

气相色谱原理及应用

张廉奉 著

宁夏人民出版社

气相色谱原理及应用

张廉奉 著

宁夏人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

气相色谱原理及应用/张廉奉著. —银川:宁夏人民出版社, 2009.8

ISBN 978-7-227-04250-1

I. ①气… II. ②张… III. ③气相色谱 IV. ④0657.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第152590号

气相色谱原理及应用

张廉奉 著

责任编辑 谭立群 马红艳

装帧设计 张廉奉

责任印制 石 军

宁夏人民出版社 出版发行

出版人 杨宏峰

地 址 银川市北京东路139号出版大厦(750001)

网 址 www.nxcbn.com

网上书店 www.hh-book.com

电子信箱 nxhhsz@yahoo.cn

邮购电话 0951-5044614

经 销 全国新华书店

印刷装订 银川宁峰彩色印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 10.5

字 数 220 千

印 数 350 册

版 次 2009年8月第1版

印 次 2009年8月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-227-04250-1/O·6

定 价 20.00 元

版权所有 翻印必究

本书由

南阳师范学院

学术著作出版基金资助

目 录

第一章 绪 论.....	1
第一节 概 述.....	1
第二节 气相色谱法的发展历史.....	3
第三节 色谱法分类.....	3
第四节 气相色谱法的特点.....	7
第二章 气相色谱基本理论.....	9
第一节 色谱分离的塔板理论.....	9
第二节 色谱速率理论	13
第三节 气相色谱中常用术语	15
第三章 气相色谱仪器	21
第一节 气路系统	21
第二节 进样系统	25
第三节 分离系统—柱系统	30
第四节 温度控制系统	33
第五节 检测和记录系统	35
第四章 气相色谱分析样品处理	76
第一节 样品采集方法	76
第二节 样品制备技术	84
第五章 气相色谱定性定量方法.....	129
第一节 色谱定性分析.....	129
第二节 色谱定量分析.....	138
第六章 气相色谱法的应用.....	150
第一节 烃的分析.....	150
第二节 烃的衍生物的分析.....	151
第三节 环境样品分析.....	154
第四节 食品分析	156
第五节 生物样品分析.....	161
参考文献.....	163

第一章 绪 论

第一节 概 述

色谱法是一种分离分析技术,已经有近一百年的历史。近 40 年来,色谱法各分支,如气相色谱、液相色谱、薄层色谱、凝胶渗透色谱等都得到深入的研究,并广泛应用于石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生以至空间探索等许多领域。气相色谱法因具有高分离效能、高选择性、高灵敏度和分析速度快等特点而成为现代仪器分析方法中应用最广泛的一种方法。

色谱法(chromatography),又称为色层法或层析法,是一种物理化学分离和分析方法。这种分离方法是基于物质溶解度、蒸汽压、吸附能力、立体化学或离子交换等物理化学性质的微小差异,使其在流动相和固定相之间的分配系数不同,而当两相做相对运动时,组分在两相间进行连续多次分配,达到彼此分离的目的。没有任何一种单一分离技术能比色谱更有效,更普遍适用。色谱学是近代分离科学的主要组成部分,正是由于色谱学的发展,色谱理论的形成,导致了分离技术发展成“分离科学”。

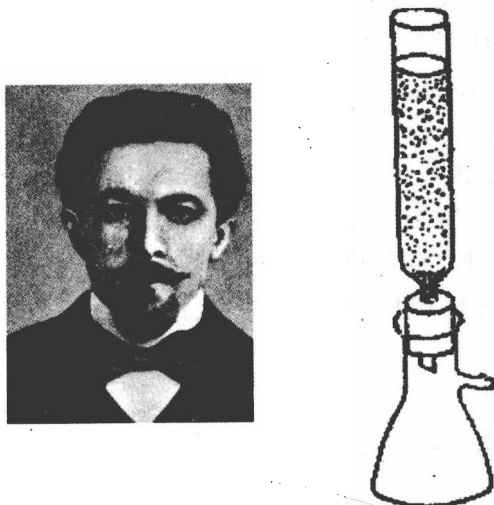


图 1-1 Tswett 和他的层析柱

色谱法是 1906 年俄国植物学家 Tswett 首先提出的。他把菊根粉或碳酸钙装在一根玻璃管中,将植物叶子的石油醚提取液倒入管内,然后加入石油醚自上而下淋洗。随着淋洗进行,样品中各种色素向下移动的速度不同,逐渐形成一圈圈的连续色带,它们分别是胡萝卜素、叶黄素和叶绿素 A、B。这种连续色带称为色层或色谱,由 chroma(色

彩)和 graphos(图谱)构成“色谱”一词,色谱法由此而得名。此法所使用的玻璃管称为色谱柱(chromatographic column),管内的碳酸钙填充物称为固定相(stationary phase);淋洗液称为流动相(mobile phase)或淋洗剂(eluent)。后来色谱法不断发展,普遍用来分离无色物质,并不存在色谱,但色谱法这个名称一直被沿用下来。

由此可见,色谱法是一种分离分析技术。不仅可以分析有色物质,也可以分析无色物质。色谱分离需要使样品在色谱柱中与其他物质发生作用,如吸附、溶解等,并利用样品中不同组分在流动相和固定相两相间分配的差异来达到分离的目的。一般吸附分离的差异要求在 10% 以上,甚至于一倍以至于几倍。但采用色谱法,当两种组分的差异只有 1%,甚至于 5% 时就可达到分离,这是其他分离方法所无法比拟的。

从本质上来看,越是复杂的化合物,用色谱分离越有利,它可以使几十种甚至上百种以至于几百种化合物进行分离和分析。到目前为止,还未见到用任何其他方法将上百种化合物一次分离的。例如对于石油馏分的分析,一个样品中有几十个、甚至成百个组分,色谱法是最佳的分离方法。

色谱法是一种分离分析技术,经色谱分离后,组分要一一检测出来。那么,它的检测手段是什么呢? 色谱不像光谱那样有一个特别的检测手段,而是借用其他方法,例如,质谱、光谱等与之结合起来。检测的方法往往是非常灵敏的,例如,电子捕获检测器和氢火焰离子化检测器,一般可以达到 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ 。但不是任何一台色谱仪灵敏度都很高,这和检测器有关。例如,氢火焰离子化检测器的灵敏度就比热导池检测器高 3~4 个数量级。

色谱法的本质在于色谱柱高选择性的高效分离作用与高灵敏度检测技术的结合。混合组分的样品在色谱柱中分离的依据是:同一时刻进入色谱柱中的各组分,由于在流动相和固定相之间溶解、吸附、渗透或离子交换等作用的不同,随流动相在色谱柱中运行时,在两相间进行反复多次($10^3 \sim 10^6$ 次)的分配过程,使得原来分配系数具有微小差别的各组分,产生了保留能力明显差异的效果,进而各组分在色谱柱中的移动速度就不同,经过一定长度的色谱柱后,彼此分离开来(图 1-2),最后按顺序流出色谱柱而进入信号检测器,在记录仪上或色谱数据处理机上显示出各组分的色谱行为和谱峰数值。基于上述原理所建立的分析方法称为色谱法。气相色谱法是流动相为气体的一类色谱分析法。

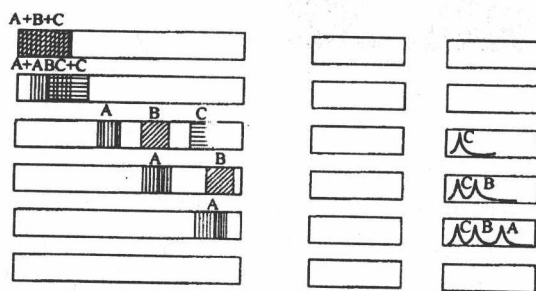


图 1-2 样品各组分在色谱柱中分离过程示意图

第二节 气相色谱法的发展历史

Tsweet 发明的经典液相色谱方法,由于分离速度慢,分离效率低,长时间内未引起重视。虽然 40 年代出现纸色谱[paperchromatography(PC)],50 年代产生了薄层色谱[thirlayerchromatography(TLC)],然而色谱学成为分析化学的重要分支学科,则是以气相色谱的产生、发展为标志。有关色谱理论和技术上的创新,形成了色谱发展过程中几次重大的突跃。其中最重要的贡献当推 Martin 和 Synge1941 年的实验和理论上的成就。他们首次提出了色谱塔板理论,这是在色谱柱操作参数基础上模拟蒸馏理论,以理论塔板来表示分离效率,定量地描述、评价色谱分离过程。第二,基于液—液逆流萃取原理,发明了液—液分配色谱。第三,提出了色谱法进一步发展最有远见的预言:其一是“流动相可用气体来代替,对分离更有好处”。其二是“使用非常细颗粒的填料和柱两端施加较大的压差,应能得到最小的理论板高”。前者预见了气相色谱的产生。1952 年 Martin 和 James 首次用气体作流动相,配合微量酸碱滴定,发明了气相色谱[gas chromatography(GC)],它给挥发性化合物的分离测定带来了划时代的变革。后者预见了高压液相色谱的产生,在 60 年代末为人们所实现。由于对现代色谱法的形成和发展所作的重大贡献,Martin 和 Synge 被授予 1952 年诺贝尔化学奖。

色谱学发展的另一个重要推动力是生产发展和技术上的需要。气相色谱法产生于生物化学领域,Martin 是一个生物学家,而气相色谱的大发展是在石油化工领域。本世纪中期,石油开发、炼制及石油化工的出现和发展,迫切需要一种能分析多组分复杂混合物的手段,以解决石油及石油产品复杂成份的分析。气相色谱出现以前,对含有几十个到上百个成份的石油馏份进行全分析,采用精密分馏配合光谱测定,分析一个样品需要几个月乃至一年以上。气相色谱能满足复杂混合物分析的需要,迅速成为石油和石油化工的一种主要分析手段。石油化工的发展又推动气相色谱以其它仪器分析方法不能比拟的速度向前发展。到 60 年代末色谱速率理论的产生使气相色谱理论、实验技术、仪器设备等各方面日趋完善和成熟。毛细管气相色谱的出现和发展,色谱柱效达到 $10^5 \sim 10^6$ 理论塔板数,与高灵敏度的检测器相结合,可以测定低于 10^{-14} 克级的痕量组分。60~70 年代,气相色谱—质谱(GC—MS)、气相色谱—傅里叶变换红外光谱(GC—FTIR)等联用技术的成功,使色谱联用技术成为分离、鉴定、剖析复杂混合物的最有效工具。用 GC—MS 联用分析普通汽油中 240 个左右化合物,其中 180 种得到鉴定。气相色谱应用领域已扩展到环境检测、医药卫生、农业食品、空间研究等。

第三节 色谱法分类

色谱法有多种类型,从不同角度出发,有各种色谱分类法。

一、按流动相和固定相的物态分类

按流动相的状态分,色谱法可分为气相色谱法(流动相为气体)、液相色谱法(流动相为液体)和超临界流体色谱法;再按固定相的状态,又可分为气固色谱法、气液色谱法、液固色谱法和液液色谱法等,见表 1—1。

表 1—1 按流动相和固定相的物态分类的色谱法

种 类		气相色谱	液相色谱	超临界色谱
流动相		气体	液体	超临界流体
固定相	固体	气—固吸附色谱	液—固吸附色谱	
	液体	气—液分配色谱	液—液分配色谱	

固定相为固体吸附剂,流动相为气体时,称为气—固吸附色谱法;固定相是液体,而流动相是气体时,称为气—液分配色谱。这时,该液体固定相附着在一种惰性的担体上(如硅藻土、玻璃微球等),装填到色谱柱中,起分配作用的是这层液体,因此这种色谱法叫气—液色谱。

气相色谱和液相色谱,两者的特点何在呢?从应用对象来看,气相色谱由于在气相和固相、气相和液相之间进行分配,所以所分析的物质一定要在气相有一定的蒸气压;这个蒸气压可以小到在 300℃ 之下只有零点几个毫米汞柱,但是总是要有一定的挥发度。所以,完全没有挥发度的物质,即在一定的温度下,不能挥发的物质,不能用气相色谱分析;对于液相色谱,要求试样能制成溶液,并在流动相中有一定的溶解度,就能用液相色谱分析。如果一个样品用气相色谱和液相色谱都能做,还是用气相色谱好些。道理很简单,一般说来,当样品既可以挥发又可以溶解的时候,不论用哪种色谱方法,都可以达到分析的目的,但是,气相色谱用气体做流动相,比较便宜,液相色谱用溶剂做流动相,价格昂贵。

超临界流体色谱技术采用了近乎临界状态的稠密气体为流动相。这种状态下,流动相对多种物质具有良好的溶解性,因此许多在气相色谱过程中不稳定的化合物,在液相色谱上难于分离的化合物可以采用超临界流体色谱技术分析。这种技术介乎液相色谱和气相色谱之间,但不能取代其他种类的色谱技术。

二、按分离的原理分类

利用组分在流动相和固定相之间的分离原理不同来分类,可以将色谱法分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、凝胶渗透色谱法、离子色谱法等十余种方法。

其中,吸附色谱法是利用吸附剂对样品的吸附性能不同来达到分离的。它可分为气—固吸附色谱和液—固吸附色谱。吸附剂是利用表面的性质来吸附化合物的,表面积越大的吸附剂,吸附能力越强。因此,对于吸附色谱,不论是气—固吸附还是液—固吸附,都对分离非极性化合物,或分子量较小的化合物有利。例如烃类气体的分析,往往用气—固吸附色谱。分子筛是一个分析碳、氢、氧、氮的最常用的吸附剂。在吸附色谱中,由于利用的是吸附剂表面的吸附现象,因此,在表面吸附的状态下,分子之间的构型往往对吸附性能有较大影响,对于某些异构体的分离,吸附色谱显示它的特殊优越

性。它的缺点就是吸附能力很强,表面容易沾污,一遇到强吸附性的物质就吸在上面出不来,结果柱子就废掉了。吸附色谱柱的寿命和重复性还要不断改进。

由于上述原因,在气相色谱中,常常是用液体做固定相,这就是气—液色谱。在气—液色谱中,由于固定液种类繁多,可以调节选择性,因而得到广泛的应用。气—液色谱的应用范围比气—固吸附色谱广得多。

对于分配色谱法,分离原理是试样组分在固定相和流动相之间的溶解度存在差异,因而溶质在两相间进行分配。

离子交换色谱法是基于离子交换树脂上可电离的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子进行可逆交换,依据这些离子对交换剂具有不同的亲和力而将它们分离。

凝胶渗透色谱法,以凝胶为固定相。它的分离机理与其他色谱法完全不同。它类似于分子筛的作用,但凝胶的孔径比分子筛要大得多,一般为数纳米到数百纳米。溶质在两相之间不是靠其相互作用力的不同来进行分离,而是按分子大小进行分离。分离只与凝胶的孔径分布和溶质的流体力学体积或分子大小有关。色谱柱内填充以凝胶,对于一定的凝胶,它具有一定大小的孔穴分布。试样进入色谱柱后,随流动相在凝胶外部间隙以及孔穴旁流过。在试样中一些太大的分子不能进入凝胶而受到排阻,因此就直接通过柱子并首先在色谱图上出现;另外一些很小的分子可以进入所有胶孔并渗透到颗粒中,这些组分在柱上的保留值最大,在色谱图上最后出现;试样中中等大小的分子可渗透到其中某些孔穴而不能进入另一些孔穴,并以中等速度通过柱子。所以凝胶渗透色谱的分离是建立在分子大小的基础上的。

三、按固定相使用的方式分类

根据固定相在色谱分离系统中使用的方式,可分为柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法。

在色谱法中固定相通常是放在色谱柱中使用的,这种色谱法叫柱色谱。

如果固定相是用一张纸,并在上面涂以固定液。一般就是在纸上吸上水,成为纸上的固定液。当然要有一定的处理方法,利用纸上吸的水,再用另一种溶剂作冲洗剂。这种方法就叫做纸上层析,也叫纸色谱。

将固定相均匀地涂在玻璃或其他材料的平板上,形成一个固定相的薄层,用来进行色谱分离,称为薄层色谱。

四、按色谱动力学过程分类

根据流动相洗脱的动力学过程不同,可分为冲洗色谱法、顶替色谱法和迎头色谱法等。色谱分析中主要用的是冲洗法,顶替法和迎头法虽然还在用,但是用得很少。

冲洗法就是把样品加在固定相上面,然后用流动相去冲洗。根据吸附能力和分配系数的不同,按次序洗脱出来。分配系数最小的先出来。冲洗剂是不断加上去的,或者是气体,或者是液体。这是一种最简单的方法。

还有一种方法,就是把样品加到固定相上以后,例如我们把烷烃、烯烃和芳烃的混合样品加到硅胶上,再加入甲醇。由于甲醇的吸附能力较强,它一进去后就在所有的过

程里面把其他东西往下顶,但是由于芳烃的吸附能力比烯烃强,烯烃的吸附能力又比烷烃强,因此,甲醇首先顶的是芳烃,芳烃下来又顶烯烃。所以经过一段时间以后,流出的次序是:烷烃走在最前面,烯烃走在中间,芳烃走在最后,再后面就是甲醇。这就是顶替法。

如果不加顶替剂,而是让样品连续地通过色谱柱,首先出来还是烷烃。因为在柱子所吸附的样品中,烷烃的吸附能力最小,最容易饱和,因此烷烃先出来,接着就是烯烃出来。因为是连续进样,所以第二个出来的是烷烃和烯烃的混合物,而不是纯烯烃。同样,最后出来的是烷烃、烯烃和芳烃的混合物,而不是纯芳烃。这就像波浪一样迎头而来,所以叫做迎头法。顶替法和迎头法在气相色谱中现在用得很少,但在生化样品的制备色谱中,用得较多。

五、按色谱技术分类

为提高组分的分离效能和高选择性,采取了许多技术措施,根据这些色谱技术的性质不同而形成了多种色谱种类,包括程序升温气相色谱法、反应气相色谱法、裂解气相色谱法、顶空气相色谱法、毛细管气相色谱法、多维气相色谱法、制备色谱法等七种方法。

其中,程序升温气相色谱法,是沸点范围较宽的试样适宜采用的一种方法。即柱温按预定的加热速度,随时间作线性或非线性的增加。升温的速度一般呈线性,即单位时间内温度上升的速度是恒定的,例如 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等。在较低的初始温度,沸点较低的组分,即最早流出的峰可以得到良好的分离。随柱温增加,较高沸点的组分也能较快地流出,并和低沸点组分一样也能得到分离良好的尖峰。

反应气相色谱法是利用适当的化学反应将难挥发试样转化为易挥发的物质,然后以气相色谱法分析之。这样使那些原本不适用于气相色谱分析的物质也能进行色谱分析,扩大了色谱法的应用范围。

裂解气相色谱法是将相对分子质量较大的物质在高温下裂解后进行分离检定,已应用于聚合物的分析。同样,使色谱法的应用范围得以延伸。

顶空气相色谱法,严格来讲,是一种进样技术。即不直接将样品进入色谱柱,将固体或气体样品置于密闭的容器中,在一定的温度下,使气—固或气—液两相达到平衡,然后吸取上端的气体进样,通过平衡气体的分析结果来确定实际样品组成和含量的分析方法。毛细管气相色谱法,就是采用高分辨能力的毛细管色谱柱来代替填充柱分离复杂组分的色谱法。虽然毛细管柱每米理论塔板数与填充柱相近,但可以使用 50—100m 的柱子,而柱压降只相当于 4m 长的填充柱,总理论塔板数可达 10 万—30 万。毛细管柱气相色谱法是一种高效、快速、高灵敏的分离分析方法,是 1957 年由戈雷(M. J. E. Golay)首先提出的。他用内壁涂渍一层极薄而均匀的固定液膜的毛细管代替填充柱,解决组分在填充柱中由于受到大小不均匀载体颗粒的阻碍而造成色谱峰扩展,柱效降低的问题。这种色谱柱的固定液涂布在内壁上,中心是空的,故称开管柱(open tubular column),习惯称毛细管柱。由于毛细管柱具有相比大、渗透性好、分析速度快、

总柱效高等优点,因此可以解决原来填充柱色谱法不能解决或很难解决的问题。

多维气相色谱法,指在使用多柱或多检测器的基础上,还要使用多通阀或通过改变串联双柱前后压力的办法来改变载气在柱内的流向。也就是说样品可在经过第一次分离后,又通过改变载气流向的办法,使样品全部或部分经过第二柱进行第二次分离或部分从第一柱前反吹出去,从而大大提高了色谱的分离能力。这样,经第一根色谱柱没有得到分离的样品,可通过改变载气流向的办法,使样品进入第二根色谱柱重新进行分离,以得到比单柱系统更多的分离信息。目前,应用最多的是中心切割式操作方式。在这种操作方式中,样品中的前馏分不进入分析柱而是进入监视检测器或放空,接着,把样品的中间馏分或一组难分离组分切入分析柱进行第二次分离,然后使样品的后馏分在进入分析柱之前被放空,这种只把中间一部分组分切入分析柱进行二次分离的操作称之为中心切割。

制备色谱法,是以色谱技术来分离、制备较大量纯组分的有效方法。在现代科学研究工作中,经常期望采用有效方法以获得需要的较高纯度的标准物(色谱纯),制备色谱法为我们提供了这种可能。

第四节 气相色谱法的特点

气相色谱法是一种高效能、选择性好、灵敏度高、操作简单、应用广泛的分离分析方法。

色谱分离主要是基于组分在两相间反复多次的分配过程。一根长1~2m的色谱柱,一般可有几千个理论塔板;对于长柱(毛细管柱),甚至有一百多万个理论塔板,这样就可使一些分配系数很接近的以及极为复杂、难以分离的物质,经过多次分配平衡,最后仍能得到满意的分离。例如用空心毛细管色谱柱,一次可以解决含有一百多个组分的烃类混合物的分离及分析,因此分离效能高、选择性好是气相色谱法的突出优点。

在气相色谱分析中,由于使用了高灵敏度的检测器,可以检测 10^{-11} ~ 10^{-13} g物质。因此在痕量分析上,它可以检出超纯气体、高分子单体和高纯试剂等样品中质量分数为 10^{-6} 甚至 10^{-10} 数量级的杂质;在环境监测上可用来直接检测(即试样不需事先浓缩)大气中质量分数为 10^{-6} ~ 10^{-9} 数量级的污染物;农药残留量的分析中可测出农副产品、食品、水质中质量分数为 10^{-6} ~ 10^{-9} 数量级卤素、硫、磷化物等。

气相色谱分析操作简单,分析快速,通常一个试样的分析可在几分钟到几十分钟内完成。某些快速分析,1s可分析好几个组分。但若使用手工计算数据,常使分析速度受到很大限制。目前一些先进的色谱仪器,通常都带有微处理机,甚至色谱工作站,使色谱操作及数据处理实现了自动化,从而气相色谱分析的速度得到了提高。

气相色谱法可以应用于分析气体试样,也可分析易挥发或可转化为易挥发的液体和固体,不仅可分析有机物,也可分析部分无机物。一般地说,只要沸点在 500°C 以下,热稳定性良好的物质,原则上都可采用气相色谱法。目前气相色谱法所能分析的有机

物,约占全部有机物的 15%—20%,而这些有机物恰是目前应用很广的那一部分,因而气相色谱法的应用是十分广泛的。

对于难挥发和热不稳定的物质,气相色谱法是不适用的,但近年来裂解气相色谱法、反应气相色谱法等的应用,大大扩展了气相色谱法的适用范围。

第二章 气相色谱基本理论

色谱理论是色谱学高速发展和广泛应用的基础。气相色谱、高效液相色谱的产生,高传质速率、高选择性新型色谱固定相的研究,高效、快速色谱分离操作条件的选择,都是在色谱理论指导下获得成功和发展的。然而,由于色谱过程中分子运动的复杂性,色谱类型的多样性,以至色谱过程的理论研究需要作各种近似假设和简化处理,据此导出的色谱理论存在某些不完善之处,尚不能适应色谱技术发展的需要。但认真学习和掌握色谱研究中已形成的理论原理,是进一步推动色谱理论、方法及应用技术发展的条件。

色谱分析的基本要求是实现混合物各组分的分离。色谱理论研究色谱过程中分子运动的规律,探讨微观分子运动与色谱分离的内在联系。它包括三个基本理论问题:①色谱过程热力学:色谱分离的第一个条件是两相邻组分保留值存在一定差别,洗出两个色谱峰具有足够远的距离。溶质、流动相、固定相的分子结构和溶质与固定相、流动相之间的分子作用力及分布平衡常数与色谱保留值的关系,溶质在各种色谱条件下保留值的变化规律是色谱热力学研究的主要课题。它是发展高选择性色谱体系,探讨色谱分离机理、评价色谱固定相、流动相,建立色谱定性方法的理论基础。②色谱过程动力学:色谱分离的第二个条件是色谱峰区域宽度要窄。色谱峰的宽窄与溶质在流动相和固定相的连续重复分配、扩散、传质过程有关,这是色谱动力学的研究课题。它是发展高效色谱柱和色谱方法的理论基础。③色谱分离理论:色谱实际分离既要求各组分保留值差别足够大,也要求色谱峰窄,而改变色谱条件两者均发生变化,即分离度随色谱条件变化。在解决多元混合物分离问题时,不仅要求各组分间达到一定分离度,还要求分离速度快,分离的组分多。这是一个与色谱热力学和动力学有关的综合性理论问题。它是研制和设计高效、高速、高选择性、高峰容量色谱柱材料、色谱体系和选择分离操作条件的理论基础。

第一节 色谱分离的塔板理论

试样在色谱柱中分离过程的基本理论包括两方面:一是试样中各组分在两相间的分配情况。这与各组分在两相间的分配系数,各物质(包括试样中组分、固定相、流动相)的分子结构和性质有关。各个色谱峰在柱后出现的时间(即保留值)反映了各组分在两相间的分配情况,它由色谱过程中的热力学因素所控制;二是各组分在色谱柱中的运动情况。这与各组分在流动相和固定相两相之间的传质阻力有关,各个色谱峰的半峰宽度就反映了各组分在色谱柱中运动的情况。这是一个动力学因素。所以在讨论色谱柱的分离效能时,必须全面考虑这两个因素。

在色谱分离技术发展的初期, Martin 和 Synge 在平衡色谱理论的基础上, 提出了塔板理论(plate theory)。塔板理论是将色谱分离过程比拟作蒸馏过程, 因而直接引用了处理蒸馏过程的概念、理论和方法来处理色谱过程, 即将连续的色谱过程看作是许多小段平衡过程的重复。这个半经验理论把色谱柱比作一个分馏塔, 这样, 色谱柱可由许多假想的塔板组成(即色谱柱可分成许多个小段), 在每一小段(塔板)内, 一部分空间为涂在担体上的液相占据, 另一部分空间充满着蒸气(气相), 载气占据的空间称为板体积 ΔV 。当欲分离的组分随载气进入色谱柱后, 就在两相间进行分配。由于流动相在不停地移动, 组分就在这些塔板间隔的气液两相间不断地达到分配平衡。

一、塔板理论的导出

马丁等在研究色谱分离时为了阐明色谱的过程, 形象化地提出了塔板理论的概念, 大家都知道在化工厂里经常使用分馏塔把数种沸点不同的混合物进行分离, 分馏塔是靠一层一层的塔板, 按照物质的挥发度不同, 把混合物分离开来。所以马丁等就设想把色谱柱比作一个分馏塔, 被分离的混合物在每一层塔板里进行一次分配平衡, 即按照分配系数把溶质分配到气液两相中, 经过多次这样的分配平衡之后, 达到混合物的分离, 有多少层塔板就会有多少次的分配平衡, 塔板数目越多分离能力就越强, 因而塔板多少就成为评定分馏塔分离能力的指标。这一过程和色谱柱内的分离过程有某些相似之处。所以也就假设色谱柱内也有若干块塔板, 塔板数越多分离能力也越强。把这种想法经过物理模型的处理和数学上的推导, 形成所谓“塔板理论”, 用以说明色谱分离中的一些现象。塔板理论是在作了一些假设之后才推导出来的, 这样一经简化未免有些失真, 没有反映出色谱过程的全貌。但是这一理论简单、易懂、能说明一定的问题, 所以直到现在人们仍然采用它, 利用塔板理论来解释说明一些问题, 例如可以推导出色谱图的流出曲线和数学表达式。利用这一数学表达式可导出表征一个色谱柱分离能力的大小, 计算理论塔板数的多少。利用塔板理论可以解释一些基本的色谱现象如保留时间越长峰越宽等等。

现在我们就用塔板的概念来阐明一个物质在色谱柱中的多次分配过程。说明这一物质经过若干次分配平衡之后, 离开色谱柱时就形成一个上尖下宽对称的色谱峰, 或叫作“流出曲线”。

假设有一个色谱柱, 它有五个理论塔板($n=5$), 也就是相当于把色谱柱分成五个互连接的小段, 在每一小段里有同样体积的固定液和气体的空间, 如图 2—1 所示。

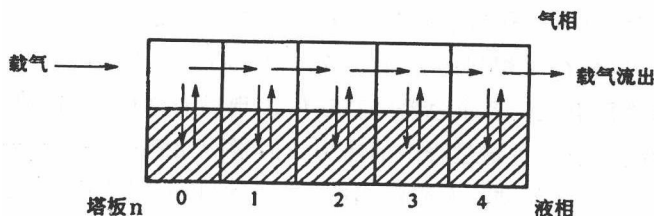


图 2—1 色谱柱模型

如果有一个物质,它在此色谱柱内的分配系数是1($K=1$),用载气把此物质带入色谱柱使其在柱内进行分配。如上所述,为了使理论简化,作了下边一些假设:

①物质在气液两相间的分配是瞬间完成的。所谓瞬间完成,就是指被分配物一进入某个塔板内,两相间立刻达到按分配系数规定的浓度比,比如有 $1\mu\text{g}$ 物质进入零号塔板,按照前面的假定固定液体积=气相的体积,而且 $K=1$,那么立即就有 $0.5\mu\text{g}$ 进入液相,在气相里还留下 $0.5\mu\text{g}$,就是瞬间达到了平衡。

②所有的物质在开始时全部进入零号塔板里。

③这一物质在气液两相的分配系数不管在哪个塔板里全是一样的,总是一个常数。

④一个塔板和另一个塔板之间没有纵向扩散。也就是说在一个塔板内只有溶质在本塔板内气-液两相间的扩散,塔板和塔板间不进行扩散。

⑤载气不是连续地进入色谱柱,而是脉冲式进入色谱柱,即一个“塔板体积”的载气进入后,再进入另一个“塔板体积”的载气。

在上述假设成立的情况下,我们看看把 $1\mu\text{g}$ 物质通过这个色谱柱进行分配的过程。开始时这五个塔板内,气体空间全为载气所充满。把 $1\mu\text{g}$ 物质送入零号塔板里,这时立刻就有 $0.5\mu\text{g}$ 物质进入到液相,在气相里还留下 $0.5\mu\text{g}$ 的物质,这一过程是瞬间完成的。再往零号塔板里通入另一个塔板体积的载气,这样就把原来在零号塔板里含有 $0.5\mu\text{g}$ 物质的载气推到1号塔板里去了。在零号塔板里由于在气相空间里换成了纯载气,要维持平衡常数=1,所以立刻从液相里有 $0.25\mu\text{g}$ 的物质进入气相。而在1号塔板里,刚刚进来的载气带有 $0.5\mu\text{g}$ 的物质,也立刻有 $0.25\mu\text{g}$ 的物质进入液相里,这样在零号塔板和1号塔板里气液两相都总共有 $0.5\mu\text{g}$ 的物质。如图2-2。

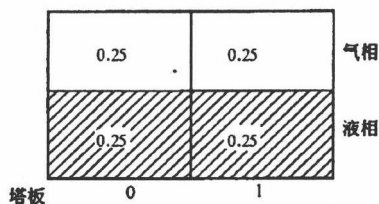


图2-2 零号塔板和1号塔板里的溶质量

这时,再往零号塔板里通入一个塔板体积的载气,就把零号塔板里气相中带有 $0.25\mu\text{g}$ 物质的载气赶到1号塔板里,1号塔板里气相中含有 $0.25\mu\text{g}$ 物质就被推到2号塔板里,在平衡之后,零号塔板里总共还有 $0.25\mu\text{g}$ 的物质,1号塔板总共还有 $0.5\mu\text{g}$ 的物质,2号塔板里共有 $0.25\mu\text{g}$ 物质。如图2-3所示。

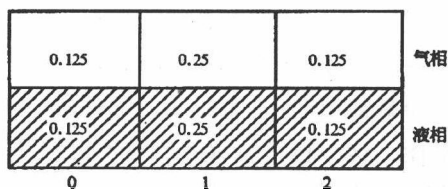


图2-3 三个塔板中物质的分配数量

在 1 号塔板里为什么还有 $0.5\mu\text{g}$ 物质呢？因为 1 号塔板里原有的 $0.25\mu\text{g}$ 物质虽然被推到 2 号塔板里去了，但是零号塔板里的 $0.25\mu\text{g}$ 物质也被赶进 1 号塔板里，所以 1 号塔板里仍然总共保持有 $0.5\mu\text{g}$ 的物质。

就这样，不断地一个塔板体积、一个塔板体积地往柱子里通入载气。气相中含有的物质依次向下一个塔板推移，分配平衡，通入 16 个塔板体积载气后，这 $1\mu\text{g}$ 物质在柱中及柱后的浓度分布如表 2-1 所示。

表 2-1 组分在 $n=5, k=1, m=1\mu\text{g}$ 柱内任一板上分配表

塔板号 载气板体积数	0	1	2	3	4	柱出口
$n=0$	1	0	0	0	0	0
1	0.5	0.5	0	0	0	0
2	0.25	0.5	0.25	0	0	0
3	0.125	0.375	0.375	0.125	0	0
4	0.063	0.25	0.375	0.25	0.063	0
5	0.032	0.157	0.313	0.313	0.157	0.032
6	0.016	0.095	0.235	0.313	0.235	0.079
7	0.008	0.056	0.165	0.274	0.274	0.118
8	0.004	0.032	0.111	0.22	0.274	0.138
9	0.002	0.018	0.072	0.166	0.247	0.138
10	0.001	0.010	0.045	0.094	0.207	0.124
11	0	0.005	0.028	0.070	0.151	0.104
12	0	0.002	0.016	0.049	0.110	0.076
13	0	0.001	0.010	0.033	0.08	0.056
14	0	0	0.005	0.022	0.057	0.040
15	0	0	0.002	0.014	0.040	0.028
16	0	0	0.001	0.005	0.027	0.020

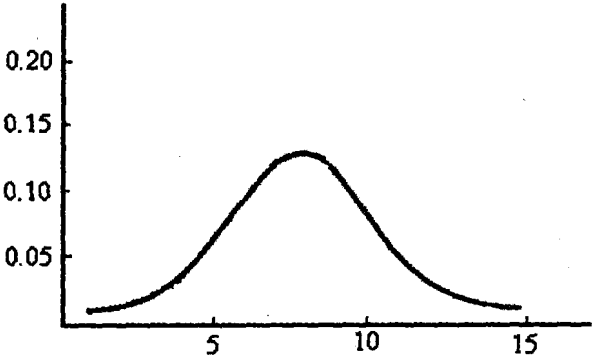


图 2-4 色谱图

如果我们把表 2-1 中离开色谱柱物质的量 (μg) 作纵坐标，把进入柱子的载气塔板体积作横坐标画成曲线，得到如图 2-4 的曲线。它就是一种物质为溶质流过色谱柱后的流出曲线，也就是色谱图。这一色谱图看起来是不对称的，但从实践和理论上都可证明，当理论塔板数大于 100 时这个流出曲线就是对称的了。即形成误差分布曲线或叫作高斯分布曲线。