

第十五章 色谱分析法导论

§ 15-1 概 述

§ 15-2 色谱分离原理

§ 15-3 色谱法基本理论

§ 15-4 分离度

§ 15-5 气相色谱定性分析

§ 15-6 气相色谱定量分析

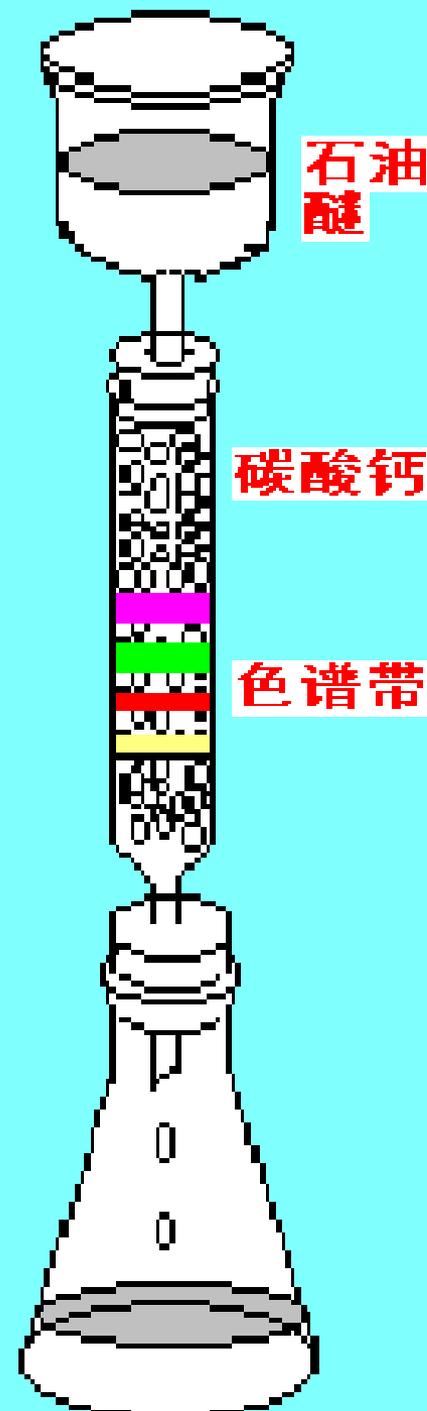
§ 15-1 概 述

一、 色谱法

利用样品在两相间的分配来分离、分析多组分混合物的技术。

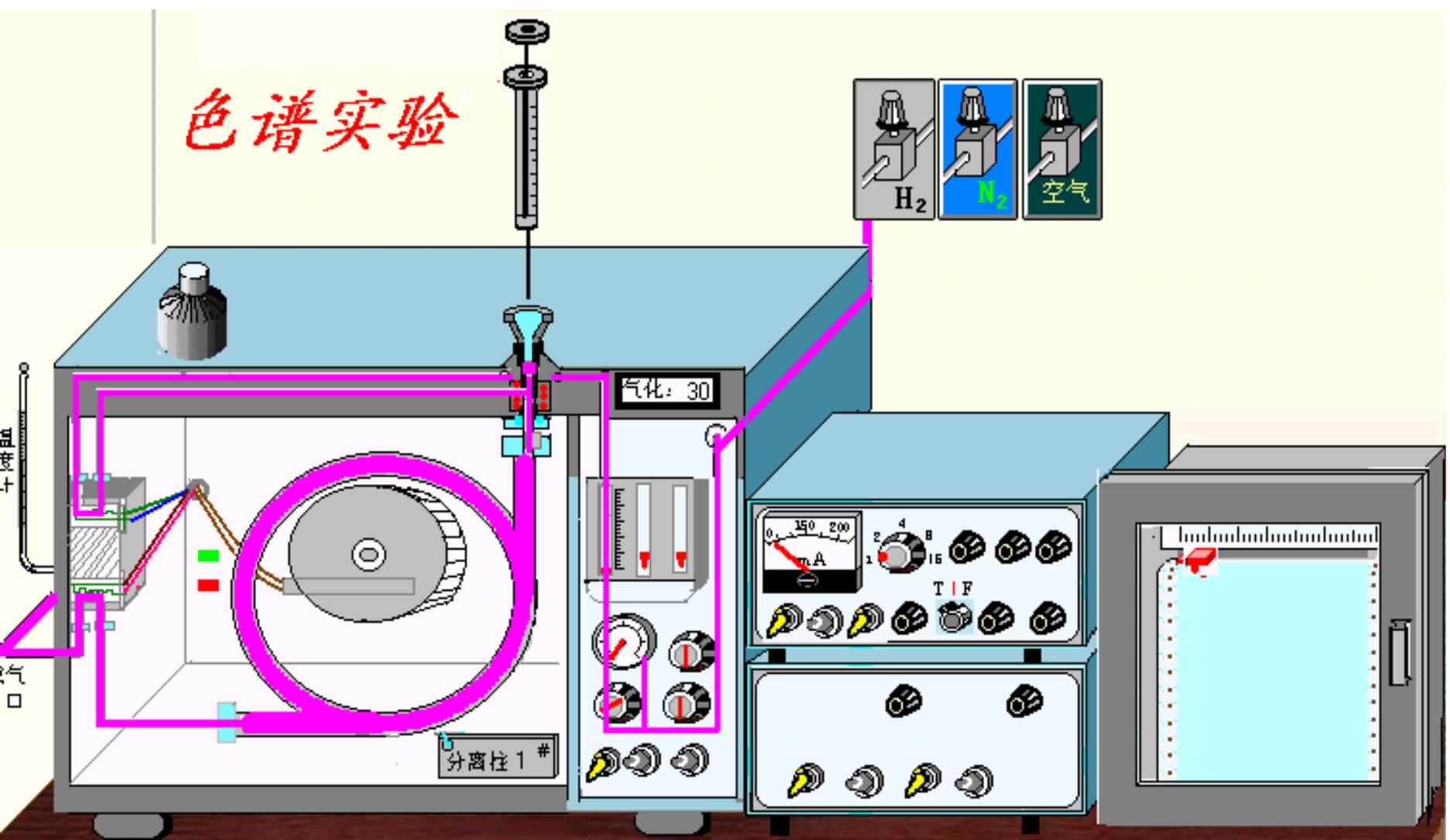
1906年俄国植物学家茨维特

固定相 流动相



- 在色谱发展史上占有重要地位的英国人A. J. P. Martin(马丁)和R. L. M. Synge(辛格)，他们出色谱塔板理论；发明液-液分配色谱；预言了气体可作为流动相（即气相色谱）。1952年，因为他们对分配色谱理论的贡献获诺贝尔化学奖

色谱实验



气相色谱仪

二、色谱法的分类

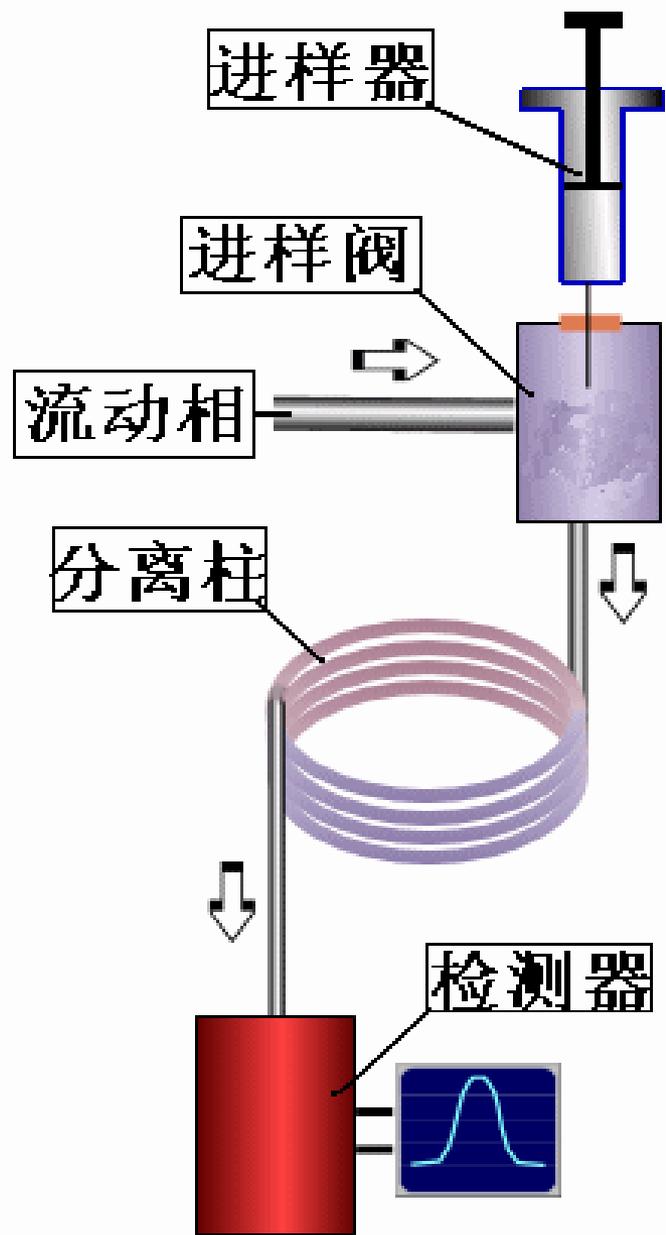
1. 按两相所处的状态分类

按流动相的状态分类

气相色谱

液相色谱

气相色谱适用于气体和低沸点有机化合物的分析，仪器简单，操作方便，应用广泛。可在不同操作温度条件下使用。



色谱分离过程

按固定相不同又分为

气固色谱
气液色谱

液相色谱

液固色谱
液液色谱

液相色谱适用于高沸点、不易气化的、热不稳定及生物活性物质的分析，通常在室温条件下工作。

2. 按固定相所处的外形分类

柱色谱 填充柱色谱
 毛细管柱色谱；

平板色谱 薄层色谱和纸色谱

3. 按组分在两相间的分离机理分类

吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、空间排阻色谱、离子色谱

薄层色谱和纸色谱

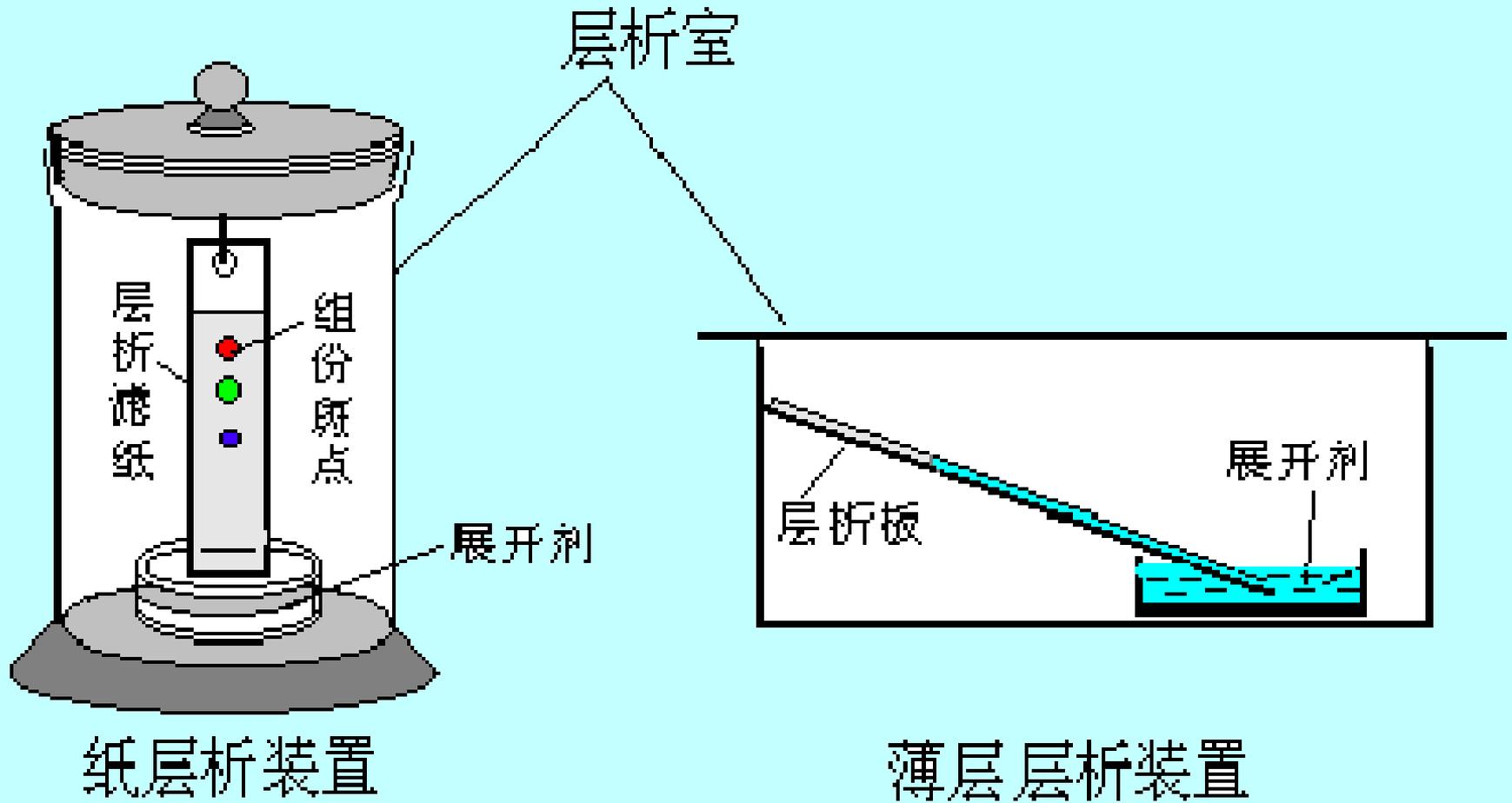


表 15-1 色谱法分类

色谱法	气相色谱 GC	气相吸附色谱 (或称气-固色谱) GSC	
		气相分配色谱 (或称气-液色谱) GLC	
	液相色谱 LC	液相吸附色谱 LSC (或称液-固色谱)	柱色谱 LCC
			薄层色谱 TLC
		液相分配色谱 LLC (或称液-液色谱)	纸色谱 PC
			柱色谱 LCC
			薄层色谱 TLC
		离子交换色谱 IEC	
		空间排阻色谱 (或称凝胶渗透色谱) GPC	
		离子色谱 IC	

三、色谱法的特点

1. 分离效率高

复杂混合物、性质相近的有机同系物
及旋光异构体等

2. 灵敏度高

可以检测出ppt(10^{-9})级甚至ppb(10^{-12})

3.分析速度快

4.应用范围广

可分析有机或无机的气、液、固体试样

缺点：

组分的定性较为困难

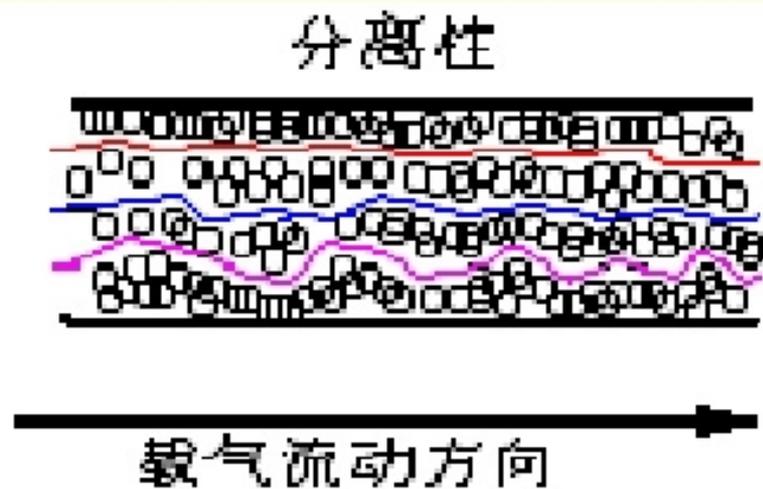
解决方法：发展联用技术

§ 15-2 色谱分离原理

一、分离原理

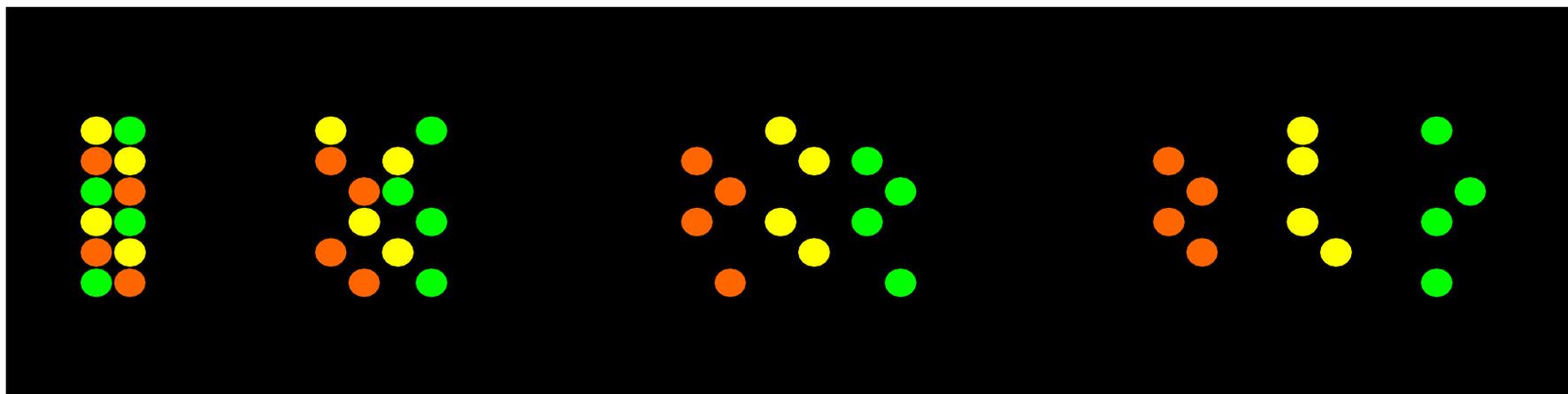
1. 气固色谱:

固定相是多孔性的固体吸附剂颗粒，其分离是基于固体吸附剂对试样中各组分的吸附能力的不同；



2. 气液色谱:

固定相由担体和固定液所组成，
固定液涂敷在担体表面，其分离混
合物是基于固定液对试样中各组分的
溶解能力的不同。



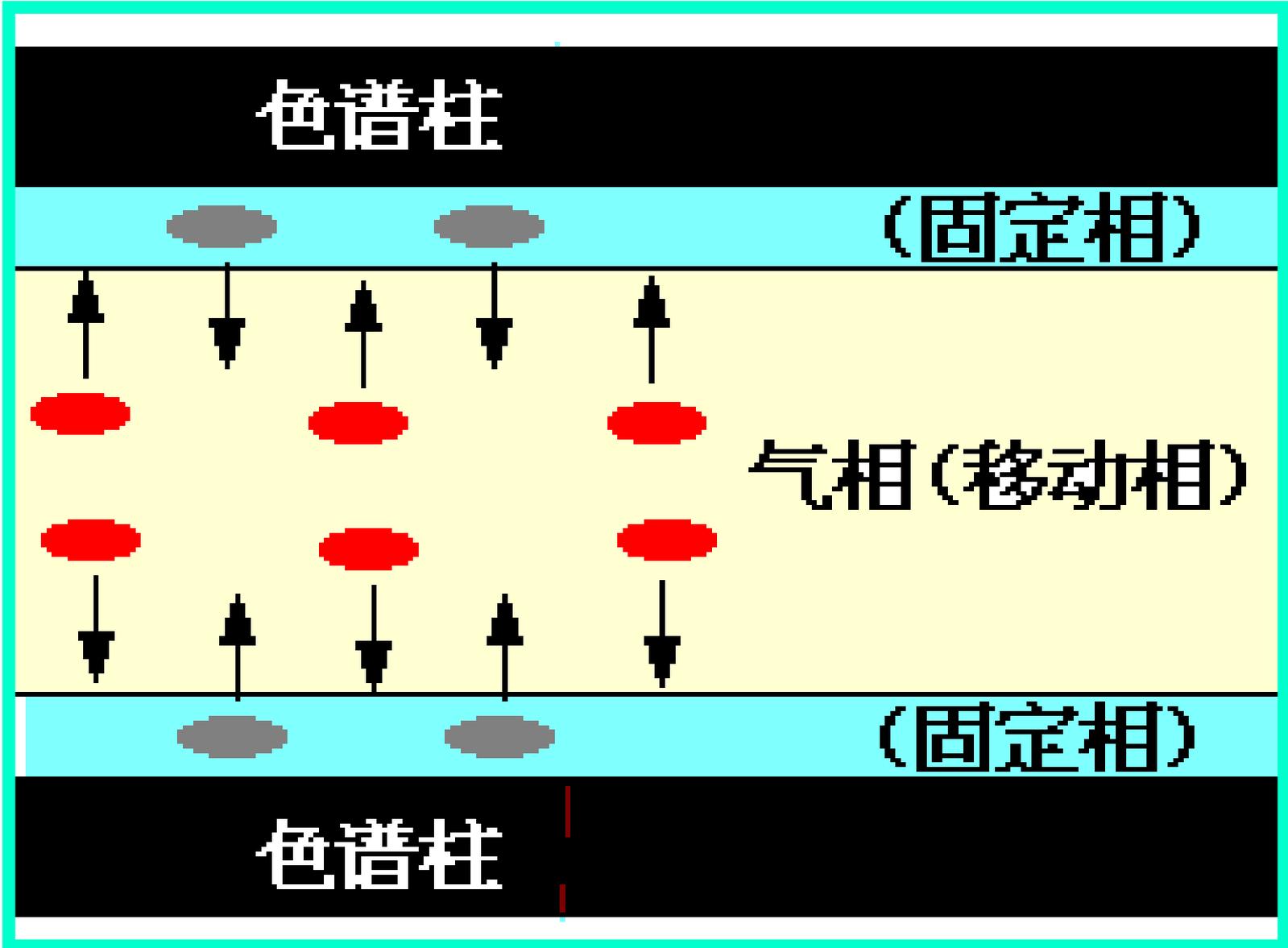
二、分配系数和分配比

1. 分配系数 K

在一定温度和压力下，组分在两相间分配达到平衡时的浓度比，称为分配系数。

$$K = \frac{c_S}{c_M}$$

一定温度和压力下， K 越大，出峰越慢
试样中的各组分 K 值不同是分离的基础



2. 分配比 k (容量因子)

在一定温度和压力下，组分在两相间分配达到平衡时，分配在固定相和流动相中的总量之比。

$$k = \frac{m_S}{m_M} = \frac{c_S V_S}{c_M V_M} = K / \beta$$

式中 V_M 为色谱柱中流动相体积；

V_S 为色谱柱中固定相体积； β 称为相比

三、气相色谱流出曲线

1. 基线

色谱柱中仅有流动相通过检测器时，所检测到的信号。

2. 峰高

从色谱峰顶点到基线之间的垂直距离。

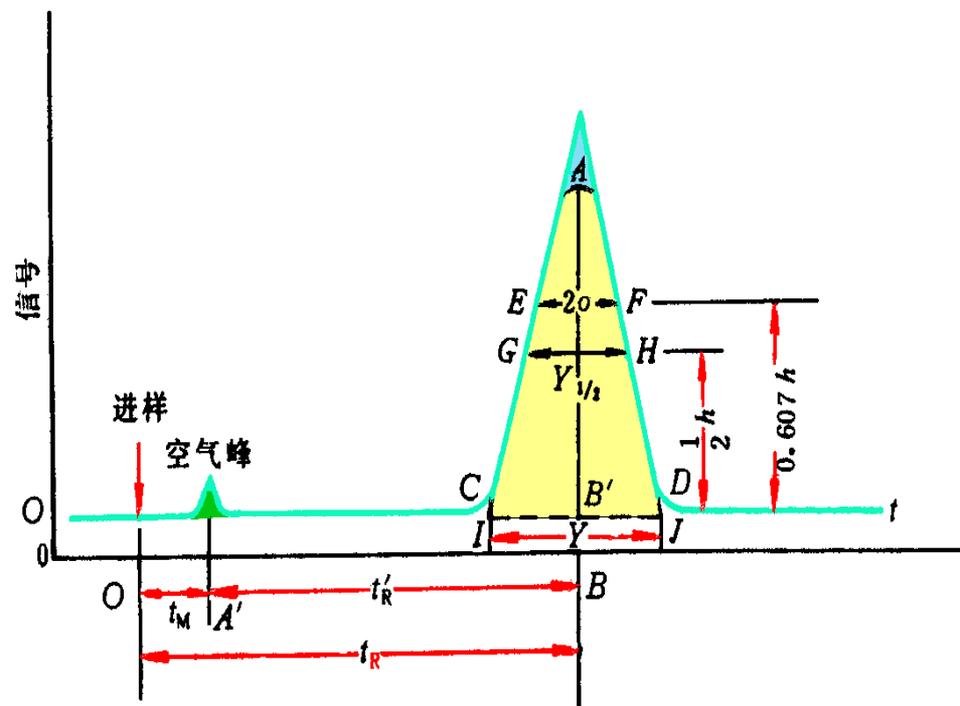


图 18-3 色谱流出曲线

3. 区域宽度

1) 标准偏差 δ ，0.607峰高处峰宽的一半， $EF/2$

2) 半峰宽 ($Y_{1/2}$)

色谱峰高一半处的宽度(GH). 2.354δ

3) 峰底宽 (Y)

色谱峰两侧拐点上的切线在基线上截距之间的距离(IJ)。 4δ

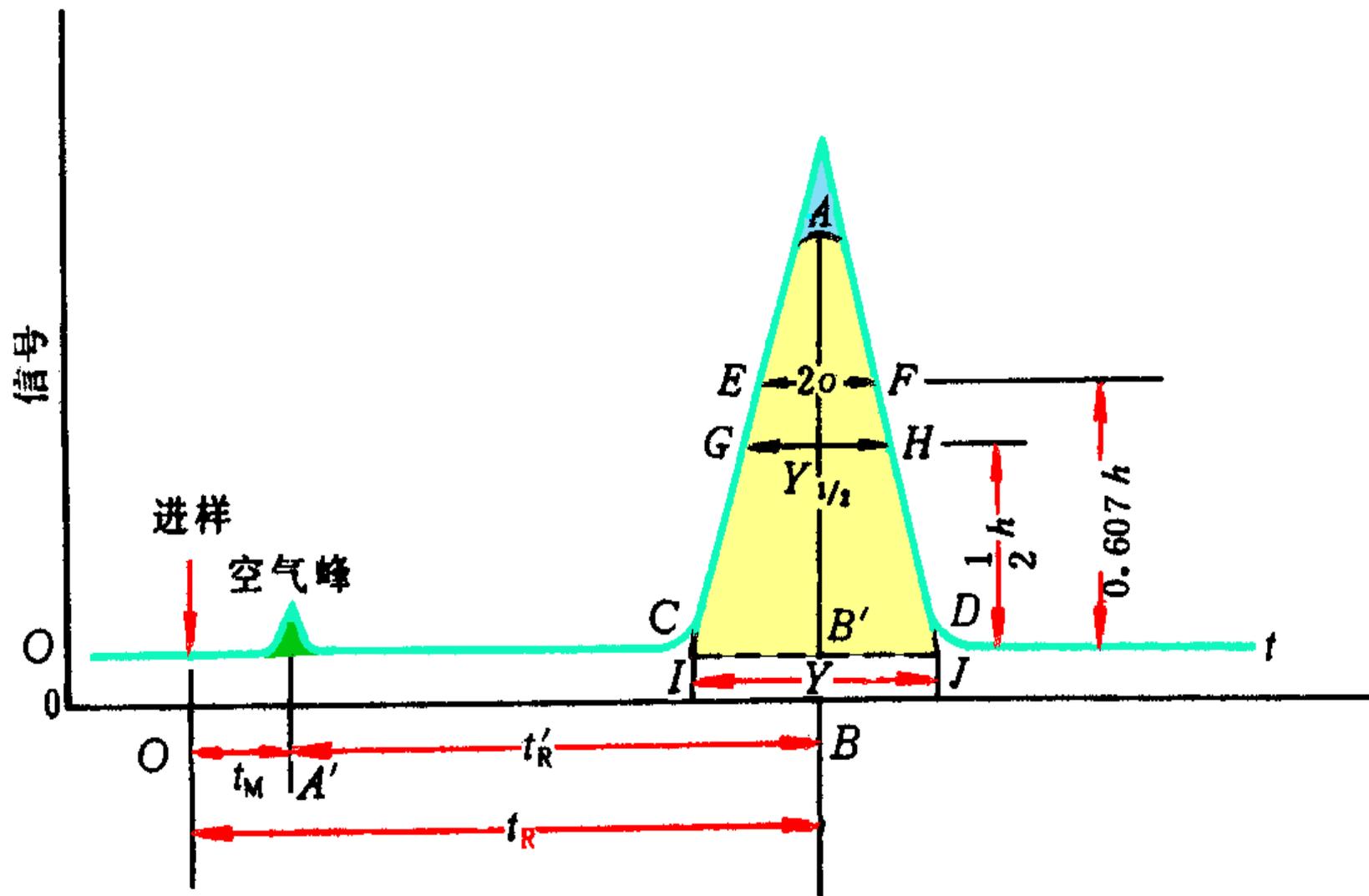


图 18-3 色谱流出曲线

4.保留值

1) 用时间表示的保留值

保留时间(t_R): 组分从进样到柱后出现浓度极大值时所需的时间。

死时间(t_M): $t_M = L/u$

不与固定相作用的组分(气体)的保留时间。

调整保留时间(t_R'): $t_R' = t_R - t_M$

2) 用体积表示的保留值

保留体积(V_R): $V_R = t_R \times F_0$

组分从进样到柱后出现浓度极大值时所通过的流动相体积 F_0 : 流动相体积

流速

死体积(V_M): $V_M = t_M \times F_0$

色谱柱内未被固定相占据的空隙体积

调整保留体积(V_R'): $V_R' = V_R - V_M$

3) 相对保留值

r_{21}

$$r_{21} = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{V'_{R_2}}{V'_{R_1}}$$

又称选择性因子，只与柱温和固定相性质有关，表示了固定相对这两种组分的选择性

5. 保留值与分配系数 K 的关系

$$V'_R = KV_s$$

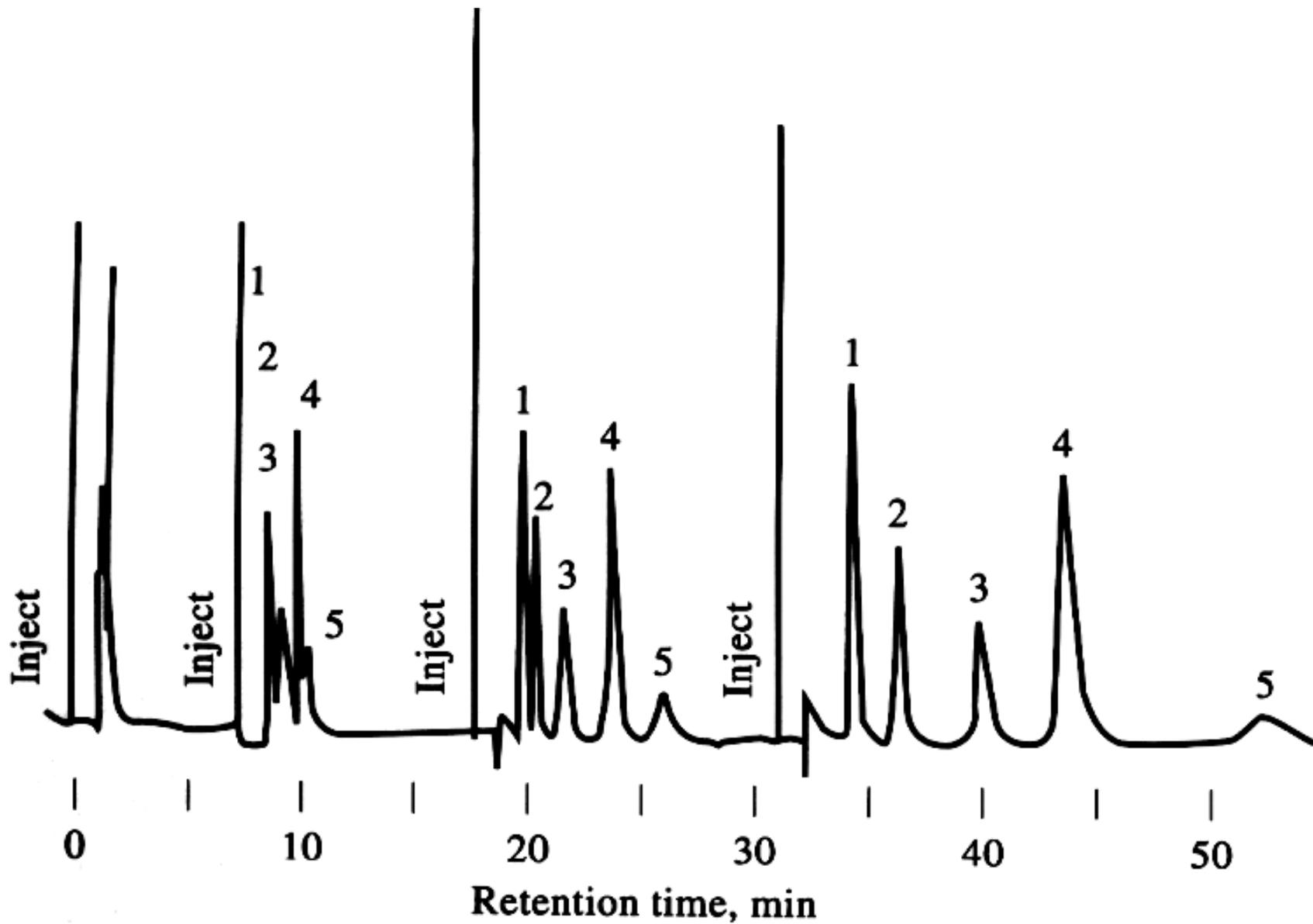
6. 保留值与分配比 k 的关系

$$t_R = t_M (1+k)$$

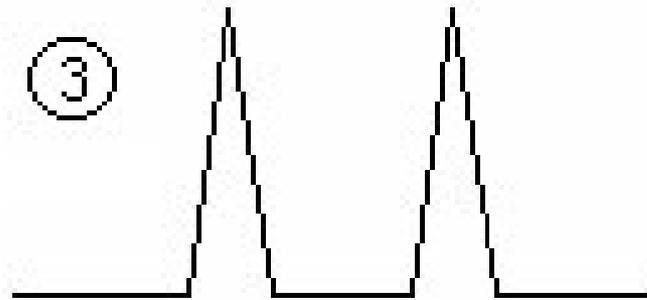
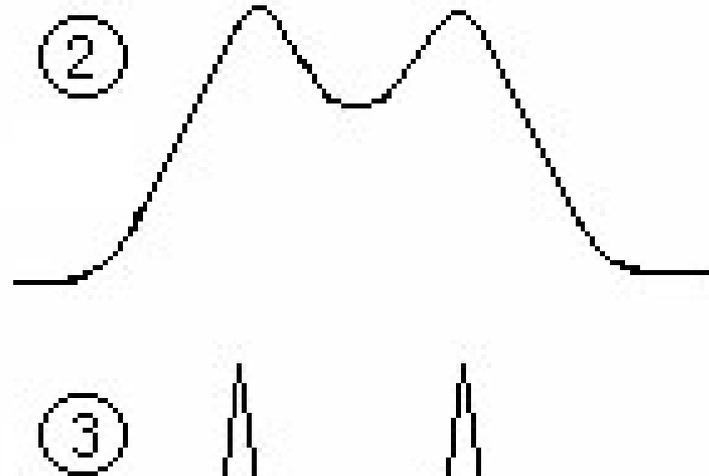
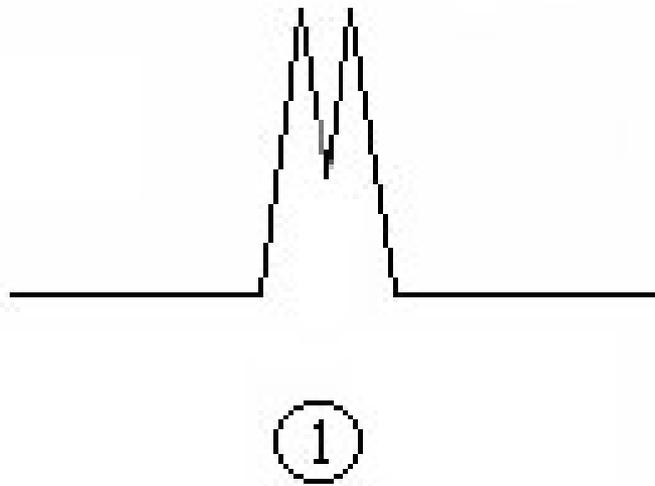
$$V_R = V_M (1+k)$$

色谱峰反映的信息:

- 1) 根据峰的个数, 判断样品中所含最少的组分数
- 2) 根据保留值对色谱峰进行定性分析
- 3) 根据峰高或面积进行定量分析
- 4) 色谱峰的保留值及其区域宽度是评价色谱柱分离效能的依据.
- 5) 色谱峰两峰间的距离, 是评价固定相(和流动相)选择是否合适的依据.



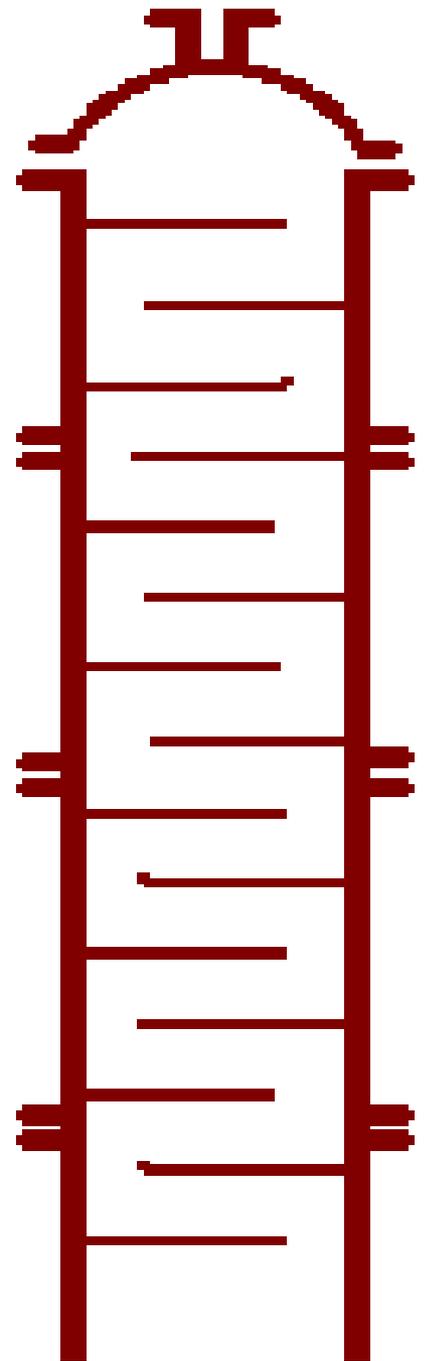
§ 15-3 色谱法基本理论



一、塔板理论

理论假设：1941 James Martin

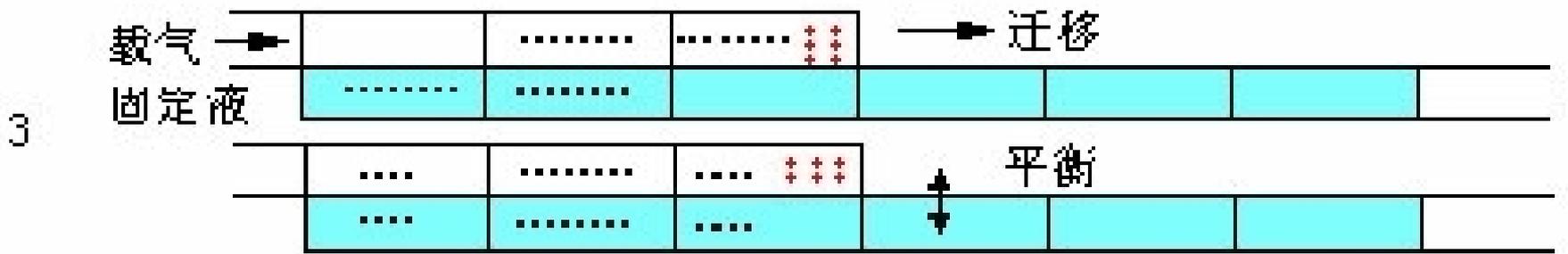
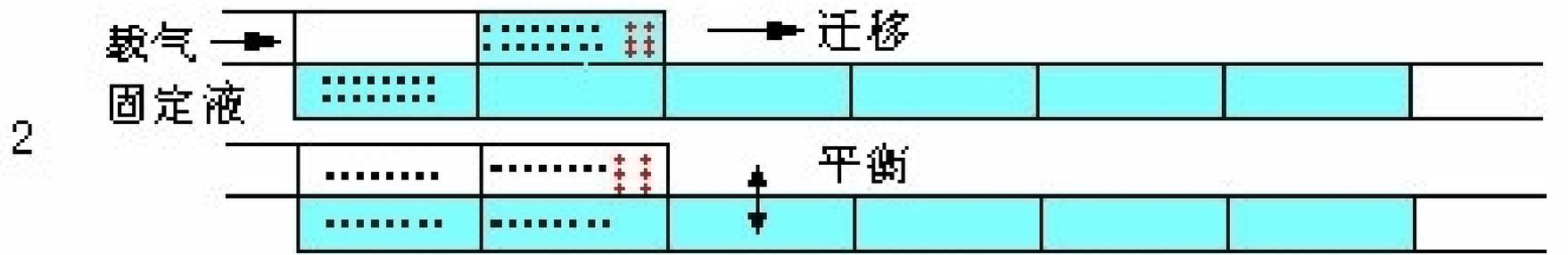
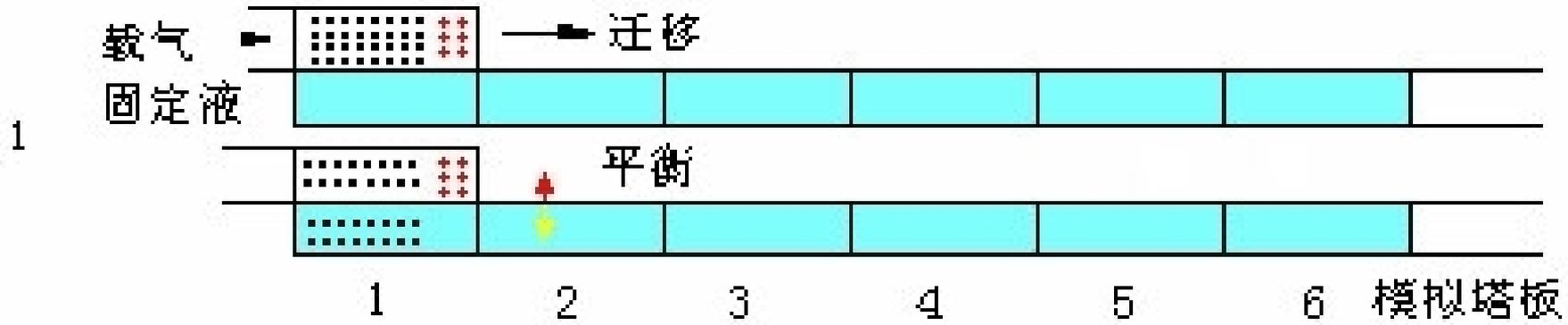
- 1) 色谱柱由一块一块的虚拟塔板组成，在一个塔板内组分在气液两相间可以很快达到平衡；
- 2) 塔板内一部分空间由固定相占据，另一部分由流动相占据，称为板体积；

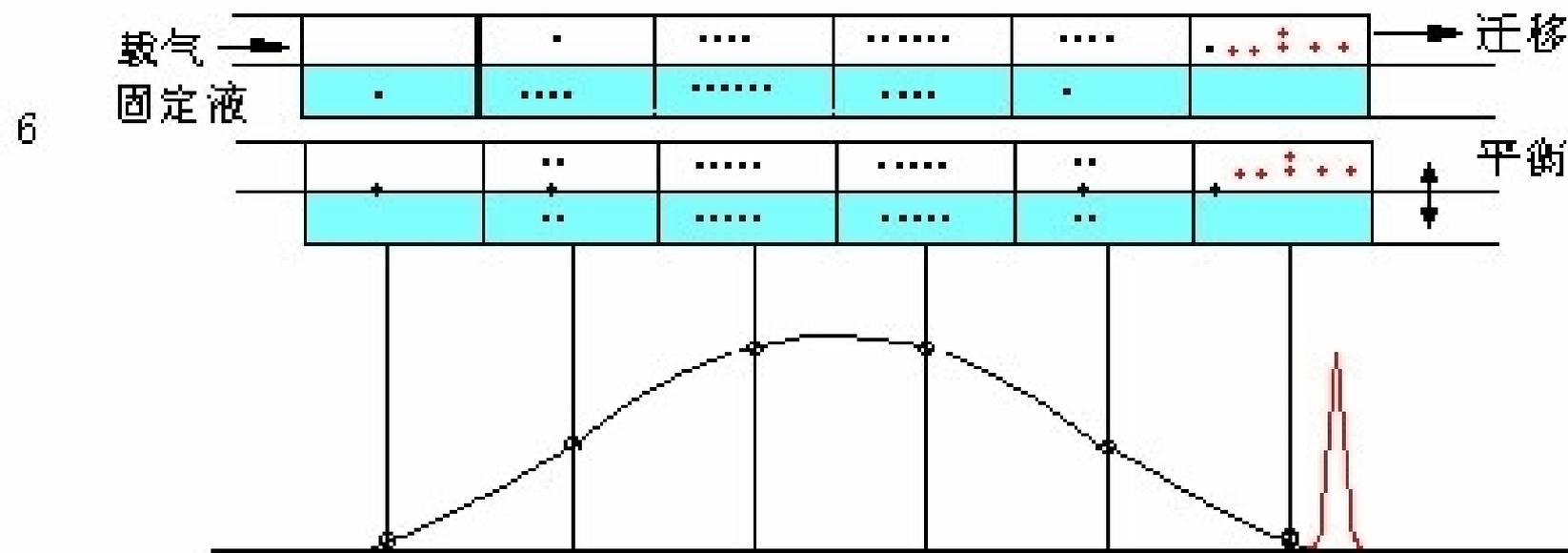
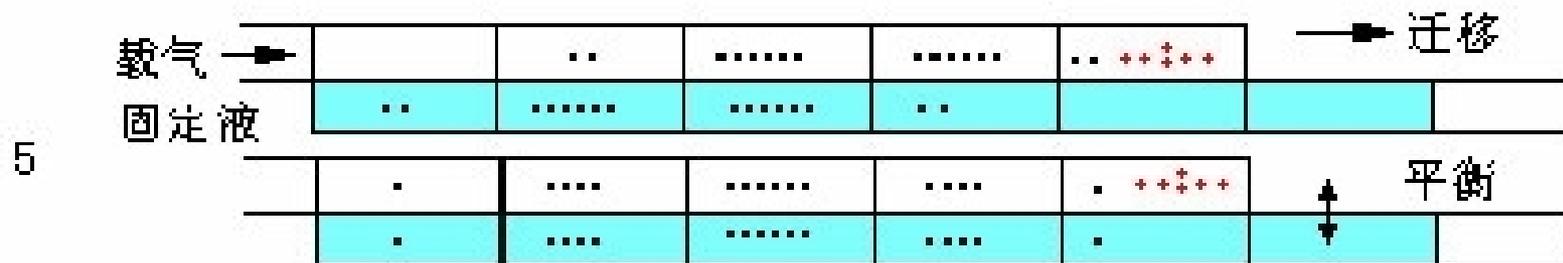
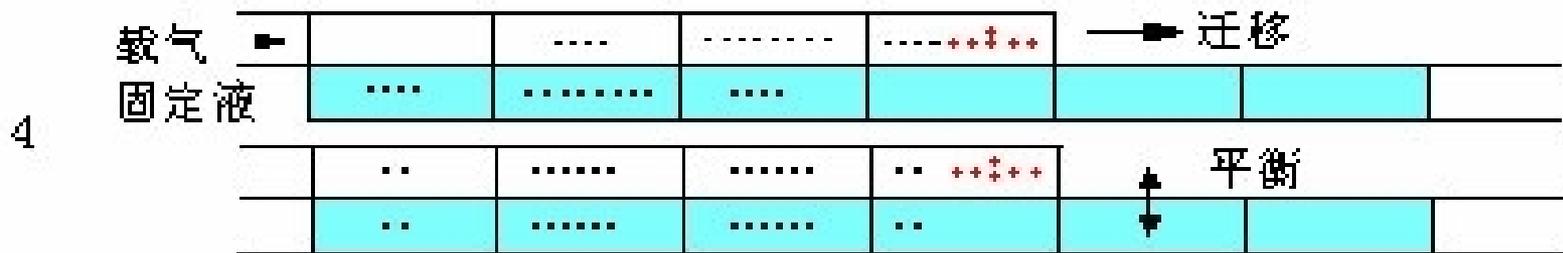


3) 载气进入色谱柱不是连续而是脉动的，每次进气为一个板体积；

4) 试样沿色谱柱方向的扩散可以忽略不计；

5) 分配系数在各塔板上是常数。





塔板号

1

2

3

4

$$\text{进样} \begin{cases} m_m & 0.5 \\ m_s & 0.5 \end{cases}$$

$$\text{进气 } 1\Delta V \begin{cases} m_m & \frac{0.25}{0.25} & \frac{0.25}{0.25} \\ m_s & & \end{cases}$$

$$\text{进气 } 2\Delta V \begin{cases} m_m & \frac{0.125}{0.125} & \frac{0.125+0.125}{0.125+0.125} & \frac{0.125}{0.125} \\ m_s & & & \end{cases}$$

$$\text{进气 } 3\Delta V \begin{cases} m_m & \frac{0.063}{0.063} & \frac{0.063+0.125}{0.125+0.063} & \frac{0.125+0.063}{0.063+0.125} & \frac{0.063}{0.063} & \frac{0.032}{0.032} \\ m_s & & & & & \end{cases}$$

$$\frac{0.032}{0.032}$$

表 18.2 组分在 $n=5, k=1, m=1$ 柱内任一板上分配表

分配塔板号 r 载气板体积数 N	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	0.008	0.027	0.020

色谱柱长 L ，虚拟的塔板高度 H ，色谱柱的理论塔板数为 n ，则三者的关系为：

$$n = L / H$$

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

单位柱长的塔板数越多，表明柱效越高

有效塔板数

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t'_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{W_b} \right)^2$$

有效塔板高度

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$

注意：同一色谱柱用不同物质计算可得到不同的塔板数和塔板高度。

$$n = n_{\text{有效}} (1 + 1/k)^2$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/275344332112011131>