

影印老林应用

西北轻工业学院

• 1981 •

# 序

本书是北京农药二厂廖谷生工程师、咸阳黄龙谋工程师，多年来应用薄层色谱于农药分析和地质领域的经验和体会的综合，分上、下两卷出齐。

上卷共十五章。介绍了薄层色谱的理论、专门术语、仪器和操作技术，以及分离、制取和测定的方法；还着重介绍了薄层色谱在农药生产过程中和分析测定中的应用。内容详尽，而且又有侧重。它既可满足初接触薄层色谱的读者学习和了解薄层色谱的需要，也对农药的分析和测定有实际的参考价值。为了对无机离子的薄层分离和对薄层的定量测定有一大致了解，由西北轻工业学院丁小清讲师增加补充了第四、五两章。黄龙谋工程师的工作主要反映在下卷中。

本书印制工作由西北轻工业学院田家乐教授负责组织领导，分析教研室丁小清讲师和科研处的同志参加具体的校对和刻印的组织工作。由于时间匆促，缺点和错误之处一定不少。敬请关于本书的读者批评指正。

0658.64

2811

# 《薄层分析基础和应用》目录

|      |                  |    |
|------|------------------|----|
| 第一章  | 前言               |    |
| 1.1  | 色谱分析             | 1  |
| 1.2  | 移动相和固定相          | 2  |
| 1.3  | 分离的原理            | 4  |
| 1.4  | 液相色谱的分史          | 5  |
| 1.5  | 薄层分析的基础          | 7  |
| 第二章  | 薄层分析             | 7  |
| 2.1  | 固体表面的吸附现象        | 7  |
| 2.2  | 吸附系数和分配系数        | 9  |
| 2.3  | 移动速率和保留体积        | 11 |
| 2.4  | 试样分布——塔板理论       | 11 |
| 2.5  | 分离能              | 14 |
| 2.6  | 谱带的形状            | 15 |
| 2.7  | 吸附色谱             | 17 |
| 1.   | 吸附剂              | 19 |
| 2.   | 展开剂              | 20 |
| 3.   | 分子构造和吸附间的关系      | 22 |
| 4.   | 氧化铝的吸附性          | 24 |
|      | A. 氧化铝的吸附性       | 24 |
|      | B. 活性的测定         | 25 |
| 5.   | 硅胶的吸附性           | 26 |
| 2.8  | 分配色谱             | 28 |
| 1.   | 担体的性质            | 28 |
| 2.   | 溶剂系 (固定相—移动相)    | 29 |
| 2.9  | 离子交换色谱           | 29 |
| 1.   | 离子的电荷不同          | 31 |
| 2.   | 离子交换的选择性         | 31 |
| 3.   | 特殊的吸附效果          | 31 |
| 4.   | Donnan膜平衡        | 31 |
| 2.10 | 色谱的选择            | 31 |
| 第三章  | 薄层分析文献           | 34 |
| 3.1  | 薄层分析的操作法         | 35 |
| 1.   | 薄层涂铺悬浊液的方法       | 35 |
| 2.   | 用玻璃棒以水平方向滑动铺层的方法 | 36 |
| 3.   | 浸渍法              | 39 |
| 4.   | 喷布悬浊液的方法         | 40 |
| 5.   | 特别薄层             | 41 |

|     |                |     |
|-----|----------------|-----|
| 3.2 | 吸附剂、担体和液态固定相   | 42  |
| 1.  | 吸附剂和担体         | 42  |
| 2.  | 液态固定相          | 45  |
| 3.3 | 薄层分离干燥、贮藏和特性   | 46  |
| 1.  | 薄层分离干燥和贮藏      | 46  |
| 2.  | 薄层分离特性         | 47  |
| 3.4 | 点样方法           | 51  |
| 1.  | 点状点样法          | 51  |
| 2.  | 线状点样法          | 53  |
| 3.5 | 展开剂            | 55  |
| 1.  | 混合溶剂的流出顺序 (硅胶) | 56  |
| 2.  | 聚酰胺的流出顺序       | 56  |
| 3.  | 展开剂的规格和要 求     | 56  |
| 4.  | 选择展开剂的方法       | 59  |
| 3.6 | 展开剂的方法         | 61  |
| 1.  | 溶剂蒸汽的饱和与边缘现象   | 62  |
| 2.  | 展开剂蒸汽的作用       | 64  |
| 3.  | 层析缸的设置         | 65  |
| 4.  | 上行展开法          | 66  |
| 5.  | 下行展开法          | 68  |
| 6.  | 圆形展开法          | 68  |
| 7.  | 扇形展开法          | 69  |
| 8.  | 双向展开法          | 69  |
| 9.  | TRT法           | 70  |
| 10. | 重复展开法          | 73  |
| 11. | 降段展开法          | 73  |
| 3.7 | 检出方法           | 74  |
| 1.  | 检出的方法          | 75  |
| 2.  | 显色剂            | 77  |
| 3.  | 显色剂对农药的检出      | 80  |
| 4.  | 有机磷农药的薄层色 谱    | 85  |
| 5.  | 无机磷农药的薄层色 谱    | 89  |
| 6.  | 无机磷农药的薄层色 谱    | 89  |
| 7.  | 无机磷农药的薄层色 谱    | 92  |
| 8.  | 无机磷农药的薄层色 谱    | 98  |
| 9.  | 无机磷农药的薄层色 谱    | 103 |
| 10. | 无机磷农药的薄层色 谱    | 107 |
| 11. | 无机磷农药的薄层色 谱    | 107 |
| 12. | 无机磷农药的薄层色 谱    | 108 |
| 13. | 无机磷农药的薄层色 谱    | 108 |
| 14. | 无机磷农药的薄层色 谱    | 113 |

第四章

一、二、三、四、五

第五章

一、

- (一) 目视法
- (二) 侧面法
- (三) 仪器测量法

|      |                   |     |
|------|-------------------|-----|
| 第二章  | 二、洗脱测定            | 116 |
| 第六章  | 分取薄层色谱            | 120 |
| 第七章  | 硅胶板及其薄层色谱         | 125 |
| 第八章  | 共沸溶剂作为Bunte在盐展开剂  |     |
|      | 的TLC.             | 134 |
| 第九章  | 色谱行为和化学结构         | 142 |
| 第十章  | 硫磺甲酯的薄层分析         | 156 |
| 第十一章 | 有机磷农药的分析          | 166 |
| 第十二章 | 乐果乳剂中乙烯利薄层色谱的含量测定 | 171 |
| 第十三章 | 棕榈油中果糖薄层分析        | 175 |
| 第十四章 | 氧化乐果              | 182 |
| 第十五章 | 农药试剂              | 192 |
| 附录   | 色试                | 203 |

# 薄层色谱法和应用

## 第一章 序 言

### 1.1 色谱分析

色谱分析是分离、精制混合物的有效方法之一。对混合物中的某一特定成分的分析，在找不到特殊的方法，或由于其他杂质成分的存在对分析产生干扰时，色谱分析法便可有效地用来解决特定成分的分析。另外，用这个方法所测得的常数，能够对试样进行定性，对分子结构的解析提供有力的数据。色谱与红外光谱、质谱以及核磁共振相配合，是有效地完成未知有机化合物的定性、定量工作的分析方法。

色谱的型式多，操作的方法发展得更为多样。目前它广泛地用到科学研究和生产控制中，并且在实践中，色谱技术不断完善和发展。在这本书中，以有机化合物作为对象，对液相色谱法的理论基础作一些解释，对薄层色谱的操作方法加以说明，对几种不同的应用方法用实例给以具体的介绍。

### 1.2 移动相和固定相

在色谱系统中，两个不相混合的相就构成了移动相和固定相。移动相 (mobile phase) 是在固定相上面移动的气体或液体。根据移动相的不同，就可分成气相色谱和液相色谱两大类。固定相 (stationary phase) 是固体或被保持在固体表面上的液体。前者的区分加上后者的区分法，从而使色谱法分成气—固 (gas-solid; G-S)、气—液 (gas-liquid; G-L)、液—固 (L-S)、液—液 (L-L) 四种色谱分析法。

样品被注入到移动相里，在移动相的作用下，样品中的各溶质对两相的作用不同而使各组分得到分离。试样是挥发性时，使用气相色谱法有利（在实际应用上大多数情况是采用气—液系统色谱 gas-liquid chromatography: GLC）。对不挥发性的试样并且遇热分解时，常用液相色谱法。也就是说两者各

有优缺点，但是液相色谱几乎对所有的物质都可应用，并且它的装置、操作方法都简单，因而广泛地普及应用。

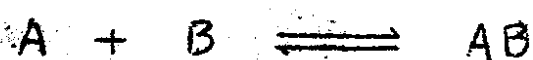
### 1.3 分离的原理

固体的固定相，是表面积很大的粒状物质，即吸附剂(adsorbent)所构成。而液体的固定相却被覆盖或被保持在担体上(support)。同样地，担体也是由表面积很大的粒状固体物质组成。将固定相填充到一个管状柱子内，移动相通过柱子内的固定相而流动。这个操作称为展开(development)。那个液态的移动相称为展开剂(developer)。在液相色谱的操作中，根据展开方式不同，移动相在固定相上流动的方式便可分为下降法和上升法。移动相在流动时所受的阻力大，流速比气相色谱的移动相流速要小得多。

色谱分离的原理，是根据移动相、固定相、试样之间的物理的、化学的相互作用来决定。若固定相是固体时，在分离中可以认为它起吸附(adsorption)现象。而固定相是液体时，在分离中则可以认为它起分配(partition; distribution)现象，其中包括离子交换(ion exchange)现象。色谱分离的原理就是以上这三种现象为依据。但是在实际的分离中，不是仅仅依据一种现象，而是常常依据这些组合而成的复杂的现象。例如试样被分配于二个液相之间时，作为保持固定相的液体所用的担体，在很多的分离场合，部分地具有吸附剂的作用。但是习惯上，在色谱分离中，以起主导作用的原理来称呼色谱名称。表1.1所示是根据不同的分离原理对色谱进行的分类。

所谓“吸附”是具有广泛的意义，要给予明确的定义是很困难的。在色谱分析里“吸附”是指一种物质在另一固体物质表面上的浓缩(聚集、凝缩)发生在被吸附的物质(一类分子)和吸附剂(另一类分子)层所构成的二相系统的分界面上。吸附作用只发生在吸附剂的表面层，这是一个表面吸附作用，与吸收作用(如氯化钙吸收水)是有区别的。作为一个纯物理的表面现象，吸附作用的特点是进行速度极快，在表面光滑的吸附剂上，实际上是瞬息间就完成。

在被吸附物质的分子与吸附剂晶格中，吸住这些分子之间的吸附和解吸过程，可用下面的吸附平衡方程式来表示：





式中：A —— 被吸附的分子；

B —— 吸附剂；

AB —— “吸附化合物”。

自左至右的过程表示吸附；自右至左的过程表示解吸。在吸附过程中，吸附——解吸——吸附是连续进行的，这个现象叫作可逆吸附；吸附后如果不能解吸则叫作非可逆吸附。在色谱分析里，吸附现象都属于可逆吸附。

产生非可逆吸附的原因，是由于吸附剂与被吸附的分子间发生化学作用而产生新物质（如形成共价键化合物），呈薄膜状复盖于吸附剂颗粒表面之上，因此没有解吸能力，并且干扰了正常的层析过程。非可逆吸附又称为化学吸附。化学吸附阻碍了混合物的正常的层析分离，所以在层析中，采用的吸附剂应该对于溶液的组成成分及溶剂都是化学上不活泼的。

在吸附剂的极性晶体表面A上，吸附某一物质的分子(P-Q)后，该物质的分子便呈极化。可以认为这种吸附以可逆吸附的方式进行并具有微弱的化学结合（如图1.1a所示的概念）。

表1.1 色谱的分类

| 移动相   | 固定相   | 分离的原理 | 名称         |
|-------|-------|-------|------------|
| 液体(L) | 固体(S) | 吸附    | 液-固色谱(LSC) |
|       |       | 离子交换  | 离子交换色谱     |
| 气体(G) | 液体(L) | 分配    | 液-液色谱(LLC) |
|       | 固体(S) | 吸附    | 气-固色谱(GSC) |
|       | 液体(L) | 分配    | 气-液色谱(GLC) |

如果吸附是非可逆地结合，那就在吸附剂固体表面上生成A-P共价结合（化学吸附）。

一方面，固体本身具有离子化的置换基。如图1.1b所示那样， $P^+$ 离子被保持在 $E^-$ 的表面时叫作“离子交换”。可以认为，吸附（即在极化时）的“极限”是在离子

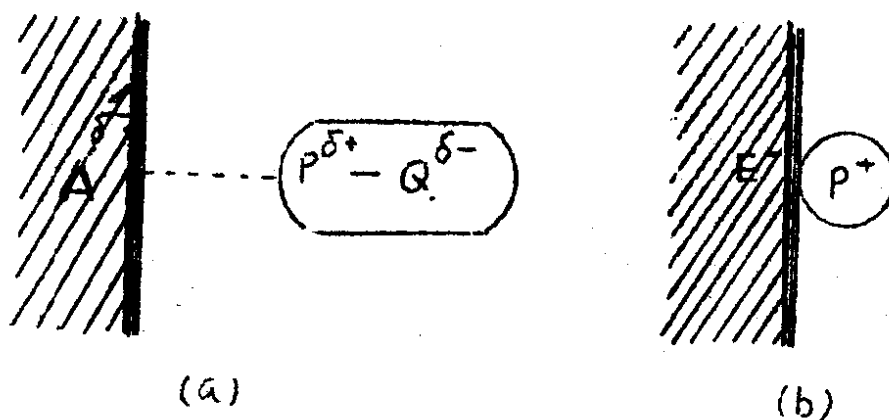


图1.1 吸附和离子交换



交换（即在离子化时）。离子交换仅仅适用离子化的物质即电解质。没有离子化性质的非极性溶剂，原则上是不能使用。通常以极性溶剂作为移动相（主要是水）是离子交换色谱的特征。

另一方面，两相是液态时，试样分布于二相。这种情况叫作“分配”。

在液相色谱里，混合物由于吸附（分配或离子交换）——溶质的连续反复过程，而形成了各自的谱带（band; zone）。这个谱带的图形，叫作色谱（chromatogram）。谱带由于连续的展开，而被顺次溶出（elution），并从柱内流出（effluence）。把这个方法叫做溶出法，这时的展开剂叫做溶出剂（洗提剂）（effluent），把溶质溶出而在色层柱内形成谱带的叫作柱层色谱（column chromatography）。

色谱的原理，是基于试样和固定相的相互作用，结果使得试样随移动相移动的速率变慢，而试样中各物质，由于分别和固定相作用的结果不同，随之带来在随移动相流动中的流速变慢程度不同而造成移动差。这种移动差，就可以使混合物中各组分得到分离。

#### 1.4 色谱分析的分类

色谱分析按照分离的原理进行分类已列于表1.1中。这种分类称为原理分类法，是最常用的。原理分类法将色谱分为液相色谱和气相色谱。这两者的差别在于移动相的形态不同，前者是液体，后者是气体。随着色谱技术的发展，近几年来又出现了高压液相色谱（high performance liquid chromatography），它的分离的原理是相同于液相色谱，只是在操作中展开剂受到较高的压力通过分离柱，然后将分离的各组分按照类似气相色谱自动检出法来定性和定量。

色谱分析按照操作方式不同可分为三种类型：

- a) 溶出分析（elution analysis）；
- b) 前沿分析（frontal analysis）；
- c) 置换分析（displacement analysis）。

这三种操作法都是液—固色谱，属于柱层色谱。在柱层色谱中，担体常填充到管状柱子中。此法适用于分离含量较高的物质，而对微量物质的检出却不适用。此外，对无色物质的谱带，要直接检出是很困难的。同时对分割从柱内流出的各组分

及对各组分性质的检查也是很麻烦的。柱层色谱的操作步骤麻烦、费时，不能迅速测定。所以对这样的“闭筒型”的填充系统必须加以改进，因而发展了板状的“开放型”填充系统(open column)。用“开放型”填充系统分离后，谱带(这时谱带叫做色谱斑或斑点spot)的显色和检出是很容易的，对微量物质的检测也适用。此外操作简单迅速，尤其是在和标准物质同时进行展开后，直接进行比较时，对未知物的定性是可以迅速地确认的。“开放型”填充方式很多，统称为板层色谱(plate chromatography)。

用玻璃板作为吸附剂或担体的支持体，然后将吸附剂或担体以层状涂布在玻璃板上制得填充系，再在该填充系上进行层析分离叫作薄层色谱(Thin-layer chromatography)，简称TLC。此外用特制的滤纸做担体或者在滤纸上涂布固定相所得的填充系统进行层析叫作纸分配层析或纸分配层析色谱(paper partition chromatography)，简称PC。这些板层色谱的各种型式，其理论基础都是一样的。用板层色谱的方法，移动相必然是液态。显然气态的移动相是无法进行试验的。

基于以上的论述，色谱分析按照填充型式的种类来分类列于表1.2中。

表 1.2 液相色谱的分类

| 柱层色谱      | 板层色谱                           |
|-----------|--------------------------------|
| 液-固(吸附)柱层 | 液-固(吸附)薄层、加工滤纸 <sup>①</sup>    |
| 离子交换柱层    | 离子交换薄层、加工滤纸 <sup>②</sup>       |
| 液-液(分配)柱层 | 液-液(分配)薄层、滤纸、加工滤纸 <sup>③</sup> |

注：①在滤纸上涂布氧化铝、硅胶等作为吸附剂。

②离子交换纸等。

③在滤纸上浸渍石蜡油等。

### 1.5 薄层色谱分析的历史

首先观察到色谱法大有可为的是俄国植物学家史威特(Tsivett)，他于1906年用落出展开法分离植物色素和无机物质的分离而开创了色谱分析。这个方法的重要意义，当时不被人们所认识。经过25年之后才被库宁(Kuhn)等人所重视。他们利

用色谱分析成功地分离出植物成分的胡萝卜素和色黄素。从此色谱分析的重要性就被人们所认识，并开展了广泛的研究。1940年Tiselius, Claesson发表了前沿分析和置换分析。1941年Martin等人发展了纸层色谱，为在医学等方面的研究做出了贡献。1952年Martin等人以气体和易挥发性的物质为对象开展了气相色谱的研究，使色谱分析在分析化学史上具有划时代的意义。

1938年Izmailov, Shraiber制作了吸附剂的薄层以圆形展开法，试验了吸附色谱的微量化，以后Meinhard, Hall改进将吸附剂用淀粉粘着。此后，Kirchner, Miller<sup>①</sup>改进以玻璃板作为支持体来制备薄层，并用上升法展开时对挥发性芳香植物油等进行了分析。这些当时称为色谱带(chromatostrip)法，后Reit-sema<sup>②</sup>根据应用玻璃板改名为色谱板(chromatoplate)法。这些就是薄层色谱的前身。由于当时技术不完善，还不能达到作为正规的试验方法。薄层色谱的普及归功于西德Stahl<sup>③</sup>。他于1959年提出制备薄层时所用的装置、吸附剂、操作方法的一系列标准化。这个方法类似纸层色谱的型式，也可做分配色谱用和微量分析用，操作简便而迅速、灵敏、准确度高，因而取得了广泛的应用。现在薄层色谱在化学领域应用非常普及，文献很多，发展很快。

## 第二章 薄层分析的基础

薄层色谱是属于液相色谱的一种。从液相色谱分类的表1.2中可知是属于板层色谱。这些填充型式不同的各种液相色谱，不管其操作方式有何不同，但是有着相同的分离原理。

假如我们宏观地看，认为色谱用的柱子是一个均一的媒介物时，谱带的移动可用一个比较简单的公式来表示。另外，试样的分布也同样可用公式来表示，以及固体表面的吸附现象等。有关这些问题，说明如下：

### 2.1 固体表面的吸附现象

当气体（或液体）分子运动到固体表面上时，由于气体（或液体）分子与固体表面分子之间的相互作用，气体（或液体）分子便会暂时停留在固体表面上，形成气体（或液体）分子在固体表面上的浓度增大，这种现象称为气体（或液体）分子在固体表面的吸附。

固体表面可以对气体和液体进行吸附的现象早就为人们发现和利用。在生产实践中，我国劳动人民很早就知道新烧好的木炭有吸湿、吸臭的性能，曾将它用于建筑物中，作为最早的环境保护措施。在长沙马王堆一号汉墓的发掘中发现，在棺槨的外面有一层木炭作为防腐剂，这说明我国劳动人民在距今两千多年前对吸附的应用就已达到相当高的水平。随着生产斗争和科学实验的不断发展，吸附作用也得到了更广泛的应用。人们利用吸附回收少量的稀有金属，对混合物进行分离、提纯，回收溶剂，处理污水，净化空气以及将吸附用于防毒过滤（如防毒面具）等等。

在科学实验中，人们得知气体与固体的热交换是借助于吸附作用进行的。如果没有这种热交换过程，地球上的生命即难以存在。当一般情况下难以发生的化学反应，添加催化剂（如新近问世的环糊精等）往往反应却能顺利进行，这也和吸附有关。因此，在催化领域中关于吸附的研究和应用，对工农业和国民经济也具有特殊重要的意义。当前石油化工如此蓬勃的发展，很重要的一个方面，也要归功于对吸附的深入研究。总之，固体表面的吸附现象对我们日常生活、工农业生产科学技术都有极其重要的意义。

在第一章已讨论过，吸附作用可以分为两种类型。一种为物理吸附，即吸附质分子与吸附剂之间的作用是范德华（Van der Waals）引力。另一种为化学吸附，即吸附质分子与吸附剂之间形成表面化学键（如离子交换色谱）。

固体表面为什么能吸附气体（或液体）分子呢？这是因为固体表面的分子与内部分子不同，存在着剩余的表面自由力场。当气体分子碰到固体表面时，其中一部分就被吸附，并释放出吸附热。在被吸附的分子中，只有当其热运动的动能足以克服吸附剂引力场的位垒时才能重新回到气相，所以在与气体接触的固体表面上，总是保留着许多被吸附的分子。

由于固体表面的分子存在剩余的表面自由力场而吸引气体分子，所以表面越大，吸附力越强。也就是说，大块固体每单位重量的物质具有的表面积小，故表面能的作用不明显，吸附现象也不明显。但是对于高分散度的固体粉末来说，每单位重量的物质所具有的表面积就很可观。例如对于圆球形小颗粒，它的比表面积 $\sigma$ （每克物质所具有的表面积）可用下述公式④表示：

$$\sigma = n 4\pi r^2 = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (2.1)$$

式中： $n$  —— 每克物质包含的小颗粒数；

$r$  —— 小颗粒半径；

$d$  —— 小颗粒直径；

$\rho$  —— 固体的密度。

若设 $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ， $d = 1 \mu$ ，则 $\sigma = 2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ （或 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ），可见对于这样的小颗粒，表面能的作用即吸附作用就将显得很突出了。在以上的计算中，只计算了每个颗粒的外表面积，而当每个颗粒内部还包含着许多不同形状的孔时，颗粒内部细孔的表面积即为内表面积，它通常比外表面积还要大几个数量级。孔愈小孔数愈多，表面积就愈大。例如一般的色谱固定相比表面积通常为每克数百平方米，所以薄层色谱吸附剂细度要控制在200-300目之间，其原因就在于此。

如果吸附剂表面上所吸附的吸附质分子只有一个分子的厚度，则称为单分子层吸附。当吸附质的温度低于正常沸点时，往往发生多分子层吸附。所谓多分子层吸附，就是除了直接和

固体吸附剂表面接触的第一层吸附外，还有相继各层的吸附。

一般在日常所遇到的吸附或实际应用所遇到的吸附中，多分子吸附层居多。为什么会产生多分子吸附层呢？假使吸附剂表面被一层吸得很牢固的吸附质所复盖，而且这种物质的分子是极化的，那末这表面本身又可以吸引周围空间的自由分子，并且使它们也极化，这样也产生了第二层、第三层等等吸附层。此时吸附随着吸附质浓度的增加而无限地增加。只要吸附剂表面没有被吸附质分子所占据，则在高浓度时，在吸附剂上可以增加很多的层，在这种情况下，吸附已经是多分子了。

温度的改变对于吸附也有极大的影响。当温度增高时吸附降低。但在化学吸附的情况下，温度增高时被吸附物质的量也随着增加。

## 2.2 吸附系数和分配系数

吸附是捕获或保持试样在固体的表面上的一种现象，与温度、压力（或浓度）有关系。图

2.1 所示二氧化碳的压力和活性碳吸附量之间的关系，是吸附气体的一例。观看此图的吸附——等温（adsorption isotherm）线时，在低压时近似于直线，随后逐渐弯曲，最后近似平行于横轴，因此被吸附的溶质的浓度  $C_1$  和溶液中的浓度  $C_2$  之比  $C_1/C_2$ （把这个数值叫作吸附系数），除一般低浓度范围外，

不是一个常数。吸附剂对流动相中溶质的吸附也和气体的吸附相似，即吸附系数只有在低浓度时才是常数。

在两个不相溶而分层的溶剂中，预先将某一溶质于一溶剂中，在没有振力的情况下，该溶质在一定时间内还是处于原溶剂中。如果把这两相在一定温度下充分振荡混合后再放置时，则该溶质按一定比例也分配在另一溶剂中。和吸附的情况类似，同样地也有分配——等温（partition isotherm）线的关系，它的等温线不同于吸附。不管溶液中溶质浓度怎样，分配等温线是

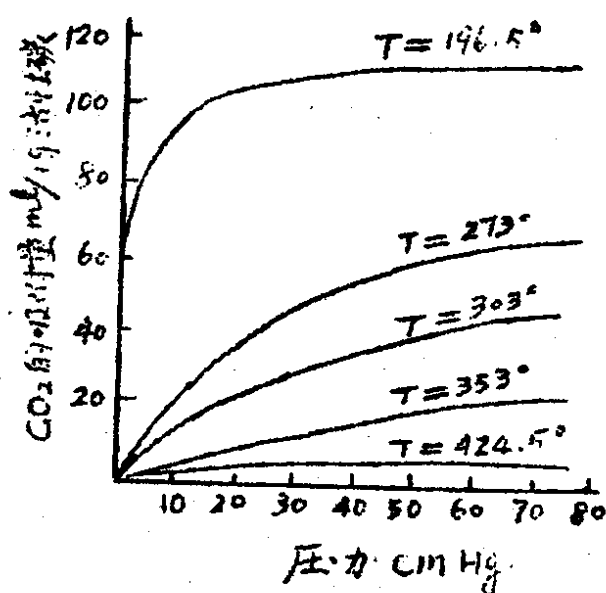


图2.1 活性炭吸附二氧化碳

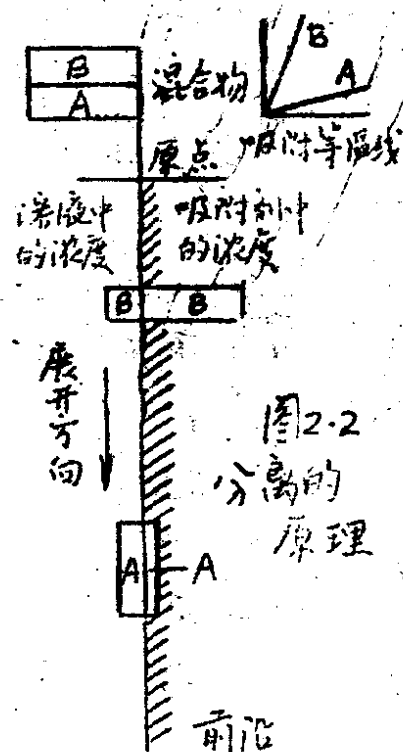
直线型部分多，弯曲部分少。在相同的浓度  $C_1$ 、 $C_2$  之比，即分配系数是一个常数。  $\frac{C_1}{C_2} = K$

这就是伦斯格 (Nerst) 分配定律。表 2.1 所示碘在水和四氯化碳之间的分配。由此表可以看出，在低浓度时， $K$  值基本上是一个常数，而浓度高至一定时， $K$  值就增大。因此只有当溶质在溶剂中的浓度极低时，分配定律才是正确的（下面论述的理论是只限于直线型的等温线）。

表 2.1 在 25°C 时碘在水和四氯化碳之间的分配

| $[I_2]_{H_2O}$ ( $I_2$ 在水中的浓度 (克/升)) | $[I_2]_{CCl_4}$ ( $I_2$ 在 $CCl_4$ 中的浓度 (克/升)) | $K = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}}$ |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0.2913                               | 26.61                                         | 87.91                                    |
| 0.1934                               | 16.54                                         | 85.85                                    |
| 0.1276                               | 10.88                                         | 85.30                                    |
| 0.0818                               | 6.966                                         | 85.13                                    |

以上论述是非连续的操作。关于色谱的吸附或分配现象则是连续地进行。也就是说，在吸附（分配）各次的瞬间，解吸（或溶离）也在发生。这些吸附—解吸—吸附（或分配—溶离—分配）是连续地反复进行。当吸附（分配）等温线呈水平（或平行于横坐标）时所相应的试样，就表现出完全没有被吸附（或分配），这时的试样移动速度最大，而最先达到展开的顶端。当等温线垂直于横坐标时所相应的试样，就表现出完全被吸附（或分配），这时的试样移动速度为零而停留在原点上。在这两者之间等温线有一倾斜角度。当等温线倾斜的角度小时，试样移动速度快，而倾斜角度大时，则试样移动速度就慢。把两个物质 A、B 的吸附（分配）系数以  $K_A$  和  $K_B$  表示，当  $K_A < K_B$  时，则混合物里的 A，更多地分布在移动相中，并且移动较迅速。这种情况用图 2.2 所示的模型来表示，所以移动速度大的 A，和移动速度小的 B，在展开时达到了分离。





### 2.3 移动率和保留体积

在液相色谱的系统里（指规定的固定相和移动相的种类、温度等），试样的性质以移动率（rate of flow）， $R_f$ 值（ $R_f$  value）或保留体积（retention volume）来表示。

A. 移动率：随移动相移动的物质，因为和固定相接触，或被固定相吸附或部分配在固定相上，便必然地把移动相流动滞后，而形成各自不同的流速在柱中或层析板上移动。移动率就是试样的移动速度和移动相的流速之比，把这个值叫做 $R_f$ 值，所以 $R_f$ 值 $\leq 1$ 。

可是在实际的色谱操作中，溶质和溶剂的移动速度随移动距离不同而不同，并且难以测定。因此 $R_f$ 值以试样移行距离和移动相前沿的距离之比，即可用下式表示：

$$R_f \text{ 值} = \frac{\text{从原点到斑点中心的距离 (cm)}}{\text{从原点到展开顶端的距离 (cm)}}$$

B. 保留体积：试样从被注入到色层柱中到流出时所消耗流动的移动相体积，以 $V_R$ 表示（称为保留体积）。同样从注入到流出的时间（称为保留时间），以 $t_R$ 表示。移动相的流速以 $V$ 表示，则保留体积 $V_R$ 以下式表示：

$$V_R = V \cdot t_R$$

保留体积是和 $R_f$ 值相联系的，也就是说，将展开剂移动的速度作为1时，试样移动的速度就是 $R_f$ 值。因此，当展开剂达到色层柱的顶端时，试样达到相当于 $R_f$ 值（小于1）的位置。此外，若继续展开时，试样达到色层柱的顶端所需要展开剂的量就等于保留体积。

在上述情况下，色层柱中移动相的体积以 $V_m$ 表示时， $R_f$ 值和 $V_R$ 之间关系可用下式表示：

$$R_f = \frac{V_m}{V_R}$$

### 2.4 试样的分布——塔板理论

将在后面的2.6节（P. 15）中详细论述溶分子构造与吸时间的关系，但是对试样的分布状态在此进行研究，作为试样分布的理论有二种，即塔板理论和速率理论。以下对塔板理论



(又名段理论)介绍如下:

在液相色谱中, 当二相为液相而一为固定相, 另一方就是移动相。也就是说, 作为固定相的液体被保持在担体上。这时, 我们就可以把吸附剂组成的柱体看成是由许多的塔板(或段)而构成的不连续的介质, 这样处置对试样分布的解释较为方便。这个理论叫做塔板理论(Stage theory; Plat theory), 这是由Martin<sup>⑥</sup>等人所提出的理论。

假设塔(塔板或段)是由  $n+1$  ( $0, 1, 2, \dots, n$ ) 个相连接, 其中有三个槽如图2.3所示那样连接着。图中,  $C_m, C_s$  分别表示移动相和固定相试样的浓度, 当试样注入到容器0内时, 便在两液相中进行分配。图中左边的层为液体固定相, 右边的层为移动相(气体或液体)并按一定的流速通过该槽时, 试样就随着移动相顺序地进入下一个槽内。这时假设处在如下情况:

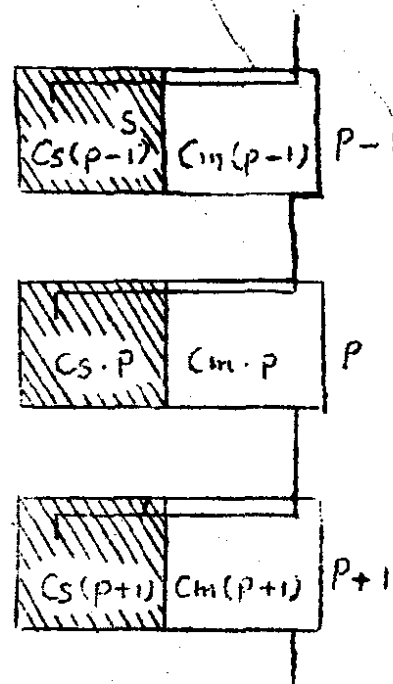


图2.3 连接槽  
(塔板)

1. 各槽中移动相和固定相的容积  $V_m, V_s$  相等。

2. 二相的平衡瞬间完成。

3. 分配等温线为直线型, 即下式成立。

$$C_{s.p} = K C_{m.p} \quad \dots \dots \dots (1)$$

从槽  $p-1$  进入  $P$  槽内的移动相的容积为  $dV$ , 随该移动相进入  $P$  槽的溶质量则为  $C_{m.(p-1)} \cdot dV$ 。因为  $C_{m.(p-1)} \neq C_{m.p}$ , 所以在  $P$  槽内的试样量发生变化, 在两相中分别产生  $dC_{s.p}$  和  $dC_{m.p}$  的浓度变化。因此, 两相的试样量只分别变了  $V_m \cdot dC_{m.p}$  和  $V_s \cdot dC_{s.p}$ 。由质量守恒定律, 便可得到下式:

$$(C_{m.(p-1)} - C_{m.p})dV = V_m \cdot dC_{m.p} + V_s \cdot dC_{s.p} \quad \dots \dots (2)$$

将式(1)代入式(2)消去  $C_{s.p}$  得:

$$\frac{dC_{m.p}}{dV} = \frac{C_{m.(p-1)} - C_{m.p}}{V_m + KV_s} \quad \dots \dots \dots (3)$$

当试样只存在0槽时, 在两相中其浓度分别为  $C_{m.0}$  和  $C_{s.0}$  表示, 解式(3)便得:

$$C_{m.p} = C_{m.0} \frac{e^{-V \cdot V^P}}{P} \quad \dots \dots \dots (4)$$