第一章　绪论

第一节　色谱法发展简史

一、色谱法的出现[1]

俄国植物学家 Tswett （茨维特）于 1903 年在波兰华沙大学研究植物叶子的组成时，用碳酸钙作吸附剂，分离植物干燥叶子的石油醚萃取物。他把干燥的碳酸钙粉末装到一根细长的玻璃管中，然后把植物叶子的石油醚萃取液倒到管中的碳酸钙上，萃取液中的色素就吸附在管内上部的碳酸钙里，再用纯净的石油醚洗脱被吸附的色素，于是在管内的碳酸钙上形成三种颜色的 6 个色带。当时茨维特把这种色带叫作“色谱”（Chromatographie，茨维特于 1906 年发表在德国植物学杂志上用此名，英译名为 Chromatography），在这一方法中把玻璃管叫作“色谱柱”，碳酸钙叫作“固定相”，纯净的石油醚叫作“流动相”。把茨维特开创的方法叫液固色谱法（Liquid-Solid Chromatography).

二、色谱法的发展[1]

在茨维特提出色谱概念后的 20 多年里没有人关注这一伟大的发明。直到 1931 年德国的 Kuhn 和 Lederer 才重复了茨维特的某些实验，用氧化铝和碳酸钙分离了 α-，β-，和 γ-胡萝卜素，此后用这种方法分离了 60 多种这类色素。Martin 和 Synge 在 1940 年提出液液分配色谱法（Liquid-Liquid Partition Chromatography），即固定相是吸附在硅胶上的水，流动相是某种有机溶剂。1941 年 Martin 和 Synge 提出用气体代替液体作流动相的可能性，11 年之后 James 和 Martin 发表了从理论到实践比较完整的气液色谱方法（Gas-Liquid Chromatography），因而获得了 1952 年的诺贝尔化学奖。在此基础上 1957 年 Golay 开创了开管柱气相色谱法（Open-Tubular Column Chromato-

需要全本请访问 www.ertongbook.com

graphy)，习惯上称为毛细管柱气相色谱法（Capillary Column Chromatography)。1956 年 Van Deemter 等在前人研究的基础上发展了描述色谱过程的速率理论，1965 年 Giddings 总结和扩展了前人的色谱理论，为色谱的发展奠定了理论基础。另一方面早在 1944 年 Consden 等就发展了纸色谱，1949 年 Macllean 等在氧化铝中加入淀粉粘合剂制作薄层板使薄层色谱法（TLC）得以实际应用，而在 1956 年 Stahl 开发出薄层色谱板涂布器之后，才使 TLC 得到广泛地应用。在 60 年代末把高压泵和化学键合固定相用于液相色谱，出现了高效液相色谱（HPLC)。80 年代初毛细管超临界流体色谱（SFC）得到发展，但在 90 年代后未得到较广泛的应用。而在 80 年代初由 Jorgenson 等集前人经验而发展起来的毛细管电泳（CZE)，在 90 年代得到广泛的发展和应用。同时集 HPLC 和 CZE 优点的毛细管电色谱在 90 年代后期受到重视。到 21 世纪色谱科学将在生命科学等前沿科学领域发挥他不可代替的重要作用。

三、色谱法的现状和未来[2,3]

色谱法经过近一个世纪的发展，各种方法发展不平衡。McNair 认为气相色谱（GC）可能是世界上应用最广的分析技术，他仍处于上升的趋势，有报告估计 GC 仪器和备件在世界市场上高达 10 亿美元，并将以 3%～4%逐年增长，其中软件 35%，硬件 65%。所以如此，是因为气相色谱的灵敏度高，分离度好，分析速度快，定量分析的精密度优于 1%。将来的发展趋势是增强自动化，特别是计算机工作站的应用，以及专门的进样装置与气相色谱仪的一体化，包括顶空、吹扫捕集、固相萃取、超临界流体萃取和加速溶剂萃取。GC/MS 将以 5%～10% 的速度增加，GC/FTIR 会维持现状，GC/NMR 会有商品仪器问世。

高效液相色谱（HPLC）近年以 6%～8% 的速度增长，其中活跃的领域是离子色谱（IC)，疏水作用色谱（HIC)，手性分离及普遍使用的反相色谱，HPLC 除具有 GC 的优点外，还有应用面广，可以进行制备分离，在生命科学中有很大的应用前景。HPLC 的仪器市场尚未成熟，他将持续增长，主要在 LC/MS 系统以及开发更为简单便宜

的系统。

G.Guiochon[3] 认为 GC和 HPLC 在分离分析领域发展最好，是极为成功的范例，而超临界流体色谱 （SFC） 和场流分离 （ FFF） 则处于失利的境地，毛细管区带电泳 （CZE） 和电色谱则处于前途未卜的状态。关于超临界流体色谱 （SFC） 是 Giddings 和 Myers 早在 60 年代就进行了先驱性的研究工作，在 80 年代初期掀起 SFC 的热潮，而且当时认为 SFC将掀起分析方法的革命，但是目前各大公司却纷纷撤消 SFC 的推销，放弃进一步开发 SFC 的计划。毫无疑问 SFC 具有一些独特用途，但是他被挤在气相色谱和高效液相色谱之间，而 GC 和 HPLC 已成为广泛应用的技术，所以 SFC 命中注定处于被束之高阁的地位。

毛细管区带电泳 （ CZE） 于 80 年代初引起分析化学家极大的兴趣，由于他具有惊人的高柱效，使许多分析化学家趋之若鹜地奔向 CZE，许多色谱学家也都转向 CZE，希望他能解决一切分离问题。但是许多工业分析化学家现在沮丧了，因为虽然 CZE具有很高的柱效，但是他失去了色谱方法灵活调节分离因子的机动性，他难以成为定量分析的手段，CZE 分析结果的偏差要比 HPLC 整整大一个数量级，这是一个极大的障碍。仪器制造商们眼巴巴地看着销售额的下降。CZE只有他成为一个真正的定量分析方法之后才能获得广泛的应用。要解决这一困难的问题，需要付出十分艰辛的研究。

现在电色谱 （EC） 成为这一领域的新秀，很多人希望 EC 能获得成功，尽管要下一个结论还为时尚早，但是 EC 驱动流动相的方式和 CZE 相同，都是使用了电渗流，这种流动速度的波动造成 CZE 在定量分析中的误差来源，要克服这一困难是近期具有挑战性的研究任务。

有许多理由说明 SFC 和场流分离 （ FFF） 是不够成功的，他们不能成为分析方法的主流。而 CZE 和 EC 是在苦难地挣扎之中，要使之成功和普及并成为定量分析方法必须具备：①易于使用，操作费用低；②能够得到准确、可重复的定量结果；③要能够解决至少一个分析化学中的重要问题。在所有这三个问题中，他的功能必须超过其他

技术。在 60 年代的 GC 和 70 年代的 HPLC 就是这样的。 SFC，CZE 和 EC 是很重要的分析分离方法，都有自己的某些特殊的优点，他们如能满足上述要求就会得到广泛的应用。不过 CZE 还是具有极大的机遇的，用他来分析生物大分子有非常突出的优点，只要把他的定量分析精度明显地提高，他会蓬勃发展，成为极其重要的分析方法。

第二节　色谱法在工业生产和科学研究中的作用[1,4~11]

一、色谱法在经济建设和科学研究中的作用

世界性的科学技术和生产的发展、进步，推动了分析化学的发展，而色谱分析是分析化学的重要组成部分，从一出现就对科学的进步和生产的发展起着重要的作用。在 30～40 年代他为揭开生物世界的奥秘，为分离复杂的生物组成发挥了独特的作用； 50 年代为石油工业的研究和发展作出了贡献； 60～70 年代成为石油化工、化学工业等部门不可缺少的分析监测工具。目前色谱法是生命科学、材料科学、环境科学、医药科学、食品科学、法庭科学以及航天科学等研究领域的重要手段。各种色谱仪器已经成为各类研究室、实验室极为重要的仪器设备。

表 1-1　不同年代各种分析方法所占的比例

方法 \ 所占比例/% \ 年代	1946	1955	1965	1975	1985	1995
仪器分析法						
光谱法	14.3	26.3	28.7	29.7	30.0	30
色谱分析法	1.4	2.3	12.0	26.7	35.0	36
电化学法	4.4	6.2	10.2	13.5	15.0	16
放射分析法	1.0	2.0	6.5	13.8	17.0	18
经典分析法						
比色法	23.0	20.0	15.2	9.2	2	
滴定法	25.6	22.0	12.6	5.1	1	
重量法	8.5	6.5	3.6	2.0	?	

二、色谱法在分析化学中的地位和作用

色谱分析法的特点是他具有高超的分离能力，而各种分析对象又大都是混合物，为了分析鉴定他们是由什么物质组成和含量是多少，必须进行分离，所以色谱法成为许多分析方法的先决条件和必需的步骤。从表 1-1 的数据可以看出色谱法在近年来各类分析化学方法中占有十分重要的地位。

第三节色谱法与其他方法的比较和配合

一、色谱法的特点和优点[4]

1.色谱法的特点

色谱法是以其高超的分离能力为特点，他的分离效率远远高于其他分离技术如蒸馏、萃取、离心等方法。

2.色谱法的优点

色谱法有许多优点：

（1）分离效率高。例如毛细管气相色谱柱（0.1～0.25μm i.d.）30～50m 其理论塔板数可以到 7 万～12 万。而毛细管电泳柱一般都有几十万理论塔板数的柱效，至于凝胶毛细管电泳柱可达上千万理论塔板数的柱效。

（2）应用范围广。他几乎可用于所有化合物的分离和测定，无论是有机物、无机物、低分子或高分子化合物，甚至有生物活性的生物大分子也可以进行分离和测定。

（3）分析速度快。一般在几分钟到几十分钟就可以完成一次复杂样品的分离和分析。近来的小内径（0.1mm i.d.）、薄液膜（0.2μm）、短毛细管柱（1～10 m）比原来的方法提高速度 5～10 倍。

（4）样品用量少。用极少的样品就可以完成一次分离和测定。

（5）灵敏度高。例如 GC 可以分析几纳克的样品，FID 可达 10^{-12} g/s，ECD 达 10^{-13} g/s；检测限为 10^{-9} g/L 和 10^{-12} g/L 的浓度。

（6）分离和测定一次完成。可以和多种波谱分析仪器联用。

（7）易于自动化，可在工业流程中使用。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

二、色谱法和其他方法的配合[5]

1. 色谱分析法的缺点

任何分析方法都有他的优点，同时也存在某些缺点。色谱分析法的优点是突出的，但是也有缺点，即对所分析对象的鉴别功能较差，一般来说色谱的定性分析是靠保留值定性，但在一定的色谱条件下，一个保留值可能对应许多个化合物，所以色谱方法要和其他的方法配合才能发挥他更大的作用。

2. 和其他方法的配合

为了分离和鉴定一个有机混合物，常常把色谱方法的高效分离能力和光谱方法的鉴别能力结合在一起，发展了各种各样的联用技术。如最常用的气相色谱／质谱联用、气相色谱／富利叶红外光谱联用，近年发展起来的高效液相色谱／电喷雾质谱联用、毛细管电泳／质谱联用、气相色谱／等离子发射光谱联用等等。

第四节　色谱法的定义与分类

色谱法或色谱分析（chromatography）也称之为色层法或层析法，是一种物理化学分析方法，他利用混合物中各物质在两相间分配系数的差别，当溶质在两相间做相对移动时，各物质在两相间进行多次分配，从而使各组分得到分离。可完成这种分离的仪器即色谱仪（chromatograph）.

色谱法的分类可按两相的状态及应用领域的不同分为两大类。

一、按流动相和固定相的状态分类

1. 气相色谱

气相色谱又可分为气固色谱和气液色谱，前者是以气体为流动相，以固体为固定相的色谱，后者是以气体为流动相，以液体为固定相的色谱。

2. 液相色谱

液相色谱又可分为液固色谱和液液色谱，前者是以液体作流动相，以固体作固定相的色谱；后者是以一种液体作流动相，以另一种液体作固定相的色谱。在液相色谱中如把固定相装在一个管子里（色

谱柱），液体流动相流过色谱柱中的固定相进行分配分离，这种形式的色谱叫柱色谱，一般柱色谱就不特别指明，常以液相色谱代替液相柱色谱，在液相柱色谱中还有多种模式，如正相液相色谱、反相液相色谱、离子色谱、离子对色谱、疏水作用色谱等等。此外还有以下一些有别于柱色谱的液相色谱模式。

（1）纸色谱和薄层色谱　　如果是用滤纸或是涂在玻璃板（或铝箔）上的硅胶（或三氧化二铝等）作固定相，就叫纸色谱和薄层色谱，总称平面色谱。平面色谱是滤纸或硅胶层的毛细管作用把流动相（溶剂）从一端吸上来，使混合物得到分离。

（2）体积排阻色谱　　是以一定尺寸的多孔固体作固定相，以液体作流动相，按分子尺寸大小进行分离的方法。多用于高聚物分子量分布和含量的测定。

（3）超临界流体色谱　是以超临界流体作流动相，以固体或液体作固定相的色谱。所谓超临界流体是指温度和压力在超临界温度和超临界压力之上的一种既不是气体也不是液体的流体。这种流体因其密度不同，对各种物质具有不同的溶解能力。因而他更类似于液相色谱。

（4）电色谱　这类色谱有多种模式，有用电压（电渗流）驱动的毛细管电泳，毛细管柱电色谱。而毛细管电泳又可分为五种模式（毛细管区带电泳，毛细管凝胶电泳，毛细管胶束电动色谱，毛细管等电聚焦，毛细管等速电泳）。还有用电压和泵同时驱动的电色谱。

凡要完成上述的色谱过程，均使用了不同类型的色谱仪，如气相色谱仪、液相色谱仪、薄层色谱扫描仪、体积排阻色谱仪（凝胶渗透色谱仪）、超临界流体色谱仪，另外，液相色谱仪中还有专用的离子色谱仪和氨基酸分析仪等。

二、按使用领域不同对色谱仪的分类

（1）分析用色谱仪　　又可分为实验室用色谱仪和便携式色谱仪。这类色谱仪主要用于各种样品的分析，其特点是色谱柱较细，分析的样品量少。

（2）制备用色谱仪　　又可分为实验室用制备型色谱仪和工业用大

型制造纯物质的制备色谱仪。制备型色谱仪可以完成一般分离方法难以完成的纯物质制备任务，如纯化学试剂的制备，蛋白质的纯化。

(3) 流程色谱仪　　在工业生产流程中为在线连续使用的色谱仪。目前主要是工业气相色谱仪，用于化肥、石油精炼、石油化工及冶金工业中。

第五节　现代色谱法的应用领域和性能比较[6～12]

一、色谱法的应用领域

自从色谱法问世以来快一个世纪了，但是最近 20 年是发展最快的时期，特别是 80 年代到本世纪末，有许多崭新的色谱法方法出现。如在气相色谱中的毛细管柱工艺的发展；毛细管超临界流体色谱和超临界流体萃取的兴起；毛细管电泳的发展；电色谱加入色谱的行列；场流分离为生物大分子的分离提供了新的途径等等。 21 世纪将是生命科学，材料科学，信息科学的时代，而环境科学又是人们面临的重大课题，色谱法新方法的出现和发展正是服务于这些重要科学领域的新技术。为了生物大分子的分离和纯化，推动了毛细管电泳和全新的高效液相色谱的发展；为了解决药物对映异构体的拆分，发展了各种各样的手性分离介质；为了极微量环境污染物的检测，发展了各种色谱高灵敏检测器；为了适应石油化工的需要，出现了各种高温毛细管气相色谱法方法；为了能高选择性地分离生化分子，发展了选择性极强的亲和色谱柱和方法。

另一方面，为了弥补色谱法定性功能较差的弱点，大力发展了色谱和其他仪器的联用技术，特别是液相色谱和毛细管电泳与电喷雾质谱的联用技术近年已趋于成熟，他将对生物大分子的分离和鉴定发挥极大的作用，因此色谱仪和其他各种仪器的联合使用将成为分析化学的重要领域。

二、各种色谱方法的性能比较

我们这里涉及的色谱分析方法有：气相色谱（GC），高效液相色谱（HPLC），超临界流体色谱（SFC），薄层色谱（TLC）和毛细管电泳（CE），见表 1-2。

表 1-2　各种色谱方法的性能比较[12]

色　谱　方　法	GC	HPLC	SFC	TLC	CE
流动相	气体	液体	高密度气体	液体	液体
密度/(g/mL)	0.001	1	0.2～0.3	1	1
扩散系数/(cm^2/s)	$1\sim10^{-2}$	$5\times10^{-5}\sim10^{-6}$	10^{-3}	$10^{-5}\sim10^{-6}$	$10^{-5}\sim10^{-6}$
使用压力/MPa	≈2.5	≈5	≈13	≈0.1	≈0.1
分子间作用力	无～微	有	弱	有	有
酸碱性	—	有	无～微(有时改性剂呈酸碱性)	有	有
升温	可以	可以	可以	—	—
驱动方式	压力差	压力差	压力差	毛细现象	电渗流
线速度/(cm/s)	10～50	0.01～0.5	～10	～0.01	～0.5
固定相	粘稠液体 固体吸附剂 键合分子层	固体吸附剂 键合分子层	固体吸附剂 键合分子层	硅胶，氧化铝，键合分子层	胶束，添加剂
扩散系数/(cm^2/s)	$10^{-5}\sim10^{-7}$	$10^{-5}\sim10^{-7}$	$10^{-6}\sim10^{-7}$	$10^{-5}\sim10^{-7}$	—
膜厚/μm	0.1～10	0.5～5	0.1～5	1 nm	—
分子间作用力	有	有	有	有	有
控制分离的因素					
分子量	分子量小的先流出	GPC 分子量大的先流出			分子量小的先流出
溶质的极性、官能团	有影响	影响大	有影响	影响大	有影响
分子量范围	≈1000	≈10000000	≈10000	≈10000	≈1000000
样品适应性					
气体	可以	—	—	—	—
液体	可以	可以	可以	可以	可以
固体(溶剂可溶的)	可以	可以	可以	可以	可以
专一性样品	气体样品 挥发性液体 异构体 化学安定的样品	液体样品 热不稳定样品 异构体 离子性样品	分子量 10000 左右的齐聚物	液体样品	离子或中性样品，分子量大的样品
进样量/g	$10^{-9}\sim10^{-3}$	$10^{-9}\sim10^{-1}$	$10^{-9}\sim10^{-3}$	$10^{-6}\sim10^{-3}$	$10^{-7}\sim10^{-13}$

续表

色 谱 方 法	GC	HPLC	SFC	TLC	CE
色谱柱					
分析用填充柱(内径×长)/(cm×cm)	0.2×500	(0.4～0.6)×(5～25)	(0.4～0.6)×(5～25)	平面	
分析用毛细柱(内径×长)/(cm×cm)	(0.01～0.053)×(500～6000)	(0.05～0.1)×(20～50)	(0.005～0.01)×(50～30)		(0.005～0.01)×(20～70)
检测器					
通用	TCD,FID	示差折光,蒸发光散射	FID	碘或硫酸显色	电导
选择性	ECD,FPD,	荧光	UV		UV,荧光

第六节　有关色谱的中文工具书和国内外的主要期刊

一、有关色谱的中文工具书

1.李浩春，卢佩章．气相色谱法．北京：科学出版社，1993.（气相色谱的基础理论）

2.李浩春主编．分析化学手册　第二版　气相色谱分析，北京：化学工业出版社，1999

3.张玉奎主编．分析化学手册　第二版　液相色谱分析，北京：化学工业出版社，2000

4.朱良漪主编．分析仪器手册　北京：化学工业出版社，1997

二、国内外主要的色谱期刊

①分析化学，1973年创刊，现为月刊，有一定数量的色谱方面的论文。

②色谱，1984年创刊，现为双月刊，有关色谱的专业性期刊。

③分析测试通报，1982年创刊，现为双月刊，有一定数量的色谱方面的论文。

④药物分析杂志，1980年创刊，现为双月刊，有一定数量的色谱方面的论文。

⑤J.of Chromatography，（荷兰出版的国际性色谱杂志），1958年创刊，原为月刊，1968年（32卷）起改为双周刊，是目前国际上发表色谱文章最多的期刊。

⑥J.of Chromatographic Science（美国出版的国际性色谱杂志），1963年创刊，原名为J.of Gas Chromatography，1969年改为现名，现为月刊。

⑦J.of High Resilution Chromatography，HRC，（在德国出版的国际性色谱杂志），1978年创刊，现为月刊。开始刊名为J.of High Resilution Chromatography & Chromatography Communication，HRC & CC）1989年改为现名。

⑧Chromatographia，（在德国出版的国际性色谱杂志），1968年创刊，半月刊，一年有多卷。

⑨J.of Liquid Chromatography & Related techniques，1978年创刊，开始为一年9期，后改为14期，1996年以前的刊名为：J.of Liquid Chromatography。论文以液相色谱为主，也有毛细管电泳的论文。

⑩J.of Capillary Electrophoresis，1984年创刊，双月刊。

⑪Analytical Chemistry，（美国化学会出版的分析化学），1929年创刊，现为双周刊，有一定数量色谱方面的创造性论文。

参 考 文 献

1 傅若农，顾峻岭．近代色谱分析．北京：国防工业出版社，1998

2 H M McNair，International Lab.1997，(11/12)：34～35

3 G Guiochon，Am Lab.1998，(Sep.)：14～15

4 傅若农．气相色谱近年的进展（上），国外分析仪器．1996，(2)：1～12

5 傅若农，常永福．气相色谱和热分析技术．北京：国防工业出版社，1989

6 傅若农．国外分析仪器 1996，(3)：1～11

7 傅若农国外分析仪器．1997，(1)：10～20

8 傅若农．国外分析仪器．1997，(2)：1～10

9 傅若农．国外分析仪器．1998，(1)：1～8

10 傅若农．国外分析仪器．1998．(2)：10～17

11 傅若农．国外分析仪器．1998，(3)：6～17

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第二章　色谱法的原理

第一节　色谱分析的基本原理

一、色谱分离的本质[1]

为了从实际角度理解色谱的基本原理，我们从一个气相色谱分析的实例出发，研究色谱分离的基础和特点[1]。

1. 气相色谱分离的实例

为了阐明色谱分离的实质，我们举一个最简单的气相色谱分析的例子加以说明。

(1) 苯和环己烷的气相色谱分离条件

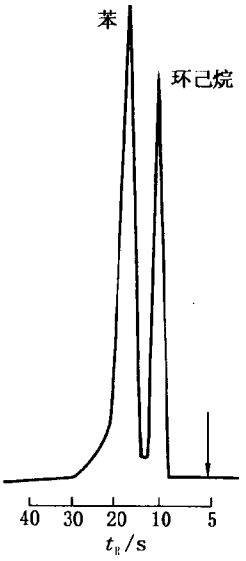

图 2-1　分离苯和环己烷的气相色谱图

色谱柱　50cm × 0.5cm i.d. 不锈钢柱，在 Celite 载体（100～120 目）上涂渍 EGS（丁二酸乙二醇聚酯）5%。

分离条件：柱温　90℃

载气　氢气　43 mL/min

检测器　热导池，桥电流 200mA

柱温　100℃

气化室温度　200℃

(2) 色谱图　如图 2-1 所示

2. 气相色谱分离的实质

从以上实例可以看出，苯和环己烷的沸点只差 0.6℃，如用分馏柱进行分离是根本不可能的，可是用气相色谱法只用半米长的色谱柱就可以很容易地把二者分开。这是因为苯和环己烷在丁二酸乙二醇聚酯固定相上

的分配系数有很大的差别。所以分配系数的差异是所有色谱分离的实质性的原因。

分配系数是在一定温度下，溶质在互不混溶的两相间浓度之比。色谱的分配系数是被分离组分在固定相和流动相之间浓度之比，以 K 表示如下式：

$$K = \frac{C_s}{C_m} \tag{2-1}$$

式中 C_s——每 1mL 固定相中溶解溶质的质量；

C_m——每 1mL 流动相中含有溶质的质量。

表 2-1 中列出了在角鲨烷（异三十烷）固定液上，于 105℃下几种烷烃的 K 值。

表 2-1 几种烷烃在角鲨烷上的 K 值

化合物	异戊烷	正戊烷	环戊烷	正己烷	苯	环己烷
K	12.5	15	27	34	51.5	53

二、色谱分离的塔板理论[2,3]

色谱理论始于 1941 年 Martin（马丁）和 Synge（辛格）建立的“塔板理论”模型，他们是把色谱柱看作一个有若干层塔板的分馏塔，通过物质在每层塔板中进行平衡的物理模型过程，而导引出一个描述色谱流出曲线（图 2-2）的数学表达式：

$$c = \frac{m\sqrt{n}}{V_R\sqrt{2\pi V_R}}\exp\frac{1}{2}n\left(\frac{V_R - V}{V_R}\right) \tag{2-2}$$

式中 c——色谱流出曲线上任意一点样品的浓度；

n——理论塔板数；

m——溶质的质量；

V_R——溶质的保留体积，即从进样到色谱峰极大点出现时通入色谱柱中载气的体积；

V——在色谱流出曲线上任意一点的保留体积。

图 2-3 是两个分配系数不同的物质的流出曲线，即色谱图。

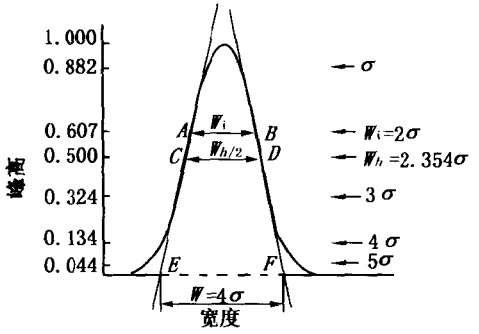

图 2-2　色谱的流出曲线

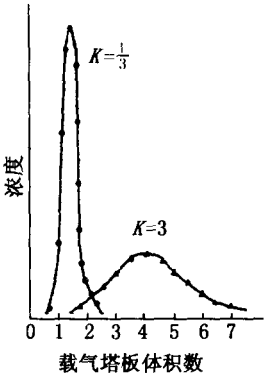

图 2-3　两个物质的流出曲线

第二节　色谱法中常用的术语和参数[1~4]

一、气相色谱中常用的术语和参数

1．典型的色谱图

在用热导检测器时，往色谱仪中注入带有少量空气的单一样品时，得到图 2-4 的典型气相色谱图。

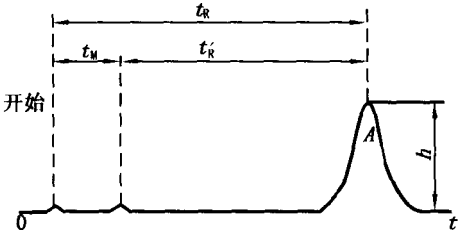

图 2-4　典型的气相色谱图

在图 2-4 中当没有样品进入色谱仪检测器时 $0t$ 是噪声随时间变化的曲线，一般是一条直线，叫作“基线”。h 是峰高，其他符号将在后边解释。

2．区域宽度

区域宽度是色谱流出曲线中很重要的参数，它的大小反映色谱柱或所选色谱条件的好坏。区域宽度有以下三种表示方法：

(1) 半高峰宽（peak width at half height）（$W_{h/2}$）是在峰高一半处的色谱峰的宽度，即图 2-2 中的 CD，单位可用时间或距离表示。

(2) 峰宽(peak width)(W) 是在流出曲线拐点处作切线，在图 2-2

中于基线上相交于 E，F 处，此两点间的距离叫峰宽，有些色谱书上叫做‘基线宽度’。

(3) 标准偏差（σ） 在图 2-2 中 AB 距离的一半叫标准偏差。

在这三种表示方法中以前两者使用较多，三者的关系是：

$$W = 4\sigma \tag{2-3}$$

$$W_{h/2} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2.354820\sigma \tag{2-4}$$

3. 保留值（retention value）保留值是总称，具体参数的名称有以下一些：

(1) 死时间（dead time）t_M 一些不被固定相吸收或吸附的气体通过色谱柱的时间，如用热导池作检测器时，从注射空气样品到空气峰顶出现时的时间，以 s 或 min 为单位表示。

(2) 死体积（dead volume）（V_M）指色谱柱中不被固定相占据的空间及进样系统管道和检测系统的总体积，等于死时间乘以载气的流速。

(3) 死区域（dead zone）（V_G）指色谱柱中不被固定相占据的空间。

(4) 保留时间（retention time）（t_R）从注射样品到色谱峰顶出现时的时间，以 s 或 min 为单位表示。

(5) 调整保留时间（adjusted retention time）（t_R'）保留时间减去死时间即为调整保留时间（$t_R - t_M$）。

(6) 保留体积（retention volume）（V_R）从注射样品到色谱峰顶出现时，通过色谱系统载气的体积，一般可用保留时间乘载气流速求得，以 mL 为单位表示。

(7) 调整保留体积（adjusted retention volume）（V_R）保留体积减去死体积即为调整保留体积（$V_R - V_M$）。

(8) 净保留体积（net retention volume）（V_N）经压力修正的调整保留体积，

即
$$V_N = jV_R' \tag{2-5a}$$

式中 j——色谱柱进口和出口之间的压力梯度校正系数。

$$j = \frac{3}{2}\left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1}\right] \tag{2-5b}$$

式中 p_i——色谱柱进口压力；

p_o——色谱柱出口压力。

(9) 比保留体积（specific retention volume）（V_g）把净保留体积进一步校正到单位质量固定液和 273K 时的保留体积，如下式：

$$V_g = \frac{V_N}{V_L \rho_L} \times \frac{273}{T} \tag{2-6}$$

式中 V_L——固定液的体积；

ρ_L——固定液的密度；

$V_L\rho_L$——固定液的质量。

(10) 相对保留值（Relative retention）（$r_{i,s}$）在一定色谱条件下被测化合物和标准化合物调整保留时间之比。

$$r_{i,s} = t'_{R(i)} / t'_{R(s)} \tag{2-7}$$

式中 $t_{R(i)}$——被测化合物的调整保留时间；

$t_{R(s)}$——标准化合物的调整保留时间。

很多文献用分离因子（Separation factor）α 来表示相对保留值，

$$\alpha = t'_{R(i)} / t'_{R(s)} \tag{2-8}$$

(11) 保留指数（Retention index）（I）保留指数是 1958 年克瓦茨（Kovats）提出来的，用以表示化合物在一定温度下在某种固定液上的相对保留值，具体说它是以一系列正构烷烃作标准的相对保留值，其定义如下：

$$I = \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} \times 100 + 100n \tag{2-9}$$

式中 t'_R——某化合物在某一固定液上的调整保留时间；

$t'_{R(n)}$、$t_{R(n+1)}$——在同一固定液上，碳数为 n，和 $n+1$ 的正构烷烃的调整保留时间，在测定时要求 $t'_{R(n+1)} > t'_{R(x)} > t'_{R(n)}$，规定在任何固定液上、任何温度下

正构烷烃的保留指数均为 $100n$（n 为正构烷烃的碳数）。

（12）保留指数差（ΔI） 化合物 x 在某一固定液 s 上测得的保留指数 I_s^x 减去 x 在角鲨烷固定液上得到的保留指数 I_{sq}^x，即 $\Delta I_s^x = I_s^x - I_{sq}^x$，$\Delta I_s^x$ 叫做化合物 x 在固定液 s 上的保留指数差。

【例】 求在 120℃下正丁醇在 SE-30 固定液上的保留指数差。

在 SE-30 固定液上测得正丁醇的保留指数为 643；

在角鲨烷固定液上测得正丁醇的保留指数为 590。

求得 $\Delta I_{SE\text{-}30}^{butanol} = I_{SE\text{-}30}^{butanol} - I_{Sq}^{butanol} = 643 - 590 = 53$

4．容量因子（Capacity factor）K'

容量因子（也称为分配容量）的定义是在平衡状态下组分在固定相与流动相中质量之比，即

$$K' = K\frac{V_L}{V_G} = \frac{K}{\beta} = \frac{t_R'}{t_M} \tag{2-10}$$

式中 V_L——色谱柱内固定相的体积；

V_G——色谱柱内流动相的体积。

从上述定义可导引出下列的关系式：

$$K = K'(V_L/V_G) \tag{2-11}$$

$$K = K'/\beta \tag{2-12}$$

$$\beta = V_G/V_L \tag{2-13}$$

（2-12）式中的 β 叫做“相比率”。其含义是在色谱柱中流动相体积和固定相体积之比。填充柱气相色谱柱的 β 值在 5～35 的范围，而毛细管气相色谱柱的 β 值在 50～200 的范围。

5．色谱柱的柱效率和分离度

（1）柱效率（Column efficiency）和溶剂效率（Solvent efficiency）

色谱理论主要包括两方面的问题，即柱效率和溶剂效率。柱效率是指溶质通过色谱柱之后其区域宽度增加了多少，它与溶质在两相中的扩散及传质情况有关，这是所谓色谱的动力学过程。溶剂效率是与两个物质在固定相上的相对保留值大小有关，从微观角度讲是与两个物质和固定相（在液相色谱中还与流动相）的分子间作用力不同有关。

需要全本请访问 www.ertongbook.com