

Handbook of Analytical Chemistry

分析化学手册

第三版

5

气相色谱分析

许国旺 主编

侯晓莉 朱书奎 副主编



化学工业出版社

分析化学手册

第三版

5

气相色谱分析

许国旺 主编

侯晓莉 朱书奎 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《分析化学手册》(第三版)第5分册,本分册内容由三篇构成:第一篇是气相色谱方法,包括气相色谱概论和基本术语、色谱仪、流动相、固定相、色谱柱、检测器、定性分析、定量分析、数据处理、柱系统的选择和操作条件的优化、多维气相色谱、联用技术、手性分离、常用的预处理技术、调试与故障分析、常用的辅助技术及数据等;第二篇是气相色谱定性用数据选集,收录了国内外色谱工作者至2016年为止发表的用于定性的保留指数数据数千个;第三篇是色谱图选集,收集了典型的重要色谱分离谱图近千张。

修订后,本书进一步贴近学科发展实际,增强了实用性,可为色谱工作者提供分析各类样品的方法途径及参考数据,内容丰富,资料翔实,可供各行业从事色谱分析工作的人员查阅参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学手册. 5. 气相色谱分析/许国旺主编. —3版.
北京:化学工业出版社, 2016.10
ISBN 978-7-122-28553-9

I. ①分… II. ①许… III. ①分析化学-手册②气相色谱-手册 IV. ①O65-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 280864 号

责任编辑:傅聪智 李晓红 任惠敏
责任校对:王 静

文字编辑:陈 雨 孙凤英
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张72 $\frac{3}{4}$ 彩插2 字数1838千字 2016年10月北京第3版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:248.00 元

版权所有 违者必究

《分析化学手册》(第三版)编委会

主 任: 汪尔康

副主任: 江桂斌 陈洪渊 张玉奎

委 员 (按姓氏汉语拼音排序):

柴之芳	中国科学院院士 中国科学院高能物理研究所
陈洪渊	中国科学院院士 南京大学
陈焕文	东华理工大学
陈 义	中国科学院化学研究所
丛浦珠	中国医学科学院药用植物研究所
邓 勃	清华大学
董绍俊	发展中国家科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
郭伟强	浙江大学
江桂斌	中国科学院院士 中国科学院生态环境研究中心
江云宝	厦门大学
柯以侃	北京化工大学
梁逸曾	中南大学
刘振海	中国科学院长春应用化学研究所
庞代文	武汉大学
邵元华	北京大学
苏 彬	浙江大学
汪尔康	中国科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
王 敏	浙江大学

吴海龙	湖南大学
许国旺	中国科学院大连化学物理研究所
严秀平	南开大学
杨峻山	中国医学科学院药用植物研究所
杨芑原	复旦大学
杨秀荣	中国科学院院士
	中国科学院长春应用化学研究所
姚守拙	中国科学院院士
	湖南大学, 湖南师范大学
于德泉	中国工程院院士
	中国医学科学院药物研究所
俞汝勤	中国科学院院士
	湖南大学
张新荣	清华大学
张玉奎	中国科学院院士
	中国科学院大连化学物理研究所
赵墨田	中国计量科学研究院
郑国经	北京首钢冶金研究院
	(现北冶功能材料有限公司)
郑 健	中华人民共和国科学技术部
朱俊杰	南京大学
庄乾坤	国家自然科学基金委员会化学科学部

序

分析化学是人们获得物质组成、结构及相关信息的科学，即测量与表征的科学。其主要任务是鉴定物质的化学组成及含量测定、确定物质的结构形态及其与物质性质之间的关系。分析化学是一门社会和科技发展迫切需要的、多学科交叉结合的综合性科学。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会需求对现存的方法和技术的挑战，因此实际上已发展成为“分析科学”。

《分析化学手册》是一套全面反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具书。《分析化学手册》第一版于 1979 年出版，有 6 个分册；第二版扩充为 10 个分册，于 1996 年至 2000 年陆续出版。手册出版后，受到广大读者的欢迎，成为国内很多分析化验室和化学实验室的必备图书，对我国科技进步和社会发展都产生了重要作用。

进入 21 世纪，随着科技进步和社会发展对分析化学提出的种种要求，各种新的分析手段、仪器设备、信息技术的出现，极大地丰富了分析化学学科的内涵、促进了学科的发展。为更好总结这些进展，为广大读者服务，化学工业出版社自 2010 年起开始启动《分析化学手册》（第三版）的修订工作，成立了由分析化学界 30 余位专家组成的编委会，这些专家包括了 10 位中国科学院院士、中国工程院院士和发展中国家科学院院士，多位长江学者特聘教授和国家杰出青年基金获得者，以及各领域经验丰富的专家。在编委会的领导下，作者、编辑、编委通力合作，历时六年完成了这套 1800 余万字的大型工具书。

本次修订保持了第二版 10 分册的基本架构，将其中的 3 个分册进行拆分，扩充为 6 册，最终形成 10 分册 13 册的格局：

- | | | | |
|----|-----------|----|---------------|
| 1 | 基础知识与安全知识 | 7A | 氢-1 核磁共振波谱分析 |
| 2 | 化学分析 | 7B | 碳-13 核磁共振波谱分析 |
| 3A | 原子光谱分析 | 8 | 热分析与量热学 |
| 3B | 分子光谱分析 | 9A | 有机质谱分析 |
| 4 | 电分析化学 | 9B | 无机质谱分析 |
| 5 | 气相色谱分析 | 10 | 化学计量学 |
| 6 | 液相色谱分析 | | |

其中,原《光谱分析》拆分为《原子光谱分析》和《分子光谱分析》;《核磁共振波谱分析》拆分为《氢-1核磁共振波谱分析》和《碳-13核磁共振波谱分析》;《质谱分析》新增加了无机质谱分析的内容,拆分为《有机质谱分析》和《无机质谱分析》,并对仪器结构及方法原理进行了全面的更新。另外,《热分析》增加了量热学方面的内容,分册名变更为《热分析与量热学》。

本版修订秉承的宗旨:一、保持手册一贯的权威性和典型性,体现预见性和前瞻性,突出新颖性和实用性;二、继承手册的数据查阅功能,同时注重对分析方法和技术的介绍;三、着重收录了基础性理论和发展较成熟的方法与技术,删除已废弃的或过时的内容,更新有关数据,增补各领域近十年来的新方法、新成果,特别是计算机的应用、多种分析技术联用、分析技术在生命科学中的应用等方面的内容;四、在编排方式上,突出手册的可查阅性,各分册均编排主题词索引,与目录相互补充,对于数据表格、图谱比较多的分册,增加表索引和谱图索引,部分分册增设了符号与缩略语对照。

手册第三版获得了国家出版基金项目的支持,编写与修订工作得到了我国分析化学界同仁的大力支持,全套书的修订出版凝聚了他们大量的心血和期望,在此谨向他们,以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研院所及厂矿企业的专家和同行,致以诚挚的谢意。同时我们也真诚期待广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》(第三版)编委会
2016年4月

前 言

气相色谱是 20 世纪 50 年代出现的一项重大科学技术成就, 是一种非常有用的分离、分析复杂样品的技术。《分析化学手册》第一版的《气相色谱分析》是作为第四分册的上册出现的, 由成都科技大学分析化学教研室编写。在 1999 年出版的《分析化学手册》第二版中, 《气相色谱分析》已作为第五分册独立成册, 由中国科学院大连化学物理研究所李浩春研究员主编。

经过 10 多年的发展, 气相色谱出现了新颖的仪器设备、联用技术及更高分辨、高效的分离检测技术, 在工业、农业、民生、国防、科研等各方面也有了更广泛、深入的应用, 同时, 一些老旧的技术、设备也被逐渐淘汰, 《气相色谱分析》已不能满足读者的需求, 有必要在第二版的基础上进行修订。受《分析化学手册》(第三版) 编委会和化学工业出版社的委托, 本分册由中国科学院大连化学物理研究所国家色谱中心组织编修, 许国旺研究员任主编, 侯晓莉、朱书奎任副主编。第二、三、二十四章由路鑫研究员编写, 第四章由许国旺研究员编写, 第九、十二、三十六章由孔宏伟副研究员编写, 第十、十三、二十六、三十二章由赵春霞副研究员编写, 第十七、二十三章由胡春秀副研究员编写, 第十八、三十五章由周丽娜博士编写, 第二十五章由赵欣捷副研究员编写, 第二十八、三十一章由石先哲副研究员编写。还有多位曾在大连化学物理研究所从事气相色谱研究、毕业后就职于其他单位的专业人员参加了此次编修: 第五、三十章由梅素容教授(华中科技大学)编写, 第六、二十九章由马晨菲博士(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院)编写, 第八、二十一、二十七章由周佳博士(浙江中医药大学)编写, 第十一、十五、二十章由朱书奎教授[中国地质大学(武汉)]编写, 第十四、十九章由王媛博士(Analsoft Consulting Inc., Canada)编写, 第十六、二十二章由王畅副教授(苏州大学)编写, 第三十三章由翁前锋副教授(辽宁师范大学)编写。中粮集团营养健康研究院的杨永坛研究员也被邀请编写第一、七、三十四章。全书由主编们汇总定稿。

本分册内容由三篇构成, 第一篇是气相色谱方法, 包括气相色谱概论和基本术语、色谱仪、流动相、固定相、色谱柱、检测器、定性分析、定量分析、数据处理、柱系统的选择和操作条件的优化、多维气相色谱、联用技术、手性分离、常用的预处理技术、调试与故障分析、常用的辅助技术及数据等。此部分与第二版相比, 柱系统的选择和操作条件的优化、多维气相色谱、联用技术、手性分离、常用的预处理技术是新增的五章, 更加详细地突出了气相色谱备受关注的內容。

第二篇是文献中报道的用于气相色谱分析定性的保留指数数据。与第二版相比, 去掉了定量校正因子数据, 删减了已废弃的气相色谱方法测定的保留指数数据, 增补收集了 1997 年以来各种物质保留指数的实验值, 这些化合物的保留指数可用于色谱峰的定性。汇编时按照表中化合物类别或产品类别安排。

第三篇删减了第二版中不再先进的气相色谱方法所得之色谱图, 增补了 1997 年以来报道的相关典型色谱图。色谱图分类是以其主要组分的类别或样品来源为依据。

本分册引用来源为国内外出版的气相色谱书籍、杂志、会议论文集及一些大色谱公司发行的资料, 力求具有实用性、先进性和代表性, 满足各层次色谱工作者查阅参考的需要。

感谢第二版各位编者给本分册打下的良好基础, 使本次修订能在较高的起点上完成。在本手册的修订过程中, 相关作者部门的职工李艳丽, 研究生刘心昱、李丽丽、王利超、邵亚平、赵洁好、赵燕妮、轩秋慧、王霜原、秦倩、王博弘、傅燕青、王志超、罗萍、颜敏、赵明晓、庞丽玲、陶芸等也参与了文献查阅、翻译工作, 吕世峰、于淑新等也在前期参加了部分的数据采集工作, 在此一并致谢。

在修订过程中化学工业出版社责任编辑为本次再版倾注了大量时间和精力, 组织审稿, 提出许多宝贵意见, 在此对本书责任编辑及审稿者表示衷心感谢。

因编撰者在专业知识面及学术水平上的局限, 本书不当及疏漏之处在所难免, 切望广大读者批评指正。

编 者
2016 年 10 月于大连

目 录

第一篇 气相色谱方法

第一章 气相色谱概论和基本术语	2
第一节 色谱法历史与色谱法的发展	2
第二节 气相色谱的分类和基本原理	4
第三节 气相色谱的基本术语	5
第四节 气相色谱基本理论	8
一、色谱热力学理论	8
二、塔板理论	10
三、速率理论	13
四、分离度	14
参考文献	15
第二章 气相色谱仪	16
第一节 概述	16
第二节 填充柱气相色谱仪	16
第三节 毛细管柱气相色谱仪	17
第四节 特殊用途气相色谱仪	18
一、裂解气相色谱仪	18
二、制备气相色谱仪	21
三、过程气相色谱仪	22
第五节 常见商用气相色谱仪的性能参数	23
参考文献	34
第三章 气相色谱流动相	35
第一节 常用载气及性质	35
第二节 载气的纯化方法	35
第三节 载气对分离和检测的影响	36
一、载气的选择	36
二、载气与柱效	36
三、载气与检测器	38
参考文献	38
第四章 气相色谱固定相	39
第一节 固体固定相	39
一、无机吸附剂	39
二、多孔聚合物	46
第二节 液体固定相	53
一、载体	53
二、固定液	57
第三节 固定相的选择	100
一、固定相的优选	100
二、固定相的选择	107
参考文献	112
第五章 气相色谱柱	114
第一节 填充柱	114
一、柱管材质及预处理	114
二、固定相的制备	114
第二节 空心柱	115
一、空心柱种类	115
二、柱管的预处理	117
三、固定液的准备	120
四、固定液的涂渍与交联固化	120
五、空心柱与填充柱的比较	122
第三节 色谱柱的性能评价	123
一、分离能力	123
二、毛细管柱的活性	125
第四节 新型色谱柱制备技术	126
一、溶胶-凝胶技术	126
二、整体柱技术	128
参考文献	128
第六章 检测器	130
第一节 检测器的分类	130
一、按流出曲线类型分类	130
二、按检测特性分类	131

三、按检测原理分类	131	第八章 气相色谱定量分析	179
四、其他分类方法	132	第一节 气相色谱定量分析的基础	179
第二节 检测器的评价	132	一、定量校正因子的测定	179
一、基线噪声与基线漂移	132	二、色谱峰面积的测定	187
二、线性范围	133	第二节 常用的气相色谱定量分析方法	191
三、灵敏度	134	一、归一化法	191
四、检测限	134	二、外标法	191
五、最小检测量与最小检测浓度	135	三、内标法	192
六、响应时间	135	四、标准加入法	192
七、选择性	136	五、不同定量方法的比较	193
第三节 常用检测器	136	第三节 定量分析误差	194
一、热导检测器	136	一、误差的主要来源	194
二、氢火焰离子化检测器	142	二、误差的分类	195
三、火焰光度检测器	145	三、误差的表示方法及处理	196
四、氮磷检测器	147	参考文献	197
五、电子捕获检测器	149	第九章 气相色谱数据处理	199
六、谱学检测器	154	第一节 气相色谱数据处理方法	199
第四节 其他类型检测器	154	一、噪声平滑处理	199
一、光离子化检测器	154	二、色谱峰的检测判别方法	201
二、霍尔微电解电导检测器	154	三、峰基线的确定	204
三、原子发射检测器	154	第二节 气相色谱质谱数据处理	205
四、化学发光检测器	155	一、定性谱图的获取	205
五、氦离子化检测器	155	二、谱图的定性分析	208
六、多种检测器联用	156	参考文献	209
参考文献	157	第十章 气相色谱柱系统的选择和 操作条件的优化	210
第七章 气相色谱定性分析	158	第一节 载气种类及线速的确定	210
第一节 保留值定性法	158	第二节 气相色谱柱参数的选择	214
一、直接定性法	158	一、柱长	214
二、相对保留值定性法	159	二、柱内径	214
三、保留指数法	159	三、液膜厚度	215
四、用经验规律和文献值进行定性分析	163	四、柱参数对压降的影响	215
第二节 检测器定性法	167	五、柱参数对最小检出量、样品容量及 工作范围的影响	216
一、联用仪器定性法	167	第三节 柱温和温度程序的优化	216
二、选择性检测器定性	167	参考文献	221
第三节 化学方法定性法	169	第十一章 多维气相色谱法	223
一、化学试剂定性法	169	第一节 概论	223
二、化学反应定性法	175		
三、热裂解法定性	176		
参考文献	178		

第二节 传统的多维气相色谱法·····	223	二、同时蒸馏萃取·····	270
一、柱切换技术·····	223	三、浊点萃取技术·····	271
二、中心切割的二维气相色谱法·····	225	四、加速溶剂萃取·····	272
三、LC-GC 多维系统·····	226	第三节 液相微萃取技术·····	273
第三节 全二维气相色谱法·····	228	一、直接液相微萃取·····	273
一、全二维气相色谱法简介·····	228	二、液相微萃取/后萃取·····	274
二、GC×GC 仪器·····	230	三、多孔中空纤维膜液相微萃取·····	274
三、GC×GC 应用·····	235	四、顶空液相微萃取·····	275
参考文献·····	249	五、分散液相微萃取·····	275
第十二章 气相色谱联用技术·····	251	六、悬浮固化液相微萃取·····	276
第一节 气相色谱质谱联用技术·····	251	第四节 固相萃取技术·····	276
一、色谱单元·····	252	一、固相萃取法·····	276
二、质谱单元·····	252	二、基质固相分散萃取法·····	278
三、GC-MS 使用注意事项和技巧·····	258	三、QuEChERS 法·····	279
第二节 气相色谱傅里叶变换红外光谱 联用技术·····	259	第五节 固相微萃取技术·····	280
参考文献·····	260	一、固相微萃取法·····	280
第十三章 气相色谱中的手性分离·····	261	二、搅拌棒吸附萃取·····	283
第一节 概述·····	261	第六节 其他作用辅助萃取技术·····	284
第二节 手性化合物的常用分离方法·····	261	一、微波辅助提取·····	284
第三节 常见手性固定相·····	262	二、超声波辅助提取·····	284
一、氢键型手性固定相·····	262	三、超临界流体萃取·····	285
二、金属配体作用手性固定相·····	263	第七节 基于色谱的选择性净化技术·····	286
三、形成包合物的手性固定相·····	263	一、凝胶渗透色谱·····	287
四、其他手性固定相·····	264	二、免疫亲和色谱·····	287
第四节 典型应用·····	265	三、分子印迹·····	288
一、手性药物的分离和测定·····	265	参考文献·····	289
二、农药及其中间体的对映体分离·····	265	第十五章 气相色谱的调试与故障分析·····	291
三、氨基酸的分离和测定·····	267	第一节 气相色谱仪的安装与调试·····	291
参考文献·····	267	一、气相色谱仪在安装时对环境的要求·····	291
第十四章 气相色谱常用的预处理技术·····	269	二、气源准备及净化·····	291
第一节 样品预处理概述·····	269	三、气相色谱仪的安装与调试·····	291
一、样品预处理的目 的·····	269	第二节 常见故障分析和排除方法·····	292
二、样品预处理的要求·····	269	一、气路·····	292
三、样品预处理的类型·····	269	二、色谱柱系统·····	293
第二节 溶剂萃取技术·····	269	三、各系统的加热控制·····	294
一、索式提取·····	270	四、放大器·····	295
		五、检测器·····	295
		六、采集系统·····	296

第三节 气相色谱仪日常维护方法	300
参考文献	300

第十六章 气相色谱常用的辅助技术

及数据	301
第一节 进样技术	301
一、进样方法	301
二、气化方式	303
三、进样方式	303

第二节 顶空分析方法	311
一、顶空分析法的分类	311
二、顶空分析系统中分析条件的优化	312
第三节 化学衍生法	313
一、化学衍生法的目的	313
二、化学衍生方法	313
三、衍生物的制备	317
参考文献	319

第二篇 定性、定量用数据选集

第十七章 烃类化合物的保留指数

第一节 烷烃的保留指数	322
第二节 烯烃与炔烃的保留指数	333
第三节 环烷与环烯烃的保留指数	351
第四节 芳烃的保留指数	362
第五节 其他烃类的保留指数	383
参考文献	395

第十八章 含氧化化合物的保留指数

第一节 醇与酚的保留指数	397
第二节 有机酸与酯的保留指数	412
第三节 酮、醛与醚的保留指数	436
第四节 多种含氧化化合物的保留指数	441
参考文献	449

第十九章 含氮化合物的保留指数

第一节 胺类化合物的保留指数	451
第二节 亚胺类化合物的保留指数	454
第三节 硝基化合物的保留指数	455
第四节 氮苯化合物的保留指数	457
第五节 多环含氮化合物的保留指数	462
第六节 含氨基醚保留指数	469
第七节 含氮农药保留指数	469
参考文献	470

第二十章 含硫化合物的保留指数

第一节 硫醇的保留指数	471
第二节 硫醚的保留指数	473
第三节 多种硫化合物的保留指数	485
参考文献	497

第二十一章 含卤素化合物的保留指数

第一节 卤代烃的保留指数	499
第二节 含卤素酯类的保留指数	508
第三节 多种卤素化合物的保留指数	546
参考文献	556

第二十二章 其他化合物的保留指数

第一节 有机硅化合物的保留指数	558
第二节 医药类化合物的保留指数	564
第三节 氨基酸与氨基醇类化合物的 保留指数	580
第四节 精油组分与萜烯类化合物的 保留指数	585
第五节 农药的保留指数	596
第六节 糖类物质的保留指数	599
第七节 其他化合物及混合物的保留指数	603
参考文献	618

第三篇 谱图选集

第二十三章 烃类化合物色谱图

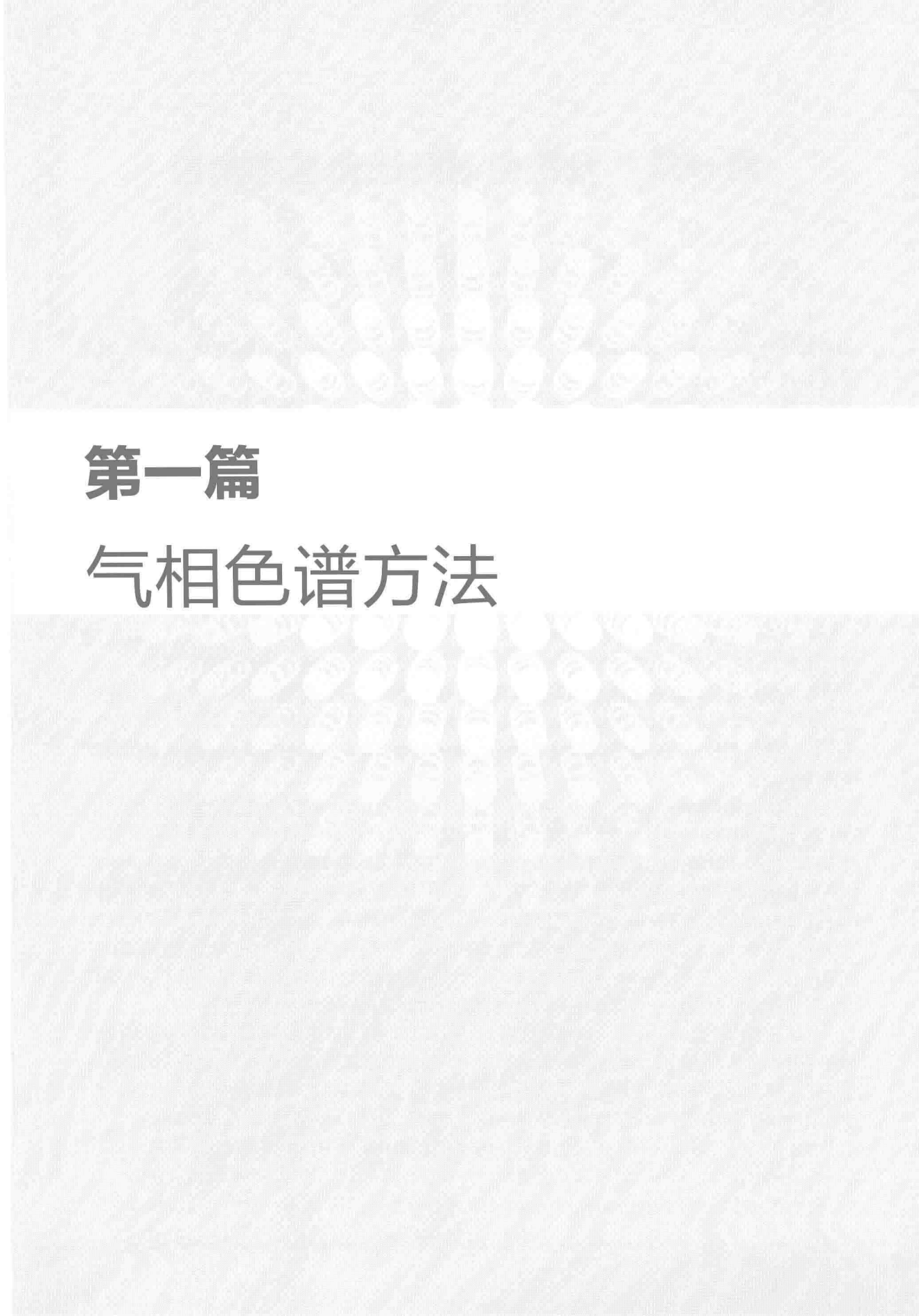
第一节 脂肪烃类色谱图	622
第二节 芳烃色谱图	634
第三节 烃类混合物色谱图	652

参考文献	662
------------	-----

第二十四章 含氧化合物色谱图

第一节 醇与酚的色谱图	663
第二节 有机酸的色谱图	680

第三节 酮、醛与醚的色谱图	703	第三十章 临床医学物质色谱图	848
第四节 含氧混合物的色谱图	712	第一节 尿液的色谱图	848
参考文献	720	第二节 血液与其他体液的色谱图	860
第二十五章 含氮化合物色谱图	722	第三节 组织与细菌类物质的色谱图	879
第一节 硝基化合物色谱图	722	参考文献	884
第二节 胺与酰胺色谱图	725	第三十一章 医药类物质色谱图	886
第三节 吡啶与其他含氮化合物色谱图	735	第一节 西药类物质色谱图	886
参考文献	739	第二节 中药类物质色谱图	904
第二十六章 含硫化合物色谱图	740	参考文献	907
第一节 无机硫化物色谱图	740	第三十二章 香料色谱图	908
第二节 有机硫化物色谱图	741	第一节 植物香气色谱图	908
参考文献	748	第二节 精油与植物提取物色谱图	913
第二十七章 含卤素化合物色谱图	749	第三节 其他香料色谱图	923
第一节 无机卤素化合物色谱图	749	参考文献	926
第二节 有机卤素化合物色谱图	750	第三十三章 食品色谱图	927
一、卤代烃色谱图	750	第一节 食物色谱图	927
二、多种有机卤素化合物色谱图	763	第二节 烟、酒与饮料色谱图	948
参考文献	782	第三节 食品污染物色谱图	978
第二十八章 特殊类化合物色谱图	783	参考文献	996
第一节 元素有机化合物色谱图	783	第三十四章 农药色谱图	998
第二节 对映体化合物色谱图	785	参考文献	1033
第三节 甾族化合物、糖类及其他类	789	第三十五章 环境物质色谱图	1035
参考文献	793	第一节 大气污染物色谱图	1035
第二十九章 石油产品色谱图	794	第二节 水中污染物	1042
第一节 气态烃色谱图	794	第三节 固体中污染物	1087
第二节 石油化工产品色谱图	807	参考文献	1100
第三节 轻馏分油与中间馏分油色谱图	814	第三十六章 其他类化合物色谱图	1102
第四节 重馏分油与原油色谱图	833	参考文献	1111
参考文献	846		
附录 以气相色谱为测定方法的国家标准题录	1112		
主题词索引	1122		
表索引	1126		
谱图索引	1134		



第一篇

气相色谱方法

第一章 气相色谱概论和基本术语

第一节 色谱法历史与色谱法的发展

我们生活中遇到的物质，多数是混合物。若欲知其中各组分为何种物质及其含量是多少，通常有两种方法：一种是先将各组分分离开，然后对已分离的组分进行测定；另一种是不需将组分分离开，直接对感兴趣的组分进行测定。色谱法是属于前者的分离、分析方法，其原理可比喻为一群运动员在一条泥泞的道路顺风赛跑，他们同时起跑后，因本身体力差异及道路、风力的影响，相互间的距离逐渐增大，最后于不同的时间到达终点。若把欲分离的组分视为运动员，固定相与流动相各为道路上的泥泞与顺风，色谱柱为道路，那么可以将色谱法分离、分析的原理写成：利用组分在体系中固定相与流动相的分配有差异，当组分在两相中反复多次进行分配并随流动相向前移动，各组分沿色谱柱运动的速度就不同，分配系数小的组分较快地从色谱柱流出。我们还可以进一步写出色谱法的定义：依此原理将混合物组分进行分离和测定的方法，称为色谱法。

据考证，古罗马人曾利用此原理的技术分析过染料与色素^[1]。1850 年德国染料化学家 F. F. Runge 撰写的《染料化学》(“Farbenchemie”)中，所叙述的检查染料成分的方法，就与现在的纸色谱法类似^[2]。色谱法是一种重要的分离分析方法，它是根据不同物质在两相中具有不同的分配系数(或吸附系数)而实现分离的。在色谱技术中，流动相为气体的称为气相色谱，流动相为液体的称为液相色谱。固定相可以装在柱内也可以做成薄层，前者称为柱色谱，后者称为薄层色谱。根据色谱法原理制成的仪器称为色谱仪，目前，主要有气相色谱仪和液相色谱仪。

近代首先认识到这种分离现象和分离方法大有可为的是俄国的植物学家茨维特。1903 年 3 月 21 日他在华沙自然科学学会会议上，提出题目为“一种新型吸附现象及其在生化分析上的应用”论文，叙述了应用吸附剂分离植物色素的新方法。他将叶绿体色素的石油醚抽提液倾入装有碳酸钙的吸附剂的玻璃柱管上端，然后用纯石油醚进行淋洗，结果不同色素按吸附顺序在管内形成相应的彩色环带，就像光谱一样。他在 1906 年《德国植物学杂志》上发表的另一篇文章中，命名这些光带为色谱图，玻璃管称为“色谱柱”，碳酸钙称为“固定相”，石油醚称为“流动相”^[3]。Tswett 开创的方法叫作“液固色谱法”，这就是色谱法的起源。在 1907 年的德国生物学会会议上，展示过有植物色带的柱管和提纯的植物色素溶液^[4]。

这是最初的色谱法，色谱一词也由此得名。1941 年，英国科学家 Martin 和 Synge 提出了液液分配色谱法，他们以水饱和的硅胶为固定相，以氯仿和乙醇混合液为流动相，分离了乙酰氨基酸，这是基于分配原理分离的分配色谱法^[5]。并且在研究液液分配色谱时，预言可以使用气体作为流动相，即气液色谱法；并在此基础上提出了塔板理论。色谱法真正作为一种技术在 20 世纪 50 年代有了很大的发展。1950 年，Martin 和 James 使用硅藻土助滤剂做载体，硅油为固定相，用气体流动相对脂肪酸进行精细分离，这就是气液分配色谱的起源。后来，他们在 1952 年的 *Biochemical Journal* 上又连续发表了 3 篇论文，叙述了用气相色谱分

离低碳数脂肪酸、挥发性胺和吡啶类同系物的方法,这标志着气相色谱法正式进入历史舞台,James 与 Martin 在提出气相色谱法的同时,发明了世界上第一台气相色谱检测器,它是一个接在填充柱出口的滴定装置。在报道用气相色谱法分析低沸点脂肪酸、胺类、吡啶同系物结果的同时,又在理论上对色谱流出曲线形成的形状、色谱的定性指标、影响色谱柱柱效的因素做了粗略的说明,奠定了气相色谱大发展的基础。

1954 年, Ray 发明了热导池检测器,开创了现代气相色谱检测器的时代。1958 年, McWilliam 和 Harley 同时发明了氢火焰离子化检测器,这也是现在应用最为广泛的检测器之一^[6,7]。同年, Lovelock 发明了氮离子化检测器,灵敏度提高了 2~3 个数量级^[8]。20 世纪 60~70 年代,由于气相色谱痕量分析的需求,一些高灵敏度、高选择性检测器陆续出现。1960 年, Lovelock 发明电子俘获检测器^[9]; 1966 年, Brody 发明了火焰光度检测器^[10]; 1974 年, Kolb 和 Bischoff 提出了电加热的氮磷检测器^[11]。同时,电子技术的发展也使得原有检测器在结构和电路上得到重大改进,性能得到相应提高。20 世纪 80 年代,弹性石英毛细管柱的广泛应用使检测器的发展呈现出体积小、响应快、灵敏度高、选择性好的趋势。计算机和软件的发展也使传统检测器的灵敏度和稳定性得到很大提高。此外还出现了一些新型的检测器,如化学发光检测器、傅里叶红外光谱检测器、质谱检测器、原子发射光谱检测器等^[12~18]。进入 20 世纪 90 年代后,质谱检测器成为气相色谱通用检测器之一,它将色谱的高分离能力与质谱的结构鉴定能力结合在一起,定性准确,定量精度高,与其他检测器相比优势明显。此外,这一时期快速气相色谱和全二维气相色谱等快速分离技术的发展,进一步促使快速检测方法走向成熟。目前,由于高效能的色谱柱、高灵敏的检测器及微处理机的使用,使得色谱仪已成为一种分析速度快、灵敏度高、应用范围广的分析仪器。

我国气相色谱法起步于 1954 年^[19]。中国科学院大连化学物理研究所(其前身为中国科学院石油研究所)的同志们先后作出我国气固色谱法、气液色谱法填充柱和毛细管柱的首张色谱图,并进行了早期的色谱理论和技术研究工作。之后,中科院在北京、上海和长春的一些研究所也参与进来,几年之后气相色谱的研究和应用便普及开来。1958 年,中科院大连石油研究所一分为三,分别成立了中科院大连化学物理研究所、中科院兰州化学物理研究所和中科院太原煤炭化学研究所。拆分后,三个研究所都进行各自所关心的气相色谱研究,如色谱条件的优化、色谱固定相的研究、色谱仪各种配件的研制。在此阶段,中国高校除进行气相色谱的教学之外,也进行气相色谱的专业研究和基础数据的编纂,出版了 10 多本有关气相色谱的教科书、手册。此外,在之后的 20 年中,我国科学界举办了三次气相色谱学术会议。第一次全国色谱报告会于 1961 年 10 月在大连举行,共收到 45 篇报告。4 年后在兰州举行了第二次全国色谱报告会,发表的报告数达到 100 篇。1979 年,在大连召开了第 3 届全国色谱报告会(包括气相色谱、液相色谱和薄层色谱),出席会议宣读气相色谱法方面论文的就有 40 多个单位,论文内容包括气相色谱理论的研究、色谱仪器设备的试制研究以及在石油、化工、生化、医药、环境监测、商品检验、气体分析等方面的研究。这表明当时我国已经有了一支较庞大的气相色谱法研究队伍,并且在色谱的基础理论和应用研究方面已经取得一批接近国际先进水平的成果。其后我国气相色谱法的发展更加迅速,现在我国气相色谱工作者已发展壮大成人数众多的群体,分布在全国各地各行各业中,累累成果发表于全国色谱学术报告会、毛细管色谱学术报告会、石油化工色谱学术报告会等全国性会议和各省市范围的色谱学术报告会上,亦有很多发表在《色谱》、《分析测试学报》、《分析化学》等刊物中,其中不少成果已与世界同步。