萃取色层法及其应用

孙素元 李葆安等编译



原子能出版社

萃取色层法及其应用

孙素元　李葆安等编译

原子能出版社

内 容 提 要

本书由《Extraction Chromatography》（全书）以及《Introduction to Modern Liquid Chromatography》和《Basic Liquid Chromatography》的部分章节编译而成。全书共十七章，分三部分，分别介绍萃取色层法的原理、实验技术及其应用。本书内容比较系统、完整，既详细叙述了实验技术等实际问题又比较深入地论述了萃取色层法的理论原理。书末附录中列出了1972年以前及部分1973年的萃取色层文献和实验数据一览表。书中共提供了一千九百余篇参考文献。

本书可供原子能、放射化学、无机分析、冶金、半导体、生物和环境科学等有关科技人员及大专院校有关专业师生参考。

萃取色层法及其应用
孙素元　李葆安等编译
原子能出版社出版
（北京2108信箱）
重庆印制一厂印刷
（四川重庆枇杷山后街）
新华书店北京发行所发行·新华书店经售
☆
开本787×1092 1/16·印张31 1/4·字数753千字
1982年5月第一版·1982年5月第一次印刷
印数0001—4000·统一书号：15175·384
定价：3.80元

编 译 者 的 话

萃取色层法是五十年代末期发展起来的一种新的分离、分析技术。它是以吸附在惰性支持体上的萃取剂作为固定相、以无机的水溶液作为移动相，用于分离无机物质的一种新型的柱色层法。

1959年谢盖尔斯基（C. Секерский）首先报道了采用吸附在疏水性硅胶上的磷酸三丁酯作为固定相、稀硝酸水溶液作为移动相，成功地实现了^{95}Zr-^{95}Nb分离。因为萃取色层法具有液-液萃取法的高选择性和色层法的高效性双重优点，所以它一问世就立即引起了各方面的重视。在国际上，很多学者纷纷对元素周期表中绝大多数元素进行了萃取色层分离尝试。目前，萃取色层法已被成功地用于碱金属元素、碱土金属元素、镧系元素、锕系元素、混合裂片元素、稀有金属元素等各种金属元素以及非金属元素的分离。同时对萃取色层的理论进行了广泛、深入的研究。吉丁斯（J. G. Giddings）于1965年提出的色层动力学理论在萃取色层中获得了成功的应用。利用这一理论，对萃取色层过程的热力学和动力学进行了大量的深入研究。据报道，现已制得了长仅10厘米、理论塔板数高达一千的高效萃取色层柱。因此，现在萃取色层法不仅可成功地用于性质不同的各种元素的分离，而且对于化学性质相似的元素的分离，也取得了可喜的成果，甚至对于化学性质极为相似的同位素的分离，例如^{6}Li-^{7}Li的分离，也取得了一定的结果。此外，还可以利用萃取色层法测定元素的分配系数、萃取分离系数、萃合物的组成、萃取平衡常数以及萃取焓、萃取自由能等某些热力学参数等等。

萃取色层法的出现为原子能化学、放射化学、无机分析、冶金、半导体和生物、环境科学等提供了一种新的强有力的分离工具，而且还大大丰富了萃取化学的内容。

萃取色层法在我国的发展也是非常迅速的。从六十年代初至今仅仅二十年的时间，我国科技工作者在这方面也作了大量的工作，取得了许多可喜的成果。

许多科技工作者迫切希望能有一本比较全面、比较系统地介绍萃取色层的原理、方法及其应用的参考书。为了满足这一需要，我们编译了《萃取色层法及其应用》这本书。

1975年出版的布朗和涅尔西尼编的《萃取色层》（T. Braun and G. Ghersini, Extraction Chromatography）一书，对萃取色层法的原理作了概要的论述，对萃取色层法的操作技术、支持体和固定相等作了比较系统的描述，特别是对萃取色层法的各种应用，作了十分详尽的介绍。所以，在编译本书时，我们全文翻译了《萃取色层》。另外，鉴于萃取色层法和其他液体色层法的内在联系，我们还选译了斯奈德和柯克兰合著的《现代液体色层导论》（L. R. Snyder and J. J. Kirkland, Introduction to Modern Liquid Chromatography）及哈顿等人合著的《基础液体色层》（Nina Hadden et al., Basic Liquid Chromatography）两书中的有关章节。所以本书取名为《萃取色层法及其应用》。

本书由三部分组成，分别叙述萃取色层法的原理、萃取色层技术和萃取色层法的应用。

本书主要由孙素元、李葆安两同志编译，应候杰同志承担了第十章“设备”的翻译工作，主任工程师钱桐涛同志审校了该章译文。此外，在本书编译过程中，得到了不少同志热情关怀和帮助，在此表示感谢。

由于我们水平有限，时间仓促，难免出现一些缺点和错误，衷心希望广大读者批评指正。

编译者

1980年　于北京

目　录

第一部分

萃取色层法的原理

第1章　绪论 …… 1
§1.1　色层法的历史 …… 1
§1.2　定义 …… 1
§1.3　色层法的分类 …… 1
§1.3.1 液-液色层 …… 2
§1.3.2 液-固色层 …… 2
§1.3.3 离子交换色层 …… 2
§1.3.4 凝胶色层 …… 2
§1.4　液体色层法的发展概况 …… 3
§1.5　一般评述 …… 6
§1.6　液体色层法的设备 …… 7
参考文献 …… 8
第2章　液体色层的基础理论 …… 9
§2.1　基本概念 …… 9
§2.1.1 色层过程 …… 9
§2.1.2 液体色层中的保留 …… 12
§2.1.3 谱带展宽 …… 14
§2.1.4 分辨率 …… 16
§2.1.5 分离时间 …… 18
§2.1.6 样品量的影响 …… 18
§2.1.7 谱带的拖尾 …… 19
§2.2　分离的控制 …… 20
§2.2.1 R_s 值的估算 …… 20
§2.2.2 R_s 应为多大? …… 22
§2.2.2.1 样品中有几种化合物? …… 22
§2.2.2.2 存在什么化合物? …… 23
§2.2.2.3 定量分析 …… 24
§2.2.2.4 制备分离 …… 25
§2.2.3 分辨率的控制：概要 …… 26
§2.2.4 分辨率与 k' 的关系 …… 28
§2.2.5 分辨率与 N 的关系 …… 30
§2.2.6 分辨率与 α 的关系 …… 36
参考文献 …… 38
第3章　萃取色层的理论概貌 …… 39
§3.1　支持体对萃取剂和萃合物热力学活度的影响 …… 39
§3.2　影响分配系数和选择性的主要因素 …… 41
§3.3　萃取色层中的动力学因素 …… 43

参考文献…… 47
第4章 萃取色层和液-液萃取之间的关系…… 48
§4.1 液-液萃取和萃取色层之间的理论关系…… 48
§4.2 关于液-液萃取和萃取色层结果之间关系的一般考虑…… 50
§4.3 各类萃取体系中，液-液萃取和萃取色层的相似性…… 51
§4.3.1 "四素组"效应即"双偶"效应…… 52
§4.3.2 螯合萃取体系及阳离子交换萃取体系…… 53
§4.3.2.1 螯合萃取体系…… 53
§4.3.2.2 阳离子交换萃取体系…… 56
§4.3.3 离子缔合萃取体系…… 58
§4.3.4 溶剂化萃取体系…… 60
§4.3.5 协同萃取体系…… 62
§4.4 结论…… 64
参考文献…… 64

第二部分

萃取色层技术

第5章 柱萃取色层操作技术…… 67
§5.1 支持体的标准化…… 67
§5.1.1 粒度标准化…… 68
§5.1.2 筛分法…… 68
§5.1.3 沉降法…… 68
§5.1.4 淘析法…… 69
§5.2 固定相在支持体上的荷载…… 70
§5.2.1 支持体的疏水处理…… 70
§5.2.2 固定相在支持体上的荷载方法…… 70
§5.2.2.1 溶剂挥发法…… 71
§5.2.2.2 溶剂过滤法…… 71
§5.2.2.3 预填充柱荷载法…… 71
§5.3 色层柱的床尺寸、柱型式和装柱方法…… 71
§5.3.1 床尺寸…… 71
§5.3.2 柱子的型式…… 72
§5.3.3 装柱方法…… 73
§5.3.3.1 干法装柱法…… 74
§5.3.3.2 浆液装柱法…… 74
§5.4 柱参数的测定…… 74
§5.5 柱萃取色层操作技术…… 76
§5.5.1 一般原理…… 76
§5.5.2 淋洗分析法…… 77
§5.5.2.1 淋洗分离法…… 77
§5.5.2.2 根据淋洗曲线求分配数据…… 79
§5.5.2.3 根据漏穿曲线，求分配数据和柱容量…… 80
§5.6 检测方法…… 81

参考文献…… 81
第6章 固定相…… 83
§6.1 固定相的一般性能…… 83
§6.1.1 保留能力…… 83
§6.1.2 选择性…… 86
§6.1.3 分辨能力…… 87
§6.1.4 容量…… 88
§6.1.5 物理稳定性…… 89
§6.1.6 化学稳定性…… 90
§6.1.7 再生…… 91
§6.1.8 重复性和再现性…… 91
§6.1.9 拖尾效应…… 92
§6.2 萃取色层的固定相…… 92
§6.2.1 酸性萃取剂…… 93
§6.2.1.1 一般性质…… 94
§6.2.1.2 二烷基磷酸，HDEHP[二（2-乙基已基）磷酸]…… 95
§6.2.1.3 其他酸性有机磷化合物…… 101
§6.2.1.4 磺酸型萃取剂…… 102
§6.2.1.5 酚类萃取剂…… 103
§6.2.2 中性有机磷萃取剂…… 103
§6.2.2.1 一般行为…… 104
§6.2.2.2 磷酸三烷基酯，TBP…… 106
§6.2.2.3 烷基氧膦，TOPO（三辛基氧膦）…… 110
§6.2.2.4 双官能团中性有机磷化合物…… 113
§6.2.3 胺类萃取剂——胺及季铵化合物…… 114
§6.2.3.1 一般性质…… 114
§6.2.3.2 二级胺（仲胺）…… 120
§6.2.3.3 三级胺（叔胺），三正辛胺（TNOA）…… 120
§6.2.3.4 四级铵盐，Aliquat-336（甲基三辛基铵氯化物）…… 122
§6.2.4 其他萃取剂…… 123
§6.2.4.1 碳-氧键电子给予性萃取剂，甲基异丁基酮(MIBK)…… 123
§6.2.4.2 硫代磷酸三异辛酯（TiOTP）…… 125
§6.2.4.3 二正辛基亚砜（DOSO）…… 126
§6.2.4.4 其他萃取剂…… 127
§6.2.4.5 协萃体系…… 127
参考文献…… 130
第7章 螯合萃取剂固定相…… 134
§7.1 螯合萃取理论…… 134
§7.1.1 有机相萃取剂浓度和水相组成的影响…… 134
§7.1.2 动力学因素的影响…… 136
§7.1.3 金属螯合物顶替（萃取色层）…… 138
§7.1.4 金属螯合物萃取中的协同效应…… 139
§7.2 实验技术…… 140
§7.3 用作固定相的螯合萃取剂和螯合萃取体系…… 141

§7.3.1β-二酮 ……141
§7.3.2 肟 ……142
§7.3.3 异羟肟酸 ……144
§7.3.4 二苯基硫卡巴腙（打萨腙 H_2D_2）……145
§7.3.5 二乙基二硫代氨基甲酸（二乙基氨荒酸）……147
参考文献 ……147
第8章 柱萃取色层的惰性支持体 ……149
§8.1 对分配色层支持体的要求 ……149
§8.2 作支持体用的材料 ……149
§8.2.1 硅藻土（Kieselguhr, diatomites）……151
§8.2.2 硅胶 ……153
§8.2.3 玻璃 ……154
§8.2.4 氧化铝 ……154
§8.2.5 表面多孔支持体 ……155
§8.2.6 纤维素 ……155
§8.2.7 聚三氟氯乙烯（PFCE）……156
§8.2.8 聚四氟乙烯（PTFE）……156
§8.2.9 聚乙烯 ……158
§8.2.10 聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物 ……158
§8.2.11 其他支持体 ……160
§8.3 支持体的粒度和结构对色层柱效率的影响 ……160
§8.3.1 粒度的影响 ……160
§8.3.2 表面积的影响 ……160
§8.3.3 支持体的孔隙率 ……160
§8.4 各种支持体的性质 ……161
§8.4.1 结构 ……161
§8.4.2 化学稳定性 ……161
§8.4.3 辐射稳定性 ……165
§8.4.4 吸附性质 ……165
§8.4.5 对萃取剂的容量 ……166
§8.4.6 支持体和柱子的分辨能力 ……169
§8.5 支持体上固定相的荷载以及支持体的再生 ……170
§8.6 制备色层和连续色层的支持体 ……178
参考文献 ……179
第9章 泡沫塑料在萃取色层中的应用 ……185
§9.1 泡沫塑料萃取色层支持体 ……185
§9.1.1 泡沫塑料的化学性质和物理性质 ……186
§9.1.2 泡沫柱的流体力学性能 ……186
§9.2 泡沫柱在某些无机分离和放化分离中的应用 ……188
§9.2.1 磷酸三丁酯（TBP）作固定相 ……188
§9.2.1.1 硫脲-高氯酸作移动相 ……188
§9.2.1.2 盐酸作移动相 ……192
§9.2.2 三正辛胺（TNOA）作固定相 ……192
§9.2.2.1 盐酸作移动相 ……192

§9.2.3 四氯代氢醌作固定相……194
§9.2.3.1 普通柱上的氧化-还原反应……194
§9.2.3.2 脉冲柱上的氧化-还原反应……195
参考文献……196
第10章 设备……198
§10.1 移动相贮器……199
§10.2 唧送系统……200
§10.2.1 机械泵……200
§10.2.2 气动泵……202
§10.2.3 唧送系统的比较……203
§10.3 高压移动相输送系统的其他设备……203
§10.3.1 过滤器……203
§10.3.2 压力监测装置……203
§10.4 梯度淋洗设备……204
§10.4.1 低压梯度形成器……204
§10.4.2 高压梯度形成器……205
§10.5 进样装置……207
§10.5.1 注射器注入……207
§10.5.2 微量进样阀……208
§10.6 柱和柱的金属附件……208
§10.6.1 柱材料……208
§10.6.2 柱的接头和塞子……209
§10.6.3 柱子的尺寸和形状……209
§10.7 柱子的恒温器……210
§10.7.1 空气浴……210
§10.7.2 夹套柱……210
§10.8 流分收集器……210
§10.9 流速的测定……210
§10.9.1 体积法……210
§10.9.2 流量计测量法……211
§10.9.3 称量法……211
§10.9.4 流量管法……211
§10.10 数据处理系统……211
§10.11 液体色层的安全问题……211
参考文献……211
第11章 利用薄层技术设计柱萃取色层分离……213
§11.1 薄层式萃取色层实验技术……214
§11.2 R_f 与分配系数的关系……215
§11.3 R_f 与保留体积的关系……218
§11.4 根据薄层式萃取色层结果设计柱萃取色层分离……220
§11.5 现有 R_f 谱文献述评……224
§11.5.1 酸性萃取剂……225
§11.5.2 中性有机磷化合物萃取剂……227
§11.5.3 胺类萃取剂和四级铵化合物……231

§11.5.4 螯合萃取剂 ……236
§11.5.5 其他萃取剂 ……236
§11.6 结论 ……236
参考文献 ……240

第 三 部 分

萃取色层法的应用

第12章 金属离子和非金属离子的萃取色层 ……243
§12.1 无载体放射性同位素的放射化学分离和生产 ……243
§12.2 碱金属和碱土金属的分离 ……246
§12.3 IB副族和ⅡB副族元素的分离 ……247
§12.4 铝族金属的分离 ……248
§12.5 ⅣB副族元素的分离 ……249
§12.6 铬副族元素的分离 ……249
§12.7 铁副族元素的分离 ……249
§12.8 贵金属的分离 ……250
§12.9 卤素离子的分离 ……251
§12.10 其他离子的分离 ……251
参考文献 ……252
第13章 锕系元素萃取色层 ……255
§13.1 锕系元素的液-液萃取 ……255
§13.1.1 酮、醚、醇类化合物萃取锕系元素 ……256
§13.1.2 中性（有机磷）化合物萃取锕系元素 ……256
§13.1.3 碱性（取代铵）化合物萃取锕系元素 ……257
§13.1.4 酸性（有机磷）化合物萃取锕系元素 ……258
§13.1.5 β-二酮萃取锕系元素 ……258
§13.2 锕系元素的萃取色层 ……259
§13.2.1一般评述 ……259
§13.2.2 影响锕系元素萃取色层分离的因素 ……259
§13.2.3 锕系元素萃取色层体系 ……261
§13.3 锕系元素萃取色层分离实例 ……261
§13.3.1 二异丁基卡必醇（DIBC）萃取 ……261
§13.3.2 中性（有机磷）化合物萃取 ……261
§13.3.2.1 用磷酸三丁酯（TBP）离析或分离铀（Ⅵ） ……261
§13.3.2.2 锕系元素的互分离 ……262
§13.3.3 碱性（取代铵）化合物萃取 ……265
§13.3.3.1 四价到六价锕系元素的分离 ……265
§13.3.3.2 三价锕系元素（超钚元素）的分离 ……267
§13.3.4 酸性（有机磷）化合物萃取 ……270
§13.3.4.1 四价到六价锕系元素的分离 ……270
§13.3.4.2 三价锕系元素的分离 ……272
§13.3.5 噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）萃取 ……275
参考文献 ……275

第 14 章　镧系元素的萃取色层……279
§14.1　镧系元素的萃取……279
§14.1.1 利用与酸性有机磷萃取剂生成螯合物的机理萃取镧系元素……279
§14.1.2 利用盐类溶剂化机理萃取镧系元素……280
§14.1.3 以离子对形式萃取镧系元素……281
§14.1.4 镧系元素络合物的形成和萃取方面的总趋向……282
§14.1.5 各个镧系元素之间萃取和络合物形成能力上的差异……283
§14.2　双偶效应及其对镧系元素和锕系元素分离的重要性……284
§14.2.1 萃取自由能和络合物形成自由能上的双偶效应……284
§14.2.2 镧系元素某些其他性质上的双偶效应……285
§14.2.3 锕系元素中的双偶效应……285
§14.2.4 关于双偶效应的理论……285
§14.2.5 萃取色层中常用萃取剂分离镧系元素的分离系数比较……285
§14.3　镧系元素萃取焓以及温度对分离系数的影响……286
§14.4　镧系元素分离概况……288
§14.4.1 镧系元素间的互分离……288
§14.4.1.1 利用酸性有机磷萃取剂分离镧系元素……289
§14.4.1.2 利用中性有机磷萃取剂分离镧系元素……291
§14.4.1.3 利用胺类分离镧系元素……292
§14.4.2 镧系元素与其他元素的分离……293
§14.5　分离镧系元素所用柱子的分辨能力……294
参考文献……296
第 15 章　裂变产物的萃取色层……299
§15.1　分离体系和分离程序……299
§15.2　后处理分析……303
§15.2.1 问题的详细说明和样品的技术要求……303
§15.2.2 裂变产物与锕系元素的分离以及裂变产物的互分离……304
§15.2.3 裂变产物和锕系元素的化学状态及可萃取性……307
§15.2.3.1 钌……307
§15.2.3.2 工艺样品……309
§15.3　燃耗分析……309
§15.3.1 燃耗监测体……309
§15.3.2 钕 (Nd)……310
§15.3.3 钼 (Mo)……310
§15.3.4 铯 (Cs)……311
§15.3.5 铈 (Ce)……311
§15.3.6 铕 (Eu)……311
§15.3.7 镧系元素组……312
§15.3.8 多组分……312
§15.4　裂变产物的核化学……313
§15.5　裂变产物的工业规模回收……315
参考文献……315
第 16 章　萃取色层法在放射毒理学中的应用……317
§16.1　概论……317

§16.1.1 关于放射毒理学和评价放射性核素体内污染所用方法简介 ……317
§16.1.2 放射毒理学常规分析技术的特点 ……318
§16.1.3 放射性毒物分析用柱色层和静态萃取的支持体和固定相 ……318
§16.1.4 柱萃取色层法和静态萃取分离法 ……319
§16.1.5 萃取色层分离前有机样品的化学预处理 ……319
§16.2 分析测定程序 ……320
§16.2.1TOPO-聚三氟氯乙烯(Kel-F)柱萃取色层分离-钍试剂比色测定法测定尿中钍 ……320
§16.2.1.1 初步考虑 ……320
§16.2.1.2 试剂和设备 ……320
§16.2.1.3 分离测定程序和实验结果 ……320
§16.2.2 TBP-聚三氟氯乙烯(Kel-F)柱萃取色层分离-α计数法测定尿中浓缩铀 ……321
§16.2.2.1 初步考虑 ……321
§16.2.2.2 试剂和设备 ……321
§16.2.2.3 分析测定程序和实验结果 ……321
§16.2.3 TNOA-聚三氟氯乙烯(Kel-F)柱萃取色层分离-α计数法测定尿中钚 ……321
§16.2.3.1 初步考虑 ……321
§16.2.3.2 试剂和设备 ……322
§16.2.3.3 分析测定程序和实验结果 ……322
§16.2.4 TOPO-聚乙烯(Microthene)静态萃取分离-偶氮胂Ⅲ比色法测定尿中天然钍 ……322
§16.2.4.1 初步考虑 ……322
§16.2.4.2 试剂和设备 ……323
§16.2.4.3 分析测定程序和实验结果 ……323
§16.2.5 TOPO-聚乙烯(Microthene)静态萃取-α计数法测定尿中浓缩铀 ……323
§16.2.5.1 初步考虑 ……323
§16.2.5.2 试剂和设备 ……323
§16.2.5.3 分析测定程序和实验结果 ……323
§16.2.6 TOPO-聚乙烯(Microthene)柱萃取色层法、利用一份尿样测定其中总β放射性强度、天然钍和浓缩铀 ……323
§16.2.6.1 初步考虑 ……323
§16.2.6.2 试剂和设备 ……324
§16.2.6.3 分析测定程序和实验结果 ……324
§16.2.7 TOPO-聚乙烯(Microthene)静态萃取-α计数法快速测定尿中钚 ……324
§16.2.7.1 初步考虑 ……324
§16.2.7.2 试剂和设备 ……325
§16.2.7.3 分析测定程序和实验结果 ……325
§16.2.8 TOPO-聚乙烯(Microthene)静态萃取-α计数法测定尿中^{237}Np ……325
§16.2.8.1 初步考虑 ……325
§16.2.8.2 试剂和设备 ……325
§16.2.8.3 分析测定程序和实验结果 ……326
§16.2.9 新-十三烷基羟肟酸-聚乙烯(Microthene)柱色层法分离测定尿中钚和镅 ……326
§16.2.9.1 初步考虑 ……326
§16.2.9.2 试剂和设备 ……327
§16.2.9.3 分析测定程序和实验结果 ……327
§16.2.10 HDEHP-聚乙烯(Microthene)静态萃取法测定尿中 Am和 Cm ……327

§16.2.10.1 初步考虑 ……32
§16.2.10.2 试剂和设备 ……328
§16.2.10.3 分析测定程序和实验结果 ……328
§16.2.11 HDEHP-聚乙烯(Microthene)静态萃取-β计数法测定尿中^{90}Sr ……328
§16.2.11.1 初步考虑 ……328
§16.2.11.2 试剂和设备 ……328
§16.2.11.3 分析测定程序和实验结果 ……328
§16.3 结论 ……329
§16.3.1 所得结果的估价 ……329
§16.3.2 同其他分离技术相比萃取色层的优点 ……329
参考文献 ……330
第17章 萃取色层法浓集和分离痕量金属 ……332
§17.1 实验技术 ……333
§17.1.1 支持体 ……333
§17.1.1.1 硅烷化硅胶 ……333
§17.1.1.2 聚四氟乙烯 (Ftoroplast-4) ……333
§17.1.2 固定相和移动相 ……334
§17.2 痕量杂质单个或集体浓集和分离 ……335
§17.3 某些因素对柱萃取色层法浓集、分离元素的影响 ……337
§17.3.1 移动相中酸的种类和浓度对微量组分在柱中分配的影响 ……337
§17.3.2 常量组分对微量组分萃取色层分配的影响 ……339
§17.3.3 温度的影响 ……341
§17.3.4 金属氧化态的改变 ……342
§17.4 结论 ……342
参考文献 ……343
附 录 ……345

第1章 绪 论*

§1.1 色层法的历史

现在，“色层”(Chromatography)这个术语，包括了根据样品在移动相(moving phase)(它们可以是气体或液体)和固定相(stationary phase)(它们可以是液体或固体)之间分配的原理来进行分离的各种分离技术。

谈起色层法的历史，得追溯到俄罗斯化学家米哈依尔·茨维特(Mikhail Tswett)的工作[11]。他在1903年作了一次关于用白垩柱分离绿色叶子中各种色素的讲演，而他的头几篇论文，实际上是在1906年发表的[12,13]。另一位学者，美国科学家 David Telbot Day[3-5]，与茨维特同时，在他的关于从石油中分离各种碳氢化合物的工作中应用了色层法。但是，一般说来发明色层法的荣誉应属于茨维特，因为他的工作先于 Day 的工作，他认识并阐述了色层过程。由于茨维特在他的白垩柱上观察到了各种带色区段，因此根据颜色他创造了“色层”(Chromatography)这个术语。

多年来色层法没有什么进展，即使人们利用这一技术，通常也只是用吸附色层法即液-固色层法。后来，到三十年代末四十年代初，人们对色层法开始发生了兴趣，1938年发表的Izmailov和Shraiber[6]的论文，为薄层色层法打下了基础，1958年发表的 Stahl[9,10]的工作，进一步发展了薄层色层法，Martin 和 Synge[8]的获得 1941 年诺贝尔奖金的关于液体分配的研究工作，不但革新了液体色层法，而且为气相色谱和纸色层的发展奠定了基础[2]，1952年Martin和 James[7] 发表了第一篇气相色谱法论文。

液体柱色层法经历了一个缓慢的发展时期，而气相色谱、薄层色层和纸色层法却受到了较大的重视，这主要是由于这些色层法速度较快，而且，就气相色谱法而言，它的灵敏度也比柱色层法高。柱色层法主要作为制备方法使用，只有用离子交换柱进行的氨基酸的分析是一种例外，在此，它是作分析用的。

§1.2 定 义

现在让我们进一步研究一下“色层法”的含义是什么？所有各类色层法都可定义为不等速迁移过程(differential migration process)，在此过程中，样品的组分选择性地被固定相保留。固定相可以是一种活性的固体，也可以是一种固定的流体。从本质上说，色层法是一种分离技术，不过其中许多色层法可作定量分析用。

§1.3 色层法的分类

总之，液体色层法是一种分离技术。在液体色层中，样品在大面积的固定相与在固定床

* 本章除另有注明外，均译自《Basic Liquid Chromatography》Chapter, one。——译者注

上面流过的移动（液）相两相间分配。

LSC＝液-固（吸附）色层

LLC＝液-液（分配）色层

色层法可分为两大类：一为气相色谱，一为液体色层。液体色层又可按图 1.1 所示进一步细分之。

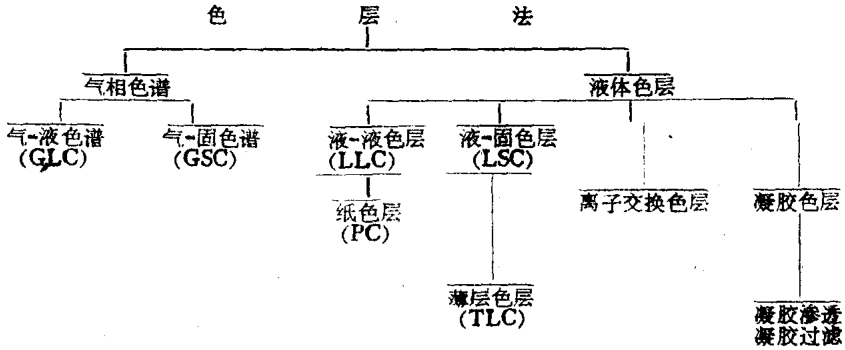


图1.1　色层法的分类

§1.3.1　液-液色层

液-液色层（LLC）是分配色层或溶液色层。样品通过在移动的液体和固定的液体间的分配而被保留。液-液色层法的必要条件是移动的液体不是固定的液体的溶剂。实际上，水常常被用作为固定的液体，而用有机溶剂作移动的液体。纸色层属于液-液色层的一种，在纸色层中，吸存在纤维上的水实际上就是固定相。

§1.3.2　液-固色层

液-固色层（LSC）是吸附色层。将吸附剂，如硅胶、氧化铝、分子筛或多孔玻璃填装在柱中，借助于移动相使样品各组分移动。薄层色层从本质上说可以看作是液-固色层，可以把它想像成为是将柱子剖开摊平，代替柱中填充硅胶的是在玻璃板上涂上一层硅胶薄膜，因此它仍是吸附色层。

§1.3.3　离子交换色层

离子交换色层法应用各种天然离子交换剂（泡沸石）和各种合成有机、无机离子交换树脂，通过样品与交换树脂间离子交换来达到色层分离。几种化合物，若它们含有对交换树脂亲和力大小不等的离子，就能用离子交换色层法分开。氨基酸的分析，也许可算是大家最熟悉的用离子交换法完成的一种分析。不过，各种核酸以及许多无机金属化合物也能用离子交换法分析。

§1.3.4　凝胶色层

凝胶色层是又一种类型液体色层，在这种色层法中，应用均匀的多孔性的非离子型凝胶，按照分子大小来分离物质，体积小的分子能进入聚合物的网络而被阻留；而体积大的分子则不能进入聚合物的网络中，因而被从柱中洗出。因此，淋洗的次序是最大的分子最先流出，中等大小的次之，最小的最后。

凝胶色层可分为两种：即凝胶渗透色层和凝胶过滤色层。通常凝胶过滤色层这个名称适用于采用葡聚糖凝胶（一种能在水中溶胀的聚蔗糖或葡聚糖聚合物）作筛分剂的凝胶色层。对于那种采用在有机溶剂中能溶胀的聚合物进行的凝胶色层分离，创造了“凝胶渗透色层”这个术语。不论采用“凝胶渗透”还是“凝胶过滤”，排阻过程都是相同的。

液-液色层、液-固色层、离子交换色层和凝胶色层这四种色层统称为液体色层。

§1.4 液体色层法的发展概况*

现在我们来研究一下现代液体色层（LC）与经典的柱色层或敞床色层之间的区别。图1.2中用图解表示了这三种一般的色层过程。

在经典液体色层法中，一般说来柱子用过一次之后就扔掉不用了。因此，每做一次分离，就得重新装一次柱（图1.2第一步“色层床的准备”），这就既费人力又费物力。经典液体色层中加样（第2步），若要做得好，操作人员要有一定的操作技术和操作经验。经典液体色层中溶剂的流动（淋洗）（第3步）是靠本身的重力来实现的，诸样品流分是人工收集的。用经典液体色层法做一个一般性的分离需要几个小时，故这种方法是一种烦琐的费时的操作。经典液体色层法中，检测和定量（第4步）是借各个流分的人工分析来完成的，通常要收集许多个流分，而处理这些流分又要花很多时间和精力。最后，分离结果被记录成某种形式色谱图：它是一张样品浓度-流分号条线图。

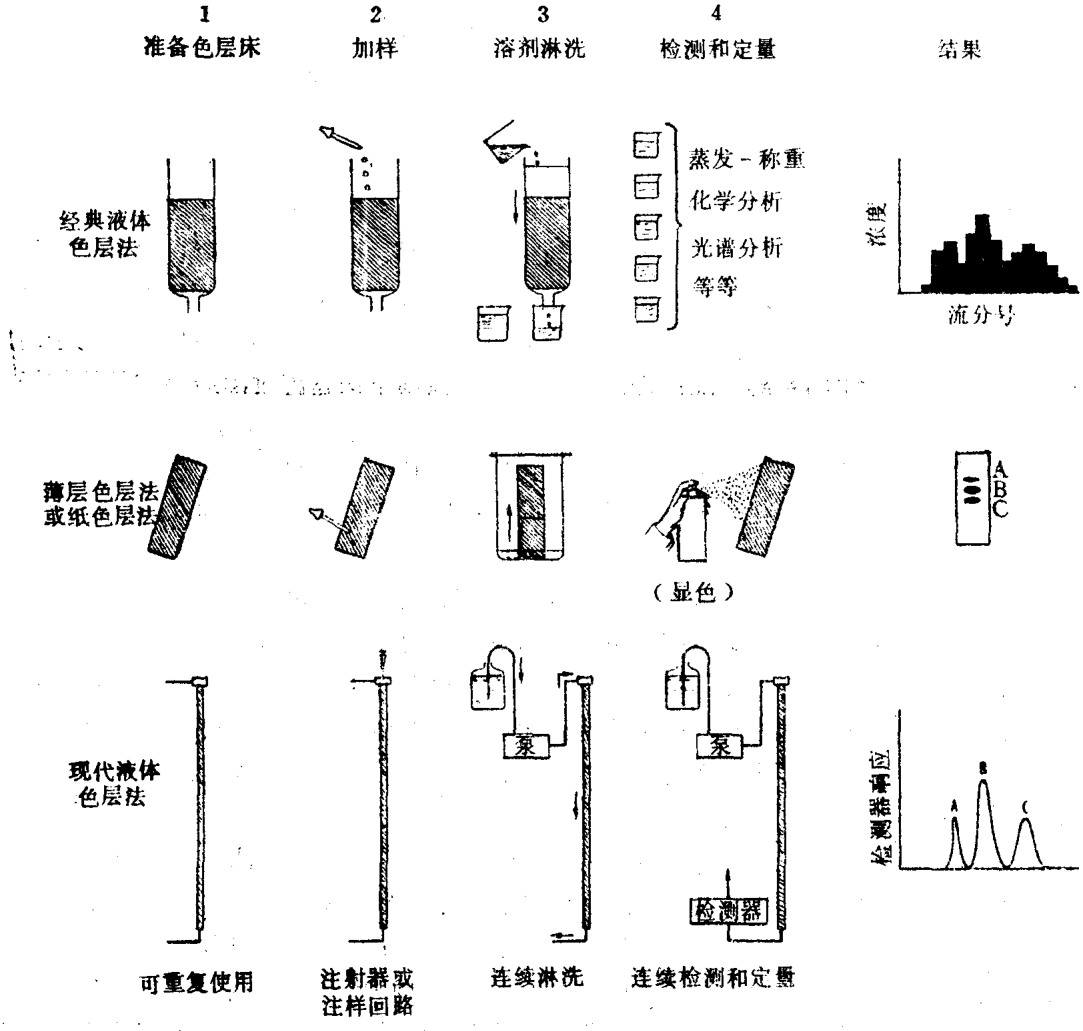


图1.2 各类液体色层法

*本节译自《Introduction to modern Liquid Chromatography》第1.2节，1.3节。——译者注