，每次可能割下一个约 100 微克的硅橡胶微粒，而积存在衬管或柱头，每一个碎屑能吸收高达  $10^{-9}$  克的溶剂或样品，一旦脱吸，在痕量分析中会造成“鬼峰”。常用气体注射针为 5 号进样，若用 7 号注射次数可能减半。
- (5) 有条件尽量使用隔垫清洗功能；
- (6) 自动进样一般有利于延长垫寿命，可大大减少隔垫的不利影响，有条件可以选用。

### 3. 隔垫类型与选用

考察隔垫优劣的主要性能，是耐温和耐穿刺次数。由于使用材料和生产工艺的不同，性能相差甚大。优良的隔垫最高使用温度已达 400℃，可使用次数已从 200 次提高到近 400 次，但价格偏高。而质劣价廉的隔垫耐温不到 100℃，使用次数也仅有几次。实际使用中要根据分析要求，选用能满足要求的隔垫即可，也没有必要非选用高级的。关键问题是，**一了解隔垫是否可能对自己分析产生不利的影响；二是正确使用。**为了尽量减小隔垫对不同分析要求的影响，国外进口的注射垫分成耐高温低流失和普通注射垫两种，实操时可根据自己情况选用。

### 4. 隔垫引起的典型故障

#### (1) 呈现馒头形鬼峰：

在温度高时，漏气、材料分解产生流失，可通过选用耐高温垫或适当降低注样口温度来排除；

#### (2) 进样出完大峰后，基线上移或下移：

在注射进样时，可能垫有短时间的严重漏气，可通过更换新垫或选用较细的注射针来消除；

#### (3) 保留时间变化：

隔垫处密封不良，有间断漏气现象，重新检漏，必要时更换新垫。

## 四、汽化衬管

### 1. 使用衬管的目的

- 0 衬管起到保护色谱柱的作用、避免不挥发的样品组分或注射垫硅橡胶碎片等颗粒进入色谱柱。堆积在衬管中的上述污染物很容易除去，若更换衬管也很容易；
- 0 玻璃衬管和不锈钢相比活性小，减少对样品的催化分解作用，基本消除活性对定性定量的严重影响；
- 0 不同的进样方法，选择不同衬管的结构、形状和不同规格的衬管，不但能提高汽化效率，还可以大大减小样品汽化过程中的歧视现象。

### 2. 对衬管结构和设计要求

- (1) 在结构上尽量减小进样时，样品与金属表面接触；

- (2) 要有不同结构形式或不容积的各种规格供选用，以适应不同进样技术的要求；
  - (3) 衬管内壁要作去活处理；
  - (4) 不会对载气流动造成不良影响；
  - (5) 更换清洗方便；
3. 衬管选用不当、样品脏或维护保养不到位可能产生的问题
- (1) 峰形畸变：a. 峰拖尾；b. 峰前沿斜率大；c. 峰前或峰后基线变化（不回零）；d. 大峰后基线不回零或下移（色谱柱口和衬管不在同一轴线上）；e. 柱效下降（衬管污染严重）；
  - (1) 进样时产生样品的歧视现象；
  - (2) 样品可能分解；
  - (3) 定量重复性变差；
  - (4) 引起“鬼峰”。
4. 衬管的材料：目前使用的有两种，石英玻璃或硬质（高温）玻璃；
5. 衬管的尺寸与形状
- 从常见几家国外色谱公司（HP（安捷伦）、瓦里安、PE、岛津、菲尼根等）的汽化衬管各种规格和形状分析，除专门配用特殊型号注样系统外，基本大同小异。例如：
- (1) 用于毛细管柱的分流进样的衬管一般不用直通式，通常通过管内， a. 制成缩径； b. 多层挡板式； c. 烧结玻璃微球； d. 两种结构相结合等，总目的是增大与样品接触的比表面，提高样品的汽化率，减小分流进样的歧视，防止样品中的不挥发物和来自于注射隔垫的微小颗粒进入色谱柱；
  - (2) 依据毛细管柱不分流进样的机理，衬管最好采用直通式。为了使样品在衬管中尽可能减少稀释和初始谱带宽度，衬管的容积小一些有利，一般为 0.25~1ml；
  - (3) 柱头进样使用的衬管仅起到保证针头准确插入色谱柱头作用，具体规格视进样器结构而定；
  - (4) 使用自动进样时，因进样速度和样品挥发快，一般采用容积大一些的直通式衬管等。
6. 衬管容积与选用

衬管的容积（规格），是影响定性定量分析结果的重要参数之一。它的基本要求是，容积至少等于样品中溶剂气化后的体积，如果衬管容积大小，进样时柱前压会突然升高，引起汽化样品的“倒灌”，这对分析是不利的；如果衬管容积太大，又会使样品初始谱带展宽，出现所谓对分离不利的柱外效应。下表给出了常用样品溶剂汽化膨胀后的体积，可在实际操作时，根据色谱分析方法中样品性质和进样器类型，选配衬管的结构和容积时参考。

常用样品溶剂汽化膨胀后的体积

条件：进样体积：1 μl 进样口温度：250℃ 柱前压：0.14 Mpa

溶剂	近似蒸汽体积/μl	溶剂	近似蒸汽体积/μl
异辛烷	110	二氯甲烷	285
正己烷	140	二硫化碳	300
甲苯	170	乙氰	350
乙酸乙脂	185	甲醇	450
丙酮	245	水	1010

7. 倒灌的原因和避免的方法
- (1) 气化温度太高，引起进样大体积的膨胀出现倒灌，可适当降低气化温度；
  - (2) 进样量太大，减小进样量；
  - (3) 衬管的内体积小，通常为 200~900μl，若 1μl 溶剂（进样量 1μl），膨胀体积大于 900μl，可

能倒灌，可选择容积较大的衬管；

- (1) 提高柱前压；
- (1) 增加载气流量；
- (1) 避免大溶剂进样。

8. 衬管中为什么要填充石英棉 (或玻璃棉) 和填充量如何？

- (1) 在玻璃衬管中填充一定量石英棉的作用，是使样品混合物均匀、充分汽化和防止难挥发的化合物污染色谱柱；
- (2) 石英棉填充量：
  - ① 分流进样填充量较大，无分流和大口径毛细管进样约为分流进样 1/5。直接进样一般不需填充；
  - ② 高吸附性样品，如：农药，少填会得到更好的分析效果；
  - ③ 样品中含有非挥发性化合物或某些特殊样品，减少或改变填充量可能效果更佳；
  - ④ 对于高汽化热的溶剂，如：水，适当增加填充量会得到更好的分析效果；
  - ⑤ 石英棉填充应均匀，不宜太紧也不宜太松；

(3) 填充位置

通常位于注射器针尖下方 1~2 mm 左右，太远太近均会造成分析结果重复性差。

- (4) 衬管和填充石英棉的硅烷化处理 (DMCS) 问题。虽然玻璃衬管材料相对金属活性小，但其内表面仍有活性点。同理，石英棉也存在活性，对于某些样品特别是农药样品，为了减少吸附性和分解，故需进行脱活处理。常用方法就是 DMCS (二甲基氯硅烷化)。汽化进样器在高温操作时应注意，DMCS 的有效作用只有几天，因此应及时更换硅烷化处理衬管或石英棉，否则要重新 DMCS；
- (5) 硅烷化处理的一般方法：
  - a. 玻璃衬管或石英棉用丙酮等有机溶剂清洗凉干后，在 5%DMCS 正己烷溶液中浸泡一夜；
  - b. 取出浸泡一夜的玻璃衬管或石英棉，立即用甲醇清洗 2~3 次，然后在甲醇中浸泡一小时左右；
  - c. 从甲醇中取出凉干后与二甲基氯硅烷等一起，在干燥条件下保存待用。

9. 衬管的安装与密封

不同厂家，不同类型的气相色谱仪，进样器的结构不同，衬管的密封安装方法也不相同。为了防止由于衬管密封欠佳引起分离和重复性变差，除安装后要检查是否漏气外，建议尽可能要用石墨密封圈。氟橡胶密封性比石墨好，但长期在高温下工作，寿命较短和容易漏气。使用石墨垫密封时，应注意尺寸规格要和衬管相匹配，否则极易漏气；

10. 使用衬管应注意的事项

- (1) 对于分流进样或大体积进样，进样量一般 $>1\mu\text{l}$  或更大，衬管的容积应 $>800\mu\text{l}$  或更大。对于快速分析 (100 $\mu\text{m}$  小直径柱)、气体进样、顶空进样和热解析进样等，选用衬管容积要适当减小；
- (2) 每次更换衬管时，安装位置要重现；
- (3) 当峰出现拖尾、定量重复性变差或检测器灵敏度明显减小，应及时更换去活衬管或对衬管进行再去活处理；
- (4) 衬管的更换频率：对于脏的样品，建议每天更换一次；而干净的样品可视情况，一般可 1 个月更换一次；
- (5) 衬管内填玻璃棉不适合分析的主要样品：酚类、有机酸类、农药类、胺类、监用药类、反应性极性化合物和热不稳定性化合物等；
- (6) 为防止注射针头进样时，穿过石英棉，可以在针头上加装一个或几个注射隔垫；
- (7) 为了放置填充石英棉在衬管中位置变动，一定在柱前压减至零时，更换注射隔垫和毛细管柱；

- (8) 衬管破碎是经常的事，大部分气相色谱仪，应首先从柱箱内拆去毛细管柱、柱接头与汽化室连接插件后，方能清除进样体中的衬管玻璃碎片。清除衬管一定清除干净，否则再装衬管时，易给密封面造成损伤而漏气；
- (9) 在分析新样品前应考虑：
  - ① 衬管的规格和形状；
  - ② 是否填充石英棉；
  - ③ 要硅烷化吗？
  - ④ 已安装好衬管，要复检密封性；
  - ⑤ 衬管是否已经破碎；
  - ⑥ 石英棉位置是否已经改变；
  - ⑦ 注射针应插入长度；
  - ⑧ 老衬管和石英棉要否更换或重处理等；
- (10) 衬管引起重复性差的主要原因：
  - ① 石英棉填充不当；
  - ② 硅烷化作用失效；
  - ③ 大的进样量，可能出现样品在汽化后的“倒灌”现象；
  - ④ 填充的固体吸附剂或固定相不能正常发挥作用；

### 11. 衬管的清洗方法

用过一段时间后，衬管中的石墨垫粉末附着溶剂后会产生“鬼峰”，衬管中的石英棉多少已沾有进样垫碎渣，都需要清洗衬管。清洗前一定先除去原有石英棉；主要清洗法有：

- (1) 用蘸有溶剂（视样品情况选用溶剂，如：丙酮）纱布擦洗内壁，若衬管内壁污垢较多，应先将衬管有污垢部分浸入溶剂中数小时后，再反复擦洗直至干净。清洗后的衬管凉干后，添加石英棉，在 250 °C 恒温箱中烘干待用；
- (2) 热酸氧化除污；
- (3) 在火焰中加热到 500°C，除去有机残留物。

任何一种清洗方法后的衬管以防油脂污染，不应在用手摸。

## 五. 含有水样的分析

常量和微量水都可以用气相色谱（TCD）分析，FID 是唯一能进水样的检测器，但由于水本身的性能，在色谱分析中，当遇到含水的样品还应引起注意。水某些物理特性对分析有一下不利影响：

1. 和常用溶剂（正己烷 140）相比，水的蒸发膨胀体积（1010）最大，当使的衬管体积小小时引起进样时倒罐现象；
2. 对于许多固定相，水的润湿性和溶解性较差，当水进入色谱柱，不能在色谱壁上形成光滑的溶剂膜，均匀地流过色谱柱，而形成水滴导致柱性能变差。若在较低柱温情况下，部分水以液态流过色谱柱，会使在水中有较好溶解性组分会表现出峰形展宽，在极端情况下出现峰分裂；
3. 水能使许多固定相降解，不但影响了柱性能，还会在分析过程中，反映出峰分辨率变差，基线漂移和噪声增加；
4. 采用柱上进样时，不挥发的化合物，如水溶性盐类被液态水带入色谱柱，会造成对柱和系统的污染；
5. 大量水存在，也会使FID熄火，微量水（ $10^{-6}$ ）会使ECD的灵敏度降低或线性范围变窄等。
6. 当必须分析含有水的样品时，可以选择色谱柱和色谱分析条件，尽量减小水峰对其它峰的干扰，如：改用交联键合色谱柱、色谱柱温度要大于 100°C、在水样中适当的加入有机溶剂等。

通过以上分析不难看出，水不是一个常用或理想的溶剂，由于水的特性，在遇有水的情况，要加倍谨慎处理。

### 六. 常用进样方法的比较和选用：

1. 气体分析一般采用外标定量。用注射针简单进样时，要求的注射体积要准，否则定量精确度很难保证，因此尽量不用；
2. 采用死体积小，六通气体进样阀定量进样，定量结果要比注射器注射气体进样好得多，但对于沸点较高的组分不能较快地从阀中蒸发，会使峰形展宽影响定量，若配有加热恒温六通阀进样能很好克服这个问题；
3. 液体样品大家乐意采用精密的微量注射器进样，把样品直接注入加热的进样器（气化室），一般不存在蒸发困难的问题。但是对于沸点特别高的（ $>300^{\circ}\text{C}$ ）组分，特别是在常规下是固体样品，注射样品后，针头可能会残留一部分高沸点组分，为此可采用溶剂冲洗进样技术消除影响。另外，液体进样阀进样效果也不错，但不如微量注射针进样方便，只有特殊的某些样品可考虑采用；
4. 为了提高仪器的使用效率，用于气体和液体的全自动注射系统已逐渐推广，不仅有全自动，无需人去监控的优点，而且能对注射进样过程，提供重复的控制条件，可比人工操作提供更精确的注射体积。

### 七. 如何减小进样器不可避免的死体积对峰展宽的影响

由于柱类型不同，分离效率相差甚大。对于填充柱而言，常规的进样器死体积可以忽略，但对于毛细管柱分析用的相关进样系统，如何减小或消除进样器死体积，对峰展宽的影响绝对不能忽略，应随时加以注意，一般讲应尽量：

1. 减小进样量；
2. 适当增加进样器的温度；
3. 载气流量大一些；
4. 灵敏度允许，分流比大一些有利。

若仍不能满足要求，只能考虑各种聚焦（浓缩）技术，如：**a.固定相聚焦**即程序升温分析技术；**b.溶剂聚焦**——即常用于毛细管柱不分流进样中溶剂效应；**c.冷阱聚焦**——即致冷剂实现的低温（比样品组分沸点低  $150^{\circ}\text{C}$ 左右）浓缩技术。

### 八 汽化温度的选择

汽化温度的高低对组分的分离和峰形有很大影响，温度过低，产生前沿峰，温度过高，峰前沿直立或出现分解产物的色谱峰。汽化温度选择一般根据样品组成、样品量和使用色谱柱类型以及柱温来选择，如柱头进样，由于柱头插入汽化室，温度过高会使柱头前沿部分固定相的剥落或分解，造成基线不稳和出现“鬼”峰；

### 九. 用微量注射器进液体样前的几点考虑

在日常色谱分析中，由于进样失败致使分析结果无效是常有的事。其中液体微量注射器进样对定性和定量重现性影响因素是多方面的，例如：**a.进样系统的设计原理、结构及使用材料**；**b.样品中的杂质浓度和待分析组分的物理化学性质**；**c.进样条件**（汽化温度、载气流量、隔垫清洗流量、衬管的选用和注射隔垫的老化等）；**d.注射器选用**（规格、结构和质量）、正确使用及保养；**e.进样技巧**（注射器取样方法、穿透深度及拔出时间）等等。为了尽量减小液体微量注射器进样技术对色谱分析重复性和准确性影响，在分析进样之前还应考虑以下几点：

1. 样速度依赖于
  - (1) 样品类型；
  - (2) 柱类型；

- (3) 恒温还是程序升温操作;
- (4) 汽化室结构;
- (5) 载气流量;
- (6) 衬管类型;
- (7) 分析方法的要求等。

一般讲组分的挥发性大或峰宽小,注射速度应尽量快,如果注射时间超过峰宽,峰将加宽、拖尾和分离变坏。若组分沸点高和保留时间长,快速进样就显得不太重要;

### 2. 射针的插入深度

由于进样器的结构不同,插入深度是不同的。柱头进样针尖必须插入到柱头,一般汽化室针尖必须插到有效加热区或具玻璃衬管的内填充物上方 1~2mm 处,方有利于样品的瞬时汽化和以“塞子”型进入色谱柱。另外为了重复性每次插入深度应相同;

### 3. 隔垫的松紧

过紧有利于密封但进样困难,不易重复和隔垫寿命短。实操时应根据柱前压大小适当调节松紧,以保证拔针不漏气为准。实践表明,在某些情况下注入样品后在进样口停留几秒有利于隔垫较松时进样的重复性;

## 十. 液体微量注射器使用注意事项

### 1. 规格选用:

原则上讲,注射样品量应在注射器量程的 2/3 左右为佳;

### 1. 注射器量程的校正:

(1) 可用汞称重法;(2) 用已校正的注射器进样;(3) 用比较法校正;

3. 由于微量注射器注射量校正比较困难和麻烦,为了减小进样量的误差影响,除采用内标定量外,尽可能采用同一只注射器进样;

4. 注射器有一定寿命(主要表现为抽取次数),用 10  $\mu$ l 注射器,以能否在浸润针壁排出气泡为准;

5. 不宜快速推拉针头,太快不但不宜排出气泡,还会损坏减寿;

6. 0.5~1  $\mu$ l 微量注射器,不甚把针芯拔出针头时,不要再用力推回,此时需把针头与刻度针管连接螺母扭开,用手轻轻把针芯穿过密封垫后再扭回螺母即可,一般不影响针的使用;

1. 注射器被污染或用于注射其它类样品后,可以通过清洗后使用,但应注意:(1) 注射过高浓度的样品后,无论如何也不宜再用于低浓度(痕量)注射分析;

(2) 对于象 ECD 分析用注射器只能专用,不同浓度的样品也不能通过清洗后,来回同一只注射器进不浓度的样品;

7. 一天注射分析之后或注入过高沸点样品的注射器,必须经清洗后方可存放,否则会粘死;

8. 实践表明:国产注射器由于制造工艺不同,出厂前有时针头内已存有残留污染物,在痕量分析中会发现“鬼”峰(在 ECD 分析时最明显),遇到此情况,应更换不同厂商的产品试试;

9. 吸取样品在针尖处的残留样品也是影响分析重复性主要因素之一,进样前要用滤纸类除去;

10. 特别是做痕量分析时,应避免用手触摸针头部分,以防出现“鬼”峰;

11. 清洗注射器时,若不能从针头吸入溶剂时,可拔出柱塞从后部注入溶剂浸泡冲洗;

12. 依据样品特点,随之备好清洗注射器的溶剂与装废液的容器。

## 十一. 微量注射器使用方法与技巧

为克服操作不熟练而造成进样重复性较差这一问题,以下介绍三种进样技巧,实际操作时不妨一试。

### 1. 一般进样方法:

(1) 吸取样品前,先用溶剂冲洗 3~5 次,进样前再用样品清洗 3~5 次;

(2) 对于 10  $\mu$ l 以上注射器,在吸取样品时要注意有无气泡;

(3) 注入 GC 之前要把推出多余样品蘸在针头的部分用滤纸擦去；

(4) 注射时不要边扎边推注射杆，当针全部插入汽化室后，进样并敏捷拔出注射针；

### 2. 空气夹心取样进样法：

有死体积  $10\mu\text{l}$  以上微量注射器，吸入试样后，直接注入气相色谱仪，通常在针头的部分，残留有零点几微升左右的容量，在此状态下注入高温的汽化室时，针头部分的试样首先汽化进入柱，再推注射器柱塞把其余的试样导入，从这个意义来说，是近乎于打二次针，两次的进样，为了克服这个缺点，可采用空气夹心取样进样法，即在取样前先吸取一定量的空气，再取一定量的液样，然后在提取一段空气，从注射针容积槽中可以明显看出，样品夹在两个空气柱之间。另外为了克服注射技术欠佳，任何规格的注射器也可以使用上述进样法；

### 3. 空气溶剂夹心取样进样（或称溶剂闪蒸法）：

具有高沸点组分样品进样注入后，注射针内会有残留现象，再次进样后，进入色谱柱里的成分比率和样品组成成分会有不同，这种现象称为进样歧视。一般，低沸点成分进入色谱柱的量相对多，高沸点成分定量值变小。为防止这种进样歧视，发明了溶剂闪蒸进样法。溶剂闪蒸法是在取样之前，注射器先取溶剂（ $1\mu\text{l}$ ）和  $0.5\mu\text{l}$  的空气，取样品，最后再吸适当的空气后进样。采用这种方法吸取的样品，可以确保全部注入到 GC，注射针内不会引起残留现象。