

内部刊物

气相色谱仪专题文摘

北京分析仪器研究所情报组编

一九七三年一月

5911/36/28

毛主席语录

学习外国的东西，是为了研究和发展中国的东西。

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋，我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

气相色谱仪专题文摘

编辑者：北京分析仪器研究所情报组

印刷者：北 京 印 刷 三 厂

发行者：北京分析仪器研究所情报组

1973年1月 工本费：1元

目 录

基本原理.....	(1)
动态、趋势、述评.....	(16)
气相色谱仪	(22)
元件及附件：取样系统	(54)
色谱柱	(72)
检测器	(97)
馏份收集器、萃取与洗提装置	(134)
数据处理装置	(140)
色谱仪与其他分析仪器的联用	(171)
色谱仪的应用.....	(200)
校验方法与设备	(221)

基 本 原 理

色—0001 16个实验室联合研究影响柱效率和定量分析结果的某些参数

(A co-operative study of some parameters affecting column efficiency and quantitative analysis) —— «Analysis Instrum. 1965», New York, Plenum Press, 1966, 1—11 (英文)

色—0002 色谱分析

(Chromatographic analyses) —— «Water and Waste Treatm.», 1967, 11 (10), 462 (英文)

本文简单地介绍了固体或液体固定相气相色谱仪和液体薄层色谱仪的工作原理与使用范围。

色—0003 程序升温气相色谱法 (书)

(Programmed temperature gas Chromatography) —— W. E. Harris等, 1968, 305页, 美国 John Wiley 出版 (英文)

色—0004 从气相色谱法取得更好的结果—理论同实践的关系

(Better results from gas chromatography—the relationship of theory to practice) —— «Instrum. Technol. », 1968, 15(10), 81—6 (英文)

色谱分离法的理论知识及它和实践的关系保证了最有效地利用色谱分析法。给出了表示分离度 (R) 与影响它的主要因素之间的关系的双组份分离方程式:

$$R = \frac{2t_2 - t_1}{W_1 + W_2},$$

$$R = \frac{1}{2(1+n)} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{K_2}{1+K_2} \right) (N_2)^{1/2},$$

式中 t_1 与 t_2 为组份保留时间; W_1 与 W_2 为基线上相应峰带宽; n 为 W_1/W_2 比; α 为相

对保留系数; K_2 为第二组份色谱分离系数; N_2 为第二组份理论板数。讨论了每个参数及它们对分析过程的影响。举出了计算公式。用实例说明改变影响参数时可预见并改进双组份系统的分离, 并指出多组份混合物分析方法与加速分析的方法。相对保留系数 α 等于保留体积 (时间) 之比, 它是峰顶分离的度量。 α 值可以从1改变到无穷大。 α 为1时 $R = 0$ 。过大的 α 值将增大分析时间。 α 接近1时, 组份可获得良好的分离。在气液分配色谱法中, α 等于分离系数比, 它是溶剂效率的度量。色谱分离系数 K_2 决定于固定相与气相中溶质数量之比, 它表明组份在它通过柱子的道路上的色谱行为。增大 K_2 时使分离增大, 但在 $K_2 \gg 1$ 时, R 同 K_2 无关。在过大 K_2 值下, 将增大分析时间。理论板数 N_2 为柱效率的度量。 N_2 愈大, 色谱图上组份峰就愈尖, 分离就愈佳。相当于理论板的高度应尽可能小, 在大效率填充柱中约为 0.5~2 毫米。分析时间同 R^2 成正比。 α 愈大, 分析时间愈短。为了高速分析, 毛细管直径或填充粒子直径应有最小值, K_2 最好在 0.6~2 范围内。利用大的气压降也可以缩短分析时间。(图 5, 参考文献 8)

色—0005 制备色谱法

(Production scale chromatography) —— «Chem. engng. Prog.», 1968, 64 (8), 53—59 (英文)

制备色谱技术现已发展到能采用直径大于10呎的色谱柱, 生产率为每年5千万磅。当色谱柱的口径变大后, 分辨和分离能力大大减低。然而, 近年内的发展结果, 大大改进了分离能力, 从而使大口径色谱柱能应用于实践, 此发展主要是在色谱柱内采用了挡板技术。由于色谱柱尺寸和原料处理速率的增大, 处理过程的经济和工程问题成为更加重要。实际上,

生产规模色谱法操作和分析用的颇有不同。所有载气为价格较低廉的,而流速则较大。此外还有:颗粒尺寸较大,循环周期较短,所用温度较高等特点。美国 Abcor 公司制造和出售标准气相色谱法中间工厂 (pilot plant)。

色—0006 气相色谱法分析杀虫药指南, 第二版 (书)

(A guide to the analysis of pesticides by gas chromatography, 2nd ed.) — S. T. Preston 1968, 249页, 美国 Polyscience Corporation 出版 (英文)

色—0007 色谱法测量气体扩散系数

(Measurements of gaseous diffusion coefficients by a gas chromatographic technique) — «J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A», 1969, 73(2), 207—211 (英文)

提出了一个采用色谱技术测量气体扩散系数的方法。测量了在 77—400 K 下 Ar, Kr, O₂, N₂ 扩散到 He 内的系统的扩散系数。

色—0008 大规模的色谱分析法: 新的分离工具

(Large-scale chromatography; New Separation tool.) — «Chem. Eng.», 1969, 76(11), 170—178 (英文)

本文说明了在以工业规模分离有机化合物混合物上使用气相色谱及柱色谱的可能性。提出了按色谱柱最小容量或高产量最低成本来选择分离条件的方式。列举出利用气相色谱及柱色谱进行工业分离间及对二甲苯 (精度99%制造同分异构体) 混合物的最佳系统, 并计算了有关生产的成本。

色—0009 制备气相色谱法

(Preparative gas chromatography) — «Methods Enzymol.», 1969, Vol. 14, 450—464 (英文)

叙述了分析气相色谱法与制备气相色谱法操作程序的差异。

色—0010 气相色谱法的辅助技术 (书)

(Ancillary techniques for gas chromatography) — L. S. Ettre等, 1969, 395页, 美

国 John Wiley & Sons 出版 (英文)

色—0011 生物学和药物学中的气相色谱法 (书)

(Gas chromatography in biology and medicine) — R. Porter, 1969 (英文)

色—0012 化学分离方法 (书)

(Chemical separation methods) — John A. Dean, 1969年, Van Nostrand Reinhold 公司版 (美国)

本书介绍各种化学分离方法, 以气相色谱法等为重点, 介绍基本原理和应用, 书中附有 222 条习题, 并收入试验步骤。目次如下:

①引言, ②络合反应, ③液—液萃取, ④色谱一般原理, ⑤离子交换, ⑥专用离子交换系统, ⑦吸附色谱, ⑧液—液分配色谱, ⑨纸上色谱, ⑩薄层色谱, ⑪气相色谱, ⑫不相容色谱 (凝胶渗透色谱, 无机分子筛), ⑬薄膜分离方法, ⑭电泳, ⑮其他方法 (蒸馏和蒸发、区域熔融、包含化合物、热扩散)。书后附习题答案。

色—0013 气相色谱法在工业及医药中的理论和应用 (书)

(Theory and application of gas chromatography in industry and medicine) — H. S. Kroman等, 1970, 320 页, 美国 Grune & Stratton, Inc. 出版 (英文)

色—0014 气相色谱法分析脂肪酸和酯类指南 (书)

(A guide to the analysis of fatty acids and esters by gas chromatography) — S. T. Preston, 1970, 130 页, 美国 Polyscience Corporation 出版 (英文)

色—0015 气体吸附色谱法 (书)

(Gas-adsorption chromatography) — A. V. Kiselev等, 1969, 250页, 美国 Plenum Publishing Corporation 出版 (英文)

色—0016 气相色谱法基础, 第五版 (书)

(Basic gas Chromatography) 5 th. ed. — H. M. McNair 等, 1969, 306页, 美国 Consolidated Printers 出版 (英文)

色—0017 气相色谱法分析碳氢化合物指南 (书)

(A guide to the analysis of hydrocarbons by gas chromatography) — S. T. Preston, 1969, 577页, 美国 Polyscience Corporation 出版 (英文)

色—0018 气相色谱法实用手册 (书)

(Practical manual of gas chromatography) — J. Tranchant, 1970, 407 页, 英国 Elsevier Publishing Company 出版 (英文)

色—0019 色谱法书目

(Book index) — «J. of chromatographic science», 1970, 8(7), D2—21 (英文)

列出了历年来某些国家出版的有关色谱法的书目。

色—0020 气相色谱法, 第二版 (书)

(Gas Chromatography) 2nd ed. — A. B. Littlewood, 1970, 521 页, 美国 Academic Press Inc. 出版 (英文)

色—0021 气相色谱法文摘1969 (书)

(Gas chromatography abstracts 1969) — C. L. A. Harbourn 1970, 300页, 英国 Institute of Petroleum 出版 (英文)

色—0022 气相色谱法的鉴定技术 (书)

(Identification techniques in gas chromatography) — Leathard, D. A., 1970, 282 页, 美国 Wiley-Interscience 出版

色—0023 气相色谱法 (试验室仪器及技术丛书)

(Gas chromatography-Laboratory Instruments and Techniques series) — Simpson, G., 1970, 117页, 英国伦敦出版。

色—0024 气相色谱法中利用精密校验法进行定量分析

(Quantitative analysis by a precision calibration method in gas-liquid chromatography.) — «Proc. Anal. Chem. Conf. I. Budapest», 1970, 1, 277—84 (英文)

对分析成分、稀释剂、内标准相应取其 m_i , m_d , m_s 的重量, 其值各异, 然而可能作

成 $(m_i + m_d)/m_s$ 之比经常一定的组成。对于这样的标准样品, 分析成分与内标准的峰高比或峰面积比是与分析成分的重量%成比例。利用这一方法向气相色谱仪导入样品的误差与比容量误差相等。校验曲线的斜度与试验条件的变动无关; 同时, 经过一个长时间后校验曲线仍有再现性。(图4, 表2, 参考文献5)

色—0025 生产用气-液色谱法的效率

(Efficiency of Production GLC) — «J. chromatog. science», 1971, 9(1), 11—5 (英文)

当利用气-液色谱法作为一个生产方法来分离大量的物质时, 则工业效率问题就具有最大的重要性。这可以用来与竞争分离技术进行比较, 也可作为一个基础以进行最佳处理条件的选择。为此, 提出了一个公式能给出及时能分离的量与色谱参数之间的关系。若加工价格为已知, 则可计算出由气相色谱法分离出的物质的生产本来。(图6, 表11)

色—0026 高精度气相色谱法

(High-Precision Gas chromatography) — «J. chromatog. science», 1971, 9(1), 6—10 (英文)

利用一台高精度色谱仪检测了两个气-液系统的差示热力量。测定单独 α 值及 Δ (ΔH°) 具有 $\pm 0.02\%$ 的精度。测量 Δ (ΔG°) 的精度为 $\pm 0.2\%$ 。该值显示出较先前所报导的最佳数据有了很大的改进。对烃在碳黑及硅胶上的吸附热也进行了测定, 其精度为 $\pm 0.6\%$ 。(表6)

色—0027 新色谱技术

(New chromatographic techniques) — «J. Chromatogr.», 1970, 49 (1), 153—60 (英文)

简短地讨论了无载气的色谱技术, 并阐述了它在下列方面的应用: 分析永久性气体混合物, 浓缩非常稀薄的试样以及制备高纯气体。在使用下列气相色谱吸附剂时所观察到的效率很高; 由非常小和绝对光滑的金属球组成的、作为一普通颗粒床的担体; 烧结、压制金属

球，用作过滤型结构的担体。这些吸附剂具有小而均匀的通道，其 HETP（相当于一理论塔板的峰高）受流速和色谱柱直径的影响很小，说明它们有可能被用于高速和制备色谱法。

色—0028 莱塞碎片源的设计、结构、及其在气相色谱分析法中的应用

(Design, construction, and use of a laser fragmentation source for gas chromatography)——«Analytical Chemistry», 42(1), January 1970, 115—121. (英文)

本文介绍了最近两年来成功应用于美国 Eastman Kodak 公司工业试验室中的莱塞碎片源的设计、结构以及其在气相色谱分析中的应用情况。这是使用的具有钨添加剂的玻璃莱塞，文中指出这样的样品碎片管亦可应用于工业流程分析中。这一技术在该工业试验室中是用来鉴定聚合物；文章还叙述了该莱塞碎片源的发展。

色—0029 流程控制用新型色谱法

(New chromatography approach for process control.)——«Oil Gas J.», 1971, 69(1), 74—8 (英文)

工业中要求效果良好的连续控制分析，以进行自动控制。同时与对流量、温度的仪器同样须要求可靠、操作维护容易的分析系统。BP 公司生产的新型色谱仪方法适于解决一般的炼油厂的分析问题。(图 2，表 1，参考文献 2)

色—0030 分析汽车废气用双柱气相色谱法

(A dual-column gas chromatographic method for the analysis of automotive engine exhaust gases.) —— «Anal. Chem.», 1971, 253(2), 125—6 (英文)

由于使用单柱分离总目的成分有困难，而利用了采用分子筛(5A)及 Porapak-Q 的示踪方法对氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、水分、烃以及其衍生物进行了分离。分析中是使用热导及火焰离子化检测器。该方法也适于对其他内燃机的废气分析。文中示出了装置的流路图。(图 2，参考文献 2)

色—0031 超高温气相色谱法

(Superhigh temperature gas chromatography)——«J. Chromatogr.», 1970, 47(3), 320—327 (英文)

讨论了气相色谱法在高于 500℃时所遇到的困难，强调了检测器的适应性及柱上化学反应。在超高温时最适用的是气动检测器。Zn, Cd 和 Hg 在 700—900℃ 石墨柱上分离得很好。TiCl₄ 和 CdI₂ 在 800℃、50%KCl/Chromosorb W 柱上，用 H₂ 作载气可以分离得很好。但是，在 ≤950℃ 时，Zn 被不可逆地吸附在柱上。Zn-Cd 二元合金可直接用气相色谱法分析，用 800℃ 石墨柱和 He 作载气。相对误差 <4.5%。

色—0032 气-固色谱法中微孔对峰形和保留体积的影响

(Effects of micropores on peak shape and retention volume in gas-solid chromatography)——«Anal. Chem.», 1970, 42(4), 543—6 (英文)

色—0033 物质连续色谱分离的一种新方案

(A new concept for the continuous chromatographic separation of chemical species) —— «J. chromatog. sci.», 1970, 8(5), 285—7 (英文)

此法的原理是：化学组份 1 和 2 在通过吸附床时的速度 V_1 和 V_2 之比值随着温度的不同而变化，从而把它们解析为两个单独的流路。也就是说，实现色谱分离的基本条件是：

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)_{T_1} \neq \left(\frac{V_1}{V_2}\right)_{T_2}$$

分离机构（即相当于色谱柱作用的部件）为一长方形板，（称为色谱板），是由支承在一塑料骨架内的吸附粉剂构成的。混合物原料从此长方形板的一个角落处连续地通入，而载气则交替地（脉冲地）从长方形板的下侧和左侧（即两个方向是相互垂直的）通入，整个系统的温度也随着载气导入方向的变化而作相应的交替变化（温度分别为 T_1 和 T_2 ）。输出的载气从载气输入口对边的相应的两个通道放出，被分离的组份 1 和 2 连续地从两个相应位置的通

道流出。文内附色谱板结构示意图。(图4, 参考资料9)

色—0034 离心色谱法

(Centri-chromatography) —— «Res. Develop.», 1970, 21(7), 43—6 (英文)

色谱柱内的填充粒子采用30微米左右的微粒子。使载液在较高重力(2500—4500 G)下展开, 藉以实现短时间(10分钟内)高效率的分离。文章介绍了利用这样的离心色谱法所研制的装置, 用图作了说明。举例表示了该方法适于分析酯类, 甘油三酸酯, 甾族激素, 尿中类固醇, 医药等混合物。该方法再现性优越。

(图4, 表1, 参考文献4)

色—0035 气-液色谱法生产效率

(Efficiency of production gas-liquid chromatography) —— «Advan. chromatogr., Proc. Int. Symp., 6th, 1970», 172—6 (英文)

文中推出一个公式说明了每单位时间气相色谱分离出的物质总量与色谱参数之间的关系。利用这一公式可确定分离负荷限度, 载气流速, 色谱柱直径及温度对生产效率的影响。借气相色谱分离 α -蒎烯及 β -蒎烯说明了这一公式的应用情况。

色—0036 程序升流气相色谱法中的定性及定量评定

(Qualitative and quantitative evaluation in programmed-flow gas chromatography) —— «Proc. Anal. Chem. Conf., 3rd 1970», 1, 285—9 (英文)

使用了一台程序升流气相色谱仪对定量分析方法进行了研究。倘在两组份之间经过的时间内峰参数变化不超过1%的流速范围内, 内部标准接近检测器, 则样品被检测则分析是可靠的。文中指出精度校正法所得的结果较其他方法是使人满意的。

色—0037 气相色谱法(书)

(Gas chromatography 2nd Ed.) —— Ambrose, D., 1971, 312页(英国、伦敦出版)

色—0038 极限浓度的色谱法理论

(Theory of chromatography at finite con-

centration) —— «Chromatogr. Revs», 1971, 14(2), 77—120 (英文)

综述了已经发表的有关极限浓度的色谱法理论。内容涉及到各种色谱法: 气相、液相、离子交换、前沿同位素色谱法。所有理论主要是由同一基础型的公式导出的, 这可用数学法——最方便和实用的特性方法来求出。列举了方法的数学模型反映出一种、两种及N种溶质在气相色谱法中的分离过程。介绍了该方法的应用实例。(参考文献47)

色—0039 气体分析仪器—气相色谱法

(Instrumentation in gas analysis: gas chromatography) —— «Austral. J. Instrum. and control», 1971, 27(2), 24—30 (英文)

本文为澳大利亚检测及调节仪表研究所进行的以《气体分析仪器》为题的一系列演讲之一。内容涉及到气相色谱法基本原理, 进样系统, 色谱柱、检测器以及工业流程气相色谱仪用的切换阀等。指出了正确选择固定相的必要性。分离有机物, 水及含硫无机物, 固定相宜采用非挥发性液体; 对于其余无机气体应采用硅胶及分子筛。至于多组份混合物要采用2个或更多的可切换的色谱柱。未被分析的组份利用反冲法将其自柱中排除掉。应用最广的工业流程气相色谱检测器为火焰离子化检测器及热导检测器; 前者对有机物灵敏度高于后者1000倍, 其线性范围甚宽可在被测浓度 10^{-2} 到 10^{-6} 时进行采用。为分析含量物质可使用电子捕获检测器, 这对于烷基铅衍生物及某些氯化物是有选择性的; 还使用电解湿度计以分析烃中微量水(其灵敏度在低于 $25 \cdot 10^{-6}$ 浓度下呈非线性)。与一般的试验室用气相色谱仪相比较, 工业气相色谱应特别可靠和稳定(不仅基线稳定而且色谱柱亦须稳定); 由流程取样应自动化, 并考虑对周围条件影响的防护措施; 读数方法应尽量方便。工业气相色谱仪一般具有程序控制装置, 可借以调节流路选择、进样、柱切换, 色谱图每个峰的信号衰减选择, 色谱图记录以及分析中间基线零位的自动调整。色谱图可以条式图记录线高代表组份浓度。采用电

子计算机进行色谱数据处理,亦可借以实现控制职能。在具有反馈的调节系统中采用气相色谱仪主要的问题是其时滞较大超过了过程的时间常数。这一影响可借阶式调节及采用模拟电子计算机及比例积分控制器来加以消除。谈到1964年用于流程的气相色谱仪已有3500—4000台。示出了气相色谱仪生产国家一览表,并列举了配合气相色谱仪所采用的电子计算机。

(图5,参考文献34)

色—0040 气相色谱法

(Gas chromatography. chemist's magic tube) —— «Can. chem. Educ.», 1971, 6(2), 5—6, 8 (英文)

这是一篇对气相色谱法解释说明的文章。

色—0041 高温分解气相色谱法的脉冲方案中的温升时间与实际高温分解温度

(Temperature rise time and true pyrolysis temperature in pulse mode pyrolysis gas chromatography) —— «Anal. Chem.», 1972, 44(1), 38—42 (英文)

研究了影响用于高温分解气相色谱法中的,基于居里点位置原理的灼热丝和高温分解装置工作再现性的各种因素。高温分解装置的加热时间的影响最为显著。介绍了一种直接测定高温分解实际温度的方法。该方法基于取得高温分解装置的温度剖面图。高温分解实际温度低于高温分解装置的最终平衡温度。文中讨论了基于居里位置原理的,在高温分解装置中所采用的磁铁灼热丝的相同的主要性能。研究了一种能够测定加热时间约为7微秒的方法。

色—0042 应用液压裂化的,由氚和 C^{14} 示踪的物质的连续放射气相色谱法之改进

(Improved continuous radio gas chromatography of hydrogen-3-and carbon-14-labelled compounds using hydrocracking) —— «Anal. Chem.», 1972, 44(2), 277—279 (英文)

叙述一种放射色谱装置。从气相色谱仪中流出的洗提液通过催化管(其中填充下列成分

的催化剂: 5.7% Fe、24.4% Zn、6.5% 氧化镍、8.1% 氧化钴、4% 五氧化钒), 催化温度 650° 保证洗提液转化为 CH_4 。经过催过管的气流经过室温下的T形分流器。三部分气流经过比例计数器,一部分气流进入焰离子化检测器。为了使该检测器工作稳定,在气流中补充加入 H_2 和 Ar。在气流中加入 CH_4 , 能够保证比例计数器灵敏度的稳定性。以前,为了测定由 C^{14} 示踪的物质的放射性,将物质燃烧成 CO_2 和 H_2O , 将气流在 CuO 上面通过,然后用过氯酸镁进一步去掉 H_2O , 所得的水用还原了的 Fe 在 800° 转化为氚或 H_2 。带 Fe 和 CuO 的这种催化管的工作持续时间并不太长,而且要求经常地重新充填。本文提出的采用液压裂化的方法能够连续工作一年以上,而催化剂的催化活性无显著的变化。

色—0043 高精度定量气相色谱法及其在共聚作用动力学研究方面的应用

(Highly. precise quantitative gas chromatographic method and its application to the determination of copolymerization kinetics) —— «Anal. Chem.», 1971, 43(14), 1940—1944 (英文)

叙述了一种气相色谱装置,它保证在33.9大气压和 62° 下研究乙烯和醋酸乙烯酯的共聚作用时获得高精度的定量数据。反应器是一个不锈钢的圆柱体,备有一个活塞。上室(~756厘米³)是反应室,其中含有 I 和 II、溶剂—特丁醇,基源 α -, α' -偶氮二异丁腈。反应器的下室保证压力调节。利用反应器的盘阀每隔10分钟选取固定体积(5微升)的试样,并导入色谱仪中。试样中的共聚物保留在填充玻璃纤维的、尺寸为 3 × 0.6 厘米的预色谱柱中。利用电子积分器测出 I、II、特丁醇的面积。

色—0044 气相色谱法在物质鉴定用组合系统中所起的作用

(The role of gas chromatography in a combination system for substance identification) —— «Aspects gas Chromatogr.», Berlin, 1971, 130—140 (英文)

色—0045 高温分解气相色谱法

(Pyrolysis gas chromatography) —— «Aspects gas chromatogr.», Berlin, 1971, 141—143 (英文)

色—0046 制备气相色谱法

(Preparative gas chromatography) —— «Aspects gas chromatogr.», Berlin, 1971, 157—190 (英文)

色—0047 痕量难吸收气体的气相色谱测定法

(Gas chromatographic determination of trace amount of poorly adsorbed gases) —— «Aspects gas chromatogr.», Berlin, 1971, 212—216 (英文)

色—0048 程序升流色谱法

(Flow programmed chromatography) —— [Phillips Petroleum Company]; 美国专利; №3457774; 申请1967, 3, 10; 公布1969, 7, 29

提出了一个通过色谱柱的第一载气流的程序升流方法。该方法是在维持载气到色谱检测器具有恒定流速下用第二载气流在第一载气流离开色谱柱时通入第一载气流中造成通入检测器的第三载气流。维持第三载气流具有恒定流速的方法是在每次增大第一载气流流速时降低第二载气流流速。

色—0049 排去色谱分析器中的不需要组份

(Venting of undesired components in chromatographic analyzer) —— 美国专利, №3537297, 1963, 12, 9 申请, 1970, 11, 3 公布

叙述了一台气相色谱仪可以排去由色谱柱流出的不需要气体。因此, 对于低浓度的气体也可进行测定。指出这种装置特别适用于检测气体中的低浓度 CO_2 。

色—0050 利用气相色谱法进行分析蒸馏

(Analytical distillation by gas chromatography) —— 美国专利, №3527567, 1967, 9, 15 申请, 1970, 9, 8 公布

叙述了一种能用于气-液色谱分析挥发性及非挥发性有机样品以及检测有机化合物沸点的装置。样品在注射口急骤加热, 其挥发物藉

气-液色谱柱程序升温进行分析。其非挥发性剩余物进行反冲再制注射口, 加热, 加 O 氧化成 CO_2 进行气-液色谱检测作为对非挥发性组份的测量。本装置特别适用于消除及测量原油的非挥发性剩余物。

色—0051 逆流气相色谱法与气-固吸附

(Countercurrent gas chromatography and gas/solid adsorption) —— [National Research Development Corp.]; 英国专利; №1084547; 申请1964, 6, 23; 公布1967, 9, 27。

利用逆流色谱法与吸附分离多组份气体混合物的方法与仪器。该仪器有连成 Y 字母形式的粗管与细管。在连接部位上方的粗管起第一柱的作用。细管与低于连接部位的粗管起第二柱的作用。两个柱子以充有填充剂的漏斗相连。如果应用气相色谱法, 填充剂采用吸附剂, 例如活性炭; 如果采用气液色谱法, 则使用浸有液体溶剂的固体惰性材料。填充剂沿着两个柱子逆着载气运动方向而运动。从第一柱流出的填充剂进入第二柱的中点, 从第二柱流出的填充剂则散落到回转台上, 再用刮板加以清除。填充剂与载气的流速可以调节。柱子工作规范 (即载气与填充剂速度, 温度) 这样选择: 在第一柱中, 组份之一随载气流出柱子, 其余组份随填充剂流动, 进入第二柱的中点, 在这里余下组份之一随载气流出, 而剩下的一个组份随着填充剂下行, 流出第二柱, 进入加热区。该仪器适于分离三组份混合物。对于 n 个组份的混合物, 需要 $n-1$ 个柱子, 前一柱的出口同后一柱的中点相连。该仪器曾用来分离烃混合物。分离出组份的纯度为 99.9% (图 1)

色—0052 具有增大截面积的填充柱的液体或气体色谱法

(Liquid or gas chromatography in packed columns of increasing cross sectional areas) —— 英国专利, №1202441, 1966, 8, 5 申请, 1970, 8, 19 公布

叙述了液体及气体色谱技术, 使移动相经过一个色谱柱内大孔固定相, 这样就获得一个

横切流路的增大截面积的净效应。这一技术可大大地减小理论板高并增大与移动相流速相关的色谱带移动速率。对于移动相前沿的净畸变应加以避免,例如可利用在湍流量条件下进行操作或经过交替填充的色谱柱的开口部分供给移动相的办法来实现。这样,当流经开口部分时就有一个与移动相流量净方向相横切的净流量产生。

色—0053 在气体色谱中对未知浓度混合物的绝对刻度系数的确定

(Определение коэффициентов абсолютной градуировки в газовой хроматографии по смесям неизвестных концентраций)——«Заводская лаборатория», 1966, (2), 139—141 (俄文)

文中介绍了不用体积测量的色谱绝对刻度的方法。根据Амага定律对气体混合物可写出等式 $V = \sum V_i$ 。(V —混合物体积, V_i —混合物的第*i*个组份的体积), 第*i*个组份体积浓度总和是: $1 = \sum V_i/V$ 。当体积为常值时, 第*i*个组分的浓度值与峰面积的关系为 $C_i = K_i S_i$ (K_i —第*i*个组分谱图的绝对刻度系数; S_i —第*i*个组分峰面积)。由上面几个等式可得出对*n*个组分的等式: $1 = K_1 S_1 + K_2 S_2 + K_3 S_3 + \dots + K_i S_i + \dots + K_n S_n$ 。对于带有未知刻度系数组份的色谱图刻度, *n*是由未知的但是显然不同的组份浓度的混合物组成。这时既可以用纯组份也可用包含在混合物中的一组成份。对于*n*混合物中的每一个, 按着它的色谱图可以写出类似于上式的等式。这时由几个等式得到下面一组公式:

$$\left. \begin{aligned} 1 &= K_1 S_1^1 + K_2 S_2^1 + \dots + K_i S_i^1 + \dots + K_n S_n^1 \\ 1 &= K_1 S_1^2 + K_2 S_2^2 + \dots + K_i S_i^2 + \dots + K_n S_n^2 \\ 1 &= K_1 S_1^n + K_2 S_2^n + \dots + K_i S_i^n + \dots + K_n S_n^n \end{aligned} \right\}$$

文中举例说明上述计算方法。(表2)

色—0054 高沸点硫化化合物气-液色谱法的若干问题

(Некоторые проблемы газо-жидкостной хроматографии высококипящих сернистых соединений)——«Газовое дело», 1966, (4),

29—32 (俄文)

目前, 气-液色谱法是分析各种组份的复杂混合物的主要方法之一。它可以快速精确地测定沸点在 600°C 以内的低浓度的各种不同物质。1952年开始发表了很多高沸点化合物色谱分析的文章, 目前这个问题已成为多数研究的对象。高沸点物质的色谱分析通常是在提高温度的情况下进行。用高温作分析时会发生很多问题, 引起某些困难, 如会使热导检测器的灵敏度降低, 零线稳定性恶化, 增大物质热分解的可能性, 影响组份分离, 以及出现对仪器工作不利的条件等等。然而在高温色谱分析中最大的一个困难是选择具有热稳定性和最小挥发性液体的固定相。符合这些要求的物质是不多的。本文着重叙述了高沸点化合物色谱分析中所采用的各种固定相。同时谈到, 目前高沸点物质色谱分析工作是从两个方向进行: 第一, 基于采用高的工作温度; 第二, 基于采用缓和的工作温度。这些工作仅刚开始, 目前主要是在含氧化合物的分析方面。高沸点化合物色谱法向降低分析温度方向发展将更扩大了硫化化合物研究的可能性。本文主要介绍了文献所载分析硫化化合物的各种方法, 以及高沸点化合物色谱分析法中利用减少固定相数量、减低色谱柱中的压力、采用新的标准载体的方法进行分析的新趋势。(参考文献34)

色—0055 无载气的差示色谱法

(Дифференциальная хроматография без газа-носителя)——«Заводская лаборатория», 1966, (4), 402—406 (俄文)

叙述一种新的分析方法——无载气的差示色谱法 (ДХБГ)。一般常用的显示色谱法的用途和精度有一定限制, 不适于分离吸附性很接近的物质组份, 为获得定量结果, 对仪器的操作条件、取样量、检测器又有较高要求。一般的差示色谱法虽然能指示出规定浓度和所测之变化浓度之间的差值, 但仍保存着上述缺点。用 ДХБГ 法在很大程度上排除了这些缺点。由于进行校准和解释色谱图十分简化, 故也优于迎头式吸附和解吸色谱法。在 ДХБГ 法中, 色谱

柱预先充入了某一组成的混合物,再迫入与其相接近的混合物,这些混合物将被标定和分析。实际上,要更换混合物,从而获得一系列无载气色谱区域,标定出其曲线。多数的情况:每个台阶的高度对应于组份浓度的变化。作为例子,文章详细报导了用这种方法来分析含CO、N₂、H₂和CO₂的混合物,由于吸附性能接近,故一般而言,CO和N₂是难分离的。使用了长30厘米、内径0.5厘米的活性炭CKT柱和Г-10型热导检测器,获得了CO、N₂、H₂、CO₂各组分的浓度结果,并绘制得CO和N₂的浓度比值、H₂含量、CO₂含量的刻度曲线。可以看到:无载气的差示色谱法用于分析一些不易分离的物质组份有很高的精度。(参考文献4)

色—0056 气相色谱法中表示保留值的若干方法的比较

(Сравнение некоторых способов выражения величин удерживания в газовой хроматографии)——«Заводская лаборатория», 1966, (6), 669—675 (俄文)

目前在气相色谱法中广泛应用两种提供保留值试验数据的系统:相对保留值系统和保留指数系统。本文对这两个系统从如下几点进行了分析比较和最佳系统的选择:保留值数据的再现性,相对误差值,标准物质的选择方法,保留值和试验参数之间建立函数关系的可能性,以及保留值和被分析物质及固定相性能之间建立函数关系的可能性。文中指出,相对保留值的优点较多,因此较广泛地采用相对保留值。(参考文献21)

色—0057 空悬色谱法中另位漂移对分析精确度的影响

(Влияние дрейфа нуля в вакантохроматографии на точность анализа)——«Заводская лаборатория», 1966, (7), 793, 796 (俄文)

另位漂移是由于浓度变化加速而造成的。若另位漂移不大,亦能够引起一般空悬色谱分析的某些误差,若另位漂移显著加速,就能够招致分析结果的失真或由于峰超越刻度范围甚至不能进行分析。文中以丁烷—丙烷—氮为

例,在采用特殊措施消除另位漂移的条件下和不同另线漂移值的情况下,对空悬色谱分析和一般萃取分析的结果作了比较。欲消除漂移现象可以在检测器的参比室上接入一个补偿柱。因为分析柱和补偿柱的尺寸相同、柱中填入同样的吸附剂、用具有同样速度的混合物吹柱,所以在两柱内的相同浓度变化加速不会引起另位漂移。将纯载气仅送入分析柱内,其结果造成空缺,并记录下来,文中还列出了空缺高度与一般萃取峰的对应高度的关系曲线,还列出了用带补偿柱的色谱装置上所得氮中丙烷和丁烷混合物的空悬色谱图(图4,参考文献5)

色—0058 分析反应气相色谱学(书)

(Аналитическая реакционная газовая хроматография)——Березкин В. Г., «Наука», 1966, 184页(俄文)

色—0059 关于色谱仪的可靠性

(О надежности хроматографов)——«Автоматиз. и контрольно-измерит. приборы. Научно-техн. сб», 1969, (3), 11—13 (俄文)

本文介绍了在测定色谱仪工作质量时所获得的结果。曾在八个企业中对60多台色谱仪以检验运行的方法进行了研究。试验表明,提高色谱仪的质量可以用选择新结构和新方案,提高仪器制造质量和操作技能等方法来达到。

色—0060 循环式制备色谱仪的生产率

(Производительность циркуляционного препаративного хроматографа)——«Нефтехимия», 1969, 9(4), 638—642 (俄文)

介绍了理论板数、生产率和单位生产率与循环式气相色谱装置循环数关系的研究结果。指出,随着循环数的增加,理论板数增长渐缓,而生产率最大。给出最大循环数与经验参数关系的方程式。

色—0061 无载气显影色谱法的定量分析

(Количественный анализ методом проявительной хроматографии без газа-носителя)——«Заводск. лаборатория», 1969, (9), 1027—1031 (俄文)

本文探讨了按掌握的特性测定复杂混合物

成分的可能性。列举了组分带有吸着零度等温线的混合物以及含一种不带零度等温线组分的混合物的分析结果。指出,可以引用标准图表和计算机数字进行经验资料内成分的计算。

(图4,表3,参考文献3)

色—0062 应用气相色谱法测定物质的物理化学性能(书)

(Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ.)——1970, 60页(苏·莫斯科版)

色—0063 气体混合物色谱分离法

(Способ хроматографического разделения газовых смесей)——苏联发明证书, №182397, 65, 1, 22申请, 66, 7, 9公布

介绍一种二元气体混合物色谱分离法,待分离混合物在两根串联的色谱柱系统中的载气流中循环,并且在试样从一根柱进入另一根柱中时采用逆向接通顺序。为了提高柱的效率,将一份新的待分离混合物送到已选择好的截面上,即位于待分离组份每一次从一根柱进入另一柱时峰最大值之间。在达到给定长度(例如,色谱柱的长度)的峰总宽时便切断组份的峰尾,并将切断用物质送入单独的捕集器中。(图2)。

色—0064 色谱分析方法

(Способ хроматографического анализа)——苏联发明证书, №308352, 1969, 10, 9申请, 1971, 7, 1公布

该气相色谱法的特点是采用胶体有机系物作为固定相以提高对极性物质的分析精度。

色—0065 气相色谱法中杂质的热吸附浓缩法

(Способ термоадсорбционного концентрирования примесей в газовой хроматографии)——[Моск. ин-т стали и сплавов], 苏联发明证书, №310176, 69, 10, 23申请, 71, 10, 20公布

提出了一种气相色谱法中杂质热吸附浓缩法,该方法在于将加热炉移近色谱柱中的被浓缩吸附混合物,并吹以载气流。为了提高混合物的浓缩率在浓缩过程中定期地改变载气炉运动速度与加热炉运动速度的比例。

色—0066 液体的色谱分离法

(Способ хроматографического разделения жидкостей)——[Спец. конструкт. бюро по автоматике в нефтепереработке и нефтехимии], 苏联发明证书, №312197, 69, 4, 15申请, 71, 10, 29公布

为了提高各种液体混合物的气相分离效应,提出了将试样在给定压力下及在切断气相色谱仪柱的条件下使试样预先进行分馏作用。该方法应用于气相制备色谱法中。

色—0067 低沸点物质色谱分析法

(Способ хроматографического анализа смесей низкокипящих веществ)——苏联发明证书, №315116, 69, 5, 29申请, 71, 11, 2公布

在气相色谱分析低沸点物质的混合物时,采用电介水时所得的33.3%O₂和66.7%的混合气体作为载气。该方法能提高分析的精度,因为用安培计控制载气流量较之用转子流量计控制要精确得多。此外,保证了色谱仪与载气管路和载气气瓶无关。减压器,转子流量计,压力计,流量节流阀可以省略了。

色—0068 放射性气体色谱分析

(Radio-Gaschromatographie) —— «Arch. techn. Messen.», 1966, (360), R8—R10 (德文)

本文综述了气相色谱和放射性辐射量组合工作。这种方法主要是用来分析示踪氚和C¹⁴有机物质混合物。

色—0069 气相色谱分析中的补偿技术

(Die Kompensationstechnik in der Gaschromatographie)——«Erdöl und Kohle

色—0070 热解气相色谱法

(Pyrolyse-Gas chromatographie)——«Glas-und instrum.-Techn.», 1967, 11, (6), 562, 567—570 (德文)

为鉴定出各种类型的塑料、橡胶和其他聚金属材料,使用了由气相色谱仪,计量器和自动快速热解待分析的聚合物用的特殊设备所组成的装置。此设备可在恒温下也可在梯度升温下进行热解。列举了聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、氯化聚乙烯、氯乙烯和醋酸乙烯酯混合聚合剂及其他聚合物的热解产物的色谱图。

色—0071 气相色谱分析的任务与方法

(Aufgaben und Arbeitsweise der Gas-Chromatographie)——«Philips Forsch. und Fert.», 1967—1968, 13, (6), 5—8 (德文)

本文研究了 PV-4000 型气相色谱仪的基本分离原理,个别部件的构造与应用。仪器有程序装置,离子化检测器——①火焰检测器和②电子俘获检测器及一个卡他计。

色—0072 热解气相色谱法

(Pyrolyse-Gaschromatographie)——«Glas-und Instrum.-Techn.», 1968, (6), 589—592 (德文)

热解喷射器由下列各部分组成:外加螺帽和玻璃热解室。外加螺帽在装分析样品前拧下;在热解室内焊有一个用来向色谱柱喷射样品的空心针和装一个热解线圈。热解室与供载气的管子和为灯丝输送电流的导线均为柔性连接。热解时间为10秒,热解温度为300~900°。用 Pt—PtRh 热电偶可以测量加热曲线并自动记录。该热解色谱仪保证具有精确的接近样品热解温度的再现性。样品值~1毫克。

色—0073 自动气相色谱法

(Die automatische Gaschromatographie)——«Haus Techn. Vortragsveröff.», 1968, (158), 3—13 (德文)

本文简单地介绍了气相色谱仪的工作原理及其主要部件的作用:柱子、计量器、卡他计、火焰离子化检测器、程序及记录装置。列举了带反冲装置、几根分离柱以及分析微量混

合物用浓缩附件的仪器系统图。

色—0074 半制备气相色谱分析

(Halbpräparative Gas-Chromatographie)——«Chemiker-Zeitung», 1968, (92), 657—662 (德文)

色—0075 气相色谱手册(书)

(Handbuch der Gas-Chromatographie)——1970, 894页, (民德)莱比锡第二版。

色—0076 低温及高温焦油的毛细管色谱法

(Kapillar-Gaschromatographie von Schmel- und Hochtemperaturteeren)——«Erdöl und Kohle. Erdgas. Petrochemie», 1970, (2), 91—4 (德文)

本文叙述了利用聚苯醚毛细管色谱柱对最高沸点至400°C的焦油分馏组分芳香族,酚及脂族的测定方法。给出了所有三组的特性色谱图,以示出主要的焦油组分的洗提结果。(图5,表2,参考文献6)

色—0077 用于毒物学分析中的气相色谱法,利用多种检测器改善选择性及灵敏度

(Die Gaschromatographie in der toxikologischen Analytik, Verbesserung von Selektivität und Empfindlichkeit durch Einsatz multipler Detektoren.)——«Pharm. Acta Helv.», 1970, 45(7), 394—413 (德文)

在气相色谱法中将检测器选择组合能提高其在物质分析中的灵敏度。当进行安眠药及镇静剂的毒物学分析时,关于利用焰离子化检测器和电子捕获检测器的组合的优点,以及当分析杀虫剂时关于电子捕获检测器的作用和同热电子电离检测器组合所得的优点文中进行了叙述。当利用质谱分析时,气相色谱的鉴定能力更为增大,对于有机物能检测到 1 pg (10^{-12} 克)。(图9,表7,参考文献10)

57(6), 295—8 (德文)

该文综述了逆向气相色谱法的技术、应用范围和几种一般的结果。

色—0079 仪器分析(色谱法)的可能性

(Möglichkeiten der instrumentellen Analytik)——«GIT», 1971, 15(6), 641—2, 645 (德文)

本文综述了利用气相色谱, 气—液色谱, 薄层色谱法使用不同的检测器进行化学物质的定性及定量分析的情况。文章涉及了这几种分析方法的应用范围及其可能性。(图4, 参考文献10)

色—0080 具有活动温度场的无载气气相色谱法

(Gas-Chromatographie ohne Trägergas bei beweglichem Temperaturfeld)——«Chromatographia», 1971, 4(12), 547—553 (德文)

阐述了在具有很大温度梯度的活动温度场(能够在任何浓度范围内工作)的无载气气相色谱分析法的理论。该方法概括了全部已知的具有活动温度场的气相色谱法方案(色谱法、热力学法、固定浓度法、热取代法等等)。以测定空气中CO₂浓度为实例, 探讨了通过固定保留参数的方法定量测定气体混合物组份, 其中包括痕量组份的可能性。在测量过程中检测器作为另位一机构用。(图10, 参考文献8)

色—0081 气体混合物的气相色谱定量分析方法

(Verfahren zur quantitativen gaschromatografischen analyse von Gasgemischen)——民德专利; №39675; 申请1964, 9, 19; 公布1965, 6, 15;

进入分析器的载气流分成两部份, 一部份到热导式测量室和比较室, 另一部份, 含有被测气体混合物试样的载气, 则进入色谱柱内(柱内填硅胶, 吸收CO₂、碳氢化合物和类似组分)。未吸收的部分进入测量室, 室内电阻的变化和室内保留的组份量相符合。第一室吸收的气体送至第二室, 然后至第三室分离结束。分析结果在测量室由检测器—记录器连续

记录, 并作谱峰图表示各单独组份的含量。文中提出了色谱仪的线路图。(图2)

色—0082 气相色谱分析法

(ガスクロマトグラフィー)——«染料と药品», 1967, 12(12), 472—476 (日文)

本文叙述了分离色谱柱(固定相液体, 担体, 毛细管柱), 检测器(热导检测器, 氢焰离子化检测器, 放射线离子化检测器), 定性分析(保留容量及保留时间与物质构造的关系), 定量分析(相对面积比较法需要的修正系数等), 无机化学方面的应用, 高分子化合物热解气相色谱分析法等范围中的最新进展。

色—0083 包装食品及仪器分析 II. 气相色谱法

(包装食品と机器分析 II ガスクロマトグラフィ)——«食品与包装», 1969, (1), 140—8 (日文)

本文介绍了气相色谱仪及其操作方法, 并举例说明在对香气成分、香料、包装食品的质变、恶臭等方面进行分析追踪的应用情况。

色—0084 关于分析仪器的可靠性问题

(分析计における信頼性の問題)——«计装», 1970, 13, (4), 47—52 (日文)

工业流程分析仪器比起测量温度, 压力, 流量, 液面等的一般热工仪表来容易产生故障, 维护工作比较麻烦。文中对工业流程分析仪器的重要性, 分析仪器与电子计算机的结合, 可靠性的定义进行了阐明。作者对其本公司(日东化学工业)各厂使用的分析仪器的现状列表作了说明, 并对维护工作提高可靠性的措施从使用者的立场进行了考虑; 最后作者对其本公司69年引入工业气相色谱仪时产生的问题及其采取的相应措施分为7个小题扼要地作了介绍。

色—0085 最新法医化学(书)

(最新裁判化学)

色—0086 最新气相色谱法[Ⅱ](书)

(最新ガスクロマトグラフィ—[Ⅱ])——舟阪渡, 277页1971.5.20初版, (日本、广川书店发行)

该书共分七章: 1. 利用气相色谱法进行元素分析; 2. 气相色谱—质谱联用分析法; 3. 利用固定相组合法进行烃分析; 4. 脂肪酸; 5. 生体邻苯二酚胺类; 6. 核酸成分; 7. 糖。

色—0087 卤素及卤族元素化合物的气相色谱分析法

(ハロゲンおよびハロゲン化合物のガスクロマトグラフィ)——《工化志》, 1971, 74(3), 368—70 (日文)

本文对利用气相色谱法进行卤素及卤族元素化合物分离定量所设计的仪器装置以及分析条件作了讨论。该仪器采用了镍丝热导检测器, 能藉以实现氯、溴、碘的相互分离定量, 同时还可以完成氯与溴混合生成的一氯化溴的分离定量。过去用分光光度法求出的 $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ 的平衡常数也利用该方法进行了测定, 获得0.15 (室温)。(参考文献16)

色—0088 逆流型连续气相色谱仪的研究

(向流型连续ガスクロマトグラフの検討)——《工化志》, 1971, 74(4), 647—51 (日文)

为实现对有机混合物的分离, 杂质的浓缩, 纯物质的精制, 对逆流型连续气相色谱仪进行了研究。结果, 认为对于两成分样品来说若假定两成分各自的分配系数能至气相中达饱和蒸气浓度时不变保持平衡, 推导出求出最大处理量的理论公式。而且在两成分分配系数的倒数差的对数及理论塔板数之间有一定关系, 分配系数的倒数差愈大, 则色谱柱效率将愈高。此外, 还推导了关于当加长分离管时分离效率的变化, 以及有关蒸气基准物质移动数的理论公式。(参考文献2)

色—0089 色谱分析法

(クロマトグラフ分析法)——日本专利, 昭43—1032, 1968, 1, 16公布

色—0090 气相色谱分析法

(ガスクロマトグラフ分析法)——[柳本制作所], 日本专利, 昭43—4793, 1968, 2, 21公布

色—0091 气相色谱分析法

(ガスクロマトグラフ分析法)——[柳本制作所], 日本专利, 昭43—6839, 1968, 3, 13公布

色—0092 连续色谱分析法

(连续のクロマトグラフ分析法)——日本专利, 昭43—12477, 1968, 5, 27公布

色—0093 气相色谱仪的定量分析法

(ガスクロマトグラフにする定量分析法)——[东京计器制造所], 日本专利, 昭43—18757, 1968, 8, 15公布

色—0094 水蒸气—固相色谱分析法

(水蒸气—固相クロマトグラフィ)——日本专利, 特许公告, 昭44—20916, 1969, 9, 8

以水蒸气作为移动相的主要成分, 在具有水蒸气吸附作用的固体例如: 活性铝氧粉, HF 处理的熟耐火土, 磷酸处理耐火砖等的表面作为固定相。