

# 气相色谱手册

中国科学院化学研究所色谱组 编著

7-62

科学出版社

# 气相色谱手册

中国科学院化学研究所色谱组 编著

科学出版社

1977

## 内 容 简 介

气相色谱是分析化学中的一个重要分支,近年来发展很快,应用很广。本书主要介绍气相色谱各个方面的发展、气相色谱中的基本概念和公式,汇集迄今所用过的鉴定器、流动相和固定相方面的资料,列出各种定性和定量分析及常见仪器故障排除的方法,供色谱工作者应用时选择、参考。

## 气 相 色 谱 手 册

中国科学院化学研究所色谱组 编著

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

天 津 市 第 一 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1977 年 12 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1977 年 12 月 第 一 次 印 刷 印张: 19

印数: 0001—15,900 字数: 436,000

统一书号: 13031·609

本社书号: 886·13—14

定 价: 1.95 元

# 毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平.

古为今用,洋为中用

自然科学是人们争取自由的一种武装.人们为着要在社会上得到自由,就要用社会科学来了解社会,改造社会进行社会革命.人们为着要在自然界里得到自由,就要用自然科学来了解自然,克服自然和改造自然,从自然里得到自由.

F(6) 52

## 前 言

气相色谱是分析化学的一个重要分支。近年来这种分析方法在我国得到很大的发展,目前已普及到许多工农业生产部门、医药卫生部门及科研单位,成为日常分析中的一种重要手段。通过无产阶级文化大革命的锻炼,在毛主席革命路线指引下,我们在三大革命实践中接受工农兵的再教育,深深感到科研工作不但要努力创新,而且要把科学技术上的新成就及时推广,使之切实为社会主义革命和社会主义建设服务。

为此,我们将自己实践中的一些经验加以系统整理,并综合国内外最新成就,编成这本手册,供色谱方面实际工作者参考。

本书共分八章。第一章综合地介绍了气相色谱各个方面的发展概况;第二章集中地介绍了气相色谱中的基本概念的定义及公式;第三、四、五章分别收集了迄今所用过的鉴定器、流动相和固定相;第六、七章列举了各种定性、定量的方法;第八章介绍仪器常见故障及其排除方法。书末尚有附录,收集了国内外自1966年以来的文献、资料来源等。

本书第三章、第五章初稿分别承北京分析仪器厂及上海试剂厂审阅,提出了许多宝贵意见,在此一并致谢。

由于我们路线觉悟不高,业务水平有限,书中缺点错误在所难免,希望读者批评指正。

中国科学院化学研究所色谱组

1974年9月

• i •

# 目 录

<b>第一章 概述</b> .....	1
<b>第二章 基本概念的定义及公式</b> .....	10
第一节 操作参数的符号及意义 .....	10
第二节 流动相——载气 .....	11
第三节 色谱图上基本数据的符号及意义 .....	15
第四节 保留值 .....	17
第五节 柱效率 .....	26
第六节 鉴定器的基本术语 .....	33
<b>第三章 鉴定器</b> .....	37
<b>第四章 流动相</b> .....	62
<b>第五章 固定相</b> .....	67
第一节 聚合物固定相 .....	67
第二节 吸附剂 .....	72
第三节 载体 .....	83
第四节 固定液 .....	98
索引 .....	199
<b>第六章 定性分析</b> .....	207
<b>第七章 定量分析</b> .....	224
第一节 信号的测量 .....	224
第二节 信号与物质质量间的关系 .....	238
第三节 百分含量的计算 .....	240
第四节 数据处理及误差来源 .....	243
<b>第八章 仪器及故障排除</b> .....	247
第一节 成套仪器 .....	249
第二节 故障排除 .....	262
第三节 鉴定器的清洗 .....	273
第四节 进样器及微量注射器的使用 .....	274
<b>附录</b> .....	277
一、符号表 .....	277
二、筛目与粒度 .....	278
三、分析化学中常用数词词头及计量单位的略写符号 .....	280
四、国外出版的气相色谱手册及数据汇编 .....	280
五、各国重要色谱学术会议 .....	281
六、重要的色谱丛书及会议文集 .....	286

# 第一章 概 述

## 一、色谱的定义及其主要分支

色谱是一种分离技术,当这种分离技术应用于分析化学领域中,就是色谱分析。它的分离原理是使混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的,组成固定床,叫做固定相;另一相则是推动混合物流过此固定床的流体,叫做流动相。当流动相中所含有的混合物经过固定相时,就会与固定相发生相互作用。由于各组分在性质和结构上的不同,相互作用的大小、强弱也有差异;因此在同一推动力作用下不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而按先后不同的次序从固定床中流出。这种借在两相间分配原理而使混合物中各组分获得分离的技术,称为色谱分离技术或色谱法。

作为流动相的有气体或液体。当用液体为流动相时,称为液相色谱;当用气体为流动相时,称为气相色谱。液相色谱和气相色谱是色谱分离技术的两大分支,各有其特点,也各有其局限性。气相色谱对于挥发性物质的分离有很好的效果,但对热稳定性差的物质以及挥发性极小的物质如离子化合物、大分子量化合物等则无能为力;液相色谱在分离大分子量的化合物、离子型化合物方面有其独到之处,但不能分离低沸点化合物,永久性气体等物质。流动相的主要作用,不但是为混合物的分配提供一个相空间,同时还有驱动试样通过色谱柱而使之分离的作用。习用的驱动方法有三: 1. 冲洗法, 2. 前沿法, 3. 置换法。

作为色谱固定相的有两类,一类为活性固体,即吸附剂。用这类固定相的色谱法通常称为气固色谱或液固色谱。另一类为附着在惰性固体上的活性液体(又称为固定液),而用这种固定相者通常称为气液色谱或液液色谱。吸附剂的作用机制主要是固体表面层的吸附作用,而固定液的作用则是溶解或吸收作用。固定相在气相色谱分离中所起的作用是决定性的,没有固定相,色谱分离就不可能实现。物质在两相间的分配平衡可用分配系数来表示,分配系数随物质的结构和性质的不同而异,因而色谱分离技术的基础在于适当选择固定相,使被分析样品中不同组分的分配系数差异大些。各物质的分配系数都是温度的函数,它们随温度变化的规律而不同,往往在一定温度下不能分开的物质,改变温度就有可能分离。

关于色谱各分支及其发展概况见表 1-1。

分离在化工生产中具有极其重要的意义。一种有用的物质若与其他物质相混,往往失去其应用价值,如果经过分离提纯,即可成为极珍贵的原材料和制品,这是人们所熟知的。色谱的分离技术在化工生产中的应用,已有很长的历史,但今天这种技术更多的是用于分析化学领域中(主要原因在于其柱容量很有限),并成了分析化学中的一个重要分支。色谱分离的效率高,适应分离的面广,操作简便,设备也不复杂,加上气相色谱仪器、鉴定器方面的进展,非常容易实现整个操作过程的自动化或半自动化;因此目前它不但已经作为日常检测手段进入了石油化工、生化、医药等厂矿和科研部门中,而且也被用作环境保

表 1-1 色谱主要分支及其发展概况

流动相	气 相 色 谱		液 相 色 谱	
	气 体		液 体	
固定相	固 体	液 体	固 体	液 体
色谱名称及别名	气固色谱、 气固吸附色谱	气液色谱、 气液分配色谱	液固色谱、 液固吸附色谱	液液色谱、 液液分配色谱
冲洗法	建立于 1943 年	建立于 1952 年	建立于 1903 年	建立于 1941 年
前沿法	建立于 1953 年	建立于 1954 年	建立于 1940 年	建立于 1952 年
置换法	建立于 1953 年	(尚未建立)	建立于 1943 年	建立于 1949 年

护中的有害物质的检测,人造卫星中的自动检测器等方面。

本书主要介绍气相色谱在分析化学中应用的一些重要资料。

最近,在临界温度和临界压力之上使用临界温度低的化合物作为流动相,发展了一个新分支,称为超临界流态色谱 (supercritical fluid chromatography)<sup>[1]</sup>,这是介于气相色谱和液相色谱之间的一个新分支,它显示出一系列特点,见表 1-2。

表 1-2 气相色谱、液相色谱和超临界流态色谱的流动相主要性质比较

流 动 相	气 相 色 谱	液 相 色 谱	超临界流态色谱
密度 (克/毫升)	$10^{-3}$	1	0.3
扩散系数	$10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-3}$
运动粘度 (克/厘米秒)	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$

由于非挥发性固体和液体在临界流体中具有大的溶解度,因此超临界流态色谱能使高沸点固体或液体试样如 Apiezon L 等在较低温度下,迅速获得分离,这方面的成果正引起色谱工作者的重视。

## 二、气相色谱技术的发展

自气相色谱诞生以来,特别是在气液色谱技术出现以来的二十年中,发展极其迅速。其仪器设备日益完善,操作技术不断有突破,并有许多新型固定相出现,从而使气相色谱的应用范围日益扩大。现将气相色谱技术方面重要成就简略地作一综合介绍。

### 1. 气相色谱的展示法

气相色谱的展示法,就是驱使混合物通过色谱柱而获得分离的方法,目前沿用的有:冲洗法、前沿法和置换法三种。其中以冲洗法应用最广,因为这种方法简单,周期短,易于定性定量等。本书以后各章所介绍的,若未经说明,均指使用冲洗法。

前沿法就是直接以试样本身作载气而流过色谱柱,从而得到分离的方法。这种方法只能适用于组成简单的常量气体混合物的分离。

置换法应用得较少。气液色谱中的置换法尚未建立,而气固色谱中应用的置换法又



多受置换剂的限制。目前应用较多的置换剂是水,有时可用变化的温度场作置换剂而进行<sup>[2]</sup>。

关于这三种方法的特点见表 1-3。

表 1-3 三种展示法比较

	冲 洗 法	前 沿 法	置 换 法
作用特点	流动相与固定相的作用很小或趋于零,流动相只起推动试样在色谱柱中运动而使各组分获得分离的作用	流动相本身就是被分离的试样,每作完一个周期要用惰性气体冲洗之后,才能进行第二个周期的工作	流动相具有比试样更大的与固定相作用的能力,它能将进入固定相的试样置换出来,再经载气带出柱外
流出曲线的特点	用微分型鉴定器时,得典型的微分曲线,积分型鉴定器则得典型的积分曲线	用微分型鉴定器时,也只能得到类似积分曲线的跃阶曲线	用微分型鉴定器时,得微分曲线,用积分型鉴定器时,得积分曲线
分离周期	每次分离时,随分离随冲洗,故周期短,可一次接着一次进行	每次分离后,有一清洗的过程,故周期较长	每次分离后,有一个复原的过程,耗时间多,分离周期长
定性定量分析	适合作微量杂质分析,能作出准确的定量分析	定量关系简单,不适合作微量分析之用	不适合作快速分析,也不适合作微量杂质分析
备注	目前已广泛应用在各种分析工作中	仅用在特殊场合,例如分离组分较简单的气态试样	只有气固色谱有此法,气液色谱中还未建立置换法,目前很少应用这种方法

变通使用前沿法可方便地将色谱过程用于监视工业生产流程<sup>[3]</sup>,由此而发展起来的有缺空色谱法等技术(见表 1-4)。前沿法已有一些特殊的用途,所用仪器设备与冲洗法所用者相差不大,目前已有专为前沿法气相色谱使用的仪器问世,说明前沿法已逐渐为人们所重视。

表 1-4 由变通使用前沿法所发展起来的分析技术

名 称	工 作 原 理	特 点	备 注
缺空色谱法 (Vacancy chromatography)	以分析试样(或按一定比例稀释后的试样)作载气,而以不含试样组分的气体作试样,按一般冲洗法方式注入进样口,经色谱柱作用所得流出曲线,一般为负峰,即表示原载气中有,而试样中无。峰高或峰面积与原载气中的组分含量有半定量关系。峰位置(保留值)随组分不同而异	即使欲测组分的分配等温线呈非线性,用此法所得负峰,都具有较好的峰形	各组分含量高时,不适合用此法,用此法方便地检验载气纯度,这种方法也叫反冲洗法
示差色谱法 (Differential chromatography)	用一种试样(气态)作载气,以另一种含量不同而组成类似的试样作样品,按一般冲洗法方式操作,所得流出曲线,正峰表示试样组分浓度高于载气,负峰表示试样组分浓度低于载气,由峰的正负及大小,可以方便地显示出两者间差异的大小	是一种比较两种组成相似的试样的简便方法	适合检查工业生产流程中前后两段是否有变化
核对色谱法 (Iteration chromatography)	以被测试样(气态)为载气,而以对试样所要求的标准组成物作为检验样品,按一般冲洗法操作,当载气组分与标准发生偏离时,就会有峰出现,从峰的位置、大小、正负可以判断体系内哪些组分发生了变化,有利于及时控制	用于不需要准确分析数据,而需要指示体系内组分的变化情况的场合	适合于对生产流程的控制分析

上述三种展示方法的区别,只是使用载气的方式不同。有的色谱工作者把前沿法气相色谱称之为不用载气的气相色谱法,还有人在前沿法的基础上发展了真空气相色谱法,不用进样的气相色谱法<sup>[5]</sup>等等。

## 2. 色谱柱形式方面的进展

气相色谱固定相都是附着或填充在一定的柱管中,因此有人将气相色谱划归柱色谱一类。色谱分离中起主要作用的是固定相的性质、组成和结构,但色谱柱的形式对固定相的分离可能性能在多大程度上予以实现,往往也有一定影响。

气相色谱分离柱的形式可分为两类:即填充色谱柱和空心色谱柱(或简称填充柱或空心柱)。空心柱有人又称之为毛细管柱,它的出现比填充柱晚。由于空心柱中没有涡流扩散,其传质阻力和分子扩散均较填充柱为小(详见第二章第五节),故其分离效率比填充柱为高,且其渗透率也比填充柱高,因而容易实现快速分析的要求。但空心柱操作较复杂,不如填充柱方便,同时在定量分析中也不如填充柱准确,因此在实际应用中,空心柱不如填充柱广泛。为了弥补这两种柱形式在分析中的缺点,发挥各自的优越性,目前已发展了许多介于两者之间的柱形式。关于各种柱形式的特点及其在色谱过程中的影响,扼要介绍于表 1-5、1-6<sup>[6]</sup>。

除上述柱形式外,还有以制备为目的的大型填充柱(即制备色谱柱)、集束空心柱等。关于这方面,请读者参阅文献[7]。

表 1-5 填充柱与空心柱的比较

填 充 柱	空 心 柱
(1) 载气通过色谱柱时的途径曲折,柱空间不规则	(1) 色谱柱管壁涂上固定相,自由气相在整个柱上是均匀的
(2) 单位气相空间中的固定相表面积大	(2) 单位气相空间中的固定相表面积较填充柱小 10—100 倍
(3) 柱内气相空间与固定相空间之比(即柱相比)小,涂覆量大	(3) 柱相比大,涂覆量小
(4) 适于分离低沸点化合物	(4) 适于分离高沸点化合物
(5) 对鉴定器灵敏度要求一般	(5) 要求高灵敏度鉴定器
(6) 进样器不须分流装置,所得定量结果准确可靠	(6) 进样器必须带有定量分流装置,否则不能给出准确的定量结果
(7) 渗透率为 $1.5-4 \times 10^{-7}$ 厘米 <sup>2</sup>	(7) $200-800 \times 10^{-7}$ 厘米 <sup>2</sup>
(8) 孔隙度 0.4—0.45,随填充粒度而变	(8) 与柱内径及涂覆厚度有关
(9) 填充粒度约在 0.1 毫米左右	(9) 涂覆厚度约为 0.02 毫米
(10) 柱内径 2—6 毫米	(10) 柱内径约在 0.1—0.3 毫米内
(11) 在 Reynold 准数为 2—500 时形成紊流	(11) 在 Reynold 准数 >2000 时才形成紊流

表 1-6 各种色谱柱形式比较

柱形式	固定相特点	柱内径( $d_i$ )及填充粒度( $d_p$ )	柱相比	渗透率( $\times 10^{-7}$ 厘米)	传质速率	进样量	备注
填充色谱柱	普通填充柱	多孔吸附剂或多孔载体涂液作固定相	最小	1—20	比表面大, 传质速率慢	较大 $10^2-0.5$ 毫克	
	多孔表面层填充柱	在无孔载体上涂一层多孔吸附剂作固定相	较大	1—20	比表面小, 传质速率快	$10^2-0.5$ 毫克	适于作快速分析
	薄层填充柱	在无孔载体上涂少量固定液( $< 5\%$ )作固定相	较大	1—10	比表面小, 传质速率快	$< 20$ 毫克	通常用玻璃球作为无孔载体
	空心填充柱	填充后, 柱中心留下一空心通道, 填充粒度在 100—200 微米之间	大	10—200	—	$< 10$ 毫克	
空心色谱柱	普通空心柱	细内径管壁上涂一层固定液作为固定相	大	150—1000	比表面小, 传质速率快	$< 10^{-2}$ 毫克	
	多孔表面层空心柱	细内径管壁附着—层吸附剂或将管壁腐蚀使之形成固定相	比普通空心柱小 5—20 倍	150—1000	—	$< 10^{-2}$ 毫克	吸附层多是用化学法从悬浮液中沉积出来

### 3. 固定相方面的发展

气相色谱的固定相是决定分离是否可能的关键材料。研制出适应面广的高效能的新型固定相,以解决错综复杂的分离对象,这是色谱分离对固定相提出的中心课题。

随着工农业生产和科学技术的不断发展,环境保护事业的发展,迫切要求建立准确、快速、简便的痕量和超微量杂质分析的方法,因而对固定相也提出了新的要求。

常用的固定相有两大类:一类是气固色谱所用的吸附剂,另一类则是气液色谱所用的载体加固定液,至于聚合物固定相则可看作介于两者之间的一种固定相。以这两大类固定相为基础,使气相色谱又分成气固色谱和气液色谱两个分支,其主要特征如表 1-7。

表 1-7 气液色谱与气固色谱比较

	气 固 色 谱	气 液 色 谱
固 定 相	吸附剂	惰性固体上涂固定液
分 离 作 用	吸附	溶解
分 配 等 温 线	非线性,对极性化合物常引起严重拖尾	线性较好,峰形较对称。对极性化合物拖尾有时来自载体或管壁的吸附作用
最 高 使 用 温 度	无固定相流失现象使用温度可达 300℃,甚至更高	使用温度一般不能超过 250℃,常有固定液流失现象,这对微量杂质测定,获得稳定的柱性能很不利;在制备色谱中,会引起沾污
重 现 性	差	较好
对 保 留 值 的 影 响	柱分配比大,流出时间长,保留值随进样量稍有变化	柱分配比小,流出时间短,进样量在一定范围内保留值不变
传 质 速 率	快,适于快速分析	慢,不适于快速分析
催 化 中 毒 及 再 生	对试样有催化作用,易中毒,对载气纯度要求高,但中毒后易再生	对试样一般无催化作用,不易中毒,对载气纯度要求一般,但沾污后不易再生、活化
发 展 方 向	对吸附剂加以物理化学处理,可改善其表面不均匀性,从而改善其选择性和柱效率	关键在于克服固定液的挥发流失。近来发展的载体与固定液的化学结合固定相,克服了流失,提高了传质速率

从表 1-7 中可以看到,气固色谱的主要缺点在于固定相的品种少,不便于互相调配使用,以及表面结构和表面性质上的不均匀性;但其选择性高,传质速率快,无挥发性等优点则异常突出。气液色谱固定相的主要缺点则在于固定液的挥发,分解,使其不适于微量杂质的分析;而且传质速率慢,也不适于快速分析。从气相色谱发展的过程来看,气固色谱比气液色谱早诞生约十年;但自气液色谱诞生后,气相色谱才得到极其迅速的发展。今天气液色谱应用范围已比气固色谱广泛得多,这是由于固定液种类多,且易于互相调配使用,适于分离各种不同类型化合物。但另一方面,由于固定液的热稳定性差,即有流失现象这个根本弱点,难以适应痕量分析的要求,近年来不少色谱工作者又寄希望于气固色谱,各种新型吸附剂、改性吸附剂应运而生。例如各种均匀表面的粗孔吸附剂,由高聚物碳化所得新型碳吸附剂(俗称碳分子筛)<sup>[8]</sup>等在分离上有显著的优点;至于交联高聚物固定相(如 GDX 等)<sup>[9]</sup>业已显示出许多十分重要的特点,它的作用机制尚未探索清楚,不能简单地归类于吸附剂,而是介于气固色谱和气液色谱之间的一种固定相。

为了克服固定液的流失,改善传质速率,近来发展了使载体和固定液间形成稳定的化学结合而成的固定相,是一个很重要的发展。至于可控表面载体的出现对改善气液色谱的柱效率方面也有很大意义,但还不能根本改善固定液的流失问题。

为了将气液色谱和气固色谱的优点结合起来,有人在吸附剂表面上涂以少量固定液(一般少于2%)。这样,既保留了吸附剂的特点,又由于少量的固定液附着在活性中心上,减少了吸附剂表面的不均匀性和固定液的挥发性。有人称之为气液固色谱,但这种方法改善的程度是有限的。

#### 4. 由变更操作条件所发展起来的色谱分离技术

气相色谱中影响分离的操作因素很多,大致均与固定相和流动相有联系;其中与固定相有关的有:柱长、柱形式、填充情况、涂覆方法、粒度等等,与流动相相联系的又有载气种类、性质、压力、流速及使用载气的方法等等。影响这两相的还有一个因素是柱温,它直接影响试样与固定相间的相互作用。有些因素已在或将在专门的章节中叙述,这里只就其余诸因素中之主要者,即柱温、压力与流速等的变化而发展起来的有关技术进行介绍,见表1-8。

表 1-8 变更操作条件所发展起来的新技术

	工 作 特 点	用 途	参 考 文 献
高温色谱法	柱温可达 1,000°C 以上,用熔融盐,活性炭作分离柱材料,用隔膜鉴定器	可用于测定合金中的微量元素,如合金中 Zn, Mg, Cd	[10]
低温色谱法	柱温可低至 -100°C	分离无机气体如: N <sub>2</sub> -CO-CO <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> 体系	[11]
程序升温色谱法	在分离过程中,柱温按一定规律逐步升高	分离沸点范围宽的复杂试样,使低沸点组分能获得较好的分离,高沸点化合物峰宽也得到适当压缩	[12]
高压色谱法	使流过色谱柱的流动相压力保持在几十个大气压,甚至更高,用吸附剂或高聚物为固定相	使挥发性低的高沸点固体或液体试样能在较低温度及较短时间在色谱柱中获得分离,当用临界温度低的化合物为流动相,在临界温度、压力之上操作,即超临界流态色谱技术	[13]
低压色谱法	在低于常压(正常为几十毫米汞柱或更低)使流动相通过色谱柱	对低挥发化合物的分离,同时也可降低鉴定器的检出限量	[15]
程序流速(压力)色谱法	分离过程中流动相的流速(或压力)逐步升高	分离沸点范围宽的复杂试样,使低沸点化合物和高沸点化合物都能获得满意的分离	[14]

#### 5. 气相色谱在其他方面的进展

为了适应工农业生产发展的需要,气相色谱并已广泛应用于生产流程。这里必须解决及时取样进样的装置(适用于气态、液态、固态样品)问题。这在近年来已取得很大的进展,相继实现了自动取样、进样,并通过各种电子仪器进行遥控和发送检测结果,实现了在无人操纵下进行工作,并成功地应用于宇宙航行及人造卫星中。

气相色谱分离对试样的要求是:样品要具有一定的挥发性,因此它不适合于分离热

稳定性差的化合物体系,对离子型化合物也无能为力。最近发展的高温气相色谱已能分离合金中的某些成分,但还不能适用于热稳定性差的物质。裂解色谱将某些化合物在高温下分解,然后将分解产物进行分离鉴定,这种方法已应用于聚合物的鉴定中。反应气相色谱和元素气相色谱是利用适当的化学反应将样品中难挥发的组分转化为易挥发的物质,再使之通过色谱柱进行分离;这样就大大扩展了气相色谱的适用范围。此外,它还促进了对其他学科的发展。从近来专门举行的反应气相色谱的报告会<sup>[15]</sup>可以看出,反应气相色谱不但可应用已知反应来研究试样中各组分间数量关系以及对未知组分的定性,而且可以研究化学反应的机理。元素色谱则是将有机化合物中C, H, O, N等元素通过适当的化学反应转化成CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O及N<sub>2</sub>的氧化物,再由气相色谱法加以分离。它已成为有机元素分析中的一项新技术。

以制备少量纯样品为目的的制备气相色谱,目前也已得到广泛的应用;同时,许多实验室还用制备色谱作为分离手段,收集流分,供进一步作定性分析之用。

从气相色谱图上还可获得试样在固定相上的分配系数、活度系数、分子量、蒸汽密度、维里(Virial)系数、比表面……等重要的物理化学常数。

气相色谱仪器的小型化、自动化特别是与电子计算机联用,业已用于工厂的自动监测、遥控以及空间研究等方面。

总之,气相色谱各方面的发展正处在方兴未艾的阶段,潜力仍然很大。

### 三、气相色谱的展望

许多近代重要仪器分析技术,如光谱、质谱、核磁共振等,都仅是检测手段,能对单个化合物(或一些简单混合物)的性质提供较确切的信息,但对于复杂的含有多组分的混合物则必须先要将试样中各组分加以分离提纯,才能进行检测,给出可靠的结果。气相色谱是一种效率很高的分离手段,对于分离复杂多组分混合物有很大的优越性,但其主要缺点是不能对所分析的化合物进行确切的定性鉴定。显然,气相色谱如果和其它仪器分析技术结合起来,就可以互相取长补短,成为效率非常高的分析工具。近年来气相色谱与质谱、红外光谱、核磁共振等联用技术已得到分析工作者普遍重视,并有许多定型商品仪器生产,其应用愈来愈广泛。其中特别是气相色谱与质谱的联用技术,已成为许多领域中不可缺少的工具。

前面已提到过,从分离对象的范围来看,气相色谱与液相色谱各有所长,同时又各有其局限性。为了满足各种复杂样品分离分析的要求,这两种技术可以互相配合,以至互相渗透而孕育出新的分析技术。

从气相色谱本身的发展来看,在下述三个方面进行努力,以取得新的突破,是很有意义的。

1. 研制和发展高效能及高选择性的固定相——包括三个方面: 其一,对吸附剂进行改性和研制高效能载体以提高柱效率;其二,对固定液进行标准化<sup>[17]</sup>以及对混合固定相的应用进行研究,以便固定液互相搭配使用以适应广泛的分离对象;其三,研制新型固定相以解决各种分离问题。

2. 发展高灵敏度的定性定量鉴定器——为了弥补气相色谱不能确切地对物质进行定

性鉴定的缺陷,应密切注意从有关学科引入新技术,进一步发展出价格低廉、使用方便、选择性高或适应性广的鉴定器。

目前气相色谱与其它分析仪器的联用技术,已使定性鉴定工作达到一个新的水平,但这些联用仪器价格较高,不利于普及推广。

3. 打破目前习惯用的操作常规,发展诸如高温气相色谱、超临界流态色谱以及对试样进行化学转化等处理的反应色谱等,以扩展气相色谱的分离对象和应用领域。

### 参 考 文 献

- [1] Gouw, T. H., Jentoft, R. E., *J. Chromatog.*, **63**, 303 (1972).
- [2] Shuchowizkij, A. A., Sazonov, M. L., Gelman, L. G., Schwarzman, W. P., *Chromatographia*, **4**, 547 (1971).
- [3] Zhukhovitskii, A. A., "Gas Chromatography 1964" (ed. Goldup, A.), The Institute of Petroleum, London, 161 (1965).
- [4] Rezl, V., *J. Chromatog. Sci.*, **10**, 419 (1972).
- [5] Zhukhovitskii, A. A., Saoanov, M. L., *J. Chromatog.*, **49**, 153 (1970).
- [6] Halász, I., Hartmann, K., Heine, E., "Gas Chromatography 1964" (ed. Goldup, A.), The Institute of Petroleum, London, 38 (1965).
- [7] Zlatkis, A., Pretorius, V., "Preparative Gas Chromatography", Wiley-Interscience, New York (1971).
- [8] 中国科学院化学研究所色谱组, 化学通报, 158 (1975).
- [9] 中国科学院化学研究所色谱组, 分析化学, **1**, 244 (1973).
- [10] Soko'ov, D. N., Vakin, N. A., *J. Chromatog. Sci.*, **10**, 417 (1972).
- [11] Quinlan, C. W., Kittrell, J. R., *J. Chromatog. Sci.*, **10**, 691 (1972).
- [12] Harris, W. E., Habgood, H. W., "Programmed Temperature Gas Chromatography", Wiley-Interscience, New York (1966).
- [13] Giddings, J. C., Myers, M. N., King, J. W., *J. Chromatog. Sci.*, **7**, 276 (1969).
- [14] Видергауз, М. С., Семким, В. И., *Усп. хим.* **40**, 1073 (1971); Scott, R. P. W., "Progress in Gas Chromatography (ed. Purnell, J. H.), Vol. 6, Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", 271 (1968).
- [15] First Soviet Symposium on Reaction Gas Chromatography, *J. Chromatog.*, **69**, 1 (1972).
- [16] Truda, T., Ojika, Y., Izuda, M., Fujishima, I., Ishii, D., *J. Chromatog.*, **69**, 1941 (1972).
- [17] Kováts, E., "Column Chromatography", Swiss Chemist's Assoc. Publishers and Distributed by Sauerlander A. G. CH-500, Aarau, Switzerland (1970).

## 第二章 基本概念的定义及公式

气相色谱是一门发展相当快的新技术。随着我国工农业生产的迅速发展,许多部门争相引入这门技术,新的工作者不断涌现,但到目前为止国内出版的气相色谱书籍还很少,许多色谱工作者对色谱的基本概念的理解不一致,再加上学术观点上的不同,更增加了初学者的困惑。本书希望能有助于逐步统一认识,以利学术上的交流。

本书不准备过多地涉及气相色谱理论方面的种种问题,但希望利用本章的篇幅集中地对气相色谱方面的基本概念以及各概念间的相互关系——其中大部分是通过数学形式来表达的——作一扼要的介绍。

这样作不单是为了使读者理解本书其余各章中所涉及的各种论述,而且对读者阅读其他色谱文献也是有益的。然而在有限的篇幅内详细阐述气相色谱中所有概念及公式是不可能的,因此只能就一些最重要的数据如保留值、柱效率等方面加以较系统的论述,其它各方面只作简单介绍。

考虑到许多色谱工作者已具有相当的物理化学专业知识,故对这些专业概念在书中只粗略一提,而对专业知识以外的、一般感到陌生的概念则力求介绍得详细一些。

我们还将这些概念和公式按其逻辑联系加以系统整理编排,以便于读者查阅并了解其中的因果关系。

### 第一节 操作参数的符号及意义

- $P_1$  色谱柱入口处载气压力,又称柱前压,通常由水银压力计或压力表量得。单位为公斤/平方厘米或毫米汞柱。
- $P_0$  色谱柱出口处压力,又称柱后压。通常情况下直接与大气相通,故可由室内气压计读出。单位为毫米汞柱。
- $F_0$  在色谱柱后,即室温和常压下量得的载气体积流速(毫升/分),通常都是用皂膜流速计量得的,称为视体积流速。
- $P_w$  指柱出口温度和压力下的饱和水蒸汽压,在用皂膜流速计测量体积流速时,常常要扣除饱和水蒸汽压的影响,就要用到这个数据。
- $T_c$  柱温(用绝对温标时为 $^{\circ}\text{K}$ )。
- $T_0$  柱出口温度,通常为室温(绝对温标 $^{\circ}\text{K}$ )。
- $\delta$  程序升温中的温升速度( $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )。
- $L$  色谱柱长度(厘米或米)。
- $d_i$  色谱柱内径(直径),(毫米)。
- $q$  色谱柱的横截面积,  $q = \frac{\pi d_i^2}{4}$ 。
- $V_c$  柱容积(毫升),  $V_c = qL = \frac{\pi d_i^2}{4} L$ 。



$d_p$  载体或吸附剂的粒度,即色谱柱固体填充料的颗粒直径(毫米).

$d_f$  固定液的涂覆膜厚度(微米).

$w_L$  固定液的涂覆重量(克).

$\rho_L$  固定液的密度(克/毫升).

$w_s$  柱填料的重量(克),即载体或吸附剂的重量.

$\rho_s^0$  载体或吸附剂的真密度(克/毫升).

$\rho_s$  载体或吸附剂的视密度(克/毫升).

$V_L$  柱内固定液所占的体积(毫升),  $V_L = \frac{w_L}{\rho_L}$ .

$V_s$  柱内固体填料所占的体积,即载体或吸附剂所占体积(毫升),  $V_s = \frac{w_s}{\rho_s^0}$ .

$V_G$  色谱柱内的气相空间(毫升).

$\beta$  柱相比(phase ratio)

对气液色谱 
$$\beta = \frac{V_G}{V_L}$$

对气固色谱 
$$\beta = \frac{V_G}{V_s}$$

$u_1$  记录仪灵敏度,即单位长度所表示的毫伏数(毫伏/厘米).

$u_2$  记录纸转速(厘米/分).

其余符号及定义,将在出现时予以介绍.

## 第二节 流动相——载气

流动相在色谱分离中所起作用,除了推动试样在色谱柱中运动,并为试样在色谱柱中分配提供相空间外,在有些情况下,特别是选用分子量较大的物质作为载气时,对分离也有影响,故应加以注意.

### 一、载气的体积流速

载气流速对试样在柱中停留时间有着直接的影响,同时对试样在两相间的分配平衡也有影响.

在柱后用皂膜流速计测得的载气体积流速  $F_0$ ,在精确的处理和测量中,还必须作一系列的校正才适用.粗测得的  $F_0$  又称为视体积流速,指在柱出口温度压力下单位时间内流过的载气体积.

实际体积流速  $F'_0$ ,即从  $F_0$  中扣除了饱和水蒸汽压 ( $P_w$ ) 后所得的载气体积流速,其计算公式如下:

$$F'_0 = F_0 \left( 1 - \frac{P_w}{P_0} \right) \quad (2-1)$$

校正体积流速  $F_c$ ,即将柱后温压下所测得的实际体积流速  $F'_0$  校正到柱温下的体积流速,