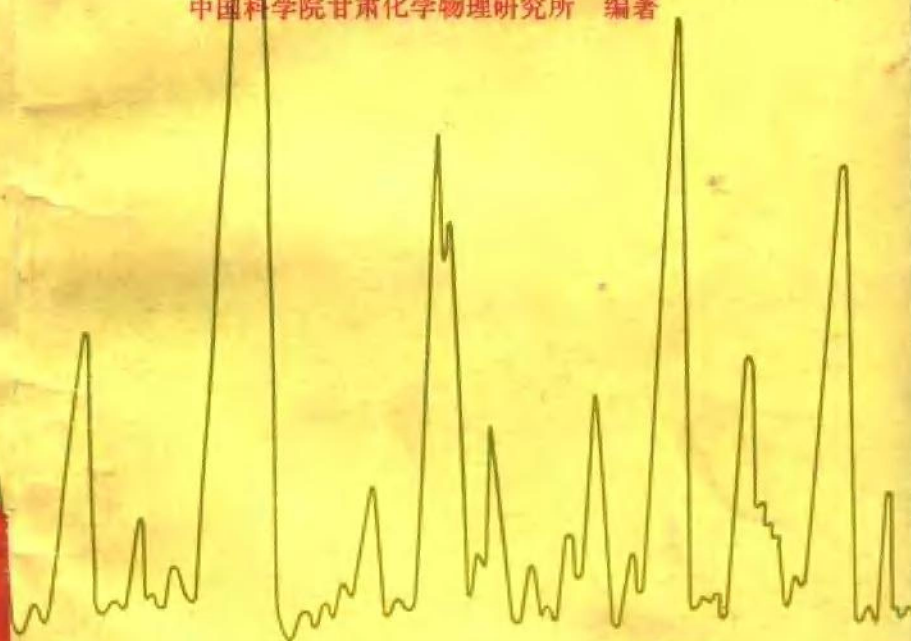


填充气相色谱

中国科学院甘肃化学物理研究所 编著



燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了填充气相色谱法的基本知识和较常用的技术,并列举了石油化工的研究工作和生产过程中较常见的一些例子。全书共分六章:前四章为气相色谱的基本知识介绍,第五章为气相色谱中所遇到定性和定量问题的讨论,第六章为填充气相色谱在石油化工中的某些应用实例。

本书可供从事气相色谱工作的工人和技术人员参考。

填 充 气 相 色 谱

中国科学院甘肃化学物理研究所 编著

(只限国内发行)

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北 京 印 刷 八 厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{7/16}$

字数 207 千字 印数 1—15,200

1973 年 11 月第 1 版 1973 年 11 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063·内 531(化-100) 定价 0.76 元

目 录

前 言	1
符号表	3
第一章 气相色谱的定义和过程	6
第一节 气相色谱的特点	6
第二节 气相色谱的过程	8
第三节 气相色谱常用的名词和定义	11
一、带留值	11
二、色谱柱的理论塔板数	15
三、分离度	17
第二章 有关气相色谱仪的基本知识	22
第一节 色谱仪的一般性能介绍	22
第二节 色谱仪的有关部件	29
一、分析单元	29
二、检测器	36
三、故障的排除	48
参考文献	52
第三章 气相色谱柱	53
第一节 色谱柱的固定相	54
一、固体固定相	54
二、液体固定相(固定液)	66
第二节 担 体	80
一、担体的作用	80
二、硅藻土类型的担体	80
三、羧担体	89
四、玻璃球	89
五、其他担体	92
参考文献	103
第四章 操作条件的选择	104

第一节 色谱过程中各种因素与H值的关系	104
一、涡流扩散	107
二、纵向扩散	107
三、气相传质阻力	108
四、液相传质阻力	108
第二节 操作条件对色谱柱效的影响	109
一、载气流速的选择和测定	109
二、载气的选择及载气的纯化	111
三、担体的性质和颗粒度	114
四、固定液的性质和用量对柱效的影响及色谱柱填料的配制方法	117
五、柱形的影响	120
六、进样技术的影响	121
七、柱温的影响	121
参考文献	122
第五章 气相色谱的定性和定量	123
第一节 定性分析	123
一、利用滞留值定性	123
二、化学反应定性方法	132
三、结合仪器分析和物理常数测定进行定性	149
第二节 定量分析	159
一、组份含量与色谱峰面积的关系	159
二、色谱图的定量计算方法	173
参考文献	191
第六章 填充气相色谱在石油化工中的某些应用实例	193
第一节 气体的分析	193
第二节 石油馏分中族分析和单体烃分析	206
第三节 含氧和含氮化合物的分析	215
第四节 含氯化合物的分析	228
参考文献	230
附表	232

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，在无产阶级文化大革命的推动下，我国广大工人和科技人员本着“独立自主、自力更生”的精神，在气相色谱的应用、理论研究和气相色谱仪的研制等方面都做了大量的工作，使气相色谱在我国的石油工业和化学工业以及有关科学研究工作中得到了迅速推广和广泛应用。目前石油化学工业中大部分的原料和产品都能采用气相色谱来分析。为了适应日益增多的色谱分析工作人员对气相色谱基础知识的需要，我们编写了这本“填充气相色谱”。书中主要介绍了填充气相色谱的基本知识和较常用的一些色谱技术，并列举了石油化学工业中一些较常见的例子。

近年来采用气相色谱的科学企业部门日益增多，例如，电业部门应用它来探测大型变压器的潜伏故障、农业上应用它测定农作物中残留的痕量农药、劳动保护和卫生部门应用它研究工业城市大气的污染和废水的处理、医学上应用它研究人体内分泌的情况以及人体吸收药物的情况、宇宙科学工作者应用它测定高空大气的组分等等。根据统计数据，近几年来每年都有近 3000 篇有关气相色谱的文章发表在国内外 的期刊上。

本书所包括的内容仅仅是气相色谱中的很小一部分。有关气相色谱的更深更广的知识尚需读者参看有关专著和文献。

在编写本书的整个过程中得到了兰州合成橡胶厂和兰州

石油化工厂的大力支持和热情帮助，吉林化工研究院、太原燃料化学研究所和中国科学院大连化学物理研究所对本书初稿进行了认真审阅，提出了宝贵的批评和建议，并采用了一些兄弟单位的资料，在此表示谢意。

由于我们对毛主席著作学习不够，政治水平和专业知识有限，书中不足和错误之处一定不少，恳请读者批评指正。

中国科学院甘肃化学物理研究所

一九七二年六月

符 号 表

- A 涡流扩散项。
- A_i 组份 i 的色谱峰面积。
- B 气体纵向扩散项。
- C_g 气相传质阻力系数。
- $C_i\%$ 组份 i 在样品中的百分含量。
- C_l 液体传质阻力系数。
- d_f 固定液分布在担体上的液膜厚度。
- d_p 担体的颗粒度。
- D_g 样品组份在气相中的扩散系数, 平方厘米/秒。
- D_l 样品组份在液相中的扩散系数, 平方厘米/秒。
- f_i 组份 i 的定量校正因子。
- h_i 组份 i 的峰高。
- H (或 HETP) 相当于一个理论塔板的高度, 等于 $\frac{L}{n}$ 。
- H' 相当于一个有效理论塔板的高度, 等于 $\frac{L}{N}$ 。
- H_a 吸附平衡常数, 组份在吸附剂和移动相中的克分子数的比值。
- I_b 仪器的噪音, 毫伏。
- j 色谱柱进出口的压力梯度的校正因子, 等于 $\frac{3}{2} \left[\frac{(\rho_l/p_0)^2 - 1}{(\rho_l/p_0)^3 - 1} \right]$ 。
- k 组份在固定相和移动相中的分配比例或组份在固定相和移动相中的克分子数的比例, 等于 $K \frac{V_l}{V_0}$ 。
- k_s 标准物质的分配比例。
- K 分配系数即组份在固定相和移动相中的浓度的比例。
- K_s 标准物质的分配系数。
- K_i 定量进样法中单位峰面积(或单位峰高度)相当于 i 组份在样

品中的百分含量。

L 色谱柱的填充长度。

M_i 检测器的敏感度, 是指每秒钟有多少克样品进入检测器正好使它产生的信号等于仪器噪音的两倍。

n 理论塔板数。

N 有效理论塔板数。

q₁ 丁二烯和正丁烷或苯和环己烷在氧二丙腈柱上的相对调整滞留体积的对数值。

q₂ 丁二烯和正丁烷或苯和环己烷在角鲨烷柱上的相对调整滞留体积的对数值。

q_x 在所要测定的色谱柱上的丁二烯和正丁烷或苯和环己烷的相对调整滞留体积的对数值。

q_i 样品组份 i 在载气中的含量。

R 分离度, 等于 $2(t_2 - t_1)/(W_1 + W_2)$ 。

S_l 热传导检测器对液体样品的灵敏度, 指单位体积载气中含有单位重量样品时记录器上产生的信号。

S_i 氢火焰离子化检测器的灵敏度, 指每秒钟有一克物质通过检测器时记录器上产生的信号。

S_v 热传导检测器对气体样品的灵敏度, 指单位体积载气中含有单位体积气体样品时记录器上产生的信号。

t₀ 空气的滞留时间。

t₁ 组份 1 的滞留时间。

t_R 统称的滞留时间。

t'_R 统称的调整滞留时间。

t_s 标准物质(或对比物质)的滞留时间。

t₁/t_s 相对滞留时间。

T 色谱柱温度, °K(恺氏温度)。

u₀ 相当于柱出口压力下测得的载气在柱中的线速度, 厘米/秒。

$\bar{u}$ 载气在柱中的平均线速度, 厘米/秒。

- V_0 空气或载气的滞留体积即色谱柱内的气相体积, 也可称为空隙体积或柱的死体积, 不包括进料系统和检测系统的死体积。
- V_1 组份 1 的滞留体积。
- V_2 比滞留体积。
- V_N 净滞留体积, 等于 $j(V_R - V_0)$ 。
- V_l 色谱柱内的固定液体积。
- V_R 统称的滞留体积。
- V'_R 调整滞留体积。
- W_1 图 1-3 中所示的组份 1 色谱峰的宽度。
- W_l 固定液的用量, 重量。
- α 两个组份的分配系数的比也就是相对调整滞留值 t'_1/t'_s 。
- γ 由于担体填充在柱内而引起气体扩散路径弯曲的因数。
- λ 担体填充的不规则性。
- ρ_l 固定液的密度。

第一章 气相色谱的定义和过程

毛主席教导我们：“大家明白，不论做什么事，不懂得那件事的情形，它的性质，它和它以外的事情的关联，就不知道那件事的规律，就不知道如何去做，就不能做好那件事。”

气相色谱是一种物理的分离分析方法。早在 1906 年色谱就被应用于分析植物。当时，在装有粉状碳酸钙的玻璃管色谱柱内分离分析干叶子的石油抽提物，在玻璃管的上部出现不同色彩的谱带。用大量溶剂冲洗色谱柱后，谱带随着溶剂的加入而以不同的速度向下移动，这样使相互重叠的谱带得到了分离。这种有颜色的谱带就被称为色谱图，这种分析方法就是色谱法或简称为色谱。后来人们用这种方法分析没有颜色的物质。最早的色谱是用液体溶剂作为冲洗剂或移动相的，所以，那时的色谱被称为液体色谱。气相色谱是指用气体作为载气(或称移动相)的色谱法。气相色谱是气固色谱和气液色谱的总称。气固色谱的“气”字指移动相是气体，“固”字指固定相是固体物质(如活性炭、硅胶或氧化铝)。气液色谱的“气”字指移动相是气体，“液”字指固定相是液体(如硅藻土表面上所涂的固定液)。

第一节 气相色谱的特点

气相色谱的最大特点在于用可压缩性的气体作为移动相。样品组份在移动相和固定相之间可以接近瞬间地达到平衡。即使色谱柱很长(达一百米左右)也能采用大的气体流使

样品得到分离，因此气相色谱是一个分析速度快和分离效率高的分析方法。

气相色谱是在气态下分离分析样品的，样品用量很少，一般液体样品用量在1微升左右，气体样品用量在1毫升左右。正由于样品用量小，所以气相色谱在生物化学，医学药物和稀有物质反应产品分析等方面得到了广泛的应用。凡是在操作温度下能呈气态的物质，只要不分解都能在气相色谱柱中得到分离分析。

近年来，为了进一步扩大气相色谱法的应用，不少工作者把一些不易挥发的物质，如脂肪酸和金属化合物分别转化为挥发性较大的脂肪酸甲酯和金属螯合物。对一些结构较复杂(如药物)或分子量较大的物质(如聚合物或共聚物)则采用高温裂解把它们降解为低分子量的物质，再用气相色谱和辅助定性方法分析鉴定出这些降解产物，从而推论出复杂分子的组成或结构。

气相色谱的另一个特点是在气体流中测量物质比在溶剂中测量溶质简单和容易得多。用一般常用的热传导检测器可分析出样品中低至百万分之几的杂质含量，用氢火焰离子化检测器时可分析样品中低至十亿分之几的杂质含量。

与一般分析方法(如化学分析、光谱分析)相比，气相色谱能起到分离分析的目的，又能同时提供定量的数据，在一次分析中能给出复杂混合物中为数众多的组份的定性定量结果。这对研究化学反应机理或计算化学反应的物料平衡结果等方面都是十分重要的。

到目前为止，在石油炼制、石油化学、农业化学、生物化学、医学、食品工业、环境卫生和劳动保护等部门都已广泛地和成功地应用气相色谱进行常规分析和控制生产，并已

成为有关科研工作中必不可少的分析工具。

第二节 气相色谱的过程

一般常用的气相色谱所采用的基本设备如图 1-1 所示，包括气体源、进样口、色谱柱、检测器和记录器五个部分。

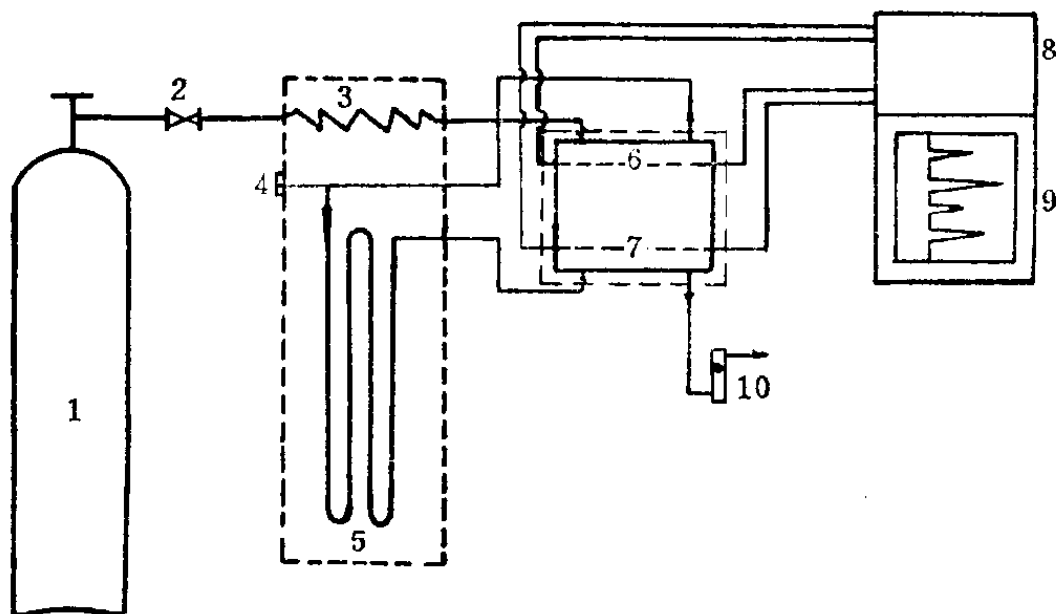


图 1-1 气相色谱仪(热传导检测器)的主要组成部分

1—高压气瓶；2—减压阀；3—载气预热管；4—进样口；5—色谱柱；6—热传导池的参考池；7—热传导池的测量池；8—电桥；9—记录器；10—转子流速计。

图中划虚线的方框为加热恒温部分。

在分析样品前，先把载气调节到所需的流速，把进样口、色谱柱和检测器的恒温设备调节到所需的操作温度。用直流电源加热热传导检测器的金属丝。当色谱仪的载气流速和恒温设备的温度稳定之后，把热传导检测器的电桥调节平衡好，若记录器的基线没有漂移的现象，这说明电桥的四个臂的电阻已达到平衡。这时就可注入分析样品。把载气引入图 1-1 所示的预热管和热传导池的参考池。载气经过参考池后把进样口的气态或汽化样品带入色谱柱。这时分离分析的过程就

开始了。对气液色谱来说，样品内所含的各个组份对固定液有不同溶解度。在固定液中溶解度大的组份会很快地溶解在固定液中，那些在固定液中溶解度不大的组份会较快地被载气带出色谱柱。载气流是在连续地流过色谱柱，溶解在固定液中的分子会与载气相互平衡，被载气流带入一段新的固定液，以便达到再平衡。样品中各组份在液相和移动的气相中进进出出的反复多次再平衡就是气相色谱过程的基本机理。每个组份或化合物在载气和固定液中的分布情况决定于它在气、液两相内的分配系数(K)，即组份在液相(固定液)中的浓度与在气相(载气)中的浓度的比例。具有小的分配系数的组份会较快地通过色谱柱，而不容易被固定液所滞留。假如一个组份的分配系数较大，这个组份的大部分会滞留在固定液内，通过色谱柱的速度也就会慢得多。因此，组份的滞留时间与它在固定液中的溶解度成比例关系，亦即与分配系数成比例关系。

气固色谱与气液色谱的操作过程相似，差别在气固色谱的分离分析是决定于组份在活性担体上的吸附力，而不是像气液色谱那样取决于组份在固定液中的溶解度。

载气把样品中各组份带入热传导检测器的测量池，最后从气流出口处逸出。热传导池内有一根具有高电阻温度系数的热丝，热丝经直流电源加热，这样热丝与池壁间有温差，便会产生热传导作用，调节好电桥平衡后，当没有样品馏出时，电桥处于平衡状态，记录器无信号。当载气中混有样品中的某一组份时，由于组份的热传导系数与载气不同，热损失发生变化。这时热丝的温度会有改变，从而使热丝的电阻有变化，破坏了电桥的平衡。因此，记录器上出现信号。信号的大小与载气中所混有的组份的性质和量以及检测器的操

作条件都有关。

具体地说, 当一个含有组份 A 和 B 的混合样品从图 1-1 的进料口注入色谱仪时, 载气流以恒定的流速把气态或气化的样品带入色谱柱, 刚进入色谱柱时如图 1-2a 所示, 组份 A 和 B 是以一条混合的谱带出现。

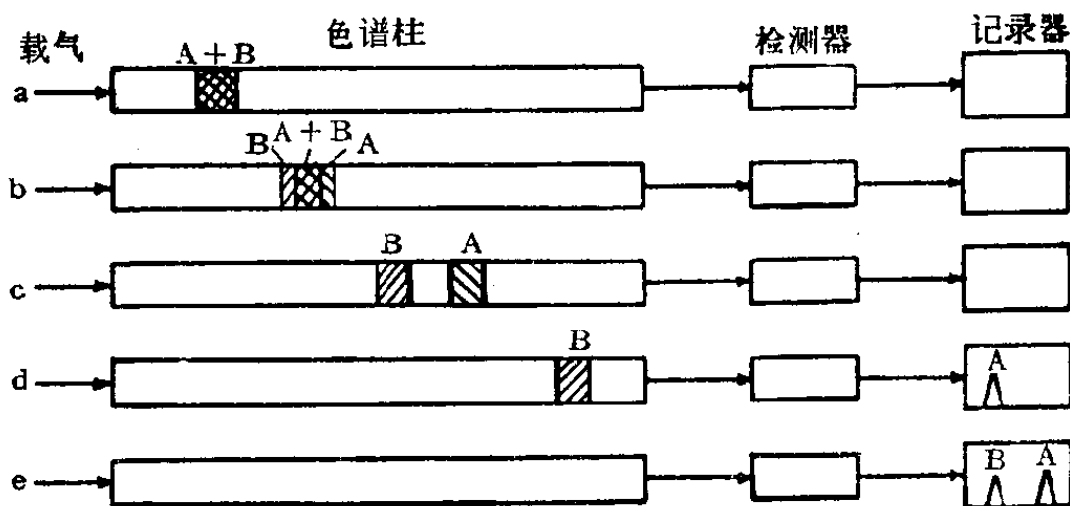


图 1-2 样品在色谱柱中的分离情况

组份 A 和 B 在色谱柱中所滞留的时间 (或移动的速度) 不同, 而滞留时间的长短或移动速度的快慢主要是决定于各组份在固定液中溶解能力的大小。前面已经提过, 在气液色谱中组份的滞留时间取决于组份在固定液和载气中的浓度比例, 即取决于分配系数。在气固色谱中组份的滞留时间决定于组份在固体吸附剂和载气中的克分子数的比值, 即吸附平衡常数。组份 A 和 B 的混合谱带由于分配系数的不同, 随着载气的不断通过而以不同的速度在柱中移动, 逐渐地分离成为谱带 A、A+B 和 B (见图 1-2b)。由于在柱中不断地进行反复的分配和平衡的过程, 谱带 A 和 B 得到越来越好的分离。在图 1-2c 中可看出组份 A 和 B 得到了完全的分离, 但是组份还没有被载气带到检测器, 因此与检测器相联的记录

器并没有指示出信号。当组份 A 离开色谱柱的出口, 组份 B 仍留在色谱柱内时, 载气流把组份 A 带入检测器, 记录器就记录出如图 1-2d 的馏出色谱图。当组份 A 和 B 都离开色谱柱的出口, 记录器就示出如图 1-2e 的馏出色谱图。由于色谱柱中存在着涡流扩散, 气体纵向扩散和气液相传质阻力等原因 (将在第四章内详细叙述), 因而组份 A 和 B 的色谱图并不是以一条细的谱带出现而是有一定的扩张以致变成如图 1-2d 和 e 所示的那种三角形的色谱峰形。

第三节 气相色谱常用的名词和定义

常用滞留值 (包括调整滞留值、比滞留体积、相对滞留值等) 来表达组份在色谱柱中所停留的时间。因此, 人们就用滞留值作为组份从色谱柱馏出先后快慢的定性指标。下面列举了几种常用的滞留值以及表达色谱柱效率和分离度的指标 (如理论塔板数、分离度等)。

一、滞留值

当一个组份从进入色谱柱时算起到出现色谱峰最高点时为止所消耗的时间为该组份停留在柱中的时间, 如图 1-3 中

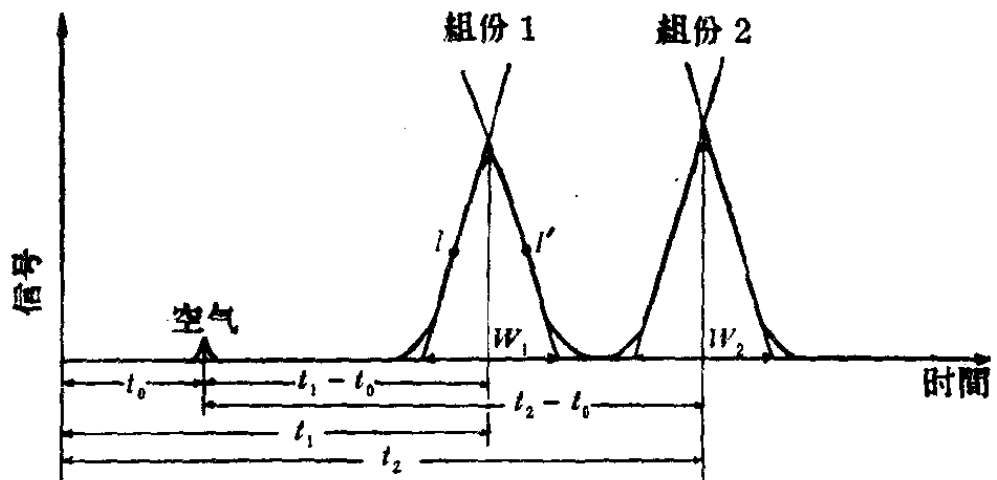


图 1-3 色谱图和常用名词的定义

t_0 、 t_1 和 t_2 分别为空气、组份 1 和组份 2 的滞留时间。把滞留时间乘上载气的流速可得到滞留体积 V_0 、 V_1 和 V_2 。

根据经典的方法，组份的滞留时间(t_R)可用下述式子(1-1)和(1-2)来表达。

$$t_R = t_0(1 + k) \quad (1-1)$$

$$t_R = t_0 \left(1 + K \frac{V_1}{V_0} \right) \quad (1-2)$$

式中 t_R ——组份的滞留时间；

t_0 ——不被吸附的组份(在气液色谱中可用空气)的滞留时间；

k ——组份在固定相和移动相中的分配比例，即组份在固定相中的克分子数和组份在移动相中的克分子数的比例， $k = K \frac{V_1}{V_0}$ ；

K ——分配系数，组份在固定相中的浓度与在移动相中的浓度的比例，它与色谱柱的气相体积和固定液的体积无关，与温度有关；

V_1 ——色谱柱内的固定液体积；

V_0 ——色谱柱内的气相体积。

色谱柱的气相体积(V_0)即空气或载气的滞留时间(t_0)乘上载气的流速，是指柱内除了填充物以外的体积，也就是不包括进样系统和检测器系统的死体积。经常有人称 V_0 为空隙体积或柱的死体积。从实验测得的空气滞留体积是包括柱的空隙体积和进样系统及检测器系统的死体积。假设进样系统和检测器系统的死体积很小，可以忽略不计，这时空气的滞留体积就等于柱的空隙体积。当进样系统和检测器系统的死体积大的时候，则应考虑它对滞留值和柱的分离度的影响。

但是, 进样系统和检测器系统的死体积是较难测定的。

在气固色谱中, 滞留体积为 $V_0(1 + H_a)$, 式中的吸附平衡常数(H_a)等于被吸附的组份的克分子数和组份在移动相中的克分子数的比值。吸附平衡常数远比 1 要大, 所以滞留体积等于 $V_0 H_a$ 。

1. 调整滞留值 调整滞留值(t'_R)是扣除空气滞留时间的滞留值, 即图1-3中所示的 $t_1 - t_0$ 把式(1-1)代入 $t'_R = t_1 - t_0$ 得到式(1-3)

$$t'_R = t_0(1 + k) - t_0 = t_0 k \quad (1-3)$$

2. 比滞留体积 比滞留体积(V_g)是单位重量固定液的滞留体积。一般的滞留体积与柱中所用的固定液量有关, 所以在提出滞留体积时需注明固定液的用量。采用比滞留体积时就不必再提出固定液的用量。常用式(1-4)表达比滞留体积:

$$V_g = \frac{V_N}{V_1 \rho_1} \frac{273}{T} \quad (1-4)$$

式中 V_N ——净滞留体积, 即经过压力和(V_0)校正后的滞留体积, $V_N = j(V_R - V_0)$, j 为色谱柱进口和出口的压力梯度的校正因子, 等于

$$\frac{3}{2} \left[\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right], \quad p_0 \text{ 和 } p_i \text{ 分别为色谱柱}$$

进口和出口的压力(常以毫米汞柱表示)。净滞留体积是分配系数和固定液用量(体积)的乘积, 即 KV_1 ;

V_1 ——所用固定液的体积;

ρ_1 ——所用固定液的密度;

$V_1 \rho_1$ ——所用固定液的重量, $V_1 \rho_1 = W_1$;