

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201609020

www.dxhx.pku.edu.cn

新解色谱现象

张 新*

(青岛啤酒二厂, 山东 青岛 266100)

摘要: 在客观分析色谱现象的基础上对色谱分离机理的传统解释提出了质疑和否定, 并对色谱分离机理作出了新的解释。通过对色谱现象的研究和分析, 不仅确定了一条流体运动的基本规律, 还对固定相赋予了新的内涵, 提出了能量场固定相的设想。由于对色谱分离原理进行了新的解释, 因此对色谱现象提出了一个新的定义。

关键词: 组分; 色谱柱; 固定相; 流动相; 接触; 作用力

中图分类号: G64; O6

New Explanation for the Chromatographic Phenomenon

ZHANG Xin*

(Tsingtao Brewery No. 2, Qingdao 266100, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: A new explanation for chromatographic separation was proposed because the traditional explanation was rejected based on the objective analysis of the chromatographic phenomenon. In this study, the basic law of fluid motion was considered, the stationary phase was provided with new connotations, and the idea of a stationary energy field phase was investigated. The new explanation for chromatographic separation provides an alternative definition of the chromatographic phenomenon.

Key Words: Component; Chromatographic column; Stationary phase; Mobile phase; Contact; Applied force

色谱法是俄国植物学家 Tsweett 于 1906 年首先提出来的^[1]。历经一百多年的发展, 由于色谱法的高分离作用, 使得用色谱法来分离和分析物质的方法已越来越为人们所关注。当今时代, 色谱法在整个分析化学中已占据了举足轻重的地位。可是长久以来, 就是对于这样一种客观存在的现象, 却一直在沿用假设的“塔板理论”和“速率理论”来解释。

1 色谱法分离混合物组分原理的传统解释^[2]

色谱法分离混合物组分是在色谱柱内完成的。在大部分色谱法中, 当流动相和固定相在色谱柱中做相对运动的过程中, 组分不断在流动相和固定相之间进行质量分配。不同组分之所以能在色谱柱中被分离, 是基于它们在两相中分配关系的不同。现在以比较典型的气液色谱为例来说明色谱法的分离原理。

试样由载气携带进入色谱柱, 试样中的各组分与固定液接触时很快被固定液溶解。随着载气不断通入, 被溶解的组分又从固定液中挥发出来, 挥发出来的组分随载气向前移动时又再次被固定液溶

*通讯作者, Email: zhangxin@tsingtao.com.cn

解。随着载气的流动, 溶解、挥发的过程反复地进行。在固定液中溶解度小的组分, 就较易挥发, 往前移动的快些, 在柱内停留的时间就短些; 在固定液中溶解度大的组分, 就较难挥发, 往前移动的慢些, 在柱内停留的时间就长些。经过一定的时间后, 各组分就相互分离。

组分在固定相和流动相间发生溶解、挥发的过程叫分配过程。在一定温度下, 组分在两相间分配达到平衡的浓度比称为分配系数, 用 K 表示, 即:

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} \quad (1)$$

在一定温度下, 各物质在两相间的分配系数是不同的。显然分配系数小的组分, 每次分配在气相中的浓度较大, 随载气前移的速度快, 在柱内停留的时间短; 分配系数大的组分, 每次分配在气相中的浓度较小, 随载气前移的速度慢, 在柱内停留的时间长。因此, 试样中的组分具有不同的分配系数是色谱分离的前提和依据。

2 传统色谱分离理论与现实的几点矛盾

只要在真正理解了溶解现象的基础之上, 再联系实际情况, 就不难发现在传统的色谱理论中, 对于物质的溶解现象作了不符合客观事实的解释。

第一, 在有些溶解状态下, 某些溶质可以做到相对快速地溶解, 但并不是所有溶质在任何溶解状态下都能做到快速溶解的, 例如很多气体溶解到液体中的过程就很慢。无论何种溶质的溶解都要经历一定的过程, 同时完成这一过程都必定需要一定的时间, 而且在一定条件下, 不同物质的溶解过程还存在着一定的差异。传统色谱理论中提出的无论是何种物质都可以“快速溶解”的观点不符合实际情况。

第二, 也是关键的一点, 溶质溶解到溶剂后的状态是一种比较稳定的状态, 在一定条件下, 溶解现象一旦发生, 大部分溶质是不容易从溶液中再分离出来的。这就是溶液的一个基本特征——稳定性。那种认为组分在色谱柱中被固定液快速溶解后又快速挥发的想法显然是不现实的。因为它过分强调了溶液中溶质的可挥发性, 却忽视了溶液的稳定性这一基本的特征。在多数情况下, 溶液总是表现出其稳定性的特征。在一定的条件下(例如色谱条件), 溶质一旦溶解到溶剂中, 溶质在溶剂中的溶解就是比较稳定的, 而溶液中溶质的挥发却是缓慢的、连续的。

第三, 在通常情况下, 只要是发生了溶解现象, 无论溶质是否容易溶解到溶剂中, 溶质都是不容易再从溶液中分离出来的。并不会出现前面认为的那种“溶解度大的组分被固定液溶解后, 就较难挥发出来, 而溶解度小的组分被固定液溶解后, 就较易从溶液中挥发出来”的现象。

另外, 传统的色谱理论没有考虑到溶解的饱和现象。如果在一个塔板内, 在一定的条件下, 当组分在流动相中达到一定的浓度时, 组分在固定液中的溶解达到了饱和, 而流动相中又存在多余的不能参与分配平衡的组分, 那么该如何分析组分的保留时间 t_R 和色谱峰底的宽度 W 的变化?

依据两相间的平衡理论, 某一组分在气液间达到一次完全平衡的时间为无限长, 这说明组分在两相中达到平衡的状态是进行的相对比较慢的一种现象, 即便是组分要在系统中达到一种接近平衡的非平衡状态也不是很容易的事。在分析色谱图时经常可以发现很多组分在色谱柱中的保留时间还是比较短的, 有些组分在一条很长的毛细管色谱柱中的保留时间甚至不到1 min, 这说明很多色谱现象确是变化相对比较快的一种现象。

图1是使用气液毛细管色谱法对一个试样分析后得到的一张色谱图。在本次分析中, 毛细管色谱柱的长度 $L = 60 \text{ m}$, 载气 N_2 在该色谱柱中的平均流速 $\bar{u} = 174.7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; 乙醇的保留时间 $t_R = 0.752 \text{ min}$, 调整保留时间 $t'_R = 0.180 \text{ min}$; 异丁醇的保留时间 $t_R = 1.361 \text{ min}$, 调整保留时间 $t'_R = 0.789 \text{ min}$; 2-甲基丁醇的保留时间 $t_R = 2.631 \text{ min}$, 调整保留时间 $t'_R = 2.059 \text{ min}$ 。从客观角度来分析, 在这么长的毛细管色谱柱中, 且在如此短的保留时间及调整保留时间内, 这三个组分中的任一组分要在两相间完成无数

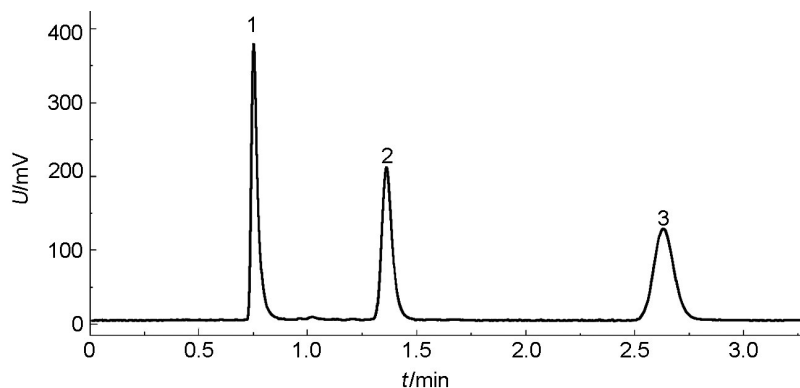


图1 色谱图

色谱峰: 1-乙醇; 2-异丁醇; 3-2-甲基丁醇

次的分配过程不仅不可能, 甚至就连在色谱柱中保持运动状态的组分分子要在固定相表面做无数次哪怕是瞬间地停留可能都是难以实现的, 毕竟任何物体从运动到静止又从静止到运动都要经历一定的过程, 而这一过程是需要一定的时间才能完成。

如果组分不能像传统认为的那样在色谱柱中以很快的速度(瞬间)溶解到固定液中, 然后又以同样的速度(瞬间)从固定液中挥发出来回到载气中, 那么传统的色谱理论就失去了存在的基础。

3 对组分在色谱柱中运动状态的分析

下面对相关的问题进行客观的分析。

说到流体, 整个流体实际上是由所有能在流体中独立运动的物质颗粒共同组成的, 这些物质颗粒在流体中的运动既相互影响又各自独立, 流体的流动过程就是流体中能独立运动的物质颗粒动量传递的过程。

在色谱法中, 组成流动相的物质颗粒主要是指能在流动相中独立运动的分子或离子。

客观地分析流动相在色谱柱中的运动状态, 应该可以确定以下几点:

- 1) 试样进入到流动相中后, 试样中的物质成为了流动相的组成部分, 它们要随流动相一起运动;
- 2) 流动相中不同性质的物质分子(离子)之间在物理化学性质方面的差异是客观存在的, 同时流体中分子(离子)间较弱的结合力使得这些分子(离子)在流体中的运动又具有一定的独立性, 而且是分子(离子)间的结合力越弱, 分子(离子)运动的独立性就越强, 这就决定了流动相中分子(离子)的物理化学性质会相应影响其在流动相中的运动状态;
- 3) 流动相中的分子(离子)会与固定相表面发生接触现象, 这种接触现象会相应改变这些在流动相中运动的分子(离子)在流动相中的运动状态;
- 4) 与固定相中固定液表面接触的流动相分子, 可能会被固定液溶解, 也可能不会被固定液溶解;
- 5) 流动相中的分子溶解在固定液中后, 会以比较稳定的状态留在固定液中;
- 6) 溶解在固定液中的物质, 在一定的条件下会挥发到流动相中, 但挥发的过程是缓慢的、连续的。

以上述观点为根据, 现在以气液色谱为例, 分析一下包括组分在内的流动相分子进入色谱柱以后的运动状态。

当流动相中的分子(包括载气分子)与固定液表面接触时, 只能发生下面两种情况中的一种: 一种情况是气体分子在与固定液表面接触时被固定液溶解, 离开了在流动相中的运动, 相对稳定地留在了固定液中; 另一种情况是气体分子没有被固定液表面溶解, 只是在与固定液表面接触的过程中受到了来自固定液的作用力, 先开始做减速运动, 随后又在其他相邻流动相分子的推动下脱离了与固定液表

面的接触,改变了原先运动的方向,然后开始向前做加速运动,没有被固定液溶解的气体分子在继续向前运动的过程中会再次与固定液表面发生接触,如果气体分子又没有被固定液溶解,那么气体分子随后又会在其他相邻流动相分子的推动下再次脱离与固定液表面的接触,继续向前做变速运动……最后,没有被固定液溶解的气体分子在流动相推力的作用下,经过无数次这样连续的、相似的运动过程后,离开了色谱柱。

很明显,在后一种情况下的气体分子与固定液表面接触的过程中,应该认为固定相表面只是对气体分子在流动相中的运动状态产生了一定的影响,气体分子在流动相中一直保持着运动的状态,并没有出现过停止的情况。因为只要通过初步分析就可知,如果气体分子出现了停止状态,那么它只能停止在固定液表面,这可能意味着该气体分子被固定液溶解;即便是认为该气体分子没有做到真正意义上的溶解,只是先在固定液表面停留(或者认为是“吸附”),然后又在流动相的作用下回到了流动相中,但是与那些在流动相中相同的且没有出现过停止状态的气体分子相比,它在流动相中的运动速度显然要慢很多。

在色谱现象中,既然一个组分最先是集中的方式进入到色谱柱中的,而最后被色谱柱分离的该组分又是以比较集中的方式作为一个整体离开色谱柱的,那么这部分组分也就只能在色谱柱中以比较集中的方式运动。组分要以比较集中的方式在色谱柱中运动,又必然说明这部分组分中的各分子之间在色谱柱中的运动状态不可能相差得太大,它们应该总体上保持着基本一致或者说是彼此相似的运动状态。在一条色谱柱中且在一定的条件下,一个组分中只有一直在色谱柱中保持运动的这部分组分分子的运动状态才可能基本一致或者彼此相似,这样也只有它们才有可能以比较集中的方式使组分作为一个整体在色谱柱中运动。被固定液溶解或吸附的那部分组分分子可能已失去了在色谱柱中集中运动的条件,它们应该脱离了组分整体部分在色谱柱中的运动了。

在色谱柱中,从微观角度分析,如果把流动相占据的空间看作是流动相中分子颗粒的运动空间,那么进入到流动相中的试样的一个组分,其在色谱柱中的运动从根本上说是一群性质相同的分子颗粒,在一定条件下以相对集中的状态在这个空间中基本都朝着一定的方向运动。它们的运动就像是在大海中一种正在群游的鱼那样步调一致。如果从宏观角度来分析这种现象,一个组分的分子在流动相中集中运动的结果,必然会使组分在色谱柱中形成一个正在沿色谱柱方向移动的含有该组分的“物质带”,而色谱柱的结构又决定了该物质带在色谱柱纵向上必然会形成一定的长度。这就如同在比较远的位置观看那群正在群游的鱼,虽然看不清那是一群鱼在游,却可以发现是一个东西在移动。在色谱分析中,这个在色谱柱中含有一种组分且具有一定长度的物质带称之为该组分在色谱柱中的“谱带”。“谱带”实际上是一种物质微观变化在宏观上的整体体现。

在色谱分析中,一个谱带是指含有一种组分的这部分流动相,组分的运动就是指组分谱带的运动。由于流体的可压缩性(主要指气体)和流体中物质的扩散作用,在色谱柱中运动的组分谱带随时都会发生一定程度的扩展现象,使谱带相应变宽;不同的组分谱带既可以表现为相互重叠的状态,又可以表现为相互分离的状态;在色谱柱中,一个试样中不同组分的分离过程则是指相互重叠的不同组分谱带的分离过程,即组分的分离即是组分谱带的分离。

在色谱图中,组分的色谱峰是对组分谱带的一种反映。相互重叠的色谱峰表示相关的组分谱带在色谱柱中还尚未得到分离,此时,它们的谱带根据实际情况全部或部分正处于你中有我、我中有你的状态;相互独立的色谱峰表示相关的组分谱带在色谱柱中已完成了分离;一个独立的色谱峰的峰宽 W ,反映的是一个组分谱带经过了在色谱柱中的运动过程之后,按照先后顺序离开色谱柱出口后经过检测器的时间,而整个色谱峰峰高 h 的变化,则反映的是该组分谱带在离开色谱柱出口后经过检测器的过程中,组分在流动相中浓度或量的变化。

如果用“ l ”表示一个在色谱柱出口处状态下的组分谱带的谱带长度,用“ v ”表示其在色谱柱出

口处移动的速度, 那么这个长度为 l 的谱带以速度 v 通过色谱柱出口处的时间即该组分在色谱图中色谱峰的峰底宽 W 为:

$$W = \frac{l}{v} \quad (2)$$

由于溶剂对溶质的溶解是绝对存在的, 这样试样中被色谱柱最终分离的组分应该并不是试样中组分的全部, 而只包括在色谱柱中一直保持整体运动的这部分组分, 被固定液溶解的试样中的那部分组分并没有参与本次分离过程; 在不同的色谱柱中以及不同时间同一色谱柱的固定液对组分不同的溶解状态, 决定了即使对于同一试样的不同次检测, 固定液溶解试样中相同组分的量会出现不同的情况。色谱定量分析都使用的是相对法, 显然, 这种固定液对组分溶解不一致的现象肯定会对色谱定量分析产生相应的影响。因此, 固定液对组分的溶解现象正是影响色谱定量分析准确性的一个主要原因。

溶解的稳定性是相对的, 依据组分在两相间的平衡关系, 当流动相中只有载气通过时, 溶解到固定液中的组分会缓慢地、连续地从固定液中挥发出来又回到流动相中。其实, 溶解到固定液中的物质缓慢从固定相中挥发出来回到流动相中, 然后又随流动相一起离开色谱柱, 是形成色谱仪检测器基线的一个主要原因。

4 对色谱柱分离组分原理的重新解释

因为溶解现象一旦发生, 溶质是很难快速从溶液中再分离出来的, 所以试样中的组分要在色谱柱中被分离, 就不能被固定液溶解。试样中的组分如果被固定液溶解, 那么溶解到固定液中的组分要相对稳定地存在于固定液中, 是不能参与试样中组分在色谱柱中的本次分离过程的。试样中被色谱柱最终分离的组分, 应该主要包括没有被固定液溶解的试样中的这部分组分。固定液对流动相中组分分离起作用的只能是固定液的表面。

原来关于气液色谱对组分的分离是由于不同组分在固定液中被溶解的时间不相同的解释是值得质疑的。这样, 建立在“溶解、挥发”基础上的“塔板理论”和“速率理论”就需要重新讨论。其实, 用“塔板理论”来解释色谱现象本身就是一种假设, 而“速率理论”又是建立在“塔板理论”基础之上的, 是对“塔板理论”的进一步发展。当人们对一些客观现象还不明其理的时候, 适当地运用假设来提高对其的认识也是有必要的, 这也是理论分析中较为常用的一种方法。但是应该清楚的是, 假设的运用只是一种权宜之计, 是暂时的, 它是人们对某一事物或规律认识不足的产物, 很多的假设并不是真正代表着客观事实。随着人们对这一事物或规律认识的不断加深, 假设最终会被与客观实际相符的解释所取代。

既然如此, 那么组分在色谱柱中分离又是基于什么原因呢? 结合前面的分析, 笔者认为主要有两个原因。

一是从物质运动规律的角度分析, 一个正在色谱柱中运动的流动相, 对于该流动相中不同性质的组分分子来说, 由于它们在相对分子质量、分子大小、分子的空间结构及分子间相互作用力等一些物理化学性质方面的差异, 决定了不同性质的组分分子在流动相中的运动状态也是有差异的。这种差异往往会在不同性质的组分分子在沿色谱柱方向上运动速度的不同上得到一定的体现。例如只要拿出一张气相色谱的色谱图, 常常可以发现总是相对分子质量小的组分先出峰, 相对分子质量大的组分后出峰。出现这一现象的一个主要因素就是对于一个气体流动相, 由于气体中分子之间的相互结合力都很弱, 这样在一定的压力下, 在以载气分子为主的流动相分子的动量传递过程中, 相对分子质量小(轻)的组分分子在流动相中的运动速度就快些, 组分谱带在色谱柱中移动的时间短, 而相对分子质量大(重)的组分分子在流动相中的运动速度就慢些, 组分谱带在色谱柱中移动的时间长。从这一方面分析, 可以确定流动相自身就具备一定的分离能力。组分之间物理化学性质上的差异应该是色谱现象发

生的内因。其实除了分子间的结合力比较大的固体和黏性很大的液体之外,根本就不存在流动相中所有不同组分的运动状态都会不加区别地同载气或载液的运动状态保持一致的情况。认为流动相中所有组分都随载气或载液的运动保持一致的观点应该是错误的,因为它明显违背物质运动的基本规律。正是这一错误的观点引导人们提出了组分在色谱柱流动相中运动的时间(死时间 t_m)和在固定相中滞留的时间(调整保留时间 t_R)这两个错误的基本概念,从而进一步使人们曲解了色谱现象。

二是当试样随流动相进入色谱柱后,在流动相中运动的组分分子会与固定相表面发生接触并产生一定的作用力。在通常情况下,这个力对组分分子在流动相中的运动起阻碍作用,它会降低组分分子的运动速度。由于分子间的相互作用力的大小是由分子的性质决定的,其往往会表现出一定的选择性,因此,当不同性质的组分分子与相同性质的固定液表面发生接触时,应该会产生不同的相互作用力。由于外力是影响物质运动的主要因素之一,因此这种不同的相互作用力就成为了影响不同性质的组分分子在流动相中运动出现差异的一个重要原因。一般情况下,在一条色谱柱中,与固定相表面产生的分子间相互作用力小的组分分子,其在流动相中运动的速度就可能会快些,而与固定相表面产生的分子间相互作用力大的组分分子,其在流动相中运动的速度就可能会慢些。固定相表面对正在运动的流动相中的分子产生的作用力应该是色谱现象发生的关键性外因。从这一点可以看出,要想得到好的分离效果,固定相的选择很重要,这一点甚至是决定分离效果和效率的最主要因素。

在以上两个因素共同影响下,流动相中不同性质的组分分子的运动状态可能会出现一定差异,而这种差异的出现又会使一个试样中不同组分的谱带在色谱柱中移动的速度不一样,当各组分谱带在色谱柱中运动足够的时间或柱长后,不同组分就得到了分离。其实,在一个流动相中,不同组分分子之间运动速度的差异正是色谱现象发生的根本原因。

色谱现象实际上与小河流水是一个道理。原先在一条河里聚集了很多不同物体,当这些物体开始一起随河水流动以后,由于不同物体之间一些相关方面的差异,有的物体随河水流动的速度会快些,有的物体随河水流动的速度会慢些。随着河水的不断流动,这些物体之间的距离就会逐渐被拉开。如果小河中有一些固定的礁石,由于礁石的阻碍作用,河水中物体之间的间距又会以相对快的速度被拉开。在这里,河水可以看成是流动相,在河水中随河水一起流动的物体可以看成是组分,河中的礁石可以看成是固定相。从本质上说,这种分离现象也是一种色谱现象,因为该分离现象同样也发生在流体中,只不过被分离的这些物质颗粒都比较大而已。

实际上根据流体中被分离颗粒的大小,可以把色谱现象分为宏观色谱现象和微观色谱现象。上面举的小河流水的例子就是一种宏观色谱现象,而通常分析的色谱现象则基本都是微观色谱现象。微观色谱现象在宏观上也可能会得到一定的体现,如颜色等。

当运用上述方法对其他形式的色谱法做了具体仔细的分析之后,就可以发现所有色谱现象都具有一个共同的特点:色谱分离现象都是流体中的物质发生在流体中的一种变化。如果以此观点为基本观点对色谱现象进行具体分析,原先解释不了的色谱现象都可以得到客观合理的解释,同时原来解决不了的许多色谱问题也就迎刃而解了。

其实对于色谱现象无须做过于复杂的解释,它只是流体中的物质发生在流体中的一种物理变化,运用经典的力学原理完全可以解释。

色谱现象是一种普通和普遍的自然现象,只是人们在特定的条件下利用了这一现象而已。

一切色谱现象的发生,都是流动相在运动过程中,在固定相参与作用下,流动相中不同组分发生在流动相中的一种变化。试样中不同组分是在随流动相一起运动的过程中逐渐在流动相中发生相互分离的现象的。固定相在色谱现象中所起的作用是对流动相中不同的组分分子产生不同的作用力,从而对不同组分分子在流动相中的运动状态产生了不同的影响,进而进一步影响了组分谱带在色谱柱中移动的速度,加快了组分分离的过程。

无论什么物态的色谱分析方法,其分离组分的原理是相同的:试样集中进入到流动相后随流动相在色谱系统中运动。当流动相在运动过程中与固定相发生接触时,流动相中的微粒(一般为分子级别)会与固定相发生相互作用。由于试样中各组分物理化学性质的不同以及这些组分的分子与固定相表面接触时产生的作用力的不同,使不同组分的谱带在色谱系统中移动的速度不一样,当各组分在色谱系统中运动足够的时间(或一定距离)后,不同组分在色谱系统中得到了分离。

5 对色谱现象的研究

其实,色谱现象是流体运动的一种表现,对色谱运动规律的研究也就是对流体运动规律的研究。现在可以确定如下一条关于流体运动方面的基本规律:

流体中的不同物质颗粒在流体中的运动状态根据具体情况是有相应区别的;流体在运动的过程中与其他物质相接触,如果流体中的物质颗粒与接触物产生力的作用,那么该物质颗粒在流体中的运动状态会发生相应的改变,而流体中物质颗粒运动状态的变化是流体和发生接触的物质对该物质颗粒共同作用的结果。

流体中的物质颗粒是指组成流体或随流体一起运动且在流体中能够独立运动的物质的基本单位,而流体中物质颗粒运动的这种变化只是该颗粒在随流体运动的过程中发生的一种变化。如果该物质颗粒由于某种原因离开了流体或被其他物质吸附或阻挡,不再随流体一起运动,那么从该物质颗粒脱离流体运动的那一刻起,该物质颗粒在流体中的运动将结束。

现在所遇到的一切色谱现象都完全遵循这一规律。在色谱分析法中,流体运动的这一现象是放在一些特定的条件下进行的,这些条件又决定了色谱现象具有一些自己的特点

1) 含有待分离混合物(试样)的流体只能集中占据流动相的一部分,使其中的组分在色谱系统中形成具有一定宽度的该物质的谱带。如果含有混合物的流体在流动相中分散得太开(组分谱带过宽)或充满了整个流动相,是很难或不能形成色谱现象的。在一定的条件下,混合物在流动相中越集中,即组分的谱带越窄,其中的组分就越容易被分离。组分在流体中的“集中性”应该是色谱现象发生的一个必要条件。

2) 与流动相发生接触的物质(固定相)要在色谱系统中相对固定地存在,流动相要频繁地与固定相发生接触作用。

3) 发生色谱现象的一个重要条件是要保证流动相中的单个分子与固定相的有效接触。流动相黏度太大不仅会增加流动相中所有分子的分子间结合力,同时还会阻碍流动相中的单个分子与固定相的接触作用,从而影响流动相中色谱现象的发生。气体流动相不存在流体黏度的问题,液体流动相的黏度越低越好。

4) 流动相在运动的过程中与固定相发生接触,更为强调固定相对流动相的作用,要求固定相对流动相中不同组分的分子要产生不同的作用力,以增加不同组分谱带在流动相中移动速度的差距。

顾名思义,只有能流动的物质才能被用来作为流动相。但对于固定相来说,只要能在色谱系统内相对固定存在的物质都可以作为固定相。

由于物质间的相互作用是客观存在的,因此自然界中一切物质都有成为固定相的可能。作为色谱现象的固定相必须同时具备两个条件:一是这些物质必须在色谱系统中不随或相对不随流动相一起运动;二是这些物质必须在色谱系统中与流动相中的物质发生力的作用。

如果有办法能把气态物质相对固定在色谱系统内,用气态物质作为固定相也是有可能的。尽管现在所使用的固定相大多是一些实体的物质形态,但是一些非实体的物质形态同样也可以成为固定相,如能量场等。毛细管电泳分离混合物中组分的方法应该算是以电场为固定相的色谱分析法。在毛细管电泳中,由于作为固定相的电场是每时每刻作用在流动相上的,电场对被分离组分中的组分分子的作用

用力也是随时存在的，不像在目前的很多色谱分析中，固定相是在间断地对运动着的组分分子起作用。因此，在电场强度不变的情况和毛细管是直的状态下，组分分子在色谱柱中可以做匀速直线运动。与一般的色谱现象相比，毛细管电泳另外的一个特点是：电场固定相对流动相中有的组分的运动是起加速的作用，而对有的组分的运动是起减速的作用。

除了电场外，还可以考虑用磁场、振动波、超声波、一定频率的电磁波等能量场作为固定相的色谱分析方法。只要是能对流动相中的组分产生作用力，而且还能对流动相中不同组分起到实际的分离效果的物质，都有作固定相的价值。在能提高分离效果的前提下，还可以考虑把不同物质形态的固定相结合起来使用。

6 对色谱现象的新定义

通过以上分析，可以给色谱现象下这样一个定义：流体中不同物质在流体中发生相互分离的现象，统称为色谱现象。

参 考 文 献

- [1] 朱振中. 仪器分析. 第2版. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 135.
- [2] 朱振中. 仪器分析. 第2版. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 137-138.