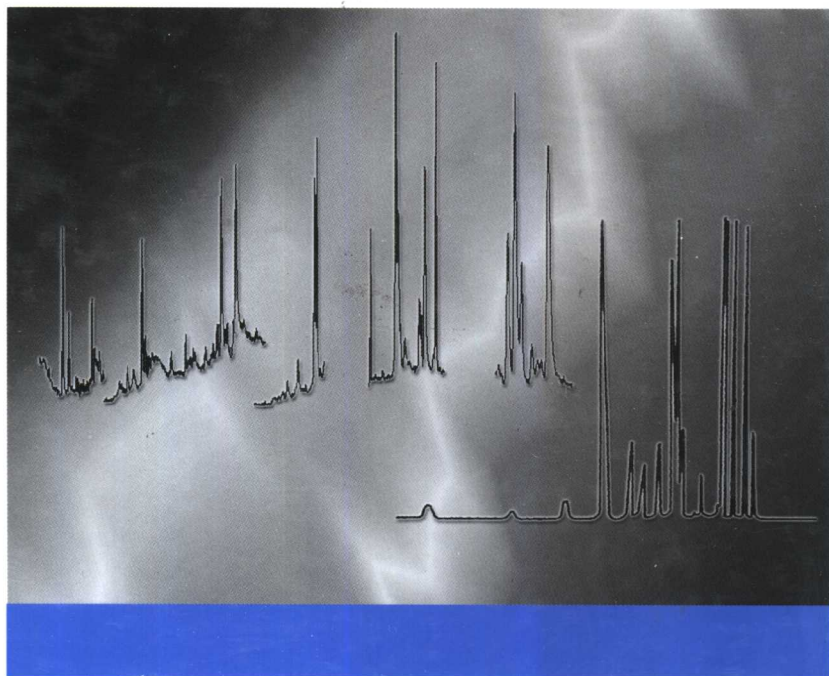


许国旺 等编著

现代实用 气相色谱法



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

现代实用气相色谱法/许国旺等编著. —北京: 化学工业出版社, 2004
ISBN 7-5025-5496-3

I. 现… II. 许… III. 气相色谱 IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 043166 号

现代实用气相色谱法

许国旺 等编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 陈 静

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 26 $\frac{1}{4}$ 彩插 2 字数 646 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5496-3/TQ·1977

定 价: 65.00 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

前 言

早在1994年,作者与恩师卢佩章院士曾经写过一本关于《气相色谱专家系统》方面的专著,几年后此书告罄,仍有读者不断来函索取。随着国内经济的快速发展,气相色谱法在各行各业的应用迅猛增长,使其成为最为广泛应用的一种分离分析方法,气相色谱仪的需求全国每年以四五千台的速度在增加。为了适应我国色谱科学技术发展的需要,满足广大色谱工作者的要求,我们多年以来一直在定期举办气相色谱培训班,以提高我国基层色谱分析人员的理论和实践水平。在这项工作过程中我们深感需要一本比较全面的反映气相色谱原理及其最新进展的综合参考书,于是编写了一本讲义。本书由此讲义改写而成。

本书第1章由田晶编写;第2、7、13章由叶芬编写;第3、4、5、9章由许国旺编写;第8、10章由孔宏伟编写;第11章由王媛、许国旺编写;第12章由赵春霞、许国旺编写。全书由许国旺统一汇总定稿。此书中的许多内容反映了国家色谱中心在卢佩章院士、张玉奎院士领导下,几代科学家长期研究中取得的成就。

本书对气相色谱基本理论、气相色谱仪器、气相色谱柱系统选择的依据、气相色谱操作条件的优化、气相色谱定性分析方法、气相色谱分析定量方法、气相色谱数据处理技术和色谱工作站、气相色谱法的典型应用和气相色谱技术使用的注意事项及故障的排除进行了全面的阐述。同时详细地介绍了全二维气相色谱新技术、气相色谱联用技术,以及固相萃取和固相微萃取等样品预处理技术。以使读者对最新的技术进展有一较好的了解。除全面地讲述了气相色谱的基础知识外,本书力求图文并茂,使读者能尽快应用本书中的内容解决实际问题,以适应从事色谱分析的研究人员、相关专业师生使用。

本书在编写过程中得到了中国科学院大连化学物理研究所国家色谱中心卢佩章院士、张玉奎院士和其他同仁的大力支持和帮助,杨胜利院士和欧阳平凯院士也对本书的完成给予了很大的鼓励,还得到了国家重点基础研究发展规划(973规划)项目“生物催化和生物转化中关键问题的基础研究”(2003CB716003)和国家高技术研究发展计划(863计划)“代谢组学技术平台的研究”(2003AA223061)和国家自然科学基金(20175028, 90209048)的资助。化学工业出版社的责任编辑对本书的出版起到了关键的促进作用,正是她的耐心等待和不断鼓励,才使得作者在百忙的科研工作中抽出时间完成本书。在此,我们谨对上述所有的支持表示最衷心的感谢。

由于时间仓促、水平有限,书中存在不妥之处也在所难免,祈望广大读者不吝指正。

作者

2004年2月于大连

内 容 提 要

本书对气相色谱基本理论、气相色谱仪器、气相色谱系统选择的依据、气相色谱定性方法、气相色谱操作条件的最佳化、气相色谱定量分析方法、气相色谱数据处理技术和色谱工作站、气相色谱联用技术、气相色谱样品预处理技术、气相色谱法的典型应用以及气相色谱仪器使用的注意事项与故障的排除进行了详细的论述。并首次较系统地介绍了全二维色谱法。

本书围绕气相色谱技术进行了全方位的讨论，内容先进，理论性强，并辅以大量实用色谱图例。

适合于各行业从事气相色谱分析的工作人员和相关专业院校师生使用。

目 录

第 1 章 气相色谱基本理论	1
1.1 气相色谱法的发展	1
1.1.1 气相色谱法简介	1
1.1.2 气相色谱法的发展历史	2
1.1.3 色谱法的分类	5
1.1.4 气相色谱法的特点及应用	8
1.2 色谱过程热力学	9
1.2.1 塔板理论的假设条件	10
1.2.2 色谱流出曲线的推导	11
1.2.3 色谱流出曲线方程的连续函数形式	12
1.2.4 对保留值的解释	13
1.2.5 流出峰达到极大值时组分在柱后的浓度	14
1.2.6 理论塔板数 (n) 的计算	14
1.2.7 塔板理论的作用与不足	15
1.3 色谱过程动力学	16
1.3.1 Van Deemter 方程式的提出	16
1.3.2 Van Deemter 方程式的理论说明	18
1.3.3 速率理论方程式的偶合式	21
1.3.4 影响谱带扩张的其他因素	22
1.4 气相色谱基本关系式	22
1.4.1 保留体积	22
1.4.2 分配关系	24
1.4.3 分配和保留参数与温度的关系	26
1.4.4 分离特性参数	27
1.4.5 分析时间	31
参考文献	32
第 2 章 气相色谱仪器	34
2.1 气路系统	35
2.1.1 气源系统	35
2.1.2 净化系统	35
2.1.3 阀件系统	37
2.2 进样系统	38
2.2.1 无分流进样	40
2.2.2 直接进样	41

2.2.3 柱头进样	41
2.3 气相色谱检测器的性能指标	42
2.3.1 检测器的基线噪声与漂移	43
2.3.2 检测器的线性范围	43
2.3.3 检测器的灵敏度和检测限	43
2.3.4 检测器的检测限	44
2.3.5 检测器的响应时间	44
2.3.6 检测器的最小检测量与最小检测浓度	45
2.3.7 检测器的选择性	45
2.4 氢火焰离子化检测器	46
2.4.1 氢火焰离子化检测器的结构	47
2.4.2 氢火焰离子化检测器响应机理	47
2.4.3 氢火焰离子化检测器的操作条件	48
2.4.4 氢火焰离子化检测器选择性的改进	49
2.4.5 相对响应值	50
2.5 热导检测器	50
2.5.1 热导检测器的结构及测量电路	50
2.5.2 热导检测器的原理	52
2.5.3 操作条件的选择	52
2.5.4 热导检测器的相对响应值	53
2.6 电子俘获检测器	53
2.6.1 电子俘获检测器池的结构	54
2.6.2 电子俘获检测器的响应机理	55
2.6.3 电子俘获检测器电源的操作方式	56
2.6.4 电子俘获检测器操作条件的选择	56
2.6.5 电子俘获检测器的相对响应因子 K_r	57
2.6.6 电子俘获检测器的安全使用	57
2.6.7 脉冲放电电子俘获检测器	57
2.6.8 改进型电子俘获检测器	58
2.7 火焰光度检测器	58
2.7.1 火焰光度检测器的结构	58
2.7.2 火焰光度检测器的反应机理	59
2.7.3 火焰光度检测器操作条件的选择	60
2.7.4 脉冲火焰光度检测器	61
2.8 氮磷检测器	62
2.8.1 氮磷检测器的结构	62
2.8.2 氮磷检测器的响应机理	63
2.8.3 氮磷检测器操作条件的选择	63
2.8.4 氮磷检测器的响应因子	63
参考文献	64

第3章 判别样品可用气相色谱法的依据	67
3.1 什么样品可用气相色谱法判断.....	67
3.1.1 气相色谱分析的两个基本条件.....	67
3.1.2 气相色谱柱分离极限的预测.....	69
3.1.3 气相色谱柱流出极限的预测.....	71
3.2 色谱柱保留值对采用气相色谱法的制约.....	79
3.3 某些不稳定或反应性组分的气相色谱分析.....	83
参考文献	83
第4章 最佳气相色谱柱系统的选择依据	85
4.1 气相色谱柱及固定相.....	85
4.1.1 气相色谱柱.....	85
4.1.2 气相色谱固定相.....	88
4.2 最佳气相色谱柱系统选择的色谱理论和实践.....	95
4.2.1 用于同系物分离的最佳气相色谱柱系统.....	96
4.2.2 异构体分离的最佳气相色谱柱系统	107
4.2.3 沸点在 25℃ 以下的气体组分分离的最佳气相色谱柱系统	119
参考文献.....	135
第5章 气相色谱操作条件的最佳化	139
5.1 柱系统的最佳化选择	139
5.1.1 气相色谱柱参数的最佳化选择	139
5.1.2 载气种类及其线速的最佳化选择	142
5.2 以柱温为主要变量的气相色谱最佳化方法	145
5.2.1 窗口法	145
5.2.2 函数逼近法	147
5.2.3 梯度法	150
5.2.4 单纯形法	150
5.3 气相色谱柱温的智能最佳化	157
5.3.1 最佳温度求解区间及温度控制方式的预测	158
5.3.2 最难分离物质对及交叉点的预测	162
5.3.3 最难分离“物质对”及交叉点的最佳分离温度的预测	164
5.3.4 气相色谱柱温智能最佳化程序设计原理及应用	167
参考文献.....	183
第6章 气相色谱定性方法	186
6.1 色谱定性指标	186
6.1.1 保留时间	186
6.1.2 保留体积	186
6.1.3 相对保留值	187
6.2 利用保留值定性	187
6.2.1 利用绝对保留值定性	187

6.2.2 利用相对保留时间定性	187
6.2.3 标准加入法定性	187
6.3 利用保留指数定性	188
6.3.1 恒温保留指数	188
6.3.2 多环芳烃的保留指数	189
6.3.3 有机硅特定保留指数	189
6.3.4 程升保留指数	189
6.4 保留值定性的影响因素	191
6.4.1 死时间的影响	192
6.4.2 载体吸附作用的影响	192
6.4.3 进样量的影响	193
6.4.4 载气的纯度	193
6.5 保留值定性规律	193
6.5.1 同系物的保留值规律	193
6.5.2 异构体的保留值规律	197
6.6 选择性检测器定性	200
6.7 化学试剂定性法	203
6.7.1 选择性消除法	203
6.7.2 官能团试验法	203
6.7.3 母体烃色谱法	203
6.7.4 裂解色谱法	204
参考文献	204
第7章 气相色谱定量分析方法	206
7.1 气相色谱定量校正因子	206
7.1.1 定量校正因子的分类	206
7.1.2 定量校正因子的测定方法	209
7.1.3 相对校正因子的预测	210
7.2 气相色谱定量分析方法	214
7.2.1 归一化法	215
7.2.2 外标法	215
7.2.3 内标法	215
7.2.4 叠加法	216
7.2.5 各种定量方法的比较	217
7.3 影响气相色谱定量分析准确度的主要因素	217
7.3.1 样品的代表性和稳定性	217
7.3.2 进样的重复性	217
7.3.3 柱内及色谱系统内的吸附和分解现象	218
7.3.4 峰面积和峰高判断和测量的准确性	218
7.3.5 检测器及色谱条件的稳定性	218
7.4 气相色谱定量分析的误差及分析数据的处理	218

7.4.1 气相色谱定量分析误差的来源	218
7.4.2 准确度与精密度, 误差与偏差	219
7.4.3 分析数据的取舍	220
参考文献	220
第8章 气相色谱数据处理技术和色谱工作站	222
8.1 噪声平滑处理	222
8.1.1 数字滤波基本原理	223
8.1.2 实际应用	226
8.2 几种色谱峰的检测判别方法	227
8.2.1 幅值法-水平门限法	227
8.2.2 统计门限法	227
8.2.3 面积灵敏度法与基线灵敏度法	227
8.2.4 一阶导数判别法	228
8.2.5 修正的一阶导数判别法	229
8.2.6 二阶导数判断法	229
8.2.7 增加斜率法	230
8.2.8 肩峰的判断(二阶导数法)	231
8.3 色谱峰面积的测量	231
8.4 数据处理机	233
8.4.1 峰的检测	235
8.4.2 基线修正	236
8.4.3 时间程序	237
8.4.4 自动程序	238
8.4.5 波形存储器的应用	238
8.4.6 定性	238
8.4.7 定量方法及ID表	239
8.5 色谱工作站	239
8.5.1 一些工作站常见术语及常识	240
8.5.2 数据采集及方法设定	241
8.5.3 谱图处理	242
8.5.4 多谱图比较	243
8.5.5 打印、拷贝和数据输出	243
8.5.6 定量计算	244
8.5.7 工作站发展趋势	244
参考文献	245
第9章 全二维气相色谱法	246
9.1 概论	246
9.2 全二维气相色谱的发展历史和特点	249
9.2.1 全二维气相色谱法简介	249
9.2.2 全二维气相色谱法的发展历史和特点	250

9.3 GC×GC 仪器	253
9.3.1 调制器	253
9.3.2 柱子和操作条件	255
9.3.3 GC×GC 检测器	256
9.4 应用	257
9.4.1 石油样品	257
9.4.2 环境样品	261
9.4.3 卷烟烟气	267
9.4.4 中药挥发油	273
9.4.5 其他样品	284
参考文献	286
第 10 章 气相色谱联用技术	290
10.1 GC/MS 和 GC/FTIR 联用技术	290
10.1.1 质谱单元	290
10.1.2 接口单元	295
10.1.3 色谱单元	296
10.1.4 实验及数据处理	297
10.1.5 分析实例	299
10.1.6 GC/MS 使用注意事项和技巧	299
10.1.7 GC/FTIR 联用技术	301
10.2 GC/MS 智能分析软件	302
10.2.1 质谱数据的智能解析	302
10.2.2 GC/MS 数据的智能化处理	308
10.3 LC/GC 联用技术	314
10.3.1 液相色谱	314
10.3.2 接口技术	315
参考文献	316
第 11 章 气相色谱样品预处理技术	318
11.1 固相萃取技术	318
11.1.1 固相萃取法概述	318
11.1.2 固定相简介	319
11.1.3 如何选择固定相	320
11.1.4 溶剂选择	320
11.1.5 离子交换固定相	322
11.1.6 流速选择	323
11.1.7 柱容量	324
11.1.8 方法建立	324
11.1.9 应用实例	325
11.2 固相微萃取技术及应用	328
11.2.1 固相微萃取技术的装置及操作过程	328

11.2.2 固相微萃取技术的萃取模式.....	333
11.2.3 固相微萃取技术的理论基础及影响萃取效率的因素.....	334
11.2.4 固相微萃取技术的应用示例.....	338
11.2.5 固相微萃取技术的局限性和发展前景.....	341
参考文献.....	342

第 12 章 气相色谱法的典型应用 343

12.1 无机气体和轻烃分析.....	343
12.1.1 永久性气体分析.....	343
12.1.2 轻烃的分析.....	344
12.1.3 水的分析.....	346
12.2 碳氢化合物的分析.....	346
12.2.1 烷烃的分离.....	346
12.2.2 芳烃的分离.....	346
12.2.3 其他烃的分离.....	348
12.3 含氧化合物的分析.....	350
12.3.1 醇、酚类的分析.....	350
12.3.2 醛、酮的分析.....	353
12.3.3 酸和酯类的分析.....	354
12.4 含氮磷化合物的分析.....	356
12.4.1 硝基化合物的分析.....	356
12.4.2 胺类化合物的分析.....	358
12.4.3 其他含氮磷化合物的分析.....	358
12.5 有机卤化物的分析.....	361
12.5.1 挥发性卤代烃的分析.....	361
12.5.2 半挥发性卤代烃的分析.....	362
12.6 环境样品分析.....	365
12.6.1 农药和除草剂.....	365
12.6.2 半挥发性化合物.....	367
12.6.3 挥发性化合物.....	370
12.7 食品分析.....	372
12.7.1 脂类分析.....	372
12.7.2 糖类分析.....	375
12.7.3 添加剂分析.....	376
12.7.4 酒类分析.....	377
12.8 香精香料的分析.....	379
12.8.1 天然香精、香料的分析.....	380
12.8.2 合成香精分析.....	383
12.9 生物样品的分析.....	385
12.9.1 手性物质的分析.....	385
12.9.2 体液中药物的分析.....	387

12.9.3 代谢产物的分析.....	389
参考文献.....	391
第 13 章 气相色谱仪使用中的注意事项及故障的排除.....	394
13.1 气相色谱仪的安装.....	394
13.2 气相色谱仪故障和操作失误的排除.....	394
13.2.1 气路.....	395
13.2.2 色谱柱系统.....	395
13.2.3 各系统的加热控制.....	398
13.2.4 放大器.....	399
13.2.5 检测器.....	399
13.2.6 采集系统.....	400
参考文献.....	404

第 1 章 气相色谱基本理论

1.1 气相色谱法的发展

色谱法是一种分离分析技术，已经有近一百年的历史。近 40 年来，色谱法各分支，如气相色谱、液相色谱、薄层色谱、凝胶渗透色谱和纸色谱都得到深入的研究，并广泛应用于石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生以至空间探索等许多领域。气相色谱法因具有高分离效能、高选择性、高灵敏度和分析速度快等特点而成为现代仪器分析方法中应用最广泛的一种方法。

1.1.1 气相色谱法简介

气相色谱法是色谱法的一种，因此讨论气相色谱法之前，先将色谱法作以介绍。

色谱法是 1906 年俄国植物学家 Tswett 首先提出的。他把植物色素的石油醚抽提液倒入一根装有 CaCO_3 吸附剂的竖直玻璃管中（图 1-1），并再加入纯的石油醚，任其自由流下，结果在管内形成不同颜色的谱带（即溶液中不同的色素分离），“色谱”（或称色层）因而得名。后来这种方法逐渐广泛地用于无色物质的分离，“色谱”这个名词也就慢慢失去了它原来的含意。现在所谓的色谱法实质是利用不同物质在不同的两相（“相”就是指一个体系中的某一均匀部分。如上例中玻璃管内的吸附剂 CaCO_3 为“固定相”，流动的溶液称为“流动相”）中具有不同的分配系数（或溶解度），当两相作相对运动时，这些物质在两相中的分配反复进行多次，这样使得那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果，从而使不同组分得到完全分离。现代色谱法已不局限于用来分析有颜色的样品，实际样品中绝大多数并无颜色，但我们至今仍沿用这一概念。

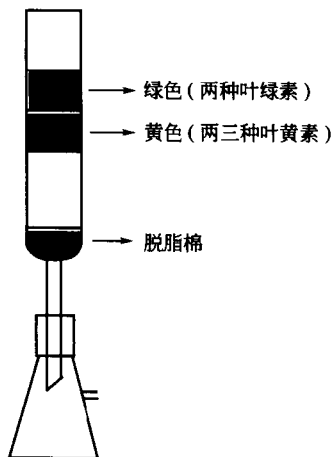


图 1-1 Tswett 色谱分离示意图

由此可见，色谱法是一种分离分析技术。不仅可以分析有色物质，也可以分析无色物质。色谱分离需要使样品在色谱柱中与其他物质发生作用，如吸附、溶解等，并利用样品中不同组分在流动相和固定相两相间分配的差异来达到分离的目的。一般吸附分离的差异要求在 10% 以上，甚至于一倍以至于几倍。但采用色谱法，当两种组分的差异只有 1%，甚至于 5% 时就可达到分离，这是其他分离方法所无法比拟的。

从本质上来看，越是复杂的化合物，用色谱分离越有利，它可以使几十种甚至上百种以至于几百种化合物进行分离和分析。到目前为止，还未见到用任何其他方法将上百种化合物一次分离的。例如对于石油馏分的分析，一个样品中有几十个、甚至成百个组分，色谱法是最好的分离方法。

色谱法是一种分离分析技术，经色谱分离后，组分要一一检测出来。那么，它的检

测手段是什么呢？色谱不像光谱那样有一个特别的检测手段，而是借用其他方法，例如，质谱、光谱等与之结合起来。检测的方法往往是非常灵敏的，例如，电子捕获检测器和氢火焰离子化检测器，一般可以达到 $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ g}$ 。但不是任何一台色谱仪灵敏度都很高，这和检测器有关。例如，氢火焰离子化检测器的灵敏度就比热导池检测器高 3~4 个数量级。

色谱法的本质在于色谱柱高选择性的高效分离作用与高灵敏度检测技术的结合。混合组分的样品在色谱柱中分离的依据是：同一时刻进入色谱柱中的各组分，由于在流动相和固定相之间溶解、吸附、渗透或离子交换等作用的不同，随流动相在色谱柱中运行时，在两相间进行反复多次 ($10^3 \sim 10^6$ 次) 的分配过程，使得原来分配系数具有微小差别的各组分，产生了保留能力明显差异的效果，进而各组分在色谱柱中的移动速度就不同，经过一定长度的色谱柱后，彼此分离开来 (图 1-2)，最后按顺序流出色谱柱而进入信号检测器，在记录仪上或色谱数据处理机上显示出各组分的色谱行为和峰数值。基于上述原理所建立的分析方法称为色谱法。气相色谱法是流动相为气体的一类色谱分析法。

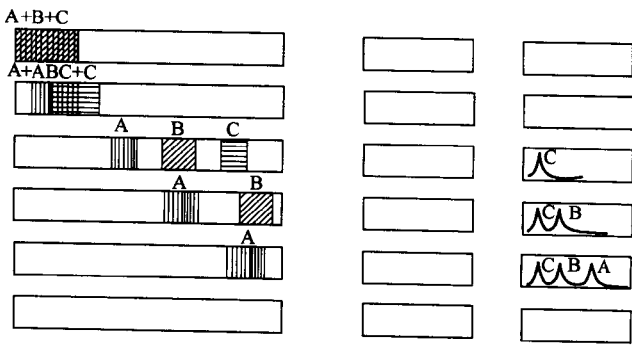


图 1-2 样品各组分在色谱柱中分离过程示意图

1.1.2 气相色谱法的发展历史

色谱分离技术在分析化学领域中已成为现代仪器分析的独立而重要的分支。早在 1901 年，俄国植物学家 Tswett 就认识到色谱法对分离分析的重大价值。1903 年 3 月 21 日在华沙自然科学学会生物学会会议上，他发表了题为 “On a new category of adsorption phenomena and their application to biochemical analysis” 的文章，其中提出了应用吸附原理分离植物色素的新方法。1906 年 Tswett 命名这个方法为色谱法 (chromatography)。以后他又在 1907 年的德国生物学会会议上第一次向人们公开展示了采用色谱法提纯的植物色素溶液及其色谱图——显现着彩色环带的柱管。这种行之有效的方法因受当时社会发展的影响，加上 Tswett 的论文仅用俄文发表，因此并未引起科学界的足够重视。直到 20 世纪 30 年代初，R. Kuhn 把该方法用于天然产物——类胡萝卜素的分离，从此使色谱法得以复兴，并开始广泛应用。气-液色谱开始于 1951~1952 年 A. T. James 和 A. J. P. Martin 的工作。而气-固吸附色谱，尽管还缺少必要的理论，在 20 世纪 30~40 年代已经有了突飞猛进的发展。

气-固吸附色谱法的出现可以追溯到第一次世界大战之前。当时选择性吸附被用于分离包含气体的面具中的气体和蒸气。战后，这方面的研究趋于商业化。在 20 世纪 20 年代，美国人已广泛用于测定天然气中碳氢化合物的含量等^[1]。当时的实验方法原理相同，但没有仪器化。现代气相色谱技术是基于连续流动的情性载气来洗提。这种技术最初是德国 Mar-

burg/Lahn 大学的 Hesse 等提出的,他们称之为“吸附蒸馏法”,并应用该技术分离挥发性有机酸。更重要的是,他们认识到这项技术与色谱的关系,并正确描述了以气体作为流动相的色谱过程^[2]。另一个与气-固色谱法的最初发展有关的研究组是 Damkohler 和 Theile。他们在 1943 年发表了研究摘要^[3],详细讨论发表于 1944 年末。由于受战争的影响,该杂志没有及时送到各图书馆,因而他们的工作没能对气-固色谱法发展起很大的影响。也是在这一时期,英格兰的 Glueckauf 对这一技术进行了研究。在 1945 年 4 月发表的论文中,Glueckauf 从理论的角度简短地阐述了自己的观点。接着,1946 年,他又发展了检测空气中氮和氛的微分析技术,因而被认为是气相色谱法的先驱^[4]。真正开创现代气-固色谱法的科学家是 Innsbruck 大学的 Cremer 及 Prior 和 Muller。1945~1950 年,他们发展了一系列包括载气源、进样装置、带温度调节的分离柱和热导检测器等装置,应用于各种轻气和物理化学的测定。并且,引入了大量术语和相关关系,至今还用于气相色谱的各部分中^[5]。1953 年捷克色谱工作者 Janak 进一步发展了气-固色谱法,使气体分析有了新的突破。

在色谱分析技术发展过程中,1941 年由 Martin 和 Synge 引入的以分配作为分离基础的观点是最有意义的事情之一。这个设想在 1951 年成为现实,Martin 在 A. T. James 的辅助下采用了自动滴定仪作检测器分析脂肪酸。1952 年 Martin 和 Synge 又成功地研究了在惰性载体表面上涂渍一层均匀的有机化合物液膜,以此做固定相,并以气体做流动相,从而形成了气相色谱法中应用极为广泛的气-液色谱法,大大地扩展了气相色谱法的应用范围,弥补了吸附剂种类不多的欠缺。1958 年, Golay 又提出了分离效能极高的毛细管柱气相色谱法,使得气相色谱法的应用得到了飞速发展。

在色谱理论方面,主要有塔板理论、速率理论、非平衡理论和质量平衡理论等。最初的色谱理论是由 James 和 Martin^[6]以及 Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg 等提出的^[7]。这些基本理论表达了各种色谱参数和柱效能之间以及保留行为与样品及液相分子特性之间的关系。这些相关关系被进一步研究,使我们对色谱过程理解得更清楚。在这方面, Giddings 的工作尤其值得称道:他与 Eyring^[8]的工作形成了随机行走理论和非平衡色谱理论^[9]。1956~1958 年, Golay 又提出了毛细管色谱理论^[10,11],使色谱理论的发展趋于完善。近年来理论研究方面的工作,多集中在柱过程热力学和动力学参数、多维色谱匹配、毛细管色谱柱、保留规律预测、最佳色谱分离条件选择^[23]及超临界流体色谱等方面。

在色谱技术方面,目前研究较多的是如下几个方面:进样技术,特别是关于毛细管色谱的进样技术、色谱柱制备技术、固定相和流动相的选择技术、多维色谱系统组合切换技术、流出组分检测技术、程序升温技术、复杂样品衍生化技术、高纯流出组分制备技术、多组分样品分析方法联用技术、色谱系统与化学反应技术、色谱程序控制和数据处理技术、色谱专家系统的计算机技术等。

在色谱仪器方面,最早的商业化气相色谱仪是 1955 年春天由 Burrell 公司和 Perkin-Elmer 公司推出的,配备 U 形填充柱和一个热导检测器。Perkin-Elmer 公司的仪器配有柱箱,后来基本上所有的仪器都参照这一设计配备了柱箱。而 Burrell 公司最初的色谱仪,柱子是在室温下,但一年之内就能用环绕在柱上的电线加热了。在接下来的一年内,各种公司纷纷推出了多种气相色谱仪。最初色谱柱只能保持等温,直到 1959 年 F&M 科学公司在 Pittsburgh 会议上展示了他们的新仪器,在分析过程中程序升温才成为时尚。到了 1962 年,几乎所有的商业化气相色谱仪都能做到程序升温。20 世纪 50 年代末, Hamilton 公司成功地解决了小体积液体样品的精确进样问题。20 世纪 60 年代初期,出现了大量的气相色谱仪供

应商。除了 Burrell, Perkin-Elmer 和 F&M 公司以外,值得一提的是 Barber Colman 和 Wilkens 仪器与研究公司。前者主要生产生物化学的仪器,而后者则注重于简单的小仪器。到了 20 世纪 60 年代后期,就只有三家仪器公司保持活跃,它们是:Perkin-Elmer, Hewlett-Packard (该公司在 1965 年获得了 F&M 公司,并继续它的运作,成为独立的公司)和 Varian (1965 年收购了 Wilkens 的仪器并重新组织成为新的公司)。这三家公司在过去的 30 多年中一直在这个领域中扮演主要角色。到了 20 世纪 60 年代中期,也就是第一台色谱仪推出 10 年以后,所有新仪器都设计得相当复杂。包括不同的进样系统、精确控温的色谱柱箱、温度范围扩大或程升速率增大。各种各样的柱子——填充柱或毛细管柱(具有各种各样的长度和直径)供选用,并且一台仪器可以配有多台检测器。对于色谱图的定量分析和复杂数据处理系统也出现了。电子工业的空前发展也为气相色谱仪的进一步自动化和数字控制提供了可能^[29~32]。20 世纪 80 年代以来,色谱仪器的多样化、高精化、自动化、联用技术化等程度更是日新月异,色谱仪的供应商也十分众多。

我国气相色谱法起步于 1954 年,中国科学院大连化学物理研究所(其前身为中国科学院石油研究所)的同志们先后做出我国气固色谱法、气液色谱法填充柱和毛细管柱的首张色谱图,并进行了早期的色谱理论和技术研究工作。兰州、太原、北京、上海等地的一些研究单位,相继也开展了众多的色谱法研究与应用工作。至 1979 年召开第三次全国色谱学术报告会时,出席会议宣读气相色谱法方面论文的就有 40 多个单位,论文内容包括气相色谱理论的研究、色谱仪器设备的试制研究以及在石油、化工、生化、医药、环境监测、商品检验、气体分析等方面的应用研究。这表明当时我国已经有了一支较庞大的具有较高水平的气相色谱法研究队伍,并且在色谱的基础理论和应用研究方面已经取得一批接近国际先进水平的成果。其后我国气相色谱法的发展更加迅速,现在我国气相色谱工作者已发展壮大成有数万众之群体,分布在全国各地各行各业中,累累硕果发表于全国色谱学术报告会。

1958 年以前,我国色谱工作者大都使用国产部件安装的设备。20 世纪 50 年代初期,气相色谱法使用的鉴定器为体积检测器和铂丝燃烧滴定检测器,只能满足永久性气体和气态烃的定量分析。后来在开展气液色谱法时,研究成功铂丝热导检测器,并进一步研制出热敏电阻检测器和高灵敏度钨丝热传导检测器用于填充柱,其后研制成功氢火焰离子化检测器用于毛细管柱。在 20 世纪 60 年代初,中科院大连化学物理所与大连第二仪表厂和天津试剂二厂分别合作研制并生产出我国最早的气相色谱填充柱、毛细管柱色谱仪和制备色谱仪。20 世纪 60 年代末期,科研单位多偏重于研制专用仪器,以解决特殊的分析问题,为此先后研究成功有热离子检测器、氢离子化检测器、截面积离子化检测器、微波等离子体检测器和氮磷检测器等检测器的专用色谱仪。同时,我国陆续建立了数个生产成套色谱仪器的工厂。1980 年在国家统一安排下,北京分析仪器厂引进了美国 Varian 公司的技术,生产了 SP 3400 与 SP 3700 型等型号的气相色谱仪。中国科学院兰州化学物理研究所与上海分析仪器厂合作研制与生产 1001 型及改进的 1002 型气相色谱仪。中科院大连化学物理研究所赶超国外仪器为目标,进行了 1003 型(即人工智能)气相色谱仪的研究。在 1999 年第十二次全国色谱报告会及展览会上,数个公司展出了面向 2000 年的产品,如北分的 SP-2000、上海科创的 GC-9900、中科院大连化学物理研究所的微型色谱仪等,除了通用气相色谱仪外,我国也能生产很多专用性气相色谱仪,如天然气分析仪、煤气分析仪、炼厂气分析仪、液化石油气分析仪、白酒专用分析仪、变压器油气体分析仪、总烃分析仪、空分防爆专用分析仪等。同时,工业气相色谱仪也可在国内几个工厂如南京分析仪器厂生产。

应该指出, 尽管国内已有很多生产气相色谱仪的厂家, 但与国外仪器相比, 国产色谱仪器大多是低档次的, 自动化程度和可靠性是今后要解决的主要问题。

在气相色谱技术发展的同时, 色谱工作站也越来越引起人们的重视, 目前国内已有 20 多个单位有这种产品。主要原因是计算机的价格已大幅度下降, 工作站与色谱专用处理机相比, 优点十分明显, 它可以永久保存数据并进行丰富的后处理操作。与众不同的是, 国家色谱中心开发的 GCLAB 色谱实验室系统, 除有一般工作站的功能外, 还有一个“活”谱图库, 用户可以根据需要, 从化合物的名称、种类等查阅关键的参考谱图。

除了软、硬件有一个较好性能外, 气相色谱用气体的质量也十分重要。作为最老的全国超纯基地, 大连化学物理所开发了系列净化剂来消除载气中的杂质如 H_2O 、 O_2 、烃或 N_2 等。除了净化管以外, 该基地还可根据用户要求定做各种专用的净化器。

气相色谱发展初期, 一般都用钢瓶做气源, 这几年的一个主要特征是气体发生器的使用逐渐增多。发生器供给的典型的氮气纯度为 $\text{O}_2 < 2 \sim 3 \mu\text{l/L}$, 露点低达 $-56 \sim -70^\circ\text{C}$ 。典型的 H_2 纯度为 99.99%。典型的气体流量: H_2 和 N_2 $0 \sim 300 \text{ml/min}$, 空气 $0 \sim 3000 \text{ml/min}$ 。工作压力为 $0 \sim 0.4 \text{MPa}$ 。这些发生器可满足气相色谱分析对气体的要求, 需改进的地方是提高仪器的稳定性和可靠性。

目前, 色谱法已经广泛应用于石油化学工业、环境科学、医学及医药学、生物学、微生物化学、生命科学、食品工业、地质勘探开发、能源开发、冶金工业、航天及空间技术、核工业、航海业、国防工业、建筑材料、有机化工、轻工业、纺织与印染、商品检验、卫生防疫、天体气象研究等领域, 成为不可缺少的分离分析手段。据估计 1990 年全世界气相色谱和液相色谱仪器和配件的销售额分别为 7 亿美元和 8 亿美元, 而同时期原子吸收、电感耦合等离子体 (ICP)、核磁共振 (NMR)、紫外-可见 (UV-Vis) 和傅里叶变换红外光谱仪的销售额均少于 4 亿美元。如果假设总销售额的 40% 是配件、60% 是主机, 则粗略地说, 1990 年全世界有 23300 台气相色谱仪和 16000 台液相色谱仪被销售, 气相色谱仪在售出的分析仪器中是最多的。至 1995 年, 气相色谱仪的世界市场达 10 亿美元, 且仍以每年 3%~4% 的速度递增^[33]。

1.1.3 色谱法的分类

色谱法有多种类型, 从不同角度出發, 有各种色谱分类法^[24~26]。

1.1.3.1 按流动相和固定相的物态分类

按流动相的状态分, 色谱法可分为气相色谱法 (流动相为气体)、液相色谱法 (流动相为液体) 和超临界流体色谱法; 再按固定相的状态, 又可分为气固色谱法、气液色谱法、液固色谱法和液液色谱法等, 见表 1-1。

表 1-1 按流动相和固定相的物态分类的色谱法

种 类		气 相 色 谱	液 相 色 谱	超 临 界 色 谱
流 动 相		气 体	液 体	超 临 界 流 体
固 定 相	固 体	气-固吸附色谱	液-固吸附色谱	
	液 体	气-液分配色谱	液-液分配色谱	

固定相为固体吸附剂, 流动相为气体时, 称为气-固吸附色谱法; 固定相是液体, 而流动相是气体时, 称为气-液分配色谱。这时, 该液体固定相附着在一种惰性的担体上 (如硅藻土、玻璃微球等), 装填到色谱柱中, 起分配作用的是这层液体, 因此这种色谱法叫气-液