



分析仪器丛书

色 谱 仪

机械工业出版社

DF47/11  
分 析 仪 器 丛 书

# 色 谱 仪

周 昌 震 编



机 械 工 业 出 版 社

## 前 言

分析仪器是检测物质的化学成分、结构和某些物理特性的仪器。它广泛应用于农业、工业、科研、环境污染监测、医疗卫生以及资源勘探等各个部门之中，对国民经济的发展起着十分重要的作用。

近几年，我国的分析仪器工业取得了高速的发展，从事分析仪器设计、制造、使用和管理工作的人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，帮助有关人员了解和掌握分析仪器的基本知识，我们组织编写了这套《分析仪器丛书》。

本丛书预定分十三分册，其中有：《分析仪器》、《电化学式分析仪器》、《光学式分析仪器（一）》、《光学式分析仪器（二）》、《热学式分析仪器》、《核磁共振波谱仪》、《射线式分析仪器》、《电子光学及离子光学式分析仪器》、《色谱仪》、《物性分析仪器》、《流程分析仪器取样系统》、《分析仪器的电子部件及系统》、《环境污染监测用分析仪器》，将陆续出版。

本丛书在文字上力求精炼通顺、明了易懂，并采用文字和图表相结合的阐述方式。内容上着重介绍分析仪器及其关键部件的作用原理、结构、主要特征和用途，并扼要介绍仪器的使用技术和方法、维修要点、发展历史和趋势等。

由于我们水平有限，书中一定有不少缺点甚至错误，欢迎读者批评指正。

这套丛书是在有关工厂、高等院校、科研单位的大力支持下组织编写的。许多同志为收集素材、编写和审校做了很多工作和提出了不少宝贵意见，在此一并表示感谢。

《分析仪器丛书》编写组

# 目 录

## 前言

|                     |    |
|---------------------|----|
| 第一章 概述              | 1  |
| 一、色谱技术与色谱仪的基本概念     | 1  |
| 二、色谱法的分类            | 3  |
| (一) 按两相的状态分类        | 3  |
| (二) 按分离原理分类         | 4  |
| (三) 按固定相的性质或形式分类    | 5  |
| (四) 按动力学或操作技术分类     | 5  |
| 三、色谱仪的基本组成、特点及色谱信息  | 8  |
| (一) 色谱仪的基本流程        | 8  |
| (二) 色谱仪的特点          | 10 |
| (三) 色谱仪的输出信息        | 12 |
| 第二章 色谱柱及分离的基本理论     | 15 |
| 一、气固吸附色谱柱           | 15 |
| 二、气液分配色谱柱           | 21 |
| (一) 填充柱             | 22 |
| (二) 毛细管柱            | 43 |
| 三、色谱分离的基本理论及操作条件的选择 | 55 |
| (一) 溶剂效率            | 57 |
| (二) 柱效率             | 60 |
| (三) 色谱分离条件的选择       | 69 |
| (四) 分离度             | 78 |
| 四、程序升温气相色谱法         | 80 |
| (一) 程序升温的作用及特点      | 81 |
| (二) 程序升温的方式         | 83 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| (三) 程序升温操作条件的选择 .....           | 84  |
| (四) 程序升温气相色谱仪系统 .....           | 86  |
| 第三章 气相色谱仪用检测器 .....             | 90  |
| 一、概述 .....                      | 90  |
| 二、热导式检测器(TCD) .....             | 103 |
| (一) 基本原理 .....                  | 103 |
| (二) 特性分析 .....                  | 104 |
| (三) 热导池检测器的结构及测量电路 .....        | 116 |
| 三、氢火焰离子化检测器(FID) .....          | 122 |
| (一) 氢火焰离子化检测器的工作原理 .....        | 123 |
| (二) 氢火焰离子化检测器离子头的结构及特性 .....    | 125 |
| (三) 操作条件对测量的影响 .....            | 129 |
| (四) 氢火焰离子化检测器的测量电路 .....        | 134 |
| (五) 氢火焰离子化检测器的特性指标 .....        | 135 |
| 四、电子捕获检测器(ECD) .....            | 136 |
| (一) 电子捕获检测器的工作原理 .....          | 136 |
| (二) 电子捕获检测器的结构 .....            | 141 |
| (三) 操作条件的影响及选择 .....            | 143 |
| (四) 电子捕获检测器的特性指标 .....          | 153 |
| 五、氦离子化检测器(HID) .....            | 154 |
| (一) 氦离子化检测器的原理及结构 .....         | 154 |
| (二) 氦离子化检测器的操作条件对响应的影响及选择 ..... | 157 |
| (三) 氦离子化检测器的特性 .....            | 160 |
| 六、火焰光度检测器(FPD) .....            | 160 |
| (一) 火焰光度检测器的原理及结构 .....         | 161 |
| (二) 火焰光度检测器的特性 .....            | 162 |
| 七、热离子检测器(TID) .....             | 165 |
| (一) 热离子检测器的工作原理及结构 .....        | 165 |
| (二) 热离子检测器的特性及影响因素 .....        | 166 |

## VI

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| 第四章 气相色谱仪的其它主要部件 .....                 | 169 |
| 一、气相色谱仪的阀件 .....                       | 169 |
| (一) 稳压阀 .....                          | 169 |
| (二) 稳流阀 .....                          | 171 |
| (三) 切换阀及进样阀 .....                      | 172 |
| 二、气体流量测量装置 .....                       | 176 |
| (一) 转子流量计 .....                        | 176 |
| (二) 毛细管差压流量计 .....                     | 177 |
| (三) 皂膜流量计 .....                        | 178 |
| 三、恒温箱 .....                            | 179 |
| 四、进样及进样装置 .....                        | 183 |
| 第五章 定性分析及定量分析 .....                    | 186 |
| 一、定性分析 .....                           | 186 |
| (一) 直接用保留值定性 .....                     | 186 |
| (二) 利用保留值的经验规律定性 .....                 | 190 |
| 二、定量分析 .....                           | 191 |
| (一) 峰面积的测取方法 .....                     | 191 |
| (二) 定量计算中的校正因素 .....                   | 193 |
| (三) 定量分析方法及其计算 .....                   | 203 |
| (四) 影响定量分析精度的主要因素 .....                | 206 |
| (五) 数据处理 .....                         | 208 |
| 第六章 色谱-质谱仪联用、工业色谱仪及微处理机<br>的应用简介 ..... | 213 |
| 一、色谱-质谱仪联用技术 .....                     | 213 |
| (一) 色-质谱仪联用的原理及结构 .....                | 214 |
| (二) 色谱分离部分 .....                       | 216 |
| (三) 中间连接装置 .....                       | 218 |
| (四) 质谱计 .....                          | 222 |
| 二、工业色谱仪 .....                          | 223 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| (一) 取样及样品处理系统 .....           | 225 |
| (二) 色谱柱 .....                 | 232 |
| (三) 恒温箱 .....                 | 236 |
| (四) 检测器及色谱信号 .....            | 238 |
| (五) 程序器 .....                 | 241 |
| 三、微处理机在色谱仪中的应用 .....          | 244 |
| 第七章 液体色谱技术概述 .....            | 250 |
| 一、液体色谱分离类型的选择 .....           | 251 |
| (一) 液固吸附色谱法 .....             | 251 |
| (二) 液液分配色谱法 .....             | 252 |
| (三) 离子交换色谱法 .....             | 252 |
| (四) 空间排斥色谱法 .....             | 253 |
| 二、关于液体色谱仪分离概念及基本理论的几点说明 ..... | 254 |
| 三、高速液体色谱仪流程 .....             | 257 |
| 第八章 色谱柱及分离条件的选择 .....         | 259 |
| 一、液固吸附色谱法 .....               | 259 |
| (一) 色谱柱的材料、几何形状及尺寸 .....      | 259 |
| (二) 固定相 .....                 | 261 |
| (三) 固定相的填充方法 .....            | 265 |
| (四) 流动相——溶剂 .....             | 268 |
| (五) 液固吸附色谱法中的几个问题 .....       | 272 |
| 二、液液分配色谱分离及色谱柱 .....          | 274 |
| (一) 固定相 .....                 | 275 |
| (二) 流动相 .....                 | 278 |
| 三、操作条件的选择 .....               | 281 |
| (一) 流动相的流速 .....              | 282 |
| (二) 柱温 .....                  | 282 |
| (三) 压力 .....                  | 282 |
| (四) 进样量 .....                 | 283 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 四、梯度洗提及洗提方法 .....                    | 284 |
| <b>第九章 检测器</b> .....                 | 288 |
| 一、紫外及可见光检测器 .....                    | 290 |
| (一) 原理及应用范围 .....                    | 290 |
| (二) 光路系统 .....                       | 294 |
| (三) 光源 .....                         | 297 |
| (四) 测量池 .....                        | 298 |
| (五) 滤光片 .....                        | 299 |
| (六) 光电接收元件 .....                     | 299 |
| 二、示差折光检测器 (RID) .....                | 300 |
| (一) 偏转式示差折光检测器 .....                 | 301 |
| (二) 反射式示差折光检测器 .....                 | 304 |
| (三) 示差折光检测器的温度影响 .....               | 306 |
| 三、微量吸附热检测器 .....                     | 306 |
| 四、氢火焰离子化检测器 .....                    | 310 |
| 五、荧光检测器 .....                        | 316 |
| <b>第十章 液体色谱仪用输液泵、梯度洗提及其它装置</b> ..... | 321 |
| 一、输液泵 .....                          | 321 |
| (一) 气动放大泵 .....                      | 323 |
| (二) 注射式螺杆泵 .....                     | 325 |
| (三) 往复式柱塞泵 .....                     | 326 |
| (四) 往复式隔膜泵 .....                     | 328 |
| 二、梯度洗提装置 .....                       | 330 |
| (一) 常压梯度洗提装置 .....                   | 330 |
| (二) 高压梯度洗提装置 .....                   | 333 |
| 三、进样装置 .....                         | 335 |
| (一) 注射器进样 .....                      | 335 |
| (二) 多通进样阀 .....                      | 338 |

## 第一章 概 述

色谱仪器由于有分离效率高、分析速度快、样品用量少、易于自动化、能适应作微量分析等特点，作为一种多组分分析的谱仪，结构简单，操作方便，适用面又非常广泛，因此已经成为近代分析技术中的一种重要手段。其应用几乎遍及科学研究、工农业生产、医疗卫生等各个部门，是目前用量最大最普及的分析仪器之一。

### 一、色谱技术与色谱仪的基本概念

色谱法作为一种大有可为的分离及分析技术是1903年茨维特(Tswett)首次提出来的。1906年他在另一篇论文中对这种技术又作了进一步阐述。他当时提出来的只是液体吸附色谱法，但在其后20余年中没有引起充分重视和得到应有的发展。直到1931年以后，空(Kuhn)、里德(Lederer)、布洛克曼(Brockman)、卡尔(Karrer)等人继续了茨维特的工作，色谱技术才引起注意，而有了发展。不过在此期间色谱技术主要还是局限在液体色谱。只是在1952年，马丁(Martin)等人提出了气液色谱法，并成功地用以分析脂肪酸、脂肪胺等混合物，并对气液色谱法的理论和实践，做了精辟的论述以后，才正式出现了气相色谱技术，为色谱技术及色谱仪器的发展开辟了广阔的前途。此后，气相色谱法的发展非常迅速，在50年代至60年代，其发展速度几乎居各类分析仪器的首位。

1105033

与此同时，液体色谱技术由于有几个重大技术关键没有取得突破，其发展相当迟缓。直到 60 年代初，由于高压技术、高效固定相以及检测技术的发展，才给液体色谱法的发展创造了有利条件，使它在 70 年代迅速地发展起来。

茨维特当初是通过分离植物色素而提出色谱技术。他把植物色素的石油醚提取液倒入装有碳酸钙的试管中，再加石油醚继续洗提，结果使色素得到分离而在试管中呈现不同颜色的谱带，“色谱”因此而得名。1938 年文特斯汀(Winterstein)开始将这种分离技术应用于无色物质的分离后，“色谱”一词虽已失去其原有的含义。但由于引用已久，无人去做变更。

色谱法是一种物理分离技术，也有人称之为色层法、层析法等。其实质是混合物中各个组分在互不相溶的两相之间分配的差异而使混合物得到分离。而色谱仪的实质则是利用色谱分离技术加上检测技术，对混合物进行先分离后检测，从而实现对多组分的复杂混合物进行定性分析及定量分析。

分离中的两相是指系统有一个具有大比表面积的固定相和一个带着待分离的混合物流过固定相的所谓流动相。如在茨维特的实验中，固定相就是装在试管中的碳酸钙，流动相则是用来冲洗样品的石油醚。待分离的混合物由于在两相中分配的差异而实现分离的过程，还可以形象地看作是固定相对混合物中各组分随流动相移动的流动阻力不同，阻力小的组分跑得快，阻力大的组分跑得慢。因此，经过一段距离后，各组分就可以分开了。这种分离过程可以用图 1-1 的示意图予以说明。柱管中装有固定相，将含有 A、B 及 C 三种组分的混合物加到柱管入口端，如 1-1a。然后加入流动相，由入口端带着混合物中各个组分沿柱管向右移动。如果 A、B、

$C$  三个组分在固定相中的分配比例为  $A > B > C$ ，则可以形象地认为固定相对它们的流动阻力也是  $A > B > C$ 。这样，在经过一段距离以后，由于  $C$  跑得最快， $A$  跑得最慢， $B$  的速度居中，因此就会在前沿出现一部分纯  $C$  组分，而最后会出现纯的  $A$  组分，中间一段则仍然是  $A + B + C$  的混合物，如图 1-1b 所示。最后，逐步地使三者分离，如图 1-1c 及 d 所示。这就是色谱分离的全过程。可见，色谱分离的两要素是互不相溶的两相——流动相及固定相及混合物中各组分在两相中分配的差异。如果在图 1-1 的柱管后面，接上某种检测器，检测各种物质在其中的出现及其含量，就可以在分离的基础上进行定性及定量分析，这也就是色谱仪的基本内容。

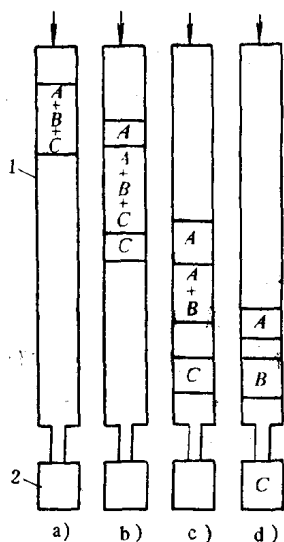


图 1-1 色谱分离过程示意图

1—色谱柱 2—检测器

## 二、色谱法的分类

色谱法由于简单、分离效率高以及分离速度快等特点，引起了广泛的重视和发展十分迅速，出现的具体方法很多。因此，从不同的角度，有各种分类法，现介绍如下。

### （一）按两相的状态分类

上面我们说明了色谱分离的要素是流动相和固定相。在色谱分离中，流动相可以是气体，也可以是液体，固定相则

可以是液体，也可以是固体。因此，色谱分离的最基本分类方法就是按两相的状态。按这种分类，色谱法可以分为四种最基本的方法：

1. 流动相是气体，固定相是固体吸附剂，称之为气-固色谱法，或称之为气固吸附色谱法，简写作 GSC。

2. 流动相是气体，固定相是液体，称之为气-液色谱法，或称之为气液分配色谱法，简写作 GLC。

以上两种统称之为气相色谱法，指所用的流动相是气体而言。

3. 流动相是液体，固定相是固体吸附剂，称之为液-固色谱法，或称之为液固吸附色谱法。简写作 LSC。

4. 流动相是液体，固定相也是液体，称之为液液分配色谱法。简写作 LLC。

以上两种统称之为液体（或相）色谱法，指所用的流动相都是液体。

## （二）按分离原理分类

1. 吸附色谱法 固定相是一种固体吸附剂，分离是基于吸附剂对混合物中诸组分的吸附作用力大小不同，在流动相带着各组分流过固定相时移动速度有差异而实现分离。气相及液相色谱法中都有吸附色谱法。

2. 分配色谱法 是利用液体涂敷在固体颗粒表面作为固定相，不同组分在流动相及固定相中的分配系数不同实现分离。同样，在气相色谱法及液相色谱法中都有分配色谱法。

此外，按分析原理分类，尚有离子交换色谱法、空间排斥色谱法等，这些方法都是液体色谱法，在介绍液体色谱时再作必要的说明。

### (三) 按固定相的性质或形式分类

1. 柱色谱法 它是将固定相充填在玻璃管或金属管内, 或涂敷在玻璃毛细管或金属毛细管的内壁, 前者称之为填充柱色谱法, 后者称之为毛细管色谱法。另外尚有把固定相先填充在管内, 再拉成毛细管的色谱柱, 称为填充毛细管柱等。

2. 纸色谱法 是用滤纸作为固定相, 把样品滴在滤纸上, 然后用溶剂展开。根据在滤纸上展开斑点的位置及大小可以对混合物进行定性及定量分析。

3. 薄层色谱法 是将固定相吸附剂涂敷在薄板上或压成薄膜, 然后用与纸色谱同样的操作法进行定性及定量分析。

气相色谱法只用柱色谱, 液体色谱法则三种固定相形式都采用。

### (四) 按动力学或操作技术分类

1. 冲洗(或洗脱)法 将混合物样品加在色谱柱管的顶端, 然后自顶端连续地加入一种不被固定相吸附或吸收能力较混合物中诸组分弱得多的气体或液体作冲洗剂冲洗粒子。在冲洗的过程中就载着诸组分向前移动。由于固定相对混合物中诸组分的吸附能力(固定相是一种固体吸附剂)或吸收能力(固定相是一种液体)不同, 造成对各个组分不同的流动阻力, 因而使混合物中诸组分按吸附能力或吸收能力的大小依次由流动相带出柱管。吸附或吸收能力小的最先流出, 大的最后被分离开。整个过程如图 1-2 a 所示, 如果采用适当的方法将表征流出组分及其浓度的信号记录下来, 则得到的流出曲线如图 1-2 b 所示。

目前常见到的色谱仪都是采用这种动力学方法, 所得分析结果可靠、精度较高, 操作也比较方便。

2. 顶替法(或取代法) 将混合物样品加在色谱柱的顶

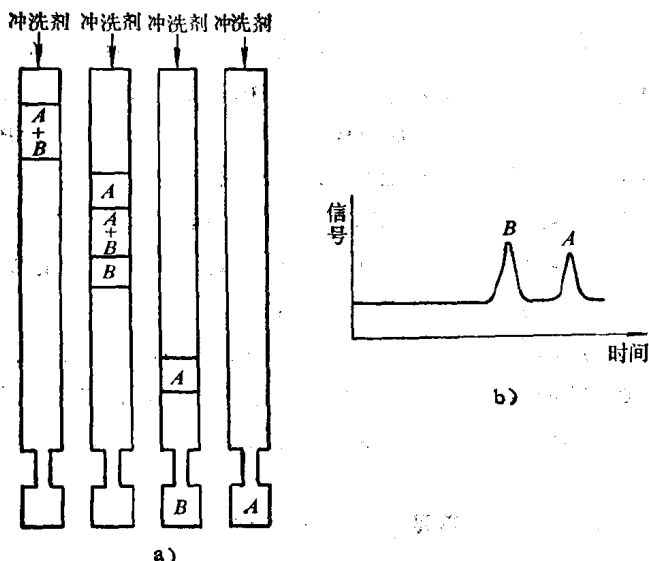


图1-2 冲洗法的分离过程及流出曲线

a) 分离过程示意图 b) 流出曲线

端，然后自顶端加入顶替剂。对顶替剂的要求正好与冲洗法的冲洗剂相反，即固定相对顶替剂的吸附或吸收能力要较样品中诸组分都强，将所有各种组分顶替出来，吸附或吸收能力最弱的首先被顶替跑在最前面，然后按强弱依次被顶替流出色谱柱。图 1-3 a 是顶替过程示意图，图 1-3 b 是顶替法的流出曲线。

这种方法有利于族分析，例如烷烃、烯烃和芳烃可用这种方法进行分离。

3. 前沿法（或称迎头法）这种方法与上两种方法的不同点是不加冲洗剂，而是将样品连续加入色谱柱顶端。吸附或吸收能力最弱的组分最先以纯物质状态流出色谱柱，而后

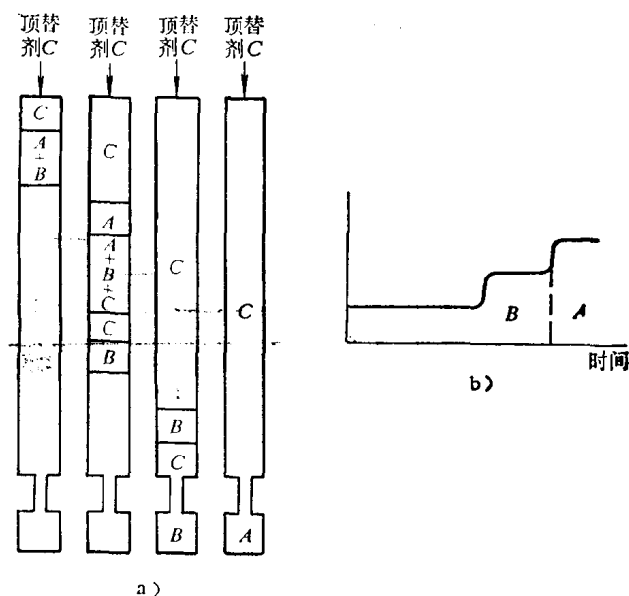


图1-3 顶替法分离过程及其流出曲线

a) 分离过程示意图 b) 流出曲线

是弱的与次弱的混合物，余类推。其分离过程如图1-4 a所示，其流出曲线是台阶形，如图1-4 b所示。

这种方法的特点是除吸附或吸收能力最弱最先流出的第一个组分外，其余诸组分都得不到纯物质。因此，这种方法只适用于从含有微量杂质（如图1-4中的A）的混合物中，提取含量大的组分，如图1-4中的B组分，不适于进行完全的分离和分析。

除了上述各种分类外，尚有一些派生技术，如建立在化学反应生成络合物基础上的络合色谱法，利用胶体的电动效应建立起来的电色谱法，以及利用温度变化而发展起来的热色谱法等等。

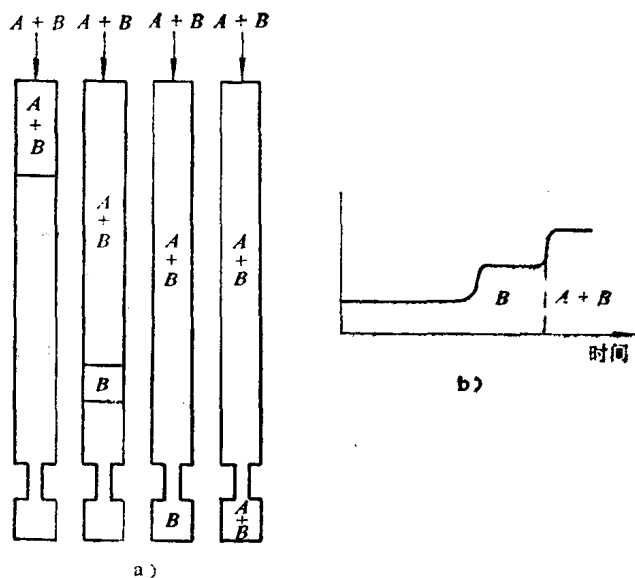


图1-4 前沿法的分离过程及流出曲线

a) 分离过程示意图 b) 流出曲线

虽然，色谱分离技术有多种分类，但是用作分析技术，并做成分析工具——色谱仪的主要还是 GSC、GLC、LSC 及 LLC 等四种基本形式，从物理化学原理看，主要还是在上述四类中采用吸附和分配两种方法，从动力学角度看，主要是在四种基本形式中采用冲洗法的色谱方法。

### 三、色谱仪的基本组成、特点及色谱信息

#### (一) 色谱仪的基本流程

下面以气相色谱仪为例介绍一下色谱仪的流程，如图1-5所示。

首先有一个流动相供给源1，一般在气相色谱仪中都是