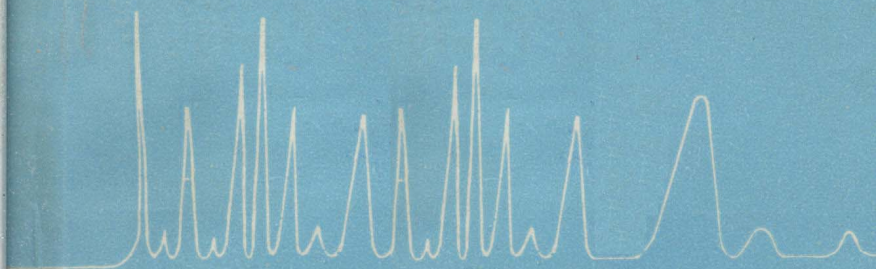


14112

实用气相色谱基础



北京分析仪器厂

前 言

自从1952年气相色谱仪作为一个仪器装置用于色谱法，至今仅仅二十余年，气相色谱仪及方法的发展速度之快，是其它类型仪器无以伦比的，气相色谱法作为一种分离分析技术，它具有高灵敏度，高效率，快速等显著特点。

最初几年的仪器相对来说是简单的，也没有使用什么先进技术，商品仪器也仅有一两种检测器，灵敏度也较低，应用范围较窄，只能完成一般性分析。

今天仪器已发展的相当完美，柱箱的温度范围从 -100°C 到 $+500^{\circ}\text{C}$ 。检测器已设计出几十种，灵敏度，选择性大大提高了，不仅能作微量分析，而且能作痕量分析。为适应各种用途的附属装置已有几十种，应用新材料、新技术配有微处理机的气相色谱仪业已问世；因此，气相色谱仪已成为有机化学、药物化学、农药化学、工艺流程控制等的化学产品的迅速分析及材料科学的方法研究不可缺少的重要手段之一。我国自60年代初研制生产气相色谱仪以来，生产厂家越来越多，至今年产量已发展到千台以上，各行业的应用也日趋广泛。

为响应英明领袖华主席提出的要提高我们中华民族的科学文化水平的伟大号召，为本世纪末实现四个现代化的宏伟目标，全国科学技术各条战线一派欣欣向荣，认真钻研学习科学技术蔚然成风。为了使从事气相色谱工作的初学者比较

系统的掌握气相色谱的基本理论和气相色谱仪装置，作为“气相色谱学习班”的参考资料，我们试选译了原著美国“Varian”仪器公司出版的“气相色谱基础”一书的第五版，此书在气相色谱的基本概念、基础理论、仪器及操作技能上，系统性较强，讲解上比较深入浅出，因为大量引用了基本文献和分析计算实例，取材于实用，在目前国内尚无出版此类书之前，作为参考资料，对于初学者和从事一般气相色谱的工作者是有益的。因原著出版于1969年，近几年来气相色谱又有很大发展，已经发表的有关资料很多，如美国“ASTM”中有关气相色谱推荐标准。火焰光度等新型检测器，计算机，微处理机等本书未详细介绍。另外，因时间仓促，在讲义中未加入国内仪器及实践有关内容，深感歉意。在翻译中，仅略去“附录”一节。

本讲义由北京分析仪器厂研究所庞增义同志，北京向阳化工厂武杰同志翻译。

在复校和印刷中蒙岳阳化工总厂，研究院北京向阳化工厂和长沙文华印刷厂的大力协助和支持，在此表示感谢。

北京分析仪器厂

1978年9月

目 录

第 一 章	绪言.....	(1)
第 二 章	气相色谱的系统.....	(7)
第 三 章	色谱分离的基本理论.....	(17)
第 四 章	色谱柱的理论和技術.....	(32)
第 五 章	检测器.....	(103)
第 六 章	定性分析.....	(138)
第 七 章	定量分析.....	(150)
第 八 章	应用.....	(181)
第 九 章	程序升温技术.....	(207)
第 十 章	制备气相色谱.....	(229)
第十一章	毛细管色谱柱.....	(252)
第十二章	进样阀及切换阀的应用.....	(268)
第十三章	色谱图的解释.....	(281)
第十四章	仪器的维修.....	(305)
第十五章	实验室练习试验.....	(316)

第一章 绪 言

一、气相色谱法的定义

气相色谱分离的基础是一种样品在两相之间的分配。这两相中有一相是有很大大面积的固定床；另一相是一种气体，气体渗透而通过固定床。

气相色谱法是一种用渗透气流通过固定相的方法而分离挥发性物质的技术。如果固定相是一种固体，我们称为“气—固色谱法”（G、S、C），它对样品的分离是依据柱填充物的吸附特性，气固色谱法主要用于分析气体样品，常用的柱填料是硅胶，分子筛和活性炭。

如果用一种液体作固定相，我们称为“气—液色谱法”（G、L、C）。这种液体是呈非常薄的膜涂渍在一种惰性固体上的，分离是基于样品在液膜中和液膜外的分配作用。液相有很广的选择范围，而且可以用到温度400℃以上，这使G、L、C成为气相色谱法的用途和选择性最大的一种形式。G、L、C能用于分析气体，液体和固体样品。本书中的大部分内容都将讨论气—液色谱法。

二、色谱法发展简介

首先使用色谱法的是Ramsey⁽¹⁾，在1905年他进行了气体和蒸气混合物的分离。第一个实验以活性炭作为固体吸

附剂使用了选择性吸附、解附作用。过了一年，Tswett⁽²⁾ 在一个色谱柱上得到了植物色素的不连续色带。他把这种方法命名为“色谱法”（字面上是“颜色书写”的意思），对于现在的方法，这很明显是一个误称。

后来Martin和Synge⁽³⁾进行了研究并推荐了色谱法，并被授于若贝尔奖金，在1952年^(4,5)Tams和Martin介绍了气—液色谱法。这种方法对于挥发性化合物的分离，鉴定和测量的灵敏度、速度、准确度、简单性上都有非凡的效果。气相色谱的论文很快就超过18000篇，并且以大约每年1800—2000篇的速度增长。估计现在世界上约有60000台色谱仪在使用。

三、气相色谱的装置

一台气相色谱仪包括以下基本部件：

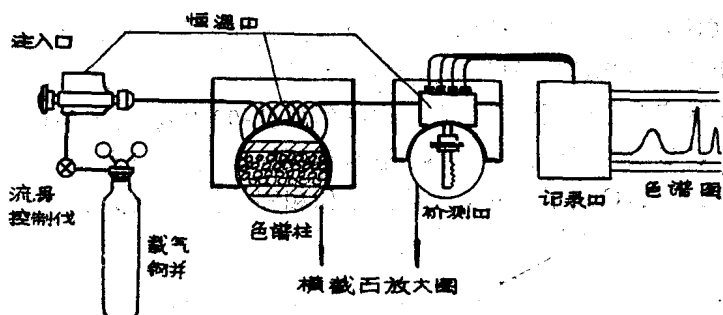


图1—1 气相色谱系统示意图

1. 载气钢瓶

2. 载气流量调节伐和压力控制器

3. 样品注入口 (引入样品用)

4. 色谱柱

5. 检测器 (及所需电子设备)

6. 记录器

7. 注入口, 色谱柱和检测器的恒温器。

这些将在第二章中分别详细叙述。

四、技 术

在G、L、C中, 样品组分是被一种惰性气体携带通过色谱柱而达到分离。样品混合物在载气和一种非挥发性溶剂 (固定液) 之间进行分配, 这种非挥发性溶剂 (固定液) 是涂渍在一种惰性筛分过的固体上 (载体)。溶剂 (固定液) 选择性地延阻了样品组分, 根据它们的分配系数, 直到组分在载气中形成分离谱带, 这些在气流中的组分带离开色谱柱, 通过检测器, 按时间函数记录下来。

这种流出技术的优点如下:

1. 色谱柱连续地被惰性气相所再生。

2. 通常样品组分可以完全分离开, 并仅与一种惰性气体混合, 能够很容易地收集和定量测量。

3. 分析时间短。

缺点 是对强烈被保留的组分在柱中移动非常缓慢, 或者在某些情况下完全不流出。这个困难可以使用色谱柱的程序升温来克服, 以减少流出的时间。程序升温技术是在分析过程中增加色谱温度, 提供了一种更快、用途更多的分析。

这种技术将在第六章里详细叙述。

五、色谱分析的结果

用长条纸记录器时，从色谱分析所得到的记录曲线称为“色谱图”。一般以时间作横座标，毫伏为纵座标。一个可以得到的色谱图图例展示在图 1—2 上。

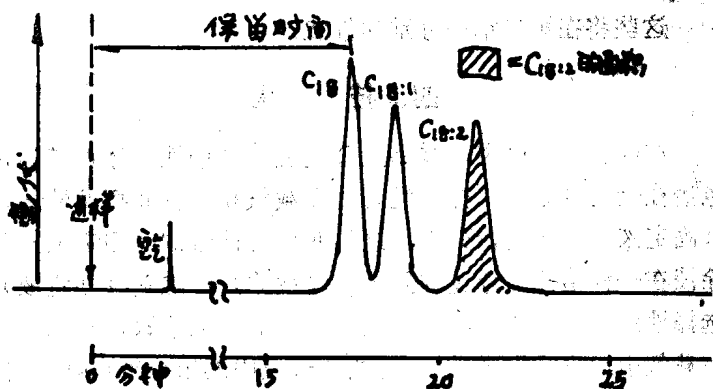


图 1—2 典型的色谱图；脂肪酸酯类

六、气相色谱法的优点

通过对图1—2典型谱图的解释，来说明色谱技术的优点。

1. 速度

从图 1—2 中可以看出，整个分析在23分钟内就完成了。以气体作移动相，其优点是样品在移动相和固定相两相间平衡快，并且允许使用较高的载气流速。分离有时数秒即可完成，然而更普遍的，色谱分析一般数分钟完成，对于制

备规模的分离，或宽沸程复杂样品的分离有时需要数小时。

2. 分辨率

图中，峰 $C_{18:1}$ 、 $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$ 分别代表硬脂酸甲酯，油酸甲酯和亚油酸甲酯。这些化合物用其它技术进行分离是非常困难，甚至是不可能的。这些化合物之间沸点差别很小，仅是饱和度不同。通过用选择性固定液，气相色谱就能提供蒸馏或其它技术所不能实现的分辨。

3. 定性分析

保留时间是从进样到峰最大值的时间。这个指标是样品和固定液在给定温度下的特征。当流量与温度控制适宜时，它可以重现到 1% 以内，并可用于对每一个峰定性。几个组分可能有相同或接近的保留时间，在条件固定时，对每一种组分只有一个保留时间，而且这个保留时间不受样品中其它组分的影响。

4. 定量分析

每一个峰所包括的面积与该峰浓度成比例。这就可以用于测定每一个组分的实际浓度。在图 1—2 中，峰面积分别是 36.7%、33.0%、30.3% (用圆盘积分器测量的相对面积)。而对硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯的实际浓度是 36.7%、32.2% 和 30.4%。用气相色谱法可达到的准确度取决于操作技术，检测器，积分方法及样品浓度。第七章将详细讨论这些问题。对主峰用手工测峰面积，准确度可达到 1—2% 的相对值。熟练的操作技术，并用电子数字积分器或计算机，可提供优于 1% 的相对准确度。

5. 灵敏度

气相色谱法广泛应用于分析方面的主要原因是其灵敏度

很高。如热导池这种最简单型式检测器也可测量到低于0.01% (100PPM)。火焰检测器可以很容易地检测到百万分之一，而且特殊的电子捕获检测器和火焰光度检测器可以测量到P、P、b级或微微克 (10^{-12} g)。极高的灵敏性所产生的优点是样品量很少，微升级的样品即足够完成分析。

对这种极高的灵敏度进行一些说明，可以考察一个分子量为100的组分在10秒钟内的流出峰（基线宽度为10秒），如果载气流量是30ml/分，流出的组分是包含在5毫升体积的载气中（10秒 $\times$ 30ml/分）。因此， 10^{-14} 克分子组分（ 10^{-12} 克/每克分子100克）是包含在近似是 2×10^{-4} 克分子载气中，这个比值 $2 \times 10^{-4}/10^{-14}$ 意味着，在流出峰中20兆（ 2×10^{10} ）个载气分子中只有一个组分分子，这说明色谱法的灵敏度确实是极高的。

6. 简单性

气相色谱仪操作和了解简单，所得到数据的解释通常是快速而直观的。气相色谱仪的价格与所获得数据相比较是非常低的。

参 考 文 献

- (1) Ramsey, W, Proc. Roy. Soc. A76 111(1905)
- (2) Tswett, M, Ber. deut. botan. Ges. 24, 316, 384 (1906)
- (3) Martin, A. J. P. and Synge, R. L. M, Biochem J. 35, 1358. (1941).
- (4) Tames, A. T. and Martin, A. J. P, Biochem J. Proc. 48, vii (1951).
- (5) James A. T. and Martin, A. J. P. Analyst 77, 915 (1952).

第二章 气相色谱的系统

一、载 气

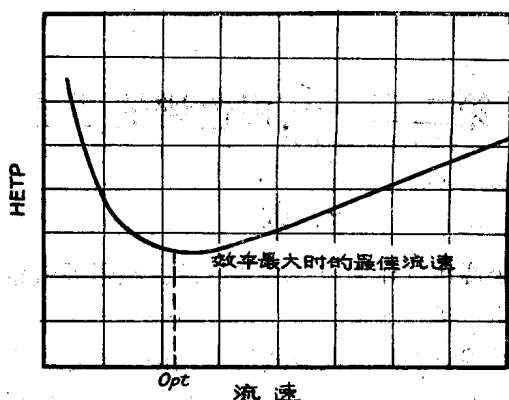
用一个高压气体钢瓶作为载气源。在恒温气相色谱中，分析过程中色谱柱的阻力不变化。用一个压力控制器确保柱入口压力始终一致，因而载气流速也保持恒定。在给定温度下，恒定的流速将使组分在一特定的时间流出(保留时间)。因为流速恒定，组分也就有一个特定的载气体积(保留体积)。

通常使用的载气是氢、氮、氮气。

对载气的要求是：

1. 惰性，以免与样品或溶剂相互作用。
2. 能使气体扩散减至最小。
3. 纯净而容易得到。
4. 廉价的气体。
5. 适合于所使用的检测器。

色谱柱的效率依赖于气体线速的适当选择。外径是1/4英寸的色谱柱一般用75ml/分钟，外径1/8英寸柱是25毫升/分钟。最佳流速可以很容易地用实验方法测定，即作一个简单的HETP(等板高度)对气体线速的范德姆特(Van Deemter)曲线。(参看图二—1)。最大效率时的流速是在等板高度最低值或塔板数最大值时的流速。详见第三章所述。



图二—1 范德姆特曲线

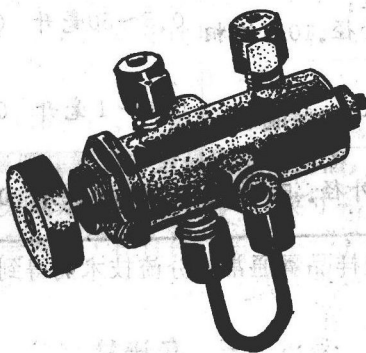
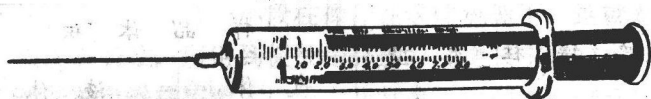
最简单的测定气体流速是用一个皂膜流量计和一块秒表。这种测量手续详见“附录”。

二、样品的注入

样品应当象一个“塞子”那样瞬时注入色谱柱，关于进样技术的一种很好检验方法，是增加进样加热器温度和减小进样量，如果这些因素中任何一个使理论塔板数增加了，说明进样技术差。

气体样品通常使用气密性注射器（图二—2）或旁路样品定量管（图二—3）引入。用样品定量管的再现性相对值优于0.5%

液体样品一般用注射器人工进样。近来对固体样品的直接进样装置在市场上已可购买到。对固体样品最方便的进样



图二—2 气密注射器

图二—3 气体进样阀

方法是把固体溶于一种溶剂中再进样分析，而这种溶剂对样品进行分析时应没有干扰的响应。

引入气体和液体标准的方法是，将一个皮下注射器针头穿过一个自身密封的隔膜垫片，并从注射器中注入一定体积样品。可以在市场购到各种容积规格的注射器，最小达 1 微升，熟练的操作可以得到 2 % 的相对再现性。气密性注射器也是可以使用的。“附录”中对注射器使用方法有详细说明，可以参阅。

表二—1 对各种色谱柱的样品容量

色 谱 柱 类 型	样 品 体 积	
	气 体	液 体
制备用柱： 外径 1 英寸，20%液相	0.05~5 升	0.02~2 毫升
常规分析柱： 1/4英寸外径，10%液相	0.5~50 毫升	0.2~20 微升
高效柱： 1/8英寸外径，2%液相	0.1~1 毫升	0.04~4 微升*
毛细管柱： 1/16英寸外径，5.0μ液膜	0.1~10 微升	0.004~0.5 微升*

注（*）这些样品量通常用分流技术而得到的。

三、色谱柱

色谱柱管可以用铜、不锈钢、铝或玻璃制成，并呈直管、弯曲的或螺旋管等形状。用铜管作柱管由于铜对某些样品组分有吸附或反应有时不能用（如氨类、炔、萜烯、甾族化合物等）。

一般是用不锈钢柱管，直的柱管可以填充的较均匀，绕成圈形操作简便。直柱管效率比较高，但尤其是在高温下，很长的直管操作麻烦。如果绕成螺旋柱，螺旋直径一般应当十倍于柱直径，以使扩散和轨道效应减至最小。

填充柱可以是各种长度，从几英寸到超过50英尺长。一般，分析用柱长度是3~10英尺。增加柱长度能给出更多的

理论塔板数和更好的分辨。载气在通过色谱柱过程中线速是变化的，因此，只有一小段柱操作在最佳流速下。这就意味着，极度加长柱，所得板数和分辨率的增长率将减小。另外，过长的色谱柱需要入口压力非常高，而高压在进样技术和避免气体泄漏上都会产生问题。无论如何，长柱的优点还在于因样品容积是比例于液相量的，即说明长柱可以进入较多的样品量，典型进样量可参看表二—1。

柱的直径可以从0.01英寸到2英寸(内径)，也可以用更大的直径，较小直径的柱有较高的柱效率。标准的分析用柱是1/8和1/4英寸(外径)。毛细管和微填充柱直径是1/16英寸(外径)。增加柱样品容量最明显的办法，是增大柱直径。制备规模的分离是在1/8英寸，1/2英寸和更大直径的柱管上进行的。但是增大了柱直径，由于不利的扩散和多路效应也增大，会引起柱效率的降低。(参第三章)

四、固体载体(俗称担体)

固体载体的作用是给分配液相(固定液)提供一个大而均匀的情性表面。载体需具备以下性能：

1. 情性(避免吸附作用)。
2. 抗压碎强度高。
3. 表面积大。
4. 形状规则，大小均匀。

用于气相色谱中的载体有二种基本的Chromosorb*产品，其牌号是：Chromosorb P和Chromosorb W，这二种载体中Chromosorb P(粉红色)型载体是用Tohns Manville C—22保温砖制备的。而Chromosorb W(白色)型

载体是用 Johns Manville 公司的 Celite 型助溶剂制备的。Chromosorb P 型载体用在需要柱效较高的地方，但这种材料表面对极性化合物吸附较强，它是一种锻烧过的材料，粉红色并比较坚硬。与 P 型载体相比，Chromosorb W 型是用在需要惰性较大的地方。所得柱效没有 R 型那么高，它是一种用热敏处理过的材料，白色并比较脆，但比 P 型惰性更大，因此推荐用于极性化合物。在第四章将更详细介绍这二种载体，并介绍二种另外的 J、M 公司载体产品：Chromosorb A 型和 G 型载体。

注(*)：“Chromosorb”是美国 Johns Manville 公司登记的气相色谱载体商品名称。

五、固定液相

在 G、L、C 中，分配溶剂的正确选择对于使用是最重要的参数。理想的溶剂（固定液）应具有下列特性：

1. 对样品组分必须有不同的分配系数。
2. 样品在溶剂中应有适当的溶解度。
3. 在操作温度下，溶剂应当有可以忽略不计的蒸汽压。

在气液色谱（G、L、C）中，多用性和选择性好是由于可使用的固定液选择范围很广。在不同固定相中，分配系数的比（在溶剂上的相对挥发度）可以变化 50 倍。其结果就将在保留时间上产生 50 倍差别，而使分离很容易实现。选择适当的固定液是一种非常重要的工作。在“色谱柱”一章里提供了详细资料及数据以帮助你选择合适的固定液相。

六、温 度

确切地说,应当知道注射口,柱及检测器的温度。因为这三个部件控制的温度具有不同的功能。仪器也应有这三个不同的温度控制。

1. 注射口温度

从进样技术上讲,注射口应当足够热以使样品能迅速汽化,而不引起柱效率降低。另一方面,为了避免样品热分解或分子重排,进样口温度又必须足够低。实际操作是进样口温度较高。如果柱效率或峰形变坏,说明注射口温度太低。如果保留时间,峰面积或峰形状发生剧烈变化,可能温度太高,引起样品分解了。

2. 色谱柱温度

柱温度应当足够高,以使分析能在较短时间内完成。而要获得较好的分离又要求温度低一些。据Giddings⁽¹⁾工作的报导,有一个简单的近似值,柱温每降低30℃,保留时间将要延长一倍。对大部分样品,柱操作温度低一些,则在固定相上有较高分配系数比,而且会有较好的分离结果。而在某些情况下不能用低柱温操作,尤其是在样品沸程范围宽时。这种情况可使用程序升温技术。

3. 检测器温度

检测器温度的影响在很大程度上取决于使用检测器类型。一般的原则是,检测器和柱出口到检测器之间连接部件必须足够热,以免于样品或液相发生冷凝。峰变宽和组分峰遗失了,这是冷凝作用的一种表现。热导检测器的稳定性和使用的灵敏度依赖于检测器温度控制的稳定性,这稳定性应