

全国轻化工类高等学校  
工业分析专业系列教材

# 色谱分析法

齐齐哈尔轻工学院 北京化工学院 北京轻工学院 辽阳石油化工专科学校

重庆大学出版社

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

# 色 谱 分 析 法

主 编 史景江

副 主 编 马熙中

主 审 卢佩章 李浩春

重 庆 大 学 出 版 社

## 内 容 提 要

本书是全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材之一。包括色谱概论，色谱基本理论，各种气相色谱法和液相色谱法，主要仪器和技术，定性和定量分析法及其应用等。

本书供轻化工类高等学校工业分析及有关专业作为试用教材，可供化工、食品、环保、生化专业及其它有关专业作为教学参考书。也可供其他从事色谱工作的有关科技人员参考。

### 色 谱 分 析 法

主 编 史景江

副主编 马熙中

责任编辑 华佩冬

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆印制一厂印刷

开本：787×1092 1/18 印张：15.25 字数：381 千

1990年3月第1版 1990年3月第1次印刷

印数：1—4500

标准书号： ISBN 7-5624-0272-8 定价：3.06元

0.42

## 出版说明

以齐齐哈尔轻工学院为首发起并组织全国十一所轻化工类高等学校共同编写的“全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材”，是建国四十年来首编的统一试用专业教材。该专业教学尚无统一教学大纲和教材，多以综合性大学“仪器分析教学大纲”为参考，制定该专业教学大纲及教学计划。这样就形成了同一培养目标的同专业学生，专业教学标准差异很大。由于各院校近年来招生数逐渐增加，为保证专业教学质量和标准，轻化工院校于1987年6月联合申请制订专业教学统一大纲，编写统一试用教材。经轻工部教育司审议，于1987年12月批复同意列入轻工业部教材编审计划并上报国家教委批准，列入国家高校教材出版计划。

齐齐哈尔轻工学院、北京化工学院、郑州轻工学院、北京轻工学院、大连轻工学院、沈阳化工学院、成都大学、湖北工学院、四川建材学院、桂林冶金地质学院、辽阳石油化工专科学校参加系列教材编写的同志，于1987年1月在齐齐哈尔轻工学院召开了第一次全体会议，充分讨论了统编教学大纲、编写计划、编写分工；同时经民主协商确定了各门教材的主编、副主编；拟请本专业著名学者任主审（详见各教材），会议经认真讨论选举出该系列教材编审委员会，其组成如下：

主任委员：张绍衡 副主任委员：史景江、于世林

委员：马熙中、王儒富、钟洪辉、谢连、郭德济、张达英、刘颐荣、李寅蔚、夏心泉、赵枢密、高文秦、庄稼、孙洪飞、廖兴兰。

本次会议确定了该系列教材名称为：色谱分析法、波谱分析法、光化学分析法、电化学分析法及分析仪器。会议通过了该系列教材贯彻少而精原则，每种书的总字数限在22—24万之内，主从分明；突出新内容、新技术及新方法，破除旧教材传统观念；突出培养实践能力的內容，理论与实践并重，破除重理论轻实践的观念；突出教材应用范围的广泛性，破除理论脱离实际；突出教材内容的轻化工特色。

此后，于1988年7月在北京化工学院又召开了有各门课主编、副主编及部分主审参加的主编会议，对前段编写初稿进行了认真细致地审查，批复了修改意见，返编写者再行修改。

1988年9月在齐齐哈尔轻工学院又召集了有全体编写者和各门教材主审参加的综合审稿会议，会议认真讨论了书稿编写质量，听取了主审提出的审查意见，讨论了有关出版事宜，提出最后的修稿要求。再经两个月时间精修，于1988年11月完成本系列教材清稿。

我们编写这套工业分析专业系列教材，尽力推举各院校从事专业教学有丰富经验的教师，其中绝大多数编写者具有副教授以上职称，少数年轻讲师也为专业教学中的新秀，具有五年以上教学经验并有显著教学成绩。为编出高质量教材大家精诚团结，竭力而为之。但是，由于任务大，难度大，参编单位较多，组织领导缺乏经验，加之我们编写者思想水平与业务水平有限，本系列专业教材存在的失误及不足亦在所难免，恳请读者提出批评与指正。

本书第一章、第二章由齐齐哈尔轻工学院史景江同志编写；第三章由北京轻工学院廖兴兰同志编写；第四章、第八章由齐齐哈尔轻工学院苏立强同志编写；第五章、第七章由辽阳



石油化工专科学校许苕珠同志编写，第六章由北京化工学院于世林同志编写，第九章由齐齐哈尔轻工学院王清滨同志编写，第十章的第一节、第二节及第十一章的第一节由北京化工学院马熙中同志编写，第十章的第三节及第十一章的第二节，第十二章由齐齐哈尔轻工学院刘郁芬、连桂香同志编写。

工业分析专业系列教材编委会

1988年11月于齐齐哈尔

## 序

色谱分析法是一种具有高分离效能和高检测性能的现代分析方法，在科学研究和工程技术（化工、石油、轻工、食品、医药、农业、生化、地矿、建材、能源、环保、空间技术、法检等）的许多领域中正发挥着重要的作用；由于其发展极为迅速，当今已成为分析化学中一个重要的独立学科。

三十多年来，国内已有一批优秀的色谱法专著和参考书，但是我国轻化工类高等学校尚无专门讲授色谱分析法的教材，本书将作为“全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材”之一。

由于本书是作为教材而编著的，编者力求既内容丰富又少而精。既阐述理论又联系实际。为此在编写过程中经过多次认真讨论，多次修改才完成此稿。

深信本书的问世，定会受到广大学生和有关专业读者的欢迎，并在教学实践中证实为一本优秀的教材。

卢佩章 李浩春

1989年3月

# 目 录

## 第一章 概 论

第一节 色谱分析的历史及其现代发展 .....	1
第二节 色谱分析的本质及流程 .....	6
第三节 色谱分析法(GC、LC)的特点及SFC的出现 .....	8
习 题 .....	10
参考文献 .....	10

## 第二章 色谱基本理论

第一节 色谱图及色谱基本参数 .....	11
第二节 色谱保留值与色谱分配平衡 .....	15
第三节 塔板理论 .....	20
第四节 速率理论 .....	27
第五节 色谱分离度及其分离条件的选择 .....	33
习 题 .....	43
参考文献 .....	44

## 第三章 填充柱气相色谱法

第一节 填充柱气相色谱系统及特点 .....	45
第二节 填充柱(常规) .....	49
第三节 填充柱的制备和评价 .....	59
第四节 新型填充柱简介 .....	63
习 题 .....	64

## 第四章 毛细管柱气相色谱法

第一节 毛细管柱及其分析方法的特点 .....	65
第二节 毛细管柱的基本理论 .....	75
习 题 .....	83
参考文献 .....	83

## 第五章 裂解气相色谱法

第一节 概 论 .....	84
第二节 裂解装置 .....	87
第三节 裂解色谱鉴定方法 .....	91
习 题 .....	98
参考文献 .....	98

## 第六章 程序升温气相色谱法

第一节 方法概述 .....	99
第二节 基本原理 .....	101
第三节 操作条件的选择 .....	105
习 题 .....	106
参考文献 .....	108

## 第七章 气相色谱检测器

第一节 检测器的基本性能 .....	109
第二节 热导检测器 .....	113
第三节 氢焰离子化检测器 .....	117
第四节 电子捕获检测器 .....	120
第五节 其它常用检测器简介 .....	122
习 题 .....	124
参考文献 .....	126

## 第八章 气相色谱分析方法

第一节 定性分析 .....	126
第二节 定量分析 .....	130
习 题 .....	137
附表 热导、氢焰校正因子 .....	138
参考文献 .....	140

## 第九章 气相色谱实验技术

第一节 填充柱气相色谱进样技术 .....	141
第二节 毛细管色谱进样技术 .....	142
第三节 静态顶空气相色谱进样技术 .....	146
第四节 分析样品预处理的化学方法 .....	147
第五节 计算机应用技术 .....	151
习 题 .....	155
参考文献 .....	156

## 第十章 液相色谱法概论

第一节 概述 .....	156
第二节 液相色谱过程的基本理论 .....	157
第三节 高效液相色谱法 .....	177
习 题 .....	193
参考文献 .....	193

## 第十一章 高效液相色谱装置与实验技术

第一节 高效液相色谱装置 .....	195
--------------------	-----



第二节 高效液相色谱实验技术 .....	211
习 题 .....	226
参考文献 .....	226

## 第十二章 色谱分析法应用实例

第一节 气相色谱法应用实例 .....	227
第二节 高效液相色谱法应用实例 .....	230
参考文献 .....	233

# 第一章 概 论

## 第一节 色谱分析法的历史及其现代发展

### 一、色谱分析法的历史

应用极为广泛的且相当有效的色谱分离技术，在分析化学领域中已成为现代仪器分析的独立而重要的分支——色谱分析法，是一门新兴的学科。它的产生与发展已有 80 多年的历史。

俄国植物学家 Tswett 的一生致力植物色素的分离与提纯工作，1901 年他就认识到色谱法对分离分析的重大价值。1903 年 3 月 21 日在华沙自然科学学会生物学会会议上，他发表了题为“On a new category of adsorption phenomena and their application to biochemical analysis”的文章，其中提出了应用吸附原理分离植物色素的新方法。到 1906 年 Tswett 命名这个方法为色谱法 (chromatography)。以后他又在 1907 年的德国生物学会会议上第一次向人们公开展示了采用色谱法提纯的植物色素溶液及其色谱图——显现着彩色环带的柱管。

Tswett 将植物叶色素的石油醚提取液倾入一根装有颗粒碳酸钙吸附剂的 竖 直 玻 璃 柱 管 中，并不断地以纯净石油醚来冲洗柱子，使其冲洗液自由流下。经过一段时间之后，发现在玻璃柱管内形成间隔明晰的不同颜色的谱带（即溶液中不同叶色素分离的结果），“色谱”因此得名。随着被分离样品种类的增多，该方法逐渐广泛地被用于无色物质的分离，故“色谱”这个名词也就渐渐失去了它原来“色”的含意。应该说现代色谱分析法所分离的样品，绝大多数是无色的，但“色谱”这一名词仍用至今。

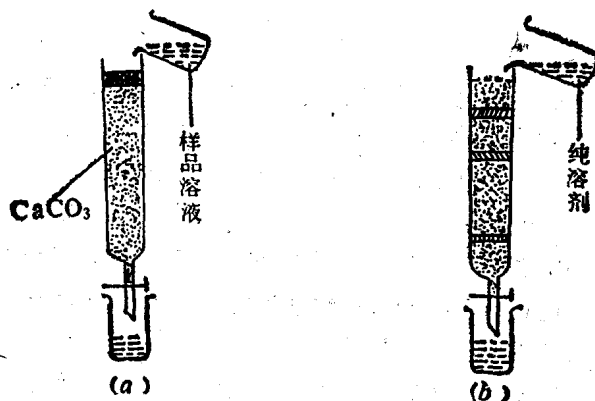


图1-1 Tswett色谱分离示意图

(a) 刚刚加入样品提取液；(b) 已加入部分溶剂冲洗

将具有不同颜色的色带填充剂挤压出来，分段切割，然后对已分开的组分加以鉴定和测量，这就形成了经典色谱法源头。

这种行之有效的办法，因受当时社会发展原因之影响，加上 Tswett 的论文仅用俄文发表，同时他本人当时又不是著名植物学家，故未引起科学界各方人士的足够重视。直到 30 年

代初, R. Kuhn才把该方法用于天然产物——类胡萝卜素的分离,从此使色谱法得以复兴,并开始广泛应用。

1935年Adams和Holmes第一次采用苯酚和甲醛合成了人工有机离子交换树脂,能交换阳离子(金属)和氢离子;其后又合成了阴离子交换树脂。它们不仅用于离子交换,同时也用于色谱分离,于是就诞生了现在盛行的离子交换色谱法,至1950年已成型。

1941年Martin和Synge设计了一套萃取仪器,将蛋白质水解产物的乙酰化氨基酸,由水溶液中提取到有机相而进行色谱分离,从而使色谱分析法达到了一个新的高峰。不久,他们又研究了颗粒硅胶柱中三种衍生氨基酸混合物在水相和有机相(氯仿)之间的不等分配,获得了成功,使三个组分得到了良好的分离。这一成就为液-液分配色谱奠定了基础。

1944年Consden, Gordon和Martin将纤维(滤纸)作固定相载体,以水吸附在滤纸上作溶剂,根据组分在两相中溶解度不同,即渗透速率不同而使各组分彼此分离,称此为纸色谱法。

1938年Izmailov等人将糊状 $Al_2O_3$ 浆液在玻璃板上铺成均匀薄层,采用圆形展开法成功地分离药用植物提取物。方法简单、快速,为今天的薄层色谱法发展开拓了前景。到了五十年代以后,出现了硅胶薄层色谱法,使该方法应用更加广泛,发展更为迅速。

1952年Martin和Synge又研究成功了在惰性载体表面上涂渍一层均匀的有机化合物液膜,以此作固定相,并以气体作流动相,从而形成了气相色谱法中应用极为广泛的气-液色谱法。Martin和James首次应用该方法的试验,是用来分离脂肪酸混合物。

1953年捷克色谱工作者Janak进一步发展了气-固色谱法,使气体分析有了新的突破。此后气相色谱法的应用得到了飞速发展,理论也更加趋于完善;在气相色谱法迅速进步的十年中,相对而言,液相色谱法处于缓慢发展阶段。到60年代初,Giddings把气相色谱法验证了的并具有重要指导意义的理论用于液相色谱法。随着高效液相色谱固定相、高效分离柱、高压输液泵及高灵敏度检测器的使用,使液相色谱法跃到了一个新的阶段,为70年代高效液相色谱法的广泛应用打下了重要基础。

1954年Ray提出以热导池作为气相色谱检测器,从此使气相色谱法的应用更加广泛。以后又相继出现了其他类型的检测器,使它的检测能力大提高,应用范围更加扩大。

1956年Martin提出使用小口径(0.2mm)色谱柱的建议;1957年Golay首先应用小口径毛细管柱进行色谱分离实验,结果证明它具有高分辨率和高效能,并且从理论上论述了毛细管色谱法独具特点,为今天的高效气相色谱法蓬勃发展开创了一条新路。

1959年Porath和Flodin提出了具有化学惰性的多孔凝胶作固定相的空间排阻色谱法,它根据固定相孔隙尺寸不同而具有不同的选择性渗透能力,从而对分子量分布不同的样品实现了分离,故适合测定聚合物的相对分子质量分布。

我国近代色谱研究工作起步于1954年,由中国科学院大连化学物理研究所首先开发,对我国色谱学科的发展起到积极推动作用。1954年该所作出了我国第一个体积色谱图;1959年又在大连化物所作出了我国第一个以空心塑料绳为色谱柱的毛细管色谱图,当时称带色谱,并进行了早期理论和技术研究工作;1962年毛细管气相色谱-火焰离子化检测器色谱仪问世,同年也研制成功玻璃毛细管控制机。自大连化物所开发色谱工作不久,相继在兰州、北京、上海、天津、山西、山东等地一些科学院、研究所、石油开发及石油化工研究单位、高等学校以及地方的某些研究单位先后开展了对色谱基础理论、色谱分析技术及应用的研究工作,与

此同时，大连、北京、天津、上海等地的仪器制造厂家，也先后开展了各种色谱仪研制工作。这些工作的结果，都极大地促进了我国色谱学科的迅猛发展。

## 二、色谱分析法的现代发展

从色谱法的产生、历史、发展和现状，可以大体这样评价它的概貌：二十世纪初叶提出，基本停滞三十年之后方得启苏；四十年代有突破性的发展；五十年代有广度性发展；六十年代有普遍性和广泛应用性的发展；七十年代有深入的高阶段的发展；八十年代有突飞猛进的全面的竞争性的高层次的大发展，引起全世界化学工作者及其他相关科技工作者的关注。色谱分析法发展到今天，无论是色谱基础理论研究和色谱技术开发，还是色谱方法应用和色谱仪器进化，都是日新月异的。目前，全世界从事色谱研究工作的科技工作者数目乃十分庞大。就中国而言，初步估算有近二、三万人从事色谱工作，分布在国民经济中的各个领域，并且取得了丰硕成果，对我国经济建设和其他事业发展都作出了很大的贡献。

色谱学已成为当代科技迅速发展时期的最适宜的最重要的分离分析方法，形成一门新兴学科——色谱学。近三十年来，色谱学各分支，如气相色谱、液相色谱、薄层色谱、凝胶渗透色谱和离子色谱都得到了深入的广泛的研究及应用，在国民经济各领域中无不得到发展，无不采用色谱技术来解决各种难以分离分析的课题。近年来色谱学发展迅速，成果累累，专著及色谱文献巨增；各种类型国际色谱学术会议和学术交流每年都层出不穷；近年来智能色谱及超临界色谱以其独道而展新途，各种色谱仪器以高、精、全、普、专为重点而问世竞争……。

我国自五十年代开始色谱研究工作以来，六十年代初曾取得了许多可喜成果。十年政治动乱干扰不少，但近十年来，由于党和国家对科技事业的重视，色谱学发展又取得了可喜的成果。目前色谱法普及全国各地各部门，应用之广泛前所未有。我国色谱仪器制造技术有极大的提高，国产色谱仪质量越来越好，越来越受到广大用户的欢迎和好评；我国色谱基础理论研究和应用技术研究等方面的工作，则具有一定特色，居世界领先行列。

中外色谱学科迅速发展，参加色谱研究工作的人越来越多，色谱技术应用几乎伸展到全社会各部门，正在为社会发展和人类进步作出贡献。现就色谱学科的现代发展基本状况，特别是在我国的发展，简述如下：

### (一) 色谱理论方面

色谱法的提出是从经典液体色谱开始的，但就其理论的发展是在气相色谱法中提出来的，并不断地进步与完善。色谱理论的发展推动了色谱学的迅速发展。尤其是速率理论的发展，对高效能，高选择性色谱柱的产生与发展，起到了根本性的指导作用和推动作用；同时为色谱分离条件选择的最优化提供了理论依据。例如，当代广大色谱工作者极感兴趣的毛细管气相色谱法和毛细管液相色谱法中的毛细管柱，就是在柱色谱速率理论指导下研究制备成功的；同时，不断发展着的理论还能及时指出色谱法前景和探索前进步伐的路线。简言之，色谱法的今天是与色谱法理论发展程度分不开的，没有色谱理论，就不会有色谱方法、色谱技术和色谱应用。因此，尽管许多色谱理论仍在发展中，还只具有半经验半理论的性质。但我们必须充分认识到，认真学习并掌握这些基本理论，打下良好的理论基础，对深入探讨色谱过程机理，提高色谱学术水平和色谱技术水平，都是必不可少的。

色谱法的独道在于它的高分离效能，实质性问题是讨论谱峰间的距离和谱峰的宽窄，即所谓色谱柱的高效性和高选择性。这两个性能指标的理论本质，是由组分在两相中分配系数

不同的热力学过程和组分在两相中扩散速度不同的动力学过程所决定的。因此，要达到多组分复杂混合物通过色谱柱而理想地完全分离，就必须从热力学和动力学两个方面进行综合性地研究，同时要选择最佳色谱分离条件，以达到快速的目的，进而形成色谱学较完善的理论。以上就是当代色谱学理论研究中的三个问题。

色谱理论，主要有塔板理论、速率理论、非平衡理论和质量平衡理论。许多学者在诸方面理论研究中都有不同程度的突破，并指导和推动了色谱学的新发展。在我国，中国科学院大连化学物理研究所是从事色谱开发和理论研究的先行者，现在已成为“中国色谱技术研究开发中心”。该所许多同志早期从事色谱开发研究工作，对我国色谱学科的发展、色谱技术开发和应用都作出了历史的重要的贡献；中国科学院兰州化学物理研究所、北京化学研究所、山西煤炭化学研究所、上海有机化学研究所、中国石油化工科学院、中国医学科学院、高等学校以及某些地方研究单位等，也先后取得了可喜的理论成果，对我国广大色谱工作者起到了指导作用。

近年来国内外色谱理论研究成果越来越多，仅就1983~1987年举行的全国色谱学术报告会文集中，就录用109篇理论文章；国内唯一的中外发行的《色谱》期刊，仅就1984年10月创刊以来，共发表了基础理论和应用基础理论研究的文章约80篇，从1985年11月开始每二年在北京举行一次的国际性学术会议——“北京分析测试学术报告会与展览会”(Bei Jing Conference and exhibition on Instrumental analysis, 简称BCEIA), 都有相当数量的理论研究报告；每年国际各类分析化学学术报告会和色谱报告会上，均有许多理论研究报告；在国际上几种著名杂志中(例如, Journal of chromatography, Journal of Chromatographic Science, Journal of Liquid chromatography, Analytical chemistry, Analytical chemica Acta, Журнал Аналитической Химии, Analytical letters, The Analyst, Microchemical Journal 及日本分析化学, 等)经常有理论研究论文发表；在国内十余种分析化学杂志中，色谱方面的文章也有不同侧重的刊出。

近年来理论研究方面的工作，多集中在柱过程热力学和动力学参数，多维色谱匹配；开管和高效液相色谱柱；保留规律预测；最佳色柱分离条件选择及超临界流体色谱等方面，在已取得成果的基础上，必将开创最新的局面。

## (二) 色谱方法的分类

随着色谱理论不断的完善和色谱技术的进步，其方法分类众多，而且各类中的方法还继续不断地扩展。现就常见主要色谱法分类简述如下

1. 按两相状态分类：以流动相状态为准划分方法类型。用气体作为流动相的色谱法则称为气相色谱法(GC) Gas chromatography；用液体作为流动相的色谱法则称为液相色谱法(LC)Liquid chromatography。

2. 按样品组分在两相分离机理分类：利用组分在流动相和固定相之间的分离原理不同而命名的分类方法。包括：吸附色谱法；分配色谱法；离子交换色谱法；凝胶渗透色谱法、离子色谱法和超临界流体色谱法等十余种方法。

3. 按固定相存在形状分类：根据固定相在色谱分离系统中存在的形状，可分为柱色谱法(其中又含填充柱色谱法和开管柱色谱法)；平面色谱法(其中又含纸色谱法和薄层色谱法)等九种方法。

4. 按色谱技术分类：为提高组分的分离效能和高选择性，采取了许多技术措施，根据

这些色谱技术的性质不同而形成的色谱分类法。例如，程序升温气相色谱法，反应气相色谱法，裂解气相色谱法，顶空气相色谱法，毛细管气相色谱法，多维气相色谱法，制备色谱法等七种方法。

5. 按色谱动力学过程分类：根据流动相洗脱的动力学过程不同而进行分类的色谱法。例如，冲洗色谱法，顶替色谱法和迎头色谱法等。其中有的方法应用受到局限。

各详细分类色谱法及其命名定义，请见国家标准（GB）“气相色谱术语”和“液相色谱术语”。

### （三） 色谱技术问题

由于色谱理论的发展和色谱法应用范围的迅速扩大，色谱技术得到了多方位的进展，体现在色谱系统中的各个方面，而且越来越深入、目前多集中在进样技术，特别是关于毛细管色谱的进样技术，色谱柱制备技术，固定相和流动相的选择技术，多维色谱系统组合切换技术，流出组分检测技术，程序升温技术和梯度洗脱技术，复杂样品衍生化技术，高纯流出组分制备技术，多组分样品分析方法联用技术，色谱系统与化学反应技术，色谱程序控制和数据处理技术，色谱专家系统的计算机技术等。这些技术都在实践中得到广泛应用，并将在实践中继续提高。色谱技术是分析工作者的一个重要方面，是分析专业学生必备色谱学术水平之量度，务努力钻研之以适应社会需要。

### （四） 色谱仪器进展

色谱仪器是验证色谱理论和色谱技术应用的重要手段，也是建立各种分析方法的必须条件。六十年代以后，各国色谱仪器的制造技术有了迅速的进步，为适应色谱学发展的需要，制造出了各种门类的色谱仪器。八十年代以来，色谱仪器的多样化、高精化、自动化、联用技术化等程度更是日新月异，大力地推动着色谱分析法向深、广方面进展。我国的分析仪器厂家（北京、上海、南京、天津、四川、鲁南等分析仪器厂）也有了巨大的进步，生产出了许多质量较高的色谱仪，很大程度上满足了国内各方面的需要，深受广大色谱工作者欢迎。在世界上，每年都有崭新的色谱仪问世。

近年来国外许多仪器公司的色谱仪不断地输入国内，国内生产的色谱仪也不断更新换代，相互竞争，为赶超世界先进水平而努力。当前，色谱仪可分为：实验室色谱仪，工业流程色谱仪，制备色谱仪，专用色谱仪和联用系统色谱仪等，以前者居多，按其方法可分为：气相色谱仪，液相色谱仪，薄层色谱仪，离子色谱仪，凝胶渗透色谱仪，氨基酸液相色谱仪（氨基酸分析仪）等。以上各类型色谱仪，已成为世界各领域中普及的仪器，且用户越来越多。对我国生产的各种色谱仪，众望尽速实现进样及气路系统先进可靠，程序升温 and 梯度洗脱稳定可靠，色谱数据处理迅速而准确，检测系统灵敏可靠及仪器结构合理等，不久的将来，这些美好的愿望定会在我国自产的色谱仪器上得以全面实现。

### （五） 色谱法的应用

由于色谱法独具特点，使它在各领域中获得广泛的应用。特别在当代科学及生产飞速发展的情况下，色谱法渗入国民经济中各部门，成为不可缺少的分离分析手段，更加显示出它的作用和地位。近年来应用较为普遍的诸如石油工业、石油化学工业、环境科学和环境保护、医学及医药学、生物学、微生物化学、生命科学、食品工业、农林牧渔业等；此外，地质勘探开发、能源开发、冶金工业、航天及空间技术、核工业、航海业、国防工业、公安与安全技术、无机化工、金属有机化合物研究、建筑材料、有机化工、轻工业、纺织与印染、



生产过程控制与产品质量检验、商品检验、卫生防疫与劳保、天体气象研究及其相关工业部门等，均不可缺之，而且越加扩大和深入。

### (六) 色谱学术水平概说

国际有许多学术组织，定期组织召开国际各种类型的色谱学术报告会，我国均选派色谱学者参加会议，交流学术论文。世界有多种专门色谱期刊，每年有数以千计的色谱学术论文发表。同时，每年也有相当数目的色谱专著、专论及专题报告发表，给广大色谱工作者以启迪和帮助。

我国色谱学术水平近十年来提高很快，涉及面很广。为推动色谱学术水平不断提高，国家批准成立了“中国化学会色谱委员会”，负责组织全国色谱学术活动和国际学术交流；组织领导学术刊物——《色谱》的编辑及发行；支持、指导各省、市色谱学术组织及色谱团体开展工作等，已收到了良好的社会效果。《色谱》期刊自创刊五年来，对促进色谱学术交流，发展色谱技术，扩展色谱法应用，提供色谱仪器、部件及试剂的信息等，都起到了重要的作用，深得色谱工作者的喜爱。

## 第二节 色谱分析法的本质及流程

### 一、色谱法的本质（含定义）

本书着重于柱色谱法方面的内容，该方法的本质在于色谱柱高选择性的高效能的分离作用与高检测技术的结合。

混合组分的样品在色谱柱中分离的依据是：同一时刻进入色谱柱中的各组分，由于在流动相和固定相之间溶解、吸附、渗透或离子交换等作用的不同，随流动相在色谱柱中运行时，在两相间进行反复多次（ $10^3 \sim 10^4$ 次）地分配过程，使得原来分配系数具有微小差别的各组分，产生了保留能力明显差异的效果，进而各组分在色谱柱中的移动速度就不同，经过一定长度的色谱柱后，彼此分离开来，最后按顺序流出色谱柱而进入信号检测器，在记录仪上或色谱数据机上显示出各组分的色谱行为和谱峰数值。基于上述原理所建立的分析方法称为色谱法。

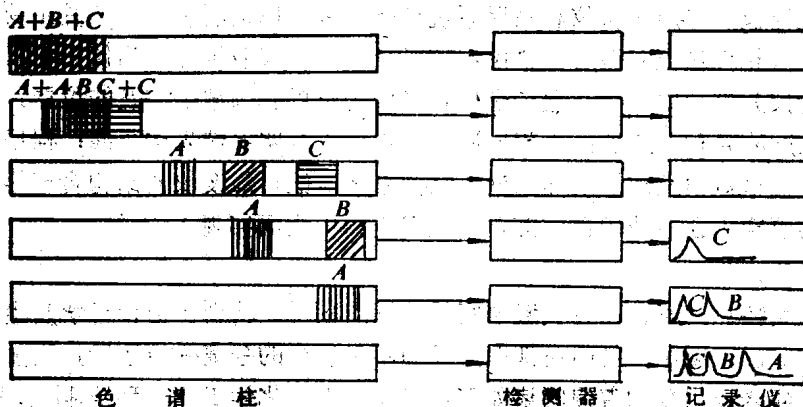


图1-2 样品各组分在色谱柱中分离过程示意图

### 二、色谱方法装置系统流程

色谱方法装置流程图见图1-3。

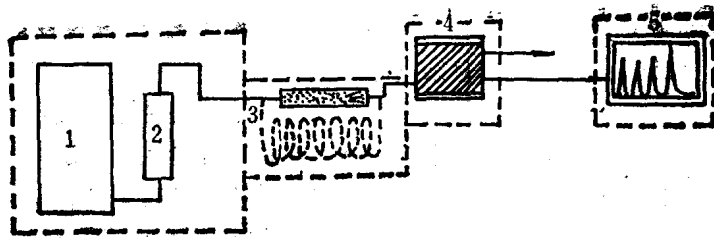


图1-3 柱色谱流程图

1. 流动相及控制装置 2. 流动相净化器 3. 色谱柱 4. 检测器 5. 记录仪(显示器)

### 三、样品色谱分析举例

#### (一) $C_5 \sim C_{14}$ 混合脂肪醇的填充柱气相色谱分离

以 $C_{12}$ 脂肪醇为主的 $C_5 \sim C_{14}$ 人工脂肪醇混合物, 属多元组分同系物。相邻组分极性及其沸点相近, 选最佳色谱填充柱及操作条件, 可将它们较为理想地分离。见图1-4。

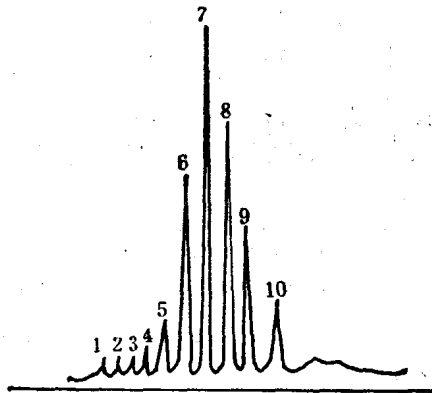


图1-4  $C_5 \sim C_{14}$ 脂肪醇混合物的色谱图

色谱条件: SP-2305气相色谱仪; 色谱柱 $200 \times 0.4$ cm; 固定相为20%PZGA+1.5% $H_3PO_4$ /chromosorb W A DMCS(80~100目); 检测器FID;  $T_c = 190^\circ C$ ;  $P_i = 0.85$ kg/cm<sup>2</sup>; Air流速=800ml/min;  $H_2$ 载气流速=71ml/min; 汽化室温度=250 $^\circ C$ ; 记录纸速=10cm/min; 进样量0.4 $\mu$ l

#### (二) 脂肪酰胺聚氧乙烯非离子表面活性剂的反相HPLC分离

脂肪酰胺的环氧乙烷加成物, 良好的非离子表面活性剂, 相对分子质量分布较宽, 性能相近, 组成复杂。在选优HPLC条件下, 获得了PEG和POE两个系列51个组分的良好分离图谱, HPLC的选择性和分离效能是很高的。

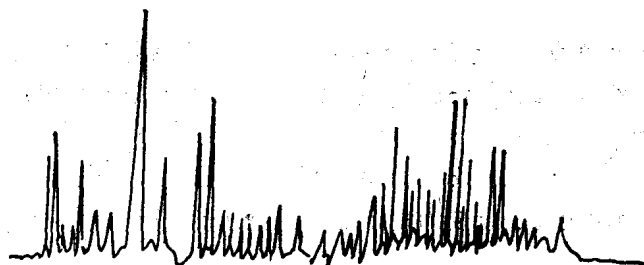


图1-5 脂肪酰胺聚氧乙烯混合物的反相HPLC分离图

色谱条件: Varian公司Vista-5500HPLC仪+Vist-402微机; 色谱柱Micropak MCH-N-cap-5C<sub>18</sub>/25cm  $\times$  3mm不锈钢柱;  $T_c = 28^\circ C$ ; 检测器UV-200;  $\lambda_{0.7} = 235$ nm; 进样量=10.1 $\mu$ l; 样品浓度=7mg/ml; 记录纸速度=0.5cm/min; 衰减指数=4;

### (三) 黑龙江地方名酒直接进样的毛细管气相色谱分离

五种地方名酒风味各异，组成复杂（醇、酯、酸、醛、酮、酚、吡嗪、吡咯等）。全组份分离鉴定需经柱前富集，化学衍生化处理，然后经色谱系统分离和鉴定，工作量较大，且有相当难度。此工作目前正在深入发展中，有许多色谱工作者在进行研究。对企业而言，欲快速掌握酒的主要技术指标，对控制生产工艺过程和评价产品质量都有现实的和经济的意义，故可以采用高效毛细管色谱柱对原酒样主组份进行高速分离，以适应生产厂的要求。

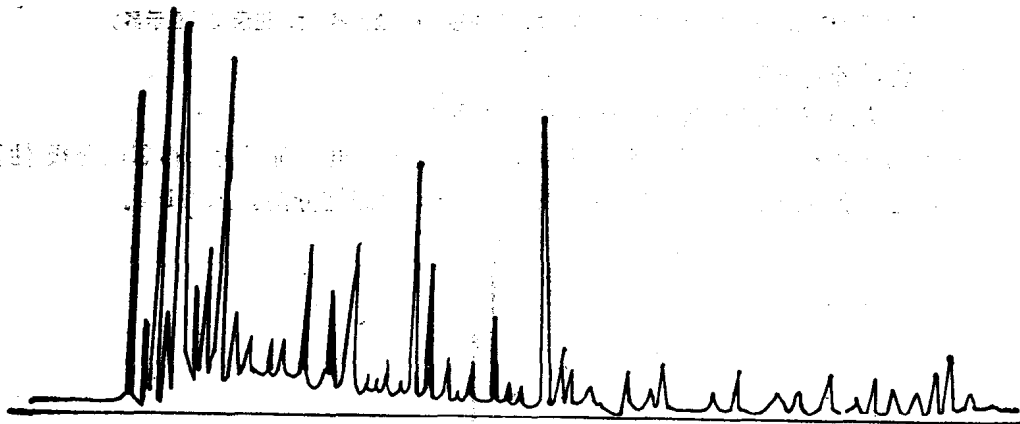


图1-6 北大仓优质酒直接原样品毛细管气相色谱图

色谱分离条件：Varian公司Vista-6000气相色谱仪；检测器UV-200；色谱柱PEG-200M SCOT交联柱 55m×0.45mm；柱温60℃-175℃/8℃/min，汽化室温度200℃；检测器温度230℃，载气N<sub>2</sub>，线速度

21cm/s，尾吹26ml/min；氢气30ml/min，空气270ml/min；分流比1:50；进样量6μl； $f = \frac{1}{8}$

## 第三节 色谱分析法 (GC、LC) 的特点及SFC的出现

### 一、色谱法的一般特点

#### (一) 高选择性

色谱分析方法对那些性质极为相似的物质，如同位素、同系物和烃类异构体等有良好的分离效果。这种选择分离，主要采用高选择性固定液，使各组分间的分配系数能产生较大的差别而实现保留值不同，达到高分离作用的目的。

#### (二) 高效能

色谱分析法对那些沸点极为相近的多组分混合物和极其复杂的多组分混合物，有能力改善它们的峰形，使各组分彼此间有良好的分离效能。这种高效能作用，主要是通过色谱柱具有足够的理论塔板数（填充柱为几千块/m，毛细管柱可达 $10^5 \sim 10^6$ 块/m）来实现的。例如，采用一根50m×0.25mm OV-101交联玻璃毛细管色谱柱，一次进样0.2μl吉普车汽油，可以分离出185个组分，因此色谱法就成为复杂石油烃及其燃烧产物等多组分混合物的不可缺少的重要分析工具。

#### (三) 高灵敏度

色谱分析法的高灵敏度检测信号，表现在检测器方面。目前在色谱界已出现几十种检测器，可检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ g的物质。因此痕量分析中可大显功效。例如超纯气体、高分子