

## GC/ FTIR 联用技术及其在化学反应研究中的应用进展

苏婷婷 王锐 宫红

(辽宁石油化工大学材料科学系 辽宁抚顺 113001)

**摘要** 介绍气相色谱和傅立叶变换红外光谱 (GC-FTIR) 联用分析技术, 讨论近年来该联用技术分别在联用系统的 4 个主要组成部分——气相色谱、傅立叶变换红外光谱仪、接口系统和计算机控制及数据处理中的作用。叙述该联用技术在联用色谱系统、联用接口技术以及数据处理技术等方面的进展和成就。证明气相色谱法独特的分离能力能够与红外光谱的分子结构鉴别能力完美的结合, 用于分离鉴定各类复杂混合物, 其检测灵敏度相当高。另外结合研究实际, 对联用技术在化学反应产物分析以及反应机理研究中的应用进展进行综述和展望。

**关键词** GC-FTIR 联用技术 反应机理 综述

### 序言

色谱技术以其高灵敏度和高分离效率成为十分理想的分离和定量分析工具。然而, 从定性分析方面看, 色谱法是相对低能的。红外光谱能提供极其丰富的分子结构信息, 几乎没有两种不同的物质具有完全相同的红外光谱, 所以红外光谱是一种十分理想的定性分析工具。但是红外光谱原则上只能用于纯化化合物, 对于混合物的定性分析常常是无能为力的。

色谱法分离混合物的优点是红外光谱法的弱点, 红外光谱法的定性和结构分析则是色谱法分析所不及的。联合这两种方法, 用色谱仪作为红外光谱仪的前置分离工具, 将混合物进行分离后, 再用红外光谱进行定性和结构分析, 结合两种分析手段的长处, 两者优势互补, 使气相色谱-傅立叶红外光谱联用仪成为一种非常高效的有机混合物结构含量分析手段。

### 1 GC- FTIR 联用系统的发展与改进

早在 20 世纪 60 年代, 就曾介绍过 GC- FTIR 联机系统。随着高灵敏度 MCT 检测器、光管接口技术以及联用分析软件的研制和发展, 该系统于 20 世纪 80 年代得到广泛的应用。虽然基体隔离接口 (MI) 和直接析出接口 (DD) 可以使联机系统具有更高的信噪比, 但是由于它们的价格昂贵, 所以在 GC- FTIR 联用中占据统治地位的仍然是光管接口。因而提高这类联机系统的检测能力, 一直是 GC- FTIR 联用技术发展的一个热点<sup>1</sup>。近年来, 无论从改进接口性能及提高检测的灵敏度上, 还是

在数据处理软件的开发利用上, 都有很大的进展。目前研究主要从联机系统的几个构成部分着手: 第一, 改进色谱系统, 使其具有一个峰容量大、分离效率高的性质, 以弥补光管检测灵敏度较低的不足, 这是改善 GC- FTIR 联用效果的一个重要途径之一。可采用冷捕集进样、将自制的粗径玻璃毛细管柱与 FTIR 联用, 并对柱后连接装置及传输管进行较大的改进。不分流进样、预柱富集、大容量毛细管柱及多维色谱技术等。许亚非<sup>2</sup> 采用不分流进样技术, 测定并比较添加尾气前后正构烷烃的色谱图。结果表明, 柱后添加适量尾气可有效地克服光管死体积对色谱分离度的影响, 从而提高 GC- FTIR 系统的分辨率及灵敏度。近年来获得迅速发展的多维色谱技术, 具有对样品净化、预处理、富集以及高效分离的能力, 可以有效的提高 GC- FTIR 对样品中微量组分的检测能力。黄威东等<sup>3</sup> 建立一种在线 LC- GC- FTIR 方法, 并用该法分析正构烷烃中微量芳香烃类杂质的结构。而超临界流体色谱、高效液相色谱与红外联机的应用为高沸点及热稳定性差的样品的分离和分析提供了条件。第二, 研究接口以及接口的联机条件对联机系统灵敏度产生的影响, 提出改进方法。如研制发展新型的接口, 改善光管的光学性能, 降低高温光管的信号损失, 改进光学系统增大光通量, 优化光管的尺寸和体积, 使用小面积检测器, 采用光管截留技术等。林林等<sup>4</sup> 对接口的联机、色谱条件选择以及检测技术 3 个方面对系统灵敏度的影响进行了研究。认为提高系统的灵敏度可从降低噪声和提高 H 信号两方面入手。低流速、适当的程序升温 and 尾气技术, 可以得到较好的匹配检出, 使用大容量毛细

管柱和大容量进样技术可提高系统的灵敏度；优选浓度、去噪声、差谱技术能得到较好的匹配检出。叶梅等<sup>5</sup>研究色-红联用于挥发性混合物的分析技术，着重阐述了接口部分的设计，如光管的体积与色谱条件的匹配、传输线的设计与安装、最优的光学设计以及红外探测器的选择等。第三，有关联机系统中红外光谱仪的数据处理部分，主要研究方向是建立合理的数据处理方法以提高红外光谱解析的可靠性。目前主要采用重建色谱或区域光谱吸收重建色谱的办法来判断色谱峰的纯度。但由于分析过程中常出现基线不稳定或吸收区间选取不当等问题，有时会得出单一物质色谱峰不纯或反之的假象。又由于红外谱图信噪比不够高等原因，使得红外定性分析的可靠性下降。因此将 GC-FTIR 联机中产生的红外光谱信息与色谱信息联合起来用于定性分析，将弥补单一方面的不足。另外红外重建色谱图和红外差谱技术的联合应用也提高红外谱图解析的可靠性。张铭金等<sup>6</sup>采用 GC/FTIR-RI（保留指数）技术，结合同系物保留指数与沸点的关联式中斜率因子的重要作用，研究高温煤焦油中油馏分的化学组成，获得有价值的实验数据和结果，为煤焦油的深度加工与处理提供重要的理论依据。钟山<sup>7</sup>介绍应用等高线图（CID）分析技术处理色谱重叠峰的方法。并在该分析所提供的信息指导下进行红外光谱累加及差减技术，获得并定性重叠峰中各纯物质信噪比较好的红外谱图，显示了 CID 技术在联用数据中的优点，充分发挥 GC-FTIR 联用特有的光谱分离优势。

## 2 GC/FTIR 联用技术在反应产物分析以及反应机理研究中的应用

红外光谱能提供比较完整的分子结构信息，对几何异构体的鉴定有特效。因此，GC-FTIR 联用技术在各种复杂混合物的实际分析鉴定中得到广泛应用。例如，在食品及药物研究应用方面，Roach 等<sup>8</sup>利用 GC-FTIR 成功的确定共轭亚麻酸同分异构体的双键结构（顺/顺、顺/反或反/反）。Praisler 等<sup>9</sup>提出一种鉴别标准色谱峰的方法，用来检测药物中是否含有刺激物和幻觉剂等污染物质。在挥发油、香精香料等天然产物分析方面，钟山等<sup>10</sup>使用大口径弹性石英毛细管柱，分析核仁油的组成，讨论利用 CID 分析及差谱技术处理 GC-FTIR 分析数据的方法，得出多个组分的纯化合物气相红外光谱图，定性其中多种物质，约占总色谱

峰面积的 90%。在燃料分析中，GC-FTIR 联用技术能较好地分离鉴定化石燃料中芳烃馏分—三甲苯（TMP）和二甲萘（DMN）等几何异构体。实践表明，该技术在有机地球化学研究中具有广阔的应用前景，尤其对化石燃料中芳香化合物的挖掘有着不可替代的作用<sup>11</sup>。在环境污染物分析方面，GC-FTIR 联用测定石油化工废水中的挥发性有机物，以气相色谱分离，红外定性，氢火焰离子化检测器（FID）定量。为提高红外分析灵敏度，水样前处理采用高富集倍数的吹脱捕集技术，并使用大吹脱体积，两级捕集方式；色谱柱采用大口径石英毛细柱，以减小分流，增加进样量。本方法成功地实现 GC-FTIR-FID 联机，使未知物定性、定量能够一次完成<sup>12</sup>。

在化学反应催化机理研究方面，谢宝汉等<sup>13</sup>将 GC-FTIR 联用技术应用于研究多相催化反应机理中环己烯在 TS-1 分子筛催化剂存在下的双氧水氧化反应的产物及均相催化反应中（6'-甲氧基-2'-萘）乙醇羰基化合成萘普生的反应产物进行分析，捕捉到一些对催化反应机理研究产生影响的物质。在文献 [14] 中对环己烯的催化双氧水氧化反应产物进行分析，检测到 2-环己烯-1-醇，2-环己烯-2-酮及 2,3-环氧-1-环己酮等 3 种产物，其中 2,3-环氧-1-环己酮是首次检测到的产物，并提出有关的反应机理。王晓钧等<sup>15</sup>将 GC-FTIR 联用技术首次应用于水泥硅烷化产物的结构分析中，确定出对应的硅烷化产物的具体结构，阐述硅烷化过程，从理论上把研究硅酸盐结构的三甲基硅烷化技术向深层次推进一步。

## 3 结论

近年来，GC/FTIR 联用技术在理论、方法、仪器以及实际应用等方面取得引人注目的进展。随着接口装置、红外光谱仪、数据处理技术的不断发展与完善，以及与其它分析检测技术的相互联合应用，GC/FTIR 联用技术必将在复杂混合物的定性定量分析与鉴定方面取得更迅速的发展。

## 参考文献

- 1 Sasaki T. A., Charles L. W. Gas Chromatography with Fourier Transform Infrared and Mass Spectral Detectors [J], J. Chromatography A, 1999, 842: 341~349
- 2 许亚非. 玻璃毛细管柱与 FTIR 的联用 [J], 分析仪器, 1994, 3, 39~41

- 3 黄威东, 陈吉平. 冷却水中异味污染物的 LC- GC/ FTIR 联用分析 [J], 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (3) : 393 ~ 340
- 4 林林, 陈伟. 影响 GC- FTIR 检测因素探讨 [J], 现代仪器使用与维修, 1996, 3, 21 ~ 24
- 5 叶梅, 叶虎年, 曾祥明等. 气相色谱与红外光谱的联用技术 [J], 华中理工大学学报, 1994, 22 (10) : 24 ~ 28
- 6 张铭金, 沈士德, 陈诵英等. 毛细管气相色谱-傅立叶变换红外光谱分析高温煤焦油中的重油馏分 [J], 色谱, 2000, 18 (5) : 241 ~ 246
- 7 钟山. 高线图分析技术在 GC- FTIR 联用数据处理中的应用 [J], 光谱学与光谱分析, 1995, 15 (6) : 41 ~ 50
- 8 Roach J A G, Mossoba M M, Yurawecz M P, et al. Chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers [J], Anal. Chim. Acta., 2002, 465 : 207 ~ 226
- 9 Praisler M., Bocxlaer J. Van, Leenheer A. De, et al. Chemometric detection of thermally degraded samples in the analysis of drugs of abuse with gas chromatography Fourier transform infrared spectroscopy [J], J. Chromatography A, 2002 : 161 ~ 173
- 10 钟山, 冯子刚. 山苍子核仁油的大口径毛细管柱气相色谱-傅里叶变换红外光谱分析 [J], 分析化学, 1995, 23 (2) : 132 ~ 136
- 11 高志龙, 牛菲. 芳香烃混合物分离鉴定新方法—气相色谱/红外光谱联机 [J], 天然气工业, 1997, 17 (3) : 70 ~ 72
- 12 张荣贤, 孙桂芳. 气相色谱-红外光谱联机测定石油化工废水中挥发性有机物 [J], 分析化学, 2000, 28 (7) : 9 ~ 15
- 13 谢宝汉, 夏春谷, 牛建中等. 气相色谱-红外光谱联用技术及其在催化反应机理研究中的应用 [J], 分子催化, 1998, 12 (4) : 229 ~ 303
- 14 谢宝汉, 寇元, 夏春谷等. 环己稀催化氧化产物的气相色谱-红外光谱联用分析 [J], 色谱, 1999, 17 (1) : 38 ~ 39
- 15 王晓钧, 钟白茜, 陈悦等. GC- FTIR 联用技术分析泥石硅烷化产物结构 [J], 硅酸盐学报, 1998, 26 (2) : 136 ~ 141

## Development of the GC/ FTIR technology and its application in chemical reactions

Su Tingting    Wang Rui    Gong Hong

(Department of Material Science, Liaoning University of Petroleum Chemical & Technology Fushun, 113001)

**Abstract** The GC/ FTIR coupling technique is introduced. The function of coupling technique respectively in four main components of coupling system is discussed. The coupling system includes GC unit, FTIR spectrum, interface system, computer control and data process. Its improvement and achievement in coupling GC system, interface and data processing techniques is described. It proves that the particular separating capacity of GC can combine faultlessly with distinguishing capacity of molecular structure of IR. It is used to separate and identify all kinds of complicated compound, and its detective sensitivity is very high. In addition, based on our work, we review the improvement of application both in analyzing chemical reaction products and in studying reaction mechanism.

**Key words** GC- FTIR Coupling technique Reaction mechanism Review

(上接第 27 页)

### 参考文献

- 1 M. S Manku. Journal of Chromatographic Science, 1983, 21 (8)
- 2 国家医药管理局中草药情报中心站, 植物药有效成分手册, 北京: 人民卫生出版社, 1986
- 3 刘三铭. 谷物及油料品质分析法, 北京: 农业出版社, 1987

## Determination of $\gamma$ -linolenic acid in evening primrose oil for export by Chromatography

Jiang Li    Zhao Shoucheng    Yang Shaoxin

(Shenyang Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China Shenyang 110016)

**Abstract**  $\gamma$ -linolenic acid in evening primrose oil for export were detected by GC, and the method is simple, rapid and has good precision and accuracy

**Key words** Evening primrose oil  $\gamma$ -linolenic acid GC