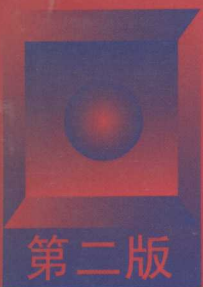


FENXIXIHUAXUESHOUCE

分析化学手册

第五分册

气相色谱分析



化学工业出版社

CHEMICAL INDUSTRY PRESS

分析化学手册

(第二版)

第五分册

气相色谱分析

李浩春 主编



化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学手册 第五分册: 气相色谱分析/李浩春主编.
—2 版.—北京: 化学工业出版社, 1999 (2001.10 重印)
ISBN 7-5025-2319-7

I. 分… II. 李… III. ①分析化学-手册②气相色谱-化学分析 IV. 065-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 26106 号

分 析 化 学 手 册

(第二版)

第 五 分 册

气相色谱分析

李浩春 主编

责任编辑: 任惠敏 田 桦

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 77 $\frac{3}{4}$ 字数 1931 千字

1999 年 3 月第 2 版 2001 年 10 月北京第 2 次印刷

印 数: 4001—6000

ISBN 7-5025-2319-7/TQ·1096

定 价: 160.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《分析化学手册（第二版）》编辑委员会

主 任：周同惠

副主任：汪尔康 陆婉珍

委 员：

周同惠 中国科学院院士

中国医学科学院药物研究所

汪尔康 中国科学院院士

中国科学院长春应用化学研究所

陆婉珍 中国科学院院士

中国石油化工总公司石油化工科学研究院

高 鸿 中国科学院院士

西北大学

高小霞 中国科学院院士

北京大学

梁晓天 中国科学院院士

中国医学科学院药物研究所

卢佩章 中国科学院院士

中国科学院大连化学物理研究所

陈耀祖 中国科学院院士

浙江大学 兰州大学

王 夔 中国科学院院士

北京医科大学

黄本立 中国科学院院士

厦门大学

俞汝勤 中国科学院院士

湖南大学

畠山立子(日) 日本国工业技术院物质工学工业技术研究所

孙亦畠 北京大学

慈云祥 北京大学

李浩春 中国科学院大连化学物理研究所

邓家祺 复旦大学

邓 勃 清华大学

王敬尊 北京微量化学所

程介克	武汉大学
陈洪渊	南京大学
于德泉	中国医学科学院药物研究所
张玉奎	中国科学院大连化学物理研究所
张孙玮	杭州大学
刘振海	中国科学院长春应用化学研究所
丛浦珠	中国医学科学院药物研究所
彭图治	杭州大学
杨峻山	中国医学科学院药用植物研究所
柯以侃	北京化工大学
王国顺	杭州大学
任惠敏	化学工业出版社

第二版前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。由于多学科交叉渗透,现代分析化学已发展成为一个庞大的学科体系,建立起了比较成熟的多种分析方法,包括色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、化学分析、热分析、放射分析、生化分析等。它一方面在科学研究中起着至关重要的作用,极大地推动着其他学科的发展;另一方面还直接服务于国民经济和生产建设的需要。同时,当代科学技术和人类生产活动的飞速发展也向分析化学学科提出了严峻的挑战,并带来了前所未有的发展机会。

我国的分析化学学科在新中国建立以来,特别是改革开放以后,取得了长足的发展。到目前为止,在全国范围内已形成了一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的分析化学科研队伍,和一个涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、石化、宇航、商检、法医、侦破和考古等领域的庞大分析检验队伍,共同构成了我国分析化学学科研究发展的源泉和推广应用的基地。在多年的发展过程中,无论是分析化学的基础理论,还是实际应用方面,都已形成了丰富的知识和经验的积累,需要进一步的总结和推广。

《分析化学手册》是一部比较全面的反映现代分析技术,供化学工作者使用的专业工具套书。手册第一版自1979年出版以来,在读者中形成了一定的影响,已成为许多分析化验室的必备图书。但由于受组稿时的历史条件所限,加上近20年来是世界和我国的科学技术,包括分析化学学科飞速发展的时期,原手册第一版在内容和编排上已不能全面反映当前我国分析化学的发展现状。因此,根据广大读者的要求,我们组织了这套《分析化学手册》的修订工作。

在第一版原有6个分册的基础上,这次经扩充和修订为以下10个分册:

第一分册 基础知识与安全知识

第二分册 化学分析

第三分册 光谱分析

第四分册 电分析化学

第五分册 气相色谱分析

第六分册 液相色谱分析

第七分册 核磁共振波谱分析

第八分册 热分析

第九分册 质谱分析

第十分册 化学计量学

其中第一分册为基础内容,收集了分析工作中常用的基础数据、分析实验室

的安全知识及分析数据的常规处理、计算机应用的基础知识。第十分册所涉及的化学计量学是近些年来发展非常迅速的化学学科的一个分支,与分析化学有着特殊密切的关系,它应用数学和统计学的方法,并引入计算机科学的发展成果,其研究对象几乎涉及分析化学的所有过程,对于设计或选择最优的分析方法,解析大量的化学分析数据以最大限度地获取化学信息等具有普遍的指导意义,因此修订时增加这一部分内容。其他各分册均是按分析方法及所采用的主要仪器类型来划分,大体包括两方面的内容:基础原理、基础数据部分和实际应用部分。

本次修订,在内容上我们着重收录了基础性的理论和发展较为成熟的方法及应用,注意推陈出新,更新有关数据,增补各自领域近些年的新发展新成果,特别是计算机应用、多种分析手段联用技术的发展,以及分析技术应用于生命科学等的內容。

在编排方式上,进一步突出了手册的可查性。各册均编排主题词索引,与目录相互补充。手册中所涉及的名词术语统一采用国家自然科学名词审定委员会发布的标准,计量单位参照国家标准《GB 3100~3102—93·量和单位》的有关规定贯彻执行。其他凡有国家标准的也一律采用相关最新标准。

第二版的重编修订工作得到了我国分析化学界的大力支持,包括11位中国科学院院士在内的近30位知名专家、学者应邀担任了手册修订的编委会成员,全套书的修订出版凝聚着他们大量的心血和期望,在此谨向他们,以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研单位及厂矿企业的专家和同行们,致以衷心的感谢。同时我们也真诚地期待着广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》编委会

1996年6月

本分册修订说明

在第一版《分析化学手册》中,“气相色谱”是作为第四分册的上册出现的,本次修订重版调整为一个独立的分册——第五分册。

气相色谱是分离和分析复杂化合物的有力工具。在第一版《手册》出版至今的十几年中,无论是气相色谱的高效分离检测技术,还是仪器设备,均有了飞速的发展。计算机的应用,智能气相色谱的出现,气相色谱与质谱、光谱等联用技术的发展,以及多维色谱的出现,使得气相色谱不仅是分离分析易挥发化合物的有力手段,同时在分离分析复杂、难挥发及不稳定样品方面也有了进一步广泛的应用。因此,气相色谱在诸多分析方法中就更加显得重要了。

《分析化学手册》第一版的“色谱分册”由成都科学技术大学分析化学教研室编写。本次由中国科学院大连化学物理研究所李浩春研究员任主编,修振佳、叶芬、许国旺、洪群发、罗春荣、李全洪、杨黎、程悦生等分别承担书中不同章节的编写工作,全书由主编汇总定稿。

本分册由三部分(三篇)内容构成。第一篇是气相色谱的原理与技术,包括气相色谱法基本概念,气相色谱重要术语与符号,通用固定液汇编,常用计算机程序集等。

第二篇聚集了用于气相色谱分析定性的保留指数和色谱定量的校正因子数据。由于精确定量分析时,应该使用与样品分析相同的色谱分析条件下,用纯样测定出组分的定量校正因子,并将测定值用于定量计算,因此本书中汇编的校正因子数据较少,以免占篇幅。而书中尽量多收集了各种物质的保留指数的实验值。这些化合物保留指数数据可作为基础数据直接用于色谱峰的定性及色谱理论与物理化学理论研究中有关的计算。依据实用的原则,我们摒弃了早期少量不准确的碳氢化合物与含氧化合物保留指数的实验值,未收入化合物保留指数的计算值及各种保留时间、保留体积、相对保留值等定性数据。汇编时按表中化合物的类别或产品类别安排;若原资料有不同类别化合物时,则视情况编入最便于查找的那一类中。

第三篇编入了千余幅气相色谱图,供读者在进行气相色谱分析工作时借鉴。从浩如烟海的色谱图中取舍收集的谱图时,我们以符合我国读者实用作为录选的根本原则,故特别注意收入有典型意义的色谱图、用标准方法所得的色谱图和色谱分析结果优秀的色谱图。对于组分大致相同和分析结果水平相近的色谱图,为了对先行者工作的尊重,只选择其中先发表的资料,不避其发表的年代较早。分类编排这些色谱图时,是其主要组分的类别或样品来源为依据,如组分为农药的谱图,大部分按组分类别编排在农药类,少部分按样品类别编排在食品污染、环境污染类中。

书末编辑的各种索引,可使读者方便、迅速地查到本书中感兴趣的资料;寻找可借鉴的色谱图,考察合宜固定液性质的异同,比较各组分保留指数的差异,选择可用的计算机程序,确定需用的术语和符号。

在编写此书时,努力做到不求最全,但求最佳;收集了至1997年众多国内外出版的气相色谱书籍、杂志、会议论文集和一些色谱厂家发行的资料,引用了其中重要的资料;力求内容系统、材料实用、图表有代表性、便于查找,以满足各层次色谱工作者的需要。

衷心感谢周同惠院士对初稿进行审阅,作了斧正;感谢任惠敏编辑提出许多宝贵意见,和改正了不符合我国新的有机物质命名原则的有机化合物中文命名;感谢张庆玺教授将书中表

18-35 的药物英文名称译成中文。

在本书编写过程中得到了我国著名分析化学专家本《手册》编委会委员：陆婉珍、卢佩章、陈耀祖、王敬尊、张玉奎等以及色谱分析专家孙加和、顾侃英等的热情关注与支持，在此一并表示感谢。同时还要感谢李浩春研究员的夫人胡金英女士，这位血液透析者对主编工作的支持，对于完成此书稿起了重要作用。

由于时间仓促，加之要求很高，书中谬误和不当之处在所难免，切望读者批评指正。

编者

1998 年秋

目 录

第一篇 气相色谱方法

第一章 概论	1
第一节 色谱法历史	1
第二节 气相色谱法进展	2
一、理论方面	3
二、技术方面	5
三、仪器方面	6
第三节 气相色谱法展望	6
参考文献	7
第二章 气相色谱法符号与术语	10
第一节 常用符号	10
一、英文符号	10
二、希腊文符号	14
三、角标	15
第二节 术语的定义	15
一、色谱方法	15
二、色谱曲线	16
三、色谱仪	18
四、流动相	18
五、固定相	19
六、色谱柱	19
七、检测器	20
八、定性	22
九、定量	23
十、温度	24
十一、色谱分离	25
十二、柱效能	25
十三、其他	27
参考文献	27
第三章 气相色谱仪	28
第一节 概述	28
第二节 填充柱气相色谱仪	43
第三节 毛细管柱气相色谱仪	43
第四节 联用气相色谱仪	46
一、GC-MS 联用仪	46
二、GC-FTIR 联用仪	47
第五节 特殊用途气相色谱仪	47

一、裂解气相色谱仪	47
二、制备气相色谱仪	49
三、反应气相色谱仪	50
四、流程气相色谱仪	50
参考文献	50
第四章 流动相	52
第一节 载气	52
一、常用载气及性质	52
二、载气的纯化方法	52
三、载气的选择	53
第二节 载气的测量与控制	54
一、载气压力的测量	54
二、载气流量的测量	54
三、载气流量的校正	55
四、载气流量的控制	57
参考文献	58
第五章 固定相	59
第一节 固体固定相	59
一、无机吸附剂	59
二、多孔聚合物	66
第二节 液体固定相	79
一、载体	79
二、固定液	82
参考文献	190
第六章 色谱柱	191
第一节 填充柱	191
一、柱管的制备	191
二、固定相的制备	192
三、填充柱的填充和老化	193
第二节 空心柱	194
一、柱管的制备	194
二、柱管预处理	195
三、固定液的涂渍与交联固化	198
四、填充柱与空心柱的比较	200
参考文献	200
第七章 检测器	202
第一节 检测器的分类	202
一、按流出曲线类型分类	202
二、按检测特性分类	203
第二节 检测器的评价	203
一、基线噪声与基线漂移	204
二、线性范围	204
三、灵敏度	204

四、检测限	206
五、最小检测量与最小检测浓度	206
六、响应时间	206
七、选择性	209
第三节 常用检测器	209
一、热导检测器	209
二、氢火焰离子化检测器	212
三、火焰光度检测器	215
四、氮磷检测器	217
五、电子捕获检测器	219
第四节 其他类型检测器	222
一、光离子化检测器	222
二、霍尔微电解电导检测器	223
三、热能量分析检测器	223
四、微波等离子体检测器	223
五、离子淌度检测器	223
参考文献	223
第八章 定性分析	226
第一节 保留值定性法	226
一、直接定性法	226
二、相对保留值定性法	226
三、保留指数法	227
四、保留值规律定性	230
第二节 检测器定性法	237
一、联用仪器定性法	237
二、选择性检测器定性	238
第三节 化学方法定性法	239
一、化学试剂定性法	239
二、化学反应定性法	245
三、热解碎法定性法	246
参考文献	248
第九章 定量分析	250
第一节 色谱峰面积的测量	250
一、基线的判断	250
二、面积的测量方法	251
第二节 定量校正因子	254
一、分类	254
二、定量校正因子的测定方法	255
三、相对校正因子的估算方法	255
第三节 定量计算方法与准确度	259
一、归一化定量法	259
二、外标定量法	259
三、内标定量法	260
四、影响定量准确度的主要因素	260

参考文献	262
第十章 仪器的调试与维修	263
第一节 仪器的调试	263
一、准备工作	263
二、气路的考查	263
三、电器件的考查	263
四、检测器的测试	264
第二节 仪器的维修	266
参考文献	269
第十一章 辅助技术	270
第一节 进样技术	270
一、进样方法	270
二、气化方法	271
三、载气分流	272
四、进样操作要领	273
五、特殊情况的样品采集和进样	273
第二节 柱切换技术	274
一、柱切换功能	274
二、柱切换系统	274
第三节 化学衍生法	277
一、化学衍生法的目的	277
二、化学衍生方法	278
三、衍生物的制备	280
参考文献	282
第十二章 计算机技术	283
第一节 计算机在气相色谱中的应用	283
一、仪器控制	283
二、数据采集和处理	284
三、气相色谱专家系统	285
第二节 气相色谱典型程序	293
参考文献	354

第二篇 定性、定量用数据选集

第十三章 烃类化合物的保留指数	356
第一节 烷烃的保留指数	356
第二节 烯烃与炔烃的保留指数	367
第三节 环烷与环烯烃的保留指数	388
第四节 芳烃的保留指数	408
第五节 多种烃类的保留指数	436
参考文献	490
第十四章 含氧化合物的保留指数	494
第一节 醇与酚的保留指数	494
第二节 有机酸与酯的保留指数	508

第三节 酮、醛与醚的保留指数	527
第四节 多种含氧化合物的保留指数	532
参考文献	539
第十五章 含氮化合物的保留指数	541
第一节 硝基化合物的保留指数	541
第二节 胺类化合物的保留指数	544
第三节 氮苯化合物的保留指数	547
第四节 多环含氮化合物的保留指数	553
参考文献	560
第十六章 含硫化合物的保留指数	561
第一节 硫醇的保留指数	561
第二节 硫醚的保留指数	563
第三节 多种硫化化合物的保留指数	574
参考文献	582
第十七章 含卤素化合物的保留指数	584
第一节 卤代烃的保留指数	584
第二节 含卤素酯类的保留指数	592
第三节 多种卤素化合物的保留指数	628
参考文献	635
第十八章 其他化合物的保留指数	637
第一节 有机硅化合物的保留指数	637
第二节 医药类化合物的保留指数	642
第三节 氨基酸与氨基醇类化合物的保留指数	656
第四节 精油组分与萜烯类化合物的保留指数	661
第五节 农药的保留指数	671
第六节 糖类物质的保留指数	674
第七节 其他化合物及混合物的保留指数	677
参考文献	690
第十九章 定量校正因子数据	692
第一节 热导池检测器 (TCD) 的校正因子	692
第二节 氢火焰离子化检测器 (FID) 的校正因子	698
第三节 电子捕获检测器 (ECD) 的校正因子	705
参考文献	706

第三篇 谱图选集

第二十章 烃类化合物色谱图	707
第一节 脂肪烃类色谱图	707
第二节 芳烃色谱图	712
第三节 烃类混合物色谱图	721
参考文献	726
第二十一章 石油产品色谱图	728
第一节 气体烃色谱图	728
第二节 汽油与柴油色谱图	742

第三节 重油与蜡色谱图	770
参考文献	783
第二十二章 含氧化合物色谱图	786
第一节 醇与酚的色谱图	786
第二节 有机酸与酯的色谱图	799
第三节 酮、醛与醚的色谱图	815
第四节 含氧混合物色谱图	823
参考文献	830
第二十三章 含氮化合物色谱图	833
第一节 硝基化合物色谱图	833
第二节 胺与酰胺色谱图	836
第三节 吡啶与其他含氮化合物色谱图	844
参考文献	849
第二十四章 含硫化合物色谱图	850
第一节 无机硫化合物色谱图	850
第二节 有机硫化合物色谱图	851
参考文献	856
第二十五章 含卤素化合物色谱图	858
第一节 无机卤素化合物色谱图	858
第二节 有机卤素化合物色谱图	860
参考文献	880
第二十六章 特殊化合物色谱图	882
第一节 氢化物与元素有机化合物色谱图	882
第二节 无机气体色谱图	892
第三节 同位素化合物色谱图	897
第四节 对映体化合物色谱图	899
第五节 氨基酸色谱图	906
第六节 甾族化合物色谱图	910
第七节 维生素与糖类色谱图	914
参考文献	919
第二十七章 临床医学物质色谱图	922
第一节 尿液的色谱图	922
第二节 血液与其他体液的色谱图	932
第三节 组织与细菌类物质的色谱图	946
参考文献	956
第二十八章 医药类物质色谱图	959
第一节 西药类物质色谱图	959
第二节 中药类物质色谱图	975
参考文献	984
第二十九章 香料色谱图	987
第一节 植物香气色谱图	987
第二节 精油与植物提取物色谱图	994
第三节 其他香料色谱图	1003

参考文献	1005
第三十章 食品色谱图	1007
第一节 食物色谱图	1007
第二节 烟、酒与饮料色谱图	1022
第三节 食品污染物色谱图	1048
参考文献	1053
第三十一章 农药色谱图	1055
第一节 杀虫、杀螨、杀菌剂色谱图	1055
第二节 除草剂色谱图	1068
参考文献	1071
第三十二章 环境物质色谱图	1073
第一节 大气污染物色谱图	1073
第二节 水质污染物色谱图	1081
第三节 固体污染物色谱图	1124
参考文献	1138
第三十三章 其他类化合物色谱图	1140
第一节 溶剂色谱图	1140
第二节 高分子材料色谱图	1146
第三节 火炸药色谱图	1156
第四节 其他色谱图	1161
参考文献	1165
附录	1167
一、部分国外商品色谱柱及固定液	1167
二、国家标准中气相色谱试验方法题目汇编	1170
三、美国公职分析化学家协会公定分析方法中气相色谱试验方法题目汇编	1172
四、筛目与筛孔尺寸对照表	1173
索引	1176
一、气相色谱术语索引	1176
二、气相色谱术语英文索引	1180
三、固定液类别索引	1183
四、固定液名称索引	1183
五、计算机程序索引	1195
六、谱图索引	1195

表 目 录

第一章 概论	1
表 1-1 典型的色谱法分类	1
第二章 气相色谱法符号与术语	10
第三章 气相色谱仪	28
表 3-1 仪器拥有状况统计表	28
表 3-2 仪器购买意向统计表	28
表 3-3 气相色谱仪各部件功能	29
表 3-4 国外气相色谱仪主要厂家、厂商及其商品一览表	30
表 3-5 国内常用的气相色谱仪一览表	32
表 3-6 裂解器的性能比较	48
第四章 流动相	52
表 4-1 色谱常用气体的物理化学性质	52
表 4-2 载气与检测器的匹配	54
表 4-3 水蒸气饱和蒸汽压	55
表 4-4 压力梯度校正因子(j)	56
第五章 固定相	59
表 5-1 分子筛的吸附能力与应用范围	60
表 5-2 分子筛吸附剂	60
表 5-3 硅胶吸附剂	61
表 5-4 含硫化合物保留指数	62
表 5-5 化学键合固定相	63
表 5-6 氧化铝吸附剂	64
表 5-7 碳素吸附剂	65
表 5-8 多孔聚合物吸附剂	66
表 5-9 低沸点烃等气体在 GDX 系列吸附剂上的相对保留值	70
表 5-10 水、氨及低沸点烃在 GDX 系列吸附剂上的相对保留值	70
表 5-11 低碳醇、醛、酸、醚在 GDX 系列吸附剂上的保留指数	71
表 5-12 多种化合物在 GDX 系列吸附剂上的保留指数	71
表 5-13 一些气体在 Chromosorb 系列吸附剂上的相对保留值	72
表 5-14 H_2 、空气、CO 在 Chromosorb 系列吸附剂上的保留时间	72
表 5-15 一些永久气体在 Chromosorb 系列吸附剂上的相对保留值	72
表 5-16 多种物质在 Porapak 与 Chromosorb 系列吸附剂上的保留指数	73
表 5-17 多种物质在 Chromosorb 系列吸附剂上的保留指数	73
表 5-18 一些气体在 Porapak 系列吸附剂上的相对保留值	75
表 5-19 一些永久气体在 Porapak 系列吸附剂上的相对保留值	76
表 5-20 一些低沸点化合物在 Porapak 系列吸附剂上的保留时间	76
表 5-21 低沸点物质在 Porapak 系列吸附剂上的相对保留值	77
表 5-22 一些化合物在 Porapak 系列吸附剂上的相对保留值	77