

环境监测分析方法丛书

# 气相色谱在环境 监测分析中的应用

柳庸行 编著

中国环境科学出版社

环境监测分析方法丛书

# 气相色谱在环境 监测分析中的应用

柳庸行 编著

中国环境科学出版社

## 内 容 简 介

本书分六章，介绍了大气、水、土壤、底泥及其他固体废物废弃物的采样、样品的预分离及预富集技术，还介绍了从采样介质上提取有机化合物的方法、挥发性有机物的富集技术等。着重阐述了毛细管柱气相色谱的分类、性能、影响因素及其新发展。同时，具体地介绍了气相色谱分析中的各种应用实例。

可供环境监测系统、工矿企业监测分析人员、大专院校师生参考。

## 气相色谱在环境监测分析中的应用

### 环境监测分析方法丛书

柳廉行 编著

责任编辑 吴淑岱

北京崇文区东兴隆街69号

冶金印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1989年12月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1989年12月第一次印刷 印张 13

印数：1—5,000 字数 286千字

ISBN7-80010-216-5/X·156

定价：4.80元

# 目 录

|                         |      |
|-------------------------|------|
| 前言 .....                | (1)  |
| 第一章 大气 .....            | (3)  |
| 第一节 大气采样 .....          | (5)  |
| 一 颗粒物样品的采集 .....        | (7)  |
| 二 大流量采样器采集法 .....       | (11) |
| 三 分级采样 .....            | (21) |
| 四 烟道气的采样 .....          | (29) |
| 五 影响颗粒物采样的主要因素 .....    | (32) |
| 六 挥发性有机污染物样品的采集 .....   | (36) |
| 第二节 从采样介质上提取有机化合物 ..... | (46) |
| 一 溶剂连续抽提法 .....         | (46) |
| 二 超声波速溶法 .....          | (48) |
| 三 真空升华法 .....           | (48) |
| 第三节 样品的预分离 .....        | (50) |
| 一 液-固吸附色谱法 .....        | (51) |
| 二 多环芳香烃的结构与保留值的关系 ..... | (60) |
| 三 凝胶渗析色谱法 .....         | (62) |
| 四 溶剂分配法 .....           | (63) |
| 五 常用溶剂的主要性质 .....       | (66) |
| 参考文献 .....              | (79) |
| 第二章 水 .....             | (82) |

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 第一节 采样 .....                | (83)  |
| 第二节 富集和分离方法 .....           | (92)  |
| 一 液-液抽提 (BLLE) 法 .....      | (92)  |
| 二 固体吸附剂富集法 .....            | (95)  |
| 三 各类树脂的使用性能 .....           | (99)  |
| 第三节 挥发性有机物的富集 .....         | (117) |
| 一 顶部空间 (富集) 分析法 (顶空法) ..... | (117) |
| 二 吹脱和捕集法 .....              | (122) |
| 三 闭环回路气提分析法 .....           | (125) |
| 四 各种分析方法的比较 .....           | (128) |
| 第四节 降水样品的采集 .....           | (135) |
| 参考文献 .....                  | (138) |
| 第三章 土壤、底泥及其他固体废弃物 .....     | (140) |
| 第一节 土壤 .....                | (140) |
| 一 采样布点的基本原则 .....           | (140) |
| 二 布点采样的方法 .....             | (141) |
| 三 有关采样的其他问题 .....           | (143) |
| 第二节 底泥和污泥的采样 .....          | (144) |
| 参考文献 .....                  | (147) |
| 第四章 气相色谱分析 .....            | (148) |
| 第一节 毛细管柱 (开管柱) 气相色谱 .....   | (148) |
| 一 定义和有关术语 .....             | (150) |
| 二 毛细管柱气相色谱的分类及其性能 .....     | (153) |
| 三 影响毛细管柱气相色谱性能的主要因素 .....   | (159) |

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| 四 进样技术 .....                             | (165) |
| 第二节 固定相 .....                            | (175) |
| 一 无机盐类固定相 .....                          | (176) |
| 二 液晶固定相 .....                            | (177) |
| 第三节 定性分析 .....                           | (185) |
| 第四节 定量分析 .....                           | (208) |
| 第五节 毛细管柱气相色谱的新发展 .....                   | (215) |
| 一 高温气相色谱 .....                           | (215) |
| 二 超临界流体色谱 .....                          | (217) |
| 参考文献 .....                               | (220) |
| 第五章 气相色谱分析应用实例 (一) .....                 | (223) |
| 第一节 一般注意事项 .....                         | (223) |
| 一 干扰 .....                               | (223) |
| 二 安全 .....                               | (224) |
| 三 常用仪器 .....                             | (225) |
| 四 贮备标准溶液 .....                           | (225) |
| 五 贮备溶液的标定 .....                          | (226) |
| 六 质量控制 .....                             | (228) |
| 第二节 大气样品的分析 .....                        | (229) |
| 一 工业城市地区大气飘尘中PAH的分析 .....                | (229) |
| 二 小流量采样法分析气溶胶的化学组成 .....                 | (241) |
| 三 城市大气中不同粒径颗粒物上PAH的分析 .....              | (247) |
| 四 用氮选择性鉴定器分析柴油发动机排气颗粒物中的<br>氮杂环化合物 ..... | (255) |
| 五 二甲基亚砜 (DMSO) 溶剂萃取法分析大气中的               |       |

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| PAH.....                                   | (263) |
| 六 用氮选择性鉴定器测定芳香族胺类 .....                    | (267) |
| 七 气相色谱法直接测定痕量异氰化物 (具氮选择性鉴定器和电子俘获鉴定器) ..... | (275) |
| 八 城市垃圾焚烧的飞灰中有机污染物的分析 .....                 | (279) |
| 九 大气中挥发性有机物的分析 .....                       | (288) |
| 十 大气颗粒物中含氧多环芳香族化合物的分析 .....                | (294) |
| <b>参考文献</b> .....                          | (300) |
| <b>第六章 气相色谱分析应用实例 (二)</b> .....            | (302) |
| 第一节 水及其他环境样品中有机物的分析 .....                  | (302) |
| 一 溶剂萃取法分析水体中的有机污染物 .....                   | (302) |
| 二 惰性气体吹脱和捕集法分析水体中的挥发性有机物 .....             | (317) |
| 三 全柱冷冻捕集法分析挥发性有机物 .....                    | (321) |
| 四 饮用水中三卤甲烷的快速分析 .....                      | (328) |
| 五 饮用水中多氯芳香族化合物的分析 .....                    | (336) |
| 六 饮用水中二卤乙腈的分析 .....                        | (343) |
| 七 江、河等水样中有机污染物的全分析 .....                   | (355) |
| 八 底泥中挥发性有机物的分析 .....                       | (357) |
| 九 生活及工业污水处理厂含水污泥中有机污染物的分析 .....            | (358) |
| 十 鱼类有机组织中PAH的分析 .....                      | (368) |
| 十一 有机农药的分析 .....                           | (379) |
| 第二节 微量金属元素的色谱分析 .....                      | (388) |
| 一 砷的测定 .....                               | (388) |
| 二 用气相色谱法测定天然水中的硒 .....                     | (391) |
| 三 锌、铜和镍的气相色谱分析 .....                       | (393) |
| 四 天然水体中铍的气相色谱分析 .....                      | (396) |
| 五 阴离子混合物的气相色谱分析 .....                      | (399) |
| <b>参考文献</b> .....                          | (405) |

# 前 言

气相色谱 (GC) 特别是毛细柱色谱是现今在环境分析化学上应用最广泛也是最有成效的方法之一。除少数情况外, 几乎没有一种有机污染物的分析离开气相色谱是能够顺利完成的, 近年来, 高压液相色谱 (HPLC) 虽有较大发展, 但广泛应用到环境分析化学方面还有一些困难。今天, 人们对环境问题认识的深入程度与色谱的发展历史有极为密切的关系。在玻璃填充柱时代, 当时只能分离少数几种或几十种浓度较大的化合物, 这时人们只能了解这些含量较高的化合物对人类或动植物的危害作用。随着毛细柱的发展和鉴定器的改进, 可以分离鉴定上百种甚至更多浓度极微的化合物, 这时人们对环境中含量极少的污染物就有了更深刻的认识。例如含氯的剧毒化合物四氯-对-二苯并二噁唞类 (TCDDs) 的研究就是在开管柱普遍发展后开辟的新领域。所以色谱在环境的研究方面起了并且还在起着极为关键的作用。在可以预见的将来, 要进一步深入认识环境污染状况, 加强环境管理, 改善环境现状, 为人类的未来提供一个美好的生活和工作环境, 同样也离不开色谱这一重要的分离分析技术。色谱不仅在有机化合物分析的领域是不可缺少的, 而且在无机元素分析方面也日益显示出它的威力。

大家都知道, 环境样品的最大特点是成分复杂、浓度极低, 而且可能互有干扰。即使应用灵敏度最高, 选择性最好的监测器也难以将分离后的色谱峰准确无误的全部鉴定出来。因此, 为了发挥色谱的高效分离作用, 并取得有价值的数 据, 必须在色谱分析之前, 对样品做大量的预处理工作,

而且这些准备工作往往比色谱本身的工作量还要大，同时这些准备工作也往往对于分析的结果起关键的作用。

气相色谱虽然能够分离化学成分极为复杂的环境样品，但用于鉴别各色谱峰的唯一指标是特征性不大的保留值。即使有纯化合物标样对照也不能将各色谱峰完全识别出来给以肯定，因为不同的化合物可能有完全相同的保留值。这就要求工作人员在分析前，对样品的来源、性质、可能存在的污染物、前处理过程中被除去的干扰物等等有详细的了解，尽可能作出比较正确的判断，才有可能使各色谱峰表示的化合物得到较可靠的鉴定。当然这也不是绝对可信的。所以目前在定性方面除用保留值作参考外，主要是靠特征性和灵敏度较高的质谱定性。色-质联机正是利用了气相色谱的高分离能力和质谱的高灵敏度以及对不同结构的分子有较大特征性的质谱图这一特点，成为现今环境有机污染物分析方面最有效的手段。所以在本书的某些地方还将涉及质谱的定性问题。

本书的主要读者对象是与环境化学和环境保护有关的工作人员，对从事石油化工、炼焦、农药等生产使用的人员亦有参考价值。分析的结果是为了解决或解释与环境有关的现象和问题。即应当尽可能将从微观上分析得到的实验数据解决宏观的大环境问题，这是本书与普通气相色谱教科书或专著不同的显著特点之一。基于这些特点，本书的主要内容将包括从布点、采样开始直到样品能进行气相色谱分析前的一系列准备工作的过程和方法。同时用具体的实例介绍了大气、水、固体废弃物等环境样品的分析方法，并尽可能将分析的结果联系环境问题给以说明。至于气相色谱问题的本身，主要讨论有关毛细管柱（开管柱）色谱及有关这方面的发展概况和趋势。

# 第一章 大 气

空气是人类和一切生命体时刻不能缺少的物质条件，成年人每天平均需要呼吸 $13\text{kg}$  ( $10\text{m}^3$ ) 的空气，而新鲜清洁的空气是人类健康的重要保证。大气的正常组成为 $\text{N}_2$  (78.09%)、 $\text{O}_2$  (20.95%)、 $\text{Ar}$  (0.93%)；此外还有少量的 $\text{CO}_2$ ，稀有气体和水蒸气等等。随着工、农业及交通事业的发展，工业区和城市附近的大气，在正常组分中加进去了许多新的成分，如烟尘、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、有机化合物及各种无机化合物。大气中除正常成分以外的所有物质都可称之为污染物，这些污染物对人类健康的直接和间接危害，已构成严重的威胁，因此要求经常对大气的有害成分进行监测，以便采取相应的措施保护大气的清洁。

通常，大气日常监测内容的重点是含量较多、危害明显且易于测定的项目，如颗粒物、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 及总烃等。对人类危害严重的有机污染物，在多数情况下，目前只测定一种有代表性的强致癌物苯并(a)芘(BaP)的含量。随着人们认识的深入，分析监测技术的改进以及排放到大气中有机污染物的继续增多和积累，发现除BaP外，还有许多其他有机化合物对人类的健康也有危害作用，这就要求对各种有机污染物做全面的分析测定。现在，气相色谱，特别是毛细管气相色谱和色-质联机是最有效的分离分析方法。

有机污染物中，主要危害人类的致癌、致畸和致突变的

所谓三致污染物早已引起了人们的注意。除此之外，还有大量的其他有机化合物也以不同的方式危害人体的健康。例如会引起疲乏无力、刺激眼睛、头晕头痛、恶心呕吐、心慌气喘或导致内脏肿瘤及心血管病等等<sup>[21, 51]</sup>。有些有机物比较稳定，会在环境和生物中积累并通过食物链的富集导致危害人们的健康。环境有机污染物的浓度一般都是很低的，它们的危害往往是发生在不知不觉之中的慢性致病，不易为一般人所觉察，当觉察时可能为时已晚；有些化合物危害的潜伏期很长，可达10多年甚至更长，如氯乙烯对人体健康的损害潜伏期可以长达20—25年<sup>[1, 2]</sup>。除对人类的健康直接危害外，更应注意对人类赖以生存的生态系统的长期影响，生态平衡体系一旦被破坏，更难在短期内予以恢复。

进入大气环境中的有机污染物可以分为两大类：一类是天然的有机污染物，它们主要是生物体的代谢活动及其他生物化学过程中所产生的物质，如萜烯类、黄曲霉素、氨基甲酸乙酯、黄樟素等；另一类是由于人类的生产和生活活动引起的，其中最为突出的就是煤和石油等不完全燃烧排气中的多环芳香族化合物，以及随着有机化学工业兴起而产生的一些有害物质，如多氯联苯（PCB）、塑料制品、洗涤剂、农药、各种溶剂、合成纤维及合成橡胶等。另外，这些有机污染物在光化学作用下发生的二次污染也是不容忽视的，美国洛杉矶发生的光化学烟雾就是汽车排气在阳光作用下产生的严重污染事件。

有机污染物在大气中存在的状态各不相同，有的是以气体或蒸汽状态存在，有的则是形成气溶胶或吸附在固体颗粒上而存在的，因而这些污染物就可以随着颗粒物沉降或降水的淋洗转移到土壤或水体以及底泥中。为了了解及掌握有机

污染物的来源、生成、分布、迁移和转化降解的规律，首先必须采集适当的样品，进行分析测定。

## 第一节 大气采样

对任何环境样品的分析，根据分析的目的取得有代表性的样品是最关键性的一步。采样过程中出现错误或与实验的目的不相符时，在以后的分析方案或分析步骤中，除非重新采样，否则是难以挽救的。如果是与其他的一些观测项目同步采样时，失去正确的采样机会后根本就无法挽救，只得承认分析测定的失败。因此，在准备采样时，必须对所要求的分析内容，测定所要达到的目的作全面周密的考虑，任何的疏忽都有可能招致全部分析结果报废或实际意义不大。分析研究大气中污染物的目的可概括为以下几种，采样的要求应根据这些目的而定。

(1) 了解某公共场所或区域的空气质量，以便研究污染物对人体健康、社会环境的影响，这是目前最常见的一项研究。

(2) 确定某个或某一组有机污染物对空气质量的影响。

(3) 为制订城市或工业布局的长远规划进行空气质量预评价，以便为控制环境污染提供必要的科学依据。

(4) 为建设新厂或老厂的改建扩建进行预评价或确定当地的环境容量以便采取相应的措施。

(5) 为研究大气中有机物的来源、分布、扩散规律、反应机理等有关理论问题。

在采样或分析环境样品之前，还必须做一系列基本的非

实验性的准备工作，具体地讲，即应对以下的问题部分或全部地作出回答。

(1) 估计在样品中可能有哪些化合物，将需要什么样的手段进行解决。

(2) 这些化合物的浓度大致在什么水平上，以便确定采样的数量。

(3) 样品中的主要污染物是什么？追踪的目标是何类污染物？从而确定用何种采样方法最为合适。

(4) 预期的成果和结论。

(5) 能否用非破坏性方法进行分析，这样即使在某个环节中出现错误时，尚有一定的回旋余地。

为了回答这些问题，除必要的基础知识外，还应当尽可能地参考一些有关的文献资料并进行仔细研究，结合实验的具体要求和情况定出最合适的采样方案。

大气的组成是极不均匀的，随时随地都有变化。由于重力的作用，大气的主要质量集中在下部，其中的一半是集中在5km以下的范围内。在离地面100m左右的近地层，是人类活动的主要场所，有机污染物主要集中在这一层，对人类健康的影响也最大。

排放到大气中的有机污染物是被滞留，还是扩散稀释或发生其他的物理化学变化，与当时当地的气象条件、地形、地物等有极大的关系。昼夜之间，一日之内的不同时刻，季节的变化、风向、风速、降水、光照、温度、湿度、尘粒的多少和大小、盆地、平原、高大建筑物、森林植被等都对大气中各种污染物组成和分布有密切的关系，采样时必须予以足够的重视，并尽可能一一详细记载，以便对分析的结果做出合理的解释。这是环境分析化学与一般色谱分析或仪器分

析不同的一个重要标志。

采样时首先碰到的问题就是采样点位置的安排，即布点。有两种布点的方式，一种是单独的个别采样点的布置；另一种是网络采样布点方式，各点间的相互位置应有正确的安排和配合。在通常情况下应根据下列原则布点<sup>[3, 4]</sup>。

(1) 样品空气的入口处应高出地面 2m 以上（有人认为应在 2—7m 的范围内）。

(2) 采样点应布置在主要障碍物和高大建筑物的背风面，障碍物的顶部与采样点的水平方向应成 30° 角左右。

(3) 样品入口处与主要污染源（如工业烟囱等）的距离至少在 20m 以上，一般不要正对排放源（如公路、停车场、工业烟囱等）的下风口。

(4) 必须具有能保证仪器长时间正常操作所需的电源，要仔细检查仪器放置的稳定性等。

## 一 颗粒物样品的采集

如前所述，在大气中的有机污染物有相当多的一部分是吸附或粘附在大气中的固体颗粒物上。分析大气中有机污染物最常用的也是最简便的方法就是采集这些颗粒物或气溶胶，进行适当处理后用色谱法分析其中的有机化合物。这里的气溶胶是指固体或液体颗粒在气体介质中的分散体系。分散相是一些不连续的细小的固体或液体颗粒物，分散介质为连续的空气。在气流中，不连续的颗粒物要受到气流运动的惯性影响，惯性为一向量，与运动速率和运动的方向有关。当颗粒物在均匀的气流中运动时，惯性的方向和气流的方向是一致的，一旦气流运动的方向由于采样器的阻挡受到外力改变方向时，可能有两种情况发生。当气流的吸入速度较小

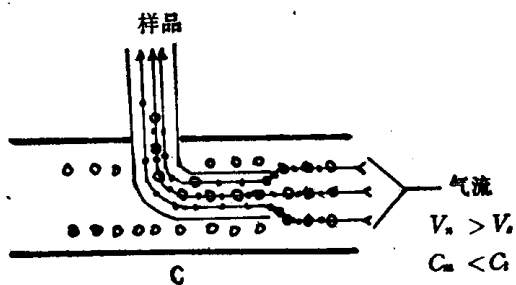
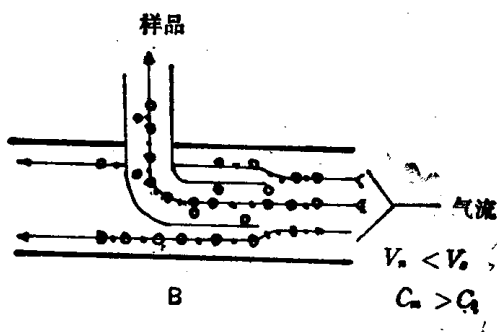
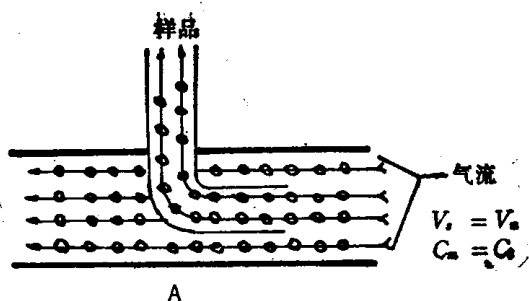


图 1-1 在运动的气流中采集气溶胶样品

图中，A——等动力采样；B——样品气流吸入速度太小；C——样品气流吸入速度太大； $V_a$ ——气流速度，即采样速度； $V_s$ ——烟道气或尘埃流速度； $C_m$ ——在气流中污染物的测定浓度； $C_t$ ——在气流中污染物的实际浓度。

(抽力小) 其力量不足以同时带动颗粒物改变方向, 这样有些颗粒物就与气流分离开来, 即气流虽已改变流动方向, 而颗粒物仍然沿着原来的惯性方向进入采样器, 导致采集的颗粒物多于实际气流中所含的量。当气流的吸入速度太大, 遇到采样器改变前进方向时, 颗粒物本应随同气流一同被吸入采样器, 但因原来气流外围粒子的惯性继续沿着原来的方向运动, 不能随气流迅速改变方向而损失掉, 结果使单位体积的气体中颗粒物的浓度减少。只有在等动力 (isokinetic) 的条件下采样, 才能真正采集到与原来气体中相等数量的颗粒物。气流在不同吸入速度时, 颗粒物与气流的分离情况如图1-1所示〔4〕。

颗粒物的粒径愈大或气流运动的速度愈大, 因不等动力采样所引起的误差也愈大, 如图1-2所示〔3〕。

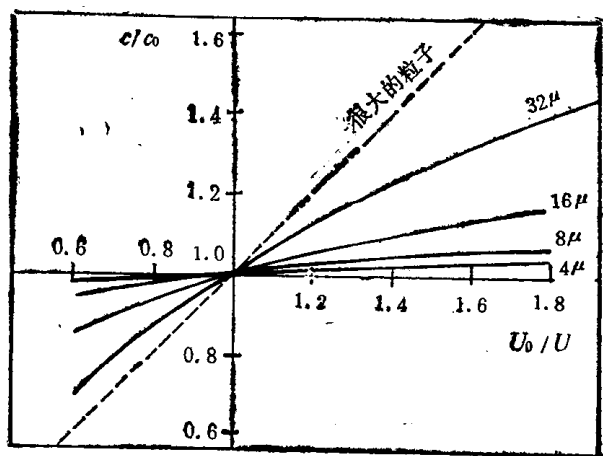


图 1-2 颗粒物采集的浓度/实际浓度与风速/采样速度的关系

图中,  $c$ ——采集的浓度;  $c_0$ ——实际浓度;  $U$ ——采样速率;  $U_0$ ——风速。

大颗粒 ( $6\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ ) 的吸入效率对风速和接近角的改变特别敏感, 较小的颗粒物在各种风速和接近角时都可以较准确地采集到与实际含量接近的样品。但当采样器的吸入方向和风速成 $90^\circ$ 角时, 即使最小颗粒的收集效率也很低。从图1-2还可以看到, 在不等动力条件下采样时, 除对颗粒物的总量会引起误差外, 不同粒径颗粒物的分布, 由于惯性的作用与原来气样中的分布也会有差别。实际上, 要在整个采样的长时间内保持等动力采样是不可能的。幸好对人类健康影响最大的粒径为 $3$ — $5\mu\text{m}$ 以下的颗粒物, 由于它们的动量小, 所受的影响也较小, 而大部分有害的有机污染物也正是集中在这些小颗粒上。其次, 一般都是在静风或空气流速较小的情况下采样, 这时可不要求在整个采样过程中必须在等动力条件下操作。但必须牢记, 颗粒物的粒径(重力)和风速对于气溶胶样品的采集有重要的影响。表1-1是在 $1.42\text{m}^3/\text{min}$ 流速采样时, 不同粒径颗粒物减少的百分数。

表 1-1 重力作用对采集颗粒物的影响

| 粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 颗粒物减少的百分数 (%) |
|----------------------|---------------|
| 11                   | 1             |
| 36                   | 10            |
| 85                   | 50            |
| 100                  | 100           |

虽然在采集气溶胶样品时, 首先需要考虑惯性和重力等因素, 而其他一些可能引起误差的原因也应予以充分的注意。例如在弯管的壁上可能聚集有较多的大颗粒物, 由于静电作用也可能被器壁表面所吸附, 尤其是在用不导电的玻璃或塑料管线时更为突出。