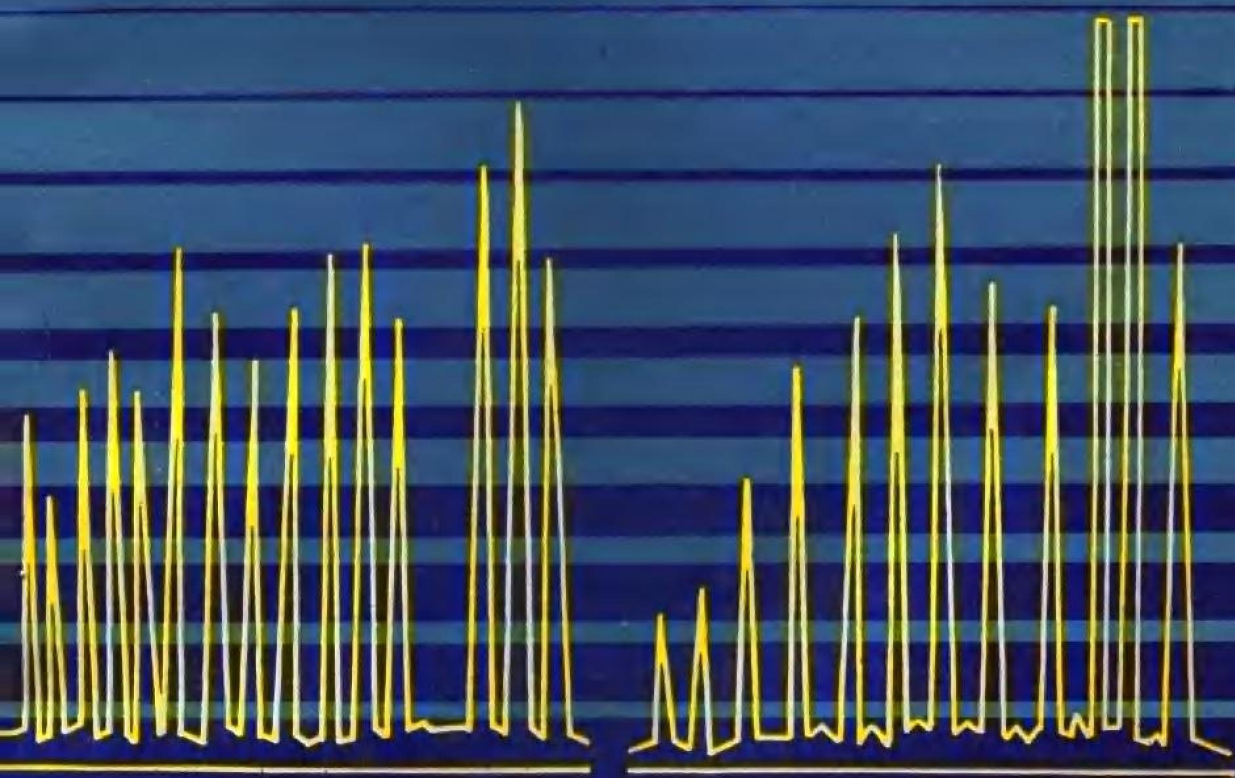


● 高等学校教学参考书

气相色谱仪的原理及应用

● 商登喜



● 高等教育出版社

内 容 简 介

本书作者从化学分析的角度,运用光学、电学、机械等学科知识,结合多年从事气相色谱工作的实践经验,在参阅国内外大量文献资料的基础上编撰而成。

全书共有十章,介绍了气相色谱方法、气相色谱仪及结构、仪器的电子线路、仪器的性能及操作条件、数据的处理、仪器的安装,使用,维修方法和气相色谱仪在石化,环保,生化,医学等各方面应用的实例。

本书可供高等学校化学、化工类各专业作教学参考书。亦可供生产、科研及其他部门的化学分析工作者参考。

高等学校教学参考书
气相色谱仪的原理及应用

商 登 喜

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京顺义县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 15 字数 343,000

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数 0001—2 980

ISBN7-04-000855-6/0·328

定价 6.80 元

目 录

前言

第一章 色谱法和气相色谱仪1

第一节 色谱法及其分类1

第二节 色谱法的发展简史2

第三节 气相色谱法的基本原理3

一、气-固色谱分离过程4

二、气-液色谱分离过程4

三、气相色谱流出曲线5

第四节 气相色谱仪的基本组成6

第五节 气相色谱法的特点8

一、高效能8

二、高选择性8

三、高灵敏度8

四、快速8

五、应用范围广8

第二章 气流控制系统10

第一节 载气流路形式10

一、单柱单气路11

二、双柱双气路11

三、特殊气路形式12

第二节 载气的选择与纯化技术15

一、载气的选择15

二、载气的纯化16

第三节 气体流速的控制16

一、稳压阀17

二、针形阀19

三、稳流阀20

四、开关阀21

五、气阻器21

第四节 气体流速的测量和校正22

一、气体压力的测量22

二、气体流速的测量22

三、气体流速的校正24

第三章 进样系统27

第一节 进样方式和进样量27

第二节 气体进样装置28

一、注射器进样28

二、六通阀定量进样29

第三节 液体进样装置30

一、汽化室30

二、液体样品进样装置31

第四节 鬼峰与汽化装置32

一、鬼峰32

二、汽化装置的改进34

第五节 固体进样装置35

第四章 色谱柱37

第一节 色谱柱的几种形式37

一、气-固填充色谱柱37

二、气-液填充色谱柱37

三、毛细管色谱柱39

第二节 柱管材料与形状40

一、填充柱40

二、毛细管柱40

第三节 色谱柱的填充和老化41

第四节 色谱柱性能评价42

一、选择性43

二、柱效能43

三、分离度45

第五章 温度控制系统46

第一节 温度的测量和温控基

本原理46

一、温度的测量46

二、温度控制的基本原理48

第二节 柱温与色谱炉49

一、柱温	49
二、色谱炉	50
第三节 恒温控制电气线路	52
一、通断式温度控制电路	52
二、连续式温度控制电路	53
第四节 程序升温控制电路	69
一、程序升温色谱法	69
二、程序升温操作条件的选择	71
三、程序升温控制电路	71
第五节 汽化室和检测室的温度控制	82
一、汽化室的温度控制	82
二、检测室的温度控制	82
第六节 实用热电偶测温电路	84
第七节 热平衡部与超温保护装置	85
一、热平衡部	85
二、超温保护装置	87
第六章 气相色谱检测器及其电气线路	89
第一节 检测器的分类	89
一、浓度型微分检测器	90
二、质量型微分检测器	90
第二节 检测器的一般性能	90
一、检测器检出功能的表示	90
二、检测器的线性范围	93
三、检测器的选择性	94
四、其他	94
五、常用检测器性能比较	96
第三节 热导池检测器	96
一、热导池的工作原理	96
二、热导池的结构	97
三、热导池检测器的电气线路	99
四、影响热导池灵敏度的几个因素	107
五、热导池检测器操作参数的选择	109
第四节 氢焰离子化检测器	111
一、氢焰离子化检测器的工作原理	111
二、火焰的性质与离子室的结构	113
三、氢焰离子化检测器的电气线路	117

四、操作条件对检测器响应值的影响	120
五、氢焰离子化检测器的应用	123
第五节 电子俘获检测器	123
一、电子俘获检测器的工作原理	124
二、电子俘获检测器的结构	126
三、操作条件对基流和响应值的影响	130
四、电子俘获检测器的电气线路	134
第六节 火焰光度检测器	138
一、火焰光度检测器的工作原理	138
二、火焰光度检测器的结构	140
三、火焰光度检测器的电气线路	144
四、操作条件对检测器响应值的影响	145
第七章 数据记录与处理系统	147
第一节 记录仪	147
一、记录仪的工作原理	147
二、记录仪的电路	149
三、记录仪的使用	156
第二节 色谱数据处理	158
一、色谱法的定性定量	158
二、色谱数据的处理方法及所用仪器	160
第八章 色谱仪辅助设备	170
第一节 毛细管附件	170
一、毛细管色谱	170
二、适用于毛细管柱的气相色谱仪	171
三、毛细管柱的制备	174
第二节 裂解进样装置	176
一、裂解色谱法	177
二、裂解装置	178
三、居里点裂解装置及其应用	181
第三节 小型制备色谱装置	185
一、进样系统	186
二、色谱柱和柱后分流器	188
三、收集系统	189
四、程序控制器	191
五、气路系统	193
第九章 气相色谱仪的安装、使用及维修	195

第一节 仪器的安装	195
一、安装时应具备的条件	195
二、一般安装方法	196
第二节 仪器的使用	196
一、使用前的初步检查	196
二、使用方法	197
三、热导池检测器	199
四、氢焰离子化检测器	200
五、电子俘获检测器	201
六、火焰光度检测器	203
七 程序升温色谱	205
第三节 仪器的维修	206
一、气路部分	206
二、温度控制部分	207

三、热导池部分	207
四、氢焰离子化部分	209
五、电子俘获部分	210
六、火焰光度部分	210
附录	213
第十章 气相色谱仪的应用	216
第一节 在石油化工上的应用	
实例	216
第二节 在环境保护方面的应	
用实例	223
第三节 在生物化学、医学上	
的应用实例	230
一、分析要求	230
二、应用实例	231

第一章 色谱法和气相色谱仪

近代, 在分析化学领域中, 色谱法是一种新型的分离分析方法。气相色谱法是色谱的一种。由于它分析速度快, 分离效率高, 样品用量少, 加上用以检测的装置有较高的灵敏度, 所以发展很快。气相色谱法及其仪器又被广泛使用于石油、燃料、化工、医药、卫生、食品等部门及科研单位。在不断丰富、发展和提高的过程中, 已逐渐形成一门独立的学科。

自从 1957 年出现第一台商品气相色谱仪以来, 就以其他类型仪器无法比拟的速度向更完善的方向发展。最初, 仪器仅有一、二种检测器, 灵敏度低, 应用范围窄, 只能完成一般性的分析工作。而今, 仪器发展相当完善, 就以色谱炉温度来说, 现已达 -100°C — $+500^{\circ}\text{C}$ 范围; 检测器不少于几十种, 不但可做一般性的分析, 而且可做痕量分析。由于新材料、新工艺、新技术的运用, 尤其是电子计算科学的发展, 配有微处理机的气相色谱仪业已问世, 实现了从进样、分离直至峰测量运算到最终打印出实验报告全过程的自动化, 这给色谱定量分析提供了不寻常的效率及准确性。

这一章里主要从气相色谱法基本原理入手, 阐述气相色谱仪的基本结构以及有关的问题, 为以后各章、节系统介绍打下基础。

第一节 色谱法及其分类

如图 1-1 所示, 在一般叫做色谱柱的细长管中, 装入适当的固体填充物, 按照箭头的方向通入含有样品组份的流体。样品在流动相携带下通过色谱柱时, 由于样品分子和固定相分子间发生相互作用(主要是吸附或溶解), 导致样品分子在流动相与固定相之间进进出出的反复多次的分配。由于样品各组份物理化学性质不同, 造成各自在两相间的分配也不同, 于是各组份沿着色谱柱运动的速度就有了差异。在流动相的冲洗下, 组份按先后次序从色谱柱流出, 实现了样品组份的分离。

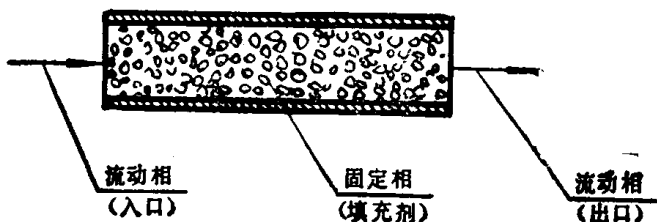


图 1-1 色谱法简图

在色谱柱中所用填充物可以是固体吸附剂, 也可以是涂敷在惰性载体上的高沸点液体。通常把色谱柱中这两种填充物通称为固定相。通过固定相的流体, 可以是气体或液体; 相对于固定相来讲, 流动的气体或液体称为流动相。

人们利用流动相在固定相间隙中通过时所产生的相互作用而将流动相中所含样品成分分离,然后再以适当的检测装置进行检测分析,这种方法称为色谱分析法,简称色谱法。

关于色谱法的分类,目前大致有以下两种。一种是按流动相和固定相的状态,可以把色谱法分成四类,见表 1-1。第二种是根据样品注入色谱柱的方法和流动相的用法的不同,还可以分为冲洗法、顶替法、迎头法三类,如表 1-2 所示。

目前,冲洗法是最常用的方法,商品型气相色谱仪采用的多是冲洗法。

表 1-1 色谱法的分类(一)

流动相	固定相	名 称	按流动相分	按固定相分
气体	固体	气-固色谱分析法	气相色谱	吸附色谱
气体	液体	气-液色谱分析法	气相色谱	分配色谱
液体	固体	液-固色谱分析法	液相色谱	吸附色谱
液体	液体	液-液色谱分析法	液相色谱	分配色谱

表 1-2 色谱法分类(二)

名 称	样品的使用方法	固定相种类
冲洗法	载气连续流过,在某一瞬间从色谱柱入口加入一定量的样品,由载气带入固定相中	固体或液体
顶替法	先把样品从色谱柱的入口加入,再把顶替剂通入柱中,依次将样品各组份顶替出色谱柱	固体
迎头法	把样品当作流动相连续通入色谱柱中	固体

第二节 色谱法的发展简史

1906 年俄国植物学家茨威特(Цвет)将植物色素的石油醚抽提液倾入填有碳酸钙的直立玻璃管中,再加入石油醚冲洗,结果色素中各组份互相分离形成各种不同颜色的谱带,如图 1-2 所示。他把这种分离法叫做色谱法。以后此法逐渐应用于无色物质的分离,“色谱”二字虽已失去原来的含义,但仍然被人们沿用。

茨威特所提出的色谱法显然属于一种液-固冲洗色谱,然而这个开始的色谱法经历了 25 年并没有引起人们的注意。后来英国生物学家诺贝尔奖金获得者马丁(Martin, A. J. P.)等人

进行了研究并推荐了色谱法。他们阐述了以气体作流动相的气-固吸附色谱原理。同时提出了气-液色谱法的设想。即使如此,一时也没有受到人们的重视。直至1952年,由于马丁等人成功地研究了气-液色谱法,又用此法解决脂肪酸、脂肪胺的分析,对气-液色谱法的理论和实践作了论述之后,才使这个崭新的分离分析方法得到了迅速发展。马丁等人提出的气-液色谱法已具备了现代气相色谱法的雏型,通常把1952年作为气相色谱发展的起点。1954年瑞依(Ray, N. H.)把热导池检测器用于气相色谱仪,并对仪器做了重大改进,从而扩大了气相色谱法的应用范围。1956年荷兰学者范第姆特(Van Deemter, J. J.)等人,总结前人的研究成果,提出了气相色谱的速率理论,为气相色谱法奠定了理论基础。同一年,美国工程师戈雷(Golay, M)发明了一种效能极高的毛细管色谱柱。几年后,澳大利亚学者麦克威廉(McWilliam, I. G)发明了氢焰离子化检测器,把色谱柱的分离效能和检测器的灵敏度都大大提高了一步,从而使气相色谱法的发展在六十年代处于旺盛的时期。

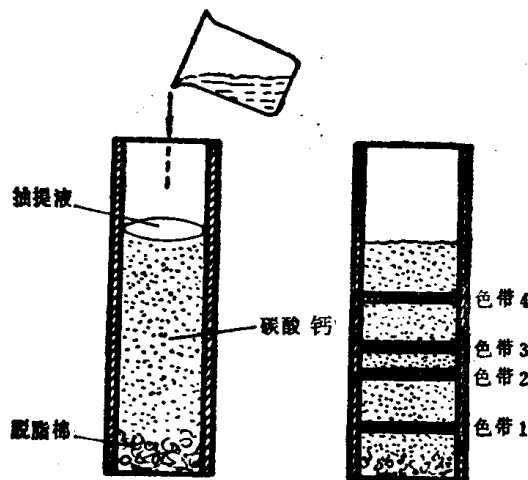


图 1-2 早期的色谱法

色谱法始于液相色谱,盛行于气相色谱。近几年来由于解决了液相色谱的结质速度问题,出现了高压高速液相色谱法。目前,它正以迅猛的姿态向前发展,相信在不久的将来,液相色谱将和气相色谱平分秋色。

第三节 气相色谱法的基本原理

气相色谱法亦称气体色谱法或气相层析法,它是一种以气体为流动相,采用冲洗法的柱色谱分离技术。它分离的主要依据是利用样品中各组份在色谱柱中吸附力或溶解度不同,也就是说利用各组份在色谱柱中气相和固定相的分配系数不同来达到样品的分离。对于气-固色谱(也叫吸附色谱),它的分配系数(确切地讲,应称吸附平衡常数)为:

$$K = \frac{\text{每平方厘米吸附表面吸附组份的量}}{\text{每毫升流动相中组份的量}}$$

对于气液色谱(也叫分配色谱),其分配系数为:

$$K = \frac{\text{单位容积固定相中组份的量}}{\text{单位容积流动相中组份的量}}$$

实验证明,在一定条件下,每个组份对某一固定相与流动相都有一定的分配系数。如果两个组份的 K 值相同,它们在色谱柱中无法分离; K 值相差越大,其中 K 值大的在色谱柱中滞留时间长, K 值小的滞留时间短,组份之间 K 值相差越大通过色谱柱的分离亦越佳。由此可见,分配系数的差异是决定色谱柱分离的先决条件。样品气从色谱柱一端进去,从另一端分离成各个单个组份,这个色谱分离过程是怎样进行的呢?下面予以简单的介绍。

一、气-固色谱分离过程

气-固色谱用一种固体吸附剂(如分子筛, 硅胶)作为固定相, 以惰性气体或永久性气体(如 H_2 、 N_2 、 He 、 Ar 等)作为流动相(也称载气), 并以一定的速度流过色谱柱。若将欲分析的气体

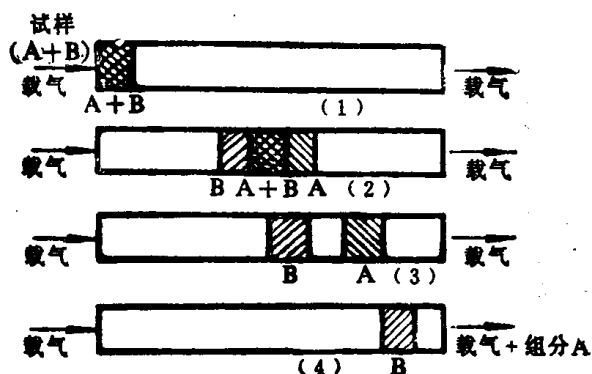


图 1-3 气相色谱分离过程图解

体样品组份引入, 组份在色谱柱中随着载气在气相与固定相之间流动, 一直进行着吸附-解析, 再吸附一再解析, 反复多次的分配。由于固定相对各组份的吸附平衡常数不同, 较难吸附的组份随着载气较快地向前移动, 而较易被吸附的组份则移动较慢。经过一定的柱长后, 各组份便彼此分离, 依次离开色谱柱进入检测器, 分别进行分析测定。它的分离过程如图 1-3 所示。

从图 1-3 看出, 从色谱柱的左侧不断通入载气, 它带着一定数量的样品(设含组份 A 和 B)向右侧移动。如果固定相对 B 的吸附作用大于对 A 的吸附, 图 1-3 中的(1)、(2)、(3)和(4)分别显示出分离过程中的四个阶段:

- (1) 表示样品刚进入色谱柱, 两组份是均匀混合在一起的;
- (2) 表示两组份已部分分离;
- (3) 表示两组份已完全分离;
- (4) 表示分离后的 A 已随同载气流出色谱柱, 而 B 留在柱内, 最后 B 也将随同载气流出柱管。

如果样品中含有多个组份, 也将按同样道理依次分离流出色谱柱。

气-固色谱法主要用于永久性气体或气态烃等物质的分离分析, 如 CH_4 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CO 等。如果以 5A 分子筛作吸附剂, N_2 作载气, 经分子筛分离后, 它们按 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 的先后次序流出色谱柱, 并分别进行测定。另外, 如用硅胶作吸附剂可对 CO_2 进行测定。

二、气-液色谱分离过程

气-液色谱是在色谱柱中装入一种具有一定程度惰性的多孔性固体物质(称为担体或载体), 在它的表面涂敷着一层很薄的不易挥发的多沸点有机化合物(即固定液), 形成一层液膜。当载气把欲分析的气体样品组份带入色谱柱后, 由于各组份在载气和固定液膜的气-液两相中的分配系数不同, 在载气向前流动时, 样品各组份从固定液中解析能力也就不同。当解析出来的组份随着载气在柱中往前移动时再次溶解在前面的固定液中, 这样反复地溶解-解析一再溶解一再解析多次的进行分配, 有时可达上千次甚至上万次。最后, 各组份由于分配系数的差异, 在色谱柱中经过反复多次分配后, 移动速度便有了显著差别。在固定液中溶解度小的组份移动速度快, 反之, 溶解度大的则移动速度慢, 这样在色谱柱出口就可将各组份分离开来, 可以分别对它们进行测定。

例如, 在某一色谱柱中欲分离的两组份为 A 和 B, 而且它们的分配系数 K_A 比 K_B 大一倍。显然经过第一次分配后, A 和 B 两物质的分离因数(α)为:

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} = \frac{2}{1}$$

若连续分配几次后,则,

$$\alpha = \left(\frac{K_A}{K_B}\right)^n = \left(\frac{2}{1}\right)^n = 2^n$$

可见,当 $n = 1$ 时 $\alpha = 2$; $n = 100$ 时, $\alpha = 2^{100} \approx 10^{30}$, 此时分离效率已很大,这表明 A、B 两物质已有较好地分离,也就是说分配次数愈多,分离效率愈高。而在一般气相色谱法中,分配次数远不只 100 次,往往是上千次,上万次,因此,即便 K_A 与 K_B 相差很微小,经过反复若干次分配,最终也可使两物质分离。例如,异丁烯和正丁烯的化学性质极其相似,其沸点只差 0.6°C ,用一般化学方法很难将它们分离,但是利用以含硝酸钙的乙二醇为固定相的气-液色谱可将两者分离并测定其含量大小。

三、气相色谱流出曲线

样品中的组份经色谱柱分离后,随着载气逐步流出色谱柱。在不同的时间,流出物中组份的成分和浓度是不同的。一般采用记录仪将流出物中各组份及其浓度的变化依次记录下来,即可得到色谱图。这种以组份的浓度变化(或某种信号)作为纵坐标,以流出时间(或相应流出物的体积)作为横坐标,所绘出的曲线称为色谱流出曲线。现以一种组份的流出曲线说明如下(如图 1-4 所示)。

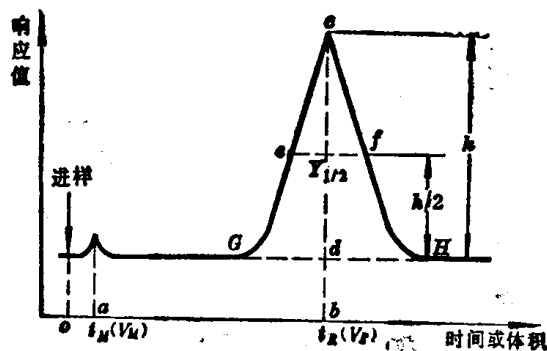


图 1-4 气相色谱流出曲线

由图可见,从进样开始(以此作为零点),随着时间的推移,组份的浓度不断地发生变化,当组份的浓度达到极大值时,曲线上也出现最高点,通常把这种曲线称该组份的色谱峰。每一个组份在流出曲线上,都有一个相对应的色谱峰。

如横坐标以时间(t)表示,那么从进样开始到柱后出现某组份的浓度极大值(即 ob 段)所需要的时间,称为保留时间(t_R)。 ab 段称为调正保留时间,以 t'_R 表示, $t'_R = t_R - t_M$ 。其中, t_M 称为死时间,即从进样到惰性组份流出曲线浓度极大点的时间,如图中 oa 所示。

如果横坐标以体积(V)表示,则色谱峰最高处所对应的体积即 ob 段称为保留体积(以 V_R 表示),相应的 oa 段称为死体积(V_M), ab 段为调正保留体积 V'_R , $V'_R = V_R - V_M$ 。

保留体积与保留时间两者之间有以下关系:

$$V_R = \bar{F}_c \cdot t_R, \text{ 同样, } V_M = \bar{F}_c \cdot t_M$$

式中, $\bar{F}_c$ 为色谱柱内载气的平均流速,即每 min 载气流出体积的平均值,单位为 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

在一定实验条件下,保留体积或保留时间为某一组份的特性。

在色谱流出曲线中, GH 叫基线, $GecfH$ 为某组份的峰面积(A)、 cd 为峰高(h)、 ef 为峰半高宽度简称半峰宽($Y_{1/2}$)。

在一定的实验条件下,峰面积或峰高为某一组份浓度含量的特征,因此,色谱流出曲线是色谱分析的主要依据。利用它可以解决以下问题:

1. 色谱峰的位置(即保留时间或保留体积)决定于物质的性质,是色谱定性的依据。
2. 色谱峰的高度或面积是组份浓度或含量的量度,是色谱定量的依据。
3. 利用色谱峰的位置与其宽度,可以对色谱柱分离的情况进行评价。

第四节 气相色谱仪的基本组成

气相色谱仪是完成气相色谱法的工具,它是以气体为流动相采用冲洗法来实现柱色谱技术的装置。一台最简单的气相色谱仪的结构组成如图 1-5 所示。

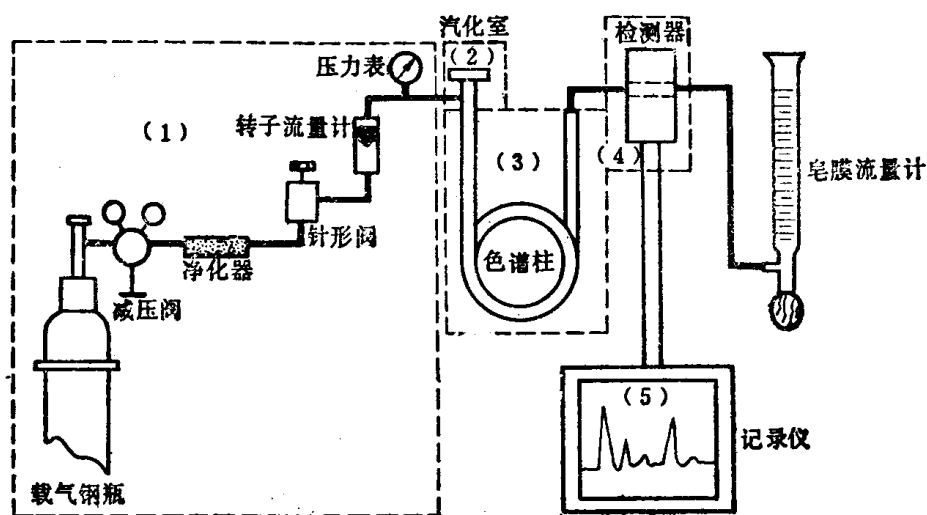


图 1-5 气相色谱仪结构原理简图

载气从高压钢瓶经减压阀流出,通过净化器除去杂质,再由针形调节阀调节流量。然后,通过进样装置,把注入的样品带入色谱柱。最后,把在色谱柱中被分离的组份带入检测器,进行鉴定和记录。

实际上,按照图 1-5 所示的结构形式的气相色谱仪是最简易的装置,它只能完成常温常压下的一般气体分析。要分析高沸点的挥发性液体或固体,必须采用设备将其变为气体,如液体样品要通过汽化室,固体样品要通过裂解器。汽化室或裂解器都有相应的温度控制装置。

混合物中各组份的分离主要决定于色谱柱。色谱柱可分为两类:一类为填充柱,另一类为开口管柱,又称为毛细管柱。此外,尚有用多孔性固体填充在毛细管内的填充毛细管柱。为了保证各组份在色谱柱中处于最佳分离状态,它一般工作在恒温或程序升温的环境中。

检测器鉴定经过分离后的不同组份,并测定其含量。流入检测器进行检测的是载气中混有的样品气,从原理上来讲,根据二元气体混合物的有关物理或物理化学性质可以制成相应的检测器,属于热的有热导检测器,属于电的有氢焰离子化检测器,属于光的有火焰光度检测器等。

检测器起着将非电信号转换成电信号的功能,但转换成的电信号相当微弱或者不能直接显示,必须通过电桥或静电计放大器后,方可利用记录仪(一般用电子电位差计)记录其色谱峰,或用数字积分仪显示各组份的峰面积和保留时间。近年来,随着计算技术的发展,各种专用电子计算机已广泛应用于色谱数据的处理。

国内外各厂家所生产气相色谱仪的型号繁多,性能各有差异,但它的结构总的可以归纳为:色谱柱、检测器、气流控制系统、温度控制系统、进样系统和信号记录系统等几部分,它的方框组成图如图 1-6 所示。

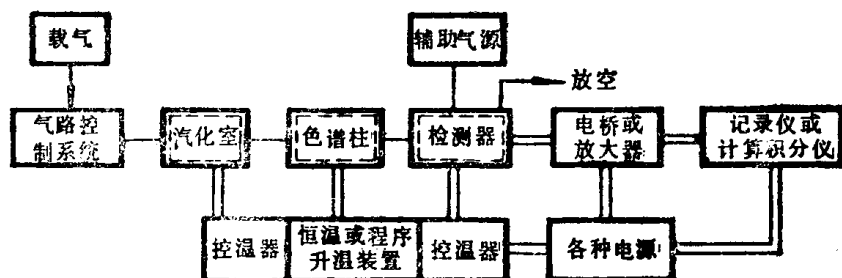


图 1-6 气相色谱仪主要部件方框图

下面例举 C_8 芳烃异构体的气相色谱分析实例,以加深对气相色谱仪在实验运用中的理解。

C_8 芳烃异构体的沸点彼此很接近,尤其其中的对-二甲苯和间-二甲苯,沸点只差 $0.7^\circ C$,更不易分离。为了满足工艺的要求,需要在 3min 内完成 C_8 芳烃异构体的全分析,因此一般化学分析和仪器分析难以胜任。如果采用气相色谱法就可以圆满解决。

1. 仪器。带有热导池检测器的细内径填充柱气相色谱仪。

2. 实验条件。色谱柱, Bentone-34:DNP:上试 101 载体 (60—80 目) = 2.8:2:100, $5m \times \phi 3mm$ 的不锈钢柱。载气为 H_2 气 $80ml \cdot min^{-1}$, 柱温 $95^\circ C$, 检测温度 $130^\circ C$, 汽化 $150^\circ C$, 桥电流 200mA, 衰减 $\times 1/2$, 纸速 $1200mm \cdot h^{-1}$ 。

3. 定性分析。在上述实验条件下,进入 $0.5 \mu l C_8$ 芳烃样品液,得到图 1-7 的色谱图。

根据已知的纯样品测定出来的对应保留时间,与未知样品色谱峰的保留时间进行对照鉴定,可以确定色谱图上各组份的色谱峰分别代表以下组份: 1——苯, 2——甲苯, 3——正壬烷, 4——乙苯, 5——对-(二)甲苯, 6——间-二甲苯, 7——邻-(二)甲苯。

4. 定量分析。因为 C_8 芳烃异构体都能流出色谱柱,且在热导池检测器上都有信号,故可采用峰面积乘以相应重量校正因子归一化法定量计算。定量结果见表 1-3。

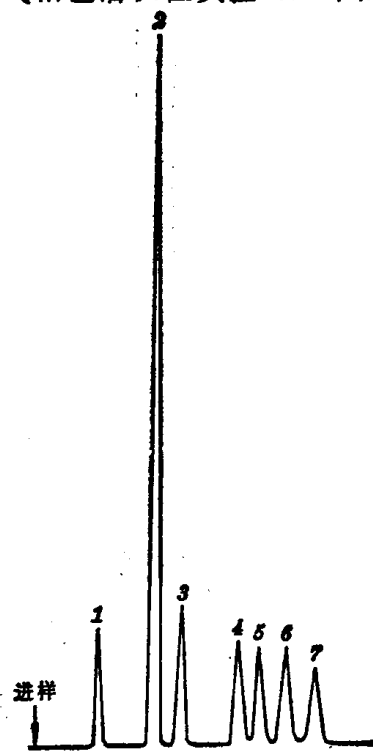


图 1-7 C_8 芳烃异构体色谱图

表 1-3 C₈ 芳烃异构体定量分析结果

组份	苯	甲苯	正壬烷	乙苯	对-二甲苯	间-二甲苯	邻-二甲苯
峰面积 (cm ²)	0.153	1.41	0.285	0.29	0.30	0.304	0.287
重量(%)	5.5	46.5	9.4	9.6	9.9	10.3	9.5

第五节 气相色谱法的特点

气相色谱法具有高效能,高灵敏度,高选择性,快速,应用范围广,样品用量少等优点。它不仅可以分析气体,也可以分析液体和固体,是近代仪器分析中重要分析手段之一。

一、高效能

是指填充色谱柱具有较高的理论塔板数(一般填充色谱柱可达几千块,毛细管柱可达 10^5 — 10^6 块),因而可以分析沸点十分相近的组份和极为复杂的组份混合物。例如,用毛细管柱,一次可以分析轻油中 150 个组份,成为石油成份分析用的重要工具。

二、高选择性

是指固定相对性质极为相似的组份,如同位素,烃类异构体等有较强的分离能力。主要是通过选用高选择性的固定液,使各组份间的分配系数有较大的差别而实现分离。

三、高灵敏度

目前气相色谱法可分析 10^{-11} g 的物质,有的可达 10^{-12} — 10^{-13} g 物质。因此在痕量分析上,它可以鉴定出超纯气体,高分子单体和纯有机物中含有 1ppm 甚至 0.1ppb 的杂质;在环境卫生上,它可用来直接分析(即样品不需要事先浓缩)空气中 1ppm 到几十个 ppb 的微量毒物;在农业上,用来分析农药中的有效成份,分析种子和土壤中的微量毒物;在医学和生物化学上,解决药物氨基酸的分析及血液中几个 ppm 的成分的分析问题。

四、快速

是指一般只需几分钟或几十分钟便可完成一个分析周期。目前采用微处理机操作和处理数据的色谱仪,使分析达到了理想的程度。

五、应用范围广

不仅气体可以进行分析,液体和固体也能进行分析。只要在 -196°C 到 450°C 温度范围内有 2.72×10^{-4} — $1.36 \times 10^{-2}\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 蒸汽压且在操作温度下热稳定性能良好的物质,原则上都可用气相色谱进行分析。气相色谱还可用来测定物化常数,(如吸附热、吸附剂比表面)

和制备超纯的色谱试剂,亦可用作工厂自动化流程的在线仪表,完成自动分析的要求。

气相色谱法固然有许多优点,但也有它的不足之处。例如,它不能直接定性,这方面不如红外光谱、核磁共振和质谱仪。进行间接定性时也只能在掌握了有关已知纯物质的色谱图的情况下才能进行。也就是说,没有已知的纯物质的色谱图相对照,就无法判断某一色谱峰究竟代表何物。定量时,也需要用被测物的标准样品作对照,以计算被测物含量。还有,对于组份易分解的液体与固体,在转化成气体的同时易引起变化,给分析带来极大的不利等。

第二章 气流控制系统

气相色谱的流动相——载气以及某些检测器所需的气体与控制,构成了气相色谱仪的气流控制系统。

正确选择载气,严格调节和控制载气流速,充分满足不同检测器所需的辅助气路,是气相色谱仪进行正常操作的重要条件。这是因为:

1. 载气不仅推动样品沿着色谱柱方向运动,并为样品的分配提供了一个相空间,而且在一定温度下以恒定的流速将在特定的时间内把组份冲洗出来。这个特定的时间(即保留时间)是色谱定性分析的根据。因此,保留时间在色谱柱一定的条件下,它是色谱柱所处温度与流过色谱柱载气流速大小的函数。

2. 色谱柱的分离效率取决于载气流速的选择。图 2-1 表示载气流速(这里采用了线速)对分离效能(板高)的影响。

由此可见,选择并控制载气的最佳流速,才能保证色谱柱最佳分离以及分离的重现性。

3. 要保证色谱定量分析的准确,也要求载气流速以及检测器所需辅助气路的稳定。实验表明,对于浓度敏感的热导池检测器,要保证它的定量误差在 1% 以内,载气流速的变化不应大于 0.5%。

对于质量敏感的氢焰离子化检测器,若在保证它能用于痕量分析,燃气(H_2)、助燃气(空气)的流速稳定性亦是不可忽视的因素。

总之,载气以及检测器所需辅助气路的选择、调节与控制,直接影响气相色谱仪的定性和定量分析,这一点往往被人们忽视。在这一章里我们将详细介绍有关气流控制的主要形式,气源的纯化技术以及载气和辅助气的流速调节、控制和测量方面的问题。这些对于正确使用和掌握气相色谱仪都是非常必要的。

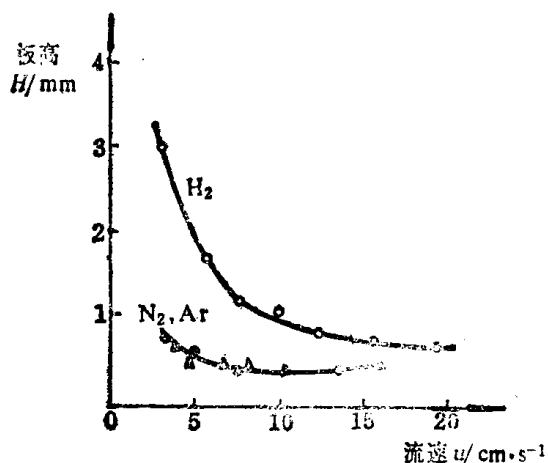


图 2-1 载气流速对色谱分离的影响

第一节 载气流路形式

作为气相色谱流动相的载气流路,实质上是对外密封只准载气流经汽化室(或裂解器)、色谱柱和检测器的一种气体管路。管路中要装置各种调节和控制部件,以保证载气流速连续可

调,而且调节后的流速能保持相对稳定。

目前,根据载气流路的连接方式,大致可分为:单柱单气路,双柱双气路以及配合一些专用分析的特殊气路等。

一、单柱单气路

单柱单气路是气相色谱仪的最基本的载气流路形式。图 2-2 所示是以热导池为检测器的典型流程图。

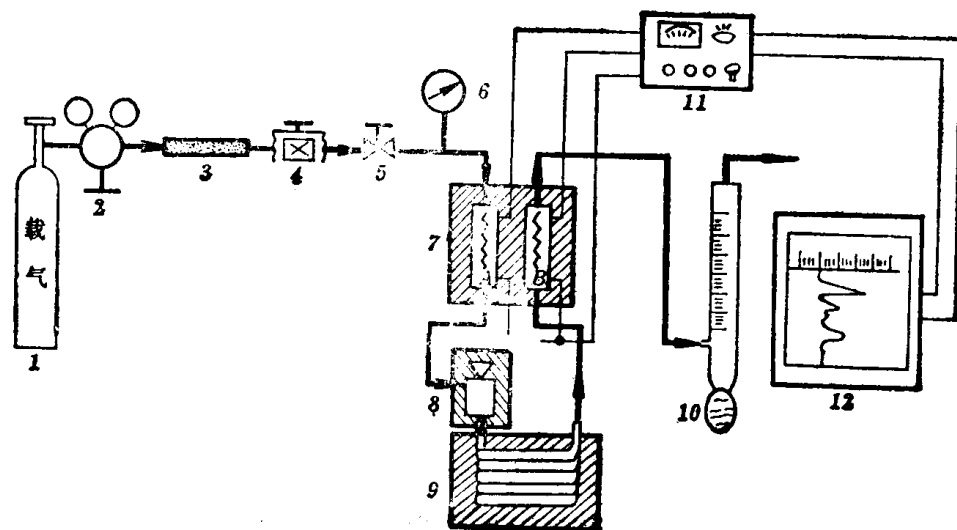


图 2-2 单柱单气路流程图

- | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|------------|
| 1. 高压钢瓶, | 2. 减压阀, | 3. 净化器, | 4. 稳压阀, | 5. 针形阀, |
| 6. 压力表, | 7. 热导池, | 8. 汽化室, | 9. 色谱柱, | 10. 皂膜流量计, |
| 11. 直流电桥控制器, | | 12. 记录仪 | | |

载气由高压钢瓶供给,经减压阀减压,通过净化器的载气被稳压阀、针形阀调节控制到一定的流速上,并有压力表指示色谱柱的柱前压力。然后,载气进入热导池的参考池(A)。并经过汽化室进入色谱柱,最后,通过热导池的测量池(B)出口接头放空。一般将皂膜流量计接在放空口处测量其柱后实际流速。

二、双柱双气路

这是一种在单柱单气路的基础上发展起来的一种新型流路。在高精度的气相色谱仪中,双柱双气路系统已被普遍采用。因为它可以补偿操作条件和柱条件波动可能引起的分析误差,同时也可以补偿变温和高温下因固定液流失带来的噪声,从而提高仪器的稳定性。它特别适用于程序升温 and 痕量分析。

双柱双气路与单柱单气路的不同点是载气经稳压阀后分成两路,分别进入两个平行的汽化室与色谱柱。图 2-3 是氢焰离子化为检测器适用于程序升温的气路流程图。

由于氢焰离子化检测室本身需要辅助气源,因此,若采用 He、Ar、N₂ 为载气并分两路供给时,离子室所需辅助气源(H₂ 燃气气路和空气助燃气路),亦必须分两路供给,图 2-3 表示了

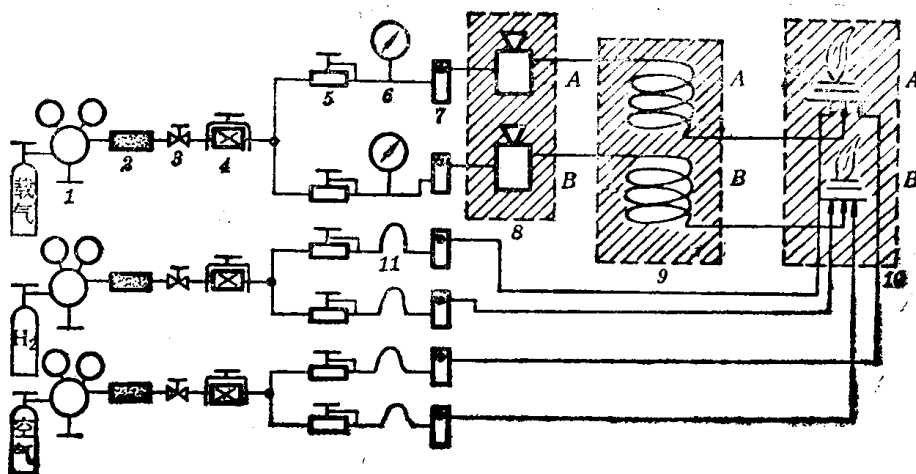


图 2-3 双柱双气路流程图

- | | | | | |
|---------|-----------|----------------------|---------|---------|
| 1. 减压阀, | 2. 净化器, | 3. 开关阀, | 4. 稳压阀, | 5. 稳流阀, |
| 6. 压力表, | 7. 转子流量计, | 8. 汽化室, | 9. 色谱柱 | (A)、(B) |
| | | 10. 氢焰离子化检测室(A)、(B), | 11. 气阻器 | |

相应的供给方式。需要说明一点,由于流经离子室的 H_2 和空气处于常压状态,为了保证稳压阀、稳流阀的正常操作,在各自的管路中增加了气阻器这一部件。

由于组份的分离在高温下进行,上述管路必须选择合适的材质加以连接。考虑到不锈钢具有耐高温、耐腐蚀、不生锈、易加工等特点,因此在一般性能的气相色谱仪中,多采用内径 $\phi 3$ — $\phi 4\text{mm}$ 不锈钢管作为色谱柱,并用内径 $\phi 1\text{mm}$ 左右的不锈钢管进行气路连接。近年来,由于仪器的精度要求不断提高,发现不锈钢柱以及不锈钢的汽化室其表面均有催化效应,高于 160°C 以上时易使某些样品发生分解,产生鬼峰,影响定性和定量。为了满足痕量分析,特别是农药残留量和易分解样品的分析,需使用高精度的气相色谱仪。高精度的气相色谱仪上的气路系统全部是玻璃管路,即从进样经汽化室、色谱柱、检测器到出口,都不使样品与任何金属表面接触,完全处在惰性的玻璃表面环境中。具有这一装置的气相色谱仪,一般有:

1. 玻璃管内衬的汽化室;
2. 玻璃色谱柱;
3. 汽化室与柱之间或柱与检测室之间的连接管道均采用玻璃细管或内衬玻璃的金属管。

三、特殊气路形式

在某些专用的气相色谱仪中,为了满足某些分析物质和分析方法的特殊要求,出现了一些特殊的气路形式。例如,色谱柱切换、反吹以及中心预切管路等。随着色谱仪自动化操作水平的不断提高,这类自动色谱操作技术必定有更多的应用。

1. 柱切换技术

在分析多组份的混合物时,往往需用一根以上具有选择性的色谱柱,才能达到较好的分离效果,此时需要多柱的切换技术。

(1) 串联柱。为了分析某种样品,选择柱 I 和柱 II 的串联使用,使之达到较好的分离,如