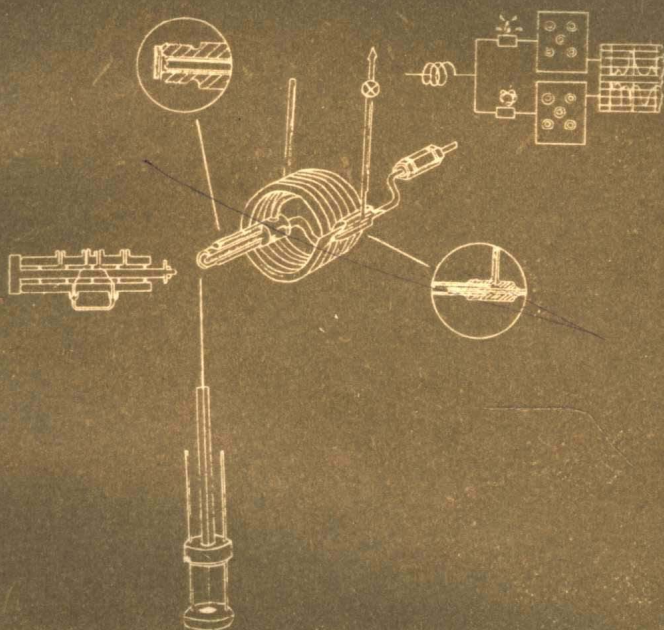


基本氣層析

—原理與應用—

陳超編



臺灣中華書局印行

0658.1

2

1 核



基本氣層析

—原理及應用—

陳 超 編

臺灣中華書局印行

FOREWORD

"I am pleased and honored to write a few lines of introduction to this book by Miss G. C. Chen. In our earlier contact she told me that she had been inspired by a similar book of mine which has appeared in English, French, German and Spanish. She felt the need to make available in Chinese a short, practical book on gas chromatography.

Since its introduction in 1952 gas chromatography has seen a phenomenal growth. There are more than 80,000 units in the world, better than 20,000 technical articles and the growth rate is continuing. Gas chromatography is used in almost every industrial, government and university chemical laboratory. A gas chromatograph will be part of the instrument package which the United States hopes to land on Mars in the 1970's.

This great popularity is due to the speed, resolution and sensitivity of this technique. Fortunately the equipment and skill required to utilize these advantages are minimal. The technique is simple and good results are obtained with little experience.

I hope that this book will encourage many readers to try this technique which has helped solve so many problems already. I also hope that the readers comments will encourage Miss Chen to write a new edition shortly.

Dr. Harold M. McNair
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute
Blacksburg, Virginia, U. S. A."

追溯一九五二年底，Martin 及 James 二氏所發表之第一篇有關氣層析文章開始，至今不及廿年歷史。而氣層析學發展之迅速，應用之廣泛，使分析化學尤其微量分析在廿世紀後半期化學史上獨樹一幟。

編者從事分析工作多年，特別偏愛氣層析法，估其原因；當推該法之優點——儀器價格適中，裝置聰明技巧，操作簡單省時，數據處理容易；而其用途之廣遍及工業界至乎學術機關組織。層析法實為今日技術中一大貢獻。編者不自量力，嚐試編譯工作，願將一己所知，公諸同好。

本書主要目的，旨在以中文介紹氣層析法之基本概念、儀器及應用。適合專科程度工、化、農、醫學生之補充教材，以及社會上從事類似研究者之參考資料。

本書內容多取材 H. M. McNair 及 E. J. Bonelli 二氏之“Basic gas chromatography”，略予整編，部份材料則來自最新科學雜誌，以及美國數家著名公司之定期刊物。

專有名詞之翻譯，因手頭參考資料之不足，錯誤在所難免，希望海內外專家、學者隨時提出指正，以期未來再版時得以修繕。

編譯期間承蒙一位多年摯友精神鼓勵，使本書能於短期內完成，更得吾妹小琴之協助抄寫，在此一併致謝。

編者於美國新澤西州

一九六九年八月

目 錄

第一章 緒 論.....	1
第二章 氣層析法之系統.....	6
第三章 氣層析學之理論.....	14
第四章 氣層柱.....	25
第五章 檢驗器.....	41
第六章 定性分析.....	70
第七章 定量分析.....	79
第八章 氣層析之應用.....	96
第九章 專題補充.....	104

附錄

I. 應用於氣層析法之基族衍生物.....	116
II. 常用液相.....	118
III. 常用液相化學結構式.....	120
IV. 氣層析常見之附件.....	124
V. 圓盤積分器畫筆軌跡之讀法.....	127
VI. 火焰離子檢波器相對靈敏度.....	132
VII. 熱導檢驗器感應因子.....	136
VIII. 附加參考資料.....	144

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

第一章 緒 論

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

層析法之由來：層析法乃利用物質在固定相與流動相間分配係數之不同以分離混合物，為最常用分離法之一種，早在 1905 年 Ramsey 氏⁽¹⁾初次利用此法，以活性炭(Active charcoal)為吸附劑(Adsorbent)，將混合氣體通過其中。活性炭對氣體中各成分之吸附、去附程度上各有差別，混合氣體由是得以分離。1906 年 Tswett 氏⁽²⁾將少量植物染料液注入填以白粉之玻璃柱，再以輕石油洗滌，玻璃柱內呈現各色帶，並以不同速度由柱上端往下移動，各色帶間產生顯明之分離界限。文獻所載之“色寫”(Color writing)之名，由此而來，層析者即色寫也。然“色寫”二字在層析學中已是歷史之名詞：1952 年 James 及 Martin 二氏^(3,4)介紹了氣體-液體層析法 (Gas-Liquid chromatography)，該法對於揮發性高之混合物之分離、檢定及確證方面，以及在靈敏度、速率、時效、準確度及簡易度各點之優異成績，曾使 Martin 及 Synge⁽⁵⁾獲得諾貝爾獎金。目前約有近兩萬篇層析有關之資料，每年新資料更以一仟捌佰至兩仟篇之速度問世。全世界約有六萬部氣層析儀被使用中。

定義：層析法為分離混合物之物理方法，由於物質

在兩相間之分配係數不同而分離。兩相者，其一為表面積甚大之穩態層 (Stationary phase)，他一為流動相滲過穩態層或延着穩態層流動。氣體-液體層析法為層析法中最新者，其穩態液相乃包在固體支持物表層薄膜。氣體-固體層析法 (Gas-solid chromatography)，以固體吸收劑為穩態相。氣層析學為兩者之通稱，本書則偏重於氣體-液體層析方面。

層析法之裝置：其基本部份如下：

- 1) 一筒壓縮氣體：氮 (N_2)，氦 (He) 或氬 (Ar)
- 2) 氣體流速調節器 (Flow controller)
- 3) 注射部 (Injection port)
- 4) 層柱 (Column)
- 5) 檢驗器 (Detector)：附設電子部份
- 6) 記錄器 (Recorder)
- 7) 注射部、層柱及檢驗器各備恒溫槽 (Thermostat)，互相獨立。

以上各部份將在後面分別討論。

層析技術：欲檢試樣由注射口注入層柱上端（與注射口連接端），由携載氣體 (Carrier gas) 帶入層柱，由層柱下端進入檢驗器：層柱乃由不揮發性溶劑塗在惰性固體支持物所作成之穩態相填裝而成。此種不揮發性溶劑對物質之移動阻礙性依據其分配係數而有差異，致物質在層柱中進行速度受其影響，試樣在氣相中終而形成分離帶，走在層柱前面者，先入檢驗器，再依先後行進秩序，以時間之函數被記於記錄圖上。

層析技術之優點與缺點：

- 優點：
- 1) 層柱因連續性之携載氣體通過，得以繼續使用，有“再生”之能力。
 - 2) 一般情形下，樣品多完全分離，且僅與惰性氣體混合，故便於收集及定量分析。
 - 3) 整個分析過程需時甚短。

缺點：某些物質與穩態相之溶劑間產生極強之吸附力，致該物質在層柱中移動遲緩，甚而不動。在此情形下，依序增溫（temperature programming）可克服此缺點。

層析結果：以一札圖紙將記錄器上之層析結果記錄之，謂層析圖（chromatogram），通常以時間為橫座標對縱座標之毫伏特（millivolts）作圖。

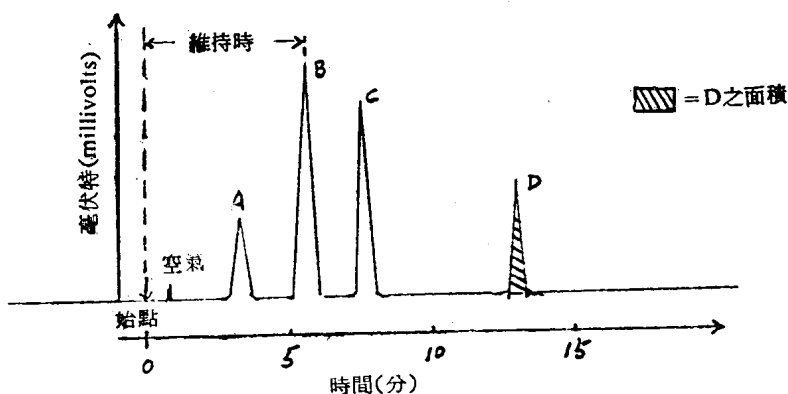


圖 I-1 層析圖之代表

氣層析法之優點：

1) 速度快：層析法中之氣層析，以氣體為流動相，其優點為氣體運動快，兩相間易趨平衡，又因流速高，樣品能於極短時間內得以分離，甚至數秒內即可分離一樣品。

2) 離解度(Resolution)：能分離沸點相近僅飽和程

度不同之高級油脂酸酯，同分異構物等。選擇適當之液相，氣層析法可分離蒸餾或其他方法所不易或不能分離之樣品。

3) 可作定性分析：由注射點至波最高峯(Peak maxima) 所需之時間曰維持時(Retention time)，若所用液相(Liquid phase) 及其操作溫度一定，每一物質僅有一個維持時，不因其他物質之存在而改變，此乃該物質之特性。若氣體流速及溫度調節適當，同一物質維持時，呈現重複性，誤差範圍在 1% 以內。故某未知波若有某數值之維持時，則可推定某同數值維持時之物質之可能存在性。

4) 用以定量：波面積與物質濃度成正比，若檢驗器對混合物質間之感應相同，則各波面積可用以計算該混合物之百分組成。其準確度有賴於操作者之技術，檢驗器之靈敏度，計算之方法以及樣品之濃度等。通常準確度當在 98% 以上。

5) 靈敏度(Sensitivity) 極高，最簡單之熱導池檢驗器(Thermal conductivity cell detector)，可測萬分之一微量之物質(100ppm)，火焰檢驗器(Flame detector)，百萬分之一(1.0ppm)，而特種之電子捕捉(electron capture) 及磷素(phosphorus) 檢驗器則可測拾億分之一甚至萬億分之一(1.0ppb 至 1×10^{-3} ppb) 之微微量。

氣層析法除具備超靈敏特性外，其所需樣品量之微，為其另一特點，通常百分之一毫升適當濃度之試樣即可作一次完全分析。如有一化合物其分子量為 100，析出波持續時間為 10 秒(波基寬度)，若氣體流速為每分鐘 30 毫升，則 5 毫升氣體中含有該化合物之全量。亦即 $2 \times$

10^{-4} 摩爾 (moles) 之氣體 (5 毫升/22400 毫升/摩爾) 含有 10^{-14} 摩爾該化合物。 (10^{-12} 克/100 克/摩爾); 携載氣體對化合物分子之比例為 2×10^{-4} 對 10^{-14} 或 2×10^{10} 對 1 之比。這確是微量分析了。

6) 簡易度 (Simplicity): 層析儀操作簡單, 易於了解, 儀器價格適中, 作為教學用者六佰美元亦可購得。

層析法之應用:

1) 分析用: 任何物質其蒸汽壓 1 至 1000 毫米 (mm), 在 -70° 至 400°C 溫度範圍內可操作者, 皆可分析。固體物質可溶於適當溶劑者或壓碎式 (Cracking patterns) 下亦可分析。

2) 物理性質之推定: 如表面積 (Surface area), 吸附等溫線 (Adsorption isotherm), 溶解熱 (Heat of solution), 活性係數 (Activity coefficient), 分配係數 (Partition coefficient) 及 蒸氣壓 (Vapor pressure) 等皆可測定。

3) 人工及自動操作之製備用層析儀, 亦可用以純化物質。

參考文獻:

- (1) Ramsey W. *Proc. Roy. Soc. A* 76, 111 (1905)
- (2) Tswett M. *Ber dert, botan Ges.* 24, 316 384 (1906)
- (3) James A. T. and Martin A. J. P. *Biochem. J. (Proc.)* 48, Vii (1951)
- (4) James A. T. and Martin A. J. P. *Analyst* 77, 915-932 (1952)
- (5) Martin A. J. P. and Synge R.L.M. *Biochem. J.* 35, 1358-1368 (1941)

第二章 氣層析法之系統

氣層析法之系統包括下列各裝置：壓縮氣體、注射部、層柱、檢驗器及記錄器。注射部、層柱烘爐及檢驗器各裝有熱偶、電熱器及等溫槽等以調節及指示溫度。茲分述如下：

一、壓縮氣體(Compressed gas)亦稱携載氣體(Carrier gas)，裝在高壓氣筒中，常用者有氮、氦及氬三種。筒口裝有壓力調節器 (Pressure regulator)，調節均勻之氣體進入層柱上端，保持氣體流速之不變，等溫層析其層柱之滲透性亦不變，一定溫度下，若氣體流速不變，則化合物將在其特定之時間(維持時)內析出，又因流速不變，該化合物需要定量之氣體容積(維持容)以携載之。

壓縮氣體必需具備以下條件：

- 1) 不與樣品或溶劑起反應。
- 2) 氣體擴散現象微弱，可略而不計。
- 3) 純度高，易購買。
- 4) 價廉。
- 5) 適於檢驗器。

層柱之效率 (Column efficiency)，取決於適當之氣體流速。通常外徑 1/4 吋層柱，每分鐘之氣體流速為 75

毫升；1/8 吋外徑者為25毫升。最宜流速(Optimum flow rate) 可由簡單之實驗求得，即 Van Deemter 畫法，以 HETP (柱長相當於理論板數——Height equivalent to theoretical plate) 對氣體流速作圖，最低之 HETP 或最多之理論板數為最有效之氣體流速。皂沫 (Soap-bubble) 流量計及停錶之使用，為最簡單之氣體流速測法。

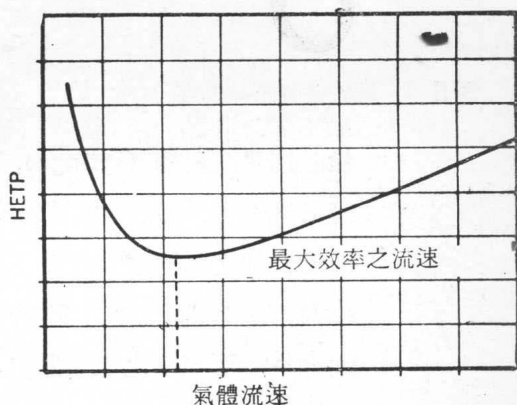


圖 II-1 Van Deemter 畫法

二、注射部 (Injection port)，樣品由此注入，注射樣品之技術以填塞式 (Plug) 將試樣注入層柱之上端。其技術之優劣可由提高注射部加熱器之溫度及減低樣品之注射量測知，若兩者中之任何一方使理論板之數目增加，則表示注射法不良。通常氣體之注射可用氣體緊閉注射器 (Gas-tight syringe) 或支道樣品圈 (by-pass sample loops) 圖 II-2 及 II-3。後者之重複性為 99.5%，液態

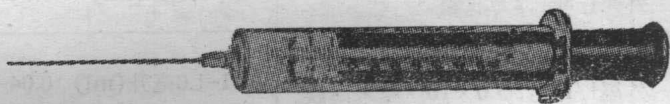


圖 II-2 氣體緊閉注射器

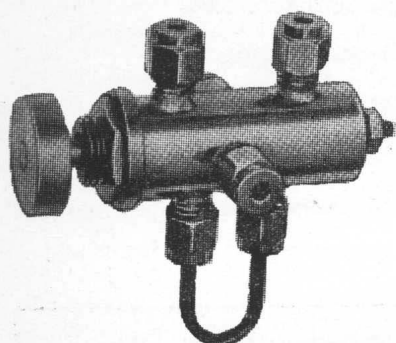


圖 II-3 氣體樣品注射活門

樣品則用注射器 (syringe), 至於固體者, 通常先溶解於適當溶劑中, 注入溶液, 若固體直接注入者, 則用壓碎法。注射試樣之標準法乃用皮下注射器之針頭 (Hypodermic syringe needle) 插入自動閉塞之矽橡皮片 (Silicone septum), 至層柱之上端入口。少至 $1.0\mu\text{l}$ (10^{-6} 升) 容積之注射器亦可購得, 適當操作下, 誤差將在 2% 之內。

表 II-1 不同口徑層柱之試樣容量

層 柱 式 樣	試 樣 容 量	
	氣體	液體
製備用 (preparative) 外徑 1 吋, 20% 液體	0.05-5 升(l)	0.02-2 毫升(ml)
普通分析用 (Regular analytical) 外徑 1/4 吋, 10% 液體	0.5-50 毫升(ml)	0.2-20 微毫升(μl)
高效率 (High efficiency) 外徑 1/8 吋, 2% 液體	0.1-1 毫升(ml)	0.04-4 微毫升*(μl)
毛細管式 (capillary) 外徑 1/16 吋, 5.0×10^{-4} 厘米薄膜	0.01-1.0 毫升(ml)	0.04-0.5 微毫升*(μl)

* 此種微量注射應用試樣分離技術 (Sample splitting techniques)

三、層柱 (Column): 層析管材料可爲銅、不銹鋼、鋁以及派勒斯 (Pyrex) 玻璃; 其形狀可爲直的、彎曲的或盤繞 (Coil) 式。通常多用不銹鋼或玻璃管。銅管因與化合物(如乙炔、胺等)起化學反應, 故不常使用。

常用之不銹鋼管以直管填裝 (Packing), 再將管彎成 U 形或螺旋形以適合烘爐之長度。若捲成螺旋式, 螺旋直徑至少十倍於管直徑, 以減低跑道效應 (Race track effect)。

層柱之長度由數吋以至五十呎, 分析用者通常由三至十呎不等, 長管可得較高理論板數, 同時較易離解。携載氣體在填裝之層柱中進行, 其流速爲變速而非一定, 此乃因受填塞液相之阻力所生之壓力下降 (Pressure drop)。層柱長, 可得較佳離解及較高理論板數, 然因僅小段層柱有適當流速 (Optimum flow rate), 致層柱過長者, 反而不佳。長層柱需要進口壓高, 更帶來注射技術及漏氣問題。其優點爲注射量較大, 此乃因試樣容量與液相含量成正比。

層柱內徑由 0.01 至 2 吋以上不等。內徑愈小, 層柱效率愈高。一般分析用者爲 1/8 至 1/4 吋口徑, 毛細管者爲 1/16 吋。若欲增加層柱容量, 則需增加管徑, 製備用層柱其管徑爲 3/8、1/2 吋或更大者。但管徑增大至擴散情形不良更生多徑效應 (Multi-path effect) 造成層柱效率之降低, 爲其缺點。

(1) 固體支持物 (Solid support): 目的爲供給大而均勻之惰性表面積, 使液相平均分佈於其上。理想之性質爲:

- i) 惰性 (避免吸附)
- ii) 壓碎强度高
- iii) 表面積大
- iv) 大小形狀一致。

美國 Johns Manville 公司出品之層吸質 (Chromosorb) P 及 W, 爲層析法中兩種基本固體支持物。層吸質 "P" 爲粉紅色, 爲該廠 C-22 火磚煅燒物, 質硬, 對極性物質起吸附作用, 然其層柱效率較高。層吸質 "W" 爲熔解煅燒物, 白色質軟, 惰性表面, 對極性物質之吸附性較低, 其層柱效率亦較前者爲低。

(2) 穩態相 (Stationary phase): 分配溶劑 (Partitioning solvent) 之適當選擇, 在氣層析中極爲重要, 理想者需有下列特性:

- i) 對試樣中之各成分有不同之分配係數 (Distribution coefficient)。
- ii) 可以溶解適量之樣品。
- iii) 操作溫度下, 其蒸氣壓極低, 可被忽略者。

氣層析之有廣泛用途乃由於可選擇之溶劑多, 在不同液間, 分配係數比 (溶劑以上之相對揮發性), 可至五十倍之差異。此結果在分離及維持時方面亦有五十倍之不同。故適當穩態相之選擇實爲極重要之工作。

四、檢驗器 (Detector): 指示由層柱析出物質之存在及含量。檢驗器所要求之特性爲靈敏度高, 雜音低, 感應範圍廣, 且必需對氣體流速及溫度變化不敏銳, 還得價

廉。事實上理想之檢驗器尙未製成，而通用者當推熱導池及火焰游離兩種。他如電子捕捉 (Electron capture) 及磷素 (Phosphorus) 之特種檢驗器，其特點爲對某類化合物之選擇性，使其對微量及定性分析方面有特殊之貢獻。

最常用之熱導池及火焰游離檢驗器，前者用鎢絲通過定量電流以加熱，携載氣體繼續流過受熱之細絲，將熱以定速散開。當樣品分子與氣體混合通過熱絲時，熱量之損失率減低，鎢絲電阻增加，電阻之改變由 Wheatstone 橋測知，改變之信號送入記錄器，層析圖上則呈現一波，其操作原理爲鎢絲傳導熱量之能力爲氣體分子量之函數。後者之火焰游離檢驗器，氫及空氣之適當比例產生火焰，火焰上端爲收集器電極，加以直流電壓以測火焰之電導度 (Conductivity)。

純氫之電導度甚低，但若有機化合物存在，則電導度增加，電流由是增強而被送入記錄器。(詳見檢驗器章)

五、記錄器 (Recorder): 裝有層析紙之記錄器將所得之結果記爲永久性之記錄。常用者爲每秒一毫伏特電壓有全尺度之感應者 (1mv. 1sec. full scale response)。層析法所用之電位計式記錄器乃是一種補助操作電壓平衡裝置 (Servo operated voltage balancing device)。其操作原理爲平衡馬達 (Balancing motor) 移動電位計滑絲之中口，直至由檢驗器送來之輸入信號與回輸信號 (Feed back signal) 成平衡。馬達之移動量與所測電壓之大小成正比。馬達與層析筆連接，故前者移動後者將時間與電壓之變化記錄下來，記錄器之特徵影響其對輸入