

现代仪器分析

马登龙 副教授

第八章 气相色谱法

(Gas Chromatography)

➤ 气相色谱的发展

- 1953年James和Martin提出气相色谱法，同时也发明了第一个气相色谱检测器。
- 1958年Gloay首次提出毛细管 (Capillary) 理论，同年，Mcwillian和Harley同时发明了FID， Lovelock发明了氦电离检测器 (AID) 使检测方法的灵敏度提高了2~3个数量级。
- 1977年 Capillary GC仪器发明；
- 1970-90年代 ECD,NPD,PDD 等高灵敏度的检测器应用于GC;



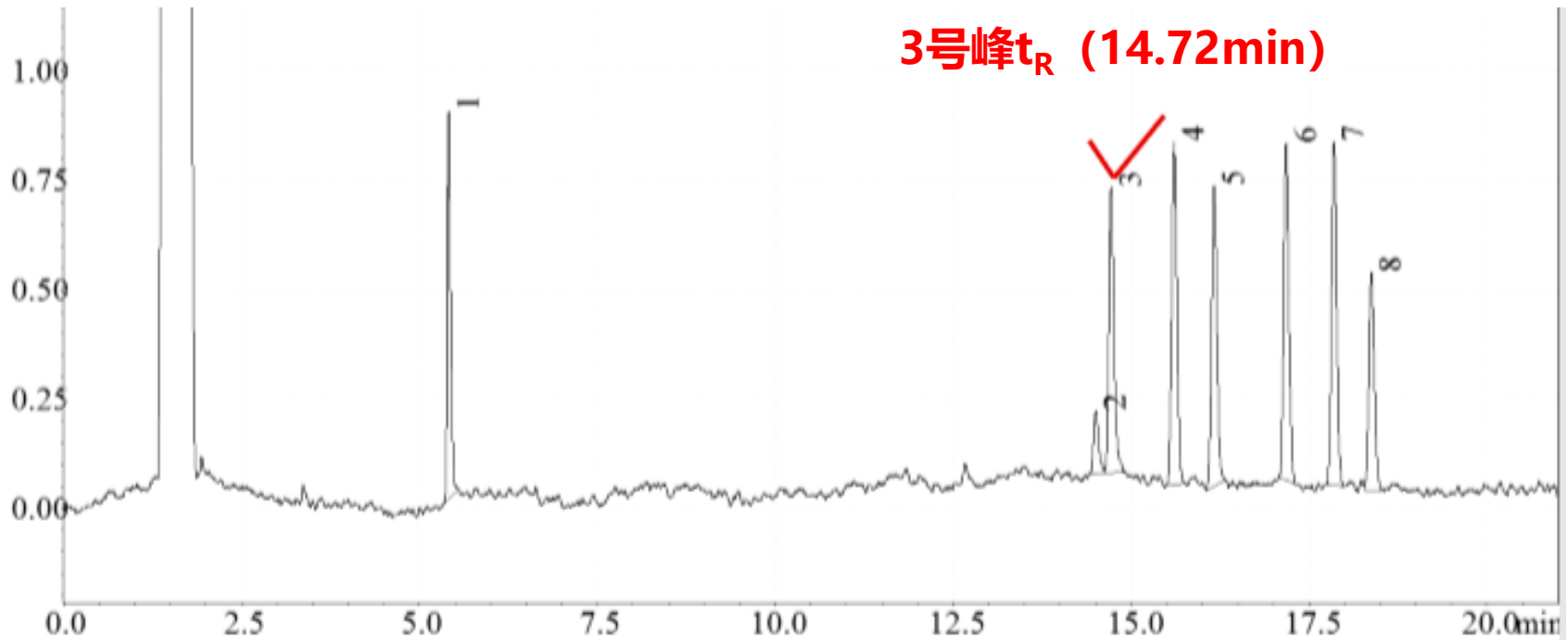
Archer J.P.
Martin
1910-2002

Richard L.M.
Synge
1914-1994



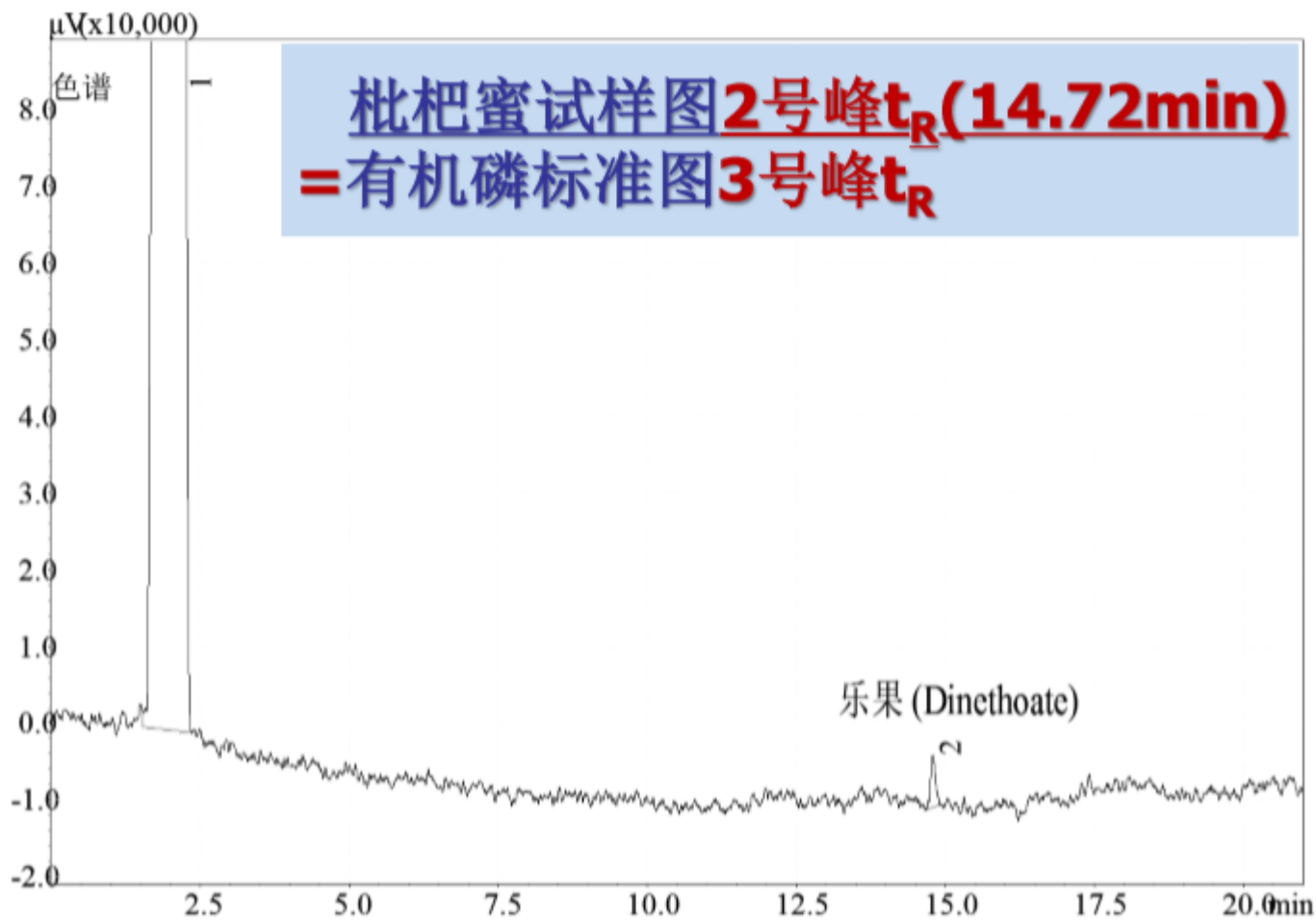
1952年诺贝尔化学奖
“分配色谱法”

第八章 气相色谱法 (Gas Chromatography)



1.敌敌畏； 2.久效磷； 3.乐果； 4.甲基嘧啶磷 5.毒死蜱； 6.杀螟硫磷； 7.对硫磷； 8. 啉硫磷

有机磷标准品的气相色谱图



某批次枇杷蜜试样的气相色谱图

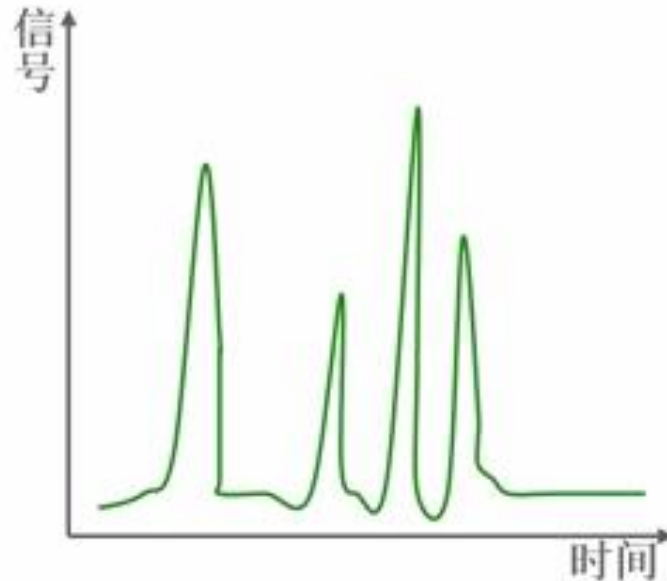
• 农药残留能不能用化学分析法，为什么？

- 农产品中农药的残留量比较低；
- 农产品中农药的种类比较多，定性定量困难。
-
- 必须借助于特殊的仪器分析
——**首选气相色谱法**



8.1 概述

气相色谱法是采用**气体作为流动相**的一种色谱分析法。在此法中，载气载着欲分离的试样通过色谱柱中的固定相，使试样中各组分分离，然后分别检测。检测器信号由记录仪记录，得到“**色谱图**”。



- 8.1.1 GC 特点

- ◆ **优点:**

- **分离效能高:** 60米长柱一次性能分离**200**多个组分!
- **选择性高**
- **灵敏度高**
- **分析速度快**
- **应用范围广** (直接分析固体、液体、气体样品)

◆ GC 的不足之处在于：

- ✓ 缺乏标样或标准谱图时，定性分析较为困难；
- ✓ 不能直接分析难挥发和受热易分解的物质。
(如何解决?)



化学衍生法转化为热稳定和高挥发性的物质

8.1.2 GC 分类

分类依据 色 谱 名 称

固定相状态 气固色谱、气液色谱

分离原理 吸附色谱、分配色谱

柱形状 填充柱 GC、毛细管柱 GC

用途 常规 GC

裂解 GC*、顶空 GC*



- ✓ **形状差异**
- ✓ **色谱柱**使用的材料通常有玻璃、石英玻璃、不锈钢和聚四氟乙烯等；形状有U型的和螺旋型；
- ✓ **毛细管色谱**中目前普遍使用的是玻璃和石英玻璃柱，应用最广；

➤ 毛细管柱 (Capillary Column) 与填充柱 (Packing Column) 的特点

参数	内径 (mm)	常用长度 (m)	总柱效 (n)	柱材料	峰容量	固定相
PC柱	2 ~ 5	1~3	10^3	玻璃、 不锈钢	10^4ng级	担体+ 固定液
CC柱	0.1~0.53	10~60	10^5	熔融石英	<100ng	固定液

- ✓ **填充柱**：粗短
- ✓ **毛细管柱**：细长，峰容量小（仅为PC柱的1%）

✓ **填充柱**：颗粒不均匀、涡流扩散严重、渗透性差、柱效低

✓ **毛细管柱**：毛细管柱内壁图上固定液，开管柱，空心柱

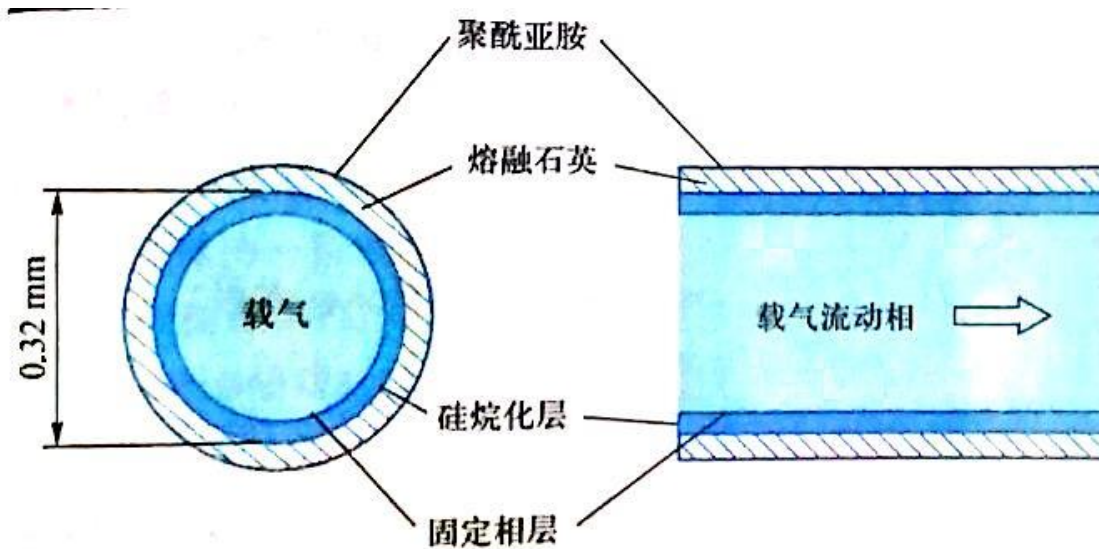


图 18-9 毛细管柱涂层剖面图

➤ CCGC相对于PCGC的主要特点

- ✓ 渗透率高 (大5个数量级)
- ✓ 相比 (V_m/V_s) 高, 柱容量低
- ✓ 总柱效高 (?)

为什么毛细管柱总柱效高？

塔板理论：柱长， L 大 ($n=L/H$)，塔板数 n 也大，柱效能高；

速率理论： A 项=0， ($H=A+B/u+Cu$)，板高 H 较小，柱效能较高。

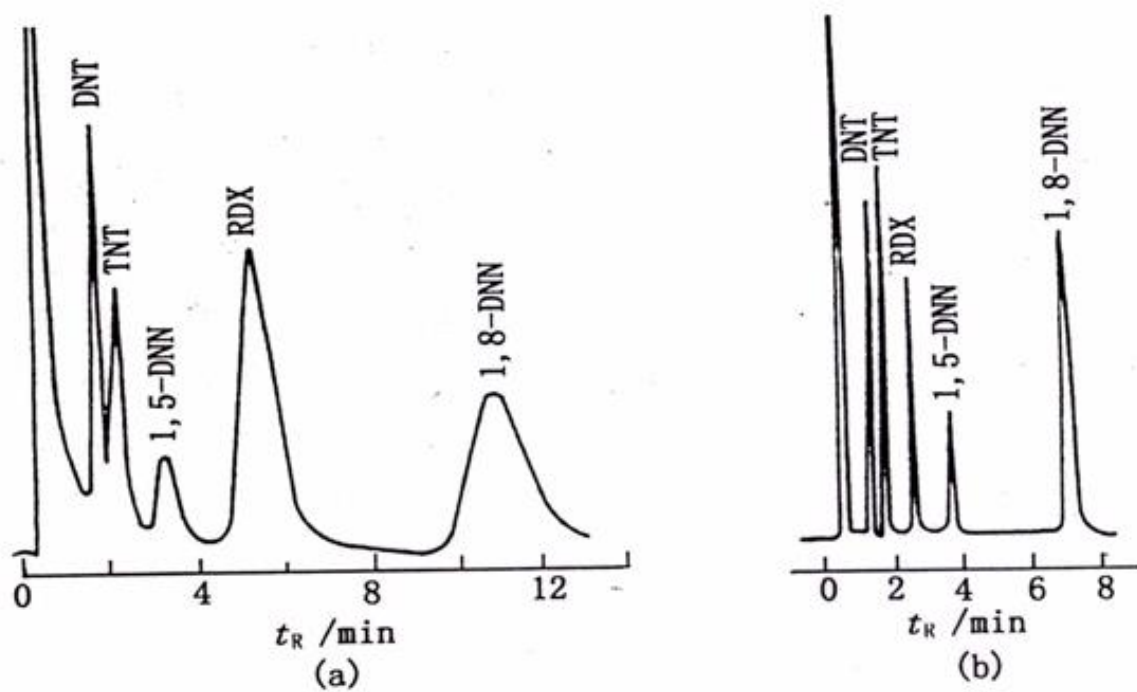


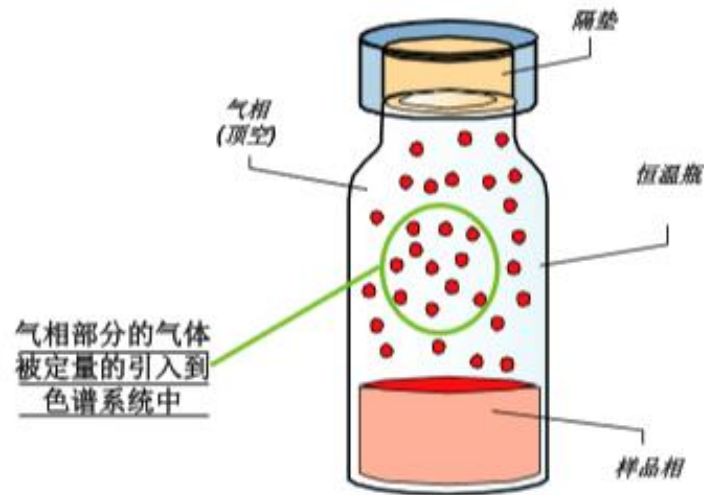
图 5-1 毛细管柱与填充柱分离一些硝基化合物的比较
(a) 填充柱 1.5m, 涂 QF-1, 恒温; (b) 毛细管柱, 21m, 涂 OV-101

*裂解气相色谱法 (Py (pyrolysis) – GC)

- ✓ 在严格控制操作条件下，加热高分子化合物，使其迅速裂解成可挥发的碎片并直接用 GC 分析和鉴定裂解碎片，从裂解指纹色谱图特征来推断样品的组成、结构和性质。主要应用于合成聚合物和微生物的分类。

顶空气相色谱法 (GC - HS)

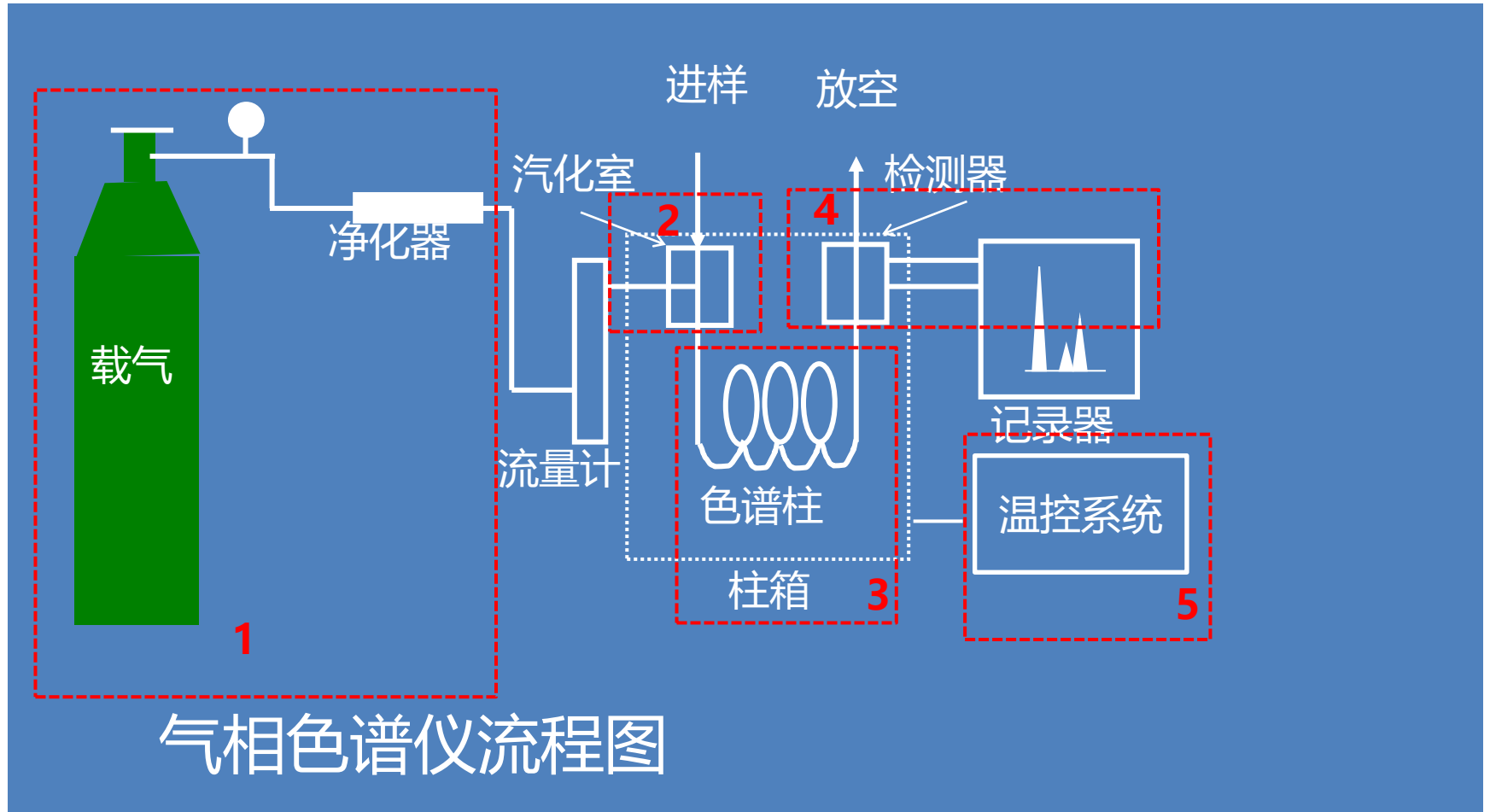
- 指对液体或固体中的挥发性成分进行 GC 分析的一种间接测定法，它是在热力学平衡的蒸气相与待测样品同时存在于一个密闭系统中进行的。



➤ 顶空气相色谱法的应用

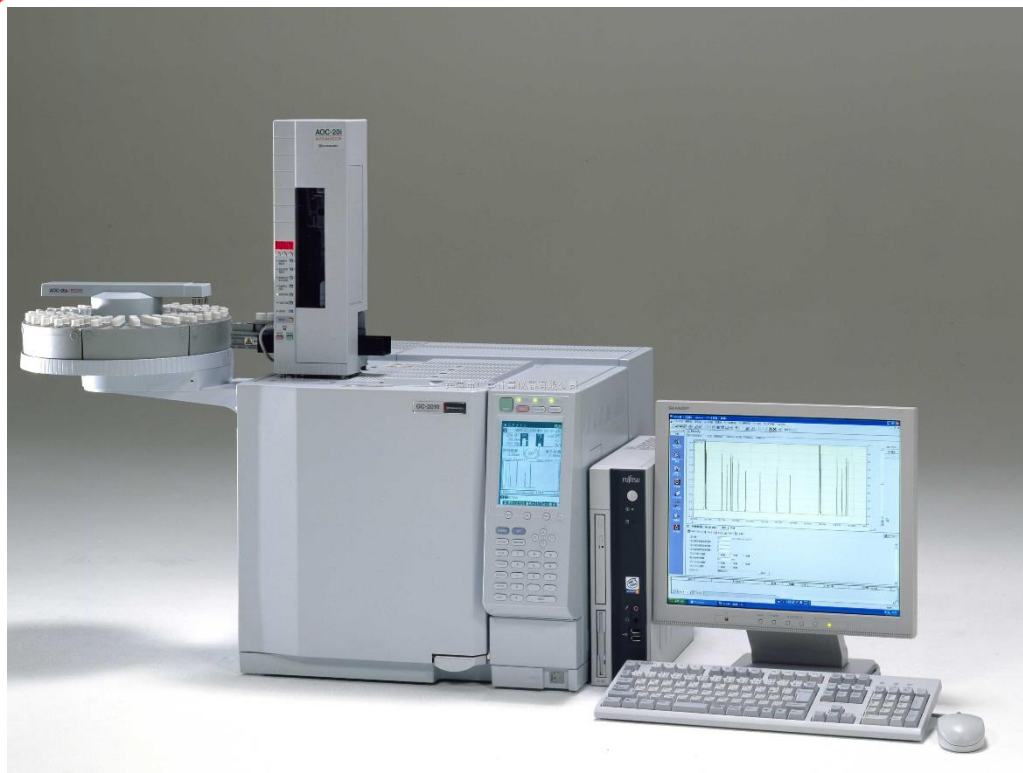
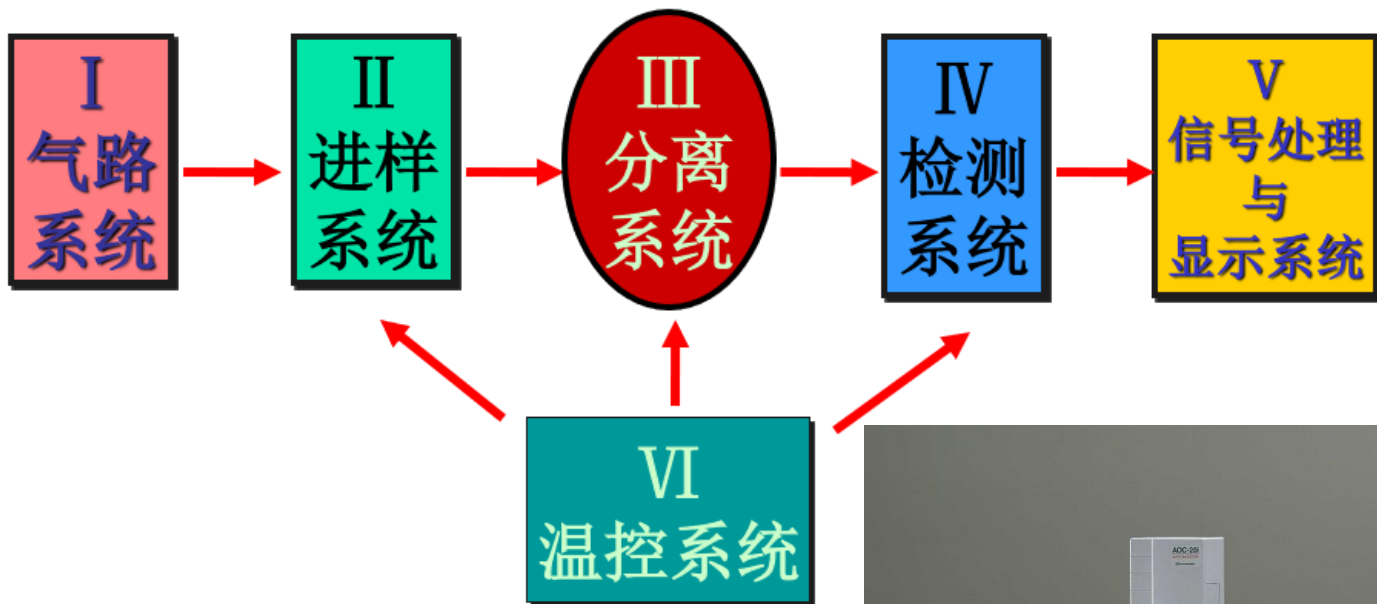
- 食品中挥发性物质的分析
- 分析体液中的苯类化合物
- 分析血样中的酒精
- 分析饮用水中的有机物
- 分析固体样品中的挥发性有机物

8.2 气相色谱仪



- 1、载气系统 2、进样系统 3、分离系统 4、检测系统 5、温控系统

气相色谱仪的基本组成



8.2.1 填充柱气相色谱仪

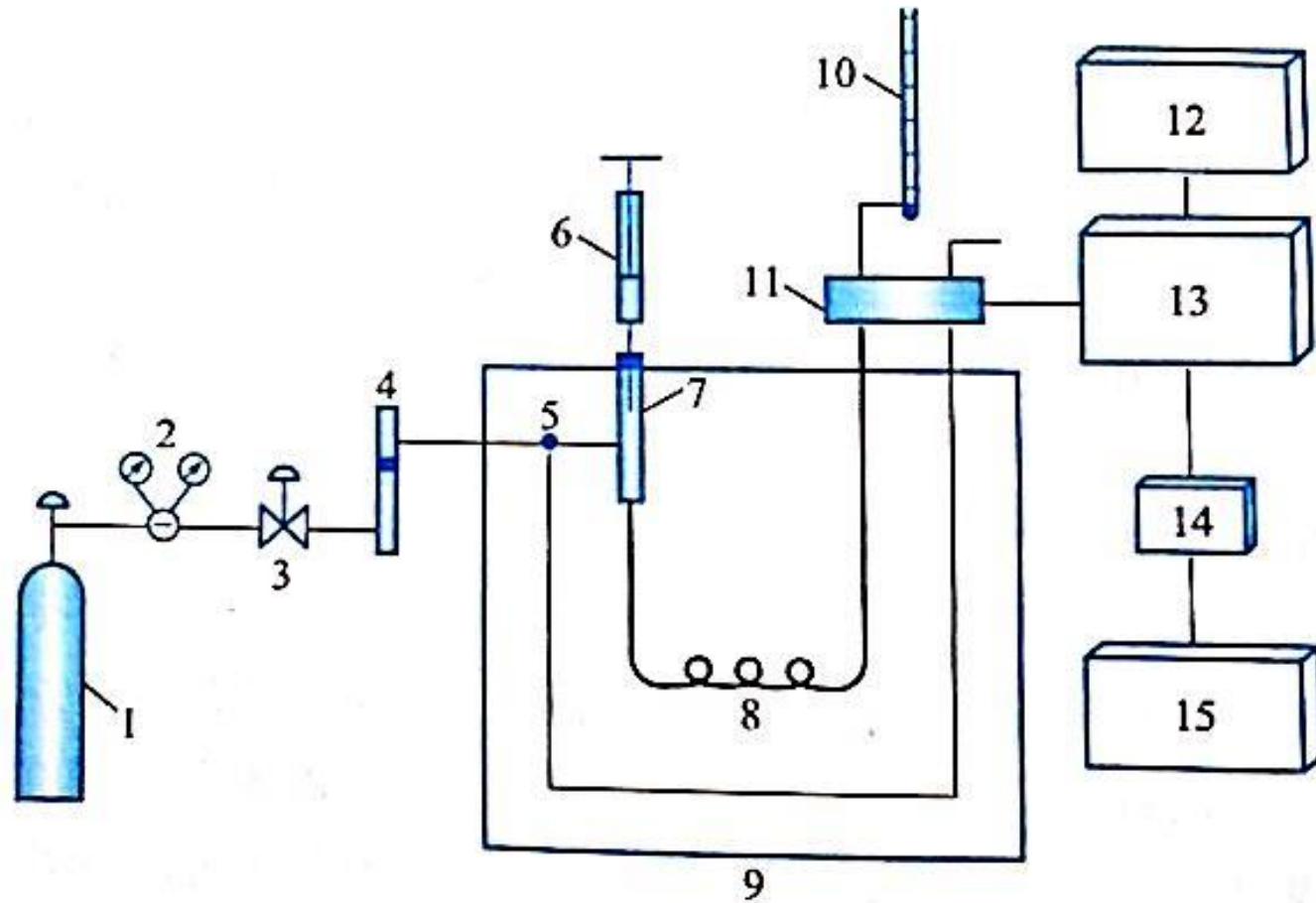


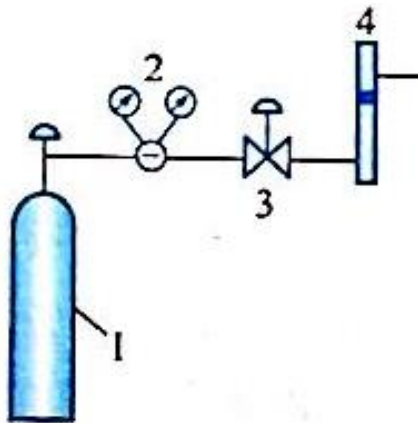
图 18-1 热导检测器气相色谱仪流程图

- 1—载气瓶；2—减压阀；3—稳流阀；4—流量计；5—分流阀；6—注射器；7—进样器；
8—色谱柱；9—色谱炉(箱)；10—皂膜流量计；11—检测器；12—记录仪；
13—静电计或电桥；14—模数转换器；15—数据系统

8.2.1 填充柱气相色谱仪

1.气路系统：提供连续运行，并具有恒定流速的纯净载气和辅助气。

- 常用的载气： N_2
- 辅助气： H_2 、Air
- 通过减压阀和稳流阀稳定调控



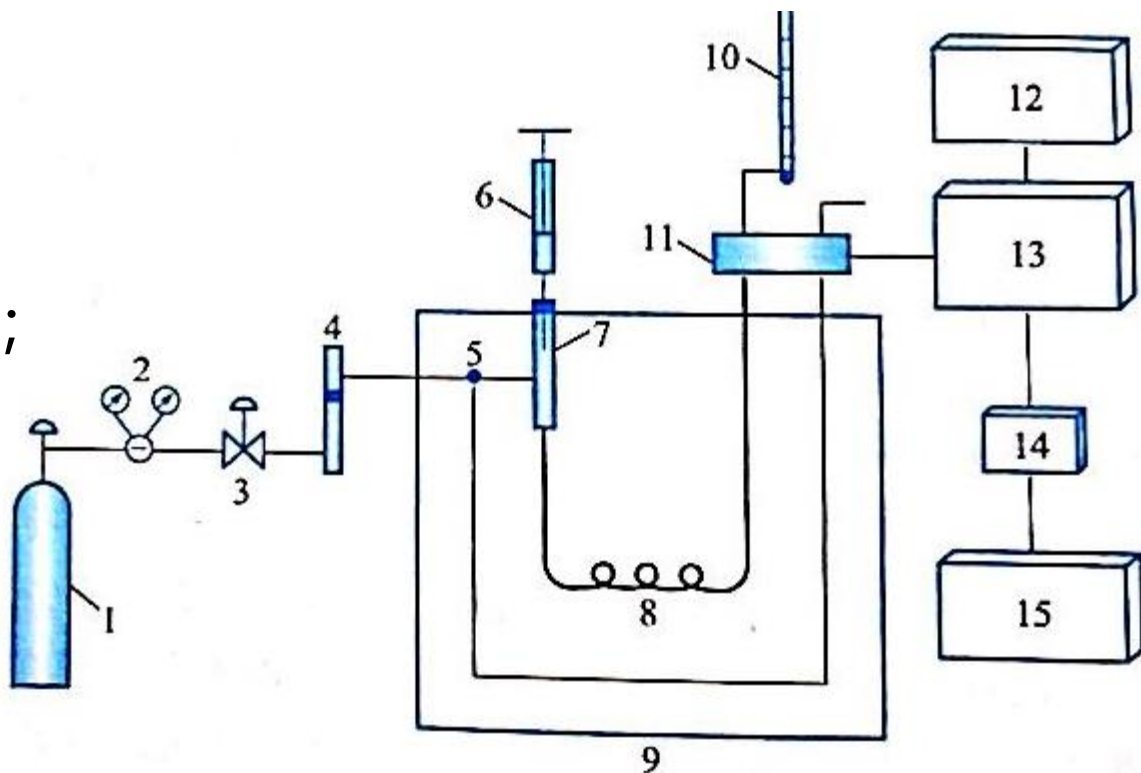
• 2. 进样系统

- 定量引入试样并使试样瞬间气化（包括气化室和进样装置）。
- 气、液、固体样品（Py - GC）分别采用**不同的进样器**。
- 液体样品引入后需要瞬间汽化。

汽化在汽化室进行。

- **对汽化室的要求是：**

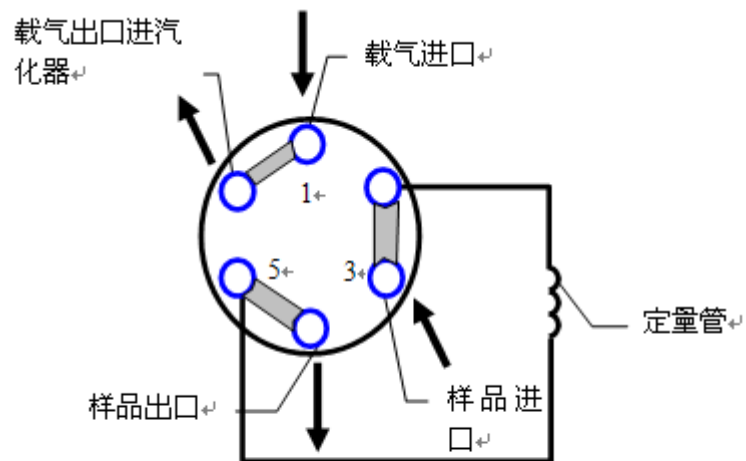
- (1) 体积小；
- (2) 热容量大；
- (3) 对样品无催化作用；



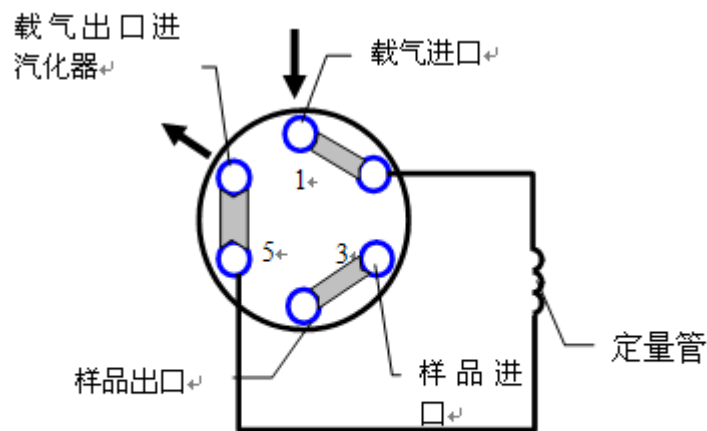
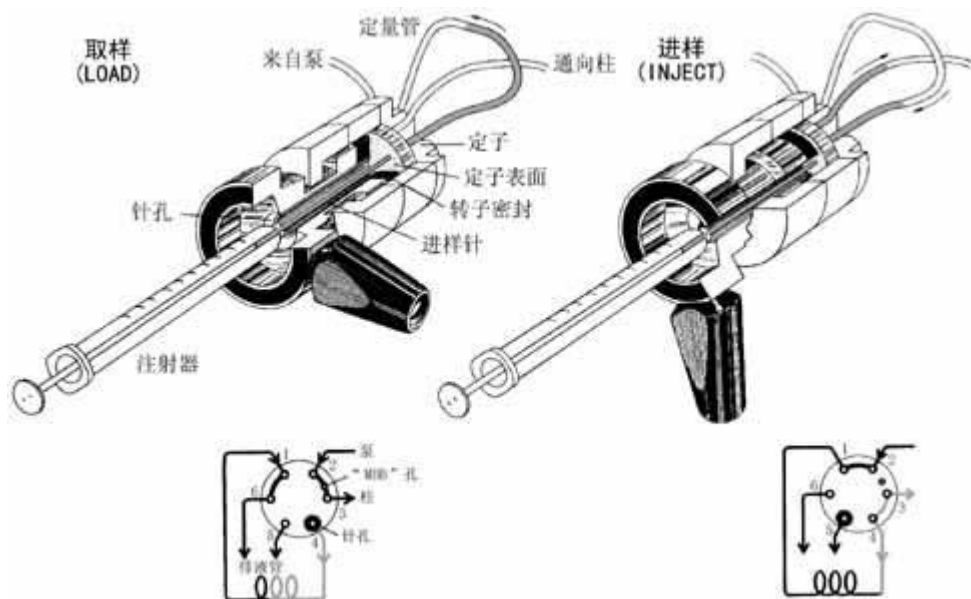
• 气体进样一般采用六通阀



待测气体进色谱柱

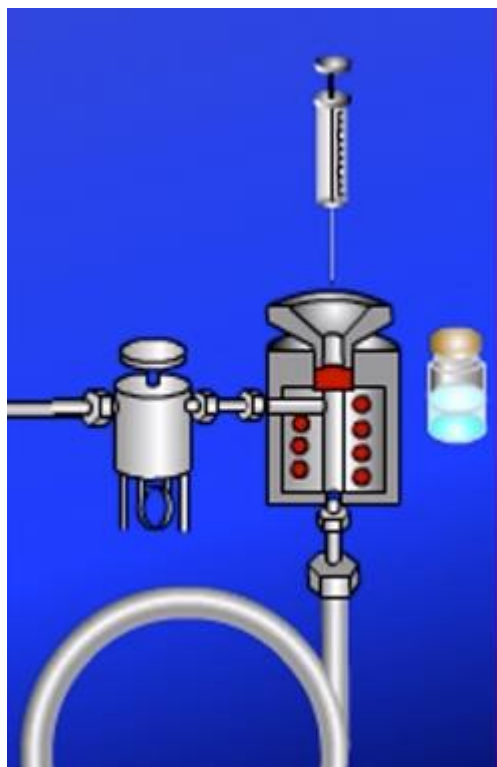


A. 采样状态



B. 进样状态

- **液体进样采用微量注射器**



自动液体进样?



3.分离系统：其作用是将混合组分分离成单一组分。

① 气-固（吸附）色谱柱

固体固定相 = 固体吸附剂

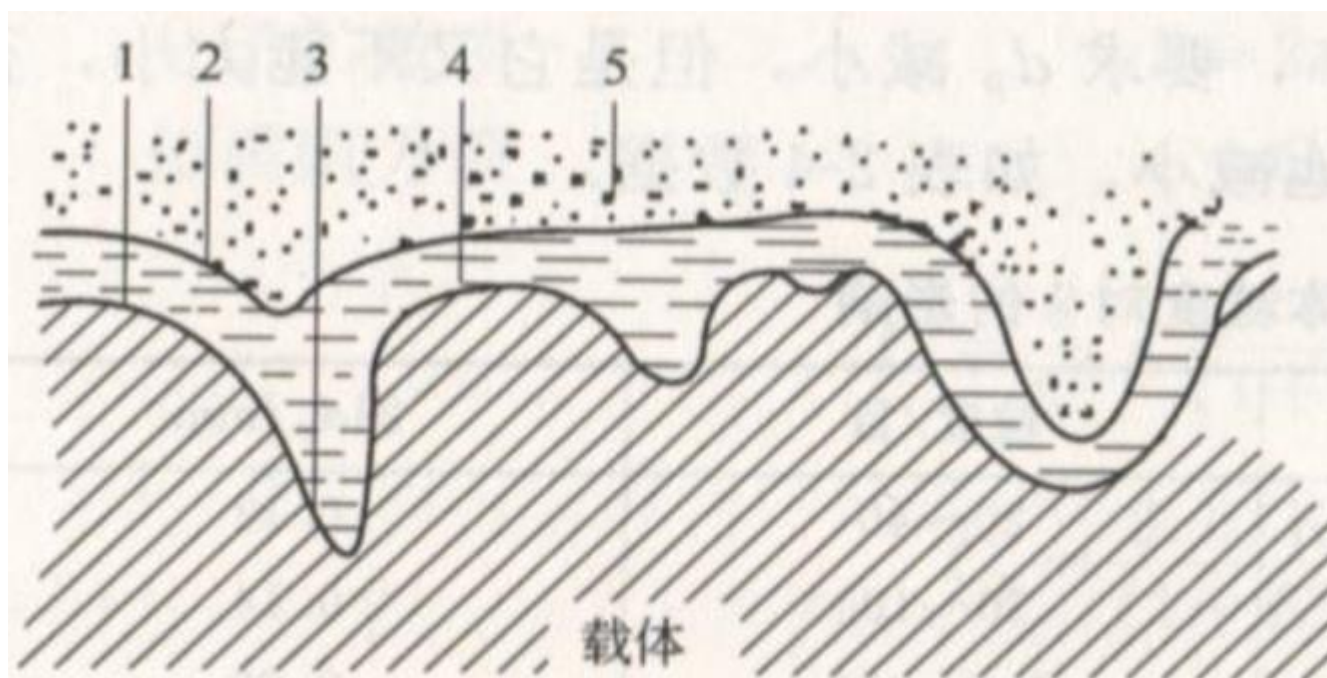
(分离永久性气体+低沸点气态烃)

② 气-液（分配）色谱柱

液体固定相 = 载体（惰性固体颗粒） + 固定液
(高沸点有机物)



③ 化学键合柱（有机分子键合或涂渍到载体表面）



涂渍了固定液的载体

1—载气；2—固定液液膜；3—毛细深孔和渗入的固定液；4—液固界面；5—气-液界面

4.检测系统

✓ 是将色谱柱后流出物的浓度或质量信号转化为易被检测的电信号的装置。

① 浓度型检测器 (即 $mv \propto C$)

② 质量型检测器 (即 $mv \propto m$)

✓ **要求**: 灵敏度高; 线性范围宽; 响应速度快; 结构简单; 通用性强

✓ 常用检测器: **热导检测器**

氢火焰离子化检测器

电子捕获检测器

1) 热导检测器 (Thermal Conductivity Detector, TCD)

- 不同的物质具有导热能力
- 热敏电阻丝将热量变化信号转化为电信号

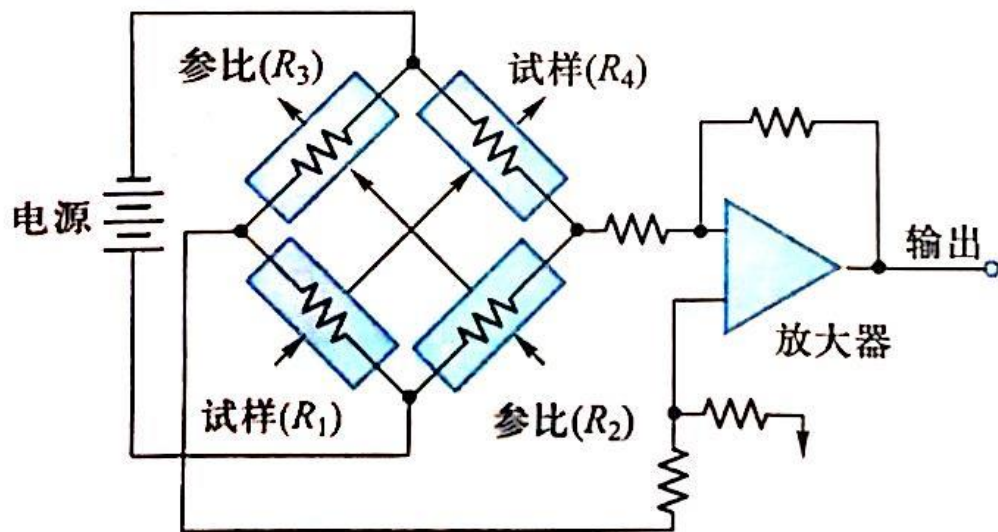
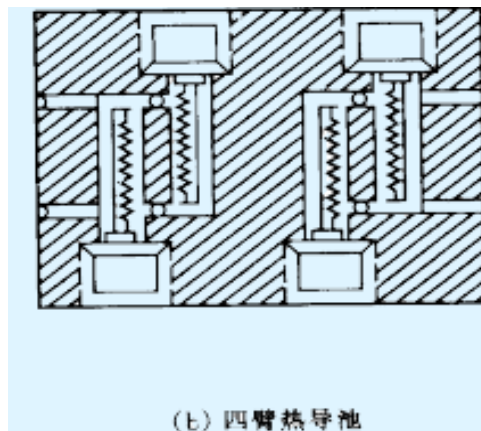
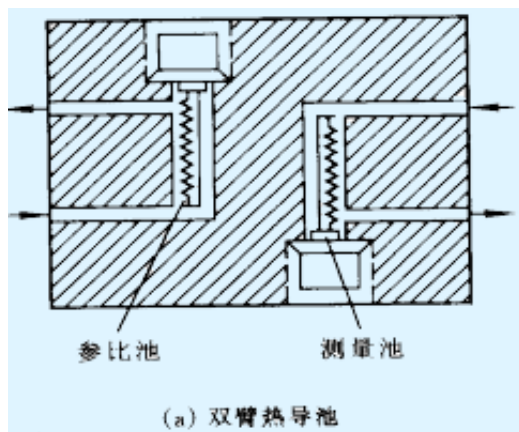


图 18-7 惠斯顿电桥测量线路

某些气体和蒸汽的热导系数

气体	0°C	100°C	气体	0°C	100°C
H ₂	17.41	22.4	甲烷	3.01	4.56
He	14.57	17.41	乙烷	1.80	3.06
N ₂	2.43	3.14	丙烷	1.51	2.64
空气	2.17	3.14	正丁烷	1.34	2.34
CO ₂	1.47	2.22	甲醇	1.42	2.30

✓ 热导检测器的主要特点:

- (1) 结构简单
- (2) 对无机物和有机物都有响应
- (3) 灵敏度不高

2) 氢火焰离子化检测器 Flame Ionization Detector (FID)

有机物在火焰中电离形成离子流，根据离子流的出现和大小进行分析。

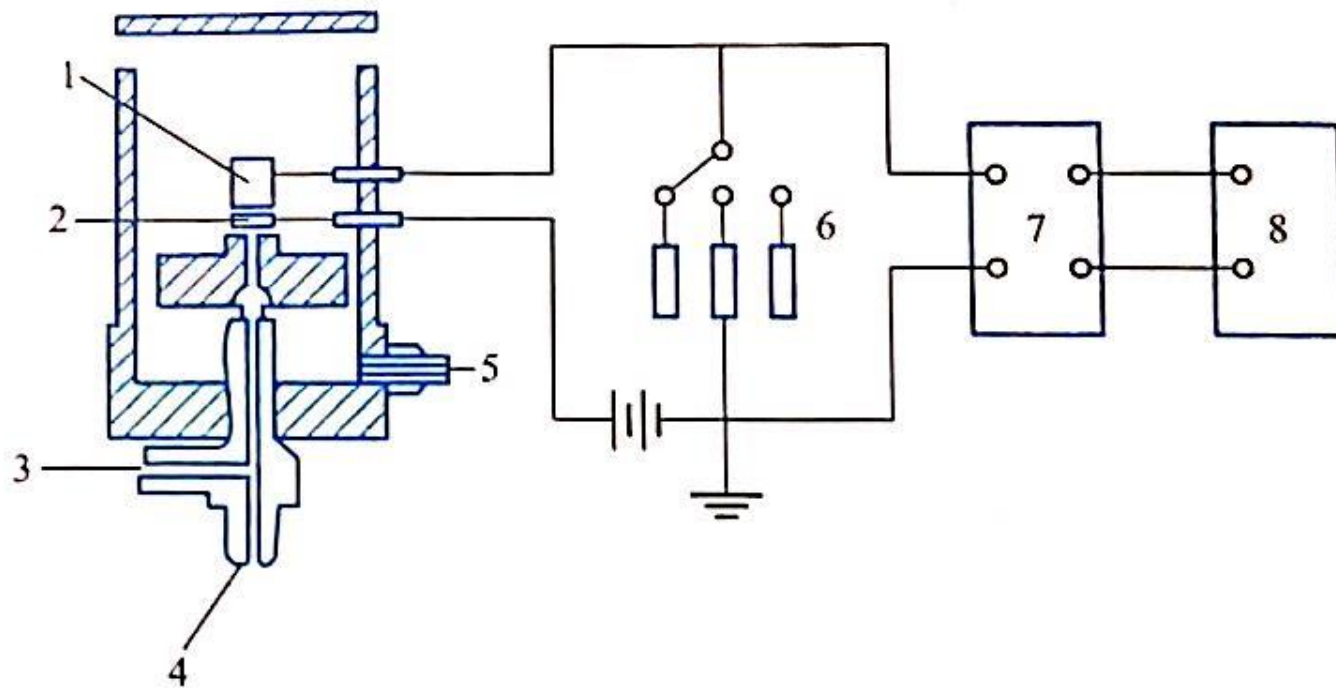


图 18-8 氢火焰离子化检测器结构示意图

1—收集极；2—极化极；3—氢气；4—接柱出口；5—空气；6—高电阻；7—放大器；8—数据处理系统

FID的特点:

- (1) 属质量型、破坏性检测器
- (2) 灵敏度比TCD高，线性范围宽
- (3) **适于有机物的检测**
- (4) 不能检测惰性气体、空气、水、CO、CO₂、NO、SO₂等气体

小烧杯®网翻译整理

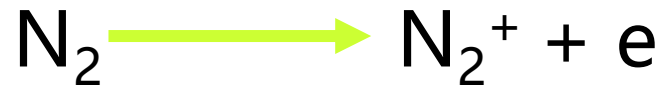
GAS CHROMATOGRAPHY ANALYTES DETECTION BY FLAME IONIZATION DETECTOR (FID)

用火焰离子化检测器检测气相色谱分析物 (FID)

<http://www.youtube.com/MrSimpleScience>

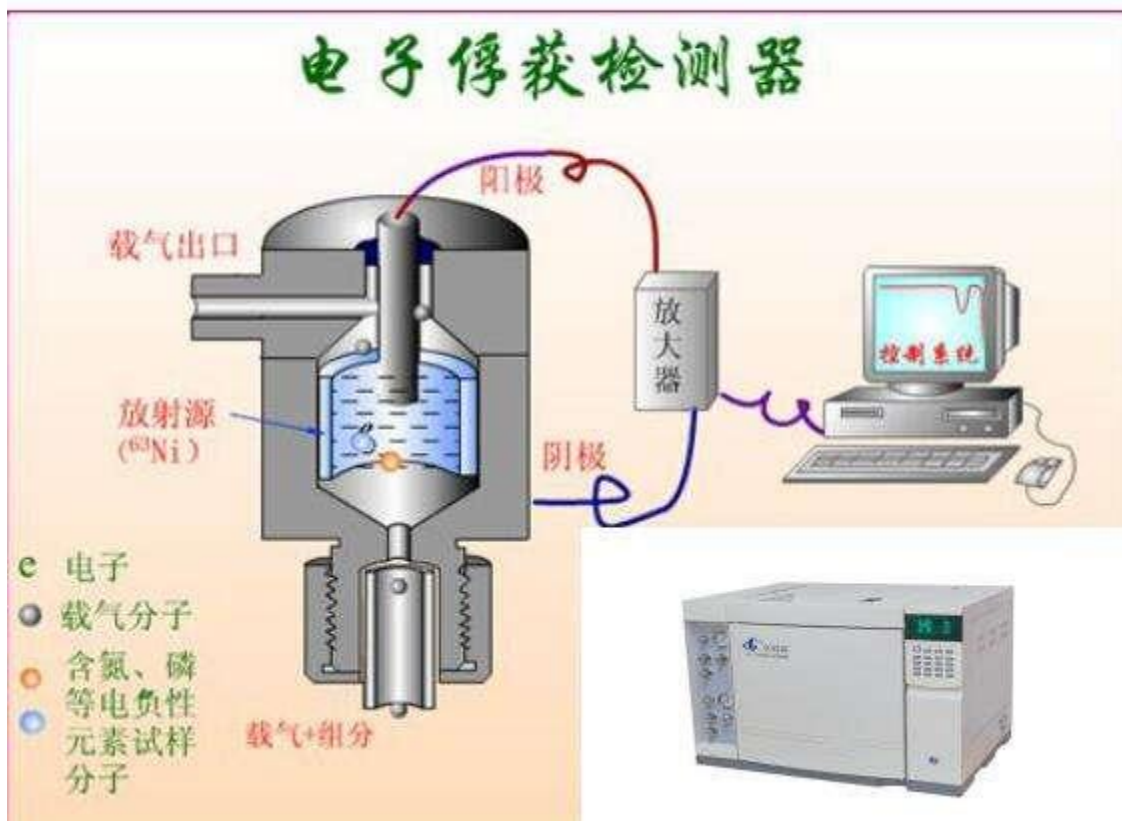
3)电子俘获检测器 (Electron capture detector, ECD)

载气在 β -射线源 (^{63}Ni , ^3H) 的照射下发生电离:



形成稳定的基流。

卤素等含电负性的原子捕获电子生成稳定的负离子，并与载气正离结合，使基流信号下降，根据信号是否降低和降低程度，可检测组分。



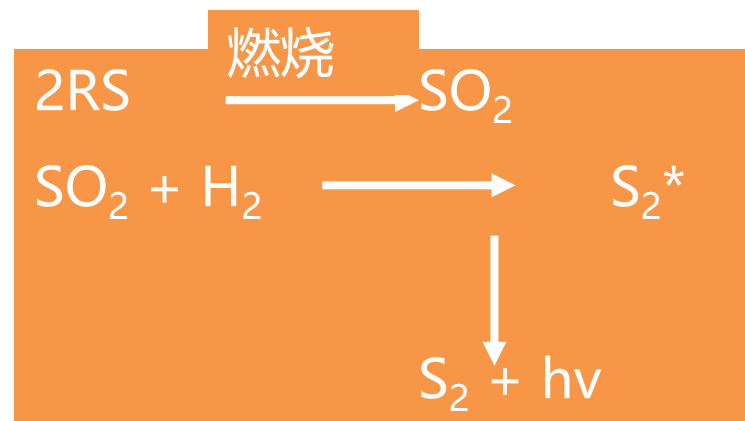
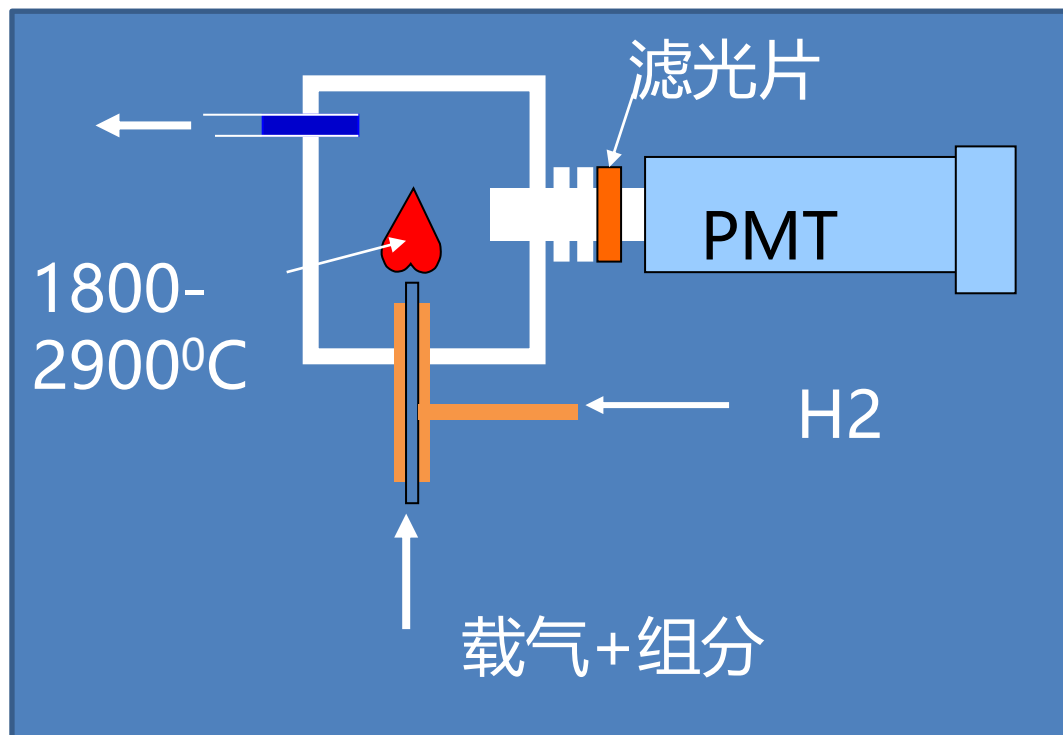
ECD的特点

- (1) 对卤素、硫、磷、氮、氧有很强的响应；
- (2) 灵敏度高，可用于痕量农药残留物的分析；
- (3) 线性范围较窄

4) 火焰光度检测器

(Flame Photometric Detector, FPD)

- ✓ 是一种**对硫磷选择性的**检测器，这两种元素在**富氢燃烧**中被激发，从而发射特征的光信号：

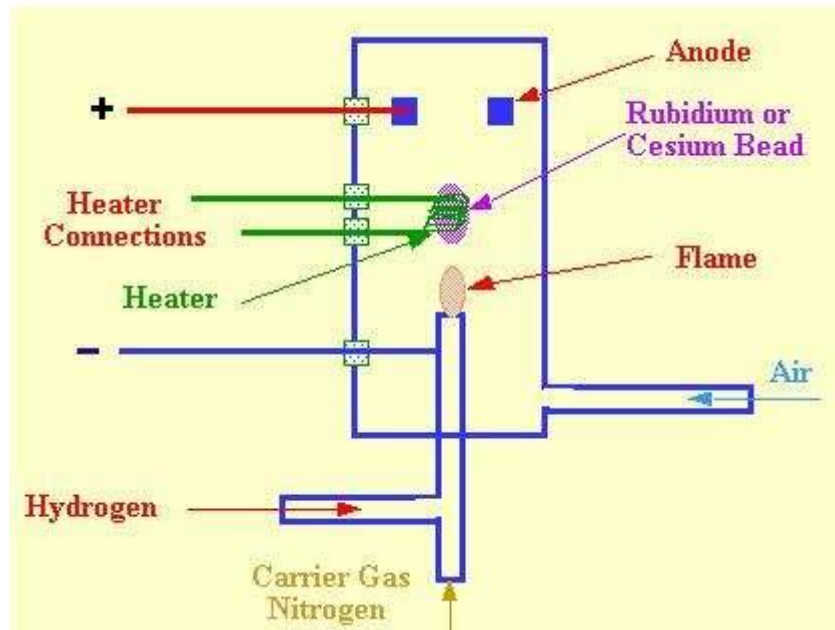


S——394 nm

P——526 nm

5) 氮磷检测器 (Nitrogen phosphorus detector, NPD)

- ✓ 是一种质量检测器，适用于分析氮，磷化合物的高灵敏度、高选择性检测器。它具有与FID相似的结构，只是将一种涂有碱金属盐如 Na_2SiO_3 , Rb_2SiO_3 类化合物的陶瓷珠，放置在燃烧的氢火焰和收集极之间，当试样蒸气和氢气流通过碱金属盐表面时，含氮、磷的化合物便会从被还原的碱金属蒸气上获得电子，失去电子的碱金属形成盐再沉积到陶瓷珠的表面上。



- ✓ 仅对氮磷化合物响应;
- ✓ 寿命长，灵敏度极高;

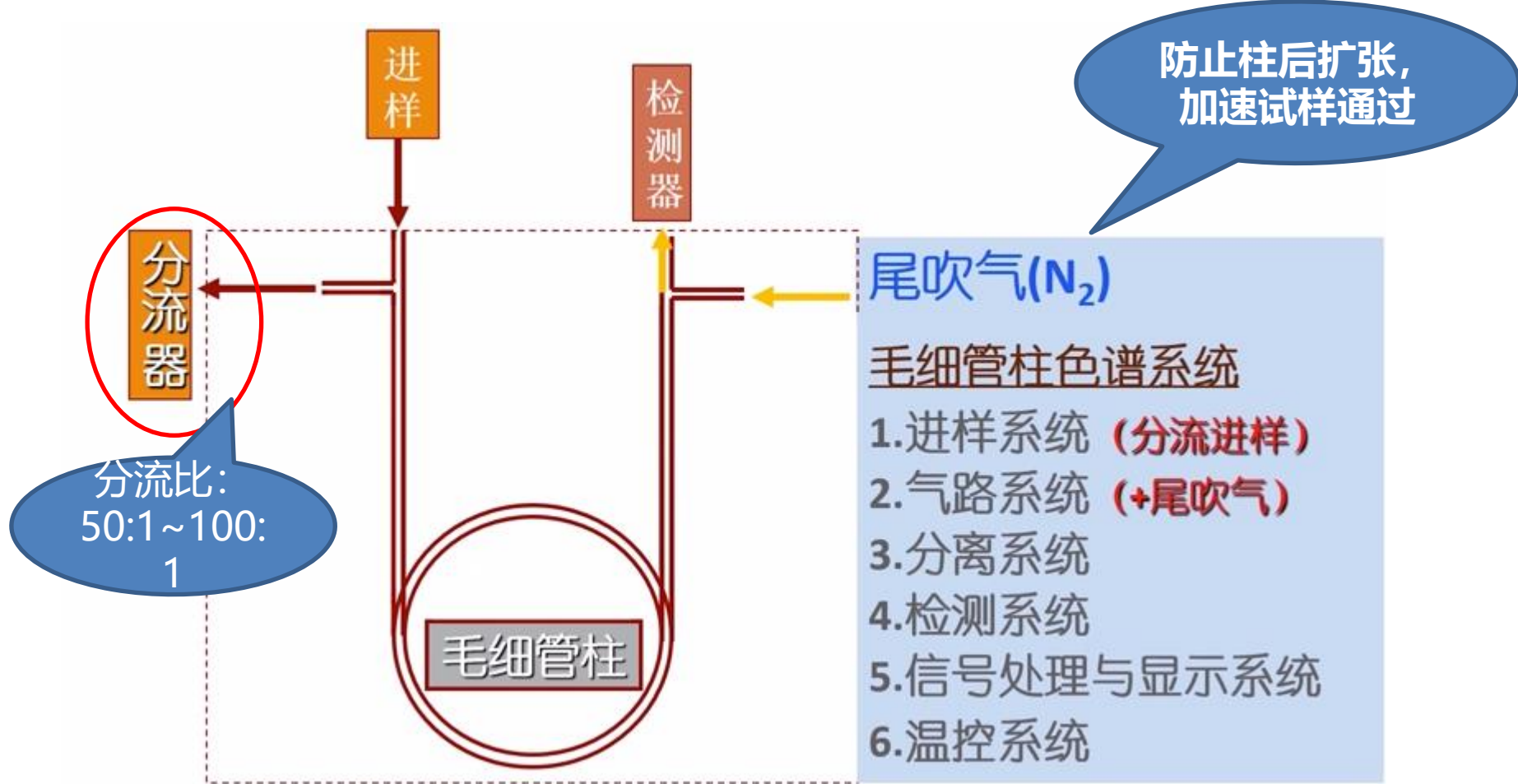
表 18-1 气相色谱常用的五种检测器的性能指标

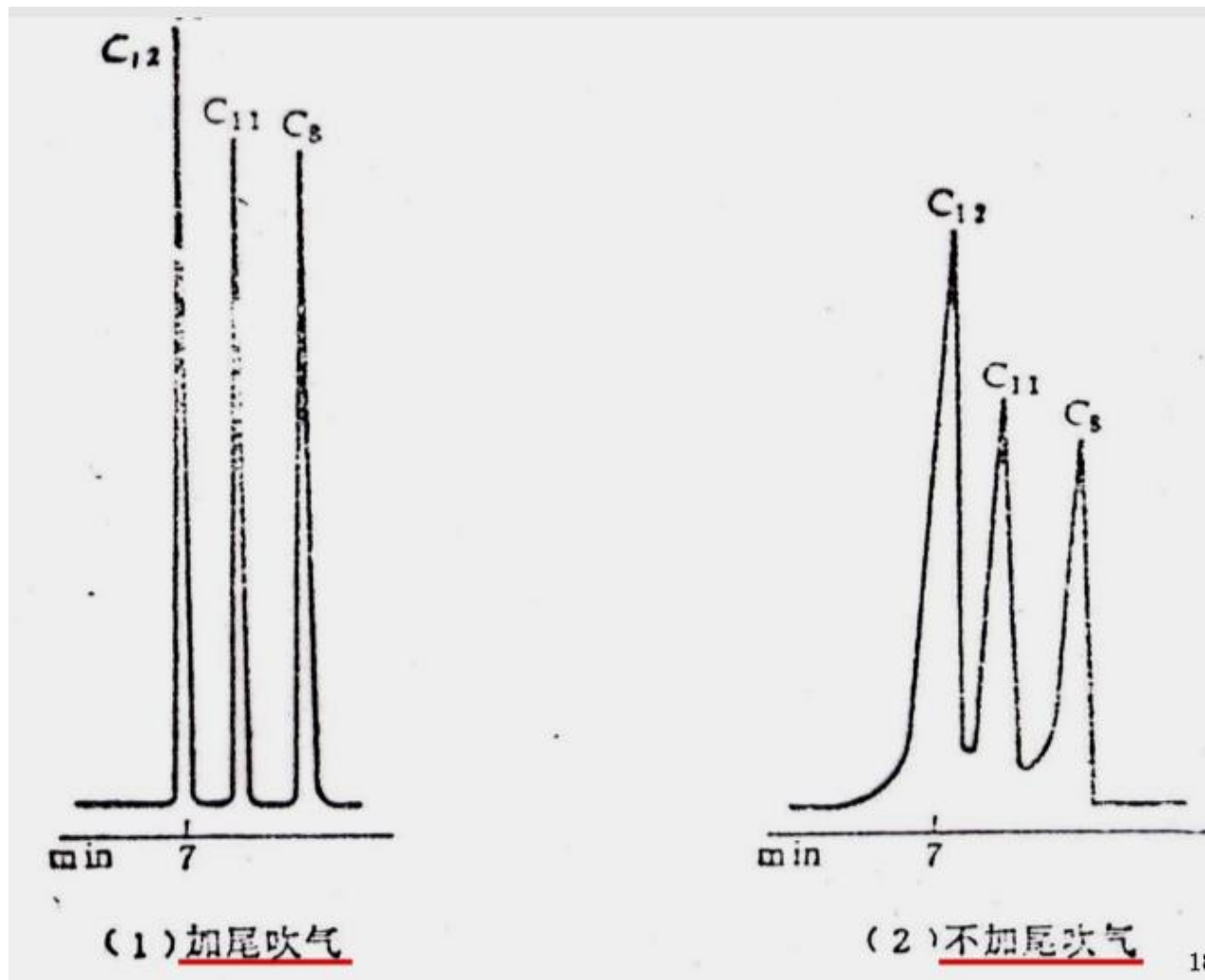
检测器	类型	检出限	线性范围	响应时间 s	最小检测量 g	适用范围
TCD	通用型	$4 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (丙烷)	$>10^5$	<1	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$	有机化合物和无机化合物
FID	选择性	$2 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$	$>10^7$	<0.1	$<5 \times 10^{-13}$	含碳有机化合物
NPD	选择性	N: $\leq 1 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ P: $\leq 5 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$	10^5	<1	$<1 \times 10^{-13}$	含氮、磷的化合物, 农药残留物
ECD	选择性	最低可达 $5 \times 10^{-15} \text{ g}$	10^4	<1	$<1 \times 10^{-14}$	卤素及亲电子物质, 农药残留物
FPD	选择性	S: $<1 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ P: $<1 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$	S: 10^3 P: 10^4	<0.1	$<1 \times 10^{-10}$	含硫、磷化合物, 农药残留物

5.温控系统（辅助系统）

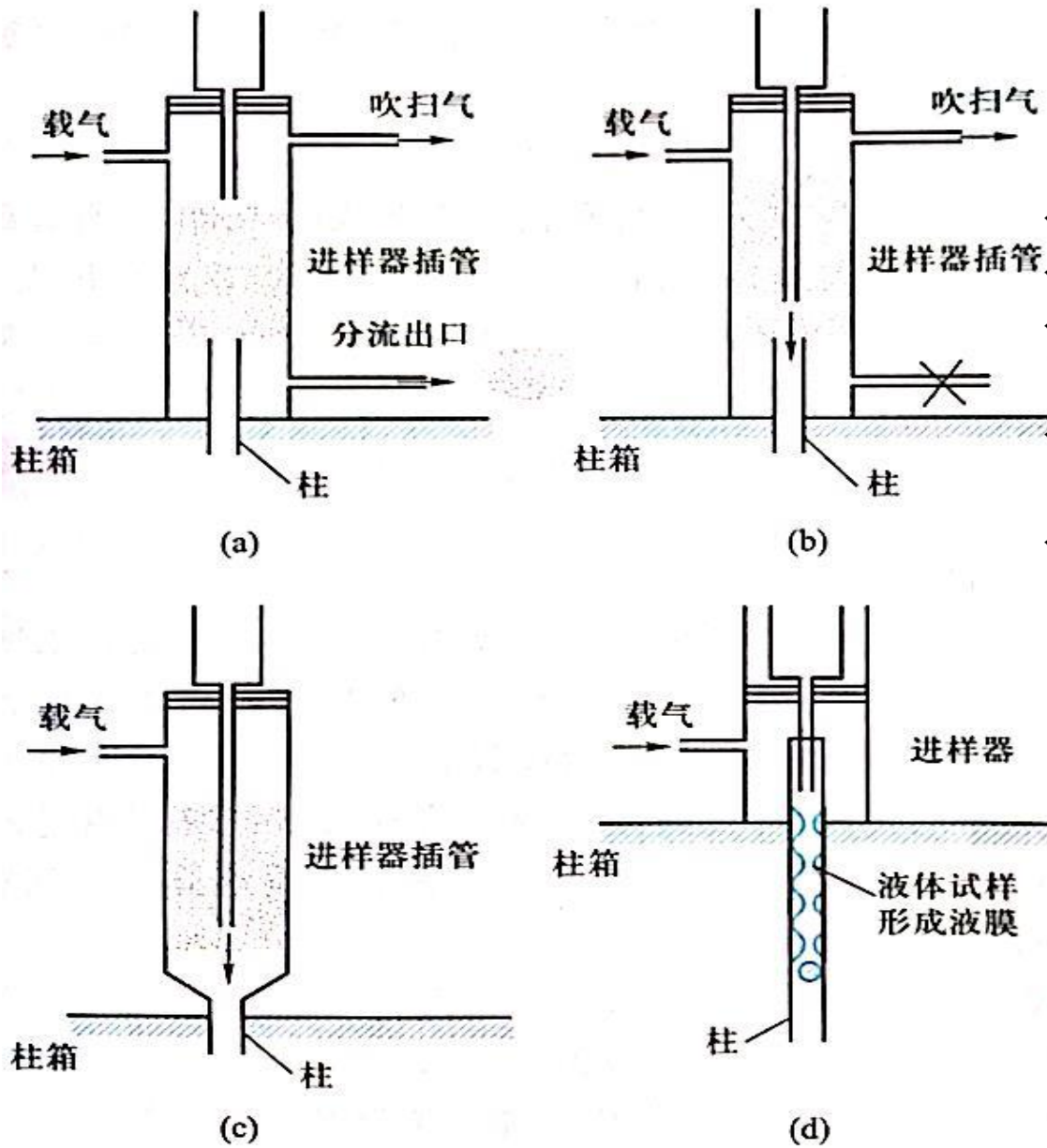
- **气化室控温：保证待测组分迅速完全气化**
- **柱温控制：可加速混合组分的分离！**
- **检测器控温：以防止色谱柱流出物在检测内冷凝而污染检测器**

8.2.3 毛细管柱气相色谱仪





➤ **不加尾吹气，色谱峰型扩张变宽，不利于分析**



- ✓ (a) 分流进样：微量进样
- ✓ (b) 不分流进样：痕迹分析
- ✓ (c) 直接进样：大口径毛细管 ($d \geq 0.53\text{mm}$);
- ✓ (d) 冷柱头进样：直接液体注入，沸程宽和热不稳定化合物；
- ✓ (f) **程序升温进样**
(programmed temperature vaporized, PTV)：理想进样方式。

图 18-4 毛细管色谱仪常见的进样方式

8.3 气相色谱固定相 (Stationary Phase)

1. 气固色谱固定相(吸附剂)

该类型色谱柱是利用其中固体吸附剂对不同物质的吸附能力差别进行分离。主要用于**分离小分子量的永久气体及烃类**。

- ✓ **活性炭**: 非极性, 有较大的比表面积, 吸附性较强。适用于 N_2 、 CO_2 、 CH_4 等永久气体。
- ✓ **氧化铝**: 有较大的极性。适用于氢同位素及异构体, C_1 - C_4 烷烯烃的。
- ✓ **硅胶**: 与活性氧化铝大致相同的分离性能, 除能分析上述物质外, 还能分析 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 等, 且能够分离臭氧。
- ✓ **分子筛**: 碱及碱土金属的硅铝酸盐(沸石), 多孔性。常用5A和13X(常温下分离 O_2 与 N_2)。除了广泛用于 H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO 等的分离外, 还能够测定He, Ne, Ar, NO , N_2O 等。

✓ **高分子多孔微球：**人工合成的新型的有机合成固定相（苯乙烯与二乙烯苯共聚）。孔径大小可以人为控制。可在活化后直接用于分离。适用于水、气体及低级醇的分析。

➤ **气固色谱固定相的特点：**

(1) 性能与制备和活化条件有很大关系；

(2) 同一种固定相，不同厂家或不同活化条件，分离效果差异较大；

(3) 种类有限，能分离的对象不多；只适于**较低分子量和低沸点气体**组分的分离分析。

(4) 由于活性（或极性）分子在这些吸附剂上的半永久性滞留(吸附-脱附过程为非线性的)，导致色谱峰严重拖尾，因此气固色谱应用有限。

2. 气液色谱**固定相(分配剂)**

组成- [固定液 + 担体(载体)] :

- (1) 固定液在常温下不一定为液体，但在使用温度下一定呈液体状态；**
- (2) 固定液的种类繁多，选择余地大；**
- (3) 应用范围不断扩大。**

1) 载体 (担体):为固定液提供大的惰性表面, 以承担固定液, 使其形成薄而匀的液膜。

载体应满足以下条件:

- (1) 比表面积大, 孔径分布均匀;**
- (2) 化学惰性, 表面无吸附性或吸附性很弱, 与被分离组份不起反应;**
- (3) 具有较高的热稳定性和机械强度, 不易破碎;**
- (4) 颗粒大小均匀、适度。一般常用60~80目、80~100目。**

常用载体分为**硅藻土型**和**非硅藻土型**

- **硅藻土型**担体由天然的硅藻土煅烧而成，分为红色担体、白色担体。
- **非硅藻土性**
 - ✓ **氟担体**：聚四氟乙烯、聚三氟乙烯，适用于强极性、腐蚀性气体。
 - ✓ **玻璃微球**：适用于高沸点物质分析
 - ✓ **高分子多孔微球**：适用于水、气体及低级醇的分析。

2) 固定液

(1) 对固定液的要求

- ①挥发性小，操作温度下有较低蒸气压，以免流失；
- ②热稳定性好，操作温度下不发生分解；
- ③对试样各组分有适当的溶解能力。
- ④具有高的选择性，对各组分的分配系数的差值适当；
- ⑤化学稳定性好，不与被测物质起化学反应。

(2) 固定液的极性表示方法

相对极性：角鲨烷的相对极性为零； β, β' -氧二丙腈的为100，分5级。

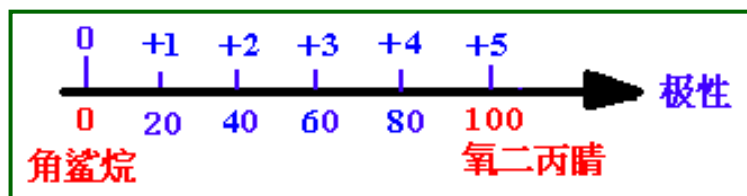


表 18-3 常用固定液的相对极性

固定液	相对极性	级别	固定液	相对极性	级别
角鲨烷	0	0	XE-60	52	+3
阿皮松	7~8	+1	新戊二醇丁二酸聚酯	58	+3
SE-30, OV-1	13	+1	PEG-20M	68	+3
DC-550	20	+2	PEG-600	74	+4
己二酸二辛酯	21	+2	己二酸聚乙二醇酯	72	+4
邻苯二甲酸二壬酯	25	+2	己二酸二乙二醇酯	80	+4
邻苯二甲酸二辛酯	28	+2	双甘油	89	+5
聚苯醚 OS-124	45	+3	TCEP	98	+5
磷酸二甲酚酯	46	+3	β, β' -氧二丙腈	100	+5

(3) 固定液的选择

总原则： “ 相似相溶 ”

(1) 分离非极性组分时

通常选用非极性固定液。各组分按沸点顺序出峰,低沸点组分先出峰。

(2) 分离极性组分时

一般选用极性固定液。各组分按极性大小顺序流出色谱柱,极性小的先出峰。

(3) 分离非极性和极性的混合物

一般选用极性固定液。此时,非极性组分先出峰,极性的(或易被极化的)组分后出峰。

(4) 分离醇、胺、水等强极性和能形成氢键的化合物

通常选择极性或氢键性的固定液，按组分与固定液形成氢键的由小到大流出，不能形成氢键的先流出

(5) 组成复杂、较难分离的试样

通常使用特殊固定液，或混合固定相。

✓ **苯系物**的采用有机皂土与邻苯二甲酸二壬酯混合固定液。

8.4 GC操作条件的选择及其应用

- 1.载气及其流速
- 2.色谱柱（固定相；柱长）
- 3.检测器（选择性）
- 4.温度（柱温、气化室、检测器）
- 5.进样条件（进样速度/进样量）

8.4 GC操作条件的选择及其应用

1. 载气及其流速的选择

(1) 载气的选择:

- ✓ 考虑检测器的适应性:
 - TCD— H_2 ; He (热导系数大的气体)
 - FID、FPD、ECD— N_2 (稳定性高, 分子质量大)
- ✓ 考虑流速大小
 - (载气线速低, 采用扩散系数小, 相对质量大的 N_2 , Ar; 载气线速高时, 采用 H_2 , He)

(2) 流速的选择:

由范氏方程可计算出最佳流速 (u_{opt})

——实际操作的流速 $u > u_{opt}$

2. 色谱柱的选择

(1) 固定相的选择

- ✓ **固定液极性**：按**极性相似相溶原则**选择
出峰顺序根据“不相似则不相溶”原则！
- ✓ **最高使用温度**：
分离温度 < 柱（固定液）最高使用温度。

(2) 柱长和内径选择

- ✓ 在一定的分离度 R 条件下应使用尽可能短的柱子。
- ✓ 填充柱一般为1~5 米，毛细管柱的柱长一般为20~50米
- ✓ 内径大，增加柱容量，但径向扩散严重；内径小，可提高柱效，但是渗透性下降，影响速率。
- ✓ 填充柱内径一般为3~6mm，毛细管柱的柱长一般为0.2~0.5mm

3.检测器的选择

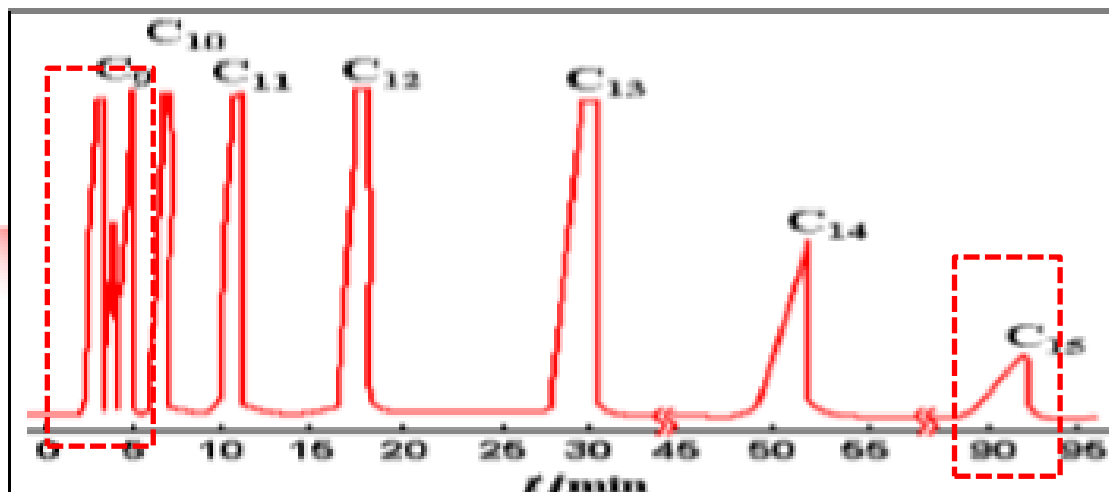
4.温度的选择

(1) 柱温的选择:

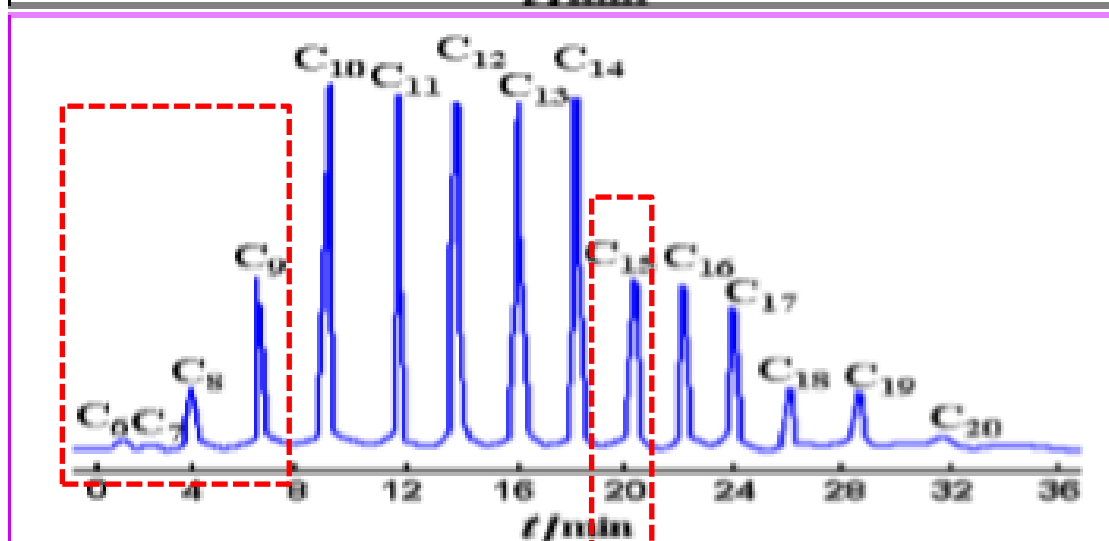
根据柱温控制方式不同分为:

- ✓ **恒温气相色谱 (IGC)** : 指在一个GC分析周期内, 柱温恒定在 某一个温度值。 柱温应选择各组分的平均沸点或更低
- ✓ **程序升温气相色谱 (PTGC)** : 即在一个 GC 分析周期内, 柱温随分析时 间的延长呈线性或非线性地升高, 使沸点不同的各组分都能在最佳柱温下流出色谱柱。

- PTGC 能够改善分离效果, 并缩短分析时间。



恒温 150 °C



程序升温
50~250 °C
8 °C / min

烷烃恒温和程序升温色谱图比较

* IGC 与 PTGC 的比较

比 较	IGC	PTGC
组分沸点范围 (沸程)	限于 100°C 以内	80 ~ 400°C
峰容量	≤ 10 个组分	> 10 个组分
分析速度	慢	快

(2) 气化室温度

取决于样品的挥发性、沸点及稳定性。可等于样品的沸点或稍高于沸点，以保证待测组分迅速完全气化。但一般不要超过沸点 50°C 以上，以防分解。

(3) 检测器温度

为了使色谱柱流出物不在检测器中冷凝而污染检测器，其温度需高于柱温（ $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ），或等于气化室温度。

如

- ✓ FID、FPD 温度应大于 100°C ，以防水分积存；
- ✓ ECD 温度不能大于其中放射源的最高使用温度。

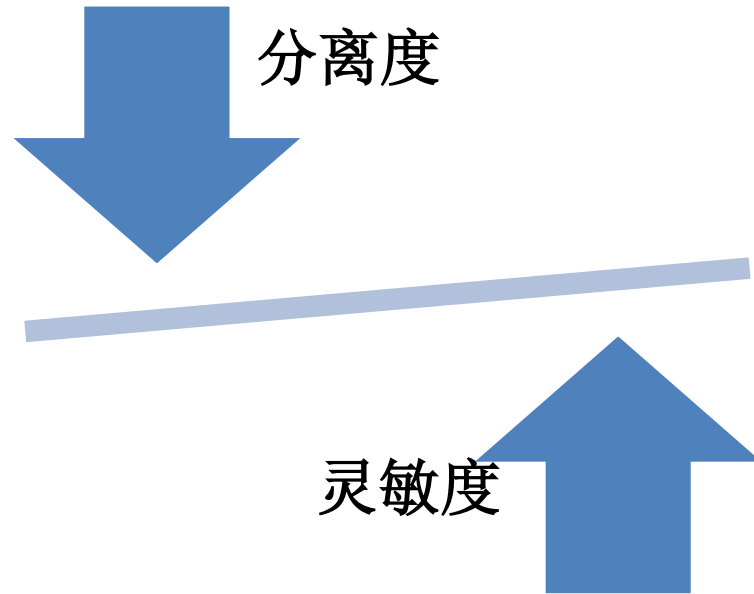
5.进样条件的选择

(1) 进样速度 (1 秒内)

(2) 进样量

最大允许进样量应控制在半峰宽基本不变,而 $h(A)$ 与进样量呈线性关系为宜。

色谱分离条件的优化



色谱条件选得好的指标：

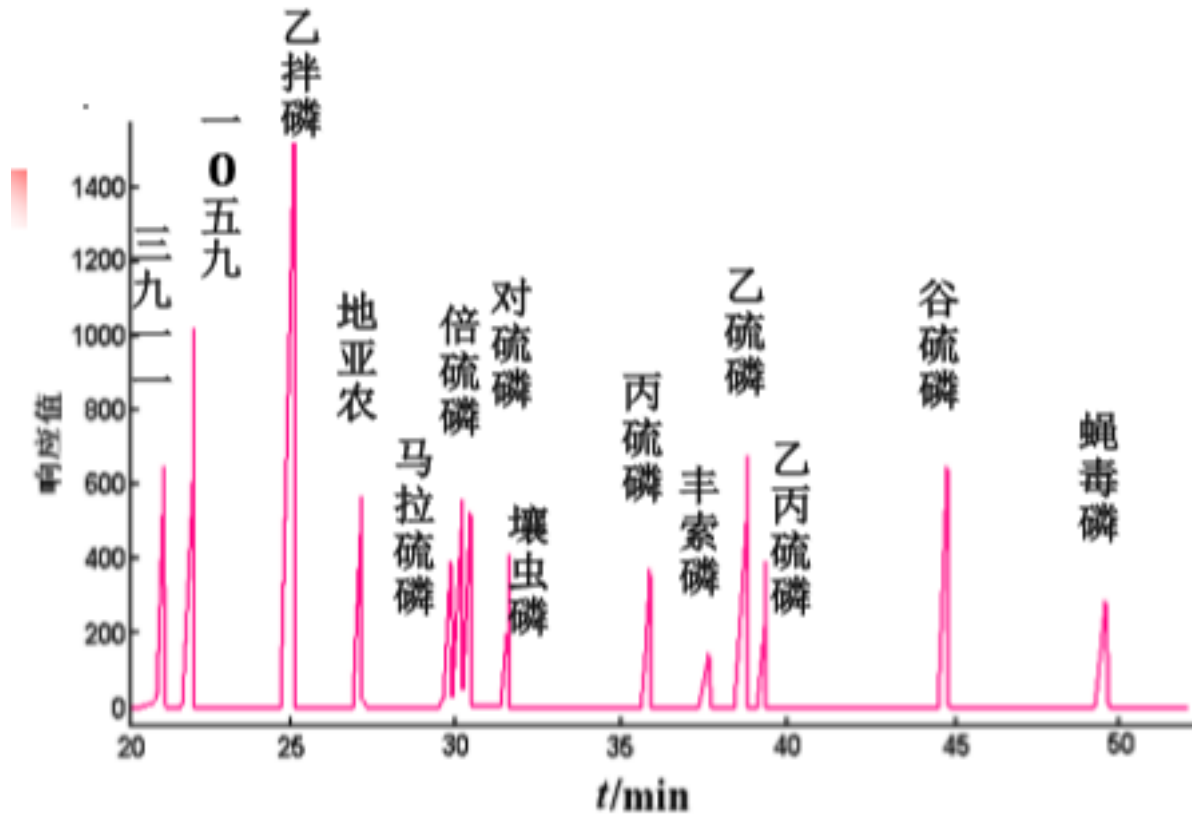
- (n 高、选择性强)、R 足够、 t_R 短。

8.5气相色谱法的应用

- 1.在生物学中的应用
- 2.在农药残留量检测中的应用
- 3.在环保监测中的应用
- 4.在食品分析中的应用

1.在农药残留量检测中的应用

GC 可以检测农副产品、食品、土壤、沉积物以及水资源中残留量在 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 级的农药。



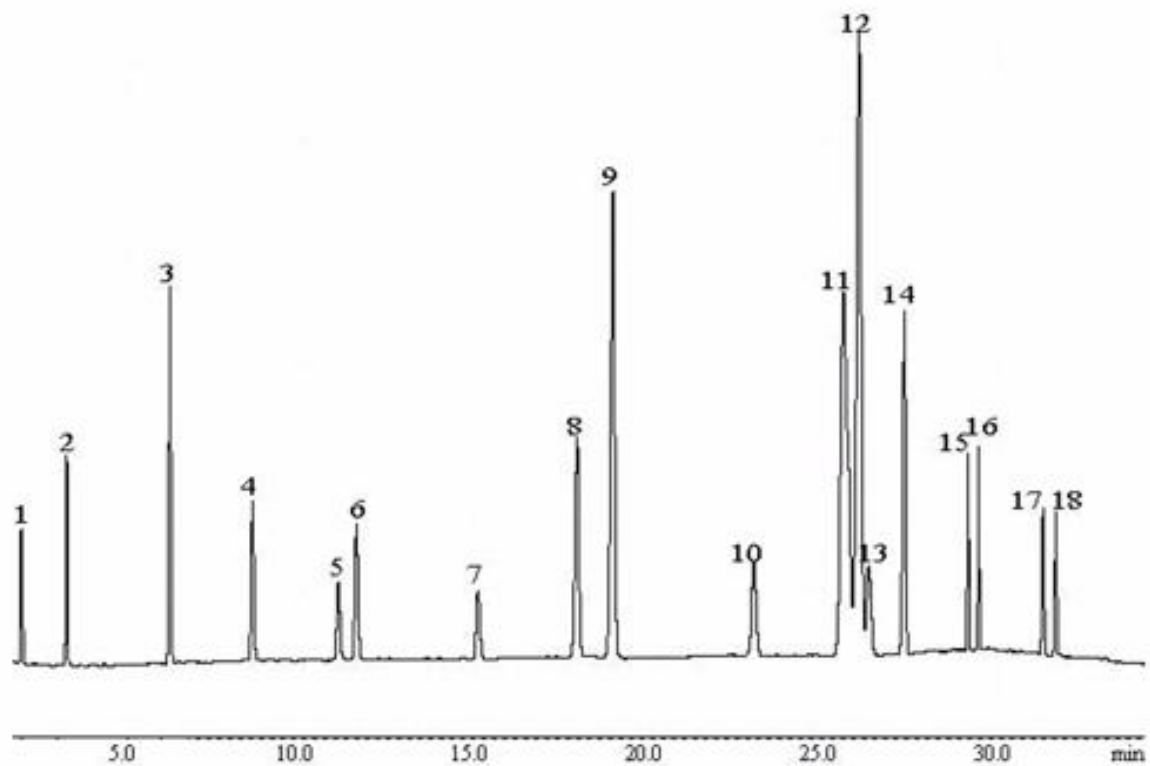
EPA方法对有机磷农药分析色谱图

在食品分析中的应用

(1) 食品中营养成分分析：脂肪、蛋白、糖、香精、香料、茶叶香气以及挥发性组分的分析。

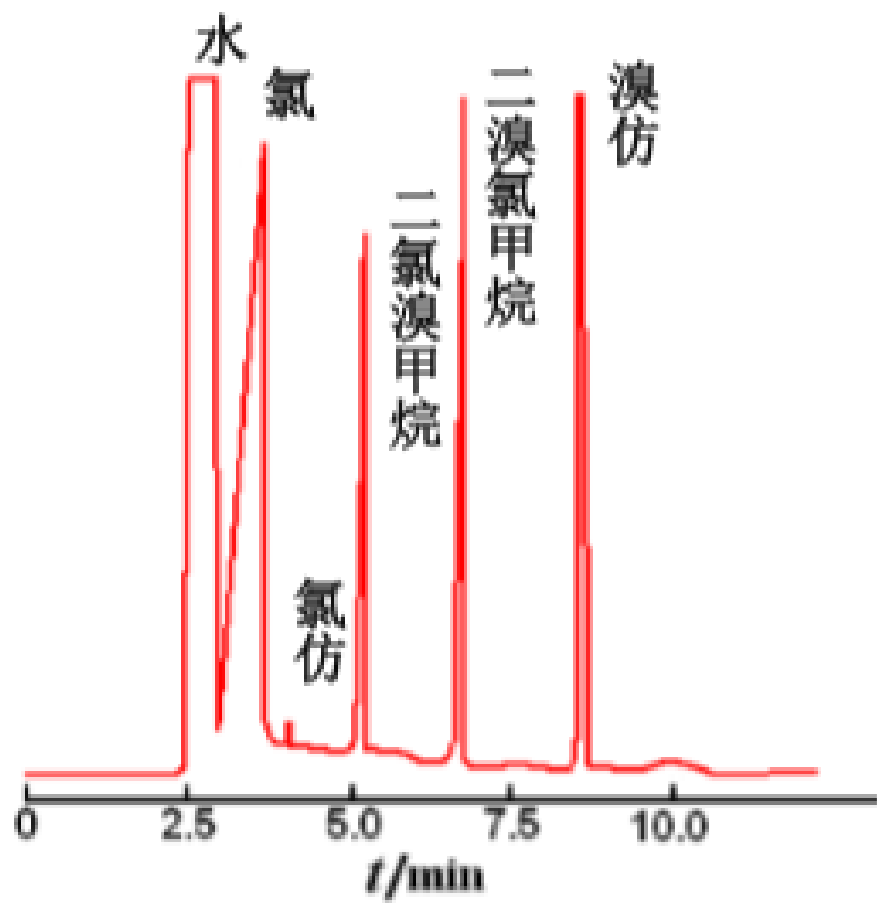
(2) 食品污染物分析、各种添加剂（防腐剂、抗氧化剂等）、农药残留量以及食品包装材料中挥发物的分析

18种 脂肪酸标样的气相色谱图



3.在环保监测中的应用

- (1) 大气污染成分分析 (有卤化物、氮化物、硫化物以及芳香族化合物等, 其含量在 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平) ;
- (2) 饮用水中(多环芳烃、农药残留、有机溶剂)、水资源(淡水、海水、废水) 中的有机污染物的分析。
- (3) 固体废弃物分析。



饮用水中三卤甲烷色谱图

4.在生物学中的应用

- (1) 生物体中的氨基酸、维生素和糖等组分的分离分析。
- (2) 生物体组织液、尿液中的毒素（农药、低级醇、丙酮等）、痕量的动、植物激素等分析。
- (3) 生物膜脂质中的脂肪酸研究、酶分析以及有机酸的遗传代谢病的研究和诊断。

本章重点

- 1.GC的主要构成及作用
- 2.填充柱式气相色谱和毛细管式气相色谱的差异;
- 3.不同类型检测器的特点和应用对象
- 4.GC固定相的选择原则

作业：

- 1.设计色谱自动进样机构控制框图和结构框图；
- 2.课后**18-1**：填充柱色谱仪与毛细管色谱仪的异同；
- 3.如果样品中被测组分很小，直接进样无法检测，有什么方法可以提高被测组分浓度进行检测？