

色谱技术丛书  
化学工业出版社

# 气相色谱方法及应用

刘虎威 编著

SHU SPECTRA JISHU CONGSHU



色谱技术丛书

# 气相色谱方法及应用

刘虎威 编著

化学工业出版社

·北京·

**(京)新登字 039 号**

**图书在版编目(CIP)数据**

气相色谱方法及应用/刘虎威编著. —北京: 化学工业出版社, 2000

(色谱技术丛书/傅若农主编)

ISBN 7-5025-2970-5

I. 气… I. 刘… II. 化学分析-气相色谱  
IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 47281 号

---

色谱技术丛书  
气相色谱方法及应用  
刘虎威 编著  
责任编辑: 任惠敏  
责任校对: 凌亚男  
封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社出版发行  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市燕山印刷厂印刷  
三河市前程装订厂装订  
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 245 千字  
2000 年 10 月第 1 版 2000 年 10 月北京第 1 次印刷  
印 数: 1—4000  
ISBN 7-5025-2970-5/TQ·1295  
定 价: 22.00 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

# 色 谱 技 术 丛 书

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

|               |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| 《色谱分析概论》      | 傅若农 |     |     |     |
| 《色谱定性与定量》     | 汪正范 |     |     |     |
| 《气相色谱检测方法》    | 吴烈钧 |     |     |     |
| 《液相色谱检测方法》    | 张晓彤 | 云自厚 |     |     |
| 《气相色谱方法及应用》   | 刘虎威 |     |     |     |
| 《高效液相色谱方法及应用》 | 于世林 |     |     |     |
| 《平面色谱方法及应用》   | 何丽一 |     |     |     |
| 《离子色谱方法及应用》   | 牟世芬 | 刘克纳 |     |     |
| 《毛细管电泳技术及应用》  | 陈 义 |     |     |     |
| 《色谱分析样品处理》    | 王 立 |     |     |     |
| 《色谱联用技术》      | 汪正范 | 杨树民 | 吴侔天 | 岳卫华 |
| 《色谱柱技术》       | 刘国铨 | 余光楼 |     |     |
| 《色谱仪器维护与故障排除》 | 吴方迪 |     |     |     |

## 前 言

色谱技术经过近一个世纪的发展，已经成为一种广泛使用的分析方法。在现代科学的形成和发展过程中，色谱在生命化学、有机化学、材料化学、环境化学、药物化学、地球化学等学科以及化工生产中都起了极为重要的作用。比如，曾获 1937 年诺贝尔化学奖的著名有机化学家 Paul Karrer 在 1947 年的 IUPAC 会议上讲过：“没有其他的发现像茨维特(Tswett)的色谱吸附分析法那样对广大有机化学家的研究领域产生过如此重大的影响。如果没有这种新的方法，维生素、激素、类胡萝卜素和众多的其他天然化合物的研究就不可能得到如此迅速的发展，它使人们发现了许多自然界中密切相关的化合物”。G. C. Pimentel 教授在其名著《化学中的机会》一书中写道：“可以说，没有任何一种单一的分离技术能像色谱这样分离性能非常接近的化合物，如异构体的分离。”由此可见色谱是何等重要了，而气相色谱(GC)则是色谱家族中一种应用最广泛的技术。

有关气相色谱(GC)的著作国内已出版过多本，各有特色。本书与其他著作的不同之处在于，这是作为一套丛书的分册之一，重点讲述 GC 的分析方法、常用技术和应用，以期给一般 GC 技术人员和操作人员一本实用参考书。有鉴于此，本书不详细讨论色谱理论的公式推导，而只是强调理论在实际中的应用。对理论研究感兴趣的读者可参看本丛书的《色谱分析概论》分册以及其他有关专著。关于色谱仪器，除进样技术讨论较详细外，其他方面只作简单介绍。尤其是色谱柱和检测器部分，因已有专门分册进行讨论，本书仅就如何选择色谱柱和检测器作了简明扼要的阐述。这样既能满足一般 GC 工作者的需要，又能用较多的篇幅介绍 GC 方法开发和应用。需要说明的一点是，考虑到实验条件的准确性，书中有些地方的压力采用了英制单位 psi，而未换算成国际单位 Pa ( $1\text{psi}=6892.86\text{Pa}$ )。

在应用方面，本书力求实用性、新颖性和典型性。所谓实用性就是尽量介绍那些对大部分读者有用的信息，而且是可以结合自己的工作应用的信息。书中不少操作问题的讨论和建议是基于作者 18 年 GC 工作经验和教学经验的总结，希望会对读者有所帮助。所谓新颖性，主要是介绍一些新技术、新方法，一般色谱手册和国家标准中有的方法就不再作详细讨论。在第一章的概述之后，是第二章的色谱基本理论简单讨论，第三章涉及 GC 的仪器组成和操作，第四章则集中介绍 GC 的各种进样技术。第五章是从总体上讲述毛细管 GC 的一般应用，接下来用专门的两章介绍了顶空色谱和裂解色谱。第八章讨论了近年来快速发展的几种 GC 新技术。

在本书写作过程中，得到了丛书其他分册作者的诸多帮助，傅若农教授仔细审阅了书稿，并给了作者很多指导。周同惠院士欣然作序。中国安捷伦科技（原中国惠普公司化学分析部）公司提供了大量的资料。化学工业出版社任惠敏编辑投入了大量的心血，作者在此对他们表示诚挚的谢意。

借本书付梓之机，我还要感谢法国南锡第一大学的郑延玲女士，她为我在法国进行的合作研究提供了难得的帮助，使我有时间完成本书的大部分资料收集工作。最后感谢我的家人多年来给予我的理解和支持。

希望本书能为广大读者所接受，更希望专家和各位读者朋友及时指出书中可能存在的不足和错误。

作 者

2000 年 6 月

于北大燕东园

## 序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日



## 内 容 提 要

本分册重点讲述气相色谱(GC)的分析方法、常用技术和应用,是给一般GC技术人员和操作人员一本实用参考书。书中不少操作问题的讨论和建议是基于作者18年GC工作经验和教学经验的总结。在第一章的概述之后,是第二章的色谱基本理论简单讨论,第三章涉及GC的仪器组成和操作,第四章则集中介绍GC的各种进样技术,如填充柱进样口,毛细管柱分流/不分流进样,冷柱上进样、程序升温汽化进样、大体积进样和阀进样。第五章是从总体上讲述毛细管GC的一般应用,接下来用专门的两章较详细地介绍了顶空色谱和裂解色谱。第八章讨论了近年来快速发展的几种GC新技术,包括快速气相色谱、保留时间锁定、微型气相色谱及其应用、高温气相色谱及其应用,以及多维气相色谱及其应用。

本书可作为GC实验室人员培训教材和广大GC工作者的参考书。也可用作大中专学校相关专业的教学参考书。

# 目 录

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 气相色谱概述 .....         | 1  |
| 第一节 气相色谱在分析技术中的地位 .....  | 1  |
| 第二节 气相色谱与液相色谱的比较 .....   | 3  |
| 一、流动相 .....              | 3  |
| 二、固定相 .....              | 3  |
| 三、分析对象 .....             | 3  |
| 四、检测技术 .....             | 4  |
| 五、制备分离 .....             | 4  |
| 第三节 气相色谱文献 .....         | 5  |
| 一、参考书目 .....             | 5  |
| 二、发表 GC 文献的主要期刊 .....    | 5  |
| 三、有关气相色谱的国际互联网网址精选 ..... | 6  |
| 参考文献 .....               | 7  |
| 第二章 气相色谱基础 .....         | 9  |
| 第一节 气相色谱基本原理 .....       | 9  |
| 一、气相色谱分析过程 .....         | 9  |
| 二、气相色谱基本概念 .....         | 10 |
| 三、气相色谱分离基本关系式 .....      | 16 |
| 四、气相色谱分类 .....           | 17 |
| 第二节 气相色谱方法开发 .....       | 19 |
| 一、方法开发的一般步骤 .....        | 19 |
| （一）样品来源及其预处理方法 .....     | 19 |
| （二）确定仪器配置 .....          | 20 |
| （三）确定初始操作条件 .....        | 20 |
| （四）分离条件优化 .....          | 25 |
| （五）定性鉴定 .....            | 26 |
| （六）定量分析 .....            | 26 |
| 二、方法的验证 .....            | 29 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 第三节 影响峰展宽的因素及操作条件的优化 ..... | 31 |
| 一、影响峰展宽的因素 .....           | 31 |
| 二、速率理论的讨论 .....            | 32 |
| (一) 关于色谱的塔板理论 .....        | 32 |
| (二) 速率理论简介 .....           | 32 |
| (三) 速率理论讨论 .....           | 34 |
| 三、分离条件的优化 .....            | 36 |
| 第三章 气相色谱仪器及操作 .....        | 39 |
| 第一节 仪器的基本配置及选购 .....       | 39 |
| 一、仪器基本配置 .....             | 39 |
| 二、仪器的选购 .....              | 41 |
| 第二节 气路系统 .....             | 43 |
| 一、气源 .....                 | 43 |
| 二、气路控制系统 .....             | 44 |
| 第三节 进样系统 .....             | 48 |
| 一、进样口结构与技术指标 .....         | 48 |
| 二、常用 GC 进样口及其选择 .....      | 50 |
| 三、手动进样与自动进样 .....          | 56 |
| 第四节 柱系统 .....              | 59 |
| 一、柱箱尺寸与控温参数 .....          | 59 |
| 二、色谱柱的类型与选择 .....          | 60 |
| 三、色谱柱操作注意事项 .....          | 62 |
| 第五节 检测系统 .....             | 65 |
| 一、检测器的特点与选择 .....          | 65 |
| 二、检测器操作注意事项 .....          | 67 |
| 第六节 数据处理系统和控制系统 .....      | 71 |
| 一、基本功能 .....               | 71 |
| 二、选择与使用 .....              | 73 |
| 第七节 色谱工作者的良好习惯 .....       | 78 |
| 第四章 气相色谱常用进样技术 .....       | 82 |
| 第一节 填充柱进样口 .....           | 82 |
| 一、填充柱进样 .....              | 82 |
| 二、大口径毛细管柱直接进样 .....        | 83 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第二节 分流/不分流进样 .....         | 85  |
| 一、进样口结构 .....              | 85  |
| 二、分流进样 .....               | 85  |
| (一) 载气流路和衬管选择 .....        | 85  |
| (二) 样品的适用性 .....           | 87  |
| (三) 操作参数设置 .....           | 87  |
| (四) 分流歧视问题 .....           | 88  |
| 三、不分流进样 .....              | 90  |
| (一) 载气流路和衬管选择 .....        | 90  |
| (二) 样品的适用性 .....           | 91  |
| (三) 操作参数设置 .....           | 92  |
| 第三节 冷柱上进样 .....            | 93  |
| 一、冷柱上进样的特点 .....           | 93  |
| 二、进样口设计 .....              | 94  |
| 三、样品适用性 .....              | 96  |
| 四、操作条件设置 .....             | 96  |
| 第四节 程序升温汽化进样 .....         | 96  |
| 一、程序升温汽化进样的特点 .....        | 96  |
| 二、程序升温汽化进样口的设计 .....       | 97  |
| 三、程序升温汽化进样模式 .....         | 98  |
| 四、样品适用性 .....              | 99  |
| 五、操作条件设置 .....             | 99  |
| 第五节 大体积进样 .....            | 100 |
| 一、提高分析灵敏度的方法 .....         | 100 |
| 二、实现大体积进样的方式 .....         | 102 |
| (一) 用冷柱上进样口实现大体积进样 .....   | 102 |
| (二) 用 PTV 进样口实现大体积进样 ..... | 104 |
| 三、大体积进样技术的应用 .....         | 108 |
| 第六节 阀进样 .....              | 113 |
| 一、阀进样的特点 .....             | 113 |
| 二、进样阀的结构 .....             | 113 |
| 三、样品适用性 .....              | 115 |
| 四、操作条件的设置 .....            | 116 |

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| 参考文献 .....                   | 116        |
| <b>第五章 气相色谱的应用 .....</b>     | <b>117</b> |
| <b>第一节 概述 .....</b>          | <b>117</b> |
| 一、石油和石油化工分析 .....            | 117        |
| 二、环境分析 .....                 | 118        |
| 三、食品分析 .....                 | 118        |
| 四、药物和临床分析 .....              | 118        |
| 五、物化参数测定 .....               | 119        |
| 六、聚合物分析 .....                | 119        |
| <b>第二节 无机物分析 .....</b>       | <b>119</b> |
| 一、元素分析 .....                 | 119        |
| 二、二元化合物分析 .....              | 120        |
| 三、配位化合物分析 .....              | 121        |
| 四、阴离子分析 .....                | 123        |
| 五、有机金属化合物分析 .....            | 124        |
| <b>第三节 农药残留物分析 .....</b>     | <b>127</b> |
| 一、引言 .....                   | 127        |
| 二、农药残留物分析常用的色谱柱和检测器 .....    | 127        |
| 三、有机氯农药残留分析 .....            | 128        |
| 四、有机磷农药残留分析 .....            | 129        |
| 五、氨基甲酸酯杀虫剂残留分析 .....         | 129        |
| 六、除草剂残留分析 .....              | 129        |
| 七、其他农药残留物分析 .....            | 130        |
| 参考文献 .....                   | 130        |
| <b>第六章 顶空气相色谱及其应用 .....</b>  | <b>133</b> |
| <b>第一节 概述 .....</b>          | <b>133</b> |
| 一、引言 .....                   | 133        |
| 二、顶空分析基本原理 .....             | 134        |
| 三、顶空气相色谱的分类与比较 .....         | 134        |
| <b>第二节 静态顶空色谱技术与应用 .....</b> | <b>135</b> |
| 一、静态顶空色谱的理论依据 .....          | 135        |
| 二、静态顶空色谱的仪器装置 .....          | 136        |
| (一) 手动进样装置 .....             | 136        |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| (二) 自动进样装置 .....                     | 137 |
| (三) 顶空进样器的技术指标 .....                 | 140 |
| 三、影响静态顶空色谱分析的因素 .....                | 141 |
| (一) 样品的性质 .....                      | 141 |
| (二) 样品量 .....                        | 143 |
| (三) 平衡温度 .....                       | 144 |
| (四) 平衡时间 .....                       | 145 |
| (五) 与样品瓶有关的因素 .....                  | 147 |
| 四、静态顶空色谱的方法开发和常用技术 .....             | 148 |
| (一) 方法开发的一般步骤 .....                  | 148 |
| (二) 多次顶空萃取技术 .....                   | 149 |
| (三) 反吹技术 .....                       | 150 |
| (四) 冷冻富集技术 .....                     | 152 |
| (五) 衍生化反应技术 .....                    | 152 |
| (六) 定量分析技术 .....                     | 152 |
| 五、静态顶空色谱的应用 .....                    | 154 |
| (一) 血液中乙醇含量的测定 .....                 | 154 |
| (二) 聚合物中单体残留量的测定 .....               | 155 |
| (三) 医疗设备中残留环氧乙烷的测定 .....             | 159 |
| (四) 其他应用举例 .....                     | 162 |
| 第三节 动态顶空色谱技术与应用 .....                | 167 |
| 一、吹扫-捕集进样技术的基本原理 .....               | 167 |
| 二、吹扫-捕集进样装置 .....                    | 168 |
| 三、吹扫-捕集操作条件选择 .....                  | 169 |
| 四、影响分析精度的因素 .....                    | 170 |
| 五、吹扫-捕集进样技术的应用 .....                 | 170 |
| (一) 废水中挥发性芳烃的分析——EPA 方法 602 .....    | 170 |
| (二) 饮用水中挥发性有机物分析——EPA 方法 502.2 ..... | 172 |
| (三) 药物中残留溶剂的分析 .....                 | 174 |
| (四) 食品的气味分析 .....                    | 175 |
| 第四节 热解吸进样技术与应用 .....                 | 175 |
| 一、热解吸进样技术 .....                      | 175 |
| 二、热解吸进样技术的应用 .....                   | 176 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 参考文献 .....                        | 177        |
| <b>第七章 裂解气相色谱及其应用 .....</b>       | <b>179</b> |
| <b>第一节 概述 .....</b>               | <b>179</b> |
| 一、分析裂解和应用裂解 .....                 | 179        |
| 二、裂解气相色谱的发展 .....                 | 180        |
| 三、裂解气相色谱的特点 .....                 | 181        |
| <b>第二节 裂解气相色谱原理 .....</b>         | <b>182</b> |
| 一、裂解气相色谱分析流程 .....                | 182        |
| 二、聚合物的裂解机理简介 .....                | 182        |
| 三、裂解条件的优化 .....                   | 184        |
| (一) 样品的处理 .....                   | 185        |
| (二) 裂解条件 .....                    | 186        |
| (三) 色谱条件 .....                    | 189        |
| 四、谱图解析与数据处理 .....                 | 190        |
| (一) 裂解产物的鉴定 .....                 | 191        |
| (二) 裂解产物的定量分析 .....               | 192        |
| (三) 数据处理基本方法 .....                | 193        |
| <b>第三节 裂解装置和裂解气相色谱的有关技术 .....</b> | <b>196</b> |
| 一、裂解器简介 .....                     | 196        |
| (一) 裂解器的特点与分类 .....               | 196        |
| (二) 热丝(带)裂解器 .....                | 198        |
| (三) 管式炉裂解器 .....                  | 202        |
| (四) 居里点裂解器 .....                  | 203        |
| (五) 激光裂解器 .....                   | 205        |
| 二、裂解器的选用和安装 .....                 | 206        |
| (一) 几种主要裂解器的比较 .....              | 206        |
| (二) 选择与安装裂解器 .....                | 207        |
| 三、裂解气相色谱有关技术 .....                | 210        |
| <b>第四节 裂解气相色谱的应用 .....</b>        | <b>214</b> |
| 一、聚合物分析 .....                     | 214        |
| (一) 聚合物定性鉴定 .....                 | 215        |
| (二) 聚合物组成分析 .....                 | 216        |
| (三) 聚合物结构表征 .....                 | 219        |

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| (四) 聚合物降解研究 .....            | 225        |
| 二、能源和地球化学 .....              | 228        |
| 三、其他应用举例 .....               | 229        |
| (一) 生物大分子和医药分析 .....         | 229        |
| (二) 司法检验 .....               | 231        |
| 参考文献 .....                   | 231        |
| <b>第八章 气相色谱新技术及其应用 .....</b> | <b>233</b> |
| <b>第一节 快速气相色谱 .....</b>      | <b>233</b> |
| 一、什么叫快速气相色谱 .....            | 233        |
| 二、如何实现快速气相色谱 .....           | 234        |
| 三、快速气相色谱应用举例 .....           | 237        |
| (一) 石油的快速模拟蒸馏 .....          | 237        |
| (二) 有机氯农药的快速 GC 分析 .....     | 237        |
| (三) 化工过程中间体的快速 GC 分析 .....   | 237        |
| 四、快速 GC 的操作注意事项 .....        | 237        |
| <b>第二节 保留时间锁定 .....</b>      | <b>241</b> |
| 一、保留时间锁定的原理 .....            | 242        |
| 二、保留时间锁定软件 .....             | 245        |
| 三、保留时间锁定的应用 .....            | 245        |
| <b>第三节 微型气相色谱及其应用 .....</b>  | <b>250</b> |
| 一、微型气相色谱的特点 .....            | 250        |
| 二、微型气相色谱的技术指标 .....          | 251        |
| 三、微型气相色谱的应用 .....            | 252        |
| <b>第四节 高温气相色谱及其应用 .....</b>  | <b>256</b> |
| 一、高温气相色谱固定液 .....            | 256        |
| 二、高温气相色谱柱材料 .....            | 257        |
| 三、高温气相色谱的应用 .....            | 258        |
| <b>第五节 多维气相色谱及其应用 .....</b>  | <b>258</b> |
| 一、概述 .....                   | 258        |
| 二、多维气相色谱的仪器 .....            | 261        |
| 三、多维气相色谱的应用 .....            | 263        |
| 参考文献 .....                   | 266        |
| <b>符号和缩写表 .....</b>          | <b>267</b> |



# 第一章 气相色谱概述

## 第一节 气相色谱在分析技术中的地位

气相色谱 (GC) 技术的发展已有 50 多年的历史, 它现在是一种相当成熟且应用极为广泛的复杂混合物的分离分析方法。

追根溯源, 我们不妨先简要回顾一下色谱的起源 (有关色谱的发展史请参看《色谱分析概论》分册)。色谱实际上是俄国植物学家茨维特 (M. S. Tswett) 在 1901 年首先发现的, 他在题为 “Physicochemical structure of the chlorophyll grain, experimental and critical study” 的硕士论文中写道: “I could vividly see differently colored rings when filtering petroleum ether extracts of leaves through Swedish paper”。1903 年 3 月, 茨维特在华沙大学的一次学术会议上所作的报告中正式提出 “chromatography” (即色谱) 一词, 标志着色谱的诞生。他因此被提名为 1917 年诺贝尔化学奖的候选人。不幸的是, 这位色谱发明者于 1919 年因病早逝, 只活了 47 岁, 后来的色谱工作者着实为此而扼腕。

当然, 我们知道茨维特当时研究的是液相色谱 (LC) 分离技术, 气相色谱的出现则是后来的事。20 世纪 40 年代, 英国人马丁 (A. J. P. Martin) 和辛格 (R. L. M. Synge) 在研究分配色谱理论的过程中, 证实了气体作为色谱流动相的可行性, 并预言了 GC 的诞生。到 1952 年, 他们便发表了第一篇 GC 论文。与此巧合的是, 这两位科学家获得了当年的诺贝尔化学奖。尽管获奖成果是他们对分配色谱理论的贡献, 但也有后人误认为他们是因 GC 而获奖的。这也从另一个方面说明了 GC 技术对整个化学发展的重要性。

虽然 GC 的出现较 LC 晚了 50 年, 但其在此后 20 多年的发展却是 LC 所望尘莫及的。从 1955 年第一台商品 GC 仪器的推出, 到 1958 年毛细管 GC 柱的问世; 从毛细管 GC 理论的研究, 到各种检测技术的应用

用, GC 很快从实验室的研究技术变成了常规分析手段, 几乎形成了色谱领域 GC 独领风骚的局面。只是 20 世纪 60 年代末高效液相色谱 (HPLC) 的普遍采用才改变了这一发展格局 (请读者参看《高效液相色谱方法及应用》分册)。1970 年以来, 电子技术, 特别是计算机技术的发展, 使得包括 GC、HPLC 等分支的色谱技术如虎添翼, 1979 年弹性石英毛细管柱的出现更使 GC 上了一个新台阶。这些既是高科技发展的结果, 又是现代工农业生产的要求所使然。反过来, 色谱技术又大大促进了现代社会物质文明的发展。可以这么说, 在现代社会的方方面面, 色谱技术均发挥着重要的作用。从天上飞的航天飞机, 到水里游的航空母舰, 都用 GC 来监测船舱中的气体质量; 从日常生活中的食品和化妆品, 到各种化工生产的工艺控制和产品质量检验, 从司法检验中的物证鉴定, 到地质勘探中的油气田寻找, 从疾病诊断、医药分析, 到考古发掘、环境保护, GC 技术的应用极为广泛。因此, 不仅从事色谱工作的技术人员和研究人员应当学习掌握 GC 技术, 而且行政和生产部门的管理人员和决策人员也应对 GC 有所了解。

当今分析化学可分为化学分析和仪器分析两大范畴, 而从整个分析化学的发展趋势看, 仪器分析由于其效率高、可获信息量大而变得越来越重要。当然, 在某些领域, 经典的容量分析方法仍然有其独到的地方, 在可以预见的将来还不可能被仪器分析所完全取代。然而, 不可否认的是, 仪器分析方法正在逐步地取代化学分析方法。比如用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、质谱 (MS) 和核磁共振谱 (NMR) 鉴定有机化合物的结构就在很大程度上替代了传统的官能团鉴别方法。在仪器分析方法中, 色谱又以其能同时进行分离和分析的特点而区别于其他方法。特别是对复杂的样品、多组分混合物的分析, 色谱的优势是明显的。当然, 我们同时要认识到, 对很多实际问题的解决, 不能仅靠一种仪器方法, 而是需要多种方法相互配合, 相互印证。多种在线联用方法, 如 GC/MS、GC/FTIR、LC/MS、LC/NMR 等都是强有力的分析方法。总而言之, 我们说色谱是一种极为重要的仪器分析方法, 而 GC 又是色谱中最重要的分支之一。

上面我们讨论了色谱技术, 特别是 GC 在分析技术中的地位, 同时

对 GC 作了切合实际的赞美。那么, GC 就完美无缺了吗? 否。我们在强调 GC 重要性的同时, 必须指出, GC 也有其局限性或弱点, 也有其有待进一步发展和完善的地方。下面将就此进行详细的讨论。

## 第二节 气相色谱与液相色谱的比较

上一节讲到 GC 与 LC 的共同特点是能够对复杂样品同时进行分离和分析。那么, GC 和 LC 相比又有什么特点呢? 让我们从以下几个方面进行考察。

### 一、流动相

GC 用气体作流动相, 又叫载气。常用的载气有氮气、氮气和氢气。与 LC 相比, GC 流动相的种类少, 可选择范围小, 载气的主要作用是将样品带入 GC 系统进行分离, 其本身对分离结果的影响很有限。而在 LC 中, 流动相种类多, 且对分离结果的贡献很大。换一个角度看, GC 的操作参数优化相对 LC 要简单一些。此外, GC 载气的成本要低于 LC 流动相的成本。

### 二、固定相

因为 GC 的载气种类相对少, 故其分离选择性主要通过不同的固定相来改变, 尤其在填充柱 GC 中, 固定相常由载体和涂敷在其表面的固定液组成, 这对分离有决定性的影响, 所以, 导致了种类繁多的 GC 固定相的开发研究。迄今已有数百种 GC 固定相可供我们选择使用, 但常用的 LC 固定相也就十几种。故 LC 在很大程度上要靠选用不同的流动相来改变分离选择性。当然, 毛细管 GC 常用的固定相也不过十几种。在实际分析中, GC 一般是选定一种载气, 然后通过改变色谱柱 (即固定相) 以及操作参数 (柱温和载气流速等) 来优化分离, 而 LC 则往往是选定色谱柱后, 通过改变流动相的种类和组成以及操作参数 (柱温和流动相流速等) 来优化分离。

### 三、分析对象

GC 所能直接分离的样品应是可挥发、且是热稳定的, 沸点一般不超过  $500^{\circ}\text{C}$ 。据有关资料统计, 在目前已知的化合物中, 有 20% 到 25% 可用 GC 直接分析, 其余原则上均可用 LC 分析。也就是说 GC 的分析

对象远没有 LC 多。这也可以解释为什么每年国际上发表的色谱文献中,有关 LC 的论文数量比 GC 的多。国内早些年因为 LC 的使用远不及 GC 普遍,故 GC 的论文发表多一些。近年来,随着社会经济的发展,LC 的普及速度很快,发表论文趋势已同国际接轨。需要指出的是,有些虽然不能用 GC 直接分析的样品,通过特殊的进样技术,如顶空进样和裂解进样,也可用 GC 间接分析。比如高分子材料的裂解色谱(Py-GC)就是如此。这在一定程度上扩大了 GC 分析对象的范围。此外,GC 比 LC 更适合于永久气体的分析。

#### 四、检测技术

GC 常用的检测技术有多种,比如热导检测器(TCD)、火焰离子化检测器(FID)、电子俘获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD),又叫热离子检测器,(TID)等,其中 FID 对大部分有机化合物均有响应,且灵敏度相当高,最小检测限可达纳克(ng)级。而在 LC 中尚无通用性这么好的高灵敏度检测器。商品 LC 仪器常配的也就是紫外-可见光吸收检测器(UV-Vis)和示差折光检测器(RI)。前者的通用性远不及 GC 中的 FID,后者的灵敏度又较低,且不适于梯度洗脱。当然,不论 GC 还是 LC,都有一些高灵敏度的选择性检测器,GC 有 ECD 和 NPD 等,LC 则有荧光和电化学检测器。较为理想的检测器应该首推 MS,但在这一点上,GC 目前要优于 LC。因为 GC 流动相的特点,它与 MS 的在线联用已不存在任何问题,特别是毛细管 GC 与 MS 的联用(GC/MS)已成为常规分析方法。而 LC 与 MS 的联用就受到了流动相的限制。虽然目前已有多种接口,如离子束、热喷雾和电喷雾等,但流动相的选择还是受到明显的限制。

#### 五、制备分离

在新产品研究开发过程中,或在未知物的定性鉴定工作中,常需要收集色谱分离后的组分作进一步的分析,而某些高纯度的生化试剂则是直接用色谱分离来制备的。就这一点而言,GC 在原理上应该是有优势的,因为收集馏分后载气很容易除去。然而,由于 GC 的柱容量远不及 LC,如果用 GC 作制备,那是相当费时的。因此,制备 GC 的实用价值很有限。制备 LC 则有很广泛的应用。如果必须用 GC 实现制备

分离，还是可以用尺寸较大的填充柱来进行。一般几次分离所收集的样品就足以进行一次 NMR 测定。

除以上所述之外，色谱，包括毛细管电泳技术，都有一个共同的优点和一个共同的弱点。前者是分离和定量能力强，后者是定性鉴定能力弱。比如对二甲苯异构体的分析，用 GC 可将三个异构体完全分离并准确定量。但要对这三个色谱峰定性，还需要标准样品对照。否则，即使用 GC/MS 也很难准确鉴定三个异构体，因为三者的 MS 图谱极为相似。这也启示我们，任何一种技术都不是万能的，正所谓人无完人，金无足赤。色谱工作者既要充分发挥自己技术的长处，又要借鉴联用别的技术。取人之长，补己之短，这样我们的工作才能做得更好。

### 第三节 气相色谱文献

#### 一、参考书目

有关 GC 参考书国内外已出版过许多本，在后面的参考文献<sup>[1~32]</sup>中列出了一些近年出版的代表性论著，以便读者需要时查阅。

#### 二、发表 GC 文献的主要期刊

- ① Journal of Chromatography, A
- ② Journal of Chromatography, B
- ③ The Journal of Microcolumn Separation
- ④ Chromatographia
- ⑤ Journal of Chromatography Science
- ⑥ Journal of High Resolution Chromatography
- ⑦ LC • GC
- ⑧ Analyst
- ⑨ Trend in Analytical Chemistry
- ⑩ Analytical Chemistry
- ⑪ Analytical Chemistry Acta
- ⑫ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis
- ⑬ 分析化学 (日)
- ⑭ 分析化学

- ⑮ 色谱
- ⑯ 分析测试通报
- ⑰ 分析科学学报
- ⑱ 分析仪器

### 三、有关气相色谱的国际互联网网址精选

① <http://dir.yahoo.com/science/chemistry/chromatography> (色谱网址目录)

② [members.aol.com/cic4urgc/related.htm](http://members.aol.com/cic4urgc/related.htm) (链接多家色谱公司的网址)

③ <http://www.agilent.com> (安捷伦科技公司)

④ <http://www.agilent.com.cn> (中国安捷伦科技公司)

⑤ <http://www.shimadzu.com> (日本岛津公司)

⑥ <http://www.varian.com> (瓦里安公司)

⑦ <http://www.perkin-elmer.com> (PE 公司)

⑧ [members.aol.com/cic4urgc/index.htm](http://members.aol.com/cic4urgc/index.htm) (AOL 公司)

⑨ <http://www.scimedia.com/chem-ed/sep> (分离科学, 气相色谱)

⑩ <http://www.elsevier.com> (荷兰 Elsevier 出版公司, 有多种色谱方面的杂志, 如 Anal. Chim. Acta, J. Chromatogr. A, J. Chromatogr. B, Chromatographia 等)

⑪ <http://www.chemweb.com> (化学网站, 链接很多有用的网址, 包括电子杂志, 数据库等等)

⑫ <http://www.cde.psu.edu/chromatography/default.html> (气相色谱培训班)

⑬ <http://www.ull.chemistry.uakron.edu/chemsep> (各种分离技术)

⑭ <http://www.ull.chemistry.uakron.edu/chemsep/chrom-theory> (色谱理论)

⑮ <http://www.ull.chemistry.uakron.edu/chemsep/gc> (气相色谱基础)

⑩ <http://www.ull.chemistry.uakron.edu/chemsep/capillary> (毛细管气相色谱)

⑪ <http://www.members.iworld.net/guesu/index.html> (气相色谱研究和应用)

⑫ <http://www.j-chrom-sci.com> (色谱科学杂志)

⑬ <http://www.lcgmag.com> (LC, GC 杂志)

⑭ <http://www.chrompack.com> (Chrompack 公司)

⑮ <http://www.ourworld.compuserve.com/homepage/strige/homepage.htm> (色谱仪器)

⑯ <http://www.mdgc.com> (色谱仪器)

## 参 考 文 献

- 1 达式禄. 色谱学导论. 武汉: 武汉大学出版社, 1988
- 2 卢佩章, 戴朝政, 张祥民. 色谱理论基础. 第二版. 北京: 科学出版社, 1997
- 3 周申范, 宋敬埔, 王乃岩. 色谱理论与应用. 北京: 北京理工大学出版社, 1994
- 4 耿信笃. 现代分离科学理论引论. 西安: 西北大学出版社, 1990
- 5 傅若农, 顾峻岭. 近代色谱分析. 北京: 国防工业出版社, 1998
- 6 李桂贞. 气相、高效液相及薄层色谱分析. 上海: 华东化工学院出版社, 1992
- 7 Poole C F, Poole S. K., Chromatography Today. Amsterdam: Elsevier, 1991
- 8 Poole C F, Schuette S. A., Contemporary Practice of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984
- 9 Heftmann E (Ed). Chromatography. 5th Ed. Amsterdam: Elsevier, 1992
- 10 Heftmann E (Ed). Chromatography. 6th Ed. Amsterdam: Elsevier, 1996
- 11 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1991
- 12 周良模等. 气相色谱新技术. 北京: 科学出版社, 1994
- 13 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 14 王永华. 气相色谱分析. 北京: 海洋出版社, 1990
- 15 詹益兴. 实用气相色谱. 长沙: 湖南科技出版社, 1983
- 16 吴采樱. 现代毛细管柱气相色谱法. 武汉: 武汉大学出版社, 1991
- 17 孙传经. 毛细管色谱法. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 18 傅若农, 刘虎威. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱. 北京: 北京理工大学出版社, 1992
- 19 朱世永等. 衍生物气相色谱法. 北京: 化学工业出版社, 1993

- 20 俞惟乐, 欧庆瑜等. 毛细管气相色谱和分离分析新技术. 北京: 科学出版社, 1999
- 21 [日] 松隈昭. 气相色谱实践. 韩焕珍译. 南京: 江苏科学技术出版社, 1983
- 22 [美] Jinings W G. 玻璃毛细管色谱柱. 徐秉玖, 官宜文译. 北京: 北京大学出版社, 1982
- 23 [美] Ettre L S. 气相色谱基本关系式. 云希勤, 寇登民译. 北京: 石油工业出版社, 1984
- 24 [美] David D J. 气相色谱检测器. 陈群译. 北京: 化学工业出版社, 1979
- 25 [美] Jinings W G, Rapp A. 气相色谱分析样品制备. 任玉珩译. 北京: 石油工业出版社, 1991
- 26 [瑞士] Grob R L. Modern Practice of Gas Chromatography. 2nd Ed. New York: John Wiley & Son, 1985
- 27 [美] Lee M L, Yang F J, Bartle K D. Open Tubular Column Gas Chromatography. New York: John Wiley & Son, 1984
- 28 [美] Willet J E. Gas Chromatography. New York: John Wiley & Son, 1987
- 29 [美] Kolb B, Ettre L S. Static Headspace-Gas Chromatography, Theory and Practice. New York: Wiley-VCH, 1997
- 30 [美] Baugh P J (Ed). Gas chromatography. Oxford: Oxford University Press, 1993
- 31 李浩春主编, 分析化学手册. 第二版·第五分册. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 32 朱良漪主编, 分析仪器手册. 北京: 化学工业出版社, 1997



## 第二章 气相色谱基础

### 第一节 气相色谱基本原理

#### 一、气相色谱分析过程

GC 首先是一种分离技术。实际工作中要分析的样品往往是复杂基体中的多组分混合物。对含有未知组分的样品，首先必须将其分离，然后才能对有关组分进行进一步的分析。混合物中各组分的分离性质在一定的条件下是不变的。因此，一旦确定了分离条件，就可用来对样品组分进行定性定量分析。这就是色谱以及毛细管电泳技术的分离分析过程。

混合物的分离是基于组分的物理化学性质的差异。比如过滤时液体通过滤纸，而未溶解的固体物质则留在滤纸上，这就是利用二者物理状态不同而分离的。当然，滤液中可能会有部分已溶解的固体物质，而滤纸上的固体也会带一些液体，分离效率达不到 100%。同样，我们常用萃取来分离溶解性不同的物质，用离心来分离密度不同的物质。可用于分离的物理化学性质还有沸点、分子尺寸、极性、带电状态和化学反应性能等等。事实上，分离技术的发展过程就是不断发现并利用物质物化性质差异的过程。

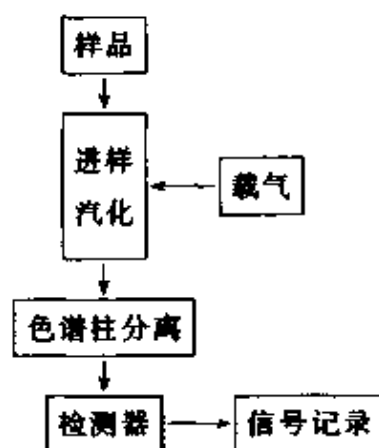


图 2-1 GC 分析流程图

GC 主要是利用物质的沸点、极性  
及吸附性质的差异来实现混合物的分离，其过程如图 2-1 所示。待分析样品在汽化室汽化后被惰性气体（即载气，也叫流动相）带入色谱柱，柱内含有液体或固体固定相，由于样品中各组分的沸点、极性或吸附性能不同，每种组分都倾向于在流动相和固定相之间形成分配或

吸附平衡。但由于载气是流动的，这种平衡实际上很难建立起来。也正是由于载气的流动，使样品组分在运动中进行反复多次的分配或吸附/解吸，结果是在载气中分配浓度大的组分先流出色谱柱，而在固定相中分配浓度大的组分后流出。当组分流出色谱柱后，立即进入检测器。检测器能够将样品组分的存在与否转变为电信号，而电信号的大小与被测组分的量或浓度成比例。当将这些信号放大并记录下来时，就是如图 2-2 所示的色谱图（假设样品分离出三个组分），它包含了色谱的全部原始信息。在没有组分流出时，色谱图的记录是检测器的本底信号，即色谱图的基线。

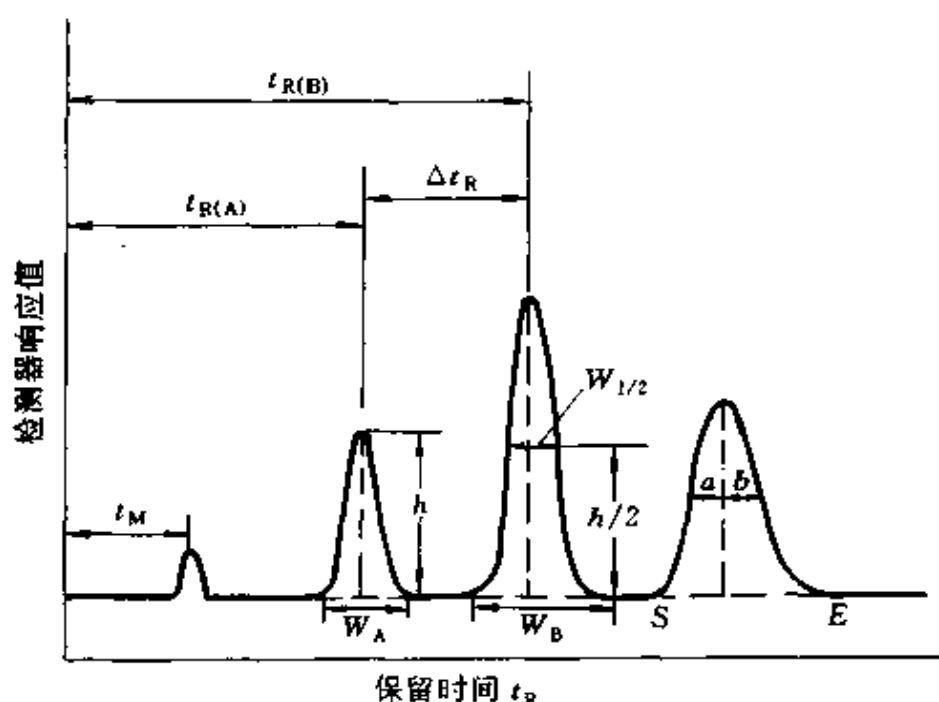


图 2-2 气相色谱图示意

## 二、气相色谱基本概念

### 1. 有关色谱图的概念

图 2-2 给出了色谱图示意图，有关术语列于表 2-1。

### 2. 有关保留值的术语

色谱最常用的保留值是保留时间。在填充柱 GC 中，特别是测定物化参数时，常用保留体积的概念。表 2-2 列出了各种保留值的定义（参见图 2-2）。

表 2-2 涉及到一个压力校正因子  $j$ 。因为色谱柱中各处的压力不

同,故载气体积流量也不同, $j$ 就是用来校正色谱柱中压力梯度的,其定义为

$$j = \frac{3 (p_i/p_o)^2 - 1}{2 (p_i/p_o)^3 - 1}$$

式中, $p_i$ 为柱入口处压力,即柱前压; $p_o$ 为柱出口压力,一般情况下(除使用MS外)为大气压力。

表 2-1 有关色谱图的概念

| 序号 | 术语    | 符号        | 定 义                             |
|----|-------|-----------|---------------------------------|
| 1  | 色谱图   |           | 色谱分析中检测器响应信号随时间的变化曲线            |
| 2  | 色谱峰   |           | 色谱柱流出物通过检测器时所产生的响应信号的变化曲线       |
| 3  | 基线    |           | 在正常操作条件下仅有载气通过检测器时所产生的信号曲线      |
| 4  | 峰底    |           | 连接峰起点与终点之间的直线                   |
| 5  | 峰高    | $h$       | 从峰最大值到峰底的距离                     |
| 6  | 峰(底)宽 | $W$       | 在峰两侧拐点处所作切线与峰底相交两点间的距离          |
| 7  | 半峰宽   | $W_{1/2}$ | 在峰高的中点作平行于峰底的直线,此直线与峰两侧相交点之间的距离 |
| 8  | 峰面积   | $A$       | 峰与峰底之间的面积                       |
| 9  | 基线漂移  |           | 基线随时间的缓慢变化                      |
| 10 | 基线噪声  |           | 由于各种因素引起的基线波动                   |
| 11 | 拖尾峰   |           | 后沿较前沿平缓的不对称峰                    |
| 12 | 前伸峰   |           | 前沿较后沿平缓的不对称峰                    |
| 13 | 假(鬼)峰 |           | 并非由样品本身产生的色谱峰                   |

注:1. 峰面积和峰高一般与组分的量成正比,故是定量分析的依据。

2. 半峰宽是比峰宽更为常用的参数,大多数积分仪给出的所谓峰宽(peak width)实际上就是近似半峰宽,且以时间为单位。

3. 峰面积和峰高过去常用手工测量,费时又误差大。现在多采用电子积分仪或计算机软件处理数据,使峰面积和峰高的测量精度大为提高。需要指出的是,积分仪和计算机给出的峰面积和峰高单位不是采用常规的面积单位,而是用信号强度和时间单位来表示。比如,峰高常用 mV 或  $\mu A$ ,而面积则用  $\mu V \cdot s$  或  $nA \cdot s$  表示。

表 2-2 有关保留值的术语

| 序号 | 术 语  | 符号    | 定 义 及 说 明                          |
|----|------|-------|------------------------------------|
| 1  | 保留时间 | $t_R$ | 样品组分从进样到出现峰最大值所需的时间,即组分被保留在色谱柱中的时间 |
| 2  | 死时间  | $t_M$ | 不被固定相保留的组分的保留时间                    |

续表

| 序号 | 术 语    | 符号      | 定 义 及 说 明                                                                               |
|----|--------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 3  | 调整保留时间 | $t_R'$  | $t_R' = t_R - t_M$ , 即扣除了死时间的保留时间                                                       |
| 4  | 校正保留时间 | $t_R^j$ | $t_R^j = j t_R'$ , $j$ 为压力校正因子                                                          |
| 5  | 净保留时间  | $t_N$   | $t_N = j t_R'$ , 即经压力校正的调整保留时间                                                          |
| 6  | 死体积    | $V_M$   | $V_M = t_M F_c$ , 即对应于死时间的保留体积, $F_c$ 为色谱柱内载气平均流量                                       |
| 7  | 保留体积   | $V_R$   | $V_R = t_R F_c$ , 即对应于保留时间的载气体积                                                         |
| 8  | 调整保留体积 | $V_R'$  | $V_R' = t_R' F_c = V_R - V_M$ , 即对应于调整保留时间的载气体积                                         |
| 9  | 校正保留体积 | $V_R^j$ | $V_R^j = j V_R'$ , 即经压力校正的保留体积                                                          |
| 10 | 净保留体积  | $V_N$   | $V_N = j V_R'$ , 即经压力校正的调整保留体积                                                          |
| 11 | 比保留体积  | $V_g$   | $V_g = (273/T_c) (V_N/M_L)$ , 即单位质量固定液校正到 273K 时的净保留体积, $T_c$ 为色谱柱温度, $M_L$ 为色谱柱中固定液的质量 |

还有一个载气流速的问题。通常用皂膜流量计测得的是检测器或柱出口处的温度和压力条件下的载气体积流量  $F_o$ , 扣除水的蒸气压, 并经温度校正后, 就得到柱出口处的实际载气流量  $F_\infty$ :

$$F_\infty = F_o W_1 T_1 = F_o (p^\circ - p^*) T_c / p^\circ T_c$$

式中,  $W_1 = (p^\circ - p^*) / p^\circ$ , 为水蒸气压力校正因子, 其中  $p^\circ$  和  $p^*$  分别为测定场所的大气压和测定温度下水的饱和蒸气压;  $T_1 = T_c / T_i$ , 为温度校正因子, 其中  $T_c$  和  $T_i$  分别为色谱仪柱箱温度和测定时的室温 (以热力学温度 K 为单位)。

$F_c$  为色谱柱中载气的平均流速。由于气体是可压缩的, 虽然单位时间通过色谱柱中任一横截面的载气质量是不变的, 但由于柱中各处载气压力不同, 密度不同, 故体积流速也不同。为求得色谱柱中载气的平均流速, 还需对  $F_\infty$  进行压力校正:

$$F_c = F_\infty J$$

毛细管气相色谱中更多采用的是载气平均线性流速  $u$ 。当  $F_c$  不变时, 载气通过色谱柱的线速度随柱内径不同而不同。为此采用载气线性流速 (简称线流速)  $u$  来描述载气在色谱柱中的前进速度。

$$u = L / t_M (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

式中,  $L$  为柱长 (cm),  $t_M$  为死时间 (s)。使用热导检测器 (TCD) 时,

空气峰的保留时间常作为  $t_M$ ；使用氢火焰离子化检测器 (FID) 时，甲烷的保留时间作为  $t_M$ 。

### 3. 有关分离的参数

(1) 相对保留值  $\alpha$   $\alpha$  又叫选择性或选择性因子。即在一定的分离条件下，保留时间大的组分 B 与保留时间小的组分 A 的调整保留值之比：

$$\alpha = t'_{R(B)} / t'_{R(A)} = V'_{R(B)} / V'_{R(A)} = k_B / k_A$$

这是一个很常用的色谱参数。当固定相和流动相一定时，一对物质的  $\alpha$  可以认为只是温度的函数，故  $\alpha$  常用于色谱峰的定性，在动力学分离理论中， $\alpha$  用来描述一对物质的分离程度优劣。

(2) 分配系数  $K$  其定义为在平衡状态时，某一组分在固定液 ( $C_L$ ) 与流动相 ( $C_G$ ) 中的浓度之比：

$$K = C_L / C_G$$

(3) 容量因子  $k$  也叫分配比或分配容量。它定义为平衡状态时，组分在固定相与流动相中的质量之比：

$$k = C_L V_L / C_G V_G = K V_L / V_G = (t_R - t_M) / t_M = t'_R / t_M$$

式中  $V_L$  为固定相的体积， $V_G$  为流动相的体积。

(4) 分离度  $R$  表示相邻两个色谱峰分离程度的优劣，其定义为 (参见图 2-2)：

$$R = 2\Delta t_R / (W_A + W_B) = 2(t_{R(B)} - t_{R(A)}) / (W_A + W_B)$$

式中， $\Delta t_R$  为相邻两峰的保留时间之差， $W_A$  和  $W_B$  分别为两峰的峰底宽。

当两峰的峰高相差不大，且峰形接近时，可认为  $W_A = W_B$ ，这时  $R = \Delta t_R / W$ 。对于高斯峰（正态分布）来说， $R = 1.5$  时，两峰的重叠部分为 0.3%，被认为是达到了基线分离。

有时两峰远未分离，无法测定峰底宽，就可采用峰高分离度  $R_h$  来描述其分

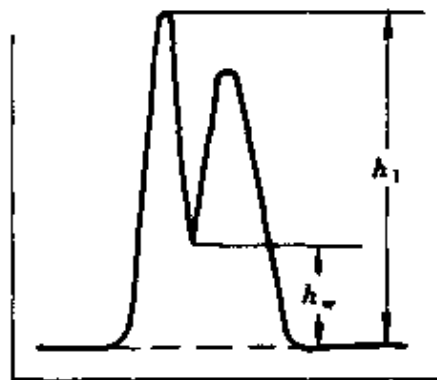


图 2-3 峰高分离度的计算

离情况 (见图 2-3):

$$R_b = (h_1 - h_w) / h_1$$

可见,  $R_b$  等于 1 时, 相邻两峰就达到了基线分离。

(5) 分离数  $TZ$  或  $SN$  它是指某一同系物相邻两峰间可容纳的峰数。其定义为

$$SN = \frac{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}}{W_{(n+1)} + W_{(n)}} - 1$$

#### 4. 有关色谱柱性能的参数

色谱柱的基本参数有柱长 ( $L$ )、柱内径 ( $r$ )、柱材料、固定相等, 此外还有几个描述柱性能的参数。

(1) 相比  $\beta$  色谱柱中气相与液相体积之比,  $\beta = V_G / V_L$

(2) 柱效 也叫柱效能。是指色谱柱在分离过程中主要由动力学因素 (操作参数) 所决定的分离效能, 通常用理论塔板数  $n$  或理论塔板高度  $H$  来表示:

$$n = 5.54 \left( \frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$H = L/n$$

这是色谱塔板理论导出的公式。现在塔板理论虽已过时, 但此公式一直沿用至今, 用以衡量色谱柱的柱效。在相同的操作条件下, 用同一样品测定色谱柱的  $n$  或  $H$  值,  $n$  值越大 ( $H$  越小), 柱效越高。在色谱速率理论中,  $H$  的定义是被分析物分子在无轨行走时单位步长的离散度 (参见《色谱分析概论》分册), 已经失去了塔板理论中塔板高度的意义, 它是一个统计学概念。注意, 计算  $n$  和  $H$  时,  $t_R$  和  $W_{1/2}$  或  $W$  的单位要一致。

实际工作中常用单位柱长的理论塔板数  $n'$  来比较柱性能, 即  $n' = n/L$ 。有时还用有效板数 ( $n_{eff}$ ) 来表示柱效, 其定义为用调整保留时间测得的柱效:

$$n_{eff} = 5.54 \left( \frac{t'_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left( \frac{t'_R}{W} \right)^2$$

与此对应, 还有有效板高  $H_{eff}$  的概念:

$$H_{eff} = L/n_{eff}$$

(3) 拖尾因子  $\gamma$  (参见图 2-2)

$$\gamma = b/a$$

理想的色谱峰应为正态分布的高斯峰, 即流出曲线呈高斯分布。然而, 实际上色谱过程很复杂, 色谱峰形取决于多种因素。如色谱柱对某些组分的吸附性太强, 或者进样量太大造成柱超载, 均会导致色谱峰的不对称。即使色谱柱的  $n$  很高, 也可能出现某些组分的拖尾峰或前伸峰。 $\gamma$  即是对峰对称性的描述。当  $\gamma > 1$  时为拖尾峰,  $\gamma < 1$  时为前伸峰。 $\gamma$  越接近于 1, 说明色谱柱的性能越好。

### 5. 保留指数 $I$

保留指数  $I$  是 GC 定性分析的重要参数, 最早有 Kovats 提出, 故又称 Kovats 保留指数。其定义为:

$$I_x = 100 \left[ z + n \left( \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+n)} - \lg t'_{R(z)}} \right) \right]$$

式中  $t'_{R(x)}$ 、 $t'_{R(z)}$  和  $t'_{R(z+n)}$  分别为待测物  $x$  以及在其前后两侧出峰的正构烷烃 (其碳原子数分别为  $z$  和  $z+n$ ) 的调整保留时间。 $n$  通常为 1, 也可以是 2 或 3, 但不超过 5。可见  $I$  是用正构烷烃作为参照物 (正构烷烃的  $I$  值是其碳原子数的 100 倍, 如正庚烷的  $I$  为 700, 正辛烷为 800), 将待测物的调整保留值与正构烷烃的调整保留值相比, 折合成相应碳原子数的“正构烷烃”。这样, 在色谱柱操作参数确定之后, 特定物质的  $I$  值应为一常数。所以, 用  $I$  来对色谱峰定性就比单纯用  $t'_R$  可靠得多。

计算保留指数时, 也可用  $V_R$ 、 $V_g$ 、 $V_N$  或  $t_N$  取代  $t'_R$ 。

在毛细管 GC 中, 常用程序升温保留指数  $I_T$  来定性:

$$I_T = 100 \left[ z + n \left( \frac{\lg T_{r(x)} - \lg T_{r(z)}}{\lg T_{r(z+n)} - \lg T_{r(z)}} \right) \right]$$

式中  $T_r$  为保留温度, 即该化合物出峰时的色谱柱温度。

一般来讲, GC 中对未知峰的定性仅用保留值——包括保留指数——是不够的, 这是因为不同的化合物在相同的色谱条件下可能有相同的保留指数, 故还须有其他辅助定性方法, 如 GC/MS。反过来, 仅

有 GC/MS 的质谱图对一个未知物的定性也是不充分的。只有当保留值和 GC/MS 的定性结果相吻合时,未知物的定性才被认为是可靠的。另外,用不同固定相上的保留指数对未知物定性(即所谓多柱定性)也是 GC 常用的定性方法。

有关手册中收集了一些化合物的保留指数,可供查阅。但在利用文献  $I$  值对未知化合物定性时,必须保证在您所用的色谱条件下(尽可能与文献的条件相同)能重新文献的保留指数,这往往需要用几个标准化合物来验证。否则,结果的可靠性是要打折扣的。

### 三、气相色谱分离基本关系式

下面讨论几个常用的 GC 基本关系式。

#### 1. 分离度 $R$ 与柱效 $n$ 的关系

设相邻两峰的峰底宽相等,即  $W_A = W_B = W$ , 则

$$R = \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{W}$$

因为

$$n = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2$$

故

$$R = \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{t_{R(B)}} \frac{\sqrt{n}}{4}$$

这说明  $R \propto \sqrt{n}$ , 柱效越高,分离度越大。所以我们希望用柱效高的色谱柱。

#### 2. 分离度 $R$ 与 $k$ 、 $\alpha$ 的关系

因为  $k = (t_R - t_m)/t_m$        $\alpha = k_B/k_A$

代入上面  $R$  与  $n$  的关系式。经整理可得

$$n = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{1 + k_B}{k_B} \right)^2$$

设  $k_A = k_B = k$ , 当  $\alpha$  趋于 1 时,

$$R = \frac{\sqrt{n}}{4} (\alpha - 1) \left( \frac{k}{1 + k} \right)$$

即

$$n = 16R^2 \left( \frac{1}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{1 + k}{k} \right)^2$$

此式可用于计算达到一定  $R$  时所需的  $n$ 。比如,用 30cm 长的色谱



柱分离一对物质时，分离度为 1.06，柱效为 3 490 理论塔板数，分析时间（后出峰物质的保留时间）为 17.63min；要使分离度达到 1.5，就需要 7 000 的理论塔板数。如果采用加长色谱柱的方法，则需要 60cm 长的色谱柱。而分析时间就会延长到 35min。如果换一根 30cm 长，但柱效为 7 000 理论塔板数的色谱柱，就可在 17.63min 的分析时间内达到 1.5 的分离度。

### 3. 分离度 $R$ 与保留时间 $t_R$ 的关系

$$t_{R(B)} = \frac{16R^2L}{un} \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \frac{(1+k_B)^3}{k_B^2}$$

此式说明保留时间与分离度的平方成正比、与柱长成正比、与载气流速和柱效成反比。可见，缩短分析时间的最有效的措施是设法提高柱效。缩短柱长、增加载气流速也可提高分析速度，但前提是必须保证足够的  $R$  值。

## 四、气相色谱分类

GC 属于柱色谱，它可分为几类。最常见的 GC 分类方法有以下几种。

### 1. 按色谱柱分

按色谱柱分（参见《色谱柱技术》分册），可分为填充柱 GC 和开管柱 GC。填充柱内要填充上一定的填料，它是“实心”的，而开管柱则是“空心”的，其固定相是附着在柱管内壁上的。历史上，GC 初期使用的都是填充柱，1958 年才出现了毛细管柱。而毛细管柱的普遍使用则是 1979 年出现了弹性石英柱后才开始的。本书将着重介绍开管柱 GC。

开管柱又常被称为毛细管柱，但毛细管柱并不总是开管柱。事实上，毛细管柱也有填充型和开管型之分，只是人们习惯上将开管柱叫做毛细管柱而已。本书除特别说明外，都用毛细管柱来指开管柱。表 2-3 是填充柱与毛细管柱主要参数的比较，可见毛细管柱比填充柱有更高的分离效率。这是因为毛细管柱内没有固体填料，气阻比填充柱小得多，故可采用较长的柱管和较小的柱内径，以及较高的载气流速。这样，既消除了填充柱中涡流扩散的问题，又大大减小了纵向扩散造

成的谱带展宽。而采用较薄的固定液膜又在一定程度上抵消了由于载气流速增大而引起的传质阻力增大。一般来说,一根 30m 长的毛细管柱很容易达到 100 000 的总理论塔板数,而一根 3m 长的填充柱却最多只有 4 500 的总柱效。

表 2-3 填充柱与毛细管柱的比较

| 参数   | 内径<br>/mm | 常用长度<br>/m | 每米柱效<br>/n       | 柱材料        | 柱容量    | 程序升温<br>应用 | 固定相        |
|------|-----------|------------|------------------|------------|--------|------------|------------|
| 填充柱  | 2~5       | 0.5~3      | $\approx 1\ 000$ | 玻璃、不<br>锈钢 | mg 级   | 基线漂移       | 载体+固<br>定液 |
| 毛细管柱 | 0.1~0.53  | 10~60      | $\approx 3\ 000$ | 熔融石英       | <100ng | 基线稳定       | 固定液        |

另一方面,毛细管柱也有其局限性。因为其内径小,所以柱容量小,且对进样技术的要求更高,载气流速的控制要求更为精确。进样量过大很容易造成柱超载,因而要求检测器的灵敏度更高。一般来讲,填充柱的可接受的单个组分的量是  $10^{-6}$ g 量级,而毛细管柱则只能承受  $10^{-8}$ g 量级或更低。

## 2. 按固定相状态分

按固定相状态分可分为气固色谱和气液色谱。前者采用固体固定相,如多孔氧化铝或高分子小球等,主要用于分离永久气体和较低分子量的有机化合物,其分离主要是基于吸附机理。后者则为液体固定相,分离主要基于分配机理。在实际 GC 分析中,90% 以上的应用为气液色谱。

## 3. 按分离机理分

按分离机理可分为分配色谱(即气液色谱)和吸附色谱(即气固色谱)。应当指出,气液色谱并不总是纯粹的分配色谱,气固色谱也不完全是吸附色谱。一个色谱过程常常是两种或多种机理的结合,只是有一种机理起主导作用而已。

## 4. 按进样方式分

按进样方式分可分为常规色谱、顶空色谱和裂解色谱等。具体的进样方式将在以后的章节中讨论。

除了上面所述,还有一种特殊的 GC 类型,叫逆相色谱,又叫反相

色谱。它是将欲研究的对象作为固定相，而用一些有机化合物（叫探针分子）作为样品进行分析。目的是研究固定相与探针分子之间的相互作用。比如在高分子领域，用此法研究聚合物与有机化合物的相互作用参数。

## 第二节 气相色谱方法开发

### 一、方法开发的一般步骤

作者曾经接触过不少刚从事 GC 工作的技术人员，他们能很快掌握必要的 GC 基础知识，甚至能很快操作仪器。但当接到一个分析任务时，面对样品不敢确定从何做起。也有一些人认为 GC 分析很简单，不就是打一针就可得到结果吗。其实不然！就如医院的护士打针，你若不了解病人情况，不知道用药的剂量，随便给病人打一针就能治病吗？这就涉及到了方法开发问题。简单地说，方法开发就是针对一个或一批样品建立一套完整的分析方法。就 GC 而言，就是首先确定样品预处理方法，然后优化分离条件，直至达到满意的分离结果。最后建立数据处理方法，包括定性鉴定和定量测定。当然，这一方法要真正成为实用方法，还必须进行验证。下面首先讨论方法开发的一般步骤。

#### （一）样品来源及其预处理方法

GC 能直接分析的样品必须是气体或液体，固体样品在分析前应当溶解在适当的溶剂中，而且还要保证样品中不含 GC 不能分析的组分（如无机盐）或可能会损坏色谱柱的组分。这样，我们在接到一个未知样品时，就必须了解它的来源，从而估计样品可能含有的组分，以及样品的沸点范围。如能确认样品可直接分析，问题就简单了。只要找一种合适的溶剂，如丙酮、己烷、氯仿、苯等就是 GC 常用的溶剂。一般讲，溶剂应具有较低的沸点，从而使其容易与样品分离。尽可能避免用水、二氯甲烷和甲醇作溶剂，因为它们对延长色谱柱的使用寿命不利。另外，如果用毛细管柱分析，应注意样品的浓度不要太高，以免造成柱超载，通常样品的浓度为 mg/ml 级或更低。

如果样品中有不能用 GC 直接分析的组分，或者样品浓度太低，就必须进行必要的预处理，包括采用一些预分离手段，如各种萃取技术、

浓缩方法、提纯方法等。下面给出一个简要的样品预处理指南（见 22 页表 2-4），有关各种处理方法的详细信息，请读者参看《色谱分析样品处理》分册。

需要强调的一点是，无论样品处理方法，还是下面要讨论的 GC 分析条件确定，文献调研都是很重要的方法开发步骤。所以，开始实验前，应当查一下文献。若文献中已有相同样品的分析方法，那就会大大加快方法开发的过程。只要在此基础上作一些必要的优化即可。即使能找到类似样品的分析方法，也可以作为重要的参考，从而避免走一些不必要的弯路。

## （二）确定仪器配置

所谓仪器配置就是用于分析样品的方法采用什么进样装置、什么载气、什么色谱柱以及什么检测器。比如，要用 GC 分析啤酒的挥发性成分，就需要一个顶空进样器；要测定水中痕量含氯农药的残留量，就要用电子俘获检测器。就色谱柱而言，常用的固定相有非极性的 OV-1（SE-30）、弱极性的 SE-54、极性的 OV-17 和 PEG-20M 等。可根据极性相似相容原理来选用，即分离一般脂肪烃类（如柴油或汽油）时多用 OV-1（SE-30），分析醇类和酯类（如含酒精饮料）多用 PEG-20M，分析农药残留量则多用 OV-17 或 OV-1701。而要分析特殊的样品，如手性异构体，就需要特殊的色谱柱。对于很复杂的混合物，SE-54 往往是首选的固定相。具体的仪器配置选择，请参看第三章。

## （三）确定初始操作条件

当样品准备好，且仪器配置确定之后，就可开始进行尝试性分离。这时要确定初始分离条件，主要包括进样量、进样口温度、检测器温度、色谱柱温度和载气流速。

进样量要根据样品浓度、色谱柱容量和检测器灵敏度来确定。样品浓度不超过 mg/ml 时填充柱的进样量通常为 1~5 $\mu$ l，而对于毛细管柱，若分流比为 50:1 时，进样量一般不超过 2 $\mu$ l。如果这样的进样量不能满足检测灵敏度的要求，可考虑加大进样量，但以不超载为限。必要时先对样品进行预浓缩，还可考虑采用专门的进样技术，如大体积进样，还可采用灵敏度更高的检测器。

进样口温度主要由样品的沸点范围决定，还要考虑色谱柱的使用温度。即首先要保证待测样品全部汽化，其次要保证汽化的样品组分能够全部流出色谱柱，而不会在柱中冷凝。原则上讲，进样口温度高一些有利，一般要接近样品中沸点最高的组分的沸点，但要低于易分解组分的分解温度，常用的条件是  $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。大多数先进 GC 仪器的进样口温度均可达到  $450^{\circ}\text{C}$ 。这时，沸点为  $500^{\circ}\text{C}$  左右的组分均可汽化（因为在溶液状态下，组分的沸点会降低一些）。实际操作中，进样口温度可在一定范围内设定，只要保证样品完全汽化即可，而不必进行很精确的优化。注意，当样品中某些组分会在高温下分解时，就用适当降低汽化温度。必要时可采用冷柱上进样或程序升温汽化（PTV）进样技术。

色谱柱温度的确定主要由样品的复杂程度和汽化温度决定。原则是既要保证待测物的完全分离，又要保证所有组分能流出色谱柱，且分析时间越短越好。组成简单的样品最好用恒温分析，这样分析周期会短一些。特别是用填充柱时，恒温分析时色谱图的基线要比程序升温时稳定得多。对于组成复杂的样品，常常需要用程序升温分离，因为在恒温条件下，如果柱温较低，则低沸点组分分离得好，而高沸点组分的流出时间会太长，造成峰展宽，甚至滞留在色谱柱

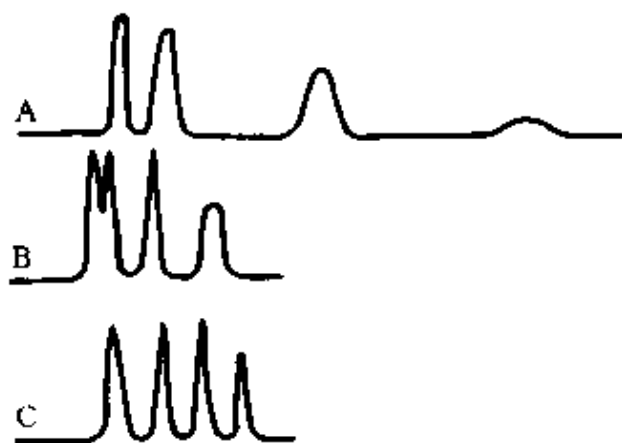


图 2-4 恒温分析与程序升温分析的比较

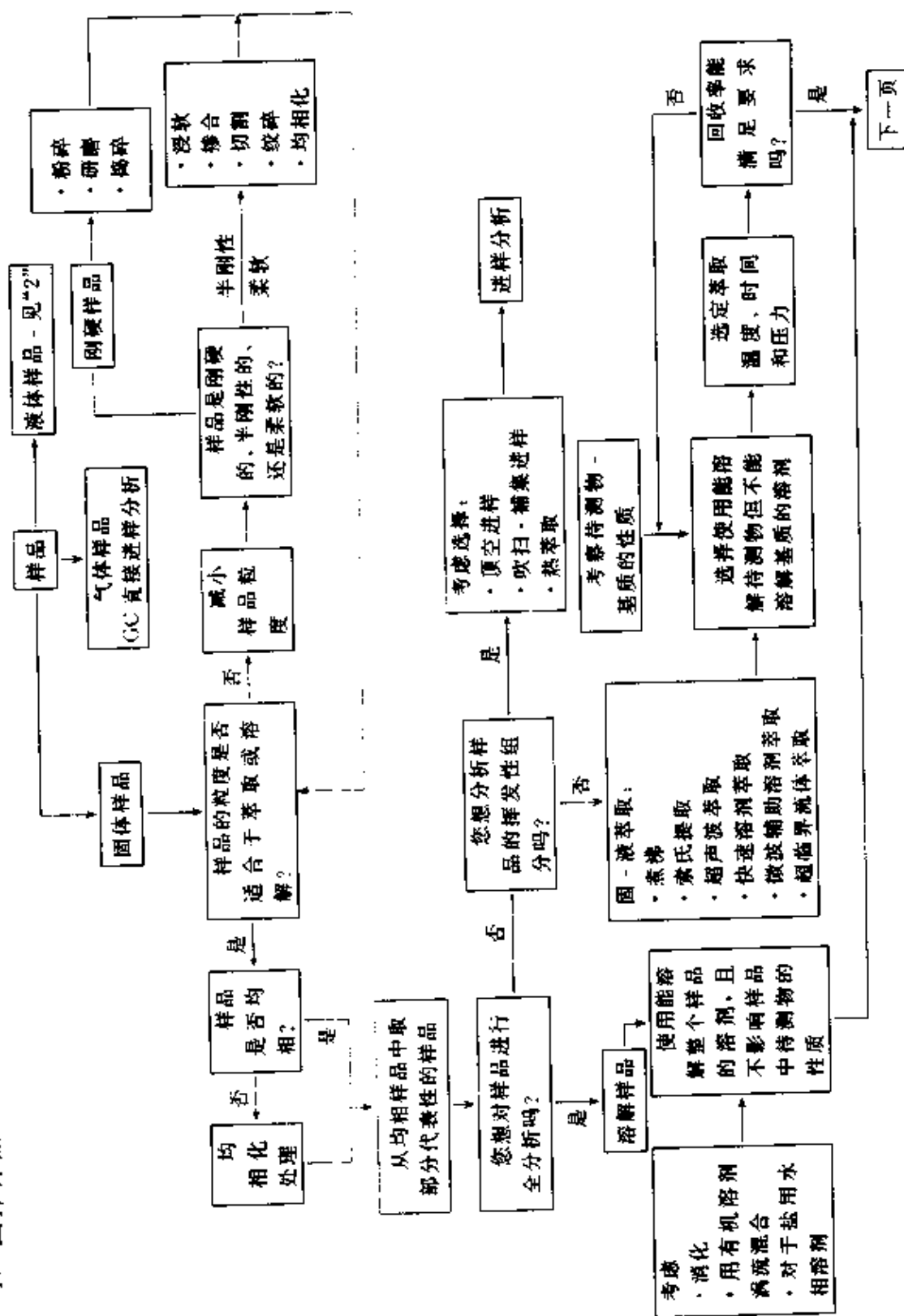
A—柱温低；B—柱温高；C—程序升温

中造成柱污染；反之，当柱温太高时，低沸点组分又难以分离。图 2-4 给出了一个示意图。说明程序升温的必要性。实际上，毛细管柱的一个最大优点就是可在较宽的温度范围内操作，这样既保证了待测组分的良好分离，又能实现尽可能短的分析时间。

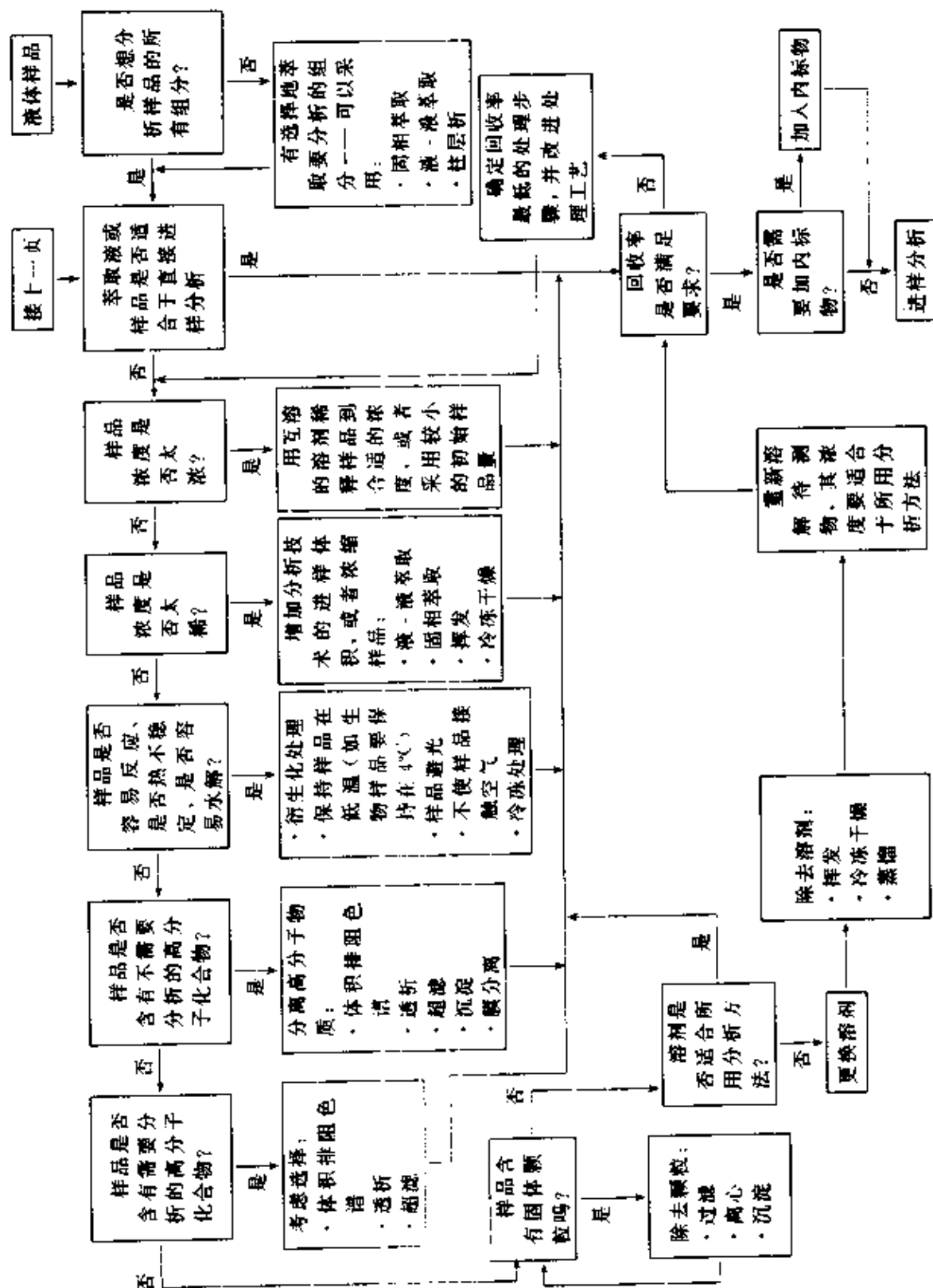
一般来讲，色谱柱的初始温度应接近样品中最轻组分的沸点，而最终温度则取决于最重组分的沸点。升温速率则要依样品的复杂程度

表 2-4 样品处理指南

## 1. 固体样品



## 2. 液体样品



而定。在没有资料可供参考的情况下，建议毛细管柱的尝试温度条件设置为：

OV-1 (SE-30) 或 SE-54 柱：从 50°C 到 280°C，升温速率 10°C/min；

OV-17 (OV-1701) 柱：从 60°C 到 260°C，升温速率 8°C/min；

PEG-20M 柱：从 60°C 到 200°C，升温速率 8°C/min。

注意，这只是方法开发时的初始参考条件，具体工作中一定要根据样品的实际分离情况来优化设定。

检测器的温度是指检测器加热块温度，而不是实际检测点，如火焰的温度。检测器温度的设置原则是保证流出色谱柱的组分不会冷凝，同时满足检测器灵敏度的要求。大部分检测器的灵敏度受温度影响不大，故检测器温度可参照色谱柱的最高温度设定，而不必精确优化。比如在使用 OV-101 或 OV-1 毛细管色谱柱时，火焰离子化检测器 (FID) 的温度可设定为 300°C。

载气流速的确定相对容易一些，开始可按照比最佳流速（氮气约为 20cm/s，氦气约为 25cm/s，氢气约为 30cm/s）高 10% 来设定。然后再根据分离情况进行调节。原则是既保证待测物的完全分离，又要保证尽可能短的分析时间。用填充柱时，载气流速一般设为 30ml/min。

需要指出的是，当仪器没有配置电子气路控制 (EPC) 时，必须通过皂膜流量计或测定死时间的方法来测定载气流速，通过调节柱前压的方式来改变载气流速。色谱柱越长，内径越小，柱温越高，需要柱前压越高。表 2-5 给出了常用毛细管色谱柱采用的柱前压参考数值范围。初始条件一般设置为表中给定范围的上限，然后根据实际分离情况再进行优化。

此外，当所用检测器需要燃烧气和/或辅助气时，还要设定这些气体的流量。有关检测器的说明书通常会列出适合的气体流量值，可供参考。比如，用毛细管柱和 FID 时，检测器气体流量可设定为：

空气，300~400ml/min；氢气，30~40ml/min；氮气（尾吹气）30~40ml/min。

必要时可依据分析结果作进一步的优化。关于尾吹气的讨论，见第三章。



上述初始条件设定后，便可进行样品的尝试性分析。一般先分离标准样品，然后分析实际样品。在此过程中，还要根据分离情况不断进行条件优化。

表 2-5 毛细管 GC 常用的柱前压参考值

| 柱内径/<br>mm      | 0.2     |         |         | 0.32   |         |         | 0.53    |       |
|-----------------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|-------|
| 柱长度/m           | 12      | 25      | 50      | 12     | 25      | 50      | 12      | 30    |
| 柱前压(氮<br>气)/kPa | 120~180 | 200~280 | 300~400 | 50~100 | 120~180 | 180~220 | 18~60   | 50~80 |
| 柱前压(氦<br>气)/kPa | 85~140  | 145~235 | 235~360 | 29~53  | 55~95   | 95~160  | 8.5~16  | 24~44 |
| 柱前压(氢<br>气)/kPa | 48~84   | 87~145  | 145~230 | 17~32  | 33~60   | 60~105  | 5.0~9.7 | 14~27 |

#### (四) 分离条件优化

分离优化是一个很大的题目，有专门的优化理论来研究，市场上还有计算机软件可用于优化。本书不准备就此展开详细讨论，只是在下一节从实用的角度简单介绍优化方法。在这里只强调操作条件柱温和载气流速的优化。

事实上，当样品和仪器配置确定之后，一个色谱技术人员最经常的工作除了更换色谱柱外，就是改变色谱柱温和载气流速，以期达到最优化的分离。柱温对分离结果的影响要比载气的影响大。

简单地说，分离条件的优化目的就是要在最短的分析时间内达到符合要求的分离结果。所以，当在初始条件下样品中难分离物质对的分离度  $R$  大于 1.5 时，可采用增大载气流速、提高柱温或升温速率的措施来缩短分析时间，反之亦然。比较难的问题是确定色谱图上的峰是否单一组分的峰。这可用标准样品对照，也可用 GC/MS 测定峰纯度。如果某一感兴趣的峰是两个以上组分的共流出峰，优化分离的任务就比较艰巨了。在改变柱温和载气流速也达不到基线分离的目的时，就应更换更长的色谱柱，甚至更换不同固定相的色谱柱，因为在 GC 中，色谱柱是分离成败的关键。

有关进一步的优化内容, 请阅读本章第三节。

### (五) 定性鉴定

所谓定性鉴定就是确定色谱峰的归属。对于简单的样品, 可通过标准物质对照来定性。就是在相同的色谱条件下, 分别注射标准样品和实际样品, 根据保留值即可确定色谱图上哪个峰是要分析的组分。定性时必须注意, 在同一色谱柱上, 不同化合物可能有相同的保留值, 所以, 对未知样品的定性仅仅用一个保留数据是不够的。双柱或多柱保留指数定性是 GC 中较为可靠的方法, 因为不同的化合物在不同色谱柱上具有相同保留值的几率要小得多。对于复杂的样品, 则要通过保留指数和/或 GC/MS 来定性。事实上, GC/MS 是当今 GC 定性的首选方法, 它可以给出相应色谱峰的分子结构信息, 同时还能做定量分析。不过, 我们应当了解, GC/MS 并不总是可靠的, 尤其是一些同分异构体, 它们的质谱图往往非常相似, 故计算机检索结果有时是不正确的。只有当 GC 保留指数和 MS 图的鉴定结果相吻合时, 定性的可靠性才是有保障的。有关色谱定性和 GC/MS 的详细内容请参看《色谱定性定量》和《色谱联用技术》分册。

### (六) 定量分析

在这一步骤是要确定用什么定量方法来测定待测组分的含量。常用的色谱定量方法不外乎峰面积(峰高)百分比法、归一化法、内标法、外标法和标准加入法(又叫叠加法)。表 2-6 列出了这些方法的原理和特点, 详细内容请参看《色谱定性定量》分册。

表 2-6 色谱定量方法比较

| 定量方法   | 计算公式 <sup>①</sup>                                                    | 特 点                                              |
|--------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 面积百分比法 | $x_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\%$                            | 简单, 定量准确度低, 要求样品中所有组分均出峰                         |
| 归一化法   | $x_i = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum f_i \cdot A_i} \times 100\%$        | 定量准确度高, 但复杂, 要求所有样品组分均出峰, 且有所有组分的标准品             |
| 外标法    | $x_i = \frac{A_i}{A_E} \times E_i$                                   | 简单, 定量准确度较低, 只要样品待测组分出峰且完全分离即可                   |
| 内标法    | $x_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot f_{s,i}}{m \cdot A_s} \times 100\%$ | 定量准确度高, 只要样品待测组分出峰且完全分离即可, 但样品制备过程稍复杂, 需选择合适的内标物 |

续表

| 定量方法           | 计算公式 <sup>①</sup>                                                            | 特 点             |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 标准加入法<br>(叠加法) | $x_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot A_j'}{m(A_i' A_j - A_i A_j')} \times 100\%$ | 定量精度介于内标法和外标法之间 |

① 计算公式中的符号： $x_i$ —待测样品中组分  $i$  的含量（浓度）； $A_i$ —组分  $i$  的峰面积； $f_i$ —组分  $i$  的校正因子，用标准样品测定  $f_i = E_i/A_i$ ； $E_i$ —标准样品中组分  $i$  的含量（浓度）； $A_{Ei}$ —标准样品中组分  $i$  的峰面积； $m$ —样品的质量； $m_s$ —待测样品中加入内标物的量； $A_s$ —待测样品中内标物的峰面积； $f_{s,i}$ —组分  $i$  与内标物的校正因子之比，称为相对校正因子； $A_i'$ —待测物中加入  $m_i$  的组分  $i$  后组分  $i$  的峰面积； $A_j$ —待测物中与组分  $i$  相邻的组分  $j$  的峰面积； $A_j'$ —待测物中加入  $m_i$  的组分  $i$  后相邻组分  $j$  的峰面积； $m_i$ —待测物中加入组分  $i$  的量。

峰面积（峰高）百分比法最简单，但最不准确。只有样品由同系物组成、或者只是为了粗略地定量时，该法才是可选择的。当然，在有机合成过程中监测反应原料和/或产物的变化时，也可用此法作相对定量。

因为不同的化合物在同一条件下、同一检测器上的响应因子（单位峰面积代表的样品量）往往不同，故须用标准样品测定响应因子进行校正后，方可得到准确的定量结果。其他几种定量方法均需要校正。相比起来，归一化法较为复杂，它要求样品中所有的组分均出峰，且要求有所有组分的标准品才能定量，故很少采用。外标法是采用最频繁的方法，只要用一系列浓度的标准样品作出工作曲线（样品量或浓度对峰面积或峰高作图），就可在完全一致的条件下对未知样品进行定量分析。只要待测组分出峰且分离完全即可，而不考虑其他组分是否出峰和是否分离完全。需要强调，外标法定量时，分析条件必须严格重现，特别是进样量。如果测定未知物和测定工作曲线时的条件有所不同，就会导致较大的定量误差。还应注意，外标工作曲线最好与未知样品同时测定，或者定期重新测定工作曲线，以保证定量准确度。

相比而言，内标法的定量精度最高，因为它用相对于标准物（叫内标物）的响应值来定量的，而内标物要分别加到标准样品和未知样品中。这样就可抵消由于操作条件（包括进样量）的波动带来的误差。与外标法类似，内标法只要求待测组分出峰且分离完全即可，其余组分则可用快速升高柱温使其流出或用反吹法将其放空，这样就可

达到缩短分析时间的目的。尽管如此，要找一个合适的内标物并不总是一件容易的事情，因为理想的内标物的保留时间和响应因子应该与待测物尽可能接近，且要完全分离。此外，用内标法定量时，样品制备过程要多一个定量加入内标物的步骤，标准样品和未知样品均要加入一定量的内标物。因此，只要定量精度要求不高，就应避免使用内标法。

至于标准加入法，是在未知样品中定量加入待测物的标准品，然

后根据峰面积(或峰高)的增加量来进行定量计算。其样品制备过程与内标法类似，但计算原理则完全是来自外标法。标准加入法的定量精度应该介于内标法和外标法之间。

上述各种定量方法中，峰面积均可用峰高代替。理论上讲，浓度型检测器(如 TCD，参见《气相色谱检测方法》分册)用峰高定量较准确，而质量型检测器用峰面积定量更准确。但在实际操作中，影响峰高和峰面积的因素有多种，不仅载气流速和柱

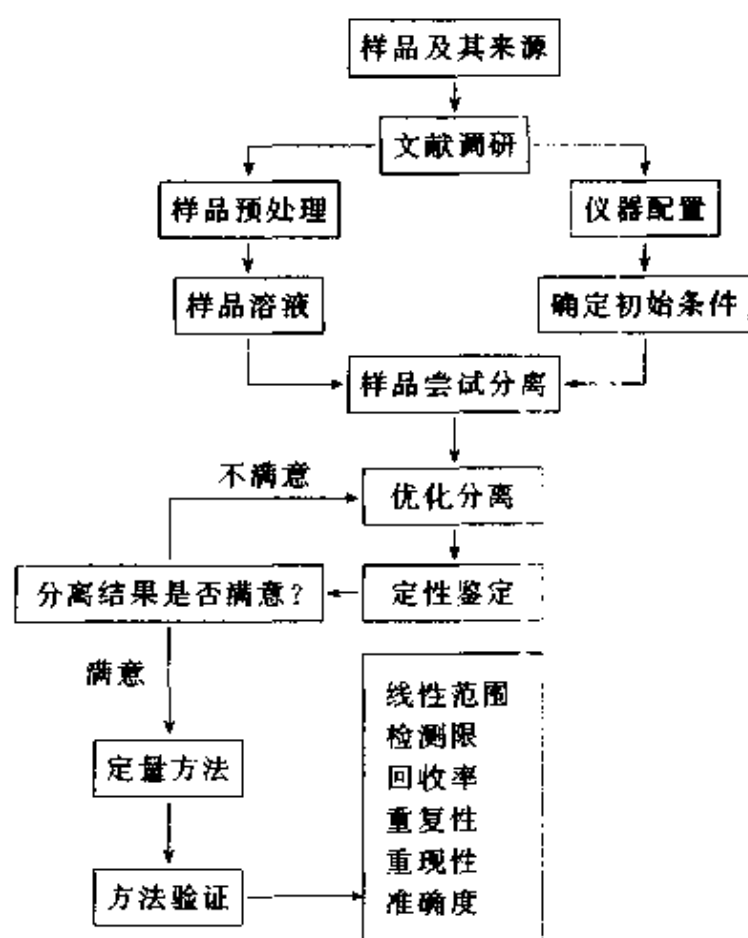


图 2-5 GC 方法开发一般步骤

温，而且检测器的结构设计等均有影响。综合考虑各种因素，峰面积定量一般比峰高定量准确一些。然而，当峰未完全分离时，面积积分准确度会下降，此时用峰高定量不失为一种合理的选择。

到此为止，我们基本上完成了一个 GC 方法的开发。这个方法是否合理、可靠？是否能为同行所采用？还有待于对其进行验证。图 2-5 总结了 GC 方法开发的一般步骤。

## 二、方法的验证

所谓方法验证(validation, 又叫认证)就是要证明所开发方法的实用性和可靠性。实用性一般指所用仪器配置是否全部可作为商品购得(实验室自己制造的仪器部件就欠实用), 样品处理方法是否简单易操作, 分析时间是否合理, 分析成本是否可被同行接受等。可靠性则包括定量的线性范围、检测限、方法回收率、重复性、重现性和准确度等。下面就简单讨论这几个可靠性参数。

### 1. 方法的线性范围

即检测器响应值与样品量(浓度)成正比的线性范围, 它主要由检测器的特性所决定。原则上, 这一线性范围应覆盖样品组分浓度整个变化范围。线性范围的确定通常是采用一系列(多于3个)不同浓度的样品进行分析, 以峰面积(或峰高)对浓度进行线性回归。当相关系数大于0.99时, 就可认为是线性的, 小于0.99时, 就超出了线性范围。一个好的GC定量方法, 其线性范围(以FID检测器为例)可达 $10^7$ , 线性相关系数等于或大于0.9999。

### 2. 方法的检测限

检测限(DL)是指方法可检测到的最小样品量(浓度)。一般的原则是按照3倍信噪比计算, 即当样品组分的响应值等于基线噪声的3倍时, 该样品的浓度就被作为最小检测限, 与此对应的该组分的进样量就叫做最小检测量。此外, 在验证定量方法时, 还将10倍信噪比所对应的样品浓度叫做最小定量限。当用于法规分析时, 这一数据应等于或低于法规方法所要求的实际样品中待测组分的最低允许浓度。

检测限的测定可用一个接近检测限浓度的样品进行分析, 据所得色谱峰的峰高来计算。设此时浓度为 $c$ 、相应的峰高为 $h$ (信号强度单位)、基线噪声为 $N$ (与 $h$ 的单位相同), 则检测限可按下面公式计算:

$$c/h = DL/3N \text{ 即 } DL = 3Nc/h$$

噪声的大小与仪器的性能, 特别是检测器及其电子电路的稳定性直接相关, 也与载气的纯度、色谱柱的性能及操作条件有关。噪声的测定是在正常操作条件下, 仪器稳定时, 将信号放大(降低衰减或放大纵坐标)来测量, 一般是测定样品出峰前后1min的基线噪声。

作为分析方法，检测限无疑是越低越好。为此，应选择灵敏度高的检测器，使用高纯度的载气和辅助气，同时要定期维护仪器，保持进样口和检测器的清洁，保持色谱柱的性能。此外，仔细优化分离条件、适当加大进样量（如采用大体积进样技术）也是降低检测限的常用方法。

### 3. 方法回收率

即方法测得的样品组分浓度与原来样品中实有浓度的比率。如果样品未经任何预处理，则回收率一般可不考虑。只有当某些样品组分被仪器系统不可逆吸附时，回收率才是需要考虑的问题。如果样品经过了预处理，如萃取工艺，那就必须考虑整个方法的回收率。一般要求回收率大于 60%，越接近 100% 越好。

回收率可用下述简单方法测定：配置一定浓度的标准样品，将其两等分，其中一份按方法步骤进行预处理，然后用 GC 分析。另一份则不经预处理而直接用 GC 分析。两份样品所得待测组分峰面积的比率乘以 100 即是该组分的回收率。有时实际样品很复杂，特别是样品基质对预处理的回收率影响较大时，就必须用空白样品基质（确信不含待测物）制备标准样品，比如测定废水中有机农药残留量时，就要采用不含农药的水作空白基质，在其中加入已知量的农药标准品，然后进行处理和分析。处理后测得的组分含量与处理前加入量的比率乘以 100 就得到了回收率。

很显然，回收率太低时会影响方法的检测限。当样品处理过程较复杂时，应分步测定回收率，最后针对回收率最低的步骤进行方法改进，以期提高整个方法的回收率。

### 4. 方法重复性和重现性

重现性 (reproducibility) 是指同一方法在不同时间、地点、不同型号仪器、不同操作人员使用时所得结果的一致性。与此近似的另一个术语是重复性 (repeatability)，常指同一个人同一台仪器上重复进样所得结果的一致性。事实上，文献中二者常常混用，多数人不做严格区分。但大多数欧洲学者会严格区分二者的不同。我们认为对现代仪器来说，分析重复性是容易实现的，而重现性则是更重要的，也是方

法验证所必须考察的。重现性和重复性都用多次分析所得结果的相对标准偏差 (*RSD*) 来表示。

方法的重现性应包括多次连续进样分析的重复性、不同时间 (天与天之间) 分析的重复性、不同型号仪器之间的重现性和不同实验室之间的重现性。作为方法开发人员, 首先应测定重复性, 即在相同条件下连续进样 5~10 次, 统计待测组分的保留时间和峰面积 (或峰高) 的 *RSD*, 一般要求保留时间的 *RSD* 不大于 1%, 峰面积的 *RSD* 不大于 5%。文献报道的最佳重复性数据为保留时间的 *RSD* 小于 0.1%, 峰面积的 *RSD* 小于 1%。

如果样品要经过预处理, 还应测定同一样品多次处理的重复性。即同一样品取 3~5 份做平行处理, 看最后测定结果的重复性。这一 *RSD* 值应不大于 5%。当然, 有些工业分析要求不大于 10% 即可。至于天与天之间的重现性也不应大于 10%。

当上述重复性满足要求后, 说明该方法在你的实验室是可靠的。要将此方法作为标准方法推广使用, 还必须测定不同仪器、不同实验室之间的重现性。当这些重现性 (*RSD*) 都能满足要求时。这一方法的可靠性就得到了较为满意的验证。

### 第三节 影响峰展宽的因素及操作条件的优化

#### 一、影响峰展宽的因素

理想情况下, 经色谱分离的峰应当为高斯分布曲线, 即对称峰。但实际上当一个样品谱带沿着色谱柱前进时, 由于浓度差等原因, 样品分子会向谱带两侧扩散, 从而使色谱柱出口处的样品谱带比柱入口处宽, 且可能产生不对称的峰, 这就是谱带展宽。谱带展宽的程度主要用柱效来表示, 色谱峰越对称, 峰越窄, 柱效就越高。

影响谱带展宽的因素有多种, 但不外乎柱内和柱外两类。柱内因素是指色谱柱本身的性能, 如柱活性大小、固定相是否与样品发生化学反应、柱效是否足够高、样品是否超载等等。柱外因素则主要指接头的死体积、进样口和检测器死体积等。在 GC 中, 柱外因素导致谱带展宽的程度要比柱内因素小得多。

研究色谱过程的理论大致可分为三种，即热力学理论、动力学理论和分离理论。热力学理论主要研究被分离物质与固定相之间的相互作用机理，动力学理论则是描述分离过程中操作参数对分离结果的影响，而分离理论则主要指操作条件的优化方法。本节着重讨论动力学理论和分离优化问题。

## 二、速率理论的讨论

### (一) 关于色谱的塔板理论

历史上出现过几种动力学理论，但有影响的主要是塔板理论和速率理论。前者是 20 世纪 40 年代出现的，它借用化工过程中蒸馏的塔板概念，将色谱柱形象化地设想成许多小段，称为塔板。该理论假设每块塔板中样品组分在流动相和固定相之间的分配很快达到平衡，然后进入下一块塔板。组分在两相间的分配系数与浓度无关，在各个塔板中均为同一常数。基于此，塔板理论导出了色谱流出曲线方程：

$$c = c_{\max} e^{-\frac{n}{2} \left( \frac{t_R - t}{t_R} \right)^2} \text{ 或 } c = c_{\max} e^{-\frac{n}{2} \left( \frac{V_R - V}{V_R} \right)^2}$$

式中， $c$  为样品组分的浓度， $c_{\max}$  为最大浓度， $n$  为理论塔板数， $t_R$  为保留时间， $V_R$  为保留体积。

此方程较好地解释了色谱峰最大值 ( $c_{\max}$ ) 的位置与保留时间的关系，提出了理论塔板数  $n$  和理论塔板高度  $H$  的概念（见前文所述）：

$$n = 5.54 \left( \frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$H = L/n$$

塔板理论形象、定量地描述了色谱柱效，且便于实验测定。但其缺点也是明显的。首先，快速平衡的假设是难以实现的；其次，流动相的不连续流动是不符合实际的；第三，忽略了因浓度差等因素引起的纵向扩散；最后，流出曲线方程未能描述色谱参数如载气流速、固定相性质等对峰展宽的影响。有鉴于此，塔板理论很快被速率理论所取代，只是理论塔板数和理论塔板高度的概念及其测定计算方法沿用至今。

### (二) 速率理论简介

速率理论是 1956 年由荷兰人 Van Deemter 提出的，后经美国人 Giddings 修改完善，英国人 Golay 又将它推广应用到毛细管 GC 上。该



理论是基于无规行走模型，将  $H$  定义为单位柱长的离散度：

$$H = \sigma^2 / L$$

式中  $\sigma$  为高斯峰形的标准偏差， $L$  为柱长。并假设：

- ① 纵向扩散是造成谱带展宽的重要原因，必须予以考虑；
- ② 传质阻力是造成谱带展宽的主要原因，它使平衡成为不可能；
- ③ 对填充柱有涡流扩散的影响。

基于此，Van Deemter 导出方程：

$$H = A + B/u + Cu \text{ 或 } H = A + B/u + C_s u + C_m u$$

式中， $u$  为流动相线流速。 $A$  为涡流扩散项，反映由于填充柱中流动相的流动通道有许多，而不同通道中，即径向上不同位置的流动相流速不同，样品分子进入不同流速的通道，就会造成整个谱带的展宽。 $B/u$  为纵向扩散项，反映样品谱带在色谱柱轴向上向前后扩散而造成的谱带展宽，载气流速越快，纵向扩散越小。换言之，谱带通过色谱柱所用的时间越长，纵向扩散就越严重。 $Cu$  为传质阻力项，它由两部分组成，即固定相的传质阻力项  $C_s u$  和流动相的传质阻力项  $C_m u$ ，反映流动相和固定相对样品组分在其中扩散所具有阻力。即样品分子要在流动相和固定相之间建立分配或吸附平衡，就必须快速完成从流动相到固定相，以及在固定相中的传质过程，事实上这往往是难以实现的。可以想象，样品进入色谱柱后，谱带前沿的样品分子首先与固定相发生作用而被保留，在平衡建立起来之前，未被保留的分子就会被流动相带走。从而造成谱带展宽，在大多数实际分析条件下，这是引起谱带展宽的主要原因。

Giddings 的研究证明， $A'$  与载气流速也有关系，故提出了速率理论的耦合方程：

$$H = B/u + C_s u + A'$$

其中， $A'$  为耦合项：

$$A' = \frac{1}{\frac{1}{A} + \frac{1}{C_m u}}$$

研究表明，耦合方程能更好地符合实验结果。

在空心的毛细管柱(开管柱)中不存在涡流扩散,即  $A$  为 0,故 Van Deemter 方程变为:

$$H = B/u + C_s u + C_m u$$

### (三) 速率理论讨论

上述方程中每一项的定量描述如下:

#### 1. 涡流扩散项 $A = 2\lambda d_p$

式中  $\lambda$  为反映柱填充状态的系数,对于给定的色谱柱,  $\lambda$  为常数;  $d_p$  为填料的颗粒直径。可见在填充柱中,填料粒度越小越有利,但随着  $d_p$  的减小,色谱柱的压力降会明显增加,带来操作上的不便。目前气固色谱填充柱中常用的填料粒径为 60~120 目。

#### 2. 纵向扩散项 $B/u = 2K_D D_m / u$

对于空心的毛细管柱:  $B/u = 2D_m / u$

式中  $B$  叫纵向扩散系数,  $K_D$  为阻滞常数,填充柱的  $K_D$  为 0.6~0.8,毛细管开管柱的  $K_D$  等于 1。  $D_m$  为样品组分在流动相中的分子扩散系数。可见纵向扩散项正比于  $D_m$ ,而反比于  $u$ ,所以较高的载气流速和粘度大的流动相(或在较低柱温下)有利于抑制纵向扩散。

#### 3. 传质阻力项 $Cu = (C_m + C_s)u$

传质阻力项与载气流速成正比,流速越快越不利于平衡的建立。这与纵向扩散项是不同的,因此,流动相的流速有一个最佳值。下面分别就固定相和流动相的传质阻力问题进行讨论。

#### (1) 对于液体固定相(气液色谱)

$$C_s u = \frac{qkd_f^2 u}{(1+k)^2 D_s}$$

对于空心的毛细管柱:  $C_s u = \frac{2kd_f^2 u}{3(1+k)^2 D_s}$

式中,  $q$  为常数,  $d_f$  为固定液膜厚,  $k$  为容量因子,  $D_s$  为样品组分在固定相中的分子扩散系数。可见固定液的传质阻力与液膜厚度  $d_f$  的平方成正比,而与分子扩散系数成反比。说明薄的液膜和大的扩散系数(或在较高柱温下)有利于传质,故薄液膜色谱柱的柱效要高于厚液膜柱。

## (2) 对于固体固定相 (气固色谱)

$$C_u = \frac{2t_d k u}{(1+k)^2}$$

式中,  $t_d$  为样品组分在固定相表面的平均吸附时间, 如果吸附过程符合一级反应动力学, 则  $t_d$  等于一级速率常数的倒数。柱温越高, 越有利于传质。

(3) 流动相的传质阻力项 一般认为流动相的传质阻力系数  $C_m$  是柱填料粒度  $d_p$ 、柱内径  $d_c$  和载气流速  $u$  的函数, 且与样品组分在流动相中的分子扩散系数  $D_m$  成反比:

$$C_m u = \frac{f(d_p^2 d_c^2 u) u}{D_m}$$

在 Giddings 方程中:

$$C_m u = \frac{0.01 k^2 d_p^2 u}{(1+k)^2 D_m}$$

在毛细管 GC 中:

$$C_m u = \frac{(1+k+11k^2)r^2 u}{(1+k)^2 24 D_m}$$

(4) 最佳载气流速  $u_{opt}$  和最小理论塔板高度  $H_{min}$  由上面的讨论可知, 色谱柱内径越小, 或者填料粒度越小, 流动相的传质阻力项就越小, 柱效就越高。图 2-6 是常称为 Van Deemter 曲线的  $H$  与  $u$  的关系, 由此可见, 在载气流速  $u$  很低时, 纵向扩散项  $B/u$  是引起谱带展宽的主要因素, 随着  $u$  的增加,  $B/u$  迅速减小, 传质阻力项则逐渐增大。而当  $u$  大于一定值后, 传质阻力项就变成了影响谱带展宽的主要因素。所以, 总的  $H$  曲线上有一个最小值, 它所对应的  $u$  就是最佳载气流速  $u_{opt}$ 。通过对 Van Deemter 方程求导, 就可得出  $u_{opt}$ :

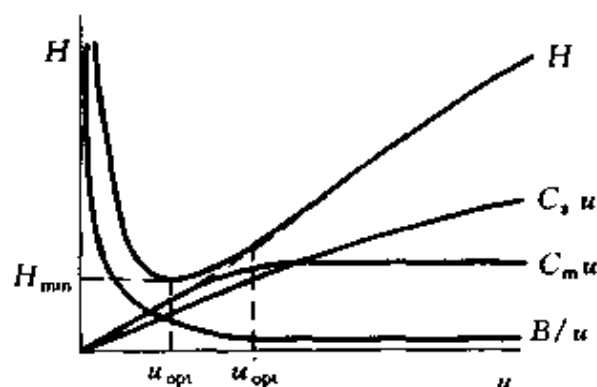


图 2-6 Van Deemter 曲线示意图

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C_m + C_s}}$$

相应的有最小理论塔板高度：

$$H_{min} = A + 2 \sqrt{B(C_m + C_s)}$$

这就是说，在最佳载气流速  $u_{opt}$  条件下分析可获得最高的柱效。然而， $u_{opt}$  值都比较小，比如用氮气作载气时， $u_{opt}$  大约为 15cm/s，使得分析速度较慢，故不实用。在实际工作中，往往使用高于  $u_{opt}$  的流速，比如在图 2-6 中  $H$  曲线由曲线过渡到直线的转变点所对应的流速，这被称为实用最佳流速  $u'_{opt}$ 。

在毛细管 GC 中，当液膜厚度较小、相比  $\beta$  较大时， $C_s$  比  $C_m$  小得多，故有

$$H_{min} = 2 \sqrt{B(C_m + C_s)} \approx 2 \sqrt{BC_m} = r \sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{3(1+k)^2}}$$

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C_m + C_s}} \approx \sqrt{\frac{B}{C_m}} = \frac{4D_m}{r} \sqrt{\frac{3(1+k)^2}{1+6k+11k^2}}$$

这里的  $H_{min}$  是理论上可达到的最高柱效，实际上是难以实现的。原因是  $C_s$  并不等于 0，毛细管柱内径和液膜也不可能是完全均匀一致的，而且色谱过程并不是一个理想过程，还有柱外效应对  $H$  的贡献。

综上所述，速率理论较好地描述了色谱参数对柱效的影响，对实际分析有指导作用。比如载体的粒度、固定液的种类和膜厚、流动相的种类和流速、柱尺寸的选择等。下面我们结合具体的优化目的来进一步讨论操作条件的选择问题。

### 三、分离条件的优化

在第一节我们介绍了一些 GC 的基本关系式，上面又讨论了速率理论。纵观其中的参数，基本可分为三部分，一是导致峰展宽的动力学因素，即与  $H$ 、 $n$ 、 $u$  有关的参数；二是与热力学有关的参数，即  $\alpha$ ，三是与流动相和固定相性质有关的参数  $k$ 。分离条件的优化就是设法调节有关参数，以便在尽可能短的分析时间内获得满意的分离结果。

首先我们要注意，虽然这些参数是相互关联的，但基本参数  $\alpha$ 、 $k$ 、

$H$  或  $n$  可或多或少地独立调节。

### 1. 改变 $n$ 和 $H$

这两个参数首先与柱长  $L$  有关,  $L$  增大时,  $n$  就成比例地增加, 但分析时间也增加。理想的方法是在不增加柱长的条件下减小  $H$  以达到增加  $u$  的目的。可采取的措施有采用接近  $u_{opt}$  的载气流速, 采用小内径的色谱柱, 如果是填充柱就采用较小的填料粒度。

### 2. 改变 $k$

改变  $k$  是提高分离度  $R$  的最容易的方法。图 2-7 所示为  $k$  与  $R$  以及分析时间的关系, 可见,  $k$  在一定范围内增加可有效地提高分离度, 但当  $k$  大于 5 时  $R$  的变化就很小了, 反而使保留时间迅速增加。所以, GC 分析中  $k$  值最好控制在 2~5 之间, 一般要求不超过 10, 否则会大大延长分析时间。

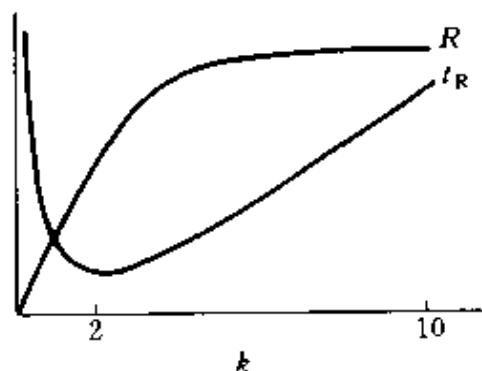


图 2-7  $k$  对  $R$  和  $t_R$  的影响

改变  $k$  的最简单的方法是改变柱温, 降低柱温可明显地提高  $k$ 。此外, 降低载气流速也是提高  $k$  的常用方法。

### 3. 改变 $\alpha$

$\alpha$  可以看成是一个准热力学参数, 在流动相和固定相一定时, 它只与柱温有关。当两个组分的  $\alpha$  接近 1 时, 改变  $H$  和  $k$  都难以在可接受的时间内实现完全分离。此时, 应在保持  $k$  值为 2~10 之间的前提下, 设法改变  $\alpha$ 。下面是按由易到难顺序排列的几个改变  $\alpha$  的方法:

- ① 改变柱温;
- ② 改变固定相, 即更换色谱柱;
- ③ 利用化学作用, 如通过衍生化反应改变待测物的结构。

### 4. 程序升温

在第二节我们曾讲过毛细管 GC 可采用程序升温技术来优化分离。因为程序升温可使待测物在适当的温度下流出, 以保证每个组分有合适的  $k$  值, 同时改善分离度, 因此是 GC 分离复杂混合物的有效

方法。

#### 5. 进样和检测条件的优化

除了采用适当的进样技术可以在一定程度上改善分离度以外，进样和检测条件的优化主要与灵敏度有关。有关内容请参阅第三章和第四章。

综上所述，GC 的分离优化就是要在保证分离度和灵敏度的前提下，实现快速分析。分离度、灵敏度和分析速度都是色谱工作者要追求的东西，但实际操作中，常常遇到鱼和熊掌的问题。如下面的三角形所示：



正所谓有得必有失，当我们设法提高分离度的时候，往往不得不牺牲一些分析速度，而采用更复杂的样品制备过程来提高灵敏度，就会以降低分析效率为代价。这就看我们首先注重什么。实际工作中往往是首先满足分离度的要求，然后提高分析灵敏度，最后再考虑尽可能地缩短分析时间。

## 第三章 气相色谱仪器及操作

### 第一节 仪器的基本配置及选购

#### 一、仪器基本配置

从上一章对 GC 过程的讨论我们知道,要完成 GC 分析,就需要有相应的仪器。虽然目前市场上的 GC 仪器型号繁多,性能各异,但总的来说,仪器的基本结构是相似的,即由下面几部分组成:

**气路系统** 包括载气和检测器所用气体的气源(氮气或氦气、氢气、压缩空气等的钢瓶和/或气体发生器,气流管线)以及气流控制装置(压力表、针型阀、还可能有电磁阀、电子流量计)。

**进样系统** 其作用是有效地将样品导入色谱柱进行分离,如自动进样器、进样阀、各种进样口(如填充柱进样口、分流/不分流进样口、冷柱上进样口、程序升温进样口),以及顶空进样器、吹扫-捕集进样器、裂解进样器等辅助进样装置。

**柱系统** 包括柱加热箱、色谱柱、以及与进样口和检测器的接头。其中色谱柱本身的性能是分离成败的关键。

**检测系统** 用各种检测器检测色谱柱的流出物,如热导检测器(TCD)、火焰离子化检测器(FID)、氮磷检测器(NPD)、电子俘获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)、质谱检测器(MSD)、原子发射光谱检测器(AED)等。

**数据处理系统** 即对 GC 原始数据进行处理,画出色谱图,并获得相应的定性定量数据。

**控制系统** 主要是检测器、进样口和柱温的控制,检测信号的控制等。

图 3-1 所示为一台中档 GC 仪器的结构示意图,它可以同时配置两个进样口和两个检测器,用键盘实现控制,积分仪处理数据。这类

仪器是实际工作中使用最为广泛的。我们将在下面几节讨论 GC 仪器系统的具体配置。

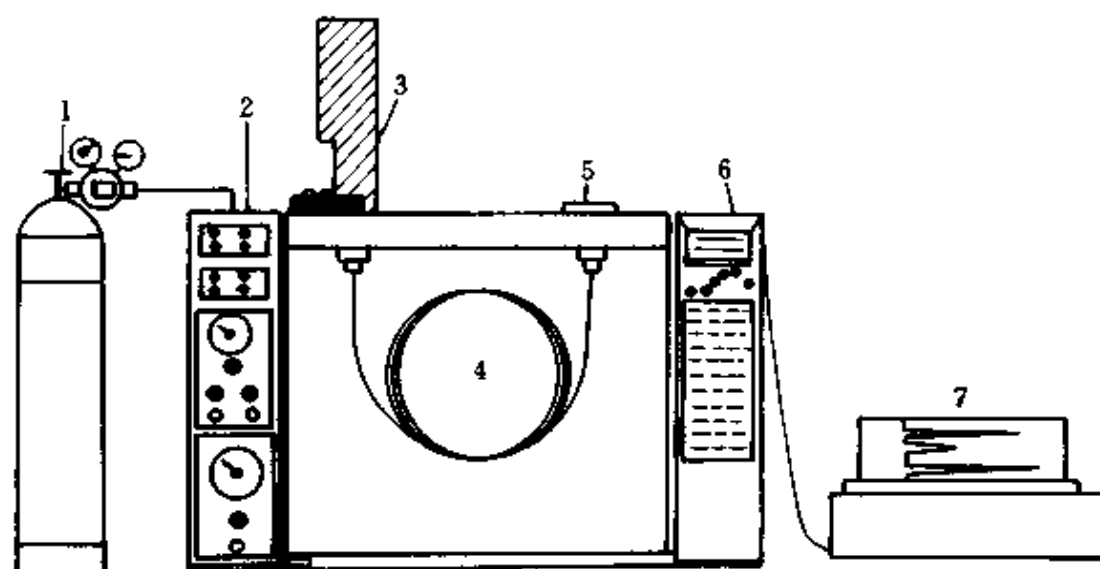


图 3-1 GC 仪器基本结构示意图

1—气源；2—气路控制系统；3—进样系统；4—柱系统；

5—检测系统；6—控制系统；7—数据处理系统

需要指出，现在很多高档仪器的自动化程度极高，往往将各种控制功能（包括温度控制、气流控制和信号控制）和数据处理功能集于一体，构成所谓工作站，全部通过计算机来实现。为了让读者了解当今 GC 技术的发展状况，我们在表 3-1 中列出了几种高档仪器的配置情况。

表 3-1 几种进口高档 GC 仪器的配置

| 仪器型号   | 厂商           | 气路系统                  | 进样系统       | 检测系统       | 控制及数据处理                    | 基本配置的尺寸、重量                     |
|--------|--------------|-----------------------|------------|------------|----------------------------|--------------------------------|
| HP6890 | 安捷伦<br>(原惠普) | 电子气路控制 (EPC)，也可选择手动控制 | 可同时配置两个进样口 | 可同时配置两个检测器 | 可全部由工作站控制，也可用积分仪控制；主机有控制键盘 | 58cm × 50cm × 54cm<br>49kg     |
| GC-17A | 岛津           | 高级气流控制 (AFC)，也可选择手动控制 | 可同时配置三个进样口 | 可同时配置三个检测器 | 可全部由工作站控制，也可用积分仪控制；主机有控制键盘 | 51.5cm × 43.7cm × 52cm<br>35kg |



续表

| 仪器型号           | 厂商     | 气路系统                   | 进样系统       | 检测系统       | 控制及数据处理                      | 基本配置的尺寸、重量                 |
|----------------|--------|------------------------|------------|------------|------------------------------|----------------------------|
| 3800GC         | 瓦里安    | 电子气流控制 (EFC), 也可选择手动控制 | 可同时配置三个进样口 | 可同时配置三个检测器 | 可全部由工作站控制, 也可用积分仪控制; 主机有控制键盘 | 66cm × 53cm × 53cm<br>43kg |
| AutoSystemXLGC | 帕金-埃尔默 | 可编程气流控制 (PPC)          | 可同时配置两个进样口 | 可同时配置两个检测器 | 可全部由工作站控制, 也可用积分仪控制; 主机有控制键盘 |                            |

## 二、仪器的选购

市场上有各种各样的 GC 仪器, 各生产厂商几乎一两年就推出一种新产品。就性能和价格而言, 差别是相当大的。一台国产的普通 GC 仪器, 3 万元人民币即可购得。而一台进口的高档仪器则要 3 万美元, 甚至更多。对用户来说, 选择余地当然很大。激烈的市场竞争也为用户提供了花最少的钱买到实用仪器的途径。那么, 我们如何选购一台令人满意的仪器呢? 这是一个相当复杂的问题, 在这里我们只能为读者提出几条原则性建议, 供购买仪器时参考。

首先让我们简单讨论一下当代 GC 仪器的某些发展趋势。总的来说, GC 仪器有两个明显的发展方向, 一是多功能高档型, 配置齐全, 可用于各种 GC 分析应用。如表 3-1 所列的几种仪器, 这类仪器主要用于研究与开发。二是实用化中档型, 针对绝大多数用户的实际情况, 在满足常规分析要求的前提下, 尽可能降低成本, 如 HP 6850, HP 4890 等型号。或者针对某一类具体应用 (如天然气分析) 设计专门化仪器。这类仪器主要用于常规分析。当然, 还有一类仪器是为特殊用途设计的, 如用于野外分析的便携式 GC、用于航天飞行器的微型 GC。

现在我们来讨论购买仪器的原则。第一, 实用性原则。所谓实用就是根据自己的分析需要, 选择能满足自己分析要求的仪器。因为在市场经济条件下, 应该考虑投入产出比, 而不应一味追求性能最好、功能齐全。举例来说, 如果是学校为学生开设基础 GC 实验, 就不一定要购置功能齐全的仪器, 那样反倒不利于学生掌握 GC 仪器的基本结构。

而如果是大型企业生产线上使用的工艺监测色谱仪，就必须要求性能可靠、分析速度快，不能因为监测数据出不来而影响整个生产线的运行。实用性的另一方面是购买仪器时不必带用不着的、起码是近期用不着的零备件。比如石化行业作油品分析的实验室就不一定要配备电子俘获检测器（ECD），因为 TCD 和 FID 就可以满足绝大多数分析要求了，而当你需要的时候再买来配上即可，这样在经济上是合算的。我们不应像过去计划经济条件下那样，只要申请到一笔钱就尽量一次花完。曾听到有的单位仪器已经报废了，还有不少零配件未开箱使用，造成了不必要的浪费。

第二是最佳性能价格比的原则，也就是花最少的钱买到最好的性能。这一条说来容易，做起来很难，需要我们在购买仪器时多作市场调研，货比多家。还要根据自己的分析要求确定哪些性能是必须达到的，哪些性能是可以降低要求的。这样就可在与厂商销售人员“砍价”时做到心中有数。要注意有些销售人员把他的产品吹得天花乱坠（这当然无可厚非），但事实上并不尽然。有的用户在购买仪器前先拿特定的样品让各厂商测试，以比较其性能，这不失为一种聪明的做法。

第三是良好售后服务的原则。记住：仪器越先进，越要求售后服务好，因为一般操作人员不可能去修理集成电路。有的公司开通了 800 免费咨询服务电话，有专门技术人员值班，回答用户的问题，随时帮助用户排除故障，深受用户欢迎。而也有的厂商售后服务较差，要么维修人员少，服务不及时，要么维修人员的水平有限。良好售后服务的另一方面是技术支持，即不仅培训仪器操作和维护，还为用户提供分析方法方面的技术咨询。这样的厂商自然受用户的欢迎。注意在签订仪器购买合同时，别忘了核实售后服务方面的条款。

第四是发展的原则，即今后增加仪器配件和升级的问题。现在很多仪器是积木式（或模块式）设计，第一次购买时不一定什么都买全，当今后需要时买来接上即可使用，不致由于技术的发展而使仪器过早被淘汰。还有软件的升级问题，这方面网络化是一个值得注意的发展趋势。如果仪器有网络功能，需要时可接在局域网或国际互联网上。今后这将是一个不得不考虑的问题，尤其是一些比较大的企业和大型实

验室，网络化将是一个必然要解决的问题。

以上所述，可以叫做选购仪器的四项基本原则，还有一些购买仪器的技术性问题，就不在此详述了。

## 第二节 气路系统

### 一、气源

气源就是为 GC 仪器提供载气和/或辅助气体的高压钢瓶或气体发生器。GC 对各种气体的纯度要求较高，比如作载气的氮气、氢气或氦气都要高纯级（99.999%）的，这是因为气体中的杂质会使检测器的噪声增大，还可能对色谱柱性能有影响。检测器辅助气体如果不纯，更会增大背景噪声，缩小检测器的线性范围，严重的会污染检测器。因此，实际工作中要在气源与仪器之间连接气体净化装置。

气体中的杂质主要是一些永久气体、低分子有机化合物和水蒸气，故一般采用装有分子筛（如 5A 分子筛或 13X 分子筛）的过滤器以吸附有机杂质，采用变色硅胶除去水蒸气。实际操作时可根据检测器的噪声水平判断气体的纯度，如果噪声明显增大，就要首先检查气体纯度。要定期更换净化装置中的填料，分子筛可以重新活化后再使用。活化方法是將分子筛从过滤装置中取出，置于坩埚中，置于马福炉内加热到 400~600℃，活化 4~6h。至于硅胶则可根据颜色变化来判断是否失效，当颜色变红时，就要重新活化。方法是在烘箱中 140℃ 左右加热 2h 即可。注意重新装填过滤装置时，要除去填料中的粉末，以避免其被载气带入色谱系统，造成气路堵塞。比较简单的办法是在一个过滤器内装一半硅胶、一半分子筛，这样，一旦硅胶变色，就可更换全部填料。大部分 GC 仪器本身带有气体净化器，也要注意定期更换填料。即使这样的仪器，也应该在气源和仪器之间附加一个净化装置。

至于采用什么样的气源，是用高压钢瓶，还是气体发生器，这要看具体情况而定。笔者认为，如果实验室更换钢瓶方便，还是使用钢瓶为好，因为气体厂一般能保证质量，成本也不太高。但如果更换钢瓶不便，怕因此而耽误实验，就使用气体发生器。目前市场上有各种空气压缩机，氢气发生器和氮气发生器，不过需要特别注意纯度问题。

空气压缩机是以实验室空气为气体来源的，且一些空气压缩机可能将油带入气体，故有机杂质含量可能会高一些，净化装置就是必不可少的，且要经常更换。如果用钢瓶时 3 个月更换一次过滤器填料就可以时，用气体发生器就要每月更换一次。当然还要看实验室环境气体本身的质量而定。使用气体发生器的好处是方便省事，不用频繁更换钢瓶，特别是一些仪器使用率极高的实验室。但一次性投资要大一些。

另一方面，从安全角度看，氢气钢瓶必须放置到实验室以外的安全地方，有可能给工作带来不便，故笔者建议使用氢气发生器，这类产品的质量在国内已经过关，价格也不高。需要指出，当用氦气或氩气做载气时（如 GC/MS），目前只能使用钢瓶，因为尚无此类气体发生器供实验室使用。

## 二、气路控制系统

GC 仪器的气路控制系统好坏直接影响分析重现性，尤其是在毛细管 GC 中，柱内载气流量一般为 1~3ml/min 之间，如果控制不精确，就会造成保留时间的不重现。因此，在 GC 仪器中，往往采用多级控制方法。如图 3-2 所示为典型的双进样口（填充柱和分流/不分流进样口）、双柱（填充柱和毛细管柱）、双检测器（TCD 和 FID）仪器配置的气路控制示意图。

从钢瓶（1、2、3）出来的气体首先要经过减压阀（4）减压，GC 要求的气源压力约为 4MPa，压力太小会影响后面气路上有关阀件的正常工作。如果是用气体发生器，就不需要减压阀了。大部分气体发生器的输出压力均为 4MPa。气体经过净化装置（5）后进入 GC 仪器。稳压阀（6）用于控制各种气体进入 GC 的总压力，通过压力表可以测出具体压力值。作为检测器（如 FID）用辅助气的氢气（燃烧气）和压缩空气（助燃气）分别经针型阀（11）和（12）调节后，直接进入检测器（FID、NPD、FPD 均使用这两种气体）。载气气路稍微复杂一些，它先经两个三通接头（7）分成三路，其中一路到填充柱进样口（23），一路到毛细管柱分流/不分流进样口（14），另一路则作为毛细管柱的尾吹气经针型阀（10）调节后在柱出口处接入检测器。

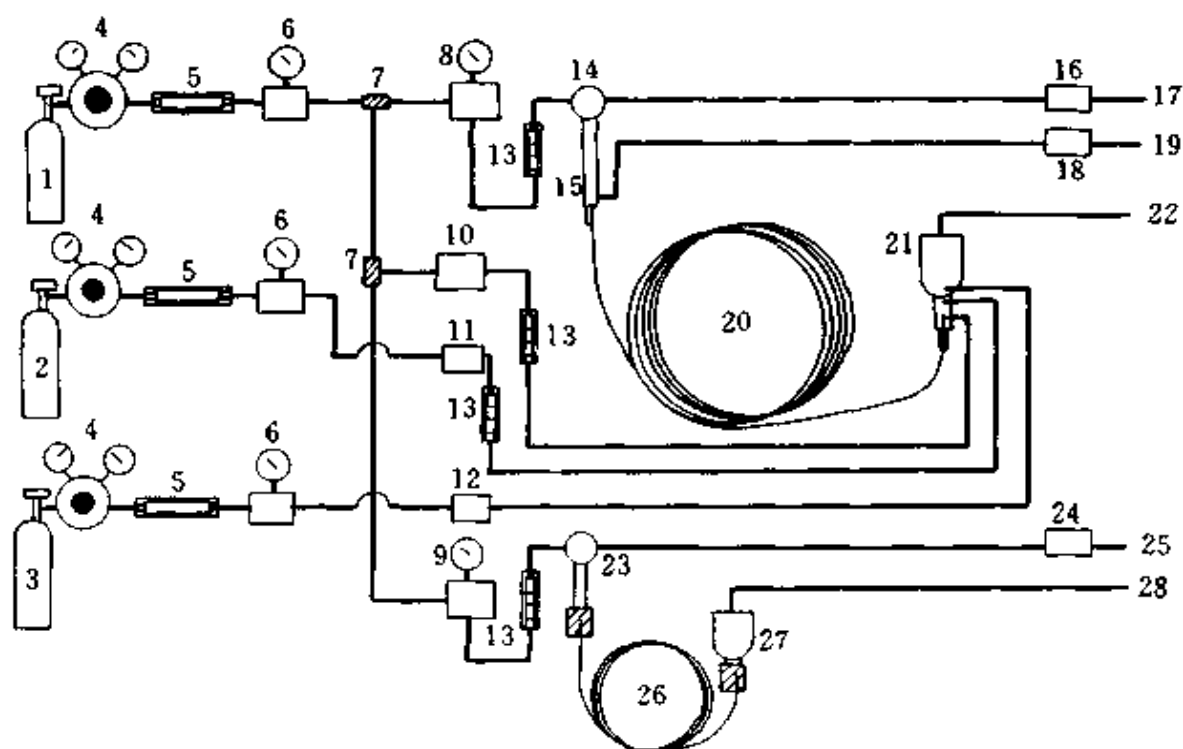


图 3-2 典型双柱仪器系统的气路控制示意图

1—载气（氮气或氦气）；2—氢气；3—压缩空气；4—减压阀（若采用气体发生器就可不用减压阀）；5—气体净化器；6—稳压阀及压力表；7—三通连接头；8—分流/不分流进样口柱前压调节阀及压力表；9—填充柱进样口柱前压调节阀及压力表；10—尾吹气调节阀；11—氢气调节阀；12—空气调节阀；13—流量计（有些仪器不安装流量计）；14—分流/不分流进样口；15—分流器；16—隔垫吹扫气调节阀；17—隔垫吹扫放空口；18—分流流量控制阀；19—分流气放空口；20—毛细管柱；21—FID 检测器；22—检测器放空出口；23—填充柱进样口；24—隔垫吹扫气调节阀；25—隔垫吹扫放空口；26—填充柱；27—TCD 检测器；28—TCD 放空口

两个进样口的共同之处在于，一是都有柱前压调节阀和压力表（8，9），以控制色谱柱的载气流速。流量计（13）可以读出载气流量，不过有些仪器已不安装流量计了，而是用压力表指示流量。第二个共同点是隔垫吹扫气（也有些仪器的填充柱进样口不用隔垫吹扫气），以消除进样口密封垫中的挥发物对分析的干扰。隔垫吹扫气的流量分别用阀（16）和（24）控制，一般流量为  $2 \sim 3 \text{ ml/min}$ 。两个进样口最大的不同是毛细管柱分流/不分流进样口有分流装置，故多一个阀（18）以控制分流流量。需要说明，不同仪器的气路控制系统并不是完全相同的，特别是分流气流的控制，会因生产厂家的不同而不同，读者应

在实际操作中注意。还有载气控制模式，有的仪器用恒压模式，即分析过程中，柱前压保持恒定，不随柱温而变化。有的则采用恒流模式，即随着柱温变化自动调节压力，使载气流量保持恒定。安装电子气路控制（EPC）系统的仪器，可由用户来选择使用恒流或恒压控制模式。

一个值得注意的问题是，分流放空口和检测器放空口应采用管道将气体接至室外，以免分析有毒有害物质时造成室内空气污染。用氢气作载气时还有安全问题。隔垫吹扫气一般可不接到室外，但用氢气作载气时最好还是放空到室外。

此外，需要强调一点，图 3-2 的气路控制系统中，TCD 为单丝检测器，故填充柱系统只用一路载气即可（检测器本身还需要一路参比气）。如果是双丝 TCD，则填充柱应为双气路，这也是某些仪器之所以要同时配置三个进样口和三个检测器的原因之一。

在实际操作中，气路系统最需要注意，也是最常出现的问题是泄漏。一旦某处发生泄漏，轻则影响仪器正常工作，重则造成意外事故（如氢气泄漏就可能引起爆炸），所以要注意经常检漏。最简单的检漏方法是用毛刷或毛笔蘸上肥皂水，在接头处或可能发生泄漏的管道上涂抹，有吹气泡的现象出现时说明此处漏气。另一种检漏方法叫做分段检漏法，即先将色谱柱出口卸下，用一堵头将其堵上。然后打开载气，观察流量计转子，如果 1~2min 后，转子落到流量计底部，说明色谱柱之前的气路不漏气，反之，则有漏气处。为找到确切漏气点，可再将色谱柱卸下，用密封堵头封死进样口的出口，再观察流量计转子。依此类推，直到发现漏气点为止。对于接头漏气，可用拧紧或更换密封垫的方法解决，管道漏气则要更换新的管道。注意，多次进样后，进样口密封垫是最可能发生漏气的地方，故有漏气现象时应首先检查并更换此密封垫。如果使用 EPC 系统，就可以在一定程度上实现自动检漏。下面就简单讨论一下 EPC。

EPC 是 20 世纪 90 年代初出现的新技术，首先由惠普公司，即现在的安捷伦科技公司推出。其他厂家很快也采用类似的技术，尽管采用了不同的名称。如岛津公司叫高级气流控制（AFC），瓦里安公司叫电子流量控制（EFC），PE 公司则叫可编程气路控制（PPC）。实际上

都是采用电子压力传感器和电子流量控制器，通过计算机来实现压力和流量的自动控制。这种技术用于 GC 的主要优点是：

(1) 流量控制准确，重现性好 采用 EPC 后，由于载气流量变化引起的保留时间误差可小于 0.02%RSD。表 3-2 列出了压力传感器和流量传感器的技术指标。

表 3-2 压力传感器和流量传感器的技术指标（用于载气控制）

| 传感器  | 压力传感器                                | 流量传感器                                                                                                                                                                              |
|------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 准确度  | $\pm 2\%$ (全量程范围)                    | $< \pm 5\%$ (不同气体有所不同)                                                                                                                                                             |
| 重现性  | $\pm 0.05\%$ psi                     | 设定值的 $\pm 0.35\%$                                                                                                                                                                  |
| 温度系数 | $\pm 0.01\%$ psi/ $^{\circ}\text{C}$ | 对于 $\text{N}_2$ 或 $\text{Ar}/\text{CH}_4$ : $\pm 0.50(\text{ml}/\text{min})/^{\circ}\text{C}$<br>对于 $\text{H}_2$ 或 $\text{He}$ : $\pm 0.20(\text{ml}/\text{min})/^{\circ}\text{C}$ |
| 偏移   | $\pm 0.1\%$ psi/6 个月                 |                                                                                                                                                                                    |

(2) 可实现载气的多模式操作 如恒流操作、恒压操作和压力编程操作。这对优化分离更为有利。特别是压力编程操作在优化进样条件方面有重要意义。

(3) 使仪器体积更小 因为不再需要各种机械阀和压力表，故仪器显得更为简洁，也不再有机机械阀故障。

(4) 使仪器自动化程度更高 只要仪器出厂时校正好 EPC，操作人员就只需通过计算机输入色谱柱尺寸和所需流量（或流速）或柱前压，软件就会自动计算并设置好各个压力参数，从而使 GC 工作效率更高。当然，对于高要求的分析，还是需要对 EPC 定期进行校正。

(5) 仪器更省气 EPC 具有节省气体的功能，当一段时间不进样分析时，仪器可自动开启省气功能，将载气流速降低（具体数值可人为设定）。需要进样分析时，仪器在几秒钟之内就可恢复原来的条件。有人以氮气作载气为例作过计算，采用 EPC 三年工作所省的氮气价值就相当于一台新的 GC 仪器。所以说，EPC 可使分析成本减低。

(6) 操作更安全 EPC 可自动检测 GC 系统内的漏气，因为有漏气发生时压力就会下降，比如毛细管柱在柱箱内断裂，柱前压就会很快降低。EPC 检测到压力意外下降时，就会自动切断有关气体或所有气体，同时报警。这就在一定程度上保证了仪器和实验人员的安全。

(7) 分析结果更可靠 因为有了 EPC, 就很容易将分析过程中各种气体的压力和流量参数自动记录下来, 实验人员可据此判断分析条件有无波动, 从而对分析结果的可靠性更有信心。另一方面, 分析结果有问题时, 也可通过检查这些原始记录找到相应的原因。

综上所述, EPC 的优点是很吸引人的。但要说其局限性也不是没有, 比如现在的价格还较高, 还有使用一定时间后可能需要重新校正。像一些计量认证单位, 在认证复查时, 可能要求进行校正。目前 EPC 只安装在高档仪器上, 用计算机控制。中低档仪器一般无此功能。

### 第三节 进样系统

#### 一、进样口结构与技术指标

GC 进样系统包括样品引入装置(如注射器和自动进样器)和汽化室(进样口), 这里我们先讨论进样口。要获得良好的 GC 分析结果, 首先要将样品定量引入色谱系统, 并使样品有效地汽化。然后用载气将样品快速“扫入”色谱柱。为此, 要注意以下几项技术指标:

##### 1. 操作温度范围

一般仪器的最高汽化温度为  $350\sim 420^{\circ}\text{C}$ , 有的可达  $450^{\circ}\text{C}$ 。技术上讲, 这一温度设置还可以更高, 但由于色谱柱的最高使用温度一般不超过  $400^{\circ}\text{C}$ , 所以没有必要设计更高的汽化温度。大部分 GC 应用的汽化温度在  $400^{\circ}\text{C}$  以下, 高档仪器的汽化室有程序升温功能。

##### 2. 载气压力和流量设定范围

常见仪器的载气压力范围为  $0\sim 100\text{psi}$ , 流量范围在  $0\sim 200\text{ml/min}$  之间。当配置了 EPC 后, 压力和流量范围会更大。比如, 快速 GC (见第八章) 往往需要很大的分流比, 故载气流量应足够大。HP 6890 GC 的载气流量范围为氮气  $0\sim 200\text{ml/min}$ 、氢气或氦气  $0\sim 1\ 000\text{ml/min}$ , 且可作程序变化。

##### 3. 死体积

汽化室的死体积应足够小, 以保证样品进入色谱柱的初始谱带尽可能窄, 从而减少柱外效应。但死体积太小时, 又会因样品汽化后体积膨胀而引起压力的剧烈波动, 严重时会造成样品的“倒灌”, 反而增



大了柱外效应。常见汽化室的死体积为  $0.2 \sim 1\text{ml}$ 。

#### 4. 惰性

汽化室内壁应具有足够的惰性，不对样品发生吸附作用或化学反应，也不能对样品的分解有催化作用。为此，在汽化室的不锈钢套管中要插入一个石英玻璃衬管（参见图 3-3 与图 3-7）。

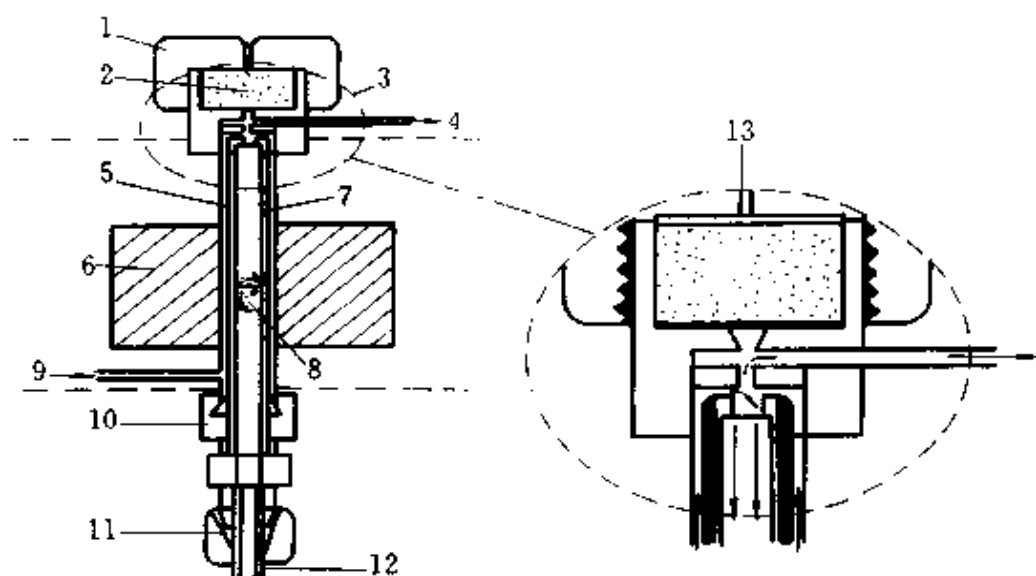


图 3-3 填充柱进样口结构及隔垫吹扫原理示意图

1—固定隔垫的螺母；2—隔垫；3—隔垫吹扫装置；4—隔垫吹扫气出口；5—汽化室；  
6—加热块；7—玻璃衬管；8—石英玻璃毛；9—载气入口；10—柱连接件固定螺母；  
11—色谱柱固定螺母；12—色谱柱；13—3 的放大图

#### 5. 隔垫吹扫功能

因为进样隔垫一般为硅橡胶材料制成，其中不可避免地含有一些残留溶剂和/或低分子齐聚物。再则，由于汽化室高温的影响，硅橡胶会发生部分降解。这些残留溶剂和降解产物如果进入色谱柱，就可能出现“鬼峰”（即不是样品本身的峰），影响分析。隔垫吹扫就是消除这一现象的有效方法。

图 3-3 是一个填充柱进样口的结构示意图及隔垫吹扫装置的放大图。可以看到，载气进入进样装置后，先经过加热块预热，这样可保证汽化温度的稳定。然后，大部分载气进入衬管起载气的作用，同时有一部分（ $2\text{ml/min}$  左右）向上流动，并从隔垫下方吹扫过，最后放空。

从隔垫排出的可挥发物就随这一隔垫吹扫气流排出系统外。而样品是在衬管内汽化，故不会随隔垫吹扫气流流失。

从图 3-3 还可以看出，衬管内轴向上各处的温度是不相等的。有人做过实际测定，结果如图 3-4 所示。当设定汽化温度为  $350^{\circ}\text{C}$  时，相对于不同的柱箱温度有不同的

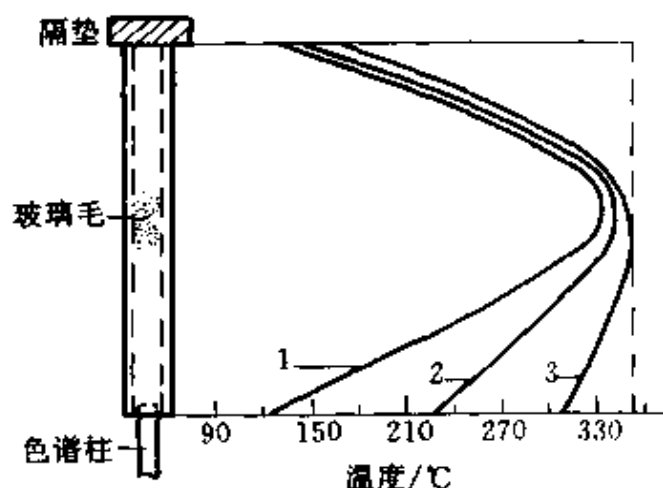


图 3-4 汽化室温度（设定为  $350^{\circ}\text{C}$ ）分布示意图

1—柱箱温度为  $35^{\circ}\text{C}$ ；2—柱箱温度为  $150^{\circ}\text{C}$ ；3—柱箱温度为  $300^{\circ}\text{C}$

于不同的柱箱温度有不同的温度分布，而隔垫的温度要比设定汽化温度低很多。这样可防止隔垫的快速老化，同时也告诉我们，进样时注射器一定要插到底，使针尖到达衬管中部最高温度区，以保证样品的快速汽化。衬管中部塞有一些硅烷化处理过的石英玻璃毛，其作用是使针尖的样品尽快分散以加速汽化，避免注射针“歧视”效应（见“三、手动进样与自动进样”的有关讨论）。另一个作用是防止样品中的固体颗粒或从隔垫掉下来的碎屑进入色谱柱。

6. 对于毛细管柱进样口，还有一个分流比的设定问题

常用分流比为  $20 \sim 200:1$ ，做快速 GC 分析时，要求分流比很高，有时需要达到  $5000:1$  或更高。有关分流比的测定问题将在下一章讨论。

## 二、常用 GC 进样口及其选择

表 3-3 列出了常用 GC 进样口和进样技术的特点，各种进样技术的详细情况我们将在以后的章节中讨论。这里首先介绍选择进样方式要考虑的几个问题。

在 GC 方法开发一节中我们曾讲到，仪器的配置要依据分析目的、样品的性质以及所选色谱柱来确定。而在仪器配置中，进样口的选择与操作对分析结果的准确度和重现性有着直接影响。特别是毛细管柱

柱容量小, 进样口性能的影响更为明显。前面我们讨论了进样口的技术参数, 那么, 进样口和操作参数的选择应注意些什么问题呢?

表 3-3 常见 GC 进样口和进样技术

| 进样口和进样技术  | 特 点                                                                                        | 参 看    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 填充柱进样口    | 最简单的进样口。所有汽化的样品均进入色谱柱, 可接玻璃和不锈钢填充柱, 也可接大口径毛细管柱进行直接进样                                       | 第四章第一节 |
| 分流/不分流进样口 | 最常用的毛细管柱进样口。分流进样最为普遍, 操作简单, 但有分流歧视和样品可能分解的问题。不分流进样虽然操作复杂一些, 但分析灵敏度高, 常用于痕量分析               | 第四章第二节 |
| 冷柱上进样口    | 样品以液体形态直接进入色谱柱, 无分流歧视问题。分析精度高, 重现性好。尤其适用于沸点范围宽、或热不稳定的样品, 也常用于痕量分析 (可进行柱上浓缩)                | 第四章第三节 |
| 程序升温汽化进样口 | 将分流/不分流进样和冷柱上进样结合起来, 功能多, 适用范围广, 是较为理想的 GC 进样口                                             | 第四章第四节 |
| 大体积进样     | 采用程序升温汽化或冷柱上进样口, 配合以溶剂放空功能, 进样量可达几百微升, 甚至更高, 可大大提高分析灵敏度, 在环境分析中应用广泛, 但操作较为复杂               | 第四章第五节 |
| 阀进样       | 常用六通阀定量引入气体或液体样品, 重现性好, 容易实现自动化。但进样对峰展宽的影响大, 常用于永久气体的分析, 以及化工工艺过程中物料流的监测                   | 第四章第六节 |
| 顶空进样      | 只取复杂样品基体上方的气体部分进行分析, 有静态顶空和动态顶空 (吹扫-捕集) 之分, 适合于环境分析 (如水中有机污染物)、食品分析 (如气味分析) 及固体材料中的可挥发物分析等 | 第六章    |
| 裂解进样      | 在严格控制的高温下将不能汽化或部分不能汽化的样品裂解成可汽化的小分子化合物, 进而用 GC 分析, 适合于聚合物样品或地矿样品等                           | 第七章    |

### 1. 样品的稳定性

对于热稳定的样品, 分流/不分流进样口是优先的选择。但对热不稳定的样品、或者有易分解组分的样品, 就必须考虑进样口温度的设置以及汽化室的惰性问题。进样口温度高, 或者汽化室内表面有活性催化点 (如金属或玻璃表面的金属离子), 就可能引起样品组分的分解。采用不分流进样时, 更容易发生样品的降解, 从而使色谱图上出现更多的峰, 使分析准确度下降。因此, 在保证样品有效汽化的前提下, 进样口温度低一些有助于防止样品的分解。采用高的分流流量、对进样

口内表面进行脱活处理都是防止样品降解的措施。如采用这些措施后样品仍然会分解，就应考虑用冷柱上进样技术。

## 2. 进样口对峰展宽的影响

对于填充柱来说，这个问题可以忽略。而对于分离效率极高的毛细管柱，柱内峰展宽远比填充柱小，故进样口或进样技术的影响就是必须考虑的问题。原则上讲，消除进样口对峰展宽的影响就是要使进入色谱柱的样品初始谱带尽可能窄。一般地讲，进样量小一些、进样口温度高一些、载气流速快一些、汽化室体积小一些、分流比大一些，都对窄的初始谱带宽度有利。此外，还可利用进样过程中的聚焦技术来减小初始谱带宽度。为进一步理解聚焦技术，我们先简单讨论一下进样口造成峰展宽的机理。

进样口造成峰展宽的机理有两种，一是时间上的展宽，二是空间上的展宽。时间上的峰展宽是由样品蒸气从进样口到色谱柱的转移速度决定的。速度越快，初始峰宽越小。而空间上的峰展宽则是样品进入色谱柱头时产生的。如不分流进样和冷柱上进样时，样品进入柱头会发生部分或全部冷凝。冷凝的液体样品会在载气的吹扫下移动，从而在一定的长度上分布，这一长度就是初始峰宽。如果样品与固定相的相容性不好，还会形成液滴而分布。这就使初始峰宽进一步加大，严重的还会造成分裂峰。那么，如何来消除这些影响呢？通常采用如下几种聚焦技术。

(1) 固定相聚焦 这是最常用的聚焦技术，但只能用于程序升温分析。在 GC 中，保留时间是柱温的指数函数，故柱温低时，样品从汽化室进入色谱柱后的移动速度就会大为减慢。这时固定相与样品相互作用，从而使样品组分聚焦到一个窄的谱带中。由此可见，实现固定相聚焦的条件是初始柱温要低，样品与固定相的相容性要好（可用极性相似相容规律来判断）。

(2) 溶剂聚焦 样品在柱头部分或全部冷凝以后，溶剂开始挥发，与溶剂挥发性接近的组分就会浓缩在未挥发的溶剂中，从而产生很窄的初始谱带。这就是溶剂聚焦，也叫溶剂效应。如图 3-5 所示，当使用己烷作溶剂进行不分流进样时，由于其沸点低于初始柱温，且与样品

$C_{11}$ 和 $C_{12}$ 的沸点相差大,故无溶剂聚焦发生。但改用辛烷作溶剂后,同样的分析条件下, $C_{11}$ 和 $C_{12}$ 的峰明显变窄。所以,根据样品组分的沸点和初始柱温来选择合适的溶剂,往往可以抑制进样过程对峰展宽的影响。

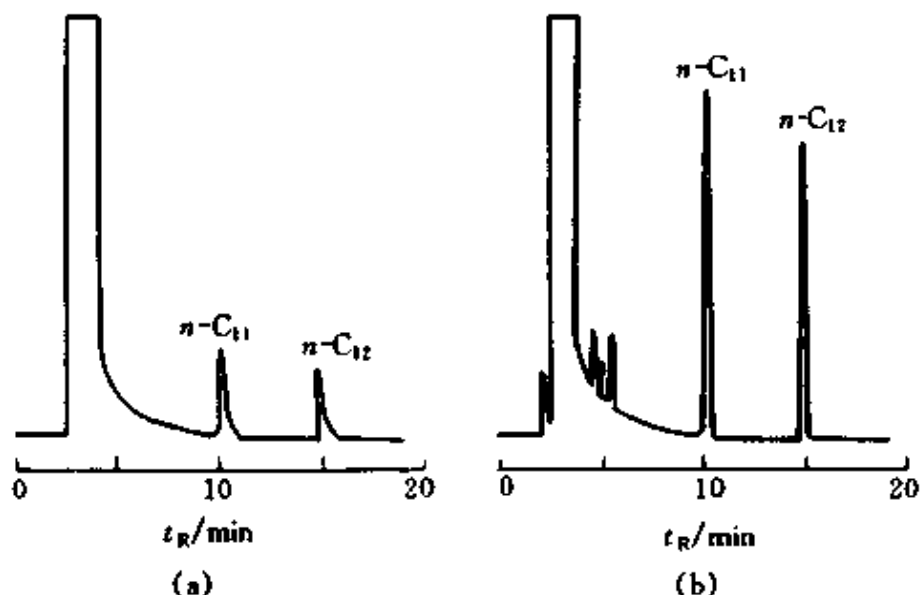


图 3-5 溶剂聚焦的作用

(a) 己烷为溶剂沸点  $68^{\circ}\text{C}$ ; (b) 辛烷为溶剂沸点  $125^{\circ}\text{C}$

条件: 不分流进样  $2\mu\text{l}$ , 样品浓度  $50\mu\text{g/ml}$  ( $C_{11}$ 、 $C_{12}$ ),

OV-101 毛细管柱,  $115^{\circ}\text{C}$  恒温分析

(3) 热聚焦 样品在进入柱头冷凝的过程中,由于溶剂先进入色谱柱而导致溶质发生浓缩,这就是热聚焦。当柱温达到溶质汽化温度后,样品就以很窄的谱带进入色谱柱。可见低的初始柱温是热聚焦的关键。在冷柱上进样时,采用液态氮气或二氧化碳使柱头处于低温下,就是为了实现冷冻聚焦(即热聚焦)。一般实现热聚焦的条件是初始柱温低于待分析样品的沸点  $150^{\circ}\text{C}$ 。在此条件下,热聚焦与色谱过程无关,它只需要有一个使样品蒸气冷凝的表面。实际应用中,热聚焦往往伴随有固定相聚焦发生,甚至一个聚焦过程是以上三种聚焦作用的结合。只是在特定条件下,何种聚焦作用起主导作用而已。我们之所以分开讨论是为了理解其机理。

### 3. 保留间隙管的使用

使用保留间隙管是另一种减小初始谱带宽度的有效方法。所谓保留间隙管，就是连接在进样口和色谱柱之间的一段空管。它只是为样品冷凝提供一个空间，而对汽化的溶剂和溶质均无保留作用。需要指出，保留间隙管的另一个作用是防止不挥发的样品组分进入色谱柱。在后面叙述冷柱上进样口和大体积进样技术时，常会遇到使用保留间隙管的问题。这里先就其原理作一介绍。

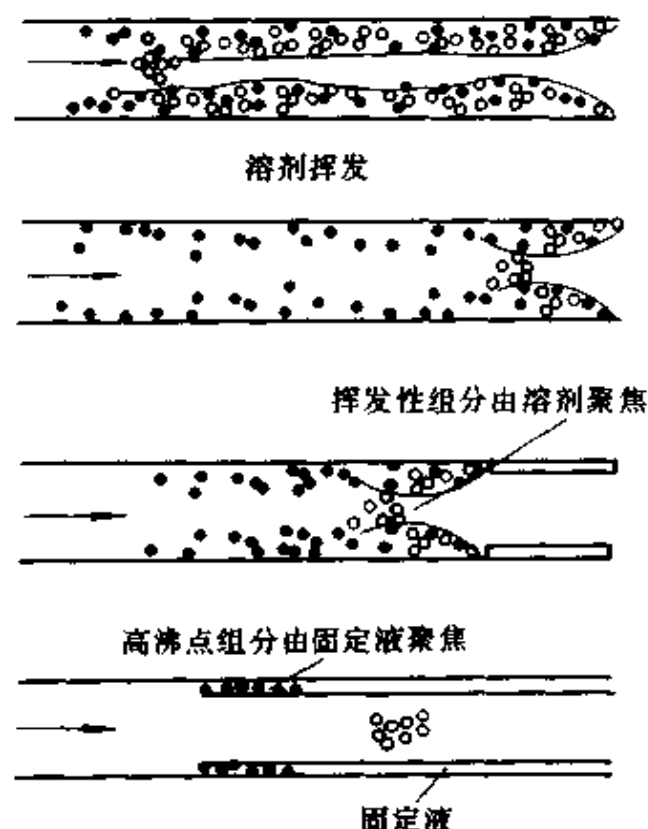


图 3-6 保留间隙管的工作原理示意图

如图 3-6 所示，当样品离开进样口进入保留间隙管后，由于低温而冷凝下来。因为该管内无固定相，所以不同样品组分不会因与固定相的作用不同而相互分离，重要的是样品液体的分布长度变小了。而后，随着溶剂的汽化，所有溶质随载气进入分析柱头，在此处就会发生溶剂聚焦和固定相聚焦（ $k < 5$  的峰多发生溶剂聚焦， $k > 5$  的峰则多发生固定相聚焦），从而减小了初始样品谱带宽度。

样品分析中如果发现峰展宽严重并出现了分裂峰，就应考虑使用保留间隙管。保留间

隙管的长度一般为 0.5m 左右（1 $\mu$ l 进样量约需要 30cm 长的保留间隙管），常用空的石英毛细管柱材料。注意，保留间隙管必须很好地脱活，以防止它造成峰的拖尾或样品分解。一般非极性溶剂需要非极性脱活的保留间隙管，极性溶剂需要极性脱活的保留间隙管。

#### 4. 隔垫和衬管

本节开始时我们讨论了隔垫吹扫的问题。与隔垫有关的还有老化漏气的问题，所以，要注意选择适当耐高温的隔垫，并定期检查是否

漏气，需要及时更换，以保证分析的正常进行。

关于衬管，现在有多种型号可供选择，多为玻璃或石英材料制成。图 3-7 给出了几种常见的衬管结构。至于具体选择，我们将在下一章讨论，这里只是强调几个普遍性的问题：

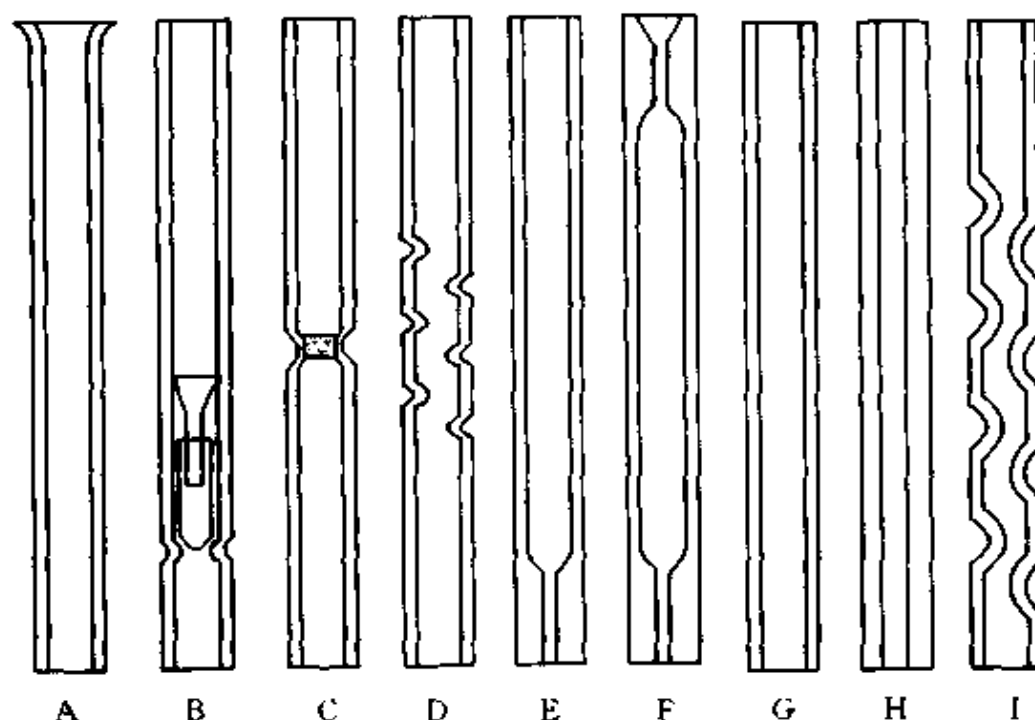


图 3-7 常用 GC 进样口衬管的结构

A—用于填充柱进样口；B~G—用于毛细管柱分流进样；

G 和 H—用于不分流进样；G、H 和 I—用于程序升温汽化进样口

① 衬管能起到保护色谱柱的作用。在分流/不分流进样时，不挥发的样品组分会滞留在衬管中而不进入色谱柱。如果这些污染物在衬管内积存一定量后，就会对分析产生直接影响。比如，它会吸附极性样品组分而造成峰拖尾，甚至峰分裂，还会出现鬼峰。因此，一定要保持衬管干净，注意及时清洗和更换。

② 衬管内表面的活性点可能导致样品被吸附或分解，故要进行脱活处理。常用的方法是硅烷化，但在高温下工作时，硅烷化的有效期只有几天。因此在分析极性样品时，要注意及时更换衬管或重新硅烷化。

③ 衬管中是否应填充填料，要依具体情况而定。一般填少量经硅

烷化处理的石英玻璃毛可防止注射器针尖的歧视作用（见下面手动进样应注意的问题中的讨论），加速样品汽化；还可避免颗粒物堵塞色谱柱。样品中难挥发物含量高时，还可填充一些固体吸附剂或色谱固定相，以达到样品预分离的效果，但也同时增加了样品分解和吸附的可能性，故应依据实际样品情况而决定。

④ 衬管容积是影响分析质量的重要参数，基本要求是衬管容积至少要等于样品中溶剂汽化后的体积。常用溶剂汽化后体积要膨胀150~500倍。如果衬管容积太小，会引起汽化样品的“倒灌”，以及柱前压突变，这对分析都是不利的。反之，如果容积太大，又会带来不必要的柱外效应，使样品初始谱带展宽。故在实际工作中要注意衬管容积与样品的匹配性。

### 三、手动进样与自动进样

要比较手动进样和自动进样的孰优孰劣，读者也许会觉得多余，但是，进样时，特别是手动进样时应注意的一些问题，还是有必要作简单的说明。此外，要介绍一些自动进样器的新特点。

#### 1. 手动进样应注意的问题

犹如医院里的护士打针，有的可让患者在不知不觉中就完成了注射，而有的则会让患者感到痛苦。GC中手动进样技术的熟练与否，也直接影响到分析结果的好坏。好的进样技术的主要要求（针对常规液体样品）是：

（1）注射速度快 注射速度慢时会使样品的汽化过程变长，导致样品进入色谱柱的初始谱带变宽。正确的注射方法应当是：取样后，一手持注射器（防止汽化室的高气压将针芯吹出），另一只手保护针尖（防止插入隔垫时弯曲），先小心地将注射针头穿过隔垫，随即以最快的速度将注射器插到底，与此同时迅速将样品注入汽化室（注意不要使针芯弯曲），然后快速拔出注射器。注射样品所用时间及注射器在汽化室中停留的时间越短越好，且每次注射的过程越重现越好。

（2）取样准确而重现 即取样量要准确，抽取样品的速度要重现，以保证进样的重现性。特别是黏度大的样品，要避免在注射器中形成气泡。防止产生气泡的办法是将注射器插入样品溶液，多次推拉针芯，



推下时要快，拉起时要慢。最后可能会有很小的气泡在针管中，不易除去。这时可以取多于实际进样量的样品（比如，进样量为  $1\mu\text{l}$ ，可取  $2\sim 3\mu\text{l}$  样品），然后将针尖朝上，用手指轻轻弹击针管，气泡就会跑到液体的上方。再将多余的样品推出针管，气泡也就排出去了。这跟护士打针时避免将空气注射进体内的道理是一样的。要使取样量准确，也是这样倒置注射器，使视线与针管中的液面处于同一水平上。然后推压针芯到所需刻度。至于针尖外面粘附的一部分样品，可用一片滤纸快速擦拭而除去（注意不能让滤纸吸去针管内的样品），也可不管它，因为它会被进样隔垫擦去（但这会加速隔垫的老化），而隔垫的问题则由隔垫吹扫来解决。

（3）避免样品之间的相互干扰 如果进样时注射器内有上一个样品的残留组分，就会干扰下一个样品的分析，带来定量误差。在色谱中这叫做记忆效应，是必须消除的。具体办法是洗针。取样前先用样品溶剂洗针至少 3 次（抽满针管的三分之二，再排出）。再用要分析的样品洗针至少 3 次，然后取样（多次上下抽动），这样基本上可消除记忆效应。如果同时有几个样品进行分析，且要交替进样（如用外标法分析时，可能对标样和实际样品交替进样），则最好是每个样品各用一个注射器，既能避免样品之间的相互干扰，又不至于消耗太多的样品（可用的样品量小时，这是要考虑的问题）。

（4）选用合适的注射器 GC 分析最常用的是  $10\mu\text{l}$  微量注射器，其进样量一般不要小于  $1\mu\text{l}$ 。如果进样量要控制在  $1\mu\text{l}$  以下，就应采用  $5\mu\text{l}$  或  $1\mu\text{l}$  的注射器。此时要注意， $5\mu\text{l}$  或  $1\mu\text{l}$  的注射器往往是将样品抽在针尖内，因此观察不到针管中的液面，故很可能抽入气泡。取样时反复推拉针芯，以确保针尖内没有气泡。

（5）减少注射歧视 所谓注射歧视是指注射针插入 GC 进样口时，针尖内的溶剂和样品中的易挥发组分首先开始汽化；无论注射速度多快，不同沸点的组分总是有汽化速度的差异。当注射完毕抽出针尖时，注射器中残留样品的组成就与实际样品的组成有所不同。显然，高沸点组分残留的要多一些。换句话说，进入色谱柱的样品中的高沸点组分含量可能低于实际样品，从而造成定量分析的误差。如果能保

证每次进样的速度严格一致(如用自动进样器),经标样校正后,可忽略这一歧视作用。但用手动进样时这是难以达到的。所以必要时应使用热针进样或溶剂冲洗进样技术。前者是指取样前先将注射针插入汽化室预热一定时间,然后再按正常方法进样;后者则是取样前先在注射器中抽入一定量的溶剂,再抽取样。这样在注射样品时,溶剂有可能将样品全部冲洗进入汽化室。相比之下,溶剂冲洗进样的操作较为简单有效,但应注意所用溶剂量太大会造成色谱柱超载。

## 2. 自动进样器的新特点

一般认为用自动进样器进样的好处是进样量重现、可实现自动分析,减轻分析人员的劳动强度,提高工作效率。这无疑是对的。当你的仪器配置了先进的自动进样器后,你只要将样品准备好,置于样品盘上,编制好分析序列,仪器就可按你的要求进行连续的自动分析,而无需有人照看。随着GC进样技术的发展,一台自动进样器所能提供的功能已远远超过了上面所述。比如,HP7683自动液体进样器还提供如下功能:

(1) 可变注射速度 可根据样品设置不同的注射速度。快速注射可以消除针尖的歧视效应,提高进样重现性。慢速注射进样则可保证高黏度样品的有效进样。

(2) 进样体积范围宽 可采用 $5\mu\text{l}$ 、 $10\mu\text{l}$ 、 $25\mu\text{l}$ 、 $50\mu\text{l}$ 和 $100\mu\text{l}$ 注射器,进样体积从 $0.5\mu\text{l}$ 到 $50\mu\text{l}$ 可变,能进行大体积进样,从而使可直接分析的样品浓度范围大为扩展,一般不用进行样品的预浓缩或稀释。采用微量样品瓶时, $10\mu\text{l}$ 的总样品量,自动进样器可成功地进行连续8次 $1\mu\text{l}$ 的进样。

(3) 适用于多种进样模式 如分流/不分流进样、多次注射进样(大体积进样)等,且可设定用两种溶剂自动清洗注射器,最多可清洗15次。

(4) 可变取样深度 即注射器可在接近样品瓶底部取样,也可在瓶底以上30mm处取样。这样带来的好处是:第一,样品可置于样品瓶中进行萃取,然后设定从哪一层液体取样(这一功能称为微型液-液萃取);第二,可做微量顶空分析,即将复杂样品置于样品瓶中,待气

液(固)平衡后从液体上方取气体进样分析。为保证上述功能的实现,自动进样器样品盘有振荡功能,且可通过连接外部恒温水浴的循环水对样品盘恒温,以保证分析的准确度,同时避免溶剂挥发造成浓度改变。

(5) 优先进样功能 即在一个自动序列分析中,你可在任何时刻插入需要马上分析或在某一时刻分析的样品,而不影响原来序列的运行(只是时间延迟而已)。

综上所述,自动进样器不仅能完成自动进样的任务,它还越来越倾向于与样品制备功能相结合,自动完成一些样品制备操作。有的自动进样器还具有自动固相微萃取功能,还有的与色谱仪集成为一体,通过主机键盘即可控制进样。这些都促进了整个 GC 仪器的自动化。

## 第四节 柱 系 统

GC 仪器的柱系统包括柱箱、色谱柱,以及色谱柱与进样口和检测器的连接头。色谱柱是色谱分离的心脏,应该说是最重要的组成部分,但由于本套丛书有了《色谱柱技术》分册专门讨论色谱柱技术,故在此从略。我们仅从选择色谱柱的角度作简单的讨论。

### 一、柱箱尺寸与控温参数

柱箱尺寸主要关系到是否能安装多根色谱柱,以及操作是否方便。尺寸大一些是有利的,但太大了会增加能耗,同时增大仪器体积。从现在的商品仪器看,各厂家对柱箱尺寸的设计基本相同,其体积一般不超过  $15\text{dm}^3$  (L)。表 3-4 列出了三种高档仪器的柱箱尺寸和控制参数。这样的柱箱内同时安装 4 根色谱柱是没问题的,而且操作起来比较方便。

柱箱的控温参数也差别不大,多阶程序升温设计完全能满足优化分离的需要。快速升温主要用于快速 GC 分析。应当指出,除了特殊用途的 GC 外,一般都需要有程序升温功能,否则难以充分发挥毛细管 GC 的优势。低温功能需要用液氮或液态  $\text{CO}_2$  来实现,主要用于冷柱上进样(见第四章)。

表 3-4 三种高档 GC 仪器的柱箱尺寸和控制参数

| 仪器型号    | 柱箱尺寸<br>(cm)<br>(高×宽×深) | 操作温度<br>范围 (°C)                                                             | 控温<br>精度 | 程序升<br>温操作                    | 最大升<br>温速率/<br>(°C/min) | 过温保护                                   |
|---------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|
| HP 6890 | 28×31×16<br>容积 13.89L   | 室温以上 4~<br>450°C<br>用液氮时<br>-80~450°C<br>用液态 CO <sub>2</sub> 时<br>-55~450°C | ±1°C     | 6 阶升温<br>7 个恒温<br>平台可程序<br>冷却 | 120<br>步长<br>0.1°C      | 450°C 以<br>下任设                         |
| 3800 GC | 28×28×19<br>容积 14.9L    | 室温以上 4~<br>450°C<br>用液氮时<br>-99~450°C                                       | ±1°C     | 7 阶升温<br>8 个恒温<br>平台可程序<br>冷却 | 100<br>步长 1°C           | 450°C 以<br>下任设                         |
| GC-17A  | 28×28×18.4<br>容积 14.43L | 室温以上 4~<br>450°C<br>用液氮时<br>-90~450°C                                       | ±1°C     | 5 阶升温<br>6 个恒温<br>平台可程序<br>冷却 | 100<br>步长 1°C           | 450°C 以<br>下任设,第二<br>保护温度固<br>定在 470°C |

## 二、色谱柱的类型与选择

在第二章第一节中, 我们曾对填充柱和毛细管进行了比较, 这里再简单谈一下毛细管柱的类型。

一般将毛细管柱分为三种类型: 壁涂开管柱 (WCOT)、载体涂渍开管柱 (SCOT) 和多孔层开管柱 (PLOT)。PLOT 柱主要用于永久气体和低分子量有机化合物的分离; SCOT 柱所用固定液的量大一些, 相比较小, 故柱容量大一些。但由于制备技术较复杂, 应用不太普遍。毛细管 GC 中的主力军是 WCOT 柱, 故下面的讨论主要是针对此类柱。

表 3-5 是 WCOT 柱的进一步分类, 其柱材料大多用熔融石英, 即所谓弹性石英柱。柱内径越小, 分离效率越高, 完成特定分离任务所需的柱长就越短。但细的色谱柱柱容量小, 容易超载。当然, 同样内径的色谱柱也因固定液的膜厚度不同而具有不同的柱容量。这些都是我们在选择色谱柱时应考虑的问题。就常规分析来说, 0.20~0.32mm 内径的毛细管柱没有太大差别, 只是在作 GC/MS 分析时, 内径小的色谱柱在满足离子源高真空度要求方面更为有利一些。大口径柱 (0.53mm) 是一类特殊的毛细管柱, 它的液膜厚度一般较大, 故有较大的柱容量, 不少人倾向于用大口径柱替代填充柱, 不仅因为大口径柱的柱容量接近于填充柱, 可以接在填充柱进样口采用不分流进样; 而

且因为大口径柱的柱效高于填充柱，程序升温性能也好，故可获得比填充柱更为有效，且更为快速的分离，其定量分析精度完全可与填充柱相比。大口径柱的局限性可能是柱成本较填充柱高，当然，大口径柱的柱效不及常规毛细管柱。

表 3-5 WCOT 柱的尺寸分类

| 柱类型  | 内径/mm     | 常用柱长/m | 每米理论塔板数     | 主要用途  |
|------|-----------|--------|-------------|-------|
| 微径柱  | 不大于 0.1   | 1~10   | 4 000~8 000 | 快速 GC |
| 常规柱  | 0.2~0.32  | 10~60  | 3 000~5 000 | 常规分析  |
| 大口径柱 | 0.53~0.75 | 10~50  | 1 000~2 000 | 定量分析  |

微径柱主要用于快速 GC 分析，这将在第八章中详细讨论。

常规分析工作中选择色谱柱主要是考虑固定液的问题。WCOT 柱常用的固定液有 OV-1、SE-30、OV-101、SE-54、OV-17、OV-1701、FFAP 及 PEG-20M 等。由于固定液改性及涂渍工艺的不同，采用同一固定液的色谱柱在性能上也有区别。表 3-6 为不同厂商毛细管色谱柱的牌号对照。现在市场上的 WCOT 柱多为固定液交联的色谱柱，热稳定性好，尤其是 MS 牌号的柱，特别适合于 GC/MS 应用。

表 3-6 常用的不同厂商毛细管色谱柱牌号对照

| 极性  | 固定液               | HP<br>(Agilent)             | J&W     | Supelco           | Alltech           | SGE   | 适用范围                |
|-----|-------------------|-----------------------------|---------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|
| 非极性 | OV-1、<br>SE-30    | HP-1、<br>Ultra-1            | DB-1    | SPB-1             | AT-1              | BP-1  | 脂肪烃化合物，石化产品         |
| 弱极性 | SE-54<br>SE-52    | HP-5、<br>Ultra-2、<br>HP-5MS | DB-5    | SPB-5             | AT-5              | BP-5  | 各类弱极性化合物及各种极性组分的混合物 |
| 中极性 | OV-1701、<br>OV-17 | HP-17、<br>HP-50             | DB-1701 | SPB-7             | AT-1701、<br>AT-50 | BP-10 | 极性化合物，如农药等          |
| 强极性 | PEG-20M<br>FFAP   | HP-20M<br>HP-FFAP           | DB-WAX  | Supelco<br>wax 10 | AT-WAX            | BP-20 | 极性化合物，如醇类、羧酸酯等      |

有人估计，一个常规 GC 实验室只要购置三种毛细管柱，就可应付 85% 以上的 GC 分析任务。这三种柱是：OV-1(SE-30)、SE-54、OV-17(OV-1701)。如果再加一根 PEG-20M 柱，则可应付 95% 的 GC 分析任

务。所以，我们建议毛细管 GC 实验室起码要购置这几根毛细管柱。值得指出的是，目前很多国产毛细管柱的性能是相当好的，尤其是非极性 (OV-1 或 SE-30) 和弱极性 (SE-54) 固定液的色谱柱已经可以替代进口产品。比如中国科学院兰州化物所、中国科学院大连化物所、北京大学、北京理工大学、石油化工科学研究院等单位所生产的此类毛细管柱的性能就可达到国外同类产品的水平。所缺乏的可能是生产的规模化、质量保证体系和市场开发的投入。只有扩大市场份额，才能进一步扩大生产规模，保证产品质量。这方面的民族产业应该是大有潜力的。

最后要强调的一点是，选择色谱柱时必须要看具体的分析任务。如果是做法规分析，则必须按有关法规的要求选择色谱柱。如一些产品的质量检验，尽管用毛细管柱可以得到更好的分析结果（分离效率高、分析速度快），但若国家标准或行业标准规定用填充柱，那你就应该用填充柱，否则你的分析结果不被法规所认可。当然，作为方法开发的研究，用毛细管柱常常是有利的。从发展的观点看，现在不少用填充柱的分析方法很有必要用毛细管柱取代之。这就要求我们做常规分析的色谱工作者，不仅要按照法规做好分析，而且要注意开发研究新方法，应用新技术，以推动我国色谱事业的发展。

有关色谱柱的更详细的信息，请参看《色谱柱技术》分册。

### 三、色谱柱操作注意事项

色谱柱操作包括安装、维护和修理等内容，下面就毛细管柱的问题分别简述之。更深入的内容请参看《色谱仪器维护与故障排除》分册。

#### 1. 色谱柱安装

当把毛细管柱安装在色谱仪上时，需要将其两端分别与进样口和检测器相连接。不同厂家的仪器所用的接头有两种，一是内螺纹接头，二是外螺纹接头（如图 3-8 所示）。原理都是用一个石墨密封垫。通过接头压紧而达到固定和密封的目的。安装毛细管柱时应注意三个问题：

第一，先将密封垫套在柱头，此时应将柱头朝下，避免密封垫碎屑进入柱管而造成堵塞。将石墨垫套在柱头后，应将柱头截去 1~2cm。

可用专门的柱切割器，也可用一个开安倍瓶的磁片，在柱管上轻轻划一下，然后用手别断。这样做可以保证柱端是整洁的，又避免了柱头污染物对分析的干扰，因为截去了穿过密封垫时可能进入柱头的污染物，或者运输过程中可能损坏的柱端。

第二，柱端伸出密封垫的长度不同仪器有不同的规定，应严格按仪器说明书确定。比如，HP 仪器要求进样口一端伸出 5mm 左右，检测器一端则依据检测器不同而不同。总的原则是进样口一端安装好后，柱端应处于分流点以上，并位于衬管中央。检测器一端则是柱出口尽量接近检测点（如 FID 的火焰），以避免死体积造成的柱外效应。为保证柱端伸出的长度准确，可在截去柱端后，先量好柱头伸出长度，然后用记号笔或改字液在接头下方的色谱柱上做一记号，拧紧接头后保证该记号正好位于接头端面。这样就避免了拧紧过程中因柱管移动可能造成的伸出长度不准确。

第三，接头不要拧得太紧，以免将色谱柱压裂或压碎。一般新的石墨垫用手拧紧后再用扳手拧  $1/4$  圈即可。如果是重复使用的石墨垫，则要多拧紧点，直到用手轻轻拉柱管拉不动为止。原则上每次安装色谱柱都要用新的石墨垫，不过同一色谱柱拆下再安装时，可重复使用石墨垫，但重复使用的次数不要超过 3 次，否则会失去密封性。

## 2. 色谱柱的维护

每次新安装了色谱柱后，都要在进样前进行老化。具体办法是，先接通载气，然后将柱温从  $60^{\circ}\text{C}$  左右以  $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率程序升温到色谱柱的最高使用温度以下  $30^{\circ}\text{C}$ （如 HP-5 柱可到  $280^{\circ}\text{C}$ ）或者实际分

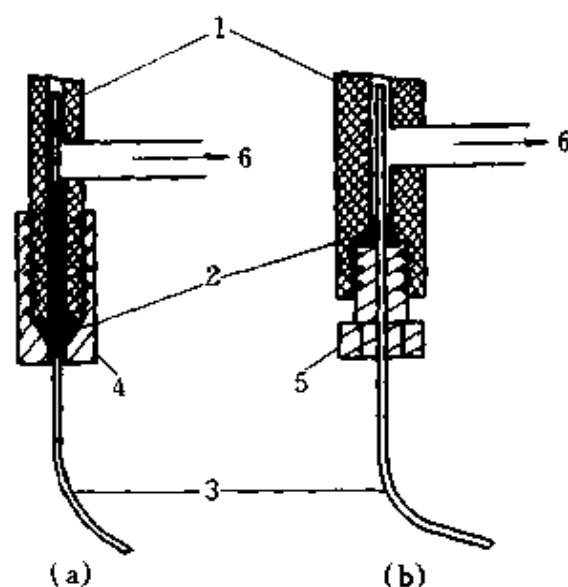


图 3-8 毛细管柱接头示意图

(a) 内螺纹型；(b) 外螺纹型

1—仪器上的接头（进样口和检测器）；  
2—石墨密封垫；3—固定螺母；4—固定接头；5—毛细管柱；6—分流出口

析操作温度以上  $30^{\circ}\text{C}$  (如分析时用  $240^{\circ}\text{C}$ , 老化温度应为  $270^{\circ}\text{C}$ ), 并在高温时恒温 30 到 120min, 直到所记录的基线稳定为止。如果基线难以稳定, 可重复进行几次程序升温老化, 也可在高温下恒定更长的时间。注意, 一定要等到基线稳定后, 才可做空白运行或进样分析。色谱柱使用一段时间后, 柱内会滞留一些高沸点组分, 这时基线可能出现波动或出现鬼峰。解决此问题的办法也是老化。

新购买的色谱柱一定要在分析样品前先测试柱性能是否合格。具体办法是按照出厂时的测试条件进行验收, 如不合格, 可以退货或更换新色谱柱。这样做可以避免不必要的经济损失。

暂时不用的色谱柱从仪器上卸下后, 柱两端应当用一块硅橡胶 (可利用废进样隔垫) 堵上, 并放在相应的柱包装盒中, 以免柱头被污染。

每次关机前都应将柱箱温度降到  $50^{\circ}\text{C}$  以下, 然后再关电源和载气。温度高时切断载气, 可能会因空气 (氧气) 扩散进入柱管而造成固定液的氧化降解。

仪器有过温保护功能时, 每次新安装了色谱柱都要重新设定保护温度 (超过此温度值时, 仪器会自动停止加热), 以确保柱箱温度不超过色谱柱的最高使用温度。

### 3. 色谱柱的修理

色谱柱都有一定的寿命, 它与所分析的样品状况和维护情况有直接关系。柱寿命完结的主要标志是固定液流失太多而失去了分离能力, 柱管堵塞或断裂也是导致柱失效的原因。有时只是因为一些高沸点的极性化合物的吸附而使色谱柱丧失分离能力, 这时可对其进行清洗和修理。具体办法是先在高温下老化柱子, 用载气将污染物冲洗出来; 若柱性能仍不能恢复, 就从仪器上卸下柱子, 将柱头截去 10cm 或更长 (柱头是最容易被污染的), 再安装上测试。这是常用的柱性能恢复措施。如果还不起作用, 可再反复注射溶剂进行清洗, 常用的溶剂依次为丙酮、甲苯、乙醇、氯仿和二氯甲烷。每次可进样  $5\sim 10\mu\text{l}$ , 这一办法常常能奏效。如果色谱柱性能还不好, 就只有卸下柱子, 用二氯甲烷或氯仿冲洗。可用抽真空的办法将溶剂从另一端吸入, 也可用对溶



剂瓶加压的方法将溶剂压入。溶剂用量依柱子的污染程度而定，一般20ml左右。如果这一方法仍不起作用，说明色谱柱应该报废了。需要说明，只有固定液交联的色谱柱才可用此法清洗，否则会将固定液全部洗掉。

我们最不愿意看到的事故是由意外原因将性能很好的色谱柱折断了。这时断裂的柱子固然可以作为短色谱柱使用，但若“断指再植”不就可以减少损失吗？市场上有商品柱连接器出售，但价格稍高。其实我们也可以用一截玻璃管连接断柱。具体方法如图3-9所示。即

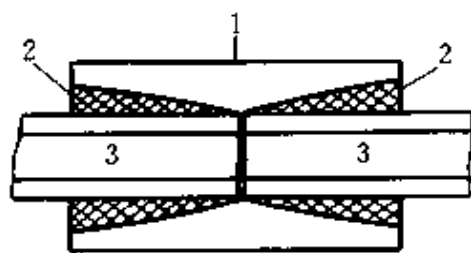


图 3-9 两截毛细管柱  
的连接示意图

1—玻璃连接管；2—聚酰亚胺黏  
合剂；3—毛细管柱

用干净的玻璃管在煤气灯上拉出一段细管子，管子中间的内径接近于柱外径，管子两端内径大于柱外径。这样将折断的柱子从玻璃管两端插入，直到两端对接，再在玻璃管与色谱柱的空隙中填充上聚酰亚胺黏合剂，固化后柱子就连接好了。这样连接后柱性能会有一定的下降，但仍能使用。连接好坏的关键是玻璃管中间一段的内径要接近或等于色谱柱的外径，还有断柱的端面要切割整齐，尽可能使两个断面对接在一起。

## 第五节 检测系统

### 一、检测器的特点与选择

如果说色谱柱是色谱分离的心脏，那么，检测器就是色谱仪的眼睛。无论色谱分离的效果多么好，若没有好的检测器就“看”不到分离结果。因此，高灵敏度、高选择性的检测器一直是色谱仪发展的关键技术。目前，GC所使用的检测器有多种，但商品化的检测器不外乎热导检测器（TCD）、火焰离子化检测器（FID）、火焰光度检测器（FPD）、氮磷检测器（NPD）、电子俘获检测器（ECD）、光离子化检测器（PID）、原子发射光谱检测器（AED）、红外光谱检测器（IRD）和质谱检测器（MSD）几种。表3-7总结了几种常用检测器的特点和技术指标（以商品检测器的最好性能为例）。下面只对检测器的选择和操

作问题作一简单讨论,至于检测器的原理等详细情况请参看《气相色谱检测方法》分册。

表 3-7 常用 GC 检测器的特点和技术指标

| 检测器            | 类型       | 最高操作温度/°C | 最低检测限                                                                           | 线性范围                                | 主要用途                             |
|----------------|----------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 火焰离子化检测器 (FID) | 质量型, 通用型 | 450       | 丙烷: $<5\text{pg/s}$<br>碳                                                        | $10^7$<br>( $\pm 10\%$ )            | 各种有机化合物的分析, 对碳氢化合物的灵敏度高          |
| 热导检测器 (TCD)    | 浓度型, 通用型 | 400       | 丙烷: $<400\text{pg/ml}$<br>壬烷: $20\ 000\text{mV} \cdot \text{ml/mg}$             | $10^5$<br>( $\pm 5\%$ )             | 适用于各种无机气体和有机物的分析, 多用于永久气体的分析     |
| 电子俘获检测器 (ECD)  | 浓度型, 选择型 | 400       | 六氯苯: $<0.04\text{pg/s}$                                                         | $>10^4$                             | 适合分析含电负性元素或基团的有机化合物, 多用于分析含卤素化合物 |
| 微型 ECD         | 质量型, 选择型 | 400       | 六氯苯: $<0.008\text{pg/s}$                                                        | $>5 \times 10^4$                    | 同 ECD                            |
| 氮磷检测器 (NPD)    | 质量型, 选择型 | 400       | 用偶氮苯和马拉硫磷的混合物测定:<br>$<0.4\text{pg/s}$ 氮;<br>$<0.2\text{pg/s}$ 磷                 | $>10^5$                             | 适合于含氮和含磷化合物的分析                   |
| 火焰光度检测器 (FPD)  | 浓度型, 选择型 | 250       | 用十二烷硫醇和三丁基膦酸酯混合物测定: $<20\text{pg/s}$ 硫;<br>$<0.9\text{pg/s}$ 磷                  | 硫: $>10^5$<br>磷: $>10^6$            | 适合于含硫、含磷和含氮化合物的分析                |
| 脉冲 FPD (PFPD)  | 浓度型, 选择型 | 400       | 对硫磷: $<0.1\text{pg/s}$ 磷;<br>对硫磷: $<1\text{pg/s}$ 硫;<br>硝基苯: $<10\text{pg/s}$ 氮 | 磷: $10^5$<br>硫: $10^3$<br>氮: $10^2$ | 同 FPD                            |

质谱检测器 (MSD) 是质量型、通用型 GC 检测器, 其原理与质谱 (MS) 相同。它不仅能够给出一般 GC 检测器所能获得的色谱图 (叫总离子流色谱图 TIC 或重建离子流色谱图 RIC), 而且能够给出每个色谱峰所对应的质谱图。通过计算机对标准谱库的自动检索, 可提供化合物分子结构的信息, 故是 GC 定性分析的有效工具。常被称为色谱—质

谱联用 (GC/MS) 分析, 是将色谱的高分离能力与 MS 的结构鉴定能力结合在了一起。MSD 实际上是一种专用于 GC 的小型 MS 仪器, 一般配置电子轰击 (EI) 和化学电离 (CI) 源, 也有直接 MS 进样功能。MSD 的质量数范围通常为 800~1 000 道尔顿, 检测灵敏度和线性范围与 FID 接近, 采用选择离子检测 (SIM) 时灵敏度更高。详细信息请参阅《气相色谱检测方法》和《色谱联用技术》分册。

原子发射光谱检测器 (AED) 是由惠普 (现安捷伦科技) 公司生产的商品化 GC 检测器, 采用微波等离子体技术, 实际上也是一种联用仪器 (GC/AED) 分析技术。它是将色谱的高分离能力与 AE 的元素分析能力结合在一起, 也是 GC 的有效定性手段。GC/AED 原则上可测定除载气以外的所有元素, 一次进样可同时测定不同元素的色谱图, 根据元素色谱峰的面积或峰高可以确定化合物的元素组成。AED 的一个重要的优点是其响应值只与元素的含量有关, 而与化合物的结构无关, 因此可以进行所谓绝对定量分析。AED 的灵敏度为 pg/s 量级, 如测碳元素是为 1pg/s, 硫和磷为 2pg/s, 氢为 4pg/s, 氧为 150pg/s。线性范围为  $10^3 \sim 10^4$ 。详细信息请参阅《气相色谱检测方法》和《色谱联用技术》分册。

检测器的选择要依据分析对象和目的来确定, 表 3-7 所列的各种检测器的主要用途可供参考。在上述检测器中, FID 应用最为普遍, 一般实验室均要配置。测定农药残留物的实验室应选择 ECD (或微型 ECD)、NPD 和/或 FPD (或 PFPD), 有条件的实验室当然最好配置 MSD 或 AED。至于光离子化检测器 (PID) 和化学发光检测器, 其使用远不及上述检测器普遍。PID 主要用于芳烃和杂环化合物的分析, 化学发光检测器则主要用于含硫化合物的高灵敏度检测。下面的讨论只局限于几种常用的 GC 检测器。

## 二、检测器操作注意事项

### 1. 尾吹气的使用

尾吹气是从色谱柱出口处直接进入检测器的一路气体, 又叫补气或辅助气。填充柱不用尾吹气, 而毛细管柱则大都采用尾吹气。这是因为毛细管柱的柱内载气流量太低 (常规柱为 1~3ml/min), 不能满

足检测器的最佳操作条件（一般检测器要求 20ml/min 的载气流量）。在色谱柱后增加一路载气直接进入检测器，就可保证检测器在高灵敏度状态下工作。尾吹气的另一个重要作用是消除检测器死体积的柱外效应。经分离的化合物流出色谱柱后，可能由于管道体积增大而出现体积膨胀，导致流速减缓，从而引起谱带展宽。加入尾吹气后就消除了这一问题。

那么，尾吹气流量多少合适呢？这要看所用检测器和色谱柱的尺寸而定。比如，用 0.53mm 大口径柱时，柱内流量可达 15ml/min，这对微型 TCD 和单丝 TCD 来说已经够大了，就没必要再加尾吹气了。而对于 FID、NPD、FPD 则需要至少 10ml/min 的尾吹气流量，对于 ECD 就需要 20ml/min 的尾吹气（ECD 一般需要载气总流量大于 25ml/min）。使用常规或微径柱时，尾吹气流量应相应增大。经验参考值为：FID、NPD、FPD 需要柱内载气和尾吹气的流量之和为 30ml/min 左右，ECD 则需要 40~60ml/min。当需要在最高灵敏度状态下工作时，应针对具体样品优化尾吹气流量以及其他气体流量。一般情况下，尾吹气所用气体类型应与载气相同。

尾吹气流量是在安装好色谱柱后，在检测器出口处用皂膜流量计测定的。注意，测定尾吹气流量时要关闭其他气体（如使用 FID 时要关闭空气和氢气），用 0.32mm 以下内径的色谱柱时，可不关闭柱内载气，这时测得的流量为柱内载气和尾吹气流量之和。

## 2. FID 使用注意事项

(1) FID 虽然是准通用型检测器，但有些物质在此检测器上的响应值很小或无响应。这些物质包括永久气体、卤代硅烷、 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CS_2$ 、 $CCl_4$ 、等等。所以，检测这些物质时不应使用 FID。

(2) FID 是用氢气和空气中燃烧所产生的火焰使被测物质离子化的，故应注意安全问题。在未接上色谱柱时，不要打开氢气阀门，以免氢气进入柱箱。测定流量时，一定不能让氢气和空气混合，即测氢气时，要关闭空气，反之亦然。无论什么原因导致火焰熄灭时，应尽快关闭氢气阀门，直到排除了故障，重新点火时，再打开氢气阀门。高档仪器有自动检测和保护功能，火焰熄灭时可自动关闭氢气。

(3) FID 的灵敏度与氢气、空气和氮气的比例有直接关系,因此要注意优化。一般三者的比例应接近或等于 1:10:1,如氢气 30~40 ml/min,空气 300~400ml/min,氮气 30~40ml/min。另外,有些仪器设计有不同的喷嘴分别用于填充柱和毛细管柱,使用时应查看说明书。

(4) 为防止检测器被污染,检测器温度设置不应低于色谱柱实际工作的最高温度。一旦检测器被污染,轻则灵敏度明显下降或噪声增大,重则点不着火。消除污染的办法是清洗,主要是清洗喷嘴表面和气路管道。具体方法是拆下喷嘴,依次用不同极性的溶剂(如丙酮、氯仿和乙醇)浸泡,并在超声波水浴中超声 10min 以上。还可使用细不锈钢丝穿过喷嘴中间的孔,或用酒精灯烧掉喷嘴内的油状物,以达到彻底清洗的目的。有时使用时间长了,喷嘴表面会积碳(一层黑色沉积物),这也会影响灵敏度。可用细砂纸轻轻打磨表面而除去。清洗之后将喷嘴烘干,再装在检测器上进行测定。

### 3. TCD 使用注意事项

(1) 确保热丝不被烧断!在检测器通电之前,一定要确保载气已经通过了检测器,否则,热丝就可能被烧断,致使检测器报废!同时,关机时一定要先关检测器电源,然后关载气。任何时候进行有可能切断通过 TCD 的载气流量的操作,都要关闭检测器电源。这是 TCD 操作所必须遵循的规则!

(2) 载气中含有氧气时,会使热丝寿命缩短,所以,用 TCD 时载气必须彻底除氧。而且不要使用聚四氟乙烯作载气输送管,因为它会渗透氧气。

(3) 载气种类对 TCD 的灵敏度影响较大。原则上讲,载气与被测物的传热系数之差越大越好,故氢气或氦气作载气时比氮气作载气时的灵敏度要高。当然,要测定氢气时就必须用氮气作载气。

### 4. NPD 使用注意事项

(1) NPD 是在 FID 基础上发展起来的,它与 FID 的不同在于增加了一个热离子源(由铷盐珠构成),其用微氢焰。在热离子源通电加热的条件下,含氮和含磷化合物的离子化效率大为提高,故可选择性地检测这两类化合物。由于用氢气,所以 NPD 的安全问题与 FID 相同。

(2) 热离子源的温度变化对检测灵敏度的影响极大。温度高，灵敏度就高，但铷盐珠的寿命就会缩短。增加热离子源的电压、加大氢气流量，均可提高检测灵敏度。而增加空气流量和载气或尾吹气流量会减低灵敏度。然而，必须注意，空气流量太低又会导致检测器的平衡时间太长；氢气流量太高，又会形成 FID 那样的火焰，大大降低铷盐珠的使用寿命，而且破坏了对氮和磷的选择性响应。气体流量一般设定为：氢气 3~4ml/min，空气 100~120ml/min，用填充柱和大口径柱，载气流量在 20ml/min 左右时，不用尾吹气，用常规毛细管柱时，尾吹气设定为 30ml/min 左右。

(3) 在调节和设置热离子源的电压时，切记关闭检测器电源，以免不小心烧毁铷盐珠。

(4) 热离子源的活性元素（铷盐）容易被污染而缩短使用寿命。要延长其使用寿命应注意：第一，避免  $\text{SiO}_2$  进入检测器，色谱柱要很好地老化，尤其是硅氧烷类固定液，其液膜要薄。还要避免衍生化后样品中有  $\text{SiO}_2$  残留而进入色谱柱。第二，关闭载气（如换钢瓶或换色谱柱）前，应将热离子源的电压调为 0，否则，没有载气通过，铷盐珠会在几分钟内烧毁。第三，在满足灵敏度要求的条件下，尽可能用低的热离子源电压。第四，仪器存放要避免潮湿，当仪器不用时，最好保持检测器温度在 100°C 以上（热离子源电源当然要关闭）。第五，如果一段时间不进样分析（如过夜），就应该降低热离子源电压，但不要关闭。因为减低电压后铷盐珠仍是热的，再进样时升高电压很快就能稳定。如果关闭后再通电压，则检测器需要几小时的平衡时间。

## 5. ECD 使用注意事项

(1) 防止放射性污染。ECD 都有放射源（一般为  $^{63}\text{Ni}$ ），故检测器出口一定要用管道接到室外，最好接到通风出口。不经过特殊培训，不要自己拆开 ECD。要遵循实验室有关放射性管理的条例。比如，至少每 6 个月应测试一次有无放射性泄漏。

(2) ECD 的操作温度一般要高一些，常用温度范围为 250~300°C。无论色谱柱温度多么低，ECD 的温度均不应低于 250°C。这是因为温度低时，检测器很难平衡。

(3) 用ECD时载气一般有两种选择,一是用氮气,二是用含5%甲烷的氢气。前者灵敏度高一些,但噪声也高;用后者时检测限与前者基本相同,只是线性范围更宽一些。氢气也可用作载气,但要用氮气作尾吹气。载气与尾吹气的流速之和一般为60ml/min。流量太小会使峰拖尾严重,而流量太大又会降低灵敏度。

(4) ECD要避免与氧气或湿气接触,否则噪声会明显增大。因此,载气和尾吹气都要求很好地净化。此外,检测器污染测试和泄漏测试都要严格按照仪器操作规程进行。

#### 6. FPD 使用注意事项

(1) FPD也用氢火焰,故安全问题与FID相同(见上面有关FID的讨论)。

(2) FPD的氢气、空气和尾吹气流量与FID不同,一般氢气为60~80ml/min,空气为100~120ml/min,而尾吹气和柱流量之和为20~25ml/min。

有关检测器的问题就简单讨论到这里,限于篇幅就不再对AED和MSD展开讨论。其实这两种检测器的作用非常大,其使用会越来越普遍。

## 第六节 数据处理系统和控制系统

数据处理系统虽然对分离和检测没有直接的贡献,但分离效果的好坏、检测器性能如何,都要通过数据反映出来。分离优化、方法的开发都要以数据为依据,而最后的分析结果也必须用数据来表示。因此,数据处理系统是GC分析必不可少的部分。至于控制系统,一般仪器都置于主机上,如温度控制、气体流量控制和检测器控制等。不同型号的仪器具有类似的控制参数,但具体操作方式各有不同。请读者参照具体仪器的说明书来操作。由于高档仪器的数据处理和控制系统往往集于一体,由所谓色谱工作站来完成,所以,我们在本节谈到色谱工作站时将涉及到控制功能。

### 一、基本功能

数据处理最基本的功能是将检测器输出的模拟信号随时间的变化

曲线即色谱图画出来。实现此功能的最简单的方法是采用一台记录仪。只要用信号电缆线将检测器输出端与记录仪输入端相连接即可。记录仪以一定的走纸速度运行，通过记录笔将色谱信号记录下来。进样的同时在记录纸上作出标记（很多仪器都安装一个触发开关，进样的同时按下此开关就可给记录仪一个脉冲电压，以此标记色谱图的起点）。这样就可根据走纸速度和记录纸上的距离求出色谱峰的保留时间。至于色谱峰面积和峰高等数据则须用手工测量。这样往往会带来人为的误差，故记录仪的使用越来越不受欢迎。

另一种使用较为普遍的数据处理装置是电子积分仪。积分仪和计算机的数据记录原理基本相同，即它只处理数字信号，而不能识别模拟信号。这样，在检测器输出端和积分仪之间就需要一个接口，即所谓模数（A/D）转换器。A/D转换器以一定的速率提取模拟信号的数据点，将连续的信号转换为不连续的数值。现在的电子技术可设计出每秒取上万个数据点的A/D转换器，而一般GC所需的取点（采样）速率只要每秒20个数据点就足够了（快速GC分析需要更高的采样速率，如每秒100个点）。积分仪将这些数值信号打印在以一定速率运行的记录纸上，并用光滑的曲线连接这些点，就得到了色谱图。远比以前记录仪优越的是积分仪有进一步的数据处理能力，它可以将数字信号储存起来，通过比较相邻两点间连线的斜率来自动识别色谱峰的起点（斜率增大到一定程度）、最大值（斜率由正变负）和终点（斜率降低到一定程度），测定出色谱峰的保留时间、峰高和峰面积，并计算出峰的宽度等参数。当分析结束时，积分仪可以将所有峰的面积（或峰高）加和起来，并用总面积（或峰高）分别去除每个峰的面积（或峰高），最后打印出每个峰的保留时间、峰宽、峰面积（或峰高）、以及峰面积（或峰高）百分比。此外，积分仪还可自动进行各种定量方法的计算。只要操作者输入相关的数据（如标样的浓度、定量方法等），积分仪就可按方法要求打印出你想要的定量结果。这是任何台式记录仪所不能比拟的。高档积分仪还有一定的“硬盘”容量，即可以在所需时间内保存原始数据，供操作者重新调用处理。这对方法开发中数据处理方法的确定是非常有利的。你不必重新进样就可用新的处理参



数重新处理色谱图，直到满意为止。这比一般的记录仪更省样品和时间。

数据处理的高级功能是分析报告的编辑和打印。积分仪只能给出简单的分析报告，充其量再记录下分析条件（积分条件以及部分色谱条件），而要按照具体分析要求设计分析报告格式、编辑报告，从而使之图文并茂，并且不仅输出打印在纸上的报告，还要输出电子报告，这就需要计算机来完成了。在色谱仪和计算机之间安装一个 A/D 转换器（高档 GC 仪器本身装有 A/D 转换器，有数字信号输出端；一般 GC 则要另装接口，且往往装在计算机内）。通过专门的应用软件，计算机不仅能完成积分仪的所有工作，而且能够设计、编辑报告格式，并用不同的格式输出报告。还可以有更大的硬盘容量，永久保存色谱原始数据，包括检测器输出信号、色谱仪的分析条件以及分析过程中仪器的状态变化（这是优良实验室规范，即所谓 GLP 所要求的）等等。与此同时，计算机还可通过键盘输入来实现仪器的自动控制（比如气体流量、柱箱温度、检测器参数等）。这套系统就叫做色谱工作站。当今的计算机大都在 Windows 环境中运行，操作者可在色谱分析的同时进行其他计算机工作，比如数据分析和论文写作。疲劳时还可听音乐、玩游戏，甚至到因特网上漫游。

需要特别指出，目前市场上所谓“色谱工作站”产品几乎可以说是琳琅满目，应接不暇。据了解，国内以中文编辑的色谱工作站产品就不下 20 种。然而令人遗憾的是，大多数此类产品只是计算机数据处理软件和 A/D 转换器的组合，叫做色谱数据处理系统更为确切一些，因为它不具备控制仪器的功能。当然，有不少厂商正在开发控制仪器的功能，个别的已能控制某种型号的仪器。希望不久的将来成为真正意义上的色谱工作站。

## 二、选择与使用

在第二章色谱方法开发一节讨论仪器配置时已经简单介绍了数据处理系统的选择。记录仪当然是最省钱的，但也是最简单的。作者认为，现在的色谱实验室起码应配置积分仪。其实色谱仪和积分仪的关系就像马与鞍的关系，能买得起马，就应配得起鞍。对于常规分析实

验室，积分仪基本能满足要求，且投资不大。如果买高档积分仪，还可具备一定的仪器控制功能（一般是同一厂家的积分仪控制自己的仪器）。不过，从另一方面考虑，一套色谱数据处理系统与一台高档积分仪的价格相差不大，尤其是现在个人计算机（PC）已普及使用，如果购置一台 586 以上的 PC，再配上色谱数据处理软件，也不失为一种理想的选择。不过要注意，购买中文版色谱数据处理软件时，多做调研和比较，一定要选择功能较全、性能可靠的产品。

最理想的数据处理系统自然是与仪器配套的、兼有仪器控制功能的色谱工作站，一些先进的工作站不但有完美的报告设计、编辑和输出功能，而且有准确重现的仪器控制功能，还有先进时髦的网络功能。几乎使你能与世界任何一个角落的仪器通讯（只要该仪器与您所进入的网络相连），调看每台仪器的分析结果，且可与厂家联系，进行网上故障排除，实现远程服务。如果说使用记录仪是骑无鞍之马的话，积分仪就是一个像样的鞍，而工作站则是一辆豪华马车了。如此诱人的功能，其价格自然不低，有时并不比仪器本身便宜多少。这就看你的工作是否确实需要和你的经费是否充足了。

接下来我们讨论积分仪的使用问题，其中积分参数的设定同样适用于工作站中的积分部分。至于工作站的操作，由于使用尚不普及，且产品五花八门，各种系统均有自己完整的说明书，故请有关读者去仔细阅读。

首先一个问题是选择输入信号范围。大部分积分仪都有两个输入信号范围，即  $0\sim 10\text{mV}$  和  $0\sim 1\text{V}$ 。GC 检测器的输出信号范围大多在  $10\text{mV}$  之内，故要将信号线接在相应的接头上，或者将相应开关设置到  $10\text{mV}$  档上。如果错接到  $1\text{V}$  的接头上，信号强度可能会显得很小时，如果误认为进样量小，或者检测器灵敏度有问题而去设法增大信号，无异于缘木求鱼。

使用积分仪最重要的问题是积分参数的设置。如果积分参数设置不当，即使色谱分离没有问题，也有可能造成积分数据不准确或不重现的结果。一般积分仪有下面几个用户可设置的积分参数：斜率（SLOP）或斜率灵敏度（SLOP SENSITIVITY）、峰宽（PEAK

WIDTH)、阈值 (THRESHOLD)、最小峰面积 (MIN AREA) 或面积截除 (AREA REJECTION)、衰减 (ATTENUATION)、走纸速度 (CHART SPEED)、零点 (ZERO)。实际上, 积分数据的正确与否是直接由前三个参数控制的, 我们将它们叫做积分控制参数; 后三个参数是控制色谱图外观的, 称为色谱图控制参数; 至于最小峰面积, 则是在积分之后进行计算时才使用的, 我们称其为后积分参数。

斜率 (或斜率灵敏度) 是确定色谱峰判断标准的。平直的色谱基线其斜率为 0, 当出现色谱峰时斜率会快速增大。当斜率大于或等于积分仪的斜率设定值时。积分仪就认为是出峰了, 此时便开始积分。当斜率由正变负时, 即为色谱峰的最大值, 即峰高。此时所对应的时间值就是该峰的保留时间 (积分仪可以用斜率转变前后的几个点拟合二次曲线, 通过求导算出峰最大值)。峰出完后, 斜率的绝对值变小, 当降低到斜率设置值以下时, 积分仪认为峰结束, 就停止该峰的积分。对于两个未完全分离的峰, 前一个峰未出完就出第二个峰, 此时斜率由负变正, 积分仪就开始第二个峰的积分。至于第一个峰, 可能停止积分, 也可能继续积分, 这要看有关积分功能如何设置。如果积分仪有溶剂峰识别功能 (斜率超过一个高限时认定为溶剂峰), 且认定前一个峰为溶剂峰, 或者在前一个峰设置

了切线 (TANGENT) 积分功能, 积分仪就会对第一个峰继续积分直到斜率转变点的切线与峰起始点基线延长线的交点处 [见图 3-10(a)], 否则, 积分仪会在斜率转变点结束前一个峰的积分 [图 3-10(b)]。所以, 斜率的设定要依据基线的稳定

程度和峰的具体宽度而定。原则上应该比基线波动的斜率大 (否则会把基线波动当作峰处理), 而比色谱图上最宽的峰的起点斜率小 (否则会把此峰当作基线波动处理)。所有积分仪开机时都自动设定一个斜率初始值 (比如 70), 它适合于一般的情况。此外大部分积分仪都有斜率自动测试功能, 当基线平稳、将要进样分析时, 按下此测试键, 积分

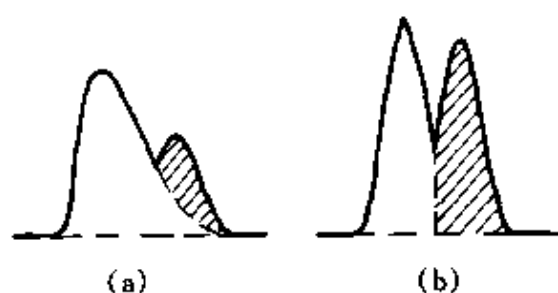


图 3-10 未完全分离峰的积分

(a) 切线斜切; (b) 垂直切割

仪会依据此时(测试 50s 左右)的实际基线波动情况自动设定一个合适的斜率值。该值应该是我们开发积分方法的出发点, 然后根据实际积分情况再作调整, 必要时可对斜率时间进行编程(斜率随分析时间而变化), 就会最终设定最佳的斜率值。

峰宽是设定积分仪采集数据速率的。前面我们讨论了 A/D 转换器有一个采集数据速率, 该速率对于特定积分仪一般为一个固定值。峰宽

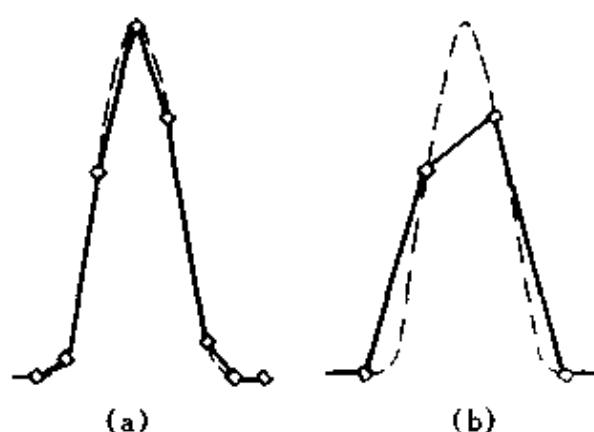


图 3-11 峰宽设定值对积分结果影响的示意图

(a) 峰宽设定合适;

(b) 峰宽设定偏大

图中虚线为模拟信号, 实线为积分仪绘图结果

则是控制处理数据时的采集速率。峰宽设定越小, 采集速率越快, 反之亦然。对于很窄的峰, 采集速率应足够快, 否则会使峰形畸变, 甚至丢失; 如图 3-11 所示, 峰宽设定合适时, 积分仪绘图结果(实线)和模拟信号基本重合, 而当峰宽设定偏大时, 积分仪绘图结果就与模拟信号不能重合, 出现了畸变峰。另一方面, 对于很宽的峰, 采集速率可慢一些, 否则, 一是数据量太大, 占据太多内存(或硬盘)空间, 二是可能将信号的微小波动也作为峰处

理, 从而将峰分裂为几个峰。显然, 对于未分离峰, 峰宽值应足够小, 以保证积分的正确性。积分仪一般都有峰宽自动增加功能, 设置此功能后峰宽值将随时间线性增大, 这很适合于保留时间越长峰越宽的恒温 GC 分析。

前已述及, GC 所需 A/D 转换器的采样速率为每秒 20 个点, 也就是说, 积分仪峰宽设置值所对应的采集速率一般不大于此值。比如 HP3394、3395、3396 系列积分仪, 在普通毛细管 GC 分析时, 峰宽值可设定为 0.04min (相应于每秒采集 5 个点), 填充柱 GC 分析时峰宽值可设定为 0.08min (相应于每秒采集 2.5 个点), 而快速 GC 则起码需要 0.01min 的峰宽值 (相应于每秒采集 20 个点)。总之, 峰宽值设

定小一些有利于保证积分数据的正确性，初始峰宽的设定值应接近于或等于色谱图上最窄峰的半峰宽值。另一方面，峰宽值设定太小，有可能将基线噪声也作为色谱峰积分，而峰宽设置太大，又可能将小而窄的色谱峰作为噪声滤去。

阈值是另一个设定色谱峰判断标准的参数，它不是依据斜率判断，而是依据峰高判断。阈值实际上与最小峰高相类似。即使按斜率的标准认为是色谱峰的信号，如果其峰的最大值小于阈值，也不会作为色谱峰来积分。只有在符合斜率标准的前提下，信号值大于阈值时，色谱峰的积分才开始。阈值越大，色谱峰起始积分点越推后，结束点越提前，相应的绝对峰面积值会有所减少。显然，设置适当的阈值既可保证所需色谱峰的积分，又能最大限度地滤除噪声。具体的设定方法因积分仪型号不同而异，比如 HP 积分仪，一般基线稳定时设置阈值为 2~3（即  $2^2 \sim 3$ ）。噪声大时，阈值设置相应增大。

由上可见，斜率、峰宽和阈值控制着整个积分过程，积分数据的准确与否直接与这三个参数相关。而这三个参数又不是相互独立的，所以，在实际工作中，要注意三个参数的相互配合。比如基线噪声大而色谱峰也都较大时，斜率的设置就难以有效地滤除噪声。此时应将峰宽或阈值设大一些。而要对很小的色谱峰积分时，就要将阈值设小一些，峰宽设大一些，这是因为色谱峰一般比基线噪声的宽度大。再比如，作程序升温分析时，高温下基线会出现不同程度的漂移，此时可将斜率设大一些，以避免误将基线漂移作为峰来处理。此外，积分仪还有各种积分功能，且可通过时间编程来控制，实际工作中应注意开发利用。

当积分结束后，某一色谱峰是否参与最后的计算，则取决于最小峰面积的设定值。只有面积大于最小峰面积设定值的峰才参与最后计算。因此，我们可以利用这一后积分参数从最后报告中剔除不需要计算的峰。对于峰面积百分比或归一化定量方法，更应注意最小峰面积的设置。有时同一个样品，分析人员 A 测得纯度为 99.3%，而 B 可能测定为 99.6%。这在很大程度上与最小峰面积的设定有关。在极端的情况下，如果把该参数设定得足够大，使除了主峰之外其他峰均不参

与计算,那么纯度就会是 100%了。另外,峰面积百分比或归一化定量方法中最小峰面积的设置还与进样量有关。进样量小时不参与计算的峰,增大进样量后就有可能参与计算。因此,提供分析报告的同时还应提供包括积分条件在内的色谱条件,这也是优良实验室规范所要求的。

最后,色谱图控制参数就比较简单了。走纸速度设定时间坐标的刻度大小,速度越快,峰显的越宽(但并不改变以时间单位表示的峰宽!)。衰减是控制纵坐标刻度的。衰减值越小,峰就显得越大(但并不影响以电压单位表示的峰高值!)。而零点则是设置基线位置的,比如 HP 积分仪常将零点设置为整个记录纸刻度的 15%处,如果色谱图上有倒峰(用 TCD 时可能有此情况)、或者双柱 GC 系统要在不同进样口交替进样时,零点可设定为 50%(注意设置积分仪的负峰积分功能),或者在每次进样前重新设定零点,即第一个进样口进样时零点为 15%,第二个进样口进样时应为 85%。有的 GC 仪器有输出信号的极性转换开关,换另一个进样口进样时切换信号极性即可,而不必改变零点。此外,积分仪还有回零功能,不论何时按下回零键,当前信号值就回到零点设定的位置。总之,走纸速度、衰减、零点这三个参数设置合适时,就可以得到外观满意的色谱图,但并不能影响积分数据的正确性。

不同的积分仪可能还有一些其他的积分参数,但最常见的积分参数不外乎以上几个。有关具体积分仪的情况和积分功能的进一步内容,就不在这里讨论了,请读者参阅相应积分仪的说明书。

## 第七节 色谱工作者的良好习惯

到此为止,我们讨论了 GC 的基本原理和仪器,以后的章节将涉及 GC 技术的应用问题。作为前一部分的结束语,我们在这里再强调几点,也就是色谱工作者在分析过程中应注意养成的几个良好习惯。

### 1. 按仪器说明书的规程操作

验收仪器时,不仅要清点所有零部件是否齐全,还要检查仪器说明书是否齐备,并妥善保存这些资料。在独立操作仪器之前,一定要

认真阅读有关说明书，并严格按规程操作。这是做好仪器分析的前提条件，而且一旦仪器出了问题，也好与厂商交涉。特别是在保修期，如果因为自己操作不当而出现故障或仪器损坏时，厂商往往是不会为你免费修理的。

## 2. 准备一份色谱柱测试标样

色谱柱性能是保证分析结果的关键。新买的色谱柱，首先要用测试样品评价其性能。如果用色谱柱厂商提供的测试条件测试而结果不合格时，就可要求退货或换货。更重要的是，此后的使用过程中色谱柱性能会变化，当分析结果有问题时，可以用测试标样测试色谱柱，并将结果与前一次测试结果相比较，这有助于确定问题是否出在色谱柱，以便于采取相应的措施排除故障。每次测试结果都应保存起来作为色谱柱寿命的记录。另外，用一段时间后，应对色谱柱进行一次高温老化，以除去柱内可能有的污染物，然后用测试标样评价色谱柱。

## 3. 及时更换毛细管柱密封垫

石墨密封垫漏气是 GC 最常见的故障之一。一定不要在不同的柱上重复使用同一密封垫，即使同一根柱卸下重新安装时，最好也要换新密封垫，这样能保证更高的工作效率。如果装上色谱柱后发现漏气而再更换密封垫，就要花费更多的时间。即使旧垫仍能使用，也要比原来多拧紧一些，弄得不好就会拧断色谱柱。

## 4. 使用纯度合乎要求的气体

载气一定要用高纯级的，以避免干扰分析和污染色谱柱或检测器。要知道一根色谱柱的价格是一瓶高纯氮气或氢气价格的 20 倍以上。如果因为要省钱而用普通气体作载气，可能是丢了西瓜拣芝麻。检测器用辅助气体最好也用高纯级的。虽然在灵敏度要求不高时，可使用普通气体，但其代价可能是检测器被污染。

## 5. 定期更换气体净化器填料

变色硅胶可据颜色变化来判断其性能，但分子筛等吸附有机物的净化器就不好用肉眼判断了。所以须定期更换，最好 3 个月更换一次。如果硅胶与分子筛装在一起，则更换硅胶时也要更换分子筛。

## 6. 使用性能可靠的压力调节阀

仪器上安装什么阀也许我们不能控制，但装在钢瓶上的减压阀一定要保证质量。作者曾碰到一些新阀就漏气的情况，所以，经常检漏，随时发现问题是一个好的习惯。如果不注意这个问题，轻则造成气体浪费，重则出现安全问题，到时就悔之晚矣。

#### 7. 定期更换进样口隔垫

进样口隔垫漏气是另一个 GC 常见故障。仪器若有自动检漏功能当然好一些，但也不能保证发现微小的漏气，更别说无自动检漏功能的仪器了。作者曾碰到一个初作 GC/MS 的操作人员，有一次他的一瓶氮气一昼夜就用光了，且发现 MS 图上有一些含硅的离子峰。检查各个阀及管路均未发现问题，最后才发现是隔垫使用太久，中间已有一个透光孔！氮气就是从此漏掉的。另外，隔垫的老化降解也会给分析带来干扰。比如其碎屑掉进汽化室内就可能导致鬼峰，上面的故事就是一例。

市售隔垫一般有三种类型，普通型（可耐温 200℃）、优质型（可耐温 300℃）和高温型（可耐温 400℃）。耐高温或抗老化性能越好、寿命越长，价格就越高。操作人员可根据实际分析条件选择使用，常规分析实验室（汽化温度不超过 300℃）选择优质型隔垫就可以了，做高温 GC 分析时最好用高温型隔垫。至于多长时间换一次隔垫，则要看所分析的样品性质和分析条件而定。常规实验室一般每天更换一个进样隔垫。无论如何，一个隔垫的连续使用时间不要超过一周。有经验的操作人员根据进样时的手感就可判断是否需要更换隔垫。

#### 8. 及时清洗注射器

干净的注射器能避免样品记忆效应的干扰。更换样品时要清洗，用同一样品多次进样时也要用样品本身清洗注射器。一支注射器暂时不用时（比如下班），更要彻底清洗，否则残留在其中的样品可能将针芯粘牢，造成注射器报废。使用自动进样器的用户也应注意此问题，最好是经常更换和清洗注射器。

#### 9. 定期检查并清洗进样口衬管

仪器长期使用后，会发现衬管内积有焦油状物质，这是样品中的不挥发成分造成的。此外还会有颗粒状物质积存（隔垫碎屑、样品中



的固体物质), 这些都会干扰分析的正常进行。因此要定期检查, 及时清洗。注意, 在衬管中填充一些经硅烷化处理的石英玻璃毛, 既可提高样品的汽化效率, 又能防止隔垫碎屑进入色谱柱造成堵塞。

#### 10. 保留完整的仪器使用记录

这是仪器的履历, 应逐日记录, 包括操作者、分析样品及条件、仪器工作状态等等。一旦仪器出现问题, 这是查找原因的重要资料。工厂企业往往有严格的操作程序, 这方面要做得好一些。有一些研究实验室有时不太注意这个问题, 实在不是一个好的习惯。

#### 11. 更换零部件要逐一进行

修理仪器时, 不要一次更换多个部件, 那样会造成故障原因的判断失误。应该一次更换一件, 经测试后再更换另一件。这样可能更准确地判断故障原因, 同时避免不必要的开支。

## 第四章 气相色谱常用进样技术

### 第一节 填充柱进样口

填充柱进样口是目前最为常用、也是最简单、最容易操作的 GC 进样口，其基本结构见图 3-3。该进样口的作用就是提供一个样品汽化室，所有汽化的样品都被载气带入色谱柱进行分离。进样口可以配置、也可以不配置隔垫吹扫装置。这种进样口可连接玻璃或不锈钢填充柱，还可连接大口径毛细管柱作直接进样分析。下面分别进行讨论。

#### 一、填充柱进样

##### 1. 柱连接

采用玻璃柱或不锈钢柱时，连接方法是不同的，需使用不同的接头（又叫插件）。玻璃柱可直接插入汽化室，由一个固定螺母加石墨垫密封。此时插入汽化室的色谱柱部分不应有填料在其中，否则会在高温下分解而干扰分析。这段空的色谱柱又起到了玻璃衬管的作用（相当于填充柱柱上进样），防止了样品与汽化室不锈钢表面的接触。若需进一步减小汽化室死体积，可在柱端插入一个玻璃或石英套管。玻璃填充柱常用于分析极性化合物，如农药分析等。

当采用不锈钢柱时，柱端接在汽化室的出口处，用螺母和金属压环密封。这时应在汽化室安装玻璃衬管，以避免极性组分的分解和吸附（衬管结构见图 3-7）。在日常分析工作中还要注意及时更换和清洗衬管。

##### 2. 样品的适用范围

只要柱的分离能力可满足要求，填充柱进样口适合于各种各样的可挥发性样品。由于所有汽化的样品都进入色谱柱，且填充柱柱容量大，故定量分析准确度很高。如果色谱柱能完全分离所测组分，则灵敏度一般也没问题。对于热不稳定的样品，最好采用玻璃柱，将样品

## 第二节 分流/不分流进样

### 一、进样口结构

分流/不分流进样口是毛细管 GC 最常用的进样口，它既可用作分流进样，也可用作不分流进样。图 4-2 是典型的分流/不分流进样口示意图。

从结构上看，分流/不分流进样口与填充柱进样口有明显的不同，一是前者有分流气出口及其控制装置，二是除了进样口前有一个控制阀外，在分流气路上还有一个柱前压调节阀，三是二者使用的衬管结构不同（见图 3-7）。而分流进样和不分流进样在操作参数的设置，对样品的要求以及衬管结构方面也有很大区别，下面分别讨论之。

### 二、分流进样

#### （一）载气流路和衬管选择

分流进样时载气流路如图 4-2(a) 所示。进入进样口的载气总流量由一个总流量阀控制，而后载气分成两部分：一是隔垫吹扫气（1~3ml/min），二是进入汽化室的载气。进入汽化室的载气与样品气体混合后又分为两部分：大部分经分流出口放空，小部分进样色谱柱。以总流量为 104ml/min 为例，如果隔垫吹扫气流设置为 3ml/min，则另 101ml/min 进入汽化室。当分流流量为 100ml/min 时，柱内流量为 1ml/min，这时分流比为 100:1。注意，此仪器设计将柱前压调节阀置于分流气路上，这就可在总流量不变的情况下，改变柱前压。柱前压越高，柱流速越大，分析速度越快。而要在柱前压不变（柱流速不变）的条件下改变分流比，则必须调节总流量。总流量越大，分流比越大。

分流进样口可采用多种衬管，参见图 3-7。用于分流进样的衬管大都不是直通的，管内有缩径处或者烧结板，或者有玻璃珠，或者填充有玻璃毛，这主要是为了增大与样品接触的比表面，保证样品完全汽化，减小分流歧视（见下面关于分流歧视问题的讨论）。同时也是为了防止固体颗粒和不挥发的样品组分进入色谱柱。注意，填充物应位于衬管的中间，即温度最高的地方，也是注射器针尖所到达的地方，这

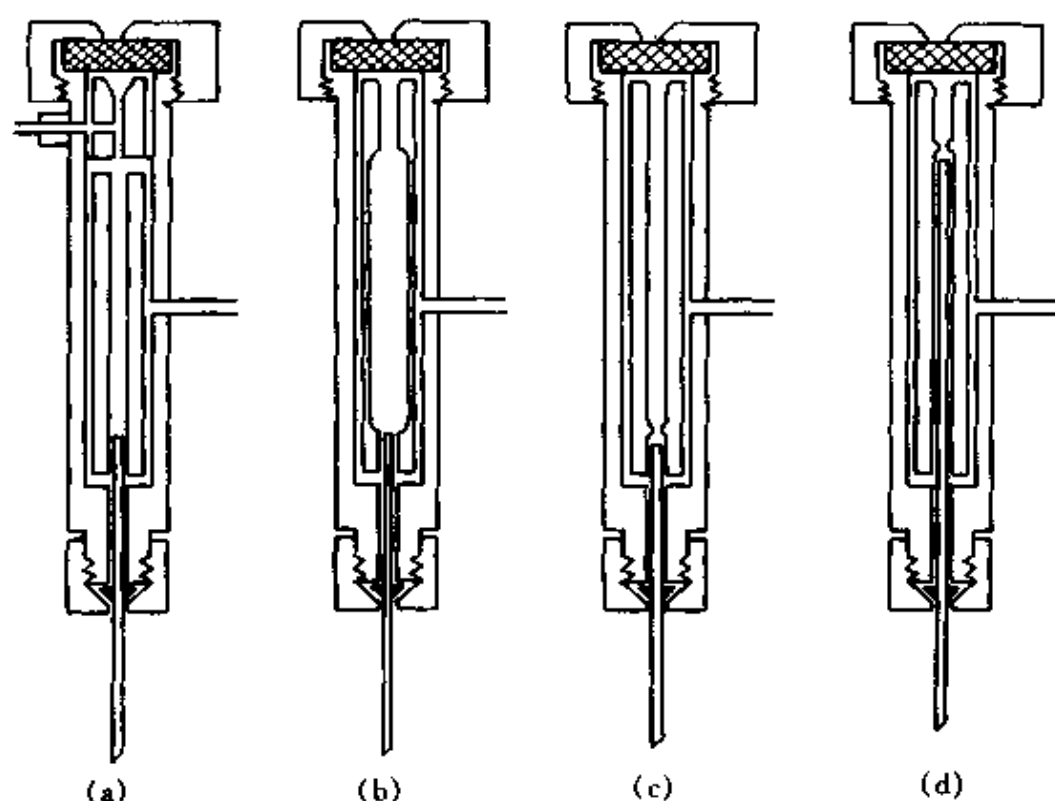


图 4-1 大口径毛细管柱直接进样用衬管

进入柱头汽化。

## 2. 样品的适用范围

基本与填充柱分析相同,对热不稳定的样品宜采用柱内直接进样,“脏”的样品则采用普通直接进样,利用衬管来保护色谱柱不被污染。

## 3. 操作参数设置

(1) 进样口温度 一般应高于待测组分沸点  $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 载气流速 从减小初始谱带宽度的角度看,载气流速越快越好。但由于填充柱进样口的载气控制常常是恒流控制模式,其稳定流速不应低于  $15\text{ml/min}$ ,而这正是大口径毛细管柱的流量上限。所以当需要载气流速低于  $10\text{ml/min}$  时 ( $0.53\text{mm}$  内径柱的最佳流量为  $3.5\text{ml/min}$ ),应在气路中增加一个限流器,以稳定流速。

(3) 进样量和进样速度 由于大口径柱的柱容量小于填充柱,故进样量一般不应超过  $1\mu\text{l}$ 。进样量大时很容易造成柱超载。同时,进样速度慢一些可以减少倒灌的可能性,改善早流出峰的分度度。

样对提高汽化效率,减少注射器针尖对样品的歧视更为有效。另外,玻璃毛活性较大,不适合于分析极性化合物,此时可用经硅烷化处理的石英玻璃毛。

衬管的上端常用“O”形硅橡胶环密封,用一段时间后该环会老化而造成漏气,故要及时更换。当进样口温度超过400℃时,最好采用石墨密封环。

## (二) 样品的适用性

分流进样适合于大部分可挥发样品,包括液体和气体样品,特别是对一些化学试剂(如溶剂)的分析。因为其中一些组分会在主峰前流出,而且样品不能稀释,故分流进样往往是理想的选择。此外,在毛细管GC的方法开发过程中,如果对样品的组成不很清楚,也应首先采用分流进样。对于一些相对“脏”的样品,更应采用分流进样,因为分流进样时大部分样品被放空,只有一小部分样品进入色谱柱,这在很大程度上防止了柱污染。只是在分流进样不能满足分析要求时(如灵敏度太低),才考虑其他进样方式,如不分流进样和柱上进样等。总之,分流进样的适用范围宽,灵活性很大,分流比可调范围广,故成为毛细管GC的首选进样方式。

## (三) 操作参数设置

### 1. 温度

进样口温度应接近于或等于样品中最重组分的沸点,以保证样品快速汽化,减小初始谱带宽度。但温度太高有使样品组分分解的可能性。对于一个未知的新样品。可将进样口温度设置为300℃进行试验。

### 2. 载气流速

常用毛细管GC所用柱内载气线流速为:氦气30~50cm/s,氮气20~40cm/s,氢气40~60cm/s。实际流速可通过测定死时间来计算,通过调节柱前压来控制。对于分流进样,还要测定隔垫吹扫气流量和分流流量。前者一般为2~3ml/min,后者则要依据样品情况(如待测组分浓度等)、进样量大小和分析要求来改变。常用分流比范围为20:1~200:1,样品浓度大或进样量大时,分流比可相应增大,反之则减小。用大口径柱时分流比小一些(或采用不分流进样),用微径柱作快速

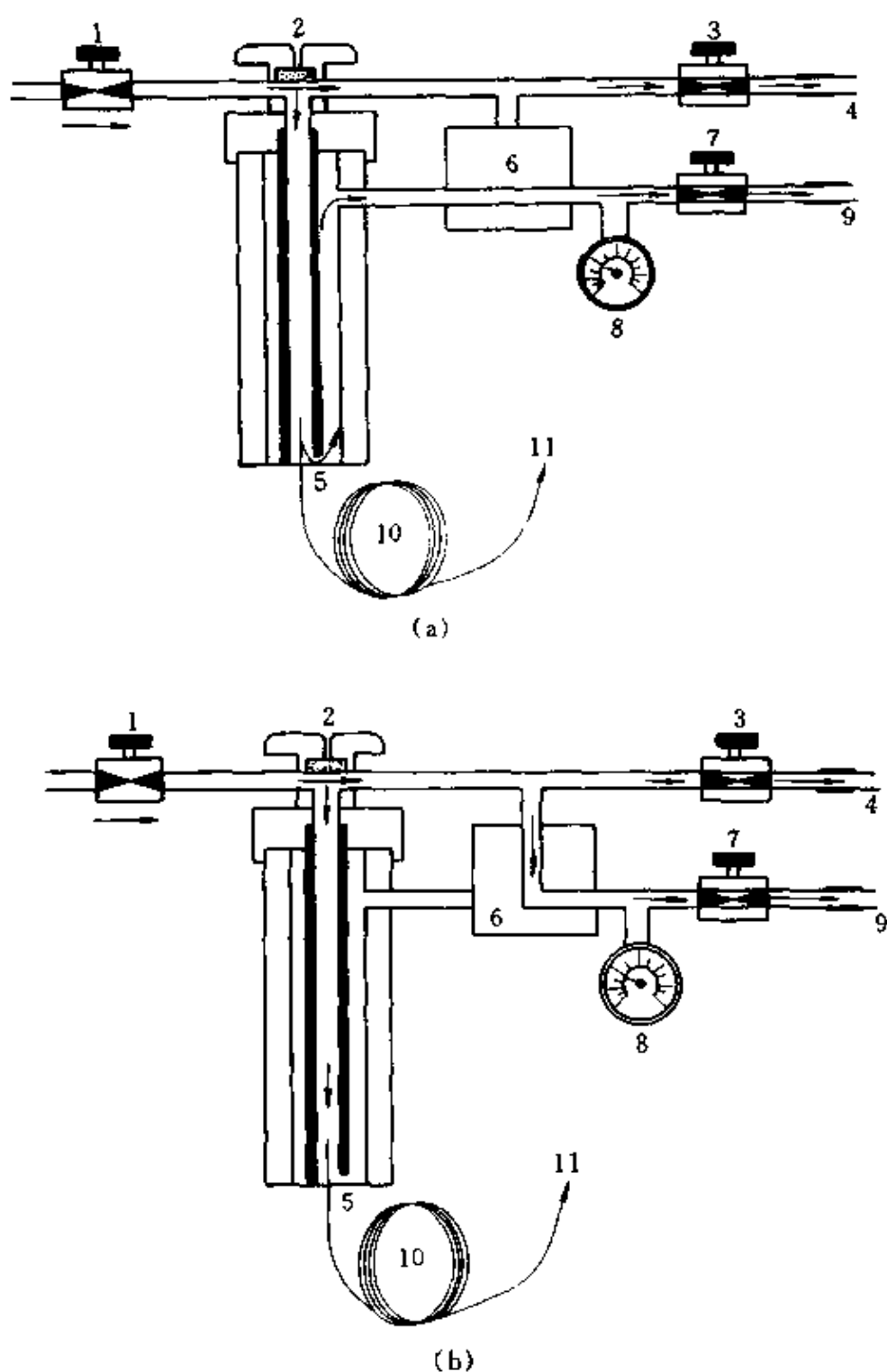


图 4-2 HP4890 (5890) 仪器分流/不分流进样口原理示意图

(a) 分流状态; (b) 不分流状态

- 1—总流量控制阀; 2—进样口; 3—隔垫吹扫气调节阀; 4—隔垫吹扫气出口;  
5—分流器; 6—分流/不分流电磁阀; 7—柱前压调节阀; 8—柱前压表;  
9—分流出口; 10—色谱柱; 11—接检测器

流点时，汽化状态可能不完全相同。这样，由于分流流量远大于柱内流量，汽化不太完全的组分就比完全汽化的组分可能多分流掉一些样品。造成分流歧视的另外一个原因是不同样品组分在载气中的扩散速度不同，而扩散速度与温度是成正比的。所以，尽量使样品快速汽化是消除分流歧视的重要措施，包括采用较高的汽化温度，也包括使用合适的衬管。

分流比的大小也会影响分流歧视。一般地讲，分流比越大，越有可能造成分流歧视。所以，在样品浓度和柱容量允许的条件下，分流比小一些有利。至于分流比的测定是很简单的，只要在分流出口用皂膜流量计测定分流流量，再测定柱内流量（因为柱内流量很小，用皂膜流量计测定时误差较大，故常用测定死时间的办法进行流量计算）。二者之比即为分流比。严格地讲，两个流量值应校正到相同的温度和压力条件下，才能获得准确的分流比。实际工作中人们更关心的是分流比的重现性，分流比则常用整数之比表示，故一般不需要很准确地测定。

具体分析中要消除分流歧视，还应注意色谱柱的初始温度尽可能高一些。这样，汽化温度和柱箱温度之差就会小一些，因而样品在汽化室经历的温度梯度就会小一些（参看图 3-4），可避免汽化后的样品发生部分冷凝。最后一个问题是色谱柱的安装，一是要保证柱入口端超过了分流点，二是保证柱入口端处于汽化室衬管的中央，即汽化室内色谱柱与衬管是同轴的（参看上一章有关色谱柱安装的内容）。

尽管分流进样有歧视问题，但它仍然是毛细管 GC 中最常用的进样方式。在实际工作中，分流歧视是很难完全消除的，但只要操作是重现的，一定程度的歧视是重现的，就可以通过标准样品的校准来消除歧视效应对定量精度的影响。

另一方面，由于分流进样给检测灵敏度提出了更高的要求，而当样品浓度太低时，分流进样并不总是合适的选择。除了进行样品预处理（如浓缩）外，读者很容易想到不分流进样。既然分流进样是因为柱容量小、样品浓度高而不得不采用的方法。那么低浓度样品采用不分流进样，以提高检测灵敏度就是理所当然的选择了。

GC 分析时,分流比要求很大(如 1000:1 或更高,见第八章第一节)。另一方面,分流比小时,分流歧视(见下面关于分流歧视问题的讨论)效应可能小一些,但初始谱带(主要是溶剂谱带)宽度要大一些,必要时可采用聚焦技术。而分流比大时,初始谱带宽度小,但分流歧视效应可能会增大。所以,在实际工作中应据样品情况和分析要求选择一个合适的折衷点。

### 3. 进样量和进样速度

分流进样的进样量一般不超过 2 $\mu$ l,最好控制在 0.5 $\mu$ l 以下,因为衬管的容积有限,液体汽化时体积要膨胀数百倍(见表 4-1)。当然,进样量还和分流比是相关的,分流比大时,进样量可大一些。至于进样速度应当越快越好,一是防止不均匀汽化,二是保持窄的初始谱带宽度。因此,快速自动进样往往比手动进样的效果好。

表 4-1 蒸气膨胀因子<sup>①</sup>

| 溶剂   | 密度   | 分子量 | 估计膨胀因子 | 溶剂   | 密度   | 分子量  | 估计膨胀因子 |
|------|------|-----|--------|------|------|------|--------|
| 异辛烷  | 0.89 | 114 | 138:1  | 氯仿   | 1.48 | 119  | 284:1  |
| 己烷   | 0.66 | 86  | 174:1  | 二氯甲烷 | 1.33 | 85   | 356:1  |
| 戊烷   | 0.62 | 72  | 198:1  | 甲醇   | 0.79 | 32   | 53:1   |
| 乙酸乙酯 | 0.90 | 88  | 233:1  | 水    | 1.00 | 0.18 |        |

① 进样口温度 250°,柱前压力 90kPa。

### (四) 分流歧视问题

所谓分流歧视是指在一定分流比条件下,不同样品组分的实际分流比是不同的,这就会造成进入色谱柱的样品组成不同于原来的样品组成,从而影响定量分析的准确度。因此,采用分流进样时必须注意这个问题。那么,是什么因素造成分流歧视的呢?

不均匀汽化是分流歧视的主要原因之一。即由于样品中各组分的极性不同,沸点各异,因而汽化速度各不相同。理论上讲,只要汽化温度足够高,就能使样品的全部组分迅速汽化。只要汽化室内样品处于均相气体状态,分流歧视就是可以忽略的。然而,实际上样品在汽化室是处于一种运动状态,即必须随载气流动。从汽化室汽化到进入色谱柱的时间很短(以秒计),沸点不同的组分到达分



流点时，汽化状态可能不完全相同。这样，由于分流流量远大于柱内流量，汽化不太完全的组分就比完全汽化的组分可能多分流掉一些样品。造成分流歧视的另外一个原因是不同样品组分在载气中的扩散速度不同，而扩散速度与温度是成正比的。所以，尽量使样品快速汽化是消除分流歧视的重要措施，包括采用较高的汽化温度，也包括使用合适的衬管。

分流比的大小也会影响分流歧视。一般地讲，分流比越大，越可能造成分流歧视。所以，在样品浓度和柱容量允许的条件下，分流比小一些有利。至于分流比的测定是很简单的，只要在分流出口用皂膜流量计测定分流流量，再测定柱内流量（因为柱内流量很小，用皂膜流量计测定时误差较大，故常用测定死时间的办法进行流量计算）。二者之比即为分流比。严格地讲，两个流量值应校正到相同的温度和压力条件下，才能获得准确的分流比。实际工作中人们更关心的是分流比的重现性，分流比则常用整数之比表示，故一般不需要很准确地测定。

具体分析中要消除分流歧视，还应注意色谱柱的初始温度尽可能高一些。这样，汽化温度和柱箱温度之差就会小一些，因而样品在汽化室经历的温度梯度就会小一些（参看图 3-4），可避免汽化后的样品发生部分冷凝。最后一个问题是色谱柱的安装，一是要保证柱入口端超过了分流点，二是保证柱入口端处于汽化室衬管的中央，即汽化室内色谱柱与衬管是同轴的（参看上一章有关色谱柱安装的内容）。

尽管分流进样有歧视问题，但它仍然是毛细管 GC 中最常用的进样方式。在实际工作中，分流歧视是很难完全消除的，但只要操作是重现的，一定程度的歧视是重现的，就可以通过标准样品的校准来消除歧视效应对定量精度的影响。

另一方面，由于分流进样给检测灵敏度提出了更高的要求，而当样品浓度太低时，分流进样并不总是合适的选择。除了进行样品预处理（如浓缩）外，读者很容易想到不分流进样。既然分流进样是因为柱容量小、样品浓度高而不得不采用的方法。那么低浓度样品采用不分流进样，以提高检测灵敏度就是理所当然的选择了。

### 三、不分流进样

#### (一) 载气流路和衬管选择

不分流进样与分流进样采用同一个进样口。顾名思义，不分流进样就是将分流气路的电磁阀关闭 [图 4-2 (b)]，让样品全部进入色谱柱。这样做的好处是显而易见的，既可提高分析灵敏度，又能消除分流歧视的影响。然而，在实际工作中，不分流进样的应用远没有分流进样普遍，只是在分流进样不能满足分析要求时（主要是灵敏度要求），才考虑使用不分流进样。这是因为不分流进样的操作条件优化较

为复杂，对操作技术的要求高。其中一个最突出的问题是样品初始谱带较宽（样品汽化后的体积相对于柱内载气流量太大），汽化的样品中溶剂是大量的，不可能瞬间进入色谱柱，结果溶剂峰就会严重拖尾，使早流出组分的峰被掩盖在溶剂拖尾峰中 [如图 4-3 (a) 所示]，从而使分析变得困难，甚至不可能。有人也将这一现象叫做溶剂效应。

消除这种溶剂效应可从几个方面考虑，但就载气的流路来说，主要是采用所谓瞬间不分流技术。即进样开始时关闭分流电磁阀，使系统处于不分流状态 [图 4-2(b)]，待大部分汽化的样品进入

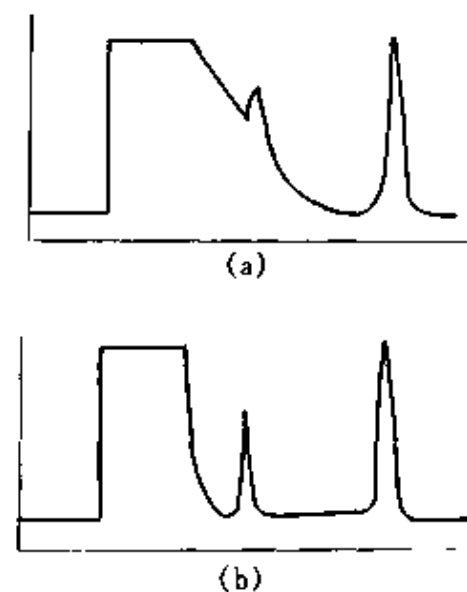


图 4-3 不分流进样的溶剂效应

(a) 完全不分流；(b) 瞬间不分流

色谱柱后，开启分流阀，使系统处于分流状态 [图 4-2(a)]。这样，汽化室内残留的溶剂气体（当然包括一小部分样品组分）就很快从分流出口放空，从而在很大程度上消除了溶剂拖尾 [如图 4-2(b)所示]。分流状态一直持续到分析结束，注射下一个样品时再关闭分流阀。所以我们说，不分流进样并不是绝对不分流，而是分流与不分流的结合。这里，确定一个瞬间不分流时间（从进样到开启分流阀的时间）往往是分析成败的关键。原则上讲，这一时间应足够长，以保证绝大部分样品进入色谱柱，避免分流歧视的影响；同时又要尽可能短，以最大限

度地消除溶剂拖尾，使早流出峰的分析更为准确。这显然是有矛盾的。在实际工作中，常常是根据样品的具体情况（如溶剂沸点、待测组分沸点和浓度等）或操作条件来确定一个优化的折衷点。研究表明，这一时间值一般在 30~80s 之间。文献报道多采用 0.75min，即从进样到开启分流阀的时间为 0.75min，通常能保证 95% 以上的样品进入色谱柱。本节后面将介绍如何用实验方法确定优化的不分流时间。

衬管的尺寸是影响不分流进样性能的另一个重要因素。为了使样品在汽化室尽可能少地稀释，从而减小初始谱带宽度，衬管的容积小一些有利，一般为 0.25~1ml，且最好使用直通式衬管（见图 3-7H）。当用自动进样器进样时，因进样速度快，样品挥发快，故建议采用容积稍大一些的直通式衬管（如图 3-7G）。对于干净样品，衬管内可不填充玻璃毛，对于相对脏的样品，则需要填充玻璃或石英毛，以保证分析的重现性并保护色谱柱不被污染。但要注意，由于不分流进样时样品在汽化室滞留的时间比分流进样时长，热不稳定化合物的分解可能性也大，故衬管和其中填充的石英毛都必须经硅烷化处理，且要及时清洗、更换和重新硅烷化。

## （二）样品的适用性

不分流进样具有明显高于分流进样的灵敏度，它通常用于环境分析（如水和大气中痕量污染物的检测）、食品中的农药残留监测，以及临床和药物分析等。这些药品往往都比较脏，所以样品的预处理是保护色谱柱所必须注意的问题。此外，待测痕量组分如果在溶剂拖尾处出峰，还可采用溶剂聚焦的方法来提高分析灵敏度。

不分流进样对样品溶剂有较严格的要求。因为进样口温度、色谱柱初始温度、瞬间不分流的时间和进样体积都与溶剂沸点有关。一般地讲，使用高沸点溶剂比低沸点溶剂有利，因为溶剂沸点高时，容易实现溶剂聚焦，且可使用较高的色谱柱初始温度，还可降低注射器针尖歧视以及汽化室的压力突变。表 4-2 列出了常见的溶剂及其沸点和实现溶剂聚焦宜采用的色谱柱初始温度。

另一方面，溶剂的极性一定要与样品的极性相匹配，且要保证溶剂在所有被测样品组分之前出峰，否则早流出的峰就会被溶剂的大峰

掩盖。同时,溶剂还要与固定相匹配,才能实现有效的溶剂聚焦。必要时可采用保留间隙管来达到聚焦的目的。

对于高沸点痕量组分的分析,不分流进样就容易多了。此时可以不考虑溶剂的沸点,因为有固定相聚焦就完全能保证窄的初始谱带,采用高的初始柱温还可缩短分析时间。事实上,不分流进样应是分析高沸点痕量组分的首选方法。

表 4-2 常见溶剂的沸点和实现溶剂聚焦宜采用的色谱柱初始温度

| 溶剂名称            | 沸点/°C | 初始柱温/°C | 溶剂名称              | 沸点/°C | 初始柱温/°C |
|-----------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
| 乙醚              | 36    | 10~室温   | 正己烷               | 69    | 40      |
| 正戊烷             | 36    | 10~室温   | 乙酸乙酯 <sup>①</sup> | 77    | 45      |
| 二氯甲烷            | 40    | 10~室温   | 乙腈                | 82    | 50      |
| 二硫化碳            | 46    | 10~室温   | 正庚烷               | 98    | 70      |
| 氯仿 <sup>①</sup> | 61    | 25      | 异辛烷               | 99    | 70      |
| 甲醇 <sup>①</sup> | 65    | 35      | 甲苯                | 111   | 80      |

① 只能用于固定液交联的色谱柱。

### (三) 操作参数设置

(1) 进样口温度 进样口温度的设置可以比分流进样时稍低一些,因为不分流进样时样品在汽化室滞留时间长,汽化速度稍慢一些不会影响分离结果,还可通过溶剂聚焦和/或固定相聚焦来补偿汽化速度慢的问题。不过,进样口温度的低限是能保证待测组分在瞬间不分流时完全汽化,否则,过低的进样口温度会造成高沸点组分的损失,影响分析灵敏度和重现性。当然,过高的温度又会造成样品的分解。因此,要根据样品的具体情况优化进样口温度。而当改变进样口温度后,又必须重新优化设置瞬间不分流时间。

(2) 载气流速 从减小初始谱带宽度的角度考虑,不分流进样的载气流速应当高一些,其上限应以保证分离度为准。分流出口的流量(开启分流阀后)一般为 30~60ml/min。只要开启分流阀的时间设置正确,分流出口流量在此范围内变化对分析结果的影响很小。

(3) 进样量和进样速度 进样量一般不超过 2 $\mu$ l。进样量大时应选用容积大的衬管,否则会发生样品倒灌。进样速度则应快一些,最好用自动进样器。若采用手动进样,进样速度的重现性会影响分析结果。

(4) 瞬间不分流时间的实验确定方法 如前文所述, 瞬间不分流时间 (也有人叫分流延迟时间、溶剂吹扫时间) 的确定依赖于样品和溶剂的性质、衬管的容积、进样量、进样速度以及载气流速。所以这一时间的确定应在其余所有条件都确定之后进行。下面介绍一个简单的实验确定方法。

首先将这一时间设置长一些 (90~120s), 以保证全部样品组分进入色谱柱。对样品进行分析之后, 选择一个待测组分的峰面积 (该峰的  $k$  值应大于 5) 作为测定指标, 该峰面积值就代表 100% 的样品进入了色谱柱。

然后逐步缩短不分流时间 (如 70、50、30s) 分别进样分析, 计算同一组分在不同溶剂吹扫时间条件下的峰面积与第一次分析的峰面积之比, 直到此比值小于 0.95, 此时的不分流时间为最短时间。

最后, 再进一步微调不分流时间, 使同一组分的峰面积达到第一次分析时峰面积的 95%~99%, 此时的吹扫时间即为最佳条件。

对于高沸点样品, 不分流时间长一些有利于提高分析灵敏度, 而不影响测定准确度; 对于低沸点样品, 则要尽可能使不分流时间短一些, 最大限度地消除溶剂拖尾, 以保证分析准确度。对于热不稳定的化合物, 最好用下节将要介绍的冷柱上进样技术。

### 第三节 冷柱上进样

#### 一、冷柱上进样的特点

冷柱上进样就是将样品直接注入处于室温或更低温度下的色谱柱内, 然后再逐步升高温度使样品组分依次汽化通过色谱柱进行分离。很显然, 冷柱上进样具有如下优点:

① 消除了进样口对样品的歧视效应, 包括注射器针头的歧视效应, 这是因为液体样品直接进入柱内, 进样过程中样品不会汽化, 且没有分流问题。

② 避免了样品的分解。样品既不接触可能有催化作用的汽化室内表面, 也不经受高温, 所以, 冷柱上进样是分析热不稳定化合物的理想方法。

③ 由于样品进入色谱柱处于低温，故很容易实现早流出峰的溶剂聚焦。

④ 由于上述三点，冷柱上进样的分析准确度、精密度均比分流/不分流进样高。

当然，不分流进样的缺点也是明显的：

① 与分流/不分流进样相比，冷柱上进样的进样体积要小。大的进样量很容易造成柱超载，尤其是采用内径小或相比大的色谱柱时。

② 操作较为复杂，对初始柱温、溶剂性质、进样速度等有较为严格的要求，且要用特殊的注射器。

③ 毛细管柱容易被污染，样品记忆效应也较明显，即前次进样遗留在柱头的组分可能造成对后一次分析的干扰。

④ 在溶剂峰前面流出的组分很难实现聚焦，测定起来较为困难。

正是由于这些缺点，冷柱上进样的使用远不及分流/不分流进样那样普遍，往往是在分析一些热不稳定化合物或要求准确度、精密度和灵敏度极高时才考虑使用冷柱上进样。此外，市售仪器的标准配置大多不带冷柱上进样口，用户需要时要作为选件另购，故仪器成本也就会相应增高。

## 二、进样口设计

图 4-4 所示为冷柱上进样口的结构（不同的仪器可能在设计上有所

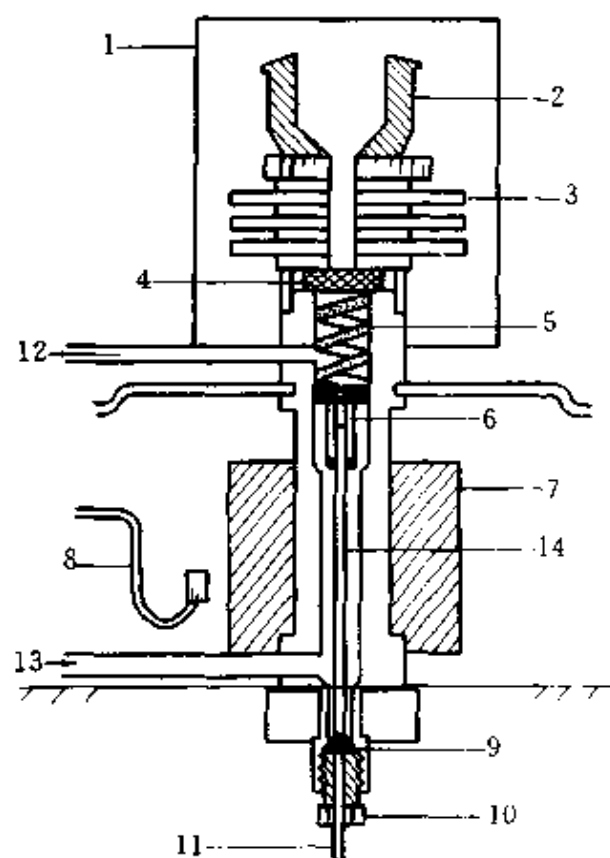


图 4-4 冷柱上进样口的结构示意图

- 1—冷却风扇；2—导针装置；3—散热片；  
4—隔垫；5—弹簧；6—插件；7—加热块；  
8—冷冻液配件；9—石墨垫；10—毛细管  
柱固定螺母；11—毛细管柱；12—隔垫  
吹扫气出口；13—载气入口；  
14—样品进入色谱柱位置

所不同），它是用于自动进样器的。用 0.53mm 大口径柱时，可采用标

准注射器；如果用 0.32mm 内径的毛细管柱，则必须采用更细的注射针头，而细针头更容易弯曲。这时，如果进样口隔垫或样品瓶隔垫较硬，或者注射器位置未对准，都可能发生针头弯曲，这是需要注意的。用自动进样器进行冷柱上进样时，进样速度快，分析精度高，但毛细管柱内径小于 0.32mm 时，需要用一段 0.53mm 的毛细管，用缩径接头连接在毛细管柱头。

手动进样时采用细的石英玻璃注射针头（与毛细管柱材料相同），冷柱上进样口的导针装置要换成手动进样导针管，主要的区别是不用隔垫（石英玻璃针头不容易穿过隔垫），而是用一个橡胶制成的鸭嘴密封装置（图 4-5），利用进样口载气压力实现密封。进样时，先将抽取样品时挂在针头外面的样品擦去（可用滤纸），然后按下导针管，此时鸭嘴密封装置松开，以便将注射针插入柱头。一旦针头插入柱内预定位置，就可松开导针管，使鸭嘴阀处于密封状态。然后迅速将样品压入柱内，立即抽出注射器。几秒钟后就可开始进样口和色谱柱的升温程序。

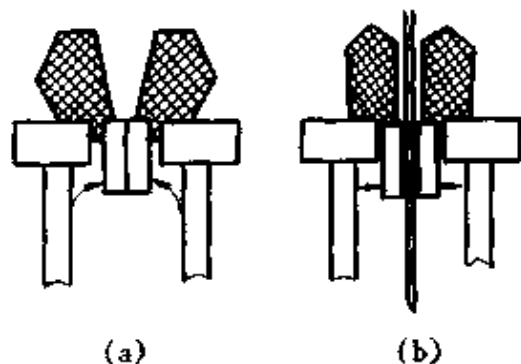


图 4-5 手动进样时冷柱上进样口采用的鸭嘴阀示意图

(a) 密封状态；(b) 进样状态

当需要冷冻聚焦时，还可用液氮或液态二氧化碳使进样口处于较低温度。此时，柱箱初始温度可设置得高一些，甚至可超过溶剂沸点，因为聚焦已在处于进样口的柱头完成了。这样做的好处是可以缩短分析周期，提高工作效率，以补偿使用液氮或液态二氧化碳造成的分析成本提高。

冷柱上进样不用衬管，只有一个小的插件以保证针头准确进入色谱柱。另外，在冷柱上进样时常常采用保留间隙管，一是它能为细内径柱的自动柱上进样提供一个“接口”，二是防止色谱柱被污染，三是通过聚焦实现柱上样品浓缩，四是在 LC-GC 联用中可作为“接口”。不过一定要注意保留间隙管的脱活问题（第三章已讨论过）。至于保留间隙管的长度，主要取决于溶剂与管的相容性。相容性越好，保留间隙

管可越短。比如己烷作溶剂时，每微升进样量需要 30cm 的保留间隙管，而用甲醇做溶剂时，每微升进样量则需要 2m 的保留间隙管。

### 三、样品适用性

前已述及，冷柱上进样最适用于热不稳定样品的分析，也适用于微量组分的高精度分析。不论什么样品，都要保证尽可能干净，以保护色谱柱。所用溶剂要与固定相相容，以实现有效的聚焦。如果使用保留间隙管，这些问题就可以在很大程度上得以解决。

### 四、操作条件设置

#### 1. 温度

冷柱上进样须用程序升温技术。一旦完成了进样过程，就应该开始升温，其升温速率起码要与柱温升温速率一样快，以保证窄的初始样品谱带。有些仪器配备有柱温跟踪功能，即保证进样口温度总比柱温高。更快的进样口升温速率有利于高沸点组分的聚焦。

#### 2. 载气流速

冷柱上进样分析需要载气流速高一些，以便将样品快速带入选柱。一般要求 30~50cm/s 的流速。至于隔垫吹扫可设置为 3~10 ml/min。

#### 3. 进样器和进样速度

进样体积是必须注意的问题，以 0.5 $\mu$ l 为好，最大不要超过 2 $\mu$ l。实际工作中可根据样品浓度、检测器灵敏度、色谱柱性能（相比、内径）等参数来优化进样体积。一般原则是在满足灵敏度要求的条件下，进样体积越小越好。

## 第四节 程序升温汽化进样

### 一、程序升温汽化进样的特点

程序升温汽化（PTV）进样就是将液体或气体样品注射入处于低温的进样口衬管内，然后按设定程序升高进样口温度。实际上，PTV 进样是把分流/不分流进样和冷柱上进样结合为一体，充分发挥了各种进样口的长处，克服了一些缺点。其适应性更强，灵活性更好，所以被认为是最为通用的进样系统。其特点是：



- ① 消除了注射器针头的样品歧视。这与冷柱上进样类似。
- ② 不需要特殊注射器。这比冷柱上进样优越。
- ③ 可以实现大体积进样 (LVI) (见下一节)。
- ④ 抑制了进样口歧视 (即分流歧视)。
- ⑤ 可除去溶剂和低沸点组分, 实现样品浓缩。
- ⑥ 不挥发物可滞留在衬管中, 保护了色谱柱。
- ⑦ 可低温捕集气体样品, 便于同阀进样或顶空进样技术结合。
- ⑧ 有多种操作模式, 即分流模式、不分流模式和溶剂消除模式。
- ⑨ 分析重现性接近于冷柱上进样。

要说 PTV 进样口的缺点, 可能是其构造稍复杂一些, 对操作技术要求更高一些, 价格相对贵一些 (因为进样口温度可程序控制)。

## 二、程序升温汽化进样口的设计

目前商品仪器的 PTV 进样口设计不尽相同, 但功能是很相似的。图 4-6 所示是一种典型的设计。它采用了无隔垫进样头, 也可配备有隔垫进样头 (图中未示出)。乍看起来, 它与分流/不分流进样口很类似, 不同点在于:

① 进样口热容低, 便于快速升温或冷却;

② 衬管容积较小, 以便减小样品的初始谱带宽度;

③ 分流出口和汽化室温度用时间编程控制;

④ 配备有冷却装置。

PTV 进样口的衬管有几种选择。对于一般的样品, 据进样

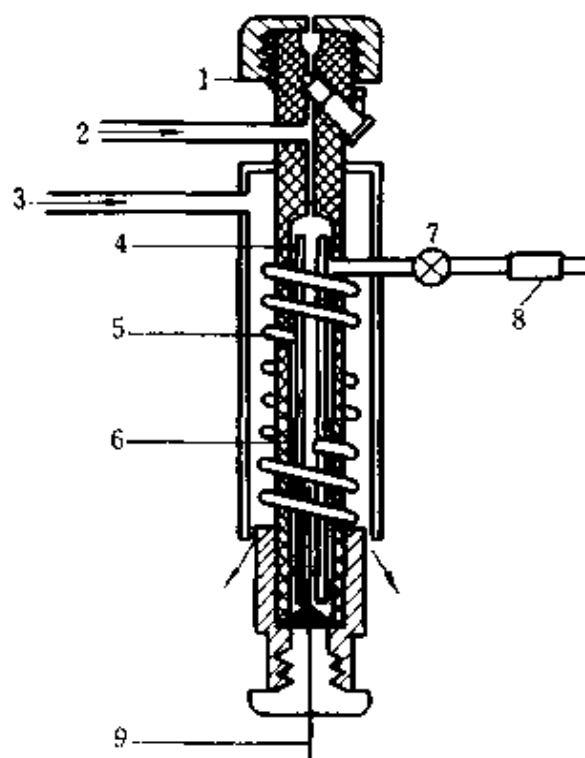


图 4-6 采用无隔垫进样头的 PTV 进样口

1—无隔垫进样头; 2—载气入口; 3—冷却剂入口; 4—衬管密封圈; 5—加热丝; 6—玻璃衬管; 7—分流/不分流电磁阀; 8—比例阀; 9—毛细管柱

体积大小可采用图 3-7 中 G 和 H 所示衬管；对于热不稳定样品，则应特别注意脱活问题，这时可采用图 3-7 中 I 所示的衬管。不论采用何种衬管，其中均应填充一定的填料或经硅烷化处理的石英玻璃毛。也可对衬管内壁进行改性，以便进样和汽化过程中使样品保持在衬管中。注意定期更换或清洗衬管，以保证正常的色谱性能。

PTV 进样口的冷却常用半导体控温技术或气体制冷技术，前者一般能满足常见样品的分析，对于易分解样品或气体样品，则需要气体制冷。比如用液氮可保持进样口温度低于  $-160^{\circ}\text{C}$ ，这对于顶空分析和裂解色谱中小分子裂解产物的分析是极为有用的。

进样之后，进样口的加热多用电热丝控制，升温速率可在  $0.1\sim 700^{\circ}\text{C/s}$  之间设置。也有的仪器采用经预热的压缩空气解热，其升温速率的控制就不太理想了。

### 三、程序升温汽化进样模式

#### 1. PTV 分流进样

PTV 分流进样也称为冷分流进样，即液体样品直接注入冷的汽化室，这就防止了注射器针尖歧视，提高了进样重现性。抽出注射器后，打开分流出口阀，同时进样口开始升温。汽化后的样品与传统的分流进样一样，大部分被分流掉，少部分进入色谱柱。但与传统分流进样不同的是，样品不是瞬间汽化，而是依据其沸点高低依次汽化。所以，样品组分是顺序进入色谱柱的。在柱端的样品量要比瞬间汽化条件下少得多，这样，在相同柱容量的条件下就可以采用大一些的进样体积。此外，在样品从汽化室进入色谱柱的过程中，载气流量和压力的波动较小，故分流更为重现，分析精度更高。

#### 2. PTV 不分流进样

与传统的不分流进样不同，PTV 不分流进样为冷不分流进样，即进样时汽化室处于低温条件下。分流出口的控制则完全与传统不分流进样相同：进样口开始升温时，关闭分流阀，待大部分样品进入色谱柱后（约  $0.5\sim 1.5\text{min}$ ），打开分流阀，使残留溶剂气体放空。采用相同容积的衬管，PTV 不分流进样的进样体积比传统不分流进样大，且消除了样品分解的可能性，分析重现性更好。

### 3. 溶剂消除分流/不分流进样

溶剂消除进样可以选择性地除去样品的溶剂,达到浓缩的目的,这也就是大体积进样的基础。进样时关闭分流出口阀(有的仪器采用溶剂放空管),进样口温度控制在接近于、但低于溶剂的沸点。样品被缓慢地注入,进样后立即打开分流出口,并采用大的放空气体流量(可高达1 000ml/min)将溶剂气体消除,也可同时缓慢升高进样口温度,以加速溶剂汽化。大部分溶剂气体放空之后,可以关闭分流出口,以溶剂消除不分流方式进行分析,也可不关闭分流出口,以溶剂消除分流方式进行分析。

采用溶剂消除不分流进样可大大提高分析灵敏度,简化样品处理过程。文献报道的进样体积可高达1ml液体,一次进样和分次累积进样均可获得良好的分析精度。至于溶剂消除分流进样则很少使用,原因是它抵消了由于消除溶剂而提高的分析灵敏度,还可能带来一定的分流歧视。

溶剂消除的一个明显的缺点是样品中的部分低沸点组分很可能随溶剂一起放空,所以在一定程度上限制了此种模式的应用。

### 四、样品适用性

PTV 分流进样适合于大部分样品的分析,特别是开发方法时或筛选样品时,首先应考虑这种进样方式。痕量分析则最好用PTV 不分流进样技术。如果只是分析高沸点组分,则应考虑采用溶剂消除不分流进样。分析中等挥发性的样品,宜采用PTV 不分流进样。若要用溶剂消除PTV 进样,则需要在衬管中填充一些吸附剂,如Tanex、活性炭或多孔聚合物,以防止样品随溶剂放空。然而,这样一来就需更高的温度解吸样品,从而使操作更复杂。

PTV 进样很适合分析“脏”的样品,因为衬管可有效地保护色谱柱,这优于传统的冷柱上进样。但对于极不稳定的样品,还是采用冷柱上进样更好一些,因为PTV 进样口衬管内壁的活性高于色谱柱。

### 五、操作条件设置

PTV 进样口的操作条件设置依进样模式不同而稍有区别。PTV 分流/不分流进样时,进样口初始温度应低于溶剂的沸点。采用溶剂消

除进样时，进样口初始温度应更接近于溶剂沸点，以利于选择性地汽化溶剂。

当样品进入衬管后，进样口温度应快速升高，且进样口温度一定要高于柱箱温度，以使样品进入色谱柱的初始谱带尽可能地窄。温度上限是使全部样品组分汽化，过高的温度会使样品快速汽化，进样体积大时可能导致柱超载。

分流出口的关闭和开启设置基本与传统的分流/不分流进样口作不分流进样分析时相同。需要注意的一点是，使用分流/不分流进样口时，开启分流出口的时间要晚一些，因为不分流汽化需要时间长一些。但当PTV进样口的升温速率足够快时，不分流时间可接近于、甚至短于传统不分流进样。这需要针对具体情况优化，以保证95%~99%的待测样品组分进入色谱柱。

在溶剂消除PTV进样时，分流流量应足够大，以快速去除溶剂。当然还要考虑进样速度及溶剂沸点，注意防止挥发性样品组分的损失。

至于进样速度，只要进样体积不大，快慢的影响不明显。当进样体积大时，进样速度慢一些好，以防止溶剂汽化造成的进样口压力突变。进样体积则可根据进样模式、样品浓度和柱容量等参数来确定。关于大体积进样技术，我们将在下一节讨论。

## 第五节 大体积进样

### 一、提高分析灵敏度的方法

提高分析灵敏度几乎是分析化学的一个永恒话题。就GC分析来说，仪器制造者和分析工作者总是设法制造高灵敏度的仪器和开发高灵敏度的方法。尤其在环境分析、药物分析和食品分析方面，有关法规方法对灵敏度有很高的要求。正是这种要求促进了仪器的发展，而仪器的发展有使法规制定者提出更高的检测灵敏度要求，这种互动是循环往复的。那么在GC分析中有哪些提高灵敏度的方法呢？

#### 1. 样品浓缩

样品浓度低于仪器检测限时，采用浓缩方法往往是提高分析灵敏度的有效途径。比如分析水和食品中的残留农药时，其浓度常常是ppb

( $10^{-9}$ g/ml) 到 ppt ( $10^{-12}$ g/ml) 级, 即使采用不分流进样注射  $5\mu\text{l}$  样品, 单一组分的绝对进样量也难达到  $10^{-12}$ g。一般 GC 检测器是达不到这一检测限的。所以必须对样品进行浓缩。常用的方法有: (1) 液-液萃取之后挥发溶剂, 然后再定容; (2) 用固相萃取 (SPE) 进行浓缩。这两种方法均可使样品浓缩几个数量级, 因而广泛应用于实际分析中 (参见《色谱分析样品处理》分册)。但这种浓缩方法的明显缺点是费时、费溶剂、有可能损失样品、以及污染环境。

近几年迅速发展起来的超临界流体萃取 (SFE) 和固相微萃取 (SPME) 技术越来越多地应用于色谱分析中。尤其后者被认为是无溶剂萃取方法, 它可与 GC 直接联用, 实现自动分析。采用聚硅氧烷涂渍的萃取探头, 用于 GC/MS 分析, 可检测到水中  $1\sim 20\text{pg}$  ( $10^{-12}$ g) 的多环芳烃。这是一种很有用的样品制备方法, 目前已有几种极性和非极性探头涂层。

## 2. 使用选择性高灵敏度检测器

这也是色谱工作者提高分析灵敏度的常用方法。如分析含卤素化合物时采用 ECD, 分析含氮和含磷化合物时采用 NPD, 分析含硫和含磷化合物时用 FPD 等。还可用 AED, MSD 等较高灵敏度的通用型检测器 (参见《气相色谱检测方法》分册)。

## 3. 降低仪器系统噪声

仪器系统噪声通常来自两个方面, 一是仪器本身, 如检测器噪声、电路噪声、色谱柱固定相流失等; 二是样品基质, 如食品萃取物中含有很多杂质。前者可以通过采用选择性检测器和低流失色谱柱来实现抑制, 后者则需要对样品进行纯化, 如采用 SPE 技术, 但这同样有费时和样品损失的问题。另外, 还可以采用顶空进样 (见第六章) 来消除样品基质的干扰, 但这些方法只能很有限地提高灵敏度。

## 4. 改进进样方式

前面已经介绍过不分流进样、冷柱上进样和程序升温进样技术, 它们都可在一定程度上提高分析灵敏度, 同时简化样品处理步骤。近年发展起来的大体积进样 (LVI) 技术更是一种有效提高灵敏度的方法。采用比常规 GC 大几十到几百倍的进样量 ( $5\sim 500\mu\text{l}$ ) 就可提高灵敏度

一到两个数量级。目前，很多商品仪器提供这种功能，下面我们就讨论 LVI 技术及其应用。

## 二、实现大体积进样的方式

涉及到毛细管 GC 时，人们都会强调柱容量问题。进样量大时很容易造成超载，从而减低分离度、使峰形畸变，影响柱性能。但是对于浓度很低的样品，超载问题只与溶剂有关。所以，只要有效地消除溶剂，不让过多的样品进入色谱柱，就可以加大进样量，以提高灵敏度。这就是所谓 LVI 技术。有些仪器可配置专门设计的 LVI 进样口，而另一些则是基于已有的进样口设计，附加一些配件来实现 LVI。无论何种配置，其原理都是相同的，一是基于冷柱上进样，二是基于 PTV 技术。

### （一）用冷柱上进样口实现大体积进样

在讨论冷柱上进样口时我们强调它适合于分析热不稳定样品。当用于 LVI 时，需要增加溶剂放空装置。图 4-7 所示为典型的用冷柱上进样口实现 LVI 的仪器配置。其中保留间隙管用于实现样品的溶剂聚焦，预柱则用来进行固定相聚焦。放空阀开启时，仍有一小的气流通过阻尼管放空，这主要是为了防止放空管中的溶剂气体反扩散进入分析柱。实际分析中若进样量不大，可不用溶剂放空装置，保留间隙管直接与分析柱相连，这就是冷柱上进样分析。当进样量大时，若无溶剂放空装置，保留间隙管和预柱就会超载。图 4-8 就说明了这一点。当进样量小于  $20\mu\text{l}$  时 [图 4-8 (a) 和 (b)]，分离结果良好。而当进样

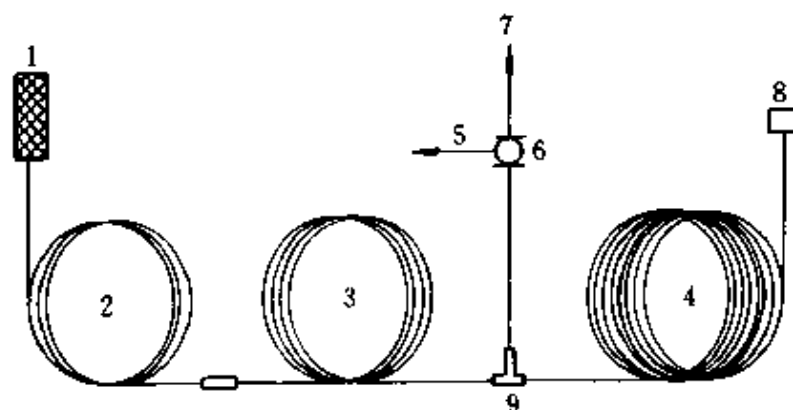
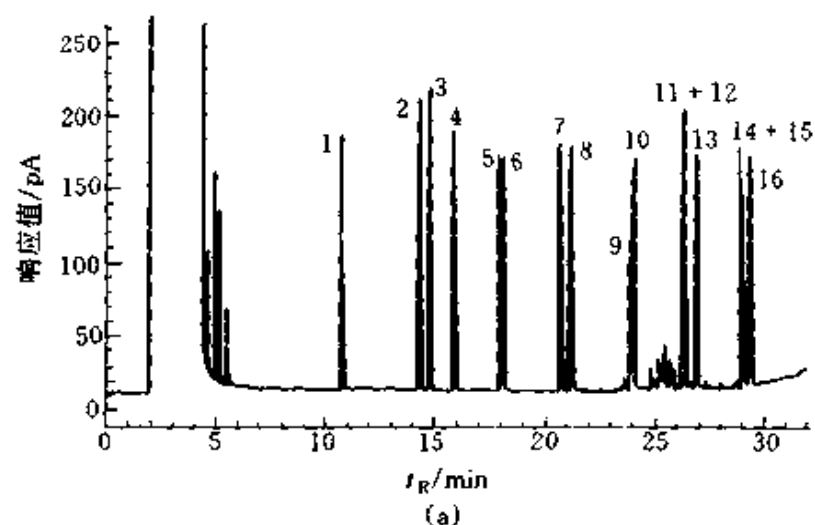


图 4-7 配备溶剂放空装置的冷柱上进样口示意图

1—进样口；2—保留间隙管；3—预柱；4—分析柱；5—阻尼管；  
6—放空阀；7—溶剂出口；8—检测器；9—三通接头



进样量: (a) 10 $\mu$ l;  
(b) 20 $\mu$ l; (c) 25 $\mu$ l  
保留间隙管: 5m  $\times$   
0.53mm i. d.

色谱柱: 30m  $\times$   
0.25mm  $\times$  0.25 $\mu$ m HP-  
5MS

柱温: 50 $^{\circ}$ C (5min),  
以 10 $^{\circ}$ C/min 程序升温至  
320 $^{\circ}$ C

载气: 氢气, 1.5ml/  
min, 恒流模式

初始柱前压: 66kPa  
进样: 慢速, 进样后  
停留 3s

峰鉴定: 1—苯; 2—  
萘; 3—萘; 4—苊; 5—  
菲; 6—蒽; 7—荧蒽; 8—  
苝; 9—苯并[a]蒽; 10—  
苝; 11—苯并[b]荧蒽;  
12—苯并[k]荧蒽; 13—  
苯并[a]苝; 14—苊并  
[1,2,3-cd]苝; 15—二苯  
并[a,h]蒽; 16—苯并  
[ghi]苝

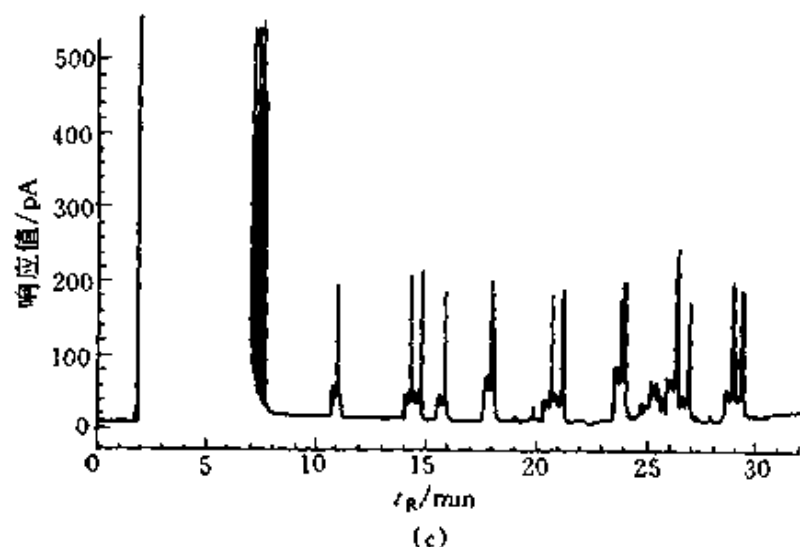
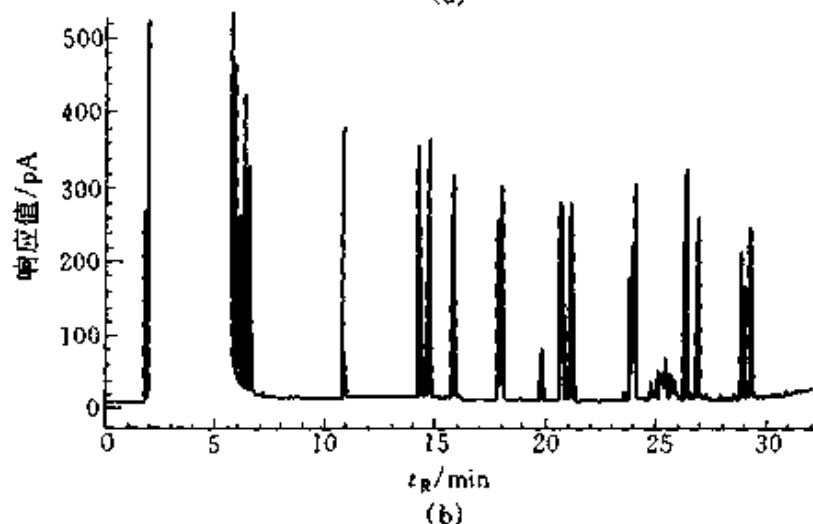


图 4-8 采用冷柱上进样口实现 LVI 时  
不用溶剂放空装置的分析结果比较

量达到 25 $\mu$ l 时 [图 4-8 (c)], 峰形就严重畸变。故用冷柱上进样口进行 LVI 分析时, 最好连接溶剂放空装置。这样做的另一个好处是有助于降低溶剂敏感型检测器 (如 ECD 和 NPD 等) 的背景噪声, 进一步提高分析灵敏度。

用配备溶剂放空装置的冷柱上进样口实现 LVI 的分析过程如下: 进样时和进样后, 打开溶剂放空阀, 控制柱箱温度使溶剂选择性地汽化。由于溶剂放空出口的气阻远小于分析柱的气阻, 所以大量的溶剂气体通过放空阀被排出仪器系统。当大部分溶剂气体放空后, 关闭放空阀, 同时开始升高柱温, 使残留溶剂和待测样品组分汽化进入分析柱进行分离, GC 基本操作条件的优化类似于冷柱上进样。

用带溶剂放空装置的冷柱上进样口实现 LVI 时重要操作参数是溶剂放空阀的关闭时间。时间太短会造成分析柱中溶剂超载, 影响分离效果; 时间太长又会造成低沸点样品组分随溶剂放空, 影响分析准确度。故此参数需要根据所用溶剂的性质 (沸点)、初始柱温、载气流速和进样体积进行优化设置。现在有一种计算机软件可根据相关系数自动计算出合理的溶剂放空时间, 简化了用带溶剂放空装置的冷柱上进样口实现 LVI 时的方法开发。

与冷柱上进样类似, 上述 LVI 技术适合于分析较低沸点样品组分, 这是因为通过选择性溶剂挥发可使沸点接近于溶剂的组分保留在预柱中。此外, 这种 LVI 技术要求样品相对干净 (如饮用水提取物等), “脏” 的样品 (如废水萃取物、食品提取物等) 会很快污染保留间隙管和预柱, 从而影响后续分析工作。解决的办法是经常更换保留间隙管和预柱 (降低了工作效率, 提高了分析成本), 二是下面介绍的利用 PTV 进样口实现 LVI。

## (二) 用 PTV 进样口实现大体积进样

前面介绍 PTV 进样口时, 我们就指出它适合于 LVI 分析。事实上, 文献报道的 LVI 应用多数是采用 PTV 进样口的。这主要是因为 PTV 进样时样品是在衬管中汽化的, 不挥发物滞留在衬管中可以保护色谱柱不被污染, 故很适合于分析 “脏” 的样品, 尤其是环境污染物, 如农药和多环芳烃等。



PTV 的结构参见图 4-6。用于 LVI 时采用溶剂消除模式，可以用手动进样，也可以用自动进样器进样。为保证进样的重现性，最好采用自动进样器进样。配备  $50\mu\text{l}$  注射器的普通自动进样器一次可进样  $25\mu\text{l}$ 。如果需要更大体积的进样量，可采用分次累积进样方法。还有一种可变速大体积自动进样器，更适合于 LVI 分析，但在具备普通自动进样器的条件下再买一台可变速自动进样器显然会增加分析成本。

采用 PTV 进样口，用普通自动进样器进行 LVI 分析的步骤如下：

第一步，进样和溶剂放空。进样过程中将柱前压调节为零，以避免或减小柱内载气流速（防止大量溶剂进入色谱柱）。此时柱温较低，不会发生固定相降解的问题。而如果使用 MSD 时柱内仍有一定的载气流量。与此同时，将分流出口的流量设置为  $100\sim 150\text{ml}/\text{min}$ 。样品以液体状态进入冷的衬管，溶剂及部分低沸点组分随载气从分流出口放空（这与样品浓缩时在液氮吹扫下挥发溶剂的过程相同）。当大部分溶剂挥发放空后，可进行第二次进样，再重复以上溶剂放空过程。直到完成所需进样量后，衬管中累积了足够的待测物。注意，待测物的沸点应比溶剂的沸点高  $100^\circ\text{C}$  以上，否则部分待测物会随溶剂放空。

用分次累积进样时，两次进样之间的时间差对分析结果影响很大。时间差太小，即进样太快时，衬管内会充满液体，液体样品可能会随载气被放空，导致分析结果偏低。图 4-9 (b) 就反映了这种情况。反之，如果进样间隔太长，挥发性组分就会损失更多，导致分析回收率降低 [如图 4-9 (c)]。所以，开发一个新的方法时，需要根据溶剂性质、分流出口流量和进样口的初始温度来优化确定进样间隔。

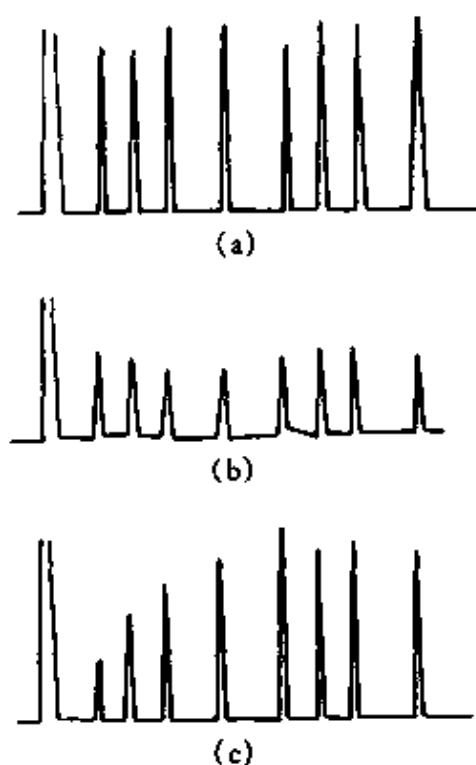


图 4-9 进样间隔对分析结果的影响

(a) 正常结果；(b) 进样间隔太短；(c) 进样间隔太长

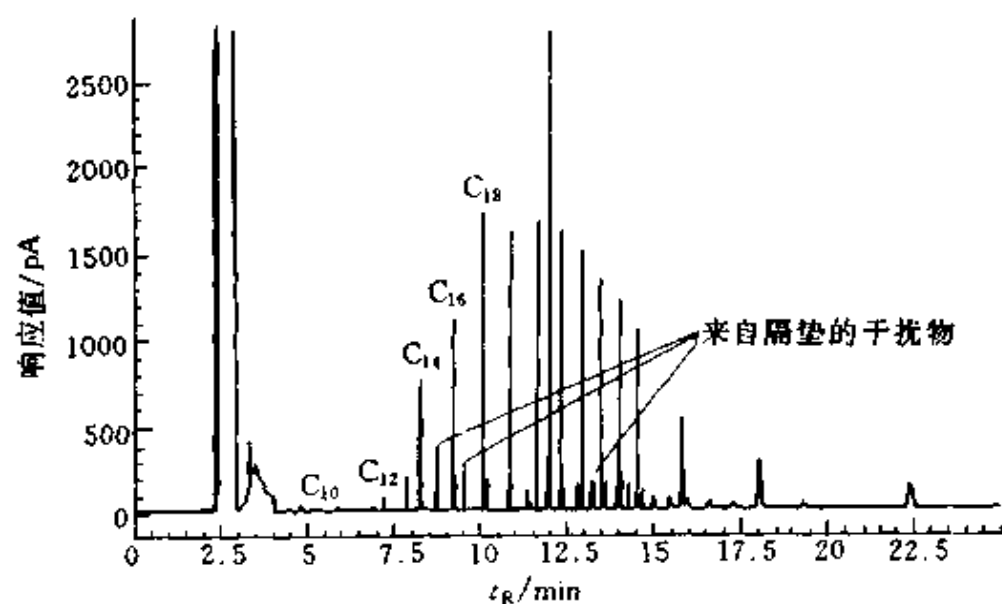
第二步，不分流转移样品。当最后一次累积进样的溶剂大部分放空后，关闭分流放空阀，同时将柱前压调节到分析所需值，然后开始进样口程序升温，直到温度达到或接近待测物中最重组分的沸点。在此过程中，样品组分依次汽化进入色谱柱。进样口升温速率的快慢主要取决于样品的性质，热不稳定的样品需要较慢的升温速率，以保证待测物不发生热分解。对于热稳定的样品，则最好用最快的升温速率，以使样品组分进入色谱柱的初始谱带尽可能地窄。

在转移样品过程中，柱箱温度一般设置在低于溶剂沸点  $30^{\circ}\text{C}$  到高于溶剂沸点  $20^{\circ}\text{C}$  之间。如果要测定低沸点组分，则柱箱温度低一些有利于实现其溶剂聚焦；反之，柱箱温度高一些有利于缩短分析时间。

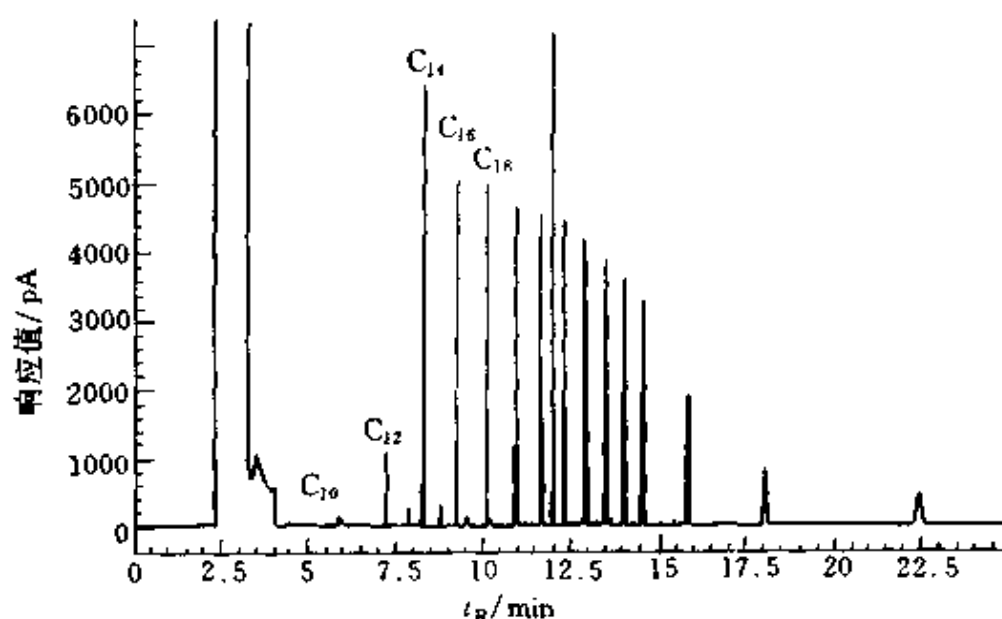
第三步，色谱分离。当样品转移到色谱柱后，就开始柱箱程序升温分析。与此同时，将分流放空出口气流恢复到  $30\sim 50\text{ml/min}$ 。必要时可以在色谱柱箱升温之前，将分流出口流量调节到  $1\ 000\text{ml/min}$ ，进样口温度升至最高，用  $2\text{min}$  左右的时间把滞留在衬管中的高沸点残留物汽化放空，以避免其对后续分析的影响。之后，将分流出口气流恢复到  $30\sim 50\text{ml/min}$ ，同时开始柱箱程序升温完成 GC 分析。

在用 PTV 进行 LVI 分析时，还应考虑进样口衬管和隔垫问题。进样口衬管首先要惰性好，以避免样品组分的吸附和分解。其次是容积要小，有利于减小样品初始谱带宽度。第三是比表面要大，足以承受 LVI，并加快升温过程中样品组分的汽化速度。图 3-7 中 I 所示衬管是比较适合于 PTV 进样的。若要分析较低沸点组分，衬管内可填充适量经硅烷化处理的石英玻璃毛或其他填料，以保留低沸点组分，防止其随溶剂放空而损失。图 4-10 就证明了这种效果。当用空衬管时，十八烷 ( $\text{C}_{18}$ ) 以前的组分均有损失 [图 4-10(a)]；当用填充玻璃毛的衬管时，十四烷 ( $\text{C}_{14}$ ) 也可获得接近  $100\%$  的回收率。然而，分析极性化合物时，填充物的活性是一个应该注意的问题。如果对样品组分的保留作用很强，转移样品进入色谱柱时进样口的温度就要更高一些。

用 PTV 进样口多次累积进样时，隔垫、包括样品瓶的密封垫经多次穿刺后很容易漏气，还可使隔垫碎屑进入汽化室，造成干扰 [如图 4-10 (a) 所示]。故分析过程中要注意检查隔垫并及时更换。采用无隔



(a)



(b)

图 4-10 衬管内有无填充物对 PTV-LVI 分析的影响

(a) 空衬管; (b) 填充有玻璃毛的衬管

垫进样口应该是一个更好的选择。

前已述及, 配置溶剂放空装置的冷柱上进样口适合于分析相对干净的样品中的痕量低沸点组分, 而 PTV 进样口则适合于分析相对

的仪器, 方法开发也比常规 GC 分析更为复杂。此外, 无论冷柱上进样口还是 PTV 进样口, LVI 进样时要求溶剂的纯度更高。这是不言而喻

时用冷冻装置（液氮、液态二氧化碳或压缩空气）使 PTV 进样口保持在低温下，就可防止低沸点组分的损失，如图 4-11 所示。用己烷作溶剂分析正构烷烃，当 PTV 进样口的初始温度为  $40^{\circ}\text{C}$  时 [图 4-11(a)]， $\text{C}_{18}$  以下的组分均有损失，而当进样口温度冷冻到  $-10^{\circ}\text{C}$  时 [图 4-11(b)]， $\text{C}_{10}$  组分也可获得接近 100% 的回收率。当然，由于进样口温度低，溶剂的放空就不完全，这就是为什么图(b)中的溶剂峰远大于图(a)中溶剂峰的原因。

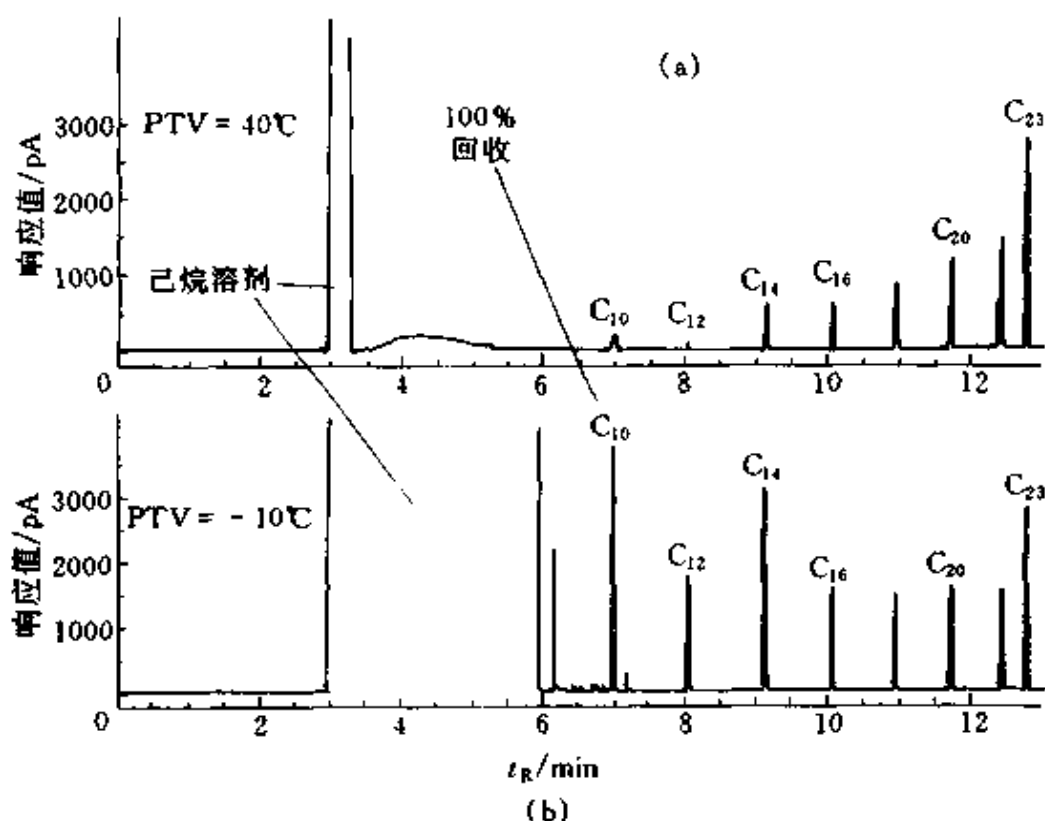


图 4-11 采用进样口冷冻技术分析低沸点组分  
(a) PTV 进样口温度  $40^{\circ}\text{C}$ ; (b) PTV 进样口温度  $-10^{\circ}\text{C}$

### 三、大体积进样技术的应用

从以上的讨论我们可以看出，LVI 能够有效地、成倍地提高分析灵敏度，同时降低了对样品处理的要求，以致可以消除样品处理中的浓缩步骤，提高工作效率。据文献报道，采用配置溶剂消除装置的冷柱上进样口，进样量可达  $500\mu\text{l}$ ；采用 PTV 进样口，甚至可用  $1.5\text{ml}$  的进样量。然而，任何技术的进步都是有代价的。LVI 对操作技术的要求更高，需有优化的操作参数更多，往往需要自动进样器和计算机控制

的仪器，方法开发也比常规 GC 分析更为复杂。此外，无论冷柱上进样口还是 PTV 进样口，LVI 进样时要求溶剂的纯度更高。这是不言而喻的。既然样品组分可以浓缩两个数量级甚至更高，溶剂中的较高沸点杂质也以同样的倍数浓缩。常规 GC 中可以忽略的溶剂杂质，现在就可能干扰分析。因此，要选用最高纯度的溶剂，且要通过空白分析证实其纯度。

下面举几个具体的例子，以进一步说明 LVI 的应用。

### 1. 多环芳烃的分析

多环芳烃是一类重要的致癌物，在环境分析中，常常要对极微量的多环芳烃进行检测。下面给出一个高灵敏度的 GC 分析方法。

样品：16 种多环芳烃溶于二氯甲烷，浓度为  $0.4\mu\text{g/g}$ 。

条件：配置溶剂放空出口的冷柱上进样口（初始温度为室温），柱箱温度跟踪

进样量  $25\mu\text{l}$ ，溶剂放空阀关闭时间  $0.5\text{min}$

保留间隙管  $5\text{m}\times 0.53\text{mm i.d.}$  经脱活处理

预柱  $2\text{m}\times 0.25\text{mm i.d.}$

分析柱  $30\text{m}\times 0.25\text{mm } 0.25\mu\text{mHP-5MS}$

柱温  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $5\text{min}$ )，以  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  升温至  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$

载气 氢气， $1.9\text{ml/min}$ ，恒流

检测 FID， $320\text{ }^{\circ}\text{C}$

从图 4-12 的分析结果可见， $25\mu\text{l}$  的大体积进样获得了良好的分离效果和峰形，7 次进样的分析重复性为：保留时间的相对标准偏差 (RSD) 小于  $0.05\%$ ，峰面积的 RSD 小于  $1.5\%$ 。事实上，还可以适当加大进样体积，使检测限达到  $\text{ng/g}$  级。这在饮用水分析中是很有价值的。

### 2. 蔬菜水果中农药残留的 LVI 分析

食品中的农药残留越来越为人们所关注，因为已有证据表明大部分农药是内分泌破坏物，可能导致胎儿畸形、乳腺癌等多种疾病<sup>[1]</sup>，所以，世界各国政府机构对食品及环境中残留农药有严格限制。美国国会更是在 1996 年通过立法要求加强对食品和水中的可疑内分泌破坏物

的监测。据统计,目前世界各国使用的农药有 700 余种<sup>[2]</sup>因此,多年来人们研究开发了多种监测农药残留物的方法,其中 GC 最为常用。采用 LVI 技术,农药的分析灵敏度可提高 1~2 个数量级。下面是采用 PTV-LVI 技术、GC/MS 分析蔬菜和水果中痕量农药残留物的例子。

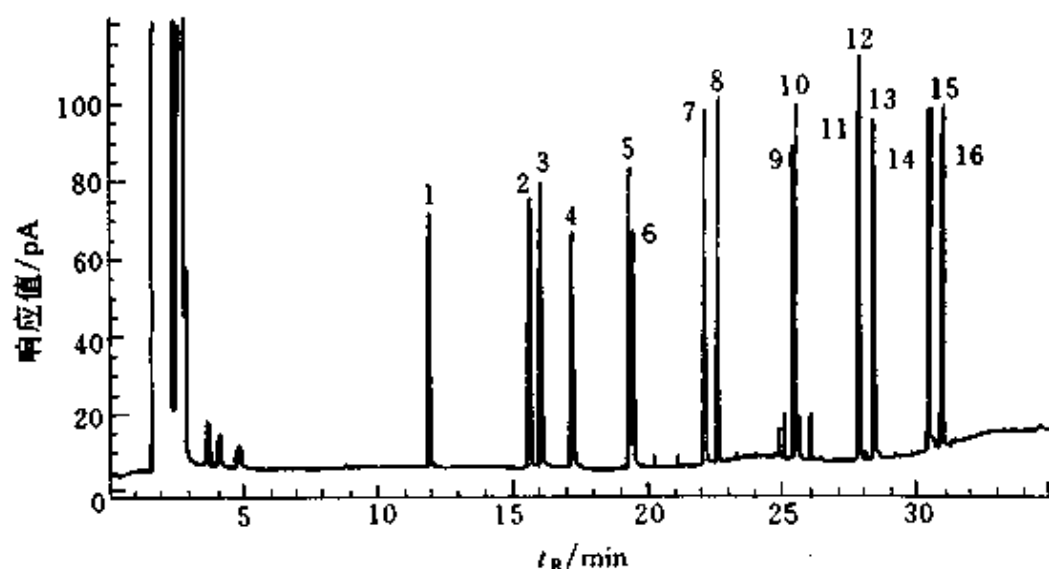


图 4-12 多环芳烃的 LVI 分析

峰鉴定: 1—蔡; 2—苣; 3—二氢苣; 4—芴; 5—菲; 6—蒽; 7—荧蒽; 8—苊; 9—苯并 [a] 苊; 10—蒽; 11—苯并 [b] 荧蒽; 12—苯并 [k] 荧蒽; 13—苯并 [a] 苊; 14—蒽并 [1,2,3-cd] 苊; 15—二苯并 [a, h] 苊; 16—苯并 [ghi] 苊

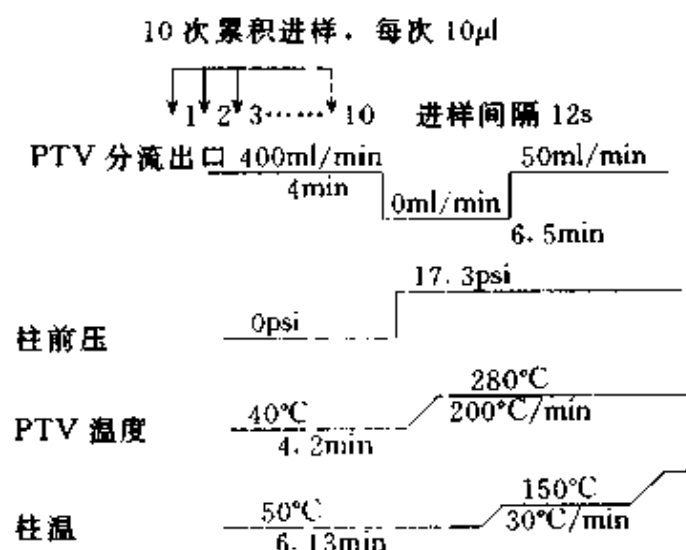


图 4-13 PTV-LVI 分析农药残留的条件

进样和 GC 分析条件如图 4-13 所示, 采用 10 次累积进样, 总进样量  $100\mu\text{l}$ , 进样时柱前压降为 0, 进样间隔 12s, 可保证每次进样时上次进样的溶剂大部分已挥发放空。在 4min 时关闭 PTV 分流出口, 同时升高柱前压, 稳定柱流速。4.2min 时, PTV 进样口快速升温至  $280^\circ\text{C}$ , 将样品汽化转移到色谱柱。6.13min 时柱箱程序升温, 这一时间的确定一是为了保证有近 2min 的时间让样品全部进入色谱柱, 二是所测农药的保留时间与农药数据库 (参见第八章第二节) 的保留时间相一致, 以便利用数据库进行定性分析。

其他分析条件如下: PTV 进样口用液态二氧化碳冷却, 载气为氮气; 色谱柱  $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$  HP-5MS; 柱温  $50^\circ\text{C}$  恒温 6.13min, 以  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $150^\circ\text{C}$ , 恒温 2min 后再以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  升

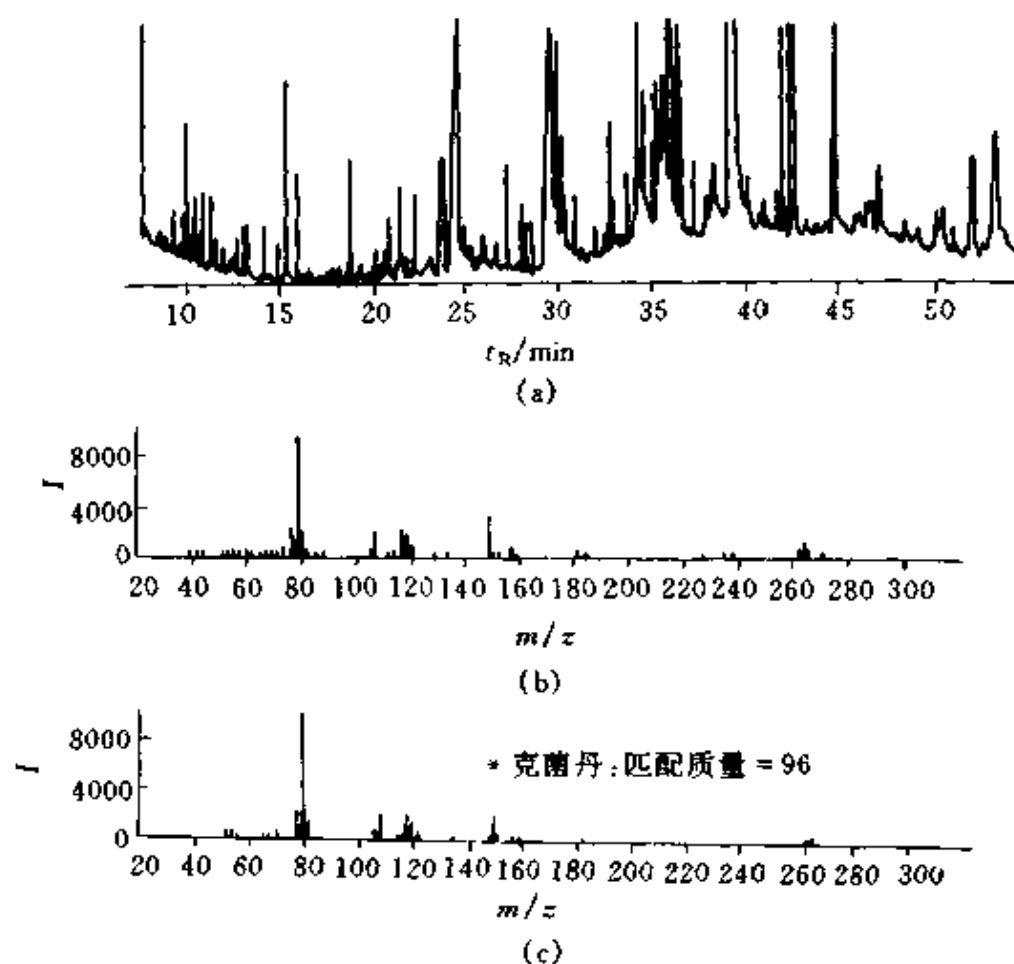


图 4-14 梨萃取物的 TIC 及克菌丹的 MS 鉴定结果  
(a) TIC; (b) 待测物的 MS 图; (c) 克菌丹的标准 MS 图

温至 205 °C, 再以 10 °C/min 升温至 250 °C, 最后恒温 20min。MSD 检测, 扫描范围~550u, 接口温度 280 °C。四极杆温度 150 °C, 离子源 230°C。

图 4-14 所示为梨萃取液的总离子流色谱图 (TIC) 及一种农药克菌丹 (保留时间为 27.25min) 的 MS 鉴定结果。采用 100 $\mu$ l 的 LVI, 很容易检测到  $\mu$ g/kg 甚至 ng/kg 级的农药残留。图中克菌丹的 MS 图与标准谱图的匹配系数为 96 (最大为 100), 通过农药数据库的保留时间进一步证实了克菌丹的存在。

图 4-15 所示为辣椒萃取物的 PTV-LVI-GC/MS 分析结果。通过农药保留时间数据库查出可能有农药毒死蜱、 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹和硫丹硫酸盐。于是采用选择离子检测 (SIM) 的方式获得了质量色谱图。毒死

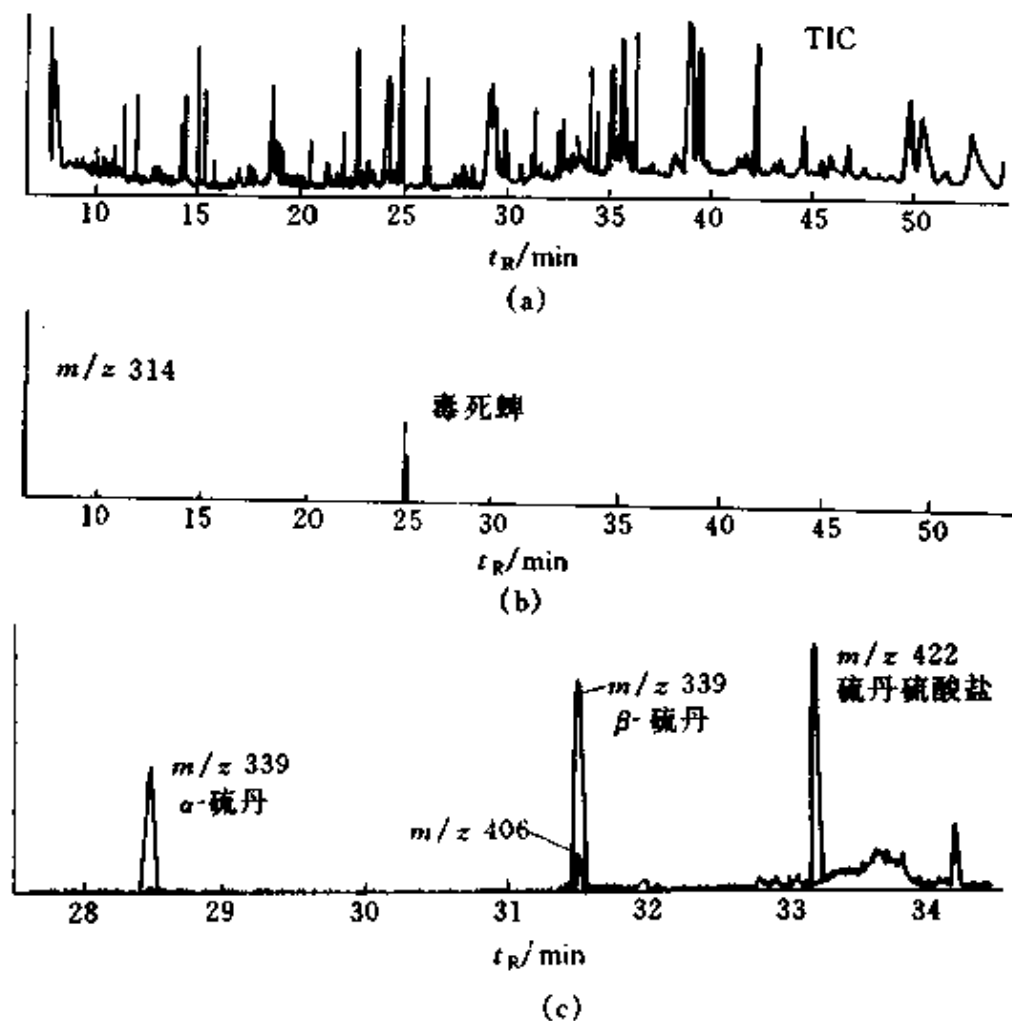


图 4-15 辣椒萃取液的 TIC 及四种农药的选择离子鉴定

(a) TIC; (b)  $m/z$  314 的 SIM 色谱图; (c)  $m/z$  339、406 和 422 的 SIM 色谱图



蟬的特征离子  $m/z$  314、 $\alpha$ -硫丹为  $m/z$  339、 $\beta$ -硫丹为  $m/z$  339 和  $m/z$  406、硫丹硫酸盐则为  $m/z$  422。这就证实了 4 种农药的存在，它们的含量分别为  $210\mu\text{g/kg}$ 、 $11\mu\text{g/kg}$ 、 $18\mu\text{g/kg}$  和  $13\mu\text{g/kg}$ 。按 3 倍信噪比计算，它们的 SIM 检测限均可达到几个  $\mu\text{g/kg}$ 。

## 第六节 阀 进 样

### 一、阀进样的特点

阀进样是用机械阀将气体或液体样品定量引入色谱系统。这一进样技术常用于动态气流或液流的监测，比如天然气输送管中的气体监测、化工过程物料流的实时分析、石油蒸馏塔的气体分析等等。阀进样可以是手动的，也可以是自动的。它可以直接与色谱柱相连，也可以接到色谱仪进样口。

### 二、进样阀的结构

现在使用的进样阀有两种类型：一是转动阀，二是滑动阀。转动阀可在高温高压下工作，寿命较长。滑动阀的工作温度不能超过  $150^{\circ}\text{C}$ 。所以尽管滑动阀的切换时间短，内部体积小，但仍然没有转动阀使用那么普遍。我们这里主要介绍转动阀的结构，滑动阀的功能与转动阀完全相同。

图 4-16 所示为常用于气体样品的普通进样阀。(a) 为载样位置，(b) 为进样位置。进样体积是由定量管 (loop, 也有人叫定量环) 的内径和长度控制的 (这与 HPLC 进样阀原理相同)。改变进样量时须更换定量管，常见的气体进样体积为  $0.25\sim 1\text{ml}$ 。载样时 [图 4-16 (a)]，样品由阀接头 1 引入，通过接头 6 进入定量管，多余的样品通过接头 3 连接 2 排出。GC 载气则通过接头 5 到 4，然后直接进入色谱柱。进样时 [图 4-16 (b)]，阀的转子 (转动片) 转动  $60^{\circ}$ ，这样就使原来相通的两接头断开，而使原来断开的两接头连通。载气通过定量管将样品带入色谱系统进行分离。阀的转动可以手动控制，也可以气动控制，还可以电动控制。

对于液体的阀进样，因为汽化后体积会膨胀数百倍，故定量管的容积应大大小于气体进样阀。这时采用刻在阀转子上的定量槽 (又叫

内部定量管)来控制进样量,一般小于  $5\mu\text{l}$ 。如图 4-17 所示,其工作原理与气体进样阀相同,只是在样品排出口上接一个限流器,以保持一定压力,使样品在槽中(载样位置)保持为液体状态。一旦转动到进样位置,气路系统的压力下降到载气进样口压力,液体便汽化随载气进入色谱柱。

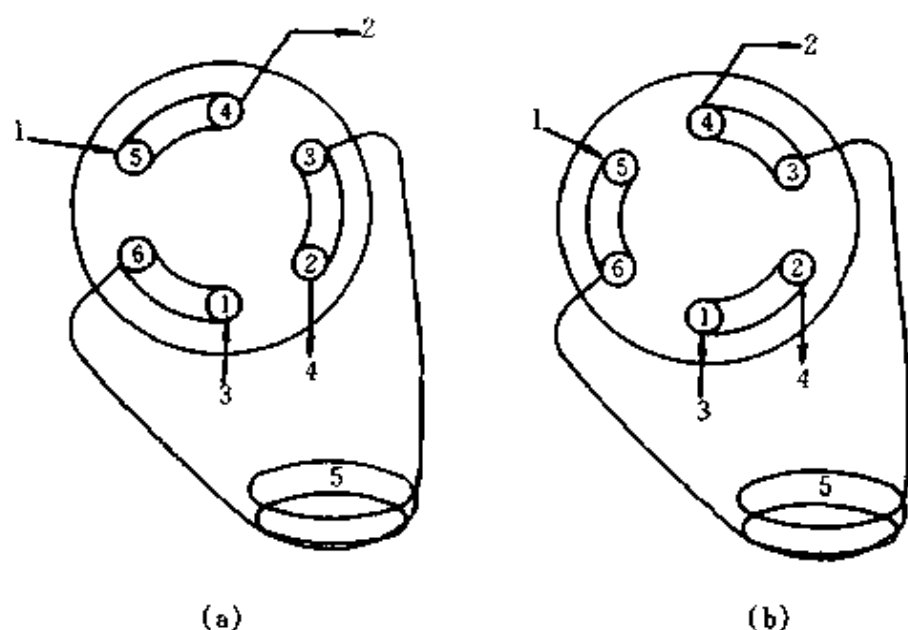


图 4-16 气体进样阀结构图

(a) 载样位置; (b) 进样位置

1—载气入口; 2—接色谱柱; 3—样品注入口; 4—放空; 5—样品定量管

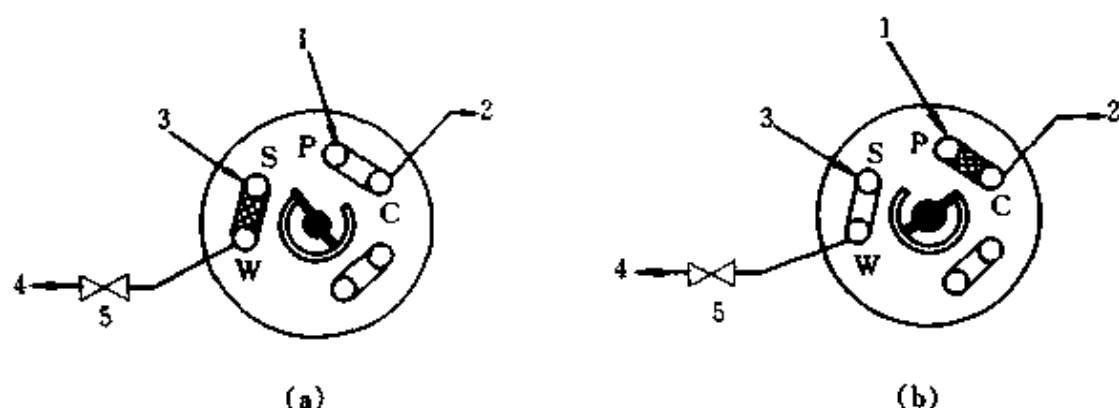


图 4-17 液体进样阀的结构图

(a) 载样位置; (b) 进样位置

1—载气入口; 2—接色谱柱; 3—样品注入口; 4—放空; 5—限流器

无论是气体进样阀还是液体进样阀，为保证准确的进样量，都必须恒定在一定的温度。气体进样阀要求控制在较高温度，以防止样品的冷凝，从而保证进样的重现性。阀体通常安装在柱箱外，用独立加热块控制阀体温度，也有时将阀装在柱箱内。液体进样阀要求温度低，一般装在柱箱外，也可不控温。根据制造材料的不同，气体进样阀的操作温度范围为  $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，液体进样阀一般在  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下。

当进样阀与 GC 系统相连时，根据色谱柱的不同，连接方式也有区别。如果采用填充柱分析，进样阀应接在填充柱进样口与填充柱之间。即用一根细的不锈钢管，一头接在进样口出口（原来连接色谱柱的接头），另一端接在阀的载气入口。用另一根不锈钢管将阀的载气出口与色谱柱相连。当阀装在柱箱外时，此根连接管应有加热系统使之保持一定温度。这种连接方式的最大的好处是不影响填充柱进样口的使用，也就是说操作人员可以不拆卸进样阀而进行普通 GC 分析（在进样口注射液体样品）。

当用毛细管分流/不分流进样口时，进样阀应接在进样口之前的载气气路上，且阀体与进样口之间的连接管越短越好，此段管路也应有控温系统。这样的连接方式可以使液体样品直接进入汽化室，而不通过多余的传送管路。进样口前面高的载气流速（总流量）可保证样品快速进入色谱柱，以减小初始谱带宽度（这对毛细管柱分析尤为重要）。与此同时，可以使用进样口的分流设置来控制进入色谱柱的样品量，避免超载问题发生。另一个好处是不用拆卸进样阀就可进行普通毛细管 GC 分析。

### 三、样品适用性

常温下为气体的样品适合于用气体进样阀进样，注意阀体和连接管应保持在一定温度，以防止样品组分的冷凝或被吸附。如果要分析液体物料流，则常用液体进样阀，但前提是样品中所有组分都必须在阀切换后压力减低到柱前压时快速汽化。如果某些组分不能快速汽化，则会滞留在阀体或管道内，从而干扰下次分析或形成鬼峰。如果样品中有较难汽化的组分，则应考虑采用气体进样阀，并使样品在进入阀之前加热汽化，且在进样过程中一直保持为气体状态。

对于极性较大的样品，如酸性或碱性物质，可能会被吸附在阀体或管道中，造成分析重现性下降，或者腐蚀阀体或管道的内表面。此时应选用内表面惰性好的阀体，如镍阀体（耐高温，价格也高）、聚四氟乙烯（PTFE）阀体（不能耐高温）。

#### 四、操作条件的设置

阀体或管道的温度控制前已述及，这里再强调一点，不同材料的阀体耐高温性能不同，使用时应注意。就气体进样阀而言，PTFE 阀体吸附性小，但使用温度一般不应超过 200 °C，温度过高会使阀体漏气。聚酰亚胺或石墨化聚酰亚胺阀体可耐 300 °C 以上的高温，但吸附性较强，低于 150 °C 可能出现漏气现象。至于连接管道的温度则应控制在样品中最重组分的沸点以上，以防止因冷凝而损失样品，造成大的分析误差。

阀进样的初始样品谱带往往较宽，故应通过选择适当的色谱柱尺寸、固定相和初始温度以实现固定相聚焦和热聚焦。

阀进样常要求载气流速大于 20ml/min，才能有效地将样品转移到色谱柱。所以，阀进样多用填充柱分析。而用毛细管柱分析时，进样阀接在进样口之前，载气总流量应大于 20ml/min。然后通过调节分流比来控制进入色谱柱的样品量。此时还应注意汽化室死体积可能造成的谱带展宽。故应选择死体积小直通衬管。当改用注射器进样分析液体样品时，不要忘记更换衬管。

到此为止，我们介绍了 GC 常用进样技术的原理、操作问题和样品适用性，其中最常用的是填充柱进样口和毛细管分流/不分流进样口。另外，还有一些采用辅助设备进样的技术，如顶空进样和裂解进样，我们将在后面的章节中结合具体应用专门讨论。

#### 参 考 文 献

- 1 T. Colborn, D. Dumanoski and J. P. Myers. Our Stolen Future. New York: Penguin, 1996
- 2 C. Tomlin, Ed., The Pesticide manual, 10th Ed., British Crop Protection Council, Surry, UK, 1994

## 第五章 气相色谱的应用

通过前面几章的讨论,我们已经掌握了 GC 的基本知识,本章我们开始涉及 GC 的应用问题。GC 可以分析的样品范围极为广泛,从石油化工、环境保护,到食品分析、医药卫生,GC 都是一种很重要的分析方法。因为已有很多书籍讨论这一问题,所以本章不打算面面俱到地介绍 GC 的每一项应用,而是集中讨论几个较新的应用领域,即无机物和农药残留物分析等。至于其他应用,我们只作一个简单的概述。很多书籍和手册已收集了详尽的 GC 应用资料。我们在第一章的参考文献中已经列出了一些主要的 GC 参考书,读者可进一步查阅。

### 第一节 概 述

#### 一、石油和石油化工分析

在石油和石油化工分析中,GC 是非常重要的。从油气田的勘探开发到油品质量的控制,都离不开 GC 这种分析成本低、速度快、分离度和灵敏度高的方法。美国材料与测试协会 (ASTM) 已开发了、并将继续开发各种用于石化分析的 GC 标准方法。GC 在石化分析中的应用主要涉及以下几个方面:

- ① 油气田勘探中的地球化学分析;
- ② 原油分析;
- ③ 炼厂气分析;
- ④ 模拟蒸馏;
- ⑤ 油品分析;
- ⑥ 单质烃分析;
- ⑦ 含硫和含氮化合物分析;
- ⑧ 汽油添加剂分析;
- ⑨ 脂肪烃分析;

- ⑩ 芳烃分析;
- ⑪ 工艺过程色谱分析。

## 二、环境分析

随着社会经济和科学技术的发展, 人类文明在飞速地进步。另一方面, 也对生态环境造成了越来越严重的破坏, 环境污染问题已经成为人类所面临的最大挑战之一。世界各国都在努力控制和治理各种环境污染, 比如美国环保署 (EPA) 和我国环保局已经颁布了大量的标准分析方法。GC 在环境分析中的应用主要有以下几个方面 (农药残留分析将在第三节专门讨论):

- ① 大气污染分析 (有毒有害气体, 气体硫化物, 氮氧化物等等);
- ② 饮用水分析 (多环芳烃、农药残留、有机溶剂等等);
- ③ 水资源 (包括淡水、海水和废水中的有机污染物) 分析;
- ④ 土壤分析 (有机污染物);
- ⑤ 固体废弃物分析。

## 三、食品分析

GC 在食品分析中的主要应用有如下几个方面:

- ① 脂肪酸甲酯分析;
- ② 农药残留分析;
- ③ 香精香料分析;
- ④ 食品添加剂分析;
- ⑤ 食品包装材料中挥发物的分析。

## 四、药物和临床分析

GC 在医药分析中的主要应用有:

- ① 雌三醇测定;
- ② 尿中孕二醇和孕三醇测定;
- ③ 尿中胆甾醇测定;
- ④ 儿茶酚胺代谢产物的分析;
- ⑤ 血液中乙醇、麻醉剂以及氨基酸衍生物的分析;
- ⑥ 血浆中的睾丸激素分析;
- ⑦ 某些挥发性药物的分析。

## 五、物化参数测定

GC 在物理化学研究中的主要应用有：

- ① 比表面和吸附性能研究；
- ② 溶液热力学分析；
- ③ 蒸气压的测定；
- ④ 络合常数测定；
- ⑤ 反应动力学研究；
- ⑥ 维里系数测定。

## 六、聚合物分析

有关 GC 在聚合物分析方面的应主要在以下几个方面（详见第七章）。

- ① 单体分析；
- ② 添加剂分析；
- ③ 共聚物组成分析；
- ④ 聚合物结构表征；
- ⑤ 聚合物中的杂质分析；
- ⑥ 热稳定性研究。

## 第二节 无机物分析

### 一、元素分析

采用反应 GC 分析各种金属无机材料、半导体材料、地质样品和催化剂中的碳、氢、氮、氧、硫等元素是有机和无机化学家都关心的问题。比如在 2000K 的温度下碳可以在氢气中通过等离子化学反应生成甲烷和乙烷，或者通过燃烧生成二氧化碳，再用 GC（可分别用 FID 和 TCD 检测）分析，就能精确测定碳。再比如，在 650℃ 左右，借助于粉末化镁和镍催化剂的作用，可以将元素 C、O、N、S、P、Si、Cl、Br 和 I 定量转化为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{I}_2$ ，然后可用石墨化炭黑色谱柱进行分离。

在无机元素的 GC 分析中，检测系统是一个重要的问题。传统的 GC 检测器，如 FID 和 TCD 等由于灵敏度的限制而较少使用，质谱和

原子光谱则能提供较高的检测灵敏度。如 GC 与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 或原子发射光谱 (ICP-AES) 的联用能够提供定量分析 C、H、O、Cl、Br、I、S、P、B 和 Si 等元素的方法。原子吸收光谱 (AAS) 检测是无机 GC 所用的最简单的联用技术, 但对 B、C、H、P、S、Si、卤素及许多高熔点金属的检测灵敏度不高。目前, GC/AED (多用微波等离子体原子发射光谱) 是最常用的选择性检测有机和无机金属化合物的技术, 它可与毛细管色谱柱匹配, 而不损失分离度, 且能同时检测多种元素。这些联用技术的应用绝大多数涉及含 P、S、Si、B 或卤素的化合物, 或者涉及 Hg、As、Se、Pb、Sn 的有机金属化合物。已报道的应用包括各种样品类型, 如生化和环境样品、空气、水、燃料和标准参比物质。挥发性样品可以用萃取、净化和预浓缩等方法处理, 然后用 GC 分析。复杂的挥发性混合物, 如从煤和页岩油中提取的含有 S、P、Se、As、和 Si 化合物的合成燃料等, 特别适合于用这些技术分析。不挥发的物质则可在 GC 分析前转化为烷基、硅烷基或氢化衍生物, 当然, 也可用 HPLC 分析。然而, 对于纯的无机化合物或金属螯合物的全元素分析, GC 就没有优越性了。

用 GC 以元素的形式进行测定是一个元素分析特例, 元素气体的分析就是这样的应用。如水中残留氯可以以  $\text{Cl}_2$  的形式进行 GC 直接测定, 不过, 实际应用中常用衍生化技术, 即将  $\text{Cl}_2$  转化为 4-氯-2,6-二甲基苯酚后, 再进行硅烷化, 然后用 GC/FID 分析。这样可在 0.01~8.6mg/L 的范围内准确测定水中的残留氯。

可用 GC 直接测定的元素还有硫、磷和碘。测定硫时多用 OV-17 固定液的色谱柱和火焰光度检测器 (FPD), 色谱图上可出现多个色谱峰, 包括  $\text{S}_2$  到  $\text{S}_{16}$ , 也可通过氢化反应将 S 转化为  $\text{H}_2\text{S}$  后再分析。磷则可以  $\text{P}_4$  的形式用 GC 直接测定, 如分析水中的磷, 先用苯萃取, 再经净化后, 用 OV-1 固定液的色谱柱分离, 柱温 200~230°C。此法可测得水中 0.08 $\mu\text{g/L}$  的磷。碘的直接测定比较困难, 因为色谱柱对元素碘的保留作用很强。所以, 需用上述衍生化反应类似的技术。

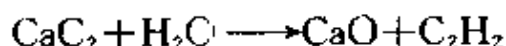
## 二、二元化合物分析

GC 是测定各种样品中水分的有效方法, 只要将水与样品中其他



组分完全分离,则可用 TCD 测得 0.1% 的水分。气固色谱是首选方法,固定相多用高分子填料,如 Porapak Q、N、T,以及碳分子筛等。在许多多孔聚合物固定相上水峰的拖尾是明显的,在载气中加入极性成分如甲醇可以减少拖尾。多孔聚合物涂渍极性固定液如 PEG-20M 后也可有效地减少拖尾和提高选择性。已有报道用此法测定了原油、药物和高纯度氢化物中的微量水分,但由于 TCD 的检测灵敏度有限,要测定低于 0.1% 含量的水分时,需要进行预浓缩。

采用反应 GC 将水转化为氢气、甲烷、乙炔或其他有机化合物,就可以使用更灵敏的 FID 检测器间接测定气体、液体和固体中的微量水分。典型的反应为:



分析固体和液体中的水分常用顶空 GC (见第六章)。然而,酸和高浓度的低分子醇会干扰分析,原因是这些物质也可以与碳化钙反应生成额外的乙炔。已有用顶空 GC 通过反应技术测定了药物和液体燃料中 40 $\mu\text{g/g}$  的水分。另外,GC 方法已广泛用于天然气、氨气和氮气等无机气体中水分的测量。

近年来,毛细管柱 GC 已用于水分的快速测定,比如用 PEG-20M 毛细管柱和氮离子化检测器能够测定气体和液体中 2 $\mu\text{g/g}$  的水分。而大口径毛细管柱与 TCD 结合可以测定有机溶剂中低于 10 $\mu\text{g/g}$  的水分。

卤化物的分析是 GC 的又一个应用领域。许多卤化物的反应活性大,故要求色谱系统的惰性好,ECD 是常用的检测器。工业上广泛使用的许多卤化物及其杂质均可用 GC 直接分析,如  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{SnCl}_4$  和  $\text{HCl}$  等。对于一些结构很稳定的卤代烃,如  $\text{CF}_4$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_{10}$  和  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  等,则可用传统的 GC 测定。空气中微量  $\text{SF}_6$  的测定是一个很好的例子,采用 5A 分子筛柱和 ECD 可测得 < 0.1pl/L 的  $\text{SF}_6$ 。

### 三、配位化合物分析

GC 在配位化合物分析中的应用主要包括微量金属的测定、物理化学性质测试、柱上反应研究、异构体分离,以及采用络合物作为固

定相的组成部分以提高分离选择性。我们在这里仅就微量金属的测定作一简单的介绍。

金属的测定一般是以络合物形式进行的,即用一定的反应试剂与金属形成挥发性络合物,然后用 GC 分离测定。研究结果表明,用 GC 测定某些金属的灵敏度可与其他金属测定方法相比,如 Be、Cr、Co、Al、Rh、Cu、Ni、Pd、和 V。 $\beta$ -二酮类则是使用最为广泛的金属离子反应试剂,它可以与几乎所有的金属形成络合物。然而,通过与这些试剂反应能测定的金属目前还只限于 Be、Al、Cr、Rh、Ni、Pd、Co、Cu、Pd 和 V。文献报道的方法主要使用 1,1,1-三氟丙烷-2,4-二酮,反应后再用溶剂萃取,使用 ECD 检测。

另一类重要的衍生化试剂是含硫配体,如 *N,N*-二烷基二硫代氨基甲酸酯、*O,O'*-二烷基二硫代磷酸酯、以及二烷基二硫代次膦酸酯。黄原酸酯、硫代黄原酸酯和二硫代烷基化物与金属形成的络合物也有良好的 GC 性能。这些试剂与  $\beta$ -二酮类的主要区别在于螯合环的大小,前者为四元环,二后者为六元环。二烷基二硫代氨基甲酸酯的氟化络合物与非氟化络合物相比有更高的挥发性和 ECD 相应值。文献报道用 GC 已经分析了至少 17 种氟化二烷基二硫代氨基甲酸酯衍生物,用 ECD 或 FPD (硫模式) 检测时,检测限可达 ng 级。这些试剂在微量金属测定中的应用尚不广泛,很多活性衍生物不适合于用 GC 分离,即使使用毛细管柱也是如此。

在 GC 中使用的典型大环试剂是卟啉,金属卟啉的热稳定性较好,可以用石英毛细管柱在 300°C 以上分离。不过,此类衍生物的分析目前还主要是鉴定原油中的金属卟啉,比如用高温毛细管色谱柱在 400°C 可以分析页岩油中的氧钒基卟啉。

使用 GC 通过配位络合物测定微量金属的主要问题是这些络合物的色谱行为不很理想,常常有基线不稳、峰展宽、峰拖尾,可逆或不可逆吸附等现象。这些问题不仅与金属离子和配位体比本身有关,还与色谱柱材料、固定相极性、温度等等因素有关。克服这些困难的一个途径是在载气中加入配体,但要求配体一定是可挥发的。而配位体与注射器、进样系统和检测器的金属表面发生反应,以及过量配体的

存在给检测带来的问题都是需要考虑的。比如载气中有配体时,就不能使用 ECD 检测。解决此问题的有效方法是使用大环或大二环配体以提高金属络合物的热稳定性,已有报道采用此类试剂可与某些金属形成非常稳定的衍生物。然而,这种试剂是有选择性的,即只适用于少数金属离子。

#### 四、阴离子分析

用 GC 测定无机阴离子是离子色谱或 HPLC 的一种辅助方法,其关键问题是将阴离子转化为可挥发的中性衍生物,且具有良好的检测性能。在上面讨论分析金属时常常是形成络合物,而分析阴离子时常常是要形成稳定的共价键化合物。表 5-1 列出了 GC 测定阴离子常用的衍生化反应。

表 5-1 GC 分析阴离子常用的衍生化反应

| 反应试剂           | 待测阴离子                                                                                  | 反应类型 <sup>①</sup> | 衍生物      |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------|
| 1,2-芳基二胺       | $\text{SeO}_3^{2-}$                                                                    | 缩合 (HS)           | 苯并[c]硒二唑 |
|                | $\text{NO}_2^-$                                                                        |                   | 苯并三唑     |
| N-烷基-1,2-芳基二胺  | $\text{NO}_2^-$                                                                        | 缩合 (HS)           | N-烷基苯并三唑 |
| N-丁基对甲苯磺酸酯     | $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CNS}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$                        | 亲核取代 (LS)         | 正丁基衍生物   |
| 五氟苄基对甲苯磺酸酯     | $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$                          |                   | 五氟苄基衍生物  |
| 五氟苄基甲烷磺酸酯      | $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$                          |                   | 五氟苄基衍生物  |
| 五氟苄基溴化物        | $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$                                       | 亲核取代 (LS)         | 五氟苄基衍生物  |
| 甲基硫酸酯          | $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{I}^-$                        | 亲核取代 (LS)         | 甲基衍生物    |
| 乙基硫酸酯          | $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{I}^-$                        | 亲核取代 (LS)         | 乙基衍生物    |
| 三甲基氟硅烷         | $\text{F}^-$                                                                           | 亲核取代 (LS)         | 三甲基氟硅烷   |
|                | $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ 等 | 亲核取代 (LS)         | 三甲基硅烷硅酸酯 |
| 苯              | $\text{NO}_3^-$                                                                        | 芳烃亲电取代 (HS)       | 硝基苯      |
| 1-羟基丙烷-2,3-二硫酚 | $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{AsO}_3^-$                                                    | 缩合 (S)            | 二硫酚衍生物   |
| 1,2-乙烷二硫酚      | $\text{MoO}_4^{2-}$                                                                    | 缩合 (S)            | 二硫酚衍生物   |

续表

| 反应试剂                                    | 待测阴离子                                                                                                                               | 反应类型①                    | 衍生物           |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------|
| 苯基汞(Ⅰ)硝酸酯                               | $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$                                                                                        | 亲核取代(S)                  | 卤代芳烃          |
| <i>N</i> -甲基- <i>N</i> -(叔丁基二甲基硅烷)三氟乙酰胺 | $\text{BO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_3^-$ 、 $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ | 酸催化亲核取代(LS)              | 叔丁基二甲基硅烷衍生物   |
| 芳基伯胺                                    | $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$                                                                                                        | 苯基重氮盐分解(S)               | 芳基碘化物或氰化物     |
| 硼氢化钠                                    | $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$                                                      | 还原(S)                    | 氢化物           |
| 苯乙烯                                     | $\text{Br}^-$                                                                                                                       | $\text{Br}^-$ 的1,2-加成(S) | 二溴代苯乙烯        |
| 环氧乙烷                                    | $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$                                                                                                       | HX的1,2-加成(S)             | 卤代醇           |
| 丙酮、3-戊酮                                 | $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$                                                                                                        | 碱催化的 $\text{X}_2$ 取代(S)  | $\alpha$ -卤代酮 |
| $\text{H}^+$                            | $\text{CN}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$                                                           | 酸碱反应(S)                  | 酸或酸酐          |
| $\text{Ce(IV)}$                         | $\text{N}_3^-$                                                                                                                      | 氧化还原反应(HS)               | $\text{N}_2$  |

① HS表示高选择性;S表示有选择性;LS表示低选择性。

## 五、有机金属化合物分析

可用GC分析的有机金属化合物包括Be、ⅢA、ⅣA、VA、ⅠB元素族的烷基、芳基、乙烯基和硅烷基化合物,硅化合物(硅烷、氯烷基和氯芳基硅烷等),过渡金属、金属茂及其取代衍生物的羰基、芳羰基络合物。大多数有机金属化合物的稳定性有限,较易于发生热解、水解、氧化或光氧化降解、以及催化降解。所以,在GC分析的各个环节都要特别注意,包括取样、样品传送、进样方式和色谱柱的选择、以及衍生化等等。比如烷基化合物 $\text{Me}_2\text{Be}$ 、 $\text{Me}_3\text{Al}$ 、 $\text{Me}_3\text{Ga}$ 和 $\text{Me}_2\text{Zn}$ 对空气和水特别敏感,故需要对载气进行彻底的净化;溶剂要很好地脱气,且不含过氧化物等反应性杂质。

色谱柱的选择常常是有机金属化合物GC分析成败的关键,一般不能用有金属内表面的进样系统和色谱柱。有些金属有机化合物进入色谱柱后会造成色谱柱性能的明显降低,可能引起固定相的催化降解、金属有机化合物与固定液的化学键合、或柱内金属分解产物的集聚。一旦色谱柱出现上述问题,可以采用三氟乙酰丙酮等试剂的蒸气连续通

过色谱柱,以除去金属或氧化物沉淀物而使色谱柱再生。

金属有机化合物在色谱柱上的分离一般是容易的,除非是结构非常接近的异构体。比如对系列化合物  $M(PF_3)_n(CO)_{(6-n)}$  ( $n=0$  到 6,  $M$  可以是 Cr、Mo、W), 必须用不同固定液的色谱柱相结合才能实现完全分离。而且分离上述每种元素的络合物都需要不同的色谱柱组合。

分析金属有机化合物常用的检测器有 TCD 和 FID, 当被测物浓度在 1% 或更高时, 这两种检测器均可给出满意的灵敏度。需要更高的检测灵敏度时, 可采用 ECD 或元素选择性检测器, 如 AED。对不挥发的或反应活性大的金属有机化合物, 则需要进行烷基化、硅烷化等衍生化处理。也有用裂解 GC 研究金属有机化合物的报道。表 5-2 列出了一些环境有机金属化合物的 GC 分析方法。下面举例说明几种常见有机金属化合物的分析。

表 5-2 一些环境有机金属化合物的 GC 分析方法

| 被测物 <sup>①</sup>                                             | 预处理/萃取                      | 衍生化                       | 色谱柱                                   | 检测器                                   |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $PbMe_4$ 、 $PbMe_3Et$ 、 $PbMe_2Et_2$ 、 $PbMeEt_3$ 、 $PbEt_4$ | 溶剂萃取或吹扫-捕集                  | 不需                        | 非极性柱, 如 OV-1                          | ECD 或 AAS (283.3nm)                   |
| $PbMe_3^+$ 、 $PbMe_2^{2+}$ 等                                 | 衍生化为氯化物或二烷基二硫代氨基甲酸酯后用溶剂萃取   | 不需, 也可用烷基化                | 非极性柱, 如 OV-1                          | ECD 或 AAS (283.3nm)                   |
| $Me_2Sb(OH)_2$ 、 $Me_2SbO(OH)$                               | 吹扫-捕集                       | 氢化                        | OV-3                                  | AAS(217.6nm)                          |
| $Me_2Hg$                                                     | 溶剂萃取                        | 不需, 也可转化为 $MeHgCl$ 或 $Hg$ | 非极性, Chromosorb101                    | AAS, AES (253.7nm)                    |
| $MeHg^+$                                                     | 吹扫-捕集                       | 转化为 $MeHgCl$ 或 $Hg$       | 脱活的极性柱, 如 DEGS                        | ECD, AAS, AES (253.7nm)               |
| $Me_3As$ 、 $Me_2AsO(OH)$ 、 $MeAsO(OH)_2$ 、 $Me_3AsO$         | 溶剂萃取或吹扫-捕集                  | 氢化                        | DC-550 Chromosorb 101 涂以 5% 的 PEG-20M | AAS(193.7nm)                          |
| $Me_2Se^+$ 、 $Me_2Se_2$ 、 $Me_2SeO_2$                        | 甲醇萃取或吹扫-捕集                  | 不需                        | QF-1 或 XE-60                          | AAS, AES (196.0nm)                    |
| $R_4Sn$ 、 $R_3SnX$ 、 $R_2SnX_2$ 、 $RSnX_3$ 、 $R_2SnOSnR_2$   | 从 HCl/NaCl 水溶液中萃取, 并用硅胶柱预分离 | 氢化或烷基化                    | 非极性柱                                  | FPD(600nm)<br>ECD, AAS, AES (224.6nm) |

① R=甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基、正丁基、正辛基、环己基、苯基; X=Cl、OH 等。

### 1. 有机铅

有机铅包括  $\text{PbMe}_4$ 、 $\text{PbMe}_3\text{Et}$ 、 $\text{PbMe}_2\text{Et}_2$ 、 $\text{PbMeEt}_3$ 、 $\text{PbEt}_4$ ，存在于很多环境样品中，如大气、水、沉积物和生物材料，其主要来源是含铅汽油。这些有机铅化合物经溶剂萃取和浓缩后可用 GC 直接分析，用 ECD、AAS 或 AED（即 AES）检测。对于固体或液体样品，用己烷或苯一次萃取即可，萃取物可不经浓缩而直接分析。由于四烷基铅挥发性强，故收集样品后应立即萃取。大气中的烷基铅可在  $-80^\circ\text{C}$  捕集或用多孔聚合物吸附，使样品气体通过硫酸亚铁可防止吸附分析中臭氧对烷基铅的氧化降解。GC 可以检测到大气中  $0.2\text{ng/L}$  的有机铅。

### 2. 有机汞

测定有机汞可以是总汞、元素汞或有机汞，虽然 GC 可以测定所有三种形式的汞，但最常见的还是测定有机汞。GC 配以 ECD 或 AED 可以定量测定用有机溶剂萃取的氯化甲基汞，包括血液、尿、水生物组织、大气、水环境和沉积物中的有机汞。需要指出，对于痕量有机汞的测定要注意避免使用金属色谱柱材料。

### 3. 有机锡

有机锡的主要类型有  $\text{R}_4\text{Sn}$ 、 $\text{R}_3\text{SnX}$ 、 $\text{R}_2\text{SnX}_2$ 、 $\text{RSnX}_3$ ，它们广泛存在于环境水资源中，其来源主要是农药和船舶涂料。有机锡类似于有机铅，但稳定性更好，特别是  $\text{RSnX}_3$  在室温条件下仍然是稳定的。虽然用 GC 可以直接分析氯化烷基锡的有机溶剂萃取物，但更常见的是将其转化为烷基衍生物或氢化衍生物。OV-1 和 SE-54 是最常用的固定液，但要避免使用金属材料的色谱柱。ECD 对有机锡的烷基化或氢化衍生物有足够的灵敏度，但选择性较差，故需要对萃取物进行纯化以除去干扰物。而 AED 则既有很高的灵敏度，又有良好的选择性。

对于氢化烷基锡可采用吹扫-捕集进样技术，也可用己烷或苯萃取。已有文献报道测定了各种样品中的有机锡，如蔬菜、水生物组织、水，以及其他环境和农业样品。

### 第三节 农药残留物分析

#### 一、引言

农药是一类复杂的有机化合物，根据其用途可以分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂、杀螨剂、杀鼠剂、杀线虫剂。根据化学结构又可分为有机氯杀虫剂，有机磷杀虫剂，拟除虫菊酯杀虫剂，取代氯苯氧基酸或酯除草剂，氨基甲酸酯杀虫剂、除草剂和杀菌剂，尿素除草剂，三嗪除草剂，以及其他农药如尿嘧啶、氯代酚、有机汞或有机锡化合物等等。农药分析大致可以分为制剂分析和残留物分析。前者常用光谱法、GC 和 HPLC 来测定商品农药中主成分的含量和杂质含量，后者则是分析各种样品，如谷物、蔬菜、水果、肉类食品、土壤、沉积物和水资源中的微量农药残留物。本节着重介绍农药残留物的分析。

农药残留物分析需要测定各种样品中  $\mu\text{g/g}$ 、 $\text{ng/g}$ 、甚至  $\text{pg/g}$  量级的农药和/或代谢产物及降解产物。其分析过程一般包括取样、样品处理（萃取、净化和衍生化）和测量，根据农药种类和样品基质的不同，上述各个步骤的复杂性有所不同。色谱方法常用于样品的净化和测量，以前多用填充柱 GC，现在则越来越多地使用毛细管 GC 和 HPLC，定性分析则用 GC/MS 和 LC/MS。常压和低压 LC（或叫层析）以及体积排阻色谱（SEC）广泛用于样品的净化，TLC 多用于样品的快速筛选和净化，也可用于定量分析。事实上，世界各国现在都有农药残留物分析的国家标准方法，比如美国 EPA 方法等。下面我们就简要讨论 GC 在农药残留物分析中的应用。

#### 二、农药残留物分析常用的色谱柱和检测器

##### 1. 填充柱

目前实际工作中多用填充柱分析农药残留物，常用固定液包括（按极性增大顺序）：OV-101、OV-1、SE-30D、C-200、SP-2100、OV-17、OV-210、QF-1、OV-225、PEG-20M、DEGS 等，混合固定液包括 10%DC-200+15% QF-1、15%OV-17+1.95% QF-1、3%OV-225+5% OV-101 等；柱材料为玻璃，柱长为 0.5~2m，内径 2~4mm。固

定液用量为 2%~10%，涂在 80~100 目或 100~120 目的酸洗硅烷化载体上。

## 2. 毛细管柱

虽然农药残留物分析中填充柱用得较多，但毛细管柱的应用在快速增多，尤其是在定性分析的 GC/MS 中，毛细管柱占绝对优势。10~50m 长、0.05~1 $\mu$ m 液膜厚度的 WCOT 弹性石英毛细管柱是最常用的。不过，与填充柱相比，毛细管柱虽然有分离度高、灵敏度高和分析时间短的优点，柱容量低却是其缺点。不挥发性共萃取物进入毛细管柱会造成比填充柱严重的问题，如峰拖尾和定量误差增大。大口径柱在这方面有一定的优势，其应用也在逐步增多。第四章所讲的各种进样方式，如分流、不分流、冷柱上进样和程序升温汽化进样技术都可用于农药残留物分析。为获得良好的分离结果，必须对样品净化技术、进样体积、色谱柱固定液膜厚等参数进行仔细优化。

就固定液而言，OV-17 和 OV-1701 适合于有机氯农药和多氯联苯分析，SE-54 适合于氨基甲酸甲酯杀虫剂，PEG-20M 适合于三嗪除草剂和乙烯硫脲，SE-52 适合于三嗪除草剂、苯基脲除草剂和氨基甲酸甲酯杀虫剂，OV-1 和 SE-30 适合于杀菌剂和苯氧基除草剂，OV-101 则适合于有机磷农药分析。对于复杂的多组分有机氯和有机磷农药混合物的分析可使用多维色谱技术（见第八章）。

## 3. 检测器

ECD、NPD 和 FPD 是最常用的农药残留物分析 GC 检测器，MSD 则是最通用和灵敏的检测器。ECD 对卤代农药的检测灵敏度高，但需要对样品进行足够的净化。NPD 则适合于检测含氮和含磷农药，FPD 多用于含硫和含磷有机农药的检测。有关检测器的原理的操作请参看《气相色谱检测方法》分册。

## 三、有机氯农药残留分析

GC 可以分析有机氯农药以及多氯联苯 (PCB)、氯代苯并呋喃等化工产品，样品预处理一般用固相萃取。在用 GC/MS 鉴定色谱峰时，常用化学电离源和选择离子检测模式，以此法可以分离和鉴定环境水萃取物中 19 种 pg/g 量级的有机氯农药和多氯联苯。现在已有商品化的



农药质谱数据库。HPLC 微量富集方法与毛细管 GC 相结合能够灵敏地测定有机氯农药残留。表 5-3 列出了一些有机氯农药残留物分析的实例及参考文献。

表 5-3 有机氯农药残留物分析的实例及参考文献

| 序号 | 样品基质   | 参考文献  | 序号 | 样品基质 | 参考文献  |
|----|--------|-------|----|------|-------|
| 1  | 猪肉、牛肉  | 1     | 5  | 牛奶   | 10,11 |
| 2  | 水和废水   | 2,3,4 | 6  | 鱼    | 12    |
| 3  | 土壤和沉积物 | 5,6,7 | 7  | 人血清  | 13    |
| 4  | 固体废弃物  | 8,9   |    |      |       |

#### 四、有机磷农药残留分析

有机磷农药残留物的分析多采用填充柱和 ECD、FPD 或 NPD, 用 ECD 时, 要求样品要干净, 而 FPD 和 NPD 对样品的净化要求相对较低一些。固定液多采用 DEGS、DC-200、SE-30、QF-1、OV-17 等。若同时测定多个组分, 则需要毛细管柱, 如 OV-17。

测定有机磷农药残留物的样品净化方法包括固相萃取、溶剂萃取和硅胶柱预分离。表 5-4 是 GC 分析有机磷农药残留物的应用举例。

表 5-4 GC 分析有机磷农药残留物的应用

| 序号 | 样品基质   | 参考文献  | 序号 | 样品基质      | 参考文献  |
|----|--------|-------|----|-----------|-------|
| 1  | 水果     | 14    | 5  | 食品        | 19    |
| 2  | 水果和水   | 15    | 6  | 牛奶        | 20    |
| 3  | 谷物     | 16,17 | 7  | 水和泥(标准方法) | 21,22 |
| 4  | 土壤和沉积物 | 18    |    |           |       |

#### 五、氨基甲酸酯杀虫剂残留分析

N-甲基氨基甲酸酯杀虫剂的热稳定性较差, 故不宜用填充柱分析。用毛细管色谱柱则可直接测定。用 ECD 检测时, 可通过衍生化反应提高灵敏度。现在多用 NPD 检测, 比如用 SE-54 毛细管柱、NPD 检测可以分析涕灭威及其氧化产物。有关氨基甲酸酯杀虫剂分析的详细情况可参看有关综述<sup>[23]</sup>。

#### 六、除草剂残留分析

除草剂种类繁多, 性质各异, GC 主要采用毛细管柱和 ECD 来分

析。比如分析 22 种含氮除草剂的条件为: OV-17 (HP-1701) 和 SE-54 (HP-5) 大口径毛细管柱, 程序升温从 60°C (恒温 1min) 到 290°C (恒温 5min), 升温速率 16°C/min; 载气为氮气, 5ml/min, NPD 检测。采用两根极性不同的色谱柱可以根据出峰顺序来确定色谱峰的归属。表 5-5 是一些典型的应用举例。

表 5-5 GC 分析除草剂的应用举例

| 样品基质    | 分析对象                | 参考文献 |
|---------|---------------------|------|
| 天然水     | 10 种酸性除草剂的五氟苄基酯     | 24   |
| 水       | 中性除草剂和酸性除草剂的偶氮甲烷衍生物 | 25   |
| 水       | 三嗪                  | 26   |
| 水       | 氯代苯氧基酸的五氟苄基酯        | 27   |
| 水(标准方法) | 氯代苯氧基酸              | 28   |
| 废水      | 硫代氨基甲酸酯             | 29   |

## 七、其他农药残留物分析

用 GC 法分析其他农药的应用实例也有不少, 表 5-6 中列出了一些有代表性的文献。

表 5-6 用 GC 分析其他农药的代表性文献

| 序号 | 农药        | 参考文献                           | 序号 | 农药         | 参考文献       |
|----|-----------|--------------------------------|----|------------|------------|
| 1  | 杀菌剂和亚乙基硫脲 | 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 | 3  | 拟除虫菊酯手性异构体 | 43, 44     |
|    |           |                                | 4  | 熏蒸剂        | 45, 46, 47 |
|    |           |                                | 5  | 杀鼠剂        | 48         |
| 2  | 拟除虫菊酯     | 38, 39, 40, 41, 42             |    |            |            |

## 参 考 文 献

- 1 Ault J A, et al. J Assoc Off Anal Chem. 1985, 68: 941
- 2 Stanley J S, et al. Biomed Environ Mass Spectrom. 1988, 16: 27
- 3 Millar J D, et al. Report 1984, EPA-600/4-84-061, pp. 197
- 4 Reding R. J Chromatogr. 1987, 25: 338
- 5 Alford-Stevens A L, et al. Environ Sci Technol. 1988, 22: 304
- 6 Garner F C, et al. ASTM Spec Tech Publ. 1986, 925: 132
- 7 Dunnivant F M, Elzerman A W. J Assoc Off Anal Chem. 1988, 71: 551
- 8 Marsden P J, Pearson J. ASTM Spec Tech Publ. 1986, 925: 198

- 9 Lopez-Avila V, et al. *J Assoc Off Anal Chem.* 1988; 71: 375
- 10 Vaz R, Blomkvist G. *Chemosphere.* 1985, 14: 223
- 11 Korfmacher W A, et al. *J HRC&CC.* 1987, 10: 332
- 12 Niemann R A. *J Assoc Off Anal Chem.* 1986, 69: 976
- 13 Patterson D G, et al. *Anal Chem.* 1987, 59: 2000
- 14 Ferreira J R, Silva Fernandes A M S. *J Assoc Off Anal Chem.* 1980, 63: 517
- 15 Neicheva A, et al. *J Chromatogr.* 1988, 437: 249
- 16 Bottomley P, Baker P G. *Analyst (London).* 1984, 109: 85
- 17 Nishijima O. *Noyaku Kensasho Hokoku.* 1984, 24: 35
- 18 Kjoelholt J. *J Chromatogr.* 1981, 325: 231
- 19 Blaha J J, Jackson P J. *J Assoc Off Anal Chem.* 1985, 68: 1095
- 20 Nijhuis H, Ewers C. *Micchwissenschaft.* 1986, 41: 133
- 21 Warner J S, et al. *US Environ Prot Agency, Off Res Dev. [Rep.] EPA, EPA/600/4-85/016, Apr. 1985, p. 66*
- 22 United Kingdom Dept. of the Environment (U. K.), *Methods Exam. Waters Assoc. Mater., 1986 (Organophosphorus Pestic. Sewage Sludge; Organophosphorus Pestic. River Drinking Water, Addit. 1985, p. 20)*
- 23 Sharp G J, et al. *Analyst (London).* 1998, 113: 1493
- 24 Lee H B, et al. *J Assoc Off Anal Chem.* 1986, 9: 557
- 25 Cessna A J, et al. *J Agric Food Chem.* 1986, 33: 557
- 26 Lee H B, Stokker Y D. *J Assoc Off Anal Chem.* 1986, 69: 568
- 27 Waliszewski S M, Szymczynski G A. *Fresenius' Z Anal Chem.* 1985, 322: 510
- 28 American Society for Testing and Materials, *ASTM Standard, D3478-85, 1985*
- 29 Warner J S, et al. *US Environ Prot Agency, Off Res Dev. [Rep.] EPA, EPA/600/4-85/017, Apr. 1985, p. 66*
- 30 Newsome W H. *Anal Methods Pestic. Plant Growth Regul.* 1980, 11: 197;
- 31 Engel T M, et al. *Report 1985, EPA/600/4-85/072, pp. 58;*
- 32 Warner J S, et al. *US Environ Prot Agency, Off Res Dev. [Rep.] EPA, EPA/600/4-85/017, Apr. 1985, p. 60;*
- 33 Taccheo M B, et al. *Pestic Sci.* 1984, 15: 612;
- 34 Lafuente M T, Tadeo J L. *Fresenius' Z Anal Chem.* 1987, 328: 105;
- 35 Clark T, Deas A H B. *J Chromatogr.* 1985, 329: 181;
- 36 Burden R S, et al. *J Chromatogr.* 1987, 391: 273;
- 37 Chovancova J, et al. *J Assoc Off Anal Chem.* 1985, 68: 741
- 38 Miyamoto J. *Pure Appl Chem.* 1981, 53: 1967;
- 39 Papadopoulou-Mourkidou E. *Anal Methods Pestic Plant Growth Regul.* 1988, 16: 179;

- 40 Ogierman L, Slilowiecki A. *Chromatographia*. 1984, 14: 459;
- 41 Simonaitis R A, Cail R S. *Chromatographia*. 1984, 18: 556;
- 42 Forbes S, Dutton A J. *Pestic Sci*. 1986, 16: 404
- 43 Kennedy S H. *Int Lab*. 1987, 17: 44;
- 44 Chapman R A, Harris C R. *J Chromatogr*. 1979, 174: 369
- 45 Scudamore K A. *Anal Methods Pestic Plant Growth Regul*. 1988, 16: 207;
- 46 Daft J L. *J Assoc Off Anal Chem*. 1983, 66: 228;
- 47 Sawyer L D, Walters S M. *J Assoc Off Anal Chem*. 1986, 69: 847
- 48 Hunter K, Houck R K. *Anal Methods Pestic Plant Growth Regul*. 1988, 16: 119

## 第六章 顶空气相色谱及其应用

### 第一节 概 述

#### 一、引言

在讨论大体积进样(LVI)时,我们强调了提高分析灵敏度的问题。同时指出,LVI可简化样品处理过程,提高工作效率。事实上,在色谱分析中,提高工作效率(即单位时间可分析的样品数)也是人们一直追求的目标。从填充柱到毛细管柱、从手动进样到自动进样、从常规色谱到快速色谱(见第八章)都是提高了工作效率。从目前的仪器看,GC本身的分析时间已经相当短了。相比之下,样品处理往往是最费时的。有统计数据表明,色谱实验室通常用60%的时间对样品进行处理,真正GC分析所用时间只有10%~15%,其余时间应用在数据处理和报告编辑等工作上。所以,如何加快或简化样品处理,就成为提高工作效率的关键问题。这方面人们已开发出很多好的方法,如固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、超临界流体萃取(SFC)等。然而,如果我们只对复杂样品中的挥发性组分感兴趣,比如废水中的有机挥发物、酒后驾车司机血液中的酒精含量等等,用上述萃取方法显然较费时,在此情况下,顶空色谱分析往往是一种简单而有效的方法。

所谓顶空分析是取样品基质(液体和固体)上方的气相部分进行色谱分析。也有人称之为液上色谱,其实并不准确。顶空的英文“headspace”原本指罐头食品盒中顶部的气体,由于历史的原因,人们一直延用该词泛指样品基质上方的气体,中文译作“顶空”是很合适的。其实顶空分析早在1939年就出现了,比GC还早10多年。由于GC是专门分析气体或样品蒸气的,故二者的结合便顺理成章了。1958年有人用顶空GC分析水中氢气的含量,1962年出现商品顶空进样器。今天,顶空色谱已经成为一种普遍使用的GC技术。世界各国都制定了

有关顶空 GC 的标准方法,用于分析聚合物材料中的残留溶剂或单体、工业废水中的挥发性有机物,食品的气味等等。可以说,顶空色谱已成为一种广泛使用的分析方法,是 GC 家族中不可缺少的一员。

本章我们就来讨论顶空 GC 的基本原理与应用,着重强调顶空 GC 分析方法开发和操作注意问题,并通过实例来说明其在各个领域的应用。希望更深入了解顶空 GC 的读者可参看专著<sup>[1]</sup>。

## 二、顶空分析基本原理

顶空分析是通过样品基质上方的气体成分来测定这些组分在原样品中的含量。显然,这是一种间接分析方法,其基本理论依据是在一定条件下气相和凝聚相(液相或固相)之间存在着分配平衡。所以,气相的组成能反映凝聚相的组成。我们可以把顶空分析看成是一种气相萃取方法,即用气体作“溶剂”来萃取样品中的挥发性成分,因而,顶空分析就是一种理想的样品净化方法。传统的液液萃取以及 SPE 都是将样品溶在液体中,不可避免地会有一些共萃取物干扰分析。况且溶剂本身的纯度也是一个问题,这在痕量分析中尤为重要。而气体作溶剂就可避免不必要的干扰,因为高纯度气体很容易得到,且成本较低。这也是顶空 GC 被广泛采用的一个重要原因。

作为一种分析方法,顶空分析首先简单,它只取气相部分进行分析,大大减少了样品基质对分析的干扰。作为 GC 分析的样品处理方法,顶空是最为简便的。其次,顶空分析有不同模式,可以通过优化操作参数而适合于各种样品。第三,顶空分析的灵敏度能满足法规的要求。最后,与 GC 的定量分析能力相结合,顶空 GC 完全能够进行准确的定量分析。

## 三、顶空气相色谱的分类与比较

顶空 GC 通常包括三个过程,一是取样,二是进样,三是 GC 分析。根据取样和进样方式的不同,顶空分析有动态和静态之分。所谓静态顶空就是将样品密封在一个容器中,在一定温度下放置一段时间使气液两相达到平衡。然后取气相部分进入 GC 分析。所以静态顶空 GC 又称为平衡顶空 GC,或叫做一次气相萃取。根据这一次取样的分析结果,就可测定原来样品中挥发性组分的含量。如果再取第二次样,结

果就会不同于第一次取样的分析结果，这是因为第一次取样后样品组成已经发生了变化。与此不同的是连续气相萃取，即多次取样，直到将样品中挥发性组分完全萃取出来。这就是所谓动态顶空 GC。常用的方法是在样品中连续通入惰性气体，如氮气，挥发性成分即随该萃取气体从样品中逸出，然后通过一个吸附装置（捕集器）将样品浓缩，最后再将样品解吸进入 GC 进行分析。这种方法通常被称为吹扫-捕集（Purge & Trap）分析方法。

静态顶空和动态顶空（吹扫-捕集）GC 各有特点，表 6-1 简单比较了二者的优缺点。实际上，静态顶空也可叫做连续气体萃取，得到类似吹扫-捕集的分析结果，只是其准确度稍差一些。很多样品用两种方法都可进行分析。

表 6-1 静态顶空 GC 和动态顶空（吹扫-捕集）GC 的比较

| 方 法     | 优 点                                                                    | 缺 点                                             |
|---------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 静态顶空 GC | ① 样品基质（如水）的干扰极小；<br>② 仪器较简单，不需要吸附装置；<br>③ 挥发性样品组分不会丢失；<br>④ 可连续取样分析    | ① 灵敏度稍低；<br>② 难以分析较高沸点的组分                       |
| 动态顶空 GC | ① 可将挥发性组分全部萃取出来，并在捕集装置中浓缩后进行分析；<br>② 灵敏度较高；<br>③ 比静态顶空应用更广泛，可分析沸点较高的组分 | ① 样品基质可能干扰分析；<br>② 仪器较复杂；<br>③ 吸附和解吸可能造成样品组分的丢失 |

还有一种进样方式叫热解吸进样，其实只是动态顶空分析的一种特定模式。比如分析大气污染物时，用一个装有吸附剂的捕集管，让一定量的空气通过该管，空气中有有机物就被吸附在管中。然后将该管置于热解吸装置中（与吹扫-捕集进样的热解吸装置相同），与 GC 连接进样分析。严格地讲，热解吸进样不属于顶空分析的范围，但为了叙述方便，我们也将它放在本章讨论。

## 第二节 静态顶空色谱技术与应用

### 一、静态顶空色谱的理论依据

让我们先来看一个容积为  $V$ 、装有体积为  $V_0$  液体样品的密封容积



图 6-1 顶空样品瓶

(图 6-1), 其气相体积为  $V_g$ , 液相体积为  $V_l$ , 则

$$V = V_l + V_g$$

$$\text{相比} \quad \beta = V_g/V_l$$

当在一定温度下达到气液平衡时, 可以认为液体的体积  $V_l$  不变, 即  $V_l = V_0$ 。这时, 气相中的样品浓度为  $c_g$ , 液相中为  $c_l$ , 样品的原始浓度为  $c_0$ 。则

$$\text{平衡常数} \quad K = c_l/c_g$$

考虑到容器是密封的, 样品不会逸出, 故

$$c_0 V_0 = c_0 V_l = c_g V_g + c_l V_l = c_g V_g + K c_g V_l = c_g (K V_l + V_g)$$

$$c_0 = c_g [(K V_l/V_l) + V_g/V_l] = c_g (K + \beta)$$

$$c_g = c_0 / (K + \beta)$$

在一定条件下, 对于一个给定的平衡系统,  $K$  和  $\beta$  均为常数, 故可以得到

$$c_g = K' c_0, \quad K' = 1/(K + \beta) \text{ 也为常数。}$$

这就是说, 在平衡状态下, 气相的组成与样品原来的组成为正比关系。当用 GC 分析得到  $c_g$  后, 就可以算出原来样品的组成, 这就是静态顶空 GC 的理论依据。

更详细的理论推导涉及到物理化学中的溶液理论, 主要是 Dalton 定律, Raoult 定律和 Henry 定律。有兴趣的读者可参看 Kolb 和 Ettre 的专著<sup>[1]</sup>, 我们这里不作进一步推导, 但在下面讨论操作参数的优化时, 将直接用到有关理论的结论。

## 二、静态顶空色谱的仪器装置

### (一) 手动进样装置

采用手动进样时, 静态顶空所需设备较为简单, 只要有一个控温精确的恒温槽 (水浴或油浴), 将装有样品的密封容器置于恒温槽中, 在一定的温度下达到平衡后, 就可应用气密注射器 (普通液体注射器不适合于顶空进样) 从容器中抽取顶空气体样品, 注射入 GC 进行分析。这种手动进样方式有两个缺点, 一是压力控制难以实现, 因而进样量的准确度较差。样品从顶空容器到进入注射器过程中任何压力变化的不重现都会导致实际进样量的变化。有人采用带压力锁定的气密



注射器较好地克服了这个问题。第二是温度的控制。注射器的温度低时，某些沸点较高的样品组分很容易冷凝，造成样品损失。有些标准方法（如美国 ASTM 方法）要求注射器温度在取样前置于  $90^{\circ}\text{C}$  的恒温炉中加热，以避免样品的部分冷凝。然而，在取样和进样过程中还是很难保证注射器温度的一致性，故分析重现性往往不及自动进样。

有一种方法可以在一定程度上克服温度不恒定的问题。这就是采用六通阀和注射器结合，样品的温度由阀体温度控制，注射器只起泵的作用，将样品抽入进样阀的定量管。如图 6-2 所示，进样阀的原理及与 GC 的连接与第五章第六节的讨论完全相同。这样就消除了注射器温度的影响。

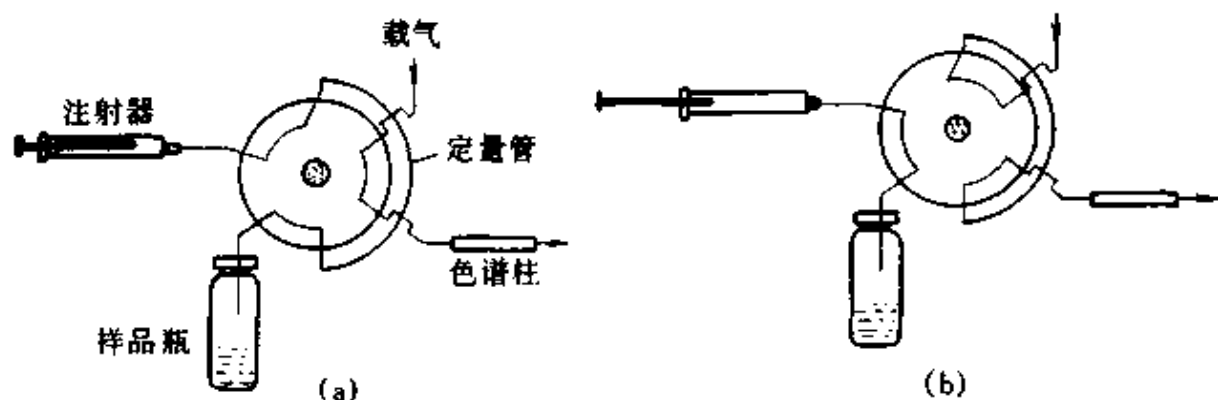


图 6-2 气体进样阀与注射器相结合进行顶空进样

(a) 为取样；(b) 为进样

尽管如此，手动进样的静态顶空 GC 分析在样品温度、平衡时间和取样速度方面的控制精度还是不能与自动进样相比，在只作定性分析时，手动进样不失为一种经济的方法，但要作精确的定量分析，则最好用自动顶空进样装置。

## (二) 自动进样装置

目前，商品化的顶空自动进样器有多种设计，但其原理基本可分为三种，下面分别介绍之。

### 1. 采用注射器进样

基于此原理设计的仪器往往是对普通自动进样器改进的结果，主要是采用气密注射器和样品控温装置。比如，日本岛津公司的 HSS-3A/2B 顶空分析系统就是在自动进样器样品盘的上方增加了一个金

属加热块,通过样品盘下面的气动装置将样品瓶依次转移到加热块中,待气液平衡后,由注射器插入样品瓶取样并注入 GC 分析。可见,除了采用气密注射器,增加了样品的加热及平衡时间控制功能外,其余功能与普通自动进样器类似。当然,注射器一般也要有控温装置。此类顶空进样装置的主要问题是不能控制样品的压力,故使用较少。

## 2. 压力平衡顶空进样系统

这类进样系统的原理如图 6-3 所示,样品加热平衡时,取样针头位于加热套中 [图 6-3(a)]。载气大部分进入 GC, 只有一小部分通过加热套,以避免其被污染。取样针头用“O”形环密封。样品气液平衡后,取样针头穿过密封垫插入样品瓶,此时载气分为三路 [图 6-3(b)]: 一路为低流速,由出口针型阀控制,继续吹扫加热套,另外两路分别进入 GC 和样品瓶,对样品瓶进行加压,直到样品瓶的压力与 GC 柱前压相等为止(这就是压力平衡的意思)。然后,关闭载气阀 [图 6-3(c)], 切断载气流。由于样品瓶中的压力与柱前压相等,故此时样品瓶中的气体将自动膨胀,载气与样品气体的混合气就通过加热的输送管进入

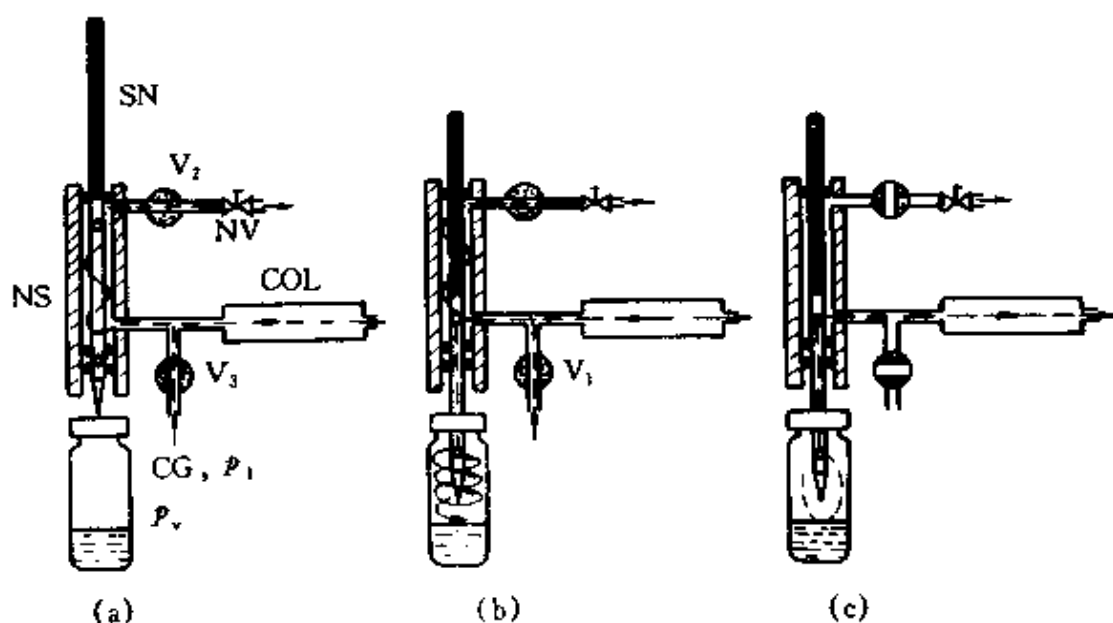


图 6-3 压力平衡顶空进样系统

(a) 样品平衡; (b) 压力平衡; (c) 进样

CG—载气;  $V_1 \sim V_3$ —电磁开关阀; SN—可移动进样针; NS—针管; NV—针型阀;

COL—色谱柱;  $p_1$ —柱前压;  $p_v$ —样品瓶中原来的顶空压力

了 GC 柱。控制此过程的时间就可控制进样量。压力平衡进样装置与 GC 共用一路载气，操作简便。如 PE 公司的 HS-100 型顶空进样器就是采用这种设计。采用这种装置时，必须控制平衡时样品瓶中的压力低于 GC 柱前压，否则，针尖一旦插入样品瓶，顶空气体就会在载气切断之前进入 GC，造成分析结果的不准确。

实际工作中并不总能满足上述压力要求，比如样品平衡温度高时，顶空气体压力就高，若采用大口径的短毛细管柱进行分析，柱前压往往低于样品瓶中的顶空气体压力。这时，可以采用另一路载气对样品瓶加压，以防止 GC 载气切断前样品进入色谱柱。这一方法叫做加压取样。如 PE 公司的 HS-40 型仪器就具有这种功能。另外，也可在色谱柱后接一段细的空柱管以提高柱压降，这当然使仪器的连接变得复杂了。

### 3. 压力控制定量管进样系统

图 6-4 所示就是这种顶空 GC 分析装置的原理示意图，安捷伦（原惠普化学分析部）公司的 HP7694 和 HP7694E 就采用此设计。其分析过程可分为四个步骤：

第一步 [图 6-4(a)]，平衡。即将样品定量加入顶空样品瓶，加盖密封，然后置于顶空进样器的恒温槽中，在设定的温度和时间条件下进行平衡。此时，载气旁路直接进入 GC 进样口，同时用低流速载气吹扫定量管，而后放空，以避免定量管被污染。先进的自动顶空进样器具有样品搅拌功能，以加速其平衡。

第二步 [图 6-4(b)]，加压。待样品平衡后，将取样探头插入样品瓶的顶空部分， $V_1$  切换，使通过定量管的载气进入样品瓶进行加压，为下一步取样作准备。加压时间和压力大小由进样器自动控制。此时，大部分载气仍然直接进入 GC 柱。

第三步 [图 6-4(c)]，取样。 $V_2$  和  $V_4$  同时切换，样品瓶中经加压的气体通过探头进入定量管。取样时间应足够长，以保证样品气体充满定量管，但也不应太长，以免损失样品。具体时间应根据样品瓶中压力的高低和定量管的大小而定，由进样器自动控制。一般不超过 10s。

第四步 [图 6-4(d)]，进样。 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  和  $V_4$  同时切换，使所有

载气都通过定量管, 将样品带入 GC 进行分析。GC 条件的设置原则与普通 GC 相同, 请参看前面有关章节。

这样就完成了一次顶空 GC 分析。然后将取样探头移动到下一个样品瓶, 根据 GC 分析时间的长短, 在某一时刻开始对下一个样品重复上述操作。

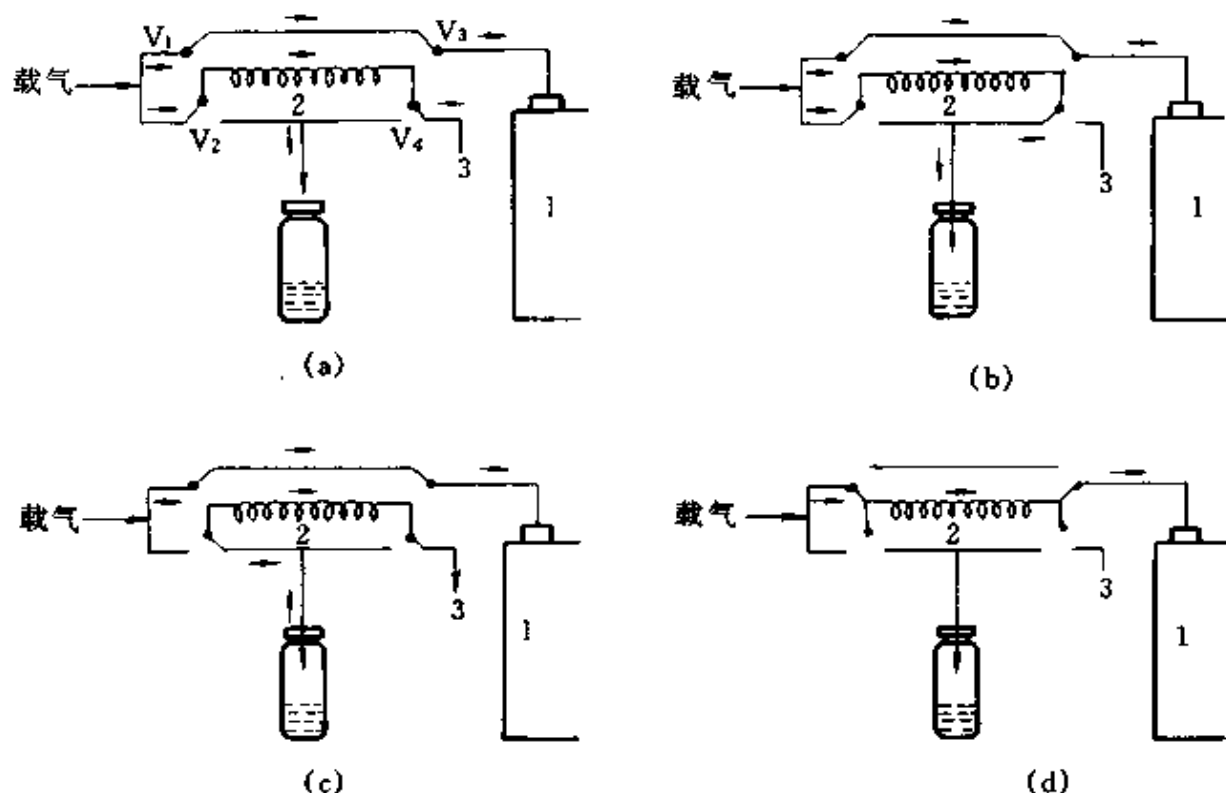


图 6-4 压力控制定量管进样的顶空 GC 系统工作原理

(a) 平衡; (b) 加压; (c) 取样; (d) 进样

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$  均为切换阀

1—气相色谱仪; 2—定量管; 3—放空出口

### (三) 顶空进样器的技术指标

由于平衡温度、平衡时间、加压时间和压力高低、取样时间、载气流速均影响进入 GC 的样品量, 所以, 自动顶空进样器必须对这些条件实现严格控制。表 6-2 列出了一种压力控制定量管装置的技术指标。顶空进样装置与 GC 的连接一般是比较简单的, 即在输送管的末端连接一个注射针头, 然后将针头直接插入 GC 进样口。这与普通 GC 进样

类似，只是在整个分析过程针头一直插在进样口不抽出来。当然，输送管一定要有加热系统，以避免样品组分的冷凝。

表 6-2 一种压力控制定量管顶空进样装置的技术指标

| 技术指标名称          | 指标数值                      |
|-----------------|---------------------------|
| 样品瓶容积(最大可装样品体积) | 6(4.5)ml、10(8)ml、20(17)ml |
| 恒温槽可放置样品瓶数目     | 44                        |
| 可同时加热的样品瓶数      | 6                         |
| 样品瓶搅拌           | 低速和高速两挡                   |
| 样品瓶温度控制范围       | 40~200°C ± 0.2°C          |
| 样品瓶加热时间         | 0.5~999min                |
| 定量管温度控制范围       | 50~220°C                  |
| 输送管温度控制范围       | 50~220°C                  |
| 定量管和输送管材料       | 镍或硅钢                      |
| 定量管体积           | 0.25ml、0.5ml、2.0ml、3.0ml  |
| 加压时间            | 0~99min, 步长 0.01min       |
| 加压范围            | 0~30psi                   |
| 定量管充样时间         | 0~99min, 步长 0.01min       |
| 进样时间            | 0~99min, 步长 0.01min       |

### 三、影响静态顶空色谱分析的因素

影响顶空 GC 分析结果的因素有两部分，一部分是与 GC 有关的参数，另一部分是顶空进样的参数。前者我们已在第二和第三章作了详细阐述，这里不再重复。下面我们仅就顶空进样的一些问题进行讨论。

#### (一) 样品的性质

顶空 GC 最大的优点就是不需对样品作复杂的处理，而直接取其顶空气体进行分析，我们不用担心样品中不挥发组分对 GC 分析的影响。但是样品的性质仍然对分析结果有直接影响。这里所说的样品是指置于样品瓶中的“原样品”，而非进入 GC 的“挥发物”，因此要考虑整个样品瓶中的样品性质。

对于气体样品或者在一定条件下能全部转换为蒸气的样品，样品瓶中只有气相，而没有凝聚相。那么，这种样品与普通 GC 分析就没有太大区别了。要注意的是气体样品的采样温度和样品保存温度可能不同，常常是后者低于前者。在相对低温下保存样品时，有些组分就可

能会冷凝，所以在分析时，要在平衡温度下放置一定的时间，使样品达到均匀的气相，以消除部分样品组分冷凝带来的误差。如果是将液体样品转换为气体，那么这个转换过程是需要一定时间的，不像普通GC中进样口的样品汽化那么快，不完全的汽化会使顶空样品与原样品的组成不同，从而影响分析结果的准确度，故也应在一定的温度下平衡足够的时间。

液体和固体样品较为复杂一些。这时样品瓶中起码有气-液或气-固两相，甚至气-液-固三相共存。顶空气体中各组分的含量既与其本身的挥发性有关，又与样品基质有关。特别是那些在样品基质中溶解度大（分配系数大）的组分，“基质效应”更为明显。这是顶空进样的一大特点，即顶空气体的组成与原样品中的组成不同，这对定量分析的影响尤为严重。因此，标准样品不能仅用待测物的标准品配制，还必须有与原样品相同或相似的基质，否则，定量误差将会很大。

实际应用中有一些消除或减少基质效应的方法，主要是：

(1) 利用盐析作用 即在水溶液中加入无机盐（如硫酸钠）来改变挥发性组分的分配系数。实验证明，盐浓度小于5%时几乎没有作用，故常用高浓度的盐，甚至用饱和浓度。需要指出的是，盐析作用对极性组分的影响远大于对非极性组分的影响。此外，在水溶液中加入盐之后，溶液体积会变化，定量线性范围可能变窄，这些都是在定量分析中应该考虑的。

(2) 在有机溶液中加入水 当然，水要与所用有机溶剂相溶。这可以减小有机物在有机溶剂中的溶解度，增大其在顶空气体中的含量。比如，测定聚合物中的2-乙基己基丙烯酸酯残留量时，样品溶于二甲基乙酰胺中，然后加入水，分析灵敏度可提高数百倍。

(3) 调节溶液的pH 对于碱和酸，通过控制pH可使其解离度改变，或使其中待测物的挥发性变得更大，从而有利于分析。

(4) 固体样品的粉碎 物质在固体中的扩散系数要比在液体中小1到2个数量级，固体样品中挥发物的扩散速度很慢，往往需要很长时间才能达到平衡。尽量采样小颗粒的固体样品有利于缩短平衡时间。但是要注意，一般的粉碎方法会造成样品损失。比如研磨发热，挥发性

组分就会丢失。故顶空 GC 中多用冷冻粉碎技术来制备固体样品。同时，用水或有机溶剂浸润样品（三相体系），也可以减小固体表面对待测物的吸附作用。

此外，稀释样品也是减小基质效应的常用方法，但其代价是减低了灵敏度。其他消除基质效应的技术，如全挥发技术等，将在下面讨论。

最后，样品中的水分也是一个影响因素。虽然静态顶空样品中水分含量常没有动态顶空那么大，但水溶液样品在浓度较高时，水蒸气会影响 GC 分离结果，特别是采用冷冻聚焦技术时。故应在色谱柱前连接除水装置，如装有氯化钙、氯化锂等吸附剂的短预柱。当然要保证被测组分不被吸附。

## （二）样品量

样品量是指顶空样品瓶中的样品体积，有时也指进入 GC 的样品量。其实后者应称为进样量。在顶空 GC 分析中，进样量是通过进样时间（压力平衡系统）或定量管（压力控制定量管系统）来控制的，它还受温度和压力等因素的影响。事实上，顶空 GC 分析中绝对进样量没有多大意义，重要的是进样量的重现性，只要能保证进样条件的完全重现，也就保证了重现的进样量。即使在定量分析中，一般也不需要知道绝对进样量的数值。

顶空样品瓶中的样品体积对分析结果影响很大，因为它直接决定相比  $\beta$ 。在第二节我们曾导出一个方程：

$$c_g = c_0 / (K + \beta), \text{ 其中 } \beta = V_g / V_s, K = c_s / c_g$$

对于一个给定的气液平衡系统， $K$  和  $c_0$  为常数， $\beta$  与顶空气体中的浓度成正比。也可是说，样品体积  $V_s$  增大时， $\beta$  减小， $c_g$  增大，因而灵敏度增加。但对具体的样品体系，还要看  $K$  的大小。换言之， $K \gg \beta$  时，样品体积的改变对分析灵敏度影响很小。而当  $K \ll \beta$  时，影响就很大。比如，分析水溶液中的二氧六环和环己烷，用 20ml 的样品瓶在 60°C 平衡。此时二氧六环的  $K$  为 642，而环己烷则为 0.04。当样品量由 1ml 变为 5ml 时，二氧六环的分析灵敏度（峰面积）只提高了 1.3%，而环己烷却提高了 452%。所以，样品量要依据样品体系的性

质来确定。

与样品量有关的另一个问题是其重现性。因为静态顶空 GC 往往只从一个样品瓶中取样一次，要做平行实验时，则需要制备几份样品分别置于不同样品瓶中。这时每份样品的体积是否重现也影响分析结果。待测组分的分配系数越小（在凝聚相中的溶解度越大），样品体积波动所造成的结果误差就越大；反之，分配系数越大，这种影响就越小。然而，在实际工作中，样品体系的分配系数往往是未知的，因此我们建议任何时候都要尽量使各份样品的体积相互一致。

具体分析时，样品体积还与样品瓶的容积有关。样品体积的上限是充满样品瓶容积的 80%，以便有足够的顶空体积便于取样。常采用样品瓶容积的 50% 为样品体积。有时只用几微升样品。样品性质、分析目的和方法是决定样品体积的主要因素。

### （三）平衡温度

样品的平衡温度与蒸气压直接相关，它影响分配系数。一般来说，温度越高，蒸气压越高，顶空气体的浓度越高，分析灵敏度就越高。待测组分的沸点越低，对温度越敏感。因此，顶空 GC 特别适合于分析样品中的低沸点成分。单就这个角度，平衡温度高一些对分析是有利的，它可以缩短平衡时间。

然而，在顶空 GC 中，温度的改变只影响分配系数  $K$ ，并不影响相比  $\beta$ 。如前所述，我们必须同时考虑这两个参数。对于给定的样品体系， $\beta$  是常数，顶空气体的浓度与分配系数  $K$  成反比。如上所述，当  $K \gg \beta$  时，温度的影响非常明显。当  $K \ll \beta$  时，温度升高使  $K$  降低，但  $K + \beta$  的变化很小，因此顶空气体的浓度变化也很小。比如，我们分析一个水溶液中的甲醇、甲乙酮、甲苯、正己烷和四氯乙烯，表 6-3 给出了这一体系在不同温度下的分配系数  $K$  值。用 6ml 的样品瓶，样品体积为 1ml，这时相比为 5。表中同时列出了  $1/(K + \beta)$  值。

假设各组分在原样品中的浓度相同，那么，80°C 的平衡温度与 40°C 相比，甲醇在顶空气体中的浓度将增加 5.15 倍，甲乙酮增加 2.61 倍，甲苯只增加 25%，而正己烷和四氯乙烯则分别增加 2.6% 和 10.4%。可见，温度的影响因组分的不同而异。对于甲醇和甲乙酮，提



高平衡温度可大大提高分析灵敏度；对于甲苯和四氯乙烯则影响甚微，对于正己烷，其影响完全可以忽略。因此，平衡温度应根据分析对象来选择。

表 6-3 几种化合物在水—空气体系中的分配系数  $K^{[1]}$

| 化 合 物 | 40°C        |               | 60°C  |               | 80°C   |               |
|-------|-------------|---------------|-------|---------------|--------|---------------|
|       | $K$         | $1/(K+\beta)$ | $K$   | $1/(K+\beta)$ | $K$    | $1/(K+\beta)$ |
| 甲醇    | 1.355       | 0.0007        | 511   | 0.0019        | 216    | 0.0045        |
| 甲乙酮   | 139.5(45°C) | 0.0069        | 68.8  | 0.0136        | 35     | 0.0250        |
| 甲苯    | 2.82        | 0.1274        | 1.77  | 0.1477        | 1.27   | 0.1595        |
| 正己烷   | 0.14        | 0.1946        | 0.043 | 0.1983        | 0.0075 | 0.1997        |
| 四氯乙烯  | 1.48        | 0.1543        | 1.27  | 0.1595        | 0.87   | 0.1704        |

实际工作中往往是在满足灵敏度的条件下（还可通过其他方法提高分析灵敏度！）选择较低的平衡温度。这是因为，过高的温度可能导致某些组分的分解和氧化（样品瓶中有空气），还可以使顶空气体的压力太高，特别是使用有机溶剂时（故应选择较高沸点的有机溶剂）。过高的顶空气体压力会对下一步加压提出更高要求，这又可能引起仪器系统的漏气。

这里顺便指出，有人可能会问：进样前加压是否会造成样品的稀释而降低分析灵敏度？其实不存在这个问题。因为我们测定的是浓度，而非摩尔分数。加压前后样品的体积不变，故不会影响灵敏度。最后强调一点，顶空 GC 分析中必须保证温度的重现性。除了平衡温度外，取样管、定量管，以及与 GC 的连接管都要严格控制温度。这些温度往往要高于平衡温度，以避免样品的吸附和冷凝。

#### （四）平衡时间

平衡时间本质上取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度。扩散速度越快，即分子扩散系数越大，所需平衡时间越短。另外，扩散系数又与分子尺寸、介质黏度及温度有关。温度越高，黏度越低，扩散系数越大。所以，提高温度可以缩短平衡时间。

由于样品的性质千差万别，所以平衡时间很难预测。一般要通过实验来测定。方法是用一系列样品瓶（5~10）装上同一样品，每个样

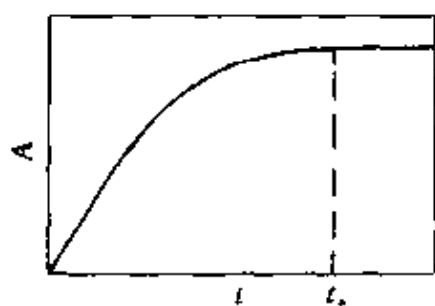


图 6-5 峰面积  $A$  与平衡时间  $t$  的关系示意图

品瓶采用不同的平衡时间，然后进行 GC 分析。用待测物的峰面积  $A$  对平衡时间  $t$  作图，就可确定所需平衡时间。如图 6-5 所示，当平衡时间超过  $t_e$  时，峰面积基本不再增加，证明样品达到了平衡。

平衡时间往往要比分析时间长，换言之，顶空 GC 的分析周期往往是由平衡时间决定的。故缩短平衡时间是提高顶空 GC 分析速度的关键。从仪器来讲，可以采用重叠平衡功能来提高工作效率。

比如一个样品的平衡时间为 40min，而 GC 分析时间为 15min。我们可以在第一个样品平衡 15min 后开始第二个样品的平衡。这样，当第一个样品分析完成后，第二个样品正好达到平衡，可立即开始进样分析。依此类推，当有多个样品需要分析时，就能有效地提高工作效率。自动顶空进样器均有此项功能，用户可预设置时间程序进行自动分析。

气体样品或可全部转化为气体的液体样品所需平衡时间要短一些（气体分子扩散系数是液体分子扩散系数的  $10^4 \sim 10^5$  倍），一般 10min 左右即可。液体样品的情况比较复杂一些，除了与样品性质、温度有关外，平衡时间还取决于样品体积。体积越大，所需平衡时间越长。而样品体积又与分析灵敏度要求有关。如前所述，对于分配系数小的组分，加大样品体积可大大提高分析灵敏度，所需平衡时间相应增加。对于分配系数大的组分，加大样品体积对提高灵敏度作用甚微，故可用小的样品体积来达到缩短平衡时间的目的。

缩短液体样品平衡时间的另一个有效办法是采用搅拌技术。现代仪器一般具备此功能，或者是机械振动搅拌，或者是电磁搅拌，而且还有几挡搅拌速度，可根据样品的黏度来选择。实验证明，对于分配系数小，在凝聚相中溶解度小的样品，采样搅拌方法可使平衡时间缩短一半以上。但对于分配系数大的样品，影响相对小得多。

固体样品所需平衡时间更长。除了提高温度可以缩短平衡时间外，

减小固体颗粒尺寸，增大比表面可以有效地缩短平衡时间。此外，将固体样品溶解在适当的溶剂中，或用溶剂浸润固体样品，都是实际工作中常用的方法。

### （五）与样品瓶有关的因素

#### 1. 样品瓶

顶空 GC 样品瓶的要求是体积准确、能承受一定的压力、密封性能良好、对样品无吸附作用。虽然过去人们也曾用过普通玻璃瓶，但现在大都用硼硅玻璃制成的顶空样品瓶，其性能满足绝大部分样品的分析。

在定量分析时，要涉及到相比  $\beta$  的准确值，这就要求我们知道样品瓶的准确体积（容积），而不应简单地采样生产厂家的标称体积。一个简单的方法是先用天平称量空瓶重量，然后充满水再称量。根据水在称量温度下的密度（如 25℃ 时为 0.997 1g/ml）即可计算出样品瓶的准确体积。实验证明，市售的顶空样品瓶其标称体积与真实体积之间有 1% 左右的误差。对同一批样品瓶，可以准确测定其中 5 个的真实体积，使用其平均体积作为该批样品瓶的真实体积即可。

市售样品瓶的体积有 5~22ml 多种，具体选用哪种，一要根据仪器要求而定，二要看样品情况而定。液体样品多用 10ml 左右的瓶子就能满足要求，因为分析灵敏度是取决于待测组分在顶空气体中的浓度，或者说取决于相比  $\beta$ ，而不是样品量。所以，采用大体积样品瓶，如果  $\beta$  不变，分析灵敏度也不会改善。固体样品因为样品本身的体积大（取样体积大一些能保证样品的代表性），故要用大一些的样品瓶。

第三个要考虑的因素是色谱柱。填充柱、大口径柱、或毛细管柱分流进样时，进样体积一般为 0.5~2ml，这时需要大体积样品瓶。而用毛细管柱不分流进样时，进样体积往往不会超过 0.25ml，故小体积的样品瓶就足以满足要求了。

顶空样品瓶最好只用一次，若要反复使用，就一定要保证清洁干净！建议的清洗方法是：先用洗涤剂清洗（太脏的瓶子可用洗液浸泡），然后用蒸馏水洗，再用色谱纯甲醇冲洗，最后置于烘箱中烘干。对于新购的样品瓶，一般可不经清洗直接使用，但要注意供货商的信

誉。如果是第一次使用一个新的供货商的产品，最好先作一次空白分析，以证实样品瓶是否干净。

## 2. 密封盖

密封盖由塑料或金属盖加密封垫组成。有可多次使用的螺旋盖和一次使用的压盖两种。现在自动化仪器多采用一次性使用的铝质压盖，使用压盖器压紧后可以保证密封性能。

密封垫的材料主要有三种，即硅橡胶、丁基橡胶和氟橡胶。丁基橡胶垫价格低，硅橡胶垫耐高温性能好，氟橡胶垫惰性好。为了防止密封垫对样品组分的吸附，现在多用内衬聚四氟乙烯或铝的密封垫，选用时要看分析条件（温度）和样品具体情况而定。常规分析可用价格低的丁基橡胶垫，痕量分析则最好用有内衬的硅橡胶垫。必要时，通过空白分析来确证密封垫中的挥发物不干扰分析。

密封垫在刺穿一次（取样）之后，就可能会漏气，而且内衬垫扎穿之后就失去了保护作用，橡胶基体有可能吸附样品组分。所以，需要从一个样品瓶多次进样时，最好连续进行，不要把扎穿过密封垫的样品瓶放置一段时间后再用。相应地，在制备样品时，要将样品全部加入后再密封。比如加内标物时，若密封好再往瓶中加，就要扎穿密封垫，这对分析是不利的。

## 四、静态顶空色谱的方法开发和常用技术

### （一）方法开发的一般步骤

与常规 GC 类似，方法开发的第一步是确定如何处理样品。如待测组分是否有足够的挥发性？如果挥发性太低，采用什么衍生化方法增加挥发性？固体样品如何粉碎？如果作为液体样品分析，使用什么溶剂？这些问题确定之后，就要选择适当体积的样品瓶。

第二步是根据待测组分确定 GC 分析条件，包括色谱柱、检测器及操作条件。这与普通 GC 分析相同，可以通过标准样品直接进样分析来优化分离条件。

第三步是确定平衡时间和平衡温度，参看上面所述的方法。

第四步是样品的初步分析，主要看灵敏度是否满足要求。如果待测组分在顶空气体中的浓度很高，还可通过改变 GC 条件（如改变分流

比)、顶空取样条件(改变进样时间或定量管),以及稀释样品来控制色谱信号的大小。如果浓度太低,则要进一步优化顶空条件,如改变平衡温度、改变相比、消除基质效应等以提高分析灵敏度。最后还可采用冷冻富集技术(见下面的讨论)。如果样品中有不需要测定的高沸点组分,还可通过反吹技术(见下面的讨论)来缩短分析周期。

最后一步就是确定定量方法。稍后我们将讨论顶空 GC 与普通 GC 在定量分析方面的不同之处。

多次顶空萃取技术常常是方法开发的有用手段,下面我们将其详细讨论,然后介绍几种顶空 GC 常用的技术。

## (二) 多次顶空萃取技术

静态顶空 GC 分析一般只对一个样品取样一次。如果在第一次取样后,让样品在相同条件下再达到平衡,也可取第二次样品进行分析。但是,由于已取了一次样,尽管分配系数保持不变,整个样品的组成已发生了变化,第二次顶空气体的组成就与第一次不同了。故第二次分析所得相同组分的色谱峰面积应该比第一次小。所以我们前面讲过,要作重复进样,最好是同时用几个样品瓶,每个样品瓶进样一次。不过,我们若从另一个角度看问题,从同一样品瓶重复取样进行分析,那么,原样品中待测组分的浓度就会逐次减小,直到最后被完全“萃取”。这样,每次分析所得峰面积之和就对应于原样品中该组分的总浓度。因为待测组分最后被完全萃取,所以不再有样品“基质效应”影响分析。这就是多次顶空萃取技术的基本思路。

很显然,要将一个样品中的待测组分用顶空进样技术全部萃取完,分析时间将是相当长的。但是,已有人用数学方法研究了多次顶空萃取的理论问题,并得到了实验证实:只要作有限次(2~10次)的重复进样,就可根据数学公式外推计算出原样品中待测组分的总浓度。该理论的基本公式是假设浓度随时间的变化符合一级反应动力学,则:

$$\frac{dc}{dt} = -qc$$

式中,  $c$  为浓度,  $t$  为时间,  $q$  为动力学常数。

设原样品中初始浓度为  $c_0$ , 则有:

$$c = c_0 e^{-qt}$$

用取样次数  $I$  代替时间  $t$ ，用峰面积代替浓度  $c$ ，则可得：

$$A_i = A_1 e^{-q(i-1)}, \ln A_i = -q(i-1) + \ln A_1$$

$i-1$  反映了第一次取样时时间为 0。

$$\text{因为 } \sum_{i=1}^{i=\infty} A_i = A_1 + A_1 e^{-q} + A_1 e^{-2q} + \cdots + A_1 e^{-(i-1)q}$$

$$\text{所以 } \sum_{i=1}^{i=\infty} A_i = \frac{A_1}{1 - e^{-q}}$$

$$\text{设面积比 } Q = \frac{A_2}{A_1} = \frac{A_3}{A_2} = \frac{A_{(i+1)}}{A_i} = e^{-q}$$

$$\text{则有 } -q = \ln Q$$

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} A_i = \frac{A_1}{1 - e^{-q}} = \frac{A_1}{1 - Q}$$

$$\text{以最简单的两次进样为例, } Q = e^{-q} = \frac{A_2}{A_1}$$

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} A_i = \frac{A_1}{1 - (A_2/A_1)} = \frac{A_1^2}{A_1 - A_2}$$

这样就可通过两次顶空萃取进样的分析结果计算出无数次萃取的峰面积之和，亦即原样品中待测组分的总浓度，其前提条件是： $\ln A_i$  与  $(i-1)$  成线性关系。多次萃取技术在定量分析中的应用将在以后结合实际应用加以介绍。

### (三) 反吹技术

所谓反吹技术就是改变气相色谱柱中的载气流动方向，将柱头滞留的高沸点、极性组分吹出色谱柱。这一技术在 GC 中经常应用，一是为缩短分析时间，二是为保护色谱柱。在顶空 GC 中反吹技术也是很重要的。因为顶空 GC 的分析对象多为易挥发组分，当我们对高沸点组分不感兴趣时，就可采取反吹技术将其放空。比如，石油化工的环境分析中，用顶空 GC 测定工业废水中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯（合称为 BTEX）时，常有一些高沸点烃类与 BTEX 共存一起进入色谱柱。若使这些不需测定的高沸点组分按正常操作流出色谱柱，就会延长分析时间。事实上，有些极性组分必须在升高柱温后才能流出色谱柱，这样

也会不必要地增加柱温循环时间。如果我们在待测组分最后一个峰流出后，采用反吹技术就可将仍在柱头的高沸点组分放空，从而缩短分析时间。再比如在固体样品的分析中，所用的溶剂或分散剂常常比待测组分的沸点高，采用反吹技术也可消除这些溶剂峰，提高分析速度。

如何实现反吹要看 GC 用什么色谱柱。对于填充柱来说，采用一个六通阀，另加一路载气就可进行反吹。如图 6-6(a)所示，正常分析用第一路载气，反吹时用第二路载气，此时第一路载气直接进入检测器。用毛细管柱时原则上也可采用六通阀实现反吹，但更常见的是采用两根色谱柱、两路载气 [图 6-6(b)]。正常分析时，关闭第二路载气，当待测组分进入第二根色谱柱（分析柱）时，关闭第一路载气，同时打开第二路载气。这样，尚留在第一根色谱柱（预柱）中的组分就会被反吹掉，而第二根色谱柱则继续分析待测物。只要两路载气的压力调节适当，毛细管柱与第二路载气的连接无死体积，就可获得令人满意

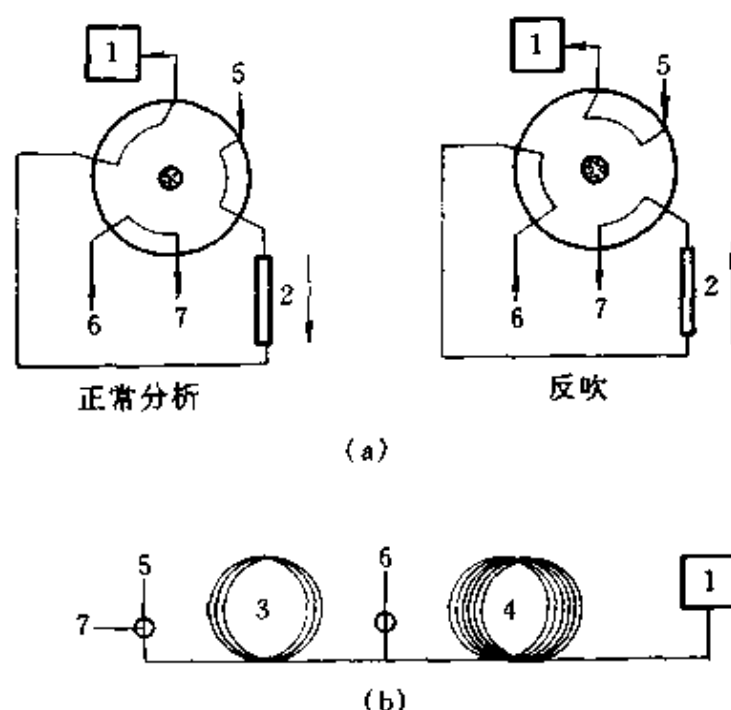


图 6-6 反吹技术原理示意图

(a) 填充柱系统；(b) 毛细管柱系统

1—检测器；2—填充色谱柱；3—毛细管预柱；4—毛细管分析柱；

5—载气 1 入口；6—载气 2 入口；7—放空

的结果。市场上有专用的三通接头可供选用，而现代仪器往往可以自动控制各个阀的切换，从而保证高效而重现的顶空 GC 分析。

#### (四) 冷冻富集技术

当顶空气体中待测组分的浓度太低(可能由于原样品的浓度太低，也可能由于组分的蒸气压太低)，或者当检测器灵敏度不能满足分析要求，而需要加大进样体积时，冷冻富集技术是顶空 GC 常用的提高灵敏度的方法。冷冻富集与我们在冷柱上进样中讨论过的冷冻聚焦技术很类似，所不同的是。顶空样品已经是气体，“冷阱”的作用主要是使这些气体冷凝而富集。

冷冻富集主要用于毛细管柱顶空 GC 分析，其方法是用液氮或液态二氧化碳使整个柱箱、或者整个色谱柱、或者色谱柱入口端的一段处于低温，这样大体积的顶空气体进入色谱柱时先冷凝下来，然后再升高柱温使之汽化，从而使初始样品谱带宽度变窄，消除了大体积气体很容易使色谱柱超载的问题。通常毛细管顶空 GC 的进样体积为 0.25ml 左右，采用冷冻富集技术后，进样体积可高达 1~2ml。也就是说，分析灵敏度可提高 5 倍或更多。冷冻富集的基本操作与冷柱上进样的冷冻聚焦类似，故此处不再赘述。

#### (五) 衍生化反应技术

在有机合成中常用 GC 监测反应过程，顶空 GC 也可用于监测产生挥发性产物的反应。从另一个角度看，我们可以通过某些化学反应将极性的、不挥发或难挥发的物质变成挥发性物质，然后用顶空 GC 分析。在顶空 GC 中，顶空样品瓶就是一个现成的反应器，只要将反应试剂和必要的催化剂加入到样品瓶中，控制温度和反应时间，就可实现所谓在线反应顶空 GC 分析。表 6-4 列出了几种常用的衍生化反应，具体反应条件的控制可参看有关有机合成的书籍。

#### (六) 定量分析技术

顶空 GC 的定性分析与常规 GC 完全相同，而定量分析则由于基质效应的存在而稍微复杂一些，故在此作一些说明。

原则上讲，GC 所用的定量方法，包括归一化法、内标法和外标法均可用于顶空 GC，但由于顶空 GC 主要用来测定固体或液体样品中的



挥发性成分，故归一化法极少使用，除非样品为气体，或可全部汽化并用 GC 分析。而外标法和内标法共同的问题是基质效应。在外标法中，用于测定校正因子的标准样品必须与实际样品具有同样的基质。这可通过采用“空白”制备标样来实现。比如测定机油中的挥发性芳烃时可用新鲜的机油（不含所测芳烃）来配制标样。这样，标样和实际样品的基质基本相同，新鲜的机油和用过的机油在组成上的微小差异是可以忽略的。另一个例子是测定血液中的乙醇浓度。现在世界各国的标准方法均用内标法定量，其基质效应是通过样品稀释而消除的。一般取 0.1~0.5ml 血液，然后用内标（叔丁醇或正丙醇）水溶液稀释 5~10 倍，这样，基质效应就可忽略了。另外，内标法定量时所选的内标物的理化性质应该尽可能接近于待测物，从而使其基质效应保持一致。

表 6-4 顶空 GC 中常用的衍生化反应

| 反 应 类 型        | 反应方程式举例                                                    | 用 途                 |
|----------------|------------------------------------------------------------|---------------------|
| 烷基化(主要是甲基化)    | $R-OH + (CH_3O)_2SO_2 \xrightarrow{K_2CO_3 + KOH} R-OCH_3$ | 分析难挥发的醇类            |
| 酯化(主要是甲酯化和乙酯化) | $RCOOH + R'OH \xrightarrow{\text{催化剂}} RCOOR' + H_2O$      | 分析羧酸                |
| 乙酰化            | $C_3H_5(OH)_3 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_3H_5(OCOCH_3)_3$ | 多元醇分析               |
| 酶催化            | $CH_3CH(OH)CH_2COOR \xrightarrow{\text{酶}} CH_3COCH_3$     | 测酶活性, 测血浆中的 3-羟基丁酸酯 |
| 有机金属化合物反应      | $R-Hg-CH_3 \xrightarrow{ICH_2COOH} CH_3-HgI$               | 测定有机汞化合物            |

为了保持标样和实际样品基质的一致性，顶空 GC 更常用标准加入法定量，即在待测样品中加入已知量的待测物，通过比较标准加入前后峰面积的变化来计算实际样品中待测物的浓度，这样基质就完全一致了。但是要注意，在样品中加入待测物的标准溶液后，样品的体积会发生变化，进而影响相比  $\beta$ 。因此，要在不加标准溶液的样品中也应加入相同体积的溶剂，以确保样品体积的一致。

多次顶空萃取技术 (MHE) 也可用于定量分析，但一般较费时，故

多用于理论研究。在常规分析中,如果所需定量精度不太高,或者  $\ln A_i$  与  $(i-q)$  有很好的线性关系(前已述及),也可用两次萃取的结果来计算总峰面积,以简化分析。总之,在顶空 GC 中。首先应采用标准加入法定量,其次再选择外标法,最后才考虑使用内标法和多次顶空萃取技术。

## 五、静态顶空色谱的应用

### (一) 血液中乙醇含量的测定

顶空 GC 定量分析的最早应用就是 1964 报道的测定血液中的乙醇浓度,经过多次改进后,这一方法已为世界各国所普遍采用,主要用来测试酒后驾车司机血液中的乙醇浓度。实践证明,该法分析速度快,准确度和精密度都符合法庭举证的要求。

#### 1. 样品制备

(1) 乙醇标准储备液 10g/L 水溶液,加一粒碘化汞晶体,冷藏保存。

(2) 内标溶液  $\varphi = 1.0\%$  正丙醇的水溶液作为储备液,用水稀释到 0.25% 作为内标溶液。

(3) 标准溶液 将乙醇储备液稀释 10 倍,然后取该溶液(浓度 1g/L) 1ml 置于 10ml 顶空样品瓶中,同时加 1ml 内标溶液,迅速密封。此样品用于测定校正因子。

(4) 血样 取 1ml 充分混匀的血样转移至 10ml 顶空样品瓶中,同时加 1ml 内标溶液,迅速密封。为保证测定的可靠性,应同时配制两份血样。

#### 2. 分析条件

色谱柱: 2m × 2mm 玻璃填充柱,填料为 5% PEG-20M/CarbopackB (60~80 目)。也可用大口径毛细管柱,如 30m × 0.53mm PEG-20M 柱;

柱温: 75°C (用毛细管柱时柱温适当低一些);

填充柱进样口, 150°C; FID 检测器, 200°C; 载气: 氦气或氮气, 30ml/min (用大口径柱时约为 15ml/min)。

#### 3. 顶空条件

平衡温度：50℃；平衡时间：10min（快速搅拌，若不搅拌则需平衡 20min）；阀、输送管及定量管温度：80℃；加压：13.8kPa（2psi）；加压时间：0.15min；充样时间：0.15min；压力平衡时间：0.15min；定量管：1.0ml。

#### 4. 分析结果

如图 6-7 所示。图（a）为混合标样的顶空 GC 图，说明有关化合物均获得了很好的分离。图（b）为一个酒后驾车司机的血样，用内标法计算其乙醇浓度为 0.367%，超过了一般规定的 0.1% 的最低标准。

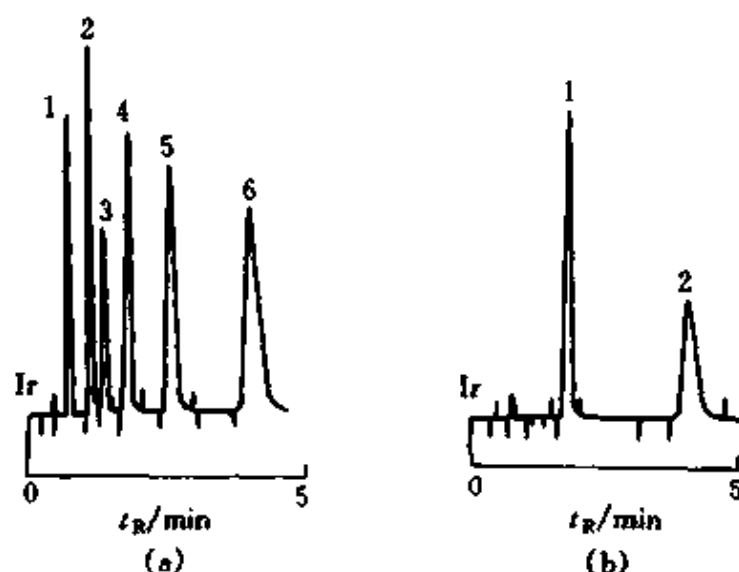


图 6-7 血样中乙醇浓度的  
顶空 GC 测定结果

(a) 混合标样；(b) 一个酒后驾车司机的血样

色谱峰：1—乙醛；2—甲醇；3—丙酮；4—乙醇；5—异丙醇；6—正丙醇

应该指出，此类分析要作为执法依据，故必须准确可靠。除了做两份样品平行分析外，还应该用 0.1% 的乙醇水溶液作为质量保证样品。在分析血样前后均应分析该样品，以保证仪器系统的可靠性。此外，还要保证乙醇与水，以及血液中可能有的其他挥发性物质如甲醇、乙醛、丙酮等完全分离。在方法开发时，还应验证检测器的线性响应范围。总之，要避免分析结果不准确而使酒后驾车者漏网，同时又不冤枉无辜者。

#### (二) 聚合物中单体残留量的测定

聚合物材料中的残留单体往往影响材料的理化性能和机械性能，

故有关质量标准都严格限制单体的残留量。下面我们以聚苯乙烯(PS)中单体苯乙烯的测定为例说明此类应用。PS为粒料,经液氮冷冻粉碎,用所得粉末进行分析。就定量方法而言,文献报道过几种不同的方法,下面分别加以讨论。读者可从中理解与顶空GC方法开发有关的问题。

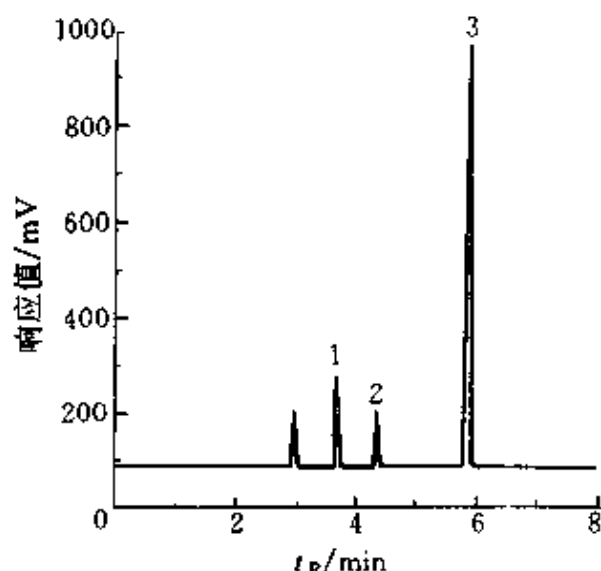


图 6-8 聚苯乙烯中残留单体  
苯乙烯的顶空 GC 分析结果

条件: 50m×0.32mm×0.4μm PEG-20M 毛细

管柱; 柱温 120°C, 分流进样, FID 检测

2.0μl 的上述标准溶液(含苯乙烯 181.5μg, MOE193.2g)。置于顶空进样器上于 120°C 下平衡 30min, 使样品全部汽化。然后进行 4 次顶空萃取分析, 根据所得结果计算出苯乙烯和 MOE 的总峰面积, 进而计算二者的相对校正因子。

表 6-5 列出了 4 次分析的峰面积数据, 以及相关计算结果。所依据的公式是我们在上一节介绍的:  $\ln A_i = -q(i-1) + \ln A_1$ ,  $Q = e^{-q}$ , 以及

$$\sum_{i=1}^{\infty} A_i = \frac{A_1^*}{1 - e^{-q}} = \frac{A_1^*}{1 - Q}$$

注意, 这里的  $A_1^*$  是对统计结果所得截距  $\ln A_1^*$  取反对数得到的, 而不是第一次分析的峰面积  $A_1$ 。这样做是为了消除  $A_1$  可能的偶然误差。

### 1. 用多次顶空萃取-内标法分析

#### (1) 标准储备溶液的配制

分别取 1ml (0.907 4g) 苯乙烯和 1ml (0.966 0g) 2-甲氧基乙醇(又叫甲基溶纤剂, MOE, 此处用作内标), 用二甲基甲酰胺(DMF)溶解并定容至 10ml, 作为储备液。再配制一个内标标准溶液, 即取 1ml (0.966 0g) MOE 溶于 DMF, 并定容为 10ml。

#### (2) 标准溶液的配制与分析

采用 22ml 的顶空样品瓶, 加入

根据内标定量相对校正因子的计算公式可得:

$$f_i = \frac{W_i}{W_s} \times \frac{\sum A_s}{\sum A_i} = \frac{181.5}{193.2} \times \frac{1\,284\,486}{3\,897\,588} = 0.309\,6$$

表 6-5 用多次顶空萃取技术测定苯乙烯和 MOE 的峰面积计算结果

| 顶空萃取次数 |     | 1         | 2       | 3          | 4         |           |
|--------|-----|-----------|---------|------------|-----------|-----------|
| 峰面积    | 苯乙烯 | 2 343 274 | 933 169 | 373 967    | 146 473   |           |
|        | MOE | 773 093   | 307 106 | 123 086    | 48 527    |           |
| 线性回归结果 |     | 相关系数      | 斜率 $q$  | $Q=e^{-q}$ | $A_i^*$   | 总峰面积      |
| 苯乙烯    |     | 0.999 99  | 0.923 1 | 0.397 3    | 2 349 193 | 3 897 588 |
| MOE    |     | 0.999 99  | 0.921 9 | 0.397 8    | 773 542   | 1 284 486 |

(3) 样品分析 称取 200mg PS 粉末置于顶空样品瓶中, 加入内标溶液 2.5 $\mu$ l (241.5 $\mu$ gMOE), 将样品瓶置于顶空进样器上于 120 $^{\circ}$ C 下平衡 120min, 然后进行 9 次顶空萃取分析, 数据列于表 6-6, 图 6-8 为分析色谱图。

现在我们可以根据上述数据计算 PS 中的苯乙烯含量  $W_i$ :

$$W_i = W_s f_i \frac{\sum A_i}{\sum A_s} = 0.241\,5 \times 0.309\,6 \times \frac{1\,949\,378}{1\,572\,191} \text{mg} = 0.092\,71 \text{mg}$$

故 PS 中苯乙烯含量为  $0.092\,71 \times 10^3 / 0.2 \mu\text{g/g} = 464 \mu\text{g/g}$

表 6-6 用多次顶空萃取测定结果

| 萃取次数   | 1   | 2        | 3       | 4          | 5       | 6         | 7       | 8      | 9      |
|--------|-----|----------|---------|------------|---------|-----------|---------|--------|--------|
| 峰面积    | 苯乙烯 | 478 194  | 371 329 | 276 909    | 209 592 | 154 916   | 116 022 | 85 186 | 64 049 |
|        | MOE | 756 587  | 398 658 | 202 251    | 104 783 | 53 510    | 28 129  | 14 364 | 7 590  |
| 线性回归结果 |     | 相关系数     | 斜率 $q$  | $Q=e^{-q}$ | $A_i^*$ | 总峰面积      |         |        |        |
| 苯乙烯    |     | 0.999 81 | 0.291 7 | 0.747 0    | 493 159 | 1 949 378 |         |        |        |
| MOE    |     | 0.999 99 | 0.659 8 | 0.517 0    | 759 434 | 1 572 191 |         |        |        |

## 2. 用一次顶空分析内标法定量

根据上述多次顶空萃取的分析结果可知,  $\ln A_i$  与  $(i-1)$  有极好的线性关系, 所以, 可以用两次顶空萃取, 而不是 9 次, 来测定苯乙烯的含量, 这样会简化分析。而在常规分析中, 上述分析过程只是作为方法开发的第一步。在此基础上, 我们就可以用更简单的一次顶空分

析方法来测定 PS 中的苯乙烯含量。

这时我们可以把上面所分析的样品作为工作标样，首先计算出用于一次顶空分析的校正因子  $f_i$ ：

$$f_i = \frac{W_i}{W_s} \times \frac{A_s}{A_i} = \frac{92.71}{241.5} \times \frac{756\,587}{478\,194} = 0.607\,3$$

以此为标准就可对任何其他 PS 样品进行分析。注意，此时所用校正因子（0.607 3）不同于多次顶空萃取分析（0.306 9）。因为用多次顶空萃取技术时不存在基质效应，其校正因子只是对检测器响应值的校正，而一次顶空分析所用校正因子则不仅对检测器的响应值进行校正，还要对基质效应进行校正。

如果对一个新的 PS 样品，我们用上述同样的样品处理（取 200mg）和分析方法，一次顶空分析得到苯乙烯和 MOE 的峰面积分别为 276 000 和 756 000，那么，其中苯乙烯的含量就可计算为

$$W_i = W_s f_i \frac{A_i}{A_s} = 0.241\,5 \times 0.607\,3 \times \frac{276\,000}{756\,000} \text{mg} = 0.053\,4 \text{mg}$$

$$0.053\,4 \times 10^3 / 0.2 \mu\text{g/g} = 267 \mu\text{g/g}$$

### 3. 用多次顶空分析外标法定量

如果用外标法定量，我们也可以先采用多次顶空萃取技术来开发方法。这时，可按前面所讲的方法配制标样（含苯乙烯 181.5 $\mu\text{g}$ ）和样品，只是不需要再加内标物 MOE。如果也用四次顶空萃取分析，那么，苯乙烯的总峰面积就为 3 897 588，故外标校正因子  $f_i$  为：

$$f_i = 181.5 / 3\,897\,588 = 4.656\,7 \times 10^{-5}$$

实际样品 9 次顶空萃取所得苯乙烯的总峰面积为 1 949 378，苯乙烯的含量为

$$W_i = 4.656\,7 \times 10^{-5} \times 1\,949\,378 = 90.8 \mu\text{g}$$

$$90.8 / 0.2 = 454 \mu\text{g/g}$$

可见，外标法与内标法所得结果 464 $\mu\text{g/g}$  相差仅为 2%。

应当指出，上述用多次顶空萃取技术和外标法分析中并未考虑样品体积的问题。事实上，因为标样 2 $\mu\text{l}$  是全部汽化的，故其顶空体积与样品瓶容积相等，而实际样品中，因为有 200mg PS 占据一定的体积，其

顶空体积小于样品瓶容积。严格地讲，应对这一体积差进行校正，即总峰面积应乘以一个样品体积校正系数  $f_v$ ：

$$f_v = V / (V - V_s)$$

式中， $V$  为样品瓶容积， $V_s$  为样品体积。

上例中若 PS 的密度取  $1\text{g/ml}$ ，则  $200\text{mg}$  样品的体积为  $0.2\text{ml}$ 。

$$f_v = 22 / (22 - 0.2) = 1.009$$

经此校正后，苯乙烯的含量为  $458\mu\text{g/g}$ ，与内标法结果仅差  $1.3\%$ 。

在实际工作中，当样品体积与样品瓶容积相比很小（如前者小于后者的  $1\%$ ）时，可不进行体积校正。

同样的道理，我们可将此样品作为工作标样，用外标法测定任何 PS 样品中的苯乙烯含量，这时校正因子应为  $f_i = 90.8 / 478.194 = 1.9 \times 10^{-4}$ 。如果在相同的条件下，用一次顶空分析得到苯乙烯的峰面积为  $276\,000$ ，那么，其含量就为：

$$W_i = 1.9 \times 10^{-4} \times 276\,000\mu\text{g} = 52.44\mu\text{g}$$

$$\frac{52.44}{0.2}\mu\text{g/g} = 262\mu\text{g/g}$$

这与用一次顶空分析，内标法道理所得结果相比，也只差  $2\%$ 。

#### 4. 用 PS 溶液进行测定

PS 可溶解在 DMF 中，然后以此溶液为样品，采用内标法、外标法或标准加入法均可测定苯乙烯的残留量。具体方法是将  $200\text{mg}$  苯乙烯溶于  $2\text{ml}$  DMF 中。然后根据所用定量方法处理样品，就可用顶空 GC 分析。这样做的好处是样品的平衡时间大为缩短。据文献 [2] 报道，PS 的 DMF 溶液在  $75^\circ\text{C}$  时达到气液完全平衡所需的时间为  $100\text{min}$ ，而固体 PS 样品在此温度下的平衡时间长达  $20\text{h}$ 。

然而，用溶液方法的最大缺点是降低了分析灵敏度。因为溶剂用量往往是固体体积的  $10$  倍以上，且待测组分在溶液中的溶解度一般都大于在固体中的溶解度，从而使蒸气压降低。所以，一般溶液方法的灵敏度要比固体方法低  $1$  个数量级。

#### （三）医疗设备中残留环氧乙烷的测定

环氧乙烷 (EO) 被用于医疗设备的消毒，但它是一种已知的致癌

物。所以,有关法规要求用顶空 GC 方法测定经消毒的医疗设备中 EO 含量。作为方法开发,我们可以用未接触 EO 的医疗设备材料作标样的基质,用多次顶空萃取技术内标或外标定量法来测定。现在我们用标准加入法来测定聚氯乙烯(PVC)和高密度聚乙烯(HDPE)制成的医疗设备经消毒后的残留 EO。

### 1. 单点标准加入法

(1) 标准储备溶液配制 以高纯度(HPLC 级)甲醇为溶剂,对市售 EO 的甲醇溶液进行稀释,以得到 1mg/ml 的 EO 标准溶液。配制过程要快,避免甲醇或 EO 的挥发。然后将此标准溶液分装于玻璃样品瓶中密封,冷藏保存。注意每个样品瓶要尽可能充满,以最大限度地减小瓶内顶空体积,但不要让溶液接触到瓶盖的密封垫。

(2) 分析用标样和样品的制备 将待测材料 PVC 和 HDPE 冷冻粉碎,取粉末样品各两份,每份 1g。同一材料的两份样品量应严格一致(为什么?)。将上述样品置于 20ml 的顶空样品瓶中,其中两份(PVC 和 HDPE 各一份)中各加入 1 $\mu$ l 标准溶液(加入前应使溶液达到室温),另两份中各加入 1 $\mu$ l 纯甲醇(为什么?)。这样,前两份为标样,后两份则为样品。

(3) 顶空分析条件 HP7694 自动顶空进样器,平衡温度 100 $^{\circ}$ C,平衡时间 60min;阀体(包括样品定量管)温度 105 $^{\circ}$ C。输送管和连接管温度 105 $^{\circ}$ C;样品瓶加压 10psi,加压时间 0.5min;定量管体积 1ml,充样时间 0.15min,进样时间 2-3min。

HP 6 890 GC, 30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.5 $\mu$ m PEG-20M 毛细管柱,柱温 30 $^{\circ}$ C;分流进样口 105 $^{\circ}$ C,分流比 50:1, FID 检测 200 $^{\circ}$ C。

(4) 分析结果 图 6-9 为 EO 的顶空 GC 图,表 6-7 列出了 4 个样品的峰面积数据。

表 6-7 4 个样品的 EO 测定结果

| 样 品      | $A_{s1}$ PVC 标准<br>+ 1 $\mu$ gEO | $A_1$<br>PVC | $A_{s2}$ HDPE 标准<br>+ 1 $\mu$ gEO | $A_2$<br>HDPE |
|----------|----------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------|
| 峰面积/积分单位 | 7.04                             | 3.04         | 9.04                              | 3.85          |



设未加入标准 EO 时, 材料中含 EO 为  $W_i$ , 峰面积为  $A_i$ , 加入  $W_s$  的 EO 后, 峰面积为  $A_s$ , 则

$$\frac{W_i}{A_i} = \frac{W_s}{A_s - A_i} \quad \text{即 } W_i = \frac{A_i \cdot W_s}{A_s - A_i}$$

故可算得上述样品 PVC 中含 EO 为

$$3.04 \times 1 / (7.04 - 3.04) \mu\text{g} = 0.76 \mu\text{g}, \text{ 即 } 0.76 \mu\text{g/g};$$

$$\text{HDPE 中则为: } \frac{3.85}{(9.04 - 3.85)} \mu\text{g} = 0.74 \mu\text{g}, \text{ 即 } 0.74 \mu\text{g/g}$$

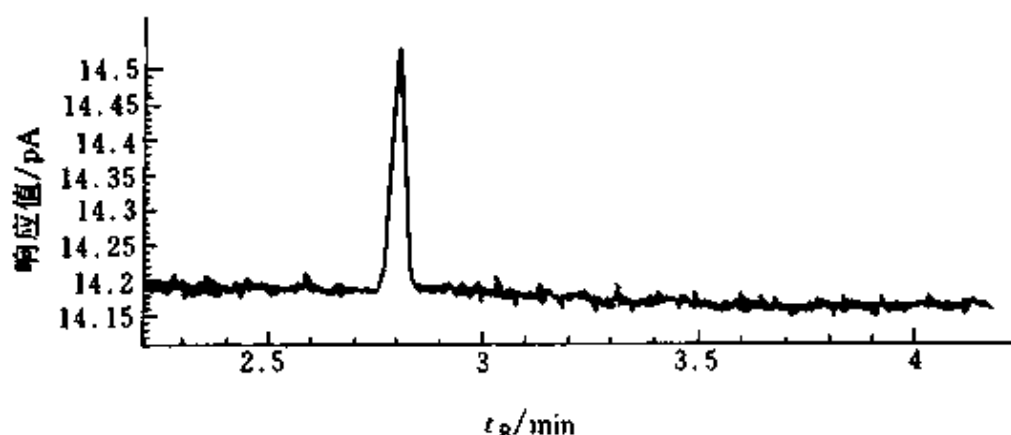


图 6-9 EO 的顶空 GC 分析图  
(分析条件见正文)

## 2. 多点标准加入法

上述单点标准加入法的测定准确度取决于所测浓度范围内检测器的响应线性。换句话说, 只有检测器的线性范围涵盖了所测浓度范围时, 单点标准加入法的准确度才是有保证的。所以, 作为方法开发, 必须验证这一线性关系, 然后就可以在常规分析中采用该单点标准加入法。多点标准加入法就用于验证这种线性关系。

多点标准加入法需要一系列浓度的样品, 我们可按照上述样品制备方法, 在 PVC 中加入不同量的 EO, 从而获得表 6-8 所列的 4 个样品, 图 6-10 为测得的峰面积对 EO 加入量的曲线。

图 6-10 为直线, 可以表示为

$$A_s = aW_s + b$$

式中的  $A_s$  为峰面积,  $W_s$  为标准加入量,  $a$  为斜率,  $b$  为截距。

从标准加入法的基本关系我们可以导出类似的直线方程:

$$\frac{W_i}{A_i} = \frac{W_i + W_s}{A_s} \quad \text{即} \quad A_s = \frac{A_i}{W_i} W_s + A_i$$

两式对比,  $a = A_i/W_i$ ,  $b = A_i$

故  $W_i = A_i/a = b/a$

根据线性回归结果就可算出原样品中的 EO 含量。从图上看, 当  $A_i$  等于 0 时, 直线与横坐标的交点 (绝对值) 就等于原样品中 EO 的含量, 此例中为  $0.75\mu\text{g/g}$ 。

一些药品中残留有机溶剂也常用上述顶空 GC 分析方法, 如美国药典方法 USP Method 467, 读者可参看下面文献[3]和[4]。

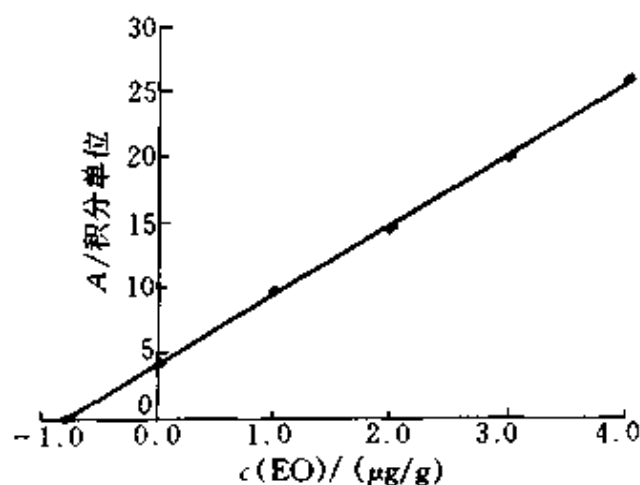


图 6-10 PVC 中 EO 的标准加入曲线

表 6-8 多点标准加入法所用样品

| 编号 | 加入 EO 标液量/ $\mu\text{l}$ | 加入纯甲醇量/ $\mu\text{l}$ | EO 含量/ $(\mu\text{g/g})$ |
|----|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 0  | 0                        | 4                     | 0                        |
| 1  | 1                        | 3                     | 1                        |
| 2  | 2                        | 2                     | 2                        |
| 3  | 3                        | 1                     | 3                        |
| 4  | 4                        | 0                     | 4                        |

#### (四) 其他应用举例

上面我们已通过实例介绍了顶空 GC 的某些应用, 下面再举几个简单的应用实例。

##### 1. 啤酒中有机挥发物的静态顶空 GC 分析

啤酒的质量指标之一是其气味, 而气味主要由挥发性醇类和酯类的含量决定, 故啤酒生产企业可用顶空 GC 来检验其产品质量。通常要分析的是正丙醇、异丁醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、乙酸乙酯和乙酸异戊酯等, 方法如下。

(1) 样品制备 在  $-4 \sim +4^\circ\text{C}$  的温度下先配制上述 6 种化合物的标准溶液, 用 99.95% 纯度的乙醇作溶剂。标样浓度为正丙醇  $12\text{mg/L}$ 、异丁醇  $10\text{mg/L}$ 、2-甲基丁醇  $20\text{mg/L}$ 、3-甲基丁醇  $45\text{mg/L}$ 、乙酸乙酯

12mg/L 和乙酸异戊酯 2mg/L (啤酒风味不同, 6 种化合物的含量会有变化)。

用正丁醇作内标, 用 99.95% 纯度的乙醇配制浓度为  $\varphi=1.6\%$  的标准溶液。

取 10ml 的 6 组分标准溶液转移到 20ml 顶空样品瓶中, 加入 25 $\mu$ l 内标溶液, 迅速加盖密封。此样品用于测定定量校正因子。

取 10ml 啤酒样品置于 20ml 顶空样品瓶中, 加入 25 $\mu$ l 内标溶液, 迅速加盖密封。此样品用于测定啤酒中的挥发性醇和酯。为保证分析结果的可靠, 往往要制备数份药品, 最后计算平均结果。

(2) 顶空条件 平衡温度 50 $^{\circ}$ C, 平衡时间 30min; 输送管和连接管温度 65 $^{\circ}$ C, 阀体 (包括定量管) 温度 76 $^{\circ}$ C; 加压 130kPa, 加压时间 0.13min; 定量管充样时间 0.15min, 定量管平衡时间 0.05min。

(3) 色谱条件 30m $\times$ 0.32mm $\times$ 1.2 $\mu$ mSE-54 毛细管柱, 柱温用液态二氧化碳冷却, 初始温度 12 $^{\circ}$ C, 恒温 2min, 以 7 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C, 再以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 保持 2min; 载气为氮气, 37cm/s; 不分流进样 200 $^{\circ}$ C (0.5min 打开分流阀), FID 检测 250 $^{\circ}$ C。

(4) 结果 图 6-11 为典型的啤酒气味分析结果, 定量计算结果 (略)。

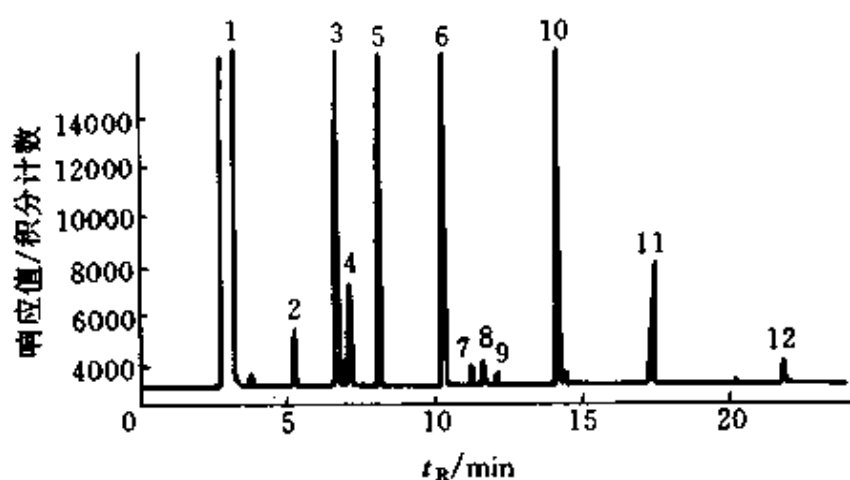


图 6-11 典型的啤酒气味顶空 GC 分析结果  
(条件见正文)

色谱峰: 1—乙醇; 2—正丁醇; 3—乙酸乙酯; 4—异丁醇; 5—正丁醇 (内标); 6—3-甲基丁醇; 7—2-甲基丁醇; 8—乙酸异丁酯; 9—丁酸乙酯; 10—乙酸异戊酯; 11—己酸乙酯; 12—辛酸乙酯

## 2. 变压器故障早期诊断

高压输电变压器可能出现电弧、过热或局部放电等问题，而这些问题总是导致绝缘材料及矿物油的分解。结果产生一些可全部或部分溶解在变压器油中的挥发性气体，如氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷等。变压器油与空气接触也会使油中含有氧气、氮气和二氧化碳。这些挥发性气体的存在与变压器的故障有直接关系，故电力部门要定期测定变压器油中这些气体的含量，以便早期诊断故障，采用相应措施，避免更严重事故的发生。美国 ASTM 的 D 3612 方法 A 或 B 就规定用真空气体萃取方法来测定变压器油中的挥发性气体。我们下面介绍顶空 GC 分析变压器油的方法，该方法可达到与 ASTM 方法相同的测定精度，且有更高的灵敏度，更短的分析时间，还简化了样品处理。

(1) 样品制备 首先应制备空白样品，方法是将变压器油置于烧瓶中，然后放在超声波水浴中，将烧瓶与真空系统相连，在超声波作用下，连续抽真空 48h。这样就可脱去油中的待测气体组分。可用 GC 分析来证明空白样品中的气体含量极低（见表 6-10）。

将标准气体按一定浓度溶于空白样品中，形成外标储备液。使用时再用空白样品稀释该储备液，使气体浓度处于  $1\sim 50\mu\text{l/L}$  之间。可以配制一系列浓度的外标溶液，以便绘制工作曲线。

采用 20ml 的顶空样品瓶，使用前用氩气将瓶中空气吹走。然后取 15ml 外标样品和 15ml 待测油样分别置于顶空瓶中，迅速加盖密封，并使用内衬聚四氟乙烯的密封垫。最后置于顶空进样器上平衡后进样分析。

(2) 仪器与条件 图 6-12 为分析变压器油的顶空 GC 装置图，采用两根色谱柱，Carboxen PLOT 柱用于分离轻质烃；5A 分子筛 PLOT 柱用于分离永久气体氧气、氢气和氮气。两根柱之间接一个六通阀。通过切换来控制两根柱流出物进入检测器的顺序。同时，采用两个检测器串联，TCD 检测永久气体，FID 检测烃类。在 FID 前面连接一个镍催化管，以将二氧化碳转化为甲烷。因为要分析永久气体，故采用氩气为载气。顶空和色谱条件如下：

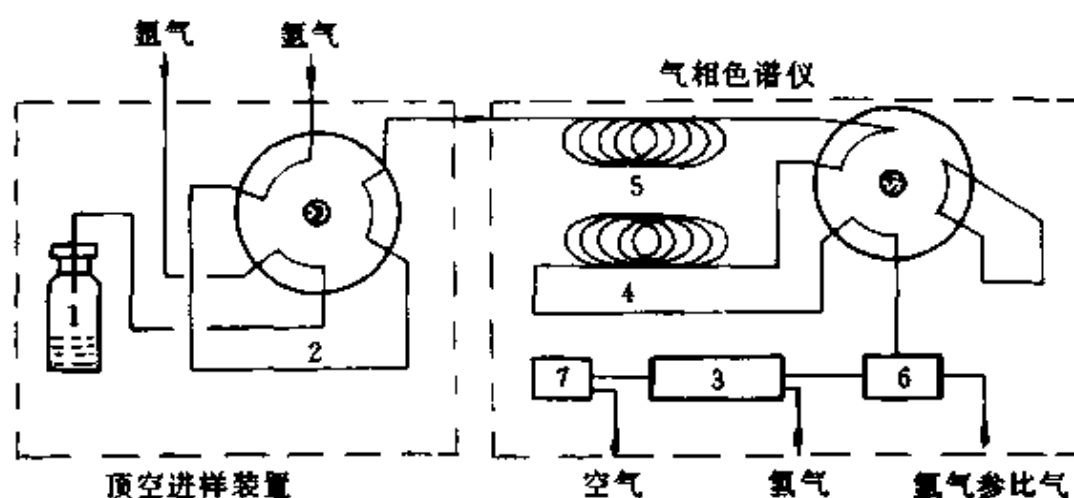


图 6-12 分析变压器油的顶空 GC 装置示意图

1—样品瓶；2—样品定量管；3—镍催化管；4—5A 分子筛柱；

5—Carboxen 柱；6—TCD；7—FID

色谱柱  $130\text{m} \times 0.53\text{mm}$  Carboxen TM 1006 PLOT 柱，色谱柱 II  $25\text{m} \times 0.53\text{mm}$  5A 分子筛 PLOT 柱。初始柱温  $40^\circ\text{C}$ ，恒温 3min，以  $24^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $170^\circ\text{C}$ ，保持 2min，再以  $24^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $340^\circ\text{C}$ ，保持 5min。载气为氦气， $12\text{ml}/\text{min}$ ；检测器温度：TCD  $250^\circ\text{C}$ ，FID  $350^\circ\text{C}$ 。六通阀切换时间为：0~3.6min 两柱串联，3.6~8min 分子筛柱旁路，8~10min 两柱串联，10~23min 分子筛柱旁路。

顶空样品瓶 20ml，充样 15ml。平衡温度  $70^\circ\text{C}$ ，平衡时间 30min（快速搅拌混合）；加压 600kPa（0.6bar），加压时间 0.25min，压力平衡时间 0.25min，定量管 2.5ml，充样时间 0.25min，进样时间 0.9min，阀体及定量管温度  $150^\circ\text{C}$ 。

（3）分析结果 由于采用了自动顶空进样器的快速搅拌混合功能，从而使样品平衡时间大为缩短（若不用搅拌，则需 180min 的平衡时间）。图 6-13 为分析所得标样的色谱图，可见 14min 即可完成分析。色谱柱在  $250^\circ\text{C}$  保持 5min 是为了将柱内可能滞留的高沸点组分吹出，以避免干扰下次分析。加上柱箱降温时间，色谱分析周期为 25min。这样，第一个样品从开始平衡算起，共用 55min。此后每个样品用 25min 即可（第一个样品进样后就开始平衡第二个样品）。

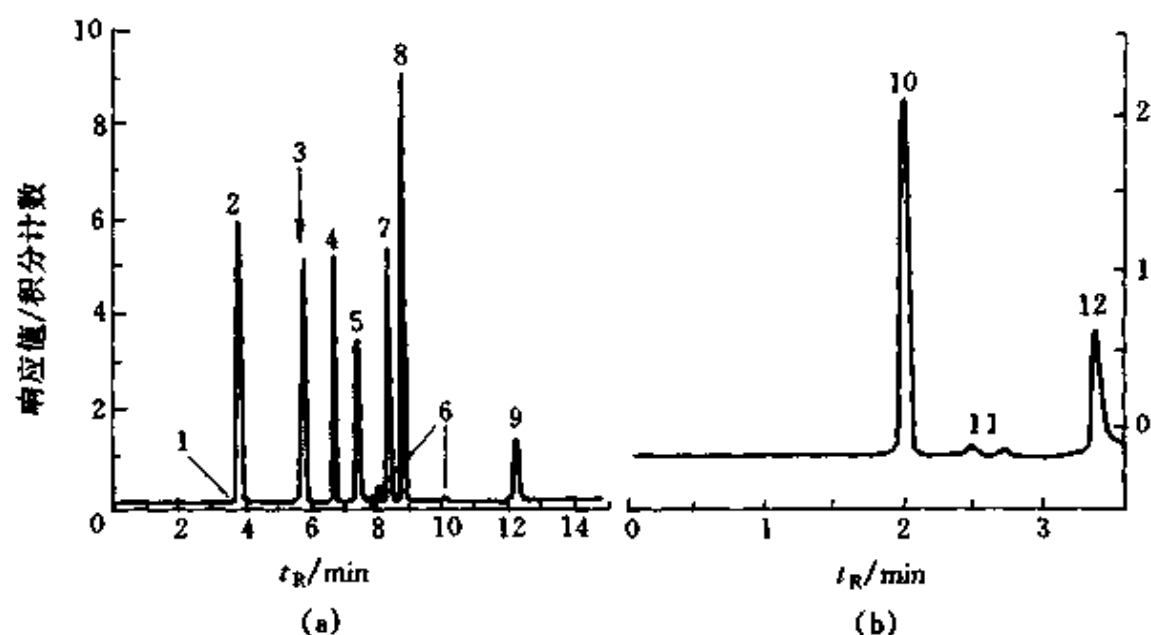


图 6-13 变压器油标准样品的顶空 GC 图

(a) FID 信号; (b) TCD 信号

分析条件见正文

数据处理用外标法计算(略)。实验证明,顶空 GC 方法与 ASTM D 3612 方法所得结果有很好的相关性,且分析灵敏度更高。表 6-9 列出了有关数据。

表 6-9 变压器油分析有关数据

| 组 分                          | 空白样品中的<br>浓度/( $\mu\text{g/g}$ ) | 顶空 GC 检测<br>限/( $\mu\text{g/g}$ ) | ASTM D 3612 方法检测限/( $\mu\text{g/g}$ ) |      |
|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------|
|                              |                                  |                                   | 方法 A                                  | 方法 B |
| 氢气( $\text{H}_2$ )           | <0.6                             | 0.6                               | 5                                     | 20   |
| 氧气( $\text{O}_2$ )           | 17.0                             | 11.0                              | 50                                    | 500  |
| 氮气( $\text{N}_2$ )           | 24.0                             | 11.2                              | 50                                    | 500  |
| 甲烷( $\text{CH}_4$ )          | <0.6                             | 0.06                              | 1                                     | 1    |
| 一氧化碳( $\text{CO}$ )          | 1.6                              | 0.09                              | 25                                    | 2    |
| 二氧化碳( $\text{CO}_2$ )        | 8.8                              | 0.1                               | 25                                    | 2    |
| 乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) | <0.05                            | 0.05                              | 1                                     | 1    |
| 乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) | <0.04                            | 0.04                              | 1                                     | 1    |
| 乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) | <0.04                            | 0.04                              | 1                                     | 1    |
| 丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) | <0.1                             | 0.2                               | 1                                     | 1    |

### 3. 特殊应用

除了作为分析方法以外,顶空 GC 还有多种特殊的应用,表 6-10 举出一些典型的例子,有兴趣的读者可参看有关文献。

表 6-10 顶空 GC 的特殊应用举例

| 应 用            | 参 考 文 献 |
|----------------|---------|
| 测定物质的蒸气压       | 5,6,7   |
| 测定活度系数         | 8,9     |
| 测定其他物化参数,如焓、熵等 | 10,11   |
| 测定分配系数         | 12      |
| 化学反应常数测定       | 13      |

## 第三节 动态顶空色谱技术与应用

### 一、吹扫-捕集进样技术的基本原理

动态顶空是相对于静态顶空而言的。与静态顶空不同,动态顶空不是分析处于平衡状态的顶空样品,而是用流动的气体将样品中的挥发性成分“吹扫”出来,再用一个捕集器将吹扫出来的物质吸附下来,然后经热解吸将样品送入 GC 进行分析。因此,通常称为吹扫-捕集(Purge & Trap)进样技术。我们在下文也采用这一术语。这一技术的特点及与静态顶空的比较已在第一节讨论过,此处不再重复。

在绝大部分吹扫-捕集应用中都采用氮气作为吹扫气,将其同通入样品溶液鼓泡。在持续的气流吹扫下,样品中的挥发性组分随氮气逸出,并通过一个装有吸附剂的捕集装置进行浓缩。在一定的吹扫时间之后,待测组分全部或定量地进入捕集器。此时,关闭吹扫气,由切换阀将捕集器接入 GC 的载气气路,同时快速加热捕集管使捕集的样品组分解吸后随载气进入 GC 分离分析。所以,吹扫-捕集的原理就是:动态顶空萃取—吸附捕集—热解吸—GC 分析。

吹扫-捕集进样技术广泛应用于环境分析,如饮用水或废水中的有机污染物分析。也用于食品中挥发物(如气味成分)的分析。显然,许多用吹扫-捕集技术分析的样品也可以用静态顶空技术分析,只是前者

灵敏度较高，且可分析沸点相对高（蒸气压低）的组分。还有吹扫-捕集一般比静态顶空的平衡时间短。

## 二、吹扫-捕集进样装置

图 6-14 所示为典型的吹扫-捕集进样器气路原理图。液体样品（如水）加入样品管中（用量为 5~20ml）。通过样品管下部的玻璃筛板渗

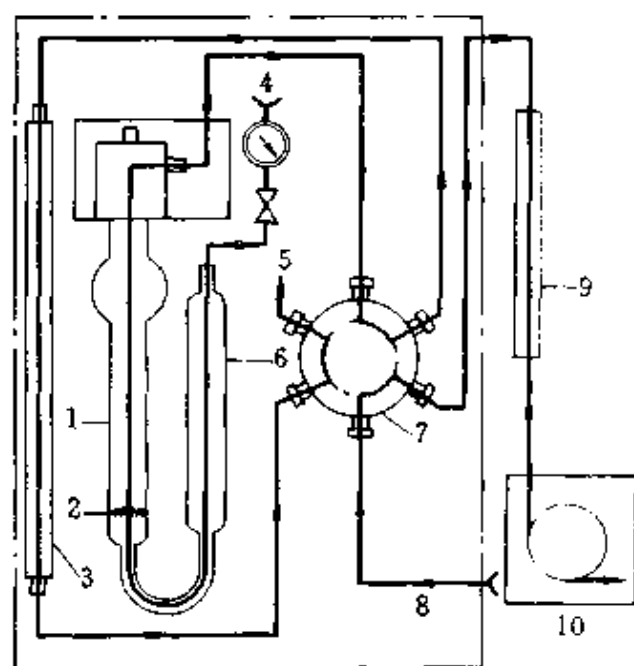


图 6-14 吹扫-捕集进样装置气路图

- 1—样品管；2—玻璃筛板；3—吸附捕集管；  
4—吹扫气入口；5—放空；6—储液瓶；  
7—六通阀；8—GC 载气；9—可选择  
的除水装置和/或冷阱；10—GC

入储液管，直到两边的液面达到同一水平。然后打开吹扫气阀，气体通过储液管，经玻璃筛板后分散成小气泡，吹扫气流的大小由一调节阀控制。吹扫出的挥发性成分随载气进入捕集器，其中常填充有 Tenax、硅胶或活性炭。捕集器尺寸一般为 30cm 长，3mm 内径的不锈钢管。在此吹扫过程中，液体样品将在吹扫气的作用下全部进入样品管。

当吹扫过程结束后，关闭吹扫气阀，同时转动六通阀，载气就通过捕集管进入 GC。注意此时捕集管中的气流方向与吹扫过程的方向相反。然后，捕集管加热装置开始工作（多用电加热），迅速达到解吸温度（200~800℃），样品以尽可能窄的初始谱带进入色谱柱。吹扫-捕集进样装置与 GC 的连接方式与静态顶空系统相似。连接管要保持在一定的温度，以避免样品组分冷凝。用填充柱和大口径柱时，输送管接在填充柱进样口，用常规毛细管柱时接在分流/不分流进样口。

吹扫-捕集技术分析的样品多为水溶液。吹扫过程中往往有大量的水蒸气进入捕集管，如果这些水进入色谱柱，势必影响分离结果和定量准确度，故在捕集管中除装有有机物吸附剂外，还常常装有部分吸



水性强的硅胶,以减少进入色谱柱的水分。如果这样仍不能满足 GC 分析的要求,还可在 GC 之前连接一个干燥管或吸水管,以便更有效地除去水。

与静态打开类似,吹扫-捕集进样也采用冷冻富集技术来提高整个系统的分离能力。它可以通过在 GC 之前连接一个冷冻装置或者采用静态顶空技术所用的方法来实现。

### 三、吹扫-捕集操作条件选择

#### 1. 温度

吹扫-捕集分析中有三个温度需要控制,第一个是样品吹扫温度。水溶液大多在室温下吹扫,只要吹扫时间足够长,就能满足分析要求。有时为缩短吹扫时间,也可对样品加热,但升高温度的副作用的增加了水的挥发。对于非水溶液,如某些肉类食品,则采用高一些的吹扫温度。

第二个是捕集器温度。这里又有吸附温度和解吸温度之别。吸附温度常为室温,但对不易吸附的气体也可采用低温冷冻捕集技术。即用冷气、液态二氧化碳或液氮控制捕集管的温度。至于解吸温度,是吹扫-捕集技术的重要参数,应依据待测组分的性质和吸附剂的性质来优化确定。商品化自动吹扫-捕集进样器的解吸温度最高可达450°C,但大部分环境分析的标准方法(如美国 EPA 方法)均采用200°C左右的吹扫温度。

第三个是连接管路的温度,它应足够高以防止样品冷凝。环境分析常用的连接管温度为80~150°C。

#### 2. 吹扫气流速与吹扫时间

吹扫气流速取决于样品中待测物的浓度、挥发性、与样品基质的相互作用(如溶解度)以及其在捕集管中的吸附作用大小。用氦气时,流速范围为20~60ml/min。用氮气时可稍高一些,但氮气的吹扫效果不及氦气。原因是氮气在水中的溶解度比氦气大。注意,吹扫流速太大时会影响样品的捕集,造成样品组分的损失。

解吸时的载气流速主要取决于所用色谱柱。用填充柱时为30~40ml/min;用大口径柱时为5~10ml/min;用常规毛细管柱时则要按分

流或不分流模式来设置载气流速。

吹扫时间是吹扫-捕集技术的重要参数之一,须根据具体样品来优化确定。原则上讲,吹扫时间越长,分析重现性和灵敏度越高。但考

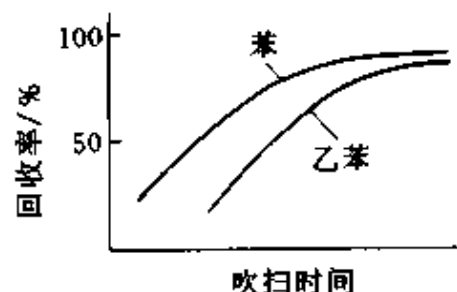


图 6-15 吹扫-捕集回收率曲线

考虑到分析时间和工作效率,应在满足分析要求前提下,选择尽可能短的吹扫时间。实际工作中可通过测定标准样品的回收率来确定吹扫时间。比如要测定废水中的苯和乙苯等污染物,可用未被污染的干净水作空白样品,定量加入待测物,然后通过实验绘制不同吹扫时间的回收率曲线,如图 6-15 所示。通常要求回收率 $>90\%$ 。环境分析中吹扫时间一

般为 10min 左右。

#### 四、影响分析精度的因素

影响吹扫-捕集分析结果的因素不外乎两部分,一是吹扫-捕集进样器本身,二是 GC 条件。前者包括样品处理、吹扫时间、吹扫气流速和解吸温度等,故这些条件都应严格控制其重现性,采用自动吹扫-捕集进样器时,样品的处理往往是影响分析精度的主要因素。所以,从采样、保存到定量加入样品管,都要严格操作,且保证不被污染。

至于 GC 的操作,与普通 GC 相同,请参看有关章节。需要强调的是,吹扫-捕集技术的分析重现性往往比静态顶空技术低,所以推荐使用内标法或标准加入法进行定量,以减小操作条件波动对结果的影响。

#### 五、吹扫-捕集进样技术的应用

吹扫-捕集技术在环境分析中应用最为成熟,比如饮用水、废水、海水、土壤中的挥发性有机物分析,吹扫-捕集多为首选技术。表 6-11 列举了美国环保署(EPA)的几种采样吹扫-捕集进样技术的方法,下面我们给出几个具体的分析例子。

##### (一) 废水中挥发性芳烃的分析——EPA 方法 602

EPA 方法 602 是专门用来分析工业废水和城市废水中的 7 种挥

发性芳烃的(图 6-16), 要求使用吹扫-捕集进样技术。分析条件如下:

捕集管: Tenax-硅胶-活性炭, 温度 35°C; 吹扫时间: 11min, 吹扫气流: 氮气, 38ml/min; 解吸温度: 220°C, 解吸时间: 5min; 色谱柱: 30m×0.53mm×3μm HP-624, 柱温: 40°C 恒温 4min, 然后以 4°C/min 持续升温至 180°C, 保持 5min; 检测器: FID。

表 6-11 美国环保局(EPA)有关挥发性有机污染物的分析方法

| EPA 方法                                 | 样品基质               | 分析对象       | 进样方式                            | 色 谱 柱          | 检 测 器             |
|----------------------------------------|--------------------|------------|---------------------------------|----------------|-------------------|
| 501                                    | 饮用水                | 三卤代甲烷      | 吹扫-捕集<br>直接进样<br>静态顶空           | 非极性大口径毛细管柱     | ELCD<br>ECD       |
| 502.2<br>8021                          | 饮用水、废水、固体废弃物       | 挥发性有机物     | 吹扫-捕集<br>直接进样<br>静态顶空<br>(用于筛选) | 弱极性或非极性大口径毛细管柱 | ELCD<br>PID       |
| 524.1<br>524.2<br>624.8024<br>8260 CLP | 饮用水<br>废水<br>固体废弃物 | 挥发性有机物     | 吹扫-捕集<br>直接进样<br>静态顶空<br>(用于筛选) | 弱极性或非极性大口径毛细管柱 | MSD               |
| 601                                    | 饮用水、废水             | 挥发性卤代烃     | 吹扫-捕集<br>静态顶空<br>(用于筛选)         | 弱极性或非极性大口径毛细管柱 | ELCD 和 PID<br>ECD |
| 602<br>503.1<br>8020                   | 饮用水、废水<br>固体废弃物    | 挥发性芳烃和不饱和烃 | 吹扫-捕集<br>静态顶空                   | 弱极性大口径柱和常规毛细管柱 | PID               |
| 603<br>8030, 8031                      | 废水<br>固体废弃物        | 丙烯腈和丙烯醛    | 吹扫-捕集<br>或直接进样                  | 极性大口径毛细管柱      | FID               |

图 6-16 为典型的分析色谱图, 所用样品为 5ml 水, 每种芳烃的浓度为 20μg/L。

另外, EPA BTEX 方法可用与方法 602 相同的条件分析废水中的苯、甲苯和二甲苯, 可用 PID 或 FID 检测器。图 6-17 为用 FID 的分析结果, 也用 5ml 水样, 每种芳烃的浓度为 20μg/L。定量方法可采样标准加入法或内标法。

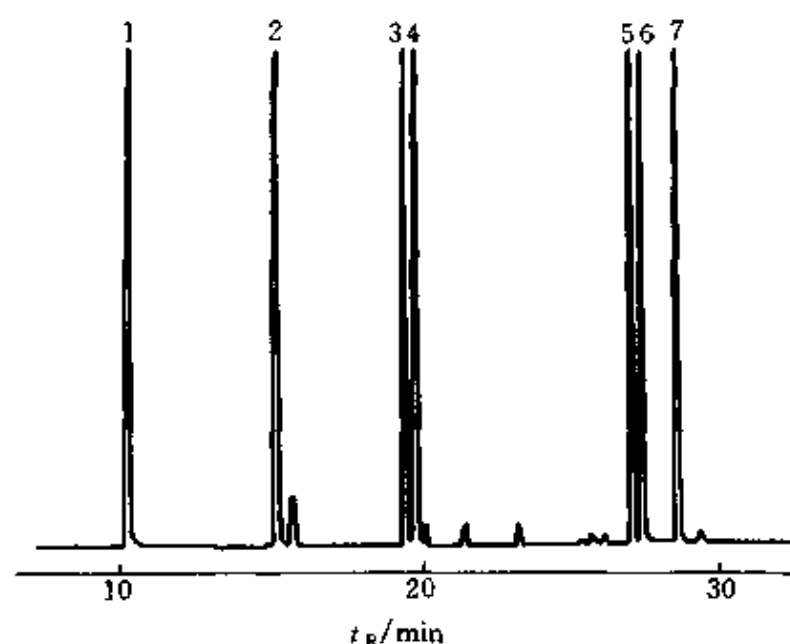


图 6-16 EPA 方法 602 的典型分析结果

色谱峰：1—苯；2—甲苯；3—氯代苯；4—乙苯；5—1,3-二氯苯；6—1,4-二氯苯；7—1,2-二氯苯

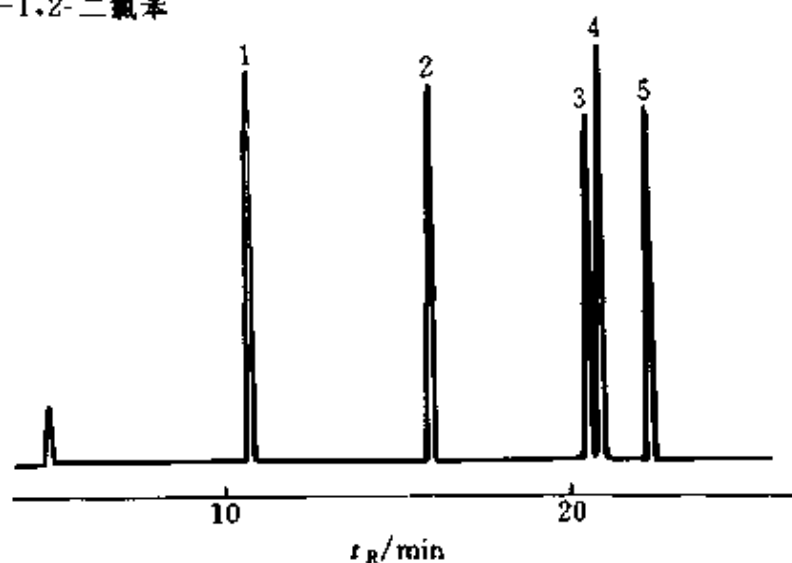


图 6-17 BTEX 方法的典型分析结果

色谱峰：1—苯；2—甲苯；3—乙苯；4—间二甲苯；5—邻二甲苯

## (二) 饮用水中挥发性有机物分析——EPA 方法 502.2

EPA 方法 502.2 采样吹扫-捕集技术和毛细管色谱柱专门分析饮用水中 60 种挥发性有机物，要求使用 ELCD 和 PID 检测器。这是一个比较困难的环境分析项目，所有分析条件都要很好地优化，方可有效分离这 60 种化合物。图 6-18 是一个典型的分析结果，所用分析条件如

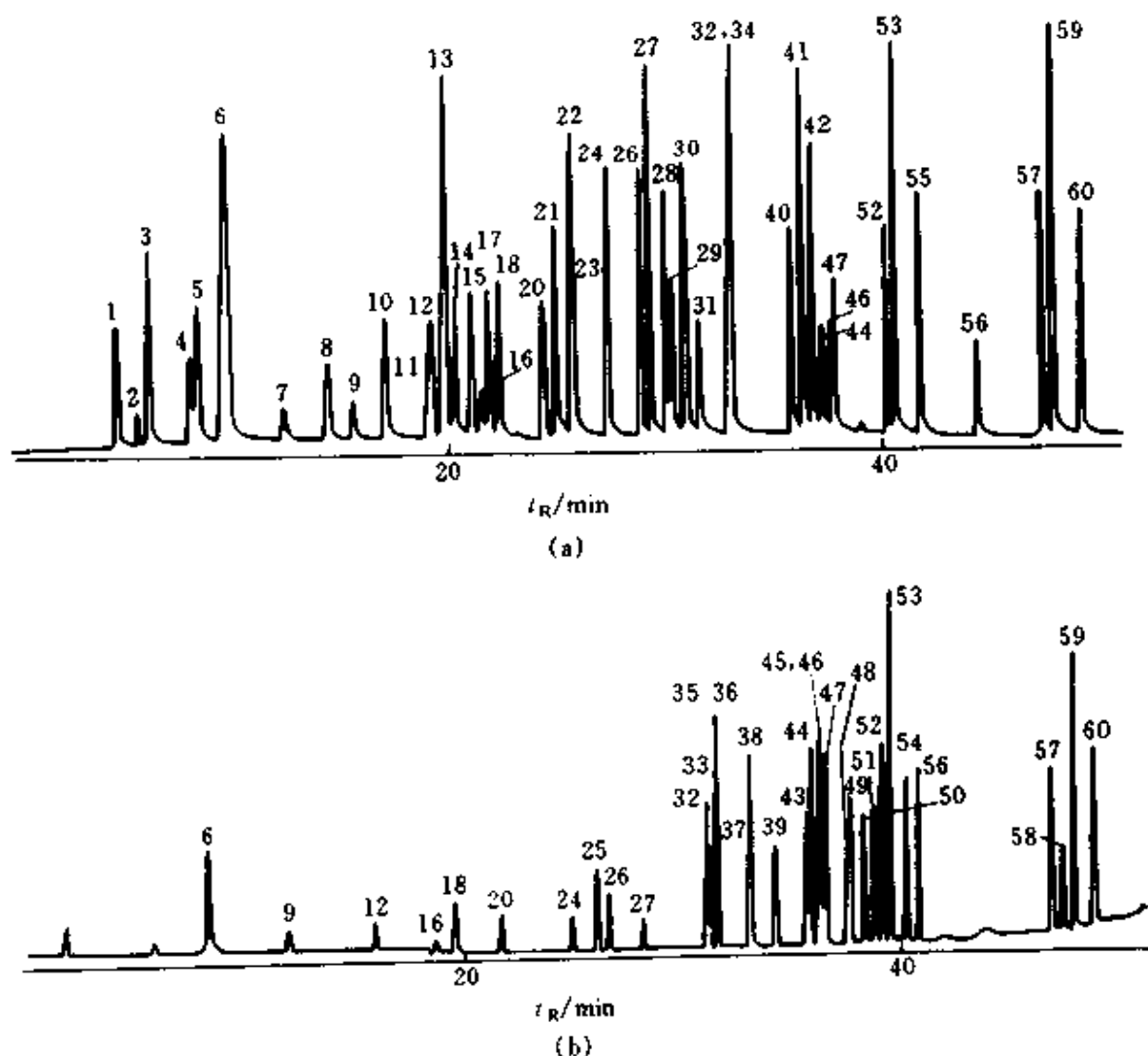


图 6-18 EPA 方法 502.2 的典型分析结果

(a) ELCD 检测器; (b) PID 检测器

色谱峰: 1—二氯二氟甲烷; 2—一氯甲烷; 3—氯乙烯; 4—溴代甲烷; 5—氯代乙烷; 6—三氯一氟甲烷; 7—1,1-二氯乙烯; 8—二氯甲烷; 9—反-1,2-二氯乙烯; 10—1,1-二氯乙烷; 11—2,2-二氯丙烷; 12—顺-1,2-二氯乙烯; 13—氯仿; 14—一溴一氯甲烷; 15—1,1,1-三氯乙烷; 16—1,1-二氯丙烷; 17—四氯化碳; 18—苯; 19—1,2-二氯乙烷; 20—三氯乙烯; 21—1,2-二氯丙烷; 22—一溴二氯甲烷; 23—二溴甲烷; 24—顺-1,3-二氯丙烯; 25—甲苯; 26—反-1,3-二氯丙烯; 27—1,1,2-三氯乙烷; 28—1,3-二氯丙烷; 29—四氯乙烯; 30—二溴一氯甲烷; 31—1,2-二溴乙烷; 32—氯苯; 33—乙苯; 34—1,1,1,2-四氯乙烷; 35—间二甲苯; 36—对二甲苯; 37—邻二甲苯; 38—苯乙烯; 39—异丙苯; 40—溴仿; 41—1,1,2,2-四氯乙烷; 42—1,2,3-三氯丙烷; 43—正丙苯; 44—溴苯; 45—1,3,5-三甲基苯; 46—2-氯甲苯; 47—4-氯甲苯; 48—叔丁苯; 49—1,2,4-三甲基苯; 50—仲丁苯; 51—对异丙基甲苯; 52—1,3-二氯苯; 53—1,4-二氯苯; 54—正丁苯; 55—1,2-二氯苯; 56—1,2-二溴-3-氯丙烷; 57—1,2,4-三氯苯; 58—六氯丁二烯; 59—萘; 60—1,2,3-三氯苯

下：捕集管：Tenax-硅胶-活性炭，温度35℃；吹扫时间：11min，吹扫气流：氮气，38ml/min；解吸温度：280℃，解吸时间：2min；色谱柱：105m×0.53mm RTX Volatiles 柱，柱温：25℃恒温10min，然后以4℃/min 持续升温至210℃，保持5min；检测器：ELCD 和PID。定量方法可采样标准加入法或内标法。

### （三）药物中残留溶剂的分析

药品中的残留溶剂是影响药品质量的重要指标，可以用萃取方法处理药品，然后用GC 分析。如果用顶空方法，就可简化样品处理，加快分析速度。图 6-19 为 100mg 的药物加热到75℃的吹扫-捕集分析典型色谱图，其中有氯仿等多种残留溶剂。采用标准加入法或内标法就可对有关溶剂进行定量分析。分析条件如下：

色谱柱：30m×0.53mmSE-54 毛细管柱，40℃恒温2min，然后以8℃/min 程序升温至125℃。FID 检测。捕集管填料为 Tenax。

有关药物中残留溶剂的动态顶空 GC 分析的详细条件，请参看文献 [14]。

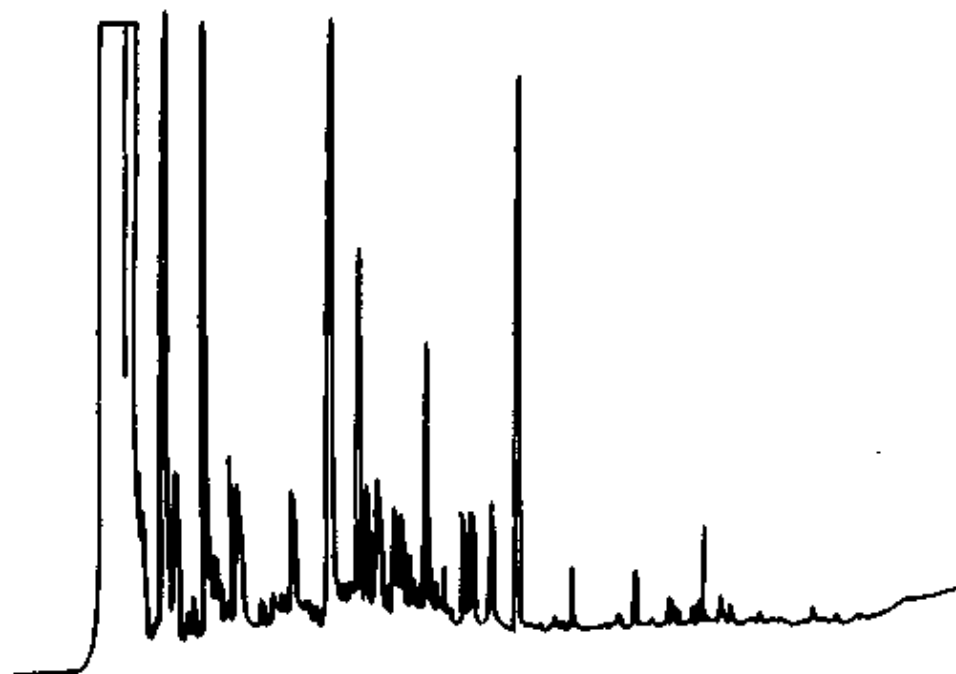


图 6-19 药物中残留溶剂的吹扫-捕集分析 GC 图  
100mg 药剂，75℃ 吹扫 10min

#### (四) 食品的气味分析

由于食品的气味是由挥发性有机物决定的,而这些挥发物很适合于用顶空 GC 分析。可用静态顶空技术,也可用吹扫-捕集方法。在动态顶空分析中,食品样品被置于吹扫-捕集装置的加热室中恒定在某一温度下,与此同时,用氮气吹扫样品。捕集管中填充有 Tenax,用以在室温下捕集吹扫出来的挥发性有机物。吹扫 10min 左右之后,再将捕集管接在氮气气路中吹扫一定的时间,以除去其中的水。最后通过热解吸将样品导入 GC 进行分离分析。由于这些挥发物蒸气压很高,故为减小进入色谱柱的初始样品谱带,可以采样冷冻聚焦方法。详细信息请阅读文献 [15]。

### 第四节 热解吸进样技术与应用

严格地讲,热解吸进样不属于顶空分析,但在仪器方面却与动态顶空有相似之处。即热解吸进样原理与吹扫-捕集技术中的进样原理是一样的,故我们在这里作一简单的介绍。

#### 一、热解吸进样技术

从仪器方面讲,热解吸是将固体样品或吸附有待测物的捕集管置于热解吸装置中。该装置与 GC 直接连接,载气通过热解吸装置进入 GC。当热解吸装置快速升高温度时,挥发性组分从固体样品或吸附剂中释放出来,随载气进入 GC 进行分离分析。可见,热解吸进样可以被看作是吹扫-捕集进样的一部分。

热解吸装置可以是一个独立的热解吸器,也可以用吹扫-捕集进样器的捕集管加热装置。在后一种情况下,热解吸进样就是吹扫-捕集进样的一种特例。热解吸装置还可用直接装在 GC 进样口的热裂解装置(见第七章),此时它又可作为裂解进样技术的一个特例。

热解吸进样的操作参数主要是解吸温度、解吸时间、载气流速等。解吸温度要求严格控制升温速率和最终温度。升温速率越快、最终温度越高,解吸速度就越快,进入色谱柱的初始样品谱带就越窄。当然,温度上限要受固体样品或吸附剂热稳定性的限制,比如,很多高分子吸附剂在 300°C 以上就会不同程度地分解。所以,常用的解吸温度在

250°C左右。

解吸时间主要取决于待测物与样品基质的作用大小，以及样品颗粒的大小。解吸过程往往是较慢的，需要较长的时间，一般为10s左右。太长的解吸时间会导致初始谱带宽度大大加宽，不利于分离。如果此种情况发生，则需要采用冷冻聚焦等技术来提高分离效率。

解吸过程中载气流速越快，越有利于解吸。但受色谱柱的限制，一般为30ml/min左右。故用毛细管柱时，应采用分流进样模式。这与顶空进样时操作条件的选择是一样的。

## 二、热解吸进样技术的应用

我们这里主要讨论大气有机污染物的分析问题。随着经济的发展，大气污染越来越为人们所关注。这包括室外环境大气和室内工作场所的大气污染，在某些情况下（如化学实验室），后者更为重要。目前常用的气体取样方式是用一个吸附管，其中装有一定量的有机吸附剂（与吹扫-捕集技术中类似，多用活性炭、Tenax和硅胶，或三者的混合物）。取样时，该吸附管接在一个经流量校正的真空泵上，当一定体积

（几十到几千毫升）的大气在真空泵的作用下通过吸附管时，有机物就被“捕集”在吸附管中。然后密封吸附管（必要时在低温下保存），送到分析实验室进行GC或/和GC/MS分析。

当然，我们可以用溶剂将吸附管中的有机物洗脱下来，再经浓缩后送入GC分析。但这样做一是费时，二是有可能造成样品损失。比较理想的选择就是热解吸进样。只要将吸附管置于热解吸装置中，就可快速分析大气中的污染物。图6-20就是这样一个应用实例，是测定某化工厂空气中腈化物的色谱图，其取样方法为：

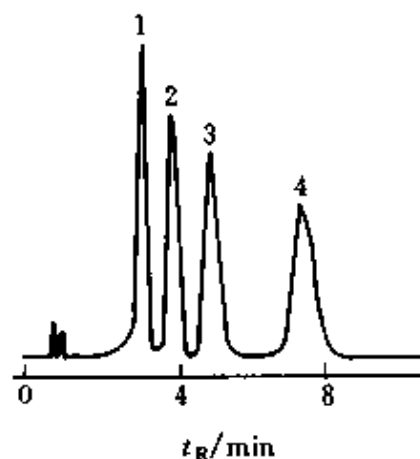


图 6-20 工作场所大气中微量腈化物的热解吸进样  
GC 分析结果

色谱峰：1—丙烯腈；2—乙腈；  
3—丙腈；4—丁腈



取 150mm×3mm 的 U 形不锈钢管, 分别用 10% 的氢氧化钠和盐酸 (1:1) 溶液处理, 用蒸馏水冲洗至中性, 再用甲醇冲洗 5 次, 用氮气吹干。用丙酮将 Chromosorb 102 浸泡 0.5h, 过滤后用丙酮冲洗 3 次, 待丙酮挥发干后, 装入上述不锈钢管, 两端用玻璃毛塞好。这就是用于取样的捕集管。

将捕集管在 240°C 下通氮气 (30ml/min) 活化 10h, 然后接在经流量校正的真空泵上取样。待设定体积的空气通过捕集管后, 取下捕集管, 密封冷藏, 并迅速送到实验室, 置于与 GC 连接的热解吸装置中, 与 240°C 热解吸进样。

色谱条件为: 10% 2,2'-氧二丙腈/Chromosorb W AW (80~100 目), 3m×2mm 不锈钢填充柱, 柱温 60°C, FID 检测, 120°C; 进样口温度 120°C; 载气为氮气, 25ml/min。从图 6-20 可见, 在上述条件下几种腈化物得到了很好的分离。经用标样测定, 四种腈化物的回收率均大于 97%。

## 参 考 文 献

- 1 Kolb B, Ettre L S. *Static Headspace-Gas Chromatography, Theory and Practice*. New York: Wiley-VCH, 1997
- 2 Rohresneider L. *Z Anal Chem*. 1971, 255: 345
- 3 Gray V A. *Pharmacopeial Forum*. 1992, 18: 3205
- 4 USP467 Organic volatile impurities/chemical tests, USP-NF, Seventh supplement, 1992. p3120
- 5 Schoene K, et al. *Fresenius Z. Anal Chem*. 1984, 319: 903
- 6 Hussam A, Carr PW. *Anal Chem*. 1985, 57: 791
- 7 Woodrow J E, Seiber J N. *J Chromatogr*. 1988, 455: 53
- 8 Kolb B. *J Chromatogr*. 1975, 112: 287
- 9 Kolb B, et al. *Phys Chem*. 1977, 81: 1067
- 10 Weidlich U, et al. *J Chem Eng Data*. 1986, 31: 313
- 11 Ioffe B V, Vitenberg A G. *Headspace analysis and related methods in gas chromatography*. New York: Wiley, 1984, p236~263
- 12 Kolb B, Ettre L S. *Static Headspace gas chromatography, theory and practice*. New York: Wiley-VCH, 1997, p260~272

- 13 Kolb B, Ettre L S. Static Headspace-gas chromatography, theory and practice. New York; Wiley-VCH, 1997, p272~276
- 14 Wampler T P, Bowe W. J Chromatogr. Sci. 1985, 23: 64
- 15 Wampler T, et al. Am Lab. 1985, (10): 385

## 第七章 裂解气相色谱及其应用

### 第一节 概 述

#### 一、分析裂解和应用裂解

在化学上有三个意义相近的名词，即裂解、分解和降解。裂解指的是只通过热能将一种样品转变为另外一种或几种物质的化学过程。裂解的结果往往是分子量的降低，但也可能通过各种分子间的反应使分子量增加（如某些交联反应）。裂解也有人称之为热裂解或热解。分解则是指由一种化合物产生两种或两种以上较简单化合物或单质的化学反应。分解反应可以通过加热，也可以由其他方式引发，如光照、超声波、机械作用或化学试剂的作用。仅由热引起的分解称为热分解，有机化合物在高温下的热分解也称为热解或裂解。降解常常是指高分子链转化为小的链段或单体的化学反应，如热降解、机械降解、生物降解和氧化降解等。本节所要讨论的是裂解，即是一个化学过程，它可以包含热降解和热分解反应。

裂解作为一种分析技术是非常古老的（例如，人们很早就知道烤过的食物比未烤的好吃，就是因为食物在烧烤过程中发生裂解而生成了具有芳香气味的挥发性小分子化合物）。现在通常将裂解技术分为应用裂解和分析裂解，前者指以获得裂解产物为目的的大规模生产过程，如石化生产中重油组分的裂解。后者则是指小规模的分析方法，即对微量（微克至毫克级）样品进行裂解，通过对其裂解产物进行各种分离分析来表征原样品。应用裂解和分析裂解是密切相关的两个方面，后者常常是研究前者的有用方法。不过，二者在规模和加热方式上有显著的不同，尽管从理论上讲二者的化学反应过程是很相近的，但并不总是能找到严格的对应关系。

分析裂解方法有多种，可分为化学方法和仪器方法，前者是用经

典的化学方法来分析裂解产物，现在应用很少；后者是用现代仪器方法对裂解产物进行定性定量分析，主要有裂解气相色谱（Py-GC）和裂解质谱（Py-MS）。此外，裂解红外光谱（Py-FTIR）、裂解液相色谱（Py-HPLC）、裂解荧光光谱（Py-FL）和热失重-红外光谱联用（TG-FTIR）也是有效的分析裂解方法。本章就来讨论 Py-GC。

## 二、裂解气相色谱的发展

历史上出现的第一种采用仪器分析的分析裂解方法是 20 世纪 50 年代报道的 Py-MS，但是，由于裂解产物一般为复杂的混合物，未经任何分离直接用 MS 分析时谱图往往很复杂，给准确的定性定量分析造成了困难。1952 年 GC 的出现为分析裂解带来了有效的分离方法，很快就有人将 GC 用于裂解产物的分离分析，但这时只是所谓“脱机”分析。裂解与气相色谱的联机分析（即 Py-GC）是 1959 年报道的，此后 Py-GC 获得了迅速的发展。除最初使用的管式炉裂解器外，又相继出现了热丝裂解器、居里点裂解器、激光裂解器和微型炉裂解器。色谱柱也由填充柱发展到分离能力更高的毛细管柱。在应用方面，Py-GC 最早主要是用于聚合物的分析，后来其应用越来越广，从地球化学到微生物学、从法庭科学到环境保护、从医药分析到考古学，Py-GC 都有成功的应用。国际上从 1965 年开始召开分析裂解学术会议，并于 1979 年开始出版分析和应用裂解杂志（*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*）。在 Py-GC 技术方面，多功能裂解器、自动进样裂解器、多维色谱、浓缩技术得到了广泛的应用。特别是计算机技术的发展，大大提高了分析的自动化程度和数据处理的效率。Py-GC-MS、Py-GC-FTIR、Py-GC-MS-MS 等新技术达到了普遍的应用，数据库的建立也取得了很大的进展，Py-GC 正在科学研究和工农业生产的各个方面发挥着重要的作用。

国内的 Py-GC 研究是从 1978 年起步的，经过 20 多年的努力，已取得了很大的成就。1980 年开始召开全国性的分析裂解学术会议，四种主要的裂解器均已商品化，从事 Py-GC 研究的科技工作者遍及高分子、地球化学、生物医学、法庭科学等领域。虽然总体上国内的研究水平还低于国际先进水平，但差距正在逐步缩小。

### 三、裂解气相色谱的特点

Py-GC 是裂解和 GC 技术的有机结合, 故具有二者的优点:

#### 1. 分析灵敏度高, 样品用量少

采用 GC 的检测器可获得很高的分析灵敏度, 样品用量一般为微克至毫克量级, 若用液体样品, 进样量可达  $0.1 \sim 1 \mu\text{l}$ 。这对样品量很少的分析 (如司法检验) 是极为有利的。

#### 2. 分离效率高, 定量精度高

因为采用了 GC 分离, 特别是用毛细管柱后, 大量的裂解产物可以得到较好的分离, 所以定量精度也相应地得到了提高。这样就可准确分析微量的裂解产物, 使谱图的解析和研究结果更为可靠。

#### 3. 分析速度快, 信息量大

Py-GC 的典型分析周期为半小时, 裂解产物很复杂时, 1h 也就够了。这远比化学分析方法快得多。根据实验结果, 不仅能够对裂解产物进行定性定量分析, 而且能研究样品的结构、裂解机理、热稳定性及反应动力学。

#### 4. 适用于各种样品, 预处理简单

无论是黏稠液体、粉末、薄膜、纤维及弹性体, 还是固化的树脂、涂料及硫化橡胶, 均可直接进样分析, 一般不需要复杂的预处理。样品中的无机填料和少量有机添加剂也不会干扰实验结果。

#### 5. 设备简单, 投资少

将适当的裂解器连接到 GC 仪器上就可进行 Py-GC 分析, 而一台普通裂解器的成本仅为 GC 仪器的 15% 左右。裂解器的操作和维护也相对简单, 因此, 常规 GC 实验室很容易开展 Py-GC 的应用。

当然, Py-GC 也有其局限性, 这主要有: 第一, 由于受 GC 分离特点的限制, 从色谱柱流出的只能是热稳定的、分子量有限的化合物, 故不易检测到不稳定的中间体和难挥发的裂解产物。这对研究裂解机理是有影响的。Py-MS 可在一定程度上弥补 Py-GC 这一不足, 也可用 Py-HPLC 以检测分子量大的裂解产物。第二, 裂解产物的定性鉴定比较费时。虽然各种联用仪器分析, 如 Py-GC-MS 和 Py-GC-FTIR 在这方面有很好的作用, 但往往还需要其他辅助定性方法才能得到可靠的

鉴定结果,况且对普通 GC 实验室来说,购置这些联用仪器来鉴定大量的裂解产物并不是一件容易的事情。第三,裂解是一个复杂的化学过程,很多因素会影响实验结果,这样,要获得良好的重复性就需要严格控制实验条件,就目前的情况而言,重复性尚能令人满意,但实验室间的重现性仍然存在一些问题。所以,实验条件的标准化、数据库的建立和应用是目前 Py-GC 研究的重要课题。

## 第二节 裂解气相色谱原理

### 一、裂解气相色谱分析流程

在特定的环境气氛、温度和压力条件下,高分子以及各种有机物的裂解过程将遵循一定的规律进行。也就是说,特定的样品有其特定的裂解行为,如裂解产物及其分布。这就是 Py-GC 的基础。其分析流程是:将待测样品置于裂解装置内,在严格控制的条件下加热使之迅速裂解成可挥发的小分子产物,然后将裂解产物有效地转移到色谱柱直接进行分离分析。通过产物的定性定量分析,及其与裂解温度、裂解时间等操作条件的关系可以研究裂解产物与原样品的组成、结构和物化性能的关系,以及裂解机理和反应动力学。由此可见,Py-GC 是一种破坏性分析方法。在这个意义上讲,Py-GC 与热分析方法有相似之处。

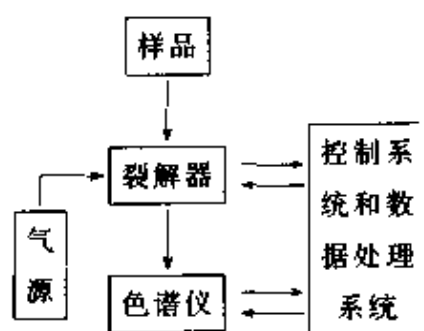


图 7-1 Py-GC 分析流程示意图

由此可见,Py-GC 是一种破坏性分析方法。在这个意义上讲,Py-GC 与热分析方法有相似之处。

图 7-1 是 Py-GC 的分析流程示意图。一个 Py-GC 分析系统主要由三部分组成,一是裂解装置,二是色谱仪,三是控制和数据处理系统。第三章已对 GC 的仪器作了详细讨论,下一节将介绍裂解装置和有关实验技术。

### 二、聚合物的裂解机理简介

高分子的链结构,包括不同的链接方式、几何异构、立体规整性、支化结构和共聚物的序列分布等,均与其裂解反应产物及其分布有密切的关系。虽然高分子的结构千差万别,但在一定的条件下裂解时,都

遵循某些反应规律。这就是用 Py-GC 研究高分子结构的依据。因此,了解高分子的裂解或热降解规律,从而预测研究对象可能发生的裂解反应和裂解产物,对于设计实验、选择实验条件和解析结果对都是必不可少的。下面简单介绍高分子的几种裂解反应类型。

### 1. 无规主链断裂

简称无规断裂。裂解时主链无规则地断裂,产生各种不同分子量的碎片。这类降解的特点是从反应开始分子量就迅速下降,但只有在裂解反应持续一定时间后,才出现挥发性小分子。在这种反应中,单体产率往往很低。聚乙烯的裂解就是按照无规断裂机理进行的,杂链高分子在高温下大都发生此类反应。

### 2. 解聚断裂

形象地称为拉链断裂。链引发之后,从高分子末端开始经过  $\beta$ -断裂,依次迅速生成单体,就像拉开拉链一样。此类反应是聚合反应的逆过程,其特点是裂解产物大部分为单体,理想情况下单体是唯一的产物。分子链叔碳原子上无氢原子键接时,大都发生这种降解反应。如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的裂解就是典型的解聚反应。聚苯乙烯 (PS)、聚丁二烯 (PBD)、聚异戊二烯 (PI) 也有此类反应发生。在 Py-GC 应用中,常根据解聚断裂产生的单体来鉴定不同的聚合物。

### 3. 侧基断裂

也叫非链断裂。当大分子链上有侧基存在时,侧基往往首先断裂,发生消除反应而生成小分子化合物,主链形成多烯结构。这类反应几乎没有单体生成。如聚氯乙烯 (PVC) 裂解时,首先消除 HCl,主链变成共轭双烯链,再经环化反应断裂生成苯等化合物,并且常常伴随有交联反应。反式聚甲基丙烯酸丁酯裂解时则是首先消除异丁烯,主链变成聚丙烯酸。聚乙酸乙烯酯裂解时也是首先发生侧基断裂反应。

### 4. 碳化反应

这类反应很难下一个明确的定义,但却是常常发生的。它可能包括交联、消除侧基后形成多烯、环化、脱氢芳构化等反应。通常形成乙酸、甲酸、丙酮、甲醇、甲烷、乙烯、水和二氧化碳。关于这些反

应的机理目前尚不清楚，反应中间体往往难以鉴定。不过，一般碳化反应会伴随有某些无规断裂发生。

在分子降解理论方面目前应用较多的是自由基链反应理论，该理论可很好地解释无规断裂和解聚断裂，以及二者同时发生的裂解过程。限于篇幅我们不在在此详细讨论，有兴趣的读者可参看有关专著。表 7-1 给出了常见聚合物的裂解机理。

表 7-1 常见聚合物的裂解机理

| 聚 合 物                       | 主要裂解形式         |
|-----------------------------|----------------|
| 烃类高分子                       |                |
| 聚乙烯(PE)                     | 无规断裂           |
| 聚丙烯(PP)                     | 解聚断裂、无规断裂      |
| 聚丁二烯(PBD)                   | 解聚断裂、无规断裂      |
| 聚苯乙烯(PS)                    | 解聚断裂、无规断裂      |
| 聚氯乙烯(PVC)                   | 侧基断裂           |
| 聚乙酸乙烯酯(PVAc)                | 侧基断裂           |
| 聚四氟乙烯(PTFE)                 | 解聚断裂           |
| 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)              | 解聚断裂           |
| 聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯           | 解聚断裂           |
| 聚异戊二烯(PI)                   | 解聚断裂           |
| 聚乙烯醇(PVA)                   | 解聚断裂、无规断裂、侧基断裂 |
| 杂链高分子                       |                |
| 聚酰胺(PA)                     | 无规断裂、解聚断裂      |
| 聚酯                          | 无规断裂、解聚断裂      |
| 聚苯醚(PPO)                    | 无规断裂、解聚断裂      |
| 聚砜                          | 无规断裂、解聚断裂      |
| 尼龙                          | 解聚断裂、无规断裂      |
| 共聚物                         |                |
| 乙烯-丙烯共聚物                    | 无规断裂           |
| 甲基丙烯酸甲酯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物 | 解聚断裂           |
| 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物                | 解聚断裂           |

### 三、裂解条件的优化

如前所述，裂解反应是一个十分复杂的过程，实验条件的控制直接影响到 Py-GC 的重复性，特别是实验室间的重现性，故要很好地优化。那么，影响实验重现性的因素有哪些呢？



## (一) 样品的处理

### 1. 样品的代表性

保证样品的代表性和均一性是获得可靠结果所必需的, 除非在研究样品的非均一性时, 有意识地从不同部位取样。若样品由天然或合成高分子组成, 不同部位的化学组合可能很不一致。要想获得可靠而重现的实验结果, 就要保证裂解的样品能代表所分析的样品。对于可溶性样品, 可选择适当的溶剂以形成均相溶液, 然后取部分溶液裂解(可在裂解前除去溶剂), 代表性的问题可解决了; 如果样品没有合适的溶剂, 那就要对样品进行研磨、粉碎、混合, 以便制得具有代表性的裂解样品。需要指出, 在样品制备过程中要防止杂质污染样品, 还要避免样品降解。

### 2. 样品的形态

裂解时样品内部的热传导与样品的几何形态直接相关, 薄膜或粉末样品容易与加热元件形成良好接触, 故有较好的传热效果。对于能溶解于常见溶剂如丙酮、氯仿的样品, 可通过制备已知浓度的样品溶液来沉积成薄膜。也可将一定量的样品溶液直接转移到裂解器的加热元件上, 待溶剂挥发后, 就形成了均匀样品薄膜。

然而, 常有不能溶解的裂解样品, 或者是组成太复杂而不能完全溶解的样品。在此情况下, 必须采取其他措施, 以保证样品形态不影响实验的重复性。如果样品是纯的聚合物, 或者是有明确熔点的物质, 就可将一定量的样品置于裂解器的加热元件上, 经预热使其溶化而形成薄膜。此时的预热应一定要小心, 薄膜造成样品的降解。

对于不能通过溶解或溶化形成薄膜的样品, 或者所用裂解器是不能沉积样品的(如微型炉裂解器, 见第三节), 又或者是在石英管(或样品不与加热元件直接接触的其他样品池)内进行裂解, 样品的形态就更为重要。因此, 一定要保证每次裂解的样品在形状和大小上严格一致, 方可获得重现的分析结果。

### 3. 样品的洁净

在实验结果不能重现时, 最常见的原因可能是样品被污染。因为裂解用样品量很小, 故轻微的污染就可影响裂解结果。污染物在色谱

图上的峰在多次进样过程中可能变化较大，会使人误认为样品的裂解是无规律的。所以，用来处理样品的工具要保持干净，还要避免用手接触样品和仪器有关部件，以防止污染样品。

#### 4. 样品用量

要获得重现的实验结果，样品应当在尽可能短的时间内裂解，以尽量避免二次反应的发生。由于样品裂解的速度取决于通过样品的热传导，故样品量越小，样品与裂解器加热元件的接触越好，样品内的温度梯度就越小，越有利于获得重现的结果。对于大部分商品裂解器， $5\sim 50\mu\text{g}$  的样品量较为合适。样品量越大，越容易发生二次反应。同时还要注意样品的厚度要小于  $0.1\text{mm}$ 。研究反应动力学时，样品量和厚度应更小一些（重量小于  $10\mu\text{g}$ ，厚度小于  $1\mu\text{m}$ ）；对于药物、微生物和生物大分子的裂解，样品量可稍大一些（ $1\text{mg}$  左右）。

### （二）裂解条件

#### 1. 裂解器

裂解器是完成裂解反应的装置，它可控制样品裂解的温度和时间，因此，裂解器的性能对结果的影响是不言而喻的。我们将在下一节详细介绍裂解器的性能指标，这里仅就裂解器的选择作一简单讨论。

目前商品化的四类裂解器为热丝（带）裂解器、居里点裂解器、管式炉（包括微型炉）裂解器和激光裂解器。这些裂解器各有其优缺点（见下一节），选择裂解器首先要根据研究的目的和样品的性质，其次是实验室现有条件。当涉及到样品的降解机理时，必须考虑加热元件对样品的催化作用。热丝（带）裂解器和微型炉裂解器的样品负载元件多由铂制成，居里点裂解器则由铁、镍、钴的合金材料制成。裂解室（裂解时样品负载元件置于其中）多由内衬玻璃或石英的不锈钢制成。样品在这些加热的金属表面可能受到催化作用，或发生二次反应，从而造成分析结果的误差。尤其当研究生物大分子的裂解，或者是其他能产生强极性、热不稳定裂解产物的样品时，更应考虑这一点。这时就应选择那些有玻璃和石英内衬的裂解器，或者用石英样品管将样品与金属隔开。

#### 2. 裂解温度

裂解温度一般是指裂解器的设定温度，而裂解时样品实际达到的温度常被称为平衡温度，后者低于或等于前者。合适的裂解温度应当使样品的裂解过程以初级反应为主。温度过高，样品裂解的初级反应加剧，二次反应大为增加。温度过低，样品裂解不完全。对于大多数样品，合适的裂解温度在 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 之间。如合成高分子样品多采用 $600^{\circ}\text{C}$ 左右的裂解温度，微生物和生物大分子样品多采用 $500\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$ ，而药物分析的裂解温度则为 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。当然，实际选择时还应考虑具体的样品性质、形态、样品量以及裂解时间、升温速率等因素。

### 3. 裂解时间和升温速率

裂解时间是指样品开始升温到裂解完成所用时间。原则上讲，裂解时间越短，二次反应越少，对分析越有利。但必须保证在此时间内样品达到设定裂解温度且裂解基本完全。对于升温速率可调的裂解器，升温速率慢时，裂解时间应相应长一些。同样，裂解温度越高，裂解时间也应越长。一般情况下，采用最高升温速率（如 $20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ ），裂解时间为 $10\text{s}$ 左右。对于采用程序升温裂解的研究则另当别论。有些裂解器，如管式炉裂解器，其升温速率是不可调的，这时可依据裂解器的TRT（从加热开始到达设定温度所需的时间）来设定裂解时间。原则当然是裂解时间要大于TRT。总之，最终裂解条件的确定要通过实验来优化。

### 4. 裂解室温度（即样品的初始温度）

对于管式炉裂解器（连续式裂解器）这一温度常常等于室温，而对于热丝和居里点裂解器（脉冲式裂解器），该温度是可以控制的。图7-2所示为上述两类裂解器的温度-时间曲线，可见二者是很不同的。图7-2(a)中设定裂解室温度为 $250^{\circ}\text{C}$ ，裂解温度 $600^{\circ}\text{C}$ 。样品进入裂解室（时间为0）后，其温度先由室温升至 $250^{\circ}\text{C}$ ，裂解时快速升温至 $600^{\circ}\text{C}$ ，裂解结束后降温至 $250^{\circ}\text{C}$ ；图7-2(b)中裂解温度同样为 $600^{\circ}\text{C}$ ，但裂解开始前样品处于室温，裂解时样品才进入裂解室，快速升温至 $600^{\circ}\text{C}$ ，此后，直到将样品取出裂解室，样品温度一直维持在 $600^{\circ}\text{C}$ 。

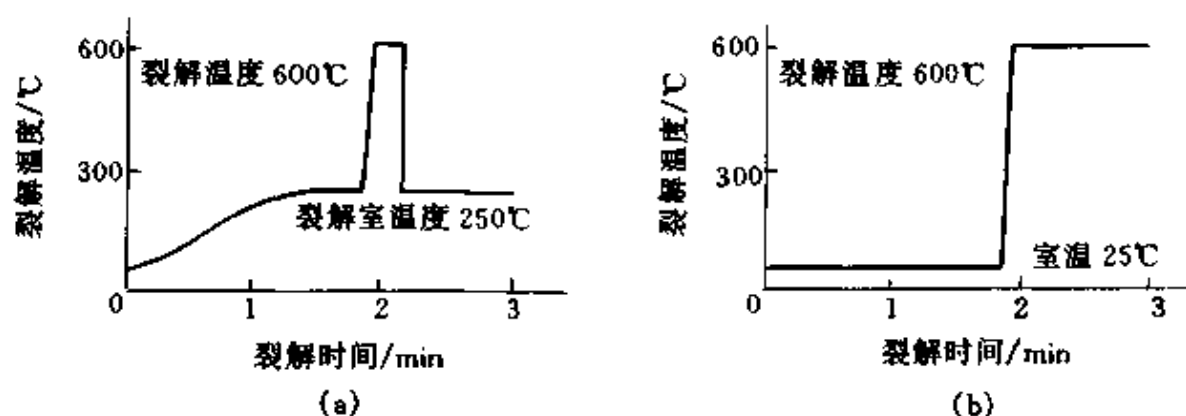


图 7-2 裂解器的温度-时间曲线示意

(a) 脉冲式; (b) 连续式

裂解室温度太低, 会使裂解产生的高沸点产物冷凝在内壁而失去有用的信息。反之, 裂解室温度太高, 可能使样品在裂解前就发生挥发或部分裂解, 还可能使高沸点产物进入色谱柱后冷凝 (如果色谱柱温度不是很高)。使用连续式裂解器就不存在这个问题。另一方面, 如果样品在裂解前必须除去挥发性成分, 如溶剂, 那么, 使用脉冲式裂解器是有利的, 而且很容易实现多阶裂解, 即同一个样品可在不同的温度下裂解, 以研究每次裂解后残留的样品情况。

### 5. 裂解器的清洗

前面我们已提到样品负载元件的材料性质可能对裂解有催化作用。同样品的污染一样, 负载元件的污染也三角影响实验重现性的重要因素。任何类型的裂解器, 在每次裂解之后, 样品负载元件的表面状态都会有所改变。这是因为碳化物、氮化物或/和金属氧化物残渣会在上述表面形成, 而这些活性残留物常常会对其后的裂解起催化作用。所以, 为了获得重现的裂解结果, 样品负载元件表面应尽可能保持干净, 起码应当除去前次裂解的残留物。

清洗样品负载元件的方法主要有三种: 一是用溶剂清洗, 例如用丙酮、乙醇、甚至某些酸浸泡、清洗, 然后烘干。二是用工具清洗, 如用小刀刮去表面残留物。三是高温灼烧, 例如在裂解器的最高温度下灼烧, 或者将样品负载元件置于酒精灯或酒精喷灯上灼烧, 以除去污染物。以上三种方法可以视具体情况而结合使用。此外, 裂解室内壁

也应注意清除污染物。

### (三) 色谱条件

#### 1. 裂解产物的转移

样品裂解后, 其产物必须由载气迅速带如色谱柱进行分离。能否将所有裂解产物都转移到色谱柱将影响 Py-GC 结果的可靠性。无论裂解器是直接装在色谱仪进样口还是通过一段管路相连接, 在裂解器和色谱仪之间都可能有一个低温区, 由于其温度低于裂解室, 高沸点连接产物有可能在此部分或全部冷凝, 导致信息的丢失。解决这一问题的办法是在连接管外面包一层绝热材料, 最好是增加一套加热装置, 专门控制连接管的温度。另外, 还有注意连接管路漏气影响裂解产物的转移, 在实验中要经常检查管路的密封状态, 定期更换密封垫, 以防存在过程不小心或密封垫多次加热而老化造成漏气。至于裂解器与色谱仪的连接问题将在下一节讨论。

#### 2. 载气

Py-GC 对载气的要求一是化学惰性, 不能与裂解产物发生化学反应 (氢化裂解除外); 二是热导率大, 传热快。在 Py-GC 实验中, 载气要将裂解产物从高温区 (裂解室) 带往低温区 (色谱柱)。在此过程中, 大量的热能要通过载气快速传导, 故载气的热导率对实验结果由于很大的影响。像在普通 GC 中那样, 氮气和氦气是 Py-GC 常用的载气, 但二者在热导率差别较大。如  $100^{\circ}\text{C}$  时, 氮气的热导率为  $30.56\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}) [7.3 \times 10^{-2} \text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^{\circ}\text{C})]$ , 氦气为  $170.82\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}) [40.8 \times 10^{-2} \text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^{\circ}\text{C})]$ , 因而对实验结果的影响也是不同的。表 7-2 列出了分别用氮气和氦气作载气 (其他实验条件相同) 时聚苯乙烯主要裂解产物的重复性数据。由此可见, 用氦气作载气要比氮气作载气的重复性好二倍。所以, Py-GC 中用氦气作载气更好一些。

表 7-2 不同载气对聚苯乙烯裂解产物产率重复性的影响<sup>[1]</sup>

| 裂解产物 | 苯乙烯  |       | 二聚体 |       | 三聚体 |       |
|------|------|-------|-----|-------|-----|-------|
|      | y/%  | RSD/% | y/% | RSD/% | y/% | RSD/% |
| 氮气   | 83.6 | 1.2   | 6.6 | 5.4   | 9.8 | 6.5   |
| 氦气   | 85.1 | 0.38  | 5.3 | 2.3   | 9.6 | 2.9   |

### 3. 色谱柱

由于很多物质的裂解产物是较为复杂的、沸点范围较宽的混合物，只有用高效的色谱柱才有可能实现完全分离，故毛细管色谱柱应为首选。同时，要求色谱柱的使用温度范围要宽，以适应程序升温操作。就固定液而言，多用 OV-1、SE-54 等非极性或弱极性固定液，对于特殊的样品也有用 PEG-20M 和 OV-17 的。具体采用何种固定液，要看裂解产物的性质而定，这与本书前面章节所述一致，故不赘述。

最后，Py-GC 所用色谱柱还必须有良好的惰性。这有两个含义，一是色谱柱本身材料的惰性好，二是色谱柱不能被污染。

就色谱柱材料而言，弹性石英毛细管柱的惰性一般能满足要求。而色谱柱的污染则是一个必须认真考虑的问题。复杂的裂解产物中常含有难挥发的焦油状组分，这些产物进入色谱柱后就会造成污染。使用一段时间后，色谱柱性能就会变差。解决这一问题的办法是定期在高温下重新老化色谱柱，或者用溶剂清洗（只用于交联柱）。即使这样，仍然有一些污染物难以除去，因此有人提出采用保护预柱的办法。具体方法是在毛细管之前接一段短的填充柱，其所用固定液与分析用毛细管柱相同，这样一些污染物就会被截留在预柱内，只要经常更换预柱填料，就可有效地保护分析用毛细管柱不被污染，同时还能提高整个色谱系统的分离能力。

### 4. 检测器

Py-GC 实验中裂解产物的产率相差较大，有些重要裂解产物的峰面积可能相差几个数量级，故要求检测器的动态范围宽。FID 能够较好地满足这一要求。事实上 FID 是 Py-GC 中使用最多的检测器，因为它不仅灵敏度高，而且线性范围宽，还有耐用性好。但 FID 对很多无机气体无响应，如 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、氮氧化物等，要检测这些物质就需要 TCD。MSD 和 IRD 也许是最好的 Py-GC 检测器，尤其 MSD 在裂解产物的定性鉴定方面发挥着很重要的作用。这方面的内容在前面章节已有介绍，读者还可参阅《色谱联用技术》分册。

## 四、谱图解析与数据处理

对于 Py-GC 来说，谱图解析的任务就是通过对裂解谱图的定性定

量分析,以获得尽可能多的信息,并用这些信息对样品进行表征。如根据裂解产物色谱峰的归属确定特征峰以鉴定样品,或者研究样品的裂解行为;根据图上市谱峰的峰高或峰面积来计算裂解产物的分布,从而研究样品的组成、结构及其与性能的关系,或者研究裂解机理和反应动力学。由此可见,裂解产物的定性定量分析是谱图解析的基础,所以,我们下面首先讨论 Py-GC 的定性鉴定和定量分析方法,以及基本的数据处理和谱图解析方法。至于对特定样品进行特定目的的谱图解析,将在以后的应用部分中具体介绍。

### (一) 裂解产物的鉴定

裂解产物的鉴定其实与常规 GC 的定性分析是相同的,只不过在 Py-GC 中,当裂解产物很复杂时,采用标准样品对照或保留值对照定性就不太现实了,因为这样做既费时,分析成本又高。对合成高分子(特别是均聚物)裂解产物的鉴定则可以用常规色谱方法(见第二章有关内容)。在 Py-GC 的实际应用中,经常使用的定性方法是仪器联用技术,下面分别简述之,详细内容请参阅《色谱联用技术》分册。

#### 1. Py-GC 和 MS 联用(Py-GC/MS)

我们已经知道,GC/MS 是一种强有力的定性分析工具,但当 Py-GC 采用填充柱时,相对大的载气流量与 MS 的高真空要求有矛盾,所以,色谱柱流出物在进入 MS 之前必须除去大部分载气,而且要保持裂解产物的量不能损失太多。为此目的,在 GC 与 MS 的接口处要用一个分离器。一般分离器对扩散系数大的气体更为有效,故 Py-GC/MS 常用氦气作载气。鉴定裂解产物时,往往采用电子轰击(EI)和化学电离(CI)源,有时也采用场解吸等方法。

根据数据处理方式的不同,Py-GC/MS 得到的可能是总离子流色谱图(TIC)或重建离子流色谱图(RIC)。对于前者,应考虑本底问题。如果本底离子流太大,有可能会掩盖某些含量小的裂解产物峰,因此必须扣除本底,以得到更加可靠的谱图解析结果。如果是后者,则基本不存在这一问题。还需要指出,同一化合物在 MS 上的响应值可能与 GC 检测器如 FID 的响应值不同,故不能简单地按照峰的相对大小来推断 FID 色谱图上峰的归属。

近年来,串联 MS 也已用于 Py-GC 分析,形成了强有力的 Py-GC/MS/MS 系统。当裂解产物十分复杂时,即使用高效毛细管柱也不能实现完全分离,这样,仅用 Py-GC/MS 很难确证每一种裂解产物的结构。例如人的头发的分析在司法检验和临床诊断上有重要意义,有人先用 Py-GC/MS 分析人发的裂解产物,但有些产物无法确证。后来采用 Py-GC/MS/MS 技术,获得了较好的结果。

## 2. Py-GC 与傅里叶红外光谱 (FTIR) 联用 (Py-GC/FTIR)

FTIR 在有机化合物的结构鉴定方面有极为重要的作用。Py-GC/FTIR 虽然不像 Py-GC/MS 那样使用普遍,但由于 FTIR 可提供分子结构信息,特别是近年来 FTIR 技术的发展,灵敏度大为提高,Py-GC/FTIR 已越来越多地用于分析裂解。尽管这一技术的检测灵敏度和定量精度还不及 Py-GC/MS,但它能提供诸如官能团方面的分子结构信息,因而成为 Py-GC/MS 的有效补充。

GC/FTIR 已有商品化仪器,在 GC 和 FTIR 之间用一个未涂固定液的空石英管作为接口,置于一个加热保温套中。根据样品裂解产物情况控制接口的温度,以防止高沸点裂解产物的冷凝。通常接口的温度应高于或等于色谱柱最高操作温度,而低于 FTIR 的光管温度,这样可保证光管不被污染。由于目前光管的使用温度一般不超过 300°C,因此限制了它在高沸点裂解产物鉴定上的应用。相比之下,在挥发性物质的热分解研究方面,Py-GC/FTIR 的应用更为广泛一些。

## 3. 其他仪器方法

除了上述联用方法外,还可将裂解产物收集起来,然后用紫外光谱 (UV) 和核磁共振 (NMR) 技术鉴定。也可用化学方法鉴定,当然,操作要复杂一些。

综上所述,裂解产物的鉴定有多种方法,实际应用中往往是用两种或多种方法互相配合才能确认色谱峰的归属。这与普通 GC 的定性道理是一样的。

## (二) 裂解产物的定量分析

在 Py-GC 发展早期,由于使用各种各样实验室自制的裂解器,所以,同一样品在不同实验室的分析数据常常有很大的偏差。这使得很



多人认为 Py-GC 的定量分析是不可靠的。经过几十年的发展,现在 Py-GC 的分析重现性已今非昔比,定量分析的重现性可以达到小于 3% (相对标准偏差)。

裂解产物的定量分析是 Py-GC 研究的基本要求,也是解析谱图的原始数据。具体的定量方法与常规 GC 是相同的,即基于峰高或峰面积的归一化法、内标法和外标法。但这些方法用于 Py-GC 时应注意如下几个问题:

(1) 裂解产物的良好分离是准确定量的前提。这意味着要尽可能完全地分离裂解产物,而且色谱峰形要对称。故在裂解产物的定量测定之前必须更仔细地优化色谱分离条件。

(2) 在定量分析时还必须对实验重复性进行评价。如果误差太大,说明仪器系统的存在条件未能严格重复。若色谱峰分离良好,那么造成重复性差的原因可能有:① 样品量太大;② 样品在裂解器中的位置不重复;③ 裂解器加热特性变化;④ 仪器系统被污染;⑤ 残留溶剂的影响。这时应逐项检查,找到问题加以解决。直到获得满意的重复性,方可进行可靠的定量分析。

(3) 通过裂解谱图上某一碎片峰的定量来估算样品中某一组分的含量(如测定共聚物的组成)。这时所选的特征碎片峰应该是完全分离的和峰形对称的,而且这一碎片还应是通过单分子反应得到的初级反应产物,这样才能保证所测的峰高或峰面积与样品的组成呈线性关系。在这种情况下,更要严格控制裂解条件,抑制二次反应的发生。减少样品量有利于防止二次反应。

(4) 正如在常规 GC 中那样,内标法定量的精度是最高的。在裂解样品中定量加入另一种物质,只要其裂解产物不干扰样品的裂解和色谱分离,就可用该裂解产物作为内标物,从而大大提高定量结果的可靠性。

### (三) 数据处理基本方法

数据处理是 Py-GC 系的最后一步,也是分析成功的关键性一步。比如作样品鉴定时,在裂解产物较少的情况下,谱图比较简单,仅凭直观就能判断两张谱图是否相同,但在大多数情况下,裂解谱图相当

复杂, 色谱峰多达几十甚至上百, 这时仅靠直观就不能解决问题了, 而必须用定量的方法来描述两张谱图的相似程度。一般的数据处理方法与常规 GC 相同, 请参阅《色谱定性与定量》分册。但 Py-GC 还需要一些特殊的数据处理方法, 特别是化学计量学的应用, 如模式识别、因子分析、多元曲线和相似指数等方法可以揭示谱图间的微小差异。这些方法往往要借助计算机来实现, 限于篇幅, 不准备在此进行详细讨论。这里仅就最基本的 Py-GC 数据处理方法作一介绍。

### 1. 保留时间标准化

在 Py-GC 中, 由于色谱柱效和操作参数会逐渐有所变化, 故同一裂解产物的保留时间不可能在每次分析中都严格重复。这样在计算机进行谱图自动比较时, 为保证准确识别相应的色谱峰, 就必须设定一个保留时间范围而不是一个特定值。解决这一问题的方法就是保留时间的标准化。

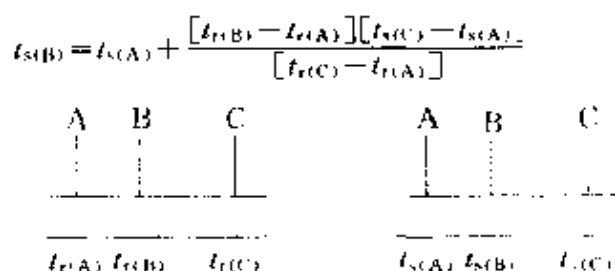


图 7-3 保留时间标准化方法

所谓保留时间标准化就是选择一些参照色谱峰对裂解产物的保留时间进行校正, 这与 GC 中的保留指数有相似之处。所不同的是保留指数采用正构烷烃作参照峰, 而 Py-GC 所保留值标准化

则是选择谱图上的色谱峰作参照。具体方法如图 7-3 所示。其中裂解产物 A 和 C 是选定的参照峰,  $t_r$  和  $t_s$  分别为组分的原始保留时间和标准化的保留时间。

在理想情况下, 所选择的参照峰应存在与所有被比较的谱图上, 且是完全分离的、峰高值较大的、容易识别的。此外, 在所比较的谱图上这些参照峰的相对大小还应大致相同。如果这些条件不能满足, 还可以在裂解样品中加入内标物, 如脂肪酸甲酯或烃类化合物。就参照峰的个数而言, 最少需要两个。但对于分析时间长的裂解谱图来说, 所选择的参照峰应分布在整个谱图上, 文献报道曾有人采用了 7 个参照峰。

### 2. 响应值归一化

样品量的不同会引起裂解产物色谱峰响应值的明显变化,因此,每一张裂解色谱图都应作归一化处理,以消除样品量的影响。归一化方法一般有两种,一是将谱图上每个峰的峰高或峰面积(用 $I_i$ 表示)表示为总峰高或总峰面积( $\sum I_i$ )的分数,即为该色谱峰的归一化值( $I_i'$ ):

$$I_i' = I_i / \sum_{i=1}^n I_i$$

二是将每个峰的峰高或峰面积(用 $I_i$ 表示)表示为谱图上最高或峰面积最大的峰( $I_B$ )百分数:

$$I_i'' = \frac{100I_i}{I_B} \%$$

两种归一化值的关系为:

$$I_i' = I_i'' I_B / \sum_{i=1}^n I_i$$

对于谱图比较来说,第一种方法给出的结果更为可靠,因为前者可以消除峰高或峰面积波动的影响,而后者仅是相对于一个瞬时测定值的归一化。对于非常相似的样品,有人还提出一种更适合的归一化方法,即假定标准谱图上7个指定参照峰的总峰面积( $\sum I_s$ )与未知样品相应的色谱峰总峰面积( $\sum I_i''$ )是相当的,故可用下式计算未知样品的色谱峰响应值(峰高或峰面积)的归一化值:

$$I_i' = I_i \sum_{s=1}^7 I_s / \sum_{i=1}^7 I_i''$$

### 3. 特征峰的选择

经过归一化的裂解谱图通常包括一组选定的色谱峰,即所谓特征峰。谱图的比较就是比较特征峰,而不是比较所有的峰。在Py-GC中,特征峰是指那些同样品的化学组成和结构有着确定对应关系的碎片峰。在进行谱图比较时,应选择那些响应值大的、完全分离的、且能重现的色谱峰。对于共聚物的鉴定,只比较三个特征峰就可以了,而在鉴定微生物时则要比较多达13个峰。

经过上述数据处理后,便可对裂解谱图进行比较。比较的方法有多种,从简单的峰计数到复杂的模式识别技术,其目的就是要描述谱

图间的相似程度，从而对未知样品进行分类鉴定。常用的参数有相似系数<sup>[2]</sup>、相似值<sup>[3]</sup>、匹配因子<sup>[4]</sup>、T 测试<sup>[5]</sup>、多变量预计<sup>[6]</sup>方法等。限于篇幅，不再详述。有兴趣的读者可参阅相关文献。

### 第三节 裂解装置和裂解气相色谱的有关技术

#### 一、裂解器简介

##### (一) 裂解器的特点与分类

裂解器是实现 Py-GC 的必要条件，它一般包括进样系统、裂解室、加热系统、载气气路和控制部分。我们可以将裂解器看作是 GC 的一种特定进样系统。今天，Py-GC 之所以能成为一种应用广泛的技术，裂解器的发展是主要原因之一。

##### 1. 裂解反应的控制

当一个样品进行裂解时，首先是从某个或某些化学键的断裂开始，然后根据不同的温度发生不同的化学反应，这样导致了最终裂解产物强烈地依赖于裂解温度。因此，要得到重复的分析结果，必须对裂解反应进行严格的控制，这就是裂解器要完成的主要任务。

裂解反应的控制首先是温度的控制，这包括样品的实际裂解温度以及达到此温度所需的时间。一个理想的裂解器应该在尽可能短的时间内使样品达到设定的裂解温度，并能严格重复这些条件。当然，影响裂解反应的因素是多种多样的，除裂解器的设计外，还有样品的理化性能及进样量、裂解器与色谱仪的连接等。其次，要控制 Py-GC 分析结果的重复性，裂解器还必须保证将裂解产物有效而不失真地转移到色谱柱。下面就具体讨论裂解器的技术指标和分类。

##### 2. 裂解器的技术指标

Py-GC 对裂解器的要求一般有下面几项：

(1) 能精确控制和测定平衡温度 ( $T_{eq}$ )，且有较宽的调节范围。 $T_{eq}$  直接影响裂解产物的分布，如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的裂解，在较低温度时甲醇是主要产物之一，而在较高温度时，几乎没有甲醇产生。故要求裂解器的温度重复性要好，否则，实验重复性无从谈起。一般来说，随着  $T_{eq}$  的增加裂解产物中分子量较小且缺乏特征性的组分含

量将增加。最常用的  $T_{eq}$  范围为  $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，裂解器的  $T_{eq}$  应在室温到  $1000^{\circ}\text{C}$  甚至  $1500^{\circ}\text{C}$  之间可调，这样就可满足绝大多数 Py-GC 应用的要求。

(2) 温升时间 (TRT, 即从开始升温到达到平衡温度所需的时间) 尽可能短, 却能严格控制温度-时间曲线的重复性。因为裂解过程中发生的化学反应是非常快的, 所以, 每次裂解必须能重复样品的加热过程, 以保证每次分析样品都在相同的温度范围内裂解。图 7-4 为两种裂解器的温度-时间曲线, 其中一种是较为理想的情况, 另一种是较差的情况。可见理想的裂解器应当在接通电源的瞬间就能升温至  $T_{eq}$ , 这就要求 TRT 尽可能地短, 以获得与样品裂解速度可比的升温速率。从图 7-4 还可看出, 理想的裂解器还应在设定裂解时间之后能够快速冷却。这一点对于保证实验重复性、减少二次反应也是很重要的。冷却缓慢, 或者冷却速率不重复, 就会导致样品残留物不同程度的挥发, 进而影响实验重复性。解决此问题的一个简单的办法是在裂解器中设计一个载气旁路, 在设定裂解时间之后, 让载气经过旁路进入色谱仪, 从而避免将冷却过程中样品残留物的挥发成分带入色谱柱。

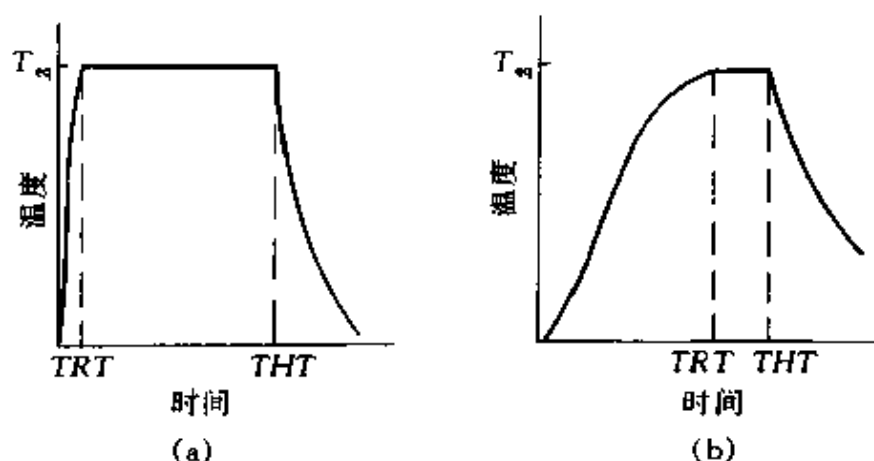


图 7-4 裂解温度-时间曲线

(a) 理想情况; (b) 较差的情况

(3) 裂解器和色谱仪连接的接口体积应尽量小, 以利于减小 Py-GC 系统的死体积、抑制二次反应、提高分离效率。

(4) 裂解器和进样装置对样品的裂解反应无催化作用。

(5) 适应性强。既能适应于各种物理形态的样品，又易于与色谱仪的连接。

(6) 操作方便，维护容易。

### 3. 裂解器的分类

裂解器的分类有两种方法，一是按照加热方式分为电阻加热型（包括热丝（带）裂解器和管炉裂解器）、感应加热型（如居里点裂解器）和辐射加热型（如激光裂解器）。二是按照加热机制分为连续式和间歇式裂解器。两种分类方法的关系如下所示：

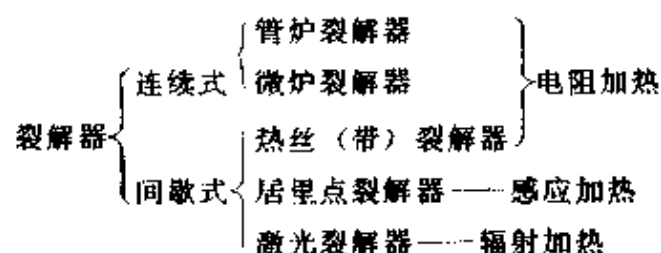


表 7-3 归纳了两类裂解器的特点。最常用的连续式裂解器是管炉裂解器，但由于经典的管炉裂解器二次反应较为严重，现在已较为少用，取而代之的是微炉裂解器。热丝（带）裂解器则是常用的间歇式裂解器。下面将简要介绍几种最常用的裂解器。

表 7-3 连续式裂解器和间歇式裂解器的比较

| 技术指标       | 连 续 式        | 间 歇 式  |
|------------|--------------|--------|
| 温升时间 (TRT) | 一般不可调        | 短且可调   |
| 裂解温度       | 低于炉温         | 接近平衡温度 |
| 恒温降解       | 难以达到         | 可实现    |
| 热量传递       | 慢，且样品内部有温度梯度 | 快      |
| 对载气流速的依赖性  | 高            | 低      |
| 裂解产物转移     | 慢速且至高温区      | 快速且至冷区 |
| 二次反应几率     | 高            | 低      |
| 对检测器灵敏度的要求 | 低            | 高      |
| 进样技术要求     | 低            | 高      |
| 样品用量       | mg 量级        | μg 量级  |
| 重复性        | 较低           | 较高     |

#### (二) 热丝（带）裂解器

热丝（带）裂解器的原理是电流通过负载样品的电阻丝或带，从

而加热样品使之裂解。图 7-5 是典型的 CDS 公司裂解器结构示意图，图 7-6 则是其电原理简图。在此种裂解器中，铂丝（或带）既是加热元件，又是温度传感器。在电路中它是惠斯登电桥的一臂（ $R_1$ ），室温下其电阻为  $0.25\Omega$ ， $500^\circ\text{C}$  时为  $0.7\Omega$ 。 $R_1$  与  $R_3$  的室温电阻成比例， $R_4$  为温度系数很低的  $0.2\Omega$  电阻， $R_2$  控制最终裂解温度， $R_3$  用来校正  $R_2$ 。 $A_1$ 、 $A_3$  为运算放大器， $A_2$  为功率放大器， $Q_1$  和  $Q_2$  为三极管， $A_1$  和  $A_2$  为  $Q_1$  提供基流，从而控制整个电桥电路的电流。 $R_6$  产生反馈信号，以实现线性控制。定时器可切断  $Q_1$  的基流以控制裂解时间。 $Q_2$ 、 $A_3$ 、 $D_1$ 、 $C_1$ 、 $R_7$ 、 $R_9 \sim R_{12}$  共同组成升温速率控制电流。

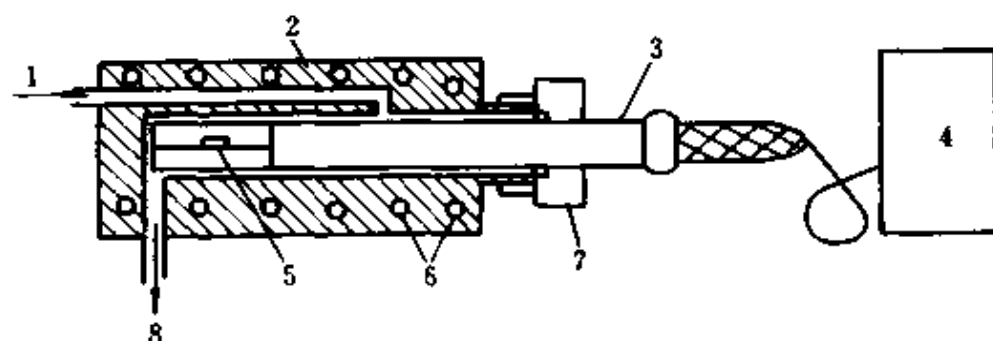


图 7-5 热丝裂解器结构示意图

- 1—载气入口；2—接口（interface）；3—裂解探头（probe）；  
4—控制器；5—铂带或铂丝线圈+样品；6—接口加热丝；  
7—密封螺母；8—接色谱柱

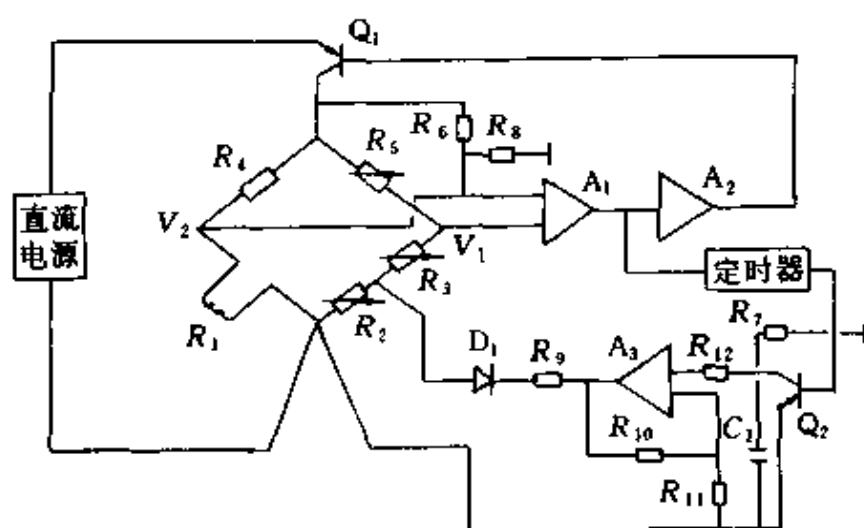


图 7-6 CDS 热丝（带）裂解器的电原理图

当  $R_1/(R_2+R_3)=R_4/R_5$  成立时, 电桥平衡, 电压  $V_1-V_2=0$ 。操作时调节  $R_2$  (实际上是一个经过校正的温度数字盘) 设定平衡温度  $T_{eq}$ 。当按下裂解开关时, 定时器计时, 同时通过  $A_1$  和  $A_2$  使  $Q_1$  导通, 于是一个大的电流脉冲 (约 24A) 通过  $R_1$  使之迅速加热至  $T_{eq}$ 。随着温度升高,  $R_1$  阻值增加, 从而导致电桥电压很快降低。反过来这又降低了  $A_1$  的偏压和  $Q_1$  的基流。所以, 达到  $T_{eq}$  后, 只有小电流通过  $R_1$ , 从而使温度保持在  $T_{eq}$ , 直到定时器在设定裂解时间结束时切断  $Q_1$  的基流, 裂解过程结束。由于  $R_1$  的热容很小, 故可迅速冷却。 $A_1$  上加有一个小的永久偏压, 以使其能自行启动。由于采用反馈信号实现线性控制, 故裂解时样品的吸热过程并不改变热丝 (带) 的平衡温度。

基于上述原理, 热丝 (带) 裂解器具有如下优点: ①  $TRT$  短, 带式裂解探头为 10ms (至 600°C), 丝式探头为 100~200ms (至 500~800°C); ②  $T_{eq}$  的范围宽, 一般为室温至 1 400°C, 而且可连续调节; ③ 裂解参数控制精度高, 裂解重复性较好; ④ 适应性好, 可选择丝式或带式探头, 以石英不同的样品或研究目的; ⑤ 二次反应少; ⑥ 功能多, 除了有瞬时裂解功能外, 还有所谓“闪蒸”功能, 即先在较低温度 (如 270°C) 下驱除样品中的溶剂或小分子可挥发物, 然后再在高温下对样品进行裂解。此外, 还有“清洗”功能, 即将裂解探头加热至 1 000°C, 以除去残留的样品。

热丝 (带) 裂解器的缺点是: ① 铂丝或铂带可能对某些样品的降解有催化作用; ② 由于使用过程中铂丝或铂带上会逐渐形成样品残留物的沉积层, 从而影响  $T_{eq}$  的准确度, 故需定期校正; ③ 铂丝 (带) 表面的温度难以精确测定。

使用热丝 (带) 裂解器时, 首先要注意功能的选择。一般用瞬时 (pulse) 裂解功能, 如果样品中有残留溶剂, 或者想对样品中的低分子可挥发性成分进行研究, 则先用闪蒸 (flash) 功能。还可采用多阶 (multistep) 裂解方法, 即对同一个样品, 先在相对低的温度下进行一次裂解分析, 然后再用更高的温度对残留样品进行裂解, 这样可获得更多的信息。进行裂解机理和动力学研究时, 采用程序裂解更为合适。此外, 裂解前后需用清洗功能除去探头上的残留物, 以避免对后续实



验的干扰。

其次要注意探头的选择。热丝（带）裂解器通常配有两个裂解探头，一是带式探头，适用于可溶性样品，其升温速率快，*TRT* 短，二次反应少。使用时将样品溶于挥发性溶剂，取适量滴于铂带上，在较低温度（如 200℃）下时驱除溶剂后，样品便附着在铂带上，然后进样裂解。有些可溶性样品也可用带式探头，方法是取一定量（ $\mu\text{g}$  量级）的样品置于铂带上，在接近样品熔点的温度下加热（注意不能使样品分解），样品便可附着在带上。丝式探头由一个铂丝线圈和一个石英玻璃管组成。进样时将样品置于石英管内，并用石英玻璃毛塞住两端，以固定样品的位置。然后将石英管置于线圈中，便可进样裂解。由于采用石英玻璃管，样品不与铂丝接触，故其 *TRT* 比带式探头长一些，样品内部有可能形成温度梯度，从而增加了二次反应的几率。因此，应尽可能采用带式探头。当必须用丝式探头时，可以通过减少样品量来抑制二次反应。必要时还可将样品直接置于铂丝上，但这样会造成铂丝的污染，影响实验重复性。

接口温度的控制也是一个应注意的问题。一般来讲，接口（见图 7-5）温度应与 GC 进样口温度一致，二者均应足够高，以保证高沸点裂解产物产生后不会在此冷凝。同时，接口温度较高时，要避免样品一进入接口就裂解。常用的接口温度为 200~250℃。

最后介绍一下裂解温度的校正问题。热丝（带）裂解器在使用过程中，由于探头上碳的沉积，以及重复使用难免会使热丝或带发生几何变形，这些势必会导致平衡温度的变化。因此为保证实验重复性，必须对探头的平衡温度进行校正。一个简单实用的校正方法是采用一系列已知熔点的标准材料进行实验校正，更简单的方法是用特定的聚合物校正。比如用聚苯乙烯校正带式和丝式探头，在一定的温度范围内，单体苯乙烯的产率与平衡温度成正比。更精确的校正方法是采用所谓“分子温度计”标准方法。该法采用异戊二烯-苯乙烯 ABA 型嵌段共聚物作为模型聚合物，其裂解产物中异戊二烯和二聚戊烯的峰面积之比 *R* 与裂解温度成线性关系。只要将此共聚物在一定温度下裂解就可在校正曲线上读出实际裂解温度

(称为等效温度)。

### (三) 管式炉裂解器

这种裂解器属于连续加热式，样品被置于一个小的铂舟内，裂解室为一长约 10cm，直径约 8mm 的石英玻璃管，由其外围的电炉加热到设定平衡温度。然后借助推杆将铂舟推到石英管中的固定热区使样品裂解。在此过程中载气不断流，裂解产物随载气进入色谱柱分离。管式炉裂解器的优点是平衡温度连续可调，且易于控制和测定，适合于各种类型的样品，还可采用较大的样品量。缺点是  $TRT$  较长，升温速

率不可调，死体积大，二次反应突出。尤其是做静态裂解时，样品内部温度梯度明显，裂解产物处于热区，二次反应更为严重。因此，传统的管式炉裂解器现在已较少使用。

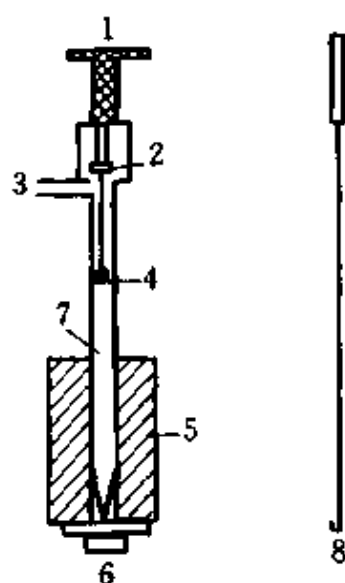


图 7-7 微型炉裂解器  
结构示意图

- 1—裂解按钮；2—样品勺夹；  
3—载气入口；4—样品勺；  
5—加热块；6—GC 进样  
口；7—石英管；8—样品  
勺勺（用于从裂解器  
内取出样品铂勺）

目前使用较多的是竖式微型炉裂解器，图 7-7 是其结构示意图。它与传统管式炉裂解器的明显不同在于：第一，将卧式改为立式，这样置于铂勺内的样品可加注重力的作用迅速降落至热区，实验重复性大为提高；第二，裂解室改为锥型石英管，大大减少了死体积，增加了载气线流速，从而抑制了二次反应。就原理而言，微型炉裂解器与传统的管式炉裂解器是相同的，当电炉温度达到设定平衡温度时，按下裂解按钮 1，样品勺夹 2 松开，于是放置样品的铂勺 4 迅速降落至热区。样品裂解后，产物随载气到达石英管 7 的底部，并被快速扫入色谱柱。用  $50\mu\text{g}$  样品升温至  $600^\circ\text{C}$  时，其  $TRT$  约为  $0.25\text{s}$ 。

实验证明，微型炉裂解器的实验重复性比传统的管式裂解器提高了 4 倍。在高分辨 Py-GC 中，微型炉裂解器已成为一种应用广泛的高性能装置，日本柳本公司有商品仪器出售。

#### (四) 居里点裂解器

居里点裂解器是利用电磁感应加热的，其原理是当铁磁性材料置于一个高频电源产生的电磁场中时，这些铁磁体会吸收射频能量而迅速升温，达到居里点温度时，铁磁质便转变成了顺磁质。此时能量不再被吸收，温度随即稳定在该点上。切断电源后，温度下降，铁磁性又恢复。据此，将铁磁材料作为加热元件，负载样品后置于一个严格控制的高频磁场中，便可使样品在居里点温度下裂解。不同的铁磁质，其居里点温度不同。居里点裂解器就是通过不同组成的铁磁质合金来调节裂解温度的。表 7-4 列出了一些铁磁性材料的组成和居里点温度。

表 7-4 铁磁合金的组成和居里点温度

| 组 成               |                   |                   | 居里点<br>温度/°C | 组 成               |                   |                   | 居里点<br>温度/°C |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $w(\text{Fe})/\%$ | $w(\text{Ni})/\%$ | $w(\text{Co})/\%$ |              | $w(\text{Fe})/\%$ | $w(\text{Ni})/\%$ | $w(\text{Co})/\%$ |              |
| 0                 | 100               | 0                 | 360          | 0                 | 67                | 33                | 660          |
| 48                | 51                | 1                 | 420          | 33                | 33                | 33                | 700          |
| 55                | 45                | 0                 | 440          | 100               | 0                 | 0                 | 770          |
| 52                | 48                | 0                 | 480          | 0                 | 40                | 60                | 900          |
| 49                | 51                | 0                 | 510          | 0                 | 60                | 40                | 980          |
| 40                | 60                | 0                 | 590          | 0                 | 0                 | 100               | 1 130        |
| 30                | 70                | 0                 | 610          |                   |                   |                   |              |

在居里点裂解器中，加热元件（即样品载体）的几何形状和高频振荡器的功率直接影响居里点温度的精度和重复性。一般高频振荡器的频率为 400~600kHz，输出功率为 1.0~1.5kW。TRT 为 10~100ms。需要指出，由于在居里点裂解温度时铁磁材料不再吸收能量，确切地说是只吸收很少能量，故实际样品的裂解温度要低于平衡温度。此外，铁磁材料在高频线圈中的位置对 TRT 有影响，而且具有相同居里点温度但组成不同的铁磁材料，其 TRT 也是不同的。

目前市售居里点裂解器有手动和自动两种类型，根据铁磁材料的形状可将居里点裂解器分为丝式、管式和片式三种。图 7-8 为前两种的结构示意图（图中未画出控制装置），其中样品涂在铁磁丝上或置于铁磁管中，然后将铁磁材料置于石英玻璃管中，在外加电源产生的高频

磁场中迅速加热裂解。平衡温度取决于铁磁丝或管的直径、高频振荡器频率和磁场强度。直径越小，样品裂解温度越接近于居里点温度，

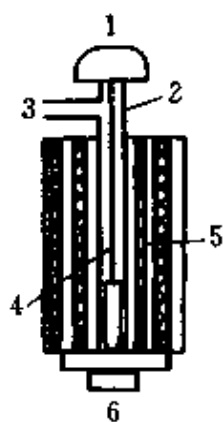


图 7-8 居里点裂解器示意图

- 1—固定螺母；2—石英玻璃管；3—载气入口；  
4—铁磁丝（或管）—样品；5—高频线圈；  
6—GC 进样口

$T_{RT}$  越短；振荡器功率越高， $T_{RT}$  也越短。使用丝式居里点裂解器的一个缺点是样品适应性较差，一些不溶不熔性样品，很难附着在铁磁丝上。使用管式居里点裂解器就能适应各种形态的样品，但由于铁磁管的热容比铁磁丝大，裂解后冷却较慢。所以管式居里点裂解器不及丝式或片式的使用广泛。

片式居里点裂解器是把铁磁材料做成很薄的箔片（约 0.05mm 厚，9mm 宽），使用时剪成约 8mm 长的小片，将样品包于其中，然后置于石英玻璃管中裂解。这种裂解器适用于各种形态的样品，同时箔片的热容又小于铁磁管，裂解后冷却较快。但箔片的热容还是大于铁磁丝，故为实现较短的  $T_{RT}$ ，必须相应增加高频电场的功率。采用这种裂解器时要控制好样品的厚度，

如果包在箔片中的样品太厚，就可能在样品内部形成温度梯度，导致二次反应几率增加。

综上所述，居里点裂解器有如下优点：① 平衡温度精度高，可达  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，重复性好；②  $T_{RT}$  较短，典型的为 30~100ms；③ 铁磁材料的居里点温度由其组成决定，都在使用过程中无需对平衡温度进行定期校正；④ 进样快速，实验周期短，分析矿开始前可先在多个样品载体（丝、片或管）上涂或包好样品，然后逐一进行裂解分析；⑤ 死体积小，二次反应少。当然，居里点裂解器也有其明显的缺点。首先，平衡温度受铁磁材料种类的限制，不能像热丝裂解器那样连续调节，一般只有 15 挡不同温度的铁磁材料；其次，居里点裂解器不能像热丝裂解器那样进行多阶裂解，因为改变裂解温度必须更换铁磁材料；最后，由铁、镍和钴组成的铁磁材料没有铂的惰性好，故对样品裂解反应的催化作用比热丝裂解器大。如果在铁磁材料表面涂一层金，只要涂层

足够薄，就可在不影响居里点温度的前提下消除催化作用，然而却会增加仪器的成本。此外，由于每次进样往往要更换载体，这样铁磁材料组成的微小差异及进样情况的不完全重复都可能引起实验误差。由此可见，使用居里点裂解器时应注意进样的重复性，包括样品的形状和样品量。当用片式居里点裂解器时，每次包样品所用的箔片要大小一致。除此之外，每次进样之前，最好要更换裂解器中的石英管。用过的石英管要仔细清洗，以防止石英管中可能积存的样品残渣或不可避免样品冷凝的某些裂解产物对实验重复性的影响。

### (五) 激光裂解器

激光裂解器属于电磁辐射加热型，图 7-9 是其示意图。其原理是来自激光器的激光束经透镜聚焦后，穿过窗片辐照到样品上，样品吸收光能后迅速升温裂解。切断光源后，裂解室很快降至室温，裂解产物则被载气扫入色谱柱进行分离。

激光裂解器是一种特殊的裂解器，与其他裂解器相比，它有如下优点：① 样品处理简单，不必将样品研成细粉末，从而避免了样品处理过程中的结构或形态变化；② 相干光束可以对很小体积的样品进行裂解，故可对样品的某一部位进行研究；③ 采用高能脉冲激光束， $TRT$  很短，1ms 可以升温至  $3\ 200^{\circ}\text{C}$ ；④ 样品裂解后，冷却极快；⑤ 样品的降解反应可以只限于表面，因而裂解产物不必从样品内部向外转移。由于这些特点，激光裂解器在 20 世纪 70 年代早期就引起了人们的极大兴趣。但是，它的一些缺点又限制了其应用。首先，采用红宝石或铷固体激光器时，透明或半透明样品不能有效地吸收辐射能。克服这一缺点的办法是在样品中加入石墨或某些金属如镍，还可将样品薄膜附在钴玻璃棒上。显然，这样做是不方便的，而且会导致裂解谱图的复杂化。其次，即使是不透明的样品，也会因颜色不同，吸收辐射能的效率不同

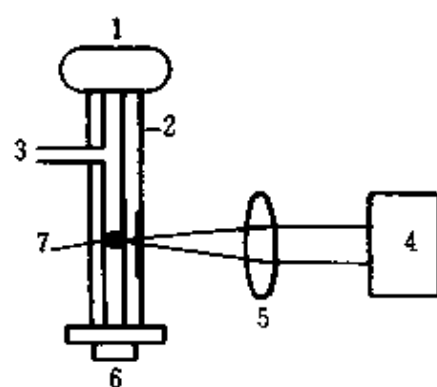


图 7-9 激光裂解器示意图

1—固定螺母；2—石英管；3—载气入口；4—激光器；5—透镜；6—GC 进样口；7—样品

是，它的一些缺点又限制了其应用。首先，采用红宝石或铷固体激光器时，透明或半透明样品不能有效地吸收辐射能。克服这一缺点的办法是在样品中加入石墨或某些金属如镍，还可将样品薄膜附在钴玻璃棒上。显然，这样做是不方便的，而且会导致裂解谱图的复杂化。其次，即使是不透明的样品，也会因颜色不同，吸收辐射能的效率不同

而导致裂解反应的差异。还有,因为  $TRT$  很短,故样品的实际裂解温度或平衡温度很难精确测定和控制。最后,尽管裂解反应可限于样品表面,但样品内部还是可能形成温度梯度。正因为这样,激光裂解器的发展不及前面所述裂解器的发展快。此外,仪器结构较复杂,成本高也是影响其发展的因素。现在,固体激光裂解器一般应用在有机地球化学中。

为了克服固体激光裂解器的一些缺点,近年来多采用  $\text{CO}_2$  气体激光裂解器。其激光波长为  $9.1 \sim 11.9\text{nm}$ ,处于近红外波长范围,因此,半透明或透明的样品也有吸收。但仍存在裂解平衡温度难以测定和控制的问题。

除了上述裂解器以外,历史上还出现过其他一些专门用于气体或可挥发性样品的裂解器。因为其应用很有限,故不再讨论。有兴趣的读者可参看有关专著<sup>[7]</sup>。

## 二、裂解器的选用和安装

### (一) 几种主要裂解器的比较

前面我们讨论了四种主要裂解器的原理、结构和优缺点,表 7-5 对此作了总结,可以作为选择裂解器的参考。

有人通过比较不同裂解器的性能发现,对于特定的样品,居里点裂解器可以给出特征性谱图,但这种裂解器容易被污染,且样品附着在铁磁载体上比较困难。若使用传统的管式炉裂解器,则难以获得重复性的结果。实验过程中污染不断增加,从而导致裂解谱图的逐渐变化。对于挥发性有机物来说,气相裂解器可以给出与理论预测一致的裂解产物分布。而热丝裂解器和居里点裂解器则给出不同的结果。在研究聚合物结构表征时,居里点裂解器比管式炉裂解器更为有效,用热丝裂解器也可获得与居里点裂解器相同的结果,但所用裂解温度应低于后者。作为一个典型的例子,表 7-6 列出了聚苯乙烯(PS)在不同裂解器上得到的产物分布。显然,不同的裂解器所得的结果是不同的。虽然不同的样品会有不同的裂解产物分布,但研究证明,样品的性质如分子量对裂解产物分布的影响是很小的。因此,引起产物分布差异的主要原因是裂解器和裂解方法的不同。

表 7-5 四种主要裂解器的比较

| 裂 解 器                    | 热丝      | 居里点     | 管式炉 (微型炉) | 激光               |
|--------------------------|---------|---------|-----------|------------------|
| 样品量/ $\mu\text{g}$       | 0.1~500 | 0.1~500 | 50~5 000  | ~500             |
| 最高温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 1 400   | 1 100   | 1 500     | 10 <sup>9</sup>  |
| 温度调节                     | 连续      | 不连续     | 连续        | 难控制              |
| TRT                      | 10ms    | 70ms~2s | 0.2s~1min | 10 $\mu\text{s}$ |
| 对样品的催化作用                 | 小       | 大       | 小         | 极小               |
| 设备成本                     | 中       | 中       | 低         | 高                |
| 死体积                      | 小       | 小       | 中         | 中                |
| 操作方便程度                   | 高       | 高       | 高         | 低                |
| 重复性                      | 好       | 较好      | 一般        | 一般               |
| 二次反应                     | 少       | 少       | 多         | 较少               |
| 多阶裂解                     | 可以      | 不能      | 可以        | 不能               |
| 温度梯度                     | 小       | 小       | 大         | 中                |

表 7-6 不同裂解器上聚苯乙烯 (PS) 裂解产物的分布 (%)<sup>[8]</sup>

| 裂 解 产 物         | 热丝裂解器 | 居里点裂解器 | 管式炉裂解器 | 激光裂解器 |
|-----------------|-------|--------|--------|-------|
| 乙炔              |       |        |        | 16.7  |
| 1-丁炔            |       |        |        | 0.4   |
| 乙烯基丁炔           |       |        |        | 0.5   |
| 1,3-丁二炔         |       |        |        | 10.6  |
| 1,4-戊二炔         |       |        |        | 0.3   |
| 苯               |       | 21     |        | 17.0  |
| 1,2-二乙炔基乙烯      |       |        |        | 1.1   |
| 甲苯              | 0.9   | 13     | 1.6    | 2.5   |
| 乙苯              |       | 2      |        | 1.0   |
| 苯乙烯             | 99.0  | 14     | 81.7   | 48.0  |
| $\alpha$ -甲基苯乙烯 |       | 24     | 1.6    |       |
| 1-苯基-2-甲基-乙烯    |       |        | 0.6    |       |
| 苄基乙烯            |       | 6      |        |       |
| 3-苯基-3-甲基-丙烯    |       |        |        | 0.3   |
| 苄基乙炔            |       |        |        | 1.4   |
| 1-苯基-2-苄基-乙烯    |       |        | 0.4    |       |
| 1,3-二苯基-1-甲基-丙烯 |       |        | 9.4    |       |
| 1,4-二苯基-1,3-丁二烯 |       |        | 1.0    |       |

## (二) 选择与安装裂解器

从上面的比较可知, 不同的裂解器有不同的特点, 所以在选择裂

解器时要考虑具体情况，如样品的来源和性质、研究目的、现有仪器装置等等。如果只是在实验室内研究聚合物的裂解谱图，而不做实验室之间的比较，那么，原则上各种裂解器均可使用，每种裂解器都能为这种实验室内部的比较研究提供有用的信息。如果改变裂解器的类型，以前装置上所得数据就可能失去意义，这是因为同一样品在不同类型的裂解器上往往难以得到完全重现的结果。对于复杂的生物样品来说，裂解谱图的区别往往在于某些裂解碎片产率的不同，因此必须严格控制裂解条件。在 Py-GC 研究中，只有对样品量、样品在裂解器中的负载情况和裂解器的加热特性进行严格控制，方可获得长期的和实验室之间的重现性。当对裂解产物进行定量分析，研究反应机理和反应动力学时，应最大限度地减少二次反应，同时严格控制裂解条件。综上所述，我们推荐首先选择使用热丝裂解器和大功率居里点裂解器。

管式炉裂解器由于二次反应严重而较少用于聚合物和生物样品的 Py-GC 研究。当然，微型炉裂解器的性能要好得多，在聚合物的表征应用方面获得了很好的结果。尽管如此，热丝裂解器和居里点裂解器的应用还是更为广泛一些，其中热丝裂解器的实用性更强。居里点裂解器由于受铁磁材料种类的限制，裂解温度不能连续调节。在研究裂解机理和动力学以及优化裂解条件时，这一点是很重要的。此外，在分析复杂的混合物时，或者分析无机物基体中的有机成分时，用热丝裂解器还可进行多阶裂解，即对同一样品进行不同温度（由低到高）下的裂解研究。

至于激光裂解器，虽然也可用于聚合物的裂解分析，但由于其裂解温度不易精确控制，故使用较少。它的应用领域主要在有机地球化学方面。如岩矿中有机物的 Py-GC 分析，采用一般的裂解器所获挥发性产物的产率较低，激光裂解器则可获得较为理想的结果。

在研究挥发性样品的裂解时，多用管式炉裂解器。此外，静态裂解是管式炉裂解器的长处。例如用静态裂解法分析石油馏分就比用热丝裂解器的动态法更为有效。总之，裂解器的选择要根据具体情况，综



合考虑。必要时还可改装仪器，以适应特定的研究目的。

裂解器选定之后，就可将其安装在色谱仪上。现在的商品化裂解器一般都适用于各种 GC 仪器，大都采用一根细不锈钢管通过硅橡胶密封垫或 O 形圈及锁紧螺母将裂解器直接装在色谱仪进样口上。在裂解器和色谱柱之间死体积应尽可能小，否则会降低分离效率。同时要注意裂解器和色谱仪之间连接管的保温问题，以防裂解产物在此处冷凝。图 7-10 所示为裂解器和色谱仪连接的典型载气气路图。仪器之前气路上的三通主要是用于保护色

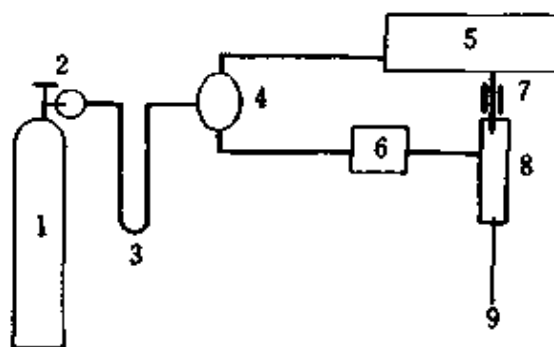


图 7-10 裂解器和色谱仪连接的  
典型载气气路图

- 1—载气源；2—减压阀；3—载气净化器；  
4—三通阀；5—裂解器；6—GC 载气  
控制系统；7—连接管控温装置；  
8—GC 进样口；9—接色谱柱

谱柱，其中一路载气的流速可用色谱仪固有的气路系统控制。当打开裂解器进样时，通过裂解器的载气就被放空，此时，直接进入色谱柱的载气仍能保持一定的流速，不至于因空气扩散进入色谱柱而造成固定液的氧化降解。而当老化色谱柱时，或者维修裂解器时，也可让载气直接进入色谱柱，而不通过裂解器。

需要强调指出，色谱仪汽化室是构成 Py-GC 系统死体积的一个重要因素，因此必须予以考虑。比较理想的方法是在其中的衬管中装填一些涂有固定液的填料（与填充柱的填料相同，且要注意所用固定液与色谱柱固定液相同，用石英玻璃毛堵塞衬管两端以防止填料被吹入色谱柱）。这样，既大大减少死体积，又能防止高沸点裂解产物可能对色谱柱的污染。它还相当于预柱，能起到预分离的作用，而次预柱的温度可以方便地用原仪器的汽化室控制系统控制。

仪器安装好后应检漏，以确保气路系统的密闭性。在进样前，还应对裂解器进行空载加热，以消除本底的影响。然后，就可以用待测药品来选择和优化裂解条件了（见第二节）。具体的实验方法及有关技术将在下面进一步介绍。

### 三、裂解气相色谱有关技术

Py-GC 以及 Py-MS、Py-FTIR 等分析裂解技术是研究药品的微观结构和降解机理的有效手段,但对很多复杂的样品,如含有增塑剂、抗氧化剂、稳定剂、阻燃剂以及残留溶剂的高分子材料,仅用简单的分析裂解技术往往难以获得满意的结果。因为这些样品直接裂解所得谱图很复杂,分离是一个问题,谱图解析更为困难。所以,常常要在裂解前对样品进行一些物理和化学的预处理,包括一般 GC 所用的溶解、萃取、沉淀等预分离方法,还有其他色谱分离方法,如经典液相色谱。经预处理后,再对样品进行 Py-GC 分析,就更容易得到理想的定性定量结果。

即使是经过预处理的样品,为了获得更多更详细的裂解信息,也常常需要采用一些较为复杂的 Py-GC 实验技术。下面就简单介绍几种常用的技术。

#### 1. 浓缩方法

Py-GC 常用的样品量为  $\mu\text{g}$  量级,对于痕量样品,如司法检验中常碰到的情况,采用分流进样的毛细管柱 Py-GC 往往难以满足检测灵敏度的要求。另一方面,要检测裂解产物中的微量组分,也要求提高检测灵敏度。解决这一问题的方法有:采用高灵敏度检测器、加大样品量等。最常用的则是浓缩技术,即首先让裂解产物通过浓缩装置被捕集,然后再将浓缩的产物转移到色谱柱进行分离。可以采用毛细管柱不分流进样,以提高分析灵敏度。

最简单的浓缩方法是在室温或低于室温的条件下用 GC 进样口或色谱柱头来收集样品裂解所产生的气体。经过浓缩后,一般可使分析灵敏度提高一个数量级。专用浓缩器常采用固体吸附剂,如活性炭、分子筛等来捕集裂解产物。然后用热解吸方法将裂解产物转移到色谱柱。这与在第五章介绍的热解吸进样和在上一章介绍的吹扫-捕集进样在原理上是一致的。

另一个简单的方法是采用冷冻聚焦技术,这与第五章中冷柱上进样所讲的冷冻聚焦技术是相同的,故不再赘述。

#### 2. 闪蒸技术

所谓闪蒸 (flash) 是指在样品裂解前,用较低的温度 (低于样品的

分解温度)对样品快速加热,将挥发性成分蒸发出来,得到一张色谱图。然后再在高温下对样品进行裂解,得到 Py-GC 图。这样可获得样品中挥发性成分的重要信息,在样品定性鉴定中非常有用。有人称此法为热蒸发-色谱-裂解色谱法,还有人称之为色谱裂解法。此法对于聚合物样品中残留溶剂和单体、以及各种挥发性添加剂的分析是很有效的。已有人用此法分析了合成材料如橡胶中的残留溶剂,以及中草药中的可挥发性成分。

闪蒸技术与浓缩方法相结合就是所谓顶空裂解方法。它又可分为静态顶空裂解和动态顶空裂解两种。顶空分析的概念与第六章的顶空 GC 相同,只是顶空裂解所用温度较高,目的是分析固体样品中的可挥发性成分。静态顶空 Py-GC 常用 mg 量级的样品。在一定的温度下加热一段时间,达到气液两相平衡,然后通过进样阀将一定体积的气体样品引入色谱仪分离。动态顶空 Py-GC 则是用  $\mu\text{g}$  量级的样品,在设定温度下加热,与此同时,载气以一定流速通过样品将闪蒸出来的挥发性成分带入了一个捕集装置进行浓缩,一段时间后用热解吸的方法把浓缩器中的样品转移到色谱柱。可见,动态顶空 Py-GC 还可以作为样品预处理方法使用。相比之下,动态顶空 Py-GC 的灵敏度比静态顶空 Py-GC 高,样品用量更少,故应用也更为广泛。

### 3. 程序裂解

普通 Py-GC 为了避免二次反应的发生,需要快速升温,瞬时裂解。然而,有时却要研究样品在缓慢升温条件下的裂解行为,这就需要程序升温裂解技术。由于这一技术可以得到样品的裂解产物分布随时间变化的曲线,故又被称为时间分辨 Py-GC;还可得到裂解产物分布与温度的关系,故还被称为温度分辨 Py-GC。

20 世纪 70 年代中期出现了商品化程序裂解器,其升温速率可在  $5\sim 60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  之间调节,最终温度可达  $1\,000^{\circ}\text{C}$ 。它可模拟热重分析进行降解动力学研究。当它与 GC 连接时,需要一个自动气体进样阀,以每隔一定时间将样品的裂解产物转移到色谱柱,最后得到时间分辨 Py-GC 图,为了提高灵敏度,还可采用浓缩技术。

时间分辨 Py-GC 主要用于动力学研究,例如有人用不同升温速率

对聚氯乙烯的降解过程进行了研究 [9, 10]。通过对降解产物苯、甲苯和低碳 ( $C_1 \sim C_5$ ) 烃的定量分析, 得到了这些产物的温度-动力学关系。利用温度分辨 Py-GC 还可得到不同温度下样品降解反应的级数、活化能和频率因子。

#### 4. 多阶裂解

多阶裂解 Py-GC 又称逐步裂解 Py-GC。该法是将样品先在较低温度下裂解, 然后逐步升高温度, 对前次裂解后残留的样品进行再裂解, 得到样品及其残留物在不同温度下的裂解产物分布, 从而对样品进行表征和鉴定。采用热丝裂解器可以方便地进行多阶裂解研究。我们曾用该法鉴定了单质炸药 [11], 并研究了一些含能材料的热分解行为 [12~14]。

多阶裂解时采用浓缩方法能更有效地检测低温下的裂解产物。实际上, 闪蒸技术也是一种简单的多阶裂解 Py-GC。如果使用程序裂解器, 不仅可以改变每步裂解的温度和时间, 而且能够改变每步的升温速率 (必要时), 这就是多步裂解方法。例如, 石油勘探中对油母岩和油页岩成油潜力的分析, 典型的方法是: 第一步在  $275^{\circ}\text{C}$  进行闪蒸分析, 得到可挥发物的色谱图; 第二步以  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率在  $1\,000^{\circ}\text{C}$  进行再裂解分析。这种多步裂解方法为有机地球化学家提供了有关地质大分子微观结构的重要信息。

#### 5. 反应技术

与普通 GC 分析中常用的反应或衍生化技术一样, 为了扩大 Py-GC 的应用范围, 或者为了检测样品裂解产物中的强极性成分, 或者为了简化裂解谱图, 使定性定量分析更为方便, 各种反应技术的应用也是一个重要的实验方法。按反应和裂解的先后顺序可以有裂解前反应、裂解时反应和裂解后反应。按反应进行的场所又可分为在线反应和不在线反应, 前者指反应在 Py-GC 仪器上进行, 通常是裂解产物与试剂反应, 后者则是样品在裂解前进行反应, 实际上是样品的预处理。

裂解前反应通常是在样品中加入一定的反应试剂, 使某些欲分析的组分发生化学反应而分离出来, 或者使样品本身的某些基团发生反

应,从而使其裂解谱图变得简单。一个典型的例子是聚丙烯酸的分析,先用甲基化试剂对聚丙烯酸进行衍生化(120°C反应数小时),然后对酯化的聚丙烯酸进行 Py-GC 分析。通过鉴定裂解产物中醇和酯的结构,就可鉴定聚丙烯酸中所用的黏合剂。

裂解时反应是将反应试剂与样品同时裂解,裂解产物在高温环境中与试剂反应,生成易于用 GC 分离分析的产物,这对于简化 Py-GC 图、检测常规 Py-GC 难以检测到的强极性产物是很有用的。如用在线硅烷化技术研究芳香聚酯类液晶的组成时,可先将样品研成粉末(小于 60 目),烷基化试剂四甲基氢氧化铵(TMAH)溶于甲醇(重量分数 35%),然后取约 50 $\mu$ g 的样品和 1 $\mu$ l TMAH 溶液充分混合均匀,再用 Py-GC 分析。结果表明,不加烷基化试剂时,在 400°C 裂解几乎未检测到产物,这是因为芳香聚酯的热稳定性很好,在 600°C 裂解时,只检测到少量的苯酚和联苯酚。而当加了 TMAH 后,在 400°C 裂解便可得到很有特征性的 Py-GC 谱图。说明烷基化试剂不仅是与裂解产物反应生成 GC 容易分析的组分,而且催化了样品的裂解反应。

裂解后反应是在裂解器和色谱柱之间安装一个反应器,使裂解产物在一定条件下进行化学反应,从而简化裂解谱图。一个典型的例子是烯烃类聚合物裂解后进行加氢反应,使不饱和烃产物变成饱和烃。这种方法被称为裂解氢化色谱。比如在色谱柱前接一预柱,其中装有涂有铂的填料,以氢气作载气时,预柱就成了一个催化加氢反应器。图 7-11 是高密度聚乙烯(HDPE)在加氢和不加氢条件 Py-GC 谱图的比较。由图可见,经过加氢反应后,裂解产物中的不饱和烃均转变成了饱和烃,从而使色谱信号更强。这样,对于两个烯烃峰之间的小峰也能看得很清楚,而这些小峰正是支链聚烯烃的特征。有人用此法表征了几种烯烃共聚物[15~19],结果证明,普通 Py-GC 可以区分线性聚乙烯和带支链的聚乙烯,但难以区别线性的 HDPE 和低密度聚乙烯(LDPE)。而用裂解氢化色谱就能看出二者谱图的明显不同。LDPE 裂解产物中  $C_{14}$  和  $C_{18}$  的峰最高,而 HDPE 的最大裂解产物峰是  $C_{15}$  和  $C_{20}\sim C_{22}$ 。总之,在研究裂解产物中含有不饱和烃类的样品时,裂解氢化色谱是一种很有效的方法。

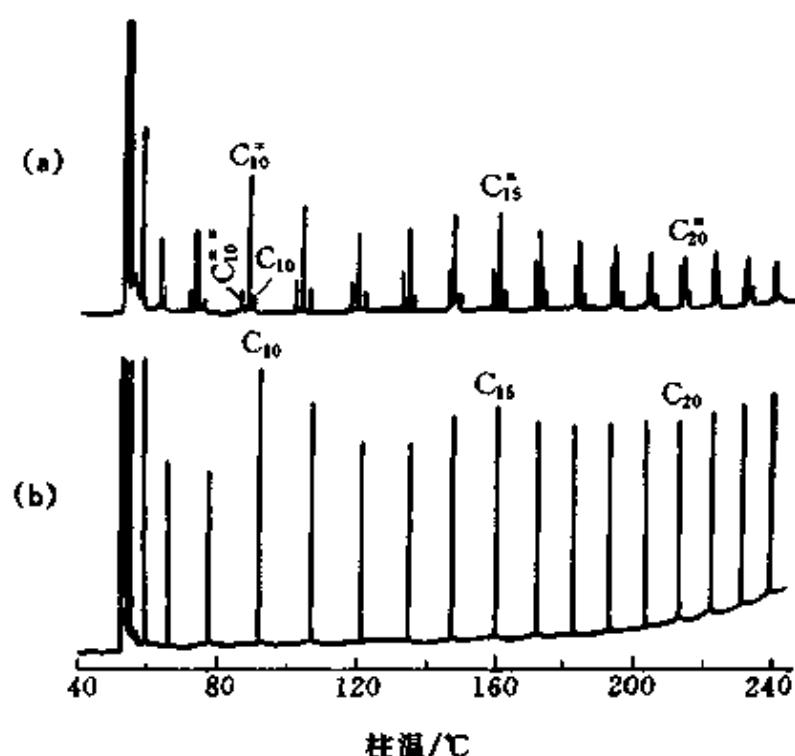


图 7-11 高密度聚乙烯 (HDPE) 的毛细管柱 Py-GC 谱图比较

(a) 未经加氢反应; (b) 加氢反应后

$C_n$  为烷烃;  $C_n^+$  为  $\alpha$ -烯烃;  $C_n^{++}$  为  $\alpha$ 、 $\omega$ -二烯烃; 裂解温度为  $650^\circ\text{C}$

## 6. 多维裂解色谱

所谓多维 Py-GC 就是将多维 GC 技术用于 Py-GC 分析, 采用与切换阀连接的双柱或多柱 GC 系统, 可以对某些裂解产物进行更细致的分离鉴定, 也可以将某一裂解产物捕集起来进行再裂解, 以获得更多的裂解产物信息。有关多维 GC 技术, 请参看第八章的有关内容。

## 第四节 裂解气相色谱的应用

### 一、聚合物分析

聚合物包括天然和合成两大类, 在我们的日常生活和工农业生产中, 各种聚合物材料起着越来越重要的作用。无论从高分子科学的角度, 还是从分析化学的角度看, 聚合物分析都是一个十分活跃的领域。一般来说, 聚合物的分析包括微观结构分析、各种物理化学性质研究、聚集态结构分析等。所使用的仪器分析方法也是多种多样, 如各种光

谱方法、色谱方法、质谱、能谱和热分析等等。Py-GC 只是这些分析方法中的一种。

聚合物分析是 Py-GC 最早应用的领域,而且直到今天仍然是最重要的领域。下面就几个问题作简要介绍,更深入的内容请参看有关专著 [20]。

### (一) 聚合物定性鉴定

Py-GC 鉴定聚合物是通过比较未知样品和标准样品的裂解谱图进行的,即所谓“指纹图”鉴定。标准样品的指纹图可以储存在计算机的数据库中,也可以在鉴定时与未知样品平行实验而获得。无论哪种方法,都要求所比较的谱图是在相同实验条件下得到的。

指纹图鉴定法虽然直观、方便,但不严格,有时对一些结构相近的聚合物往往不易准确判断。有人曾根据裂解谱图上三个最大的峰来鉴定聚合物,结果较好。然而,最可靠的方法是裂解产物的结构进行鉴定,这就是特征峰鉴定法。表 7-7 列出了一些聚合物的特征产物以及建议的 Py-GC 条件。利用此法鉴定聚合物有时比气体结构分析方法更灵敏。比如,乙丙橡胶和乙丙塑料的鉴别,用红外光谱往往是困难的,用 Py-GC 法就十分容易。乙丙塑料裂解时生成 2,4-二甲基庚烯特征峰,而乙丙橡胶却很少会产生此峰,这是因为乙丙塑料的主链上存在有三个丙烯单元链节,而乙丙橡胶却很少有这样的结构。

采用多维 Py-GC 鉴定聚合物也是一种行之有效的方法。用甲基硅酮和 PEG-20M 双毛细管柱系统,将甲基硅酮柱上设定保留时间窗口的裂解产物切换到 PEG-20M 柱上分析,可以得到烯烃类聚合物和尼龙类的特征谱图。这样做的结果是不必对那些分子量很大或很小的裂解产物进行分离,从而大大缩短了分析时间。

还有一种内标鉴定方法,即用聚苯乙烯作为参考聚合物与未知样品一起裂解,然后计算样品裂解产物相对于苯乙烯的保留时间,再与标准样品的相应结果比较。这种方法比传统的指纹图鉴定方法更为可靠,适用范围也更广。作为参考聚合物,要求其裂解产生的内标物(常常是参考聚合物的单体)的产率在 95% 以上。需要指出的是,这种方法对色谱柱性能的要求很严,如果样品的裂解产物与内标物不能很

好分离，将会影响结果的准确性。

表 7-7 一些聚合物的特征产物以及建议的鉴定聚合物用 Py-GC 条件

| 聚 合 物    | 特征裂解产物                 | 建议分析条件                                                                                                                                                                  |
|----------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 聚苯乙烯     | 苯乙烯及其二、三聚体             | 裂解温度：770°C<br>裂解时间：10s<br>色谱柱：50~100m 长，<br>内径：0.5 mm，壁涂开管柱<br>固定液：OV-101，SE-30，OV-17<br>载气：氮气，4.5 ml/min<br>色谱柱温度：40°C恒温 5min，<br>以2°C/min 的速率升温至<br>200°C，最后恒温 35 min |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 甲基丙烯酸甲酯                |                                                                                                                                                                         |
| 丙烯酸橡胶    | 丙烯酸甲、乙、丙酯              |                                                                                                                                                                         |
| 丁基橡胶     | 异丁烯                    |                                                                                                                                                                         |
| 丁苯橡胶     | 丁二烯、乙烯基环己烯、苯乙烯         |                                                                                                                                                                         |
| 丁腈橡胶     | 丁二烯、乙烯基环己烯、丙烯腈         |                                                                                                                                                                         |
| 聚丁二烯     | 丁二烯、乙烯基环己烯             |                                                                                                                                                                         |
| 聚氯丁二烯    | 氯丁二烯                   |                                                                                                                                                                         |
| 聚异丁烯     | 2-甲基-1-丁烯；2-甲基-1,3-丁二烯 |                                                                                                                                                                         |
| 聚异戊烯     | 异戊烯、戊烯二聚体              |                                                                                                                                                                         |
| 聚碳酸酯     | 苯酚、取代苯酚                |                                                                                                                                                                         |
| 聚氨酯      | 各种产物                   |                                                                                                                                                                         |

总之，用 Py-GC 鉴定聚合物是一种非常有效的方法。指纹图鉴别法直观、方便，但可靠性不是很高。特征峰鉴定法是较好的方法，但需要对特征峰进行结构鉴定。采用内标法，根据特征峰鉴定有可能不用对特征产物的结构进行鉴定，而能保证一定的可靠性。最好的办法是利用谱图库，方便而快速，但目前尚无商品化的通用标准谱库。不过很多实验室的研究成果已证明，建立适合于绝大部分聚合物鉴定的 Py-GC 谱图库是完全可能的。

## (二) 聚合物组成分析

聚合物的组成分析就是对共聚物或共混物中某种组分的含量进行测定，或者对某些材料中聚合物添加剂进行定量分析。这种分析在产品质量控制方面是很重要的，在共聚物合成研究中，组成分析又是计算单体竞聚率的基础。Py-GC 用于聚合物组成分析具有简便快速的特点，比化学方法和光谱方法更为优越，因此得到广泛的应用。

最常用的方法是校正曲线法。在设定温度下，先对已知组成的标样裂解，根据特征裂解产物（比如单体）的峰高或峰面积比值对组成作图，便可得到工作曲线或回归方程。然后由未知样品的相应比值就



可求出组成的定量结果。比如丙烯腈-苯乙烯共聚物,裂解产物中苯乙烯和丙烯腈的峰面积比值与苯乙烯的共聚组成呈线性关系。标准样品的组成可用定氮法或紫外光谱法校对,每次 Py-GC 分析仅用 30min。同样,测定丁苯橡胶的组成时,可用丁二烯和苯乙烯的峰高比值作工作曲线;对于丁腈橡胶,则用丁二烯和丙烯腈的峰高比;对于甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚物,则可用甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的峰面积比。需要指出,用工作曲线法测定组成时,必须在相同条件下对标准样品和未知样品进行裂解,否则,难以保证分析结果的准确度。

最后介绍一种利用有效碳数 ( $n_c$ ) 计算组成的方法。用 FID 检测器时,规定正庚烷为标准物,其  $n_c$  为 7.00,其他化合物的  $n_c$  则由下式计算:

$$n_c = 7.00 \times \text{化合物与正庚烷的峰面积比} / (\text{混合样品中化合物与正庚烷的摩尔比})$$

根据不同化合物的  $n_c$ ,可以估算出化合物分子中不同原子对  $n_c$  的贡献。如饱和碳原子为 1.00,双键碳原子为 0.95,苯环碳原子为 1.00,炔烃碳原子为 1.30 等等。在 Py-GC 中,采用  $n_c$  对色谱峰面积进行校正,就可得到相应的摩尔峰面积。这样,通过裂解产物产率就可直接计算出共聚物或共混物的摩尔组成。这种方法不需要用标准样品制作工作曲线,也不必像光谱方法那样制备样品,故有更大的优越性。

下面以苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物 (PSDMS) 为例说明该方法的应用。图 7-12 是两种 PSDMS 的毛细管柱 Py-GC 图及其峰鉴定结果。可见二者的裂解产物是相同的,只是分布不同,这正反映了它们共聚组成的不同。为了计算两个 PSDMS 的共聚组成,须用各个裂解产物在 FID 上的  $n_c$  对其峰面积 ( $A$ ) 进行校正,从而得到摩尔峰面积或校正峰面积 ( $A_c$ )。环状硅氧烷齐聚物的  $n_c$  采用文献 [21] 报道的经验公式计算,在这里经验公式变为:

$$n_c (\text{DM})_r = 2x - 0.36x = 1.64x$$

式中,  $x$  为环状硅氧烷齐聚物分子中所含二甲基硅氧烷 (DM) 单元的数目。含苯环裂解产物的  $n_c$  由下式计算:

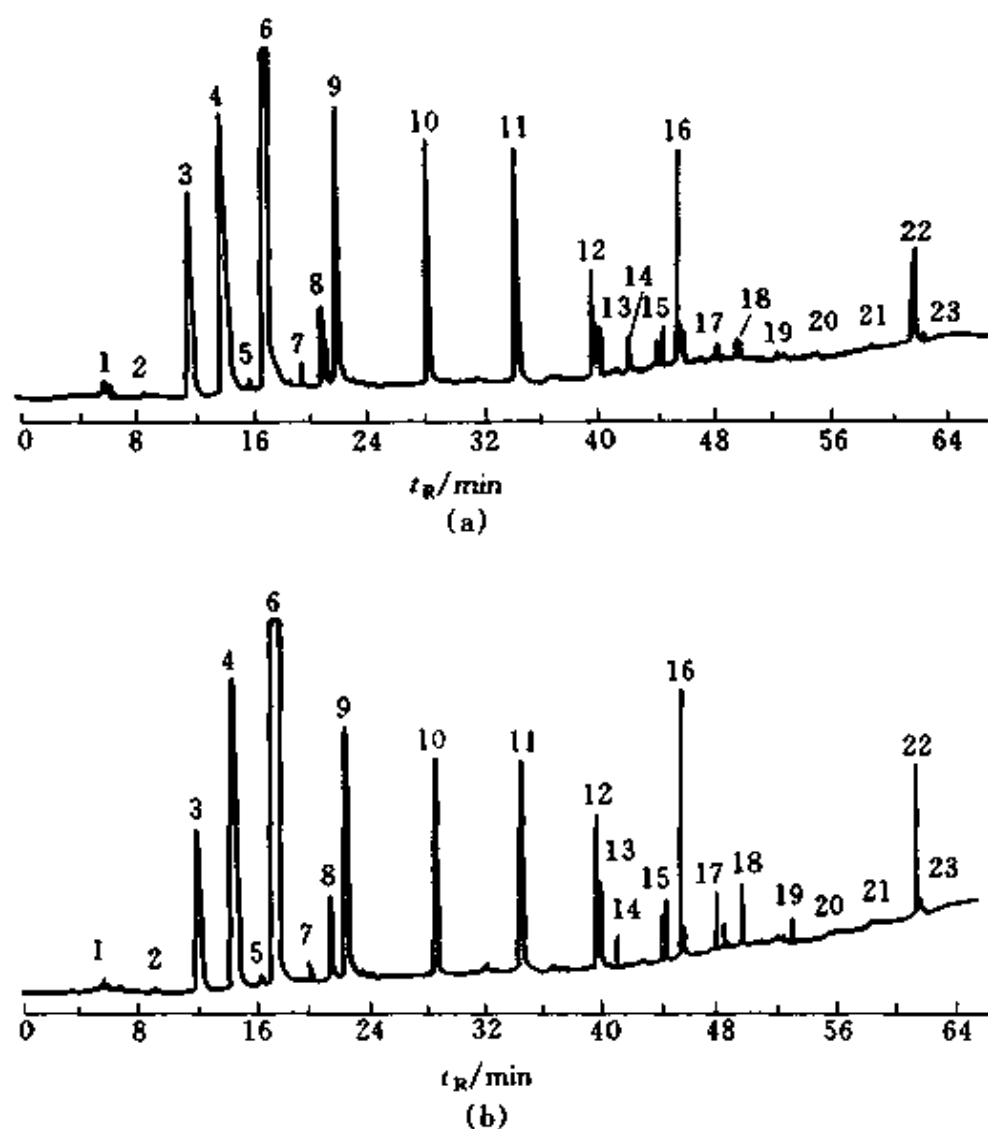


图 7-12 两种 PSDMS 的毛细管柱 Py-GC 图及其峰鉴定结果

(a) PSDMS-1; (b) PSDMS-2

裂解条件: 875°C, 20s; 色谱柱: 44m × 0.25mm, OV-1 熔融石英毛细管柱, 程序升温 40°C 到 320°C, 升温速率 5°C/min. 色谱峰用 Py-GC/MS 和保留数据定性

色谱峰: 1-甲烷; 2-苯; 3-甲苯; 4-六甲基环三硅氧烷 [(DM)<sub>3</sub>]; 5-乙苯; 6-苯乙烯 (St); 7-烯丙基苯 (St-1); 8-α-甲基苯乙烯 (St-2); 9-八甲基环四硅氧烷 [(DM)<sub>4</sub>]; 10-十甲基环五硅氧烷 [(DM)<sub>5</sub>]; 11-十二甲基环六硅氧烷 [(DM)<sub>6</sub>]; 12-十四甲基环七硅氧烷 [(DM)<sub>7</sub>]; 13-2,2-二苯基乙烷 (SS-1); 14-1,2-二苯基丙烷 (SS-2); 15-十六甲基环八硅氧烷 [(DM)<sub>8</sub>]; 16-2,4-二苯基-1-丁烯 (SS); 17-十八甲基环九硅氧烷 [(DM)<sub>9</sub>]; 18-2,5-二苯基-1,5-己二烯 (SS-3); 19-二十甲基环十硅氧烷 [(DM)<sub>10</sub>]; 20-二十二甲基环十一硅氧烷 [(DM)<sub>11</sub>]; 21-二十四甲基环十二硅氧烷 [(DM)<sub>12</sub>]; 22-2,4,6-三苯基-1-己烯 (SSS); 23-二十六甲基环十三硅氧烷 [(DM)<sub>13</sub>]

$$n_c = 6.00y + i + 0.5j$$

式中,  $y$  为产物分子所含苯环的数目,  $i$  和  $j$  分别为饱和碳原子和双键碳原子的数目。

对于 FID 来说,  $A_c = A/n_c$  应该与环状硅氧烷齐聚物中 DM 单元的量 ( $n_d$ , 以 mol 为单位) 成正比, 也与 PS 裂解产物中 St 单元的量 ( $n_s$ , 以 mol 为单位) 成正比, 故下式成立:

$$n_d = k_1 x(A_c)_d = k_1 x(A)_d / n_c$$

$$n_s = k_1 y(A_c)_s = k_1 y(A)_s / n_c$$

式中  $k_1$  为比例常数, 只与检测器性能有关。这样, 根据裂解谱图所有碎片峰的峰面积, 由链段单元的总摩尔分数  $X$  就可以计算出共聚物的摩尔组成:

苯乙烯:

$$X_{(St)} = \frac{\sum n_s}{\sum n_s + \sum n_d} \times 100\% = \frac{\sum y(A_c)_s}{\sum y(A_c)_s + \sum x(A_c)_d} \times 100\%$$

二甲基硅氧烷:

$$X_{(DM)} = \frac{\sum n_d}{\sum n_s + \sum n_d} \times 100\% = \frac{\sum x(A_c)_d}{\sum y(A_c)_s + \sum x(A_c)_d} \times 100\%$$

表 7-8 列出了 PSDMS-1 共聚组成的计算数据, 其中未包括  $(DM)_{11}$ 、 $(DM)_{12}$ 、 $(DM)_{13}$  和乙苯, 以及一些二次反应产物。这是因为它们的峰面积很小, 对计算结果的贡献可以忽略。表 7-9 给出了用上述方法和用紫外光谱测得的共聚组成数据比较, 可见二者吻合得很好。

### (三) 聚合物结构表征

聚合物的结构表征主要指其链结构, 包括单元化学结构、键接结构、几何结构、立体规整性、支化结构、共聚结构和序列分布、交联结构、分子量及其分布, 端基结构等。利用现代 Py-GC 技术, 人们可以获得更多的信息来研究聚合物的结构与其裂解产物之间的关系。大量的研究成果已经证明, Py-GC 表征聚合物的结构是成功的。下面分别简述之。

表 7-8 用 Py-GC 测定 PSDMS 共聚组成的计算数据举例

| 产物                 | $x$ | $y$ | $i$ | $j$ | $n_i$ | $A$    | $A_i$   | $n_d$    | $n_c$    |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-------|--------|---------|----------|----------|
| 甲苯                 | 0   | 1   | 1   | 0   | 7.10  | 7 065  | 1 009.3 | 21 088.5 | 1 009.3  |
| (DM) <sub>3</sub>  | 3   | 0   | 0   | 0   | 4.92  | 34 585 | 7 029.5 |          |          |
| St                 | 0   | 1   | 0   | 2   | 7.90  | 66 688 | 8 441.5 |          | 8 441.5  |
| St-1               | 0   | 1   | 1   | 2   | 8.90  | 807    | 90.7    |          | 90.7     |
| St-2               | 0   | 1   | 1   | 2   | 8.90  | 3 191  | 358.5   |          | 358.5    |
| (DM) <sub>4</sub>  | 4   | 0   | 0   | 0   | 6.56  | 27 809 | 4 239.2 | 16 956.8 |          |
| (DM) <sub>5</sub>  | 5   | 0   | 0   | 0   | 8.20  | 25 199 | 3 073.0 | 15 365.0 |          |
| (DM) <sub>6</sub>  | 6   | 0   | 0   | 0   | 9.80  | 25 444 | 2 585.8 | 15 514.8 |          |
| (DM) <sub>7</sub>  | 7   | 0   | 0   | 0   | 11.48 | 5 592  | 487.1   | 3 409.7  |          |
| SS-1               | 0   | 2   | 2   | 0   | 14.00 | 1 529  | 109.2   | 1 095.2  | 218.4    |
| SS-2               | 0   | 2   | 3   | 0   | 15.00 | 1 400  | 96.0    |          | 192.0    |
| (DM) <sub>8</sub>  | 8   | 0   | 0   | 0   | 13.12 | 1 796  | 136.9   |          |          |
| SS                 | 0   | 2   | 2   | 2   | 15.90 | 8 892  | 559.2   |          | 1 118.4  |
| (DM) <sub>9</sub>  | 9   | 0   | 0   | 0   | 14.76 | 810    | 54.9    |          | 494.1    |
| SS-3               | 0   | 2   | 2   | 4   | 17.80 | 1 437  | 80.7    | 492.0    | 161.4    |
| (DM) <sub>10</sub> | 10  | 0   | 0   | 0   | 16.10 | 807    | 49.2    |          |          |
| SSS                | 0   | 3   | 4   | 2   | 32.90 | 2 884  | 120.7   |          | 362.1    |
| 总计                 |     |     |     |     |       |        |         | 74 416.1 | 11 952.3 |
| 组成                 |     |     |     |     |       |        |         | 86.2     | 13.8     |

表 7-9 用  $n_c$  计算方法和紫外光谱法测定共聚物摩尔组成的比较

| 共聚物     | $n_c$ 计算方法            | 紫外光谱法             |
|---------|-----------------------|-------------------|
| PSDMS-1 | DM : St = 86.2 : 13.8 | DM : St = 88 : 12 |
| PSDMS-2 | DM : St = 76.8 : 23.2 | DM : St = 77 : 23 |

### 1. 支化结构

高分子主链上的支链结构影响其机械性能，也影响高分子的断裂方式。对高密度聚乙烯（HDPE）和低密度聚乙烯（LDPE）等烯烃聚合物的研究证明，支链 R 的存在促进了主链上  $\alpha$  和  $\beta$  键的断裂，而不同键的断裂就会得到相应的裂解产物，因此，根据这些产物的组成和产率可以推断高分子链的支化情况。裂解氢化色谱是研究支化结构的

有效方法。如将一定比例的乙烯-丙烯共聚物（相当于含甲基支链的聚乙烯）、乙烯-正丁烯共聚物（相当于含乙基支链的聚乙烯）、乙烯-正己烯共聚物（相当于含丁基支链的聚乙烯）、乙烯-正庚烯共聚物（相当于含戊基支链的聚乙烯）、乙烯-正辛烯共聚物（相当于含己基支链的聚乙烯）与线性聚乙烯和 HDPE、LDPE 在相同条件下进行 Py-GC 分析，可以发现，除了甲烷、乙烷等简单的烃可以表征短支化结构外，许多异构烷烃也与支化结构有对应关系，如表 7-10 所示。此外，乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物裂解产物中支化烷烃和二烯烃的产率越高，共聚物的支化度越高。

表 7-10 聚乙烯裂解时与支链结构有关的裂解产物

| 主链结构 (R) | 断裂方式         |             |              |
|----------|--------------|-------------|--------------|
|          | $\alpha$ -断裂 | $\beta$ -断裂 | $\gamma$ -断裂 |
| 甲基 (M)   | 正构烷烃         | 2-甲基异构烷烃    | 3-甲基异构烷烃     |
| 乙基 (E)   | 正构烷烃         | 3-甲基异构烷烃    | 3-乙基异构烷烃     |
| 丙基 (P)   | 正构烷烃         | 4-甲基异构烷烃    | 4-乙基异构烷烃     |
| 丁基 (B)   | 正构烷烃         | 5-甲基异构烷烃    | 5-乙基异构烷烃     |

## 2. 立体规整性

有些聚合物链上具有不对称碳原子，因而其高分子链的立体规整性随不对称中心键接方式而变化。不对称中心有左旋 (*l*) 和右旋 (*d*) 之分，一对不对称碳原子呈 *ll* 或 *dd* 结构的称为对映体，即内消旋体 (*m*)，相反，呈 *ld* 或 *dl* 结构的称为非对映体，即外消旋体 (*r*)。这样就可以用 *m* 和 *r* 的键接来表示高分子的构型，具有 *r* 构像的为间同立构聚合物，具有 *m* 构像的为全同立构聚合物，*m* 和 *r* 构像在高分子链上呈无规分布的称为无规聚合物。聚丙烯 (PP) 是一个典型的具有不同立体规整性的高分子，许多 PP 的 Py-GC 研究结果表明，PP 的裂解产物分布与其立体规整性有关，根据裂解谱图可以很容易地区别全同、间同和无规 PP。表 7-11 列出了用裂解氢化色谱分析 PP 裂解产物中四聚体和五聚体非对映异构体的相对峰面积数据。考虑到裂解过程中非对映异构体的热异构化，在四聚体中， $C_{13}$  非对映体是最特征的，因为其两端均为异丙基，自由旋转受到限制。同样在五聚体中， $C_{16}$  非对映

体是最能反映 PP 立体规整性的特征峰。研究还证明,在给定裂解条件下,非对映异构体的热异构化程度是恒定的,特征峰相对峰面积测定的相对标准偏差在 2% 之内。所以,只要用经过严格表征(如用  $^{13}\text{C}$ -NMR)的样品作标样,就可以用这种裂解氢化色谱方法测定 PP 的立体规整度。

同理,可以通过裂解产物的分布来研究聚合物的链接结构。如聚苯乙烯(PS),头-头结构 PS 比头-尾结构 PS 的裂解谱图复杂得多,最明显的是头-头结构 PS 的单体产率只有 20.4%,比头-尾结构 PS 的响应值(80.8%)低得多。据此就可以表征 PS 的链接结构。

表 7-11 PP 裂解产物中四聚体和五聚体非对映异构体的相对峰面积<sup>①</sup>(%)

| 样品    | C <sub>11</sub> |      | C <sub>12</sub> |      | C <sub>13</sub> |      |
|-------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|
|       | m               | r    | m               | r    | m               | r    |
| 全同 PP | 70.0            | 30.0 | 77.7            | 22.3 | 88.2            | 11.8 |
| 间同 PP | 25.8            | 74.2 | 25.1            | 74.9 | 20.4            | 79.6 |
| 无规 PP | 47.2            | 52.8 | 47.9            | 52.1 | 52.7            | 47.3 |

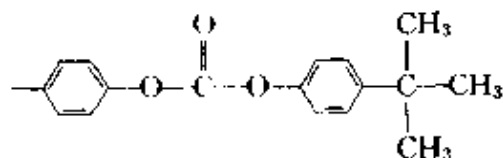
  

| 样品    | C <sub>14</sub> |      |      | C <sub>15</sub> |      |      | C <sub>16</sub> |      |      |
|-------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|
|       | mm              | mr   | rr   | mm              | mr   | rr   | mm              | mr   | rr   |
| 全同 PP | 66.7            | 19.0 | 14.4 | 62.8            | 8.3  | 28.8 | 82.1            | 5.4  | 12.5 |
| 间同 PP | 12.1            | 32.2 | 55.7 | 22.8            | 29.3 | 47.9 | 11.3            | 24.7 | 64.0 |
| 无规 PP | 35.6            | 37.1 | 27.2 | 38.1            | 32.1 | 29.8 | 42.1            | 28.2 | 29.8 |

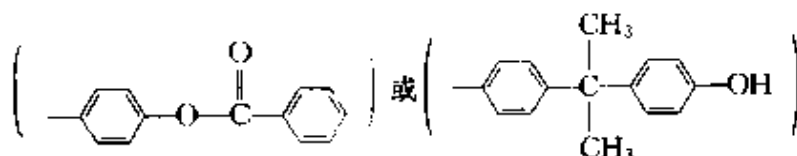
① m 表示同碳数裂解产物中 m 结构的异构体; r 表示同碳数裂解产物中 r 结构的异构体; mm 表示同碳数裂解产物中 mm 结构的异构体; mr 表示同碳数裂解产物中 mr 和 rm 结构的异构体之和; rr 表示同碳数裂解产物中 rr 结构的异构体。

### 3. 分子量和端基

溶剂聚合(溶剂为叔丁基酚)的聚碳酸酯(PC)具有端基



而熔融聚合的 PC 具有端基



前者产生对叔丁基苯酚特征峰，后者则产生苯酚和双酚 A 特征峰。因为端基数与 PC 的分子量成反比，故特征峰的产率应与分子量成反比，即下式成立

$$M_w \cdot Y = k$$

式中  $M_w$  为重均分子量， $Y$  为特征峰产率， $k$  为常数，可由实验测定。由此式根据对叔丁基酚的产率计算溶剂聚合 PC 的分子量取得了满意的结果，但对熔融聚合 OC 的计算结果却不很理想。此外，聚苯乙烯 (PS) 无规裂解产生大量单体，裂解产物的组成不仅与裂解温度有关，而且还是分子量的函数，据此可以估算 PS 的分子量。

#### 4. 双烯聚合物的结构

双烯聚合物如聚丁二烯 (PBD) 有 1,4 和 1,2 结构之分，前者有顺反异构，后者有不同的立体异构。这些结构对聚合物的物理性能有很大影响，故测定高分子链上不同异构体的含量是表征双烯类聚合物结构的重要方面。Py-GC 已在表征 PBD 和聚异戊二烯 (PIP) 的结构方面取得了成功。如 1,4-PBD 的主要裂解产物是通过分子内链转移而产生的 4-乙烯基环己烯 (VCH) 和丁二烯，两者的相对摩尔产率与 PBD 中 1,4-结构的含量有很好的线性关系。此外，顺式 1,4-PBD 产生 1,8-二甲基菲烷特征峰，而反式 1,4-PBD 则无此产物。

通过氯化 PBD 的裂解可以研究 PBD 的顺反几何异构。由于顺式和反式链发生氯化的位置不同，前者裂解时脱去 HCl 主要生成间二氯苯和少量对二氯苯，后者则主要产生邻二氯苯，其次是间二氯苯，因此，根据二氯苯位置异构体的相对产率可以测定 1,4-PBD 中顺式和反式结构的相对含量。

#### 5. 交联结构

苯乙烯-二乙烯基苯共聚物 (ST-DVB) 的分子呈网状结构，由于不溶不熔，故用传统的方法研究其结构较为困难。比如交联度的测定，过去常常用聚合投料比来估算，不能反映聚合物结构的真实情况。而用溶胀法测定有很费时。Py-GC 法不受不溶不熔样品的限制，可从交联网络断裂的产生的碎片获得研究其交联结构的信息。研究表明，在 2%~20% 的交联度范围内，苯乙烯的产率百分数 ( $A_s/\sum A$ ) 与共聚物

中 DVB 的含量呈很好的线性关系。据此测定 ST-DVB 的交联度,不需样品预处理,简便易行,相对标准偏差在 2% 之内。

## 6. 共聚物和共混物的区别

相同组成的共聚物和物理共混物在结构上是不同的,根据裂解产物及其分布的差异可以区别二者。简单的方法利用特征裂解产物来鉴定,比如,苯乙烯-丙烯腈共聚物(ST-AN)的裂解谱图上就出现了多个杂二聚体峰。苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(ST-MA)也有类似情况。这是因为共聚物中不同单元链段之间由化学键相连,裂解时就产生杂二聚体以至多聚体,而共混物则不产生这些杂二聚体碎片,据此就能有效地无规、交替共聚物和共混物,至于嵌段共聚物则因为高分子链上两种链段的连接点比其他共聚物少,连接产生的杂二聚体很少,以至检测不到,故嵌段共聚物的 Py-GC 图与共混物几无区别。例如乙丙共聚物(E-P)与聚乙烯+聚丙烯共混物(PE+PP)的鉴别,通过 Py-GC 谱图的不仅可以明显看出无规 E-P 和 PE+PP 之间的不同,即使 E-P 中只含 2.7% 的乙烯链段,仍可根据特征碎片峰加以区别,但是含 7% 乙烯的 E-P 嵌段共聚物也不能与含 20% 聚乙烯的 PE+PP 共混物相区别。

当不能用特征峰区别共聚物和共混物时,可用裂解产物分布来鉴别。例如,氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(VC-MMA)与相同组成的共混物就可以用两种单体的产率来表征。如果事先对样品进行处理,使分子链上相邻 VC 和 MMA 单元发生环化反应生成  $\gamma$ -内丁酯结构。这样对于交替共聚物,由于分子链上已不存在 MMA 单元,故裂解时不出现 MMA 峰;而同样组成的无规共聚物因为 VC-MMA 交替键较少,故仍有一些 MMA 碎片生成。同理,嵌段共聚物能产生更多的 MMA 单体(产率与嵌段度有关),而共混物几乎不可能发生环化反应,MMA 产率高达 90% 以上。

## 7. 共聚物的序列分布

序列分布是共聚物结构表征的重要参数,它主要指共聚物分子链上二元组、三元组、四元组等单元的分布。Py-GC 用于共聚物序列分布的测定主要依据两种理论,即双边界效应理论和边界效应理论。由



于篇幅所限我们不在在此展开讨论，有兴趣的读者可参阅有关专著<sup>[20]</sup>，实践证明，双边界效应理论比边界效应理论更完善，它不仅能用于交替共聚物，而且可以用于嵌段和无规共聚物以及物理共混物。用这种理论表征的共聚物有 ST-AN 和 E-P 等，但仍有许多聚合物不能用这些已有理论来表征。例如乙丙共聚物这样的体系，两种单体均不是主要裂解产物，这时就不能用双边界效应理论或边界效应理论来表征其序列结构。这方面的理论仍有待进一步研究。

#### (四) 聚合物降解研究

聚合物的降解一直是一个活跃的研究领域，一般来说，有热降解、机械降解、生物降解、光降解、辐射降解等。Py-GC 可以直接研究的主要是热降解或裂解，它不仅可以提供样品热稳定性的信息，还可根据裂解产物及其分布来推断聚合物的降解机理，还可测定降解反应动力学常数。

Py-GC 研究聚合物降解机理的第一步是确定合适的样品量，以保证在所用样品量范围内，热降解机理与样品量无关。第二步是绘制适当的对数曲线，该曲线应反映裂解反应是一级的，起码在裂解的初始阶段是一级的。通过这一曲线的初始斜率可以得到表现一级反应的速率常数  $k_{\text{obs}}$ 。根据  $k_{\text{obs}}$  与样品初始分子量的关系可以获得解聚反应的初始机理和链终止机理。例如，聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是典型的拉链降解，300°C 以下时，PMMA 分子两端引发，链终止遵循一级反应机理；300°C 以上时断裂引发变得更为重要；而当 420°C 时，断裂在引发机理中占据了主导地位。第三步是分离和鉴定裂解产物，以确定样品的裂解机理。如果挥发性产物中只有单体，那么裂解机理就是拉链断裂；如果产物中有低聚体存在，说明裂解过程中发生了分子内链转移反应；如果产物中主要的挥发性成分不是单体，而是与高分子主链的消除反应有关的产物（如聚氯乙烯裂解产生 HCl），就说明发生了脱去反应，高分子链转变成了其他结构（如聚氯乙烯脱去 HCl 后形成了聚乙炔）。下面举例说明 Py-GC 在聚合物降解研究中的应用。

##### 1. 顺 1,4-PBD 的裂解反应动力学

取适量（不大于 10  $\mu\text{g}$ ）样品，用热丝裂解器在设定的裂解时间和

裂解温度下进行实验，并重复实验，记录每次裂解的谱图。这样就可以根据主要裂解产物丁二烯和乙烯基环己烯的产率计算出该裂解温度下的速率常数。据此，由阿仑尼乌斯方程求得裂解反应活化能  $E$  和指前因子  $A$ 。研究证明，顺 1, 4-PBD 的裂解符合一级反应动力学，在 450~530°C 范围内，阿仑尼乌斯方程是有效的。表 7-12 给出了动力学数据。

表 7-12 顺 1,4-PBD 的裂解反应动力学数据

|                          |      |      |      |                                          |       |       |       |
|--------------------------|------|------|------|------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 裂解温度/°C                  | 450  | 470  | 490  | 510                                      | 532   | 552   | 575   |
| 速率常数/s <sup>-1</sup>     | 0.73 | 1.26 | 3.01 | 4.62                                     | 10.36 | 23.11 | 46.21 |
| 最短裂解时间/s                 | 7.6  | 4.40 | 1.84 | 120                                      | 0.54  | 0.24  | 0.12  |
| 活化能 $E=157\text{kJ/mol}$ |      |      |      | 指前因子 $A=1.26\times 10^{11}\text{s}^{-1}$ |       |       |       |

## 2. 聚氨酯 (PU) 的降解机理

PU 是由异氰酸酯和羟基化合物通过逐步聚合反应生成的一类聚合物。Py-GC 的研究结果表明，聚醚型 PU 硬泡沫的初始降解机理主要是：① 解聚或断裂反应，生成聚合物的原料异氰酸酯和聚醚，然后进一步断裂生成芳香胺、苯、甲苯和小分子的醛、酮、醚等；② 重排或协同反应，通过大分子链上  $\gamma$ -H 的重排，伴随着主链的断裂，然后进一步生成醛、酮、醚等化合物；③ 自由基反应。

图 7-13 是通过 Py-GC 和 Py-GC/MS 研究得出的由二异氰酸甲苯 (TDI) 和聚己二酸-1,4-丁二醇酯 (PBA) 合成的 PU 在 600°C 的解聚机理。

## 3. 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的解聚机理

PDMS 的裂解产物主要是一系列环状齐聚物，Py-GC 可检测四十八甲基环二十四硅氧烷。据此，结合其他研究成果，得出 PDMS 的裂解机理如下：

① 硅氧烷本征裂解机理，又称无规链断裂引发机理。产物为一系列环状齐聚物，其中以六甲基环三硅氧烷为最多。这也是硅氧烷类聚合物的主要裂解方式，不受端基和分子量的影响。

② “回咬”机理，又称催化裂解机理。有端羟基或金属离子存在时，

发生此反应，产物主要是六甲基环三硅氧烷。

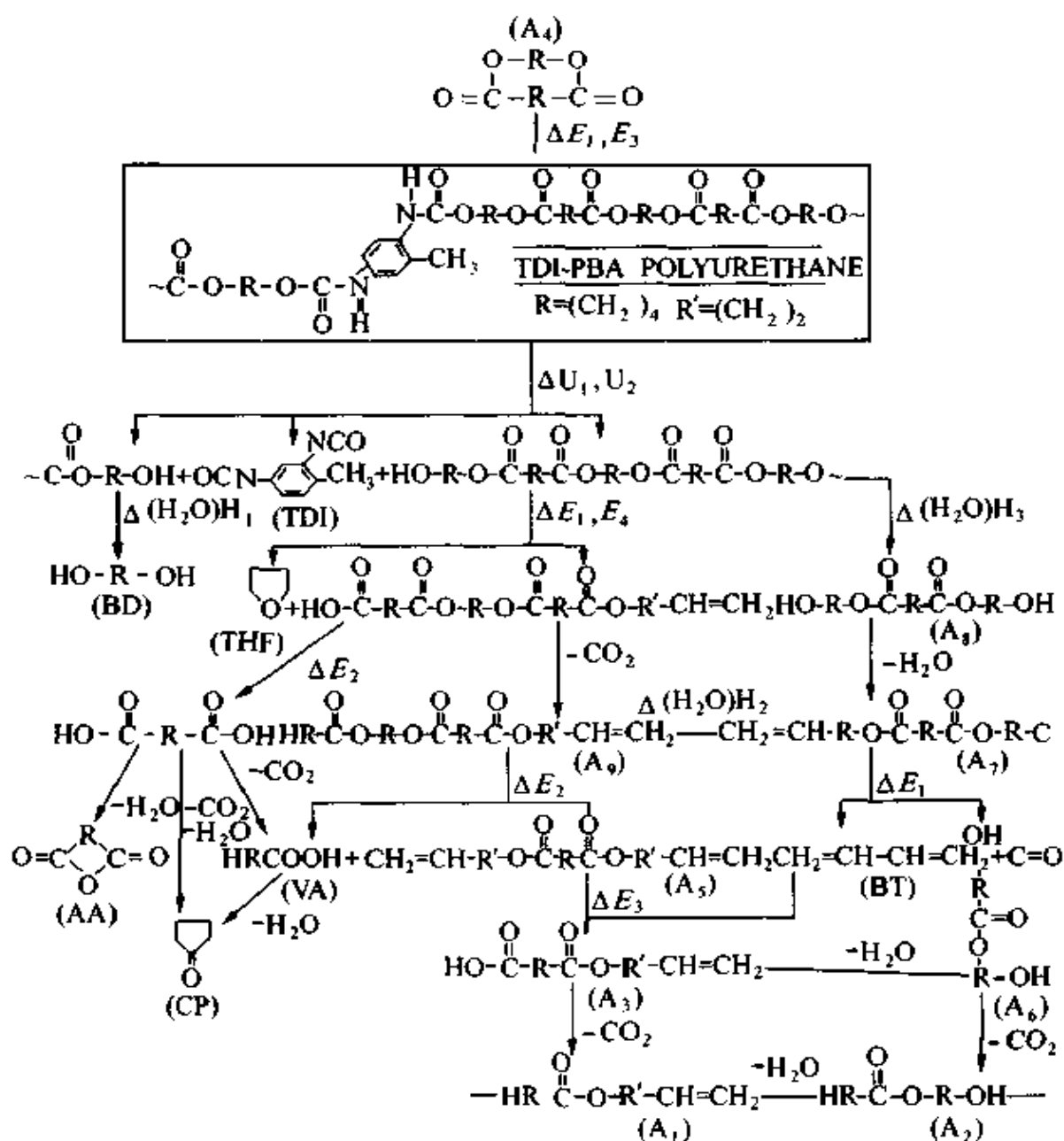


图 7-13 TDI-PBA 合成的 PU 在 600°C 时的裂解机理示意图

图中  $\Delta$  表示热裂解； $\Delta (\text{H}_2\text{O})$  表示水解

③ 缩合反应机理。有端羟基时在较低温度下发生此反应，结果是分子量增加。

④ 甲烷产生机理。在碱性条件下，PDMS 可产生甲烷。

聚甲基苯基硅氧烷 (PMPS) 比 PDMS 的热稳定性好，主要是由于

苯基的位阻效应使本征裂解不像 PDMS 那样容易进行。对硅氧烷类聚合物热稳定性的研究有助于开发高温色谱固定液，我们将在第八章涉及这个问题。

## 二、能源和地球化学

在能源与地球化学研究中，Py-GC 以及 Py-GC/MS 可用于表征沥青质和油母质中的有机物，包括生物标记物，评价油气田的成熟程度，以提供指导能源（石油、天然气和煤）勘探的有用信息；也可以研究燃料的燃烧性能。实验证明，Py-GC 以及 Py-GC/MS 是能源和地球化学研究的强有力的方法。且具有样品用量少，样品处理简单和分析速度快的优点。

在能源勘探中，源岩的分析对于评估潜在的燃料生产是一个相当重要的问题。用 Py-GC 可对几毫克源岩样品进行综合的燃料定量分析，同时可以对控制热蒸馏的产物进行高效分离，以评价燃料的质量。这种分析由几步组成，首先将样品在氮气中从环境温度加热到 300 °C，挥发性成分用 GC 测定，这些产物的色谱分称为 P1 峰，它们与碳氢化合物的迁移趋势和海洋中是否有用石油污染有关。第二步将样品以 60 °C/min 的速率加热到 600 °C，油母岩又裂解产生了挥发性物质，这些色谱峰被称为 P2 峰，它们与源岩的壮年期以及时间和温度/压力的变化有关。P2 峰的形状和放出气体的温度可用来表征样品中的油母页组分。第三步将样品中放出的无机气体如 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 H<sub>2</sub>O 用一个吸附器吸附后，再热解吸进入 GC 分离获得 P3 峰，分析结果表明，源岩中含氧有机物与 P3 峰有相关性。

绝大部分涉及有机地球化学研究的 Py-GC 工作与鉴定沥青质和油母质中裂解产物有关，如分析鉴定富含硫源岩中有的机硫化合物，以探讨硫在油气形成过程中的作用。有研究表明，从石灰石油分离出来的沥青质裂解后产生比噻吩浓度高的苯并噻吩和二苯并噻吩，而从页岩油分离出来的沥青质裂解却产生比苯并噻吩和二苯并噻吩多的噻吩。油母质的裂解则主要产生噻吩以及较少量的苯并噻吩和二苯并噻吩。通过这些研究不仅可以揭示油气的早期形成过程，而且对石油的加工提炼有很大的参考价值，因为石油中的硫化物可能会使催化剂中

毒，还可能在燃烧过程中产生对环境有害的物质。相比而言，对沥青质、煤和油母质中含氮化合物的研究还不够深入。

闪蒸裂解技术常用于沉积岩中挥发性有机物的分析，即在裂解前将样品加热到300℃，可溶性物质便被热解吸出来，然后用GC分析。沉积岩中的可溶性有机物过去常用溶剂萃取—分级—浓缩—GC技术分析，分析时间很长。若用Py-GC就可大大缩短时间，且所得结果可与溶剂萃取方法相比。油母质在350℃不会降解，故闪蒸Py-GC得到的色谱图上所有峰均为样品中的可溶性成分。

煤的Py-GC分析也有很多报道，例如模拟煤的燃烧过程，在不同气氛中对煤进行程序升温裂解，通过燃烧产物的分析，得到烟尘和毒性参数的相关性数据，以指导燃料的最优化配方设计，尽量减少有害的燃烧产物。研究证明，裂解产物中单环芳烃上氧的官能度是煤的等级特征参数。Py-GC图上一系列长链正构烷烃是热塑煤的特征峰。无烟煤则很少产生长链正构烷烃。

Py-GC在能源研究中的另一个应用是固体废弃物的回收利用。如废塑料、废橡胶可以裂解回收燃料油，Py-GC则可用来研究回收工艺条件。显然，这与环境保护也有直接关系。

### 三、其他应用举例

#### (一) 生物大分子和医药分析

##### 1. 氨基酸和多肽

Py-GC在氨基酸和多肽分析中的应用主要是依据裂解谱图的裂解产物进行定性鉴定，表7-13列出了几种氨基酸的特征裂解产物。研究证明，不同的裂解条件以及所用裂解器裂解室的内表面材料对氨基酸的裂解产物分布有很大影响，例如，苯丙氨酸(Phe)分别在400℃和600℃裂解时，裂解产物苯基乙基胺的相对产率为49%和64%，当用内表面为石英的裂解器时，Phe的裂解产物中苯基乙基胺和甲苯的含量分别为10%和28%；而用催化作用较大的不锈钢内表面时，上述产物的产率分别为26%和74%。

##### 2. 蛋白质和微生物

Py-GC在蛋白质分析中的应用主要是三个方面：

表 7-13 列出了几种氨基酸的特征裂解

| 氨基酸          | 特征产物      | 氨基酸  | 特征产物      |
|--------------|-----------|------|-----------|
| 丙氨酸          | 乙醛        | 异亮氨酸 | 3-甲基丁醛    |
| $\beta$ -丙氨酸 | 乙酸        | 缬氨酸  | 3-甲基丙醛    |
| 苯丙氨酸         | 苯、苯乙基胺    | 异缬氨酸 | N-丁醛      |
| 胱氨酸          | 甲基噻吩      | 丝氨酸  | 吡嗪        |
| 甘氨酸          | 丙酮        | 苏氨酸  | 2-乙基乙烯亚胺  |
| 脯氨酸          | 吡咯、吡咯烷    | 酪氨酸  | 甲苯、对甲基苯酚  |
| 羟基脯氨酸        | N-甲基吡咯、吡咯 | 色氨酸  | 氨、苯并吡咯、吲哚 |
| 亮氨酸          | 3-甲基丁醛    | 牛磺酸  | 噻吩        |

① 鉴别不同的蛋白质，如900℃裂解时，可根据 PEG-20M 色谱柱上的裂解谱图区别不同的血红蛋白，还可用于镰刀形红细胞贫血病的诊断。

② 分析蛋白质中氨基酸的含量，或者检测是否存在氨基酸残基。如在850℃裂解酶，可根据 3-甲基吡啶的产率估算乳酸脱氢酶中的色氨酸残基数。

③ 定性鉴定样品基体中蛋白质的存在。例如，在500℃对蘑菇的乙醇提取物进行裂解分析，根据裂解谱图可以区别 16 种有毒蘑菇。

微生物的鉴定也是 Py-GC 研究的一个主要内容，研究表明，不同微生物或细菌的裂解谱图各有特征。多年来，Py-GC 在微生物的分类研究中得到了广泛的应用。

### 3. 糖类化合物

碳水化合物的裂解产物很复杂，一般填充柱很难实现完全分离，故应选择毛细管柱。另一方面，碳水化合物的裂解产物中含有相当量的水，其色谱分往往拖尾严重，且影响色谱柱的寿命。故要选择不怕水的色谱柱，此外，一些热不稳定的裂解产物也是影响 Py-GC 重复性的重要因素。

Py-GC 用于糖类化合物的分析主要集中在根据裂解谱图进行鉴别乙基裂解产物的鉴定上。对果糖、葡萄糖、木糖和鼠李糖的研究表明，木糖产生大量的糖醛，鼠李糖产生大量的 5-甲基糖醛，而葡萄糖和果糖的 Py-GC 图则没有明显区别。

#### 4. 医药分析

在临床分析中,可根据白血细胞的 Py-GC 谱图区别正常人和白血病患者。研究孕妇羊水中细胞的 Py-GC 图有助于预测婴儿的先天缺陷。癌变组织与正常组织的裂解谱图也有明显区别。Py-GC 作为一个临床诊断方法,虽然目前尚不成熟,但有些医院已将其作为辅助手段用于临床实践。

在药物分析方面,Py-GC 由于样品处理简单,用量少而受到了广泛重视。特别是中草药的鉴别,Py-GC 已被证明是一种行之有效的方法。已有报道采用 Py-GC 和闪蒸技术相结合,成功地鉴定了川芎、虫草、桔梗、干姜、锁阳、潞党参、黄连、当归、姜黄、茅苍术、大黄等中草药。

#### (二) 司法检验

在汽车交通事故中,受害者身上往往留有汽车中的涂料;在盗窃案中,嫌疑犯的工具上可能有撬门窗时粘上的涂料,如果能验证这些涂料的一致性,对破案是很有帮助的。Py-GC 研究表明,不同的涂料,甚至不同厂商生产的同一种涂料都有不同的裂解谱图。有一种所谓 IR-Py-GC 方法在鉴定涂料方面很有效,即将案发现场收集到的涂料碎屑用 KBr 压片进行红外光谱(IR)分析,然后对此压片进行 Py-GC 分析。这种方法能提供更多的信息,所用样品量很少,一般为 5~10mg,所以是一种灵敏实用的涂料鉴定方法。

同理,用 Py-GC 可以验证案发现场残留的微量橡胶或纤维物证,这与聚合物的鉴定是一样的。已有一些刑侦实验室建立了各种纤维织物的 Py-GC 谱图库,在物证检验方面发挥了积极的作用。

除了上面所述的应用外,Py-GC 还在农业、环保、考古学等领域有成功的应用,在火炸药的鉴定和热分解研究中也发挥了很好的作用。限于篇幅,不再赘述。需要时读者可参阅有关著作和文献。

### 参 考 文 献

- 1 Tsuge S, et al. J Anal Appl Pyrol. 1987, 12: 181
- 2 Sneath P H A, Sokal R R. Numerical Taxonomy. San Francisco: Freeman, 1973

- 3 Vincent P C, Kulik M M. *Appl Microbiol.* 1970, 20: 957
- 4 Hickman D A, Jane I. *Analyst.* 1979, 104: 334
- 5 Poxon D W, Wright R G. *J Chromatogr.* 1971, 61: 142
- 6 Bock R D. *Multivariate Statistical Methods in Behavioural Research.* New York: McGraw-Hill, 1975
- 7 傅若农, 刘虎威. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱. 北京: 北京理工大学出版社, 1992
- 8 Irwin W J. *Analytical Pyrolysis.* New York: Marcel Dekker, 1982
- 9 Liebman S A, Ahlstrom D H, Griffiths P R. *Appl Spectro.* 1976, 30: 355
- 10 Saferstain D D. *Anal Chem.* 1980, 52: 1565
- 11 傅若农, 田林祥, 刘虎威等. *兵工学报.* 1988, (1): 52
- 12 Liu H, Fu R. *J Anal Appl Pyrol.* 1988, 14: 163
- 13 Liu H, Fu R. *Thermochim Acta.* 1989, 138: 167
- 14 Liu H, Zhang A, Fu R. *Thermochim Acta.* 1991, 191: 131
- 15 Sugimura Y, Tsuge S. *Macromol.* 1979, 12: 512
- 16 Ohtani H, Tsuge S, Ogawa T, et al. *Macromol.* 1984, 17: 465
- 17 Tsuge S, Sugimura Y, Nagaya T J. *Anal Appl Pyrol.* 1980, 1: 221
- 18 Ohtani H, Tsuge S, Usami T. *Macromol.* 1984, 177: 2557
- 19 Michajlov L, Zugenmaier Cantow P H. *J Polymer.* 1968, 9: 325
- 20 Liebman S. A, Levy E. J. Ed. *Pyrolysis and GC in Polymer Analysis.* New York: Marcel Dekker, 1985
- 21 Fujimoto S, Ohtani H, Tsuge S. *Fresenius'Z Anal Chem.* 1988, 331: 342



## 第八章 气相色谱新技术及其应用

### 第一节 快速气相色谱

从填充柱到毛细管柱，GC 经历了一次革命，分离效率大为提高，分析速度也相应加快。但是，科学的追求是无止境的，生产的发展不断地推动了技术的发展。快速气相色谱 (high-speed GC 或 fast GC) 就是这样一种技术，从 20 世纪 80 年代起，国外很多学者开始研究快速 GC，且已取得了很大的进展。不少新的仪器已具备了快速 GC 的功能。国内研究快速 GC 的人尚不多，但可以预期，快速 GC 的应用将越来越多，因为它确实有其优越的地方，如降低分析成本、提高实验室效率，对于化工生产来说有可能提高整个生产线的产量、从而提高企业的效益。本节我们介绍快速 GC 的技术和应用。

#### 一、什么叫快速气相色谱

顾名思义，快速 GC 就是分析速度快的 GC。但快与慢是相对的，采用普通毛细管柱分析一种五组分的混合物（如化学试剂甲苯），可能用 2min 就能解决问题，但要分析更复杂的样品（如汽油）也许要几个小时。也就是说，分析速度与样品有关。所以不能简单地说分析时间 3min 是快速 GC，5min 就不是快速 GC 了。有人从不同的角度（如柱尺寸、载气压力等）定义快速 GC，但并未被普遍采用。后来又有人从峰宽的角度定义了快速 GC，作者认为这一定义是比较合理的，因为它排除了样品的影响，认为分析速度等于单位时间内流出色谱峰的个数，即分析速度反比于峰宽。峰宽越小，单位时间内可容纳的峰就越多，分析时间就越短。这一定义将快速 GC 分为三类：

- 快速 GC，半峰宽  $< 1s$ ；
- 极快速 GC，半峰宽  $< 0.1s$ ；
- 超高速 GC，半峰宽  $< 0.01s$ 。

这就从量的概念上定义了快速 GC，而在实际分析中，快速 GC 分析一个样品可能用几秒钟，也可能用几个小时。色谱图上可能有几个峰，也可能有几百个峰。关键是所有峰的半峰宽要满足快速 GC 的要求。

## 二、如何实现快速气相色谱

如果单纯地追求分析速度快，我们可以采用多种措施来实现快速 GC，如表 8-1 所列。但每种参数的改变都有其有利和不利的一面，而我们追求的快速 GC 是在分离度不变、甚至提高的条件下加快分析速度。在 GC 中，色谱柱是分离的关键，因此人们都将注意力集中到与改变色谱柱特性有关的问题上。

表 8-1 提高 GC 分析速度可能采取的措施

| 改变参数   | 优点             | 缺点                            |
|--------|----------------|-------------------------------|
| 加快进样速度 | 进样重现性更好        | 增加购置高档自动进样器的费用                |
| 增加载气流速 | 无需购置新设备和附件     | 降低分离度，还可能影响检测器性能              |
| 改变载气种类 | 使用氢气可获得更快的分析速度 | 只能有限地提高分析速度，且有安全问题            |
| 缩短柱长   | 无需购置新设备和附件     | 降低分离度                         |
| 减小柱内径  | 柱效提高，可用短柱分析    | 降低柱容量，须提高柱前压和分流比              |
| 恒温分析   | 无需冷却时间，缩短了分析周期 | 难以分析复杂混合物，不能作柱上进样             |
| 加快升温速率 | 缩短分析时间         | 降低分离度，且大的升温速率受仪器限制，还有可能改变出峰顺序 |

有人从理论和实践两方面证明，高雷 (Golay) 方程只在低压 (柱压降低于出口压力) 条件下才是有效的。而在高压条件下，最佳载气流速与柱长有直接关系，即柱越短，最佳载气流速越高，实用最佳载气流速范围越宽。此时的速率方程应该为：

$$H = B/u^2 + C_m u + C_s u$$

这就证明了使用小内径毛细管柱的可行性。小内径柱 (微径柱) 的柱效可能达到常规内径柱的两倍。比如，0.1mm 内径的柱子具有每米 8 600 理论塔板数，而 0.25mm 内径柱的理论塔板数一般为 3 300 片/m。这样就可以采用较短的色谱柱而保持分离度不变。另一方面，微径柱

要求高的柱前压来维持一定的载气流速，而在高压下载气的最佳流速更大，这正符合快速分析的要求。于是仪器制造厂商对仪器作了改进，提高了柱前压的上限，增大了可控制的分流比，增大了柱箱程序升温速率，并推出了小至  $50\mu\text{m}$  内径的毛细管柱，从而把快速 GC 从研究实验室推广到常规分析中。

目前，快速 GC 中采用的毛细管柱多为  $0.1\text{mm}$  内径柱，长度  $10\text{m}$  左右，而  $0.05\text{mm}$  内径柱使用较少，原因主要是柱容量小的问题。为配合快速 GC 分析，固定液膜一般较薄，不超过  $0.5\mu\text{m}$ 。这样可获得更高的柱效。就仪器来讲，柱前压要达到  $100\sim 150\text{psi}$  ( $1\text{psi} = 6894.76\text{Pa}$ )，分流比要达到  $500\sim 10000:1$ ，柱箱升温速率可高达  $120^\circ\text{C}/\text{min}$ 。检测器的死体积要求更小，灵敏度要更高。这样的仪器当然是高档的了。采用快速 GC 可比常规毛细管柱的分析速度提高  $3\sim 10$  倍。

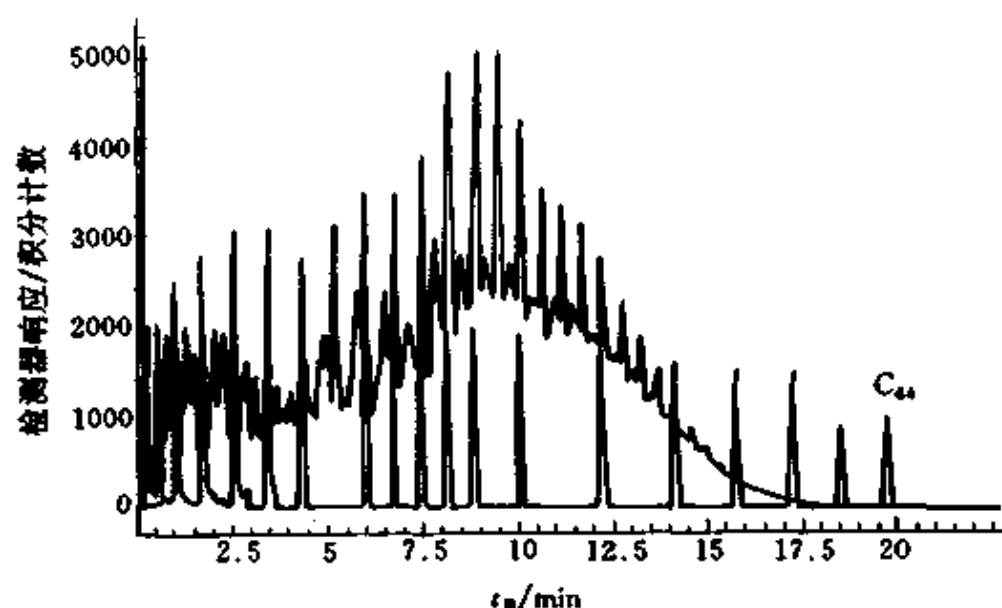


图 8-1 正构烷烃校正标样和参比油样的常规模拟  
蒸馏方法 (ASTM D2887) 分析结果

色谱柱:  $5\text{m}\times 0.53\text{mm}$ ,  $2.6\mu\text{m}$  膜厚, HP-1

柱温:  $35^\circ\text{C}$  程序升温至  $325^\circ\text{C}$ , 升温速率  $15^\circ\text{C}/\text{min}$

进样: 柱上进样  $0.1\mu\text{l}$ , 室温

载气: 氮气  $17\text{ml}/\text{min}$

检测: FID,  $325^\circ\text{C}$

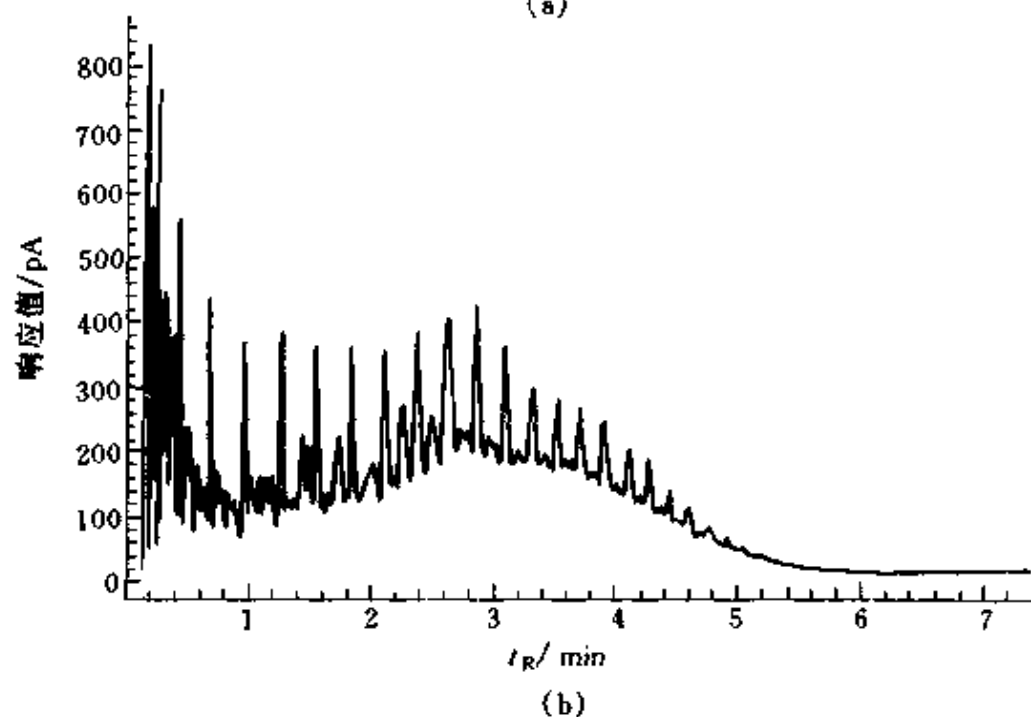
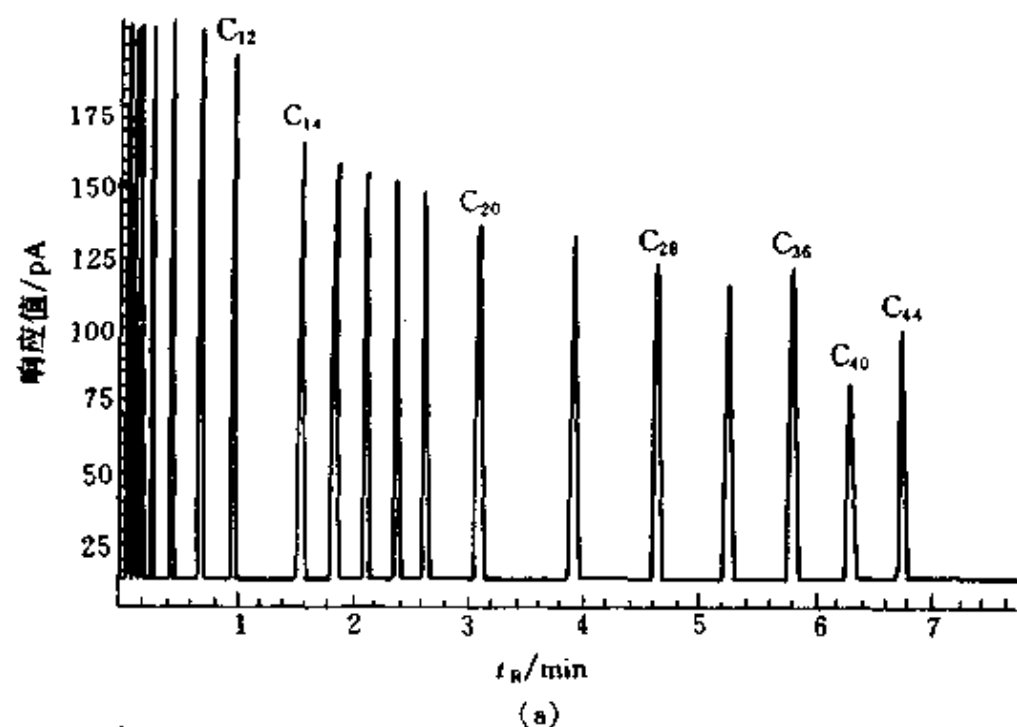


图 8-2 快速 GC 的模拟蒸馏结果

(a) 正构烷烃校正标样；

(b) 与图 8-1 相同的参比油样 (初沸点114℃, 终沸点475.5℃)

色谱柱: 1m×0.10mm, 0.4μm膜厚, HP-1

柱温: 35℃ 程序升温至310℃, 升温速率 40℃/min

进样: 分流进样 0.5μl, 315℃, 分流比 175:1

载气: 氮气 1ml/min (0.1min), 然后以 90ml/min 的速率程序升温至 3.5ml/min

检测: FID, 325℃

### 三、快速气相色谱应用举例

#### (一) 石油的快速模拟蒸馏

石油的模拟蒸馏在炼油工业中非常重要。过去多用填充柱进行,分析时间较长。现在逐渐用毛细管柱取代了填充柱。如美国 ASTM D2887 方法就推荐使用大口径柱。图 8-1 是用  $5\text{m} \times 0.53\text{mm}$  毛细管柱得到的沸程为  $110^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  ( $\text{C}_7 \sim \text{C}_{44}$ ) 的石油样品的模拟蒸馏结果,分析时间需 20min。采用  $1\text{m} \times 0.1\text{mm}$  柱时,分析时间缩短到 7min (如图 8-2 所示)。尽管快速 GC 采用了分流 (175:1) 进样,但通过用死体积更小的衬管,并在其中填充适量的石英玻璃毛,使分流歧视大为减少,各正构烷烃 ( $\text{C}_7 \sim \text{C}_{44}$ ) 的相对响应因子 (相对于  $\text{C}_{10}$ ) 接近于 1 (0.96~1.03)。快速 GC 测得的沸点数据与常规 ASTM D2887 方法所得结果的误差仅为  $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ , 而快速 GC 的重复性可达到  $RSD < 0.2\%$  ( $n=7$ )。这在石化分析中应该是很有应用价值的。

#### (二) 有机氯农药的快速 GC 分析

图 8-3 是 11 种有机氯农药的快速 GC 分析结果。如果采用常规毛细管柱,分析时间约为 20min,可见快速 GC 将分析速度提高了 5 倍。注意,这一应用采用了微型 ECD,它具有更快的数据采集速率和更高的检测灵敏度。

#### (三) 化工过程中间体的快速 GC 分析

图 8-4 是一个化工过程实际样品的分析结果。采用常规的 60m 柱时,分析时间为 35min,当用 10m 的微径柱时,4.5min 即可完成分析,且分离度未见下降。采用这一方法可以加快化工过程的质量检验速度,更有效地提高产品质量。

### 四、快速 GC 的操作注意事项

(1) 快速 GC 方法的开发较之用常规毛细管柱复杂一些,这主要是由于快速 GC 采用微径柱,进样速度、分流比、载气柱前压、以至进样口衬管都对分离有明显的影响,因此需要优化更多的参数。如果已经有了常规毛细管 GC 方法,将其转换为快速 GC 方法就要相对容易一些。我们可以采用 HP 方法转换软件。该软件是专门为常规毛细管 GC 方法转换为快速 GC 方法而设计的,可以从因特网上免费下载。网

址为:

<http://www.demo.hp.com/apg/servsup/usersoft>

该软件在 Windows 环境下运行, 您只要在相应的视窗中选定或输入原来方法的参数, 包括色谱柱规格 (柱长、内径、固定相膜厚、相比), 载气条件 (种类、柱前压、流速、柱出口压力) 和柱箱温度程序, 然后输入快速 GC 将用的柱规格和载气种类。软件即可算出快速 GC 应采用的载气条件和柱箱温度程序。在此条件下分析, 一般可达到理想的结果, 且不会出现出峰顺序的变化。需要强调的是, 微径柱与常规柱所用固定液应该相同。如果是极性柱 (如 PEG-20M), 最好采用同一厂家的产品, 因为不同厂家对极性固定液的改性方法不尽相同。

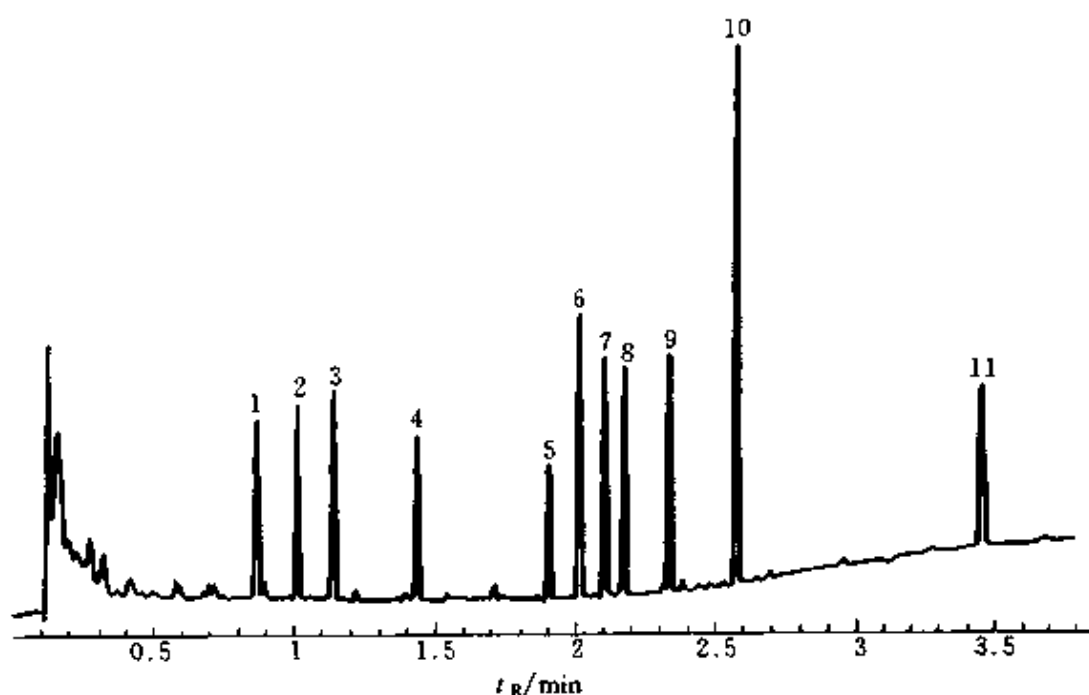


图 8-3 几种有机氯农药的快速 GC 分析

条件: 色谱柱:  $5\text{m} \times 0.10\text{mm}$ ,  $0.17\mu\text{m}$  膜厚, HP-5

柱温:  $150^\circ\text{C}$  ( $0.015\text{min}$ ) 程序升温至  $275^\circ\text{C}$ , 升温速率  $45^\circ\text{C}/\text{min}$

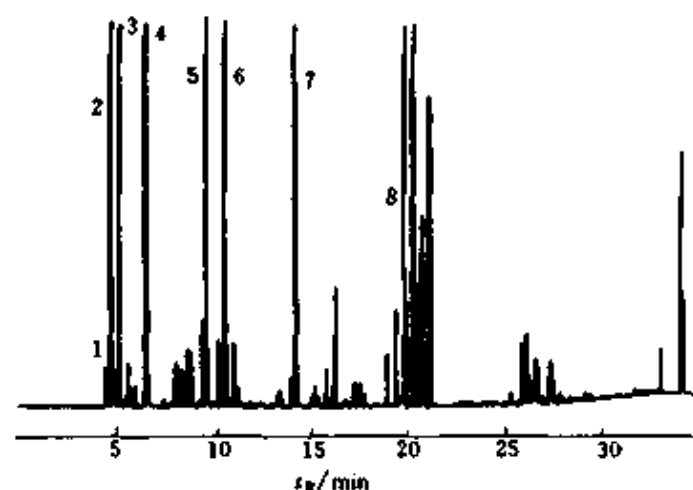
进样: 分流进样  $0.5\mu\text{l}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , 分流比  $10:1$

载气: 氮气  $0.6\text{ml}/\text{min}$ , 恒流

检测:  $\mu\text{ECD}$ ,  $300^\circ\text{C}$

样品: 有机氯农药的异辛烷溶液, 含每种农药  $5\mu\text{g}/\text{L}$

色谱峰: 1—四氯代间二甲苯; 2— $\alpha$ -六六六; 3—高丙体六六六; 4—七氯; 5—硫丹; 6—狄氏剂; 7—异狄氏剂; 8—DDD; 9—DDT; 10—甲氧氯; 11—十氯联苯



(a)

色谱柱: 60m×0.32mm, 1.0μm 膜厚,

HP-1

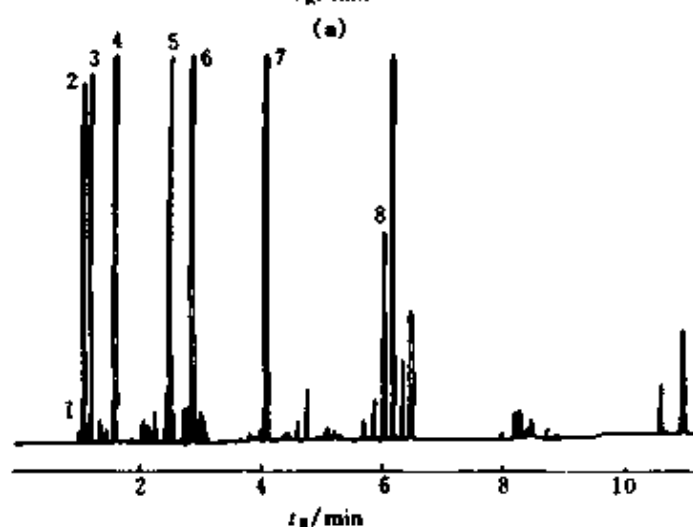
柱温: 100°C (1min) 程序升温至 275°C

(5min), 速率 45°C/min

进样: 0.5μl, 300°C, 分流比 200:1

载气: 氮气 108kPa

检测: FID



(b)

色谱柱: 20m×0.1mm, 0.4μm 膜厚,

HP-1

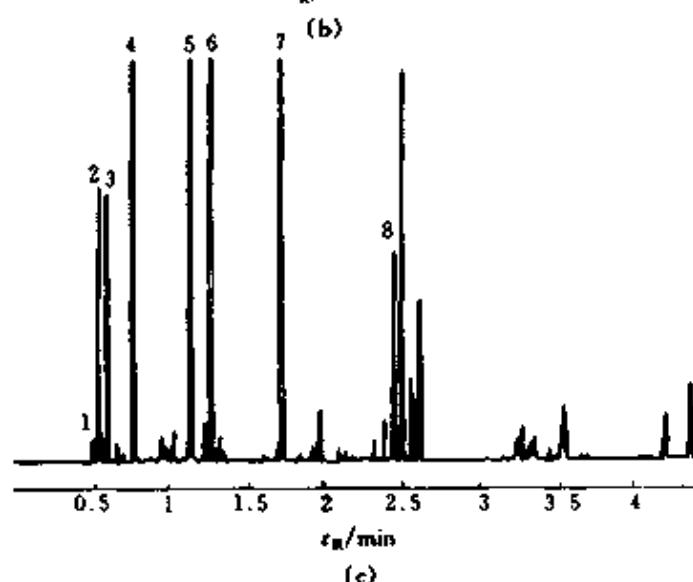
柱温: 100°C (0.03min) 程序升温至 275°C

(3min), 速率 17.4°C/min

进样: 0.1μl, 分流比 900:1

载气: 氮气 511kPa

检测: FID



(c)

色谱柱: 10m×0.1mm, 0.4μm 膜厚,

HP-1

柱温: 100°C 程序升温至 275°C (2min), 速

率 49.1°C/min

进样: 0.1μl, 分流比 700:1

载气: 氮气 388kPa

检测: FID

图 8-4 化工过程中间体的 GC 分析结果比较

(a) 常规方法; (b) 和 (c) 快速 GC, 条件如图示

峰归属: 1—二氯甲烷; 2—正丁醛; 3—正丁醇; 4—甲苯; 5—2-乙基己醛;  
6—2-乙基-2-己醛; 7—正壬醇; 8—酯

(2) 快速 GC 只能缩短色谱分析的时间, 不一定就能缩短总的分析周期。因为后者包括样品制备、GC 分析周期和数据处理等过程。对于生产线上的分析来说, 还要看工艺过程本身的时间。如果色谱分析时间比其他步骤的时间都短, 那么采用快速 GC 并不会提高整个生产效率。只有当 GC 分析时间在总的分析周期中起决定性作用时, 快速 GC 才能发挥重要作用。因此, 在实际工作中, 快速 GC 并不是绝对有利的, 需要根据实际情况来决定是否采用快速 GC。毕竟快速 GC 对仪器操作水平的要求要高一些。如果要购置新仪器才能实现快速 GC 分析, 还有一个投资的问题。

(3) 快速 GC 的明显缺点是柱容量小, 影响方法的检测灵敏度, 这是我們不应忘记的。事实上几乎任何一种新技术都会以失去某些东西为代价。GC 分析总是在分析速度、分离度和灵敏度三者之间找折衷点, 不可能三者同时达到最佳。目前 0.1mm 内径柱的容量为 5~10ng (据固定液膜厚不同而变), 所以浓度低或杂质含量高的样品, 都应经过浓缩或相应处理后方可用快速 GC 分析, 此外, 小尺寸的色谱柱对污染的敏感度更高, 要求维护更加仔细。有人提出采用并联多根微径柱的方法来提高快速 GC 的柱容量, 但尚未见实用性报道。

(4) 快速 GC 需要高的柱前压, 更容易发生载气泄漏问题, 故应更经常地检漏, 更频繁地更换进样口隔垫。一般来说, 载气压力在 1h 内的变化不应超过 2kPa, 否则, 快速 GC 的重现性就会受影响。具体检漏方法请参看第三章有关内容。

(5) 载气源的输出压力要足够高, 才能维持快速 GC 的高柱前压。如果柱前压要达到 150psi, 就要调节钢瓶减压阀的输出压力达到 0.6MPa (常规毛细管 GC 需要 0.4MPa 即可)。

(6) 注意调节隔垫吹扫流量, 使之控制在 3ml/min 左右。因为柱前压升高后, 如果隔垫吹扫阀仍在常规毛细管 GC 分析的位置上, 隔垫吹扫气流就会太大, 轻则浪费气体, 重则造成样品丢失, 影响检测灵敏度。

(7) 推荐使用氢气作快速 GC 的载气 (当然要注意安全问题)。因为样品在氢气中的分子扩散系数比在氮气或氦气中都大, 故在一定压



力下, 氢气的流速可以更快一些。比如,  $10\text{m} \times 0.1\text{mm}$  的微径柱, 在  $35^\circ\text{C}$  时, 若柱前压为  $416\text{kPa}$ , 柱内氢气流速为  $124\text{cm/s}$  ( $2.0\text{ml/min}$ ), 而氮气在相同温度压力下只有  $56\text{cm/s}$  ( $0.9\text{ml/min}$ ) 的流速, 氮气就更低了。

(8) 快速 GC 分析最好采用自动进样器, 以保证足够快的进样速度和进样重现性, 且进样速度越快越好。若用手动进样, 保留时间重复性就要差一些, 峰形也会比采用自动进样器宽一些。

(9) 进样口衬管也是一个必须注意的问题。常规毛细管柱所用进样口衬管如果用在快速 GC 上, 峰形就会差一些。故推荐用内径更细的衬管。

(10) 最后, 检测器的响应速度要快, 数据采集速率要快, 才能保证快速 GC 的有效性。对于半峰宽为  $1\text{s}$  的色谱峰来说, 数据采集速率应在  $20\text{Hz}$  以上。现在有的 FID 和 NPD 具备  $200\text{Hz}$  的采集速率, ECD 的采集速率也可大于  $50\text{Hz}$ , 这样就会满足快速 GC 的要求。另外, 为适应快速 GC 柱容量小的情况, 应采用灵敏度尽可能高的检测器。比如, 用 FID 时应采用适合于微径柱的喷嘴, 而用 ECD 时, 则要用灵敏度更高的微型 ECD (即  $\mu\text{ECD}$ )。

## 第二节 保留时间锁定

在 GC 中, 保留时间是指认色谱峰的最基本的参数, 但遗憾的是, 长期以来保留时间的重现性一直是一个问题, 这在很大程度上使 GC 在定性鉴定方面处于劣势。应该说, 正常情况下同一台仪器使用同一根色谱柱时, 保留时间是完全可以重复的。但若换一根标称规格完全相同的色谱柱时, 或者因重新安装而截短了  $2\text{cm}$  的同一色谱柱, 保留时间就不容易重现了。至于不同仪器、不同实验室之间要获得重现的保留时间就更不容易了。这就使得色谱工作者不得不采用别的参数, 如保留指数、相对保留时间来校正保留时间, 以达到定性应用的目的。而这样做又必须用一系列标准样品, 工作效率不能不受影响。即使是重现性较好的保留指数, 不同实验室之间的重现性也不是没有问题。有人甚至耗费数年的时间来研究保留指数的重现性问题, 结果也没有完

全解决问题。这使得文献中大量的保留数据未能充分利用。在 GC/MS 定性时, 因为总离子流色谱图与常规检测器如 FID 所得色谱图的保留时间不能很好重现, 正确指认色谱峰的位置也存在一些问题。化合物在常规检测器和 MS 上的响应因子不同, 依据峰的相对大小来确定峰的位置常常是不可靠的。

现在, 随着仪器制造水平和色谱柱制造工艺的进步、仪器自动化程度的提高, 各种操作参数的控制更为严密, 同一台仪器的保留时间重复性可达到 0.01min。但不同仪器、不同色谱柱之间的重现性仍不能令人满意。最近, 保留时间锁定 (RTL) 技术的出现, 给这一问题的解决提供了较为理想的途径。

### 一、保留时间锁定的原理

所谓保留时间锁定, 就是使特定化合物的保留时间在不同仪器、不同色谱柱 (但标称固定相和相比相同) 之间保持不变。为了讨论这一技术的基本原理, 我们先来分析一下影响保留时间重现性的因素。

决定保留时间的因素主要是化合物的性质、固定液的性质和操作条件。如果前两个因素不变 (对于特定的化合物和 GC 仪器系统, 这当然是成立的), 那就只有操作条件了, 即载气流速、柱温、毛细管柱规格和检测器类型。

**载气控制。**对于同种载气来说, 压力和流速是影响保留时间的参数。不同厂家的压力表和流量计的制造精度有所不同, 故当不同仪器的压力和流量显示完全一致时, 柱内流量也不尽相同。现在有了 EPC, 这一问题基本得到了解决。虽然同一厂家制造的 EPC 不可能每个都严格一致, 但差异是微小的, 通过压力的自动调节完全可以补偿这一差异。

**温度控制。**保留时间对温度是极为敏感的, 过去我们采用水银温度计测量柱温时, 重现性显然有问题。现在都用热敏元件和电子线路来控制温度, 精度大为提高。不同仪器间的温度重现性是令人满意的。即使有 0.5°C 的温度差异, 我们仍能通过调节柱前压的办法来使保留时间达到重现。

**色谱柱规格。**一是不同厂商的色谱柱, 尽管标称规格一致, 但难

免有内径的不均匀、固定液膜厚的变化、以及柱长的不精确，这些都会造成保留时间的波动。二是同一根色谱柱在使用过程中会发生变化，比如，重新安装或因柱污染而截去 1~2cm 后，若其他操作条件不变，保留时间就不能重现了。现在同一厂商的色谱柱制造重现性已相当高，而不同厂家的色谱柱尚不能完全重现，尤其是极性柱。但我们如果采用同一厂家的色谱柱，就可基本解决这一问题。至于色谱柱长度的变化，可以通过调节柱前压来补偿。

**检测器类型。**这里主要指工作压力，即色谱柱出口压力。常规检测器都在常压下工作，而 MS 要在高真空下工作，AED 则在高于大气压（如 10kPa）下工作。这样，当比较常规检测器和 MS 或 AED 所得结果时，即使柱前压严格一致，柱压降也不同，保留时间就不能重现。采用 EPC 时，就很容易通过调节压力使柱压降保持相同。

通过上述分析我们可以得出结论，只要仪器的载气和温度控制精度足够高，只要色谱柱标称规格一致，就可以通过调节柱前压的方法来补偿操作参数的微小变化，从而实现保留时间的重现，这就是 RTL 的基础。

图 8-5 所示为 RTL 原理图，当用一根特定色谱柱开发一个分析方法时，其中某个化合物（目标化合物）的保留时间为  $t_{R1}$ ，柱前压为  $p_1$ 。这时可分别在 5 个不同的压力（ $p_1$ 、 $1.1p_1$ 、 $1.2p_1$ 、 $0.9p_1$ 、 $0.8p_1$ ）条件下重复实验，得到 5 组压力和保留时间数据。以此作图可得到图示的

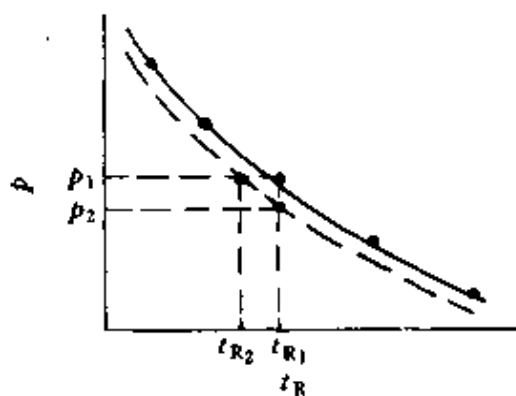


图 8-5 保留时间锁定(RTL)原理图

$p-t_R$  关系曲线。在  $\pm 20\%$  的压力范围内，可将此曲线当作直线处理。这就是 RTL 的第一步，叫锁定。只要锁定色谱图上一个峰的保留时间即可，该目标化合物峰应与其他组分完全分离，且峰形对称，大小适中。

将此方法用到另一台仪器上时，首先按原方法的条件设置（柱前压  $p_1$ ）进行一次预分析。这时上述目标化合物的保留时间可能是

$t_{R_2}$  (如果色谱柱比原来缩短, 则往往是  $t_{R_2} < t_{R_1}$ , 反之,  $t_{R_2} > t_{R_1}$ )。由  $p_1$  和  $t_{R_2}$  确定了一个新的点。该点很可能不在原来的  $p-t_R$  曲线上。这说明要获得  $t_{R_1}$  的保留时间, 柱前压应当降低。降低多少合适呢? 我们可以通过点  $(p_1, t_{R_2})$  作一条与原来  $p-t_R$  曲线 (图中实线) 平行的新曲线 (图中虚线)。在这条新曲线上, 与  $t_{R_1}$  相对应的压力是  $p_2$ , 也就是说, 将压力调节到  $p_2$ , 该目标化合物的保留时间就应该是  $t_{R_1}$  了。于是将柱前压调节到  $p_2$ , 再分析样品, 就能得出与原来方法相同的保留时间。如果重现性尚不能令人满意, 还可按上述方法进一步微调压力。一般在作一次微调之后, 就能获得很重现的保留时间。这就是 RTL 的第二步, 叫重新锁定。

按照重新锁定的方法进行分析, 在第二台仪器上的保留时间与原来方法的保留时间之差可控制在 0.02min 之内。这样, 我们就很容易比较不同仪器的色谱图, 也很容易确定色谱峰的位置。由此我们能获得的好处是:

① 减少方法开发所用时间。别人已建立的方法, 我们可以拿来使用, 而所得色谱峰保留时间可以与文献值完全相同。特别是数据处理中的积分参数以及时间程序事件均可照搬, 省去了不少时间。

② 分析结果更可靠。因为您的色谱图与标准方法是一致的, 故不必怀疑分析结果的可靠性。在作定性分析时, 鉴定结果也更加可靠。不同实验室之间的分析结果很容易比较。在生产工艺分析中, 可以根据分析结果快速采取措施, 保证产品质量。

③ 有利于建立数据库。由于保留时间重现了, 我们就可以对要分析的样品建立保留时间数据库, 该数据库可用于不同的实验室进行检索。当然, 保留时间不像 MS 图那样具有特征性, 但就某一类化合物而言 (如农药), 建立一个保留时间数据库用于未知样品的定性是完全可行的。

④ 降低了分析成本。因为可用更多的时间分析样品, 而不必再在方法开发上花费多余的时间, 故提高了工作效率。

最后需要指出, 柱前压与保留时间的关系不是严格的直线关系。上面所讲的方法只是做近似处理 (压力范围窄时是合理的), 如果用二次

曲线来拟合,或者采用多个目标化合物进行锁定,效果会更好。但这需要作复杂的计算,下面将要介绍的软件可以满足这一需要。

## 二、保留时间锁定软件

现在市场上可以买到现成的 RTL 软件,它就是根据上述原理设计和工作的,当一个分析方法确定以后,首先进行一次锁定。用户只要将 5 个压力下目标化合物的保留时间数据输入计算机,软件就会自动给出  $p-t_R$  曲线,并同方法一起储存起来。当在另一台仪器上重复该方法时,只要将原方法拷贝到新仪器上,就可以进行重新锁定。计算机可依据试运行的结果自动计算并调节柱前压,从而使新仪器上的保留时间与方法开发时的保留时间很好吻合。虽然目前这种软件还只能在 HP 化学工作站中运行,但估计很快会有较为通用的 RTL 软件出现。

## 三、保留时间锁定的应用

### 1. 苯乙烯单体的杂质分析

苯乙烯是聚苯乙烯及许多塑料产品的原料,美国实验与材料协会 (ASTM) 有专门方法分析苯乙烯中的杂质 (D5135 方法)。图 8-6(a) 就是按 ASTM D5135 方法分析的结果,色谱峰鉴定结果见表 8-2。但在两台不同的仪器上以同样的条件分析时,保留时间的重现性往往不是很好 [如图 8-6(b) 所示]。以  $\alpha$ -甲基苯乙烯为例,保留时间可能会相差 1~2min。采用 RTL 技术 (以  $\alpha$ -甲基苯乙烯为目标化合物) 之后,两台仪器上保留时间的误差可控制在 0.02min 之内 [如图 8-6(c)]。RTL 同样可以使不同检测器之间的保留时间重现性大为提高。图 8-6(d) 和表 8-3 给出了 FID 和 MSD 之间的重现性结果。虽然 FID 在常压下工作,MSD 为高真空,但通过 RTL,可获得完全重现的保留时间。这对于峰鉴定是极有好处的。只要用 MSD 鉴定一次之后,就可在任何一台仪器上进行样品分析,根据保留时间就能进行定性鉴定,这无疑会节省分析成本,提高工作效率。

### 2. 采用 RTL 可提高保留指数的重现性

前已述及,保留指数是 GC 定性的重要数据,但其重现性、尤其是在极性色谱柱上的重现性尚不能令人满意,致使大量的文献数据未能

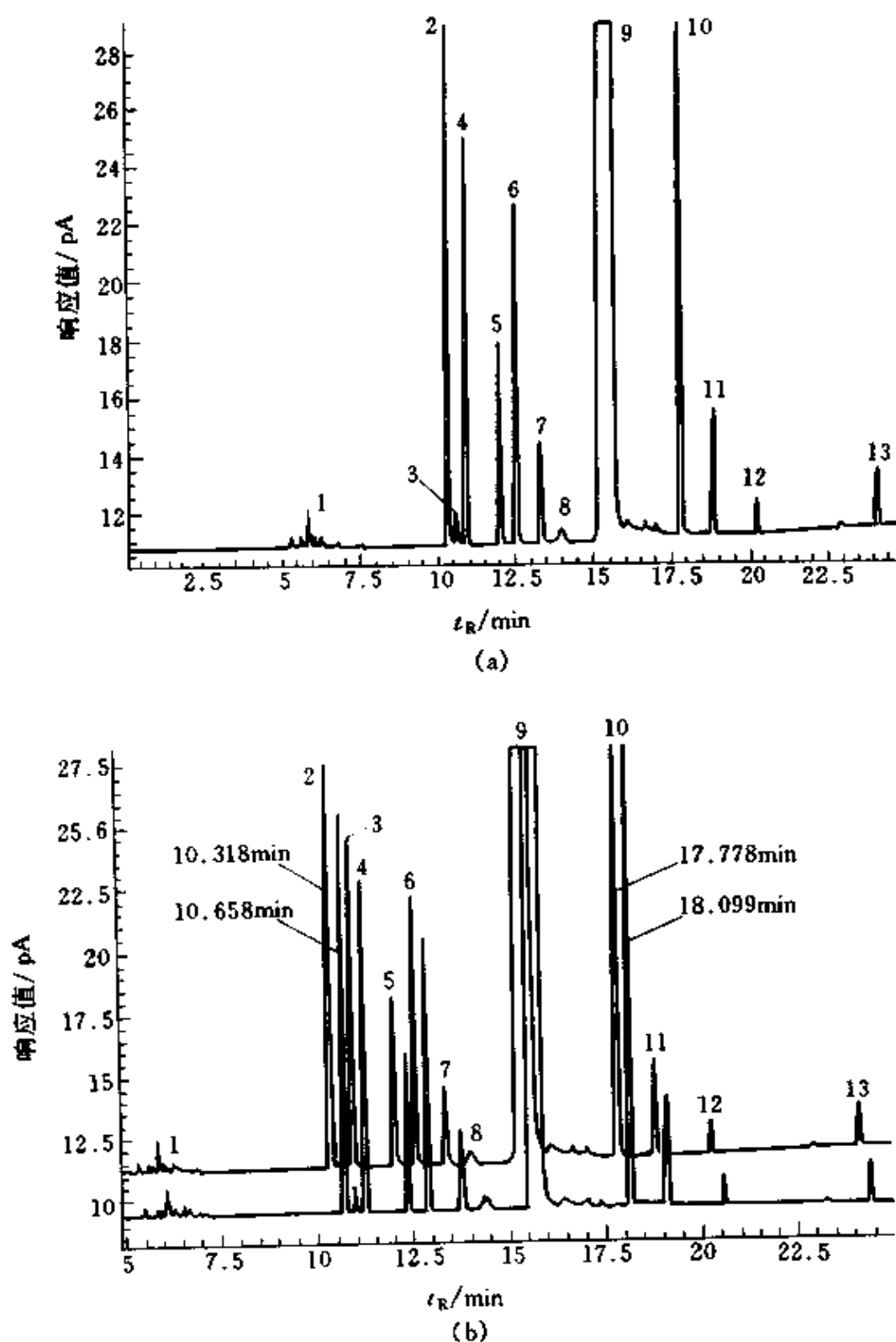
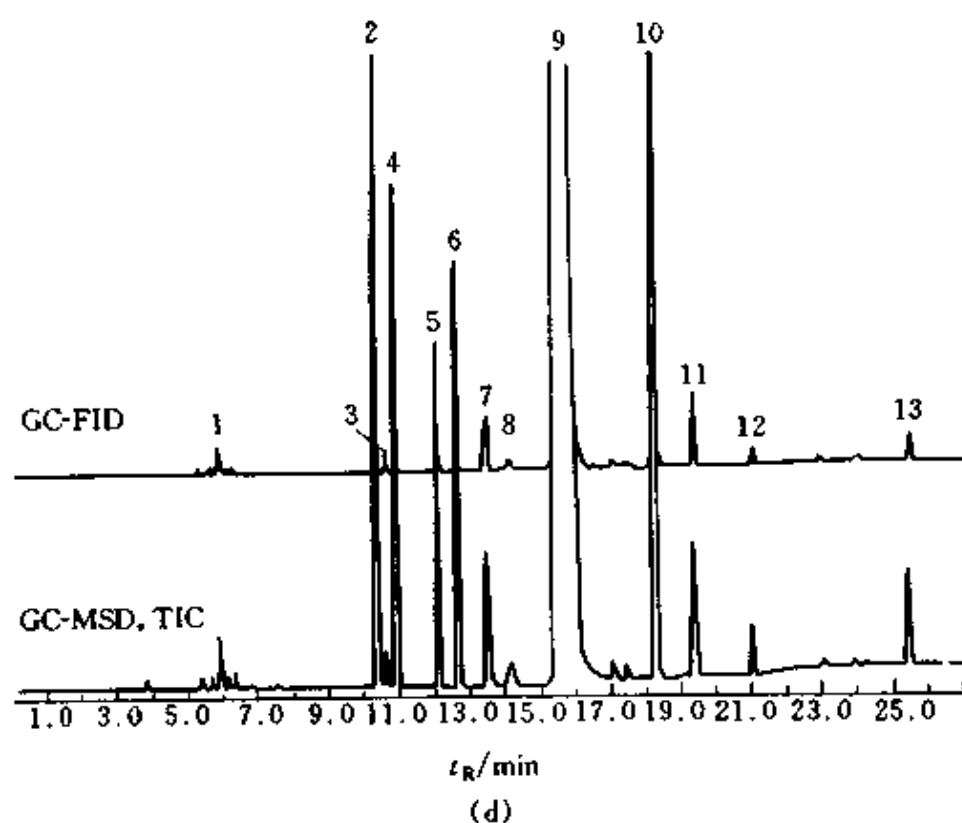
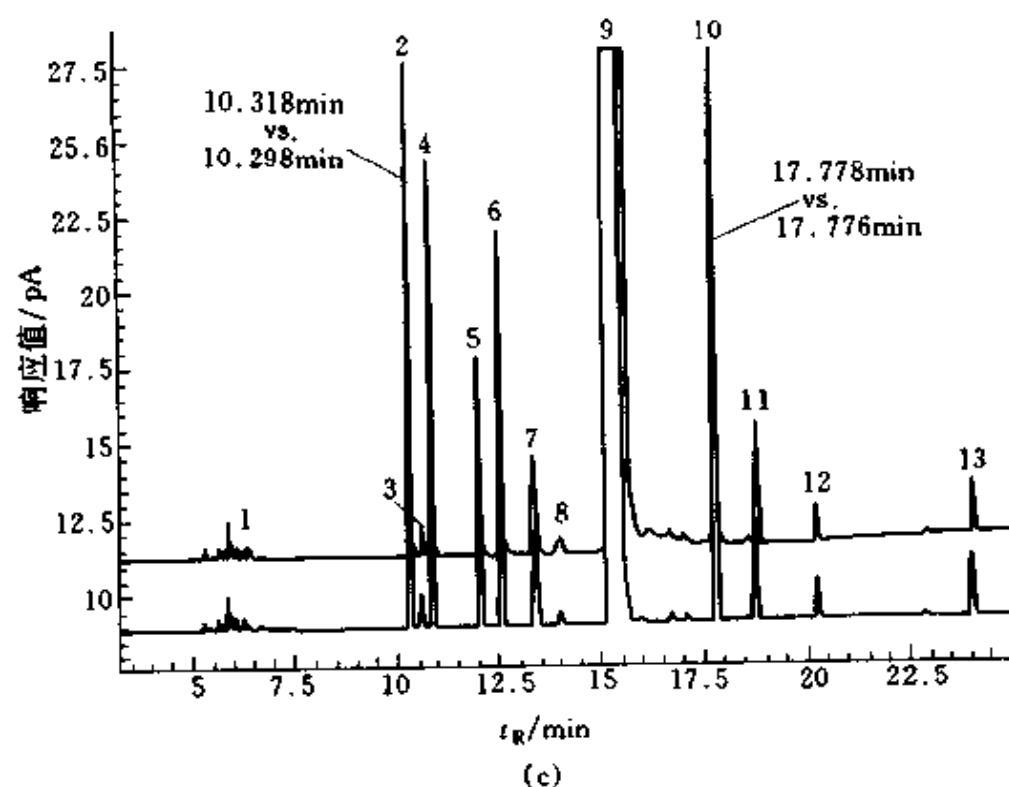


图 8-6 苯乙烯单体

(a) 仪器 1, 用 ASTM D5235 方法, 初始柱前压 125kPa, 恒流模式; (b) 未采用 RTL  
用 RTL 后仪器 1 和 GC/MS 系统分析结果的比较, 恒压模式



的 GC 分析

时仪器 1 和仪器 2 分析结果的比较；(c)采用 RTL 后仪器 1 和仪器 2 分析结果的比较；(d)采  
色谱峰归属见表 8-2

很好地利用。采用 RTL 技术之后, 标准化合物和未知化合物的保留时间均可得到重现, 在此基础上计算得保留指数的重现就会大为提高。这在香料工业上很有应用价值。表 8-4 是用三台仪器分析一种香料的结果 (化合物名称略)。未使用 RTL 时, 三台仪器间保留时间的平均波动范围为 0.8min, 保留指数的平均波动范围为 1.44 保留指数单位。使用 RTL 后, 保留指数的平均误差可控制在 0.6 保留指数单位。这意味着采用 RTL 后保留指数数据库将变得更为有用。

表 8-2 苯乙烯杂质的定性鉴定结果

| 峰编号 <sup>①</sup> | 化合物名称 | 峰编号 <sup>①</sup> | 化合物名称           | 峰编号 <sup>①</sup> | 化合物名称          |
|------------------|-------|------------------|-----------------|------------------|----------------|
| 1                | 非芳烃   | 6                | 邻二甲苯            | 11               | 苯基乙炔           |
| 2                | 乙苯    | 7                | 正丙苯             | 12               | $\beta$ -甲基苯乙烯 |
| 3                | 对二甲苯  | 8                | 对/间乙基甲苯         | 13               | 苯甲醛            |
| 4                | 间二甲苯  | 9                | 苯乙烯             |                  |                |
| 5                | 异丙苯   | 10               | $\alpha$ -甲基苯乙烯 |                  |                |

① 峰编号同图 8-6(a)。

表 8-3 采用 RTL 后 GC-FID 和 GC-MSD 的保留时间比较

(恒压模式、单位: min)

| 化合物名称                        | GC-FID<br>(柱前压 125kPa) | GC-MSD<br>(柱前压 54.5kPa) | 保留时间差/min |
|------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------|
| 乙苯                           | 10.315                 | 10.338                  | 0.023     |
| 对二甲苯                         | 10.620                 | 10.642                  | 0.022     |
| 间二甲苯                         | 10.869                 | 10.890                  | 0.021     |
| 异丙苯                          | 12.038                 | 12.053                  | 0.015     |
| 邻二甲苯                         | 12.613                 | 12.630                  | 0.017     |
| 正丙苯                          | 13.492                 | 13.508                  | 0.016     |
| $\alpha$ -甲基苯乙烯 <sup>①</sup> | 18.276                 | 18.267                  | 0.009     |
| 苯基乙炔                         | 19.406                 | 19.389                  | 0.017     |
| $\beta$ -甲基苯乙烯               | 21.008                 | 20.987                  | 0.011     |
| 苯甲醛                          | 25.475                 | 25.415                  | 0.060     |
| 平均                           |                        |                         | 0.021     |

① 锁定目标化合物。



表 8-4 采用 RTL 提高了保留指数的重现性

| 未采用 RTL 时的保留指数 |          |          |          |       |          |      |
|----------------|----------|----------|----------|-------|----------|------|
| 化合物编号          | 仪器 1     | 仪器 2     | 仪器 3     | 标准偏差  | 相对标准偏差/% | 波动范围 |
| 1              | 674.13   | 674.35   | 674.30   | 0.12  | 0.02     | 0.22 |
| 2              | 750.65   | 750.98   | 750.98   | 0.019 | 0.03     | 0.33 |
| 3              | 845.18   | 845.68   | 845.85   | 0.35  | 0.04     | 0.67 |
| 4              | 934.27   | 934.93   | 935.14   | 0.45  | 0.05     | 0.87 |
| 5              | 1 089.96 | 1 090.89 | 1 091.10 | 0.61  | 0.06     | 1.14 |
| 6              | 1 141.60 | 1 142.61 | 1 142.99 | 0.72  | 0.06     | 0.39 |
| 7              | 1 228.51 | 1 230.63 | 1 231.45 | 1.52  | 0.12     | 2.94 |
| 8              | 1 235.42 | 1 236.79 | 1 237.00 | 0.86  | 0.07     | 0.58 |
| 9              | 1 241.72 | 1 243.19 | 1 243.34 | 0.90  | 0.07     | 1.62 |
| 10             | 1 366.74 | 1 368.74 | 1 369.45 | 1.41  | 0.10     | 2.71 |
| 11             | 1 443.93 | 1 445.58 | 1 446.53 | 1.24  | 0.09     | 2.42 |
| 平均             |          |          |          | 0.76  | 0.06     | 1.44 |
| 采用 RTL 后的保留指数  |          |          |          |       |          |      |
| 化合物编号          | 仪器 1     | 仪器 2     | 仪器 3     | 标准偏差  | 相对标准偏差/% | 波动范围 |
| 1              | 674.29   | 674.93   | 674.32   | 0.36  | 0.05     | 0.64 |
| 2              | 751.01   | 751.63   | 750.99   | 0.36  | 0.05     | 0.64 |
| 3              | 845.64   | 846.36   | 845.84   | 0.37  | 0.04     | 0.72 |
| 4              | 935.01   | 935.65   | 935.12   | 0.34  | 0.04     | 0.64 |
| 5              | 1 090.71 | 1 091.14 | 1 091.03 | 0.22  | 0.02     | 0.43 |
| 6              | 1 142.56 | 1 143.00 | 1 142.92 | 0.23  | 0.02     | 0.44 |
| 7              | 1 230.94 | 1 231.26 | 1 231.39 | 0.23  | 0.02     | 0.45 |
| 8              | 1 236.49 | 1 237.17 | 1 236.88 | 0.34  | 0.03     | 0.68 |
| 9              | 1 242.96 | 1 243.55 | 1 243.32 | 0.30  | 0.02     | 0.59 |
| 10             | 1 368.85 | 1 369.38 | 1 369.38 | 0.31  | 0.02     | 0.53 |
| 11             | 1 445.68 | 1 446.00 | 1 446.29 | 0.31  | 0.02     | 0.61 |
| 平均             |          |          |          | 0.31  | 0.03     | 0.58 |

### 3. 农药分析数据库

如前所述, 基于 RTL 技术, 人们可以直接利用保留时间进行定性分析。最近有人开发了一种农药筛选方法, 并建立了一个包括 567 种农药和可疑内分泌破坏物的保留时间数据库。只要用 RTL 技术使您的色谱仪上农药保留时间与数据库的值一致, 就可通过计算机检索数据库, 找到几种 (一般不超过三种) 可能的鉴定结果。再通过确认, 即

可完成鉴定。此方法已用于环境分析中。图 8-7 是该筛选方法的框图。

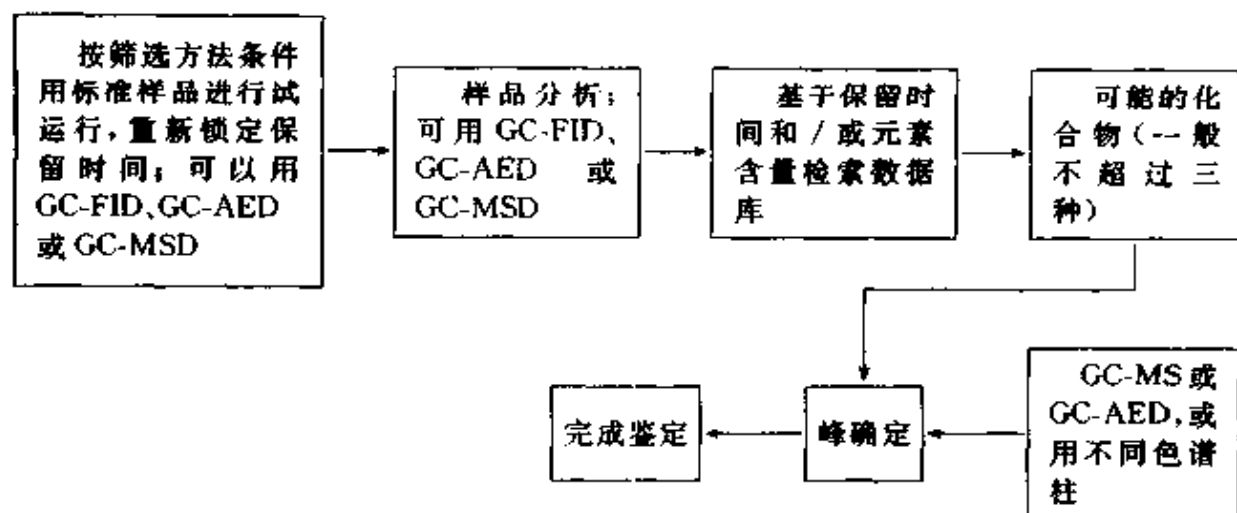


图 8-7 567 种农药和可疑内分泌破坏物的筛选方法框图

该数据库还包括各种农药的元素含量数据(用于 AED),以及用户定义的项目。如果结合方法转换软件,还可使用快速 GC 方法。用户可按分析速度的变化来修正数据库中的保留时间,而后进行检索。有关农药筛选方法的详细资料请参看《HP 6890 气相色谱应用文集》第一卷,51~59 页。

### 第三节 微型气相色谱及其应用

#### 一、微型气相色谱的特点

在现代高科技和实际需要的推动下,各种仪器的小型化和微型化一直是一个重要的发展趋势,很突出的例子有各种化学传感器和生物传感器的开发。现已有多种传感器可用于矿井中易燃易爆和有毒有害气体的监测、战地化学武器的监测等。传感器有很高的灵敏度和专属性,但对复杂混合物的分析,如工业气体原料的质量控制、油气田勘探中的气体组成分析、航天飞机机舱中的气体监测等,单靠传感器显然是不够的。这就需要用小型、轻便、快速的 GC 进行分析。

事实上,GC 的微型化一直是人们追求的目标,并已经历了几十年的发展。总的来看,开发微型 GC 有两种思路。一是将常规仪器按比例小型化,如 PE 公司的便携式 GC,其大小相当于一个旅行箱,重量为 20kg 左右;二是用高科技制造技术实现元件的微型化,如 HP 公司的

微型 GC，其大小相当于一个文件包，重量可达 5.2kg。中国科学院大连化物所的关亚风教授也成功地研制出了微型 GC。这些微型 GC 的共同特点是：

① 体积小，重量轻，便于携带。可安装在航天飞机及各种宇宙探测器上，也可由工作人员随身携带进行野外考察分析。

② 分析速度快，保留时间以秒计，很适合于有毒有害气体的监测和化工过程的质量控制。

③ 灵敏度高，对许多化合物的最低检测限为  $10^{-5}$  级。

④ 可靠性高，适合于不同的环境，可连续进行 2 500 000 次分析。

⑤ 功耗低，省能源，一般采用 12V 直流电，功耗不超过 100W。

⑥ 自动化程度高，可用笔记本电脑控制整个分析过程和数据处理，也可遥控分析。

⑦ 样品适用范围有限。任何仪器的微型化都是以牺牲某些性能为代价的。目前市场上的微型 GC 基本都是采用 TCD 检测，进样口温度不超过  $150^{\circ}\text{C}$ ，故主要用于常规气体分析，如天然气、炼厂气、氟里昂、工业废气以及液体和固体样品的顶空分析，而不适于分析高沸点样品。因此，所用色谱柱多为 0.2~0.5mm 内径的 PLOT 柱，柱长为 10m 左右。

## 二、微型气相色谱的技术指标

与常规 GC 类似，微型 GC 也主要由进样口、色谱柱和检测器组成，所不同的是微型 GC 采用微加工技术，检测器和进样口可微刻在硅片上，其尺寸与一个集成线路块相当。色谱柱可固定在一个加热块上。表 8-5 列出了微型 GC 的典型技术指标。

微型 GC 的另外两个问题是电源和气源。在实验室使用时，可用外接电源和气源。如果在野外使用，则可用内置蓄电池（也可接在汽车的蓄电池上）和内置小钢瓶，这时一般可支持仪器连续工作 40h。

目前，已经开发出多种专用的系列微型 GC，如天然气分析仪，可设置四个通道，即相当于 4 台仪器，可分别用不同载气快速分析天然

气组成。还有炼厂气分析仪等等。

表 8-5 HP 微型 GC 的典型技术指标

| 型号   | M 系列                                                                                                                    | P 系列                | Quad 系列                    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 配置   | 单通道或双通道                                                                                                                 |                     | 四通道                        |
| 进样系统 | 温度:加热式可分析沸点在220℃以下的样品;不加热式只能分析沸点在150℃以下的样品                                                                              |                     | 不加热式,只能分析沸点在150℃以下的样品      |
|      | 进样口:硅片微加工进样口,内置取样泵和过滤器<br>进样方式:手动或自动<br>进样体积:1.5~15μl                                                                   |                     |                            |
| 检测系统 | 检测器:硅片微加工 TCD,死体积 240μl<br>最小检测量:10 <sup>-7</sup><br>线性范围:10 <sup>5</sup> ±5%,10 <sup>6</sup> ±10%<br>重现性:恒温恒压条件下±2%RSD |                     |                            |
| 柱系统  | 色谱柱:PLOT 柱或 WCOT 柱,内径 0.2~0.32mm,长度 10m                                                                                 |                     |                            |
|      | 温度:加热式 50~180℃,恒温操作<br>不加热式 30~180℃,恒温操作                                                                                |                     | 不加热式:30~180℃,恒温操作          |
| 载气   | 种类:氢气、氮气、氦气和氩气                                                                                                          |                     |                            |
|      | 气源:外接,压力:输入压力 550kPa                                                                                                    | 可用外接,也可用内置 300ml 钢瓶 |                            |
| 功率   | 电源和功耗:加热式:12VDC,60W;不加热式 12VDC,30W                                                                                      |                     |                            |
|      | 可用外接电源,也可用内置蓄电池                                                                                                         | 可用内置蓄电池             | 同 P 系列                     |
| 工作环境 | 温度:0~50℃<br>湿度:0~95%                                                                                                    |                     |                            |
| 尺寸重量 | 加热式:15cm×25cm×41cm,13.2kg<br>不加热式:15cm×25cm×36cm,10.4kg                                                                 |                     | 19cm×52.5cm×52.5cm<br>23kg |

### 三、微型气相色谱的应用

下面简要介绍几个微型 GC 应用的典型实例。

1. 炼厂气分析 (图 8-8)
2. 氟里昂分析 (图 8-9)
3. 溶剂分析 (图 8-10)
4. 卤代烃和 BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)的分析(图8-11)
5. 变压器油分析 (图 8-12)
6. 甲醛分析 (图 8-13)

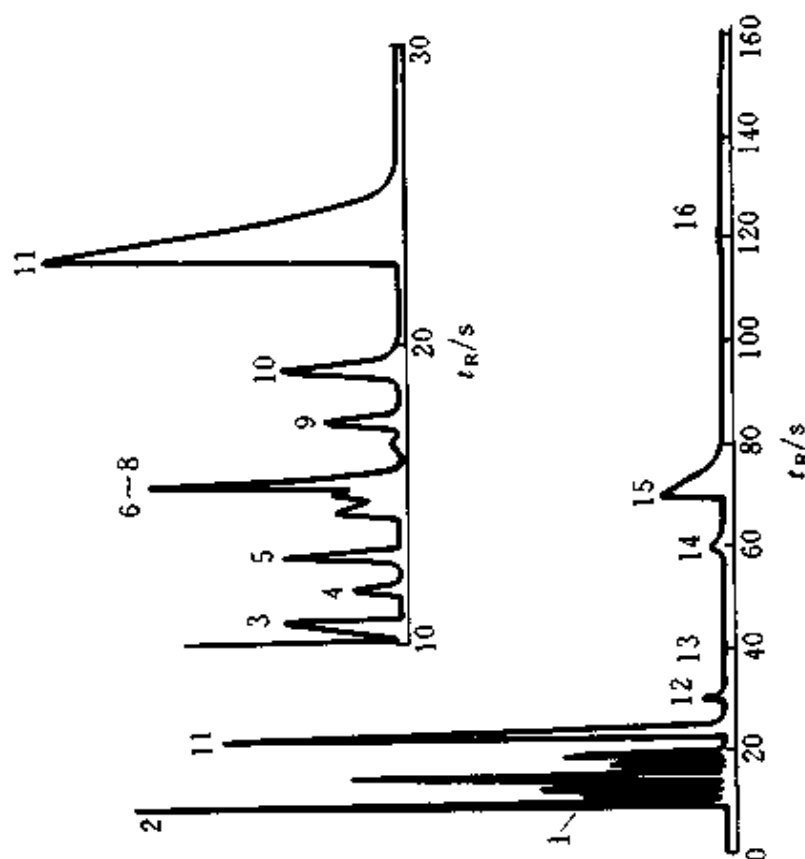


图 8-9 微型 GC 分析氟里昂的典型色谱图

色谱柱:  $4\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 10\mu\text{m}$  PoraPLOT-Q  
 柱温:  $120^\circ\text{C}$   
 载气: 氮气  
 柱前压:  $19.5\text{psi}$   
 色谱峰: 1— $\text{N}_2$ ; 2— $\text{R14} + \text{CH}_4$ ; 3— $\text{R23}$ ; 4—乙烷; 5— $\text{R125}$ ; 6— $\text{R134a}$ ; 7— $\text{R152a}$ ; 8— $\text{R22}$ ; 9—丙烷; 10— $\text{R12}$ ; 11— $\text{R124}$ ; 12—异丁烷; 13—丁烷; 14— $\text{R11}$ ; 15— $\text{R123}$ ; 16— $\text{R113}$

检测器: TCD 低灵敏度  
 进样时间: 5s  
 运行时间: 160s

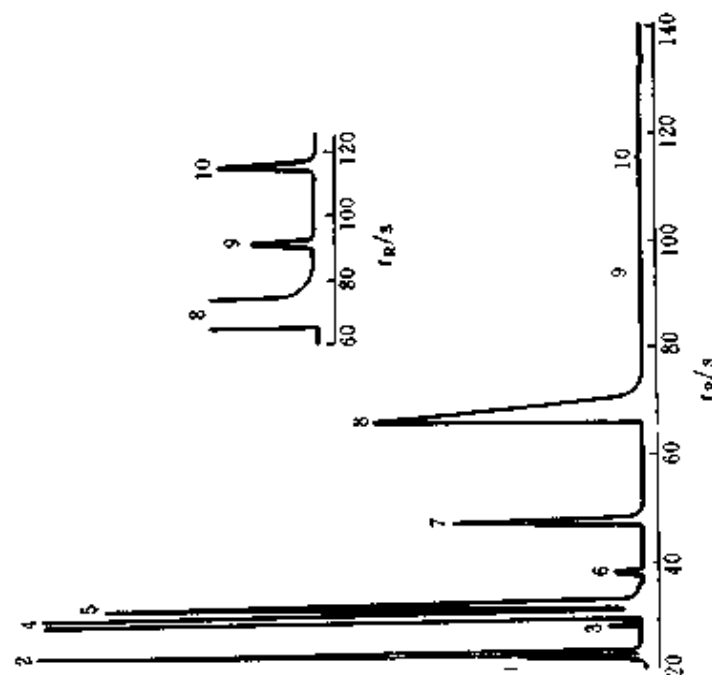


图 8-8 微型 GC 分析炼厂气的典型色谱图

色谱柱:  $8\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 10\mu\text{m}$  PoraPLOT-U  
 柱温:  $80^\circ\text{C}$   
 载气: 氮气, 柱前压:  $217\text{kPa}$   
 进样器: 固定体积  $3\mu\text{l}$   
 进样时间: 15s  
 运行时间: 160s  
 反吹模式: PoraPLOT-Q  
 预柱, 3.5s 开始反吹

检测器: TCD 低灵敏度  
 色谱峰及含量: 1— $\text{N}_2$ , 0.09%; 2— $\text{CH}_4$ , 23.2%; 3— $\text{CO}_2$ , 0.28%; 4—乙烷, 38.85%; 5—乙烷, 8.64%; 6—乙烷, 0.47%; 7— $\text{H}_2\text{S}$ , 3.15%; 8—丙烷+丙烯, 12.27%; 9—丙二烯, 0.03%; 10—丙烷, 0.06%

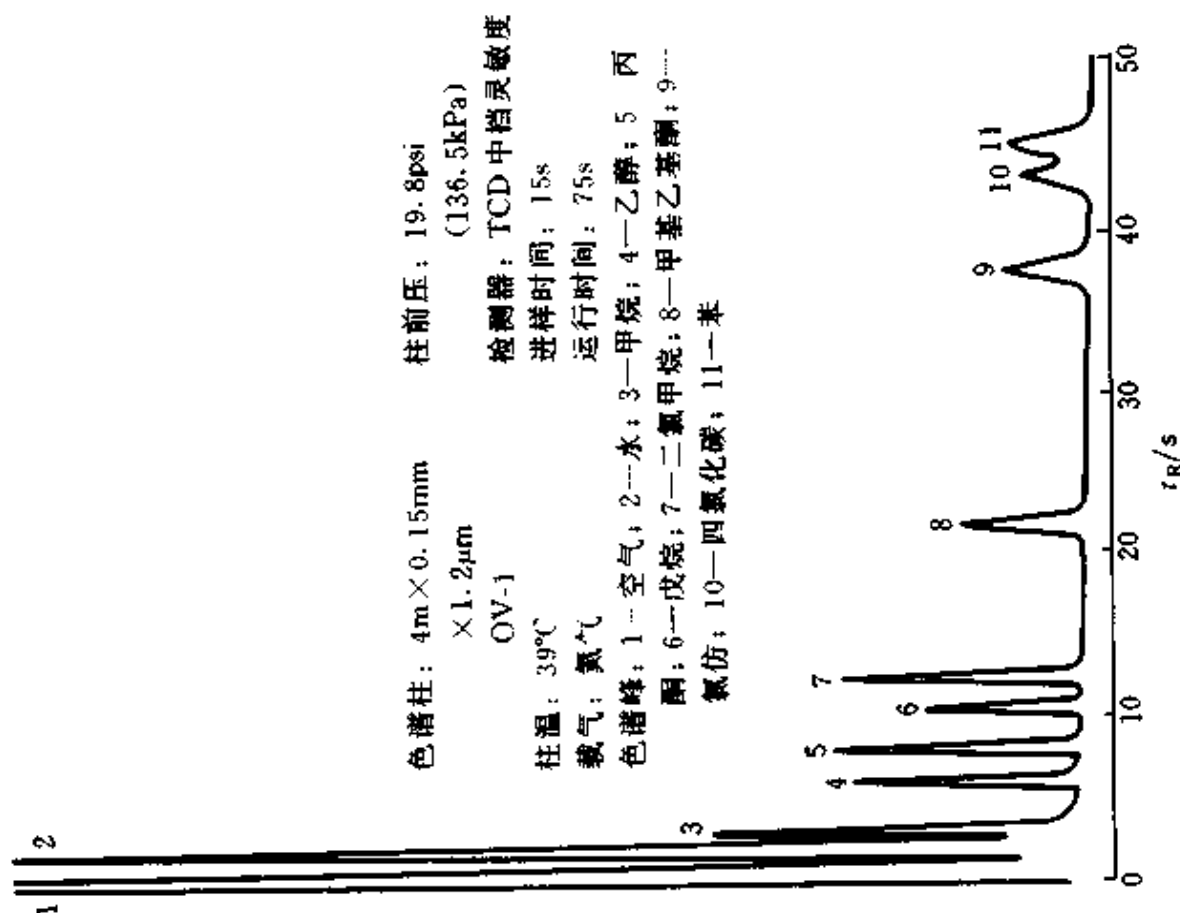


图 8-10 微型 GC 分析常用溶剂的典型色谱图

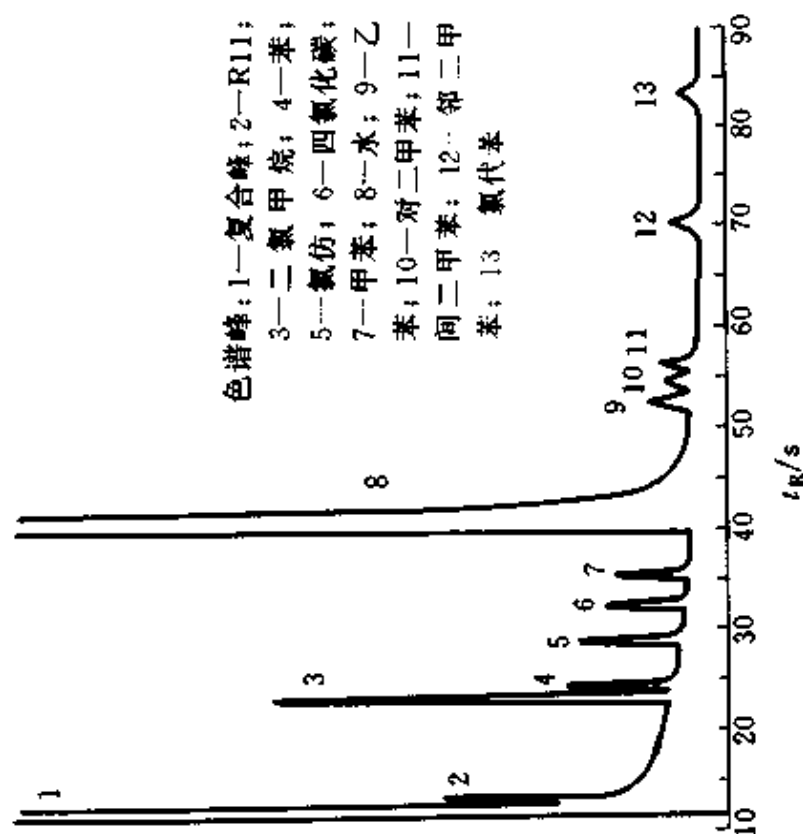


图 8-11 微型 GC 分析卤代烃和 BTEX 的典型色谱图

色谱柱: 6m × 0.25mm ×

0.5μm

StabilWAX

柱温: 80°C

载气: 氮气

柱前压: 20.1psi

检测器: TCD 高灵敏度

(138.5kPa)

进样时间: 20s

运行时间: 160s

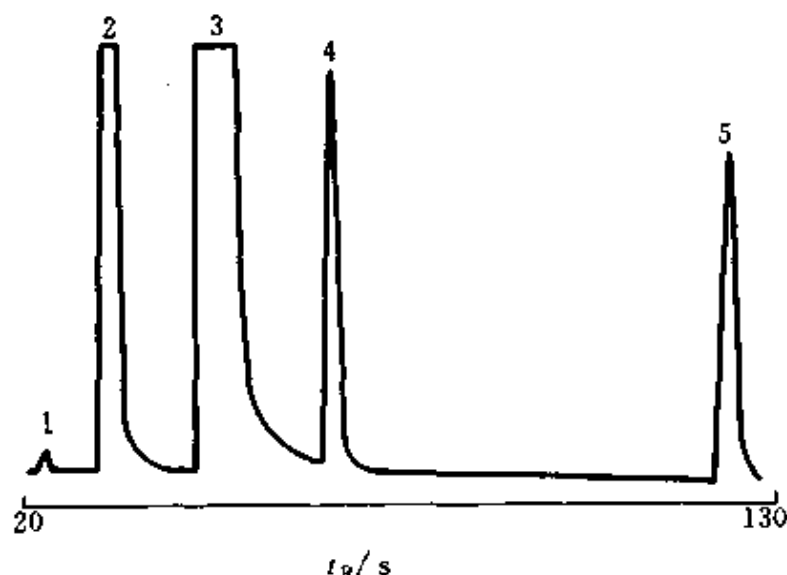


图 8-12 微型 GC 分析变压器油的典型色谱图

色谱柱: 4m × 0.32mm 5A 分子筛

检测器: TCD 高灵敏度

PLOT

进样时间: 15s

柱温: 45°C

运行时间: 60s

载气: 氮气

柱前压: 30psi (206.8kPa)

色谱峰及含量: 1—氢气, 0.79%; 2—氧气, 3.38%; 3—氮气, 87.62%; 4—甲烷, 1.78%;  
5—一氧化碳, 1.00%

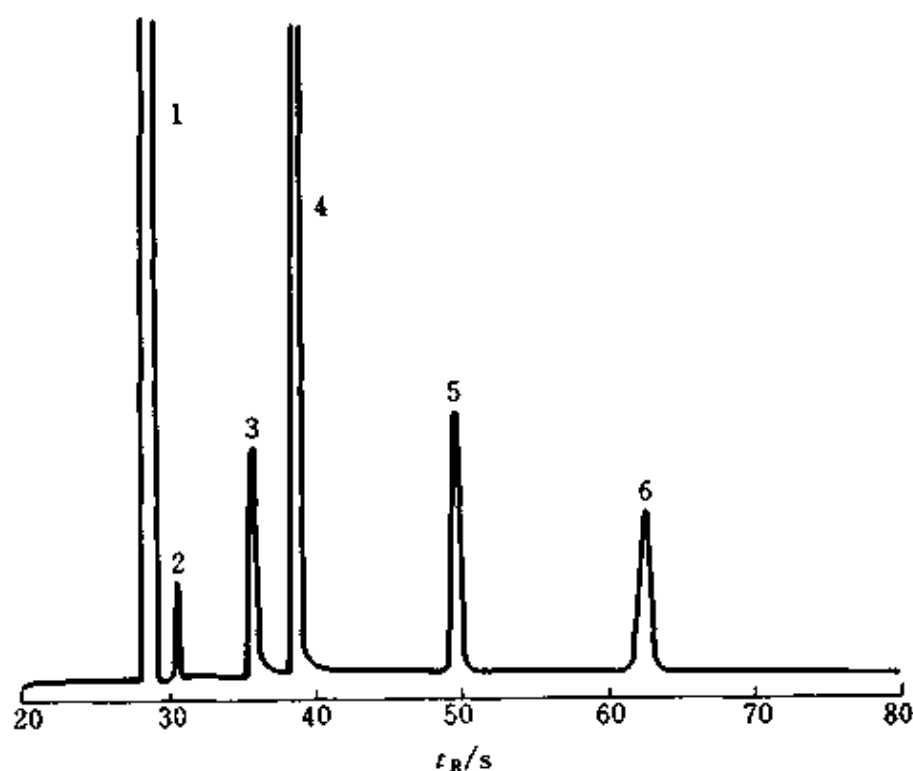


图 8-13 微型 GC 分析甲醛的典型色谱图

色谱柱: 14m × 0.15mm × 2.0μm OV-1

检测器: TCD 中档灵敏度

柱温: 46°C

进样时间: 15s

载气: 氮气

运行时间: 120s

柱前压: 42psi (289.5kPa)

色谱峰: 1—复合峰; 2—二氧化碳; 3—甲醛 (1%); 4—水; 5—甲烷; 6—甲酸甲酯  
(1%)

## 第四节 高温气相色谱及其应用

### 一、高温气相色谱固定液

我们知道 GC 所能分析的样品通常是挥发性的和热稳定的。随着色谱技术的发展, GC 的应用范围越来越宽。比如采用冷柱上进样口可以对许多热不稳定的化合物进行分析。对难挥发的化合物则可采用高温 GC 来解决。比如, 石油行业需要分析高沸点的脂肪烃 ( $>C_{100}$ )。若用 HPLC 分析, 检测灵敏度和分析成本均是要考虑的问题, 所以人们希望用 GC 进行分析。这就推动了高温 GC 的不断发展。

所谓高温 GC 常指色谱柱温度超过  $300^{\circ}\text{C}$  的分析。从仪器本身讲, 现在已不存在问题, 一般 GC 仪器的柱箱操作温度均可超过  $400^{\circ}\text{C}$ 。关键的问题是色谱柱。常规熔融石英毛细管柱的外面涂有聚酰亚胺保护层, 其耐高温性能通常不超过  $360^{\circ}\text{C}$ , 程序升温可达到  $380^{\circ}\text{C}$ 。温度再高就会造成聚酰亚胺的老化降解, 使柱子失去弹性, 极易断裂。另一方面, 常用固定液 (聚硅氧烷类) 在交联之后, 最高使用温度也只能达到  $350^{\circ}\text{C}$ , 恒温使用往往在  $330^{\circ}\text{C}$  以下。因此, 实现高温 GC 的关键问题是固定液和柱材料。

高温固定液的开发工作一直是色谱工作者所关心的课题。历史上出现过各种各样的高温固定液, 但真正适用的并不多。因为高温固定液不仅要耐高温, 而且必须具备普通固定液所具有的一些性能, 如在毛细管表面的涂渍性能、分离性能等等。经过研究, 人们把注意力集中到开发基于聚硅氧烷的高温固定液。

在常规 GC 中, 聚二甲基硅氧烷就是一种热稳定性最好的固定液, 且可通过取代基的改性获得不同极性的固定液。研究表明, 聚二甲基硅氧烷在高温下主要是通过本征裂解 (无规断裂) 机理和所谓“反咬”机理而降解的, 产物主要是一系列环状齐聚物, 其中以六甲基环三硅氧烷的产率最高。图 8-14 所示为聚二甲基硅氧烷的降解机理示意图。由此可以推断, 若能阻止上述降解反应的发生, 就可提高其热稳定性。鉴于此, 有人在聚硅氧烷主链上引入苯基以增加高分子链的刚性, 使固定液的最高使用温度可高达  $380^{\circ}\text{C}$ 。也有人用体积较大的侧



基取代甲基以阻止高分子链的“反咬”。表 8-6 列出了几种商品化的聚硅氧烷类高温 GC 固定相。

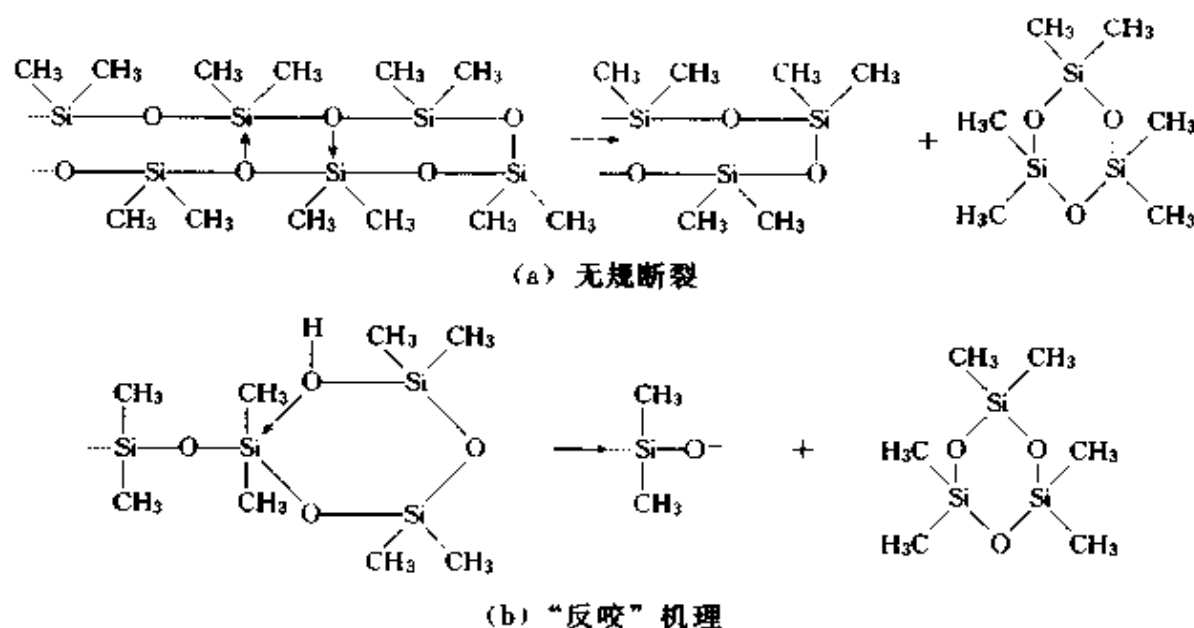


图 8-14 聚二甲基硅氧烷降解机理示意图

表 8-6 几种商品化的聚硅氧烷类高温 GC 固定液

| 序号 | 固定液            | 使用温度范围   | 生产厂家      |
|----|----------------|----------|-----------|
| 1  | 聚甲基硅氧烷         | -20~350℃ | Sulpeco   |
| 2  | 端羟基聚甲基硅氧烷      | 0~430℃   | Chrompack |
| 3  | 50%苯基、端羟基聚硅氧烷  | 0~370℃   | Chrompack |
| 4  | 5%苯基、端羟基聚甲基硅氧烷 | 0~430℃   | Quadrex   |
| 5  | 聚甲基硅氧烷         | -20~450℃ | NCW       |
| 6  | 硅氧烷-碳硼烷共聚物     | 10~480℃  | SGE       |

## 二、高温气相色谱柱材料

高温柱材料的开发首先是从改善熔融石英管外涂层开始的。熔融石英是一种很好的柱材料，其耐高温性能完全能满足 GC 要求，关键的问题是外涂保护层，现在普遍采用的聚酰亚胺最高使用温度为 370℃ 左右。这方面研究较多的是用镀铝层取代聚酰亚胺涂层，且已实现了商品化。有人用镀铝石英柱在 420℃ 柱温时成功分离了含 100 个碳原子的烃类化合物。然而，这类柱的柱寿命不是很好，原因是金属铝和石英的热膨胀系数相差较大，几次程序升温循环后，镀铝层与石英之间就有可能形成空隙，甚至使镀铝层剥落。空气及样品气体就会扩散进入

此空隙，从而使石英层易于断裂。因此，镀铝石英柱尚不是一种理想的高温色谱柱。

另一种高温组合材料自然是不锈钢。事实上，毛细管柱早期就用过不锈钢材料，问题是内表面活性大，固定液在其上的涂渍性能不好。于是人们开始着手研究不锈钢内表面的改性问题。成功的应用是日本的 Frontier Lab 公司的所谓“超合金”高温柱。这种柱采用不锈钢管内衬石英管，在二者之间有一个过渡层。该过渡层的热膨胀系数正好从不锈钢过渡到石英，因而较好地解决了相容问题，既发挥了不锈钢的耐高温性能，又利用了石英材料的涂渍性能。这是目前应用较多的高温色谱柱，与高温固定液相结合，其操作温度可高达450℃或更高。

### 三、高温气相色谱的应用

高温 GC 的应用领域主要集中在石油化工行业，如原油中含 100 个碳原子以上的脂肪烃、7 个环以上的多环芳烃等。原油中高级多环芳烃含量高时，油的黏度很高，有可能造成输油管的堵塞，还会降低炼油工艺中蒸馏塔或裂化炉的工作效率。所以，分析原油中高级多环芳烃的含量对于输油和炼油都有重要意义。高温 GC 可以分析高达 140 个碳原子的脂肪烃和 7~10 个环的多环芳烃。具体分析应用请参看第五章有关内容。

## 第五节 多维气相色谱及其应用

### 一、概述

#### 1. 多维色谱的概念

虽然现代毛细管 GC 是一种高效分离技术，但对于非常复杂的混合物（如石油样品），仅用一根色谱柱往往达不到完全分离的目的。于是有人提出用多根色谱柱的组合来实现完全分离。第二根色谱柱与第一根具有不同的固定相或选择性。这样，混合物在第一根色谱柱上预分离后，将需进一步分离的组分转移到第二根柱上进行更为有效的分离，这就是多维 GC 的基本思想。

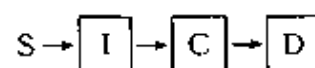
多维技术经历了几十年的发展，特别是 1984 年 Giddings 的论文<sup>[1]</sup>发表后，这方面的研究更为活跃。不仅有 GC-GC，还有 HPLC-GC、LC-

LC 联用, 显示了 GC 出色的分离能力。有人用多维色谱技术分离了含上千个组分的混合物。事实上 GC/MS 也是一种多维分离技术, 即第一维为 GC 的保留时间, 第二维为 MS 的质荷比。保留时间坐标轴与质荷比坐标是相互垂直的。与此类似, 多维色谱的两维均以保留时间为坐标轴, 二者也是相互垂直的。理论上多维分离技术可以从二维到六维, 但目前实际研究和应用的多为二维分离技术。我们下面讨论也只限于二维技术, 而且仅讨论二维 GC 技术 (即 GC-GC)。有关多维色谱更多的内容请参看文献[2~5]。

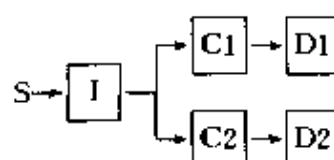
## 2. 实现多维 GC 的方法

首先我们要明确, 只有当第二根色谱柱能提供比第一根色谱柱更为有效的分离, 获得更多的定性定量信息时, GC-GC 才被称为二维技术。实现此目的途径有两种, 一种是采用不同的色谱柱, 包括① 柱尺寸不同, 如第一 GC 用填充柱进行预分离, 第二 GC 用毛细管柱实现相对完全分离; ② 固定相不同, 如第一 GC 采用非极性固定相将混合物按沸点分为几组, 第二 GC 采用相对极性的固定相或特殊选择性固定相实现每组的进一步分离; ③ 相比不同或柱容量不同, 如第一 GC 柱容量大, 对大量的样品进行预分离, 第二 GC 则采用柱容量相对小但柱效更高的色谱柱对来自第一 GC 的样品进行更详细的分离。实现二维 GC 的第二种途径是采用不同的操作条件, 如不同的柱温程序和不同的载气流速。这往往需要较为复杂的仪器设备, 比如要两个柱箱及相互独立的控制系统。

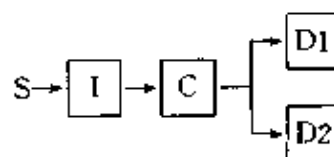
A. 一维单通道系统



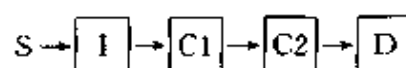
B. 双通道并联柱系统



C. 一维双通道检测系统



D. 一维串联柱系统



E. 二维 GC 系统

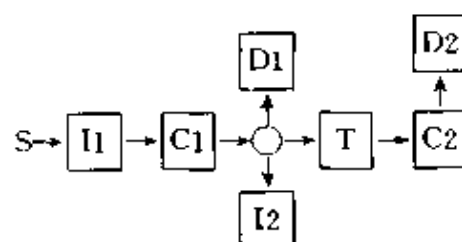


图 8-15 GC 系统多柱组合方式示意图

S—样品; I—进样口; C—色谱柱;

D—检测器; T—捕集器

两根 GC 柱有多种组合方式。如图 8-15 所示, 其中 A 是普通单通道 GC 系统, 可叫做一维 GC; B 为双通道并联柱系统, 一次进样两根柱同时分析, 可以提高工作效率。C 为一维双通道检测系统, 可进行选择性检测; D 为一维串联柱系统, 最大的总分离能力为两柱之和, 但两根柱的固定相若不同, 第一柱分离开的组分也可能在第二柱上共流出。E 则为二维 GC 系统, 这里来自第一 GC 的组分可被捕集管 T 收集, 然后送入第二 GC 作进一步分离。两根柱的固定相不同, 尺寸也可以不同, 温度和载气流速等操作条件均可独立控制。

### 3. 多维 GC 的目的

无论采用何种方式实现 GC-GC 分离, 其目的不外乎下面所列四种:

(1) 提高峰容量 采用两根色谱柱, 如果其固定相不同, 则总的峰容量将远大于两柱单独使用时的峰容量之和, 最大峰容量可以是两柱单独使用时峰容量之乘积。故 GC-GC 对非常复杂的混合物的分离是很有用的。

(2) 提高选择性 如果混合物中只有几种为目标化合物, 就采用对这几种目标化合物有特殊选择性的第二 GC, 而第一 GC 只是作为预分离方法将目标化合物与其他组分分离。比如异构体、特别是光学异构体的分离, 第一 GC 采用普通柱进行粗分, 然后将相关组分送入第二 GC (如手性柱) 进行选择分离。

(3) 提高工作效率 在很多情况下, 待测目标化合物仅是混合物中少数几种组分, 因此, 只要这些组分从第一 GC 柱流出而进入第二 GC 后, 第一 GC 中的其他组分就可以用反吹或快速升温吹扫等技术放空。与此同时, 第二 GC 进行目标化合物的分离。这样就大大缩短了分析时间。在制备色谱中, 这样做是很有效的。

(4) 提高定量精度 分离效率提高, 定量精度当然也就提高了。特别是痕量分析中, 当痕量组分的峰紧挨着溶剂或主成分出峰时, 我们可以将只含痕量组分的第一 GC 流出物送入第二 GC 进行分离。这样, 溶剂或主成分的大峰就不会影响痕量组分的定量。

### 4. 多维 GC 的模式

目前,多维 GC 的模式大体上分为两类,即部分多维分离和全多维分离。前者指第一 GC 图上只有部分组分进入第二 GC 进行二次分离。即所谓“中心切割(heart-cutting)”技术。后者则是将第一 GC 分离后的所有组分都送入第二 GC 进行二次分离,即所谓“完全(comprehensive) GC-GC”。这两种模式在仪器要求上有很大的不同,下面就来讨论其仪器构造。

## 二、多维气相色谱的仪器

### 1. 中心切割技术

目前已有几种商品化的多维 GC 仪器,在结构上大同小异。一般都采用两个柱恒温箱。关键的技术有两部分:一是如何将第一 GC 流出的组分准确地切割到第二 GC,二是如何减小进入第二 GC 时的样品谱带宽度。前者最早是用阀切换,但阀体的死体积、内表面的惰性、以及阀体的温度都对要切换的组分有影响。后来采用气压控制的所谓“活”柱切换系统,大大改善了性能。后者则是采用冷冻聚焦装置予以解决。图 8-16 就是这样一种系统的流程示意图。

该系统由两个柱箱组成,两根柱之间用“活”柱切换装置连接,通过调节 A、B 两路气体压力的相对大小来控制色谱柱中载气的流动方向。当 B 管路压力低于 A 管路时,经预柱 C1 分离的组分进入分析柱 C2;当 B 管路压力高与 A 管路压力时,从 C1 流出的组分不进入 C2。系统采用两个检测器,D1 用于监测 C1 的流出物,以确定切换时间。D2 为主检测器。在第二柱箱中有一个冷冻聚焦装置,它可以是用液氮将 C2 的前几圈冷冻,也可以是一个独立的冷冻捕集装置,其中并联安装数个捕集管,以捕集来自 C1 的不同组分,然后依次热解吸将捕集的组分送入 C2 分离。当 C1 的分析速度不是足够快时,这种多捕集管装置是很有用的。

上述多维 GC 系统主要有三种操作模式。一是中心切割转移,二是放空,三是反吹。样品注入分流/不分流进样口,NV4 控制分流气流大小。经 C1 分离后的组分若要进入 C2 分离,当 D1 显示该组分流入 C1 时,就调节 A 管路压力高于 B 管路压力,该组分便进入冷冻聚焦装置,这就是中心切割转移模式。然后由第二柱箱控制第二维的分离。当流

出 C1 的组分不需要继续分离时,就调节 B 管路压力高于 A 管路压力,但不高于柱前压  $p_A$ 。这时组分就通过 D1 放空(放空模式)。当 C1 中所剩组分都不需要继续分离,且在 C1 的保留时间太长时,可以在调节 B 管路压力高于 A 管路压力的同时,减小甚至关闭进样口压力  $p_A$ ,且打开的 NV4。此时, C1 中的载气流动方向反转,即处于反吹模式。多维 GC 的操作一般是比较复杂的,故需要计算机自动控制系统。

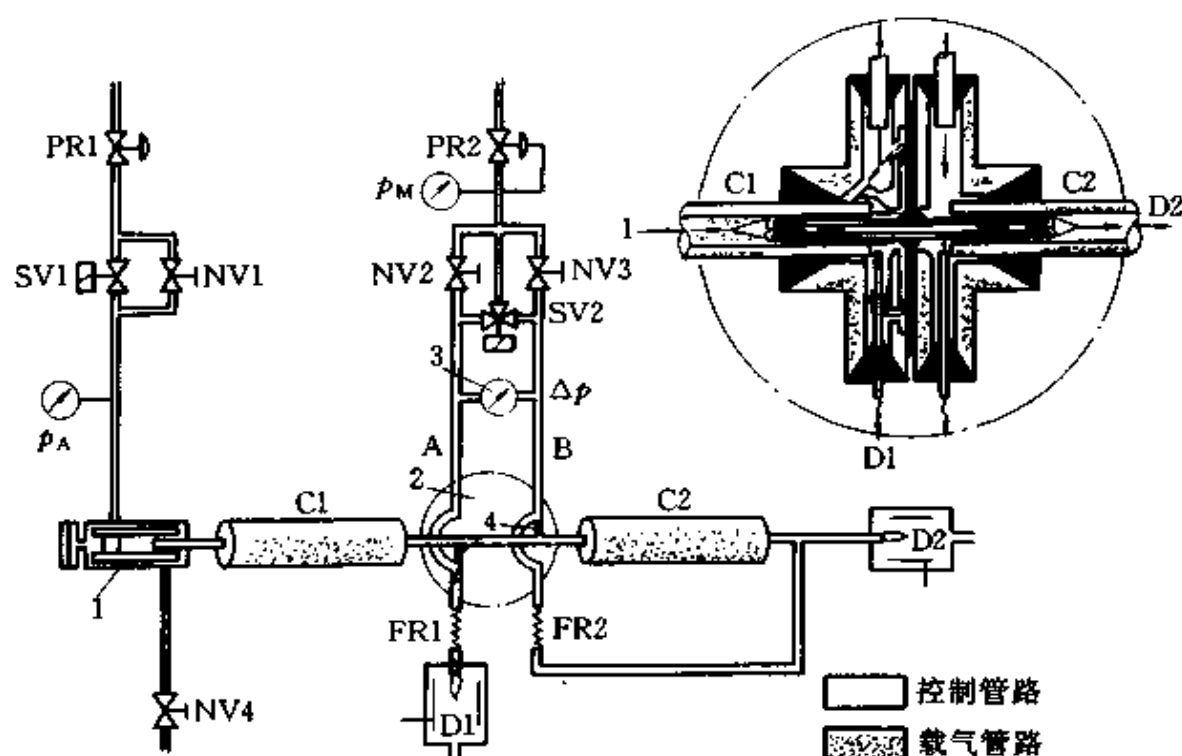


图 8-16 带“活”柱切换系统的多维 GC 示意图

1—分流/不分流进样口；2—T 形“活”柱切换连接件；3—差压计；4—环形槽

C1—预柱；C2—分析柱；NV—针型阀；SV—电磁阀；PR—压力调节阀；

FR—限流器；D1—监测检测器；D2—主检测器；

$p_A$ —进样口压力； $p_M$ —平均压力；A—控制气路 1；

B—控制气路 2；右上图为 T 形“活”柱切换连接件放大图

## 2. 完全 GC-GC 技术

完全 GC-GC 要将第一 GC 流出的组分全部转移到第二 GC 进行分离,故要求第二维 GC 要有足够快的分析速度,通常采用内径较小且长度较短的毛细管柱。两柱之间的接口十分重要,虽然从原理上讲上

述中心切割技术所用装置也可用于高级 GC-GC，但其操作速度（从第一 GC 到第二 GC 的转移速度）难以满足复杂混合物多维 GC 分析的要求。在完全 GC-GC 中，接口必须具有三个功能，即第一，它必须在第一 GC 分离进行的同时，将预柱流出的组分捕集浓缩一定的时间；第二，接口应是第二 GC 的进样装置，必须保证将样品以很窄的谱带转移到第二 GC 的柱头；第三，接口的聚焦和重新进样必须能严格重现，且对不同组分没有“歧视”效应。为满足这些要求，有人设计了一种热解吸调制器接口（图 8-17）。该调制器采用一段（15cm 左右）弹性石英毛细管，在其外表面涂一层导电涂料，通过电流来控制其温度。由于毛细管的热容很小，导电涂料又能与柱外表面很好接触，故可快速改变温度。当捕集来自第一 GC 的组分时，接口处于室温，捕集时间可按气体情况设置为 2~60s。然后在适当的时刻通电加热，将捕集的组分快速导入第二 GC。图 8-17 所示为这种完全 GC-GC 系统的简单示意图，整个操作过程，包括数据采集和处理均由专门设计的计算机软件控制。

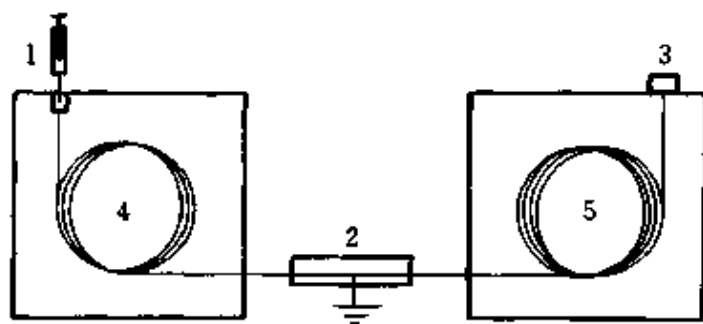


图 8-17 完全 GC-GC 系统示意图

1—进样口；2—热解吸调制器；3—检测器；

4—第一 GC 柱；5—第二 GC 柱

表面很好接触，故可快速改变温度。当捕集来自第一 GC 的组分时，接口处于室温，捕集时间可按气体情况设置为 2~60s。然后在适当的时刻通电加热，将捕集的组分快速导入第二 GC。图 8-17 所示为这种完全 GC-GC 系统的简单示意图，整个操作过程，包括数据采集和处理均由专门设计的计算机软件控制。

### 三、多维气相色谱的应用

多维 GC 已成功地应用于复杂混合物的分离，如石油产品、香精香料、多氯联苯等。在第五章第一节我们曾讨论过采用中心切割技术的多维 GC 分析天然气成分，下面再举两个简单的例子进一步说明多维 GC 的应用。

#### 1. 汽油成分的多维 GC 分离

图 8-18 所示为从煤炭提取的汽油馏分用多维 GC 中心切割技术分离的结果。因这种汽油样品既含有极性组分，如酮、醇、腈类化合物，又含有非极性的、异构化的脂肪烃和芳烃，如采用一维 GC 很难完全分离所有组分，故采用极性柱与非极性柱相结合的二维 GC。这样，

极性组分可在第一 GC (极性柱) 获得良好分离 (图 8-18A), 而非极性组分则“切割”到第二 GC 实现了很好的分离 (图 8-18B)。图 B 的横坐标轴应垂直于图 A 的横坐标。为了便于观察, 绘制成了平面图。

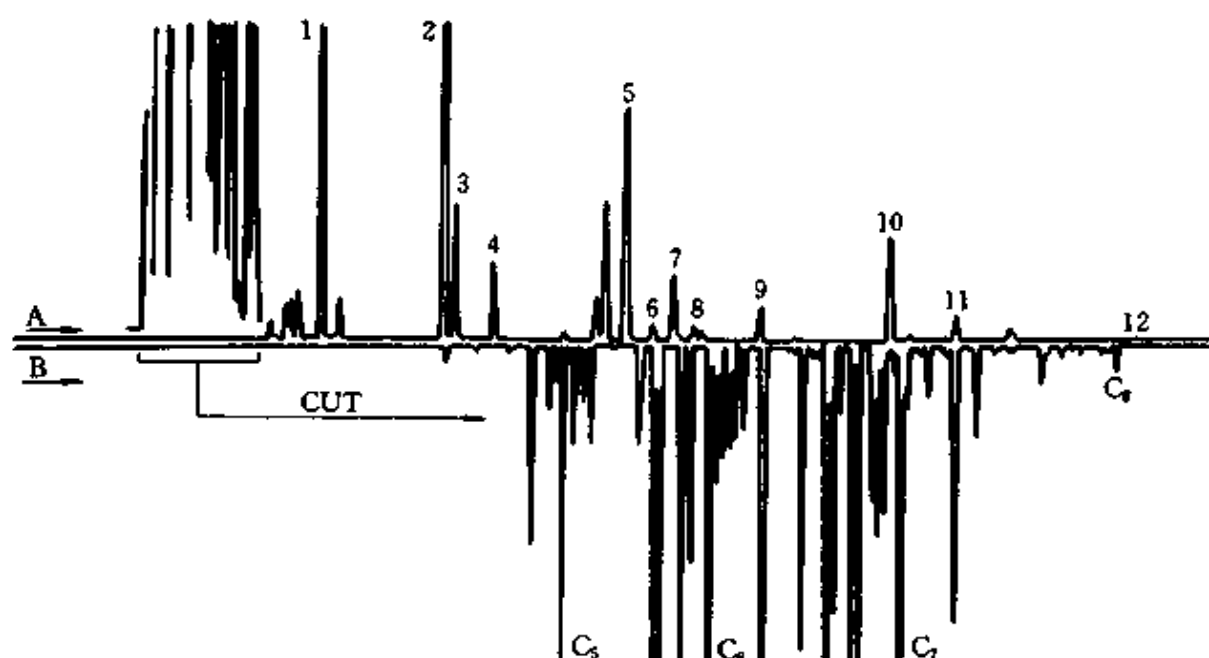


图 8-18 从煤炭提取的汽油馏分的多维 GC 分析结果

A—第一 GC 分离结果; B—第二 GC 分离结果

条件见正文。色谱峰归属: 1—丙酮; 2—2-丁酮; 3—苯; 4—异丙基-甲基酮;

5—异丙醇; 6—乙醇; 7—甲苯; 8—丙腈; 9—乙腈; 10—异丁醇; 11—正丙醇; 12—正丁醇

C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub> 为不同碳数的烃类异构体 [引自文献: G. Schomburg, LC-GC, 5(1987)

304]

分析条件如下:

第一 GC: 121m 长的 PEG-400 毛细管柱; 柱温 50°C, 恒温 12.6min, 然后以 3°C/min 的速率程序升温至 80°C; 载气为氢气, 柱前压 0.13MPa。

第二 GC: 64m 长 OV-1 厚液膜毛细管柱; 柱温 -30°C 恒温 17.4min, 然后以 20°C/min 的速率程序升温至 50°C, 再以 3°C/min 的速率升温至 150°C; 载气为氢气, 柱前压 0.07MPa。

进样量 0.2μl; 中心切割时间 12.6~17.4min; 总分析时间 50min。

2. 完全 GC-GC 分离复杂化合物



我们用一个较为简单的例子来说明完全 GC-GC 的分离结果。如图 8-19 所示, 图中 A 是第一 GC 的部分分离结果, 图 B 是将图 A 分为四个馏分, 分别转移到第二 GC 进行分离, 然后用计算机软件处理数据得到的高级 GC-GC 谱图。注意, 两个保留时间坐标轴是相互垂直的。图 8-20 则是 15 种农药混合物的高级二维 GC 谱图。

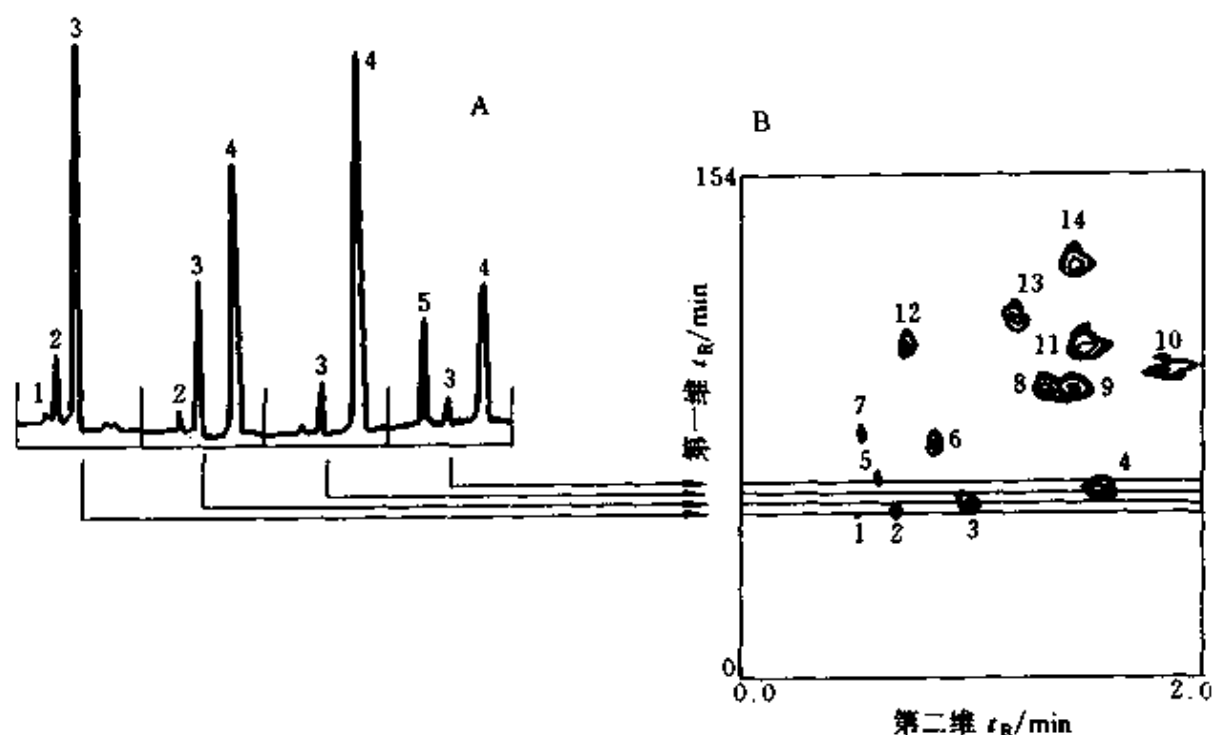


图 8-19 完全 GC-GC 分离举例

色谱峰: 1—己烷; 2—庚烷; 3—辛烷; 4—壬烷; 5—苯; 6—甲苯; 7—异丁醇;  
8—对二甲苯; 9—氯代环己烷; 10—1,5-环辛二烯; 11—邻二甲苯;  
12—异戊醇; 13—氯苯; 14—苯乙烯

### 3. 多维 GC 的其他应用举例

表 8-7 列出了其他一些多维 GC 的应用, 感兴趣的读者可阅读有关文献。

表 8-7 多维 GC 的其他应用于举例

| 序号 | 样 品  | 文 献 | 序号 | 样 品 | 文 献 | 序号 | 样 品  | 文 献    |
|----|------|-----|----|-----|-----|----|------|--------|
| 1  | 烟草精油 | 8   | 3  | 毒杀芬 | 10  | 5  | 手性分离 | 12, 13 |
| 2  | 多氯联苯 | 9   | 4  | 煤油  | 11  |    |      |        |

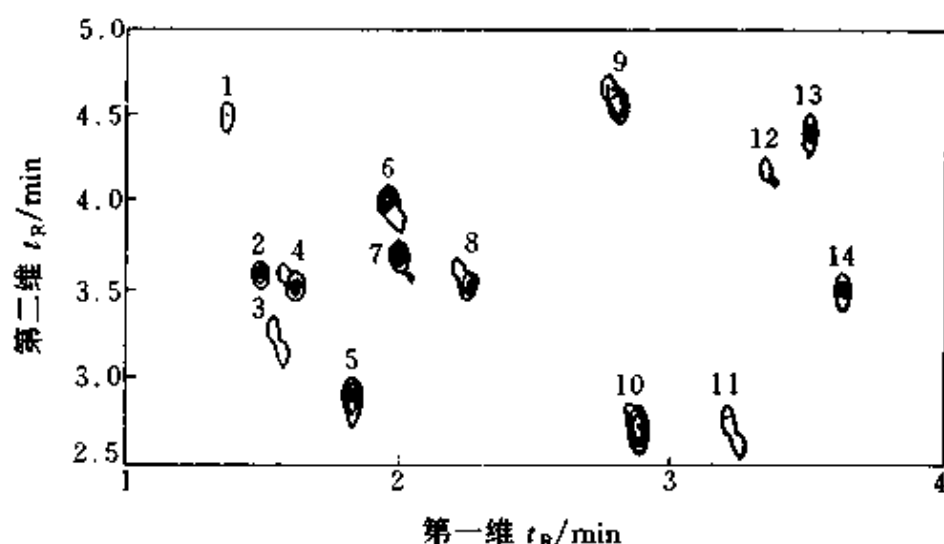


图 8-20 15 种农药混合物的完全 GC-GC 分离谱图<sup>[7]</sup>

色谱峰：1—麦草畏；2—氟乐灵；3—氯硝胺；4—甲拌磷；5—阿特拉津；6—地虫磷；  
7—二嗪农；8—特丁磷；9—草不绿；10—甲霜灵；11—马拉硫磷；12—敌草  
索；13—克菌丹；14—灭草丹 + 2,4-二氯苯氧基乙酸

### 参 考 文 献

- 1 Giddings J C. Anal Chem. 1984, 56: 1259A
- 2 Schomburg G. J Chromatogr A. 1995, 703: 309
- 3 Phillips J B, Xu J. J Chromatogr A. 1995, 703: 327
- 4 de Gens H-J, et al. TrAC. 1996, 15: 168
- 5 Phillips J B. J Chromatogr A. 1999, 856: 331
- 6 Schomburg G. LC-GC. 1987, 5: 304
- 7 Liu Z, et al. Anal Chem. 1994, 66: 3086
- 8 Gordon B M, et al. J Chromatogr Sci. 1988, 26: 174
- 9 Sippola E, et al. J Chromatogr. 1994, 684: 45
- 10 de Boer J, de Geus H-J. Organohalogen Compd. 1995, 26: 345
- 11 Phillips J B, Xu J. J Chromatogr A. 1995, 703: 327
- 12 Bernreuther A, et al. J Chromatogr. 1989, 481: 363
- 13 Kong W A, et al. J HRC. 1992, 15: 367

## 符号和缩写表

|           |                                     |
|-----------|-------------------------------------|
| $\alpha$  | 相对保留值, 又叫选择性或选择性因子                  |
| $\beta$   | 相比                                  |
| $\gamma$  | 拖尾因子                                |
| $\varphi$ | 体积分数                                |
| $\lambda$ | 反映柱填充状态的系数                          |
| $\sigma$  | 高斯峰形的标准偏差                           |
| $A$       | 峰面积                                 |
| $A$       | 涡流扩散项                               |
| $A$       | 指前因子                                |
| $A'$      | 偶合项                                 |
| $A_c$     | 摩尔峰面积或校正峰面积                         |
| $A_E$     | 标准样品中组分 $i$ 的峰面积                    |
| $A_i$     | 组分 $i$ 的峰面积                         |
| $A_i'$    | 待测物中加入 $m_i$ 的组分 $i$ 后组分 $i$ 的峰面积   |
| $A_j$     | 待测物中与组分 $i$ 相邻的组分 $j$ 的峰面积          |
| $A_j'$    | 待测物中加入 $m_i$ 的组分 $i$ 后相邻组分 $j$ 的峰面积 |
| $A_s$     | 待测样品中内标物的峰面积                        |
| AAS       | 原子吸收光谱                              |
| AED       | 原子发射光谱检测器                           |
| AFC       | 高级气流控制                              |
| A/D       | 模拟/数字信号转换                           |
| ASTM      | 美国材料与测试协会                           |
| $B$       | 纵向扩散系数                              |
| $B/u$     | 纵向扩散项                               |
| $c$       | 样品浓度                                |
| $c_0$     | 顶空分析样品的原始浓度                         |
| $c_g$     | 顶空分析气相中的样品浓度                        |

|           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| $c_s$     | 顶空分析液相中的样品浓度                          |
| $c_0$     | 流动相中样品的浓度                             |
| $c_L$     | 固定液中样品的浓度                             |
| $C_m$     | 流动相的传质阻力系数                            |
| $C_s$     | 固定相的传质阻力系数                            |
| $C_m u$   | 流动相的传质阻力项                             |
| $C_s u$   | 固定相的传质阻力项                             |
| $Cu$      | 传质阻力项                                 |
| $d_p$     | 填料的颗粒直径                               |
| $d_i$     | 色谱柱内直径                                |
| $d_f$     | 固定液膜厚                                 |
| $D_s$     | 样品组分在固定相中的分子扩散系数                      |
| $DL$      | 检测限                                   |
| $D_m$     | 样品组分在流动相中的分子扩散系数                      |
| $E$       | 活化能                                   |
| $E_i$     | 标准样品中组分 $i$ 的含量 (浓度)                  |
| ECD       | 电子俘获检测器                               |
| $\mu$ ECD | 微型 ECD                                |
| EFC       | 电子流量控制                                |
| EO        | 环氧乙烷                                  |
| E-P       | 乙丙共聚物                                 |
| EPA       | 美国环保署                                 |
| EPC       | 电子气路控制                                |
| $F_i$     | 色谱柱中载气的平均流速                           |
| $F_0$     | 载气体积流量                                |
| $F_m$     | 实际载气流量                                |
| $f_i$     | 组分 $i$ 的校正因子, 用标准样品测定 $f_i = E_i/A_i$ |
| $f_{i,s}$ | 组分 $i$ 与内标物的校正因子之比。称为相对校正因子           |
| FID       | 火焰离子化检测器                              |
| FPD       | 火焰光度检测器                               |
| FTIR      | 傅立叶变换红外光谱                             |
| GC        | 气相色谱                                  |
| GC/MS     | 气相色谱-质谱联用                             |

|                  |                  |
|------------------|------------------|
| GC/FTIR          | 气相色谱-红外光谱联用      |
| GLP              | 优良实验室规范          |
| $H$              | 理论塔板高度           |
| $H_{\text{eff}}$ | 有效板高             |
| $H_{\text{min}}$ | 最小理论塔板高度         |
| $h$              | 峰高               |
| HDPE             | 高密度聚乙烯           |
| HPLC             | 高效液相色谱           |
| $I$              | 保留指数             |
| ICP-AES          | 电感耦合等离子体原子发射光谱   |
| ICP-MS           | 电感耦合等离子体质谱       |
| IRD              | 红外光谱检测器          |
| $J$              | 压力校正因子           |
| $K$              | 分配系数             |
| $k$              | 容量因子, 也叫分配比或分配容量 |
| $K_D$            | 阻滞常数             |
| $L$              | 色谱柱长度            |
| LC               | 液相色谱             |
| LC/MS            | 液相色谱-质谱联用        |
| LC/NMR           | 液相色谱-核磁共振谱联用     |
| LDPE             | 低密度聚乙烯           |
| LVI              | 大体积进样            |
| $m$              | 样品的质量            |
| $m_i$            | 待测物中加入组分 $i$ 的量  |
| $m_s$            | 待测样品中加入内标物的量     |
| MS               | 质谱               |
| MSD              | 质谱检测器            |
| $M_w$            | 重均分子量            |
| $N$              | 基线噪声             |
| $n$              | 理论塔板数            |
| $n'$             | 单位柱长的理论塔板数       |
| $n_c$            | 有效碳数             |
| $n_{\text{eff}}$ | 有效塔板数            |

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| NMR     | 核磁共振谱                 |
| NPD     | 氮磷检测器 (又叫热离子检测器, TID) |
| $p_i$   | 柱入口处压力, 即柱前压          |
| $p_o$   | 为柱出口压力                |
| $p^o$   | 测定场所的大气压              |
| $p^w$   | 测定温度下水的饱和蒸气压          |
| PA      | 聚酰胺                   |
| PAH     | 多环芳烃                  |
| PBA     | 聚己二酸-1,4-丁二醇酯         |
| PBD     | 聚丁二烯                  |
| PC      | 聚碳酸酯                  |
| PCB     | 多氯联苯                  |
| PDMS    | 聚二甲基硅氧烷               |
| PE      | 聚乙烯                   |
| PFPD    | 脉冲火焰光度检测器             |
| PI      | 聚异戊二烯                 |
| PID     | 光离子化检测器               |
| PLOT    | 多孔层开管柱                |
| PMMA    | 聚甲基丙烯酸甲酯              |
| PMPS    | 聚甲基苯基硅氧烷              |
| PP      | 聚丙烯                   |
| PPC     | 可编程气路控制               |
| PPO     | 聚苯醚                   |
| PS      | 聚苯乙烯                  |
| PSDMS   | 苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物       |
| PTFE    | 聚四氟乙烯                 |
| PTV     | 程序升温汽化进样口             |
| PU      | 聚氨酯                   |
| PVA     | 聚乙烯醇                  |
| PVAc    | 聚乙酸乙烯酯                |
| PVC     | 聚氯乙烯                  |
| Py-FL   | 裂解荧光光谱                |
| Py-FTIR | 裂解红外光谱                |

|               |                   |
|---------------|-------------------|
| Py-GC         | 裂解气相色谱            |
| Py-GC-FTIR. . | 裂解气相色谱-红外光谱联用     |
| Py-GC-MS      | 裂解气相色谱-质谱联用       |
| Py-HPLC       | 裂解液相色谱            |
| Py-MS         | 裂解质谱              |
| $q$           | 动力学常数             |
| $R$           | 分离度               |
| $r$           | 色谱柱内径             |
| $R_h$         | 峰高分离度             |
| RI            | 示差折光检测器           |
| RSD           | 相对标准偏差            |
| RTL           | 保留时间锁定            |
| SCOT          | 载体涂渍开管柱           |
| SFE           | 超临界流体萃取           |
| SIM           | 选择离子检测            |
| SPE           | 固相萃取              |
| SPME          | 固相微萃取             |
| ST-AN         | 苯乙烯-丙烯腈共聚物        |
| ST-DVB        | 苯乙烯-二乙烯基苯共聚物      |
| ST-MA         | 苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物      |
| $t$           | 时间                |
| $T_c$         | 为色谱仪柱箱温度          |
| $T_{cp}$      | 裂解平衡温度            |
| $T_f$         | 温度校正因子            |
| $T_r$         | 测定时的室温            |
| $T_i$         | 保留温度              |
| $t_d$         | 样品组分在固定相表面的平均吸附时间 |
| $t_M$         | 死时间               |
| $t_N$         | 净保留时间             |
| $t_R$         | 保留时间              |
| $t'_R$        | 调整保留时间            |
| $t_R^0$       | 校正保留时间            |
| $\Delta t_R$  | 相邻两峰的保留时间之差       |

|            |                          |
|------------|--------------------------|
| TCD        | 热导检测器                    |
| TDI        | 二异氰酸甲苯                   |
| TG-FTIR    | 热重-红外光谱联用                |
| TIC        | 总离子流色谱图                  |
| TMAH       | 四甲基氢氧化铵                  |
| TRT        | 温升时间, 即从开始升温到达到平衡温度所需的时间 |
| $TZ$       | 分离数, 也有用 $SN$ 表示的        |
| $u$        | 载气平均线性流速                 |
| $u_{opt}$  | 最佳载气流速                   |
| $u'_{opt}$ | 实用最佳流速                   |
| UV-Vis     | 紫外-可见光吸收检测器              |
| $V$        | 顶空分析的样品瓶容积               |
| $V_0$      | 顶空分析中样品的初始体积             |
| $V_g$      | 顶空分析的样品瓶中的气相体积           |
| $V_s$      | 顶空分析的样品瓶中的液相体积           |
| $V_L$      | 为固定相的体积                  |
| $V_G$      | 为流动相的体积                  |
| $V_R$      | 比保留体积                    |
| $V_M$      | 死体积                      |
| $V_N$      | 净保留体积                    |
| $V_R$      | 保留体积                     |
| $V'_R$     | 调整保留体积                   |
| $V_R^0$    | 校正保留体积                   |
| VC-MMA     | 氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物           |
| $w$        | 质量分数                     |
| $W$        | 峰(底)宽                    |
| $W_{1/2}$  | 半峰宽                      |
| $W_i$      | 水蒸气压力校正因子                |
| WCOT       | 壁涂开管柱                    |
| $X$        | 共聚物组成链段单元的总摩尔分数          |
| $x_i$      | 待测样品中组分 $i$ 的含量(浓度)      |
| $Y$        | 特征峰裂解产率                  |