

顶空分析时样品瓶中样品量与色谱峰响应的关系

谯应召

(青岛科技大学, 山东济南 250014)

摘要: 顶空分析中, 样品量的变化对色谱峰响应的影响, 与顶空的具体分析体系有关。物质在顶空体系中不同的分配系数是这个问题的关键因素。

关键词: 顶空分析; 样品量; 色谱峰响应

色谱工作站开发顶空分析方法时, 顶空瓶中的样品量会对分析方法的灵敏度造成一定影响, 需要根据分析要求调整样品量。如果想要提高顶空分析的灵敏度, 增加样品量是常用的手段, 不过在具体实验中也会发现对于某些分析项目, 提高样品量对色谱峰面积的影响甚小的情况。显然不同的顶空体系 (不同的溶剂和待测物质), 在样品量与色谱峰响应值的关系方面表现不同。

为考察这个问题, 我们首先需要了解一下顶空分析的方法原理。如图 1 所示, 当顶空系统达到平衡状态之后, 目标物质按照一定的比例分布于顶空瓶中的气体和液体两相之中, V_G 为气相体积, V_S 为液相体积。

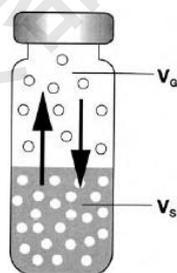


图 1 顶空瓶内样品状态

将目标物质在液相和气相中浓度的比值, 定义为分配系数 K :

$$K = \frac{C_S}{C_G}$$

C_S : 组分在气相中的浓度, C_G : 组分在液相中的浓度

另外将顶空系统中气相体积与液相体积的比值, 定义为相比 β :

$$\beta = V_G/V_S$$

$$\beta = \frac{V_V - V_S}{V_S} = \frac{V_G}{V_V - V_G}$$

样品开始溶解在原始溶液（尚未进行气液分配）时的浓度为 C_0 ，那么有如下所示的公式：

$$C_0 \cdot V_S = C_G \cdot V_G + C_S \cdot V_S = C_G \cdot V_G + K \cdot C_G \cdot V_S = C_G \cdot [K \cdot V_S + V_G]$$

Expressing C_0 and then C_G :

$$C_0 = C_G \left[\frac{K \cdot V_S}{V_S} + \frac{V_G}{V_S} \right] = C_G (K + \beta)$$

$$C_G = \frac{C_0}{K + \beta}$$

进而得出如下关系：

$$A \propto C_G = \frac{C_0}{K + \beta}$$

由公式可以看出，组分在气相中的浓度，与相比和分配系数都有关系。所以这个问题需要综合考虑 K 和 β 。不可以简单的说，增大样品量，一定会增加色谱峰响应。

当 $K \gg \beta$ ，增加顶空瓶中的加样量，对色谱峰响应的影响比较小，峰面积的增加就会不太显著，例如乙醇-水的分析体系。

当 $K \ll \beta$ ，增加顶空瓶中的样品量，对色谱峰响应的影响就会比较大，峰面积的增大就会比较显著，例如正己烷-水的分析体系。