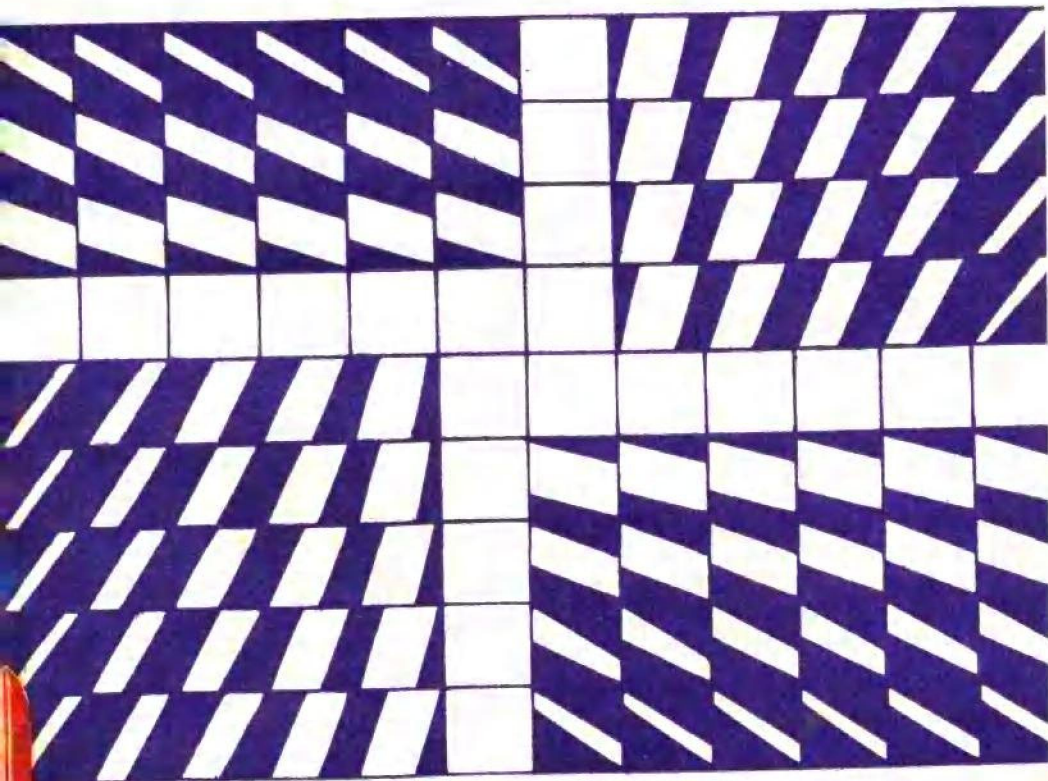


气相色谱法 与气液平衡研究

陈 尊 庆



天 津 大 学 出 版 社

气相色谱法与气液平衡研究

陈尊庆

天津大学出版社

内 容 提 要

本书较系统地叙述了气相色谱法基础原理和应用, 简要介绍气相色谱仪的工作原理, 重点讨论气相色谱分离原理和固定相的选择方法, 力求使初学者能较快较好地掌握和运用气相色谱分析技术。书中较全面地介绍了气相色谱法和液上气相色谱法在气液平衡研究中的应用。

本书可作为高等学校化工类专业高年级学生教材。可供生产、科研单位的分析工作者、从事气液平衡研究和测定的科技人员、有关专业的大学生、研究生和教师参考。

气相色谱法与气液平衡研究

陈尊庆

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

开本: 850×1168毫米1/32 印张: 11.5 字数: 300千字

1991年11月第一版 1991年11月第一次印刷

印数: 1—4000

ISBN7-5618-0281-1

TQ·8

定价: 3.80元

前 言

气相色谱法是一种重要的分离、分析技术和气液平衡研究方法。在化工新工艺开发研究和化工过程设计中,日益显示其重要作用。

作者在天津大学化工系多次分别为高年级大学生讲授《气相色谱技术》课程、为部分研究生讲授《气相色谱法与相平衡研究》课程,使学生在以后的科学研究工作中,具有这方面必须的基础知识。作者在多年的科学研究实践中,深感气相色谱法和液上气相色谱法应用于气液平衡方面的研究,有很多优点,值得加以推广。因此,以《气相色谱技术》和《气相色谱法与相平衡研究》两份教材为基础,结合科研工作中的体会,加以修改补充,写成本书。

在本书编写过程中,得到作者所在的研究课题组全体同志的支持和帮助,书稿蒙金仕夷副教授审阅。谨向上列同志致以衷心的感谢。

由于水平所限,书中可能存在不少缺点和错误,敬请读者批评指正。

陈尊庆

1990年12月

目 录

第一章 绪论	(1)
1 色谱法.....	(1)
2 气相色谱法.....	(4)
3 气相色谱法在物理化学测定中的应用.....	(7)
参考文献.....	(8)
第二章 气相色谱仪	(10)
1 气路.....	(11)
1.1 载气	(13)
1.2 载气压力和流速的调控	(14)
2 气化室、进样器、进样.....	(15)
2.1 气化室	(15)
2.2 进样器	(16)
2.3 进样	(19)
3 色谱柱.....	(20)
3.1 色谱柱管的材质	(20)
3.2 柱径	(20)
3.3 柱长	(21)
3.4 色谱柱的形状	(21)
4 固定相.....	(21)
4.1 固体吸附剂	(23)
4.2 固定液	(23)
4.3 载体	(24)
4.4 液相载荷量	(24)
5 检测器.....	(25)

5.1	检测器的分类	(25)
5.2	对检测器的基本要求	(30)
5.3	热导检测器	(34)
5.4	火焰离子化检测器	(37)
5.5	电子俘获检测器	(42)
5.6	火焰光度检测器	(43)
6	信号记录系统	(45)
6.1	记录仪	(45)
6.2	数字积分仪和数据处理系统	(46)
7	温度控制系统	(48)
7.1	气化室温度	(48)
7.2	色谱柱箱温度	(48)
7.3	检测室温度	(49)
	参考文献	(50)
第三章	气相色谱分离原理	(51)
1	分子间的相互作用力	(51)
1.1	静电力	(52)
1.2	诱导力	(54)
1.3	色散力	(55)
1.4	氢键作用力	(55)
2	分配系数	(57)
3	塔板理论	(60)
4	分配等温线与色谱峰形	(68)
4.1	线性分配等温线	(68)
4.2	凸形分配等温线	(69)
4.3	凹形分配等温线	(70)
5	色谱流出曲线和保留值	(72)
5.1	色谱图	(72)
5.2	气相色谱保留值	(74)

6	理论板数 n	(79)
7	速率理论	(80)
7.1	涡流扩散项 A	(82)
7.2	分子扩散项 B/u	(85)
7.3	传质阻力项 Cu	(86)
7.4	van Deemter方程	(90)
8	分离效率的指标	(94)
8.1	溶剂选择性	(94)
8.2	柱效能	(95)
8.3	分离度	(96)
8.4	溶剂选择性、柱效能和分离度的关系	(97)
8.5	分析时间的估算	(101)
	参考文献	(103)
第四章	气相色谱固定相	(104)
1	固体固定相	(105)
1.1	氧化铝	(105)
1.2	硅胶	(107)
1.3	分子筛	(109)
1.4	活性炭	(110)
1.5	新型固体固定相	(111)
2	载体	(124)
2.1	硅藻土类载体	(125)
2.2	非硅藻土类载体	(130)
3	固定液	(131)
3.1	对固定液的要求	(131)
3.2	固定液的分类	(132)
3.3	固定液分离特征的研究	(135)
3.4	固定液的优选	(152)
3.5	常用固定液简介	(154)

3.6	选择固定液的方法	(181)
3.7	混合固定液	(188)
3.8	液相载荷量的选择	(195)
4	填充柱的制备	(197)
4.1	固定液的涂渍方法	(198)
4.2	色谱柱的填充方法	(199)
4.3	色谱柱的老化	(202)
	参考文献	(202)
第五章	定性和定量分析	(205)
1	定性分析	(205)
1.1	用已知纯物质对照定性	(206)
1.2	根据不同柱温下的保留值定性	(207)
1.3	根据同系物保留值的规律关系定性	(209)
1.4	双柱、多柱定性	(212)
1.5	气相色谱定性分析示例	(214)
2	定量分析	(218)
2.1	峰面积的测量方法	(218)
2.2	定量校正因子	(218)
2.3	定量计算方法	(222)
2.4	定量分析的误差	(239)
	参考文献	(240)
第六章	程序升温气相色谱	(242)
1	程序升温法的基本原理	(243)
1.1	保留温度与保留时间的关系	(244)
1.2	保留温度与同系物碳原子数的关系	(244)
1.3	保留温度与同系物沸点的关系	(245)
1.4	起始温度与初期冻结	(245)
2	操作条件对保留温度的影响	(250)
2.1	Habgood 等的图解法	(250)

2.2	Giddings的近似解	(251)
3	程序升温速率与程序升温方式	(253)
3.1	线性程序升温	(254)
3.2	非线性程序升温	(254)
4	程序升温操作条件的选择	(256)
4.1	柱长	(256)
4.2	起始温度	(257)
4.3	升温速率	(257)
4.4	载气流速	(257)
	参考文献	(257)
第七章	液上气相色谱分析	(259)
1	液上气相色谱分析基本原理	(260)
2	液上气相色谱分析定量方法	(262)
2.1	一次平衡分析法	(262)
2.2	外标法	(264)
2.3	内标法	(265)
2.4	多次置换气相测定法	(266)
3	液上气相色谱分析装置	(269)
3.1	液上分析平衡器	(269)
3.2	液上气体进样装置	(270)
	参考文献	(277)
第八章	液上气相色谱法与气液平衡研究	(279)
1	液上气相色谱法测定分配系数	(279)
1.1	多次置换气相测定法	(279)
1.2	溶剂溶解测定法	(281)
1.3	动态法测定分配系数	(283)
2	饱和气流气相色谱法测定无限稀释活度系数	(285)
2.1	原理	(286)
2.2	测定流程和设备	(292)

3	饱和气流法测定二元物系共沸数据·····	(295)
3.1	原理 ·····	(295)
3.2	流程及装置 ·····	(297)
3.3	数据处理方法 ·····	(297)
3.4	由共沸数据推算气液平衡 ·····	(300)
4	液上气相色谱(静态法)测定气液平衡·····	(303)
4.1	原理 ·····	(303)
4.2	测定方法及流程 ·····	(307)
4.3	数据处理方法 ·····	(309)
5	用液上气相色谱法评选萃取精馏溶剂·····	(312)
6	液上气相色谱法测定微溶物质的溶解度·····	(313)
6.1	原理 ·····	(313)
6.2	测定方法 ·····	(315)
7	液上气相色谱法测定摩尔质量·····	(316)
	参考文献·····	(318)
第九章	气相色谱法与气液平衡研究 ·····	(321)
1	气相色谱法测定无限稀释活度系数·····	(321)
1.1	原理 ·····	(321)
1.2	测定装置 ·····	(326)
1.3	测定方法 ·····	(326)
2	萃取精馏溶剂的评选·····	(331)
3	二元物系有限浓度活度系数的测定·····	(333)
3.1	原理与测定方法 ·····	(334)
3.2	数据处理 ·····	(337)
3.3	活度系数的计算 ·····	(339)
3.4	由实验结果推算气液平衡 ·····	(340)
3.5	溶剂流失的影响及测定方法 ·····	(341)
4	气相色谱法测定高沸物的饱和蒸气压·····	(342)
4.1	测定固定液流失量的原理和方法 ·····	(342)

4.2	高沸物饱和蒸气压的测定	(344)
5	气相色谱法测定第二维里系数	(345)
6	气相色谱法测定液-液分配系数	(347)
7	气体溶解度的测定	(349)
7.1	由保留时间求Henry常数	(349)
7.2	由分析饱和液相测定气体溶解度	(350)
	参考文献	(352)

第一章 绪 论

1 色谱法

20世纪初,俄国植物学家ЛИБЕТТ^[1]用石油醚萃取植物叶子,得到溶有植物色素的混合液。将混合液加到装有碳酸钙的玻璃柱顶部,然后,连续从柱顶注入石油醚。植物色素的混合物被石油醚冲洗,从柱顶向下流动时,混合物中的各组分逐渐被分开,呈现出青绿色的叶绿素、黄色的叶黄素和橙色的胡萝卜素等不同颜色的色带。ЛИБЕТТ将这种分离方法命名为色谱法,将分离显示出来不同颜色的色带称为色谱,如图 1-1 所示。

图 1-1 中装有碳酸钙的玻璃柱叫色谱柱,固定装在柱中的碳酸钙叫固定相,由柱顶流经色谱柱的石油醚叫流动相。植物色素混合物是分析样品,样品中所含组分叫溶质。溶质随流动相流经固定相时,由于固定相与各溶质的相互作用强弱不同,各溶质在固定相和流动相之间的分配比例不同,结果不同溶质随流动相向前移动的速度不同,彼此分离并显示出各自的颜色谱带。

现在,色谱法已经发展成为重要的分离、分析方法,出现了种

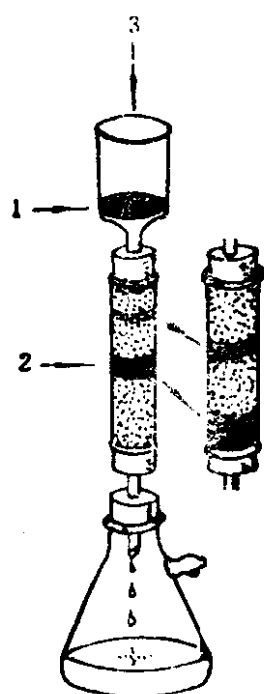


图 1-1 ЛИБЕТТ用的装置
和作出的色谱图
1—溶有植物色素的混合液; 2—装
有碳酸钙的玻璃柱; 3—石油醚

类繁多的各种色谱法，无论有色或无色的物质、气体、液体或固体样品，都能找到合适的色谱法进行分离和分析。尽管现在仍然沿用色谱法和色谱图等术语，但已与原有的含义不同。各种色谱法共同的基本特点是具有两个相：流动相和固定相。固定相与被分离溶质组分的相互作用强弱不同，是使溶质分离的重要因素。固定相与溶质之间的相互作用，可以是吸附、溶解、离子交换、或筛析等等。

色谱法中的流动相，可以是气体或液体；固定相可以是固体或液体。按流动相和固定相的相态不同，色谱法分为四种，如表1.1所列。

表 1-1 色谱法的分类（按两相状态不同）

流 动 相	固 定 相	色 谱 法 的 名 称	
气 体	固 体	气-固色谱法	气相色谱法
	液 体	气-液色谱法	
液 体	固 体	液-固色谱法	液相色谱法
	液 体	液-液色谱法	

此外，还有许多其他的分类方法和命名。

按固定相的形状不同，色谱法可分为柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法等。固定相装于柱内的色谱法，称为柱色谱法。以纸为载体的色谱法，称为纸色谱法。把固定相均匀铺在一块玻璃板或塑料板上，形成薄层，在此薄层上进行色谱分离，称为薄层色谱法。

按溶质的分离机理不同，色谱法可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、排阻色谱法等等。吸附色谱法用吸附剂作固定相，溶质因吸附性强弱不同而互相分离；分配色谱法以液体为固定相，溶质由于溶解度不同，在流动相和固定相间的分配系数不同而互相分离；离子交换色谱法是用一种能交换离子的材料为固定相，来分离离子型化合物的色谱方法；排阻色谱法又称凝胶色谱法、空间排阻色谱法、分子排阻色谱法、分子筛色谱法，属液相色

谱法，主要用于较大分子的分离。固定相为化学惰性的多孔性物质，多为凝胶，其孔径大小须与被分离的化合物大小相近。由于分子大小不同的溶质，能够进入固定相孔中的程度不同和滞留在固定相上的程度不同，因此，溶质按分子的尺寸大小得到分离。

气相色谱法中，除在分析惰性气体、无机气体、和 C_4 以下的碳氢化合物时，使用固体吸附剂作固定相外，绝大多数用液体固定相。用固体吸附剂作固定相的气固色谱法，按溶质的分离机理说，属吸附色谱法。用液体作固定相的气液色谱法，分离过程主要由溶质在气液两相间的分配平衡决定，属分配色谱法。气相色谱法的固定相都装在色谱柱中，所以属柱色谱法。

在柱色谱法中，根据溶质和流动相进入色谱柱和在柱内运行的动力学过程，分为冲洗法、顶替法、和迎头法等。

冲洗法是色谱法中最常用的一种方法。其流动相与固定相之间的相互作用力，比溶质与固定相之间的相互作用力要弱得多。流动相只起冲洗带出溶质的作用。溶质按吸附或溶解在固定相上的能力不同，依次先后被流动相冲洗带出色谱柱。这种方法能够将样品中的所有溶质完全分开。

顶替法所用的流动相与固定相间的相互作用力，比所有溶质都强得多，能将加入色谱柱中的溶质顶替流出色谱柱，与固定相相互作用力最弱的溶质最先流出，作用力最强的溶质最后流出。石油烃类的族组分分析是这一方法的应用实例之一。

迎头法亦称前沿法。溶质的混合物连续流过色谱柱，与固定相作用力最弱的溶质首先流出色谱柱，其次是最弱和次弱的溶质的混合物，然后是最弱、次弱和第三弱三个溶质的混合物，依此类推。这一方法在分离多组分混合物时，除第一个溶质外，其余均非纯态，因此仅适于分析较简单混合物。

2 气相色谱法

气相色谱法的研究^[2]，早在本世纪30年代初就已经开始，但直至50年代初，James和Martin开发了气液色谱法^[3]，Ray采用热导池作检测器^[4]之后，才开始进入实际应用阶段。

Ray所用的气相色谱装置，已初步具备现代气相色谱仪的雏型，如图1-2所示。色谱柱内径4mm，长2m，呈W形，装在保温蒸气夹套中。柱入口处短侧管上装有橡胶帽作为进样口，用注射器穿过橡胶帽注入试样。氮气作流动相，先通过热导池的一臂，然后进入色谱柱，柱出口与热导池的另一臂相连接。Ray应用这一色谱装置对烃类、醇类、酮类和醚类化合物进行分离。图1-3是一个分析实例的色谱图。

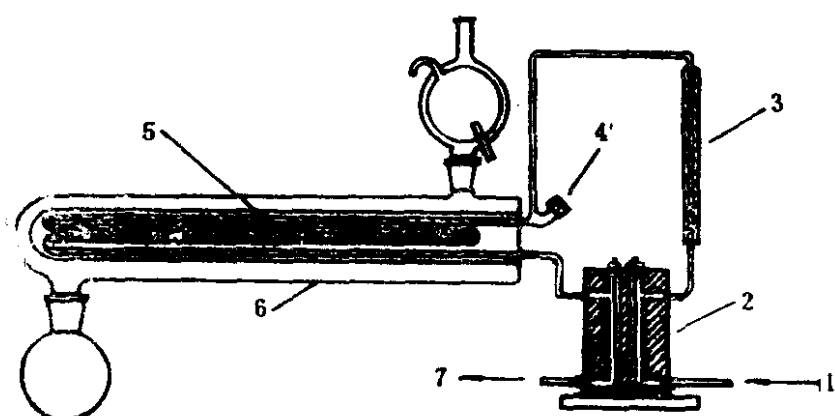


图 1-2 Ray氏使用的气相色谱仪
1—氮气；2—热导池；3—转子流量计；4—样品入口；5—色谱柱；6—蒸气夹套；7—接真空泵

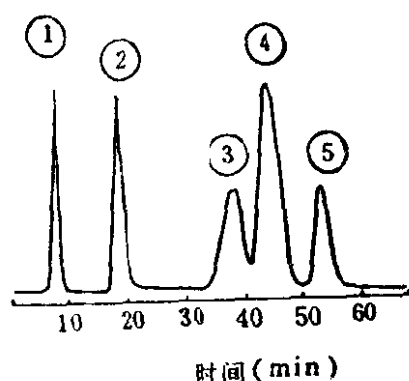


图 1-3 芳烃混合物色谱图
1—苯；2—甲苯；3—乙苯；4—间二甲苯和对二甲苯；5—邻二甲苯

随后，仅过了两年，商品气相色谱仪就陆续出现^[5]。1956年，Van Deemter等提出了气相色谱法的速率理论，为气相色谱法奠定了理论基础^[6]。1957年，Golay发明了毛细管色谱柱^[7]。1958年，McWilliam等发明了氢火焰离子化检测器^[8]，Lovelock研制氦离子化检测器和电子俘获检测器等高灵敏度、高选择性检测器^[9, 10]的成就，进一步提高气相色谱法的分离效能和检测灵敏

度，使气相色谱法获得极为迅速的发展和广泛的应用。

目前实验室通用型多功能气相色谱仪已基本定型，质量和自动化程度不断提高，配备的检测器可多达5种以上，多数色谱仪具有程序升温 and 控温，计算机控制，数据处理系统等。

一些气相色谱的特殊技术，如程序升温气相色谱法、毛细管气相色谱法、液上气相色谱法、反应气相色谱法、催化气相色谱法、热解气相色谱法等的发展，使气相色谱法的应用范围更为广阔。目前，气相色谱法已广泛用于石油、化学、冶金、高分子材料、食品工业及生物、医学、卫生、农业、商品检验、环境保护和航天等方面，成为分析化学领域中极为重要的分析方法之一。

此外，气相色谱法与其他近代分析仪器联用，已逐渐发展成为重要的分析方法。例如：色谱-质谱联用、色谱-光谱联用、色谱-核磁共振联用等，已成为剖析未知物的有效工具。

在分析化学领域中，化学分析法的应用最早，方法比较成熟，因为其基础是化学反应，因此，对化学性质相近的混合物，往往只能测得同族、同系物的总含量，较难测定每个组分的单独含量。分析结果也容易受试样中某些干扰杂质的影响。每次分析的试样用量较多，分析周期较长，所以在化工新工艺开发研究中，化学分析法常常不能满足需要。

质谱法、光谱法、核磁共振法都是物质定性鉴定的有效方法，但仪器较昂贵，而且只适于纯物质的定性分析，对含有多组分的样品，须先分离为纯物质，才能进行分析。

与上述各种方法相比，气相色谱法能将混合样品完全分开，然后由每个溶质的保留时间和峰面积定性和定量。因为可供选用的固定相极多，对各种不同性质的混合物、物理性质极相近的混合物、以及同位素、烃类异构体等，均能找到分离能力很强的固定相。此外，色谱柱一般都具有成千块、甚至上万块理论板数，因此，气相色谱法可以分析沸点十分相近的组分和极为复杂的多组分混合物。只要样品在色谱操作温度（ $-196^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ）范围内能够气化，

具有不小于0.2~10mmHg的蒸气压，稳定性良好，无论样品是气态、液态、固态，都能够分析，适用范围很广。气相色谱法的检测器灵敏度都非常高，每次分析所需的样品量极少，例如，分析液体样品，进样量常常以微升计或更少些，这对化工新工艺的开发研究，给予极大的便利。气相色谱法的流动相为气体，能在较高的载气流速下操作，且溶质在气相中的传递速度快，气态样品中的各组分与固定相作用次数繁多，分离速度快，因此，每次进样分析所需的时间较短，约为几分钟到几十分钟。当色谱仪配有数据处理系统时，在分析结束时，能立即打印出分析结果和色谱图。

虽然气相色谱法有许多优点，但也有其不足和局限性。正因为流动相是气体，所以只能分析在操作条件下能气化而且热稳定性良好的样品。对不挥发易分解的物质，虽可用化学转化的方法，使生成易挥发、热稳定的衍生物，然后再进行分析^{〔11、12〕}，但还不能从根本上解决问题。70年代高压液相色谱法的迅速发展和广泛应用，弥补了气相色谱法的不足。

气相色谱法作为常规分析方法，具有快速简便的优点。但要分析一个样品，必须做好选择固定相、填装色谱柱、选择操作条件、以及定性和定量等一系列准备工作。显然，所谓快速简便，是有条件的。

气相色谱法本身，只能根据样品中各溶质的保留时间和峰面积来定性和定量。因此，保证样品中所有溶质能完全分开，是定性的必要条件。而溶质的保留时间因分析条件而变化很大，只凭保留时间的数据，不易确定样品是什么物质，对于未知成分的样品，更难以准确定性。在同一分析条件下，保留时间不同的两个溶质，可以断定是两种不同的物质，但保留时间相同的两个样品，却不能断定必为同一物质。虽然，可以利用已知物对照定性，或与文献值对照定性、或利用保留值的许多经验性规律进行定性，但要解决这一问题，归根到底还得依靠丰富的实践经验。

即使样品中的主要成分相同，由于试样中共存的物质种类、数