

化学工业出版社

色谱技术丛书

SEPU JISHU CONGSHU

色谱分析样品处理

王立 汪正范 牟世芬 丁晓静 编著

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱分析样品处理/王立等编著. —北京: 化学工业出版社, 2001.9
(色谱技术丛书)
ISBN 7-5025-3406-7

I. 色… II. 王… III. 色谱法-样品-处理
IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 064433 号

色 谱 技 术 丛 书

色 谱 分 析 样 品 处 理

王 立 汪正范 牟世芬 丁晓静 编著

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 顾淑云

封面设计: 于 兵

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 10 1/2 字数 282 千字

2001 年 9 月第 1 版 2001 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-3406-7/TQ·1410

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国诠、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

色谱分析样品的前处理过程包括了色谱分析样品的采集和制备,其中既涉及到样品中欲测组分的分离,也涉及到样品中欲测组分的富集。整个色谱分析的选择性和灵敏度往往取决于色谱分析样品前处理的好坏和色谱仪器性能的好坏。因此,如果色谱分析样品的前处理不好,要想使色谱分析得到好的选择性和灵敏度,就意味着需要使用灵敏度高、测定范围宽的检测器和分离效率高的分离柱。如果样品前处理比较成功,那么,在色谱分析时,即使使用灵敏度不高的检测器和分离效率较低的分离柱,也能获得很好的色谱分析结果。

色谱样品的前处理过程是一个非常耗时、繁琐和容易引入分析测定误差的过程。在色谱分析领域中,许多人认为样品预处理过程相对于仪器分析过程来说是一个不太重要的步骤,这使得人工处理样品的状况在今天普遍存在,而现代仪器分析的灵敏度、测定精度和分析测定的自动化程度越来越高。近年来,样品的前处理方法和技术在色谱痕量分析过程中是一个难点,耗时、费力和效率低的色谱样品前处理过程已经成为色谱分析整个过程的瓶颈,引起了分析化学领域中许多学者的重视,并掀起了对样品前处理方法和技术进行改进和提高的研究高潮。迄今为止,许多传统的样品前处理方法和技术得到了进一步改进,新的处理方法和技术也相继出现,快速、有效、简单、绿色的色谱分析样品处理方法和技术成为色谱工作者追求的目标。

目前,关于色谱分析样品前处理的专著很少,但是在许多分析化学文献中都涉及了各种有关色谱样品前处理的方法和技术的论述。为了促进色谱样品前处理方法和技术的发展,引起色谱分析工作者对样品前处理方法和技术的重视,提高色谱仪器分析测定效率

和分析测定水平，我们根据二十多年来的色谱分析工作实践体会和查阅近年来国内外的相关文献撰写了这本书，供色谱分析工作者参考。

本书比较全面地和系统地阐述了目前通常使用的各种色谱样品前处理方法和技术，特别是，对近年来正在发展中的色谱样品处理方法和技术也进行了较为详细的叙述，并通过实验比较和研究了这些方法和技术的特点。

本书第一、二、三、五、六章由王立与汪正范编写，第四章由牟世芳与丁晓静编写。

全书承傅若农先生审阅并提出了许多宝贵意见，另外在该书的编写中参阅了许多专家的著作，在此一并表示感谢。

由于编者的学识水平和经验有限，本书中的不妥和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2001年6月

内 容 提 要

本书比较全面地介绍了经典的和新发展起来的各种色谱样品的前处理方法与技术。全书共分六章，分别介绍了色谱分析样品前处理技术的概况、样品前处理的原则、样品的采集方法、各类样品制备的技术及样品前处理技术的应用实例。所介绍的样品制备技术包括：溶剂萃取、蒸馏、固相萃取、气体萃取、膜分离、热解吸、衍生化、微波提取、超临界萃取和热解等；所涉及的样品包括气体、固体、液体以及气溶胶、生物体活体等多种类型。对于离子色谱分析中的样品处理和生物样品的采集、制备方法，分别予以单独介绍。

本书可供环境监测机构、工矿企业和科研院所等各行业从事色谱分析的工作人员使用，也可作为中专、大专院校中相关专业的师生和研究生的参考书。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 样品处理技术的进展和发展趋势	1
第二节 样品处理的必要性和重要性	2
第三节 样品处理的原则	5
参考文献	8
第二章 样品的采集	9
第一节 气体样品的采集	9
一、直接采集	9
二、富集采集	12
三、采集装置	27
第二节 液体样品与固体样品的采集	30
一、液体样品的采集	30
二、固体样品的采集	32
第三节 大气悬浮颗粒物样品的采集	32
一、工作原理	33
二、空气中颗粒物采集装置	33
三、废气中颗粒物采集装置	35
第四节 样品采集的注意事项	37
一、采样前的准备工作	40
二、采样中的注意事项	40
三、样品运输中的注意事项	45
参考文献	46
第三章 常用样品制备技术	48
第一节 溶剂萃取	49
一、液-液萃取	49
二、液-固萃取	59
三、液-气萃取(溶液吸收)	62

四、萃取溶剂的选择	65
第二节 蒸馏	67
一、蒸馏原理	67
二、简单蒸馏	69
三、分馏	71
四、减压蒸馏	74
五、水蒸气蒸馏	77
六、实验室蒸馏的自动化	81
七、蒸馏技术的应用	82
第三节 固相萃取	84
一、固相萃取的模式及原理	85
二、固相萃取的常用吸附剂(固定相)	87
三、固相萃取的装置及操作程序	90
四、固相微萃取	94
五、固相萃取技术的应用	97
第四节 气体萃取(顶空技术)	101
一、概述	101
二、静态顶空技术	103
三、动态顶空(吹扫/捕集)技术	111
四、顶空/气相色谱测定方法作为标准方法的使用情况	123
第五节 膜分离	126
一、膜分离技术在色谱领域中的进展	126
二、色谱分析中的膜过程和模块结构	127
三、膜分离技术在色谱分析中的应用简介	134
第六节 热解吸	141
一、热解吸的原理	142
二、热解吸装置	143
三、使用热解吸技术时应注意的问题	144
四、热解吸技术的应用	145
第七节 衍生化技术	148
一、衍生化的目的与条件	148
二、气相色谱中常用的柱前衍生化方法	149
三、液相色谱中常用的柱前衍生化方法	153

四、固相化学衍生化法	159
五、衍生化反应所需设备及注意事项	161
六、衍生化技术的应用	163
第八节 其他样品制备技术	166
一、超临界流体萃取	166
二、微波萃取技术	172
三、热裂解	176
参考文献	177
第四章 离子色谱样品的制备	181
第一节 概述	181
第二节 样品提取方法	184
一、去离子水提取	184
二、淋洗液提取	188
三、酸提取	189
四、有机溶剂提取	190
五、其他化学试剂提取	192
第三节 溶解样品的经典方法	193
一、三酸消解法	193
二、扩散法	194
三、碱熔法	194
四、半熔法	198
五、干式灰化法	202
六、氧瓶、氧弹燃烧法	203
七、湿式消化法	208
八、高温水解	209
九、快速水蒸气蒸馏	214
第四节 溶解样品的近代方法	216
一、紫外光分解法	216
二、微波消解法	219
三、加速溶剂萃取法	228
第五节 样品的净化技术	231
一、固相萃取	232
二、膜技术	243

三、阀切换技术	251
参考文献	255
第五章 生物样品的制备	264
第一节 生物样品的采集与细胞破碎	264
一、生物样品的采集	265
二、细胞的破碎	265
第二节 生物大分子的提取与蛋白质的去除	268
一、生物大分子的提取	268
二、蛋白质的去除	269
第三节 微透析技术	272
一、原理	273
二、回收率校正	274
三、微透析技术的应用、发展与展望	275
第四节 生物样品制备技术的应用	276
一、胸腺肽的样品制备	276
二、HPLC 测定血清和尿中厚朴酚与和厚朴酚时样品的制备	278
参考文献	279
第六章 样品处理技术应用实例	280
第一节 气体样品中挥发性有机物测定	282
一、室内空气中臭味物质的测定	282
二、装修后室内空气样品中有机污染物的测定	285
第二节 水中挥发性有机物的测定	285
一、吹扫/捕集动态顶空法-GC/ECD-FID 测定水样品中挥发性 有机物	285
二、水样中农药的测定	286
第三节 气载颗粒物样品中多环芳烃的测定(索氏萃取/K-D 浓缩-GC/MS 法)	292
第四节 生物样品分析	296
一、血浆样品中乙醇的测定(膜萃取-GC/FID 法)	296
二、植物挥发油组分的测定(水气蒸馏-GC/MS 法)	298
三、血浆样品中硫化氢的测定(顶空-GC/MS 法)	304
第五节 材料样品分析	305
一、内墙涂料中可挥发性有机物(VOCs)的测定(静态顶空-GC/	

MS 法)	305
二、六氟化硫样品中杂质的测定 (吸附/热解吸-GC/MS 法)	305
参考文献	309
附录	310
一、常用气体采样管性能	310
二、不同吸附材料在不同条件下对某些有机化合物的吸附-热解吸的 回收率	315
参考文献	317
符号表	318

第一章 绪 论

第一节 样品处理技术的进展和发展趋势

色谱分析技术主要包括气相色谱、液相色谱（包括离子色谱）、电泳（包括毛细管电泳）、平面色谱以及它们与其他分析技术的联用，诸如：气相色谱-质谱、液相色谱-质谱、色谱-红外光谱等的联用分析技术。色谱分析方法具有分离效率高（柱效高）、成本较低和易于与其他仪器或装置联用的特点。特别是现代计算机技术和网络技术在色谱上的应用，使色谱方法及其技术在有效和快速地测定各种类型的复杂多组分样品方面得到了进一步的发展。目前，色谱分析方法已经广泛地应用于石化过程分析、环境保护监测、生物样品分析、材料性能测定、工业卫生调查和评价、药物动力学和毒理学研究、食品分析、法庭取证分析、医疗诊断、核能和燃料分析、制药过程的监测、化妆品和香料组成分析、商品质量检验等领域。

色谱分析样品处理技术主要包括：采样技术和采样后的色谱分析样品制备技术。诸如对样品中的欲测组分进行预分离、浓缩（富集）、纯化、衍生化等，将采集的样品转化成适合于各种色谱分析测定的形态。随着科学技术的发展，需要色谱分析的样品种类越来越多，欲测组分的含量越来越低，这就对色谱分析样品的采集方法和分析样品的制备方法提出了新的挑战。目前，已有的传统的样品分离和浓缩方法已经得到了改进，分析学家不断地开发新的处理技术，致使新的样品制备技术不断出现，诸如：气体萃取技术（顶空技术）^[1]、膜萃取技术^[2]、固相萃取技术、微捕集技术、微波提取技术、超临界萃取技术、固相微萃取技术、微透析技术、微量衍生化技术等等。此外，已有技术的联用或者两种或数种处理方法的组合也是当前分析样品制备方法发展的一个特点。这是因为没有哪一

种单一的样品制备方法能够适合于所有情况下的所有样品。

在色谱样品的处理过程中，色谱分析样品的制备往往是由色谱工作者完成，而色谱样品的采集通常不是由色谱工作者去做的，是由其他研究人员去做的。但是，色谱工作者对色谱样品的来源、采集的方法和采集过程应该有所了解，这样有助于色谱工作者选择色谱样品的制备方法和对色谱分析的结果的准确性做出正确的判断。

样品处理在色谱分析过程中是一个既耗时又极易引进误差的步骤，是色谱分析技术发展的一个重要领域，样品处理的好坏直接影响色谱分析的最终结果，所以色谱样品的处理一直是广大色谱工作者十分关注的问题。

好的样品制备方法及其技术不但能最大限度地发挥现代色谱仪器的分析测定功能，而且利用这些技术同样也提高了用色谱仪器测定各种样品的综合分析能力。当代的色谱工作者必须很好地熟悉各种各样的样品制备方法和技术，以便在处理具体的样品时可以准确、可靠和有效地完成色谱分析样品的制备任务，完成好色谱分析测定任务。

目前，色谱分析样品制备方法正处在多种处理技术并存、已有的技术和新开发出来的技术不断组合的局面下，这种局面的目的和结果就是要实现快速、有效、简单和自动地完成分析样品制备过程。除此而外，与各种样品制备技术相关的装置其操作程序越来越简便，装置的体积和重量也越来越小。现代色谱分析样品制备技术的发展趋势就是使处理样品的过程要简单、处理速度要快、使用装置要小、引进的误差要小、对欲测定组分的选择性和回收率要高。

第二节 样品处理的必要性和重要性

色谱分析的全过程主要包括四个步骤：样品的采集、样品的制备、色谱分析和数据处理与结果的表达。其中，样品的采集包括取样点的选择和样品的收集、样品的运输和贮存；样品的制备包括将样品中欲测组分与样品基体和干扰组分分离、富集和转化成色谱仪器可分析的形态。色谱分析样品的采集和制备是一个非常重要的和复杂

的过程,通常将色谱样品的采集和样品的制备统称为色谱分析样品的处理。由于色谱分析技术涉及的样品种类繁多、样品组成及其浓度复杂多变、样品物理形态范围广泛,对色谱分析方法的直接分析测定构成的干扰因素特别多,所以需要选择并进行科学和有效的处理方法及其技术。现代色谱仪器对样品的分析所用时间越来越短,但是色谱分析样品的制备过程所用时间却仍然很长。据统计表明^[3],大部分色谱分析实验室中用于色谱分析样品制备过程的时间约占整个分析时间的 2/3,而只有 10% 的时间是用于色谱仪器分析,其余的时间是用于分析测定结果的整理和报告等。为了提高分析测定效率,改善和优化色谱分析样品制备的方法和技术是一个重要问题。

气相色谱对样品的要求是气体的或者是可汽化的液体或固体,一般的气相色谱可以分析沸点在 350℃ 以下样品,高温气相色谱可以分析沸点为 500℃ 的样品;液相色谱对样品的要求是液体或者是可溶解在某些溶剂中的固体,常常是不挥发的或者是难挥发的样品。色谱分析方法的测定浓度范围通常在 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ (mg/ml ~ ng/ml) 之间,取决于样品基体的干扰程度和使用检测器的灵敏度。气相色谱分析和液相色谱分析对样品的要求有相似之处,也有不同之处。要求样品中欲测定组分的含量应当在所用检测器的最低检出限以上和样品中不能含有与欲测组分不能分离的干扰成分,这是它们的相似之处。而它们的不同之处,是气相色谱要求样品能够在一定的温度下可被汽化,液相色谱要求样品是液体,而且其中不能含有微小的颗粒物,以免色谱柱发生堵塞。

在使用色谱技术进行样品分析时,常常会遇到采集的原始样品不适合于色谱仪器直接分析测定,样品中欲测组分的含量很低,特别是原始样品的基体干扰大,诸如样品是粘滞的流体、胶体溶液或者固体等状态,这使得色谱分析的样品制备方法及其技术在现代色谱分析中越来越重要。迄今为止,除用于已知样品组成与测定范围的流程色谱仪外,色谱仪器还不能够做到在现场环境直接收集样品并自动地完成样品的选择、分离和测定等步骤,还需要离线地进行样品的采集和处理才能进行色谱仪器分析。现代环境科学对环境样

品中污染物的检出限要求越来越低，常常需要测定的浓度水平为 10^{-12} (pg/ml) 级或者更低，如果不对样品进行分离和浓缩等预处理就不能得到可靠的仪器测定结果。现场环境状况复杂多变，其中的物质组成和组分的浓度水平的差别和变化非常悬殊，特别是样品中的水分、氧和样品基体等对仪器测定产生的影响常常不能克服，需要对样品进行预处理之后才能进行色谱分析测定。除此之外，由于使用色谱方法进行分析测定的目的不同、所分析测定的现场环境样品状况不同、分析测定的条件和使用的仪器设备不同以及分析测定人员的素质水平不同，常常使得人们不得不对现场环境样品的预处理程序以补充和完善这些不具备的条件，完成测定任务。

例如，某些化学品制造厂或者某些农药厂等排放的刺激气味经空气扩散后，它们的浓度常常低于 10^{-6} mg/ml，在污染源附近的某一个区域中可能产生很强烈的气味以至于使人神经失常，引起健康问题。但是，如果使用色谱仪器直接进样测定污染区域中空气样品中的气味物质，可能会由于样品基体干扰和欲测定物质浓度低而不能测定出任何的气味组分。因为人体的感官对物质的气味具有很高的灵敏度，而仪器对这些物质的检出限还达不到这样的测定浓度。下面这些物质具有气味，人体感官对这些物质的可感觉的气味阈值如下^[4~6]：

苯酚，甲基苯酚 10^{-10} mg/L

苯乙烯 10^{-8} mg/L

高级醇 10^{-9} mg/L

醛 10^{-8} mg/L

有机酸（丁酸等） $10^{-8} \sim 10^{-12}$ mg/L

有机胺（伯，仲，叔） $10^{-8} \sim 10^{-13}$ mg/L

甲硫醇 10^{-13} mg/L

杂环化合物（含硫或含氮） $10^{-8} \sim 10^{-13}$ mg/L

所以，要对这些气味物质进行很好的定性和定量测定，就必须对采样和分析样品的制备时，采取一系列的采样和制备技术，主要是预浓缩技术。

第三节 样品处理的原则

根据所需采集的原始样品和样品基体的性质、所要获得的信息(分析测试的目的)、允许的分析时间和色谱仪器对所分析样品的要求等,决定样品的采集和制备方法及其程序。某些样品(或者粗产品)由于浓度含量较高,可以直接取其一部分母体物质,直接进行色谱分析即可获得满意的结果,而无需预先进行欲测组分的分离和浓缩。但是,大部分的原始样品不适合于色谱仪器直接分析测定,需要对原始样品进行一些处理,制备成适合于色谱仪器分析的样品。很明显,用色谱仪器对这些通过一系列处理后制备的样品进行定性和定量分析,其结果的可靠性和准确性将取决于这些处理过程是否会将欲测组分丢失或使欲测组分发生一些不可预测的变化。满意的定性和定量结果,需要严格而周密的分离和富集方法,如果样品处理过分粗糙,可能会导致样品中欲测组分质的变化,同样会影响定量的误差,使色谱分析的定性和定量结果不准确。另外,某些样品中的某种组分会对色谱分析样品中共存的其他欲测组分产生测定干扰,这样就必须预先分离和除去干扰物,才能完成准确的色谱测定。在许多情况下,可以提供给分析人员的样品量(体积)很少(或者很有限),而且,样品中欲测组分具有较大的不稳定性(或者化学活性),需要经过样品制备才能获得可靠的测定结果,因此,选择和制定周密的样品处理程序 and 完成准确无误的操作是非常重要的。

由于采用色谱分析的目的不同,诸如痕量分析、物质组成的定性分析、多组分体系中的选择分析、纯度分析、定位分析和结构分析等,使用的样品制备方法和技术也不相同。气相色谱通常采用的样品处理技术有气体萃取、溶剂萃取、固相萃取、超临界萃取、衍生化、膜分离、蒸馏、吸附等技术;液相色谱通常采用的样品处理技术有溶剂萃取、固相萃取、衍生化、微透析、蒸馏等技术。

在实际分析之前,采样和样品处理方法决定分析结果的质量,不合适的或非专业的采样会使可靠正确的测定方法得出错误的结