

SEPU JISHU CONGSHU

色 谱 技 术 丛 书

色谱分析样品处理

第二版

王 立 汪正范 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

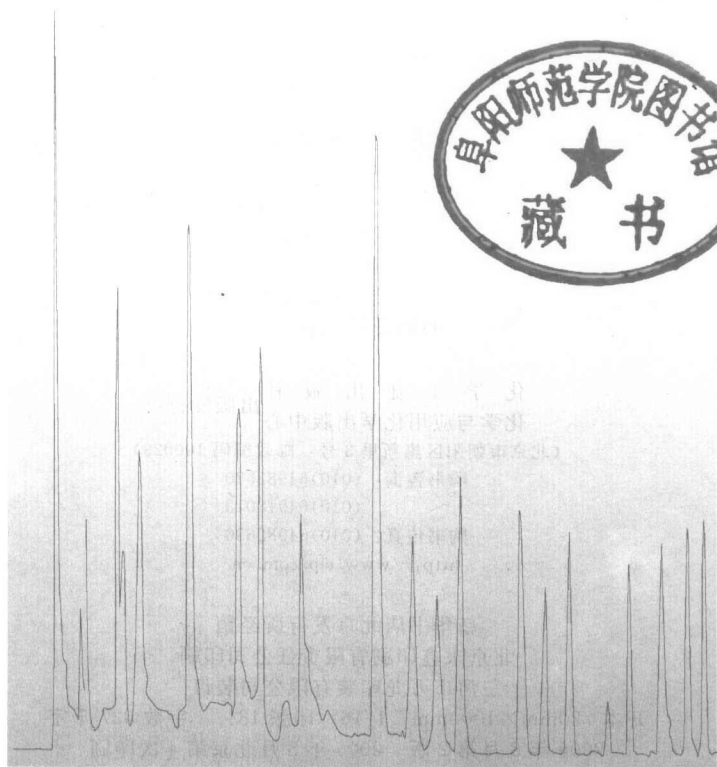
SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

色谱分析样品处理

第二版

王立 汪正范 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱分析样品处理/王立, 汪正范编著. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2006. 5

(色谱技术丛书)

ISBN 7-5025-8847-7

I. 色… II. ①王…②汪… III. 色谱法 IV. 0657. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 058687 号

色谱技术丛书

色谱分析样品处理

第二版

王立 汪正范 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 李姿娇

责任校对: 周梦华

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18 1/4 字数 327 千字

2006 年 8 月第 2 版 2006 年 8 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-8847-7

定价: 36.00 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

色谱技术丛书 (第二版)

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

《色谱分析概论》	傅若农			
《色谱定性定量》	汪正范			
《气相色谱检测方法》	吴烈钧			
《液相色谱检测方法》	云自厚	欧阳津	张晓彤	
《气相色谱方法及应用》	刘虎威			
《高效液相色谱方法及应用》	于世林			
《平面色谱方法及应用》	何丽一			
《离子色谱方法及应用》	牟世芬	刘克纳	丁晓静	
《毛细管电泳技术及应用》	陈义			
《色谱分析样品处理》	王立	汪正范		
《色谱联用技术》	汪正范	杨树民	吴侔天	岳卫华
《色谱柱技术》	刘国詮	余兆楼		
《色谱仪器维护与故障排除》	吴方迪			
《制备色谱技术及应用》	袁黎明			
《亲和色谱方法及应用》	于世林			
《裂解气相色谱方法及应用》	金熹高			
《色谱手性分离技术及应用》	邓玉林			
《气相色谱在石油化工中的应用》	杨海鹰			
《色谱在环境分析中的应用》	江桂斌	牟世芬		
《色谱在食品安全分析中的应用》	王绪卿	吴永宁		
《色谱在生命科学中的应用》	廖杰	钱小红		
《色谱在药物分析中的应用》	田颂九			
《色谱在无机材料分析中的应用》	胡净宇			

序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技术。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004年10月22日

第一版序

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。为此化学工业出版社提议，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》，刘国詮、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

近年来，色谱分析工作者已经越来越认识到分析样品处理技术在样品分析过程中的重要性和必要性。仅与 10 年前相比，涉及到分析样品处理的论文明显增多了，专著也有明显增加。传统的样品分离和浓缩技术已经得到了升级和改进，新技术在应用研究中日趋完善，已有的不同技术的组合和交叉获得了令人意想不到的综合处理效果。其中许多处理技术已经成为众多分析化学家研究的热点。例如，微萃取（包括单滴微萃取）、搅动棒吸附萃取、基质固相分散、膜溶剂萃取技术等，都是近几年来被重点研究和成功应用的新技术。此外，用于分析样品处理的仪器与 10 年前相比，制备样品的效率和操作程序的自动化水平越来越高，而仪器的体积越来越小型化。

2000 年，为了促进我国色谱样品处理技术的发展，提高色谱仪器分析的测定效率和测定水平，我们根据多年来从事色谱分析工作的实践并参阅了近年来国内外的相关文献编写了《色谱分析样品处理》一书，供国内的色谱分析工作者参考。其后的几年中色谱分析样品处理技术及其装置又有了很多新发展，涌现的新技术日趋成熟。在本次修订再版中，我们对本书第一版的内容进行了更新和补充，在原有内容的基础上，新增加了搅动棒吸附萃取和低温浓缩技术，并对原有的溶剂萃取技术（包括微溶剂萃取和加速溶剂萃取）、热解吸技术（包括微捕集）、固相微萃取技术、超临界萃取技术、微波辅助处理技术、生物样品处理技术等进行了较大篇幅的修改和更新。第二版更加全面和系统地阐述了目前常用的各种色谱样品处理方法和技术，并通过对应用实例的说明比较探讨了这些方法和技术的特点；同时列举了这些色谱样品处理技术的综合应用以及分别在环境分析、工业卫生与健康、建筑材料测定、食品和饮料分析、生物样品测定、法庭取证、石化产品分析、药品分析等诸多方面的应用实例，在选择这些实例时，兼顾了气体、液体、固体、多水的和生物

的等多种物质形态的样品，希望从事色谱分析的工作人员和其他相关的读者能借助此书获得裨益。

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，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2006 年 4 月

内 容 提 要

本书是《色谱技术丛书》中全面介绍色谱分析样品处理技术的分册。全书共五章,介绍了色谱分析样品处理的概况与发展、选择前处理方法的原则、各类样品采集方法、各种样品制备技术的原理与方法以及应用这些样品制备技术处理各类分析样品的应用实例。在本次修订再版中,新增加了搅动棒吸附萃取技术和低温浓缩技术;对原有的热解吸、固相微萃取、超临界萃取、微波辅助处理、生物样品处理等进行了较大篇幅的修改和更新。另外,书中还列举了这些样品处理方法与技术在环境分析、工业卫生与健康、建筑材料测定、食品和饮料分析、生物样品测定、法庭取证、石化产品分析、药品分析等诸多方面的应用实例,并通过这些应用实例进行比较与研究,阐明所采用的处理方法的特点和综合应用前景。

本书可供各领域中从事色谱分析的工作人员阅读,也可供大专院校相关专业的师生学习参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 样品处理的作用与样品处理技术的发展	1
一、样品处理技术的现状与发展趋势	1
二、样品处理的必要性和重要性	2
第二节 色谱分析样品处理的原则	4
参考文献	6
第二章 样品采集方法	8
第一节 直接采集	9
第二节 浓缩采集	15
一、固体吸附采样	16
二、被动采样	26
三、有动力采样	30
四、溶剂采集、冷阱浓缩和滤膜采集的采样方法	36
第三节 样品的其他采集方法	38
第四节 样品采集的质量控制	39
参考文献	40
第三章 常用样品制备技术	42
第一节 溶剂萃取	43
一、液-液萃取	43
二、液-固萃取	50
三、液-气萃取(溶液吸收)	53
四、萃取溶剂的选择	55
五、加速溶剂萃取	56
第二节 蒸馏	59
一、原理	59
二、简单蒸馏	60
三、分馏	61
四、减压蒸馏	64
五、水蒸气蒸馏	66
六、实验室蒸馏的自动化	69
七、蒸馏技术的应用	70

第三节 固相萃取	72
一、固相萃取的模式及原理	72
二、固相萃取的常用吸附剂（固定相）	74
三、固相萃取的装置及操作程序	76
四、固相萃取技术的应用	80
第四节 微萃取技术	84
一、固相微萃取	84
二、液相微萃取	88
三、毛细管固相微萃取	90
第五节 衍生化技术	92
一、衍生化的目的与条件	92
二、气相色谱中常用的柱前衍生化方法	93
三、液相色谱中常用的柱前衍生化方法	96
四、固相化学衍生化法	99
五、衍生化反应所需设备及注意事项	103
六、衍生化技术的应用	104
第六节 吸附-热解吸技术	107
一、热解吸操作原理	108
二、热解吸装置	109
三、使用热解吸技术时需要注意的问题	112
四、热解吸技术的应用	116
五、热裂解技术	117
第七节 气体萃取技术	118
一、概述	118
二、静态顶空技术	121
三、动态顶空（吹扫/捕集）技术	126
四、顶空气相色谱测定方法作为标准方法的使用情况	135
第八节 膜分离技术	136
一、膜分离技术在色谱领域中的进展	136
二、色谱分析中的膜过程和模块结构	137
三、膜分离技术在色谱分析中的应用简介	142
第九节 搅动棒吸附萃取	148
一、SBSE 装置的结构和使用方法	149
二、SBSE 技术的原理	149
三、SBSE 技术的影响因素	152
第十节 低温浓缩技术	159
第十一节 超临界流体萃取	163

一、基本原理	163
二、超临界流体的选择	164
三、萃取过程及装置	165
四、超临界流体萃取技术的应用	167
第十二节 微波技术在样品处理中的应用	168
一、微波的特性	168
二、微波的热效应	169
三、微波制样的优点	170
四、微波制样的设备	172
五、微波溶样	173
六、微波萃取	176
七、微波制样的其他应用	180
参考文献	180
第四章 生物样品的制备	184
第一节 生物样品的采集与细胞的破碎	184
一、生物样品的采集	184
二、细胞的破碎	185
第二节 蛋白质的提取与蛋白质的专一性裂解	187
一、蛋白质的提取	188
二、蛋白质的专一性裂解	189
第三节 核酸的提取与 PCR 技术	190
一、RNA 的提取	190
二、DNA 的提取	190
三、PCR 技术	191
第四节 生物样品处理中常用的一些分离技术	192
一、蛋白质的去除	192
二、双水相萃取技术	195
三、反胶束萃取技术	197
四、色谱技术	199
五、电泳技术	204
六、离心分离技术	209
七、微透析技术	212
第五节 生物样品制备技术的应用	214
一、胸腺肽的样品制备	215
二、HPLC 测定血清和尿中厚朴酚与和厚朴酚时样品的制备	216
三、枯草杆菌 DNA 的制备	216
四、酵母 RNA 的制备	217

参考文献	218
第五章 样品处理技术应用实例	219
第一节 概述	219
第二节 气体样品中挥发性有机物的测定	220
一、室内空气中臭味物质的测定	220
二、装修后室内空气样品中有机污染物的测定	221
第三节 水样品中挥发性有机物的测定	223
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	223
二、固相萃取-HPLC/UV 测定水样品中的农药	227
第四节 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)	228
第五节 生物样品分析	231
一、血浆样品中乙醇的测定 (膜萃取-GC/FID 法)	231
二、植物挥发油组分的测定 (水蒸气蒸馏-GC-MS 法)	233
三、血浆样品中硫化氢的测定 (顶空 GC-MS 法)	233
第六节 石化产品和材料分析	237
一、SF ₆ 样品的色谱分析结果中 SF ₆ 色谱峰前未知峰的质谱定性	237
二、液化石油气样品中含硫物质的定性测定	238
三、壁纸样品中的苯、甲苯和二甲苯挥发含量的测定	240
第七节 食品和饮料分析	242
一、食品中风味物质的分析	242
二、低温 GC-MS 和柱上进样技术研究蒜中的有机硫物质	247
三、SBSE 技术在食品和饮料中残存农药测定方面的应用	249
第八节 其他方面的应用	252
一、衍生化/顶空 GC-MS 测定家居物品中的羰基化合物 (醛和酮)	252
二、热解吸-GC-MS 直接测定药品中的残存溶剂	253
三、乙醇萃取和衍生化-GC-MS 测定蜂胶中的组分组成	255
四、儿童玩具中增塑剂的测定方法	257
五、液相微萃取在化学武器试剂测定中的应用	259
参考文献	261
附录	263
I. 常用气体采样管的性能	263
II. 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	268
III. 热解吸技术中吸附剂材料的选择和使用指南 (US-EPA 方法 TO-17)	271
IV. 有机物测定中的样品制备技术指南	273
参考文献	273
符号表	274

第一章 绪 论

第一节 样品处理的作用与样品 处理技术的发展

一、样品处理技术的现状与发展趋势

通常, 色谱分析技术主要包括气相色谱、液相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-红外光谱等联用分析技术。色谱分析方法具有效率高、成本较低和易与其他仪器或装置联机的特点。特别是随着现代计算机技术和网络技术在色谱上的应用, 色谱方法及其技术在有效和快速地测定各类复杂多组分样品方面已经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油化工过程分析、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、核能燃料分析、制药过程测定、化妆品和香料组成分析、商品质量检验等行业或领域。

色谱分析样品处理技术主要包括: 采样技术和采样后(或同时)的色谱分析样品制备技术。诸如对样品中的欲测定组分通过采集、预分离、浓缩(富集)、纯化、再浓缩等过程, 将采集的样品转化成适合于色谱仪器分析测定的形态。现代的色谱仪器设备及其方法学方面的进展均比以往有了很大进步, 毛细管分离柱柱效越来越高, 仪器测定的灵敏度和对样品的选择性越来越高。这对色谱分析样品的采集方法和分析样品制备方法提出了新的挑战。目前, 在不断改进已有的传统样品分离和浓缩方法的同时, 分析化学家还在不断地开发新的样品处理技术, 从而使新的样品制备方法不断出现, 如气体萃取技术(顶空技术)^[1]、膜萃取技术^[2]、微捕集技术、微波提取技术、超临界萃取技术、搅动棒吸附萃取技术、微透析技术、高压溶剂萃取技术、微量衍生化技术等。此外, 已有技术的联用和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。

样品制备方法及其技术不但最大限度地发挥了现代仪器设备的分析测定功能,而且利用这些技术同样也提高了测定各类样品的综合分析能力。当代的色谱工作者必须熟悉和掌握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的局面,已有的技术和新开发出来的技术不断组合和完善。之所以如此,是因为分析化学家们要实现快速、有效、简单和自动地完成分析样品制备过程^[3~7]。除此之外,与各种样品制备技术相关的装置其操作程序也越来越简便,装置的体积和重量也越来越小,操作的自动化程度越来越高。现代色谱分析样品制备技术的发展趋势就是要使处理样品的过程更简单、处理速度更快、使用装置更小、引进的误差更小、对欲测定组分的选择性和回收率更高。

二、样品处理的必要性和重要性

色谱分析的全过程主要包括三个步骤:样品的采集处理、样品中各组分的分离测定、样品测定后数据的处理与结果的表达。其中样品的采集处理步骤通常包括样品的选择和采集、样品的贮存和运输、样品的分离、浓缩和纯化等内容。样品采集处理的整个过程通常称为色谱分析样品制备。色谱分析样品制备是一个非常重要的和复杂的过程,因为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,对采用色谱分析方法进行直接分析测定构成的干扰因素特别多,所以需要选择并实施科学有效的处理方法及其技术,达到分析测定或评价和调查的目的。现代色谱仪器对一个样品的分析测定所用的时间越来越短,但是色谱分析样品制备过程所用的时间却仍然很长。据统计^[8],在大部分的色谱分析实验室中,将一个原始样品处理成可直接用于色谱仪器分析测定的样品状态所消耗的时间约占整个分析时间的60%~70%,而色谱仪器测定此分析样品的时间只约占10%,其余的时间是用于此样品测定结果的整理和报告等。

一般地,气相色谱对样品的形态要求多是气体或者蒸气,样品中各组分的沸点通常在200℃以下,高温气相色谱可以完成组分沸点为500℃的样品;液相色谱测定的主要是液体样品,常常是不挥发或者难挥发的样品。色谱分析方法测定的浓度范围通常在 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ 之间,主要取决于样品基体的干扰程度和所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。它们的相似之处是要求样品中欲测定组分的含量应在所用检测器的最低检出限以上且样品中不能含有干扰欲测定组分的成分。它们的不同之处是,气相色谱要求样品在一定的温度下能够被汽化,而液相色谱则要