

气相及液相色谱分析

华东化工学院中心分析室

一九八〇年九月

目 录

第一章 气相色谱分析

第一节 色谱分析概述

第二节 气相色谱分析的理论基础

第三节 气相色谱固定相

第四节 气相色谱检测器

第五节 气相色谱操作条件的选择

第六节 气相色谱的定性定量

第七节 毛细管色谱法

第八节 裂介色谱

第二章 高效液相色谱分析

第一节 高效液相色谱分析概述

第二节 高效液相色谱法的基本原理及其分离类型

第三节 高效液相色谱的固定相

第四节 高效液相色谱的流动相

第五节 高效液相色谱的应用

第一章 气相色谱分析

第一节 色谱分析概述

色谱 又名色层、层析，是一种分离技术。当这种分离技术应用于分析化学领域之中，并与适当的检测手段结合起来，就是色谱分析法。由于色谱分析法速度快，分离效率高，检测的灵敏度高，所以发展很快，目前已成为分析化学领域中一个很重要的分支。当前色谱分析法已被广泛应用于石油、燃料、化工、医药、卫生、食品、环境保护、卫生检验等部门的科研和生产中。

一、色谱法的产生及其发展

色谱法是在1903年由波兰的植物学家茨维特(Tswett)创建的。他用一根填充以碳酸钙颗粒的玻璃管，进行植物叶色素的分离，将植物叶色素的浸取液放到柱的顶端，再用石油醚冲洗，结果在玻璃管内的植物叶色素被分成几个不同的色带。他当时就将这种分离方法命名为色谱，而把这根柱称作色谱柱，碳酸钙称作固定相，石油醚称为流动相。

七十多年来，经过许多色谱工作者的努力，色谱技术在各方面都有了很大发展。分离对象早已不限于有色物质了，但色谱这个名称还是保留下来。色谱柱也不限于管状，还发展了平面的纸色谱和薄层色谱。流动相也不只限于液体，气体也被用于作流动相，于是除了液相色谱外，还发展了气相色谱。至于色谱柱的填料，从最初的几种吸附剂，已扩展到千余种固定相，液体也可作固定相。加之，高灵敏度检测器的出现，能方便地把物质在色谱柱内的运动情况转变为相应的电信号，由适当的仪器自动记录下来。这样大大地扩展了色谱分析的应用范围。特别是目前色谱与其它仪器联用(色谱—质谱，色谱—光谱，色谱—核磁共振等)和色谱—计算机组合，使色谱分析得到了极其广泛的应用。

二、色谱法的分类

色谱法有多种类型，从不同角度出發，有各种色谱分类法：

1. 按二相状态分类：

流动相

固定相

气相色谱	气—固色谱 (GSC): 气体	固体吸附剂
	气—液色谱: (GLC): 气体	液体 (涂在固体载体上或毛细管壁上)
液相色谱	液—固色谱: (LSC): 液体	固体吸附剂
	液—液色谱: (LLC): 液体	液体 (涂在或键合在载体上)

2. 按固定相性质分类:

纸色谱: 用滤纸作固定相

薄层色谱: 将粉末吸附剂, 在玻璃表面涂一薄层作为固定相。

柱色谱: 由于所用色谱柱形式不同可分为开管柱色谱 (顾名思义对流动相开放, 阻力极小) 和填充柱色谱 (固定相装填在色谱柱管内) 两大类。

3. 按分离过程的物理化学原理分类:

吸附色谱: 利用吸附剂表面对不同组分物理吸附性能的差别进行分离。

分配色谱: 利用不同组分在二相中有不同的分配系数。

离子交换色谱: 利用离子交换原理。

电泳色谱: 利用胶体的电效应。

4. 按动力学分类:

可分为冲洗法、顶替法和迎头法。

气相色谱法是以气体作为流动相, 利用冲洗的方法, 柱色谱的形式的分析方法。它是一种物理分离方法, 根据不同的物质在固定相和流动相中有不同的分配系数, 当物质随流动相运动时, 在二相间进行反复多次的分配, 这样就使分配系数, 只有微小差别的物质, 在移动速度上产生很大的差别, 从而使各组分达到全分离。

三、气相色谱的特点:

1. 高效能 表现为可以分析沸点十分接近的组分和极为复杂

的多组分的混合物。例如用毛细管色谱，一次可以分析轻油中150个组分。因此成为复杂的石油组成、燃烧产物等多组份混合物的重要分析工具。

2. 高选择性： 选用高选择性的固定液，使性质极为近似的组份，如同位素、烃类异构体等有较强的分离能力。如用液晶作固定液，可使沸点仅相差 0.3°C 的间、对甲酚达到全分离。

3. 高灵敏度： 由于高灵敏度检测器的使用，可以检出PPm (10^{-6})级，甚至ppb (10^{-9})级的物质。因此被广泛应用于环境分析中，如大气污染分析，各种水样分析，土壤污染分析及食品污染分析等。如利用电子捕获检测器，可成功地检测出大米中的几十个ppb (10^{-8})的 α -666、 γ -666。

4. 分析速度快： 一般分析一次只需几分钟。甚至某些快速分析，可在半分钟内分析7个组分。特别在使用了积分仪和微处理机，大大缩短了数据处理的时间，使色谱分析自动化。

5. 应用范围广： 气相色谱法可以分析气体和易挥发的液体和固体。随着所发展的高温气相色谱、裂解色谱、反应气相色谱和元素气相色谱，制备色谱的应用，大大地扩展了气相色谱的适用范围。使气相色谱法不仅可分析有机物，也可分析无机物；不仅可以分析易挥发的化合物，也可分析难挥发但可转变为易挥发衍生物的化合物。利用裂解色谱还可分析高分子的聚合物，利用制备色谱可以制备少量纯组分，供进一步作结构分析用。利用反应色谱不但可用于对未知组分定性，还可进行化学反应机理的研究。元素色谱的应用，可直接定出有机化合物中的C、H、O、N。其次从得到的色谱图，来测定被测试样在固定相上的分配系数，比表面等重要的物理化学常数。总之，气相色谱各方面的发展正处在方兴未艾的阶段，潜力仍然很大。

四. 气相色谱仪：

气相色谱仪是一种多组份混合物的分离、分析工具，它是气体为流动相采用冲洗法的柱色谱的技术。

图1—1是一个气相色谱仪的典型流程图。其分为三大部分：分析单元（包括：气路系统，进样系统，色谱柱，检测器），电

子单元（包括：温度控制器，电桥及静电计放大系统）；讯号记录及数据处理系统（包括：记录仪，积分仪，或电子计算机）。其中色谱柱及检测器是色谱仪的两个关键部分。

试样通常是以微量注射器以打针的方式由注射头打进气化室，瞬间气化为蒸汽被载气（从气源钢瓶中输出的 N_2 、 H_2 、 He 等）带入色谱柱中进行分离。分离后的各组份按顺序分别进入检测器，产生的电讯号经放大后，由记录器自动记录下来。

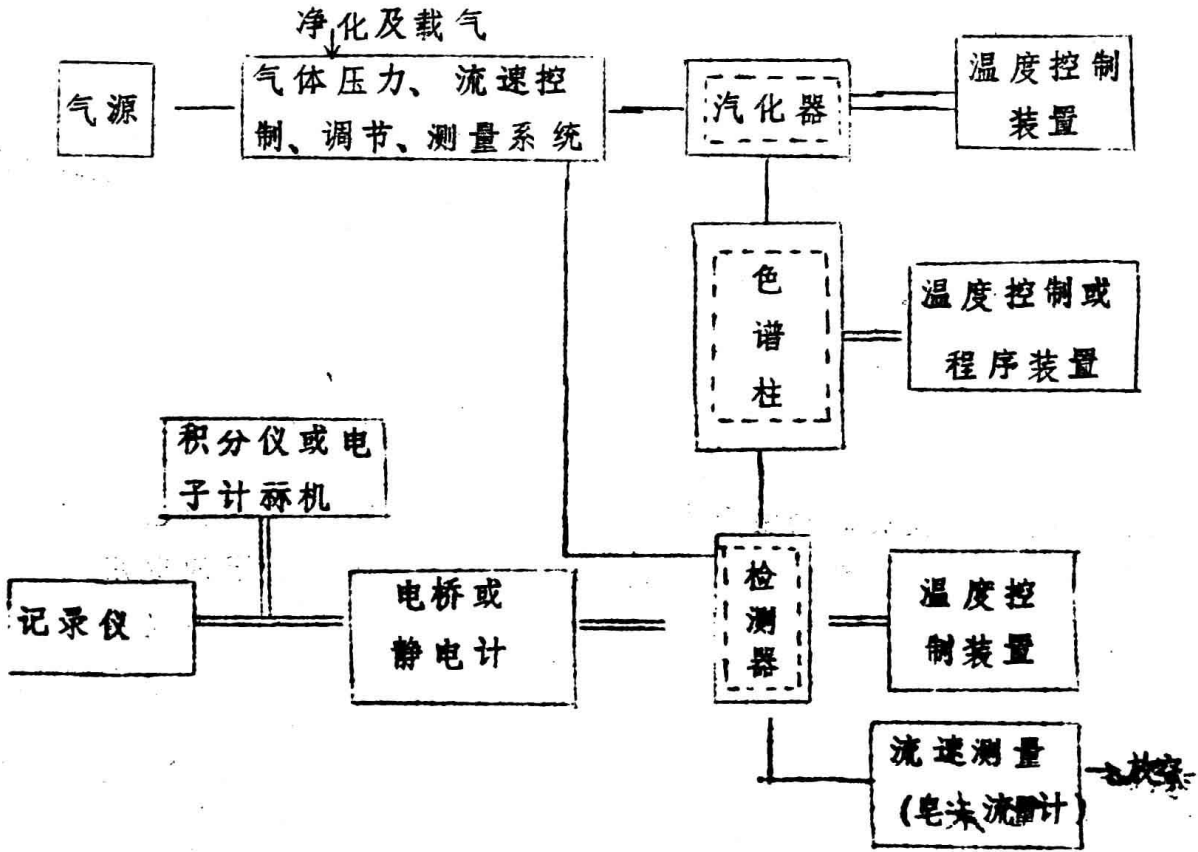


图 1-1 气相色谱仪的典型流程图（方框图）
（单线代表气流系统，双线代表电路系统，电源部分未图出）

第二节 气相色谱分析的理论基础

一. 气相色谱分离的基本原理：

在气相色谱的流程中，可以看到多组分的样品是通过色谱柱而

得到分离的。由于试样中各组分在通入色谱柱的载气和固定相中的分配能力的不同，气化后的试样被载气带入色谱柱中运动时，组份就在其中两相间进行反复多次（ $10^3 \sim 10^6$ 次）的分配。在气—固色谱中，由于固定为固体吸附剂，所以进行的是吸附—脱附的反复过程；而在气—液色谱中，由于固定相是液体，所以进行的是溶剂—挥发的反复过程。由于固定相对每组份的溶剂或吸附能力不同，因此各组分在柱中的运行速度就不同，经过一定柱长后，便彼此分离，顺序离开色谱柱进入检测器，并被记录器记录下来。图2—1说明了试样的各组分在色谱柱中的分离过程。假定试样含有A、B两组份，他们在气相和固定相上的分配能力不同，其中B在固定相中的分配能力大于A。

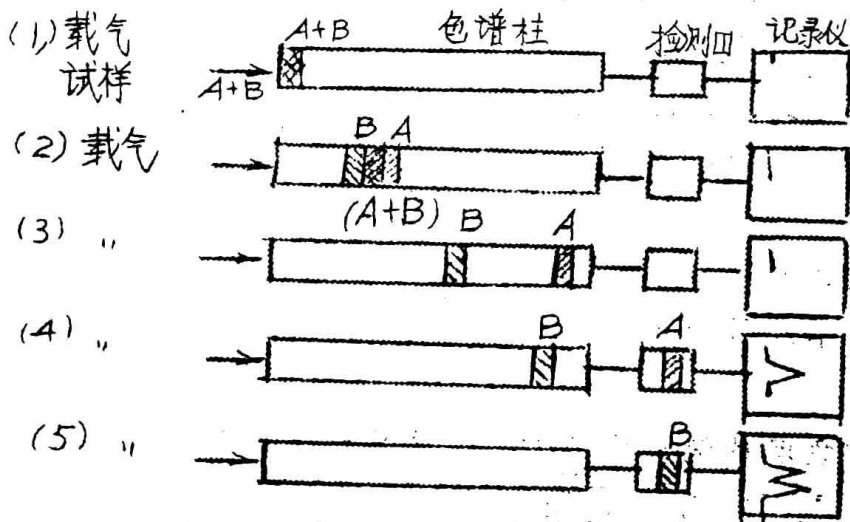


图2—1 试样在色谱柱中的分离过程

图中(1)表示包含A、B两组份的试样随载气进入色谱柱顶端，此时两组份均匀混合在一起，被吸附或混解在柱头的固定相上。图(2)表示，随着载气不断流入，在固定相中吸附或溶解能力弱的组份A首先被脱附或挥发出来，随着载气向前移动，而较易吸附或溶剂的B组份，就不易脱附或挥发出来，走在后面。图中(3)表示，随着载气不断通入，组分A和B在固定相和气相中反复多次进行分配，达到了完全分离。图中(4)表示，分离后的A组分已随载气流出色谱柱，进入检测器并被记录仪记录下来，而B组分仍留在柱内。

图中(5)表示。B组分也随同载气流出柱管，进入检测器并被记录仪记录下来。

物质在固定相和流动相(气相)之间发生的吸附、脱附和溶介、挥发的过程，叫做分配过程。被测组分根据溶介和挥发能力(或吸附和脱附能力)的大小，以一定的比例分配在固定相和气相之间。溶介度(或吸附能力)大的组分分配给固定相多一些，在气相中的量就少一些，溶介度(或吸附能力)小的组分分配给固定相的量少一些，在气相中的量就多一些。在一定温度下组分在两相间分配达到平衡时的浓度比称为分配系数K。

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

一定温度下，各物质在两相之间的分配系数是不同的。显然，具有小的分配系数的组分，每次分配后在气相中的浓度较大，因此就较早地流出色谱柱。而分配系数大的组分，则由于每次分配后在气相中的浓度较少，因而流出色谱柱的时间较迟。当分配次数足够多时，就能将不同的组分分离开来。由此可见，气相色谱的分离原理是利用不同物质在两相间具有不同的分配系数。当两相作相对运动时，试样中的各组分就在两相间反复多次的分配，使得原来分配系数只有微小差别的各组分产生很大的分离效果，从而将各组分分离开来。

二、气相色谱的流出曲线和有关术语：

1. 气相色谱的流出曲线：

试样中各组分经色谱柱分离后，随载气依次流出色谱柱，经检测器转换为电信号，然后用记录仪将各组分及其浓度变化记录下来而得到色谱图。色谱图是以组分的浓度变化作为纵坐标，流出时间作为横坐标，这种曲线称为色谱流出曲线。现以某一组分的流出曲线图来说明有关色谱术语(图2-2)

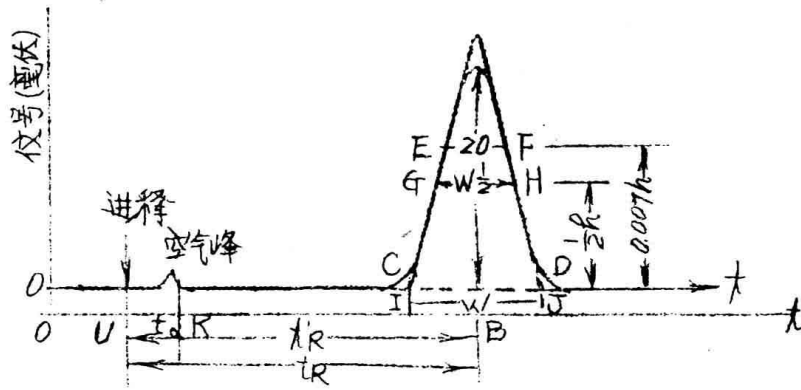


图 2—2 色谱流出曲线图

2. 基本术语:

(1) 基线: (Base line)

在操作条件下, 当只有载气没有试样进入检测器时, 由检测器所得到的信号——时间曲线。它反映检测器噪声随时间变化的线, 稳定的基线是一条直线, 它是定量的基准, 也是检查仪器正常工作的项目之一。

(2) 保留值:

死时间 (dead time) t_0 :

指惰性物质通过色谱柱所需时间, 也就是指不被固定相吸附或溶解的组分, 从进样开始到柱后出现浓度最大值时所需的时间。如图 2—2 中的从进样到空气峰顶点的距离, 即谱图上的 O'A 所代表的时间。

保留时间 (retention time) t_R :

指样品通过色谱柱所需的时间, 即指被分析样品从进样开始到柱后出现浓度最大值时所需的时间, 即为谱图上的 O'B 所代表的时间。

调整保留时间 (adjusted retention time) t_R' :

指扣除死时间后的保留时间, 而表示样品通过色谱柱为固定相所滞留的时间。图 2—2 中 A'B 所代表的时间。

即 $t_R' = t_R - t_0$

死体积 (dead Volume) V_0 :

指使惰性物质通过色谱柱所耗费的载气体积。也即指色谱柱在填充后，柱管内固定相颗粒间所剩留空间。色谱仪中管路（包括从进样器到柱，柱到检测器的连接管路），以及进样器和检测器的空间体积。当后二项很小可忽略不计时，死体积可由下式计算。

$$V_0 = t_0 \cdot F_c \quad F_c: \text{为在柱出口压力和柱温下校正的载气体积流速 (ml/分)}。$$

保留体积 (retention volume) V_R :

使样品通过色谱柱所耗费的载气体积。也即指从进样开始到柱后被测组分出现浓度最大值时所通过的载气体积。即

$$V_R = t_R \cdot F_c$$

载气流速加大，保留时间相应降低，两者乘积仍为常数，因此 V_R 与载气流速无关。

调整保留体积 (adjusted retention Volume) V_R' :

$$V_R' = t_R' \cdot F_c = V_R - V_0 = (t_R - t_0) F_c$$

指扣除死体积后的保留体积。

校正保留体积 (corrected retention Volume) V_R^0

$$V_R^0 = t_R \bar{F}_c = t_R j F_c = t_R \cdot j \cdot F_0 \frac{T_c}{T_0} \left(1 - \frac{P_w}{P_0}\right)$$

\bar{F}_c 为平均体积流速，即为在柱平均压力和柱温下的载气体积流速。

j : 为压力校正因子，其为

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1}$$

其中: F_0 : 载气的体积流速即在室温和常压下量得的载气体积流

速((毫升/分))，通常是用皂膜流量计测得。

P_0 : 色谱柱出口压力，通常情况下直接与大气相通，故可用室内气压表读出。单位 mmHg 柱。

P_i : 色谱柱入口压力处的载气压力。

P_w : 指柱出口温度和压力 F 的饱和水蒸汽压。

T_c : 柱温 (用绝对温度 K° 表示)。

T_0 : 柱出口温度，通常为室温 (用绝对温度 K° 表示)。

净保留体积 (net retention Volume) V_N

$$V_N = V_R' - V_0 = (t_R - t_0) F_c = (t_R - t_0) \bar{F}_c$$

比保留体积 (specific retention Volume) V_g

为在 $0^\circ C$ 时，每克固定液的净保留体积。

$$V_g = \frac{V_N}{W_s} \cdot \frac{273^\circ K}{T_c}$$

式中: W_s 代表固定液的重量

T_c 柱温。

相对保留值 (relative retention) α :

以一种物质为标准，求出其他物质的保留值对此标准物的比值，称为相对保留值。

$$\alpha_{is} = \frac{t_{Ri}}{t_{Rs}} = \frac{V_{Ri}}{V_{Rs}} = \frac{V_{gi}}{V_{gs}} \neq \frac{t_{Ri}}{t_{Rs}}$$

脚注 i 表示被测定物质， s 表示标准物。

相对保留值是一种选择性指标，表示固定液对难分离物质对的选择性保留作用，其值越大，表示组分间越易分离。其主要优点是只要柱温、固定液性质不变，即使柱径、柱长、流速情况变化：其值保持不变。

保留值对于定性鉴定，固定液的选择以及物理化学参数的测定有重要的意义。

(3) 色谱峰的区域宽度: (peak width)

色谱峰的区域宽度大小是色谱流出曲线中的一个重要参数，它反映了所选择的分离条件的好坏，它体现组分在色谱柱中的运动情况。可用来衡量层析柱效率。

其包括三个方面

标准偏差 (σ):

标准偏差为正态分布曲线拐点（即曲线二阶导数等于0处）间距离之半也即为0.607倍峰高处的色谱峰宽度的一半。标准偏差的大小，表示了组分被带出色谱柱的分散程度。 σ 越大，表示组分流出越分散； σ 越小，表示越集中，如图2—2所示EF的一半。

半峰宽度 (halfwidth) $W_{\frac{1}{2}}$:

即峰高一半处的色谱峰的宽度，如图2—2中GH。半峰宽度和标准偏差间的关系是： $W_{\frac{1}{2}} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$

由于半峰宽度容易测量，使用方便，所以一般都用它来表示区域宽度。

峰底宽度: (peak width) W :

即通过流出曲线的拐点所作的切线在基线上的截距，如图2—2中的IJ。它和标准偏差的关系为：

$$W = 4\sigma$$

利用色谱流出曲线可以解决以下问题：

- (1) 根据色谱峰的位置可以进行定性检定。
- (2) 根据色谱峰的面积或高度可以进行定量测定。
- (3) 根据色谱峰的位置及其宽度，可以对色谱柱的分离情况进行评价。

三. 气相色谱的基本理论:

自从1952年由James Martin和Synge用气体代替了液体冲洗液产生了气—液色谱后，在这二十多年中气相色谱得到了极其迅速的发展，极其广泛的应用。这重要的原因之一是色谱理论的发展。

色谱的基本理论包括两个方面，一是试样中各组分在两相间的

分配情况，它与各组分在两相间的分配系数、各物质（包括试样中组分，固定相，流动相）的分子结构和性质有关，各个色谱峰在柱后出现的时间（即保留值）反映了各组分在两相间的分配情况，即与色谱过程的热力学有关。二是各组分在色谱柱中的运动情况，它与各组分在气相中的扩散及与固定相发生质量交换的情况有关，各个色谱峰的峰宽度就反映了各组分在色谱柱中的运动情况，即与色谱过程的动力学有关。为了使热力学性质上有差别的各组分达到实际分离目的，必须从热力学、动力学两个方面去考虑，以便选择最适宜的分​​离条件，这些形成了色谱理论中的二个重要方面。气相色谱理论近年来有不少发展，主要有塔板理论、速率理论、非平衡理论及质量平衡理论。本章着重介绍塔板理论和速率理论。

1. 塔板理论：

由马丁（Martin）等人提出的塔板理论，是借用蒸馏中塔板的概念描述色谱柱中的分离过程。它把色谱柱比作一个蒸馏塔，在每个塔板高度间隔内，被测组分在气液两相间达到分配平衡。塔板理论亦称平衡理论，它是一个半经验理论，用它可以用来解释色谱的流出曲线，评价色谱柱效率及恒量色谱柱的分离过程。

（1）塔板理论的基本假设：

① 设想一根柱子由若干小段组成，在每一小段中，一部分空间为涂在载体上的液相占据，另一部分空间充满载气，气体占据的空间称为板体积。

② 假设在这一小段柱内，气液两相瞬间达到平衡，这样一段柱长称为一个理论板， H 就叫塔板高度，简称板高。

③ 所有组分开始时都存在于柱中第零块塔板上，而且纵向扩散是可以忽略的。

④ 分配系数在所有板上是常数具有线性等温线与组分在某一块板上的量无关。

⑤ 载气每次以 $1 \Delta V$ 的板体积，以脉冲的形式进入色谱柱中。

如果我们设想的柱子是由 5 块塔板组成。开始每块板上都充满载气。当样品注入后，单位重量的组分 $W = 1$ （1 毫克或 1 微克）

首先加到第零块塔板上，假定 $K=1$ $P=q$ (组分 P 部分溶于液相， q 部分在气相)，则 $P+q=1$ ，气液两相组分重量各为 0.5 。当一个板体积 ($1 \Delta V$) 的载气以脉冲方式进入零板时，就把零板中气相含有的 q 部分组分的载气顶到第一板上，而零板上液相中的 P 部分及第一板上气相中 q 部分组分将各自在两相间重新分配，因为 $K=1$ 故零板及第一板上所含组分总量为 0.5 重新分配后在两板上气液两相各为 0.25 ，此后每进入一个新的板体积载气，这一过程就重复进行，组分在各板上的分配情况如图所示：

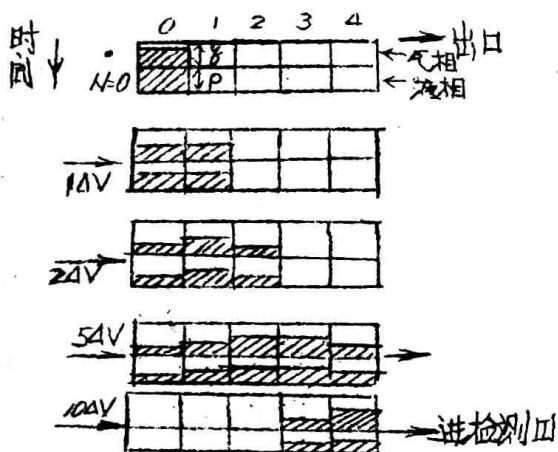


图 2—3 组分在 $n=5$ 柱中分配示意图

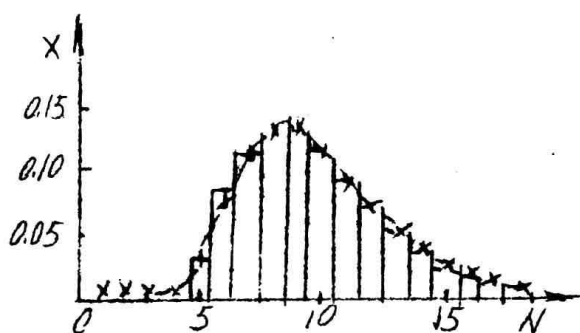


图 2—4 组分从 $n=5$ 柱中流出曲线图

表 2—1 组分在 $n=5$ ， $K=1$ ， $W=1$ 柱内任一板上分配表

N 载气板体积数	0	1	2	3	4	柱出口
N=0	1	0	0	0	0	0
1	0.5	0.5	0	0	0	0
2	0.25	0.5	0.25	0	0	0
3	0.125	0.375	0.375	0.125	0	0
4	0.063	0.25	0.375	0.25	0.063	0
5	0.032	0.157	0.313	0.313	0.157	0.032
6	0.016	0.095	0.235	0.313	0.235	0.079
7	0.008	0.056	0.116	0.275	0.275	0.118
8	0.004	0.032	0.086	0.196	0.275	0.138
9	0.002	0.018	0.059	0.141	0.236	0.138
10	0.001	0.010	0.038	0.100	0.189	0.118
11		0.005	0.024	0.069	0.145	0.095
12		0.002	0.016	0.046	0.107	0.073

从表 2—1 可以看出，组分从具有 5 块塔板的柱中冲洗出来的最大浓度是在 N (板体积数) = 8 ~ 9 时，流出曲线象个峰形，但不对称 (如图 2—4 所示)。这是由于柱子总板数太少的缘故，当 $n > 50$ 时，就可以得到对称的曲线，通常色谱的 n 约为 $10^3 \sim 10^4$ ，这流出曲线称为高斯曲线，此种分布称为高斯分布 (即正态分布)。

(2) 塔板数的计标方法：

从表 2—1 可以看出组分在柱内是以二项式分配的，通过适当的数学处理，可导出理论塔板 n 与色谱宽度的关系为：(推导见参虑资料 4)

$$n_{\text{理}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$H_{\text{理}} = \frac{L}{n_{\text{理}}}$$

可见，色谱峰越窄，塔板数越多，塔板高度越小，柱效能越高。因此 $n_{\text{理}}$ 可作为描述柱效能的一个指标。

由于柱中存在着死体积和死时间，它表示组分在这段时间内不进行分配。所以往往计标出来的理论塔板数 n 很大， $H_{\text{理}}$ 很小，但色谱柱表现出来的实际分离效能却不好，如图 2—5 所示虽然四个图的 $n_{\text{理}}$ 都等于 680，但随着固定液含量的减少，组分的分离情况

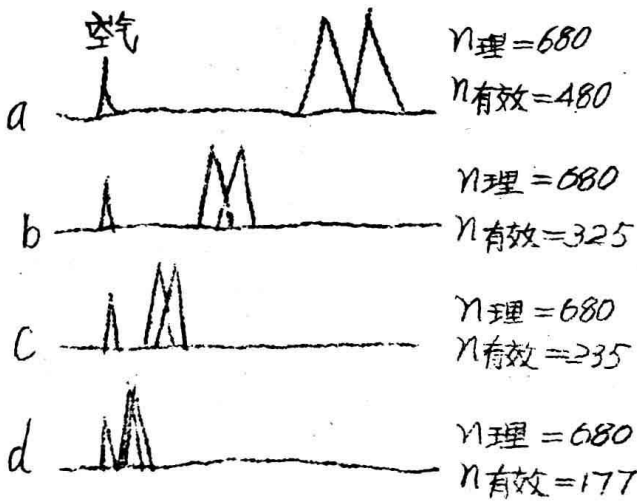


图 2—5 $n_{\text{理}}$ 、 $n_{\text{有效}}$ 与 t_0 的关系，各根柱的固定液含量：

a: x . b: $\frac{x}{2}$. c: $\frac{x}{4}$
d: $\frac{1}{8}x$

明显恶化。为此引入有效塔板 $n_{\text{有效}}$ 和有效塔板高度 ($H_{\text{有效}}$) 的概念。由于它扣除了死时间，因此较为真实地反映了柱效能的好坏。

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{\frac{1}{2}}} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R - t_0}{W_{\frac{1}{2}}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$

应注意，同一色谱柱对不同物质的柱效能不同，所以当用这些指标表示柱数效能时，必须说明是对什么物质而言。

色谱柱的理论塔板数愈大，表示组分在柱中进行分配平衡的次数愈多，固定相的作用愈显著，对分离也愈有利。但并不能决定组分是否能有效地分离，因为组分分离的可能性决定于各组分在固定相中的分配系数的差别，而不是决定于分配次数的多少，所以 $n_{\text{理}}$ 或 $n_{\text{有效}}$ 不能看作有无实现分离的依据，而只能看其在分配系数有一定差的情况下，使之能分离得好坏的依据。

2. 速率理论：(Van Deemter 方程式)

塔板理论是一种半经验性的理论，虽然它在解释流出曲线的形状，浓度极大点的位置以及计标评价柱效高低的板数等方面是成功的而有效的，但是，由于塔板理论的基本假设在某些方面的错误，如组分在两相间达到瞬间平衡，分配系数与浓度无关，纵向扩散可以忽略等。但在实际上，纵向扩散不能忽略，分配系数与浓度无关也只有在很有限的范围内成立，并色谱体系不可能达到真正的平衡状态。所以塔板理论不能解释影响塔板高度的因素，不能解释为什么在不同流速下可测得不同的理论板数这一实验事实。

Martin 最早指出，在气—液色谱中组分在气相和固定液相间的扩散作用是影响柱效的重要因素。而后在 1956 年由荷兰的学者 Van Deemter 等人，在假设试样中各组分分子在两相间的分配等温线呈线性，分配系数 K 是一常数，担体对试样中各组分分子无吸附作用的基础上，运用了塔板理论中的板高概念，并把影响板高的动力学因素结合进去，提出了 Van Deemter 方程式，即速率理论方程式表示如下：

$$H = A + \frac{B}{\mu} + Cu$$

其中： μ ：为载气的平均线速度
A、B、C为常数。

该方程式中主要概括了使柱效降低，板高增加的四种因素，即为由于填充物的多经性引起气体移动距离的偏差；组分在气相中停留时的分子扩散；组分在气相、液相中的传质阻力。下面分别讨论：

(1) 偶流扩散项(A)：

在填充气相色谱柱中，装有一定颗粒的固定相。气体碰到固定相就会不断改变流动方向，从而使组分在气相中形成紊乱的类似于湍流的流动。由于固定相填充的不均匀性，各个分子通过色谱柱所经过的途径不同，则使之有的分子超前，有的分子拉后，产生了色谱峰的扩散，如图2—6所示。

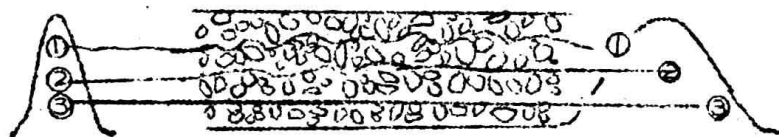


图2—6 多路效应的示意图

由于这种扩散效应纯属于流动现象，与固定液含量无关，只取决于填充物的几何形状和填充的均匀性，主要取决于载体的粒度。

所以 $A = 2\lambda dp$

式中： λ ：与填充柱填充情况有关的因素。

dp ：填充物的平均颗粒直径。

式中 λ 是反映固定相填充的不均匀程度，因为 λ 越大，填充得越不均匀，则颗粒间空隙大小不一致，分子走过的路径差别越大，柱效就低。反之， λ 越小则表明填充得越均匀，柱效就越高。对空心毛细管柱 $\lambda = 0$ ，则 $A = 0$ 所以毛细管的柱效高。而颗粒直径 dp