

傅若农 常永福 编著

气相色谱和 热分析技术



国防工业出版社

气相色谱和热分析技术

傅 若 农

编著

常 永 福

国防工业出版社

内 容 提 要

本书分两大篇。介绍气相色谱分析和热分析的基本原理、知识和技术。气相色谱篇主要包括：气相色谱的仪器及分离原理，如塔板和速率理论；所用载体和固定液，气固色谱用固定相，以及固定液的选择，气相色谱条件的选择等基本问题；还着重论述毛细管色谱的原理与技术，气相色谱的定性及定量分析等。

热分析篇论述了各种热分析方法的使用原理，影响因素，条件选择，仪器校正，热分析动力学，定性、定量计算方法和数据处理及误差消除等。

本书适用于初学气相色谱和热分析技术的中专生、大学生以及从事这两项工作的工程技术、实验研究人员等使用。亦可作自学读本。

气相色谱和热分析技术

傅若农 编著
常永福

国防工业出版社出版、发行

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张29¹/₂ 688千字

1989年5月第一版 1989年5月第一次印刷 印数：0,001—2,100册

ISBN 7-118-00243-7/TQ9 定价：15.00元

前 言

气相色谱分析和热分析是仪器分析中应用较广的两种分析技术。它们在石油、石油化工、环境科学、化学工业、生物医学、地质勘探、冶金、高温陶瓷、甚至航天技术中都是不可缺少的实验方法。

本书气相色谱部分是由作者结合多年的教学实践，把教材补充修改写成。着重于气相色谱分析中所需要的基本理论，知识和技术，如气相色谱固定液的种类、特点，固定液的选择，气相色谱的条件选择及对分析结果的影响。对近年来日益广泛使用的毛细管色谱，则以较大的篇幅进行讨论，以期初学者对此高效、快速的分析方法有所了解。

随着科学技术的发展，新的热分析技术相继出现，如差示扫描热量法（DSC）的发展，热机械分析（TMA）的设计，逸出气体分析（EGA）的出现，DTA-TG、DSC-TG、TG-EGA，DTA-EGA，DTA-IR，DTA-MS-GC等联用技术的出现，以及计算机在热分析中的应用，对热分析的应用和发展开辟了广阔的前景。在本书中作者以上述发展和应用为背景，总结了国外历年出版的一些热分析书刊资料，结合实际经验，集中了热分析各种方法的基本理论，知识和技术。如各种方法的原理，影响因素，测试条件的选择，仪器校正，热分析动力学，定性定量计算方法，数据处理，误差消除等。

本书中气相色谱分析部分由傅若农教授编写，热分析技术部分由常永福副教授编写。限于编写人员水平，缺点和错误在所难免，恳切希望广大读者提出宝贵意见，以便今后修订时参考。

编著者

目 录

第一篇 气相色谱法

第一章 绪论..... 1	思考及复习题..... 19
§ 1 什么叫“色谱”和“气相色谱”..... 1	第三章 气相色谱法基本原理..... 20
§ 1-1 气-固色谱..... 1	§ 1 色谱分离的实质..... 20
§ 1-2 气-液色谱..... 2	§ 1-1 气相色谱分离的实例..... 20
§ 1-3 毛细管色谱..... 2	§ 1-2 气相色谱分离的内因..... 20
§ 2 气相色谱的特点..... 2	§ 2 气相色谱分离的塔板理论..... 21
§ 3 气相色谱的发展..... 3	§ 2-1 什么是塔板理论..... 21
本章主要参考文献..... 4	§ 2-2 塔板理论的导出..... 22
思考及复习题..... 4	§ 2-3 两个物质在色谱柱中的分配及流出曲线..... 24
第二章 气相色谱仪简介..... 5	§ 3 气相色谱法中常用的术语和定义..... 25
§ 1 总论..... 5	§ 3-1 区域宽度..... 25
§ 1-1 载气系统..... 6	§ 3-2 保留值..... 26
§ 1-2 进样系统..... 6	§ 3-3 分配比例或分配容量..... 27
§ 1-3 柱恒温箱..... 6	§ 3-4 色谱柱的柱效率和分离度..... 27
§ 1-4 检测系统..... 6	§ 3-5 气相色谱中各参数的符号..... 33
§ 1-5 记录系统..... 6	§ 4 计算举例..... 36
§ 1-6 数据处理系统..... 6	§ 4-1 计算保留值..... 36
§ 1-7 控温系统..... 6	§ 4-2 计算所需要的理论塔板数..... 37
§ 1-8 电源及放大系统..... 7	§ 5 气相色谱的速率理论..... 38
§ 1-9 气路流程..... 7	§ 5-1 在气相和液相中的扩散现象..... 39
§ 2 气相色谱仪气路部件..... 7	§ 5-2 范第姆特方程式..... 40
§ 2-1 载气..... 7	§ 5-3 影响色谱柱柱效的因素..... 48
§ 2-2 稳压阀..... 9	本章主要参考文献..... 49
§ 2-3 稳流阀..... 9	思考及复习题..... 49
§ 2-4 载气流量的测量..... 10	第四章 气液色谱用载体..... 50
§ 2-5 汽化室..... 10	§ 1 总论..... 50
§ 3 气相色谱检测器..... 11	§ 1-1 气液色谱对载体的要求..... 50
§ 3-1 检测器的性能..... 11	§ 1-2 载体的种类..... 50
§ 3-2 热导检测器..... 12	§ 2 硅藻土载体..... 51
§ 3-3 氢火焰离子化检测器..... 14	§ 2-1 硅藻土载体的制备..... 51
§ 3-4 电子捕获检测器..... 15	§ 2-2 两类硅藻土载体的比较..... 51
§ 3-5 火焰光度检测器..... 17	§ 2-3 硅藻土载体的去活化..... 53
§ 3-6 几种常用检测器性能的比较..... 18	
本章主要参考文献..... 19	

§ 2-4 常用的硅藻土载体	55	§ 1-2 选择固定液的基本原则	94
§ 3 非硅藻土载体	57	§ 1-3 选择固定液的几个实例	97
§ 3-1 氟碳聚合物载体	57	§ 2 载体的选择	101
§ 3-2 玻璃微球载体	58	§ 2-1 载体性质对柱效的影响	101
§ 3-3 其它载体	59	§ 2-2 载体表面性质对峰形的影响	102
本章主要参考文献	59	§ 2-3 载体吸附性对保留值的影响	103
思考及复习题	59	§ 3 色谱柱的选择	104
第五章 气液色谱用固定液	60	§ 3-1 色谱柱材料对分析的影响	104
§ 1 气液色谱对固定液的要求	60	§ 3-2 色谱柱柱形、柱径的影响	105
§ 2 按分子间作用力对固定液 分类	60	§ 4 载气和载气流速的选择	106
§ 3 按固定液的极性分类	65	§ 4-1 载气种类的选择	106
§ 3-1 固定液的极性	65	§ 4-2 载气流速对柱效的影响	107
§ 3-2 保留指数(I)	66	§ 4-3 载气流速对分离度的影响	108
§ 3-3 保留指数差(ΔI)	68	§ 4-4 载气流速对保留值的影响	108
§ 3-4 罗什耐德用 ΔI 表示固定液 极性的极性次序	69	§ 4-5 载气流速对定量结果的影响	109
§ 3-5 麦克斯诺固定液极性次序	69	§ 5 柱温的选择	112
§ 3-6 麦克斯诺固定液表的用途	77	§ 5-1 柱温对柱效的影响	112
§ 4 近年来使用的新固定液	80	§ 5-2 柱温对相对保留值的影响	113
§ 4-1 极性耐高温的固定液	80	§ 5-3 柱温对分离度的影响	114
§ 4-2 耐高温的标准固定液	81	§ 5-4 柱温变化引起分离度改变的 特殊情况	114
§ 4-3 耐高温聚乙二醇固定液	81	§ 5-5 保留时间和柱温的关系	116
§ 4-4 其它新固定液	82	§ 5-6 柱温对易分解样品的影响	116
§ 5 常用固定液	82	§ 5-7 柱温对峰高、峰面积的影响	116
§ 6 特殊选择性固定液	84	§ 6 检测器温度和汽化室温度 的选择	117
§ 6-1 无机盐固定液	84	§ 6-1 检测器温度的选择	117
§ 6-2 有机酸盐固定液	84	§ 6-2 汽化室温度的选择	117
§ 6-3 按分子形状选择分离的固 定液	85	§ 7 固定液量的选择	118
§ 7 化学键合固定相	87	§ 8 进样量和进样时间对结果 的影响	119
§ 8 固定液的涂渍和老化	89	§ 8-1 进样量对柱效的影响	119
§ 8-1 涂渍固定液应注意的问题	89	§ 8-2 进样量对保留值的影响	121
§ 8-2 涂渍固定液的方法	89	§ 8-3 进样时间对结果的影响	121
§ 8-3 特殊载体涂渍固定液的方法	90	本章主要参考文献	122
§ 8-4 色谱柱的老化	90	思考及复习题	122
本章主要参考文献	91	第七章 气固色谱法	123
思考及复习题	91	§ 1 气固色谱总论	123
第六章 气相色谱条件的选择	93	§ 1-1 吸附等温线	123
§ 1 固定液的选择	93	§ 1-2 气固色谱和气液色谱的比较	125
§ 1-1 总论	93	§ 2 气固色谱用固定相	125

§ 2-1 活性炭	125
§ 2-2 石墨化碳黑	125
§ 2-3 碳多孔小球(碳分子筛)	126
§ 2-4 分子筛	130
§ 2-5 聚合物固定相	134
本章主要参考文献	142
思考及复习题	143
第八章 毛细管气相色谱	144
§ 1 绪言	144
§ 1-1 毛细管色谱柱的类型	144
§ 1-2 毛细管柱与填充柱的比较	145
§ 1-3 WCOT与SCOT柱的比较	147
§ 2 用于毛细管色谱的速率 理论	148
§ 2-1 高雷方程	148
§ 2-2 毛细管柱的柱效	149
§ 2-3 毛细管色谱柱的最佳适用载 气流速	150
§ 3 毛细管色谱对仪器的要求	152
§ 3-1 进样系统	152
§ 3-2 毛细管色谱系统的联接	158
§ 3-3 毛细管色谱对检测器和记录 仪的要求	158
§ 3-4 补充气	159
§ 4 影响毛细管色谱过程的几 个因素	160
§ 4-1 柱材料	160
§ 4-2 毛细管柱的直径	160
§ 4-3 毛细管柱的长度	161
§ 5 毛细管色谱柱的制备和 评价	162
§ 5-1 毛细管柱的控制	162
§ 5-2 玻璃毛细管内壁的粗糙化	164
§ 5-3 毛细管内壁的脱活	165
§ 5-4 涂渍固定液	166
§ 5-5 固相化的毛细管色谱柱	167
§ 5-6 毛细管色谱柱的评价	170
本章主要参考文献	172
思考及复习题	172
第九章 气相色谱定性及定量分析	173
§ 1 气相色谱定性分析	173
§ 1-1 用保留值定性	173

§ 1-2 用化学反应配合气相色谱 定性	178
§ 1-3 用不同类型的检测器定性	181
§ 1-4 气相色谱和其它仪器结合 定性	182
§ 2 气相色谱定量分析	183
§ 2-1 应答值和相对应答值	183
§ 2-2 绝对应答值(S)的测定	183
§ 2-3 配气法测定应答值	185
§ 2-4 相对应答值(S')的测定	186
§ 2-5 相对校正因子	186
§ 2-6 测定峰面积的方法	189
§ 2-7 定量方法	190
本章主要参考文献	195
思考及复习题	195
第十章 气相色谱分析在火炸药中 的应用	196
§ 1 国内外有关火炸药气相色 谱分析的资料	196
§ 2 硝酸酯类的分析	199
§ 3 火药中塑化剂的气相色谱 分析	205
§ 3-1 三乙酸甘油酯的分析	205
§ 3-2 三乙酸甘油酯降解产物的 分析	206
§ 3-3 邻苯二甲酸二酯类的分析	207
§ 4 火药中其它组分的测定	209
§ 4-1 硝化甘油对其它组分测定的 干扰	209
§ 4-2 火药中多组分同时测定	209
§ 4-3 改性双基药中各组分的测定	211
§ 4-4 常见双基药中四组分的测定	212
§ 4-5 单基药中樟脑的测定	213
§ 4-6 火药中残余溶剂和水份的 测定	213
§ 4-7 火药中2-羟基苯甲酸铜(或 铅)的测定	215
§ 4-8 吉纳原料二乙醇胺的分析	216
§ 5 甲苯硝化产物异构体的 分离	216
§ 5-1 一硝基甲苯的分离	218
§ 5-2 一硝基和二硝基甲苯异构体	

的分离	219
§ 5-3 三硝基甲苯异构体的分离	222
§ 5-4 TNT中杂质的分析	222
§ 5-5 用毛细管色谱柱分离TNT异构体	224
§ 6 其它炸药组分的分离	225

§ 6-1 二硝基苯异构体的分离	225
§ 6-2 水中或其它污染物中炸药的分析	226
§ 6-3 用裂解色谱测定塑性炸药中的聚合物含量	228
本篇参考文献	228

第二篇 热分析法

第一章 绪论	230
§ 1 前言	230
§ 2 热分析的发展概况	231
§ 3 热分析国内外动态	233
§ 3-1 热分析组织	233
§ 3-2 热分析的标准化	234
§ 3-3 热分析刊物	236
§ 3-4 热分析设备	236
§ 4 热分析技术分类与命名	237
§ 4-1 热分析技术分类	237
§ 4-2 热分析命名与定义	238
§ 4-3 热分析名词术语	240
§ 5 热分析应用	242
§ 6 热分析主要参考资料介绍	244
本章主要参考文献	245
思考及复习题	245
第二章 差热分析	246
§ 1 序言	246
§ 2 差热分析一般特性	246
§ 3 差热分析基本原理	248
§ 4 差热分析基本理论	250
§ 5 差热分析曲线	257
§ 5-1 DTA曲线的特性	257
§ 5-2 DTA曲线的表示方法	260
§ 5-3 理论峰形计算	261
§ 6 差热分析影响因素	262
§ 6-1 有关仪器影响因素	262
§ 6-2 有关样品影响因素	277
§ 7 差热分析温度测量方法和温度校正	284
§ 8 差热分析的应用	285
本章主要参考文献	290
思考及复习题	291

第三章 热重法 (TG)	292
§ 1 序言	292
§ 2 热天平分类	293
§ 3 热重分析原理	296
§ 4 几种自动记录式热天平介绍	298
§ 5 热重分析影响因素	302
§ 5-1 所用材料结构性质和仪器一般特性所产生的影响	303
§ 5-2 所用方法和结构形式所引起的影响	304
§ 5-3 样品物理化学性质的影响	309
§ 6 温度测量与校正	311
§ 6-1 一些常用热电偶的性质	312
§ 6-2 热电势的测量	314
§ 6-3 热电偶的校正	315
§ 7 热重分析的应用	316
§ 7-1 在分析方面的应用	316
§ 7-2 研究物质的热稳定性	319
§ 7-3 研究物质的热分解	319
本章主要参考文献	321
思考及复习题	322
第四章 差示扫描量热法	323
§ 1 序言	323
§ 2 差热分析与差示扫描量热法比较	323
§ 3 差示扫描量热法的原理	325
§ 3-1 功率补偿式差示扫描量热法	325
§ 3-2 热流式差示扫描量热法	326
§ 3-3 热通量式差示扫描量热法	327
§ 3-4 扫描温控线路分析	328
§ 4 差示扫描量热法理论及其曲线方程	334

§ 5	DSC曲线影响因素	338
§ 6	DSC仪器校正	341
§ 7	差示扫描量热法操作参数的选择	345
§ 8	DSC峰面积测量	346
§ 9	差示扫描量热法的应用	348
本章主要参考文献		358
思考及复习题		358
第五章 其他热分析 359		
§ 1	热机械分析	359
§ 1-1	静态热机械分析	359
§ 1-2	动态热机械分析	360
§ 2	热膨胀法	364
§ 3	热发光分析	365
§ 4	热微粒分析	367
本章主要参考文献		367
思考及复习题		368
第六章 热分析动力学 369		
§ 1	序言	369
§ 2	一些动力学参数的概念	369
§ 2-1	动力学参数的意义	369
§ 2-2	活化能E的意义	369
§ 2-3	反应级数	370
§ 2-4	频率因子	370
§ 3	热分析动力学分类	370
§ 3-1	差热分析法	371
§ 3-2	差示扫描量热法	379
§ 4	热重分析法	381
§ 4-1	积分法	382
§ 4-2	导数法	383
§ 4-3	最大速度法	384
§ 4-4	差减微分法	384
§ 4-5	初速度法	385
§ 4-6	非线性或周期加热速度法	386
§ 4-7	布罗伊多-万·克雷维莱方程	386
§ 5	热分析动力学的几个问题	387
§ 6	脉冲热动力学	388
§ 7	热分析动力学应用示例	390
本章主要参考文献		393
思考及复习题		393

第七章 热分析定量计算及其误差消除 394		
§ 1	定量差热分析	394
§ 2	影响定量计算的基本因素	399
§ 3	DTA曲线定量计算方法	400
§ 4	差热分析数据处理	402
§ 5	差示扫描量热法数据处理	404
§ 6	DSC峰面积数学解析	405
§ 7	DSC测量热焓时基线校正	407
本章主要参考文献		412
思考及复习题		413
第八章 热分析在含能材料中的应用 414		
§ 1	序言	414
§ 2	含能材料的热反应性	415
§ 2-1	含能材料的特性	415
§ 2-2	硝酸酯的热分解	415
§ 2-3	高分子粘合剂的热裂解	418
§ 2-4	无机氧化剂的热分解	419
§ 3	热分析用于含能材料的分析鉴定	421
§ 3-1	含能材料的定性分析	421
§ 3-2	固体推进剂的热分析	426
§ 4	含能材料的安定性	430
§ 4-1	TG临界温度表示法	431
§ 4-2	IPDT法	431
§ 4-3	TG曲线判断法	432
§ 4-4	最大分解时的温度	432
§ 4-5	动力学参数评定法	434
§ 4-6	DTA放热分解温度	435
§ 4-7	DTA反应灵敏度表示法	436
§ 4-8	DTA综合指标评定法	436
§ 4-9	DSC测量推进剂SDH法	438
§ 5	含能材料的相容性	441
§ 5-1	概叙	441
§ 5-2	相容性测试方法	442
§ 5-3	相容性测试方法的标准	456
§ 5-4	相容性有关影响因素	459
§ 6	含能材料近似爆热测定	460
本章主要参考文献		463
思考及复习题		464

第一篇 气相色谱法

第一章 绪 论

§ 1 什么叫“色谱”和“气相色谱”

1903年俄国植物学家茨维特 (Liber) 在波兰的华沙大学研究植物的绿叶成份时, 进行了下边的一个重要的实验, 在一根细长的玻璃管中装入碳酸钙粉末 (叫作吸附剂), 然后把植物绿叶的石油醚萃取液倒入管中碳酸钙粉末上, 萃取液中色素就吸附在管内上部的碳酸钙上。再用纯净的石油醚淋洗被吸附的色素, 于是在管内的碳酸钙上形成一圈一圈的色带, 如图1-1所示。经过在吸附剂上分离而形成的色带就叫作“色谱”(Chromatogram), 这种分离方法叫作“色谱法”(Chromatography), 也有人叫作“色层法”, 或“层析法”。

在上边讲的实验中, 人们把装碳酸钙的玻璃柱叫“色谱柱”, 把碳酸钙叫“固定相”, 因为它在色谱柱中是静止不动的。把冲洗色素用的石油醚叫作“流动相”, 也叫做“淋洗剂”。这种以液体 (如石油醚) 为流动相, 固体为固定相的色谱法叫“液-固色谱法”。

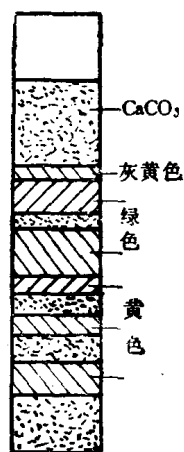


图1-1 用碳酸钙分离绿叶石油醚萃取液得到的色谱图

§ 1-1 气-固色谱

液-固色谱出现后经过停滞了很长的时间。直到1941年马丁 (Martin) 和辛 (Syngge) 提出用液体作固定相的液-液色谱, 同时预言可用气体作流动相。于是在 1951 年柯瑞默 (Cremer) 提出一个完整的以固体吸附剂作固定相而以气体作流动相 (也叫作载气) 的

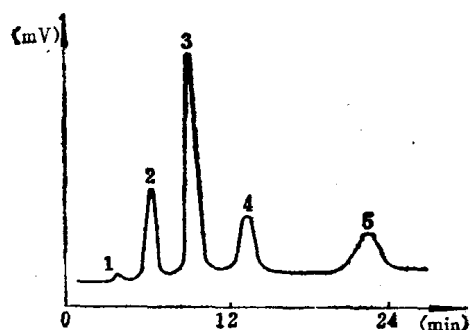


图1-2 气-固色谱

色谱条件 柱长: $4.9\text{m} \times \phi 0.5\text{cm}$; 吸附剂: 5 A 分子筛;
流动相: 氮气, 25ml/min ; 柱温: 100°C 。
色谱峰 1—氢; 2—氧; 3—氮; 4—甲烷; 5—二氧化碳。

气-固色谱。这种方法是气相色谱很重要的一个方面。用分子筛作固定相分离几种常见的永久气体是气-固色谱的一例。如图1-2所示。

§ 1-2 气-液色谱

气-液色谱是1952年詹姆斯 (James) 和马丁提出的以液体为固定相而以气体为流动相的色谱法, 气-液色谱的出现为混合物的分离分析提供了一个极为有力的工具, 它是气相色谱法的主流。气-液色谱是把液体涂渍在惰性多孔的载体上作为固定相, 以惰性的气体, 如氮气, 氦气, 氩气或氢气作流动相。例如: 用聚乙二醇作固定液 (液体固定相) 涂渍在硅藻土载体上作固定相, 以氮作载气分离硝基氯苯的三种位置异构体, 得到的色谱如图1-3所示。

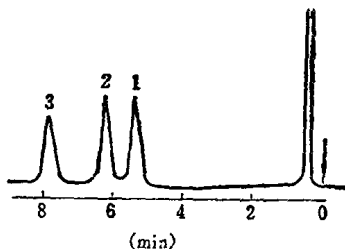


图1-3 气-液色谱

色谱条件 色谱柱: 50cm × ϕ 3.5mm 不锈钢柱;
载体: Celite 60~80目; 固定液: 聚乙二醇两万; 流动相: 氮气; 柱温: 130°C。
色谱峰 1—*m*-硝基氯苯; 2—*p*-硝基氯苯;
3—*o*-硝基氯苯。

§ 1-3 毛细管色谱

1957年高雷 (Golay) 研究了用毛细管内壁作载体, 把固定液涂于玻璃或金属毛细管内壁上的气-液色谱法, 把它叫作开管柱气相色谱法, 这种方法比以前的气-液色谱法 (称作填充柱气相色谱) 在分离能力上优越的多, 其特点是分离能力高、分析速度快, 它是现在分离复杂有机混合物极为有效的方法, 其应用日益扩大, 毛细管色谱也可以分为气-液毛细管色谱和气-固毛细管色谱。

§ 2 气相色谱的特点

气相色谱法是从1952年才发展起来的一种新的分析技术, 在六十年代得到迅速的发展, 目前无论在理论上或是仪器上都相当成熟, 已经成为石油、石油化工、化工、医药卫生、食品工业和环境保护等方面研究和生产的极为重要的分析工具。为什么气相色谱法能够如此迅速发展、而且有广阔的用途呢? 当然, 首先是现代工业和科学实验的要求, 促使它能够快速发展, 但这只是外因。另外气相色谱法也具有其迅速发展的特点, 是为内因, 如下所述:

一、广阔的应用范围

气相色谱法对气体、液体和沸点不太高的固体, 在操作温度下不分解, 一般均可使用。在几百万种有机化合物中约有20%的化合物可用气相色谱法分析。不挥发的高聚物尚可用裂解色谱进行分析。

二、分离效能高

气相色谱可以分离十分复杂的混合物, 例如用60m长的毛细管色谱柱, 可将汽油中10个碳以内的组分分离出240个以上的色谱峰。如把色谱仪和质谱仪联起来, 用质谱法可鉴定出其中180个色谱峰是什么化合物。

三、选择性高

气相色谱法可以分离化学结构极为相近的化合物,例如二甲苯的三个异构物,苯和甲苯的硝基衍生物的异构物,用其它方法分离相当困难,但用气相色谱法则比较容易。

四、灵敏度高

气相色谱法可分离和测定出极少量的物质,一般可分辨出ppm级的物质,如使用更为灵敏的检测器可以分辨出ppb级的杂质(ppm是指百万分之一即 10^{-6} ; ppb是指十亿分之一即 10^{-9})这一特点对环境保护和粮食中的残留农药的分析很适合。

五、分析速度快

气相色谱的分析速度较快,适用于工业生产中的工序检验和流程控制的分析,一般排进行一次色谱分析只要短者几十秒、长者几分或几十分钟即可。

六、分离和测定一次完成

气相色谱分析的一个较之其它方法更为优越的特点是分离及测定同时完成(高速液体色谱法也具有这一特点),其它一些仪器分析方法,如紫外、红外分光光度法,质谱、核磁共振法均需纯样品。所以近年来气相色谱-质谱联用,气相色谱-富里叶变换红外光谱联用、成为分析鉴定有机化合物极为有效的工具。

§ 3 气相色谱的发展

十九世纪末叶,随着钢铁工业的发展,炼焦副产品——煤焦油大量增加,因此引起有机化学工业的发展,所以不断出现对有机物分析的新方法。色谱法的发生和发展正是在这种历史背景下发展起来的。二十世纪五十年代由于石油化学工业(即以天然气和石油为原料的化学工业)的出现,以及医药、生物化学的发展,促使气相色谱法以高速度地发展起来,而且借助于近年来电子工业的高度发展,使气相色谱仪日益完善。所以到目前气相色谱法成为分析化学中极为重要的一种方法。

气-液色谱法的设想早在1941年当马丁等人在研究液-液色谱的时候就提出来了,11年后的1952年,马丁等人使用气-液色谱法分析脂肪酸和脂肪胺,并对气-液色谱的理论 and 实验方法做了详细阐述。到1954年瑞依把热导检测器用于气-液色谱法,从而扩大了这一方法的用途。到1956年范第姆特(Van Deemter)总结了前人的研究成果,提出了气相色谱的速率理论,为气相色谱建立了理论基础。也就在这一年出现了毛细管色谱和氢火焰离子化检测器。1958年后又研制出其它一些高灵敏度检测器。这样在50年代末,气相色谱法从理论、仪器和应用得到了迅速的发展。在60年代后气相色谱法以异乎寻常的速度发展并扩大其用途,70年代末到80年代初把微处理机用于气相色谱仪,向智能化发展。目前,这种技术从空间科学到医院的临床化验都有所应用,例如宇宙考查用的飞船上装有小型或超小型气相色谱仪,最小的只有100g,用气相色谱仪分析月球和火星的气体成分,水份和碳氢化合物气体。在医院里可用色谱法分析孕妇的尿来检查是否怀孕,微生物学中用气相色谱进行细菌分类。至于在目前极度发展的石油化学、石油化工中,气相色谱更成为对于科研和生产中不可缺少的分析工具了。现在大力开展的环境保护研究中和药品、食物检验中气相色谱法也是非常重要的方法。而且,目前气相色谱技术已经超出了分析化学的领域,成为物理化学研究中的重要工具,例如测定物化常数、测定催化剂的比表面等等。所以目前国内外气相色谱仪成为化学实验室必不可少的设

备, 气相色谱法成为应用极广的分析方法。特别是气相色谱和质谱联用技术成为有机分析极为重要的工具。

当然气相色谱法不是完美无缺的, 它的主要缺点是对分子量大、在操作温度下易于分解和不挥发的物质不能使用。而近年来发展起来的高速液相色谱法正好弥补气相色谱法的这一缺点。这两种方法成为分离和测定有机化合物相辅相承互相补充的重要方法。

本章主要参考文献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所编, 《气相色谱法》科学出版社 (1973年)。
- [2] 中国科学院甘肃化学物理研究所编, 《填充气相色谱》燃料化学工业出版社 (1973年)。
- [3] 孙传经, 《气相色谱分析原理与技术》, 化学工业出版社, (1979)。
- [4] 沙逸仙, 陈为通, 常理文, 《气相色谱手册》, 科学出版社, (1980)。
- [5] 吉林化学工业公司研究院, 《气相色谱实用手册》, 化学工业出版社, (1980)。
- [6] Supina W. R. "The Packed Column in Gas Chromatography", Supelco, Inc. (1974).
中译本: 詹益兴译, 《气相色谱填充柱》湖南科学技术出版社 (1981)。
- [7] McNair H. M. and E. J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph (1968);
中译本: 林炳承译, 《气相色谱基础》人民教育出版社 (1979)。
- [8] Hachenberg H. and A. P. Schmidt, "Gas Chromatographic Headspace Analysis", Heyden (1977);
中译本: 李世壮, 吴如金等译, 《液上气相色谱分析》上海科学技术出版社 (1981)。
- [9] Ettre, L. S. "Introduction to Open Tubular Columns", Perkin-Elmer, (1979);
中译本: 陈维杰, 张铁垣译, 《开柱柱入门》北京师范大学出版社 (1982)。
- [10] Littlewood, A. B. "Gas Chromatography", (1962).
- [11] Nogare S. D. et al., "Gas-Liquid Chromatography", (1962).
- [12] Gmizinowicz, B. J. et al., "Fundamentals of Integrated GC-MS", Part I: Gas Chromatography (1976);
Part II: The Integrated GC-MS Analytical System (1977).
- [13] Berezkin, V. G. et al., "Gas Chromatography of Polymers", (1977).
- [14] Grob, R. L. "Modern Practice of Gas Chromatography", (1977).
- [15] 马祖圣等 (T. S. Ma et al.), "Organic Functional Group Analysis by Gas Chromatography", (1976).
- [16] Jennings, W. "Gas Chromatography with Glass Capillary Columns", 2nd ed. Academic Press (1980);
中译本: 《玻璃毛细柱气相色谱》北京大学出版社, (1982)。
- [17] Perry, J. A. "Introduction to Analytical Gas Chromatography", Marcel Dekker, (1981).
- [18] Lee M. L., Yang F. J., Bartle K. D., "Open tubular Column Gas Chromatography", J. Wiley & son, (1984).

思考及复习题

- (1) 试比较化学分析法和其它仪器分析法与气相色谱法的优缺点。
- (2) 色谱法有那些种, 如何命名的, 各种色谱法各有何优缺点?
- (3) 什么是“流动相”和“固定相”, 它们在气相色谱中起什么作用?
- (4) 请列表说明色谱发展的主要进程, 从它的发展过程能总结出什么规律?

第二章 气相色谱仪简介

虽然气相色谱诞生于 1952 年, 但是广泛地应用于各种混合物的分析还是在 1955 年商品色谱仪出现之后。目前各国几十家厂商生产各种牌号的气相色谱仪。近年来把计算机应用于气相色谱仪上, 使色谱参数的控制、自动化操作, 数据处理都用微型计算机来完成, 因而使气相色谱仪操作简单, 性能可靠, 数据精度高, 并有自检故障的能力。目前国外气相色谱仪在国内使用较多的有日本岛津公司的 GC-7A 和 GC-9A 气相色谱; 美国瓦里安 (Varian) 公司的 3700 系列气相色谱仪, 和 6000 型用计算机控制的气相色谱仪; 美国 Perkin-Elmer 公司的 Sigma2 型气相色谱仪; 英国 Pye Unicam 公司的 Pye-204 气相色谱仪等。在国内北京、上海、天津、南京、重庆、大连和滕县等地有许多仪器厂生产几十种型号的气相色谱仪, 如北京分析仪器厂的 Sp-2308 气相色谱仪, SQ-203 用计算机控制的气相色谱仪, SQ-204 单检测器气相色谱仪; 上海分析仪器厂生产的 103 气相色谱仪, 1001 系列气相色谱仪等。气相色谱仪的型号虽有多种多样, 但其基本组成却是相同的^[1~5]。在这一章里简要介绍气相色谱仪中的主要部件的原理和结构。

§1 总 论

气相色谱仪的主要部件如图 2-1 的方框图。即每台色谱仪总包含有气路系统 (包括

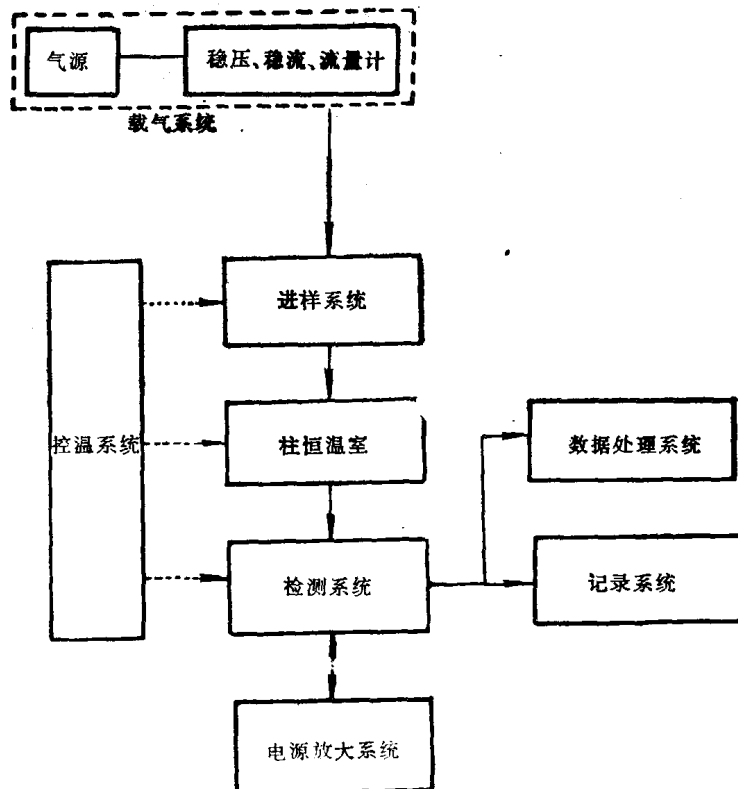


图2-1 气相色谱仪方框图

气源, 稳压、稳流、流量测量), 进样系统, 柱恒温箱, 检测系统, 控温系统, 电源的稳压和信号放大系统, 数据的记录和处理系统。

§ 1-1 载气系统

载气是气相色谱仪的血液和动力, 因而必须有一个气源。气源一般为高压气瓶, 如氮气、氦气、氧气或氟气。如用氢气也可以用氢气发生器。载气从高压气瓶出来之后必须经过减压阀, 再通过净化器才能进入色谱仪。

为了得到满意的分离和测定, 载气的流量必须稳定, 所以从减压阀出来的载气必须要通过稳压阀和稳流阀。并用压力表或流量计测量流量, 经过这一系统载气才进入汽化室和色谱柱。

§ 1-2 进样系统

进样系统是样品的入口, 可用注射器或六通阀把样品注入色谱系统。气体样品可用六通阀进样, 也可以用注射器进样。液体或固体样品要溶于溶剂用注射器进样, 进入汽化室中汽化后进入色谱柱。汽化室有加热和控温元件, 以保证汽化室温度的可控性。

§ 1-3 柱恒温箱

现代气相色谱仪的柱恒温箱温度可在几十度到 400℃ 之间改变, 温度可控制到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 一般用电炉丝加热, 用风扇进行热空气循环。有些简易气相色谱仪也用空气对流保持柱箱恒温。一般在恒温箱内可装两支或两支以上的色谱柱, 填充柱或毛细管柱。

§ 1-4 检测系统

经色谱柱分离的物质进入检测器, 利用检测器测定其含量的多少。所以检测系统是色谱仪的耳目。检测器必须放置在一个控温精度较高的恒温箱中, 因为有些检测器对温度十分敏感, 如热导检测器。常用的检测器有热导检测器, 氢火焰离子化检测器, 电子捕获检测器, 火焰光度检测器。

§ 1-5 记录系统

由检测器得到的信号, 要用适当的仪器记录下来, 一般使用电子电位差计, 即 1~10mV 记录仪, 如为快速色谱也可以用示波器记录。现代气相色谱仪可直接在数据处理机上画出色谱图, 同时打印出保留值数据和定量结果。

§ 1-6 数据处理系统

数据处理系统是直接把检测器输出的信号输入这一系统, 它可以对分离混合物的各组分的保留值打印、对峰面积进行计算, 并对分析结果进行各种运算, 打印出结果, 有的还可以同时把色谱图画出来。

§ 1-7 控温系统

因为进样系统、柱恒温箱、检测器恒温箱都要求有精密较高的温度控制, 所以一般的

气相色谱仪必须有一套对这三个系统进行温度控制的系统。多用可控硅作连续温控系统。

§ 1-8 电源及放大系统

热导检测器的热丝需要稳定的直流电源，氢火焰离子化检测器需要稳定的直流高压电源，其它检测器也都需要稳定的电源，所以在电气系统中需要有适应于各种检测器需要的电源。另外，为了把检测器中得到的微弱信号，就要有微电流放大器把信号放大，以便能在记录系统中记录，在数据处理系统中可以进行运算和处理。

§ 1-9 气路流程

把上述各部件以气路为主干连接起来形成一个气路流程，如图 2-2 就是一个双气路系统。图中 (1) 是载气气源 (高压气瓶)；(2) 是减压阀，把高压气瓶中一百多大气压的压力减低到几个大气压。(3) 是载气净化器，一般是长 20~25cm，直径约 4cm 的金属或塑料管，内装分子筛，除去载气中的水分及少量杂质。(4) 是稳压阀，使载

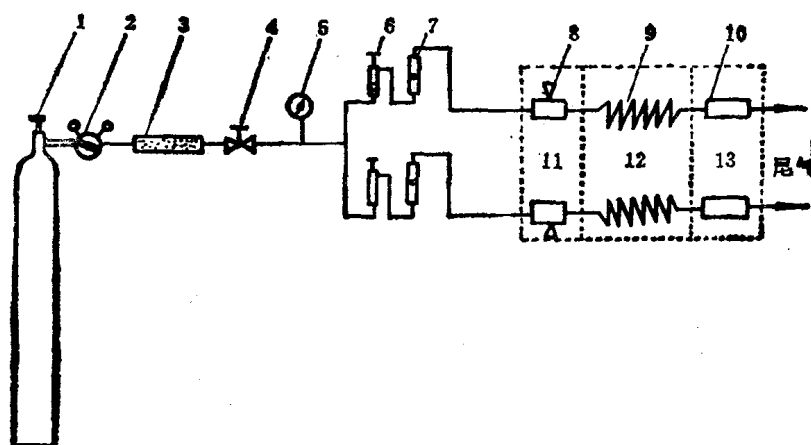


图2-2 双气路气相色谱仪流程

1—高压气瓶；2—减压阀；3—净化器；4—稳压阀；5—压力表；6—稳流阀；7—转子流量计；
8—汽化室；9—色谱柱；10—检测器；11—汽化室恒温箱；12—柱恒温箱；13—检测器恒温箱。

气的压力保持稳定。(5) 是压力表，指示经稳压阀后载气的压力。(6) 是针形阀或稳流阀，调节载气流量及稳定载气的流量。(7) 是转子流量计，指示载气的流量。(8) 是汽化室，使液体或固体样品汽化。(9) 是色谱柱。(10) 是检测器。(11) 是汽化室恒温箱。(12) 是柱恒温箱。(13) 是检测器恒温箱。

§ 2 气相色谱仪气路部件

载气是气相色谱仪的血液，只有保证载气的畅通和稳定才能保证气相色谱分析的精度。因而在气路系统中要有使载气减压、净化和稳定的部件。

§ 2-1 载 气

一般载气多用高压气瓶，瓶内压力可达一百五十个大气压，不同的气体瓶体颜色和字样不同，如表 2-1。常用载气的性质见表 2-2。

表2-1 气体钢瓶的颜色和标志

气体名称	颜色(钢瓶色)	字样	字色	横条颜色
氢	绿	“氢”	红	红
氮	黑	“氮”	黄	棕
压空	黑	“压空”	白	无横条
氧	天蓝	“氧”	黑	黑

表2-2 常用载气的性质

载 气	分 子 量	导热系数① ($\lambda \times 10^5$)	粘度② ($\eta \times 10^{-6}$)
氩	39.95	5.087	270.2③
二氧化碳	44.01	5.06	197.2
氮	4.00	39.85	234.1
氢	2.016	49.94	104.6④
氮	28.01	7.18	212.0
氧	32.00	7.472	248.5⑤

①一般是100°C的数据 ($2.15 \text{ J/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$);

②一般是100°C的数据 (单位 μP);

③ 在99.6°C下数据;

④ 在100.5°C下数据;

⑤ 在99.74°C下数据。

一、载气的调节和净化

从高压气瓶出来的载气要经过减压阀(氧气表或氢气表)的调节,使之从150个左右的大气压降低到5个大气压以下,并经过净化器再到稳压阀进入色谱系统。

(一)减压阀 减压阀也叫做氧气表(用于空气、氧气和氮气)或氢气表(用于氢气),其结构示意图见图2-3。经过螺丝锁母把减压阀的气体入口(7)与高压气瓶的出气嘴连接,气体经针阀(4)进入装有调节隔膜的外腔,然后到出口。出口压力靠调节手柄以顺时针方向拧紧,把弹簧(2)和连在隔膜(3)上的提升针阀压下去,针阀空隙增大,从而压力增大;如以反时针方向拧松则出口压力减小以至完全关闭针阀没有气体流出。

(二)气体净化装置 载气中的少量水气和杂质一般可通过一个长约20~25cm,直径为4~5cm的5A分子筛过滤管,用金属(如钢或不锈钢)或硬质塑料管,最好不要用玻璃管。如作高精度的电子捕获检测器,氮要通过高温下的铜,以除去其中的微量的氧。

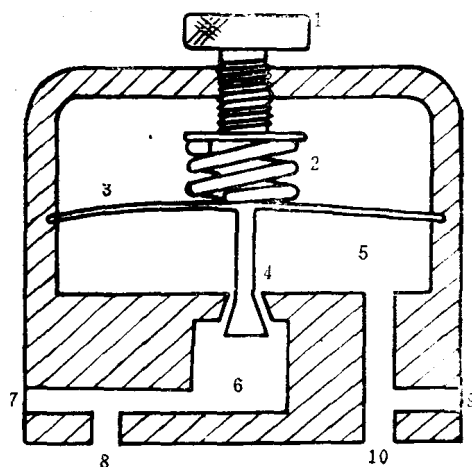


图2-3 减压阀示意图

1—调节手柄; 2—弹簧; 3—隔膜; 4—提升针阀;
5—出口腔; 6—入口腔; 7—气体入口; 8—高压压力表接头; 9—气体出口; 10—低压压力表接头。