
* 气相色谱分析基础讲义 *
*

张毓铃 编译

上海化学试剂研究所

一九八二年

录

第一章：绪 论	1 - 3
第二章：气相色谱系统	4 - 12
第三章：理 论	13 - 24
第四章：柱理论和技术	25 - 58
第五章：检出器	59 - 84
第六章：定性分析	85 - 93
第七章：定量分析	94 - 116
第八章：程序升温	117 - 124
第九章：毛细管柱	125 - 130
第十章：取样阀	131 - 132
第十一章：色谱图的介释	133 - 140

第一章 绪 论

一 气相色谱定义

气相色谱分离的基础是一挥发性样品在二不同相间分配，一相是具有大表面积固定相，另一相为流动气体，它渗淋通过固定相。

所以“气相色谱”是由一气体渗淋通过固定相来分离挥发性成份的技术。如果固定相是一固体就称作气~固色谱 (Gas Solid Chromatography 简写 G . S . C)。

如果固定相是一液体就称作气~液色谱 (Gas liquid Chromatography 简写 G . L . C)。但液体是在一钝性固体物 (称作担体) 上分布成一层液膜。样品组成分离的基础是样品在液膜中出入分配的差别。液膜种类的选择范围很广泛，无论从温度上 (可高达 400 °C)，或从物理性质上 (如极性、氢键……等)；所以 G . L . C . 是气相色谱中最有效和最有选择性分析。它用来分析可挥发性气体、液体、和固体；而我们通常所谓气相色谱主要是指 G . L . C .。

二 仪器要求

一 气相色谱仪基本组成部份如下：

1. 载气用钢瓶。
2. 气体流量控制和压力调节系统。
3. 样品导入系统。

4. 色谱柱
5. 检出器以及伴同电子配件。
6. 记录器
7. 恒温控制（进样、色谱柱和检出器）。

以上是最低要求，当然可以配上积分仪、数据处理、自动进样……等等。

三 气相色谱技术

在G.L.C中分离样品是由一惰性气体作为载气将样品带入色谱柱中通过。样品混合物在气态和一不挥发溶剂（作固定相由一惰性固体作担体加以支持）间分配。

溶剂对样品选择性使样品中不同组分按分配系数保留，如此反复至样品中成份在气相态中成分离谱带，这些分离谱带离开色谱柱，进入检出器作为时间函数在记录器上加以记录。

这种用气体淋出技术优点是：

1. 色谱柱连续被惰性气相所再生。
2. 通常样品组分可得完全分离。
3. 分析时间短。

缺点是强保留组份运动非常缓慢，在某些情况下完全不移动。这一困难可以采用程序升温以减少淋出时间。程序升温（在分析过程中）可使分析成为更快速和更有效。

四 在应用一记录仪后所得分析结果称色谱图。

四 气相色谱分析的优点

1. 快速：整个分析可在几十分钟内完成。
2. 分辨力高：如果采用毛细管甚至几十种组份可进行一次分离。
3. 既可作定性又能作定量分析。
4. 灵敏度高：样品量仅几个微升或更小可检测至 P . P . m 级含量。
5. 设备不太复杂。

第二章 气相色谱系统

一 载 气

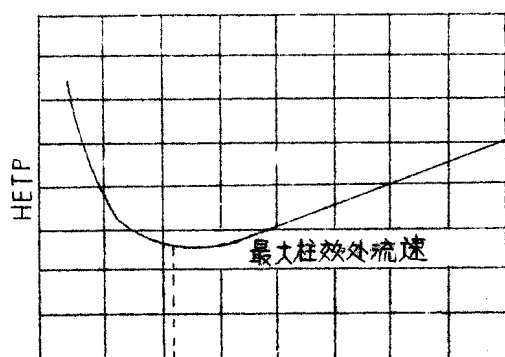
需要一高压钢瓶气体作为载气源。在恒温气相色谱柱中的渗透性在分析过程中并不变化。所以需要一压力调节阀以保证对柱进口有一均匀压力以使气体流速稳定。在固定温度载气流量速度不变，可以使样品中组份在一特征时间（称作保留时间）淋出。由于载气流速恒定，组份也就有一特定载气体积（称作保留体积）。

通常载气需有下列条件：

1. 气体不易与样品或固定液发生作用。
2. 要能减少气相扩散。
3. 价廉而易得且易纯化。
4. 对一定检出器适用。

常用的是氢、氮、氦、氩等。

色谱柱的效力决定于线性气体流速，所谓线性是指在色谱柱入口~出口间流速无波动。通常对内径为4毫米柱为7.5毫升/分；2毫米内径柱是2.5毫升/分。到底最佳流速是什么？可以很容易用实验方法以HETP（相对理论塔板高度）对线性气体流速作图（见图二-1），最有效流速是在最小HETP或最大塔板数处（第三章中详述



流 速

图二 - 1 Van Deemter 作图

最简单用以测定流速方法，是在尾气出口处接一皂膜流量计，再用一秒表，但大多仪器都有流量计。

三 进 样

样品进入必需在瞬间“塞入”柱中。所谓“塞入”是指不是慢慢进入，而是一下子像塞子一样塞入。“进样是否过硬可以由升高进样温度及减少进样量来校验”。如果二者都能导致理论塔板数升高，这就说明进样技术未过关。

气体样品通常用气密注射器或取样阀导入。重现性可优于 0.5 %。

液体样品用注射器注入。近年来有直接把固体注入进样器的装置商品。最容易方法是把固体溶解在不干扰样品溶剂中，再进行注入。

气体和液体样品是用肌肉注射针头通过一橡胶密封片注入。市场供应注射器自 1 微升至数百毫升，重现性约为 2 %。

三 色 谱 柱

色谱柱可由铜、不锈钢、铝或玻璃所制成，可以是直形或弯曲成U形或蛇形。但铜看来对某些样品组份有吸附作用（如胺、炔、腈烯类），所以近来不用。

通常用不锈钢，直形可填充得均匀些，但蛇形可作得长一些。直形柱柱效可较高，但较笨拙，而不能用在小巧恒温箱中。特别对高温应用更不方便。如果作成蛇形，螺旋直径比柱直径至少要大十倍，以减少扩散和轨迹（racetrack）效应。

填充柱可自0.5米到15米长度间变化，通常分析用柱是1米到3米。长的柱可有更多理论板数和分办力，载气在通过色谱柱时速度有变化，所以在柱中仅较小部份是在最佳流速下工作。这一点意味着在十分长柱中，所得板数和分办力显示回复到减小趋向，再长的柱需要非常高进口压力。压力一高在注样和防止泄漏方面就会有较多问题。长柱的一个优点是样品容量是与所存在液相量成正比。这一点是指在长柱中可接受较大样品，典型样品大小见表二-1。

柱直径内径可自0.25毫米~50毫米。柱直径小，柱效越高，标准分析柱外径为3~6毫米，毛细管的柱效高柱可用1.5毫米。欲增加样品负荷量可增加柱直径。制备型用10毫米~12.5毫米或更大。但增加柱直径易生成多道效应和扩散欠佳（见第三章）而增加柱直径使柱效减少。

表二-1 不同柱样品体积

柱 类 型	样 品 量	
	气 体	液 体
制备, 外径 2.5 毫米, 20% 固定液 常规分析, 外径 6 毫米, 10% 固定液 高效, 外径 3 毫米, 2% 固定液 毛细管, 外径 1.5 毫米, 5 μ 膜厚	0.05~5 立升	0.02~2 毫升
	0.5~50 毫升	0.2~20 微升
	0.1~1 毫升	0.04~4 微升☆
	0.1~10 微升	0.004~0.5 微升☆

☆这些样品量通常由样品分流方法所得。

四、固体担体

应用固体担体的目的是要有一大均匀、惰性表面以分布液相。固体担体常希望有下列性质：

1. 惰性（避免吸附）。
2. 机械强度高。
3. 大比表面积。
4. 有规则外形，颗粒大小均匀。

在气相色谱分析中有二个基本品种，即红色担体和白色担体（国外品种为 Chromosorb p 和 Chromosorb w），前者不经过碱溶，而后者经过高温碱熔，红色担体柱效较高，对极性样品易吸附，但机械强度较高。白色担体较软，对极性成份不易吸附（在第四章还要详谈）。

五 固 定 相

在气液色谱中，正确选择分配溶剂是最重要工作，理想溶剂需具备下列性质：

1. 对样品中组份需具有不同分配系数。
2. 对样品中组份在溶剂中溶解度要合理。
3. 溶剂在工作温度几乎无蒸汽压。

气液分配色谱由于在溶剂选择上有宽广范围，这就使它具有较好应付能力和选择性。分配系数比（在溶剂上相对挥发性）在不同溶剂中可以变化 50 倍之多。因此在保留时间上也可有 50 倍差，这就使样品组份易于分离。在第四章中还要详谈如何选择有效液相。

六 温 度

色谱分析报告必需说明样品入口，柱和检出器温度，由于这三部份温度对分析结果影响较严重，所以仪器各有三个不同温度控制。

1. 样品入口温度：

这一温度必需能使注射技术足够使样品快速挥发，而不失有效结果。但另一方面又要不使温度太高以避免热分解和分子间重排。

实用检验是如果升高温度，柱效和峰形有改进，那不是进样温度太低。如果升高温度使保留时间，峰面积和峰形变化剧烈，那是进样温度太高，可能存在分解或分子间重排。

2 柱温：

柱温要足够高以使有合理长分析时间，也要足够低以得合理分离结果。按 Giddings ①简单估计柱温每减少 30°C 保留时间增加一倍，对柱大多数样品组份来说，柱工作温度愈低，在固定相中分配系数比就较高，分离就好。在某些情况不可能应用较低工作温度如沸点差别大样品，就希望用程序升温。

3 检出器温度：

温度如何影响检出器，要视检出器种类而定。通常规定是自柱淋出和检出器接口及检出器本身必需足够热以保证无样品冷凝和液相存在。峰变宽或失去峰就是冷凝的典型表现。热导检出器的稳定性和可以应用灵敏度范围决定于温度控制应在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，对离子化型检出器温度并不要求如此严格，但仍必需保持足够高温，以避免样品冷凝，同时也可防止离子化过程中生成水和付产品的冷凝。

七 检出器

检出器用于指明在柱流出物中化合物的存在和它的量，检出器常希望灵敏度要高，噪声水平要低，要有广宽线性响应，对所有化合物都有响应，并稳定，对流量和温度变化要不敏感，价格要低廉。事实上没有完全理想检出器；热导池和火焰离子化检出器接近于万

① J

能检出器。另外一些是特殊检出器如电子俘获和火焰光度检出器，有它们的优点，仅对某些类型化合物有信号，具有选择性检出器，这一点在痕量和定性分析上特别有用。

二种最通用检出器是热导 (TC) 和火焰离子化检出器 (FID)。TC 检出器是一钨丝由通过恒定电流加热。载气连续流过此加热钨丝并以恒定速度带走热量。当载气中混有样品组份分子时，热损失速度减小，使钨丝电阻增加，此钨丝的电阻变化很易用韦斯吞电桥测得，信号输入记录器，表现呈峰形。所以 TC 工作原理是自钨丝导热能力是气体分子量函数。

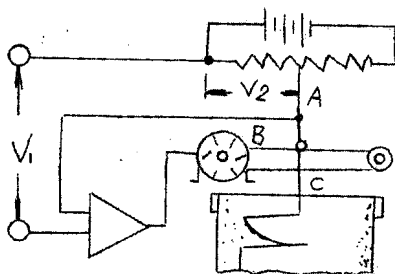
在 FID 检出器，氢与空气用来产生一火焰，一集电极加一直流电压置于火焰上端，测量火焰电导度。对纯氢气电导十分低，然而当有有机物燃烧时，电导增加所产生电流予以放大后输出记录器中。

更详细说明见第五章。

六 记录器

要用一带状纸记录器，以得一永久性结果记录，记录器通常用 1 毫伏，1 秒全表响应。

在 GC 中所用电位差式记录器是伺服工作电压平衡装置 (见图 2-2)。



图二 - 2 电位差式记录器图示

工作原理是平衡马达 B 可以移动滑线电阻中心接点至来自色谱信号 V_1 与反馈信号 V_2 平衡止。马达转动数值与测得电压值成正比，马达转动与在记录纸上笔连接便划出电压随时间变化曲线。

记录器的特点是对输入信号能准确作图。

现讨论如下：

1. 死谱带 (Dead Band) :

通常以全表百分率表示，这一点是指测量值的通过并不生成可以读数响应。机械负荷和放大器增益是产生死谱带的二个原因。

2. 范围：

范围是指二终端值范围，是记录器能记录范围：1mV 是 G . C . 记录器标准范围。

3. 零点漂移：

记录器如不能很好屏蔽交流信号就容易产生这一现象。

4. 笔速度：

笔速度是指应用记录器记录全长所需时间，极大多数全表响应是一秒或更低。

5 线性范围:

记录器线性范围是等于100%峰和最小可检别峰比,一般是0.5%。当然线性范围可由输入信号衰减加以有效扩大。

六 积分仪和数据处理

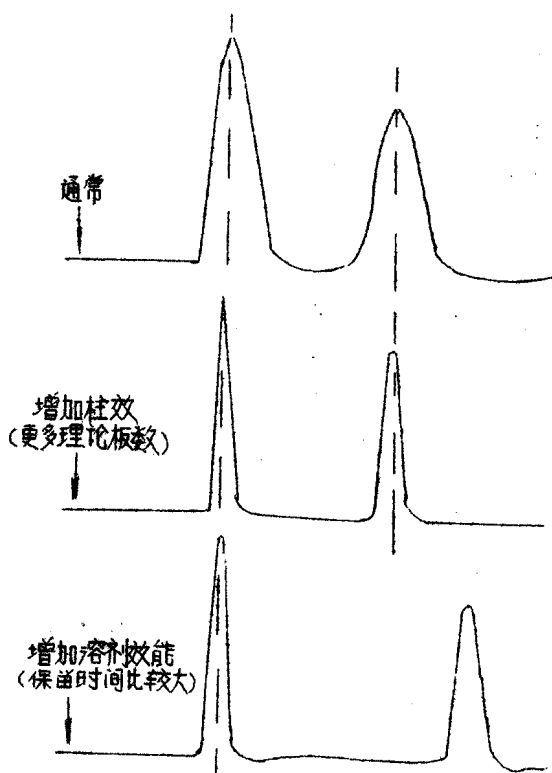
近年来随着微电子工业的发展数据处理和计算采用盘式积分仪,电子数字积分仪、微处理器直至微型电子计算机。

第三章 理 论

一 导 论

色谱峰的分办力与二个因子有关：柱效和溶剂效能。柱效使狭谱带通过柱变宽。谱带变宽是由色谱柱设计和操作条件有关，可用理论塔板高度（HETP）来定量描述。HETP是保持在流动气相和固定液相同溶质平衡所需柱长。

溶剂效能是来自溶质~溶剂间作用结果，决定着溶质在色谱图上谱带相对位置。溶剂效能或相对保留是用峰极大时间比来表示（校正保留时间），这一点由溶质在一定温度溶剂中相对应分配系数所决定。图三-1表明增加柱效和溶剂效能情况。



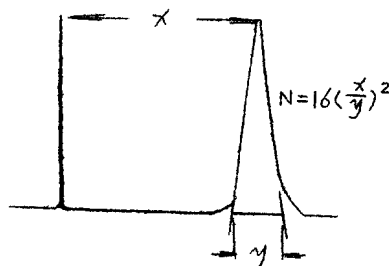
图三-1 柱效和溶剂效能表明

三 柱 效

柱效是由理论塔板数来衡量。如欲比较柱效必需注明溶剂、溶质、温度、流速和进样量。

塔板概念来自蒸馏，蒸馏有真正塔板，但 G. C. 的塔板是想象概念。各种方法所得塔板数相差很大，不能直接作为衡量不同分离能力依据。塔板对相同柱比较有用，也可作为装填技术的标准。

理论塔板数很易自色谱图测得，自峰约 2/3 处作一切线至基线。理论板数 N 等于 $16 \left(\frac{x}{w} \right)^2$ ；此处“ w ”是二切线间距，而“ x ”是自进样至峰极大处间距（见图三-2）：



图三-2 理论板数计算

许多因子影响着柱效，极大多数是由影响 N 所造成。相当于理论板数高度 HETP 与 N 关系是：

$$HETP = L / N$$

L = 色谱柱长度通常以厘米表示。HETP 计算可以在不同柱长间比较，作为柱效量度最好标志。

∠ 速度理论：

有几种色谱理论用来说明自色谱柱淋出曲线形状。最著名是由 Van Deemter 等*所提出速度理论, 这一理论由 Glueckauf **和其它人进一步发展。对 Van Deemter 方程定性了解有助于使色谱条件最优化。

对谱带变宽所提供三个主要原理是:

- a、多道效应或涡流扩散 (A 项)
- b、分子扩散 (B 项)。
- c、传质阻力 (包括液相和气相; C 项)。

自以上原理可诱导出对气~液柱相当于理论板高基本方程。

$$HETP = A + B / \mu + C \cdot \mu$$

A、B 和 C 是相当于前三项参数, 而 μ 为线性气体流速。线性气体流速由下式测得:

$$\mu = \frac{\text{柱长 (cm)}}{\text{空气保留时间 (sec)}}$$

如果 HETP 对 μ 作图得一双曲线具有极小 HETP。极小 HETP 处是柱效最高处的流速 (μ 最佳) (见图三-3)。但由于载气的可压缩性, 在整个柱长中流速并不完全一致, 因此仅一小部分是在最佳柱效下工作。方程中参数对分离效率的影响曾由 Keulemans ***和另外一些人讨论过。

* Chem. Eng. Sci. 5, 271 (1956)

** See. of Chem. Ind. (London), 34 1955

*** Gas Chromatography Reinhold publ Corp
New York 1957