

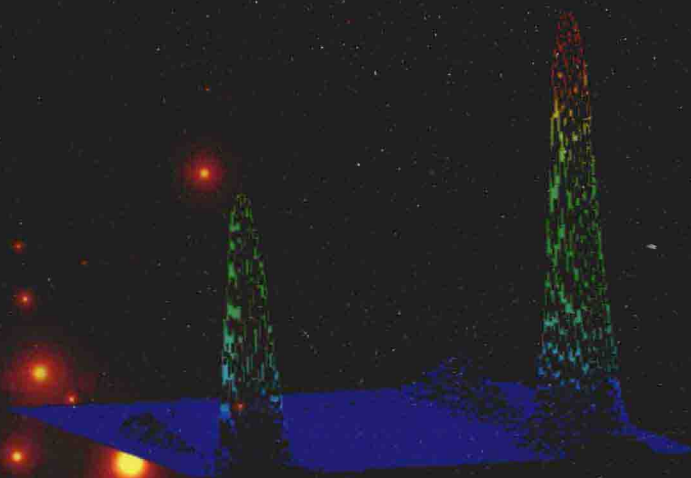


中国教师发展基金会教师出版专项基金资助
浙江省本科高校化学重点建设专业项目资助

现代色谱分析

李似姣 著

Xiandai Sepu Fenxi



国防工业出版社

National Defense Industry Press

中国教师发展基金会教师出版专项基金资助
浙江省本科高校化学重点建设专业项目资助

现代色谱分析

李似姣 著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

在阐述基础理论的基础上, 兼顾实际应用和学科发展的重点内容。全书共分 14 章, 主要内容包括色谱分析的基本理论和定性定量方法、气相色谱法、液相色谱法、各种联用色谱法以及检测方法; 色谱仪使用注意事项、疑难问题及故障处理方法。有应用实例, 色谱近期发展的重点内容。并且附有与基本内容相关的实验, 例题, 习题。本书内容通俗易懂, 实用性强, 可用作高等学校相关专业本科生及研究生基础教学的教材, 可供色谱分析工作者参考。也可作为色谱分析工作者的自学读物, 供石油、轻工、医药卫生、生物工程、材料及环境保护等部门的分析化验人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代色谱分析 / 李似姣著. —北京: 国防工业出版社, 2014. 6

ISBN 978 - 7 - 118 - 09353 - 7

I. ①现… II. ①李… III. ①色谱法—化学分析
IV. ①O657. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 080945 号

※

国防工业出版社

出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售



*

开本 787×1092 1/16 印张 16³/₄ 字数 400 千字

2014 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 68.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

“现代色谱分析”是“分析化学”领域中“仪器分析”的一个重要分支，已经成为现代科学研究等前沿领域不可或缺的关键技术手段，在现代工业、农业、生命科学、环境科学等领域中正发挥着非常重要的作用。

色谱技术的出现至今近 110 年。在此期间，色谱理论与色谱技术全面快速发展，积累了大量的应用方法，得到了极其广泛的运用。无论是自然科学的基础研究，还是国民经济的发展建设，色谱技术都发挥着越来越重要的作用。目前，人们对复杂体系的高分辨、高选择、高精度、高灵敏度的分离分析提出了更高的要求。色谱作为一种强大的分离分析手段，始终为推动生物医学和人类健康、环境监测与保护、国家安全等领域提供着解决问题的关键技术。随着生命科学、环境科学、药学等学科的新领域不断涌现和深入发展，色谱技术在生物制药、蛋白质组学、生物分子的分离分析方面都发挥着越来越重要的作用。色谱法从二十世纪初发明以来，发展到今天已经成为最重要的分离分析科学，广泛应用于许多领域，如石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生、食品安全、环境保护，农药残留检测、奥运会兴奋剂检测乃至空间探索等。

本书充分考虑到本科教学的特征，在阐述基本理论时力求避免繁杂的数学推导，兼顾实际应用和学科发展的重点内容，尤其注意教材的特点，力求做到简明扼要、深入浅出，通俗易懂。主要内容包括：色谱分析的基本理论和定性定量方法，气相色谱法、液相色谱法、各种联用色谱法以及检测方法。色谱仪使用注意事项，疑难问题及故障处理方法。有应用实例，兼顾色谱近期发展的重点内容。并且附有与基本内容配套的实验，例题，习题，附有答案。方便学生实验与练习。

本课程在无机化学，物理化学，仪器分析课程修完后开设。适用于化学教育，应用化学，生物教育，生物技术本科专业，轻化工高等学校工业分析专业教材。也可作为物理化学，分析化学，有机化学，应用化学，环境化学，生态学，植物学及相关硕士研究生的基础课教育教材。可作为食品，环保，医药等专业教学参考书，也可供其他相关专业和社会读者阅读。

色谱学理论相对滞后于应用，许多数学模型与公式有差异与分歧，虽然有关色谱学理论及应用方面的专著国内外已经出版了很多种，然而，适合于高等学校本科相关专业使用的色谱分析教材很少，有的学校还在用二十年前史景江先生主编的《色谱分析法》一书，这显然已不能反映当今色谱学的最新发展。本人在化工及教学方面工作了四十五年，结合数十年来的色谱教学与科研经验，在过去曾编写的三本讲义与浙江

省级精品课程教材的基础上编写了这本本科及研究生基础教学的教科书，不仅是完成了本人多年来一个心愿，也谨以此书献给英年早逝的何大森教授；并感谢曾得过国家科技进步奖、在编写此书过程中曾给予支持、不幸在我完稿之时突发心脏病去世的邓炳炆教授；同时感谢浙江师范大学化学与生命科学院同仁以及全国高校教材学术著作出版总编谷雨先生。我现在年已七十，编写这本书难免有疏漏之处，恳请读者谅解与指正，指正意见请发至我的邮箱：LSJ@zjnu.cn，以便于再版时补充修改。谢谢！

李似姣
2014 年 3 月

目 录

第一章 概论	1
第一节 色谱发展概况	1
第二节 色谱法的特点和应用	3
第二章 色谱基本理论	7
第一节 色谱图及基本参数	7
第二节 色谱基本理论	13
第三节 速率理论	19
第四节 分离条件的选择	23
第三章 气相色谱仪及其检测器	33
第一节 气相色谱仪	33
第二节 检测器性能及评价指标	37
第三节 热导池检测器	43
第四节 氢火焰离子化检测器	47
第五节 电子捕获检测器	51
第六节 火焰光度检测器	54
第七节 氮、磷检测器	55
第四章 色谱的定性和定量分析	57
第一节 定性分析	57
第二节 定量分析	60
第五章 填充柱气相色谱	69
第一节 气相色谱柱的类型	69

第二节 气固色谱固定相—固体固定相	69
第三节 气液色谱固定相	75
第四节 气液色谱填充柱的制备	86
第六章 毛细管柱气相色谱法	89
第一节 高分辨率毛细管气相色谱仪	89
第二节 毛细管色谱柱	90
第三节 毛细管气相色谱法基本理论	96
第四节 毛细管气相色谱法操作条件的选择	98
第七章 顶空气相色谱法	106
第一节 顶空色谱法的基本原理	107
第二节 顶空色谱的进样装置	109
第三节 影响静态顶空分析因素	111
第四节 静态顶空色谱的方法开发和常用技术	115
第五节 静态顶空色谱的应用	117
第八章 超临界流体色谱法	120
第一节 超临界流体色谱法的工作原理和特点	120
第二节 超临界流体色谱仪	121
第三节 超临界流体色谱法操作条件	123
第四节 超临界流体色谱的应用	124
第九章 高效液相色谱法	126
第一节 概述	126
第二节 高效液相色谱基本理论	129
第三节 高效液相色谱仪	134
第四节 检测器	139
第五节 固定相和流动相	151
第六节 液固色谱法	154
第七节 液液色谱法	157

第八节 化学键合相色谱法	159
第九节 凝胶色谱法简介	165
第十节 高效液相色谱应用实例	172
第十章 毛细管电泳简介	177
第一节 仪器结构与原理	177
第二节 分离模式	180
第三节 毛细管电泳检测技术	182
第四节 微流控芯片毛细管电泳	183
第十一章 色谱联用技术	184
第一节 质谱分析法	184
第二节 色谱—质谱联用	188
第三节 色谱—色谱联用	192
第十二章 GC 色谱实验技术、常见问题及处理方法	199
第一节 GC 色谱实验技术	199
第二节 毛细管柱的安装	203
第三节 气相色谱常见故障检查诊断	204
第四节 GC 分析测试过程中常见问题及解决	206
第十三章 LC 色谱实验技术、常见问题及处理方法	212
第一节 高效液相色谱实验技术	212
第二节 色谱柱	213
第三节 流动相溶剂的处理	216
第四节 样品预处理技术	217
第五节 液相色谱常见故障及排除方法	220
第六节 色谱图常见问题	222
第十四章 色谱实验	224
实验一 填充柱气相色谱进样技术练习	225

实验二	气液填充柱的制备及评价	226
实验三	色谱参数的测试及计算	228
实验四	Van Deemter 方程色谱流出曲线的绘制及主要影响因素	231
实验五	毛细管柱安装及基本性能评价指标测定与计算	233
实验六	氢火焰离子化检测器基本性能指标的测量	234
实验七	蔬菜水果中农药残留量的测定	235
实验八	毛细管气相色谱法测定风油精中的各种有效成分	238
实验九	反相离子对色谱分离水溶性维生素	239
实验十	高效液相色谱仪分析法测定硝基酚类化合物	240
习题		242
参考文献		258

第一章 概 论

色谱技术的出现至今近 110 年。在此期间，色谱理论与色谱技术全面快速发展，积累了大量的应用实践，得到了广泛运用。目前，人们对复杂体系的高分辨力、高选择性、高精度、高灵敏度的分离分析提出了更高的要求。色谱作为一种强大的分离分析手段，始终为推动生物医学和人类健康、环境监测与保护、国家安全等领域提供着解决问题的关键技术。随着生命科学、环境科学、药学等学科新领域的不断涌现和深入发展，色谱技术在生物制药、蛋白质组学、生物分子的分离分析等方面都发挥着越来越重要的作用。

第一节 色谱发展概况

将一滴含有混合色素的溶液滴在一片纸上，随着溶液的展开可以观察到一个个同心圆环出现，俄国植物学家 Tswett 首先认识到这种层析现象在分离分析方面的重大应用价值。Tswett 关于色谱分离方法的研究始于 1901 年，两年后发表了他的研究成果“一种新型吸附现象及其在生化分析上的应用”，提出了应用吸附原理分离植物色素的新方法。Tswett 在研究植物叶的色素成分时，将植物叶子的石油醚萃取液倒入填充有碳酸钙的直立玻璃管内，然后加入石油醚使其自由流下，结果色素中各组分互相分离形成几种不同颜色的谱带，然后按谱带的颜色进行分离鉴定分析。这种 Tswett 实验方法因此得名为色谱法。以后此法逐渐应用于无色物质的分离，“色谱”二字虽已失去原来的含义，但仍被人们沿用至今。在色谱法中，将填入玻璃管或不锈钢管内静止不动的一相（碳酸钙）称为固定相，自上而下运动的一相（石油醚）称为流动相；装有固定相的玻璃管或不锈钢管称为色谱柱。1906 年 Tswett 把这种分离方法正式命名色谱法（chromatography）。显然，色谱法（chromatography）这个词是由颜色（chrom）和图谱（graph）这两个词根组成的，派生词有 chromatograph（色谱仪）、chromatogram（色谱图）、chromatographer（色谱工作者）等。遗憾的是这一对科学事业作出的重要贡献，竟被遗忘了 25 年。由于 Tswett 的开创性工作，因此人们尊称他为“色谱学之父”，而以他的名字命名的 Tswett 奖也成为了色谱界的最高荣誉奖。

色谱的发明者，俄国植物学家 M. S. Tswett 于 1906 年创立“chromatography”——“色谱法”新名词，1907 年在德国生物会议上第一次向世界公开展示显现彩色环带的柱管。这种简易的分离技术，奠定了传统色谱法基础。从此之后，色谱分析法取得了迅速的发展，1930 年 Kuhn 用色谱柱分离出胡萝卜素，1935 年 Adams 和 Holmes 发明了苯酚一甲醛型离子交换树脂，进一步发明了离子色谱；1938 年 Izmailov 发明了薄层色谱；1941 年 Martin 和 Synge 发明了液-液分配色谱；1944 年 Consden，

Gordon 和 Martin 发明纸色谱；1952 年 Martin 和 Synge 发明气-液色谱；1953 年 Janak 发明气-固色谱；1954 年 Ray 发明热导检测器；1958 年 Martin 和 Golay 发明毛细管色谱；1959 年 Porath 和 Flodin 发明凝胶色谱；1960 年液相色谱技术完善。20 世纪 70 年代发展了高效毛细柱气相色谱法，80 年代发展了毛细管电泳、电色谱，90 年代出现了光色谱。从此化学家、生物化学家和生理学家们在制备高纯化合物、分离和鉴定复杂混合物时便有了一条崭新的有效途径。自从有了这种手段，使许多过去被认为是单一的物质，判明却是多种化合物的混合物；许多化学反应的过程依靠这种方法而得以探讨；终于使许多复杂混合物，例如维生素、药物、色素、氨基酸等得到分离分析；这种方法甚至帮助科学家们了解了一些长期模糊不清的自然现象，诸如植物与动物的营养、激素对人和动物生理特性的影响，维生素在动、植物体中的分布等问题。Tswett 的实验意义很大，尽管他于 1907 年在德国柏林植物学会议上反复强调色谱技术，但并没有受到当时科学界的重视。经过 25 年后，德籍奥地利化学家 R. Kuhn 等利用 Tswett 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了分子式。另外他还发现了八种新的类胡萝卜素，并把它们制成纯品，并且进行了结构分析。同年，他又把注意力集中在维生素的研究上。在确定了维生素 A 的结构以后，于 1933 年从 35000L 脱脂牛奶中分离出 1g 核黄素（即维生素 B₂），制得结晶，并且测定了它的结构。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。Kuhn 正是由于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而获得了 1938 年诺贝尔化学奖，也正因为他的出色工作使色谱法名声大振，迅速为各国科学家们所瞩目，被广泛采用。

液-固色谱的进一步发展有赖于瑞典科学家 Tiselius（1948 年诺贝尔化学奖获得者）和 Claesson 的努力，他们创立了液相色谱的迎头法和顶替法。而分配色谱是由著名的英国科学家马丁和辛格（Martin 和 Synge）创立的，提出了塔板理论，并因此获得 1952 年的诺贝尔化学奖。1941 年，Martin 和 Synge 用硅胶柱和氯仿-乙醇流动相首次成功分离了乙酰氨基酸，建立了 LLC 分析方法。他们在这一工作的论文中预言了用气体代替液体作为流动相来分离各类化合物的可能性。1952 年，马丁和詹姆斯（Martin 和 James）创建了气相色谱法（气-液色谱法），报道了用气体（用氮气）作为流动相，以硅藻土吸附的硅酮油作为固定相，用自动滴定仪作检测器，分离了若干种小分子量挥发性有机酸，创立了气-液色谱法。

气相色谱（GC）的出现使色谱技术从最初的定性分离手段进一步演化为具有分离功能的定量测定手段，极大地发展了色谱技术和理论。色谱理论中有重要地位的塔板理论和 Van Deemter 方程，以及保留时间、保留指数、峰宽等概念都是在研究 GC 行为的过程中形成的。1956 年，范第姆特（Van Deemter）总结了前人的经验，提出了反映载气流速和柱效关系的范第姆特方程。

1958 年，戈雷（Golya）发明了分离效能极高的毛细管柱 GC 法并建立了相关理论，发明了玻璃毛细管控制机，大大提高了分离效率。20 世纪 70 年代发明了石英毛细管柱和固定液的交联技术。随着电子和计算机技术的发展，GC 仪器也在不断发展完善，到现在最先进的 GC 仪已实现了全自动化和计算机控制，并可通过网络实现远程诊

断和控制。

1980 年, Jorgenson 等提出了高效毛细管电泳法, 被迅速广泛应用于生命科学等各个领域。2000 年 6 月宣布人类基因组计划已完成了其工作草图, 毛细管电泳在完成基因组计划中起到重要作用。近年, 毛细管电泳已成为生物大分子的分离检测新途径。

20 世纪 90 年代初, Manz 和 Widmer 等首次提出了以微机电加工技术 (Microelectromechanical Systems, MEMS) 和分析化学为基础的微全分析系统 (Miniaturized Total Analysis Systems, MTAS) 的概念, 目标是将分析化学实验室的多个功能单元如样品引入、预处理、反应、分离与检测等集成在一枚数平方厘米大小的微芯片上, 实现分析系统的微型化、集成化、便携化与自动化。微流控芯片具有极高的分离分析效率 (数秒至数十秒内完成分离、测定或其他更复杂的操作)、极低的样品与试剂消耗 (样品与试剂消耗可降至纳升至皮升) 等优越性。

色谱法从 20 世纪初发明以来, 经历了整整一个世纪的发展, 到今天已经成为最重要的分离分析科学, 广泛应用于许多领域, 如石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生、食品安全、环境保护, 农药残留检测、兴奋剂检测乃至空间探索等。

第二节 色谱法的特点和应用

一、色谱法

色谱是研究和解决混合物分离, 利用混合物中各组分在流动相和固定相中具有不同的溶解和解析能力, 或不同的吸附和脱附能力, 经过反复多次 ($10^3 \sim 10^6$ 次) 的分配, 从而使混合物中的各组分获得分离。也就是利用物质在固定相中的溶解和解析或吸附和脱附能力的差异, 各物质在色谱柱中的滞留时间也就不同, 即它们在色谱柱中的运行速度不同。随着载气的不断流过, 各物质在柱中两相间经过了反复多次的分配与平衡过程, 当运行一定的柱长以后, 样品中的各物质得到了分离。例如同分异构体、对映体等性质有极微小差别的组分也能分离。

流动相: 携带样品流过整个系统的流体, 例如氮气、氢气、氦气。

固定相: 静止不动的一相, 色谱柱内的载体、固定液 (填料)。

二、色谱法的分类

1. 按固定相性质及形式分类

有柱色谱法、薄层色谱法、气相色谱法 (Gas Chromatography, GC)、液相色谱法 (Liquid Chromatography, LC) 等。

柱色谱法是最原始的色谱方法, 这种方法将固定相注入下端塞有棉花或滤纸的玻璃管中, 将被样品饱和的固定相粉末从玻璃管顶端装入, 以流动相洗脱。常见的洗脱方式有两种, 一种是自上而下依靠溶剂本身重力洗脱, 另一种是自下而上依靠毛细作用洗脱。收集分离后的组分也有两种方法, 一种是在柱末端收集流出的溶液, 另一种是烘干固定相后用机械方法分开各个色带, 以合适的溶剂浸泡固定相提取组分分子。

薄层色谱法是固定相涂布在金属或玻璃薄板上形成薄层，用毛细管将样品点染于薄板一端，然后将点样一端浸入流动相中，依靠毛细作用使流动相溶剂沿薄板上行展开样品。薄层色谱法成本低廉，操作简单，用于对样品的粗测。

GC 法是机械化程度很高的色谱分析方法，GC 系统由气源、色谱柱和柱箱、检测器和记录仪等部分组成。气源提供 GC 所需要的载气，即流动相。GC 柱直径很细，柱子很长，可分为填充柱和毛细管柱两种，填充柱直径在 3~4mm，长度 2~4m，柱材质一般为不锈钢，内部填充固定相填料；毛细管柱由玻璃或石英制成，内径不超过 0.5mm，长度在 10~100m，柱内充填固定相。柱箱是保护色谱柱与控制柱温度的装置，在 GC 中，柱温常常会对分离效果产生很大影响，分别有恒温与程序升温色谱法。在经典的柱色谱和薄层色谱中，对样品的分离和检测是分别进行的，而 GC 则实现了分离与检测的结合。随着技术的进步，GC 的检测器已经有超过 30 种不同的类型。早期使用记录仪记录，现在都是计算机色谱数据工作站来完成，能对数据进行实时的化学计量学处理。GC 广泛应用于小分子量复杂组物质的定量分析。

LC 是目前应用最多的色谱分析法，LC 系统由装有流动相的储液瓶、输液泵、进样器、色谱柱、检测器和记录仪组成。整体组成类似于 GC，但是流动相是液体。LC 要求输流量恒定平稳；要求进样切换便利并严密；由于液体流动相黏度远比气体高，为了减低柱压，LC 柱比较粗，长度小于 GC 柱。LC 应用非常广泛，几乎遍及各个领域。

2. 按两相所处的状态分类（表 1-1）

表 1-1 色谱法按两相所处的状态分类

	气相色谱 (GC)		液相色谱 (LC)	
流动相	气 体		液 体	
固定相	固体	液体	固体	液体
色谱名称	气固色谱 (GSC) 气固吸附色谱	气液色谱 (GLC) 气液分配色谱	液固色谱 (LSC) 液固吸附色谱	液液色谱 (LLC) 液液分配色谱

如 Tswett 实验：吸附剂固定不动—固定相；石油醚不断流动—流动相。

气体为流动相的色谱称为 GC，根据固定相的不同又可分为气固色谱 (Gas Solid Chromatography, GSC) 和气液色谱 (Gas Liquid Chromatography, GLC)。液体为流动相的色谱称 LC，同理 LC 亦可分为液固色谱 (liquid Solid Chromatography, LSC) 和液液色谱 (Liquid Liquid Chromatography, LLC)。

3. 按分离原理分类

吸附色谱法——利用组分在吸附剂上的吸附能力强弱不同而得以分离的方法。

分配色谱法——利用组分在固定液中溶解度不同而达到分离的方法。

离子交换色谱法——利用离子交换剂对不同组分交换容量不同而分离。

凝胶色谱法——根据分子量大小不同而分离。

亲和色谱法——利用不同组分与固定相的高专属性亲和力进行分离的色谱法，常用于蛋白质的分离。这是最近出现的一种新分离技术。

4. 按色谱技术分类

恒温色谱法——柱温恒定不变。

程序升温色谱法——柱温在一个分析周期内不断变化升高。

裂解色谱法——将高分子裂解为小分子的气相色谱法。

顶空色谱法——通过测定与液相或固相平衡的气体组分，来判断液体或固体的组成。

毛细管柱色谱法——用内径 0.1~0.5mm 的色谱柱。

多维色谱法——用两个或两个以上色谱柱。

制备色谱法——制取纯样品、试剂等，一般色谱柱内径为 8~20mm。

三、色谱法的特点

高选择性：色谱法能分离性质很相近的组分，如同系物、同分异构体、对映体等，选择性一般取决于选择合适的固定相与流动相。

高效能：填充柱有几千块理论塔板；毛细管柱可达 $10^4 \sim 10^5$ 块理论塔板；毛细管电泳柱有几十万理论塔板的柱效。可分析沸点相近的组分和极为复杂的多组分混合物。

高灵敏度：一般取决于检测器的灵敏度。可以检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ g 痕量杂质；可以测出超纯气体、高分子单体、高纯试剂中质量分数为 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 数量级的杂质；大气污染物分析，可以直接检出质量分数为 10^{-9} 数量级的痕量毒物；农药残留物的分析，可以检出农副产品、食品、水质中质量分数为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量级的氯、硫、磷化合物。

分析速度快：一般样品几分钟到几十分钟完成分析，有的甚至不到 1min。

应用范围广：GC 法可用于分析气体、可挥发液体；而 LC 法可用于高沸点、不易挥发、热稳定性差、大分子量的组分的分析。样品用量少，分离与测定一次完成。易于自动化，可与多种波谱分析仪联用。

四、气相色谱和液相色谱的比较

1. 流动相

GC 采用气体作为流动相，有 He、Ar、N₂、H₂ 等，种类少；由于物质在气相中的流速比在液相中快得多，气体又比液体的渗透性强，因而 GC 柱比 LC 柱阻力小，可以采用长柱（毛细管柱），所以分离效率高。由于 GC 毋需使用有机溶剂和价格昂贵的高压泵，因此 GC 仪的价格和运行费用较低，且不易出故障。

LC 采用液体作流动相，流动相种类多，由于液体流动相与被测组分也能相互作用，因此 LC 流动相的分离作用比 GC 的流动相大。

2. 固定相

GC 有数百种 GC 固定相可供选择，种类多。

LC 可选择不同流动相来改变分离选择性，因为 LC 固定相的种类少。

3. 检测器

GC 检测器种类很多，可用于各种物质的分离与检测。特别是用质谱仪作为检测器时，GC 很容易把分离分析与定性鉴定结合起来，成为剖析未知物质的有力工具。GC 常用检测器有热导检测器（Thermal Conductivity Detector, TCD）、氢火焰离子化检测

器 (Flame Ionization Detector, FID)、电子捕获检测器 (Electron Capture Detector, ECD)、火焰光度检测器 (Flame Photometric Detector, FPD)。FID 灵敏度很高, 检测限可达 ng 级。

LC 没有灵敏度很高的检测器, 但种类繁多。常用检测器有紫外检测器 (Ultraviolet visible, UVD)、荧光检测器 (Fluorescence Detector, FLD)、折光检测器 (Refractive Index Detector, RID)、电化学检测器 (Electrochemical Detector, ECD)、蒸发光散射质量检测器 (Evaporative Light-Scattering Mass Detector, ELSD) 等。

4. 分析对象

GC 可分离可挥发样品 (沸点小于 500°C), GC 不能分析不汽化的组分, 如各种离子状态化合物和高分子化合物; 也不能分析在高温下不稳定的化合物, 例如蛋白质等。

LC 不能分析气体物质, 但能分离不挥发、在某溶剂中具有一定溶解度的化合物, 例如高分子化合物、离子型化合物及热不稳定的化合物 (蛋白质、核酸及其他生化样品)。

三种表示区域宽度的关系如下：

$$W = 4\sigma$$

$$W_{0.5} = 2.35\sigma$$

峰面积 (peak area): 峰与峰底之间的面积。

拖尾峰 (tailing peak): 后沿较前沿平缓的不对称峰。

前伸峰 (leading peak): 前沿较后沿平缓的不对称峰。

假 (鬼) 峰 (ghost peak): 不是试样本身所产生的峰。

基线 (baseline): 当没有样品进入检测器时, 在正常操作条件下, 仅由流动相所产生的响应信号随时间变化的曲线。

基线飘移 (baseline drift): 基线随时间定向的缓慢变化。

基线噪声 (N) (baseline noise): 由各种因素所引起的基线波动。

谱带扩展 (band broadening): 由于纵向扩散、传质阻力等因素的影响, 使组分在色谱柱内移动过程中谱带宽度增加的现象。

峰容量 (peak capacity): 在一定的色谱条件下、一定时间内, 最多能从色谱柱流出满足分离度要求的等高色谱峰的个数。

二、基本参数

1. 保留值参数

死时间 (t_M) (dead time): 不被固定相滞留 (吸附或溶解) 的组分从进样到出现峰最大值所需的时间 (空气或甲烷峰保留时间); $t_M = \text{柱长}/\text{线速} = L/U$ 。

保留时间 (t_R) (retention time): 组分从进入色谱柱起到出现浓度极大点 (色谱峰最高点) 所需的时间。保留时间是组分从进样到流出色谱柱所需要的时间, 不同物质有不同的保留时间, 因此保留时间是定性分析的重要参数。保留时间由物质在色谱中的分配系数决定:

$$t_R = t_M(1 + KV_s/V_m)$$

式中, t_R 表示某物质的保留时间; t_M 是色谱系统的死时间, 即流动相进入色谱柱到流出色谱柱的时间, 这个时间由色谱柱的孔隙、流动相的流速等因素决定; K 为分配系数; V_s 、 V_m 表示固定相和流动相体积。薄层色谱中没有样品进入和流出固定相的过程, 可用比移值表示。比移值是与保留时间相对应的概念, 指样品点移动距离与流动相前沿移动距离的比值。与保留时间一样, 比移值也由物质在色谱中的分配系数决定。

调整保留时间 (t'_R) (adjusted retention time): 扣除了死时间的保留时间。

$$t'_R = t_R - t_M$$

此式说明 t_R 由 t_M 与 t'_R 两部分组成。就是说 t_R 等于组分因固定相作用引起的滞留时间 t'_R 加上组分因流动相作用引起的滞留时间 t_M 。

校正保留时间 (t_{R0}) (corrected retention time): 经压力校正因子修正的保留时间。

$$t_{R0} = j t_R$$

式中, j 为压力校正因子。

净保留时间 (t_N): (net retention time): 经压力校正调整保留时间。