

气相色谱法基础

(专题三)

气相色谱法基础
（专题三）

刘其书

目 录

§ 1 绪论	3.1
1-1 气相色谱法的特点及其在生产科研中的应用	3.1
1-2 气相色谱法的简单流程	3.1
1-3 关于保留值的概念	3.2
§ 2 色谱柱	3.3
2-1 气液色谱的基本原理	3.3
2-2 固定液和样品分子相互作用的规律及其对选择固定液的指导意义	3.4
2-3 固定液的分类和应用	3.6
2-4 气液色谱用担体	3.6
2-5 气液色谱用固定相的制备	3.9
2-6 气固色谱的原理	3.10
2-7 多孔高分子微球固定相	3.11
2-8 色谱柱的种类	3.11
§ 3 分离条件的选择	3.11
3-1 柱效率和分离指数	3.11
3-2 影响理论塔板高度的因素	3.13
§ 4 鉴定器	3.15
4-1 热导池鉴定器	3.15
4-2 氢火焰离子化鉴定器	3.18
§ 5 定性定量方法	3.21
5-1 定性分析前的准备工作	3.21
5-2 定性分析方法	3.21
5-3 定量分析方法	3.23
§ 6 气相色谱法分析石油化工产品	3.38
6-1 丁烯氧化脱氢产品分析	3.38
6-2 丁二烯微量水份的分析	3.38
6-3 C_1-C_4 烃类气体的气相色谱分析	3.38
6-4 乙烯中微量乙炔的色谱分析	3.39
6-5 芳香烃类的分析	3.39
6-6 1,2-二氯乙烷中氯化烃的分析	3.39
§ 7 气相色谱法在催化中的应用	3.40
7-1 催化剂比表面的测定	3.40
7-2 催化剂中金属组分表面积测定	3.43
7-3 高温色谱法测定催化剂的吸附热	3.44
7-4 催化剂表面酸性的测定	3.44
7-5 微型催化色谱技术	3.47

气 相 色 谱 法 基 础

§1 绪 论

1-1 气相色谱法的特点及其在生产科研中的应用

伟大领袖毛主席教导说：“马克思主义者认为人类的生产活动是最基本的实践活动，是决定其他一切活动的东西。”革命导师恩格斯也教导说：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”他还说：“社会一旦有技术上的需要，则这种需要就会比十所大学更能把科学推向前进。”这些英明的论断揭示了伟大的真理，科学的产生和发展一刻也不能离开生产。气相色谱法自五十年代初期间世至今获得如此飞速发展正是适应了石油工业、化学工业、高分子工业、医药工业等不断发展的需要。这些工业部门对分析方面提出的要求概括起来是：高灵敏度，高效率（指对复杂组分能实现分离），高选择性（指对性质相近组分实现分离），高速度及高度自动化。气相色谱法基本上具备以上几种特点。气相色谱法不仅在技术上得到发展，在理论上也不断完善。气相色谱法完全是因为生产向它提出要求才促使它发展，同时，由于气相色谱的发展，也促进了这些工业部门提高到新的生产水平，现在在某些部门已经实现了用气相色谱法控制生产过程。

气相色谱法也有效地应用于物理化学某些领域的研究中。例如化学动力学、化学热力学、表面化学等研究课题都已广泛地采用气相色谱法进行研究，气相色谱法在这方面的应用肯定将有更大的发展。

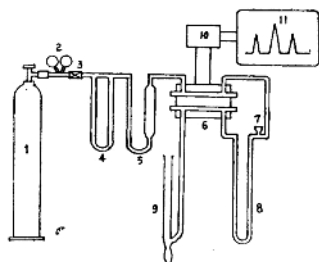
1-2 气相色谱法的简单流程

分析样品（气体或液体）在流速保持恒定的惰性气体（称为载气）的带动下以气态进入色谱柱，在这里样品被分离成单个组成，它们先后循序进入鉴定器，所产生的信号用电子电位差计加以记录，得到一组色谱峰，这就是气相色谱法的简单流程（图1）。

从上述流程可知，气相色谱由四个部分组成，即：

（1）载气系统：

载气由高压钢瓶供应，其作用是把样品输送到色谱柱和鉴定器，若鉴定器为热导池，载气尚起平衡鉴定器的作用。载气须保持恒定的流速，故需用稳压阀、稳流阀或针形阀来控制。



1. 钢瓶 2. 氧气表 3. 针形阀 4. 流量计
5. 干燥管 6. 热导池 7. 进样器 8. 色谱柱
9. 电解流量计 10. 桥路 11. 记录器

图1 气相色谱法流程

载气流速的测量可用转子流量计、皂膜流速计等。

(2) 色谱柱系统:

色谱柱是由金属管子或玻璃管子弯成 U 形或蛇形, 内装一定量的吸附剂或涂有高沸点液体(即固定液)的担体, 这两种填充物统称为固定相。

色谱柱一般要加热维持在某个温度, 因此色谱柱应按装在能自动控制和测量温度的恒温箱中。

(3) 鉴定器系统:

通用的鉴定器有热导池和氢火焰离子化鉴定器。专用鉴定器有电子俘获鉴定器(适用于含卤化合物), 火焰光度计鉴定器(适用于含 S、P 化合物的分析)等。

记录信号用电子电位差计。

(4) 进样系统:

亦称气化室, 样品在此注入并气化后进入色谱柱。进气体样最好用装有定量管的六通阀, 进液体样可用微量注射器。

1-3 关于保留值的概念

保留值是气相色谱法中最基本的概念。正如以后将详述的, 保留值是气相色谱的定性指标。

保留值是保留体积和保留时间的总称。

显示保留时间 t_R : 从进样到色谱峰最高处所需的时间称为显示保留时间, 用 t_R 表示。

显示保留体积 V_R : 显示保留时间和载气平均流速的乘积称为显示保留体积, 用 V_R 表示。

$$V_R = t_R \times \bar{F}_C$$

$\bar{F}_C$: 载气平均流速

死时间 t_d : 从进样到出现空气峰的时间叫死时间, 以 t_d 表示。

死体积 V_d : 死时间和载气平均流速的乘积称为死体积, 以 V_d 表示。

$$V_d = t_d \times \bar{F}_C$$

校正保留时间 t'_R : 显示保留时间和死时间之差, 称为校正保留时间, 以 t'_R 表示。

$$t'_R = t_R - t_d$$

校正保留体积 V'_R : 校正保留时间和载气平均流速的乘积, 称为校正保留体积, 以 V'_R 表示。

$$V'_R = t'_R \times \bar{F}_C$$

比保留体积 V_R : 每克固定液的校正保留体积, 称为比保留体积, 以 V_R 表示。

相对保留值: 某组分的校正保留值(或比保留值)与标准物的校正保留值(或比保留值)之比, 称为相对保留值。

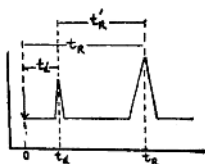


图2 色谱峰

$$r_{is} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rs}} = \frac{V'_{Ri}}{V'_{Rs}} = \frac{V_{Ri}}{V_{Rs}}$$

式中注脚 i, s 分别表示 i 物和标准物 s 。

§2 色 谱 柱

样品通过色谱柱而实现分离，所以说色谱柱是气相色谱法的核心部分。色谱柱是由吸附剂或涂有固定液的担体（统称为固定相）填充而成的。固定相为吸附剂的叫气固色谱，固定相为涂有固定液的担体的叫气液色谱。

2-1 气液色谱的基本原理

固定液涂渍在担体表面可以近似地认为固定液是以薄膜的形式分布在担体表面上。

样品的气态分子通过色谱柱，由于分子的运动和载气的推动，在与固定液接触过程中发生了溶解和挥发相互交替的过程，不同组分在固定液的溶解能力不同，所以不同组分在固定液停留的时间不一样。较易溶解的组分由于停留在固定液的时间长，所以通过色谱柱的时间就长，较难溶解的组分因大部分时间停留在气相中，所以通过色谱柱的时间也就短。

物质在气相和固定液相中溶解和挥发交替的过程叫做分配过程。物质在两相中进行分配达到平衡时，分布在单位体积（以毫升表示）固定液中物质的量（以克或克分子为单位）和分布在单位体积载气（以毫升表示）中的物质的量（以克或克分子为单位）之比叫分配系数（ K ）。

$$\text{分配系数 } K = \frac{\text{溶于 1 毫升固定液中的物质质量}}{\text{1 毫升载气中的物质质量}}$$

分配系数大表明物质在固定液中的溶解能力大。分配系数和校正保留体积之间有以下关系：

$$V'_R = KV_L$$

式中 V_L ：固定液体积（毫升）。由此可知分配系数愈大，保留时间愈长。可以用分配系数之比表示两物质的分离情况，这个比值叫做选择性系数或叫分离因子：

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{V'_{R1}}{V'_{R2}} = \frac{t'_{R1}}{t'_{R2}}$$

总之，一些物质在固定相和气相之间进行反复多次的分配，由于他们的分配系数彼此不同，经过一定时间后彼此就互相分离，这就是色谱过程的实质。

分配系数是物质溶解于固定液的能力的量度，其大小由固定液及物质的性质所决定。从亨利定律容易推导出分配系数和溶质饱和蒸气压和活度系数之间存在如下的关系：

$$K = N_{\text{液}} \frac{RT}{\gamma P^\circ} \quad (2-1)$$

式中， $N_{\text{液}}$ ：单位体积固定液的克分子数；

P° ：在柱温下纯样品组分的饱和蒸气压；

γ ：活度系数；

R : 气体常数;

T : 柱温 (K)。

可见一对物质能否分开由两个因素所决定: 一个是样品分子的饱和蒸气压; 一个是样品分子在特定固定液中的活度系数。由此看来气相色谱法分离混合物不仅是依据物质蒸气压之间的差异, 更主要的是利用物质和固定液间的活度系数的差别。气相色谱法之所以能够分离复杂组分和性质相近的组分关键也在于此, 我们总可以找到一种固定液使两种性质相近而难以分离的混合物的活度系数彼此拉开, 从而实现它们的分离。最简单的例子就是苯和环己烷。苯的沸点为 80.1°C , 环己烷的沸点为 80.8°C , 用聚乙二醇为固定液, 环己烷和苯很容易就分开。正如以后要详细说明的, 因为聚乙二醇能把苯极化, 所以苯在聚乙二醇中的活度系数小于环己烷在聚乙二醇中的活度系数, 因此苯的保留时间比环己烷大,

2-2 固定液和样品分子相互作用的规律及其对选择固定液的指导意义

样品分子和固定液分子之间的相互作用力决定了样品分子在固定液中的活度系数。所以了解这些作用力对选择固定液具有一定的指导意义。

样品分子和固定液分子之间的相互作用力有以下五种:

1. 定向力: 亦称静电力。这是分子之间永久偶极相互作用的力。极性固定液和极性样品分子之间彼此就是以定向力作用着。定向力相互作用的平均位能是:

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_S^2}{k r^6 T} \quad (2-2)$$

式中, E_K : 平均位能;

μ_A : 样品分子的永久偶极矩;

μ_S : 固定液分子的永久偶极矩;

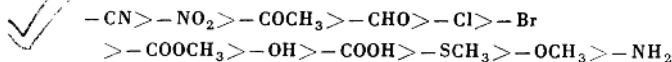
r : 相互作用两分子间的距离;

T : 柱温 (K)

k : 波尔兹曼常数。

偶极矩的大小反映分子极性的_{大小}, 就是说偶极矩越大分子的极性也越大。两个极性分子相互作用时, 极性越强的分子作用力就越大。因此用极性固定液分离极性分子时, 极性强的分子在固定液中的保留时间长; 反之, 非极性分子在极性固定液中的保留时间最短。

分子的极性主要由官能团决定, 而非极性基团的影响是次要的。不同官能团的极性顺序如下:



固定液的极性大小可用所谓相对极性来表示。以强极性固定液 β, β -氧二丙腈的极性定为 100, 以非极性固定液鲨鱼烷的极性定为 0, 则其它固定液的极性介于这两者之间。可用下述公式计算固定液的相对极性:

$$P_x = \left(1 - \frac{q_1 - q_x}{q_1 - q_2} \right) \times 100$$

$$P_x = \frac{q_x - q_2}{q_1 - q_2} \times 100 \quad (2-3)$$

式中 P_x : 固定液的相对极性;

q_1 : 物质在 β , β -氧二丙腈柱上的相对保留值的对数;

q_2 : 物质在鲨鱼烷柱上的相对保留值的对数;

q_x : 物质在所要测定极性的固定液的柱上的相对保留值的对数。

常用环己烷——苯作物质对, 以测定在上述三种柱上的相对保留值。

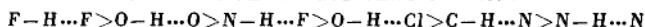
2. 诱导力: 极性分子和非极性分子相互作用, 由于极性分子永久偶极的诱导作用, 非极性分子产生诱导偶极, 这两种分子的相互作用力叫做诱导力。诱导力产生的平均诱导作用能为

$$E_D = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / r^6 \quad (2-4)$$

式中 α_1 , α_2 分别表示极性分子和非极性分子的极化率。这表明两个分子的偶极矩越大, 并且容易被极化 (即极化率大), 则诱导作用能越大。例如苯和环己烷的沸点非常相近 (分别为 80.1°C 和 80.8°C), 它们的偶极矩都等于零, 但由于苯能被极性固定液诱导出偶极, 所以苯和环己烷极易分开。

3. 色散力 (也叫分散力): 非极性分子的偶极矩虽然等于零, 但它具有瞬间的周期变化的偶极矩, 伴随着这种周期性变化的偶极矩有一同步的 (同频率的) 电场, 它使邻近的分子极化, 邻近分子的极化反过来又使瞬间偶极矩的变化幅度增加。色散力就是在这样的反复作用下产生的。对于直链烃而言, 分子量愈大, 即碳数愈多, 色散力愈大。支链烃、不饱和烃的色散力较直链饱和烃弱, 所以对同碳数化合物, 在非极性固定液上, 不饱和烃或支链烃在饱和直链烃前面先流出。对同系物的烃类, 即按沸点顺序流出。

4. 氢键: 有些化合物中氢原子可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子 (如 O、F、N 等) 相结合, 这种结合的键叫氢键。常见的氢键的强弱顺序如下:



用具有生成氢键的固定液如甘油分析杂质水溶液, 由于水和甘油都具有能生成氢键的 OH 基, 所以水在甘油中的保留时间特别长, 使杂质先流出。

5. 配位键: 一些金属离子如 Cu^{++} , Ag^+ 能和双键、叁键形成相当稳定的络合物, 形成络合物的键叫配位键。这种特殊性质可用于烯烃对烷烃的选择性分离。

金属皂类 (如硬脂酸锌、硬脂酸铜) 能和胺类形成配位键, 所以也可用它来分离各种胺类。

根据上述五种作用力的规律, 可以提出如下的选择固定液的原则:

(1) 对非极性物质 (烃类等) 选用非极性固定液, 分子间以色散力相互作用, 则样品按沸点顺序流出。非极性固定液的代表有鲨鱼烷、阿匹松等。

(2) 对中等极性物质采用中等极性固定液。这类固定液有邻苯二甲酸的酯类。

(3) 对强极性物质采用强极性固定液, 这类固定液的代表是 β , β -氧二丙腈。

(4) 对具有能生成氢键的分子, 采用含有能生成氢键基团的固定液。这类固定液有甘油, 聚乙二醇等。

(5) 烯烃——烷烃混合物中烯烃的选择性分离, 芳烃和烷烃的选择性分离, 优先考虑

采用具有特殊作用力的固定液，前者用硝酸银的乙二醇或苯乙腈溶液，后者用苦味酸茛，或聚乙二醇—400，或有机皂土—34进行分离。

✓ 各种胺类可用金属皂类做为固定液。

从以上的讨论中，可知固定液的选择问题仅仅是定性的规律，在实际工作中选择固定液常常是很复杂的工作。

如果能够从分子结构测活度系数的大小，这将使选择固定液问题提高到新的理论高度，目前已有不少人在这方面从事研究工作，也提出过一些计算公式，但他们的结果用于指导实际工作还差得远。

2-3 固定液的分类和应用

固定液的分类方法主要有两种，一种是按极性进行分类，一种是按结构进行分类。两种分类方法各有优点，按极性分类的，我们可以根据上一节提出的选择固定液的原则，很容易地找出相应的固定液。但是，找出来的固定液可能不只一种而是好多种，这时就很难进一步判断到底用那种最合适。

有机化学中有一条简单的规律，即所谓的“相似相溶原理”，这就是结构相似的两种物质能够相溶。这个规律对选择固定液很重要，实际上也可以把极性相似的物质彼此相溶包括在这个规律里面。因此更原则的选择固定液途径应该是两条：（1）根据极性相似相溶原则和（2）结构相似相溶原则选择固定液。按照后者可以有另一种固定液分类方法。

如果根据上述两条原则和两种固定液分类法选择固定液，则选出的固定液针对性一定更好。

我们把常用的固定液按极性列在表1中。

2-4 气液色谱用担体

虽然说过在色谱过程中固定液是决定性的因素，但毕竟固定液必须涂渍在担体上才能发挥作用，因此担体也并不是无关紧要的。

色谱用担体一般应具备以下的条件：

✓ （1）表面应该是化学惰性，即没有吸附性和催化性质。

✓ （2）有一定的比表面值。

（3）要有足够的机械强度。

常用的担体有两大类：

（1）硅藻土型担体和（2）非硅藻土型担体。硅藻土型担体有红色担体和白色担体之别。它们都是由硅藻土烧成的，不同的是后者在灼烧过程中加入了少量的溶剂 Na_2CO_3 之类物质。

红色担体结构紧密，机械强度较好，但由于表面残存的吸附中心较多，用以分析极性物质会造成色谱峰拖尾。

✓ 白色担体的最大好处是表面吸附中心因被 Na_2CO_3 所熔结，所以最适合用来分析极性物质，其缺点是机械强度较差。

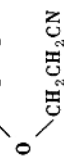
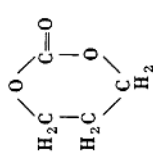
✓ 白色担体的表面吸附性比红色担体小，这是相对而言，实际上在分析极性物质时，每种担体最好都要预先进行处理，以消除表面吸附性能。

表1 固定液分类表

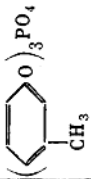
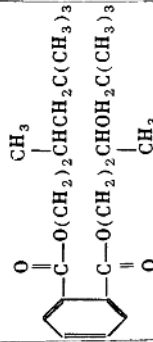
一、氢键性

名 称	分子式或结构式	最高使用温度°C	溶 剂	应 用
甘油	$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	70—120	无水乙醇	含氧化物及其水溶液
三乙醇胺	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	75	乙酸, 三氯甲烷	低级胺, 醇, 吡啶类
聚乙二醇	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-[\text{OCH}_2-\text{CH}_2]_n-\text{OH}$			含氧化物, 芳烃
—400	分子量400	135	无水甲醇	
—6000	分子量6000	200	无水乙醇	
—20000	分子量20000	200以上	三氯甲烷	

二、强极性

名 称	分子式或结构式	最高使用温度°C	溶 剂	应 用
β , β -氧二丙腈	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 	70—100	甲醇、丙酮	分离芳烃和非芳烃, 低级 烃, 含氧化物
碳酸丙烯酯		70	乙 醚	烃类和含氧化物, 对 C_4 异构体有选择性
乙二醇— AgNO_3		室 温		C_1-C_5 烃类, 特别对烯烃
苯乙腈— AgNO_3		50		有选择性
有机皂土—34		200		芳烃, 对二甲苯异构体有特 效分离性能

三、中等极性

名称	分子式或结构式	最高使用温度°C	溶剂	应用
磷酸三甲苯酯		125	醇、苯、三氯甲烷	芳烃、酚类、卤代烷、硫醇
邻苯二甲酸二壬酯		130	无水乙醇、丙酮	一般应用

四、弱极性

名称	分子式或结构式	最高使用温度°C	溶剂	应用
硅油 (I-V) 硅酯		200—250 300以上	丙酮	一般应用

五、非极性

名称	分子式或结构式	最高使用温度°C	溶剂	应用
鲨鱼烷 阿匹松 L.M.	$C_{30}H_{62}$ 高级不饱和烃混合物	140 250以上	石油醚	低碳数(C ₉ 以下) 烃类

硅藻土型担体的预处理:

(1) 酸洗: 用 $6N$ HCl 加热浸煮(回流) 1 小时左右, 过滤, 洗至中性, 并无 Cl^- , 在 $120^{\circ}C$ 烘干 16 小时。对非极性化合物的分析, 只用酸处理担体就可以了。

(2) 碱洗: 用 $5-10\%$ $NaOH$ —甲醇溶液处理担体, 回流一定时间后, 水洗至中性, $120^{\circ}C$ 烘干 16 小时。分析碱性化合物(如 NH_3 , 胺类)常用碱洗担体。

(3) 硅烷化: 即用硅烷化试剂(如二甲基二氯硅烷 $DMCS$, 六甲基二硅胺 $HMDs$ 等)处理担体, 以消除担体表面能产生吸附性能的一 $SiOH$ 基团, 从而使担体的性能得到改善, 分析极性化合物或需用低含量固定液时, 担体须作这种处理。

处理方法有三种:

① 气相法: 担体和 6% (重量) 硅烷化试剂置于玻璃容器中, 气相处理 1 小时。用二甲基二氯硅烷反应在室温下进行, 处理后的担体用甲醇洗涤, 在 $120^{\circ}C$ 烘干。用六甲基二硅胺时, 反应在 $110^{\circ}C$ 进行, 反应 1 小时后加入 2% 水, 以水解未作用的试剂, 保持 $100^{\circ}C$ 30 分钟, 然后在 $120^{\circ}C$ 烘干。

② 液相法: 将担体浸于二甲基二氯硅烷的甲苯溶液, 然后用甲醇洗涤。

③ 流动法: 将担体装在柱管中, 用硅烷化试剂淋洗柱内担体。

(4) 釉化: 有两种方法:

① 担体浸于 10 倍体积 2% 硼砂水溶液中二昼夜, 中间搅拌 2—3 次, 吸滤, 用蒸馏水把母液稀释 2 倍, 取与担体等体积的稀释母液洗涤担体, 吸滤, 于 $120^{\circ}C$ 烘干, 在高温电阻炉中灼烧, 先在 $860^{\circ}C$ 下灼烧 70 分钟, 后在 $950^{\circ}C$ 灼烧 30 分钟。烧后担体用 5 倍体积的蒸馏水煮沸 4—5 次, 洗涤后的担体在 $120^{\circ}C$ 烘干备用。

② 担体在 2.3% 的 $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (1:1) 水溶液中浸泡一天, 烘干后先在 $870^{\circ}C$ 灼烧 3.5 小时, 然后升温至 $980^{\circ}C$, 灼烧 40 分钟。

非硅藻土型载体有玻璃微球、氟载体等。这种类型担体的特点是表面吸附性能很小, 利于涂渍低含量(千分之一以下)固定液, 适用于快速分析。

2-5 气液色讲用固定相的制备

将处理好的担体涂上固定液做成固定相。一般用静态浸泡法涂渍固定液。步骤如下: 称取一定量的固定液, 溶解在适当的溶剂中。溶剂的量以能将担体全部浸没并高 1—2 厘米为宜。为使固定液迅速完全溶解, 可在水浴上加热, 但加热温度不要高于溶剂沸点, 对一些难溶的固定液可和溶剂回流加热。待固定液全部溶解后, 即可将已称好的处理过担体慢慢加到固定液溶液中, 轻轻搅拌, 在水浴上或红外灯下慢慢让溶剂挥发干。

做好了固定相装入色谱柱后, 先行老化再供使用。老化温度一般比使用温度高些, 老化时间一昼夜左右。常温下使用的低温固定液即在载气流下在室温的条件下不断把残余的溶剂和挥发性物质赶走。

最近出现了一种新的制备固定相的方法, 使固定液以化学键直接结合于担体表面^①。这种固定相称为化学键合相担体。这种固定相具有以下特点: 热稳定性和水解稳定性好, 在一般操作温度下不存在固定液流失问题, 可在较高流速下操作而不致降低柱效能, 适用于快速分析。对极性和非极性化合物都得到对称色谱峰。

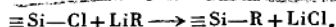
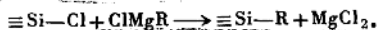
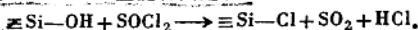
① 石油化工 4 1975 P73 卢学栋 化学键合担体及其在气相色谱中的应用

化学键合相担体是利用固定液和硅质担体表面上的自由羟基反应而制得的，固定液与担体表面羟基以化学键的形式相结合。

化学键合固定相目前已被应用的有三种：（1）酯型（ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ）键合固定相；（2） $\equiv\text{Si}-\text{C}-\text{C}$ 键型键合固定相；（3）硅酮型（ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ ）键合固定相。

硅质担体和2—18个碳原子的伯醇或仲醇进行酯化反应可得稳定的、疏水亲有机化合物的表面硅醇酯化物。这种固定相的使用温度在135—220°C，须在水、醇的条件下操作，否则会使键合固定相水解。

硅质担体表面羟基用 SiCl_4 、 TiCl_4 或 SOCl_2 氯化，再与格林纳试剂或金属有机锂化物反应得到 $\equiv\text{Si}-\text{C}-\text{C}$ 型键合固定相：



这种固定相可在300°C下使用而不分解。

用正烷基三氯硅烷与硅质担体可得硅酮型键合固定相。这种固定相比普通的以硅油做成的固定相性能好

2-6 气固色谱的原理

以吸附剂（如 SiO_2 、 Al_2O_3 ，活性炭，分子筛等）为固定相的气相色谱叫气固色谱。

一些物质在色谱柱中和吸附剂发生吸附和脱附相互交替的过程，由于不同物质在吸附剂上被吸附的强弱不同，所以经过一定时间后物质彼此分离。这就是气固色谱的简单原理。

根据吸附理论可知物质的比保留体积和吸附剂的吸附能力（用吸附热来量度）之间有如下关系：

$$\ln V_g = \frac{Q}{RT} + \text{常数} \quad (2-5)$$

式中 Q ：吸附热（千卡/克分子）

不同物质在吸附剂上的吸附热不同，这是物质能彼此分离的原因。吸附剂也有极性和非极性两大类，非极性吸附剂如石墨化碳黑，极性吸附剂如 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛等，它们的表面含有 OH 基或固体酸。非极性分子在两种吸附剂上的吸附情况没有太大区别，所以非极性分子的分离主要由其本身的饱和蒸气压决定。极性分子在极性吸附剂上吸附能力大，所以滞留时间就长。

气固色谱用于分析无机气体以及低级烃类（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ），具有比气液色谱更大的优越性。各种吸附剂适用于分离的气体，列于下：

活性炭 H_2 、 $\text{O}_2 + \text{N}_2$ 、 CO 、 NO 、 CH_4

SiO_2 CH_4 、 C_2H_6 、 CO_2 、 C_2H_4

Al_2O_3 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、环 C_3H_6 ，

5A 分子筛 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 C_2H_6

吸附剂的极性对物质的分离起很重要的作用，但吸附剂的表面性质和分离性能的关系却是很复杂的问题，从理论上没有像固定液那样能提出比较实用的选择规律。但从实验上已总结出一些改善吸附剂性能的办法。为了控制吸附剂的极性，使得分离性能更好，常常用一定

量的固定液涂渍到吸附剂上，常用的固定液有鲨鱼烷，阿匹松，碳酸丙烯， β, β -氧二丙腈，硅油等。固定液的用量可从千分之几到百分之几。

2-7 多孔高分子微球固定相

多孔高分子微球固定相是一种新型的合成固定相，可以不涂渍固定液而直接使用，也可以涂上固定液。这种固定相（国产为 GDX 型）具有以下特点：（1）无论非极性化合物或极性化合物在此固定相都不产生拖尾现象。（2）它和含 OH 基的化合物亲和力小，因而可以使水、醇类物质大大提前流出，适用于微量水的分析。（3）物质在此固定相的流出顺序基本上是按分子量大小。（4）此固定相可在高达 250°C 使用，（5）适用于分析各种强极性物质如多元醇、脂肪酸类等。

2-8 色谱柱的种类

1. 填充柱

将涂有固定液的担体或吸附剂装填入色谱柱管中即做成填充柱。填充柱的柱内径 4—5 毫米，长度一般为几米到十几米。再长阻力太大不宜用。

填充柱适用于不太复杂组分的分析以及极性化合物的分析。这是最广泛使用的一种色谱柱。

2. 空心毛细管柱

常用内径为 0.1—0.5 毫米的金属、玻璃、尼龙等毛细管做成色谱柱，固定液涂渍在毛细管内表面，因毛细管是空心的故叫空心毛细管色谱柱。这种色谱柱由于传质阻力小，可采用达几百米长的柱子，所以柱的总效能很高，分析速度也很快。适用于复杂混合物的分析以及快速分析之用。

3. 填充毛细管柱

在毛细管中填充有细担体，然后涂渍固定液，这种柱具有填充柱和空心毛细管柱的优点，即柱效高，分析速度快，分离选择性好。

§ 3 分离条件的选择

气相色谱法用于分析，必须解决样品组分的定性和定量问题，为此必须首先解决混合物的分离问题。混合物实现分离的决定因素已如前一节指出的是固定液问题和吸附剂问题。但是，有合适的固定液或吸附剂只为实现分离提供可能性，要使可能性变成现实性还必须解决色谱分析的操作条件问题，如载气流速、柱温、固定液用量等等。

3-1 柱效率和分离指数

化工精馏是用塔板数作为衡量精馏塔的分离效率，气相色谱也用塔板数这个概念来度量色谱柱的分离效率，柱长一定的色谱柱塔板数越多，即柱效率越高。

物质在流动相和固定相进行分配，由于物质是在载气带动下不停地在色谱柱中运动，所以它在两相的分配并不是在各点瞬间达到平衡。但是，可以假设在柱子的某一小段“ λ ”内，物质在两相的分配达到平衡，这一小段的高度“ λ ”称为塔板高度。假设在柱子中，各段的

“ λ ”都一样，则柱长为 L 时，其塔板数 N 为：

$$N = \frac{L}{\lambda} \quad (3-1)$$

柱子的塔板数是柱效率的度量。根据色谱的塔板理论可知，塔板数和色谱峰的峰宽、显示保留时间存在以下关系：

$$N = 5.54 \left(\frac{V_R'}{\Delta V_{1/2}} \right)^2 \quad (3-2)$$

$$= 5.54 \left(\frac{t_R'}{\Delta t_{1/2}} \right)^2 \quad (3-3)$$

$$= 5.54 \left(\frac{X'_{max}}{\Delta X_{1/2}} \right)^2 \quad (3-4)$$

$$\text{或 } N = 16 \left(\frac{t_R'}{W} \right)^2 \quad (3-5)$$

(3-1) 至 (3-5) 式中：

N ：柱子有效塔板数；

L ：柱长；

λ ：有效塔板高度；或用 H 表示。

$\Delta V_{1/2}$ ， $\Delta t_{1/2}$ ， $\Delta X_{1/2}$ 表示半高宽，分别用体积单位、时间单位、长度单位表示；

W ：峰宽。

必须指出塔板数只是说明一个组分通过色谱柱后的结果，并没有解决两个物质的分离问题。两个物质得到分离不仅由峰宽决定，而且还要由峰间距决定，即需用分离指数来描述两物质的分离情况：

$$R = \frac{2(t'_{R2} - t'_{R1})}{W_2 + W_1} \quad (3-6)$$

$R \geq 1.5$ 时两物质全部分离。

§ 2 中已经谈到分离因子由下式表示：

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{V'_{R1}}{V'_{R2}} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}}$$

对气液色谱来说相邻两个峰 $W_2 \approx W_1$ 所以

$$\begin{aligned} R &= \frac{t'_{R2} - t'_{R1}}{W} \\ &= \frac{(\alpha_{2,1} - 1)}{\alpha_{2,1}} \sqrt{\frac{N_2}{16}} \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$= \frac{(\alpha_{2,1} - 1)}{\alpha_{2,1}} \sqrt{\frac{L}{16H_2}} \quad (3-8)$$

$$= \frac{(\alpha_{2.1} - 1) \cdot t'_{R_2}}{\alpha_{2.1} \cdot W} \quad (3-9)$$

(3-7) (3-8) 中的 N_2 , H_2 分别表示相应于 t'_{R_2} 的有效塔板数和有效塔板高度。应用 (3-8) 可以估计分离某物质对时, 为达到基本分离所需的柱长。

例: 设有某物质对其相对分离度为 1.12, 使用填充柱时, 理论板高度为 0.15 厘米, 从 (3-8) 可知

$$\begin{aligned} R^2 &= \frac{(\alpha_{21} - 1)^2}{\alpha_{21}} \cdot \frac{L}{16H_2} \\ L &= \frac{R^2 \times \alpha_{21} \times 16H_2}{(\alpha_{21} - 1)^2} \\ &= \frac{2.25 \times 1.12 \times 16 \times 0.15}{(0.12)^2} \\ &= 4.2 \text{ 米} \end{aligned}$$

则用 4.2 米长的柱子就可以实现该物质对的分离。

3-2 影响理论塔板高度的因素

塔板理论告诉我们柱效率可用塔板高度来量度, 而且也给出了塔板高度和峰宽的关系, 但是没有解决有那些因素影响峰宽和理论塔板高度的问题。这个问题只有把动力学因素考虑进去才能解决。Van Deemter 方程解决了这个问题。

对于填充柱 Van Deemter 方程式如下:

$$\bar{H} = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} \quad (3-10)$$

式中 $\bar{H}$: 有效理论塔板高度

$\bar{u}$: 载气平均线速

A: 涡流扩散项

$B/\bar{u}$: 分子扩散项

$A + B/\bar{u}$: 总称为纵向扩散项

$C\bar{u}$: 传质项

$$\text{其中:} \quad A = 2\lambda' dp \quad (3-11)$$

λ' : 填充均匀性因子; dp : 固定相粒度

$$B = 2\gamma D_g \quad (3-12)$$

γ : 与固定相有关的因子; D_g : 组分的分子扩散系数

$$C = C_g + C_L \quad (3-13)$$

$$= \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{dp^2}{D_g} + \frac{2}{3} \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L} \quad (3-14)$$

C_g : 气相传质速度系数;

C_L : 液相传质速度系数;

d_f : 固定液在载体上的液膜厚度;

D_L : 物质在液相中的扩散系数;

k : 填充柱的容量系数 (即分配比)。

将以上各项所代表的关系式代入 (3-10), 则 Van Deemter 方程变为:

$$\bar{H} = 2\lambda' dp + \frac{2\gamma Dg}{\bar{u}} + \left[\frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{dp^2}{Dg} + \frac{2kd_f^2}{3(1+k)^2 D_L} \right] \bar{u} \quad (3-15)$$

Van Deemter 方程可用 $\bar{H}-\bar{u}$ 图表示 (图 3)

从图可知 $\bar{u}$ 有一最佳值, 这时 $\bar{H}$ 最小, 即柱效率最好:

$$\therefore \frac{d\bar{H}}{d\bar{u}} = 0.$$

$$\therefore \frac{d\bar{H}}{d\bar{u}} = -\frac{B}{\bar{u}_{最佳}^2} + C = 0.$$

$$\therefore \bar{u}_{最佳} = \sqrt{\frac{B}{C}}. \quad (3-16)$$

将 (3-16) 代入 (3-10) 中

$$\bar{H}_{最小} = A + 2\sqrt{BC} \quad (3-17)$$

下面我们依据 Van Deemter 方程所揭示的规律, 具体讨论那些因素将影响色谱柱的柱效率。

从 (3-10) 式可知, 当载气平均线速小时, 分子扩散是影响柱效率的主要因素。从 (3-12) 可知 B 和 γ 、 Dg 有关。 γ 和担体的填充均匀程度有关。对一般的担体它变化不大, 所以对 B 的影响不是主要的。 Dg 是分子在气相的扩散系数。 Dg 近似地反比于气体分子量的平方根, 它随着温度的升高而增大。

需要在较低载气流速操作时最好用分子量大的气体如氮作载气, 所需柱温尽量低些。

但从前面讨论中可知, 载气线速有一最佳值, 通常以 10—20 厘米/秒较好, 如果用的色谱柱的内径为 4 毫米, 则载气流速约 100 毫升/分。这个速度相当大, 以致分子扩散项对柱效率的影响不显著。所以在实际色谱操作中, 对柱效率的影响起主要作用的是传质项 (气体传质项和液体传质项)。所以我们着重讨论传质项如何影响柱效率及消除其不利影响的办法。

先考察气相传质项的影响: 物质从气相移动到固定相表面叫做气相传质过程, 这种过程进行得越慢, 即 C_g 越大, 柱效就不好, 所以希望 C_g 小, 即传质速度快。采用分子量小的气体一氢以及提高柱温可使 Dg 加大, C_g 变小, 即使柱效提高。但柱温太高, 使物质对的分离因子变小, 分离情况不好。

液相传质的影响比气相传质更大。物质从固定相表面移动到液体里面的过程就是液相传质过程。由于有液相传质过程, 使色谱过程很难达到平衡, 就是说有些分子来不及到液相就跟着载气往前走, 或者有些分子在液相中来不及出来, 因此使色谱峰加宽。克服这个问题的

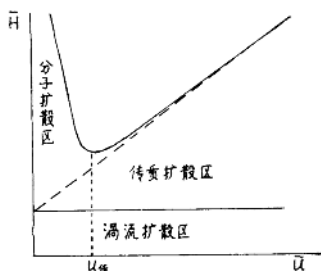


图 3 $\bar{H}-\bar{u}$ 图

最好途径是降低固定液用量，以减少液膜厚度。

根据以上的讨论可以把选择最宜操作条件的途径归纳成以下几条：

1. 载气的选择：采用低线速时，宜用氮气做载气，采用大线速时宜用氢做载气。色谱柱较长时，在柱内产生较大的压力梯度，而使柱效下降，这时采用氢气最合适，因氢粘度小，可减少压力梯度。

2. 载气流速的选择：柱效率和载气流速关系极大，采用最佳流速值时柱效最高。对填充柱较好的线速在 10—20 厘米/秒，柱径为 4 毫米的色谱柱，流速以 100 毫升/分为好。

3. 固定液用量的选择：液膜薄些可改善柱效，而且可以降低柱温，对高沸点物质的分析采用小于 0.1% 固定液量，可以在比物质沸点低一百多度的柱温操作，这样就使得固定液的选择范围更大。做快速分析时也宜用低含量固定液。

4. 担体颗粒大小的选择：一般采用 40—60，60—80 目为宜。

5. 柱温的选择：柱温高可以加速扩散速度，有利于分配平衡的建立。一般采用等于或高数十度于样品的平均沸点的温度为柱温。

6. 柱长的选择：柱子长了可使组分的峰间距加大，对分离有利，但同时也使峰形加宽，使柱效率降低，所以柱长应选择适中。一般采用几米至十几米。

7. 柱子内径：柱径小，色谱峰就窄，一般采用 3—4 毫米的柱内径。

8. 进样时间也能影响峰宽，一般希望进样时间愈快愈好，液体进样采用注射器，气体进样采用六通进样阀都可达到瞬时进样。还应保证气化室温度足够高，使样品瞬时气化。

9. 鉴定器死体积应尽可能的小，以免样品扩散使峰形加宽。

§4 鉴定器

鉴定器是气相色谱仪中的重要组成部分。它的作用是把从色谱柱中出来的组分变换成电信号，经过放大而加以记录。鉴定器种类很多，但从大的方面可分为两类，一种是通用的鉴定器，另一种是专用鉴定器。表 2 中列出这两类鉴定器的一些性能和特点。

鉴定器种类虽然很多，但用得最多的是热导池和氢火焰离子化鉴定器，因此我们也只就这两种鉴定器做些说明。

4-1 热导池鉴定器

热导池鉴定器是通用鉴定器中用得最广泛的一种，具有灵敏度适中，设备简单，定量方便的优点。

1. 热导池的结构和线路

热导池结构示意图如图 4。在金属块上钻两个孔，每一个孔里固定一根热丝。两根热丝长短一样，粗细一样，它们是热导池的两个臂——测量臂和参考臂。为了提高热导池的灵敏度，现在多用四臂热导池。