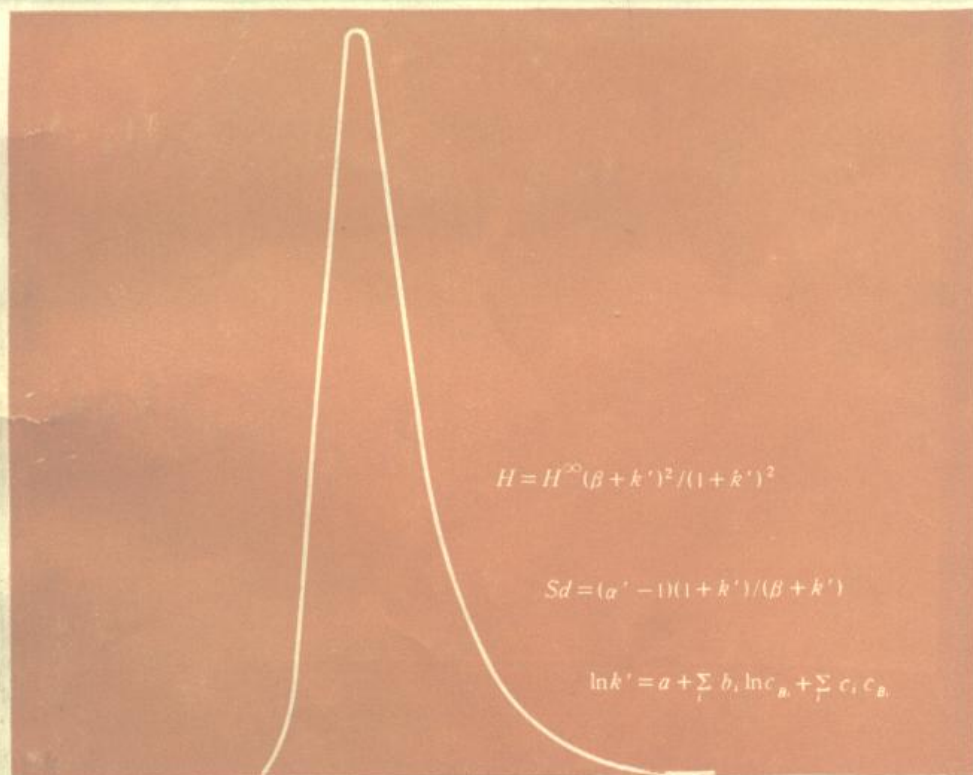


分析化学丛书

第三卷 第一册

色谱理论基础

卢佩章 戴朝政 编著



科学出版社

分析化学丛书

第三卷 第一册

色谱理论基础

卢佩章 戴朝政 编著

科学出版社

1989

内 容 简 介

本书从基本概念出发,借助于数学推导由浅入深地对色谱学的基本理论作了较为全面而深入的介绍。书中既总结了作者三十余年在色谱理论方面的研究成果,也概述了近年的新进展。内容包括色谱过程动力学、色谱分离条件的选择、色谱过程热力学。此外,还对近年发展起来的保留值预测、谱图解析及操作条件最佳化等智能色谱软件的基本理论作了比较详细的讨论。

本书可供化学、化工、石油、医药、环保等部门的色谱理论工作者、研究人员、分析测试人员参考,也可作为大专院校有关专业高年级学生、研究生的教科书及中青年教师的参考书。

分析化学丛书

第三卷 第一册

色谱理论基础

卢佩章 戴朝政 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989 年 1 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1989 年 1 月第一次印刷 印张: 11

印数: 平 1-2,530 插页: 精 2

精 1-1,350 字数: 281,000

ISBN 7-03-000605-4/O·154 (平)

ISBN 7-03-000620-8/O·163 (精)

定价: 平 装 4.90 元
布脊精装 6.50 元

《分析化学丛书》

编 委 会

顾 问 裘家奎 梁树权

主 编 高小霞

副主编 曾云鹄 周同惠 高 鸿

编 委 梁晓天 史慧明 余仲建 赵藻藩

陈永兆 邓家祺 陈耀祖 罗文宗

黄贤智 童沈阳 操时杰

《分析化学丛书》总目

第 一 卷

- 第一册 化学分析原理
- 第二册 分析化学中的离子平衡
- 第三册 分析化学中的多元络合物
- 第四册 分析化学中的溶剂萃取
- 第五册 络合滴定
- 第六册 无机痕量分析
- 第七册 分析化学中的数理统计方法

第 二 卷

- 第一册 近代有机定性分析
- 第二册 近代有机定量分析

第 三 卷

- 第一册 色谱理论基础
- 第二册 气相色谱法
- 第三册 高效液相色谱法
- 第四册 无机色谱
- 第五册 纸色谱和薄层色谱

第 四 卷

- 第一册 分光光度分析
- 第二册 光度分析中的有机试剂
- 第三册 原子吸收及原子荧光光谱
- 第四册 现代发射光谱分析

第 五 卷

- 第一册 电分析化学导论
- 第二册 离子选择性电极
- 第三册 电解与库仑分析
- 第四册 极谱电流理论
- 第五册 极谱催化波
- 第六册 方波和脉冲极谱
- 第七册 溶出伏安法

第 六 卷

- 第一册 放射化学分析
- 第二册 热量分析
- 第三册 金属中的气体分析
- 第四册 分析化学中的电子技术

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用.新方法、新技术层出不穷,日新月异.为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会.同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务.内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版.

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,从而推动我国分析化学的进一步发展.

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正.

《分析化学丛书》

编委会

序 言

随着色谱方法的广泛应用和智能色谱的迅速发展,越来越迫切需要一本介绍色谱基础理论的书籍。作者曾于1962年写过“色谱学”书稿,但不幸毁于“文化大革命”之中。在此基础上,作者又于1964年、1986年先后到中国科学技术大学、华东化工学院讲学。配合讲学分别编写了《气相色谱法讲义》、《色谱理论基础》(征求意见本)。为了反映近三十年来色谱理论的新发展,特别是作者与整个集体在中国科学院大连化学物理研究所、中国大连色谱技术开发中心所取得的研究成果,我们在前两本讲义的基础上编写成本书。与色谱技术一样,近年来色谱理论的发展也十分迅速。虽然一再对书稿进行修改补充,但仍难于赶上迅速发展的步伐。由于本书内容涉及面较广,故难免有不妥之处,敬请广大读者批评指正,以便今后再版时订正。

李浩春、周同惠、彭少逸、操时杰先生认真地审阅了书稿并提出了宝贵意见。唐敖庆、吴征铠等先生十分关心本书的编写工作,并提出不少鼓励性意见。作者还特别怀念导师张大煜老先生在初期工作中的热忱指导。对于各方面的支持与帮助,谨致以衷心的感谢。

作 者

符 号 表

除正文中特别注明者外,本书所用符号一般具有如下物理意义。

- A 常数
- a 组分在固定相中的浓度
- B 常数;分子间作用能常数
- b 常数
- C 常数
- C_B 溶剂在流动相内的浓度
- c 组分在流动相中的浓度
- D 扩散系统
- $D_{\text{纵}}$ 纵向弥散系数
- $D_{\text{涡}}$ 涡流扩散系数
- D_g 气相扩散系数
- D_l 液相扩散系数
- D_m 物质在流动相中的扩散系数
- d_f 液膜厚度
- d_p 载体粒径;吸附剂粒径
- E 能量
- e_i 第 i 位乙基个数
- F 等温等容自由能 (Helmholtz 函数)
- H 焓;塔板高度
- H^1 $k' = 1$ 时的塔板高度
- H^∞ $k' \rightarrow \infty$ 时的塔板高度
- $\Delta H_{\text{蒸}}$ 蒸发热
- h Planck 常数;折合塔板高度
- I 电离能;保留指数
- J 扩散速率
- j 内配分函数
- K 常数
- K_1 总分离效能指标
- K_2 峰高分离度
- K_b 峰高校准系数
- K_s 峰面积校准系数

k 分配系数; Boltzmann 常数
 k' 容量因子
 k_d 脱附速率常数
 k_e 滞流层的传质系数
 k_m 传质系数
 L 柱长
 l 内扩散路程
 M 分子中的碳原子数
 m 分子量; 物量
 m_i 第 i 位上甲基数
 N 分子个数; 碳原子差数
 N_0 Avogadro 常数
 N_s 吸附点数
 n 理论塔板数; 正构烷烃分子的碳数
 n^1 $k' = 1$ 时的理论塔板数
 n^∞ $k' \rightarrow \infty$ 时的理论塔板数
 P 峰容量数; 分布概率
 P_m 分子出现在流动相内的概率
 p 压强; 峰分离函数
 p_i 入口压强
 p_0 出口压强
 Q 流动相的流量; 热量; 电荷
 q 柱管截面积
 R 气体普适常数
 R_s 峰分辨率
 r 分子间有效距离; 流动相跳动次数
 r_0 柱管内半径
 S 熵; 传质面积
 S_d 柱系统的选择性指标
 S_p 吸附剂外表面积
 $S_{p,e}$ 滞流层面积, 一般有 $S_p \approx S_{p,e}$
 s Laplace 算符
 T 绝对温度
 T_b 沸点
 t 时间
 t' 积分目标变量
 t_0 死时间
 t_R 保留时间
 t'_R 调整保留时间

- $t_{\text{进}}$ 进样时间
 $\Delta t_{1/2}$ 以时间度量的二分之一峰宽
 u 流动相线速
 $\bar{u}$ 流动相平均线速
 V 体积
 V_0 死体积
 V_g 单位重量固定液上的保留体积
 V_p 吸附剂颗粒体积
 V_R 保留体积
 V'_R 调整保留体积
 V_s 吸附剂体积
 $\bar{V}_R$ 单位体积固定相上的保留体积
 ΔV $V - V_R$
 $\Delta V_{1/2}$ 以流动相体积度量的二分之一峰宽
 $\bar{v}$ 谱带在柱内移动速度
 W 功;烷基苯构型因子
 x 距离
 Z 总配分函数
 z 分子周围的有效分子数
 α 校正后的相对保留值;分子极化率
 α' 相对保留值
 β 相比;动力学系数;塔板高度变异系数 $2\sqrt{\frac{H'}{H}} - 1$
 γ 角度;与柱管结构有关的参数;质量分配法;曲折因子
 δ 分子层间距离;溶解度参数
 ϵ 能量
 σ_k 峰态系数
 η 粘度;柱效利用率
 θ 曲折因子;角度
 κ 在柱管截面积中流动相占有的分数;填充间隙率
 κ_0 与柱管结构有关的参数
 κ_i 吸附剂内孔隙率
 ξ 单位体积流动相占有的传质作用面积
 Δ 吸附剂表面吸附点密度
 λ 与柱管结构有关的系数;填充规则性因子
 μ 偶极矩;化学位
 μ_k k 阶中心矩
 ν_k k 阶原点矩
 ρ 固定相的密度

- Σ_i 偏态系数
 σ 均方差
 τ 时间常数;拖尾因子;积分体积元
 φ 角度
 χ 分子间作用力位能场
 ϱ 构型积分;与柱管结构有关的参数
 ω 统计权重;与柱管结构有关的参数

常用角标

- A 溶质
 a 吸附态
 B 溶剂
 l 溶液态
 n 正构烷烃
 剂 溶剂

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 色谱法的定义.....	3
§ 1.2 色谱法的历史.....	3
§ 1.3 色谱法的分类和特点.....	5
§ 1.3.1 按流动相与固定相聚集态分类	5
§ 1.3.2 按所利用的物理化学原理分类.....	7
§ 1.3.3 按固定相的形状分类.....	7
§ 1.3.4 按色谱动力学过程分类.....	8
§ 1.4 色谱法和其它分析方法比较.....	9
§ 1.4.1 与经典的化学分析方法比较.....	9
§ 1.4.2 与光谱、质谱分析法比较	9
§ 1.4.3 与分馏法比较.....	9
§ 1.4.4 与经典的物理化学常数测定方法比较	10
§ 1.5 色谱学理论研究的三个问题.....	10
第二章 色谱过程动力学——高效色谱的理论基础	13
§ 2.1 历史简介.....	13
§ 2.2 平衡色谱理论.....	14
§ 2.2.1 基本假设和基本关系式	14
§ 2.2.2 对保留体积的解释.....	16
§ 2.2.3 色谱流出曲线形状的解释	18
§ 2.3 塔板理论.....	20
§ 2.3.1 塔板理论的基本假设	20
§ 2.3.2 基本关系式——色谱流出曲线方程式的推导	22
§ 2.3.3 对保留值的解释	23
§ 2.3.4 色谱流出曲线方程的连续函数形式	25
§ 2.3.5 流出峰达到极大值时组分在柱后的浓度	28

§ 2.3.6 塔板高度(H)的计算方法	29
§ 2.3.7 从塔板理论看影响色谱区域宽度的因素	30
§ 2.3.8 塔板高度的统计意义	31
§ 2.4 纵向扩散理论	33
§ 2.4.1 塔板理论的弱点	33
§ 2.4.2 扩散	33
§ 2.4.3 基本假设及谱线运动方程式	34
§ 2.4.4 组分的保留时间及柱管的塔板高度	36
§ 2.4.5 理论的应用	38
§ 2.5 速率理论	39
§ 2.5.1 谱线运动方程式	39
§ 2.5.2 组分的保留时间及柱管的塔板高度	40
§ 2.6 块状液膜模型	43
§ 2.6.1 基本假设和谱线运动的基本方程式	43
§ 2.6.2 组分的保留时间与柱管的塔板高度	46
§ 2.6.3 影响塔板高度的因素	47
§ 2.7 考虑柱外效应影响的液-固色谱动力学模型	50
§ 2.7.1 考虑柱外效应影响的液-固色谱动力学方程之建立	50
§ 2.7.2 影响液-固色谱塔板高度的因素	54
§ 2.7.3 液-固色谱塔板高度方程的折合参数形式	59
§ 2.8 不同 k' 值物质的塔板数及塔板高度的计算	62
§ 2.8.1 有效塔板高度 H_{eff} 与有效塔板数 n_{eff}	62
§ 2.8.2 不同容量因子的物质具有不同的 H_{eff} 值	63
§ 2.8.3 柱内半峰宽度及程序升温、梯度洗脱半峰宽的预测	71
§ 2.8.4 经验规律的应用	76
§ 2.9 高效能色谱柱与高效能色谱方法	82
§ 2.9.1 进样时间对塔板高度的影响	82
§ 2.9.2 填充柱载体(吸附剂)粒径以及空心柱内径 对塔板高度的影响	82
§ 2.9.3 传质过程对塔板高度的影响	84
§ 2.9.4 流动相线速对塔板高度的影响	84
§ 2.9.5 其它因素对塔板高度的影响	86

§ 2.10 二维色谱过程动力学问题	87
§ 2.10.1 串联柱的色谱过程动力学	87
§ 2.10.2 柱效利用率的定义与公式	89
§ 2.11 关于色谱峰的非对称性问题	91
§ 2.11.1 问题的提出	91
§ 2.11.2 影响气相色谱峰非对称性的柱内因素	97
§ 2.11.3 影响液相色谱峰非对称性的因素	101
§ 2.11.4 σ, τ 与保留时间的关系	102
第三章 色谱分离条件的选择——多元混合物分离理论	114
§ 3.1 概论	114
§ 3.2 色谱分离的优化指标	116
§ 3.2.1 色谱分离的优化指标	116
§ 3.2.2 总分离效能指标 K_1 的定义	120
§ 3.2.3 峰高分离度 K_2 的定义	122
§ 3.3 色谱峰面积的测量方法	123
§ 3.3.1 谷点分割法峰面积校准系数与总分离效能指标 K_1 的关系	123
§ 3.3.2 曲线拟合定量法	126
§ 3.4 影响总分离效能指标的因素	129
§ 3.5 色谱柱系统的选择性指标	129
§ 3.6 峰容量	130
§ 3.7 色谱分离条件的优化步骤	135
§ 3.7.1 根据分析任务确定所需的 K_1 值	137
§ 3.7.2 流动相线速的选择	137
§ 3.7.3 确定 H^1, H^{∞} 和 β 值	138
§ 3.7.4 容量因子 k' 与柱温的关系	140
§ 3.7.5 最难分离“物质对”的预测	141
§ 3.7.6 柱管温度的确定	142
§ 3.7.8 流动相组成的确定	144
§ 3.7.9 应用实例	147
第四章 色谱过程热力学——高选择性色谱理论基础	149
§ 4.1 概述	149

§ 4.2 分配平衡的热力学基础·····	153
§ 4.2.1 热力学第一定律·····	153
§ 4.2.2 热力学第二定律 ·····	154
§ 4.2.3 物质在两相间达到分配平衡的条件 ·····	155
§ 4.2.4 统计热力学方法 ·····	156
§ 4.2.5 最可几分布 ·····	156
§ 4.2.6 决定自由能的配分函数·····	160
§ 4.2.7 在经典力学中配分函数的表达式·····	161
§ 4.3 各种聚集态时的配分函数及溶质的化学位·····	163
§ 4.3.1 理想气体的配分函数·····	164
§ 4.3.2 液体——均一位势模型 ·····	165
§ 4.3.3 吸附态——理想势阱单分子层模型 ·····	168
§ 4.4 由分子间作用力而形成的位能场·····	170
§ 4.4.1 影响分子间作用能的五个因素·····	170
§ 4.4.2 影响分子间作用力位能场大小的因素·····	177
§ 4.5 描述色谱保留值规律的基本关系式·····	181
§ 4.5.1 气-液分配色谱 ·····	182
§ 4.5.2 气-固吸附色谱 ·····	183
§ 4.5.3 液-固吸附色谱 ·····	184
§ 4.5.4 包括弱电解质离子平衡的液-固吸附色谱 ·····	186
§ 4.6 对色谱保留值规律的解释·····	187
§ 4.6.1 气相色谱容量因子变化的规律 ·····	187
§ 4.6.2 保留指数的双柱换算 ·····	203
§ 4.6.3 保留指数温度系数与分子结构的关系·····	221
§ 4.6.4 α -吡啶氯化物保留时间对数的预测·····	224
§ 4.6.5 液相色谱容量因子变化的规律 ·····	225
§ 4.6.6 梯度洗脱色谱及程序升温色谱保留时间的预测·····	250
§ 4.6.7 关于液-固色谱保留值规律方程系数的考察 ·····	255
§ 4.6.8 液-固色谱保留值的预测 ·····	267
§ 4.7 超临界流体色谱保留值规律·····	271
§ 4.7.1 组分在超临界流体色谱体系中的化学位·····	271
§ 4.7.2 超临界流体色谱保留值方程·····	273

§ 4.7.3 超临界流体色谱保留值公式的验证·····	275
§ 4.8 色谱保留值方程的统一形式·····	276
§ 4.8.1 在点阵模型中组分 A 的化学位·····	277
§ 4.8.2 理想势阱点阵气体模型体系中组分 A 的化学位·····	279
§ 4.8.3 色谱保留值方程的统一形式·····	280
§ 4.8.4 气-液分配色谱保留值方程·····	280
§ 4.8.5 气-固吸附色谱保留值方程·····	281
§ 4.8.6 液-固吸附色谱保留值方程·····	281
§ 4.8.7 液-液分配色谱保留值方程·····	282
§ 4.8.8 超临界流体色谱保留值方程·····	282
附录 ·····	286
附录 I 某些必备的数学基础知识·····	286
附录 II Golay 方程的推导·····	295
附录 III 考虑柱外效应影响的液-固色谱流出曲线 二阶中心矩及三阶中心矩·····	302
附录 IV Gauss 卷积模型 Yau 关系式的推导·····	317
附录 V K_1 与 K_3 的相互换算·····	320
附录 VI 未完全分离峰峰面积、峰高校准系数的计算·····	326
索引 ·····	331

第一章 绪 论

“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。晚近三十年来，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深入的研究，并广泛地用于许多领域，如石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生，乃至空间探索等，无不运用色谱技术以解决各种分析分离课题”。¹⁾各种与色谱有关的联用技术的出现，比如色谱-质谱联用，色谱-红外光谱联用等开辟了复杂混合物分析检测的新天地。一代新的色谱方法，例如离子色谱、超临界流体色谱等不断涌现。作为一种简单而有效的技术，色谱还渗入到催化机理、吸附动力学、化学反应动力学、溶液理论研究等方面，揭示了物理化学领域内的某些基本现象和规律的微小差异。色谱法已经成为人们认识客观世界必不可少的分析工具。色谱学在不断丰富、提高、发展的实践过程中，已经形成了一门独立的学科。国内外都出版了许多有关色谱技术及原理的杂志与专著。我国从1954年起就开始了气相色谱的研究工作。现在全国已形成了有万余台仪器，二万余工作者的色谱大军。

从色谱法的发明到现在已有八十多年的历史。八十年多来，色谱分析仪器也经历了巨大的变化。在最初的四十年里，液相色谱技术已得到初步应用，并开始采用了紫外检测技术。与此同时，气-固色谱也在蓬勃发展。1946年Prior采用自制的热导池检测了从色谱柱中流出的空气峰与二氧化碳峰^[1]。50年代初期，捷克学者Janak以二氧化碳为载气，用氮素计收集馏出气体^[2]。由于Janak的方法简单易行，并可在无标样的情况下定量测定永久气体，故Janak色谱得到迅速推广。在50年代，气相色谱的检测方法不断

1) 严济慈，色谱杂志发刊词(1984)。