

气相色谱分析法模块之 任务 6：气相色谱分离原理

教学任务

- 针对任务 3、4、5 中的分析对象，描述样品各组分的分离过程。

教学方法

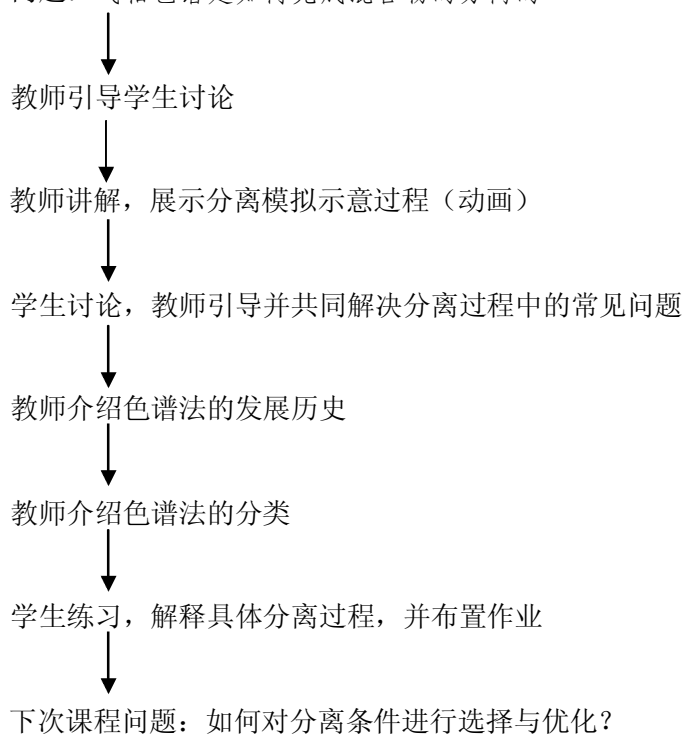
- 讲练结合

学时

- 整个任务需 2 学时。

教学设计

问题：气相色谱是如何完成混合物的分离的？



课程引入

- 问题：气相色谱是如何完成性质接近混合物的分离的？

（上次课结束后即布置并安排学生在课后查阅资料）

- 学生讨论

（教师可在上次课结束前，将每个教学单元分成几个小组，每个小组重点讨论分离方式的某一个侧面，通过小组各成员能力合作，查阅相关资料，并制作成电子文档（word 或 powerpoint）。在进行本次课程教学时让各小组推荐一名同学上台讲解。

本问题的关键在于气相色谱仪为什么能使性质接近的混合物相互分离的？教师可在上次课

后准备一些实例以启发学生，如（1）运动员在同一起跑线起跑，却在不同时间达到终点；（2）不同的人逛同一条街，有的人需3小时，有的人却只要15min；（3）用筛子可以使不同直径的颗粒得到较好的分离。

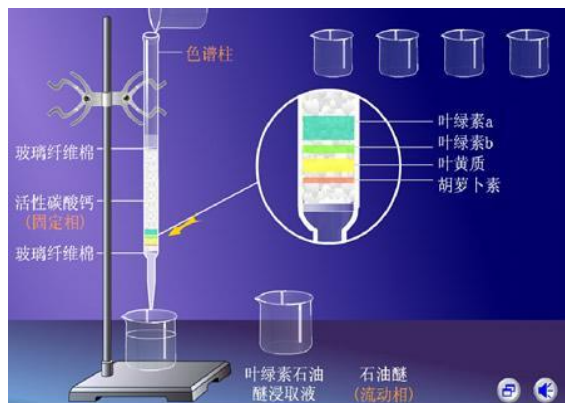
- 最后教师与学生一同总结上述3个例子的核心部分：（1）基于速度不同；（2）基于商店对人的吸引力；（3）基于分子直径与筛孔的相对大小。

教师展示分离模拟示意过程（动画）

（本过程教师可以“动画”与“图示”相结合的形式描述色谱分离过程，其目的是让学生理解整个分离过程及分离的原因）

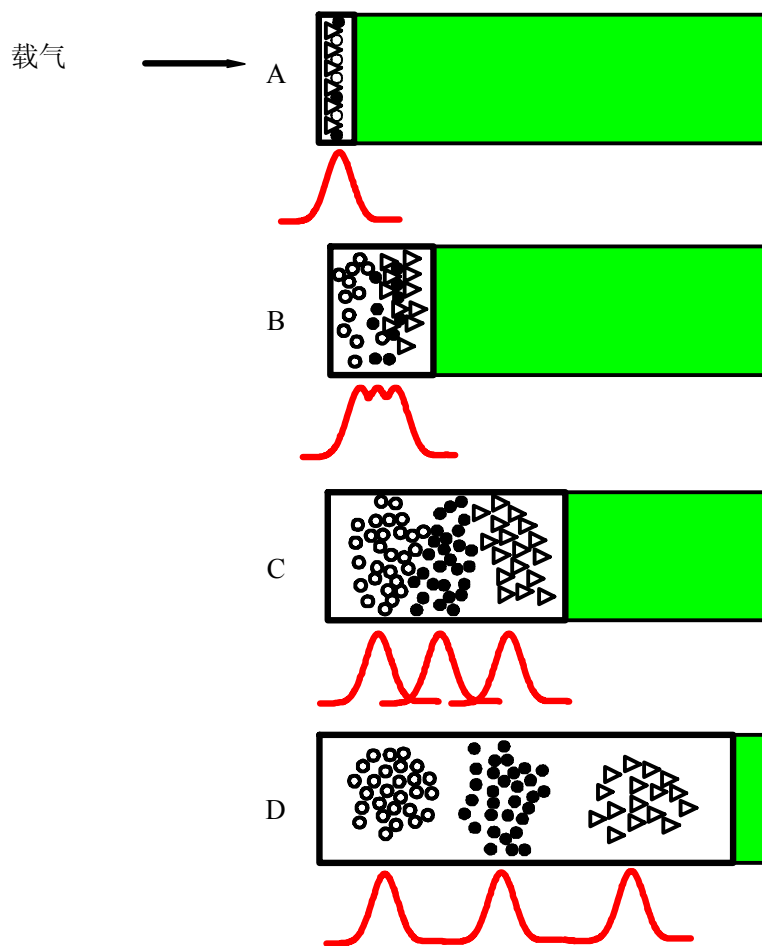
- 茨维特实验及色谱法定义。

➤ 1906年，俄国植物学家茨维特（M. S. Tswett）在研究植物色素的过程中，做了一个经典的实验：在一根玻璃管的狭小一端塞上小团棉花，在管中填充沉淀碳酸钙，这就形成了一个吸附柱，如右图所示。然后将其与吸滤瓶连接，使绿色植物叶子的石油醚抽取液自柱中通过。结果植物叶子的几种色素便在玻璃柱上展开：留在最上面的是两种叶绿素；绿色层下面接着叶黄；随着溶剂跑到吸附层最下层的是黄色的胡萝卜素。



- 如此则吸附柱成了一个有规则的、与光谱相似的色层。接着他用纯溶剂淋洗，使柱中各层进一步展开，达到清晰的分离。然后把该潮湿的吸附柱从玻璃管中推出，依色层的位置用小刀切开，于是各种色素就得以分离。再用醇为溶剂将它们分别溶下，即得到了各成分的纯溶液。
- 茨维特在他的原始论文中，把上述分离方法叫做**色谱法**（chromatography），把填充 CaCO_3 的玻璃柱管叫做**色谱柱**（column），把其中的具有大表面积的 CaCO_3 固体颗粒称为**固定相**（stationary phase），把推动被分离的组分（色素）流过固定相的惰性流体（上述实验用的是石油醚）称为**流动相**（mobile phase），把柱中出现的有颜色的色带叫做**色谱图**（chromatogram）。
- **色谱分析法实质上是一种物理化学分离方法，即利用不同物质在两相（固定相和流动相）中具有不同的分配系数（或吸附系数），当两相作相对运动时，这些物质在两相中反复多次分配（即组分在两相之间进行反复多次的吸附、脱附或溶解、挥发过程）从而使各物质得到完全分离。**

- 色谱分离过程示意图。



色谱分离过程示意图

学生对此过程中不理解之处进行提问

(本过程教师积极“引导”学生对该测定过程不理解之处提问,可事先设计部分问题如①运行速度为何有差异?②吸附与脱附是怎么回事?③什么是溶解过程与挥发过程?④所谓分配系数?分配比?它在色谱分离过程中有什么作用?等,最后教师可在学生讨论的基础上作一个总结)

问题 1: 不同组分在色谱柱中为什么呈现不同的运行速度?

- 因为固定相对不同组分有不同的吸附力,吸附力强的组分难以被流动相冲洗出色谱柱,故运行速度慢,运行时间长。反之,吸附力弱的组分则容易被流动相冲洗出色谱柱,故运行速度快,运行时间短。
- 同样的道理,若固定相呈液体状态,则不同组分呈现不同运行速度则是因为固定液对不同组分有不同的溶解能力,溶解性强的组分难以挥发至流动相中,故其在色谱柱中运行速度慢,运行时间长。反之,溶解性弱的组分则容易挥发至流动相中,故其在色谱柱中运行速度快,运行时间短。

问题 2: 吸附与脱附是怎么回事。

- 吸附作用是指各种气体、蒸气以及溶液里的溶质被吸着在固体或液体物质表面上的作用。具有吸附性的物质叫做吸附剂,被吸附的物质叫做吸附质。吸附作用可分为物理吸附和化学吸附。

□ 脱附作用正好与吸附作用相反，是指吸着在固体或液体物质表面上的物质在一定的作用下离开原表面的过程。

□ 问题 3：什么是溶解过程与挥发过程？

□ 溶解过程是指气态或液态组分进入固定液的过程，而挥发过程则是指组分离开固定液回到气态或液态流动相的过程。

□ 问题 4：什所谓分配系数？分配比？它在色谱分离过程中有什么作用？

□ 分配系数 (K)：平衡状态时，组分在固定相与流动相中的浓度比。如在给定柱温下组分在流动相与固定相间的分配达到平衡时，对于气-固色谱，组分的分配系数为：

$$K = \frac{\text{每平方米吸附剂表面所吸附的组分量}}{\text{柱温及柱平均压力下每毫升载气所含组分量}}$$

对于气-液色谱，分配系数为：

$$K = \frac{\text{每毫升固定液中所溶解的组分量}}{\text{柱温及柱平均压力下每毫升载气所含组分量}} = \frac{C_L}{C_G}$$

式中 C_L 与 C_G 分别是组分在固定液与载气中的浓度。

□ 容量因子 (k)：又称分配比，容量比，指组分在固定相和流动相中分配量（质量、体积、物质的量）之比。

$$k = \frac{\text{组分在固定相中的质量}}{\text{组分在流动相中的质量}}$$

□ 两组分配系数不同，则在色谱柱中有不同的保留值，因而就以不同的速度先后流出色谱柱，从而达到分离。

□ 组分分子结构不同，组分性质不同，则相应的分配系数也不同，这是色谱分离的基础。

教师介绍色谱法的发展历史

（本过程教师讲述通过“色谱法的发展历史”，积极“引导”学生色谱分析方法产生浓厚的学习兴趣，同时让学生明确“色谱法在国民生产中的重要作用”）

茨维特发现他的色谱法之后的 20 多年里，几乎无人问津这一技术。到了 1931 年，德籍奥地利化学家库恩 (R.Kuhn) 利用茨维特的方法在纤维状氧化铝和碳酸钙的吸附柱上将过去一个世纪以来公认为单一的结晶状胡萝卜素分离成 a 和 b 两个同分异构体，并由所取得的纯胡萝卜素确定出了其分子式。随后他还发现了八种新的类胡萝卜素，并把它们制成纯品，进行了结构分析。同年，库恩又把注意力集中在维生素的研究上，确定了维生素 A 的结构。1933 年库恩从 35000 升脱脂牛奶中分离出 1g 核黄素（即维生素 B₂），制得结晶，并测定了它的结构。此外，他还用色谱法从蛋黄中分离出了叶黄素；还曾把腌鱼腐败细菌中所含的红色类胡萝卜素确定离析出来并制成结晶。

1938 年，Kuhn 因在维生素和胡萝卜素的离析与结构分析中取得了重大研究成果被授予诺贝尔化学奖。从此色谱法开始为人们所重视，迅速为各国科学家们所注目，广泛被采用起来。此后，相继出现了各种色谱方法（如下表所示）。现在的色谱分析已经失去颜色的含义，只是沿用色谱这个词。

表 1-1 色谱法的发展历史

年代	发明者	发明的色谱方法或重要应用
1906	Tswett	用碳酸钙作吸附剂分离植物色素。最先提出色谱概念。
1931	Kuhn, Lederer	用氧化铝和碳酸钙分离 a-、b-和 g-胡萝卜素。使色谱法开始为人们所重视。
1938	Izmailov, Shraiber	最先使用薄层色谱法。
1938	Taylor, Uray	用离子交换色谱法分离了锂和钾的同位素。
1941	Martin, Synge	提出色谱塔板理论；发明液-液分配色谱；预言了气体可作为流动相（即气相色谱）。
1944	Consden 等	发明了纸色谱。
1949	Maclean	在氧化铝中加入淀粉黏合剂制作薄层板使薄层色谱进入实用阶段。
1952	Martin, James	从理论和实践方面完善了气-液分配色谱法。
1956	Van Deemter 等	提出色谱速率理论，并应用于气相色谱。
1957		基于离子交换色谱的氨基酸分析专用仪器问世。
1958	Golay	发明毛细管柱气相色谱。
1959	Porath, Flodin	发表凝胶过滤色谱的报告。
1964	Moore	发明凝胶渗透色谱。
1965	Giddings	发展了色谱理论，为色谱学的发展奠定了理论基础。
1975	Small	发明了以离子交换剂为固定相、强电解质为流动相，采用抑制型电导检测的新型离子色谱法。
1981	Jorgenson 等	创立了毛细管电泳法。

教师介绍色谱法的分类

（本过程教师通过讲述“色谱法的分类”让学生明确“色谱法的广泛用途”、知道“气相色谱法与液相色谱法的区别”、了解一些名词术语如“吸附色谱、凝胶色谱”等）

□ 按固定相和流动相所处的状态分类，见表 1-2：

表 1-2 按两相所处状态分的色谱法分类

流 动 相	总 称	固 定 相	色 谱 名 称
气 体	气相色谱 (GC)	固体	气-固色谱 (GSC)
		液体	气-液色谱 (GLC)
液 体	液相色谱 (LC)	固体	液-固色谱 (LSC)
		液体	液-液色谱 (LLC)

□ 按固定相性质和操作方式分类，见表 1-3：

表 1-3 按固定相性质和操作方式分的色谱法分类

固定相形式	柱		纸	薄层板
	填充柱	开口管柱		

固定相性质	在玻璃或不锈钢柱管内填充固体吸附剂或涂渍在惰性载体上的固定液	在弹性石英玻璃或玻璃毛细管内壁附有吸附剂薄层或涂渍固定液等	具有多孔和强渗透能力的滤纸或纤维素薄膜	在玻璃板上涂有硅胶 G 薄层
操作方式	液体或气体流动相从柱头向柱尾连续不断地冲洗		液体流动相从滤纸一端向另一端扩散	液体流动相从薄层板一端向另一端扩散
名称	柱色谱		纸色谱	薄层色谱

□ 按色谱分离过程的物理化学原理分类，见表 1-4：

表 1-4 按分离过程的物理化学原理分的色谱法分类

名称	吸附色谱	分配色谱	离子交换色谱	凝胶色谱
原理	利用吸附剂对不同组分吸附性能的差别	利用固定液对不同组分分配性能差别	利用离子交换剂对不同离子亲和能力的差别	利用凝胶对不同组分分子的阻滞作用的差别
平衡常数	吸附系数 K_A	分配系数 K_P	选择性系数 K_S	渗透系数 K_{PF}
流动相为液体	液固吸附色谱	液液分配色谱	液相离子交换色谱	液相凝胶色谱
流动相为气体	气固吸附色谱	气液分配色谱		

□ 目前，应用最广泛的是气相色谱法（gas chromatography, GC）和高效液相色谱法（high performance liquid chromatography, HPLC）。

下次课程课程问题：

□ 今有一正己烷溶液，其中含有微量苯系物，你能设计用气相色谱法分析该溶液的方案吗？要求各苯系物与溶剂间能完全分离（提示：1、可查阅文献资料；2、先分析问题的难点。）