中药科学鉴定方法与技术丛书

张贵君　主编

常用中药液相与气相色谱鉴定

李　萍　刘丽芳　毕志明　等编著

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心
·北　京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

常用中药液相与气相色谱鉴定/李萍等编著. —北京：化学工业出版社，2005.2
(中药科学鉴定方法与技术丛书)
ISBN 7-5025-6609-0

Ⅰ.常… Ⅱ.李… Ⅲ.①液相色谱-应用-中药鉴定学②气相色谱-应用-中药鉴定学 Ⅳ.R28

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 006015 号

中药科学鉴定方法与技术丛书
张贵君 主编
常用中药液相与气相色谱鉴定
李 萍 刘丽芳 毕志明 等编著
责任编辑：任惠敏
文字编辑：孙凤英
责任校对：蒋 宇
封面设计：郑小红

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心 出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话：(010)64982530
http://www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16½ 字数 258 千字
2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6609-0/R·268
定 价：32.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前　言

中药是治疗疾病和卫生保健的特殊物质，它的使用价值是由其属性所决定的，其属性构成了使用价值的物质基础，而使用价值集中体现为品质（质量）。中药的质量不合格，就失去了使用的价值。为保证临床用药的安全性、有效性、稳定性和可控性，必须对其品质进行科学的鉴定、制定出规范化的质量标准。

中药的品质鉴定是一个复杂的关键问题，评价中药品质一定要以疗效为准绳，重视中药药效与形态特征、理化特征和生物基因特征的相关性研究，根据它们的相关性评价中药品质就比较客观。

以往对中药的鉴定多把研究对象局限在中药材上，通常认为中药鉴定就是鉴别药材的真伪，这是一个误区。众所周知，中药绝大多数是以复方或制剂的形式进入临床，所以对中成药的鉴定至关重要。如果鉴定研究脱离了中药应用价值这一基本目标，也就迷失了研究的方向。张贵君教授强调：在中药鉴定的科学研究过程中，“只有把中药材、饮片、复方及其制剂的鉴定方法与鉴别特征联系起来，采用综合的方法评价中药的质量，进行关键技术的整合，才能真正达到鉴定目的”，这是中药鉴定学科领域不可忽视的一个关键性问题。目前，从整体上来综合评价中药品质的研究较少，中药鉴定方法学著作更属凤毛麟角，药材、饮片和中成药的鉴定研究出现互相脱节的现象，由于受传统的思想影响，有些先进技术没有真正应用到实际工作中去，应该加大这方面的研究力度。我们认为，中药要是实现现代化，必须紧密结合中药生产和临床应用的实际，建立综合品质鉴定和全面的质量管理（GSP）的科学体系；中药鉴定的对象是复杂的和多种多样的，重要的是解决方法学的问题，中药鉴定的方法和技术要不断创新，这样才能不断地精炼和提升中药的质量标准。为此，我们组织编写了《中药科学鉴定方法与技术》丛书，旨在为中药的现代化贡献力量。

中药品质评价的方法是中药现代化的关键，没有中药品质评价方法的现代化，就不能保证中药的质量。在长期的生产和医疗实践中，人们积累有关中药品质评价的丰富经验和方法，为中药品质的评价和质量的控制奠

定了坚实的基础。

在中药品质的现代评价方法中，中药的气相与液相色谱鉴定法就是其重要内容之一。它是使用仪器测定某些中药的成分，以鉴定其真伪和纯度的一种方法。为此，我们对中药液相与气相色谱鉴定方法进行了较为系统的整理和科学总结，旨在促进中药品质评价方法的科学化进程。

本书共分为六章，重点阐述了中药气相与液相色谱鉴定的基本概念、基本理论和基本方法，并介绍了这些方法在常用中药品质鉴定中的运用。本书记载的内容充分反映了现代中药品质评价方法的最新成果和发展方向。

本书由中国药科大学等医药院校里长期从事中药品质鉴定研究的专家李萍、刘丽芳、毕志明、杜迎翔和北京军医学院的宋蔚、南京医科大学的曾群合作撰著，其中：第一章，刘丽芳、李萍、杜迎翔编写；第二章，曾群、刘丽芳编写；第三章，毕志明编写；第四章与第五章，刘丽芳编写；第六章，宋蔚、刘丽芳编写。全书由李萍主编。本书可作为中医药类和医药类专业的博士和硕士研究生的专门教材，也可作为执业中药师的培训教材，亦是医药行业的各层次人员提高专业素质的参考书。

本书在编写过程中得到了化学工业出版社的大力支持，在此表示衷心的感谢。由于编者水平所限，难免有错误和不完善之处，敬请广大读者批评指正。

《中药科学鉴定方法与技术丛书》编委会

2004 年 12 月于北京

目　录

第一章　绪论 …… 1
第一节　气相色谱法 …… 1
一、气相色谱法的分类 …… 1
二、气相色谱的特点 …… 2
三、气相色谱的原理和理论 …… 3
四、气相色谱的检测器 …… 3
第二节　高效液相色谱法 …… 5
一、高效液相色谱法的分类、特点和应用 …… 5
二、高效液相色谱法的分离机制 …… 6
三、检测器 …… 7
第三节　高效毛细管电泳法 …… 11
一、毛细管电泳的发展简史 …… 12
二、毛细管电泳的特点 …… 12
三、毛细管电泳的基本装置和基本知识 …… 13
四、毛细管电泳的检测器 …… 14
五、21 世纪毛细管电泳的发展趋势 …… 15
第四节　毛细管电色谱法 …… 16
一、毛细管电色谱法的分类 …… 16
二、毛细管电色谱的特点 …… 17
三、毛细管电色谱试验条件的选择 …… 17
四、毛细管电色谱的应用 …… 18
第五节　色谱联用技术 …… 18
一、接口 …… 19
二、常见的联用技术 …… 19
第六节　色谱的定性和定量分析 …… 21
一、定性分析 …… 21
二、定量分析 …… 22
三、色谱法用于中药化学成分定量分析的方法学考察 …… 24
第七节　高效液相色谱法和气相色谱法在中药现代化研究中的应用 …… 26
参考文献 …… 28
第二章　含挥发油类中药的鉴定 …… 29
第一节　概述 …… 29
第二节　常用中药的鉴别 …… 30
细辛 …… 30
紫苏 …… 32
佩兰 …… 34
五味子 …… 37
薄荷 …… 38
当归 …… 41
防风 …… 44
连翘 …… 45
麻黄 …… 47
辛夷 …… 48
石菖蒲 …… 50
肉桂油 …… 52
忍冬 …… 54
广藿香 …… 56
益智 …… 59

需要全本请访问 www.ertongbook.com

砂仁 …… 60
茵陈 …… 63
威灵仙 …… 66
第三章　含苷类中药的鉴定 …… 68
第一节　概述 …… 68
第二节　常用中药的鉴别 …… 70
一、氰苷类药 …… 70
苦杏仁 …… 70
垂盆草 …… 72
二、酚苷类药 …… 74
牡丹皮 …… 75
天麻 …… 77
三、蒽苷类药 …… 79
何首乌 …… 79
大黄 …… 81
茜草 …… 83
四、黄酮苷类药 …… 85
黄芩 …… 86
贯叶连翘 …… 88
槐花 …… 90
五、双黄酮苷类药 …… 92
银杏叶 …… 92
六、二氢黄酮苷类药 …… 95
甘草 …… 95
陈皮 …… 97
七、二氢黄酮醇苷类药 …… 99
水飞蓟 …… 99
八、异黄酮苷类药 …… 102
射干 …… 102
九、查耳酮苷类药 …… 104
补骨脂 …… 104
十、□酮类药 …… 107
石韦 …… 107
十一、甾体皂苷类药 …… 109
麦冬 …… 109
穿龙薯蓣 …… 111
十二、三萜皂苷类药 …… 114
人参 …… 114
黄芪 …… 116
十三、强心苷类药 …… 118
黄花夹竹桃 …… 119
蟾酥 …… 122
十四、香豆素类药 …… 124
蛇床子 …… 124
前胡 …… 126
十五、环烯醚萜苷类药 …… 128
栀子 …… 128
玄参 …… 130
地黄 …… 132
十六、二萜类药 …… 134
芫花 …… 135
穿心莲 …… 136
丹参 …… 139
雷公藤 …… 141
第四章　含木脂素类中药的鉴定 …… 144
第一节　概述 …… 144
第二节　常用中药的鉴别 …… 145
五味子 …… 145
牛蒡子 …… 149
厚朴 …… 151
连翘 …… 155
刺五加 …… 157
八角莲（鬼臼） …… 159
细辛 …… 161
窝儿七 …… 163
第五章　含有机酸类中药的鉴定 …… 166

第一节　概述 …… 166
第二节　常用中药的鉴别 …… 168
金银花 …… 168
当归 …… 170
丹参 …… 172
关木通、马兜铃、青木香 …… 175
藤黄 …… 178
牛黄 …… 180
第六章　含生物碱类中药的鉴定 …… 183
第一节　概述 …… 183
第二节　常用中药的鉴别 …… 185
益母草 …… 185
颠茄草和莨菪叶 …… 188
山莨菪和白曼陀罗 …… 190
洋金花 …… 192
苦参 …… 197
槟榔 …… 201
千金藤类 …… 203
延胡索 …… 207
蝙蝠葛 …… 209
莲子心 …… 211
罂粟壳 …… 213
小檗类 …… 217
喜树果 …… 220
马钱类 …… 222
吴茱萸 …… 227
长春花 …… 229
茶 …… 232
贝母 …… 236
川乌和附子 …… 243
麻黄 …… 246

第一章 绪 论

色谱法（chromatography）是分析化学领域中发展最快、应用最广的分析方法之一。这是因为现代色谱法具有分离和分析两种功能，能排除组分间的相互干扰，逐个将组分进行定性、定量分析，而且还可制备纯组分。因此，在药物分析中，复杂样品（如中药材、中成药、复方制剂等）分析、杂质检查、痕量分析等研究课题，通常情况下都首选色谱法。

1952年的诺贝尔化学奖授予了James和Mantin，他们的突出贡献是提出了理论到实践较完整的气-液色谱方法（gas-liquid chromatography，GLC）。在此基础上，1957年，Golay开创了毛细管柱气相色谱法。20世纪60年代末把高压泵和化学键合相用于液相色谱，出现了高效液相色谱法（high performance liquid chromatography，HPLC）。20世纪80年代初超临界流体色谱（supercritical fluid chromatography，SFC）兴起，90年代毛细管区带电泳（capillary zone electrophoresis，CZE）得到了广泛应用。同时，集HPLC和CZE优点的毛细管电色谱（capillary electrochromatography，CEC）在20世纪90年代后期得到关注。可以预见，21世纪色谱技术将在生命科学等重要领域中发挥不可替代的作用。

第一节 气相色谱法

用气体作为流动相的色谱技术称为气相色谱（gas chromatography，GC）。气相色谱法已发展成为应用广泛、重要的分析方法之一。随着气相色谱检测器的日益完善，该法已广泛应用于石油、化工、医药卫生、环保等领域。与液相色谱比较，气相色谱法具有快速、准确、分离效率高、检测灵敏度高、一次测定能得到多种组分的定量结果等众多优点，因此对于有一定挥发性的化合物优先采用气相色谱法进行分离分析。

一、气相色谱法的分类

1. 根据固定相聚集状态分类

（1）气-固色谱（gas-solid chromatography，GSC） 固定相为固体吸

附剂。

（2）气-液色谱（gas-liquid chromatography，GLC） 固定相是涂在惰性固体表面的液膜。

2. 按柱径粗细分类

（1）填充柱色谱法 该法使用的色谱柱是将固定相填充在内径 2～4mm，长度在 2～4 m 之间的不锈钢、玻璃或聚四氟乙烯管内而制成。

（2）毛细管柱色谱法 该法使用的色谱柱是内径为 0.1～0.5 mm，长度为几十米至百米的玻璃或石英毛细管。若毛细管是中空的，称为开管毛细管柱；若先将固定相装入管中，再拉成毛细管为填充柱毛细管。

3. 按分离机制分类

（1）吸附色谱 利用吸附剂对不同组分吸附性能的差别进行分离的气相色谱法。

（2）分配色谱 利用各组分在两相中的分配系数的差异而进行分离的气相色谱法。

二、气相色谱的特点

（1）分离效率高 气相色谱中，一般的填充柱可以具有上千的理论塔片数，而毛细管色谱柱可达到 10^6 块理论塔片数，因此具有较高的分离效率。而且由于物质在气相的条件下运输速度快、流动相渗透性强，故可以使用较长的色谱柱。

（2）分析速度快 一般气相色谱分析一次只需要几分钟时间，最长也在几十分钟内完成。这是因为以气体作为流动相，可允许使用较快的载气流速。

（3）高灵敏度 样品的用量一般以微克计，可以检测 10^{-11}～10^{-12} g 的物质，这是由于普遍使用高灵敏度的检测器之故，故气相色谱法广泛用于痕量杂质、超纯物质以及农药残留的分析中。

（4）高选择性 气相色谱法可将沸点十分相近和结构极其相似的组分或复杂的混合物分离。

（5）应用范围广 气相色谱法广泛应用于气体和易挥发物，或可以转化为易挥发物的液体和固体样品的定性和定量分析。对于易挥发的物质可直接进行分析；对那些挥发性较低或热不稳定性的化合物，可以通过衍生化技术制成挥发性的和热稳定的化合物进行分析；部分无机化合物可转化成卤化物或金属螯合物等进行分析；高分子或生物大分子可先裂解再进行

分析。

三、气相色谱的原理和理论

1. 基本原理

以气液色谱法为例，气相色谱过程就是将待分离的样品由一种惰性气体携带通过色谱柱，样品中的混合组分在载气和固定液之间进行分配，固定液根据样品的分配系数，有选择地对它们加以阻滞，直到形成分离的色谱带为止。这些色谱带随载气流出色谱柱，并按先后顺序经过检测器，检测器将载气中各组分的浓度变化转化为相应的电信号，作为时间的函数，由记录仪以峰的形式记录下来，即为色谱图。其中用保留时间或保留体积作为定性的指标。

2. 理论

为了评价柱效和选择操作条件，气相色谱有两个基本理论，塔板理论和速率理论。

（1）塔板理论　在塔板理论中，人们将色谱柱看作由若干块理论塔板所组成，在每块塔板上，组分分子在气、液两相间建立平衡，即进行一次分配。根据公式计算得到的理论塔板数表达了色谱过程中所达到分配平衡的次数，这个数值越大，或理论塔板高度越小，固定相的分离能力发挥得越充分，柱效就越高。

（2）速率理论　塔板理论对评价柱效是有用的，但没有讨论影响柱效的因素，Van Deemter 等考察了影响柱效的多种因素，他们认为影响谱带宽度的三个主要因素如下所述。

① 涡流扩散项　由于填充颗粒的不规则性所致。

② 分子的纵向扩散项　由于浓度差所致。

③ 传质阻抗项　是由于溶质在两相间转移不平衡所致。

四、气相色谱的检测器

检测器是将组分的浓度变化转变为电信号变化的装置。色谱柱是分离部分，检测器则是分析部分，它们都是气相色谱仪最重要的组成部分。

1. 检测器的分类

按照检测原理的不同，可将检测器分为浓度型和质量型两种。

（1）浓度型检测器　这类检测器的响应讯号（R）和载气中组分的瞬间浓度成线性关系，峰面积和载气流速成反比，峰高基本上和载气流速无关，因此称为浓度型检测器，常见的有热导检测器和电子捕获检测器。

（2）质量型检测器　这类检测器的响应信号强度（R）和单位时间内进入检测器组分的质量成线性关系，而与组分在载气中的浓度无关，因此峰面积不受载气流速的影响。常见的有火焰离子化检测器和火焰光度检测器。

2. 检测器的性能指标要求

对检测器的总的要求是，不同类型的样品在不同浓度范围内和不同操作条件下，都能达到响应快、灵敏度高、检测限小、稳定性好、噪声低和线性范围宽的目的。

3. 常见的气相色谱检测器

（1）热导检测器（thermal conductivity detector，TCD）　热导检测器的原理是基于发热体能量损失的速度取决于其周围的气体组成，因此热量损失的速度可作为气体组成的量度。热导池由池体和热敏元件构成，分双臂和四臂热导池。

热导检测器具有结构简单、测量范围广、稳定性好、线性范围宽、样品不被破坏等优点，是一种通用型检测器，但灵敏度比较低。因为热导检测器是浓度型检测器，进样量一定时，峰面积与载气速度成反比，所以用峰面积定量时，需保持载气流速恒定，而且不通载气时不能加桥电流，否则热导池的热敏元件易烧坏。

（2）火焰离子化检测器（flame ionization detector，FID）　火焰离子化检测器由收集极和极化环、发射极及点火线圈等组成。从色谱柱流出的载气及样品组分与氢气混合，由火焰喷嘴喷出，助燃气从侧面进入，通过自动点火，使被测有机物发生离子化反应，电离成正离子和电子。火焰的上方为一筒状收集极，下方为一圆环状发射极。两极间施加恒定的电压，形成静电场，在其作用下，电离产生的正离子被收集极收集，电子被发射极收集形成电流。经过复杂的放大系统，被记录仪记录为电压随时间的变化，得到色谱流出曲线。

火焰离子化检测器能够检测大多数有机物，并且灵敏度高、响应快、线性范围宽，但这种检测器是专属性检测器，一般只能测定含碳有机物，对水、二氧化碳等没有反应，载气的流速、压力、温度的变化对峰面积没有影响，而且样品会被破坏。

FID为质量型检测器，进样量一定时，峰高与载气的流速成正比，所以用峰高定量时，需保持载气流速恒定；但用峰面积定量时则与载气流速无关。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

（3）**电子捕获检测器**（electron capture detector，ECD） ECD 的主要元件包括放射源、阳极和阴极。放射源使载气电离，一定的极化电压加在两极之间，由阳极收集电子，形成电流。

电子捕获检测器是一种专属型检测器，对高电负性的组分具有较高的灵敏度，主要用于检测含卤素的有机物，对含氧、硫、氮、金属等的有机物也有信号，但对烷烃、烯烃、炔烃等的响应较低。这种检测器的线性范围窄，且响应易受操作条件影响，分析重现性较差。

使用 ECD 时，应使用高纯氮作为载气，否则检测器灵敏度会下降。检测器温度应高于柱温，但也不能太高，否则会加速放射源的放射，所以在保证灵敏度的前提下，检测器温度要适当低些。

（4）**火焰光度检测器**（flame photometric detector，FPD） FPD 由火焰喷嘴、滤光片、光电倍增管三部分组成。含硫或磷的样品进入氢焰离子化室，在富氢火焰中燃烧生成氧化物，然后被火焰中的氢还原，还原产物被火焰的高温激发，发射出一系列特征波长的光谱。发射光通过滤光片照射到光电倍增管上，被转换成电流，经放大后被记录仪记录为色谱图。

火焰光度检测器属于质量型检测器，对含硫或磷的化合物具有高选择性和灵敏度，常用于农药残留分析和大气污染分析，但线性范围较窄。使用时，要保证燃烧的火焰为富氢火焰，否则就不产生特征光谱或灵敏度降低；检测器的温度低于 100℃时不要点火。另外，为了保护光电管，点火前先不要开高压电源。

第二节　高效液相色谱法

作为色谱分析的一个分支，高效液相色谱法兴起于 20 世纪 60 年代中后期，是在经典液相色谱和气相色谱基础上发展起来的一种新型的分离分析技术。由于引入了气相色谱的理论和技术，同时机械、光学和电子等技术的进步，大大促进了高效液相色谱的发展。70 年代中期，微处理器用于高效液相色谱，进一步提高了其自动化水平和精度。20 世纪 80 年代的智能色谱仪，是一种全自动化的高效液相色谱仪，已成为药学工作者从事各种课题研究的必不可少的工具。

一、高效液相色谱法的分类、特点和应用

根据物理化学原理，高效液相色谱可以分为吸附色谱、分配色谱、离

子交换色谱、亲和色谱和体积排阻色谱等。

从原理上来讲，高效液相色谱与经典的液相色谱没有本质差别，但由于它采用了新型的高压输液泵、高灵敏度的检测器和高效微粒固定相，使液相色谱焕发出新的活力。经过 30 年的发展，现在的高效液相色谱无论在分析速度、分离效能、检测灵敏度和操作自动化等方面，都达到了与气相色谱相媲美的程度，并保持了经典液相色谱样品适用范围广、可供选择的流动相种类多等优点，因而在生物工程、制药工业、食品工业等领域已得到广泛的应用。

高效液相色谱具有分离效能高、分析速度快和应用范围广的特点，特别适用于高沸点、大分子、强极性和热稳定性差的化合物的分离分析。

二、高效液相色谱法的分离机制

1. 液-固吸附色谱法

液-固吸附色谱法（liquid-solid adsorption chromatography，LSC）即流动相是液体，固定相为固体吸附剂的色谱法。依吸附剂对样品中各组分吸附能力的不同而分离，吸附过程是被分离组分的分子和流动相分子争夺吸附剂表面活性中心的过程。在吸附色谱中，选择的试验条件必须使组分间的吸附系数产生差别，以达到分离的目的。

2. 液-液分配色谱法

液-液分配色谱法（liquid-liquid partition chromatography，LLC）是流动相和固定相都为液体的一种色谱法。按样品组分溶入固定相和流动相达到平衡后分配系数的差别而分离。按照固定相和流动相的极性不同，可把分配色谱分为正相和反相两种。

正相色谱法中流动相的极性小于固定相的极性，其中的代表是以含水硅胶为固定相，烷烃为流动相的色谱法；而反相色谱中流动相的极性大于固定相的极性，其中以正辛烷为固定相，水为流动相的色谱法为代表。

3. 化学键合相色谱法

化学键合相色谱法（chemically bonded phase chromatography）应用最为广泛，是以化学键合相为固定相的色谱法。将固定液的官能团键合在载体上形成的固定相称为化学键合相，其主要特点是不流失。

根据固定相和流动相的极性差别，同样可分为反相和正相化学键合相色谱两种。正相化学键合相色谱常用氰基和氨基化学键合相为固定相，适用于分离水溶性的极性或强极性的化合物。典型的反相键合相色谱十八烷

基硅烷硅胶为固定相，适用于分离非极性至中等极性化合物，其应用范围比正相键合相色谱法更为广泛。据统计，在高效液相色谱中，约70%～80%的分析任务由反相键合相色谱法来完成。

4. 离子对色谱法

离子对色谱法（ion pair chromatography，IPC）是在固定相上涂渍离子对试剂或将离子对试剂加入到流动相里，以达到分离离子型或可离子化的化合物的目的。分离碱性物质一般用带负电的离子作为反离子，如羟基磺酸盐；分离酸性物质一般用带正电荷的离子为反离子，如四丁基季铵盐。该法可以避免普通高效液相色谱进行离子型化合物分离时，对泵和流路的腐蚀，但价格较高。

5. 离子交换色谱法

离子交换色谱法（ion exchange chromatography，IEC）是基于离子交换树脂上可电离的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子进行可逆交换，依据这些溶质离子具有不同的离子交换能力而将它们分离。凡是在流动相中可以电离的物质均可以使用该法。

6. 凝胶色谱法

凝胶色谱法（gel chromatography）是以具有一定孔径范围的多孔凝胶为固定相，液体为流动相的色谱法。它的分离机制类似于分子筛，但孔径比分子筛要大得多。体积大的组分先流出色谱柱，体积小的组分由于渗透到凝胶内部而后流出来。

7. 手性色谱法

用手性固定相或在流动相中加入手性添加剂，来分离、分析对映异构体的方法，称为手性色谱法（chiral chromatography）。合成的手性药物通常是外消旋体，将外消旋体分离成旋光体的过程称为拆分，拆分的方法分为直接和间接法。间接法是通过化学的方法把组成外消旋体的一对对映体与一旋光物质反应，使之生成非对映体，再利用非对映体物理、化学性质的差别而达到分离的目的。直接法是用手性固定相或手性流动相直接分离、分析对映体。

三、检测器

作为高效液相色谱系统的核心部分之一，检测器起着非常重要的作用。具体地说，高效液相色谱检测器是一种信号接收和信号转换装置，将色谱柱流出物中样品的组成和含量变化转化为可供检测的信号，来完成定

性、定量的分析任务。

在高效液相色谱检测器的发展过程中，出现过三四十种检测器，包括紫外检测器、微吸附热检测器等。检测器的种类很多，分类的方法也很多，如按检测器的性质或应用范围分类、按测量的信号类型分类、按测量的原理分类等。

常见的检测器有如下几种。

1. 紫外检测器

紫外检测器（ultraviolet detector，UVD）的工作原理是朗伯-比尔定律，当一束单色光辐射通过物质溶液时，如果溶液吸收光，则溶液的吸收度（A）与吸光物质的浓度（c）和光通过溶液的距离（b）成正比

$$A=\lg(I_0/I)=\lg(1/T)=abc \qquad (1\text{-}1)$$

式中，I_0 为入射光强度；I 为透射光强度；T 为透光率；a 为吸光系数。

紫外检测器是高效液相色谱中应用最广泛的一种检测器，当检测的波长范围包括可见光时，又可以成为紫外-可见光检测器。它灵敏度较高、噪声低、线性范围宽、对流速和温度的波动不灵敏，适用于制备色谱。但它只能检测有紫外吸收的物质，而且对流动相有一定的限制，即流动相的截止波长应小于检测波长。如果溶剂含有吸光杂质，使背景提高，则灵敏度降低。此外，梯度洗脱时还会发生基线漂移。

紫外检测器包括固定波长和可变波长及光电二极管阵列检测器。

（1）固定波长检测器　固定波长检测器的波长一般在 254nm，以低压汞灯为光源，光源的单色性好、光强度大、灵敏度高。有紫外吸收的物质往往在 254nm 处有一定的吸收。因此，这种检测器对许多有紫外吸收的化合物，如含苯环、芳杂环的化合物都能进行检测，化合物的共轭性越强，吸光系数越大，灵敏度就越高。

（2）可变波长检测器　可变波长检测器是目前配置最多的检测器，一般采用氘灯或氢灯为光源，可以按需要选择组分的最大吸收波长作为检测波长，从而提高检测灵敏度。但光源发出的光是通过单色器再照射到样品上的，因此单色光的强度较弱。这类检测器的光路系统和流动池的构型与固定波长检测器相似。

（3）光电二极管阵列检测器（photodiode array detector，DAD）　光电二极管阵列检测器是 20 世纪 80 年代出现的一种光学多通道检测器，在

晶体硅上紧密排列一系列光电二极管，二极管越多，分辨率越高。一般是一个二极管对应接受光谱上一个纳米谱带宽度的单色光。

二极管阵列检测器的工作原理是复合光通过流动池时，被组分选择性地吸收，再经单色器，照射在二极管阵列装置上，使每个纳米波长的光强变成相应的电信号强度，通过计算机处理，而获得三维光谱——色谱图。吸收光谱用于组分的定性，色谱峰用于定量，在中药成分的研究中得到了广泛应用。

2. 荧光检测器和激光诱导荧光检测器

荧光检测器（fluorescence detector，FD）的灵敏度和选择性比紫外检测器高，但是只适合于能产生荧光的物质的检测。许多具有天然荧光的物质，能够被直接检测；也可以通过荧光衍生化使本来没有荧光的化合物转化为荧光衍生物进行检测，从而扩大荧光检测器的应用范围。

荧光检测器的原理是：具有某种特殊结构的化合物，受紫外光激发后，发射出比激发光源波长更长的光，称为荧光。荧光强度（F）与激发光强度（I_0）和荧光物质浓度（c）之间的关系为：

$$F=2.3K'I_0acl \tag{1-2}$$

式中，K'为常数，取决于荧光效率；a 为摩尔吸光系数；l 为光径长度。可见，当试验条件固定时，荧光强度与组分的浓度成线性关系。

荧光检测器按单色器不同可以分为固定波长荧光检测器和荧光分光检测器；按有无参比光路又可分为单光路荧光检测器和双光路荧光检测器。

激光诱导荧光检测器（laser induced fluorescence detector，LIFD）是一种新型的荧光检测器，它以激光为激发光源，利用激光的强聚焦性和单色性，大大提高了检测的灵敏度，尤其适用于测定生物体中超痕量生物活性物质和环境中的有机污染物。

3. 电化学检测器

电化学检测器（electrochemical detector，ECD）是根据电化学原理和物质的电化学性质而进行检测的装置，在高效液相色谱中可用于那些没有紫外吸收也不能发出荧光但有电活性的物质，采用柱衍生化技术，还可用于非电活性物质的检测。包括极谱、库仑、安培和电导检测器等，前三种称为伏安检测器，用于具有氧化还原性质的有机化合物的检测，而电导检测器则用于离子的检测。其中，安培检测器应用最为广泛。

安培检测器的原理是在电极间施加一恒定的电位，当被测组分经过电

极表面时，发生氧化还原反应，电量（Q）的大小符合法拉第定律：$Q=nFN$。反应的电流（I）为：

$$I=nF(\mathrm{d}N/\mathrm{d}t) \tag{1-3}$$

式中，n 代表每摩尔物质在氧化还原过程中转移的电子数；F 为法拉第常数；N 为物质的摩尔数；t 为时间。当流动相流速一定时，$\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ 与组分在流动相中的浓度有关。从流动动力学的角度区分，常用的电化学检测器有薄层式、管式和喷壁式三种。

4. 折光指数检测器

折光指数检测器（refractive index detector，RID）是通过连续测定色谱柱流出液的折射率变化而对样品进行检测的，是最早的液相色谱在线检测器之一，也是最早的液相色谱商品检测器。其通用性在于如果选用合适的溶剂，几乎所有物质都可以被检测。工作原理是，利用组分与流动相的折射率的不同，其响应信号（R）与组分浓度（c）有下述关系：

$$R=Zc(n_i-n_0) \tag{1-4}$$

式中，Z 为仪器常数；n_i 为 i 组分的折射率；n_0 为流动相的折射率。由此可见，只要组分的折射率和流动相的折射率有足够的差别，就可以应用折光指数检测器进行检测。这类检测器的缺点是灵敏度低，对温度和压力的变化很敏感，一般不用于梯度洗脱。

5. 化学发光检测器

化学发光检测器（chemiluminescence detector，CLD）是利用化学发光反应产生光辐射，而光强度与反应中待测组分的浓度有关，因此可用于组分的定量测定。应用于高效液相色谱的化学发光反应可分为两大类，一类是反应中的化学发光物质本身产生光辐射，这类反应可用于测定生物样品中的过氧化氢、能生成过氧化氢的组分、能催化化学发光反应的催化剂以及与鲁米诺及其衍生物反应的组分；另一类反应是其中间产物激发共存于反应体系中的荧光物质，后者产生光辐射。

用于高效液相色谱检测的化学发光是指由高能量、不放热、不做电功或其他功能的化学反应所释放的能量，去激发体系中某些化学物质分子而产生次级光发射。化学发光检测法不需要外部光源，消除了因杂散光以及光源发光不稳定而导致信号波动的缺点，从而降低了噪声，提高了信噪比。加上灵敏的光电检测技术，该法具有灵敏度高、线性范围宽、仪器简单等很多优点。已成为一种有效的痕量及超痕量分析技术。

需要全本请访问 www.ertongbook.com