

孙传经 编著

毛细管色谱法

(CGC/CSFC)

化学工业出版社

54.6471
217.1

毛细管色谱法

(CGC/CSFC)

孙传经 编著

31499/14



内 容 提 要

本书较系统地介绍毛细管色谱的原理技术与应用。全书共二编十一章。第一编为毛细管气相色谱,第一至四章介绍毛细管气相色谱法的概况、基本理论、色谱柱及仪器,第五至七章介绍定性方法,特别是CGC/MS联用定性及定量方法。第二编为毛细管超临界流体色谱法,第八至十一章介绍这种最新技术的原理、仪器和应用。

本书可供高等院校、科研单位和厂矿实验室从事或将来从事毛细管色谱的工作者参考。

毛 细 管 色 谱 法

(CGC/CSFC)

孙传经 编著

责任编辑:任惠敏

封面设计:许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平门七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092^{1/32}印张13^{1/8}字数297千字

1991年4月第1版 1991年4月北京第1次印刷

印 数 1—2,170

ISBN 7-5025-0832-6/O·24

定 价7.70元

目 录

前言	1
----------	---

第一篇 毛细管气相色谱法

第一章 绪论	3
§ 1 概述	3
§ 2 毛细管气相色谱法的发展概况	5
一、国外毛细管色谱发展经历的 3 个阶段	5
二、国内毛细管色谱发展的道路	6
三、毛细管色谱法的发展	7
§ 3 毛细管气相色谱仪	7
§ 4 毛细管气相色谱法的特点	8
§ 5 毛细管色谱文献	10
一、毛细管色谱书	10
二、毛细管色谱会议文集	10
三、期刊及评论性文章	11
四、CGC的术语、符号	13
参考文献	13
第二章 毛细管气相色谱基本理论	15
§ 1 概述	15
§ 2 CGC的柱效和速率理论方程	16
一、CGC的柱效	16
二、CGC的速率理论方程	17
§ 3 CGC速率方程的讨论	20
一、载气流速 u 对板高 H 的影响	20
二、组分(k')对柱效的影响	21
三、液膜厚度对板高 H 的影响	23

四、扩散系数 D_L 对 H 的影响	25
五、毛细管柱径对柱效的影响	26
§ 4 峰宽与保留值的关系	27
一、理论分析	27
二、在宽线速下 $W_{1/2}-k'$ 的关系	28
三、 $W_{1/2}-k'$ 的线性关系	29
四、 $W_{1/2}-k'$ 线性关系的某些应用	32
§ 5 CGC的性能指标	33
一、塔板数	33
二、涂渍效率	36
三、分离数	38
四、柱展宽率	38
五、其它性能指标	38
§ 6 CGC的操作条件	39
一、固定液和液膜厚度的选择	39
二、温度的选择	42
三、载气及其线速的选择	44
四、进样量的选择	49
五、柱长和柱径的选择	52
参考文献	54
第三章 毛细管色谱柱	55
§ 1 概述	55
一、毛细管柱的分类	55
二、毛细管柱的材质	57
§ 2 毛细管柱的拉制	58
一、玻璃毛细管的拉制	58
二、弹性玻璃毛细管柱的拉制	59
三、石英弹性毛细管柱的拉制	61
§ 3 毛细管柱的表面处理	62

一、盐酸气腐蚀开管柱 (WCOT)	62
二、涂载体开管柱 (SCOT)	63
三、毛细管柱的脱活	64
§ 4 固定液的涂渍	65
一、动态法	65
二、静态法	69
三、毛细管的老化	73
§ 5 交联型开管柱	73
一、交联SE-54石英弹性柱	74
二、交联PEG-20M玻璃开管柱	76
§ 6 大孔径和微孔径交联开管柱	77
一、大孔径交联开管柱	78
二、微孔径交联毛细管柱	79
§ 7 键合型开管柱	80
§ 8 毛细管柱的评价	81
一、试验混合物	81
二、选择最佳测试条件	82
三、色谱柱的性能测试	82
§ 9 填充毛细管柱	84
§ 10 微型填充柱	85
参考文献	85
第四章 毛细管色谱系统	87
§ 1 概述	87
§ 2 毛细管色谱的气路系统	88
一、载气的控制	88
二、尾气气	89
§ 3 毛细管色谱的进样系统	89
一、分流进样	89
二、不分流进样	96
三、冷柱头进样	101

四、冷柱头程序升温汽化进样	102
§ 4 检测系统	104
一、火焰型质量检测器	105
二、浓度型检测器	105
§ 5 信号记录系统	107
§ 6 色谱仪的改装	108
一、双气路色谱仪的改装	108
二、双气路TCD改装为毛细管色谱仪	109
三、单气路色谱仪的改装	109
§ 7 毛细管柱的安装	110
一、玻璃毛细管柱的伸直	111
二、毛细管柱的连接部件	111
三、毛细管柱的连接	114
§ 8 毛细管柱色谱仪的调试	117
一、分流比	117
二、载气及其线速	118
三、进样量及进样方式	118
四、进混合标样	118
§ 9 毛细管色谱系统的故障	119
参考文献	120
第五章 定性分析	121
§ 1 概述	121
一、GC定性分析的特点	121
二、选择性检测器的应用	121
三、联用仪器用于定性	122
四、衍生物的制备	122
五、定性分析方案	122
§ 2 挥发性衍生物的制备	123
一、酸类的衍生化	124
二、羟基衍生物	126

三、羟基乙酰化	127
四、胺类、氨基醇(酚)	127
五、醛(酮)类	128
六、酯类	128
七、“电子捕获标记”法	128
§ 3 利用已知物对照法定性	130
一、利用保留值定性	130
二、利用保留值作图法定性	131
§ 4 利用文献保留数据定性	133
一、保留指数的特点及定义式	133
二、保留指数的测定方法	134
三、保留指数与温度的关系	135
四、非极性固定液	135
五、保留指数定性	135
§ 5 程序升温定性	136
一、保留温度(T_R)	136
二、绝对和相对保留值	136
三、线性程序升温中的保留指数	137
§ 6 与其它仪器分析结合定性	139
一、毛细管气相色谱-质谱联用	139
二、毛细管气相色谱与傅里叶变换红外光谱联用	139
三、毛细管气相色谱与微波等离子体发射光谱联用	142
参考文献	143
第六章 气相色谱-质谱联用分析	144
§ 1 概述	144
§ 2 色谱-质谱联用分析的特点及工作原理	145
一、色谱-质谱联用分析的特点	145
二、色谱-质谱联用仪的工作原理	146
§ 3 气相色谱-质谱联用仪的色谱部分	148
一、填充色谱柱	149

二、毛细管柱	149
三、固定液的选择	150
四、载气的选择	152
§ 4 气相色谱-质谱联用仪的接口	153
§ 5 气相色谱-质谱联用仪的质谱部分	151
一、离子源	161
二、质量分析器	164
三、质谱计的性能指标	166
四、色-质联用对质谱仪的要求	168
五、色-质联用分析中常用的几种质谱仪	169
六、离子收集、放大和记录系统	174
§ 6 色-质联用仪的数据系统	174
§ 7 气相色谱条件和色-质联用条件的关系	178
§ 8 色-质联用分析法的定性定量信息	179
一、总离子流色谱图	179
二、质量色谱图	180
三、质量碎片图	181
§ 9 基本有机化合物的断裂规律	183
§ 10 有机质谱的解析	192
§ 11 色-质联用分析的应用	194
一、石油馏分烃的分析方面	194
二、石油化工方面	194
三、地球化学方面	196
四、环保和污染分析方面	199
五、医药卫生方面	199
六、其它方面	202
参考文献	202
第七章 定量分析	205
§ 1 概述	205
一、CGC定量分析的特点	205

二、进样方法	205
三、仪器的自动化	206
四、定量分析的依据	206
§ 2 峰面积的测量方法	206
一、峰高乘半宽法	206
二、峰高乘保留值法	207
三、自动积分仪法	208
四、数据处理机法	208
§ 3 定量校正因子	209
一、校正因子的表示方法	209
二、校正因子的测量及应用	211
§ 4 校正因子的计算方法	212
一、氢焰离子化校正因子的计算方法	212
二、有效碳数	215
三、有机物中不同基团对有效碳数的影响	217
四、重量校正因子	217
五、衍生物的 RWR 和 N	219
§ 5 定量方法	222
一、归一化法	222
二、内标法	223
三、内加法	224
四、定量进样-校正曲线法	226
§ 6 定量分析数据的处理	226
一、定量分析的准确度与精密度	226
二、误差及其分布规律	227
三、平均值的置信区间——对 μ 的区间估计	231
四、显著性检验	233
五、提高色谱分析准确度的方法	233
六、定量分析允许偏差范围	234

参考文献	235
------------	-----

第二篇 毛细管超临界流体色谱

第八章 毛细管超临界流体色谱概述	236
------------------------	-----

§ 1 毛细管超临界流体色谱的发展概况	236
---------------------------	-----

§ 2 超临界流体的特性	239
--------------------	-----

一、物质的临界点	239
----------------	-----

二、超临界流体的特性	240
------------------	-----

§ 3 毛细管超临界流体色谱的仪器	241
-------------------------	-----

一、泵系统	241
-------------	-----

二、分析单元	242
--------------	-----

三、微机控制器	242
---------------	-----

§ 4 毛细管超临界流体色谱的特点	243
-------------------------	-----

§ 5 毛细管超临界流体色谱的文献	245
-------------------------	-----

一、CSFC书籍	245
----------------	-----

二、CSFC专辑和会议文集	246
---------------------	-----

三、CSFC期刊和评论性文章	247
----------------------	-----

四、CSFC的术语和符号	248
--------------------	-----

参考文献	248
------------	-----

第九章 毛细管超临界流体色谱的基本理论	250
---------------------------	-----

§ 1 概述	250
--------------	-----

一、毛细管SFC理论的发展	250
---------------------	-----

二、毛细管SFC与CGC、LC比较	250
-------------------------	-----

三、毛细管SFC的常用公式和定义	252
------------------------	-----

§ 2 超临界流体的物理性质	253
----------------------	-----

一、毛细管SFC对流动相的要求	253
-----------------------	-----

二、CO ₂ 的相图	254
-----------------------------	-----

三、超临界流体的溶剂力	257
-------------------	-----

§ 3 毛细管超临界流体色谱速率理论	259
--------------------------	-----

一、Golay速率理论方程	259
---------------------	-----

二、影响板高的因素	259
§ 4 毛细管超临界流体色谱操作条件的选择	267
一、固定相和液膜厚度的选择	267
二、流动相及其线速的选择	272
三、温度的选择	273
四、压力和密度的选择	277
五、柱径、柱长、阻力器、检测器的选择	284
参考文献	286
第十章 毛细管超临界流体色谱仪器	288
§ 1 概述	288
一、毛细管超临界流体色谱的发展趋向	288
二、发展专用仪器改装现有仪器	288
§ 2 CO ₂ 的纯化	289
一、CO ₂ 的供货	289
二、CO ₂ 的纯度	290
三、CO ₂ 的净化	290
§ 3 流动相输送系统	291
一、注射泵	291
二、往复泵	292
三、CO ₂ 增压器	293
四、泵的程序控制	295
§ 4 进样系统	298
一、手动注射阀	298
二、气动转动注射阀	298
§ 5 色谱炉、柱子、流量阻力器及连接器	299
一、色谱炉	299
二、流量阻力器	299
三、对接连接器	305
§ 6 检测系统	307

一、火焰离子化检测器	307
二、氮磷检测器	309
三、双火焰光度检测器	309
四、射频等离子体检测器	309
五、紫外和荧光检测器	313
六、超临界流体色谱常用检测器性能比较	315
§ 7 毛细管超临界流体色谱联用技术	315
一、CSFC/MS联用技术	315
二、CSFC/FTIR联用技术	320
§ 8 毛细管超临界流体色谱仪的改装	325
一、由GC仪器改装毛细管SFC仪器	326
二、由LC仪器改装毛细管SFC仪器	327
三、由GC、LC仪器改装毛细管SFC仪器	329
参考文献	330
第十一章 毛细管超临界流体色谱的应用	332
§ 1 药物	332
§ 2 对映体	338
§ 3 食物和天然产物	340
§ 4 脂肪酸及其衍生物	349
§ 5 甘油三酸酯类	352
§ 6 甾族化合物	356
§ 7 生物分子类	359
§ 8 炸药	364
§ 9 农药及除草剂	366
§ 10 多环芳烃化合物	363
§ 11 聚合物添加剂	372
§ 12 聚合物	373
§ 13 化工产品	382
参考文献	385

附录 I Golay方程的推导	387
附录 II 毛细管色谱仪制造厂家一览表	396
(一) 国内外毛细管气相色谱仪的制造厂家	396
(二) 国外超临界流体色谱仪的制造厂家	398
(三) 国内外联用技术的制造厂家	399
(四) 国外色谱仪制造厂家名录	400
附录 III 提供毛细管GC附件、毛细管SFC附件的单位	404

前 言

毛细管色谱是一种高分辨色谱，是现代分析手段之一。按使用的流动相状态不同，可分为毛细管气相色谱，毛细管超临界流体色谱和毛细管液相色谱。最近几年毛细管超临界流体色谱的兴起和快速发展，使毛细管色谱真正具有了分离效能高、分析速度快、定量结果准、应用范围广等特点；且当其与质谱、傅里叶变换红外光谱联用时，又能对复杂多组分混合物进行定性分析。因此，毛细管色谱在石油、石油化工、生化、医药、环保、卫生、高聚物等领域获得了极为广泛的应用。

目前，已有多种专用毛细管气相色谱仪，国外已推出几种毛细管超临界流体色谱仪。大多数国产及进口气相色谱仪带有毛细管附件。国内有几个单位和厂家生产毛细管柱，还有几家技术开发公司专门为分散在全国各地数万台较老型号的填充色谱仪，进行改装服务，使其具有毛细管色谱功能。上述种种都为开展、推广毛细管色谱技术，打下了良好的基础。

但是，毛细管柱色谱技术比填充柱技术要复杂得多，即使是在填充柱色谱方面具有相当丰富实践经验的人转入毛细管色谱领域时，一开始也会碰到不少困难。随着大孔径毛细管柱及进样技术的发展，可以预期许多填充柱色谱工作者将转入毛细管色谱领域。

鉴于目前系统的介绍毛细管色谱的著作很少，尤其缺少毛细管超临界流体色谱的专著。为了在广大色谱工作者中推广普

及毛细管色谱技术，促进我国毛细管色谱学术水平的提高，笔者编写了《毛细管色谱》一书。由于国内外有关毛细管色谱的基础及应用文献数量繁多，内容丰富，限于篇幅，本书主要从分析角度着眼，分两篇介绍毛细管色谱的原理、技术及应用。

本书在编写过程中，得到了国内外有关同志和朋友的支持与协助。国内有张乐洋、陆懋荪、唐鸿茂、陈民雄、李振宇、孙云鹏等。尤其李振宇协助改编了GC/MS一章，孙云鹏协助编写了SFC应用一章；国外有美国朋友M·L·Lee教授和 Frank J. Yang博士，提供了超临界流体色谱资料。对此，作者表示衷心感谢。

由于时间和水平的限制，书中不妥和错误之处请读者批评指正。

1988年于济南

第一篇 毛细管气相色谱法

本编主要讨论毛细管气相色谱 (CGC) 的原理、实验技术、定性定量方法及毛细管气相色谱/质谱 (CGC/MS) 定性方法, 偏重于CGC分析基础。而对于某些特殊技术、详细的仪器结构及具体操作技术, 请参阅有关文献。

第一章 绪 论

§ 1 概 述

毛细管气相色谱法是使用具有高分离效能的毛细管柱以分离复杂组分的气相色谱法。

色谱动力学理论认为, 气相色谱填充柱相当于一束涂有固定液的毛细管, 而毛细管的内径约等于固定相的颗粒直径。由于这束毛细管是弯曲的、多径的, 致使气流运行中涡流扩散严重, 传质阻力很大, 因而柱效较低。普通填充柱只有几千块理论板。1957年Golay^[1,2]据自己提出的理论推断, 毛细管的内径能决定毛细管对气流的阻力, 也决定理论板高度。并用一根长1m内径0.8mm、内涂固定液的柱子进行了试验, 结果发明了一种效能极高的色谱柱, 人们习惯的称它为毛细管色谱柱, 更确切地应叫开口管柱或空心色谱柱。这是一种内径只有