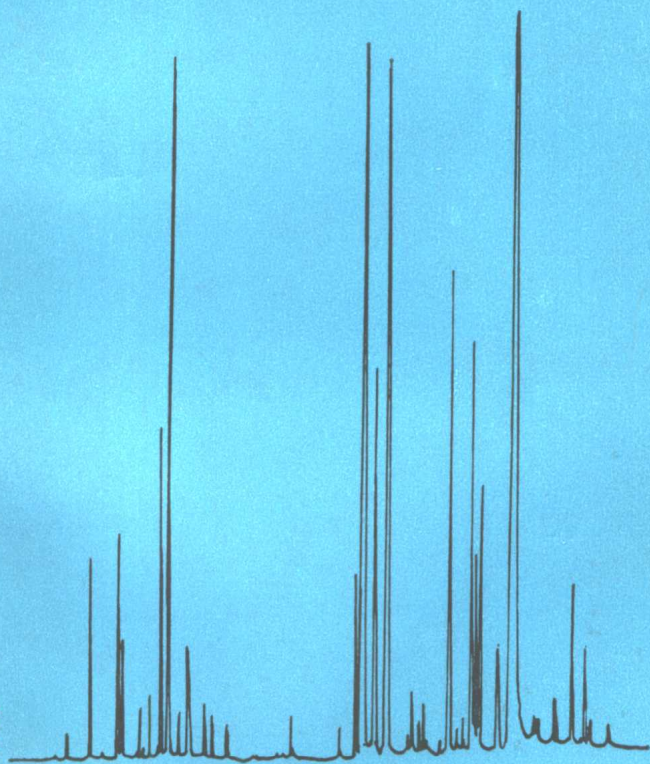


开管柱入门

〔美〕 L.S. 艾特利 著

陈维杰 张铁垣 译



北京师范大学出版社

开 管 柱 入 门

〔美〕 L.S. 艾特利 著

陈维杰 张铁垣 译

北京师范大学出版社

*

开管柱入门

〔美〕L.S. 艾特利 著

陈维杰 张铁垣 译

*

北京师范大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防科委印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米 1/32 印张:3.25 字数:64千字

1982年2月第1版 1982年2月第1次印刷

印数1—3,500

书号: 13243·9 定价: 0.35元

译者前言

开管柱，习惯上称为毛细管柱，是 1957 年 *Golay* 首先提出来的，但当时没有得到应有的重视和推广。直到七十年代初期，西欧各国对玻璃开管柱的制备和应用作了大量的研究，才使其得到迅速发展。由于开管柱具有相比大、比渗透率高、分析速度快、总柱效高等优点，因此，开管柱色谱已被大家公认为行之有效的和分析工作中必不可少的分离方法。

我国近年来在开管柱色谱的研究上也有了较大的发展，虽然目前还处于初始阶段，存在一些问题，但已引起有关部门的重视；研究和应用开管柱色谱的部门和单位越来越多，有关的技术交流工作也不断有所开展，今后定会引起广泛重视、得以迅速推广和发展。

本书译自 L.S.Ettre 著“Introduction to Open Tubular Columns” (1979 年 Perkin-Elmer 公司出版)。在译文中，对原文的数据，在有效数字上作了一些合理的处理；发现有错误之处，已作校正，并在页尾以数字号码①②字样作标记另加注释。原著中的注释仍保留其 * 号标记。

由于译者水平有限，译文一定存在不少缺点和错误，希读者批评指正。

译者

1981 年 7 月

作者前言

本书是1973年初版“Open Tubular Columns - An Introduction” (Perkin-Elmer 公司出版)一书的重写并扩大了内容的第二版。写此书的目的已如第一版引言中所述:

“本书旨在向读者介绍开管柱气相色谱的基本原理。就分离效率和分析速度两个方面同填充柱进行比较,扼要介绍其原理与所用仪器。并不详尽讨论基础理论(凡对此有兴趣的读者可参考有关文献著作),然而指出了最重要的色谱特性间的基本关系”。

在这第二版中,分别讨论了玻璃开管柱的某些变量,诸如材质、长度、直径和液膜厚度等。此外,在进样的部分还专题解释了不分流进样的原理。

作者

1978年9月16日

目 录

一	引言	1
二	理论和实践	6
1	基本术语	6
2	相比	7
3	柱效率	9
4	相对保留值和分辨率	12
	分离数目	14
5	分辨率和柱效率	16
6	柱效率和载气速度	19
7	分析时间	23
8	温度的影响	25
三	各种柱型的比较	30
1	填充柱和开管柱的比较	30
2	壁涂开管柱和载体涂层开管柱的比较	37
四	开管柱的变量	46
1	柱管材质	46
2	柱子直径	52
3	柱子长度	52
4	液膜厚度	55
五	进样	61
	玻璃衬套	62

1	分流式进样	63
	线性分流	65
2	不分流进样	67
	利用溶剂效应的不分流进样	67
	其他形式的分流进样	70
六	需要专门考虑的一些问题	74
1	柱子的连接	74
2	程序升温	76
附录		79
I	符号意义	79
II	文献	81

一 引 言*

色谱是一种分离技术。它使化学和（或）物理性质类似的物质所组成的复杂混合物的测定成为可能。当然，仅就这个事实还不足以说明色谱技术为什么能有空前的发展速度，并在短时期内成为用途最广的分析技术。在介绍色谱法时所用的某些其他分析技术，虽然也可以用于复杂混合物的分离和分析，但是，相比之下，色谱法有一个优点，就是它能在较短的分析时间内完成分离。因此，当我们谈到色谱法的时候，对分离和速度总要同时考虑。

气相色谱法的分离是在色谱柱中进行的。流动相是气体，而样品各组分呈蒸汽状态。最初所用的柱子不过是一根金属管子，其中填有多孔的惰性物质——硅藻土微粒。固定相（液相）以薄膜的形式分布在它表面上。样品注入加热块中，在其中汽化，其蒸汽由载气携带进入柱子。在此期间，样品组分的分子在固定相上消耗一部分时间，而其余时间则全由载气携带着通过柱子。这种相对阻滞作用对不同的样品组分是不同的。因此，各组分在柱子末端流出的时间也就各不相同。

柱效率，即分离能力，取决于许多可变因素，并且和许多因素（如样品组分在气相和液相中的扩散等），成复杂的函

* 所用符号参看附录 I。参考文献用英文字母分类后编号，详见附录 I。

数关系。填充柱的问题就在于此。为了说明这点，我们打个比喻，看看很多城市每年一度举办的人们所喜爱的业余马拉松赛的情况：比赛在街道上举行，有成百上千的人参加，有年青人、中年人和老年人，男人和女人，工作人员和家庭妇女等。为了我们的比喻，另加一条竞赛规则，参加者不仅需要跑完预定的路程，还要同观众中一定数量的人握手。

现在让我们比较两个想象的城镇中的情况。在第一个城镇中，组织委员会干了一件蠢事：他们忘了在沿线禁止交通运行。结果，运动员要在汽车和行人中间寻找通道，还得等候绿灯信号。由于路线没有严格地标明，有些运动员难以找到他们的跑道，有时竟在一条街上转圈子，才终于返回到主要路线上来。最后，组织委员会还忘了通知观众，运动员会同他们握手；因此，当运动员向他们讲清情况，或陷入一群好奇的观众中而要从中逃出再度起跑时，他们已经大大地减速了。

这次组织工作的失败明显地延长了跑完全程的时间，运动员也分布成一个非常宽的“谱带”，这不仅是因为他们能力上的差异，也有他们无法克服的障碍。

在第二个城镇中，组织委员会和当地的警察局做得很好。街道上没有交通车辆，路线上有明确的标志，观众列在路旁，并都事先得到通知，因此竞赛者有开阔的不受阻碍的跑道，他们可以尽力去跑，并且因为他们没有被观众所“吞没”，所以减少了握手时间。结果，他们可以比前一个城镇快得多地跑完同样的赛程。运动员的分布（即他们的“谱带”的宽度）主要取决于他们跑的能力。

在这个例子中，第一个城镇反映了填充柱中的情况，而

第二个城镇就好象开管柱。在填充柱中，色谱过程受样品分子在载体颗粒周围及孔隙中缓慢扩散的限制。为了消除这种影响因素，M.J.E.Golay 博士 (B.13) 在1957年建议，用一根长的窄孔（“毛细”）管代替装有涂着液体固定相的不规则多孔粒子的填充柱，这种柱子可以为载气和样品分子在沿柱管运动时提供一个“畅通的、不受限制的跑道。”就像运动员在第二个城镇中一样。液体固定相此时是以很薄的膜分布在管子内壁上；因此，样品分子扩散于固定相时比在填充柱中容易得多。在填充柱中，载体颗粒相互接触之处会有深穴和液阱。图 1 就是这种形象化的情况。

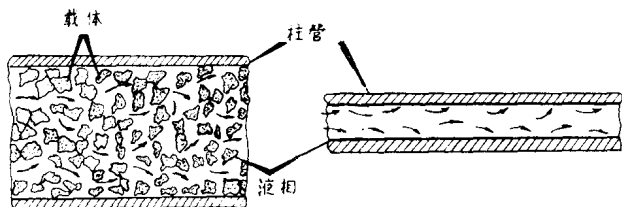


图 1 填充柱和开管柱的比较

Golay 的工作 (B13, 14) 发展了开管柱，其分离能力比常用的填充柱优越得多，并缩短了分析时间，革新了气相色谱。由他发展起来的这种柱子（液相以薄膜的形式涂在管子内管上），按我们现在的术语，叫做壁涂开管柱，或 *WCOT* 柱。也可叫做“毛细管柱”，因为通常管子的直径是较小的（在 0.2 到 1.0 毫米之间）。但这是个不确切的术语，因为用 Golay 博士自己的话来说：“是开管柱的‘空心性’而不是它的‘细小性’，使我们意识到柱效能比填充柱提高约两个数量级”。此外，具有“毛细”直径的填充柱也是有的，并为某些气相色谱

谱工作者所采用。

壁涂开管柱长时期以来几乎都是用金属管(不锈钢)制作的。这种管子的性能并不是最好的,用它也只是权宜之计。在发展开管柱的初期已经认识到玻璃的优越性了,事实上, Golay 和他的同事们制作的第一根柱子就是玻璃管的;然而在制备中想让固定液牢固地涂在这种管子内壁上还存在问题。大约花了十年时间,这个问题才得到解决。有很多科学家投入了这项活动,其中值得提出的有 K. Tesarik (捷克斯洛伐克), M. Novotny (美国), K. Grob (瑞士), G. Schomburg (德意志联邦共和国), G. Guiochon (法国), G. Alexander (匈牙利), C. Cramers 和 G. A. F. M. Rutten (荷兰), J. Roeraade 和 L. Blomberg (瑞典)。由于他们的工作,稳定的高效玻璃开管柱今天才得以大量供应。

Golay 博士在推荐壁涂开管柱数年后,建议(B.15)进一步改进开管柱:在空心管内壁上先形成微孔层,再涂以液相薄膜。由于微孔层的表面积远大于管子原来的规则表面,因此与 WCOT 柱相比,虽然薄膜的厚度减小而液相总量却提高了。液相总量较大,自然就意味着提高了柱子的样品容量,而且液膜越薄,样品分子进出于液相的扩散也就越容易。

几年以后, Golay 的建议就付诸实现,这主要是德意志联邦共和国法兰克福大学的 Horváth 和 Halász 博士的功绩(C.10,11)。Perkin-Elmer 公司采用了他们的成果,进一步发展和生产了这种柱子,并大量供应(C.1-7,12)。在这种制作过程中,由于微孔层是由涂在管子上的很细小的微孔颗粒形成的,因此这种柱子叫做载体涂层开管柱或 SCOT 柱。当然,涂渍载体颗粒并不是形成微孔层的唯一方式,文

献中也介绍过其他技术。因此在文献中有时也用更一般化的术语即微孔层开管柱，或 PLOT 柱。可以说，所有的 SCOT 柱都是 PLOT 柱，但并不是每一个 PLOT 柱都是 SCOT 柱。不过，生产 SCOT 柱的方法或许是重现微孔层的最好的方法，这样说是比较恰当的。

如果要概括开管柱胜过填充柱之处，我们可以说，在相同或更短的时间内，它们可以分离得更好，或者说，开管柱可在短得多的时间内达到同样满意的分辨率。SCOT 柱比 WCOT 柱的优越性是，它们的样品容量较大，对仪器的要求不那么严格，而且在多数情况下，它们的分析时间比 WCOT 柱更短。

这本小册子的目的，是使大家认识开管柱，了解它们的好处、相对优点和对仪器操作的要求。我们打算作详细的讨论，只是试图介绍一些基本知识，作为进一步工作的基础。

我们先从扼要的理论讨论开始，紧密地联系一些实例，以便说明在选择柱子类型和分析条件时怎样考虑到理论上的结论。为此下面一章的题名为“理论和实践”。

二、理论和实践

1 基本术语

气相色谱的目的在于分离样品中的各个组分。这些组分叫做**溶质**，液体固定相则叫做**溶剂***。正如引言中指出的，溶质分子要花费一部分时间于液体固定相，而其余的时间被载气携带着通过柱子。后者仅仅代表通过柱子空间所需要的时间，它等于在所有的液相上都不被滞留的样品组分的“保留时间”，我们称做**气相保留时间** t_M 。保留时间中的另一部分是溶质被液相阻滞的时间，叫做**调整（或实际）保留时间** t_R' ，（见图 2）

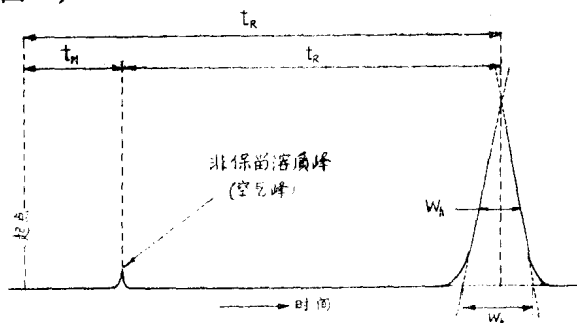


图 2 典型色谱图

* 在液相色谱中，“溶剂”这个名称经常错误地用来表示携带样品通过柱子的流动相。应当注意，不要用这种错误的术语。

$$t_R = t_M + t_R' \quad (1)$$

t_R' 和 t_M 之比, 表示溶质分子花费在液相中的时间比在气相中长多少倍, 叫做**容量(分配)比** k :

$$k = \frac{t_R'}{t_M} \quad (2)$$

最初的气相色谱理论, 设想柱子是由很多小段组成, 每一段都建立了以两相中溶质浓度之比为特征的两相平衡。实际上, 由于气相色谱的动力学性质, 这种平衡在柱中任何一处都未建立, 而不平衡却正是谱带扩张的主要原因。当然, 如果气体停止流动, 峰最大值的位置就表示平衡已经建立。这个平衡可用平衡常数来表征, 也叫**分配常数或分配系数** K , 定义为:

$$K = \frac{\text{液相中溶质的浓度}}{\text{气相中溶质的浓度}} = \frac{C_L}{C_G} \quad (3a)$$

分配系数对于给定的溶质来说是一个基本的指标, 它只取决于固定相和温度。换句话说, 如果我们用同一液相制成三种柱子(例如一个是填充柱, 一个是 WCOT 柱, 一个是 SCOT 柱), 在相同的温度下用来分析同一物质, 则三种柱子的分配系数应当是相同的。

2 相比

因为浓度等于数量与体积之比, 所以式(3a)可以写成:

$$K = \frac{W_L/V_L}{W_G/V_G} = \frac{V_G}{V_L} \cdot \frac{W_L}{W_G} \quad (3b)$$

式中第一项是整个柱子中气相和液相体积之比(分别表示为

V_G 和 V_L), 叫做柱子的**相比** β 。可以导出第二项就等于容量比 k 。因此:

$$K = \beta \cdot k \quad (4)$$

相比和容量比是每一个柱子的特征。但是它们的乘积(分配系数)却与各别的柱子无关。因此, 相比的数值越大, 容量比必然越小, 反之亦然。

这个关系在实践中有重要的意义。我们随后就会谈到, 为达到特定的分辨率所需要的柱效率, 取决于待分离峰对的相对位置, 而这个相对位置是用容量比来表示的。一般说来, 容量比越小, 要达到特定的分辨率就越困难。此外, 在一个柱子上能够分析而又不使柱子超载的样品数量, 也取决于液相的量, 而它又影响着相比: 液相的量越大, 相比值越小。由于相比越小意味着容量比越大, 因此, 在一般情况下, 可以认为较小的相比是有利的。然而, 这并不一定是必须的, 因为液相体积太大, 液相膜层相应变厚, 这对于分配过程是不利的。

这个简单的结论说明, 选择合适的相比显然是一个复杂的问题, 它与很多条件有关。开管柱的相比高于填充柱, 是和柱子的几何形状有关, 也因为液相是以薄膜状态存在的缘故。

有三种方法可用以提高开管柱中的液相体积。

第一是增加液膜的厚度。对于壁涂开管柱, 液膜厚度 (d_f) 和相比的关系为:

$$\beta = \frac{r_c}{2d_f} \quad (5)$$

(r_c = 管内半径), 增加液膜厚度, 自然就降低了相比的数

值。但增加液膜厚度，将使分配过程更困难，因而通常不这样处理，除非是分析低沸点混合物，因为它们的容量比很小。

第二种办法是增大管径以提高柱中液相的体积。由于液相体积也可以表示为 $d_c \pi d_f$ (d_c = 管内直径)，显然，假定液膜厚度不变，则管径和液相体积成线性关系，增大管径自然会提高相比。可见，依分析问题的不同而利弊不一。以后在论述不同直径的柱子时，将会详细讨论这个问题。

最后，增大液相数量的第三个办法，也是最好的办法，是增大柱子被涂渍的内表面。这个方法可以在减小液膜厚度的同时也降低相比。这正是载体涂层开管柱的基础。在这类柱子中，管壁上由于沉积了一层比表面较大的微孔层而形成了新的表面。

在下面的一些实例中，我们将反复通过相比来说明各种柱子的特征，以及与此有关的分离特性上的差异。

3 柱效率

从柱中流出的溶质分子的浓度，(理论上) 相当于高斯分布曲线，由记录仪在记录纸上画出常见的峰，其特征可用**标准偏差** σ 来表示。 σ 与不同位置上峰的宽度有关，最常用的是**峰宽** (W_b) 和**半峰宽** (W_h)。很明显，峰的宽度与柱中的“谱带展宽”有关，而“相对谱带展宽”又可以作为柱子质量因数的一种表述方式。习惯上，借用蒸馏理论中的一个术语，即**理论塔板数** (n) 来描述：

$$n = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2 \quad (6)$$

显然，理论塔板数将取决于柱长。为了能够不计柱长而描述柱效率，又引入另外一个术语（也是由蒸馏理论中借用来的），叫做**理论塔板高度（HETP）**：

$$HETP = \frac{L}{n} \quad (7)$$

理论塔板数 n （或 $HETP$ ）取决于峰的位置，更准确地说 是容量比 k ，具有较小容量比的早出的峰，其理论塔板数较大。这可见于图 3 的曲线 A 。开管柱的这种性质，部分地是由于与分配过程无关的气相保留时间相对较大的缘故。

为了克服这种明显的缺点，曾提出另外一些表示方法来描述塔板数，以期更好地表示柱子的性能。其中最常用的叫做**有效理论塔板数（ n_{eff} ）**，计算时以调整保留时间代替式 6 中的保留时间：

$$n_{eff} = 16 \left(\frac{t'_R}{W_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t'_R}{W_h} \right)^2 \quad (8)$$

然而，和理论塔板数一样，有效理论塔板数也取决于相比。这可见于图 3 曲线 B ，并能用两种不同塔板数之间的数学关系来表示：

$$n_{eff} = n \left(\frac{k}{k+1} \right)^2 \quad (9)$$

理论塔板数 n 尽管有缺点，却仍然是表示柱效时使用最广的术语。这是基于以下两个原因。第一，效率这一概念不是绝对的，它的实际用途是预测某一对溶质可否分离？如果可能，应采用多长的柱子？在各种术语中，理论塔板数 n 和理论塔板高度 $HETP$ 最便于确定这种信息。此外，从理论上分析柱子的各种参数对柱效的影响时，利用 $HETP$ 也最方