



色 谱 学 导 论

第二版

达世禄 编著

武汉大学出版社

色 谱 学 导 论

(第 二 版)

达世禄 编著

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

色谱学导论/达世禄编著. —2版(修订版). —武汉: 武汉大学出版社, 1999. 12

ISBN 7-307-02805-0

I. 色… II. 达… III. 色谱法 IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 46299 号

责任编辑: 金丽莉 责任校对: 程小宜 版式设计: 支 笛

出版: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: epd@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

发行: 新华书店湖北发行所

印刷: 武汉市科普教育印刷厂

开本: 850×1168 1/32 印张: 16.125

版次: 1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

字数: 415 千字 印数: 1—3000

书号: ISBN 7-307-02805-0/O·213 定价: 18.50 元

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

色谱法是近代分析化学中发展最快、应用最广的分离分析技术,并正在发展成高效、节能的分离工程技术,在化学、生物学、医药学等许多领域发挥越来越重要的作用,已成为一门新兴的交叉学科。有关科学研究、生产部门的色谱实验室和色谱工作者人数迅速增加。20 世纪 70 年代以来,我国大专院校的化工、生理生化、医药卫生、农林、轻工、食品、环境科学等有关专业,普遍开设了色谱分析或色谱学课程。然而国内还没有全面介绍色谱理论、仪器和方法的教材,参考书也十分缺乏,给从事色谱教学和研究的工作者,特别是初学者带来不少困难。教学与科研的实践都反映了对色谱教材的迫切需要。为此,编者在历年教学与科研的基础上,写成“色谱学导论”一书。

本书综合论述了色谱理论,较全面地介绍了色谱仪器的原理和结构,分别讨论各类色谱方法的分离机理和技术。全书共 17 章,第 1 章概述色谱法的产生、发展、在分析化学中的地位及几种主要色谱方法比较。第 2、3 章系统论述色谱学基本概念和理论。第 4 章介绍气相和高压液相色谱仪器。第 5~7 章介绍填充柱、开管柱、程序升温等气相色谱方法和技术。第 8 章重点讨论液相色谱流动相。第 9~14 章分别讨论硅胶、键合相、离子对、离子交换、凝胶等高效液相色谱方法及制备色谱。第 15 章论述色谱衍生化技术、色谱方法及操作条件选择的一般原则和规律。第 16、17 章分别讨论色谱定性、定量分析。每章附有练习和思考题,以帮助读者掌握基本概念和实用计算。各章还附有主要参考资料,以便读

者深入探讨有关专题。

本书自 1988 年第一版问世至今已逾十年,此次修订,对书中基础理论未作大的改动。作为专业基础课教材,本书论述的是学习色谱法的必备知识,旨在为读者奠基。

借此重印之机,作者再次感谢为本书提供许多有益建议的学生,感谢赵藻藩教授、程介克教授、吴采樱教授为本书所提出的许多宝贵意见。本书能顺利与读者见面,要特别感谢王忠华同志在本书写作过程中所给予的支持和帮助。

由于编者学识水平和经验有限,书中不当之处,恳请有关专家和读者批评指正。

达世禄

1999 年 1 月

内 容 提 要

本书系统地论述了色谱学的基本概念和理论,详细介绍了气相和高压液相色谱仪的结构、原理及各种气相和高效液相色谱方法的分离机理和技术。对于色-质联用及微机化系统也有所介绍。全书共 17 章,每章附有练习、思考题及参考资料。

本书可作为高等学校化学化工、生物生化、医药卫生、轻工、食品、农林、地质冶金、环境科学等专业色谱分析课教材,也可作仪器分析、分离科学、有机分析等课程的参考教材,还可供上述专业研究生、生产和科研部门色谱工作者参考。

本书所用符号含义一览表

(一) 英文符号

A	常数;峰面积
a	常数;柱截面积
B	常数;磁场强度
b	常数
C	常数;浓度
C_m	溶质在流动相中浓度;溶质在流动相中传质阻力项系数
C_s	溶质在固定相中浓度;溶质在固定相中传质阻力项系数
$C_{\max}$	色谱峰极大值处流出组分浓度
$C_{\min}$	最低检测浓度
D	扩散系数;液-液分配系数
D_m	溶质在流动相中扩散系数
D_s	溶质在固定相中扩散系数
d_f	固定液厚度
d_p	固液相填料粒度
F_c	校正到柱温的流动相平均体积流速
F_0	柱出口流动相体积流速

f	定量校正因子
G	自由能
H	塔板高度
H_{eff}	有效塔板高度
H_{min}	最小塔板高度
h	色谱峰高;折合塔板高度
I_R	保留指数
J	质量流通量
j	压力校正因子
K	平衡常数;分布系数;分配系数
K_0	渗透率常数
K_f	渗透率
k	分配容量
L	色谱柱长
l	折合色谱柱长
M	分子量;敏感度
m	物质质量
m_{min}	最小检测量
N	理论塔板数;碳原子数;浓缩系数
N_{eff}	有效理论塔板数
N_m	单位体积内气体摩尔数
N_s	单位体积固定液摩尔数
n	次数;碳原子数;色谱峰数;峰容量

II

P_i	组分百分含量
P'	溶剂极性参数
p	压力;溶质在固定相分布分数
p_i	柱入口压力
p_0	柱出口压力
p_w	饱和水蒸气压
$\overline{p}$	平均压力
Q	进样量
q	溶质在流相分布分数;结构因子
R	气体常数;分离度;保留值;检测器响应值;质谱离子轨道半径
$R_{1/2}$	峰半高宽分离度
R_h	峰高分离度
R_N	检测器噪声
R_f	比移值
S	检测器灵敏度;比表面积
S_i	质量型检测器灵敏度
S_c	浓度型检测器灵敏度
S_i	定量校正因子
T	温度
T_c	柱温
T_r	室温
T_R	保留温度
t	时间
t_m	死时间
t_R	保留时间
t_R'	调整保留时间

$2\Delta t_{1/2}$ 以时间为单位半峰高宽

u 流动相线速度

u_1 记录纸移动速度

u_2 记录仪灵敏度

u_r 折合流速

V 体积;电压

V_c 色谱柱体积

V_i 填料间孔隙体积

V_m 死体积;流动相体积

V_p 填料内孔隙体积;色谱峰体积

V_R 保留体积

V_R' 调整保留体积

V_s 固定相体积

$2\Delta V_{1/2}$ 以体积为单位半峰高宽

W 色谱峰底宽;进样量;样品重量

W_i 样品中组分 i 含量

W_s 标样重量,固定液重量

W_t 以时间为单位色谱峰底宽

W_v 以体积为单位色谱峰底宽;色谱峰体积

W_x 以长度为单位色谱峰底宽

X 溶质分子中某官能团;溶质在某相中分量

x 长度坐标,权重系数

$2\Delta X_{1/2}$ 长度为单位半峰高宽

Y 溶质在某相中分量;收率

Z 常数;距离

(二) 希文符号

α	相对保留;溶质活度
β	相比;常数
δ	溶解度参数
ϵ	溶剂强度参数;介电常数;孔隙度
ϵ_T	总孔隙度
λ	与柱结构相关的参数;填充规则因子;光波长
μ	化学位
ρ_s	固定液密度
ν	与柱结构相关参数;活度系数;表面张力
η	粘度
θ	柱外效应相关参数
σ	标准偏差
ω	与柱结构相关参数

目 录

本书所用符号含义一览表	(I)
1 绪论	(1)
1.1 色谱和色谱分析	(1)
1.2 色谱法的产生和发展	(2)
1.3 色谱法分类	(5)
1.4 经典液相色谱、气相色谱和高效液相色谱比较	(11)
1.5 色谱文献	(14)
练习和思考题	(16)
参考资料	(17)
2 色谱学基本概念	(20)
2.1 色谱过程	(20)
2.2 分布平衡	(21)
2.3 分布等温线和等温线方程	(23)
2.4 色谱图	(27)
2.5 流动相流速	(31)
2.6 保留值	(34)
2.7 相对保留值	(41)
2.8 保留指数	(42)
2.9 分离度	(45)
2.10 色谱柱特性参数	(47)
练习和思考题	(50)

参考资料	(51)
3 色谱学基础理论	(52)
3.1 引言	(52)
3.2 色谱过程的理论分类	(53)
3.3 平衡色谱理论	(56)
3.4 塔板理论	(59)
3.5 速率理论	(72)
3.6 折合参数板高方程	(90)
3.7 柱外效应	(93)
3.8 经验关系式	(99)
3.9 色谱分离理论	(101)
3.10 分离速度和柱效	(112)
3.11 色谱柱的峰容量	(118)
练习和思考题	(121)
参考资料	(124)
4 色谱仪器	(125)
4.1 色谱仪基本流程和主要组成部分	(125)
4.2 气相色谱仪	(127)
4.3 色谱检测器	(133)
4.4 气相色谱检测器	(146)
4.5 高压液相色谱仪	(165)
4.6 高压液相色谱检测器	(183)
4.7 色谱仪记录和计算机系统	(199)
练习和思考题	(204)
参考资料	(205)
5 填充柱气相色谱	(206)

5.1	引言	(206)
5.2	固体吸附剂	(207)
5.3	多孔性高聚物	(209)
5.4	固定液	(211)
5.5	载体	(226)
5.6	色谱柱的制备	(230)
	练习和思考题	(232)
	参考资料	(232)
6	开管柱气相色谱	(233)
6.1	开管柱的特点和类型	(233)
6.2	开管柱速率理论方程	(237)
6.3	影响开管柱柱效的因素	(240)
6.4	开管柱制备	(244)
6.5	固定化固定相开管柱	(249)
6.6	开管柱的评价	(252)
6.7	开管柱色谱系统	(254)
	练习和思考题	(256)
	参考资料	(257)
7	其他气相色谱技术	(258)
7.1	程序升温气相色谱	(258)
7.2	裂解气相色谱	(265)
	练习和思考题	(270)
	参考资料	(270)
8	色谱流动相	(271)
8.1	气相色谱流动相	(271)
8.2	液相色谱流动相	(275)

8.3	溶剂的物理性质	(277)
8.4	溶剂强度与极性	(281)
8.5	混合溶剂	(284)
8.6	溶剂的选择性	(286)
	练习和思考题	(289)
	参考资料	(290)
9	硅胶高效液相色谱	(291)
9.1	引言	(291)
9.2	硅胶填料类型	(291)
9.3	硅胶的表面结构	(292)
9.4	液-固色谱	(295)
9.5	液-液色谱	(301)
	练习和思考题	(305)
	参考资料	(305)
10	键合相色谱	(307)
10.1	引言	(307)
10.2	键合相填料制备	(308)
10.3	键合相的类型和性质	(314)
10.4	极性键合相色谱	(318)
10.5	反相高效液相色谱	(320)
	练习和思考题	(339)
	参考资料	(339)
11	离子对色谱	(341)
11.1	引言	(341)
11.2	正相和反相离子对色谱	(342)
11.3	离子对色谱方法原理	(343)

11.4	影响色谱保留因素	(346)
11.5	离子对色谱保留机理	(351)
	练习和思考题	(353)
	参考资料	(353)
12	离子交换色谱	(355)
12.1	引言	(355)
12.2	离子交换剂	(357)
12.3	离子交换平衡	(364)
12.4	离子交换色谱流动相	(369)
12.5	离子色谱	(373)
	练习和思考题	(383)
	参考资料	(383)
13	凝胶色谱	(384)
13.1	引言	(384)
13.2	凝胶色谱柱床的体积分布	(386)
13.3	凝胶色谱分离机理	(387)
13.4	凝胶色谱柱效和分离度	(392)
13.5	凝胶色谱填料和溶剂	(395)
13.6	凝胶色谱测定聚合物分子量分布	(399)
	练习和思考题	(408)
	参考资料	(408)
14	制备色谱	(410)
14.1	引言	(410)
14.2	制备气相色谱	(411)
14.3	制备高效液相色谱	(415)
	练习和思考题	(426)

参考资料	(426)
15 色谱方法和操作条件选择	(427)
15.1 样品	(427)
15.2 气相色谱衍生化技术	(428)
15.3 高效液相色谱衍生化技术	(432)
15.4 气相色谱分离操作条件选择	(440)
15.5 高效液相色谱方法和色谱体系选择	(447)
练习和思考题	(452)
参考资料	(452)
16 色谱定性分析	(454)
16.1 引言	(454)
16.2 色谱方法定性	(455)
16.3 用其他仪器和化学方法定性	(460)
16.4 色谱-质谱联用技术	(462)
练习和思考题	(477)
参考资料	(478)
17 色谱定量分析	(479)
17.1 引言	(479)
17.2 峰高和峰面积测量	(480)
17.3 定量校正因子	(482)
17.4 定量分析方法	(485)
练习和思考题	(492)
参考资料	(493)
附表 1	(494)
附表 2	(497)