

气相色谱仪器的新发展

张绍原 成启刚 寇登民

(南开大学化学学院 天津 300071)

摘要 气相色谱法是现代分析的主要手段之一。近年来,气相色谱的各个领域都取得长足的进步和发展。本文重点介绍几种新型热门气相色谱仪器(包括逆转气相色谱、高速气相色谱、多维气相色谱等),几种典型的和新发展的检测器,以及数据处理方面的新进展。

关键词 气相色谱仪器 检测器 数据处理 进展

色谱分析是目前最为活跃的分析化学分支学科之一,在环境、生化、药物等领域的应用日益普遍。气相色谱法由于其具有分离效能高、分析速度快、选择性好等优点而被广泛应用于环境样品中的污染物分析、药品质量检验、天然产物成分分析、食品中农药残留量测定、工业产品质量监控等领域。随着新型气相色谱仪器、检测器、数据分析方法的出现,气相色谱的应用领域必将越来越广阔。

工欲善其事,必先利其器,气相色谱仪器的好坏直接影响色谱分析的效果。自从1954年Perkin-Elmer公司率先推出全世界第一台商品气相色谱仪以来,气相色谱仪无论是在数量上还是在质量上都得到高度的发展。目前的发展主要集中在提高自动化和智能化程度、增强数据处理功能以及与其他仪器的联用技术等方面。我们查阅大量的相关的文献资料,包括以gas chromatography作为关键词在CA里查相关资料,另外我们还通过Institute for Scientific Information上网来查阅,对近几年来几种热门气相色谱仪器(包括逆转气相色谱、高速气相色谱、多维气相色谱等),几种典型的和新发展的检测器以及数据处理方面的进展做一综述。

1 逆转气相色谱(Inverse Gas Chromatography)

IGC(InverseGC)逆转气相色谱是研究物质表面结构以及固体表面与探针溶剂之间的相互作用。如果固体的单位表面积大于 $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,就可以用IGC来研究该固体的表面积。在气相色谱研究中,会不断地出现新型固体吸附剂和载体。这些新型吸附剂和载体的表面性质,我们都可以用IGC来研究。用硅胶-凝胶方法制备硅和多铝红柱石粉末,用IGC研究它们的表面特征¹。IGC也被用来研究由特定

钛酸盐改进的硅胶的物理化学性质。有文献报道,由针铁矿高温处理而得到赤铁矿,在一定的浓度范围内,可用IGC对赤铁矿表面性质进行评价²。实验表明,从烷烃吸附的状态来看,当加热到500℃后,赤铁矿的表面就发生明显的改变。又有实验,通过不同的吸附沙粒的洗脱特性,利用IGC来研究纤维素表面的吸附行为,进而了解部分酯化纤维素的物理化学性质³。

气相色谱中除有天然的吸附剂之外,还有人工合成吸附剂。同时,IGC还用来研究几种合成材料的基本性质。例如:在聚硅烷上吡啶吸附等温线和吸附热的测定、固体表面基本性质的判断、聚苯乙烯溶解性质的研究、经马来酐改性的木纤维的性质研究、真空高温裂解过改性碳黑表面性质的评价、漂白改性的桉树牛皮纸浆纤维的研究等等。另外,一些新型高分子聚合物的热力学和表面性质、溶剂作用、混合跃迁行为、表面活化能、溶解参数等性质都可以用IGC来研究表征⁴。还有研究是针对温度对新型多孔聚合微珠极性的影响⁵。在文献[6]中,合成三种不同类型的多孔聚合物,其官能团各不相同,实验研究高聚物骨架上不同官能团对选择性的影响。

利用IGC,还可以表征新型无机材料的基本性质,可用于表征的材料多种多样,例如:水合硫酸锌晶体、表面涂有聚丁二烯的氧化锆、钛、铅和铁的氧化物、铂-铑合金催化剂等等。另外,可用化学方法把 C_{60} 链键合到氨化的丙基聚硅烷,使之成为一种色谱固定相,这种新的色谱固定相被用来分离PCB(polychlorinated biphenyl)异构体⁷。

2 高速气相色谱(High-speed Gas Chromatography)

20世纪90年代中后期,人们对于分析的时间

与效率更加关注,要求对环境、生物、工业上的复杂化学物质进行快速分离分析。近年来,类似“high-speed”、“fast”、“rapid”、“ultrafast”等词在气相色谱分析里频频出现。在过去的30年,高速气相色谱(HSGC)理论一直不断地发展,而近几年的仪器与技术的进步,更开阔HSGC的应用领域⁸。微型填充柱、多重色谱柱等新型的色谱柱的出现,则更好地满足气相色谱达到快速分析的要求。

色谱工作者做了大量的工作,发展利用快速分析和程序升温的方法,增加单一高速气相色谱的分离能力,扩大其分离范围。文献[9]中以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温,可以把一直到 C_{19} 的常规的烷烃化合物进行分离,在178s的时间里分开168个峰,分析结果尚佳。为提高峰的容量,可用一项专门的程序来控制HSGC的程升流程。此外,还可以把一系列不同极性的色谱柱串联,并调节其流程,改变其分离选择性。另外,经研究表明,化学统计学在HSGC上的应用,也有利于快速色谱法的分析¹⁰。

在近两年来,HSGC发展的另一主要目的,就是尽量缩短GC/MS联用的分析测试时间。这里有一篇关于HSGC/MS的综述¹¹,主要介绍一些常规HSGC/MS分析过程中的可行性和局限性。此外,最令广大色谱工作者高兴的是,飞行质谱(TOFMS)和HSGC已经联合得到应用,当样品经过色谱柱后,马上进入各个质谱仪分析,快速得到质谱峰。有文献[12]还介绍有一种比较注重实效的HSGC和MS联用技术,实验是在一个真空的条件下进行,经过对高速、真空出口GC的研究,人们更加明确地认识真空出口对色谱行为的影响。

几年来,HSGC在各个方面都得到很大的发展。在进样技术方面,有新的改进,如使用低温调焦的方法,激光切除的方法,以及新颖的注射器等等。另外对色谱柱的评价将有助于我们更好地理解容量、柱效和分析速度之间的关系。传统的检测器,例如光致电离检测器,在现在还有很高的实用价值。色谱工作者一定可以开发出HSGC/TOFMS的潜能。

3 多维气相色谱(Multidimensional Gas Chromatography)

气相色谱作为复杂混合物的分离工具,已在挥发性化合物的分离分析中发挥极大的作用。目前使用的大多数为一维色谱,即使用一根色谱柱,仅适合于含几十到几百种物质的样品分析。当样品更复杂时,就要用到多维色谱技术。许多分析问题的解决需要极高的分辨率,而正常的一维色谱是无法达到的。分

离能力可通过使用多种分离技术或机理的组合来增强。此时,样品被分散在不同的时间维,最终的分辨率强烈地依赖于这些维间分离特性的差异。当它们之间没有关联,也即相互间正交时,系统可获得最高的分辨率。一般来说,应用最多的就是全二维气相色谱($\text{GC} \times \text{GC}$),该类色谱提供一个真正的正交分离系统。它把分离机理不同而又互相独立的两支色谱柱以串联方式结合组成二维气相色谱。在这两支色谱柱之间装有的一个调制器起捕集再传送的作用。全二维色谱的峰容量为组成它的两支色谱柱各自峰容量的乘积。

以前,人们对多维GC的兴趣一般集中在分析天然产品和生物样品上,并且该课题取得飞速发展。如¹³:用 $\text{GC} \times \text{GC}$ 对PCE混合物进行分离,理论与实际的分离效果十分吻合,相对标准偏差仅为0.9%。此外,关于 $\text{GC} \times \text{GC}$ 的应用软件,数据工具也得到长足的发展与应用。 $\text{GC} \times \text{GC}$ 有着广泛的应用前景,这类色谱峰的处理方法和一些计算公式可见文献[14]。

自动控制和使用硬件相对来说是一个比较次要的方面,但是也有一定的进展。近来又研究可用来进行毛细管柱里溶剂的转移操作¹⁵,由此设计成一个全自动的串联气相色谱系统。另外,在理论上成功论证一种耐用并可靠的热量调节器的可行性,并对之做了设计。这种调节器会在高速色谱的毛细管柱、填充柱系统的第二根柱子中,产生一种急剧的化学脉冲。虽然,这是一个有争议的设计,但是我们认为,对于 $\text{GC} \times \text{GC}$ 的进一步发展不无裨益。同时,还出现一种 $\text{GC} \times \text{GC} \times \text{GC}$ ¹⁶。

可以想象,由于 $\text{GC} \times \text{GC}$ 具有高峰容量和高分辨率,使得这个技术将会在复杂体系的样品分离分析中占有越来越重要的地位。尽管 $\text{GC} \times \text{GC}$ 最适合于分离复杂混合物,但它也适用于对相对简单的混合物进行快速扫描分析。 $\text{GC} \times \text{GC}$ 作为新技术,目前仅有一种商品仪器(Zoex公司)¹⁷,许多深入的研究还有待色谱工作者继续努力。

4 检测器(Detector)

气相色谱分析时,组分经色谱柱分离后,在检测器中被检测,并且依其含量变化转换成相应的信号输出。由于产生的信号及其大小是组分定性和定量的依据,因此,检测器是色谱仪器中相当重要的一个部件。气相色谱检测器数量之多,为各种色谱检测器之首。而气相色谱领域,除了分离速度和分析效率,还有一个重大的发展就是高灵敏高选择性的检测器的

出现。

通常,人们把火焰离子化检测器(FID)看做是检测有机物的通用性气相色谱检测器,也是气相色谱最常用的检测器。该检测器近年最大的发展为:FID响应机理已经逐渐明朗化,提出相对碳质量响应值,为定量带来极大的方便。另外采用不同的火焰形成剂,在提高FID对有机金属化合物和含氧化合物灵敏度和选择性方面亦有进展¹⁸。

GC早期的检测器还包括电子捕获检测器(ECD)。ECD是对亲电性有机化合物痕量分析的有力工具,在这些年也得到相当的发展与应用。通过修改设计,微型ECD的出现,较之一般的ECD,提高灵敏、线性、动力学范围和增加峰的尖锐度¹⁹。另外在非放射性ECD方面也有很大的进展,脉冲放电电子捕获检测器(PDECD)已经推出商品仪器,对 CCl_4 检测限为6fg。此外,在池体积缩小,化学敏化ECD和光致电离调制ECD方面也有进展。

在这里我们再介绍一下FPD的新进展。FPD是选择性检测痕量磷、硫化化合物的光度法检测器。近年FPD的最大进展是美国A. Amirav博士发明脉冲火焰光度检测器(PFPD),其灵敏度比通常的FPD高100倍,大大的改善原子/C和杂原子/杂原子的选择性²⁰。

多重检测器是一个比较新颖的色谱分离技术,这几年也得到很大的发展。随着其它新的分析手段的提高,电子捕获检测器、光致电离检测器和火焰离子化检测器,在有机化合物分析中占有主要位置。GC/MS和GC/IMS都被广泛的用于定量分析。多种离子化方法,如微波等离子电离、场电离、电子捕获等,均被用于GC/MS技术中。原子荧光光谱法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)、感应耦合等离子体光谱法(ICP)、ICP-MS、原子发射检测器(AED)、微波感应等离子体等都被应用于新型的含有金属原子化合物的检测中。其它已经报道过的检测器,还包括傅立叶变换红外吸收(FP-IR)、电解传导检测器、微波感应等离子原子发射检测器、压电检测器、“电鼻”、氮选择检测器、磷选择检测器、氦离子检测器、热导池检测器等,都被应用于新的分析当中。

不同的响应因素用不同的检测器得到不同的定量分析数据,用一种新的数据解析方法,可以提高多波段检测器鉴别化合物的能力。这种方法叫“窗口目标实验因子分析(window target-testing factor analysis)”(WTTA)²¹。FID是最早发展起来的GC检测器之一,它的离子化机制到现在还不是很清楚,关于它化学基本原理的研究在目前仍然活跃。研究发现, O_2

可以增强FID的灵敏度。例如,在分析芳香烃的时候富氧离子气可以提高FID 28-100%的灵敏度。文献[22]比较完整的论述FID的机理,实验中反复测定许多重要离子(特别是 CHO^+)FID响应值。用毛细管探针,在火焰的预燃区,烃类低温下与氢原子反应,降解为甲烷。

另外,还设计出其它的新型检测器。气相电子衍射也用于检测与分辨异构体²³。由于在气相色谱仪器中,常规的氧气选择性检测器还没有,色谱工作者正对这个方面做广泛的研究,研究工作十分活跃,并且取得一定的成果。用表面负离子化检测器可对含氧化合物检测²⁴。此外,气相分子吸收光谱的基础上,醇类的检测器也有见报道。利用二级电子喷射离子化的方法来电离和检测挥发性化合物。分子发射检测器现在已经有所研究,相信在不久的将来,会成为一项成熟的技术。用等离子体作为激励源,可以检测出3pg/s甲烷。另又设计出一种双重脉冲检测器系统,是用来对有机氯化物进行分析检测。

5 数据处理和定量分析(Data Processing and Quantitative Aspects)

人工智能和模式识别方法(如网络计算机和计算机的多变量分析)的应用已经彻底地改变GC实验的操作方式。计算机工具使得色谱数据的采集和信息处理变得更加简单,也使得仪器的操作易行,更加智能化。过去几年这是一个相当活跃的发展领域,同时也取得相当明显的成果。

5.1 峰形分析(Analysis of Peak Shape)

要得到正确的色谱分析结果,峰处理极大程度上依赖于重叠法,且与质谱信号联合处理要比单独处理色谱峰信号科学得多²⁵,文中有例子用重叠法的,将混合物的色谱与质谱信号进行处理。文献[26]中,从峰的形状、性质出发,把复杂的色谱峰信号进行分类处理。这样,可以把有价值的峰信号与没有意义的峰信号分开,便于处理和得到正确的结果。

5.2 模式识别和人工智能(Pattern Recognition and Artificial intelligence)

处理复杂的GC信号可以用到中枢网络和成分分析。这几年来,涉及这个方面发展的文献不多。但是也有局部的应用。GC-ECD中采集海里哺乳动物中提取出来的氯代二苯的色谱信号,就要用到这样的技术。另外还有几个这方面的应用实例。用GC信号来对含酒精的饮料进行检测²⁷、对燃料的检测²⁸。在使用新的计算机工具以后,色谱信号以及数据处理

发生显著的变化与发展。这对于基本的色谱处理和组分分析都极其有利,也被用于计算色谱分离中重要的参数(如保留因子)。

5.3 定量分析(Quantitative Aspects)

涉及 GC 定量分析的基本理论方面也有一些报道。如何正确得到峰面积,很大程度上依赖于基线的设置,在文献[29]里提出一种合理的人工智能判断方法。用一种纵向调节低温系统,使得信噪比得到改良,这样就有利于检测限的提高。在国家标准里,利用多重氧化的多环芳烃(PAH),可用来研究 GC/MS 的定量分析。而研究表明,GC × GC 系统的定量分析是建立在其较低的保留时间误差上³⁰。

参考文献

- 1 Won, C. W.; Siffert [1] Won, C. W.; Siffert, B. *Colloids Surf, A* 1998, 131(1~3): 155~166
- 2 Brendle, E.; Balard, H.; Papirer, E. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 95(7): 1685~1710
- 3 Czermuszkin, G.; Mukhopdhyay, P.; Sapieha, S. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 194(1): 127~137
- 4 Al-Saigh, Z. Y. *Polymer* 1999, 40(12): 3479~3485
- 5 Rebouillat, S.; Donner, J. B.; Guo, H.; Wang, T. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67(3): 487~500
- 6 Cawdzik, B.; Matwnia, T. *Adsorption* 1998, 4(3,4): 251~255
- 7 Glausch, A.; Hirsch, A.; Lamparth, I.; Schurig, V. *J. Chromatogr., A* 1998, 809(1+2): 252~257
- 8 Sacks R.; Smith, H.; Nowark, M.; *Anal. Chem.* 1998, 70(1): 29A~7A
- 9 Leonard, C.; Grail, A.; Sacks, R. *Anal. Chem.* 1999, 71(11): 2123~2129
- 10 Prazen, B. J.; Bruckner C. A.; Synovec, R. E.; Kowalski, B. R. *J. Microcolumn Sep.* 1999, 11(2): 97~107
- 11 Leclercq, P. A.; Cramers, C. A. *Mass Spectrom. Rev.* 1998, 17(1): 37~49
- 12 Smith, H.; Zellers, E. T.; Richard *Anal. Chem.* 1999, 71(8): 1610~1616
- 13 Phillips, J. B.; Xu, J. *Organohalogen Compd.* 1997, 31: 199~202
- 14 Petes, M.; Davis, J. M. *Am. Lab.* 1998, 30(18), C32
- 15 Mondello L.; Catalfamo, M.; Dugo, C.; Dugo, P. *J. Chromatogr. Sci.* 1998, 36(4): 201~209
- 16 Ledford, E. B., Jr.; Billesbach, C. A.; Zhou, Q.; *J. HighResolut. Chromatogr.* 2000, 23: 205~207
- 17 许国旺、叶芬等. *色谱*, 2001, 19(2): 132~135
- 18 吴烈钧. *山东化工*, 2001, 30(2): 17~22
- 19 Klee, M. S.; William, M. D.; Chang, I.; Murphy, J. J. *HighResolut. Chromatogr.* 1999, 22(1): 24~28
- 20 Amiva, A and Jing, H. [H]. *Anal. Chem.* 1995, 67(18): 3305
- 21 Lohnes, M. T.; Guy, R. D.; Wentzell, P. D. *Anal. Chim. Acta* 1999, 389(1~3): 95~113
- 22 Holm, T. *J. Chromatogr. A* 1999, 842(1+2): 221~227
- 23 Huang, J.; Zhu, X.; Lennon, P. J.; Bartell, L. S. *J. Chromatogr., A.* 1998, 793(1): 209~213
- 24 Kishi, H.; Arimoto, H.; Fujii, T. *Anal. Chem.* 1998, 70(16): 3488~3492
- 25 Kaijalainen, K.J.; Leinonen, A.; Kaijalainen, U. P. *Adv. MassSpectrom.* 1998, 14(26/595~609)
- 26 Fujikura, T.; Sakamoto, K.; Shimozawa, J. T. *Anal. Chim. Acta* 1997, 351(1~3): 387~396
- 27 Kursawe, P.; Zimm, P. *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 1999, 95(11): 453~457
- 28 Lavine, B. K.; Moores, A. J.; Mayfield, H. T.; Faruque, A. *Anal. Lett.* 1998, 31(15): 2805~2822
- 29 Schirm, B.; Matzig, H. *Chromatographia* 1998, 48(5~6): 331~346
- 30 Beens, J.; Boelens, H.; Tijssen, R.; Blombeig, J. *HRC, J. High Resolut. Chromatogr.* 1998, 21(1): 47~54
- 28 Lavine, B. K.; Moores, A. J.; Mayfield, H. T.; Faruque, A. *Anal. Lett.* 1998, 31(15): 2805~2822
- 29 Schirm, B.; Watzig, H. *Chromatographia* 1998, 48(5~6): 331~346
- 30 Beens, J.; Boelens, H.; Tijssen, R.; Blombeig, J. *HRC, J. High Resolut. Chromatogr.* 1998, 21(1): 47~54

The development of several apparatus of gas chromatography

Zhang Shaoyuan Cheng Qigang Kou Dengmin

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract Gas chromatography is one of the main analysis methods nowadays. In the past few years, almost every field of gas chromatography has been made great progress. In this paper, we recommend several new-style gas chromatography that include inverse gas chromatography, high-speed gas chromatography and multidimensional gas chromatography. In addition, a few typical and evolutive detectors and the new developments of data processing are involved.

Key words Gas chromatography Detector Data processing