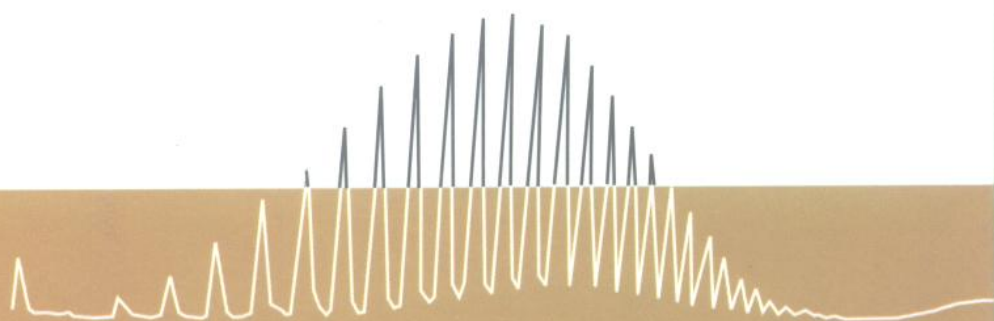


毛细管气相色谱和 分离分析新技术

俞惟乐 欧庆瑜 等 著



科学出版社

毛细管气相色谱 和 分离分析新技术

俞惟乐 欧庆瑜等著

KG27/15



科学出版社

1999

内 容 简 介

本书系统概述了分离分析方法的发展过程和发展趋势,详细阐述了毛细管气相色谱,超临界流体萃取,超临界流体色谱,毛细管电泳,场流分离,逆流色谱及手性化合物的色谱分离,过程分析,样品预处理和浓缩等分离分析技术及其应用。

本书反映了分离科学领域(除液相色谱外)的最新进展,总结了作者及国内外同行从事分离科学研究的经验和成果,具有较强的可读性和参考价值。

本书可供从事化学、化工、医药、环保和食品等部门的分析、研究人员,高等学校本科生,研究生和教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

毛细管气相色谱和分离分析新技术 / 俞惟乐、欧庆瑜等著.
-北京:科学出版社,1999.2

ISBN 7-03-006473-9

I. 毛… II. 俞… III. ①毛细管色谱-分离②毛细管色谱
-分析(化学) IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 28108 号

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

*

1999 年 2 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1999 年 2 月第一次印刷 印张:20

印数:1—2 700 字数:519 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

54.647/
33

序 言

随着人类科学技术和生产实践的不断进步和发展,分离分析技术在工农业生产、材料科学、生命科学、环境科学、地质、刑侦、航天、医药卫生、食品等诸多方面,发挥了越来越重要的作用.新学科、新技术的不断涌现,以及人类对生存环境状况的日益重视,对分离分析及其相关技术的发展提出了更高的要求.

分离分析是从分析的角度将一个待分析样品中所需知道的组成分离出来,随后或在分离的同时对单个组成进行定性和定量分析.分离方法在分析化学中占有非常重要的地位.从分析化学发展的历史来看,分离分析方法是伴随着分析化学的发展而发展的;对分离分析的要求已从分析简单样品发展到复杂多组成的样品;从常量组分的分析发展到痕量分析;从小分子样品发展到大分子甚至高聚物样品的分析;从静态样品发展到动态(如原位或活体)样品的分析;从分析组成的一级结构发展到要了解组成的二级和三级结构;分析速度也由几小时甚至几天完成一次分析发展到实时或缩短到几秒钟完成;此外,分析仪器的自动化和多种分析方法的联用也在迅速地发展.

作者希望通过本书向读者较详细地介绍近年来发展较快的分离分析技术和与之关系密切的样品预处理技术、过程分析化学的新进展,同时作者也总结了多年来从事分离分析方法研究的成果和经验,为分离分析工作者的理论学习和解决实际问题起到抛砖引玉的作用.

本书共十章:第一章为绪论,简要介绍分离分析发展概况;第二至六章分别介绍气相色谱、超临界流体萃取和超临界流体色谱、毛细管电泳、逆流色谱、场流分离等分离新技术的分离原理、分离理论和实际应用;第七章为手性化合物色谱分离,该领域在近年来受到国际上药物分析的重视;第八章为样品预处理和样品的浓缩技术,这是分析化学中至关重要的组成部分;第九章为工业生产中

的过程分析化学,它涉及工业生产的质量和效益问题,是分离分析方法中较新和较重要的领域;最后,第十章对分离分析方法的发展作了展望.

高效液相色谱(包括分子排阻色谱和毛细管液相色谱)、薄层色谱等也是分离科学的重要组成部分,由于这方面的专著较多,且本书篇幅有限,因此这些内容将不包括在内.

本书是由中国科学院兰州化学物理研究所 502 组的工作人员和研究生共同编写,其中第一、九、十章由俞惟乐撰写,第二、三、四、五、六、七章分别由欧庆瑜、刘汉勋、李菊白、王国俊、任丽、林伟生、康经武、宋立国、谭龙泉、张所明、陈庆、李平、阮宗琴撰写,第八章由俞惟乐和梁冰撰写.全书由俞惟乐和欧庆瑜审查、统编、定稿.

游静、杨永坛和余爱华等同志为本书做了大量的打字和校对工作,Johns Hopkins 大学语言教学中心的 Susan Mrozowski 不厌其烦地为作者提供查阅该校书刊的方便,张军为作者提供查阅图书的方便,中国科学院科学出版基金和国家基金委员会专著出版基金资助本书出版,对此谨一并表示衷心的感谢.由于作者水平有限,书中错误之处在所难免,恳请读者批评指正.

俞惟乐 欧庆瑜

1997 年 6 月

符 号 表

(一)英文符号

A	峰面积
A_c	柱截面
C_i	被检测物质在移动相中的浓度
d_c	柱内径
d_t	固定液厚度
d_p	颗粒直径
D	检测器的检测限
D	扩散系数
D_G	溶质在气相中的扩散系数
D_L	溶质在固定液中的扩散系数
D_M	溶质在移动相中的扩散系数
D_S	溶质在固定相中的扩散系数
f	检测器相对响应因子
F	室温下,在柱出口处由湿式流速计所测得的流动相流速
F_a	室温下流动相的流速
F_c	校正到柱温的流动相流速
h	峰高
H	塔板高度
H_{eff}	有效塔板高度
I	保留指数
I^T	程序升温保留指数
j	压力校正因子
k	容量因子
k'	胶束电动色谱中的容量因子
K	分配常数
L	柱长
N	理论塔板数
N	检测器噪音
N	阿伏伽德罗常量

N_{eff}	有效理论塔板数
P	压力
P_a	大气压力
P_i	进口压力
P_o	出口压力
Δp	压差
P	相对压力
r	柱半径
R_s	峰分离度
S	检测器灵敏度
t	保留时间
t_M	死时间
t_m	胶束电动色谱中胶束的流出时间
t_R	总保留时间
t'_R	调整保留时间
t''_R	校正保留时间
T	温度
T_c	柱温
u	流动相速度
u_o	载气在柱出口的线速度
V_M	死体积
V_M^0	校正死体积
V_N	净的保留体积
V_o	柱内粒子间的体积
V_R	总的保留体积
V'_R	调整保留体积
V_R^0	校正保留体积
V_s	固定相体积
W_b	基线处的峰宽
W_b	半峰宽
W	质量
W_L	液相的质量
W_S	固定相的质量
z	在样品峰之前流出的正构直链烷烃的碳原子数
$z+1$	在样品峰之后流出的正构直链烷烃的碳原子数

(二) 希文符号

α	分离因子
β	相比
η	粘度
μ	电泳迁移率
σ	均方差
ω	角速度

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 分离方法的分类	1
§ 1.2 色谱方法的分类	6
§ 1.3 分离分析方法的重要性	8
参考文献	9
第二章 毛细管气相色谱	11
§ 2.1 概述	11
§ 2.1.1 可分析的化合物范围扩大	11
§ 2.1.2 快速分析	12
§ 2.1.3 手提式气相色谱仪	13
§ 2.1.4 全面的二维气相色谱	14
§ 2.2 气相色谱基本关系式	17
§ 2.2.1 气相色谱专门术语	18
§ 2.2.2 保留指数	23
§ 2.2.3 分离效能表示式	27
§ 2.2.4 毛细管色谱的塔板高度方程	35
§ 2.3 毛细管气相色谱柱制备	38
§ 2.3.1 柱材料	38
§ 2.3.2 柱内表面处理	41
§ 2.3.3 固定相	46
§ 2.3.4 涂柱方法	48
§ 2.3.5 毛细管柱固定相的固定化	50
§ 2.3.6 毛细管气相色谱评价	53
§ 2.4 吸附型 PLOT 柱	56
§ 2.4.1 吸附型 PLOT 柱的理论	56
§ 2.4.2 吸附剂和吸附型 PLOT 柱的制备	58
§ 2.4.3 吸附型 PLOT 柱	61
§ 2.4.4 多孔高聚物 PLOT 柱的制备与性能评价	74
§ 2.4.5 多孔高聚物气液固(GLS)柱	83

§ 2.5 毛细管气相色谱进样系统	89
§ 2.5.1 直接进样	89
§ 2.5.2 分流进样器	90
§ 2.5.3 无分流进样器	93
§ 2.5.4 柱上进样	94
§ 2.5.5 程序升温蒸发器	97
§ 2.5.6 直接样品引入装置	99
§ 2.5.7 快速气相色谱的冷阱聚焦进样系统	101
§ 2.6 气相色谱检测器	102
§ 2.6.1 检测器分类和基本要求	103
§ 2.6.2 火焰离子化检测器	108
§ 2.6.3 氢气氮火焰离子化检测器	115
§ 2.6.4 含氧化合物分析器	117
§ 2.6.5 氮-磷检测器	122
§ 2.6.6 光离子化检测器	130
§ 2.6.7 电子俘获检测器	154
§ 2.6.8 脉冲放电检测器	163
§ 2.6.9 火焰光度检测器	169
§ 2.6.10 化学发光检测器	178
§ 2.6.11 微波诱导等离子体原子发射光谱检测器	185
参考文献	191
第三章 超临界流体萃取和超临界流体色谱	201
§ 3.1 超临界流体萃取	201
§ 3.1.1 超临界流体萃取概述	201
§ 3.1.2 超临界流体萃取的仪器及技术	204
§ 3.1.3 超临界流体萃取联用技术	210
§ 3.1.4 超临界流体萃取的应用	222
§ 3.2 超临界流体色谱	231
§ 3.2.1 超临界流体色谱的发展概况	231
§ 3.2.2 超临界流体色谱的基本理论	232
§ 3.2.3 超临界流体色谱的仪器	233
§ 3.2.4 毛细管超临界流体色谱操作条件的选择	239

§ 3.2.5 超临界流体色谱的应用	243
§ 3.2.6 展望	255
参考文献	256
第四章 毛细管电泳	264
§ 4.1 概述	264
§ 4.1.1 毛细管电泳的发展	264
§ 4.1.2 毛细管电泳装置	265
§ 4.1.3 毛细管电泳的几种分离模式	266
§ 4.2 毛细管电泳基本理论	273
§ 4.2.1 电泳和电渗	273
§ 4.2.2 分离柱效和分辨率	277
§ 4.2.3 引起区带展宽的因素	278
§ 4.3 检测	283
§ 4.3.1 概述	283
§ 4.3.2 紫外检测	284
§ 4.3.3 荧光检测	286
§ 4.3.4 电化学检测器	295
§ 4.3.5 间接检测	302
§ 4.3.6 质谱	307
§ 4.3.7 化学发光	313
§ 4.4 进样	315
§ 4.4.1 进样要求	315
§ 4.4.2 流体动力进样	316
§ 4.4.3 电动进样	316
§ 4.4.4 电堆集富集	318
§ 4.5 胶束电动色谱	322
§ 4.5.1 分离原理	322
§ 4.5.2 用于 MEKC 的表面活性剂	327
§ 4.5.3 分离参数的优化	328
§ 4.6 毛细管离子电泳	333
§ 4.6.1 引言	333
§ 4.6.2 毛细管离子电泳与离子色谱的比较	334

§ 4.6.3	阴离子的分离分析	335
§ 4.6.4	阳离子的分离分析	337
§ 4.7	毛细管电泳涂层柱技术	339
§ 4.7.1	引言	340
§ 4.7.2	毛细管电泳涂层柱制备的几类方法	343
§ 4.7.3	毛细管涂层柱的其它用途	344
§ 4.7.4	结束语	345
§ 4.8	糖分析	345
§ 4.8.1	检测	345
§ 4.8.2	柱前衍生	346
§ 4.8.3	应用	349
参考文献		351
第五章	逆流色谱技术	364
§ 5.1	逆流色谱的起源与发展	365
§ 5.2	逆流色谱原理	367
§ 5.2.1	流体静力学平衡体系	368
§ 5.2.2	流体动力学平衡体系	370
§ 5.2.3	影响分离效果的物理参量	376
§ 5.2.4	小结	376
§ 5.3	各种逆流色谱仪的工作原理与特点	377
§ 5.3.1	液滴逆流色谱仪	378
§ 5.3.2	旋转腔室逆流色谱仪	379
§ 5.3.3	回旋腔室逆流色谱仪	380
§ 5.3.4	环绕螺旋管离心分离仪	382
§ 5.3.5	整体集成流通回路	383
§ 5.3.6	I 型同步螺旋管行星式逆流色谱仪	385
§ 5.3.7	II 型同步螺旋管行星式逆流色谱仪	386
§ 5.3.8	III 型同步螺旋管行星式逆流色谱仪	388
§ 5.3.9	IV 型同步螺旋管行星式逆流色谱仪	390
§ 5.3.10	VI 型非同步螺旋管行星式逆流色谱仪	393
§ 5.4	高速逆流色谱仪及其应用	394
§ 5.4.1	仪器原理	395

§ 5.4.2	影响固定相保留的各因素	397
§ 5.4.3	两相溶剂系统的选择	401
§ 5.4.4	高速逆流色谱分离新技术	403
§ 5.4.5	分析型逆流色谱仪的应用	407
§ 5.4.6	高速逆流色谱在天然产物分离中的应用	409
§ 5.5	双向逆流色谱	411
§ 5.6	展望	412
参考书目		412
参考文献		412
第六章	场流分离	415
§ 6.1	概述	415
§ 6.2	场流分离的基本理论	417
§ 6.2.1	溶质转移机理	417
§ 6.2.2	场流分离柱槽中载液的流速分布	419
§ 6.2.3	场流分离柱槽中样品的分布状态	421
§ 6.2.4	场流分离柱槽中样品的洗脱速度和保留率	423
§ 6.2.5	场流分离的分类	424
§ 6.3	场流分离方法的结构流程和性能	427
§ 6.3.1	场流分离方法的结构流程	427
§ 6.3.2	场流分离方法的种类和性能	429
§ 6.4	场流分离的应用与展望	433
§ 6.4.1	应用	434
§ 6.4.2	场流分离的新发展和展望	442
§ 6.5	小结	449
参考文献		449
第七章	手性化合物的分离分析	451
§ 7.1	概述	451
§ 7.2	手性气相色谱	453
§ 7.2.1	引言	453
§ 7.2.2	基于氢键作用的气相色谱手性固定相	454
§ 7.2.3	基于配位作用的气相色谱手性固定相	458
§ 7.2.4	基于包结络合作用气相色谱手性固定相	460

§ 7.2.5 手性气相色谱的应用	473
§ 7.3 毛细管电泳手性分离	476
§ 7.3.1 引言	476
§ 7.3.2 毛细管区带电泳手性分离	477
§ 7.3.3 毛细管电动色谱手性分离	488
§ 7.3.4 毛细管凝胶电泳手性分离	499
§ 7.3.5 毛细管电泳手性电色谱	500
§ 7.3.6 间接手性毛细管电泳	501
§ 7.4 手性液相色谱	502
§ 7.4.1 引言	502
§ 7.4.2 手性固定相法	502
§ 7.4.3 手性流动相法	511
§ 7.4.4 手性试剂衍生化法	514
§ 7.5 手性超临界流体色谱	515
§ 7.5.1 引言	515
§ 7.5.2 毛细管柱手性超临界流体色谱	516
§ 7.5.3 填充柱手性超临界流体色谱	519
参考文献	520
第八章 样品制备和浓缩	531
§ 8.1 传统的样品制备方法	533
§ 8.1.1 蒸馏	533
§ 8.1.2 溶剂抽提	533
§ 8.1.3 吸着	534
§ 8.1.4 沉淀分离	536
§ 8.1.5 膜分离	537
§ 8.1.6 起泡分离法	537
§ 8.1.7 冷冻干燥法	537
§ 8.2 现代样品制备方法	538
§ 8.2.1 顶空法	539
§ 8.2.2 吹赶捕集	542
§ 8.2.3 超临界流体抽提和次临界流体抽提	546
§ 8.2.4 固相抽提	549

§ 8.2.5 膜抽提	560
§ 8.2.6 强化溶剂抽提法	563
§ 8.2.7 微波辅助抽提法(MAE)	567
参考文献	572
第九章 过程分析化学	576
参考文献	594
第十章 分离分析的发展远景	596
参考文献	600
附录	601
主题索引	613

第一章 绪 论

追溯分离方法的历史,有人认为有史以来就有了分离过程^[1],也有人认为始于中世纪炼丹术的出现^[2].虽然分离方法,如沉淀、结晶、升华或蒸馏等早在数百年前就已普遍用于物质的分离,但是,复杂的多组分混合物,尤其是有机化合物组成的分离分析则始于1903年色谱问世之后.到目前为止,色谱和其它相关分离分析方法已广泛用于分析复杂的化学样品、生物样品、环境样品和工业样品等的组成,在工农业生产、国防、生命科学、医药和刑事侦察等诸多方面起着非常重要的作用.

§ 1.1 分离方法的分类

分离方法可以根据平衡过程、速率过程^[3,4]及推动力和阻力或滞留作用^[5,6]进行分类. Giddings^[7]提出的分离方法的分类是基于迁移(transport)和平衡.他认为迁移有两个控制因素:第一是化学势能,它既控制了相对的迁移又控制了平衡的状态;第二是流(flow),这可以是气体流也可以是液体流或超临界流体流.由于化学势能和流的作用才能形成分离过程.根据这个观点,分离方法可分为九个基本种类(见表1.1)^[8]. Giddings认为总的化学势分布 μ^* 代表外场效应(external field effect) $\mu^{\text{外}}$ 和分子间相互作用(internal molecular interaction) μ° 的总和,即

$$\mu^* = \mu^{\text{外}} + \mu^\circ \quad (1.1)$$

而 μ^* 可以是连续的,也可以是不连续的或者是两者的混合,即

$$c = \text{连续 } \mu^* \text{ 分布(continuous } \mu^* \text{ profile)} \quad (1.2)$$

$$d = \text{不连续 } \mu^* \text{ (discontinuous } \mu^* \text{ profile)} \quad (1.3)$$

$$cd = \text{混合 } \mu^* \text{ 分布(combined } \mu^* \text{ profile)} \quad (1.4)$$

c分布一般是由一个外场或者一个连续梯度作用于一个相所产生的. d分布是假设在两个不相溶的相之间或一个膜和一个溶液之

间的不连续性的阶跃函数(step function)形式. 图 1.1 为典型的 c, d 和 cd 分布^[8].

表 1.1 Giddings 对分离方法的分类

连续 μ^* 分布	不连续 μ^* 分布	混合 μ^* 分布
Sc	Sd	Scd
F(=)c	F(=)d	F(=)cd
F(+)c	F(+)d	F(+)cd

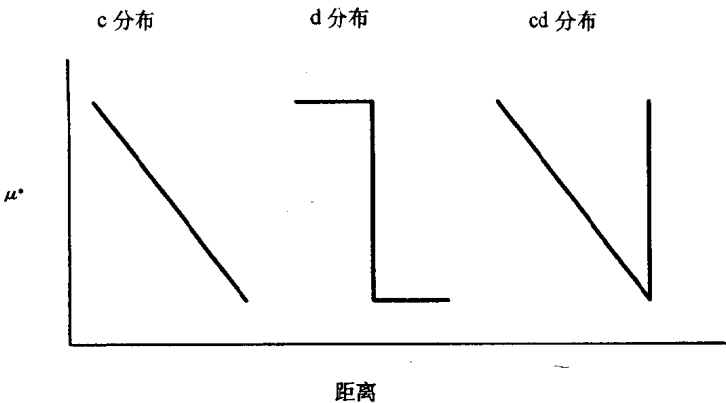


图 1.1 在分离系统中三个基本化学势分布

Giddings 对表 1.1 中符号 S, F(=) 和 F(+) 的解释如下: 分离中所存在的流有二种不同的系统, 即静态系统(无流系统, 用 S 表达)和有流系统(用 F 表达). 在有流系统中它又分为与 μ^* 梯度平行的流[用 F(=) 表达]和与 μ^* 梯度垂直的流[用 F(+) 表达]. 他并没有把那些钝态流(passive flow)(如电渗透)和混合流(如在溶剂抽提中用来混合两相的混合流)包含到所谓的流系统中. 他举例超滤中所存在的流为 F(=), 而色谱中所存在的流为 F(+). 根据这种分类法几乎所有的分离方法都可归属到表 1.1 中所列出的九大类. 在每一类中又能分成很多种不同的变体(见表 1.2)^[9]. 他还认为对分离方法的分类要比列出元素表复杂得多, 因为每种元素有固定的性质而分离方法可以改变的参数很多, 如对分离施加