



全二维气相色谱技术及其在烟草行业应用展望

石怀彬¹ 甘学文¹ 陈晶波¹ 赵明月²

(¹南京卷烟厂产品研发中心, 南京市向阳工业区梦都路30号 210012)

(²郑州烟草研究院, 郑州高新技术产业开发区枫杨街2号 450001)

摘要: 介绍了全二维气相色谱的工作原理、仪器构成、及技术特点, 并对该技术的发展及其在烟草行业的应用前景进行简要了讨论。

关键词: 全二维气相色谱; 烟草; 应用展望

Technique of Comprehensive Two-Dimensional
Gas Chromatography and Its Application Prospect in Tobacco

Shi Huai-bin¹ Gan Xue-wen¹ Chen Jing-bo¹ Zhao Ming-yue²

¹Technology Center of Nanjing Cigarette Factory

No.30 Mengdou Road, Nanjing 210012, China

²Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China

Abstract: The principle, make-up and Technical characters of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) were introduced. The development of the Technique and its Application prospect in tobacco were also simply discussed.

Keywords: two-dimensional gas chromatography (GC×GC); Tobacco; Application prospect;

1 概论

全二维气相色谱(GC×GC)是20世纪90年代发展起来的一种全新的分析手段^[1-3], 1999年, Phillips教授和Zeox公司合作推出第一台商品化仪器-Leco。与一维色谱及常规的二维色谱不同, 它通过一个调制器将分离机理不同而又互相独立的两支色谱柱的色谱柱串联, 从第一根色谱柱中流出的组分在调制器中被聚焦, 使之成为很窄的谱带, 然后根据设定的时间以脉冲升温方式将聚焦后的组分分段发送到柱二根色谱柱中进行快速分离。由于两根柱子采用不同的分离机理, 使样品中所有组分在二维平面达到正交分离, 大大提高了系统的峰容量和分辨率, 因而特别适合复杂样品的分离分析^[4-7], 在石油化工、环境样品、香精香料、中药挥发油等分析方面得到了广泛的应用。

2 仪器简介

全二维气相色谱技术是在传统多维色谱的理论及应用基础上发展起来的, 仪器由色谱柱、调制器和检测器组成。与传统的气相色谱相比, 其优于后者的显著特点是解决了系统的核心-调制解调器的技术难题。从20世纪90年代开始, 有关GC×GC的研究开发大都集中于此^[8]。

调制解调器的作用是定时浓缩第一根色谱柱的流出物, 并将聚焦后的窄小组分转移到第二根柱的柱头, 后进入第二根柱进行二维分离。为保证样品全部组分得到有效分离分析, 上述聚焦和再进样的操作应是非歧视性的、可再现的。迄今研究较多的调制解调器主要有三种类型^[8]: 阀调制器、热调制器和冷阱调制器, 其设计原理和技术特点在前人的文章中已有详细介绍^[4, 5]。其中, Leco中使用的是冷阱调制器, 它由移动冷阱组成, 从第一根柱中流出的组分在冷阱中被快速冷却捕集, 几秒钟后, 调制器从T位(捕集)切换到R位(释放), 捕集的组分被快速释放, 然后再捕集、再释放, 如此重复, 直到分析完成。该调制器的主要优点是组分脱附快速简单, 更适合于分析较高沸点的样品, 缺点是调制器需要低温(≈-50℃)的环境, 因而需要额外的冷却设备, 增加仪器的运行成本。

调制器的上述特点要求样品在第二根柱中必须实现快速分离, 因此检测器的响应速度应非常快, 数据处理器的采集速度至少应是100Hz^[1, 3], 与此匹配的检测器包括FID、ECD、TOF-MS等, 其中飞行时

质谱 (TOF-MS) 扫描速度快 (≥ 100 次/秒), 能提供样品质谱结构信息, 增强定性能力, 是目前GC×GC最理想的检测器^[9]。

3 技术特点

3.1 正交分离为多组分复杂样品的分离提供了可能

依据色谱的基础理论, 一次分离中单峰的数目不超过峰容量的18%。为获得理想的分辨率, 要求色谱柱的峰容量和理论塔板数成指数增长, 对于复杂的多组分样品, 传统的一维毛细管色谱往往力不从心。

为此, 人们用多维色谱的方法来解决复杂样品带来的分辨率问题。在多维分离中, 系统的分辨率很大程度上取决于这些维间分离机理的差异; 当它们之间没有关联, 也即相互问正交时, 系统可获得最高的分辨率^[10]。GC+GC采用中心切割法来分离第一维馏分中感兴趣的部分, 样品中的其他组分则被放空, 如需分离多个馏分, 则要多次中心切割, 因而不是一项全分离技术。由于馏分从第一柱流出后峰已被展宽, 直接进到第二维进行分离, 第二柱的分辨率严重受损。这种方法没有完全利用二维气相色谱的峰容量, 系统总峰容量仅为双柱峰容量之和。全二维气相色谱((xxGC)把分离机理不同而又互相独立的两支色谱柱通过调制器串联起来, 提供了一个真正的正交分离系统, 样品组分在两维上的保留时间是相互独立的, 得到的色谱图是正交的, 峰容量为两支色谱柱各自峰容量的乘积, 远远高于GC+GC系统, 这为复杂样品的分离提供了强有力的技术支持^[11]。

3.2 分辨率与灵敏度

如前所述, 全二维气相色谱提供了真正的正交分离系统, 有效提高了系统的峰容量, 改善了分辨率, 系统分辨率为两支色谱柱各自分辨率平方和的平方根^[4, 12]。馏分流到第一根柱后被调制器浓缩, 提高了其在检测器上的浓度, 同时, 调制器的聚焦作用提高了峰的信噪比(S/N), 并使组分在第二维上的峰宽减小, 提高了柱2的柱效, 因而提高检测的灵敏度, 可比通常的一维色谱提高20—50倍。另外, 由于仪器的高分辨率和高灵敏度, 对复杂样品更容易得到相对满意的分离, 因而大大了分析工作的效率, 一个方法可以覆盖原来要几个ASTH方法才能完成的任务^[13]。

3.3 定性与定量分析

全二维气相色谱卓越的分离能力使样品中大多数组分可实现基线分离, 减少了干扰; 在三维谱图中, 样品中每一个组分峰都有两个保留值, 更容易识别; 对于二维的分离机制具有类似性质的化合物会在二维平面中聚为一族, 其中一个峰相对于同族的其他成员来说, 在每次运行中其位置是稳定的。这些使谱峰定性的可靠性大大增强, 对区分样品中结构相似的组分及痕量成分的定性分析尤为重要。

TOF-MS的快速数据采集能力结合全二维气相的高分辨率和高灵敏度使得到的定性信息丰富准确, 数据处理软件将所有定性信息自动处理生成峰表(peak table), 其中包含了所识别峰的所有结构信息。在此基础上, 可利用样品组分的色谱保留规律对峰表进行进一步的确认。由于全二维的分离机制是正交的, 如选择合适的操作条件, 具有相似官能团的同系物会在二维平面上呈带状分布, 而同分异构体则在带的两边呈“瓦片效应”分布, 这种二维“结构谱图”有助于谱峰结构的定性^[14]。

尽管全二维气相的分离能力较传统方法有显著提高, 但复杂样品分析中的共流现象仍在所难免。对此, 自动重叠峰解析(overlapped peak deconvolution)软件可以很方便地帮助共流峰的分辨^[15]。但作者个人以为, 这种处理仍要以共流组分在共流峰中有一定的分离为前提, 且分离程度越高, 处理结果越可靠。如果可能, 应尽量通过改变实验条件来改善分离。因为, 毕竟这种结果是通过计算得到的, 对于共流峰的定性, 应持慎重态度。

全二维气相色谱得到的是以一维、二维上的保留时间及信号强度为坐标的三维谱图, 以峰体积作为定量基础, 因而, 基平面的扣除准确与否将直接影响定量的准确性^[16, 17]。路鑫等根据全二维色谱图的特点, 计算各个周期的基线, 利用拉依达检验准则去除离群点, 通过三次样条插值重构获得所有周期的基线值, 有效的扣除了系统漂移, 对全二维色谱图基平面的校准, 提高全二维谱图定量的准确性和重复性有重要参考价值^[18]。

4 应用情况及展望

全二维气相色谱技术自诞生以来, 便表现出分析多组分复杂样品的显著优势。迄今, 应用范围主要包括石油样品、植物精油及环境样品等方面, 应用全二维气相色谱技术分析中国名优白酒、中草药成分等工作也正被越来越多的人关注^[11-13, 19, 20]。

全二维气相色谱技术在烟草行业中的应用目前还很少。路鑫、赵明月、蔡君兰等利用该技术对主流烟气冷凝物进行分析, 共识别出信噪比大于100的峰3716个, 使烟气中的化学成分由5289种增至6618种^[21-24], 初步显示出其在烟草化学分析方面的应用潜力。由于烟叶及烟气成分十分复杂, 除挥发性、半

挥发性成分外,还有大分子、高分子等难挥发性成分及热不稳定成分,传统的一维分析得到的谱图中峰的重叠和包埋现象十分严重,人们很难从一次分析的结果中得到样品的全部信息。为了对其中感兴趣的部分进行深入研究,只能通过摸索不同的前处理方法将样品组分为地分为若干“段”,再利用不同的分析方法进行分析。这样不仅增加了样品分析的工作量,而且不同方法在分析原理、仪器系统误差、检测器灵敏度、样品回收率等方面都存在差别,另外,在对样品组分进行分“段”时,总有组分遗漏和重复的问题,这些使得不同方法得到的结果很难形成一个统一的整体,因而难以对样品有全面的了解。

多维技术的发展可望改善这种局面。一方面,现有的全二维气相色谱技术还需不断完善。如通过柱系统的改进或增加系统分离维数,进一步增大柱峰容量,提高分辨率;通过调制器的改进,扩展分析的样品范围;开发全二维气相色谱与选择性检测器的联用技术,以减少烟草分析的样品前处理工作,提高工作效率等。另一方面,其它多维色谱技术,如二维高效液相色谱(HPLC×HPLC,阳离子交换色谱×大小排阻色谱,阳离子交换色谱×反相色谱)、二维毛细管电泳(CE×CE,等点聚焦×凝胶电泳)、高效液相色谱×毛细管电泳(HPLC×CE)的发展及其在烟草行业的应用也值得期待。

总的看来,全二维气相色谱技术还很年轻,迄今比较成熟的商品化仪器只有一家,相关的研究工作仍待进一步深入,在烟草行业中的发展应用有待今后的实践中探索。但由于全二维气相色谱技术具有高峰容量和高分辨率,它的技术优势正在被人们所认识,其应用领域也在逐渐拓宽。有理由相信,随着该技术的不断发展和完善,它在复杂体系的样品分离分析中会占有越来越重要的地位,在烟草行业会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1]Gerhard Schomburg. Two dimensional gas chromatography: principles, instruction, methods. Journal of Chromatography A, 1995,703:309-325.
- [2]Xin Lu, Hongwei Kong, Haifeng Li, et al., Resolution prediction and optimization of temperature programme incomprehensive two-dimensional gas chromatography. Journal of Chromatography A, 2005, 1086: 107 - 114
- [3]Shellie R, Marriott P, Morrison P. Concepts and preliminary observations on the triple dimensional analysis of complex volatile samples by using GC×GC TOF/MS. Anal. Chem., 2001,73:1336-1344
- [4]鹿洪亮, 赵明月, 刘惠民, 薄云川, 全二维气相色谱/质谱的原理及应用综述,《烟草科技》, 2005年, 第3期, 22-25页
- [5]许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展. 色谱, 2001, 19(2):132-136
- [6]Dalluge J, Beens J, U.A.Th.Brinkman. Comprehensive two dimensional gas chromatography:a powerful and versatile analytical tool. Journal of Chromatography A, 2003,1000:69-108
- [7]Dalluge J. Unravelling. the composition of very complex samples by comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2002, 974:169-184
- [8]Phillips J B, Beens J. Comprehensive two dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions. Journal of Chromatography A, 1999,856:331-347
- [9]Shukui Zhu, Xin Lu, Jun Xing, et al., Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of tobacco essential oils Analytica Chimica Acta 545 (2005) 224 - 231
- [10]Santos F J, Galceran M T. Modern developments in gas chromatography mass spectrometry based environmental analysis. J Chromatogr. A, 2003,1000:125-151
- [11]花瑞香, 阮春海, 王京华, 全二维气相色谱法用于不同石油馏分的族组成分布研究 化学学报, 2002, 60 (12) : 2185-2191
- [12]Marriott P J, Shellie R, Cornwell C. Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. J Chromatogr. A, 2001,936:1-22.
- [13]阮春海, 叶芬, 孔宏伟, 等, 石油样品全二维气相色谱分析的分离特性, 分析化学, 2002, 30 (5) :548-551

- [14]Shellie R, Luigui Mondello. Characterisation of lavender essential oils by using gas chromatography mass spectrometry with correlation of linear retention indices and comparison with comprehensive two dimensional gas chromatography[J]. J Chromatogr. A, 2002, 970:225-234
- [15]Hongwei Kong, Fen Ye, Xin Lu et al., Deconvolution of overlapped peaks based on the exponentially modified Gaussian model in comprehensive two-dimensional gas chromatography Journal of Chromatography A, 2005, 1086 : 160 - 164
- [16]Reichenbach S E. Image background removal in comprehensive two dimensional gas chromatography. J Chromatogr. A, 2003, 985:47-56
- [17]Shukui Zhu, Xin Lu, Li Dong, et al., Quantitative determination of compounds in tobacco essential oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2005, 1086 :107 - 114
- [18]孔宏伟 路鑫 阮春海 等, 全二维气相色谱谱图基线校正方法的研究, 分析化学, 2003, 31 (4) : 409-413
- [19]路鑫, 武建芳, 吴建华, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于柴油组成的研究. 广石化科技, 2001, 3:34-38
- [20]花瑞香, 王京华, 全二维气相色谱技术在石化领域的应用, 色谱, 2004, 22(1):5-11
- [21]Lu Xin, Cai Junlan. Analysis of cigarette smoke condensates by comprehensive two dimensional gas [22]chromatography/time of flight mass spectrometry part 1:acidic fraction. Anal. Chem., 2003, 75:4441-4451
- [23]Lu Xin, Zhao Mingyue, Kong Hongwei, et al., Characterization of cigarette smoke condensates by comprehensive two dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrometry(GC×GC TOF/MS) part 1: basic fraction. J Sep. Sci. , 2004, 27:101-109
- [24]路鑫, 蔡君兰, 武建芳, 等, 全二维气相色谱4 飞行时间质谱用于卷烟主流烟气中酚类化合物的表征, 化学学报, 2004, 62 (8) : 804-810
- [25]Xin Lu, Mingyue Zhao, Hongwei Kong et al., Characterization of complex hydrocarbons in cigarette smoke condensate by gas chromatography-mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography-time -of-flight mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2004, 1043: 265 - 273

【打印】 【关闭】

Copyright 2004 <http://www.tobacco.org.cn/> Inc. All rights reserved.

版权所有：中国烟草学会