

977792

0857

1944

3

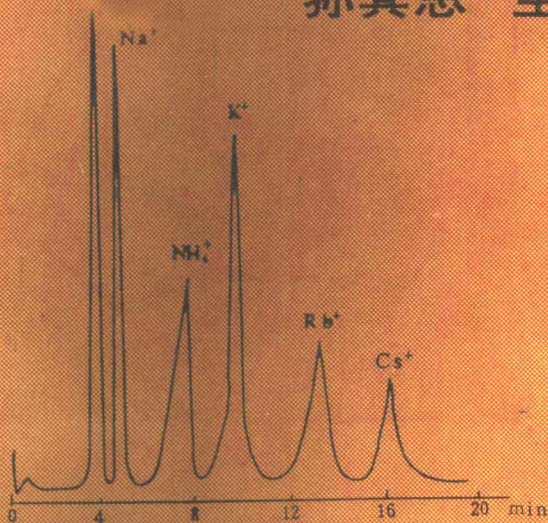


普通高等教育地质矿产类规划教材

仪器分析 (三)

色谱分析及其它 分析法

孙其志 主编



地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

色谱分析及其它分析法

孙其志 主编

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书着重讨论了各类色谱分析的基础理论、基础知识、仪器装置、定性定量分析方法和在某些方面的应用。同时还简要地介绍了 X 射线荧光光谱法、中子活化分析法和质谱分析法的基本原理和基础知识。

本书主要用作地质院校工业分析专业的仪器分析教材,亦可供其它大专院校分析专业师生及从事分析工作的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

色谱分析及其它分析法:仪器分析(三)/孙其志主编. —北京:地质出版社,1994. 11

ISBN 7-116-01617-1

I. 色… II. 孙… III. ①仪器分析-高等学校-教材②化学分析-色谱法 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 11645 号

地质出版社出版

(100013 北京和平里七区十楼)

责任编辑:王永奉 周继荣

*

中国地质大学轻印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所发行

开本:850×1168¹/₃₂ 印张:10.75 字数:280000

1994 年 11 月北京第一版·1994 年 11 月北京第一次印刷

印数:1—2000 册 定价:6.10 元

ISBN 7-116-01617-1

P·1307

前 言

《色谱分析及其它分析法》是《仪器分析》套书中的第三分册。1990年地质矿产部工业分析专业课程教学指导委员会在成都开会期间讨论确定：将1985年版《电化学分析》修订后仍作第一分册；原《发射光谱分析》和《吸收光谱分析》两本书合并，修订后作为第二分册——《原子光谱分析》；增加色谱分析，并对X荧光光谱分析、中子活化分析和质谱分析扼要介绍，定为第三分册。至此，《仪器分析》套书仍为三册。

本书包括色谱分析(色谱基础知识、气相色谱、液相色谱和离子色谱)、X荧光光谱分析、中子活化分析和质谱分析。其中色谱分析近年来发展很快、应用广，具有高选择性、高灵敏度、快速简便，可同时分离测定复杂样品中的多种组分，是十分重要的仪器分析法。同时它又是一种高效能、高选择性的分离技术。离子色谱在阴离子同时测定中具有独特之优点，是其它分析技术无法相比的。色谱技术还可以和其它仪器分析方法相结合，建立一系列多机联合的技术(如色谱-质谱、色谱-光谱、色谱-电化学等)。色谱分析可分离检测的样品和组分涉及人类生产、生活，无机和有机的各个领域。因此，本书将较详细地介绍各类色谱法。X射线荧光光谱分析、中子活化分析和质谱分析在仪器分析中也占有重要地位，但这些方法的原理、分析方法和仪器均较复杂和专门化，考虑本科仪器分析课程的学时和教学基本要求，本书只做简单介绍，更深入具体的内容由选修课或专题课解决。

本书第一章、第二章由中国地质大学(武汉)陈艳玲编写，第三章由长春地质学院(赵芳石)和孙其志编写，第四章由长春地质学院孙其志编写，第五章由长春地质学院姜桂兰编写，第六章、第七章由成都理工学院熊绍继编写。全书由孙其志统稿后，聘请吉林大学

郑衍生教授审稿。在审稿过程中,郑衍生教授给编者提出了具体的修改意见,并给予详细地指导。各位编者认真修改后,于1993年7月将全书稿交地质矿产部工业分析专业课程教学指导委员会(成都)讨论审定,并同意推荐出版。

由于编者水平所限,书中错漏不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

1994年元月

目 录

第一章 色谱基础知识	1
第一节 色谱及色谱分析.....	1
第二节 色谱法的历史.....	2
第三节 色谱法分类.....	4
一、按两相物理状态分类.....	4
二、按固定相的形态分类.....	4
三、按分离原理分类.....	5
四、按色谱过程及动力学过程分类.....	5
五、其它色谱类型.....	7
第四节 色谱过程及色谱图.....	9
一、色谱过程.....	9
二、色谱图.....	10
第五节 分配平衡.....	12
一、分配系数.....	12
二、分配比(容量比、容量因子).....	14
三、分布等温线.....	15
第六节 流动相流速.....	16
一、流动相体积流速.....	17
二、流动相的线速度.....	17
第七节 保留值.....	18
一、比移值.....	18
二、保留时间.....	19
三、保留体积.....	21
四、相对保留值.....	21
五、保留指数.....	22
第八节 塔板理论.....	23
一、基本假设.....	24

二、二项式分布	24
三、流出曲线方程及其意义	26
四、塔板理论计算公式	28
五、塔板理论的局限性	28
第九节 速率理论	29
一、塔板高度的统计意义(随机模型)	30
二、速率理论方程的通式	31
三、气相色谱速率理论方程	31
四、液相色谱速率方程	33
五、速率理论方程的讨论	34
第十节 影响谱带展宽的其它因素	35
一、非线性色谱	35
二、活性中心的影响	35
三、柱外效应	36
第十一节 色谱分离理论	36
一、分离度	36
二、分离度方程	37
第十二节 分析时间	38
思考题和习题	40
第二章 气相色谱法	43
第一节 气相色谱仪	44
一、气路系统	44
二、电路系统	50
三、其他装置	50
第二节 固定相	51
一、常用固体吸附剂	51
二、固定液	54
三、担体	61
第三节 色谱柱	63
一、填充柱	64
二、毛细管柱	65
第四节 气相色谱检测器	71

一、检测器的分类	71
二、检测器的性能指标	72
三、几种常用的检测器	75
第五节 气相色谱分离	82
一、概述	82
二、分离条件的选择	85
第六节 定性和定量分析	89
一、定性分析	89
二、定量分析	92
第七节 其它气相色谱技术	97
一、程序升温气相色谱(PTGC)	97
二、裂解气相色谱(PGC)	99
思考题和习题	102
主要参考书目	105
第三章 高压液相色谱法	106
第一节 基本原理	106
一、液相色谱的速率理论方程	107
二、影响分离度的因素	109
三、分离速度和保留时间	110
第二节 液相色谱仪	111
一、流动相贮罐	111
二、高压输液泵	112
三、过滤器	115
四、梯度淋洗装置	115
五、进样装置	116
六、色谱柱	117
七、检测器	117
第三节 液相色谱的类型及其原理	122
一、液固吸附色谱	123
二、液液分配色谱	124
三、离子交换色谱	127
四、凝胶色谱	127

五、分离类型的选择	128
第四节 高压液相色谱的固定相	129
一、固定相的分类	130
二、液固吸附色谱的固定相	130
三、液液分配色谱的固定相	133
四、离子交换色谱的固定相	135
五、凝胶色谱的固定相	136
第五节 高压液相色谱的流动相	138
一、液固吸附色谱的流动相	139
二、液液分配色谱的流动相	139
三、离子交换色谱的流动相	142
四、凝胶色谱的流动相	143
五、流动相的预处理	143
第六节 高压液相色谱法的应用	144
一、生化样品棉酚的测定	144
二、中成药马钱子生物碱的测定	145
三、石油化工原料的测定	146
四、致癌物的测定	146
五、地质样品、无机组分的测定	147
思考题和习题	149
主要参考书目	150
第四章 离子色谱法	151
第一节 概述	151
一、离子色谱法的基本原理	151
二、离子色谱法的特点	153
三、离子色谱法的应用	154
四、离子色谱法的发展概况	155
第二节 离子色谱仪	156
一、贮液罐	157
二、泵系统	157
三、进样系统和流路转换系统	157
四、色谱柱系统	157

五、检测器及数据处理系统	158
第三节 离子交换和分离	158
一、离子交换剂	159
二、离子交换平衡	165
第四节 离子色谱的检测器	169
一、离子色谱法对检测器的要求	169
二、电导检测器	172
三、紫外-可见光度检测器	173
四、荧光光度检测器	173
五、安培检测器	174
第五节 用电导检测器的离子色谱法	175
一、化学抑制型双柱离子色谱法	175
二、非抑制型单柱离子色谱法	183
第六节 定性和定量分析	193
一、定性分析	193
二、定量分析	193
三、试样配制	194
四、色谱条件的选择	195
第七节 离子色谱法的应用简介	195
一、无机阴离子分析	195
二、无机阳离子分析	196
三、有机物分析	196
思考题和习题	197
主要参考书目	197
第五章 X 射线光谱分析法	198
第一节 概述	198
一、X 射线光谱分析发展简况	198
二、X 射线荧光光谱分析法的特点和应用	199
第二节 基本原理	200
一、X 射线及其产生	200
二、莫塞莱定律——X 射线波长和原子序数的关系	203
三、X 射线的散射和吸收	205

四、X 射线的衍射	210
五、荧光 X 射线及荧光产额	211
第三节 X 射线荧光光谱仪	214
一、波长色散光谱仪	214
二、能量色散光谱仪	228
第四节 X 射线荧光光谱分析	229
一、定性和半定量分析	229
二、定量分析	230
三、X 射线荧光光谱分析法的应用	237
思考题和习题	238
主要参考书目	238
第六章 中子活化分析	239
第一节 中子活化分析原理	239
一、堆中子能谱和中子通量	239
二、中子引起的核反应	241
三、放射性核素的衰变	247
四、放射性活度的相关因素	254
五、活化分析定量依据	257
第二节 中子活化分析仪器	258
一、中子源	259
二、核辐射探测器	261
三、多道脉冲幅度分析器	267
四、能谱数据处理方式	269
第三节 中子活化分析方法	270
一、定性分析法	270
二、定量分析法	271
第四节 放射性干扰和样品制备	274
一、放射性干扰	274
二、样品前处理和标准制备	276
三、活化分析应用举例	278
四、活化分析的特点	279
思考题和习题	282

主要参考书目	282
第七章 质谱分析	283
第一节 质谱原理	283
一、质谱的基本公式	283
二、质谱表示法	286
第二节 质谱仪器	287
一、仪器组成	287
二、进样系统	288
三、离子源	288
四、质量分析器	292
五、离子检测系统	301
六、质谱仪器的主要性能指标	303
第三节 有机质谱分析	306
一、有机质谱的离子类型及形成	307
二、由质谱图推断有机分子结构	311
三、质谱图解析举例	313
第四节 无机质谱分析	315
一、火花离子源质谱仪	315
二、火花源质谱的离子类型及形成	317
三、火花源质谱分析方法	320
四、同位素稀释法火花源质谱分析	325
第五节 气体质谱分析	326
一、气体同位素比的质谱分析	327
二、高纯气体中痕量杂质的质谱分析	328
思考题和习题	329
主要参考书目	330

第一章 色谱基础知识

本章将介绍色谱法的定义、发展过程、分类方法、基本概念和色谱分离的基本理论,旨在为以后各章的学习打下基础。

第一节 色谱及色谱分析

色谱法亦称色层法、层析法,是一种分离技术。当其与适当的检测手段相结合时就构成了色谱分析方法。

色谱法的基本原理是使混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的,称为固定相;另一相是推动混物流过固定相的液体(或气体),称为流动相。当流动相携带混合物经过固定相时,即与固定相发生相互作用。由于各组分的结构性性质(溶解度、极性、蒸气压、吸附能力)不同,这种相互作用便有强弱的差异(也就是组分不同分配系数不同)。因此在同一推动力作用下不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而按先后不同的次序从装填有固定相的柱中流出。这种借助在两相间分配系数的差异而使混合物中各组分获得分离的技术称色谱技术。

随着色谱检测技术的发展,色谱法已不仅是一种分离技术,也是一种分析方法。在色谱流程中,利用物质的物理和化学性质,例如光学性质、电学性质、热学性质、化学显色反应或微量自动酸碱滴定等,设计各种检测装置,对分离组分进行连续检测,同时实现分离和分析,因而称为色谱分析。

近30年来,随着色谱理论的逐步完善,各种色谱方法的相继诞生,色谱分析在化学、生物学、医学及相邻学科领域得到广泛应用。特别是分离和分析各种复杂的混合物,解决了大量其它分析方法不能解决的课题。没有哪一种分离技术能比色谱更有效,更普遍

适用。在工业上,色谱法是自动分析和自动控制的重要技术。它还是研究物质物理性质和化学反应机理的有效手段。因此,色谱法是现代分析化学中发展最快、应用最广、潜力最大的方法之一,是每一个分析化学工作者必须熟悉和掌握的技术。

第二节 色谱法的历史

与其它分析技术比较起来,色谱法创立的时间还不长。不过作为色谱法基础的某些现象,早就被人们所了解。早在中世纪末期,就知道炭具有脱色性质,土壤能滞留矿物质肥料等。19世纪已有人在滤纸和吸附剂上分离无机离子和石油烃类化合物。但首先将色谱法用作分离的是俄国植物学家 Tswett。1903年 Tswett 研究植物绿叶中的色素,做了这样一个实验:他用绿色植物叶子的石油醚萃取液作试样,倒入一根预先填充好碳酸钙粉的玻璃管内,然后加入冲洗剂石油醚,自上而下冲洗。开始,色素被吸附在碳酸钙上部,随着冲洗剂的不断加入,样品中各种色素向下移动的速度不同,原来混合的色带逐渐开始分离,形成一圈圈的连续色带,经鉴定它们分别是胡萝卜素、叶黄素和叶绿素 A、B。这种连续的色带称为色层或色谱,由希腊字 Chroma(色彩)和 Graphos(图谱)构成色谱一词。色谱法就由此而得名。此法所用的玻璃管称为色谱柱;管内的填充物碳酸钙称为固定相;淋洗液石油醚称为流动相或淋洗剂。后来,色谱法用来分离无色物质。“色谱”这个名词虽沿用至今,但已失去其本来的含意。遗憾的是,Tswett 发明的经典液相色谱方法由于分离速度慢、效率低,当时并没有引起人们的重视。直到 30 年代,R. Kuhn 分离了类胡萝卜素,从而使这一方法得到复兴,开始广泛应用。继后,在 40 年代出现了纸色谱,50 年代产生了薄层色谱。然而色谱学成为分析化学的重要分枝学科,则以气相色谱的产生、发展为标志。依据色谱理论和技术上的创新,在色谱发展过程中有几次重要的飞跃。其中最杰出的贡献者当推 Martin 和 Synge。1941 年美国生物学家 Martin 和 Synge 发表了研究论文,首

次提出了柱效能模型(即色谱塔板理论),发明了液液分配色谱。同时预见性地指出:一是可用气体作流动相;二是采用非常细颗粒的填料作固定相,且在柱两端施加较大的压差,就能得到最好的理论板高。前者预示了气相色谱的产生,后者预示了高压液相色谱的诞生。10年后,Martin 和 James 发明了气相色谱,实现了自己的预言。60年代末,高效液相色谱也问世了。Martin 和 Synge 由此而荣获 1952 年诺贝尔化学奖。

色谱学发展的另一个重要推动力是生产发展和技术上的需要。本世纪中期,石油开发、炼制及石油化工的出现和发展,迫切需要一种能分析多组分复杂混合物的手段,以解决石油及石油产品复杂成分的分析。气相色谱能满足这些需要,因而成为石油和石油化工材料的一种主要分析手段;而石油化工的发展又推动了气相色谱以较快的速度发展。自 60 年代后,气相色谱无论是理论上(1956—1958 年,提出了气相色谱速率理论)还是仪器设备(1958 年毛细管气相色谱仪问世)、实验技术上都达到了相当完善的程度。尤其是气相色谱-质谱,气相色谱-傅里叶变换红外光谱等联用技术的成功,使气相色谱作为一项重要的分离鉴定手段,广泛应用于化学、生物、医学、农业、地质、食品、环保、原子能等领域。

气相色谱法受有些技术上的限制只能分析可以气化的物质。对于离子型化合物,分子量很大的化合物,受热易分解的物质以及许多有生物活性的物质的分析却无能为力。而生命科学、生物工程技术的发展,迫切需要解决上述复杂混合物的分离分析课题。这种需要推动人们重新致力于液相色谱的研究。人们借助于气相色谱理论和技术上的成就,着手克服经典液相色谱的缺点;采用微粒固定相以提高柱效;采用高压泵加快液体流动相的流动速率;设计灵敏度高,死体积小的检测器,经过广大色谱工作者的努力,在经典液相色谱基础上发展成高速、高效的现代色谱——高效液相色谱(亦可称高压液相色谱、高速液相色谱)。

从色谱学的发展历史来看,50—60 年代是以气相色谱为代表的大发展时期;70 年代进入以高效液相色谱为代表的现代色谱时

期。1975年,离子色谱的出现和各种金属螯合物色谱的迅速发展,使液相色谱广泛应用于无机离子和金属元素的分离分析。改变了色谱只能搞有机分析的面貌。离子色谱成为发展较快的一个色谱分枝。80年代,随着计算机进入色谱领域,出现了计算机控制的全自动色谱仪——智能色谱。从最佳条件的选择到分析方法的设计都实现自动化。无疑智能色谱的出现是现代色谱技术的又一重大发展。

第三节 色谱法分类

色谱法的名称很多,即使同一种色谱法,也可以有不同的名称。所以有必要熟悉一下它的基本分类方法。

一、按两相物理状态分类

色谱法分离涉及两个相,即固定相和流动相。流动相的物态可以是气体,也可以是液体和超临界状态流体;固定相的物态可以是固体,也可以是液体。这样,按两相的物理状态,可以把色谱法分为下列几种主要类型:

气相色谱	{	气-固色谱(GSC)
		气-液色谱(GLC)
液相色谱	{	液-固色谱(LSC)
		液-液色谱(LLC)
超临界流体色谱		

在超临界流体色谱中,流动相不是一般的气体或液体,而是临界点(临界压力和临界温度)以上高度压缩的气体,其密度比一般气体大得多,而与液体相似。又称为高密度气相色谱法或高压气相色谱法。至今研究较多的是 CO_2 超临界流体色谱。这种色谱方法能分析气相色谱法不能或难于分析的许多沸点高、热稳定性差的物质,而比液相色谱更容易获得高的柱效率。

二、按固定相的形态分类

(1)柱色谱 固定相装在色谱柱(玻璃管或金属管)内。柱色谱

又分为填充柱色谱和开管柱色谱(毛细管柱色谱)。前者把固定相均匀填充在管内,后者把固定相附着在管壁,管中心形成一个细径孔道。

(2)平板色谱 固定相呈平板状,包括纸色谱和薄层色谱。纸色谱是用滤纸作固定相或载体,把试样液体滴在滤纸上,用溶剂将它展开,根据其在纸上有色斑点的位置与大小,进行定性鉴定与定量测定。薄层色谱,是将吸附剂涂布在玻璃板上或压成薄膜,然后用与纸色谱相类似的方法进行操作。

三、按分离原理分类

(1)吸附色谱法 若固定相为吸附剂,试样是根据固定相对组分吸附强弱的差异来进行分离的,称为吸附色谱法。如气-固吸附色谱法、液-固吸附色谱法则属此类。

(2)分配色谱法 固定相是液体,试样是根据样品中的各组分在固定相中溶解能力和在两相间分配系数的差异来进行分离的。如气-液分配色谱,液-液分配色谱。在液-液分配色谱中,根据流动相和固定相相对极性不同,又分为正相分配色谱和反相分配色谱。一般来说,以强极性、亲水性物质或溶液为固定相,非极性、弱极性或亲脂性物质为流动相,称为正相分配色谱,简称正相色谱。反之,若以非极性、亲脂性物质为固定相,极性、亲水性物质或水溶液为流动相,则称为反相分配色谱,简称反相色谱。

(3)离子交换色谱法 若固定相是一种离子交换树脂,试样是根据固定相对各组分的离子交换能力的差异来进行分离的,则称之为离子交换色谱法。

(4)排代色谱法 若固定相是一种分子筛或凝胶,其分离机理是根据各组分的分子体积大小的差异而进行分离的,则称之为排代色谱或凝胶色谱。

此外,还有离子对色谱、络合色谱、亲和色谱,尽管它们的分离原理不尽相同,但都是利用组分在两相间的分配系数不同而分离的。

四、按色谱过程及动力学过程分类