

实用气相色谱分析

詹益兴 编著

湖南科学技术出版社

内 容 简 介

本书编者多年来从事气相色谱分析工作，在实践中积累了较为丰富的经验和资料。近年来，担任了多期气相色谱分析班的教学工作，所编讲义很受欢迎，在此基础上编者又再三推敲，多次修改，为了满足气相色谱分析工作者的需要，现正式出版成书。

本书较系统地介绍了气相色谱分析的基础知识，详细地讨论了填充柱和分析条件的选择以及定性定量分析方法，并编有仪器安装调试、故障排除、液上气体色谱分析、迎头色谱法测比表面、经验公式的建立、纯物质的提取、分析实例、计算举例和实验方法练习等内容；此外，还编有一百多道复习思考题，其中有些是研究生试题。

全书简明扼要、内容实用、论理清晰、通俗易懂，是一本很有实用价值的气相色谱分析读物。

本书可供生产、科研单位的分析工作者和大专院校有关专业的师生参考，也可作气相色谱分析教材。

实用气相色谱分析

詹益兴 编 著

责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1983年8月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：9.625 字数：219,000

印数：1—7,200

统一书号：15204·102 定价：1.20元

前 言

气相色谱法是一种重要的分离分析技术和物化研究手段。它不仅能高效快速地完成一般的定性定量分析，而且还能准确简便地测定多种物化数据。

由于气相色谱法具有其独特的优越性和广泛的适用性，因此，在近代所创立的各种仪器分析方法中，尚无一种能象气相色谱法那样得到如此迅速广泛的应用。

近年来，我国的色谱分析技术发展很快，使用色谱仪的单位急剧增加。现在已有数万台色谱仪应用于生产、科研和教学的各个领域之中。

随着色谱分析技术的普及，从事色谱分析的专业队伍也就迅速扩大。为了使初学者或具有一定基础的色谱分析人员能较快较好地掌握和运用气相色谱分析技术，以及提高独立解决问题的能力，编者根据从事色谱分析实践和教学过程中的体会，选取较为实用的内容编成本书，以满足读者的需要。为了便于自学者阅读，书中还编有计算举例、分析实例、实验方法练习、常用数据表格和复习思考题等内容。

在编写本书过程中，得到杨锡尧、龚健和陈贻文等同志的热情帮助，陈贻文同志还为本书补充了大量的复习思考题，在此，致以衷心感谢！

鉴于编者水平所限，书中可能存在较多的缺点和错误，恳请读者批评指正。

詹益兴

1983年元月

目 录

第一章	概论	(1)
第二章	气相色谱仪及其安装调试	(12)
第三章	气相色谱检测器	(35)
第四章	气相色谱流出曲线	(49)
第五章	气相色谱基本理论	(64)
第六章	气相色谱填充柱	(78)
第七章	气相色谱分析条件选择	(130)
第八章	气相色谱定性分析	(144)
第九章	气相色谱定量分析	(169)
第十章	液上气体色谱分析	(199)
第十一章	气相色谱分析举例	(214)
第十二章	纯物质提取	(234)
第十三章	经验公式的建立	(248)
第十四章	故障排除	(259)
第十五章	实验方法练习	(272)
附录		(287)
	表1. 水和苯的饱和蒸汽压数据	
	表2. 各类气瓶的标记颜色和字样	
	表3. 常用气相色谱检测器性能一览表	
	表4. 气体和有机蒸汽的热导率	
	表5. 标准筛目数和孔径	
	表6. 热导检测器相对校正因子	
	表7. 氢焰检测器相对校正因子	
	表8. t-分布表	
	表9. 相关系数(r_r)检验表	
参考文献		(299)

第一章 概 论

自从马丁(A. J. P. Martin)、辛格(R. L. M. Synge)以及詹姆斯(A. T. James)等人于1952年首次建立气相色谱法以来,至今仅有30年的历史,由于此法具有分离效能高、分析速度快、样品用量少以及适用范围广和操作简便等特点,使之在化工石油、生理生化、煤炭电力、矿山冶金、食品轻工、农业林业、地质勘探、医药卫生、环境保护、宇宙探索以及其他有关领域的分析测试工作中得到了广泛的应用。

随着色谱理论、色谱技术、色谱仪器以及色谱试剂的发展和进步,特别是色谱法与质谱和电子计算机系统联用以来,它已成为生产和科研中必不可少的分离分析方法和十分重要的物化研究手段。

第一节 色谱法简史及应用概况

一、色谱法简史

朗格(Runge)于1850年关于色谱分离过程的报告是迄今为止所查阅到的最原始的色谱法论文。1905年拉姆齐(Ramsey)用色谱法分离过气体混合物。波兰生物化学家茨维特(Tswett)被公认为是柱色谱的创始人,他于1906年首先发现液-固洗脱技术能分辨植物中的各种色素。采用了如图1-1装置,把植物色素的石油醚抽提液从一根装有碳酸钙吸附剂的玻璃管上端注入,再

加入纯石油醚淋洗，结果使不同色素获得分离，于管内形成了不同颜色的谱带，“色谱”一词由此得名。这种分离方法被称为色谱法，此玻璃管柱被叫做色谱柱。当今的色谱法虽然仍利用原来的分离原理，但分离对象早已不局限于有色物质。

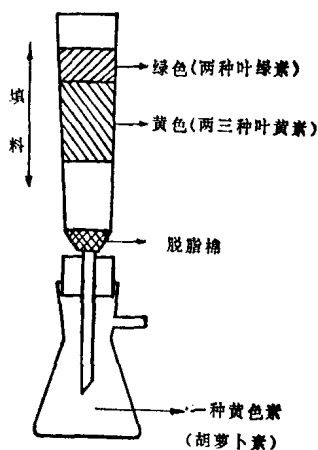


图1-1 茨维特实验装置

由于生物化学和石油化学等学科发展的需要，1941年马丁和辛格等人提出了气液色谱法的设想并做了大量的研究工作，于1952年创立了气液色谱法，成功地分析了脂肪酸、脂肪胺等混合物，并提出了塔板理论。由于他们在色谱学和生物化学领域里作出了重大贡献，因而获得了1952年的诺贝尔奖金。1956年荷兰学者范第姆特(Van Deemter)等人，总结了前人的研究成果，提出了范第姆特方程式。美国工程师戈雷(Golay)于1956年发明了毛细管柱。1957年霍姆斯(Holmes)等人首次把气相色谱与质谱联用。随后相继发明了氢焰检测器、火焰光度检测器、氩离子化检测器和电子捕获检测器等高灵敏度和高选择性的检测器。从而使气相色谱法获得了迅速的发展和得到了广泛的应用。

色谱仪的发明者马丁在七十年代初的一次讲演中说了下面的一段话：“色谱法的发展速度远远超出了辛格起先所预想的速度，其中很大的因素是样品量问题。我们在开始研究氨基酸的分析时，需要500克蛋白质，时间要六个月，而使用硅胶分配柱时，需要样品量为几毫克，纸上层析需数微克，气相色谱法只

需ng的数量级^{*};由此可见,在目前,这种分析方法是各种分析方法中灵敏度最高的一种,在这30年中样品量减少的数量级达 10^{12} 。”

我国科技工作者早在1956年就开展了气相色谱法的研究工作,二十多年来,在色谱理论、色谱技术、色谱仪器和色谱试剂的研究和应用方面均取得了较大的成就,对气相色谱法的发展做出了一定的贡献。

二、应用概况

在现代所有的分析仪器中,没有一种象色谱仪这样在实际中得到如此迅速和广泛的应用。据日本《分析化学》1973年第2期报道,1967年全世界有色谱仪7万台,至1972年已增加到20万台(其中日本2万台,美国约占12万台),在短短五年里,色谱仪的数量几乎增加2倍。在我国也有数以万计的色谱仪应用于生产、科研和教学之中。色谱分析除了应用于大家所熟知的石油、化工领域中的有关分析之外,在其他许多领域中也得到了广泛的应用。例如:在生物化学和医药卫生中利用色谱法分析女性尿中所含的各种甾族化合物,从而判别怀孕与否,这种分析已用于医院日常分析,每小时可分析40个样品。通过分析尿中 α -和 β -葡萄糖的含量可为糖尿病的诊断提供重要依据。通过分析呼出气体中 O_2 、 N_2 和 CO_2 的组成,可为了解呼吸器官的功能提供重要资料。在食品和包装工业中,以前凭嗅觉和味觉来鉴别气味和味道,现在则可利用气相色谱法来鉴别食品的质量,因此有“气相色谱鼻”之称。粮食、蔬菜、茶叶、鱼类、蛋品等农副产品中农药残留量的分析,环境保护中的三废分析等

* ng(纳克) = 10^{-9} 克

等，色谱法都已成为必不可少的分离分析手段。此外，在宇宙考察中也有它的应用，为此专门研制了超小型自动色谱仪（见表1-1）。随着色谱法的不断完善，其应用范围仍将日益扩大。

表1-1 宇宙考察专用超小型自动色谱仪

制造年份	色谱仪重量	用途
1962~1963	5.6kg	月球上的样品分析
1966	1.2kg	火星上的样品分析
1970	70~150g	火星上的样品分析

第二节 气相色谱法分类

气相色谱有好几种分类方法，这里介绍常用的三种分类方法。

一、按两相状态分类

在色谱法中，混合物的分离过程是在两相（即流动相和固定相）中进行的。如果用气态物质作流动相的就叫做气相色谱，用作流动相的气态物质称为载气；若用液态物质作流动相的就称为液相色谱。固定相也有两种状态，即在使用温度下呈液态的固定液和在使用温度下呈固态的固体吸附剂等。因此，按两相状态可将气相色谱法分为“气液色谱”（GLC）和“气固色谱”（GSC）两大类。

二、按色谱柱分类

按色谱柱可分为两大类。若以填料填满柱管则称“填充柱色谱”；如果是把固定相涂附在毛细管的内壁而管中心是空的，则

叫做“开口管柱色谱”或称“毛细管柱色谱”。

三、按动力学分类

1. 迎头法

此法是连续进样，而且样品组成和进样量均保持恒定。载气把样品带入色谱柱以后，样品中吸附或溶解能力最弱的第一个组分以纯态流出，相继流出的每个组分均含有在其前面流出的各个组分，最后流出的组分则含有原混合物样品中的所有组分。迎头法流出曲线如图1-2所示。该法适用于从含有微量杂质的混合物中切割出一个高纯组分（如图1-2中的A），或用于测定比表面和孔径等，而不适于需对混合物各组分进行全分离的分析。

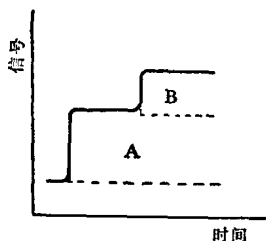


图1-2 迎头法流出曲线

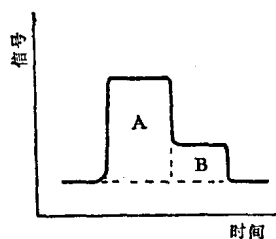


图1-3 顶替法流出曲线

2. 顶替法

在顶替色谱法的载气中，加入一种能顶替出溶解（或吸附）于固定相中的样品组分的物质作为顶替剂。样品加到柱头上以后，当含有顶替剂的载气流过柱子时，把柱中的样品组分依其吸附或溶解能力从弱到强的顺序顶替出色谱柱，得到如图1-3所示的流出曲线。

该法不可避免地会出现相邻谱带间的重迭现象，然而，顶

替法比迎头法的分离效果要好些，它可切割收集到更多个纯组物质。

显然，上述两种方法都有一定的缺点，因为经一次使用以后，柱子就被样品或顶替剂饱和了，必须更换柱子或除去被柱子吸附的物质以后，才能进行另一个分析，给操作上带来不便。

3. 冲洗法

在气相色谱分析中，该法以不溶于（或不被吸附于）固定相中的气体为流动相，样品瞬间导入色谱柱头上以后，由流动相把样品带入柱内，利用样品中各组分在柱内固定相中的吸附或溶解能力的差异，使各组分获得分离。

例如：含 A、B 两组分的混合物，经冲洗法柱色谱分离后，用微分型检测器检测柱后的流出物和用长图记录仪进行记录时，就得到如图 1-4 所示的流出曲线。

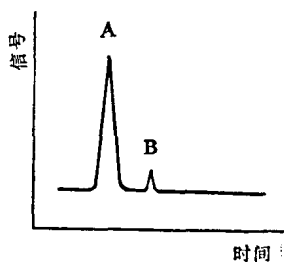


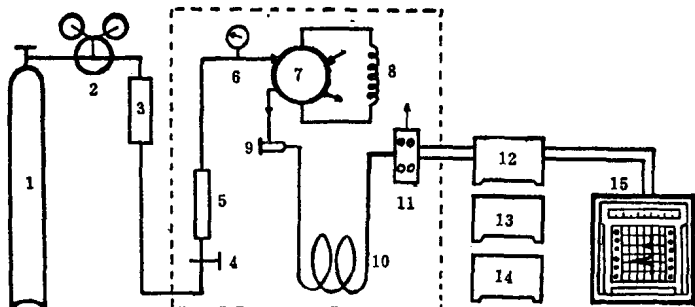
图 1-4 冲洗法流出曲线

由于该法可使样品中各组分获得良好的分离，得到清晰的色谱峰图，因此，冲洗法是气相色谱定性定量分析工作中最常用的一种方法。

第三节 气相色谱流程与原理

一、气相色谱流程

以气体为流动相和采用冲洗法的柱色谱，其简单流程如图 1-5 所示。



- 1.载气瓶 2.减压阀 3.净化器 4.稳压阀 5.转子流量计 6.压力表
7.六通阀 8.定量管 9.气化器 10.色谱柱 11.检测器 12.微电流放大器
13.热导控制器 14.控温器 15.记录仪

图1-5 气相色谱流程示意图

来自高压钢瓶的载气经减压阀减压后进入净化器，经净化器干燥净化后流入稳压阀（有的仪器在稳压阀之后还串接了稳流阀）、流量计和压力表，把载气调节和稳定到所需的流量和压力后，再流入六通阀（气体进样装置）和气化器（样品气化装置），把所导入的样品带入色谱柱，样品（混合物）在柱内获得分离后，载气又把各个组分依次带入检测器，经检测后放空。

检测器所检测到的信号经放大后送至记录仪记录，得到了代表样品组成和反映色谱分离效能的色谱图。

若用方框图来表示，则一般的气相色谱流程如图1-6所示。

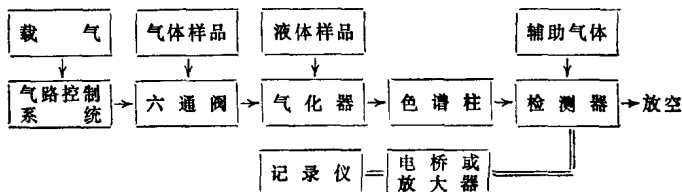


图1-6 气相色谱流程方框图

二、气相色谱分离原理

气相色谱法的原理是利用混合物中各组分在流动相和固定相中具有不同的溶解和解析能力（主要是指气液色谱），或不同的吸附和脱附能力（主要是指气固色谱），或其他亲和性能作用的差异。当两相作相对运动时，样品各组分在两相中反复多次($10^3 \sim 10^6$ 次)受到上述各种作用力的作用，从而使混合物中的组分获得分离。

如图1-7所示，当样品(例如含A、B两组分的混合物)注入色谱柱头以后，载气把气态或气化的样品带入色谱柱内，刚进入柱子时，组分A和B以混合谱带出现。

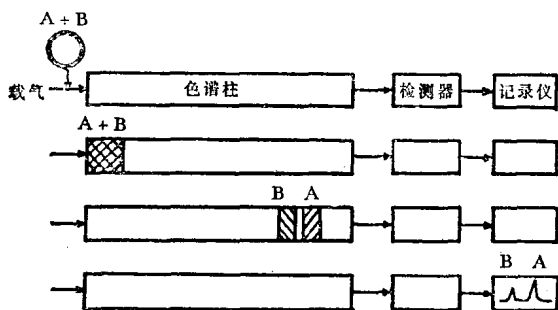


图1-7 混合物样品在色谱柱中的分离情况

由于各组分在固定相中的溶解和解析、或吸附和脱附能力有差异，各组分在色谱柱中的滞留时间也就不同，即它们在柱中的运行速度不同。随着载气的不断流过，组分在柱中两相间经过了反复多次的分配和平衡过程，当运行一定的柱长以后，样品中的各组分得到了分离。当组分A离开色谱柱的出口进入检测器时，记录仪就记录出组分A的色谱峰，继之当组分B离开色谱柱进入检测器时，记录仪就记录出组分B的色谱峰。由于

色谱柱中存在着涡流扩散、纵向扩散和传质阻力等原因，使得所记录的色谱峰并不是以一条矩形的谱带出现，而是一条接近高斯分布曲线的色谱峰。

第四节 气相色谱法的特点

1. 分离效能高

在气相色谱法中，填充柱一般具有相当于数千块塔板的分馏塔(柱)的分离效能，而毛细管柱甚至具有 10^6 块塔板的分离效能，因而可以使沸点十分相近的组分和极为复杂的多组分混合物获得分离。例如：用毛细管柱能对含有二百多个组分的汽油样品进行分离分析。此外，通过选用特殊的固定相，能使性质十分相近的组分获得分离。例如：同位素、烃类异构体等。

2. 样品用量少

样品用量一般以 μg 计，有时仅以 ng 计即可，因为高灵敏度检测器可以检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ 克的物质。因此，气相色谱法广泛应用于痕量杂质和超纯物质等的分析。在大气污染物分析中，可以检测出 10^{-12} 克的微量组分。在农药残留量的分析中，可以检测出ppb级的残留量。

3. 分析速度快

气相色谱分析一般只需花几分钟的时间，长的花几十分钟，某些快速分析则只需花几秒钟，这是一般化学分析所不及的。

4. 适用范围广

气相色谱法广泛应用于气体和易挥发物或可转化为易挥发物的液体和固体样品的定性定量分析工作。易于挥发的有机物，一般可直接进样分析。对于那些挥发性低和易分解的物质，则需制成挥发性大和稳定性好的衍生物后才能分析。

气相色谱法除了用于一般的定性定量分析外，在其他方面也得到越来越多的应用。例如：物性数据的测定、生产过程的自控、超纯试剂的制备等。

必须指出，气相色谱法虽然具有很多优点，但它并非完美无缺，更不可能是万能者，只有与其他方法相互配合，才能发挥更好的作用。

第五节 分析记录

色谱分析记录各有各的格式，但必须把条件、方法、所观察到的现象、存在问题和结论等记录下来。就一般而言，应记上以下内容。

（一）柱填料的制备

1. 试剂

(1) 固定相：名称、颜色、状态、厂家、批号。固体吸附剂或高分子多孔微球等则还应注明目数、密度、比表面等。

(2) 载体：名称、厂家、批号、目数、密度和比表面等。

(3) 溶剂：名称、级别、厂家、批号。

2. 配比：固定液/载体

3. 制备：固定液和载体重量、溶剂量、涂布方法和条件等。

（二）色谱分析

1. 日期：

2. 样品：名称、物性。

3. 分析条件

仪器：型号、厂家。

检测器：类型、工作电流和电压。

柱子：长度、内径、形状、材料。

柱填料：有关试剂名称、规格、用量等。

温 度：气化、检测、柱子和出口等处的温度。

流 速： N_2 、 H_2 、空气或其他气体流速。

其 他：灵敏度档、纸速、进样量等。

(三) 定性分析

色谱图、定性方法、标准物。

(四) 定量分析

定量方法、标准物纯度、校正因子值、定量结果及其精密度和准确度、最小检出量等。

(五) 讨论与说明

结论、现象、问题、注意事项等。

练 习 题

1. 绘出气相色谱流程简图。
2. 气相色谱的分离原理是什么？
3. 色谱法的分类方法主要有哪几种？
4. 气相色谱有何特点？
5. 试用方框图简述气相色谱流程。

第二章 气相色谱仪及其安装调试

近几年来，我国的气相色谱仪发展较快。带有程序升温和多种检测器的多性能多用途的色谱仪已有成熟商品供应市场，各种专用色谱仪也有多种型号产品。有的色谱仪还带有数据处理系统，色谱-质谱联用仪已试制成功，人工智能色谱也已开始研究。

根据用途可把气相色谱仪分为分析、制备和工业等三种类型。虽然仪器型号繁多、性能有所差异和用途有所不同，但从仪器构件而言，基本可归属为气路和电路两大系统。本章简单介绍两大系统中主要部件的基本知识，以及仪器安装调试方面的有关事项。

第一节 气路系统

气相色谱仪的气路系统由载气（和辅助气体）及其所流经的部件所组成。其主要零部件有：减压阀、净化器、稳压阀、稳流阀、流量计、压力表、六通阀、气化器、色谱柱和检测器等。这些零部件除减压阀和净化器外，其他一般都组装在色谱仪的主机中。

对气路系统的基本要求是：气密性好、稳定性佳、计量准确、控制方便、柱效优异和检测灵敏等。

一、载气和辅助气体

在气相色谱分析中，一般选择不干扰样品分析的气体作载

气,携带样品组分在气路系统中移动以达到分离混合物之目的。为了分离和检测的需要,有的分析过程需使用某些辅助气体。

常用载气种类有:氮气(N_2)、氢气(H_2)、氦气(He)和氩气(Ar)等。常用的辅助气体是:空气(Air)、氧气(O_2)和氢气(H_2)等。

在一般实验室中,气体大多由高压钢瓶供给。为了安全的需要,钢瓶应按规定漆上表示所贮气体种类的标记颜色和字样。

根据分析的要求,所用的气体种类尚需作具体选择,其选择方法将在第七章中讨论;一般分析中均需对用气进行适当的净化处理。

二、减压阀

减压阀的作用是把钢瓶流出的高压气体减低到所需的压力。不论钢瓶内气体压力和减压后气体流量是否发生变化,均能使经减压阀流出气体的压力基本保持不变,其工作原理见图2-1。

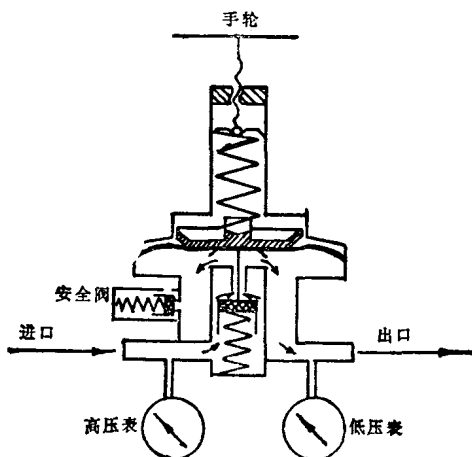


图2-1 减压阀工作原理图