



# 现代色谱

# 分析法的应用

王瑞芬 编



冶金工业出版社

# 现代色谱分析法的应用

王瑞芬 编

北京  
冶金工业出版社  
2006

## 内 容 简 介

全书分为四章，第一章色谱分析法的基本知识；第二章样品的采集、制备和预处理；第三章气相色谱分析法的应用；第四章高效液相色谱分析法的应用。并在第三章和第四章中以国家标准为依据编写了40多个色谱分析法的应用实验。理论和实践结合紧密，内容丰富，应用广泛，可操作性强，有利于色谱分析法的技术培训。

本书可供中等职业技术学校 and 高等职业技术学院及大专院校分析专业选做教学实验、毕业专题实验、生产实习和毕业实习的参考书，也可以作为从事分析工作人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代色谱分析法的应用/王瑞芬编. —北京: 冶金工业出版社, 2006. 5

ISBN 7-5024-3965-X

I. 现… II. 王… III. 色谱法—化学分析—应用  
IV. 0657. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 017631 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 王之光(联系电话 010-64027929 电子信箱 wzg5312@yahoo.com.cn)

美术编辑 李心 责任校对 杨力 李文彦 责任印制 丁小晶

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 5 月第 1 版, 2006 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 11.75 印张; 313 千字; 362 页; 1—3000 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

## 冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定 价
有色冶金分析手册	149.00 元
大学化学	20.00 元
分析化学实验教程	20.00 元
化学工程与工艺综合设计实验教程	12.00 元
水分析化学	14.80 元
水分析化学 (第 2 版)	17.00 元
有机化学	20.00 元
无机化学实验	14.00 元
现代实验室管理	19.00 元
轻金属冶金分析	22.00 元
重金属冶金分析	39.80 元
贵金属分析	19.00 元
物理化学 (第 2 版)	35.00 元
环境生化检验	14.80 元
现代日用化工产品	45.00 元
煤焦油化学	25.00 元
环保知识 400 问 (第 3 版)	26.00 元
金银精炼技术和质量监督	49.00 元
高浓度有机废水处理技术与工程应用	69.00 元
二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程	56.00 元
城市生活垃圾管理信息化	18.00 元
城市生活垃圾直接气化熔融焚烧技术	20.00 元
环境污染物监测 (第 2 版)	10.00 元

## 前 言

色谱分析法经过一个多世纪的发展和技术改进已经非常成熟，早已成为每一个化学工作者，特别是分析工作者们普遍采用的检测手段，已广泛应用在石油、化工、食品、医药、卫生、冶金、地质、农业、环境保护等各行业中，可以说凡是有分析任务的地方都在应用色谱分析法。这就说明需要培养大量的中、高级技能型色谱分析人才来适应社会的需求。

2004年9月教育部等七部门联合下发的《教育部等七部门关于进一步加强职业教育工作的若干意见》的要求，每个县要重点办好一所中等职业技术学校或职业教育中心，并把县级中等职业技术学校或职业教育中心建设放到与普通高中学校建设同等重要的位置，每个市（地）原则上要重点办好一所高等职业技术学院和若干所中等职业技术学校；各级政府要在发展职业教育中继续发挥主导作用，努力办好公办职业院校；民办职业教育应成为我国职业教育体系的重要组成部分；力争到2007年，分期分批在重点专业领域建成一批条件较好、专业种类齐全、适应技能人才培养需要的实训基地。

为了加强职业技术训练和适应培养中、高级分析专业技术人才的需要，编写了《现代色谱分析法的应用》，书中的色谱分析法的基本知识是在1992年3月编写的学校内部选修课教材“色谱法”的基础上，结合多年讲授“仪器分析”课程中色谱分析教案编写成的；接下来的关于粮食、水果、蔬菜、肉、鱼、蛋、奶等食品中有机氯和有机磷农药残留量，食品中添加的防腐剂和色素，食品包装用塑料成型品中有害物质，居住环境空气中和化妆品中有害物质，生物样品中代谢物质，土壤中农药残留量，杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调

节剂、家用卫生杀虫气雾剂各种农药中的有效成分，以及酚类、烯类和腈类中有机溶剂等化工产品的45个气相和高效液相色谱分析法的应用实验都是以国家标准、行业标准、个别企业标准为依据写成的。书中详细介绍了测定的方法要点、试剂和材料、仪器和设备、测定步骤、结果计算、注意事项及说明，既有理论，又有很强的可操作性，可指导实验，有利于提高色谱分析的动手能力和培养实用型人才。

本书稿即将完稿时正逢“全国职业教育大会”的召开，希望这本书能够在加强分析专业职业技能训练和培养中、在高级职业技能型分析技术人员的工作中发挥应有的作用。

由于水平有限，经验不足，书中难免有不妥之处，欢迎读者提出宝贵意见。

编者

2005年12月

# 目 录

第一章 色谱分析法的基本知识.....	1
第一节 色谱分析法的分类及特点.....	1
一、色谱分析法的分类.....	1
二、色谱分析法的特点.....	3
第二节 色谱分析仪器.....	7
一、气相色谱仪.....	7
二、高效液相色谱仪.....	11
三、色谱分析法的基本术语.....	14
第三节 色谱分析法用的固定相和流动相.....	20
一、色谱分析法用的固定相.....	20
二、色谱分析法用的流动相.....	36
第四节 色谱分析法用的检测器.....	42
一、气相色谱法用的检测器.....	42
二、高效液相色谱分析法用的检测器.....	51
三、检测器的性能指标.....	61
第五节 定性和定量分析方法.....	63
一、定性分析方法.....	63
二、定量分析方法.....	67
第六节 色谱分析法的基本理论.....	76
一、色谱法的分离原理.....	76
二、分离度.....	79
三、平衡理论（塔板理论）.....	80
四、速率理论.....	81

<b>第二章 样品的采集、制备和预处理</b> .....	87
<b>第一节 未污染的食品和残留农药的作物样品</b>	
<b>的采集、保存、制备和预处理</b> .....	87
一、未污染的食品样品的采集、保存、制备和预处理 ...	87
二、残留农药的作物样品的采集、食品样品的抽取	
<b>和试样的保存</b> .....	93
三、残留农药的食品试样的制备 .....	96
四、残留农药的食品中农药残留的提取处理 .....	97
五、农药残留提取液的净化 .....	99
<b>第二节 尿液样品的采(收)集、保存和制备</b> .....	102
一、尿液样品的采(收)集和保存.....	102
二、尿液待检样品的制备.....	102
<b>第三节 土壤样品的采集、制备、保存和预处理</b> .....	103
一、土壤样品的采集和制备.....	103
二、土壤样品的保存和预处理.....	106
<b>第四节 环境空气污染物样品的采集</b> .....	107
一、环境空气污染物采样点的布设原则和要求.....	107
二、采集空气污染物样品的布点方法.....	108
三、采集空气污染物样品的时间和方法.....	109
<b>第五节 商品农药样品的采集</b> .....	111
一、商品农药样品的采样安全.....	111
二、采集商品农药样品的一般规定.....	112
三、商品农药的采样分类和采样方法.....	113
<b>第三章 气相色谱分析法的应用</b> .....	116
<b>第一节 食品中有机氯杀虫剂——六六六、滴滴涕</b>	
<b>残留量的测定</b> .....	116
<b>第二节 水果、蔬菜、谷类中二十种有机磷农药</b>	
<b>残留量的测定</b> .....	124



第三节	粮食、蔬菜、食用油中九种有机磷 农药残留量的测定·····	135
第四节	肉类、鱼类中四种有机磷农药残留量的测定·····	143
第五节	粮食中杀菌剂——二溴乙烷残留量的测定·····	148
第六节	粮食中有机氯杀虫剂——七氯、艾氏剂和 狄氏剂残留量的测定·····	155
第七节	鲜鱼、虾类及其他水产品中甲基汞的测定·····	160
第八节	尿中苯酚的测定·····	171
第九节	尿中苯酚（及对、邻、间位甲酚）的测定·····	177
第十节	邻甲酚组成的测定·····	182
第十一节	食品防腐剂——苯甲酸、山梨酸、 苯甲酸钠及山梨酸钾的测定·····	188
第十二节	食品包装用聚氯乙烯成型品中氯乙烯 单体的测定·····	193
第十三节	工业用乙烯、丙烯中微量氢的测定·····	199
第十四节	丙烯腈中混合有机溶剂——丙酮、乙腈、 丙烯醛的测定·····	203
第十五节	环境空气中总烃的测定·····	207
第十六节	环境空气中苯、甲苯、二甲苯共存时 的测定·····	209
第十七节	杀菌剂——百菌清原药中有效成分的测定·····	214
第十八节	杀菌剂——百菌清原药中六氯化苯的测定·····	219
第十九节	杀菌剂——三环唑原药中有效成分的测定·····	226
第二十节	家用卫生杀虫用品——杀虫气雾剂 有效成分的测定·····	230
第二十一节	家用卫生杀虫剂——0.45%胺·氯菊酯 杀虫气雾剂有效成分的测定·····	235
第二十二节	有机氯杀虫剂——林丹中有效成分 的测定·····	241
第二十三节	硫代磷酸酯类杀虫剂——甲基对硫磷原药	

	中有效成分的测定·····	245
第二十四节	二硫代磷酸酯类杀虫剂——乐果原药中 有效成分的测定·····	251
第二十五节	二硫代磷酸酯类杀虫剂——45%马拉硫磷 乳油中有效成分的测定·····	256
第二十六节	土壤中有机氯农药——六六六、滴滴涕 残留量的测定·····	261
第二十七节	土壤中十三种有机磷农药残留量的测定·····	267
第二十八节	土壤中拟除虫菊酯杀虫剂——氯氰菊酯 残留量的测定·····	271
第二十九节	除草剂——丁草胺原药中有效 成分的测定·····	276
第三十节	除草剂——2, 4-滴丁酯原药中有效成分 的测定·····	280
第三十一节	除草剂——甲草胺原药中有效 成分的测定·····	284
第三十二节	除草剂——除草醚原粉中有效 成分的测定·····	288
第三十三节	化妆品中甲醇的测定·····	293
<b>第四章</b>	<b>高效液相色谱分析法的应用·····</b>	<b>299</b>
第一节	尿中马尿酸或甲基马尿酸的测定·····	299
第二节	食品中合成着色剂(色素)的测定·····	303
第三节	除草剂——绿麦隆原药中有效成分的测定·····	312
第四节	植物生长调节剂——赤霉素原药中 赤霉酸 GA <sub>3</sub> 的测定·····	315
第五节	杀菌剂——百菌清原药中六氯化苯的测定·····	319
第六节	杀菌剂——40%多菌灵悬浮剂中有效 成分的测定·····	322
第七节	拟除虫菊酯杀虫剂——氯氰菊酯原药中	

	有效成分的测定·····	327
第八节	内吸性杀虫剂——灭多威原药中有效成分的测定·····	332
第九节	磷酸胺酯类杀虫剂——甲胺磷原药中有效成分的测定·····	337
第十节	硫逐磷酸酯类杀虫剂——辛硫磷原药中有效成分的测定·····	341
第十一节	二硫代磷酸酯类杀虫剂——晶体乐果中有效成分的测定·····	346
第十二节	硫逐磷酸酯类杀虫剂——氧乐果原药中有效成分的测定·····	350
	几点说明·····	355
<b>附录</b> ·····		358
	硫逐磷酸酯类杀虫剂——氧乐果原药中有效成分氧乐果的测定 薄层色谱——溴化法（仲裁法）·····	358
<b>参考文献</b> ·····		362

# 第一章 色谱分析法的基本知识

---

## 第一节 色谱分析法的分类及特点

### 一、色谱分析法的分类

色谱分析法又称色层分析法、层析分析法、层离分析法。它是一种物理的分离、分析方法。色谱分析法有许多类型，从不同的角度可以有不同的分类方法。

#### (一) 按两相所处的状态分类

色谱分析法有两相，一个是流动相（流动的气体或流动的液体），另一个是固定相。

(1) 气相色谱法。流动相是气体的色谱法。气相色谱法又分为气-固色谱法和气-液色谱法。

1) 气-固色谱法：流动相是气体，固定相是活性固体吸附剂的色谱法。

2) 气-液色谱法：流动相是气体，固定相是在惰性担体（载体）表面上涂渍的高沸点的不易挥发的有机的液体薄膜（固定液）的色谱法。

(2) 液相色谱法。流动相是液体（溶剂）的色谱法。液相色谱法又分为液-固色谱法和液-液色谱法。

1) 液-固色谱法：流动相是液体（溶剂），固定相是活性固体吸附剂的色谱法。

2) 液-液色谱法：流动相是液体（溶剂），固定相同气-液色谱法。

#### (二) 按色谱分离过程的物化原理分类

按分离原理色谱法分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、空间排阻色谱法等。

(1) 吸附色谱法。利用吸附剂表面对于混合物中不同组分吸附能力(吸附系数)的差别进行分离的色谱法。

(2) 分配色谱法。利用混合物中,不同组分在流动相和固定相之间溶解度的差别(分配系数不同)进行分离的色谱法。

(3) 离子交换色谱法。利用混合物中,不同组分对离子交换剂的亲和力不同进行分离的色谱法。

(4) 空间排阻色谱法。利用某些多孔的惰性物质(如凝胶、分子筛)对混合物中不同组分的分子尺寸大小的不同而阻滞作用不同进行分离的色谱法。

### (三) 按固定相被固定的形状分类

按固定相的形状分为柱色谱法、薄层色谱法、纸色谱法。

(1) 柱色谱法。固定相被填装(充)到色谱柱管内,使样品中各组分沿着一个方向移动进行分离的色谱法。

柱色谱法又分为两类,一类是填充柱色谱法,另一类是毛细管柱色谱法。

1) 填充柱色谱法:此法的固定相填入一根不锈钢或玻璃柱管内。

2) 毛细管柱色谱法:填充柱相当于一束长的毛细管,或是一束涂有固定液的长毛细管,毛细管长 30~300m,内径 0.2~0.5mm。

毛细管柱色谱法又分为两类,一类是填充毛细管柱色谱法,另一类是空心毛细管柱色谱法。

① 填充毛细管柱色谱法:先将固定相装入玻璃管内,然后拉制成毛细管,使固体熔入毛细管内壁制成的。这种填充毛细管柱,既可以当吸附柱,也可以再涂上固定液使用。

② 空心毛细管柱色谱法:固定相附着在一根毛细管的内壁上。

(2) 薄层色谱法。将固定相研制成一定粒度的粉末(通常用硅胶-G),在玻璃板或塑料板上用平铺法涂制成薄层,把试液点到薄层上,用溶剂将其展开进行分离的色谱分析法。

(3) 纸色谱法。利用滤纸作固定相，然后用类似于薄层色谱法的方法进行分离的色谱分析法。

## 二、色谱分析法的特点

### (一) 气相色谱分析法的特点

(1) 检测器灵敏度高。可以检测出  $10^{-13} \sim 10^{-11}$  g 的物质。对于大气污染组分的测定，经过浓缩可以检测  $10^{-12}$  g 的微量有毒物质。

(2) 分析的速度高。测定一个混合物样品的时间，仅需要几分钟至几十分钟。特别是与色谱数据处理机联用，能自动画出色谱峰，打印出保留时间和测定结果，更加快了分析速度。

(3) 分离的效能高。可以分离、分析沸点特别相近的复杂混合物。

(4) 分离的选择性能高。可以分离、分析性质非常相似的同位素及烃类异构体。

(5) 自动化程度高。

(6) 使用的样品量少。液体样品为  $1 \sim 20 \mu\text{L}$ ，气体样品为  $1 \sim 20 \text{mL}$ 。

(7) 应用范围广。可以分离、分析气体样品及容易挥发的或可以转化成易挥发的液体和固体。不仅可以分离、分析有色物质、无色物质、有机物质，也可以分离、分析部分无机物质、高分子和生物大分子。可以说凡是有分析任务的单位都会应用到气相色谱分析法。

(8) 气相色谱分析法受样品蒸气压的限制，对于不挥发的物质和很多无机物质的分离、分析无能为力。只能在  $500^\circ\text{C}$  以下测定相对分子质量小于 400 的物质。

### (二) 高效液相色谱分析法的特点

高效液相色谱法与早期（经典）的液相柱色谱法进行比较有很大的改进，它是在早期液相柱色谱法的基础上，引进了气相色谱法的理论（液相色谱法最早出现，但因为缺少自动、灵敏的检测器而比气相色谱法发展缓慢），经改进和发展的。它配备了无

脉冲高压输液泵、高灵敏度的检测器和自动扫描、自动收集装置，使用颗粒直径小的分离效能高的填充色谱柱，具备了气相色谱法和液相色谱法的优点，其特点如下：

(1) 适于分离、分析对热不稳定的或难挥发的物质。它只要求将样品制备成溶液，不要求气化，对于那些挥发性能低、受热而稳定性差的、相对分子质量大的高分子化合物有能力分离和分析。可以在高于  $500^{\circ}\text{C}$  的温度下测定相对分子质量达 2000 的组分。

(2) 检测器灵敏度高。检测被测物质的下限可以达  $10^{-9}$ ，这与气相色谱法相似。

(3) 分析速度快。可以在约 1min 的时间内，分离、分析七八个组分。

(4) 分离的效能高。分离效能比气相色谱法高，色谱柱效理论塔板数  $n$  可达到 5000 块/m。 $n$  最高可达 40000 块/m。而气相色谱法  $n$  只有 2000 块/m。

(5) 自动化的程度高。

(6) 柱压比气相色谱法高。

(7) 对试样的适用范围广。虽然高效液相色谱法不适用分离、分析气体物质，但它可以分离、分析具有一定溶解性的不挥发的或受热而不稳定的物质。这正好对气相色谱法只能限于分离、分析易挥发的对热稳定的物质是互相补充的。

(8) 流动相可以灵活的改变，可选择的范围广。

(9) 分离后的组分容易收集。

(10) 操作方便，且安全。

(11) 进样量大。一次可进样数克，便于制备大量物质。

高效液相色谱法在检测器的灵敏度、分离速度、分离效能和自动化程度等多方面都达到了与气相色谱法不相上下的程度。而且它兼有气相和液相色谱法两种方法的优点，与气相色谱一样也是一种很完善的分析手段。在农药、医药、有机化工、染料、生物、食品、高分子的分离、分析及高聚物分子量的测定方面得到广泛的应用。

气相色谱与高效液相色谱法的主要差别如下：

(1) 两种色谱法的流动相的状态不同。

1) 气相色谱法是以惰性气体作流动相(载气)，对于色谱柱的分离效果影响很小，它不起分离作用。通常是用改变色谱柱的温度和固定相来提高分离效果。

2) 高效液相色谱法是以液体作流动相(溶剂、洗脱液、淋洗液)，流动相是一种溶剂，它对组分有溶解能力，参与色谱柱对组分的分离过程，甚至起着主要作用。主要是通过改变流动相和固定相来提高分离效果。因为色谱柱的温度受流动相沸点的限制，液相色谱法不是通过改变柱温来提高分离效果的，它的柱温就是室温。

(2) 两种色谱法的被分离的组分分子在流动相中的扩散系数不同。

1) 气相色谱法的被分离组分分子在载气中的扩散系数大。

2) 高效液相色谱法的被分离组分分子在液体溶剂中的扩散系数比在气相中小4~5个数量级。

(3) 两种色谱法的流动相的黏度不同。

1) 气相色谱法中载气的黏度小，色谱柱较长，不少于1m。

2) 高效液相色谱法中液体溶剂比气相中载气的黏度大2~3个数量级，色谱柱短，通常不超过30cm。

(4) 两种色谱法的流动相的可压缩性不同。

1) 气相色谱法的载气容易被压缩，所以凡是与载气有关系的参数都必须校正。

2) 高效液相色谱法的液体溶剂实际上是不可压缩的，不需校正。

高效液相色谱法与气相色谱法的相同之处如下：

这两种色谱分析法的基本术语和概念(包括保留值、分配系数、理论和有效塔板数、塔板高度、分离度、选择性等)相同。基本理论，如塔板理论和速率理论相同，只不过因为高效液相法的流动相是液体，造成速率理论方程式的形式与气相色谱法中的



范迪姆特方程不同。两种色谱分析法的定性、定量方法相同，定量计算都是测量峰高或峰面积后，用内标法、外标法或归一化法求得被测组分的含量。

### (三) 薄层色谱分析法的特点

薄层色谱法与其他色谱法相比较具有以下特点：

(1) 不需要高级而精密的分析仪器（分析天平除外），设备和操作简单。

(2) 与纸色谱分析法相比，优越于可以使用腐蚀性的显色剂。

(3) 可选择的流动相和固定相范围比纸色谱法广泛。

(4) 展开快速，且扩散作用小，斑点比纸色谱集中，检出的灵敏度比较高。技术上多样化，不仅有多种展开方式（例如，分步展开、连续展开、双向展开、浓度梯度展开等），而且可应用不同的物理化学原理（例如，分配吸附、离子交换等）对复杂的混合物进行分离、分析。

(5) 适用于分离、分析少量样品（几微克~几十微克），甚至可少到  $10^{-11}$  g；也适用于样品量大的分离、分析（几毫克~几百毫克）。

(6) 与气相色谱法相比，薄层色谱法适用于分离、分析受热不稳定的难以挥发的样品，这点与高效液相色谱法及早期的液相色谱法相同。

(7) 薄层色谱法和纸色谱法都是手工操作，自动化程度较低、分离效果和重现性都较差，分离复杂混合物有一定的困难。纸色谱只用于分离，然后用比色法定量。薄层色谱法分离后可直接测量斑点面积定量，或用滴定法、比色法定量。

但近 20 多年以来，薄层色谱法有了新发展，特别是微米 ( $\mu\text{m}$ ) 数量级的极细粒径的吸附薄层板的出现，为提高分离速度（在十几秒内可以分离几个组分），以及提高灵敏度提供了新方向。另外，双光束薄层扫描仪的出现，在定量分析方面也为薄层色谱法自动化的准确定量提供了发展的可能。