

1 前言

这篇有关气相色谱法(GC)的主要进展的综述引证了1998至1999年间发表的论文及部分1998年前的论文内容。文献主要引述自CA文摘的气相色谱法部分,部分1999年末的文献可能未引证到。因此某些内容采用了在线科学检索数据库检索内容作为补充。与前篇(即发表于1998年Anal. Chem. 评论专刊的气相色谱法综述-编者注)综述相似,本综述的重点是有选择地放在发展内容进行鉴定和讨论,而非一个包罗万象的文献检索。

前篇综述中的多数发展趋势仍延续至这两年。其中两维GC的基础和应用以及高速GC,以计算机为基础的色谱信息提取仍然是一个活跃的领域。有迹象表明,此种数据处理方法已经走过了发展的初期。而且让人相信在不久的将来会出现一个保留时间预测的统一模式。尽管现在还没有,由成熟的技术可以预期,在我们所讨论的各个领域都发生着持续的变化。尽管对此发展成熟和非常有用的技术抱有很多期望,但在分辨率和分离原理方面并未出现突破性发展。

2 综述、书籍和一般问题

在这篇综述中涉及的GC综述文章广泛地讨论了GC发展和应用的趋势^[1]。从90年代中期发表的综述可知这样结论:气相色谱法在健康的和不断增加的测量技术中仍有广泛影响。与本综述观点一致,GC法的生命力是建立在不断增加的实用检测方法新应用上。与以前综述一样,有关基础理论进展的论文仍只占GC文献的一小部分(~20%或以下)。Abraham^[2]的综述为表征固定相的色谱性能的方法讨论,其有关固定相的供应增长趋势的内容十分有用。鉴于固定相越来越多的选择和十年来仅靠少量的固定相完成多数分离(比如键合相毛细管柱),这个提示是受欢迎的。有关过去的技术, Ji^[3]对渗透层开口管(PLOT)毛细管柱进行了讨论。PLOT柱过去被看作是为大体积样品提供较薄膜毛细管更杰出的分辨率,定位于填充柱和毛细管柱之间。这些性质与一些使用限制相关,作者认为PLOT柱在未来使用的价值仍不明朗。尽管如此,这篇综述仍不失为PLOT柱未来潜力的很好预测文章。

在一般GC实验中,载气被认为是质量运输载体, Berezkin^[4]的综述(参考文献145篇)认为载气反应在分离过程中所起角色是与色谱过程密不可分的。这一点也许被部分人忽略,但有人已通过刻意变换载气来得到特殊分离效果。Abdel-Rehim^[5]就提出了一种具此相互作用的气体-氦气用于GC。并用实例来讨论了氦气与载气低水平混合可改善峰的对称性和检测限。

关于热解GC,长期被认为是使用GC测定非挥发性材料

的化学组成的一种方式。Wampler^[6]综述的前言和Haken^[7]用于高分子合成物分析的详尽综述都作了介绍。不管其是否用于特殊高分子的分析,这些对新学者和有经验的使用者同样都是有价值的资源。有数篇综述或有关GC应用的广泛讨论发表在此综述周期中,列在此作为GC原理和技术的成熟水平的一个尺度。例如:爆炸品^[8],类固醇^[9]等。

有一本关于手性色谱法的书^[11]和一本气相色谱基本原理的书^[12]出版。

3 固体吸附剂和担体

此部分的讨论主要集中于从新的或修饰材料角度论述或特征化固体吸附剂的文献。与前期综述一样,反相气相色谱法(ICG)是探索固相表面与溶质之间的表面结构和内部反应的杰出方法。

天然吸附剂: Fenelonov^[13]研究了用卤代苯衍生物的吸附作用分析晶态碳纤维的微结构方法。Guha^[14]用GC测定煤的吸附热(无限稀释)。此研究对低分子量吸附物的非线性洗脱作出了合理的解释。其它如 Gorlenko^[15]研究了碳纤维上有机化学物的吸附作用在几何形状和电子分布上的不同。Gr-ajek^[16]评价了三种活性炭的挥发性有机物的吸附性能。再后一段时间,他们还报道了一种新的计算两种活性炭上物质色谱的 Kovats 保留指数的方法^[17]。

微孔硅胶因其不同的机理特性被认为对制冷液具有吸附特性^[18]。在另一篇报导中^[19],用融胶法制备硅和富铝红柱石粉,并用ICG法研究其表面特征。ICG还被用来研究用选择修饰钛酸盐硅胶的理化性质^[20]。

有关其它三种天然吸附剂和担体如氧化铝,粘土和纤维素的报导在此综述周期中也有所见。Strzelczyk^[21]把修饰氧化铝和硅藻土气固色谱法分离氢同位素。荷载同样的Pd,在分离氢同位素时氧化铝较硅藻土更有效。Bruno^[22]用两种GC法测定烃在Laponite-RD粘土上的吸附热。第一种方法是填充柱气固色谱法的延伸,第二种方法采用了一种新的用粘土水悬浮液处理的壁涂开口管柱(WCOT)。WCOT法提供了与传统填充柱法相同的热力学结果,同时在测定过程和数据质量上具有明显的改善。Conder^[23]研究了烷烃液体在硅烷化硅藻土上转化,发现了一种新的湿转化模式,同时研究了硅藻土担体的微孔结构和静态液体和担体之间的表面张力。同样 Brendle^[24]报导了有关ICG的应用,在确定的浓度由针铁矿热处理得到的赤铁矿样品的表面性质,从烷烃吸附点的分布可以看出当加热至500℃时赤铁矿的表面出现了显著的改变。另一些作者用ICG法从不同吸附物的洗脱特征检测纤维素表面的吸附行为^[25];评价了部分酯化纤维素的物理化学修饰^[26]。

* 气相色谱法是检验检疫部门的分析化学工作者最常用的分析方法之一,为使读者及时了解国外气相色谱法的最新进展,编辑部将 Gary A. Eiceman(新墨西哥州立大学化学和生物化学系教授)、Herbert H. H. Jr.(华盛顿州立大学化学系)和 Jorge L. Garcia-Torresley(得克萨斯大学化学系)合写的发表于美国分析化学杂志评论专刊的本文介绍给读者——编者注。

上述研究发现,纤维素表面附着的烃链减小了酸性和亲水性,其程度取决于链的长度。

合成吸附剂:IGC 被用来探索数种合成材料的性质,如噻啉在聚(酰亚胺)硅氧烷上的吸附热和吸附等温线^[27];固体表面酸碱性质的测定^[28];聚苯乙烯的溶解性参数的测定^[29];顺丁烯二酸酐修饰的木质纤维素纤维的表征^[30];不同用途橡胶真空裂解修饰碳黑的表面特征评估^[31]和漂白修饰桉树皮纸浆纤维的表征^[32]等。此外,数种高分子新材料的热力学和表面性质、溶剂相互作用、混合转化行为、表面能量和溶解性参数都用 IGC 法进行了研究^[33-34]。Castello^[45]研究了温度对新型微孔高分子球极性的影响。Gawdzik^[46]合成了三种不同功能团的微孔高分子用于 GC,研究了共聚物构架上功能团对其选择性的影响。

合成无机材料也有数篇报道,如硫酸锌晶体水合物^[47];聚丁二烯涂层氧化铅^[48];钨、铅和氧化铁^[49]和铂-铑双金属催化剂^[50]等。Glausch^[51]用化学链接 C60 和氨基聚硅氧烷合成固定相。这种新 GC 固定相通过邻位取代的不同程度分离多氯联苯(PCB)异构体。其亲和性随 PCB 分子的平面性增加而增加。

4 液相

在此综述周期有不同类型的液相的报道,如合成有机相,手性相和天然相及金属基相等。

合成有机相:数种液态晶体相被认为可用作 GC 固定相。液态晶体和 Resorcarene 相的混合物的保留行为和分离性质可用双取代苯异构体来估测^[52],混合相的分离性质具有协同性。Naikwadi^[53]合成了一种新的含萘支链液晶聚硅氧烷 GC 固定相,此固定相对多氯联二苯-p-二恶英异构体,多环芳烃和农药具有良好的分离效果。Lee^[54]评估了其它分离多环芳烃和 2,3,7,8-四氯二苯二恶英的分离^[55]。

文献^[56-62]报道了用冠醚作固定相。Zeng^[56]合成了冠醚和环糊精混合物作为毛细管 GC 固定相。此固定相对分离对映体和异构体显示出良好的选择性。研究者们认为结合 β -环糊精和冠醚的特殊孔发挥出了卓著的分离效果。其它人也发现冠丁烷环糊精的混合相在分离异构体中具协同效应^[57]。Yuan^[58]报道了具有类似协同效应的固定相-冠醚和 o-甲基-p-双亚苯基(p-七氧-苯甲酸)(MPBHpB)。一些分离行为揭示出正向或负向协同效应,主要取决于温度、混合比和载气的线速度。Zhang^[59]制备了含聚硅氧烷的倒悬篮型盏烯固定相(pendant hand-basket-type calixarene)。此文讨论了在盏(4)冠醚环上空间异构体的特殊选择性机理,溶质分子体积和形态。Yan^[60]报道了含重曲冠醚的固定相,Kartsova^[61]报道了二苯-24-冠-8 固定相,并将基于 4,13-二氮杂-18-冠-6-醚用于毛细管柱 GC^[62]。这些含二氮杂大环的固定相对含羟基的有机物具有选择性。聚硅氧烷含有盏烯^[63,64], (60)-fullero 吡咯烷^[65,66]和甲基,苯基,三氟丙基和氰羟基^[67,68]等基团均有大量研究。在线制备含 50%甲基和 50%苯基的聚硅氧烷。这种固定相对 PCB 同系物具有独一无二的洗脱顺序,其麦克雷诺常数总和较等克分子的传统甲基-苯基固定相小

5 倍。在另外一篇报道中^[70],带有甲基-苯基-聚硅氧烷的新固定相(最优- δ -3)也被用于 PCB 同系物分离。此外,一篇有 30 篇文献的综述概述了硅酮作 GC 固定相的应用^[71]。Gruber^[72]评估了用 N-甲基-2-哌啉酮作固定相测定 36 种有机物的活性参数。Stryjek^[73]用多羟基酯油固定相评测了制冷剂活性参数。两种新的含烯功能团^[74]和 α -(3-氯氮苯-4-氧)甲苯^[75]的固定相得到表征研究。含烯功能团的固定相的聚氯丁烯中电子捕获体氯原子的存在作为氢键供体酸。另一研究中,水蒸汽添加到载气中用以研究温度对聚(乙烯乙二醇)GC 固定相的保留性质的影响^[76]。对乙醇和羧酸氢键大增,甲醇的 Kovats 指数增加了 351 单位。

手性相和天然相:与前期综述一样,在此部分最常见的仍是环糊精及环糊精衍生物。Spanik^[77]研究了支链 C10-C12 芳烃异构体和对映体在含修饰环糊精 GC 固定相上的分离机理。修饰环糊精的形态选择因子显示在环糊精腔体中无杂质性目标溶质。因此,作者认为对映选择相互作用很有可能是发生在环糊精的外球面。其它报道显示,heptakis 修饰环糊精的三号位的取代基的体积、极性和芳香性极大地影响着固定相的色谱性能和分离能力^[78]。引入一个芳香基团或一个双键可能会产生主体和客体之间的 π - π 相互作用,从而增强了修饰环糊精对含取代基的苯的异构体的分离能力。硅氧烷键合的环糊精衍生物气相色谱法应用于分离不同种类化学物的异构体和对映体,如 PCBS、苯并辛二酸、含氟氟烃、氨基酸衍生物、手性有机氯和挥发性有机物等。但这些文献在本综述中并未引用,因这些研究并未涉及环糊精固定相与溶质之间的相互作用的基础机理的讨论。Juvancz^[79]报道了将一种新的以硅为主链,苯酰胺为支链取代的聚合 Pirkle 型手性固定相用于 GC。此固定相由于其 π - π 的交互作用,对对映体具有良好的选择性,将 Pirkle 相应用扩展到了开口管柱色谱领域。

Wawrzyniak^[80]将新的过渡金属络合物固定相用于 GC。通过聚合相应的双氯或二甲氧硅烷缩聚得到高分子固定相。此二种固定相均由键合在氰基(铜、钴),硫醇(镍、钴)上的过渡金属氯化物修饰。并测定了其在分析醚、硫醚和酮中的应用。这些固定相的基本分离原理是基于氧或硫原子上的孤立电子对的存在,因其能与流动固定相上的电子捕获中心发生相互作用。其他研究者测定了选择性手性醇和酮,以及 Rohrschneider-McReynolds 标准保留值以便确定以下新固定相的热力学选择性参数,如溶于聚二甲基硅氧烷中的镉(III)、铈(III)、铟(III)、铊(III)、镱(III)的 3(3-(3 氟甲羟亚甲基)-(+)-樟脑衍生物^[81]。在此研究中用溶质分子结构校正了热力学对映体选择性的测定值。镧系元素的离子半径的减少对乙醇络合效应的增加较酮络合更为明显。通常研究这些固定相的选择性发现其具有一个共同的趋势,即合理化了所选择的醇、酮和镧系螯合物之间的 Lewis 酸碱作用的反相电子和空间效应。

5 色谱理论

在过去的综述中,此部分的主要议题是基于:(1)仅用分子结构和固定相的性质来理解溶质的色谱行为;(2)结合效

率、分辨率或保留值等相关热力学参数。尽管易在 GC 领域被忽视,这些议题仍保持活力。例如有超过 100 篇的,多数为基础研究的文献致力于 GC 保留值的探索。相对而言,在过去综述周期中联系分子结构和保留时间或指数的论文却大大减少,一些前沿工作者认为象完整的保留值预测方案等末级技艺已臻完善。

关于不同固定相和温度的预测保留值的完整系统, Takacs^[82] 对近 40 年来的研究状况作了总结,但仅限于恒温系统。就其价值而言,恒温条件在程序升温(TPGC)和程序压力已广泛使用的 GC 基本应用中极其有限。幸运的是它描述和构造了压力效应和载气对保留值的影响,并将有益于预测能力的进一步完善^[83,84]。Kavanagh^[85] 报道了恒温 GC 程序压力的细节和自动保留时间预测方法。当使用程序升温 GC 时,基于实验方法的不同对同系物的预测标准偏差百分比一般为 0.1~0.6。Gonzalez^[86] 的工作值得特别提出,它重开了有关程序升温分离保留指数的内涵和有效性的讨论。强调了 TPGC 对保留指数的错误使用,值得被任何一位有志于开发可被色谱工作者共享的基础方法者关注。Tudor^[87] 力图从另一个角度解释 TPGC 保留指数及其含义的观点。基于 n-烷烃的保留指数是极性固定相综合性评论文章的议题,Castello^[88] 提出了基于聚环芳烃化合物和聚氯二苯的另类参照系统。

另一色谱行为的经典评价因子,例如保留时间(或校正保留时间)对数对碳原子数线性图也被质疑^[89,90]。如上所提,一些研究报导了定量的结构-保留模式,一些研究给出了用于聚环芳烃^[91]和烷基苯^[92]的例证。这些研究工作揭示出分子反应对保留时间的影响一如过去十多年所认为的一样。新的特点是利用人工神经网络来预测了烷烃,环烷烃,烯烃,乙醇,酯,酮和醚等的保留指数^[93]。这仅是一个较为初步的探索,因为该神经网络参数仅用 184 种化学物质测试得出。然而这一发现给出了一个极有潜力的提示,即在适当控制的实验时可以发现结构-保留法则。

值得在此重点提出的是固定相,Heberger^[94] 认为相的极性指示剂可用主因子分析法得出。三个主因子覆盖了 30 种固定相和 8 种可能的指示剂的 99% 的数据变化。相关极性指示剂可分为两大组(1)前五个 McReynold 常数之和, Kovats 系数和 Castello's ΔC 值;(2) Snyder's 选择性参数。另一有关固定相的重要工作是发现温度可影响极性,且呈强相关性^[95]

6 柱及柱理论

此部分的重点是新的 GC 色谱柱和柱理论,吸附机理的研究已归纳于色谱理论部分中。Baycan-Keller^[96] 报道了用于选择性分离 18 种毒杀芬异构体和对映体的串联 GC 色谱柱。在此技术中分离可在恒温前采用快速程序升温完成。使用在柱联接点间可调压的非极性和极性毛细管串联体系,可获得高精度的选择性^[97]。联接压力的变化将使两柱之间的停止时间产生微小变化,从而导致馏分分布的变化,使得每根柱都左右了全部分离选择性。在此研究中,采用了电子压力控制器得到较好的控制和改善调谐精度。Marriot^[98] 报道引用新的加热手段 GC 带的操作和调制。一个组合的袖式低温冷却的小

管,放在 GC 毛细管柱上,以前后运动收集和重新活动目标带。结果显示在到达检测器之前峰可被完全累积,然后快速通过检测器,使峰宽减小的同时明显增加峰高。这种新的双 GC 毛细管技术结合了 PLOT 和非极性窄孔 WCOT 的优点,并被用于空气中 C2~C9 烷烃的测定^[99]。由于对低分子量化合物的良好分辨率,PLOT 双柱技术要远优于单柱系统。Matzke^[100] 组装了硅微通道 GC 系统及其湿法和等离子体蚀刻的应用。此微通道系统涂布了固定相且成功地应用于有机成分的 GC 分离。一种新型的带憎水硅层的融硅毛细管 PLOT 柱被用于卤代烃的分离^[101]。与氧化 PLOT 柱不同,这种新硅 PLOT 柱不会使卤代烃脱氢酯化。Takeichi^[102] 用全氢化硅氮烷钝化金属(如不锈钢)毛细管柱用于 GC,涂有多种键合成分的 5 μ 粒径的硅粒高压 GC 微粒柱的开发^[103] 和用于不同气体成分现场分离的三种 GC 柱的开发及表征将会再现繁荣。

7 多维气相色谱法

和前几轮综述一样,多维气相色谱在研究天然产物和生物医学样品分离方面的文章数量占据主导地位。此议题的有关系统方法学组成的进展在上一轮综述中考虑到了,本期没有大量涉及。但讨论了两维气相色谱用于 PCB 混合物的分离^[105],此处把预测的分离与实际情况相比较。另外,两维气相色谱定量的软件工具也已被开发和测试^[106]。两维气相色谱的检测限提高了 18 倍(同普通毛细管柱气相色谱法相比),并且测量的相对标准偏差为 0.9%。这两点表明两维气相色谱值得继续关注和发展。最后,色谱峰形分离的原理和效率公式也被讨论^[107]。

跟上轮综述一样,自动化和硬件虽有几个重大进展,但本期仍作为次要的课题。Marriot^[108] 研究了处理毛细管柱中迁移溶质的新方法,且全自动串联气相色谱已出现^[109]。智能而可靠的热敏调制器也已提出^[110]。热敏调制器是一种将第一级毛细管中适合于高速色谱的多重强烈化学脉冲传递到第二级毛细管柱中的装置。两维色谱的这些装置非常关键,进一步研究很有价值。

8 数据处理和定量分析

人工智能和模式识别方法的运用,例如神经网络和多变量分析,已经改变了气相色谱实验的价值。计算工具改变了人们对色谱图的看法,从色谱图中可收集到更多信息量。在过去的两年中,这是一个活跃的领域,并将被继续看好。

峰形的分析:通过峰形的处理来获得一些不易被发现的色谱信息,这些少而重要的研究也已展开。这在很大程度上依靠去卷积法,并应用质谱信息来帮助峰形鉴别,而不能仅是单独地去分析色谱峰形^[111,112]。有一个例子^[111],通过去卷积法处理气质联用仪分析数据得到的混合物色谱物质数量是原来的两倍。另一篇着眼于色谱峰形或属性研究的文章^[113],运用信息论在复合色谱中提高峰形的显著性。在鉴别色谱图的信息中,上述方法将非常有用。

模式识别和人工智能:神经网络和主因子分析等方法被广泛的运用处理复杂色谱结果。1998~1999 年中大多数的报道注重具体应用的数据结果,本期提得较少。例如有报道应

用GC/ECD方式检测出海洋哺乳动物体内含有氯代联苯,并且富集程度跟年龄和性别有关^[114]。还有一些文章讨论了运用气相色谱,通过神经网络方法来对酒精类饮料进行分类^[115],用模式识别来鉴别燃料溢出。由于使用了新兴的计算工具,在当时是很先进的数据处理系统,现在几乎成为常规的获取色谱信息的手段。在基本的色谱图形处理和气相色谱的分离中控制保留指数的重要因素的主成份分析方面,这些方法也是有价值的^[117]。结论:沸点是最有影响力的保留指数。

定量分析:一些文章讨论了气相色谱定量基本要素。Schirm^[118]讨论了对峰形进行积分来获得面积值,在很大程度上依赖于基线的设定,并模仿人类判断的方法。Kinghorn^[119]用纵向调制低温系统辅助检测限改善了信噪比。Baumard^[120]用内标法多重全氘化PAH评估了GC/MS的定量行为。但内标的准确度要较多标准差。Beens^[121]探索了GC×GC的定量方法,其基本功能是建立获得低误差的保留时间的数据处理方法。

9 高速气相色谱法

20世纪90年代后期,日益重视速度和时间效率。从在线购物到科学文摘浏览,在尽可能短的时间内完成任务成为一种共识。用化学方式通过色谱来分离复杂的环境,生物和工业样品也毫不例外地需缩短操作时间。在过去两年,象“高速”、“快速”、“迅速”和“超速”这样的修饰语很普遍地和气相色谱的分离过程联系在一起。高速气相色谱(HSGC)的概念和理论以被关注达30余年,近期的仪器和工程学的进展使得高速气相色谱的常规操作成为了可能^[122]。并且重新采取了速度优化措施,并运用到不同型号得柱子上,例如微填充毛细管柱,宽口径和多毛细管柱等^[123]。

为了在单一的色谱运行中增加能够被分离的成分范围,有相当的精力投入到高速气相色谱的快速,程序升温方法的开发上。以50℃/分的速率程序升温,168个从普通烷烃到C₁₉的峰能在178秒内分离^[124],除了用程序升温来增加可分离峰的数量,还用程序载气流来控制HSGC的选择性^[125]。通过把一系列不同极性的柱子串联起来,调节每一段柱中的气流,选择性也在色谱运行中被程序化了。高速气相色谱的化学计量学的运用也被关注,可从快速的气相色谱分离中提升尽可能多的信息^[126]。

在过去的两年中,GC/MS分析时间的减少是HSGC的基本目标之一。一篇HSGC/MS文献综述探讨了将传统的GC/MS与HSGC相比的可能性和局限^[127]。最令人兴奋的进展是HSGC和飞行质谱的联用^[128],这使得每一个从色谱分离出来得峰的质谱图能得到。质谱检测器的HSGC接口的实际复杂性在于真空条件下柱的存在。对高速度和真空输出GC的研究,使得对真空输出在气相色谱法的影响得到更好的认识^[129]。与接口带质谱相类似,Shahar^[130]认为超声分子束对从HSGC到四极杆质谱的激光释放样品的导入很有效。

过去的两年中,高速GC在所有方法领域均有进展。低温聚焦法、激光融蚀法和新的进样器设计都使样品的导入得到

改善。柱设计评价对更清晰地认识柱容量,速度和效率之间的关系很有帮助。标准检测方法如光离子检测等仍具实际价值。然而正是HSGC/TOFMS的潜力使色谱应用者可以展望此项技术在不久的将来会有无数的应用。

10 检测器

除了速度和分辨能力外,气相色谱作为一种分析与分离技术的主要优势在于它的可被接口化的具有广泛灵敏性和选择性的检测器。在过去两年间,一个采用多重检测的GC分离方法新应用以象早些年一样的持续发展。在有机物的新的分析应用开发中,ECD、PID、FID仍然是主要检测方法。质谱(MS)和离子迁移光谱(IMS)在GC后作为定性分析。各种关于GC/MS的离子化方法如:氮微波等离子体离子化、场离子化、电子捕获负离子化等已见报道。AFS、AAS、ICP、ICP/MS、AED(原子发射检测器)已经被用作含金属原子化合物的新检测手段。另外早先报道过的检测器也在过去的两年中有新的GC分析方法出现,如FI-IR、电导检测器、微波诱导等离子发射检测器、压电检测器、电子鼻、FPD、氮选择性检测器、磷选择性检测器、氮离子化检测器(HID)、热导检测器等。同别的年份一样,一些具不同反应因子的复合型检测器主要用来提供定性信息。这些鉴别未完全分离化合物的多通道检测方法的能力,可通过窗口目标测试因子分析法数据处理而提高^[130]。

尽管FID是GC最早开发的检测器之一,但它的离子化机理仍然未能完全理解,它的化学基础研究仍然是一个活跃的领域。早期关于氧提高FID灵敏度的研究证实:一个富氧火焰气能够提高象芳香烃之类化合物的FID的灵敏度28%—100%^[132]。一个采用神经网络预测FID反应的方法对几种有机物有着较好的预测能力^[133]。一个有关FID机理的完全综述多次提出,FID反应的全部重要的离子是CHO⁺^[134]。用一个毛细管探针伸入火焰中,可知在火焰的预燃烧区,所有烃能在低温条件下与氢原子反应转化成甲烷。ECD作为另一种早期的GC检测器,在过去的两年里也保持着持续的发展。通过修饰设计,m-ECD在灵敏度、线性、动力范围和耐用性等方面得到了很大的改善^[135]。

另几种新的检测器设计也在这两年出现。气相电子衍射被用于异构体的检测和鉴定^[136]。竞争性吸收Penning离子化被用来开发氩检测方法^[137]。因为用于GC的常规氧选择性检测器仍没有,所以此领域研究十分活跃。Kishi^[138]开发了一种带负电的表面离子化的检测器用于含氧化物的检测。此外,一种基于气相分子吸收光谱的乙醇检测器也见报导。Lee^[139]在GC后结合多道电喷射离子化质谱的二极电喷射离子化用于挥发性物质的离子化和检测。尽管在一块芯片上实现分析化学的所有潜力仍属于未来,芯片化的分子发射检测器的开发无疑是一种极具挑战力的技术^[140]。采用等离子体作为激发源,甲烷的检测限可达3pg/s。

(参考文献略)

[广州检验检疫局 鲍伦军、山西检验检疫局 屈钧
译自 Anal. Chem, 2000, 72, 137R~144R 周锦帆 校]