

气相色谱衬管选择指南

关键词

衬管，聚焦

摘要

在将液体样品变成气体后传输至 GC 色谱柱的过程中，衬管起着非常重要的作用。要从纷繁复杂的各种选择中选出最合适的衬管并不简单。不过随着人们对衬管功能了解的日益加深，此选择过程可被简化，从而确保色谱峰形，优化方法稳健性。

简介

在新 GC 方法的开发过程中，由于有许多其他参数需要加以考虑，所以衬管选择往往会被忽略。衬管选择不当会导致分离不佳，而我们可能将这种现象错误地归因于系统的其它部件，从而浪费掉宝贵的故障排查时间。

衬管在 GC 系统中的作用在于形成注入样品并对其进行加热的容器。衬管应确保样品快速、均匀汽化并以紧密条带形式有效传输至 GC 色谱柱头。在这一操作过程中，应确保在分析物和衬管壁之间无次级相互作用。一般来说，如果样品无法在色谱柱中有效传输，您便会观察到峰拖尾或峰分裂等现象。对于 PTV 或不分流进样来说，情况并非如此，因为样品传输的时间较长。采用这些进样技术的目的在于以窄带的形式（而非整个样品）将各目标分析物传输至色谱柱中。

由于样品的物理和化学特性、进样技术、进样量、气体流速以及入口温度存在差异，因此需要使用各种不同的衬管。我们应选择合适的衬管，使样品以液相形态有效传输至色谱柱中。

本选择指南详述了主要的衬管类型，阐述了其各自的优缺点，描述了针对某一特定应用领域选择合适衬管的过程。



内径

选择衬管时，首要考虑参数为样品所产生的蒸汽量。将样品引入加热的衬管中时，其体积会在汽化期间大幅增加。样品膨胀量取决于所用溶剂类型、入口温度以及衬管内压。

衬管容量必须足够容纳气态样品。如果衬管直径过小，样品膨胀量会超出衬管容量。样品会通过隔垫吹扫气流和分流管线损失掉，在样品传输至色谱柱的过程中出现中断。这种现象很可能被视为峰拖尾和峰区域重现性较差。

如果衬管的直径过大，死体积便会较大，从而导致样品传输时间延长，出现峰拖尾。FocusLiner™（在下文详述）中的石英棉填充物可有效防止扩散。

按照附录 A 中的计算方法，可以很容易地计算出样品的蒸汽量。下表所示为在不同温度和压力条件下常见 GC 溶剂的蒸汽量。

分流和不分流衬管

确保已选择内径合适的衬管后，接下来要考虑的是采用何种进样类型。Thermo Scientific FOCUS 和 TRACE 仪器针对分流和不分流进样推荐不同的衬管。尽管有特定的分流和不分流衬管可用，但针对 Thermo Scientific TRACE 1300/1310 和某些其他制造商的仪器，无需考虑进样类型。

分流衬管通常在底部末端开口（图 1）。这样可以确保分流流量穿过衬管底部，移除部分样品，实现分流进样。您可以阅读 GC 手册，了解色谱柱的正确插入距离。



图 1: Thermo Scientific 分流衬管 5 mm × 105 mm

不分流衬管底部通常呈锥形（图 2），色谱柱往往插入锥形中。在分流进样期间，此结构有助于将样品呈漏斗形引入色谱柱中，并当分流流量偏离时，尽量减少样品与入口活性金属组件的接触。您可以阅读 GC 仪器手册，了解色谱柱的正确插入距离。



图 2: Thermo Scientific 不分流衬管 5 mm × 105mm

图 3 所示为在烷烃样品的不分流进样中使用不分流衬管和分流衬管的对照图。注意选用错误的（分流）衬管类型是如何对早期洗脱（易挥发）化合物的色谱峰形和高度产生严重影响的。造成这种影响的原因在于，使用易挥发化合物时，样品传输至色谱柱中的效果不佳。不分流衬管中的锥形结构有助于样品呈漏斗形被引入色谱柱中。如果安装的是分流衬管，而未出现这种情况，则是由于样品传输时间较长而导致了峰拖尾。

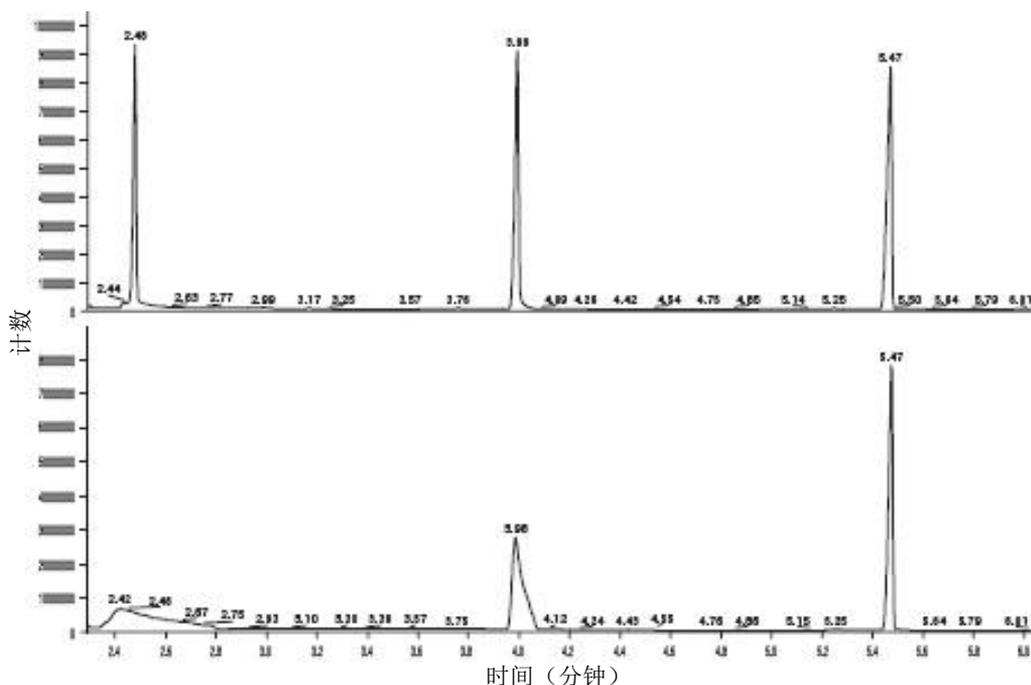


图 3: 在分流模式下使用错误衬管的影响（正构烷烃）。顶部色谱图、不分流（正确）衬管、底部色谱图分流（不正确）衬管。

填充衬管

根据适当的进样技术选择了衬管之后，最后需要考虑的问题就是使用填充衬管还是非填充衬管。

有两种衬管可供使用，一种是填充失活石英棉的衬管，即 **FocusLiner**；另一种是不含石英棉的衬管。针对分流和不分流进样，**FocusLiner** 既可带锥形结构也可不带。对于大多数方法来说，建议使用 **FocusLiner**，因为使用 **FocusLiner** 可以产生良好的色谱峰形和出色的进样重现性，而且低沸点或高沸点歧视效应较小。

汽化过程的第一步便是液体样品形成气溶胶，由于进样器的温度较高，气溶胶随后会变成气态。如果气溶胶在进入色谱柱前已变成气态，则样品传输效果较差。当将样品注入 **FocusLiner** 中时，样品会在石英棉填充物上沉积，增加汽化的表面积，确保样品在到达色谱柱前已完全汽化。汽化效果的改善可形成更多的可重现进样，减少沸点歧视效应。

石英棉在衬管中的位置适当也可促进样品传输。石英棉的位置应确保进样针进入填充物中并注入填充物内部，或进样针针头停留在填充物上方并注入填充物上方（见图 4）。进样针注入填充物内部的优点在于，随着进样针的移动，针头可被擦拭干净，清除上面形成的液滴，从而提高进样重现性。

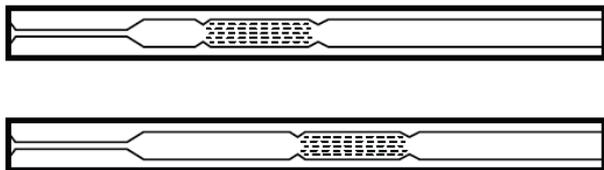


图 4: Thermo Scientific 不分流 FocusLiners 示例 (5 × 105 mm)，注意石英棉填充物的不同位置。

如果分析中的样品含有固体颗粒，则石英棉会截留这些颗粒，防止其污染或堵塞色谱柱。不过，在后续进样中，这些截留的颗粒会被视为携带物。

当插入进样针时，为了防止石英棉移动，使用挡板固定 Thermo Scientific FocusLiners 的填充物。在衬管的整个使用寿命周期内，便会产生更多的可重现进样。

由于 **FocusLiner** 的活性没有手工填充衬管的活性高，所以其不适用于活性较高的化合物的分析，而 **CarboFrit** 衬管（见下文）则较为适用。

无填充衬管

无填充衬管比 **FocusLiner** 便宜，可清洗后反复使用。但清洗衬管会增加衬管内的活性，导致其性能退化，所以通常不建议清洗衬管。

无填充衬管的低沸点和高沸点歧视效应较大。可将其视为低进样重现性。

分析活性较高的样品时（如一些农药），无填充衬管会显示出其相对于 **FocusLiner** 的优势。因为石英棉填充物会增加此类化合物的活性，形成分解产物。

其他衬管类型

锥形衬管

锥形衬管在末端缩窄，适用于 **TRACE 1300/1310** 仪器和其他制造商的仪器（针对分流和不分流进样，这些仪器中许多都无需使用不同衬管）。锥形可在衬管两端或仅在一端（见图 5 和图 6）。衬管底部呈锥形的优势在于可防止样品与入口底部密封件接触，从而降低活性化合物的活性。双锥形结构（顶部和底部）可保留蒸汽云，防止样品从衬管顶部损失或随吹扫气流排出。

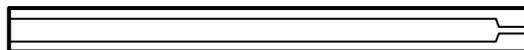


图 5: 适用于 **TRACE 1300/1310** 和 **Agilent** 分流/不分流入口的 **Thermo Scientific** 衬管，内部尺寸为 4 × 78.5 mm 的单锥形 (P/N453A1345)。

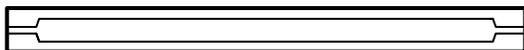


图 6: 适用于 **TRACE 1300/1310** 和 **Agilent** 分流/不分流入口 **Thermo Scientific** 衬管，内部尺寸为 4 × 78.5 mm 的双锥形 (P/N453A1355)。

以上两种锥形衬管均可降低高沸点歧视效应，但仍会产生低沸点歧视效应。使用 **FocusLiner** 既可降低高沸点歧视效应又可降低低沸点歧视效应。

Siltek 涂层衬管

Siltek 衬管适合与活性较强的化合物（如农药）一同使用。相比于正常的去活过程，**Siltek** 衬管具有惰性更高的表面，在不稳定化合物（如异狄氏剂）分析中尤其有效。这些衬管对于分流和不分流样式均适用。

CarboFrit 衬管

CarboFrit 衬管具有与 **FocusLiner** 相同的优势，但其具有更高的惰性和温度稳定性，而且还有 **Siltek** 涂层，故可与极不稳定的化合物一同使用。

挡板型 PTV 衬管

针对 PTV 入口，可使用挡板型衬管。利用挡板可形成湍流，促进样品在入口处混合，提高进样重现性。但使用挡板衬管时可能出现不完全汽化，故不适用于高沸点样品。



图 7: 配有 3 块内部尺寸为 1 x 120 mm 的挡板的 Thermo Scientific PTV 衬管 (P/N45352062)。

柱头 (OC) 进样用 PTV Silcosteel 衬管

使用这些衬管可实现相似 OC 进样。将色谱柱 (内径为 0.53 mm) 插入衬管中，直至色谱柱到达衬管中的缩窄处，然后通过注入样品的衬管将进样针导入色谱柱中。在整个过程中，样品不与衬管接触，且所有样品均进入色谱柱。

进行模拟蒸馏分析时，通常使用这些衬管。

附录 A

计算蒸汽量

溶剂产生的蒸汽量取决于温度、压力和注入溶剂量。要计算样品产生的蒸汽量，可使用以下理想气体方程：

$$\text{蒸汽量 (mL)} = \frac{(V \times D / MW) \times R \times T}{P_a + P_i} \times 1\,000\,000$$

式中：

- V = 样品容量 (mL)
- D = 溶剂密度 (g/mL@20°C)
- MW = 溶剂的相对分子质量 (Da)
- R = 玻耳兹曼气体常数 (8.314462)
- T = 入口温度 (°K)
- Pa = 大气压强 (Pa)
- Pi = 入口压力 (Pa)

当温度为 300°C，压力为 66 kPa 时，对于 1µL 的己烷进样，计算公式如下：

$$\begin{aligned} \text{蒸汽量 (mL)} &= \frac{(0.001 \times 0.659/86) \times 8.314462 \times 573}{101325 + 66000} \times 1\,000\,000 \\ &= 0.22 \end{aligned}$$

图 8 所示为在典型流量和入口温度条件下，1µL 常见 GC 溶剂进样的蒸汽量。可将其与图 9 所示的衬管容量进行比较，以针对某一特定应用领域评估正确的衬管类型。

总结

选择衬管时，首要考虑因素为：

- 蒸汽量
- 进样方法 (分流或不分流)

一般来说，使用 FocusLiner 可产生最佳进样重现性和最均匀的色谱峰，提高敏感度，所以此类衬管为首选。

如果使用高度活性化合物，使用直管可减少分解产物，但若观察到不理想的峰形，则考虑使用 Siltek 涂层衬管或 CarboFrit 衬管。

本文附件包括针对 Thermo Scientific TRACE 和 FOCUS 以及 Agilent 仪器的蒸汽量的计算公式和衬管快速选择表。

溶剂	入口压力 (KPa)	入口温度 (°C)				
		100	150	200	250	300
水 (B.P. = 100°C)	66	-	1.17	1.30	1.44	1.58
	83	-	1.06	1.18	1.31	1.43
	105	-	0.95	1.06	1.17	1.28
甲醇 (B.P. = 65°C)	66	-	0.52	0.58	0.64	0.70
	83	-	0.47	0.53	0.58	0.64
	105	-	0.42	0.47	0.52	0.57
乙腈 (B.P. = 82°C)	66	-	0.40	0.45	0.50	0.55
	83	-	0.37	0.41	0.45	0.50
	105	-	0.33	0.37	0.40	0.44
DCM (B.P. = 40°C)	66	0.29	0.33	0.37	0.41	0.44
	83	0.26	0.30	0.33	0.37	0.40
	105	0.23	0.27	0.30	0.33	0.36
乙酸乙酯 (B.P. = 77°C)	66	-	0.21	0.24	0.27	0.29
	83	-	0.20	0.22	0.24	0.26
	105	-	0.17	0.19	0.22	0.24
甲苯 (B.P. = 111°C)	66	-	0.20	0.22	0.24	0.27
	83	-	0.18	0.20	0.22	0.24
	105	-	0.16	0.18	0.20	0.22
戊烷 (B.P. = 36°C)	66	0.16	0.18	0.20	0.23	0.25
	83	0.15	0.17	0.19	0.21	0.22
	105	0.13	0.15	0.17	0.18	0.20
己烷 (B.P. = 69°C)	66	-	0.16	0.18	0.20	0.22
	83	-	0.15	0.16	0.18	0.20
	105	-	0.13	0.15	0.16	0.18

图 8: 不同条件下 GC 溶剂的溶剂蒸汽量 (单位 mL)。

衬管近似容量 (排除挡板和锥形)	
TRACE 和 FOCUS 5 mm I.D. × 105 mm 衬管 =	1.60 mL
TRACE 和 FOCUS 3 mm I.D. × 105 mm 衬管 =	0.74 mL
TRACE 1300/1310 和 Agilent 4 mm I.D. × 78.5 mm =	0.98 mL
TRACE 1300/1310 和 Agilent 2.3mm I.D. × 78.5mm =	0.32 mL
一般不超过衬管总容量的 80%。	

图 9: Thermo Scientific 和 Agilent 衬管的近似容量。

附录 B

针对 Thermo Scientific TRACE 和 FOCUS 仪器的快速衬管选择表

要为使用 SSL 进样器的 Thermo Scientific TRACE 或 FOCUS 仪器选择合适的衬管，其流程图如下：

蒸汽量	< 0.6 mL 3 mm I.D. 衬管	分流进样	中度活性化合物	TRACE/FOCUS P/N 453T1905	
			高度活性化合物	直式 P/N45350031 CarboFrit 分流直式 P/N453T2131	
		不分流进样	中度活性化合物	FocusLiner P/N 453T2999	
			高度活性化合物	直式 P/N45350032 Siltek 涂层直式 P/N453T2121	
		> 0.6 mL 5 mm I.D. 衬管	分流进样	中度活性化合物	FocusLiner P/N 453T1905
				高度活性化合物	直式 P/N45350030 CarboFrit 分流直式 /N453T2131
	不分流进样		中度活性化合物	FocusLiner P/N 453T2999	
			高度活性化合物	直式 P/N45350033 CarboFrit 分流直式 /N453T2130	

美国和加拿大 +1 800 332 3331
 法国 +33 (0)1 60 92 48 34
 德国 +49 (0) 2423 9431 20 或 21
 英国 +44 (0)1928 534110
 日本 +81 3 5826 1615

中国 +86 21 68654588 +86 10 84193588
 +86 20 83145199 800 810 5118
 印度 +91 22 6742 9494 +91 27 1766 2352
 澳大利亚 1 300 735 292 (国内免费电话)
 新西兰 0800 933 966 (国内免费电话)
 所有其它咨询 +44 (0) 1928 534 050

技术支持

北美 +1 800 332 3331
 北美以外国家和地区 +44 (0) 1928 534 440

Thermo
 SCIENTIFIC
 Part of Thermo Fisher Scientific