

近代色谱分析

Modern Chromatographic Analysis

傅若水 顾峻岭 编著

国防工业出版社

近代色谱分析

Modern Chromatographic Analysis

傅若农 顾峻岭 编著

KG27/17



国防工业出版社

· 北京 ·

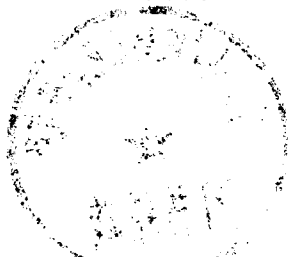
图书在版编目 (CIP) 数据

近代色谱分析/傅若农, 顾峻岭编著. —北京: 国防工业出版社, 1998.10

ISBN 7-118-01873-2

I. 近… II. ①傅… ②顾… III. 化学分析-色谱法
IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 01323 号



国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 印张 11 274 千字

1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月北京第 1 次印刷

印数: 1—1000 册 定价: 19.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分，又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展，加强社会主义物质文明和精神文明建设，培养优秀科技人才，确保国防科技优秀图书的出版，国防科工委于1988年初决定每年拨出专款，设立国防科技图书出版基金，成立评审委员会，扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是：

1. 学术水平高，内容有创见，在学科上居领先地位的基础科学理论图书；在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖，内容具体、实用，对国防科技发展具有较大推动作用的专著；密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值，密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。
4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。
5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作，负责掌握出版基金的使用方向，评审受理的图书选题，决定资助的图书选题和资助金额，以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书，由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就，积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下，国防科工委率先设立出版基金，扶持出版科技图书，这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物，是对出版工作的一项改革。因而，评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进，这样，才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授，以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来，为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗！

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金

第三届评审委员会组成人员

名誉主任委员

主任委员

副主任委员

秘书长

委员

(以姓氏笔划为序)

怀国模

黄 宁

殷鹤龄 高景德 陈芳允

曾 铎

崔士义

于景元 王小谟 尤子平

冯允成 刘 仁 朱森元

朵英贤 宋家树 杨星豪

吴有生 何庆芝 何国伟

何新贵 张立同 张汝果

张均武 张涵信 陈火旺

范学虹 柯有安 侯正明

莫梧生 崔尔杰

作者的话

本书是在作者和他们的研究生多年来的教学积累和科研的基础上写成的，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。特别是毛细管气相色谱固定相和毛细管电泳手性分离等方面的内容，是本书的重点内容，是研究组研究成果的精华。同时把近年来色谱科学领域中的最新发展做了简单的介绍，如电色谱、激光色谱、结合膜萃取的顶空气相色谱等，这些内容是 90 年代中期的最新发展。不过由于本书字数的限制，不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。

本书共十章，前七章：1. 绪论；2. 填充柱气相色谱法；3. 毛细管气相色谱；4. 裂解气相色谱；5. 顶空气相色谱法；6. 高效液相色谱法；7. 超临界流体色谱和超临界流体萃取，由傅若农编写；后三章：8. 高效毛细管电泳；9. 电色谱；10. 激光色谱，由顾峻岭编写。感谢国防科技图书出版基金委员会给予本书出版的支持。书中难免有疏漏、不足和错误之处，敬请谅解并指正，作者表示衷心的感谢。

作者

1997.8 于北京理工大学

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 色谱的历史	(1)
1.1.1 色谱方法的问世	(1)
1.1.2 色谱的发展简史	(1)
第二节 色谱分析法在国民经济和科研中的地位	(2)
1.2.1 色谱分析法在国民经济和科研中的作用	(2)
1.2.2 色谱分析法在分析化学中的地位和作用	(3)
第三节 色谱分析法与其他方法的比较和配合	(3)
1.3.1 色谱分析法的特点和优点	(3)
1.3.2 色谱分析法和其他方法的配合	(4)
第四节 色谱分析和色谱仪的定义与分类	(4)
1.4.1 按流动相和固定相的状态对色谱分析分类	(5)
1.4.2 按使用领域不同对色谱仪分类	(6)
第五节 现代色谱分析的特点和应用领域	(6)
参考文献	(7)
第二章 填充柱气相色谱法	(9)
第一节 气相色谱仪	(9)
2.1.1 气相色谱仪的主要部件	(9)
2.1.2 气相色谱仪主要部件的结构和性能	(11)
2.1.3 气相色谱仪的生产厂家	(23)
第二节 气相色谱基本原理	(25)
2.2.1 色谱分离的本质	(25)
2.2.2 色谱分离的塔板理论	(27)
2.2.3 气相色谱中常用的术语和参数	(27)
2.2.4 气相色谱的速率理论	(33)
参考文献	(38)
第三节 气-液色谱用载体和固定液	(38)

2.3.1 气-液色谱载体	(38)
2.3.2 载体的种类	(39)
参考文献	(42)
2.3.3 气-液色谱用固定液	(42)
参考文献	(56)
第四节 气相色谱条件选择	(56)
2.4.1 气相色谱条件	(56)
2.4.2 色谱柱材料、柱形和柱径	(56)
2.4.3 载气种类和流速	(57)
2.4.4 柱温的选择及对分析结果的影响	(59)
2.4.5 检测器和气化室温度的选择及对分析结果的影响	(60)
参考文献	(61)
第五节 气-固色谱法	(61)
2.5.1 气-固色谱法的理论依据和特点	(61)
2.5.2 气-固色谱用固定相	(63)
参考文献	(73)
第六节 气相色谱的定性和定量分析	(73)
2.6.1 气相色谱的定性分析	(73)
2.6.2 气相色谱的定量分析	(77)
参考文献	(83)
第三章 毛细管气相色谱	(84)
第一节 毛细管气相色谱的发展	(84)
3.1.1 毛细管气相色谱的发展历史	(84)
3.1.2 毛细管气相色谱柱的类型	(85)
第二节 毛细管气相色谱与填充柱气相色谱的比较	(86)
3.2.1 比渗透率 (B_0)	(86)
3.2.2 毛细管柱与一般填充柱性能的比较	(87)
3.2.3 毛细管气相色谱仪和填充柱气相色谱仪的比较	(88)
3.2.4 毛细管气相色谱仪的进样系统	(90)
3.2.5 范氏方程和高雷方程的比较	(95)
第三节 毛细管气相色谱柱的制备	(96)
3.3.1 毛细管气相色谱柱的材料	(96)
3.3.2 毛细管气相色谱柱的拉制	(98)
3.3.3 毛细管气相色谱柱的预处理	(98)

3.3.4	毛细管气相色谱柱的涂渍	(105)
3.3.5	毛细管气相色谱柱的交联	(108)
第四节	毛细管气相色谱柱的评价	(110)
3.4.1	评价色谱柱的指标和测试物	(110)
3.4.2	评价色谱柱的柱效	(111)
第五节	大内径厚液膜毛细管气相色谱柱	(112)
3.5.1	大内径毛细管柱的特点	(112)
3.5.2	大内径毛细管柱的主要柱参数	(112)
	参考文献	(113)
第四章	裂解气相色谱	(114)
第一节	裂解气相色谱的发展原理及特点	(114)
4.1.1	裂解气相色谱的发展过程	(114)
4.1.2	裂解气相色谱的特点和局限性	(115)
4.1.3	裂解气相色谱的基本原理及方法	(116)
第二节	裂解气相色谱的裂解器	(117)
4.2.1	裂解气相色谱对裂解器的要求	(117)
4.2.2	裂解气相色谱裂解器的分类	(118)
4.2.3	常用的裂解气相色谱裂解器	(119)
第三节	裂解气相色谱在兵器科学和材料科学中的应用	(124)
4.3.1	用裂解气相色谱/质谱方法研究聚合物梯度折射材料	(124)
4.3.2	用裂解气相色谱方法研究发射药的热分解	(128)
	参考文献	(129)
第五章	顶空气相色谱法	(130)
第一节	顶空气相色谱法的概念和类别	(130)
5.1.1	顶空气相色谱的概念	(130)
5.1.2	顶空气相色谱的类别和特点	(130)
第二节	顶空气相色谱法的原理	(132)
5.2.1	顶空气相色谱法定量分析的理论基础	(132)
5.2.2	顶空气相色谱分析中的校正因子	(133)
第三节	顶空气相色谱的装置	(134)
5.3.1	静态顶空气相色谱分析的装置	(134)
5.3.2	动态顶空气相色谱分析的装置	(134)
5.3.3	固相萃取和膜渗透萃取与顶空气相色谱结合的方法	(135)
第四节	顶空气相色谱的应用	(135)

5.4.1	静态顶空气相色谱分析体液中的苯类化合物	(135)
5.4.2	顶空气相色谱分析血样中的酒精	(136)
5.4.3	用动态顶空气相色谱分析饮用水中的有机物	(137)
5.4.4	用顶空气相色谱分析固体样品中的挥发性有机物	(138)
	参考文献	(138)
第六章	高效液相色谱法	(139)
第一节	高效液相色谱法的发展	(139)
6.1.1	高效液相色谱的出现	(139)
6.1.2	高效液相色谱和古典液相色谱的比较	(140)
6.1.3	高效液相色谱和气相色谱的比较	(140)
第二节	高效液相色谱仪	(141)
6.2.1	高效液相色谱仪的流程	(141)
6.2.2	现代高效液相色谱仪的性能	(141)
6.2.3	流动相贮罐	(142)
6.2.4	高效液相色谱仪的泵	(143)
6.2.5	高效液相色谱仪的梯度洗脱	(146)
6.2.6	高效液相色谱的检测器	(148)
第三节	高效液相色谱法的各种模式	(154)
6.3.1	液相色谱分类	(154)
6.3.2	反相高效液相色谱	(154)
6.3.3	正相高效液相色谱	(158)
6.3.4	离子交换色谱	(163)
6.3.5	离子色谱	(166)
6.3.6	离子对色谱	(169)
6.3.7	体积排阻色谱	(172)
6.3.8	疏水作用色谱	(174)
6.3.9	胶束液相色谱	(177)
第四节	高效液相色谱的色谱柱	(179)
6.4.1	总论	(179)
6.4.2	高效液相色谱填料的基质	(180)
6.4.3	高效液相色谱固定相	(182)
6.4.4	高效液相色谱柱的填充	(188)
第五节	高效液相色谱的流动相	(188)
6.5.1	总论	(188)
6.5.2	用于高效液相色谱流动相溶剂的物理性质	(189)

6.5.3	用于高效液相色谱流动相溶剂的极性	(191)
6.5.4	混合溶剂	(192)
6.5.5	溶剂的选择性和溶剂的分类	(193)
第六节	高效液相色谱方法的选择	(193)
6.6.1	色谱模式的选择	(193)
6.6.2	色谱条件的选择	(197)
	参考文献	(198)
第七章	超临界流体色谱和超临界流体萃取	(199)
第一节	超临界流体色谱的发生和发展	(199)
7.1.1	概述	(199)
7.1.2	超临界流体色谱的发生和发展	(200)
7.1.3	超临界流体色谱的一般流程	(200)
第二节	超临界流体色谱原理和仪器结构	(201)
7.2.1	超临界流体色谱的原理	(201)
7.2.2	SFC 仪器的结构	(201)
7.2.3	SFC 仪器的性能	(202)
第三节	超临界流体色谱的色谱柱	(202)
7.3.1	超临界流体色谱填充柱	(202)
7.3.2	超临界流体色谱毛细管柱	(203)
第四节	超临界流体色谱的流动相和改性剂	(204)
7.4.1	超临界流体色谱的流动相	(204)
7.4.2	SFC 超临界流体的改性剂	(207)
第五节	超临界流体色谱的应用	(208)
7.5.1	填充柱和毛细管柱 SFC 的应用	(208)
7.5.2	SFC 的应用的举例	(208)
第六节	超临界流体萃取	(210)
7.6.1	超临界流体萃取的概念	(210)
7.6.2	超临界流体萃取的基本设备	(210)
7.6.3	SFE 在火炸药中的用例	(211)
7.6.4	SFE 在火炸药中的应用的的问题	(213)
	参考文献	(214)
第八章	高效毛细管电泳	(215)
第一节	概述	(215)
8.1.1	电泳及电泳法	(215)

8.1.2	高效毛细管电泳的发展	(216)
8.1.3	高效毛细管电泳的特点	(218)
第二节	高效毛细管电泳的理论	(219)
8.2.1	电泳法的基本原理	(219)
8.2.2	电渗现象和电渗流	(220)
8.2.3	淌度	(228)
8.2.4	高效毛细管电泳的分析参数	(229)
8.2.5	高效毛细管电泳的区带展宽——影响分离效率的因素	(233)
第三节	毛细管电泳的仪器	(245)
8.3.1	毛细管电泳仪的基本组成	(248)
8.3.2	毛细管电泳的进样方式	(249)
第四节	毛细管电泳的操作模式	(251)
8.4.1	毛细管区带电泳	(252)
8.4.2	胶束电动色谱	(252)
8.4.3	毛细管凝胶电泳	(263)
8.4.4	毛细管等电聚焦	(265)
8.4.5	毛细管等速电泳	(267)
第五节	毛细管电泳分离操作条件的选择	(268)
8.5.1	缓冲溶液的选择	(268)
8.5.2	进样量和进样方式	(273)
8.5.3	工作电压	(273)
8.5.4	缓冲溶液添加剂	(274)
第六节	毛细管涂层	(280)
8.6.1	毛细管内壁涂层的种类	(280)
8.6.2	涂层毛细管柱的性能	(281)
第七节	毛细管电泳在生命科学、材料科学以及兵器科学中的应用	(282)
8.7.1	氨基酸的分析	(282)
8.7.2	蛋白质的肽图	(283)
8.7.3	核酸成分分析、核酸片段分析及 DNA 排序	(285)
8.7.4	临床医学和药物分析	(286)
8.7.5	手性化合物分离	(287)
8.7.6	无机及有机物分析	(291)
8.7.7	离子价态及离子存在形态的分析	(292)
8.7.8	毛细管电泳在火炸药分析中的应用	(294)

第八节 毛细管电泳技术的新进展	(295)
8.8.1 仪器	(295)
8.8.2 联用技术	(297)
8.8.3 新的毛细管电泳技术	(297)
8.8.4 新型分离材料——杯环芳烃	(300)
参考文献	(302)
第九章 毛细管电色谱	(303)
第一节 概述	(303)
9.1.1 毛细管电色谱的发展	(303)
9.1.2 毛细管电色谱的类型	(304)
9.1.3 毛细管电色谱的特点	(308)
第二节 毛细管电色谱的基本原理	(308)
9.2.1 分离机理	(308)
9.2.2 分离效率	(311)
第三节 毛细管电色谱实验条件的选择	(311)
9.3.1 操作电压	(311)
9.3.2 缓冲溶液 pH 值	(312)
9.3.3 背景电解质浓度	(312)
9.3.4 有机溶剂	(312)
9.3.5 采用分步梯度洗脱	(313)
第四节 毛细管电色谱柱	(314)
9.4.1 拉制法	(314)
9.4.2 填充法	(314)
9.4.3 填充毛细管柱塞子的制备	(314)
第五节 毛细管电色谱的应用	(315)
9.5.1 多环芳烃及药物中间体的分离分析	(315)
9.5.2 手性分离	(316)
9.5.3 样品富集和预浓缩	(317)
9.5.4 毛细管电色谱-质谱联用技术	(317)
参考文献	(319)
第十章 激光色谱	(320)
第一节 概述	(320)
10.1.1 光色谱	(320)
10.1.2 激光捕集	(320)

第二节 激光光谱的原理	(321)
10.2.1 基本原理	(321)
10.2.2 影响激光光谱分离的因素	(323)
10.2.3 激光光谱的分离效果	(323)
第三节 激光光谱的特点	(323)
参考文献	(325)

Contents

Chapter 1 Introduction	(1)
1 History of chromatography	(1)
1.1.1 Appearance of chromatography	(1)
1.1.2 The brife history of chromatography	(1)
2 The position of chromatography in scientific research and industrial area	(2)
1.2.1 The effect of chromatography on the scientific research and industrial area	(2)
1.2.2 The effect of chromatography on analytical chemistry	(3)
3 Comparison of chromatographic methods and the other analytical methods	(3)
1.3.1 The features and advantages of chromatographic methods	(3)
1.3.2 Cooperation of chromatographic methods and the other instrument methods	(4)
4 Definition and classification of chromatographic methods and chromatographs	(4)
1.4.1 The classification of chromatography according to the states of mobile and stationary phases	(5)
1.4.2 The classification of chromatograph according to the area of application	(6)
5 The feature and area of application of modern chromatography	(6)
Reference	(7)
Chapter 2 Packed column gas chromatography	(9)
1 Chromatograph	(9)
2.1.1 The main assembly of gas chromatograph	(9)
2.1.2 The structure and performance of gas chromatograph	(11)
2.1.3 The factories to fabricate gas chromatograph	(23)

2	Principle of gas chromatography	(25)
2.2.1	The basic principle of gas chromatographic separation	(25)
2.2.2	Plate theory of chromatography separation	(27)
2.2.3	The terms and paramters in gas chromatography	(27)
2.2.4	Rate theory of gas chromatography	(33)
	Reference	(38)
3	The supports and stationary phases in gas-liquid chromatography...	(38)
2.3.1	The supports in gas-liquid chromatography	(38)
2.3.2	Classification of the supports	(39)
	Reference	(42)
2.3.3	Stationary phases in gas-liquid chromatography	(42)
	Reference	(56)
4	Choice of operating condition in gas-liquid chromatography	(56)
2.4.1	The operating condition in gas-liquid chromatography	(56)
2.4.2	The materials, shap and diamter of gas chromatographic columns ...	(56)
2.4.3	Classification and flow rate of carrier gas	(57)
2.4.4	Choice of column temperature and its effects on analytical results	(59)
2.4.5	Choice of detector and injection temperature and its effects on the analytical results	(60)
	Reference	(61)
5	Gas-solid chromatography	(61)
2.5.1	The principle and feature of gas-solid chromatography	(61)
2.5.2	The stationary phase in gas-solid chromatography	(63)
	Reference	(73)
6	Qualitative and quantitative analysis in gas chromatography	(73)
2.6.1	Qualitative analysis in gas chromatography	(73)
2.6.2	Quantitative analysis in gas chromatography	(77)
	Reference	(83)
	Chapter 3 Open tubular column gas chromatography	(84)
1	The development of open tubular column gas chromatography	(84)
3.1.1	The history of open tubular column gas chromatography	(84)
3.1.2	Classification of column in open tubular column gas chromatography...	(85)
2	Comparison of packed column and open tubular column gas chromatography	(86)