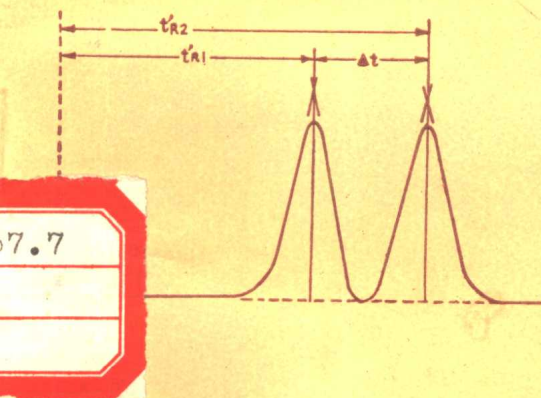


气相色谱基本关系式

〔美〕 L. S. 艾特利 著



石油工业出版社

气相色谱基本关系式

〔美〕 L.S. 艾特利 著

云希勤 寇登民 译

余仲建 校

石油工业出版社

内 容 提 要

本书简述色谱法的原理、色谱图上色谱数据的测定、分配系数、载气流量、保留体积、柱效率、色谱分离的基本关系式、保留指数的原理。最后附录列举了应用实例。本书目的向有经验的气相色谱工作者提供重要的色谱关系式。

这种总结性的小册子，对于色谱科学的理论研究和实际工作者都有一定的参考价值。

L.S.Ettre
BASIC RELATIONSHIPS OF GAS
CHROMATOGRAPHY

Perkin-Elmer Corporation

First Printing 1977.9.

Second Printing 1979.3.

*

气相色谱基本关系式

[美]L.S. 艾特利著

云希勤 寇登民 译

余仲建 校

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 $2\frac{1}{2}$ 印张 50千字 印1—9,100

1984年1月北京第1版 1984年1月北京第1次印刷

书号: 15037·2464 定价: 0.27元

译 者 的 话

气相色谱法是近代迅速发展、成熟的新型分离和分析方法。由于它具有高效、快速、高灵敏度以及适用范围广和工作容量大的特点，因而在分离和分析领域中得到重要应用，它已成为化学、环境保护、医药卫生、机械、电力……各部门分析实验室的例行手段，得到了广泛的普及。

本书向读者介绍一些重要的气相色谱关系式，这种总结性的小册子，对于色谱科学的理论研究和实践工作具有一定的参考价值。

书中一些明显的错误已予以订正，但由于译者水平有限，一定存在不少缺点和错误，请读者批评指正。

在翻译过程中，张尊训同志曾参加了附录的部分翻译工作。

1983年1月

作者前言

本书旨在向有实践经验的气相色谱工作者提供最重要的色谱关系式。它不能作为普通的气相色谱教科书，没有详细论述一般色谱理论或色谱仪器各部件的功能。它只为阅读更复杂的教科书或做日常计算工作提供参考。

本书前两个附录，详细讨论了由色谱的保留数据计算死时间的方法，同时导出了柱效率和分离度与分析参数之间的基本关系式。第三个附录列举了罗什奈得-麦克雷诺常数应用的实例。最后，第四个附录阐明了从色谱图上测得的数据如何进行色谱方面的计算。

作者

1977年9月1日*

* 本书译文为1979年3月的第二版本。

目 录

一、引言	1
1.1 色谱法的原理	1
1.2 气相色谱仪组件	2
1.3 气相色谱使用的基本术语	5
二、色谱图上色谱数据的测定	9
三、分配系数和相比率	14
四、载气的流量与流速	16
4.1 体积流量	16
4.2 载气的线速度	17
4.3 载气平均线速度的测量	19
五、保留体积	20
5.1 对应于非滞留溶质的保留体积	21
5.2 对应于滞留溶质的保留体积	22
5.3 与保留体积有关的气相色谱基本关系式	24
六、柱效率	25
6.1 理论塔板数和HETP (理论塔板高度)	26
6.2 有效塔板数和有效塔板高度	27
6.3 柱效率和载气的线速度	29
七、表示色谱分离的基本关系式	31
7.1 相对保留值	32
7.2 色谱峰的分离度	34
7.3 分离数	37

7.4 色谱分离的基本关系式.....	38
7.5 分析时间.....	40
八、保留指数概念.....	41
8.1 保留指数的原理.....	42
8.2 保留指数和分离数之间的关系.....	45
8.3 用保留指数作为固定液的表征.....	45
8.3.1 罗什奈得常数	46
8.3.2 麦克雷诺常数	48
九、附录.....	49
I .根据同系物中三个成员的保留时间计算 死 时 间.....	49
II .达到一定分离度所需要的理论塔板数以及相 应的保留时间方程的推 导	52
III .罗什奈得-麦克雷诺常数的应用举例.....	54
IV .典型的气相色谱计算	56
1.计算 1	56
2.计算 2	62
3.计算 3	68

一、引言

1.1 色谱法的原理

色谱法实质上是一种物理分离方法。所要分离的组分分配在两相中，其中一相是固定相，另一相是渗过固定相的液体，即流动相。色谱过程就是样品中的组分通过固定相时所发生的反复地吸附和脱附的结果；由于各个样品组分的分配系数不同而达到分离。可以把固定相充填在柱子中，使流动相通过固定相来完成全过程（柱色谱），也可以用平面的固定相（平面色谱）。本书中所讨论的是柱色谱。

流动相可以是液体（液相色谱），也可以是气体（气相色谱）；固定相可以是固体吸附剂（吸附色谱），也可以是分布在表面积很大的担体表面的液体薄膜（分配色谱）。吸附色谱是通过反复地吸附-脱附来完成组分的分离，而分配色谱是依据组分在固定液和流动相之间反复地分配来完成的。表 I 概括了各种柱色谱技术。

在气相色谱中，先使样品汽化，然后，样品蒸气被载气（流动相）带到色谱柱中进行分离。各种组分以不同的分离情况相继从柱后流出，经鉴定器检测后，由记录仪记下检测信号。鉴定器信号也可用来确定样品中各个组分的绝对含量或相对含量。必要时，分离出的各组分可以在柱后收集起来，或把它们引到另一种仪器例如质谱仪中作进一步的分析。这系统在全过程中要保持足以使样品组分呈气态的温度。

表 I 各种柱色谱技术

流动相	气 体		液 体	
方法名称	气相色谱 (GC)		液相色谱 (LC)	
固定相	固体吸附剂	液 体	固体吸附剂	液 体
分离依据	吸 附	分 配	吸 附	分 配
方法名称	气-固色谱 (GSC)	气-液色谱 (GLC) 气-液分配色谱 (GLPC)	液-固色谱 (LSC)	液-液色谱 ^① (LLC)

①液-液（分配）色谱也包括用化学方法把固定液键合在担体表面上的技术（“键合相”，“键合相色谱，BPC”）。

总之，气相色谱是一种能够分离混合物中各个组分的技术，分离过程是在气相中进行的。通过适当地检测色谱柱的流出物就可以得到关于各种组分的定性和定量方面的信息。

1.2 气相色谱仪组件

如图 1 所示，气相色谱仪基本上包括由三种互相联系的功能：进样（气化），分离和检测。这些功能由样品引进系统、色谱柱和鉴定器来完成。

样品引进系统的功能是保证液体样品气化，并在最短的时间内使液体样品蒸气以栓塞的形式由载气带入色谱柱的顶端。通常，样品引进系统是由一个可注入液样的加热块构成。但有时直接把液体样品注射到柱端，将柱子加热到适当

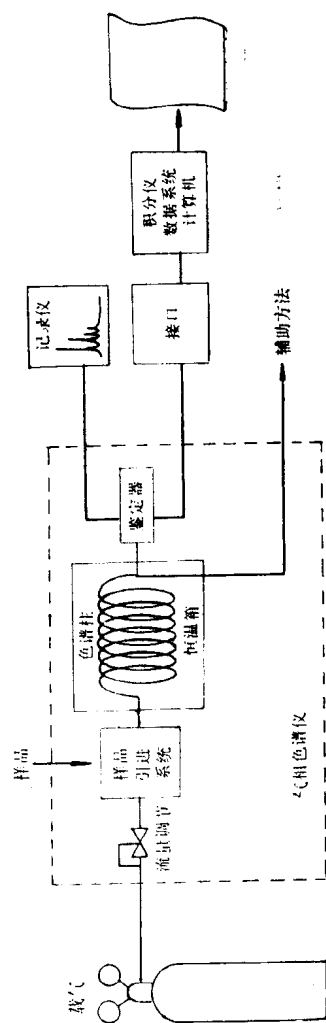


图 1 气相色谱系统的基本原理

的温度使样品气化。气体样品是由一个特殊设计的样品计量系统引入到载气流中。

分离柱中充填有固定相。固定相可以是吸附剂，也可以是薄薄地涂敷在担体表面上的液体薄膜。担体由多孔性的颗粒构成，将其填充到柱管中（填充柱），有时将固定液直接涂敷在柱管的内壁上（开管柱或毛细管柱）。在毛细管柱中，管壁可以是平滑的，不改变其物理特性（壁涂开管柱），也可使管壁经处理后改性或将管壁上沉积一层多孔性物质再涂敷固定液（多孔层开管柱）。多孔层可由担体颗粒构成（担涂开管柱）。

色谱柱安装在控温箱中。在分析过程中，控温箱可以保持恒定温度（恒温操作），或是重复性地使温度随时间的延长而升高（程序升温操作）。

在色谱柱中被分离的各组分随载气流出，通过连续地监测流出物的物理或化学性质的变化达到检测的目的。鉴定器的种类很多，其中热导池鉴定器和氢火焰离子化鉴定器是最广泛使用的鉴定器。热导池鉴定器是测量流出物与纯载气导热系数的差值。而氢火焰离子化鉴定器是使样品在氢火焰中燃烧产生离子，将这些离子收集起来使之形成检测信号。除了这两种对样品中存在的大多数物质具有响应的通用型鉴定器外，还有许多能对某些类型的物质或官能团具有选择性的鉴定器。

除上述三种主要的功能外，要达到成功地完成色谱分离其他两种功能也重要，即载气和读出检测器。

由于惰性的载气流连续地流过色谱柱使组分达到分离，因此需要一个载气源。同时流量必须是可控制的，以便保证分离条件（流速和柱入口压力）的重复性。最常使用的载气

是氢和氮。

鉴定器信号通常显示在长条-图纸记录仪上，得到人们熟悉的由各个组成的色谱峰。在现代气相色谱分析中，尤其在工业和临床分析实验室中，要对大量样品进行分析，因此，对于数据的处理和解释往往需要使用高级的数据处理装置。

色谱图提供定性和定量分析两类数据。各组分在色谱柱中洗脱的时间顺序就是它们的保留时间（从进样到柱后流出所需要的时间）作为组分的定性依据。此外，被分离的单个组分在洗脱过程中，其柱后流出物的物理和化学性质的变化与组分存在的量成比例。因此鉴定器的响应信号（经过适当的校正后）可用来计算样品组分的绝对含量或相对含量（浓度）。

1.3 气相色谱使用的基本术语

虽然很多团体，例如气相色谱讨论会（Chromatography Discussion Group），国际理论和应用化学联合会（I.U.P.A.C）和美国试验和材料学会（ASTM）为使气相色谱所使用的重要术语标准化，作了很大努力。但是关于它们的确切含义及相应符号至今仍未统一，这就使所发表的资料中常常出现混乱和错误解释。本书采用了ASTM^①所推荐的术语和符号，这些术语和符号列于表II中。

①ASTME-355-68气相色谱术语和关系式见ASTM Book of Standards Vol.42。

表 II 气相色谱使用的基本术语

A	色谱柱中气路的涡流扩散项 (term describing the multiplicity of gas path in the column)
Ac	允许载气通过的柱管的横截面积
B	载气在色谱柱内的纵向扩散项 (term describing the longitudinal gas diffusion in the columns)
c	溶质分子的碳原子数(同z)
C	色谱柱内的传质阻力项 (term describing the resistance to mass transfer in the column)
F _a	室温下柱出口处的载气流量
F _c	校正到柱温下的柱出口处的载气流量
h	理论塔板高度(HE TP)
H	有效理论塔板高度(HEEP)
H	麦克雷诺(McReynolds)常数(测试物质:2-甲基戊醇-(2))
HE TP _{min}	载气的最佳平均线速度下的理论塔板高度
ΔH _s	固定液中的溶解热
i	两种物质在同一种固定液上的保留指数的差值
I	保留指数
ΔI	同一种物质在两种不同固定液上的保留指数的差值
j	压缩系数校正因子 (compressibility correction factor)
J	麦克雷诺常数(测试物质:1-碘代丁烷)
k	容量(分配)比 [capacity(partition)ratio]
K	分配系数 [distribution(partition)coefficient]
K	麦克雷诺常数(测试物质:戊醇-2)
L	柱长
L	麦克雷诺常数(测试物质:1,4-二氧六环)
M	麦克雷诺常数(测试物质:顺式茛满)
n	理论塔板数
n _{r,q}	达到给定分离度所需要的理论塔板数

N	有效理论塔板数
N_{req}	达到给定分离度所需要有效理论塔板数
P_a	大气压力
P_i	柱入口处的压力(绝对)
P_o	柱出口处的压力
P_w	室温下水的分压
P	相对压力
π	溶质(i)对标准物(s)的相对保留值 [retention of solute (i) relative to a standard (s)]
r_c	柱管的内半径
R	色谱峰的分离度
R	气体常数
s	罗什奈得(Rohrschneider)常数(测试物质:吡啶)
s'	麦克雷诺常数(测试物质:吡啶)
SN	分离数("Trennzahl" TZ) [separation number("Trennzahl", TZ)]
t_M	死时间(非滞留溶质的保留时间"空气出峰的时间") [gas holdup time(retention time of an unretained solute; "air peak time")]
t_R	溶质的保留时间(从进样开始测量) [retention time of a solute (measured from start)]
t'_R	溶质的调整保留时间(从"空气峰"开始测量) [adjusted retention time of a solute(measured from the "air peak")]
t^0_R	溶质的校正保留时间 (corrected retention time of a solute)
t_N	溶质的净保留时间 (net retention time of a solute)
Δt	两峰顶之间的距离
T_c	柱温(K)
u	罗什奈得常数(测试物质:硝基甲烷)
u'	麦克雷诺常数(测试物质:硝基丙烷)
u_j	柱出口处的载气线速度
$\bar{u}$	载气的平均线速度

续表

u_{opt}	载气的最佳平均线速度(即范德姆特曲线的极小值)
V_e	柱外体积(extracolumn volume)
V_g	比保留体积(specific retention volume)
V_G	色谱柱中载气的体积 (volume of gas phase in the column)
V_L	色谱柱中固定液的体积 (volume of liquid (stationary) phase in the column)
V_M	非滞留溶质的保留体积 (retention volume of a nonretained solute)
V_M^0	非滞留溶质的校正保留体积 (corrected retention volume of a nonretained solute)
V_N	净保留体积(net retention volume)
V_R	保留体积(retention volume)
V_R^0	校正保留体积(corrected retention volume)
V'_R	调整保留体积 (adjusted retention volume)
w_b	色谱峰的基线宽度 (peak width at base)
w_h	色谱峰的半峰宽度 (peak width at half height)
w_i	拐点处的峰宽 (peak width at inflexion points)
w_L	色谱柱中固定液的量
x	与测试物质具有相同保留时间的假想的正构烷烃的碳数
x	罗什奈得常数(测试物质:苯)
x'	麦克雷诺常数(测试物质:苯)
y	罗什奈得常数(测试物质:乙醇)
y'	麦克雷诺常数(测试物质:丁醇-[1])
z	碳数
z	罗什奈得常数(测试物质:丁酮)
z'	麦克雷诺常数(测试物质:戊酮-[2])
α	两相邻色谱峰的相对保留值 (relative retention of two adjacent peaks)
β	色谱柱的相比率 (phase ratio of column)

ε	颗粒间的孔隙度
σ	高斯峰的标准偏差 [standard deviation of the (Gaussian) peak]
ρ_L	柱温下固定液的密度

二、色谱图上色谱数据的测定

色谱分离的结果通常以色谱图的形式显示在记录仪的记录纸上。因此，我们必须首先了解色谱图与分离过程之间的关系。

假定我们把双组分混合物注入到色谱柱的顶端，其中一个组分完全不被固定相滞留，因此它始终停留在流动相中。所以它将和载气以相同的速度流过色谱柱。然而，第二个组分在通过固定相时，则经过反复地吸附-脱附过程，因此，它在第一个组分之后流出色谱柱。

上述的二元混合物的分离过程如图 2 所示，图中空心圆圈表示在液相中完全不溶的组分分子，黑点表示可溶于液相中的组分的分子。为了说明问题，我们假定达到平衡状态时第二个组分在流动相中与在固定相中的分子数目相等，色谱柱可分成许多小段——“理论塔板”——样品通过色谱柱的过程是一个连续地迁移和平衡的过程。在“迁移”阶段，某一塔板上载着样品组分分子的流动相迁移到另一塔板上。在“平衡”阶段，某块塔板上的组分分子根据它们的分配

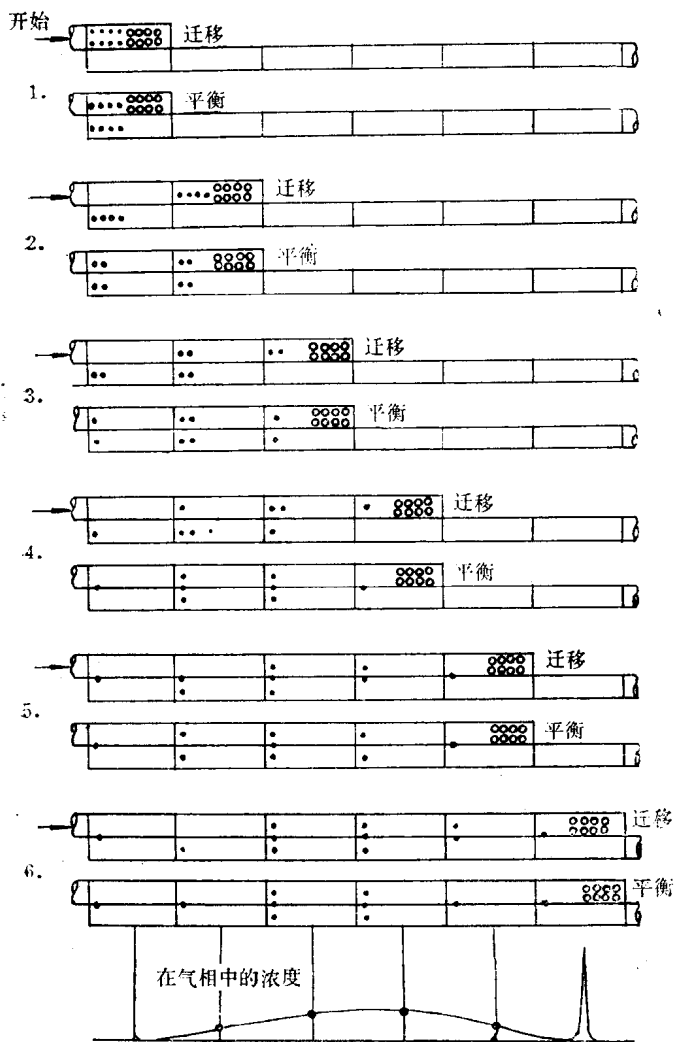


图2 二元混合物在气相色谱柱中的分离

上部—流动(气)相;下部—固定(液)相。空心圆圈表示不溶于液相的组分分子,而黑点表示溶于液相的组分分子。垂线把柱子分成许多“理论塔板”