



高等学校“十一五”规划教材/工科基础化学系列

现代仪器分析实验

主编 韩喜江

哈尔滨工业大学出版社

高等学校“十一五”规划教材/工科基础化学系列

现代仪器分析实验

主 编 韩喜江

副主编 周育红 王进福 李宣东

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书是为普通工科院校化学、化工、材料、环境类专业学生编写的现代仪器分析实验教材。按现代仪器的特点,将全书分为气相色谱分析法、气相色谱-质谱联用分析法、高效液相色谱法、离子色谱分析法、高效毛细管电泳分析法、紫外-可见吸收光谱分析法、红外光谱分析法、原子吸收光谱分析法、X射线衍射分析法、比表面与孔结构测试分析法、衍射散射式激光粒度分析法、热分析法共12章。

全书在保证仪器分析实验课程教学内容的科学性、准确性的基础上,将每类仪器开设的实验内容与该仪器的基本操作紧密结合,并简要地介绍了各类仪器的发展史及应用领域,为读者提供了各类仪器所能给出的物质表征方法。

本书可作为研究生、本科生的仪器分析实验教材,也可作为广大化学、化工科研工作者和仪器操作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析实验/韩喜江主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2008.3

ISBN 978-7-5603-2668-9

I. 现… II. 韩… III. 仪器分析-实验 IV. 0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 040457 号

策划编辑 黄菊英

责任编辑 李广鑫

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 19.75 字数 479 千字

版 次 2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-2668-9

印 数 1~3 000 册

定 价 26.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

化学是一个以实验为基础的学科。化学实验是实施全面化学教育最有效的教学形式,学生可以在实验教学中,学会运用科学的思维方法,提高自学能力和分析解决问题的能力,增强创新意识。实验教材是实验教学的依据,在学生的科学文化和素质教育中起着极其重要的作用。

本书是在世界银行贷款“高等教育发展”项目的资助下,以“打破专业界限,培养创新人才的实验教学改革研究”的教学研究项目为背景,为培养适应 21 世纪科技发展要求的创新型人才而编写的一本适合研究生、本科生仪器分析实验课教学要求的教材。书中的章节按仪器类别分类,力争做到由浅入深,由易到难。全书共分 12 章,包括 22 个实验,这些实验大多为综合型和研究型实验,旨在使学生在掌握仪器基本操作技能的基础上,加强独立分析解决问题的能力,和创新意识的培养,引导学生自发地思考问题、解决问题。每一章内容大致包括仪器概述、分析原理、仪器结构、分析方法、应用领域、实验等。

参加本书编写的有:韩喜江、梁志华(第 1 章 气相色谱分析法),王进福(第 2 章 气相色谱-质谱联用分析法,第 4 章 离子色谱分析法),孟祥丽(第 3 章 高效液相色谱法),李宣东(第 5 章 高效毛细管电泳分析法,第 6 章 紫外-可见吸收光谱分析法,第 10 章 比表面与孔结构测试分析法),王炎、文爱花(第 7 章 红外光谱分析法),周育红(第 8 章 原子吸收光谱分析法,第 11 章 衍射散射式激光粒度分析法),刘新荣(第 9 章 X 射线衍射分析法),吕祖舜(第 12 章 热分析法),全书由韩喜江统稿、定稿。

教育部非化学类基础化学教指委委员强亮生教授为本书的编写提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。感谢世行贷款办、哈尔滨工业大学教务处和研究生院的有关领导对本书编写给予的支持。

由于编者水平有限,疏漏及不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。并希望读者将书中的疏漏之处告之编者,以便在再版时予以纠正。

E-mail: xijiang.han @yahoo.com.cn

编 者
2008 年 2 月

目 录

第1章 气相色谱分析法	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 气相色谱法的特点及有关术语	(3)
1.3 气相色谱分离原理	(4)
1.4 气相色谱仪简介	(6)
1.5 气相色谱分析条件的选择	(7)
1.6 气相色谱的定性方法和定量方法	(11)
1.7 气相色谱分析实验	(14)
实验一 填充色谱柱柱效能的测定	(14)
实验二 大气中苯系物的色谱分离	(16)
第2章 气相色谱-质谱联用分析法	(18)
2.1 概述	(18)
2.2 气-质联用方法的基本原理	(19)
2.3 气-质联用仪简介	(20)
2.4 气-质联用仪分析及操作	(26)
2.5 气-质联用方法的应用	(28)
2.6 气-质联用仪实验	(29)
实验一 有机混合物气-质联用分离与鉴定	(29)
实验二 天然产物中挥发性(油)成分分析	(30)
第3章 高效液相色谱法	(32)
3.1 概述	(32)
3.2 高效液相色谱法的基本原理和色谱参数	(33)
3.3 高效液相色谱仪简介	(42)
3.4 建立高效液相色谱分析方法的一般步骤	(52)
3.5 高效液相色谱法的应用	(57)
3.6 高效液相色谱实验	(58)
实验一 高效液相色谱法分离芳烃	(58)
实验二 高效液相色谱法测定咖啡和茶叶中的咖啡因	(59)
实验三 有机酸的分析	(61)
实验四 高效液相色谱法测定磺胺类药物	(62)

第4章 离子色谱分析法	(65)
4.1 概述	(65)
4.2 离子色谱法的基本原理	(66)
4.3 离子色谱仪简介	(67)
4.4 离子色谱法的特点及应用	(70)
4.5 离子色谱实验	(70)
实验一 离子色谱法分析混合阴离子	(70)
实验二 水中阴离子的定性和定量分析	(72)
第5章 高效毛细管电泳分析法	(74)
5.1 概述	(74)
5.2 基本理论	(76)
5.3 高效毛细管电泳仪器简介	(83)
5.4 毛细管分离条件选择策略	(86)
5.5 高效毛细管电泳的应用	(88)
5.6 实验	(91)
实验一 有机化合物的毛细管区带电泳分析	(91)
实验二 高效毛细管电泳法测定食品中防腐剂的含量	(93)
第6章 紫外-可见吸收光谱分析法	(95)
6.1 概述	(95)
6.2 基本原理	(97)
6.3 紫外-可见分光光度计	(104)
6.4 紫外-可见吸收光谱的应用	(106)
6.5 紫外-可见光谱分析的最新进展	(109)
6.6 实验	(113)
实验一 有机化合物的吸收光谱及溶剂效应	(113)
实验二 紫外光谱法测定工业蒽醌的纯度	(115)
实验三 固体 TiO_2 粉末紫外吸收光谱的测定	(116)
第7章 红外光谱分析法	(119)
7.1 概论	(119)
7.2 基本原理	(120)
7.3 仪器简介	(132)
7.4 红外吸收光谱法的应用	(136)
7.5 实验	(141)
实验一 化合物的红外光谱测绘及定性分析	(141)

实验二 醛和酮的红外光谱	(143)
实验三 高散射粉末样品漫反射光谱的测定	(144)
第 8 章 原子吸收光谱分析法	(146)
8.1 原子吸收光谱法概述	(146)
8.2 原子吸收光谱法的基本原理	(147)
8.3 仪器简介	(152)
8.4 原子吸收光谱分析中的分析条件选择	(159)
8.5 原子吸收光谱分析的应用	(164)
8.6 实验	(165)
实验一 原子吸收分光光度法测定自来水中的镁	(165)
实验二 火焰原子吸收法测定钙时磷酸根的干扰和消除	(166)
实验三 火焰原子吸收法测定人发中的锌	(168)
第 9 章 X 射线衍射分析法	(170)
9.1 概述	(170)
9.2 X 射线的产生	(171)
9.3 X 射线谱	(174)
9.4 X 射线与物质的相互作用	(178)
9.5 X 射线的探测与防护	(183)
9.6 X 射线衍射仪介绍	(183)
9.7 实验	(188)
实验一 X 射线衍射法测定晶胞常数	(188)
实验二 X 射线衍射法应用于物相分析	(190)
XRD-6000 操作手册	(191)
第 10 章 比表面与孔结构测试分析法	(193)
10.1 概述	(193)
10.2 吸附等温方程与表面积	(194)
10.3 孔径分布及其计算	(200)
10.4 比表面与孔测试分析仪器	(204)
10.5 比表面与孔测试应用	(207)
10.6 实验	(208)
实验一 活性炭比表面积测定	(208)
实验二 Al_2O_3 比表面积和孔结构测定	(210)
第 11 章 衍射散射式激光粒度分析法	(213)
11.1 概述	(213)

11.2	衍射散射式测粒法的基本原理	(214)
11.3	仪器简介	(222)
11.4	激光粒度分析仪的应用	(224)
11.5	实验	(225)
	实验一 粉体颗粒粒度的测定	(225)
	实验二 纳米粉体颗粒粒度的测定	(227)
第 12 章	热分析法	(230)
12.1	概述	(230)
12.2	差热分析的基本原理	(231)
12.3	ZRY-2P 综合热分析仪	(237)
12.4	DSC141 差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter)	(241)
12.5	影响 DTA 和 DSC 曲线的因素	(242)
12.6	DTA-TG 和 DSC 的应用	(249)
12.7	实验	(253)
	实验一 热重-差热分析(TG-DTA)	(253)
	实验二 差示扫描量热法(DSC)	(255)
	实验三 差示扫描量热法(DSC)动力学参数的确定	(258)
附录		(260)

第 1 章 气相色谱分析法

1.1 概 述

色谱学是现代分离分析的一个重要方法,也是一门新兴学科。近 30 年来,色谱学各分支,如气相色谱、液相色谱、薄层色谱、凝胶渗透色谱和纸色谱等都得到了深入的研究,并广泛地应用于许多领域,如石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生乃至空间探索等。

1.1.1 色谱法的定义和历史

色谱法是一种分离方法,它是利用物质在两相中分配系数的微小差异而进行分离的。当两相作相对移动时,被测物在两相之间进行反复多次分配,使原来的微小分配差异产生了很大的效果,使各组分分离,以达到分离、分析及测定一些物理化学常数的目的。

最早的色谱法可追溯到古罗马时代,将一滴包含混合色素的溶液滴在一块布或一片纸上,随着溶液的扩散,可以观察到一个个同心圆环出现,古代罗马人就是采用这样简单的方法来分析染料与色素的。

1903 年苏联植物学家 Tswett(茨维特)提出了应用吸附原理分离植物色素的新方法,他在一根细长的玻璃管中,以干燥的碳酸钙粉末作为吸附剂,石油醚作为淋洗液,成功地分离了混合植物色素溶液。三年后他命名这个方法为色谱法(Chromatography),在这一方法中,把玻璃管叫做“色谱柱”,碳酸钙叫做“固定相”,纯净的石油醚叫做“流动相”。把 Tswett 开创的方法叫做液固色谱法(Liquid-Solid Chromatography)。但在当时,刚刚诞生的色谱分离技术并没有引起足够的重视。20 多年后 Kuhn 和 Lederer 参考了 Tswett 的文章后,采用了色谱法,用粉碎的碳酸钙装填色谱柱,成功地从蛋黄中分离出植物叶黄素,他们工作的重要意义不仅在于证明了蛋黄叶黄素是氧化类胡萝卜素的混合物,更重要的是证实了 Tswett 的方法可以用来制备和分离。从此之后,色谱分离方法才迅速被各国科学工作者注意和使用,并广泛用于各种天然有机化合物的分析与分离。1941 年英国学者 Martin 及 Synge 创立了分配色谱,他们采用水分饱和的硅胶为固定相,以含有乙醇的氯仿为流动相分离乙酰基氨基酸(以上为经典色谱)。20 世纪 50 年代 James 和 Martin 创立了气-液色谱法,采用涂渍在惰性载体上的高沸点液体为固定相,气体作为流动相,采用自动滴定仪作检测器分析脂肪酸。溶解分配原理代替了吸附剂种类不多的缺陷,这在分析化学界产生了巨大影响。特别是 1958 年, Goley 又提出了分离效率极高的毛细管柱气相色谱法(Capillary Column Chromatography),使气相色谱技术得以广泛应用,并蓬勃发展起来。

1.1.2 色谱法的特点、原理和应用范围

色谱法作为一种分析方法,其最大特点在于能将一个复杂混合物分离为各个有关的组成,然后一个一个地检测出来,因此它是成分分析和结构测定的重要手段。一般来讲,色谱

是一个分离过程,一个建立在吸附、分配、离子交换、亲和力和分子尺寸等基础上的分离过程,它利用不同组分在相对运动、互不相溶的两相中(其中相对静止的一相称固定相,而另一相对运动的相称流动相)的吸附能力、分配系数、离子交换能力、亲和力或分子大小等性质的微小差别,经过连续多次在两相间的质量交换,使不同组分得到分离。不同组分性质上的微小差别是色谱分离的根本,即必要条件;而性质上微小差别的组分之所以能得到分离是因为在两相之间进行了上千次甚至上万次的质量交换,这是色谱分离的充分条件。人们说色谱法是高效的,是因为它在许多过程中进行了上千次甚至上万次的质量交换,使性质上仅有微小差别的组分得以分离;它又是快速的,因为组分在两相的交换速度很快,通常仅千分之几秒,因此一个复杂样品的分析仅需几分钟到几十分钟;另外色谱法还是很灵敏的,因为它采用近代光学或电子学的各种手段作检测器,一般可直接检测质量分数为百万分之几甚至更低的成分。色谱作为一种分离检测手段,可用于测定相对分子质量很低的常量或痕量气体,又可分离测定相对分子质量上百万的天然或合成物质,如肽类、核酸、蛋白质以及阴阳离子的测定,它已经成为有机物和一些无机物分离测定的重要手段,是石油、化工、环保、医药、生化等部门科研和生产中分离检测的一个不可缺少的工具。

1.1.3 色谱的分类

色谱都有哪些种类呢?这需要了解一下色谱的分类方法。色谱的分类主要依据色谱过程中两相,即流动相和固定相的物理状态、作用原理和分离系统的物理特征,详见表 1.1。

表 1.1 色谱的分类

按两相物质形态分			按作用原理分		按分离系统的物理特征分		
流动相	固定相	名 称	原 理	名 称	特 征	名 称	
液体	液体 固体	液相色谱	分配系数不同 吸附能力差别 分子大小不同 离子交换能力不同 亲和力差别	液－液分配色谱	固定相板状 固定相是纸 固定相是薄层 固定相柱状 固定相紧密填充 色谱柱中空 流动相用高压 液体 流动相用电压 驱动	平板色谱	
		液－液色谱		液－固吸附色谱		纸色谱	
		液－固色谱		凝胶渗透或排阻 色谱 离子交换色谱 亲和色谱		薄层色谱 柱色谱 填充柱色谱 空心柱色谱 高压液体色谱	
气体	液体 固体	气相色谱	分配系数不同 吸附能力差别	气－液分配色谱		电色谱	
超临界		气－液色谱		气－固吸附色谱			
		气－固色谱 超临界色谱					

另外,根据色谱展开及操作方式不同,又分迎头法色谱、顶替法色谱和冲洗法色谱。以样品气体作流动相的色谱称为迎头法色谱;以吸附能力或其他作用能力比被分析组分强的组分作流动相的称为顶替法色谱;而以吸附能力或其他作用能力比被分离组分弱的物质作流动相的称为冲洗法色谱。最后一种方法容易获得单一的色谱峰,是目前使用最广泛的一种方法。还有按组分在两相间的浓度关系是否呈线性,又可分为线性或非线性色谱。

1.2 气相色谱法的特点及有关术语

1.2.1 气相色谱法的特点

(1) 分离效能高。表现在它能分离、分析很复杂的混合物(如石油馏分中的几十个、上百个的组分),或性质极其近似的物质(如同位素、异构物等)。

(2) 灵敏度高。它最低检出 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 级。

(3) 快速。一般几分钟或几十分钟可完成一个试样的分析。

(4) 应用范围广。分析对象可以是无机的或有机的、气态、液态、固态试样。

因此,气相色谱法已成为石油、化学、化工、生化、医药、农业、环境保护等生产及科研部门中不可缺少的有力分析手段。

气相色谱法不足之处在于:没有待测物纯品或相应的色谱定性数据作对照时,不能从色谱峰给出定性结果。不适于在 $-196 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 温度下难挥发和对热不稳定的物质的分析。

1.2.2 气相色谱流出曲线及有关术语

在气相色谱中将以检测器响应信号为纵坐标,流出时间为横坐标绘得的组分及其质量浓度随时间变化的曲线,称为色谱流出曲线。在一定的进样量范围内,该曲线近似遵循高斯正态分布。它是色谱定性、定量和评价色谱分离情况的基本依据。

(1) 色谱图。色谱图是指检测器的信号-时间曲线或检测器的信号-载气体积曲线。

(2) 基线。当没有样品进入检测器时,在操作条件下所得到的信号-时间曲线,称为基线。通常为一直线。

(3) 保留值。表示试样中各组分在色谱柱内停留时间的数值。通常用时间 t_R 或相应的载气体积 V_R 来表示。

(4) 色谱峰。当样品随载气进入检测器时,检测器的输出信号随样品的质量浓度而改变,此时所得到的信号-时间曲线,称为色谱峰,简称峰。

(5) 峰底。在峰下面的基线延伸部分,称峰底,又叫峰基。

(6) 峰顶点。峰顶点指峰上最高的一点。

(7) 峰高。峰顶点至峰底的垂直距离,用 h 表示。

(8) 峰宽度。峰宽度又称基线宽度。沿峰两侧拐点处所作切线与峰底相交于两点,此两点间的距离称为峰宽度,用 W 表示。

(9) 半峰宽。半峰宽又称半宽度。在峰高一半处作基线的平行线,此线与峰交于两点,此两点间的距离即为半峰宽,用 $W_{1/2}$ 表示。

(10) 峰面积。峰与峰基之间所包围的面积,用 A 表示。

(11) 拖尾。峰不对称,对基线来说前部陡于后部。

(12) 前延。峰不对称,对基线来说后部陡于前部。

(13) 记忆峰。记忆峰又称残留峰,是指前一次测定中的样品组分在下一一次测定中,以同样的保留时间重新出现一个小峰。严重时会影响结果,应设法避免。

(14) 反峰又称倒峰、负峰。造成反峰的原因较多。在正常情况下,如热导池检测器,当载

气和组分的混合热导率大于载气的热导率时,就会出现反峰。在不正常情况下,某些操作条件的影响也会引起反峰。例如火焰电离检测器由于气流中混入污染物,热导池检测器由于涌浪效应及温度、桥流过高等都会引起反峰。出现的反峰会给定量分析带来误差,应设法避免。

(15) 涌浪效应。当采用热导池检测器时,由于注入的气样量较大或液体试样的瞬时汽化而体积膨胀,使得稳定的载气气流产生瞬间的脉动。这种脉动由于色谱柱的阻力,于是在基线上产生一反向信号。随着气流脉动的消失,基线又回复到平衡,这种现象称为涌浪效应。

1.3 气相色谱分离原理

1.3.1 分离原理

气相色谱分离是在色谱柱内完成的。色谱柱主要有两种,一种是内装固定相的填充柱,另一种是内径为0.1 ~ 0.5 mm,内壁涂固定液形成0.1至几微米固定液膜的毛细管柱。后者因阻力小,可做得很长(50 ~ 300 m),因而柱的分离能力强,分析速度快,不足之处是柱的制备和分析操作较复杂。

气 - 固色谱的固定相是多孔性的固体吸附剂。其分离原理是基于固体吸附剂对试样中各组分的吸附能力的不同,而使混合物实现分离。

气 - 液色谱的固定相是由担体表面涂固定液所组成。其分离原理主要是基于固定液对试样中各组分的溶解度的不同,达到分离的目的。

试样气体由载气携带进入色谱柱,与固定相接触时,很快被固定相溶解或吸附。随着载气的不断通入,被溶解或吸附的组分又从固定相中挥发或脱附下来,挥发或脱附下来的组分随着载气向前移动时,又再次被固定相溶解或吸附。随着载气的流动,溶解 - 挥发、吸附 - 脱附的过程反复进行。由于组分性质的差异,固定相对它们的溶解或吸附的能力也不同。易被溶解或吸附的组分,其挥发或脱附较难,随着载气移动的速度慢,在柱内停留的时间就长;反之,不易被溶解或吸附的组分随载气移动的速度快,在柱内停留的时间就短,因此,经过一定的时间间隔后(一定柱长),性质不同的组分便彼此分离。

组分在固定相和流动相间发生的吸附 - 脱附、溶解 - 挥发的过程叫做分配过程。待测组分按溶解能力(或被吸附能力)的大小,以一定比例分配在固定相和流动相之间。溶解度(或被吸附能力)大的组分,每次分配给固定相的量多些,分配给气相的量少些;溶解度(或被吸附能力)小的组分,每次分配给固定相的量少些,分配给气相的量就多些。在一定温度下,组分在两相间分配达到平衡时的质量浓度比,称为分配系数,用 K 表示,即

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的质量浓度}(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})}{\text{组分在流动相中的质量浓度}(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})}$$

在一定温度下,各物质在两相间的分配系数是不同的。分配系数小的组分,每次分配在气相中的质量浓度较大,随着载气前移的速度快,在柱内停留的时间短;分配系数大的组分,每次分配在气相中的质量浓度较小,随载气前移的速度慢,在柱内停留的时间就长。因此经过多次的分配以后,组分间便彼此分离。

在一定温度下,分配系数只与固定相和组分的性质有关。组分的分配系数相同,则它们在柱内的保留时间相同,色谱峰将重叠;反之,各组分的分配系数差别越大,它们在柱内的停

留时间相差越大,色谱峰间距就越大,各组分分离的可能性也越大。但可能分离的组分实际上能否实现分离,则取决于色谱柱的柱效能的高低。柱效能的高低常以单位柱长内塔板数的多少来衡量。

1.3.2 气相色谱柱效能

塔板理论 柱效能指标。在色谱分离技术发展的初期,马丁等人把色谱分离过程比拟为分馏过程,即把连续的色谱过程看做许多小段平衡过程的重复,从而提出了塔板理论。这个半经验的理论把色谱柱比做一个分馏塔,柱内有若干想象的塔板,在每个塔板高度间隔内组分在气液两相间达成分配平衡,经过若干次的分配平衡后,分配系数小,即挥发度大的组分首先由柱内逸出。由于色谱柱的塔板数很多,致使分配系数仅有微小差异的组分,也能得到很好的分离。

若色谱柱长为 L ,塔板间距离(亦称理论塔板高度)为 H ,则色谱柱的理论塔板数为 n ,于是

$$n = \frac{L}{H}$$

由塔板理论推导出的理论塔板数 n 的计算公式为

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 \quad (1.1)$$

式中, t_R 、 $W_{1/2}$ 、 W_b 均需以同一单位(时间或长度)表示。

显然,在一定长度的色谱柱内,塔板高度 H 越小,塔板数 n 越大,组分被分配的次数越多,则柱效能越高。

但由于死时间 t_M (或 V_M) 包含在 t_R (V_R) 中,而 t_M 并不参加柱内的分配,所以理论塔板数、理论塔板高度并不能真实地反映色谱柱分离的好坏。为了真实地反映柱效能的高低,应该用有效塔板数或有效塔板高度作衡量柱效能的指标,计算公式为

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R - t_M}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{W_b} \right)^2 \quad (1.2)$$

式中, t'_R 为调整保留时间; t_M 为死时间。

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}} \quad (1.3)$$

必须指出,色谱柱的有效塔板数越多,表示组分在色谱柱内达到分配平衡的次数越多,柱效越高,所得色谱峰越窄,对分离有利。但它不能表示被分离组分实际分离的效果,因为如果两组分在同一色谱柱上的分配系数相同,那么无论该色谱柱为它们提供的 $n_{\text{有效}}$ 多大,此两组分仍无法分离。由于不同物质在同一色谱柱上的分配系数不同,所以同一色谱柱对不同物质的柱效能不同,因此在用塔板数或塔板高度表示柱效能时,必须说明是对什么物质而言。

分离度 柱的总分离效能指标。分离度又称分辨率,用 R 表示。其定义为,相邻两组色谱峰的保留时间之差与两组分色谱峰的基线宽度总和之半的比值,即

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{\frac{1}{2}(W_{b_1} + W_{b_2})} \quad (1.4)$$

或

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{1.699(W_{1/2(1)} + W_{1/2(2)})} \quad (1.5)$$

式中, t_{R_1} 、 t_{R_2} 分别为 1、2 两组分的保留时间; W_{b_1} 、 W_{b_2} 分别为 1、2 两组分的色谱峰基线宽度; $W_{1/2(1)}$ 、 $W_{1/2(2)}$ 分别为 1、2 两组分色谱峰的半峰宽。

显然, 分子项中两保留时间相差越大, 两峰相距越远; 分母项越小, 即两峰越窄, 则分离度 R 越大, 相邻两组分分离越好。对于对称的等面积峰, 理论上可证明, 当 $R = 0.8$ 时, 两组分分离程度可达 89%; $R = 1.0$ 时, 分离程度可达 98%; $R = 1.5$ 时, 分离程度可达 99.7%。

1.4 气相色谱仪简介

气相色谱分析是在气相色谱仪上进行的, 虽然不同型号的气相色谱仪在外观及配置上有一定的差别, 但其基本设备和分析流程大致相同, 气相色谱仪流程图如图 1.1 所示。

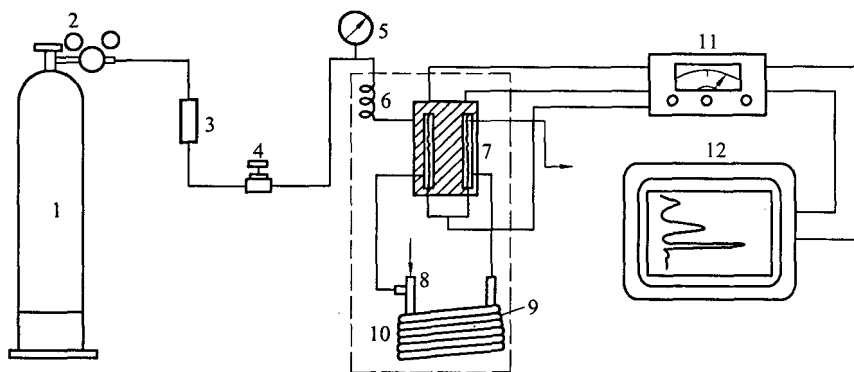


图 1.1 气相色谱仪流程图

1—高压钢瓶; 2—减压阀; 3—净化干燥管; 4—针形阀; 5—压力表; 6—预热管; 7—检测器;
8—进样器和气化室; 9—色谱柱; 10—恒温箱; 11—测量电桥; 12—数据处理系统

气相色谱的流动相, 称为载气。它是一类不与试样和固定相作用, 专门来载送试样的气体。常用的载气有 H_2 、 N_2 , 也可用惰性气体 He 、 Ar 等。

载气由高压钢瓶 1 (或气体发生器) 供给, 经减压阀 2 减压后, 通过净化干燥管 3 干燥、净化, 用气流调节阀 (针形阀) 4 调节并控制载气流速至所需值 (由压力表 5 显示柱前压力)。当置于恒温箱 10 中的进样器和气化室 8、色谱柱 9、检测器 7 均升温并恒定于所需操作温度时, 试样用注射器 (气体试样也可用六通阀) 由进样口以“插塞”方式注入, 在气化室瞬间气化, 被载气带入色谱柱 9 中进行分离。分离后的单个组分随载气先后进入检测器 7。检测器将组分及其浓度随时间的变化量转变为易测量的电信号。必要时将信号放大, 再驱动数据处理系统 12 记录下信号随时间的变化量, 从而获得一组峰形曲线。每个色谱峰代表试样中的一个组分。

由图 1.1 可见, 一般的气相色谱仪由以下五个部分组成: 载气系统 (包括气源、气体净化、气体流速的控制和测量); 进样系统 (包括进样器和气化室); 柱箱系统; 检测系统; 记录系统及数据处理系统 (工作站)。

其中, 色谱柱和检测器是色谱分析仪的关键部件。混合物能否分离, 取决于色谱柱, 分离后的组分能否准确检测出来, 取决于检测器。

1.5 气相色谱分析条件的选择

色谱分离条件的选择就是寻求实现组分分离的满意条件。已知混合物分离的效果同时取决于组分间分配系数的差异和柱效能的高低。前者由组分及固定相的性质决定,当试样一定时,主要取决于固定相的选择,这是实现组分分离的内在的、本质的因素。后者由分离操作条件所决定,这是实现组分分离的条件。因此,固定相和分离操作条件的选择,对于实现组分分离都是很重要的。

1.5.1 固定相及其选择

1. 气 - 固色谱固定相

气 - 固色谱一般用表面具有一定活性的吸附剂作固定相。常用的吸附剂有非极性的活性炭、中等极性的氧化铝、强极性的硅胶和分子筛等。由于吸附剂种类不多,不是同批制备的吸附剂性能往往不易重现,进样量稍大时色谱峰便不对称,以及高温下有催化活性等原因,致使气 - 固色谱的应用受到很大的局限。近年来,通过对吸附剂表面的改性及一些新的表面结构均匀的吸附剂的问世,气 - 固色谱的应用有所扩大。

2. 气 - 液色谱固定相

气 - 液色谱固定相由担体表面涂固定液构成,真正起分离作用的是固定液。由于担体性能会影响固定液涂渍的均匀性,直接影响色谱柱的分离能力。

(1) 担体。担体是一种化学惰性的多孔性固体颗粒。其作用是提供一个大的惰性表面,使固定液以膜的状态均匀地分布在其表面上。因为担体表面结构和性质对试样组分的分离有显著影响,所以气相色谱分离对担体有下列要求:

较大表面积,孔径分布均匀。

化学惰性好,表面没有吸附性,或吸附性能很弱,与被分离组分不起化学反应。

热稳定性好,有一定的机械强度。

颗粒大小均匀。

(2) 固定液。固定液基本上都是高沸点的有机物。虽然有机物数目繁多,但只有符合气相色谱要求者,方可用做固定液。

对固定液的要求:

挥发性小,热稳定性高。因固定液流失(被载气带走)或热分解,会使柱的寿命缩短,组分保留值的重现性变差。

化学稳定性好,不与待测物质发生不可逆的化学反应。

对试样各组分有适当的溶解能力。否则,组分易被载气带走,起不到分配作用。

选择性高,即对试样中性质(沸点、极性或结构)最相近似的两种组分有尽可能高的分离能力。选择性的高低常以此两组分在该固定液的柱上相对保留值的大小来表示,即

$$r_{21} = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} \quad (1.6)$$

r_{21} 应尽可能大。

固定液的选择目前尚无严格的规律可循,在大多数情况下,往往凭个人的实践经验或参考文献,结合前人总结的规律,通过实验比较来确定。

由相似原理得知,当固定液的性质与待分离组分间有某些相似性,如官能团、化学键、极性等相似时,分子间的作用力就强,待分离组分在固定液中的溶解度就大,分配系数就大,组分在柱内的保留时间也就越长。

利用固定液和待分析组分极性相似的规律选择固定液,能得到比较满意的分离效果,其选择的大体原则是:

分离非极性组分,一般选用非极性固定液。这时试样中各组分按沸点次序先后流出色谱柱。沸点低的先出峰,沸点高的后出峰。

分离极性组分,选用极性固定液。各组分按极性大小顺序流出色谱柱,极性小的先出峰。

分离非极性和极性的或易被极化的混合物,一般选用极性固定液。此时,非极性组分先出峰,极性的(或易被极化的)组分后出峰。

对于能形成氢键的组分,如醇、胺和水等的分离,一般选择极性的或氢键型的固定液。这时试样中各组分根据与固定液形成氢键的能力的大小先后流出。不易形成氢键的先流出,最易形成氢键的最后流出。

对于复杂的难分离的组分,常采用特殊的固定液或两种甚至两种以上的固定液,配成混合固定液。

(3) 固定液用量。固定液用量应以能均匀覆盖担体表面而形成薄膜为宜。液膜薄,传质快,有利于柱效能的提高和分析时间的缩短。各种担体表面积大小不同,固定液配比也不同,一般在 5% ~ 25% 之间,低的固定液配比,柱效能高,分析速度快,但允许的进样量低。

1.5.2 分离操作条件的选择

固定相选定后,分离操作条件的选择是以在较短时间内实现试样中难分离的相邻两组分的定量分离为目标的。

(1) 载气及其流速的选择。在填充色谱柱中,当柱子固定以后,针对某一特定物质用在不同流速下测得的塔板高度 H 对流速 u 作图,得 $H-u$ 曲线,如图 1.2 所示,在曲线的最低点 H 最小,即柱效能最高。与该点对应的流速为最佳流速 $u_{\text{最佳}}$ 。在实际工作中,为了缩短分析时间,往往使流速稍高于最佳流速。

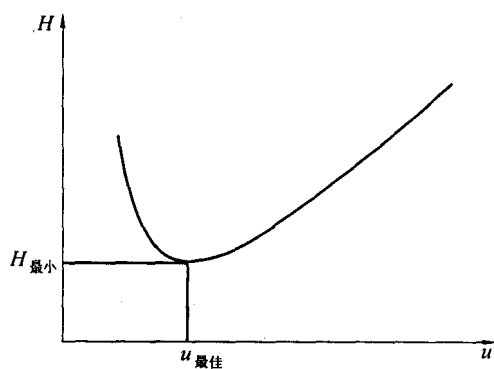


图 1.2 $H-u$ 曲线

(2) 柱温的选择。柱温是一个非常重要的操作变量,在柱温不能高于固定液最高使用温度的前提下,提高柱温,可以提高传质速率,提高柱效。另一方面,柱温选高了,会使组分的分

配系数 K 值变小,保留时间的差值(t_{R_2} 、 t_{R_1})减小,分离度 R 变小。因此,为使组分分离得好,柱温的选择应使难分离两组分达到预想的分离效果,以峰形正常而又不太延长分析时间为前提,选择较低些为好。一般所用的柱温接近被分析试样的平均沸点或更低。

(3) 进样时间和进样速度必须很快,否则,会使色谱峰高严重扩张,甚至改变峰形。一般

用注射器或气体进样阀进样,1秒钟内完成。

进样量应保持在使峰面积或峰与进样量成正比范围内。检测器性能不同,允许的进样量也不同,液体试样一般在 $0.1 \sim 5 \mu\text{L}$ 之间,气体试样在 $0.1 \sim 10 \text{ mL}$ 之间。

(4) 柱长及柱内径。增加柱长可提高柱效能,分离度 R 随 L 增加而增加,但分析时间则会延长,因此在满足一定分离度的条件下,应用尽可能短的柱子。柱内径小,柱效能高。填充柱柱管内径一般为 $3 \sim 6 \text{ mm}$ 。

(5) 气化温度的选择。应以试样能迅速气化且不分解为准。适当提高气化温度对分离及定量都有利。一般选择气化温度比柱温高 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

1.5.3 气相色谱检测器的选择

气相色谱检测器的作用是将色谱柱分离后的各组分,按其物理、化学特性转换为易测量的电信号 E 。信号的大小在一定范围内与进入检测器的质量 m 成正比,即

$$E \propto m \quad E = Sm$$

比例系数 S 称为检测器的灵敏度。它表示单位质量或单位体积的物质通过检测器时产生的响应信号的大小。

E 可以用检测器输出信号(电压或电流)表示,也可用记录仪上色谱图的峰面积或峰高表示。当 E 用峰面积表示时,上式可写成

$$S_i = \frac{A_i}{m_i}$$

式中, m_i 为组分 i 的进样量; A_i 为组分 i 的峰面积; S_i 为检测器对组分 i 的灵敏度。

必须指出,同一检测器对不同的物质有不同的灵敏度,即引入同样量不同物质在色谱图上产生的峰面积一般是不相等的。

检测器的响应特性可分为浓度型检测器和质量型检测器两类。浓度型检测器检测的是载气中组分浓度的瞬间变化,响应信号与进入检测器的组分浓度成正比。质量型检测器检测的是载气中组分的质量流速的变化,响应信号与单位时间内进入检测器的某组分的质量成正比。

检测器的种类虽然很多,但常用的仅四五种,其中尤以热导池检测器和氢火焰离子化检测器应用最多。

(1) 热导池检测器(TCD)。热导池由池体和热敏元件组成。池体多用铜或合金做成,其上有四个大小相同、形状完全对称的孔道,孔内各固定一根长短、粗细和电阻值完全相同的金属丝作热敏元件,其中两臂是参比池,两臂是测量池,构成桥路系统。热导池作为检测器,是基于不同的气体或蒸气具有不同的热导系数,金属丝具有电阻值随温度变化的特征。当恒定直流电通过热导池热丝时,热丝被加热到一定温度,热丝的电阻值上升到一定值。在未进试样时通过热导池参比池和测量池的都是载气。由于载气的热传导作用,使热丝温度下降,电阻减小。此时热导池的参比池和测量池中热丝温度的下降和电阻值减小的数值是相同的。

已知电桥平衡时,对应两臂电阻值的乘积相等。热导池正常工作时,热丝通过恒定直流电被加热,载气以稳定流速流经热导池。

未进样时,通过热导池两池孔的是载气,因载气由两池壁传导等量的热量,致使两池孔内热丝的温度和电阻值发生等值的变化,所以变化后两热丝的电阻值仍然相等。电桥处于平