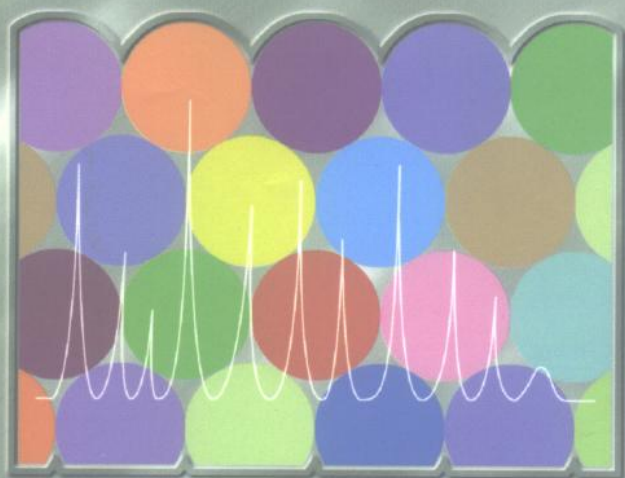


痕量物质分析

气相色谱法

梁汉昌 编著



中国石化出版社

痕量物质分析气相色谱法

梁汉昌 编著

中国石化出版社

内 容 简 介

本书对痕量物质分析的各种气相色谱法（直接进样气相色谱法，顶空气相色谱法，多维气相色谱法，吸附热解气相色谱法，萃取浓缩气相色谱法，气相色谱-质谱联用法，特殊选择性检测器气相色谱法，反应气相色谱法等）作了比较全面的介绍，简述了方法的基本原理和特点，详细讨论了操作技术和实际应用。书中列举了大量的应用实例谱图。

本书内容全面、新颖，可读性、实用性强。可供化工、石油化工、环保、医药卫生、轻工等行业的色谱研究人员、分析工作者使用，也可供高等院校、中等专业学校有关专业师生阅读参考。

图书在版编目（CIP）数据

痕量物质分析气相色谱法/梁汉昌编著. —北京：
中国石化出版社，2000
ISBN 7-80043-932-1

I. 痕… II. 梁… III. 痕量分析—气相色谱—
色谱法 IV. 0656.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 02963 号

中国石化出版社出版发行

地址：北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编：100011 电话：(010) 84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米大 32 开本 9.125 印张 245 千字 印 1—2000

2000 年 5 月第 1 版 2000 年 5 月第 1 次印刷

定价：20.00 元

前 言

随着生命科学、环境科学、新型合成材料科学以及石油化工等方面的蓬勃发展，对分析化学领域中的痕量分析提出了更高的要求，要求分析方法快速、灵敏、自动化程度高。近年来，由于现代分析仪器的广泛应用，使痕量组分的分析，在灵敏度、准确度和选择性等方面都有了明显的提高，在这方面，气相色谱法有着得天独厚的优势。痕量物质的分析刺激了气相色谱法的发展，气相色谱技术水平的提高又促进了痕量物质分析水平的提高。经过几十年的努力，色谱工作者研究和了不少有用的技术，并成功地用于痕量物质的分析。本书的目的是介绍这些分析技术，引起色谱界同仁的注意和兴趣，从而积极采用，深入研究，使气相色谱能更好地为科研、生产服务，为人类子孙后代造福。

本书共分十一章。第一章论述气相色谱痕量分析的基本问题和必要条件；第二章至第九章叙述痕量物质分析的各种气相色谱方法，它们是直接气相色谱法、顶空气相色谱法、多维气相色谱法、吸附热解气相色谱法、萃取浓缩气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、特殊选择性检测器气相色谱法及反应气相色谱法，简述了它们的工作原理、实验技术和实际应用；第十章介绍分析方法校正所必须的标准物质和标准气；最后一章是分析实例谱图。由于痕量物质分析范围很广，国内还没有这方面的专著，因此本书在材料取舍上不一定恰当，内容也可能比较粗浅，编写本书意在抛砖引玉，举一反三。

本书在编写过程中，得到中科院大连化物所周良模研究员的亲切指导和帮助，并提供了大量的参考资料，使作者受益匪浅；中国

惠普公司、山东大学黄慕斌教授、大连化物所林乐明研究员也提供了很有参考价值的资料。我院张衍林先生、韩守庭先生、杨延伟先生、王宏悦女士帮助收集有关数据；何建久先生帮助整理全书的插图。对此，作者一并表示最诚挚的敬意和感谢。

由于本人学识水平有限，经验不足，遗漏和谬误之处在所难免，恳请色谱界同仁指正。

编著者

于齐鲁石化公司研究院

目 录

第一章 气相色谱痕量分析的基本问题	1
1.1 引言	1
1.1.1 痕量分析涉及国计民生的方方面面	1
1.1.2 气相色谱法是痕量分析的最好手段	2
1.2 痕量分析的基本概念	3
1.2.1 噪声和漂移	4
1.2.2 检出限与灵敏度	5
1.2.3 基体的干扰	7
1.3 气相色谱痕量分析的目的	8
1.3.1 已知痕量组分的定量分析	8
1.3.2 纯物质或已知物质混合物中某些痕量物质的定性和 定量分析	8
1.3.3 部分或完全未知组成中未知痕量组分的定性和定量分析	8
1.4 气相色谱痕量分析的基本条件	9
1.4.1 要有一个低的系统本底	9
1.4.2 要有一个高灵敏的检测器	15
1.4.3 要有一根分离效能好的色谱柱	18
1.4.4 要有完善的数据处理系统	24
参考文献	30
第二章 直接进样色谱法	31
2.1 填充柱直接进样	32
2.1.1 填充柱的制备	32
2.1.2 填充柱进样系统	36
2.2 毛细管柱直接进样	38
2.2.1 不分流进样技术	39

2.2.2 冷柱头进样技术	43
2.2.3 大体积进样	45
2.3 大口径毛细管柱直接进样	49
2.4 分析专用色谱仪直接进样	50
2.4.1 便携式空气监测仪	50
2.4.2 手提和便携式气相色谱仪	51
2.4.3 多点测量在线气相色谱仪	53
参考文献	53
第三章 顶空气相色谱法	55
3.1 引言	55
3.2 顶空气相色谱法的理论基础	56
3.3 顶空气相色谱法的仪器设备	58
3.3.1 样品瓶	58
3.3.2 恒温热浴	60
3.3.3 市售顶空分析器	60
3.4 影响顶空气相色谱灵敏度的因素	61
3.4.1 顶空平衡时间	61
3.4.2 顶空加热温度	62
3.4.3 液相浓度	63
3.4.4 活度系数	63
3.5 顶空气相色谱的定量方法及其校正	66
3.5.1 外标法	66
3.5.2 内标法	66
3.5.3 标准加入法	67
3.6 顶空色谱的技术实践	68
3.6.1 液体样品的取样	68
3.6.2 顶空色谱的采样	68
3.6.3 简易顶空装置	71
3.7 顶空气相色谱的实际应用	71
3.7.1 直接顶空法	73
3.7.2 溶解顶空法	75

3.7.3 化学反应顶空法	78
3.7.4 室温顶空法	79
参考文献	84
第四章 多维气相色谱法	85
4.1 多维气相色谱的定义和理论依据	85
4.2 多维气相色谱的分类和操作方式	87
4.2.1 分类	87
4.2.2 操作方式	88
4.2.3 切换阀和有阀切换技术	88
4.2.4 无阀切换技术	92
4.2.5 预排/切割技术	97
4.2.6 商品二维气相色谱仪	99
4.3 多维气相色谱在痕量分析中的应用	101
4.3.1 溶剂或主峰后杂质的测定——后切割法	101
4.3.2 高纯物主峰前杂质的测定——前切法	105
4.3.3 高纯物主峰前后杂质的测定——中心切割法	105
4.3.4 检测限以下痕量杂质的测定——切割冷阱法	106
参考文献	106
第五章 吸附、热解浓缩气相色谱法	108
5.1 引言	108
5.2 吸附和吸附剂	109
5.2.1 吸附	109
5.2.2 吸附剂	109
5.2.3 吸附容量和穿透体积	111
5.3 变温浓缩热脱附法	113
5.3.1 基本方法和原理	113
5.3.2 工作模式	113
5.3.3 吸附条件的选择	118
5.4 气提浓缩热脱附法	122
5.4.1 设备和分析流程	122
5.4.2 影响气提效率的因素	126

5.4.3 水中挥发性有机化合物的气提效率	128
5.4.4 吸附和解吸	129
5.4.5 定量方法	130
参考文献	130
第六章 萃取浓缩气相色谱法	131
6.1 引言	131
6.2 固相萃取-气相色谱法	132
6.2.1 固相萃取的基本原理	132
6.2.2 固相萃取的设备和操作步骤	133
6.2.3 固相萃取条件的选择	135
6.2.4 固相萃取-气相色谱分析	137
6.2.5 应用及存在问题	140
6.3 超临界流体萃取气相色谱法	141
6.3.1 超临界流体萃取的基本原理	142
6.3.2 超临界流体萃取技术	143
6.3.3 超临界流体萃取条件的选择	146
6.3.4 超临界流体萃取-气相色谱分析联用	148
6.3.5 超临界流体萃取气相色谱法的应用	148
6.4 固相微萃取气相色谱法	152
6.4.1 固相微萃取技术的基本原理	152
6.4.2 固相微萃取的操作模式	155
6.4.3 影响固相微萃取灵敏度的因素和萃取头的选择	156
6.4.4 固相微萃取-气相色谱法的操作步骤和定量方法	159
6.4.5 固相微萃取色谱法的应用	161
参考文献	163
第七章 气相色谱-质谱联用法	164
7.1 引言	164
7.2 气相色谱-质谱联用仪的组成和功能	166
7.2.1 气相色谱单元	166
7.2.2 质谱单元	167
7.2.3 接口单元	173

7.2.4 计算机单元	175
7.2.5 小型台式气相色谱-质谱仪	176
7.3 气相色谱-质谱联用法的定性定量信息	177
7.3.1 总离子流色谱图	177
7.3.2 质量色谱图	178
7.3.3 选择离子检测图	179
7.3.4 质谱图	180
7.3.5 气相色谱-质谱联用的定性程序	181
7.3.6 气相色谱-质谱联用的定量方法	183
7.4 气相色谱-质谱操作条件的优化	184
7.4.1 选择好色谱单元的操作条件	184
7.4.2 防止离子源的污染和退化	185
7.4.3 合理设置气相色谱-质谱联用仪各温度带区的温度	185
7.4.4 综合考虑质谱仪的操作参数	185
7.5 气相色谱-质谱联用法在痕量物质分析中的应用	186
7.5.1 石油化工	186
7.5.2 环境保护	187
7.5.3 食品和其它工业	188
参考文献	188
第八章 特殊选择性检测器气相色谱法	189
8.1 引言	189
8.2 气相色谱-原子发射光谱检测器法的基本原理	190
8.3 原子发射光谱检测器	192
8.3.1 微波诱导等离子体	192
8.3.2 分光仪	195
8.3.3 光传感器	196
8.4 气相色谱-原子发射光谱检测器分析信息	197
8.4.1 瞬谱图	197
8.4.2 光谱图	198
8.4.3 色谱图	198
8.5 气相色谱-原子发射光谱检测器操作条件的选择	200

8.5.1 色谱柱系统的操作条件	200
8.5.2 等离子体的操作条件	200
8.5.3 试剂气的选择	200
8.5.4 波长的选择	202
8.5.5 样品注射量的选择	202
8.6 气相色谱-原子发射光谱检测器分析的定量方法	203
8.6.1 化合物结构无关校正曲线法	203
8.6.2 多元素同时测定法	205
8.6.3 影响原子发射光谱检测器定量测定的因素	205
8.7 气相色谱-原子发射光谱检测器法的应用	207
8.7.1 石油样品的元素特征分析	207
8.7.2 环境样品的元素特征分析	210
8.7.3 石油化工样品的元素特征分析	214
参考文献	216
第九章 反应气相色谱法	217
9.1 引言	217
9.2 反应气相色谱法的特殊功能	218
9.2.1 改善分析测定特性	218
9.2.2 改善被分析物质的分离状况	219
9.2.3 提高分离检测的选择性和灵敏度	219
9.2.4 分析难挥发、热不稳定化合物	219
9.3 反应气相色谱的反应类型	220
9.3.1 反应类型的选择	220
9.3.2 有机物衍生化法	221
9.3.3 无机物衍生化法	223
9.3.4 其它无机物的催化转化反应	224
9.4 反应气相色谱的实施和优化	224
9.4.1 制备衍生物反应	224
9.4.2 样品的预处理	226
9.4.3 气相色谱分析	226
9.5 反应气相色谱的定量	227

9.5.1 校正因子法	228
9.5.2 校正曲线法	229
9.5.3 标准加入法	230
9.6 反应气相色谱法的应用实例	231
9.6.1 聚合级乙烯、丙烯中痕量一氧化碳、二氧化碳的测定	231
9.6.2 地面水中痕量五氯酚的分析——乙酸酐衍化法	233
参考文献	235
第十章 标准物质和痕量物质分析质量控制	236
10.1 引言	236
10.2 标准物质	237
10.2.1 标准物质的含义和等级分类	237
10.2.2 标准物质的选择	239
10.3 标准样品	240
10.3.1 标准样品和标准物质的区别	240
10.3.2 标准样品的制备	241
10.4 标准气	242
10.4.1 纯气	242
10.4.2 标准气的种类	243
10.4.3 标准气的配制	243
10.5 液体标准样的配制	247
10.6 痕量物质分析的质量控制	248
10.6.1 分析前的加标回收试验	248
10.6.2 实际样品加标回收试验	248
10.6.3 分析方法的校正	249
参考文献	249
第十一章 分析实例谱图	250
11.1 气体中痕量组分的测定	250
11.2 化工原料中痕量组分的测定	257
11.3 水中痕量物质的测定	269
11.4 大气中痕量污染物的测定	275
参考文献	279

第一章 气相色谱痕量分析的基本问题

1.1 引言

1.1.1 痕量分析涉及国计民生的方方面面

随着国民经济的发展和高新技术的不断出现，各行业、各领域对物质纯度和质量的要求愈来愈高，从而促进和推动了痕量分析技术的发展。

痕量分析在工业生产中的作用是不言而喻的。例如，在催化反应中，催化剂的活性常常受到某些痕量组分的影响而下降。在聚合反应中，由于单体含有其它痕量杂质而引起链终止或者不聚合。又如，半导体微电子器件的制造，电真空材料的加工，大规模集成电路的研究和生产，各种金属的冶炼和处理等等，都与材料的纯度息息相关，对痕量杂质含量的要求十分严格。

痕量分析在科学研究中的重要性也是有目共睹的。目前，世界范围内的大气、江河、海洋和土壤污染破坏了正常的生态平衡，甚至危及人类的生存与发展。为追踪污染源，在弄清污染物种类、数量，研究其转化规律及危害程度等方面，痕量分析均起着极其重要的作用。在新材料研究中，表征和测定痕量杂质的含量、形态及空间分布已成为发展高新技术或微电子工业的关键。在高温超导材料及冷核聚变研究中，如何提高痕量分析方法的可靠程度和灵敏度，已被认为是深入探讨其理论基础和解决争端的关键之一。毫不夸张地说，当代科学领域的所谓“四大理论”（即天体、地球、生命、人类起源和演化）以及人类社会面临的五大危机（即资源、能源、

人口、粮食、环境)问题的解决也都与痕量分析技术的发展密切相关。

在人们的日常生活中,也离不开痕量分析。例如,农副产品中农药残留量的测定,建筑材料中有毒物质的分析,罪行分析,法医学中痕量有机化合物的分析都是十分重要的。

因此,研究并建立更加灵敏、更加准确的痕量分析方法已是迫在眉睫。

1.1.2 气相色谱法是痕量分析的最好手段

痕量分析是一项面大、面广、难度大、要求高的工作。诸多分析方法,如气相色谱法、质谱法、红外光谱法、发射光谱法、电化学法等都可以用于痕量分析。气相色谱法由于具有分离效率高,选择性、高灵敏度高,分析速度快,直接进样样用量少,一次进样可以同时分析多种组分等突出优点,特别适用于痕量物质的分析。当然,气相色谱法要准确可靠地检测出纯物质或混合物中的痕量组分,并不是一件容易的事情,它既有气相色谱分析一般物质所遇到的共性问题,更有它分析痕量物质时所碰到的特殊性问题。例如,要测定的组分浓度很低,需要高灵敏度的检测方法;主组分与欲测组分浓度相差很大,要解决分离问题;还有取样问题,标样的制取及载气净化等问题。而气相色谱法由于配置有离子化、电子捕获等高灵敏度检测器,可直接检测含量 1.0×10^{-6} 到 1.0×10^{-12} 级的物质。其次,由于气相色谱法又是一种分离方法,混合物通过高选择性、高效率的分离柱,可基本消除其余组分的干扰。另外,通过各种预浓缩技术,可提高杂质浓度近百倍、千倍甚至万倍。基于这几种原因,气相色谱法成功地取代了其它经典的测定痕量组分含量的物理方法和化学方法,得到了广泛的应用。

1.2 痕量分析的基本概念

痕量分析是指物质或混合物中低含量物质的测定，这类低含量物质通常被称为痕量组分。需要指出的是，痕量分析的样品量（采样量）可以很多。但是微量分析，其样品量少（一般 $1 \sim 10\text{mg}$ ），即是从微量的样品中测定各个组分的含量，它们的含量可以是常量，也可以是微量，这是它与痕量分析的主要区别。

某一分析问题是否属于痕量分析的范畴，一般来说，很难确定。所谓痕量分析的定义是相当随意的，是随着科学技术的发展而变化的。二次大战前的标准教科书中，将 10^{-1} ， 10^{-2} ，偶而也将 10^{-3} 数量级称为痕量，到 1965 年，主要关心的浓度已低至 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 。气相色谱法，在 30 年前，能测定到 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 浓度范围已被认为是很成功的方法，而现在，甚至在日常分析中，测定到 10^{-7} 已不是难事。一般来说，把痕量浓度表示为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ，如表 1-1 所示。

表 1-1 分析方法类型和浓度范围

分析方法类型	组分浓度	范 围	主组分浓度
痕量	$10^{-9} \sim 100 \times 10^{-6}$	10^5	99.99%
较小组分	$100 \times 10^{-6} \sim 5\%$	500	>95%
主组分或纯度检验	5% ~ 100%	20	0 ~ 95%

各种方法能达到的精度如表 1-2 所示。

表 1-2 各类分析方法达到的精度

分析方法类型	精密度	分析方法类型	精密度
痕量	$\pm (10\% \sim 30\%)$	主组分或纯度检验	$\pm (0.1\% \sim 5\%)$
较小组分	$\pm (3\% \sim 10\%)$		

从表 1-1 可知,痕量分析是指检测纯物质或混合物中所含浓度为 $10^{-9} \sim 100 \times 10^{-6}$, 或者更低的组分。这也可以换一种说法,如果

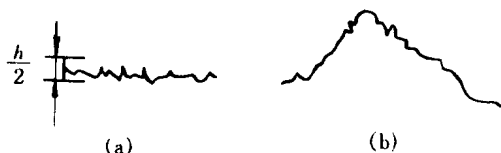


图 1-1 噪声的类型

(a)—短期噪声;(b)—长期噪声

某一物质主组分含量为 99%, 其中可能含有 1×10^{-6} 的痕量组分 10^4 个; 若主组分含量为 99.9%, 可能含有 1×10^{-9} 的痕量组分 10^6 个。

当然, 痕量分析这一概念还取决于用户的要求和具体问题。如含量为 100×10^{-6} 的某一组分的测定可能比另一含量为 10×10^{-6} 的组分的分析更重要, 甚至更困难; 反之亦然。

1.2.1 噪声和漂移

如同所有的高灵敏分析方法一样, 在气相色谱痕量分析中, 检测器的灵敏度要用到其极限, 即最高灵敏档。因此, 从记录的信号上很少得到稳定的基线。在气相色谱中, 噪声是基线波动的主要形式之一。所谓噪声, 它是一种不稳定信号, 是指与被测物无关的检测器输出信号的随机扰动变化, 它分为短期噪声和长期噪声两种, 如图 1-1 (a)、(b) 所示。

短期噪声使基线呈绒毛状, 因信号频率的波动而引起, 系由仪器电器元件的质量不良所致。长期噪声是输出信号随机的和低频的变化情况, 是不规则的变化。大部分情况是由于检测器组件不稳定, 载气和检测器气源的压力和流量波动, 温度变化等所引起。其总的影响结果一般用噪声水平 (N), 即纯载气通过检测器时, 给出信号的不稳定程度表示。基线随时间的增加而产生的偏移称为漂移, 如图 1-2 所示。它反映的是信号的连续递增与递减。可用一定时间范围内 (如 1h) 信号的变化作为漂移大小的量度。它是由

于电源电压不稳、色谱系统未达到平衡、固定相流失、载气流量变化、温度波动等所引起。

噪声和漂移是气相色谱痕量分析中常见的现象，但必须引起足够的重视。

如果噪声很大，即空白信号的波动很大，即使仪器的灵敏度很高，能够分辨出待测物浓度很小的变化，但其信号被



图 1-2 漂移

空白信号的波动所淹没，结果还是无法检出。所以，要根据不同情况采取相应措施来加以消除或降低不应有的噪声和漂移。

1.2.2 检出限与灵敏度

检出限是指能产生一个确认在样品中存在被测组分的分析信号所需要的最小含量或最小浓度。在测定误差遵从正态分布的条件下，检出限的定义是指能用该分析方法以适当置信度（通常取 99.7%）检出被测组分的最小量或最小浓度。

设被测组分在检出限水平时，测得其信号平均值为 A_L ，在同样的条件下对“空白”样品进行足够次测定（比如 20 次），测得“空白”样品信号的平均值为 A_b ，标准差为 S_b ，则与 A_L 相应的最小检出量 $q_{\min}$ 可表示为：

$$q_{\min} = \frac{A_L - A_b}{b} \quad (1-1)$$

式中 b 是在检出限水平附近低浓度区校正曲线的斜率，它表示被测组分量或浓度改变一个单位时分析信号的变化量，即灵敏度。

灵敏度与被测组分量或浓度有关，且直接依赖于检测器的灵敏度与放大倍数。在许多情况下，随着灵敏度的提高，噪声也随之增大，但信噪比 S/N 则未必增大，不一定能改善分析方法的检出能力。检出限与测定噪声直接联系，而且有明显的统计意义。因此，国际纯粹与应用化学联合会推荐用检出限来衡量一个分析方法的最