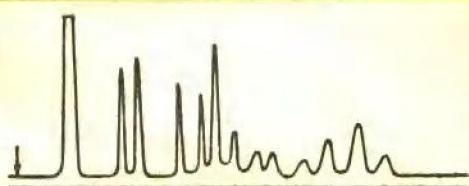


气相色谱实践

〔日〕松隈昭 著
韩 焕 珍 译



江苏科学技术出版社

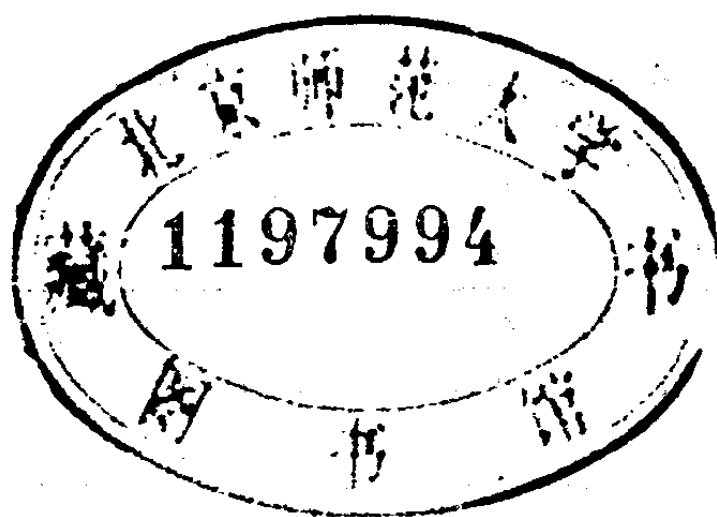
791/185/19

气相色谱实践

〔日〕 松 限 昭 著

韩 焕 珍 译

顾 庆 超 校
谈 理 元



江苏科学技术出版社

特约编辑 许文鏢
封面设计 刘观庆

气 相 色 谱 实 践

〔日〕 松隈昭 著

韩 焕 珍 译

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：南京人民印刷厂

开本787×1092毫米 1/32 印张6.25 字数 135,000

1983年10月第1版 1983年10月第1次印刷

印数 1—3,500 册

书号 13196·149 定价 0.67元

责任编辑 黄元森

序

这二十余年间分析仪器有了惊人的发展，而其中气相色谱的发展普及更是无与伦比的。究其原因，就在于气相色谱法是历来那种把欲测成分从试样中分离出来加以定量的方法即传统的方法的现代化。而且，气相色谱法中所用的分离方法，并不是历来那样的只能选择分离某种特定成分的方法，而是具有通用性并且非常精密地进行的方法。这也就不难理解，气相色谱法为什么能在化学的一切领域中得到应用。

本书著者松隈昭博士亲身从事气相色谱工作多年，是这方面的专家。书中所述内容处处凝聚着著者的经验，而且写得很具体。因此，本书无论是对于今后将要开始从事气相色谱工作的人，还是对于刚从事此项工作而有着种种疑问的人，都是一本极好的指导书。

尽管气相色谱法是一种很有用的分析手段，但如果不能理解其实质，不能正确运用，则不仅没有什么用处，而且在某些情况下恐怕还会被错误的结果所迷惑。切望松隈博士的这一著作对普及气相色谱法有所裨益。

东京都立大学教授 荒木 峻

1967年1月

第 二 版 序

本书初版以来,已历时十余年。这次重新修订,以更充实的内容再版,不胜庆贺。分析技术越普及,往往也就越容易忽视其基础知识。这就是将本书推荐给利用气相色谱的各界作为必备参考书的理由。

荒木 峻

1978年8月

前 言

气相色谱法称得上是现代分析化学的一个热门，以致可以说，分析化学讲座如果没有这个课题，听众就会减少一半。因而，有关的解说性书籍也相应增多。著者在好几年前就接受了写作本书的委托，但因种种事情而耽搁了。这回总算可以脱稿了。

本书在著作过程中，避免象其它许多解说性书籍那样，罗列气相色谱的原理、装置、定性分析和定量分析方法，写成解说性或类似大全那样的书籍，而是以气相色谱法中问题最多的定性分析的有关内容为中心，主要根据著者的经验来著述的。这样一来，著者写作时虽可信笔而书，但对于读者，也许在内容方面有一些理解稍感困难之处。然而我相信，本书正因为这一点才显出某些特色的。

文献的引证方面，除本人认为特别必要者外，省略甚多，但对于最近的苏联文献，因读者见到的机会较少，所以在某种程度上有意识地引用得较多，以便读者应用。另外，本书与其它解说性书籍相比，色谱图附得特别少，这好歹也算一个特点。这可能会受到读者的批评指责，拟待有机会时再予以增补改进吧。

顺向为本书作序的荒木峻教授表示深切的谢意。

著 者

1967年1月

再版前言

就色谱法总体来看，本世纪五十至六十年代气相色谱法进展最惊人，而进入七十年代以后，与其它色谱法相比，气相色谱法的发展似稍感缓慢，这是由于气相色谱法已有的进展比其它色谱法大的缘故。

在这一过程中，本书从初版至今已经过了十年。因此很想利用再版机会吸取新的事实进行改写，使内容更有用，但完稿后却感到离这一目标尚远，仅使本书书名上的“实践”两字显得更为突出而已。在改写时，将定性定量部分移到了书的后半部，内容也削减了一些，在前半部内容的修订和增补方面，花了较大的力量。

这样修订以后，如果能对读者在气相色谱实践方面起一些有益的作用，则是笔者之幸。

著 者

1978年8月

目 录

第一章 绪言

- 1.1 色谱法的历史 1
- 1.2 气相色谱法的历史 3
- 1.3 气相色谱法的发展 6
- 1.4 分离分析和共存分析 7
- 1.5 气相色谱法的难点 7

第二章 资料的种类和判断

- 2.1 定性分析所获得的资料 11
- 2.2 气相色谱分析所获得的资料 12

第三章 气相色谱分析的有关问题

- 3.1 对分析目的的考虑 16
- 3.2 试样的观察和处理 17
- 3.3 气相色谱仪的主体 17
- 3.4 分离管 27
- 3.5 固定相 30
- 3.6 担体 33
- 3.7 温度 37
- 3.8 载气 39

第四章 峰的反常现象

- 4.1 理想的峰 44

4.2	拖尾	44
4.3	伸舌	45
4.4	峰的移动	47
4.5	在柱内分解的峰	48
4.6	在试样气化室里分解的峰	49
4.7	峰的分裂	51
4.8	假峰	52
4.9	其它反常现象	53

第五章 固体固定相的种类

5.1	固体固定相的分类	55
5.2	吸附性固体固定相	55
5.3	代表性固体固定相的使用实例	58
5.4	钝化固体固定相	59
5.5	高分子多孔小球	61
5.6	本来无吸附性能的固体	63

第六章 固定液的种类

6.1	固定液的分类	68
6.2	固定液的种类	69
6.3	固定液的混合使用	84
6.4	固定液的缩写	85

第七章 固定液的极性及其选择

7.1	选择固定液的标准	93
7.2	固定液的蒸气压	93
7.3	固定液的熔点和相变点	100
7.4	固定液的粘度	102
7.5	固定液的分子量	103

7.6	固定液的极性	107
7.7	通用固定液的选择	121
7.8	固定液与化学结构	127

第八章 定性分析的实践

8.1	出峰顺序	124
8.2	由色谱图推断沸点顺序	126
8.3	碳原子数的推断	129
8.4	异构体的范围	131
8.5	官能团不同的物质的峰的相对位置	135
8.6	官能团与碳骼结构	136
8.7	保留值	137
8.8	相对保留值的求法	140
8.9	当量碳原子数	141
8.10	保留指数	142
8.11	沸点指数	143

第九章 定量分析的实践

9.1	定量的原则	149
9.2	定量方法的比较	149
9.3	峰面积的测量法	151
9.4	峰形与定量	152
9.5	温度及载气流速对定量分析的影响	155
9.6	相对灵敏度	156
9.7	采样的问题	160
9.8	试样室的构造问题	161

第十章 制备的实践

10.1	对制备的认识	163
------	--------------	-----

10.2 分析与制备的区别..... 163

10.3 制备的收率..... 164

10.4 制备的难点..... 164

10.5 制备的优点..... 165

10.6 制备收集器..... 166

第十一章 气相色谱法的文献

11.1 文献范围..... 170

11.2 专业杂志..... 170

11.3 文献介绍..... 172

11.4 穿孔卡片..... 173

11.5 数据集..... 173

化合物索引

第一章 绪言

1.1 色谱法的历史

分离物质的技术，最初在18世纪创立了利用非挥发性物质溶解度差异的多级重结晶法，随后在19世纪创立了利用挥发性物质蒸气压差异的多级蒸馏法，从此分离技术就发达起来了。另一方面，1773年Scheele发现气体能被活性炭吸附，随后，1777年Fontana也断定了气体的吸附，1785年Lowitz又发现了活性炭对色素物质的吸附作用。而在19世纪，利用吸附的精制已能在工业生产的规模上进行了。

以这样的历史为背景，俄国植物生理学家 Либетт (茨维特) 于20世纪初创立了把吸附和分离技术结合在一起的色谱法。他首先在1903年3月8日~21日的华沙科学学会生化分会的研究报告会上发表报告指出，他把吸附剂填装在管柱里分离出了植物成分中的有色物质^[1]。然后他将这些成果整理后登载于1906年的德国植物学会论文集第24卷上^[2,3]。他在实验中把装有碳酸钙等的玻璃管柱垂直放置，上端放进含有植物色素的混合物，再用石油醚等溶剂展开，分离出了青绿色的叶绿素，黄色的叶黄素和橙色的胡萝卜素，他将这一分离方法命名为色谱法，并在1906年的后面一篇论文^[3]上用了“吸附分析和色谱法在叶绿素化学方面的应用”这样一个标题。

因为这种方法是利用了颜色的方法，所以Либетт把“图谱

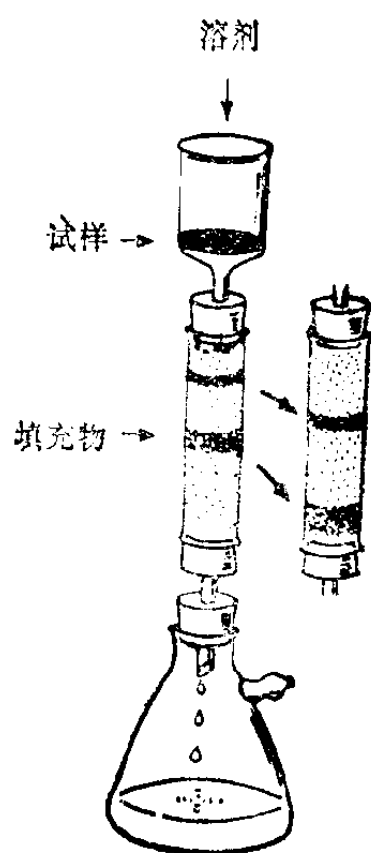


图1.1 Liebig 所用的最早的色谱仪和用它作出的最早的色谱图

显示”“颜色”的这种分离法命名为色谱法。但在今日,此法已不再依赖于反应在人眼中的颜色,而且由于使用了检测器,已能检知一切物质。因此,意味着识别颜色的“色谱”这一名称是不适当的,虽然也有人提议代之以采用有“扇开化合物”意思的synthetolikmisis(syntheto意为“化合物”,likmisis意为“扇开”),或简单些就用 likmisis 的新词汇^[4],但实际上至今仍然未被采用。

利用吸附的分离法,其实也并非 Liebig 一人所独创。早在1834年Runge^[5]就做过以此种概念为基础的实验。此外还散见于Cohn(1851)、Schönbein(1861)、Daniewski(1862)等人的研究中。尤其是1868年Goppelsroeder^[6]的研究,引起了

Libertt 的注意, 他的研究就是从这里得到启发的。不过 Libertt 的研究确与他的前人大不相同, 他选出了 126 种吸附剂, 分离了很多种物质, 并对分离结果进行系统的考察, 奠定了色谱法这一领域的基础。尽管那样, 当时的学术界还是几乎没有人承认他的研究结果。只有 Dhèrè 等^[7]以及 Coward^[8]和 Lipman^[9]等人少许利用这种技术。Libertt 的论文发表后经过了 25 个年头, Kuhn、Winterstein 和 Lederer 等人^[10,11]对此法重新进行系统研究, 并在植物成分的分离方面成就了巨大的业绩, 因而使它立刻成为举世瞩目的新技术。而且以此为转机, 对色谱法的理论和应用开展了广泛的研究。

Libertt 主要采用液固吸附色谱技术, 虽然 Kuhn 等人也曾使此法有所进展, 但 Libertt 业已进行过滤纸色谱法和不太薄的姑且称为薄层色谱法的实验。而且, 他还实施了不得不说是气相色谱法的技术, 虽然实施的只是除去甲烷等气体而已。

以上简单介绍了色谱法的历史, 要进一步了解可参阅 Claesson^[12]的综述和 Libertt 诞辰一百周年纪念论文^[13]等。

1.2 气相色谱法的历史

如果把上述 Libertt 的实验置于讨论范围之外, 那末 1926 年 Berl 等人的实验可看作是气相色谱法最初的实验^[14]。在其论文中虽未使用“色谱法”这一术语, 但他们以活性炭作为固定相, 充填在 U 形管内, 柱温保持 130°C, 以空气为载气, 分离了苯和其它高沸点物质。但是这种分离并没有达到比多级蒸馏高的分离效果。此后 Grimm 等人^[15,16]于 1928 年把气体的吸附能应用于分离, 1939 年, Küchler 等人^[17]发表了相当于 C₂ ~ C₄ 的碳氢化合物的色谱图的图谱, 虽然他们所用的方法, 因

未使用载气而还称不上色谱法。此外,类似的实验报告还有一些。但从上述观点看来,1942年Hesse等人^[18]的实验才算前进了一大步,正是他们分离了在蒸馏中因沸点接近并发生共沸而极难分离的苯(沸点80°C)和环己烷(沸点79.5°C)。那时以硅胶作固定相,柱温保持在83°C,载气是氮气。而且在那篇报告中,他们还使用了“茨维特式分析”和“色谱吸附分析”这样的术语,还首次发表了气相色谱图,虽然此图还只是积分型的。他们不但使这一分离实验成为分离苯和环己烷混合物的典型实验,而且用二氧化碳作载气,在100°C的柱温和减压为12毫米汞柱的条件下,分离了实际上用蒸馏无法分开的4-甲基-3-戊烯酸和相当于它的水合内脂的2-酮-5,5-二甲基四氢呋喃,并取得了各物质的纯品。此后还有几篇关于气固吸附色谱法的报告,其中不仅有应用于低级碳氢化合物的,也有应用于硝基苯胺和硝基苯酚等高沸点物质的^[19]。

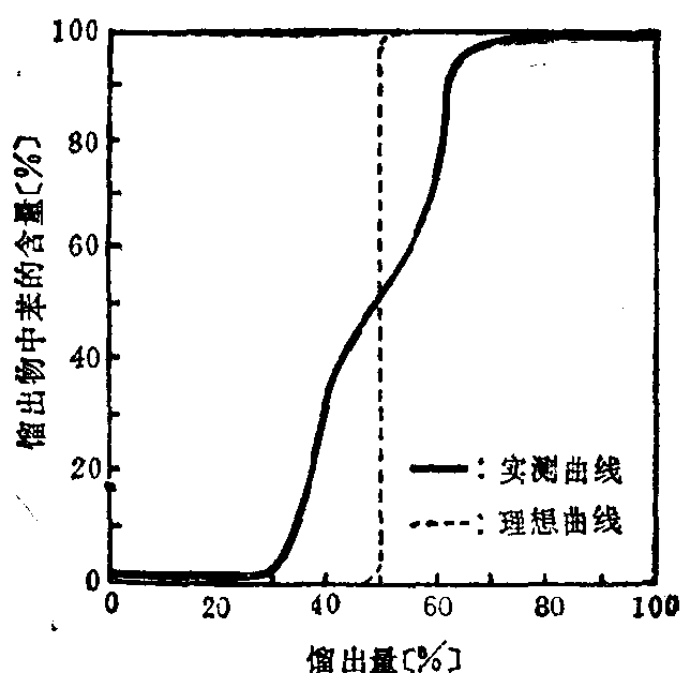


图1.2 Hesse等人^[18]报告的气相色谱图
试样: 苯和环己烷的等量混合物, 16克; 固定相: 硅胶, 90克; 载气: 氮, 1.26升/小时

在这期间, Martin等人^[20]在1941年讨论了气液分配色谱法的可能性, 但这一方法直到十年之后才得以实现。即由 James和Martin^{[21]~[24]}以硅油 DC550、液体石蜡、甘油、十一烷醇、硬脂酸等单独或混合用作固定液, 用气液分配色谱法分离了脂肪酸和胺等物质。这一方法和以前的气相色谱法相比, 分离效能有了划时代的提高, 因而成了今日如此发达的渊源。

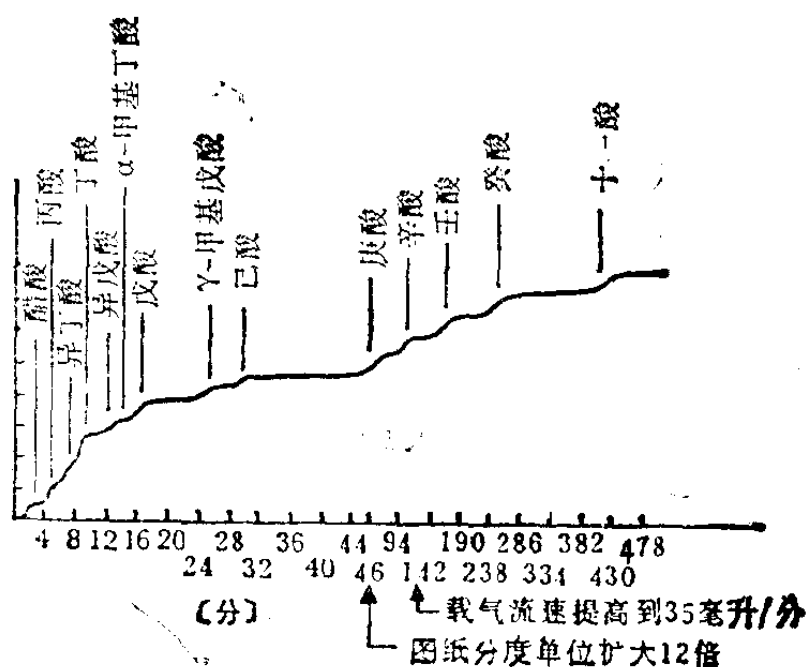


图1.3 James等^[21]分离C₂~C₁₁脂肪酸的气相色谱图

色谱柱: 4 毫米×4 英尺玻璃管; 固定相: 硅油DC550 + 硬脂酸(9:1)/硅藻土545(1:2); 柱温: 137℃; 载气: 氮, 开始为 18.2毫升/分, 47厘米汞柱, 随后为 35.0 毫升/分, 76.5 厘米汞柱; 检测器: 滴定池

James 等人是用滴定法检测这些试样的, 对于不能滴定的试样就用气体密度计。不过, 在气相色谱法方面, 由于1954年 Ray 使用了热导池来检测物质, 只要灵活运用载气, 一切物质都有了被检测的可能, 因此气相谱色分析又前进了一大步。

而且,由于1955年在美国,1957年在日本已能在市场上出售气相色谱仪,故这一分析方法愈加发达,终于被认为是二十世纪分析化学的一次最大的革命。

1970年以后,气相色谱法作为一门学问似乎有些停滞不前,唯独液相色谱法等近缘领域中的发展仍然是显著的,并产生了一个介于液相色谱法和气相色谱法之间难以区分的领域。但是,因为目前在实用上还是将这两种色谱法清楚地区别开来的,所以本书所论及的内容也以气相色谱法为限。

1.3 气相色谱法的发展

气相色谱分析经过上述途径发展起来了,其应用范围极为广泛。尤其是化学系统的研究室和工厂里,在以研究试制、工艺控制、质量管理为目的的分析工作中起着极重要的作用。在化学系统以外的钢铁、汽车、电气等企业和研究设施中也被广泛使用着,还有,这种分析方法在大气污染的监视、警察对犯罪活动的侦破、医院的临床化验等方面也是有用的。在宇宙天文学领域中,它也颇为活跃,如在月球、金星、火星上着陆后,用来分析大气与土壤的成分,以判断这些天体上是否存在过生命,并把资料送回地球。

实际上,可以利用气相色谱法分析的物质,为数极多,如链烷可以分析到 C_{60} 左右,即分子量达800上下。在包含卤素的情况下,即使超出此值,也不需要多么难的技术。按物质的类别来看,则可以认为几乎是一切有机化合物和一部分无机化合物,如氨基酸、糖类、甾族化合物等谈不上有挥发性的物质,氯和溴那样的腐蚀性物质,各种金属螯合物,塑料等高分子化合物,乃至氯化钠那样的无机盐等等,都能分析。一切元素,原则上