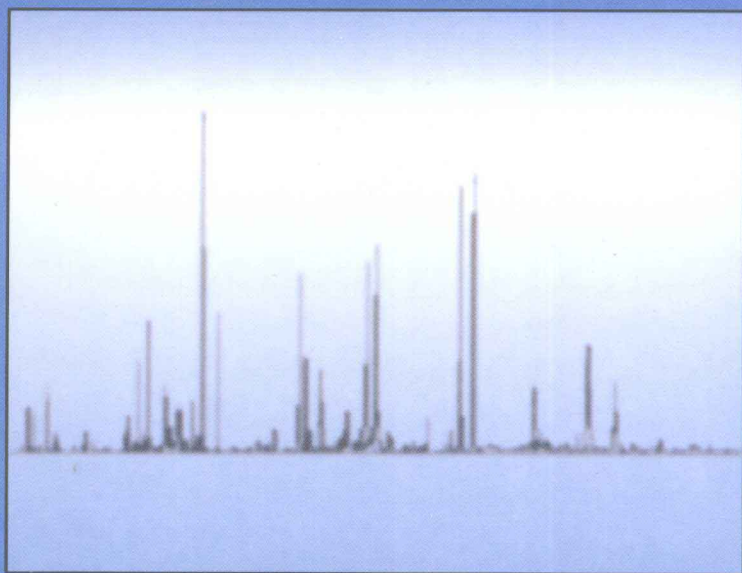


气相色谱分析及应用

齐美玲 编著



科学出版社

气相色谱分析及应用

齐美玲 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要对色谱分析的发展简史、气相色谱仪结构和功能、色谱基础理论、色谱定性和定量分析方法、气相色谱固定相、毛细管柱气相色谱法、气相色谱质谱联用技术、样品制备技术和应用等作了较为系统的介绍。本着兼顾基础、侧重实际应用的宗旨,本书力求深入浅出,书中各部分都列举了相关方法在药物分析、化工分析、食品分析、环境监测分析、临床分析等多领域的应用示例,以便读者理解相关内容并为实际应用提供参考。结合作者多年从事气相色谱研究的工作积累,本书还对近年出现的新型气相色谱固定相(如室温离子液体等)、色谱性能评价的新方法(如 Abraham 溶剂化参数法等)、气相色谱-串联质谱联用技术、样品制备新技术(如固相微萃取、单滴溶剂微萃取、闪蒸技术等)等作了较为详细的介绍,可为读者深入学习或研究提供新的方法和思路。

本书可作为高等院校、科研院所和各行业从事气相色谱分析的本科生、研究生及科研人员的参考书,也可作为高等院校相关专业的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

气相色谱分析及应用/齐美玲编著. —北京:科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-033535-7

I. ①气… II. ①齐… III. ①气相色谱 IV. ①0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 021143 号

责任编辑:张 析 张 琰/责任校对:朱光兰

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达联艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2012 年 3 月第一次印刷 印张: 14 3/4

字数: 282 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

色谱分析至今已有一百多年的历史。在百年历史中,经几代色谱工作者的共同努力,色谱分析在众多应用领域发挥了重要的作用。目前各类色谱仪包括色谱与质谱联用仪已成为实验室常规的、必备的分析仪器,是众多行业或领域进行复杂样品组分分离和定性定量分析不可或缺的强有力的工具和手段。

本书作者最初接触到气相色谱是在 20 世纪 80 年代初,当时正在进行硕士论文研究工作,研究采用的分析方法之一就是气相色谱。作者使用的色谱柱是自制的玻璃填充柱,色谱仪是当时某国际仪器公司最新型号的气相色谱仪。当时国内色谱仪还不普及,使用时可以说是格外珍惜、加倍呵护。自此以后,色谱分析就一直伴随着作者的教学和科研工作。在北京理工大学工作期间,作者非常荣幸地得到了色谱前辈傅若农先生的指导和支持,扩大了自己的研究视野并且越发感受到色谱分析研究的魅力。在此,作者向傅先生谨致崇高的敬意和诚挚的感谢!

本书从气相色谱分析的基础知识入手,结合示例介绍了气相色谱相关技术的基本原理、方法和应用,并结合气相色谱分析的新进展和作者课题组的研究工作,介绍相关的新方法和新技术,以便读者了解和实际应用。

本书共分 8 章。第 1 章绪论介绍色谱发展简史,色谱法的分类、特点、应用领域和发展趋势,色谱相关的期刊文献和网上资源;第 2 章介绍气相色谱仪的主要构成和工作原理;第 3 章介绍气相色谱基础理论,包括色谱术语和参数、塔板理论、速率理论、分离度和色谱分离基本关系式等;第 4 章介绍色谱分析常用的定性和定量分析方法、色谱系统适用性实验、分析方法的确证、测定结果不确定度评定方法;第 5 章介绍气相色谱固定相的种类、固定液的特性常数、分子间作用与固定液的选择等;第 6 章介绍毛细管柱气相色谱法的特点、毛细管柱的制备方法和色谱柱性能的评价方法、色谱条件的选择、气相色谱分析的注意事项、应用等;第 7 章介绍气相色谱-质谱联用技术的原理和应用;第 8 章介绍气相色谱分析相关的样品制备技术及应用。

本书是在作者多年色谱分析教学讲义和课题组多年积累的色谱研究工作的基础上,经过进一步的梳理和完善编写完成的。在此,作者首先特别感谢曾在和正在我们课题组学习和进行研究的研究生们在色谱分析方面所做的工作和付出的努力。在本书编写过程中,王雪莹帮助完成了部分图表;参考了国内外出版的一些优秀专著和研究论文。本书出版得到了北京理工大学“十一五”规划 211 工

程创新人才项目经费和国家自然科学基金(21075010)经费的支持。作者在此一并表示诚挚谢意!

本书本着兼顾基础、侧重实际应用的宗旨,力求简明、深入浅出,便于读者理解和实际应用。由于作者水平有限,书中难免存在不妥之处,敬请读者批评指正。

作者

2011年11月

于北京理工大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 色谱发展简史	1
1.2 色谱法的分类	4
1.2.1 按照色谱的规模分类	4
1.2.2 按照流动相和固定相的物态分类	5
1.2.3 按照色谱分析载体的形状分类	6
1.2.4 按照色谱分离机理分类	6
1.3 色谱法的特点、应用领域和发展趋势.....	7
1.4 色谱相关的期刊和网上资源	7
1.4.1 色谱相关的期刊	7
1.4.2 色谱相关的网上资源	8
参考文献.....	8
第 2 章 气相色谱仪	10
2.1 气路系统.....	11
2.2 进样系统.....	13
2.2.1 分流进样.....	16
2.2.2 不分流进样	16
2.3 分离系统.....	18
2.4 检测系统.....	20
2.4.1 检测器的类型及性能评价.....	20
2.4.2 常用检测器	22
2.5 控制系统和数据处理系统.....	28
2.5.1 温度控制.....	29
2.5.2 气体压力控制	29
2.5.3 数据采集和处理	29
第 3 章 色谱基础理论	31
3.1 色谱基本概念.....	31
3.1.1 色谱术语和参数	31
3.1.2 色谱图提供的信息	34

3.2	分配系数与容量因子	35
3.2.1	分配系数	35
3.2.2	分配系数与容量因子的关系	36
3.3	吸附等温线与色谱峰的形状	36
3.4	色谱理论	38
3.4.1	塔板理论	39
3.4.2	速率理论	45
3.5	分离度和色谱分离基本关系式	50
3.5.1	分离度	50
3.5.2	色谱分离基本关系式	52
	参考文献	55
第4章	色谱定性和定量分析方法	56
4.1	色谱定性分析方法	56
4.1.1	标准品(或纯品)对照定性	56
4.1.2	保留指数定性	57
4.1.3	相对保留值定性	58
4.1.4	双柱或多柱定性	58
4.1.5	保留值经验规律定性	59
4.1.6	检测器的选择性定性	59
4.1.7	联用技术定性	59
4.2	色谱定量分析方法	61
4.2.1	归一化法	61
4.2.2	外标法	64
4.2.3	内标法	64
4.2.4	标准加入法	65
4.3	色谱系统适用性检验	66
4.3.1	色谱柱的理论塔板数	66
4.3.2	分离度	66
4.3.3	仪器的重复性	66
4.3.4	拖尾因子	66
4.4	分析方法的确证	66
4.4.1	准确度	67
4.4.2	精密度	68
4.4.3	选择性和专属性	69
4.4.4	线性范围	69

4.4.5	灵敏度	70
4.4.6	范围	71
4.4.7	耐用性	71
4.4.8	稳定性	71
4.4.9	质量控制	71
4.5	测定结果不确定度评定	72
4.5.1	有关概念	72
4.5.2	不确定度的可能来源	73
4.5.3	测量不确定度评定	74
4.5.4	应用示例	74
4.6	应用示例	78
4.6.1	保留指数辅助质谱检索进行组分定性	78
4.6.2	双柱法同时定性、定量测定中药材农药残留	81
	参考文献	82
第5章	气相色谱固定相	84
5.1	气-固色谱固定相	84
5.2	气-液色谱固定液	85
5.2.1	聚硅氧烷类	85
5.2.2	聚乙二醇类	88
5.2.3	环糊精类	89
5.2.4	室温离子液体类	93
5.3	气-液色谱固定液的载体	107
5.4	气-液色谱固定液特性常数	107
5.4.1	相对极性	108
5.4.2	麦氏常数	109
5.4.3	Abraham 溶剂化作用参数	109
5.5	分子间作用与固定液的选择	112
5.5.1	分子间作用力	112
5.5.2	固定液的选择	116
	参考文献	117
第6章	毛细管柱气相色谱法	119
6.1	毛细管色谱柱的发展和分类	119
6.1.1	毛细管色谱柱的发展	119
6.1.2	毛细管色谱柱的分类	121
6.1.3	戈雷方程	122

6.1.4	仪器结构特点	123
6.2	毛细管色谱柱的制备方法	124
6.2.1	毛细管柱内表面处理	125
6.2.2	固定液涂渍方法	127
6.2.3	毛细管柱的老化	134
6.3	毛细管柱色谱性能的评价	135
6.3.1	柱效	135
6.3.2	分离度和选择性	136
6.3.3	柱惰性	136
6.3.4	热稳定性	137
6.4	毛细管柱气相色谱条件的选择	138
6.4.1	色谱柱的选择	138
6.4.2	载气的选择	140
6.4.3	柱温的选择	141
6.4.4	其他操作条件的选择	143
6.5	气相色谱分析注意事项	143
6.5.1	气相色谱日常分析注意事项	143
6.5.2	色谱柱安装使用注意事项	145
6.6	应用示例	146
6.6.1	药物中残留溶剂检测	147
6.6.2	血液中乙醇浓度检测	148
6.6.3	食品塑料包装中增塑剂检测	148
6.6.4	尿样中兴奋剂检测	149
6.6.5	蔬菜中农药残留检测	150
6.6.6	空气和废气中环境污染物的检测	150
	参考文献	152
第7章	气相色谱-质谱联用技术及其应用	153
7.1	GC-MS的原理和方法	153
7.1.1	基本原理	153
7.1.2	分析方法	157
7.1.3	分析条件的选择	160
7.1.4	应用示例	161
7.2	GC-MS/MS的原理和方法	165
7.2.1	基本原理	166
7.2.2	扫描模式和分析方法	167

7.2.3 应用示例	168
参考文献	170
第8章 气相色谱分析常用的样品制备技术	171
8.1 取样	171
8.1.1 固态样品	173
8.1.2 液态样品	174
8.1.3 气态样品	174
8.2 溶剂萃取	174
8.2.1 基本原理	175
8.2.2 影响因素	178
8.2.3 应用示例	179
8.3 水蒸气蒸馏	180
8.3.1 基本原理	181
8.3.2 挥发油提取方法	181
8.3.3 应用示例	182
8.4 固相萃取	182
8.4.1 基本原理和方法	183
8.4.2 SPE 填料	183
8.4.3 应用示例	184
8.5 固相微萃取	185
8.5.1 基本原理和方法	187
8.5.2 影响 SPME 萃取效率的主要因素	188
8.5.3 应用示例	191
8.6 单滴溶剂微萃取	194
8.6.1 基本原理和方法	194
8.6.2 影响因素	195
8.6.3 应用示例	195
8.7 闪蒸技术	201
8.7.1 裂解器及其分类	202
8.7.2 测定方法及其影响因素	203
8.7.3 应用示例	203
8.8 微波辅助萃取	207
8.8.1 基本原理	207
8.8.2 应用示例	207
8.9 加速溶剂萃取	208

8.9.1 基本原理	208
8.9.2 应用示例	208
8.10 顶空分析	209
8.10.1 HS-GC 分析方法	209
8.10.2 应用示例	210
8.11 样品衍生化	211
8.11.1 常用衍生化试剂	212
8.11.2 应用示例	213
8.12 样品制备注意事项	214
8.12.1 样品制备中可能引起待测组分损失的因素	214
8.12.2 样品制备中可能污染的来源	214
参考文献	214
附录	216
附录 1 本书中常用参数符号或缩写(以在本书中出现的先后为序)	216
附录 2 本书中常用计算公式或关系式(以在本书中出现的先后为序)	218
附录 3 常用气相色谱固定液的麦氏常数和使用温度	220
附录 4 常用有机溶剂的理化常数	221
附录 5 气相色谱分析中常见问题和解决方法	223

第 1 章 绪 论

1.1 色谱发展简史

按照国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的定义, 色谱法 (chromatography) 是将待分离组分在固定相和流动相两相间进行分配的物理分离方法。

有人以蜜蜂和马蜂为例形象地描述色谱过程。色谱过程就好像是一群蜜蜂和马蜂在一定方向和速率的风的作用下同时通过一个开满鲜花的花坛, 在行进过程中蜜蜂不时地停落在鲜花上采蜜, 而与对鲜花不感兴趣的不停飞行的马蜂逐渐拉开距离而分开。在这个例子中, 花坛中的鲜花相当于色谱的固定相, 一定方向和速率的风相当于色谱的流动相, 蜜蜂采蜜过程相当于色谱过程中组分与固定相间的作用力。

俄国植物学家茨维特 (Tswett, 1872—1919) 被公认为是色谱法的创始人^[1]。茨维特最先采用柱层析法对植物色素提取物进行了分离, 并首次提出了色谱的概念。1903 年 3 月 8 日, 茨维特在华沙自然科学学会生物分会会议上作了题为 “*On a new category of adsorption phenomena and their application to biochemical analysis*” 的报告, 介绍了一种新的成功用于植物色素分离的吸附技术。此后, 茨维特又对这一方法作了进一步的完善, 在 1906 年先后发表的两篇论文^[2]中详细介绍了植物色素的分离方法, 并首次使用了 “色谱” 一词。论文中有一段被广泛引用的叙述, 原文为 “Like light rays in the spectrum, the different components of a pigment mixture, obeying a law, are resolved on the calcium carbonate column and then can be qualitatively and quantitatively determined. I call such a preparation a chromatogram and the corresponding method the chromatographic method.”

图 1-1 是茨维特在 1906 年发表的论文中展示的色谱分离装置。先将吸附剂碳酸钙填装在一个玻璃管内, 然后将植物叶子的石油醚提取物加到柱的上端吸附剂的表面, 再用石油醚洗脱。在洗脱过程中, 玻璃管内逐渐形成了不同颜色的色带。

遗憾的是, 茨维特的论文在发表后的 25 年中并没有引起化学界的关注, 直到 1931 年, 奥地利化学家库恩 (Kuhn, 1900—1967) 等发现了茨维特的吸附色谱法 (adsorption chromatography) 的重要性, 并应用和发展了茨维特的色谱

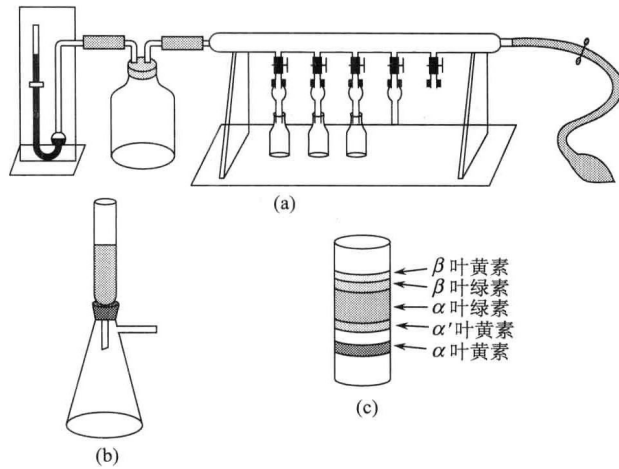


图 1-1 茨维特的色谱分离装置

(a) 可同时使用 5 根色谱柱的装置（其中看似分液漏斗的下端为填充柱，内径 2~3mm，长度 20~30mm）；(b) 大样品量使用的装置（内径 1~3cm，填充长度 5~9cm）；(c) 茨维特绘制的植物色素分离色谱图

法。库恩利用茨维特的液-固色谱法，用碳酸钙吸附剂首次分离出 3 种胡萝卜素异构体（ α 胡萝卜素、 β 胡萝卜素和 γ 胡萝卜素）晶体。之后库恩又分离出了 60 多种类胡萝卜素并测定了分子式。后来，库恩及其合作者又将液-固吸附色谱法成功用于叶黄素、维生素等的研究，极大地促进了液-固吸附色谱法的应用和发展。鉴于其在研究胡萝卜素、叶黄素和维生素等方面取得的显著成就，在 1938 年，库恩被授予诺贝尔化学奖。

色谱法在 20 世纪 40 年代得到了快速发展。1941 年 6 月在伦敦召开的英国生物化学会第 214 次会议上，英国两位年轻的化学家马丁（Martin, 1910—2002）和辛格（Synge, 1914—1994）报告了一种新的液-液分配色谱法，他们以硅胶吸附的水作固定相，以氯仿作流动相，成功地分离了羊毛中的氨基酸。该报告^[3]及其随后发表在生物化学杂志上的论文^[4]标志着分配色谱（partition chromatography）的诞生。他们因在分配色谱法方面的突出贡献获得了 1952 年诺贝尔化学奖。马丁和辛格提出了色谱塔板理论并预言气体可代替液体作为流动相。1977 年 3 月 2 日，英国邮政在英国皇家化学会百年之际，出版了 4 枚纪念英国在化学领域所取得成绩的邮票，其中 1 枚是纪念马丁和辛格在 1952 年获得诺贝尔化学奖^[5]。

1952 年，马丁与另一位年轻的科学家詹姆斯（James）发表了一篇在分配色谱领域取得重要突破的论文，即用气体做流动相的气-液色谱（gas-liquid parti-

tion chromatography, GLPC) 并用于分离挥发性脂肪酸^[6]。文中使用硅藻土 (celite) 作为载体, 用硅油作为固定相, 用气体作为流动相。该研究标志着气-液色谱的诞生。在随后的几个月里, 他们又连续发表了两篇论文, 在分析化学领域产生了极大的影响。1952年9月4~9日, 在牛津召开了第一次国际分析化学会议, 有来自26个国家的700多人参会, 会上马丁介绍了气相色谱 (gas chromatography, GC) 这一新技术, 引起了与会者的极大兴趣。此次会议极大地推动了气相色谱的发展和應用。

1956年, 荷兰学者范第姆特 (van Deemter) 等发展了另一重要的色谱理论, 即速率理论 (rate theory)^[7]。该理论从动力学角度描述了填充柱气相色谱法的色谱过程, 阐明了气-液色谱 (gas-liquid chromatography, GLC) 中的扩散和质量传递过程。

1957年, 戈雷 (Golay) 在由美国仪器学会在密歇根大学举行的第一届气相色谱会议上, 发表了第一篇有关开管柱气相色谱法 (open-tubular column gas chromatography) (现常称为毛细管柱气相色谱法, capillary column gas chromatography) 的报告。该报告标志着毛细管柱气相色谱的诞生。在此后的一段时间里, 戈雷和 Codon 等研究了毛细管柱的制备问题, 并进一步完善了毛细管柱色谱理论。1958年, 在阿姆斯特丹国际气相色谱会议上, 戈雷提出了著名的戈雷方程, 阐述了各种参数对色谱柱性能的影响, 奠定了毛细管柱色谱发展的基础, 并极大促进了仪器和毛细管柱制柱技术的发展和應用。

毛细管色谱柱的使用材料也逐渐由最初的不锈钢柱发展到玻璃柱, 最后发展到目前广泛采用的弹性熔融石英毛细管柱 (flexible fused silica capillary column)。1979年春, 在第三届毛细管柱色谱国际会议上, Dandeneau 和 Zerenner 首次报告了对熔融石英毛细管柱的研究, 开始了熔融石英毛细管柱的时代。熔融石英毛细管柱的出现是气相色谱的又一次革命。

随着气相色谱法的发展, 人们开始研究将类似的条件用于液相色谱 (liquid chromatography, LC), 其中 Giddings 等作出了重要贡献。1963年, Giddings 发表的题为“类似 GC 操作条件的 LC 法”的论文^[8]引发了液相色谱法的一场革命。与之前的依靠低压或重力分离 (如 Tswett 的柱层析法) 的液相色谱法不同的是, 这种新型液相色谱法需使用高压泵, 并因此称为高压液相色谱法 (high-pressure liquid chromatography, HPLC), 但随着相关技术的快速发展, 后来又称它为高效液相色谱法 (high-performance liquid chromatography, HPLC)。

在之后的几年里, Giddings 对相关的色谱理论进行了总结和扩展, 并于1965年出版了《色谱动力学》(Dynamics of Chromatography)^[9]。此后, 速率理论成为色谱理论的一个重要组成部分。色谱发展中的一些标志性的进展参见表 1-1。

表 1-1 色谱法发展简史

年代	发明者	色谱的重要进展或应用
1906	Tswett	以碳酸钙作为吸附剂分离植物色素, 提出色谱概念
1931	Kuhn 等	用氧化铝和碳酸钙分离 α 胡萝卜素、 β 胡萝卜素和 γ 胡萝卜素。此后用此法分离了 60 多种这类色素
1940	Tiselius	发明了吸附分析和电泳, 1948 年获诺贝尔化学奖
1940	Wilson	发表第一篇有关色谱理论的论文; 假设完全平衡和线性吸附等温线; 定性地定义了扩散、吸附速率和非线性等温线
1941	Tiselius	发明了液相色谱并指出迎头(前沿)分析、洗脱分析和顶替展开法
1941	Martin, Synge	提出色谱塔板理论模型(可用于评价柱效); 发明了液-液分配色谱; 预言了气体可代替液体作为流动相。1952 年获诺贝尔化学奖
1944	Consden 等	发明了纸色谱
1946	Claesson	发明了具有迎头(前沿)分析和顶替展开分析的液固色谱法(合作者 Tiselius)
1949	Martin	确定了保留值和热动力学平衡常数间的关系
1951	Cremer	引入了气-固色谱
1952	Phillips	发明了具有迎头分析的液-液色谱
1952	James, Martin	从理论和实践方面完善了气-液分配色谱法
1955	Glueckauf	首次给出全面评价理论塔板数与固定相粒度、颗粒扩散和膜扩散离子交换之间的关系方程
1956	van Deemter 等	提出色谱速率理论, 并将其应用于气相色谱
1957	Golay	发明开管柱气相色谱法
1959	Porath, Flodin	发表凝胶过滤色谱的报告
1964	Moore	发明凝胶渗透色谱
1965	Giddings	总结和发展的早期的色谱理论, 为色谱学的发展奠定了理论基础
1975	Small	发明了以离子交换剂为固定相, 强电解质为流动相, 采用抑制型电导检测的新型离子色谱法
1981	Jorgenson 等	创立了毛细管电泳法

1.2 色谱法的分类

1.2.1 按照色谱的规模分类

色谱法按照色谱的规模分为分析型和制备型。分析型色谱主要用于样品组分的定性和定量分析; 而制备型色谱主要用于样品中目标组分的分离和纯化, 以获得纯样品为目的。根据制备样品量的大小, 制备型色谱又分为实验室制备型、中试制备型、生产型等。各种色谱规模的组分量 and 所需色谱柱的内径范围参见表 1-2。本书内容只涉及分析型色谱。

表 1-2 色谱法按照色谱的规模分类

色谱法	组分量范围	色谱柱内径/mm
分析型	$\mu\text{g}\sim\text{mg}$	4~10
制备型 (实验室规模)	$\text{mg}\sim\text{g}$	至 25
制备型 (中试规模)	$\text{g}\sim\text{kg}$	至 80
制备型 (生产规模)	$\text{kg}\sim\text{t}$	至 1500

1.2.2 按照流动相和固定相的物态分类

色谱法按照流动相的物态分为气相色谱法和液相色谱法；前者的流动相为气体（常称为载气）；后者的流动相为液体。此外，还可以超临界流体作为流动相，称为超临界流体色谱（supercritical fluid chromatography, SFC）。超临界流体是指物质在高于临界温度和临界压力时的一种状态，它既不是气体也不是液体，但兼具气体和液体的某些性质，如气体的低黏度、液体的高密度和介于气、液之间较高的扩散系数等。这种流体因其密度不同，对各种物质具有不同的溶解能力。目前 SFC 常用的超临界流体是二氧化碳和氧化亚氮，常用的固定相是固体吸附剂（如硅胶）或键合到载体（或毛细管壁）上的高聚物。SFC 是 GC 和 LC 的补充，SFC 可以分析气相色谱难以气化的不挥发性样品，同时具有比液相色谱更高的效率，分析时间更短。

色谱法按照固定相的物态分为吸附色谱法和分配色谱法；前者的固定相为固态（为吸附剂）；后者的固定相为液态（常称为固定液）。色谱法按照流动相和固定相的物态不同的分类参见表 1-3。

表 1-3 色谱法按照流动相和固定相的物态分类

流动相	固定相
气体 气相色谱法 (GC)	液态 气-液色谱 (GLC)
	固态 气-固色谱 (GSC)
液体 液相色谱法 (LC)	液态 液-液色谱 (LLC)
	固态 液-固色谱 (LSC)
超临界流体 超临界流体色谱 (SFC)	类似 LC

1.2.3 按照色谱分析载体的形状分类

色谱法按照色谱分析载体的形状分为平面色谱和柱色谱。前者的载体为玻璃板或滤纸（如薄层色谱、纸色谱等），后者的载体可为玻璃柱、不锈钢柱、毛细管柱（如柱层析、气相色谱、液相色谱、毛细管电泳等）。

1.2.4 按照色谱分离机理分类

色谱法按照色谱分离机理分为分配色谱、吸附色谱、离子交换色谱、尺寸排阻色谱等（图 1-2）。样品组分与固定相间存在多种不同的相互作用，固定相不同时，组分色谱分离的机理不同。此外，还有亲和色谱等。

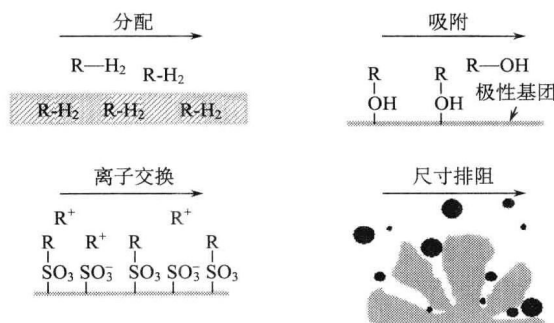


图 1-2 各种色谱分离机理

图中箭头为流动相流动方向

分配色谱的分离主要是基于样品组分在固定相和流动相间的分配系数的差异。当组分在固定相中的溶解度大于其在流动相中的溶解度时，其色谱保留时间会较长，反之会有较短的保留时间。因不同组分在理化性质上的差异，在一定色谱条件下可实现其分离和分析测定。

当固定相的极性大于流动相的极性时，称为正相色谱（normal-phase chromatography），常用于非极性组分的分离；当固定相的极性小于流动相的极性时，称为反相色谱（reversed-phase chromatography），常用于极性组分的分离。例如，在液相色谱中，当固定相为硅胶，流动相为己烷/甲醇（90 : 10, V/V）时，固定相极性大于流动相极性，为正相色谱；当固定相为十八烷基键合硅胶，流动相为水/乙腈（90 : 10, V/V）时，此时固定相极性小于流动相极性，为反相色谱。

吸附色谱的分离主要是基于组分在固态吸附剂表面吸附能力的差异。固定相吸附作用强的组分的色谱保留时间会较长，反之会有较短的保留时间。