

普通高等院校“十三五”立项教材

仪器分析

Y I Q I F E N X I

主编◎韩立 段迎超

 吉林大学出版社

普通高等院校“十二五”立项教材

仪器分析

主 编 韩 立 段迎超

副主编 郭旭光

编 者 (按姓氏笔画排序)

丁生晨(南阳理工学院)

李付玻(南阳市第一人民医院)

段迎超(新乡医学院)

郭旭光(河南省食品药品检验所)

韩 立(南阳理工学院)

吉林大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 韩立, 段迎超主编. — 长春: 吉林大学出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-5677-2415-0

I. ①仪… II. ①韩… ②段… III. ①仪器分析
IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 240426 号

书 名: 仪器分析
作 者: 韩 立 段迎超 主编

责任编辑: 李伟华 责任校对: 李凤翔

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787×1092 毫米 1/16

印张: 24 字数: 580 千字

ISBN 978-7-5677-2415-0

封面设计: 可可工作室

北京明兴印务有限公司 印刷

2014 年 10 月 第 1 版

2014 年 10 月 第 1 次印刷

定价: 48.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

仪器分析是根据物质的物理性质和物理化学性质为基础建立起来的一种分析方法,是测定物质的化学组成、含量、状态和进行化学研究与质量监控的重要手段,也是许多其他学科取得化学信息的途径。

本教材除绪论外共分 35 章,重点介绍了当今仪器分析中最常用的紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法、离子色谱法,并扩展介绍了质谱法、核磁共振波谱法以及仪器联用方法等。全书涉及的仪器分析方法内容比较全面,可供使用者根据需要进行相应的选择。所介绍的各类仪器分析方法主要包括方法原理、仪器的使用方法和实验技术等知识点。为培养使用者的实际动手能力,每种方法均编写有多个以掌握基本操作为目的的典型实用的实验,通过实验使使用者对该类仪器的主要功能和应用有一个比较全面的了解。同时在教学过程中也能启发学生学习的主动性,并有利于对学生实际工作能力的培养。在编写过程中,自始至终渗透了以学生为主体的教学思想,例如为了引导和帮助学生自学,在每章开头列有本章要点,以帮助学生掌握知识要点和技能要点。

参与本教程编写的人员有(按姓氏笔画排序):丁生晨、李付玻、段迎超、郭旭光、韩立。其中韩立编写第 1、2、3、4、5、6 和 8 章,郭旭光编写第 7、9 和 10 章,李付玻编写第 11、12 章,段迎超编写第 13 至 24 章,丁生晨编写第 25 至 35 章。

本教材在编写过程中得到了各编委所在单位领导的大力支持,同行专家及相关行业人士也提出了很多宝贵意见,在此表示感谢。该书引用仪器分析工作者的相关成果,限于体例原因,未能一一标注,在此表示深深的歉意及衷心的感谢。

由于时间仓促,又限于编者水平,书中不足甚至错误之处在所难免,恳请广大专家和各位读者不吝提出批评和建议,编者谨致谢意。

编者

2014 年 8 月



目 录

第1章 绪论	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 分析仪器的性能指标	(2)
第2章 气相色谱分析法	(4)
第一节 气相色谱分析概述	(4)
第二节 气相色谱分析原理	(4)
第三节 气相色谱仪的构成	(6)
第四节 分析条件的选择	(15)
第五节 气相色谱法结果分析	(17)
第六节 实验	(22)
第3章 高效液相色谱分析	(25)
第一节 高效液相色谱分析概述	(25)
第二节 高效液相色谱分析原理	(27)
第三节 高效液相色谱系统	(28)
第四节 高效液相色谱分析应用	(36)
第五节 实验	(37)
第4章 离子色谱分析	(40)
第一节 离子色谱分析概述	(40)
第二节 离子色谱分析原理	(42)
第三节 实验技术	(47)
第四节 实验	(52)
第5章 电泳分析	(55)
第一节 电泳分析概述	(55)
第二节 电泳分析原理和常用方法	(56)
第三节 实验技术	(64)
第四节 实验	(79)
第6章 紫外-可见吸收光谱法	(82)
第一节 紫外-可见吸收光谱法概述	(82)
第二节 紫外-可见吸收光谱法原理	(83)
第三节 紫外分光光度计的构造及类型	(86)
第四节 紫外-可见吸收光谱法的应用	(91)
第五节 实验	(98)
第7章 红外吸收光谱法	(101)
第一节 红外吸收光谱法概述	(101)
第二节 红外光谱法的基本原理	(103)
第三节 红外光谱仪的类型和结构	(110)
第四节 红外光谱的应用	(112)
第五节 谱图分析	(118)
第六节 实验	(120)



第8章 拉曼光谱分析技术	(123)
第一节 拉曼光谱分析技术概述	(123)
第二节 拉曼光谱原理	(123)
第三节 拉曼光谱仪的结构	(127)
第四节 拉曼光谱法的应用	(129)
第五节 实验	(132)
第9章 荧光和磷光分析技术	(135)
第一节 荧光和磷光分析概述	(135)
第二节 荧光和磷光分析原理	(135)
第三节 荧光分析仪和磷光分析仪的结构	(140)
第四节 荧光分析和磷光分析的应用	(142)
第五节 实验	(144)
第10章 核磁共振波谱法	(148)
第一节 核磁共振波谱法概述	(148)
第二节 核磁共振波谱法基本原理	(148)
第三节 核磁共振波谱仪的构成	(154)
第四节 核磁共振波谱解析	(156)
第五节 核磁共振波谱的样品制备和谱图记录	(162)
第六节 实验	(165)
第11章 质谱分析法	(168)
第一节 质谱分析法概述	(168)
第二节 质谱分析法原理和结构	(169)
第三节 联用技术	(178)
第四节 质谱图的解析	(182)
第五节 实验	(192)
第12章 电子自旋共振波谱解析	(195)
第一节 电子自旋共振波谱解析概述	(195)
第二节 电子自旋共振的原理	(196)
第三节 仪器结构	(200)
第四节 实验	(201)
第13章 原子吸收光谱	(204)
第一节 原子吸收光谱概述	(204)
第二节 原子吸收光谱的分析原理	(205)
第三节 实验技术	(216)
第四节 实验	(226)
第14章 原子荧光光谱法	(228)
第一节 原子荧光光谱法的原理	(228)
第二节 原子荧光光谱定量分析方法及应用	(230)
第三节 实验	(231)
第15章 原子发射光谱分析技术	(233)
第一节 原子发射光谱分析概述	(233)
第二节 原子发射光谱分析基本理论	(235)
第三节 原子发射光谱分析技术	(248)
第四节 实验	(253)
第16章 等离子体质谱分析技术	(255)

第一节 等离子体质谱分析原理	(255)
第二节 实验技术	(260)
第 17 章 有机元素分析	(264)
第一节 有机元素分析概述	(264)
第二节 有机元素分析的原理	(265)
第三节 实验	(266)
第 18 章 扫描电子显微镜	(269)
第一节 扫描电子显微镜概述	(269)
第二节 扫描电子显微镜的原理和结构	(270)
第三节 实验	(272)
第 19 章 透射电子显微镜	(273)
第一节 透射电子显微镜的原理和构造	(273)
第二节 实验	(275)
第 20 章 原子力显微镜	(277)
第一节 原子力显微镜的工作原理与结构	(277)
第二节 实验	(279)
第 21 章 偏光显微镜	(281)
第一节 偏光显微镜概述	(281)
第二节 偏光显微镜成像原理和结构	(282)
第三节 实验	(284)
第 22 章 X 射线单晶体衍射分析	(286)
第一节 X 射线单晶体衍射分析概述	(286)
第二节 X 射线晶体衍射方法原理	(287)
第三节 X 射线衍射仪的结构	(290)
第四节 实验	(290)
第 23 章 比表面积分析	(292)
第一节 比表面积分析概述	(292)
第二节 比表面积分析仪原理	(296)
第三节 实验	(296)
第 24 章 激光粒度分析	(298)
第一节 激光粒度分析概述	(298)
第二节 激光粒度分析仪的原理与结构	(300)
第三节 实验	(302)
第 25 章 差示扫描量热法	(304)
第一节 差示扫描量热法概述	(304)
第二节 差示扫描量热法原理	(304)
第三节 差示扫描量热法应用	(307)
第四节 实验技术	(310)
第五节 实验	(311)
第 26 章 热重分析技术	(314)
第一节 热重分析概述	(314)
第二节 热重分析原理	(314)
第三节 热重分析应用	(317)
第四节 实验技术	(319)
第五节 实验	(321)



第 27 章 电化学分析基础	(325)
第一节 电化学分析概述	(325)
第二节 化学电池与电极电位	(326)
第 28 章 电位分析技术	(330)
第一节 电位分析法概述	(330)
第二节 电位分析法基本原理	(330)
第三节 电位分析法实验技术	(336)
第四节 实验	(339)
第 29 章 电导分析技术	(341)
第一节 电导分析概述	(341)
第二节 电导分析技术原理	(341)
第三节 实验技术	(342)
第四节 实验	(343)
第 30 章 电重量分析技术	(345)
第一节 电重量分析概述	(345)
第二节 电重量分析原理	(345)
第三节 实验技术	(346)
第四节 实验	(347)
第 31 章 库仑分析法	(349)
第一节 库仑分析法概述	(349)
第二节 库仑分析法原理	(349)
第三节 实验技术	(352)
第四节 实验	(354)
第 32 章 极谱分析法	(356)
第一节 极谱分析法概述	(356)
第二节 极谱分析法原理	(356)
第三节 实验	(361)
第 33 章 超临界流体萃取分析	(363)
第一节 超临界流体萃取分析概述	(363)
第二节 超临界流体萃取分析原理	(364)
第三节 实验技术	(365)
第四节 实验	(366)
第 34 章 固相萃取分析	(367)
第一节 固相萃取分析概述	(367)
第二节 固相萃取分析原理	(368)
第三节 实验技术	(370)
第四节 实验	(370)
第 35 章 微波萃取技术	(372)
第一节 微波萃取技术概述	(372)
第二节 微波萃取技术原理	(372)
第三节 实验技术	(373)
第四节 微波萃取技术的特点、影响因素和应用	(373)
参考文献	(376)

第1章 绪论第一节 概述

仪器分析是从分析化学中发展起来的一门学科,不仅是重要的分析测试方法,而且也是强有力的科学研究手段。仪器分析法在自然科学领域的研究和应用中占有极其重要的地位,是自然科学工作者必须掌握的关键手段。仪器分析的出现,也使分析化学与其他各门学科的发展联系得更加密切。例如,生命科学研究的进展,需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析,对生物药物分析,对超微量生物活性物质,如单个细胞内神经传递物质的分析以及对生物活体进行分析;有机物或无机物化学结构和晶体结构的测定;各种化学反应的平衡常数和焓、熵、自由能变化等热力学函数的测定以及对各种化学反应机理的研究等,都离不开仪器分析方法。

信息时代的到来,给仪器分析带来了新的发展。计算机与分析仪器的结合,促进了分析仪器的智能化,加快了数据处理的速度。它使许多以往难以完成的任务,如实验室的自动化,图谱的快速检索,复杂的数学统计可轻而易举地完成。信息的采集和变换主要依赖于各类传感器,这又带动了仪器分析中传感器的发展,出现了光导纤维的化学传感器和各种生物传感器,联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种方法结合起来,特别是分离方法(如色谱法)和检测方法(红外光谱法、质谱法、核磁共振波谱法、原子吸收光谱法等)的结合,汇集了各自的优点,弥补了各自的不足,可以更好地完成试样的分析任务。

分析仪器和仪器分析方法的发展,为分析化学注入了新的活力,使分析化学从以化学分析为主的经典分析向以仪器分析为主的现代分析过渡,仪器分析的应用也逐渐扩展到许多相关学科中。分析仪器将沿着小型、专用型、联用型、高度自动化和智能化的方向发展,融合各种已经和正在发展的新材料、新器件、微电子技术、激光、人工智能技术,数字图像处理、化学计量学等各方面的成就,使分析化学获取物质定性、定量、形态、形貌、结构、微区等各方面信息的能力得到极大的增强,采集和处理信息的速度越来越快,获得的信息量越来越大,采集信息的质量也越来越高。

由于仪器分析是一门实验技术性很强的课程,想要有效地利用仪器分析法来获得所需要的信息,就必须经过严格的实验训练,包括实验方案的设计、实验操作和技能、实验数据的处理和谱图解析以及实验结果的表述等。

实验的特点是实践性强,通过实验可以加深和巩固对仪器分析方法基本原理的理解,较好地掌握仪器分析的主要方法,也可以培养严谨细致、实事求是的科学作风,独立从事科学实验研究的能力以及提出、解决问题的能力。实验是从理论到实践、又从实践到理论认识的必经之路,理论指导实验,通过实验又可以验证和发展理论。实验验证和发展理论的相互作用是以对实验现象的严密细心的考察和实验数据的科学分析为基础的。而高超熟练的实验技能是获得精密实验数据的必要和先决条件。一般情况下,仪器分析实验特别是大型仪器



分析实验,其特点是操作较复杂,影响因素较多,信息量大,需要通过对大量的实验数据分析和图谱解析来获取有用的信息。这些特点,对培养理论联系实际、掌握和提高实验技能、分析推理能力是大有益处的。

第二节 分析仪器的性能指标

分析仪器种类繁多,各自原理差异较大,很难有完全统一的性能指标体系。本节只是进行一般性描述。

一、信号与噪声

在仪器分析中,信号定义为分析仪器的响应。理想的情况是仪器仅对待测组分有响应,但由于仪器本身的不足及干扰的存在,分析过程往往会产生信号的波动,即随机噪声。这种随机噪声叠加在响应信号上而增加了信号的不确定性。通常将没有试样时仪器产生的信号称为本底信号。本底信号主要由随机噪声产生。当试样中无待测组分时,仪器所产生的信号称为空白信号。空白信号与本底信号的不同主要是前者是由于试样中除待测组分外的其他组分的干扰所引起的。因此定量分析前需要对试样进行预处理,使空白信号接近本底信号。由统计学可知,本底信号即随机噪声呈正态分布,实验中可通过增加平行测定次数降低随机噪声。

在设计仪器时,为提高仪器性能,不但要提高仪器的灵敏度,还要设法降低噪声,即仪器应具有较高的信噪比(S/N),因为往往在仪器灵敏度增加的同时,噪声也随之增加。如在气相色谱中,增大热导检测器的桥电流,可使灵敏度提高,但噪声也同时放大,仪器的稳定性变差。提高分析仪器的信噪比十分重要,一般可通过三种途径来实现:(1)改进信号的测量技术;(2)信号经过适当处理;(3)条件的优化。

通过改进信号的测量技术来提高仪器的信噪比是在仪器设计时进行的,主要采取信号的平均及信号滤波和调制的方式实现。由信号处理来改善信噪比的方法主要有曲线拟合、曲线平滑等。

二、灵敏度与检出限

灵敏度则是指待测组分浓度(或量)改变一个单位时所引起的信号的变化。待测组分能被仪器检出的最低量称为检出限。仪器分析通常测定的是痕量组分,故要求仪器具有很高的灵敏度。但单纯灵敏度高并不能保证有低的检出限,这是因为高灵敏度仅使仪器能够分辨待测浓度的很小变化,但噪声的存在,可能使小信号淹没在噪声之中,则待测组分能被检出的最小信号要大于噪声信号。为了区组分信号和空白信号以判断试样中待测组分是否存在,检出限应大于空白信号是肯定的,但是不能以大于空白信号的数学期望值作为检出限,因为这样误判概率将会提高。发生误判的错误有两种,一是组分存在而被判不存在(即统计学中的第一类错误);二是组分不存在而被判存在(即统计学中的第二类错误)。由于空白信号是正态分布的,故误判是不可避免的,但设定合适的检出限,则可以使误判的概率降低到可以接受的程度。



三、分辨率

分辨率是衡量仪器分辨干扰信号与组分信号或难分离两组分信号的能力指标。不同类型仪器有不同的分辨率定义。

光谱类分析仪器的分辨率是指将波长相邻的两条谱线分开的能力,定义为

$$R = \lambda / \Delta\lambda$$

λ 为刚能分辨的两谱线平均波长, $\Delta\lambda$ 为两波长差。

质谱法中把区分两个可分辨质量的能力定义为分辨率:

$$R = m / \Delta m$$

色谱法是一种高效分离技术,色谱法中将相邻 m 作为两个刚刚分开的峰的平均质量, Δm 为质量差。两组分色谱峰保留时间的差与两峰峰底宽之和的一半比值定义为分辨率:

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_{b2} + W_{b1}}$$

t_{R1} 、 t_{R2} 分别为两组分保留时间;

W_{b1} 、 W_{b2} 为相应组分在基线上的宽度。



第2章 气相色谱分析法

教学目标:深化对气相色谱分析基本理论的理解,熟悉气相色谱测定方法的应用,掌握气相色谱仪的基本操作技能和日常维护,掌握分离条件的确定和定量方法,学会实验数据的处理方法。

第一节 气相色谱分析概述

气相色谱法(GC)是从1952年后迅速发展起来的一种分离分析方法。它实际上是一种物理分离的方法:基于不同物质物理化学性质的差异,在固定相(色谱柱)和流动相(载气)构成的两相体系中具有不同的分配系数(或吸附性能),当两相作相对运动时,这些物质随流动相一起迁移,并在两相间进行反复多次的分配(吸附—脱吸附或溶解—析出),使得那些分配系数只有微小差别的物质,在迁移速度上产生了很大的差别,经过一段时间后,各组分之间达到了彼此的分离。被分离的物质依次通过检测装置,给出每种物质的信息,一般是一个色谱峰。通过出峰的时间和峰面积,可以对被分离物质进行定性和定量分析。

气相色谱法最早用于分离分析石油产品,目前已广泛用于石油化学、化工、有机合成、医药、生物化学、食品分析和环境监测等领域。在药物分析中,气相色谱法已成为相关物质检查,原料药和制剂的含量测定,中草药成分分析,药物的纯化,制备的一种重要手段。

随着科技的日新月异,气相色谱在许多方面都取得了良好的发展,气相色谱与其他仪器联用技术的快速发展使其应用进一步扩展,现在气—质联用等已经得到了广泛的应用。自动化程度进一步提高,特别是EPC(电子程序压力流量控制系统)技术已作为基本配置在许多厂家的气相色谱仪上安装(如HP6890,Variaii3800,PEAutoXL,CEMega8000等),从而为色谱条件的再现、优化和自动化提供了更可靠、更完善的支持。仪器的微型化以及与应用结合更紧密的专用色谱仪,如天然气分析仪等、也是气相色谱重要发展方向之一。色谱仪器上的许多功能进一步得到开发和改进,如大体积进样技术,液体样品的进样量可达500 μL 。与功能日益强大的工作站相配合,色谱采样速率显著提高,最高已达到200 Hz,这为快速色谱分析提供了保证。

第二节 气相色谱分析原理

气相色谱的分离原理有气—固吸附色谱和气—液分配色谱之分,物质在固定相和流动相(气相)之间发生的吸附、脱附或溶解、挥发的过程叫分配过程。在一定温度下组分在两相间分配达到平衡时,组分在固定相与在气相中浓度之比,称为分配系数。不同物质在两相间的分配系数不同,分配系数小的组分,每次分配后在气相中的浓度较大,当分配次数足够多时,只要各组分的分配系数不同,混合的组分就可分离,依次离开色谱柱。相邻两组分之间分离的程度,既取决于组分在两相间的分配系数,又取决于组分在两相间的扩散作用和传质

阻力,前者与色谱过程的热力学因素有关,后者与色谱过程的动力学因素有关。气相色谱的两大理论——塔板理论和速率理论——分别从热力学和动力学的角度阐述了色谱分离效能及其影响因素。下面介绍色谱法的基本理论:塔板理论和速率理论。

一、塔板理论

塔板理论最早于1941年由詹姆斯(James)和马丁(Martin)提出,并用数学模型描述了色谱分离过程。他们将一根色谱柱比作一个精馏塔,柱内由一系列设想的塔板组成,把色谱柱分成许多小段,这样一个小段称作一个理论塔板。一个理论塔板的长度称为理论塔板高度,用 H 表示。组分随着流动相进入色谱柱后,在每块理论塔板高度间隔内两相间很快达成分配平衡,然后随着流动相继续向前移动。经过多次分配平衡,分配系数小的组分先离开色谱柱,分配系数大的组分后离开色谱柱。

(一)塔板理论假定

1. 色谱柱由一块一块的虚拟塔板组成,在一个塔板内组分在气液两相间可以很快达到平衡;
2. 载气脉冲式进入粒子,粒子内一部分由固定相占据,另一部分由流动相占据,每次进入柱子的最小体积是一个塔板的体积;
3. 载气进入色谱柱不是连续而是脉动的,每次进气为一个塔板体积;
4. 试样开始时都加在第1号塔板上,且试样沿色谱柱方向的扩散可以忽略不计;
5. 分配系数在各塔板上是常数,与组分在塔板中的浓度无关。

(二)塔板理论方程式

对一根长为 L 的色谱柱,组分达成分配平衡的次数应为

$$n = \frac{L}{H} \quad (2-1)$$

式中, n 称为理论塔板数。由塔板理论可导出理论塔板数 n 的计算公式为

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2 \quad (2-2)$$

式中, t_R 为保留时间, $Y_{1/2}$ 为半峰宽, Y 为峰宽。

计算时,保留时间和峰宽度均需以同一单位(s或cm)表示。由式2-1和式2-2可见,当色谱柱长 L 固定时,色谱峰越窄,理论塔板数 n 就越大,理论塔板高度 H 就越小,此时柱效能越高,因此用 n 或 H 作为描述柱效能的指标。根据塔板理论模型,具有不同分配系数的组分就是通过在柱内反复进行分配而得以分离的。分配次数越多,表明固定相的作用越显著,柱子的分离能力越强,分离柱效能越高。

在实际应用中,常常出现计算的 n 值虽然很大,但色谱柱的分离效能却不高的现象。对于那些 t_R 较小,或死时间在保留时间中占较大比重的组分,这一现象尤其明显。因此提出了用扣除 t_M (保留时间)后的有效理论塔板数 $n_{\text{有效}}$ 或有效塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 作为柱效能指标。分别表示为

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R'}{Y_{1/2}'} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R'}{Y'} \right)^2 \quad (2-3)$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}} \quad (2-4)$$

将式(2-2)除以式(2-3),可得 n 与 $n_{\text{有效}}$ 的关系式



$$n = n_{\text{有效}} \left(\frac{1+k}{k} \right)^2 \quad (2-5)$$

上式说明,容量因子 k 越小, n 与 $n_{\text{有效}}$ 之间相差越大。

色谱柱的 n 或 $n_{\text{有效}}$ 越大,越有利于分离。但不能预言或确定各组分是否有被分离的可能。混合物样品各组分能否被分离取决于各组分在固定相上分配系数的差异,而不是取决于分配次数的多少。如果两组分的分配系数 K 相同时,无论该色谱柱的塔板数多大都无法分离。因此 n 或 $n_{\text{有效}}$ 的大小不是组分能否分离的标志,而是在一定条件下柱分离能力发挥程度的标志。

必须指出,由于不同物质在同一色谱柱上分配系数不同,所以同一色谱柱对不同物质计算得到的柱效能是不一样的。因此,在用塔板数或塔板高度表示柱效能时,除应注明色谱条件外,还应指出是用什么物质进行测量的。

二、速率理论

1956 年荷兰学者范第姆特(Van Deemter)等人在研究气液色谱时,提出了色谱过程的动力学理论——速率理论。他们吸收了塔板理论中塔板高度的概念,同时考虑了影响塔板高度的动力学因素,指出理论塔板高度是峰展宽的量度,导出了塔板高度 H 与载气线速度 u 的关系式。此关系式称为速率理论方程式,简称范氏方程,即

$$H = A + B/u + Cu \quad (2-6)$$

式中: A, B, C 为常数, A 为涡流扩散项, B 为分子扩散项系数, C 为传质阻力项系数, u 为流动相的平均线速度,单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可见,色谱峰展宽受三个动力学因素控制,即涡流扩散项、分子扩散项和传质阻力项。欲降低 H 的数值,提高柱效能,需降低式(2-6)中各项的数值。

第三节 气相色谱仪的构成

气相色谱仪大致可以分为以下六大系统:气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、数据处理系统、温控系统,如图 2-1 所示。

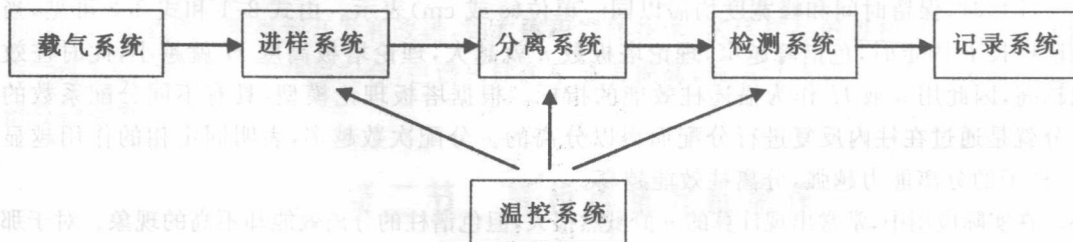


图 2-1 气相色谱仪基本单元

进行气相色谱法分析时,载气(一般用氮气或氢气)由高压钢瓶供给,经减压阀减压后,载气进入净化管干燥净化,然后由稳压阀控制载气的流量和压力,并由流量计显示载气进入柱之前的流量后,以稳定的压力进入气化室、色谱柱、检测器后放空。当气化室中注入样品时,样品瞬间气化并被载气带入色谱柱进行分离。分离后的各组分先后流出色谱柱进入检测器,检测器将其浓度信号转变成电信号,再经放大器放大后在记录器上显示出来,就得到



了色谱的流出曲线。

利用色谱流出曲线上的色谱峰就可以对样品的细分进行定性、定量分析。这就是气相色谱法分析的过程。

一、气路系统

气路系统:获得纯净、流速稳定的载气。包括气源、净化干燥管和载气流速控制及气体化装置。主要有气体钢瓶(气体发生器)、减压阀、净化管(脱氧管、脱水管)、稳压阀和稳流阀、气体管路等组件。其主要作用是供给色谱分析所需要的载气、燃气、助燃气。

载气:最常用的有 N_2 , H_2 等。所走的路线为钢瓶(或气体发生器)——压力表——减压阀——净化管——仪器进气孔——稳压表——稳流表——气化室——柱——检测器。

燃气、助燃气: H_2 和空气,纯度要求 99.999% 以上。要求化学惰性好,不与有关物质反应;载气的选择除了要求考虑对柱效的影响外,还要与分析对象和所用的检测器相配。所走的路线为钢瓶(或气体发生器)——压力表——减压阀——净化管——稳流表——检测器。

净化器:多为分子筛和活性碳管的串联,去除载气中的水、有机物等杂质。

载气流速控制:压力表、流量计、针形稳压阀,控制载气流速恒定。

压力表:多为两级压力指示:第一级,钢瓶压力(总是高于常压)。对填充柱:0.4MPa 左右;对开口毛细管柱:0.2MPa 左右;第二级,柱头压力指示;对填充柱:0.1MPa 左右;对开口毛细管柱:0.06MPa 左右。

流量计:在柱头前使用转子流量计,但不太准确。通常在柱后,以皂膜流量计测流速。许多现代仪器装置有电子流量计,并以计算机控制其流速保持不变。

载气的纯化:载气纯度对色谱分析有很大影响,载气在使用前要经过纯化处理,常用纯化方法是在室温下将载气先通过净化器,然后进入色谱仪柱系统。净化器由净化管与螺旋盖组成。净化管直径约 45mm,长约 30cm。管内装有变色硅胶或分子筛以除去气体中的水蒸气;活性炭以除去气体中的碳氢化合物;脱氧剂以除去氮气中的氧气。净化管进气口和出口要用玻璃棉堵好,防止粉末吹入色谱仪气路系统。所用变色硅胶、分子筛、脱氧剂在使用前都要进行活化,使用后可再生,重复使用。

载气的流量控制:载气的流量控制是用减压阀将高压气瓶中气体的压力降至 200~500kPa(比进口压力至少高 100kPa),然后再经过针形阀、气体净化器、气体稳压阀,使气体以稳定的压力输入色谱仪。程序升温时,柱温不断变化,为使通过色谱柱的载气量不变,在气体稳压阀的后面还要连接气体稳流阀。经过这些阀件后,气体流量的变化一般可控制在 5% 以内。

稳压阀在气路系统中用于调节气体流量和稳定流程中的气体压力,其工作原理见图 2-2。稳压阀的入口压力一般不得超过 0.6MPa,出口压力在 0.05~0.3MPa 范围内能获得最佳的稳压效果。一般入口压力必须大于 0.02MPa,进出口压差必须大于 0.05MPa。稳压阀一般在出厂时已调好,用户不必再变动。

二、进样系统

进样系统的作用是把各种形态的样品转化为气态,以便进样分析。组成部分为进样器(气体球胆、六通气体进样阀、液体进样针、固体裂解进样器)、加热系统。进样要求进样量或



体积适宜,采用“塞子”式进样。一般柱分离进样体积在 $0.1 \sim 20 \mu\text{L}$,对毛细管柱分离,体积约为 $0.2 \sim 5 \mu\text{L}$,此时应采用分流进样装置来实现。体积过大或进样过慢,将导致分离变差(拖尾)。进样系统分为气体进样器、液体进样器和固体进样器等。

(一) 阀进样器——气体样品的进样

通常用六通阀进样器,在采样位置时,载气经 1 流入,直接从 2 流出,到达色谱柱;气体样品从进样口 5 流入到接在通道 3 和 6 上的定量管 7 中,并从通道 4 流出。当六通阀从采样位旋转 60° 至进样位置时,载气经 1 和 6 通道与定量管 7 连通,将定量管中的样品从通道 3 和 2 带至色谱柱中,见图 2-2。

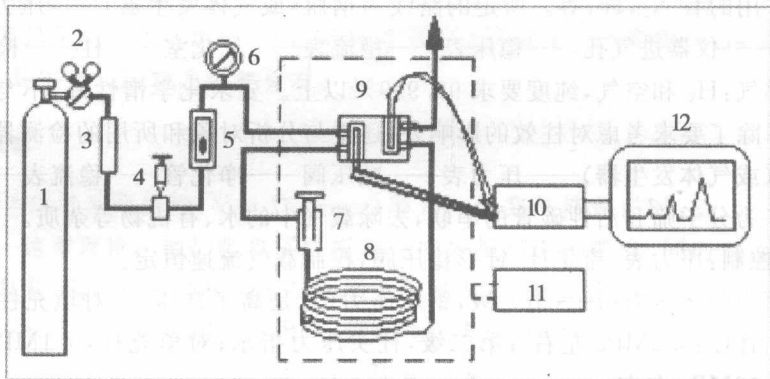


图 2-2 气相色谱结构流程图

1-载气钢瓶;2-减压阀;3-净化干燥管;4-针形阀;5-流量计;6-压力表;7-进样器;
8-分析柱;9-热导检测器;10-放大器;11-温度控制器;12-记录仪;

(二) 隔膜进样器——填充柱液体样品的进样

图 2-2 所示,液体样品通过气化室转化为气体后被载气带入色谱柱。色谱柱的一端插入气化室中,气化室的另一端有一个硅橡胶隔膜,注射器穿透隔膜将样品注入气化室。

(三) 分流进样器——毛细管柱液体样品的进样

由于毛细管柱样品容量在纳米级,直接导入如此微量样品很困难,通常采用分流进样器。进入气化室的载气与样品混合后只有一小部分进入毛细管柱,大部分从分流器出口排出,分流比可通过调节分流器出口流量来确定,常规毛细管柱的分流比为 $1:50 \sim 1:500$ 。

三、分离系统

分离系统是色谱分析的心脏部分。其作用就是把样品中的各个组分分离开来。主要包括柱室(后开门、风扇)、色谱柱、温控部件。色谱柱包括填充柱和开管柱(毛细管柱)。柱材质一般为不锈钢管或石英玻璃管,内径 $3 \sim 6 \text{ mm}$ 。长度可根据需要确定,一般填充柱 $1 \sim 10 \text{ m}$,毛细管柱 $15 \sim 100 \text{ m}$ 。柱填料要求粒度为 $60 \sim 80$ 目或 $80 \sim 100$ 目的色谱固定相。

(一) 气-固色谱固定相

气-固色谱中,色谱柱填充的固定相是表面有一定活性的固体吸附剂,当样品随载气不断通过色谱柱时,利用固体吸附剂表面对样品各组分的吸附和解吸差异实现色谱分离的目的。常用的气-固色谱固定相有活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛、高分子多孔小球等。



1. 活性炭 气-固色谱固定相所用活性炭有两类:非极性活性炭和石墨化炭黑。非极性活性炭用来分析永久性气体和低沸点碳氢化合物($C_1 \sim C_4$ 烃类),但由于其表面不均匀,所得色谱峰拖尾,并且重复性很差,已很少使用。石墨化炭黑具有高的比表面积和均匀的非极性表面,可用来分离多种极性化合物而不致使色谱峰拖尾,也可用来分离某些顺式和反式的空间异构物。

2. 氧化铝 气相色谱一般用极性氧化铝吸附剂分析 $C_1 \sim C_4$ 烃类异构体。为了减少拖尾,多在氧化铝上涂以 1%~2% 的阿匹松 M 或甲基硅油。氧化铝使用前要在 450~1350℃ 活化 2h,使其含水量低于 1%,否则会影响选择性。

3. 硅胶 气-固色谱多用粗孔硅胶分析 $C_1 \sim C_4$ 烷烃和 H_2S 、 SO_2 、 COS 、 SF_6 等。尤其是硅胶对 CO_2 有强的吸附能力,可用硅胶柱把永久性气体中的 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 和 CO_2 分离开。在多孔微球硅球上涂少量(2%)的高沸点有机物质(聚乙二醇-20M),就可以成功分离芳烃、卤化物等。包括用一般色谱柱难以分离的间、对二甲苯。硅胶分离效能决定于它的孔径大小和含水量。

4. 化学键合固定相 硅胶吸附性强限制了它的应用范围。在硅胶上键合其他官能团制备出新型的化学键合固定相,其选择性发生改变,应用范围更广。

5. 分子筛 分子筛是气-固色谱分析中广泛采用的新型的吸附剂。气-固色谱通常用 4A、5A、13X 三种类型分子筛,5A 分子筛和 13X 都能在室温下分离永久性气体 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 (CO_2 不易脱附,不能分析),5A 分子筛适于分离 Ar 和 O_2 ,13X 分子筛特别适合 $C_6 \sim C_{11}$ 烃族化合物的分析。分子筛的性能主要取决于孔径的大小和表面特性。分子筛很容易吸水失去活性,因而用分子筛进行色谱分析时,载气要十分干燥;分子筛失效后可在 550℃ 烘 2h 重新活化使用。

6. 聚合物固定相 聚合物固定相(常用符号 GDX 表示)是多孔性芳香族高分子微球,常用的是由苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚物(如 GDX101~GDX05, GDX201~GDX203),或它们和三氯乙烯的共聚物(GDX301)、含氮杂环单体生成的共聚物(GDX401, GDX403)、含氮极性单体生成的共聚物(GDX501)及含强极性基团的二乙烯基苯共聚物(GDX601)。高分子多孔小球固定相具有许多优点:拖尾现象降低到最低限度,水的保留时间极短,峰形陡且对称;种类多,扩大了吸附剂的应用范围;产品粒度均匀,形状规则,不易破碎,易于填充为高效色谱柱。

(二)气-液色谱固定相

1. 载体

气-液色谱固定相分为载体和固定液两部分,固定液必须涂渍在载体上才能发挥其分离混合物的作用。好的气-液色谱载体要求比表面积较大($>1m^2/g$),孔径分布均匀;表面化学惰性的,无吸附和催化性能;热稳定性好,有一定机械强度。气-液色谱载体大致可分为硅藻土型与非硅藻土型两类,前者应用比较普遍,只有在特殊情况下采用氟化物和玻璃微球等非硅藻土型载体。

硅藻土型分为红、白两种。红色载体吸附性较大,适用于非极性固定液配合使用分析非极性或弱极性物质,但若分析极性物质时会有色谱峰拖尾现象。白色载体吸附性小,适于与极性固定液配合使用,分析极性或氢键型化合物,而且白色载体的催化活性小,能用于较高的柱温。硅藻土型载体表面存在着氢键和酸碱活性作用点,引起化学反应或催化作用,产生