

气体色層分析法

〔英〕C. 菲列浦司著

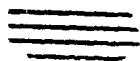
科学技術出版社

气体色层分析法

〔英〕C. 菲列浦司著

錢人元 胡妙珍譯

科学技術出版社



內 容 提 要

从 1952 年 James 和 Martin 介绍气-液分溶层析法以来，气体层析法已引起广泛的兴趣，近年来且举行过几次国际性的专门讨论。本书是一般性论述，对使用或想使用气体层析法的工作者有一定的帮助。

气体层析法是一个在理论上和实用上都非常简单的方法，但是它可以对广大范围的挥发性或略有挥发性的物质产生迅速而有高效率的分离和分析。试样只需几毫克，从自动记录的层析谱上可以直接得出定性和定量的分析结果，而且也是一个研究溶解平衡吸附平衡等物理化学趋向的新方法。

气 体 色 层 分 析 法 GAS CHROMATOGRAPHY

原 著 者 [英] C. 菲 列 浦 司
原 出 版 者 Butterworths Scientific
Publications 1956 年版
译 者 钱 人 元 胡 妙 珍

科 学 技 術 出 版 社 出 版
(上海市京西路 2004 號)

上海市書刊出版業營業許可證出 079 號
上海市印刷四厂印刷 新华書店上海發行所总經售

統一書号 13119.149
開本 787×1092 耗 1/32 印張 3 1/4 字數 63,000
1958 年 7 月第 1 版
1958 年 7 月第 1 次印刷·印數 1—2,500
定價：(10)0.42 元

前 言

由于气体色层分析法，近来已引起广泛的兴趣，特别自1952年 James 和 Martin 介绍了气-液分溶层析法后，更促使我写成这本书。本书企图把这一范围内的工作，做出总括性的叙述，特别从帮助正在应用气体色层分析法或准备应用这一个方法的读者们着想，作为写本书的目的。

气体色层分析法，在理論上和应用上都是一个比較简单的方法。但是，对很广范围内的揮发性或微弱揮发性的物质，均可产生迅速而有高效率的分离和分析。一般只需要小量的試样，大約毫克量級，但是这种方法也已經应用到制备十克左右試样的規模，并且并无不可超过这个限度的理由。色层分离譜是自动記錄的，从这种記錄可以直接完成定性和定量分析。除了它在分析上的极大价值外，气体色层分析也是一个非常簡便的方法，用来研究許多物理化学問題，特别是与溶解和吸附平衡有关的問題。

作者对他自己的研究生們，S. Claesson 教授，A. J. P. Martin 博士，和 C. N. Hinshelwood 教授等均愿致衷心的感謝，而且后者最先提出建议，认为发展气体色层分析技术，有用为分析烴类混合物的可能。

作者同样愿意对 R. J. P. Williams 博士和 A. B. Littlewood 先生表示感謝，因为他們帮助校閱原稿，同时感謝 J. Tusa^①先生的捷文翻譯，-R. P. W. Scott^②，H. H. Hausdorff^③，B. W.

① British Bata Shoe Company. ② National Benzole Co., Ltd.
③ Perkin-Elmer Corporation.

Bradford^① 等先生和 Burrell 会社，因为他們供給資料，使本书提高了它的价值。

最后，謝謝出版者，在出版本书时給以許多有帮助的合作。

Courtenay Phillips

Merton College, Oxford.

1955 年 9 月

① Imperial Chemical Industries, Billingham.

目 录

前言

1. 緒言	1		
1-1 定义	1	1-3 与液体层析法的比較 ..	3
1-2 历史概述	1	1-4 与其他分析法的比較 ..	5
2. 原理	8		
2-1 典型分析的条件	8	2-7 竞争和协同效应: 单	
2-2 滞留时间	9	純蒸气	17
2-3 理論板的处理法	11	2-8 竞争和协同效应: 混	
2-4 理論板处理法的实用		合蒸气: 排代作用	19
結果	12	2-9 排代分析法	20
2-5 理論板值的計算	14	2-10 逸出阶分析法	21
2-6 气体的压缩性	16		
3. 气体层析法的一般性仪器	23		
3-1 緒言	23	3-5 层析柱	28
3-2 气-液分溶层析法 ..	23	3-6 蒸气样品	29
3-3 流动相	24	3-7 气体吸附层析法	31
3-4 固定相	26		
4. 蒸气檢知器	34		
4-1 檢知器的任务	34	4-7 示差檢知器: 紅外線	
4-2 檢知器应有的特性 ..	35	气体分析器	42
4-3 累积檢知器: 自动記		4-8 示差檢知器: 氫焰檢	
录滴定管	36	知器	44
4-4 累积檢知器: 測氮管	37	4-9 示差檢知器: 表面电	
4-5 示差檢知器: 热导池	38	位檢知器	44
4-6 示差檢知器: 气体密		4-10 其他示差檢知器	45
度天平	41	4-11 記錄器	46
		4-12 輔助分析方法	46

5. 气-液分溶层析法.....	48
5-1 James 和 Martin 的原 始实验.....	48
5-2 此法的另外一些例証	52
5-3 定性分析.....	53
5-4 定量分析.....	59
5-5 使用范围和操作条件..	62
6. 气-液分溶层析法中的分离效率.....	65
6-1 分离因数和理論板值	65
6-2 热和熵的部分.....	66
6-3 固定相的改变.....	67
6-4 溫度的改变.....	71
6-5 理論板值.....	73
7. 气体-吸附层析法.....	77
7-1 选择吸附.....	77
7-2 洗提分析法.....	79
7-3 排代分析法.....	83
7-4 吸附法和分配法的比較	86
8. 分配函数的測定.....	87
8-1 气体层析法的应用..	87
8-2 分配:溶解热和溶解 熵.....	87
8-3 吸附:洗提分析法....	89
8-4 吸附:排代分析法....	89
附录 I 二項式分配的性质.....	91
附录 II 对气体压缩性的改正.....	93
参考文献.....	95

1. 緒 言

1-1 定义

我們采用气体层析法这个名称来包括一切用流动气体代替慣常的流动液相或溶媒的色层分离技术。因此在气体层析法中,物質的分离是由于物質在流动气体同填充在分离柱的固定相之間的重复地分配吸附作用。固定相可以是一种 吸附剂(气体吸附层析法),或是在一种惰性支持物上有吸收性能的液体。(气-液分溶层析法)

当通过在气流中被分离的物質的层析柱时,大部分的温度,是低于它的临界温度,所以从技术上来說是蒸气。为方便起見,将用蒸气这个名称包括一切用气体层析柱来分离的物質,实际上,有些物質确实是气体。这样,我們可以将气体这一个名称只限于表示流动相。

1-2 历史概述

最初的气体色层分析試驗是用吸附柱作成的。(見 7-2)。分析試样在柱的开始端导入,同氮、氫或空气流載着通过层析柱。这种简单的操作法称为洗提分析法 (elution analysis) [使与排代分析法 (displacement analysis) 有所区别,見下]。这样得出的层析譜有一系列蒸气浓度的高峰,如图 1 所示。在完全分离的情况下,每一高峰代表原来混合物中的一种单纯组分。从吸附柱出来的高峰,几乎总是峰前很陡,峰尾漫散(2-7)。

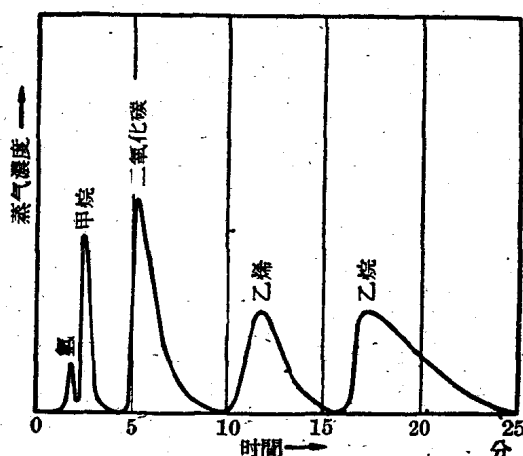


圖1 氫、甲烷、二氧化碳、乙烯及乙烷的分离：層析柱是4毫升活性炭，40°C；流速每分鐘30毫升氮（文獻 69）。

1946 年 Claesson^[8] 所介紹的另一種修正的气体吸附法——排代分析法——用一種排代物蒸气，以恒定浓度連續不斷地在气流中通过層析柱，來排代吸附劑所吸附的蒸气。所選擇的排代物蒸气，較之被分离的混合物中任何組分具有更牢固地吸附性。排代層析譜有一系列的蒸气浓度阶跃，当吸附柱达到完全分离时，每一阶跃与混合物中的一种單純組分相当。几个典型的排代層析譜見圖 2。

在气体層析法中最重要的进展是 James 和 Martin^[96] 在 1952 年所介紹的气-液分溶層析法。他們用聚硅氧油和硬脂酸附載在硅藻土上作为固定的液相，用来分离一大群揮发性脂肪酸(5-1)。蒸气在氮气流中通过層析柱(洗提分析法)在流出气流中的浓度用自动滴定管測定并記錄。这种方法已經大量的推

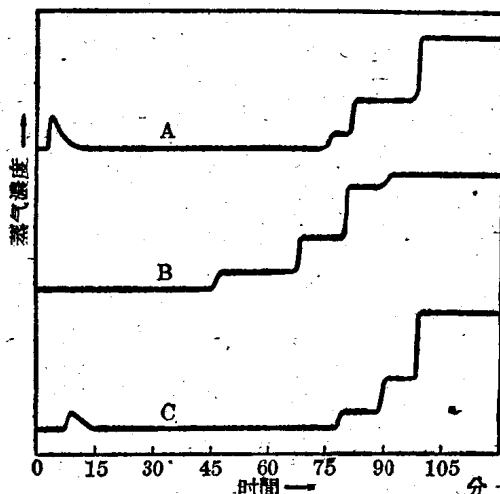


圖2 烴類混合物的排代分析：A 乙烯(峰)、丙烷、正丁烷；B 丙烷、正丁烷、正己烷；C 乙烷(峰)、丙烷、正丁烷；層析柱是2毫升活性炭，室溫；流速每分鐘40毫升氮；排代物乙酸乙酯(文獻64)。

廣(5-2)。典型的用氣-液分溶法得到的層析譜如圖3所示。這一些層析譜，有一系列的高峰，每一高峰即代表已達到完全分離時的一種單純組分。這些高峰，與從吸附柱所得到的相反，是非常近乎對稱的。在氣-液分溶層析法中，常用洗提法，排代層析法，只能應用於吸附層析法。

本書內容將着重討論氣-液分溶層析法。不僅因其原理最為簡單，且在實用上是最有效而又方便的气体層析法。因此，在本書的理論和實驗部分，將首先討論氣-液分溶層析法，然後較簡略的討論洗提法和排代法的气体-吸附層析法。

1-3 与液体层析法的比較

采用流动气体較之流动液体，有下列主要优点：

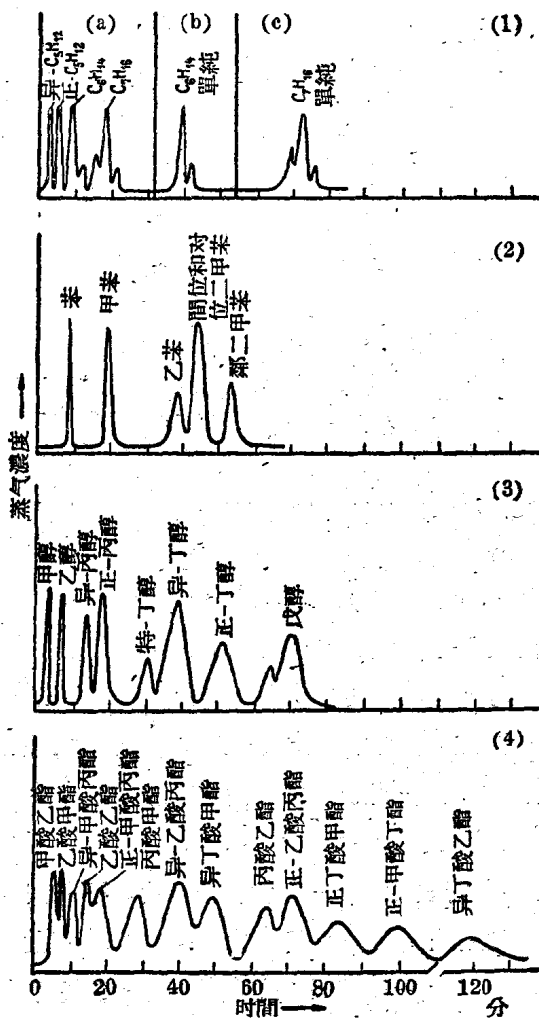


圖3 气-液分溶層析法。(1) 脂肪烴，(2) 芳香烴，(3) 醇類，(4) 酯類的分離；層析柱是載附在硅藻土“Celite 545”上的鄰苯二甲酸二壬酯；流動相是氮(文獻 68)。

(i) 因为气体的粘度小, 可以用很长的层析柱, 以得到很高的效率(即有很高的理論板值, 見 2-3 到 2-5 节和 6-5 节)。

(ii) 层析柱可以在快速的气体流速下操作, 因此分析工作可以很迅速完成。从力学的观点看, 这是由于气体的粘度小, 然而气体层析柱在高流速下的連續高效率, 是由于在气相中和固定相中(液体薄层或固体表面)的迅速扩散。只有迅速扩散的分子有适当的揮发性, 因而才在这种方法的应用范围之內。

(iii) 一般說气体分子是比蒸气分子小得多, 比較不易被吸附或吸收, 因此蒸气在固定相和流动相之間的分配, 几乎并不依賴于“溶剂”气体。

(iv) 現有許多簡便的方法可測定气体中的少量蒸气浓度。其中, 有的是非常灵敏的方法。大多数的方法其响应迅速, 同时极易适合于連續自动記錄。在气体中測定小量的蒸气, 往往比在液体溶剂中測定小量溶質要来得容易。

1-4 与其他分析法的比較

气体层析可以与分析蒸餾作最直接的比較, 因为这二种方法都是依靠在二相之間反复蒸餾, 其中有一相是气体。就基本分离原理來說, 气体层析法是更为有效的。在蒸餾时, 整个蒸餾柱, 必須用被分离的物质充滿, 因为它们就是实际形成的两相。所以, 在蒸餾时所形成的交迭餾分, 其体积几倍于蒸餾柱的持有容积。在气体层析中, 被分离的物质和填充层析柱所需的相是完全不同的。在气体层析法中, 至今还没有提出类似共沸混合物的形成的报告。

从柱层所得到的有效分配数目來說, 气体层析法是更有效

的。一个很好的分馏柱约有几百个理论板值的效能；而气体层析柱则有几千个理论板值的效能。

此外，气体层析法是比较更能灵活应用的。变换固定相，可改变基本分配过程的本质（这样也可以对被分离物质的本质，得到详细的了解，见6-3）。有几个例子，将在以后（6-3）讨论，但在这里我们可以引用分离苯和环己烷为例（苯的沸点为 80.1°C ，环己烷的沸点为 80.8°C ）。图4中第一个层析谱（a）表示用液体石蜡作为固定相所得到的分离现象。苯从环己烷中首先完全分离出来。图4中第二个层析谱（b）表示用苯基联苯作为固定相所得到的这二种蒸气的完全分离。此时环苯首先自柱分离出来。

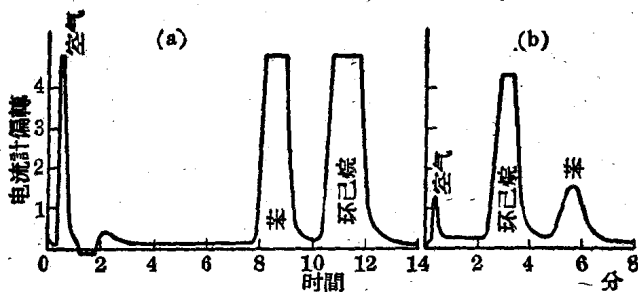


图4 改变层析柱固定相的化学本质对苯和环己烷相对位置的变化。(a) 固定相是液体石蜡， 78.6°C —苯先逸出，(b) 固定相是苯基联苯， 78.6°C —环己烷先逸出（文献32）。

气体层析法比蒸馏法要迅速得多，常常只是需几分钟时间而不是几小时。通常操作仅需要很小量的试样。但是也有可能为了准备工作制备方法而需将试样量大大增加的。

红外线、质谱和化学分析

主要这些是检定用的方法，而气体层析法却同时是分离又

是檢定的方法。为了某些目的,气体层析法也可以和紅外線、質譜或化学分析法(4-12)的檢定联合应用。

气体层析法的仪器是简单的,同时装置起来化費不大。它能自动操作。气体层析法很容易同时应用为定性和定量的分析。可以应用于所有能在几毫米压力下蒸餾的分子,而且还可以随着更灵敏的蒸气檢知器的出現而扩大它的应用范围。

2. 原 理

2-1 典型分析的条件

在这章里我们将讨论气体层析过程中简化的理论处理。这种处理对大多数的实用目的已经足够。

让我们来看一下在一个典型分析中,如图 5 所示意,发生些什么。气体继续不断地流过含有固定相的柱。蒸气试样在柱的开始一端被注射进气流里,用蒸气检测器依时间或流出气体的容量记录分离柱流出的蒸气浓度。

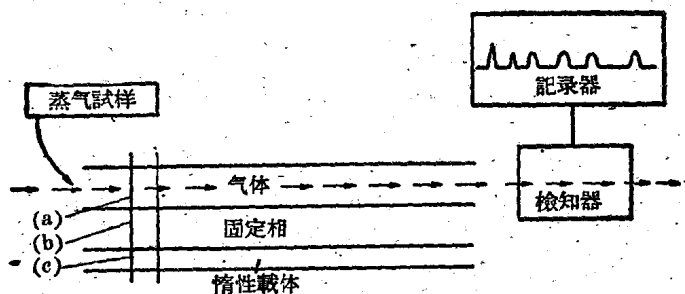


圖 5 气体层析法的示意图

按照正常的实验操作,我们将假定层析柱的温度是恒定地保持着的,并且是在恒定孔径的管子里均匀地填充着的。因此,在柱的任何断面,都有恒定的被流动气相所占的面积 a , 和被固定相所占的恒定面积 b 。在气-液分溶层析法中,如果固定相是载附在惰性载体上,则还有被载体所占的断面积 c , 这样仅不过减小了管子的有效孔径。

我們假定在分析过程中, 不仅气体流入层析柱的流速保持一定(通常操作是这样的), 并且沿着整个柱的长度其流速也是保持恒定的。后者的假定只有当气体是不能压缩的流体或者在柱的两端并没有压力降下时, 才是正确的。实际上气体的压缩性很大, 通常操作情况下, 进气的压力和出气的压力有相当大的差异。因此对于气体的压缩性需要加以校正; 关于这点我们将在2-6中叙述。

我們又假定试样是在瞬间全部被注射进去的。在实际操作中确是企图接近这一要求的。若不是这样做时, 所产生的后果则将在6-5节中讨论。

此外, 我們將只讨论有恒定分配函数的蒸气(气体和固定相之间的函数), 此函数与其本身蒸气浓度和其他蒸气的存在与否是无关的。我们将在2-7节中讨论非恒定分配函数的结果, 在2-8节中讨论其他蒸气的影响。这样很自然地就会讨论到排代法分析(2-9)和逸出阶分析(frontal analysis)。

2-2 滞留时间

在柱的任何一段系平衡时, 当一系列不同的蒸气 M_0 、 M_1 、 M_2 ……通过层析柱时, 这些蒸气的气体 and 柱内固定相之间的分配系数是这样的: 当平衡时在柱的任何截断, 如气体中每有一个蒸气分子, 则在固定相中有零, μ_1 、 μ_2 ……个蒸气分子。在极限情形, M_0 蒸气将直接通过层析柱, 不因固定相的存在而滞留。它通过所需的时间, 即滞留时间 t_0 , 即是柱中气体容积与气体流速的比值。分子 M_1 、 M_2 由于它们在固定相中所费去的时间而被延滞。 M_1 、 M_2 ……分子平均将在固定相中比在气体中

費去 $\mu_1, \mu_2, \dots$ 倍长的時間, 因此滯留時間是

$$t_1 = (1 + \mu_1)t_0, \quad t_2 = (1 + \mu_2)t_0, \dots$$

所以平均分子的层析譜將如图 6。气体流速和滯留時間的乘积就是滯留容积^[36] V_R^0 。

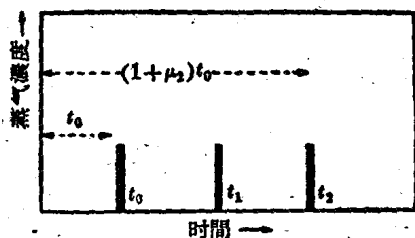


圖 6 平均分子的层析譜

滯留時間与普通的层析参数 R_F 值

$$R_F = \frac{\text{蒸气最大浓度点的移动}}{\text{柱中流动相同时发生的移动}}$$

的关系是 $R_F = 1 / (1 + \mu)$ (μ 通常很大, 所以在气体色层分析中 R_F 值是較低的, 約在 0.01 的数量級)。分配系数 α , 其定义是

$$\alpha = \frac{\text{平衡时固定相中单位容积的蒸气重量}}{\text{平衡时流动相中单位容积的蒸气重量}}$$

可由下式表示^①

$$\alpha = \frac{\mu a}{b} = \frac{a}{b} \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right)$$

其他分子通过柱的时间, 将在这些平均值的两边展寬, 展寬

①譯者注: 原書中未說明 $\frac{a}{b}$ 的意義, 应是流动相与固定相容积的比例。