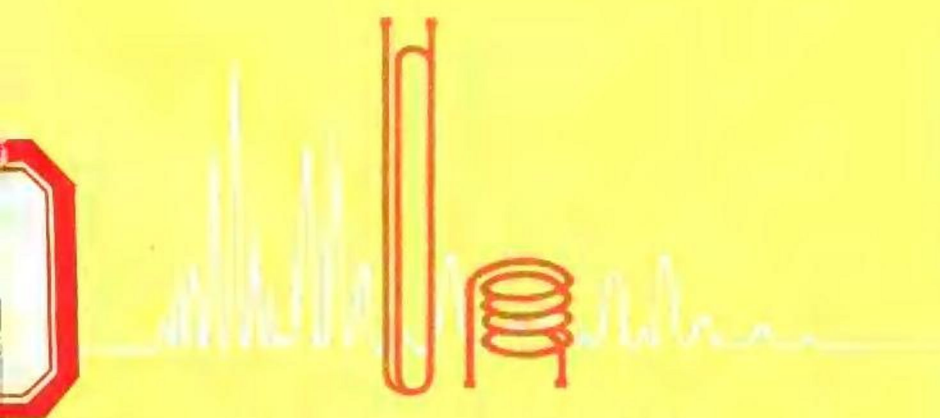


QIXIANGSEPU TIANCHONGZHU

气相色谱填充柱

[美] W.R. 苏皮纳著

詹益兴译

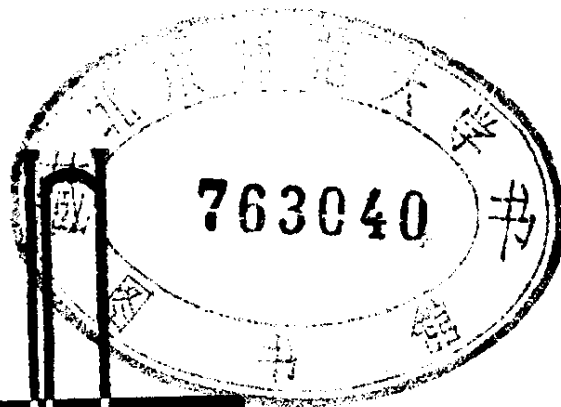


湖南科学技术出版社

气相色谱填充柱

〔美〕 W. R 苏皮纳 著

詹益兴 译



湖南科学技术出版社

内 容 提 要

全书共分八章，第一章介绍气相色谱有关资料来源，第二章讨论柱选择性和柱效率与影响因素，第三至八章分别介绍固体载体、固定相及其浓度等的选择依据，柱填料的制备和充填方法，以及柱子的预处理技术等。附录为麦克雷诺兹常数表。

本书可供生产、科研部门的色谱工作者，和高等院校分析化学专业的师生参考。

791/184/11

译 者 的 话

自从1952年首次建立实用气相色谱法以来，至今尚不到三十年的历史，由于此法具有分离效能高、分析速度快、样品用量少以及适用范围广和操作简便等特点，因此在石油、化工、环境保护、食品、轻工、医药卫生以及其他有关的分析领域中得到了广泛应用，特别是与红外、质谱和电子计算机系统联用以来，它已成为生产和科研中必不可少的分离分析手段。

W.R.苏皮纳所著《气相色谱填充柱》一书，是论述填充气相色谱法的分离核心——填充柱方面的一本专著。本书的特点在于总结了选择和使用色谱柱方面的大量实践经验，并致力于从理论上加以解析；书中内容比较全面系统，数据比较完整齐全，并附有一些典型色谱图，是一本较有实用参考价值的色谱技术书籍。

对原书中个别与技术关系不大的内容作了删节，有的段落秩序也作了改动。本书的翻译工作得到龚健和陈贻文两同志的热情帮助，谨此致谢。

限于译者水平，译文中不免有讹误和不当之处，祈望读者不吝指正。

詹益兴

1979年元月

目 录

第一章 导言	(1)
第二章 选择性与柱效率	(20)
(一)选择性	(21)
(二)柱效率	(22)
(三)分辨率	(23)
(四)柱变量	(24)
第三章 固体载体	(30)
(一)气液色谱载体	(30)
(二)硅藻土	(31)
1.比重	(36)
2.目数	(37)
3.化学钝化处理	(38)
(三)卤化碳	(46)
(四)玻璃珠	(47)
(五)吸附剂	(47)
1.分子筛	(49)
2.硅胶	(52)
3.碳	(54)
4.多孔性高聚物	(57)
(六)键合固定相	(66)

第四章 固定相的选择(70)

(一)对固定相的要求.....(70)

(二)固定相的分类.....(71)

1.柱子的极性.....(81)

2.罗尔塞奈德(Rohrschneider)常数与分子结构.....(91)

3.麦克雷诺兹(McReynolds) 常数.....(98)

(三)特种选择性.....(101)

1.银盐络合物.....(101)

2.有机皂土.....(102)

3.金属皂.....(102)

4.液晶.....(103)

5.旋光性固定相.....(104)

6.铋络合物.....(104)

7.扣除柱.....(104)

8.反应色谱.....(106)

(四)其他.....(106)

第五章 固定相浓度选择(113)

第六章 柱填料的制备(119)

(一)一般规则.....(119)

(二)蒸发法.....(123)

(三)过滤法.....(125)

(四)特种填料的制备.....(129)

1.聚四氟乙烯.....(130)

2.玻璃珠.....(130)

3. 磷酸处理	(131)
4. 混合固定相填料	(131)
(五) 流化床干燥	(132)
第七章 柱子的制备	(134)
(一) 柱管	(134)
1. 玻璃管柱	(134)
2. 不锈钢柱	(136)
3. 其他金属柱	(137)
4. 塑料管柱	(137)
(二) 柱管尺寸	(138)
(三) 柱子形状	(139)
(四) 填料的抵住物	(140)
(五) 柱接头	(141)
1. 金属柱	(141)
2. 玻璃柱	(141)
(六) 柱子的充填	(143)
第八章 柱子的使用	(148)
(一) 老化	(148)
(二) 化学预处理	(150)
(三) 载气	(150)
附录 麦克雷诺兹常数表	(153)

第一章 导 言

本书共分九部分，第一部分介绍气相色谱有关资料来源，第二部分讨论影响柱效率和柱子选择性的有关因素，第三部分论述气液和气固色谱用的固体载体，第四和第五部分研究固定相的分类和选择方法以及附表数据应用举例，第六和第七部分阐述柱填料的制备、柱管种类的选择和玻璃棉的使用，第八部分叙述柱子的使用和恢复过程，第九部分为附录，包括表格数据及其使用说明。

在选择色谱柱子中的填料时，若从实验室每天的色谱费用考虑，则应使用价格低廉的色谱试剂来制备柱填料。然而，若从获得较好的柱子性能和较长的柱子寿命、保持检测器的清洁、以及制备柱填料时的操作简便等方面来考虑，无疑应选用质量较好的色谱试剂为宜。

现在已有许多很好的新试剂供应，但有不少过时的试剂却仍然在使用，例如：虽然已有二甲基二氯硅烷（DMCS），却仍有使用六甲基二硅氮烷（HMDS）处理载体；色谱纯的硅酮试剂已供应好几年了，而工业级的UCW-98、SE-52等硅酮物有的也仍在被使用。在第四章中将介绍固定相的有关选择方法，并将详细讨论避免使用过时固定相的问题。

一个色谱工作者若对柱子选择感到困难的话，其主要原因在于很少阅读和不很熟悉关于柱子选择方面的色谱文献资料。在介绍这些文献资料的来源之前，先了解一下气相色谱分析中最有用的柱子是很有帮助的，此处所说的最有用的柱子指的是

“仪器中发生问题的柱子”，这似乎很滑稽，但无数事实表明这种说法是有道理的，此说法对SE-30这类硅酮物非极性柱子更为确切。据普雷斯顿 (Preston)^[4]所发表的资料来看，SE-30、阿皮松-L和角鲨烷这类非极性柱，在绝大多数柱中都可使用，而且在SE-30上的分离情况与在阿皮松-L或在角鲨烷上的分离情况差别不大，更详细的内容将在第四章中讨论。

用不同的柱子可能给出更好的分离，但问题在于仪器不一定有足够数量的柱子。分析工作者碰到问题时，在去图书馆查找文献之前，可先进样试一试，然后再到图书馆去查阅资料，这样也许不用很长时间就能解决问题。

了解柱子之间的差别和变化是十分重要的，虚心请教有关的分析专家或色谱同行可获得许多有用的知识，了解他们在什么柱上做过一些什么分析？色谱峰拖尾情况如何？分子结构如何？沸点多少？易分解否？如果你欲分析的物质是别人已经做过色谱分析的，则可了解所用固定相和载体的种类、浓度大小、柱管尺寸以及流量大小（不单指转子流量计的读数）等，这些资料对于柱子的选择很有帮助。

如果上述这些资料都得不到，则可了解其他方面有关的情况，若没有了解到有关的详细资料，即使给出答案也不能说是很可靠的。在很多情况下，当找出问题后，答案自然就能出来，下面就是一个典型的例子：

一根新的聚乙二醇柱子似乎是不好的，所有的色谱峰拖尾都很严重。用皂沫流量计在柱子出口处测定表明，其载气流量只有压力柱应有流量的一半，这就说明柱子入口连接处有漏气现象，漏气导致色谱峰拖尾。如果没有流量和压力这两种数据，就难以确定漏气与否。单凭在柱前转子流量计所测的流量就容易造成误会，因为漏掉的气体也包括在其中。

载气流速读数不规则或不准确,就可能产生很多问题,无论什么色谱,此读数都应力求准确。如果通过请教别人问题仍然得不到解答,那就只好进图书馆去查阅有关资料。

从CA(美国化学文摘)上查阅色谱文献其工作量比较大,一般可从普雷斯顿技术文摘(Preston Technical Abstracts)^[5]和英国石油学会气相色谱研究组从1958年开始出版的年刊中较容易地得到所需的资料。前者的最大优点是发行频繁,现以小册子的形式基本按月发行,文摘的内容一般包括:柱子种类、操作条件、有的还给出保留值和作者的地址,如图1—1所示。此

GAS CHROMATOGRAPHY LITERATURE-ABSTRACTS
AND INDEX

Volume 5-Number 9

Abstracts 1601-1800

September 1972

No. 72-1601 1601

PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF PESTICIDAL
SYNERGISTS I. PIPERONYL BUTOXIDE

P. Albro, L. Fishbein and J. Fawkes (Natl. Inst. Environmental Health Sci., Natl. Inst. Health, Pub. Health Serv. and Dept HEW, NC)

J. Chromatog. 65, No. 3: 521-32 (March 1, 1972)

Piperonyl butoxide in greater than 99% purity could be obtained from techn. mater. after a single chromatog. sepn. on Florisil. Among the identifiable impurities in techn. grade mater. Were diethyleneglycol monobutyl ether., dihydrosafrole 6-methyl dihydrosafrole, 6-propyl piperonyl methoxide, 6-propyl piperonal, 6-chloromethyl dihydrosafrole, 6-propyl piperonylic alcohol, 2-propyl-4, 5-dimethoxybenzyl n-butyldiethyleneglycol ether, bis (2-propyl-4, 5-methylenedioxyphenyl) methane and di(2-propyl-4, 5-methylenedioxybenzyl) ether. A Hewlett-Packard 5750 or Varian Aerograph

1200 GC with FID was used. Col. was 3.5m x 2mm, i.d., Packed with 10%

OV-17 on 80-100 mesh supelcoport or 10% OV-225 on 80-100 mesh Supelcoport.

Col. (OV-17) was prog. from 200° to 280°C at 10°C/min and the OV-225 Col. was

progr. from 160°C to 260°C at 8°C/min. A chromatogram, P. 526

89-61b-57b-56a-55a

No. 72-1602 1602

APPLICATION OF GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY TO THE ANALYSIS OF ESSENTIAL OILS.

PART I DETERMINATION OF CEDROL

Analytical Methods Committee of the Society for Analytical Chemistry; Report of the Essential Oils Sub-Committee

Analyst 96, No. 1149; 887-94 (Dec. 1971)

The Sub-Committee finds that the quant. detn. of cedrol in cedarwood oil can be satisfactory achieved by the following recommended procedure.

Detector: FID

Col. L/d: 5-9 ft x 1/8-1/4 in diam.; glass or s.s.

Stat. ph./concn: Carbowax 20M, 5%

Support/mesh size: Chromosorb G, a.w., silanized, 80-100 mesh

Carrier gas/flow rate: Gas not specified, rate adjusted to give satisfactory

Col. performance

Oper. temp.: 160°C Isothermal

Retention data: Chromatograms; pp 889-94

Remarks: Internal std.: Lauryl alcohol; Solvent for cedrol: Ethyl acetate

89-62

图1—1 引自普雷斯頓技术文摘公司《Gas Chromatography Literature, Abstracts and Index》Vol.5.No.9

• 4 •

文摘对于查阅已经公开发表的色谱文献非常方便，文摘出版者还提供了电子计算机检索程序。后者于1973年起已从英国石油学会分出，但仍继续出版此文摘。

这些文摘的主要特点是每卷的后面有约占全卷25%的非常详细的索引，在此索引中首先分成理论、书评、仪器等各大类，然后又分有小类，如仪器又分成检测器、恒温器、注射器等色谱部件。索引中的最大部分是“样品类型”，在此部分又进一步按化学结构分类，前面是永久性气体，接着是烃类，烃类中又进一步按基团分成脂肪族、芳烃、环烃等。另外，索引中还有些主要类型如“专业应用”，也非常详细地按化学结构排列各种样品，其中包括食品、生物化学、石油、聚合物、烟草等。例子见图1—2和1—3。

在其它许多杂志的年刊评论上也有很多有价值的资料，如《分析化学》(Analytical Chemistry) 每两年出版一期的年刊评论上，其中就有一章是气相色谱法，报导了两年期间色谱方面的重要内容。在交错的那一年里，该杂志则出版一期应用方面的内容，报导的主题有农药、聚合物、涂料、香精油等；另外，在两年期间报导过的一些重要的应用论文在这期也有报导，这些新发表的论文都值得一读。每个从事色谱工作的人，都应阅

SUBJECT INDEX

Permanent and inorganic gases—*Contd*

carbon dioxide, carbon monoxide and methane, 727

, carbon monoxide, hydrogen sulphide and
hydrocarbons, 1024

, carbon monoxide, nitrogen and methane from
nitrogen production gases, 353

, carbon monoxide, nitrogen, oxygen and

- hydrocarbons, 146
 - , from organics in hydrogen peroxide, 1069
 - , hydrogen, krypton, nitrogen, oxygen and methane, 827
 - , hydrogen sulphide and sulphur dioxide, 640
 - , nitrogen and oxygen in beer, 691
 - , nitrogen and water, from pyrolysis of organic samples, 313
 - , nitrogen, nitrous oxide and oxygen in blood, 518, 683
- carbon disulphide, carbonyl sulphide, hydrogen sulphide and sulphur dioxide, 652
- carbon monoxide, and C₁-C₄ hydrocarbons, 1005, 1006
 - , as methane after hydrogenation, 80
 - , hydrogen, nitric oxide and oxygen, 502
 - , hydrogen, nitrogen, oxygen and methane, 675
- chlorine, and hydrogen chloride, impurities in, 1017
 - , electrolytic, containing impurities, by 2-stage column, 320
- combustion gases, wet, 529
- corrosive gases, 828
- fuel gas, impurities in, 901
 - , trace components in, 1058
- furnace gases, 785
- gas mixture, simple, rapid analysis of, 65
- gases, from automotive engine exhaust, 1029
 - , in liquids, 520
 - , in metals, 225
 - , in organic, on carbon molecular sieves, 64
 - , pure, 380
- helium, hydrogen and nitrogen, by development chromatography, 322

hydrogen and nitrogen, purity of, 458
 hydrogen, and methane from aluminium and aluminium carbide,
 889
 , ethane, ethylene and methane, 248
 , in steel, 728
 , isotopes, 634, 726
 , isotopes on etched glass, 531
 hydrogen chloride, trace impurities in, 890
 hydrogen sulphide, from reduction of sulphates and sulphonic
 acids, 382
 , nitrogen oxides and sulphur dioxide, 797
 iodine bromide, dissociation of, 435
 krypton and xenon, 530
 natural gas, 494
 , by column switching technique, 44
 , using two channel system, 147
 nitric and nitrous oxides in air, 861
 nitrogen, and oxygen, 451
 , and oxygen in metals, 533
 , in rocks and meteorites, 653
 nitrogen dioxide, 236
 nitrogen oxides, 505
 non-hydrocarbon gases from retene oxidation, 323
 oxygen, trace impurities in, 1015
 , traces in presence of argon and other gases, 447
 , traces in water, 126
 permanent gases. acetylene, ethane, ethylene and methane, 289
 , hydrocarbons and oxygen-containing organics, in
 combustion products, 1068

263

图1—2 引自《Gas and Liquid chromatography Abstracts》1971

888. Simple Device for the Coupling of a Gas Chromatograph to an AEI Mass spectrometer.

COPET, A. and EVANS, J.

Org. Mass Spectrom. 3(11) 1457-1461(1970)

Chem. Abstr. 74(6) 23848(1971)

The units are coupled with a T-shaped separator containing a cut-off valve to isolate the mass spectrometer. The sample is introduced via a stainless steel tube with a ceramic tip to insulate from high tension. This arrangement gives a minimum distance between the chromatographic column and the ion source. R.E.C.

889. Gas Chromatographic Determination of Aluminium and Aluminium Carbide in Aluminium-Carbide Alloys.

NERSESYANTS, A.B., ZAKHAROV, E.L. and BYSTROVA, Z.A.

Zavodskaya Lab. 36(9) 1043-1044(1970)

Anal. Abstr. 21(1) 90(1971)

In Russian. The sample is decomposed with hydrochloric acid, and the liberated gas (hydrogen from the metal-methane from the carbide) is measured, and then analysed by conventional methods. C.E.H.K.

890. Gas Chromatographic Analysis of Hydrogen Chloride for Trace Impurities of Organic Substances.

DUDOROV, V.Y. and AGLIULOV, N.K.

Zhur. anal. Khim. 25 (1) 162-165(1970)

Anal. Abstr. 21 (1) 184(1971)

In Russian. The analysis was carried out on a column of dinonyl phthalate on INZ-600 brick at 40°C with nitrogen as carrier gas and flame ionisation detection. The sample illustrated contained methane, ethane, propane, isobutane and chloromethane.

C.E.H.K.

891. Gas Chromatographic Determination of Partition Coefficients of Some Unsaturated Hydrocarbons and Their Deuterated Isomers in Aqueous Silver Nitrate solutions.

WASIK, S. P. and TSANG, W.

J. phys. Chem. (Washington) 74(15) 2970-2976(1970)

Anal. Abstr. 21(1)266(1971)

Chromosorb P was heated with silver nitrate and water until the desired amount of water was left, and then packed into stainless steel columns. Various concentrations of silver nitrate were used, and helium was used as carrier gas with hydrogen flame ionisation detection. Graphs show the results on a 12 ft column with 3.5M silver nitrate for olefins at 23°C, deuterated and normal benzenes at 0°C, isomeric deuterated but-2-enes at 0°C and ethylene, 1,2-di-deuteroethylene and perdeuteroethylene at 0°C. These columns appear to be more efficient than ethanediol + silver nitrate columns. C.E.H.K.

892. Gas Chromatographic Analysis for Hydrocarbons with One to Six Carbon Atoms, Products of Radiolysis of Gaseous Ethylene. GAWLOWSKI, J., NIEDZIELSKI, J. and BIERZYNSKI, A. *Chem. anal. (Warsaw)* 15(4)721-727(1970)

Anal. Abstr. 21(1)267(1971)

A column of Ucon LB 550-X at either 35 or 55°C with nitrogen as carrier gas and flame ionisation detection was used to determine 32 compounds present in low concentration in ethylene. Errors at various concentration levels are given. C.E.H.K.

读《分析化学》(Analytical Chemistry)、《色谱科学杂志》(The Journal of Chromatographic Science)、《色谱杂志》(Journal of Chromatography)和《色层法》(Chromatographia)等正规杂志,才能了解新的发展动态,给自己的工作带来帮助。

一些有关的专业性杂志也应定期阅读,例如:《农业与食品化学》(Agricultural and Food Chemistry)、《类脂化合物》(Lipids)、《分析生物化学》(Analytical Biochemistry)等,这些杂志中的有些论文,在前述的文摘中不一定都有,因为在这些论文中色谱方面的内容只是很小的一部分。如果论文中所研究的内容正好与你的工作有关,那末对样品制备便可得到非常有用的资料,在天然产物的分析工作中,最困难的工作是样品的制备,它要比层析工作难得多,而这方面的资料在专业杂志中要比色谱杂志中多得多。经常阅读一些有关的专业性杂志,可帮助了解有关色谱分析的进展状况。

如果欲分析样品的链长比较短,则有几类表格数据可供分析工作参考应用,第一种是麦克雷诺兹(Mc Reynolds)^[3]数表,再有是凯泽(Kaiser)^[1]的另一种形式的数表,其数值与前者相同。这些表中列有几百种化合物的保留指数,所有数据基本上是在80种不同柱上测定的,此类数据是很宝贵的,这些数表是现今较完整的数表。

美国材料试验学会现在出版的色谱数表也属较详细的数表之一^[6],它有冲孔卡片和磁带两种形式,特别适用于电子计算机检索。有些书中所列化合物的保留值数表,是指在相同柱上分析所得到的数据,另外有些表则是有关特殊化合物在不同柱上分析所得到的数值。从参考资料还能得到其他有用的数据,例子见图1—4和1—5。

色谱化学试剂部门和仪器制造厂所出版的新闻通讯也是一