

气相色谱基础

王国平 编著

科学出版社

79.864
123

气相色谱基础

王国平 编著



科学出版社

1986

8610874

内 容 简 介

在分析化学领域中,气相色谱法是一种快速、灵敏、准确的定性、定量分析方法。它作为一种新的分离、分析技术,已广泛应用于科研、生产各部门的分析检验工作。本书通俗地介绍了有关气相色谱的基础知识及其在各方面的应用。全书分为八章,主要内容为:气相色谱法基础知识;仪器的构造与原理;定性、定量分析的方法;气相色谱技术的应用等。

本书可供从事分析检验工作的人员学习参考,也可供具有中等文化程度广大青年阅读。

气 相 色 谱 基 础

王国平 编著

责任编辑 王玉生·刘胜利

科学出版社出版

北京朝阳门大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年8月第一版 开本:787×1092 1/32

1986年8月第一次印刷 印张:5 1/4 插页:1

印数:0001—6,900 字数:99,000

统一书号:13031·3259

本社书号:4376·13—4

定价: 1.15 元

3.40108

前 言

气相色谱法是二十世纪五十年代出现的一项重大科学技术成就。这是一种新的分离、分析技术，它在工业、农业、国防建设、科学研究中都得到了广泛应用。目前，以气相色谱法为重要分析手段的部门日益增多。例如，在石油化学工业中大部分的原料和产品都可采用气相色谱法来分析；在电力部门中可用来检查变压器的潜伏性故障；在环境保护工作中可用来监测城市大气和水的质量；在农业上可用来监测农作物中残留的农药；在商业部门可用来检验及鉴定食品质量的好坏；在医学上可用来研究人体新陈代谢、生理机能；在临床上用于鉴别药物中毒或疾病类型；在宇宙航行中可用来自动监测飞船密封仓内的气体等等。在广泛实践、认识的基础上，它在不断地发展和提高，从而逐渐形成了一门崭新的学科——气相色谱学。

由于气相色谱法具有分离效率高、分析速度快、灵敏及样品用量少等一系列特点，所以，虽然只经历了短短的二十多年，但发展之快却令人惊奇不已。为了使气相色谱学更快、更好地为社会主义四化建设服务，亟需进一步普及气相色谱技术知识。本书就是为了满足这一要求而写的。

本书限于篇幅不能面面俱到，只对气相色谱法作一梗概

介绍。如果同志们读后,对气相色谱技术有了一些兴趣,并在工作中能加以推广应用,那么,作者便深感欣慰了。不当之处尚望专家、读者指正。

王国平

目 录

| | |
|-----------------------|-----|
| 前言..... | iii |
| 一 什么是气相色谱..... | 1 |
| 从颜色谈起 | 1 |
| “色谱”一词的由来 | 1 |
| 色谱的分类 | 4 |
| 气相色谱法有哪些特点 | 10 |
| 气相色谱法与其它分析方法的比较 | 12 |
| 二 怎样看色谱图..... | 14 |
| 气相色谱基本原理 | 14 |
| 色谱图是怎样得到的 | 16 |
| 定性指标——保留值 | 17 |
| 总分离效率指标——分离度 | 21 |
| 柱效率指标——理论塔板数 | 23 |
| 三 气相色谱仪..... | 27 |
| 气相色谱仪是由哪些部分组成的 | 28 |
| 气路系统 | 28 |
| 色谱仪的心脏——色谱柱 | 39 |
| 色谱仪的耳目——检测器 | 42 |
| 微电流放大 | 47 |
| 把信号记录下来 | 49 |
| 四 色谱柱..... | 51 |
| 气固色谱固定相 | 52 |

| | |
|-----------------------|-----|
| 气液色谱固定相 | 56 |
| 五 检测器 | 69 |
| 热导池检测器 | 70 |
| 氢火焰电离检测器 | 74 |
| 电子俘获检测器 | 80 |
| 碱火焰电离检测器 | 87 |
| 火焰光度检测器 | 92 |
| 六 定性分析 | 99 |
| 利用保留值定性 | 99 |
| 利用保留值的经验规律定性 | 103 |
| 利用检测器的选择性定性 | 106 |
| 利用化学反应分类定性 | 107 |
| 与其它仪器结合定性 | 109 |
| 七 定量分析 | 110 |
| 色谱峰的测量方法 | 110 |
| 定量校正因子 | 113 |
| 定量计算方法 | 118 |
| 定量分析数据的处理 | 121 |
| 八 气相色谱技术的应用 | 124 |
| 气相色谱在电业部门的应用 | 124 |
| 气相色谱在医学上的应用 | 130 |
| 气相色谱在国防上的应用 | 134 |
| 气相色谱在环境保护分析中的应用 | 142 |
| 气相色谱在石油化工上的应用 | 152 |
| 九 发展与展望 | 157 |

一 什么是气相色谱

从颜色谈起

颜色,是人们非常熟悉的。人生一开始,就会见到具有各种各样颜色的东西。譬如说,穿的衣服有白色的、红色的、蓝色的等等;吃的蔬菜如白菜、西红柿、黄瓜颜色亦各不相同;住的房屋,平房、楼房、茅草屋、木板房、竹楼、窑洞等,其颜色也不一样。

各种颜色对人们的生活极为重要!它能给人们带来不同的感觉。试想,假如在自然界中所有的物体都是同一种颜色,那将是多么单调、多么缺乏生机啊!

“色谱”一词的由来

尽管自然界的物质呈现出各种不同的颜色,但它们却可由红、绿、蓝三原色组成。

夏季,人们常常会在雨后的晴空中看到一条色彩鲜艳的彩虹。这种大自然的美丽景象,往往引起孩子们的极大的兴趣。懂得的人知道,这不过是阳光的折射而已。下面我们就来做一个小小的简单实验来说明这个问题:

8610874

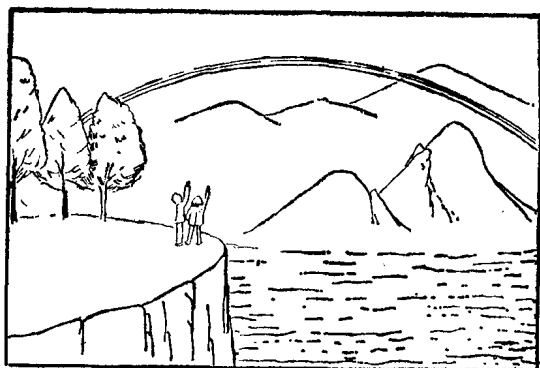


图1 天空中的彩虹

当一束阳光通过明亮的玻璃窗，照射到室内一张桌子上放着的三棱镜上时，若在棱镜的后面；即光线射出的一面放一张白纸，那么在白纸上立即就会呈现出和雨后晴空中彩虹完全一样的美丽景象。原来，天空中的小水滴，一颗颗都象三棱镜一样，当太阳光线照射到它上面时，经过折射和反射，便把七彩的色光投射到人们的眼睛里，这就是天空中的彩虹。这条由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色组成的彩带叫作光谱(带)。白色光被分解成从红到紫的彩色光，这种现象叫作光的色散，这就是物理上光谱的由来(参见书末彩色图插页图 2)。

化学工作者利用物质颜色深浅可以测定物质含量，这种方法称为比色法。用眼睛判断颜色深浅的方法，称为目视比色法。在微量分析中，由于人的视力有限，往往造成视觉误差或是根本无法进行判断。随着科学的发展，化学工作者设计了专门的仪器(比色计)来进行微量物质的测定，这种方法称

为光电比色法。

1906年俄国植物学家茨维特在研究分离植物色素的过程中，创立了一种新的、简单的，然而却是当时用其它方法无法解决问题的分离方法。

茨维特的实验装置如图3所示，他在—根玻璃管的狭小部分塞上棉花，然后在管中装填一种粉状碳酸钙作为吸附剂，把管子与抽滤瓶连接起来。他把植物叶子的石油

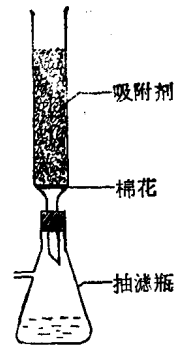


图3 最简单的吸附仪器

醚抽提液倒入管中，使其自吸附柱中流下。此时，发现在称为吸附柱的玻璃管上部出现重叠的不同色彩的谱带。再用大量石油醚冲洗吸附柱后，由于不易被吸附的色素比易被吸附的色素在管中移动得快，这样就使原来相互重叠的谱带逐渐分离开来，结果在管内形成了不同颜色的谱带（色层）。“色谱”因而得名（参见书末彩色图插页图4）。

植物叶子的多种色素在吸附柱上分成谱带之后，将这潮湿的吸附剂从玻璃管中推出，便得到了一个含有一段一段不同色彩谱带的吸附剂圆柱体。把这圆柱体按照谱带的位置用小刀逐个切开，至此，各种不同的色素就被完全分成为单一的成分了。

只作到这一步，还不能满足分析测定各种色素的要求。为此，还需将各种色素从被切成一段段的吸附剂圆柱体中洗

提出来。这可选用醇或其它的有机溶剂，使被吸附的物质溶解，成为单一色素的溶液，当时，茨维特就是用这个方法成功地分离了植物色素。

随着这一技术的出现，在化学领域中一些新的专业名词诞生了。象前面曾提到的有颜色的谱带，就被称为“色谱图”。利用吸附柱将混合物分离成为单一组分进行分析，名为“色谱分析”。色谱分析的利用称为“色谱法”或者简称为“色谱”^①。

色谱的分类

在上面一节里，我们向大家介绍了早期的色谱方法。读到这里，也许有的读者会产生这样一种印象，即似乎这种分离技术仅能应用于有色物质。其实不然，人们通过实践发现无色物质与有色物质一样，也可以在吸附柱上分成很清楚的一系列谱带，只不过是人的眼睛看不出来而已。后来，由于操作技术的改进与提高，完全可以准确地找出无色物质在吸附柱上的位置。后来，这种方法越来越普遍地应用于无色物质的分离，现在的“色谱”这个名词也就慢慢失去了它原来的含意。

① 色谱——系由英文 chromatography 译出，亦称色层、层析。gas chromatography 气相色谱法，亦称气相层析法。gas chromatograph 气相色谱仪，亦称气相层析仪。chromatogram 色谱图，亦称色层图、层析图。

(一) 物质的形态

大家知道,自然界中以“实物形态”(不包括电磁场、引力场等以“场的形态”存在的物质)存在的物质是多种多样,数不胜数的。可是,常见的自然界中一切实物的聚集状态,却不外乎气态、液态、固态三种。

气体、液体、固体对于我们大家并不陌生。象地球表面覆盖着的空气就是气体。空气的组成相当复杂,通过研究人们发现它是由氮气、氧气、二氧化碳以及氦、氖、氩、氪、氙、氡等惰性气体组成的。空气中的氧气是人的呼吸必不可少的,没有氧气地球上就没有生命!

液体对于人的生命也是同等重要。我们日常饮用的水就属于液体。试问如果没有水,各种植物能够生长吗?各种动物能够生长吗?人类能够生存下去吗?除了水以外,象汽车、拖拉机的燃料——汽油、柴油也是液体。

炼钢用的焦炭,建造纪念碑用的大理石、花岗岩都是固体。盖房子用的沙子也是一种固体。

色谱法的出现到今天,随着其理论的日趋完善及其技术的改进提高,各种类型色谱的出现如同雨后春笋。为便于了解色谱法是怎样分类的,先介绍几个有关的专业术语。

固定相^①: 色谱中用于物质分离的,表面具有一定活性

^① 相——通常是指一个均匀的体系或一个体系中的均匀部分。

的固体吸附剂。

流动相：色谱中携带样品组分通过分离柱的冲洗剂。

例如茨维特的实验中用于植物色素分离的颗粒状碳酸钙，因其装在玻璃管中固定不动，所以我们把它称为“固定相”。而作为冲洗剂使用的石油醚，则称为“流动相”。

固定液：也可以称为液体固定相。由于固体固定相的种类较少，而且一般吸附剂又都具有催化活性，故其用途受到限制。一般来说，只适宜于分析永久性气体及低沸点碳氢化合物。自从1952年液体固定相的应用出现以后，色谱法就得到了非常广泛的应用。因为，直接用液体固定相不方便，而需要把它涂敷在惰性固体材料或者吸附剂上。通常是在惰性固体颗粒表面上涂上一层很薄的某种高沸点有机化合物的液膜，这种高沸点有机化合物就称为“固定液”。

载体：颗粒表面承载着固定液的固体材料称为载体。

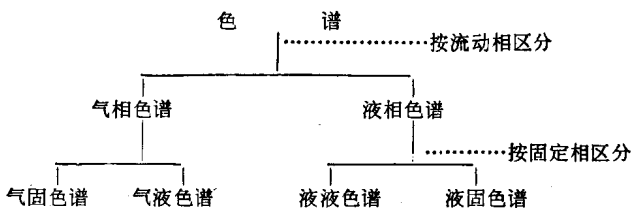
载气：流动相是某种气体时，我们称此气体为载气。

(二) 色谱分类法

色谱法实质是利用不同组分在不同的两相中具有不同的分配系数这一性质。由于分配过程反复进行多次，这样就使得那些具有即使是微小差别的分配系数的组分也能够得到完全分离。通过对色谱过程的现象及基本机理的研究，从不同的角度出发，提出了一些分类的方法。大体上，可归纳为下述四种分类法：

1. 按两相所处的状态分类

用液体作为流动相的称为“液相色谱”或“液体色谱”；用气体作为流动相的称为“气相色谱”或“气体色谱”。又由于考虑到固定相也可能有两种状态，即固体吸附剂和惰性固体材料上载有液体的固定相，所以按这种分类法可以把色谱分成以下几种：



回顾一下最早建立的色谱，通过上面介绍的分类方法，我们可以知道当时是用液体石油醚作为冲洗剂的（也就是现在所说的流动相），故那时的色谱后来被称为液相色谱。当时分离叶色素用的吸附剂是装在玻璃管中的颗粒状碳酸钙（也就是现在所说的固定相），所以按照进一步划分，那时的色谱应该称为液固色谱。

本书所介绍的是气相色谱。气相色谱又分为气固色谱和气液色谱。

气固色谱的“气”字指流动相是气体，“固”字指固定相是固体物质。例如活性炭、硅胶等。

气液色谱的“气”字指流动相是气体，“液”字指固定相是液体。例如在惰性材料硅藻土表面涂上一层角鲨烷，可以分

离、测定纯乙烯中的微量甲烷、乙炔、乙烷、丙烯、丙烷等杂质。

2. 按固定相的性质分类

(1) 柱色谱法

这种色谱有一根分离柱用于分离混合物。这类色谱又包括两种类型：一种是固定相装在一根被称为色谱柱的玻璃管或者金属制成的管内，叫“填充柱色谱”；另一种是固定相附着在管子的内壁，中心是空的，叫“空心柱色谱”。

按这种分类法，上面提到的气相色谱属于填充柱色谱；而一般习惯上称为“毛细管色谱”的则属于空心柱色谱。空心柱色谱的分离柱，是将固定液涂在内径只有0.1—0.5毫米的玻璃、尼龙、塑料或金属拉制的毛细管的内壁上制成的。空心柱色谱与填充柱色谱比较，其突出的特点是分析速度快，加之柱长可达几十米至几百米，故其柱效率高。例如采用空心柱色谱对石油产品进行分析时，两小时内可获得一百多个组分的色谱峰。不过，由于空心柱难于制备，再加上其它条件的限制，所以其应用面不如填充柱色谱那样普遍。

(2) 纸色谱法

利用滤纸作为固定相，让样品溶液在纸上展开，达到分离鉴定的目的。

(3) 薄层色谱法

将吸附剂研成粉末，在玻璃或瓷板上涂成薄薄一层，然后

利用与纸色谱类似的方法操作。

薄层色谱法和纸色谱法目前广泛地用于生物化学、医学等方面的复杂有机化合物的分离鉴定。例如氨基酸、甾族化合物、激素、抗生素、染料等有机化合物。

3. 按分离过程的物理化学原理分类

(1) 吸附色谱法

是利用吸附剂表面对不同组分具有不同的吸附能力，借此达到分离测定的目的。前面提到过的气固色谱和液固色谱都属于吸附色谱法。

(2) 分配色谱法

它利用不同组分在给定的两相中具有不同的分配系数，因之混合物可实现分离及测定目的。前面提过的气液色谱和液液色谱即属于分配色谱法。

(3) 其它色谱法

利用离子交换原理的离子交换色谱法；利用化学反应的反应色谱法；利用胶体的电动效应建立的电色谱（纸上电泳）法。这几种方法一般多用于无机物的分离测定。

4. 按色谱动力学过程分类

按这种分类方法可将色谱分为冲洗法、顶替法与迎头法

三种情况。目前由于这种分类方法不大使用，这里不再赘述。

气相色谱法有哪些特点

通过上面的介绍，我们知道了气相色谱法是指用气体作为流动相的色谱法。由于样品在气相中传递速度快，因此样品组分在流动相和固定相之间可以瞬间地达到平衡。另外加上可选作固定相的物质很多，因此气相色谱法是一个分析速度快和分离效率高的分离分析方法。近年来采用高灵敏选择性检测器，使得它又具有分析灵敏度高、应用范围广等优点：

1. 分析速度快

由于气相色谱是先分离再测定，故对于一个多组分的混合物可以同时给出准确、可靠的定性和定量分析结果。一般一个分析周期为几分钟到几十分钟，就目前技术水平色谱分析已可实现秒速分析。色谱分析比较容易实现自动化，如自动控制色谱。有些仪器配有积分仪，出数据快。目前，把电子计算机用于色谱分析，已使色谱分析及数据处理实现完全自动化。

2. 分离效率高

高效能表现在能分离物理化学性质十分相近的物质，对