中 国 科 学

1986 年 5 月　　B 辑　　第 5 期

气相色谱全流出曲线的曲线拟合法及其应用

李浩春　林彬生　罗春荣　卢佩章

（中国科学院大连化学物理研究所）

摘　　要

本文论述了人工智能气相色谱软件之一——曲线拟合法谱图解析程序 ChgrA-84 的基本原理和数学模型及其部分应用. “高斯函数的指数衰减修正函数”（EMG）作为数学模型可以通过计算机编程，很好地描述一个气相色谱的拖尾峰峰形曲线. 对 EMG 模型参数 τ，σ 在不同温度不同样品组份的系统考察，得到了 τ 和 σ 与保留时间 t_r 之间的近似线性规律. 在这基础上建立的曲线拟合法可以通过计算机的软件形式再现不同温度的模拟色谱图，并可对一定范围的重叠峰做面积定量测定.

一、引　　言

新的一代气相色谱仪器将是智能化仪器[1,2]. 我们已经建立了包括高效交键型毛细管色谱柱，无阀柱切换系统和 ECD-FID-NPD-FPD 组合检定器等自动化设备的硬件系统. 同时建立了一个预测色谱保留值的软件[3]，对于某些碳氢化合物样品可进行在线定性[4]. 与高效液相色谱软件[5,6]类似，用于气相色谱最佳条件选择和谱图解析的软件也发展起来了.

众所周知，高效气相色谱的谱峰通常都是拖尾的，并非高斯正态分布型. 因此一些研究工作者提出了许多非对称修正模型，如双高斯分布型[7,8]；高斯函数的指数衰减修正函数（EMG）[9-12]；数理统计 Gram-Cherer 多项式[13-16]和高斯函数的双曲正切、指数衰减双修正模型[17-19]等等. EMG 模型是比较简单实用的模型之一. 但到目前为止，大多数人都是着重于对单个色谱峰的拟合和参数求法的研究[12]，不同组份间参数的相互变化关系很少为人关心. 张玉奎等同志首先发现了高效液体色谱峰的参数 σ 和 τ 与保留时间 t_r 存在简单的线性关系. 并据此作了液相色谱全谱图拟合[20]. 我们用 EMG 模型做了气相毛细管和填充柱流出曲线的拟合研究，也得到了相似的规律. 本文报道了实验得到的线性规律，同时提出在分配气-液色谱上的初步理论依据，以及谱图解析软件 ChgrA-84 用于不同温度下的全谱图模拟和重叠峰的曲线拟合法面积定量解析的实例.

二、理 论 分 析

1. τ 和 σ 与 t_r 的近似线性规律

对于单个色谱峰，EMG 模型的公式为[10]：

本文 1984 年 1 月 9 日收到，1984 年 12 月 22 日收到修改稿.

$$h(t)=\frac{A}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma\cdot\tau}\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{(t-t_g-t')^2}{2\sigma^2}-\frac{t'}{\tau}\right\}dt'$$
$$=\frac{A}{\sqrt{\pi}\cdot\tau}\exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2}-\frac{t-t_g}{\tau}\right)\cdot\mathrm{erf}(z), \tag{1}$$

其中

$$\mathrm{erf}(z)=\int_{-\infty}^{z}\exp(-x^2)dx,\quad z=\left(\frac{t-t_g}{\sigma}-\frac{\sigma}{\tau}\right)\Big/\sqrt{2}.$$

$h(t)$ 为流出时间 t 的函数即峰的即时高度，t' 为卷积积分变量. 模型由四个参数所定义：A 为曲线下的面积；t_g 为高斯函数的中心位置；σ 为高斯函数的标准偏差；τ 为指数衰减的时间常数. σ 和 τ 定义了一个峰的峰形，即宽度和非对称程度.

这个模型的原始假设是组份溶质在柱内按高斯正态分布，经检定器的死体积作了指数衰减的改变[9]，但一般认为溶质的柱内分布也是非对称的. 对于后延的非对称分布型，也可用 EMG 函数近似地描述[10]，这时柱内引起的区域扩张就不但由 σ 定义，而同时要考虑 τ. 然而对于全谱图曲线模拟来说，仅用(1)式是不够的，重要的是应找出不同组份间的参数变化规律. 我们从色谱动力学基础出发找出了影响 τ 和 σ 的柱内因素，尤其是 τ 和 σ 与容量因子 k' 或溶质的保留时间 t_r 的关系.

以色谱的物料平衡方程为基础，Kucera[21] 和 Grubner[22] 曾提出气-固色谱各阶矩的影响因素参数表达式. Grushka[23] 也得到气-液色谱的相似结果，下面是其二、三阶中心矩的表达式:

$$M_2=\left(\frac{2DL}{U^3}+\frac{8D^2}{U^4}\right)\cdot(1+k')^2+\left(\frac{L}{U}+\frac{2D}{U^2}\right)k'\left(\frac{2d_f^2}{3D_s}+\frac{V_s}{V_mK_f}\right), \tag{2}$$

$$M_3=\left(\frac{12D^2L}{U^5}+\frac{64D^3}{U^6}\right)\cdot(1+k')^3+\left(\frac{DL}{U^3}+\frac{4D^2}{U^4}\right)k'(1+k')$$
$$\times\left(\frac{4d_f^2}{D_s}+\frac{V_s}{V_mK_f}\right)+\left(\frac{L}{U}+\frac{2D}{U^2}\right)k'\left[\frac{12d_f^4}{15D_s^2}+\frac{4d_f^2V_s}{D_sV_mK_f}\right.$$
$$\left.+6\left(\frac{V_s}{V_mK_f}\right)^2\right]. \tag{3}$$

此处 L 为柱长；U 为载气线速；D_s 为溶质在固定相中扩散系数；D 为溶质在流动相中扩散系数；K_f 为气-液界面传质系数；k' 为容量内子；V_s 和 V_m 分别为单位柱体积内固定相和流动相所占的体积；d_f 为固定相液膜厚度. Grushka 在研究 EMG 数学模型时，通过积分得到 σ，τ 与 M_2，M_3 的关系[24]:

$$M_2=\sigma^2+\tau^2, \tag{4}$$
$$M_3=2\tau^3. \tag{5}$$

就 τ 和 σ 的柱内效应影响而论，我们得到:

$$\left(\text{当}\ \frac{L}{U^n}\gg\frac{2D}{U^{n+1}},\ n=1,2,\cdots 6\ \text{比较(2),(3)式和(4),(5)式}\right).$$

$$\tau=\sqrt[3]{\frac{L}{2U}}\cdot\sqrt[3]{\frac{12D^2}{U^4}(1+k')^3+\frac{D}{U^2}k'(1+k')Y+k'Z}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{6D^2}{U^2L^2}t_r^3 + \frac{YD}{2UL}t_r^2 + \frac{1}{2}\left(Z - \frac{YD}{U^2}\right)t_r - \frac{LZ}{2U}}, \tag{6}$$

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{L}{U}\right)\left[\frac{2D}{U^2}\cdot(1+k')^2 + k'X\right] - \tau^2}$$

$$= \sqrt{\frac{2D}{UL}t_r^2 + Xt_r - \frac{LX}{U} - \tau^2}. \tag{7}$$

其中

$$X = \frac{2d_f^2}{3D_s} + \frac{V_s}{V_mK_f}, \tag{8}$$

$$Y = \frac{4d_f^2}{D_s} + \frac{V_s}{V_mK_f}, \tag{9}$$

$$Z = \frac{12d_f^4}{15D_s^2} + \frac{4d_f^2V_s}{D_sV_mK_f} + 6\left(\frac{V_s}{V_mK_f}\right)^2. \tag{10}$$

X，Y 和 Z 是与固定相性质 (d_f^2, D_s) 和界面传质有关的参数；$t_r = \frac{L}{U}(1+k')$ 是保留时间. 通过(6),(7)式可以看出影响 τ，σ 的各种柱内因素. 如果考虑到不同溶质组份间扩散系数的区别比起它们在保留时间上的区别来说是极微的情况下，相对于 t_r 的变化，D 与 D_s 可视为常数，因此(6),(7)式可以作为气-液分配色谱上不同溶质组份的保留时间与 τ，σ 的变化规律. 通过简化，我们得到下面的近似线性关系式.

在通常情况下，固定相液膜厚度小于 1μ 左右，操作时载气线速不是很大时，(6)式的第一项可以远远大于后边三项之和：

$$\frac{6D^2}{U^2L^2}t_r^3 \gg \frac{YD}{2UL}t_r^2 + \frac{1}{2}\left(Z - \frac{YD}{U^2}\right)t_r - \frac{LZ}{2U}.$$

按一级微分近似：$f(x_0+\Delta x) \simeq f(x_0) + f'(x_0)\Delta x$，令(6)式第一项为 x_0，后三项之和为 Δx，有：

$\sqrt[3]{x_0+\Delta x} \simeq \sqrt[3]{x_0} + \frac{\Delta x}{3\cdot\sqrt[3]{x_0^2}}$，代入(6)式并整理得

$$\tau \simeq \sqrt[3]{\frac{6D^2}{U^2L^2}}t_r + \sqrt[3]{\frac{UL}{6^5D}}Y + \frac{ZU^2 - YD}{6U^2t_r\cdot\sqrt[3]{\frac{6D^2}{U^2L^2}}} - \frac{ZL}{6Ut_r^2\cdot\sqrt[3]{\frac{6D^2}{U^2L^2}}}. \tag{6'}$$

(6')式是(6)式的一级微分近似式，将影响 τ 值的四个项分立出来，后二项 (t_r^{-1} 项和 t_r^{-2} 项) 在通常情况下比起第一、二项影响甚微，t_r 越大时，影响则更微，因此可以忽略而得到近似的线性关系：

$$\tau \simeq \sqrt[3]{\frac{UL}{6^5D}}\cdot Y + \sqrt[3]{\frac{6D^2}{U^2L^2}}t_r = a_1 + b_1t_r, \tag{11}$$

其中

$$a_1 = \sqrt[3]{\frac{UL}{6^5D}}\cdot Y = \sqrt[3]{\frac{UL}{6^5D}}\cdot\left(\frac{4d_f^2}{D_s} + \frac{V_s}{V_mK_f}\right), \tag{11a}$$

$$b_1 = \sqrt[3]{\frac{6D^2}{U^2L^2}}. \tag{11b}$$

同理,并以(11)式代(7)式中的 τ,得到 σ 的一级微分近似式:

$$\sigma \simeq \sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}} \cdot t_r + \frac{X - 2Y\left(\frac{D}{6^4UL}\right)^{2/3}}{2 \cdot \sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}}}$$

$$- \frac{\frac{LX}{U} + \sqrt[3]{\left(\frac{UL}{6^5D}\right)^2} \cdot Y^2}{2 \cdot \sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}} \cdot t_r}. \tag{7'}$$

(7')式的最后一项也可同理省略,得到 σ 与 t_r 的近似线性关系:

$$\sigma \simeq \frac{X - 2Y\left(\frac{D}{6^4UL}\right)^{2/3}}{2\sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}}} + \sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}} \cdot t_r = a_2 + b_2 t_r, \tag{12}$$

其中

$$a_2 = \frac{X - 2Y\left(\frac{D}{6^4UL}\right)^{2/3}}{2\sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}}} = \frac{\frac{2d_f^2}{3D_s} + \frac{V_s}{V_mK_f} - 2\left(\frac{4d_f^2}{3D_s} + \frac{V_s}{V_mK_f}\right)\left(\frac{D}{6^4UL}\right)^{2/3}}{2\sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}}}. \tag{12a}$$

$$b_2 = \sqrt{\frac{2D}{UL} - \left(\frac{6D^2}{U^2L^2}\right)^{2/3}}. \tag{12b}$$

(11a) 式和 (11b) 及 (12a) 和 (12b) 式分别给出了影响线性关系的斜率和截距的参数表达式,我们可以看出,斜率 b_1, b_2 与载气性质、流速和柱长有关;截距 a_1 和 a_2 除了这些关系以外,主要与固定相性质和气-液界面传质阻力有关.

为了验证以上简化的合理性,我们把有关参数的近似数值代入简化前的公式(6),(7)中计算不同 t_r 时 τ 与 σ 的变化关系.按文献[23]令: $D = 0.1\ \mathrm{cm^2/s}$, $D_s = 1 \times 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/s}$, $d_f = 10^{-4}$ cm, 并忽略 X, Y, Z 中的界面传质项 $\frac{V_s}{V_mK_f}$, $X = \frac{3d_f^2}{2D_s} = 6.6 \times 10^{-4}$s, $Y = \frac{4d_f^2}{D_s} = 4 \times 10^{-3}$ s, $Z = \frac{12d_f^4}{15D_s^2} = 8 \times 10^{-7}$s, 结合实验用的填充柱数据 $L = 200$cm, $U = 7$cm/s. 计算结果的各点示于图 1, 可连成两条很好的直线. 通过线性回归 ($k' = 0$—50 各 19 个点),得: $\tau = 0.003 + 0.0031t_r$; $\sigma = 0.019 + 0.0115t_r$, 相关系数分别为 $r_\tau = 1.0000$, $r_\sigma = 1.0000$. 若代入不同柱长 L 和载气线速 U 的值时, 在一定范围内, 斜率和截距不同, 但线性的关系仍存在.

至此,我们得到了 τ 和 σ 与 t_r 的近似线性规律在气-液分配色谱柱上的初步理论依据. 柱外效应对于 τ 的影响, 国外已有大量的研究报道[25,26], 不加累述. 下面实验结果部分我们可以看到, τ 与 t_r 的变化关系是线性关系,但斜率和截距(填充柱)要比这里预测的大得多, 可见

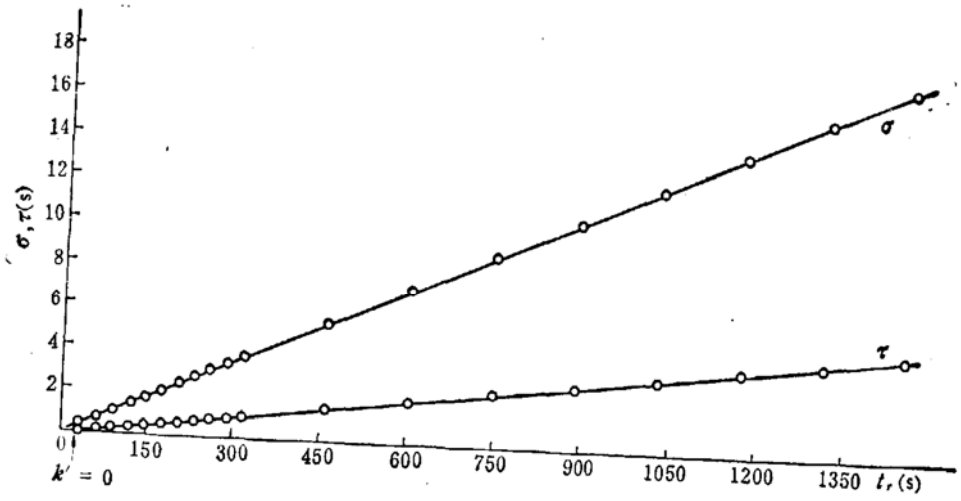


图 1　按公式(6),(7)预测，τ 和 σ 与 t_r 之间分别存在简单的线性变化关系
(验证了(11),(12)式近似线性关系简化的合理性)

柱外效应是直接影响了 a_1 与 b_1，具体的表达方式有待于进一步探讨.

2. 峰偏斜指标 τ/σ

峰的拖尾程度通常是用峰高 1/10 处前后峰宽之比来衡量. 使用峰“偏斜”(skew) 作为峰非对称的量度，在理论和实验上也有大量报道[9,13-16,24]. Anderson 等[10]曾提出用 τ/σ 作为峰的非对称偏斜指标，比较简明，为人接受.

从上一部分的讨论，我们得到：

$$\frac{\tau}{\sigma}=\frac{\sqrt[3]{M_3/2}}{\sqrt{M_2-(M_3/2)^{2/3}}}=\frac{1}{\sqrt{2^{2/3}\dfrac{M_2}{M_3^{2/3}}-1}}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{4L}{U}\right)^{1/3}\cdot\dfrac{2D/U\cdot(1+k')^2+k'X}{\sqrt[3]{[(12D^2/U^4)\cdot(1+k')^3+(D/U^2)k'(1+k')Y+Zk']^2}}-1}}. \tag{13}$$

(13)式为影响 τ/σ 比值的柱内因素的表达式. 柱长 L 的影响最为明显： L 越长，τ/σ 越小，即流出峰形越对称，这与经验相符. 值得注意的是，当 $k'=0$ 或足够大时，τ/σ 将趋于同一极限：

$$\frac{\tau}{\sigma}^{\left(\substack{k'=0\\k'\to\infty}\right)}=\frac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{2LD}{9U}\right)^{1/3}-1}}. \tag{13'}$$

亦即在一定 k' 以上的组份峰，τ/σ 为一常数（当然，对于同时存在非线性分配影响的溶质例外). 因此作为峰偏斜指标，τ/σ 可以很好地用来评价色谱柱的拖尾性. 图 2 是用上面的 D，U 等参数值代入(13)式中，用不同 k' 值 (0—50) 计算的结果，τ/σ 值基本上不随 k' 变化.

3. 半峰宽 $W_{1/2}$ 与 σ，τ 的关系

常用的理论塔片计算公式 $N=5.54\left(\dfrac{t_r}{W_{1/2}}\right)^2$，半峰宽 $W_{1/2}$ 通常是按高斯分布标准偏差

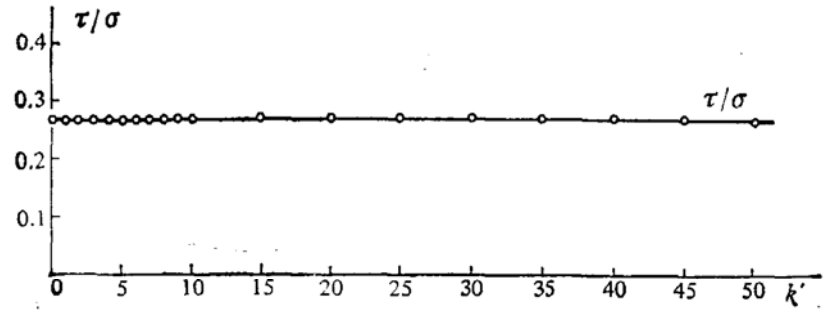


图 2 按(15)式预测，τ/σ 值对于 k' 的变化

σ_G 成正比关系表示：$W_{1/2} = 2\sqrt{2\ln 2}\cdot\sigma_G$. 显然对于非对称峰是不确切的，即还要考虑 τ 的影响. 我们不想改变传统的 N 的计算方式，这里仅对 $W_{1/2}$ 的表达式作一修正. 考虑到 σ，τ 与 t_r 的线性关系，同时 $W_{1/2}$ 与 t_r 也有线性关系[27]，都是一次性的关系，可设 $W_{1/2} = c_1\sigma + c_2\tau$，修正原有的 $W_{1/2} = c\sigma$. 用计算机对 EMG 曲线 (τ/σ 在 0.2—4 范围内)以及实验数值的大量数据回归分析，我们得到 c_1，c_2 的数值：

$$W_{1/2} = 2.24\sigma + 0.64\tau. \tag{14}$$

这一关系对于能够用 EMG 模型描述的气相毛细管或填充柱流出峰来说都是普遍适用的.

以上我们在气-液色谱二阶和三阶中心矩的参数表达式的基础上，得到了 τ，σ 与 t_r 之间的近似线性规律表达式和影响斜率及截距的参数表达式. 并依据影响 τ/σ 的参数表达式建议用峰偏斜指标 τ/σ 值作为衡量色谱柱系统非对称性的指标. 由计算机进行全谱图拟合的工作，即可在 τ 和 σ 与 t_r 的线性关系的基础上得到发展，这可在下面实验部分看到.

三、实 验

实验用包括烷烃、环烷和烷基芳烃 C_5—C_9 的碳氢化合物样品. 仪器为 Perkin-Elmer 的 SIGMA1 气相色谱系统，氢火焰离子化检测器. 氢气作载气. 分别用 2m × 2mm 内径，5% OV-101 涂在 Chromosorb W-HP 担体的填充柱，以及 30m × 0.23mm 内径 SCOT 型玻璃毛细管柱，内涂 OV-101. 程序用 BASIC 语言在 Perkin-Elmer 的 3600 微处理机上运行，CIT2 接面器传送模-数转换数值.

四、结果与讨论

对于单峰的处理，我们对 EMG 模型做了相应的修改，并借助 Yau 的方法[11] 在实验上直接求色谱峰的 τ，σ 参数.

图 3 是用程序作单峰拟合的图示，分别为填充柱和毛细管的峰形. 可以做到拟合峰和实际峰曲线最高点完全对齐，面积百分误差小于±1%. 但重叠峰无法直接求 τ，σ. 为了得到全谱图的模拟曲线，我们分别在毛细管和填充柱上做了系统考察. 在不同的几个温度下测定了一组碳氢化合物混合样品中各个峰的 τ，σ 等参数. 表 1 列出了有关的一些参数测得值. τ 和 σ 随 t_r 的变化关系由图 4 可见. 实验结果表明，不仅在同一柱温下不同物质峰的 τ 和 σ 与 t_r 之间有着线性规律，而且在一定范围内，不同柱温时各组份的 σ 和 τ 与 t_r 仍保持在同一直线

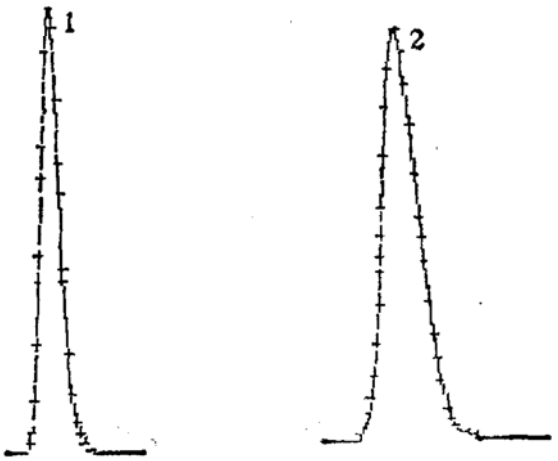


图 3　程序 ChgrA-84 所作单峰拟合图

(1——毛细管，2——填充柱，……为实验曲线，+++为拟合曲线)

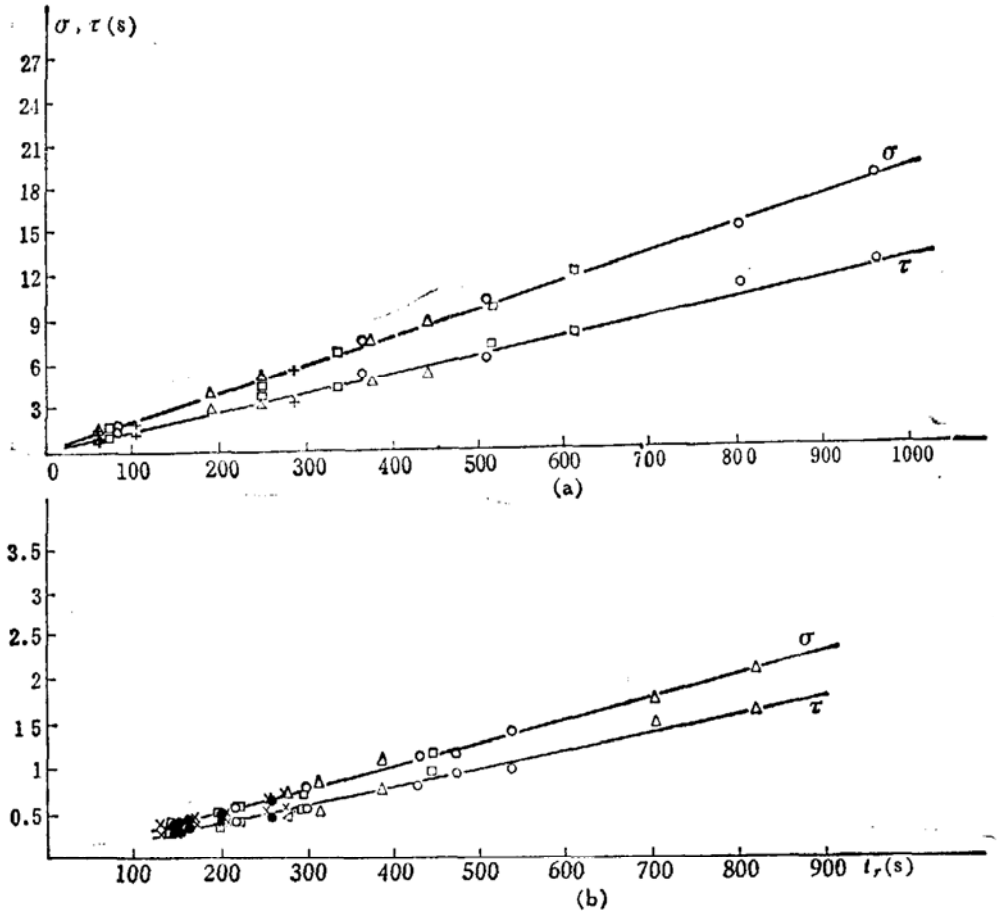


图 4　在不同温度下 τ，σ 与 t_r 间的线性关系

((a) 填充柱数据，○——40℃，+——90℃，△——60℃，□——50℃，(b) 毛细管数据，○——40℃，△——60℃，□——80℃，×——100℃，●——120℃)

上变化。

由表 1 同时可见，τ/σ 比值随着出峰顺序变化甚小。由公式(14)用 σ 和 τ 值算出的半峰宽 $W_{1/2}(c)$ 值与实测值 $W_{1/2}(e)$ 不论在填充柱和毛细管上都十分接近。

通过表 1a 填充柱的十八个峰的 τ 和 σ 及 $W_{1/2}(e)$ 分别对 t_r 作线性回归，得到

$$\tau = 0.329 + 0.0126t_r, \quad r = 0.9924, \tag{15a}$$

$$\sigma = 0.302 + 0.0188t_r, \quad r = 0.9989, \tag{16a}$$

$$W_{1/2} = 0.599 + 0.0515t_r, \quad r = 0.9997. \tag{17a}$$

同样，表 1b 毛细管的二十五个峰的 τ，σ 和 $W_{1/2}(e)$ 对 t_r 线性回归得

$$\tau = -0.042 + 0.0021t_r, \quad r = 0.9916, \tag{15b}$$

$$\sigma = -0.006 + 0.0026t_r, \quad r = 0.9985, \tag{16b}$$

$$W_{1/2} = 0.017 + 0.0071t_r, \quad r = 0.9992. \tag{17b}$$

在实验上，τ 与 t_r 的线性关系会受到样品沸点范围的限制，沸点比柱温高到一定程度以上的溶质组份会出现前延峰，超出了 EMG 模型的适应范围，有待于进一步解决. 关于不同极性，不同类型的样品在各种极性、非极性固定相的 τ 和 σ 规律将结合固定相和柱子评价的应用上另行发表.

以上的线性规律关系式可以作为一个系统的特征关系-柱系统特征线性关系式用作全谱图拟合程序的基本关系式. 智能化色谱软件之一的 ChgrA-84 程序即是在 EMG 数学模型和柱系统特征线性关系式的基础上建立的作为谱图解析的应用程序，目前主要有两方面应用:

1. 用于得到待测样品的在不同温度下的计算机模拟谱图. 对于所用的色谱系统，事先用一组标准样品在某个温度范围内作实验，由程序求出 τ 和 σ 对 t_r 的线性关系式存入计算机内存，一般来说这个柱系统特征线性关系式一经测定，对于本系统来说基本上不会再有太大出

表 1 不同温度的若干谱图上各个峰的参数

(a) OV-101 填充柱的数据

No.	T℃	t_r	σ	τ	τ/σ	$W_{1/2}(e)$	$W_{1/2}(c)$*	D**	组 份
1	40	82.0	1.664	1.409	0.85	4.739	4.629	−0.110	环戊烷
2		359.0	7.449	5.391	0.72	19.953	20.114	0.161	2,3-二甲基戊烷
3		506.5	9.978	6.050	0.61	26.714	26.223	−0.491	正辛烷
4		797.5	14.883	10.929	0.73	41.608	40.332	−1.276	间二甲苯
5		956.0	18.092	12.365	0.68	49.666	48.440	−1.226	邻二甲苯
6	50	67.5	1.385	1.336	0.96	4.051	3.957	−0.094	环戊烷
7		245.5	5.066	4.052	0.80	13.789	13.941	0.152	2,3-二甲基戊烷
8		333.0	6.616	4.325	0.65	17.744	17.588	−0.156	正辛烷
9		513.0	9.732	7.130	0.73	26.883	26.363	−0.520	间二甲苯
10		609.0	11.751	7.802	0.66	31.567	31.316	−0.251	邻二甲苯
11	60	60.8	1.282	1.199	0.94	3.593	3.639	0.046	环戊烷
12		187.6	3.938	2.994	0.76	10.543	10.737	0.194	2,3-二甲基戊烷
13		246.0	4.971	3.259	0.66	13.153	13.221	0.068	正辛烷
14		372.0	7.467	4.653	0.62	19.839	19.704	−0.135	间二甲苯
15		437.6	8.909	5.133	0.58	23.155	23.241	0.086	邻二甲苯
16	90	61.8	1.216	1.143	0.94	3.458	3.455	−0.003	3-乙基戊烷
17		100.5	1.983	1.491	0.75	5.405	5.396	−0.009	正辛烷
18		281.4	5.708	3.304	0.58	14.777	14.900	0.123	1,2,4-三甲苯

续表 1

(b) OV-101 毛细管柱的数据

No.	T℃	t_r	σ	τ	τ/σ	$w_{1/2}(e)$	$w_{1/2}(c)$*	D**	组　份
1	40	211.5	0.563	0.405	0.72	1.535	1.520	−0.015	环戊烷
2		251.1	0.648	0.434	0.67	1.746	1.729	−0.017	正己烷
3		422.4	1.148	0.801	0.70	3.099	3.084	−0.015	3-乙基戊烷
4		465.9	1.176	0.942	0.80	3.203	3.327	0.034	正庚烷
5		531.9	1.418	0.996	0.70	3.788	3.814	0.026	甲基环己烷
6	60	272.6	0.713	0.452	0.63	1.881	1.886	0 005	正己烷
7		307.8	0.860	0.530	0.62	2.235	2.266	0.031	甲基环己烷
8		380.2	1.071	0.752	0.70	2.790	2.880	0.090	2,3-二甲基己烷
9		695.8	1.807	1.534	0.85	4.930	5.029	0.099	间二甲苯
10		807.6	2.119	1.679	0.79	5.736	5.821	0.085	邻二甲苯
11	80	140.4	0.359	0.270	0.75	0.999	0.977	−0.022	环戊烷
12		194.2	0.487	0.340	0.70	1.310	1.308	−0.002	正己烷
13		214.6	0.572	0.395	0.69	1.517	1.534	0.017	甲基环己烷
14		288.0	0.729	0.544	0.75	1.947	1.981	0.034	正辛烷
15		436.8	1.154	0.936	0.81	3.059	3.184	0.125	邻二甲苯
16	100	132.6	0.338	0.258	0.76	0.938	0.922	−0.016	正己烷
17		168.0	0.441	0.350	0.79	1.205	1.212	0.007	甲基环己烷
18		200.2	0.506	0.383	0.76	1.364	1.379	0.015	2,3-二甲基己烷
19		248.8	0.652	0.494	0.76	1.749	1.777	0.028	正辛烷
20		272.0	0.723	0.526	0.73	1.913	1.956	0.043	间二甲苯
21	120	142.3	0.366	0.297	0.81	1.024	1.010	−0.014	3-乙基戊烷
22		150.4	0.392	0.307	0.78	1.077	1.075	−0.002	甲基环己烷
23		158.2	0.394	0.352	0.89	1.102	1.108	0.006	2,3-二甲基己烷
24		197.8	0.502	0.449	0.89	1.380	1.412	0.032	间二甲苯
25		293.1	0.766	0.569	0.74	2.044	2.080	0.036	1,2,4-三甲基苯

* $W_{1/2}(c)$ 为 $0.64\ \tau + 2.24\sigma$.

** D 为 $W_{1/2}(c) - W_{1/2}(e)$.

入．对于待测样品，由于各组份都存在保留值和温度的规律 $\ln k_i' = A_i + B_i/T$，A_i 与 B_i 可由实验求出，也可由李浩春等的保留值预测软件[3]得到．由以上两个关系即可得到不同温度时该样品的各组份出峰位置和峰形，并可按 EMG 模型还原、模拟出整个谱图的轮廓．以资预测不同温度下的分离情况．图 5 和图 6 分别给出了两个混合碳氢化合物样品在毛细管和填充柱上的实例．特征线性关系式为 (15a)，(16a)-填充柱和 (15b)，(16b)-毛细管．图 5(a) 是程序 ChgrA-84 预测的毛细管谱图．峰 3，4 之间峰高分离度 $K_3 = 85\%$；峰 7，8 之间 $K_3 = 85\%$．图 5(b) 为在该温度下实验的实际谱图．峰 3，4 间 $K_3 = 84\%$；峰 7，8 间 $K_3 = 86\%$ (峰高分离度 $K_3 = \dfrac{h_i - h_{谷}}{h_i} \times 100\%$，$h_i$ 为二峰中较矮者的高度，$h_{谷}$为二峰谷点高度)．图 6 是填充柱的谱图，这里将模拟图与实际谱图描在一起，可以直观地看出二者的一致．

2. 在实际分析中出现的难以分离的重叠峰面积测定方面，提出了比常用的中切法更准确的曲线拟合面积测定法．中切法普遍应用于现代微处理机的色谱峰检测软件中，特别简便易

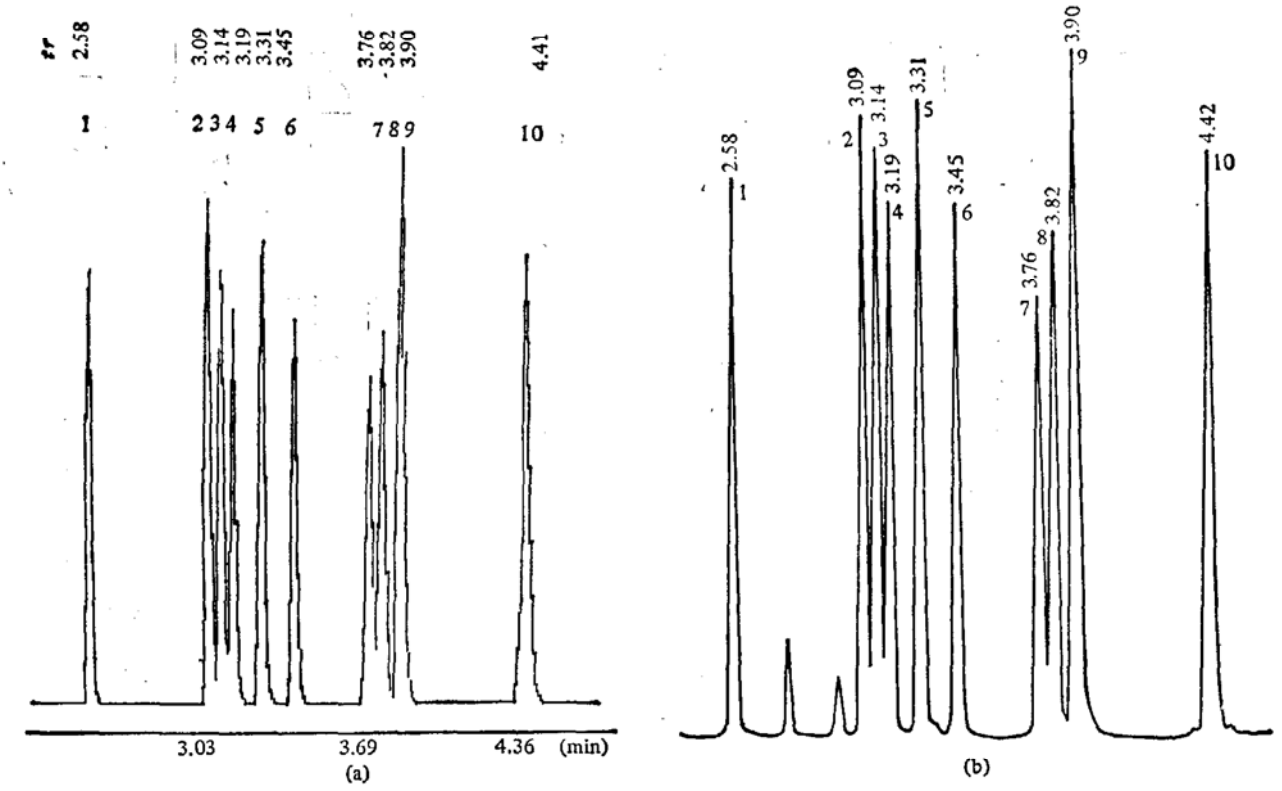


图 5(a) 程序 ChgrA-84 预测的毛细管柱系统上碳氢化合物样品模拟谱图

图 5(b) 碳氢化合物样品在毛细管柱系统上的真实谱图

(1——正己烷，2——环己烷，3——2，3-二甲基戊烷，4——3-甲基己烷，5——3-乙基戊烷，6——正庚烷，7——2,3-二甲基己烷，8——甲基环己烷，9——2,3-二甲基己烷，10——2-甲基庚烷)

行．它的主要依据是基于高斯正态分布峰形假设．认为两个峰都是对称峰，中垂切掉的部分可以互补．但由于色谱峰不可避免要拖尾，中切法测量的误差是很大的．另外，对于严重重叠的肩峰，则无法判别出来． 早先的曲线拟合法对于重叠峰也从未根本解决． Yau[11] 和 Foley 等[12]的参数计算方法不能用于重叠峰；而 Gruchka[24] 和 Anderson 等[10] 关于重叠峰拟合的模型和方法又很复杂． 我们这里的曲线拟合法是在 τ，σ 等参数和 t_r 的依赖关系上提出来的．由于已知柱系统的特征线性关系，就可很容易地根据 t_r 预测出 τ 和 σ，重叠峰也不例外． 因此只要有峰高和保留时间数值，就可还原解析重叠峰，进行面积测量．图 7 给出了程序 ChgrA-84 所作重叠峰解析的图示．表 2 对比了不同情况下即不同重叠程度或不同比例的重叠峰，拟合法和中切法面积测定的数据．可以看出，当前一峰小后一峰大或二峰大小差不多时，拟合法的误差要小得多；前大后小时，二者误差都不大．明显的特点是，拟合法测定面积不但准确度高，精确度也好，如表 2 中，同一样品在不同重叠程度时，中切法面积测量结果变化很大，而拟合法测的结果基本不变．

另外，对于普通微机系统无法判别出的重叠峰——肩峰，也可由程序 ChgrA-84 解析出来，如图 7 中的 c 和 e 两组，测出被淹没峰的保留时间 t_r 和面积、峰高等．

以上是曲线拟合法在两方面的应用，此外在气相色谱最佳条件选择方面的应用以及 τ，σ 参数和规律在色谱柱系统评价方面的应用等方面的工作也正在进行．

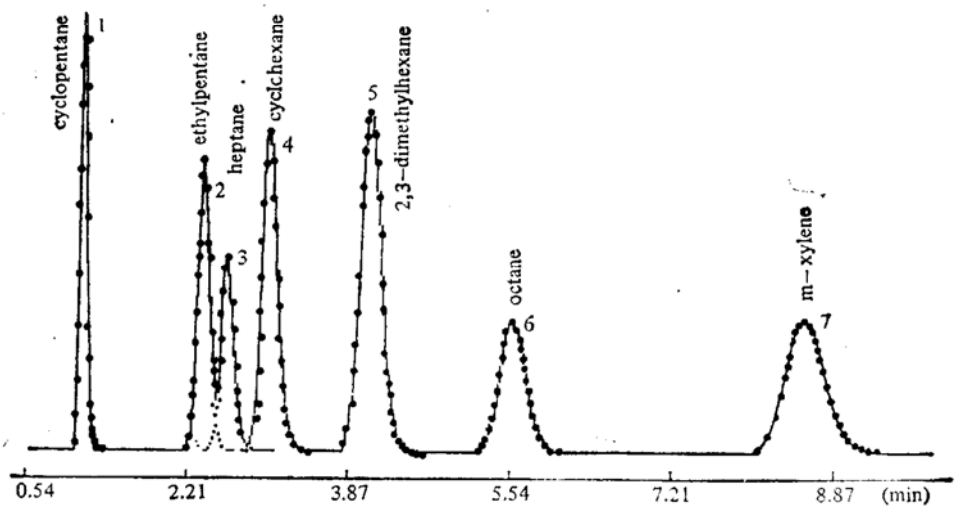


图 6　程序 ChgrA-84 模拟的填充柱系统上碳氢化合物样品的模拟谱图
(实线)和实验谱图(点)的叠合比较(按相同比例)

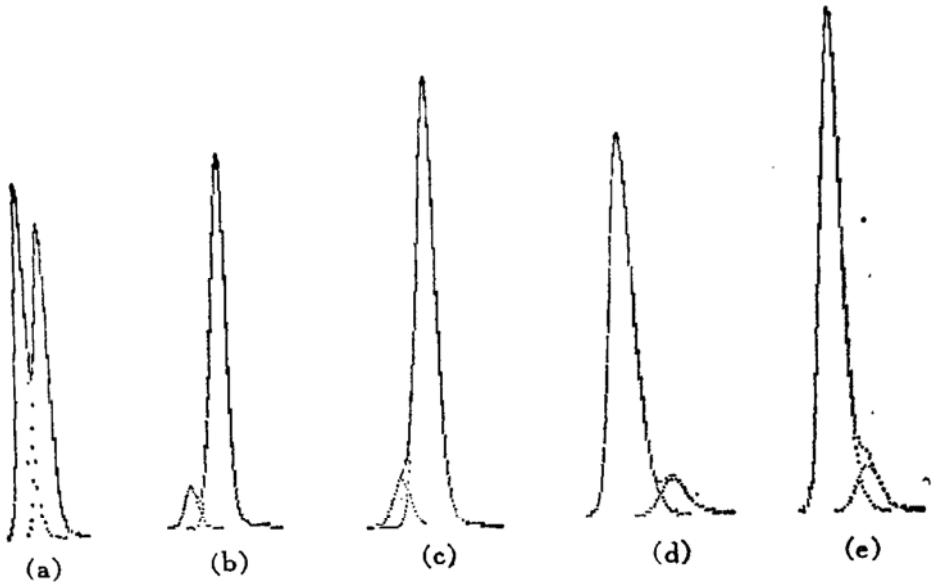


图 7　程序 ChgrA-84 作重叠峰曲线拟合法解析时的图示
((a)——邻二甲苯 51.8%，正壬烷 48.2%，(b),(c)——邻二甲苯 9.7%，正壬烷 90.3%，
(d),(e)——邻二甲苯 91.4%，正壬烷 8.6%)

五、结　论

EMG 模型对于气相色谱填充柱和毛细管的流出曲线都可以很好地描述．对于气-液分配色谱来说，柱内的扩张效应可以由 τ 和 σ 参数来定义，它们与组份的保留时间分别存在线性关系．以这些线性关系-色谱柱系统特征线性关系为基础，可以通过计算机软件程序得到色谱图的各个温度下的模拟图，以及重叠峰的面积定量测定．

表 2 邻二甲苯与正壬烷的不同比例的标准样品通过 OV-101 填充柱后的峰面积测定和误差表

峰高 分离度%	拟合法*	相对误差%	中切法**	相对误差%
(a) 邻二甲苯面积百分含量 (标准含量 51.8%)				
2	51.1	−1.4	48.6	−6.2
25	51.9	0.2	50.1	−3.3
50	51.7	−0.2	50.2	−3.1
90	51.6	−0.4	50.9	−1.7
(b) 邻二甲苯面积百分含量 (标准含量 9.7%)				
5	9.5	−2.1	6.9	−28.9
30	9.5	−2.1	8.2	−15.5
50	9.5	−2.1	8.8	−9.3
(c) 正壬烷面积百分含量 (标准含量 8.6%)				
5	8.5	−1.2	7.9	−8.1
20	8.9	3.5	8.7	1.2
50	8.8	2.3	9.1	3.5

注: 1) 以准确称重的样品经面积校正作为标准面积百分比. 2) 峰高分离度$=\frac{h_i - h_{谷}}{h_i} \times 100\%$, h_i 为二峰中较低的峰之峰高, $h_{谷}$ 为二峰间谷点的高度. 3) 以上各个数据均为多次重复实验的平均值.

* 为 ChgrA-84 的曲线拟合法; **中切法 (3600 微机内部处理系统).

参 考 文 献

[1] 卢佩章、李浩春, 仪器仪表学报, 4(1983), 3: 237.
[2] 卢佩章, 第四届全国色谱会论文集, 上海, 1983 A-1, 1.
[3] 李浩春、戴朝政、徐方宝、卢佩章, 科学通报, 26(1981), 24:1491.
[4] 李浩春、戴朝政、徐方宝、卢佩章, 科学通报, 28(1983), 2:84.
[5] 卢佩章、卢小明, *J. Chromatogr.*, 292(1984), 169.
[6] 卢佩章, 第七届液相色谱国际会议摘要, 西德, 巴德-巴登, 1983.
[7] Grushka, E., Myers, M. N. and Giddings, J. C., *Anal. Chem.*, 42(1970), 21.
[8] Buys, T. S. and de Clerk, K., *ibid.*, 44(1972), 1273.
[9] Sternberg, J. C., *Advan. Chromatogr.*, 2(1966), 205.
[10] Anderson, A. H., Gibb, T. C. and Littlewood, A. B., *J. Chrom. Sci.*, 8(1970), 640.
[11] Yau, W. W., *Anal. Chem.*, 49(1977), 395.
[12] Foley, J. P. and Dorsey, J. G., *J. Chrom. Sci.*, 22 (1984), 40.
[13] Grushka, E. and Myers, M. N., *Anal. Chem.*, 41(1969), 889.
[14] Grubner, O., *ibid.*, 43(1971), 1934.
[15] Vidal-Madjar, C. and Guiochon, G., *J. Chromatogr.*, 144(1971), 61.
[16] Dondi, F., Betti, A., Blo, G. and Bighi, C., *Anal. Chem.*, 53(1981), 496.
[17] Chesles, S. N. and Cram, S. P., *ibid.*, 43(1971), 1922.
[18] Chesles, S. N. and Cram, S. P., *ibid.*, 45(1973), 1354.
[19] Mott, S. D. and Grushka, E., *J. Chromatogr.*, 126(1976), 191.
[20] 张玉奎、董利福、包绵生、周桂敏、卢佩章, 分析测试通报, 3(1984), 16.

[21] Kucera, E., *J. Chromatogr.*, **19**(1965), 237.
[22] Grubner, O., *Advan. Chromatogr.*, **6**(1968), 173.
[23] Grushka, E., *J. Phys. Chem.*, **76**(1972), 2586.
[24] Grushka, E., *Anal. Chem.*, **44**(1972), 1733.
[25] Pauls, R. E. and Rogers, L. B., *Anal. Chem.*, **49**(1977), 4: 625.
[26] Kirkland, J. J., W. W. Yau and Stoklos, H. J., *J. Chromatogr. Sci.*, **15**(1977), 303.
[27] Lu Peichang, Li Xiuzhen and Zhang Yukuei, *J. HRC and CC*, **3**(1980), 567