

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

色谱分析概论

第二版

傅若农 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

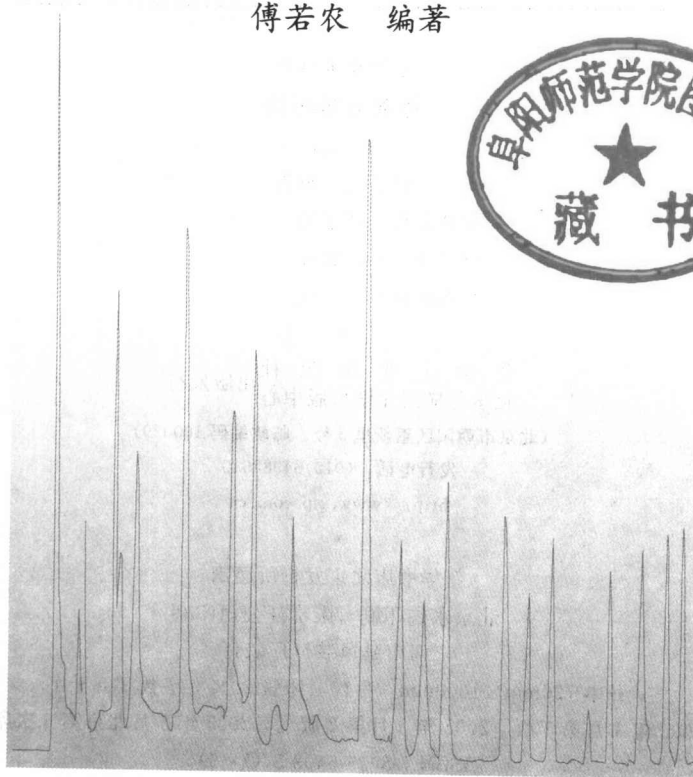
SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

色谱分析概论

第二版

傅若农 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱分析概论 (第 2 版) / 傅若农编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 2
(色谱技术丛书)
ISBN 7-5025-6498-5

I. 色… II. 傅… III. 色谱法-化学分析
IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 137201 号

色谱技术丛书
色谱分析概论

第二版

傅若农 编著

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 370 千字

2000 年 1 月第 1 版 2005 年 3 月第 2 版 2005 年 3 月北京第 6 次印刷

ISBN 7-5025-6498-5/O·89

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

色谱技术丛书（第二版）

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者：

《色谱分析概论》	傅若农			
《色谱定性与定量》	汪正范			
《气相色谱检测方法》	吴烈钧			
《液相色谱检测方法》	云自厚	欧阳津	张晓彤	
《气相色谱方法及应用》	刘虎威			
《高效液相色谱方法及应用》	于世林			
《平面色谱方法及应用》	何丽一			
《离子色谱方法及应用》	牟世芬	刘克纳	丁晓静	
《毛细管电泳技术及应用》	陈义			
《色谱分析样品处理》	王立	汪正范		
《色谱联用技术》	汪正范	杨树民	吴侔天	岳卫华
《色谱柱技术》	刘国詮	余兆楼		
《色谱仪器维护与故障排除》	吴方迪			
《制备色谱技术及应用》	袁黎明			
《亲和色谱方法及应用》	于世林			
《裂解气相色谱方法及应用》	金熹高			
《色谱手性分离技术及应用》	邓玉林			
《气相色谱在石油化工中的应用》	杨海鹰			
《色谱在环境分析中的应用》	江桂斌	牟世芬		
《色谱在食品安全分析中的应用》	王绪卿	吴永宁		
《色谱在生命科学中的应用》	廖杰	钱小红		
《色谱在药物分析中的应用》	田颂九			
《色谱在无机材料分析中的应用》	胡净宇			

序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技术。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004年10月22日

第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有100年的历史，虽然在前30多年间这种方法未受到应有的重视，但自40年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入21世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占25%~30%。2000年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自1998年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为13册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱

方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

本书第一版是在多年的教学和科研的基础上写成的，也是在1998年我和顾峻岭教授编写的国防工业出版社出版的“近代色谱分析”（国防工业出版社出版）的基础上修改补充按本丛书的要求重新编写的。在书中融会了本研究组的教师和几十名研究生近20年的研究成果，同时把近年来色谱科学领域中的一些最新发展做了简要的介绍。虽然由于本书是这一丛书的第一本，只对色谱的各个分支做一简要地阐述，概论性地介绍有关色谱的基本知识、仪器概况、方法要点，但还是略有侧重，在气相色谱、液相色谱、毛细管电泳方面做了较多的叙述。

本书第二版保持了第一版的原有内容，补充了近年出现的新观点、新内容，修正了一些错误和疏漏。另外增加了两章，“第十三章色谱定性与定量分析”与“第十四章制备色谱”。

有关色谱的每一重要分支，本丛书都有专门分册论述，可供读者参考。由于字数的限制，书中未能提供大量的原始文献，只作内容上的阐述和少量文献介绍。

在修改和补充中还是难免有错误和疏漏，如有不足和错误之处，敬请有关专家和读者指正，作者表示衷心的感谢！

作者

2004年10月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 色谱法的发展简史	1
一、色谱法的出现	1
二、色谱法的发展	2
三、色谱法的现状和未来	3
第二节 色谱法在工业生产和科学研究中的作用	5
一、色谱法在经济建设和科学研究中的作用	5
二、色谱法在分析化学中的地位和作用	5
第三节 色谱法与其他方法的比较和配合	6
一、色谱法的特点和优点	6
二、色谱法和其他方法的配合	7
第四节 色谱法的定义与分类	7
一、按流动相和固定相的状态分类	7
二、按使用领域不同对色谱仪的分类	8
第五节 现代色谱法的应用领域和性能比较	9
一、色谱法的应用领域	9
二、各种色谱方法的性能比较	9
第六节 有关色谱的中文工具书和国内外最主要的色谱期刊	11
一、有关色谱的中文工具书	11
二、国内外主要的有关色谱期刊	11
三、在互联网上查阅色谱文献	12
参考文献	13
第二章 色谱法的原理	14
第一节 色谱分析的基本原理	14
一、色谱分离的本质	14
二、色谱分离的塔板理论	15
第二节 色谱法中常用的术语和参数	19
一、气相色谱中常用的术语和参数	19
二、液相色谱中常用的术语和参数	25
三、毛细管电泳和超临界流体色谱中的术语和参数	26
第三节 色谱的速率理论	26
一、气相色谱速率理论	26

二、液相色谱速率理论	32
参考文献	34
第三章 色谱仪	36
第一节 气相色谱仪	36
一、气相色谱仪的主要部件	36
二、气相色谱检测器的性能	41
三、气相色谱仪的生产厂家	41
四、典型气相色谱仪性能	43
五、便携式气相色谱仪	46
第二节 高效液相色谱仪	46
一、高效液相色谱仪的流程	46
二、现代高效液相色谱仪的性能	47
三、高效液相色谱仪的主要部件	47
四、高效液相色谱仪的检测器	51
五、高效液相色谱仪的生产厂家和仪器型号	53
六、典型的高效液相色谱仪的性能	55
第三节 离子色谱仪	56
一、离子色谱仪流程	56
二、离子色谱仪的部件	56
三、离子色谱仪的生产厂家和仪器型号	58
第四节 超临界流体色谱仪	59
一、超临界流体色谱仪的流程	59
二、超临界流体色谱仪的结构和性能	60
三、超临界流体色谱仪的生产厂家和仪器型号	61
第五节 毛细管电泳仪	61
一、毛细管电泳仪的流程	61
二、毛细管电泳仪的主要部件和性能	62
三、毛细管电泳仪的生产厂家和仪器型号	63
四、典型毛细管电泳仪的性能	64
参考文献	65
第四章 填充柱气相色谱	67
第一节 填充柱气液色谱用载体	67
一、气液色谱对载体的要求	67
二、载体的种类	67
三、载体的研究	70
第二节 气液色谱用固定液	70
一、气液色谱对固定液的要求	70

二、气液色谱用固定液的分类	71
三、常用的气液色谱固定液	73
四、耐高温的气液色谱固定液	75
五、选择性气液色谱固定液	76
六、含手性氨基酸的衍生物聚硅氧烷固定相	78
七、环糊精及其衍生物类手性固定相	79
第三节 气相色谱条件的选择	80
一、气相色谱条件	80
(一) 色谱柱材料、柱形和柱径	80
(二) 载气种类和流速	81
(三) 柱温的选择及对分析结果的影响	82
(四) 检测器和汽化室温度的选择及对分析结果的影响	83
二、固定液的选择	84
(一) 选择固定液前对样品的了解	84
(二) 选择固定液的基本原则	84
第四节 气固色谱法	91
一、气固色谱法的理论依据和特点	91
二、气固色谱用固定相	93
参考文献	101
第五章 毛细管气相色谱	102
第一节 概述	102
一、毛细管气相色谱的发展历史	102
二、毛细管气相色谱柱的类型	103
第二节 毛细管气相色谱与填充柱气相色谱的比较	104
一、比渗透率 (B_0)	104
二、毛细管柱与一般填充柱性能的比较	105
三、毛细管气相色谱仪和填充柱气相色谱仪的比较	105
第三节 毛细管气相色谱柱的制备	108
一、毛细管气相色谱柱的材料	108
二、毛细管气相色谱柱的拉制	109
三、毛细管气相色谱柱的预处理	109
(一) 粗糙化	109
(二) 去活	111
四、毛细管气相色谱柱的涂渍	114
五、用溶胶-凝胶技术制备毛细管柱	117
第四节 毛细管气相色谱柱的评价	118
一、评价色谱柱的指标和测试物	118

二、评价色谱柱的柱效	119
第五节 大内径厚液膜毛细管气相色谱柱	119
一、大内径毛细管柱的特点	119
二、大内径毛细管柱的主要柱参数	120
第六节 细内径毛细管气相色谱柱	120
一、细内径毛细管气相色谱柱的特点	120
二、细内径毛细管气相色谱柱的应用	121
第七节 气固色谱用毛细管柱	123
一、气固毛细管柱	123
二、分子筛 PLOT 柱	124
三、三氧化二铝 PLOT 柱	125
四、HP-PLOT Al ₂ O ₃ KCl 柱	125
五、HP-PLOT Al ₂ O ₃ “S” 和 “M” 柱	126
六、苯乙烯二乙烯基苯的 PLOT 柱	126
第八节 快速毛细管气相色谱	129
一、快速气相色谱方法的理论基础	129
二、适合于快速气相色谱的操作条件	129
三、快速气相色谱对仪器的要求	130
四、快速气相色谱的四个等级	131
第九节 全二维气相色谱	131
一、什么是全二维气相色谱	131
二、全二维气相色谱的特点	132
三、全二维气相色谱的应用举例	133
第十节 常用毛细管气相色谱柱及各个公司商品毛细管柱的对应牌号	134
一、常用毛细管气相色谱柱	134
二、常用毛细管气相色谱柱各个公司牌号的对应表	134
参考文献	136
第六章 裂解气相色谱	138
第一节 裂解气相色谱的方法和原理	138
一、裂解气相色谱的发展过程	138
二、PyGC 的特点和局限性	139
三、PyGC 的基本原理及方法	139
第二节 裂解气相色谱的裂解器	140
一、PyGC 对裂解器的要求	140
二、PyGC 裂解器的分类	141
三、常用的 PyGC 裂解器	141
第三节 裂解气相色谱在材料科学中的应用	146

一、裂解色谱-质谱方法研究聚合物梯度折射材料	146
二、裂解色谱方法研究发射药的热分解	149
三、PyGC-MS 研究 GC 和 HPLC 固定相	150
参考文献	152
第七章 顶空气相色谱	153
第一节 顶空气相色谱法的概念和类别	153
一、顶空气相色谱的概念	153
二、顶空气相色谱的类别和特点	155
第二节 顶空气相色谱法的原理	156
一、色谱峰面积和样品蒸气压的关系	156
二、顶空气相色谱分析中的校正因子	157
第三节 顶空气相色谱装置	157
一、静态顶空气相色谱分析装置	157
二、动态顶空气相色谱分析装置	158
三、固相萃取、膜渗透萃取与顶空气相色谱结合	158
第四节 顶空气相色谱法的应用	159
一、顶空气相色谱法应用于食品中挥发性物质的分析	159
二、静态顶空气相色谱法分析体液中的苯类化合物	160
三、顶空气相色谱法分析血样中的酒精	160
四、动态顶空气相色谱法分析饮用水中的有机物	161
五、顶空气相色谱法分析固体样品中的挥发性有机物	161
参考文献	162
第八章 高效液相色谱	163
第一节 高效液相色谱法的发展	163
一、高效液相色谱的出现	163
二、高效液相色谱和古典液相色谱的比较	164
三、高效液相色谱和气相色谱的比较	164
第二节 反相高效液相色谱	165
一、液相色谱分类	165
二、反相高效液相色谱	165
第三节 正相高效液相色谱	169
一、正相高效液相色谱的概念	169
二、正相高效液相色谱的固定相	169
三、正相高效液相色谱的流动相	171
四、正相高效液相色谱的分离机理和应用	171
第四节 离子交换色谱	171
一、离子交换色谱的形成	171

二、离子交换色谱的色谱柱	172
三、离子交换色谱的流动相	173
四、离子交换色谱的分离机理和应用	173
第五节 离子色谱	174
一、离子色谱的概念	174
二、离子色谱的原理和特点	174
三、离子色谱的应用	175
第六节 离子对色谱	176
一、离子对色谱的概念	176
二、反相离子对色谱	177
三、反相离子对色谱的应用	178
第七节 体积排阻色谱	179
一、体积排阻色谱的含义	179
二、体积排阻色谱的发展过程和应用领域	179
三、体积排阻色谱的保留作用	179
四、体积排阻色谱的固定相和流动相	180
第八节 疏水作用色谱	181
一、疏水作用色谱的概念	181
二、疏水作用色谱的分离原理	181
三、疏水作用色谱的固定相	181
四、影响疏水作用色谱的色谱条件	182
第九节 胶束液相色谱	182
一、胶束液相色谱的概念	182
二、胶束液相色谱的分离机理	183
三、胶束液相色谱所用的表面活性剂	183
四、胶束液相色谱的应用	184
第十节 梯度洗脱高效液相色谱	184
一、梯度洗脱分离的原理	185
二、建立梯度洗脱的方法	187
三、梯度洗脱中不同的梯度方式	187
参考文献	188
第九章 高效液相色谱的色谱柱和流动相	189
第一节 高效液相色谱的色谱柱	189
一、色谱柱柱效	189
二、高效液相色谱填料的基质	190
三、高效液相色谱固定相	191
四、高效液相色谱柱的填充	200

第二节 高效液相色谱的流动相	200
一、概述	200
二、高效液相色谱流动相溶剂的物理性质	201
第三节 高效液相色谱方法的选择	204
一、色谱模式的选择	204
(一) 样品性质	204
(二) 根据样品性质选择适当的模式	204
二、色谱条件的选择	206
参考文献	207
第十章 超临界流体色谱	208
第一节 超临界流体色谱的简史	208
一、概述	208
二、超临界流体色谱的发生和发展	209
三、超临界流体色谱的一般流程	209
第二节 超临界流体色谱原理和仪器	209
一、超临界流体色谱的原理	209
二、SFC 仪器的结构	210
三、SFC 仪器的性能	210
第三节 超临界流体色谱的色谱柱	210
一、超临界流体色谱填充柱	210
二、超临界流体色谱毛细管柱	211
第四节 超临界流体色谱的流动相和改性剂	212
一、超临界流体色谱的流动相	212
二、SFC 超临界流体的改性剂	214
第五节 超临界流体色谱的应用	215
一、填充柱和毛细管柱 SFC 的应用	215
二、SFC 的应用示例	215
参考文献	216
第十一章 高效毛细管电泳	217
第一节 概述	217
一、高效毛细管电泳的发展	217
二、高效毛细管电泳的特点	219
三、毛细管电泳的几种模式	219
第二节 高效毛细管电泳的理论	221
一、电泳法的基本原理	221
二、毛细管电泳中电渗现象和电渗流	222
(一) 电渗现象	222

(二) 电渗流	222
(三) 影响电渗流的因素	224
(四) 高效毛细管电泳中电渗流的控制	226
三、淌度	226
四、毛细管电泳的分析参数	228
第三节 毛细管电泳中影响柱效率的因素	230
一、由进样引起的峰加宽	231
二、焦耳热和温度梯度引起的峰加宽	232
三、由纵向扩散引起的峰加宽	233
四、由溶质与管壁间的相互作用引起的峰加宽	233
五、由电分散作用引起的峰加宽	234
六、由其他因素引起的峰加宽	235
第四节 胶束毛细管电动色谱	235
一、分离原理	236
二、MEKC 中使用的参数	237
三、MEKC 中常用的“准固定相”	240
四、环糊精改性 MEKC	241
第五节 毛细管电泳的手性分离	242
一、手性分离概况	242
二、毛细管电泳手性分离原理和方法	243
三、毛细管电泳手性分离的手性选择剂	244
(一) 手性选择剂的种类	244
(二) 环糊精及其衍生物作手性选择剂	245
(三) 非环糊精作手性选择剂	247
第六节 毛细管凝胶电泳	248
一、分离原理	248
二、毛细管凝胶电泳的特点	249
三、毛细管凝胶电泳的筛分介质	249
第七节 毛细管等电聚焦和等速电泳	250
一、毛细管等电聚焦	250
二、毛细管等速电泳	251
第八节 毛细管电泳分离操作条件的选择	252
一、缓冲溶液的选择	252
二、工作电压的选择	254
三、缓冲溶液添加剂	255
参考文献	255
第十二章 毛细管电色谱	257