



气相色谱基本工作原理

付国伟
珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

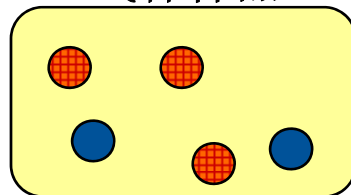
2010.06.07

联系方式: 13962658312
Email: Guo-wei.fu@perkinelmer.com

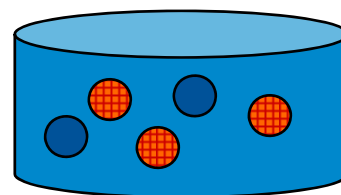
GC 是什么?

目标：混合样品（气
体或液体）

气体样品



液体样品



GC

（样品进样口）通过加
热，使每个成份被汽化。

载气将样品送入色谱柱

色谱柱将样品中不同的成分分离开



（检测器）

从色谱柱出来了的每个成份的量按比例转化成电信号。

数据处理器

是什么成份和有多少量

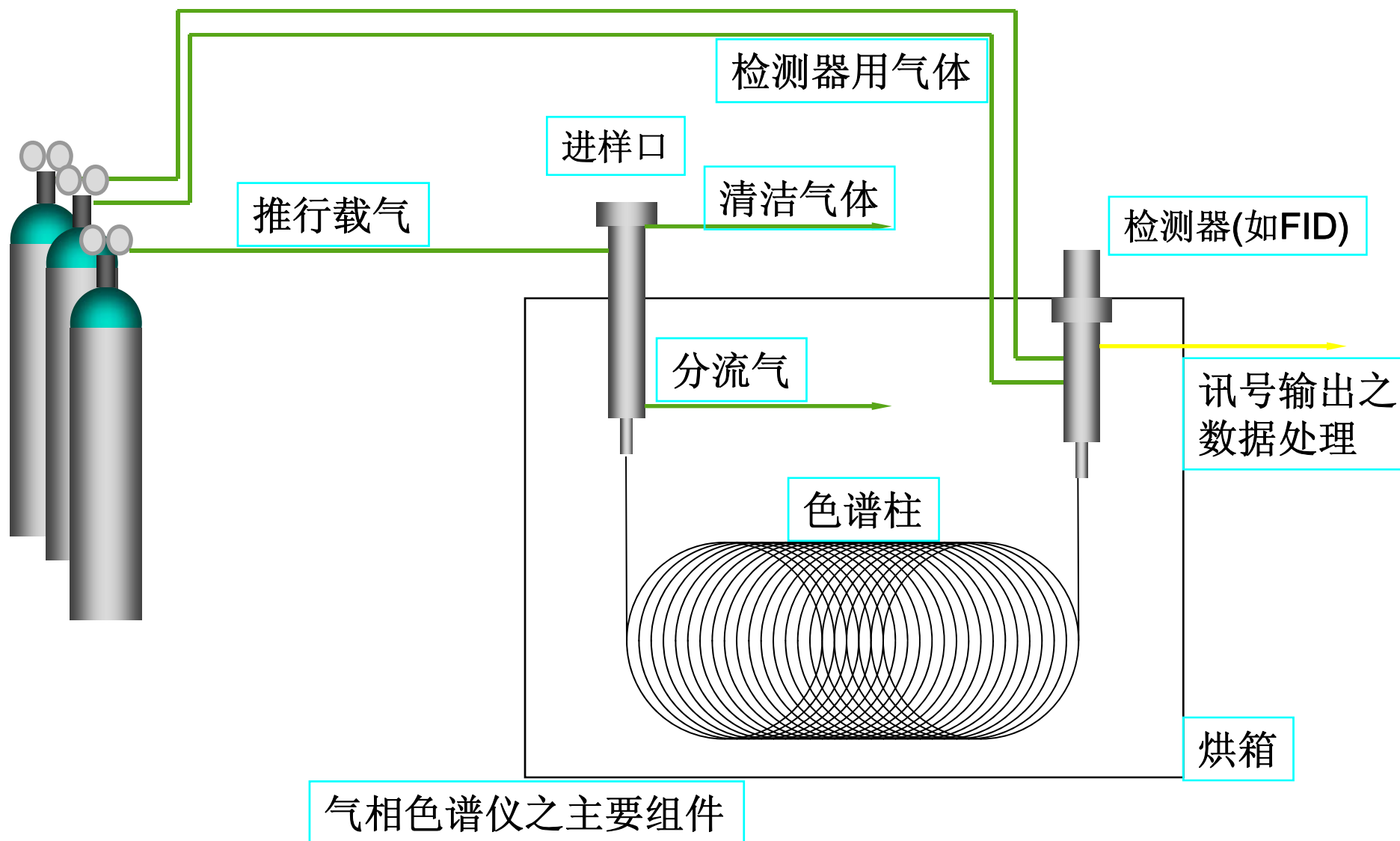
可以在气相色谱分析的化合物

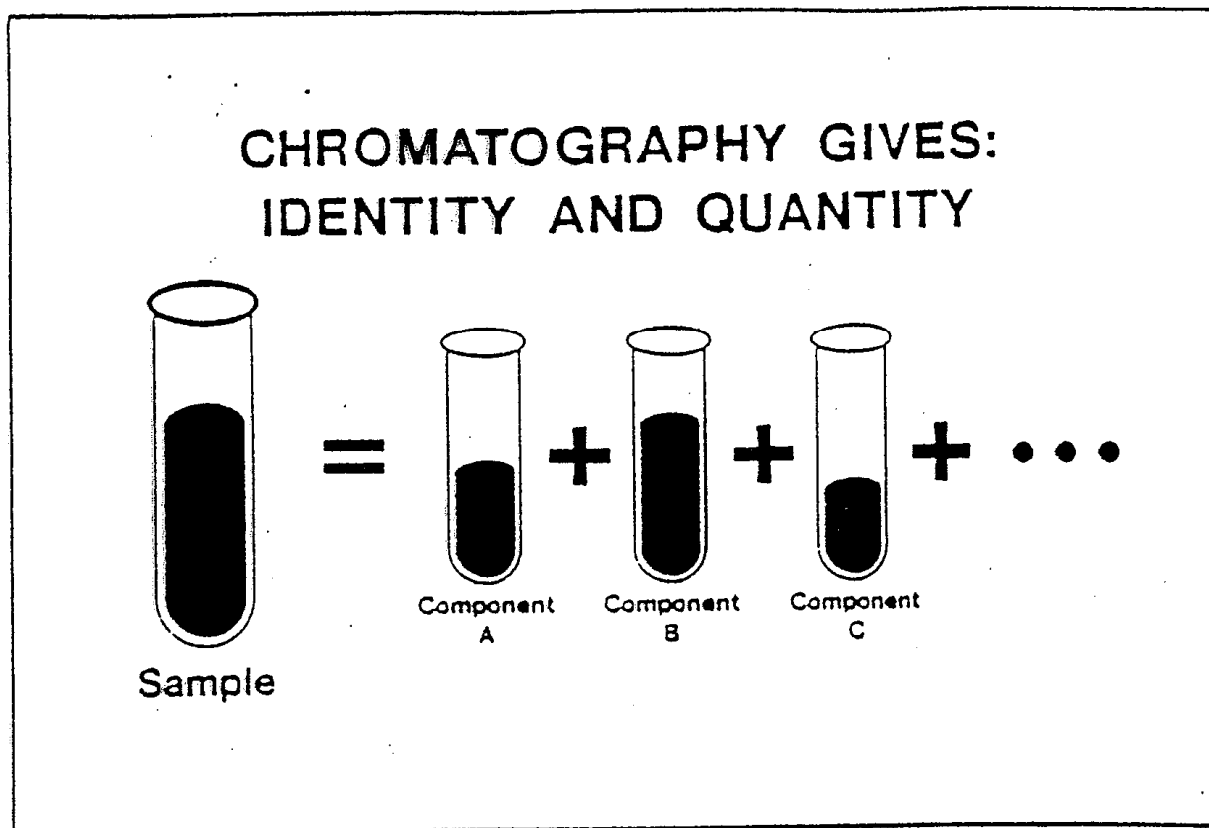
- ▶ 在400摄氏度以下的温度可以汽化(变成气体)的化合物
- ▶ 在汽化时不会分解的化合物
- ▶ 在汽化时可以分解成固定比例碎片的化合物 (热裂解 GC)

即使符合上述的情况还可能有难以分析的化合物分析 不可能或很难由 GC 分析化合物的例子

- ▶ 分子量小也不能蒸发的化合物(例如:无机的金属、离子,盐)
- ▶ 活性强或极端地不稳定的化合物(例如:氢氟酸、臭氧,氮氧化物)
- ▶ 高吸附性的化合物 (当化合物含有羧基、羟基、氨基、硫等等因为吸附和活度比较高,在分析要注意。)

气相色谱仪的结构示意图





Sample，是由许多不同的成份组成
如需要对其各成份进行定性或定量时，需先要将各组分单
一的分离出来

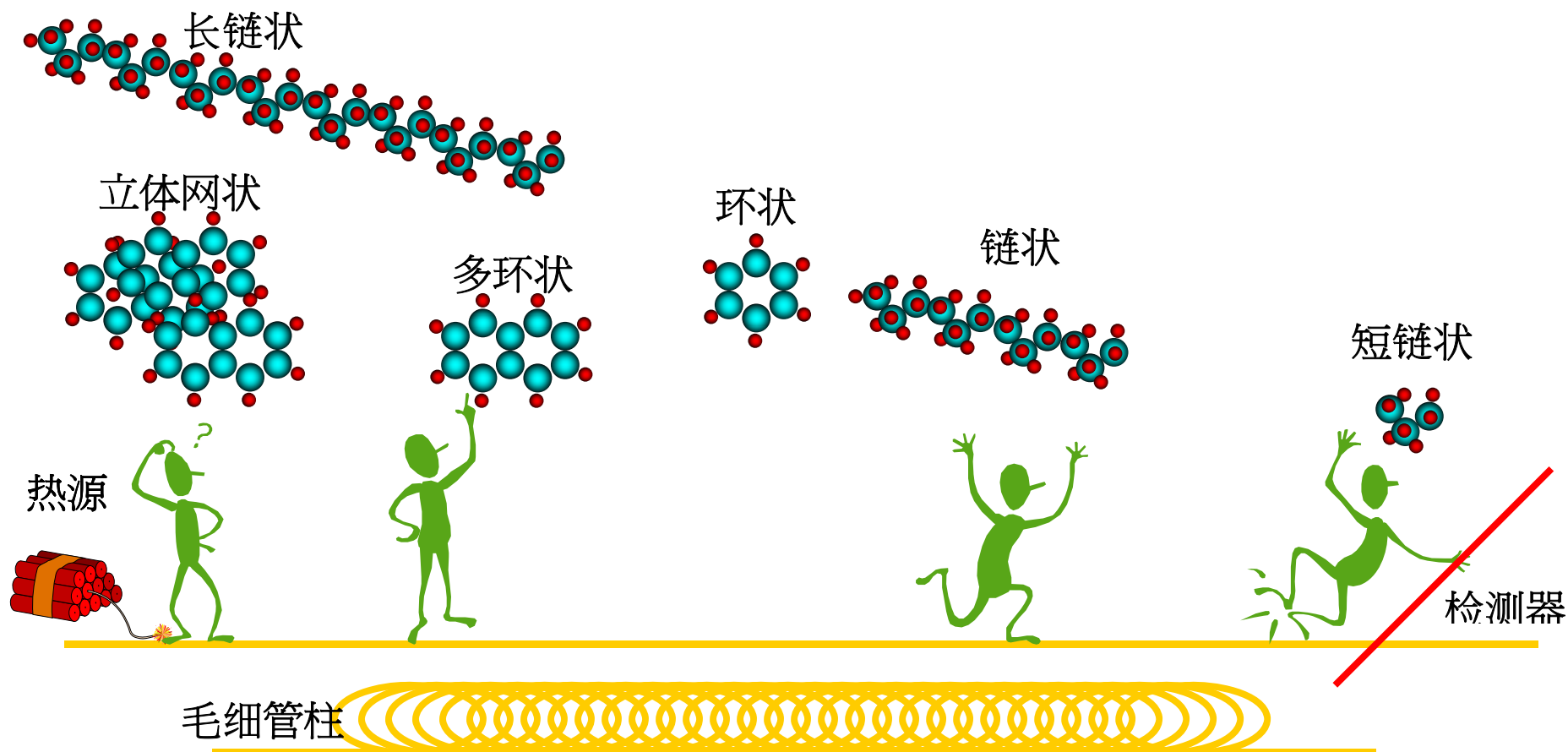
组分分离机制



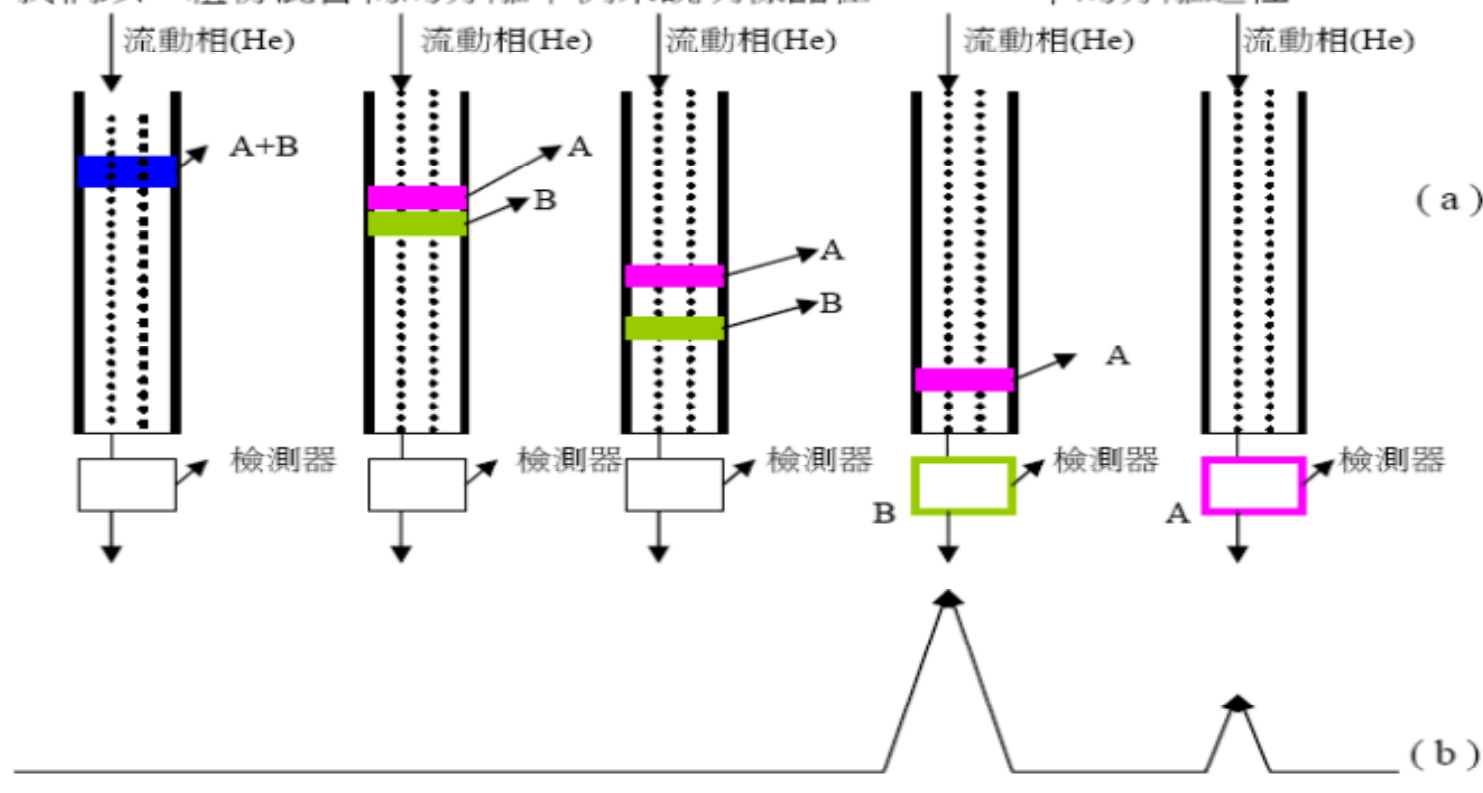
要使样品能完全的分离出来必须具备的条件：

- 1: 一个足够长的跑到（毛细管柱 Column）
- 2: 流动相（氮气，氦气等）
- 3: 程序控温

分析管柱-分离混合物



我們以二組份混合物的分離舉例來說明樣品在 Column 中的分離過程：



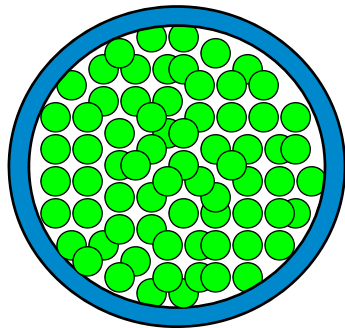
注： A 為重組份 B 為輕組份

圖一 二組份混合樣的分離

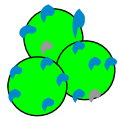
(a) 柱內洗脫過程； (b) 所記錄下來的色譜圖

層析柱的主要類別

充填式(Packed Column)



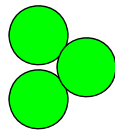
多孔層充填式



傳統充填式



單純微珠式



充填式管柱

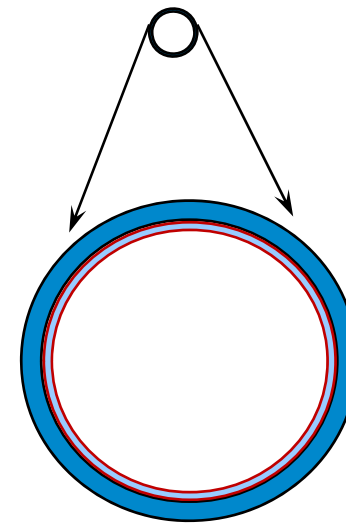
長度：0.5 - 10米

口徑：2 - 4 mm

流量：10 - 60 ml/min

樣品容量大，精密度低，成本也低

毛細管式(Capillary Column)



固定相塗敷於管壁內側

毛細管式管柱

長度：5 - 100米

口徑：0.1 - 0.53 mm

流量：0.5 - 20 ml/min

樣品容量較低，精密度高，成本較高

1/4" packed column



1/8" packed column



Fused silica capillary column



- ▶ 若樣品為高極性的成份, 則選用高極性的管柱分析
- ▶ 若樣品為非極性的成份, 則選用低極性的管柱分析

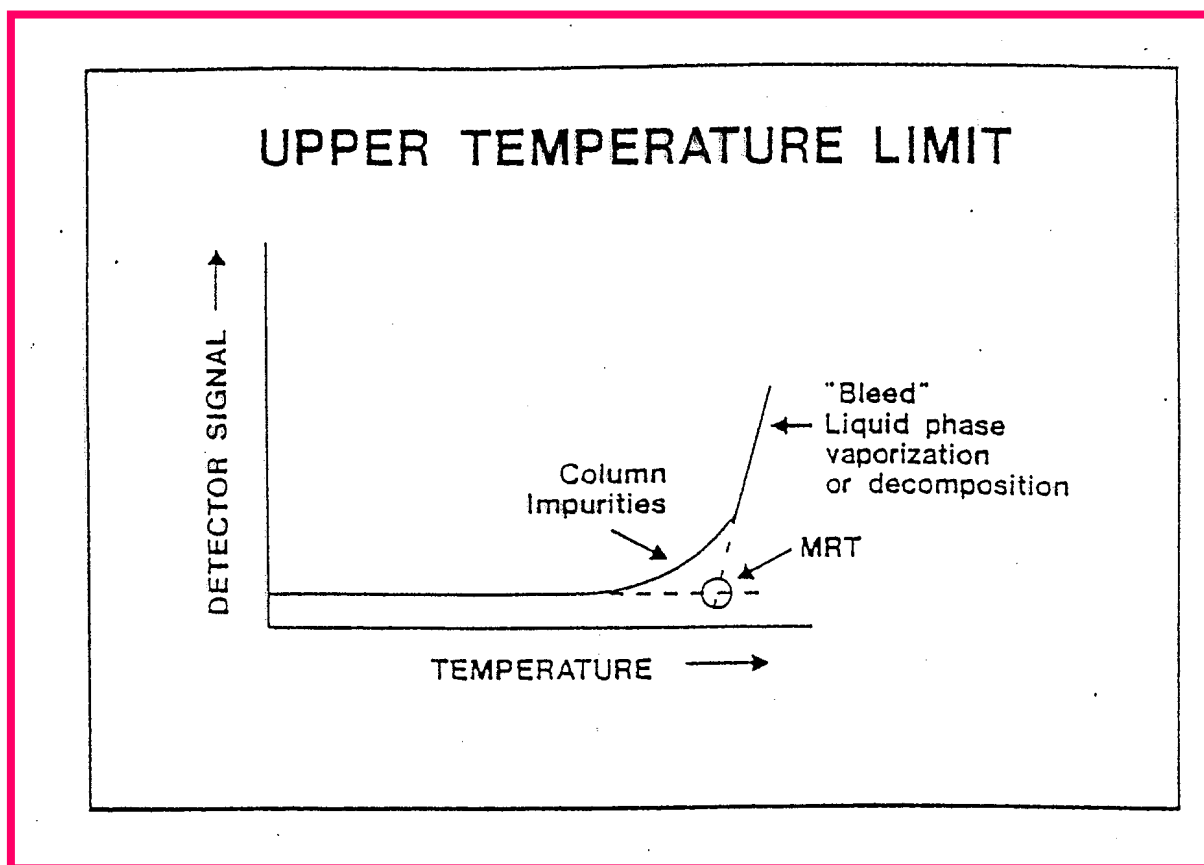
CHOOSING LIQUID PHASE: POLARITY SCALE

<u>POLARITY</u>	<u>COMPOUNDS</u>	<u>STRUCTURES</u>
NON-POLAR	Alkanes	-C-C-C-
	Olefins	-C=C-C
	Aromatics	
SEMI-POLAR	Ethers	-C-O-C-
	Esters	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-C-} \end{array}$
POLAR	Alcohols	-C-OH
	Acids	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OH} \end{array}$

组成	极性	类似品牌
二甲基硅氧烷	非极性	DB-1、CP-Sil 5CB
5%苯基，1%乙烯基甲基硅氧烷	非极性	DB-5、CPSil 8CB
7%氰甲基，7%苯基甲基硅氧烷	中等极性	DB-1701、CPSil 19CB
50%苯基甲基硅氧烷	中等极性	DB-17、CP-Sil 19
聚乙二醇20M	极性	DB-WAX、CPWAX 52CB
聚乙二醇20M对苯二甲酸的反应产物	极性	DB-FFAP.
25%氰乙基，25%苯基甲基硅氧烷	中等极性	DB-225、CP-SIL 43CB
50%三氟丙基硅氧烷	强极性	DB-210

Column Temperature Limit

- ▶ 分析管柱具有其承受之溫度上限
- ▶ 一般而言, 極性愈高的管柱其溫度上限愈低



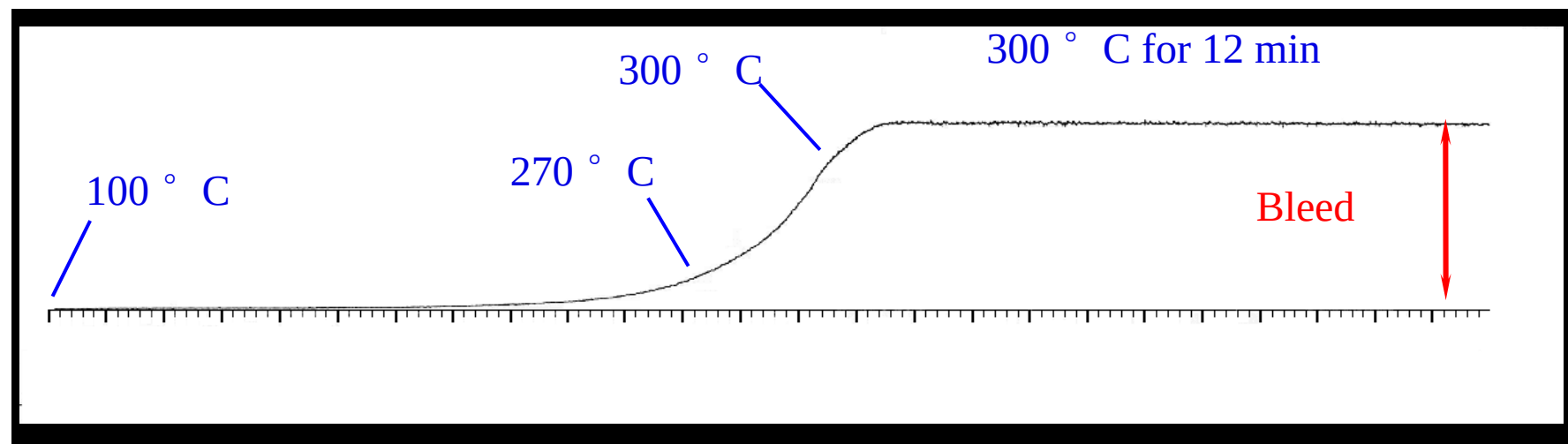
柱老化条件：制备好的色谱柱在使用前要进行老化处理，即将柱子在比其工作过程中的最高使用温度高**25°C**的情况下通载气加热几小时。为防止污染检测器，需将柱出口与检测器脱离。

柱老化作用：在老化过程中，填料中残存的溶剂以及固定相中可能存在的低沸点组分随载气流出。此外，还有助于使担体上的固定液分布的更加均匀。

- ▶ 柱流失可以从检测器的背景信号中观察到：
- ▶ 柱流失是由于固定相遭到破坏而导致的。
- ▶ 柱流失随着膜厚、柱内径、长度和温度的增加而增加。
- ▶ 极性柱有较高的柱流失。
- ▶ 柱子损坏或退化，柱流失可能会增加。
- ▶ 避免使用强酸或强碱
- ▶ 按照制造商推荐的温度限制使用

强酸	强碱
HCl	KOH
H ₂ SO ₄	NaOH
H ₃ PO ₄	NH ₄ OH
HNO ₃	

固定液流失



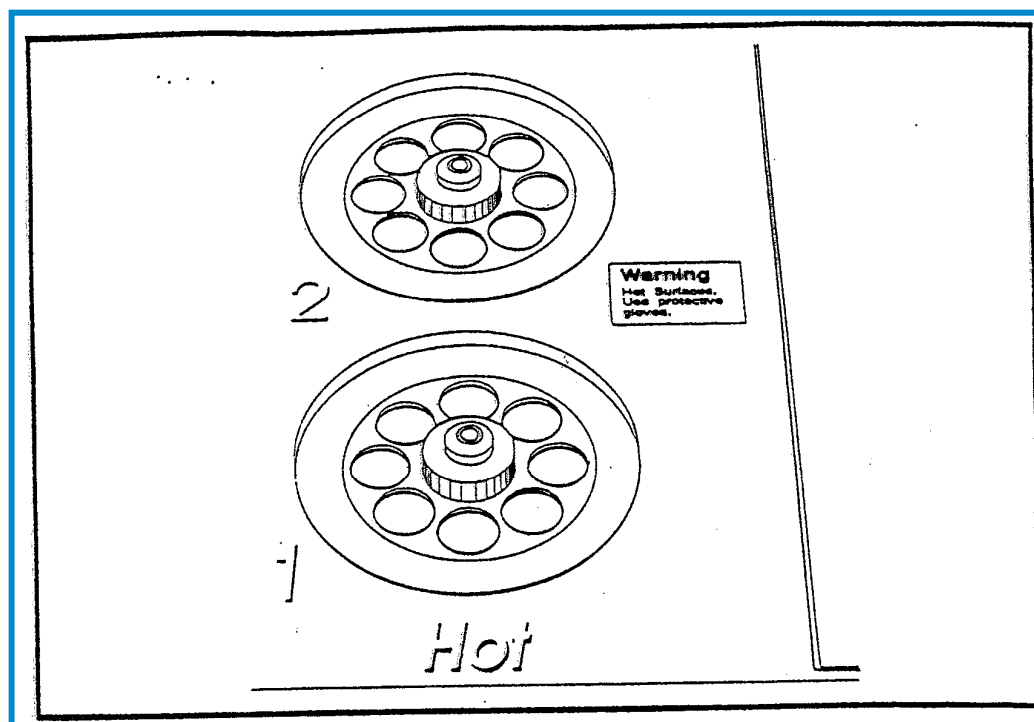


GC樣品進樣處-注射口

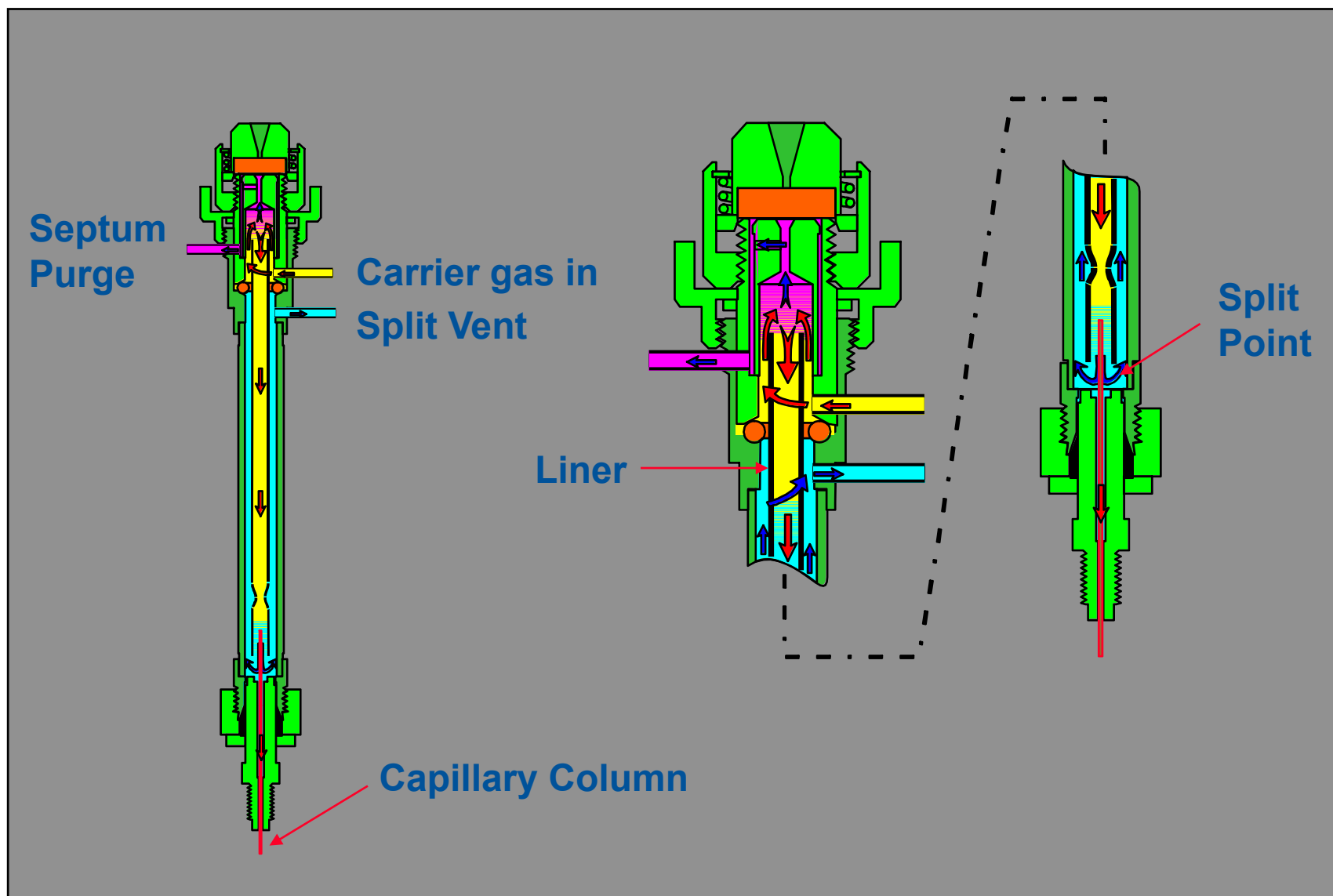
Programmed Split/Splitless Injector
(可程序升温的分流与不分流的注射口)

注射口 - 保持高溫

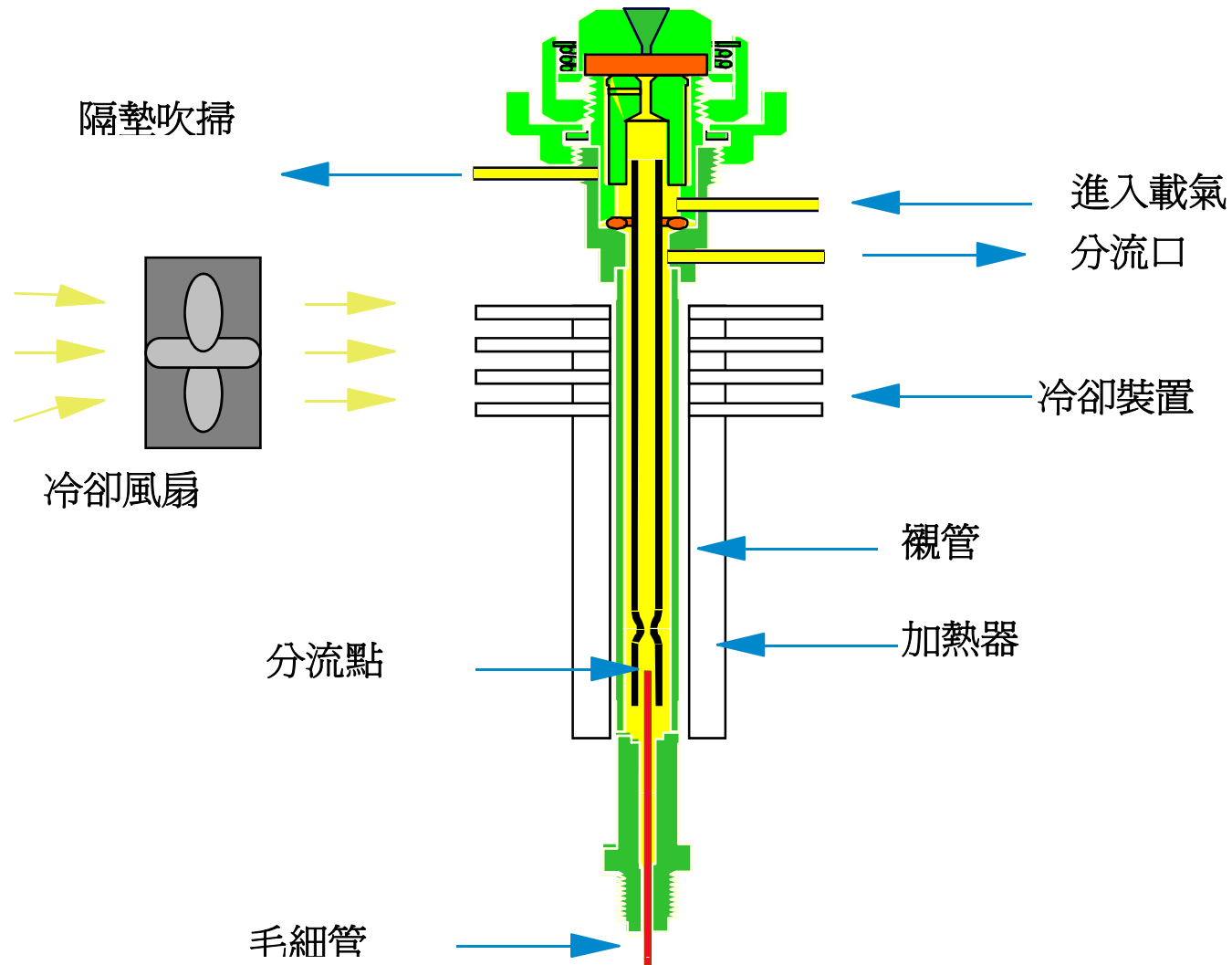
- ▶ 注射口是樣品由液體氣化的過程，故需保持高溫
- ▶ 由於GC/MS為一高靈敏之分析儀器，所以注入的樣品不得過多，否則會對機台產生傷害
- ▶ 注射時需採用分流技術，調節樣品進樣量以達到最佳分離效果



Clarus 600 Gas Chromatograph Split /Splitless injector



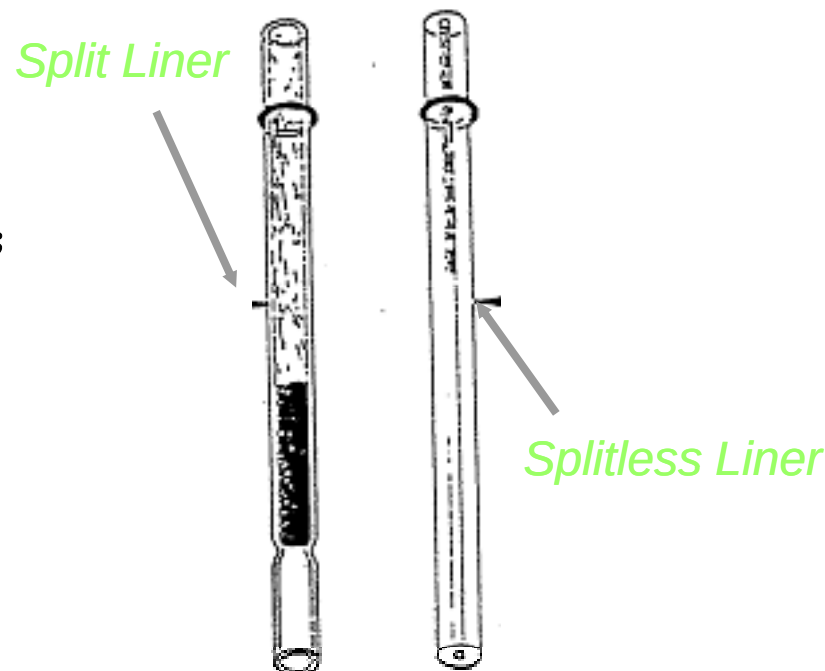
分流/不分流注射口



- ▶ 用于毛细管柱0.1 mm to 0.53 mm ID.
- ▶ 可选用分流/不分流进样 (split/splitless.)
- ▶ 分流(split)
- ▶ 允许样品中的代表部分进入到色谱柱中。
- ▶ 当被测物浓度较高时。
- ▶ 不分流(splitless)
- ▶ 类似于直接进样.
- ▶ 样品中绝大部分进入到色谱柱中。
- ▶ 被测物質濃度較低時

► Liner (衬管的作用)

- 使注射样品瞬间汽化
- 衬管内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（即针尖内的溶剂和易挥发组分首先汽化）；加速样品汽化；避免固体物质进入并堵塞色谱柱等
- 保护色谱柱：不挥发组分滞留在衬管内。但当污染物积攒到一定量时，会吸附样品造成峰拖尾/分裂或出现鬼峰
- 衬管需要及时清洗或更换

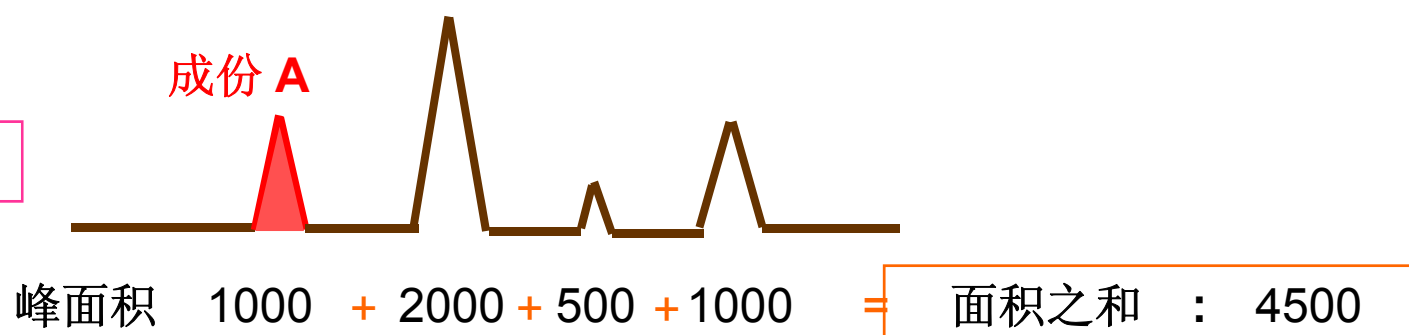




气相色谱的定量基础

定量的分析方法 - 面积百分比方法 (面积归一法)

未知样品



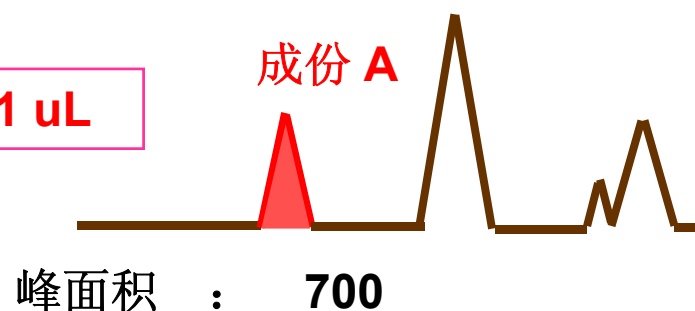
成份 A 的浓度是

$$\frac{1000}{4500} = 22.2\%$$

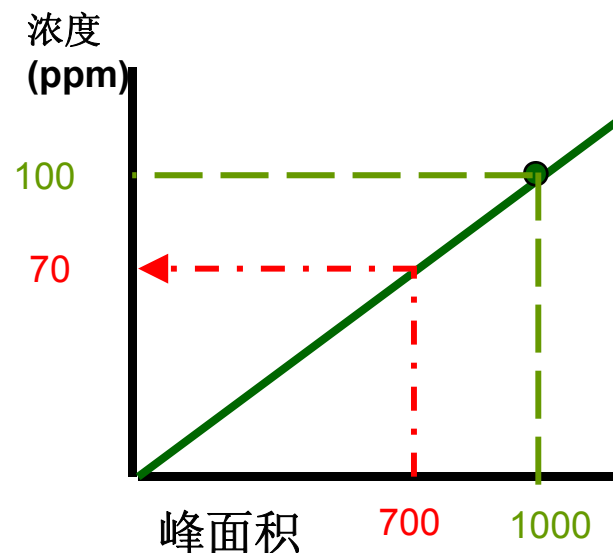
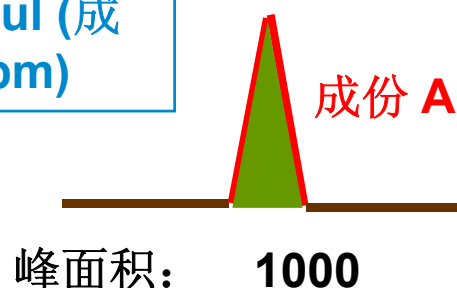
- 不需要标准样品
- 样品中的所有组份必需被检出
- 所有成份的相对灵敏度必需一样
- 主要应用测量时需知道大致的浓度 (不能作精确的定量)

定量分析方法-绝对校准曲线方法(外标法)

未知样品 1 uL



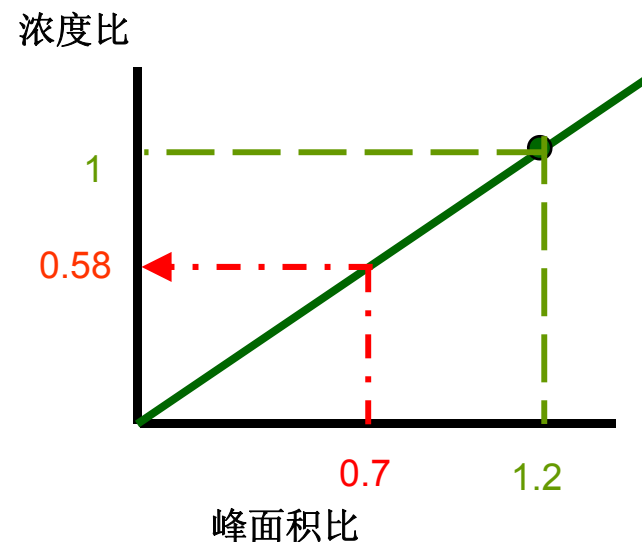
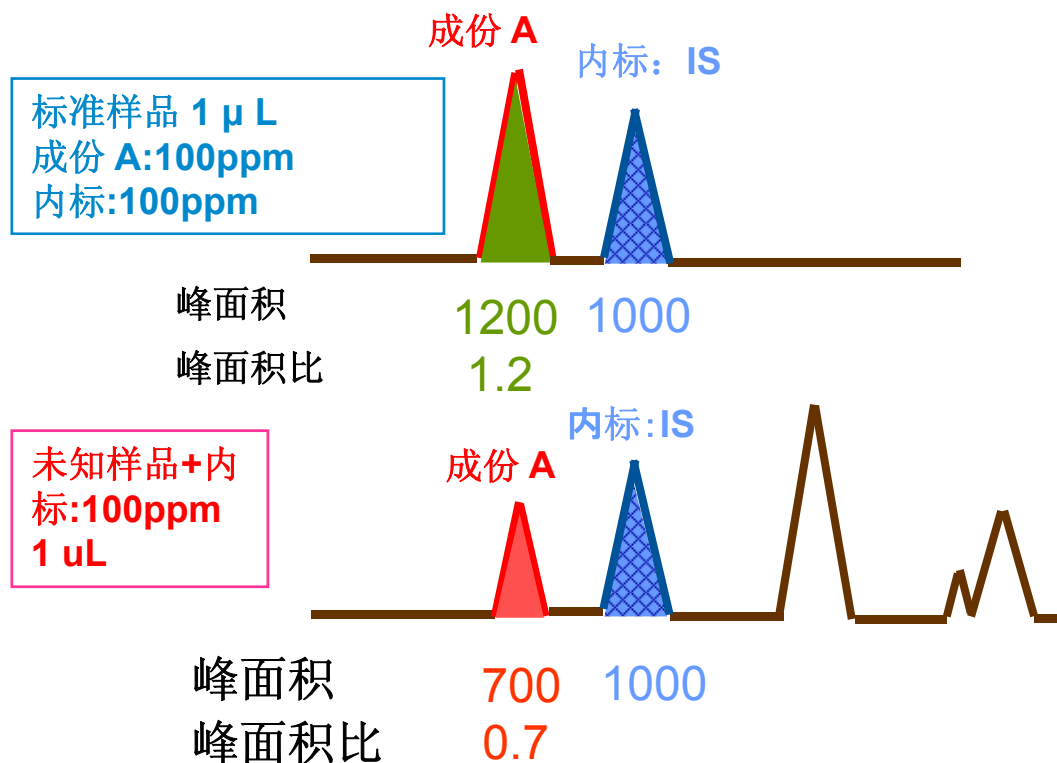
标准样品 1 ul (成份 A 100 ppm)



成份 A 的浓度
70ppm

已知浓度的标准样品是必需的。
如果至少目标成份被检出,定量可能的。
--> 分析比较简单
• 进样量的错误会直接引起结果的错误

定量分析方法-内标法-

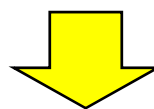


在未知的样品中 成份 A 的浓度
= 内标浓度:100ppm $\times$ 浓度
比:0.58
= 58ppm

- 已知浓度的标准样品 (目标成份 + 内标) 是必需的。
 - 如果要定量至少目标成份和内标必需被检出
 - 进样量的错误也能被改正。
 - > 是定量最准确的分析方法。
- 在未知样品中内标物的量应该添加准确。

内标物所必需的特性

- 内标峰必需和样品中的其它所有物质的峰能够完全分开。
- 内标物应该在目标峰附近出峰。
- 内标物应该与目标成份的化学性质相似。(同系物等是比较理想的)
- 内标物化学性质应该的稳定的。



在内标法中，“选择内标物质的相当重要的-- 而且的困难的



检测器工作原理

气相色谱仪系统——检测器

检测器	选择性	检测限	线性动态范围
通用型检测器			
TCD	有机物、无机物 非破坏性	0. 2ppm	10^5
FID	有机物 破坏性	<10pg/sec	10^6
选择性检测器			
ECD	卤素、过氧化物、醌类、 硝基化合物	<0. 01ppb	10^4
NPD	P、N	P: <0. 05pg/sec N: <0. 5pg/sec	10^4 10^4
FPD	P、S	P: 1pg/sec S: 10pg/sec	10^3 10^3

不同类型检测器安装时的气体需求

检测器	载气	辅助气体
通用型检测器		
TCD	氮气, 氦气	不需要
FID	氮气, 氦气	氢气, 无油空气做燃烧气
选择性检测器		
ECD	氮气	不需要
NPD	氮气, 氦气	氢气, 无油空气做反应气
FPD	氮气, 氦气	氢气, 无油空气做燃烧气

单位 (重量 / 体积)

质量单位

mg = 10^{-3} g
ug = 10^{-6} g
ng = 10^{-9} g
pg = 10^{-12} g
fg = 10^{-15} g

体积单位

mL = 10^{-3} L
uL = 10^{-6} L
nL = 10^{-9} L

当比重是 1

1mL = 1g
1uL = 1mg
1nL = 1ug

单位的关系

$$\% = 10^{-2}$$

(百分之一)

$$\text{ppm} = 10^{-6}$$

(百万分之一)

$$\text{ppb} = 10^{-9}$$

(十亿分之一)

$$\text{ppt} = 10^{-12}$$

(万亿分之一)

1ppm | 百万分之一

样品为液体时

$$1\mu\text{g} / \text{g} = 1 \text{ ppm (w/w)}$$

$$1\text{nL} / \text{mL} = 1 \text{ ppm (v/v)}$$

[1 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 不等于 1 ppm (w/v)]

样品为气体时

$$1\mu\text{L} / \text{L} = 1 \text{ ppm (v/v)}$$

(同样条件下的体积)

FID(火焰离子化检测器)

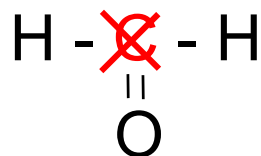
- 对大多数的有机化合物（含碳）有响应

- <特例>

羰基或羧基中的碳是没有响应的 (C=O).

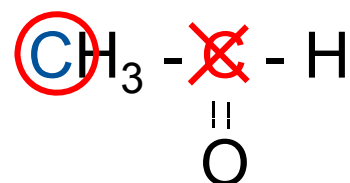
(CO, CO₂, HCHO, HCOOH, 等)

HCHO(甲醛)



无响应

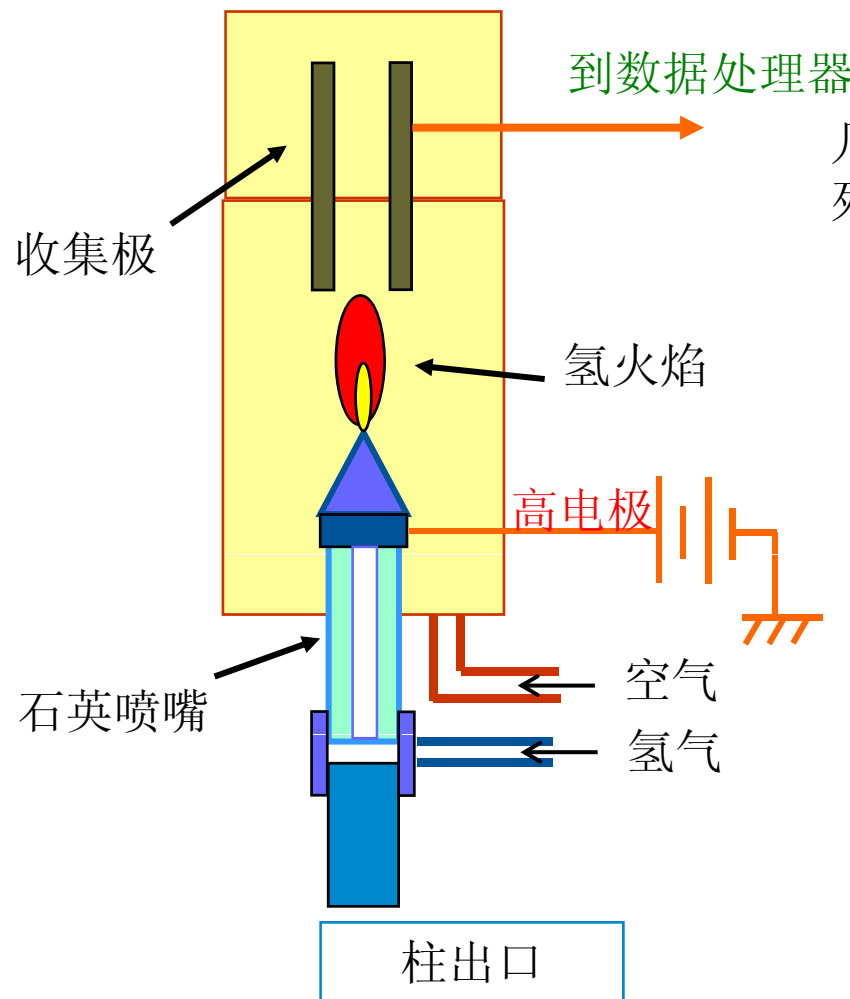
CH₃CHO(乙醛)



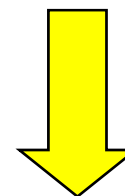
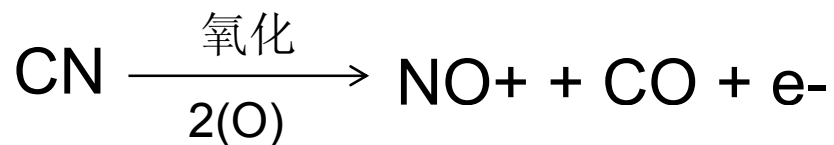
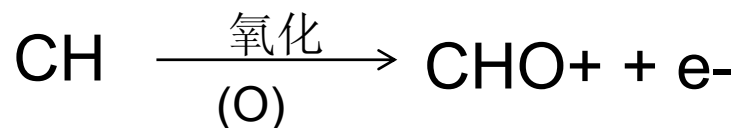
有响应

- 主要应用于有机化合物。

FID(火焰离子化检测器 / 氢火焰检测器)



几个ppm的有机化合物在氢火焰燃烧变成下列的离子。

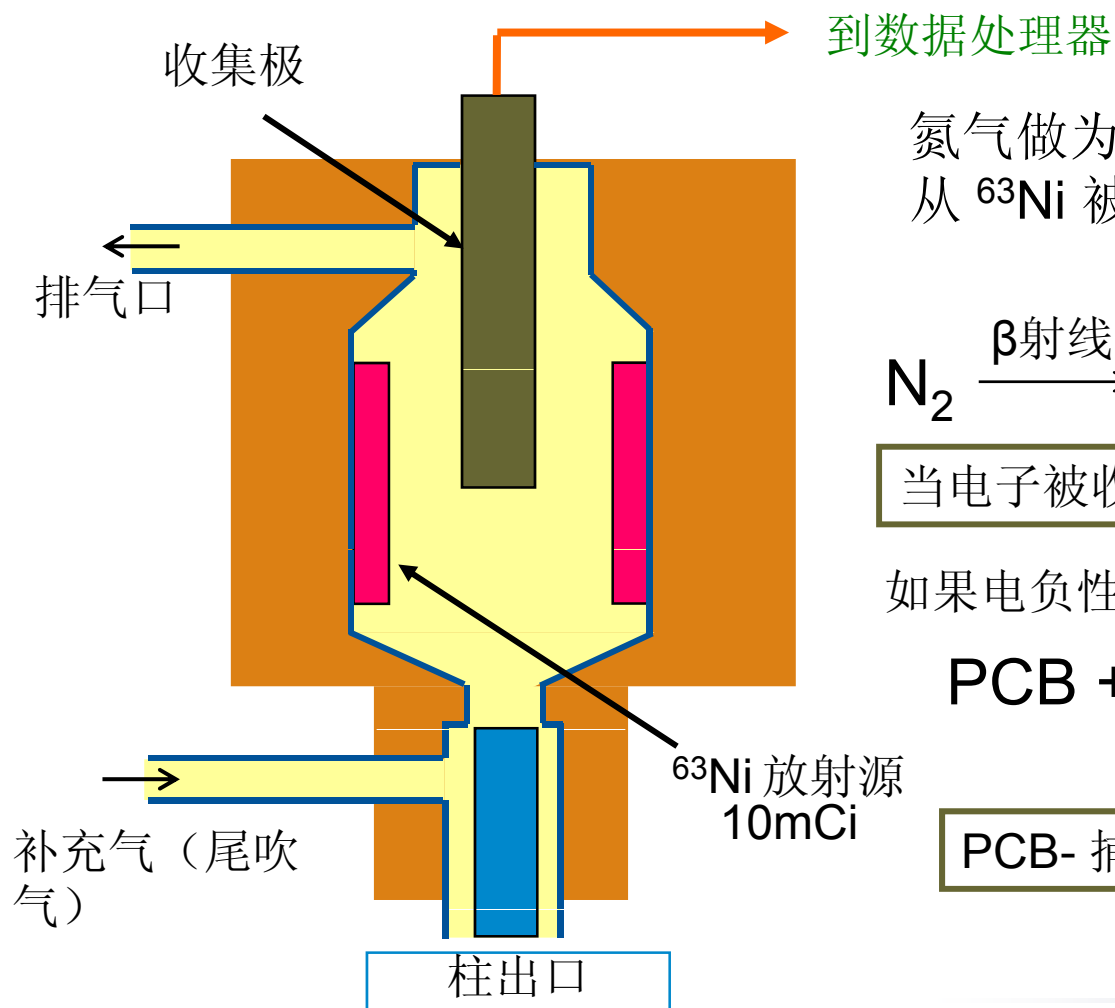


当离子被收集极收集时产生了电流

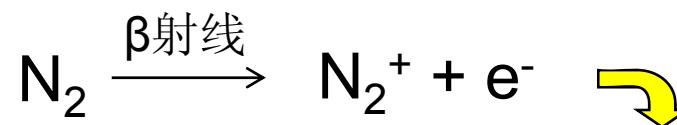
ECD(电子捕获检测器)

- 有对电负性 强的化合物(有机卤素混合, 有机金属化合物、和二酮)具有高选择性和高的敏感的检测器
- 因为检测器中有放射性同位元素, 必需向科学和技术的相关部门申报在安装的情况
- 主要应用于环境分析
 - 有机氯农药残留
 - 废水中挥发性有机氯化物
 - 环境中有机汞

ECD(电子捕获检测器)

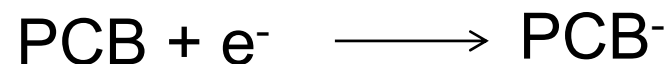


氮气做为载气或补充气(尾吹气) 被从 ^{63}Ni 被发出的 β 射线电离。



当电子被收集极收集产生电流 (背景电流)

如果电负性化合物进入那么

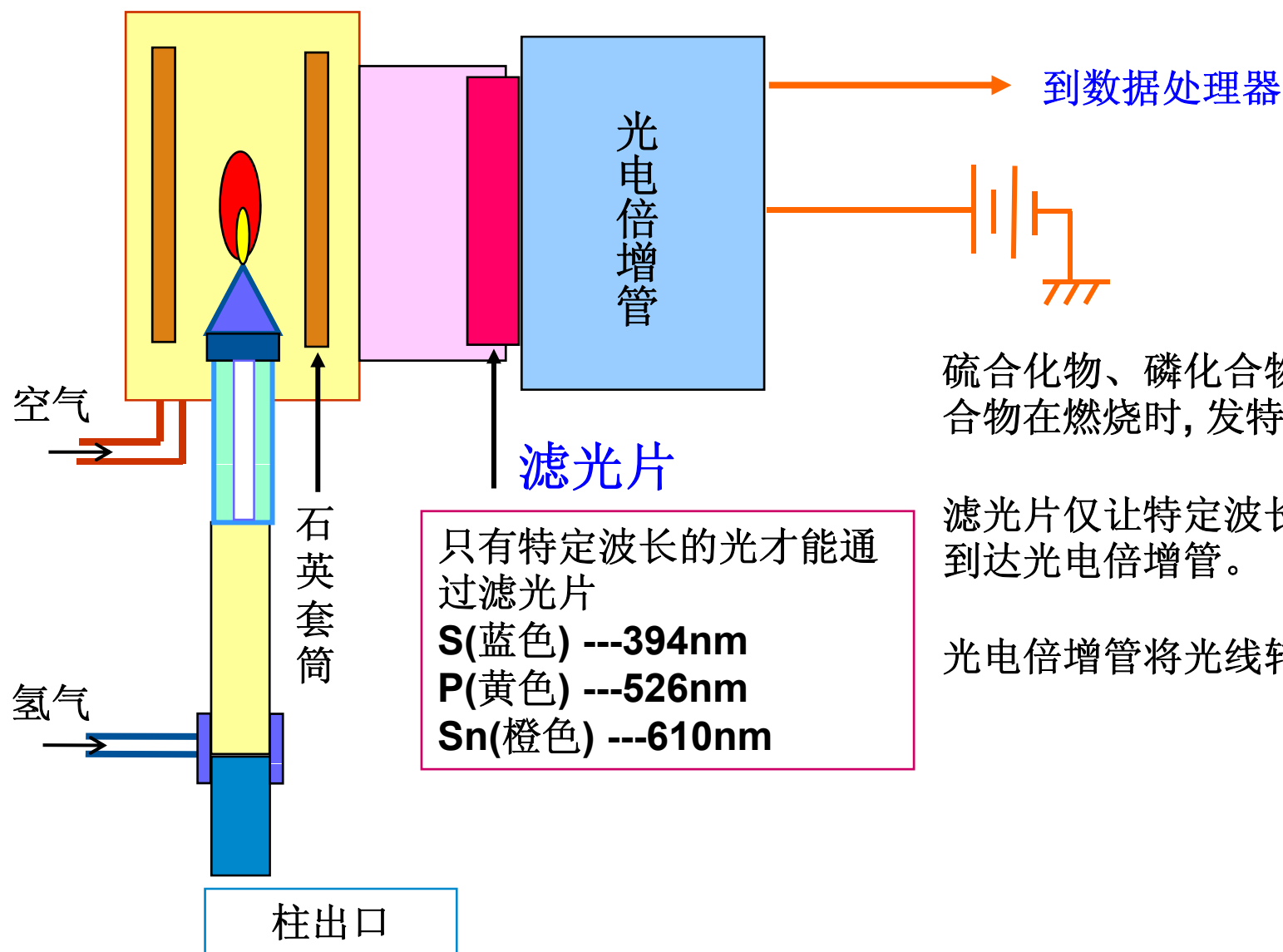


PCB- 捕获大量电子, 电流减少

FPD(火焰光度检测器)

- 对磷 (P) 化合物/硫 (S) 化合物/有机的锡 (Sn) 的高选择性和高的灵敏的检测器
- 高选择性检测元素在氢火焰中发出的特征波长的光。
- 主要应用
 - 有机磷农药分析
 - 恶臭硫化物分析 / 食用香精分析
 - 水产品中有机锡分析

FPD (火焰光度检测器)



硫化物、磷化合物及有机锡化合物在燃烧时，发特定波长的光。

滤光片仅让特定波长的光通过，到达光电倍增管。

光电倍增管将光线转化成电信号。

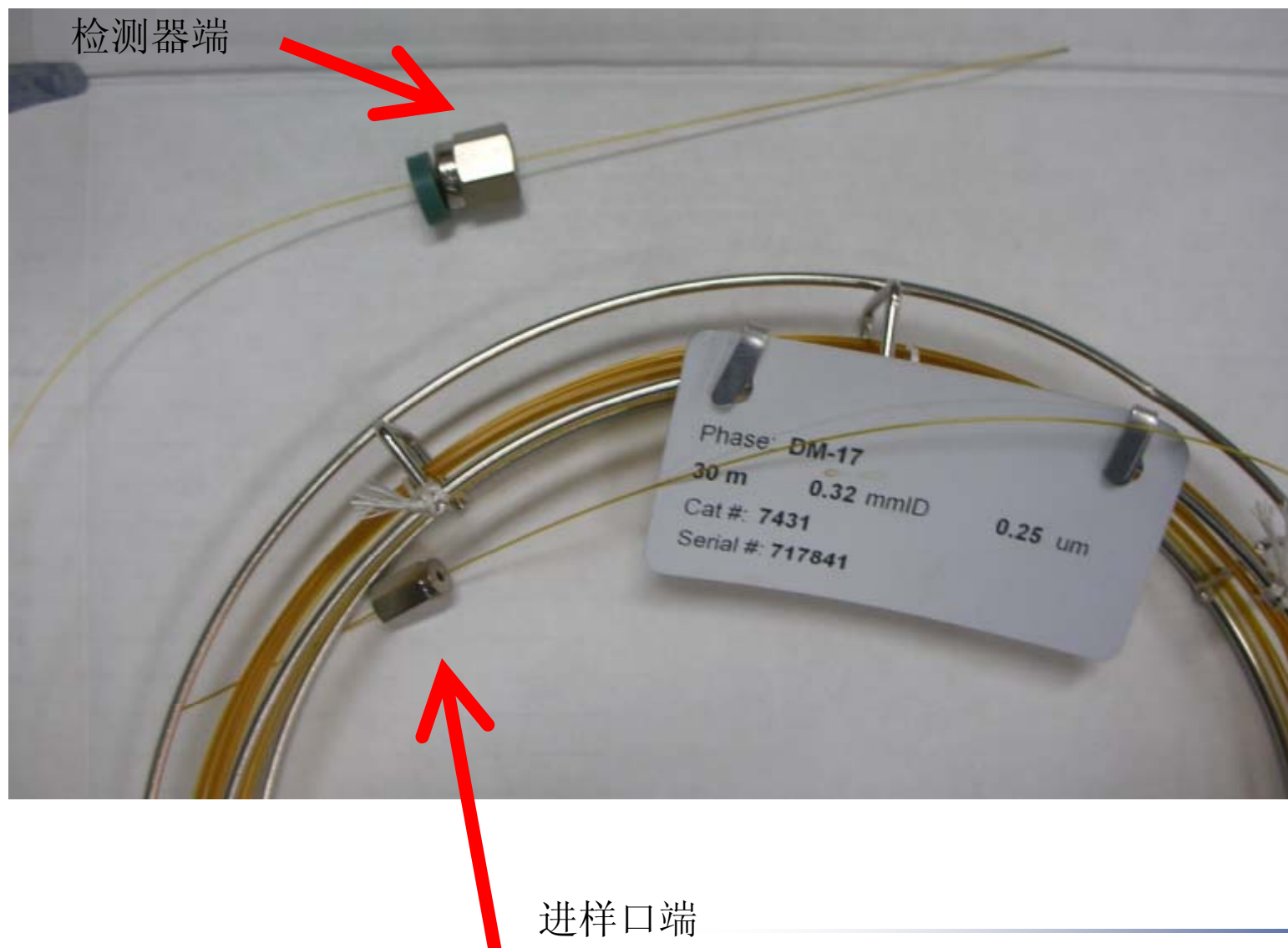


仪器的简单维护 色谱柱的安装（一）

1.毛细柱的安装需要哪些工具？有哪些长度要求？



色谱柱两端采用的螺母和石墨压环不一样。

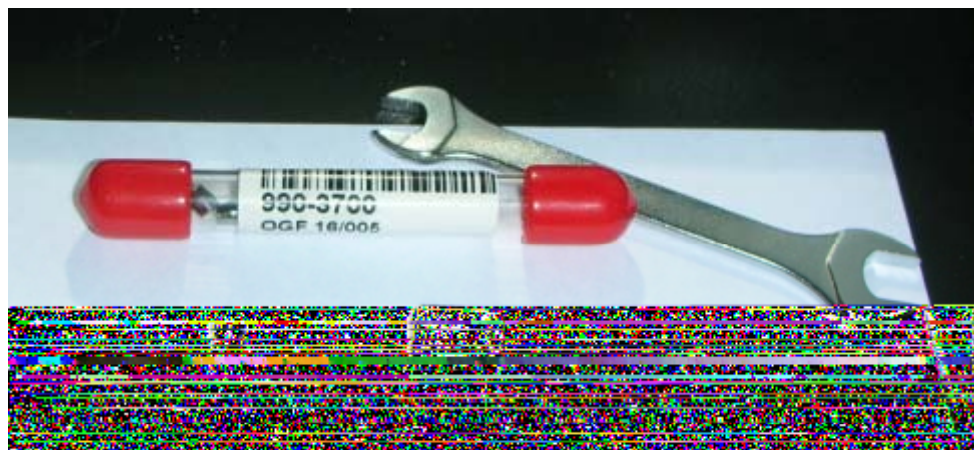


PerkinElmer GC & GC/MS 用石墨垫圈部件号

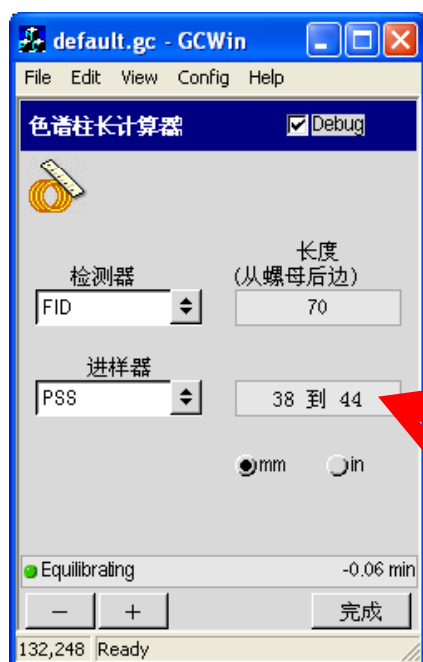
螺帽尺寸 (英寸)	毛细柱内径 (I.D.毫米)	螺帽内径 (I.D.毫米)	石墨垫圈 PE 部件号	数量 (个)	石墨/Vespel PE 部件号	数量 (个)
1/16	0.18~0.25	0.4	--	--	09920104	10
1/16	0.32	0.5	09903700	10	09920105	10
1/16	0.32	0.5 (2-孔)	N9306001	10	N9306000	10
1/16	0.53	0.8	09920141	10	09920107	10
1/16	0.18~0.25	0.4 (2-孔)	--	--	04972392	1
1/8	0.53	1.0	09903394	10	--	--
1/8	0.32	0.5 (2-孔)	09903395	10	--	--
1/8	0.32	0.5	09903981	10	--	--

- ▶ *石墨垫圈使用温度上限是450°C；石墨/Vespel垫圈是15%石墨/85%聚酰亚胺的混合材料制成，使用温度上限是350°C；后者较前者要硬，更适用于GC/MS系统中毛细柱的安装使用，并较易从毛细柱上卸下。新毛细柱在第一次安装垫圈时，切勿将螺帽拧得过紧，通常只需用手拧紧后，用固定扳手再拧紧1/4圈到1/2圈即可。

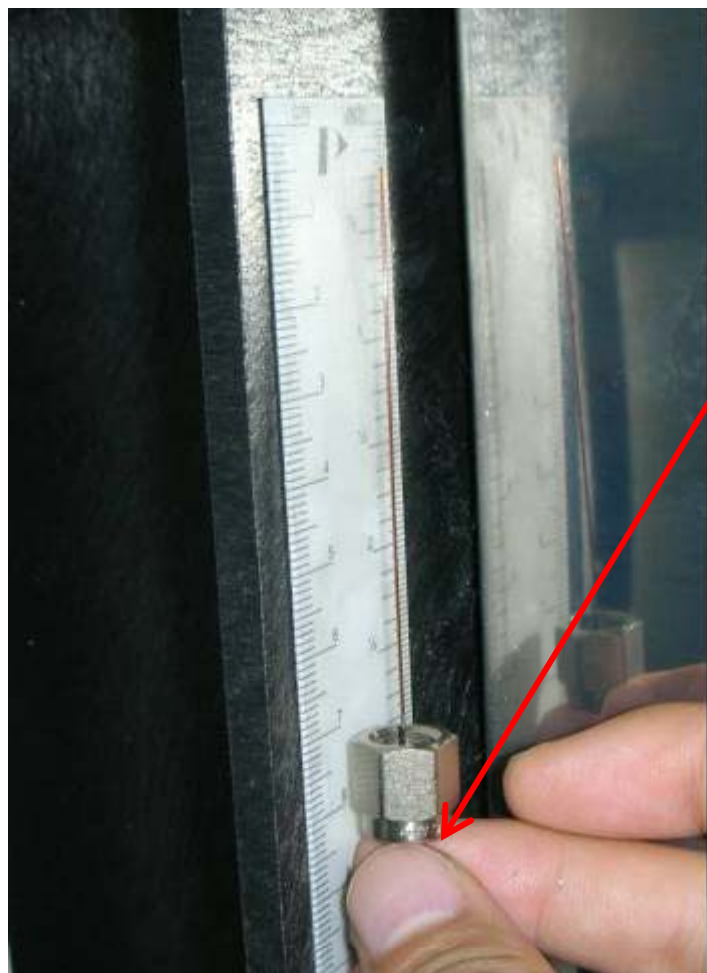
2.注意石墨压环的方向



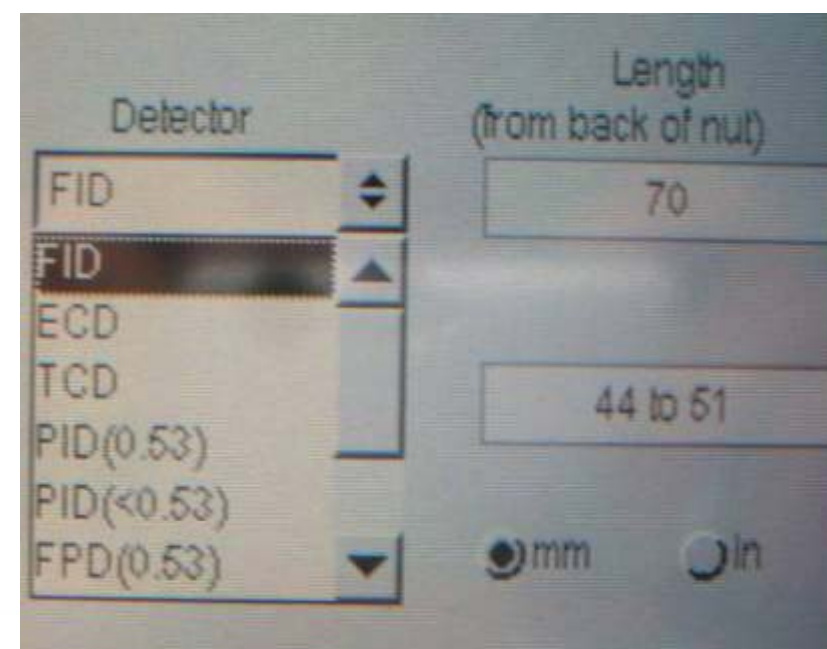
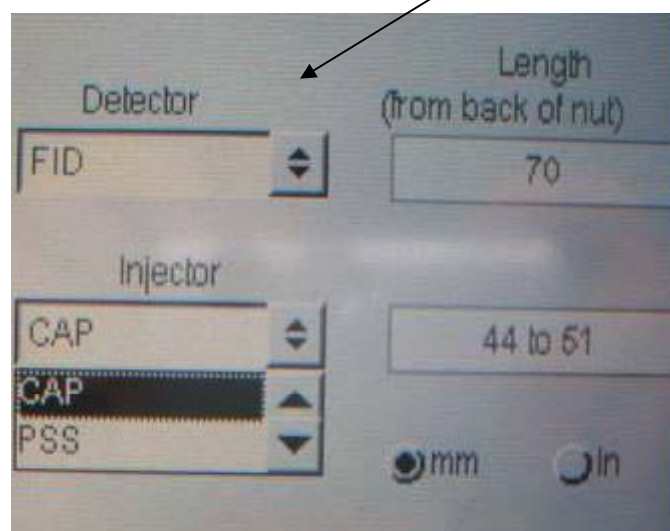
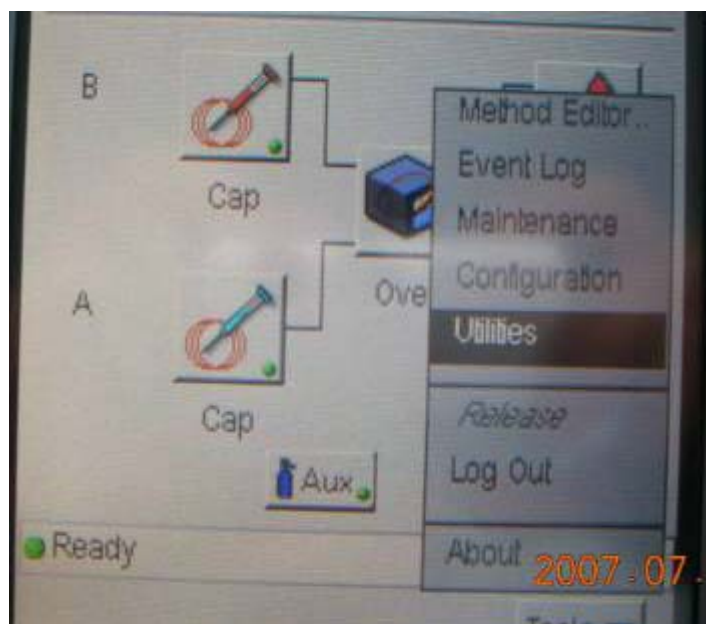
3. 进样口端应该留多长：不同的进样口不一样 (测量时到螺母的末端)



4. 检测器端的尺寸从哪里开始计算？
色谱柱尖端到螺母的末端，具体长度参看下一页



在触摸屏里有长度的详细纪录



• [返回](#)

不同检测器的长度纪录



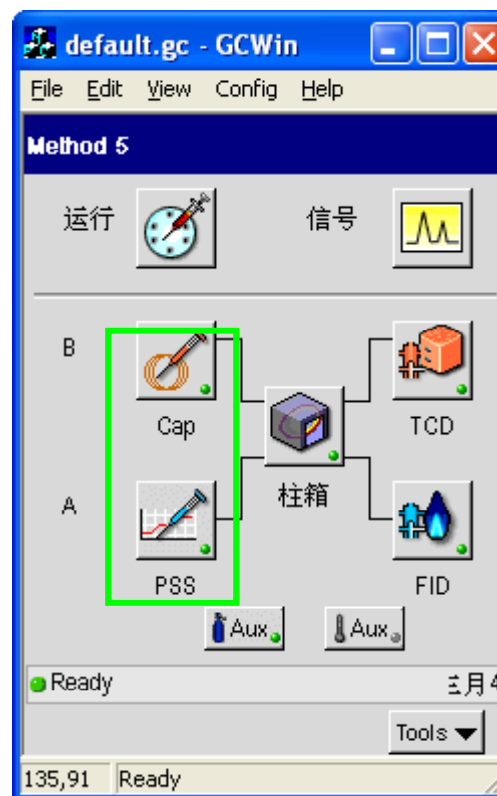
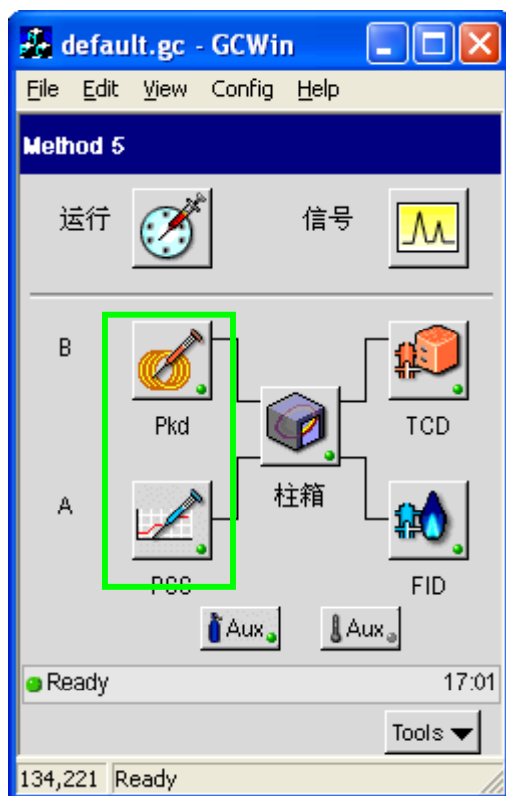


仪器的简单维护 进样口的维护（二）

1. 我的GC是什么类型的进样口，在哪里可以看到？

在触摸屏上可以看到

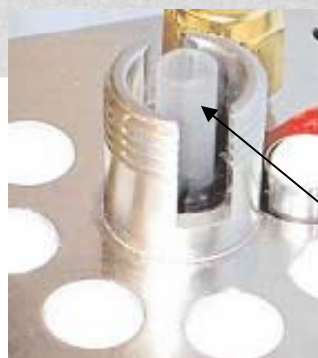
CAP（普通毛细柱进样口），**PSS**（可编程毛细柱进样口），**PKD**
（填充柱进样口）



2. CAP型毛细柱进样口主要有哪几种衬管类型？

Capillary Split/Splitless Injector Liners

Description		Dimensions (mm) i.d. x o.d. x length	Pkg.	Part No.
Quartz Liner for Split Operation Good for large volume injections		4 x 6.2 x 92.1	1	N6121001
Quartz Liner for Splitless Operation Standard Injector Liner (shine with instrument)		2 x 6.2 x 92.1	1	N6121002

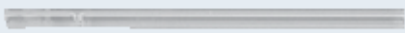


粗的为分流

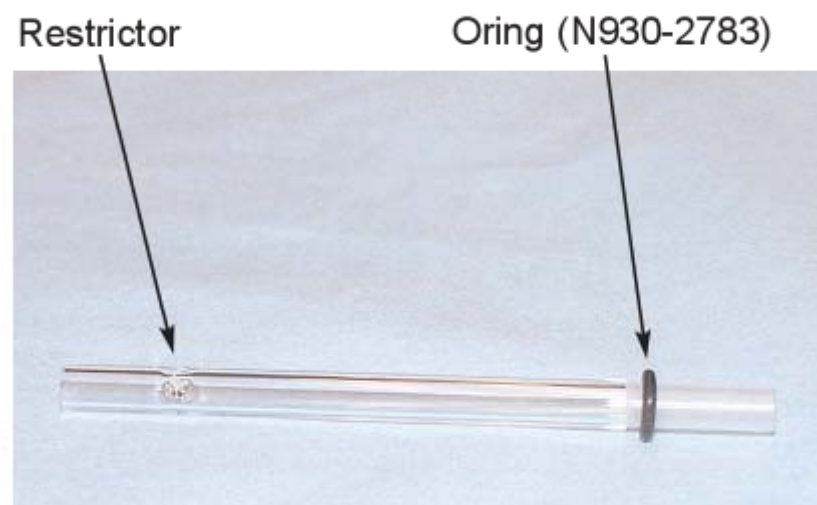


• [返回](#)

3. PSS型毛细柱进样口主要有哪几种衬管类型？

Description		Dimensions (mm) i.d. x o.d. x length	Pkg.	Part No.
Quartz Split Liner PerkinElmer Standard (ships in instrument)		2 x 4 x 86.2	1	N6121004
Quartz Splitless Liner Excellent for low-volume analysis (ships with instrument)		1 x 4 x 86.2	1	N6121006

4. 衬管放置的方向性和O型圈的位置



5.如何拿出衬管？



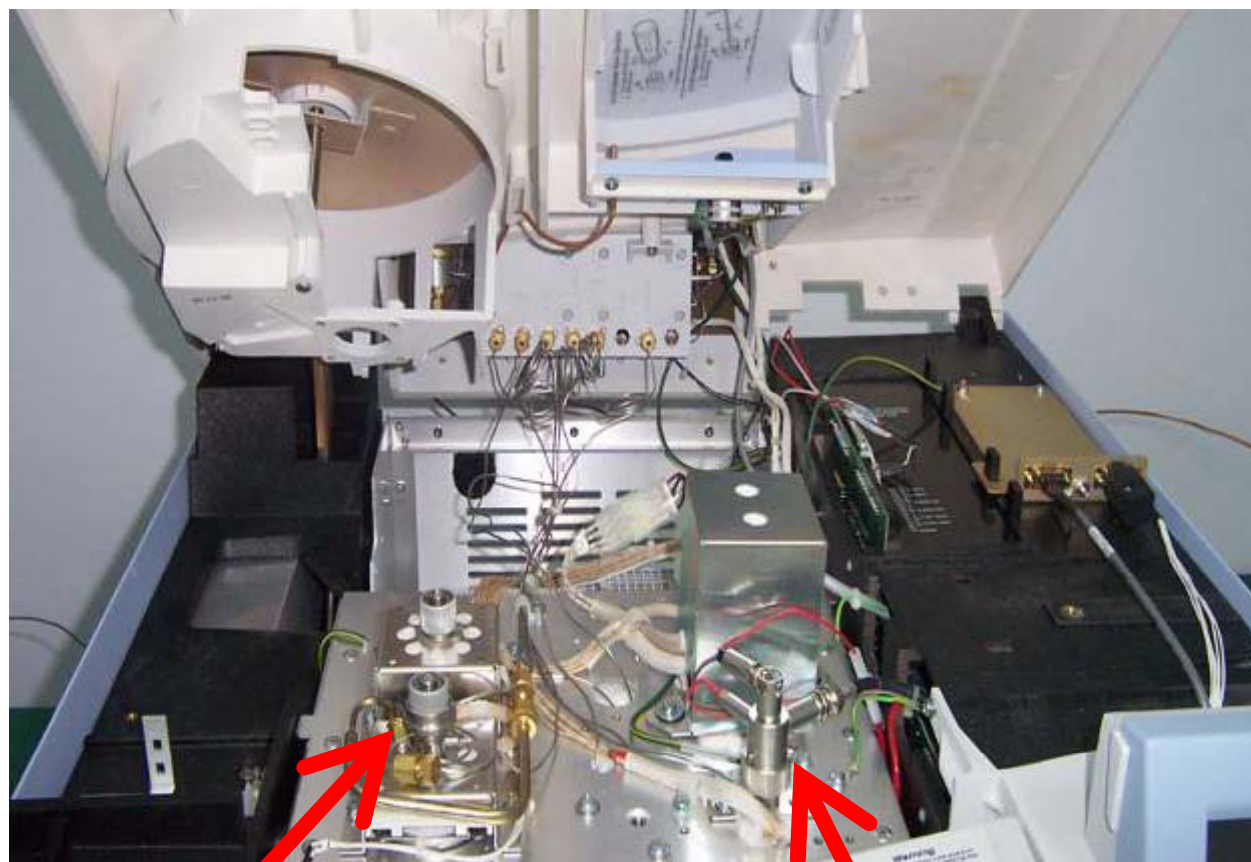
) on injector body

Tightening Tool

N610-1358



6.如何拿出衬管后填装玻璃毛?



进样口

检测器



拆掉进样口螺帽及护板（由于载气供应会切断，所以柱温箱要降温）



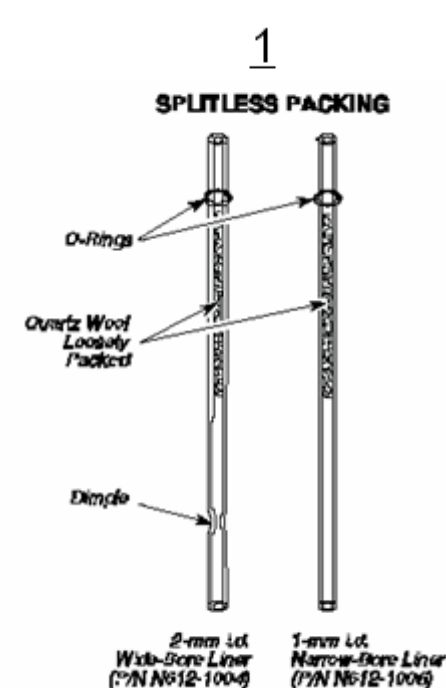
采用仪器自带的工具将螺帽拆掉



小心将衬管拿出



如果玻璃毛已经脏了，则需要添装新的. 对于cap进样口来讲.
4mm的是分流/不分流的，2mm的是不分流的.



接ECD检测器时o型圈要用耐450度高温的

CAP进样口用 (N9302782)

PSS进样口用 (N09921004)



仪器的简单维护

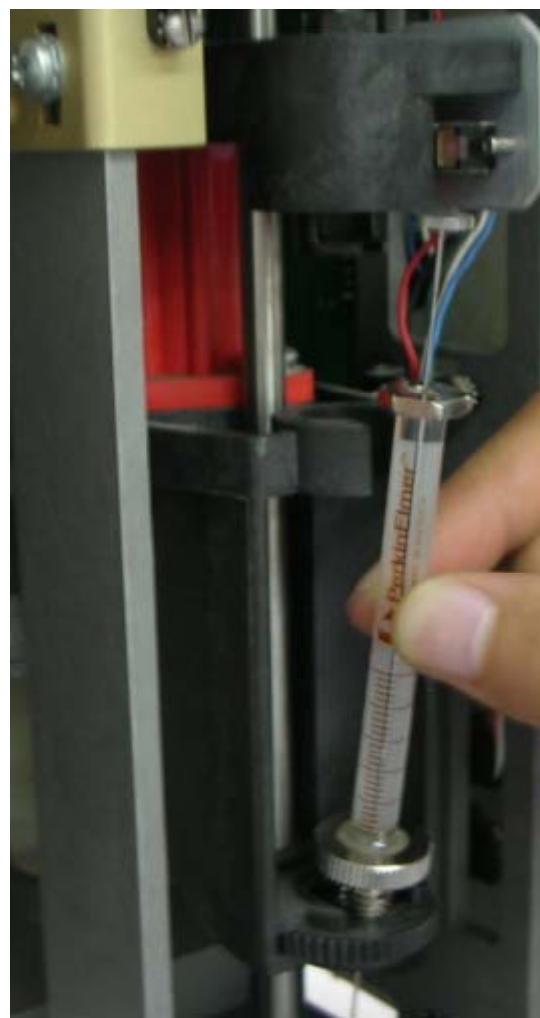
自动进样器的维护（三）

销拔起





旋松





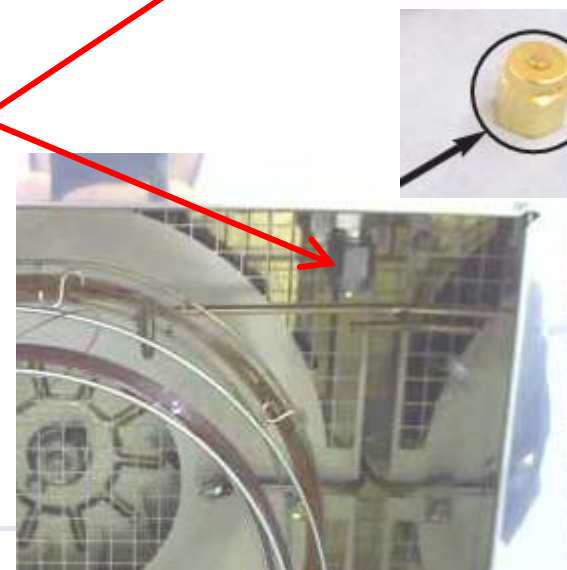
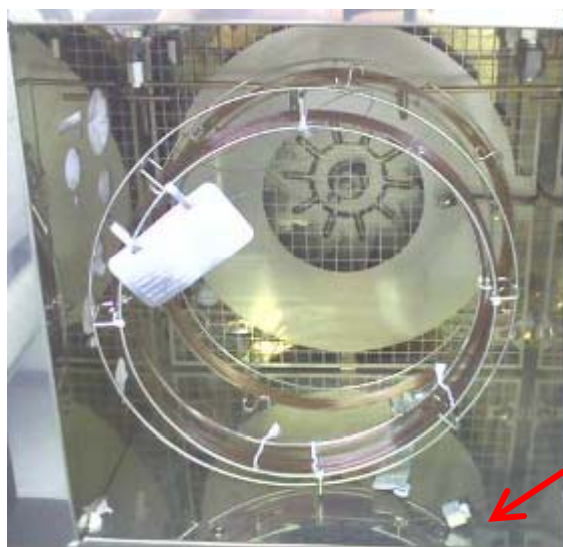
仪器的简单维护

如何老化色谱柱（四）

如何老化色谱柱

- ▶ 确保载气流过毛细管柱15-30分钟.
- ▶ 缓慢程序升温 ($5^{\circ}/\text{min}$) 到老化温度.
- ▶ 最初老化时间 ≥ 4 hours.
- ▶ 如果柱子受到污染, 可在推荐的最高色谱柱温度低 20°C 的条件下, 老化柱子.

在老化柱子时, 一定不要将毛细管接在检测器上. 应将那一端放空, 同时将检测器用闷头堵上. 如果是FID, 容许接在上面, 但应该将检测器温度升上去.





HUMAN HEALTH | ENVIRONMENTAL HEALTH



免费客户服务电话：
8008205046