

第 3 章

气相色谱法

3.1 气相色谱原理

3.1.1 气相色谱基本流程

无论气相色谱怎么发展,各种型号的气相色谱仪都包括 6 个基本单元,如图 3-1 所示。

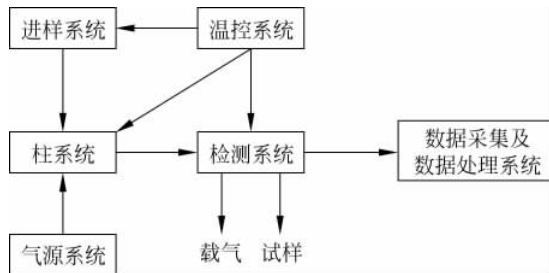


图 3-1 气相色谱仪流程

各单元功能如下。

(1) 气源系统

气源分载气和辅助气两种,载气是携带分析试样通过色谱柱,提供试样在柱内运行的动力;辅助气是提供检测器燃烧或吹扫用,有的仪器采用 EPC 系统对气流进行数字化控制。

(2) 进样系统

引入试样,并保证试样气化,有些仪器还包括试样预处理装置,脱附装置(TD)、裂解装置、吹扫捕集装置、顶空进样装置。

(3) 柱系统

试样在柱内运行的同时得到所需要的分离。

(4) 检测系统

对柱后已被分离的组分进行检测,有的仪器还包括柱后转化(例如硅烷化装置、烃转化

装置)。

(5) 数据采集及数据处理系统

采集并处理检测系统输入的信号,给出最后试样定性和定量结果。

(6) 温控系统

控制并显示进样系统、柱箱、检测器及辅助部分的温度。

所有的气相色谱仪都需包括以上 6 个基本单元,其功能都相同,差异只是水平和配置,因此全面了解各单元的组成功能对仪器使用、开发及故障的分析排除都是必要的。

3.1.2 气相色谱分离的原理

色谱法是一种分析技术,以其高分离效能、高检测性能、分析快速而成为现代仪器分析中应用最广泛的一种方法。气相色谱法的应用更为普遍。它的分离原理是,混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的固定相,另一相是携带混合物流过此固定相的流动相气体(也叫载气)。当流动相中所含化合物经过固定相时,就会与固定相发生作用。由于各组分在性质和结构上的差别,与固定相发生作用的大小、强弱有差异,因此,在同一推动力作用下,不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而,按先后不同的顺序从固定相中流出。

3.1.3 气相色谱常用术语及参数

除 1.4 节中介绍的色谱流出曲线及术语外,这里集中地介绍部分气相色谱法术语的含义,而大部分的术语,将在有关章节中介绍。

1. 色谱图

进样后记录仪器记录下来的检测器响应信号随时间或载气流出体积而分布的曲线图(即色谱柱流出物通过检测器系统时所产生的响应信号对时间或载气流出体积的曲线图),称为色谱图。分离过程为冲洗法的色谱分析法,经常使用微分型检测器进行组分测定和长图记录器作记录,得到如图 1-1 所示的色谱图。

2. 前伸峰(leading peak)

前沿平缓后部陡起的不对称色谱峰。

3. 拖尾峰(tailing peak)

前沿陡起后部平缓的不对称色谱峰。

4. 畸峰(distorted peak)

形状不对称的色谱峰,如前伸峰、拖尾峰。

5. 反峰(negative peak)

出峰方向与通常方向相反的色谱峰。反峰又称倒峰、负峰。形成反峰的原因颇多。

6. 假峰(ghost peak)

除组分正常产生的色谱峰之外,由于各种原因出现的色谱峰。

7. 净保留体积(net retention volume)

用压力梯度校正因子修正的组分调整保留体积,常用符号 V_N 表示。

8. 比保留体积(specific retention volume)

组分在每克固定液校正到 273.15K 时的净保留体积,常用符号 V_g 表示。

9. 相比率(phase ratio)

色谱柱内气相与吸附剂或固定液体积之比,它能反映各种类型色谱柱不同的特点,常用符号 β 表示。对于气固色谱:

$$\beta = \frac{V_G}{V_S}$$

对于气液色谱:

$$\beta = \frac{V_G}{V_L}$$

式中, V_G 是色谱柱内气相空间, mL; V_S 是色谱柱内吸附剂所占体积, mL; V_L 是色谱柱内固定液所占体积, mL。

10. 分配系数(partition coefficient)

在平衡状态时,组分在固定相与流动相中的浓度比。如果在给定柱温下组分在流动相与固定相间的分配达到平衡,对于气固色谱,组分的分配系数为

$$K = \frac{\text{每平方米吸附剂表面所吸附的组分量}}{\text{柱温及平均压力下每毫升载气所含组分量}}$$

对于气液色谱,分配系数为

$$K = \frac{\text{每毫升固定液中所溶解的组分量}}{\text{柱温及柱平均压力下每毫升载气所含组分量}} = \frac{C_L}{C_G}$$

式中, C_L 与 C_G 分别是组分在固定液与载气中的浓度。

11. 容量因子(capacity factor)

容量因子是在平衡状态时,组分在固定液与流动相中的质量比:

$$k' = \frac{W_L}{W_G}$$

它与其他色谱参数有以下一些关系:

$$k' = K \frac{V_L}{V_G} = \frac{K}{\beta} = \frac{t_R - t_M}{t_m}$$

12. 相对保留值(relative retention value)

相对保留值是在相同操作条件下,组分与参比物质的调整保留值之比。常用符号 $r_{i,s}$ 表示:

$$r_{i,s} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} = \frac{V'_{R(i)}}{V'_{R(s)}} = \frac{K_i}{K_s} = \frac{k'_i}{k'_s}$$

13. 柱外效应(extra-column effect)

进样室到检测器之间(色谱柱除外)的气路部分,由于进样方式、柱后扩散等因素对柱效能所产生的影响。

14. 反吹(backflushing)

一些组分被洗脱后,将载气反向通过色谱柱,使另一些组分向相反方向移动的操作,称为反吹。其目的是为了使组分从色谱柱相反方向洗脱,可节省时间,或使组分不进入会受其污染的另一色谱柱。

15. 老化(conditioning)

色谱柱在高于使用柱温下通载气进行处理的过程,称为老化。老化的温度不可超过固定液的允许最高使用温度,老化时间一般 10h 左右。

16. 柱流失(column bleeding)

固定液随载气流出柱外的现象,称为流失。

17. 填充柱(packed column)

填充固定相的色谱柱。

18. 微填充柱(micro-packed column)

填充微粒固定相的色谱柱,其内径一般为 0.5~1mm。

19. 毛细管柱(capillary column)

内径一般为 0.1~0.5mm 的色谱柱,分空心柱和填充毛细管柱两种。

3.2 气相色谱仪

3.2.1 填充柱气相色谱仪

1. 分析单元

1) 气路系统

气相色谱仪的气路系统,是载气连续运行,管路密闭的系统。气路系统的气密性,载气流速的稳定性,以及流量测量的准确性都对色谱实验结果有影响,需要注意控制。

气相色谱中常用的气体有氢气、氮气、氦气、氩气和空气。这些气体除空气可由空压机供给外,一般都由高压钢瓶供给。通常都要经过净化、稳压和控制、测量流量。

在恒温色谱中,色谱柱的渗透性并不改变,因此用一个稳压阀,就可使柱子的进口压力恒定,流速稳定。这样在一定温度下,恒定的流速将在特定的时间内把组分冲洗出来,这个时间即保留时间。测量流速最简便的方法是用皂膜流速计和秒表,单位为 mL/min。

至于选用何种载气,如何纯化,主要取决于选用的检测器和其他因素。

气相色谱仪的气路形式主要有单柱单气路和双柱双气路两种,见图 3-2。前者简单,适于恒温分析;后者适于程序升温,补偿固定液流失,使基线稳定。

2) 进样系统

进样就是把气体、液体或固体样品,快速定量地加到色谱柱头上,进行色谱分离。进样量的大小,进样时间的长短、试样气化速度、试样浓度等都会影响色谱分离效率和定量结果

的准确度、重复性。

(1) 气化室

气化室(也叫样品注射室)的作用,是将液体或固体试样,瞬间气化为蒸气。对其总的要求是,热容量较大,死体积较小,无催化效应。常用金属块制成气化室,加热功率 $70 \sim 100\text{W}$,可控温范围 $50 \sim 500^\circ\text{C}$,当温度高于 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 时,金属加热块表面,就可能有催化效应,使某些试样分解。为此,多采用玻璃插入管气化室,消除金属表面的催化效应,见图 3-3。其中载气经壁管预热到气化室温度,硅橡胶垫要冷却,防止分解或与试样作用,采用长针头将试样打到热区,并减少气化室死体积,以提高柱效率。

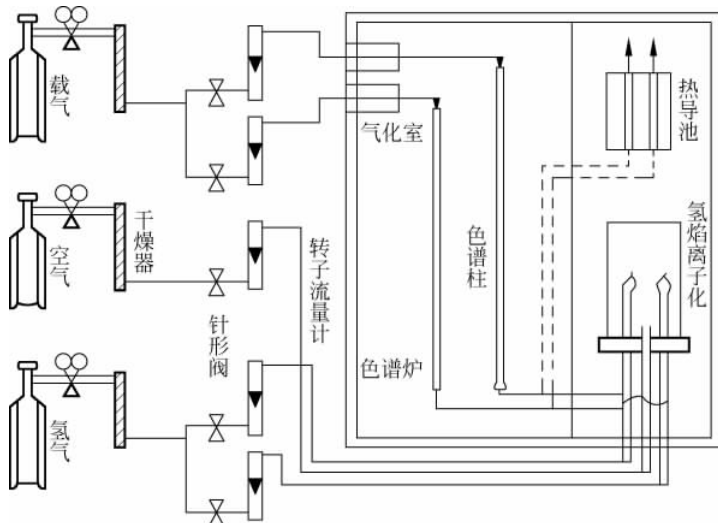


图 3-2 双柱双气路流程图

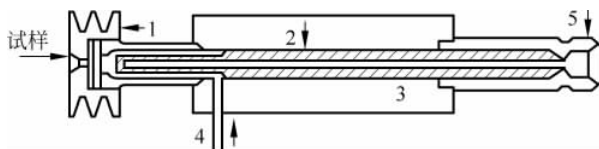


图 3-3 气化室结构示意图

1—散热片; 2—玻璃插入器; 3—加热器; 4—载气入口; 5—接色谱柱

(2) 进样

色谱分离要求在最短时间内,以“塞子”形式打进一定量的试样,通常都是用注射器进样。

气体样品可用旋转式六通阀进样。六通阀由不锈钢制成,分阀体和阀瓣两部分。图 3-4(a)代表取样位置。样品取好后,将阀瓣旋转 60° (图 3-4(b))为进样位置,可将样品送入色谱柱中。量气管分 1,3,5,10mL 规格。也可将气体样品吸入 0.2,0.5,1,2,5mL 注射器中,由色谱仪进样口的硅橡胶垫处进样。

液体样品可用微量注射器进样。将样品吸入 0.5,1,5,10,50 μL 注射器中,刺入进样口的硅橡胶垫,经气化室气化后,进入色谱柱。

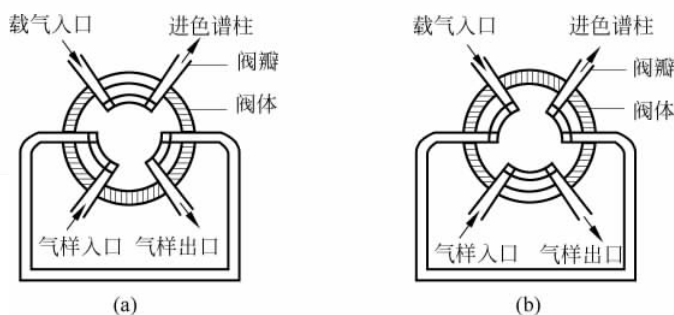


图 3-4 六通阀结构图

固体样品一般是溶解在液体溶剂中,按液体进样法进样。

3) 色谱柱

用于气固色谱的有气固色谱柱,柱内填充一种固体吸附剂的颗粒作为固定相。用于气液色谱的有气液色谱柱,把作为固定相的液体(称为固定液)涂渍在一种惰性固体(称为担体或载体)表面上,然后填充到柱内,这两种柱都称为填充柱。

填充色谱柱的内径为 2~4mm,长度 1~10m,可由不锈钢、铜、玻璃和聚四氟乙烯管制成。根据实验条件,如柱温、柱压高低、样品性质(如有无反应性、腐蚀性)决定选用何种材料的柱子。一般用不锈钢或铜镀镍的柱子。对于有反应性、易分解或具有腐蚀性的样品,可用玻璃柱或聚四氟乙烯柱。柱形有 U 形、圈形及螺旋形数种。当使用 U 形柱时,若需要用长度大于 2m 的,可将几根柱连接起来。

4) 检测器

混合物经过色谱柱分离后,通过色谱仪的检测器,把先后流出的各个组分转变为测量信号(如电流、电压等),然后进行定性与定量。对检测器的要求是稳定性好,灵敏度高,响应快,应用范围广。目前最常用的检测器有热导池检测器和氢火焰离子化检测器。

有关检测器的原理、结构及使用性能等在相关章节讨论。

2. 显示记录单元

1) 温度控制系统

温度是气相色谱分析的重要操作参数之一,它直接影响到色谱柱的选择性、分离效率以及检测器的灵敏度和稳定性。由于气化室、色谱柱和检测器的温度各有不同的作用,因此要求仪器具有 3 种不同的温度控制。目前色谱仪大都把色谱柱和检测器分别放在色谱柱炉和检测器炉里,便于程序升温。

(1) 色谱柱炉

色谱柱炉亦称柱箱,为色谱柱提供均匀、恒定的温度或程序改变的温度环境,来保证仪器的性能稳定和分析数据的准确。这就要求柱箱温度梯度小,保温性能好,控温精度高,升温、降温速度快。为了达到这个目的,许多国产气相色谱仪采用了空气夹层保温炉膛带有强制鼓风与排风装置。

(2) 温度选择

柱箱温度选择的基本原则是在保证组分充分分离的前提下,尽量缩短分析时间。一般温度降低 30℃,保留时间将增加 1 倍。

要求在气化室温度下试样能瞬间气化而不分解。检查气化室温度选择是否恰当的方法是再升高气化温度,如果柱效能和峰形有所改进,则原温度太低;如果保留时间,峰面积,峰形激烈变化,则温度太高,分解已经出现。所以正确地选择与控制气化温度,对高沸点和易分解样品尤为重要。气化温度一般比柱箱温度高 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 即可。

除氢火焰离子化检测器外,多种检测器都对温度的变化敏感,因此必须精密地控制检测室的温度。对于恒温操作,一般选在与柱箱温度相同或略高于柱箱温度。

2) 放大与记录系统

(1) 放大器

对于电离式检测器,在外加电场作用下形成的离子流,是缓慢变化的微弱直流信号,只有经过放大后,才能带动二次仪表,由记录器记录。通常离子化检测器的信号测量范围为 $10^{-6}\sim 10^{-12}\text{A}$ 。由于离子流太弱,信号源内阻又高,故测量用的直流放大器必须具有高灵敏、高输入阻抗,而且响应时间要短。其次,由于待测电流变化范围极大,又具有连续变化的性质,因此还要求放大器有宽大量程、线性响应和足够大的功率输出,以便能带动记录器。另外,还要求稳定性好,结构简单等。

(2) 记录器

由检测器产生的电信号,一般是用长图形电子电位差计(即记录器)记录。比较先进的色谱仪,通常还带有积分仪进行峰面积的测量。

记录器是一般通用成品仪器。在气相色谱分析中选用记录器时应注意下列几项要求。

① 记录器的满标量程:就是记录器的毫伏数。热导池检测器因无放大器,宜用较灵敏,满标量程为 $1\sim 5\text{mV}$ 的;而离子化检测器可用 10mV 的。

② 全行程时间:就是记录笔行走满刻度所需要的时间。一般选 $1\sim 2.5\text{s}$ 。全行程长,对信号的响应慢,不利于记录保留时间小或峰窄的流出曲线。

③ 阻抗匹配:如 EWC-01 型记录器规定输入阻抗小于 100Ω ,EWC-200 型小于 1000Ω 。应注意与放大器相匹配。一般选用阻抗高的记录器较好。

④ 纸速:要求稳定。填充柱要求 $1\sim 2\text{cm/min}$ 。

⑤ 灵敏度:应调节到当输入信号短路时,记录器指针不摆动;加入信号时,最后一个色谱峰不出“平头”。调好后就不再动它。在做定量时,一般用改变衰减或控制进样量的方法使色谱峰峰高在记录器满刻度的 $30\%\sim 80\%$ 以内,以减少测量误差。

关于数据处理系统将在相关章节介绍。

3.2.2 毛细管柱气相色谱仪

毛细管柱气相色谱法(capillary column gas chromatography)是用毛细管柱作为气相色谱柱的一种高效、快速、高灵敏的分离分析方法,是 1957 年由戈雷(M. J. E. Golay)首先提出的。他用内壁涂渍一层极薄而均匀的固定液膜的毛细管代替填充柱,解决了组分在填充柱中由于受到大小不均匀载体颗粒的阻碍而造成色谱峰扩展,柱效降低的问题。这种色谱柱的固定液涂布在内壁上,中心是空的,故称开管柱(open tubular column),习惯称毛细管柱。由于毛细管柱具有相比大、渗透性好、分析速度快、总柱效高等优点,因此可以解决原来填充柱色谱法不能解决或很难解决的问题。图 3-5 表示菖蒲油试样分别在毛细管柱和填充柱上

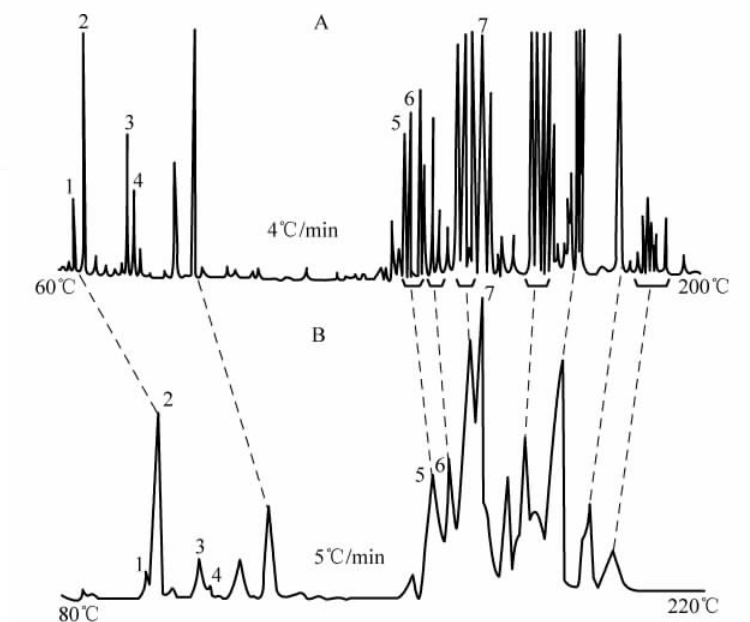


图 3-5 菖蒲油(calmus oil)色谱图

A—使用 50mm×0.3mm(内径),OV-1 玻璃毛细管柱; B—4m×3mm(内径)填充柱,内填 5%OV-1 固定相涂在 60/80 目 Caschrom Q 担体上。两个分析各自选择最佳色谱条件

使用相同固定相在各自的最佳色谱条件时所得色谱图。可见好几对在填充柱上未能分开的峰,如峰 1 与 2、3 与 4、5 与 6 等,在毛细管柱上均被完全分离。由此可见,毛细管柱的应用大大提高了气相色谱法对复杂物质的分离能力。

1. 毛细管色谱柱

毛细管柱可由不锈钢、玻璃等制成,不锈钢毛细管柱由于惰性差,有一定的催化活性,加上不透明,不易涂渍固定液,现已很少使用。玻璃毛细管柱表面惰性较好,表面易观察,因此长期在使用,但易折断,安装较困难,1979 年出现使用熔融石英制作柱子,由于这种色谱柱具有化学惰性、热稳定性及机械强度好并具有弹性,因此它已占主要地位。

毛细管柱按其固定液的涂渍方法可分为如下几种。

1) 壁涂空心柱(wall coated open tubular,WCOT)

将固定液直接涂在毛细管内壁上,这是戈雷最早提出的毛细管柱。由于管壁的表面光滑,润湿性差,对表面接触角大的固定液,直接涂渍制柱,重现性差,柱寿命短,现在的 WCOT 柱,其内壁通常都先经过表面处理,以增加表面的润湿性,减小表面接触角,再涂固定液。

2) 多孔层空心柱(porous layer open tubular,PLOT)

在管壁上涂一层多孔性吸附剂固体微粒,不再涂固定液,实际上是使用开管柱的气固色谱。

3) 载体涂渍空心柱(support coated open tubular,SCOT)

为了增大开管柱内固定液的涂渍量,先在毛细管内壁上涂一层很细的($<2\mu\text{m}$)多孔颗粒,然后再在多孔层上涂渍固定液。这种毛细管柱,液膜较厚,因此柱容量较 WCOT 柱高。

4) 化学键合相毛细管柱

将固定相用化学键合的方法键合到硅胶涂敷的柱表面或经表面处理的毛细管内壁上。经过化学键合,大大提高了柱的热稳定性。

5) 交联毛细管柱

由交联引发剂将固定相交联到毛细管管壁上。这类柱子具有耐高温、抗溶剂抽提、液膜稳定、柱效高、柱寿命长等特点,因此得到迅速发展。

2. 毛细管柱与一般填充柱性能的比较

毛细管柱与一般填充柱在柱长、柱径、固定液膜厚度及柱容量方面有较大的差别,见表 3-1。由表 3-1 可见毛细管柱具有高效、快速、吸附及催化性小的特点。图 3-6 所示两种色谱柱的分离情况更形象地比较了毛细管柱和填充柱的总体性能。

表 3-1 毛细管柱与填充柱性能的比较

色谱柱种类	长度/m	内径/mm	液膜厚度/ μm	每个峰的容量/ng	分离能力
毛细管柱 WCOT	10~100	0.1~0.8	0.1~5	<100	高
毛细管柱 SCOT	10~50	0.5~0.8	0.5~0.8	50~300	中
填充柱	1~5	2~4	10	10 000	低

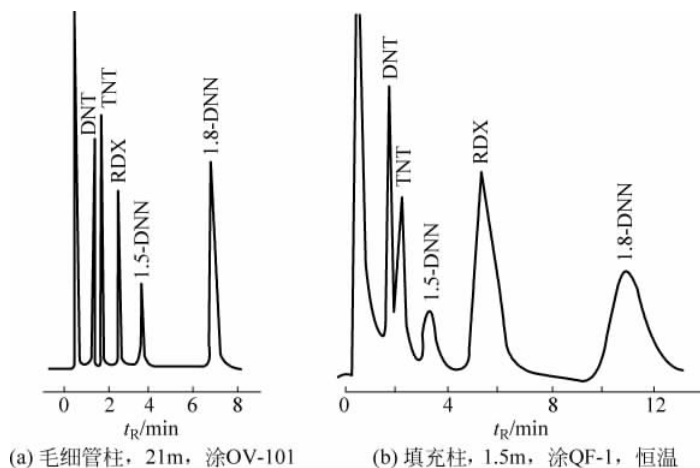


图 3-6 毛细管柱与填充柱分离一些硝基化合物的比较

3. 毛细管气相色谱仪和填充柱气相色谱仪的比较

现代的实验室用气相色谱仪,大都是既可做填充柱气相色谱,又可以进行毛细管气相色谱的色谱仪,在仪器设计上考虑了毛细管气相色谱仪的特殊要求。毛细管气相色谱仪的进样系统和填充柱气相色谱有较大的差别,色谱柱出口到检测器的连接和填充柱也有些区别,毛细管气相色谱仪的主要部件如图 3-7 所示。

1) 气源和流量控制系统

这一部分的部件和填充柱色谱仪没有太大的区别,只是由于毛细管气相色谱要求的载气流量比填充柱小得多(每分钟只有几毫升),如不用分流进样,则柱前压较小,流量指示部件的数值也很低,对控制和检测部件的要求高,所以毛细管色谱柱前多用分流进样。另一点

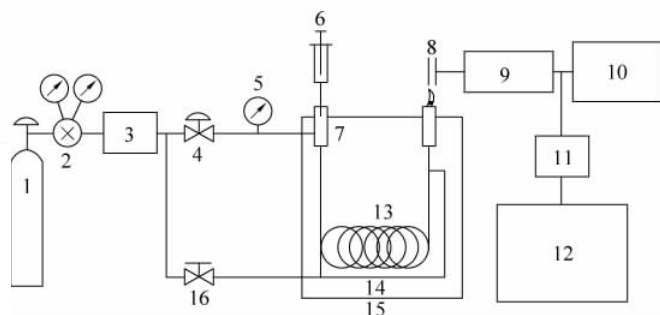


图 3-7 毛细管气相色谱仪示意图

1—载气钢瓶；2—减压阀；3—净化器；4—稳压阀；5—压力表；6—注射器；7—气化室；
8—检测器；9—静电计；10—记录仪；11—模数转换；12—数据处理系统；13—毛细管色
谱柱；14—补充气(尾吹气)；15—柱恒温箱；16—针形阀

不同是在柱后多一个尾吹装置，目的是减小死体积和柱尾端效应，与高灵敏的检测器相配套。

目前的仪器也可采用电子压力控制系统，提高流量的精度。这种电子压力控制系统如图 3-8 所示。

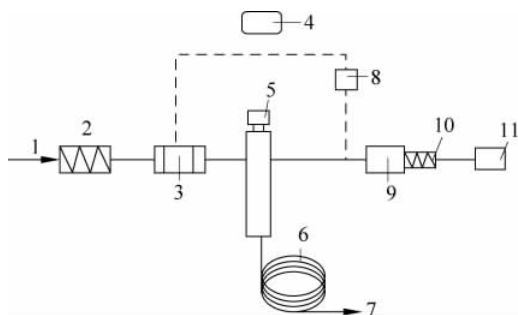


图 3-8 电子压力控制系统的示意图

1—载气；2—限流器(过滤气)；3—电子压力控制阀；4—电子压力控制部件；5—程序
控制冷柱头进样；6—色谱柱；7—到检测器；8—压力传感器；9—密封垫吹扫调节器；
10—限流器；11—密封垫吹扫气放空

2) 进样系统

毛细管气相色谱仪的进样系统和填充柱色谱仪有较大的差别，为了克服毛细管气相色谱在分流进样中带来的歧视(discrimination)现象，研究了多种进样方法和设备，如分流/不分流进样系统、保留间隙进样系统(retention gap)、程序升温进样系统。

3) 色谱柱系统

这一系统包括色谱柱柱箱、柱接头和色谱柱。柱箱和填充柱色谱仪没有什么区别，柱接头是连接进样系统的，要比填充柱色谱复杂一些。

4) 检测系统

毛细管气相色谱可以使用各种气相色谱检测器，最常用最主要的是 FID，也可以和微型 TCD, ECD, FPD 以及 NPD 相匹配。但是要和毛细管气相色谱仪匹配，检测器的死体积要