



第十七章 色谱分析法概论



第一节 色谱法的分类和发

展
色谱分析法是一种物理或物理化学分离分析方法。

- 始于20世纪初；
- 30与40年代相继出现了薄层色谱与纸色谱；
- 50年代气相色谱兴起、色谱理论、毛细管色谱；
- 60年代气相色谱-质谱联用；
- 70年代高效液相色谱；
- 80年代末超临界流体色谱、高效毛细管电泳色谱。



色谱法的分类:

1、按流动相与固定相的分子聚集状态分类

➤ 气相色谱法 (gas chromatography, GC)

❖ 气-固色谱法 (GSC)

❖ 气-液色谱法 (GLC)

➤ 液相色谱法 (liquid chromatography, LC)

❖ 液-固色谱法 (LSC)

❖ 液-液色谱法 (LLC)

➤ 超临界流体色谱法 (supercritical fluid chromatography, SFC)



2、按操作形式分类

- 柱色谱法(填充柱、毛细管柱、微填充柱)
- 平板色谱法(纸色谱、薄层色谱TLC、薄膜色谱)
- 毛细管电泳法 (CE)



3、按色谱过程的分离机制分类

- 分配色谱法
- 吸附色谱法
- 空间排阻色谱法 (SEC)
- 离子交换色谱法 (IEC)
- 亲合色谱法





第二节 色谱过程和基本原理

色谱过程是物质分子在相对运动的两相间分配“平衡”的过程。混合物中，若两个组分被固定相吸附强弱不等，则被流动相携带移动的速度不等，产生差速迁移而被分离。



二、色谱流出曲线和有关概念

1. 基线:

- 在操作条件下，没有组分流出时的流出曲线称为基线。其反映的是仪器（主要是检测器）的噪音随时间的变化。

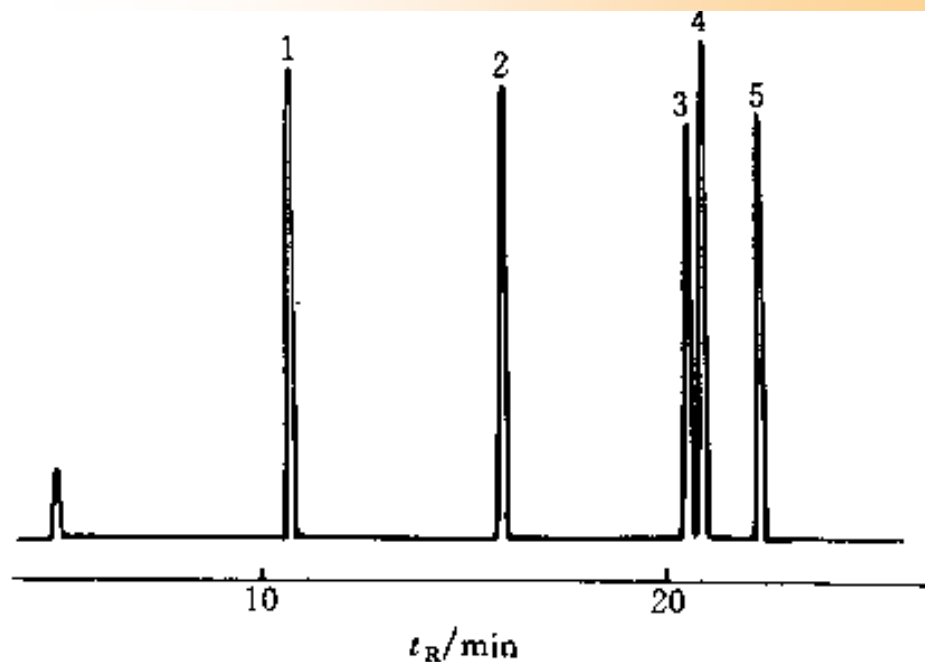




二、色谱流出曲线和有关概念

2、色谱峰（流出峰）

由电信号强度对时间作图所绘制的曲线称为色谱流出曲线。流出曲线上的突起部分称为色谱峰。



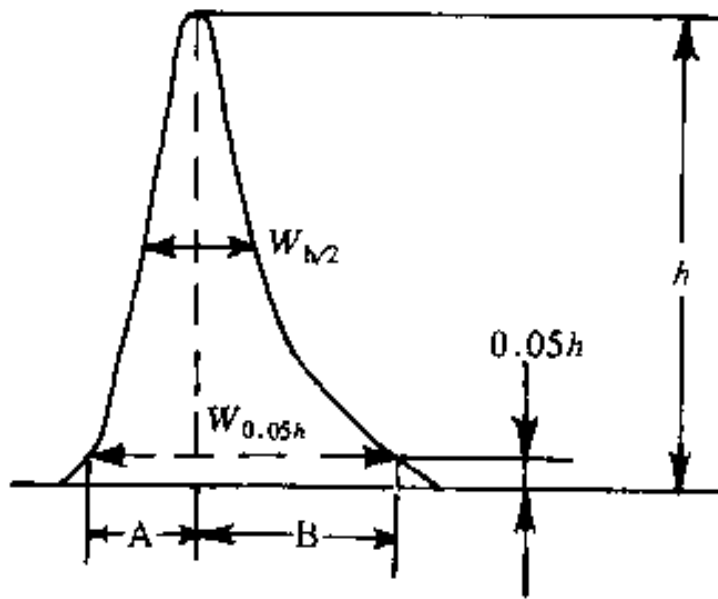
BTEX 方法的典型分析结果

色谱峰：1—苯；2—甲苯；3—乙苯；4—间二甲苯；5—邻二甲苯



正常峰的判断

- 对称因子 f_s (symmetry factor) 或叫拖尾因子



对称因子的求算

$$f_s = \frac{W_{0.05h}}{2A} = \frac{A+B}{2A}$$

- 对称因子在0.95~1.05之间为对称峰；小于0.95为前延峰；大于1.05为拖尾峰。

保留值（滞留值）

- 保留时间 t_R (retention time) :

从进样开始到某个组分的色谱峰顶点的时间间隔保留时间。

- 死时间 t_0 (dead time) :

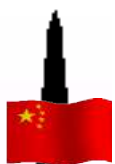
分配系数为零的组分的保留时间。

- 调整保留时间 t'_R (adjusted time) :

某组分由于溶解（或被吸附）于固定相，比不溶解（或不被吸附）的组分在柱中多停留的时间。

$$t'_R = t_R - t_0$$

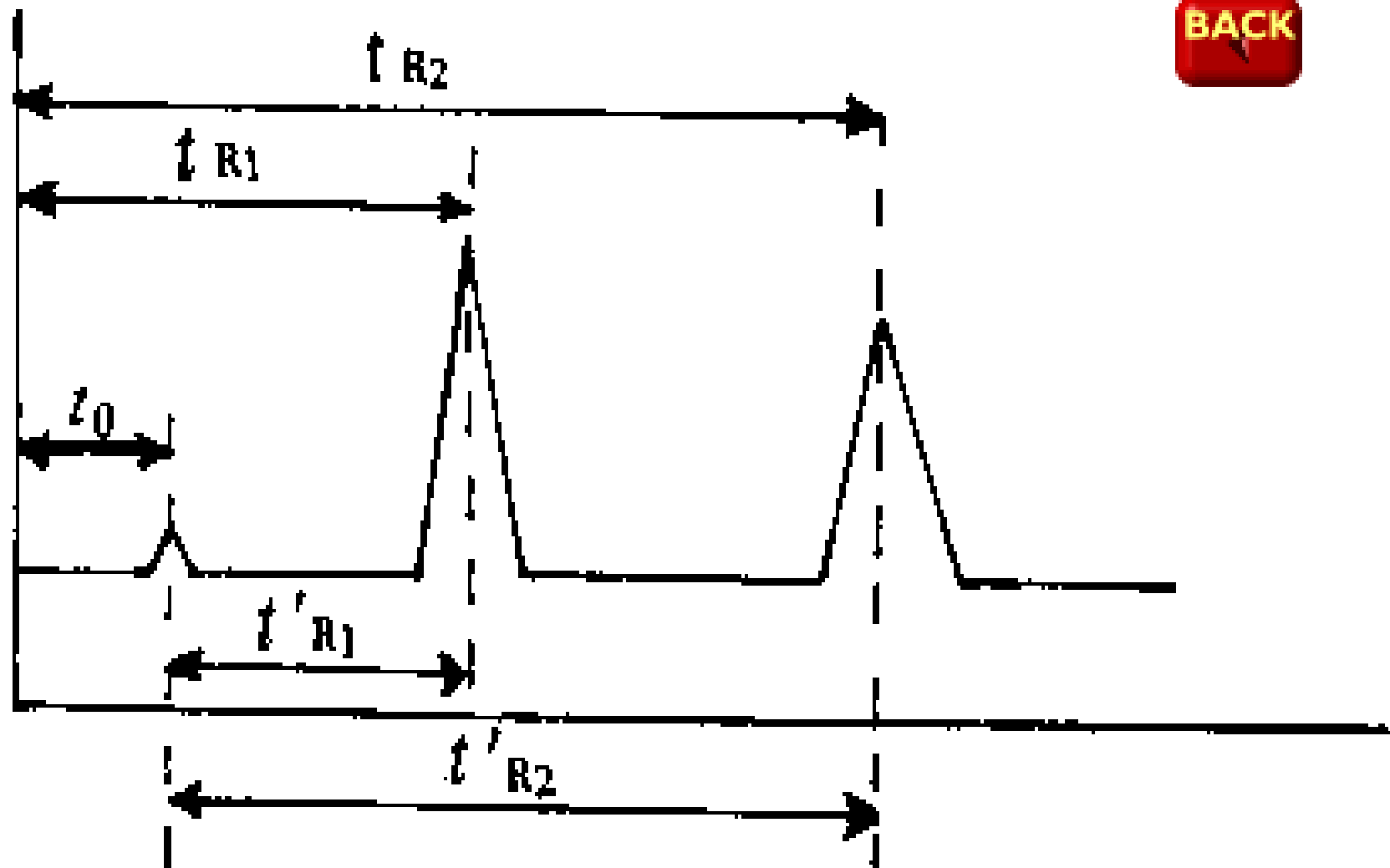




xie

仪器分析

第十七章 色谱分析法概论



流出曲线 (色谱图)



保留值（滞留值）

- 保留体积（ V_R ）：

从进样开始到某个组分在柱后出现浓度极大时，所需通过色谱柱载气体积。

$$V_R = t_R \cdot F_C$$

- 死体积（ V_0 ）：

由进样器至检测器的流路中未被固定相占有的空间。

- 调整保留体积（ V'_R ）：

由保留体积扣除死体积后的体积。



保留值（滞留值）

- 相对保留值
 - 两组分的调整保留值之比。
 - 色谱系统的选择性指标。

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



保留值（滞留值）

- 保留指数（I）：

把组分的保留行为换算成相当于正构烷烃的保留行为，也就是以正构烷烃系列为组分相对保留值的标准，用两个保留时间紧邻待测组分的基准物质来标定组分，这个相对值称为保留指数，又称为Kovats指数。



保留指数

- 定义式:

$$I_X = 100 \left[Z + n \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+n)} - \lg t'_{R(z)}} \right]$$

I_X 为待测组分的保留指数， z 与 $z+n$ 为
正构烷烃对的碳原子数。

乙酸正丁酯的保留指数测定

- 参考物质：正庚烷及正辛烷
- 测定结果：死时间30秒、正庚烷204秒、乙酸正丁酯340秒、正辛烷403.4。

$$\begin{aligned} I_X &= 100 \left[Z + n \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+n)} - \lg t'_{R(z)}} \right] \\ &= 100 \left[7 + 1 \times \frac{\lg 310.0 - \lg 174.0}{\lg 373.4 - \lg 174.0} \right] \\ &= 775.6 \end{aligned}$$





色谱峰高和峰面积

- 峰高 (peak height; h) :
 - 组分在柱后出现浓度极大时的检测信号，即色谱峰顶至基线的距离。
- 峰面积(peak area; A):
 - 色谱曲线与基线之间包围的面积。





色谱峰区域宽度

- **标准差 (σ)** : σ 为正态分布曲线上两拐点之间距离之半。
- **半峰宽** (peak width at half height; $W_{1/2}$ 或 $Y_{1/2}$) : 峰高一半处的峰宽称为半峰宽。
 $W_{1/2}=2.355\sigma$
- **峰宽** (peak width; W) : 通过色谱峰两侧的拐点作切线, 在基线上的截距称为峰宽, 也可用 Y 表示。

$$W=4\sigma \quad \text{或} \quad W=1.699W_{1/2}$$



色谱峰区域宽度

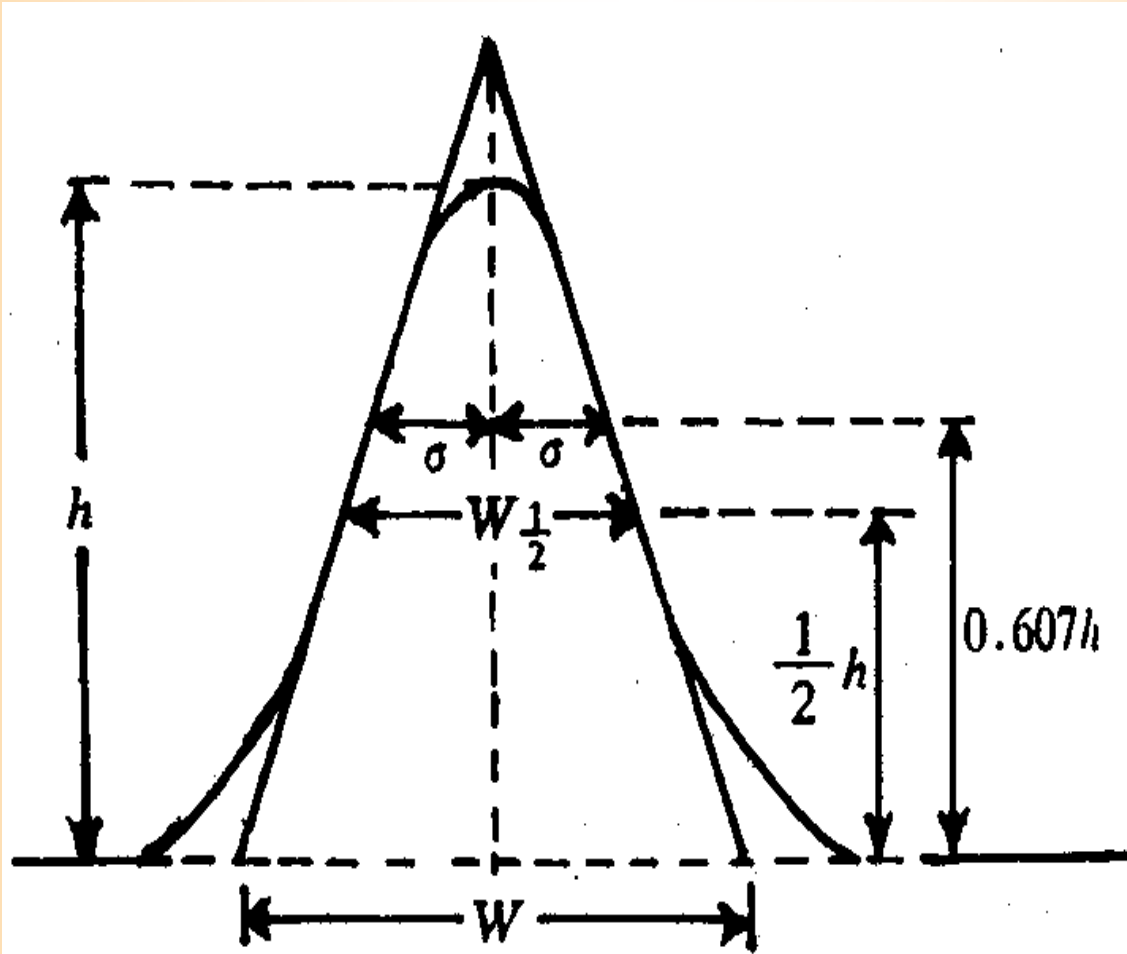


图 色谱峰区域宽度

BACK

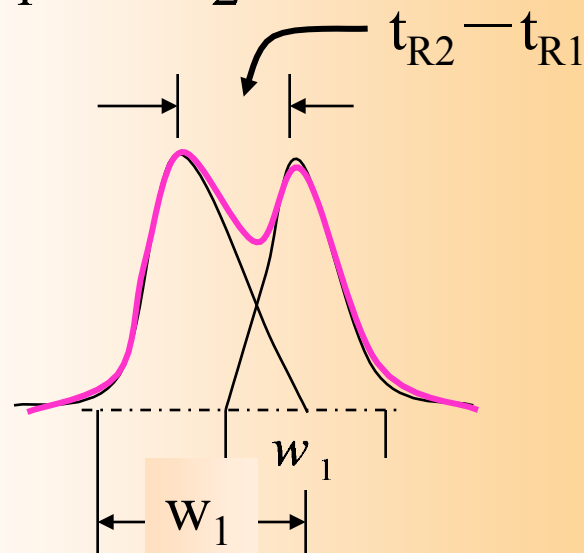


分离度 (R)

- 分离度是用于衡量分离效果的参数，其定义式如下：

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(W_1 + W_2)/2} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

- R=1 4 σ 分离 95.4%
- R=1.5 6 σ 分离 99.7%



三、分配系数与色谱分离

1、分配系数

在一定温度和压力下，达到分配平衡时，组分在固定相和流动相中的浓度之比

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

2、容量因子

在一定温度和压力下，达到分配平衡时，组分在固定相和流动相中的质量之比

$$k = \frac{m_s}{m_m}$$

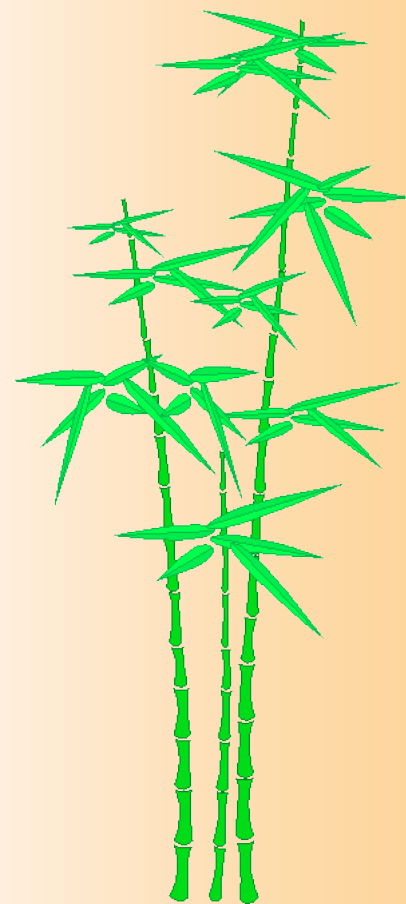




三、分配系数与色谱分离

3、分配系数和容量因子的关系

$$k = K \frac{V_s}{V_m}$$





保留时间与分配系数和容量因子的关系

- ▶ 设在单位时间内一个分子在流动相中出现的几率（即在流动相中停留的时间分数）为 R' 。

$$\frac{1-R'}{R'} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

$$\frac{1}{R'} = 1 + K \frac{V_s}{V_m}$$



$$\frac{1}{R'} = 1 + K \frac{V_S}{V_m} \quad t_R = \frac{t_0}{R'}$$

色谱过程方程：

$$t_R = t_0 (1 + KV_S/V_m)$$



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/248021016027007017>