

气相色谱分析法模块之 任务 7：分离条件的选择与优化

教学任务

- 能归纳分离条件的选择原则与优化方法，并能将其运用于实际问题的解决。

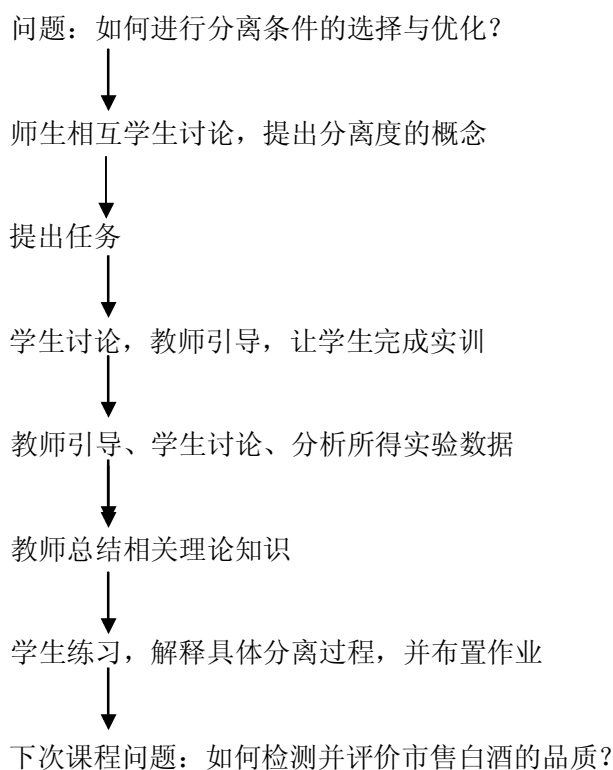
教学方法

- 讲练结合

学时

- 每 20 人为一个学习组，2 人一台气相色谱仪，整个任务需 8 学时。

教学设计



课程引入

- 问题：如何进行分离条件的选择与优化？

（上次课结束后即布置并安排学生在课后查阅资料，教师可以几种典型分离色谱图引入相次课程的教学）

- 学生讨论

（教师可在上次课结束前，将每个教学单元分成几个小组，每个小组重点讨论分离方式的某一个侧面，通过小组各成员能力合作，查阅相关资料，并制作成电子文档（word 或 powerpoint）。在进行本次课程教学时让各小组推荐一名同学上台讲解。

在回答该问题之前，应该了解如何评价分离的好坏？也即评价指标是什么？教师可在上次课后准备一些实例以启发学生，如（1）保留时间（2）色谱峰宽。

- 最后教师与学生一同总结上述 2 个因素的核心部分：（1）色谱热力学因素；（2）色谱动力学因素。

教师引出分离度概念

（本过程教师可以“图片”的方式描述相邻色谱峰分离效果的好坏，其目的是让学生能感性理解分离度概念）

- 问题：请仔细观察右面的 4 个色谱分离图，并指出其中哪一个分离效果最佳？说出你的理由。

- 从色谱图上观察，你认为相邻谱峰分离效果的优劣与哪些因素有关？

保留值差值

峰宽

- 分离度 R

- 分离度 R 是色谱柱总分离效能指标。

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(w_{b_1} + w_{b_2})/2} \quad \text{或}$$

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{1.699[w_{1/2(1)} + w_{1/2(2)}]}$$

- R 值越大，两相邻组分分离越完全；
- R=1.5，两相邻组分分离程度 99.7%；
- R=1，两相邻组分分离程度 98%；
- R<1，两相邻色谱峰有明显重叠；
- 通常用 R≥1.5 作为相邻两峰完全分离的指标。

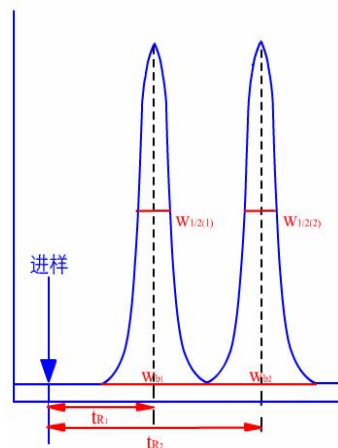
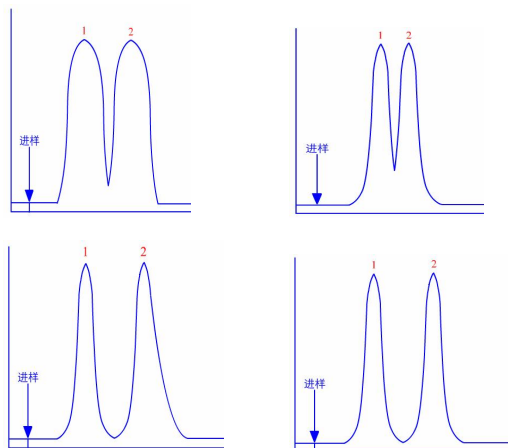
- 影响分离度 R 的因素。

- 保留值差值——色谱热力学因素

- 反映了试样中各组分在两相间的分配情况；
- 与各组分在两相间的分配系数有关；
- 与各物质(组分、固定相、流动相)的分子结构与性质有关。

- 峰宽——色谱动力学因素

- 反映了试样中各组分在色谱柱中的运动情况；
- 与各组分在两相间的传质阻力有关。



教师提出任务并由学生完成相关任务

□ 任务：今有一正己烷溶液，其中含有微量苯系物，如何设计用气相色谱法分析该溶液的方案吗？要求各苯系物与溶剂间能完全分离。

□ 柱温的选择（学生操作）

➤ 请同学们测定不同柱温下样品中甲醇与乙醇的分离情况。

➤ 如对于 DNP 柱（最高温度 130℃），柱温可设置为 50℃、60℃、70℃、90℃和 110℃。

● 第 1 组：最佳值为 ℃ ；

● 第 2 组：最佳值为 ℃ ；

● 第 3 组：最佳值为 ℃ ；

● 第 4 组：最佳值为 ℃ ；

● 第 5 组：最佳值为 ℃ ；

● 第 6 组：最佳值为 ℃ 。

➤ 柱温选择一般规律（学生总结）

● 原则是：使物质既分离完全，又不使峰形扩张、拖尾。

● 一般规律：柱温一般选取各组分沸点平均值或稍低些。

➤ 柱温选择的拓展与引申（教师讲解）

● 若某水样中含有甲醇（b.p. 65℃）、乙醇（b.p. 78℃）、正丙醇(b.p. 98℃)、正丁醇（b.p. 118℃）、正戊醇(b.p. 138℃）时，柱温该选择多少？

● 当被分析组分的沸点范围很宽时，用同一柱温往往造成低沸点组分分离不好，而高沸点组分峰形扁平，此时采用程序升温的办法就能使高沸点及低沸点组分都能获得满意结果。

● 思考题：相应的升温程序应如何设置？

□ 载气种类的选择

➤ 载气种类的选择首先要考虑使用何种检测器。

➤ 比如使用 TCD，选用氢气或氦气作载气，能提高灵敏度；

➤ 使用 FID 则选用氮气作载气。

□ 载气流速的选择

➤ 请同学们测定不同载气流量下样品中甲醇与乙醇的分离情况。

➤ 载气流量分别为 10mL/min、20mL/min、30mL/min、40mL/min、60mL/min、80mL/min。

➤ 最佳载气流速的选择（学生）

● 第 1 组：最佳值为 cm/s；

● 第 2 组：最佳值为 cm/s；

● 第 3 组：最佳值为 cm/s；

- 第 4 组：最佳值为 cm/s;
- 第 5 组：最佳值为 cm/s;
- 第 6 组：最佳值为 cm/s。

➢ 载气流速选择的一般规律（学生总结）

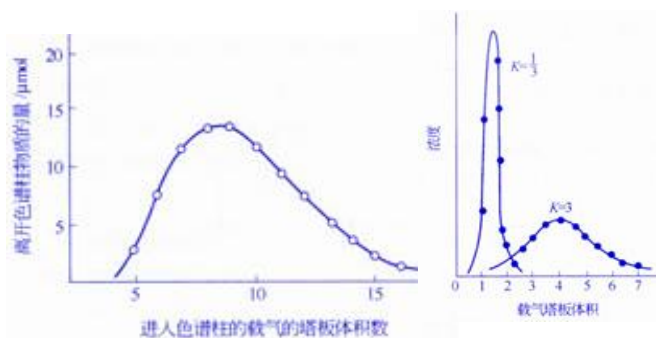
- 对一般填充色谱柱（内径 3~4mm）而言，常用载气流速为 40~60mL/min;
- 思考题：毛细管柱的最佳载气流速为多少？你应如何测定？

色谱分离热力学因素

（本过程教师积极“引导”学生掌握色谱分离热力学因素——固定相、流动相、组分性质——等对色谱分离程度的影响及各条件的优化方法）

□ 分配系数 K ：平衡状态时，组分在固定相与流动相中的浓度比。

- 两组分分配系数不同，则在色谱柱中有不同的保留值，因而就以不同的速度先后流出色谱柱，从而达到分离。
- 组分分子结构不同，组分性质不同，则相应的分配系数也不同，这是色谱分离的基础。



□ 固定相。

- 气—固色谱：固体吸附剂，如氧化铝、硅胶、活性炭与分子筛。
- 气—液色谱：固定液（如 DNP、PEG-20M、SE-30 等）与载体（硅藻土白色载体、玻璃微球、氟载体等）
- 固定相种类的不同，直接影响到样品中各组分分离效果优劣。
- 固定相的选择一般按照“相似相溶原理”
- 常用固定液

固定液名称	型号	相对极性	最高使用温度/°C	溶剂	分析对象
角鲨烷	SQ	-1	150	乙醚、甲苯	气态烃、轻馏分液态烃
甲基硅油或 甲基硅橡胶	SE-30 OV-101	+1	350 200	氯仿、甲苯	各种高沸点化合物
苯基（10%）甲基聚 硅氧烷	OV-3	+1	350	丙酮、苯	各种高沸点化合物、对芳香族和极性化合物保留值增大 OV-17+QF-1 可分析含氯农药
苯基（25%）甲基聚 硅氧烷	OV-7	+2	300	丙酮、苯	
苯基（50%）甲基聚 硅氧烷	OV-17	+2	300	丙酮、苯	
苯基（60%）甲基聚 硅氧烷	OV-22	+2	300	丙酮、苯	
三氟丙基（50%）甲 基聚硅氧烷	QF-1 OV-210	+3	250	氯仿 二氯甲烷	含卤化合物、金属螯合物、甾类
β-氰乙基（25%）甲 基聚硅氧烷	XE-60	+3	275	氯仿 二氯甲烷	苯酚、酚醚、芳胺、生物碱、甾类
聚乙二醇	PEG-20 M	+4	225	丙酮、氯仿	选择性保留分离含 O、N 官能团及 O、N 杂环化合物

聚己二酸 二乙二醇酯	DEGA	+4	250	丙酮、氯仿	分离 C ₁ ~C ₂₄ 脂肪酸甲酯, 甲酚 异构体
聚丁二酸 二乙二醇酯	DEGS	+4	220	丙酮、氯仿	分离饱和及不饱和脂肪酸酯, 苯 二甲酸酯异构体
1, 2, 3-三(2-氰 乙氧基)丙烷	TCEP	+5	175	氯仿、甲醇	选择性保留低级含 O 化合物, 伯、仲胺, 不饱和烃、环烷烃等

➤ 固定液的选择方法

- ✧ 分离非极性物质, 一般选用非极性固定液。
- ✧ 分离极性物质, 一般按极性强弱来选择相应极性的固定液。
- ✧ 分离非极性和极性混合物时, 一般选用极性固定液。
- ✧ 能形成氢键的试样, 一般选用氢键型固定液。
- ✧ 对于复杂组分, 一般可选用两种或两种以上的固定液配合使用。

□ 流动相

➤ 其种类主要考虑使用何种检测器?

- ✧ TCD, 一般选用氢气或氦气作载气;
- ✧ FID, 一般选用氮气或氩气作载气;
- ✧ ECD, 一般选用氮气作载气。

➤ 其次考虑是否有利于提高柱效能和分析速度?

- ✧ 选用摩尔质量大的载气(如 N₂)可以减小组分在气相中的扩散系数 D_g, 提高柱效能。

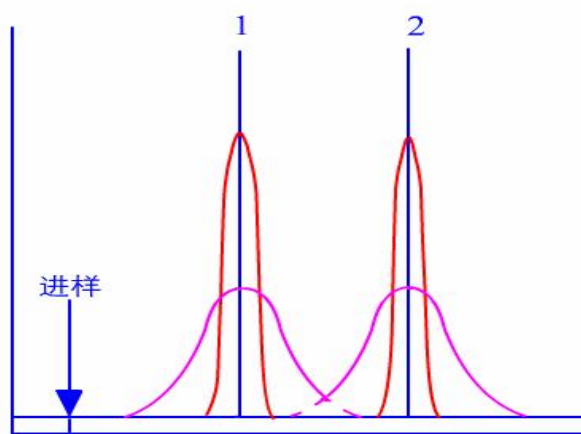
色谱分离动力学因素

(本过程教师积极“引导”学生掌握色谱分离动力学因素——涡流扩散、分子扩散、传质阻力——等对色谱分离程度的影响及各条件的优化方法)

□ 色谱峰在分离过程中为什么会扩展?

□ 涡流扩散

- $A = 2 \lambda dp$
- dp: 固定相的平均颗粒直径;
- λ : 固定相的填充不均匀因子。
- 固定相颗粒越小 $dp \downarrow$, 填充的越均匀, $A \downarrow$, $H \downarrow$, 柱效 $n \uparrow$, 则涡流扩散所引起的色谱峰变宽现象减轻, 色谱峰变窄。



□ 分子扩散

- $B = 2 \gamma Dg$
- γ : 弯曲因子, 填充柱色谱, $\gamma < 1$ 。
- D_g: 试样组分分子在气相中的扩散系数 (cm²/s)
- 存在浓度差, 产生纵向扩散;
- 扩散导致色谱峰变宽, $H \uparrow$, $n \downarrow$, 分离变差;
- 分子扩散项与流速有关, 流速 \downarrow , 滞留时间 \uparrow , 扩散 \uparrow ;

➤ 扩散系数: $D_g \propto \frac{1}{\sqrt{M_{\text{载气}}}}$;

➤ $M_{\text{载气}} \uparrow$, B 值 \downarrow 。

□ 传质阻力

➤ 传质阻力包括气相传质阻力 C_g 和液相传质阻力 C_L 即: $C = (C_g + C_L)$

$$\text{➤ } C_g = \frac{0.01k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_g}, \quad C_L = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L}$$

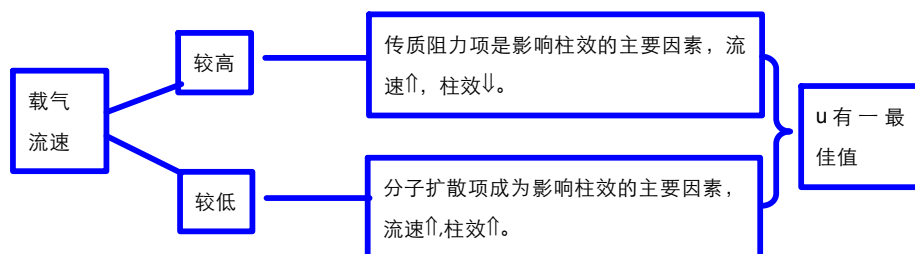
➤ k 为容量因子; D_g/D_L 为扩散系数。

➤ 减小担体粒度, 选择小分子量的气体作载气, 可降低传质阻力。

分离操作条件的选择与优化方法

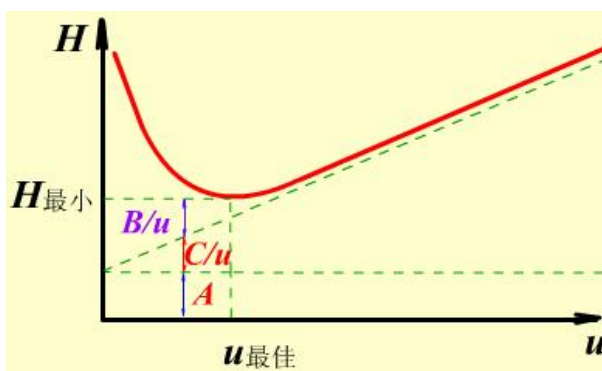
□ 载气流速的选择

$$\text{➤ } H = A + \frac{B}{u} + Cu$$



➤ $H \sim u$ 曲线的绘制

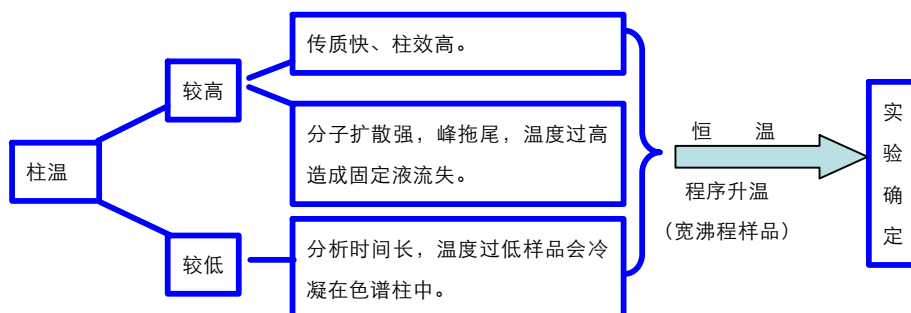
➤ 最佳载气流速的获取: 曲线最低点处对应的塔板高度最小, 因此对应载气的最佳线速 U_{opt} , 在最佳线速下操作可获得最高柱效。相应的载气流速为最佳载气流速。



➤ 实际载气流速的选择: 使用最佳流速虽然柱效高, 但分析速度慢, 因此实际工作中, 为了加快分析速度, 同时又不明显增加塔板高度的情况下, 一般采用比 $u_{最佳}$

稍大的流速进行测定。对一般色谱柱(内径 3~4mm) 常用流速为 20~100 mL·min⁻¹。

□ 柱温的选择



- 一般规律：选取各组分沸点平均值或稍低些
- 当被分析组分的沸点范围很宽时，用同一柱温往往造成低沸点组分分离不好，而高沸点组分峰形扁平，此时采用程序升温的办法就能使高沸点及低沸点组分都能获得满意结果。
- 气化室温度的选择：
 - 原则是保证样品气化，同时不分解；
 - 一般比柱温高 30~70℃或比样品组分最高沸点高 30~50℃。
- 检测器温度的选择：
 - 一般比柱温高 30~50℃
 - TCD 要求温度恒定；
 - FID 要求温度 > 120℃
- 进样量的选择
 - 进样量过大，色谱峰峰形不对称，峰变宽，R 变小，保留值发生变化；
 - 进样量太小，检测器灵敏度不够，不能检出。
 - 对填充柱，液体进样量一般为 0.1~10 μL，FID 的进样量应小于 1 μL。
- 进样技术：
 - 要求操作稳当、连贯、迅速。

并行学习与练习：

- 某水样，其中含有微量的甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇与正戊醇，现欲分别测定其中五种醇的质量分数。实验室的配制为一台 HP6890 气相色谱仪（含 FID、TCD、ECD）和五根不锈钢填充色谱柱（SE-30、OV-101、SE-54、OV-1701 与 PEG-20M，其规格均为 2m×3mm，80~100 目）。试根据上述条件选择合适的色谱柱、检测器、柱温、汽化室温度、检测器温度、载气种类与流速等色谱分离条件及合适的定量方法，并说明理由。（已知甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇与正戊醇的沸点分别为 65℃、78℃、98℃、118℃和 138℃。）

下次课程问题：

- 今有一市售白酒，欲检测其主要成分含量并评价其品质。你能设计相应分析方案并完成相关检测，评价其品质吗？（提示：1、可查阅文献资料；2、先分析问题的难点。）