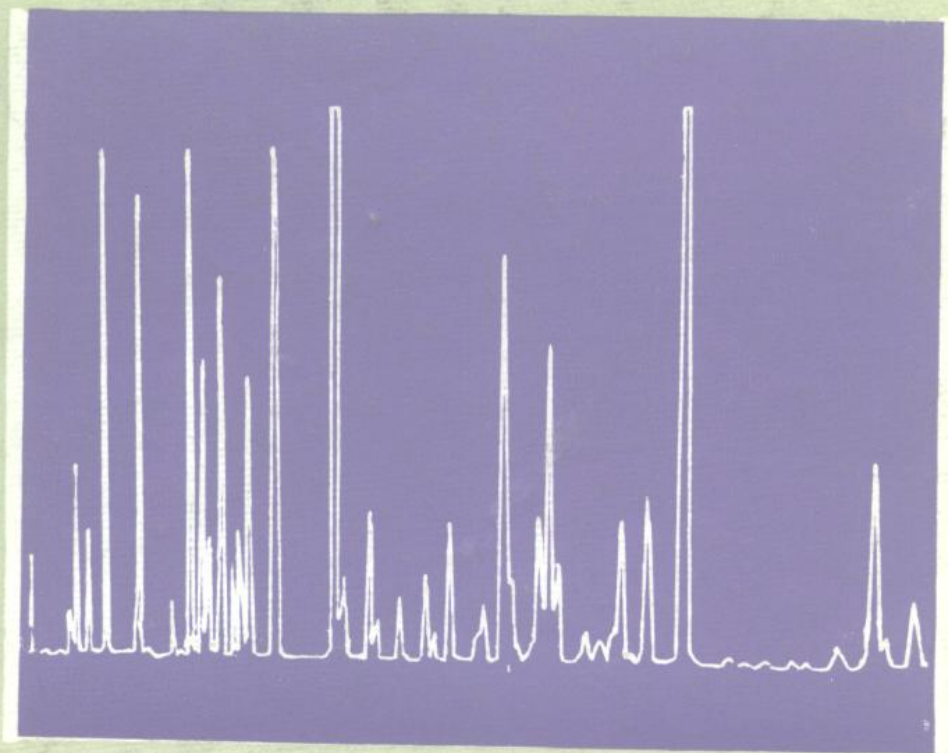


分析化学丛书

第三卷 第二册

气相色谱法

李浩春 卢佩章 编著



科学出版社

54.647
269

分析化学丛书

第三卷 第二册

气相色谱法

李浩春 卢佩章 编著

科学出版社

1993

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书共三篇十五章：第一篇十一章，叙述气相色谱法的基本原理和技术，并对超临界流体色谱法作了必要的介绍；第二篇两章，介绍气相色谱法柱系统的选择方法，同时给出分析各类样品的最佳色谱图，以便进行解释；第三篇两章，论述气相色谱法专家系统的目标、建立及开发情况。此外，还有 8 个附录，详细介绍气相色谱法的各种固定相及各类化合物的保留指数。

本书内容丰富，叙述系统、全面，注重实用和介绍新知识，可供化学、化工、石油、地质、环保和医药、卫生部门的科研人员，分析工作者及大专院校分析化学专业师生参考。

分析化学丛书
第三卷 第二册
气 相 色 谱 法

李浩春 卢佩章 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100707

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

*

1993 年 2 月第 一 版

开本：850×1168 1/32

1993 年 2 月第一次印刷

印张：12 3/4

平 1—2 000

插页：精 2

印数：精 1—1 000

字数：328 000

ISBN 7-03-003123-7/O·572(平)

ISBN 7-03-003124-5/O·573(精)

平 装 9.60 元
定价：布脊精装 10.80 元

《分析化学丛书》
编委会

顾 问	裘家奎	梁树权			
主 编	高小霞				
副主编	曾云鹤	周同惠	高 鸿		
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建	赵藻藩	
	陈永兆	邓家祺	陈耀祖	罗文宗	
	黄贤智	童沈阳	操时杰		

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷,日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,从而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编委会

序 言

据考证,类似气相色谱法的技术在国外 1930 年前后就已出现,1943 年已有论文发表,但直到 1952 年远比固体固定相优越的液体固定相问世后,气相色谱法才开始迅速发展。我国气相色谱法工作起步较早,自 1954 年就开始对气-固色谱法与气-液色谱法进行研究,并在色谱法理论及仪器的研制方面有创新。其后应用范围从石油与石油化工产品的分析逐步扩大到医药、生化和环保等方面,现在气相色谱法在我国分析化学领域中占有重要的地位,优秀成果与杰出人材甚多。

1979 年前我国曾出版过一批很好的气相色谱法著作,近年则以教材和翻译的专著为多,我们撰写此书时,考虑到上述情况,遂决定将内容分为三篇,第一篇重点叙述色谱工作人员应知应会的知识,第二篇重点叙述色谱分析的实际知识,第三篇重点叙述色谱专家系统方面的知识,力求内容系统、全面,材料新颖、实用,以满足各类色谱分析工作者的需要。

作者衷心感谢戴朝政同志对本书初稿提出许多宝贵建议,如第六章增加计算机程序;感谢周同惠和马立人教授对本书初稿进行审阅,作了斧正。全书由李浩春执笔、定稿,限于水平,谬误和不当之处在所难免,切望读者批评指正。

作 者
1991 年于大连

目 录

第一篇 气相色谱法基础

第一章 绪论	1
§ 1.1 气相色谱法的特点.....	1
§ 1.2 气相色谱法术语.....	3
参考文献.....	11
第二章 气相色谱仪	12
§ 2.1 填充柱气相色谱仪.....	12
§ 2.2 毛细管柱气相色谱仪.....	14
§ 2.3 制备型气相色谱仪.....	15
§ 2.4 气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS).....	16
§ 2.5 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用仪 (GC/FT-IR)	18
参考文献.....	19
第三章 气相色谱气流系统	20
§ 3.1 气体.....	20
§ 3.2 气体流量的控制.....	20
§ 3.3 气体的纯化.....	21
§ 3.4 气体压力与流量的测量.....	21
§ 3.5 载气流量的校正.....	22
第四章 气相色谱分离系统	24
§ 4.1 固定相.....	24
§ 4.1.1 固体固定相.....	24
§ 4.1.2 液体固定相.....	28
§ 4.2 色谱柱.....	43

§ 4.2.1 填充色谱柱	43
§ 4.2.2 空心柱	46
§ 4.3 填充柱与空心柱的比较	71
参考文献	72
第五章 气相色谱检测系统	77
§ 5.1 色谱的检测	77
§ 5.2 检测器的性能与分类	78
§ 5.2.1 检测器的性能要求	78
§ 5.2.2 检测器的分类	78
§ 5.3 检测器的评价	81
§ 5.3.1 噪声与飘移	81
§ 5.3.2 检测器的线性与线性范围	81
§ 5.3.3 检测器的灵敏度	82
§ 5.3.4 检测器的检测限	85
§ 5.3.5 检测器的最小检测量和最小检测浓度	85
§ 5.3.6 检测器的响应时间	86
§ 5.3.7 检测器的相对灵敏度	86
§ 5.4 气相色谱常用检测器	87
§ 5.4.1 热导检测器(TCD)	87
§ 5.4.2 氢火焰离子化检测器(FID)	94
§ 5.4.3 氮磷检测器(NPD)	98
§ 5.4.4 电子俘获检测器(ECD)	101
§ 5.4.5 火焰光度检测器(FPD)	106
参考文献	109
第六章 气相色谱数据处理系统	111
§ 6.1 数据处理的目的和方法	111
§ 6.2 数据处理装置	111
§ 6.2.1 记录器	111
§ 6.2.2 积分仪	112
§ 6.2.3 数据处理站	114
§ 6.3 常用色谱软件	116

参考文献	122
第七章 定性分析	123
§ 7.1 恒温时色谱定性指标	123
§ 7.1.1 调整保留时间	123
§ 7.1.2 保留体积	124
§ 7.1.3 相对保留值	125
§ 7.1.4 保留指数	126
§ 7.2 程序升温时色谱定性指标	127
§ 7.3 保留值定性法	128
§ 7.3.1 保留值对比定性法	128
§ 7.3.2 已知组分定性法	129
§ 7.4 检测器定性法	129
§ 7.4.1 GC/MS 定性	129
§ 7.4.2 GC/FT-IR 定性	130
§ 7.4.3 选择性检测器定性	130
§ 7.5 化学试剂定性法	132
§ 7.5.1 消去法	135
§ 7.5.2 官能团法	140
§ 7.6 反应色谱定性法	141
§ 7.6.1 次甲基插入反应法	141
§ 7.6.2 氢化反应法	143
§ 7.7 保留值数据	144
§ 7.7.1 纯样品测定	144
§ 7.7.2 保留值规律	146
参考文献	150
第八章 定量分析	152
§ 8.1 色谱峰的测量	152
§ 8.2 定量校正因子	156
§ 8.2.1 分类与换算	156
§ 8.2.2 校正因子的测定	158
§ 8.2.3 面积相对校正因子的计算方法	159

§ 8.3 定量计算方法	164
§ 8.3.1 归一化法	164
§ 8.3.2 内标法	165
§ 8.3.3 外标法	166
§ 8.4 影响准确定量的主要因素	168
参考文献	169
第九章 辅助技术	170
§ 9.1 柱切换技术	170
§ 9.1.1 平面阀柱切换技术	170
§ 9.1.2 压力管柱切换技术	176
§ 9.2 化学衍生方法	177
§ 9.2.1 硅烷化反应法	178
§ 9.2.2 酰化反应法	182
§ 9.2.3 酯化反应法	183
§ 9.3 进样技术	185
§ 9.3.1 分流式进样法	185
§ 9.3.2 Grob 式不分流进样法	186
§ 9.3.3 直接进样法	189
§ 9.3.4 冷却式柱上进样法	189
§ 9.4 顶空分析法	190
§ 9.5 裂解色谱法	195
参考文献	196
第十章 超临界流体色谱法	198
§ 10.1 特点	198
§ 10.2 装置	199
§ 10.3 操作条件	201
§ 10.4 应用	213
参考文献	222
第十一章 仪器的调试与维修	223
§ 11.1 仪器的调试	223
§ 11.1.1 准备工作	223

§ 11.1.2	气路的考查	224
§ 11.1.3	电器件的考查	224
§ 11.1.4	检测器的测试	225
§ 11.1.5	定性、定量测定	228
§ 11.1.6	柱效能与拖尾因子测定	228
§ 11.2	仪器的维修	228
	参考文献	233

第二篇 气相色谱法柱系统

第十二章	柱系统的选择	234
§ 12.1	柱效与操作条件	234
§ 12.2	固定相与样品组分	240
	参考文献	246
第十三章	色谱分析的应用	248
§ 13.1	碳氢化合物	248
§ 13.2	有机含氧化合物	268
§ 13.3	有机含氮化合物	278
§ 13.4	有机含硫化合物	283
§ 13.5	含卤素化合物	283
§ 13.6	元素有机化合物	283
§ 13.7	农药	283
§ 13.8	高分子材料	295
§ 13.9	药物	297
§ 13.10	香料和精油	299
§ 13.11	临床医学样品	305
§ 13.12	食品	307
§ 13.13	环境保护	313
§ 13.14	无机气体	316
§ 13.15	同位素	316
	参考文献	322

第三篇 气相色谱专家系统

第十四章 色谱专家系统的目标	326
§ 14.1 问题的提出	326
§ 14.2 问题的解决	327
参考文献.....	328
第十五章 色谱专家系统的建立	330
§ 15.1 专家系统的定义	330
§ 15.2 专家系统的结构	330
§ 15.3 专家系统的开发过程	335
§ 15.4 专家系统的语言	336
§ 15.5 专家系统开发工具	337
§ 15.6 气相色谱专家系统	339
参考文献.....	342
附录	345
附录 1 气相色谱法常用符号.....	345
附录 2 水蒸气饱和蒸汽压.....	348
附录 3 压力梯度校正因子 (j).....	350
附录 4 常用高分子多孔小球固定相.....	353
附录 5 常用化学键合固定相.....	358
附录 6 气相色谱法重要载体.....	359
附录 7 气相色谱法重要固定液.....	362
附录 8 各类化合物保留指数索引.....	369
参考文献.....	378
主题索引	389

第一篇 气相色谱法基础

第一章 绪 论

§ 1.1 气相色谱法的特点

在我们生活的世界中，物质常以混合物的状态存在。为了获知混合物中各组分是何种物质及其含量，通常可用两种方式：其一是先将各组分分离开，然后对被分离的组分分别进行定性与定量测定；另一则无需将组分分离开，就可以对欲测定组分进行定性与定量测定。把组分彼此分离开有许多技术可采用，如蒸馏、萃取、沉淀(结晶)、离心……等。色谱法是一种高效的分离技术，其原理是利用欲分离的诸组分在两相间的分配有差异（即有不同的分配系数），当两相作相对运动时，这些组分在此两相中的分配反复进行，从几千次到百万次，即使组分的分配系数只有微小差异，随着流动相移动却可以有明显的差距，最后使这些组分都得到分离。应用这种分离技术，并对组分进行测定的方法，就是色谱分析法(简称为色谱法)。

色谱法的两相作相对运动时，其中一相是移动的，称为流动相；另一相是固定的，称为固定相。根据流动相是气体还是液体，色谱法分成两大类：用气体作为流动相的称为气相色谱法；用液体作为流动相的称为液相色谱法。然后再根据固定相是液体、固体进一步分类，如用气体作为流动相，用液体作为固定相时，称为气-液色谱法；而用固体(一般指吸附剂)作为固定相时，称为气-固

色谱法。色谱法还可以根据色谱动力学过程或按其它标准分类,请参见《色谱理论基础》一书。

气相色谱法能够成为近代重要分析方法之一,是由于它具有许多特点,举其要者如下:

1. 分离效率高,分析速度快

由于气体粘度小,用其作为流动相时样品组分在两相之间可很快进行分配;并且通过盛有固定相管柱的阻力小,即可用较长的色谱柱,使分配系数相差很小的组分,可在较短时间内分离开。如长 50m 涂有 OV-101 的空心柱,理论板数可高至 20 万板,用于分析汽油样品时,在 2h 内就可获得 200 多个色谱峰。许多常规样品分析,用长约 2m,理论板数约 4000 板的填充柱,可在 20min 内完成。

2. 样品用量少,检测灵敏度高

由于样品是在气态下分离和在气体中进行检测,有许多高灵敏度的检测器可供使用,虽样品用量少也能检测出来,如气体样品可为 1ml,液体样品可为 0.1 μ l,固体样品可为几微克,用热导检测器可检测出百万分之十几的杂质,氢火焰离子化检测器可检测出百万分之几的杂质,电子俘获检测器与火焰光度检测器可检测出十亿分之几的杂质。

3. 选择性好

可选择对样品组分有不同作用力的液体、固体作为固定相,在适当的操作温度下,使组分的分配系数有较大差异,从而将物理、化学性质相近的组分分离开,如恒沸混合物、沸点相近的物质、简单的同位素、空间异构体、同分异构体、旋光异构体等。

4. 应用范围广

在色谱柱温度条件下,可分析有一定蒸气压且热稳定性好的样品。一般地说,可直接进样分析气体和易于挥发的有机化合物,对于不易挥发或/及易分解的物质,可转化成易挥发和热稳定性好的衍生物进行分析,部分物质可采取热裂解的办法,分析裂解后的产物。现在气相色谱法在分析方面应用的领域主要有:

(1) 石油工业方面：能对汽油馏分作详细的组成分析，对原油中的正构烷烃、姥鲛烷、植烷等进行定量分析及作某些产品规格的测试等(如 PONA 值和模拟蒸馏测定)。今后仍将更多地用于石油地质与石油炼制工作。

(2) 环境保护方面：现在主要用于大气与水质的分析，以便对环境的质量进行评价，对污染原因进行调查，分析的对象为各种有机与无机污染物。

(3) 临床化学方面：血与尿等体液的 analysis 日益受到重视，被分析的化合物有脂肪酸、氨基酸、甘油三酸酯、甾族化合物、糖类、蛋白质、维生素、巴比妥酸等。这些化合物大多数须制备成易挥发的衍生物后才可进行分析。

(4) 药物与药剂方面：用于鉴定药物的组成与质量，检测生物体的代谢产物。

(5) 农药方面：可以分析极微量的含卤素、含氮、含磷农药。

(6) 食品方面：通常被分析的食品有酒类、果汁、油脂、乳酪、糖蜜及食品添加剂、残毒等。

虽然气相色谱分析法能较好地 把样品组分分离开，并可用很灵敏的检测器把组分检测出来，但难于直接定性，必须用已知物及/或将数据与相应的色谱峰进行对比，或与其它方法如质谱、光谱联用，才能获得比较可靠的定性结果；在定量时，常需要对检测器输出的信号进行校正，这是其缺点。

§ 1.2 气相色谱法术语

为了便于叙述，这里集中地介绍部分气相色谱法术语的含义，而大部分的术语，将在有关章节中介绍。常用符号请见附录 1。

1. 色谱图

进样后记录仪器记录下来的检测器响应信号随时间或载气流出体积而分布的曲线图（即色谱柱流出物通过检测器系统时所产生的响应信号对时间或载气流出体积的曲线图），称为色谱图。分

离过程为冲洗法的色谱分析法，经常使用微型检测器进行组分测定和长图记录器作记录，得到如图 1.1 所示的色谱图。

2. 色谱流出曲线

色谱图中，检测器随时间绘出的响应信号曲线为色谱流出曲线。

3. 基线

当没有组分进入检测器时，色谱流出曲线是一条只反映仪器

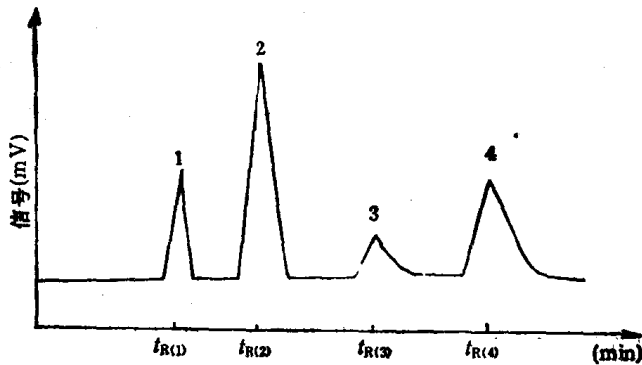


图 1.1 色谱流出曲线

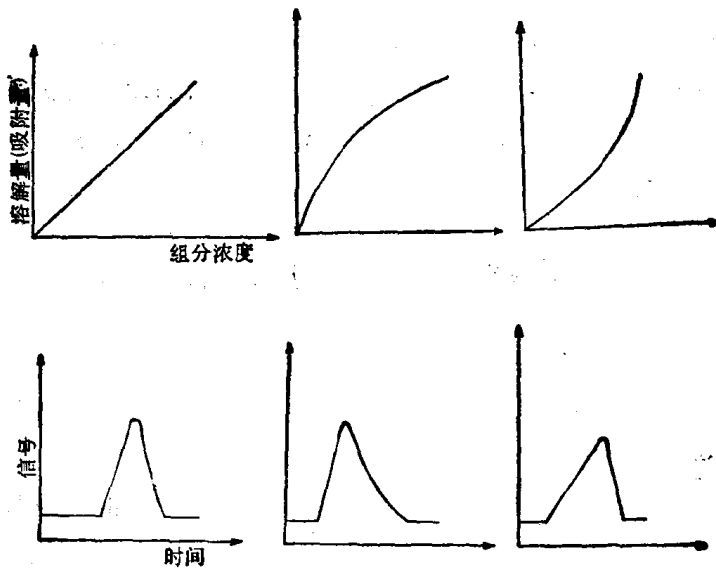


图 1.2 分配等温线与色谱峰形状

噪声随时间变化的曲线(即在正常操作条件下,仅有载气通过检测器系统时所产生的响应信号曲线),称为基线。操作条件变化不大时,常可得到如同一条直线的稳定基线。

4. 色谱峰

当有组分进入检测器时,色谱流出曲线就会偏离基线,这时检测器输出的信号随检测器中组分的浓度而改变,直至组分全部离开检测器,此时绘出的曲线(即色谱柱流出组分通过检测器系统时所产生的响应信号的微分曲线),称为色谱峰。根据平衡色谱理论,当组分分子在两相的分配等温线为线性时,组分的谱带应是一条直线,但由于在柱中的径向扩散和传质速度有限等原因,得到的是对称的色谱峰;当分配等温线为凸型时,得到的是拖尾状色谱峰;当分配等温线为凹型时,得到的是伸头状色谱峰。这些分配等温线和色谱峰如图 1.2 所示。

对称色谱峰的流出曲线可近似地用高斯正态分布函数表示^[4]。

$$C = \frac{C_0 T}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(t - t_R)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

式中 C 是当时间为 t 时某组分的浓度, C_0 是进样浓度, T 是进样时间, t_R 是对应于浓度最大点的保留时间, σ 是流出曲线的标准偏差,因此这种色谱峰有如图 1.3a 所示的一些关系。此图绘出了空气峰及一个组分的色谱峰。

实际上正常情况下的色谱峰都是非对称的拖尾峰,并非高斯正态分布,当色谱柱效高时更是如此。一些色谱工作者曾提出过许多非对称的函数来描述色谱峰^[2-9],其中高斯函数的指数衰减修正函数是比较简单实用的模型之一^[10-14]。

$$C = \frac{A}{\sqrt{\pi}\tau} \exp\left\{\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t - t_G}{\tau}\right\} \cdot \operatorname{erfc}(x)$$

式中余误差函数

$$\operatorname{erfc}(x) = \int_x^{\infty} \exp[-x^2] dx$$

此处