

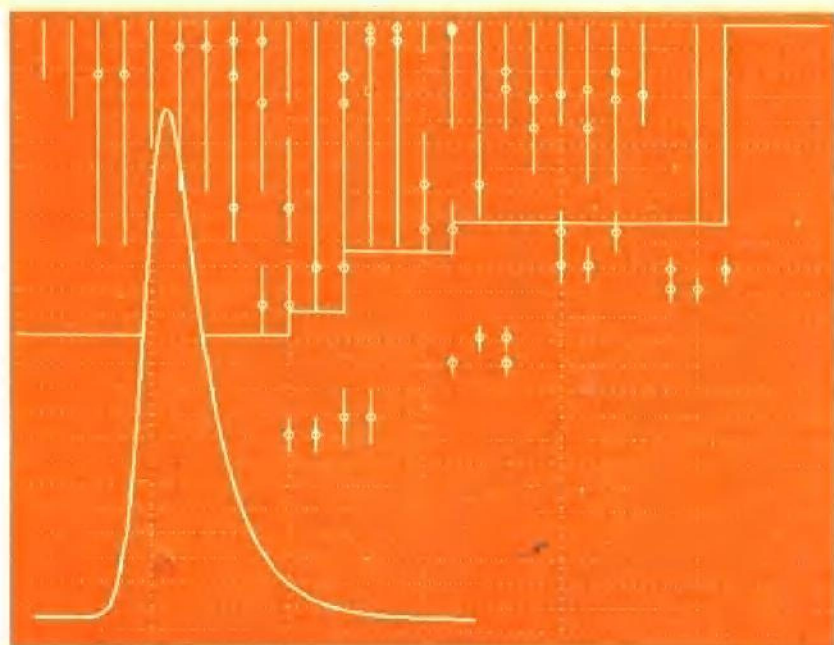
分析化学丛书

第三卷 第一册

色谱理论基础

(第二版)

卢佩章 戴朝政 张祥民 著



科学出版社

0658.1
33-2

1731207

JY11183/14

分析化学丛书

第三卷 第一册

色谱理论基础

(第二版)

卢佩章 戴朝政 张祥民 著



科学出版社

1997



北师大图 B1342394

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40年来在色谱理论方面的研究成果,也概述了近年来在色谱定性分析、色谱方法优化方面的新进展。在着重阐述色谱理论的同时,结合色谱分析中的实际问题具体介绍色谱理论在实际分析工作中的应用,对谱图解析、色谱方法优化等智能化色谱软件的基本理论也作了比较详细的讨论。全书由四章和五个附录组成,内容主要包括色谱过程动力学、色谱过程热力学及色谱分析方法优化等。作者在第一版的基础上作了精心的修改,补充了大量新内容,结构完整,系统性强,篇幅也增加了一倍。

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

(第 二 版)

卢佩章 戴朝政 张祥民 著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

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

1997年2月第 二 版 印张:15 7/8

1997年2月第二次印刷 字数:407 000

印数:3 881—5 280

ISBN 7-03-005190-4/O·849

定价:35.00 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†

* 已出版; † 将出版.

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

第二版序言

《色谱理论基础》第一版于1989年由科学出版社正式出版后,承蒙色谱界同仁们的厚爱,印数近4000册,在两年之内销售已尽。1991年和1993年分别在青岛、镜泊湖举办的色谱理论讲学班,已不得不采用复制的方法解决教材问题。近年来色谱学理论研究又取得不少新进展,特别是保留值方程的推导,人工智能优化取得突破性的成就。正式出版的《高效液相色谱及其专家系统》与《气相色谱专家系统》两书,标志着人工智能化的色谱专家系统开始进入实用阶段。由于色谱理论是色谱专家系统发展的坚实基础,作者深感重新改写《色谱理论基础》一书的必要。经过六年的努力,克服重重困难,此书第二版才与广大读者见面。借此机会,作者诚恳地希望在学术上与各位同行切磋,广泛听取对本书乃至对书中涉及的理论提出改进意见和建议。以期在同仁们的共同努力下,把色谱学理论研究推向更高境界。全书由卢佩章授意和终审定稿,一至三章主要由戴朝政执笔,第四章由张祥民执笔。

色谱过程动力学一章,在系统阐述各种色谱动力学模型的基础上,进一步强调了色谱峰是不对称的,色谱过程的各种动力学因素均对峰形的不对称性有不同程度的贡献。同时,探讨了色谱过程中动力学参数,柱外效应等对柱效能的影响。

色谱过程热力学一章,着重增加了色谱定性及所涉及的基础理论和方法问题。论述了气相色谱柱内压力对多阶温度梯度下溶质保留值的影响,通用保留指数双柱换算方程 $I = AI' + BN + C$,探讨了模糊数学方法用于色谱峰定性的理论方法。同时阐述了液相色谱 a, c 指数定性的理论原理与方法。本章特别论证了液相色谱保留值方程: $\ln k' = a + b \ln(C_{B1}/\theta_{B1}) + c C_{B1}$ 中,当 C_{B1} 趋

于零时, $\lim_{C_{B_1} \rightarrow 0} [\ln(C_{B_1}/\theta_{B_1})]$ — 常数的重要结论。本章最后还讨

论了气相色谱保留值预测反相液相色谱 α, c 指数的理论方法。

多元混合物分离理论一章, 作了重大修改。详细阐述了色谱方法智能优化的理论及最新进展。着重讨论了色谱分离条件智能优化, 色谱分离模式选择, 最佳柱系统和多柱系统选择等所涉及的理论原理和方法以及优化策略问题。明确了色谱专家系统一定要有高水平的色谱理论作基础的观点。

周同惠教授和操时杰先生再次仔细地审阅了书稿, 并提出不少宝贵意见。高小霞, 余仲建, 史景江, 都恒华等教授对本书提出了很好的建议。中国科学院科学出版基金委员会, 国家色谱中心, 中国科学院成都分院分析测试中心在出版经费上给予支持帮助; 作者的亲人陈瑛, 周光铮, 卢连先长期以来对作者事业给予了全心全意的支持与鼓励。对于各方面的支持与帮助, 谨致以衷心的感谢。

作者

第一版序言

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》(征求意见稿)。为了反映近30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。

(一) 英文符号

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	扩散系数
$D_{纵}$	纵向弥散系数
$D_{涡}$	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
F	等温等容自由能 (Helmholze 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
$\Delta H_{蒸}$	蒸发热
h	Planck 常量;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_3	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 常量
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	分子量;物量
N	分子个数;碳原子差数
N_0	Avogadro 常量
N_s	吸附点数
n	理论塔板数;正构烷烃分子的碳数;分子密度
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_o	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_o	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
$t_{进}$	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
V_R	单位体积固定相上的保留体积
V_w	范德华体积
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
x	距离
Z	总配分函数
z	分子周围的有效分子数

(二) 希文符号

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 $2 \sqrt{\frac{H^1}{H^\infty}} - 1$
ν	与柱管结构有关的参数;质量分配比;曲折因子
δ	分子层间距离;溶解度参数
ε	能量
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_1	吸附剂内孔隙率
ξ	单位体积流动相占有的传质作用面积
Λ	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	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
Q	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

(三) 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	4
§ 1.3 色谱法的分类和特点	6
§ 1.3.1 按流动相与固定相聚集态分类.....	6
§ 1.3.2 按所利用的物理化学原理分类.....	8
§ 1.3.3 按固定相的形状分类.....	9
§ 1.3.4 按色谱动力学过程分类.....	10
§ 1.4 色谱法和其它分析方法比较	11
§ 1.4.1 与经典的化学分析方法比较.....	11
§ 1.4.2 与光谱、质谱分析法比较	11
§ 1.4.3 与分馏法比较.....	12
§ 1.4.4 与经典的物理化学常数测定方法比较.....	12
§ 1.5 色谱专家系统的发展	12
§ 1.6 色谱学理论研究的三个问题	14
参考文献.....	16
第二章 色谱过程动力学——发展高效色谱技术及峰形预测的理论基础	19
§ 2.1 历史简介	19
§ 2.2 平衡色谱理论	21
§ 2.2.1 基本假设和基本关系式.....	21
§ 2.2.2 对保留体积的解释.....	23
§ 2.2.3 色谱流出曲线形状的解释.....	27
§ 2.3 塔板理论	27
§ 2.3.1 塔板理论的基本假设.....	27
§ 2.3.2 基本关系式——色谱流出曲线方程式的推导.....	29

§ 2.3.3	对保留值的解释·····	31
§ 2.3.4	色谱流出曲线方程的连续函数形式·····	33
§ 2.3.5	流出峰达到极大值时组分在柱后的浓度·····	38
§ 2.3.6	塔板高度(H)的计算方法·····	39
§ 2.3.7	从塔板理论看影响色谱区域宽度的因素·····	40
§ 2.3.8	塔板高度的统计意义·····	42
§ 2.4	关于色谱峰的非对称性问题 ·····	44
§ 2.4.1	问题的提出·····	44
§ 2.4.2	指数修改的 Gauss 卷积模型 ·····	45
§ 2.5	纵向扩散理论 ·····	49
§ 2.5.1	扩散·····	50
§ 2.5.2	基本假设及谱线运动方程式·····	51
§ 2.5.3	组分的保留时间、柱管的塔板高度及影响色谱峰 非对称性的因素·····	53
§ 2.5.4	理论的应用·····	55
§ 2.6	速率理论 ·····	58
§ 2.6.1	谱线运动方程式·····	58
§ 2.6.2	组分的保留时间、柱管的塔板高度及影响色谱峰 非对称性的因素·····	58
§ 2.7	气相色谱动力学统一方程 ·····	61
§ 2.7.1	基本假设和谱线运动的基本方程式·····	62
§ 2.7.2	组分的保留时间、柱管的塔板高度及影响色谱峰 非对称性的因素·····	65
§ 2.7.3	影响塔板高度的因素·····	67
§ 2.7.4	影响气相色谱峰非对称性的柱内因素·····	69
§ 2.8	液相色谱动力学统一方程 ·····	73
§ 2.8.1	考虑柱外效应影响的液-固色谱动力学方程之建 立·····	73
§ 2.8.2	影响不同物质液-固色谱塔板高度的因素 ·····	77
§ 2.8.3	液-固色谱塔板高度方程的折合参数形式 ·····	87
§ 2.8.4	影响液相色谱峰非对称性的因素·····	89
§ 2.9	σ, τ 与保留时间的关系 ·····	90

§ 2.10	不同 k' 值物质的塔板数及塔板高度的计算	98
§ 2.10.1	有效塔板高度 H_{eff} 与有效塔板数 n_{eff}	98
§ 2.10.2	不同容量因子的物质具有不同的 H_{eff} 值	100
§ 2.10.3	色谱半峰宽近似线性规律的应用	102
§ 2.11	谱带的柱末端过程	105
§ 2.11.1	柱末端半峰宽度及程序升温、梯度洗脱半峰宽的预测	105
§ 2.11.2	谱带在柱末端分布的 σ 与 τ 值	116
§ 2.11.3	程序升温及梯度洗脱峰形的预测	120
§ 2.12	高效能色谱柱与高效能色谱方法及各种参数对峰形的影响	121
§ 2.12.1	进样时间对塔板高度及峰形的影响	121
§ 2.12.2	填充柱载体(吸附剂)粒径与空心柱内径对塔板高度及峰形的影响	122
§ 2.12.3	传质过程对塔板高度及峰形的影响	124
§ 2.12.4	流动相线速对塔板高度及峰形的影响	125
§ 2.12.5	其它因素对塔板高度及峰形的影响	127
§ 2.13	二维色谱过程动力学问题	129
§ 2.13.1	串联柱的色谱过程动力学	129
§ 2.13.2	柱效利用率的定义与公式	131
§ 2.14	色谱流出曲线拟合技术的实际应用	134
§ 2.14.1	曲线拟合定量法	134
§ 2.14.2	色谱谱图存储技术	137
§ 2.14.3	全谱图拟合对重叠峰的定量解析	140
	参考文献	142
第三章 色谱过程热力学——色谱定性及发展推荐高选择性色谱方法和柱系统等的理论基础		
		145
§ 3.1	概述	145
§ 3.2	分配平衡的热力学基础	149
§ 3.2.1	热力学第一定律	149
§ 3.2.2	热力学第二定律	150
§ 3.2.3	物质在两相间达到分配平衡的条件	151

§ 3.2.4	统计热力学方法	152
§ 3.2.5	最可几分布	152
§ 3.2.6	决定自由能的配分函数	156
§ 3.2.7	在经典力学中配分函数的表达形式	157
§ 3.3	各种聚集态时的配分函数及溶质的化学位	159
§ 3.3.1	理想气体的配分函数	159
§ 3.3.2	液体——均一位势模型	160
§ 3.3.3	吸附态——理想势阱单分子层模型	163
§ 3.3.4	超临界流体的配分函数	165
§ 3.4	由分子间作用力而形成的位能场	167
§ 3.4.1	影响分子间作用能的五个因素	167
§ 3.4.2	影响分子间作用力位能场大小的因素	175
§ 3.5	描述色谱保留值规律的基本关系式	180
§ 3.5.1	气-液分配色谱	180
§ 3.5.2	气-固吸附色谱	182
§ 3.5.3	液-固吸附色谱	183
§ 3.5.4	包括弱电解质离子平衡的液-固吸附色谱	184
§ 3.5.5	超临界流体色谱保留值方程	186
§ 3.6	对气相色谱保留值规律的解释	188
§ 3.6.1	利用分子结构参数直接预测气相色谱保留值	188
§ 3.6.2	气相色谱容量因子变化的规律	192
§ 3.7	气相色谱定性	206
§ 3.7.1	任意多阶梯度下保留时间预测	206
§ 3.7.2	压力梯度对溶质柱内迁移距离的影响	208
§ 3.7.3	气相色谱保留指数双柱换算	213
§ 3.7.4	环境样品双柱定性	233
§ 3.7.5	双柱规律用于同族化合物定性	256
§ 3.7.6	重叠峰分解程序用于双柱定性	259
§ 3.8	对液相色谱保留值规律的解释	263
§ 3.8.1	基本关系式的进一步解析	263
§ 3.8.2	容量因子与二元流动相组成的关系	265
§ 3.8.3	容量因子与三元流动相组成的关系	273