玻璃毛细柱气相色谱

〔美〕WALTER JENNINGS

徐秉玖　官宜文　译

孙亦樑　校

北京大学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

玻璃毛细柱气相色谱

〔美〕WALTER JENNINGS

徐秉玖　官宜文 译

孙亦棣 校

北京大学出版社

玻璃毛细柱气相色谱

北京大学出版社出版
（北京大学校内）
新华书店北京发行所发行
1201工厂印刷
850×1168毫米　32开本　9印张　218千字
1982年12月第一版　1982年12月第一次印刷
印数1—6000册

统一书号：13209·55　定价：1.10元

内 容 简 介

本书是国外最新的一本玻璃毛细柱气相色谱分析技术的入门指导。全书共十六章，从色谱过程的理论出发对玻璃毛细柱的制作、涂布、安装、选择、评价和使用作了系统的叙述，还对固定液、样品制备、进样系统、柱温、载气、仪器改装以及故障排除等技术问题作了全面的介绍。尤其对常见的技术关键作了详尽的说明。同时还简要介绍了特殊分析方法、对难挥发物的分析以及色谱技术在环境、氨基酸、食物、石油等分析中的应用。另外在附录中统一了术语的命名，列出了与固定液、多孔高聚物有关的十数张表以及几种典型的硅烷化反应和制备衍生物反应。书中引用了四百多篇较新的文献。

本书可供大专院校、各科研单位和厂矿实验室从事色谱分析工作的有关人员参考。

译　　序

在气相色谱中，从分离能力、分析速度和灵敏度几方面看，毛细管柱比起填充柱的性能都远为优越。尤其是对于成份复杂的天然产物、环境中的污染物和生物医学样品，高的分离效能是必不可少的，因此毛细柱气相色谱就常常成为解决问题的重要分析手段。由于在高温时金属表面常具有一定的催化活性，使得金属毛细管的应用受到局限，人们对玻璃这种比较惰性的毛细管柱材料寄予特别大的期望。然而由于玻璃毛细管内壁的润湿性差，使得大多数固定液不易在其上形成一层均匀、连续的薄液膜，以致限制了它的应用。

经过了十几年的不懈努力，人们对玻璃毛细管的内壁采取了各种改性措施，走过了失败与希望相互交织的道路之后，涂渍固定液的困难问题终于得到了解决。近十年来国外有关玻璃毛细管柱气相色谱方面无论在基础研究还是在应用研究方面的文献，其数量之繁多，内容之广泛，成果之丰硕均给人们以深刻的印象，这确实由于玻璃毛细柱气相色谱这个高效分离手段可以帮助解决许多科学技术中迫切的困难课题，从而强烈地吸引了各国的广大色谱工作者。

我们选择 W. Jennings 的这本书，一方面由于它是这类专著中最新出版的一种，另一方面是它引用了较多较新的文献。毛细柱气相色谱技术比填充柱气相色谱技术要复杂不少。即使是在填充柱气相色谱方面具有相当丰富的实际经验的人转入毛细柱气相色谱领域时，一开始也会碰到不少困难。本书著者针对常见的技术关键进行了相当详尽的叙述，这将有助于初学者缩短掌握新技术的时间，有助于在广大的气相色谱工作者中推广普及玻璃毛细

需要全本请访问 www.ertongbook.com

柱气相色谱法。

由于我们在气相色谱方面的工作起步晚，经验少，加以英、汉文字水平不高，在翻译校对中肯定还会发生错误，恳切地希望读者及时地指正。

孙亦棣

1981 年 9 月于北京大学

原二版序言

本书第二版的出版，是为了适应在色谱学这个迅速变化着的领域中的发展，也因为第一版中有一些应该详述而写得过于简单和一些可以简单而过于赘述的地方。在写作本书之时作者所能见到的各种估计均指出气相色谱在一段时间之内仍将是全世界应用最广泛的分析技术。它将用于日益广泛的领域之内，下面只列出其中一部分应用，包括空气、食物和水中污染物的控制；石油化工的质量控制；食物香料、香精油和香味的研究；在多种多样制品中重金属的检测；以及临床医疗诊断等等。气相色谱使用范围的广泛性是由于以下原因造成的：(1)它是挥发性混合物最适用的分离方法，(2)分析时间较短，(3)灵敏度高。这些优点激励了人们去发展将非挥发性物质转化为挥发性衍生物的方法，以便进行非挥发性物质的分析。

WCOT 玻璃毛细柱气相色谱法具有同样的优点，并且其优越性还更甚于填充柱或甚至 SCOT 柱和 PLOT 柱。WCOT 玻璃毛细柱除了能得到远为彻底的分离效果(即较高的塔板数)外，分析时间还短得多，灵敏度也高得多。除此之外，采用这种技术使其系统具有更大的惰性，因而能分析在填充柱或金属柱上(包括镍毛细柱) 所不能分析的化合物。比较起不锈钢或镍毛细柱来，在玻璃上涂布效率可能更高。而且由于经过长期的使用 (或不正确的使用)，玻璃柱中可能产生的局部毛病也可以凭视觉诊断并经常加以矫正。

由于以上原因，越来越多的色谱工作者不断转入玻璃毛细柱色谱法领域内工作。但是，尽管受益会很大但陷坑也不少。作者希望在第二版中所作的努力将有助于进入这个领域的人们取得前者，而避免后者。

原一版序言

直至前不久，开管柱还主要被控制在严格执行的专利中。缺乏商业竞争使得开管柱的潜力得不到使之发展的推动力。当时因为不能从市场上买到玻璃毛细柱，所以大多数使用者必须自己制备柱；后来，一家瑞士厂商和另一家瑞典厂商开始出售极少量的开管柱。玻璃毛细柱的进展，特别是在应用领域内的进展，主要是由一些个别的科学家推动的，他们除了把开管柱的技术应用于他们自己的研究工作中去之外，别无其它选择。最近，一些专利已期满，于是很多厂商便利用这些分散的、个别的研究成果，使很多种玻璃毛细柱和相应的附件最终能为有鉴别力的使用者效劳。这本书的目的是作为玻璃毛细柱技术的入门向导，并帮助读者选择、安装、评价和使用玻璃毛细开管柱。

目　　录

第一章　导　言

1.1　概　论……1

1.2　色谱过程的理论……2

1.3　化合物的分离……11

参考文献……14

第二章　玻璃毛细柱

2.1　导　言……15

2.2　表面预处理……17

2.3　高容量体系……29

参考文献……30

第三章　柱的涂布

3.1　概　论……33

3.2　动态技术……33

3.3　静态技术……36

3.4　PLOT 和 SCOT 柱……40

3.5　键合相……42

3.6　填充毛细柱和微填充柱……42

参考文献……43

第四章　进样系统

4.1　概　论……46

4.2　冷捕集……47

4.3　不分流进样……48

4.4　进样分流器……53

4.5　柱上进样……66

4.6　其它进样方式……69

4.7　热聚集进样器……70

4.8 使用注射器的技术……72
4.9 选择进样方式……72
参考文献……73

第 五 章 色谱柱安装

5.1 概 论……75
5.2 进样器与色谱柱的连接……75
5.3 色谱柱的抻直……76
5.4 检测器与柱的连接……79
5.5 连接柱所用的接头……80
5.6 初步的评价……83
5.7 试验混合物……85
参考文献……88

第 六 章 柱效的测量

6.1 概 论……89
6.2 分离数(TZ)……92
6.3 柱效能的其它概念……96
参考文献……99

第 七 章 保留值数据处理

7.1 概 论……101
7.2 死保留时间 t_M 的计算……101
7.3 Kováts 保留指数体系 I ……102
7.4 温度对 I 的影响……103
7.5 其它保留指数体系……105
7.6 保留值用作鉴定标准……105
参考文献……108

第 八 章 程序升温和载气流速方面的问题

8.1 概 论……110
8.2 程序升温概论……110
8.3 程序的参数……111
8.4 组份的分离和分析时间……112
8.5 程序升温对载气流速的影响……112

8.6 载气的选择 ……114
8.7 最佳实用载气流速OPGV ……117
8.8 柱温和载气流速的相互关系 ……120
8.9 使用氢气作载气带来的危险性 ……124
参考文献 ……125
第 九 章 玻璃毛细色谱法中特殊的分析方法
9.1 概 论 ……126
9.2 二维色谱技术 ……126
9.3 不同温度下的串接的色谱柱SECAT……128
9.4 多次通过(反复循环)色谱法 ……129
9.5 反复循环色谱法的局限性 ……133
参考文献 ……134
第 十 章 柱的稳定性
10.1 概 论……135
10.2 载气方面的问题……137
10.3 温度的作用……138
10.4 进样量和样品组成的作用……140
10.5 化学变质……141
10.6 废旧色谱柱的利用……141
参考文献……144
第十一章 色谱柱的选择
11.1 概 论……145
11.2 Rohrschneider的极性概念……149
11.3 其它选择方法……151
11.4 柱效的作用……151
参考文献……153
第十二章 样品的制备
12.1 概 论……154
12.2 顶空浓缩物分析和全部挥发物分析……155
12.3 直接顶空分析……156
12.4 离析和富集方法概论……158

需要全本请访问 www.ertongbook.com

12.5 蒸　馏……158
12.6 冷冻富集……160
12.7 萃　取……160
12.8 区域精炼……162
12.9 吸附法……163
12.10 多孔高聚物吸附……164
参考文献……166

第十三章　难挥发物质的分析

13.1 概　论……168
13.2 有关色谱条件的考虑……168
13.3 衍生物的制备……170
13.4 硅烷化……171
13.5 硅烷化方法……173
13.6 热裂解气相色谱……173
参考文献……174

第十四章　仪器的改装

14.1 概　论……176
14.2 电子线路……176
14.3 进样器的改装……178
14.4 补充气……179
14.5 色谱柱悬挂器……183
14.6 气体的供应……185
14.7 仪器的检查……186
参考文献……187

第十五章　玻璃毛细柱气相色谱的应用

15.1 概　论……188
15.2 空气、烟尘及多环芳烃(PAH)的分析……189
15.3 氨基酸的分析……195
15.4 药物与成药的分析……196
15.5 香精油的分析……197
15.6 脂肪酸的分析……206

15.7 食物和饮料的分析 ……208
15.8 烃和煤的分析 ……211
15.9 农 药 ……215
15.10 醣类的分析 ……220
15.11 甾族化合物和胆酸的分析 ……220
15.12 与水质有关的分析 ……223
参考文献 ……230
第十六章 故障诊断
16.1 概 论 ……234
16.2 注射甲烷样品 ……235
16.3 注射试验混合物样品 ……237
16.4 分流进样中的溶剂峰 ……241
16.5 不分流进样 ……242
附录Ⅰ 命名 ……243
参考文献 ……248
附录Ⅱ 液相或固定相 ……249
参考文献 ……254
附录Ⅲ 多孔高聚物 ……255
附录Ⅳ 硅烷化反应和制备衍生物反应 ……268
参考文献 ……273

第一章 导 言

1.1 概 论

“色谱法”是一种分离方法的总称，其过程就是混合物的各组份反复地在两相之间平衡，通常两相中一相是固定相，另一相是流动相。当流动相是气体时，可用液体或固体来作为固定相。更精确地说，这些过程可分别称为“气-液分配色谱”和“气-固分配色谱”。前者一般简称为“气相色谱”或“GC”，即为本书讨论的内容。有时还可见到“GLC”(“气液色谱”)或“VPC”(“蒸汽相色谱”)这种简称。但除去少数例外，这些简称大多数出现在较旧的文献中。在气相色谱过程中，固定的液相置于一根长管(色谱柱)中，呈薄膜状分布于一种“惰性的”颗粒状载体上(填充柱)，或者支承于色谱柱的内表面上(管壁涂层开管柱)成为薄的涂层。色谱柱开始于气相色谱仪的进样器，终止于其检测器。把柱调节到合适的温度，使流动的气相(载气)连续地从中流过。当挥发性组份的混合物被注入进样器时，只要每个组份一进入流动着的载气流中，就一定都向着检测器的方向移动。那些在固定相中溶解度较大，或对固定相亲和力较大的组份分子进入载气中的反复次数较少，因而比起不那么强烈地倾向于进入固定相的组份需要较长的一段时间才能达到检测器，这样便达到了分离的目的。

虽然我们的首要目的是对高分离度的玻璃毛细管开管柱有关选择、安装、评价和使用中的一些实际问题作一个导论，但在此处简略地介绍一些气相色谱知识会是有益的。本书所用的全部符号和命名法详见附录Ⅰ。

1.2 色谱过程的理论

一个经受色谱过程的化合物("溶质")在整个通过色谱柱的时间中，有一部分时间是在固定液相中度过的，其余时间则在流动的气相中度过。分配常数 K_D 反映了溶质在两相中的平衡分布。K_D 可表示为在相同体积的液相和气相中溶质的重量之比：

$$K_D=\frac{\text{液相中溶质浓度}}{\text{气相中溶质浓度}} \qquad (1.1)$$

K_D 是一个真平衡常数，其大小仅由化合物、液相和温度确定。可以预期，在聚酯类固定液相中，酯类溶质比烃类溶质更易溶解、分散在固定液中，并与固定液分子发生相互间的吸引力。因此在聚酯类固定液相中，酯类的 K_D 值就合乎逻辑地大于键长相当的烃类的 K_D 值。温度升高时，两种溶质的蒸汽压都升高，而其 K_D 值降低，但酯类的 K_D 值仍比烃类的 K_D 值大。当然，在同系物的成员中，高分子量的同系物蒸汽压较低，K_D 值较高。

理想的情况是，进样时溶质带占据极短一段柱长，溶质带沿着色谱柱行进过程中保持不变，这个狭窄而集中的带离开色谱柱进入检测器就能得到一个很窄的锐峰。事实上，在气相和液相中都发生的纵向扩散等因素使得在气相色谱过程中溶质带增宽了。当 K_D 值不同的溶质沿着色谱柱前进时，各溶质带的中心越来越分离开来。其分离程度取决于柱效。溶质带的增宽使得移动较快的组份带的后缘与移动较慢的组份带的前缘交互扩散，因而引起分离不完全、各峰互相重叠(图 1.1)。因此，两组份分离的效率不仅取决于它们的相对保留值(见下文)，还取决于所发生的组份带的增宽。仅就柱而言，分离效率与溶质带增宽的程度成反比。在高效柱中，单位柱长中发生溶质带增宽的程度极低；而在柱效较低的柱中，单位柱长中发生溶质带增宽的程度较高。

因为气相色谱法和分馏法都是用来分离挥发性混合物的方

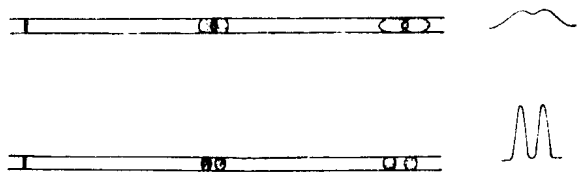


图 1.1 样品带的增宽与峰形及组份分离的关系。在两根色谱柱中两个样品带的中心分开距离是相同的，但上图中低柱效的色谱柱使样品带过度增宽，造成欲分离的组份相互扩散。当组份到达柱末端时，它们在载气中的浓度相当低，流出时间较长，造成低而平的峰，下图为一根柱效较高的柱。

法，所以很快这两种方法就自然地被加以类比。用于分馏的术语（如"理论塔板数"）也很快用来描述气相色谱分离的效率，尽管这种描述并不完美（见下文）。

如上所述，气相色谱柱的分离效率与溶质带增宽的程度（这种程度是峰宽 w 的函数）有关，而溶质带增宽又与其通过色谱柱所需要的时间长短（其保留时间 t_R）有关。理论塔板 n 定义为

$$n=16\left(\frac{t_R}{w_b}\right)^2=5.54\left(\frac{t_R}{w_{0.5}}\right)^2 \qquad (1.2)$$

t_R 是由进样的那一点到峰的极大值处的时间（或距离），w_b 是在基线上色谱峰的理想宽度（译者注：即为色谱峰两边拐点处切线与基线交点之间的距离），$w_{0.5}$ 为色谱峰在理想半高处（应该在峰的拐点）*的宽度。当然，进行 t_R 和 w 的测量时应该使用相同的单位。因为 w 与 $w_{0.5}$ 的测量精密度是至关重要的，所以要求使用光学读数显微镜来测量。此处要特别强调，在测量中经常会产生严重的误差。假设记录笔不是在上升时在其笔架上偏向一边，下降时又偏向另一边的话，测量时必须在峰半高处从记录笔升起时划的那道线的中心起量到对面那道线的中心为止。如果把记录纸放在一个如 X-射线照片测微光度计那样的照亮的表面上，

* 译者注：此处原文有误。

并且用读数显微镜来测量，所得前后结果会更为一致。通常总是从一条记录线的外侧量到另一道线的内侧。因为在显微镜下记录线的边缘经常是粗糙不平的，宽度也不一致，所以在一定程度上仍要对读出结果作一些整理。对于极窄的峰，必须量出峰两边外缘的整个距离，然后减去记录线的平均宽度。引人注目的是，仍然存在的误差经常是有利于写报告的研究人员的。

很明显，组份在柱内的纵向扩散(因而即气体的稀释)是影响峰宽增加的主要因素。可以预期，分子量较小的组份(其特征通常是较小的 K_D 值)在单位时间内比分子量较大的组份扩散程度更大。扩散率还受载气密度的影响，结果 n 的数值不仅受柱效的影响，还受温度、所选择的化合物、载气的种类、气体压缩程度等的影响(见下文)。

即使是不被吸附的组份，也需要有一定量的载气把它传送通过色谱柱。此气体滞留体积或称死体积，用符号 t_M 表示，其量相当于把一个象空气那样的不被吸附的组份送过色谱柱时所需的载气体积。在稳态条件下，保留体积正比于保留时间，后者因其易于测量而得到更广泛的应用。

开管柱要求使用的大多数灵敏检测器对空气并不敏感，所以死时间一般由测量注射甲烷样品所产生的峰的前缘求得。甲烷在适当的温度下 K_D 值趋于零。也可以由一个同系物中三个成员的保留值求出 t_M 值(见 7.2 节)。显然，t_M 对分离过程没有什么贡献；事实上，在柱的前面简单地接上一根长而细的空管就可以获得很大的 t_M 值，因而导致很大的 t_R 值，这样算得的理论塔板数，其数值将显然是夸张的。我们引入调整保留时间 t'_R，将会更为合理。

$$t'_R = t_R - t_M \tag{1.3}$$

这个值用来计算有用的或有效的理论塔板数 N：

$$N = 16\left(\frac{t'_R}{w_b}\right)^2 = 5.54\left(\frac{t'_R}{w_{0.5}}\right)^2 \tag{1.4}$$

需要全本请访问 www.ertongbook.com