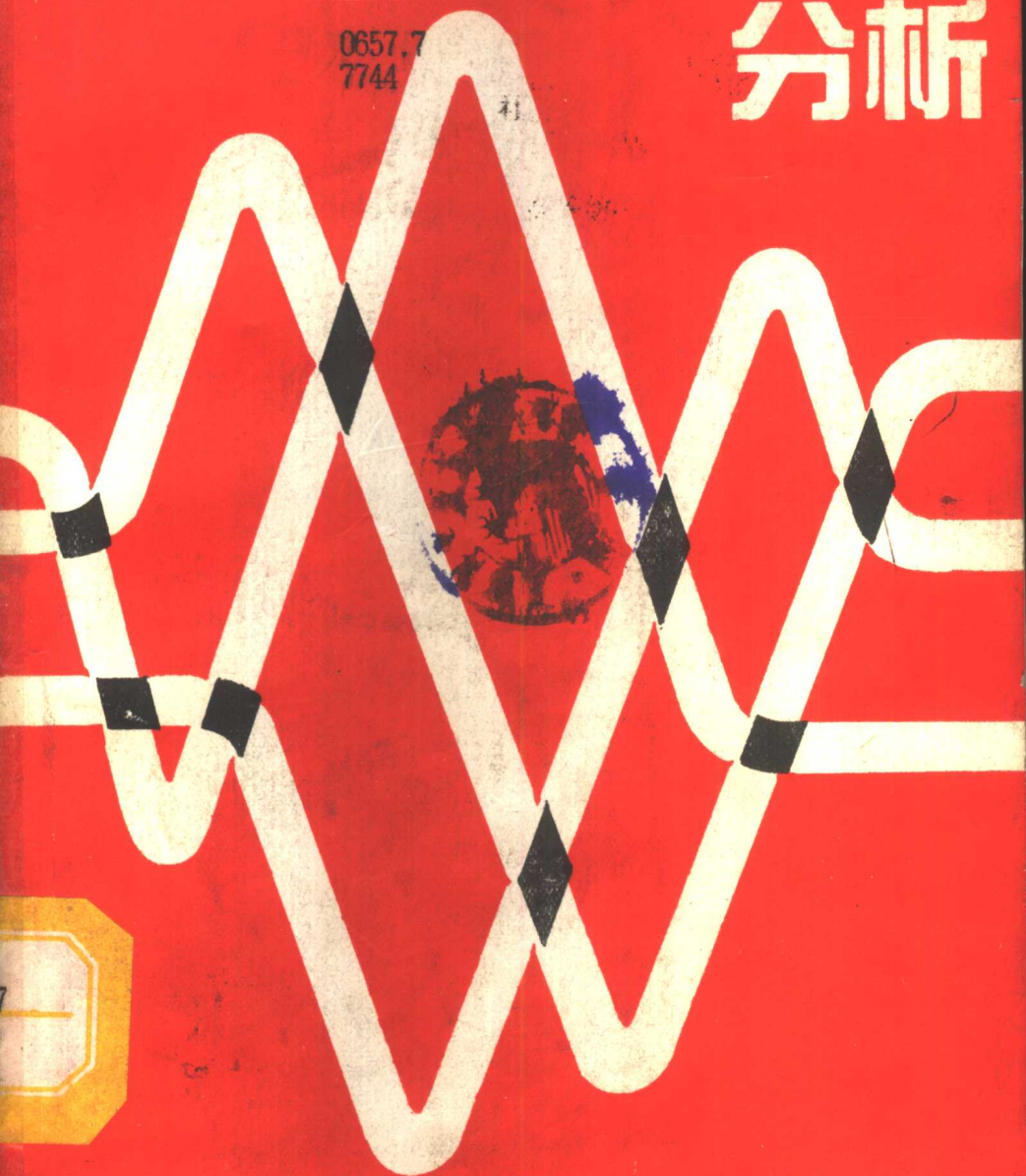


高等纺织院校教材

965203

色谱 分析

0657.7
7744



纺织工业出版社

高等纺织院校教材

色 谱 分 析

周增楠 主编

纺织工业出版社

(京)新登字037号

内 容 提 要

本书分别叙述了纸色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、离子交换色谱法、凝胶色谱法及离子色谱法，并介绍了各种色谱法在纺织行业中的应用。

本书为高等纺织院校纺织工程专业教材，也可供有关从事化学分析的技术人员学习参览。

高等纺织院校教材

色 谱 分 析

周增楠 主编

纺织工业出版社出版

(北京东直门南大街4号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32 印张: 8 24/32 字数: 227千字

1993年6月 第一版第一次印刷

印数: 1—2,000 定价: 4.00元

ISBN 7-5064-0830-9/TQ·0001 (课)

前 言

色谱法始于本世纪30年代,随着各种实验技术、方法与仪器的不断发展与创新,加上它和多种仪器,如质谱、光谱、电化学分析仪器等的联用,使色谱法成为各个领域内分离及分析复杂混合物和相似化合物所必备的一种手段。其应用范围之广,几乎是其他分析方法所不可比拟的。

我国从50年代开始研究和应用色谱分析方法,目前,无论在农业、工业、卫生、地质、国防等部门,还是在试验、研究和生产等过程中都有了普遍的应用。在纺织工业中的应用也极为普遍,如染料制造、印染生产过程、合成纤维聚合、染色及整理过程中都有不少的应用和研究。

鉴于教材需要,同时也为了促进色谱技术在纺织工业中的普及,我们特编写了该教材,供大专以上院校师生及有关专业人员阅读。

全书共分八章。第一章绪论,主要叙述色谱法的发展及其基本原理。第二章至第八章分别叙述纸色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、离子交换色谱法、凝胶色谱法及离子色谱法。本书第一、二、三、四章由周增楠编写,第五、六章由张露菁编写,第七章由顾润南编写,第八章由李国维、周增楠编写,全书由周增楠统稿。

本书承华东化工学院邵令娴教授审阅,并给予详尽的指导。写作过程中,中国纺织大学韩葆玄教授给予了热情的鼓励与支持。在此,一并表示衷心的感谢。限于作者的水平,书中存在的缺点和错误,尚祈读者指正,不胜感谢。

编者

1992年1月

30-113

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 色谱法的分类.....	(2)
第三节 色谱法的特点.....	(6)
第四节 应用与发展.....	(11)
第二章 纸色谱法	(15)
第一节 基本原理.....	(15)
第二节 色谱用纸及设备.....	(23)
第三节 实验技术.....	(26)
第四节 物质的鉴定与定量.....	(32)
第五节 应用示例.....	(35)
第三章 薄层色谱法	(41)
第一节 基本原理.....	(41)
第二节 吸附剂及其选择.....	(43)
第三节 展开剂及其选择.....	(51)
第四节 实验技术.....	(58)
第五节 应用示例.....	(70)
第四章 气相色谱法	(77)
第一节 基本原理.....	(77)
第二节 填充剂及其选择.....	(93)
第三节 实验技术.....	(101)
第四节 毛细管色谱.....	(109)
第五节 检测器和记录系统.....	(111)
第六节 应用示例.....	(114)

第五章 高效液相色谱法	(128)
第一节 基本原理	(128)
第二节 高效液相色谱仪	(132)
第三节 固定相和流动相的基本知识	(137)
第四节 液固色谱法	(139)
第五节 液液色谱法	(147)
第六节 分离类型的选择	(157)
第七节 定性分析和定量分析	(159)
第八节 应用示例	(162)
第六章 离子交换色谱法	(167)
第一节 基本原理	(167)
第二节 实验技术	(178)
第三节 高效离子交换色谱法	(193)
第四节 应用示例	(196)
第七章 离子色谱法	(201)
第一节 概述	(201)
第二节 化学抑制型离子色谱	(204)
第三节 非抑制型离子色谱	(221)
第四节 电导检测器	(225)
第五节 采用光度检测器的离子色谱法	(227)
第六节 实验技术	(228)
第八章 凝胶色谱法	(240)
第一节 概述	(240)
第二节 基本原理	(242)
第三节 仪器装置	(249)
第四节 凝胶	(254)
第五节 实验技术	(263)
第六节 应用示例	(270)

第一章 绪 论

第一节 引 言

色谱法是一种以分配平衡为机理的分离方法。色谱体系包含两个相，与其他平衡过程分离的区别在于色谱体系中的两相一个是固定的，另一个是流动的。当两相作相对运动时，反复多次地利用混合物中所含各组分分配平衡性质的差异，最后达到彼此分离的目的。

实现分离所依据的物理或物理化学的现象可分成两大类，即：平衡过程和速度过程。以平衡为依据的分离技术基于相平衡的分离，平衡分离系统必须是非均相的，即组分在两个不同的、互不溶解的相之间进行分配，如利用蒸馏、萃取、沉淀等技术进行的分离。速度过程分离技术则是基于混合物中各组分之间动力学性质的不同，包括不同组分在某种特定条件下迁移速度的差异，如利用电泳、渗透等方法进行的分离。它和基本平衡过程分离方法的区别在于：速度过程分离是时间的函数，而平衡过程分离则是发生在平衡达到之后，时间对分离不产生影响。

色谱法从发明到现在已有八十多年的历史。它是纯化和分离有机或无机物的一种方法，对于复杂混合物的分离，不稳定物质的分离以及相似化合物的异构体、同系物等的分离，特别有效。为此，在石油化工、医药卫生、环境保护、生理生化，乃至空间探索等领域，无不运用色谱法作定性、定量分析以及痕量分析工作以解决各种分析分离课题，它已成为人们认识客观世界必不可少的分析工具。

近代由于电子技术、自动控制技术和精密机械加工技术的成

功运用，大大提高了色谱法的仪器化水平。再加上各种与色谱有关的联用技术的开拓，开辟了分析检测复杂混合物有效化的新领域。

第二节 色谱法的分类

色谱法种类很多，色谱术语的命名也比较混杂。现按不同的标准将色谱法归类如下。

一、按流动相与固定相聚集态分类

按流动相与固定相聚集态色谱法可分为气相色谱、液相色谱和超临界流体色谱三种。又由于固定相只能有两种聚集态，即固态和液态，而流动相则可能是气体、也可能是液体和超临界状态流体，所以归总起来，实质上到目前共有五种色谱技术，如表1-1所列。

表1-1 色谱技术的分类

色谱技术	流 动 相	固 定 相
液-液色谱	液体	液体
气-液色谱	气体	液体
液-固色谱	液体	固体
超临界流体色谱		

气相色谱的固定相可以是液体，也可以是固体；液相色谱的固定相可以是液体、固体，也可以是带有化学键合基团的固体。采用临界温度和临界压力以上的流体作为流动相的就称为超临界流体色谱，它是一种介乎液相色谱与气相色谱之间的分离手段。

气相色谱与液相色谱相比，作为流动相的价格来说，气体比有机溶剂便宜得多，物质在气相中的输送速度也快，透渗性强，故可采用长柱，从而使分离效率提高，分析速度加快。液相色谱

的最大优点是可以分离难挥发、不挥发但具有一定溶解性的物质或热稳定性较差的物质。对于超临界流体，由于其密度远比气体大，因此提高了被分离物质的挥发度。另一方面，溶质在超临界流体中的扩散系数比在液体中为大，因此流动相对多种物质具有良好的溶解性。所以许多在气相中不稳定的化合物和在液相色谱上难以分离的化合物都可采用超临界流体色谱。

二、按固定相的状态分类

色谱法按固定相的状态可分为柱色谱、平板色谱和棒色谱三种。

1. 柱色谱 固定相装在管子中的色谱称为柱色谱。其中，固定相装满色谱柱的称为填充柱；固定相涂敷于柱管内壁而在柱管中心留有流动相通道的称为开管柱。毛细管色谱柱就是将固定相涂敷在毛细管内壁的一种开管柱。

2. 平板色谱 也称开床式色谱。凡固定相成平板状的色谱即为平板色谱，如纸色谱。它利用滤纸上结合的水分作为固定相使样品在滤纸上展开；又如薄层色谱，它是将粉末状的固定相，在玻板铝箔或聚酯薄膜上铺成薄层，然后使样品在上面展开的。其优点是设备与操作都比较简单。

3. 棒色谱 将粉末状固定相涂敷在石英棒上，然后进行色谱展开的称为棒色谱。它实际上是薄层色谱的一种变异形式。

三、按色谱动力学过程分类

色谱法按色谱动力学过程进行分类可分为洗脱法、迎头法和置换法三种。见图1-1。

1. 洗脱法 这是色谱分析中最常使用的方法。先把试样加入色谱柱入口处，再用流动相去冲洗。由于各组分在固定相上的吸附（或溶解）能力不同，被流动相带出的时间也不同，从而达到了分离的效果。分离后除去流动相，一般可得纯度较高的物质。

2. 迎头法 又称前缘分析。方法是将试样连续不断地通入色谱柱中，在柱后可得到台阶形的浓度变化曲线。开始时各成分被

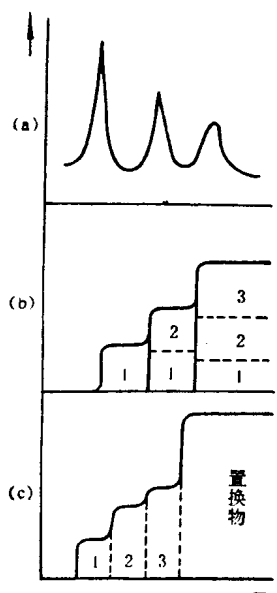


图1-1 不同动力学过程的色谱图
(a) 洗脱法 (b) 迎头法 (c) 置换法

图中数字表示不同的组分

留在柱上，待饱和后就出现在洗脱液中。最先出现的是亲和力最小的部分纯物质。然后各成分依亲和力渐增的顺序出现，最终各成分的浓度与试样中的相同。台阶的位置可作为定性的依据，台阶的高度则可对各组分定量。这种方法并不适用于分析和分离，可用以提取混合物中含量少而对固定相亲和力强的物质。此时该物质浓缩于柱上，然后进行洗脱，如用离子交换树脂处理水，就属这一类型。

3. 置换法 又称顶替法。其法是将试样加入色谱柱后，再将一种吸附能力比所有组分都强的物质加入柱中，此后各组分依次顶替流出，吸附能力最弱的组分将首先流出色谱柱。峰形的后沿较陡，不拖尾。这种方法可以得到比较大量的各纯成分的区带，故可用于制备目的。但由于各区带毗邻部分混杂，只能加进亲和

力居间的物质才可使它们分开。

四、按分离机理分类

色谱法按分离机理来分类可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱及其他。

1. 吸附色谱 此色谱的作用原理主要是固定相表面对物质的物理吸附。它包括气-固吸附色谱、超临界流体色谱和液-固吸附色谱及键合固定相的色谱。其亲和力主要取决于物质极性的 大小。

2. 分配色谱 是目前应用最广的一种色谱方法。其作用原理是利用组分在固定相和流动相中分配系数的不同，达到分离的目的。它一般可分成两类：流动相的极性小于固定相的称为正相色谱；反之，若固定相的极性较小则称为反相色谱。

3. 离子交换色谱 固定相为带有固定电荷的离子交换树脂，凡能与阴离子交换者称为阴离子交换树脂，能与阳离子交换者称为阳离子交换树脂。其分离作用主要根据流动相和试样中不同离子对固定相所带电荷间交换亲和力大小的不同来完成 色谱 分离的。

4. 其他 依据其他作用原理，还可分为空间排阻、离子色谱、凝胶色谱、络合色谱等多种。

实际上，分离有时并不局限于一种机理，常用的分离机理见表1-2。

表1-2 各种色谱方法的常用分离机理

色谱方法 \ 分离机理	吸附	分配	离子交换	空间排阻
气相色谱	常用	最常用	不用	不用
液相色谱	常用	最常用	常用	常用
薄层色谱	最常用	常用	常用	少用

第三节 色谱法的特点

色谱法的特点是能在分析过程中将复杂物质中的各个组分分离，并测得其含量。它适用面广，可以利用物质的多种特性，分离速度亦快，是一般分馏法和经典化学分离法所不及的。对于分析多组分的复杂体系和相似化合物来说，更是其他方法所不及的。其最大弱点在于定性方面要有已知保留数据或标样作对照，否则很难确定某个色谱峰代表何种物质。所以往往要将色谱法和光谱法联用以推测分子中含有的官能团，和质谱法联用以推断未知物结构。

现就本书中所涉及的七种色谱法的特点简介如下。

一、纸色谱法

纸色谱法是早期最常使用的一种色谱技术。在40年代至50年代，曾大量应用于分析化学领域。但随着薄层色谱及高效液相色谱的兴起与发展，其应用范围大大缩小。其特点有：

1. 适用范围。早期主要用于分析蛋白质水解产物，即分析氨基酸，以后又适用于糖类、肽类、各种抗菌素等有机物的分离和检出，目前常用作亲水化合物的分离。

2. 流动相。通常使用的流动相为用水饱和的有机溶剂。

3. 试样。对试样的要求不高。只是样品中的浓度不能太低，即不能低于该物质的一般定性检测极限。如果样品太稀或过纯不纯时，必需进行浓缩或预先提纯。

4. 滤纸。滤纸的规格和湿度常会影响实验的重现性。

5. 仪器。不必要特殊的仪器；不需要大量的样品；操作方便；定性定量均有一定的准确性，所以至今仍不失为有一定实用价值的分析方法。

6. 展开剂。可用多种展开剂，也可作双向，多次等各种方式的展开，以提高分离和定性能力，灵活方便。

7.速度。与其他液相色谱法相比,显得费时,分析速度慢。

8.其他。使用过的色谱纸很易处理,亦易于保存。

二、薄层色谱法

薄层色谱法和纸色谱法一样,同属于液相色谱法,也是将试样溶解于溶剂,然后再进行色谱分离的技术。其特点有:

1.适用范围。薄层色谱法适合于分析热不稳定、难于挥发的物质,不适于分析挥发性的物质。

2.操作。分离操作简单,不需要特殊的仪器设备,分析后的色谱板很易处理,亦可保存。但分离原理复杂,理论处理困难。

3.速度。分析速度较快,可在同一块色谱板上同时分离多个样品,也可把标准品与样品同时展开。

4.展开。可用多种展开剂,也可作双向展开和多次展开,以提高分离和定性能力。

5.组分齐全。在色谱板上检测样品,不会丢失组分,可以作为液相色谱的预备试验。

6.显色试剂。可以使用多种显色试剂,包括强腐蚀性,酸碱性较强的试剂,既可检出所有组分,也可只检测指定的组分。

7.精度。测定精度一般。 R_f ●值的重现性差,通常需要用标样作对照。

8.自动化程度及分离效果。自动化程度及分离效果均不及气相色谱法和高效液相色谱法,故难以分离和分析成分太复杂的混合物。虽然目前已有多种高效薄层色谱板问世,但每次分离的重现性总因条件所限而不够理想。

三、气相色谱法

气相色谱法是使挥发性试样(具有蒸气压的试样)变成气态后,与载气一起通过装填有固定相的色谱柱而进行分离的技术。

● R_f 为比移值,见第二章第一节。

这里，试样以气体形式随流动相在色谱体系内流动，其特点有：

1. 适用范围。适用于本法分析的物质仅限于热稳定的挥发性物质，这些物质约占全部化合物的20%，所以从全部化合物来看，适用范围较窄。

2. 操作。试样在固定相和流动相中易于扩散，能迅速达到分配平衡，故易用提高流动相的流速来缩短分析时间。亦正由于流动相的粘度小，所以易用增加柱长来改善分离能力。

3. 色谱柱。制备高分离能力的柱比较简单，并可在较长时间内保持稳定的性能。与其他色谱法相比，色谱柱内发生的现象较简单，易从理论上加以解释。

4. 精度。可以使用各种高灵敏度检测器以检测载气中的样品组分，能作极微量分析和特定组分高灵敏度的选择性检测。与质谱仪或付里叶变换红外分光光度计联用，便于多组分混合物的分离和鉴定。

5. 回收。气相色谱流动相的价格通常低于液相色谱流动相的价格，也不存在流动相回收的麻烦。

四、高效液相色谱法

高效液相色谱法的原理和气相色谱相似，但它能使传质最佳化，并能使分离速度比气相色谱法高100~1000倍。这里，试样亦是溶于溶剂中，而后随流动相在色谱体系内流动的。但和纸色谱、薄层色谱法相比，其分离能力和速度要高得多，而且可以自动化。其特点有：

1. 适用范围。除气体和挥发性物质外，所有在溶剂中可溶的化合物均可作为它的样品。尤其是不适用于气相色谱的热不稳定性物质。所以，它的适用范围广泛，可用本法分析的化合物约占80%。

2. 分离。可以根据样品的组分，将流动相与固定相的组合优化以达到最佳分离效果。可以使用多种机理，及各种高效分离柱，便于分离复杂的多组分混合物。

3.组分回收。可以把被分离的组分溶解在洗脱液中全部回收。

4.仪器。可以使用多种非破坏性高灵敏度的和选择性的检测器，并可把它们串联起来进行分析。

5.性能。和气相色谱相比，色谱柱的性能随时间的变化较大，必须定期在标准条件下用标准样品检查色谱柱的性能。由于柱外死体积的关系，不同制造厂的色谱柱一般不能直接相联。

6.精度。注入精度一般比气相色谱好。因此测定精度高，可用绝对工作曲线。

7.维修保养。仪器、柱，填料及设备的维修保养一般均较气相色谱昂贵。色谱柱制作需特殊装置和专门技能。

五、离子交换色谱法

离子交换色谱法是以离子对交换剂基团亲和力的不同而进行分离为机理的一种色谱技术。随着离子交换树脂的不断开发与增多，促使离子交换色谱得到越来越多的应用。其特点有：

1.适用范围。适用有局限性。一般不适用于能溶于有机溶剂中的溶质分离；对于无机离子、有机酸，有机碱，以及两性离子都能适用。

2.机理。离子交换物质是固定相的一种重要类型。当这些物质应用于色谱时，在离子交换相与外界的液体流动相之间发生离子的可逆交换，溶质离子对离子交换固定相亲和力的差别导致色谱分离。

3.固定相。最有力的离子交换物质一般均为固体，它应是不溶解的，且具有化学稳定性的均匀球状小颗粒。在一定 pH 的水溶液中，固定相的离子交换基能发生离解，如磺酸基离解生成 SO_3^- 及 H^+ ，季铵基离解生成 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 及 Cl^- 。阳离子可与 H^+ 发生离子交换而被固定相所保留，阴离子可与 Cl^- 发生离子交换而被固定相所保留。

4.流动相。流动相的pH及离子强度会影响离子交换的速度，从而对溶质离子的保留体积产生影响。

5.速度。比起其他色谱技术来，因为液体系统中传质一般较慢，再加上在树脂颗粒内部极其缓慢的传质，因此分离交换过程较慢，造成较慢的分析速度。

六、离子色谱法

离子色谱法是一种新型的液相色谱分析技术。目前说来，能同时测定多种阴离子的快速、灵敏而准确的手段则首推离子色谱法。它的特点如下：

1.适用范围。特别适用于卤素，无机酸根及一些弱的有机酸根离子的检测分析。可以说离子色谱法对阴、阳离子，尤其对阴离子的同时快速分析是分析化学的一项新突破。随着该法不断发展，可通过选择不同的分离方式、检测方式、不同的分离柱和淋洗剂，很多物质都可得到很好的选择性。

2.洗脱剂。由于使用高效能的表面离子交换剂，可以使用浓度很稀的洗脱剂。

3.仪器材料。在无机物的离子色谱分离中，有时需采用较高浓度的酸或碱。此时，对流路及柱子都有较大的腐蚀性。因此特别要注意仪器的材质问题。

4.精度。检测灵敏度高，能达到ppm（百万分之一）甚至ppb（十亿分之一）数量级。选择性好，分析精度高。

5.速度。分离柱中采用了专门制作的交换容量很低、高效能的表层离子交换树脂。传质速度快，能在较快淋洗剂流速下实现高速分析。

6.试样前处理。样品前处理比较简单，只要作简单的稀释和过滤。

七、凝胶色谱法

凝胶色谱法是根据物质分子大小和形状对物质进行分离的一种技术。其特点有：

1.固定相。它是液相色谱法的一种，固定相常用凝胶，它必须是具有化学惰性的，不溶解，有不同尺寸的微孔物质。

2.无需梯度淋洗装置。物质在凝胶色谱法中的分离不依赖于溶质和固定相及流动相间的相互作用力，因而一般不用梯度淋洗装置。

3.机理。此法分离样品基于分子大小和形状，组分的流出顺序取决于分子体积，组分的保留时间提供了一定的分子结构的信息。其作用机理不涉及分子间的作用力，因此，分离过程中试样一般不发生反应，损失较少。

4.柱的使用寿命长。与其他色谱相比，凝胶色谱柱不积累强保留的分子，因而不存在降低柱的活性问题，柱的使用寿命较长。

5.淋出曲线。凝胶色谱是理想的色谱，等温线是线性的，即在整个固定相中的浓度总是与在流动相中的浓度成正比，因此，峰呈高斯型。

第四节 应用与发展

在化学分析中，应用色谱法的目的首先是为了分离各种混合物。这时，要考虑到样品的形态、特点、类别、含量以及分析目的等因素，以便选用不同的色谱分离方法来达到此目的。

为有效地进行色谱分离，经常要求对试样进行前处理，如预先进行蒸馏、萃取、过滤等。必要时，在用气相色谱分析前通过蒸馏等除去某些混合物中的不挥发成分；在液相色谱分析前，通过脱气、过滤以除去低沸点成分或固体。这样，既可提高分离性能，还可延长色谱柱的寿命，防止仪器故障。有时，为了提高检测灵敏度或为了提高样品挥发性、热稳定性等可在事先或柱前柱后进行样品的衍生化反应。

除此之外，分析的目的、要求的精度和速度等也都是分析工