

气相色谱基础

H. M. 麦克纳
E. J. 邦内尔

著

张家口市科学技术情报研究所

一九七九年四月

气相色谱基础

H. M. McNair 著
E. J. Bonel
金 珩 译



张家口市科学技术情报研究所

一九七九年四月

内 容 提 要

本书系根据美国 Varian Aerograph公司出版的 H.M. 麦克纳、E.J. 邦内尔合著的《气相色谱基础》(Basic Gas Chromatography) (1969年, 第五版) 译出。

原书是美国 Varian Aerograph 公司举办的气相色谱训练班的讲课教材, 作者是该公司的技术顾问。特点是: 内容新颖, 系统全面, 简明扼要, 通俗易懂, 例证较多, 着重介绍基础知识, 取材于实际。原书在1965年初版, 新版(第五版)增加了仪器进展等内容。

全书共十五章, 是一本普及教材, 适于高等院校和中等技术学校分析化学专业师生, 或各厂矿、医院、防疫站及科研单位的气相色谱工作者参阅。

序 言

本书的主要目的在于提供气相色谱技术的基础知识，并使之简明易懂。尽量介绍一些有用的资料，如检测器的校正因子，液相的化学结构，制备液相的方法以及柱子的填充方法等。本书并不企望包罗气相色谱方面全部内容，只提供了了解和挑选参考资料中的基础，以便使学者可以在此基础上继续深造。气相色谱的主要优点是其简单，本书将证实这点，并希望促使更多的人应用这一技术。

本书是基础气相色谱讲课的总结。第一版（1965年）收集了该课程的讲义。第二版（1966年）做了扩充，包括较多的参考文献和参考资料，如液相的结构及液相的最高温度极限等。因为需要，大量公开发行，要求我们出第三版。在此新版中，我们扩充了理论和检测器两章，并重写了定量分析一章，其中包括数据的统计处理，以及关于较多的积分技术知识。此外，我们也增加了实验室练习。故使本书更适合于高等院校使用。

作者

1967年2月

作者特别高兴，但对本书的积极响应却感到意外，因本书已翻译成西班牙文，法文和德文。正如一切事情随时间变化一样，本书也是如此。

第五版新增加了应用、毛细管柱、进样阀及制备色谱等四章，对检测器和定性分析两章也做了扩充和改写。附录中的许多地方放在正文的适当章节里。另加一个索引，修改了正文中的一些小毛病。

作者

1969年2月

目 录

第一章	导论.....	(1)
第二章	色谱系统.....	(7)
第三章	理论.....	(16)
第四章	色谱柱.....	(29)
第五章	检测器.....	(82)
第六章	定性分析.....	(117)
第七章	定量分析.....	(129)
第八章	应用.....	(158)
第九章	程序升温.....	(181)
第十章	制备气相色谱.....	(202)
第十一章	毛细管柱.....	(224)
第十二章	进样阀.....	(240)
第十三章	色谱图的解释.....	(252)
第十四章	仪器的维修.....	(270)
第十五章	实验室练习.....	(279)
附录		(292)
A	注射器的使用.....	(292)
B	流速的测量.....	(293)
C	如何看盘式积分器图形.....	(293)
译者后记		(297)

第一章 导 论

一、定义

气相色谱分离的基础就是样品在两相之间的分配。其中一相是具有很大表面的固定床，另一相是渗透过固定床的一种气体。

气相色谱是一种利用气流通过固定相从而使挥发性物质分离的技术。如果固定相是固体，我们就称为气——固色谱 (G. S. C.)。分离效果取决于柱子填充物对样品 (主要是气体) 的吸附性能。普通的填充物有硅胶、分子筛和活性炭等。

如果固定相是液体，我们就称为气——液色谱 (G. L. C.)。该液体涂敷在惰性固体上并分散成薄膜。分离的基础就是样品在液膜中和在液膜外的分布的差别。所用的液相非常广泛 (使用温度可达到 400°C)，使得气——液色谱成为气相色谱的最普遍形式。它用于分析气体、液体和固体。所以，我们的讨论大部分涉及气——液色谱。

二、简史

1905年，色谱法首先由 Ramsey 用于分离气体和蒸气的混合物⁽¹⁾。这些实验利用固体吸附剂 (如活性炭) 的选择性吸附或解吸作用。第二年，Tswett 得到了植物色素在色谱柱上的不连续的有色谱带⁽²⁾，并叫做“色谱” (意思是“有色的谱带”)。现在由于这种方法逐渐广泛地用于分离无色物

质，“色谱”一词也就失去原来的含义。

继Martin和 syngé 的建议⁽³⁾（由于对色谱的研究他们获得了诺贝尔奖金）之后，James和Martin于 1952 年介绍了气——液色谱^(4,5)。用这种方法分离、鉴别和测定挥发性化合物，其灵敏度、速度、准确性和简易性是非常惊人的。现在有 18000 多篇气相色谱方面的参考文献，每年约新出1800—2000篇这方面的论文。估计目前世界上有 60000 多台气相色谱仪在使用中。

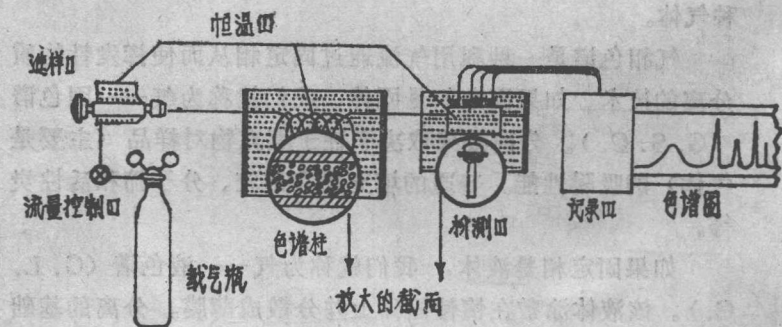


图1—1 气相色谱系统示意图

三、装置

气相色谱的主要部分有：

1. 载气瓶；
2. 流量控制器和压力调节器；
3. 进样口（样品入口）；
4. 柱子；
5. 检测器；
6. 记录器；

7. 进样器、柱子和检测器的恒温器。

第二章将详细讨论这些部件。

四、技术

气——液色谱中，被分离的组分在惰性气体（载气）的携带下通过柱子。样品混合物分布在载气和非挥发性溶剂（固定液）之间，固定液保持在颗粒大小一定的惰性固体（担体）上。溶剂按其分配系数的大小有选择性地滞留样品中的各组分，直到在载气中形成分离带。这些组分谱带在气流中离开柱子，并且作为时间函数由记录器记录下来。

这种方法的优点是：

1. 柱子被惰性气相不断更新；
2. 通常，样品各组分可得到完全分离，并仅与惰性气体混合，使之易于搜集和做定量测定；
3. 分析时间短。

缺点是被强烈滞留的组分移动很慢，或者有时根本不动。这种困难可以利用柱子的程序升温以减少流出时间而得到克服。在分析过程中，利用程序升温，使柱温不断增加，以提供更快和更全面的分析。这种技术，在第九章中还要详细讨论。

五、结果

应用长条纸记录器，从色谱分析所得到的记录称为色谱图。一般时间为横坐标，毫伏为纵坐标。说明结果的色谱图示于图 1—2。

六、气相色谱的优点

下面对图 1—2 作具体说明，作为一般应用这种技术的参考。

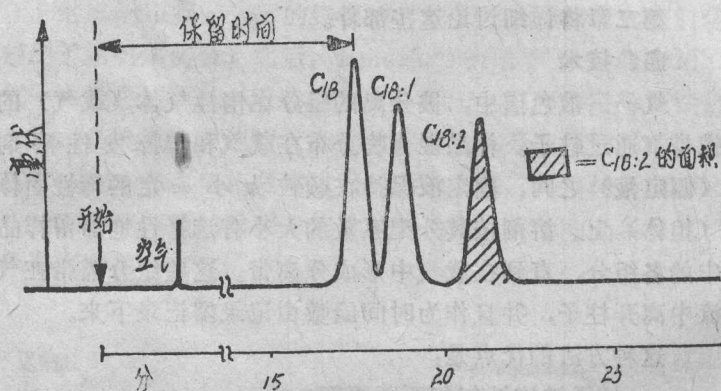


图1—2 典型色谱图：脂肪酸酯

1. 速度

图 1—2 表明，在 23 分钟之内，完成全部分析。利用气体作流动相具有在流动相和固定相之间迅速建立平衡的优点，并且允许应用高的载气流速。仅需几秒钟的分析时间已有报道。可是在气——液色谱中，比较普遍的是几分钟的分析时间。制备规模的分离或宽沸程复杂样品的分辨可长达几小时。

2. 分辨率

图 1—2 中的峰 C_{18} 、峰 $C_{18:1}$ 和峰 $C_{18:2}$ 分别代表硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯。用其它方法分离这些化合物极端困难，或者根本不可能。这些化合物的沸点差很小，可以忽略不计，仅有不饱和度的变化。然而，利用选择性溶剂，气相色谱则能分辨出来，这是蒸馏法或其它方法所不能做到的。

3. 定性分析

保留时间是从进样到出现峰的最大值时所需要的时间。这种性质是样品和液相在给定温度下的特征。利用适当的流速控制和温度控制保留时间可在1%内重复，并可用于鉴别每个峰。几个化合物可以有同样的或相近的保留时间，但是每一个化合物仅有一个保留时间。保留时间不受其它组分存在的影响。

4. 定量分析

每个峰面积的大小与组分浓度成正比。因而可以测定每个组分的精确浓度。在图1—2中，峰面积分别为36.7%、33.0%和30.3%（用盘式积分器测量的相对面积），而实际浓度是硬脂酸甲酯为36.4%，油酸甲酯为33.2%，亚油酸甲酯为30.4%。用气相色谱法所得到的准确性取决于技术熟练程度，检测器，积分方法及样品浓度等。第七章将详细讨论这个问题。用手工测量时，一般峰面积准确度可达1—2%；采用较先进的技术，如用电子数字积分仪或计算机积分测量峰面积，准确度可高于1%。

5. 灵敏度

气相色谱分析广泛应用的主要原因在于灵敏度高。热导池可测定到0.01%（100ppm）以下。火焰检测器达到百万分之一以下，而特殊的电子捕获检测器和磷检测器可测到十亿分之一或微微克（ 10^{-12} 克）以下。这种极为灵敏的一个附带好处就是只需要极小量样品。几微升样品就足以进行全分析。为了评价灵敏度，考虑分子量为100的组分，10秒钟内峰就流出来（基线上的宽度）。如果载气流速为30毫升/分，则流出的组分中将含有5毫升载气（10秒 $\times$ 30毫升/分）。

因此, 10^{-14} 克分子组分 (10^{-12} 克/100 克/克分子) 容纳在约为 2×10^{-4} 克分子载气 (5 毫升/22400 毫升/克分子) 中。

$2 \times 10^{-4}/10^{-14}$ 之比意味着在流出峰中, 每一个组分分子就有 200 亿个 (2×10^{10}) 载气分子。这确实是痕量分析。

6. 简易性

就操作和理解来说, 气相色谱是很简单的。解释数据既迅速又直观。气相色谱仪的价值相对说来是很低的, 一般单位都能购买。

文 献

1. Ramsey, W, *Proc. Roy. Soc.* A76 111 (1905).
2. Tswett, M., *Ber. deut. botan. Ges.* 24 316 384 (1906).
3. Martin, A. J. P. and Symge, R. L. M, *Biochem. J.* 35 1358 (1941).
4. James, A. T. and Martin, A. J. P., *Biochem. J. Proc.* 48Vii (1957).
5. James, A. T. and Martin, A. J. P., *Analyst*, 77, 915 (1952).

第二章 色谱系统

一、载气

高压气瓶作为载气源。在恒温气相色谱中，一个柱子的渗透性在分析过程中不变化。利用压力调节器，保证到柱子的入口有一均匀的压力，因而有一固定的气体流速。在一给定的温度下，固定的气体流速使样品中各个组分以一定的流速，按特征时间（保留时间）流出来。因为流速是固定不变的，所以各组分也有一个特征的载气体积（保留体积）。

通常所用的载气有氢、氦和氮。对载气的要求如下：

1. 与样品或溶液不发生作用；
2. 能尽量减少气体扩散；
3. 易于纯化；
4. 便宜；
5. 适于所用的检测器。

柱效率取决于载气线速度的选择。外径为1/4英寸的柱子线速度一般为75毫升/分，外径为1/8英寸的柱子线速度一般为25毫升/分。用实验方法作范第姆特（Van Deemter）图（理论塔片高度（HE TP）对气体线速度图）（图2—1），就能很容易确定最佳流速。理论塔片高度为最小值时，或塔片数为最大值时，载气流速效率最高。第三章将详细讨论这个问题。

测定气体流速的最简单方法是用皂膜流量计和一块秒

表，此过程的细节参看附录。

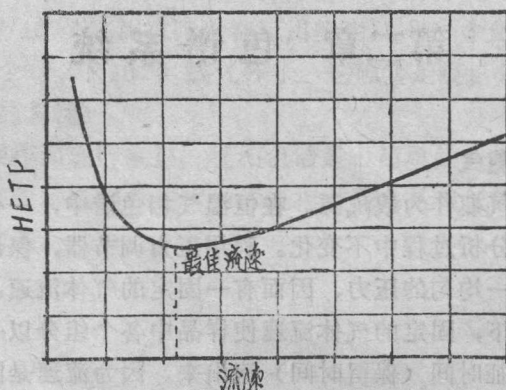


图2—1 范第姆特图

二、样品的注入

样品应该像“塞子”一样被瞬时注入柱子中。为了检查进样技术如何，应该提高进样温度，并降低进样量。如果这两个因素都使理论塔片数增加，那么说明所用的进样方法就很不好。

通常用气密性注射器（图2—2）或用旁路进样环管（图2—3）注入气体样品。用进样环管进样的重复性比用注射器要好0.5%。



图2—2 10毫升气密注射器

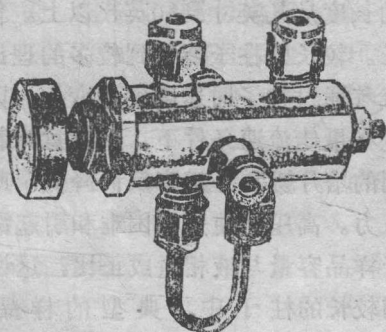


图2—3 气体进样阀

一般液体样品用注射器进样。最近直接注入固体样品的装置已有批量生产。然而使用固体样品的最好方法是将其溶解在溶剂中，溶剂的响应不受样品的干扰。

引进气体样品和液体样品的标准方法是将吸满样品的医用注射器针头穿过自密封隔片，注入一定体积的样品。注射器有各种体积的，甚至有一微升的。采用适当的操作可得到2%的重复性。也可以应用气密性注射器。关于注射器的使用方法详见附录。

三、柱子

柱管可用铜、不锈钢、铝和玻璃等制做，形状有直管形、U形或螺旋形的。因为铜与某些样品组分发生吸收作用或化学反应而不太合用（胺类、炔类、萜类和甾族等）。

一般用不锈钢柱。直管柱可得到均匀的填充，螺旋形柱可增加柱长。直管柱效率最高，但是麻烦，特别是高温时更不方便。如果用螺旋形柱，为了减少扩散及轨道效应，螺旋的直径应该至少为柱子直径的十倍。

填充柱的长度从几英寸到50英尺以上。普通分析柱为3—10英尺长。较长的柱子能得到较多的理论塔片数和较好的分辨率。载气通过柱子时速度发生变化，因此，柱子中只有一小部分处在最佳流速条件下。这就意味着，用特别长的柱子，所得到的塔片数和分辨率反而降低。此外，长柱需要很高的入口压力。高压会使进样困难和引起漏气。然而，长柱的优点在于样品容量与液相量成正比，这说明较多的样品可以注入到较长的柱子中。典型的样品加入量参看表2—1。

表2—1 对于不同类型的柱子，加入样品的体积

柱 子 类 型	加 样 量	
	气 体 样 品	液 体 样 品
制 备 柱 外径,英 寸 20% 固定液	0.05—5 升	0.02—2毫 升
常规分析柱 外径1/4英寸 10% 固定液	0.5 —50毫升	0.2—20微升
高 效 柱 外径1/8英寸 2 % 固定液	0.1 —1 毫升	0.04—4微升*
毛 细 管 柱外径1/16英寸 5.0 μ 液 膜	0.1 —10微升	0.004—0.5微升*

* 一般采用样品裂解技术得到微量样品

柱子直径一般为0.01—2英寸(内径)之间或更大些。柱径越小，柱效率越高。标准分析柱为1/8英寸和1/4英寸(外径)。塔片数多的毛细管柱和MicroPak柱(一种定型的色谱柱—译者)一般为1/16英寸(外径)。增加样品容量的明显

方法就是增加柱径。制备规模的分离柱为3/8英寸、1/2英寸和直径更大的柱子。可惜，随着柱径的增加而增加不良的扩散和多路效应（参看第三章），致使柱效率降低。

四、固态担体

固态担体的效用在于淤散液相，提供均匀的惰性表面。对担体性能的要求如下：

1. 惰性（避免吸附）；
2. 不易破碎；
3. 表面积大；
4. 形状规则，大小均匀。

气相色谱主要有两种Chromosorb型*担体：ChromosorbP和ChromosorbW。ChromosorbP（粉红色）是由Johns Manville C—22 耐火砖制造的，而ChromosorbW（白色）是由Johns Manville白色硅藻土助滤剂制得的。用ChromosorbP能得到最高的柱效率。可是其表面对极性化合物有强烈的吸附作用。它是一种经过煅烧的材料，粉红色，并相当硬。和ChromosorbP比较起来，ChromosorbW的表面较为惰性。所得到的柱效率不像用ChromosorbP时那样高。它是一种用热碱处理的物质，白色，并比较软，比ChromosorbP更不活泼，可用于极性化合物。第四章将详细讨论，并讨论另外两种Johns Manville产品：ChromosorbA和ChromosorbG。

五、固定相

正确选择溶剂（即固定相）在气——液色谱中最为重要。溶剂应有以下特性：

* Chromosorb是Johns Manville的气相色谱担体的注册商标。