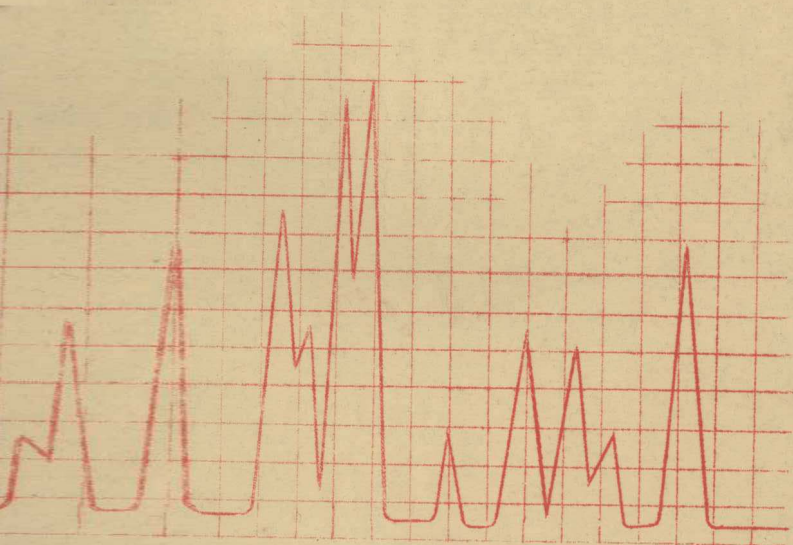


实用气相色谱法

(译文)



河北工学院科技情报室

1974.7

学院

《P 某些商品宣传性词汇ography》译介。
附录南开大学余仲健同志 GC-55, 65 说明书的一节，有些参考价值，因此编入。
翻译时删去了某些商品宣传性词汇和章。

译文曾用南开大学余仲健同志做了部分校阅，最后由上海试剂一厂姜熾昌同志审订。谨此致谢。

河北工学院情报室

一九七四年六月

实用气相色谱法

这本小册子是为初学色谱者准备的，
主要介绍了实际操作中的知识。

在读此书之前，建议先看看气相色谱
技术入门的书以及所使用的仪器目录和操
作说明书。

目 录

一. 序言	1
二. 仪器的选择	4
三. 试样的检验	45
四. 试样的预处理	47
五. 色谱柱	60
六. 一般操作	75
七. 如何选择最佳操作条件	84

附录一 选择柱的参考表	94
-------------	----

附录二 一般故障检查	97
------------	----

附录三 译文中的英文词注释	106
---------------	-----

二. 序 言

气相色谱法是分离分析技术之一，是用气体做流动相的色谱法。

一九五二年的第一篇气相色谱法报告是用来分析脂肪酸的。此后，这种技术在各个工业领域，特别是在石油工艺中成为有效的分离方法，并得到了惊人的发展。

它的最大特点是高效分离，甚至对同系物的分离也是如此。

气相色谱法最重要的特点是用气体做流动相。从这点来看，它有利，也有弊。

1. 试样

什么类型的试样可用气相色谱法进行分析呢？

首先，由于流出物是气体，因此试样在分析时，必须为气态。液态试样和固态试样，如能把它们加热气化，也同气态试样一样可以分析。已有报导：某些金属当加热至极高温度时能被气化并在 1000°C 温度下用气相色谱法分析金属蒸汽。

然而，这是很特殊的情况，象这样高的温度一般是不用的，大多数商品仪器是

— 1 —

把柱温设计在 400°C 以下。但是，能在这样高的温度下使用的固定相（柱填充物）为数有限。因此，实际的柱温在 350°C 以下。

这并不是说试样的沸点必须在 350°C 以下才能用气相色谱法进行分析。例如，某试样虽然在 300°C 时熔化，但由于它具有一定的蒸汽压也可以分析。由于气相色谱法所需的试样量很小，因此，在柱温不高时，也可以全部气化，即使它的蒸汽压较低，在分析时还是保持气态的。换言之，高沸点的试样，只要减少试样量，使它在该温度下具有足够的饱和蒸汽压，亦能在较低的柱温下进行分析。这一方法目前广泛地应用在高沸点化合物的分析上。

其次，试样在分离时，必须是稳定的。由于气相色谱法的分离是通过柱中的吸附或分配作用来完成的，其他可引起组份改变的化学反应，例如：与柱填充物起反应，将妨碍正常的分离。换言之，即试样应是化学惰性的。这种要求表明气相色谱法与其他化学分析技术有本质的区别。利用化学活性的物质必须经反应后分析化学惰性试样是不通用的。这同样表明气相色谱法更适于分析有机化合物。

并非所有的试样都具有热稳定性或化

学惰性。这种试样一般可在气相色谱分析之前先做处理。某些不能直接用气相色谱法进行分析的试样，可通过适当的衍生化反应作出分析，有时衍生化反应可以避免吸附或分解而改善分离。所有这些技术使6000以下的有机化合物获得满意的分析。

聚合物或碳数较多的化合物不能直接用气相色谱法。需要采用间接的方法，先把试样热解，然后用色谱分析分解出来的气体。这种方法不能进行鉴定（检测）和定量。

2. 分离

从试样必须汽化的角度来看是一个缺点，但是事实上这都是其他方法所得不到的一个很大的特点——；速度和高分离效率是无与伦比的。由于流动相是气体，在固定相中的传质速率是很大的，而且在移动相的固定相之间建立平衡几乎是瞬时的。这就保证了很高的分离效率，并且由于压力降很小，能使用长的色谱柱以取得极高的分离效果。大多数情况下，理论塔板数可达几千至几万。高的传质速率也就缩短了分析所用的时间。

3. 检测器

气相色谱法最大的优点之一是可用的检测器的种类很多。检测器的灵敏度及多

样性方面是无可比拟的。最常用的检测器有通用的热导检测器，用于分析有机化合物的火焰离子化检测器和供选择检测用的电子俘获检测器。

总而言之，气相色谱法在各方面远比其他色谱技术优越。

二. 仪器的选择

一台气相色谱仪通常由以下部件组成：

- ① 色谱柱
- ② 温度控制器
- ③ 气流控制器
- ④ 检测器
- ⑤ 进样器
- ⑥ 记录器

上述六部分中色谱柱是由操作者选择的，其他部件则在气相色谱仪内互相配合。有的仪器没有温度控制系统，它们只能供极特殊的用途，例如：示教用。用于科学研究和常规分析的仪器，一般六种部件都要齐备。

每一种部件还要根据其功能进一步分类。例如：柱温控制器可分成为恒温用，程序升温用和冷冻用几种。气流控制器可分为压力控制器和差示控制器。检测器的

变化也很多。

衡器仪器大体分成通用型和普及型以及介于两者之间的型式。气相色谱仪附件的品种也很多。

我们应当怎样选择一台合适的仪器呢？

这些部件的性能不因仪器型号而异。例如：无论装在通用型仪器上，还是装在普及型仪器上，检测器的灵敏度相同。不能认为通用型仪器比普及型仪器的灵敏度和可靠性更为优越。应该选择一台这样的仪器：它的性能正合乎于你的需要。

在以下几种情况下采用通用型仪器。

分析多种样品时；

要分析未知类型的试样时；

将不拟装备多台仪器时；

作为第一台仪器使用时；

并非长期地在相同条件下做分析时；等等。

普及型仪器适用于常规分析，例如，实验室中的质量控制和检测分析，因为这类分析是用相同的试样，在几乎相同的操作条件下，经常做重复性工作。由于仪器保持在相同条件下工作，较易于取得良好的准确性和重复性。此外，仪器廉价，操作快速。

在一个工厂的实验室内一台单机须作
~ 5 ~

为研究和质量控制两用，可采用中国型的仪器。

我们必须从当前多种多样的商品仪器中选择一台最合适的仪器。

二. 1 检测器

现在最常用的是热导检测器，火焰离子化检测器，电子俘获检测器和火焰热离子检测器。

1) 热导检测器

热导检测器在气相色谱法的历史上用的最早，而在今天用途也最广。它的最大优点是能检测任何组份（但不能检测惰性载气的气体）。

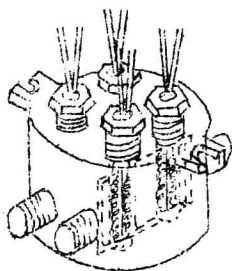
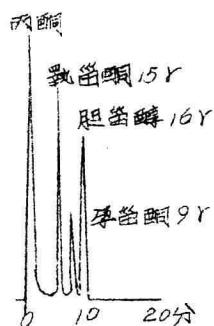


图1 热导检测器结构



试样：甾族化合物

柱：OV-17 (250 °C)

检测器：热导 125 mA

载气：He 60 mL/分

图2 热导检测器数据

它的实际检测极限是 100 ppm 级。当须检测低浓度的无机气体时，通常需要提高热导检测器的灵敏度或使用放大器，因为无机气体尚无通用的高灵敏度检测器。微型放大器，因为无氧检测器对无机气体具有高检测器。微型由于操作复杂，故不常用。

与放大器相配合的，最近发展的高灵敏度热检测器其金属丝高达 100 欧姆，能检测浓度低到几个 ppb 浓度级的组份。

对无机气体进行痕量分析和在高温下做高灵敏度操作时，采用这种检测器。

必须记住：热导检测器的灵敏度取决于桥流，也取决于金属丝的电阻和尺寸。热导检测器的桥流如果是几百毫安，则灵敏度通常不高。某些热导检测器金属丝电阻极低，于是桥流较大，这种热导检测器只有较低的灵敏度。

热导检测器的结构 and 操作很简单，但是也有缺点，即当温度不完全稳定时，色谱图基线会发生波动。结果造成分析开始之前，“等待”时间较长。在使用热导检测器的气相色谱分析中，不去经常改变检测器的温度是合理的。在仪器中将检测器加热炉分出来，检测器炉温要比柱温高 20 - 25℃。

基线波动也会因载气流波动而发生，因此，一台好的仪器，要有精密的气流控制器。

基线稳定所需时间决定于分析所需要的灵敏度。当检测百分之几量级时，半小时已足够。如果必须检测较低浓度的试样，则需要更长的时间。

为什么在热导检测器的操作中氮气和氢气是最常用的载气呢？其原因是这两种气体的热导率比其它物质高的多。

由于氮气和氢气两者之间的热导率只有很小的差别，因此，用其中一种气体做载气来分析另一种，是无法定量的。

当用氮气做载气时，灵敏度要降低数倍，当用氢气时，则要降低十倍左右。用氮气做载气很难检测氧气。某些物质比氮或氢热导率高，当用它们做载气时，在一张色谱图上会出现正峰或负峰。

简言之，只要适当地选择载气则热导检测器是能够检测所有物质的唯一检测器。它用于检测 $0.01 \sim 100\%$ 浓度等级并且对无机气体有很高的灵敏度。一点注意：停载气前先停电桥电流。

2) 火焰离子化检测器

它对（除 CO , CO_2 , CS_2 , CO_2 , 甲醛和甲酸以外的）每种化合物都是灵敏的。一般说来，这是一种有机化合物的检测器。

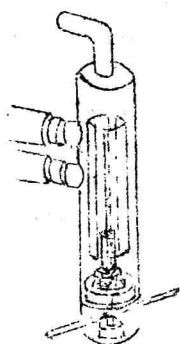


图3. 火焰离子化检测器

火焰离子化检测器是气相色谱法的所有检测器中最稳定的；不受温度或载气流的影响。此外，它的线性范围宽达 10^7 。虽然它是做为痕量组份的检测器而发展起来的，但现在已推广至一般的应用中。它的灵敏度极高；最大可以检测 $1\text{ppb}(10^{-9})$ 级，而在通常分析中可达 ppm 级。灵敏度随碳原子数而提高；随氧、硫、氮和卤素类的存在而顺次降低。

灵敏度随氢气和载气的混合比率而变化。必须指出：因为载气流速因温度升高而降低，所以在程序升温操作中需用入口压力控制系统调节载气流速。空气流速有微小变化不会影响灵敏度。

有的气相色谱仪有差示流量控制器，在每次程序升温操作中，能保持载气恒质。

当用硅酮作液相时，在火焰中它的流出物变成 SiO_2 的白色粉末固着在电极上。当试样含有硅化合物时也会发生此情况。当试样或液相含有卤素时，电极能被腐蚀。

火焰离子化检测器在以下场合应用：

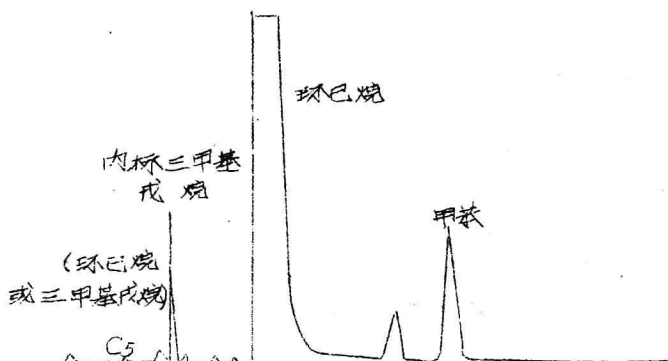
分析有机化合物；

分析痕量组份；

分析总量很小的试样；

分析高沸化合物。（通常注射浓度很低的试样进行分析）。

可以这样讲：火焰离子化检测器当前用途已极广泛。其他检测器比热导和火焰离子化检测器的使用少得多。



试样：环己烷

柱：角鲨烷

检测器：火焰离子化

载气： $\sqrt{2}$ 20 mL/分

图4 用火焰离子化检测器分析环己烷中的痕量杂质的数据

3) 氢离子化检测器

它的用途几乎与火焰离子化检测器相同。但是，由于噪声比较高和动力学范围小，所以不如前面两种用途广。也便于与放射性同位素检测器联用。

4) 电子俘获检测器

它对电子亲和力物质，如：有机卤化物具有极高的选择性灵敏度。电子俘获检测器一般用做分析农药残留物，汽油中的烷基铅，空气污染中的多环芳烃等。

灵敏度极高：最大能检测 10^{-12} 克数量级。通常分析为 10^{-10} 等级。

由于它的动力学范围小，不适宜分析高浓度的卤素化合物。在此情况下，火焰离子化检测器更为可取。

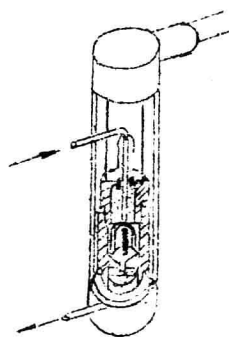


图5 电子俘获检测器
结构