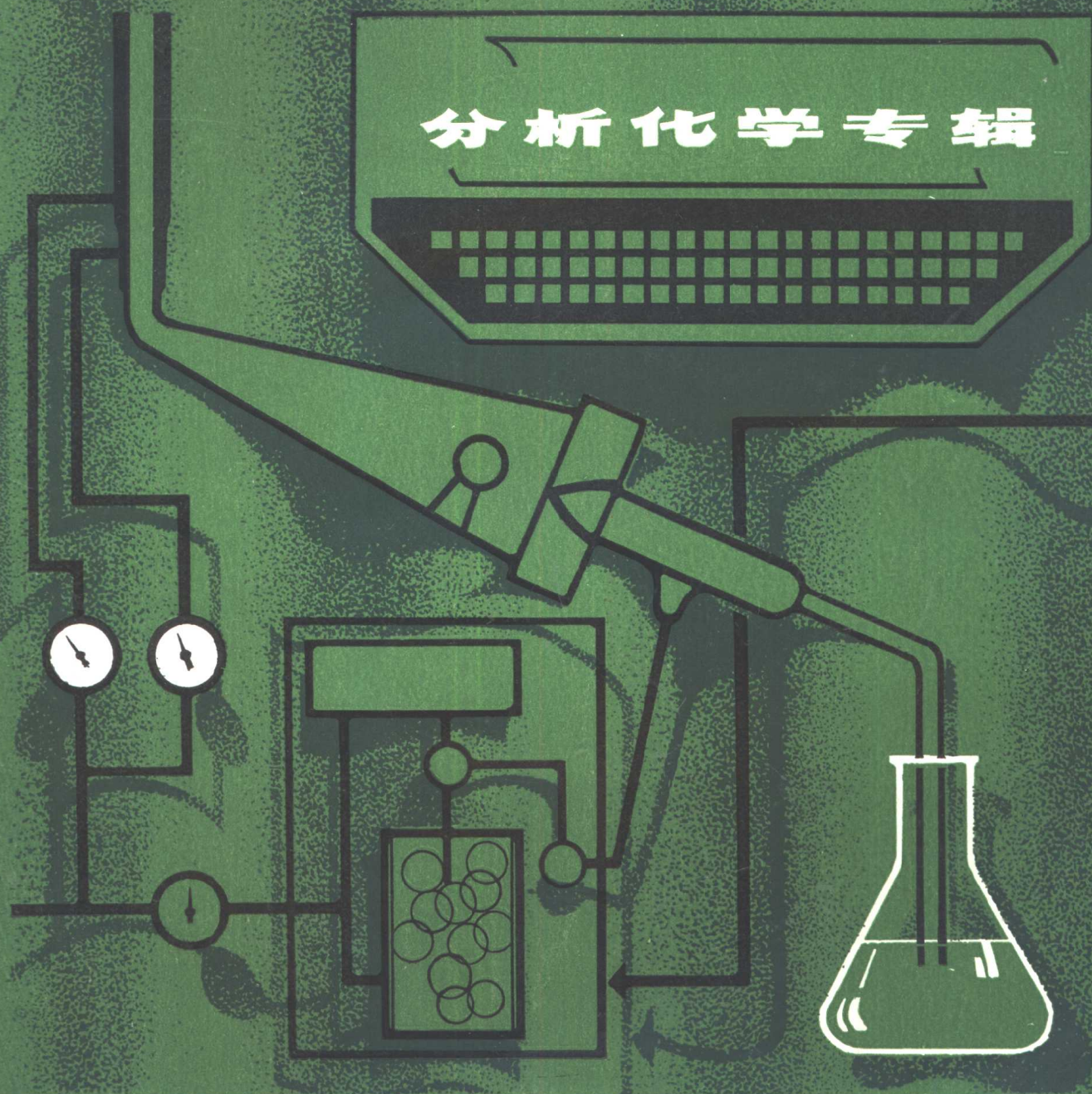


# 现代化学译丛

分析化学专辑



上海科学技术文献出版社

现代化学译丛

(分析化学专辑)

郑德清编

\*

上海科学技术文献出版社出版

(上海市武康路2号)

新华书店上海发行所发行

浙江洛舍印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 7.5 字数 188,000

1984年4月第1版 1984年4月第1次印刷

印数: 1—5,500

书号: 15192·299 定价: 0.95元

《科技新书目》69-227

# 目 录

无机分析中的高效液相色谱法.....	1
实用毛细管气体色谱系统的讨论.....	7
气相色谱法分析无机化合物的进展.....	17
历史的回顾与教训——纪念Walsh的原子吸收经典论文发表25周年.....	27
原子吸收分光光度学的信号与数据处理.....	31
微量金属的发射光谱和原子吸收光谱分析技术.....	39
金属中的气体：现代分析方法的趋势.....	46
共轭酸碱、氧化还原、络合平衡的通用处理.....	53
波长色散与能量色散X射线荧光光谱分析的比较.....	59
在所有含量范围内元素的同时测定或顺序测定——一种老方法的复兴.....	65
医学和生物方面应用的电分析方法的基本概念.....	74
多元素原子荧光光谱法.....	80
光谱分析法的术语、符号、单位及其应用——Ⅲ·火焰光谱法及有关的无火焰法.....	95
如何写一篇以离子交换或离子交换色谱为基础的新分析方法的文章.....	113

# 无机分析中的高效液相色谱法

G. Schwedt

在最近几年中, 高效(高压)液相色谱法的迅速发展增强了色谱法在无机分析中的应用的可能性; 特别是柱液相色谱法, 对那些因挥发性低和热稳定性差而不宜用气相色谱分析的无机化合物来说, 更具有极大的重要性。各种各样的分离方法, 诸如离子交换、分配、胶体渗透以及反相或化学键合相色谱等等, 都能适用于无机分析。本文仅就直接联用灵敏检测器件——如连续流量检测器的高效液相色谱法进行详细综述。

## 一、分离方法

表 1 给出了用于各类无机分析的色谱法

的一览表。

金属有机化合物的分离, 同过渡金属与羰基、茂基和三苯基磷等配位体络合物的分离一样, 均可采用吸附色谱法、反相色谱法和分配色谱法<sup>[1-12]</sup>。同分异构体和同系物的分离也是可能的<sup>[4,8]</sup>, 不过主要注意力应当用在其最佳分离条件的获得、确定上; 而检测器的选用则以 UV (紫外分光光度检测器) 为主。

色谱法非常适合于可萃取金属螯合物的分离和测定<sup>[13-14]</sup>, 有好几篇文章的作者都谈到了高效液相色谱在分析这类物质方面的应用。乙酰丙酮化物可利用三相分配法<sup>[13]</sup>、

表 1 分离

元 素	配位体-化合物-离子	色 谱 法	检 测 方 法	参 考 文 献
Hg	有机汞剂	A	a. a. s.	1
As, Pb, Hg, Sn	金属有机化合物	RP	无火焰 a. a. s., UV	2
Co	金属羰基烷	A	UV-280	3
Cr	芳香三羰基络合物异构体	D(carbowax 400)	UV-350	4
Cr	芳香三羰基络合物	D(carbowax 400)	UV-320	5
Fe	铁有机化合物	RP	UV-254	6
Fe	二茂铁	A	UV-254	7
Cr, Fe	异构体同系金属茂	D(carbowax 400)	UV	8
Fe, Co, Cu, Ir	过渡金属羰络合物 (羰基、三苯磷配位体)	RP	UV-254	9
Fe 及其它过渡金属	环戊二烯络合物	A	UV	10
Ir, Rh	三苯磷络合物	A	UV-254	11
Ru	三-(2, 2'-二吡啶)Ru <sup>2+</sup> 衍生物	RP(离子对)	UV-280	12
金属螯合物 Be, Cu, Fe, Al, Cr, Ru, Zn, Co, Zr	乙酰丙酮酯	D(三元相)	UV	13
Be, Cu, Fe, Al, Cr, Ru, Zn, Co, Zr	乙酰丙酮, 2'-羟基乙酰苯, 六氟乙酰丙酮	A	a. a. s.	14
Co, Cr	乙酰丙酮酯	GPC	UV	15, 16
Co, Fe, Cr, Al, Cu, Ni, Be	乙酰丙酮酯	GPC	UV	17
Cr	$\beta$ -二基酮酯	GPC	UV-254, RI	18

(续表)

元 素	配位体-化合物-离子	色 谱 法	检 测 方 法	参 考 文 献
Cr	$\beta$ -二基酮酯	GPC	UV	19
Cu, Co, Cr, Al, Be, Ru, Rh, Fe, Ni	$\beta$ -二酮酸酯, $\beta$ -酮胺	A, RP	UV-280	20
Cu, Ni	N, N'-乙烯基二(乙酰丙酮亚胺), N, N'-乙烯基二(水杨醛亚胺)	A	UV-254	21
Ni, Cu, Pd	席夫基螯合物	RP	UV-254	22
Co, Ni, Cu, Pd	四配位基 $\beta$ -酮胺	RP, CBP(-NH <sub>2</sub> )	UV-254	23
Cu	氨基酸螯合物(EDTA, NTA, EGTA, CDTA)	IE	无火焰 a.a.s.	24
Hg, Cu, Pb, Zn	二乙酰基双硫代苯胺	A	UV	25
Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Co	1,2-二酮双硫代苯胺, 二烷基二硫代氨基甲酸酯, 1,2-二酮二硫代半氨基甲酸酯	A	UV-360	26
Hg	二苯-18-冠醚-6与卤化汞的络合物	RP	UV-254	27
Cu	NTA, EDTA	IE	a.a.s.	28
Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Co	双硫胺酯	A	UV	29
Co, Ni, Cu	二乙基二硫代氨基甲酸酯	A	UV-254, 氩等离子反射d	30
Se, Pb, Ni, Cu	二乙基二硫代氨基甲酸酯, 苯硒脑	RP	UV-254	31
Se, Cr, Ni, Co, Pb, Cu, Hg	二乙基二硫代氨基甲酸酯	RP	UV	32
Cr	四甲撑二硫代氨基甲酸酯, 二乙基二硫代氨基甲酸酯	RP	UV	33
Pb, Ni, Co, Cu, Hg	二乙基二硫代氨基甲酸酯	RP	UV	34
Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cu, Hg	四甲撑二硫代氨基甲酸酯	RP	UV	34
离子				
Bi	Bi <sup>3+</sup> (Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> )	IE	UV-254	35
Fe	Fe <sup>3+</sup>	IE	UV-355	36
Pb	Pb <sup>2+</sup>	IE	UV-270	37
Sb	Sb <sup>3+</sup>	IE	库仑计	38
Sn	Sn <sup>2+</sup>	选择性IE(XAD-11)	UV-225	39
Zn	Zn <sup>2+</sup>	IE	RD(Zincon)	40
Na, K, Pb, Cs	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	IE	辐射计	41
碱金属和稀土碱金属硝酸盐、氯化物	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IE	薄膜检测器	42
碱金属	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	IE	辐射计	43
As, Bi, Sb, Ni, Pd, Pt, Pb, Cu, Fe, Hg, Sn	阳离子	IE	UV	44
Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, Co, Mn	阳离子	IE	RD(PAN, PAR)	45
Zn, Pb, Cu, Mn, Ni, Mg, Ca, La, Th, Zr	阳离子	IE	RD(PAN, Arsenazo I, II)	46
Cu, Co, Mn, V, Ni	阳离子	IE	RD(PAR)	47
Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, U, Co, Mn, V, Ni	阳离子	IE	RD(PAR)	48
Pb, Bi, Hg, Ag, Sn, Sb, Au, Cd, U, As	阳离子和阴离子	螯合IE	UV-225 RD(PAR)	49
稀土元素	(Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er)	P	F	50

(续表)

元素	配位体-化合物-离子	色谱法	检测方法	参考文献
阳离子和阴离子	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$	IE	电导计	51
卤化物	阴离子	IE	电位计	52
硝酸盐氯化物	阴离子	IE	库仑计	53
连多硫酸盐	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{4-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	IE	UV-254, RD-F (Ce, Ca <sup>4+</sup> )	54, 55
凝聚磷酸盐	焦磷酸镁, 三聚磷酸镁, 四聚磷酸镁	GPC	a. a. s.	56, 57
Se, 硝酸盐、氮化物	与萘-2,3-二胺反应(苯硒脑-2,3-萘三唑)	RP, CBP(carbiwax 400)	UV, F	58
Se	苯硒脑	RP	UV	59
S	元素硫	RP	UV-263	60
S	元素硫	RP(苯乙烯基二乙基苯)	UV-254	61

缩写字

A 吸附色谱法  
 a. a. s. 原子吸收光谱法  
 CBP 化学键合相  
 d. 检测器  
 D 分配色谱法  
 F 荧光光度计  
 GPB 胶体渗透色谱法  
 P. 相  
 PAN 4-(2-吡啶基偶氮)萘

PAR 4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚  
 RD 反应检测器  
 RI 折射指数检测器  
 RP 反相色谱法  
 UV 紫外吸收分光光度计  
 EDTA 乙二胺四醋酸  
 NTA 氨基三醋酸  
 EGTA 乙二醇双(氧代乙二胺)四醋酸  
 CDTA (1,2环己胺)四醋酸

吸附法<sup>[14]</sup>、胶体渗透法<sup>[15-19]</sup>和反相色谱法<sup>[20]</sup>达到色谱分离。

适合于用高效液相色谱分离的其余配位体或化合物基团还有席夫碱螯合物<sup>[21-23]</sup>(参看图 1a)、胍类化合物<sup>[25, 26]</sup>(参看图 1b)、双硫脲<sup>[29]</sup>(参看图 1c)、金属二硫代氨基甲酸盐<sup>[26, 30-34]</sup>(参看图 1d)以及铜与氨基酸的离子络合物等<sup>[24, 29]</sup>。

这几类物质, 原则上都可用反相色谱法和吸附色谱法进行分离, 而且反相色谱法分离的重复性也很好。

在带有 UV 检测器的强制流动液相色谱法中, 以 30—50 微米尺寸的颗粒作分离剂的离子交换色谱法, 被认为可作为单离子(Bi, Fe, Pb, Sb, Sn, Zn)测定时的阳离子的预分离手段<sup>[35-40]</sup>。

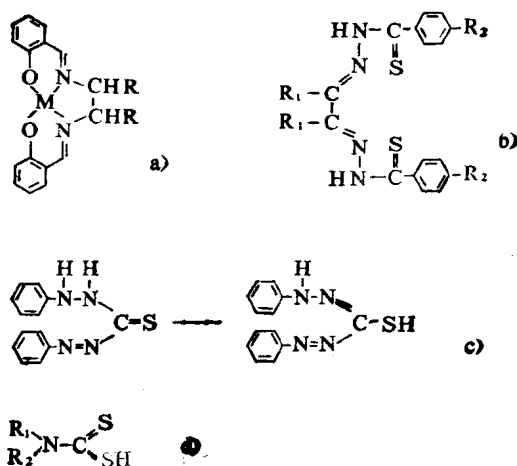


图 1 适合于高效液相色谱分离的金属螯合物配位体

- a) N', N'-乙炔二水杨酸<sup>[21]</sup>  
 b) 1,2-二酮二硫代脲<sup>[26]</sup>  
 c) 双硫脲  
 d) 二硫代氨基甲酸盐

不少研究报告还进一步涉及到了诸如碱金属、碱土金属、镧系和d型过渡元素等元素组,分别为阳离子<sup>[41-50]</sup>(参看表1)和阴离子<sup>[51-55]</sup>时的分离。有些著作,如文献[47, 48]等,还叙述了如何利用盐酸/丙酮混合相来进行梯度洗提。

胶体渗透色谱法可用于冷凝磷酸盐的分析<sup>[56, 57]</sup>。

亚硒酸、硝酸根离子与萘-2,3-二胺的反应产物,是用反相色相色谱法和化学键合相液相色谱法来分离的<sup>[58, 59]</sup>。

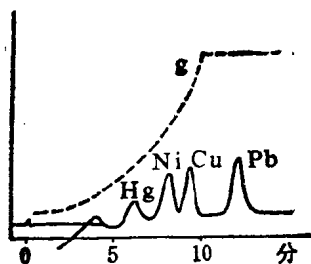


图2 金属的二乙烯二硫代苯胺<sup>[26]</sup>的吸附色谱法——梯度洗提(g)

柱: 玻璃柱, 500×2毫米(内径);  
填充料: Li Chrosoro S160(30微米);  
流动相: n-正庚烷-苯(正庚烷中40%至100%苯);  
流率: 1.5毫升/分; 温度23℃;  
样品尺寸: 50毫米<sup>2</sup>;  
检测器: UV360毫微米

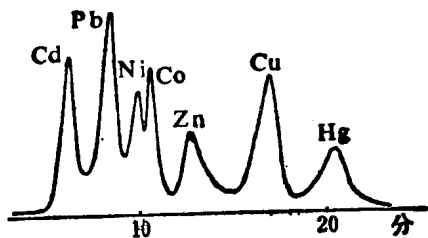


图3 金属的次丁基二硫代氨基甲酸盐的反相色谱法

柱: Knauer预填充柱, 250×4.6毫米(内径);  
填充料: Li Chrosorb RP-8(10微米);  
流动相: 甲醇-水(70:30);  
流率: 1.2毫升/分;  
压力: 70巴; 温度: 20℃;  
样品尺寸: 50毫米<sup>2</sup>;  
检测器: UV254毫微米

文献[60, 61]还报道了用反相色谱法对元素硫的测定。

静止相的高效率,使得高效液相色谱有可能进行多元素测定,曾有人给出了用吸附色谱法测脲(图2)<sup>[26]</sup>,测双硫脲酯<sup>[29]</sup>,反相色谱法测定二硫代氨基甲酸盐(图3)<sup>[82, 84]</sup>以及离子交换色谱法测定离子(图4)<sup>[44-49]</sup>等方面的实例。

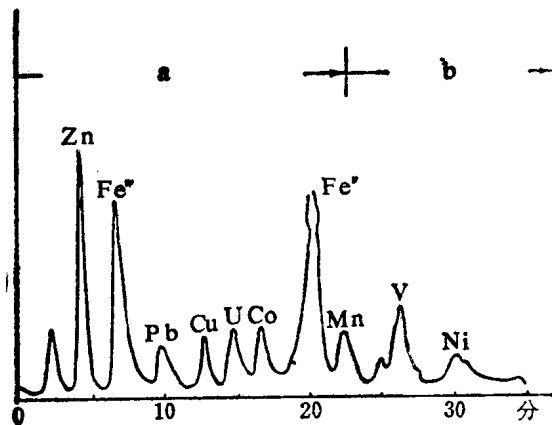


图4 金属离子的离子交换色谱法<sup>[48]</sup>

柱: 120×5毫米(内径);  
填充料: Amberlite200(25—30微米);  
流动相: (逐步)洗提——(a)0.06摩尔/升盐酸/(40—95%)丙酮, (b)0.06摩尔/升盐酸/57%丙酮/36%二甲基替甲酰胺;  
流率: 3.4毫升/分; 压力: 16—35巴;  
温度: 40℃; 检测器: RD(反应检测器)+PAB, VIS-光度计

## 二、检测方法

除了紫外吸收分光光度检测器(UV)以外,诸如原子吸收光谱(a.a.s.)等选择性元素检测器也都可直接联用在高效液相色谱仪上<sup>[1, 2, 14, 24, 28, 36, 57]</sup>。有关与无火焰原子吸收光谱联用的问题,也由文献[2, 18]作了详尽的报道。

电化学检测法,诸如库仑法<sup>[83, 58]</sup>、电导法<sup>[51]</sup>、电位法<sup>[52]</sup>等,也在阴、阳离子的测定中得到了应用。一些放射性检测器,则适

用检测放射性元素, 文献[4, 43]还给出了对放射性碱金属进行检测的实例。

化学反应检测器是一种颇有趣味的检测系统: 某种金属试剂在进行主检测以前, 先会在检测中发生某种化学反应(参看文献[62])。这样, 由离子交换色谱分离后的派生物, 就可以应用于好几种阳离子的测定<sup>[40, 45-49]</sup>。这种检测原理, 在有机高效液相色谱分析中已得到了广泛的应用<sup>[62]</sup>。

荧光度的测量, 对无机化合物的检测, 在今天尚无多大意义。文献[50, 54, 55, 58]给出了有关这方面的例子。在对连多硫酸盐的测定中, 荧光度检测是和—个与Ce<sup>5+</sup>在反

应器中发生的预反应结合进行的, 所测参数是Ce<sup>3+</sup>的荧光度<sup>[54, 55]</sup>。

### 三、定量检测结果

表2中还列出了伴随着定量分析所带来的分离问题的有关文献。

关于检测限和测定范围的数据, 通常是对元素而言的; 浓度的数据则是对流动相而言的。表中大部分检测限大都以纤克表示, 但它们相互间不能一一进行对比, 因为不同的作者用了不同的计算公式(参看原始文献)。有几种方法因灵敏度很高而特别适合于痕量元素分析。

表2 定量检测结果

元 素	化 合 物	检 测 器	检测限及可检测范围	参考文献
Hg	金属有机化合物	a. a. s.	10 纤克	1
As, Pb, Hg, Sn	金属有机化合物	a. a. s.	4.8 和 111 纤克之间	2
Ni, Cu, Cd	席夫基螯合物	UV-254	25 纤克(螯合物)	22
Ni, Cu	四配位体 β-氨基酮	UV-254	0.2 纤克 Ni, 0.5 纤克 Cu(绝对量)	23
Cu	EDTA, NTA, EGTA, CDTA 络合物	a. a. s.	13.5—450 纤克(绝对量)	24
Cu	NTA, EDTA	a. a. s.	3.13 纤克 Cu-NTA 6.72 纤克 Cu-EDTA(绝对量)	28
Hg, Cu	二乙酰-二-硫代甲苯醌酮	UV	2 纤克 Hg, 0.5 纤克 Cu, 1 纤克 Hg, Cu(绝对量)	25, 26
Hg, Cu	双硫脲酯	VIS-525	10 纤克 Hg, Cu(绝对量)	29
Co, Ni, Cu	二乙烯二硫代氨基甲酸酯	UV-254	5—10 纤克(绝对量)	30
Se	5-硝基苯硒脑	UV-340	0.5—10 纤克(绝对量)	31
碱金属, N, 稀土碱金属	阳离子, 硝酸盐, 氯化物	薄膜检测器	0.01—0.075 摩尔/升	42
碱金属	阳离子	放射性检测器	0.07—6.5 微克(绝对量)	43
Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, Co, Mn	阳离子	RD(+PAN, PAR)	10 <sup>-9</sup> —10 <sup>-8</sup> 摩尔/升	45
金属(参看表1)	阳离子	RD(+PAR)	10 <sup>-8</sup> —10 <sup>-7</sup> 摩尔/升	48
N	硝酸盐, 氯化物	库仑计检测器	0.05—1 摩尔/升 (0.7—14 ppm N)	53
S	S <sub>2</sub>	UV-263	4×10 <sup>-5</sup> —8×10 <sup>-4</sup> 摩尔/升 30 纤克(10 <sup>-10</sup> 摩尔)(绝对量)	60

### 四、应 用

高效液相色谱法在单金属元素的定量分析应用中, 所分离的试样为0.1—1%的含量范围, 主要是NBS(美国国家材料标准局)的

试样<sup>[35-39, 46, 49]</sup>。

需要进一步攻关的领域是所述方法在水分析中的应用<sup>[40, 51, 52, 54, 58, 59]</sup>。

高效液相色谱法与选择性的、灵敏的检测方法联用, 将使得高效液相色谱法更加完



美；其分析时间也很短，30分钟内即可出分析结果。

气相色谱在无机痕量分析中的实用的可能性(参见文献[63])。

高效液相色谱法在很多方面已经扩大了

表3 应用

元素	化合物(螯合物)	基体	检测	检测限(可检测范围)	参考文献
Cr	金属有机化合物	煤,页岩油	a.a.s.	4微克/毫升, m.ph.	14
Bi	Bi <sup>3+</sup>	NBS样品	UV-254	0.3—1微克/毫升, m.ph.	35
Fe	三价铁氨基络合物	NBS样品	UV-355	10—100毫克(绝对量)	36
Pb	氨基络合物	NBS样品	UV-270	0.4—40微克/毫升, m.ph.	37
Sb	Sb <sup>3+</sup>	标准合金, 头发	库仑计	1纤克(绝对量). 头发: ppm范围	38
Sn	Sn <sup>4+</sup>	NES样品	UV-225	100微克/毫升, m.ph.	39
Zn	Zn <sup>2+</sup>	水样	RD(+ZinCcn)	2—15微克(绝对量), 水: 2ppb	40
Pb, Ni, Zn	阳离子	NBS样品	RD(参看表1)	微克范围	46
参看表1	多种元素	NBS样品	RD(参看表1)	1—5×10 <sup>-6</sup> 摩尔/升	49
参看表1	阳离子和阴离子	污水流, 表层水, 血清, 尿, 果汁	电导计	ppm范围	51
阴化阴离子		沸水, 海水	电位计	50纤克Cl(绝对量)(0.1—1ppm)	52
连多硫酸盐		矿业污水及其它类似水	RD-F(Ce <sup>4+</sup> )	0.3微克/毫升, m.ph.	54
Se, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	萘苯硒脑、2,3-萘三唑	工业污水, 砂水, 生物样品	UV, F	0.01—0.1微克/毫升 Se, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , a.p.	58
Se	5-氟化苯硒脑	水样	UV	1.6纤克(绝对量). (0.32纤克/毫升 a.p.)	59
S	元素硫	油, 水介质	UV-254	1—10纤克(绝对量)	61

缩写: m.ph. 流动相 a.p. 分析探查(材料)

参考文献略

选自《Chromatographia》 Vol.12, No.9, p.613~618 (1979)

骆如枋译

# 实用毛细管气体色谱系统的讨论

K. Grob, G. Grob

**【摘要】**毛细管气体色谱目前正在迅速地发展着。当然,开始时,绝大部分的尝试都是在填充柱的经验基础上进行的。但是,只有在研究了毛细管气体色谱的许多基本特性后,才能取得预期的成功。

本文以实例为基础,讨论了六个方面的问题:1)气路的设计和运用;2)进样技术的重要性(进样技术不只局限于分流);3)小量样品的定量分析问题;4)由小量固定液所引起的特殊困难问题;5)关于载气选择的探讨,明确指出了氦气是理想的载气;6)柱制备的各种方法。文中给出了各种选例的谱图。

## 毛细管柱与填充柱

三年前(1976年),为了帮助那些在研究工作中打算引用毛细管色谱的分析工作者,我们发表了与本文题目相同的文章<sup>[1]</sup>。后来所发展的,虽然不要求对我们1976年所作的介绍作什么更正,但是由于在思想、技术经验、所具备的方法以及对应用的需求等各个方面都有了很大的发展,看来加以较多的补充还是很需要的。

对毛细管气体色谱的潜力和特殊需求的认识有了迅速的增长,这可由大量文献,例如, Jennings 所写的书<sup>[2]</sup>来证明。那种不接受毛细管气体色谱的偏见认为,和填充柱使用同样的操作技术、同样的仪器设备,但达不到填充柱那样的应用水平。现在,这种偏见正在消失。同时,随着各种制备方法的出现,广泛选择商品柱是可以办得到了。

图1再一次显示了毛细管气体色谱的特色。这里,一个原油样品,在相同的固定液上进行分析,毛细管柱与填充柱两者都在各自的最佳条件下操作,从两者分析的结果可明显看出在分离度上的差异。同时还可以看到在毛细管色谱图上出现了许多在填充柱谱图中见不到的完全分离的小峰。在天然提取

物和环境样品的分析中,这些痕量组分往往具有重要的意义。无论是在定性或者是在定量方面,用毛细管柱来研究这些对象要有利得多。

有两个新动向也许还不那么被人们所注意。其一,由于重现性差,毛细管柱的定量工作长期来遭到贬低。但是随着进样技术的改进,特别是采取了柱上进样,这个缺点已经被克服了。在有些例子中,已得到了与过去迥然不同的结果。其二,是玻璃毛细管柱(包括所有各种柱型,以及采用各种不同预处理的玻璃毛细管柱)的表面处理(如,氯化钠,刷型键合,气相二氧化硅,碳酸钡)。通过这些步骤制备出来的柱子,具有一系列非常广泛的、为填充柱所难以做到的特性。这为解决某一特定课题提供了广泛选择理想柱的机会。一个复杂技术的成功,与多种新的重要因素的出现有关。本文的目的,是要表明填充柱与毛细管柱气体色谱之间的差异,以及由此产生的实用的结果。这些结果均以实例加以说明。气体色谱工作是在 Carlo Erba, 2101, 2150及2900型气体色谱仪上进行的。

## 毛细管柱与填充柱在操作上的差异

### 1. 低载气流速

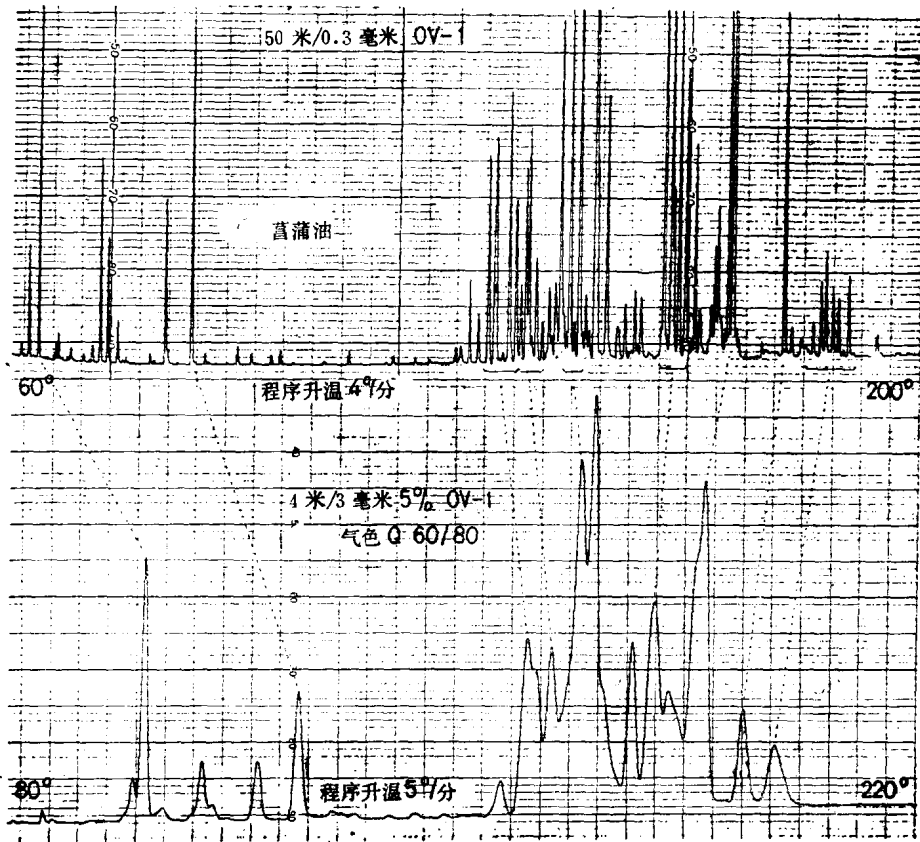


图1 同样样品在同样固定相上的分离  
填充柱和毛细管柱都是在各自的最佳条件下进行分析 气色(Gaschrom)

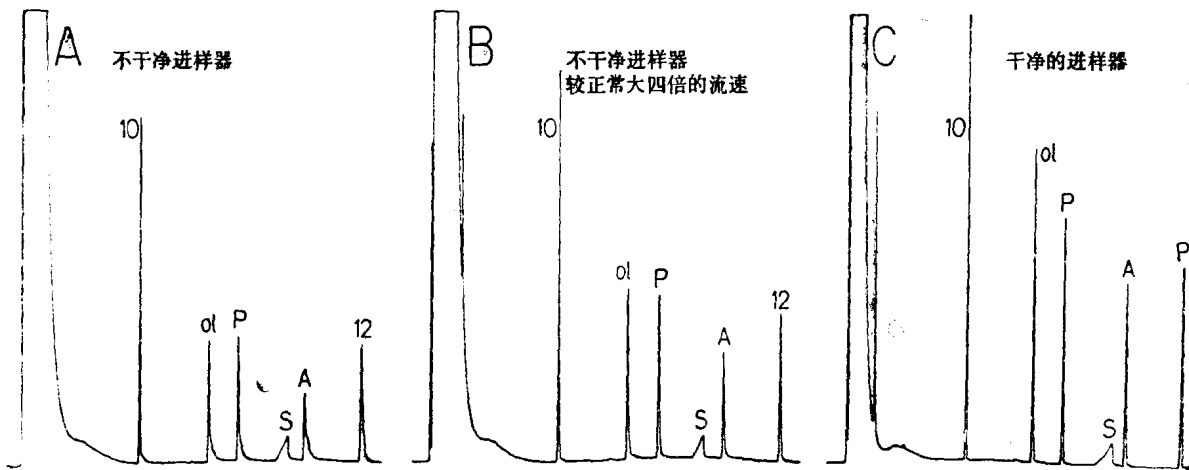


图2 吸附效应，它依赖于进样器的洁净度和载气流速

柱 20 米/0.31 毫米, 0.14 微米 SE-52。正常流速 2.4 毫升  $H_2$ /分。进口压升高 4 倍, 产生 4 倍的气体流量, 不影响分流比(1:30)。增加流量只为了进样, 然后降到正常流量。其它条件按照标准试验法(3)。10: 癸烷; ol: 1-辛醇; P: 2, 6-二甲苯酚; S: 2-乙基-己酸; A: 2,6-二甲基苯胺; 12: 十二烷

流经毛细管柱的载气流量比流经填充柱的约低10倍左右。由此引起的众所周知的后果之一，就是由于死体积太大造成了峰的加宽。仪器制造厂商已对此作了改进，但当老仪器被不恰当地用于毛细管柱时，仍然会产生这种问题。

图2提示了一个大家不太熟悉的情况。“不干净的进样器”指的是，在进样器玻璃套管中，已经累积了由于多次进样所带进的密封垫圈屑粒以及不挥发样品的残留物。谱图A表明了这些有机残留物对样品组分的吸附效应。谱图B表明，进样时，将载气流量加大4倍并保持数秒钟，由于缩短了样品在进样器中的停留时间，这种吸附效应几乎完全消失。谱图C(与谱图A的条件相同，即采用正常的载气流量，但使用干净的玻璃套管)较谱图B有所改善，但和理想的比较仍然有所区别。

从上述观察可得出几个有用的结论：

1) 在减小载气流量时，干净进样器是很重要的。因此，我们强调设计一个简单的、垂直的进样器，以便检查和清洗。

2) 省去输送管道(从进样器到柱，从柱到检测器)，因为这些管道由于难以检验及清洗而很容易被有机物沾污。

3) 柱内径越小(即气流越小)，则由于非理想设计或表面条件而引起的负作用就越大。

4) 对于不太合适的装置，即不能很好地排除表面污染影响的低劣设计，必须采用大口径(0.4—0.6毫米)柱，同时采用较大的载气流速。

当然，在这里讨论的所有影响，对较重馏份以及(或者)对极性较大的样品来说关系更大，在设计和操作中要尽量小心。不管怎样，必须满足挥发性的最低限度要求，否则，样品的气化将是不可靠的。此时，柱上进样是唯一可供选择的方法。

## 2. 柱进口处窄的样品初始峰宽

显然，柱出口处产生陡的信号是与柱进口处样品的初始峰宽有关。分流技术是获得窄的初始峰宽的最可靠和最简单的方法。但是，对于高度稀释的样品溶液，在痕量和环境样品分析中，常遇到这种情况，就不能使用，对于柱上进样也同样不能适用。此时首先可供选择的办法是不分流进样，它的依据是基于通常作为缩短峰宽机理的溶剂效应。这个实用的老方法已有十年了<sup>[4,5]</sup>，只是到了最近才被正式采用<sup>[6-8]</sup>。

不分流进样取决于进入柱的溶剂蒸气的浓度。因此它依赖气流在进样器内的流动条件，即决定于进样器的设计。所用方法完全一样，唯有在进样器结构不同的情况下所得到的谱图(图3)。在图3A中注射器的针尖直接插到靠近柱的进口处；图3B，则象线性分流<sup>[9]</sup>那样，在进样器套管中塞进一段玻璃棉。请注意，图3B峰形变得矮而宽，就象由于不充分溶剂效应所产生的典型谱一样。这个不足之处，用增加样品量或降低进样温度的办法很容易克服。这表明，结构B限制了不分流进样的作用。这就是为什么结构A至少是可供选择的理由之一。

除了产生窄的初始峰宽以外，溶剂效应在痕量分析中也是有益的。这是根据Harris<sup>[10]</sup>首先观察到的一种现象，如图4所示。直接测定低含量的胆固醇是一个困难的课题，用一种在痕量组分之前流出的物质使柱大大超负载的办法可以很容易地解决这个问题。这种在痕量组分前面流出的物质称为“前体”(precursor)，通过“前体”的溶剂效应可以使痕量组分的峰变尖起来。此外，如果“前体”具有与痕量物质相似的官能团，则还可起到屏蔽担体或柱壁上活性基团的作用。因此，一个理想的前体最好是一个异构体或同系物，当然它不应含有该痕量物质。

柱上进样的溶剂效应是缩短初始样品峰宽的常用方法。图5是在最佳条件下对柴油中姥烷-植烷部分的分离。前面的馏份大多

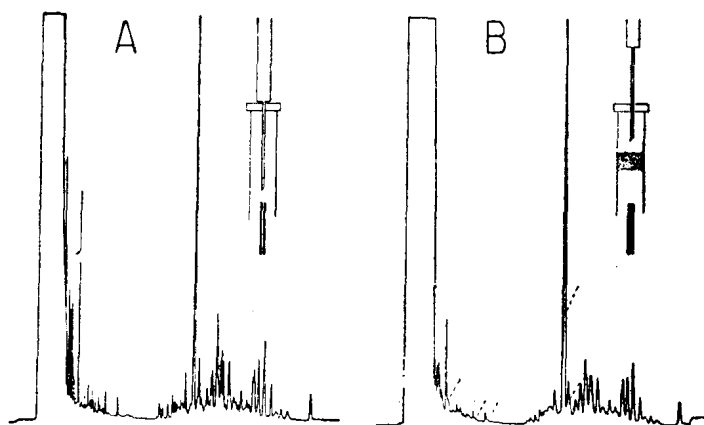


图3 进样器的结构对溶剂效应的影响

柱同图2, 恒温60°C, B: 注射器针尖与柱进口处之间塞以玻璃棉。样品: 十一烷, 工业级, 1:100,000已烷溶液。不分流, 进样4微升, 不分流间隔60秒钟

冷凝下来, 最后馏份的谱图予以省略。当在120°C柱上注进0.5微升柴油已烷溶液时(图5A), 易挥发物质的分离非常差, 看不到姥鲛烷与植烷异构体的分离。这是因为0.5微升的样品量能产生出过量蒸气以致不能获得预期的尖锐流出峰。换言之, 为了保证充分的分离效率, 必须缩短样品初始峰宽。但由于柱上进样不分流, 而且冷阱效果又不好<sup>[11]</sup>, 因此, 通常只能借助溶剂效应来完成。在120°C柱温度时已烷的溶剂效应根本不存在; 但是, 如果柱温在进样期间降低到80°C, 然后又立即调节到120°C, 则效应就产生。这种短

暂的温度变化导致如图5B的谱图。谱图5B显示出挥发性物质有了更好的分离, 并可观察到姥鲛烷和植烷特征性的微小分离, 如同在一根分离数约为50的柱上所能做得到的那样(请注意, 温度低于80°C时溶剂效应将更加强烈。当然, 过多的溶剂冷凝可能会损害柱子)。

图6也指出了柱上进样时冷阱效率降低。样品是用一般的奶油已烷溶液。当在230°C以下柱上注入0.5微升样品时(下面的一张谱图), 可望加宽早期流出的峰; 但奇怪的是即使最晚的峰, 如那些在超过进样温度110°C时才流出的峰也受到了严重的影响(即, 用冷阱无法改善)。只有在进样的短暂时间内, 使柱冷至150°C, 以进一步增加进样和出峰之间的温差, 才能得到满意的结果。

### 3. 小的进样量

毛细管柱最苛刻的限制是样品容量小。显然, 相当小的样品量将意味着扩大导致样品损失的一切效应, 例如, 吸附效应。这个后果不在这里作进一步探讨。

第二个问题是关于均匀混合物(通常是溶液)的小量进样问题。在毛细管气体色谱中, 进十分之几微升的样品是十分普通的事, 这个量相当于注射器针尖容积的大小。Grob<sup>[12]</sup>最近讨论了用这样小量样品遇到的

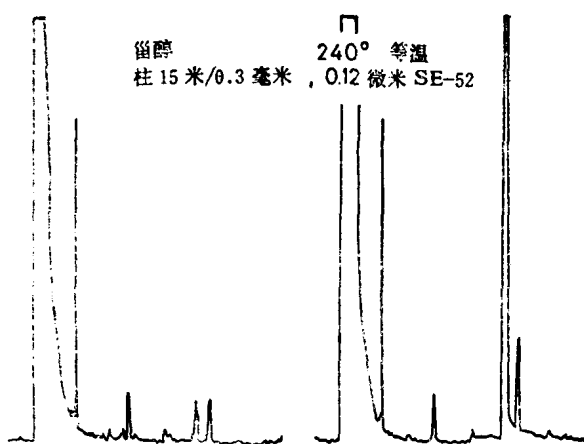


图4 用加入前体(粪甾烷醇, 不含有任何胆甾醇)的方法作胆甾醇的痕量分析, 正常分流进样

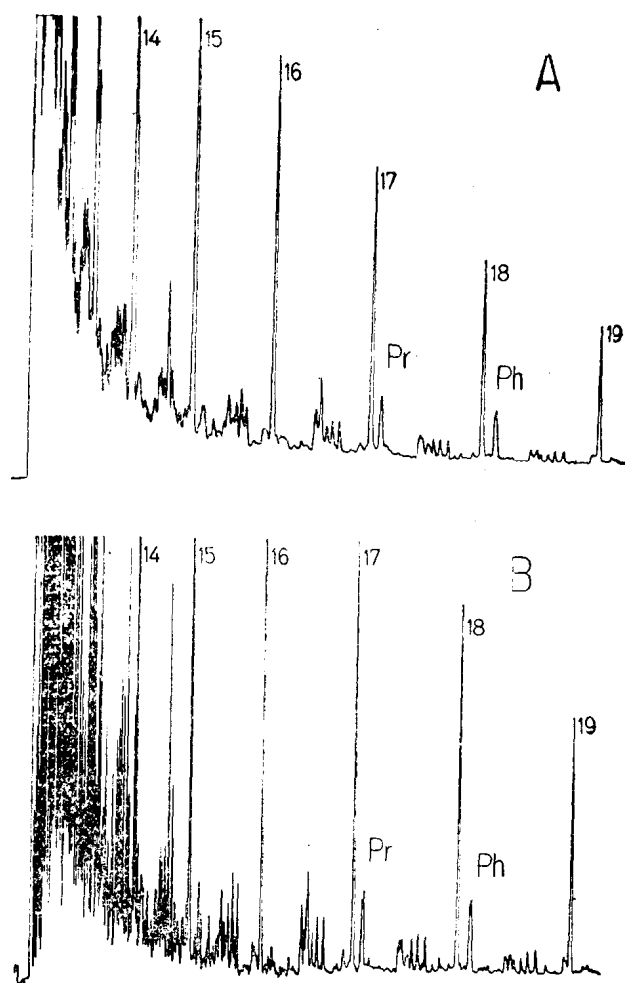


图5 在45米/0.32毫米OV-1(膜厚0.12微米)柱上分离柴油中的姥鲛烷-植烷组分  
 样品: 1:2000柴油己烷溶液,柱上进样。A: 进样0.5微升; 进样温度120℃; 程序升温, 1.5℃/分。B: 除在进样时柱温在80℃下保持几秒钟外其余条件同A

严重的重现性问题。由于气流不通过注射器, 在针尖插入热的汽化器时, 样品可能会离开针尖, 或者被机械地压出(溶剂的突然气化会压出样品液滴), 或者沿针管内表面蒸出。对于所有那些沸点高于进样器温度的物质(即通常样品中的多数物质)来说, 气化效率是低的。这样, 高沸点物质就大部分被留在针尖壁上, 造成了众所周知的挥发性差异。于是, 根本的问题在于机械压出与气化两者之间的比例不能保持恒定, 操作上的某些微小差别(例如, 针尖刺入的速度)也都会造成这种情况。因此, 可以看到差异性的变化极大, 以

及由此造成的重现性的低劣。随着样品量的增大, 如填充柱常用的那样, 样品的增加部分被机械地压出针尖。这样留在针尖的部分的相对重要性就减小了。但是, 完全解决问题的方法是省去进样中气化这一步, 这就是说采用柱上进样。

图7说明了这种情况。图7A是“针尖”进样, 这是最差的进样技术, 在插入充满样品溶液的针尖时, 并不移动注射器的塞子。使用这种方法时, 针尖加热相当慢, 这样就不会发生骤然蒸发, 几乎是全部样品都会通过蒸馏方式离开针尖, 这就产生了严重的差

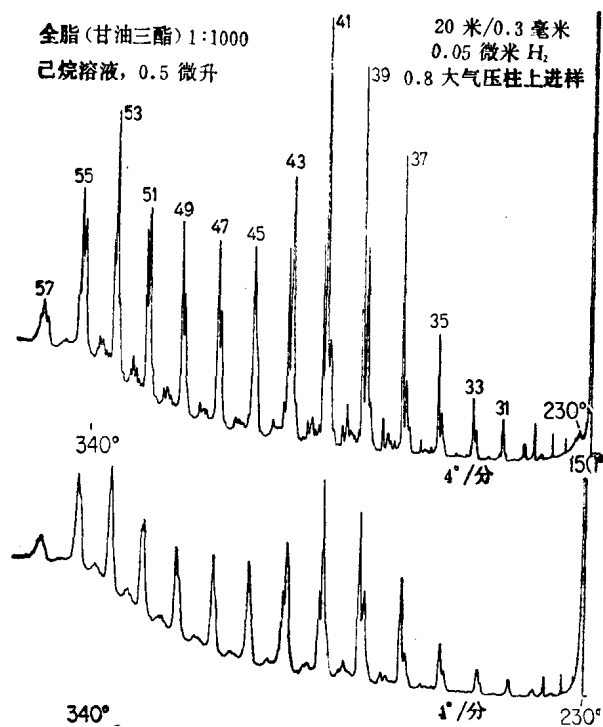


图 6 柱上进样高温分析的一个例子

图中的数字代表甘油三酯的总碳数，每一个碳数的甘油三酯都包含几个异构体。甘油三硬脂酸酯/甘油三油酸酯<sup>[57]</sup>在进样后 30 分钟流出

异。如把针尖内试样先吸回到玻璃筒内，让空针尖插入进样器，并温热 3~4 秒钟，然后把注射器塞子迅速推到底（“热针尖”进样法），这样，所得结果就大为改善。塞子移动愈快，由于机械作用压出的部分也愈多，差异也就愈小（更详细说明参看文献[12]）。在一定限度内，通过增加进样器温度，可以减小差异；但超过这个限度，差异甚至可再次增大。这是由于针尖太热，引入针尖的样品塞的前沿部分溶剂几乎全部挥发掉。在这些情况下，就没有液滴形成，完全解决这个问题的唯一途径是柱上进样。

#### 4. 低固定液量

由于毛细管柱内表面比较小，它所含固定液量可较填充柱小 100~1000 倍。因此，所有那些能使固定相发生变化的步骤，都是相当重要的。

载气中氧的影响是一个明显的例子。对于聚乙二醇类固定相，诸如聚乙二醇、聚乙二醇 20M 和 2-硝基对苯二甲酸的反应产物 (FFAP)，特别是氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物 (普隆郎油, Pluronic) 和聚烯二醇油 (乌康油, Ucons) 来说，这种影响更为显著。当柱子用聚四氟乙烯渐缩管在 150°C 以上的炉子内与进样器系统连接时，可能会使极纯的载气引入大量的氧。

取一根普隆郎油的柱子，将其入口直接与进样器连接，并始终十分稳定地保持在 240°C (谱图示于图 8)。然后用一小段玻璃毛细管代替柱入口，装入进样器，让其末端位于炉子内。用聚四氟乙烯管将柱子与这一小段玻璃毛细管连接起来。在 200°C 下老化一天之后，流失可超过 200 倍；同时，根据 E<sub>12</sub> 的洗脱温度所测得的表观膜厚从 0.18 降到 0.09

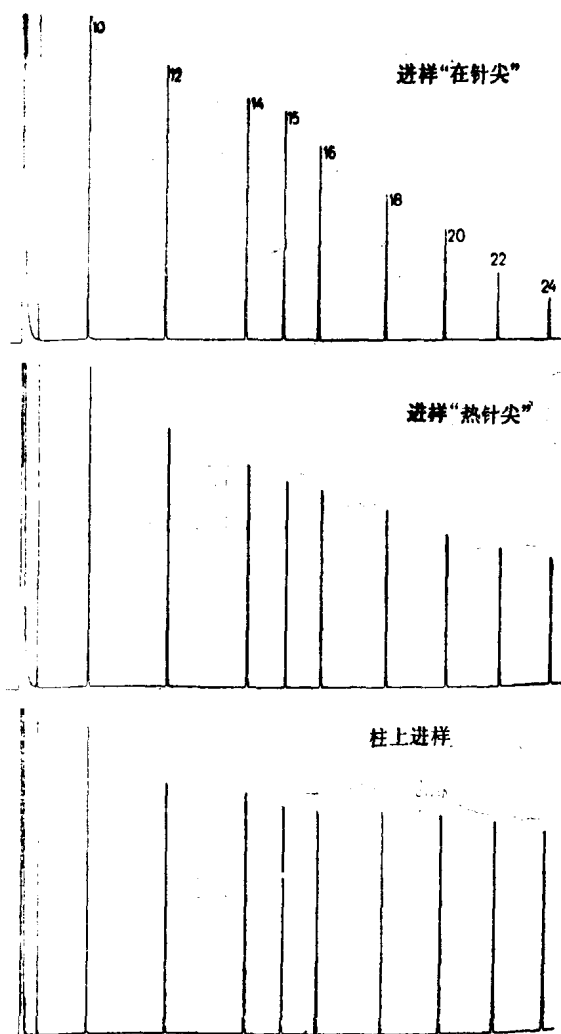


图7 进样技术对正构烷烃峰高的差异的影响

柱20米/0.3毫米, 0.18微米SE-52; 载气 $H_2$ , 2.4毫升/分; 样品: 正构烷烃 $C_{10}-C_{24}$ , 1:10,000己烷溶液; 进样1.0微升(注射器针尖体积), 分流比1:40, 或者0.1微升柱上进样; 技术操作细节参看正文。在80℃进样, 程序升温5℃/分到240℃

微米。延长老化时间, 流失有所降低, 但是, 保留值继续下降, 吸附增加; 第4天以后, 分离效率也严重下降。可以设想, 分析工作者在常规分析中使用了聚四氟乙烯连接管, 或者用含有大量氧的氮气或氦气作载气, 也许会误认为聚乙二醇柱的热稳定性很低而不符合使用要求。

积累在柱开头几厘米或几米上的难挥发样品的副产物可在担体上取代液膜, 从而产

生进一步的问题。当采用毛细管柱时, 这个问题还要重要得多。这是因为保留在毛细管柱液相中的这些副产物的浓度较大。清洗或弃去柱头的一小段, 一般能使柱再生。进一步详细说明请参看文献[14]。

### 5. “开管”的重要意义

毛细管柱几何结构的主要特点是“开管”。“开管”用毛细管内自由空间体积与液膜表面积之比来表示(就是理论探讨中的 $\beta$ 值)。开管性的各个方面及其结论, Ettore曾从理论上作过研究<sup>[15]</sup>。

这些结论之一(Littlewood曾经充分讨论过<sup>[16]</sup>), 是载气的作用。有经验的工作者曾从理论上指出: 载气的选择对毛细管柱的最佳性能影响很小, 并且重气体可产生较高的效率。大概是这个缘故, 大多数的毛细管柱都用氢或氮作载气。但是, 从理论得出的结论, 有时可能过份强调了计算结果, 而忽视了柱子各个方面的总的影响。我们从实例中, 综合对各方面实践的评价, 得出明确的结论: 氢气是毛细管柱的最好载气, 而当毛细管柱用较重气体作载气时, 它的典型潜力, 尤其是开管性就被浪费掉了。最近 Schomberg<sup>[17]</sup>也得出了相似的结论。

支持氢作为载气的一些论据示于图9。在分离一个复杂的有机混合物时, 首先将温度和氮载气的流速调到最佳条件。然后, 切换用氢作载气, 并确定最有利的操作条件, 即在此条件下, 当给定的物质分别用这两种载气时都在相同的温度下流出(这是为了获得几乎相同的流出谱)。这些条件相似, 但不同于氢气的最佳化条件。对比两者的谱图, 就能推得以下的结论:

- 1) 对比部分分离的峰, 很容易观察到, 以氮为载气比以氢作载气时分离度要差些。
- 2) 氮作载气, 分析时间是氢作载气的2.5倍。
- 3) 由上述结果可知, 要得到同样的峰高, 用氮作载气, 须多用2.5倍的样品量。



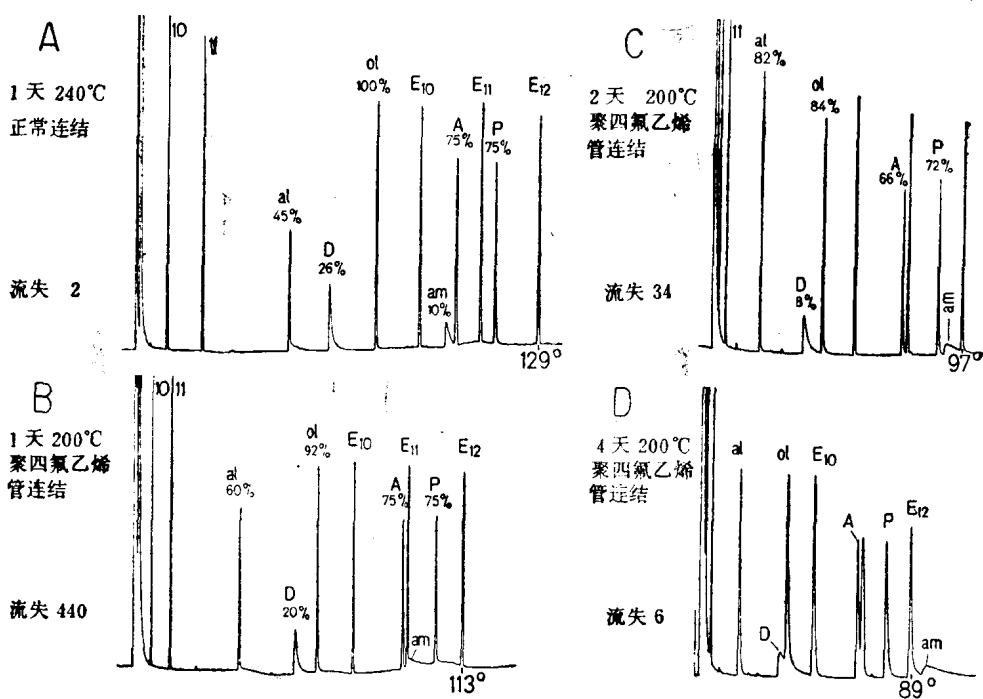


图8 载气中的氧导致聚乙二醇柱的降解

柱15米/0.3毫米,碳酸钡内层上含0.18微米氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物(Pluronic)64(13)。样品和条件按照标准试验法(3)。流失量指示:  $10^{-15}$ 安培,对柱的处理和讨论参看正文

4) 与氢相比较,在采用氮作载气时,随着保留值的增加,峰高总要下降。假如这是由于样品在柱内的滞留时间变长,副反应(吸附、热解或催化降解)引起样品物质的较大损失所造成的,那么结果就会使得敏感样品组分的差异性增加。

(根据我们的经验,补充以下一些论点)

5) 氧的污染来自钢瓶,或者来自装有隔膜垫圈的零部件以及氮气中的氧。但是,还原剂氢具有消除痕量氧的一些潜在能力。因此,当用氮作载气时,对氧敏感的柱,将降低使用寿命。

6) 如所观察到的那样,用氮进行分析时,往往在远大于最佳线速下操作,因此降低了柱的分离效率。

7) 同样的观察表明,由于氮作载气时其流出速度较慢,所以要在较高温度下操作。然而高温是降低柱子寿命的另一个因素。

8) 具有相当纯度的氮和氮价格要比氢

贵得多。

上述论点对氢也同样适用,只是在程度上要小些。

我们从来没有遇到过有关氢还原能力的任何问题(例如,不饱和化合物的氢化反应)。

氢气唯一的缺点是着火的危险。真正的危险,是在于因柱的断裂或接头漏气所引起的炉子爆炸。目前使用的氢气监测仪可避免这种危险。

## 6. 更灵敏的柱制备工艺问题

所谓灵敏有两种含义。第一,如在引言一节中所讨论的,生产出来的多种柱子,能在较为广泛的范围内变化。这样,就为某种特别要求提供了广泛选择的机会。第二,要制造这样一些柱子,意味着更高的要求,即利用一切方法、经验和熟练技术。

上述第一种含义,人们对于制造厂商能够提供充分选择各种柱类型的可能性产生了怀疑。例如,同一液相有4种不同的液膜厚度;