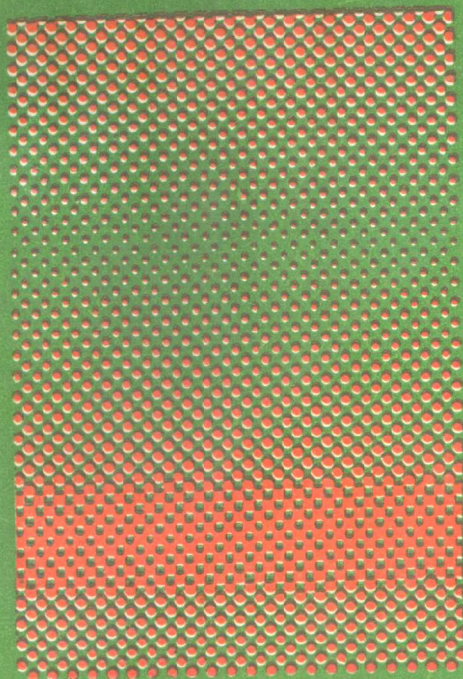
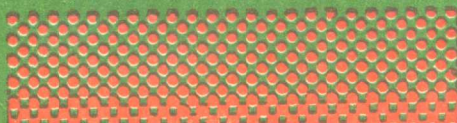


# 气相色谱分析

王永华 编著



海洋出版社



# 气相色谱分析



海洋出版社

1990年8月·北京

## 内 容 简 介

这是一本比较系统地叙述气相色谱基础理论与应用技术的专著。本书写作力求深入浅出。全书共分九章，尤其对近年来发展的弹性石英毛细柱和气相色谱分析前的样品处理列专章做了详细地讨论。此外，还选编了40道思考题和一个比较典型的教学实验。

本书可供高等院校有关气相色谱应用专业的师生参考，也可供从事气相色谱分析测试的科技人员参考。

### 气相色谱分析

王永华 编著

责任编辑 张宝珍

---

海洋出版社出版发行（北京复兴门外大街1号）

北京大学印刷厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：8.375 字数：180千字

1990年8月第一版 1990年8月第一次印刷

印数：1—2000册

---

ISBN7-5027-1056-6/X·17 定价：4.50元

## 前 言

色谱不仅是分离分析技术，而且也是一门科学即分离科学。它是分析化学的重要组成部分，其各个分支广泛应用于各领域，包括石油化工、轻工食品、天然产物、卫生防疫、法医质检和环境保护等部门。

气相色谱特别是玻璃毛细柱制备技术的突破，使之发展非常迅速。据统计，国内已拥有4万台气相色谱仪，从事的人数已占分析化学人数的三分之一，国际已发行十余种色谱期刊，其论文数量仍以每年2000篇的速度持续增长，发展之迅速、成果之丰硕、文献之浩繁均给人留下深刻的印象。

由于气相色谱原理与技术比较成熟，应用的领域又如此之广泛，所以许多高等院校有关专业都已列为必修课程。本书就是作者在环境地学专业讲授气相色谱课程的基础上，结合十余年教学、科研实践编写而成的。其中对分析工作者感兴趣的问题如弹性石英毛细柱和样品前处理都列专章做了讨论。为便于掌握所学内容，本书摘引一部分选择思考题，同时选择了“多次相平衡/顶空气相色谱法的理论与实验”作为教学实验内容，其它可根据读者的各自需要灵活安排。

由于作者水平有限，成稿仓促，书中缺点错误在所难免，恳切希望广大读者批评指正。

作 者

于北京大学地理系

1990年3月

# 目 录

第一章 绪 论	(1)
§ 1.1 分离方法的地位与作用	(2)
§ 1.2 色谱法发展简史	(2)
§ 1.3 色谱法的分类	(5)
§ 1.4 气相色谱法的特点	(6)
第二章 气相色谱仪	(8)
§ 2.1 载气系统	(9)
§ 2.2 进样汽化系统	(11)
§ 2.3 色谱柱分离系统	(12)
§ 2.4 检测器系统	(14)
§ 2.5 色谱记录系统	(15)
第三章 气相色谱固定相	(18)
§ 3.1 气固色谱固定相	(18)
1. 分配等温线与色谱峰形	(18)
2. 消除拖尾峰的办法	(20)
3. 常用固体吸附剂	(21)
§ 3.2 气液色谱载体	(26)
1. 常用色谱载体	(27)
2. 载体表面去活性处理	(28)
§ 3.3 气相色谱固定液	(30)
1. 分子间相互作用力	(31)
2. 对固定液的要求	(33)
3. 温度对固定液稳定性的影响	(34)
4. 固定液分类方法	(37)

5. 载体及固定液的选择 .....	(45)
<b>第四章 气相色谱保留值与基本关系式</b> .....	(51)
§ 4.1 气相色谱保留值概念 .....	(51)
§ 4.2 气相色谱基本关系式 .....	(57)
<b>第五章 气相色谱理论及分离条件选择</b> .....	(72)
§ 5.1 塔板理论 .....	(73)
§ 5.2 速率理论 .....	(80)
§ 5.3 色谱分离条件的选择 .....	(91)
1. 载气及线速的选择 .....	(92)
2. 载体粒度及范围选择 .....	(93)
3. 固定液配比选择 .....	(95)
4. 分配比选择 .....	(97)
5. 溶剂效率选择 .....	(100)
6. 分离度、柱效率及柱长选择 .....	(102)
7. 柱压力选择 .....	(106)
8. 柱温度选择 .....	(107)
<b>第六章 气相色谱检测器</b> .....	(112)
§ 6.1 检测器的分类 .....	(112)
§ 6.2 检测器性能指标 .....	(114)
§ 6.3 热导池检测器 .....	(122)
§ 6.4 氢火焰离子化检测器 .....	(129)
§ 6.5 电子捕获检测器 .....	(137)
§ 6.6 火焰光度检测器 .....	(147)
<b>第七章 定性定量分析</b> .....	(154)
§ 7.1 定性分析 .....	(154)
1. 利用已知物保留值对照定性 .....	(154)
2. 利用保留值经验规律定性 .....	(156)

3. 利用选择性检测器定性 .....	(157)
4. 利用保留指数定性 .....	(157)
5. 利用与其它仪器联用定性 .....	(160)
§ 7.2 定量分析 .....	(168)
1. 峰面积测量方法 .....	(168)
2. 定量校正因子 .....	(170)
3. 定量分析方法 .....	(173)
4. 误差来源 .....	(179)
<b>第八章 气相色谱毛细柱</b> .....	(181)
§ 8.1 理论基础 .....	(182)
§ 8.2 色谱柱技术 .....	(189)
1. 石英玻璃表面的化学结构 .....	(190)
2. 毛细柱控制 .....	(190)
3. 柱内壁表面的处理 .....	(191)
4. 毛细柱的涂敷 .....	(193)
5. 毛细柱常用固定液 .....	(196)
6. 毛细柱的评价 .....	(198)
§ 8.3 毛细柱色谱仪器系统 .....	(202)
1. 载气系统 .....	(202)
2. 程序升温 .....	(204)
3. 毛细柱色谱进样口 .....	(208)
4. 应用实例 .....	(210)
<b>第九章 气相色谱分析前的样品处理</b> .....	(214)
§ 9.1 有机物衍生化方法 .....	(214)
1. 硅烷化方法 .....	(214)
2. 酯化衍生法 .....	(215)
3. 醚化衍生法 .....	(216)

4. 酰化衍生法 .....	(217)
§ 9.2 无机物衍生化方法 .....	(217)
1. 元素分析 .....	(217)
2. 水中总有机碳测定 .....	(218)
3. 无机金属分析 .....	(219)
4. 无机阴离子分析 .....	(221)
§ 9.3 微量有机物富集方法 .....	(224)
1. 液液萃取 .....	(225)
2. 气液萃取 .....	(231)
3. 固液萃取 .....	(238)
附录 1 气相色谱实验 .....	(244)
附录 2 气相色谱分析选择思考题 .....	(248)
附录 3 主要符号表 .....	(256)
主要参考文献 .....	(258)



# 第一章 绪 论

## § 1.1 分离方法的地位与作用

从各种混合物中分离出单一的化合物，仍然是分析化学和合成化学的基本任务之一。自然界中的一些物质，主要是以混合物形式存在，而人工合成产物也经常是一些复杂混合物。化学工作者最经常进行的工作之一就是要把复杂混合物分成单一的纯组分。所以，分离方法对于许多化学领域都是十分重要的，不论是分析或合成，不论是生产或是实验。经典古老的分离方法包括沉降、澄清、萃取、吸附过滤、晶化和蒸馏等对化学的发展起着重要作用，然而这些方法对于众多的物理化学性质十分相似的复杂有机混合物的分离则是无能力的。例如苯的 bp. 80.1°C，环己烷的 bp. 80.7°C，用普通精馏的方法很难分开。对于许多同分异构体、几何异构体和构象异构体普通分离方法更不敢问及。因此，人们多年来一直在探索新的现代化的分离方法，渴望出现高效、应用范围宽广的分离技术。

气相色谱和液相色谱方法的问世冲击了近代科学的许多领域，如果没有色谱法的出现，现代化学的发展将是不可想象的。谨就气相色谱而言，应用的领域和例子就不胜枚举，到60年代末，已经证明普通汽油中含有340种化合物，其中180种已得到了鉴别。70年代色谱法应用于研究生物化学和医学问题，例如从尿的提取物中可检出300种化合物，已鉴定的有40余种，期望不久的将来，色谱法能为某些疾病的诊

断做出应有的贡献。环境有机污染物质的分析也常常是用色谱法来解决的，研究的范围从空气中  $\mu\text{g}/\text{l}$  级硫化物分析到残留量为  $\text{ng}/\text{l}$  级的多氯联苯的分析。饮用水中挥发性卤代烃已用气相色谱法作了鉴定。人们对于香精油的兴趣一直可以追溯到很早时期，但是直到气相色谱问世以后，这个研究领域才获得迅速发展。

近二十年期间，气相色谱理论的发展为其实际应用打下了良好的基础，分离已不仅是一种技术，而是形成了一门科学——分离科学。

在气相色谱法中，测量步骤和分离步骤是紧密相连的整体，色谱仪同时具有这两方面的功能，正是由于这个原因，使气相色谱法在环境污染分析领域的应用日益广泛，使其成为环境污染物分析的两大支柱之一。

计算机与气相色谱组合使得这一方法更为完善。向着智能气相色谱的方向发展。色谱仪与红外光谱仪，质谱仪联用又构成了现代最先进的分析工具之一。现在有关气相色谱的论文大约以每年 2000 篇的速度增长。国际已发行十余种色谱期刊，国内《色谱》杂志也于 1984 年 10 月创刊，色谱学发展迅速，成果累累，文献倍增。

## § 1.2 色谱法发展简史

在色谱法问世以前，人们很早就注意到土壤的某些吸附特性，并用于海水净化。英国土壤化学家曾对溶液通过土壤使阳离子保留下来的现象发生过浓厚兴趣，并于 1850 年发现了离子交换一些基本规律。使用活性炭作为脱色物质，在 19 世纪中，就被广泛应用于甜菜汁的净化。这些都是建立色

谱法基础的现象。然而人们公认的色谱法的创始人则是俄国植物学家茨维特 (Tswett),他在 1906 年创立了色谱法,当初,他把碳酸钙粉末放在一个长管的柱子中,把植物叶子的石油醚提取液从柱顶端倒入,然后用纯净的石油醚冲洗,结果各种成分按吸附序列不同分成具有不同颜色的谱带,然后按谱带的颜色进行鉴定分析。当时,茨维特把这种分离方法命名为色谱法,把这根长管柱命名为色谱柱,从此在原理上,实践上为色谱法奠定了基础。遗憾的是,这一对科学事业做出的重要贡献,竟被遗忘 25 年。到 1931 年,当库恩(Kohn)报道他们关于胡萝卜素的分离方法时,才引起人们的广泛注意。

1941 年,马丁和辛格 (Martin and Synge) 用一根装满硅胶微粒的色谱柱成功地完成了乙酰化氨基酸混合物质的分离,建立了液液分配色谱方法,因此荣获 1952 年诺贝尔化学奖金。

1944 年,康斯登 (Consden) 和马丁 (Martin) 采用滤纸作固定相载体,溶剂通过毛细作用带动混合物样品在两相间分配,成功地分离了一系列氨基酸样品,建立了纸色谱原理。

1949 年,马丁建立了色谱保留值与热力学平衡常数的基本关系式,奠定了物化色谱的基础。

1952 年,马丁和辛格创立了气液色谱法,成功地分离了脂肪酸和脂肪胺系列,并对此法的理论与实验作了精辟论述,提出了塔板理论。

1956 年,斯塔尔 (Stahl) 将粉末状硅胶用水调成糊状涂在玻璃板上,烘干后,将样品点在板底部并浸在溶剂中,靠毛细作用将混合物样品分开。从此薄层色谱法开始得到广泛

应用，并在许多方面取代了纸色谱方法。

1956年，范底姆特 (Van Deemter) 出色谱速率理论方程。

1957年戈雷 (Golysa) 发明了开口管毛细柱，使气相色谱的分离能力大大提高，可以说毛细柱的发明，是气相色谱发展史上的又一座里程碑。

1957年霍姆斯等人首次把气相色谱与质谱仪联用获得成功，使得气相色谱鉴定能力弱的缺点部分得到克服，1966年LOW首次将气相色谱与付里叶变换红外光谱联用，随后的一年报道了更为详细的结果，70年代中，MCT检测器和涂金硼硅酸盐光管的问世，开创了气相色谱—FT IR的新纪元，在此之前相继发明了氢焰、火焰光度和电子捕获等高选择性和高灵敏度的检测器，从而使气相色谱得到了迅速发展和广泛应用。

60年代末期问世了一种高效能液相色谱，资维特的办法是让溶剂靠重力位差向下流，如果固定相很细，溶剂就流不下来，这时采用高压强迫溶剂流下的办法，这样可以允许固定相做的很细，获得更高的柱效率，这就是高压液相色谱法。

我国早在50年代中期就开展了气相色谱法的研究工作，三十多年来，无论是在色谱理论还是在色谱技术方面均取得较大成就。随着改革开放的进程，我国色谱仪器的研制与生产也获得日新月异的发展，为色谱的理论研究与应用提供了良好的物质基础。

## § 1.3 色谱法的分类

### 1. 按两相状态分类

相就是体系中物理性质相同的均匀部分，在热力学上称为相。均匀是指分散度达到分子状态。色谱法中共有两相即固定相和流动相。如果流动相是气体就叫做气相色谱；如果流动相是液体就叫做液相色谱。同样固定相也可有两种状态，即固体吸附剂和载体涂上固体液。这样按两相状态可将色谱分为四类，气相色谱包括气—液色谱、气—固色谱；液相色谱包括液—液色谱、液—固色谱。

### 2. 按固定相的固定方式分类

(1) 柱色谱 可分为两类，一类是固定相装在一根玻璃或者不锈钢的管子内，叫填充柱色谱；另一类是固定相涂在一根细管内壁上，管中心是空的，习惯上称为毛细管柱色谱。

(2) 纸色谱 就是利用滤纸作固定相，把试样点到下端，用溶剂将其展开，根据其在纸上斑点的位置和大小进行定性定量分析。

(3) 薄层色谱 就是将硅胶或其它吸附剂调成糊状涂在玻璃板上，待干后与纸色谱类似的方法进行操作。

### 3. 按分离原理分类

(1) 吸附色谱 利用吸附剂对不同组分的吸附性能的差别进行分离，包括气—固吸附色谱和液—固吸附色谱。

(2) 分配色谱 利用不同组分在两相间的分配系数的差别进行分离，包括气—液分配色谱和液—液分配色谱。

(3) 排阻色谱 固定相表面具有大小不同的孔穴，这些

孔穴适应于不同大小的分子或者不同几何形状分子，利用分子的大小或者几何形状的差别进行分离。

## § 1.4 气相色谱法的特点

本书总结气相色谱法在各个领域里的应用实例后，集中概括为四个特点：

### 1. 选择性好，分离效能高

气相色谱填充柱一般具有相当于数千块塔板的精馏塔分离效能，而毛细管柱甚至达到  $10^6$  塔板，可以分离各种物理化学性质十分相近的混合物，例如从汽油样品中可以得到 200 多个色谱峰，从多氯联苯样品中分离出几十种异构体。

### 2. 样品用量少，灵敏度高

一般分析用样品量以 ng 计。对电子捕获检测器可以检出  $10^{-14}$  克物质，特别适用于水、大气及食品污染物质的分析。

### 3. 分析速度快

一般分析一次的时间在几分钟到几十分钟。以气体作移动相其优点是样品在移动相和固定相两相间平衡快，并且允许使用较高的载气流速。分离有时数秒即可完成，这是化学分析所不及的。

### 4. 应用范围广

气相色谱法可以分析气体和易挥发或者可转化为易挥发的液体和固体。不仅是有机物，也可以分析无机物、高分子和生物大分子。目前它所能分析的有机物约占全部有机物的 15~20%。而正是这部分有机物为人们所常见。易挥发的化合物可直接进样分析。对那些不挥发易分解的物质可以通过

化学转化法，生成易挥发的，热稳定的物质进行分析，部分无机物可转化成挥发性金属卤化物，金属螯合物，硅酯等进行分析，对高分子化合物，可以分析其裂解产物。将色谱的方法应用于生物化学和医学，例如对类酯化合物的分析，对酶及其蛋白质、氨基酸结构与功能的了解，是气相色谱方法的重要成果之一。对大气中有机物的监测，对水质有机污染物的分析，对动植物体内农药残留量的测定等是环境污染化学的研究任务之一。

任何一种仪器都不是完善无缺的，色谱法也有其局限性，其最大缺点是依靠特征性不很强的保留值来鉴别未知物，准确度较差，在缺少已知纯样品对照时，很难判别未知物。扬其分离之长，避其鉴定之短，将色谱与质谱仪，光谱仪联用，进行在线分析，则是剖析混合物中未知组分的最重要手段。

## 第二章 气相色谱仪

色谱法是一种物理分离方法。而气相色谱则是以气体作为流动相的色谱法。这就要求被分离的样品在柱内运行时必须处于气化状态。当样品在固定相和流动相所构成的体系中作相对运动时，具有不同分配系数的组分在两相中进行多次反复的分配，从而达到分离的目的。气相色谱仪为实现这种分离分析提供了必要的物质基础。任何气相色谱仪尽管它的外形、结构多种多样，但它的组成总是包括五部分（见图2-1），即载气系统，进样汽化系统，色谱柱分离系统，信

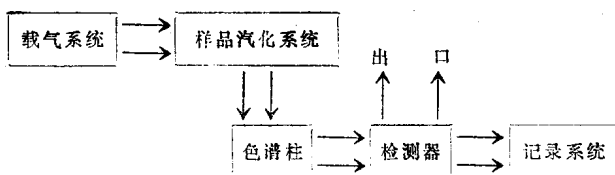


图2-1 气相色谱仪组成示意图

号检测系统和信号数据记录处理系统。它的一般分析流程如图2-2所示。

样品在进样口处进样后，在汽化室迅速汽化，并在恒定载气流带动下，进入色谱柱，经色谱柱分离后的各组分先后进入检测器，检测器把组分的浓度信号转变成电信号，并经放大器放大后由记录仪记录测量。出峰的相对时间构成定性分析的依据；峰面积或峰高与组分浓度成正比，构成定量分析的依据。



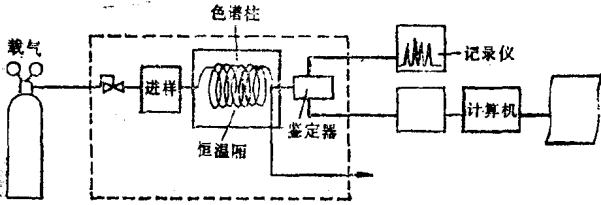


图2-2 气相色谱仪流程图

## § 2.1 载气系统

气相色谱仪的气路系统是一个载气连续运行、管路密闭的系统。气路系统的气密性，载气流速的稳定性以及流量测量的准确性都直接影响实验结果。

气相色谱中常用的载气有：氢气、氮气、氦气、氩气和空气。这些气体一般都由高压钢瓶供给。通常需要净化，控制稳压，流量测量。

选用何种载气，如何净化，主要取决于所选用的检测器。常用氢气或氦气做热导池检测器的载气。在进柱前的气路中，串联一个净化管，管内装有分子筛、硅胶或者活性炭。这种净化法，可以满足一般分析的要求。常用氮气或氦气做为氢焰离子化检测器的载气。氢气作为燃气，空气做助燃气。这三种气体都要求除去含碳有机物。常用氮气做电子捕获检测器的载气。它要求把电负性较强的组分如水、氧气通过装有 60~80 目紫铜末的净化器于 465℃ 除去或用 5 Å 分子筛净化器除去。

一般说来，痕量分析或毛细管色谱的载气纯化程度要求