

气相色谱法

中国科学院大连化学物理研究所

科学出版社

气 相 色 谱 法

中国科学院大连化学物理研究所

科学出版社

1978

内 容 简 介

全书分六章。第一章介绍了色谱法,而主要是气相色谱法的概貌;第二、三章以较大的篇幅对气相色谱法的两个关键部分——色谱柱和鉴定器作了较详细的讨论;第四章介绍气相色谱的辅助设备;第五章叙述了气相色谱的各种定性定量方法;第六章通过归纳若干实例以说明气相色谱法的广泛用途。全书着重于气相色谱法的实验技术,必要时也从理论上加以阐明。

本书可供生产、科研和教学部门从事气相色谱工作的同志作为参考书。

气 相 色 谱 法

中国科学院 大连化学物理研究所

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1972 年 11 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1978 年 4 月第三次印刷 印张: 8 3/8 插页: 1

印数: 33,721—48,820 字数: 218,000

统一书号: 13031·59

本社书号: 135·13—4

定价: 0.74 元

限 国 内 发 行

目 录

第一章 绪论

§ 1 色谱法的原理和分类	(1)
§ 2 气相色谱法简介	(4)
(一) 气相色谱法的一般流程	(6)
(二) 气相色谱法的特点	(6)
(三) 气相色谱法与其他分析分离方法的比较	(7)

第二章 色谱柱和分离操作条件的选择

§ 1 气固色谱柱	(9)
(一) 一般介绍	(9)
(二) 气固色谱用的吸附剂	(10)
§ 2 气液填充色谱柱	(15)
(一) 分子间的相互作用	(16)
(二) 担体	(19)
(三) 固定液	(25)
(四) 色谱柱的制备	(37)
§ 3 毛细管色谱柱	(40)
(一) 毛细管的清洗	(41)
(二) 毛细管的干燥	(42)
(三) 固定液的涂渍	(42)
(四) 有关的计算方法	(45)
§ 4 新发展的某些色谱柱	(46)
(一) 多孔层玻璃球柱	(46)
(二) 填充毛细管柱	(47)
(三) 多孔层空心毛细管柱	(47)
§ 5 分离操作条件的选择	(50)
(一) 色谱流出曲线和有关术语	(50)

(二) 色谱柱的总分离效能指标	(54)
(三) 色谱柱效能指标	(57)
(四) 操作条件的选择	(64)

第三章 鉴定器

§ 1 鉴定器的应答值	(73)
(一) 应答值的表示方法	(73)
(二) 应答值 S 的测定方法	(74)
§ 2 对鉴定器的要求	(77)
(一) 敏感度好	(77)
(二) 应答快(即应答时间短)	(79)
(三) 应用范围广	(80)
(四) 定量方便、结果准确	(80)
§ 3 常用鉴定器性能比较	(81)
§ 4 热导池鉴定器	(82)
(一) 热导池电桥线路和半导体直流稳压电源	(83)
(二) 基本原理	(84)
(三) 热导池工作条件的选择	(88)
(四) 热导池供电电源	(90)
(五) 热导池鉴定器的相对 S 值	(90)
§ 5 氢火焰离子化鉴定器	(96)
(一) 原理	(96)
(二) 鉴定器结构、点火和测量线路	(97)
(三) 氢火焰离子化鉴定器的操作条件	(98)
(四) 氢火焰离子化鉴定器的相对 S 值	(101)
(五) 氢火焰离子化鉴定器的应用	(101)
§ 6 放射性离子化鉴定器	(104)
(一) 截面积离子化鉴定器	(105)
(二) 氙离子化鉴定器	(108)
(三) 氦离子化鉴定器	(110)
(四) 电子捕获鉴定器	(112)
(五) 放射性离子化鉴定器的测量和供电设备	(115)
§ 7 火焰光度计鉴定器	(123)

(一) 原理	(123)
(二) 结构	(124)
(三) 灵敏度、选择性、线性	(126)
(四) 操作条件的选择	(128)
(五) 应用	(129)

第四章 气相色谱的辅助设备

§ 1 气流系统	(131)
(一) 载气的净化	(131)
(二) 气流的稳定	(133)
(三) 流速的测量和校正	(133)
§ 2 温度控制系统	(135)
(一) 低温控制	(136)
(二) 蒸汽浴恒温	(136)
(三) 空气浴恒温	(136)
(四) 程序升温控制	(138)
§ 3 进样系统	(140)
(一) 气体样品	(140)
(二) 液体样品	(146)
(三) 固体样品	(146)
(四) 毛细管色谱的进样装置	(146)
(五) 裂解色谱的进样装置	(147)
§ 4 馏分收集器	(147)
§ 5 信号记录系统	(148)
(一) 电子电位差计原理和使用要点	(148)
(二) 积分仪原理和应用	(149)

第五章 定性定量方法

§ 1 定性分析	(154)
(一) 利用有关保留值的特性定性	(155)
(二) 利用与其他物理方法结合定性	(160)
(三) 利用化学反应或物理吸附原理定性	(162)
(四) 利用鉴定器的选择性定性	(163)
§ 2 定量分析	(165)

(一) 定量进样法	(165)
(二) 已知样校正法(或称外标法)	(165)
(三) 归一化法	(168)
(四) 内标法	(169)
(五) 转化法	(170)
(六) 体积色谱法	(171)
§ 3 定量分析中的有关问题	(172)
(一) 色谱图的测量方法	(172)
(二) 定量分析中的相对 S 值	(173)
(三) 影响色谱定量分析准确度的主要因素	(174)
第六章 气相色谱法的应用	
§ 1 常见的几种永久性气体的分析	(176)
§ 2 痕量气体组分的分析	(179)
§ 3 氢同位素及其异构体的分析	(190)
§ 4 烃类化合物的分析	(193)
§ 5 含氧化合物的分析	(208)
§ 6 含卤化合物的分析	(219)
§ 7 高聚物的热解分析	(225)
§ 8 无机物的分析	(226)
§ 9 “色谱纯”试剂的制备	(229)
§ 10 某些物理化学常数的测定	(233)
附录	
附录 I 符号索引	(237)
附录 II 几种国产定型气相色谱仪	(240)
附录 III 国外某些商品固定液、担体和吸附剂的名称 (或缩写)、化学组成及某些性质一览表(英 汉对照)	(246)
附录 IV 不同进出口压力时的压力校正值 j	(258)
附录 V 某些气体和蒸汽的热导系数	(260)

第一章 绪 论

气相色谱法是近二十年来迅速发展起来的一种新型分离分析技术。由于它具有分离效能高、分析速度快、样品用量少等特点，因而已被广泛用于解决石油及石油化学、化工、有机合成、医药卫生、食品等工业生产、科学研究和生产控制方面的分析问题。在不断丰富、发展和提高的过程中，已逐渐形成了一个专门的学科领域——气相色谱学。

§ 1 色谱法的原理和分类

气相色谱技术是色谱法的一种，因此在讨论气相色谱之前，先将色谱法作一介绍。色谱法是1906年俄国植物学家茨维特首先提出的。他把植物色素的石油醚抽提液倒入一根装有碳酸钙吸附剂的竖直玻璃管中，并再加入纯的石油醚，任其自由流下，结果在管内形成不同颜色的谱带（即溶液中不同的色素分离），“色谱”（或色层）因而得名。后来这种方法逐渐广泛地用于无色物质的分离，“色谱”这个名词也就慢慢失去了它原来的含意。现在所谓的色谱法实质是利用不同物质在不同的两相（“相”就是指一个体系中的某一均匀部分。如上例中玻璃管内的吸附剂为“固定相”，流动的溶液称为“流动相”）中具有不同的分配系数（或溶解度），当两相作相对运动时，这些物质在两相中的分配反复进行多次，这样使得那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果，从而使不同组分得到完全分离。

色谱有许多种类型，从不同角度出發，有各种色谱分类法。现介绍如下：

（一）按两相所处的状态分类：

用液体作为流动相的称为“液相色谱”或“液体色谱”；用气体

作为流动相的称为“气相色谱”或“气体色谱”(也有称“气体色层”或“气体层析”的)。考虑到固定相也可能有两种状态,即固体吸附剂和固体担体上载有液体的固定相,故可将色谱分为下述四类:

气相(体)色谱 $\begin{cases} \text{气固色谱} \\ \text{气液色谱} \end{cases}$

液相(体)色谱 $\begin{cases} \text{液液色谱} \\ \text{液固色谱} \end{cases}$

(二) 按固定相的性质分类:

(1) 柱色谱

这种色谱通常包括两大类,一类是固定相装在一根被称为“色谱柱”的玻璃管或金属管内,叫“填充柱色谱”;另一类是固定相附着在管内壁,中心是空的,叫“空心柱色谱”,“空心毛细管色谱”或一般习惯称呼的“毛细管色谱”则是其中的一种。它是将固定液涂在内径只有0.1—0.5毫米的玻璃或金属毛细管的内表面上而制成的。此外,近年来还发展了把某些多孔性固体颗粒填充于玻璃管中而后拉制成毛细管的填充毛细管色谱等。

(2) 纸色谱

利用滤纸作为固定相,让样品溶液在其上展开,达到分离鉴定的目的。

(3) 薄层色谱

将吸附剂研成粉末,再压成或涂成薄膜,然后用与纸色谱类似的方法操作。

柱色谱最大的优点是分离效能高,样品沿一个方面移动,定量处理较为简单。纸色谱和薄层色谱样品可在一个平面内移动,难于处理低沸点样品,定量方面也有一定困难。但是,就分子量较大的有机化合物说来,柱色谱有一定的限制(气相色谱样品受到温度的限制,液体色谱设备受到压降大的限制),而纸色谱或薄层色谱就可以较好地发挥作用。纸色谱和薄层色谱已经越来越广泛地应用于生物化学、医学和部分有机化合物的分离分析。例如氨基酸、甾族化合物、醣类、抗生素、染料及高级醇、醛、酮、酚等有机化合

物。

(三) 按分离过程的物理化学原理分类:

(1) 吸附色谱

包括气固吸附色谱和液固吸附色谱(诸如柱色谱、纸色谱和薄层色谱)。利用吸附剂表面对不同组分物理吸附性能的差别,达到分离鉴定的目的。

(2) 分配色谱

如气液分配色谱、液液分配色谱。其作用原理是利用不同组分在给定的两相中有不同的分配系数而使之分离。

(3) 利用离子交换原理的离子交换色谱;利用化学反应生成络合物的络合色谱;利用胶体的电动效应建立的电色谱(纸上电泳)等。这些方法多用于无机物的分离分析。此外,还有吸附过程中,利用温度变化而发展出来的热色谱等等。

(四) 按色谱动力学过程分类:

(1) 冲洗(色谱)法

这是色谱中最常用的一种。将样品加在色谱柱一端,由所谓“冲洗剂”的液体或气体冲洗柱子,这种冲洗剂在固定相上的吸附或溶解的能力要比样品组分弱得多。由于样品中各组分在固定相上的吸附或溶解能力不同,于是被冲洗剂带出来的先后次序也不同,从而使各组分彼此分离。这种分析方法的分离效能很高,冲洗剂和被分离的物质分开后,可获得高纯度的物质(99.99%以上)。如果采用适当的方法将表征流出组分及其浓度的信号记录下来,则得到如图1-1(a)所示的流出曲线。

(2) 顶替法

将样品加入色谱柱一端后,注入一种在固定相吸附或溶解能力比所有样品组分都强的物质(即顶替剂),此物质依次将样品中各组分顶替出色谱柱。吸附或溶解能力弱的组分首先流出色谱柱,强的则后流出色谱柱。这种方法有利于族分析,例如烷烃、烯烃和芳烃的混合物则可用这种方法分离。流出曲线如图1-1(b)所示。

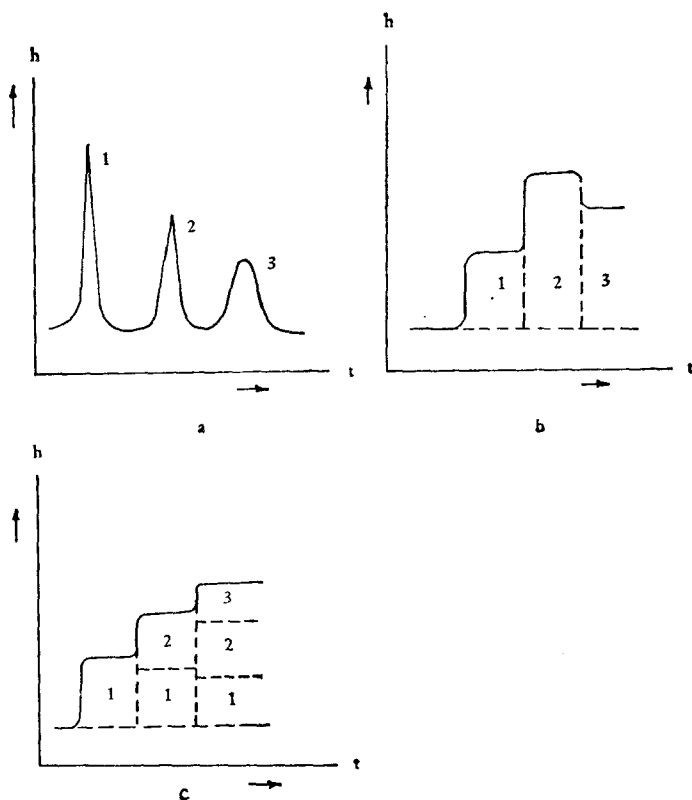


图 1-1 三种动力学过程对应的色谱流出曲线

(3) 迎头法 (或称前沿法)

让混合样品连续通过色谱柱, 吸附或溶解能力弱的组分第一个以纯物质状态流出色谱柱, 其次则是吸附或溶解能力较强的第二个组分和第一个组分的混合物, 余类推。所得台阶状的流出曲线如图1-1(c)所示。这种方法只宜于解决成分比较简单的混合物的分离和分析, 对于组成复杂的样品, 不易获得准确的结果。

§ 2 气相色谱法简介

气相色谱法就是采用气体作为流动相的一种色谱法, 由于它

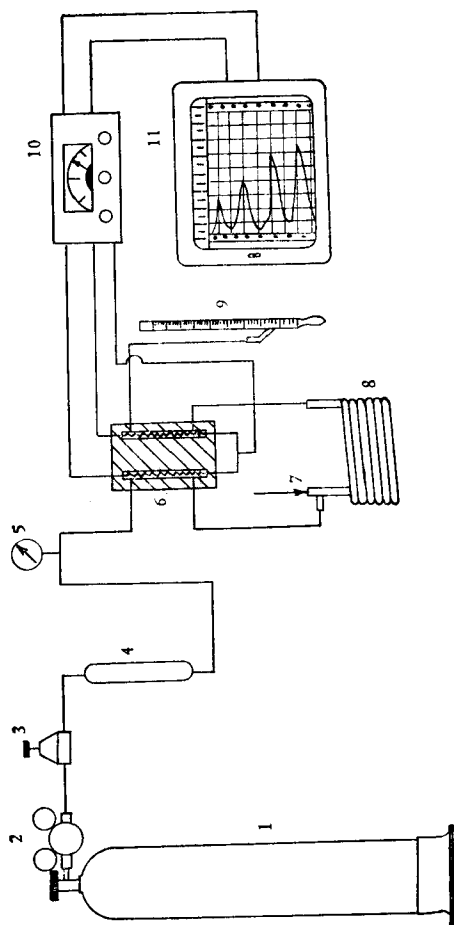


图 1-2 气相色谱流程示意图

1. 高压气瓶(载气源) 2. 减压阀 3. 精密调节阀 4. 净化干燥管 5. 压力表 6. 热导池 7. 进样器 8. 色谱柱 9. 皂膜流速计 10. 测量电桥 11. 记录仪

比其它色谱法有许多独特的优点，因此目前已广泛地用来分离分析各种气体、液体和某些固体物质，也可以用它来测定某些物质的物理化学常数。如分配系数、吸附等温线等。本书主要介绍气相色谱在分析方面的问题。

(一) 气相色谱法的一般流程：

图 1-2 是用热导池作鉴定器时气相色谱流程示意图。载气由高压气瓶 1 供给，经减压阀 2 减压，精密调节阀 3 控制压力和流速，再通过净化干燥管 4 纯化脱水后，由压力表 5 指示气体压力，然后进入鉴定器热导池 6 的参考池，随后通过色谱进样器 7 到色谱柱 8，最后通过热导池的测量池放空。色谱柱后的流速可以用皂膜流速计 9 测定。待色谱柱温度及流速稳定后，从进样器注入欲分析样品，在载气流携带下的不同组分在柱内得到分离而先后流出色谱柱，当流出色谱柱的组分进入鉴定器时，产生一定的信号用记录仪 11 记录下来，于是得到如图 1-1(a) 所示的“色谱图”。在图上浓度随时间变化的曲线称色谱流出曲线，即色谱峰，如样品中各组分得到完全分离，则每个组分在色谱图上有一个完整的色谱峰。峰的高度或面积的大小代表相应组分在样品中的含量。

(二) 气相色谱法的特点：

由于物质在气相中传递速度快，气态样品中的各组分与固定相相互作用次数多，加之可选用的固定相物质较广，因而气相色谱法用来分离分析物质显示出高选择性、高分离效能和快速等特点，加上采用灵敏鉴定器，因此分析的灵敏度高，应用范围广。

高选择性是指气相色谱对性质极为相近的物质（如同位素和同分异构体等），利用固定相和样品组分间的不同作用力使其分配系数有较大的差别，例如氢原子有三个同位素：氢(H)、氘(D)、氚(T)，可形成六种氢分子，另外由于核自旋不同，氢分子又有正氢和仲氢之分；有机化合物也常有结构异构体及空间异构体之别，如顺式和反式异构体，旋光异构体；芳香烃中的邻位、间位、对位异构体等。这些同位素和异构体原则上都可以用气相色谱法分离分析。

高效能是指气相色谱能分离分配系数很接近的组分，从而可分析极为复杂的混合物。一个一、二米的色谱柱，一般可以有几千个理论塔片，若是长柱子甚至有一百多万个理论塔片，因而即便是一些极为复杂或难以分离的物质经过这样反复多次的分配平衡，最后得到分离。例如用空心毛细管色谱柱一次可以解决含有一百多个组分的烃类混合物的分离分析，成为石油成份分析用的重要工具。

高灵敏度表现在目前气相色谱法可分析 10^{-11} 克的物质。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 1 ppm (ppm 为浓度单位、表示百万分之一，即 10^{-6})，甚至 0.1 ppb (ppb 表示十亿分之一，即 10^{-9}) 的杂质；在环境卫生上，它可用来直接分析(即样品不需事先浓缩)空气中 1 ppm 至几十个 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 的养分等的分析问题。

气相色谱法的分析速度也是很快的。一般只需几分钟或几十分钟便可完成一个分析周期，如采用自动化操作则更为方便。

气相色谱法应用范围很广，不仅可以分析气体，也可以分析液体、固体及包含在固体中的气体。操作温度一般为 -196°C 到 450°C ，只要在这个温度范围内，有不小于 0.2—10 毫米汞柱的蒸气压力，而且在操作温度下，热稳定性能良好的气、液、固体物质，原则上均可以用气相色谱法进行分析，当然还有许多技术关键正在或仍需进一步研究解决。

(三) 气相色谱法与其他分析分离方法的比较：

(1) 与经典的化学方法比较

化学分析方法是根据被分析物质具有某种特定的化学反应性能进行分析的，而气相色谱法则不受这个条件的限制。所以许多化学性质迟钝的或各组分间性质极为相近的复杂样品，可以用色谱法分离分析，这是化学方法所达不到和不能比拟的。但是对于某些腐蚀性能或反应性能较强的物质，如 HF 、 O_3 、过氧化物等，用

化学方法(包括一般化学分析法、检气管、化学比色等)就比用色谱法简便。因此要根据具体情况寻找合理的分析方法。此外,与其它仪器分析方法一样,当用气相色谱法定量时,往往需要纯样品或已知浓度的“标准样品”进行定量校正。

(2) 与光谱、质谱方法比较

气相色谱法的最大优点在于它能分离分析多组分的复杂体系,这是光谱、质谱所不及的。而且一般说来,色谱法的灵敏度也要比光谱高。但是色谱法也有它的弱点,即在缺乏纯样品的情况下定性比较困难。与色谱法不同,用质谱法可测定未知物的分子量,用光谱法可测定分子中含有那些官能团,这些都是气相色谱法所不及的。所以色谱和光谱、质谱联用,常常可以发挥更大的作用。

(3) 与精密分馏的分离方法比较

色谱分离所得纯物质的纯度比常用精密分馏高得多。但处理量小。作为工业规模的分离手段,色谱法还只能算处于发展阶段,而精密分馏已在工业上广泛应用。

(4) 和经典的测定物化常数方法比较

其特点是设备简单、操作方便,在测定时一是不需要分离杂质,二是对物化性质极为相近的物质也可测定。然而也有它的缺陷,而且常常碰到一系列难以处理的数学问题,比较麻烦,精度较差。

第二章 色谱柱和分离

操作条件的选择

毛主席教导我们：“研究任何过程，如果是存在着两个以上矛盾的复杂过程的话，就要用全力找出它的主要矛盾。捉住了这个主要矛盾，一切问题就迎刃而解了”。

在气相色谱分析中，首要问题就是设法把一个混合物中的不同组分分离开，然后通过鉴定器对分离出来的各组分依次进行检测。从第一章我们知道，这个分离过程是在色谱柱中完成的，可见，色谱柱乃是一套色谱仪器中的关键部分之一。因此，我们在建立一个分析方法的过程中，色谱柱和分离操作条件的选择往往是实际工作的主要内容。在本章中，我们将讨论气固色谱柱、气液填充色谱柱、毛细管色谱柱、新发展的某些色谱柱、以及分离操作条件的选择等问题。

§ 1 气固色谱柱

(一) 一般介绍

气固色谱是本世纪三十年代发展起来的。在气固色谱中，固定相是其表面有一定活性的吸附剂，移动相是一种气体，通常称之为“载气”。当混合物样品随移动相通过色谱柱时，因吸附剂对各组分的吸附能力不同，经过反复多次的吸附与脱附的分配过程，最后彼此分离而随移动相流出色谱柱。

气体在吸附剂表面的吸附情况，可以用一般所谓的吸附等温线描述，即在恒温下测定平衡状态时吸附剂上(固定相)和气相的物质浓度，观察两相中物质浓度变化的规律。在气相色谱中遇到的吸附等温线一般可归纳为如图 2-1 中的(A)、(B)、(C)，所示的三种类型。第一种为线性吸附等温线(A)，在这种情况下，得到对

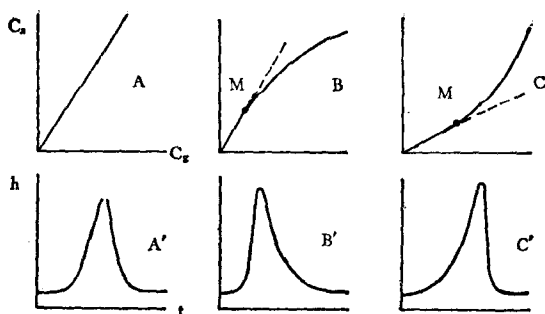


图 2-1 三类吸附等温线及其相应的色谱峰形状

C_s : 物质在固定相的浓度 C_g : 物质在气相的浓度 h : 色谱峰高度 t : 时间

称的色谱峰(A'),这是很理想的,可惜在气固色谱中这种情况很少见,而在气液色谱中则较多(详见本章 § 5)。第二种(B)是朗格缪型吸附等温线,此时物质在固定相的浓度和气相浓度不是线性变化关系,所对应的色谱峰(B')前沿陡峭,后沿拖尾,俗称“拖尾巴”。在气固色谱中,这是大量碰见的一种吸附类型。第三种吸附类型(C)不太多,所对应的色谱峰(C')前沿平缓,后沿陡峭,俗称“伸舌头”,例如水在活性炭上的吸附即属此种类型。(B)、(C)两类都是非线性吸附等温线,所得色谱峰都不对称。但是我们注意到,在样品用量很小的极限情况下,组分在气、固两相的浓度都极低,这时它们的吸附等温线接近线性(图中(B)、(C)两类曲线上M点以下的部分)。在进样量很小的情况下,气固色谱能够符合这种情况,得到接近对称形的色谱峰。

(二) 气固色谱用的吸附剂

虽然吸附剂的种类很多,但能在气固色谱中作为固定相的却较少,一般只限于活性炭、硅胶、氧化铝和分子筛等几种。由于吸附剂的性能与其制备、活化条件有很大关系,所以不同来源的同种吸附剂,甚至同一来源而非同批产品,其色谱分离效能均不重复,这就给后面的定性工作,而特别是定量工作带来许多麻烦。由于在气固色谱中吸附等温线的非线性,而使某些色谱峰不对称(特别是在进样量较大时),加之吸附剂的种类不多,重复性较差,所以使