

气相色谱近年的发展

傅若农*

(北京理工大学化学系, 北京 100081)

摘要:简要阐述了近几年气相色谱(GC)的发展和特点。GC是一个成熟的技术,广泛地应用于各个领域,近几年GC的发展除了继续研究新的固定相和高性能的毛细管色谱柱之外,主要在全二维气相色谱(GC×GC)、快速GC、便携式GC仪和微型GC仪几个方面。近几年新研究的GC固定相主要集中在常温离子液体和各种环糊精的衍生物。现在GC研究者趋向于使用商品化的GC毛细管柱,而商品化的GC毛细管柱应用最多的是以含5%苯基的聚甲基硅氧烷为固定相的色谱柱。GC×GC发展迅猛,特别是关于调制器的研究,已开发出十多种调制模式,并广泛地应用于各个领域。为了适应大量样品的分析和现场分析,研究和开发了多种快速GC方法和仪器以及便携式GC仪。为了仪器的小型化和专属性检测,μGC仪的研究也稳步地发展起来。

关键词:气相色谱;全二维气相色谱;毛细管气相色谱;快速气相色谱;便携式气相色谱;微型气相色谱;发展
中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2009)05-0584-08 栏目类别:专论与综述

Recent advances of gas chromatography

FU Ruonong*

(Department of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The recent advances and features of gas chromatography (GC) are briefly described. GC is considered as a mature technique, and is applied in various fields. Now, in addition to stationary phases and columns, the investigations are focused on comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC), fast GC, portable GC, and micro GC (μGC). In the research of stationary phases, the room temperature ionic liquids continue its development, and modified cyclodextrins are other projects of GC stationary phases studied. Today a lot of chromatographers prefer to use commercial capillary GC columns rather than the home made one, and most of the stationary phases of commercial capillary GC columns used are 5% phenyl polydimethylsiloxane.

Key words: gas chromatography (GC); comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC); capillary gas chromatography (CGC); fast gas chromatography; portable gas chromatography; micro gas chromatography; advances

气相色谱(GC)经过半个多世纪的发展已经成为各个领域最为常用的分析化学方法,在许多分析实验室中发挥着极为重要的作用。它虽然已是一项十分成熟的技术,但是依然不断地向前发展。从最近几期美国的分析化学(*Anal. Chem.*)杂志每年一次的双年度基础分析化学专题文献综述中重点阐述的内容^[1-4]看出,GC发展的趋势有以下特点:(1)GC的固定相和色谱柱一直是人们关注的对象,近年新研究的固定相主要集中在常温离子液体和各种环糊精衍生物。(2)全二维气相色谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC

×GC)是近几年研究的热点之一,且主要是针对GC×GC的调制器及其在各个领域中的应用。(3)快速、便携、微型气相色谱仪及其方法的研究,以适应快速、现场、微型专用分析的需要。

1 毛细管气相色谱柱

已研制的GC固定相有上千种以上,占主导地位的是带有各种基团的聚硅氧烷。近年新研究的GC固定相主要为常温离子液体和各种环糊精衍生物。GC色谱柱的制柱工艺已是一项成熟的技术,所以近年来在制柱工艺方面的研究工作已不多见。

* 通讯联系人:傅若农,教授,研究方向为气相色谱和毛细管气相色谱新固定相、裂解气相色谱和毛细管电泳. E-mail: ruonong-fu@263.net.

收稿日期:2009-06-28

上世纪70年代到90年代,毛细管柱制备工艺的研究主要在学校和研究机构开展;而近十年,其研究和改进主要由色谱柱生产厂家开展,并立即被这些厂家商品化。近年GC分析所用的色谱柱大都使用毛细管柱,并趋向于使用商品化的毛细管柱。有关这一问题作者已在发表的文章^[5,6]中做过详细的论述,这里不再赘述。

2 全二维气相色谱

GC×GC是近20年来发展起来的十分诱人的气相色谱技术,它具有峰容量大、分析速度快、检测灵敏度高等优点,已成为分析多成分复杂混合物的极为有效的方法,颇受石油、石油化工和环境科学领域的重视。GC×GC是把分离机理不同、互相独立的两支色谱柱以串联方式结合构成的二维气相色谱系统。在这两支色谱柱之间装有一个接口,起到捕集、聚焦再传送的作用,被称作调制器。经第一支色谱柱分离后的每一个组分都要先进入调制器进行聚焦,然后再以脉冲方式传送到第二支色谱柱进行进一步的分离;各个组分从第二支色谱柱进入检测器,产生的信号经数据处理系统的处理,得到以柱1的保留时间为纵坐标、以柱2的保留时间为横坐标的平面二维图。

2.1 全二维气相色谱的发展

多维气相色谱已有多年的历史,在实际应用和理论上都已相当成熟^[7]。而GC×GC是上世纪90年代初出现的新方法。1990年,Liu和Phillips^[8]利用他们以前在快速气相色谱中使用的在线热解吸调制器开发出GC×GC方法。

近十年来有大量的GC×GC文章发表。最初发表的是与GC×GC有关的原理和实验装置的文章;近年发表的文章则主要涉及以飞行时间质谱(TOFMS)作为检测器及对分析物进行定性及定量分析的策略;而最近发表的文章重点已转移到GC×GC在实际分析中的应用,例如在食品、环境和石油化工等方面的应用^[9]。有关GC×GC的发展,近年国外发表了一些很详细、全面的综述文章^[9,10-14],前几年国内也有一些简要的综述文章^[15-18]发表。

2.2 全二维气相色谱仪器

GC×GC仪器的核心部件是接口,即调制器。在GC×GC的发展中,研究较多的也是调制器。Liu等^[8]最初开发的GC×GC采用的是热解吸调制器。它是一段毛细管,其外面涂有一层适当厚度的含金导电涂料(电阻为114Ω),在毛细管两端和中间接入导线,可施加脉冲电流,中间一点接地,形成两个阶段的脉冲加热系统,每一阶段加热持续20

ms,两个阶段间隔200ms。由于含金导电涂层的制备和使用中存在的困难,一些研究者研究了可旋转的槽形热解吸调制器(亦称为扫描调制器)^[19]。这一装置可以在计算机控制下定时地旋转到接口毛细管的设定位置上,把聚焦捕集到的组分蒸发到第二支色谱柱上进行快速分离。如de Geus等^[20]使用的槽形热解吸调制器,接口毛细管柱是一支8cm×100μm的毛细管,管内涂渍3μm厚的聚甲基硅氧烷膜作为固定相;在这一热解吸调制管后连接一支14cm×100μm的弹性石英毛细管空柱,并将其接到氢火焰离子化检测器(FID)上;在热解吸调制管前是一支500cm×150μm的毛细管柱,固定相是OV-1701;槽形旋转加热器在热解吸调制管上以0.21r/s速度转动,形成5cm/s的扫过速度,而载气的流速大于30cm/s,最后槽形旋转加热器在热解吸调制管末端停留0.3s。为了尽可能靠近接口毛细管,要十分小心地移动调制器;同时为了能尽快地让被捕集的分析物蒸发出来,调制器的温度要高于被捕集分析物的沸点100℃,因此第一支色谱柱的柱温就要低一些,比如不能高于230℃,而且其他一些参数(如扫过速度、停留时间、柱温、毛细管柱液膜厚度等)也要进行优化,因此确定一个方法需要很长的时间^[21]。所以现在人们已经摒弃了这种调制器。为了避免热调制器的缺点,Kinghorn研究组^[22]开发了径向调制冷却系统(LMCS)。他们把LMCS置于一台HP6890气相色谱仪中,使用分流/不分流进样器和FID,FID以200Hz的速度快速采集信号,柱1是6m×0.10mm毛细管柱,涂渍DB-1固定相,膜厚3μm;柱2为0.3m×0.05mm毛细管柱,涂渍BPX70,膜厚0.05μm;两柱之间用T形连接管连接,冷阱的中部置于T形连接管后8cm,FID前15cm处;用氦气作为载气,进口压力为110.24kPa(16psi),柱2端口的压力为62.01kPa(9psi),用电子压力控制器(EPC)来测定和控制。LMCS用数字计时器控制,可精确到1ms,并用一个小内径压力升降机在551.2kPa(80psi)的压力下运动,以电磁阀控制。

LMCS中的移动部件给使用带来了不便,因此2001年后出现了喷射冷冻剂的冷阱调制器。这种调制器使用液态二氧化碳或液氮进行冷却,目前这类冷阱有单喷液、双喷液、三喷液(气)、四喷液(气)等调制器(见表1)。目前这类调制器占主导地位,到底哪一种更好一些没表一是。不过Adahchour等^[9]认为双喷液调制器对大多数样品的分析都比较合适,它分离化合物的半峰宽在45~95ms之间。分析易挥发化合物(沸点低于己烷)时要使用液氮作为冷冻剂。研究认为从第一维色谱柱进入调制器

的部分不要宽于色谱峰宽的四分之一,典型的峰宽数据为 5~30 s,也就是说每一个峰要调制 3~4 次,因此第二维色谱柱的运行时间应在 2~8 s 之间,且要在恒温下运行。

在热解吸调制器和冷冻调制器之后,研究人员又研制出了几种以阀进行调制的调制器^[23-26]。这种调制器有如下优点:(1)不会漏掉被分离的组分,甚至很容易挥发的成分;(2)不需要有大的温度差;(3)可以让第二维色谱柱进行很快的分离,因为很快的阀切换会得到很窄的色谱峰。其缺点是温度上限比较低(约 175 ℃),而且早期的阀调制器只能将 2%~90% 的第一维色谱柱流出物导入第二维色谱柱中,这样一来,严格地讲就不是 GC×GC 了。现代的阀调制器不存在这样的问题。用流体进行切换的调制器^[22]是用 4 个 T 型连接管把管道和一个放在柱箱外面的电磁阀连接起来,其调制结果很好,但由于管道的死体积会造成一些峰的拖尾。最近出现的以微通道板组成的 Deans 切换系统^[26]做调制器避免了这一缺点。

还有一种阀调制器,其将 GC×GC 设计成停流全二维气相色谱(stop-flow GC×GC)^[25],即:第一支色谱柱的流路通过一个六通阀产生短时间的停留,并在系统中设置一个旁路色谱柱;在第二支色谱柱之前有一个单阶段冷阱,第一支色谱柱的流出物进入冷阱后进行聚焦。两支色谱柱相对独立,但可以同时优化;第二支色谱柱不一定要很短。但是这种调制器使分析时间比其他调制器要长 3 倍。表 1 是已研制的一些调制器,其中有 10 种不同的调制器是 2003 年~2004 年报道的。

表 1 在 GC×GC 中使用过的调制器
Table 1 Modulators used in GC×GC

类型	聚焦方式	文献
Deans 切换调制器	Deans 切换	[27]
两阶段加热调制器	相比	[28]
旋转加热调制器	相比	[18]
径向冷阱调制器(LMCS)	CO ₂ 气体	[22]
双喷液冷却调制器	CO ₂ 液体	[29]
三喷射冷却调制器 (一个冷却口,两个空气加热口)	液氮	[30]
四喷液冷却调制器 (两个冷却口,两个加热口)	液氮	[31]
单喷射两阶段冷却调制器	CO ₂ 或 N ₂ 气体	[32]
微切换和冷冻调制器	CO ₂ 气体	[33]
单喷液单阶段冷却调制器	CO ₂ 液体	[34]
单喷射两阶段半旋转冷却调制器	CO ₂ 液体	[35]
流体切换调制器	阀	[23]
隔膜阀调制器	阀	[24]
停流模式调制器	阀	[25]
脉冲流动模式调制器	阀	[26]
热调制器阵列	温度梯度	[36]
热调制器	电加热,空气冷却	[37]

2.3 全二维气相色谱的应用

Adahchour 等^[12,13]的长篇综述的第三部分和第四部分都是报道 GC×GC 在各个领域中的应用。第三部分主要讲 GC×GC 在石油化工中的应用;第四部分讲 GC×GC 在其他各个领域中的应用,包括食品、含醇饮料、环境样品、土壤及沉积物、空气及其溶胶、农残、香烟烟雾、生物样品、代谢组学样品、甾醇和甾族化合物等。表 2 中列出了近年 GC×GC 在石油化工中应用的文献^[9]。

表 2 GC×GC 近年在石油化工中的应用^[9]
Table 2 Applications of GC×GC in petroleum and chemical industries in recent years^[9]

分析物的类别	研究内容	检测器	文献
烃类	传统 GC 和 GC×GC 分析石油样品的比较	FID	[38]
	复杂挥发性混合物分析的优化	TOF MS	[39]
	用 GC×GC 表征中间馏分	FID	[40]
	喷气燃料中的萘类化合物	FID	[41]
	石化样品中饱和和环状化合物的结构	FID	[42]
	重石油脑的 PIONA 分析	FID	[43]
	石化和相关样品的表征	FID	[44]
	跟踪溢出油随气候的变化	FID	[45]
	原油中的烯烃基钻井液	FID	[46]
	煤液化过程中的液化煤	TOF MS	[47]
	汽油中的掺假物	FID	[48]
	在石油地质实验中的应用	TOF MS	[49]
	石油样品 GC×GC 分析的分流特性	FID	[50]
含硫化物	轻质石油馏分中芳烃的含量	FID	[51]
	GC×GC 分析中 AED 和 TOF MS 检测数据的关系	AED, TOF MS	[52]
	SCD 的电子学关联:应用于石化分析	SCDL	[53]
	原油中的含硫化物	SCD	[54]
	色谱应用的分类,GC×GC 和多变量分析的例证	SCD	[55]
含氮化合物	GC×GC-SCD 和标准方法用于分析中间馏分含硫化物同族物的比较	SCD	[56]
	柴油中的含硫化物	SCD	[57]
含氮化合物	柴油燃料中的含氮同族物	NCD	[58]
	中间馏分中的碱性和中性化合物	NCD	[59]

FID: 氢火焰离子化检测器; TOF MS: 飞行时间质谱检测器; AED: 原子发射光谱检测器; SCD: 硫化学发光检测器; NCD: 氮化学发光检测器。

3 快速气相色谱和便携式气相色谱仪

气相色谱中快速气相色谱和便携式气相色谱仪一直受到人们的重视。关于快速气相色谱,实际上 Desty 早在 1961 年就有论证^[60]。他采用 2 m 长、70 μm 细内径壁涂金属的毛细管柱分离庚烷异构体。为了使进样时间缩短,用锤子冲击进样(蒸汽进样塞进样时间只有 10 ms),使得全部分离 9 个庚烷异构体只要 5 s。此后有许多研究者进行快速气

相色谱分析时采用细内径毛细管柱。近几年各色谱柱生产商都推出了用于快速 GC 分析的 0.1 mm 内径和 0.18 mm 内径的色谱柱^[61]。

过去使用商品仪器进行快速气相色谱分析时常遇到几个难题:进样体积、进样速度、检测器、数据采集速度和程序升温速度。现在多数 GC 仪器厂家的

仪器都为快速分析解决了上述难题,如 Agilent, Perkin-Elmer, Varian, Thermo-Electro, Shimadzu 等公司都生产了可以进行快速 GC 分析的仪器^[4]。

近几年也研究和生产了多种便携式气相色谱仪,表 3 是通过仪器信息网上便携式气相色谱仪展览^[62]和相应的网站检索到的一些该类仪器的信息。

表 3 各种便携式气相色谱仪的特点和生产厂家
Table 3 Characteristics and manufacturers of various portable gas chromatographs

名称	性能参数	特点	厂家	文献
微型便携式气相色谱仪	温度范围:环境温度至 250 °C 升温速度:1~10 °C/s 检测器:微型 FID 灵敏度: 5×10^{-11} g/s 线性范围: 10^5 加热温度: 250 °C	体积小,重量轻,分析速度快,可在数十秒内分析几十种从气体到高沸点的物质,连接局域网或 Internet 实现对仪器远程访问和故障诊断、异地培训	上海精密科学仪器有限公司	[62] [63]
GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪	检出限: 0.3 ppb(苯) 线性范围: 10^5 光子能量: 10.6 eV 光源寿命: ≥ 3000 h 重量: 14 kg	灵敏度高,检出限低,线性范围宽,只用空气一种气体作载气,非破坏性检测,安全可靠,无需吹扫-捕集装置,顶空取样直接进入检测,无需化学前处理、浓缩、富集、吸附-热解吸,直接进样分析	北京东西电子分析仪器有限公司	[62] [64]
GC-2100 系列微型色谱仪	池体积 3 μ L, 功耗 1.4 W, 重量 5 kg; 响应时间 < 0.1 s, 响应线性范围 10^4 ; 检测器为 SSD	采用 SSD 检测技术和集成化整体结构。标准配置为内径 1 mm 的不锈钢微填充柱,也可配置 0.53 mm 内衬石英不锈钢毛细管柱。用定体积阀进样,可分析各种沸点 ≤ 200 °C 的挥发性组分,整机具有全密封结构型,能抗沙漠风沙、震动、电磁干扰	中国科学院大连化学物理研究所	[62] [65]
zNose4200 便携式气相色谱仪	进样:内置自动采样泵 载气:氮气 分析时间:10~60 s 精确度:RSD 为 5% 灵敏度: ppt~ppb 级	10 s 可以完成定性和定量分析,8 h 可以分析 300~400 个样品,可分析固体(土壤)、液体、气体样品,无需复杂样品前处理,可手持、车载	英国 Tech-Mondial Limited	[62] [66]
Agilent 3000 微型气相色谱仪	1, 2 通道尺寸:长 25 cm, 宽 36 cm, 高 15 cm 重量: 5.2 kg 操作温度:室温~180 °C 内置进样泵,微机系统硅片进样器,微机系统硅片热导检测器, 24 nL 腔体积	具有微型热导池的 1, 2, 3 或 4 通道,可用于天然气、炼场气等多种气体的分析	美国 Agilent 公司	[67]
INFICON Scentograph CMS200 型便携式气相色谱仪	尺寸:长 15 cm, 宽 52 cm, 高 51 cm 重量: 27.1 kg 检测器: TCD, ECD, PD, AD, MAD 操作温度:室温~180 °C	可快速分析空气、土壤或水中的挥发性有机物。通过内部泵可实现自动进样,也可向加热口注射,实现手工进样。附件包括吹扫捕集系统、土壤气体采样器以及烟气监测器	美国 INFICON 公司	[68] [69]
Voyager 便携式气相色谱仪	尺寸:长 39 cm, 宽 27 cm, 高 15 cm 重量: 6.8 kg(带电池) 检测器: ECD, PD 操作温度:室温~200 °C	预制操作模式,一键完成操作;带有液晶显示屏,可现场操作,也可连接电脑使用;PID 与 ECD 双检测器并联设计,一次进样可以同时检测。内置三组分析毛细柱,可满足 C1~C12 宽范围挥发性有机物的分析要求	美国 Photovac 公司	[62]
FM 2000 便携式气相色谱仪	尺寸:长 30 cm, 宽 30 cm, 高 125 cm 重量: 8 kg 操作温度:室温~200 °C 检测器及检测范围: PID, 1 ppb~10 ppm; FID, 5 ppb~500 ppm; FPD, <0.5 ppt~100 ppm; XSD, <1 ppb~100 ppm	可装在汽车里并用便携式发电机供电,最适合移动监测应用,可以在一辆汽车上同时装两个或更多检测器	美国 OI 公司	[70]
Heracles 便携/车载气相色谱电子鼻	尺寸:长 30 cm, 宽 40 cm, 高 24 cm 重量: 5 kg 升温速率:最高可达 25 °C/s 温控精度: ± 0.1 °C 进样分析重复性:峰面积 RSD < 3%, 保留时间 RSD < 0.5% 具有可升温至 250 °C 以上的内置 Tenex 吸附管	具有极性不同的双毛细管柱,具备双检测器,具备多种进样方式(气体进样和液体直接进样),主机配置空气样品采集设备,能直接从环境空气中采样	法国阿尔法莫斯仪器公司	[62]

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

名称	性能参数	特点	厂家	文献
312 型便携式气相色谱仪	尺寸:长 47.6 cm, 宽 35 cm, 高 19 cm 重量: 13 kg 检测器: PID, Far UV, TCD, FID, HID, FPD	坚固外壳, 适合现场分析, 可分析气体和液体样品。可置换检测器, 扩展应用范围, 可同时安装 2 个检测器。色谱软件: 积分, 二次积分, 峰面积或者峰高, 切线法或者基线平行法	美国 HNU 公司	[71]
便携式气相色谱仪 (8610-0071, 8610C Multiple Gas Analyzer)	尺寸:长 48.3 cm, 宽 36.8 cm, 高 34.3 cm 检测器: TCD, FID 色谱柱: 填充柱 最小检出限: 1 ppb 内置无噪音空气压缩机, 甲烷转化器	检测时间短, 从开机至得到检测结果时间小于 8 min。而且一次进样就可得到所需的全部气体浓度参数。大部分分析可在 160 s 之内完成	美国 SRI 公司	[72]

SSD: 固态热导检测器; PID: 光离子检测器; Far UV: 远紫外检测器; TCD: 热导检测器; HID: 氢离子化检测器; FPD: 火焰光度检测器; ECD: 电子捕获检测器; AD: 安培检测器; PD: 旋光检测器; MAD: 微氘电离检测器; XSD: 卤素特殊检测器。

4 芯片上的气相色谱仪

最早的芯片上的气相色谱仪 (μ GC) 是上世纪 70 年代末由美国斯坦福大学的 Terry 等^[73]研制的。他们把气相色谱仪的大部分部件集成到一块直径 5 cm 的硅片上, 总装后整个仪器的大小比一般色谱仪小 3 个数量级, 仪器包括 1 个进样系统、1 个定量进样环、1 支 1.5 m 长刻蚀到硅片上的毛细管色谱柱(柱内涂渍 OV-101 固定相)、1 个热导检测器。利用它可以在不到 10 s 的时间内分离出 8 个烃类化合物。但是在 Terry 的研究工作以后, μ GC 研究工作沉寂了十多年。在上世纪 90 年代初, Manz 等^[74,75]开启了微全分析系统 (μ -TAS) 的开发研究, 但是当时着重于研究芯片上的毛细管电泳系统。1994 年, Reston 等^[76,77]研究设计了一种测定活性化合物(氨和二氧化氮)的芯片上的气相色谱仪, 它包括 1 个 10 μ m 长的进样环、1 个矩形毛细管色谱柱(长 0.9 m, 宽 300 μ m, 深 10 μ m, 涂渍 0.2 μ m 的酞菁染料(CuPc)、双检测器(1 个是 CuPc 化学电阻检测器, 另 1 个是直径为 125 μ m 的热导检测器)。整机大小约 11 cm \times 11 cm \times 0.25 cm。

后来发展了微电子机械系统(microelectromechanical system, MEMS)。有许多国家实验室和一些大学都进行 μ GC 的研究。如美国的桑迪亚国家实验室(Sandia National Laboratories)在 1996 年启动了“微型化学实验室”(MicroChem Lab)计划^[78]。该计划是要开发一种能用于气态物质检测、由蓄电池驱动的便携式微型分析系统, 其目的是制造可靠性好、能用于现场检测的分析设备。该设备需包括进样、样品制备、分离和检测功能, 且能在有干扰化合物且浓度远高于被测化合物的实际样品分析中使用。该设备的上述功能由 3 个微加工部件来完成。把这些部件的电路/流路连接在一起, 封装在可手持的系统里, 可进行系统的控制并具有易于

使用的接口。最开始该系统的应用是选择性地检测化学战剂(CWA), 以后几年这一仪器扩大到检测药物溶剂、石油化学品、有毒工业化学品(TICs)和三卤代甲烷(THMs)。所有这些样品的检测特别是化学战剂的检测, 都需要快速响应、低功耗、小尺寸、最少的假阳性。通过微型气相色谱把进样、样品处理和快速化学分离集成到一起, 同样是很困难的。这一任务的复杂性需要多学科合作: 如采用微加工技术提供一种小型、低功耗、要求严格的部件, 合成化学选择性的涂层, 系统工程整合微分析系统。这一系统有高的选择性和极低的虚假报警率。

MicroChem Lab 系统包括了微机械浓缩器(PC)、气相色谱柱和 1 个石英表面声波(SAW)阵列检测器^[79]。这些检测器上的选择性涂层为整个系统提供了一种选择性检测, 这种混合型集成系统用于现场分析系统获得了很大的成功。这一方法的优点是可以把单个部件作为标准组件进行替换。起初, 经改进的电路板包括电路和液路系统; 现在, 混合型整合系统包括经钝化了的金属多路连接器或者硅/玻璃结合的多路连接器。混合型整合系统在现场环境中表现出了突出的功能, 但是在消除死体积和冷传输线方面还有需要改进的地方。已经研究的硅材料微机械浓缩器、气相色谱沟槽和适当的硅基传感器的整体化集成, 从而方便了装配和进一步小型化。基于上述研究, 美国的 Defiant Technology 公司开发出一系列原始型 μ GC 系统, 如 Canary-oneTM, Canary-twoTM, Canary-ThreeTM 微型 GC 系统, 供美国国防部减灾局(US Defense Threat Reduction Agency)使用^[4,80]。桑迪亚国家实验室还和路易斯安那大学(LSU)合作开发出一种功率小、分辨率高、速度快的微型 GC 系统, 并用于化学武器的快速检测。作为这一研究的一部分, LSU 开发出一种深度 X-光光刻(LIGA)的芯片上的毛细管色谱柱^[81]。这种刻在硅片上的矩形柱深 600 μ m, 宽 50

μm,长度为 0.5~2 m。利用 2 m 长的该色谱柱分离甲烷、丙烷、丁烷和己烷只要 2 s,利用 0.5 m 长的该色谱柱分离 C6、C8、C9 和 C12 烃类只要 1.5 s。 μ GC 中色谱柱是一个重要环节,有很多研究着重于在芯片上刻蚀色谱柱的制备研究^[82-91]。如 Reidy 等^[86]使用深反应离子蚀刻(DRIE)大高宽比的矩形分离柱,并将其和加热器及检测传感器整合在一起,可以采用快速升温,对 25 cm 长的色谱柱升温速率可达 1 000 °C/min,对 3 m 长的色谱柱可达 125 °C/min。密西根大学的 Sacks 实验室^[84]在色谱柱涂渍上取得了进展。他们在芯片上制作的矩形分离柱上涂渍聚二甲基硅氧烷,柱效可达 4 000 塔板/m,达到了一般商品毛细管色谱柱的水平。这类色谱柱一般都很短(0.25~3 m),难以适应复杂混合物的分离,但是由于它的能耗低,可以结合到某一系统里对复杂样品中的某些成分进行分析^[88]。华盛顿大学的 Stadermann 等^[85]制作了长 50 cm,宽 100 μm,深 90~100 μm 的色谱柱,柱内令其生长单壁纳米碳管(CNTs),CNTs 的直径为 1~1.4 nm,此固定相膜厚 680~800 nm,在芯片背后镀一层加热片为色谱柱加热。利用此柱可以在 60 °C/s 程序升温速率下,在 1.2 s 内分离 C6、C8、C9 和 C10。

密西根大学的研究人员以微电子机械系统(MEMS)为基础,组建了包括样品预浓缩器、化学电

阻传感器阵列和蒸汽校准源等部件的 MEMS GC 系统^[92]。这一 μ GC 系统还包括有特殊过滤器的进样系统、在线校正用的蒸汽源、多级预浓缩/聚焦设备、带有调节温度及压力的双柱分离系统和进行检测和定量分析的微型传感器阵列。这一系统只有 2 cm³大小,每次分析耗电量只需要几个毫瓦,可以分析至少 30 个化合物组成的混合物。

μ GC 的检测器也是一个重要的组成部分。世界上第一台 μ GC 还是使用了热导检测器^[73]。但为了减小检测器体积,使用电化学和光学检测器(如 SAW 传感器)更为有利^[93]。1979 年研究者首次将 SAW 用作气体传感器,目前已研制出 SO₂、NO₂、H₂S、水蒸气、丙酮、甲醇等多种 SAW 气体传感器。有许多 μ GC 使用了 SAW^[94-96]。化学电阻传感器也可用作 μ GC 的检测器。它使用无机半导体和有机高分子聚合物为敏感材料,由这些材料制成的薄膜所吸收的被测分子的浓度与环境中的被测分子的浓度直接相关,它们在吸收了被测目标分子之后产生电化学反应,造成电阻率的改变。通过测量电阻的改变就可以测量被测分子在环境中的浓度。在 μ GC 中可以使用不同选择性的化学电阻传感器阵列作为检测器^[97,98]。也有用直流等离子体发射、微型离子淌度谱作检测器的 μ GC(见表 4)。表 4 列出了近年出现的芯片上的气相色谱仪。

表 4 近年出现的芯片上的气相色谱仪^[99]
Table 4 μ GC developed in recent years [99]

名称	特点	分析时间	LOD/ppbv	分析对象	年代	文献
μ GC	第一台在硅/玻璃芯片上制作的 GC				1979	[73]
μ GC	在硅芯片上制作的 GC,以酞菁染料作固定相检测氨和二氧化氮		75 ¹⁾	CO ₂ , NO ₂	1994	[76] [77]
μ GC-plasma	双 T 型微通道 dc 等离子体发射检测器用于测定 Cl 和 Br 的 GC		0.18 ²⁾	CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	2002	[100]
便携式 GC	多种吸附剂预浓缩器,用串联柱调节保留时间,SAW 传感器阵列	分离时间 10 min	< 10	30 VOC	2003	[94]
μ TD- μ GC	在硅芯片上制作微浓缩器,微型 GC, FID, 25 mL/min × 10 min	收集时间 10 min		30 VOCs	2003 2005	[101] [102]
μ TD- μ GC	在线校准预浓缩,微型传感器阵列	收集时间 10 min, 分离时间 1.5 min	5-36	11 VOCs	2005	[92]
μ GC-DMS	微型 GC,微型示差离子淌度谱			45 VOCs	2005	[83]
μ GC	高速基于 MEMS 的 GC,升温速度 10 °C/s	分离时间 0.2 min		C5-C16 烯烃, C4 刺激物,沙林,芥子气	2006	[92]
μ GC	静态涂渍聚二甲基硅氧烷,理论塔板数 12500	分离时间 8.3 min 或 2.5 min		C5-C12 烯烃	2006	[84]
μ TD- μ GC	二维和三维微型预浓缩器,GC 通道,石英 SAW 传感器阵列,板上集成电路			BTX,神经刺激剂,硫芥子气	2006	[78]
μ TD- μ GC-MS	在 Tenax 上富集 40 min	收集时间 40 min	0.1	VOCs,垃圾场	2007	[103]
便携式 GC	多种吸附剂预浓缩器,用串联柱调节保留时间,SAW 传感器阵列	分离时间 10 min	0.58, 0.08	2,5-DMF, 4-EP (ETS 标记物)	2007	[104]

1) 对 NO₂ 的 LOD 为 75 ppm; 2) 以 Cl 计的 LOD 为 0.18 ng/s。DMS: 二甲基硅氧烷; μ TD: 微型热导检测器; BTX: 苯-甲苯-二甲苯混合物; DMF: 二甲基咪唑; EP: 乙基吡啶; ETS: 环境中烟草烟雾; VOC: 挥发性有机化合物。

5 小结

近几年气相色谱的发展主要集中在高性能毛细管气相色谱柱、全二维气相色谱、快速气相色谱、便携式气相色谱仪和微型仪几个方面。毛细管气相色谱柱的开发和研制主要由厂家进行,以开发高惰性低流失细内径柱为主。全二维气相色谱迅猛发展,特别是对调制器的研究,已开发出十多种调制模式,并广泛地应用于各个领域。为了适应大量样品的分析和现场分析,已研究和开发出多种快速 GC 的方法和仪器以及便携式 GC 仪。为了仪器的小型化和现场专属性检测,μGC 仪的研究正稳步地向前发展。

参考文献:

- [1] Eiceman G A, Gardea-Torresdey J, Overton E, et al. *Anal Chem*, 2002, 74: 2 771
- [2] Eiceman G A, Gardea-Torresdey J, Overton E, et al. *Anal Chem*, 2004, 76: 3 387
- [3] Eiceman G A, Gardea-Torresdey J, Dorman F L, et al. *Anal Chem*, 2006, 78: 3 985
- [4] Dorman F L, Overton E B, Whiting J J, et al. *Anal Chem*, 2008, 80: 4 487
- [5] Fu R N. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (傅若农. 分析实验室), 2009, 28(3): 103
- [6] Fu R N. *Chemical Reagents* (傅若农. 化学试剂), 2009, 31(3): 183
- [7] Mondello L, Lewis A C, Bartle K. *Multidimensional chromatography*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2003
- [8] Liu Z, Phillips J B. *J Chromatogr Sci*, 1991, 29: 227
- [9] Adahchour M, Beens J, Brinkman U A Th. *J Chromatogr A*, 2008, 1 186: 67
- [10] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. *TrAC*, 2006, 25(5): 438
- [11] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. *TrAC*, 2006, 25(6): 540
- [12] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. *TrAC*, 2006, 25(7): 726
- [13] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. *TrAC*, 2006, 25(8): 821
- [14] Mondello L, Tranchida P Q, Dugo P, et al. *Mass Spectrometry Reviews*, 2008, 27: 101
- [15] Xu G W, Ye F, Kong H W, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 色谱), 2001, 19(2): 132
- [16] Lu H L, Zhao M Y, Liu H M, et al. *Tobacco Science & Technology* (鹿洪亮, 赵明月, 刘惠民, 等. 烟草科技), 2005(2): 22
- [17] Zhu S K, Xing J, Wu C Y. *Journal of Analytical Science* (朱书奎, 邢钧, 吴采樱. 分析科学学报), 2005, 21(3): 332
- [18] Ding J K, Huang L. *Forensic Science and Technology* (丁军凯, 黄丽. 刑事技术), 2003(6): 34
- [19] Phillips J B, Gaines R B, Blomberg J, et al. *J High Resolut Chromatogr*, 1999, 22: 3
- [20] de Geus H J, de Boer J, Phillips J B, et al. *J High Resolut Chromatogr*, 1998, 21: 411
- [21] Ong R, Marriott P, Morrison P, et al. *J Chromatogr A*, 2002, 962: 135
- [22] Kinghorn R M, Marriott P J. *J High Resolut Chromatogr*, 1998, 21: 620
- [23] Seeley J V, Kramp F, Hicks C J. *Anal Chem*, 2000, 72: 4 346
- [24] Sinha A E, Prazen B J, Fraga C G, et al. *J Chromatogr A*, 2003, 1 019: 79
- [25] Harynuk J, Gorecki T. *J Sep Sci*, 2004, 27: 431
- [26] Cai H, Stearns S D. *Anal Chem*, 2004, 76: 6 064
- [27] Seeley J V, Micyus N J, Steven V, et al. *Anal Chem*, 2007, 79: 1 840
- [28] Venkatramani C J, Phillips J B. *J Microcol Sep*, 1993, 5: 511
- [29] Beens J, Adahchour M, Vreuls R J J, et al. *J Chromatogr A*, 2001, 919: 127
- [30] Harynuk J, Gorecki T. *J Chromatogr A*, 2003, 1 019: 53
- [31] Kristenson E M, Korytár P, Danielsson C, et al. *J Chromatogr A*, 2003, 1 019: 65
- [32] Ledford E B Jr, TerMaat J R, Billesbach C A. *Zoex technical note KT030606-1*. [2009-04-15]. <http://www.zoex.com>
- [33] Marriott P J, Dunn M, Shellie R A, et al. *Anal Chem*, 2003, 75: 5 532
- [34] Adahchour M, Beens J, Brinkman U A Th. *Analyst*, 2003, 128: 213
- [35] Hyotylainen T, Kallio M, Hartonen K, et al. *Anal Chem*, 2002, 74: 4 441
- [36] Burger B V, Snyman T, Burger W J G, et al. *J Sep Sci*, 2003, 26: 123
- [37] Libardoni M, Waite J H, Sacks R. *Anal Chem*, 2005, 77: 2 786
- [38] Vendeuvre C, Bertocini F, Duval L, et al. *J Chromatogr A*, 2004, 1 056: 155
- [39] Dimandja J M D. *Am Lab*, 2003, 35: 42
- [40] Vendeuvre C, Ruiz-Guerrero R, Bertocini F, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1 086: 21
- [41] Johnson K J, Prazen B J, Young D C, et al. *J Sep Sci*, 2004, 27: 410
- [42] Edam R, Blomberg J, Janssen H G, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1 086: 12
- [43] Vendeuvre C, Bertocini F, Espinat D, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1 090: 116
- [44] vonMuhlen C, Zini C A, Caramao E B, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1 105: 39
- [45] Nelson R K, Kile B M, Plata D L, et al. *Environ Forens*, 2006, 7: 33
- [46] Reddy Ch M, Nelson R K, Sylva S P, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 1 148: 100
- [47] Hamilton J F, Lewis A C, Millan M, et al. *Energy Fuels*, 2007, 21: 286
- [48] Pedroso M P, de Godoy L A F, Ferreira E C, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1 201: 176
- [49] Wang H X, Wei C Y, Zhang S C, et al. *Modern Scientific Instruments* (王汇彤, 魏彩云, 张水昌, 等. 现代科学仪器), 2008(6): 21
- [50] Yuan C H, Ye F, Kong H W, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (阮春海, 叶芬, 孔宏伟, 等. 分析化学), 2002, 30(5): 548

- [51] Li Y Y. Chinese Journal of Chromatography (李艳艳. 色谱), 2006, 24(4): 380
- [52] van Stee L L P, Beens J, Vreuls R J J, et al. J Chromatogr A, 2003, 1 019: 89
- [53] Blomberg J, Riemersma T, van Zuijlen M, et al. J Chromatogr A, 2004, 1 050: 77
- [54] Hua R, Wang J, Kong H, et al. J Sep Sci, 2004, 27: 691
- [55] van Mispelaar V G, Janssen H G, Tas A C, et al. J Chromatogr A, 2005, 1 071: 229
- [56] Rosario R G, Colombe V, Didier Th, et al. J Chromatogr Sci, 2006, 44: 566
- [57] Hua R, Li Y, Liu W, et al. J Chromatogr A, 2003, 1 019: 101
- [58] Wang F C Y, Robbins W K, Greaney M A. J Sep Sci, 2004, 27: 468
- [59] Adam F, Bertoncini F, Brodusch N, et al. J Chromatogr A, 2007, 1 148: 55
- [60] Desty D H. Gas chromatography. New York; Academic Press, 1962: 105
- [61] Agilent Technologies 5989-8022 EN. New Agilent J & W high efficiency capillary GC columns. [2009-04-17]. <https://www.chem.agilent.com/Library/flyers/Public/5989-8445EN.pdf>
- [62] Instrument Information. Micro and portable gas chromatographs (仪器信息网. 微型、便携式气相色谱仪). [2009-04-17]. <http://www.instrument.com.cn/zc/pgc.asp>
- [63] Lin H Q, Deng C H, Zhang X M. J Sep Sci, 2008, 31: 3 225
- [64] Jing S L. Modern Scientific Instruments (景士廉. 现代科学仪器), 2005(5): 16
- [65] Guan Y F. Journal of Fushun Petroleum Institute (关亚凤. 抚顺石油学院学报), 1996, 16(3): 43
- [66] Beijing R & D Technology Co, Ltd. Models 4200 Portable zNose (北京瑞多科技发展有限公司. zNose 4200 便携式快速分析仪). [2009-04-17]. http://bjrdtc.equips.cn/product_41889.html
- [67] Agilent Technologies. Agilent 3000 Micro GC 1, 2, 3 and 4-channel systems data sheet; 5988-8067EN. (2008-07-14). <https://www.chem.agilent.com/Library/flyers/Public/5989-8067EN.pdf>
- [68] Inficon. [2009-04-17]. <http://www.inficonchemicalmonitoringsystems.com/en/Scenographcms200.html>
- [69] Ji Y J, Wu S J, Zhou T, et al. Environmental Science Survey (季蕴佳, 吴诗剑, 周婷, 等. 环境科学导刊), 2008, 27(2): 94
- [70] OI Analytical. Application Note 06730895. [2009-04-17]. <http://www.docin.com/p-728598.html>
- [71] Instrument Information. Model 312 portable gas chromatograph (仪器信息网. 312型便携式气相色谱仪). [2009-04-17]. <http://www.instrument.com.cn/netshow/SH100426/C61301.htm>
- [72] Beijing Topsy Automation Technology Co, Ltd. Model 8610-0071 portable gas chromatograph (北京凌天世纪自动化技术有限公司. 8610-0071 便携式气相色谱仪). [2009-04-17]. <http://www.instrument.com.cn/netshow/SH101081/C18743.htm>
- [73] Terry S C, Jerman J H, Angell J B. IEEE Trans Electron Devices, 1979, 26: 1 880
- [74] Manz A, Harrison D J, Verpoorte E M J, et al. J Chromatogr, 1992, 593: 253
- [75] Harrison D J, Manz A, Fan Z H, et al. Anal Chem, 1992, 64: 1 926
- [76] Kolesar E S, Reston R R. J Microelectromech Syst, 1994, 3: 136
- [77] Kolesar E S, Reston R R. J Microelectromech Syst, 1994, 3: 147
- [78] Lewis P R, Manginell R P, Adkins D R, et al. IEEE Sensors J, 2006, 6(3): 784
- [79] Gronewold T M A. Anal Chim Acta, 2007, 603: 119
- [80] Defiant Technologies. Handheld gas chromatography. [2009-04-18]. <http://www.defiant-tech.com/>
- [81] Bhushan A, Yemane D, Trudell D, et al. Microsystem Technology, 2007, 13: 361
- [82] Lambertus G, Elstro A, Sensenig K, et al. Anal Chem, 2004, 76: 2 629
- [83] Lambertus G R, Fix C S, Reidy S M, et al. Anal Chem, 2005, 77: 7 563
- [84] Reidy S, Lambertus G, Reece J, et al. Anal Chem, 2006, 78: 2 623
- [85] Stadermann M, McBrady A D, Dick B, et al. Anal Chem, 2006, 78: 5 639
- [86] Reidy S, George D, Agah M, et al. Anal Chem, 2007, 79: 2 911
- [87] Noh H, Hesketh P J, Frye-Mason G C. J Microelectromech Syst, 2002, 11(6): 718
- [88] Agah M, Lambertus G R, Sacks R, et al. J Microelectromech Syst, 2006, 15(5): 1 371
- [89] Bhushan A, Yemane D, Overton E B, et al. J Microelectromech Syst, 2007, 16(2): 383
- [90] Agah M, Wise K D. J Microelectromech Syst, 2007, 16(4): 853
- [91] Potkay J A, Lambertus G R, Sacks R D, et al. J Microelectromech Syst, 2007, 16(5): 1 071
- [92] Lu C J, Steinecker W H, Tian W-C, et al. Lab on a Chip, 2005, 5: 1 123
- [93] Haapala M, Luosujarvi L, Saarela V, et al. Anal Chem, 2007, 79: 4 994
- [94] Lu C J, Whiting J, Sacks R D, et al. Anal Chem, 2003, 75: 1 400
- [95] Bender F, Lange K, Voigt A, et al. Anal Chem, 2004, 76: 3 837
- [96] Chiu C S, Gwo S. Anal Chem, 2008, 80: 3 318
- [97] Cai Q Y, Zellers E T. Anal Chem, 2002, 74: 3 533
- [98] Zhong Q, Steinecker W H, Zellers E T. Analyst, 2009, 134: 283
- [99] Ohira S I, Toda K. Anal Chim Acta, 2008, 619: 143
- [100] Bessoth F G, Naji O P, Eijkel J C T, et al. J Anal At Spectrom, 2002, 17: 794
- [101] Tian W, Pang S W, Lu C, et al. J Microelectromech Syst, 2003, 12: 264
- [102] Tian W, Chan H K L, Lu C, et al. J Microelectromech Syst, 2005, 14: 498
- [103] Chiriac R E, Lornage R, Fine L, et al. Int J Environ Anal Chem, 2007, 87: 43
- [104] Zhong Q, Veeneman R A, Steinecker W H, et al. J Environ Monit, 2007, 9: 440

作者: [傅若农, FU Ruonong](#)
作者单位: [北京理工大学化学系, 北京, 100081](#)
刊名: [色谱](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY](#)
年, 卷(期): 2009, 27 (5)

参考文献(104条)

1. [北京凌天世纪自动化技术有限公司](#) [8610-0071便携式气相色谱仪](#) 2009
2. [仪器信息网](#) [312型便携式气相色谱仪](#) 2009
3. [OI Analytical](#) [Application Note 06730895](#) 2009
4. [Pedroso M P;de Godoy L A F;Ferreira E C](#) [查看详情](#) 2008
5. [Hamilton J F;Lewis A C;Millan M](#) [查看详情](#) 2007
6. [傅若农](#) [查看详情](#) 2009(03)
7. [傅若农](#) [查看详情](#) 2009(03)
8. [Beens J;Adahchour M;Vreuls R J J](#) [查看详情](#) 2001
9. [Venkatramani C J;Phillips J B](#) [查看详情](#) 1993
10. [Seeley J V;Micyus N J;Steven V](#) [Microfluidic Deans Switch for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography](#)[外文期刊] 2007(5)
11. [Tian W;Pang S W;Lu C](#) [查看详情](#) 2003
12. [Ohira S I;Toda K](#) [查看详情](#) 2008
13. [Zhong Q;Steinecker W H;Zellers E T](#) [查看详情](#) 2009
14. [Cai Q Y;Zellers E T](#) [查看详情](#) 2002
15. [Chiu C S;Gwo S](#) [查看详情](#) 2008
16. [Bender F;Lange K;Voigt A](#) [查看详情](#) 2004
17. [Lu C J;Whiting J;Sacks R D](#) [查看详情](#) 2003
18. [Haapala M;Luosujarvi L;Saarela V](#) [Desorption atmospheric pressure photoionization](#)[外文期刊] 2007(20)
19. [Lu C J;Steinecker W H;Tian W-C](#) [查看详情](#) 2005
20. [Potkay J A;Lambertus G R;Sacks R D](#) [查看详情](#) 2007(05)
21. [Agah M;Wise K D](#) [查看详情](#) 2007(04)
22. [Bessoth F G;Naji O P;Eijkel J C T](#) [查看详情](#) 2002
23. [Eiceman G A;Gardea-Torresdey J;Overton E](#) [查看详情](#) 2004
24. [Adahchour M;Beens J;Brinkman U A Th](#) [查看详情](#) 2008
25. [Liu Z;Phillips J B](#) [查看详情](#) 1991
26. [Mondello L;Lewis A C;Bartle K](#) [Multidimensional chromatography](#) 2003
27. [Bhushan A;Yemane D;Overton E B](#) [查看详情](#) 2007(02)
28. [Agah M;Lambertus G R;Sacks R](#) [查看详情](#) 2006(05)
29. [Noh H;Hesketh P J;Frye-Mason G C](#) [查看详情](#) 2002(06)
30. [Reidy S;George D;Agah M](#) [查看详情](#) 2007

31. [Stadermann M;McBrady A D;Dick B 查看详情](#) 2006
32. [Reidy S;Lambertus G;Reece J 查看详情](#) 2006
33. [Lambertus G R;Fix C S;Reidy S M 查看详情](#) 2005
34. [Lambertus G;Elstro A;Sensenig K 查看详情](#) 2004
35. [Bhushan A;Yemane D;Trudell D 查看详情](#) 2007
36. [Defiant Technologies Handheld gas chromatography](#) 2009
37. [Gronewold T M A 查看详情](#) 2007
38. [Lewis P R;Manginell R P;Adkins D R 查看详情](#) 2006(03)
39. [Kolesar E S;Reston R R 查看详情](#) 1994
40. [Kolesar E S;Reston R R 查看详情](#) 1994
41. [Harrison D J;Manz A;Fan Z H 查看详情](#) 1992
42. [Manz A;Harrison D J;Verpoorte E M J 查看详情](#) 1992
43. [Terry S C;Jerman J H;Angell J B 查看详情](#) 1979
44. [季蕴佳;吴诗剑;周婷 查看详情](#) 2008(02)
45. [Inficon](#) 2009
46. [Agilent Technologies Agilent 3000 Micro GC 1,2,3 and 4-channel systems data sheet:5988-8067EN](#)
2008
47. [北京瑞多科技发展有限公司 zNose 4200便携式快速分析仪](#) 2009
48. [关亚风 查看详情](#) 1996(03)
49. [景士廉 查看详情](#) 2005(05)
50. [Lin H Q;Deng C H;Zhang X M 查看详情](#) 2008
51. [仪器信息网 微型、便携式气相色谱仪](#) 2009
52. [Agilent Technologies 5989-8022 EN.New Agilent J & W high efficiency capillary GC columns](#) 2009
53. [Desty D H Gas chromatography](#) 1962
54. [Adam F;Bertoncini F;Brodusch N 查看详情](#) 2007
55. [Wang F C Y;Robbins W K;Greaney M A 查看详情](#) 2004
56. [Hua R;Li Y;Liu W 查看详情](#) 2003
57. [Rosario R G;Colombe V;Didier Th 查看详情](#) 2006
58. [van Mispelaar V G;Janssen H G;Tas A C 查看详情](#) 2005
59. [Hua R;Wang J;Kong H 查看详情](#) 2004
60. [Blomberg J;Riemersma T;van Zuijlen M 查看详情](#) 2004
61. [van Stee L L P;Beens J;Vreuls R J J 查看详情](#) 2003
62. [李艳艳 查看详情](#) 2006(04)
63. [阮春海;叶芬;孔宏伟 查看详情](#) 2002(05)
64. [王汇彤;魏彩云;张水昌 查看详情](#) 2008(06)
65. [Dorman F L;Overton E B;Whiting J J 查看详情](#) 2008
66. [Eiceman G A;Gardea-Torresdey J;Dorman F L 查看详情](#) 2006
67. [Reddy Ch M;Nelson R K;Sylva S P 查看详情](#) 2007

68. [Nelson R K;Kile B M;Plata D L 查看详情](#) 2006
69. [vonMuhlen C;Zini C A;Caramao E B 查看详情](#) 2006
70. [Vendeuvre C;Bertoncini F;Espinat D 查看详情](#) 2005
71. [Edam R;Blomberg J;Janssen H G 查看详情](#) 2005
72. [Johnson K J;Prazen B J;Young D C 查看详情](#) 2004
73. [Vendeuvre C;Ruiz-Guerrero R;Bertoncini F 查看详情](#) 2005
74. [Dimandja J M D 查看详情](#) 2003
75. [Vendeuvre C;Bertoncini F;Duval L 查看详情](#) 2004
76. [Libardoni M;Waite J H;Sacks R 查看详情](#) 2005
77. [Burger B V;Snyman T;Burger W J G 查看详情](#) 2003
78. [Hyotylainen T;Kallio M;Hartonen K 查看详情](#) 2002
79. [Adahchour M;Beens J;Brinkman U A Th 查看详情](#) 2003
80. [Marriott P J;Dunn M;Shellie R A 查看详情](#) 2003
81. [Ledford E B Jr;TerMaat J R;Billesbach C A Zoex technical note KT030606-1](#) 2009
82. [Kristenson E M;Korytár P;Danielsson C 查看详情](#) 2003
83. [Harynuk J;Gorecki T 查看详情](#) 2003
84. [Cai H;Stearns S D 查看详情](#) 2004
85. [Harynuk J;Gorecki T 查看详情](#) 2004
86. [Sinha A E;Prazen B J;Fraga C G 查看详情](#) 2003
87. [Seeley J V;Kramp F;Hicks C J Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography via Differential Flow Modulation](#)[外文期刊] 2000(18)
88. [Kinghorn R M;Marriott P J 查看详情](#) 1998
89. [Ong R;Marriott P;Morrison P 查看详情](#) 2002
90. [de Geus H J;de Boer J;Phillips J B 查看详情](#) 1998
91. [Phillips J B;Gaines R B;Blomberg J 查看详情](#)[外文期刊] 1999
92. [丁军凯;黄丽 查看详情](#) 2003(06)
93. [朱书奎;邢钧;吴采樱 查看详情](#) 2005(03)
94. [鹿洪亮;赵明月;刘惠民 查看详情](#) 2005(02)
95. [许国旺;叶芬;孔宏伟 查看详情](#) 2001(02)
96. [Mondello L;Tranchida P Q;Dugo P COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY:A REVIEW](#)[外文期刊] 2008(2)
97. [Adahchour M;Beens J;Vreuls R J J 查看详情](#) 2006(08)
98. [Adahchour M;Beens J;Vreuls R J J 查看详情](#) 2006(07)
99. [Adahchour M;Beens J;Vreuls R J J 查看详情](#) 2006(06)
100. [Zhong Q;Veeneman R A;Steinecker W H 查看详情](#) 2007
101. [Chiriac R E;Lornage R;Fine L 查看详情](#) 2007
102. [Tian W;Chan H K L;Lu C 查看详情](#) 2005
103. [Eiceman G A;Gardea-Torresdey J;Overton E 查看详情](#) 2002

104. [Adahchour M;Beens J;Vreuls R J J 查看详情](#) 2006(05)

引证文献(1条)

1. [刘鸿飞, 陈忠](#) [Micro GC的低功耗数据采集电路设计](#)[期刊论文]-[武汉理工大学学报\(交通科学与工程版\)](#)
2010(6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_sp200905009.aspx