

Discussion on the Differences and Similarities between Gas Chromatography and High Performance Liquid Chromatography

Meng Wang

Yunnan Qianyou Environmental Technology Co., Ltd., Kunming, Yunnan, 650000, China

Abstract

Industrial development has promoted the progress of human civilization and continuously improved people's living standards, but it has also caused serious damage to the environment. Human survival depends on the environment, and protecting the environment is protecting the future of humanity. Environmental monitoring is an indispensable part of environmental protection work, and in the diverse environmental monitoring equipment, gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC) play important roles in the detection of organic pollutants. The paper elaborates on the similarities and differences between GC and HPLC from multiple aspects such as principle, scope of application, instrument composition and structure, qualitative and quantitative analysis.

Keywords

chromatography; gas chromatography; high-performance liquid chromatography; similarities and differences

浅述气相色谱仪和高效液相色谱仪的异同点

王萌

云南乾佑环境科技有限公司, 中国 · 云南 昆明 650000

摘 要

工业发展推动了人类文明的进步,也不断提高了人们的生活水平,但是也对环境造成了严重的破坏。人类的生存依赖于环境,保护环境就是在保护人类的未来。环境监测是环境保护工作中不可缺少的一部分,而在多样化的环境监测设备中,对于有机污染物的检测,气相色谱仪(GC)和高效液相色谱仪(HPLC)担当着重要的角色。论文从原理、适用范围、仪器组成结构、定性定量等多个方面阐述了GC和HPLC的异同点。

关键词

色谱法; 气相色谱仪; 高效液相色谱仪; 异同点

1 引言

气相色谱法和高效液相色谱法同属于色谱法(又称层析),是一种高效的对物质进行定性、定量的分离分析检测技术,具有选择性高、分离效率高、灵敏度高、分析速度快等特点,在环境监测、食品检测、有机化学、药品等领域有着广泛的应用^[1]。GC和HPLC同属于色谱仪,但是两者却有着许多不同。

2 原理

混合物经进样口注入流动相中后,在通过色谱柱时,与柱中的固定相发生吸附、分配、交换等作用,由于混合物中各组分的物理、化学性质和结构上的不同,其与固定相发

生作用的大小、强弱也不同,在流动相的带动下,各组分在固定相中滞留的时间产生了差异,从而使混合物中各组分按一定顺序从色谱柱中流出,然后由检测器对各组分进行检测^[1-3]。

3 适用范围

GC适于分析易气化、热稳定性好、中小分子量和沸点较低的化合物,这类化合物占到有机物的15%~20%。HPLC不受样品挥发性、热稳定性及相对分子质量大小的限制,只需把样品制成溶液即可,非常适用于分析高沸点、大分子、强极性和热稳定性差的化合物^[1],用途广泛,能够分析80%~85%的有机物。HPLC比GC的分析范围更广。

4 组成结构

GC主要由气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测系统、数据记录处理系统组成^[3]。HPLC主要由高压输

【作者简介】王萌(1992-),男,壮族,中国云南红河人,本科,助理工程师,从事生态环境监测研究。

液系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测系统、数据记录处理系统组成^[1]。

4.1 气路系统、高压输液系统及流动相

气路系统包括气源、气体净化器、气路控制系统。GC以气体作为流动相,一般只要没有腐蚀性,且不干扰样品分析的气体都可以作流动相。常用的流动性有氮气、氢气、氦气、氩气等,空气一般作为助燃气,流动相的选择主要是根据色谱柱和检测器的特性来决定。气源主要由市售钢瓶气、气体发生器、空气压缩机等途径获取。流动相的流速、纯度对色谱柱的分离效能、检测器的灵敏度均有很大影响,使用气体净化器可除去流动相中的水、氧等不利的杂质。气路控制系统的作用是将流动相及辅助气进行稳压、稳流及调速、调压,以满足气相色谱分析的要求。

高压输液系统一般包括储液器、过滤器、高压输液泵等。储液器可选不锈钢、玻璃、聚四氟乙烯或聚醚醚酮塑料等材料,容积在0.5~2.0L。所有流动相需经过滤并脱气后,才能装入储液瓶中使用。过滤器用于拦截细小的机械碎片和落入到流动相中的颗粒等杂质,以避免损坏高压泵和色谱柱。高压输液泵是HPLC的关键部件,其作用是精准控制流动相的混合比例以及流速,为HPLC输送等度洗脱和梯度洗脱所需的流动相。HPLC以液体作为流动相,常用流动相有纯水、甲醇、乙腈、异丙醇、烷烃、四氢呋喃等。在一些分析中,可在流动相中加入缓冲液,来起到调节pH、防止样品解离、便于分析、改善峰型、提高样品保留值的重现性等作用。

GC使用的流动相纯度需99.999%及以上,HPLC使用的流动相纯度需是色谱纯级别及以上。

4.2 进样系统及进样方式

进样系统是样品进入到仪器中的通道,其作用是把样品快速、定量、准确地加入分析系统中。进样量的准确性和精密性将对检测结果的准确度和精密度产生直接的影响^[2]。

注入GC里的样品可以是气态或液态物质,但液体样品注入进样口后,需要在气化室中被高温气化后,才能进行分析。GC进样方式从人工参与度可分为手动、半自动和全自动进样;由进样器和分析方法的不同可以分为直接进样、溶剂萃取(解吸)进样、顶空进样、一次或二次热解吸进样、吹扫捕集进样等。直接进样、顶空进样、热解吸进样、吹扫捕集进样等进样方式可以有效避免烦琐的前处理过程,减少人力、物力和试剂耗材的消耗。通过加装毛细管分流/不分流进样器附件,可以实现分流/不分流进样,分流进样可以提高分离度、改善峰型、减少拖尾、避免高浓度样品对分析系统的污染等。也可以配备带定量环的六通阀实现定量进样。不同的样品和分析方法所使用的进样方式也不同。

HPLC检测的待测物需要制成溶液,不需要气化室对样品进行气化,因此进样系统中也不需有温控系统。进样方式可分为手动进样和自动进样。手动进样又有进样针定量和填满定量环两种进样方式,但都要通过高压六通阀来实现样品

注入和流路的切换。通过进样针定量进样时,进样量最多为定量环体积的一半;通过填满定量环进样时,进样量需为定量环容积的3~5倍。进样器的清洗液需和流动相或者待测物的溶剂为同一物质,以免清洗不干净或者与流动相不相容,对检测结果产生干扰。

进样针的选择:斜面(细尖)进样针有助于穿透隔垫,用于GC手动进样;平头(平尖)进样针用于HPLC手动进样;圆锥形(锥形针头)进样针用于自动进样器通用进样针;侧孔(圆锥形针头,一侧带孔)用于顶空进样器进样。

4.3 分离系统及色谱柱

分离系统是色谱仪的心脏部分,其作用是把样品中的各个组分分离开来,而分离系统的核心部件是色谱柱,组分能否分开,关键在于色谱柱。色谱柱的分离效果除了与柱长、柱径和柱形有关外,还与所选用固定相、柱填料的制备技术以及分析条件等许多因素有关。

气相色谱柱主要有两类:填充柱和毛细管柱。填充柱由不锈钢或玻璃材质制成,内装固定相,一般内径为2~4mm,长1~3m,填充柱的形状有U形和螺旋形两种。毛细管柱材质为玻璃或石英,长度通常为几米到几十米,内径一般为0.2~0.53mm,绕成直径20cm左右的环状以便安装使用。一般将毛细管柱分为四种类型:壁涂开管柱、载体涂渍开管柱、交联毛细管柱和多孔层开管柱。按极性强弱可以分为:非极性柱、弱极性柱,中等极性柱和强极性柱^[3]。

液相色谱柱长度通常为几十到几百毫米,内径为2~5mm,柱内固定相直径为3~10 μm ,由优质不锈钢、厚壁玻璃管或钛合金等材质制成,分为正相色谱柱和反相色谱柱。正相色谱法:流动相极性小于固定相极性,适用于不溶于水、易于水解、亲脂和异构体混合物等样品的分离;反相色谱法:流动相极性大于固定相极性,适用于能溶于水、非极性或弱极性的有机混合物的分离。常用的正相色谱柱有氰基柱、氨基柱、二醇基柱等;反相色谱柱有C18、C8、C4、氰基柱等。氰基柱既可以做正相柱,也可以做反相柱。在色谱柱前加装保护柱,可以防止吸附性强的杂质对色谱柱污染,从而延长色谱柱的寿命。

4.4 温控系统及温度的影响

温度是GC的重要分析参数之一,它直接影响着气化室的气化效果、色谱柱的选择性和分离度、样品保留时间、检测器的基线稳定性以及分析系统的洁净性。气化室、柱箱、检测室都有独立的控温装置。气化室温度要能保证液体样品瞬间气化以及样品不附着。柱温是色谱柱分离时的重要参数之一,需要温控装置提供不同的温度,色谱柱才能有效地对组分进行分离。柱温需根据样品和固定液所允许的温度范围来选择,温控分为恒温 and 程序升温两种方式,程序升温可以提高色谱柱的分离能力,有效地分离复杂组分。控温准确度将影响检测结果的准确度和精密度。

HPLC的温控主要是对色谱柱的恒温控制,柱温变化,

会导致保留时间的漂移。改变柱温可提高一定的分离效率,对于高分子化合物和粘度大的样品,分析时柱温须高于室温;对具有生物活性的生物分子,分析时柱温要低于室温,防止活性成分失活;也可以利用柱切换,使两根色谱柱在不同温度下运行,以实现多组分的完全分离。液相色谱柱的工作温度一般为几十度,不会像气相色谱柱一样升到几百度,分析过程中一直保持恒定。

GC的恒温、程序升温与HPLC的等度、梯度洗脱有着相似性,一个控制温度变化,一个控制流动相间的比例变化。除了仪器自身的温控系统外,实验室温度的稳定也很重要,环境温度过高或过低,都不利于温度控制,会使得色谱柱不能及时平衡到所需的温度。

4.5 检测系统及常用检测器

被测组分经色谱柱分离后,人肉眼无法识别,检测系统就是实时将流动相中各组分的含量转换为可测的信号,且信号的大小与组分的含量成正比。

4.5.1 GC 检测器

常用的GC检测器及适用范围:氢火焰离子化检测器(FID)用于微量有机物分析;热导检测器(TCD)用于常量、半微量分析,有机、无机物均有响应;电子捕获检测器(ECD)用于有机氯农药残留分析;火焰光度检测器(FPD)用于有机磷、硫化物的微量分析;氮磷检测器(NPD)用于有机磷、含氮化合物的微量分析;催化燃烧检测器(CCD)用于对可燃性气体及化合物的微量分析;光离子化检测器(PID)多用于对有毒有害物质的痕量分析,也可做常量分析^[4]。

4.5.2 HPLC 检测器

紫外吸收检测器(UV)是目前HPLC应用最广泛的检测器,其工作原理是朗伯—比尔定律。灵敏度高,线性范围宽,对流速和温度变化不敏感,可用于梯度洗脱分离。

光电二极管阵列检测器(PDAD),是一种新型的光吸收检测器。它采集到的是保留时间、波长和吸收值的三维色谱图,为定性、定量分析提供更丰富的信息,从而可以迅速决定具有最佳选择性和灵敏度的波长。

荧光检测器(FLD)是一种高灵敏度、有选择性的检测器,可检测能产生荧光的化合物,也可用于检测经过衍生后可发荧光的物质。在痕量和超痕量分析中有着广泛应用。灵敏度比UV高2个数量级左右,但线性范围不如UV宽。

示差折光检测器(RID)是一种通用的浓度型检测器,对所有溶质都有响应。只要样品组分与流动相的折光指数不同,就可被检测,二者相差愈大,灵敏度愈高。

4.6 数据记录处理系统

数据记录与处理系统是色谱分析中非常重要的部分,也常称为色谱工作站,数据处理的准确性直接影响到最后结果的准确性。色谱工作站通过计算机控制,既可以对检测数据进行采集、存储、显示、自动定性定量分析和打印,又可

修改、保存和调用色谱系统的参数以及对色谱各系统进行自动控制,大大缩减了实验人员的工作量。色谱工作站是操作人员和色谱仪的互动平台,GC和HPLC都可通过工作站实现对其的控制。

5 定性定量

5.1 定性

GC和HPLC定性方法有保留时间定性、峰高增量定性、利用双色谱系统定性、碳数规律定性、沸点规律定性和文献保留值定性等方法。两种仪器的定性能力都较差,且相同保留时间的并不一定是同一种物质,所以用于对完全未知的组分做定性时非常困难。可与质谱仪(MS)联用可以提高定性能力^[5],因GC采用气体作为流动相的特性,使得GC比HPLC更容易实现与MS的联用。

5.2 定量

GC和HPLC定量方法有面积百分比法、归一化法、外标法、内标法和标准加入法。两种仪器都有一次分离并定性定量几种到几十种组分的能力,都以色谱图的峰高或峰面积作为定量的依据,常见的分析方法中,多选用峰面积定量。

6 其他异同点

通常GC比HPLC的分析时间更短,在流动相的使用成本上GC更低。现在HPLC多以实现模块化,更方便搬运、组装、修理维护、后期功能升级等;GC在使用毛细管柱分析时,柱流量较小,需在色谱柱后增加尾气吹气,来保证检测器的灵敏度和消除死体积的柱外效应。使用填充柱时,一般不需要尾气吹气。

7 结语

GC和HPLC虽然同属于色谱仪,但各有优缺点,适用范围和使用方式等也不同。检测不同的组分时,需要合理地选用仪器、进样方式、色谱柱、检测器等。两用仪器都有着很强的定量能力,但是定性能力却不足,都不能直接对物质进行定性。对于定性能力的不足,都可以与质谱仪联用^[5],提高其定性能力。

参考文献

- [1] 张红印,马丽卿.GC与HPLC法的比较及应用[J].肉类工业,2000(10):38-39.
- [2] 李丽萍.气相色谱技术在环境监测中的应用分析[J].中国科技信息,2021(Z1):122-123.
- [3] 厉昌海,林隆海.关于气相色谱仪原理组成及使用的思考[J].现代制造技术与装备,2016(1):29.
- [4] 于东召,胡媛媛,宛阳,等.HPLC在水环境监测中的应用[J].皮革制作与环保科技,2023,4(5):19-21.
- [5] 何勇.水环境监测中色谱—质谱技术的运用[J].科技视界,2019(11):39-40.