

色谱技术丛书

化学工业出版社

色谱分析概论

傅若农 编著



S
E
P
T
I
M
B
E
R
S
H
U
O
N
G
S
H
U
U



0657.7

05

00012420



色谱技术丛书

色谱分析概论

傅若农 编著



HK86/31

化学工业出版社



C0489033

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱分析概论/傅若农编著. —北京: 化学工业出版社,
1999.9

(色谱技术丛书/傅若农主编)

ISBN 7-5025-2637-4

I. 色… II. 傅… III. 化学分析-色谱法 IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 38550 号

色谱技术丛书
色 谱 分 析 概 论
傅若农 编著
责任编辑: 任惠敬
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{1}{4}$ 字数 235 千字

2000 年 1 月第 1 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-2637-4/TQ·1175

定 价: 19.50 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

色谱技术丛书

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

- | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| 《色谱分析概论》 | 傅若农 | | | |
| 《色谱定性与定量》 | 汪正范 | | | |
| 《气相色谱检测方法》 | 吴烈钧 | | | |
| 《液相色谱检测方法》 | 张晓彤 | 云自厚 | | |
| 《气相色谱方法及应用》 | 刘虎威 | | | |
| 《高效液相色谱方法及应用》 | 于世林 | | | |
| 《平面色谱方法及应用》 | 何丽一 | | | |
| 《离子色谱方法及应用》 | 牟世芬 | 刘克纳 | | |
| 《毛细管电泳技术及应用》 | 陈义 | | | |
| 《色谱分析样品处理》 | 王立 | | | |
| 《色谱联用技术》 | 汪正范 | 杨树民 | 吴侔天 | 岳卫华 |
| 《色谱柱技术》 | 刘国铨 | 余兆楼 | | |
| 《色谱仪器维护与故障排除》 | 吴方迪 | | | |

序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25% ~ 30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国诠、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈均之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

本书是在多年的教学和科研的基础上写成的，也是在1998年我和顾峻岭教授编写的国防工业出版社出版的“近代色谱分析”（国防工业出版社出版）的基础上修改补充按本丛书的要求重新编写的。在书中融会了本研究组的教师和几十名研究生近20年的研究成果，同时把近年来色谱科学领域中的一些最新发展做了简要的介绍。虽然由于本书是这一丛书的第一本，只对色谱的各个分支做一简要地阐述，概论性地介绍有关色谱的基本知识、仪器概况、方法要点，但还是略有侧重，在气相色谱、液相色谱、毛细管电泳方面做了较多的叙述。

有关色谱的每一重要分支，本丛书都有专门分册论述，可供读者参考。由于字数的限制，书中未能提供大量的原始文献，只作内容上的阐述和少量文献介绍。

由于撰写本书的时间仓促，书中难免有疏漏、不足和错误之处，敬请有关专家和读者谅解并指正，作者表示衷心的感谢。

作 者

1999年7月于北京理工大学

内 容 提 要

本书是《色谱技术丛书》的第一分册，是作者在多年教学和科研的基础上写成的。全书共 12 章，其中既有对色谱分析方法的历史发展、基本原理、方法分类等基础知识的综述性介绍及对各种色谱仪器的结构性能特点等方面的精要介绍，又有对毛细管气相色谱、裂解气相色谱、顶空气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、毛细管电泳、毛细管电色谱等色谱科学领域中重要技术与最新技术的重点介绍。

本书内容全面，综合性强，语言精炼，可供从事色谱分析与化学分析的工作人员阅读，也可用作本科和研究生教材。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 色谱法发展简史	1
一、色谱法的出现	1
二、色谱法的发展	1
三、色谱法的现状和未来	2
第二节 色谱法在工业生产和科学研究中的作用	4
一、色谱法在经济建设和科学研究中的作用	4
二、色谱法在分析化学中的地位和作用	5
第三节 色谱法与其他方法的比较和配合	5
一、色谱法的特点和优点	5
二、色谱法和其他方法的配合	6
第四节 色谱法的定义与分类	6
一、按流动相和固定相的状态分类	6
二、按使用领域不同对色谱仪的分类	7
第五节 现代色谱法的应用领域和性能比较	8
一、色谱法的应用领域	8
二、各种色谱方法的性能比较	8
第六节 有关色谱的中文工具书和国内外的主要期刊	10
一、有关色谱的中文工具书	10
二、国内外主要的色谱期刊	10
参考文献	11
第二章 色谱法的原理	12
第一节 色谱分析的基本原理	12
一、色谱分离的本质	12
二、色谱分离的塔板理论	13
第二节 色谱法中常用的术语和参数	14
一、气相色谱中常用的术语和参数	14
二、液相色谱中常用的术语和参数	20
第三节 色谱的速率理论	21

一、气相色谱速率理论	21
二、液相色谱速率理论	25
参考文献	28
第三章 色谱仪	29
第一节 气相色谱仪	29
一、气相色谱仪的主要部件	29
二、气相色谱检测器的性能	32
三、气相色谱仪的生产厂家	33
四、典型气相色谱仪性能	34
五、便携式气相色谱仪	37
第二节 高效液相色谱仪	38
一、高效液相色谱仪的流程	38
二、现代高效液相色谱仪的性能	38
三、高效液相色谱仪的主要部件	39
四、高效液相色谱仪的检测器	44
五、高效液相色谱仪的生产厂家和仪器型号	46
六、典型的高效液相色谱仪的性能	47
第三节 离子色谱仪	48
一、离子色谱仪流程	48
二、离子色谱仪的部件	49
三、离子色谱仪的生产厂家和仪器型号	51
第四节 超临界流体色谱仪	51
一、超临界流体色谱仪的流程	51
二、超临界流体色谱仪的结构和性能	52
三、超临界流体色谱仪的生产厂家和仪器型号	53
第五节 毛细管电泳仪	54
一、毛细管电泳仪的流程	54
二、毛细管电泳仪的主要部件和性能	54
三、生产毛细管电泳仪的生产厂家和仪器型号	56
四、典型毛细管电泳仪的性能	57
参考文献	58
第四章 填充柱气相色谱	60
第一节 填充柱气液色谱用载体	60
一、气液色谱对载体的要求	60
二、载体的种类	60

第二节 气液色谱用固定液	64
一、气液色谱对固定液的要求	64
二、气液色谱用固定液的分类	64
三、常用的气液色谱固定液	67
四、耐高温的气液色谱固定液	70
五、选择性气液色谱固定液	71
六、含手性氨基酸的衍生物聚硅氧烷固定相	74
七、环糊精及其衍生物类手性固定相	75
第三节 气相色谱条件的选择	76
一、气相色谱条件	76
(一) 色谱柱材料、柱形和柱径	76
(二) 载气种类和流速	77
(三) 柱温的选择及对分析结果的影响	79
(四) 检测器和气化室温度的选择及对分析结果的影响	80
二、固定液的选择	81
(一) 选择固定液前对样品的了解	81
(二) 选择固定液的基本原则	81
第四节 气固色谱法	90
一、气固色谱法的理论依据和特点	90
二、气固色谱用固定相	92
参考文献	101
第五章 毛细管气相色谱	103
第一节 概述	103
一、毛细管气相色谱的发展历史	103
二、毛细管气相色谱柱的类型	104
第二节 毛细管气相色谱与填充柱气相色谱的比较	105
一、比渗透率 (B_0)	105
二、毛细管柱与一般填充柱性能的比较	106
三、毛细管气相色谱仪和填充柱气相色谱仪的比较	107
第三节 毛细管气相色谱柱的制备	109
一、毛细管气相色谱柱的材料	109
二、毛细管气相色谱柱的拉制	111
三、毛细管气相色谱柱的预处理	111
(一) 粗糙化	111
(二) 去活	113

四、毛细管气相色谱柱的涂渍	117
第四节 毛细管气相色谱柱的评价	121
一、评价色谱柱的指标和测试物	121
二、评价色谱柱的柱效	121
第五节 大内径厚液膜毛细管气相色谱柱	122
一、大内径毛细管柱的特点	122
二、大内径毛细管柱的主要柱参数	123
第六节 细内径毛细管气相色谱柱	123
一、细内径毛细管气相色谱柱的特点	123
二、细内径毛细管气相色谱柱的应用	125
第七节 气固色谱用毛细管柱	127
一、气固毛细管柱	127
二、分子筛 PLOT 柱	127
三、三氧化二铝 PLOT 柱	128
四、HP-PLOT Al_2O_3 KCl 柱	130
五、HP-PLOT Al_2O_3 “S” 和 “M” 柱	130
六、苯乙烯二乙烯基苯的 PLOT 柱	131
参考文献	133
第六章 裂解气相色谱	135
第一节 裂解气相色谱的方法和原理	135
一、裂解气相色谱的发展过程	135
二、PyGC 的特点和局限性	136
三、PyGC 的基本原理及方法	137
第二节 裂解气相色谱的裂解器	138
一、PyGC 对裂解器的要求	138
二、PyGC 裂解器的分类	139
三、常用的 PyGC 裂解器	139
第三节 裂解气相色谱在材料科学中的应用	144
一、裂解色谱-质谱方法研究聚合物梯度折射材料	144
二、裂解色谱方法研究发射药的热分解	148
三、PyGC-MS 研究 GC 和 HPLC 固定相	148
参考文献	151
第七章 顶空气相色谱	152
第一节 顶空气相色谱法的概念和类别	152
一、顶空气相色谱的概念	152

二、顶空气相色谱的类别和特点	152
第二节 顶空气相色谱法的原理	154
一、色谱峰面积和样品蒸气分压的关系	154
二、顶空气相色谱分析中的校正因子	155
第三节 顶空气相色谱装置	155
一、静态顶空气相色谱分析装置	155
二、动态顶空气相色谱分析装置	156
三、固相萃取、膜渗透萃取与顶空气相色谱结合	156
第四节 顶空气相色谱法的应用	156
一、静态顶空气相色谱法分析液体中的苯类化合物	156
二、顶空气相色谱法分析血样中的酒精	157
三、动态顶空气相色谱法分析饮用水中的有机物	158
四、顶空气相色谱法分析固体样品中的挥发性有机物	158
参考文献	159
第八章 高效液相色谱	160
第一节 高效液相色谱法的发展	160
一、高效液相色谱的出现	160
二、高效液相色谱和古典液相色谱的比较	161
三、高效液相色谱和气相色谱的比较	161
第二节 反相高效液相色谱	162
一、液相色谱分类	162
二、反相高效液相色谱	162
第三节 正相高效液相色谱	167
一、正相高效液相色谱的概念	167
二、正相高效液相色谱的固定相	167
三、正相高效液相色谱的流动相	170
四、正相高效液相色谱的分离机理和应用	170
第四节 离子交换色谱	170
一、离子交换色谱的形成	170
二、离子交换色谱的色谱柱	170
三、离子交换色谱的流动相	171
四、离子交换色谱的分离机理和应用	171
第五节 离子色谱	173
一、离子色谱的概念	173
二、离子色谱的原理和特点	173

三、离子色谱的应用	174
第六节 离子对色谱	176
一、离子对色谱的概念	176
二、反相离子对色谱	176
三、反相离子对色谱的应用	178
第七节 体积排阻色谱	178
一、体积排阻色谱的含义	178
二、体积排阻色谱的发展过程和应用领域	179
三、体积排阻色谱的保留作用	179
四、体积排阻色谱的固定相和流动相	180
第八节 疏水作用色谱	181
一、疏水作用色谱的概念	181
二、疏水作用色谱的分离原理	181
三、疏水作用色谱的固定相	182
四、影响疏水作用色谱的色谱条件	182
第九节 胶束液相色谱	183
一、胶束液相色谱的概念	183
二、胶束液相色谱的分离机理	183
三、胶束液相色谱所用的表面活性剂	184
四、胶束液相色谱的应用	184
第九章 高效液相色谱的色谱柱和流动相	185
第一节 高效液相色谱的色谱柱	185
一、色谱柱柱效	185
二、高效液相色谱填料的基质	186
三、高效液相色谱固定相	188
四、高效液相色谱柱的填充	194
第二节 高效液相色谱的流动相	194
一、概述	194
二、高效液相色谱流动相溶剂的物理性质	195
第三节 高效液相色谱方法的选择	198
一、色谱模式的选择	198
(一) 样品性质	198
(二) 根据样品性质选择适当的模式	199
二、色谱条件的选择	201
参考文献	202

第十章 超临界流体色谱	203
第一节 超临界流体色谱的简史	203
一、概述	203
二、超临界流体色谱的发生和发展	203
三、超临界流体色谱的一般流程	204
第二节 超临界流体色谱原理和仪器	204
一、超临界流体色谱的原理	204
二、SFC 仪器的结构	205
三、SFC 仪器的性能	205
第三节 超临界流体色谱的色谱柱	206
一、超临界流体色谱填充柱	206
二、超临界流体色谱毛细管柱	206
第四节 超临界流体色谱的流动相和改性剂	207
一、超临界流体色谱的流动相	207
二、SFC 超临界流体的改性剂	210
第五节 超临界流体色谱的应用	211
一、填充柱和毛细管柱 SFC 的应用	211
二、SFC 的应用示例	211
参考文献	212
第十一章 高效毛细管电泳	213
第一节 概述	213
一、高效毛细管电泳的发展	213
二、高效毛细管电泳的特点	215
三、毛细管电泳的几种模式	216
第二节 高效毛细管电泳的理论	218
一、电泳法的基本原理	218
二、毛细管电泳中电渗现象和电渗流	219
(一) 电渗现象	219
(二) 电渗流	219
(三) 影响电渗流的因素	222
(四) 高效毛细管电泳中电渗流的控制	224
三、淌度	225
四、毛细管电泳的分析参数	226
第三节 毛细管电泳中影响柱效率的因素	229
一、由进样引起的峰加宽	230

二、焦耳热和温度梯度引起的峰加宽	231
三、由纵向扩散引起的峰加宽	233
四、由溶质与管壁间的相互作用引起的峰加宽	233
五、由电分散作用引起的峰加宽	235
六、由其他因素引起的峰加宽	235
第四节 胶束毛细管电动色谱	236
一、分离原理	236
二、MEKC 中使用的参数	237
三、MEKC 中常用的“准固定相”	241
四、环糊精改性 MEKC	242
第五节 毛细管电泳的手性分离	243
一、手性分离概况	243
二、毛细管电泳手性分离原理和方法	245
三、毛细管电泳手性分离的手性选择剂	246
(一) 手性选择剂的种类	246
(二) 环糊精及其衍生物作手性选择剂	247
(三) 非环糊精作手性选择剂	250
第六节 毛细管凝胶电泳	251
一、分离原理	251
二、毛细管凝胶电泳的特点	252
三、毛细管凝胶电泳的筛分介质	252
第七节 毛细管等电聚焦和等速电泳	253
一、毛细管等电聚焦	253
二、毛细管等速电泳	255
第八节 毛细管电泳分离操作条件的选择	256
一、缓冲溶液的选择	256
二、工作电压的选择	259
三、缓冲溶液添加剂	259
参考文献	260
第十二章 毛细管电色谱	261
第一节 概述	261
一、毛细管电色谱的发展	261
二、毛细管电色谱的类型	262
(一) 按毛细管柱的类型分类	262
(二) 按流动相的驱动方式分类	264

三、毛细管电色谱的特点	265
第二节 毛细管电色谱的基本原理	266
一、分离机理	266
二、保留机制	268
三、分离效率	269
第三节 毛细管电色谱实验条件的选择	269
一、操作电压	269
二、缓冲溶液 pH 值	270
三、背景电解质浓度	270
四、有机溶剂	270
第四节 毛细管电色谱柱	270
一、拉制法	270
二、填充法	271
三、填充毛细管柱塞子的制备	271
第五节 毛细管电色谱的应用	272
一、多环芳烃及药物中间体的分离分析	272
二、手性分离	272
三、样品富集和预浓缩	273
参考文献	274
符号表	275