

毛细管柱气相色谱法

〔美〕 M.L.李 F.J.杨 K.D. 巴特尔 著

MAOXI GUANZHU

QIXIANG SEPUPA

化学工业出版社

322709

毛细管柱气相色谱法

M. L. 李
【美】 F. J. 杨 著
K. D. 巴特尔

王其昌 诸兆辉 译
武 杰 孙建一



化学工业出版社

DV67/116

内 容 提 要

毛细管气相色谱是近二十年来出现的一门色谱分析新技术，它是在柱管材质及性能的改进、制备技术的提高基础上，在解决了经典色谱方法的许多难题、克服了某些弊端后发展起来的。随着这门技术的发展、仪器的改进，它已在科研、生产部门普及开来。本书是一本关于毛细管气相色谱技术的较有影响的专著。书中对理论作了系统而深入浅出的阐述，讨论了仪器各部分的原理和性能、操作技术、样品及结果的处理方法，并给出了大量不同物质的分析实例和图表，详细探讨了在从环境、食品、生物制品、地质到法医等广大领域中的应用实践。本书对学习及应用这门技术于科研、教学和生油、化工、环保、医药、农科、质检、法医等部门的科研、教学人员阅读参考。

Milton L. Lee, Frank J. Yang, Keith D. Bartle
Open Tubular Column Gas Chromatography:
Theory and Practice

John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 1984

毛细管柱气相色谱法

王其昌 诸兆焯 译
武 杰 孙建一

责任编辑：李重凯

封面设计：许 立

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

煤炭工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168¹/₃₂，印张14⁷/₈，插页1 字数395千字

1988年10月第1版 1988年10月北京第1次印刷

印 数 1—2,300

ISBN7-5025-0192-4/TQ·154

定 价5.50元

译 者 的 话

气相色谱技术有着极其广泛的应用。据统计,我国目前气相色谱仪的拥有量已接近四万台,若包括一些科研单位、学校和企业自制的简易仪器,其数量将大大地超过此数字。毛细管气相色谱法(正式的名称也可称之为开口柱气相色谱法)由于在分辨本领、分析速度以及样品需用量等方面优于传统的填充柱色谱法,因此在它二十多年前出现时就引起了色谱工作者的极大关注。早期,这种技术只是停留在一些专家试验室内的应用。近年来,在色谱仪器方面,注样方法、恒温箱的温度控制、检测器的灵敏度和响应时间已趋完善,所有这些都给毛细管色谱技术的发展提供了基本条件。在色谱柱制备方面,由于出现了弹性石英毛细管柱,它具有不易破碎、分辨能力高、速度快的特点,因此毛细管色谱技术的应用便走出了专家试验室而变成了常规分析的一种重要手段。粗口径石英毛细管柱及键合厚液膜涂渍技术的发展,更使将毛细管色谱技术能够向传统的填充柱技术挑战,也展现了良好的发展前景。

译者认为,在目前情况下,一本既有系统理论知识又有仪器和分析应用实践的专著对我国毛细管气相色谱技术的发展有着极其重要的意义。在与国外的技术交往中,结识了本书的作者之一F.J.杨博士。由于他的帮助使得我们能及时一览原著。可以认为,本书是第一本综合地完整阐述理论、仪器和应用的著作,它基本上综合了已发表的各种专著和文献的内容。本书对从事色谱工作的科研、技术人员以及接触这项工作的人员,对于高等院校的教师和学生都是极其有益的。

本书由下列同志翻译和审校。第一、二、三章由孙建一译,王其昌校;第四、五章由王其昌译,方晓霞校;第六章由诸兆焯

译，武杰校，第七章由武杰译，诸兆烨校。全书由王其昌作了最后的审定工作。

译者

一九八六年七月

原 序

毛细管气相色谱法已有二十余年的历史，但过去这一技术仅限于色谱专家所采用，很少用于一般分析中。近年来，这项技术发展很快，因而大大地扩展了它的应用领域。其中，进样技术、柱箱温度控制、检测器灵敏度及静电计稳定性和速度的改进以及弹性石英毛细管柱技术的出现，是这一技术能够被专家和常规分析人员广泛接受的重要原因。在这些常规分析中都需要分辨率高，这度快而且灵敏度高。

正是由于这些原因，使我们感到以一本集子的形式介绍毛细管气相色谱法有关的理论、仪器、方法和应用是很适时的。本书对这一领域中已经发表的评论和专著也是一个补充。

本书既可供那些对毛细管气相色谱法的理论与技术感兴趣的人作参考，也为分析人员提供了解决具体工作中技术问题的细节。本书着重介绍了选择仪器的具体依据及一些应用方法的操作条件。希望本书对有经验的色谱人员及初学者都能有所帮助。

在此特向为本书作出重要贡献的朋友们表示感谢，没有他们的协助本书将难于完成。D.W.雷特(Douglas W. Later)和B.W.莱特(Bob W. Wright)查找并摘录了大量的有关文献，同时还参与了第三章和第七章的写作。K.L道曼(Kae Lin Doman)完成了手稿的打字工作，R.W.雷特(Rebecca W. Later)进行了制图工作，H.G.李(Harold G. Lee)和S.T.李(Stephen T. Lee)协助校

对与整理索引，L.S.艾特尔Leslie S. Ettre最早提出了本书的构思。最后也要感谢我们各自的家庭成员，他们为我们完成此书给予了鼓励和支持。

M. L. 李 (Milton L. Lee)

F. J. 杨 (Frank J. Yang)

K. D. 巴特尔 (Keith D. Barte)

1983年8月

前 言

1958年春，当我收到了即将在第二届国际气相色谱法讨论会上发表的论文预印稿时，我匆匆翻过，想看看自己将参加哪些报告会，哪些意思不大，可以利用哪些时间游览一下阿姆斯特丹。当时我认为由J.E. Golay写的“圆形与矩形截面毛细管涂敷柱色谱法理论”一文似乎是属于第二类报告。这篇文章完全没有色谱图，在15页文稿中就足有93个方程式。当时我的主要工作集中在气相色谱法定量方面，所以我就决定不去听取这篇论文的宣读，而去泛舟欣赏阿姆斯特丹的运河景色。当时我根本预料不到Golay的这篇论文会成为那次讨论会的高潮，它代表了一种全新的气相色谱方法。而我自己做梦也没有想到在几个月后我将参加美国Golay工作的那个组，而且此后25年中一直研究这93个方程式的奥秘。每当有新问题出现，我总会发现这些问题Golay在25年前已经解释过了，然而我当时却没有听取这篇卓绝论文的宣讲。

阿姆斯特丹讨论会和毛细管色谱柱的诞生过去25年了。今天，它已在很广泛的领域内获得应用，它渗入了分析化学的每个方隅，而且其影响仍在日益扩大。可以肯定地预言，今后大部分的气相色谱分析工作将在Golay当初发明的这种色谱柱上进行。

对于这样一个不断发展的领域，应该有一本最新的著作以供那些新手和有经验的色谱分析者在遇到问题时有所参考。本书由三位非常有天才的色谱专家撰稿，正好满足了这一需要。这本书不仅介绍了理论背景，还介绍了有关色谱柱制备和评价以及色谱仪器。同时本书也系统地介绍了这一技术在各个主要领域中的应用。

我真诚地希望本书的读者能从此书中找到对其日常工作有帮助。

助的参考内容，并能帮助他们进一步掌握 Golay 25 年前发明的技术。

L. S. 埃特里 (Leslie S. Ettre)

1983. 7.

我非常高兴能看到这样一本叙述透彻而且全面的毛细管气相色谱专著。毛细管气相、色谱正以飞跃的速度发展，这项技术的重要性在本书中得到了完整的反映。本书对从事这项工作的人而言是一本很好的指南。但是，也要指出，此书并非一本能解决所有实际问题的详细说明书，对此我甚感欣慰。

详细说明书对于解决特殊问题是很有用的，但在开拓新领域时却无能为力。毛细管气相色谱的适用范围极其广泛，所以一本详细说明书里不可能囊括每一种应用情况。本书的著者已明智地意识到，只有搞清理论基础对涉足新的领域才是必需的。

本书对一些基本理论和基本概念作了很好的研究。在本书有关理论的章节中对理论基础作了完好的阐述，同时本书的优点还在于说明了如何用理论来改善色谱的分高情况。在色谱柱技术的一章中说明了色谱柱的实际工作情况，甚至还可以从此引伸解决一些特定的课题。

关于实际应用的章节，本书的层次可以用来加深对技术的了解并可据此灵活变化。

本书的出现是毛细管气相色谱文献中的一个飞跃，我很高兴能借此机会来推荐本书作者在毛细管气相色谱领域中的成就。

J. C. 吉丁斯 (J. Calvin Giddings)

1983. 9.

目 录

第一章 导论	1
第二章 理论及基础	14
2.1 概述	14
2.2 峰保留值及分辨率的原理	14
2.3 溶质区域扩展的起源	16
2.4 色谱峰及有关柱参数	23
2.5 确定理论塔板数及HETP 的实验方法	29
2.6 理论潜力	31
2.7 微孔径毛细管气相色谱的实践	38
第三章 色谱柱技术	48
3.1 概述	48
3.2 石英玻璃表面的化学组分及结构	49
3.3 色谱柱的制备	56
3.4 固定相	71
3.5 色谱柱评价	79
第四章 仪器	98
4.1 仪器的基本组成	98
4.2 载气流量的控制与测量	99
4.3 柱温控制	104
4.4 进样系统	109
4.5 检测器	126
4.6 数据处理系统	152
4.7 多维系统	158
第五章 实践技术	174
5.1 概述	174
5.2 样品处理	174
5.3 注射器的处理	176
5.4 进样隔垫的处理	180

5.5	注样时间	180
5.6	注样器温度	184
5.7	色谱柱的选择	185
5.8	载气的选择和测量	195
5.9	载气的程序升流	197
5.10	色谱柱程序升温	200
5.11	注样技术和注样方式的选择	203
5.12	定性分析	219
5.13	定量分析	223
第六章	不同化学物质的毛细管色谱分析应用	232
6.1	概述	232
6.2	烃	232
6.3	醇	257
6.4	酚	262
6.5	胺	267
6.6	氨基酸	276
6.7	羧酸	283
6.8	糖	291
6.9	多氯联苯	297
6.10	无机和有机金属化合物	302
第七章	毛细管色谱在不同领域中的应用	320
7.1	概述	320
7.2	环境监测	320
7.3	矿物燃料	348
7.4	食品和化妆品	368
7.5	生物物质	397
7.6	地球化学和宇宙化学	434
7.7	法医分析的应用	441
7.8	热解色谱与反应气相色谱	446
符号表		464

第一章 导 论

气相色谱法 (GC) 以其无可比拟的分辨能力、分析速度和样品需要量极少的特点而成为分析化学领域中应用最广泛的一种方法。一般的填充色谱柱柱长可达 5 m, 在色谱柱内填以涂敷有固定相的载体, 这种色谱柱可分离含有数十种组分的混合物, 但是, 对于更复杂混合物的应用分析, 例如: 对空气污染、烟草的烟及体液等含有上千种不同组分, 这种色谱柱就无能为力了。填充柱本身渗透性很差, 因此需要使用极高的柱前压才能明显的提高分辨率, 其渗透率取决于柱长的平方根。

事实证明, 用1957年由Golay^[1]提出的内壁涂敷固定相薄膜的小口径毛细管柱来取代填充柱是具有重要意义的。由于毛细管柱对载气的阻力很小, 因此可使用很长的色谱柱, 由此大大提高了色谱柱的分辨率。

1960年就有文献报道, 在分析轻石油馏分这类挥发性和非极性混合物时, 柱效可达 10^5 至 10^6 ^[2]。在此后十年内, 毛细管气相色谱法的技术有了相当大的发展, 尤其是在柱技术(玻璃柱)、色谱分析能的样品衍生化、提高样品挥发性的技术、检测技术—特别是质谱检测^[3]等方面。

上述这些领域中的研究和发展为毛细管气相色谱分析奠定了基础, 使其在分析中的应用自七十年代末得以迅速增长, 近年来毛细管柱应用论文的数量一直成几何级数地增长(见图1.1)。

在所有气相色谱法的论文中介绍毛细管柱应用的部分也大大增加。由此可见, 用毛细管柱来最终取代传统的方法似乎是势在必行了。

由于对玻璃表面化学的深入了解, 1970年用玻璃材料制成的色谱柱现在实际上已完全取代了金属柱^[4]。这一点在毛细管色

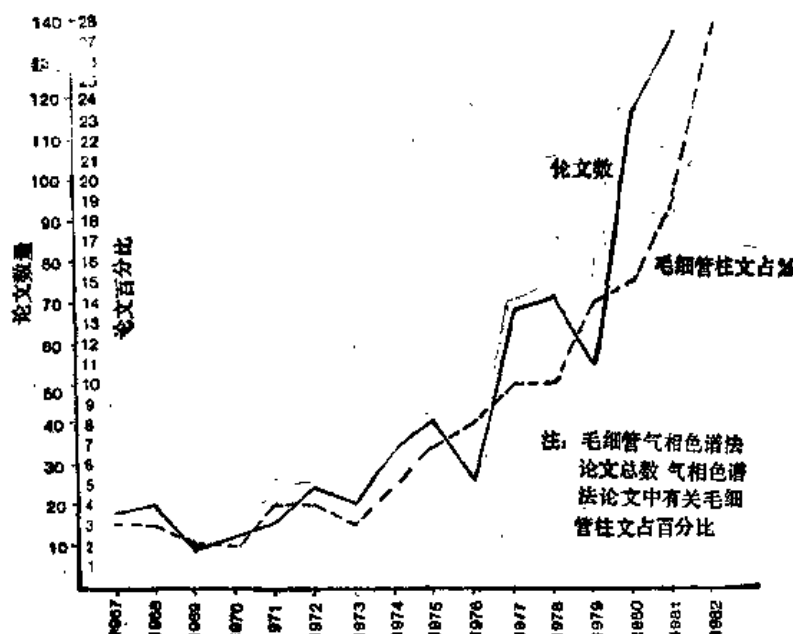


图 1.1 历年来所发表的毛细管气相色谱法的文献

数据取自美国《化学文摘》“Chemical Abstracts”

谱法的发展中占了很重要的部分。此外，柱技术的发展满足了目前环境及生物医学样品痕量分析、食品调料和矿物燃料化学分析中所要求的分辨率。如果选用惰性好、柱效高的毛细管柱，同时配用选择性检测器和适当的注样方法，可以完成液体样品及热不稳定样品的直接柱头注样。石英玻璃毛细管柱具有同玻璃柱相同或超过玻璃柱的性能，由于其坚固耐用，因此使毛细管气相色谱法进入了每一个分析实验室。

除了普通内壁涂敷的毛细管柱以外，还有多孔层毛细管柱(PLOT柱)和毛细管填充柱(SCOT注)[5]。在这两种柱中，固定相一般都是涂敷在柱内壁的多孔层(通常是颗粒的)上，由于表面积增加，固定相的总量加大，因此相比下降。由于PLOT柱和SCOT柱上涂层厚度和内壁涂敷的敷膜厚度相似，所以仍然保持

了溶质容易扩散的优点。因为可以在不增加液膜厚度的条件下大大提高了固定液的量，所以，传质阻力并未增加。

PLOT和SCOT柱有三种制备方法，第一种方法，对柱内壁进行化学处理，例如腐蚀。第二种方法，在柱内壁上涂敷一层颗粒物质，例如在控制毛细管柱时用一种可溶性粘合剂粘上一层硅藻土的颗粒，然后再在这根PLOT柱上涂以固定相。第三种方法，用普通的制备方法制备SCOT柱，将由固定液与细小的硅藻土颗粒配成的悬浮液通过柱管或使其挥发以形成一层多孔层。最后的这种方法大概是最方便的方法。

SCOT柱的性能通常介于填充柱和柱壁涂敷的毛细管柱之间（表1.1和图1.2）。由于相比 β 的下降，使得（a）样品容量增加，（b）样品组分的保留值加大。

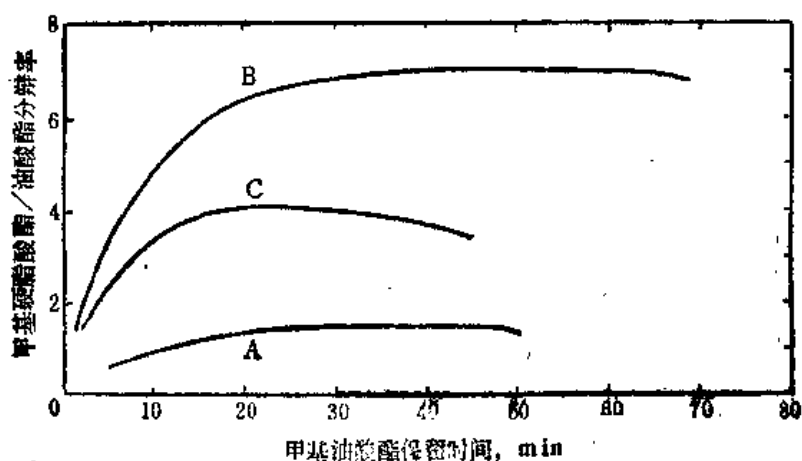


图 1.2 硬脂酸甲酯和甲基油酸酯甲酯的分辨率与保留时间的关系〔16〕

A—填充柱。B—内壁涂敷毛细管柱。C—SCOT柱

SCOT柱的样品容量增加后，（a）由于可注入的样品量增加了，从而加大了痕量组分检测的可能性，（b）由于固定相涂层的稳定性提高，可以使用较高的柱温，因此可得到较高的窄峰。由于

表 1.1 内壁涂敷毛细管柱、SCOT柱及填充柱的比较

	内壁涂敷毛细管柱	SCOT 柱	填 充 柱
长度, m	10—100	10—50	1—5
内径, mm	0.1—0.8	0.5—0.6	2—4
液膜厚度, μm	0.1—1	0.8—2	10
每个峰的能力, ng	<100	50—300	10,000
分 辨 率	高	一 般	低

这些因素,高纯正庚烷中环己烷分析的检测限低达0.36ppm^[5]。由于SCOT柱洗提出的各个馏分的量较大,因此可以使用通用检测器或灵敏度稍低的检测器。

SCOT柱对溶质有较好的保留值,这对轻馏分的分辨率有很大好处。因为这些组分的洗提时间加长后,就便于对它们进行扫描检测。SCOT柱操作所要求的温度较高,可能对挥发性化合物的分析也有利,而用内壁涂敷的毛细管柱分析这些挥发性化合物时可能需要在低于室温的条件下操作。因此在一些特殊领域中, PLOT柱和SCOT柱要比内壁涂敷的毛细管柱效果更好,在痕量分析和与质谱法联用以及红外法检测中应用很广泛。

PLOT柱和SCOT柱的主要缺点是使用的柱长受到限制,另外,柱内径较大, β 值高,导至其单位柱长的柱效较低,因此,这种色谱柱在那些分辨率要求较高的领域里,应用就受到限制。在以下的章节中将集中讨论内壁涂敷的毛细管柱,这种柱用途广泛而且分辨复杂混合物的潜力巨大。

当然,毛细管气相色谱法分辨率的提高突出地表现在所洗提的峰形尖而且窄。在固定相和温度的条件一定时,两个峰之间的分辨率(以分离系数 R 表示)不仅取决于柱效和相对保留值,而且还取决于容量比(保留时间与无保留峰之比)。要求分离系数 $R=1.5$ 。如果固定相选择适当(例如手性的或液晶),在填充柱上也可以分离异构体或其它难分离的物质对。然而,毛细管柱的 R 值要比填充柱高十倍,它可以将保留时间在两个峰之间的各个

峰都分开，这一性能的改善对于分析复杂混合物是极为重要的。即使对于较简单的“干净”混合物，由于毛细管柱的柱效高， R 值大，因此可以将填充柱分离不开的两个或几个峰完全分离开。

图1.3表示了毛细管柱的这两个优点，图中比较了香精油样品分别在毛细管柱和填充柱上使用相同的聚甲基硅氧烷固定相所得出的谱图〔6〕。好几对在填充柱上未能分开的峰，如1-2，3-4，5-6等，在毛细管柱上均被完全分离。在填充柱谱图上仅是两个大块或一个台肩的6~7个峰，在毛细管柱谱图上被完全分离的情况约有20处。

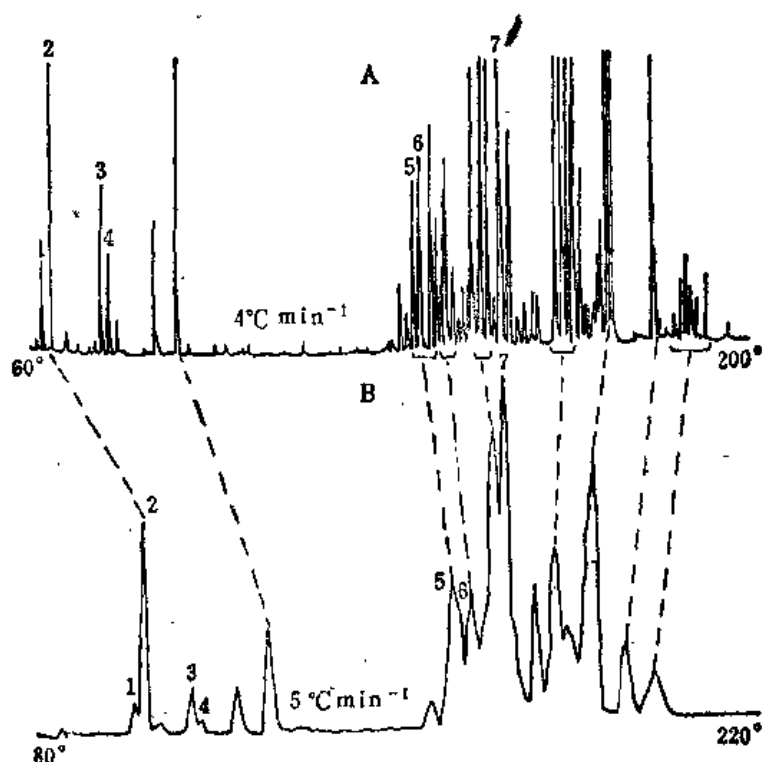


图 1.3 葛蒲油 (Calmus oil) 色谱图〔6〕

A—使用50m×0.3mm内径，OV-1玻璃毛细管柱。B—4m×3mm内径填充柱，内填5%OV-1固定相涂在60/80目Gaschrom Q担体上，两个分析各自选择最佳色谱条件

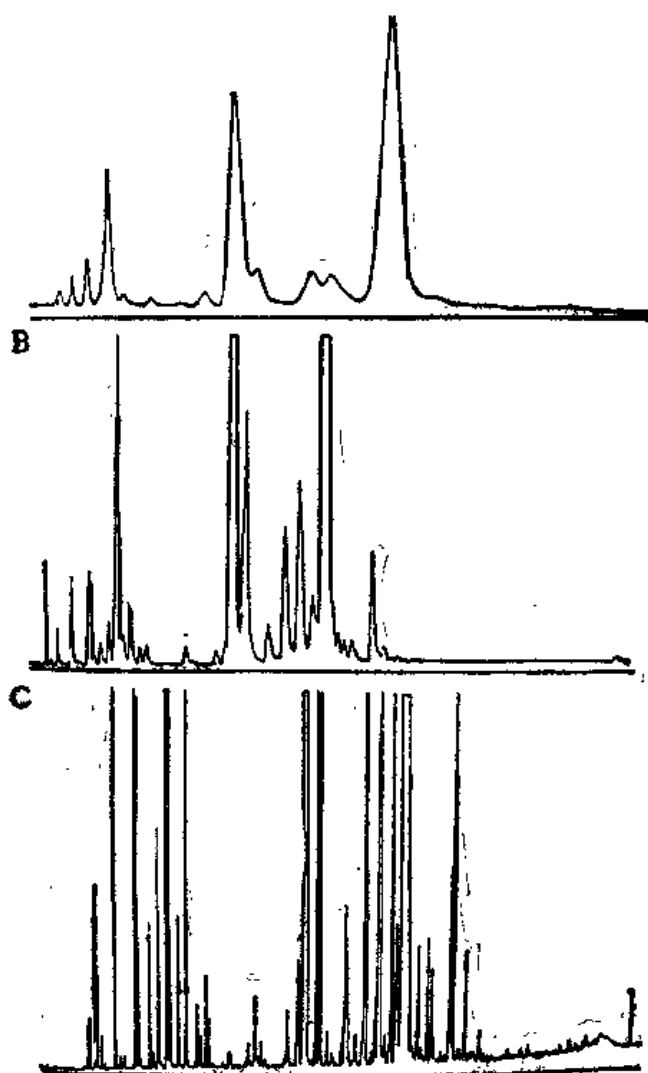


图 1.4 三代气相色谱法对薄荷油的分离^[1]

A—6ft $\times$ 1/4in 内径的填充柱。B—500ft $\times$ 0.03in 内径的不锈钢毛细管柱。
C—50m $\times$ 0.25mm 内径的玻璃毛细管柱。所有柱均用 Carbowax20M 固定相并在最佳工作状态下操作