

# 气相、高效液相

QIXIANG  
GAOXIAOYEXIANG

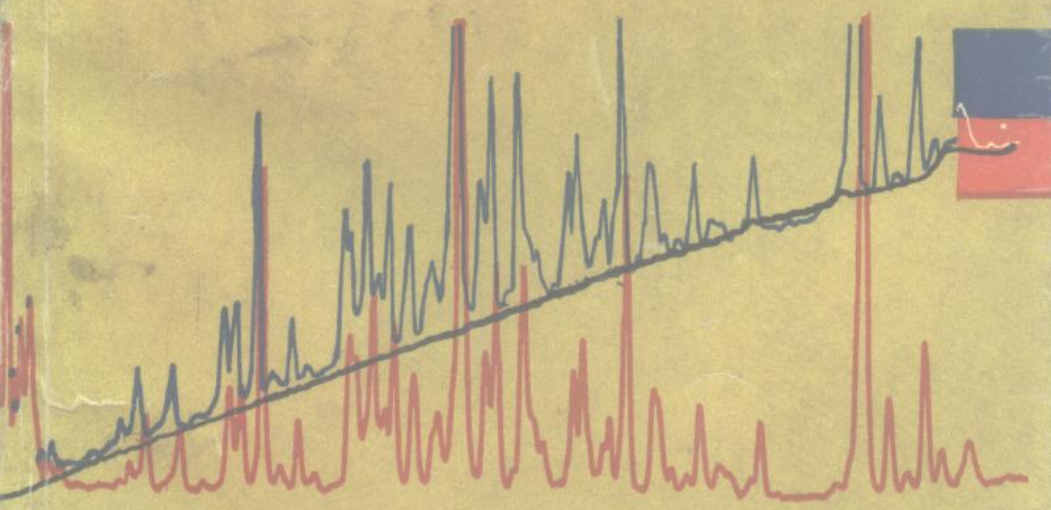


BOCHEN SHEPU  
FENXI

# 薄层色谱分析

李桂贞·编著  
华东化工学院出版社

LIGUIZHEN BIANZHU  
HUADONGHUAGONG XUEYUAN  
CHUBANSHE

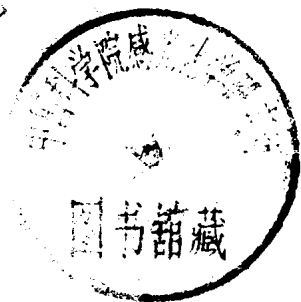


# 气相、高效液相及薄层色谱分析

李桂贞 编著

(KG09/32)

KG09/05



华东化工学院出版社

## 内 容 提 要

气相、液相及薄层色谱分析法是目前广泛应用的分离分析方法。本书共分上、中、下三篇。上篇介绍气相色谱分析原理、仪器及应用；中篇介绍高效液相色谱分析的原理、仪器和应用；下篇为薄层色谱分析。全书内容新，叙述深入浅出，且书中所举实例多是作者成果，所介绍的仪器又多为目前广泛使用的。本书篇幅不长，但很实用。本书重点介绍了高效液相色谱分析。

本书可作为大学、大专教材，（内容可根据教学需要进行取舍），亦可供有关技术人员作为参考资料。

**(沪)新登字 208 号**

### 气相、高效液相及薄层色谱分析

Qixiang, Gaoxiao Yexiang ji Baoceng Sepu Fenxi

李桂贞 编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

常熟文化印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 6.625 字数 176 千字

1992 年 6 月 第一版 1992 年 6 月 第 1 次印刷

印数 1—5000 册

---

ISBN 7-5628-0219-X / TQ · 32 定价 4.50 元

# 前 言

气相色谱、高效液相色谱及薄层色谱分析是目前广泛应用的分离分析方法。

本书全面论述及介绍了气相色谱、高效液相色谱及薄层色谱的原理、基本操作及应用重点，介绍高效液相色谱分析。

高效液相色谱是一门实践性很强的科学，它是 60 年代末、70 年代初发展起来的新颖快速的分离分析技术。它能补充气相色谱的不足，解决气相色谱不能解决的问题。高效液相色谱与薄层色谱同属液相色谱的范畴，但前者的分离效率比薄层色谱高。自 80 年代以来，高效液相色谱分析已逐渐进入“成熟”阶段，其发展特点是：在理论和方法研究方面日益丰富和深化，在仪器和装备研究方面日益完善和现代化，在应用范围方面更是日益广泛，在当前比较前沿的学科领域，如生命科学、能源科学、环境保护、有机和无机新型材料等研究中，高效液相色谱法的应用占有重要地位。

作者在多年教学和工作实践的基础上，编写了本书。其内容共有三篇。

第一篇介绍气相色谱分析，目的在于阐明色谱分析的一些基本概念，这一部分内容属于基础性的。

第二篇介绍高效液相色谱分析，目的在于通过对高效液相色谱的介绍，使读者对色谱法的产生和发展，对其原理、仪器、实践和应用以及色谱理论有一个较全面的了解。这一部分是全书的重点。

第三篇介绍薄层色谱分析的原理及应用。一般来说，薄层色谱分析可作为高效液相色谱分析的参考和补充，同时通过这一部分介绍使读者对三种常用色谱分析方法都有所了解。这三种常用色谱分析方法，就是本书所论述的气相色谱分析、高效液相色谱

分析和薄层色谱分析。

本书可供研究生、大学生、大专生作为主修或选修课教材及供有关研究人员作为技术和自修参考书。

本书承蒙上海药品检验所张叔良教授审阅，并提供宝贵意见。在此表示感谢！

作 者

于华东化工学院

# 目 录

## 上篇 气相色谱分析

第 1 章 概述 .....	(1)
§ 1-1 什么是气相色谱法 .....	(1)
§ 1-2 气相色谱分析的基本原理 .....	(1)
§ 1-3 气相色谱的分类 .....	(2)
§ 1-4 气相色谱的基本流程 .....	(3)
第 2 章 气相色谱的基本概念 .....	(7)
§ 2-1 色谱分离和色谱流出曲线 .....	(7)
§ 2-2 保留值 .....	(9)
§ 2-3 实验操作及数据记录 .....	(12)
第 3 章 气相色谱检测器 .....	(17)
§ 3-1 检测器分类 .....	(17)
§ 3-2 检测器的性能指标 .....	(18)
§ 3-3 热导池检测器 .....	(20)
§ 3-4 氢火焰离子化检测器 .....	(25)
§ 3-5 火焰光度检测器 .....	(28)
§ 3-6 电子捕获检测器 .....	(31)
第 4 章 载气、固定液、担体 .....	(36)
§ 4-1 载气——流动相 .....	(36)
§ 4-2 载气流速 .....	(36)
§ 4-3 固定液 .....	(38)
§ 4-4 担体 .....	(43)
§ 4-5 新型气相色谱固定相 .....	(45)
第 5 章 气相色谱的定性和定量分析 .....	(48)
§ 5-1 定性分析 .....	(48)

§ 5-2 定量分析 .....	(49)
第6章 毛细管色谱分析 .....	(54)
§ 6-1 毛细管柱的分类 .....	(54)
§ 6-2 毛细管色谱的特点 .....	(55)
§ 6-3 毛细管色谱系统 .....	(57)

## 中篇 高效液相色谱分析

第7章 高效液相色谱分析概述 .....	(59)
§ 7-1 液相色谱的产生与发展 .....	(59)
§ 7-2 高效液相色谱法与经典液相色谱法的比较 .....	(60)
§ 7-3 高效液相色谱分析法与气相色谱分析法比较 .....	(61)
§ 7-4 高效液相色谱分析法的特点 .....	(62)
§ 7-5 高效液相色谱仪 .....	(63)
第8章 高效液相色谱法的基本理论 .....	(95)
§ 8-1 液相色谱的保留作用与基本方程式 .....	(95)
§ 8-2 分离度及影响因素 .....	(99)
§ 8-3 理论塔板高度——谱峰的展宽 .....	(103)
§ 8-4 色谱柱的分离效率及柱效能的评价 .....	(107)
§ 8-5 溶质、流动相、固定相之间的相互作用 .....	(112)
第9章 高效液相色谱分离的类型及选择 .....	(114)
§ 9-1 分离类型 .....	(114)
§ 9-2 分离类型的选择 .....	(118)
第10章 高效液相色谱的固定相和流动相 .....	(120)
§ 10-1 高效液相色谱的固定相 .....	(120)
§ 10-2 高效液相色谱的流动相 .....	(130)
§ 10-3 固定相和流动相的选择 .....	(137]
第11章 高效液相色谱的定性和定量分析 .....	(139)
§ 11-1 定性分析 .....	(139)
§ 11-2 定量分析 .....	(142)

第 12 章 高效液相色谱的应用 .....	(148)
------------------------	-------

## 下篇 薄层色谱分析

第 13 章 薄层色谱分析概述 .....	(168)
§ 13-1 原理 .....	(168)
§ 13-2 薄层色谱(TLC)与高效液相色谱(HPLC)的比较	(169)
第 14 章 薄层色谱的固定相 .....	(171)
§ 14-1 吸附剂的选择 .....	(171)
§ 14-2 常用的吸附剂 .....	(173)
§ 14-3 薄层的制备 .....	(176)
第 15 章 点样、展开、显色 .....	(178)
§ 15-1 点样 .....	(178)
§ 15-2 展开 .....	(179)
§ 15-3 显色 .....	(184)
第 16 章 定性及定量 .....	(186)
§ 16-1 定性 .....	(186)
§ 16-2 定量 .....	(186)
第 17 章 薄层色谱法应用实例 .....	(193)
主要参考书 .....	(201)



# 上篇 气相色谱分析

## 第1章 概 述

### § 1-1 什么是气相色谱法

气相色谱法 (Gas Chromatography), 又称气体色谱法和气相层析法。它是将气体作为流动相, 利用冲洗的方法, 柱色谱形式进行分离的分析方法。它要求被分离的组分, 无论在室温下是液体或固态, 但在柱内运行必须处于“气化”状态。它与经典的液相色谱法相比, 主要区别在于流动相的物态是气态而不是液态, 由此产生气相色谱法的特点, 如仪器装置、分析速度、应用范围等不同于经典液相色谱法。

气相色谱法是一种具有高分离效能的分析技术。由于其具有分离效能高、分离速度快、样品用量少以及应用范围广和操作简便等特点, 因此此方法被广泛地应用于石油、化工、环境保护、食品、轻工、医药卫生以及其它有关的分析领域, 特别在与质谱、红外和电子计算机系统联用以来, 气相色谱已成为生产和科研中必不可少的分离分析手段。

### § 1-2 气相色谱分析的基本原理

在色谱分析过程中, 当流动相携带着试样通过色谱柱的固定相时, 试样分子与固定相分子之间发生了相互作用, 于是试样分子就在流动相和固定相之间进行分配。由于试样中各组分的物理化学性质不同, 所以各自在两相间的分配比 (通常叫平衡系数或

分配系数) 也不同, 于是各组分沿着色谱柱运行的速度也就不同。当经过适当长度的色谱柱 (即反复进行了多次分配) 以后, 各组分彼此间就会拉开一定距离, 按先后次序从色谱柱流出, 从而获得分离 (见图 1-1)。

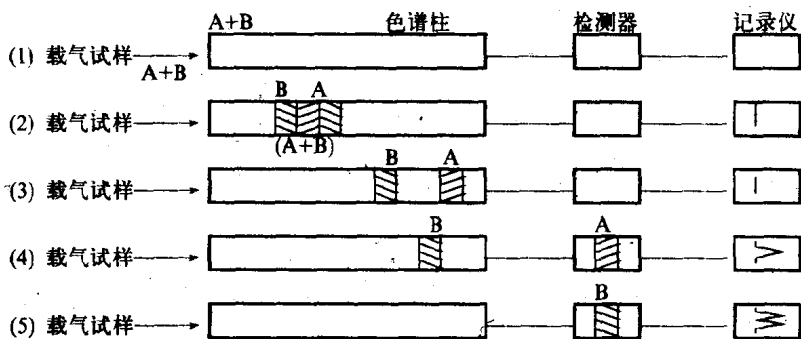


图 1-1 试样在色谱柱中的分离过程

上图说明了试样的各组分在色谱柱中的分离过程。假定试样中含有 A、B 两组分, 它们在气相和固定相上的分配能力不同, 其中 B 在固定相中的分配能力大于 A。随着载气的不断通入, 组分 A 和 B 在固定相和气相中反复多次进行分配, 分配系数小的组分 A, 不易被固定相吸附和溶解, 随着载气走在前面, 而分配系数大的组分 B, 不易被载气带走而留在后面, 由此达到了 A、B 两组分的全分离。

### § 1-3 气相色谱的分类

根据固定相为固体或液体, 气相色谱又可分成气固色谱和气液色谱。

气相色谱中, 由于所采用的色谱柱的形式不同, 而又分为填充柱气相色谱、空心柱气相色谱和毛细管色谱等。

色谱中沿用的展示方法, 即驱使样品通过色谱柱的方式有三种, 即洗脱法、前沿法和置换法。其中以洗脱法应用最广, 其

他两种方法很少应用。在此只介绍洗脱法气相色谱。

## § 1-4 气相色谱的基本流程

色谱仪一般分成三个部分：主机、检测器的配置部分（由于这部分多系由电子元件所组成，加上主机的温度控制器，故又称电子部分）以及记录仪。

### 一 主机部分

是色谱仪的主体，其中又分成两个系统：

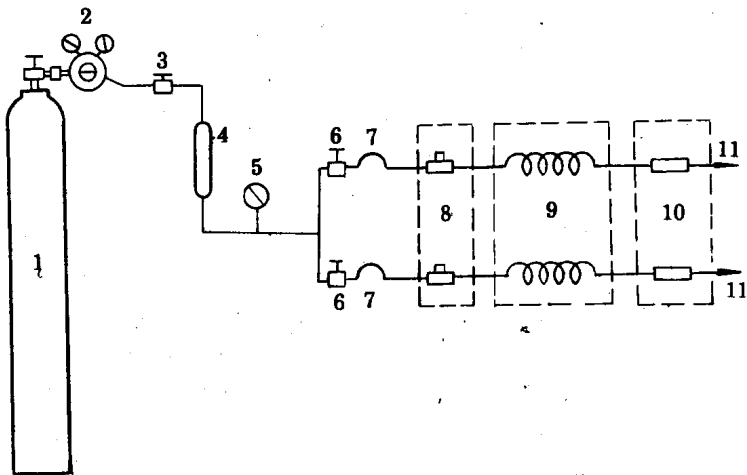


图 1-2 典型的气相色谱流程

- |         |         |          |          |
|---------|---------|----------|----------|
| 1—高压气瓶； | 2—减压阀；  | 3—稳压阀；   | 4—净化干燥管； |
| 5—气压表；  | 6—稳流阀；  | 7—气体进样口； | 8—液体进样口； |
| 9—色谱柱；  | 10—检测器； | 11—至记录仪  |          |

## 1 气路系统

系由流动相流经的各部分组成。由于流动相在色谱过程中起着推动试样流过色谱柱的作用，所以这是色谱仪的主体部分。载气流程的顺序见图 1-2。

即：高压气瓶→减压阀→稳压阀→稳流阀→净化干燥管→气体压力表→转子流速计→气体进样口→液体进样口→色谱柱→检测器→皂膜流速计→放空。下面简述各部分作用：

(1) 高压气瓶：是载气的储存器，其内压力较高，（灌满时在  $150\text{kg}/\text{cm}^2$  左右），使用时要特别注意安全，其出气口切莫对准人或仪器，也不可靠近热源，或受日晒，搬动时也要小心，轻拿轻放，勿在地上踢滚，勿让其受敲打撞击，以免发生爆炸，造成事故。

(2) 减压阀：主要起降低气压的作用。所用减压阀必须与高压气瓶嘴紧密配合，使用前必须旋紧，否则开启时会发生意外或漏气，使色谱工作无法顺利进行。

(3) 稳压阀和稳流阀：到此载气开始进入了色谱仪。它的作用是使载气的压力和流速都稳下来，并能方便地在小范围内较精确地调节流速。

(4) 净化干燥管（塔）：一般由金属圆筒作成，内盛硅胶或 5A 分子筛，其作用是将从钢瓶出来的载气中所带有的水分及杂质除去。在使用高灵敏度检测器时，对载气的净化要求往往很高，这点必须注意。管内的硅胶和分子筛等物质，每隔一段时间后因吸附杂质太多而易失效，因此应当经常调换让其再活化后才能继续使用。

(5) 转子流量计：它只能供粗略地指示流速，作参考用。由它直接读出来的流速数值，并不能代表真实的流速。

(6) 气体进样口：安装的是气体进样阀。通常气体进样阀就是定体积的六通进样阀。

(7) 液体进样口：液体样品注入之处。与气体进样口不同之处，在于液体进样口有使液体样品瞬时挥发的气化室，因此这部

分要求有温控装置。

(8) 色谱柱：这是进行分离的主要部分。色谱柱通常用玻璃管，温度高时用不锈钢作成，内部填充固定相，GC—5A 仪器上所用的色谱柱有三种类型，小型填充柱以及供收集馏分用的制备柱。由于色谱分离通常要求在一定温度下进行，故必须有温控装置。

(9) 检测器：其作用是将色谱柱中物质的浓度转化为电信号记录下来，作为定性、定量的根据。检测器的工作要求在严格恒温条件下进行，故这部分也应有温控装置。

(10) 皂膜流速计：是测定流速用的标准测量工具。

## 2 温度控制系统

由于液体进样口、色谱柱及检测器在分离过程中都要求进行严格的温度控制，所以仪器上必须有精确的温控装置。

色谱柱温度的选择对分离影响较大，一般要求在恒温下进行分离。有时被分离组分多且时间间隔很长，这时可提高温度或采用程序升温的办法，以缩短分离的时间，并取得较好的分离效果。

液体进样口、气化室的温度要根据柱温及试样中被分离组分的沸点来选取，这样可使样品在达到气化室后，能在最短的时间内全部气化，而为载气带入色谱柱中。

检测器一般均要求在恒温下操作，特别是使用热导池时，恒温要求就严格些。检测器的温度一般应选择得比色谱柱高一些，至少也应相等。若低于色谱柱，则从色谱柱出来的组分将凝聚而使检测器沾污。

## 二 检测器的配置部分

通常包括各种检测器用的放大器、直流稳压电源、以及热导池所用的电桥等。

检测器工作所需的电流、电压，要由直流稳压电源供给。直流稳压电源的优劣直接影响检测器能否稳定地进行工作。对大多

数离子化检测器来说它所输出的检测信号还应当进行放大，这样才能具有较高的灵敏度。因此对于各种离子化检测器，必须配置适当的电子放大器，以放大检测信号。

### 三 记录仪

色谱用记录仪实际上是一种电子电位差计，其主要作用是将检测器所输出的电信号自动记录下来，供作定性定量的依据。国产记录仪的量程有 1mV，2mV，5mV 及 10mV，50mV，100mV 等多种类型，一般选用 10mV 以下的较多。

## 第2章 气相色谱的基本概念

### § 2-1 色谱分离和色谱流出曲线

试样以很小量进入色谱柱后，便在流动相和固定相之间进行色谱分离，也就是组分在两相间进行反复多次的分配。由于固定相对各组分的吸附或溶解能力不同，因此各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，依次离开色谱柱进入检测器，并在记录器上描绘出各组分的色谱峰。分离后流出的组分浓度是一个均匀的高斯分布曲线，这就是色谱流出曲线，曲线的峰形称为色谱峰，由整个色谱分离过程所得的色谱流出曲线称为色谱图。下面是以组分浓度变化为纵坐标以流出时间为横坐标的典型色谱流出曲线图（图 2-1）。

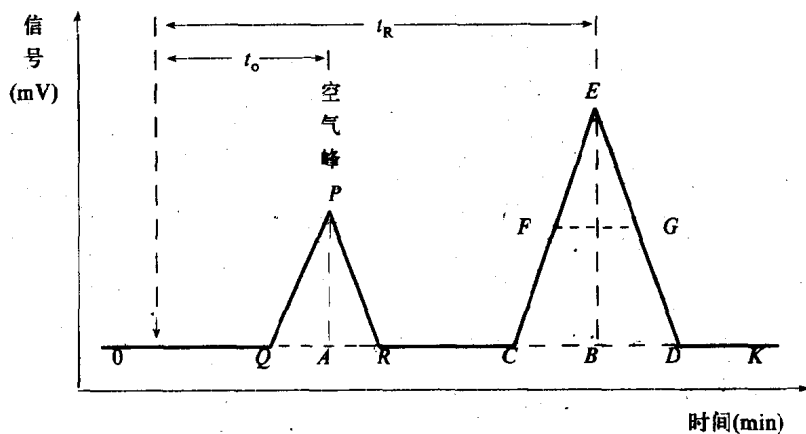


图 2-1 典型流出曲线

$t_0$ —死时间； $t_R$ —保留时间； $PA$ 、 $EB$ —峰高； $QAR$ 、 $CBD$ —峰宽

上图中各曲线的意义为:

### 一 基线

通常为一水平直线, 如图中  $OQ$ 、 $RC$ 、 $DK$  段。它表示只有载气通过检测器时, 所得到的信号; 它是测量的基准; 也是检查仪器工作是否正常的项目之一。

### 二 峰

当载气中混有另外的物质, 一起通过检测器时, 所得到的信号-时间曲线, 如图中  $QPR$  段,  $CFEGD$  段。

### 三 峰底 (峰宽)

峰两侧曲线在拐点作切线 ( $PQ$ 、 $PR$ ) 而在基线上相交的线段, 如图中虚线表示的  $QAR$ 、 $CBD$  段。

### 四 峰高 ( $h$ )

峰最高点至峰底的垂直距离, 如图中  $PA$ 、 $EB$  段。

### 五 半峰宽

峰高一半处, 峰的宽度。即在峰高  $EB$  段取中点, 再对基线作平行线, 与峰截于两点, 如图中峰  $CFEGD$  上虚线  $FG$  所表示的宽度叫半峰宽。它是评价峰特征的一个极有用的数据。

### 六 峰面积

峰和峰底所包围的面积, 如图中:  $QPRAQ$  与  $CFEGDC$  所包围的面积。

峰面积或峰高是定量分析要应用的主要数据。



## § 2-2 保留值

这是色谱定性的主要依据。

### 一 死时间 ( $t_0$ )

惰性物质从进样口开始通过色谱柱所需要的时间，即从进样开始至惰性物质最高点所需的时间。如图中 $t_0$ 所示。

### 二 死体积 ( $V_0$ )

指使惰性物质通过色谱柱所耗费的载气体积。即指色谱柱在填充后，柱管内固定相颗粒间所剩留空间，色谱仪中管路（包括从进样器到柱及柱到检测器的连接管路），以及进样器和检测器的空间体积。死体积由下式计算：

$$V_0 = t_0 \cdot F_c$$

式中 $F_c$ 为在柱出口压力和柱温下校正的载气体积流速 (mL/min)。

### 三 保留时间 ( $t_R$ )

为试样通过色谱柱所需要的时间。即从进样开始至试样通过色谱柱所需要的时间，也就是从进样开始至试样峰最高点所需时间，如图中 $t_R$ 所示。

### 四 保留体积 ( $V_R$ )

使样品通过色谱柱所耗费的载气体积。即指从进样开始到柱后被测组分出现浓度最大值时所通过的载气体积。也就是：

$$V_R = t_R \cdot F_c$$

载气流速加大，保留时间相应降低，两者乘积仍为常数，因此 $V_R$ 与载气流速无关。