

# 难分离物质最佳气相色谱分离条件的选择

石宝清 由 田

(哈尔滨气化厂中央化验室,黑龙江,154854)

**摘 要** 介绍了难分离物质最佳气相色谱分离条件(固定相,柱类型,载气压力与流速,柱温度,汽化室温度及进样量)的选择原则,以及在实际样品分析中如何运用这些原则。

**关键词** 分离条件 选择 实例

## 1 引 言

在气相色谱分析中,人们总希望能在较短的时间内完成对复杂混合物样品的分离与鉴定,为此制备效率高的色谱柱和选择适当的气相色谱分离条件就显得十分重要。本文介绍了难分离物质最佳气相色谱分离条件的选择原则,并列举了应用实例。

## 2 固定相的选择

载体或固定相的粒度小有利于提高柱效率,但不能太小。一般要求填充颗粒直径是柱直径的十分之一左右,即 60~80 目或 80~100 目。并且粒度要均匀,粒度越一致,填充得越均匀,柱效率就越高。

除分析气体外,分析其它物质大多使用装涂固定液的色谱柱。其优点是可在较低温度下分析高沸点的样品,由于柱温低,固定液选择系数增大,从而提高了柱效率。同时,固定液含量低,缩小了保留值,节省了分析时间。固定液配比的选择取决于样品性质(如沸点,极性)、载体性质及柱温等,此外要求固定液粘度小,蒸汽压低。

## 3 色谱柱的选择

**柱材质:** 不锈钢柱适用于高温高压条件,可广泛使用。对于有特殊要求的分析,可采用玻璃柱或聚四氟乙烯柱。

**柱长:** 在其它操作条件下不变的前提下,适当增加柱长能获得较好的分离效果。但柱子越长,分析时间也相应增加。

如实验柱长  $L_1 = 1.0\text{m}$ ,在操作条件下求得难分离样品的分离度  $R_1 = 0.8$ ;如果  $R_2 = 1.5$  时,样品正好完全分离,那么理想柱长  $L_2$  为  $R_1/R_2 = \sqrt{L_1}/\sqrt{L_2}$ ,即  $L_2 = (1.5/0.8)^2 \cdot 315\text{m}$

**柱径:** 柱径小的柱子效率高,且柱径要粗细均匀,减少弯曲。必须弯曲时尽量增大弯曲半径。

## 4 载气压力和流速的选择

载气压力对柱效率有直接的影响。如提高柱内压力,有助于提高柱效率。但只提高入口压力,使流速加大且压降太大时,反而会降低柱效率,因此也必须提高出口压力。一般采用在柱后加装适当气阻的方法来解决这一问题。

载气流速过高和过低都影响柱效率。一般要求  $\text{H}_2$  作载气时,流速为 50~100 mL/min;  $\text{N}_2$  作载气时,流速为 20~70 mL/min。此时分离效果好,分析速度快。

对于 FID 或 FPD 检测器,氢气和氧气的比例是影响分离度和灵敏度的重要因素,只有反复试验,才能确定最适合的氢氧比例。

载入流入方向要尽量与色谱柱内固定相装填方向一致,以减小压差,提高效率。

## 5 柱温的选择

柱温是影响分析时间和分离度的重要因素。选择柱温的依据是样品的沸点范围,固定液的配比,允许使用温度,以及检测器的灵敏度。

提高柱温可以使保留时间减少,加快分析速度,使样品中组分完全流出,但是分离效果不好。降低柱温,样品有较大的分配系数,选择性高,有利于分离。但温度过低,容易引起峰形拖尾或前伸,并且分析时间长。

可根据固定液的使用温度极限和样品组分沸点调节柱温。对于高沸点混合物,在保证分离完全的前提下,尽量降低柱温。可在低于分析物沸点  $180 \sim 200$  的柱温下进行分析;对沸点不太高 ( $200 \sim 300$ ) 的样品,柱温可选  $100$  以下;对于气体、气态烃等低沸点混合物,一般选择室温或  $50$  以下进行分析。

## 6 汽化室温度的选择

汽化室温度的选择,主要依据样品的挥发性、稳定性、沸点及极性。由于色谱进样量小,通常选择高于柱温  $10 \sim 50$  即可。但必须稍高于样品组分中的最高沸点,以保证快、全气化、无分解等要求。但对于某些高沸点组分或热稳定性差的组分,在其沸点左右分析会产生分解现象。此时应采取的措施是减少进样量,采用高灵敏度检测器,汽化室温度的选择应低于其沸点  $100 \sim 200$ 。

## 7 进样量的选择

进样量对柱效率,峰高和峰面积都有较大的影响。在其它条件不变且保证灵敏度的前提下,进样量越少越好,可以提高分离度。一般气体进样量在  $1 \sim 10\text{mL}$ ,液体进样量在  $0.5 \sim 10\mu\text{L}$  之间,可取得较好的分析效果。

## 8 应用实例

在哈尔滨气化厂净煤气的微量无机硫(主要成分是硫化氢和氧硫化碳)分析中,我们采用了西南化

工研究院生产的微量硫分析仪。开始使用时,按有关资料( $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:0.1 \sim 0.2$ )进行操作,仪器的灵敏度较低。

为解决这一问题,先提高负高压,但灵敏度提高的同时,基线稳定性降低,噪声超标。为此,采取降低高压,同时调整氢气和氧气比例的办法,通过反复试验,确定了样品在一定分析条件下获得最大峰高的氢氧比例。采用同样办法找到了理想的柱箱使用温度。

具体的色谱工作条件如下:

仪 器:WLS P852 微量硫分析仪

固定相:GDX104

检测器:火焰光度检测器(FPD)

色谱柱:聚四氟乙烯柱(长  $2\text{m}$ ,内径  $2\text{mm}$ )

载 气:氮气

柱前压: $0.108\text{MPa}$

燃 气:氢气 压力  $0.1035\text{MPa}$

助燃气:氧气 压力  $0.1040\text{MPa}$

柱 温: $47$

负高压: $-700\text{V}$

进样量: $5\text{mL}$

记录仪: $0 \sim 5\text{mV}$  电子电位差计,纸速 $4\text{mm/min}$

## 9 结束语

从以上介绍的难分离物质最佳色谱分离条件的选择原则可以看出,各种条件往往同时影响色谱柱的选择性和效率,它们之间既密切联系又互相制约。因此在实际分析中选择这些条件时,要作全面综合考虑,灵活地运用这些原则,既要保证良好的选择性,又要保证分离效率,合理地选择出最佳色谱分析条件。

收稿日期:2002-09-02

**Selection of gas chromatographic operational conditions for analyzing substance difficult to separate.** Shi Baoqing, You Tian (Central Laboratory of Harbin Gasification Plant, Harbin, 154854)

The principles for selection of operational conditions of gas chromatography for analyzing substances difficult to separate are investigated. The operational conditions concerned are solid phase, column type, pressure and flow rate of carrier gas, temperature of column, temperature of vaporizer and sample injection volum. The problem of how to use these principles to the practical samples is discussed.