

石油化学分析

中 册

南开大学化学系石油化学教研室编印

一九七六年十一月

毛 主 席 语 录

一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。

《人的正确思想是从那里来的？》

认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。

《实践论》

第七章 操作条件的选择

气体色谱分析法的优越性是对混合物中的组分具有强大的分离能力，这是目前其他的分析方法所不能比拟的，尤其是在石油化学分析中往往遇到组分十分复杂的样品，因此对石油化学分析工作者来说这是非常有利的工具。在混合物的组分的分离上，特别是使其中难分离的“物质对”分离到可以达到进行定量分析的程度，主要是固定相起主导作用，即要使用适当的固定相；同时对于操作条件，例如色谱柱长、柱温、载气的流速和进样量等的选择也是十分重要的。固然气体色谱仪是进行气体色谱分析的物质条件，但最重要的是发挥人的主观能动性，正确地选择固定相和操作条件，才能使仪器充分地发挥它的性能和出色地完成分离与分析的任务。

I. 色谱柱的评价：一根色谱柱对某一物质对的分离效果或与另外一根色谱柱相比较，主要可以从以下几方面加以评价。

1. 柱效能：根据分配理论计算出来的理论板高度(λ)是：

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{2\Delta t_1} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{L}{n} \quad (2)$$

式中： t_R ——色谱峰的未校正保留时间；

$2\Delta t_1/\sqrt{2}$ —— 半峰宽度；

W_D —— 基线宽度，也叫峰宽；

L —— 色谱柱的长度，即柱长。

实际上由于 t_R 包含死时间 (t_R^0)，因此往往计算出来的 n 尽管很大，或 k 很小，但是色谱柱表现的实际分离效能却很差，特别是对于较早地流出色谱柱的那些组分。

因为：
$$t_R = t_{R'} + t_R^0 \quad (3)$$

当载气的平均流量 ($\bar{F}_G$) 恒定时：

$$V_R = V_{R'} + V_{R^0} \quad (4)$$

理论上 V_{R^0} 代表载体颗粒间的容积，但实际上是载体颗粒间的容积与系统中的死体积之和（见 页）。对于某一根色谱柱来说， V_{R^0} 是常数，因此当 $\bar{F}_G$ 恒定时， t_R^0 也是常数。

又：
$$k = K \frac{V_L}{V_g} = \frac{t_{R'}}{t_R^0} \quad (5) \quad (\text{见 页 页})$$

即：
$$\frac{t_R}{t_{R'}} = \frac{t_{R'} + t_R^0}{t_{R'}} = \frac{1+k}{k} \quad (6)$$

由 (1)：
$$n = 554 \left(\frac{t_R}{2\Delta t_1/\sqrt{2}} \right)^2 = 554 \left(\frac{t_{R'}}{2\Delta t_1/\sqrt{2}} \right)^2 \left(\frac{t_R}{t_{R'}} \right)^2 \quad (7)$$

得(5)式代入(1)式:

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R'}{2\Delta t_{1/2}} \right)^2 \left(\frac{1+k}{k} \right)^2 \quad (8)$$

由(5)式知减少固定液的用量(即 V_1 变小),则 k 值也减小,再从(5)式和(8)式可知 k 值减小后,如果 n 值不变, t_R' 必变小,因此减少固定液的用量就可以使组分的峰向空气峰方面移动,与此同时 $2\Delta t_{1/2}$ 也随之减小,然而大量实验证明在同一操作条件下,物质的半峰宽与它们的校正保留时间(t_R')呈线性关系,并且这一直线是不通过原点的(图7-1)

即: $2\Delta t_{1/2} = a + b \cdot t_R' \quad (9)$

式中: a ——常数,直线在 $2\Delta t_{1/2}$ 轴上的截距,它是由色谱柱的死体积所反映出来的;
 b ——常数,直线的斜率,表示半峰宽对校正保留时间的变化率。

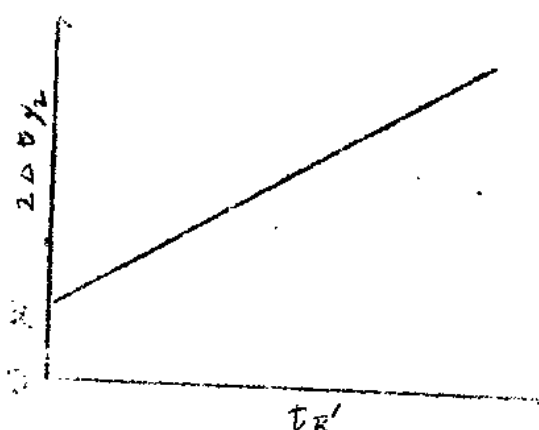


图7-1 半峰宽与校正保留时间的线性关系

因此任分离物质时，由于 α 值的存在尽管 n 不变， t_R' 减小后将使分离的效果变坏，这点可以从图7-2中看到。

图7-2所示是用四根除了固定液的用量依次递减二分之一外，柱长、柱的内径和死体积都完全相同，并且操作条件也完全相同，所得到的简化了的色谱图（即为了简便起见用两个三角形代表物质对的巴洛峰），由于四根色谱柱的规格和操作条件完全相同，所以图7-2A到图7-2D中的空气峰的 t_R^0 (V_R^0) 是相同的。设理论板数 $n = 680$ ，从A-D随着固定液用量的减少，物质对的峰逐渐靠近空气峰。同时物质对的分离也越来越差。

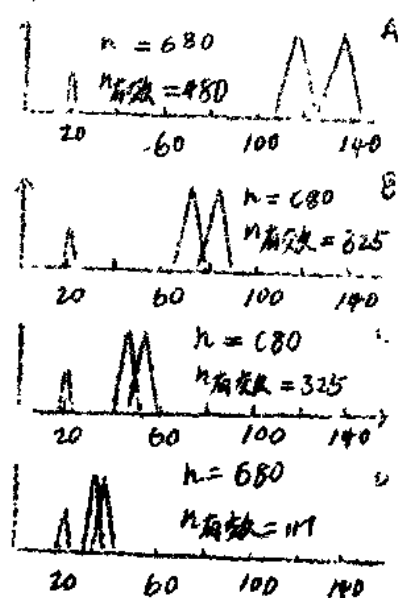


图7-2 理论板数恒定时
物质对的分离情况

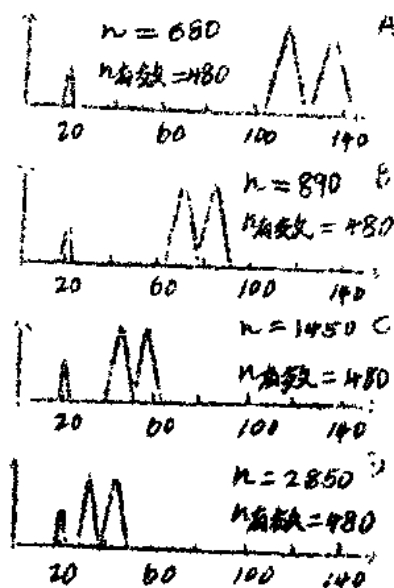


图7-3 有效理论板数恒定时
物质对的分离情况

因为(8)式中 t_R' 和 k 值均已固定, 要使它们分离就应该减小 $2\Delta t_1/2$, 若果 n 值增大, 对减小 $2\Delta t_1/2$ 起主导作用的是固定液的性能。

在图7-3A到图7-3D中虽然 n 依次增加, 但 $\frac{t_R'}{2\Delta t_1/2}$

(或 $\frac{t_R'}{W_b}$) 却不变, 为此在(8)式中可以将 $554 \left(\frac{t_R'}{2\Delta t_1/2} \right)^2$

[当然也可以用 $16 \left(\frac{t_R'}{W_b} \right)$ 或 $554 \left(\frac{V_R'}{2\Delta V_1/2} \right)^2$] 作为衡

量色谱柱效能的指标, 这叫做“有效理论板数 ($n_{\text{有效}}$)”, 即

$$n_{\text{有效}} = 554 \left(\frac{t_R'}{2\Delta t_1/2} \right)^2 = 554 \left(\frac{t_R' - t_R^0}{2\Delta t_1/2} \right)^2$$

$$= n \left(\frac{k}{1+k} \right)^2 \quad (10)$$

$$\text{或: } n_{\text{有效}} = 16 \left(\frac{t_R'}{W_b} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R - t_R^0}{W_b} \right)^2$$

$$= n \left(\frac{K}{1+K} \right)^2 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{或: } n_{\text{有效}} &= 554 \left(\frac{V_R'}{2 \Delta V_{1/2}} \right)^2 = 554 \left(\frac{V_R - V_R^0}{2 \Delta V_{1/2}} \right)^2 \\ &= n \left(\frac{k}{1+k} \right)^2 \quad (12) \end{aligned}$$

有效理论板数的特点是不受保留时间或保留体积改变的影响。因而更能反映柱效能。

为了便于比较，常用单位柱长（每米）的理论板数（ n' ）或单位柱长（每米）的有效理论板数（ $n'_{\text{有效}}$ ）表示色谱柱的效能，即：

$$n' = \frac{n}{L} \quad (13)$$

式中： L —— 色谱柱的长度，米。

$$n'_{\text{有效}} = \frac{n_{\text{有效}}}{L} \quad (14)$$

式中： L —— 色谱柱的长度，米。

此外，更常用等效理论板高度（ λ ，单位：“厘米”^{*}）或有效理论板高度（ $\lambda_{\text{有效}}$ ，单位：“厘米”^{*}）表达柱效能，即：

$$\lambda = \frac{L \times 100}{n} \quad (15)$$

^{*} 有时也用“毫米”作单位。

式中： L —— 色谱柱的长度，米。

$$\text{或：} \quad \lambda_{\text{有效}} = \frac{L \times 100}{n_{\text{有效}}} \quad (16)$$

式中： L —— 色谱柱的长度，米。

例：大连第二仪表厂出品 SP-01 型气体色谱仪中的鲨鱼烷柱（开管柱）和聚乙二醇 400 柱（填充柱）的柱效能的技术指标如下：

柱型	柱长，米	固定液	测试用的物质	柱效能					
				n ，片	n' ，片/米	厘米 ²	$n_{\text{有效}}$ ，片	$n_{\text{有效}}'$ ，片/米	$\lambda_{\text{有效}}$ ，厘米
开管柱	25	鲨鱼烷	正庚烷	<25,500	<1000	>0.10	<12,500	<500	>0.20
填充柱		聚乙二醇-400	戊酮-2	<1,500	<500	>0.20	<900	<300	>0.33

测试结果是：

A. 开管柱：

(1) 操作条件：

室温：22℃

开管柱：内径 0.233 毫米，长 25 米的玻璃管；内涂鲨鱼烷

载气：N₂

柱前压：1.2 公斤/厘米²

放空流速：10 毫升/3 分 4 秒

燃气：H₂，16 毫升/分

空气：430 毫升/分

鉴定器：氢火焰离子化鉴定器

柱温：室温

汽化室温度：室温

放大器：输出为 Q4 伏档

记录纸速：240 厘米/时

进样量：100 微升饱和的正庚烷蒸气

(2) 测试数据：

甲烷的保留时间 (t_R^0)：3 分 82 秒

正庚烷的保留时间 (t_R)：10 分 44 秒

半峰宽 ($2\Delta t_1/2$)：6.15 秒

(3) 计 算：

$$n = 554 \left(\frac{10 \times 60 + 44}{6.15} \right)^2 = 60,730 \text{ 片} > 25,000 \text{ 片}$$

$$n_{\text{有效}} = 554 \left(\frac{644 - 188.2}{6.15} \right)^2 = 30,427 \text{ 片} > 12,500 \text{ 片}$$

$$n' = \frac{60,730}{25} = 2,429 \text{ 片/米} > 1,000 \text{ 片/米}$$

$$n_{\text{有效}}' = \frac{30,427}{25} = 1,217 \text{ 片/米} > 500 \text{ 片/米}$$

$$\lambda = \frac{25 \times 100}{60,730} = 0.04 \text{ 厘米} < 0.10 \text{ 厘米}$$

$$\lambda_{\text{有效}} = \frac{25 \times 100}{30,427} = 0.08 \text{ 厘米} < 0.20 \text{ 厘米}$$

B. 填充柱：

(1) 操作条件：

室温：30℃

填充柱：内径4毫米，长3米；填充5%聚乙二醇 400 —
6201 载体

载气：N₂

柱前压：15公斤/厘米²

放空流速：0

燃气：H₂，20毫升/分

空气：460毫升/分

鉴定器：氢火焰离子化鉴定器

柱温：80℃

汽化室温度：100℃

放大器：输出为20伏档

(2) 测试数据：

甲烷的保留时间 ($t_R^\bullet$)：1分14.4秒
7~10

戊酮-2的保留时间 (t_R) : 6分462秒

半峰宽 ($2\Delta t_1/2$) : 213秒

(3)计算:

$$n = 554 \times \left(\frac{360+462}{213} \right)^2 = 2,015 \text{片} > 1,500 \text{片}$$

$$n = 554 \times \left(\frac{4062-744}{213} \right)^2 = 1,345 \text{片} > 900 \text{片}$$

$$n' = \frac{2,015}{3} = 672 \text{片/米} > 500 \text{片/米}$$

$$n'_{\text{有效}} = \frac{1,345}{3} = 448 \text{片/米} > 300 \text{片/米}$$

$$\lambda = \frac{3 \times 100}{2,015} = 0.15 \text{厘米} < 0.20 \text{厘米}$$

$$\lambda = \frac{3 \times 100}{1,315} = 0.22 \text{厘米} < 0.33 \text{厘米}$$

上例中所列的操作条件在计算中虽然没有用到,但是操作条件是测试柱效能的前提,前者对后者的影响即将在本章中讨论。

2. 相对挥发度: 就是物质对的相对保留值;除了用 $r_{2,1}$ 表示外,文献中也常用 $\alpha_{2,1}$ 表示:

$$r_{2,1} \text{ (或 } \alpha_{2,1} \text{)} = \frac{t_{R_2'} V_{R_2'}}{t_{R_1'} V_{R_1'}} = \frac{t_{R_2} V_{R_2}}{t_{R_1} V_{R_1}} \quad (17)$$

但当 $t_R \gg t_R^0$ (或 $V_R \gg V_R^0$) 时:

$$r_{2,1} \text{ (或 } \alpha_{2,1} \text{)} \cong \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}} \cong \frac{V_{R_2}}{V_{R_1}} \quad (18)$$

$r_{2,1}$ 值受柱温的影响 (见 一 页)。

3. 分辨率这是评价色谱柱的主要指示, 用 R 表示; 它的意义已在第三章中讨论过了 (见 一 页)。

(1) 峰面积相等的物质对: 根据分辨率的定义:

$$R = \frac{2(t_{R_2}' - t_{R_1}')}{W_{b_1} + W_{b_2}} \quad (19)$$

当 $R = 1.5$ 时, 两峰基本上分离完全。 R 值标志色谱柱对于某物质对分离效能的好坏。显然, 同一根色谱柱在相同的操作条件下, 对不同的物质对是有不同的 R 值的, 因此对某一物质对的定量分离就需要一定的理论板数。

当两峰都呈正态分布时, (19) 式中 $W_{b_1} = W_{b_2}$ 则:

$$t_{R_2}' - t_{R_1}' = 1.5 W_{b_1} \quad (20)$$

至于不对称的峰通常是起峰陡和落峰拖尾, 这两者基本上可以抵销, 因此 (20) 式仍能适用, 对所得到的结果影响不大。

将 (20) 代入 (11):

$$n_{\text{有效}} = 36 \left(\frac{t_{R_2}'}{t_{R_2}' - t_{R_1}'} \right)^2 \quad (21)$$

将 (17) 代入 (21):

$$n_{\text{有效}} = 36 \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \quad (22)$$

由(11)：

$$n = n_{\text{有效}} \left(1 + \frac{1}{k} \right)^2 \quad (23)$$

将(5)代入(11)：

$$n = n_{\text{有效}} \left(1 + \frac{t_R^0}{t_R'} \right)^2 \quad (24)$$

将(22)代入(23)和(24)：

$$n = 36 \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{k} \right)^2 = 36 \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \left(1 + \frac{t_R^0}{t_R'} \right)^2 \quad (25)$$

因此知道 $r_{2,1}$ 、 t_R 和 t_R' 后，就可以求出理论板数。这三者很容易通过实验测出。

使用填充柱的仪器，如果死空间不大，通常 $t_R^0 \cong 0$ ；或当 $t_R^0 / t_R' \cong 0$ （即 $t_R' \gg t_R^0$ ）时，(24) 和 (25) 两式可简化为：

$$n = n_{\text{有效}} = 36 \left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1} \right)^2 \quad (26)$$

然而对于开管柱，由于柱子很长，自由空间较大， $t_R^0 \neq 0$ ，因此(26)式不能适用。

例1. 设两个峰面积相等的物质对的相对挥发度是1.12, 使用填充柱达到基本上完全分离 (即 $R = 1.5$) 时, 所需的理论板数是:

$$n = 36 \times \left(\frac{1.12}{1.12 - 1} \right)^2 = 3,134$$

设每个理论板的高度是0.15厘米, 则所需的柱长是:

$$L = 3,134 \times 0.15 = 470 \text{ 厘米} \approx 5 \text{ 米}$$

例2. 设两个峰面积相等的物质对的相对挥发度是1.05, $\frac{t_R^0}{t_R^1} = 2$. 使用开管柱达到基本上完全分离 (即 $R = 1.5$) 时, 所需的理论板数是:

$$n = 36 \times \left(\frac{1.05}{1.05 - 1} \right)^2 \times (1 + 2)^2 = 142,884$$

设每个理论板的高度是0.4毫米, 则所需的柱长是:

$$L = 142,884 \times 0.04 = 5,715 \text{ 厘米} \approx 58 \text{ 米}$$

(2) 物质对的重叠峰: 以下讨论不能完全分离的物质对, 但可分离到能够满足分析要求的重叠峰时, 所需要的理论板数, 重叠峰能否满足分析要求是根据不纯度 (见 一 页) 的大小来决定的。如图7-4所示, 要求重叠峰是由两个正态分布的峰所组成的。

用 a_1 和 a_2 分别代表峰(1)和峰(2)在切割线下方的面积, Δa_1 是峰(1)混入峰(2)中的面积, Δa_2 是峰(2)混入峰(1)中

图转下页

的面积，则相应的杂质（ η ，即误差）是：

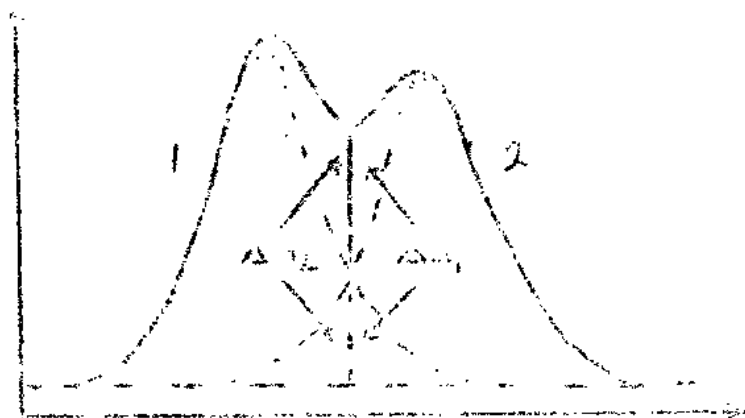


图 7—4 物质对的重叠峰

$$\eta_1 = \frac{\Delta a_2}{a_1}$$

$$\eta_2 = \frac{\Delta a_1}{a_2}$$

因为两峰都呈正态分布，设： $\eta_1 = \eta_2 = \eta$

每个峰面积的百分数分别是 A_1 和 A_2 ，则：

$$A_1 = \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

$$A_2 = \frac{a_2}{a_1 + a_2}$$

$$A_1 + A_2 = 1$$

物质对的未校正保留时间之比，叫做分离因子（S. F.），即：

$$S. F. = \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}}$$

设鉴定器的响应值与物质的浓度呈线性关系，峰面积和它们的百分数相应于物质的量。在多数情况下，两峰的面积是不相等的，这时需要将 η 乘以因子：

$$\frac{A_1^2 + A_2^2}{2A_1 A_2} \quad (27)$$

$$\left(\text{当两峰的面积相等时} \frac{A_1^2 + A_2^2}{2A_1 A_2} = 1 \right) .$$

确定分析要求的误差（即杂质含量）后，通过实验求出S. F.和 A_2 。

• 然后利用图7—5可以查出按照分析要求所需要的理论板数。

例：要求杂质含量为1%，已知 $A_1 = 0.7$ ， $A_2 = 0.3$ 和S. F. = 1.04。

$$\begin{aligned} \text{计算：} \quad \eta &= \frac{A_1^2 + A_2^2}{2A_1 A_2} = 0.01 \times \frac{0.7^2 + 0.3^2}{2 \times 0.7 \times 0.3} \\ &= 138 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

图转下页