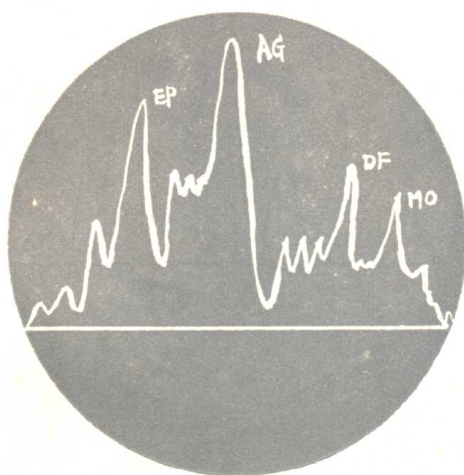


毛细管气相色谱法



- [加] F.I. 奥那斯卡 著
F.W. 卡拉塞克
- 赖 聪 译

学术书刊出版社

毛细管气相色谱法

(加) F.I. 奥那斯卡

F.W. 卡拉塞克

赖 聪 译

杨文襄 校

学术书刊出版社

内 容 提 要

本书结合色谱理论的讨论及对许多重点污染物的分析,介绍了涂壁开管毛细管气相色谱在环境科学中的应用。所涉及的内容包括毛细管柱的控制及涂渍,环境分析时所用的各种特殊进样技术及检测方法,不同环境样品的采集及预处理方法,以及色谱中一些最新技术如GC/MS接口,微处理机的应用等,并汇集了许多数据,图表及参考文献。因此,本书兼具有工具书和教科书的功能。它不仅可供从事环境科学、分析化学,工业卫生与健康、毒理学及工业环境保护等方面的工作人员使用,也可供高等院校师生在教学时进行参考。

毛细管气相色谱法

〔加〕F.I. 奥那斯卡

F.W. 卡拉塞克

赖 聪 译

杨文襄 校

学术书刊出版社出版(北京海淀区学院南路86号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京密云县印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米1/32 印张: 10.75 字数: 258千字

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数: 1—1550册 定价: 9.95元

ISBN 7-80045-462-2/O·11

前 言

气相色谱和一个最常用的检测器如火焰离子化检测器，电子捕获检测器及质谱结合，是分析环境中的有机物时常选用的方法。

在实际工作中，环境分析化学家们最经常争论的大概就是色谱柱的使用了。现在，传统的填充柱正迅速被涂壁开管（WCOT）柱取代。但使用这种柱子时，常常会遇到的困难就是如何报道分析数据和用什么手段定量。

本书欲结合WCOT柱的选择、使用技术，分离效率及它们对一些复杂环境基质中的主要有机痕量污染物如烃、芳香烃、多环芳烃、有机氯、氯酚、二噁英、二苯呋喃、脲、氨基甲酸酯类和恶臭物质的测定，评价WCOT柱气相色谱的卓越特性。作者希望，本书的内容能满足包括环境化学、工业卫生和健康、毒理学、遗传学及工业方面的读者的需要。

本书的主要对象是那些必须持续不断地对数目庞大的环境污染物质进行测定和定量的气相色谱工作者。毫无疑问，WCOT柱气相色谱今后仍将是一个最可靠和最有用的分离技术。通过简要地对样品净化、预浓缩技术和对定性分析的原则进行讨论，我们试图使此书成为一本较为详尽的应用WCOT柱对环境样品进行分析的教科书。另外，本书的介绍还包括了近年来在这个领域内重要的进展，如计算机应用及与质谱仪的接口的发展。我们在整本书中注重的是原理的叙

述。

本书中各章引用的材料皆引证了参考文献，希望这些参考文献能使读者获得进一步的有关分析方法全貌的材料，这在解决他们的特定问题时或许是重要的。

总之，我们的目的是向所有对高分辨气相色谱感兴趣的读者——不论他们是对分析方法还是其中的分离过程，或者对二者都感兴趣——提供一本能给他们以基础知识的教科书。此外，本书中对分析方法的评论及所提供的最新信息，对于已经在这个领域工作的人也应该是有价值的。

F.I. 奥那斯卡

F.W. 卡拉塞克

目 录

第一章 引言	(1)
1.1 环境中的有机污染物	(1)
1.2 痕量有机分析的进展	(2)
1.2.1 分离方法	(5)
1.2.2 WCOT柱气相色谱发展史	(7)
1.3 气相色谱中的术语和关系	(9)
1.4 分离数	(14)
1.4.1 分析所需的柱参数	(16)
1.4.2 最短分析时间	(17)
1.4.3 柱长	(19)
1.5 极性和选择性的热力学概念	(20)
1.5.1 极性	(20)
1.5.2 选择性	(25)
1.6 固定相	(26)
第二章 玻璃WCOT柱	(30)
2.1 作为载体的玻璃表面	(30)
2.1.1 熔融石英	(30)
2.1.2 软质玻璃	(31)
2.1.3 硼硅酸盐玻璃	(32)
2.2 玻璃表面特性	(34)
2.3 玻璃表面的脱水和再水合	(37)
2.4 毛细管的制备	(40)
2.5 WCOT柱的表面改性	(45)
2.5.1 概述	(45)
2.5.2 表面粗糙技术	(45)
2.5.3 气相中用氯化氢诱发晶体	(46)

2.5.4	Pyrex玻璃的表面改性	(47)
2.5.5	碳酸钡沉积	(48)
2.5.6	其它粗糙技术	(50)
2.6	玻璃表面减活及化学改性	(50)
2.7	WCOT柱的涂渍	(55)
2.7.1	动态涂渍	(55)
2.7.2	静态涂渍	(59)
2.8	WCOT的柱老化	(67)
2.9	玻璃WCOT柱的保护	(68)
第三章	人口系统	(75)
3.1	概论	(75)
3.2	样品引入技术	(81)
3.2.1	冷针进样	(82)
3.2.2	满针进样	(82)
3.2.3	气塞法	(82)
3.2.4	热针进样	(83)
3.2.5	溶剂反吹技术	(83)
3.3	样品分流技术	(85)
3.4	不分流进样技术	(86)
3.5	柱头进样技术	(89)
3.6	直接进样	(95)
3.7	柱切换技术	(96)
3.7.1	不分流进样	(99)
3.7.2	反吹法	(99)
3.7.3	填充柱预分离中的中峰捕集	(100)
3.7.4	填充柱预分离, 双进样器和中峰捕集	(102)
3.8	WCOT柱气相色谱中的程序升流速	(104)
第四章	检测器	(110)
4.1	火焰离子化检测器 (FID)	(110)

4.1.1	FID 的最佳化	(112)
4.1.2	检测器的维护	(112)
4.2	电子捕获检测器 (ECD)	(114)
4.2.1	ECD 的原理和操作	(114)
4.2.2	ECD 的污染	(118)
4.2.3	响应因子	(119)
4.2.4	ECD 的故障检修	(120)
4.2.5	ECD 的清洗	(122)
4.3	热离子 (碱金属火焰离子化) 检测器	(122)
4.3.1	TED 的选择性机理	(124)
4.3.2	磷型	(125)
4.3.3	TED 的选择性和响应	(125)
4.4	光电离检测器 (PID)	(126)
4.5	质谱作为检测器	(127)
4.5.1	质谱	(127)
4.5.2	GC/MS 最佳组合的必要条件	(129)
4.5.3	质谱仪的必要条件	(129)
4.5.4	真空技术	(129)
4.5.5	离子源光学	(130)
4.5.6	扫描时间	(130)
4.5.7	重复扫描	(132)
4.5.8	选择离子监测	(132)
4.5.9	计算机的兼容性	(134)
4.6	离子源的操作方式	(135)
4.6.1	电子轰击电离 (EI)	(136)
4.6.2	化学电离 (CI)	(136)
4.6.3	场电离 (FI)	(137)
4.6.4	场解吸 (FD)	(137)
4.6.5	常离解 (API)	(137)

4.6.6 串联质谱 (MS/MS) 和色谱/质谱/质谱 (GC/MS/MS).....	(138)
4.7 GC/MS接口.....	(138)
4.7.1 开管分流.....	(142)
4.7.2 直接偶合.....	(142)
4.8 影响GC/MS系统操作的参数.....	(142)
第五章 样品制备	(145)
5.1 概论.....	(145)
5.2 分析研究的计划.....	(146)
5.2.1 采样.....	(146)
5.2.2 提取程序.....	(148)
5.3 净化程序.....	(149)
5.3.1 溶剂和试剂的纯度.....	(150)
5.3.2 吸附剂的质量.....	(151)
5.3.3 官能团选择性吸附剂.....	(154)
5.3.4 开孔聚氨基甲酸酯.....	(156)
5.4 液-液萃取	(156)
5.5 液体色谱.....	(158)
5.6 液上空间分析.....	(159)
5.6.1 闭路气提技术	(162)
5.6.2 使用自动吹扫和捕集装置对污染物进行预浓缩.....	(164)
5.7 热脱附方法.....	(165)
5.8 蒸汽蒸馏.....	(166)
5.9 分配方法.....	(166)
5.10 其它方法	(168)
5.11 空气的样品采集	(168)
5.12 污染源的采样	(169)
第六章 保留指数系统	(180)
6.1 引言.....	(180)

6.2	柯瓦茨(Kovats) 保留指数系统	(180)
6.2.1	计算的精度	(181)
6.2.2	温度效应	(18)
6.3	用保留指数鉴定化合物	(184)
6.4	其它保留数据系统	(185)
第七章	定量分析	(188)
7.1	概论	(188)
7.1.1	峰高的测量	(189)
7.1.2	峰面积的测量	(189)
7.1.3	数字积分仪	(189)
7.1.4	微计算机	(190)
7.2	定量分析的原则	(191)
7.2.1	归一化法	(191)
7.2.2	外标法	(194)
7.2.3	内标法	(195)
7.2.4	内加标准物	(198)
7.3	定量结果的统计审议	(199)
7.3.1	平均值	(200)
7.3.2	标准偏差	(201)
7.3.3	精密度和准确度	(201)
7.3.4	误差控制极限的建立	(204)
7.4	空气污染分析的基本标准	(205)
第八章	环境分析中的应用	(208)
8.1	引言	(208)
8.2	水中重点污染物的分析	(210)
8.2.1	不挥发性污染物	(214)
8.2.2	碱性—中性提取物	(214)
8.2.3	酸性提取的重点污染物	(219)
8.2.4	农药	(220)

8.3	化合物官能团的测定	(225)
8.4	多环芳烃 (PAH)	(228)
8.4.1	概论	(235)
8.4.2	采样的要求	(235)
8.4.3	高分辨WCOT柱气相色谱	(236)
8.4.4	检测系统	(240)
8.4.5	定量分析	(241)
8.4.6	定性分析	(242)
8.5	杂环芳烃 (HAC)	(246)
8.5.1	含氮多环芳烃	(246)
8.5.2	多环芳胺 (PAA)	(249)
8.5.3	硝基多环芳烃 (NAC)	(251)
8.5.4	含硫多环芳烃 (HSC)	(256)
8.6	卤代脂肪烃	(261)
8.6.1	卤代烷烃和烯烃	(261)
8.6.2	氯代二甲撑苯和甲撑苯类农药	(261)
8.6.3	灭蚊灵和开蓬的分析	(264)
8.7	卤代芳香烃	(267)
8.7.1	氯苯	(268)
8.7.2	多氯及多溴联苯及三联苯	(274)
8.7.3	多溴联苯	(281)
8.7.4	多氯三联苯	(283)
8.8	多氯二苯并-对-二噁英 (PCDD)	(284)
8.8.1	样品制备	(284)
8.8.2	PCDD 的定性分析	(286)
8.8.3	PCDD的定量分析	(292)
8.8.4	WCOT柱在PCDD分析中的应用	(292)
8.9	多氯二苯并呋喃	(294)
8.10	氯酚及有关化合物	(298)

8.10.1	样品制备.....	(299).
8.10.2	提取和净化程序.....	(299)
8.10.3	酚类的衍生.....	(300)
8.10.4	使用WCOT柱定性和定量.....	(303)
8.11	毒杀芬.....	(304)
8.11.1	样品制备和净化.....	(305)
8.11.2	毒杀芬的WCOT柱色谱分析.....	(307)
8.11.3	毒杀芬的定量分析.....	(307)
8.11.4	毒杀芬分析.....	(309)
8.12	苯二甲酸酯.....	(310)
8.12.1	定性分析.....	(310)
8.12.2	样品制备和净化.....	(310)
8.13	亚硝胺.....	(313)
8.13.1	检测系统.....	(313)
8.13.2	应用.....	(313)
8.14	非离子洗涤剂.....	(315)
8.14.1	提取程序.....	(315)
8.14.2	定性和定量分析.....	(316)
8.15	其它分离.....	(317)
8.15.1	均三嗪和取代脲类除草剂的分离.....	(317)
8.15.2	挥发性金属离子螯合物.....	(318)
8.15.3	水、鱼体和食品中的臭味化合物.....	(319)
8.15.4	脂肪酸.....	(320)

第一章 引言

1.1 环境中的有机污染物

人类在现代工业化社会中获得许多好处是伴随着某些政治的、经济的和环境的危害而得到的。从环境的角度来看，人类必须认真地对这些环境危害物的相对危险性进行评价，以制定对它们的控制对策。建立这些控制对策是为了提高我们赖以生存的环境的质量。因此，它们的一个主要目标就是建立和保持一个广泛的监测系统，以及一个对人类及其生活环境中的有机和无机化合物污染程度进行评价的研究纲领。

对环境中有有机污染物的分析，就是对生态系统中的含碳分子的数量和种类进行测定。广义地讲，生态系统被定义为这样一个封闭体系，在这个体系中，所有的需要皆取自它自身。涉及环境及其附属体系以及水、空气和水底沉积物方面的科学，则称为生态学。

可以将环境中有机污染物的来源分为四类：

1. 来自大气层的所有有机物；
2. 人造有机材料；
3. 氯化反应的副产物；以及
4. 生物的代谢和分解产物。

环境化学家们将这些化合物称为共栖物(Xenobiotics)，它们是在人类活动中被人为添加到生物圈中的某些附属系统内的天然的或人造的化合物。环境分析化学家的一个重要任务，就是建立新的，或者是改进旧的分析程序，使之能适应对低浓度有机污染物监测的需要。因此，为了能在不同的实验室内获得相关的，可进行相互比较的分析结果，有一个统

一的，有高度重复性和准确度的分析方法是至关重要的。

从人类学观点来看，有害有机物之所以受到重视，是因为要保护人类并使人类对环境的使用与所付出的环境代价相均衡。生态伦理学家们正在研究将人类学观点扩大到生物圈。作为一个学科，它将致力于解决在人类提高和控制生活质量并使生活更为良好的斗争中提出的一系列问题。人类所面临的危险，可以从环境化学家、毒理学家和内科医生们获得的工作结果中以详细的分析得知。从这些数据和分析结果中将那些真正存在危险的地区优先列出，在进行这种分析时是非常必要的。因此，分析化学家们必须将科学事实及分析数据与臆测、主观观念以及个人或雇主的偏见分开。

那些将其数据在发表之前首先提供给官方的分析化学家的责任是：他们必须保证这些数据能对各方面的利害关系有一均衡的评估。对任何特殊分析研究的意义不能含混不清，这在实际上是一个颇具风险的任务。

由于沉积物具有最大的容量，微量污染物会迅速被水体中的某一组份吸收。图 1.1 为环境中有害有机污染物主要的生物和物理传输途径。检验这些相互关连的途径即能揭示环境研究的复杂性。

1.2 痕量有机分析的进展

在过去的10年中，痕量有机分析取得了很大的进展，但距离达到能检测出环境中存在的所有有机物这个目标还很远。现在使用的许多分析技术的最低检测极限约为 mg/l 或 mg/kg 。可以假定，分析技术对有机污染物的分析最低检测极限*每降低一个数量级，则在环境样品中可检测出的有机

*原文为分析灵敏度 (Analytical Sencitivity)，此概念用在这里易引起混淆，故转译如此。——译者注

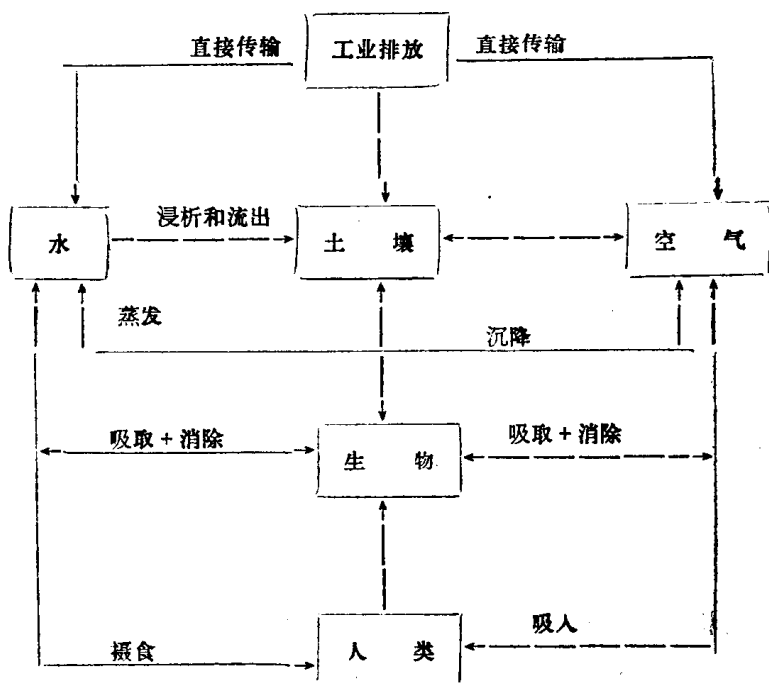


图1.1 有害有机污染物在环境中的迁移途径

污染物数目将增加一个数量级。若已知有机物的数目为 10^7 ，当分析方法的最低检测极限达到 pg/l 或 pg/kg 时，就环境中的有机物分析而言，最终可以达到的一个相当大的数字如图1.2所示：实线所伸展包括的区域将达到最终点，如图中圆点所示。在此以后，随着分析方法的进一步发展，这个点将变成实线区域的一部分。故从理论上说，此时可鉴别出所有已知的有机污染物。

应该明白，在环境中的有机污染物中，目前尚未了解的只有处于曲线顶部的一小部份。迄今为止，人们已经检测出有机污染物毒理和化学特性方面相当数量的有用信息，用这些信息可以对它们进行分类。在分类时所用的标准，为分子

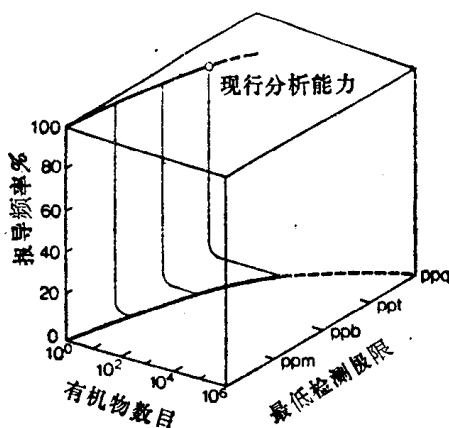


图 1.2 有机痕量分析的现行分析能力和检测极限间的函数关系

的极性、挥发性和分子量。

有机分子的极性反映了分子具有偶极的程度。具有酸性或碱性官能团，如 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{NH}_2$ 的分子，通常具有大的偶极距。

挥发性是混合物中某一组份的物理性质，它是以溶液中占一定摩尔分数 (x_a) 的某一组份在溶液中的偏压 (P_a) 来测量的，并以拉乌尔 (Raoult) 定律表示：

$$P_a = P_a^0 x_a \quad (1.1)$$

具有挥发性、极性和水溶性的有机组份，一般不能从极性基质如水中完全分离出来，但可以直接将它们引入分析器中。极性稍小的有机组份，则可以通过将它们分配入一个不相混溶的、极性小的溶剂中，或是进入极性溶剂的液上气体中（即使用液上空间或气相捕集技术）而获得与基质的分离。有机污染物自各种基质中移出后而获得的提取液通常是一个在有机溶剂中含有各种组份的复杂混合物。

1.2.1 分离方法

最常用于分离复杂有机污染物混合物的方法是色谱。这是一个物理方法。被分离的组份在两个不同的相中进行分配：一相为具有大的表面积的固定床，另一相则是通过或沿这个固定床移动的气体或液体。

色谱分离通常是以下列四种技术之一来实现的：

1. 吸附色谱；
2. 分配色谱；
3. 筛析色谱；
4. 离子交换色谱。

吸附是物质的物理性质。它是分子分配过程中常见的一类之一，包括蒸发和一个样品在相邻气相或液相中的分配。这个过程可以在液体或固体表面发生。吸附色谱最适用于极性基团的选择吸附。有关各种气—固或液—固色谱分离的基本原则和问题的论述，可参阅文献4、13、14。

本书主要要讨论的问题是分配色谱，它与吸附色谱类似，所不同的是它的固定相涂渍了液体。这样，有机组份是溶解在固定液中，而不是吸附于固定相上。在这两种方法中，气—液色谱要重要得多，气—固色谱则主要用于分离和分析低沸点化合物，特别是无机气体。由于这两种方法所需的仪器大部份是相同的。故可以将它们结合起来讨论。

筛析色谱则是以分子量间的差异来达到对有机分子的分离。有机分子通过一个填充了具许多微孔的颗粒的柱子，通过渗透或过滤过程，使分离完成。在渗透过程中，体积小的分子在微孔中停留的时间要长一些。因此，分子量高的分子首先离开柱子，从而使有机分子选择性地 从柱子中流出。在以过滤方式操作的筛析色谱中，由于固定相无微孔，分子