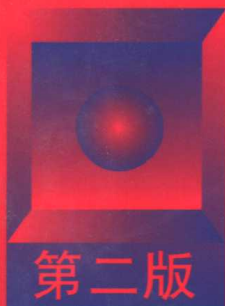


FENXIXIHUAXUESHOUCE

分析化学手册

第六分册

液相色谱分析



第二版



化学工业出版社
CHEMICAL INDUSTRY PRESS

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

分析化学手册·第六分册,液相色谱分析/张玉奎,张维冰,
邹汉法主编.—2版.—北京:化学工业出版社,2000
ISBN 7-5025-2929-2

I.分… II.①张…②张…③邹… III.①分析化学-手册
②分析(化学)-液相色谱 IV.065-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 37694 号

分析化学手册

(第二版)

第六分册

液相色谱分析

张玉奎 张维冰 邹汉法 主编

责任编辑:任惠敏 田 桦

责任校对:蒋 宇

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982511

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 45 $\frac{3}{4}$ 字数 1139 千字

2000 年 12 月第 2 版 2000 年 12 月北京第 1 次印刷

印 数:1—4000

ISBN 7-5025-2929-2/TQ·1272

定 价:105.00 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

《分析化学手册（第二版）》编辑委员会

主 任：周同惠

副主任：汪尔康 陆婉珍

委 员：

周同惠 中国科学院院士

中国医学科学院药物研究所

汪尔康 中国科学院院士

中国科学院长春应用化学研究所

陆婉珍 中国科学院院士

中国石油化工总公司石油化工科学研究院

高 鸿 中国科学院院士

西北大学

高小霞 中国科学院院士

北京大学

梁晓天 中国科学院院士

中国医学科学院药物研究所

卢佩章 中国科学院院士

中国科学院大连化学物理研究所

陈耀祖 中国科学院院士

浙江大学 兰州大学

王 夔 中国科学院院士

北京医科大学

黄本立 中国科学院院士

厦门大学

俞汝勤 中国科学院院士

湖南大学

畠山立子(日) 日本国工业技术院物质工学工业技术研究所

孙亦樾 北京大学

慈云祥 北京大学

李浩春 中国科学院大连化学物理研究所

邓家祺 复旦大学

邓 勃 清华大学

王敬尊 北京微量化学所

程介克	武汉大学
陈洪渊	南京大学
于德泉	中国医学科学院药物研究所
张玉奎	中国科学院大连化学物理研究所
张孙玮	杭州大学
刘振海	中国科学院长春应用化学研究所
丛浦珠	中国医学科学院药物研究所
彭图治	杭州大学
杨峻山	中国医学科学院药用植物研究所
柯以侃	北京化工大学
王国顺	杭州大学
任惠敏	化学工业出版社

第二版前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。由于多学科的交叉渗透,现代分析化学已发展成为一个庞大的学科体系,建立起了比较成熟的多种分析方法,包括色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、化学分析、热分析、放射分析、生化分析等。它一方面在科学研究中起着至关重要的作用,极大地推动着其他学科的发展;另一方面还直接服务于国民经济和生产建设的需要。同时,当代科学技术和人类生产活动的飞速发展也向分析化学学科提出了严峻的挑战,并带来了前所未有的发展机会。

我国的分析化学学科在新中国建立以来,特别是改革开放以后,取得了长足的发展。到目前为止,在全国范围内已形成了一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的分析化学科研队伍,和一个涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、石化、宇航、商检、法医、侦破和考古等领域的庞大分析检验队伍,共同构成了我国分析化学学科研究发展的源泉和推广应用的基地。在多年的发展过程中,无论是分析化学的基础理论,还是实际应用方面,都已形成了丰富的知识和经验的积累,需要进一步的总结和推广。

《分析化学手册》是一部比较全面的反映现代分析技术,供化学工作者使用的专业工具套书。手册第一版自1979年出版以来,在读者中形成了一定的影响,已成为许多分析化验室的必备图书。但由于受组稿时的历史条件所限,加上近20年来是世界和我国的科学技术,包括分析化学学科飞速发展的时期,原手册第一版在内容和编排上已不能全面反映当前我国分析化学的发展现状。因此,根据广大读者的要求,我们组织了这套《分析化学手册》的修订工作。

在第一版原有6个分册的基础上,这次经扩充和修订为以下10个分册:

第一分册 基础知识与安全知识

第二分册 化学分析

第三分册 光谱分析

第四分册 电分析化学

第五分册 气相色谱分析

第六分册 液相色谱分析

第七分册 核磁共振波谱分析

第八分册 热分析

第九分册 质谱分析

第十分册 化学计量学

其中第一分册为基础内容,收集了分析工作中常用的基础数据、分析实验室

的安全知识及分析数据的常规处理、计算机应用的基础知识。第十分册所涉及的化学计量学是近些年来发展非常迅速的化学学科的一个分支,与分析化学有着特殊密切的关系,它应用数学和统计学的方法,并引入计算机科学的发展成果,其研究对象几乎涉及分析化学的所有过程,对于设计或选择最优的分析方法,解析大量的化学分析数据以最大限度地获取化学信息等具有普遍的指导意义,因此修订时增加这一部分内容。其他各分册均是按分析方法及所采用的主要仪器类型来划分,大体包括两方面的内容:基础原理、基础数据部分和实际应用部分。

本次修订,在内容上我们着重收录了基础性的理论和发展较为成熟的方法及应用,注意推陈出新,更新有关数据,增补各自领域近些年的新发展新成果,特别是计算机应用、多种分析手段联用技术的发展,以及分析技术应用于生命科学等的內容。

在编排方式上,进一步突出了手册的可查性。各册均编排主题词索引,与目录相互补充。手册中所涉及的名词术语统一采用国家自然科学名词审定委员会发布的标准,计量单位参照国家标准《GB 3100~3102—93·量和单位》的有关规定贯彻执行。其他凡有国家标准的也一律采用相关最新标准。

第二版的重编修订工作得到了我国分析化学界的大力支持,包括11位中国科学院院士在内的近30位知名专家、学者应邀担任了手册修订的编委会成员,全套书的修订出版凝聚着他们大量的心血和期望,在此谨向他们,以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研单位及厂矿企业的专家和同行们,致以衷心的感谢。同时我们也真诚地期待着广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》编委会

1996年6月

本分册修订说明

本分册第一版由成都科技大学分析化学教研室编写，在《分析化学手册》中作为第四分册（下）出现，本次修订重版调整为一独立分册——第六分册，由中国科学院大连化学物理研究所张玉奎、邹汉法研究员组织编写。

自 1984 年第一版至今的近 20 年时间里，随着科学技术的发展，经过色谱工作者的不懈努力，液相色谱作为最强的分离分析手段之一，无论从理论、实践及分离模式，还是仪器系统等诸多方面都得到了较大的发展。尤其是近年来毛细管电泳技术的发展，使液相色谱在环境科学、生命科学等领域的应用进一步拓宽，也推动了相关技术的发展。本次重版的目的是介绍液相色谱基本原理、基本方法的基础，也试图较全面反映液相色谱方法的近期发展和最新成果，在满足读者了解某些具体问题知识梗概的前提下，对实际分离分析方法的建立提供最新的引导。

与前一版相比，本书在结构和内容上皆作了较大的修改和增补。在第一篇中，新增了液相色谱术语、平面色谱法、毛细管电泳、样品预处理等部分，在一些章节增补了较大的篇幅，对实用基本原理和方法加以介绍。

在第二篇谱图部分，提供了近千张有典型意义的谱图。考虑到液相色谱方法在不同领域中的应用，在谱图的选择上力求广泛性和代表性。对于同一类样品，来源和处理方法不同，采用的分离模式及操作条件也可能存在较大差别。为了在方法选择上给读者提供尽可能多的信息，对于重要样品的分析，本书给出了多种方法的分析过程供参考。由于第一版在简单样品的分离分析部分仍有参考价值，因此本书主要侧重于生物样品、环境样品等复杂样品的分析，而对于简单样品的分析，除为了说明分离模式的应用范围等原因外，一般不再收入。在章节的编排及样品分类方面，本书首先以分离模式为依据，并进一步按照化合物类型、特征、来源等进行分类。谱图的来源包括了近 10 年来国内外与色谱相关的数十种杂志和学术会议资料，通过层层筛选和整理，力求内容的权威性和代表性。针对不同目的及层次国内色谱工作者的需要，在不同谱图收集部分借鉴的资料范围也有所不同。如在反相液相色谱部分，较多地引用了国外的结果，而在平面色谱部分则主要采用国内发表的工作。

书末编辑了第二篇的谱图索引，以便于读者的查找和引用。

本书第一篇由张玉奎、张维冰、石威、史景江、杨利、班允东、张丽华编写，第二篇由张玉奎、陈国防、石威、张维冰、张丽华、袁湘淋、杨沛、平贵臣、尤惠艳、阎超编写，张庆合协助编写了本书的索引部分，最后由张玉奎、张维冰汇总定稿。

在本书的编写过程中，得到了中国科学院大连化学物理研究所，国家色谱研究分析中心同仁的大力支持和帮助，周同惠院士认真审阅了本书初稿，并作了斧正。卢佩章、陆婉珍院士对本书的出版给予了热情关注。在此作者一并表示由衷地感谢。

由于时间较为仓促，谬误和不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

内 容 提 要

第二版《分析化学手册》在第一版的基础上做了较大幅度的调整、增删和补充。全套书由10个分册构成：基础知识与安全知识、化学分析、光谱分析、电分析化学、气相色谱分析、液相色谱分析、核磁共振波谱分析、热分析、质谱分析和化学计量学。

第二版《分析化学手册》中注意贯彻了国家标准 GB《量和单位》的基本原则，注重所用单位与有关国际规定的一致性。在取材上突出实用性，注重基础知识、基础数据与分析技术的最新进展并容。在内容上注重科学性与准确性。在编排上强调系统性与查阅方便。

本分册主要由两大部分（两篇）内容构成：第一部分是有关液相色谱的基本方法、各种分离模式的原理与仪器及有关参数的定义、概念等；第二部分谱图集，精选收集了1000多张各类化合物的谱图。与第一版相比本书更为全面与系统，书中增加了液相色谱术语、平面色谱、毛细管电泳、样品预处理等内容，在谱图集部分反映了国内外液相色谱的近期发展与最新成果。

本书为从事液相色谱分析的技术人员、学生及科研工作者提供了大量丰富翔实的资料。

目 录

第一篇 液相色谱方法

第一章 液相色谱基础	1
第一节 概述	1
一、液相色谱法的发展史	1
二、液相色谱法原理和特点	2
三、液相色谱法的分类	3
四、几个重要色谱参数的计算及测定方法	3
第二节 常用术语及符号	7
一、色谱曲线	7
二、分离模式	8
三、仪器	10
四、固定相和流动相	11
五、色谱参数	12
六、其他	14
参考文献	17
第二章 柱液相色谱流动相和固定相	18
第一节 流动相	18
一、概述	18
二、正相色谱常用洗脱剂	18
三、反相色谱常用洗脱剂	20
四、反相离子对色谱常用洗脱剂	21
五、离子交换色谱常用洗脱剂	22
六、尺寸排阻色谱常用洗脱剂	23
第二节 固定相	23
一、液液色谱固定相	23
二、液固色谱固定相	24
三、离子交换固定相	28
四、凝胶固定相	29
参考文献	30
第三章 液相色谱柱	31
第一节 常用液相色谱柱	31
第二节 膜色谱柱	32
一、概述	32
二、径向膜色谱技术的原理及特点	32
三、膜色谱柱的应用	33
四、高效分析膜色谱柱	33
五、膜的污染及其处理方法	34

第三节 制备色谱柱	34
一、制备规模	34
二、制备色谱柱的设计	35
三、柱填充方法	35
参考文献	36
第四章 柱液相色谱分离方法	37
第一节 正相色谱法	37
一、概述	37
二、流动相的选择	37
三、柱型的选择	38
第二节 反相色谱法	39
一、概述	39
二、流动相的选择	40
三、柱条件的选择	41
第三节 离子交换色谱法	42
一、概述	42
二、离子交换剂	42
三、交联度和交换容量	43
四、离子交换色谱流动相	44
五、离子交换色谱的应用	44
第四节 离子色谱法	45
一、概述	45
二、离子色谱仪简介	45
三、分离柱	46
四、抑制柱	46
五、检测器	47
第五节 离子对色谱法	48
一、概述	48
二、色谱柱的选择	48
三、离子对试剂的选择	49
四、有机溶剂的选择	49
五、无机盐浓度的影响	49
六、pH 值的影响	50
七、柱温的选择	50
八、氨基改性剂	50
第六节 凝胶色谱法	50
一、概述	50
二、凝胶色谱仪	50
三、凝胶的选择	51
四、溶剂的选择	51
五、凝胶色谱的应用	52
第七节 亲合色谱法	52
一、概述	52
二、基质的选择	53

三、配体的选择	53
四、洗脱条件选择	54
五、亲和色谱的洗脱方法	54
第八节 超临界流体色谱	55
一、概述	55
二、超临界流体色谱的流动相	55
三、超临界流体色谱柱与固定相	56
四、检测器和检测方法	57
参考文献	57
第五章 定性定量方法	59
第一节 液相色谱定性方法	59
一、利用已知标准样品定性	59
二、利用检测器的选择性定性	59
三、利用紫外检测器全波长扫描功能定性	60
四、利用改变流动相组成时被测组分的保留值变化规律定性	61
五、碳数规律定性	62
六、联合定性	62
第二节 液相色谱定量方法	62
一、峰面积的测定	62
二、定量计算	63
参考文献	64
第六章 柱液相色谱仪器系统	65
第一节 输液系统	65
一、贮液及脱气装置	65
二、高压输液泵	65
三、梯度洗脱装置	68
第二节 进样系统	70
一、注射器进样装置	70
二、阀进样装置	71
三、自动进样器	72
四、进样技术对峰扩展的影响	73
第三节 色谱柱系统	73
一、液相色谱柱的类型和结构	74
二、色谱柱的选择	74
三、色谱柱的装填	74
四、色谱柱的评价	76
第四节 检测系统	76
一、HPLC 检测器的特性	77
二、HPLC 检测器的分类	77
三、HPLC 检测器的性能指标	77
四、几种常用的 HPLC 检测器	79
第五节 液相色谱分析中常出现的问题及解决方法	87
一、液相色谱输液泵常见故障	88
二、高效液相色谱柱常见故障	89

三、根据色谱图的变化判断仪器故障	89
四、液相色谱仪的日常维护及应注意事项	93
参考文献	95
第七章 毛细管电泳	96
第一节 毛细管电泳原理	96
一、双电层和 ζ 电势	96
二、电泳、淌度和电渗流	96
三、分离效率与分离度	97
四、峰展宽的影响因素	98
第二节 毛细管电泳分离模式	100
一、毛细管区带电泳	100
二、胶束电动毛细管色谱	102
三、毛细管凝胶电泳	105
四、毛细管等电聚焦	107
五、毛细管等速电泳	108
六、毛细管电色谱	108
第三节 毛细管电泳仪器	110
一、进样系统	110
二、分离系统	111
三、检测系统	111
四、常见故障及排除方法	114
参考文献	117
第八章 平面色谱法	118
第一节 薄层色谱法简介	118
一、薄层板	118
二、薄层板的涂铺	119
三、点样	121
四、展开	121
第二节 薄层色谱参数	126
一、流动相动力参数	126
二、保留参数	126
三、薄层色谱分离效能参数	127
四、容量因子与比移值的关系	128
五、分离评价参数	128
第三节 薄层色谱流动相与展开机制	129
一、薄层色谱流动相	129
二、几种常用薄层色谱分离模式的展开机制	132
第四节 薄层色谱固定相	133
一、吸附剂与载体的选择	133
二、常用吸附剂的性质	134
三、吸附剂的活化与活度标定	138
第五节 薄层色谱扫描仪	140
一、仪器结构	140
二、主要功能	142

第六节 薄层色谱定性定量方法	142
一、斑点定位	142
二、定性方法	143
三、定量方法	146
第七节 纸色谱	148
一、纸色谱简述	148
二、纸色谱技术	148
参考文献	151
第九章 样品预处理	152
第一节 概述	152
第二节 液液萃取	153
一、液液萃取基本操作	153
二、液液萃取用有机溶剂	153
三、液液萃取后处理	154
第三节 固相萃取法	155
一、固相萃取基本操作	155
二、固相萃取固定相	155
三、固相萃取溶剂	156
第四节 样品衍生化	157
一、紫外衍生化	157
二、荧光衍生化	158
三、电化学衍生化	160
四、柱后衍生化技术	160
五、柱前衍生化技术	162
参考文献	162

第二篇 谱图选集

第十章 反相色谱谱图	163
第一节 糖类色谱图	163
第二节 氨基酸类色谱图	176
第三节 生化医药类样品色谱图	199
第四节 环境物质样品色谱图	231
第五节 天然产物与食品色谱图	258
第六节 其他样品的反相色谱谱图	274
参考文献	310
第十一章 反相离子对色谱、离子交换色谱和离子色谱谱图	315
第一节 阳离子色谱图	315
第二节 阴离子色谱图	346
第三节 其他样品的色谱图	377
参考文献	394
第十二章 正相色谱、亲和色谱和排阻色谱谱图	397
第一节 正相色谱谱图	397
第二节 亲和色谱谱图	409

第三节 体积排阻色谱谱图	413
参考文献	420
第十三章 生物大分子、异构体及手性化合物色谱图	422
第一节 蛋白质、肽和核苷色谱图	422
第二节 异构体和手性化合物色谱图	451
参考文献	476
第十四章 超临界色谱和薄层色谱谱图	479
第一节 超临界色谱谱图	479
第二节 薄层色谱谱图	529
参考文献	552
第十五章 毛细管电泳谱图	556
第一节 毛细管区带电泳谱图	556
第二节 胶束电动毛细管色谱谱图	587
第三节 毛细管电色谱谱图	604
一、毛细管电色谱柱评价谱图	604
二、毛细管电色谱应用谱图	631
第四节 毛细管凝胶电泳及其他分离模式谱图	650
参考文献	657
谱图索引	662
化合物名称索引	676
本书中其他缩写符号表	712

表 目 录

第一章 液相色谱基础	1
表 1-1 液相色谱法分类	3
第二章 柱液相色谱流动相和固定相	18
表 2-1 HPLC 中常用溶剂的性质	18
表 2-2 部分溶剂的洗脱能力	19
表 2-3 硅胶柱上液固色谱洗脱剂的溶剂序列	19
表 2-4 反相色谱常用的离子对试剂	21
表 2-5 阴离子离子对 HPLC 中的溶剂强度关系	21
表 2-6 反相离子对色谱洗脱剂的 pH 值范围	22
表 2-7 用于尺寸排阻色谱的流动相	23
表 2-8 部分 HPLC 中常用的微粒型吸附剂	25
表 2-9 硅胶上官能团吸附强弱的分类	25
表 2-10 HPLC 常用的化学键合固定相及性质	26
表 2-11 常见有机离子交换剂的类型和性质	29
表 2-12 NDG-L 系列凝胶色谱填料的基础数据	30
第三章 液相色谱柱	31
表 3-1 色谱柱构型(不锈钢)	31
表 3-2 膜色谱柱产品性能及应用	33
表 3-3 不同柱型号的规格	33
表 3-4 一些仪器分析方法所需的样品量	35
第四章 柱液相色谱分离方法	37
表 4-1 正相色谱的主要特征	37
表 4-2 正相色谱中硅胶柱与极性键合相柱的分离效果对比	38
表 4-3 几种常用正相色谱柱在分离过程中的特征	39
表 4-4 反相液相色谱的特点	39
表 4-5 正相色谱和反相色谱的选择性对比	39
表 4-6 以硅胶为基质的键合型离子交换剂	43
表 4-7 离子色谱使用的洗脱剂及相应的抑制反应	47
表 4-8 烷基磺酸盐离子对液相色谱中的溶剂强度关系	49
表 4-9 凝胶色谱常用溶剂	52
表 4-10 载体基质适用的 pH 值范围	53
表 4-11 亲和配体和纯化的蛋白质	53
表 4-12 亲和配体及其应用	54
表 4-13 二氧化碳流体添加改性剂后与检测器的匹配情况	56
表 4-14 超临界流体色谱用检测器的性能	57
第五章 定性定量方法	59
第六章 柱液相色谱仪器系统	65
表 6-1 四种高压输液泵的特点	66

表 6-2	不同梯度洗脱系统的比较	70
表 6-3	不同自动进样器的工作步骤	72
表 6-4	不同类型进样装置的特征	73
表 6-5	25cm 柱所需填料的量	76
表 6-6	评价各种常用色谱柱的样品及其操作条件	76
表 6-7	一些发色基团的 $\lambda_{\max}$ 和摩尔吸光系数	79
表 6-8	常用溶剂透过波长的下限	80
表 6-9	在 200nm 波长以上有紫外吸收的无机阴离子	81
表 6-10	常用溶剂在 20°C 时的折射率	82
表 6-11	ELSD 中常用溶剂与有机改性剂	83
表 6-12	水溶液中离子的极限摩尔电导	85
表 6-13	用于 HPLC 化学反应检测器的某些化学物质	86
表 6-14	常用 HPLC 检测器的一般特性	87
表 6-15	液相色谱输液泵常见故障的判断和排除	88
表 6-16	高效液相色谱柱常见故障的判断及排除	89
表 6-17	根据色谱图的变化判断仪器故障或方法失误	89
表 6-18	液相色谱中对流动相的要求	93
表 6-19	液相色谱柱的日常维护	93
表 6-20	固定相的封存与禁用溶剂	93
表 6-21	水中的有机杂质种类和处理方法	95
第七章	毛细管电泳	96
表 7-1	电渗流的控制方法	97
表 7-2	毛细管电泳常用的缓冲溶液	101
表 7-3	毛细管电泳中常用的添加剂	101
表 7-4	MECC 的基本参数及计算方法	103
表 7-5	常用表面活性剂的结构、临界胶束浓度和聚集数	104
表 7-6	CGE 安格斯通模型和爬行模型	106
表 7-7	各种检测器的方法比较	113
表 7-8	毛细管电泳中常见故障及处理方法	114
第八章	平面色谱法	118
表 8-1	薄层色谱法和高效液相色谱法方法特征比较	118
表 8-2	一些固定相常用的调浆溶剂及其剂量	120
表 8-3	一些络合剂的适用范围	120
表 8-4	不同材料薄层的活化参考条件	120
表 8-5	不同形式展开的特征	122
表 8-6	常用展开装置的性能比较	124
表 8-7	溶剂选择性分类	132
表 8-8	模糊聚类分析法对常用溶剂选择性的分类结果	132
表 8-9	一些常用硅胶的孔结构参数	134
表 8-10	硅胶活度与含水量的关系	134
表 8-11	氧化铝活度与含水量的关系	135
表 8-12	两种常用氧化铝的孔结构参数	135
表 8-13	葡聚糖凝胶吸水量与应用范围	136
表 8-14	LH-20 型葡聚糖凝胶在不同溶剂中的膨胀体积	137

表 8-15	常用离子交换纤维素的特征	137
表 8-16	常用葡聚糖凝胶离子交换剂的性能	138
表 8-17	氧化铝活度级别	139
表 8-18	硅胶活度级别	140
表 8-19	几种常见薄层色谱扫描仪的主要性能	141
表 8-20	几种国产滤纸的型号与性能	149
表 8-21	纸色谱分离各类化合物的固定相及流动相	150
第九章	样品预处理	152
表 9-1	样品预处理的选择	152
表 9-2	各种滤膜对溶剂的适应性	152
表 9-3	液液萃取溶剂分类	154
表 9-4	固相萃取的特点	155
表 9-5	SPE 萃取管的一般商品	156
表 9-6	固相萃取常用固定相的实用范围	156
表 9-7	溶剂强度	156
表 9-8	常用紫外衍生化试剂	157
表 9-9	常用荧光化试剂	158
表 9-10	电化学衍生化试剂	160
表 9-11	柱后衍生化技术的特点	161