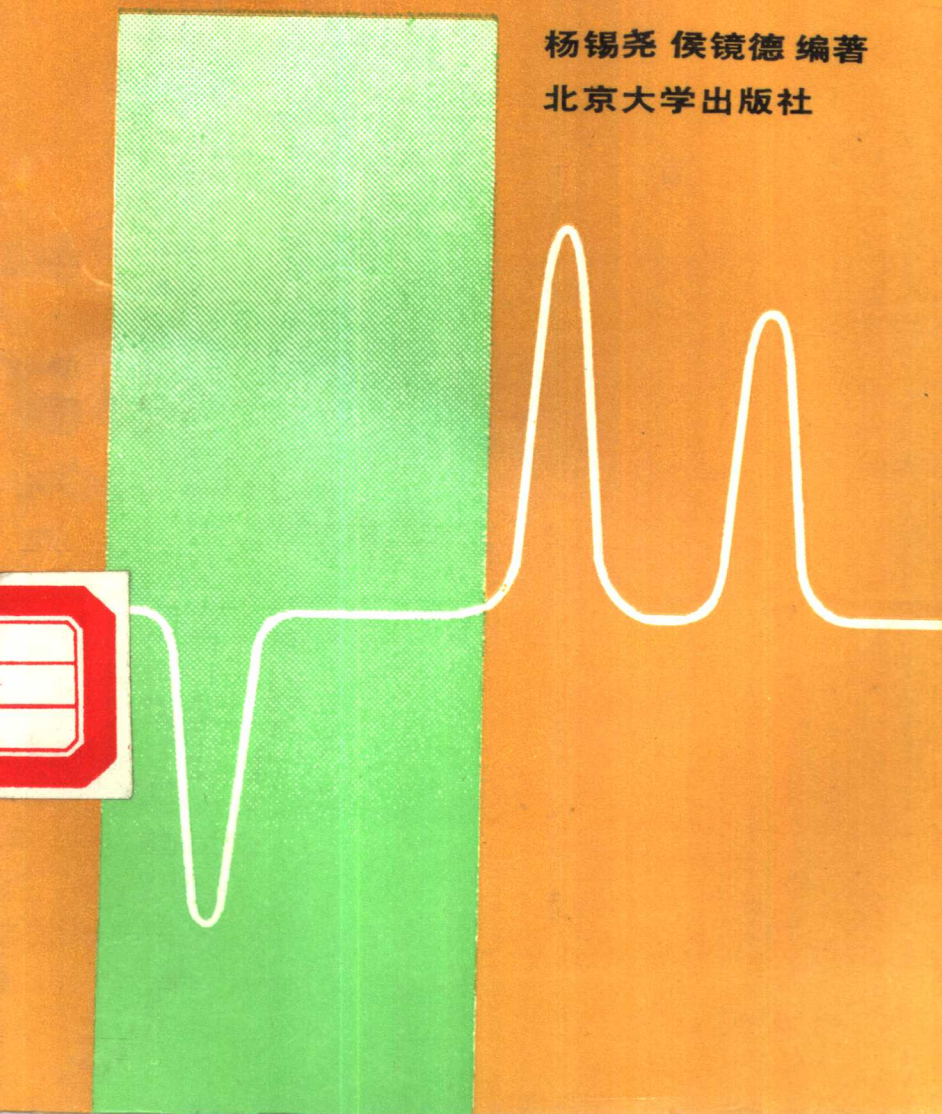


物理化学的 气相色谱研究法

杨锡尧 侯镜德 编著
北京大学出版社



物理化学的 气相色谱研究法

杨锡尧 侯镜德 编著

北京大学出版社

内 容 提 要

本书介绍气相色谱法在物理化学领域中的应用，它在系统地讨论气相色谱法的热力学和动力学理论的基础上，全面地介绍了气相色谱法在热力学参数测定、化学动力学研究、表面和催化科学等研究中的应用。

本书可供色谱分析工作者、化学和化工科技人员以及高等学校有关专业的大学生、研究生和教师参考。

物理化学的气相色谱研究法

杨锡尧、侯镜德 编著

责任编辑：朱新邨

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 9.625印张 240千字

1989年11月第一版 1989年11月第一次印刷

印数：0001—2,500册

ISBN 7-301-00806-6/O·144

定价：4.80元

前 言

我们在浙江大学化工系和北京大学化学系分别多次向高年级学生和部分研究生开设“气相色谱法在化学工程中的应用”和“物理化学测试中的气相色谱法”课程，他们学过这门课程后普遍觉得对实际工作很有帮助。我们在自己的科研实践中也深感气相色谱法用于物化领域的研究具有很多的优越性，这种优越性不仅表现为常说的气相色谱法的设备简单，更重要的是它的有效性和可靠性。正因为如此，我们觉得这个方法有必要加以推广。基于这种认识，明知我们水平不高，但为了对推广这种方法起到微小的促进作用，便毅然决定合作编著此书。

我们在原有的两套讲义的基础上，经过几年的教学和科研实践，进一步修改、补充，前后经历三年左右时间才终于搞成现在这本书。这本书的对象现在已不仅是大学生和研究生了，书中大量收集了有关气相色谱法在热力学、动力学、表面和催化科学等研究应用的实例，所以凡从事与化学有关的科技人员预计会从中得到好处。为了尽量使这本书具有理论性和实践性统一的特点，书中化了不少篇幅讨论气相色谱的基本理论问题，以及在各领域应用时的理论基础。

本书编写过程中得到庞礼教授和朱自强教授的关怀和支持，得到北大出版社孙德中，朱新邨同志的鼓励和支持，以及我们各自的教研室其他同志的鼓励和支持，没有这些老师和同志们的帮助，这本书是难以完稿的。另外，听过我们讲课的同学，也曾给我们不少的启示。借此机会我们仅向曾给我们帮助和支持的所有同志表示感谢。

本书第一、二章，第十至第十三章由杨锡尧撰写，第五至第九章及第十四章由侯镜德撰写，第三、四章由杨、侯二人合写。由于我们水平所限，书中肯定会有不少错误，我们期待着广大读者及同行们批评和指正，以便作进一步的修改。

侯镜德 杨锡尧

1985年6月

主要符号表

A	柱总内截面积; 峰面积; Van Deemter 方程中的 $2\lambda d_p$ 项。
A^g	柱中气相自由截面积。
a	活度; 极化率。
a_{nm}	官能团 n 和 m 间交互作用参数。
B	Antoine 方程常数; Van Deemter 方程中的 $2rD_g$ 项。
B_m	二元混合物的第二维利系数。
B_{11}	纯溶质(1)的第二维利系数。
B_{22}	纯载气(2)的第二维利系数。
B_{12}	溶质(1)和载气(2)的交联第二维利系数。
c	独立组分数; 浓度; Antoine 方程常数; 第三维利系数; 外自由度; 接触点总数。
c^g	溶质在气相中的浓度。
c^L	溶质在固定液中的浓度。
c^s	溶质在吸附剂表面的浓度。
C_g	气相传质阻力。
C_k	动力学方程传质阻力项。
C_l	液相传质阻力。
c_{max}	溶质在峰顶处气相中浓度。
C_F^E	过量偏摩尔热容。
C_s	质量传质阻力。
D	分子扩散系数; 第四维利系数。
D_g	溶质在气相中的扩散系数。
D'_g	溶质在气相中的有效扩散系数。
D_l	溶质在液相中的扩散系数。
d_f	液膜厚度。
d_0	柱管内直径。

- d_p 担体平均颗粒直径。
 E 内聚能；反应活化能。
 E_d 脱附活化能。
 E_r 还原活化能。
 F_o 柱出口处，室温时用皂膜流速计所测的体积流速。
 $\bar{F}_o$ 在柱温及平均柱压下的气体平均体积流速。
 F_{o0} 在柱平均压力下换算成 0°C 时的气体平均体积流速。
 $F_o(1)$ 距离柱进口 1 处的体积流速。
 f 逸度；接触点数的分率。
 G 自由能；官能团种类；回归目标函数。
 ΔG_M 混合过程自由能。
 ΔG_M^E 混合过程过量自由能。
 $\Delta \bar{G}_M^E$ 无限稀释下偏摩尔混合过程过量自由能。
 ΔG_s 标准化学势的变化
 g_{11} 组分(1)分子间相互作用力；分子间能量作用参数。
 H 亨利常数；理论塔板高度；焓。
 ΔH_s 吸附热。
 ΔH_M 混合过程焓。
 ΔH_M^E 混合过程过量焓。
 ΔH_s 溶解焓。
 $\Delta \bar{H}_s$ 无限稀释下偏摩尔溶解焓。
 ΔH_v 蒸发焓。
 h 构型焓；Plank 常数。
 I 电离能；保留指数。
 j 压力梯度校正因子。
 K 汽液平衡常数；热导池常数。
 K_s 吸附平衡常数。
 K_d 脱附平衡常数。

K_L	溶质在气相与固定液相间的分配系数。
k	Boltzmann 常数; 反应速度常数; 一般常数。
k'	分配容量 (又称柱容量比; 容量因子)。
k_d	脱附速度常数。
L	柱长。
M_L	溶剂 (固定液) 的分子量。
M_1	溶质(1)的分子量。
m	峰中溶质总量。
N	以脉冲方式进入载气的板体积数。
N_A	Avogadro 常数。
N_s	表面活性原子数。
N_c	活性中心数。
N_1	溶质(1)的分子数。
n	摩尔数; 理论板数; 反应级数。
n^g	溶质在气相中的摩尔数。
n^L	溶质在液相中的摩尔数。
n^s	溶质在固体表面的摩尔数。
P	体系总压。
$\bar{P}$	平均柱压。
P_1	柱进口压力。
P_o	柱出口压力。
P_1^0	溶质(1)的饱和蒸气压。
P_s	吸附质的饱和蒸气压。
P_w	室温下水的饱和蒸气压。
p	溶质分压; 溶质分配在气相中的重量分数。
Q	官能团的表面积参数。
q	溶质分配在固定相中的重量分数; 吸附量。
q_d	微分吸附热。

- q_i 等量吸附热; i 组分的表面积参数。
 q_m 单分子层饱和吸附量。
 R 气体常数; 保留比; 分散度; 基团体积参数。
 R_K 官能团 K 的体积参数。
 R_0 柱盘管在中心处的曲率半径。
 r 二分子质心间距离; 溶剂和溶质的摩尔体积之比; 吸附剂粒子内的径向坐标; 气相通道的弯曲因子。
 r_i i 组分体积参数。
 r_0 柱管内半径。
 S 熵; 萃取精馏溶剂选择性。
 S^0 绝对熵。
 S_g 比表面。
 ΔS_M 混合过程熵。
 ΔS_M^E 混合过程过量熵。
 $\Delta \bar{S}_M^E$ 无限稀释下偏摩尔混合过程过量熵。
 T 室温 $^{\circ}\text{K}$ 。
 T_b 沸点 $^{\circ}\text{K}$ 。
 T_c 柱子或体系温度 $^{\circ}\text{K}$ 。
 T^c 临界温度 $^{\circ}\text{K}$ 。
 T_g 玻璃化温度 $^{\circ}\text{K}$ 。
 T_m 脱附峰顶相应的温度 $^{\circ}\text{K}$ 。
 T_0 0°K 。
 t 时间; 温度 $^{\circ}\text{C}$ 。
 t_d 溶质在气相中走一段距离的时间。
 t_f 溶质在液相走一段距离的时间。
 t_g 溶质在气相中所消耗的总时间。
 t_l 溶质在液相中所消耗的总时间。
 t_M 死时间。

t_N	净保留时间。
t_R	保留时间。
t_R^0	校正保留时间。
t'_R	调整保留时间。
U	内能。
u	载气线速。
u_1	记录纸移动速度。
u_s	溶质移动线速度。
V	吸附体积。
V^c	临界体积。
V_g	比保留体积。
V_L	柱中固定液体积。
V_M	死体积；气相体积；单分子层饱和吸附体积。
V_M^0	校正死体积。
V_N	净保留体积。
V_R	保留体积。
V'_R	调整保留体积。
V_R^0	校正保留体积。
V_s	气固色谱固定相体积。
v	气体通过柱的积分体积。
v^g	单位柱长气相体积。
v_i	溶质(i)在液相中的偏摩尔体积。
v_i^0	纯溶质(i)的摩尔体积。
v_i^∞	溶质(i)在液相中无限稀释情况下的偏摩尔体积。
v_f	摩尔体积。
v^s	单位柱长固定相体积。
W	溶质进样重量，固体样品重量；色谱峰宽。
$W_{\frac{1}{2}}$	色谱峰的半峰宽。

- W_L 固定液重量。
- X 色谱柱轴向距离。
- $N X_i$ 以脉冲方式通过柱中 N 个板体积后，组分在柱内任何一板 i 上的重量分数。
- x 溶质在液相中的摩尔分数。
- y 溶质在气相中的摩尔分数。
- Z 压缩因子；非理想校正因子；脱附活化能随吸附热变化的变化率。
- α 相对挥发度；床层空隙率。
- β 液液萃取选择性；吸附剂内孔体积分数；升温速率。
- γ 溶质在液相中的活度系数。
- γ_i^∞ 溶质(1)在液相中的无限稀释下的活度系数。
- γ_a 活度系数中的无热部分。
- γ_t 活度系数中的有热部分。
- δ 溶解度参数；计算生成热的中间参数；分子特征参数。
- ε 柱的空隙率。
- ε^* 势井深度。
- θ 覆盖度。
- θ_i i 组分平均表面积分数。
- $\bar{\theta}_m$ 官能团 m 的表面积分数。
- Λ Wilson 参数。
- λ 填充柱中和填充均匀性有关的因素；非极性溶解度参数。
- μ 化学势；偶极矩；矩。
- $\mu_1^0(T, P)$ 在温度 T ，压力 P 下纯组分(1)的化学势。
- μ_1^l 组分(1)在液相中的化学势。
- μ_1 一级矩。
- σ 标准偏差；分子截面积。

ρ_L	固定液密度。
τ	极性溶解度参数。
Φ	体积分率。
χ	相互作用参数；分子间吸引力位能场。
χ^E	能量效应。
χ^s	结构效应。
Ω	构型配分函数。

目 录

第一部分 绪 论

第一章 色谱方法	(1)
1.1 色谱法简史	(1)
1.2 气相色谱法的分类	(4)
1.3 物化色谱法的研究内容	(6)
1.4 物化色谱法的优越性和局限性	(7)
第二章 气相色谱法基础	(10)
2.1 物化色谱法的常用实验流程	(10)
2.2 物化色谱法的基本设备单元	(13)
2.3 重要概念和计算公式	(19)
2.4 误差分析	(23)

第二部分 理论基础

第三章 溶解和吸附过程的热力学基础	(27)
3.1 气液溶解平衡	(27)
3.2 气固吸附平衡	(35)
第四章 气相色谱的热力学基础	(39)
4.1 分配等温线	(39)
4.2 分配系数和保留体积的关系	(41)
4.3 色谱理论	(43)

4.4	气液色谱过程的热力学	(44)
4.5	气固色谱过程的热力学	(50)
4.6	有限浓度下的迎头色谱理论	(51)

第五章 气相色谱的动力学基础 (61)

5.1	塔板理论	(61)
5.2	速率理论	(69)

第三部分 应用

第六章 无限稀释活度系数的研究 (73)

6.1	无限稀释活度系数的测定和数据处理	(73)
6.2	混合溶剂的研究	(93)
6.3	高压气液平衡的研究	(95)
6.4	色谱法测定的数据在工程上的应用	(99)

第七章 溶液理论的研究和热数据的测定 (106)

7.1	过量偏摩尔参数	(106)
7.2	非电解质溶液理论	(114)
7.3	高聚物溶液理论	(130)
7.4	过量偏摩尔热容	(131)
7.5	溶解热	(132)
7.6	生成热和反应热	(137)

第八章 维利系数的研究 (144)

8.1	定义	(144)
8.2	发展概况	(144)
8.3	实验方法	(147)
8.4	数据的可靠性	(148)
8.5	维利系数的重要性	(154)

第九章 纯物质物性的研究 (158)

- 9.1 相变的研究 (158)
- 9.2 蒸发潜热 (165)
- 9.3 沸点 (166)
- 9.4 蒸气压 (167)
- 9.5 分子量 (169)
- 9.6 分子结构 (175)
- 9.7 其它特性 (175)

第十章 气固物理吸附的研究 (178)

- 10.1 气相色谱法研究气固吸附的梗概 (178)
- 10.2 迎头色谱法和迎头色谱特征点法 (179)
- 10.3 冲洗色谱特征点法测定吸附等温线和固体表面积 (184)
- 10.4 迎头冲洗色谱法测定固体的表面积 (187)
- 10.5 热脱附色谱法测定固体的吸附等温线和宏观结构 (188)
- 10.6 类B点法测定固体表面积 (196)
- 10.7 校正曲线法测定固体表面积 (197)

**第十一章 化学吸附和化学滴定法研究固体表面的
物理化学性质** (199)

- 11.1 吸附热的测定 (199)
- 11.2 固体表面酸性的研究 (204)
- 11.3 动态化学吸附法和化学滴定法 (206)
- 11.4 催化中毒法研究催化剂的活性中心 (209)

第十二章 程序升温色谱法研究固体的表面性质 (215)

- 12.1 程序升温脱附法 (216)
- 12.2 程序升温还原法 (237)
- 12.3 程序升温再氧化法 (245)

12.4	程序升温滴定法	(245)
12.5	程序升温表面反应法	(246)

第十三章 催化动力学的色谱研究法 (251)

13.1	催化色谱技术的一般介绍	(251)
13.2	脉冲催化色谱动力学	(254)
13.3	脉冲断流色谱法	(260)
13.4	空穴色谱法	(263)
13.5	程序升温表面反应动力学	(264)
13.6	过渡应答技术	(267)

第十四章 传递属性的研究 (272)

14.1	气相扩散系数的测定	(273)
14.2	液相扩散系数的测定	(283)
14.3	催化剂中质量传质阻力的测定	(285)

第一部分 绪 论

第一章 色谱方法

在有互不相溶的两相——流动相和固定相的体系中，当两相作相对运动时，第三组分（即溶质或吸附质）连续不断地在两相之间进行分配，这种分配过程称为色谱过程。由于流动相、固定相以及溶质混合物性质的不同，在色谱过程中溶质混合物中的各个组分表现出不同的色谱行为，从而使各组分彼此相互分离，这就是色谱分析法的实质。反之，溶质的色谱行为是由体系的热力学性质和动力学性质所决定的，所以通过在色谱过程中记录到的各种信息可以研究许多热力学和动力学问题，这正是色谱法研究物理化学问题的内容。为了简化，我们把这种物理化学的气相色谱研究方法简称为物化色谱法。

色谱分析法和物化色谱法是色谱两大法。前者已广泛应用于各种实验室中，后者虽然起步较晚，但由于它有许多优越性，比如简便，有效和可靠，使它在短期内得到迅速的发展，并逐渐成为比较成熟的物理化学研究方法。

色谱法的种类繁多，用以研究物理化学的首推气相色谱法最重要，故本书介绍的也仅限于属于气相色谱法范畴的内容。

1.1 色谱法简史^[1-2]

早在1850年Rung就已经观察到将一滴染料混合物溶液滴到