



The world leader in serving science

Basic of Gas Chromatography

- 如何判斷一個試樣為混合物與否，如為混合物又將如何使各成份分離並分析其結構，對了解試樣的組成是很重要的課題。
- 本次焦點為氣相層析

色層分析法之定義與原理

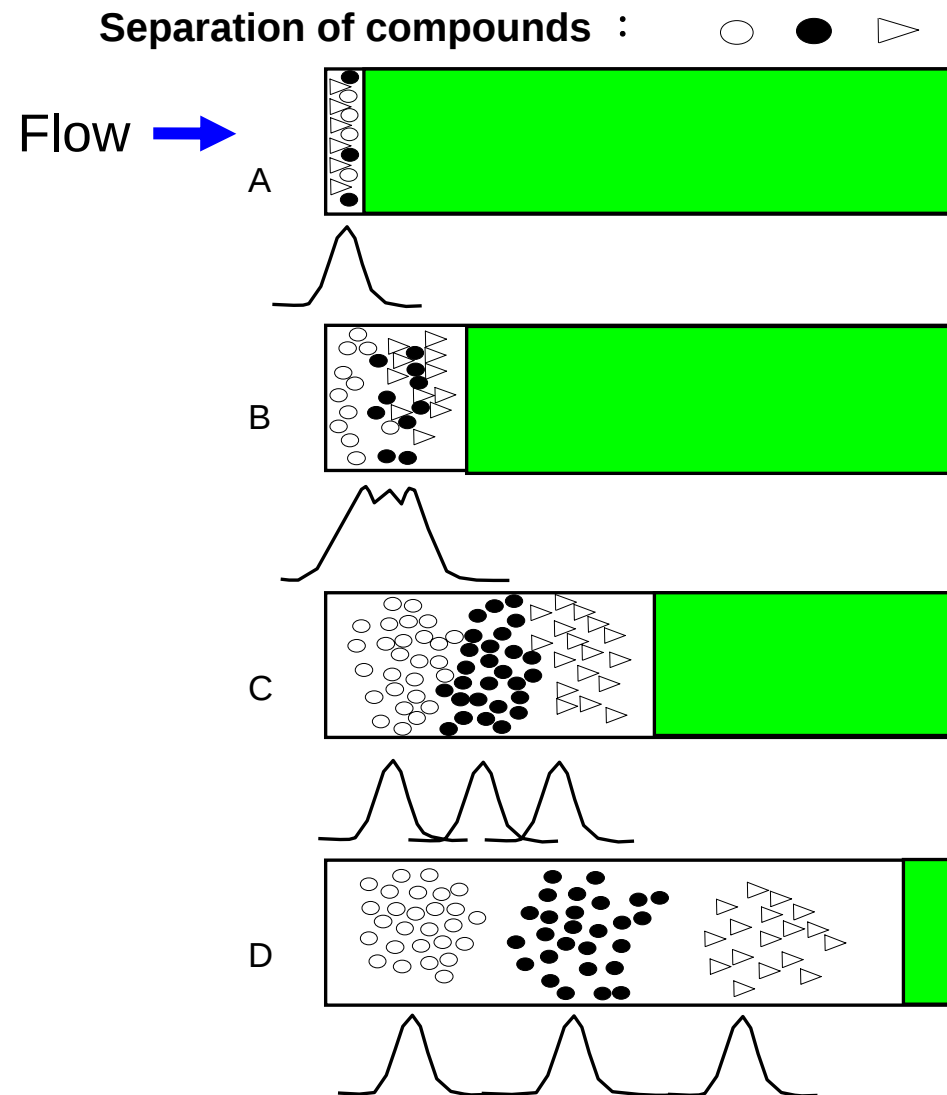
■ 色層分析（**Chromatography**）簡稱層析。

- 係一種分離技術。
- 操作過程：利用含混合物之移動相（mobile phase）流經固定相（stationary phase）。
- 分離機制：
 - 混合物中各成分在固定相和移動相之間的分配係數不同（即親和力不同）。
 - 各成分移動速率不同，而達到分離之目的。
- 化合物與靜相親和力較強，則沖提較慢（即滯留時間長）
- 化合物與移動相的親和力較強，則沖提較快（即滯留時間短）。

色層分析法之發展

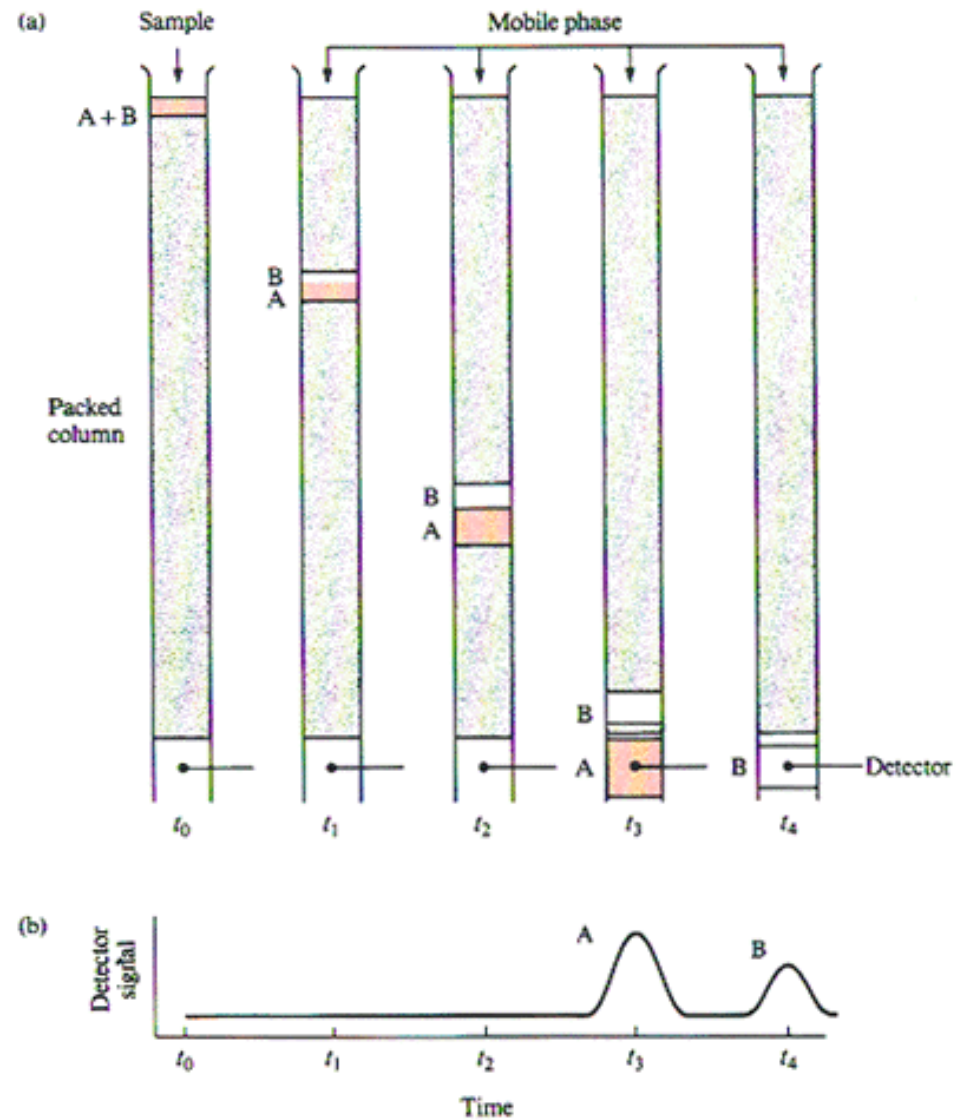
- 20世紀初，Tswett發現當溶有植物萃取液之石油醚倒於內含碳酸鈣顆粒之玻璃管柱，再加入石油醚使其自然流下時，植物色素被分離而於管柱內呈現不同顏色之色帶。
- 氣相層析儀。
- HPLC。
- 離子層析、超臨界流體層析

層析分離示意圖



層析之原理

- t : Retention time
滯留時間



氣相層析儀分析原理

- 將分析物氣化後，藉由載流氣體(carrier gas，如氮，氫，或氦)帶動，通過一分離用的管柱，管柱中充填了固相顆粒，在固相顆粒的表面有一層薄薄的液體，當分析物通過時，一方面載流氣體會推動分析物向前，但固相上的液相薄層又會與分析物有相互吸引的親合性，一個化合物在管柱中分離的速度快慢會因此兩種相反的親合性強弱而定，不同的化合物的親合性可能不同，因此在分析過程中有所差異，導致分離，變換管柱中充填物可造成不同的分離效果。

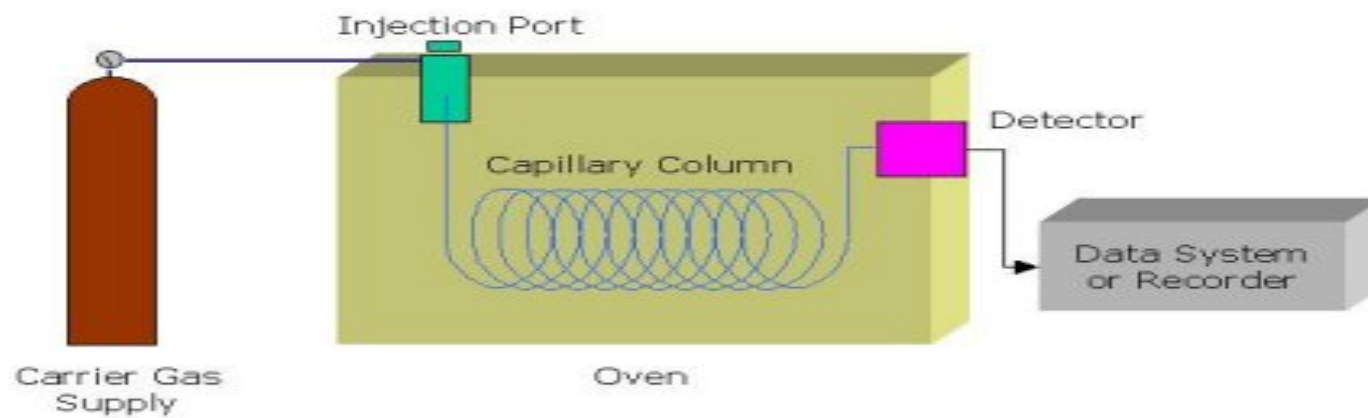
- 氣相層析儀的分離系統為層析管柱，由管柱及裝在其內的固定相所組成。層析管柱是層析儀的心臟，樣品在管柱中進行各成分的分離。
- 層析管柱可由不銹鋼、聚四氯乙烯（鐵氟龍）、玻璃、銅等製成。不銹鋼製成的管柱，其機械強度佳、耐腐蝕、耐溫，在高溫下操作對大部分物質無催化作用。
- 層析管柱可分為填充柱及毛細管柱兩種類型。毛細管柱多用不銹鋼管拉製成螺旋形，柱內徑為 **0.1~0.5 mm**，柱長 **30~300 m**。空心毛細管柱是將固定液直接塗在毛細管的內壁表面。由於毛細管柱的質量傳送阻力小且管柱長，因此其分離效率甚高，分析速率快。

Introduction

- GC 屬於色層分析法的一種，以氣體當作流動相而得名，其分析特點為
 - 高選擇性
 - 高效能
 - 高靈敏度
 - 快速分析
 - GC為分析上的一大利器，廣泛的使用於易揮發的液體及氣體的分析如
 - 藥物
 - 香氣
 - 酒精度
 - 有機酸
- 等皆扮演一重要分析角色。

氣相層析儀分析流程與概念

Gas Chromatograph



氣相層析分析原理

- 移動相：
具推動與沖堤分析物的能力
- 靜(固)相：
依分析物的親合性不同而產生分離效果

移動相: Mobile Phase

Carrier and Detector Support Gases

- Chosen with the consideration of the type of detector used
- Inert
- Dry
- Pure

Using Compressed Gas
Safely

Obtain safety information from your
company's safety department or
from your local gas supplier.

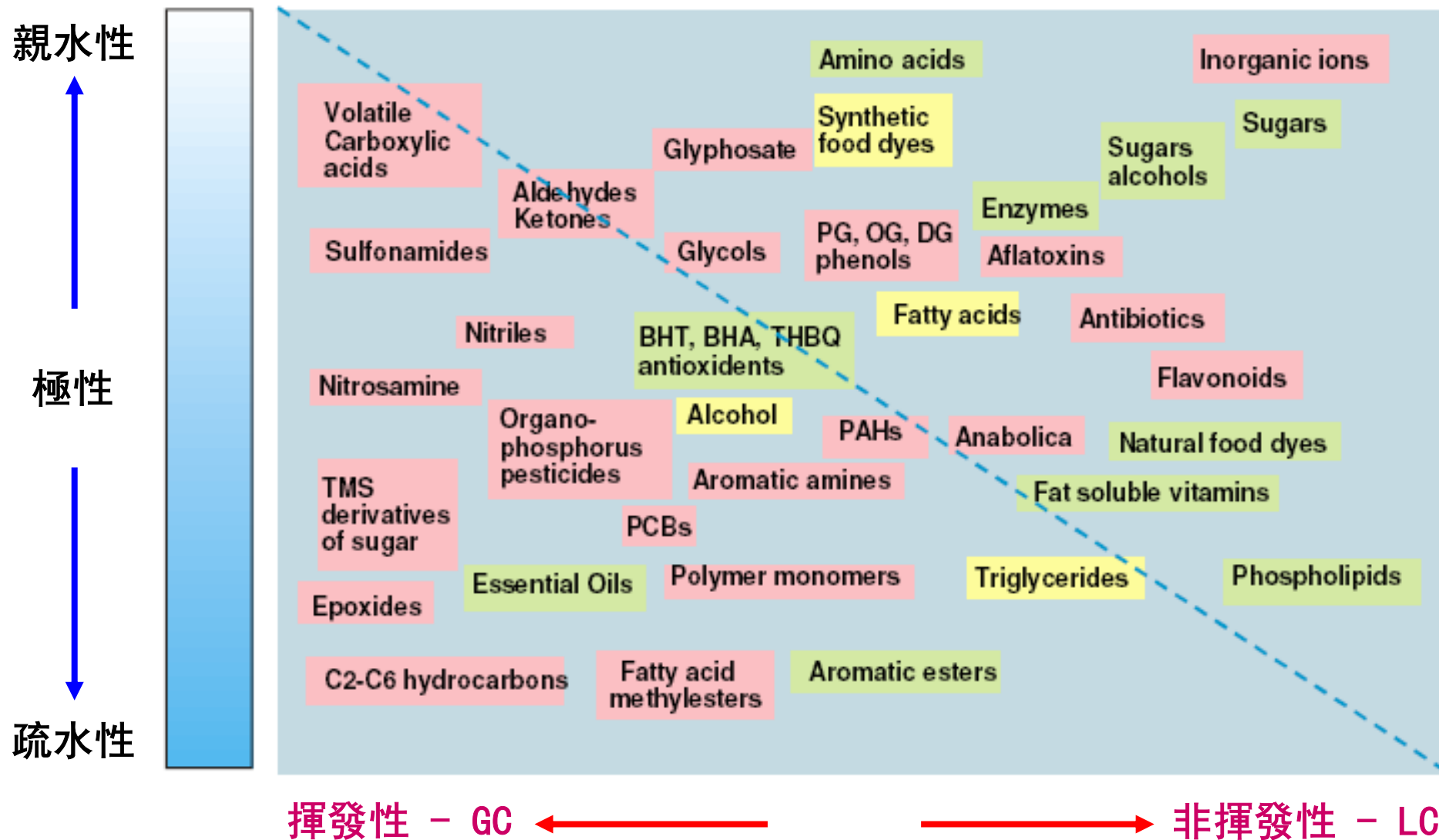
靜相/固定相: Stationary Phase

- 極性對樣品分離的影響很大
- 瞭解欲分析物質的極性是首要因素
- 非極性的靜相較偏向吸附非極性的樣品，也表示對非極性樣品的滯留性較強

GC 分析不適用於以下的狀況

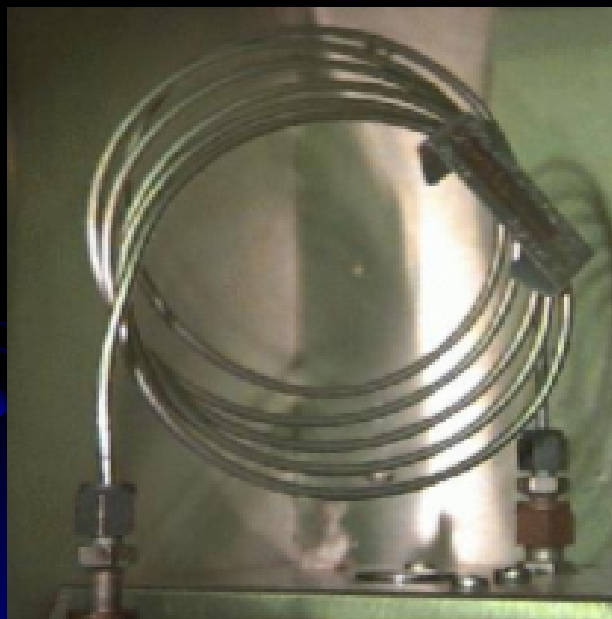
- 分子量很大的高沸點物質
- 極性高物質
- 樣品受熱時會因不安定產生分解現象
- 樣品受熱時會增強吸附效應之物質
- 樣品受熱會聚合形成高分子物質

層析分離技術



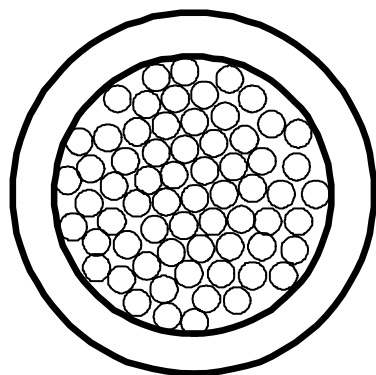
管柱演化史

- Stainless steel → 玻璃 → Fuse silica

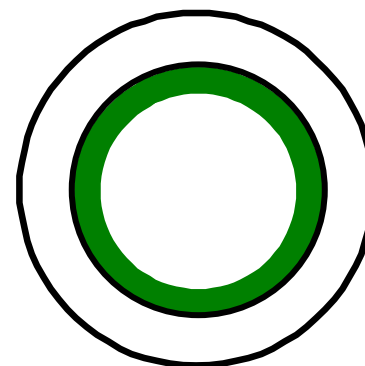


層析管柱之種類 Column Types

填充管柱
Packed



毛細管柱
Open (Capillary)



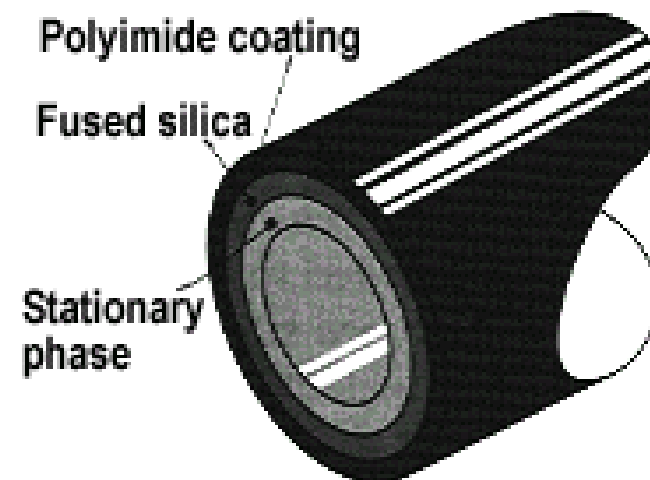
Wall Coated
Open Tube

管柱分類

{ Packed Column
Open tubular (毛細管)

Fuse silica的管柱構造

- 典型的 Fuse silica capillary column (下圖)
- Polyimide: 保護 column 本體防止破損、折損
- Fused silica: 直接與固相接觸
- Stationary phase: 靜相



Polyimide

- Column外觀上的淺棕色即是Polyimide
- 顏色不同不會影響其效能
- 防止任何含水成份的滲入
- 填補管柱製作時的瑕疵或縫隙



管柱 — 毛細管柱

- 開口式玻璃毛細管柱
- 長度：15～100公尺
- 內徑：0.1～0.53 mm
- 管柱裡面塗敷一層液相，現在大部分的毛細管柱是使用熔矽材質，而玻璃管柱也仍被用來分析揮發性有機物
- 毛細管柱的分離效果比填充管柱好

選擇 Column 應注意的條件

- 靜相之極性
- column內徑
- column長度
- Column靜相厚度

Capillary Column 的選擇

- I.D. (內徑) : 0.53 mm — GC-FID — >3ml/min
0.32 mm — GC-MS — 1~3ml/min
0.25 mm — GC-MS — 0.5~1.5ml/min
0.10 mm — Fast GC-MS — <0.5 ml/min
- Length (長度) : 樣品愈複雜，Column 需要愈長
- Film Thickness (膜厚) : 樣品揮發度愈高，膜要愈厚
- Phase Type (種類) : 不同的目標樣品需使用不同種類的管柱

靜相之極性

- 分析物較偏為極性時，則應使用極性Column
- 非極性的 column 有較長的壽命
- 最廣泛使用的 column 為 DB-1、DB-5、DB-1701、DB-17、DB-WAX等五種column。可滿足95%以上的樣品分析，所以儘可能先由這五種column作選擇

DB-1 → ... → DB-5 → ... → DB-17 → DB-Wax
低 —————→ 高

Column的內徑

- 0.32mm 內徑
 - 可提供良好再現性與分析效果，適用於各種Detector，為一般大眾所選。
- 0.53mm 內徑
 - 注射較大量的樣品使用。
- 小內徑的column有較佳的分離效果；內徑減一半則可增加一倍的分離效果。
- 進樣樣品量的多寡與 column 內徑的選擇需搭配合宜，配合不好就會造成分析效能變差，如訊號過高。

Column的長度

- 越長的分析管柱分析效能越好
- 長度每增加n倍，分析效能增 2^n 倍，分析時間增加n倍
- column增長代表分離時間加長，會使後面出現的層析峰變寬
- 一般選擇改變固定相或內徑，而不選擇增加分析管柱的長度。
- 一般Column長度
 - 15 m 用於很簡單的或高分子量的樣品
 - 30 m 的長度最適用
 - 60 m 用於非常複雜的樣品

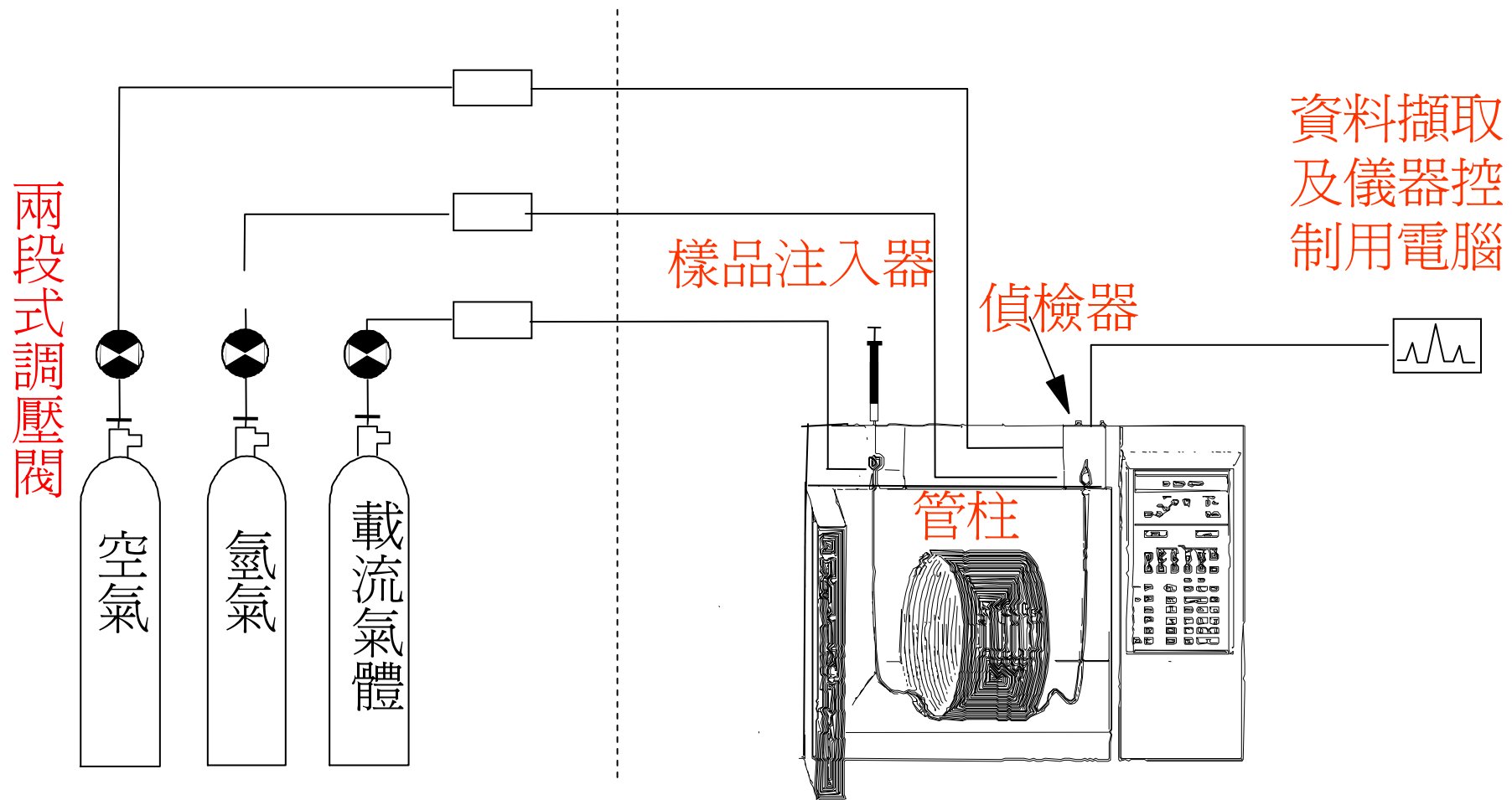
Column Bleed

- Column bleed 是分析時管柱內的固定相因為高溫所產生崩解後造成的正常背景訊號。
- Bleed 增加的因素
 - 固相越厚
 - column 長度越長
 - 極性的column
 - 梯度升溫的末段高溫
 - Column 損壞或污染
 - 暴露在含氧氣的高溫環境
 - 注射被污染

Column的溫度限制

- Column有高溫限制，分析時必需在安全溫度範圍內。
- 超過Column的耐溫限制時：
 - 加速靜相的崩解速率，Column bleed 增加。
 - 層析峰出現拖尾現象。
- 升降溫時若未開啟 Carrier gas 會造成 column不可挽回的嚴重傷害，其中極性靜相比非極性靜相更易受傷害。

典型之氣相層析儀構造

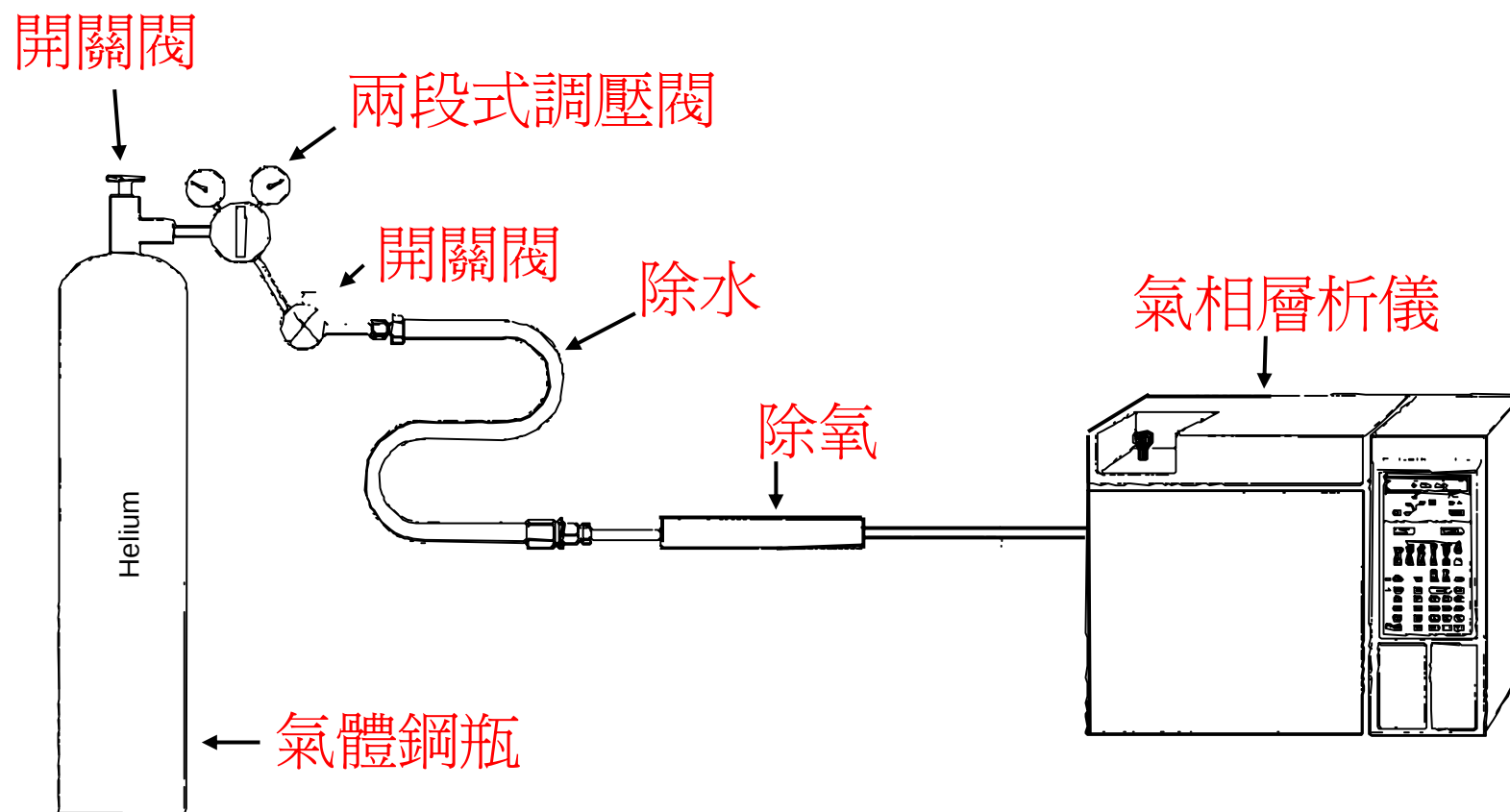


氣相層析儀

- 氣體供應系統
- 樣品注入系統
- 管柱
- 管柱恆溫控制器(烘箱)
- 偵檢器
- 數據處理系統

氣體供應系統與管線

氣體及管線



氣相層析儀

流量控制

- 流量控制閥中裝有限流器
- 鋼瓶壓力亦需適當調整
- 載流氣體必須是高純度，且需在氣體鋼瓶和氣相層析儀間加裝純化裝置，以去除氣體中的微量水氣和氧氣

樣品注入系統

- 手動注射
- 自動注射
- 吹氣捕捉

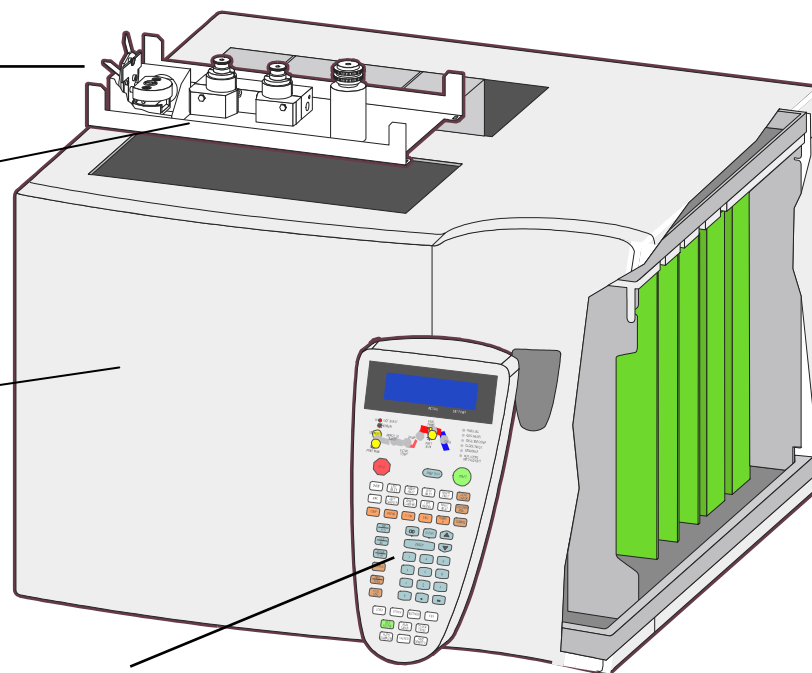
氣相層析儀 (GC) 基本組成

注射系統

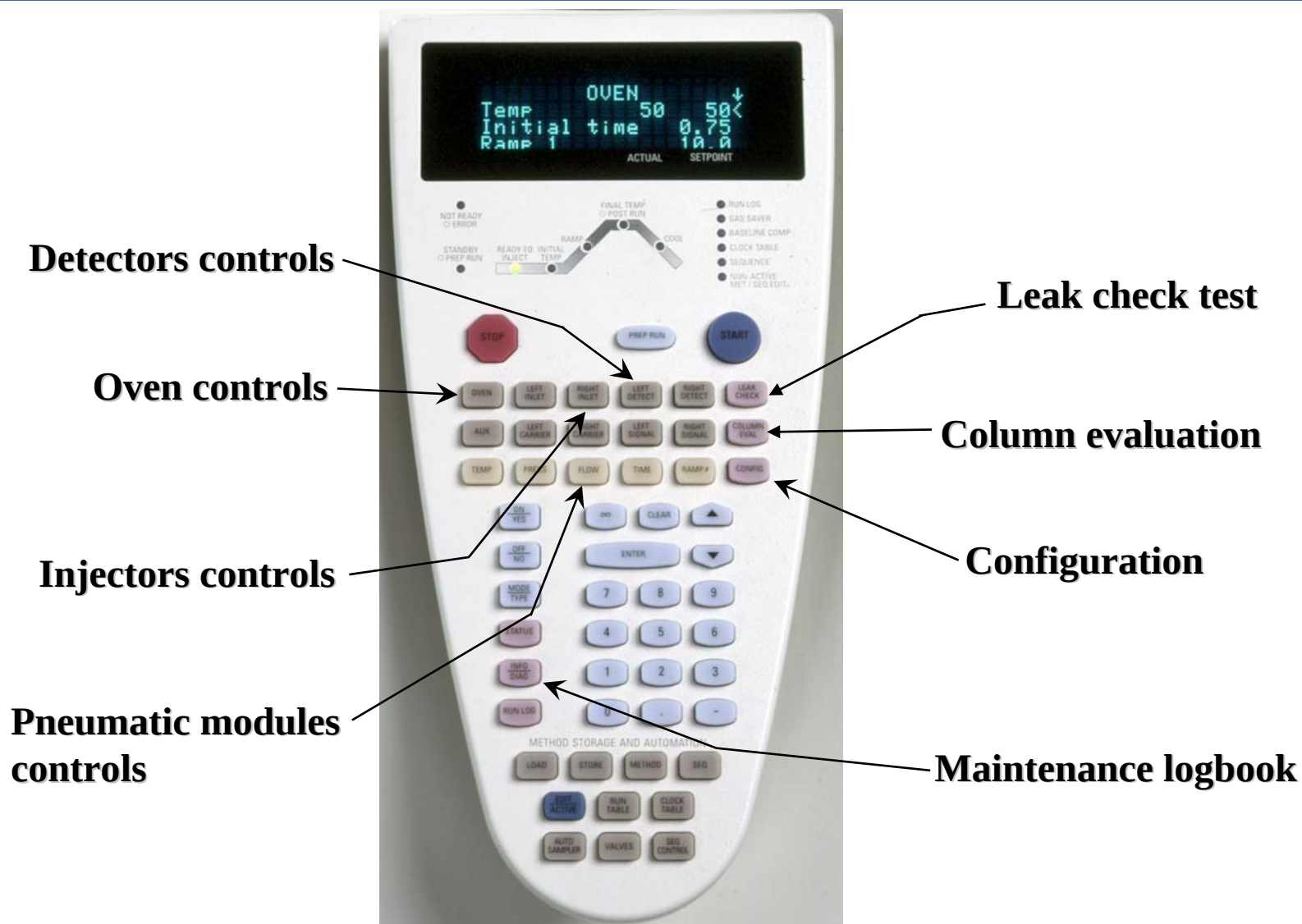
偵測系統

烘箱

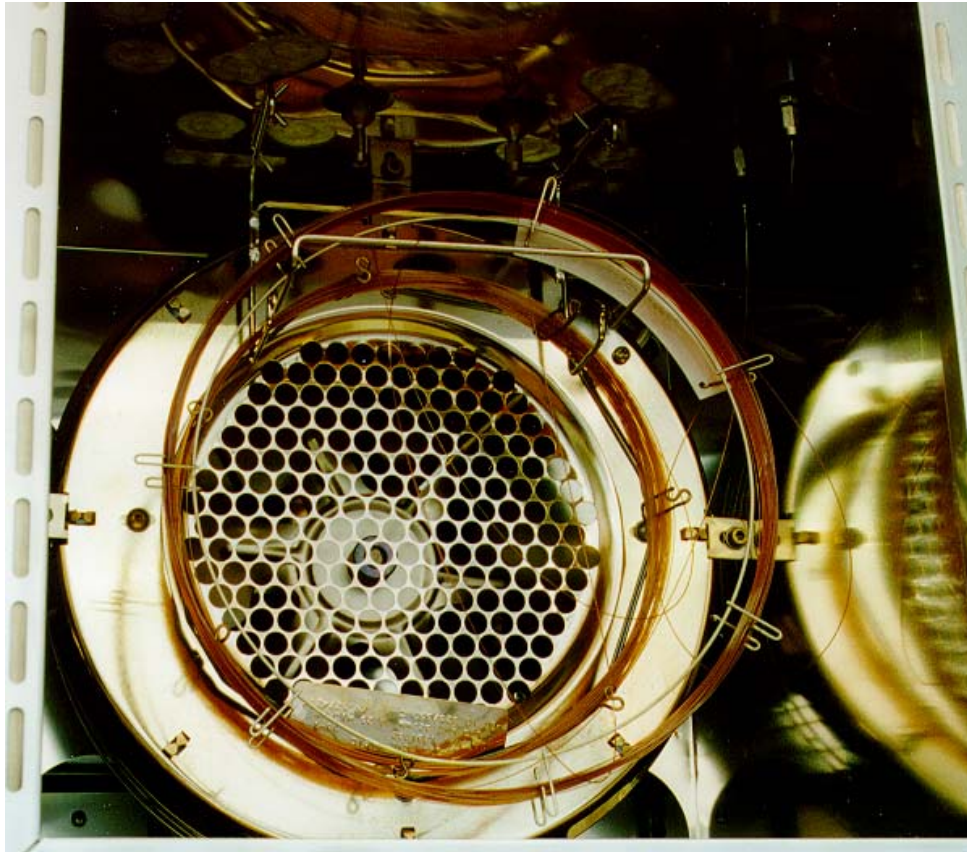
面板



A smart user interface: Instrument set-up and parameters control



Oven Specification



Typical Cool Down Time :
450°C to 50°C in 250s
(4.17mins)

Typical heat-up Time :
50°C to 450°C in 420s
(7 mins)

Operating temperature range:	+40°C ~ 450°C
Subambient operation	LN ₂ (-99°C)
Programming ramps/plateaus	7/8

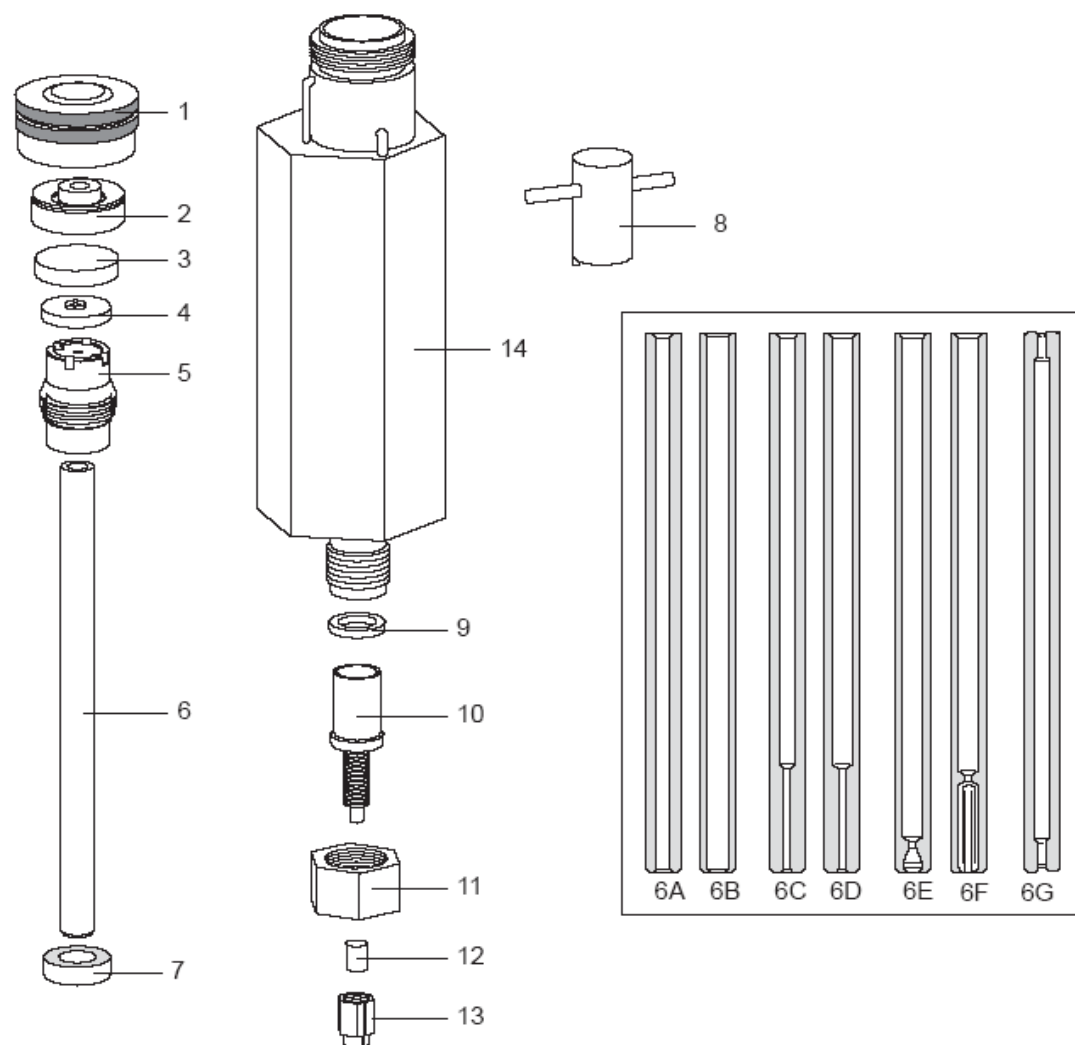
分流 / 不分流注入口 Split/Splitless Inlet

Split Mode for: Major Component Analyses

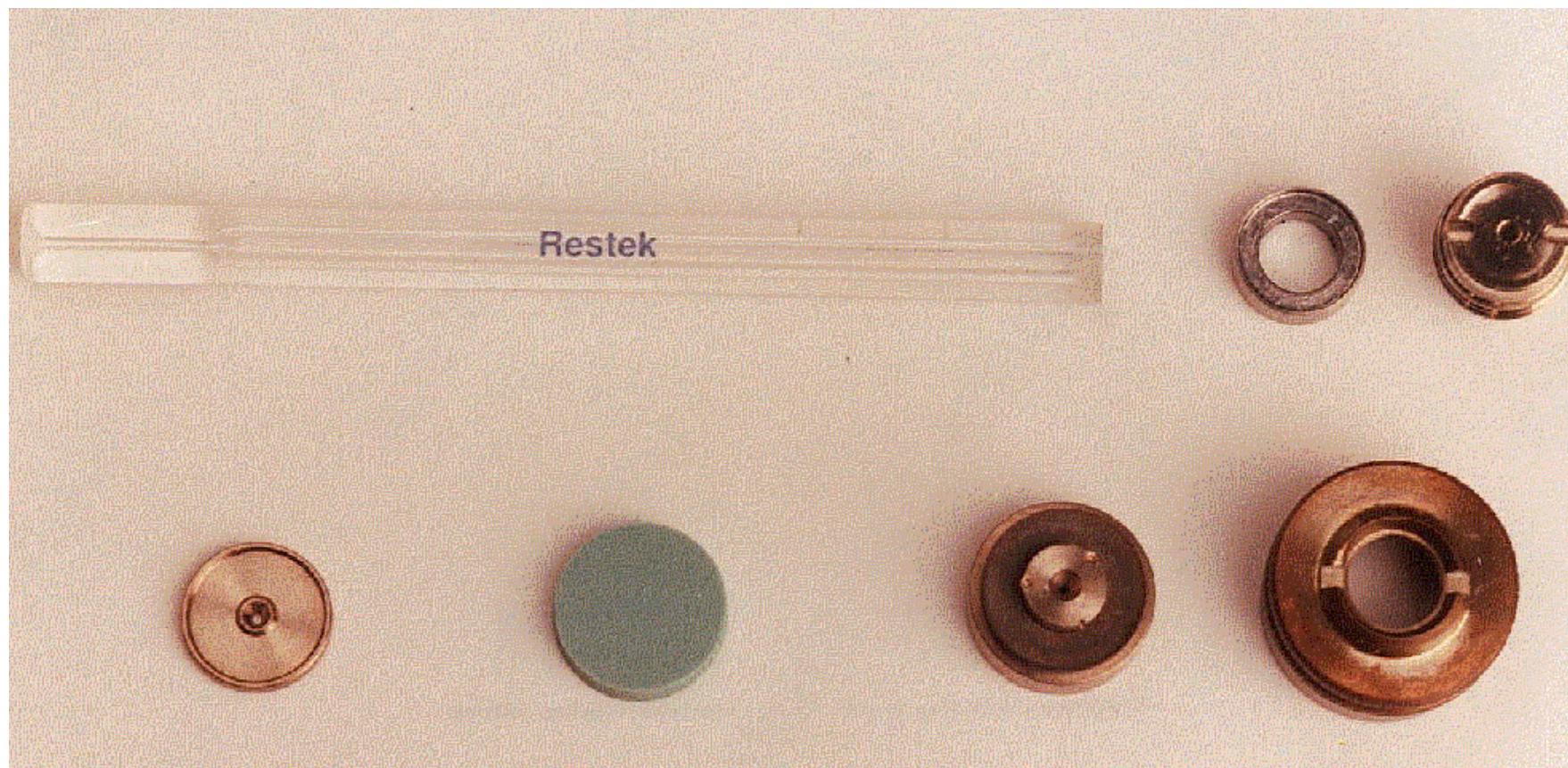
Pulsed Split: Allows for larger injection volume

Splitless Mode for: Trace Component Analyses

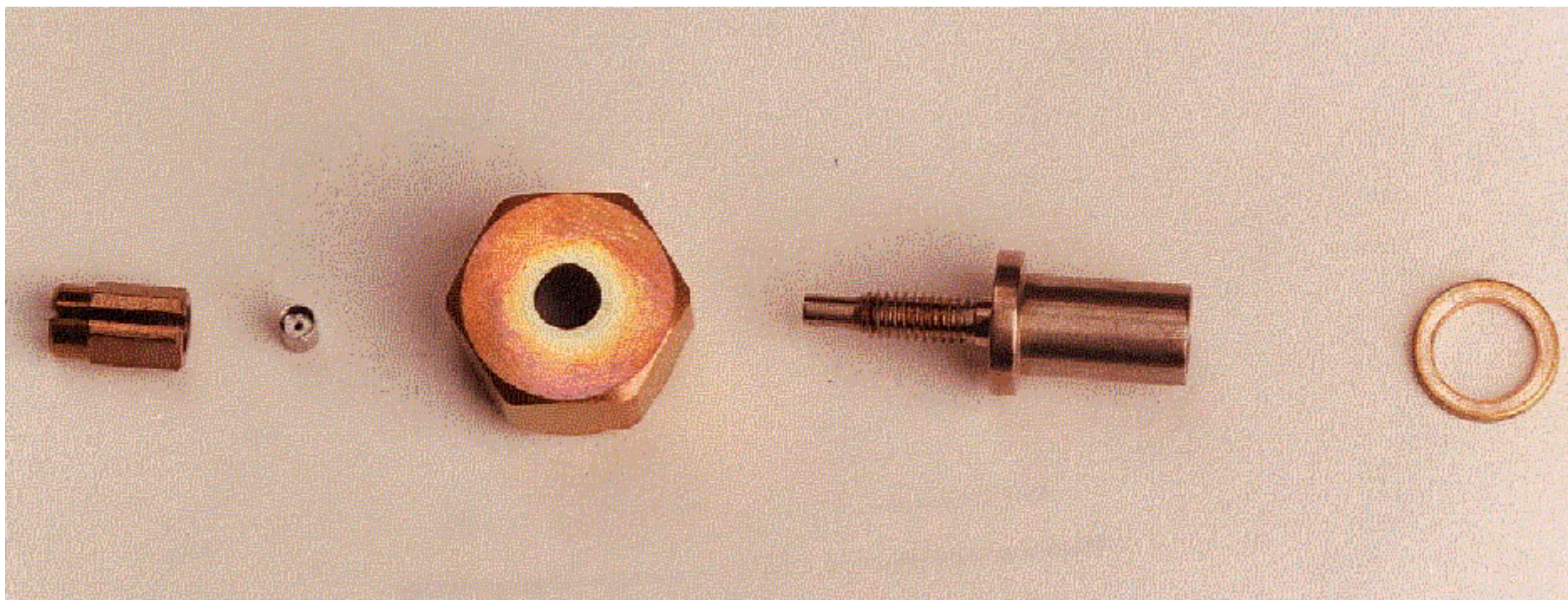
Pulsed Splitless: Allows for larger injection volume



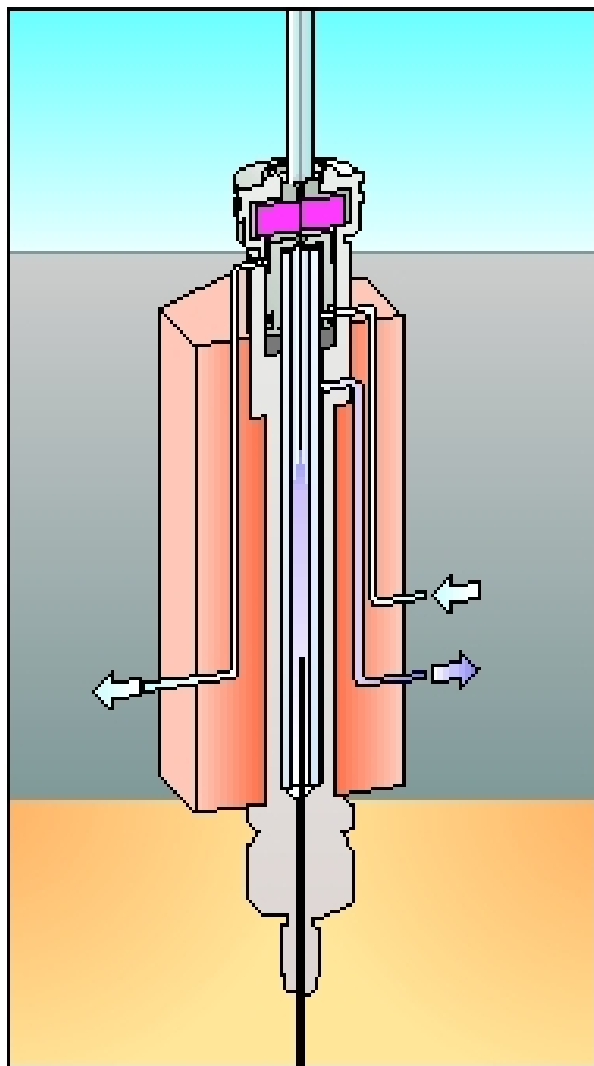
Inlet/Sample Interface



Inlet/Column Interface



SSL Injector – Summary



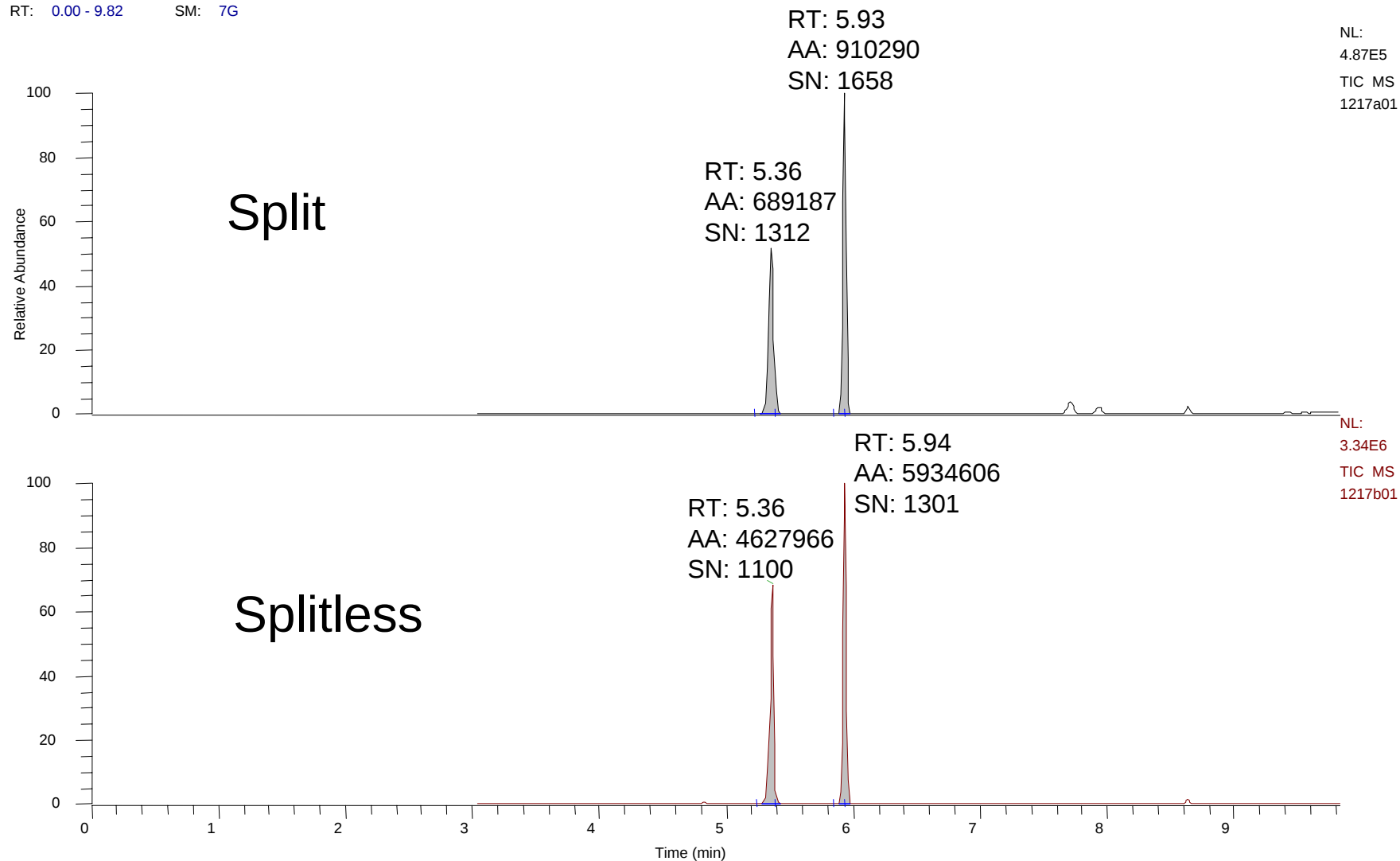
MAIN ADVANTAGES

- Robust versus contaminants
- Easy to set up and operate
- Suitable for high and low concentration samples

Comparing Split vs. Splitless

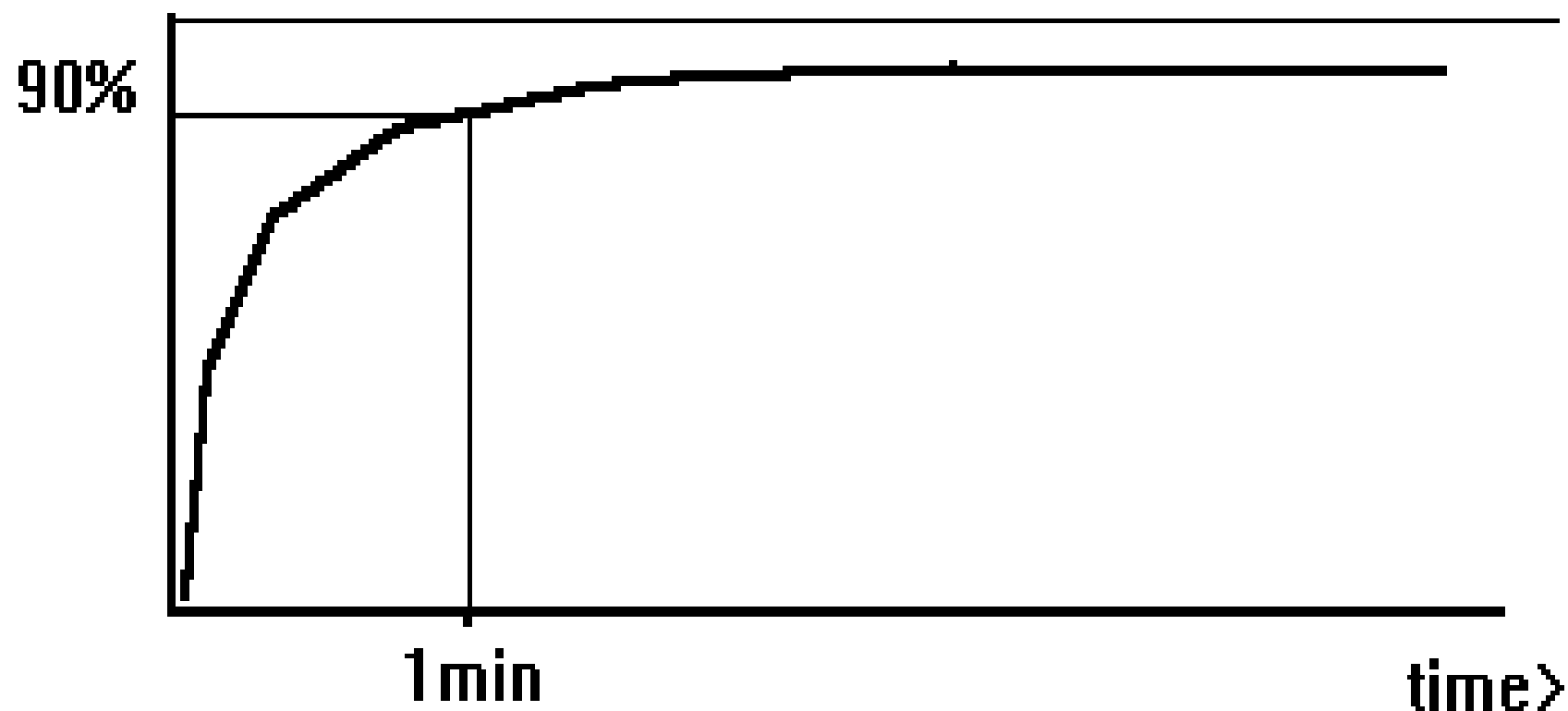
RT: 0.00 - 9.82

SM: 7G



Sample Transfer Rate - Splitless

qty transferred



injector to column transfer in splitless mode

Critical parameters affecting retention time reproducibility

- Carrier gas nature
- Column temperature
- Carrier gas inlet and outlet pressures
- Column length
- Column internal diameter
- Nature of the stationary phase
- Stationary phase film thickness



理想偵檢器特性

- 適當靈敏度(Sensitivity)
- 穩定性(Stability)及再現性(Reproducibility)佳
- 適當線性範圍(Linear dynamic range)
- 適當溫度範圍
- 反應時間(Response time)短且不受載流氣體流速影響
- 內容積小以避免溶質帶變寬
- 對所有溶質都有類似訊號或對一或多種類型溶質具選擇性感應
- 對溶質沒有破壞性
- 高可信度且使用方便

氣相層析儀偵檢器

- 熱傳導度偵檢器

Thermal Conductivity Detector (TCD)

- 火燄離子化偵檢器

Flame Ionization Detector (FID)

- 電子捕捉偵檢器

Electron Capture Detector (ECD)

- 氮磷偵檢器

Nitrogen Phosphorus Detector (NPD)

- 火燄光度偵檢器

Flame Photometric Detector (FPD)

氣相層析儀偵檢器

- 電解導電感應偵檢器

Electrolytic Conductivity Detector (ELCD, HALL)

- 光離子化偵檢器

Photoionization Detector (PID)

- 質譜偵檢器

Mass Selective Detector (MSD)

- 紅外線偵檢器

Infrared Detector (IRD)

- 原子發射偵檢器

Atomic Emission Detector (AED)

報告完畢
敬請指導

