

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

# 气相色谱方法及应用

第二版

刘虎威 编著



化学工业出版社

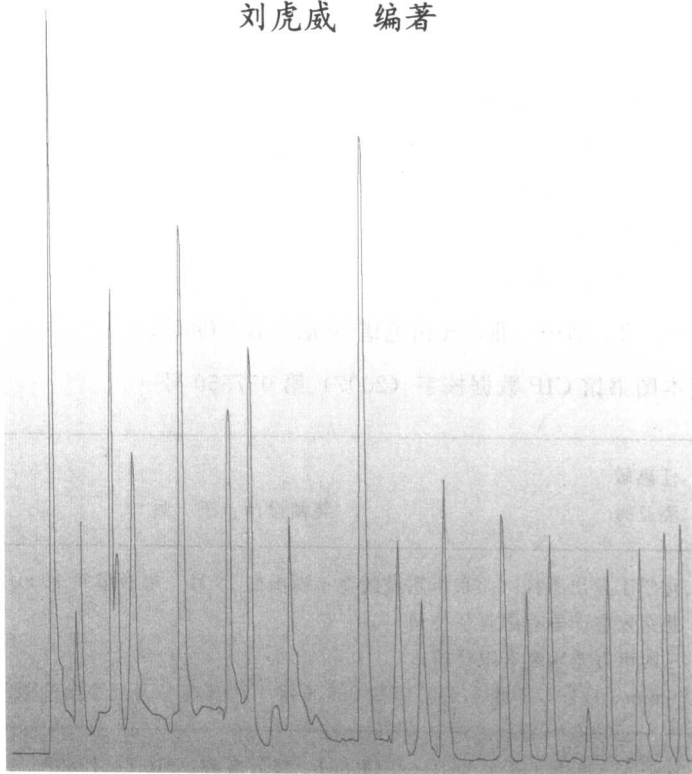
SEPUPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

# 气相色谱方法及应用

第二版

刘虎威 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

**图书在版编目(CIP)数据**

气相色谱方法及应用(第2版)/刘虎威编著. —北京:  
化学工业出版社, 2007.5  
(色谱技术丛书)  
ISBN 978-7-122-00325-6

I. 气… II. 刘… III. 气相色谱-方法 IV. O657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 057550 号

---

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 凌亚男

装帧设计: 于 兵

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 17½ 字数 289 千字 2007 年 6 月北京第 2 版第 5 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

## 序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技术。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004年10月22日

## 第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有100年的历史，虽然在前30多年间这种方法未受到应有的重视，但自40年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入21世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占25%~30%。2000年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自1998年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为13册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱

方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

# 前 言

本书第一版面世以来，很多读者朋友给予了热情的鼓励，令人感动。这里首先对读者提出的问题和修改意见深表谢意！正是众多读者朋友对本书的厚爱才促使我修订完成第二版。在本版中，适当增加了关于GC网上资源的介绍，更新了有关参考文献；考虑到此套丛书尚无介绍超临界流体色谱的分册，故增加了第九章：超临界流体色谱及其应用。另外，第五章增加了中药分析应用一节，第六章和第七章各增加了总结和展望一节，概述了近年来的一些新进展。最后，修改了第一版中的录入错误和不妥之处。

色谱技术经过一个世纪的发展，已经成为一种广泛使用的分析方法。在现代科学的形成和发展过程中，色谱在生命化学、有机化学、材料化学、环境化学、药物化学、地球化学等学科，以及化工、石油与轻工生产中都起了极为重要的作用。比如，曾获1937年诺贝尔化学奖的著名有机化学家Paul Karrer在1947年的IUPAC会议上讲过：“没有其他的发现像茨维特（Tswett）的色谱吸附分析法那样对广大有机化学家的研究领域产生过如此重大的影响。如果没有这种新的方法，维生素、激素、类胡萝卜素和众多的其他天然化合物的研究就不可能得到如此迅速的发展，他使人们发现了许多自然界中密切相关的化合物。”G. C. Pimentel教授在其名著《化学中的机会》一书中写道：“可以说，没有任何一种单一的分离技术能像色谱这样分离性能非常接近的化合物，如异构体”。由此可见色谱是何等重要了，而气相色谱（GC）则是色谱家族中最重要的成员之一。

有关气相色谱（GC）的著作国内已出版过多本，各有特色。本书与其他著作的不同之处在于，这是作为一套丛书的分册之一，重点讲述GC的分析方法、常用技术和应用，以期给一般GC技术人员和操作人员一本实用参考书。有鉴于此，本书不详细讨论色谱理论的公式推导，而只是强调理论在实际中的应用。对理论研究感兴趣的读者可参看本丛书的《色谱分析概论》分册以及其他有关专著。



关于色谱仪器，除进样技术讨论较详细外，其他方面只作简单介绍。尤其是色谱柱和检测器部分，因已有专门分册进行讨论，本书仅就如何选择色谱柱和检测器作了简明扼要的阐述。这样既能满足一般GC工作者的需要，又能用较多的篇幅介绍GC方法开发和应用。需要说明的一点是，考虑到实验条件的准确性，书中有些地方的压力采取了英制单位psi，而未换算成国际单位Pa ( $1\text{psi}=6894.76\text{Pa}$ )。

与第一版相同，本版仍然力求实用性、新颖性和典型性。所谓实用性就是尽量介绍那些对大部分读者有用的信息，而且是可以结合自己的工作应用的信息。书中不少操作问题的讨论和建议是基于作者20多年GC工作经验和教学经验的总结，希望会对读者有所帮助。所谓新颖性，主要是介绍一些新技术、新方法，一般色谱手册和国家标准中有的方法就不再作详细讨论了。在第一章的概述之后，是第二章的色谱基本理论简单讨论，第三章涉及GC的仪器组成和操作，第四章则集中介绍GC的各种进样技术。第五章是从总体上讲述毛细管GC的一般应用，接下来用专门的两章介绍了顶空色谱和裂解色谱，第八章讨论了近年来快速发展的几种GC新技术。最后一章简要介绍超临界流体色谱。

在本书写作过程中，得到了丛书其他分册作者的诸多帮助，傅若农教授仔细审阅了书稿，并给予了很大指导。周同惠院士再次欣然作序。中国安捷伦科技公司提供了大量的资料。化学工业出版社编辑投入了大量的心血，在此对他们表示诚挚的谢意。最后感谢我的家人多年来给予我的理解和支持。

希望继续得到广大读者的支持，更希望专家和各位读者朋友及时指出书中可能存在的不足和错误。

作者

2007年2月于智学苑

## 内 容 提 要

本书重点讲述气相色谱 (GC) 的分析方法、常用技术和应用, 是给一般 GC 技术人员和操作人员一本实用参考书。书中不少操作问题的讨论和建议是基于作者 20 多年 GC 工作经验和教学经验的总结。在第一章的概述之后, 是第二章的色谱基本理论简单讨论。第三章涉及 GC 的仪器组成和操作。第四章则集中介绍 GC 的各种进样技术, 如填充柱进样口, 毛细管柱分流/不分流进样, 冷柱上进样、程序升温汽化进样、大体积进样和阀进样。第五章是从总体上讲述毛细管 GC 的一般应用, 接下来用专门的两章较详细地介绍了顶空色谱和裂解色谱。第八章讨论了近年来快速发展的几种 GC 新技术, 包括快速气相色谱、保留时间锁定、微型气相色谱及其应用、高温气相色谱及其应用, 以及多维气相色谱及其应用。第九章则简单地介绍了超临界流体色谱与应用。

本书可作为 GC 实验室人员培训教材和广大 GC 工作者的参考书, 也可用作大中专学校相关专业的教学参考书。

# 目 录

<b>第一章 气相色谱概述</b> .....	1
第一节 气相色谱在分析技术中的地位 .....	1
第二节 气相色谱与液相色谱的比较 .....	2
一、流动相 .....	3
二、固定相 .....	3
三、分析对象 .....	3
四、检测技术 .....	3
五、制备分离 .....	4
第三节 气相色谱文献 .....	4
一、参考书目 .....	4
二、发表 GC 文献的主要期刊 .....	5
三、网上气相色谱资源 .....	5
参考文献 .....	7
<b>第二章 气相色谱基础</b> .....	9
第一节 气相色谱基本原理 .....	9
一、气相色谱分析过程 .....	9
二、气相色谱基本概念 .....	10
三、气相色谱分离基本关系式 .....	15
四、气相色谱分类 .....	16
第二节 气相色谱方法开发 .....	17
一、方法开发的一般步骤 .....	17
(一) 样品来源及其预处理方法 .....	17
(二) 确定仪器配置 .....	20
(三) 确定初始操作条件 .....	20
(四) 分离条件优化 .....	22
(五) 定性鉴定 .....	23
(六) 定量分析 .....	23
二、方法的验证 .....	25
第三节 影响峰展宽的因素及操作条件的优化 .....	28
一、影响峰展宽的因素 .....	28
二、速率理论的讨论 .....	28
(一) 关于色谱的塔板理论 .....	28
(二) 速率理论简介 .....	29

(三) 速率理论讨论 .....	30
三、分离条件的优化 .....	32
<b>第三章 气相色谱仪器及操作 .....</b>	<b>34</b>
<b>第一节 仪器的基本配置及选购 .....</b>	<b>34</b>
一、仪器基本配置 .....	34
二、仪器的选购 .....	35
<b>第二节 气路系统 .....</b>	<b>37</b>
一、气源 .....	37
二、气路控制系统 .....	38
<b>第三节 进样系统 .....</b>	<b>41</b>
一、进样口结构与技术指标 .....	41
二、常用 GC 进样口及其选择 .....	43
三、手动进样与自动进样 .....	48
<b>第四节 柱系统 .....</b>	<b>51</b>
一、柱箱尺寸与控温参数 .....	51
二、色谱柱的类型与选择 .....	52
三、色谱柱操作注意事项 .....	54
<b>第五节 检测系统 .....</b>	<b>56</b>
一、检测器的特点与选择 .....	56
二、检测器操作注意事项 .....	58
<b>第六节 数据处理系统和控制系统 .....</b>	<b>61</b>
一、基本功能 .....	61
二、选择与使用 .....	63
<b>第七节 色谱工作者的良好习惯 .....</b>	<b>67</b>
<b>第四章 气相色谱常用进样技术 .....</b>	<b>70</b>
<b>第一节 填充柱进样口 .....</b>	<b>70</b>
一、填充柱进样 .....	70
二、大口径毛细管柱直接进样 .....	71
<b>第二节 分流/不分流进样 .....</b>	<b>72</b>
一、进样口结构 .....	72
二、分流进样 .....	72
(一) 载气流路和衬管选择 .....	72
(二) 样品的适用性 .....	74
(三) 操作参数设置 .....	74
(四) 分流歧视问题 .....	75
三、不分流进样 .....	76
(一) 载气流路和衬管选择 .....	76
(二) 样品的适用性 .....	77

(三) 操作参数设置 .....	78
第三节 冷柱上进样 .....	79
一、冷柱上进样的特点 .....	79
二、进样口设计 .....	80
三、样品适用性 .....	81
四、操作条件设置 .....	81
第四节 程序升温汽化进样 .....	82
一、程序升温汽化进样的特点 .....	82
二、程序升温汽化进样口的设计 .....	82
三、程序升温汽化进样模式 .....	83
四、样品适用性 .....	84
五、操作条件设置 .....	84
第五节 大体积进样 .....	85
一、提高分析灵敏度的方法 .....	85
二、实现大体积进样的方式 .....	86
(一) 用冷柱上进样口实现大体积进样 .....	86
(二) 用 PTV 进样口实现大体积进样 .....	88
三、大体积进样技术的应用 .....	92
第六节 阀进样 .....	95
一、阀进样的特点 .....	95
二、进样阀的结构 .....	96
三、样品适用性 .....	97
四、操作条件的设置 .....	98
参考文献 .....	98
<b>第五章 气相色谱的应用</b> .....	99
第一节 概述 .....	99
一、石油和石油化工分析 .....	99
二、环境分析 .....	100
三、食品分析 .....	100
四、药物和临床分析 .....	100
五、物化参数测定 .....	101
六、聚合物分析 .....	101
第二节 无机物分析 .....	101
一、元素分析 .....	101
二、二元化合物分析 .....	102
三、配位化合物分析 .....	103
四、阴离子分析 .....	104
五、有机金属化合物分析 .....	105

第三节 农药残留物分析 .....	107
一、引言 .....	107
二、农药残留物分析常用的色谱柱和检测器 .....	107
三、有机氯农药残留分析 .....	108
四、有机磷农药残留分析 .....	109
五、氨基甲酸酯杀虫剂残留分析 .....	109
六、除草剂残留分析 .....	109
七、其他农药残留物分析 .....	110
第四节 中草药分析 .....	110
一、引言 .....	110
二、有效成分分析 .....	111
三、挥发油分析 .....	113
四、指纹图谱分析 .....	116
五、中药制剂中的农药残留和溶剂残留分析 .....	117
参考文献 .....	120
<b>第六章 顶空气相色谱及其应用 .....</b>	<b>124</b>
第一节 概述 .....	124
一、引言 .....	124
二、顶空分析基本原理 .....	125
三、顶空气相色谱的分类与比较 .....	125
第二节 静态顶空色谱技术与应用 .....	126
一、静态顶空色谱的理论依据 .....	126
二、静态顶空色谱的仪器装置 .....	127
(一) 手动进样装置 .....	127
(二) 自动进样装置 .....	127
(三) 顶空进样器的技术指标 .....	130
三、影响静态顶空色谱分析的因素 .....	131
(一) 样品的性质 .....	131
(二) 样品量 .....	132
(三) 平衡温度 .....	133
(四) 平衡时间 .....	134
(五) 与样品瓶有关的因素 .....	135
四、静态顶空色谱的方法开发和常用技术 .....	136
(一) 方法开发的一般步骤 .....	136
(二) 多次顶空萃取技术 .....	137
(三) 反吹技术 .....	138
(四) 冷冻富集技术 .....	139
(五) 衍生化反应技术 .....	140

(六) 定量分析技术	140
五、静态顶空色谱的应用	141
(一) 血液中乙醇含量的测定	141
(二) 聚合物中单体残留量的测定	142
(三) 医疗设备中残留环氧乙烷的测定	146
(四) 其他应用举例	148
第三节 动态顶空色谱技术与应用	152
一、吹扫-捕集进样技术的基本原理	152
二、吹扫-捕集进样装置	153
三、吹扫-捕集操作条件选择	154
四、影响分析精度的因素	155
五、吹扫-捕集进样技术的应用	155
(一) 废水中挥发性芳烃的分析——EPA 方法 602	156
(二) 饮用水中挥发性有机物分析——EPA 方法 502.2	156
(三) 药物中残留溶剂的分析	157
(四) 食品的气味分析	159
第四节 热解吸进样技术与应用	159
一、热解吸进样技术	160
二、热解吸进样技术的应用	160
第五节 总结与展望	161
参考文献	163
<b>第七章 裂解气相色谱及其应用</b>	<b>166</b>
第一节 概述	166
一、分析裂解和应用裂解	166
二、裂解气相色谱的发展	167
三、裂解气相色谱的特点	167
第二节 裂解气相色谱原理	168
一、裂解气相色谱分析流程	168
二、聚合物的裂解机理简介	169
三、裂解条件的优化	171
(一) 样品的处理	171
(二) 裂解条件	172
(三) 色谱条件	174
四、谱图解析与数据处理	175
(一) 裂解产物的鉴定	176
(二) 裂解产物的定量分析	177
(三) 数据处理基本方法	178
第三节 裂解装置和裂解气相色谱的有关技术	180

一、裂解器简介 .....	180
(一) 裂解器的特点与分类 .....	180
(二) 热丝(带)裂解器 .....	182
(三) 管式炉裂解器 .....	185
(四) 居里点裂解器 .....	185
(五) 激光裂解器 .....	187
二、裂解器的选用和安装 .....	188
(一) 几种主要裂解器的比较 .....	188
(二) 选择与安装裂解器 .....	189
三、裂解气相色谱有关技术 .....	191
第四节 裂解气相色谱的应用 .....	195
一、聚合物分析 .....	195
(一) 聚合物定性鉴定 .....	195
(二) 聚合物组成分析 .....	196
(三) 聚合物结构表征 .....	200
(四) 聚合物降解研究 .....	203
二、能源和地球化学 .....	206
三、其他应用举例 .....	207
(一) 生物大分子和医药分析 .....	207
(二) 司法检验 .....	208
第五节 总结与展望 .....	209
参考文献 .....	210
<b>第八章 气相色谱新技术及其应用</b> .....	<b>213</b>
第一节 快速气相色谱 .....	213
一、什么叫快速气相色谱 .....	213
二、如何实现快速气相色谱 .....	214
三、快速气相色谱应用举例 .....	215
(一) 石油的快速模拟蒸馏 .....	215
(二) 有机氟农药的快速 GC 分析 .....	215
(三) 化工过程中间体的快速 GC 分析 .....	216
四、快速 GC 的操作注意事项 .....	217
第二节 保留时间锁定 .....	220
一、保留时间锁定的原理 .....	220
二、保留时间锁定软件 .....	223
三、保留时间锁定的应用 .....	223
第三节 微型气相色谱及其应用 .....	227
一、微型气相色谱的特点 .....	227
二、微型气相色谱的技术指标 .....	228



三、微型气相色谱的应用 .....	229
第四节 高温气相色谱及其应用 .....	233
一、高温气相色谱固定液 .....	233
二、高温气相色谱柱材料 .....	233
三、高温气相色谱的应用 .....	235
第五节 多维气相色谱及其应用 .....	235
一、概述 .....	235
二、多维气相色谱的仪器 .....	237
三、多维气相色谱的应用 .....	239
参考文献 .....	243
<b>第九章 超临界流体色谱法及其应用 .....</b>	<b>246</b>
第一节 超临界流体色谱的原理 .....	246
一、概述 .....	246
二、超临界流体及其性质 .....	247
三、超临界流体色谱常用的流动相 .....	248
第二节 超临界流体色谱仪器和操作参数 .....	248
一、超临界流体色谱仪器 .....	248
二、色谱柱 .....	249
三、检测器 .....	249
第三节 超临界流体色谱的应用 .....	250
一、合成聚合物与生物大分子的分析 .....	251
二、药物与热不稳定化合物的分析 .....	251
三、环境分析 .....	253
四、中药与天然产物分析 .....	254
参考文献 .....	255
符号和缩写表 .....	257