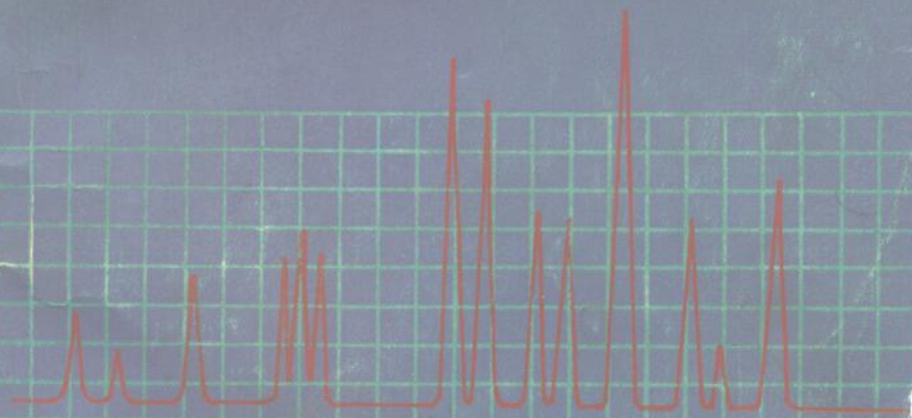


气相色谱法

金鑫荣 编

高等学校教学参考书



高等教育出版社

54.6471
352.5

高等学校教学参考书

气相色谱法

金鑫荣 编

高等教育出版社

本书较为系统地叙述了气相色谱法的基础理论，主要仪器和技术，气相色谱定性分析和定量分析法及其应用，还选编了十四个较为典型的实验。

本书可供高等学校化学类专业、化工类专业及其他有关专业用作为教学参考书，也可供从事气相色谱工作的有关科技人员参考。

高等学校教学参考书

气 相 色 谱 法

金 鑫 荣 编

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11.375 字数 272,000

1987年4月第1版 1987年9月第1次印刷

印数 00,001—4,110

书号 13010·01275 定价 2.35 元

前 言

气相色谱法是目前广泛应用的一种分离、分析方法,系分析化学的重要组成部分。由于气相色谱是一门发展较快的学科,其原理与技术等比较成熟,所以在一些高等院校已把它列为化学专业课程。编者在多年教学实践的基础上,编写了这份教材,供教学上参考。

为了适用于教学,本书每章之首列出提要,介绍本章重点内容以及学习方法,章末附有思考题及习题,个别章节附有小结。

本书最后附有较多的实验内容,其中一部分属于基础性的,如色谱柱的制备,验证动力学方程式等;另一部分属于提高性的,如保留值随温度变化的规律,火焰光度检测器的性能的测定和使用等。

本书特编有“保留值和色谱热力学”一章,目的在于阐明保留值的热力学属性,显示色谱法分离的本质所在,介绍气相色谱法在物理化学中的应用。

在本书编写过程中得到了不少同志的协助,如葛海霖同志编写了第九章气相色谱分析的应用,唐蓉媿同志编写了气相色谱实验部分。全稿蒙华东纺织工学院蔡仲猷副教授初审,浙江大学宣国芳副教授复审。对以上诸位给予我的协助、支持与鼓励,在此谨致由衷的感谢。

由于作者的理论水平与实践经验有限,书中可能存在不少缺点与错误,望广大读者给以指正。

编者

于华东化工学院 1985年3月

40157

主要符号表

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>A: 峰面积
动力学方程式中涡流扩散项</p> <p>A_i: 组分 i 的峰面积</p> <p>A_S: 组分 S (标准物) 的峰面积</p> <p>B: 动力学方程式中分子扩散系数</p> <p>B_0: 渗透率</p> <p>C: 动力学方程式中的传质阻力系数
通用常数</p> <p>C_L: 动力学方程式中的液相传质阻力系数</p> <p>C_g: 动力学方程式中的气相传质阻力系数</p> <p>c_0: 进样浓度</p> <p>c_S: 溶质在固定相上的浓度</p> <p>c_M: 溶质在流动相上的浓度</p> <p>C_1, C_2: 常数</p> <p>D_g: 溶质在气相中的扩散系数</p> <p>D_L: 溶质在液相中的扩散系数</p> <p>d: 柱直径</p> <p>d_i: 柱的内径</p> <p>d_p: 颗粒直径</p> <p>d_L: 在液相中的有效厚度</p> <p>d_R: 保留距离</p> <p>d_G: 在气相中的有效厚度</p> <p>E_D: 色散力</p> | <p>E_I: 诱导力</p> <p>E_K: 定向力或称库仑力</p> <p>F: 载气的体积流速</p> <p>F_0: 柱后出口流速</p> <p>F_c: 经柱压校正后的流速</p> <p>f: 定量校正因子</p> <p>f_{i1}: 组分 i 的校正因子</p> <p>f_w: 相对重量校正因子</p> <p>f_n: 相对摩尔校正因子</p> <p>H: 有效理论塔片高度</p> <p>ΔH_s: 溶质在溶液中被气化时的气化热</p> <p>ΔH_v: 纯溶质的气化热</p> <p>h: 理论塔片高度
峰高</p> <p>I: 保留指数</p> <p>ΔI: 保留指数之差</p> <p>i: 作下标时为任一组分
电流</p> <p>J: 焦耳系数</p> <p>j: 压力校正因子</p> <p>K: 分配系数
平衡常数</p> <p>K_H: 亨利常数</p> <p>K': 渗透性系数</p> <p>k': 分配比或称容量比</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

L : 柱长

l : 热丝长度

作下标时为液相

随机模型中作为步长

M : 摩尔质量

N : 有效理论塔板数

N_c : 有效碳原子数

n : 理论塔板数

碳原子数

p : 压力

极性

p_i^* : 溶质在纯态时的蒸气压

p_0 : 柱的出口压

p_1 : 柱的进口压

q : 组分在气相中的重量分数

R : 气体常数

电阻

分离度

$R_{1/2}$: 用半峰宽表示的分离度

R_L : 检测器的动力学线性范围

$r_{i,s}$: 相对保留值

S_c : 浓度型检测器的灵敏度

S_m : 质量型检测器的灵敏度

T_c : 柱温

t_R : 保留时间

t'_R : 调整保留时间

t_M : 空气峰保留时间

u : 线速度

\bar{u} : 平均线速度

U_{opt} : 最佳线速度

$\bar{u}_{opt,g}$: 实用最佳线速度

V_G : 柱死体积

V_L : 柱内液相所占体积

V_M : 死体积

V_R : 保留体积

V'_R : 调整保留体积

V_N : 净保留体积

V_g : 比保留体积

W_b : 峰基宽

W_L : 固定液的重量

W_S : 内标物的重量

W_i : 组分*i*的重量

y : 峰宽

$y_{1/2}$: 半峰宽

y_1 : 峰在拐点处的峰宽

α : 电阻温度系数

β : 相比值, $\beta = V_G/V_L$

γ : 弯曲因子

活度系数

γ^∞ : 溶质在无限稀释溶液中的活度系数

λ : 热导系数

涡流扩散项中均匀性因子

ρ : 固定液的密度

η : 气体动态粘度

σ : 标准偏差

μ : 偶极矩

目 录

第一章 绪论	1
提要	1
§1.1 经典色谱法简介	1
1.1.1 经典色谱法的实例	1
1.1.2 分离原理	2
1.1.3 色谱法的特点	3
§1.2 色谱法的分类	4
1.2.1 分类方法	4
1.2.2 各种分类方法之间的关系	5
§1.3 试样和流动相的流动方法	7
1.3.1 冲洗法	7
1.3.2 顶替法	8
1.3.3 迎头法	8
§1.4 色谱法发展史	9
§1.5 气相色谱法简介	12
1.5.1 定义	12
1.5.2 仪器和流程	13
1.5.3 分析程序	17
1.5.4 气相色谱法的应用范围与限制	20
§1.6 气相色谱法与其它分离、分析方法的比较	21
复习题及思考题	22
第二章 保留值和色谱热力学	24
提要	24
§2.1 各种保留值的概念	24

2.1.1	保留时间	24
2.1.2	调整保留时间	25
2.1.3	保留体积	25
2.1.4	调整保留体积	26
2.1.5	校正保留体积	27
2.1.6	净保留体积	28
2.1.7	比保留体积	29
2.1.8	相对保留值	30
2.1.9	保留指数	31
2.1.10	小结	33
§2.2	影响保留值测定误差的因素	34
2.2.1	空气峰的保留时间 t_M 的计算	35
2.2.2	担体吸附作用的影响	35
2.2.3	载气纯度的影响	37
2.2.4	固定液的纯度对保留值的影响	38
2.2.5	进样量对保留值的影响	39
§2.3	保留值的热力学性质	40
2.3.1	保留值与分配系数的关系	40
2.3.2	保留值的热力学方程式	44
2.3.3	溶质的蒸气压 p_i^* 对保留值的影响	52
2.3.4	活度系数	54
2.3.5	温度对保留值的影响	57
2.3.6	固定液相对分子质量 M_1 对保留值的影响	60
§2.4	气相色谱法在化学热力学中的应用	61
2.4.1	活度系数 (γ^∞) 的测定	61
2.4.2	溶质的路易斯相对酸碱性的测定	62
2.4.3	吸附热的测定	65
2.4.4	固体比表面积的测定	65
2.4.5	精密度与准确度	67
	复习题及思考题	69

参考资料	76
第三章 色谱动力学理论	72
提要	72
§3.1 引言	72
§3.2 色谱理论的分类	74
3.2.1 线性、理想色谱理论	74
3.2.2 线性、非理想色谱理论	75
3.2.3 非线性、理想色谱理论	76
3.2.4 非线性、非理想色谱理论	76
§3.3 塔片理论	76
3.3.1 塔片理论的假设	76
3.3.2 塔片理论的分离过程模型	76
3.3.3 塔片理论的结果讨论	80
§3.4 速率理论	83
3.4.1 概述	83
3.4.2 扩散现象	84
3.4.3 速率方程式的推导	86
3.4.4 方程式的讨论	97
§3.5 “最佳化”条件选择问题	107
3.5.1 关于难分离物质对的概念	107
3.5.2 有效理论塔板数 N	107
3.5.3 分离度	108
3.5.4 最佳实用线速 $u_{opt,g}$ 的确定	116
3.5.5 必要的分析时间 t_{ne}	117
3.5.6 分配比的 k' 的选择	117
3.5.7 柱温的选择	117
3.5.8 进样量的选择	118
3.5.9 条件选择中的经验数据	119
复习题及思考题	121

参考资料	122
第四章 色谱柱	124
提要	124
§4.1 色谱柱的分类	124
4.1.1 按柱的结构分类	124
4.1.2 按固定相的性质分类	127
§4.2 填充柱	129
4.2.1 概述	129
4.2.2 柱的制备	129
4.2.3 柱性能的评价	132
§4.3 毛细管柱	134
4.3.1 概述	134
4.3.2 毛细管柱的理论与条件选择	135
4.3.3 毛细管柱的制备	138
4.3.4 毛细管柱的柱性能评价	141
§4.4 载气	143
4.4.1 载气的压缩性对柱效的影响	143
4.4.2 柱的渗透性对柱效的影响	145
4.4.3 载气流速	147
复习题及思考题	149
参考资料	149
第五章 固定液	151
提要	151
§5.1 概述	151
5.1.1 对固定液的要求	151
5.1.2 固定液的浓度	153
5.1.3 固定液的热稳定性与温度的关系	154
§5.2 分子之间作用力	156
5.2.1 概述	156

5.2.2	定向力	156
5.2.3	诱导力	159
5.2.4	色散力	159
5.2.5	氢键作用力	160
§5.3	固定液的特征与分类	162
5.3.1	相对极性值	163
5.3.2	罗霄耐德和麦克雷诺常数	164
5.3.3	十二种典型固定液——近邻技术	166
5.3.4	常用固定液类型	168
5.3.5	特殊固定液	179
§5.4	固定液的选择	181
5.4.1	概述	181
5.4.2	“相似相溶”原理	181
5.4.3	流出规律	183
5.4.4	以实验方法进行固定液的选择	183
5.4.5	查阅文献资料、手册的方法	184
5.4.6	利用固定液选择表	184
5.4.7	利用电子计算机进行固定液的选择	185
	复习题及思考题	187
	参考资料	188
第六章	担体和吸附剂	190
	提要	190
§6.1	担体	190
6.1.1	概述	190
6.1.2	硅藻土担体简介	191
6.1.3	非硅藻土担体简介	195
6.1.4	担体表面的活性	196
6.1.5	担体表面的去活性处理	198
6.1.6	固定液的相当涂渍量	201

6.1.7	担体颗粒大小的选择	201
6.1.8	担体的性能与选择	203
§6.2	吸附剂	205
6.2.1	炭质吸附剂	205
6.2.2	硅胶	207
6.2.3	氧化铝	208
6.2.4	无机盐吸附剂	210
6.2.5	分子筛	211
§6.3	高分子多孔小球	213
6.3.1	高分子多孔小球的组成与性能	213
6.3.2	应用的特点	214
6.3.3	应用时注意事项及存在的问题	215
	复习题及思考题	215
	参考资料	216
第七章	气相色谱检测器	217
	提要	217
§7.1	引言	217
§7.2	检测器的分类	218
7.2.1	破坏型和非破坏型检测器	218
7.2.2	微分型和积分型检测器	218
7.2.3	通用型和选择性检测器	219
7.2.4	按检测性质原理分类	219
7.2.5	质量型和浓度型检测器	219
§7.3	检测器的性能指标	220
7.3.1	灵敏度	220
7.3.2	检测限	224
7.3.3	最小检测量	226
7.3.4	线性范围	227
7.3.5	选择性	227

7.3.6	稳定性	227
7.3.7	响应时间	227
§7.4	热导检测器	227
7.4.1	热导检测器原理	228
7.4.2	热导检测器的结构及电路分析	233
7.4.3	操作条件的选择	237
7.4.4	响应特性	239
§7.5	氢焰离子化检测器	242
7.5.1	检测器工作原理	242
7.5.2	离子化机理	243
7.5.3	检测器的结构	245
7.5.4	检测器的操作	246
7.5.5	响应特性	250
§7.6	电子捕获检测器	251
7.6.1	电子捕获机理	251
7.6.2	检测器的结构	252
7.6.3	操作条件的选择	254
7.6.4	响应特性	260
§7.7	火焰光度检测器	260
7.7.1	检测机理及其工作原理	261
7.7.2	操作条件的选择	262
7.7.3	响应特性	263
	复习题及思考题	265
	参考资料	265
第八章	气相色谱定性分析与定量分析	267
	提要	267
§8.1	色谱定性分析	267
8.1.1	利用纯物对照进行定性分析	267
8.1.2	利用文献值对照进行定性分析	269

8.1.3	利用保留值规律进行定性分析	270
8.1.4	保留值与分子结构的关联	273
8.1.5	利用选择性检测器进行定性分析	277
8.1.6	利用化学反应进行定性分析	278
8.1.7	利用简单物理分离方法进行定性分析	280
8.1.8	与其它辅助仪器联用以进行定性分析	281
§8.2	色谱定量分析	288
8.2.1	组分质量与峰面积的关系——相对校正因子	283
8.2.2	色谱峰面积的测量与计算	291
8.2.3	定量方法	293
8.2.4	色谱定量中的误差问题	298
	复习题及思考题	304
	参考资料	305
第九章	气相色谱分析的应用	307
	提要	307
§9.1	气相色谱法在环境科学中的应用	307
9.1.1	大气中污染物的分析	308
9.1.2	水中污染物的分析	309
9.1.3	食品与生物体中污染物的分析	313
§9.2	气相色谱法在食品分析中的应用	315
9.2.1	脂类的分析	315
9.2.2	蛋白质的分析	317
9.2.3	碳水化合物的分析	318
§9.3	气相色谱法在临床医学中的应用	319
§9.4	气相色谱法在药物分析中的应用	323
9.4.1	镇痛药和退热药的分析	324
9.4.2	巴比妥盐和相应的酰胺类分析	324
9.4.3	抗菌素的分析	324
	参考资料	325

实验	326
引言	326
气相色谱仪操作规程和一般原则	326
实验一 色谱柱的制备	327
实验二 色谱柱的老化和性能试验	330
实验三 保留值随温度变化的规律	332
实验四 同系物保留值的碳数规律	334
实验五 验证范第姆特方程式	335
实验六 氮和氧在分子筛柱上的分离	337
实验七 色谱定性分析	338
实验八 双柱定性分析	339
实验九 固定液的麦克雷诺常数的测定	341
实验十 色谱定量分析	342
实验十一 热导检测器性能的测定和使用	343
实验十二 氢火焰检测器的性能的测定和使用	344
实验十三 火焰光度检测器的性能的测定和使用	345
实验十四 电子捕获检测器的性能的测定和使用	347

第一章 绪 论

提 要

本章从经典色谱法的实例引出色谱法的普遍规律，并突出色谱理论中两个最基本的组成部分，即色谱动力学(柱效能)与色谱热力学(柱选择性)。

采用比较法评价了气相色谱法的特点，并指明了它的应用范围。由此可正确地掌握分析方法的选择原则。

§1.1 经典色谱法简介

1.1.1 经典色谱法的实例

1906年，俄国植物学家茨维特较完整地提出了色谱法。他把绿色植物叶子的石油醚萃取液作为试样，使之通过一根预先填充好碳酸钙粉(固定相)的玻璃管。在管的顶部装上盛有石油醚溶剂(流动相)的分液漏斗，下部配有一个接受器，以接受柱管流下的溶液。装置见图1-1。随着溶剂不断通过柱管，试样经固定相逐渐向下移动。此时，试样逐渐被分离成胡萝卜素和叶黄素等色带，故茨维特将这种方法命名为色谱法。以后这种方法广泛用于无色物质的分离。“色谱”这个名称，虽一直沿用至今，但已失去其本来的含意。

因此，色谱法系指一种分离方法，即使得试样在流动相的携带下通过柱管(即色谱柱)，分离成几种不同组分的方法。

1.1.2 分离原理

色谱法既然是一种分离方法，那么它的分离原理是什么？为什么试样通过色谱柱后就呈现一定次序的色带？为了阐明分离原理，人们把整个连续的色谱分离过程解析为几个间歇的分离阶段，见图 1-2。

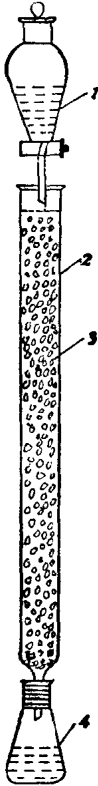


图 1-1 经典色谱法装置示意图

1—分液漏斗； 2—色谱柱；
3—碳酸钙粉； 4—接受器

图 1-2 分为流动相、色谱柱和色谱图三个部分。图中箭头方向为流动相流动方向；柱中 A、B 代表混合试样中二个不同组分；色谱图反映组分在柱后的流出量与溶剂（流动相）消耗量之间的关系。a、b、c、d、e 为色谱分离的五个典型的阶段：a 阶段为试样刚进入色谱柱，就立刻被柱内碳酸钙粉所吸附（碳酸钙粉是一种吸附剂），并与溶剂形成吸附-解吸平衡，柱上呈现 A+B 混合色带，在色谱图上呈现进样信号；b 阶段为溶剂流过色谱柱，由于吸附剂对试样中 A、B 二个组分的吸附强弱程度不一样，因此 A、B 二个组分在柱内移动速度不一样，吸附弱的组分 A 移动速度快，吸附强的组分 B 移动速度慢，所以 A 在 B 的前面。在此阶段可看出 A 与 B 开始分离，但还存在 A+B 未分离的区域；c 阶段为溶剂继续通过色谱柱，A、B 二个组分在柱上已全部分离，呈现两个色带，但还没有离开色谱柱，所以，在色谱图上仍然呈现空白信号；d 与 e 阶

段为溶剂完全离开色谱柱，A、B 二个组分已完全离开色谱柱，在色谱图上呈现两个明显的色带信号。