

化学工业出版社

色谱技术丛书

SHU SPECTROSCOPY CONGRESS



气相色谱方法及应用

刘虎威 编著

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

气相色谱方法及应用/刘虎威编著. —北京: 化学工业出版社, 2000

(色谱技术丛书/傅若农主编)

ISBN 7-5025-2970-5

I. 气… I. 刘… III. 化学分析-气相色谱
IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 47281 号

色谱技术丛书
气相色谱方法及应用
刘虎威 编著
责任编辑: 任惠敏
责任校对: 凌亚男
封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{1}{4}$ 字数 245 千字
2000 年 10 月第 1 版 2000 年 10 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-2970-5/TQ·1295

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

色谱技术丛书

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

- | | | | |
|---------------|-----|-----|---------|
| 《色谱分析概论》 | 傅若农 | | |
| 《色谱定性与定量》 | 汪正范 | | |
| 《气相色谱检测方法》 | 吴烈钧 | | |
| 《液相色谱检测方法》 | 张晓彤 | 云自厚 | |
| 《气相色谱方法及应用》 | 刘虎威 | | |
| 《高效液相色谱方法及应用》 | 于世林 | | |
| 《平面色谱方法及应用》 | 何丽一 | | |
| 《离子色谱方法及应用》 | 牟世芬 | 刘克纳 | |
| 《毛细管电泳技术及应用》 | 陈义 | | |
| 《色谱分析样品处理》 | 王立 | | |
| 《色谱联用技术》 | 汪正范 | 杨树民 | 吴侔天 岳卫华 |
| 《色谱柱技术》 | 刘国铨 | 余兆楼 | |
| 《色谱仪器维护与故障排除》 | 吴方迪 | | |

前 言

色谱技术经过近一个世纪的发展，已经成为一种广泛使用的分析方法。在现代科学的形成和发展过程中，色谱在生命化学、有机化学、材料化学、环境化学、药物化学、地球化学等学科以及化工生产中都起了极为重要的作用。比如，曾获 1937 年诺贝尔化学奖的著名有机化学家 Paul Karrer 在 1947 年的 IUPAC 会议上讲过：“没有其他的发现像茨维特(Tswett)的色谱吸附分析法那样对广大有机化学家的研究领域产生过如此重大的影响。如果没有这种新的方法，维生素、激素、类胡萝卜素和众多的其他天然化合物的研究就不可能得到如此迅速的发展，它使人们发现了许多自然界中密切相关的化合物”。G. C. Pimentel 教授在其名著《化学中的机会》一书中写道：“可以说，没有任何一种单一的分离技术能像色谱这样分离性能非常接近的化合物，如异构体的分离。”由此可见色谱是何等重要了，而气相色谱(GC)则是色谱家族中一种应用最广泛的技术。

有关气相色谱(GC)的著作国内已出版过多本，各有特色。本书与其他著作的不同之处在于，这是作为一套丛书的分册之一，重点讲述GC的分析方法、常用技术和应用，以期给一般GC技术人员和操作人员一本实用参考书。有鉴于此，本书不详细讨论色谱理论的公式推导，而只是强调理论在实际中的应用。对理论研究感兴趣的读者可参看本丛书的《色谱分析概论》分册以及其他有关专著。关于色谱仪器，除进样技术讨论较详细外，其他方面只作简单介绍。尤其是色谱柱和检测器部分，因已有专门分册进行讨论，本书仅就如何选择色谱柱和检测器作了简明扼要的阐述。这样既能满足一般GC工作者的需要，又能用较多的篇幅介绍GC方法开发和应用。需要说明的一点是，考虑到实验条件的准确性，书中有些地方的压力采用了英制单位psi，而未换算成国际单位Pa(1psi=6892.86Pa)。

在应用方面，本书力求实用性、新颖性和典型性。所谓实用性就是尽量介绍那些对大部分读者有用的信息，而且是可以结合自己的工作应用的信息。书中不少操作问题的讨论和建议是基于作者 18 年 GC 工作经验和教学经验的总结，希望会对读者有所帮助。所谓新颖性，主要是介绍一些新技术、新方法，一般色谱手册和国家标准中有的方法就不再作详细讨论。在第一章的概述之后，是第二章的色谱基本理论简单讨论，第三章涉及 GC 的仪器组成和操作，第四章则集中介绍 GC 的各种进样技术。第五章是从总体上讲述毛细管 GC 的一般应用，接下来用专门的两章介绍了顶空色谱和裂解色谱。第八章讨论了近年来快速发展的几种 GC 新技术。

在本书写作过程中，得到了丛书其他分册作者的诸多帮助，傅若农教授仔细审阅了书稿，并给了作者很多指导。周同惠院士欣然作序。中国安捷伦科技（原中国惠普公司化学分析部）公司提供了大量的资料。化学工业出版社任惠敏编辑投入了大量的心血，作者在此对他们表示诚挚的谢意。

借本书付梓之机，我还要感谢法国南锡第一大学的郑延玲女士，她为我在法国进行的合作研究提供了难得的帮助，使我有时间完成本书的大部分资料收集工作。最后感谢我的家人多年来给予我的理解和支持。

希望本书能为广大读者所接受，更希望专家和各位读者朋友及时指出书中可能存在的不足和错误。

作 者

2000 年 6 月

于北大燕东园

序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋斗的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

内 容 提 要

本分册重点讲述气相色谱(GC)的分析方法、常用技术和应用,是给一般GC技术人员和操作人员一本实用参考书。书中不少操作问题的讨论和建议是基于作者18年GC工作经验和教学经验的总结。在第一章的概述之后,是第二章的色谱基本理论简单讨论,第三章涉及GC的仪器组成和操作,第四章则集中介绍GC的各种进样技术,如填充柱进样口,毛细管柱分流/不分流进样,冷柱上进样、程序升温汽化进样、大体积进样和阀进样。第五章是从总体上讲述毛细管GC的一般应用,接下来用专门的两章较详细地介绍了顶空色谱和裂解色谱。第八章讨论了近年来快速发展的几种GC新技术,包括快速气相色谱、保留时间锁定、微型气相色谱及其应用、高温气相色谱及其应用,以及多维气相色谱及其应用。

本书可作为GC实验室人员培训教材和广大GC工作者的参考书。也可用作大中专学校相关专业的教学参考书。

目 录

第一章 气相色谱概述	1
第一节 气相色谱在分析技术中的地位	1
第二节 气相色谱与液相色谱的比较	3
一、流动相	3
二、固定相	3
三、分析对象	3
四、检测技术	4
五、制备分离	4
第三节 气相色谱文献	5
一、参考书目	5
二、发表 GC 文献的主要期刊	5
三、有关气相色谱的国际互联网网址精选	6
参考文献	7
第二章 气相色谱基础	9
第一节 气相色谱基本原理	9
一、气相色谱分析过程	9
二、气相色谱基本概念	10
三、气相色谱分离基本关系式	16
四、气相色谱分类	17
第二节 气相色谱方法开发	19
一、方法开发的一般步骤	19
(一) 样品来源及其预处理方法	19
(二) 确定仪器配置	20
(三) 确定初始操作条件	20
(四) 分离条件优化	25
(五) 定性鉴定	26
(六) 定量分析	26
二、方法的验证	29

第三节	影响峰展宽的因素及操作条件的优化	31
一、	影响峰展宽的因素	31
二、	速率理论的讨论	32
(一)	关于色谱的塔板理论	32
(二)	速率理论简介	32
(三)	速率理论讨论	34
三、	分离条件的优化	36
第三章	气相色谱仪器及操作	39
第一节	仪器的基本配置及选购	39
一、	仪器基本配置	39
二、	仪器的选购	41
第二节	气路系统	43
一、	气源	43
二、	气路控制系统	44
第三节	进样系统	48
一、	进样口结构与技术指标	48
二、	常用GC进样口及其选择	50
三、	手动进样与自动进样	56
第四节	柱系统	59
一、	柱箱尺寸与控温参数	59
二、	色谱柱的类型与选择	60
三、	色谱柱操作注意事项	62
第五节	检测系统	65
一、	检测器的特点与选择	65
二、	检测器操作注意事项	67
第六节	数据处理系统和控制系统	71
一、	基本功能	71
二、	选择与使用	73
第七节	色谱工作者的良好习惯	78
第四章	气相色谱常用进样技术	82
第一节	填充柱进样口	82
一、	填充柱进样	82
二、	大口径毛细管柱直接进样	83

第二节 分流/不分流进样	85
一、进样口结构	85
二、分流进样	85
(一) 载气流路和衬管选择	85
(二) 样品的适用性	87
(三) 操作参数设置	87
(四) 分流歧视问题	88
三、不分流进样	90
(一) 载气流路和衬管选择	90
(二) 样品的适用性	91
(三) 操作参数设置	92
第三节 冷柱上进样	93
一、冷柱上进样的特点	93
二、进样口设计	94
三、样品适用性	96
四、操作条件设置	96
第四节 程序升温汽化进样	96
一、程序升温汽化进样的特点	96
二、程序升温汽化进样口的设计	97
三、程序升温汽化进样模式	98
四、样品适用性	99
五、操作条件设置	99
第五节 大体积进样	100
一、提高分析灵敏度的方法	100
二、实现大体积进样的方式	102
(一) 用冷柱上进样口实现大体积进样	102
(二) 用 PTV 进样口实现大体积进样	104
三、大体积进样技术的应用	108
第六节 阀进样	113
一、阀进样的特点	113
二、进样阀的结构	113
三、样品适用性	115
四、操作条件的设置	116

参考文献	116
第五章 气相色谱的应用	117
第一节 概述	117
一、石油和石油化工分析	117
二、环境分析	118
三、食品分析	118
四、药物和临床分析	118
五、物化参数测定	119
六、聚合物分析	119
第二节 无机物分析	119
一、元素分析	119
二、二元化合物分析	120
三、配位化合物分析	121
四、阴离子分析	123
五、有机金属化合物分析	124
第三节 农药残留物分析	127
一、引言	127
二、农药残留物分析常用的色谱柱和检测器	127
三、有机氯农药残留分析	128
四、有机磷农药残留分析	129
五、氨基甲酸酯杀虫剂残留分析	129
六、除草剂残留分析	129
七、其他农药残留物分析	130
参考文献	130
第六章 顶空气相色谱及其应用	133
第一节 概述	133
一、引言	133
二、顶空分析基本原理	134
三、顶空气相色谱的分类与比较	134
第二节 静态顶空色谱技术与应用	135
一、静态顶空色谱的理论依据	135
二、静态顶空色谱的仪器装置	136
(一) 手动进样装置	136

(二) 自动进样装置	137
(三) 顶空进样器的技术指标	140
三、影响静态顶空色谱分析的因素	141
(一) 样品的性质	141
(二) 样品量	143
(三) 平衡温度	144
(四) 平衡时间	145
(五) 与样品瓶有关的因素	147
四、静态顶空色谱的方法开发和常用技术	148
(一) 方法开发的一般步骤	148
(二) 多次顶空萃取技术	149
(三) 反吹技术	150
(四) 冷冻富集技术	152
(五) 衍生化反应技术	152
(六) 定量分析技术	152
五、静态顶空色谱的应用	154
(一) 血液中乙醇含量的测定	154
(二) 聚合物中单体残留量的测定	155
(三) 医疗设备中残留环氧乙烷的测定	159
(四) 其他应用举例	162
第三节 动态顶空色谱技术与应用	167
一、吹扫-捕集进样技术的基本原理	167
二、吹扫-捕集进样装置	168
三、吹扫-捕集操作条件选择	169
四、影响分析精度的因素	170
五、吹扫-捕集进样技术的应用	170
(一) 废水中挥发性芳烃的分析——EPA 方法 602	170
(二) 饮用水中挥发性有机物分析——EPA 方法 502.2	172
(三) 药物中残留溶剂的分析	174
(四) 食品的气味分析	175
第四节 热解吸进样技术与应用	175
一、热解吸进样技术	175
二、热解吸进样技术的应用	176

参考文献	177
第七章 裂解气相色谱及其应用	179
第一节 概述	179
一、分析裂解和应用裂解	179
二、裂解气相色谱的发展	180
三、裂解气相色谱的特点	181
第二节 裂解气相色谱原理	182
一、裂解气相色谱分析流程	182
二、聚合物的裂解机理简介	182
三、裂解条件的优化	184
(一) 样品的处理	185
(二) 裂解条件	186
(三) 色谱条件	189
四、谱图解析与数据处理	190
(一) 裂解产物的鉴定	191
(二) 裂解产物的定量分析	192
(三) 数据处理基本方法	193
第三节 裂解装置和裂解气相色谱的有关技术	196
一、裂解器简介	196
(一) 裂解器的特点与分类	196
(二) 热丝(带)裂解器	198
(三) 管式炉裂解器	202
(四) 居里点裂解器	203
(五) 激光裂解器	205
二、裂解器的选用和安装	206
(一) 几种主要裂解器的比较	206
(二) 选择与安装裂解器	207
三、裂解气相色谱有关技术	210
第四节 裂解气相色谱的应用	214
一、聚合物分析	214
(一) 聚合物定性鉴定	215
(二) 聚合物组成分析	216
(三) 聚合物结构表征	219

(四) 聚合物降解研究	225
二、能源和地球化学	228
三、其他应用举例	229
(一) 生物大分子和医药分析	229
(二) 司法检验	231
参考文献	231
第八章 气相色谱新技术及其应用	233
第一节 快速气相色谱	233
一、什么叫快速气相色谱	233
二、如何实现快速气相色谱	234
三、快速气相色谱应用举例	237
(一) 石油的快速模拟蒸馏	237
(二) 有机氯农药的快速 GC 分析	237
(三) 化工过程中间体的快速 GC 分析	237
四、快速 GC 的操作注意事项	237
第二节 保留时间锁定	241
一、保留时间锁定的原理	242
二、保留时间锁定软件	245
三、保留时间锁定的应用	245
第三节 微型气相色谱及其应用	250
一、微型气相色谱的特点	250
二、微型气相色谱的技术指标	251
三、微型气相色谱的应用	252
第四节 高温气相色谱及其应用	256
一、高温气相色谱固定液	256
二、高温气相色谱柱材料	257
三、高温气相色谱的应用	258
第五节 多维气相色谱及其应用	258
一、概述	258
二、多维气相色谱的仪器	261
三、多维气相色谱的应用	263
参考文献	266
符号和缩写表	267

第一章 气相色谱概述

第一节 气相色谱在分析技术中的地位

气相色谱 (GC) 技术的发展已有 50 多年的历史, 它现在是一种相当成熟且应用极为广泛的复杂混合物的分离分析方法。

追根溯源, 我们不妨先简要回顾一下色谱的起源 (有关色谱的发展史请参看《色谱分析概论》分册)。色谱实际上是俄国植物学家茨维特 (M. S. Tswett) 在 1901 年首先发现的, 他在题为 “Physicochemical structure of the chlorophyll grain, experimental and critical study” 的硕士论文中写道: “I could vividly see differently colored rings when filtering petroleum ether extracts of leaves through Swedish paper”。1903 年 3 月, 茨维特在华沙大学的一次学术会议上所作的报告中正式提出 “chromatography” (即色谱) 一词, 标志着色谱的诞生。他因此被提名为 1917 年诺贝尔化学奖的候选人。不幸的是, 这位色谱发明者于 1919 年因病早逝, 只活了 47 岁, 后来的色谱工作者着实为此而扼腕。

当然, 我们知道茨维特当时研究的是液相色谱 (LC) 分离技术, 气相色谱的出现则是后来的事。20 世纪 40 年代, 英国人马丁 (A. J. P. Martin) 和辛格 (R. L. M. Synge) 在研究分配色谱理论的过程中, 证实了气体作为色谱流动相的可行性, 并预言了 GC 的诞生。到 1952 年, 他们便发表了第一篇 GC 论文。与此巧合的是, 这两位科学家获得了当年的诺贝尔化学奖。尽管获奖成果是他们对分配色谱理论的贡献, 但也有后人误认为他们是因 GC 而获奖的。这也从另一个方面说明了 GC 技术对整个化学发展的重要性。

虽然 GC 的出现较 LC 晚了 50 年, 但其在此后 20 多年的发展却是 LC 所望尘莫及的。从 1955 年第一台商品 GC 仪器的推出, 到 1958 年毛细管 GC 柱的问世; 从毛细管 GC 理论的研究, 到各种检测技术的应

用,GC 很快从实验室的研究技术变成了常规分析手段,几乎形成了色谱领域 GC 独领风骚的局面。只是 20 世纪 60 年代末高效液相色谱(HPLC)的普遍采用才改变了这一发展格局(请读者参看《高效液相色谱方法及应用》分册)。1970 年以来,电子技术,特别是计算机技术的发展,使得包括 GC、HPLC 等分支的色谱技术如虎添翼,1979 年弹性石英毛细管柱的出现更使 GC 上了一个新台阶。这些既是高科技发展的结果,又是现代工农业生产的要求所使然。反过来,色谱技术又大大促进了现代社会物质文明的发展。可以这么说,在现代社会的方方面面,色谱技术均发挥着重要的作用。从天上飞的航天飞机,到水里游的航空母舰,都用 GC 来监测船舱中的气体质量;从日常生活中的食品和化妆品,到各种化工生产的工艺控制和产品质量检验,从司法检验中的物证鉴定,到地质勘探中的油气田寻找,从疾病诊断、医药分析,到考古发掘、环境保护,GC 技术的应用极为广泛。因此,不仅从事色谱工作的技术人员和研究人员应当学习掌握 GC 技术,而且行政和生产部门的管理人员和决策人员也应对 GC 有所了解。

当今分析化学可分为化学分析和仪器分析两大范畴,而从整个分析化学的发展趋势看,仪器分析由于其效率高、可获信息量大而变得越来越重要。当然,在某些领域,经典的容量分析方法仍然有其独到的地方,在可以预见的将来还不可能被仪器分析所完全取代。然而,不可否认的是,仪器分析方法正在逐步地取代化学分析方法。比如用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、质谱(MS)和核磁共振谱(NMR)鉴定有机化合物的结构就在很大程度上替代了传统的官能团鉴别方法。在仪器分析方法中,色谱又以其能同时进行分离和分析的特点而区别于其他方法。特别是对复杂的样品、多组分混合物的分析,色谱的优势是明显的。当然,我们同时要认识到,对很多实际问题的解决,不能仅靠一种仪器方法,而是需要多种方法相互配合,相互印证。多种在线联用方法,如 GC/MS、GC/FTIR、LC/MS、LC/NMR 等都是强有力的分析方法。总而言之,我们说色谱是一种极为重要的仪器分析方法,而 GC 又是色谱中最重要的分支之一。

上面我们讨论了色谱技术,特别是 GC 在分析技术中的地位,同时