

實用氣相色層分析學

張奇昌 編 著

大中國圖書公司印行

自序

一、所謂「氣相色層分析 (GAS CHROMATOGRAPHY ; 簡稱 GC)」就是使揮發性物質 (或樣品) 所組成之氣流，滲透或穿梭一固定相 (STATIONARY PHASE)，而使其中各成份分離之一種技術；並藉檢測器及記錄器，以完成定性及 / 或定量分析之目的。

二、與其他古典化驗方法或其他儀器分析方法比較之下，「氣相色層分析法」具有下列各種好處：

- 1 簡單：易於操作、易於明瞭。所獲數據，可作快速及直接之解說。
- 2 迅速：通常數分鐘 (有時甚至僅需數秒鐘) 即可完成一次分析。
- 3 準確：相對準確度可達 1 % 以下。
- 4 靈敏：能測出千兆分之 1 克 (10^{-12} 克) 之物質。
- 5 相對價格甚為低廉：譬如民國六十四年時，荷蘭 VARIAN AEROGRAPH 廠牌之 GC，每套僅約值新台幣 40 萬元。
- 6 分離能力驚人：一次樣品注射，能連續分出數十種以上之成份化合物。且有些同份異構化合物，除使用本法外，無法以其他技術分離之。
- 7 最適用於有機物之分析：譬如對煉油及石化工業之製程分析能力，實非其他化學及儀器檢驗法所能企及。

三、本書係以深入淺出、簡而易懂之方式，來介紹氣相層析學之各種基本概念與使用方法。內容則理論與實用並重，因此無論係對初學者或是熟手，均極適用。本書對於主題，雖未深入涉獵，但每章後面，均提供許多與該章內容有關之基本參考文獻，可供有志讀者，作更進一步之研究。本書適于高工、大專、以及從事有機物分析或農業、醫藥、環境衛生等研究之從業人員閱讀之用。

四、本書是以「BASIC GAS CHROMATOGRAPHY」一書為主幹，另綜合荷蘭、德國及美國最新研究資料，輔以筆者服務機構之試驗室之 GC 操作資料，編寫而成。而書內大部份名詞，則係參照國立編譯館編著之「機械工程名詞」及「化學工程名詞」二書。「BASIC GAS CHROMATOGRAPHY」一書，迄今已再版五次，並已譯成西、德、法等國語文，暢銷全世界。作者 H. M. McNair 及 E. J. Bonelli 兩位，對於氣相層析學之研究，極有成就。McNair 先生于大學畢業後，以一篇「氣相層析法」論文，獲美國普渡大學博士學位。曾在美國及荷蘭專門從事 GC 理論及技術之研究，後在美國維琴尼亞聚合技術學院任副教授。Bonelli 先生在美國舊金山大學畢業後，旋又在美國太平洋大學獲碩士學位，後亦分別在國內及荷蘭專門從事 GC 之研究，並曾發表有關殺蟲劑、雜醇油（Fusel oil），油脂（Lipid）、酒精飲料……等物質之層析分析法，以及各種 GC 理論及技術等之論文多篇。

五、「氣相色層分析法」最適用於煉油及石化工業之製程分析。而我國石化工業不僅列為十大建設之一，並正在蓬勃發展中，因此對於氣相層析設備，當亦依傍甚殷，但有關氣相層析技術方面之中文資料，却極為匱乏，是以筆者乃不揣簡陋，編寫本書，對於國家工業建設，若能因此而稍有助益，則於願足矣！

六、本書承蒙經濟部中台化工公司高雄廠品管課長秦新銘及研究課長傅祖康兩位先生惠賜許多寶貴資料；另蒙同公司劉美麗與沈茱兩位小姐，以及就讀高雄師範學院之胡冬吟小姐，在百忙中協助繕校，謹在此一併誌謝。本書編寫伊始，秦課長即因腎疾而卒；英年早逝，固不勝令人哀悼，但他那位捐腎救子的父親，却贏得我們最大的敬意。

七、筆者才疏學淺，錯誤難免，尚祈海內外先進，不吝隨時指正，以便再版時改正。

張奇昌 謹識

中華民國 67 年 5 月 10 日

實用氣相色層分析學

目 錄

序 言

第一章 概 論

1-1 定 義.....	1
1-2 沿 革.....	2
1-3 儀 器.....	2
1-4 技 術.....	3
1-5 結 果.....	4
1-6 氣相層析法之優點.....	5
1-6-1 分析時間.....	5
1-6-2 離析性.....	5
1-6-3 定性分析.....	6
1-6-4 定量分析.....	6
1-6-5 靈敏度.....	6
1-6-6 簡捷性.....	7
參考文獻.....	7

第二章 裝置簡介

2-1 載體氣.....	9
--------------	---

2-2 樣品注入	10
2-3 層析管	12
2-4 固態擔體	13
2-5 固定相	14
2-6 溫度	14
2-6-1 注入口溫度	15
2-6-2 層析管溫度	15
2-6-3 檢測器溫度	15
2-7 檢測器	16
2-8 記錄器	17
參考文獻	19

第三章 原 理

3-1 前言	20
3-2 層析管效率	21
3-2-1 「理論板數」及「理論板等值高度」	21
3-2-2 Van Deemter 方程式	22
3-2-2-1 多路效應	25
3-2-2-2 分子擴散	26
3-2-2-3 質量傳送阻力	26
3-3 溶劑效率	27
3-3-1 溶質與溶劑相互作用力與分配係數	27
3-3-2 溶劑效率及溫度	29
3-3-3 離析度	30
3-3-4 達成預期分離效果所需層析管板數及長度之求法	30
參考文獻	32

第四章 層析管

4-1 前 言	34
4-2 液 相	34
4-2-1 良好液相應具備之條件	35
4-2-2 液相選擇	35
4-2-3 特級選擇性液相	39
4-2-4 特殊情況	41
4-2-5 液相選擇舉例	43
4-2-6 液相之最高及最低溫度、溶劑及極性	47
4-2-7 常用液相之化學結構	59
4-3 麥克雷諾常數	62
4-3-1 麥克雷諾常數之用法	63
4-3-2 麥克雷諾常數之限制	64
4-4 常用液相之特性及用途	71
4-5 固態擔體	75
4-5-1 良好擔體應具備之特性	75
4-5-2 Chromosorb 擔體	75
4-5-2-1 簡 介	75
4-5-2-2 表面效應及表面處理	80
4-5-2-2-1 表面處理實例—VARAPORT-30 之製備	85
4-5-3 擔體顆粒大小對分離效果之影響	87
4-6 液相百分率	88
4-7 層析管溫度	89
4-8 多孔性聚合物	90

4-8-1	簡 介	90
4-8-2	使用經驗	92
4-8-3	裝填及調節	93
4-8-4	類型、特性及應用	94
4-9	層析管之製備	102
4-9-1	層析管材料選擇	102
4-9-2	所需填充料體積之預計	103
4-9-3	填充料之配製	104
4-9-4	層析管之裝填	108
4-9-5	層析管之調節	112
4-10	氣-固層析法	113
4-11	如何促進層析管之功效	116
	參考文獻	119

第五章 檢測器

5-1	前 言	121
5-2	檢測器之特性	124
5-2-1	選擇性	125
5-2-2	靈敏度	125
5-2-3	感 應	127
5-2-4	雜訊及最小可測量	127
5-2-5	線性範圍	128
5-3	熱導檢測器	130
5-3-1	操作原理	130
5-3-2	TC感應元件	132
5-3-3	電 路	133

5-3-4	影響靈敏度之因素	134
5-3-5	操作 TC 檢測器應注意之事項	136
5-4	離子檢測器	137
5-4-1	一般操作原理	137
5-4-2	氫焰離子檢測器	138
5-4-2-1	操作原理	138
5-4-2-2	靈敏度	139
5-4-2-3	「流量率」與「檢測器感應」之間的關係	140
5-4-2-4	線性範圍	141
5-4-3	電子捕捉檢測器	141
5-4-3-1	操作原理	141
5-4-3-2	選擇性	142
5-4-3-3	放射性源	143
5-4-3-4	線性範圍	143
5-4-4	氮檢測器	145
5-4-4-1	操作原理	145
5-4-4-2	選擇性	146
5-4-4-3	應 用	146
5-4-5	鹼焰檢測器	146
5-4-5-1	操作特性	147
5-4-5-2	應 用	147
5-4-6	橫截面檢測器	148
5-4-6-1	操作原理	148
5-4-6-2	選擇性	149
5-5	氣體密度天平	149
	參考文獻	157

第六章 定性分析

6-1 前 言	160
6-2 層析圖識別法	160
6-2-1 滯留數據	160
6-2-1-1 滯留數據之種類及計算方法	162
6-2-2 同系物之對數圖識別法	164
6-2-3 滯留指數	165
6-2-4 相對檢測器感應識別法(雙管道)	166
6-3 非層析圖識別法	167
6-3-1 古典微量化驗法	167
6-3-2 衍生物生成識別法	167
6-3-3 輔助儀器識別法	168
6-3-3-1 紅外線	168
6-3-3-2 質譜儀	169
6-3-3-3 核磁共振儀	171
6-3-3-4 其 他	171
參考文獻	171

第七章 定量分析

7-1 誤差原因	173
7-1-1 取樣技術	173
7-1-2 樣品之吸附或分解	174
7-1-3 檢測器性能	174
7-1-4 記錄器性能	175
7-1-5 積分技術	175

7-1-6 計 算	175
7-2 計 算	175
7-2-1 面積常態化法	175
7-2-2 修正因數法	176
7-2-3 絕對校正法	186
7-2-4 內標定法	186
7-3 積 分	188
7-4 數據之統計處理	196
7-4-1 準確度和精確度	196
7-4-2 誤 差	197
7-4-3 平均值及標準偏差	198
7-4-3-1 算術平均值	199
7-4-3-2 標準偏差	199
7-4-3-3 速算標準偏差	201
參考文獻	203

第八章 應 用

8-1 前 言	204
8-2 空氣污染	204
8-3 臨 床	208
8-4 塗 料	211
8-5 香精油	212
8-6 食 物	213
8-7 農藥殘餘物	214
8-8 煉油及石化工業	216
8-9 藥 物	223

參考文獻.....	226
-----------	-----

第九章 溫度程式控制法

9-1 前言.....	232
9-2 PTGC 之條件.....	235
9-2-1 各別加熱器.....	235
9-2-2 程式控制器.....	236
9-2-3 低質量層析管電爐.....	236
9-2-4 合適之液相.....	238
9-2-5 流量率控制器.....	241
9-2-6 純淨乾燥之載體氣體.....	242
9-3 黏性或低溫適合性.....	242
9-4 基本原理.....	243
9-5 PTGC 之應用.....	244
9-5-1 沸點範圍寬廣之樣品.....	244
9-5-2 複合天然產品.....	245
9-5-3 製備分離.....	246
9-5-4 氣——固相層析法.....	246
9-5-5 痕量分析.....	247
9-6 定性分析.....	248
9-7 定量分析.....	250
參考文獻.....	251

第十章 製備氣相層析法

10-1 前言.....	252
10-2 層析管設計.....	253

10-2-1	液 相.....	254
10-2-2	液相百分率.....	255
10-2-3	固態擔體.....	255
10-2-4	層析管長度及口徑.....	256
10-2-5	裝填步驟.....	256
10-2-6	其他管柱因素.....	257
10-3	樣品注入.....	258
10-4	樣品收集.....	261
10-5	應 用.....	264
	參考文獻.....	270

第十一章 毛細層析管

11-1	前 言.....	272
11-2	原 理.....	273
11-3	儀 器.....	274
11-3-1	進口分流器.....	275
11-3-2	後層析管及檢測系統.....	277
11-4	層析管材料及製備.....	277
11-5	應 用.....	278
	參考文獻.....	284

第十二章 取樣閥

12-1	前 言.....	286
12-2	操 作.....	286
12-3	條 件.....	287
12-4	應 用.....	288

參考文獻.....	297
-----------	-----

第十三章 層析圖解說298

第十四章 儀器修護

14-1 前言.....	314
14-2 儀器保養之基本指南.....	314
14-2-1 必要之工具及設備.....	314
14-2-2 一般故障排除.....	315
14-2-3 層析儀記錄器.....	316
14-2-4 溫度控制及程式控制系統之故障排除.....	318
14-2-5 檢測器之故障排除.....	319
14-2-5-1 熱導檢測器系統之故障排除.....	319
14-2-5-2 離子檢測器系統之故障排除.....	321

第十五章 試驗室訓練

訓練－1 理論板等值高度 (HETP) 之測定	325
訓練－2 定性及定量分析.....	327
訓練－3 溫度程式控制層析法.....	328
訓練－4 面積量測.....	330
訓練－5 均勻系內各成份之滯留時間.....	334
訓練－6 注射技巧及統計介紹.....	335
訓練－7 以內標法測定水中酒精之含量.....	337

第十六章 分析實例

16-1 氣相層析法.....	339
-----------------	-----

16-1-1	單成份分析	339
16-1-1-1	樣品來源	339
16-1-1-2	應用範圍	339
16-1-1-3	分析條件	339
16-1-1-4	校正因數之求取及樣品含水量之計算	340
16-1-1-5	操作說明	341
16-1-2	多成份分析	342
16-1-2-1	樣品來源	342
16-1-2-2	應用範圍	342
16-1-2-3	分析條件	343
16-1-2-4	校正因數之求取及樣品成份(%)之計算	344
16-1-2-5	操作說明	346
16-2	「蒸餾——氣相層析」分析法	347
16-2-1	樣品	347
16-2-2	範圍	347
16-2-3	原理	347
16-2-4	儀器	347
16-2-5	試劑	347
16-2-6	步驟	347
16-2-7	計算	351
16-3	「萃取——氣相層析」分析法	351
16-3-1	樣品	351
16-3-2	範圍	352
16-3-3	原理	352
16-3-4	試劑	352
16-3-5	儀器	352

16-3-6 步 驟.....352

16-3-7 計 算.....356

附 錄

一、樣品注射針筒之使用方法.....357

二、流量率之測定法.....358

三、盤式積分器之筆尖軌跡閱讀法.....358

實用氣相色層分析學

第一章 概 論

1-1 定 義

氣相色層分析法之所以能行分離作用，主係由于一種樣品，能同時分佈於兩相之間所致。兩相中，其一為具有廣大表面積之固定相或固定床（Stationary bed）；另一則為能滲透或穿梭固定相之氣相。

所謂「氣相層析法（GAS CHROMATOGRAPHY）」就是，使揮發性物質所成之氣流，滲透或穿梭一固定相，而使之分離之一種技術。若固定相屬於固體，則稱之曰「氣——固層析法（GAS - SOLID CHROMATOGRAPHY，簡稱GSC）」。因其層析管內之填充料，具有吸附性質，故能使樣品（以氣體為主）分離。一般所用之填充料，計有矽膠（SILICA GEL）、分子篩（MOLECULAR SIEVE）和活性碳等。

如固定相屬於液體，則稱之曰「氣——液層析法（GAS - LIQUID CHROMATOGRAPHY，簡稱GLC）」。其液體成薄膜狀而分佈于惰性固體表面上。樣品進出薄膜，具有一定之分配比例，故能遂行分離作用。由於液相之「可用溫度範圍（RANGE OF USABLE TEMPERATURE）」很廣——高達400°C，因而使GLC成為最具變通性及選擇性之氣相層析法。此種方法，可供作氣體、液體和固體之分析。本書絕大部份之篇幅，均集中於GLC之討論。