

基本概念

色谱流出曲线

色谱峰：峰形——对称、拖尾、前延

基线：单纯流动相通过检测器时检测到的信号。

峰高：峰顶点--基线垂直距离

保留值

死时间 (t_M , t_0)：不与固定相作用的物质（不保留），从进样到柱后出现浓度极大值时所需的时间。

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。

调整保留时间 (t_R')： $t_R' = t_R - t_M$

t_R' ——等于样品在固定相中停留时间

t_M ——等于样品在流动相中停留时间

5. 保留值

(4) 死体积 (V_M)： $V_M = t_M \times F_0$

意义=柱中未被固定相占据空间+进样器+检测器内空间

(5) 保留体积 (V_R)： $V_R = t_R \times F_0$ (F_0 为流动相流速)

(6) 调整保留体积 (V_R')： $V_R' = V_R - V_M$

(7) 相对保留值 r_{21} ：

组分2与组分1调整保留值之比：

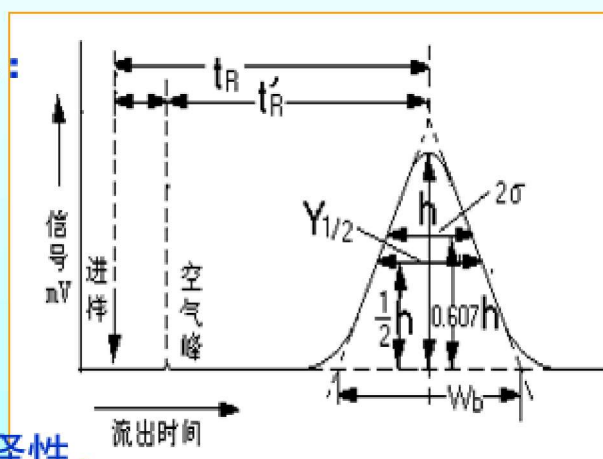
$$r_{21} = t'_{R2} / t'_{R1} = V'_{R2} / V'_{R1}$$

相对保留值只与柱温

和固定相性质有关，

与其他色谱操作条件无关，

它表示了固定相对这两种组分的选择性。



6. 区域宽度

用来衡量色谱峰宽度的参数，有三种表示方法：

(1) 标准偏差(σ):

即0.607倍峰高处色谱峰宽度的一半。

(2) 半峰宽($Y_{1/2}$):

色谱峰高一半处的宽度

$$Y_{1/2} = 2.354 \sigma$$

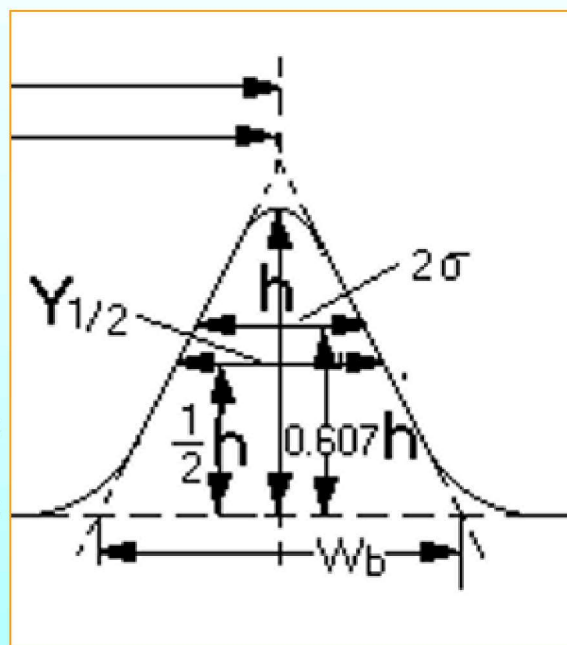
(3) 峰底宽(Y): $W_b = 4 \sigma$

7. 用途

(1) 峰位——保留值，定性分析

(2) 峰高——峰面积，定量分析

(3) 峰宽——柱效评价



分配系数 $K = \frac{\text{固定相中浓度}}{\text{流动相中浓度}}$

色谱分离过程：流动、溶解挥发，或吸附、脱附

2、容量因子与分配系数

分配系数K：组分在两相间的浓度比；

容量因子k：平衡时，组分在各相中总的质量比；

$$k = M_s / M_m$$

M_s 为组分在固定相中的质量， M_m 为组分在流动相中的质量。

容量因子k与分配系数K的关系为：

$$k = \frac{M_s}{M_m} = \frac{\frac{M_s}{V_s} V_s}{\frac{M_s}{V_m} V_m} = \frac{c_s}{c_m} \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{K}{\beta}$$

式中 β 为相比 = V_m / V_s

填充柱相比：6~35；

毛细管柱的相比：50~1500

容量因子越大，保留时间越长。

可由保留时间计算出容量因子，两者有以下关系：

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

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

塔板理论

色谱柱长：L

虚拟塔板距离：H

理论塔板数 $n = L/H$

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

由于死时间内啥也没干，所以要选择有效理论塔板数 n 有效（上式的 t_R 变成 t'_R ）

塔板理论要点

n 越大，柱效越好，峰越窄

应指明测定物质

柱效不能表示被分离组分的实际分离效果，当两组分的分配系数 K 相同时

塔板理论无法指出影响柱效的因素及提高柱效的途径

Van Deemter方程

$$H = A + B/u + Cu$$

H 为理论塔板高度， u 为流动相流速

A项——涡轮扩散项

填充越均匀，越小，A项越小

B项——分子扩散项

$$B = 2vD_g$$

v 为弯曲因子，表示固定相对分子扩散的阻碍作用。

D_g 是试样组分分子在流动相（气相）中的扩散系数。

流速大，扩散小；载气大，扩散小；温度的影响复杂

C项——传质阻力项

4. 传质阻力项 C_u ——传质阻力系数 C

——组分在气相和液相两相间进行反复分配时，遇到阻力。

——传质阻力包括流动相传质阻力 C_m 和固定相传质阻力 C_s 。

即：

$$C = (C_m + C_s)$$

$$\text{GC中: } C = (C_g + C_l)$$

$$C_g \propto \frac{d_p^2}{D_g}$$

$$C_L \propto \frac{d_f^2}{D_L}$$

固定相
液膜厚度

分离度

2. 分离度定义式

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{W_{b(2)} + W_{b(1)}} \\ = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{1.699(Y_{1/2(2)} + Y_{1/2(1)})}$$

$R=0.8$: 两峰的分离程度可达89%;

$R=1.0$: 分离程度98%; **基本分离**

$R=1.5$: 达99.7% **完全分离**

假设 $W_{b(2)}=W_{b(1)}=W_b$ （相邻两峰的峰底宽**近似相等**）， $k_1 \approx k_2 = k$ ，可导出下式：

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{n} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{k}{1 + k} \right)$$

选择因子 $\alpha = \frac{k_2}{k_1}$

讨论:

色谱分离基本方程式
$$R = \frac{\sqrt{n}}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \frac{k}{(k + 1)}$$

(1) 分离度与柱效的关系

$$R \propto \frac{\sqrt{n}}{4}$$

增大 n 的方法:

a. 增加柱长
以延长分析时间
为代价

$$\left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{L_1}{L_2}$$

b. 减小塔板高度 H

制备优质柱, 改变分离条件等

(2) 与选择因子的关系
$$\alpha = \frac{t_2'}{t_1'} = \frac{K_2}{K_1} \neq 1$$

对于一定的选择因子 α , 达到一定分离度 R 所需要的有效塔板数 n_{eff}

α	n_{eff}	
	$R=1.0$	$R=1.5$
1.00	无穷大	无穷大
1.005	650 000	1 450 000
1.01	163 000	367 000
1.05	7 100	16 000
1.10	1 900	4 400
1.50	140	320

α 对分离度的影响重大

通过选择固定相、流动相的种类改变 α

(3) 与容量因子（分配比）的关系

k 值对 $k/(k+1)$ 的影响

k	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0	10	30	50
$k/(k+1)$	0.33	0.50	0.67	0.75	0.83	0.89	0.91	0.97	0.98

k 值的最佳范围： $1 < k < 10$

改变两相的相比、改变柱温等措施改变 k 值

规律：

- 塔板理论和速率理论都难以描述难分离物质对的实际分离程度。即柱效为多大时，相邻两组份能够被完全分离。
- 难分离物质对的分离度大小受色谱过程中两种因素的综合影响：
 - 保留值之差——选择性——色谱过程的热力学因素；
 - 区域宽度——柱效——色谱过程的动力学因素。
- 提高 n 和 α 是提高分离度的有效途径
- k 的范围 $1 < k < 10$