

化学工业出版社

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

SEPTI TISHU CONGSHU

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

化学工业出版社

·北京·

(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 10½ 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

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術，特别是，对近年来正在发展中的色谱样品处理方法和技術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術的特点。

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通过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，就必须在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和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

果。目前，在进行色谱分析之前需要进行样品的预浓缩是非常普遍的现象。因为普通色谱方法不可能测定出这样低浓度（ $10^{-8} \sim 10^{-12}$ ，即低于 1ng/ml ）的物质。例如：人类对物质气味的感觉阈值都非常低，虽然可以嗅出样品的某些气味，但是色谱的方法却不能将这些气味直接测定出来，必须首先对样品进行预浓缩才能测定出它们。

采集样品涉及从整体中分离出具有代表性的部分进行收集。采样之前，应当对采样的环境和现场进行充分的调查，通常需要弄清楚下面这些问题：

① 样品中可能会存在的物质组成是什么，它们的浓度水平如何？

② 样品中的主要组分是什么？

③ 采集样品的地点和现场条件如何？

④ 应该采用非破坏性采样方法还是采用破坏性采样方法？

⑤ 采样完成后会得到哪些色谱分析的结果？

此外，采集的样品量与使用分析技术的灵敏度成反比。关于采样地点和采样时间应当注意如下的问题：

① 确定采集样品的最佳时机；

② 确定采样的位置和采集样品的装置；

③ 采样过程可以保证多长的有效时间；

④ 确定采集样品的间隔时间。

在均匀体系中采集样品可能出现的问题较少，但是，当采集像气溶胶、微粒、泡沫、乳剂、湿的淤渣、溶胶悬浮物等多相性样品时，常常会遇到许多问题。当希望测定的物质及其浓度会随时间变化时，必须仔细研究现场状况以决定采集样品的时机和时间。

目前，有许多的采样和样品制备方法和技术可供选择，诸如美国推荐采用的 EPA、OSHA、SDWA、ASTM 等方法中都有天然水体样品、空气样品、土壤样品和各种材料样品的样品采集和制备方法供参考^[1,3,4,7]。应当根据被采集样品体系的特性和分析测定的目的，选择合适的采样和样品制备技术。无论如何，样品的收集和

处理方法及其技术必须遵循下面的原则：

- ① 收集的样品必须具有代表性；
- ② 采样方法必须与分析目的保持一致，并且采集到你想要的样品；
- ③ 分析样品制备过程中尽可能防止和避免欲测定组分发生化学变化或者丢失；
- ④ 在样品处理过程中，如果将欲测定组分进行化学反应时（例如：将不能汽化的欲测定组分转化成可汽化物质的衍生化过程，或者将不适合测定的组分通过化学反应转化成适合测定的物质），这一变化必须是已知的和定量地完成；
- ⑤ 在分析样品制备过程中，要防止和避免欲测定组分的玷污，尽可能减少无关化合物引入制备过程；
- ⑥ 样品的处理过程应当尽可能简单易行，所用样品处理装置尺寸应当与处理的样品量相适应。

此外，在实际分析样品之前，某些样品可能会发生变化（例如光化学过程、微生物和空气中的氧所引起的变化），致使被测定物质的浓度发生变化。因此，在采样之后应当尽可能快地进行分析样品的制备和分析，或者使用合适的方法消除这种干扰（不使这些变化发生），做好样品的保存。

分析结果的质量与获得的样品代表性密切相关^[8-10]。获得的分析结果只有在样品与监测项目的目标相符时才会有意义。为了对分析结果进行令人满意的评价，应该说明采样点、采样技术、采样频率以及所采集的样品量。在采样前及采样后，采样容器和分析样品之前的样品贮存、运输过程中都必须避免使样品发生改变。环境中的样品通常是非均质的。为了得到有意义的数椐，必须对大量样品进行分析。为了保证分析测定结果的可靠性，必须如实地记录采样过程及所采集样品的数量。分析所需样品的总数与所希望得到的信息种类要求有关，若需要样品构成平均值，就必须随机地选择大量样品，将其进行混合、均匀化以获得一个混合样品，从中再取样分析。若需要的是样品组分分布图，就应当对限度样品进行逐个重

复分析。

总之，应当根据分析测定的目的、分析测定的对象及其状况、所具备的分析测定的条件，选择并制定最佳的可实施的色谱分析样品处理程序。

参 考 文 献

- 1 Hewitt C N. Instrumental Analysis of Pollutants. Lancaster: Lancaster University, 1991
- 2 朱利中、松下秀鹤. 环境科学进展. 1997, 5(5): 18
- 3 Keith L H, Walker M M. Handbook of Air Toxics. Sampling Analysis and Properties. CRC Lewis Publishers, 1995
- 4 Jaroslav Churacek. Advanced Instrumental Methods of Chemical Analysis. England: Ellis Horwood Ltd, 1993
- 5 (美)W.G.詹宁斯, A.拉普著. 任玉珩译. 气相色谱分析样品制备. 北京: 中国石化出版社, 1983
- 6 国家环境保护局科技标准司编. 大气环境标准工作手册. 北京: 国家环境保护局, 1996
- 7 Kettrup A, Henschler D. Analyses of Hazardous Substances in Air. Volume 1. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH & New York: VCH Publishers, 1991
- 8 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组编. 环境水质监测质量保证手册. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 9 中国科学院数学研究所统计组编. 常用数理统计方法. 北京: 科学技术出版社, 1979
- 10 Edward L. Bauer. A Statistical manual for chemists. 2nd ed. New York: Academic Press, 1971

第二章 样品的采集

色谱分析技术涉及的样品主要有气体（包括蒸气）样品、液体（包括乳液）样品和固体（包括气体悬浮物、液体悬浮物）样品。它们的采集方法主要有直接采集、富集采集和化学反应法采集等。应根据色谱分析的目的、样品的组成及其浓度水平、样品的物理化学性质（诸如：样品的溶解性、它们的蒸气压、化学反应活性等）等，决定采用哪一种采集样品的方法。

样品的直接采集是最常用的方法之一，有时也是最简单的和费用最低的方法。它只需要将样品直接引进到容器之中就完成了样品的采集过程。采集样品的容器最好使用新的，如使用用过的容器，则必须清洗干净，保证没有前一个样品的残留影响。

样品的富集采集就是在样品的采集过程中，同时将欲测组分富集，如吸附采样就是样品富集采集的一种方法，要选择合适的吸附材料，在采集气体或液体样品的同时吸附欲测组分，使欲测组分在吸附材料上富集。

样品采集后要尽快进行色谱样品的制备，将采集的样品制备成可供色谱分析的样品，以便进行色谱分析。如不能尽快地进行色谱样品的制备，则要采取一些措施，保证采集到的样品中欲测组分不发生变化和丢失。

第一节 气体样品的采集

一、直接采集

用于气体样品直接采集的采样容器主要有刚性容器和塑性容器。刚性容器主要由玻璃或金属合金材料制成，诸如：玻璃采样瓶、气密性玻璃注射器、不锈钢采样瓶等。玻璃采样瓶的体积一般为1~5L，附带聚四氟乙烯管瓶盖。塑性容器主要由高分子合成材

料制成的气体袋，诸如：聚酯袋、聚四氟乙烯袋和铝箔加固的塑性气体袋等。塑性气体采样袋的体积一般为 2~100L。还有一种刚性和塑性组合而成的气体采样装置^[1]，通常如图 2-1 所示，装置由内部固定的塑性气体袋和外部的刚性保护套及几个针形阀组成。此组合装置与上述的刚性容器和塑性容器不同，它具有比较灵活地控制样品收集速度和收集时间的功能。

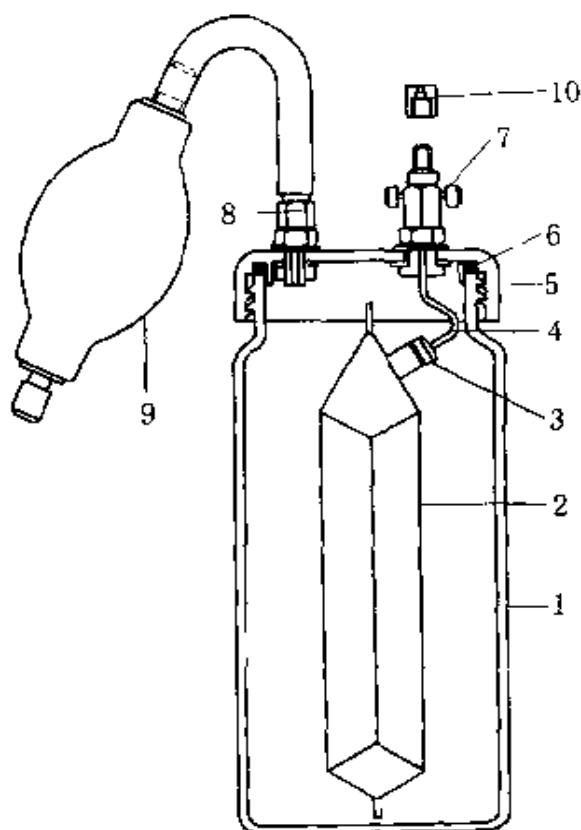


图 2-1 刚性和塑性组合的气体采样装置

- 1—金属罐；2—可移动样品袋；3—自密封隔膜（垫）；
4—连接管；5—金属罐帽；6—密封环；7—气体阀；
8—压力接头；9—吸气球；10—吸气/放气螺帽

气体样品采集过程使用的动力源有以下几种方式：刚性容器一般都采用预先抽真空的方法进行现场的样品收集。即，在样品收集之前将刚性容器抽成真空（容器内部绝对压力约为 100~650Pa），在样品采集地点或者空间位置打开容器开关即可将气体样品自动地引进到容器之中。例如，目前国外常用的刚性容器 Canister 系列产

品，容器体积从 1.0~15.0L，容器上装有真空压力表和气体流量调节阀等，可通过控制采样流量的方法控制采集样品的时间周期。在样品采集完成后，通过向容器内充入高纯氮气（或者零空气）的方法使容器形成正压至 0.3MPa。这样，就可以将容器中的样品自动地和准确地释放出来以进行进一步的样品处理。刚性容器也可以通过置换方法（诸如玻璃采样瓶和注射器采样）或者通过采样泵将气体样品直接引进到容器内。塑性容器一般都采用采样泵的方式收集样品，使用手动泵或者隔膜泵将气体样品直接送入到塑性容器中。

气体样品采集过程的控制因素主要包括采集时间控制、采集流量控制和样品采集体积的控制等。通过采样容器上的开关阀、针形阀或者采样泵的流量控制单元等调节气体样品的采集时间和流量。通过使用的容器体积大小和容器内的压力来控制样品采集的体积。一般来说，采集气体和蒸气样品都是瞬间完成的。有些样品的收集要求在合适的时机、瞬间或者在某一时间间隔内完成，这就需要采样装置具有可以控制采集时间、采集流量和体积的功能。诸如环境恶臭污染物的样品采集就需要在恶臭排放最大的区域瞬间采集恶臭排放浓度最高时的样品。

当采样容器的价格昂贵，需要重复使用时，必须在每次采集样品之前，对样品容器进行清洗、检漏和查污染等项程序。特别是 Canister 容器的清洗，美国 EPA 方法中有专门的章节说明它们的清洗程序^[2~6]。通常的清洗方法是：反复地对 Canister 容器进行抽真空和充入高纯氮气或零空气成正压的操作数次，然后使用经加湿的高纯空气清洗，再充填零空气并平衡至少 10~12h。通过压力变化检查容器的密闭情况，通过抽取容器中部分的空气样品进行色谱分析以检查容器的清洗结果。

使用刚性或塑性的容器直接采集空气和蒸气样品，都存在着样品在容器中由于被吸附和渗透现象而引起样品组成发生变化或者它们的浓度出现损失的问题。与塑性容器相比，刚性容器具有较好的保存样品的特性，特别是不锈钢容器是比较理想的采样工具。商品

Canister 采样容器的内表面经特殊处理后可以贮存极性大的样品组分，诸如：甲硫醇、三甲胺、乙烯、乙炔、丁二烯等小分子物质。但是刚性容器的成本较高，需要复杂的清洗程序，采集的样品需要高纯惰性气体的加压操作后才能获得更大的样品利用率。美国 EPA TO—14 方法就是采用已抽成真空的 Canister 在现场直接采集空气样品，无需任何动力（诸如泵）。

使用刚性容器直接采样具有如下优点和缺点：可直接采集空气样品，无穿透，无捕集材料的降解发生，湿度对采样无影响等。但是，刚性容器直接采样要求复杂的采样装置，严格的清洗程序，成本和运输费用高。为了获得较高的灵敏度，需要进行样品的分离和浓缩步骤，诸如冷阱捕集、吸附浓缩、二次冷聚焦等技术。塑性容器对样品的保存通常不如刚性容器，诸如塑料采样袋（Tedlar 气体袋等）的材料对某些样品组分会产生吸附或渗透作用，保存样品的时间不宜过长。但是，塑性容器成本较低，操作灵活方便，采集的样品可利用率高。塑性容器由于采样时需要泵，也可能会引起潜在的样品被污染的问题。

二、富集采集

气体样品中欲测组分的浓度往往很低，在进行色谱分析之前往往要进行富集。在直接采集欲测组分浓度很低的气体样品时，需要在现场采集体积很大的样品，回实验室进行富集，很不方便。为此研究了许多的气体样品的浓缩采集方法，主要有固体吸附法、溶液吸收法、低温浓缩（冰冻析出）法等等，下面分别加以介绍。

1. 固体吸附法

采样可有两种方式，一是将这些吸附材料制成吸附管，使用采样泵将空气样品以一已知的流量通过此吸附管，空气样品中挥发性有机污染物就被吸附管捕集浓缩，然后将吸附管加热解吸（或者通过溶剂解吸的方式，诸如二硫化碳、二氯甲烷等溶剂解吸）出这些被浓缩的挥发性有机污染物，通过色谱中的载气将它们送入色谱的分析测定系统中。此方法通常叫做吸附-

热解吸（或者叫做吸附-溶剂解吸）方法。还有一种是将吸附材料制成带状的固体吸附采样器，通过扩散和渗透的方式将空气中挥发性有机污染物吸附浓缩（不是通过采样泵的动态采集方式），然后经热解吸或者溶剂解吸将浓缩的挥发性有机污染物提取出来，再送入色谱进行分析测定。此方法叫做扩散采样法或者叫做被动采样法。

固体吸附方法的核心材料是吸附剂，通常使用的吸附剂主要有活性炭、石墨化炭黑、多孔聚合物和多孔硅球等，其中活性炭和多孔聚合物在色谱分析样品制备中使用的最多。吸附剂的物理特性参数主要有比表面积、孔径分布、极性、使用温度范围和组成结构等。人们经常根据这些参数选择合适的吸附剂并设计吸附浓缩的操作条件。

活性炭一般由植物枝干和果核进行低温氧化而制得，它具有较大的比表面积（ $300 \sim 2000 \text{m}^2/\text{g}$ ）和较好的热稳定性（可达 700°C ），以及不均匀的表面含有许多的活性基团，例如：酚醛基、羟基、醌、内酯等。活性炭最先应用于空气样品中挥发性有机物的采集和浓缩，并成为美国 NIOSH 和欧共体国家用于采集空气中有机蒸气的标准方法。活性炭对大多数的有机物分子具有很好的吸附捕集特性，但是气体样品中的水分对活性炭的吸附干扰比较大，样品中的水分可能使活性炭采集的有机物成为不可逆吸附，并容易引起某些物质的降解，需要较高的热解吸温度（一般需要溶剂解吸）等都是它的缺点。特别是使用活性炭采集和浓缩痕量物质时，这些缺点就更加突出，从而导致样品回收率低，也可能会伴随一些合成物质的产生。活性炭可以制成条形或者带状的扩散型采样器，或者使用活性炭管直接扩散的方法采集空气样品（不是通过采样泵采集样品），同样可以获得较好的采集效率。活性炭管采集的样品也可以通过加热解吸的方式回收样品，同样可以得到较好的回收率。表 2-1 给出了美国 NIOSH 标准活性炭管采集湿空气中有机物的性能评价^[7]，表 2-2 给出了二硫化碳解吸活性炭管采集有机物的性能评价^[8]。

表 2-1 美国 NIOSH 标准活性炭管采集湿空气中有机的性能评价

有机物 (种类/化合物)	NIOSH 确认的最 大容量/mg	本工作 测定浓度 /($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定结果			回收率 /%
			计算值 /mg	测定值 /mg	相对误差 /%	
醇	5.2	90	1.62	1.82	+11.0	112
		212	3.85	4.42	+14.8	115
异丙醇	11.3	139	2.31	2.75	+18.9	119
		466	7.70	5.43	-29.5	70.5
丁醇	9.9	59	0.97	0.94	-3.1	96.9
		135	2.06	2.00	-2.9	97.1
		211	3.29	2.98	-9.4	90.6
		237	3.70	3.31	-10.5	89.5
烃	18.0	90	1.57	1.85	+17.8	118
		205	3.58	3.48	-2.8	97.2
		429	7.49	7.21	-3.7	96.3
环己烷	12.5	170	2.66	2.69	-1.1	101
		322	5.40	6.23	+15.4	115
		1004	16.80	17.70	+5.4	105
己烷	21.7	61	1.05	1.04	-1.0	99.0
		175	2.98	2.77	-7.5	93.0
		699	11.90	11.80	-0.6	99.2
庚烷	21.0	321	5.41	6.31	+9.9	117
		459	8.16	9.04	+10.8	111
		1186	18.21	20.1	+10.3	110
辛烷	30	209	3.48	3.26	-6.3	93.7
		443	7.38	6.70	-9.2	90.8
		575	9.58	9.68	+1.0	101
		1797	29.92	27.80	-7.1	92.9
芳香烃 苯	7.2	11	0.162	0.156	-3.7	96.3
		26	0.352	0.362	+2.8	103
		53	0.795	0.872	+9.7	110
		68	0.990	1.190	+20.2	120
		81	1.450	1.090	-24.8	75.2
		84	1.080	1.150	+6.5	106
		84	1.300	1.090	-16.2	83.8
甲苯	27.3	180	3.06	2.85	-6.9	93.1
		217	3.61	3.92	+8.6	109
		230	3.79	3.75	-1.1	98.9
		234	3.84	3.95	+2.9	103
石脑油	29.7	112	2.19	2.30	+5.0	105
		260	5.46	5.76	+5.5	105
		495	8.04	7.79	-3.1	96.9
		1285	18.8	20.3	+8.0	108
乙苯	32.4	146	2.54	2.77	+9.1	109
		305	5.33	5.50	+3.2	103
		583	10.15	11.50	+13.3	113

续表

有机物 (种类/化合物)	NIOSH 确认的最 大容量/mg	本工作 测定浓度 /($\mu\text{g/L}$)	测定结果			回收率 /%
			计算值 /mg	测定值 /mg	相对误差 /%	
异丙苯	22	90	1.48	1.46	-1.4	98.6
		185	3.05	3.05	0.0	100
		622	10.23	10.60	+3.6	104
醚 甲基纤维素	20.3	29	0.380	0.281	-26.1	73.9
		55	0.731	0.581	-20.5	79.5
		108	1.430	1.270	-11.2	88.8
二氧六环	26	94	2.40	2.12	-11.7	88.3
		210	5.39	4.52	-16.1	83.9
		465	11.90	9.41	-20.9	79.1
酯 乙酸异丙酯	26	310	6.84	8.25	+20.6	121
		733	16.14	19.28	+19.5	119
		1625	35.90	24.70	-31.2	68.8
乙酸异丁酯	27.6	201	4.51	5.10	+13.1	113
		399	8.94	10.65	+19.1	119
		828	18.56	21.66	+16.7	117
卤代烃 二氯甲烷	23.3	255	3.20	3.05	-4.7	95.3
		550	6.83	6.74	-1.3	98.7
		172	3.08	3.27	+6.2	106
二氯乙烷	36.2	355	6.36	6.84	+7.5	108
		733	13.10	15.60	+19.1	119
		136	2.27	1.52	-33.0	67.0
酮 甲乙酮	17.5	246	4.14	3.11	-24.9	75.1
		499	8.30	6.92	-16.6	83.4
		34	0.69	0.56	-18.2	81.2
异亚丙基丙酮	9.6	72	1.45	0.96	-37.8	66.2
		141	2.82	1.89	-33.0	67.0
		117	1.96	0.89	-54.6	45.4
甲基异丁基酮	35	256	4.29	2.24	-47.8	52.2
		535	8.95	5.48	-38.8	61.2

表 2-2 二硫化碳解吸活性炭管采集有机物的性能评价

化合物	采集标准样品量		解吸效率 /%	相对标准偏差 /%
	混合标准总量 /mg	化合物含量 /mg		
二氯甲烷	7.6	0.70	100	9.5
	15.1	1.40	103	7.1
	30.2	2.80	101	2.8

续表

化合物	采集标准样品量		解吸效率 /%	相对标准偏差 /%
	混合标准总量 /mg	化合物含量 /mg		
丙酮	7.6	2.40	87.5	8.5
	15.1	4.80	89.6	5.8
	30.2	9.60	99.2	3.2
三氯乙烷	7.6	1.9	105	7.2
	15.1	3.8	105	8.7
	30.2	7.6	103	5.1
苯	7.6	0.03	100	6.8
	15.1	0.06	108	9.0
	30.2	0.12	100	3.5
己烷	7.6	0.36	103	5.5
	15.1	0.72	100	6.4
	30.2	1.44	104	3.4
甲苯	7.6	0.37	105	9.2
	15.1	0.75	105	12
	30.2	1.50	99.0	3.6
干洗溶剂汽油	7.6	1.35	151	44
	15.1	2.70	120	21
	30.2	5.40	101	11
二甲苯	7.6	0.44	101	6.1
	15.1	0.87	101	5.2
	30.2	1.74	98.3	3.7

石墨化炭黑是非极性和无孔径的吸附材料，具有很高的表面均匀性和疏水特性。实际上，石墨化消除了特定的吸附点并阻碍了氢键的形成。结果，极性大的分子（例如：水分子）基本上不被吸附。石墨化炭黑材料在比表面积和石墨化程度上有较大差别，石墨化程度越大，比表面积越小，其范围为： $6 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 。石墨化炭黑 Carbotrap, Carbotrap C 是比较理想的吸附材料，可吸附和浓缩空气样品中许多种有机化合物，诸如从 $\text{C}_4 \sim \text{C}_5$ 的烃类到多氯联苯，多环芳烃和其他的较大的有机物分子。由于石墨化炭黑具有疏水特性，即使是高湿度的样品，也可以捕集到样品中的目标化合物。由于石墨化炭黑具有较大的比表面积 ($100 \text{m}^2/\text{g}$)，Carbotrap 可以采

集到许多 $C_4 \sim C_8$ 的有机化合物。而 Carbotrap C ($10m^2/g$) 可以采集到更大的有机化合物。Carbopack B 和 C 分别与吸附材料 Carbotrap 和 Carbotrap C 一样, 只是在粒度上以 60~80 目取代了 20~40 目。石墨化炭黑可以被用来采集 $C_4 \sim C_{10}$ 的化合物, 包括醇, 游离酸, 胺, 酮, 酚和烃类等化合物。表 2-3 给出了活性炭、石墨化炭黑和碳分子筛的物理特性参数^[9]。

表 2-3 活性炭、石墨化炭黑和碳分子筛的物理特性参数

吸 附 剂	表面积/(m^2/g)	最高使用温度/ $^{\circ}C$
活性炭		
椰壳活性炭	1070	220
石墨化炭黑		
Carbotrap	100	400
Carbotrap C	10	400
Carbopack B	100	大于 400
Carbopack C	10	大于 400
Carbopack F	5	
碳分子筛		
Carbosieve G	910	225
Carbosieve S-III	820	400
Carboxen 563	510	400
Carboxen 564	400	400
Carboxen 569	485	400
Carboxen 1000	1200	400
Carboxen 1004	1100	225
TDX-01	800	400
TDX-02	800	400

碳分子筛被用来吸附和浓缩永久气体和较小的碳氢化合物。例如: Carbosieve S-III 特别适合于采集像 C_2 的烃类气体, 而 Carboxen 563 和 564 适合于采集 $C_2 \sim C_5$ 的挥发性有机物 (Carboxen 564 的吸附能力优于 Carboxen 563); Carboxen 569 具有最大的捕集有机物的能力和较低的水干扰特性。

目前, 在色谱分析中最常用的多孔聚合物有 Tenax, Chromosorb, Porapak, HayeSep, Amberlit resins, GDX, TDX 等

系列。

Tenax GC 具有广泛的应用，虽然它的比表面积较小 ($19 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$)，但是它具有较高的热稳定性 (450°C)。在常温下就可以吸附和浓缩 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ 的烃类化合物和某些萜烯，而且水对吸附的干扰比活性炭要小。但是，在 O_3 或 NO_2 存在时，会在吸附过程中形成很强的氧化气氛，易产生苯甲醛和其他的氧化产物从而影响 GC 测定。除此之外，在采样过程中某些活性组分可能会发生降解。Tenax TA 与 Tenax GC 相比，本身的流失减小，潜在的干扰也减少，适合于采集和浓缩高挥发性物质。例如： $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的卤代烃类和 $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ 的烃类。此外，Tenax TA 还可以采集杀虫剂。Tenax GR 是较新的吸附材料，可用于捕集较小的分子化合物。Tenax GR 由 Tenax 材料和 23% 的石墨炭黑组成。其采样体积也比 Tenax GC 或 Tenax TA 增大，约相当于它们的 2 倍多。

Chromosorb 系列也是一类被分析化学家研究较多的吸附材料，特别是 Chromosorb 106 常常被制作成采集空气中挥发性有机物的采样管。

在 Porapak 系列中，Porapak Q 具有最大的比表面积，可采集 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的烃类化合物。

HayeSep 系列有 HayeSep N, P, Q, R, S, T 等几种，与 Porapak 系列对应。HayeSep A 可采集空气中永久气体，如： H_2 , N_2 , O_2 , Ar, CO, NO_x 等。在较高温度时，可采集 C_2 的烃类和 H_2S , H_2O 等。HayeSep D 是最新的聚合物，具有很高的纯度，比表面积也比较大 ($795 \text{m}^2/\text{g}$) 并具有很高的热稳定性 (290°C)。

Amberlite XAD 树脂是非离子型微网树脂，它们吸附和释放分子性能取决于它的疏水和亲水表面。与其他的聚合物一样，吸附作用发生在树脂表面。Amberlite XAD-2 和 Amberlite XAD-4 具有芳香烃特性，是疏水性并且具有非离子交换能力。XAD-4 可吸附疏水性小分子有机物。Amberlite XA-7 和 Amberlite XAD-8 是丙烯酸酯 (Acrylic esters) 树脂并且具有很低的离子交换能力。它们比前面的树脂具有更高的亲水性，结果可以吸附极性分子。但是，

Amberlite XAD 树脂热稳定性不好, 应用时通常采用液体解吸技术。

在固体吸附浓缩材料中, 聚氨酯泡沫 (Polyurethane foam) 适合于大流量采集非挥发性物质, 例如: 被用来收集空气的微粒和多氯联苯 (PCBs)。聚氨酯泡沫容易处理, 成本较低, 但是样品中挥发性和半挥发性化合物特别容易穿透。

多孔聚合物材料采集和浓缩有机物的解吸方法常常使用热解吸的技术, 热解吸的温度常在 180 ~ 230℃。碳分子筛和石墨化炭黑的热稳定性较好, 可使用较高的热解吸温度, 在用于采集较小的和较大的有机物分子时, 为了获得较好的解吸效率, 常使用较高的热解吸温度: 230 ~ 350℃。表 2-4 给出了常用多孔聚合物吸附材料 (吸附痕量挥发性有机物用) 的特性参数^[10]。

表 2-4 常用多孔聚合物吸附材料
(吸附痕量挥发性有机物用) 的特性参数

吸附材料	结构组成	比表面积 (m ² /g)	孔径/Å	最高 使用 温度 /℃
Tenax 系列				
Tenax GC	聚 2,6-二苯基- <i>p</i> -甲苯醚	19 ~ 30	720	450
Tenax TA	聚 2,6-二苯基- <i>p</i> -甲苯醚	35		300
Tenax GB	聚 2,6-二苯基- <i>p</i> -甲苯醚 + 23% 石墨化炭黑			350
Chromosorb 系列				
Chromosorb 101	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	350	3500	275
Chromosorb 102	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	350	90	250
Chromosorb 103	交联聚苯乙烯	350	3500	275
Chromosorb 104	丙烯腈-二乙烯基苯共聚物	100 ~ 200	700	250
Chromosorb 105	聚芳香烃	600 ~ 700	500	250
Chromosorb 106	聚苯乙烯	700 ~ 800	50	225
Chromosorb 107	聚丙烯腈酯	400 ~ 500	80	225
Chromosorb 108	交联聚丙烯腈酯	100 ~ 200	250	225

续表

吸附材料	结构组成	比表面积 (m^2/g)	孔径/ \AA	最高 使用 温度 / $^{\circ}\text{C}$
Porapak 系列				
Porapak N	聚乙烯吡咯烷酮	220 - 350		190
Porapak P	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	100 - 200		250
Porapak Q	乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物	500 - 600	25	250
Porapak R	聚乙烯吡咯烷酮	450 - 600	75	250
Porapak S	聚乙烯吡啶	300 - 450	76	250
Porapak T	聚乙烯乙二醇二甲基己二酸酯	250 - 350	91	190
HayeSep 系列				
HayeSep A	二乙烯基苯-二乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物	526		165
HayeSep D	二乙烯基苯聚合物	795		290
HayeSep N	二乙烯基苯-二乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物	405		165
HayeSep P	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	165		250
HayeSep Q	二乙烯基苯聚合物	582		275
HayeSep R	二乙烯基苯-N-乙烯基-吡啶共聚物	344		250
HayeSep S	二乙烯基苯-4-乙烯基-吡啶共聚物	583		250
Amberlite 树脂				
XAD-2	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	300	85 - 90	200
XAD-4	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	750	50	150
XAD-7	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	450	80	150
XAD-8	苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	140	250	150
XAD-1	聚甲基-甲基丙烯酸酯	100	200	150

续表

吸附材料	结构组成	比表面积 (m^2/g)	孔径/ \AA	最高 使用 温度 / $^{\circ}\text{C}$
GDX 系列				
GDX-101	二乙烯基苯交联共聚物	482.2		270
GDX-102	二乙烯基苯交联共聚物	540.5		270
GDX-203	二乙烯基苯交联共聚物	384.7		270
GDX-301	二乙烯基苯交联共聚物	486.9		250
GDX-401	二乙烯基苯交联共聚物	323.7		250
GDX-501	二乙烯基苯交联共聚物	175		270

已有的实验和应用表明,选择合适的吸附材料是一件很难做好的事情,因为这取决于被收集样品的组成和它们的性质。虽然吸附剂对非挥发性物质具有很强的吸附性,但是它们的回收率仍然有限。另一方面,样品中挥发性物质还会通过吸附床而没有被吸附浓缩。此外,还必须避免不重复的结果和样品被污染等现象发生。

活性炭具有很强的吸附能力,由此也引来了许多干扰问题需要解决。Tenax材料和某些多孔聚合物近年来取得了广泛的应用,虽然样品中水分的影响较小,但是,应当避免在具有氧化的氛围中进行吸附浓缩的操作。在处理高挥发性样品时,虽然石墨化炭黑或者碳分子筛具有很好的吸附特性,但是,样品中水分干扰比较大。

已有的研究还表明,无论哪一种吸附材料都有它自己的特点,同时也表明了它所具有的不足之处。例如,活性炭对许多的有机溶剂具有较好的吸附作用,但是,活性炭的热解吸就不太容易做好,一般都采用溶剂解吸的方法。多孔聚合物材料虽然种类很多,但是没有哪一种材料可以吸附所有的有机物且获得好的回收率。因此,许多分析化学家研究使用多种吸附材料组合的方式解吸有机物的吸附浓缩实验,并得到了有意义的结果。

XAD树脂也是一种常用的吸附材料,有分析化学家采用玻璃纤维滤膜-XAD-2-活性炭串联方式进行挥发性有机物的吸附-溶剂解

吸的回收率实验研究。研究结果（表 2-5）表明，样品湿度、采样流速或者有机滤膜颗粒物基本上不影响所研究的有机物的吸附浓度效率，此方式可应用于空气中挥发性有机污染物的采集和浓缩^[11,12]。

表 2-5 玻璃纤维滤膜-XAD-2-活性炭串联
方式采集挥发性有机物的回收率实验结果

化合物 (加入量/ μg)	湿度 RH/%	采样速率/ (L/min)	回收率 ^① (标准偏差/%)			
			滤膜	XAD-2	活性炭	总量
异丁醇 (4000)	20	1	NA	NA	89(3)	89
	85	1	NA	NA	89(4)	89
	85	3.6	NA	NA	95(2)	95
异丁烯酸甲酯 (100)	20	1	NA	NA	87(2)	87
	85	1	NA	NA	78(5)	78
	85	3.6	NA	NA	91(2)	91
甲苯 (2000)	20	1	n. d.	n. d.	86(2)	86
	85	1	n. d.	n. d.	75(4)	75
	85	3.6	n. d.	4(1)	87(2)	91
己醛 (100)	20	1	n. d.	11(1)	n. d.	11
	85	1	n. d.	12(2)	n. d.	12
	85	3.6	n. d.	21(2)	n. d.	21
<i>m</i> -二甲苯 (3000)	20	1	n. d.	24(2)	60(1)	85
	85	1	n. d.	25(3)	48(3)	73
	85	3.6	n. d.	34(3)	57(4)	90
异丙基苯 (100)	20	1	n. d.	73(4)	25(4)	98
	85	1	n. d.	72(4)	19(3)	91
	85	3.6	n. d.	66(4)	30(4)	96
正丙基苯 (100)	20	1	n. d.	85(4)	14(3)	99
	85	1	n. d.	83(4)	10(2)	93
	85	3.6	n. d.	75(4)	21(4)	96
苯酚 (100)	20	1	n. d.	65(5)	n. d.	65
	85	1	n. d.	65(4)	n. d.	65
	85	3.6	n. d.	56(5)	n. d.	56
丁基丙烯酸甲酯 (100)	20	1	n. d.	102(2)	n. d.	102
	85	1	n. d.	97(3)	n. d.	97
	85	3.6	n. d.	94(3)	4(1)	98

续表

化合物 (加入量/ μg)	湿度 RH/%	采样速率/ (L/min)	回收率 ^① (标准偏差/%)			
			滤膜	XAD-2	活性炭	总量
癸烷 (100)	20	1	n. d.	89(3)	n. d.	89
	85	1	n. d.	92(4)	n. d.	92
	85	3.6	n. d.	91(3)	n. d.	91
2-乙基己醇 (100)	20	1	n. d.	104(3)	n. d.	104
	85	1	n. d.	99(3)	n. d.	99
	85	3.6	n. d.	90(2)	n. d.	90
苯乙酮 (100)	20	1	n. d.	97(2)	n. d.	97
	85	1	n. d.	93(2)	n. d.	93
	85	3.6	n. d.	89(3)	n. d.	89
2,4-二甲基苯酚 (100)	20	1	n. d.	84(4)	n. d.	84
	85	1	n. d.	88(6)	n. d.	88
	85	3.6	n. d.	91(5)	n. d.	91
2-氨基苯乙酮 (100)	20	1	13(0.3)	72(3)	n. d.	85
	85	1	11(0.4)	77(5)	n. d.	88
	85	3.6	n. d.	84(6)	n. d.	84
辛酸 (200)	20	1	6(1)	74(4)	NA	80
	85	1	3(1)	78(6)	NA	81
	85	3.6	6(1)	68(3)	NA	73
双酚 (150)	20	1	100(3)	n. d.	NA	100
	85	1	93(4)	n. d.	NA	93
	85	3.6	84(3)	n. d.	NA	84

① 每次采样体积为 200L, 平行做 5 次, 取平均值; n. d. = 未检出, NA = 未测定。

实验研究已经表明^[13], Tenax GR 采集小分子化合物的最大采样体积(穿透体积)比 Tenax TA 和 Tenax GC 都大。穿透体积是评价和计算所用吸附材料的用量和采样时的最大的空气体积。选择具有较大负载特性的吸附材料可以采集较大的空气样品, 因此可以监测到 10^{-10} 量级的空气污染物。目前, 已经调查清楚了某些吸附材料可用于常温采集空气样品中某些烃类和氯代烃类污染物。活性炭是一类具有很强吸附能力的吸附材料, 而多孔聚合物在吸附捕集这些化合物的作用不如活性炭, 但是, 活性炭常常需要溶剂解吸时才能获得比较高的回收率。

几种吸附材料的组合或者结合可以达到优点互补，可以采集到所有的目标化合物。例如：HayeSep D, Carboxen 1000 和 Carbosieve S-Ⅱ 结合组成吸附管，在 25℃ 条件下，采集 5L 空气样品，在 200℃ 热解吸可以测定出所有的目标化合物。多种吸附材料充填的采样管具有适用性，可以采集更宽范围的挥发性有机物。有报道，适中的吸附材料可保持低挥发性物质，而挥发性较大物质穿透后被捕集在较强吸附材料上。此系统避免了低挥发性物质在后级吸附材料上的不可逆吸附。Tenax TA 和 Carbosphere S (石墨化炭黑) 结合可以采集空气中 C₂~C₈ 碳氢和卤代烃化合物，低挥发性物质被吸附在 Tenax TA 上，挥发性较大物质被吸附在 Carbosphere S 上。当只采集 C₂~C₈ 碳氢化合物时，可以采用 Tenax TA, Carbotrap, Carbosieve S-Ⅲ 三种材料结合的采样管。此系统可以捕集城区空气中汽车尾气污染物和香烟雾。采用具有不同表面积 of 碳吸附材料 (Carbotrap C, Carbotrap 和 Carbosieve S-Ⅲ) 可以采集空气样品中非极性 C₄~C₁₄ 的烃类化合物。具有较小表面积 of Carbotrap C 放在前边吸附样品中高沸点组分，使它们在较高温度下解吸出来。另外，发现样品湿度大于 50% 时，可能会发生吸附管堵塞现象，因为 Carbosieve S-Ⅲ 浓缩了大量的水分。Carbotrap C 和 Carbotrap 结合，炭黑和分子筛结合都可以采集空气样品中 VOCs。在聚氨酯泡沫中间夹进 Tenax TA 的吸附管可以采集氯酚类化合物 (Chlorophenols)。此外，可以采用冷阱吸附方法采集样品，使挥发性物质也能被定量采集。在 Porapak Q 吸附管可以在 -100℃ 阱中采集空气中碳氢有机物。

美国国家环保局标准分析方法 (空气中有毒有机物的测定方法 TO 系列) 中采用的吸附采样管的尺寸和材料主要有三种：玻璃采样管，13.5mm (i.d.) × 100mm，内部填充约 1.5g 的 Tenax 吸附材料；不锈钢采样管，12.7mm (i.d.) × 100mm，内部填充约 1.5g 的 Tenax 吸附材料；组合式吸附剂管，分别依次填充 Carbotrap C、Carbotrap 和 Carbosieve S-Ⅲ 等吸附材料。当然，可根据自己实验室的状况和条件，自己设计和加工吸附剂采样管。吸附

剂采样管的制备通常需要如下的步骤^[14]：

第一，将玻璃管或者不锈钢管放入盛有甲醇的烧杯中并超声 10min 后，使用新鲜甲醇冲洗这些空心管，再使用己烷超声 10min，使用新鲜己烷冲洗这些空心管。然后，在 100℃ 条件下于真空（约 8kPa）干燥箱中干燥 5h，贮存在干燥器中备用。

第二，仔细检查空心管，特别是玻璃管，如果在空心管的端口出现损坏或者裂纹，应当将它们舍弃。

第三，使用镊子夹取石英棉将空心采样管的一端堵住并形成约 10~50mm 的石英棉塞，再用漏斗从此空心管的另一端填充吸附材料（Tenax），然后，夹取石英棉将空心采样管的另一端堵住约 10~50mm。石英棉和吸附材料的充填紧度要适中，不要太紧密。

第四，填充完毕的采样管使用之前，应当进行预处理。方法是：在高纯氮气或者氮气的流动下（10~30ml/min）于常温至少吹扫 10min，然后升温到 250℃ 并保持 2~5h。然后，采样管在高纯氮气或者氮气的流动下降到常温时，取下采样管并将管的两端密封好置于干燥器中备用。

第五，使用采样管采集样品之前，应当做一下采样管的空白实验，然后进行标准样品的采集实验。确定了样品回收率之后，将每一个采样管做好标记，说明此采样管的充填材料种类、处理日期、编号等。

通常，填充的吸附材料需要进行洗涤纯化，特别是那些比较脏的吸附剂。以 Tenax 为例，首先依次使用甲醇和己烷将吸附材料进行索氏抽提 48h，然后分别滤掉甲醇和己烷溶剂，将 Tenax 转入石英盘中并置于通风橱中于常温下自然蒸发 30~60min，再置入真空（约 8kPa）干燥器中于 100℃ 干燥 3h 后降至常温，经过筛后备用。

2. 溶剂吸收法

溶剂吸收法通常是使用吸收液（诸如水、水溶液或者有机溶剂等）采集气体或者蒸气中某些组分。当气体样品通过吸收液时，样

品气泡与吸收液界面上的被测物质的分子由于溶解作用或者化学反应很快进入吸收液中。气泡中间的气体分子由于存在浓度梯度和极快的运动速度可以迅速地扩散到气-液界面上，因此，整个气泡中被测物质分子很快被溶液吸收，达到浓缩收集样品中某些目标组分的目的。为此目的，已经设计了许多种鼓泡采样瓶，并且有商品化产品。为了避免溶剂蒸气进入采样泵，通常采用甲醇-干冰捕集阱。溶剂收集方法非常简单，并可采集大体积空气样品。为了避免样品损失，一般采用具有较高沸点的溶剂。此外，采用两个鼓泡采样瓶串联方法收集样品，可获得较高的测定灵敏度。诸如，采用溶剂收集工作现场的空气样品，使用气相色谱方法可测定出 $0.05\mu\text{g}/\text{ml}$ 的环氧氯丙烷 (epichlorohydrin)。如果在溶剂中加入专用的反应试剂，可发生化学吸收。已经证明，由2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)和酸性催化剂组成的收集液可直接采集汽车尾气中低分子量的醛。在采样瓶中，空气样品中的醛被收集并衍生化，可直接注入液相色谱进行测定，2,4-DNPH和它的衍生物可由紫外检测器(UV)和质量检测器(MSD)鉴定。

溶剂涂浸表面膜 (impregnated surfaces) 收集方法是采用玻璃管内壁涂浸吸附试剂以保持一层液体薄膜 (wet denuders)，采样前垂直放置此玻璃管，吸收液体膜连续地向下流到管的内壁，当气体反向通过时，在管底部可获得浓缩的样品。此样品可直接进行仪器测定，并已经用于监测2,4,5-三氯苯酚。一个50cm长管，用水做液体，空气流速为 $0.5\text{L}/\text{min}$ ，可达到99%以上的收集效率。同样，以 $0.6\sim 0.7\text{L}/\text{min}$ 流速收集空气中可卡因和海洛因 (cocaine and heroin) 的收集效率为40%~60%。在应用中，溶剂涂浸形成的表面液体薄膜可连续地更新其表面，能快速地吸附富集气体中的预测组分，提供了直接分析样品的可能性。此方法特别适合于测定极性和活性大的化合物，而常规的预浓缩方法不能测定和定量这些物质。

3. 冷阱收集

冷阱直接收集 (也叫低温浓缩) 是选择浓缩空气样品中某些组

分的技术。一般地，在冷阱中不使用吸附剂，解吸温度一般为40~70℃，这样，也可以避免由于温度高使溶剂降解而产生的干扰。通常，在GC柱上进样时再加一冷阱进行二次“冷聚焦”，保证样品能够形成一窄带进入毛细管柱。

冷阱直接收集由一个U-形硼硅酸盐玻璃管(borosilicate glass tube)浸入液氮(-186℃)中，在U-形玻璃管内底部充填石英棉以增加接触表面，通过便携采样泵将空气样品收集在冷阱中。一般采用0.15~0.30L/min的采样流量采集空气样品1~10L。例如，挥发性(有机)硫化物的冷阱直接采集和浓缩，60~70℃热解吸后再在GC柱上二次冷聚焦(液氮阱)，可测定出小于和等于10pg/L空气样品中的硫化物。也可以采用U-形不锈钢管，内部充填60~80目未处理的玻璃微珠，管两端用石英棉固定玻璃微珠。U-形不锈钢管浸入液氮(-186℃)中，采集空气样品后，在100℃温度下解吸浓缩的样品，由氮气将解吸样品吹扫到GC柱上二次“冷聚焦”。此系统采集和浓缩城区空气中C₂~C₁₀的烃类化合物，可测定至几个pL/L~100nl/L。但是，当采集含水量高的空气样品时，常会引起冷阱收集管的堵塞。除此之外，加热解吸时冷阱中收集的水也被输送进入GC柱中，干扰了化合物的分离。当然，可以在系统中串联干燥管以消除空气中的水分干扰。

三、采集装置

气体采样装置一般由收集器、流量计和采样动力三部分组成^[15~17]。

(1) 收集器 气体样品的收集器一般分为两种类型，一类是直接收集型，另一类是浓缩富集型。直接收集型的收集器有注射器、玻璃烧瓶、塑料包或铝箔袋等等。浓缩富集型的收集器又分吸收式、吸附式和冷凝式。图2-2是常用收集器的结构示意图。

(2) 流量计 用于气体和气体中颗粒物采样的流量计有：孔口流量计、转子流量计和限孔口流量计。图2-3是它们的结构示意图。

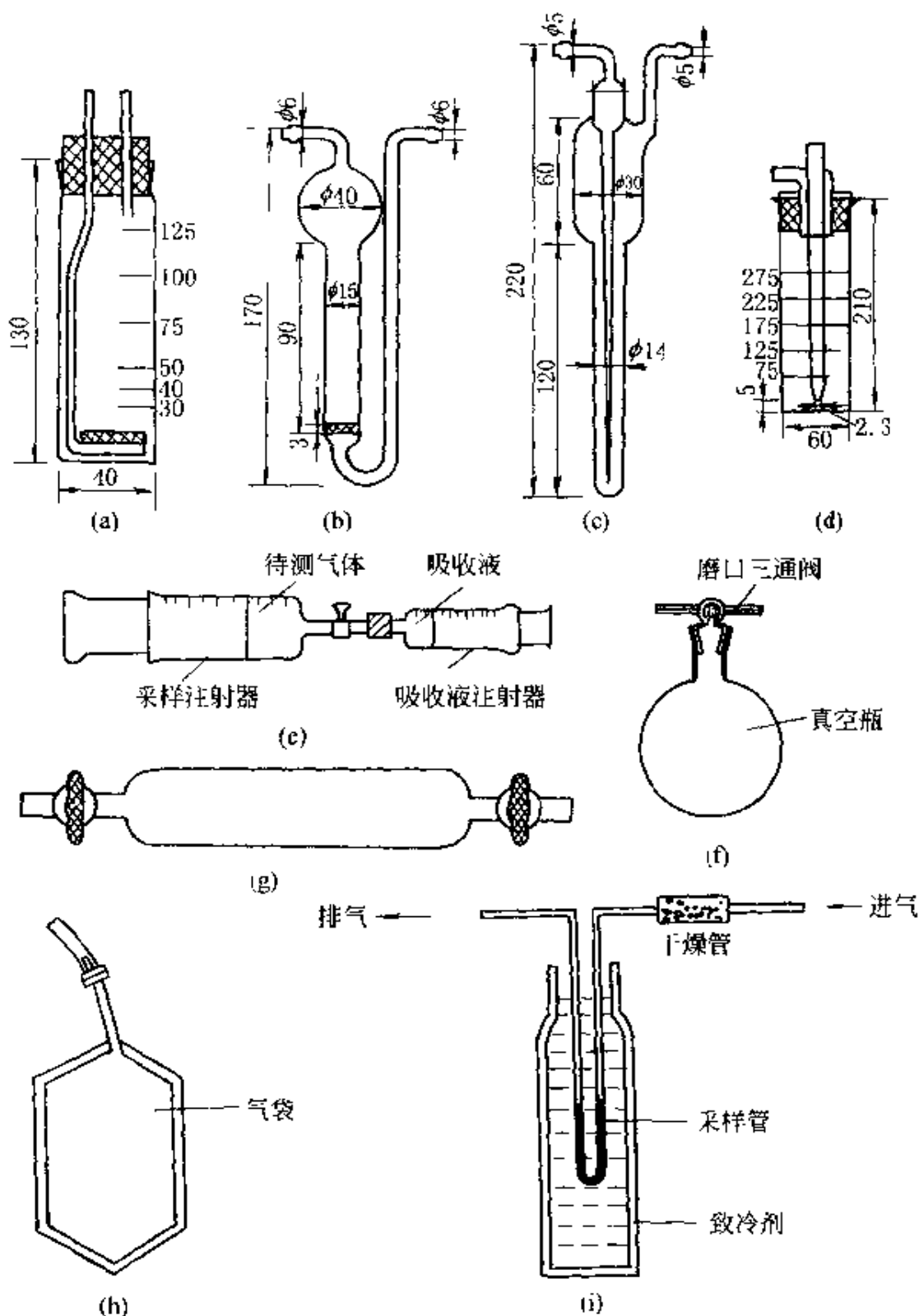


图 2-2 收集器的结构示意图

- (a) 玻璃筛板吸收瓶；(b) 多孔玻璃板吸收管；(c) 大型气泡吸收管；
 (d) 大型冲击吸收瓶；(e) 注射器；(f) 真空瓶；
 (g) 采样管；(h) 气袋；(i) 采样瓶

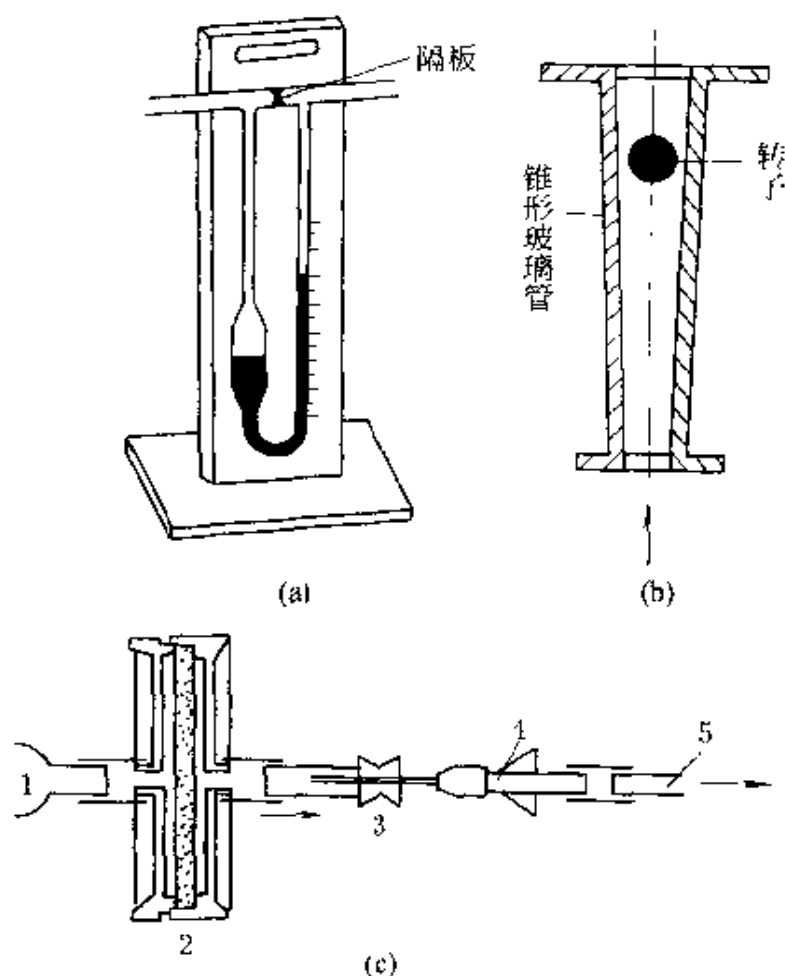


图 2-3 几种流量计结构示意图

(a) 孔口流量计; (b) 转子流量计; (c) 限孔口流量计

1—接吸收管; 2—灰尘过滤器; 3—橡胶密封塞;

4—注射器针头接口; 5—接采样泵

(3) 采样动力 根据采样现场有无交流电源分两类, 见表2-6。
图 2-4 给出了浓缩富集采样装置的工作原理图。

表 2-6 采样动力分类

采样动力		抽气量/L	抽气流量/(L/min)	备注
无电源	连续式手抽气筒	0.1~5		用于采集惰性气体
	注射器	0.02~0.1		用于采集非极性气体
	双联球	0.01~0.015		用于采集惰性气体
	水抽气瓶	5~50		
有电源	吸尘器		5~30	
	真空泵		30	
	刮板泵	—	30~60	—
	薄膜泵		0.5~3	
	电磁泵		0.5~3	

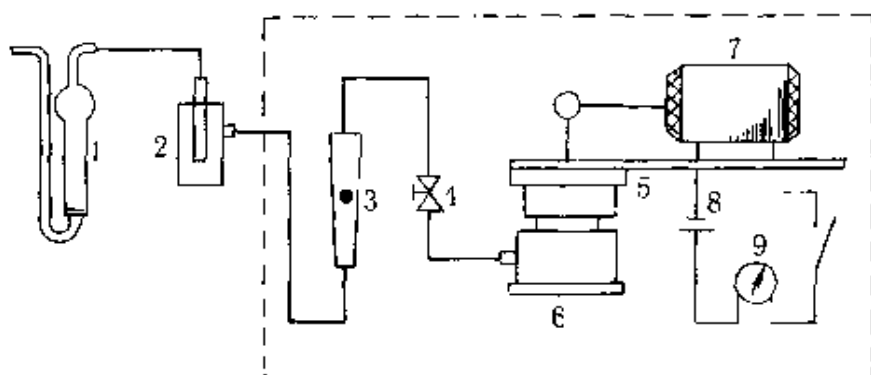


图 2-4 浓缩富集采样装置的工作原理图

1—采样管；2—滤水阱；3—流量计；4—流量调节阀；5—抽气泵；
6—稳流器；7—电动机；8—电源；9—定时器

第二节 液体样品与固体样品的采集

一、液体样品的采集

液体样品主要是水样（包括环境水样、排放的废水水样及废水处理后的水样、饮用水水样、高纯水水样），饮料样品，油料样品（包括各种石油样品和植物油样品），各种溶剂样品等等，我们遇到最多的是水样。

液体样品的采集要求使用棕色的玻璃采样瓶，每次采集液体样品一定要完全充满采样瓶，并使其刚刚溢出（根据需要采集的样品量选择采样瓶的大小），灌样品时不要产生气泡，然后使用聚四氟乙烯膜保护的瓶塞密封好采样瓶，密封好的瓶内也不要产生气泡，并且在 4℃ 左右的低温箱中保存以备下一步制备色谱分析用的样品。采集的液体样品的保存时间一般不超过 5~6d。

从自来水龙头上取样时，要先打开水龙头放水，直到放出的水水温恒定后（通常需要 10min）再取样。取样时调节水的流速为 500ml/min，从水流中取双份样品。当从敞开的水体中取样时，要将有代表性的样品灌到 1L 的大口瓶或烧杯中，然后再小心地从中取两份样品。

采集液体样品的容器一般需要多次进行酸和碱溶液清洗，然后使用自来水和蒸馏水依次进行冲洗，最后在烘箱中烘干备用。如果

玻璃采样瓶比较脏，可先使用洗液清洗，除去容器内的脏物质后，再使用自来水和蒸馏水依次进行冲洗并在烘箱中烘干备用。

液体样品的采集也可采用吸附剂吸附富集的方法采集，特别是液体样品中欲测组分含量很低时（如环境水样、废水处理后的水样、饮用水水样、高纯水水样等等）可用适当的吸附剂制成吸附柱，在采样现场让一定量的样品液体流过吸附柱，然后将吸附柱密封好，带回实验室，制备色谱分析用样品。

对于某些含有微生物的液体样品，如环境水样、废水水样、饮料样品一般都含有微生物，采集后，在现场要立即加入一些化学试剂，抑制微生物的生长，防止欲测组分被微生物的生长所破坏。

① 对于含有可挥发性组分，但是不含有残留氯的水样和现场空白，可加 HCl（每 40ml 加 4 滴 6mol/L HCl），以防止微生物降解和脱卤化氢。此时要注意 HCl 内可能含有痕量的有机溶剂，在使用前要检测一下玷污的可能性。

② 对于含有残留氯的样品和现场空白在加入 HCl 同时还要加入还原剂。抗坏血酸（25mg/40ml）显然是最佳的选择，但是这一还原剂只适用于某些特殊的水样。硫代硫酸钠（3mg/40ml）或者亚硫酸钠（3mg/40ml）也是适用的还原剂，但是加入到含 HCl 的水样时会生成 SO_2 ，这可能对某些填充柱的 GC-MS 分析造成干扰。

表 2-7 给出了 EPA 推荐的保存挥发性有机化合物所需加入的化学试剂^[18]。

表 2-7 EPA 对挥发性有机化合物推荐的保存方法

组 分	氯化基体	非氯化基体
卤化烃	HCl + 还原剂	HCl
芳烃	HCl + 还原剂	HCl
THMs	还原剂(可选用 HCl)	不需要
EDB/DIBP	不需要	不需要

所有情况都要作试剂空白，以保证没有干扰存在。在将样品瓶送到取样点之前或在采样之前就应将抗坏血酸或 HCl 加入。当两种保存剂都需要加时，在取样之前只加一种，以避免酸和还原剂之

间的反应。然而，如果有证据可以表明酸和还原剂之间的反应不对分析或贮存产生影响时，两者就可以同时加入。

水样取好后要封紧样品瓶，此时 TFE 面应朝向水样。在取样后应将样品瓶颠倒几次，以便混合。收集水样后应立即将样品瓶冷却到 4℃，并在此温度下放在没有有机溶剂蒸气的地方，直到分析时取出。正常情况下，在采样后 14d 内要分析全部样品。贮存时间多长合适，要根据样品的组成和基体决定，最好用数据来表明贮存时间多长最合适。

③ 对于挥发性有机化合物和半挥发性有机化合物之外的其他有机化合物的水样，由于可以不考虑欲测有机污染物的挥发损失，仅考虑贮存期间的化学变化就可以了。不同类型的有机化合物可能发生的化学变化不同，其采样和贮存的方法也不尽相同，可分别酌情处理。

二、固体样品的采集

固体样品，诸如：合成树脂材料、各种食品、土壤等，一般使用玻璃样品瓶收集并密闭保存。如果能使用铝箔将上述样品瓶进行包装后贮存就更好了。收集固体样品的容器一般地都是一次性的，使用后就弃置。

固体样品的均匀性较差，一般是取样时多取一些，然后再用缩分的方法采集所要用的样品。缩分可在采样现场进行，也可在实验室进行。原始样品的颗粒较细时，可直接进行缩分；原始样品的颗粒较粗时，需先将原始样品粉碎后进行缩分。

采集固体样品时不能直接用手去拿样品，如必须用手拿样品时，要用戴了干净的白布手套的手去拿。

第三节 大气悬浮颗粒物样品的采集

悬浮颗粒物是指空气和废气中悬浮的颗粒物，采集悬浮颗粒物样品要用专用装置。这一专用装置分为空气悬浮颗粒物采样装置和废气采样装置。其中，空气悬浮物颗粒采样装置又分为大流量、中流量和小流量三类；废气采样装置又分为便携式和固定式两类。

一、工作原理

使含有悬浮颗粒物的气体以一定流量通过孔径大小一定的过滤器（滤膜或滤筒），粒径大于过滤器孔径的颗粒物被过滤器俘获，粒径小于过滤器孔径的颗粒物则通过过滤器而随气体排出。选择过滤器的孔径，就可以采集到一定大小的悬浮颗粒物。

悬浮颗粒物采样装置种类虽多，但按工作原理来分，只有两类：短时间采样方式（一般为手工操作）和连续、自动、定时采样方式。图 2-5、图 2-6 和图 2-7 给出了空气和废气中颗粒物样品采集装置的基本原理框图。

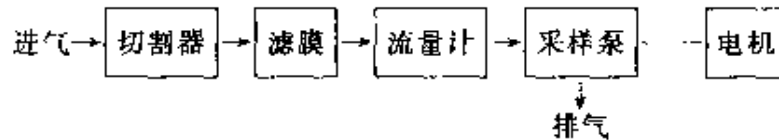


图 2-5 空气中颗粒物手工采集装置工作原理框图

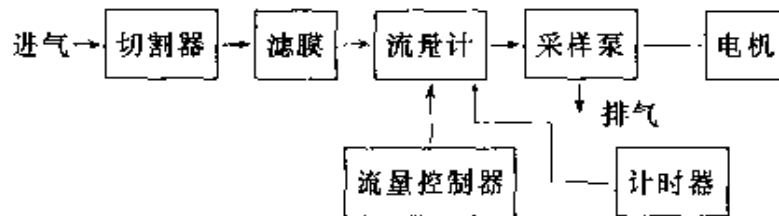


图 2-6 空气中颗粒物自动采集装置工作原理框图

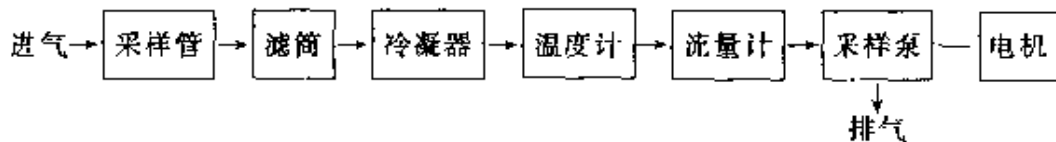


图 2-7 废气中颗粒物采集工作原理框图

二、空气中颗粒物采集装置

空气中颗粒物是指悬浮在空气中的固体或液体微粒，其中空气动力直径小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒物称总悬浮微粒 (TSP)，直径小于 $10\mu\text{m}$ 称可吸入颗粒物 (PM_{10})。采集 TSP 或 PM_{10} 的采样器按流量可分为大流量采样器 (流量 $1.1 \sim 1.7\text{m}^3/\text{min}$) 及中流量采样器 (流量 $50 \sim 150\text{L}/\text{min}$)。大流量和中流量采样器除流量不同外，由于采集的颗粒物直径不同，所以这两种采样器的切割器的技术要求也不同。大流量采样器的主要生产厂家、型号及特点见表 2-8 和表 2-9。

表 2-8 TSP 采样器主要生产厂家、型号及特点

序号	型号	特点	厂家
1	KB-120E	切割器入口流速 0.3m/s, $\pm 8\%$; 流量: 40~120L/min; 自动计时、自动扣除停电时间	青岛崂山电子仪器实验所
2	ZC-100	流量设定范围: 0.15m ³ /s, $\pm 5\%$; 手动或自动定时采样; 或自动隔天定时采样	青岛崂山应用研究所
3	HVC-1000N HVC-1000S	流量: 500~1200L/min; 定时自动采样, 停电后自动恢复, 并记录停电和开启时间 流量: 1000~1600L/min	柴田科学器械工业株式会社
4	ZC-150	流量设定范围: 0.15m ³ /s, $\pm 5\%$; 手动或自动定时采样; 或自动隔天定时采样	上海红宇电子设备厂
5	ZC-1000G	流量: 1.05m ³ /min, $\pm 8\%$; 手动或自动定时采样; 或自动隔天定时采样	上海红宇电子设备厂
6	TH-15B	流量: 100~150L/min, $\pm 5\%$; 交、直流电源	武汉市天虹智能仪表厂
7	TH-1000	流量: 0.8~1.2m ³ /min, $\pm 5\%$; 定时采样	武汉市天虹智能设备厂
8	CD-Ⅱ型	流量精度: 2.0 级, 相对变化 $\leq 5\%$, 流量超过 $\pm 8\%$ 自动报警	浙江苍南仪表厂
9	KC-120E	切割器入口流速 0.3m/s, $\pm 8\%$; 流量: 40~120L/min; 自动计时、自动扣除停电时间	青岛崂山电子仪器总厂

表 2-9 PM₁₀ 采样器主要生产厂家、型号及特点

序号	型号	特点	厂家
1	TEOM-1400	采样、称重同时完成; 自动显示瞬时、日平均质量浓度; 滤膜 $\phi 12\text{mm}$	美国安普科中心
2	MODEL-157 MODEL-150 MODEL-130	流量: 30L/min 流量: 100~500L/min 流量: 400L/min	上海纪本电子仪器有限公司
3	P-5(I ₂) P-5(H ₂) BAM-102	采用散射光积分式原理 测试范围: 0.01~100mg/m ³ , $\pm 10\%$ (标准粒子) 测试范围: 0.001~10mg/m ³ , $\pm 10\%$ (标准粒子) 采用 β 射线吸收法原理 测试范围: 0~10mg/m ³ , $\pm 0.01\text{mg/m}^3$ 测试精度: $\pm 10\%$; 流量: 15L/min; 自动采样	柴田科学器械工业株式会社

续表

序号	型号	特点	厂家
4	TH-40(F)	流量: 10 ~ 40 (80) L/min; 恒流精度: $\pm 2.5\%$; 滤膜: $\phi 40\text{mm}$; 粒度不限粉尘测试仪	武汉市人虹智能仪表厂
5	KC-20	流量: 10 ~ 30 L/min; 2.5 级; 捕集粒子特性: $d_{50} = 3.5\mu\text{m}$ 手动、自动 (24h 任意时间) 采样	青岛崂山电子仪器总厂
6	KCQ-2	流量: 5 ~ 25 L/min; 分级采样; 一级 $> 10\mu\text{m}$; 二级 5 ~ $10\mu\text{m}$; 三级 < 5	青岛崂山电子仪器研究所
7	XP-100、DB	流量: 100 L/min; 粒子切割参数: $d_{50} = 10\mu\text{m}$, $S_{16} = 1.40$, $S_{84} = 1.43$; 无油润滑泵	青岛崂山应用技术研究所

三、废气中颗粒物采集装置

废气中颗粒物一般是指锅炉烟气中的烟尘; 建材、机械、轻工等行业中排放的粉尘以及印刷行业排放的铅尘; 玻璃、炼钢等行业排放的尘氟; 酸洗工艺中排放的硫酸雾、铬酸雾等等。

废气中颗粒物采集装置一般由采样管、冷凝器、主机、泵等部件组成, 常用的是便携式采样装置。固定式采样装置只在需要进行连续监控的大型企业使用。

为采集到有代表性的样品, 便携式颗粒物采样装置在采样时需保持等速采样, 即废气进入采样嘴的速度与烟气速度相等, 其相对误差应在 $-5\% \sim +10\%$ 以内。根据上述要求, 废气中颗粒物便携式采样装置维持等速采样有三种方法:

① 普通型采样管法 即预测流速法, 烟气速度测量与采样不是同时进行, 中间相隔一段时间, 仅适用烟气流速比较稳定的情况。

② 平行管采样法 类同预测流速法, 只是测定流速和采样几乎同时进行。

③ 等速管采样法 即压力平衡法。使用特制的压力平衡型等速采样管采样, 分动压平衡和静压平衡两种形式, 是通过调节压力进行等速采样。能提高等速的精度, 但不适用 5m/s 以下的低流速

采样。

废气中颗粒物采样装置及采样管的结构见图 2-8、图 2-9、图 2-10 和图 2-11^[15-17]。

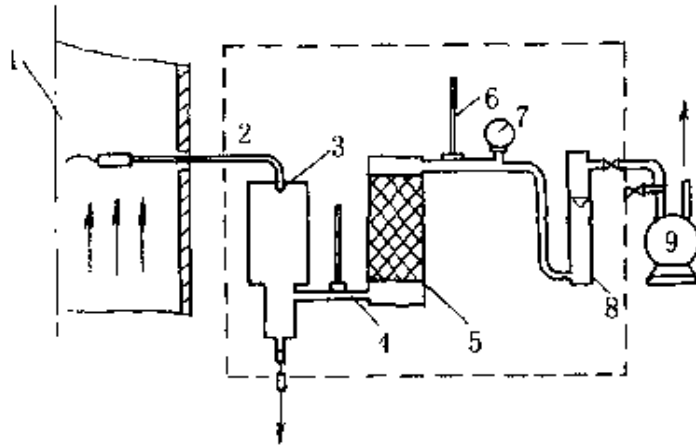


图 2-8 废气中颗粒物采样装置

- 1—烟道；2—采样管；3—冷凝器；
4、6—温度计；5—干燥器；
7—压力计；8—转子流量计；
9—抽气泵

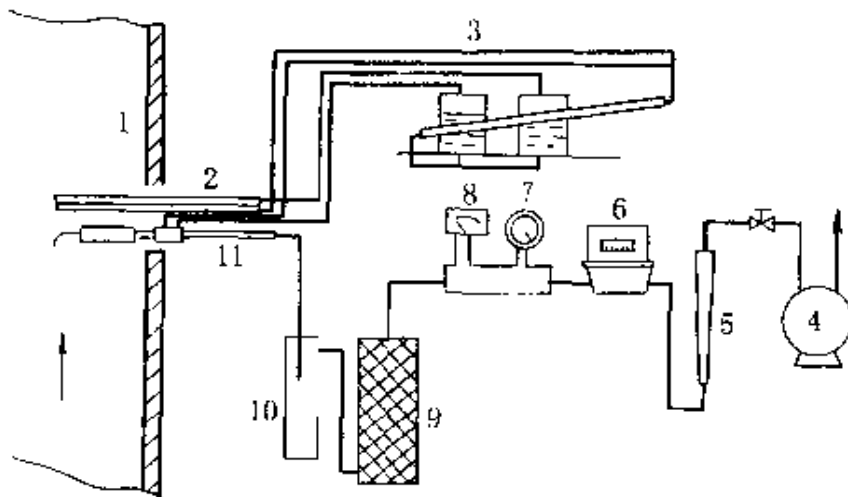


图 2-9 动压平衡采样管装置

- 1—烟道；2—皮托管；3—双联倾斜微压；4—抽气泵；
5—转子流量计；6—累积流量计；7—压力计；
8—温度计；9—干燥器；10—冷凝水分离器；
11—采样管

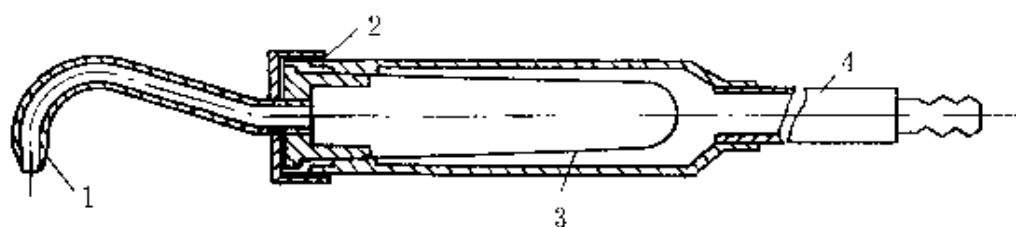


图 2-10 玻璃纤维滤筒采样管

1—采样嘴；2—滤筒夹；3—滤筒；4—连接管

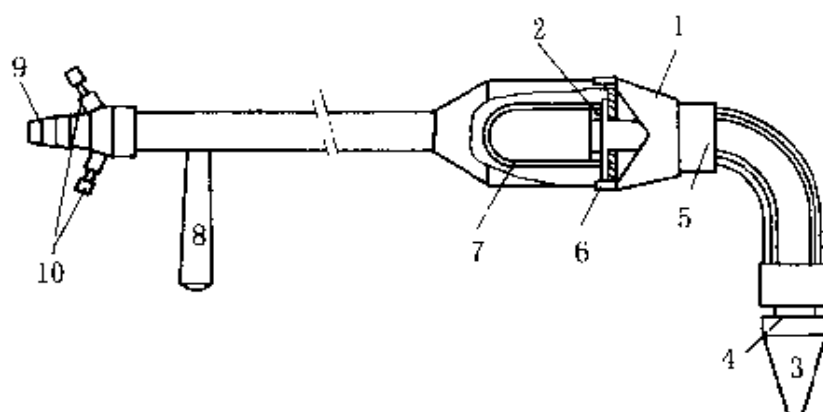


图 2-11 静压平衡采样管

1—紧固联接件；2—滤筒压环；3—采样嘴；4—内套管；

5—取样座；6—垫片；7—滤筒；8—手柄；

9—抽气接头；10—静压接头

第四节 样品采集的注意事项

由于样品采集的好坏直接影响最后的色谱分析结果，如果样品采集出了问题，再花费精力去制备适合色谱分析的样品，再仔细、认真地去作色谱分析，最终的结果也不会正确。所以在采样时一定要保证采集样品的质量，以免浪费色谱分析工作者的时间、精力和经费。

采集的样品应有代表性，能客观的代表被研究的对象。这首先就要注意采样的时间、地点及采样位置的选择。

所有样品要采集双份，一份作为分析样品，一份作为保存样品，以备需要复查时使用。在现场需要加化学试剂处理时，每一组样品都要准备现场试剂空白。一组样品是指从一个取样点在几乎是

同一时间采集的所有样品。水样的现场试剂空白按以下方法制备：在实验室将少量的去除了有机物的蒸馏水（空白水）加入到两个样品瓶中，加以密封后与空的样品瓶一起带到取样点，用加入取样时所加试剂的相同方法制备现场试剂空白。其他样品的现场空白可仿照水样的现场空白制备。

样品的采集和贮存运输过程应做好详细的记录，记录的内容应包括：样品采集的时间、地点、准确位置及周围的环境状况（如气温、风速、风向等气象资料）；采集样品所用的工具；样品贮存容器的大小和材质；所采样品的物理化学状况（如气体样品有无气味和刺激性，液体样品有无悬浮物和气味、温度、pH值等等）；贮存前样品处理的过程；样品贮存的条件及时间；样品运回实验室的运输方式及运输过程中的一些详细情况等等，总之越详细越好。

样品的采集和贮存过程中欲测组分不应有损失和发生化学变化。损失可能来自欲测组分的挥发、在贮存容器壁上吸附和在样品中固体悬浮物上的吸附等物理原因。发生的化学变化可能来自欲测组分被空气中的氧氧化；由样品中的微生物引起的分解和某些化学反应；样品中各组分之间发生的一些化学反应等等。样品的采集和贮存过程中要避免外界的玷污。由于这些玷污在样品中引入了某些欲测组分，使分析的结果不能真实地反映欲测组分的情况。玷污主要来自采样工具的不洁、样品贮存容器的不洁及所用贮存容器的材质中含有某些欲测组分；空气中存在的一些物质的玷污等等。这些问题都需要在采样时加以注意。

样品采集后应尽快送到实验室进行色谱分析样品的制备工作，表 2-10 给出了组合吸附剂采样管采集样品后贮存时间对吸附-热解吸回收率的影响^[19]，表 2-11 给出了四种多孔聚合物采样管采样后立即进行分析和放置在冰箱内两周后再进行分析的结果^[19]，从中可以看出贮存时间对分析测定结果有较大的影响，不同的吸附材料对不同的有机化合物影响也不一样。

表 2-10 组合吸附剂采样管采集样品后贮存时间对
吸附-热解吸回收率的影响

化 合 物	采 样 管 ^①	回 收 率/%		
		1d	30d	损失/%
乙醇	A	88 ± 8	50 ± 16	38 ± 24
	B	89 ± 4	48 ± 17	41 ± 21
	C	75 ± 2	18 ± 3	57 ± 5
乙酸甲酯	A	101 ± 1	68 ± 2	33 ± 3
	B	80 ± 7	47 ± 19	33 ± 26
	C	83 ± 2	27 ± 3	56 ± 5
2-丁酮	A	98 ± 2	85 ± 4	13 ± 6
	B	57 ± 9	31 ± 7	26 ± 16
	C	100 ± 4	72 ± 3	28 ± 7
四氢呋喃	A	90 ± 3	53 ± 3	37 ± 6
	B	67 ± 9	52 ± 14	15 ± 23
	C	95 ± 3	71 ± 2	24 ± 5
环己烷	A	100 ± 2	90 ± 2	10 ± 4
	B	97 ± 2	44 ± 6	53 ± 8
	C	99 ± 3	91 ± 3	8 ± 6
三氯乙烯	A	90 ± 4	70 ± 2	20 ± 6
	B	101 ± 2	80 ± 4	21 ± 6
	C	86 ± 2	70 ± 8	16 ± 10
1-硝基丙烷	A	100 ± 6	91 ± 3	9 ± 9
	B	85 ± 2	40 ± 4	45 ± 6
	C	100 ± 3	94 ± 4	6 ± 7
嘧啶	A	101 ± 3	98 ± 3	3 ± 6
	B	100 ± 3	92 ± 2	8 ± 5
	C	102 ± 3	101 ± 12	1 ± 15
甲苯	A	103 ± 2	96 ± 2	7 ± 4
	B	101 ± 2	97 ± 3	4 ± 5
	C	100 ± 1	97 ± 2	3 ± 3
氯苯	A	103 ± 4	105 ± 3	0 ± 7
	B	100 ± 4	104 ± 5	0 ± 9
	C	102 ± 4	105 ± 3	0 ± 7
正癸烷	A	102 ± 7	99 ± 4	3 ± 11
	B	97 ± 5	91 ± 16	6 ± 21
	C	98 ± 5	96 ± 2	2 ± 7

① 采样管 A、B、C 分别填充的吸附材料是 Tenax TA (90mg) + 活性炭 (90mg) + Amborsorb XF-30 (90mg)、Carbotrap C (300mg) + Carbotrap B (200mg) + Carbosieve II (125mg) 和 Chromosorb 106 (125mg) + Carbotrap (100mg) + Carbosieve II (75mg); 每一个保存时间同时做 6 次, 每次采集样品的浓度是 1.0 μ g。

表 2-11 四种多孔聚合物采样管的贮存稳定性评价 (回收率/%)^①

化合物	Tenax TA		Tenax GR		Chromosorb 102		Carbotrap C	
	新管	贮存	新管	贮存	新管	贮存	新管	贮存
2-丙醇	8(67)	29(36)	9(40)	42(22)	34(12)	63(27)	n.d.	n.d.
二甲硫	91(8.9)	93(3.8)	86(7.1)	84(6.5)	37(24)	n.d.	n.d.	n.d.
甲苯	110(12)	120(3.8)	121(4.7)	126(5.7)	97(10)	77(20)	94(27)	99(14)
咪喃	98(14)	108(1.7)	70(19)	72(18)	83(36)	80(18)	73(16)	84(19)
1-辛烯-3-醇	96(8.6)	93(6.2)	55(39)	32(30)	91(3.8)	74(19)	99(24)	105(12)
3-辛酮	109(10)	125(5.6)	120(25)	103(16)	110(6.4)	72(18)	118(25)	128(3.7)
3-辛醇	92(4.3)	99(3.0)	91(20)	80(18)	97(8.4)	73(17)	97(15)	92(9.1)
IPMP	103(8.8)	104(3.1)	109(9.9)	104(5.4)	113(5.7)	87(14)	95(16)	114(2.8)
2-MIB	105(12)	107(11)	71(13)	70(7.7)	25(59)	31(29)	95(21)	116(7.1)
Geosmin	100(19)	92(7.0)	74(23)	77(3.4)	n.d.	n.d.	77(22)	97(11)
样品数	6	4	6	5	5	5	8	5

① 新管是采样后立即进行测定, 贮存是采样后在冰箱中保存 2 周再进行测定; 表中数据是浓度为 $1\mu\text{m}/\text{m}^3$ (湿度 RH85%) 标准样品的回收率, 括号中数字是相对标准偏差的百分数; n.d. 为未检出, 回收率低于 2%。

IPMP 是 2-Isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-MIB 是 2-methylisoborneol。

一、采样前的准备工作

由于存在着潜在的样品采集介质的污染, 包括玻璃器皿、吸附材料和回收装置等, 必须对它们仔细地进行清洗和保护。严格的清洗程序和预处理方法对于不同的采样装置有所不同, 前面已有介绍, 应用这些程序将会保证获得所研究目标的需要水平。清洗、冲洗、烘烤、干净和惰性的密封材料、添加合适的填充物用于贮存和运输等都是需要在采样前就考虑好的。采样点的选择、采样的时机和时间间隔、采样的方式都需要在采样前加以仔细研究后确定。

在用吸附材料进行吸附采样前, 应对吸附剂进行活化处理。

二、采样中的注意事项

在采样现场, 样品中欲测组分的潜在损失和污染的可能性非常高。所以, 要采取足够的措施以减少这些可能的发生, 成功地完成采样工作。收集平行样品、使用现场空白和控制样品、样品的标记等措施可以评价和检验采样的可靠性。在采样现场, 对一些不稳定样品, 在采集后要采取及时的措施, 这在前面已有介绍。采样时一

定要注意样品的均匀性，使采集的样品有代表性。当样品的均匀性较差时，要适当加大取样量。

在用吸附采样时要注意被吸附物的量超过吸附剂的吸附容量所引起的穿透现象，由于穿透现象的产生，可能引起样品组分的歧视和定量结果的不准确。采样管的穿透体积与采样管的吸附剂床、样品采集流速、吸附过程的温度、被吸附物质的物理性质等因素密切相关。吸附剂穿透体积的数据可以从文献中查找或者通过实验测试出来。根据吸附剂穿透体积可以估计吸附管采集样品的安全体积。实际上，一种吸附剂能够保存某一种物质的最大的体积量就是这种吸附剂的采样能力。如果样品中有机物蒸气浓度很高，样品就会充满吸附剂捕集阱并且将穿透吸附床。如果样品中有机物蒸气的浓度很低，样品流经吸附床的流量可能会超过吸附剂的捕集能力，样品中有机物可能会通过捕集阱而没有被吸附。从这种有机物蒸气进入吸附管后直到刚刚有蒸气到达出口时，吸附管中保存这种有机物的体积就是**穿透体积**，单位为 L/g。因此，我们可以看到文献中有许多不同的一种物质对某一种吸附剂的穿透体积。穿透体积越大，可应用的采样体积越大，吸附剂吸附这种物质的浓缩系数越大。一种物质对一种吸附剂的穿透体积取决于它对这种吸附剂的亲和力，一般都采用理论塔板数测量吸附剂在某一种温度下捕集化合物的效率。在实验条件下，一种化合物的穿透体积与样品湿度的正常改变无关，并且当化合物在空气中浓度在万分之一以下时，与化合物的浓度无关。在已知的温度条件下，一种物质的在某一种吸附剂上的保留体积与这种物质的穿透体积基本一致。一种物质的保留体积与柱温度之间具有单对数的线性相关性（如图 2-12）^[19]。一种物质的穿透体积可以通过数个柱温度条件下测量出来，在某一种温度条件下穿透体积的数值可以通过插值方法计算出来。表 2-12 说明了某些常用吸附剂的安全采样体积与典型的穿透体积对比^[19]。穿透体积的数据仅仅提供一个粗略的指导，根据吸附采样管的结构、采样参数和大气环境状况等，安全采样体积会有某些变化。变化的状况可通过串联两个吸附剂采样管的方式将它们测定出来。

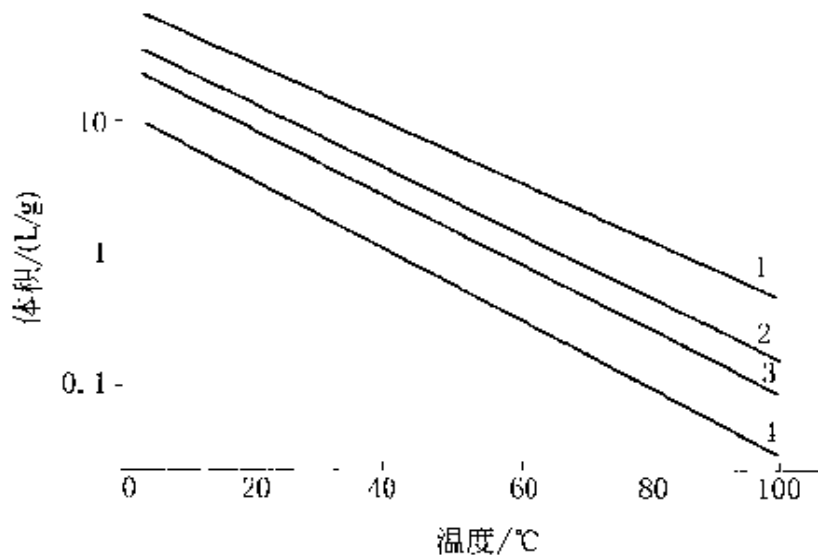


图 2-12 四氯化碳，氯仿，氯乙烯和二氯甲烷在 Tenax 上的穿透曲线

1—四氯化碳；2—氯仿；3—氯乙烯；4—二氯甲烷

表 2-12 Tenax GC 和 Tenax TA 对挥发性有机物的穿透体积^①和安全采样体积^② (L/g)

化 合 物	Tenax GC 穿透体积 (38℃)	Tenax TA 穿透体积		Tenax GC 安全采样 体 积 (38℃)	Tenax TA 安全采样体积	
		20℃	35℃		20℃	35℃
乙醛	0.6	0.6	0	0.3	<1	<1
丙烯醛	4	5	2	1.7	2	<1
丙烯腈	—	8	3	—	3	1
3-氯丙烯	—	8	3	—	3	1
苯	19	36	15	8.2	14	6
卜基氯	300	440	200	130	175	80
溴苯	300	—	—	130	—	—
四氯化碳	8	27	13	3.5	11	5
氯苯	150	184	75	6.5	5	2
氯仿	8	13	5	4	5	2
氯丁二烯	—	26	12	—	10	5
甲酚	440	570	240	191	230	95
p-二氯苯	510	820	330	221	290	130
1,4-二氧六环	—	58	24	87	23	10
二溴乙烯	60	77	35	26	30	14

续表

化 合 物	Tenax GC 穿透体积 (38℃)	Tenax TA 穿透体积		Tenax GC 安全采样 体 积 (38℃)	Tenax TA 安全采样体积	
		20℃	35℃		20℃	35℃
二氯乙烯	—	29	12	—	12	5
环氧乙烷	—	0.5	0.3	—	<1	<1
甲醛	—	0.6	0.2	—	<1	<1
六氯环戊一烯	—	2000	900	—	800	360
甲基溴	0.8	0.8	0.4	0.4	<1	<1
甲基氯仿	—	9	4	—	3	2
二氯甲烷	3	5	2	1.5	2	<1
硝基苯	—	520	240	—	200	95
四氯乙烯	—	100	45	—	40	18
苯酚	—	300	140	—	120	55
环氧丙烷	3	3	1	1.5	1	<1
三氯乙烯	21	45	17	8.5	18	7
氯乙烯	0.6	0.06	0.03	0.03	<1	<1
1,1-二氯乙烯	—	4	2	—	2	<1
二甲苯	200	177	79	89	70	32

① 其他化合物的穿透体积可根据同类物质的沸点,通过插值方法计算出来。

② 安全采样体积 = \lfloor 穿透体积(L/g) $\rfloor / 1.5 \times 0.65$ g 吸附剂。

通常,使用如下的公式计算需要采集空气样品的安全体积:

$$V_{\max} = (V_b \times m) / 1.5$$

式中 V_{\max} ——计算的最大的采样体积(安全采样体积), L;

V_b ——被测定化合物的穿透体积, L/g Tenax;

m ——采样管中填充 Tenax 的质量, g。

公式中的 1.5 是在可变化的采样环境条件中计算安全采样体积的一个安全系数,此系数在环境温度 25~30℃ 范围内经验证是合适的。如果环境温度升高,此系数应当增大。就是说,计算的最大的采样体积(安全采样体积)减少。

表 2-13 给出了挥发性有机化合物在一些多孔聚合物上的穿透体积^[20],表 2-14 给出了有机化合物的沸点和采样时温度与穿透体积的关系^[20]。

表 2-13 挥发性有机物在多孔聚合物上的穿透体积

化合物	浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	多孔聚合物											
		Chromosorb 101		Chromosorb 103		Chromosorb 107		Porapak N		Porapak Q		Porapak T	
		穿透 体积 (L/g)	解吸 时间 (min)	穿透 体积 (L/g)	解吸 时间 (min)	穿透 体积 (L/g)	解吸 时间 (min)	穿透 体积 (L/g)	解吸 时间 (min)	穿透 体积 (L/g)	解吸 时间 (min)	穿透 体积 (L/g)	解吸 时间 (min)
丙酮	39	2.35	7	1.56	5	23.5	9	15.95	19	6.81	11	15.25	12
苯	16	15	12	12.06	12	15	16	15	14	6.34	10	15	12
己烷	25	15	8	3.42	6	15	10	15	13	15	15	12.72	10
甲醇	24	0.27	5	0.68	7	3.25	10	2.83	9	1.12	5	3.60	7
乙醚	99	1.61	8	0.75	8	10.69	11	12.82	9	6.05	6	6.30	7
吡喃	110	0.86	10	0.46	6	6.01	10	5.71	10	2.49	6	3.91	9
甲醛	9	8.04	10	5.95	10	15	13	15	9	5.34	6	15	12
甲胺	25	1.12	18	0.36	14	8.97	30	11.47	28	7.13	19	15.01	32
二甲胺	18	2.26	21	0.76	15	12.52	37	14.92	29	10.78	20	15	35
三甲胺	20	6.94	19	1.16	11	15	31	15	20	15	16	15	28
乙胺	19	1.41	16	0.52	13	10.17	27	12.01	32	14.50	22	15	29
二乙胺	9	2.80	18	0.91	12	12.81	26	14.80	35	15	21	15	32
三乙胺	11	15	20	4.06	15	15	29	15	20	15	18	15	29
二氯甲烷	169	2.78	7	2.16	6	14.91	31	12.06	21	4.53	11	9.69	13
氯仿	32	15	18	6.84	9	15	13	15	13	15	12	14.98	11
四氯化碳	23	15	12	7.31	12	15	13	15	9	15	7	15	9
1,2-二氯乙烷	25	15	23	15	23	15	21	15	19	16.11	12	13.46	15
1,1,1-三氯乙烷	19	9.39	15	1.47	12	15	15	15	12	15	8	15	11
1,1,2-三氯乙烷	14	15	18	15	18	15	20	15	22	15	14	15	18
三氯乙烯	13	15	21	15	25	15	21	15	13	15	12	15	14
四氯乙烯	15	15	33	15	35	15	30	15	25	15	15	15	22
1-氯丙烷	66	5.59	14	3.76	14	15	24	15	17	9.25	8	8.09	13
1,2,3-三氯丙烷	13	15	16	15	19	15	11	15	35	15	23	15	33
2-氯丙烷	29	14.65	20	6.52	17	15	28	15	14	14.92	10	11.45	13
叔丁基氯	42	0.23	6	0.11	6	15	20	15	13	12.91	8	5.25	9

表 2-14 挥发性有机物在 Tenax GC 上的穿透体积

化 合 物	沸点/℃	穿 透 体 积		
		10℃	21℃	32℃
正丁酸	16.	77	36	17
甲醇	64.7	0.13	0.1	0.05
苯酚	183	260	134	69
乙醛	20	0.38	0.3	0.11
苯醛	179	948	438	203
二甲胺	7.4	1.1	0.5	0.3
异丁胺	69	9	4.3	2
吡啶	115	47	24	12
苯	80.1	13	7	3
甲苯	110.6	62	31	15
乙苯	136.2	174	87	42
乙醚	34.6	3.6	2	1
氯甲烷	-24	1	0.6	0.4
溴甲烷	3.5	0.4	0.3	0.1
氯乙烯	-13	0.3	0.2	0.1
二氯甲烷	41	1.4	1	0.5
氯仿	61	5.2	3	1.6
四氯化碳	76	4.2	2.6	1.2
1,2-二氯乙烷	83	6.6	4	2.2
1,1,1-三氯乙烷	75	2.9	2	1
氯苯	132	112	29	31
二氯苯	176	350	315	41
正己烷	68.7	4	2	1
丙醇	56	3	1.5	1
丙烯醛	53	2.4	1.2	1

三、样品运输中的注意事项

为了保证样品容器到测试现场或者返回实验室的过程中安全运输，在样品收集前后所有样品容器必须进行全面的、全过程的监管。使用监管的运输方式必须是明确无误地写明监管、位置、运输方法、运输时间和日期、运输简述（包括日期、数目、尺寸、类型、是否需要温度控制等）。为了保证样品不会与其他的样品或空

白混淆，应当使用一种明显的样品标记系统。还有，应当包括对样品容器装卸泄漏问题的监管，保证希望运输的样品具有足够的与原始样品一样的数量。另一个质量控制的方法是使用运输过程的空白样品，这样可以提供对可能发生在样品的处理、装填和运输等情况中的潜在污染进行进一步的检查。

参 考 文 献

- 1 Colin S Creaser, James W Stygal, et al. *Analytical Communications*. 1998, 35: 9H
- 2 Miller J M. *Separation methods in chemical analysis*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975
- 3 Kettrup A, Henschler D. *Analyses of Hazardous Substances in Air. Volume 1*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH & New York: VCH Publishers, 1991
- 4 Peter D Osborn. *The Engineer's Clean Air Handbook*. Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 1989
- 5 Keith L H. Walker M M. *Handbook of Air Toxics. Sampling Analysis and Properties*. CRC Lewis Publishers, 1995
- 6 Lawrence H Keith, Mary M Walker. *Handbook of Air Toxic. Sampling Analysis and Properties*. CRC Lewis Publishers, 1995
- 7 Eric D Winegar, Lawrence H Keith. *Sample and Analysis of Airborne Pollutants*. CRC Press, 1933
- 8 William T Winberry, Jr Norma T Murphy. *Methods for Determination of Indoor Air Pollutants. EPA Methods*. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1993
- 9 Viehweg S H, Schmid P P, et al. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 1989, 22(6): 334
- 10 Hewitt C N. *Instrumental Analysis of Pollutants*. Lancaster: Lancaster University, 1991
- 11 Karl-Heinz Pannwitz. *Drager Review*. 1985, 56: 6
- 12 Karl-Heinz Pannwitz. *Drager Review*. 1985, 58: 9
- 13 (美) W G 詹宁斯, A. 拉普著. 气相色谱分析样品制备. 任玉珩译. 北京: 中国石化出版社, 1983
- 14 Jaroslav Churacek. *Advanced Instrumental Methods of Chemical Analysis*. England: Ellis Horwood Ltd, 1993
- 15 中国预防医学中心卫生研究所编. 大气污染监测方法. 北京: 化学工业出版社, 1984

- 16 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组编. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 17 《大气固定源的采样和分析》编委会编译. 大气固定源的采样和分析. 北京: 中国环境科学出版社, 1993
- 18 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编写组编. 水和废水监测分析方法. 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 19 柳庸行. 气相色谱在环境监测分析中的应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 20 Jaroslav Churack, *Advanced Instrumental Methods of Chemical Analysis*. England: Ellis Horwood Ltd, 1993

第三章 常用样品制备技术

色谱样品采集后要尽快的制备成适合色谱分析的样品，以便进行色谱分析。适合色谱分析的样品是指制备好的样品能满足：① 所选用色谱柱的进样要求；② 所选用色谱方法的分离能力（即能将欲测组分和其他组分分离开，如分离不开，则要进行预分离）；③ 所选用色谱方法的检测能力。样品制备就是采用一些物理化学的方法去处理采集到的样品，使其能达到色谱分析的要求。色谱样品制备技术是随着分离科学的发展而发展，色谱样品制备方法从使用经典的溶剂萃取、蒸馏等方法来分离欲测组分和干扰组分到使用现代的膜分离、固相萃取、吸附-热解吸等新方法来分离欲测组分和干扰组分，取得很大的进展。

在使用物理方法制备色谱样品时要注意防止欲测组分的丢失；在使用化学方法制备色谱样品时，除了要注意防止欲测组分的丢失，还要注意化学反应的收率和有无副反应的发生。为此，在色谱样品制备时，要作回收率的实验，以校正最后的实验结果。

在色谱样品制备时还要注意所使用的装置、容器、化学试剂、水等样品所能接触的物品，是否会给制备的色谱样品带来污染，所以在制备色谱样品的同时要作空白，以检验色谱样品制备的过程是否引入对欲测组分测定有干扰的物质。

在色谱样品制备时，最好是将采集到的一个样品分成两份，同时制备两个色谱分析用样品，以检验色谱样品制备的可靠性。也可将采集到的一个样品分成两份后，在其中的一份中加入已知量的欲测组分，然后同时制备这两个色谱分析用样品，以计算色谱样品制备的回收率。

下面将分别介绍一些色谱样品的制备技术，对某一色谱样品的制备可能使用其中一种制备技术，也可能同时使用其中的几种技

术，这要根据该色谱样品制备的需要来决定。在决定使用何种技术制备色谱样品时，主要根据整个样品和欲测组分的物理化学性质以及所要使用的色谱对样品的要求。同时也要考虑制备所需要的时间和费用，在能满足色谱分析需要的前提下，选用最简单和最经济的制备技术。

第一节 溶剂萃取

液体样品最常用的萃取技术之一是溶剂萃取，通常叫做液-液萃取。据调查，在分析化学实验室中几乎半数的人员常常使用液-液萃取^[1]。在固体或者气体中含有的某些物质，也可以使用溶剂将它们溶解出来，这样的方法也称作溶剂萃取。色谱分析样品制备中使用的溶剂萃取方法主要有液-液萃取、液-固萃取和液-气萃取（溶液吸收）等，它们都是属于两相间的传质过程，即物质从一相转入另一相的过程。诸如：使用石油醚萃取水样品中的氯苯类化合物就是从液相到液相传质的液-液萃取；使用二硫化碳萃取活性炭中吸附的有机溶剂就是从固相到液相传质的液-固萃取；使用重蒸馏水吸收（采集）空气中的甲醇就是从气相到液相传质的液-气萃取，通常叫做溶液吸收。

一、液-液萃取

液-液萃取常用于样品中被测物质与基质的分离，在两种不相容液体或相之间通过分配对样品进行分离而达到被测物质纯化和消除干扰物质的目的。在大部分情况下，一种液相是水溶剂，另一种液相是有机溶剂。可通过选择两种不相容的液体控制萃取过程的选择性和分离效率。在水和有机相中，亲水化合物的亲水性越强，憎水性化合物将进入有机相中的程度就越大。通常，分析化学家首先在有机溶剂中分离出感兴趣的被测物质，然后，由于常用的溶剂具有较高的蒸气压，可以通过蒸发的方法将溶剂除去，以便浓缩这些被测物质。

液-液萃取技术利用样品中不同组分分配在两种不混溶的溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化的目的。Nernst

分配定律指出：物质将分配在两种不混溶的液相中。如果以有机溶剂和水两相为例，将含有有机物质的水溶液用有机溶剂萃取时，有机化合物就在这两相间进行分配。在一定的温度下有机物在两种液相中的浓度比是一常数：

$$K_D = c_o / c_{aq} \quad (3-1)$$

式中， K_D 是分配系数， c_o 是有机相中物质的浓度， c_{aq} 是水相中此物质的浓度。有机物质在有机溶剂中的溶解度一般比在水相中的溶解度大，所以可以将它们从水溶液中萃取出来。分配系数越大，水相中的有机物可被有机溶剂萃取的效率会越高。但是，在许多的样品体系中这些物质的分配系数差别较大，使用一次萃取是不可能将全部物质从水相中移入有机相中。常用的表达式是被萃取物质的部分 (E)：

$$E = c_o V_o / (c_o V_o + c_{aq} V_{aq}) = K_D V / (1 + K_D V) \quad (3-2)$$

式中， V_o 是有机相体积， V_{aq} 是水相体积， V 是相比 V_o / V_{aq} 。

1. 常规液-液萃取

常规的液-液萃取方法使用分液漏斗，需要 10~1000ml 的液相（每一种）。对于一步萃取，为了获得较大的回收率（在某一相中达 99% 以上），分配系数 K_D 必须大于 10，因为相比 (V_o / V_{aq}) 必须保持在 0.1~10 之间。在大部分的分液漏斗的液-液萃取方法中，定量回收需要两次或更多次的萃取。如下式：

$$E = 1 - [1 / (1 + K_D V)]^n \quad (3-3)$$

式中， n 是萃取次数。如果某一种物质的分配系数 $K_D = 5$ ，两相的体积相等时 ($V = 1$)，必须进行 3 次萃取 ($n = 3$) 才能获得大于 99% 的回收率。每一次萃取都使用新鲜的溶剂。一般来说，多次萃取与一次萃取相比具有较高的萃取效率。

色谱分析中使用较多的是从水相中用与水不相溶的有机溶剂萃取有机物。通常使用的萃取器皿是分液漏斗。操作时应当选择容积较液体样品体积大 1 倍以上的分液漏斗，将分液漏斗的活塞擦干，薄薄地涂上一层润滑脂，塞好后再将活塞旋转数圈，使润滑脂均匀分布，然后放在萃取架上。关好活塞，将含有有机物的水样品溶液

和萃取溶剂依次自上口倒入分液漏斗中，塞好塞子。一般情况下，溶剂体积约为样品溶液的 30% ~ 35%。为了增加两相之间的接触和提高萃取效率，应取下分液漏斗进行振荡。开始时摇晃要慢，每摇晃几次之后就要将漏斗下口向上倾斜（朝向无人处），打开活塞，使过量的蒸气逸出（也叫放气）。然后将活塞关闭再进行振荡。如此重复直至放气时只有很小的压力，再剧烈地摇晃 3~5min 后，将分液漏斗放回漏斗架上静置。待漏斗中两层液相完全分开后，打开上面的瓶塞，再将活塞慢慢地旋开，将下层液体自活塞放出。分液时一定要尽可能分离干净，有时在两相间可能出现的一些絮状物也应同时放出。然后将上层液体从分液漏斗的上口倒出，切不可也从活塞放出，以免被残留在漏斗颈上的第一种液体所玷污。将水倒回分液漏斗中，再用新鲜的溶剂萃取。萃取次数取决于在两相中的分配系数，一般为 3~5 次。将所有的萃取液合并，加入合适的干燥剂干燥后即可用于色谱测定。如果浓缩倍数不够，可将萃取液进行蒸发浓缩。

2. 连续液-液萃取

如果 K_D 值小或者需要的样品量大，多次萃取是不实际的。根据式 (3-3) 可能会需要很多的萃取次数，并且萃取的总体积也太大。在某些情况下，萃取的动力学可能是很慢的，需要很长时间才能建立平衡。在这些情况下，可以使用连续液-液萃取技术。

在连续液-液萃取中，新鲜的有机溶剂可以循环地连续使用，通过含有被萃取的水相。图 3-1 表明一个连续液-液萃取器的结构^[1]，使用比水重的有机溶剂进行萃取。这种萃取溶剂从烧瓶中被加热蒸馏，上升到冷凝器被冷凝，并淋漓出两种不混合的水和带有萃取物的溶剂。最后，溶剂和萃取物返回到烧瓶中。此过程连续地进行直到足够量的被测物质被萃取出来。在某些模块中，烧瓶也作为浓缩器使用，连续萃取之后便于蒸发和除去萃取溶剂。

图 3-1 所示的装置也可以使用比水轻的有机溶剂进行连续萃取^[1]。可以撤去溶剂返回管，由两个塞子堵住接口，并将一端带有玻璃筛板的漏斗管放进萃取器中，在萃取器中放入样品和溶剂。

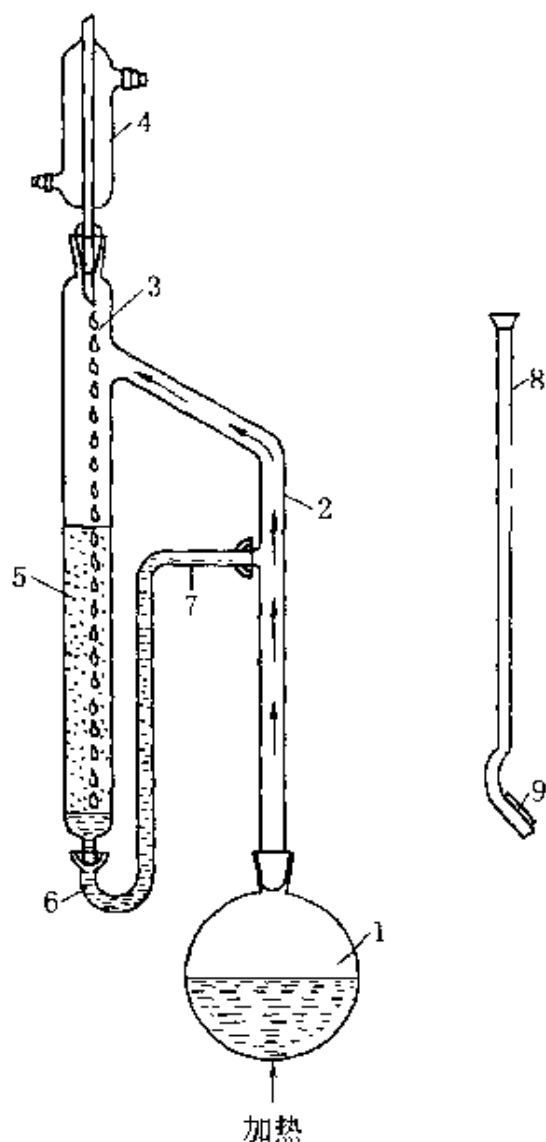


图 3-1 连续液-液萃取装置结构示意图

- 1—萃取溶剂收集器；2—气态溶剂；
 3—萃取溶剂；4—冷凝器；
 5—萃取液；6—溶剂返回管；
 7—萃取溶剂返回到收集器；
 8—漏斗管；9—玻璃筛板

冷凝的溶剂掉入漏斗并由于冷凝液的静压高差通过玻璃筛板。较轻的溶剂通过液体上升并且由于在萃取管中溢出而返回到烧瓶中。如果使用玻璃微珠充填萃取管内空间以减少萃取体积，给萃取溶剂提供弯曲的途径以改进液-液接触。

另一种连续萃取器在回流管中安装有憎水膜，如图 3-1，有商品的一步快速浓缩器（USA 产品）。膜将水隔离出浓缩器，因此，由于水引进的干扰被消除了，减少了整个萃取过程所需的时间，这样通过蒸发也可以定量回收小于 1ml 的样品。

与液-液萃取相比，连续液-液萃取具有如下优点：无需人工操作，可以处理低 K_D 萃取，使用较少的溶剂，较高的效率。缺点是：在蒸馏过程中可能会损失高挥发性的化合物，热不稳定化合物也可能会降解，除非他们

能够接受沸腾溶剂的温度。如果膜安装到系统中，可能会阻止废水粒子、诸如泥巴等。

3. 逆流萃取

逆流萃取（Countercurrent Distribution）装置可以提供 1000 或

者更多的塔板数用于更有效的液-液萃取，但是它需要很长时间和工作量。逆流萃取可以回收分配系数 K_D 值相当小的组分。

从原理上讲，可以在一系列的分液漏斗中进行逆流萃取，每一个漏斗含有一个指定的较低的相。样品被引进到分液漏斗中上层液相并且在含有被测物质的上层液相平衡以后转换到第二漏斗中。然后，引入新的上层溶剂相到第一漏斗中。重复这个平衡过程许多次。随着自动逆流萃取装置出现，此过程会进行数百次传递。逆流萃取过程非常类似于低分辨柱色谱，通过几个萃取管分布着样品的组分。对于难度大的样品，逆流萃取过程是最有用的大范围分离制备技术。

逆流色谱与逆流萃取紧密相关，逆流色谱是液-液分布技术，其中离心力和重力保持着固定相。

据调查，一种较新的逆流技术叫做离心萃取色谱，从水样品中萃取欲测物质。在离心萃取色谱中，一系列的盘分立和相互无关的分配通道中的离心力保持着液体固定相。流动相以微小的液珠形式连续地通过固定相。样品组分在流动相和固定相之间进行分配，并且依据它们的分配系数被分离。一个已知体积的样品已经通过离心萃取色谱柱以后，流动方向变成反向并且新鲜的萃取溶剂被引进柱中将液体固定相中的被测物质淋洗出来。此技术已经被用于提纯许多种化合物，包括废水中的生物碱、脂肪酸、抗生素 (antibiotics) 和表面活性剂，废弃 (spiked) 试剂和废水中的酚、有机氯杀虫剂。已有的研究中，与传统的液-液萃取相比，此项技术具有重要改进，诸如测定酚的溶剂用量少、浓缩倍数高、回收率好。但是，有机氯杀虫剂的回收率差异较大。

4. 微萃取

微萃取是另一种形式的液-液萃取技术，采用 0.001~0.01 范围的相比率值 (V) 进行萃取过程。与传统的液-液萃取相比，它采用小体积有机溶剂。微萃取提供的回收率较差，但是在有机相中的欲测物质的浓缩大大地增高，此外，使用的溶剂量也大大地减少。在容量瓶中进行萃取，可以选择比水密度低的有机溶剂，结果

有机溶剂积累在瓶颈部分并且便于抽取它们。在有机相中的被测物质的浓缩可以通过盐析作用得到加强。可以采用样品加入内标和萃取校正标准的方法进行测定。

5. 萃取小柱 (Cartridges) 技术

使用萃取夹代替分液漏斗完成液-液萃取，将一种液相混合到一种惰性介质中并经过一会儿地渗滤，与色谱相类似的方式，不相容相进入不流动相。这些萃取小柱同固相萃取小柱一样，在聚乙烯管中填充经煅烧助溶的高纯硅藻土。这些管的体积从 0.3~300ml (有商品出售)。具有大表面的填充物可提高萃取效率、防止水溶液样品 (被硅藻土吸附的) 和有机萃取溶剂之间的乳化。此技术操作简单，可以用于含有误用药物的体液的萃取。可先使用样品润湿萃取小柱中的吸附剂几分钟后，再将有机萃取溶剂加入到萃取小柱中。当有机溶剂还保存在萃取小柱中时 (已经含有萃取物质)，分别调节 pH 值在 4.5 和 9.0 时，以萃取样品中的酸性或碱性物质。

6. 在线萃取

动态在线液-液萃取系统是采用流动注射分析的原理。流动注射分析与液相色谱基本一样，只是它使用开口窄孔管 (萃取环)，而液相色谱使用填充柱。

在最简单的液-液萃取/流动注射分析 (如图 3-2) 中，欲测物质连续地被引入含有活性的或者络合试剂水相中，或者有机样品溶液连续地或间歇性地被引入含有活性的或者络合试剂水相中^[1]。化学反应或者络合作用在混合反应环中发生并生成可萃取的组分。然后，含有萃取组分的多水蒸气在相沉淀器中应用有机不相容的溶剂被沉淀，在那儿，以另一种形式形成小的可再生成的液珠。由于沉淀的溶剂部分通过萃取环运动，有机或多水溶剂弄湿了内壁，根据萃取环的弯管类型，产生了一个薄膜并由此作为一个界面，进行欲测物质的分配过程。过程的萃取效率是萃取环中保持时间、沉淀量、环直径尺寸和结构材料的函数。在萃取环的终端，水或有机溶剂在相沉淀器中被不断地分离。

含有被测物质的部分常常使用流过监测器测量，不想要的部分

被直接地排除掉。也有学者研究了更复杂的在线萃取系统，应用膜分离器件、吸收水的微柱分离器、预浓缩装置等浓缩欲测定物质。

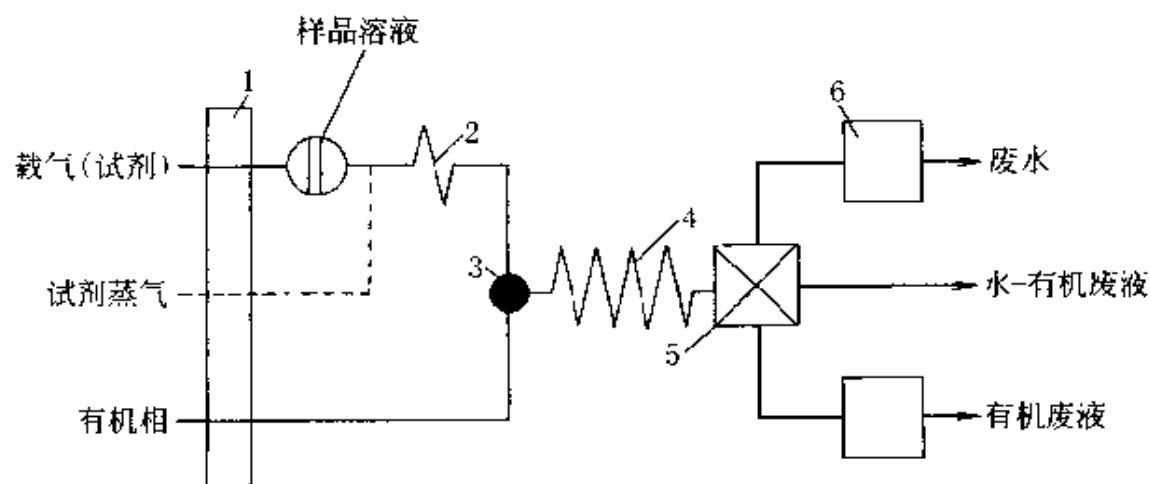


图 3-2 最简单的液-液萃取/流动注射分析系统

1—蠕动泵；2—混合反应盘管；3—相分离器；

4—萃取管；5—相分离器；6—检测器

在线萃取系统的优点是，可用于非常小的样品体积（低于 100ml），使用小量的试剂和有机溶剂（费用降低），闭环系统（样品不会暴露到大气中，防止了污染和对人的毒性及溶剂的可燃性），高的样品萃取产率，可充分自动化，流动系统的接口可直接与分析仪器相连接。缺点是，与批萃取（使用预浓缩技术除外）浓缩技术相比，灵敏度较低，要求更复杂的硬件（泵、相沉淀器、相分离器）。通常，人们不愿接受常规样品制备中的流动萃取系统。

7. 自动液-液萃取

传统的液-液萃取需要大量的手工操作，当样品负荷增加，并超过了合理的程度，人们就会考虑自动化。许多仪器厂家研制了全部自动或者部分自动地完成样品萃取和浓缩的装置。某些气相色谱或者高压液相色谱的自动进样器和工作站可以完成自动液-液萃取过程。

这种自动系统大多应用于液体易于分散和混合的体系，在小样品瓶中进行液-液萃取。某些自动化系统通过自动进样器针头交替地抽取和注入溶剂和样品的方法在小样品瓶中进行液-液萃取。也

有这样的装置，使用涡流混合的方法使样品瓶高速旋转，完成液-液萃取。然后静置样品瓶，直等到样品瓶中液体分层分离时，通过控制自动进样器的针头长度，或者抽取上层或者下层液体进行仪器分析测定。此种方法通常处理小体积的样品（ml 水平），对于大体积样品的液-液萃取处理还需要进行改进，诸如 1L 水样品（美国 EPA 要求的方法）的液-液萃取。

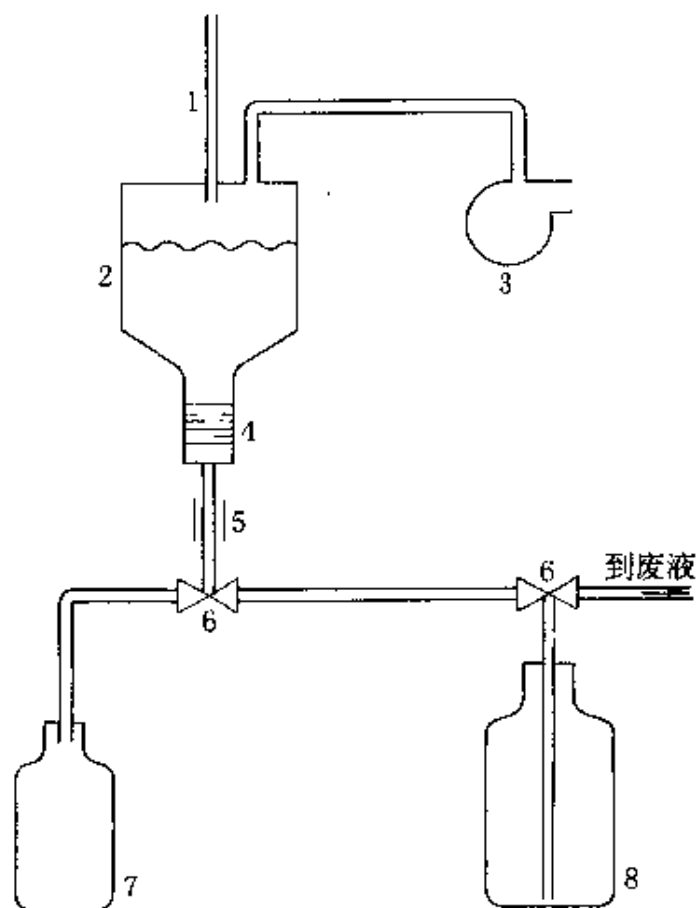


图 3-3 ExCell 自动液-液萃取装置

1—溶剂和清洗剂入口；2—萃取池；3—风机；4—高压电极；
5—样品接口检测器；6—阀；7—萃取物收集瓶；8—样品瓶

美国 OI 分析公司根据 EPA SW-846 方法 3510~3520，研制了 ExCell 自动液-液萃取系统^[1]。此系统使用二氯甲烷作为萃取剂，在约 3h 时间内可同时处理 6 个 1L 水样品中半挥发性物质的液-液萃取。此系统的萃取过程与传统的分液漏斗的液-液萃取不同，如图 3-3 所示。在萃取池中装有二氯甲烷溶剂，溶剂液体表面上通过

风机作用使萃取池形成轻微的真空气，水样品以液滴方式连续地被引进到萃取溶剂中。水样品液滴在进入二氯甲烷溶剂过程中，先通过一个专用的由外部电极产生的电场区域。电场促使萃取溶剂中的水滴进行运动，液滴形状产生扭曲并分裂成更小的液滴。这种分裂在水相和二氯甲烷相之间的界面上大量增加，导致水滴中的欲测定有机物分子快速地扩散进入二氯甲烷中。

在萃取之后，这个电场的另一个区域是促使碎裂的液滴融合并重新聚集，因为萃取过程具有这一特性，所以不会发生乳化。此装置还可以处理像淤泥和尘粒这样的多水样品。

所有的水样品通过电场之后，样品被分成两层。二氯甲烷萃取液可以被自动地输送到收集器中用于蒸发浓缩或者再进一步地样品制备。如果必要的话，一个任选的在线干燥装置可用于除去萃取液中残存的水。萃取完成时，萃取池可自动地使用溶液清洗四次。ExCell系统可使用3个串联的80ml萃取器同时回收目标化合物。在配制的6个含50mg/L浓度酚和多环芳烃的水溶液标准样品中，此系统提供萃取回收率等同于可接受的连续液-液萃取方法，平均标准偏差为2%~5%。

8. 破乳的常用方法

液-液萃取中非常重要的操作是急速地振动样品。此步骤可确保两相的完全接触，有助于质量传递。在分液漏斗发生完全的混合，产生大量的界面区域使得有效的分配出现。由于物质剧烈的振动，在液-液萃取中乳化现象经常发生，特别是那些含有表面活性剂和脂肪的样品。收集欲测物质必须先进行破乳。为了防止乳化形成，应用采取加热或加盐的方法破乳。通过改变 K_D ，改变溶剂或化学平衡作用的添加剂，诸如使用缓冲剂调节pH，盐调节离子强度等^[1]。用于破乳的常用技术如下：

- ① 加盐；
- ② 使用加热-冷却萃取容器；
- ③ 通过玻璃棉塞过滤乳化液样品；
- ④ 通过相过滤纸过滤乳化液样品；

- ⑤ 通过离心作用；
- ⑥ 加进少量的不同的有机溶剂。

在液-液萃取过程中，有机相、水相、乳化物和外力是乳化形成的主要因素，如果破坏乳化形成的条件就可以防止和避免乳化的形成。诸如，在脏器、血液等生物样品的萃取前，在研钵中先加入等量的无水硫酸钠与样品同时研磨，直至干沙状后，经有机溶剂萃取就不会发生乳化现象，而且可获得较高的萃取效率。但本法不适用溶液萃取。在水溶液样品中加入氯化钠使之饱和，再用有机溶剂萃取可有效地防止因为有机相与水相比重接近易引起的乳化现象。在生物体试样中含有蛋白、油脂等乳化物，它们具有降低有机相和水相界面张力的功能，将有机相液珠与水相粘合在一起，形成相对稳定的乳状液。如果除去这些乳化物就能避免乳化的形成。除去乳化物的方法很多，应当根据萃取的目的决定。例如，在萃取生物试样中不挥发性有机物时，常用的方法有：酸性乙醇浸取法、三氯乙酸沉淀蛋白法、冷冻除油脂法等等均可除掉样品中的蛋白、脂肪等乳化物。此外，提高两相的体积比，一般地保持两相体积比为 1 : (5~10) 时，可有效地防止乳化。在剧烈振摇时发生乳化，采用缓慢振摇可防止乳化。

在液-液萃取过程中发生乳化现象时，可根据乳化的程度采用适当的方法消除乳化^[2]。

如果样品出现高度乳化（即全部乳化），可采用离心法破乳。破乳率随离心转数的增加而增大，也随作用时间的延长而增大。通常采用 2000r/min，作用 2min 后的破乳率可达 100%。但离心法不适用微乳液的破乳。也可以采用无水硫酸钠研磨法破乳，将乳浊液转入研钵中，使用无水硫酸钠研磨至沙状后再进行萃取可消除乳化现象。还可以采用蒸干法，将乳浊液置入蒸发皿中，于 100℃ 沸水浴蒸干后，再用有机溶剂萃取。但本法不适用挥发性物质的萃取。

如果样品出现中度乳化（乳化率达 50%），可加入电解质破乳。诸如，如果是属于两相比重引起的乳化，加入可溶解性无机盐（例如氯化钠）于水相中，通过提高体系中水相比重使两相分层；

如果仍然不能分层，可加入 1mol/L 的盐酸消除乳化。如果属于两相比重相差较大形成的乳化，加入无水乙醇能溶解相互粘合的两相液滴，破乳的效果也比较好。通常，破乳率与加入电解质的量成正比。此外，将乳浊液经过无水硫酸钠漏斗过滤也可以完全地消除中度乳化。

如果样品出现轻度乳化（两相间形成一薄乳化层），可使用玻璃棒搅动乳化层，削弱乳化物分子的吸附作用；或者使用细金属丝与容器壁摩擦，破坏胶体粒子的双电层。这种方法能消除轻度乳化，既简单又避免了杂质的引入。由于乳浊液是液体杂质以微小液滴散布在液体溶剂中的一种分散体系，是热力学不稳定体系，如果将其静置一定的时间后，可自然分层。此种方法比较费时间，但是不会引入杂质。

二、液-固萃取

最简单的液-固萃取就是将欲萃取的固体放入萃取溶剂中，加以振荡，必要时也可加热，然后利用离心或过滤的方法使液、固分离，欲萃取组分进入溶剂。但是，这种最简单的液-固萃取只能用于十分容易萃取的组分，它的萃取效率很低，加热时溶剂也容易损失，一般很少使用。

最常用的液-固萃取是索氏萃取，如图 3-4(a) 所示^[3]。索氏萃取装置有商品产品，其规格有 125, 250, 500ml 的。也可以自行设计加工制造。样品经索氏萃取之后，通常需要对萃取液进行浓缩和定容的程序。浓缩和定容的程序通过 K-D (Kudema-Danish) 浓缩器完成。K-D 浓缩器的结构组成如图 3-4 (b) 所示。最后可将样品萃取液浓缩定容到 1~5ml。

液-固萃取包括两个过程：固体样品中某些欲测定组分分子在溶剂中溶解过程和欲测定组分分子与溶剂分子相互扩散的过程^[4]。这两个过程实际上是同时进行的。萃取时的扩散过程主要由分子扩散和对流扩散组成。在固体样品表面与溶剂接触处为分子扩散，而远离固体样品表面处为对流扩散，在对流扩散中也有分子扩散。对分子扩散来说，影响萃取的主要因素是温度、被萃取物质的分子大

小和液体介质的黏度。温度升高，分子扩散速度增加，介质的黏度也随着发生改变。就对流扩散而言，影响萃取的主要因素是流动液体的速度和状态，液体的黏度，样品表面的性质等。对这两种扩散的综合分析表明，影响液-固萃取的因素如下：

① 物料的性质 主要指样品中所含杂质的状况及其物化性质，样品的颗粒度等。

② 萃取时的温度 提高萃取时的温度虽然可以提高萃取效率，但是萃取温度也不能任意提高。当接近或超过溶剂的沸点时，溶剂汽化，致使萃取难以进行；如果萃取温度过高，常常是被萃取出来的杂质也随着增多。通常，萃取时的温度应当比所用的溶剂的沸点低 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

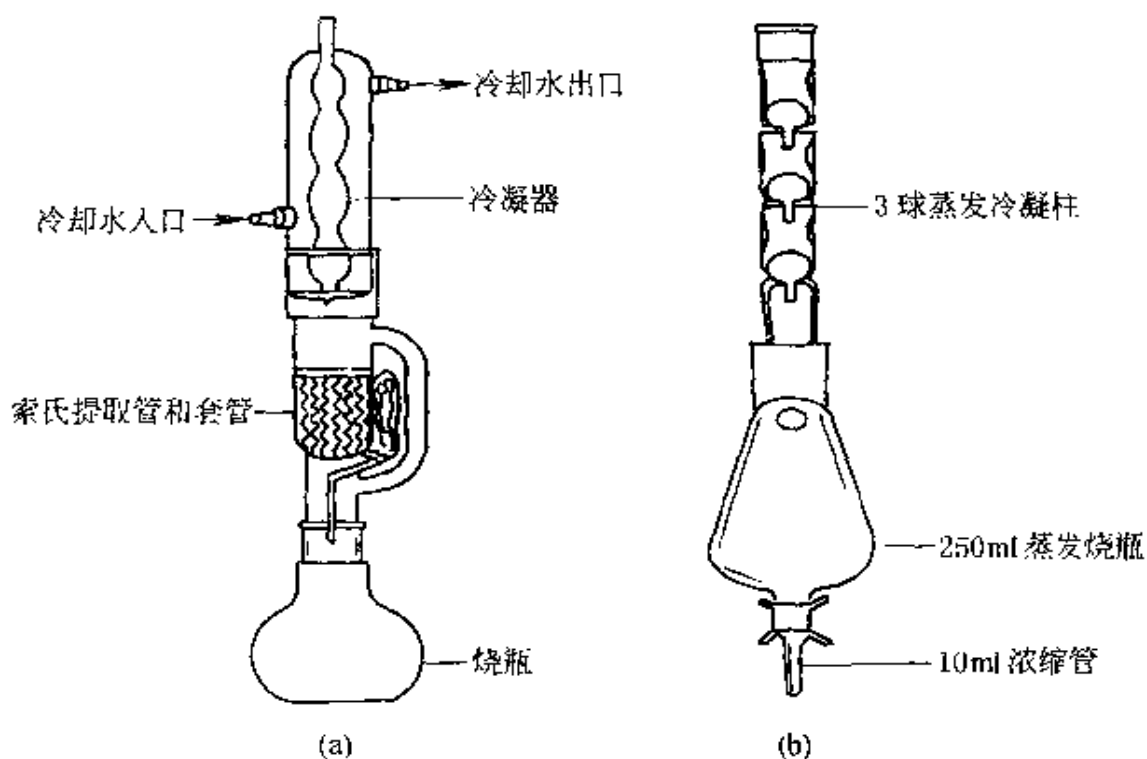


图 3-4 索氏萃取装置

(a) 带有 Allinn 冷凝器的索氏萃取装置；(b) 带有微 Snyder 柱的 K-D 浓缩器

③ 萃取时间 萃取时间在一定的范围内越长越好，时间越长，被萃取物质的分子就有足够的时间来达到平衡。但是，当萃取液达到一定的浓度时，被萃取物在固液相之间达到平衡，再无限制地延

长萃取时间就没有实际意义了。因为在这种情况下，萃取推动力的减少（浓度差降低）样品中的被萃取物质不可能全部地被萃取尽。

④ 溶剂的性质与用量 萃取时溶剂的用量与萃取方法有关。溶剂用量太多致使样品被稀释，没有实际意义。但是溶剂用量太少，萃取作用不完全，萃取效率差。还有，溶剂的种类和性质对萃取效率影响很大。

⑤ 样品中溶剂保留量 样品在萃取时，它本身需要保留一定量的溶剂（或溶液），称为保留量。在萃取时保留量越少越好，这样可以从样品中多萃取出萃取液。

⑥ 萃取液的浓度 萃取时，由于样品内部被萃取物浓度大于萃取液的浓度，所以被萃取物会不断地从样品内部渗透和扩散到萃取液中。随着浓度增高萃取液内外的浓度差降低，扩散动力也随着降低。同时，萃取液浓度增大，它的黏度也随着增大，这些都会影响萃取效率。

⑦ 溶剂的穿透速度 在单位时间内，加快溶剂（或溶液）穿透样品的速度，对提高萃取的效率具有很大作用。

对于像残渣、土壤和生物等固体样品的萃取，可以采用丙酮或者乙腈等极性高的溶剂，但是极性高的溶剂常常将样品中的油分、色素等溶出而干扰测定。如果萃取效率达到 80% 以上，应当尽量采用萃取重现性好而干扰物质不易萃取的溶剂，这样可使以后的操作简化。此外，土壤和谷物等含水分的固体样品，只用溶

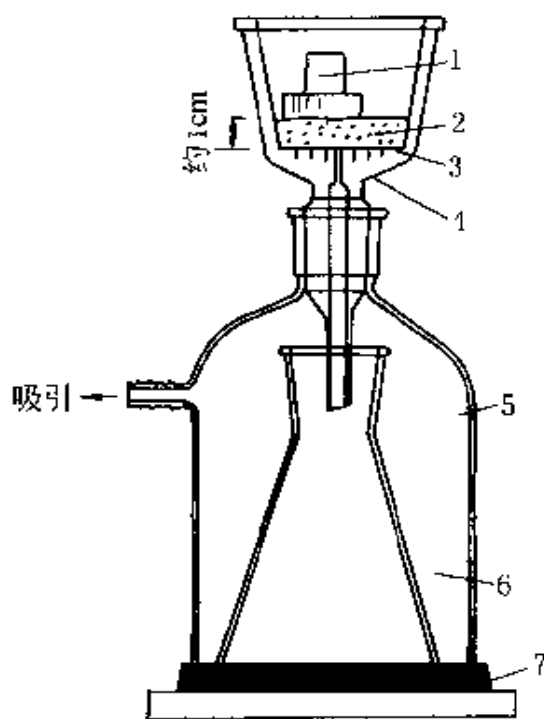


图 3-5 利用过滤层吸引过滤的例子

- 1—玻璃瓶盖；2—过滤层（助滤剂）；
- 3—滤纸；4—桐山漏斗；
- 5—巴里特尔吸引钟；
- 6—三角烧瓶；7—衬垫

剂萃取，萃取率低，除萃取溶剂外还应加一些水分，放置一夜较好。萃取容器可用带塞三角瓶代替分液漏斗。蔬菜等生物样品可使用万能均化器，粉碎和萃取同时进行。振荡萃取之后样品和溶剂的分离可通过吸引过滤或者离心分离来完成。吸引过滤可使用桐山漏斗或者布氏漏斗，如果同时使用 Celite-545 或者 hyflosupercel 等助滤剂，可使过滤变得容易。这些助滤剂都是精制硅藻土，几乎没有吸附性。如图 3-5 所示^[5]，把悬浮在水中的助滤剂吸引过滤在滤纸上，用手指或瓶盖等轻压，形成约 1cm 厚的滤过层。往盛有样品和萃取液的烧瓶中放入助滤剂约 10g，充分混合，倾倒滤过层吸引滤过。助滤剂使用之前应当用溶剂充分洗净，除去不纯物质。在滤过过程中发生泡沫时，可放入空气或者往接收器或溶液中加入饱和硫酸钠溶液。

三、液-气萃取（溶液吸收）

溶液吸收装置由装有吸收液的气体吸收管、抽取气体样品的动力装置（或空气采样泵）和控制抽取气体流量的装置等基本部分组成，如图 3-6 所示^[6]。气体吸收管、空气采样泵等均有商品出售，可根据要求选取不同的规格和技术指标。

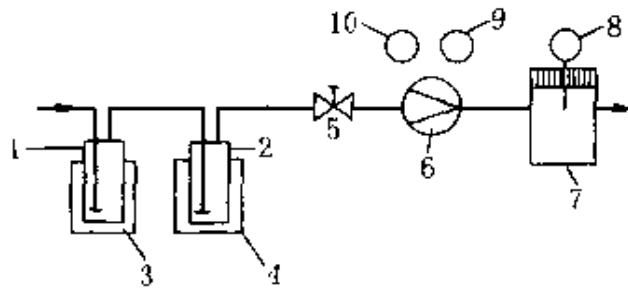


图 3-6 溶液吸收装置

- 1, 2—带有烧结玻璃的烧瓶；3, 4—带有冰水的保温瓶；
5—节流阀；6—泵；7—气体流量计；8—测量样品气体温度的温度计；
9—测量环境温度的温度计；10—气压计

使用溶液吸收方法可以收集气态、蒸汽和气溶胶等样品，被抽取的气体样品通过吸收液时，在气泡和吸收液的界面上，欲测组分的分子由于溶解作用或者化学反应很快地进入吸收液中，同时气泡

中间的气体分子因存在浓度梯度和运动速度极快，能够迅速地扩散到气-液界面上。因此，整个气泡中欲测组分的分子很快地被溶解吸收。各种气体吸收管就是根据这个原理而设计的。

气体在溶液中的吸收速度可由下式表示

$$\omega = A \cdot K(c_c - c_l)$$

式中 ω ——气体吸收速度；

A ——气-液接触面积；

K ——气体总的扩散系数；

c_c ——达到平衡时在气相中欲测组分的浓度；

c_l ——达到平衡时在溶液相中欲测组分的浓度。

当伴有化学反应时（通常选用不可逆反应），扩散到气-液界面上的欲测组分立即与溶液反应生成反应产物扩散到溶液中。此时的 $c_l = 0$ ，即系数速度可不考虑在液相中的扩散，而只受在气泡内气体扩散的影响。因此，上式可以写成：

$$\omega = A \cdot K_g \cdot p_g$$

式中 K_g ——欲测组分在气相中的扩散系数；

p_g ——气泡中欲测组分的分压。

将上两式进行比较可以看出，伴有化学反应的吸收速度大于只有溶解作用的吸收速度。所以，在应用中，除溶解度非常大的欲测组分外，通常都选用伴有化学反应的吸收液。

此外，要提高吸收效率，还必须增大接触面积 A 。因为气体样品是以气泡状态提高吸收液的，所以接触面积就是气泡的总表面积。假设采样流量为 F ，气泡的平均直径为 R ，那么每分钟的气泡总表面积为

$$\frac{F}{(\pi/\sigma)R^2} \cdot \pi R^2 = \frac{\sigma F}{\tau}$$

如果吸收管内的液体高度为 H ，气泡的速度为 v ，那么气泡接触液体的时间为 H/v ，所以，在气体提高吸收液的时间内，气-液接触的总面积是

$$A = \frac{\sigma F}{\tau} \cdot \frac{H}{v}$$

因此，当采集气体的速度一定时，为了保证气-液接触面积 A 增大，应当尽量使气泡直径 R 缩小，液体高度 H 加大，吸收管中尖嘴部的气泡速度 v 减慢。商品的多孔玻板吸收管就是根据这个原理而设计的。气体通过多孔玻板后，大气泡分散成许多个小气泡，增大了气-液接触面积并减小气泡运动速度。所以，这样的吸收管具有较高的采样效率。

使用溶液吸收方法采集气溶胶时，单凭气泡通过液体吸收是不完全的。因为气溶胶的小颗粒表面附着一层蒸汽，当气泡通过液体时，小颗粒不易被吸收完全，同时气泡中的气溶胶颗粒也不像气体分子那样能很快地扩散到气-液界面上。所以，使用气泡吸收管吸收气溶胶效率较差。为了增加气溶胶的吸收效率，目前有两种方法：其一，是使用撞击式吸收管；其二，是使用多孔玻板吸收管。撞击式吸收管可以使气溶胶样品以很快的速度冲击到盛有吸收液的瓶底部，使气溶胶颗粒因为惯性作用被冲击到瓶底部，再被吸收液捕获。撞击式吸收管不适合采集气体样品，因为气体分子的惯性很小，在快速抽气的情况下不易被吸收液捕集，只有在吸收液中具有溶解度大的或者分压速度很快的气体分子才能吸收完全。撞击式吸收管的采样效率随收集的样品组成不同相差很大，有时可达 90%，有时只有 60% 左右。多孔玻板吸收管可使样品分散成极细的小气泡进入吸收液中，气溶胶样品一部分（主要是指雾）在通过多孔玻板时被弯曲的孔道所阻留，而后被洗入吸收液中；一部分在通过多孔玻板后形成很细小的气泡被吸收液吸收。所以，多孔玻板吸收管不仅对气态和蒸汽样品具有较高的吸收效率，而且对与其共存的气溶胶样品也有很好的收集效率。

溶液吸收方法中使用的吸收液主要有水溶液和有机溶剂。可根据采集样品的物化性质选择和制备吸收液，主要应考虑如下几个方面：

- ① 吸收液应对被采集的样品组分具有较大的溶解度，或者具

有较快的分压速度。诸如，使用 5% 的甲醇溶液采集有机磷农药；使用 10% 的乙醇溶液采集硝基苯等。

② 被吸收的样品组分在吸收液中具有足够的稳定性，以确保样品分析测定的精度和准确度。

③ 选择吸收液时还要考虑到下一步应用的分析方法的可行性。

④ 吸收液最好是价格低、易于获得，并尽可能回收利用。

四、萃取溶剂的选择

溶剂选择标准主要是与样品的不混溶性和极性。例如，应该选择极性有机溶剂从水样品中萃取极性物质。首先，应当选择纯溶剂或者混合溶剂以获得欲测物质的最大的 K_D 值。这样，通过溶剂的选择性改进萃取的选择性。溶剂极性的大小，可根据介电常数和偶极矩进行判断。除了要考虑溶剂的选择性和极性之外，还要考虑反向操作的难易程度和分析时间长短。例如，萃取水样品中的有机污染物时，除考虑水的亲和性、密度、形成乳浊之外，还要考虑萃取后的精制操作和色谱检测器的响应等，这样就有可能使分析时间大为缩短。

在液-液萃取中，欲测定的某些有机物可以被转移到每一相中，取决于选择的条件。从多水溶液中萃取氨，如果水相是缓冲的，pH 至少是 1.5，比它的 pK_D 值大，那么，氨是非离子态，将被萃取进入有机相并且在水相中保存着极性大的干扰物质。如果干扰物和氨还在有机相中，可以调节 pH 小于它的 pK_D 值，氨将被萃取回到新鲜的水相中（离子态）。中性物质应该仍然保存在初始的有机相中。

除了改变有机溶剂用于离子和可离子化的物质之外，通过加入抑制离子化和可离子化的物质以增加 K_D 值使它可溶解在有机相中的方法，或者使用离子对或盐析方法。两种方法可降低物质在水相中的浓度。盐析是添加一种惰性、中性的盐（例如：硫酸钠）到水相中。

在液-液萃取中，分析学家应该选择在水中具有低溶解性（小于 10%）的有机溶剂和萃取后易挥发的、与分析技术匹配的、具

有极性和氢键性质的有机溶剂。这样可以强化有机相中欲测定物质的回收率。表 3-1 列出了某些适合于液-液萃取的溶剂^[1]。表 3-2 列出了某些溶剂与水的混溶性^[5]。与水混溶的有机试剂，诸如低分子量的醇、酮、醛、甲基氰和二噁烷等，都不适合于液-液萃取。

表 3-1 液-液萃取中使用的主要溶剂

水溶液	非水有机溶剂	水溶液	非水有机溶剂
纯水	脂肪烃 乙醚和其他的醚	高盐（盐析效应） 复合试剂（配对离子，螯合物，收型试剂）	脂肪酮（C ₆ ） 脂肪醇（C ₆ ）
酸性溶液	二氯甲烷、氯仿	上述两种或两种以上溶液的组合	甲苯和二甲苯
碱性溶液	乙酸乙酯和其他的酯		上述两种或两种以上试剂的组合

表 3-2 萃取溶剂与水的混合性

与水的亲和性	溶剂（介电常数，偶极矩）	对水的相对密度	
混合的溶剂	甲醇（32.7, 2.87）		
	乙醇（24.30, 1.60）		
	2-丙醇（19.9, 1.69）		
	丙酮（20.7, 2.69）		
	二噁烷（2.21, 0.45）		
	二甲基亚砷（46.7, 3.9）		
	乙腈（37.5, 3.44）		
不混合的溶剂	己烷（1.88, 0）	在上层的溶剂	
	苯（2.28, 0）		
	乙醚（4.43, 1.15）		
	环己烷（2.02, 0）		
	异辛烷（1.95, 0）		
	乙酸乙酯（6.4, 1.8）		
	石油醚		
	水（80.2, 1.8）		
	在下层的溶剂	二氯甲烷（8.93, 1.04）	
		氯仿（4.81, 1.15）	
四氯化碳（2.24, 0）			

综上所述，溶剂萃取是分析实验室常常使用的色谱分析样品制

备方法。大部分的方式是在分液漏斗中一步或者多步萃取。然而，连续萃取方法和反相萃取使它容易处理具有低分配系数的物质的样品。微萃取提供了灵敏度的改进和减少了溶剂用量。但是，必须改进回收率。萃取夹模仿传统的液-液萃取并且使得样品收集变得容易。当处理大体积样品时，在线萃取系统、自动工作站和自动进样器是有效的，而手动的液-液萃取容易引入较大的误差。如果要求使用较少的溶剂进行液-液萃取，使用夹和盘的固相萃取是一种与经典液-液萃取具有竞争的技术之一，特别是在常规实验室的应用中尤其这样。

第二节 蒸 馏

蒸馏是一种使用广泛的分离方法，根据液体混合物中液体和蒸气之间混合组分的分配差别进行分离。凡是学过有机化学实验课程的学生至少涉及到一个简单的二元混合体系有机物的分离或者纯化（精制）实验。实际上，蒸馏技术是挥发性和半挥发性有机物样品精制的^{第一选择}。但是，在进行色谱分析样品制备时，蒸馏通常不是分析化学家的^{第一选择技术}。化学家在实验室进行过许多次的蒸馏实验，其中的某些技术可以成功地用于色谱分析前样品的精制、清洗或者混合样品的预分离。

一、蒸馏原理

蒸馏的主要目的是从混合液体样品中分离出挥发性和半挥发性的组分。一种材料在不同温度下的饱和蒸气压变化是蒸馏分离的基础。大体说来，如果液体混合物中两种组分的蒸气压具有较大差别，就可以富集蒸气相中更多的挥发性和半挥发性的组分。两相——液相和蒸气相——可以分别地被回收，挥发性和半挥发性的组分富集在气相中而不挥发性组分被富集在液相中。

除了烃类混合物和少数其他例子之外，Raoult 定律和 Dalton 定律可用于理想混合物体系，混合物溶液常常不遵循理想的蒸气相-液相行为^[6]。应用这两个定律可以得到一个二元体系的两种组分的比挥发性 (α_{AB}):

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (3-4)$$

式中， y_A 和 y_B 分别是平衡时气相中组分 A 和 B 的摩尔分数， x_A 和 x_B 分别是平衡时液相中组分 A 和 B 的摩尔分数， p_A^0 和 p_B^0 分别是平衡时组分 A 和 B 的蒸气压，均服从 Raoult 定律。随着 α_{AB} 增加，富集程度也增加。

在实际的样品中，常常是非理想的混合物，各组分之间由于其组成、温度和结构使它们的挥发性差别很大。在整体回流条件下，蒸馏瓶中某一组分的蒸气相与液相达到平衡，这一组分的富集参数或者相对挥发性可通过蒸馏测定。一步蒸馏的理论塔板数是一，每一塔板代表一个汽液平衡。为了获得较好的分离和精制样品的结果，常常需要多于一个的理论塔板数。气相色谱是一种可以产生许多理论塔板数的分离方法，而通过宽范围地改变样品的挥发性可以应用蒸馏方法制备或者精制大量的不纯的混合物。在必须要一个更有代表性的样品时，蒸馏也是非常有用的。

化学家常常喜欢在分批加工中进行分馏（逆流或者精制），但必要时他们可能使用连续过程的多步蒸馏用于分离挥发性混合物，蒸馏产物（易挥发性组分）由于蒸馏过程被分离。整个过程可以概念化，是许多相互连接的单一过程的重复蒸馏步骤。蒸气和液体通过不同的过程反向运动。蒸气向上运动到蒸馏柱中被冷凝下来，然后再被蒸馏。由于此过程连续进行，不挥发性组分保持在后边并且成为液相被富集。分流比（ R_D ）被用于表述提取蒸馏物质的蒸馏量与它回到液体中的量之比。如果 R_D 太高，效率会降低。如果 R_D 太低，分离时间就会太长。实际上，如果具有足够的理论塔板数，富集参数可以非常高，而不管这些组分之间的沸点是否接近。

在常规蒸馏中，分离程度取决于液相混合物中这些组分的物理特性，取决于使用蒸馏器的类型和结构、蒸馏方法等等。蒸馏的另一个重要的实验参数是蒸馏物质的产率，当需要大量样品时它与分析色谱不同。当使用蒸馏作为样品制备应用于分析目的时，化学家感兴趣的是蒸馏物质的纯度，而不是它的产率。产率在大规模样品

制备中或者制备色谱中具有重要意义。

分析化学家在复杂混合物的纯化或样品制备时很少使用简单蒸馏，常常需要更多的理论塔板数。诸如：分馏、水蒸气蒸馏、真空蒸馏、抽提蒸馏与液-液萃取或者升华等技术的联用。

二、简单蒸馏

简单的蒸馏使用低价格的简单装置，如图 3-6 所示^[7]。当一个液体样品被加热并转变成蒸气时，其中有一部分被冷凝而回到原来的蒸馏瓶中，而其余的被冷凝并转入收集容器中，前者叫回流液，后者叫流出液。由于蒸馏是连续进行的，逸出的和保存在液体中的组成在慢慢地改变。作为一种分离和样品制备技术，简单蒸馏只能分离具有较大的沸点差别的化合物，诸如沸点差别大于 50°C 的两种化合物时。在常压条件下进行简单蒸馏，获得的分离常常是不完全的。通常，不使用蒸馏分离不挥发性和挥发性组分的混合样品。例如，从固体中分离出溶剂。

然而，化学家常常使用旋转蒸发器或者类似的装置蒸发出这些样品中的溶剂。

简单的常压蒸馏装置主要由带有侧管的蒸馏烧瓶、温度计、冷凝器、收集器和加热装置等组成。安装时，温度计的水银球应插到较侧管稍低的位置，蒸馏烧瓶的侧管与冷凝器连接成卧式，冷凝器的下口与收集器连接（如图 3-7 所示）。使用蒸馏装置时，根据被蒸馏液体的沸点选择加热装置：蒸馏液体的沸点在 80°C 以下时，用热水浴加热；液体沸点在 100°C 以上时，在石棉网上用直火或者用油浴加热；液体温度在 200°C 以上时，用金属浴加热。蒸馏沸点

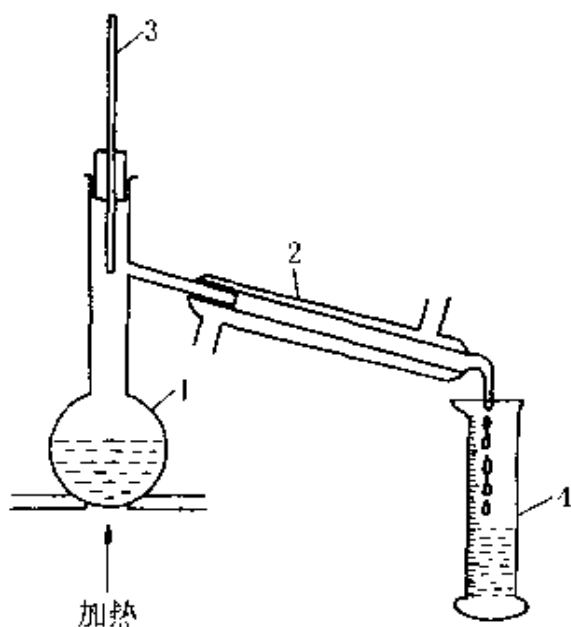


图 3-7 简单蒸馏装置

1—蒸馏瓶；2—冷凝器；
3—温度计；4—收集器

在 150℃ 以上的液体时，可使用空气冷凝器。为了使蒸馏顺利进行，在液体装入烧瓶后和加热之前，必须在烧瓶内加入沸石。因为烧瓶的内表面很光滑，容易发生过热而突然沸腾，致使蒸馏不能顺利进行。当添加新的沸石时，必须等烧瓶内的液体冷却到室温以后才可加入，否则有发生急剧沸腾的危险。沸石只能使用一次，当液体冷却之后，原来加入的沸石即失去效果，所以继续蒸馏时，须加入新的沸石。在常压蒸馏中，具有多孔、不易碎、与蒸馏物质不发生化学反应的物质，均可用作沸石。常用的沸石是切成 1~2mm 的素烧陶土。

蒸馏装置安装完毕，就可以开始加热了。当蒸馏瓶中的物质开始沸腾时，温度急剧上升。当温度上升到被蒸馏物质沸点上下 1℃ 时，用一新的收集器换下装置中的收集器，并将加热器的强度调节到每秒钟流出一滴的程度。此时，加热浴的温度应当保持在比蒸馏瓶中物质的沸点高 20℃ 左右。蒸馏沸点较高的物质时，当蒸气未达到侧管之前即被外界冷却而回流，致使无法蒸馏出来。此时可使用微小火焰均匀加热侧管的下面，但要避免加热过度，致使温度计不能表示正确的沸点，也可对蒸馏瓶不加热部分进行适当的保温。当温度上升并超过沸点 1~2℃ 范围时，迅速更换收集器以便收集后馏分。在蒸馏操作中，应当注意以下几点：

① 控制好加热温度。如果采用加热浴，加热浴的温度应当比蒸馏液体的沸点高出若干度，否则难以将被蒸馏物蒸馏出来。加热浴温度比蒸馏液体沸点高出得越多，蒸馏速度越快。但是，加热浴的温度也不能过高，否则会导致蒸馏瓶和冷凝器上部的蒸气压超过大气压，有可能产生事故，特别是在蒸馏低沸点物质时尤其要多注意。一般地，加热浴的温度不能比蒸馏物质的沸点高出 30℃。

② 蒸馏高沸点物质时，由于易被冷凝，往往蒸气未到达蒸馏烧瓶的侧管处即已经被冷凝而滴回蒸馏瓶中。因此，应选用短颈蒸馏瓶或者采取保温措施，保证蒸馏顺利进行。

③ 蒸馏之前，必须了解被蒸馏物质的物理性质。蒸馏烧瓶应当采用圆底烧瓶。

三、分馏

在分馏过程中，被蒸馏的混合液体在蒸馏瓶中沸腾后，蒸汽从圆底烧瓶蒸发进入分馏柱，在分馏柱中部分冷凝成液体。此液体中由于低沸点成分的含量较多，因此其沸点也就比蒸馏瓶中的液体温度低。当蒸馏瓶中的另一部分蒸汽上升至分馏柱中时，便和这些已经冷凝的液体进行热交换，使它重新沸腾，而上升的蒸汽本身则部分地被冷凝，因此，又产生了一次新的液体-蒸汽平衡，结果蒸汽中的低沸点成分又有所增加。这一新的蒸汽在分馏柱内上升时，又被冷凝成液体，然后再与另一部分上升的蒸汽进行热交换而沸腾。由于上升的蒸汽不断地在分馏柱内冷凝和蒸发，而每一次的冷凝和蒸发都使蒸汽中低沸点的成分含量不断提高。因此，蒸汽在分馏柱内的上升过程，类似于经过反复多次的简单蒸馏，使蒸汽中低沸点的成分含量逐步提高。由此可见，在分馏过程中分馏柱是关键性的装置，如果选择适当的分馏柱就可以使分馏柱的顶部出来的蒸汽经冷凝后所得到的液体是纯的低沸点成分或者是低沸点占主要成分的流出物。图 3-8 给出了一种分馏装置的示意图^[8]。

多级回流可进行混合物中那些挥发性大的组分的分级。分离柱顶部的蒸汽被冷凝并且其中的某些作为产物被排除。调节回流液体和蒸汽的流速，在平衡时分馏柱内的每一处，挥发性大的组分液体和与它们相接触的蒸汽相比具有更高的浓度。这样，挥发性大的组分便从液体转化成蒸汽通过，而挥发性小的组分向相反的方向运动。挥发性大的组分流动到柱子上部到达冷凝管被冷凝并渐渐地被富集，而挥发性小的组分向分离柱下方流动进入烧瓶，液体的浓度也越来越高。

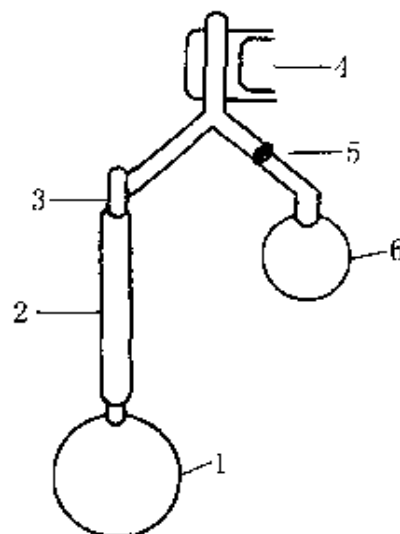


图 3-8 分馏装置示意图

- 1—蒸馏瓶；2—柱；3—蒸馏头；
4—回流冷凝管；5—阀；
6—收集器

为了提高分馏的效率，已经设计了维格罗 (Vigreux)、单环、线网隔层、螺旋性等结构的分馏柱，由此增加回流液体与蒸汽之间的接触。例如，维格罗分馏柱可以提高最小返回压力下的汽-液接触。填充蒸馏柱具有较大的表面积并且提高了汽-液接触。在填充蒸馏柱中，蒸馏头是一个开管内部填充玻璃珠、helices 或者其他的特定形状材料，诸如环、具孔的金属丝等。依靠充填床的长度和充填材料的尺寸，可以获得 10~20 个理论塔板数，可以足够地分离中等程度的棘手样品。分馏柱中的填料是为了增大表面积，虽然填料装得越紧密，达到的效率会越高，但是，分馏柱中的压力也越来越大，结果流出率也越低。因此，压力降和效率之间需要调节到最佳状况。此外，具有较大表面积的密集分馏柱会保留较多的液体样品，塔藏量大，这种情况是有害的。通常，塔藏量必须低于样品总体积的 10%。

分馏柱的分馏能力和效率，分别用“理论塔板值”和“理论塔板等效高度 (H_{etp})”来表示。一个理论塔板值相当于一次简单的蒸馏。具有同样分馏能力的分馏柱，其长度不一定相等。例如：甲、乙两个分馏柱，它们的理论塔板值都是 20，甲的高度为 60cm，乙的高度为 20cm。显然，两者的理论塔板等效高度是不同的。因为理论塔板等效高度

$$H_{\text{etp}} = \frac{\text{分馏柱高度}}{\text{理论塔板数}}$$

所以，甲分馏柱的理论塔板等效高度为 3cm，而乙分馏柱的理论塔板等效高度为 1cm。通过这个例子可以看出，分馏柱的理论塔板等效高度越低，其单位长度的分馏效率越高。表 3-3 列出了几种分馏柱的性能参数^[9]。

在进行分馏操作时，主要根据被蒸馏的液体混合物中组分的沸点差别及其沸点的高低范围选择分馏柱。如果液体化合物中两组分的沸点差在 100℃ 以上时，可以不使用分馏柱；如果沸点差在 25℃ 左右时，可选择普通的分馏柱；如果沸点差在 10℃ 左右时，需要使用精细的分馏柱，诸如，微格罗分馏柱等。分馏过程使用的加热

源必须稳定，以保证加热温度稳定。只有严格控制和恒定的加热，才能保持所需要的回流比值。如果加热过快，会产生液泛现象，分馏效率也太差。如果加热太慢，分馏柱就只能起到回流冷凝的作用，根本蒸馏不出来任何东西。此外，在分馏时，回流物和馏出物需要一个适当的比例，即回流比要适当，其值大体上与分馏柱的理论塔板值相等，这样，才能使分馏过程正常进行，以利于将不同沸点的液体分馏得尽可能完全。

表 3-3 几种分馏柱的性能参数

类 型	流出率/(ml/min)	塔板容量/(ml/块)	理论塔板高度 /cm
微格罗	5~10	0.5~2	7~12
玻璃单环	2~7	0.7~1	3~5
金属单环	1~5	0.2~0.5	1~1.5
同心管	0.5~2	0.02~0.03	0.5~1.0
自转带	3~5	0.01~0.03	0.5~3

具有高效率的分馏装置是比较复杂的。如图 3-8 所示的分馏装置，它的一个重要作用是可以分馏液体中组分之间的沸点差别只有 0.5℃ 的组分。它既可以分离大体积样品，也可以分离小体积样品。其中的旋转带分馏具有较多的理论塔板数，在大气压下一一般为 20~50 个理论塔板数，还有的可达到 200 个理论塔板数，这样可以获得较好的分馏和分离。

在旋转带分馏中，蒸馏柱中固定着紧密装填的自旋带。自旋带与高速电机相连并且以 3000r/min 在开管柱中运动，对上升蒸气的旋转螺旋的作用使其和下降的冷凝液更好地接触，可获得相当好的分馏。通常，旋转带旋转越快，理论塔板数越高。构成旋转带的材料可承受沸腾样品的温度。常用旋转带的材料是聚四氟乙烯，但需要注意的是，在高于 225℃ 以上时聚四氟乙烯会软化。在这种情况下，应当选择锰镍合金材料的旋转带用于较高温度样品的蒸馏。

在旋转带分馏中，使用低压下降 (with a low pressure drop) 的方式可改进样品的蒸馏效率。这种装置的特点是具有非常低的堵塞

体积。通常，蒸馏后遗留在柱中的样品量是 0.5ml 或者更少。这一点对于贵重样品和样品量很少时是特别重要的。

四、减压蒸馏

液体的沸点是指它的蒸气压等于外界大气压时的温度。所以液体沸腾的温度是随外界压力的降低而降低的，因此，如果使用真空泵连接盛有液体的容器，使液体表面上的压力降低，即可降低液体的沸点。这种在较低压力下进行蒸馏的操作称为减压蒸馏。高沸点的和热灵敏的化合物不能在常压下被蒸馏，因为将蒸馏装置加热到很高温度是困难的，并且这些化合物可能是高温不稳定的。所以，必须使用 0.13~26.7kPa 条件下的减压蒸馏或者分馏。

图 3-9 给出了几种减压蒸馏装置示意图^[7]。整个系统由克氏 (Claisen) 蒸馏烧瓶、冷凝管、收集器、抽气 (减压) 装置、接口、安全保护和测压等部分组成。安装减压蒸馏装置时，应当注意装置是否密封，瓶塞必须选用品质良好的、比烧瓶的口径稍大的塞子。瓶塞的材料选择应当根据液体样品蒸气的性质来决定。如果蒸气对橡皮塞不会造成侵蚀时，使用橡皮塞容易保持密封。使用品质良好的磨砂器具时，也易于保持密封。装置安装完毕后，在开始蒸馏之前，必须对减压蒸馏装置进行密封检查。检查方法是通过系统的压力测量值的变化确认装置的密封，如果压力值没有变化，说明装置不漏气，然后才能进行减压蒸馏操作。

在减压蒸馏时，可在蒸馏烧瓶内插入毛细管，以防止暴沸现象的发生。毛细管的上端是密封的，下端是开口的。检查并确定蒸馏装置密闭不漏气后，将蒸馏物质加入烧瓶中，加入量为烧瓶容量的一半，然后将体系抽成减压状态，并开始加热。烧瓶浸入加热浴的深度，务必使瓶内被蒸馏物质的液面低于加热浴的液面。特别是在蒸馏高沸点物质时，烧瓶应当尽量浸深一些。减压蒸馏时，常常由于存在低沸点溶剂而产生泡沫，需要在开始蒸馏时在低真空度条件下将这些低沸点溶剂蒸馏除去，然后再徐徐提高真空度。真空度的高低取决于装置内液体样品的蒸气压。馏出之前的冷却效果必须良好，否则难以提高系统的真空度。

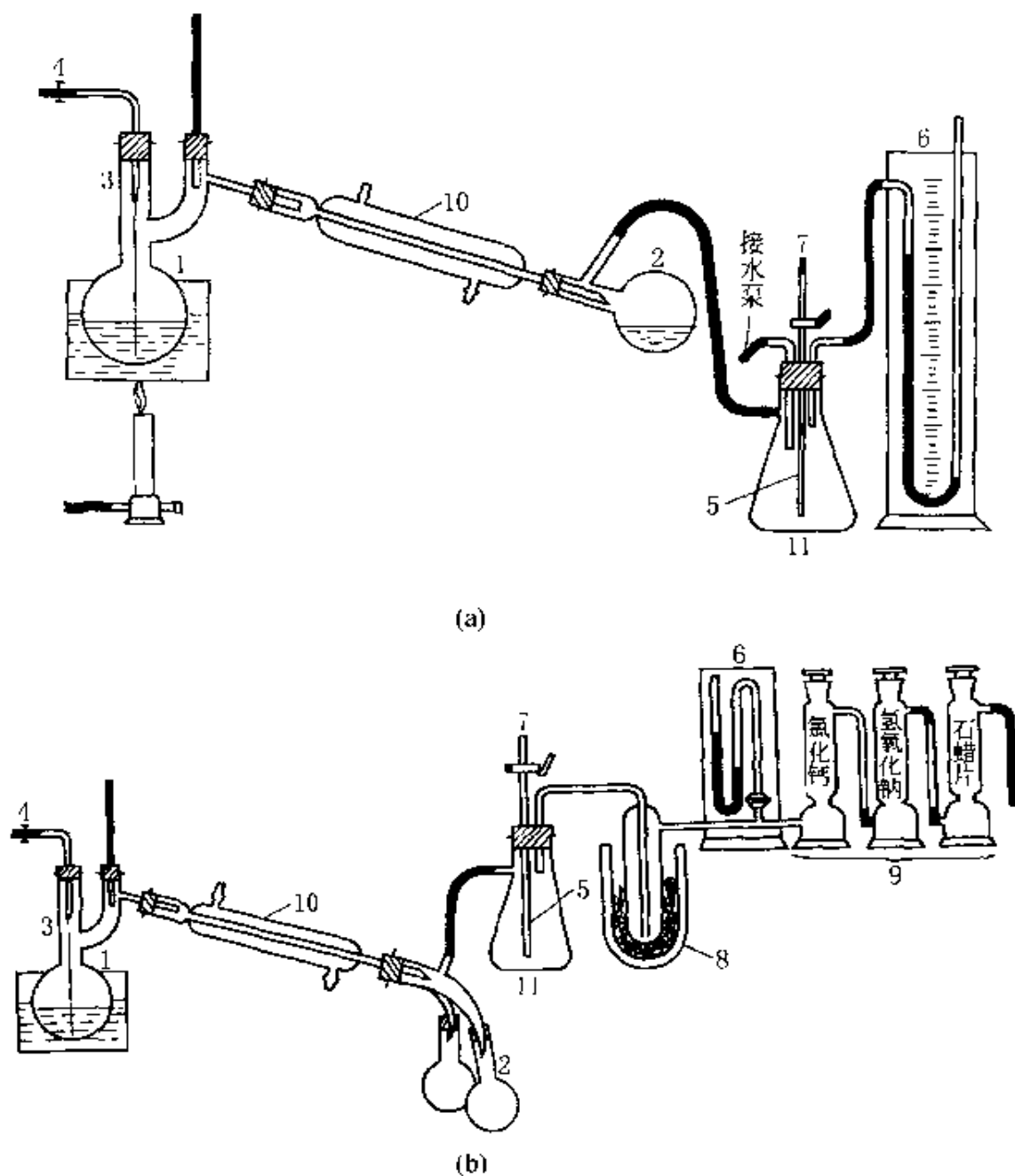


图 3-9 几种减压蒸馏装置示意图

(a) 收集单组分；(b) 收集多组分

- 1—减压蒸馏瓶；2—收集器；3—毛细管；4—螺旋夹；5—玻璃管；
6—U形压力计；7—旋转活塞；8—冷却阱；9—保护装置；
10—冷凝管；11—安全瓶

压力与沸点的关系，可近似地由下式推导出：

$$\lg P = A + \frac{B}{T}$$

式中 P 为蒸气压, T 为热力学温度, A 、 B 为常数。在实际操作中, 可参看有关的压力沸点图。

当蒸馏成分在希望的沸点被蒸馏完毕时, 或者蒸馏过程需要中断时, 应当停止加热, 移开加热浴, 待冷却后, 缓缓解除系统真空, 让空气进入装置内以恢复常压后关闭真空泵。

根据蒸出液体的沸点不同, 选择合适的加热浴和冷凝管。如果蒸馏的液体量不多而且沸点较高, 或者是低沸点的固体, 也可以不用冷凝管, 将克氏蒸馏瓶的支管直接插入收集器中。蒸馏沸点较高的物质时, 最好用保温绳或保温布包裹蒸馏烧瓶的两颈, 以减少散热。应当控制加热浴的温度比液体的沸点高 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 左右。

抽气减压装置通常用水泵或油泵进行减压。水泵是由玻璃或金属材料制成, 它的效能与其构造、水压及水温有关。水泵能够达到的最低压力为当时温度下的水蒸气压。例如在水温 $6 \sim 8^{\circ}\text{C}$ 时, 水蒸气压为 1kPa 左右。在夏天, 如果水温为 30°C 时, 水蒸气压为 4.2kPa 左右。油泵的效能取决于油泵的机械结构以及油的质量(油的蒸气压必须低)。质量好的油泵能够抽至真空度为 13.3Pa 。油泵结构比较精密, 工作条件要求较严。蒸馏时, 如果有挥发性有机溶剂、水或酸的蒸气, 都会损坏油泵。因为挥发性有机溶剂蒸气被油吸收后, 就会增加油的蒸气压, 影响真空性能。而酸性蒸气会腐蚀油泵的机件。水蒸气凝结后与油形成浓稠的乳浊液, 破坏了油泵的正常工作, 因此, 使用时必须十分注意油泵的保护。使用油泵时, 系统的压力常常控制在 $0.67 \sim 1.3\text{kPa}$, 因为在沸腾的液体的表面上要获得 0.67kPa 以下的压力比较困难。此外, 为了防止挥发性有机溶剂、水或酸的蒸气进入油泵, 必须在泵与装置之间安装冷却阱和干燥管。

大部分的实验室在 $2.7 \sim 27\text{kPa}$ 范围内操作, 在一个 0.6m 高和 $12.7 \sim 25.4\text{mm}$ 内径的填充柱中和 $0.67 \sim 1\text{kPa}$ 时可以获得 20 个理论塔板数。某些混合样品实际上在降低压力时表现出比蒸发性增加, 这有助于分馏过程。当使用部分通常柱蒸馏单元时, 由于蒸气体积增加, 与大气压蒸馏相比减少了样品产出。在使用旋转带减压

蒸馏系统时，柱中低压下降方式可以改善样品产出效率，诸如在 0.13kPa 时。

分析化学家使用一种改进的真空蒸馏叫做分子蒸馏，用于难挥发性样品。分子蒸馏在低于 1Pa 真空压力下，冷凝表面与正在汽化的液体非常接近（只有几个厘米）。冷凝表面常常是冷的指状的结构并且使用冷却剂充填，诸如干冰-丙酮、液氮。在分子蒸馏中使用的低真空，高分子量分子的平均自由程变得非常大。这样，蒸馏的分子被捕集（冷冻）在冷却的指状的结构材料表面，不会返回到沸腾的烧瓶中，获得满意的蒸馏效率。因为分子蒸馏过程类似于简单蒸馏，所以也不能分离分子量相近的化合物。

真空升华是另一种专用的减压蒸馏技术，可用于热不稳定的固体样品。在此方法中，样品在固态开始并在固态中收集，没有直接转化为液相的过程。有时，采用惰性气体吹扫有助于升华过程。冷冻干燥过程，其中的水通过真空从冷冻的固态样品中被除去，这也是一种升华过程，在样品容器中产物被保留，而通过蒸发将水除去。

五、水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏是分离和纯化样品中有机物的常用方法，特别是在样品中存在大量的树脂状杂质时。被处理的样品组成应当具备以下条件：不溶或者几乎不溶于水、在沸腾期间与水长时间共存不会发生化学变化、在 100℃ 左右条件下必须具有大于 1.3kPa 的蒸汽压。

水蒸气蒸馏也是另一种用于对热不稳定的样品制备和纯化的技术。它也可以用于热传递不好的液体样品，局部过热就会直接引起样品分解。水蒸气蒸馏是使水蒸气连续地流过容器中样品混合物来进行蒸馏。有时也可以直接加水到装有样品的烧瓶中进行同样的目的。蒸汽携带着挥发性大的组分馏出，在蒸汽混合物中挥发性组分的浓缩与它们在蒸气混合物中的蒸汽压相关。

这种技术非常温和，在蒸馏过程中被蒸馏的材料根本不会加热到比蒸汽的温度还高。在过程结束时，蒸汽和分离材料被冷凝。通常，它们是不混溶的并且可形成两相而被分离。有时分析化学家必

须使用附加的样品制备技术，诸如液-液萃取，以完全分离水层和有机层。

常用的水蒸气蒸馏的简单装置如图 3-10 所示^[7]。1 是水蒸气发生器，玻璃管 2 为液面计，可以看出发生器内水面的高度。通常盛水量为容器容积的 75% 为宜，如果太满，沸腾时水将冲至烧瓶。安全玻管 3 几乎插到发生器的底部。当容器内气压太大时，水可以沿着玻管上升，以调节内压。如果系统发生堵塞，水便会从管的上口喷出，此时应当检查圆底烧瓶内的蒸汽导管下口是否已被堵塞。

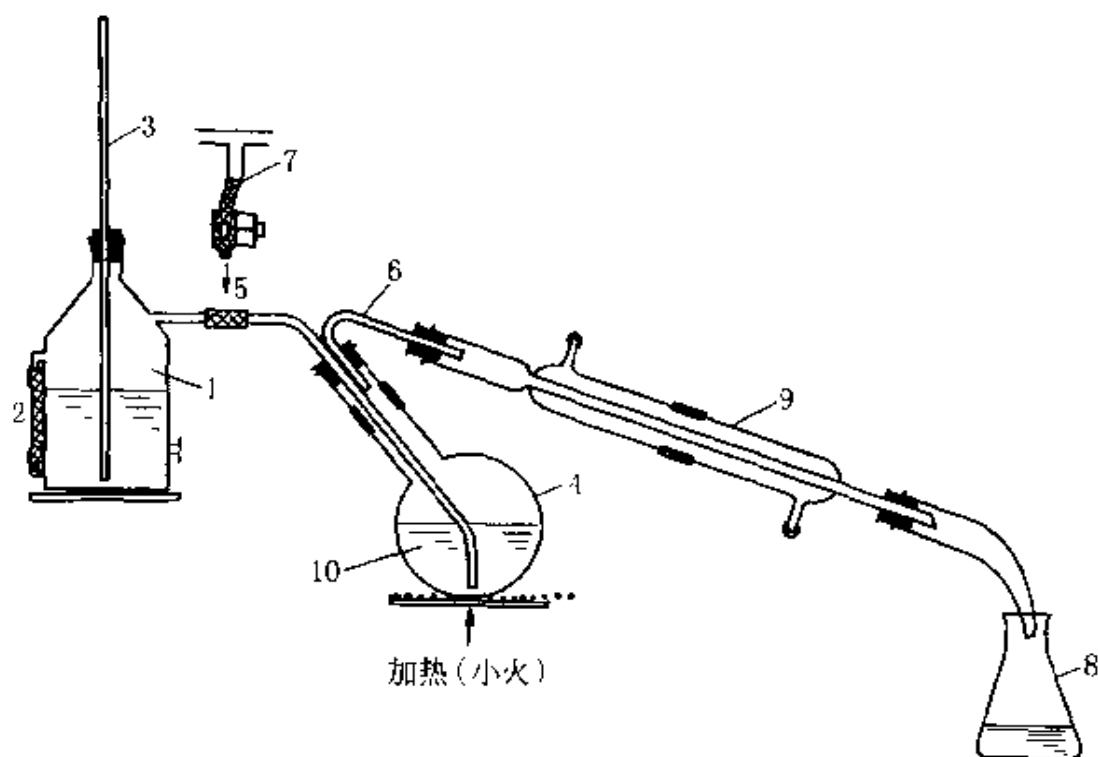


图 3-10 水蒸气蒸馏装置

- 1—水蒸气发生器；2—液面计；3—安全玻管；4—圆底烧瓶；
5—蒸汽导入管；6—蒸汽导出管；7—弹簧夹；8—接受器；
9—冷凝管；10—样品溶液

蒸馏部分通常使用 500ml 以上的长颈圆底烧瓶。为了防止瓶中液体因飞溅而冲入冷凝管内，故将烧瓶的位置向发生器的方向倾斜 45°。瓶内液体样品不宜超过其容积的 1/3。蒸汽导入管的末端应弯曲，使它垂直地正对瓶底中央并且伸到接近瓶底。蒸汽导出管

(弯角约 30°) 内径最好比蒸气导入管大一些, 一端插入双孔木塞, 露出约 5mm, 另一端与冷凝管连接。馏出液通过接液管进入接受器。接受器外围可用冷水浴冷却。

在水蒸气发生器与长颈圆底烧瓶之间应装上一个 T 形管, 在 T 形管下端连一个弹簧夹, 以便及时除去冷凝下来的堵塞水滴。

进行水蒸气蒸馏时, 先将样品溶液置于圆底烧瓶中。加热水蒸气发生器直至接近沸腾后才将弹簧夹夹紧, 使水蒸气均匀地进入圆底烧瓶。为了使蒸气不致在烧瓶中冷凝而积聚过多, 必要时可在烧瓶下置一石棉网, 使用小火加热。必须控制加热速度使蒸气能够全部在冷凝管中冷凝下来。如果随水蒸气挥发的物质具有较高的熔点, 在冷凝后易于析出固体, 应当调小冷凝水的流速, 使它冷凝后仍保持液态。假如已有固体析出, 并且接近堵塞时, 可暂时停止冷却水的流通, 甚至需要将冷却水暂时放去, 以使物质熔融后随水流入接受器中。必须注意, 当冷凝管夹套中要重新通入冷却水时, 需要小心并且缓慢地流进, 以免冷凝管因骤冷而破裂。万一冷凝管已经被堵塞, 应立即停止蒸馏, 并且设法疏通。诸如使用玻棒将堵塞的物质捅出来或在冷凝管夹套中灌以热水使之熔出。

在蒸馏需要中断或者蒸馏完毕时, 一定要先打开弹簧夹向烧瓶中通入大流量气体, 然后停止加热, 否则烧瓶中的液体将会倒吸到蒸汽发生器中。在蒸馏过程中, 如果发现安全管中的水位迅速升高, 则表示系统中发生了堵塞, 此时应当立刻打开弹簧夹, 然后再移去热源。待排除了堵塞后再继续进行水蒸气蒸馏。

在 100°C 左右蒸气压较低的化合物可利用过热蒸汽来进行蒸馏。例如可在 T 形管与烧瓶之间串联一段铜管 (最好是螺旋形的), 铜管下用火燃加热, 以提高蒸汽的温度, 烧瓶再用油浴保温。也可用图 3-11 所示的装置来进行。其中的除水管 1 是为了除去蒸汽中冷凝下来的液滴。2 是用几层石棉纸裹住的硬质玻管, 下面使用鱼尾灯焰加热。3 是温度计套管, 内插温度计。烧瓶外使用油浴或者空气浴保持与蒸汽一样的温度。

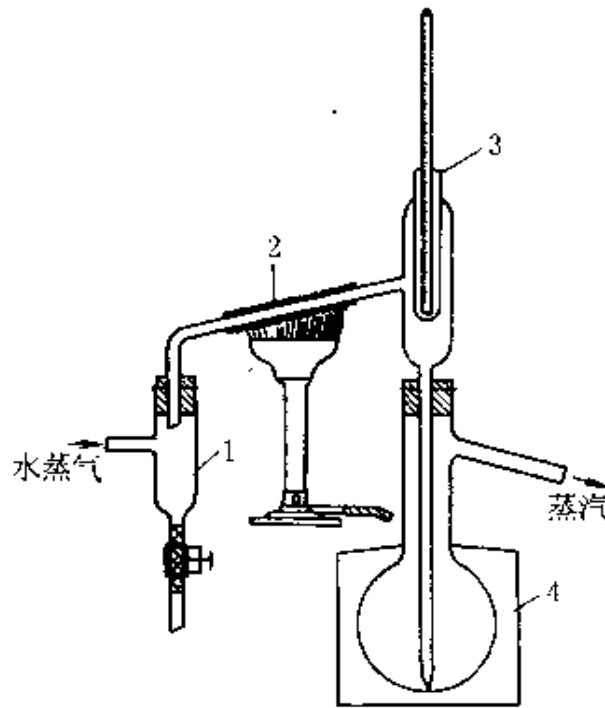


图 3-11 过热水水蒸气蒸馏装置

1—除水管；2—硬质玻管；3—温度计套管；4—油浴或空气浴

较少量的样品的水蒸气蒸馏可用克氏蒸馏瓶代替圆底烧瓶，装置如图 3-12 所示。有时也可直接利用三颈瓶来代替圆底烧瓶。

常用于植物挥发油的水蒸气蒸馏装置如图 3-13 所示，由硬质圆底烧瓶、上边依次联接挥发油测定器和回流冷凝管^[10]。各部分

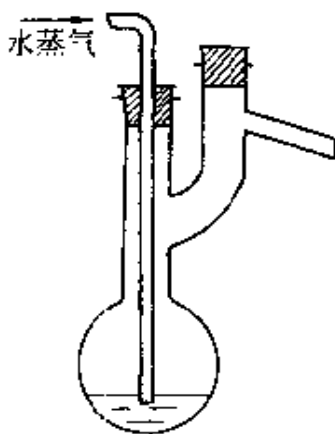


图 3-12 用克氏蒸馏瓶进行少量物质的水蒸气蒸馏

之间均用玻璃磨口连接。测定器具有 0.1ml 的分辨刻度，在安装装置时，应当检查结合部分是否严密，防止油分逸出。此蒸馏装置适合于测定相对密度 1.0 以上或者以下的挥发油。蒸馏前，取供试品适量（约相当于含挥发油 0.5~1.0ml）置烧瓶中，加水 300~500ml（或适量）与玻璃珠粒，振摇混合后，连接挥发油测定器与回流冷凝管。再自冷凝管上端加水使充满挥发油测定器的刻度部分，并溢流入烧瓶时为止。置电热套中或者使用其他适宜方法缓缓加热至沸，并保持

微沸数小时，至测定器中油量不再增加，停止加热，放置片刻，开启测定器下端活塞，将水缓缓放出，至油层上端到达刻度 0 线上面 5mm 为止。如果挥发油的密度大于 1.0，在烧瓶中另外加入二甲苯 1ml 进行水蒸气蒸馏。蒸馏出来的挥发油可进行色谱分析。

六、实验室蒸馏的自动化

在过去的 20 年中，实验室蒸馏的基本模式仍然保持没有改变。生产厂家已经对玻璃器皿结构和接口边缘、柱子尺寸、加热罩和沸腾滴定容器、冷凝器设计、结构材料等做了精细的改善。现在，整个蒸馏单元可使用聚四氟乙烯制成的液体可湿润的结构，用户可以蒸馏高腐蚀性液体样品，诸如酸等样品，无需担心溢出污染或者损害容器。

近年来，则主要是改善实验自动化蒸馏仪的性能和重复性。某些革新使得自动化成为可能，包括微处理机控制流路、自动化分馏收集器、用于蒸馏的真空表等。与其他分离装置一样，这种带有自动化性能的装置比简单蒸馏仪要昂贵得多。

微处理器制成的蒸馏系统控制器，使分析人员能够控制加热速度、蒸馏容器和蒸馏头的温度、系统中的冷凝器和回流阀门等。在旋转带蒸馏瓶中，

微处理器可以控制旋转带的电机速度，多种样品的收集和继续蒸馏

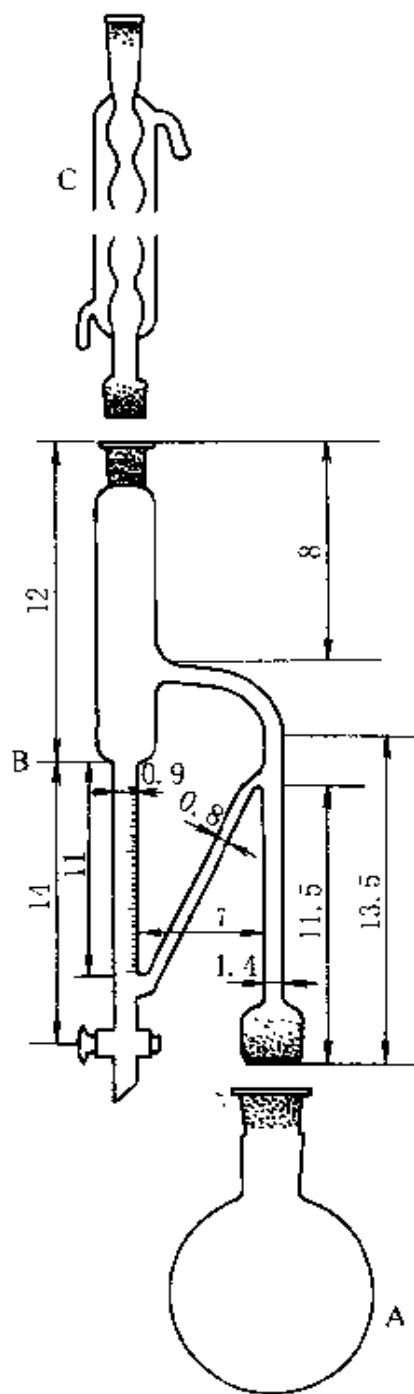


图 3-13 挥发油的水蒸气蒸馏装置

A—圆底烧瓶；B—挥发油测定器；C—球形冷凝器

(可自动控制并选择每一个样品)。可进行程序编辑并管理蒸馏条件和运行情况。当蒸馏故障发生时,其中的安全装置可进行声音报警并且自动关闭蒸馏系统。

自动馏分收集器可以通过温度或估计体积收集各种馏分。某些自动馏分收集器可以在常压或者减压条件下收集多种馏分。例如,一种配备自动旋转带的蒸馏系统,这种馏分收集器可以自动收集 8 种馏分。

数字真空控制系统可以让操作人员控制减压蒸馏中的各个单元。当使用自动真空控制时,操作人员设定好压力值,此系统可以自动地调节真空水平达到设定值。

近年来的另一个改进是微蒸馏装置的发展,可用于简单蒸馏和旋转带蒸馏(常压或减压均可)。微蒸馏可以蒸馏毫升量级的样品。这在样品量少和样品昂贵时是特别有意义的。

微蒸馏器通过程序控制某些物质的蒸馏,可以完成 6 个加热和冷却位置。使用顶空瓶蒸馏样品,顶空瓶的最大体积只有 20ml,只能进行较小样品的蒸馏。

硼硅酸盐玻璃料被放进每一个样品瓶以防止蒸馏过程中的突沸。系统使用恒温的 10ml 的收集瓶。样品蒸馏瓶和收集瓶使用弹性石英管连接。将水或者低沸点溶剂加进样品瓶中,以便将组分分离并带入收集管,此单元可以完成蒸汽蒸馏。

微旋转带蒸馏系统可以制备、纯化和分离微量的样品。除了旋转带配制的低压下降方式之外,此系统也提供一个分馏柱容积可达 100 μ l。此系统最大可以有 30 片理论塔板数,可以分馏复杂的样品。这个绝热蒸馏柱具有 7mm 孔径和 20cm 长。瓶尺寸有 10、15、25ml 等可用于宽范围的样品体积。有一个旋转聚四氟乙烯烧瓶用于馏分收集,系统使用 1ml 收集瓶。此仪器也能进行减压操作。

七、蒸馏技术的应用

1. 草药中植物油

与 GC 联用的微蒸馏是一个理想的方法,用于测定草药中的植物油。这些化合物不能进行高温蒸馏。这种分析的常规方法是

DAB1996 方法, 使用水蒸气蒸馏^[11]。

与使用微蒸馏制备标准方法相比较, 分析化学家应用水蒸气蒸馏方法从茴香种子中获得了植物挥发油。茴香种子是一种香味剂, 被用来制造茴香油。他们的方法只使用 0.20~0.25g 样品。加入 10ml 水到煮沸瓶中以提供水蒸气。此方法包括一个 75min 的程序温度蒸馏, 最后温度是 108℃。癸酸甲酯作为内标, *p*-二甲苯作为萃取溶剂。*p*-二甲苯使蒸馏液中植物油容易萃取出来^[12]。

此外, 蒸馏瓶的设计允许蒸馏的植物油-二甲苯溶液从水相中分馏出来。使用移液管很容易除去有机层。Briechle 和合作者通过常规和微蒸馏方法制备的萃取物进行毛细管 GC 分析获得了他们的结果。他们观察色谱图之间没有差别, 这说明微蒸馏是一种可以接受的取代常规蒸馏的方法。

微蒸馏方法与常规 DAB 方法相比的优点是, 蒸馏时间短、能够制备多种样品、可进行小体积样品蒸馏 (常规的 2% 量)。

2. 奶粉和其他奶产品中有机氯污染物

连续水蒸气蒸馏-溶剂萃取已经被用作选择样品制备技术, 用于 GC-ECD 分析有机氯农药^[13]。虽然此技术已经被应用了许多年, 每一次都进行了不同的技术改进。原来的方法使用比水重的溶剂 (二氯甲烷) 萃取, 而现在使用比水轻的溶剂 (低级石油醚)^[14]。其他改进方法更完全地将溶剂和水蒸气混合, 具有较大冷凝表面, 分析化学家使用自来水用于冷凝, 通过过流和连接管的变化防止交叉污染。

为了完成实验, 有人将 5g 有机氯农药-奶粉装入蒸馏瓶中, 再加入硫酸 (打破胶束)、内标、甲醇和聚二甲基硅氧烷溶液 (一种抗泡沫剂)。使用蒸汽发生器并且让水蒸气直接输入烧瓶中。蒸气-可蒸馏的挥发性农药被驱除并且被收集在 20ml 的石油醚中, 其中含有内标物质。样品制备的最后一步是使用 K-D 浓缩器将石油醚萃取物浓缩成 1ml。最后, 使用毛细管 GC-ECD 分析萃取物。人们发现^[15], 当奶粉或者奶产品不到 5% 时, 此方法具有快速 (1~1.5h 的蒸馏、清洗和 15~30min 的萃取物浓缩)、选择性好、回收率高等特点。

3. 真空蒸馏-GC/MS 用于测定环境样品中挥发性有机物

美国 EPA 研究了减压蒸馏方法用于测定环境样品中挥发性有机物，并且确定了控制回收率与潜在取代校正的相关性^[16]。

有学者研究了激活基质对物质回收率的作用，作为物质沸点和相对挥发性的函数^[17]。这项研究中选择了 114 种替代物，测定它们的对这些参数的作用。对各种基质中多种物质分析测定以后，报告了测定一种物质的不确定度。在色谱分离之前，在真空瓶与 GC 之间使用冷却环进行捕集以浓缩蒸馏物。此方法获得了水、土壤和基体样品中 ng/g 级水平的检出限。

此研究结果表明，真空蒸馏-GC-MS 技术的准确度足以完成蒸馏水中标准物质的分析测定，可用于测定各种样品体积中的挥发性有机物。

4. HPLC 废溶剂的蒸馏

虽然此项应用不是一种预色谱蒸馏，但是它有助于减少 HPLC 实验室溶剂处理费用。大部分 HPLC 实验室使用大量的与有机溶剂混溶的水作为流动相，并且这些用过的溶剂实际上都是废液。因为大部分废溶剂混合有燃料可被烧掉，但水-有机化合物的热值较低，处理的费用较高。混合废物中的水增加了处理废物的体积。

使用旋转带或者填充柱蒸馏技术，从这些废液中除去大部分的水是比较容易的。因为 HPLC 使用的大部分溶剂与水相比具有较低的沸点，在蒸馏之后大部分的水和痕量的物质被遗留在烧瓶中，如果使用合适的蒸馏技术，遗留的液体可以被处理到下水道中。通常，蒸馏仅需要少量的手动操作。处理含有 75% 水的 19L 废液大约需要 8~10h，而如果处理 5.5L 的溶剂，则会大大减少处理量和费用^[17]。据统计^[18]，使用高纯溶剂回收系统（NutraSweet 公司产品）常规回收 HPLC 实验室的乙腈，每年节省的销售服务费和处理费用大约为 2 万美元。

第三节 固相萃取

固相萃取（Solid Phase Extraction SPE）就是利用固体吸附剂

将液体样品中的目标化合物吸附，与样品的基体和干扰化合物分离，然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附，达到分离和富集目标化合物的目的。

与液-液萃取相比固相萃取有很多优点：固相萃取不需要大量互不相溶的溶剂，处理过程中不会产生乳化现象，它采用高效、高选择性的吸附剂（固定相），能显著减少溶剂的用量，简化样品于处理过程，同时所需费用也有所减少。一般说来固相萃取所需时间为液-液萃取的 1/2，而费用为液-液萃取的 1/5。其缺点是：目标化合物的回收率和精密度要低于液-液萃取。

一、固相萃取的模式及原理

固相萃取实质上是一种液相色谱分离，其主要分离模式也与液相色谱相同，可分为正相（吸附剂极性大于洗脱液极性），反相（吸附剂极性小于洗脱液极性），离子交换和吸附。固相萃取所用的吸附剂也与液相色谱常用的固定相相同，只是在粒度上有所区别^[20]。

正相固相萃取所用的吸附剂都是极性的，用来萃取（保留）极性物质。在正相萃取时目标化合物如何保留在吸附剂上，取决于目标化合物的极性官能团与吸附剂表面的极性官能团之间的相互作用，其中包括了氢键， π - π 键相互作用，偶极-偶极相互作用和偶极-诱导偶极相互作用以及其他的极性-极性作用。正相固相萃取可以从非极性溶剂样品中吸附极性化合物。

反相固相萃取所用的吸附剂通常是非极性的或极性较弱的，所萃取的目标化合物通常是中等极性到非极性化合物。目标化合物与吸附剂间的作用是疏水性相互作用，主要是非极性-非极性相互作用，是范德华力或色散力。

离子交换固相萃取所用的吸附剂是带有电荷的离子交换树脂，所萃取的目标化合物是带有电荷的化合物，目标化合物与吸附剂之间的相互作用是静电吸引力。

固相萃取中吸附剂（固定相）的选择主要是根据目标化合物的性质和样品基体（即样品的溶剂）性质。目标化合物的极性与吸附剂的极性非常相似时，可以得到目标化合物的最佳保留（最佳吸

附)。两者极性越相似，保留越好（即吸附越好），所以要尽量选择与目标化合物极性相似的吸附剂。例如：萃取碳氢化合物（非极性）时，要采用反相固相萃取（此时是非极性吸附剂）。当目标化合物极性适中时，正、反相固相萃取都可使用。吸附剂的选择还要受样品的溶剂强度（即洗脱强度）的制约。

样品溶剂的强度相对该吸附剂应该是较弱的，弱溶剂会增强目标化合物在吸附剂上的保留（吸附）。溶剂强度在正、反固相萃取中的顺序是不同的（见图 3-14）。如果样品溶剂的强度太强，目标化合物将得不到保留（吸附）或保留很弱。例如：样品溶剂是正己烷时用反相固相萃取就不合适了，因为正己烷对反相固相萃取是强溶剂（见图 3-14），目标化合物将不会吸附在吸附剂上；当样品溶剂是水时就可以用反相固相萃取，因为水对反相固相萃取是弱溶剂，不会影响目标化合物在吸附剂上的吸附。

极性	溶剂强度		溶剂	是否溶于水?
非极性	强反相	弱正相	正己烷	不
			异辛烷	不
			四氯化碳	不
			三卤甲烷	不
			二卤甲烷	不
			四氢呋喃	是
			乙醚	不
			乙酸乙酯	差
			丙酮	是
			乙腈	是
			异丙醇	是
			甲醇	是
			水	是
极性	弱反相	强正相	醋酸	是

图 3-14 固相萃取中常用溶剂的性质^[21]

固相萃取选择分离模式和吸附剂时还要考虑以下几点：

① 目标化合物在极性或非极性溶剂中的溶解度，这主要涉及淋洗液的选择。

② 目标化合物有无可能离子化（可用调节 pH 值实现离子化），从而决定是否采用离子交换固相萃取。

③ 目标化合物有无可能与吸附剂形成共价键，如形成共价键，

在洗脱时可能会遇到麻烦。

④ 非目标化合物与目标化合物在吸附剂上吸附点的竞争程度，这关系到目标化合物与干扰化合物能否很好分离。

二、固相萃取的常用吸附剂（固定相）

鉴于固相萃取实质上是一种液相色谱的分离，故原则上讲，可作为液相色谱柱填料的材料都可用于固相萃取。但是，由于液相色谱的柱压可以较高，要求柱效较高，故其填料的粒度要求较严格，过去常用 $10\mu\text{m}$ 粒径填料，现在高效柱多用 $5\mu\text{m}$ 的填料，甚至用了 $3\mu\text{m}$ 的填料（随着 HPLC 泵压的提高，填料的粒径在逐渐减小）。对填料的粒径分布要求也很窄。固相萃取柱上所加压一般都不大，分离目的只是把目标化合物与干扰化合物和基体分开即可，柱效要求一般不高，故作为固相萃取吸附剂的填料都较粗，一般在 $40\mu\text{m}$ 即可用，粒径分布要求也不严格，这样可以大大降低固相萃取柱的成本。常用于固相萃取的吸附剂类型及用途参见表 3-4。

表 3-4 固相萃取常用吸附剂^[21]

(一) 硅胶的填料(颗粒大小为 $40\mu\text{m}$, 孔径大小为 60Å)			
模式	类型	表面特性	应用
反相	LC-18	硅胶上接有十八烷基, 键端处理过	反相萃取, 适合于非极性到中等极性的化合物, 比如, 抗菌素, 巴比妥酸盐, 呋喃, 咖啡因, 药物, 染料, 芳香油, 脂溶性维生素, 杀真菌剂, 锄草剂, 农药, 碳水化合物, 对羟基苯甲酸酯, 苯酚, 邻苯二甲酸酯, 类固醇, 表面活性剂, 茶碱, 水溶性维生素
	ENVI TM -18	硅胶上接有十八烷基, 键端处理过	相覆盖率和碳含量高于 LC-18, 很强的耐酸碱性, 对非极性化合物有较高的容量。反相萃取, 适合于非极性到中等极性的化合物, 比如, 抗菌素, 咖啡因, 药物, 染料, 芳香油, 脂溶性维生素, 杀真菌剂, 锄草剂, 农药, PNAs, 碳水化合物, 对羟基苯甲酸酯, 苯酚, 邻苯二甲酸酯, 类固醇, 表面活性剂, 水溶性维生素。同时也有片状型号
相			

续表

(·) 硅胶的填料(颗粒大小为 40 μm , 孔径大小为 60 \AA)			
模式	类型	表面特性	应用
反相	LC-8	硅胶上接有辛烷, 键端处理过	反相萃取, 适合于非极性到中等极性的化合物, 比如, 抗菌素, 巴比妥酸盐, 吡嗪, 咖啡因, 药物, 染料, 芳香油, 脂溶性维生素, 杀真菌剂, 除草剂, 农药, 碳水化合物, 对羟基苯甲酸酯, 苯酚, 邻苯二甲酸酯, 类固醇, 表面活性剂, 水溶性维生素。同时也有片状型号
	ENV1-8	硅胶上接有辛烷, 键端处理过	相覆盖率和碳含量高于 LC-8, 很强的耐酸碱性, 对非极性化合物有较高的容量; 反相萃取, 比如, 巴比妥酸盐, 吡嗪, 咖啡因, 药物, 染料, 芳香油, 脂溶性维生素, 杀真菌剂, 除草剂, 农药, PNAs, 碳水化合物, 对羟基苯甲酸酯, 苯酚, 邻苯二甲酸酯, 类固醇, 表面活性剂, 茶碱, 水溶性维生素
	LC-4	硅胶上接有二甲基丁烷, 键端处理过(孔径 500 \AA)(1 \AA 0.1 μm)	相对 LC-8 或 LC-18, 其疏水性弱一点, 适合于多肽和蛋白质的萃取
	LC-Ph	硅胶上接有苯基, 尤其是芳香族化合物	相对 LC-8 或 LC-18, 其保留时间稍短, 反相萃取, 适合于非极性到中等极性的化合物
	Hisep TM	疏水性的表面上键合亲水性基团网络	反相萃取, 生物样品中的蛋白质被排出, 药物小分子被保留
正相	LC-CN	硅胶上接有丙腈基, 键端处理过	反相萃取, 适合于中等极性的化合物, 正相萃取, 适合于极性化合物, 比如, 黄曲霉毒素, 抗菌素, 染料, 除草剂, 农药, 苯酚, 类固醇; 弱阳离子交换萃取, 适合于碳水化合物和阳离子化合物
	LC-Diol	硅胶上接有二醇基	正相萃取, 适合于极性化合物
	LC-NH ₂	硅胶上接丙氨基	正相萃取, 适合于极性化合物; 弱阴离子交换萃取, 适合于碳水化合物, 弱性阴离子和有机酸化合物
离子交换	LC-SAX	硅胶上接卤化季铵盐	强阴离子交换萃取, 适合于阴离子, 有机酸, 核酸, 核苷酸, 表面活性剂 容量: 0.2mmol/g
	LC-SCX	硅胶上接磺酸钠盐	强阳离子交换萃取, 适合于阳离子, 抗菌素, 药物, 有机碱, 氨基酸, 儿茶酚胺, 除草剂, 核酸碱, 核苷, 表面活性剂。容量: 0.2mmol/g

续表

(一) 硅胶的填料(颗粒大小为 $40\mu\text{m}$, 孔径大小为 60 \AA)			
模式	类型	表面特性	应用
离子交换	LC-WCX	硅胶上接碳酸钠盐	弱阳离子交换萃取, 适合于阳离子, 胺, 抗菌素, 药物, 有机碱, 氨基酸, 儿茶酚胺, 锄草剂, 核酸碱, 核苷, 表面活性剂
吸附	LC-Si	无键合硅胶	极性化合物萃取, 如乙醇, 醛, 胺, 药物, 染料, 锄草剂, 农药, 酮, 含氮类化合物, 有机酸, 苯酚, 类固醇
(二) Al_2O_3 填料(晶体状的, 色谱纯的, 不规则颗粒, 60/325目)			
吸附	LC-Alumina-A	酸性 $\text{pH}\approx 5$	极性化合物离子交换和吸附萃取, 如维生素
	LC-Alumina-B	酸性 $\text{pH}\approx 8.5$	吸附萃取和阳离子交换
	LC-Alumina-N	中性 $\text{pH}\approx 6.5$	极性化合物吸附萃取。调节 pH , 阳离子和阴离子交换。适合于维生素, 抗菌素, 芳香油, 酶, 糖苷, 激素
(三) Florisil* 填料-硅酸镁, 100/120目			
吸附	LC-Florisil		极性化合物的吸附萃取, 如乙醇, 醛, 胺, 药物, 染料, 锄草剂, 农药, PCBs, 酮, 含氮类化合物, 有机酸, 苯酚, 类固醇
	ENVI-Florisil ^①		极性化合物的吸附萃取, 如乙醇, 醛, 胺, 药物, 染料, 锄草剂, 农药 PCBs, 酮, 含氮类化合物, 有机酸, 苯酚, 类固醇
(四) 石墨碳填料(无键合碳)			
吸附	ENVI-Carb	无孔, 表面积 $100\text{m}^2/\text{g}$, 120/400目	极性和非极性化合物的吸附萃取
	ENVI-Carb C	无孔, 表面积 $10\text{m}^2/\text{g}$, 80/100目	极性和非极性化合物的吸附萃取
(五) 树脂填料($80\sim 160\mu\text{m}$ 球形颗粒)			
吸附	ENVI-Chrom P ^②		极性芳香化合物的萃取, 如从水溶液样品中萃取苯酚。也能用于非极性到中等极性芳香化合物的吸附萃取

① 固相萃取管是用不锈钢材料或者 Teflon* 片 (Frits) 填充, 是依据美国环境保护合同实验室制定的农药分析方法;

② 高交联的, 中性的, 非常纯的苯乙烯-二乙烯基苯树脂。很大的表面积, 平均孔径大小为 $110\sim 150\text{ \AA}$ 。

三、固相萃取的装置及操作程序

最简单的固相萃取装置就是一根直径为数毫米的小柱（图 3-15），小柱可以是玻璃的，也可以是聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯等塑料的，还可以是不锈钢制成的。小柱下端有一孔径为 $20\mu\text{m}$ 的烧结筛板，用以支撑吸附剂。如自制固相萃取小柱没有合适的烧结筛板时，也可以用填加玻璃棉来代替筛板，起到既能支撑固体吸附剂，又能让液体流过的作用。在筛板上填装一定量的吸附剂（ $100\sim 1000\text{mg}$ ，视需要而定），然后在吸附剂上再加一块筛板，以防止加样品时破坏柱床（没有筛板时也可以用玻璃棉替代）。目前已有各种规格的、装有各种吸附剂的固相萃取小柱出售，使用起来十分方便（图 3-16）。

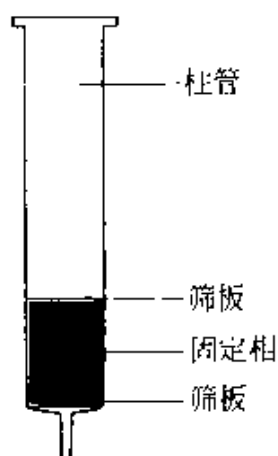


图 3-15 固相萃取小柱^[22]

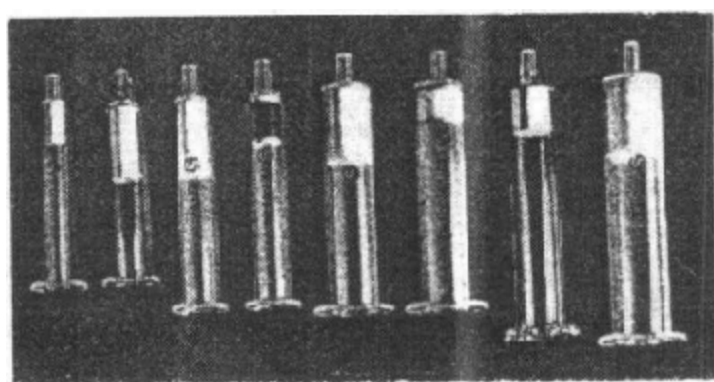


图 3-16 市售固相萃取小柱^[22]

固相萃取的一般操作程序分为如下几步。

1. 活化吸附剂

在萃取样品之前要用适当的溶剂淋洗固相萃取小柱，以使吸附剂保持湿润，可以吸附目标化合物或干扰化合物。不同模式固相萃取小柱活化用溶剂不同。

① 反相固相萃取所用的弱极性或非极性吸附剂，通常用水溶性有机溶剂，如甲醇淋洗，然后用水或缓冲溶液淋洗。也可以在用甲醇淋洗之前先用强溶剂（如己烷）淋洗，以消除吸附剂上吸附的杂质及其对目标化合物的干扰。

② 正相固相萃取所用的极性吸附剂，通常用目标化合物所在的有机溶剂（样品基体）进行淋洗。

③ 离子交换固相萃取所用的吸附剂，在用于非极性有机溶剂中的样品时，可用样品溶剂来淋洗；在用于极性溶剂中的样品时，可用水溶性有机溶剂淋洗后，再用适当 pH 值，并含有一定有机溶剂和盐的水溶液进行淋洗。

为了使固相萃取小柱中的吸附剂在活化后到样品加入前能保持湿润，应在活化处理后在吸附剂上面保持大约 1ml 活化处理用的溶剂。

2. 上样

将液态或溶解后的固态样品倒入活化后的固相萃取小柱，然后利用抽真空（图 3-17），加压（图 3-18）或离心（图 3-19）的方法使样品进入吸附剂。

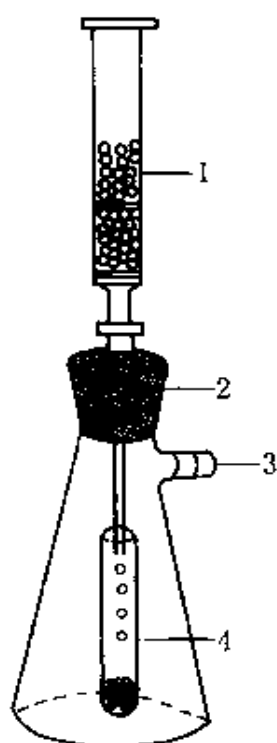


图 3-17 固相萃取操作——抽真空^[21]

- 1—样品溶液；2—橡胶塞；
3—接真空；4—收样试管

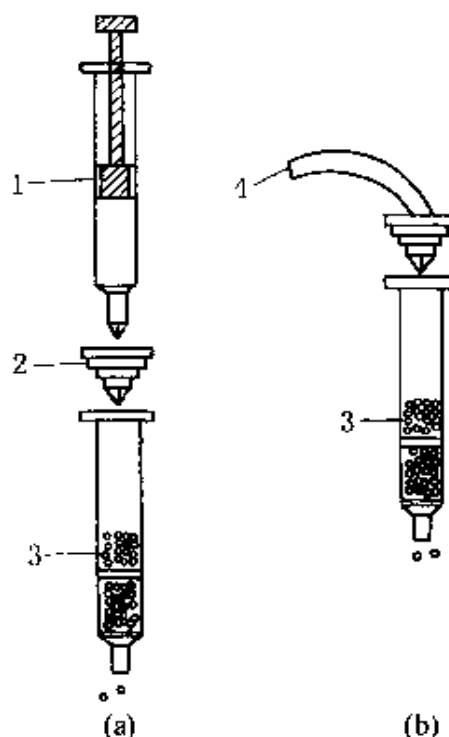


图 3-18 固相萃取操作——加压^[21]

- (a) 从注射器来的正压；
(b) 来自于空气或氮气气流的正压
1—注射器（10~100ml）；
2—管接口；3—样品溶液；
4—空气或氮气入口

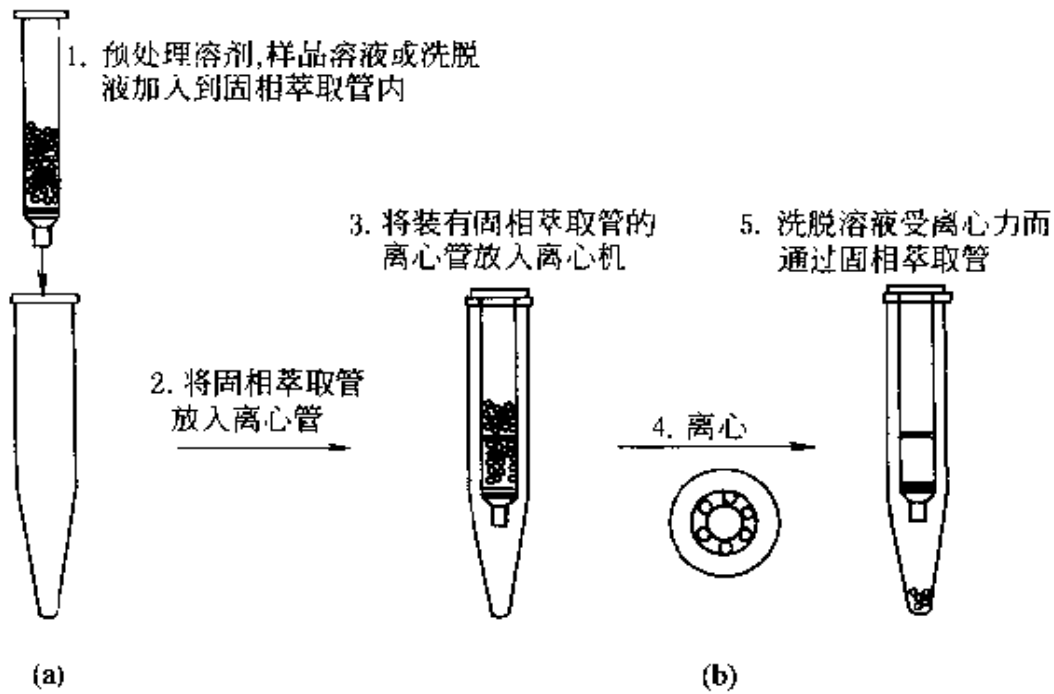


图 3-19 固相萃取操作——用离心机处理^[21]

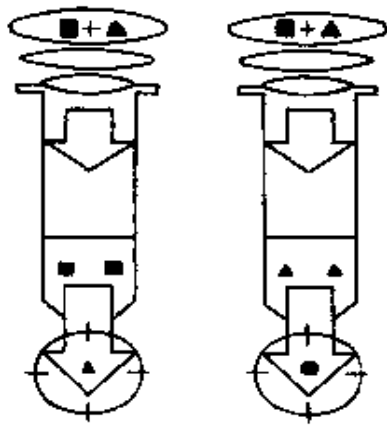


图 3-20 固相萃取的
两种分离模式
■需要的化合物
▲干扰物质

3. 洗涤和洗脱

在样品进入吸附剂, 目标化合物被吸附后, 可先用较弱的溶剂将弱保留干扰化合物洗掉, 然后再用较强的溶剂将目标化合物洗脱下来, 加以收集。淋洗和洗脱同前所述一样, 可采用抽真空、加压或离心的方法使淋洗液或洗脱液流过吸附剂。

如果在选择吸附剂时, 选择对目标化合物吸附很弱或不吸附, 而对干扰化合物有较强吸附的吸附剂时, 也可让目标化合物先淋洗下来加以收集, 而使干扰化合物保留(吸附)在吸附剂上, 两者得到分离。

图 3-20 给出了两种方法的示意图。在多数情况下是使目标化合物保留在吸附剂上, 最后用强溶剂洗脱, 这样更有利于样品的净化。图 3-21 给出了固相萃取所采用的一般程序示意图。

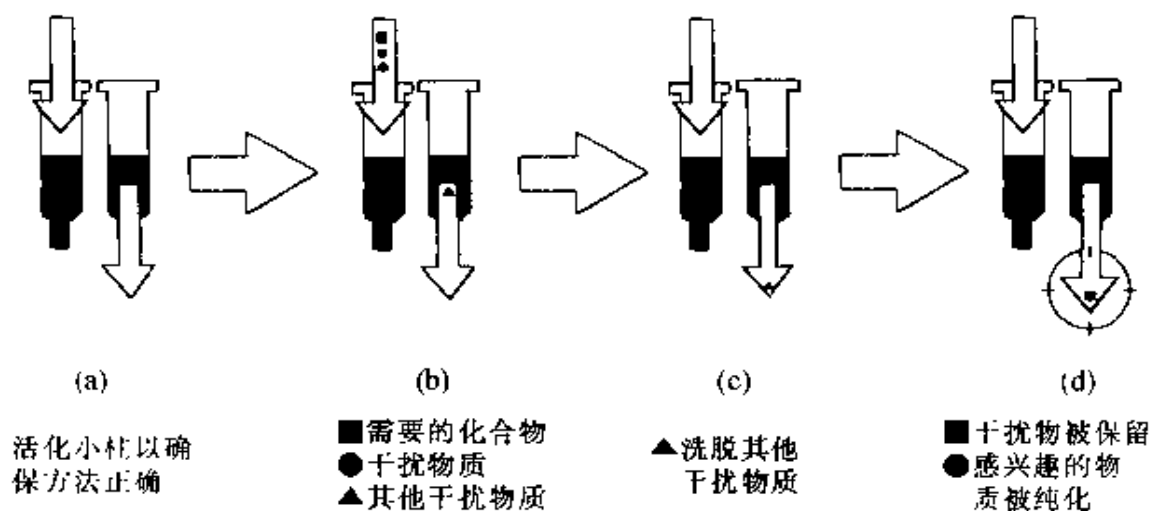
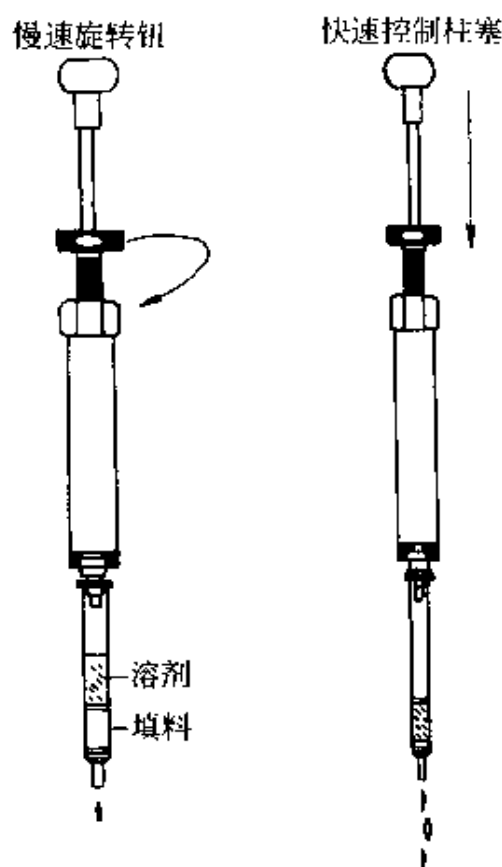


图 3-21 固相萃取所采用的一般程序示意图

(a) 活化; (b) 上样; (c) 淋洗; (d) 洗脱

为了方便固相萃取的使用，很多厂家除了生产各种规格和型号的固相萃取小柱之外，还研制开发了很多固相萃取的专用装置，使固相萃取使用起来更加方便简单。如 Supelco 公司提供了给单个固相萃取小柱加压的单管处理塞（图 3-22），可方便的与固相萃取小柱配套使用。又如，为了能使多个固相萃取小柱同时进行抽真空，Supelco 公司提供了 12 孔径和 24 孔径的真空多歧管装置（图 3-23），可同时处理多个固相萃取小柱。中国科学院大连化学物理研究所（国家色谱研究分析中心）也研制开发了真空固相萃取装置。

图 3-24 给出了如何根据样品的基体（溶剂），目标化合物和干扰化合物的性质来选择固相萃取模

图 3-22 单管处理塞^[22]

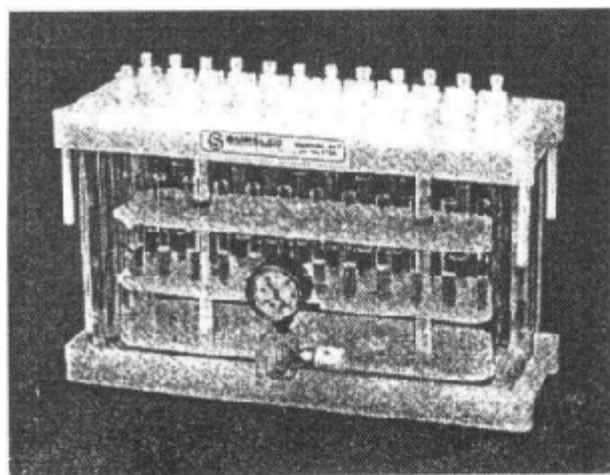


图 3-23 真空多歧管装置^[22]

式的流程图。

四、固相微萃取

固相微萃取 (Solid phase Micro-Extraction SPME) 是在固相萃取基础上发展起来的一种新的萃取分离技术^[23,24], 与液-液萃取和固相萃取相比, 具有操作时间短, 样品量小, 无需萃取溶剂, 适于分析挥发性与非挥发性物质, 重现性好等优点。很多研究结果表明, 在样品中加入适当的内标进行定量分析时, 其重现性和精密度都非常好。固相微萃取装置外形如一只微量进样器, 由手柄 (holder) 和萃取头或纤维头 (fiber) 两部分构成, 萃取头是一根 1cm 长, 涂有不同吸附剂的熔融纤维, 接在不锈钢丝上, 外套细不锈钢管 (保护石英纤维不被折断), 纤维头在钢管内可伸缩或进出, 细不锈钢管可穿透橡胶或塑料垫片进行取样或进样。手柄用于安装或固定萃取头, 可永远使用 (图 3-25)。

固相微萃取关键在于选择石英纤维上的涂层 (吸附剂), 要使目标化合物能吸附在涂层上, 而干扰化合物和溶剂不吸附, 一般是: 目标化合物是非极性时选择非极性涂层; 目标化合物是极性时选择极性涂层。

固相微萃取的采样方法是将固相微萃取针管 (不锈钢套管) 穿过样品瓶密封垫, 插入样品瓶口。然后推出萃取头, 将萃取头浸入

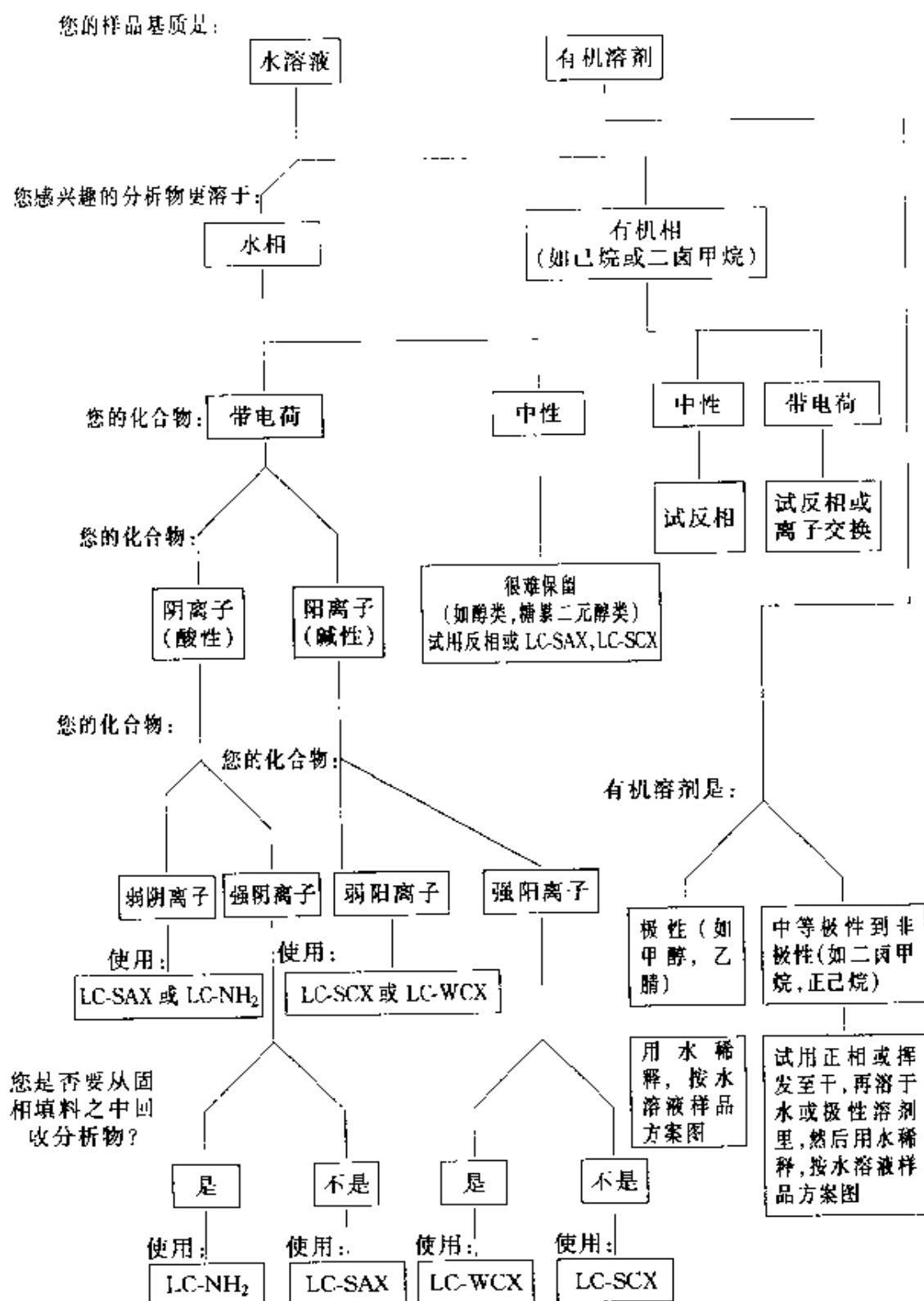


图 3-24 如何选择固相萃取模式的流程图

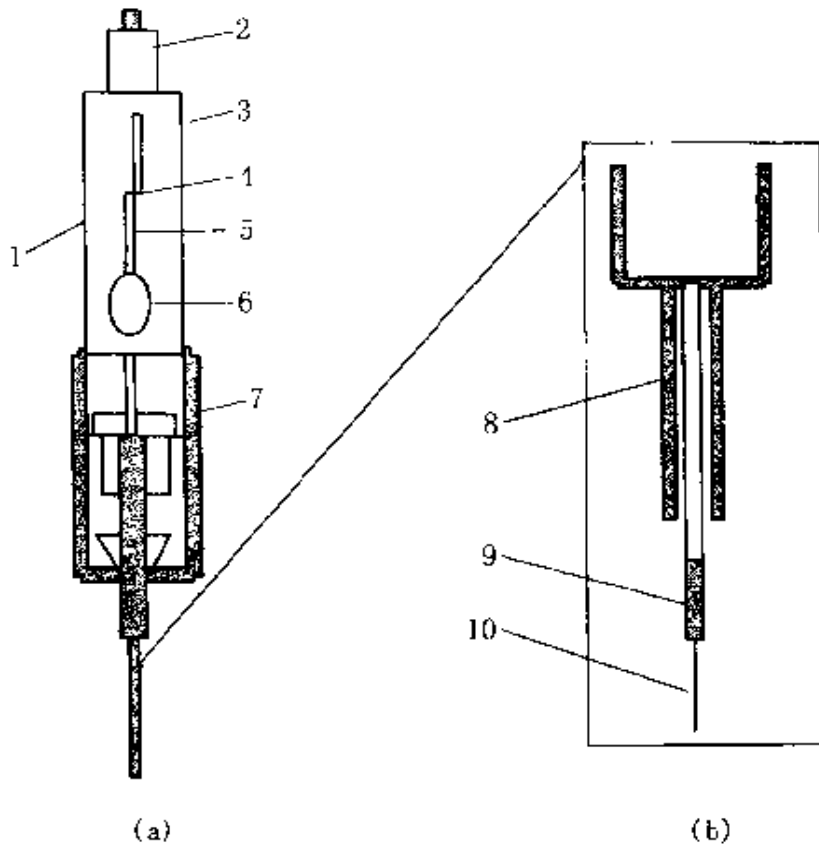


图 3-25 固相微萃取装置示意图^[23]

(a) 固相微萃取装置；(b) 局部放大图

- 1—手柄；2—活塞；3—外套；4—活塞固定螺杆；5—Z-沟槽；
6—连接器观察窗口；7—可调解针头导轨/深度标记；
8—隔垫穿孔针头（不锈钢管）；9—纤维固定管
（不锈钢丝）；10—弹性硅纤维涂层

样品（浸入方式）或置于样品上部空间（顶空方式），进行萃取。萃取时间大约 2~30min，以达到目标化合物吸附平衡为准。最后缩回萃取头，将针管拔出（图 3-26）。

固相微萃取可用于气相色谱，也可用于液相色谱（图 3-26）。用于 GC 时，是将固相微萃取针管（不锈钢套管）插入 GC 进样口，推手柄杆，伸出纤维头，使用进样口的高温热解吸目标化合物，解吸后被载气带入色谱柱。用于 HPLC 时，是将固相微萃取针管（不锈钢套管）插入固相微萃取/HPLC 接口解吸池，然后再利用 HPLC 的流动相通过解吸池洗脱目标化合物，并将目标化合物带入色谱柱。

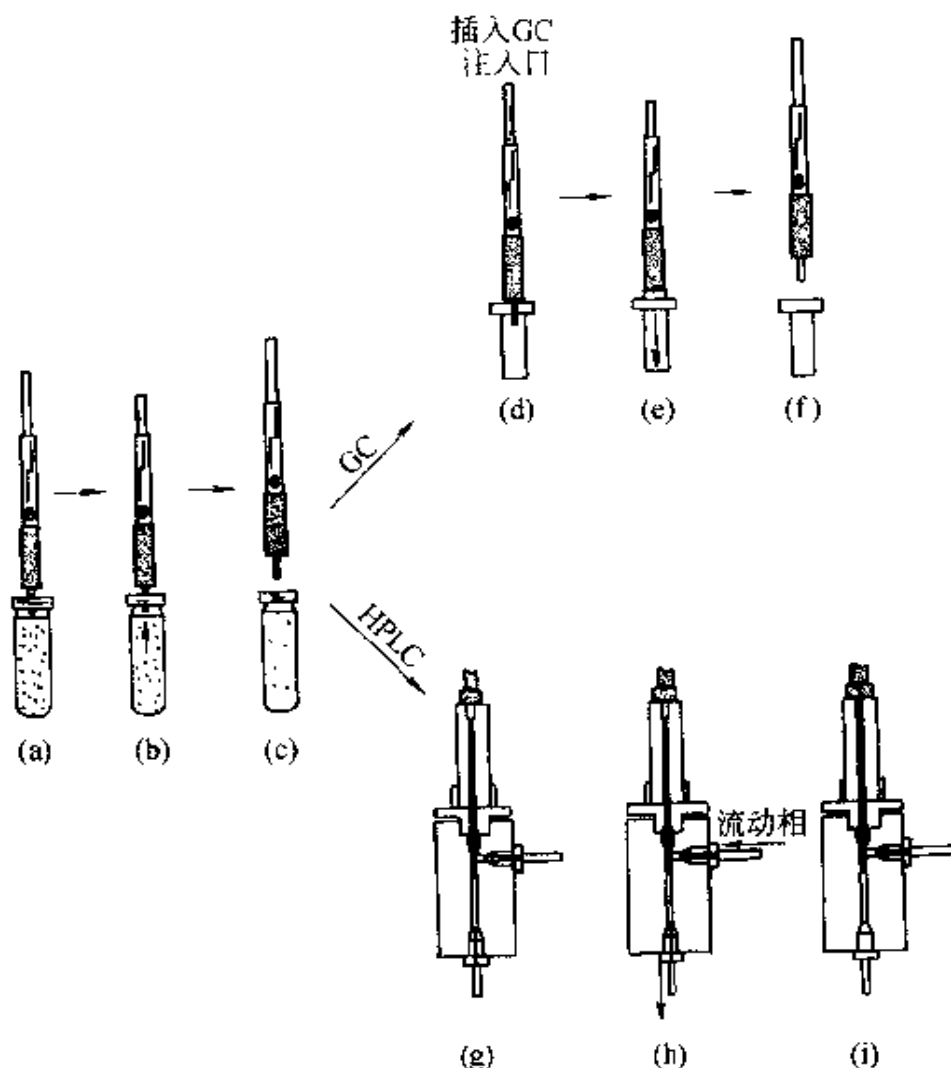


图 3-26 固相微萃取的采样和进样操作方法^[23]

- (a) 穿透样品瓶密封垫；(b) 暴露/提取；(c) 撤回萃取头；
 (d) 插入 GC 注入口；(e) 暴露/解吸；(f) 撤回萃取头；
 (g) 插入进样装置；(h) 到 HPLC 柱；(i) 撤回萃取头

五、固相萃取技术的应用

固相萃取主要用于复杂样品中微量或痕量目标化合物的分离和富集。例如，生物体液（如血液，尿等）中药物及其代谢产物的分析，食品中有效成分或有害成分的分析，环保水样中各种污染物（可挥发性有机物和半挥发性有机物）的分析都可使用固相萃取将目标化合物分离出来，并加以富集，然后进行色谱分析。下面举两个具体分析实例加以说明。

1. 血浆中苯并二氮杂革类药物（安定）的测定^[21]

使用 6ml 的固相萃取柱，柱内填加 500mg C₁₈ 吸附剂。用 5ml 甲醇活化，然后再用 5ml 水淋洗。将 1ml 0.1mol/L 乙酸钠加入 4ml 血浆中，充分混合后倒入萃取柱内，抽滤。然后加入 3ml 水，抽滤 30s。再将固相萃取柱在 1000 ~ 1500r/min 离心机上离心 5min。用 3ml 丙酮洗脱，收集洗脱液，将洗脱液在氮气流下缓缓加热 (<45°C) 至干燥。用 200 μ l 甲醇溶解残渣，进样 20 μ l，进行 HPLC 分析。

HPLC 条件如下：

柱子：ODS-3，5 μ m，150mm \times ϕ 4.6mm

流动相：乙腈/甲醇/5mmol/LKH₂PO₄ (体积比 = 15:30:55)

流速：2ml/min

柱温：40°C

检测器：UV254

实验结果见图 3-27 和表 3-5。

表 3-5 固相萃取测定血浆中安定的 HPLC 图谱中的化合物

峰号	化 合 物	平均回收率/%	相对标准偏差/%
1	Bromazepam	62	7
2	Oxazepam(Serax)	78	3
3	Flunitrazepam(Rohypnol)	65	3
4	Lorazepam(Ativan)	64	1
5	Temazepam(Restoril)	61	3
6	Desmethyldiazepam	80	3
7	Diazepam(Valium)	78	2
8	Nitrazepam	99	8
9	Clonazepam	76	5
10	Chlordiazepoxide(Librium)	88	2
11	Clobazam	77	4

2. 水中多环芳烃 (PAHS) 的测定^[21]

使用 6ml 固相萃取柱，柱内填加 500mgC₁₈ 吸附剂，用 5ml 二

氯甲烷活化，然后再用甲醇-水（5ml 甲醇和 5ml 水）淋洗液重复淋洗 2 次。加 2ml 异丙醇到 20ml 水样中（10% 异丙醇含量），混合后倒入固相萃取柱，流速不得大于 10ml/min。用 3ml 甲醇-水（体积比 = 50:50）淋洗，抽真空 30s，再将固相萃取柱在 1000~1500r/min 离心机上离心 5min。用 3ml 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液。将洗脱液在干燥氮气流下浓缩到 50~200 μ l，浓缩时样品不要加热，以免造成小分子多环芳烃的丢失。加二氯甲烷至总体积为 200 μ l，进样 20 μ l，进行 GC 分析。

GC 条件：柱 DB-5

30m \times 0.25mm(i.d.)0.25 μ

载气：氮气 线速度为 35cm/s (65 $^{\circ}$ C)

程序升温：65 $^{\circ}$ C 停留 1min 后以 25 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 140 $^{\circ}$ C，然后以 10 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 290 $^{\circ}$ C，在 290 $^{\circ}$ C 停留 25min。

进样：275 $^{\circ}$ C 不分流进样，吹扫 45s

检测器：FID 300 $^{\circ}$ C 尾吹氮气 30ml/min

实验结果见图 3-28 和表 3-6。

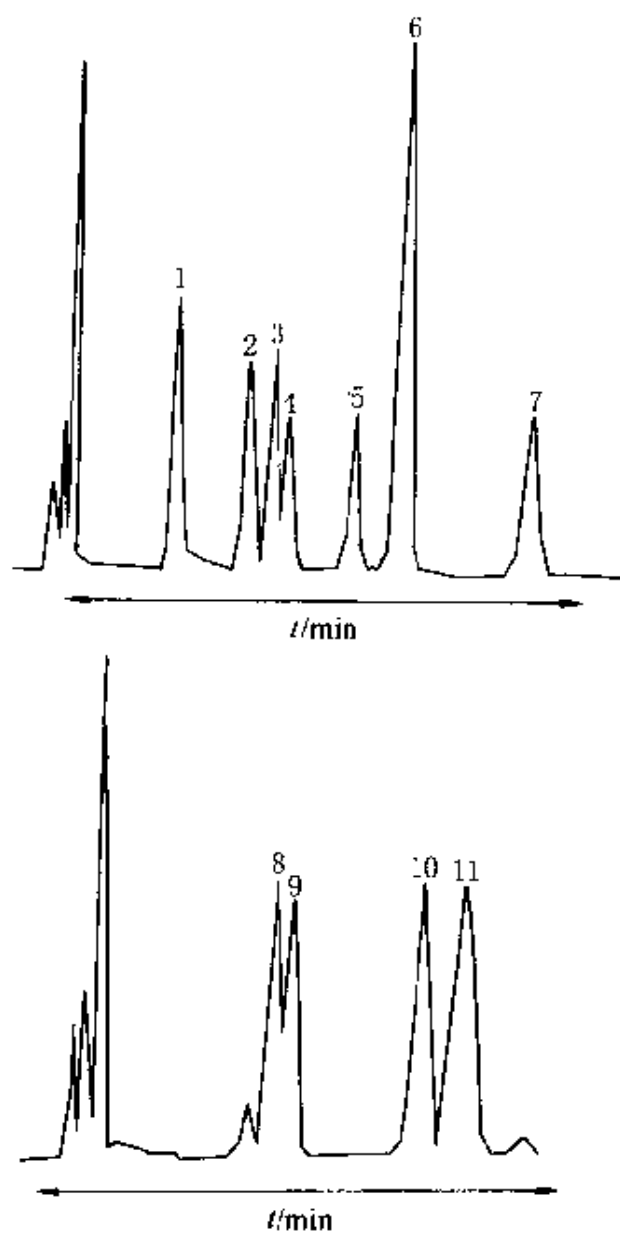


图 3-27 固相萃取测定血浆中安定的 HPLC 图谱

图中各峰的注释见表 3-6

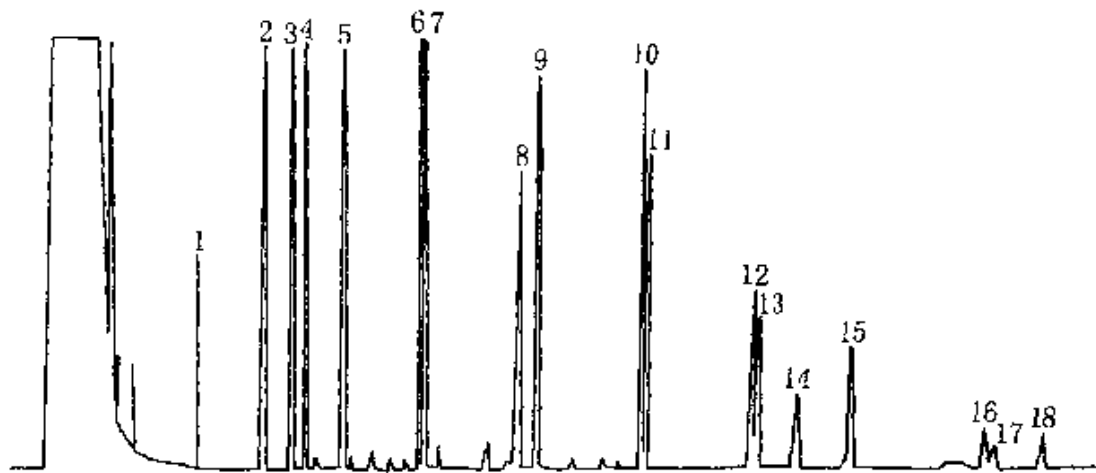


图 3-28 固相萃取测定水中多环芳烃 (PAHS) 的 GC 图谱

图中峰号注释见表 3-6

表 3-6 图 3-27 中的化合物

峰号	化 合 物	平均回收率/%	相对标准偏差/%
1	萘	80	12
2	2-氯萘	78	8
3	萘烯	81	9
4	萘	99	9
5	芴	98	9
6	菲	91	8
7	蒽	97	12
8	荧蒽	60	8
9	芘	55	8
10	苯并[<i>a</i>]蒽	60	10
11	蒾	59	10
12	苯并[<i>b</i>]荧蒽	72	17
13	苯并[<i>k</i>]荧蒽	73	8
14	苯并[<i>a</i>]芘	66	14
15	3-甲基胆蒽	87	12
16	苊并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	72	20
17	—苯并[<i>a,h</i>]蒽	35	13
18	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	47	10

第四节 气体萃取（顶空技术）

一、概述

顶空气相色谱不是一种新技术，此技术自从气相色谱出现初期就一直在应用着^[25]。目前它仍然是常用的色谱分析样品制备技术之一，因为它具有简单、方便、花费少和易于自动化等特点。现代的许多色谱仪器都配备有计算机控制的自动进样器可以实现这种技术。

几乎所有的样品都需要进行预处理以适合分析仪器的直接测定。这些预处理方法有溶剂萃取、固相萃取、超临界流体萃取等。然而，对于样品中痕量高挥发性物质的分析测定，可使用气体萃取的方法，因为气体是挥发性物质的最理想的溶剂。与大部分的有机溶剂相比，气体既容易处理又容易纯化。气体萃取就是顶空技术，常常用于气相色谱分析。顶空技术有静态顶空和动态顶空，它们具有如下特点：

① 操作简单 静态顶空技术可用于气体、液体或者固体中挥发性物质的分离。只需要将样品填充到顶空瓶中，再密封保存直至色谱分析时即可。

② 可自动化 1967年PE公司生产出第一台用于气相色谱的自动顶空进样器。其后，Agilent公司也推出了全集成化的气相色谱顶空进样器——Agilent 7694气相色谱顶空进样器，它能快速、方便地把任何样品基体中的挥发性物质引入气相色谱仪，并可以在Agilent化学工作站的控制下保证顶空进样器上样品瓶的温度、压力、载气流量的恒定不变。

③ 可变因素多 静态顶空只决定顶空瓶样品的平衡时间和温度；动态顶空还需要确定捕集阱中的吸附剂的种类及其填充量。

④ 灵敏度高 动态顶空具有较高的灵敏度，因为动态顶空是通过惰性气体吹扫将样品中的欲测定物质几乎全部萃取出来并浓缩在吸附捕集阱中，然后再热解吸进行气相色谱测定，测定的检出限可达 10^{-12} 水平。

静态顶空和动态顶空的分类是由气体萃取的方式确定的。

静态顶空 在一个密闭的容器中，其中的样品与样品上方气体达到平衡，直接抽取样品上方气体进行分析测定的技术。

静态顶空分析由两步组成：第一步，将液体样品或者是固体样品放在一个密闭的玻璃样品瓶中并保持样品瓶中的样品上方留有一半以上的气体空间，在一恒定的温度下使两相（样品与样品上方的空间气体）达到平衡。第二步，样品瓶中的两相达到平衡之后，使用气密性注射器等份抽取样品瓶中顶空气体，直接注入到色谱注入口中，进行色谱分离和测定（如图 3-29 所示），此种方式是静态顶空。静态顶空是一种气体萃取方法，常常被认为是“一步气体萃取”。静态顶空作定性分析非常简便，但是进行定量测定比较繁杂，样品基体的干扰是一个必须考虑的问题。

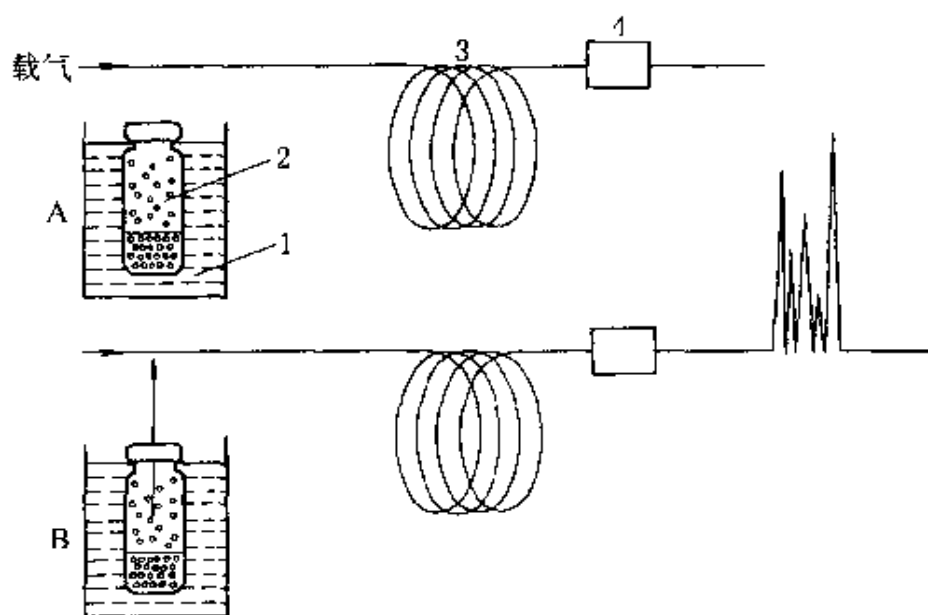


图 3-29 静态顶空原理示意图

A. 平衡；B. 进样

1—恒温水浴；2—样品瓶；3—气相色谱柱；4—检测器

动态顶空 使用吹扫气体连续地萃取样品，将一些组分吹出，然后通过冷冻浓缩技术或者使用吸附浓缩技术将这些组分浓缩，最后用加热的方法释放出这些组分，进行 GC 分析。动态顶空是一种

“连续气体萃取”方法，不必等到样品瓶中两相达到平衡和抽取等份的顶空样品进行测定。使用惰性气体连续地吹扫样品并将顶空气体输送出去，由于样品上方的气体不断地被除去，所以样品瓶中的两相不会达到平衡，这样，样品中挥发性物质就会完全地被吹扫出去。连续气体萃取通常与吸附捕集技术联用，组成吹扫/捕集系统，常用于水样品中挥发性物质的分离和浓缩。在吹扫/捕集系统中，使用的惰性气体叫“吹扫气体”，吹扫气体将样品中挥发性物质带出并输送到吸附捕集阱中，这时的挥发性物质被吸附阱捕集而浓缩，吹扫气体则流过捕集阱。气体萃取完成后，通过加热吸附阱将挥发性物质热解吸出来并反吹到色谱中以进行测定（如图 3-30 所示），此方式也叫“动态顶空”或“吹扫/捕集”方法。

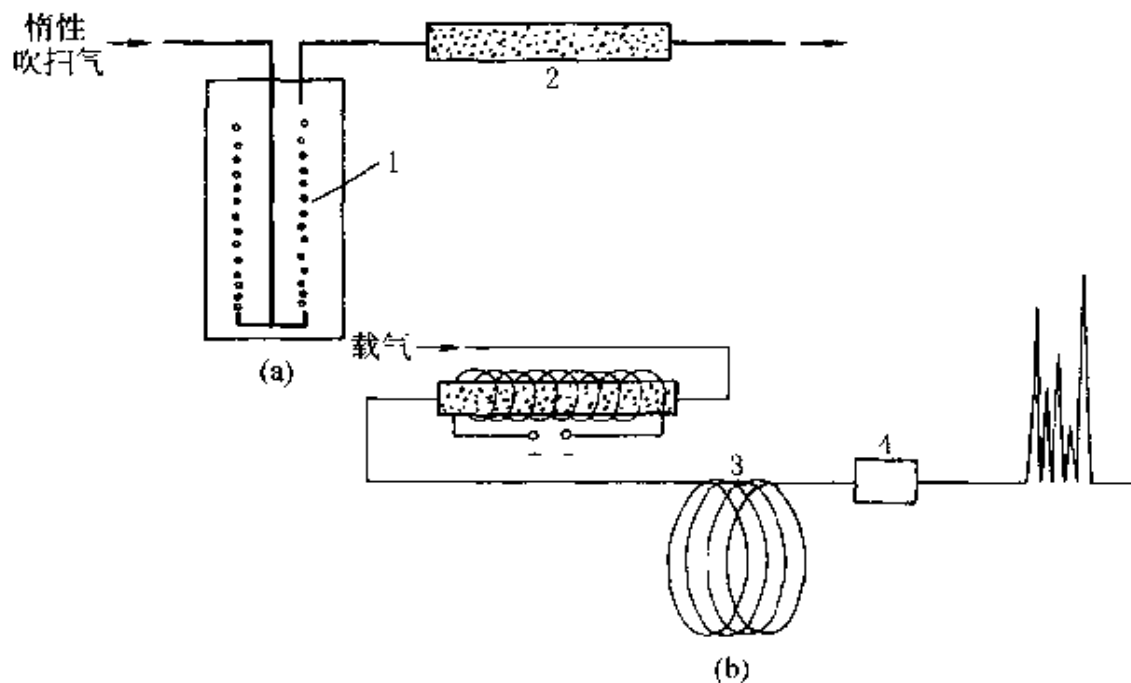


图 3-30 动态顶空（吹扫/捕集）原理示意图

(a) 样品吹扫，将挥发性化合物捕集在阱里；

(b) 从阱里解吸附，使挥发性组分进入气相色谱

1—样品瓶；2—阱；3—气相色谱柱；4—检测器

二、静态顶空技术

1. 静态顶空方法的进展

静态顶空分析技术比气相色谱技术出世要早，在 20 世纪 30 年

代时就有学者提出了通过分析液体上方蒸气的方法来测定水溶液中和尿中的乙醇的含量。在 1956~1958 年期间,某些学者研究了溶液的顶空分析问题^[26--28]。顶空采样技术与气相色谱联用方面的第一篇论文出现在 1958 年阿姆斯特丹的专题讨论会上,内容是关于连续监测高压发电站水中的氢气。1960 年有学者也使用顶空采样技术,气相色谱测定一密封容器中弹性材料样品上方气体中的氧气含量。据认为^[29],这是学者第一次使用“顶空”一词发表在论文中,也是第一次使用 1ml 医用注射器并刺破一密闭的容器抽取顶空气体样品进行色谱测定。自此之后,Beckman 仪器公司生产了专门用于采集样品容器内顶空样品中氧气含量的顶空采样器(Head Space Sampler)^[30],设计此系统与 Beckman 仪器公司的极谱法氧传感器联用,当然也可用于测定气体样品的气相色谱法或者分光光度法^[31]。

食品中挥发性有机物的分析测定是顶空技术应用的重要方面,1959 年就有学者使用气密性注射器直接抽取袋装的炸土豆片中哈喇味气体进行气相色谱分析测定^[32]。1962 年有学者发表了关于水果、蜂蜜等食品中某些有机物的静态顶空-气相色谱的分析测定方法^[33~35]。

静态顶空-气相色谱方法首先用于血液中乙醇的测定^[36,37]。1967 年,PE 公司生产了第一台用于气相色谱分析的自动顶空进样系统 F-40 型,主要用于法庭分析实验室中血液乙醇含量测定^[38,39]。此方法替代了传统的 Widmark 测定方法。此后,顶空技术逐步地应用于其他领域并成为气相色谱分析的重要样品处理技术之一。

2. 顶空系统中组分的分布

在顶空分析条件下,可以根据常规的热力学平衡(Henry 定律常数的相反数)或者根据系统中溶质的质量平衡定义系统中溶质的分布系数。所以,分布系数 K_i 就是浓缩相和气相中溶质平衡时的比值:

$$K_i = (W_{iL}/V_L)/(W_{iG}/V_G)$$

式中, W_{iL} 和 W_{iG} 是样品中组分 i 在浓缩相(L)和气相中(G)的质量;

V_L 和 V_G 是两相的体积。结合热力学公式中的分布系数, 忽略系统中由于液相的压缩和气相的非理想性引进的影响, 可推导出:

$$K_i = RT \frac{d_L}{\gamma_i P_i^0 M_L}$$

式中, P_i^0 是组分 i 的饱和蒸汽压; γ_i 是组分 i 的活性系数; d_L 是液相的密度; M_L 是液相的摩尔密度。

在定量顶空分析中, 必须计算顶空系统中液相和气相之间欲测定物质的分布。系统中的质量平衡可通过此系统中组分 i (W_i) 的总质量表达:

$$W_i = c_{iG}(K_i V_L + V_G)$$

式中, c_{iG} 是气相中组分 i 的平衡浓度, 可表达为比值 $W_{iG}:V_G$ 。

当分布系数的数值和体积为已知时, 可通过气相色谱测定出气相中组分 i 的平衡浓度 c_{iG} , 所以可以计算出系统中组分 i 的总量。

但是, 在实际样品分析测定中这些数据是未知的和难以测定的, 为了分析测定出顶空样品中欲测定物质的浓度, 通常使用两种模拟方法。第一种方法是使用一个参照系统, 此参照系统中与样品系统相比较在分析条件和欲测定组分组成及其含量上应当保持一致。那么, 在这两个系统中 ($K_i V_L + V_G$) 数值是一致的, 并且具有如下的关系:

$$\frac{W_i}{W_i^*} = \frac{c_{iG}}{c_{iG}^*}$$

式中, 带有星号标记的是参照系统中的变量。

此方法的缺点是必须保持参照系统和欲测定系统的分析测定条件恒定。因为参照系统中水相中组分组成是能够准确地制备的, 但是它不可能模拟到与未知的欲测定水样品中所有组分及其浓度水平保持准确和一致。第二种方法是假设将少量的欲测定物质 i 添加到样品 (样品系统中已经含有物质 i) 中不会引起系统的热力学性质发生改变, 那么, 比值 $V_L:V_G$ 也不会改变, 就可以测定出系统中 (W_i) 物质组分 i 的总量, 并测定出在添加物质 i 的前后气相中物质 i 的含量。这也叫做标准加入法: 在整个计算中排除了系统中

$(K_1 V_L + V_G)$ 的数值。

$$W_i = \frac{W_s}{\frac{c_{iG}}{c_{iL}} - 1} \omega_i$$

式中， W_s 是添加的标准物质 i 的质量； ω_i 是原始样品中物质 i 的质量，通常 ω_i 远远小于 W_s 。此方法可用于相反的情况，通过降低 c_{iG} 数值测定 ω_i 的数值，结果重复具有和分析气相中已知的样品。使用类似的方式进行计算。

3. 静态顶空中温度的影响

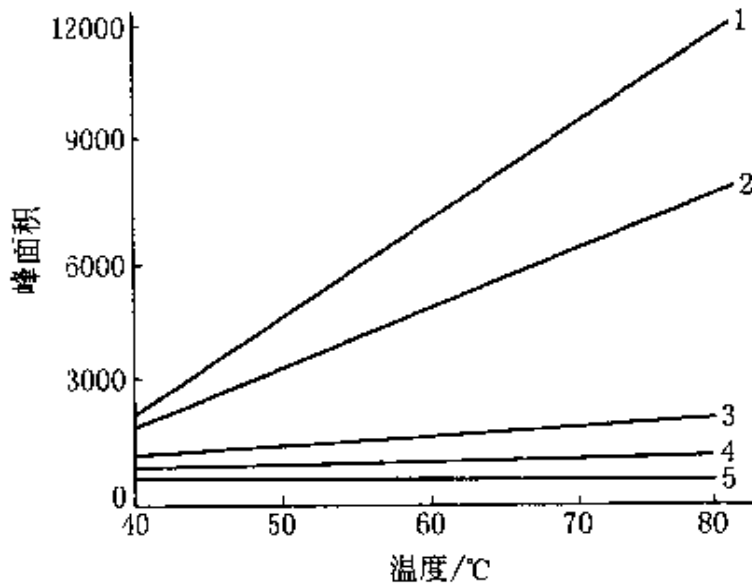


图 3-31 温度对顶空灵敏度的影响

1—乙醇；2—甲乙酮；3—甲苯；4—正己烷；5—四氯乙烯

如图 3-31 所示，提高样品温度不是对体系中所有的化合物都会产生灵敏度的增加的^[25]。当温度升高时，其中乙醇和甲乙酮的灵敏度增加的幅度较大，而甲苯、正己烷和四氯乙烯的灵敏度增加的幅度很小或者没有变化。因此，在选择顶空的萃取温度时应当注意以下问题：

① 升高顶空体系温度对某些样品可能是灵敏的，但是，样品中某些组分也可能会发生热分解或者被顶空瓶中的空气氧化。

② 顶空瓶中的蒸气压是样品中所有物质的分压之和。如果样

品是液体，那么溶剂的蒸气压决定了顶空瓶中的压力，而溶解的溶质的蒸气压（分压）是非常小，与溶剂的蒸气压相比可以忽略。特别是，如果溶剂的沸点比较低时，它在顶空瓶中的压力就更大。所以，在选择溶剂时应当优先考虑那些沸点较高的溶剂。

③ 如果顶空瓶中的蒸气压过大，会对分析仪器产生麻烦。例如，使用注射器抽取一个等份的样品时就会遇到困难，不会得到较好的重复性并会产生很大的测定误差。除此之外，顶空瓶中的蒸气压过大，可能会引起样品泄漏或者顶空瓶损坏。

4. 静态顶空中样品体积的影响

同一样品的体积增大，测定的灵敏度增加。但是，如果样品中的组成发生改变时，可能会对这一样品中的某些组分的灵敏度产生影响。如表 3-7 所示，5.0ml 体积的同一样品的测定结果表明，加入 2g 氯化钠的样品中二氧杂环己烷的测定灵敏度增高，而环己烷的灵敏度基本没有改变^[25]。

表 3-7 样品体积对顶空测定灵敏度的影响

样 品	色 谱 测 定 的 峰 面 积	
	环 己 烷	二氧杂环己烷
1.0ml 溶液	42882	71848
5.0ml 溶液	237137	72800
5.0ml 溶液 + 2gNaCl	240287	234312

5. 静态顶空分析的线性

在理论上，假设顶空气相色谱在测定的范围内欲测定物质的分布和活性是不变的，并且与这些物质的浓度无关。这样，顶空分析的线性与样品中欲测定物质的浓度和在顶空中所抽取等份样品中它们的浓度之间的线性有关。

在实际分析测定中，线性范围取决于欲测定物质在样品中的溶解性和活性。通常，使用顶空气相色谱分析的线性范围都在 0.1% ~ 1% 的浓度以下。使用 GC-FID 方法测定氯仿、三氯乙烯和四氯化碳时，可测定的最低浓度是千万分之一至千万分之五，而使

用 GC-ECD 方法测定时或者测定的样品体积增大时就会获得较大的线性范围，使测定下限的浓度更低。

在某些情况下，顶空气相色谱可测定的线性范围可扩展到较高的浓度。例如，分析乙醇溶液样品时可以将乙醇的测定线性测定范围扩展到 25% ~ 30% 的浓度。这也说明可以使用顶空气相色谱直接测定血液中或者葡萄酒中的乙醇含量。另一方面，在测定烈性酒（例如，白兰地、杜松子酒、伏特加酒和威士忌等）中的乙醇时，需要先将样品进行稀释之后再行测定。

使用顶空气相色谱方法测定已知的化合物样品，实际上是不能预测出它们的线性范围的，必须通过实际的测定之后得出。

6. 静态顶空分析用的样品瓶

在手动操作中，可以使用小的容器装填样品。早期的研究者曾使用实验室的锥形烧瓶作为样品瓶，使用血浆盖密封。今天，分析学家都使用标准化的硼硅玻璃制成的样品瓶，容积一般为 5 ~ 22ml，都有商品出售。自动顶空进样器使用的顶空瓶都是专用的，一般地不能用其他途径得到的样品瓶替换。

顶空分析要求顶空瓶的质量要足够好，瓶体积要准确恒定，瓶口及其边缘要平并且没有刮痕和沟槽，密封垫及其铝帽要有足够的密封性能。

顶空分析使用的样品瓶体积尺寸比较多，商品仪器通常都使用自己配套的专用尺寸。样品瓶体积的选择通常可依据分析样品的浓度范围、使用仪器的灵敏度和使用分离柱的柱容量来决定。例如，在测定印刷品中残存的有机溶剂时，一般要选择体积较大的顶空瓶，这样才能获得较多次的整分样品的分析结果，并保证了测定的代表性和精密度。另一方面，液体样品的顶空分析通常使用的样品瓶体积较小，样品量比较小可缩短平衡时间。顶空分析的灵敏度主要取决于样品瓶气相中欲测定物质的浓度，而不是样品的体积或瓶体积。顶空瓶中样品与样品上方的气体体积的比值（相比）决定了顶空分析的灵敏度。例如，一个 10ml 的样品瓶内装填 2.5ml 液体样品的顶空体系与一个 20ml 的样品瓶内装填 5ml 液体样品的顶空

体系具有同样的灵敏度。

一般地，使用填充柱气相色谱允许的进样量为 0.5 ~ 2ml，所以应当使用较大的顶空瓶；使用毛细管气相色谱允许的进样量为 25 ~ 250 μ l，使用较小的顶空瓶就足够了。

市售的顶空样品瓶已经足够干净，通常不需要清洗。在某些实验中需要对顶空瓶清洗的话，通常先使用清洁剂溶液清洗，再使用蒸馏水冲洗，然后放入烘箱中烘干。但应注意，清洗过程可能会给顶空瓶引进杂质。实际上，空白顶空瓶分析结果表明，杂质污染一般不是瓶内表面引进的，而可能是密封垫流失或者瓶内空气引起的。有研究表明，由于环境大气中含有卤代烃污染物充填了顶空瓶而导致了样品的污染。因此，在顶空瓶取样之前，应先使用高纯氮气吹扫样品瓶或者将顶空瓶存放在空气干净的室内保存。

顶空玻璃瓶内壁可能会对样品中某些物质产生吸附作用，这可以通过多次顶空萃取曲线的非线性的实验测定出来。通常，如果顶空瓶中的样品没有损失时，多次顶空萃取曲线应当具有很好的线性。顶空瓶是通过密封垫和压紧或旋紧的瓶盖来完成密封的。如果密封不好，就会引起样品泄漏而损失。顶空瓶内承受的压力是一个应当引起注意的重要问题。现代的自动顶空进样器可使顶空瓶加热超过 100 $^{\circ}$ C，所以必须防止顶空瓶内产生过压问题。因为这可能会引起玻璃瓶爆炸和泄漏，使操作者受伤和造成仪器的损坏。顶空瓶可以承受的压力通常在 10³kPa，在比较高的顶空瓶操作温度下应选择厚壁的顶空瓶，同时，操作者必须认真，仔细，不能失误。例如，在 80 $^{\circ}$ C 条件下的顶空瓶内水样品的蒸气压只有 47kPa，如果在 180 $^{\circ}$ C 条件下，瓶内的水蒸气压将达到 10³kPa，这对于顶空瓶是非常危险的。

顶空瓶使用的弹性密封垫有许多种，表 3-8 列出了其中的一部分^[25]。低价格的丁基橡胶密封垫的应用有限，因为它对非极性化合物具有吸附作用，使用的温度范围也较低。此外，它对乙醇这样的极性化合物也有作用。加氟丁基橡胶密封垫和加氟硅橡胶垫使用的较为普遍，它们的使用温度范围也较宽。加铝的硅橡胶垫具有很

好的惰性，但是使用的最高温度通常为 120℃。

表 3-8 顶空瓶密封垫的特性

密封垫类型	最高使用温度/℃	化学惰性	价 格
丁基橡胶垫	100	差	低
加氟丁基橡胶垫	100	良	中
加铝硅橡胶垫	120 ^① (200)	良	中
加氟硅橡胶垫	210	良	中
维通(Viton) ^② 橡胶垫	200	良	高
丁基橡胶塞	80	差	低

① 此限制是内部含有一薄层聚乙烯的加铝硅橡胶垫。

② Viton 是偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

在密封垫内部都会残存某些低沸点化合物，它们可能来自生产过程，也可能来自贮存或使用期间的吸附作用。在使用高灵敏度检测器时，密封垫中的这些化合物就会被测定出来，约为 10^{-12} 的浓度水平。所以，应当在顶空分析中同时测定密封垫的空白样品。为了避免和防止来自密封垫流失的污染，应当选择热稳定性好的密封垫，或者对这些密封垫进行预处理。预处理方法有：在一个玻璃容器中加热这些被污染的密封垫，同时使用惰性气体连续地进行吹扫，最好在最高的温度下吹扫几天；将污染的密封垫放在沸水中，使用惰性气体进行吹扫；将密封垫分散摊开，存放在一个清洁的环境中数周时间，直到其中的污染物自发地释放干净。

7. 静态顶空分析的平衡时间

顶空分析中，样品瓶中的两相必须达到平衡时才能进入气相色谱测定。两相之间达到平衡时所需要的时间取决于挥发性组分在两相之间的扩散速率。虽然有某些经验说明了某些样品达到平衡可能需要的的时间，但是样品两相达到平衡的时间是不能事先预测的。所以，对于一个未知的样品，需要对平衡时间进行实验研究：首先将这个样品制备成一系列的相同的顶空样品，在相同的条件下将它们恒温至不同的时间间隔，分别对不同时间间隔的顶空样品进行气相

色谱测定可得到恒温时间-峰面积测定结果，通过恒温时间-峰面积测定数据可绘制出它们的曲线图（如图 3-32 所示）。在恒温条件下，色谱测定的峰面积基本不变时的最短的时间间隔就是顶空分析这个样品的平衡时间。如果对顶空样品的恒温时间继续加长，超过了恒温时间，所色谱测定的峰面积基本不变。顶空分析的平衡时间可能会非常长，常常会超过色谱分析测定的时间。

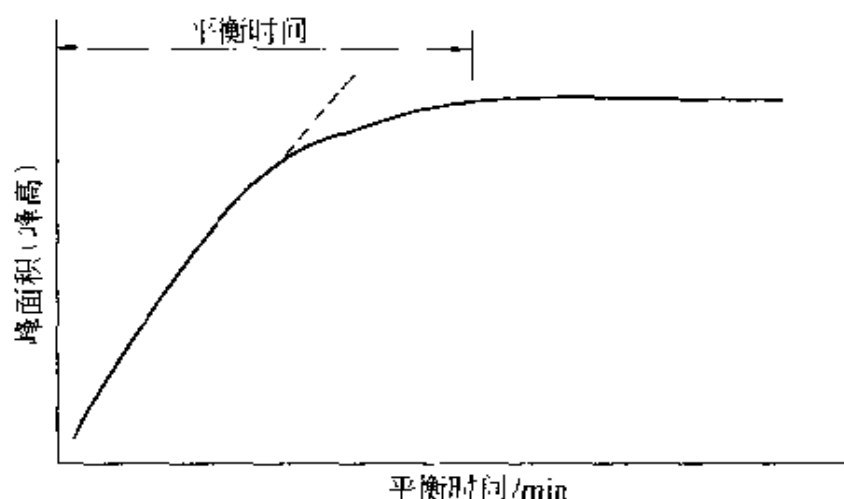


图 3-32 顶空分析中的恒温时间与峰面积的关系曲线

三、动态顶空（吹扫/捕集）技术

1. 方法简介

20 世纪 60 年代虽然出现了连续气体萃取技术（动态顶空分析），但是并没有被色谱分析人员认可^[40]。直到 20 世纪 70 年代，才有某些学者使用连续气体萃取技术分析呼吸气体中和尿液中的挥发性有机物^[41]。他们使用吹扫气体掠过液体样品表面，然后通过冷冻的方法将吹扫出来的挥发性有机物捕集。连续气体萃取技术的真正广泛应用是在 Tenax GC 色谱固定相的引进之后，1973 年有学者建议使用 Tenax GC 作为捕集阱的吸附阱，使用惰性气体直接吹扫液体样品并通过鼓泡方式将样品中挥发性有机物吹扫出来，然后经过吸附阱捕集阱浓缩，再通过热解吸进行气相色谱分析测定^[42]。吹扫/捕集-气相色谱分析方法的早期应用有挥发性尿代谢产物的分析测定、血浆中痕量挥发性有机物的分析测定、空气和水样中挥发

性有机物污染物分析测定等等。

应用气相色谱方法测定挥发性有机物时常常利用吹扫和捕集技术对样品进行预处理。在吹扫和捕集技术中，目前的主要改进是浓缩技术的应用，其已成为整个分析过程中关键所在。包括：可处理一系列样品能力的硬件和方法，可减少样品基体引进的干扰，可将浓缩的样品有效地输送到气相色谱仪器并进行分离和测定。目前的发展趋势是：吹扫和捕集技术的优化问题、如何确定样品的浓缩倍数、如何选择有效的捕集吸附剂、气相色谱进样的接口技术问题、如何选择分析测定用的分离柱等，上述的每一个问题都是非常重要的，成为此项技术应用所必须的。吹扫和捕集技术可减少运行的时间并且可与窄孔毛细管柱匹配使用，导致了此项技术在分析化学实验室中的进一步普及应用。

在环境有机化学中，应用吹扫和捕集技术分析挥发性有机物可能是应用最广泛的痕量分析方法。主要的原因就是它可用于各种样品中多种有机物的分析测定，迄今为止，它仍然是高灵敏度的分析方法之一。

吹扫和捕集方法可用于许多种样品基质分析，诸如：人血液中、消费商品中、原油生产过程近海废气中挥发性有机物的分析。此技术还可用于测定药品中残存溶剂，分析瓶装饮用水中有机物。此技术是水中主要污染物分析的最常用的方法。美国 EPA 合同实验室应用吹扫和捕集技术测定公共饮用中和各种环境样品中挥发性有机物。

吹扫和捕集方法在测定挥发性有机物方面简单、适用、易于普及推广，在早期的实验室中都有配备，这是它成为测定水中挥发性有机物的标准分析方法的立法原因之一。

吹扫/捕集技术主要可以分成三个阶段（三步）：第一步，将等份的样品注入到一个可密封的玻璃样品瓶中，通常注入的样品量为 5ml 就可以获得足够的测定灵敏度，如果想要获得更低的检出限可以注入 25ml 样品。使用高纯氦气或者氮气以一恒定的流量、温度和时间对样品进行吹扫，从样品基质中吹扫出来的挥发性物质被吹

扫气体输送到捕集阱中。捕集阱主要由吸附管和制冷剂组成，通常是在常温条件下进行捕集。吸附管内可填充一定量的吸附材料，例如 Tenax, Carbotrap, 活性炭等。吹扫气体通过捕集阱时，其中的挥发性物质被吸附管捕集浓缩，而吹扫气体流过吸附管并排空。第二步，在吹扫和捕集之后，通过快速加热吸附管将其中的挥发性物质热解吸出来并输送进入气相色谱分离柱中。此过程中要求加热速度快、热解吸温度应当足够高、热解吸的时间足够长、吹扫捕集阱的载气流速和流量应当适当，它们的综合效果应当使解吸的物质在柱前可形成一个窄的注射带（与注射器注入样品的状况一样）。此时，气相色谱开始对样品中挥发性物质进行分离和测定，通常使用的检测器是质谱（MS）、光离子化检测器（PID）或者电子捕获检测器（ECD）等。第三步，为了对下一个样品进行吹扫和捕集处理，捕集管需要进行清洗以排除由于样品可能有残存而引进测定误差。通常采用升高温度和高纯载气吹扫的方法对吸附捕集管进行清洗，载气的流动方向与热解吸时的流动方向相反。此步骤叫做“烘烤”，可在色谱测定样品的过程中同时进行。这三步可以通过图 3-33 表示^[43]。

过去，曾经是通过已有的、在严格的和一套完整的固定操作条件下应用标准分析方法和仪器设备获得可接受的分析测定结果。在 20 世纪 80 年代后期，大部分的环境实验室都遵守并执行这些标准方法。但是到了 20 世纪 90 年代，实验室已经在寻找任何可能的在较短的时间内完成更多工作的分析测定方法。

为了采用等效方法完成分析挥发性物质的测定工作，许多环境实验室对新的和已有的分析技术进行实验研究，这样就培养了健康的竞争机制，就会导致使用最有效的分析测试技术对挥发性物质进行测定。由此，为了完成今天的环境实验室工作，已经对已有的吹扫和捕集方法进行了许多改进。

通常，测定挥发性有机物的分析系统包括吹扫和捕集浓缩器、气相色谱仪器、分离柱和柱接口、一个检测器或一套检测器、数据处理系统等。

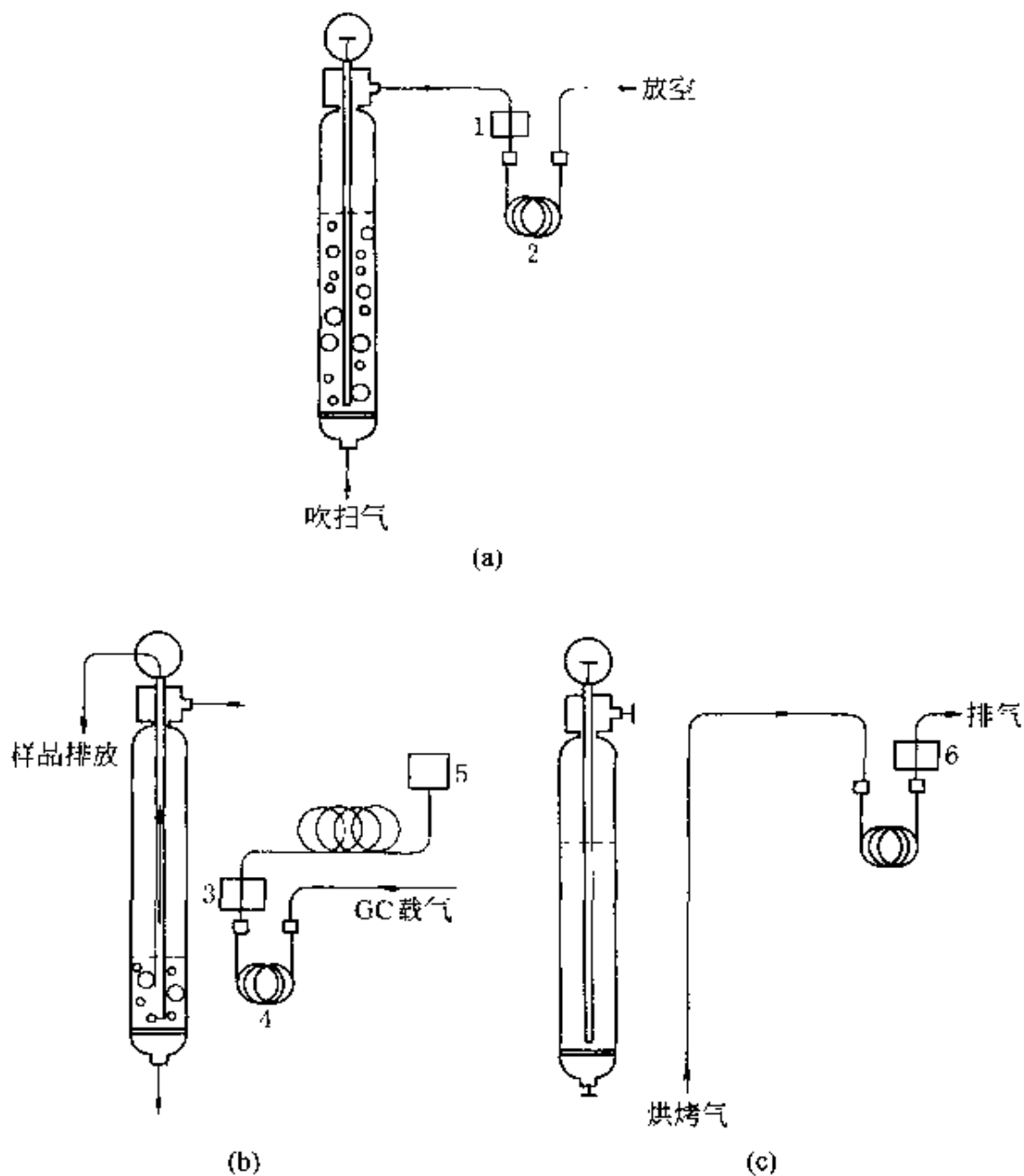


图 3-33 吹扫和捕集方法流程图示

(a) 吹扫（萃取）阶段；(b) 解吸（进样）阶段；(c) 烘烤清洗阶段

1—温除水系统；2—冷阱；3—冷除水系统；4—热阱；

5—解吸附器；6—热除水器

2. 吹扫/捕集浓缩器

最简单的吹扫/捕集浓缩器由填装样品的容器、捕集装置、连接管路和阀门等组成。有许多自制的吹扫/捕集装置在组成上都装

有必要的浓缩组件，但是在功能上，商品的样品浓缩器在测定的可靠性和重复性上具有较大的改善。使用吹扫/捕集方法对样品中挥发性物质进行气体萃取，欲测定物质的萃取效率可由下式计算出：

$$\text{萃取效率}(\%) = \frac{\text{通过吹扫和捕集获得的欲测定物质的峰面积}}{\text{通过直接进样获得的欲测定物质的峰面积}}$$

在恒定的萃取体积、样品体积和萃取温度条件下，应用 Henry 定律常数可以预测某一欲测定物质的萃取效率。大部分欲测定物质的萃取都服从一阶动力学，与氢键或者物理性质无关，诸如物质的沸点、水溶性等。吹扫/捕集的萃取效率计算的改变主要与两个因素相关：样品温度和萃取的总体积。萃取的总体积，或者在萃取状态下吹扫气体通过样品的总量可通过吹扫数据与吹扫流量计算得到。诸如，早期的吹扫/捕集方法使用的吹扫气体流量为 40ml/min，规定吹扫时间为 11min，那么，萃取的总体积就是 440ml。理论上，已经规定了这些流量是从样品基质中萃取挥发性物质（特别是极性小的物质）的最佳流量，也是在浓缩器中吸附阱捕集欲测定物质的最佳流量。在实际测定中，常常使用的最佳的吹扫流量是在一系列的标准样品中和在已知的条件下通过实验获得的，但是往往很少有人这样做。如果在样品中添加极性大的物质时，吹扫气体流量的作用会变得很明显。最近，在美国 EPA 的 GC-MS 方法 524.2 中，可测定的有机物从 60 种增加到 84 种。如图 3-34 所示，使用吹扫/捕集方法分析欲测定物质时，根据这些物质的状况基本可以分成四类^[43]。应当兼顾吹扫效率和捕集效率。难于吹扫的那些物质的萃取可以通过增加吹扫气体的总体积以改善吹扫效率。在恒定的流速下，可以通过增加吹扫气体的流量或者增加吹扫时间以获得较大的回收率。增加吹扫气体流量可以改善那些沸点在 35℃ 以下的气体分子的吹扫效率，但是，这些气体分子可能会因为吹扫气体流量的增加而通过捕集阱，捕集效率会降低。

在美国 EPA 方法 524.2（修订第三版）中，已经说明了吹扫流量和样品温度对饮用水中某些化合物萃取的作用。通常，吹扫时间超过了规定的 11min 时，大部分可吹扫化合物的回收率会降低，

这是因为吹扫气体超过了规定的 200~600ml 的总体积范围而使捕集管穿透所致。EPA 方法 524.2 (修订第四版) 中新添加了一些极性较大的物质, 与 EPA 方法 524.2 (修订第三版) 相比这些物质的回收率在吹扫气体超过了规定的 200~600ml 的总体积范围时可以获得明显的改善。因此, 需要综合考虑吹扫时间和流量的影响, 兼顾所有的可吹扫化合物的回收率。有关挥发性有机物在捕集管中的穿透体积可参照第二章中气体采样的注意事项和“附录”中吸附剂的穿透体积, 除此之外, 也可参照已发表的有关吹扫/捕集技术应用方面的研究论文。

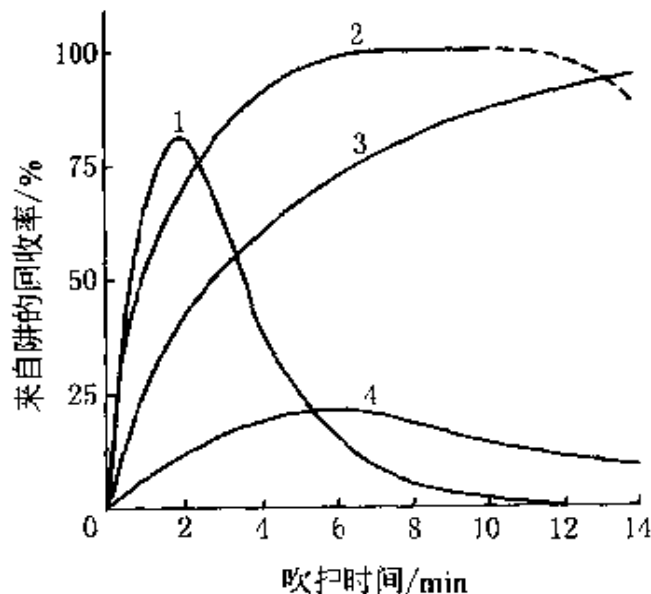


图 3-34 吹扫/捕集时吹扫时间与回收率的关系

1—难捕集；2—吹扫/捕集性能好；3—难吹扫；
4—难吹扫/捕集

在实验研究的吹扫/捕集分析过程中, 很少有关于样品温度对萃取过程影响方面的资料。在美国 EPA 对固体废弃物的分析方法 (SW-846 8000 系列) 中规定样品应当加热到 40℃, 这样可以改善像土壤、淤泥和固体废弃物等样品中挥发性物质的回收率。但是在过去, 对饮用水样品加热会导致更多的水蒸气进入浓缩器的捕集管中, 通过传输再进入到气相色谱中而引起检测器火焰熄火等问题。现在, 由于在吹扫/捕集技术中引入了除水系统, 样品经加热而增

加的水蒸气会完全被除去。当加热样品到 85℃ 时，吹扫气体引进到气相色谱中的水分低于 0.25 μ l。此外，实验室温度也会干扰吹扫/捕集过程，有研究指出实验室环境温度的波动可能会导致分析的相对标准偏差达到 50%。在 20 世纪 90 年代，引入了搅拌装置对土壤和其他的固体样品进行吹扫和捕集萃取。通过对固体样品的搅拌可以使样品更均匀一致，可提高挥发性物质的吹扫/捕集萃取效率。

3. 捕集过程

捕集效率与被测定的化合物和使用的吸附材料有关，诸如：化合物的蒸气压、吸附材料的比表面积、被测定化合物与吸附材料之间的作用等。通常在较低的温度下，吸附材料对化合物的吸附捕集效率会得到改善。为了减少和防止吸附管穿透，浓缩捕集阱的温度应当保持在 25℃ \pm 2℃，不能超过 30℃。在常温条件下捕集某些化合物时，有时需要冷却装置，例如 EPA 方法 SW-846 要求使用液氮或者液体二氧化碳制冷剂降低吸附阱的温度。由于使用了制冷装置，吹扫和捕集系统就变得复杂化，操作也会变得繁琐，分析费用也会增加。

在早期的吸附管内填充的吸附材料是等量的 Tenax、硅球和活性炭。Tenax 可吸附捕集常温是液体的化合物、硅球可吸附捕集常温是气体的化合物，活性炭可吸附捕集卤代烃（例如二氯二氟乙烷）。虽然现在已经出现了许多种吸附材料，但是由于上述的吸附材料具有很好的吸附捕集效率，目前一直在使用着。但是，样品中水蒸气对硅球和活性炭产生干扰非常明显，特别是使用气相色谱-质谱和色谱选择性检测器测定时引起的干扰很大。在吹扫/捕集分析过程，样品中的水与挥发性有机物一起被捕集并热解吸进入气相色谱，水会影响色谱的分离和测定。过量的水会引起分离柱柱效下降、导致检测器失灵、升高了测定的检出限、增加了维修的费用等。在 20 世纪 80 年代后期，在吹扫/捕集系统中使用疏水的吸附材料替代硅球和活性炭，诸如合成的碳分子筛。疏水的吸附材料在吹扫/捕集过程中只吸附很少的水，大部分的水都被排空，这样热

解吸时引入气相色谱中的少量水就达到了可接受的水平。在捕集系统中选择合适的吸附材料时，应当既考虑吸附剂的疏水性又考虑吸附剂的吸附能力。

4. 热解吸过程

与萃取过程一样。热解吸过程与吹扫气体流量和热解吸温度相关。解吸的目的是将样品瞬间地引进到分离柱中并且使样品在柱中集中形成“样品塞子”传输。当色谱中使用的是填充柱时，吹扫气体流量通常大于 30ml/min，可以将热解吸的样品从捕集阱中直接输送到分离柱中。当色谱中使用的是毛细管分离柱时，载气的流量通常只有 1~10ml/min，吹扫气体的流量通常是 30ml/min 以上，这就与毛细管气相色谱分析系统产生了载气流量的匹配问题。

增加捕集阱的加热速率可以改善与毛细管气相色谱分析系统的连接效果。使用管式炉直接加热吸附管可获得 800℃/min 的捕集阱升温速率。但是使用带加热套的加热方式很难获得较大的加热速率。捕集阱加热速率越快，从吸附管解吸出来的物质就越快，在一少量的载气中解吸出来的物质就越多。这种快速加热技术的结果使得解吸物质形成一个极窄的注射带进入分离柱中。捕集阱的快速加热技术减少了样品解吸的时间，减少了解吸样品输送到气相色谱的时间，其结果也减少了载气、水和二氧化碳在解吸过程中进入气相色谱中的量。因此，改善了色谱测定结果的峰形状，峰宽变窄，测定的灵敏度增加。

在美国 EPA 方法 624 和方法 8260 中，使用分流注入口的方式与吹扫/捕集装置连接的接口对样品中挥发性有机物进行预处理和分析测定。使用这种接口方式，增加载气的流量有助于欲测定物质在捕集阱中的解吸过程，并且可以在气相色谱的注入口分流并与毛细管分离柱和检测器的载气流量达到匹配。为了吹扫/捕集萃取更大体积的样品、降低色谱的检出限，通常使用的接口技术是在色谱注入口安装二次冷聚焦装置。由捕集阱中热解吸出来的样品经过二次冷聚焦装置时，欲测定物质被二次浓缩而载气通过，然后，再热解吸出它们直接进入毛细管分离柱和检测器进行分析测定。二次冷

聚焦解决了吹扫/捕集技术与毛细管气相色谱的直接连接问题，可获得很好的分析测定结果，但是，这也增加了装置及其操作的复杂性、需要较多的液氮并增加了分析测定费用。此外，目前多采用吹扫/微捕集技术与毛细管气相色谱联用分析测定低浓度水平的挥发性有机物。由于采用微捕集技术。使处理的样品减少，样品中水和其他的干扰物质的影响也减少，捕集阱经热解吸出来的样品也减少，从而可以将吹扫/捕集系统直接与毛细管气相色谱在线联用。

5. 烘烤清洗

捕集阱中的吸附剂对挥发性有机物具有可逆的吸附作用，因此，可通过吸附和热解吸的过程重复使用浓缩器中的吸附管。为了将热解吸后的吸附管中可能残存的物质清除出去，在色谱进行热解吸物质的分离和测定的期间内，对解吸后的吸附管再一次加热清洗，以便使吸附管准备好进行下一次的吹扫/捕集萃取，此过程叫做“烘烤清洗”。烘烤清洗过程与热解吸物质的色谱分析测定过程可以同时进行，这样可以减少吹扫/捕集萃取与色谱测定的时间，提高样品的处理和分析测定效率。烘烤清洗时的载气流动方向多采用与热解吸时载气流动的方向相反，一般烘烤时间为5min以上；如果烘烤时采用载气的流动方向与热解吸时载气流动的方向相同，那么就需要在较高的温度下烘烤较长的时间。烘烤时间的长短视吸附管内吸附材料的性质及其填充量、吸附材料被玷污的程度（管内残存物质的种类和数量）等，烘烤清洗结果可通过在线色谱监测出来。

选择一种高效的吸附材料非常重要，要求它既具有较大的吸附容量又具有较高的热解吸效率。但是，这样的吸附材料不容易做到。可通过减少吸附剂的填充量和减少处理的样品量，并且使用高灵敏度的检测器来有效地完成低浓度样品的吹扫/捕集萃取。吹扫/微捕集萃取就是其中的有效技术之一。

6. 吹扫/捕集方法的改进技术

吹扫/捕集系统中浓缩器所使用的材料是近年来最重大的改进。在装置内样品流经的路径上，若欲测定物质具有反应活性大或者具

有在管壁内表面易于冷凝的特点，就会使样品在处理过程中有损失或转化成其他物质而使分析测定结果产生误差。许多研究结果表明：在 80℃ 时，不锈钢材料对卤代烃具有反应活性；聚四氟乙烯材料具有很好的温度特性和非常好的分析惰性，但是小分子的卤代烃（例如二氯甲烷）对聚四氟乙烯具有渗透性；高纯镍管已经被证明是一种惰性好的材料，但是它只能被限制在某些部分使用，因为它不能暴露在高于 100℃ 时和水共存的情况下使用。在镍材料表面上的水经高温可以产生活化点，会对溴化物产生明显的影响。

弹性硅材料制成的管线具有很好的去活性，但它的脆性较大。如果将它内衬在不锈钢管中使用就成为吹扫和捕集技术中最好的材料，具有很好的去活性、耐用性、热稳定性等特点。所以，样品不会在这样的管内壁产生残存面损失。有研究结果表明，早期的吹扫/捕集系统中的浓缩器不能从样品中回收 20×10^{-12} 浓度的物质，但是现在使用新材料制成的浓缩器在吹扫/捕集萃取 200×10^{-12} 浓度的物质时，测定时回收率高于 99%。

在吹扫/捕集分析中，由于使用气相色谱-质谱方法越来越普遍，对萃取过程的除水要求也越来越高。除水技术主要有渗透和冷凝两种过程。渗透对样品中的水和极性物质的去除是非常有效的。但是，现在使用吹扫和捕集技术要求测定样品中许多极性物质，诸如酮化合物，因此就不能使用渗透方法除水。冷凝是目前普遍使用的除水技术，它不会影响极性化合物的回收。1988 年以来，在吹扫/捕集中使用简单的风扇和电冷却方法除去样品处理过程中的水分。除水的结果可以使捕集吸附时的水含量只有 $0.063 \mu\text{l}/\text{min}$ 。图 3-35 是使用冷凝方法进行除水的结果^[43]。由于在萃取过程中水分的进一步降低，使得气相色谱-质谱分析条件得到改善，可获得更好的测定结果。

在吹扫/捕集过程中，样品发泡现象是最让分析人员头痛的事。通常，样品发泡现象会污染吹扫/捕集系统。使用抗发泡剂可以抑制样品发泡，但是它可能会改变样品基体的性质，使分析结果产生未知的误差而不能接受。将惰性的玻璃微球充填在吹扫气体通道

中，可以起一种预防发泡的阻碍作用。使用泡沫过滤器不仅不能防止发泡，而且容易引进测定误差，是一种不能接受的方法。

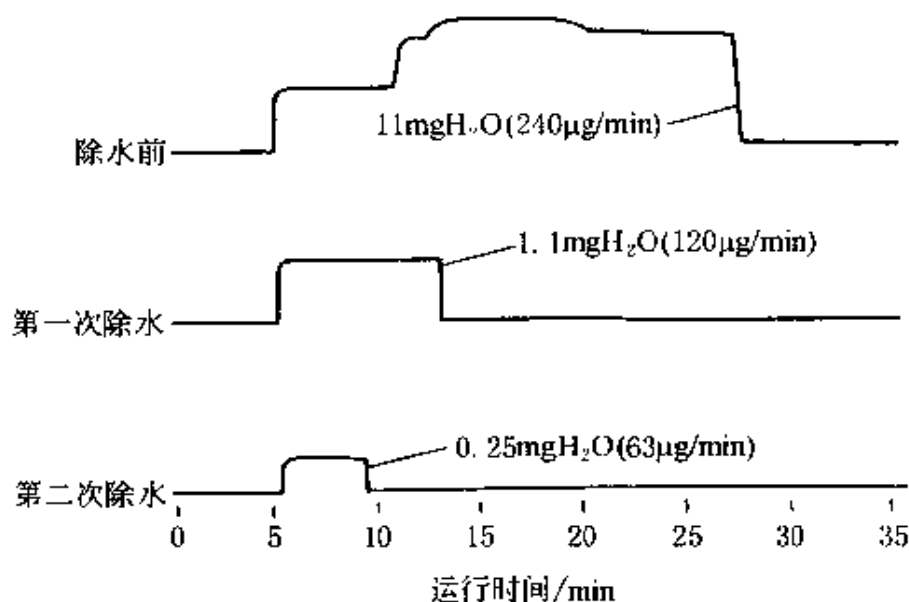


图 3-35 除水系统对样品输送过程的作用

EPA 方法 524.2 条件；10ml/min 氮载气
(0.53mmi. d.)；TCD 对水空白的响应值

7. 分离柱和吹扫/捕集之间接口技术的进展

将热解吸出来的欲测定物质全部输送到色谱分离柱中的过程与样品的吹扫-捕集过程一样重要。这一个过程通常称作吹扫-捕集装置与气相色谱仪器之间的接口技术。早期的接口只是一段很短的填充柱。因为浓缩器中的吸附管与此接口在管直径尺寸、吹扫气体的流量上都是一致的，其长度约为 5cm 的不锈钢管并且外衬加热套，直接与色谱的注入口垂直连接。在吸附管解吸过程中，欲测定物质通过注入口上方的接口直接进入分离柱。此种接口与填充柱连接具有许多操作的灵活性，既具有简单的安装操作特点，又可以使用注射器进行非吹扫-捕集萃取的直接进样方式，并且一旦出现故障即可方便地进行检查维修。但是，如果与毛细管气相色谱仪器连接时，使用这样的接口是不合适的。因为毛细管分离柱使用较低的载气流量（1~10ml/min），热解吸出来的欲测定物质就会在注入口内形成较长时间的停留并直接暴露在热金属表面的不利的环境中。

由于在较低的毛细管流量下，欲测定物质缓慢地通过样品传输管路进入毛细管分离柱，形成了较长的峰带致使毛细管柱的分辨变差。

比较成功和适用的吹扫-捕集与大孔毛细管柱的连接方式是将一个死体积较小的专用接口装置安装在已有的气相色谱注入体内，或者是一个专门设计的与气相色谱注入口类似的吹扫-捕集注入口。后者是一个带有加热器的独立单元并具有样品浓缩功能。这两种接口内部都有一个体积最小化的和去活性的玻璃管或弹性石英管，这样可以与内径0.53mm毛细管柱直接连接并有利于低流量输送热解吸的样品。上述两种接口都可以很方便地安装在通用的气相色谱仪器或者气相色谱-质谱仪器上。

在吹扫-捕集技术与气相色谱-质谱仪器的联用中，如果离子源前部带有喷射分离器，那么它们之间的接口就比较容易匹配。因为喷射分离器可适应较宽范围的样品流量，热解吸样品流经喷射分离器时实际上又经历了一次样品浓缩和聚集。但是，目前生产的台式气相色谱-质谱仪器大都没有喷射分离器，分离柱直接插入到离子源内，所以，样品进入毛细管分离柱后也直接进入质谱的离子源内。

如果气相色谱的载气流量低于5ml/min，那么使用低温冷阱对热解吸样品进行二次冷聚焦是非常必要的。冷聚焦注入口接口通常使用压缩泵将液氮直接输送到聚焦毛细管外壁上的区域，可使温度降低到-160℃。聚焦毛细管通常是一根去活性的弹性石英毛细管空心柱，直接与常用的气相色谱仪器或者气相色谱-质谱仪器的注入口连接。当热解吸样品流经冷聚焦接口时，欲测定物质被全部地二次浓缩而载气直接通过接口，完成浓缩后停止输送液氮并快速升高（1000℃/min）接口的温度将浓缩的物质解吸出来直接进入色谱的毛细管分离柱。因为浓缩的样品全部被集中地注入到分析柱中并在柱头内形成一段紧凑的“样品塞”，所以这种接口是目前分析低浓度挥发性有机物最有效的技术之一。当然，如果样品中欲测定物质的浓度分布很宽，诸如在5ml 0.5~200ng/L样品中，那么，毛细管分离柱就会由于样品量过大而超载并使检测器达到饱和，使

分析测定结果变差。

图 3-36 是一种由吹扫-捕集分析直接与气相色谱仪器连接流路的简单图示^[43]。恒定流量的载气流经带有样品浓缩器的六通阀，此气体将热解吸的样品从捕集管中吹扫出来经过加热的输送管路到达死体积小接口并直接进入色谱的毛细管分流注入口。使用 0.25mm 内径的毛细管分离柱和 0.5~1.5ml/min 流量的载气流，如果注入口出现残存物可通过分流出口将它们清洗和排除。这种接口装置具有许多优点：可与内径为 0.18mm 的毛细管柱匹配使用，并且可将吸附管流出的较大流量的欲测定物质经接口减少到最佳的色谱分离要求的流量。通过调节载气流量或者分流比，使接口达到最佳的状态以适应色谱分析高水平或低水平的样品。特别是，此装置不使用二次冷聚焦即可完成挥发性物质的分析测定。由于接口装置保留了注射器进样的功能，分流注射接口可在同一根毛细管柱上同时完成样品中挥发性和半挥发性物质的分析测定工作。

综上所述，吹扫/捕集技术虽然是一种成熟的技术，但是随着科学和技术的进步，它也在不断地更新。吹扫/捕集技术是一种普及型的，可应用于多种样品形态的，重复性好和灵敏度高的无溶剂萃取技术。但是，吹扫/捕集技术在定量测定方面，是一件比较耗时和费力的工作。总之，吹扫/捕集技术与色谱联用是一种广泛使用的可靠和有效的分析测定技术。

四、顶空/气相色谱测定方法作为标准方法的使用情况

目前，顶空/气相色谱分析方法已经广泛地应用于各种实验室作为标准方法测定环境样品中各种有毒污染物。前边涉及的测定血液中乙醇的顶空方法就是许多国家规定的标准测定方法。现在就美国、德国和日本三个国家中将顶空/气相色谱方法作为标准方法的使用情况作一个简要介绍。

在美国，EPA 发布了许多测定方法涉及静态顶空和动态顶空技术。诸如：使用静态顶空/气相色谱方法测定废水中和 PVC 树脂中的氯乙烯、污泥中和乳胶中的氯乙烯；美国联邦食品和药品管理局也接受了静态顶空/气相色谱方法测定植物油、合成食品、醋等

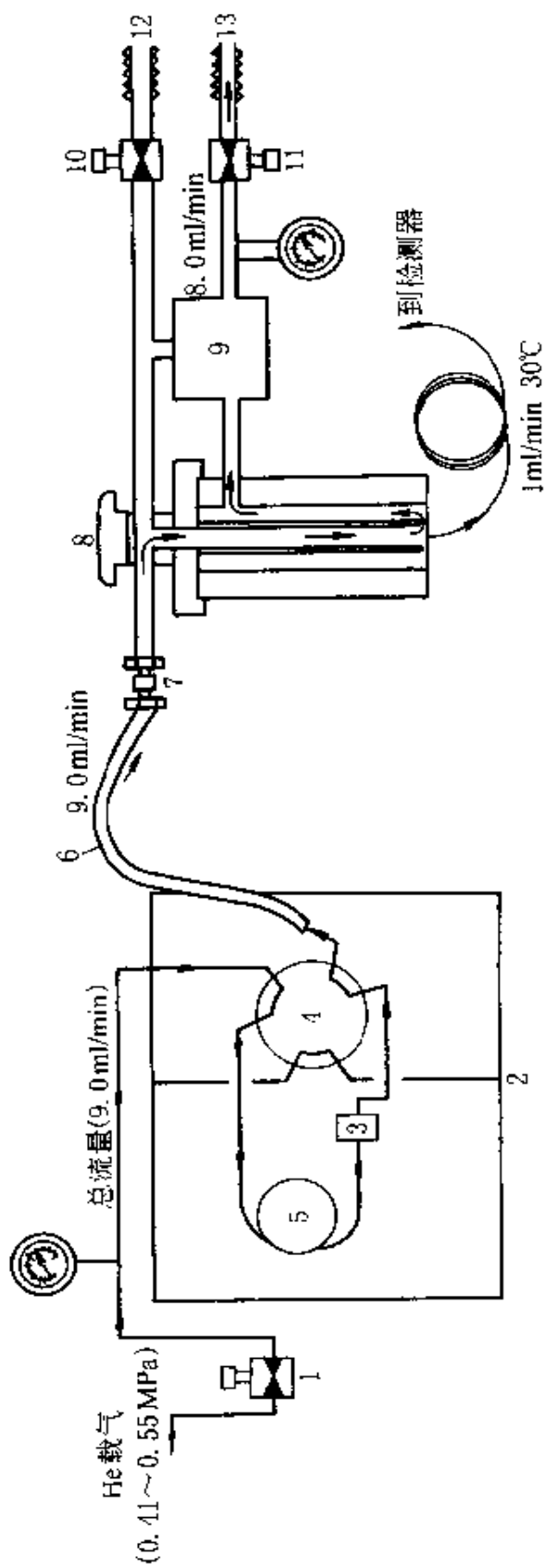


图 3-36 毛细管分流注入入口接口示意图

- 1—总流量控制器；2—样品浓缩器；3—水控系统；4—阀；
 5—阱（180℃）；6—加热传输管路；7—低死体积连接器；
 8—毛细管入口；9—吹扫控制器；10—隔膜吹扫控制器；
 11—柱头压控制器；12—吹扫出口；13—分流出口

样品中的氯乙烯；美国药典中也提议使用静态顶空/气相色谱方法测定药品中挥发性有机物杂质。

美国材料测试学会 (ASTM) 也有许多标准方法涉及到静态顶空/气相色谱方法。诸如：1972 年就规定了静态顶空/气相色谱方法测定塑性包装材料 (玻璃纸和聚乙烯薄膜) 中的残存溶剂。

在德国，国家工业标准 (DIN) 和德国工程师协会 (VDI) 规定使用静态顶空/气相色谱方法标准测定水、废水和泥浆中的苯及其衍生物、挥发性卤代烃；测定环境大气中的氯乙烯和 1,3-丁二烯等污染物；土壤中的卤代烃等等。食品接受和包装工业联合委员会也规定使用静态顶空/气相色谱方法分析测定包装薄膜材料中的残存溶剂。

德国有一个涉及对人体产生危害作用的工业材料官方调查委员会，它的一个分会周期地发布标准分析测定方法。目前列出的有静态顶空/气相色谱方法用于测定血浆中各种挥发性有机物，诸如：丙酮、苯和烷基苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,1-和 1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、2-溴-2-氯-1,1,1-三氟乙烷、1,4-二氧六环、2-己醇、异丙基苯、二硫化碳、苯乙烯和有机溶剂等。还有尿液中丙酮和有机溶剂，血液中 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷等方法。

在 1979 年 10 月 26 日，前西德联邦卫生部发布的规范中关于食品中和 PVC 产品中可允许的最大的氯乙烯单体浓度测定的指定方法是静态顶空/气相色谱分析方法。在 1980 年 7 月 8 日，欧洲委员会标准 (CEN) 也发布了一个类似的标准，此标准中规定了聚合材料中有毒单体的分析样品制备方法就是静态顶空，可用于测定丙烯腈、1,1-二氯乙烯、乙酸乙烯酯等。

在日本，1992~1994 期间发布了三个标准方法用于测定饮用水和排污水中痕量挥发性有机污染物。这些标准分析方法使用静态顶空或者动态顶空与气相色谱或者气相色谱/质谱联用技术对样品中各种组分进行定性和定量测定。

总之，顶空技术与色谱联用作为一种广泛使用的可靠和有效的

分析测定技术，已成为很多国家及组织的标准方法。

第五节 膜分离

一、膜分离技术在色谱领域中的进展

膜分离是近年来新发展起来的可用于分析化学领域中的新技术之一。自 1963 年 G.Hock 和 B.Kok 首先报告了在光合成气体的研究中采用膜与质谱结合测定了水样品中的溶解气体之后^[44]，在 20 世纪 70 年代又有学者将膜分离技术应用到气相色谱与质谱的接口^[45]。20 世纪 80 年代以来，相继涌现了膜引进质谱 (membrane introduction mass spectrometry)，膜-气相色谱/质谱 (membrane GC/MS)，膜-微捕集/质谱 (membrane-microtrap/MS)，膜萃取-气相色谱 (membrane extraction-GC) 等技术和分析方法^[46~50]。膜在挥发性有机物的分离和在 GC 和 MS 分析样品制备中的应用研究越来越多，发展也越来越快。至今，应用膜分离技术或者膜与其他分离技术的联用已经成功地完成了许多种类样品的基体分离和浓缩，包括各种气体和蒸气样品、多水和液体样品、某些固体样品等等。膜分离技术不但可以进行挥发性物质的分离和浓缩，而且可以进行半挥发性的或者不挥发性的物质的分离和浓缩。目前，已经在样品分析仪器的市场上出现了多种形式的膜分离技术的产品，诸如：膜直接引进装置、膜萃取-微捕集串联装置、膜-质谱联用仪器等等^[51~54]。由于膜分离技术具有装置结构简单、操作程序方便、无需有机溶剂处理、可与各种分析仪器直接连接，易于实现自动化操作和在线在场操作等，所以膜分离技术的应用涉及了分析领域中几乎所有的方面，并且取得了引人注目的结果。诸如：环境保护监测、生物分析、材料性能测定、工业卫生调查和评价、食品品质分析、医疗诊断、化妆品和香料组成分析、商品质量检验等行业。当然，膜分离技术与其他分离技术一样，存在着某些不足，诸如：膜的强度较差、使用寿命较短、易于受到玷污而影响分离效率等等。尽管如此，膜分离技术与现代分析仪器的结合仍然可以完成大量的分析测试工作，成为当代最具竞争力的 GC 或 MS 分析样品制

备方法和技术之一。

迄今为止，由聚二甲基硅氧烷制成的膜材料用于各种样品中挥发性有机物的分离和浓缩是最成功的。聚二甲基硅氧烷膜分离模块装置与质谱、气相色谱、气相色谱-质谱联用可测定的挥发性有机物见表 3-9 所示^[55-57]。

表 3-9 甲基硅氧膜可分离和浓缩的挥发性有机物

化合物类别	化 合 物
烃和芳香烃	苯、环己烷、甲苯、二甲苯、甲乙苯、乙烯基苯、三甲苯、丙基苯、异丙苯、甲丙基苯、丙烯基苯、丁基苯、乙丙基苯、萘、甲基萘、联苯等
氯代烃	氯乙烯、表氯醇、二氯乙烯、氯仿、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二氯苯、三氯苯、乙基氯苯、四氯化碳等
含氮有机物	N-乙基、3-甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、氨基四氢化萘、甲基苯胺、苯胺、硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯、甲基硝基苯酚等
羰基化合物	丙酮、2-丁酮、3-戊酮、二叔丁基酮、苯甲酮、甲基环丙基甲酮等
醇和酚	2-甲基己醇、2-丁氧基乙醇、叔丁基苯酚、乙基环己醇、苯酚、甲酚等
杂环,醚和酯	乙酸异丁基酯、甲基苯甲醚、丙烯酸丁酯、四氢呋喃、甲基-乙基-二氧戊环、二甲氧基苯、二苯醚、间苯二甲酸二甲酯、苯甲酸甲酯等

在 20 世纪 90 年代，已经出现了膜引进质谱技术产品，其中的膜分离模块取代了气相色谱部分，并直接与质谱的离子源连接^[51-54]。这样的结构在测定空气中挥发性有机污染物时具有简便、灵敏、低成本、几乎是实时测定等特点。可以直接从未做任何预处理的样品中连续地进行在线测定。

二、色谱分析中的膜过程和模块结构

近年来，由于制膜工艺和技术的提高，各种性能优异的新型膜材料不断推出，加速了膜分离与现代化工过程、生物过程、环境工程、环境分析样品制备过程等许多领域的结合，得到了广泛的应用并取得了许多令人瞩目的进展，展示了膜分离技术明显的和潜在的应用价值。目前，膜分离技术与气相色谱、质谱、液相色谱、流动

注射分析等现代分析仪器的联用，与顶空、吸附、低温和微捕集等分离技术的联用，成为当前各种分析样品制备的主导的和热点的应用研究领域。所采用的膜分离主体形状有平（面）板的、中空（管状）纤维的或者涂敷在柱状的表面上的等。由膜组成的膜分离模块结构很简单，如图 3-37～图 3-41 所示^[58~61]。可以将膜分离模块直接做成直插式的探头，即与质谱的直接进样杆一样的形式；也可以做成夹状的或者套管状的，通过喷射分离器直接与质谱仪器连接或者直接与色谱仪器的注入口连接；也可以与吸附浓缩技术联用在线地连接到色谱或者质谱仪器系统中，或者与顶空技术联用离线地进行色谱进样分析测定。膜分离技术与流动注入分析联用多采用在线的测定方式，直接应用于现场和过程分析中。

采用聚甲基硅氧烷膜材料分离气体或蒸气分子的传输机制是溶解-扩散过程。样品中有机物分子通过膜进行分离通常需要经过如下 5 个步骤：

- ① 样品中的有机物分子通过扩散到达膜介质的一侧表面；
- ② 有机物分子被溶解并进入膜中；
- ③ 在膜中，被溶解的有机物分子形成浓度梯度并扩散通过膜；
- ④ 在膜的另一侧表面，有机物分子解吸成为蒸气；
- ⑤ 有机物蒸气分子渗透并脱离膜介质表面。

根据 Fick 扩散定律通过实验得到的有机物分子通过膜的扩散量，如图 3-37 及下式所示。

$$I_{\infty} = ADS(P_s/I)$$

式中 I_{∞} ——被测物质通过膜的速度，mol/s；

D ——被测物质的扩散常数， cm^2/s ；

S ——被测物质在膜中溶解常数， $\text{mol}/\text{Pa}\cdot\text{cm}^3$ ；

P_s ——被测物质的蒸气压，Pa；

I ——膜厚度，cm。

在气体和蒸气的分析检测中使用膜分离模块装置与色谱或质谱联用的分析技术的论文很多，在膜引进质谱中，膜的一侧直接暴露于质谱仪器的真空离子源中，膜的另一侧暴露在气体样品中，气体

中的有机物分子通过膜扩散到离子源。板状膜在早期的膜分离模块装置中应用较多，如图 3-38 所示，由板状膜分离模块与流动注射分析联用可在线测定各种现场样品中或者化工过程中的流体中挥发性有机物的组成及其含量。后来经实验研究表明，管状膜或者中空纤维膜具有更好的几何形状，在单位体积中的表面积较大，目前大多数的膜分离模块装置中都采用这种形状的膜材料。如图 3-39 所示，由中空纤维膜

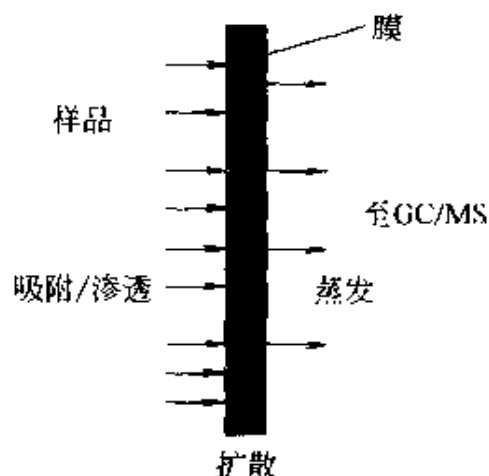


图 3-37 膜过程分离样品中挥发性有机物的机制

分离模块直接与质谱的分子喷射分离器连接。在进行样品分析时，样品经过膜和分离器两级分离既消除了样品基体的干扰又消除了分析仪器中大流量载气的干扰。这种方式可允许进行较大体积样品的直接分析测定。图 3-40 是将膜分离模块直接做成直插式的探头结构，膜直接进入质谱的离子源。样品连续地通过膜分离模块，而其中的欲测定物质分子通过溶解-扩散从膜的一侧到达另一侧，直接蒸发到质谱离子源内。这种结构的膜分离模块与离子阱质谱联用能检测气体样品中 10^{-12} 浓度水平的甲苯，四氯甲烷，三氯乙烷和苯等有机物。图 3-41 也是中空纤维膜用于分离蒸气样品中挥发性有

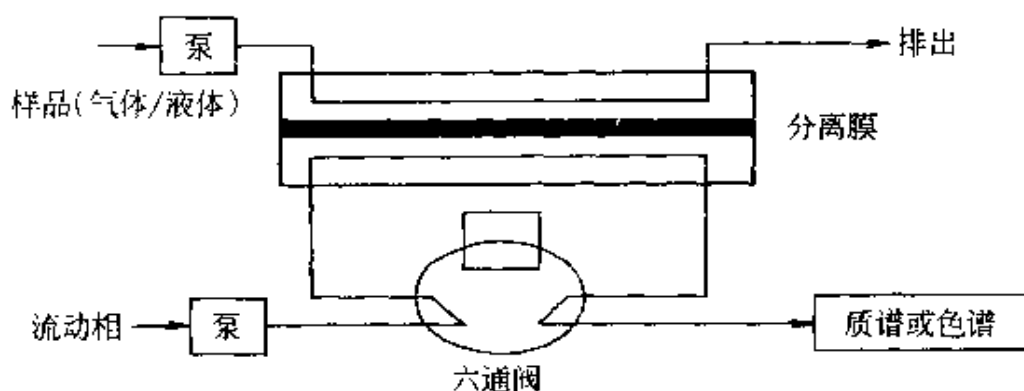


图 3-38 平面膜与流动注入分析在线联用结构图

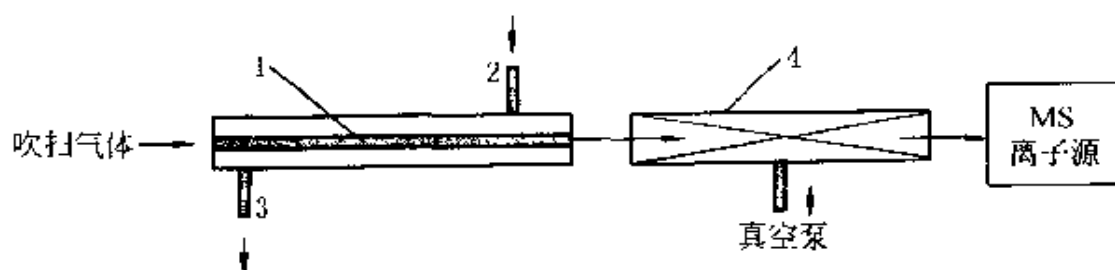


图 3-39 膜-喷射分离器-质谱结构简图

1—中空纤维膜；2—样品入口；3—样品出口；4—喷射分离器

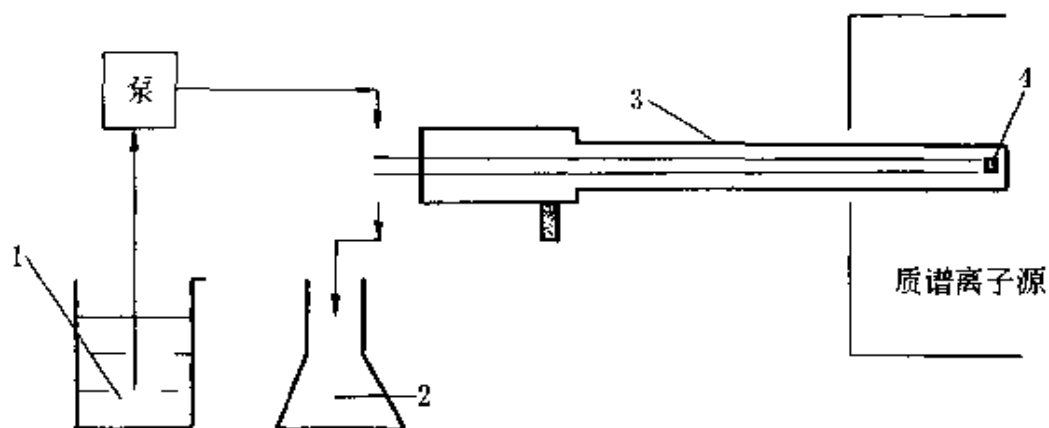


图 3-40 膜引进装置（直插式）结构图

1—样品；2—废液；3—探头；4—膜

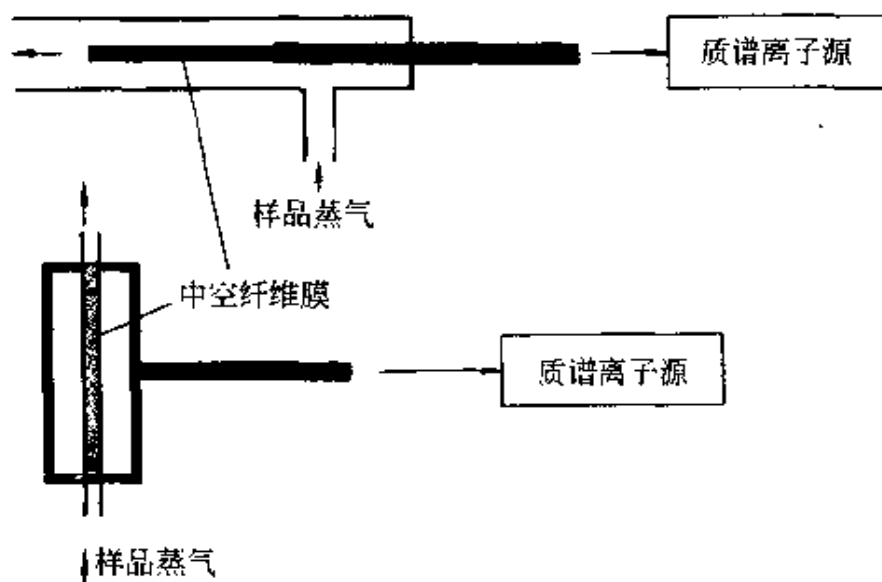


图 3-41 中空纤维膜与质谱仪器联机结构图

机物的两种模块结构，它们可直接与质谱或者色谱联用。

膜引进质谱系统由于存在质谱的真空系统，使得膜萃取效率更高，而膜萃取与气相色谱系统联用时，需要在膜的一侧提供载气流而膜的另一侧是样品气体流。有许多学者把膜萃取模块串联在 GC-FID 系统上，对气体样品中的挥发性有机物进行了连续检测。样品气体直接通过中空纤维管排出管外，其中的挥发性有机物则通过中空纤维膜渗透到膜的另一侧而被色谱的载气逆流带走，然后在色谱分离柱前的微捕集系统浓缩后，再由每隔 2~4min 的脉冲电流加热而解吸，每一次解吸产物都会在色谱图上产生一组峰。此结构的装置同样可应用到水样品中挥发性有机物的连续监测。图 3-42 是平膜装置与质谱联机的结构^[62]，与中空纤维膜-喷射分离器-质谱结构的作用类似。

图 3-43 所示^[63]，是采用中空纤维膜制成的膜萃取模块装置，它与微捕集技术串联可用于水或者多水样品中挥发性有机物的直接分离和浓缩。膜萃取和微捕集串联/质谱或气相色谱的分析方法和技术具有处理过程简便、规范、快速、准确等特点。可直接应用于 1~2ml 水样中或者 2~50mg 多水样品中挥发性有机物的测定。实验结果表明，在测定环境多水和水样品中苯、甲苯、二甲苯、氯苯、1,2-二氯苯和 1,2,4-三氯苯时回收率为 80%~102%，相对标准偏差 (*RSD*) 为 0.95%~11.6%，测定的线性范围为 1~200ng，线性相关系数 0.955~1.00，空气样品和水样品的最低检出限分别为 0.01~0.005mg/m³ 和 0.5~1mg/L，每个样品的全分析（从样品采集、膜分离、微捕集/热解吸、仪器测定及其结果处理等）所用时间为 0.5~15min。膜萃取-微捕集/气相色谱-质谱方法可测定快餐盒、无铅汽油等材料中苯系污染物^[64,65]；可测定地表雨水、排污水和饮用水等样品中挥发性有机污染物^[63]；可测定橘子、苹果、蒜、姜、葱、白酒、葡萄酒、啤酒等食品样品中香味和风味物质^[66~69]。

膜萃取模块和微捕集装置均为微型结构^[70]，其中膜分离模块尺寸为 15mm (o.d.) × 50mm (*H*)；微捕集单元尺寸为 20mm

(o.d.) \times 100mm (H); 操作和控制系统尺寸为 160mm \times 150mm \times 70mm; 微吸附管尺寸为 2.0mm (o.d.) \times 1.5mm (i.d.) \times 60mm (L), 内部充填 5~30mg 的 Tenax GC 或 Carbotrap C。装置配备多种与气相色谱和质谱仪器联机的软硬接口 (聚四氟乙烯或不锈钢材料), 采用组合方式, 具有操作简单, 安装方便, 运行可靠等特点。膜萃取和微捕集装置的整个气体流路在无阀、常温和常压下操作。用户可根据样品测定和实验研究目的, 采用在线、离线或现场操作均可。

膜萃取和微捕集串联/质谱或气相色谱的方法和技术与国外 (美国、加拿大、德国等) 同类方法和技术相比, 在取样量和回收率方面均作出了重大改善, 各项内容及其技术指标的比较结果如表 3-10 所示。与国内外的相关方法和技术相比, 膜萃取和微捕集具有明显的优点, 结果如表 3-11 所示。

表 3-10 膜萃取-微捕集串联技术与国外同类技术对比^①

膜分离模块 (结构和提取方式)	取样量 /ml	国家	测定对象	测定周期 /min	检出水平 /(ng/g)	回收率 /%
膜-喷射分离器 (蠕动泵进样)	≥ 10	美国	VOCs	0.5~15min	0.001~1	未做
膜-直插式探头 (蠕动泵进样)	≥ 10	美国	VOCs	0.5~15min	最低 10 ⁶	未做
固相微萃取(静态顶空进样)	≥ 10	加拿大	VOCs	≥ 15 min	1	35~50
膜-吸附阱(顶空/注射泵进样)	≥ 20	德国	VOCs	1.0~15min	1	未做
膜萃取-微捕集 (串联方式)	0.001~2	中国 ¹³³	VOCs	0.5~15min	0.001~1	80~102

① 表中各种技术均是近几年来文献给出的技术数据。

不同的膜材料对不同的物质具有特征的选择分离性质。聚二甲基硅氧膜对许多的极性有机化合物和苯系物具有选择分离作用, 常常用来分离样品中的挥发性有机物。聚四氟乙烯膜对某些半挥发性的物质具有选择分离作用。微孔膜也常常用来分离某些较大的半挥发性分子。分离膜与其他分离技术联用是膜分离技术在分析化学领

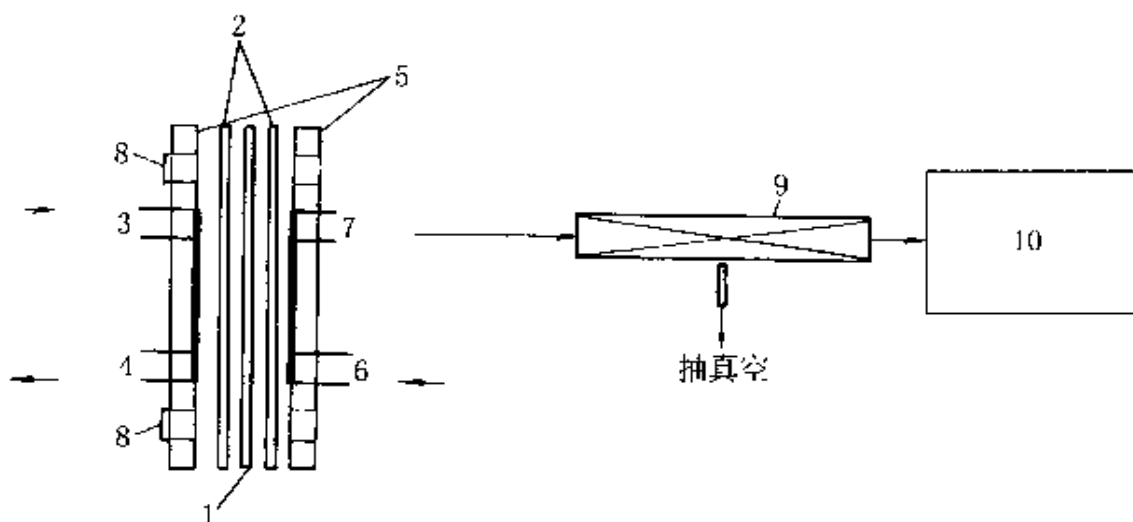


图 3-42 平面膜装置与质谱联机的结构图

- 1—板状分离膜；2—Teflon 密封垫；3—样品入口；4—样品出口；
5—外壳夹板；6—吹扫气体入口；7—吹扫气体出口；
8—固定螺栓；9—喷射分离器；10—质谱离子源

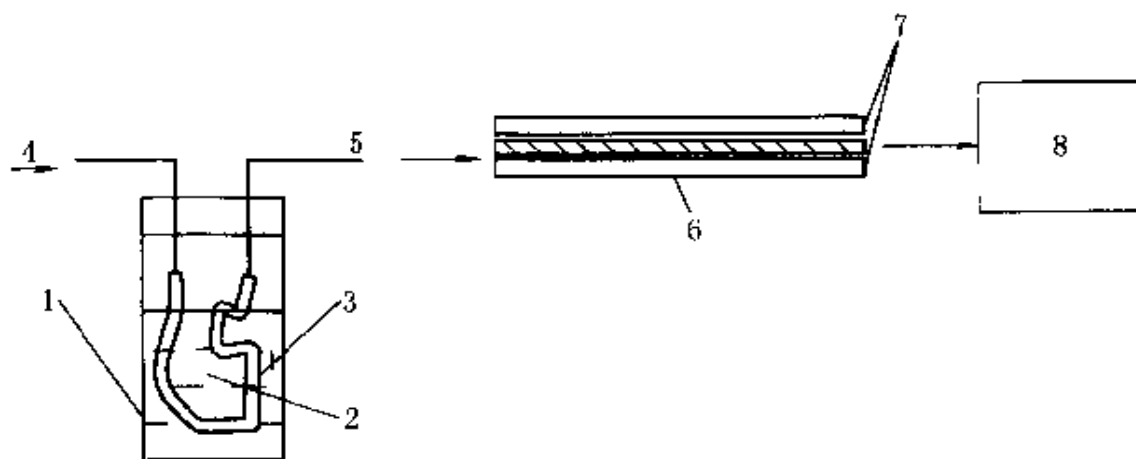


图 3-43 膜萃取-微捕集串联与气相色谱或质谱联机结构图

- 1—样品瓶；2—样品和水；3—中空纤维膜；4—吹扫气体入口；5—吹扫气体出口；
6—微捕集管；7—冷却板；8—气相色谱或质谱仪器

域中应用的发展趋势之一。诸如膜分离技术与超临界流体技术的联用，膜分离技术与低温技术的联用等。这样可以扩展并解决某些低挥发性或者不挥发性物质的分离和浓缩问题。膜分离模块的结构设计也是膜分离技术应用的研究热点。将膜分离模块设计成能与各种分析仪器直接联用，特别是在现场解决各种有关的分析测试问题，

可以大大地加快分析速度、减少样品的储存和运输等程序、提高分析测定的效率和降低分析测定费用，所有这些优点对用户和厂家都具有非常大的吸引力。近几年来，在美国匹兹堡分析化学和应用光谱学学术会议上都可以发现许多关于膜分离技术在分析化学领域中发表的论文以及与膜分离技术联用的分析仪器装置等。

在分析化学领域中，膜主要被用来进行各种样品的分离和浓缩，许多学者将这种应用称作“分析样品制备”。采用膜或者膜与其他分离技术联用的方法处理样品，与其他处理技术如：顶空分析、热解吸、液-液萃取、索氏抽提和 K-D 浓缩等技术相比，膜分离技术具有许多优点。表 3-11 列出了膜萃取-微捕集 (ME-MI) 技术与其他处理技术在操作繁简、取样量、使用的时间和材料以及有机溶剂、方法的回收率和精度、与分析仪器联机的状况等方面的对比情况。由此，可以比较出膜处理方法及其技术的优势。

表 3-11 膜萃取-微捕集串联技术与溶剂萃取、顶空技术、吹扫/捕集等技术对比^①

技术种类	取样量/ml	操作时间/min	运行方式	回收率/%	RSD/%	参考文献
溶剂萃取	大于 25	大于 60	离线	87~100	小于 10.5	71
顶空技术	大于 25	大于 30	离线	83~101	小于 11.9	71
吹扫/捕集	大于 5	大于 30	离线/在线	93~130	0.80~12.8	72
膜萃取-微捕集	0.001~2	0.5~10	直接在线	89~99	1.16~3.60	63

① 各种技术均是测定水样品中的痕量 C₆~C₉ 取代苯类有机物。

三、膜分离技术在色谱分析中的应用简介

1. 环境样品中挥发性有机污染物的分离和测定 (饮用水、地下水、地表水、工业废水、环境空气和室内空气中挥发性有机污染物的分析测定)

环境地下水、地表水、饮用水和排污水等样品中的挥发性有机污染物的分离和浓缩通常采用静态顶空或者吹扫/捕集 (动态顶空) 的方法，也有采用液-液萃取的方法。但是这些方法常常由于样品基体的干扰而使分析测定的误差增大，回收率较低。为了提高分析

测定的灵敏度，虽然采用了直接加热水样品或者在吹扫样品过程中进行干燥等处理技术，但是，对回收率的改善仍然有限。如果采用膜-微捕集的制备方法，上述的干扰就不成问题了。使用聚甲基硅氧烷的膜可以直接将水样品中苯系物和氯代苯类有机物提取出来，通过质谱的喷射分离器直接进入离子源中或者通过色谱的载气将膜提取的物质吹扫到色谱分离柱中。因为分离膜是憎水性的，所以水被膜隔离在分析系统之外，对分析测定不会产生干扰。同静态顶空或者吹扫/捕集或者液-液萃取的方法相比，膜-微捕集具有简便、快速和无溶剂处理等优点。图 3-44 是经 GC/FID 测定膜-微捕集对苯、甲苯和二甲苯的回收率与提取时间的相关性曲线^[53]。结果表明，膜提取样品 1min 时，苯、甲苯和二甲苯的回收率就达到了 20%~35%；当膜提取 5min 时，它们的回收率都在 85% 以上。图 3-45 是水体样品中烷基取代苯类和氯取代苯类有机物的膜萃取-微捕集/GC-MS 测定结果^[53]。

2. 食品样品中风味和香味物质测定（各种酒类产品、风味蔬菜、新鲜水果等风味和香味物质分析测定）

食品样品中风味和香味物质可以通过人的感官测定出来，但是由于这些物质的浓度非常低，必须通过样品的分离和浓缩之后才能够由 GC 或者 GC/MS 仪器测定出来。通常这些食品样品的预处理

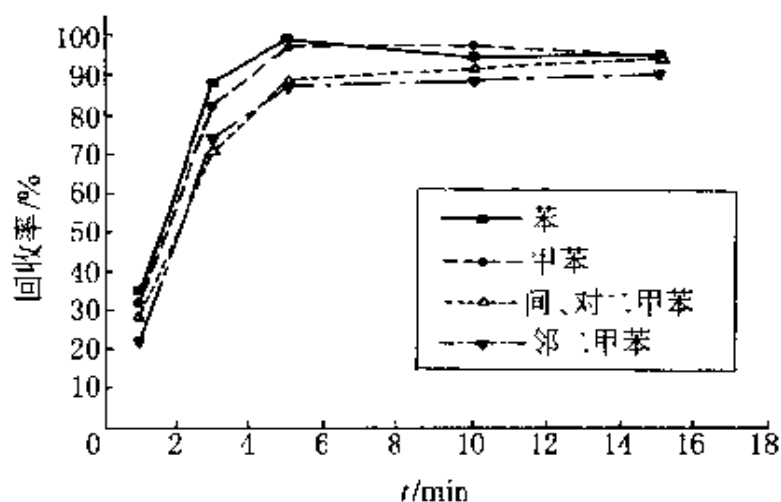


图 3-44 ME-MT 时间与 ME-MT 的回收率

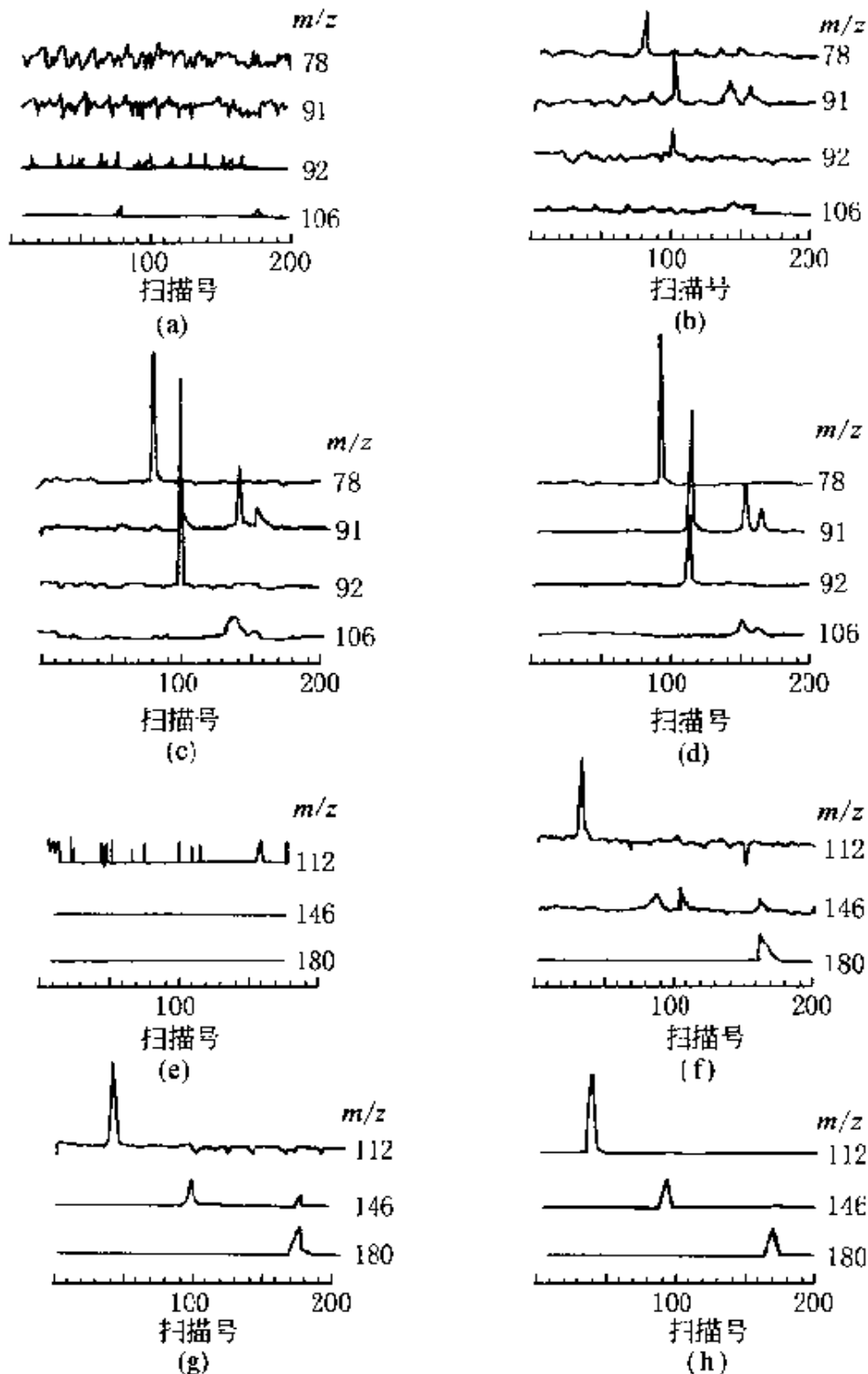


图 3-45 水体样品中烷基和氯代苯类有机物的
ME-MT/GC-MS 测定结果

(a)、(e) 为空白样品；(b)~(d) 为苯系物 (4.4 - 42ng/ml) 有机物的测定结果；(f)~(h) 为氯代苯 (2.5 - 250ng/ml) 有机物的测定结果
ME-MT 条件：中空纤维膜 (硅氧烷) 0.6mm (o.d.) × 0.3mm (i.d.) × 80mm；2ml 水样品；ME-MT 提取 10min；吹扫气体 He

方法都使用水蒸气蒸馏、索氏萃取和 K-D 浓缩等技术。这些技术常常耗时长达几~十几小时时间,而且是在加热的条件下完成的。如果使用膜提取的方法,在常温下只需要十几分钟即可完成。图 3-46 至图 3-48,分别是蔬菜、酒产品和水果等样品中风味和香味物质的测定结果^[48]。在图 3-49 中,经膜和微捕集处理后的蒜泥通过气相色谱/质谱测定得到了二硫醚、三硫醚、四硫醚和某些萜烯类有机化合物^[53]。在图 3-50 和图 3-51 中,同时使用 FID 和 FPD 对 ME-MT 处理的样品进行在线测定得到了酒产品中的风味物质和硫化物^[67]。特别是,200 μ l 的啤酒样品经 ME-MT 处理后,可直接通过 FPD 测定出来酒产品中的硫化物。从这么少的样品中直接通过 GC/MS 测定出来,这在使用吹扫/捕集方法中是做不到的。此外,虽然现在白酒可以使用直接进样的方法测定出酒中的各种风味物质,但是白酒的基体干扰会掩盖某些重要的组分,这些组分可能是酒产品真伪辨别和质量控制的重要依据。使用膜处理酒样品,由

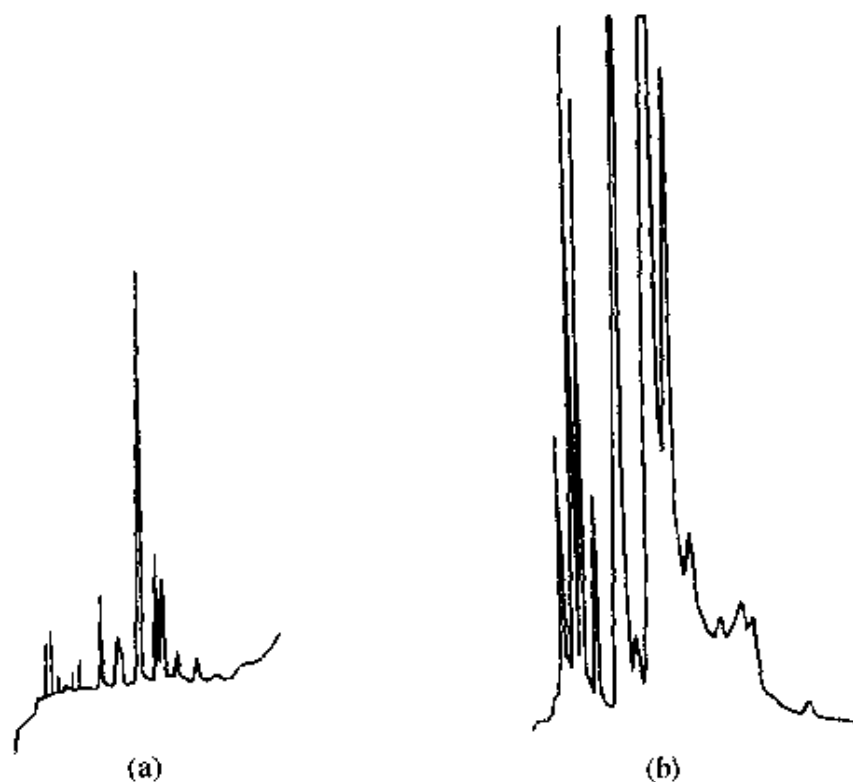


图 3-46 芹菜和大蒜中风味和香味物质的膜分离-气相色谱图

(a) 芹菜; (b) 大蒜

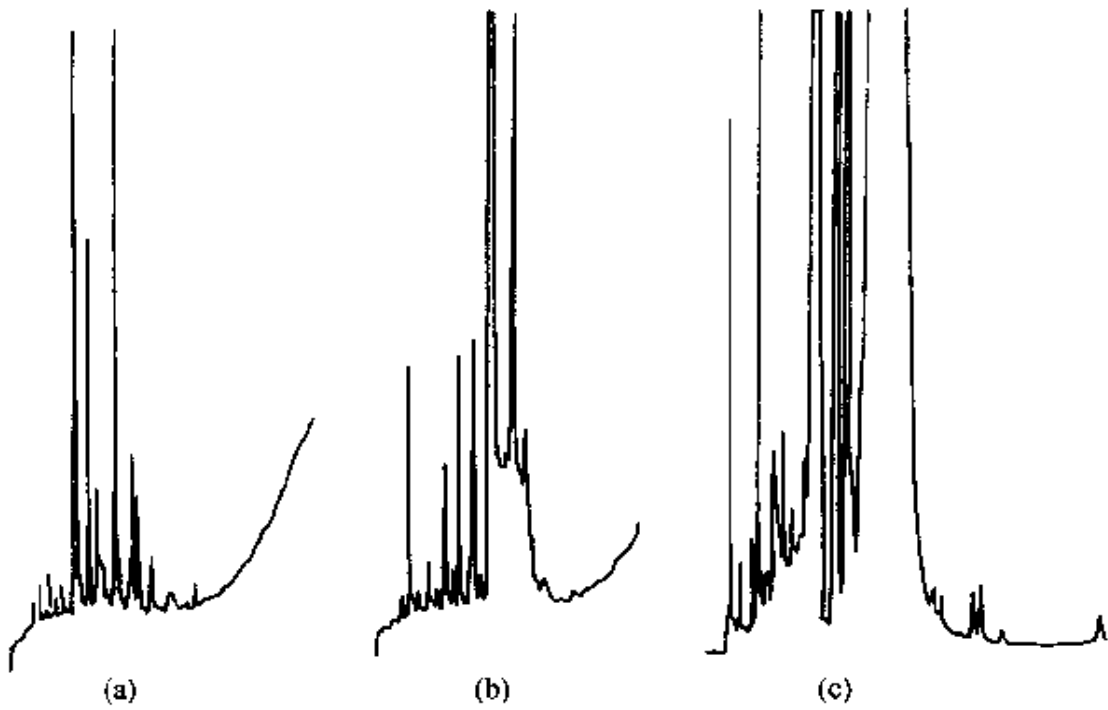


图 3-47 苹果、橘子和橘皮中风味和香味物质的膜分离-气相色谱图
(a) 苹果; (b) 橘子; (c) 橘皮

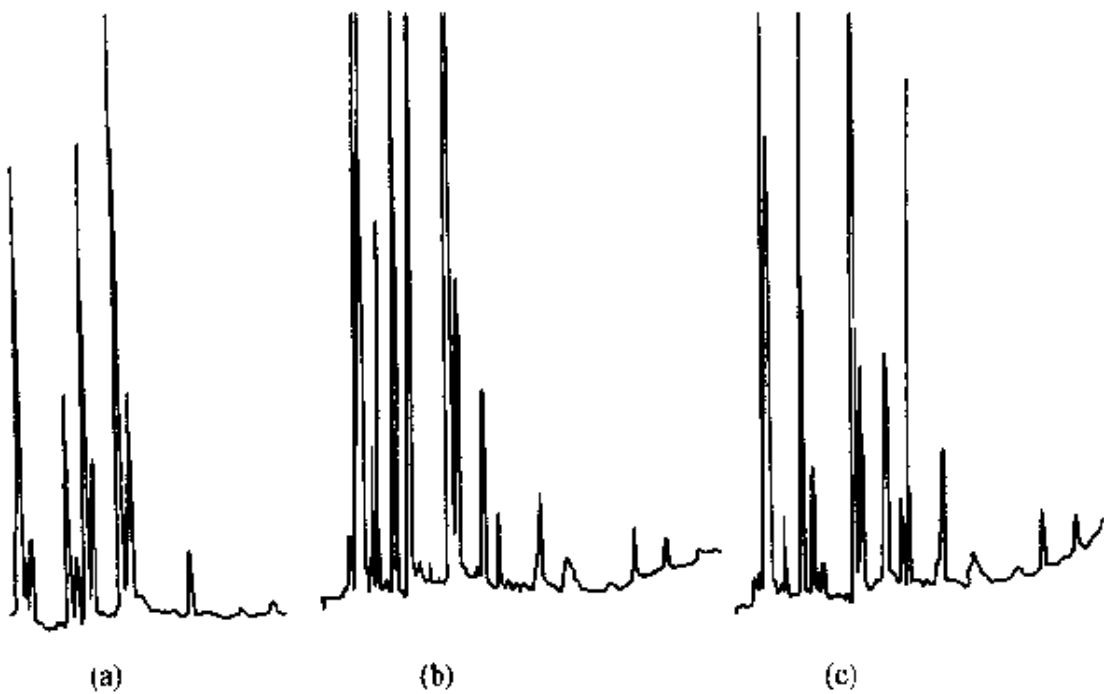


图 3-48 烈性酒、葡萄酒和啤酒中风味和香味物质的膜分离-气相色谱图
(a) 烈性酒; (b) 葡萄酒; (c) 啤酒

于基体（主要是乙醇）在膜中的扩散系数比其他的组分大很多，可以将它直接排除而其他的风味组分则被保存在微捕集管中，通过热解吸将捕集的组分吹扫到毛细柱中进行分离并由质谱测定。这样，由于基体被分离出去了，分析的结果就会将直接进样方法中基体干扰（掩盖）的组分测定出来了。

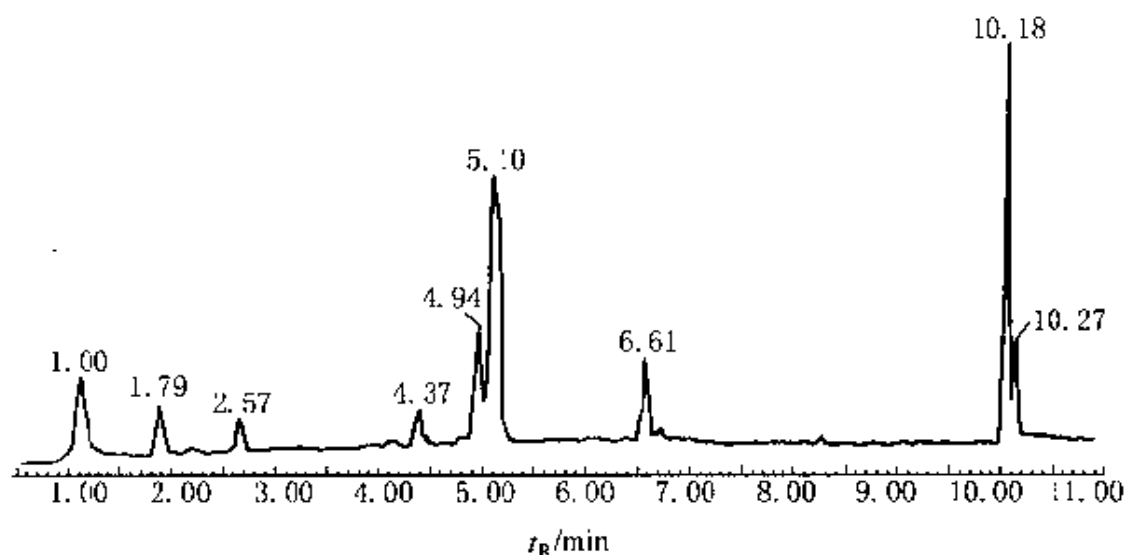


图 3-49 5mg 蒜泥的 ME-MT/GC-MS 测定结果的总离子流图
ME-MT 条件：中空纤维膜（硅氧烷）0.6mm (o.d.) \times 0.3mm (i.d.) \times
80mm；2ml 水样品；ME-MT 提取 10min；吹扫气体 He

3. 材料特性分析

材料特性分析包含燃料油中芳烃类化合物的选择分离分析测定，高分子聚合材料特性测定，食品包装材料的热降解产物的分离测定等的分析。

在无铅汽油中，选择测定其中的苯和芳烃的方法和技术一直是日前各国环境分析化学家研究的重要项目之一。美国 ASTM 方法 (D5769 方法) 是使用气相色谱/质谱的选择离子方式进行汽油中苯和芳烃的测定。但是，一直有一些分析化学家对使用此方法测定结果的不确定度和精密度提出了问题。因为在汽油样品中含有数百种组分，而且其中的许多组分都具有许多的异构体，它们的分离给选择测定苯和芳烃总量的组分分析带来了很大的困难。如果使用膜和

微捕集的处理方法，可以将汽油样品中的苯和芳烃选择地分离和浓缩出来，而其他的组分则被分离在分析系统之外。如图 3-52 所示，经膜和微捕集处理后得到的气相色谱/质谱测定结果表明，所有的出峰都是苯和芳烃类化合物：苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙烯基苯、三甲苯、甲乙苯、丙基苯、异丙苯、丙烯基苯、丁基苯、乙丙基苯、萘、甲基萘等 30 多种（包括它们的异构体）^[65]。

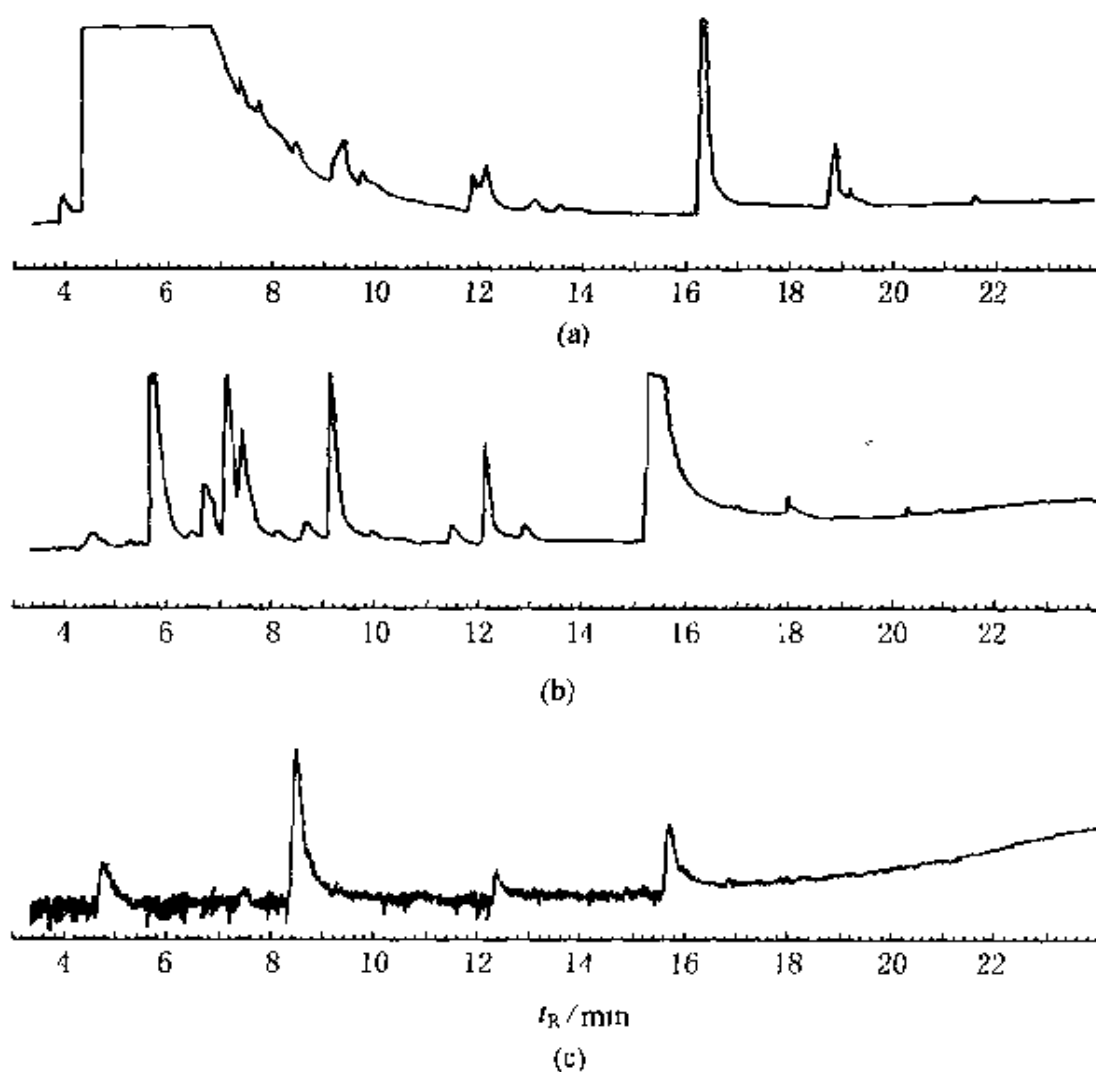


图 3-50 五粮液酒样品的 GC/FID-FPD 同时测定的结果

(a) 1 μ l 样品直接进样 (FID); (b), (c) 20 μ l 样品膜分离-微捕集进样 (FID 和 FPD)

ME-MT 条件: 中空纤维膜 (硅氧烷) 0.6mm (o.d.) \times 0.3mm (i.d.) \times 80mm;

2ml 水样品; ME-MT 提取 10min; 吹扫气体 He

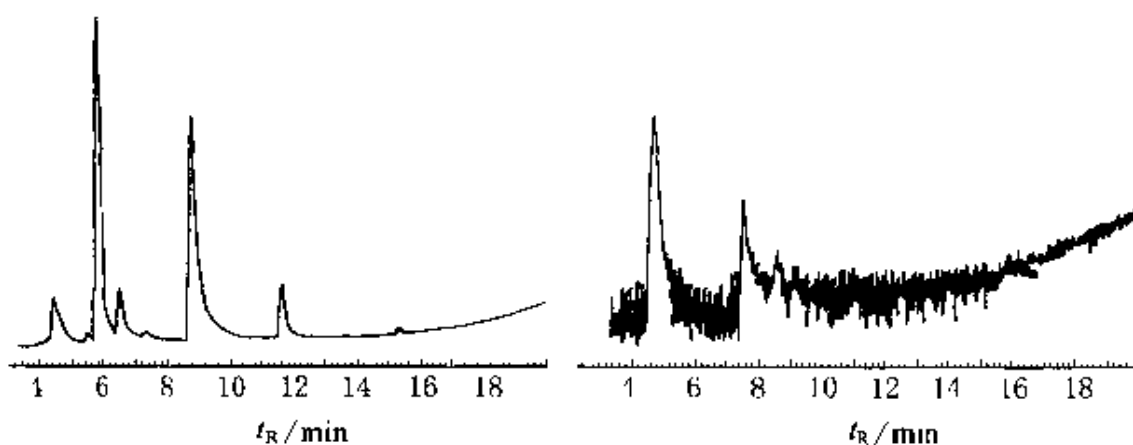


图 3-51 燕京啤酒样品 (200 μ l) 经膜分离-微捕集
进样的 GC/FID-FPD 测定结果

ME-MT 条件: 中空纤维膜 (硅氧烷) 0.6mm (o.d.) \times 0.3mm (i.d.) \times 80mm;
2ml 水样品; ME-MT 提取 10min; 吹扫气体 He

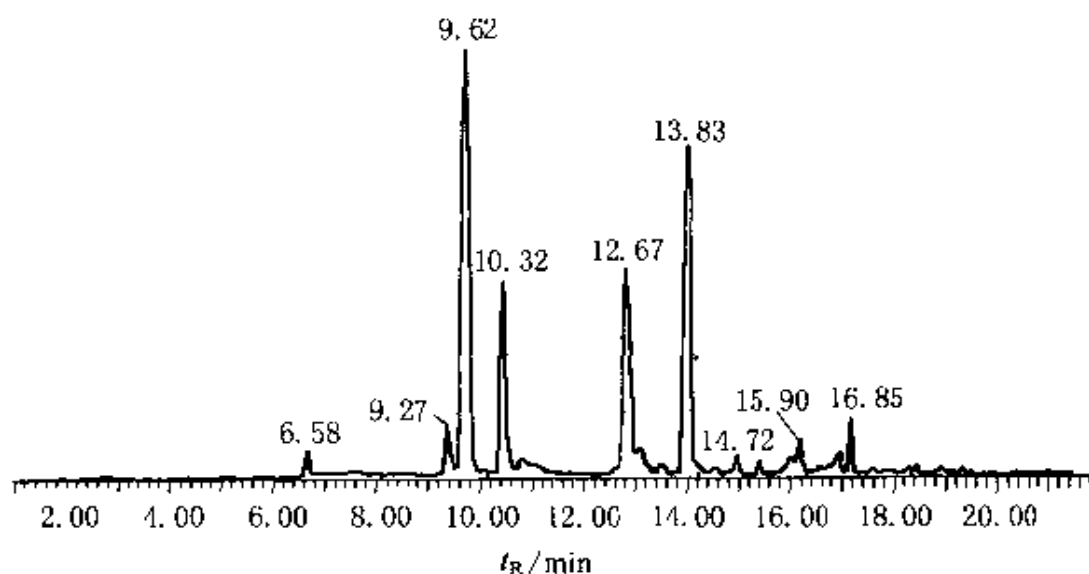


图 3-52 2 μ l 无铅汽油中芳香烃类的 ME-
MT/GC-MS 测定结果 (TIC)

ME-MT 条件: 中空纤维膜 (硅氧烷) 0.6mm (o.d.) \times 0.3mm (i.d.) \times 80mm;
2ml 水样品; ME-MT 提取 10min; 吹扫气体 He

第六节 热 解 吸

当在使用固体吸附材料进行浓缩富集采集大气和液体(水)样

品，以及在使用固相萃取、吹扫-捕集和膜分离等技术制备色谱分析样品时，都涉及到欲测组分被吸附在固体吸附剂上的问题，如何将这些欲测组分从固体吸附剂上解吸下来，送进色谱分析系统进行分析，将直接影响色谱分析的操作和结果。

一、热解吸的原理

从固体吸附剂上将欲测组分解吸下来的方式有热解吸和液体解吸两种。目前，大都采用热解吸方式。为了使吸附的样品全部进入气相色谱，通常采用二次冷聚焦技术，使用不分流和注入口程序升温技术可以有力地改善 GC 测定的灵敏度和分辨率。但是，活性炭吸附都采用溶剂解吸技术，活性炭吸附能力极强，需要较高的热解吸温度，这样就会产生样品的降解使分析测定误差增大。液体解吸大都采用低沸点溶剂萃取，例如：二硫化碳、二氯甲烷、戊烷、苯等。溶剂解吸与热解吸相比，溶剂萃取允许更长的吸附床，更高的流速和更大的采样体积，可以选择合适的测定技术分析所得的浓缩样品，取得比较准确的测定结果。然而，痕量分析要求溶剂萃取的样品体积越小越好，所以，常常需要蒸发出部分的溶剂以进一步地浓缩样品。由此，蒸发浓缩过程可能会引起一些问题，诸如：浓缩样品时会被玻璃器皿或者其他溶剂玷污，可能会蒸发掉样品中某些挥发性组分，此外，样品中溶剂会在 GC 分析中掩盖或干扰其他组分。液体解吸的理论和方法详见本书的有关液-固萃取和固相萃取中洗脱的章节。

从吸附理论可知，温度越低，吸附剂与被吸附物之间的吸附力越强；随着温度的升高，吸附剂与被吸附物之间的吸附力越弱。因此，加热可以使吸附在吸附剂上的欲测组分解吸下来，加热的温度，即热解吸温度，与欲测组分的沸点、热稳定性和吸附剂的热稳定性有关。热解吸温度低可能会使样品中组分解吸不完全，回收率低，管中残存量较大；热解吸温度太高可能会使某些组分对热的不稳定性而引起回收率低。此外，某些吸附剂对某些物质具有催化活性，致使它们的回收率降低。有报道，在热解吸过程 Carbotrap（石墨化炭黑）和 Tenax GR 对 α -萜烯和醛类化合物具有催化反应

作用^[73]。

热解吸的过程受升温速率和最终温度的影响，所以，热解吸时要求严格控制升温速率和最终温度。升温速率越快，最终温度越高，解吸速度就越快，进入色谱柱的初始样品谱带就越窄。最终温度取决于欲测组分和吸附剂的热稳定性，一般在 300℃ 以下，因为大多数高分子吸附剂在 300℃ 时就开始分解了。

热解吸过程中载气的流速也对热解吸有影响，一般是载气的流速越快，越有利于热解吸。

二、热解吸装置

热解吸的加热源通常是带状的加热器或者是管式炉，当加热到 200~250℃ 进行热解吸。如果温度控制器的触点开关频繁启动，或者管式炉加热器的圈数少或不均匀，温度虽然上升而吸附管的温度上升不充分，色谱峰可能会分成两个或者发生拖尾。当热解吸装置的升温速度较慢时，被吸附剂吸附的物质陆续解吸，加宽了进入色谱柱的初始样品谱带，使最终的色谱峰加宽，降低了色谱的分辨率。所以，热解吸装置对吸附管的加热要均匀，升温要迅速^[74,75]。图 3-53 给出了一种常用的热解吸装置结构图。吸附管放在被加热控制器控制的加热炉内，加热控制器控制加热炉的升温温度和升温速率。被热解析的组分随载气进入 GC 分离柱被分析。

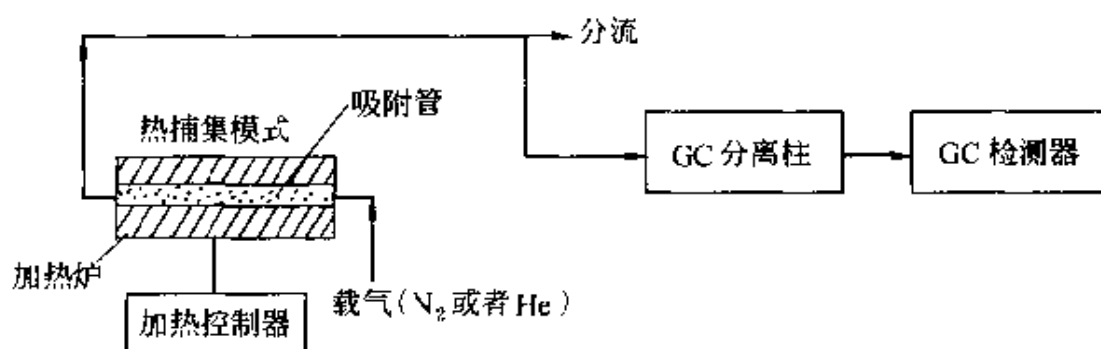


图 3-53 热解吸装置结构示意图

热解吸装置可以是一个独立的热解吸器，也可以用吹扫-捕集进样器的捕集管加热装置（将吸附管放在捕集管的位置即可）。热解还可以使用直接装在气相色谱进样口的热裂解装置进行，此时要

将热裂解的温度设置在低于 300℃ 的所需的热解吸温度上，温度过高，欲测组分和吸附剂都有可能被热裂解。

三、使用热解吸技术时应注意的问题

为了提高吸附采样管的吸附-热解吸的回收率，充填的吸附剂应当使用捕集效率高而且易于加热回收的物质。采样时空气的干湿对某些有机化合物吸附-热解吸的回收率有影响。表 3-12 给出了活性炭扩散采样器采集苯蒸气的吸附-热解吸效率^[76]，表 3-13 给出了活性炭采样管采集湿空气和干燥空气样品时的吸附-热解吸回收率的比较^[77]。良好的吸附捕集管在常温以下的温度中，它的吸附容量要尽可能大，而在 100℃ 加热时，能够简单地逐出各种化合物，也就是说在高温下它的破过容量小。但是，即使使用良好的吸附捕集管进行常温吸附-气相色谱测定时，也常常发现色谱峰变形的现象。

表 3-12 活性炭扩散采样器采集苯蒸气的
吸附-热解吸效率（暴露 15min）

样 品	样品浓度水平(mg/m ³)					
	0.33		4.00		217	
	测定值 /ng	效率 /%	测定值 /ng	效率 /%	测定值 /ng	效率 /%
1	19.4	98.7	122	98.8	8200	100.0
2	18.7	106.6	120	98.1	8140	99.1
3	18.8	98.2	125	95.0	8380	97.2
4	20.1	84.3	127	92.7	8180	97.4
5	17.8	101.4	128	94.2	9270	97.9
6		—	119	99.0	8170	94.0
平均效率/%		97.8		96.3		97.6
相对偏差/%		8.4		2.8		2.1

在高温下难以热解吸的物质可以使色谱峰变宽。此外，即使是容易热解吸的物质，如果采样量过大而接近穿透体积时，整个吸附捕集管内部都有待测物质组分的分布，热解吸出来的组分进入色谱柱时会产生时间差，色谱峰可能会分成两个或色谱峰变宽。还有，

吸附材料充填量如果过多，待测组分通过吸附捕集管期间，分布范围变广，结果使色谱峰变宽。

为了防止上述这些情况发生，吸附管内吸附材料的充填应当控制在最小量，热解吸时应当尽可能快速地升温到高温，并且在瞬间解吸出所有的组分。或者将一次热解吸出来的所有组分，在低温下进行二次浓缩（二次冷聚焦），然后再加热导入色谱分离柱。

表 3-13 活性炭采样管采集湿空气和干燥空气样品的
吸附-热解吸回收率比较

化合物	湿空气(80% R. H.)		干燥空气	
	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
苯	101.0	2.4	100.8	2.2
二氯甲烷	101.9	2.9	102.0	2.8
三氯乙烯	99.0	2.3	100.1	3.1
正丁醇	88.1	4.8	92.3	4.5
2-丁氧基乙醇	70.9	6.9	79.6	5.5
甲乙酮	91.5	2.9	89.2	3.1
甲基异丁基酮	92.3	2.5	95.1	2.8
乙酸甲酯	94.1	1.5	94.4	1.6
乙酸异丁基酯	95.2	1.1	96.1	1.5

由于吸附管反复加热和冷却，吸附材料可能会破碎而出现粒度变化，使得吹扫气体通过吸附管的速度发生改变，使得色谱峰变形。另外，由于表面积变大，吸附能力也发生变化，有时会使色谱峰峰宽加宽。这时，可用分样筛将小的吸附剂颗粒筛除或者更换新的吸附材料。

四、热解吸技术的应用

通常，以下四种类型样品基质中有可热解吸的挥发性组分时，可使用热解吸技术：

- ① 食品中的挥发性香味和风味化合物组成；
- ② 固体基质中可热降解的化合物组成，诸如聚合物材料中的增塑剂、添加剂、单体等；
- ③ 样品基质中的不想要的组分，诸如商品中残存的溶剂等；

④ 有目的地收集样品基质中挥发性组分，诸如在吸附管上采集空气中的挥发性有机污染物（VOCs）。

第一类样品是食品。分析化学家已经使用热解吸技术用于食品分析有许多年了，不但可测定天然食品中的香味物质^[78,79]，而且可测定食品中的残存物和污染物^[80]。诸如：在 50℃ 条件下，可收集红苹果的香味组分。将苹果放进一个密闭的可控制温度的容器中（具有 95mm 直径和可进行温度控制）。然后使用真空泵将容器中空气抽出并通过一个 Tenax 捕集阱，其出口流量为 25ml/min，收集 10min。再将捕集阱中热解吸（275℃ 保持 2min）出来的样品输送到色谱中的分离柱 [0.53mm (i. d.)] 并进行测定（FID）。使用此种采样方法可以比较食品风味的变化情况，监测与一种食品相关的挥发性有机物的状况，鉴定食品在整个时间过程中它们可能发生的变化。

第二类是样品中的添加剂，诸如聚合物产品中的增塑剂、添加剂等。这些样品经热解吸的降解产物有助于纵火（arson）案件中残存瓦砾（debris）分析测定^[81]，有助于土壤中污染物的定性测定^[82,83]，有助于聚合物材料的性能分析^[84]等等。例如：被污染的 20mg 土壤样品直接放在石英管中并快速加热到 400℃（使用铂丝）后，通过 GC-MS 在线测定，经载气吹扫通过一个 0.25mm (i.d.) 的毛细管并直接进入 MS 可以快速地测定出芘和荧蒹等多环芳烃，无需经过其他任何样品制备程序。还有，使用上述的装置可查看聚合物样品中的增塑剂。将 1mg 聚氯乙烯塑料加热到 300℃ 时，可测定出一个非常强的色谱峰——邻苯二甲酸-2-乙基己酯。

第三类样品是物质中残存的挥发性组分测定，如制药中的残存溶剂、聚合物中残存单体和其他的低聚物（oligomers）^[85,86]。例如：10mg 硅胶样品被加热到 275℃ 并保持 30min 后，经氮气吹扫（30ml/min）出来的组分被收集在 Tenax 捕集阱中。然后，在 300℃ 条件下热解吸并反向吹扫捕集阱将解吸产物输送到大口径毛细管柱进行 GC/FID 测定。色谱测定结果表明，至少有 15 个甲基硅氧烷的低聚物被测定出来。

最后一类样品是使用吸附剂管采集环境大气样品中的挥发性有机污染物^[87~91]。环境样品经采样管预浓缩后，通过热解吸并将解吸产物吹扫出来，直接输送到 GC 或者在柱上再冷聚焦后进行 GC 分析。结果表明，在 canister 采样器中取出 100ml 空气样品通过 Tenax 捕集阱，然后热解吸进入 GC/PID。测定的挥发性组分包括 2-和 3-氯乙烯、甲苯、乙苯、二甲苯等。

热解吸与气相色谱或者质谱联用，具有广泛应用范围，可解决复杂类型样品的分析测定。包括环境材料、燃料资源、食品、制药、聚合物和其他各种商品。热解吸进样的主要特点是可用于复杂材料的分析，无需使用溶剂并可实现自动化。

被测物质从吸附材料上被全部地解吸出来是基础，即通过加热使样品中有机物挥发出来而不发生降解且不产生不想要的合成产物。由此，控制样品温度、加热速率和采样时间是很重要的。因为有机物与特定的吸附材料具有很宽范围的挥发性和亲和性，控制采样参数有助于富集样品并传输到色谱仪器。优化这些分析过程常常涉及到采样体积、温度、载气流速、吸附剂选择、吸附效率、色谱测定条件、与仪器的接口等等。

无需溶剂的热解吸样品制备技术具有几个优点：

① 热解吸可进行 100% 的样品组分的色谱分析，而不是一部分，由此使灵敏度大大增加。早期的热解吸技术主要应用在环境样品分析中，可完成样品中 10^{-12} 水平的物质浓缩和测定。

② 在色谱分析中没有溶剂峰，可进行宽范围挥发性物质分析，色谱保留值短样品组分不会受到溶剂峰的干扰。

③ 热解吸不使用溶剂，减少和消除了由于溶剂汽化和废弃物对环境污染产生的影响。

热解吸的缺点是：样品完全解吸可能需要较长的时间，需要考察和计算采样量，样品处理的费用可能较高。大的和重的污染样品或者含有较不挥发性组分的样品，常常需要很长的吹扫时间以完全地收集它们。热解吸是一种非常灵敏的技术，所以常常被用来测定小体积样品，但是，令人关切的问题是样品的代表性，特别是应用

于庞大的样品样本时。此外，除了热解吸装置本身的较高的费用之外，冷捕集和二次冷聚焦过程增加了样品处理的时间和费用。

第七节 衍生化技术

一、衍生化的目的与条件

衍生化技术就是通过化学反应将样品中难于分析检测的目标化合物定量的转化成另一易于分析检测的化合物，通过后者的分析检测可以对目标化合物进行定性和（或）定量分析。该技术在色谱分析中得到广泛应用。按衍生化反应发生在色谱分离之前还是之后进行，可将衍生化分为柱前衍生化和柱后衍生化。柱后衍生化主要是为了提高检测的灵敏度（降低检出限），在本丛书的《气相色谱检出方法》和《液相色谱检出方法》两册中有详细介绍。柱前衍生化属于样品处理范畴，本书中将予以介绍。

1. 柱前衍生化的目的

柱前衍生化就是在色谱分离之前将样品与一定的化学试剂发生化学反应，将样品中的目标化合物制备成适当的衍生物，然后再用色谱进行分离检测。

① 将一些不适合某种色谱技术分析的化合物转化成可以用该种色谱技术分析的衍生物。如某些高沸点、不汽化或热不稳定的化合物不能用气相色谱分析，通过衍生化转化成可以汽化的或热稳定的衍生物，然后再用气相色谱分析。

② 提高检测的灵敏度（降低检测限），如液相色谱的紫外检测器灵敏度很高，但很多化合物没有紫外吸收或紫外吸收很弱，可以通过衍生化反应给这些化合物接上一个有强紫外吸收的基团，提高了这些化合物的检测灵敏度。又如气相色谱的电子捕获检测器（ECD）对含卤素的化合物有很高的灵敏度，可以通过衍生化反应将一些化合物接上卤素基团，提高这些化合物的检出灵敏度。

③ 改变化合物的色谱性能，改善分离度。如一些异构体在色谱上很难分离，通过衍生化反应，使两个异构体生成的衍生物色谱性能产生较大差异而得到分离。对一些难分离的物质对也可以选用

某些衍生化试剂，只使其中一个发生衍生化反应转化成衍生物，两者可得到分离。

④ 利用衍生化反应可以帮助化合物结构的鉴定，这点在使用色谱-质谱，色谱-红外光谱和色谱-核磁共振波谱联用方法确定化合物结构时作用更加明显。

不同模式的色谱柱前衍生化的目的有不同的侧重，气相色谱中柱前衍生化主要是改善目标化合物的挥发性；而液相色谱和薄层色谱中柱前衍生化的主要目的是改善检测能力。所以不同模式的色谱柱前衍生化的方法和所有的衍生化试剂也略有不同。

2. 柱前衍生化的条件

色谱中柱前衍生化使用的衍生化反应应满足以下几个条件：

① 反应能迅速、定量的进行，反应重复性好，反应条件不苛刻，容易操作。

② 反应的选择性高，最好只与目标化合物反应，即反应要有专一性。

③ 衍生化反应产物只有一种，反应的副产物和过量的衍生化试剂应不干扰目标化合物的分离与检测。

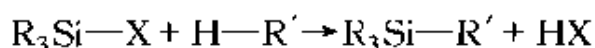
④ 衍生化试剂应方便易得，通用性好。

总之，柱前衍生化可以扩大色谱分析的应用范围，使色谱分析的结果能更令人满意，所以柱前衍生化是色谱样品处理的一个重要方法。

二、气相色谱中常用的柱前衍生化方法

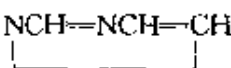
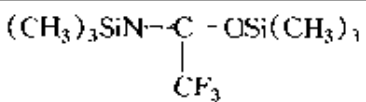

1. 硅烷化衍生化方法

硅烷化衍生化方法是气相色谱样品处理中应用最多的方法，它是利用质子性化合物（如醇，酚，酸，胺，硫醇等）与硅烷化试剂反应，形成挥发性的硅烷衍生物，一般反应式为



硅烷化反应一般在数分钟内即可完成。常用的硅甲基化试剂见表 3-14。

表 3-14 常用的硅甲基化试剂

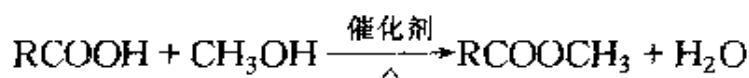
序号	试剂名称	化学式
1	N-三甲基硅乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CONHSi}(\text{CH}_3)_3$
2	N-甲基-N-三甲基硅三氟乙酰胺	$\text{CF}_3\text{CONCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
3	N-三甲基硅环丙二胺氮	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}=\text{NCH}-\text{CH}$ 
4	N-三甲基硅二乙基胺	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
5	三甲基氯硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
6	二甲基氯硅烷	$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$
7	氯甲基二甲基氯硅烷	$(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$
8	六甲基二硅胺	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$
9	N,O-双三甲基硅三氟乙酰胺	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}-\text{C}(\text{O})-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 
10	三甲基硅咪唑	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}$ 

能进行硅烷化的化合物反应活性一般为：醇 > 酚 > 羧酸 > 胺 > 酰胺，反应活性还受空间位阻的影响，其醇的反应活性为伯醇 > 仲醇 > 叔醇，胺的反应活性为：伯胺 > 仲胺。

2. 酯化衍生化方法

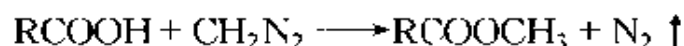
有机酸由于极性较强，易产生严重的拖尾现象，而且大多数有机酸挥发性差，热稳定性也较低。因此，许多有机酸（特别是长碳链的有机酸）在进行气相色谱分析之前都要衍生为相应的酯。常用的酯化方法有以下一些。

(1) 甲醇法 有机酸与甲醇在催化剂的存在下加热，可以发生酯化反应，生成有机酸的甲酯



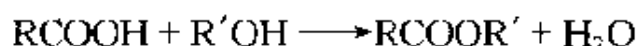
当催化剂使用 H_2SO_4 、 HCl 时，需要回流，反应时间较长。若用三氟化硼作催化剂，反应可在室温下完成，通常是将三氟化硼通入甲醇中配制酯化剂，然后再进行酯化反应。

(2) 重氮甲烷法 重氮甲烷可与有机酸反应, 生成有机酸的甲酯, 放出氮气



此方法简便有效, 反应速度快, 转化率高, 很少有副反应, 不引入杂质, 但反应要在非水介质中进行。反应条件虽温和, 但重氮甲烷不稳定, 有爆炸性, 有毒(致癌), 制备和使用时要特别小心。常温下酚羟基可与重氮甲烷缓慢反应, 但在 0°C 以下时可避免酚羟基反应。

(3) 三氟乙酸酐法 在三氟乙酸酐的存在下有机酸和醇可以反应生成酯

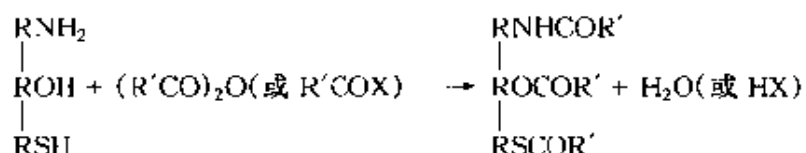


此法特别适于空间位阻较大的有机酸和醇或酚的酯化。

(4) 其他酯化方法 为了提高方法的灵敏度和选择性, 有时需要制备甲酯以外的酯, 这些酯化方法有的类似于甲酯化反应, 如以重氮乙烷、重氮丙烷、重氮甲苯代替重氮甲烷, 可制得相应的酯。而且这些试剂稳定性好、爆炸性小。用 BF_3 的丙醇、丁醇或戊醇溶液与有机酸反应, 也可制备相应的丙酯、丁酯或戊酯。

3. 酰化衍生化方法

酰化能降低羟基、氨基、巯基的极性, 改善这些化合物的色谱性能(减少峰的拖尾), 并能提高这些化合物的挥发性, 也能增加某些易氧化化合物(如儿茶酚胺)的稳定性。当酰化时引入含有卤离子的酰基时, 还可提高使用电子捕获检测器(ECD)的灵敏度。常用的酰化试剂有酰卤、酸酐和反应活性的酰化物(如乙酸咪唑), 其反应为



常用的酰化方法有以下一些。

(1) 乙酰化法 标准的乙酰化法是将样品溶于氯仿(5ml)中, 与0.5ml乙酸酐和1ml乙酸在 50°C 反应2~6h, 真空除去剩余

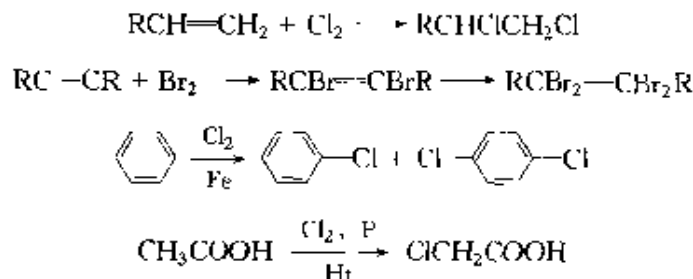
试剂。还可以乙酸钠为碱性催化剂，以乙酸酐为乙酰化试剂进行乙酰化反应，用于糖类的分析。吡啶、三乙胺、甲基咪唑等也可作为碱性催化剂。乙酰化反应通常在非水介质中进行，但胺类和酚类化合物乙酰化时可在水溶液中进行。

(2) 多氟酰化法 常用的多氟酰化试剂是三氟乙酰 (TFA)，五氟丙酰 (PFP) 和七氟丁酰 (HFB)，其反应活性是 $TFA > PFP > HFB$ 。TFA 和 PFP 的衍生物挥发性较强，而 HFB 的衍生物 ECD 灵敏度高。多氟酰化反应的时间除取决于多氟酰化试剂的活性外，还取决于目标化合物的活性。如：麻黄碱和伪麻黄碱及其同系物与三氟乙酸酐 (TFAA) 在 60°C 时 5min 可完成反应；三环类抗抑郁药物与七氟乙酸酐 (HFBA) 在 60°C 时 10min 可完成反应；而哌可酸，脯氨酸，谷氨酸， γ -氨基丁酸的甲酯与 HFBA 的反应需在 120°C 时 20min 完成。多数情况氟酰化反应不需溶剂，但也有些需在溶剂中进行。此外，有时还需加碱性催化剂。如胺和酚的多氟酰化常以苯为溶剂，三乙胺为催化剂；糖类的三氟乙酰化是在三氯甲烷溶剂中，以吡啶为催化剂进行的。

4. 卤化衍生化方法

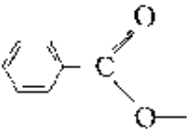
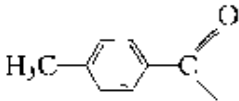
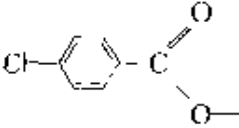
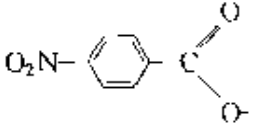
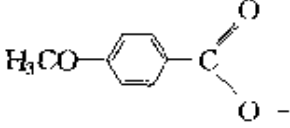
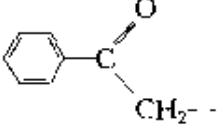
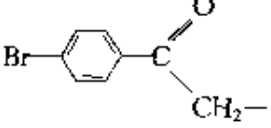
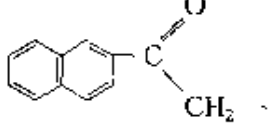
在目标化合物中引入卤原子后可使用 ECD 检测器，提高检测的灵敏度（降低检测限），同时也可改善挥发性和稳定性，常用的卤化衍生化方法有以下一些。

(1) 卤素法 用卤素直接作为衍生化试剂处理样品，卤素的作用是加成或取代



(2) 卤化氢法 常用 HCl 和 HBr 为衍生化试剂与不饱和键发生加成反应或与羟基发生置换反应

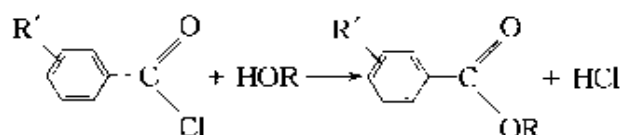
续表

基团名称	结构式	最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	摩尔吸收系数 ϵ_{254}
苯甲酸酯		230	< 1000
对甲苯酰		236	5400
对氯苯甲酸酯		236	6300
对硝基苯甲酸酯		254	> 10 ⁴
对甲氧基苯甲酸酯		262	16000
苯甲酰甲基		250	约 10 ⁴
对溴苯甲酰甲基		260	18000
α -萘甲酰甲基		248	12000

大多数紫外衍生反应来自经典的光度分析和有机定量分析，新的衍生化反应和衍生化试剂是随液相色谱发展而发展，这些反应的原理都来自有机合成，所以就要求操作者对有机合成有所了解。但是，由于柱前衍生化是为色谱分析准备样品，处理样品的量（mg级）和所用的反应器皿（小型和微型）又不同于常量的有机合成，而是类似于近年来发展的微量有机合成。紫外衍生化反应要选择反

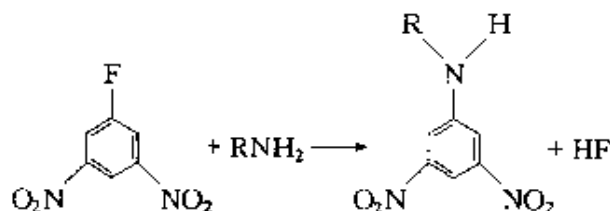
应产率高，重复性好的反应。过量试剂和试剂中的杂质如果干扰下一步的色谱分离和检测，则在色谱进样前要进行纯化分离。还要注意反应介质对紫外吸收的影响。下面分别介绍一些常用的反应。

(1) 苯甲酰化反应 苯甲酰氯及其衍生物——对硝基苯甲酰氯,3,5-二硝基苯甲酰氯和对甲氧基苯甲酰氯都可以同胺、醇和酚类化合物反应,生成强紫外吸收的苯甲酸酯类衍生物,反应如下:

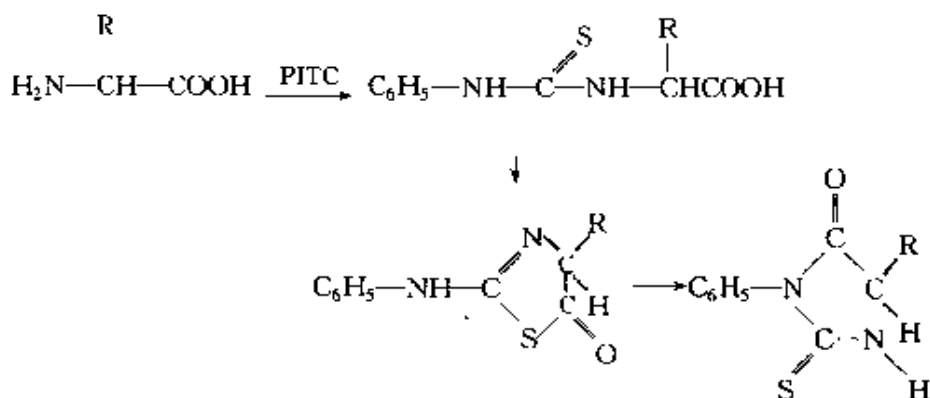


过量试剂可以通过水解除去,反应产物可用有机溶剂提取后直接进样。

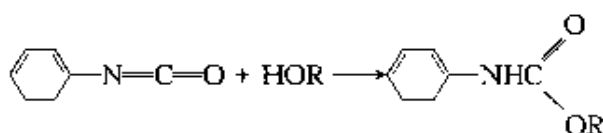
(2) 2,4-二硝基氟代苯 (DNFB) 的反应 DNFB 与醇的反应产率很低,但可与大多数伯胺、仲胺和氨基酸反应,生成强紫外吸收的苯胺类衍生物



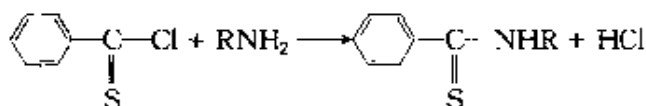
(3) 苯基异硫氰酸酯 (PITC) 的反应 PITC 可与氨基酸反应,生成苯基己内酰硫脲衍生物-PTH 氨基酸



苯基异氰酸酯与醇类反应生成苯基甲酸酯

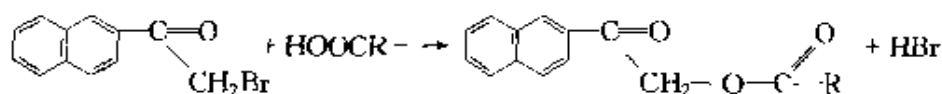


(4) 苯基磺酰氯的反应 苯基磺酰氯可与伯胺和仲胺反应



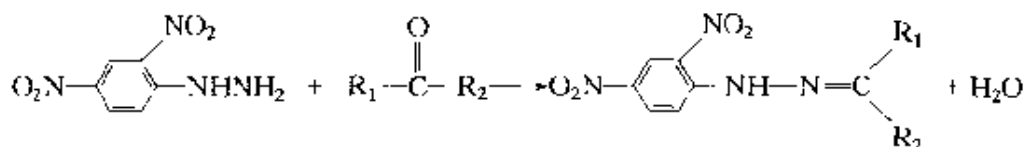
甲苯磺酰氯可与多氨基化合物反应，不仅能提高它们的检测灵敏度，还可改变 HPLC 的分离度。

(5) 有机酸的酯化反应 有机酸很容易与酰溴基反应生成酯，常用的酰溴基试剂有苯甲酰溴，萘甲酰溴、甲氧基苯甲酰溴、对溴基苯甲酰溴和对硝基苯甲酰溴等。如：

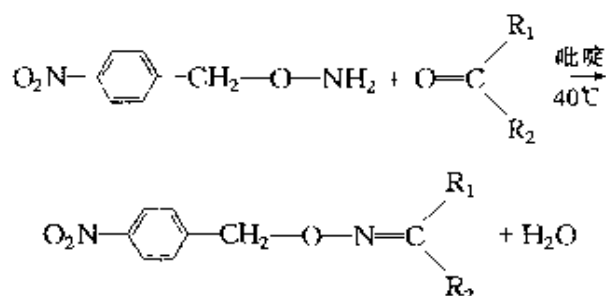


酯化反应应在极性溶剂（如乙腈，丙酮或四氢呋喃）中进行，有时需加催化剂，如冠醚加钾离子、三乙胺或 *N*-二异丙基胺等。

(6) 羰基化合物的反应 醛类和酮类中的羰基可与2,4-二硝基苯肼(DNPA)反应，生成苯腙衍生物，反应在弱酸性条件下进行：



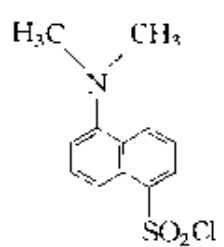
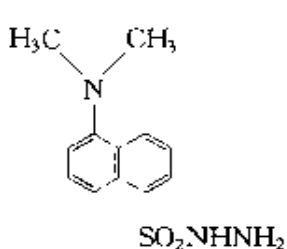
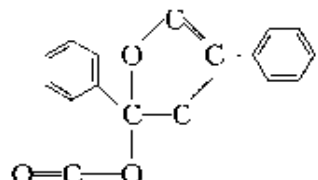
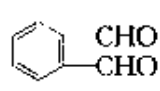
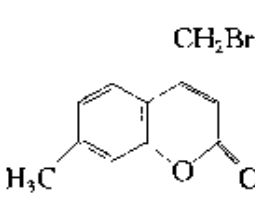
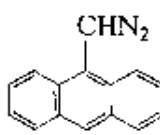
羰基化合物还可以与对硝基苄基羟胺 (PNBA) 反应，生成有强紫外吸收的肟，反应需碱催化



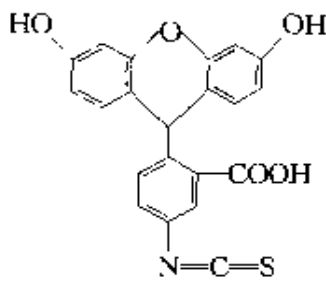
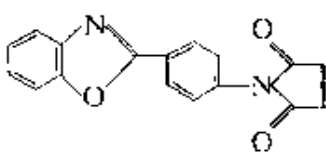
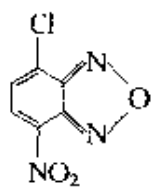
2. 荧光衍生化反应

液相色谱中荧光检测器的灵敏度要比紫外检测器高出几个数量级，但是液相色谱能分离的对象，多数没有荧光，主要依靠荧光衍生化试剂通过衍生化反应在目标化合物上接上能发出荧光的生色基团，达到荧光检测的目的。常用的荧光衍生试剂及其应用范围列于表 3-16。

表 3-16 常用的荧光衍生试剂

化学名称	简称	结构式	应用范围
1-二甲氨基萘-5-磺酰氯	丹磺酰氯 (DNS-Cl)		$\begin{array}{c} \text{RNH}_2 \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
1-二甲氨基萘-5-磺酰肼	丹磺酰肼 (DNS-hydrazine)		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}' \\ \\ \text{RCHO} \end{array}$
4-苯基螺[呋喃-2(3H)-1-酞酰]-3,3'-二酮	荧光胺 (F.uram)		$\begin{array}{c} \text{RNH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
邻苯二甲醛	OPA		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
4-溴甲基-7-甲氧基香豆素	Br-Mmc		RCOOH
9-蒽基重氮甲烷	ADAM		RCOOH

续表

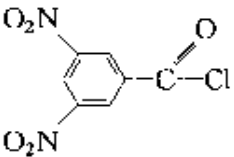
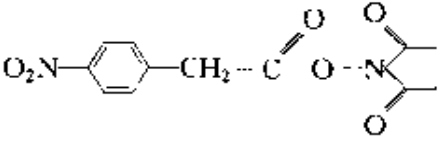
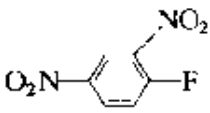
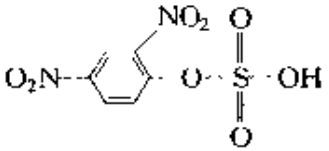
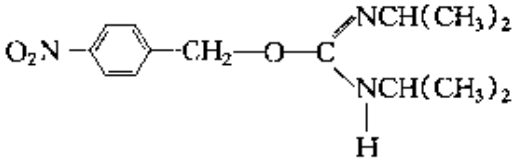

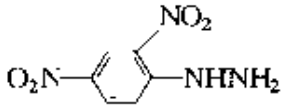
化学名称	简称	结构式	应用范围
荧光素异硫氰酸酯	FITC		RNH_2 $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
<i>N</i> -[<i>p</i> -(苯-1,3-氧氮杂茂)-苯]马来酰亚胺	BIPM		RSH
4-氯对硝基苯-1,2-氧二氮杂茂	NBD-Cl		RNH_2 $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$

上述衍生物的荧光激发波长范围为 350~370nm, 发射波长范围为 490~540nm, 取决于目标化合物和测量时使用的溶剂。由于荧光衍生物的激发波长和发射波长与荧光衍生试剂的不同, 即使有过量的试剂或有反应副产物存在, 也不会干扰荧光衍生物的检测, 因此荧光衍生反应不需要纯化衍生物, 可以直接进样。

3. 电化学衍生化反应

液相色谱中的电化学检测器灵敏度高、选择性强, 为临床、生化、食品等样品的分析提供了新的途径。但由于电化学检测器只能检测具有电化学活性的化合物, 如果目标化合物没有电化学活性就不能被检测。此时只能与电化学衍生试剂反应, 生成具有电化学活性的衍生物。由于硝基具有电化学活性, 一系列带有硝基的衍生化试剂与羟基、氨基、羧基和羰基化合物反应, 可生成电化学活性的衍生物。表 3-17 列出了一些带硝基的电化学衍生试剂。

表 3-17 带硝基的电化学衍生试剂

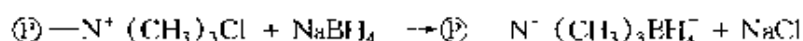
试剂结构式	简称	可反应的化合物
	DNBC	ROH, $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$
	SNPA	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$
	DNFB	$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ R-CH-COOH \end{matrix}$, $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$
	DNBS	$\begin{matrix} NH_2 \\ \\ R-CH-COOH \end{matrix}$, $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$
	PNBDI	RCOOH
	PNBB	RCOOH
	DNPH	$\begin{matrix} O \\ \\ R-C-R' \end{matrix}$, RCHO

四、固相化学衍生法

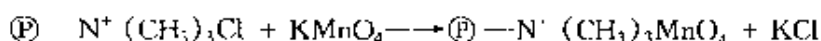
前面所述的衍生化反应都是液-液反应的方式，操作起来比较繁琐、费时，而且需要一些进行微量有机合成的小型装置。同时，由于反应后过量的衍生化试剂存在，对下一步的色谱分析形成干扰，有时还需要进行进一步的分离。这些都增加了色谱分析的成本和时间。为了改进衍生化方法，使之使用更加方便、快捷，有人以

硅胶或高分子小球为基体，在其表面结合一种反应剂，然后填装在短管内，当样品液通过反应管时就可以发生各种化学反应，包括还原、氧化、基团转移和催化等。下面分别介绍几种固相反应剂。

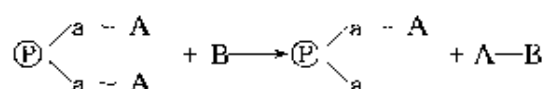
(1) 还原型固相反应剂



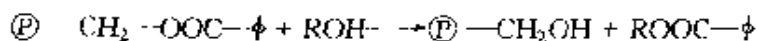
(2) 氧化型固相反应剂



(3) 基团转移型固相反应剂



例如固相酯交换反应如下



(4) 固相催化剂



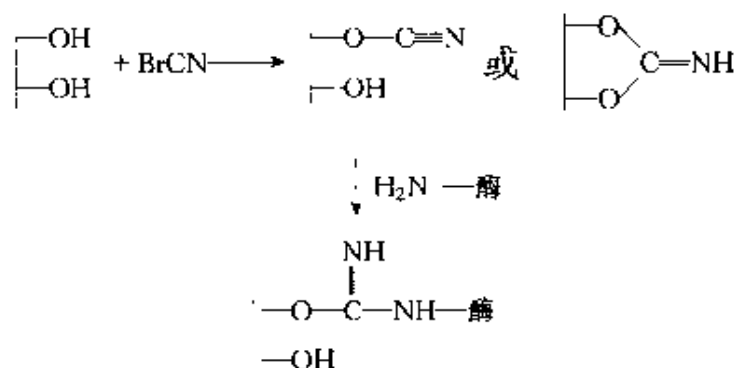
式中 \textcircled{P} ——高分子微球或硅球；

ϕ ——芳烃基团。

这类固相化学衍生反应可以避免液相衍生化反应给色谱分析带来的不足，可以将衍生化小柱直接与色谱仪器的进样器联接，经过小柱的样品可直接进入色谱仪器进行分析。这实际上是将固相有机合成反应移植到色谱分析中来。

另一类固相化学衍生剂是固定化酶反应器。酶是一种具有特殊三度空间构象的蛋白质，能够催化某一底物进行特异性化学反应，生成特定的反应产物。酶的催化反应具有高度的专一性，酶试剂通常在反应中是不消失的。酶的固定化使得一次性应用的酶试剂变为可重复使用。酶的固定化可分为化学和物理两种方法，化学法是指在酶和载体之间生成共价键，并保留其生物活性，而物理方法仅是吸附在固体表面。对载体的要求是对酶应有较高的亲和力和较大的容量，且容易再生。一般大孔径、大表面积载体容量大，而容量越大，固定化酶的活性越高，寿命越长。硅球、玻璃微球、氧化铝、聚丙烯酰胺、葡聚糖凝胶、琼脂糖凝胶和纤维素等都可以作为

载体。例如纤维素或葡聚糖凝胶与溴化氰反应，然后用酶处理



酶一旦被固定，其稳定性增加。利用酶反应的专一性完成的衍生化反应，可以改变底物的化学特性，提高色谱分析的灵敏度和选择性。图 3-54 给出了固定化酶反应器的结构示意图。

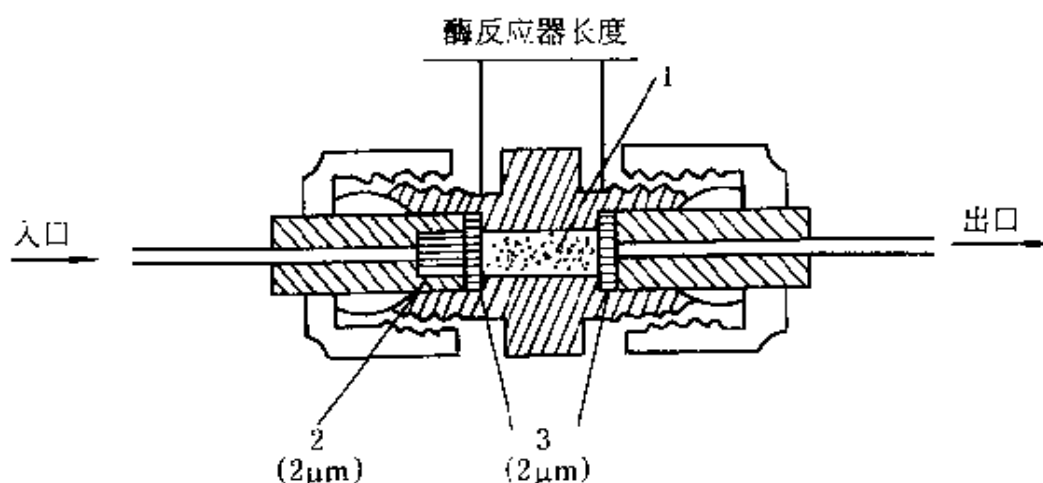


图 3-54 固定化酶反应器的结构示意图

1—固定化酶；2—垫片；3—过滤片

五、衍生化反应所需设备及注意事项

色谱样品前处理所用的衍生化反应处理的样品往往都是很少量的，一般都是在毫克（mg）或毫升（ml）量级，所以使用的设备都是进行微量有机合成的一些小型装置，其衍生化方法也都遵循进行微量有机合成反应的原则。但由于色谱样品前处理所进行的衍生化与一般微量有机合成又有些差别。衍生化反应中的一些特殊要求，决定了进行衍生化反应操作的某些特点，并导致开发出一些专用装置。根据涉及的反应类型不同，可以在各种反应试管和容器中

或在密闭的安瓿瓶中进行这些衍生化反应。

因为绝大多数衍生化反应除了要求无水条件外，其他操作条件并不需要很严格，所以，衍生化反应可以用有各种不同垫片的密封反应管瓶。其中的一部分反应管瓶示于图 3-55。图中所示的绝大多数形状的反应管瓶市场有出售，其容积为 1~20ml，并配有各种材料的瓶塞和垫片。反应管瓶要能耐受一定压力，可用微量注射器穿过垫片将样品和衍生化试剂加到反应管瓶中，并同样可用微量注射器从瓶中取出最终的衍生产物。

衍生化反应的加热可以用恒温浴或加热块加热，搅拌可用人工或者超声波振荡或者用微型电磁搅拌器搅拌。

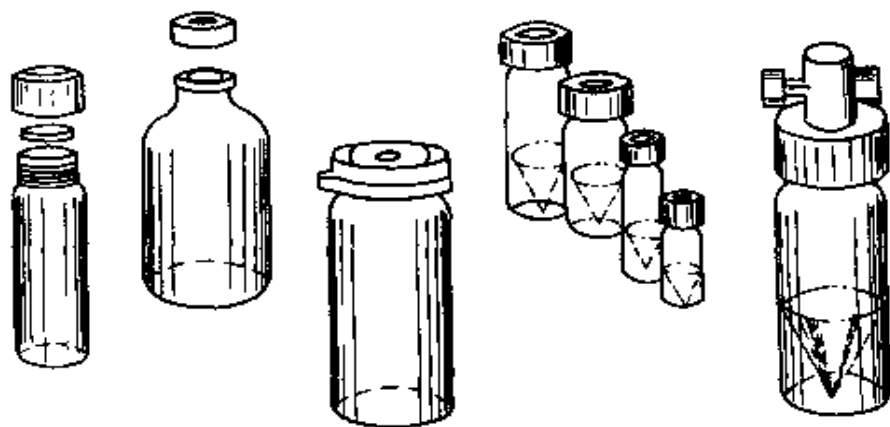


图 3-55 制备衍生物的反应管瓶

对于处理体积小，只有几微升到几十微升的反应混合物时，应采用锥形底反应管瓶，便于反应后抽取衍生产物进行色谱分析。

衍生化反应完成后脱除挥发性溶剂（包括过剩的可挥发性衍生化试剂）最方便的方法之一是用干氮气流吹洗，图 3-56 是常用的简单吹干装置，可以用一个带很多接氮气流支管或针头同时处理多个样品。

在衍生化反应过程中要注意以下一些问题：

① 在使用一些对水“敏感”的衍生化试剂时一定要对样品和使用的溶剂进行脱水，并在反应过程中避免水汽的干扰；

② 所用反应容器特别是密封垫片材料应绝对不含目标化合

物，衍生化试剂和所用溶剂也要进行纯化，不能含有目标化合物；

③ 当生成的衍生物产物是易挥发化合物时应采用密封的衍生化容器或低温冷冻处理防止目标化合物的流失；

④ 衍生化反应完成后应及时进行色谱分析，如不能及时分析，要将衍生化产物妥善存放，并尽快进行分析。

六、衍生化技术的应用

柱前衍生化技术的应用大大拓展了各种模式色谱的应用，使得一些本来不能用该模式色谱分析的样品可以用该模式色谱进行了。下面用两个实例说明衍生化技术在色谱分析中的应用。

1. 用气相色谱分析有机羧酸类化合物

有机羧酸类化合物一般不易用气相色谱直接分析，其原因：一是，有机羧酸类化合物（特别是高级脂肪酸）不易气化；二是，直接用气相色谱分析有机羧酸类化合物时，常由于它们的强酸性和极性而引起它们在色谱柱上的强吸附，并造成拖尾而无法分析。为此用气相色谱分析有机羧酸类化合物时，一般都采用衍生物法，而最常用的衍生物则是有机羧酸的各种酯类化合物。

Gerhardt 等人用表面经 Carbowax 20M 改性的 Chromosorb W 作为柱填料，以酸的丁酯形式分析了十八碳以下的酸。在配有聚四氟乙烯盖的反应管瓶中放有酸的混合溶液，在氮气流下蒸干，将 2ml 的 3mol/L 盐酸-正丁醇溶液加入干燥后的样品中，盖紧瓶盖，在超声波振荡器上于室温下振荡 2min。在 75℃ 水浴上加热 30min 完成酯化反应，冷却后，过量试剂用氮气吹除，用 100 μ l 无水丙酮

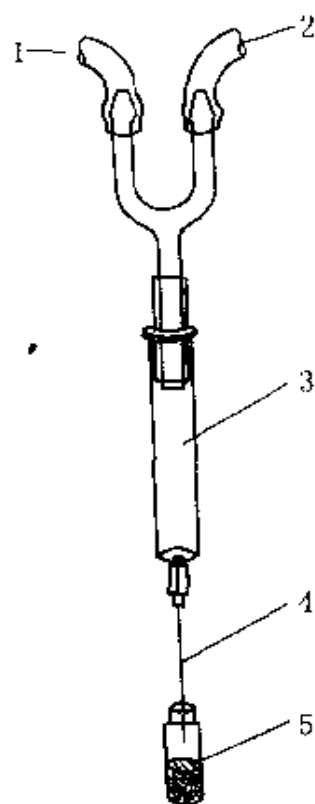


图 3-56 简单吹干装置

- 1—干燥空气进口；
- 2—接下一套装置；
- 3—2.5ml 针筒；
- 4—20 号针头；
- 5—萃取液管瓶

溶解残渣，取 $1\mu\text{l}$ 进样，进行 GC 分析。

色谱条件：

柱：175cm \times 2mm (i.d) 玻璃柱，内填 Carbowax 20M 表面改性的 Chromosorb W (60~80 目酸洗)

载气：氮气，30ml/min

程序升温：45 \rightarrow 240 $^{\circ}\text{C}$ ，3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

检测器：FID，240 $^{\circ}\text{C}$

进样口：240 $^{\circ}\text{C}$

分析结果见图 3-57。

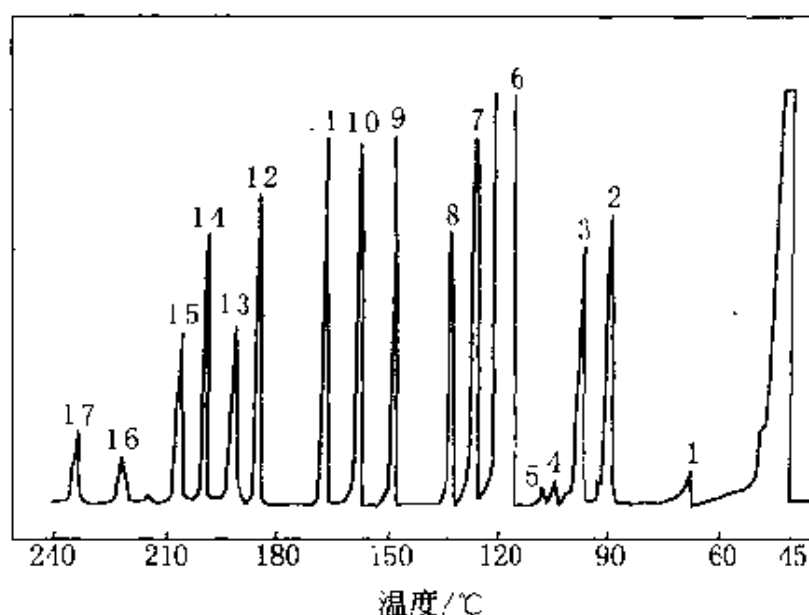
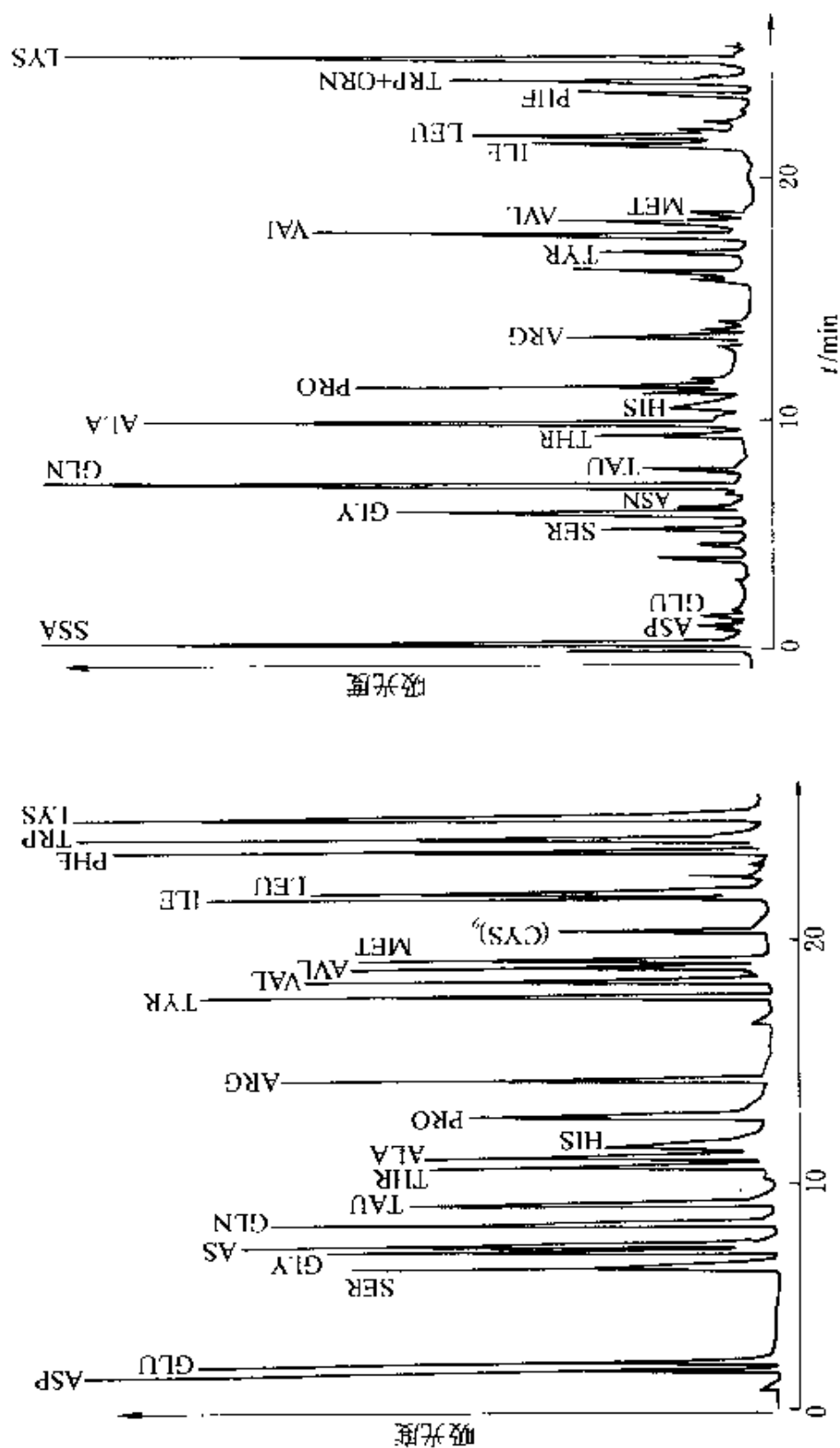


图 3-57 羧酸丁酯的 GC 谱图

- 1--乙醇酸丁酯；2--山梨酸丁酯；3--闪白酸 (sorbic) 丁酯；
 4--甲瓦龙 (mevalonic) 酸丁酯；5--水杨酸丁酯；6--正十六碳烷；
 7--琥珀酸丁酯；8--衣康 (Itaconic) 酸丁酯；9--己二酸丁酯；
 10--庚二酸丁酯；11--辛二酸丁酯；12--癸二酸丁酯；
 13--马尿 (happuric) 酸丁酯；14--柠檬酸丁酯；
 15--异柠檬酸丁酯；16--尿黑 (homogentisic) 酸丁酯；
 17--犬尿唑啉 (Kynurenic) 酸丁酯

2. 用 HPLC 分析氨基酸

氨基酸是蛋白质的基础，常见的氨基酸约 20 余种，要想分离



(b) 人体血浆氨基酸

(a) 标准氨基酸

图 3-58 PTC-氨基酸 HPLC 谱图

ASP—天冬氨酸; GLU—谷氨酸; SER—丝氨酸; GLY—甘氨酸; ASN—天冬酰胺; GLN—谷氨酰胺; TAU—牛磺酸; THR—苏氨酸; ALA—丙氨酸; HIS—组氨酸; PRO—脯氨酸; ARG—精氨酸; TYR—酪氨酸; VAL—缬氨酸; MET—甲硫氨酸; ILE—异亮氨酸; LEU—亮氨酸; (CYS)₂—胱氨酸; PHE—苯丙氨酸; TRP—色氨酸; LYS—赖氨酸; ORN·鸟氨酸

分析这些氨基酸最好的方法是 HPLC，但常用的 HPLC 检测器是紫外或荧光。而氨基酸的紫外吸收在 210nm 以下，不好检测，一般也没有荧光，故欲用 HPLC 分析就必须将氨基酸接上有紫外吸收或有荧光发射的官能团，这就必须采用衍生化技术。

柱前衍生化分析氨基酸的衍生化试剂很多，如荧光试剂：邻苯二甲醛 (OPA)，丹磺酰氯 (Danzyl-Cl)，4-二甲胺基偶氮苯-4'-磺酰氯 (DABS-Cl)，氯甲酸芴甲酯 (FMOC-Cl)，4-氟对硝基苯-氧二氮杂茂 (NBD-F)；紫外衍生化试剂：2,4-二硝基氟苯 (DNFB)，异硫氰酸苯酯 (PITC) 等等。

PTC-氨基酸是 PITC 和氨基酸反应的第一步产物，衍生化反应快，并能在 C_{18} 柱上获得良好分离，是目前较好的柱前衍生化分析氨基酸的方法之一。Furst 等人就用 PITC 衍生，用 HPLC 分析了 22 种标准氨基酸和人体血浆中的氨基酸的 PTC-氨基酸。

HPLC 条件：

色谱柱：Spherisorb ODS II，125mm × ϕ 4.6mm，3 μ m

保护柱：10mm × 4.0mm

流动相：A：12.5mmol/L 磷酸钠缓冲液 (pH6.8)

B：60% 乙腈/12.5mmol/L 磷酸钠缓冲液 (pH6.8)

流速：1.2ml/min

柱温：37℃

检测器：UV254nm

分析结果见图 3-58。

第八节 其他样品制备技术

一、超临界流体萃取

超临界流体萃取 (supercritical-fluid extraction SFE) 是 20 世纪 70 年代开始用于工业生产中有有机化合物萃取的，它是用超临界流体作为萃取剂，从各种组分复杂的样品中，把所需要的组分分离提取出来的一种分离提取技术。用于色谱样品处理中，可从复杂样品中将欲测组分分离提取出来，制备成适合于色谱分析的样品。

1. 基本原理

超临界流体是介于气体和液体之间的一种非气态，又非液态的物质。这种物态只能存在于温度和压力都超过其临界点的情况下(图 3-59)。超临界流体的性质，如密度、粘度和扩散度等等，都处于气体和液体之间(表 3-18)。

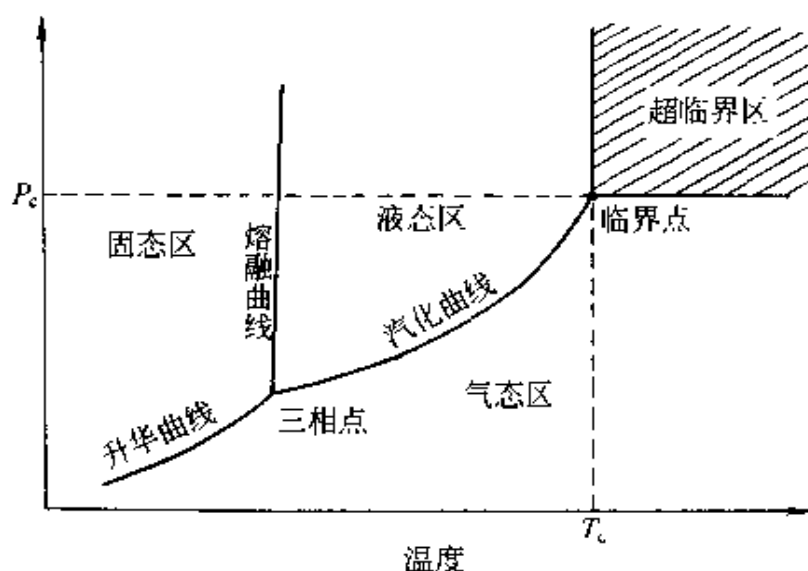


图 3-59 物质随温度和压力变化时状态的变化^[163]

表 3-18 超临界流体、液体和气体的物理性质^[163]

性 质	超临界流体	液 体	气 体
密度/(g/cm ³)	0.2~0.9	0.8~1.0	(0.6~2.0) × 10 ⁻³
扩散度/(cm ² /s)	(0.5~3.3) × 10 ⁻⁴	(0.5~2.0) × 10 ⁻⁵	0.01~1.0
粘度/(g/cm·s)	(2.0~9.9) × 10 ⁻⁴	(0.3~2.4) × 10 ⁻²	(0.5~3.5) × 10 ⁻⁴

超临界流体的密度与液体相近，大致是气体的 100~1000 倍，因此超临界流体的分子间作用力比气体强，它与溶质分子的作用力也很强，与液体一样，很容易溶解其他物质；另一方面超临界流体的粘度即使在 40MPa 下也只略高于气体，溶质在超临界流体中的扩散系数比在液体中大的多，传质速率很高，这也有利于物质在超临界流体中的溶解。同时超临界流体的表面张力很小，很容易穿进样品基质内，并能保持较高的流速，可使萃取过程在高效、快速和

相对经济的条件下完成。所以超临界流体是一种十分理想的萃取剂。

当超临界流体的温度略高于临界温度时，超临界流体的压缩系数最大，此时压力的微小变化，就能导致它的密度的变化，调节压力就可以控制它的密度，就可以控制它对溶质的溶解能力。这样，在稍高于临界温度的情况下，改变超临界流体的压力，就可以把样品中的不同组分按它们在超临界流体中的溶解度大小不同而先后萃取出来。在低压下溶解度大的组分先萃取，随着压力增加，难溶组分逐渐与基体分离而被萃取。所以利用程序升压，超临界流体不但可以从复杂样品中萃取各种组分，而且也可以使这些组分得到初步的分离。

温度的变化也可以改变超临界流体的萃取能力。这是由于随温度变化超临界流体的密度和被萃取溶质的蒸气压都在改变。在低温区（仍在临界温度之上），温度升高，超临界流体密度下降，减少了样品在流体中的溶解度，而此时被萃取溶质的蒸气压升高并不多，这将导致萃取能力的降低。当温度进一步升高，进入高温区时，虽然温度升高，流体的密度仍在降低，但此时被萃取的溶质的蒸气压升高迅速，挥发度提高，这时的萃取能力不会下降，而有增加的趋势。

根据上述压力和温度对超临界流体萃取能力的影响，针对被萃取溶质的极性和分子大小，可以选择一个最佳的温度和压力来进行萃取。

除温度和压力外，在超临界流体中加入少量其他溶剂也可改变它对被萃取溶质的溶解能力。其作用机理至今尚未完全清楚。通常加入量不超过 10%，而且以极性溶剂，如甲醇、异丙醇居多。少量其他溶剂的加入，可使超临界萃取技术的使用范围进一步扩大到极性较大的化合物。

2. 超临界流体的选择

用于超临界流体萃取的超临界流体必须稳定、安全、易于操作，对欲萃取溶质有足够大的溶解能力，同时又有良好的选择性。

通常以临界条件较低的物质优先考虑，表 3-19 列出了 SFE 中常用的超临界流体的临界温度和压力。

表 3-19 常用超临界流体的临界温度与压力^[163]

流体	临界温度 /℃	临界压力 /MPa	流体	临界温度 /℃	临界压力 /MPa
乙烯	9.3	5.04	丙烷	96.7	4.25
二氧化碳	31.1	7.38	氮	132.5	11.28
乙烷	32.2	4.88	己烷	234.2	3.03
丙烯	91.6	4.62	水	374.2	22.05

其中水的临界值最高，实际中很难使用。在实际使用中最多的是二氧化碳，它不但因为临界值相对较低易于操作，而且具有一系列优点：化学性质不活泼，不易与被萃取溶质起反应；无毒、无嗅、无味，不会有二次污染；容易得到高纯度，价格适中，便于广泛使用；沸点低，容易从萃取后的组分中除去，后处理比较简单，不用加热，适用于萃取对热敏感的化合物。在临界点附近，温度和压力的改变会使流体密度 (P) 发生较大变化，同时使许多物质在其中的溶解度 (S) 也发生变化，其关系式为 $\ln S = K \ln P + C$ ，其中 K 、 C 为常数。二氧化碳极性很低，只能用于萃取低极性和非极性化合物，对极性化合物溶解能力很低，但可以加入极性改性剂，如甲醇来增加对极性化合物的溶解能力。有时也采用衍生化方法来增加欲萃取物质在二氧化碳中的溶解能力。表 3-20 给出了不同状态下二氧化碳的物理性质。

表 3-20 不同状态下二氧化碳的物理性质^[163]

状 态	密度/(g/ml)	粘度/[g/(cm·s)]	扩散系数/(cm ² ·s)
气态	1×10^{-3}	$(0.5 \sim 3.5) \times 10^{-4}$	$(1 \sim 100) \times 10^{-2}$
超临界态(T_c, P_c)	4.7×10^{-1}	3×10^{-4}	70×10^{-5}
超临界态($T_c, 6P_c$) ^①	10.0×10^{-1}	1×10^{-3}	20×10^{-5}
液态	10.0×10^{-1}	$(3 \sim 24) \times 10^{-3}$	$(0.5 \sim 2) \times 10^{-5}$

① $6P_c$ —6 倍的临界压力。

对于极性较大的化合物也可用氨或氧化亚氮作为超临界流体进行萃取，因为它们具有一定极性，对极性化合物溶解性能好，但氮

容易与其他物质反应，对设备腐蚀严重；而氧化亚氮有毒，有强氧化性。低烃类物质因易燃易爆也不常使用。

3. 萃取过程及装置

超临界流体萃取大致可分为以下三步：

① 欲测组分从样品基体中释放出来，并扩散、溶解到超临界流体中；

② 欲测组分从萃取器转移至收集系统；

③ 降低超临界流体压力，有效地收集被萃取的欲测组分。

图 3-60 为 SFE 装置示意图。

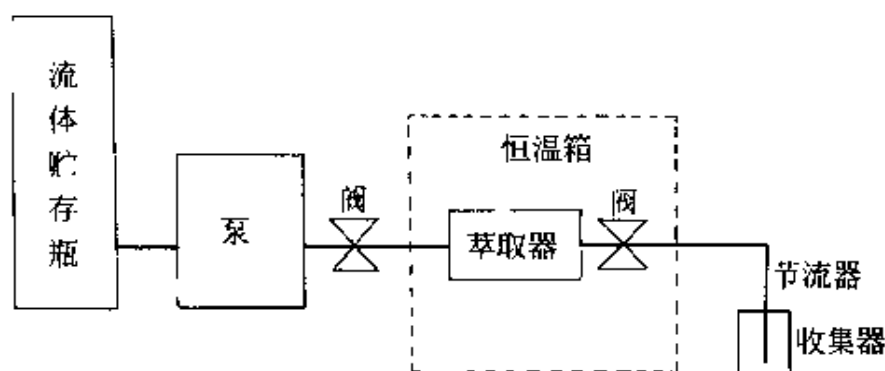


图 3-60 超临界流体萃取装置示意图^[163]

萃取器 典型的萃取器体积为 0.1~10ml，必须能耐高温高压，接头和密封材料都必须是化学惰性的物质。在操作条件下不变形。液体样品的入口（由毛细管导入）必须在萃取器低部，出口在上部。

节流器 SFE 所用节流器通常是一根去活性的熔融硅毛细管或金属毛细管，内径为 15~30 μm 为宜，毛细管出口一端制成卷曲状或变细，以确保管内流体密度（即溶质溶解度）不变。

收集技术 SFE 有三种收集技术即溶剂捕集法、吸附剂吸附捕集法和固体表面冷冻捕集法。吸附剂吸附捕集后需用适当的溶剂洗脱或用加热解吸。

目前生产商品超临界萃取仪的有 Agilent（原 Hewlett-Packard）等公司。

超临界流体萃取的操作方式可分为动态、静态、循环萃取三种。动态法是超临界流体萃取剂一次直接通过样品萃取管，使被萃取组分直接从样品中分离出来，进入吸收管。它简单、方便、快速，特别适用于萃取那些在超临界流体萃取剂中溶解度很大，而且样品的基体又很容易被超临界流体萃取剂渗透的样品。静态法是将被萃取的样品浸泡在超临界流体萃取剂中，经过一定的时间后再把含有被萃取溶质的萃取剂流体输入吸收管。它没有动态法那么快速，但适用于萃取那些与样品基体较难分离或在萃取剂中溶解度不大的物质。也适用于样品基体较为致密，超临界流体萃取剂不易渗透的样品。循环法是将超临界流体萃取剂先充满装有样品的萃取管，然后用循环泵使萃取管内的流体反复、多次通过管内萃取样品，最后输入吸收管。

超临界流体萃取技术还可以与色谱仪器实现在线联用。已有的联用技术有 SFE-GC、SFE-SFC、SFE-HPLC 和 SFE-MS 等。

4. 超临界流体萃取技术的应用。

由于高效、快速、后处理简单等原因，超临界流体萃取作为色谱样品的制备方法具有经典方法无法比拟的优点，它可以缩短处理时间 1~2 个数量级，避免使用大量溶剂，降低产生对样品污染的可能性，特别适合于环境与生物等方面的组成复杂、组分易变的样品。超临界流体萃取主要以处理固体样品为主，包括土壤、岩石、沉积底泥、生物组织、大气颗粒物、飞灰等。被萃取的溶质有农药、多环芳烃、多氯联苯、石油烃、酚类、有机胺等。表 3-21 列出了超临界流体萃取在环境样品前处理中有代表性的一些应用。

超临界流体萃取也广泛用于从各种香料、草本植物、中草药中提取有效成分。

超临界流体萃取与色谱仪器联机使用，可避免样品转移的损失，减少了各种人为的误差，提高了方法的精密度和灵敏度。Hawthorne 等人对城市灰尘中测定 PAH 样品用经典方法、脱机超临界流体萃取与联机超临界流体萃取三种技术作了比较，结果见表 3-22。

表 3-21 超临界流体萃取在处理环境样品中的典型应用

被萃取组分	样品基体	超临界流体	萃取时间/min
多环芳烃、多氯联苯	土壤、飞灰、沉积物、大气颗粒物、飘尘	CO ₂ , NO ₂ , CO ₂ /MeOH, C ₂ H ₆ , NO ₂ /MeOH	1~60
农药	土壤、沉积物、生物组织	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, MeOH	30~120
二噁啉	沉积物、飞灰	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, N ₂ O	30~120
总醛	纸胶合板屑	CO ₂	20
石油烃类	沉积岩、土壤	CO ₂	15~30
有机胺	土壤	CO ₂ , N ₂ O	20~120
酚类	土壤、水	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, CO ₂ /C ₄ H ₆	

表 3-22 三种方法对灰尘中 PAH 定量测定结果比较

参 数	常 规 法	脱机 SFE	联机 SFE
样品用量/mg	1000	20	2
消耗溶剂/ml	450	3	0
萃取时间/h	48	1	0.25
萃取浓缩时间/min	180	0~10	0
分析时间/h	16	0.3	0.3
总分析时间/h	3 天	2	1

然而，迄今为止超临界流体萃取技术应用的对象仍是非极性或低极性物质，如果样品分子中含羟基或羧基等极性基团，就会使萃取发生困难，有时甚至无法进行。对于糖类、糖苷、氨基酸、卵磷脂类极性物质，以及蛋白质、核酸纤维素、多萜类等天然大分子超临界流体萃取也无法进行，如何将其应用范围较为简便地扩大到极性甚至离子型物质乃是超临界流体萃取技术今后发展的重要方向之一。

二、微波萃取技术

微波萃取 (micro amplitude extraction MAE) 是一种萃取速度

快、试剂用量少、回收率高、灵敏以及易于自动控制的新的样品制备技术，可用于色谱分析的样品制备。

在一般的液-固萃取中，为了提高萃取效率，加快萃取速度，人们也常采用加热萃取溶剂的方法，但是由于萃取溶剂的沸点限制了萃取温度的进一步提高，使得一般的液-固萃取时间较长，所用试剂量也较大。为了防止萃取试剂在加热到沸点时的蒸发损失，Soxhlet 发明了索氏萃取装置，利用在沸腾时冷凝下来的萃取溶剂对被萃取样品反复进行萃取。这样萃取溶剂的用量可大大减少，但萃取时间仍然很长。随着微波样品制备技术的发展，微波萃取技术也被用到液-固萃取技术上，被广大色谱分析工作者用来制备色谱分析的样品，特别是从一些固态样品，如蔬菜、粮食、水果、茶叶、土壤以及生物样品中萃取六六六、DDT 等残留农药。

1. 基本原理

微波萃取就是利用极性分子可迅速吸收微波能量来加热一些具有极性的溶剂，如乙醇、甲醇、丙酮或水等等。因非极性溶剂不能吸收微波能量，所以在微波萃取中不能使用 100% 的非极性溶剂作为萃取溶剂。一般可在非极性溶剂中加入一定比例的极性溶剂来使用，如丙酮-环己烷（体积比 = 1:1）就可用来作微波萃取溶剂。

微波萃取是将样品放在聚四氟乙烯材料制成的样品杯中，加入萃取溶剂后将样品杯放入密封好、耐高压又不吸收微波能量的萃取罐中。由于萃取罐是密封的，当萃取溶剂加热时，由于萃取溶剂的挥发使罐内压力增加。压力的增加使得萃取溶剂的沸点也大大增加。这样就提高了萃取温度。同时，由于密封，萃取溶剂也不会损失，也就减少了萃取溶剂的用量。表 3-23 给出了用微波萃取时不同压力下的萃取溶剂的沸点。

2. 微波萃取装置及影响微波萃取的一些因素

微波萃取装置一般是一台带有控温和控时的微波加热装置，根据需要选用体积为 50~100ml 的聚四氟乙烯材料制成的样品杯和放样品杯的密封罐。密封罐本身不吸收微波，密封要好，要能耐高压（几个 MPa 压力）。

表 3-23 微波萃取时不同压力状态下的萃取溶剂沸点

溶 剂	沸 点/℃	
	常 压	密闭容器内 (约 1.2MPa)
丙酮	56.2	164
环己烷	68.9	不被加热
丙酮-环己烷 (1:1)	49.8	158

影响微波萃取的主要因素有：

(1) 萃取温度的影响 用微波萃取可以达到常压下使用同样溶剂所达不到的萃取温度，但温度过高有可能使欲萃取的化合物分解。所以要根据欲萃取化合物的热稳定性来选择适宜的萃取温度，达到既可以提高萃取效率，又不至于分解欲萃取化合物的目的。表 3-24 给出了几种有机氯农药在不同萃取温度时的微波萃取回收率。

表 3-24 几种农药在不同萃取温度下的微波萃取回收率

被 萃 取 物	温 度 /℃			被 萃 取 物	温 度 /℃		
	90	110	120		90	110	120
林丹	79	81	94	狄氏剂	51	72	95
七氯	51	73	97	异狄氏剂	71	75	96
艾氏剂	62	74	93	4,4'-DDT	86	82	98

表 3-24 的数据说明萃取温度在 120℃ 时可获得最好的回收率。

表 3-24 中所列 6 种有机氯农药在 150℃ 加热萃取 15min 后测定的色谱图 (图 3-61) 表明：在 150℃ 萃取时 DDT 和异狄氏剂有分解，分解产物为 DDE、DDD 及乙醛和甲酮异狄氏剂，但这些分解产物或分解物的量小于美国 EPA 方法的误差允许值。

(2) 萃取溶剂的影响 由于微波加热时只有极性物质能吸收微波能量而升高温度，非极性物质不能吸收微波能量，故不能升高温度。所以使用非极性溶剂时一定要加入一定比例的极性溶剂。不同溶剂比时萃取效率也有所不同。表 3-25 的数据表明丙酮-环己烷比例为 3:2 时某些有机氯农药的萃取回收率比 1:1 时有明显的提高，达到或超过了 EPA 标准方法的回收率。

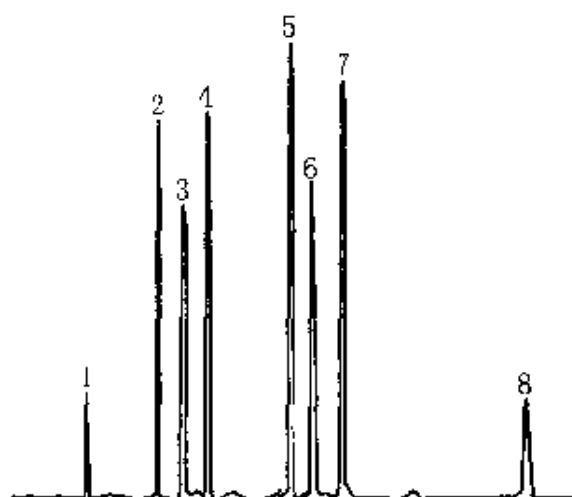


图 3-61 微波萃取有机氯色谱图 (丙酮/环己烷为 1:1)

1—TCMX; 2—林丹; 3—七氯; 4—艾氏剂; 5—狄氏剂;
6—异狄氏剂; 7—4,4'-DDT; 8—DCB

表 3-25 溶剂比对几种有机氯农药微波萃取回收率的影响

方 法	丙酮/环己烷 (1:1)	丙酮/环己烷 (3:2)	EPA 法
艾氏剂	72.5	84.0	88.4
α -氯丹	64.2	81.5	77.6
β -六六六	78.4	77.0	74.9
DDE	85.9	90.0	89.3
七氯	51.0	64.8	85.7
α -六六六	85.5	95.3	80.1
林丹	76.2	88.0	81.4
狄氏剂	108	95.4	80.8
异狄氏剂	97.9	89.3	90.4
DDD	119	99.0	89.2
DDT	103	83	78.6

(3) 样品杯材料吸附及记忆效应的影响 用有机材料作容器往往对被萃取的有机化合物容易产生吸附或污染, 但实验表明:

用聚四氟乙烯制成的样品杯在用于微波萃取时, 无论是新样品杯, 还是用过的样品杯, 对回收率均没有明显的影响。

3. 微波萃取技术与其他萃取方法的比较

表 3-26 列出了将微波萃取 (MAE) 与超声波萃取和索氏提取用于某些有机氯农药残留分析时结果的比较。表中数据表明对大多

数有机氯农药微波萃取法不仅回收率高而且精度好。

表 3-26 微波萃取 (MAE) 与超声波萃取和索氏提取法用于某些有机氯农药残留分析的比较^[2]

有机氯农药	超声波萃取法		索氏提取法		MAE 法	
	平均回收率 /%	RSD /%	平均回收率 /%	RSD /%	平均回收率 /%	RSD /%
艾氏剂	66.2	5.2	77.9	3.7	87	2.1
α -六六六	70.2	6.2	69.2	4.7	94.4	461
β -六六六	—	—	68.2	2.7	96.4	2.8
4,4'-DDT	108	5.7	128	3.6	116	566
狄氏剂	79.3	4.4	96.4	2.7	85.9	3.8
硫丹-1	68.4	3.9	69.1	3.3	86.8	3.1
硫丹-2	63.3	5.3	58.2	8.3	71.9	6.3
异狄氏剂	62.1	6.4	62.9	2.7	97.4	1.9
七氯	68.6	5.2	85.0	6.7	110	1.4
环氧七氯	60.9	4.9	69.7	2.9	95.3	2.7
六氯苯	65.7	5.6	73.6	7.2	80.8	1.6
六氯环戊二烯	44.8	11	21.9	96	107	12

三、热裂解^[159,160]

热裂解就是利用热能将大分子化合物 (高分子聚合物、生物大分子等等) 分解成小分子化合物。用色谱分析这些小分子化合物的组成、结构, 然后再去推断原来大分子化合物的组成及结构。最早是用于高分子聚合物的分析, 后来其应用越来越广。从地球化学到微生物学, 从法庭科学到环境保护, 从医药分析到考古学, 都有热解-色谱分析的应用。现已有各种商品的热裂解装置与气相色谱直接联机使用。有关热裂解-气相色谱分析的原理、装置及其应用在本从书的《气相色谱方法及应用》(刘虎威编著) 一书中已作详细介绍, 在此介绍一种在没有热裂解装置的情况下, 如何用实验室内现有条件进行热裂解-气相色谱分析的一种简单方法——真空管热裂解技术。

将除去溶剂 (水) 后的高分子化合物 100~200mg 放入一端已封口的玻璃管 ($\phi 6\text{mm} \sim 8\text{mm}$) 内, 在距封口端约 30mm 处将玻璃

管拉成毛细管状（见图 3-62），将开口端接到真空泵上抽真空，约抽 5min 左右，在真空条件下用喷灯烧毛细管处，使其熔融封口，此时样品所在的玻璃管呈真空状态。将装有样品的真空管放入已达到 400~450℃（温度可根据样品所需裂解温度而定，一般取 400~450℃）的马弗炉内，5min 后取出。在空气中冷却后将此玻璃管在一端断开，用高纯溶剂（如丙酮、二氯甲烷等）将热解产物浸出，用气相色谱分析。

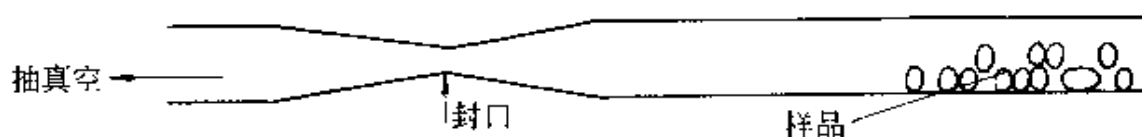


图 3-62 热裂解用真空样品管制作示意图

笔者用此热裂解技术和气相色谱分析了甲酚醛树脂中间甲酚和对甲酚的相对含量^[159]（即间-对甲酚比）。还用于测定聚丙烯酸酯中酯基的碳数，都取得了满意的结果^[160]。

在使用真空管热解技术结合气相色谱分析时要注意以下几点：

- ① 玻璃管端口一定要封好，保证管内的真空。
- ② 选用的玻璃管管径不宜过大，管壁要厚一些，保证能承受一定压力。
- ③ 样品一定要干燥，样品量不要太多，因有溶剂或样品量太多时，热裂解产生的气体压力太大，容易使玻璃管破裂。
- ④ 要作溶解热裂解产物的溶剂的空白，以免溶剂的干扰。
- ⑤ 当严格控制玻璃管的尺寸、样品量、抽真空的条件和马弗炉内的温度及加热时间，实验结果可获得较好的重复性。

参 考 文 献

- 1 Ronald E Majers. LC-GC INT. 1997, 42 (2), 93~101
- 2 孙光. 分析化学译刊. 1989, 6(10):60~61
- 3 Winberry William T, Jr Norma T Murphy. Methods for Determination of Indoor Air Pollutants. EPA Methods. Noyes Data Corporation. Park Ridge. New Jersey. USA. 1993

- 4 李超编著. 食品分析原理与技术. 北京: 科学技术文献出版社, 1987
- 5 渡部欣爱. 邢大荣等. 分析化学译刊. 1989, 6(8/9):54
- 6 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组编. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 7 兰州大学和复旦大学化学系有机化学教研组编. 有机化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1979
- 8 Ronald E. Majors. LC-GC INT. 1999, 12(1):19~23
- 9 James M. Miller. Separation methods in chemical analysis. New York: John Wiley & Sons. 1975
- 10 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典. 2000 版. 一部. 北京: 化学工业出版社. 2000. 附录 62
- 11 Deutsches Arzneibuch. 1996 (Deutscher Apotheker-Verlag, Stuttgart, Germany, 1996), V.4.5.8
- 12 Briechle R, et al. "Using the Eppendorf Microdistiller to Determine the Content of Essential Oils in Drugs: Comparison with the DAB 1996 Method", Eppendorf-Netheler-Hinz GmbH (Hamburg, Germany, 1998)
- 13 Likens S T and Nickerson G B. Proc Am Soc Brew Chem. 1964. 5
- 14 Seidel V and Lindner W. Anal Chem. 1993, 65: 3677~3683
- 15 Filek G, Bergamini M, et al. J Chromatogr A. 712, 1995: 355 - 364
- 16 Hiatt M H, Youngman D R, et al. Anal Chem. 1994, 66: 905~908
- 17 Hiatt M H, Anal Chem. 1995, 67: 4044~4052
- 18 "Reduce HPLC Waste" B/R Instrument Corp. Easton Maryland USA, 1997
- 19 Zhang Z Y. Pawliszys J, etc. Anal Chem. 1994, 66(17):844A~853A
- 20 Nigel J k, Simpson. Solid-phase Extraction, New York: Marcel Dekker, Inc. 2000
- 21 固相萃取指南, Supelco Co. 1998
- 22 固相萃取技术参考, Dikma Co. 1999
- 23 Pawhszyn Janusz. Solid phase Microextraction—Theory and Parctice. New York: Wiley-VCH, 1997
- 24 Sue Ann Scheppers Wercinski. Solid phase microextraction: a practical guide. New York: Marcel Dekker, Inc. 1999
- 25 Bruno Kolb, Leslie S Ettre Static Headspace-Gas Chromatography -Theory and Practice. WILEY-VCH, INC. 1997
- 26 Schulek E, Pungor E, et al. Microchim. Acta. 1956 (1/6):1005~ 1022
- 27 Schulek E, Pungor E, et al. Microchim. Acta. 1957 (1):85~ 95
- 28 Schulek E, Pungor E, et al. Microchim. Acta. 1958 (1): 52~ 59
- 29 Bovijn L, Protte J, et al. in D. H. Desty (editor), Gas Chromatography. 1958

- (Amsterdam Symposium), Butterworths, London, 1958: 310 - 320
- 30 Stahl W H, Voelker W A, et al. Food Technol. 1960, 14: 14 - 16
- 31 Beckman Head Space Sampler, Bulletin No. 701, Beckman Instruments, Fullerton, CA, 1962
- 32 Weurman C. Food Technol. 1961, 15: 531 - 536
- 33 Dorrscheidt W and Friedrich K. J Chromatogr. 1962, 7: 13 - 18
- 34 R G Buttery and R Teranishi, Anal Chem. 1961, 33: 1439 - 1441
- 35 Bailey S D, Mitchell D G, et al. J Food Sci. 1961, 26: 165 - 170
- 36 Curry A S., Hurst G, et al. Nature. 1962, 195: 603 - 604
- 37 Machata G, Mikrochim Acta. 1964, (2/4):262 - 271
- 38 Jentzsch D, Kruger H, et al. Appl Gas Chromatogr. 1967, No. 10E: 21
- 39 Jentzsch D, Kruger H, et al. Z Anal Chem. 1968, 236: 96 - 118
- 40 Swinnerton J, Litmenboorn V, et al. Anal Chem. 1962, 34: 483
- 41 Carrie Leonard, Hua-Fen Liu, et al. Anal Chem. 1998, 70 (16):3498 - 3504
- 42 Bellar T A, Lichtenberg J J. J Am Water Works Assoc. 1974, 66: 739 - 744
- 43 Scott M Abeel, Allen K Vickers, et al. J Chromatogr Sci. 1994, 32(9):328 - 338
- 44 Hoch G, Kox B. Arch Biochem Biophys. 1963, 101: 101, 160, 172
- 45 Westover L R, Tou J C, et al. Anal Chem. 1974, 46: 568 - 571
- 46 Bier M E, Cooks R G. Anal Chem. 1987, 59: 597 - 601
- 47 Yang M J, Harms S, etc. Anal Chem. 1994, 66(8):1339 - 1346
- 48 Wang Li. Pittcon'97. Abstr No 449P
- 49 Shoemaker J A, Baller T A, etc. J Chromatogr Sci. 1993, 31 (7):279 - 284
- 50 Chen Xu. J S Patrick et al. Anal Chem. 1995, 67(4):724 - 728
- 51 Catherine L Arthur, David W Potter, et al. LC-GC INT. 1992, 10(9):656 - 661
- 52 Manish Soui, Scott Bauer, et al. Anal Chem. 1995, 67 (8):1409 - 1412
- 53 王立, 王继宗. 现代科学仪器. 1999. 67: 23 - 26
- 54 Virkki V T, Katola R A, etc. Anal Chem. 1995, 67(8):1421 - 1425
- 55 Philp S H Wong, R G Cooks, etc. Environ Sci Technol. 1995, 29(5):215A - 218A
- 56 Watz G, Kesners P. Analisis Magazine. 1995, 23(2):M12 - M16
- 57 王立, 王继宗. 第7届全国有机质谱学术会议论文集. 庐山. 1995: 46
- 58 Martinez R C, Gonzalo E R, et al. Anal Chem. 1995, 304: 323 - 332
- 59 LaPack M A, Tou J C, etc. Anal Chem. 1996, 68(13):1265 - 1271
- 60 Slivon L E, Ho J S, etc., Anal Chem. 1991, 63(13):1335 - 1340
- 61 Bier M E, Kotiaho T, etc., Anal Chim Acta. 1990, 231: 175 - 190
- 62 Goosens E C, Jong D De, etc. Chromatographia. 1998, 47 (5/6):313 - 345
- 63 王立, 王继宗. 环境科学. 1999, 20(4):92 - 98

- 64 王立 王继宗. 中国化学会第9届分析与应用裂解学术会议论文集. 张家界, 1996. 69~70
- 65 王立 王继宗. 现代有机质谱技术与应用. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1999, 226~231
- 66 王立 王继宗. 第5届全国生物医药学色谱学术会议论文集. 北京: 1996. 61
- 67 王立 王继宗. 第12届全国色谱学术会议论文集. 杭州. 1999. 501~502
- 68 王立 王继宗. 第2届分析生物学和第6届分析微生物学学术会议论文集. 北京: 1996. 37
- 69 王立 王继宗. 第11届全国色谱学术报告会议论文集. 大连. 1997. 598~600
- 70 王立 王继宗. 现代有机质谱技术与应用. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1999. 468~472
- 71 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编写组编. 水和废水监测分析方法. 第二版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 72 Kessela H, Hoogerwert W, J Chromatogr Sci. 1996, 30(7):247-255
- 73 Camel V, Caude M, J Chromatogr A. 1995, 710: 3-19
- 74 Elizabeth A. Woolfenden, Graham M Broadway. LC-GC INT. 1992, 5(12):28-35
- 75 Wampler T P. LC-GC INT. 1998, 14(8):653-658
- 76 Gonzalez Jesus A and Levine Steven P. Am Ind Hyg Assoc J. 1987, 48(8):739-744
- 77 Vincenzo Cocheo, G Giorgio Bombi, et al, Am Ind Hyg Assoc J. 1987, 48(3):189-197
- 78 Wampler T P, Bowe W A, et al. Am Lab. 1985, 17(15):76-81
- 79 Esteban J L, et al. LC-GC INT. 1997, 10(1):40-47
- 80 Moon S, et al. Am Lab. 1986, 18(6):106-112
- 81 Saferstein R and Park S A, J Forensic Sci. 1982, 27(3):484-494
- 82 Robbat A, Liu T Y, et al. Anal Chem. 1992, 64:358-364
- 83 Robbat A, Liu C, et al. J Chromatogr. 1992. 625: 188-277
- 84 Hagman A and Jacobsson S. Anal Chem. 1989, 61: 1202~1207
- 85 Wampler T P. Pharm Manuf. 1984, 1(5):21-24
- 86 Wampler T P, Bowe W A, et al. J. Chromatogr Sci. 1985, 23: 64-67
- 87 Woolfenden E A, et al. Int Lab. 1993, 23(8):29-33
- 88 Welkoff P, et al. Indoor Air. 1993, 3: 113-123
- 89 Pellizzari E D, Bunch J E, et al. Environ Sci Technol. 1975, 9(6):552-555
- 90 Arnts R R. J Chromatogr. 1985, 329: 399-405
- 91 Slump F D and Dropkin D L. Anal Chem. 1985, 57(13):2629-2634

第四章 离子色谱样品的制备

分析者常会发现用标准溶液可以得到很好的色谱图，而分析实际样品时，常会出现令人不满意的结果，难以进行定性定量分析，其原因主要来自样品的基体。另外，有的组分不可逆地保留在柱上，使柱效降低或完全失效。样品前处理的目的主要是将样品转变成水溶液或水与极性有机溶剂（甲醇、乙腈等）的混合溶液；减少和除去干扰物；减少基体的浓度；调节 pH；浓缩和富集待测成分，使之符合离子色谱（以下简称 IC）进样的要求，得到准确的结果。IC 样品前处理的一个特殊问题是 IC 对常见阴、阳离子的高灵敏度。IC 样品前处理一般包括下述 5 个步骤^[1]：① 采样；② 溶样；③ 净化样品；④ 浓缩与富集痕量样品；⑤ 基体消除。以上步骤都很重要而且相互关联，但由于后四步经常占去大部分的分析时间，因此，本章着重讨论后四步，特别是样品的溶解和净化是 IC 中特有的问题。

本章主要讨论经典的碱熔法、干式灰化法、氧瓶/氧弹燃烧法、水蒸气蒸馏、高温热解及近代的紫外光分解、微波消解、加速溶剂萃取、固相萃取、膜技术、螯合离子色谱法等用于离子色谱的样品前处理方法。

第一节 概述

IC 是液相色谱（HPLC）的一个分支，主要侧重于无机阴、阳离子及低分子量的亲水性有机分子的分离与检测，与 HPLC 所分析的对象显著不同，很多适合于 HPLC 样品前处理的方法，不能直接用于 IC，必须经实践检验后方能采用。尽管离子色谱固定相的选择性比液相色谱高，但大多数的 IC 柱填料不兼容有机溶剂，柱子一旦被污染后，不能像 HPLC 柱那样可以用有机溶剂清洗。

与 HPLC 相比, IC 对样品前处理的要求有其特殊性, 应根据样品基体、待测成分的性状、检测方式来选择合适的样品前处理技术^[2]。如用在线 UV 紫外光分解-高效离子交换色谱分离, 氢化物发生原子荧光法联用技术, 测定海产品和蘑菇中八种形态砷的化合物时, 加热及微波消解均不会引起砷化合物的降解, 而用 γ -辐射和干式灰化法, 则导致几种砷化合物的部分降解^[3]。

对未知液体样品, 最好先稀释 100 倍后进样, 再根据所得结果选择合适的稀释倍数, 这样既可以避免色谱柱容量的超载, 也可以减少强保留组分对柱子的污染。另一个很重要的步骤就是过滤除去颗粒物。用过滤器 (其内可能残留一些离子如 Cl^- 、 Na^+ 、 CH_3COO^- 等) 时, 必须事先用 5~10ml 的去离子水清洗, 然后再用清洗剂进行清洗, 待得到满意的空白后再用。清洗过滤器的溶剂不仅应与样品溶液的 pH 值相同, 而且也要与样品的溶剂相同, 如果样品的溶剂是水与有机溶剂的混合物, 清洗剂也应为同样的混合物。

对于一般澄清的、基体简单的水溶液, 如测定酒类、饮料和酸雨等中的有机酸、无机阴离子和阳离子时, 无需前处理, 用去离子水稀释后, 经 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤即可进样分析^[4~12]。除了用去离子水稀释样品外, 还可用淋洗液作稀释剂, 以减小水负峰的影响。若样品中有色素和有机物, 可用 PT-C_{18} 预处理柱过滤^[13]。工业污水样品, 一般含有重金属离子或有机物等, 重金属离子可用多种类型的阳离子交换树脂经静态交换或动态离子交换除去, 有机物可用活性炭吸附或其他类型的有机吸附剂除去。当遇有悬浮颗粒或微生物、细菌的样品, 可以用细菌漏斗或滤纸过滤、紫外光线照射等方法处理^[14]。

对碳酸类饮品, 一般应将其温热 ($\approx 50^\circ\text{C}$), 搅拌除去 CO_2 或超声脱气, 冷至室温, 过滤后即可进行 IC 测定^[15~17], 其中的有机酸、无机阴离子和阳离子, 样品中的蛋白质或多糖则大多数在死体积流出^[18]。对于有明显悬浮物的样品溶液, 如猕猴桃汁和一些肉眼很难看见的水样等, 最好离心分离后取上清液分析^[18~21], 或

通过滤膜 ($0.45\mu\text{m}$) 除去颗粒物^[22-25]。

对分析过渡金属的样品, 盛装样品的容器应为聚乙烯塑料瓶, 使用前顺序用稀硝酸和去离子水充分洗涤, 取样之后应立即加入稀酸酸化, 这样一方面是为了防止金属离子的水解^[26], 另一方面可消除金属离子在有机胶质上的吸附, 减慢 Fe^{2+} 的氧化速度^[27,28]。废水中常含有机配位体, 这些配位体会与痕量金属离子络合, 若不作前处理, 则只有游离的金属离子和中等强度络合的金属离子可被测定。酸化不能消除有机干扰。酸化后的样品通过 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 储存于 4C , 一周内有效^[28]。

对固体样品, 与 HPLC 方法需要冗长的样品前处理过程相比较, 一般情况下 IC 仅需要较少的样品前处理步骤^[29], 特别是测定样品中易溶于水的离子时, 经常是直接去离子水^[29-45]、淋洗液^[46-49]、酸^[48-51]或其他化学试剂提取。如用 $\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-$ 提取土壤中的 I^- ^[52]及化学武器释放的神经毒剂^[53], 用乙酸提取乳品中的碘^[54]。对样品中不易溶于水的有机物如药物, 可用甲醇^[55-58]、乙醇^[59]、二氯甲烷^[60]或三氯乙酸^[61-64]提取。若溶解不完全或溶解速度很慢, 可在超声波或微波处理下用水或淋洗液提取^[65-70]。

对难溶样品, 样品前处理方法主要包括三个方面: 样品的消解技术、样品的净化技术和样品制备与样品分离的自动在线联用技术。如今, 样品制备的一个很重要的研究领域就是在线进行, 从而实现分析的自动化, 因为自动化技术简单、快速、影响因素相对较少、回收率高。分析阳离子时, 不管是固体样品还是液体样品, 实验室常用的三酸消解法均适用^[71-85]; 但碱溶法只能用于过渡金属、重金属和镧系元素的分析, 不能用于碱金属的分析。土壤样品和岩石样品, 如果不测定其中的阴离子, 用通用的酸溶(三酸消解)或碱溶均可。如果要测定样品中的阴离子, 则由于三酸是离子色谱灵敏的组分, 应尽可能避免用三酸消解样品, 可改为微波消解、热解法分解或经典的氧弹或氧瓶燃烧法、碱熔法等消解样品, 也可直接或在超声波作用下用水或淋洗液提取。牟世芬^[86]列出了 IC 法中处理土壤样品时常用的提取剂。

近年来,人们又成功地将紫外光分解、膜技术、加速溶剂萃取等新技术用于IC中复杂样品的前处理^[87,88],从而进一步扩大了IC的应用范围,极大地推动了IC技术的发展。对IC中的复杂样品进行前处理时,应根据分析方法的要求及各自实验室的实验条件,从中灵活地选择简单、经济、快速、准确、有效的样品前处理方法。

第二节 样品提取方法

一、去离子水提取

测定固体样品中易溶于水的离子时,一般不需溶解样品,可直接用去离子水^[29-45]提取。若提取不完全或速度很慢,可在超声波或微波处理下提取。下面按样品种类分别讨论。

1. 肉类

(1) 河虾中糖精的测定 锯掉冷冻河虾的壳和尾巴^[29],然后用食品粉碎机将15~30只河虾匀浆。称取1g匀化后的样品置于125ml聚乙烯塑料瓶中,加入80ml去离子水,在振荡器上振荡30min,离心去掉溶液中的悬浮物。将8~10ml上层清液以1ml/min的流速依次通过0.2 μ m滤膜、300mg已经活化的C₁₈固相萃取柱和Ag⁺型预处理柱,即可在Dionex IonPac AS5分析柱上,以33mmol/LNaOH-7.7mmol/LNa₂CO₃-8mmol/L4-氰基酚-2%乙腈为淋洗液,脉冲安培检测其中的糖精。

(2) 熟肉制品中NO₃⁻和NO₂⁻的测定 称取10g已去掉包装的火腿或意大利腊肠^[30],加入去离子水定容至100ml,在食品搅拌机上匀浆1min,将匀浆的样品加热至70~80℃并保持15min。冷却至室温后,在6000r/min的高速离心机上离心10min,将上层清液通过Whatman No.2和GF/A滤纸,继经1.2 μ m和0.2 μ mAcrodisc过滤器后,即可进样分析。

2. 土壤和渣土

(1) 土壤中氟代乙酸和甲酸的测定 将2g土壤样品置于50ml玻璃离心试管中^[31],加入20ml去离子水,在100r/min的振荡器

上振荡 1h。离心后将上清液经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后，再加入 $10\mu\text{l}$ 0.1mol/L EDTA 以避免样品中的金属离子在分析过程中发生沉淀。 Cl^- 的干扰可用 Ag^+ 型固相萃取柱除去。

(2) 土壤中 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 的测定 称取 5g 磨细的干土样^[35]，置于 50ml 磨口三角瓶中，加入 25ml 去离子水，放在电动振荡器上振荡处理 10min，静置分层后，用定性滤纸滤出上层清液，再通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进样测定。测定水样中的 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 时^[36]，用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后可直接进样。当上述样品中氯的含量超过 60mg/L ， SO_4^{2-} 含量超过 65mg/L 时，会干扰 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 的测定，这时应先将样品通过 Ag^+ 型柱和 Ba^{2+} 型柱后测定。 Ag^+ 型柱可用如下的方法制备：称取 10g 732 强酸型干树脂，先用去离子水浸泡 24h，再用过量的 1mol/L 盐酸、去离子水和 1mol/L NaOH 交替洗涤，最后用 1mol/L 盐酸处理成 H^+ 型，以去离子水充分洗涤至中性后，装入一根 $10\text{mm} \times 200\text{cm}$ 、下端填有玻璃棉的带有活塞的玻璃柱中，树脂层的高度为 10cm，然后用 0.1mol/L 的硝酸银调节液以 $2 \sim 3\text{ml/min}$ 的流速通过此柱，当流出液使盐酸产生白色 AgCl 沉淀开始出现时，改用去离子水洗涤，直至离子色谱仪上检测不到 NO_3^- 为止。 Ba^{2+} 型柱的制备方法类似于 Ag^+ 型柱，只是改用 0.1mol/L BaCl_2 为调节液。操作时，将待测样品溶液以 2ml/min 的流速通过 Ag^+ 型柱和 Ba^{2+} 型柱，弃去前 10ml 流出液，用离心管接收后一部分流出液，离心后取上层清液进行分析。如果样品中同时含有氯和钡时，处理顺序应先过 Ba^{2+} 柱，再过 Ag^+ 柱。

(3) 土壤和植物样品中硼酸的测定 称取 5g 干燥土样，0.5g 碾碎后的干燥植物样^[34]，分别加入 10ml 去离子水及 2 滴饱和 CaCl_2 溶液，加热回流至沸腾，继续加热 5min 后停止加热。冷却后过滤，滤液稀释或直接进样。

(4) 铁红 (Fe_2O_3) 中微量杂质 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的测定 称取 0.2g 铁红试样于 100ml 烧杯中^[37]，加适量去离子水浸取，加

热至 80℃，保温半小时，搅拌，从电炉上取下，冷却后过滤，定容至 100ml，即可进样测定。

3. 水果、茶叶和蔬菜

(1) 水果及树叶中氯含量的测定 用如下方法制备叶样^[38]，将叶样洗净、晾干，于 80℃ 烘干、粉碎，过 60 孔筛，存放于具塞磨口玻璃瓶中。称取该样 0.5g 于 150ml 具塞磨口三角瓶中，加入 25ml 纯水，加热至沸腾，盖上塞子，放置过夜。用慢速滤纸过滤，再经 0.45 μ m 滤膜过滤，即制得待分析用之样品溶液。制备水果样品时，将水果可食用部分用捣碎机捣成浆状，根据含量高低，称取一定量样品至 125ml 三角瓶中，加适量水，煮沸约 5min，取下，定容至 50ml 或 100ml，放置过夜，用滤纸过滤或离心机分离，取清液过 0.45 μ m MILLEX 滤膜后，以 IC-PAKA 阴离子交换柱为分离柱、4mmol/L 邻苯二甲酸为淋洗液，即可进行 IC 测定，所测结果满足农业地质背景普查测定要求。

(2) 茶叶(绿茶、红茶和花茶)中草酸根和硫酸根的测定^[44] 取经 (103 \pm 2)℃ 恒温干燥至恒重、磨碎过筛(孔径 600~1000 μ m) 的茶叶样 1~2g 于 300ml 烧杯中，加入已沸高纯水 250ml，浸泡 0.5h，用 2.0mol/L HCl 调节 pH=1.0~1.2，沸水浴中煮 1.5h，冷却，定量滤纸过滤入 250ml 容量瓶中定容。分取适量溶液，以高纯水稀释一倍，0.3 μ m 微孔滤膜过滤后，即可以 2.0mmol/L H₂C₈H₄O₄-1.9mmol/L 三羟甲基氨基甲烷(Tris)为淋洗液，单柱分离后电导检测。在此条件下，茶叶中所含氨基酸、茶多酚、生物碱和维生素等物质均不出峰，不干扰测定。

(3) 蔬菜(大白菜、小白菜、卷心菜、黄瓜、菠菜等)中阴离子测定^[41] 称取 50g 蔬菜样于组织搅碎机中，加入 150ml 去离子水，搅拌 2min，继以 50ml 水沿杯壁冲洗菜样，搅拌 1min；转入烧杯中，于 70℃ 水浴中加热 30min；冷至室温，用布氏漏斗过滤，以水洗脱，定容体积为 500ml，取部分滤液，以 0.45 μ m 滤膜过滤，将滤液稀释一定倍数后即可进样测定。此外，还对 0.15 μ m 滤膜和 0.45 μ m 滤膜的过滤效果进行了比较，两种膜均能达到试验要求，

但 $0.15\mu\text{m}$ 膜孔径小, 滤速慢。 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜是最佳选择。

4. 糕点、糖果和调味品

(1) 糖果类食品(蛋糕、甜点心、水果糖、口香糖、甘草、口腔清新剂和巧克力等)中多羟基糖醇及糖类的测定^[32] 用食品加工机将蛋糕样品磨碎匀化, 用小型粉碎机将水果糖等坚硬类样品粉碎。对口香糖类较软并有粘性的样品, 需在氮气流中将其冷冻后磨碎。加入 60°C 的 150ml 去离子水于上述已经磨碎的 2.5g 或 5g 样品中, 电磁搅拌 4h 后, 将悬浮液转入 200ml 容量瓶中, 充分混匀, 以 $2000\text{g}^{\text{①}}$ 的转速在离心机上离心, 上部清液经折纸漏斗(直径为 125mm) 过滤, 滤液经稀释后, 再用 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 即可以 Dionex CarboPac MA1 为分离柱, NaOH 梯度淋洗, 脉冲安培检测。

(2) 味精、鸡精调味料等样品中增味剂 5'-肌苷酸二钠和 5'-鸟苷酸二钠的测定^[66] 对于味精样品, 可将其直接溶于水, 经适当稀释, 再用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后即可进样测定。对于鸡精调味料样品, 可准确称取 1.0g 样品于 100ml 具塞锥形瓶中, 加入 10ml 0.6mol/L 的 HClO_4 溶液, 盖上塞子, 用手振摇 1min , 在室温下超声提取 10min 。再将全部溶液转移至具塞聚乙烯离心管中, 以 4000r/min 离心 20min 。准确移取上层清液 2.5ml , 加入 7.5ml 体积分数为 30% 的甲醇溶液(含 0.25mol/L KOH), 加入 KOH 的作用是中和提取液中的 HClO_4 , 加入甲醇的作用是降低样品中淀粉及生成的 KClO_4 的溶解度, 用手振摇 1min , 再以 4000r/min 离心 10min 。取上层清液稀释 25 倍, 经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后进样测定。

(3) 五香粉、辣椒粉中的有机酸和无机酸的测定^[67] 称取 1g 样品, 加水在超声波清洗器内提取 1h , 然后定容到 100ml , 用

① 高速离心时以 g 作单位表示:

$$\text{RCF} = 1.119 \times 10^{-5} \pi^2 r$$

式中, RCF 为相对离心力, 单位是重力加速度 g (980cm/s^2); n 为转速 r/min ; r 为离心管与旋转轴中心的距离。

0.45 μm 滤膜过滤后即可进样测定。

5. 大气、固体废弃物

(1) 大气总悬浮颗粒物中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 的测定^[69] 将采过样的过氯乙烯滤膜卷成筒状放入 100ml 具塞比色管(或锥形瓶)中(采样面朝外),加适量水,盖紧瓶塞,用超声波提取或在热水浴上加热搅拌提取。每张膜提取两次,第一次 1h,第二次 0.5h。每次的提取液分别转入 200ml 容量瓶中,并加入 2.0ml 淋洗液储备液,去离子水定容后,经 0.45 μm 滤膜过滤后即可进样。

(2) 含氟工业固体废物中氟化物的测定 有害含氟工业固体废物受到雨水的淋洗、浸泡,其中的有害成分将会转移到水相而导致二次污染。为了鉴别废物的浸出毒性,称取 100g(干基)试样(无法采用干基重量的样品则先测水分加以换算),置于浸出容器中^[33],加水 1L,用氢氧化钠或盐酸调 pH 至 5.8~6.3。将其垂直固定在振荡器上,调节振荡频率为 (110 ± 10) 次/min,振幅 40mm,在室温下振荡 8h,静止 16h。经 0.45 μm 滤膜过滤、稀释后即可直接用 IC 测定其中的氟化物。所得结果与离子选择性电极法基本吻合。

二、淋洗液提取

用淋洗液提取样品,除了提供一定的酸碱性和盐析作用之外,还可减弱 IC 的水负峰对弱保留组分定量的影响。测定固体颗粒物中可溶性阴离子时^[45],将固体试样研磨且通过 100 目筛孔,超声波振荡器振荡后,经过 G4 砂芯坩埚或漏斗过滤,在进样前,经 0.45 μm 微膜过滤。对总悬浮颗粒物试样的预处理及分析步骤如下:用 KB-120 大流量采样器,将颗粒物采集在过氯乙烯滤膜上。滤膜上的试样放入 100ml 或 50ml 小烧杯中,加入淋洗液 10~15ml 浸泡数小时后,超声波振荡器振荡半小时,沥干滤膜,滤液转入 50ml 容量瓶中,用淋洗液稀释定容。对煤灰及“陶粒”试样的分析:将此类固体颗粒物试样经研磨、烘干,经过 200 目筛孔,称取粉煤灰陶粒样品 0.1g 左右(测 Cl^- 和 SO_4^{2-}),加入约 40ml 淋洗液

浸泡 12h 后, 再用超声波振荡半小时, 经 G4 砂芯漏斗抽滤, 滤液转移到 50ml 或 100ml 容量瓶中, 以淋洗液定容。进样前经 $0.45\mu\text{m}$ 微膜过滤。

叠氮化钠是保存生化样品时常用的防腐剂, 由于其毒性, 测定其含量是非常必要的。以 Dionex IonPac AS4A 为分离柱、 17mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为淋洗液, 测定蛋白质样品中的叠氮化钠^[47]时, 应根据蛋白质样品的不同, 选择相应的处理方法。对溶于淋洗液中的牛血清白蛋白、锌金属酶、生长刺激素等样品, 可将它们溶解在淋洗液中过滤后用 IC 测定。对不溶于淋洗液中的胶原蛋白样品, 测定其中的叠氮化钠时, 首先应将叠氮化钠以液-液萃取的方式从胶原蛋白中提取出来, 即称取 250mg 的胶原蛋白置于离心管中, 加入 10ml 淋洗液, 用手振摇 15min 进行提取, 过滤膜后即可进样测定。

农药 (二甲胺 DMA、2,4-二氯苯氧基乙酸等) 及其降解产物的测定^[48], 以 Dionex IonPac AS4A-SC 为分离柱、 1.8mmol/L Na_2CO_3 / 1.7mmol/L NaHCO_3 为淋洗液, 既可以直接用 5mg/ml Na_2SO_4 溶液溶解样品, 也可以用淋洗液超声提取。若测定其中的除草剂 DMA 时, 称取 50mg 样品, 加入 10ml 5mg/ml Na_2SO_4 溶液, 用去离子水定容后, 取出 2ml 溶液再稀释定容至 25ml 即可进样分析。若测定其中的 2,4-二氯苯氧基乙酸时, 称取 50mg 样品, 加入 25ml 淋洗液, 超声振荡, 再加入 5ml 2mg/ml Na_2SO_4 溶液, 用去离子水定容至 50ml, 取出 2ml 溶液再稀释定容至 25ml, 即可进行分析。

三、酸提取

半导体集成电路中的单晶硅片表面在潮湿的空气很容易形成一层 1nm 厚的氧化膜^[50], 这层氧化膜中的杂质在其后的加工过程中将带来污染。为了测定其中杂质的含量, 首先用 15mmol/L HF、 50mmol/L HCl 和 4.9mmol/L H_2O_2 的混合提取液超声提取其中的过渡金属和碱土金属离子, 然后以 Dionex IonPac CS5 为分离柱、 3mmol/L 吡啶 2,6-二羧酸- 4.3mmol/L LiOH- 2mmol/L Na_2SO_4 - 25mmol/L NaCl 为淋洗液进行分离, 过渡金属经柱后衍生后, 可见

分光检测。

四、有机溶剂提取

工业炸药使用无机盐作为价廉、有效的氧化剂，炸药的分析指标是由分析其中氧化剂含量来判定的。常用的氧化剂包括硝酸铵、硝酸钠、硝酸钙、高氯酸钠。IC法测定炸药中的硝酸铵^[55]，所需的样品前处理方法较简单，称取10g市售工业炸药样品，混匀并溶解在100ml HPLC级的甲醇中，在进行IC分析前将此溶液过滤并稀释，然后在装填有聚丁二烯-马来酸共聚物涂渍的硅胶 Universal 阴离子交换柱上，以5mmol/L邻苯二甲酸为淋洗液，进行分离测定。所得结果与传统的湿化学法十分吻合。

以Dionex OmniPac PAX-500为分离柱、梯度淋洗的方式分离鉴定药物的真伪时^[56]，分别将三片十二烷基硫酸盐药物的外层刮掉，余下的部分混合在一起并研磨成粉末。样品用甲醇提取后，经0.2 μ m尼龙66过滤器过滤后进行IC分析。

治疗皮肤局部感染的广谱抗菌药中钙的测定^[57]，以Dionex IonPac CS12为分离柱、20mmol/L甲烷磺酸为淋洗液，将54mg样品置于100ml容量瓶中，加入10ml甲醇，超声振荡2min，使样品溶解后即可进行IC测定。

中药的疗效不仅与其有机成分有关，而且与它们所含无机元素的种类及含量有密切关系。以ICS-C₂₅为分离柱、2.5mmol/L均苯四甲酸为淋洗液，测定中药中的碱金属和碱土金属离子时^[58]，称取一定量中药材川芎和酸枣仁，用体积比为20%的乙醇水溶液（川芎）或去离子水（酸枣仁）加热浸取（控制在低沸状态）。重复浸取1~2次，合并浸取液，浓缩制成浸膏（每8.3g生药川芎制得1g川芎浸膏，每3.8g生药酸枣仁制得1g酸枣仁浸膏）。分析时，称取1g浸膏用体积比为50%的甲醇水溶液溶解，定容于100ml容量瓶中，用0.45 μ m滤膜过滤，滤液待用。必要时用淋洗液稀释成1g/L的水溶液进样。

防治碘缺乏病最简单、有效、安全的方法是食用加碘盐，测定加碘食盐中的碘含量对保证加碘盐的质量非常重要。用IC分离-紫

外检测法测定其中的微量碘时，可用乙醇作为提取剂将碘离子从食盐基体中提取出来^[59]。具体的方法是：称取加碘食盐 5g，加 10ml 云离子水，5% 硫化钠 3 滴，搅拌，超声振荡 25min，小火烘干。称取经还原处理了的干燥加碘盐 0.5g，加 95% 乙醇 50ml，搅拌，超声振荡 25min，取 25ml 提取液用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤，加去离子水定容至 50ml，即可进样分析。

水样中除草剂的主要成分镇草宁的测定^[60]，以 Dionex IonPac AS4 SC 为分离柱，9mmol/L Na_2CO_3 -4mmol/L NaOH 为淋洗液，往 250ml 水样中加标后，经 0.45 μ m 的滤膜过滤。加入 100ml 二氯甲烷除去有机物，在旋转蒸发器上将其蒸发至 5.0ml 左右，即可进样分析。

植酸是植物种子的重要成分之一，自从 1921 年 Mellanby 首次提出植酸对营养学的影响以来，植酸与营养的关系一直是植酸研究的热点。植酸的抗氧化性和螯合三价铁的特性，使之成为独特而又有多方面用途的食品保藏剂，然而，植酸与金属离子形成不溶性螯合物，影响这些离子的消化吸收，乃至破坏体内的正常生理活动，鉴于此，其含量的测定有重要的意义。具体方法是^[61,62]：称取一定量经磨碎并过 60 目筛的大豆粉样品，用 2% 三氯乙酸水溶液浸取 2h 或用 3% 三氯乙酸与 10% Na_2SO_4 的混合溶液浸取 2h 并用电磁搅拌。每克样品使用 10ml 浸取液，离心分离后取清液进样测定。3% 三氯乙酸与 10% Na_2SO_4 混合溶液的萃取率略低于 2% 三氯乙酸。IC 测定麸皮、胚芽、高纤维面包和面粉中的植酸时，选用 2% 三氯乙酸为萃取剂可得较好结果^[63]。方法如下：称取烘干磨细（全部通过 40 目筛）的样品 0.1~5g（根据样品中植酸含量多少而定，0.2mg<植酸含量<5mg）2 份，于 50ml 锥形瓶中，其中一份准确加入适量植酸标液（与样品中植酸含量相当）各加萃取剂 20.0ml，用玻璃棒搅匀后，置于恒温振荡水浴中，在 25℃、160r/min 下提取 1h，取出倒入微膜过滤器中用玻璃水泵抽气过滤，收集澄清滤液进样，同时作空白。Sekiguchi 等^[64]用三氯乙酸提取了火腿、鱼酱和干酪中的缩聚磷酸盐。

鳕鱼及扇贝肌中的三聚磷酸盐的测定^[65]，以 Dionex IonPac AS11-HC 为分离柱、NaOH 梯度淋洗方式、电导检测。将 10g 已搅碎的冷冻鳕鱼样品置于 200ml 烧杯中，加入 50ml 去离子水，待样品中的冰融化后，超声提取 10min，用 Whatman No.42 滤纸过滤以除掉鱼肉，再加入 5ml 三氯乙酸提取以除去其中的蛋白质，过滤后，用 2mol/L NaOH 将滤液 pH 调至 8，适当稀释后即可进样分析。

五、其他化学试剂提取

用 CO_3^{2-} - HCO_3^- 提取土壤中的 I^- ^[52] 时，称取 0.25g 土壤样品，加入 1.7mol/L NaHCO_3 -1.8mol/L Na_2CO_3 的混合溶液 20ml，搅拌 1h 后，用 0.45 μm 的滤膜过滤后，滤液稀释 10 倍，在 HPIC AS-11 分离柱上，以 0.027mol/L NaOH 和 2% 甲醇为淋洗液分离后，电化学检测。

安培检测-离子色谱法测定乳品中的微量碘时，可用乙酸提取^[54]，具体方法如下：往 7.0ml 牛奶中加入 2ml 体积比为 3% 的乙酸，定容至 10ml，摇匀，于 3500r/min 下离心 3min，上层清液用 0.45 μm 滤膜过滤。取 5.0ml 滤液，加入 0.2ml 的 3mol/L NaOH，混匀，于 3500r/min 下离心 3min，再用 0.45 μm 滤膜过滤。样品溶液经过上述两步分别脱去蛋白质和脂肪等有机物后直接进样分析。对奶粉试样，可称取奶粉 1.00g，加入 6ml 水，在超声波清洗器上超声提取 5min，其余步骤同上述牛奶样品处理过程。

用 IC 法测定化学武器释放的神经毒剂——甲氟磷酸异丙酯在土壤中的降解产物^[53]——异丙基甲基磷酸 (IMPA) 和甲基磷酸 (MPA) 时，对土壤样品的处理过程如下：① 称取 2g 土壤样品于合适的容器中；② 加入 5ml 提取剂 (5.1/5.4mmol/L Na_2CO_3 / NaHCO_3)；③ 在室温下于涡流旋转混合器上振荡 1h；④ 在 18r/min 的反转混合器中充分混合 30min；⑤ 于 3000r/min 的离心机上离心 15min；⑥ 用 0.45 μm 的滤膜过滤；⑦ 将提取液稀释后即可以 Sarasep AN300 为分离柱、10mmol/L 四硼酸钠/3.75mmol/L 氢氧化钠为淋洗液进行分离。

第三节 溶解样品的经典方法

一、三酸消解法

三酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸)消解法是分解无机试样的经典方法,主要用于消解难溶的固体样品如地质、环境等样品。尤其在分析固体样品或液体样品中的阳离子时,它是最基本最常用的消解方法。如果要测定其中的阴离子,则由于三酸是离子色谱的灵敏组分,应尽可能避免用三酸消解样品。主要溶剂的性质及应用范围见表 4-1^[89]。

表 4-1 离子色谱分析中主要溶剂的性质及应用范围^[89]

溶 剂	主要性质	应用范围
一、单一溶剂		
硝酸	强酸性;浓酸具有强氧化性;几乎所有的硝酸盐都易溶于水;除金和铂族元素外,绝大部分金属能被硝酸溶解;铝、铬等金属与硝酸作用会在表面上生成氧化膜,产生“钝化”现象;锡、锑与硝酸作用生成微溶的 H_2SnO_3 和 H_2SbO_3	常用于溶解铜、银、铅、锰等金属及其合金,铜、铅、锡、镍、钼等硫化物以及砷化物等
高氯酸	是最强的酸;热的浓高氯酸具有强氧化性和脱水性;绝大多数高氯酸盐都易溶于水;用高氯酸分解试样时,能将铬氧化为 $Cr_2O_7^{2-}$,钒氧化为 VO_3^- ,硫氧化为 SO_4^{2-} ;72.5%的 $HClO_4$ 的恒沸点为 $203^\circ C$,蒸发至冒白烟时,可除去低沸点酸,其残余易溶于水;热浓 $HClO_4$ 遇有机物发生爆炸,当试样中含有有机物时,应先用浓硝酸蒸发,破坏有机物,然后加入 $HClO_4$	用于分解镍铬合金、高铬合金钢,不锈钢、汞的硫化物、铬矿石及氟矿石等
氢氟酸	有很强的络合能力,与 Si 形成挥发性的 SiF_4 ,与 As、B、Te 等也能形成挥发性的氟化物;用 HF 分解试样之后,Fe(III)、Al(III)、Ti(IV)、Zr(IV)、W(V)、Nb(V) 等以氟络合物形式进入溶液,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、Th(VI) 和稀土金属离子则析出氟化物沉淀;用 HF 分解试样时,通常在铂皿中处理,采用聚四氟乙烯容器时,应低于 $250^\circ C$ HF 对人体有害,使用时应注意安全	HF 常与硫酸、硝酸或高氯酸混合使用,可分解硅铁、硅酸盐、石英岩等含硅试样及铈、铀、钍等金属
二、混合溶剂		
硝酸+氢氟酸	混合酸中的 F^- 有较强的络合能力	用作铜、铋、钨、钼、钽、钨、铈等金属及其氧化物、硫化物、氮化物、钨铁、钨合金、含硅合金及矿石的溶剂

测定镀铬溶液中的金属杂质 Fe、Cu 等^[74]，用高氯酸消解的步骤如下：取 2ml 镀铬槽液样品，加 2ml 浓高氯酸，于电炉上加热，待刚析出黄色物时，立即滴加浓盐酸，此时大量铬酐形成红黄色气体逸出。待溶液变绿，再按上述步骤重复 2~3 次。取下冷却后，用淋洗液稀释定容至 100ml，根据待测金属杂质含量再用淋洗液适当稀释至 mg/L 级，经过滤后进样分析。所得结果与原子吸收法相比，十分吻合。

二、扩散法

扩散法 (diffusion) 是将硫酸 (或磷酸) 加入样品中，置于盖上铺有 NaOH (或 Na_2CO_3) 薄层的密闭容器内，加温后形成的气态酸分子扩散，被盖上的碱吸收，洗脱液即可直接进样测定其中的无机阴离子，此法在纯体系里效果好，但对复杂样品有困难，难推广^[90]。因此对该法的研究不多。用扩散法测定化探样品中痕量氯、溴、碘的方法是^[91]：以玻璃称量瓶作扩散皿，在称量瓶顶盖内壁以金刚砂磨成直径为 30mm 毛玻璃圆斑，在圆斑上加 100g/L Na_2CO_3 溶液，烘干。称取 0.1g 样品于扩散皿中，加入 4ml 浓磷酸为扩散剂，加盖摇散样品，于 105℃ 烘 6h (中间振摇 1~2 次)，使 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 以卤化氢形式逸出而被 Na_2CO_3 吸收，从而达到 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的富集，用 5ml 水将吸收有卤化氢的 Na_2CO_3 冲入小烧杯中，摇匀后即可进样测定。将电导与电化学检测器串联在一起，保证了 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 都有较高的灵敏度。

三、碱熔法

碱熔法是分解无机试样的“湿法”，是消解地质矿石样品时最基本、最常用的方法^[89]。最常用的熔剂为氢氧化钠、过氧化钠和碳酸钠。它们的性质、使用条件和应用范围见表 4-2。由于碱熔时需加入大量熔剂 (一般为试样量的 6~12 倍)，故将引入熔剂本身的离子和其中的杂质；熔融时坩埚材料的腐蚀也会引入杂质，因此应尽量使用高纯试剂。分析纯的 NaOH、LiOH、 Na_2CO_3 、 Na_2O_2 等熔剂空白值太高^[91]。该法能使样品全部分解，适用性宽，在铂坩埚内分解试样较瓷坩埚内艾斯卡试剂半熔引入杂质少^[90]。对欲

测阴离子的固体难熔试样（如矿石、合金等），碱熔法是较好的方法，样品分解完全，熔剂引入的 OH^- 或 CO_3^{2-} 是分析阴离子的淋洗离子， H_2O_2 可以加热除去。

表 4-2 离子色谱分析中常用熔剂的性质、使用条件和应用范围^[49]

熔剂	熔剂性质	使用条件	应用范围
氢氧化钠	低熔点的强碱性熔剂	NaOH 的用量为试样量的 10~20 倍，置于镍（或铁、银）坩埚内，在 500℃ 以下熔融	铋、铬、锡、铟、铅等矿物、两性元素氧化物
过氧化钠	具有强氧化性和腐蚀性	Na_2O_2 的用量为试样量的 10 倍，置于铁（或镍、银）坩埚内，在 600~700℃ 左右熔融	铍合金、铬铁矿、钨、镍、铋、钒等矿石，钒、硫化物矿石、砷化物矿石等
氢氧化钠 + 过氧化钠	强碱性氧化性熔剂	熔剂与试样质量比 $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{Na}_2\text{O}_2}:m_{\text{试样}} = 1:2:5$ ，置于铁、镍、银坩埚内，一般在 600℃ 以上熔融	铂族合金、钨合金、铌矿、铜矿、锌矿等
碳酸钠 + 硝酸钾	碱性氧化性熔剂	混合熔剂的质量为试样量的 10 倍，置于铁、镍、银坩埚内，在 700℃ 左右熔融	钨合金、铬矿、铬铁矿以及钨、铋等矿

用 Na_2CO_3 熔样，水浸取后，可溶性硅酸盐、铝酸盐进入溶液，部分 Si、Al 与 F^- 形成络合物，余下的 Si、Al 在分离柱上被洗脱时，由于淋洗液的碱度较低，常会析出沉淀，从而干扰阴离子的分离与测定。改进的方法^[92] 是用 Na_2CO_3 熔样后，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 使 Si、Al 随大多数金属离子同时沉淀；用预处理柱除去溶剂引入的大量 Na^+ 及 CO_3^{2-} ，在流出液中补加一定量的相应试剂等，从而有效地克服了地质试样基体及熔剂引入的各种干扰，解决了测定溶液与淋洗液介质的匹配等问题，可同时测定 F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 。具体的方法是：

① 首先自制预处理柱，经酸、碱处理、水洗净的 732 型阳离子交换树脂（50~100 目）湿法装柱（顶杯直管式柱、柱径 10mm、柱长 100mm，顶杯容积 30ml），顶杯内也装入 10mm 高的树脂后，先用 20ml 1mol/L NaOH 溶液通过柱子，水洗至中性，继用 20ml 5% HNO_3 过柱，再用约 500ml 水洗柱至中性后就可使用。使用过的预处理柱以 5% HNO_3 再生、水洗，可反复使用。

② 溶解样品 称取 125mg 样品放入 10ml 铂坩埚中，加入

300mg 无水 Na_2CO_3 ，混匀后放入高温炉中，逐渐升温至 950°C ，在此温度熔 20 ~ 30min，冷却，加 2 滴乙醇和 5ml 水浸泡熔融物，以塑料棒搅动，用 10ml 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分多次洗坩埚，将溶液转入 25ml 比色管中，摇匀，置约 40°C 水浴中 1h 以上。冷却，用水稀释至刻度、摇匀、放置过夜。分取 5 ~ 10ml 清液于小烧杯中，低温小心蒸发至干，用 2ml 水加热溶解，冷却后，转入预处理柱，用水洗烧杯使上柱液约 5ml，即可进样分析。

③ 预处理柱除去 Na^+ 及 CO_3^{2-} 放出预处理柱内水溶液，关闭活塞，下接 25ml 比色管，在柱上端储液杯中加入已溶解的含 Na_2CO_3 的样品溶液约 5ml，不时用玻璃棒搅拌，排除离子交换过程中产生的 CO_2 气泡，因为 CO_2 气体不利于柱的交换。放置 4h 以上或过夜。以 0.5ml/min 速度放出溶液（必要时，流出液可倒回原柱再通过一次），以每次约 2ml 水洗柱多次，至体积约 24ml，加入 0.24mol/L Na_2CO_3 -0.3mol/L NaHCO_3 0.25ml 及 0.1mol/L NaOH 0.3 ~ 0.4ml，用水稀释至刻度、摇匀、IC 测定。

样品经实验室常用的 Na_2O_2 或 NaOH 消解完毕后，溶液中含有大量的 NaOH 和其他溶解物而呈强碱性，此溶液不宜直接进入 IC 分离柱，必须用 H^+ 型固相萃取 (SPE) 柱中和样品中的 OH^- 。

测定岩石样品中氯和溴的另一种碱熔法是用 Na_2O_2 熔样^[93]。其方法如下：将 0.25g 岩石样品（砂岩、角岩、石灰岩、火成岩）置于铂坩埚内，加入 2ml 1mol/L NaOH 溶液，于 125°C 时蒸干。然后加入 1.4g Na_2O_2 ，在 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度下碱熔 5min，以防止 Na_2O_2 还未来得及与样品熔融就先行分解。继将温度升至 700°C 以上，使过量的 Na_2O_2 分解，冷却，旋转坩埚使熔融物展开。5min 后，加入约 15ml 水浸提仍然温热的坩埚内的熔融物 30min，并用一支聚四氟乙烯 (PTFE) 棒将熔块捣碎，将铂坩埚内的熔融物转移到 50ml 塑料容量瓶中，定容并放置过夜，备用。碱熔后的样品溶液含大约 0.75mol/L NaOH ，不能直接进入 IC 分析，一方面是由于溶液中总溶解固体的浓度很高，另一方面是由于高浓度 NaOH 将起淋洗液的作用，使色谱峰的保留时间发生改变，而且大的系统

峰将掩盖待测离子的色谱峰。用 Dionex 公司的 On Guard H 型预处理柱（又称 On Guard H 固相萃取柱）即可有效地解决这一问题。On Guard H 型预处理柱填充有质子化的离子交换树脂，样品流经该柱时，其中的阳离子与树脂上的 H^+ 发生交换，这样既中和了样品的碱性，又降低了 Na^+ 的浓度。用该柱处理样品前，需先用去离子水活化，样品流经该柱的速度不宜超过 $2ml/min$ ，并将流出的前 $3ml$ 样品弃去，用后流出的样品进行 IC 分析。由于该柱的容量相当于 $10ml\ 0.2mol/L\ NaOH$ ，因此需要用两支柱，才能将样品中和。将最后一滴样品滴在 pH 广范围试纸上即可检验 On Guard H 型预处理柱是否在中和过程中失效。

拜耳精炼矾土法需要用循环使用的、以热 $NaOH$ 为主的提取剂从铝土矿中将氧化铝沉淀出来，该提取剂基体复杂，含有大约 $3.5mol/L\ NaOH$ 、 $0.5mol/L\ Na_2CO_3$ 、 $1.0mol/L\ NaAl(OH)_4$ 、 $0.4mol/L\ NaCl$ 、 $0.25mol/L\ Na_2SO_4$ 、 $2\sim 3.5g/L\ Na_2C_2O_4$ 和 $25\sim 30g/L$ 以有机酸阴离子形式存在的总有机碳。随着提取剂的循环使用，其中的可溶性杂质将会相应增加，从而影响精炼质量。因此准确测定精炼过程中的杂质含量是非常必要的。测定其中的杂质离子如 Cl^- 、 SO_4^{2-} ^[94] 的方法如下：将样品稀释 1000 倍后，过 $0.45\mu m$ 的微孔过滤器，再经过 Waters Millitrap 固相萃取柱后即可进样分析。当测定拜耳精炼矾土法释放到环境中的氟时，则用 $1.5mol/L\ NaOH$ 对环境样品如植物、饲料、土壤等样品进行消解，稀释后过 $0.45\mu m$ 的微孔过滤器，即可进样分析。

常用的三酸消解法难以将绿色及黑色陶瓷及 Hasteloy（合金）样品消解，而用 Na_2O_2 -碱熔法，则可将其完全消解，并将 V、W、Mo、Cr 转化为含氧酸盐的形式即 VO_4^{3-} 、 WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} ，然后在溴化十六烷基三甲基铵及乙腈涂敷的 TSK-gel IC-anion PW 阴离子交换柱上，以 $2mmol/L\ Na_3PO_4$ 为淋洗液进行分离测定^[95]。消解步骤如下：称取 $0.1g$ 粉状或粒状的样品于锆坩埚内，加入 $1.5g\ Na_2O_2$ ，混匀，在 $600^\circ C$ 加热 $10min$ ，冷却，加入 $10ml$ 水，以温火加热，将锆坩埚内的熔融物转移到 $200ml$ 烧杯中，

将坩埚用水充分冲洗，洗液并入烧杯中，加热以除去多余的 H_2O_2 ，将溶液转入 500ml 容量瓶中定容（若溶液中有较多沉淀，应重新溶解与沉淀），即可进行 IC 测定。

底泥样品中总氮的测定：称取 50mg 样品，用 0.0075mol/L 过硫酸钾和 0.0075mol/L NaOH 的混合氧化液 13ml，于 120℃ 温度下溶解 1.5h，可将其中的总氮转化为硝酸态氮，即可测定其中的总氮^[96]。总氮的含量在一定程度上可以反映出湖泊的富营养化状况。

生产钠灯用的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原料在质量监控中不仅要求测定杂质阳离子的含量，而且还要求测定阴离子硫酸根的含量^[97]，因此，必须有效地将硫酸根从试样中熔出。实验证明，采用 NaOH 熔样效果较好。在铁坩埚中，称取 0.5g 样品，加 3 滴乙醇润湿样品，在电炉上烘干。加 4g NaOH，将坩埚放入已预热至 600 ~ 650℃ 的马弗炉中熔融 5min 左右。取出摇匀后再放回马弗炉中升温至 700℃，恒温 5min。冷却后取出坩埚，小心地旋转坩埚直至熔融物固化，冷却至室温。用煮沸的去离子水浸渍转移到烧杯中，用定量滤纸过滤至 100ml 容量瓶中，稀释至刻度，静置过夜，用盐酸酸化至清澈，定容于 100ml 容量瓶中，即可进行 IC 测定。

四、半熔法

半熔法又称烧结法，它是在低于熔点的温度下，使试样与熔剂发生反应。和熔融法比较，半熔法的温度较低，加热时间较长，但不易损坏坩埚。比较适于岩石、矿物、农作物、人体组织及各类环境、地质样品的消解。

在高铝或瓷坩埚中，试样与艾氏卡试剂 ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : m_{\text{ZnO}} = 3:2$) 混匀后，高温半熔，用热水浸取熔块，溶液经 H^+ 型阳离子交换树脂交换、分离金属离子和分解 CO_3^{2-} 后即可进行 IC 测定。用艾氏卡试剂将人发、多金属结核、土壤硫化矿等半熔，对浸提液进行适当的处理后，无基体干扰，可测定其中微量碘、溴^[98-101]和高含量硫和砷^[102]。用艾氏卡试剂将地质和煤样品半熔，并对浸提液进行适当的处理，可测定其中的硫^[103]、总氮^[104]和总硫^[105]。

生化样品中微量碘的测定一直是个重要的分析化学难题，用酸

分解生化试样，碘极易形成 HI 挥发而损失，为了减少碘的挥发损失、消除基体干扰并使有机碘亦被测定，采用混合熔剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgO}$ 对样品进行半熔，可获得好的效果。如测定人发中的微量碘时^[98]，将发样用不锈钢剪刀剪碎至 3mm 左右，以 5% 海鸥洗涤剂浸泡 0.5~1h，充分搅拌，自来水冲洗至无泡无气味后，再用高纯水漂洗干净，于室温下晾干，置于干燥器中备用。称取制备好的发样 1~5g，置于瓷坩埚（或刚玉坩埚）中，加入 1mol/L KOH 溶液 1~5ml，低温蒸发至近干后，在其上覆盖 2.0g $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgO}$ （质量比为 4:3）混合熔剂，酒精灯焰加热炭化，并将其搅拌混匀，再于表面覆盖 1.5g 混合熔剂，移入马弗炉中，于 700℃ 半熔至白色灰烬，取出冷却，以水浸取，定量滤纸过滤于 25ml 容量瓶中，以高纯水稀释至刻度，充分摇匀后，经 0.3 μm 滤膜过滤，滤液中加入 1% 维生素 C 溶液 1.0ml，使熔样过程中生成的部分 IO_3^- 还原为 I^- ，搅拌，放置 5min 后，将溶液 pH 调为 6.5~7.0，即可进样。

多金属结核中除主元素 Mn、Fe 外，还含有 Cu、Co、Ni 等组分，测定其中的微量碘时，大部分金属离子不干扰测定，但 Mn 对测定 I^- 有严重干扰，为了消除其干扰，可用如下的方法处理样品^[99]：称取 0.1~0.5g 在 105~110℃ 烘 3.5h 的试样于预先放有 1.5g 艾斯卡试剂（ $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : m_{\text{ZnO}} = 3:2$ ）的瓷坩埚中，混匀，表面再均匀覆盖 1.5g 艾斯卡试剂。将坩埚放入马弗炉中，从低温逐渐升至 670℃ 并保温 0.5h。取出冷却后，用热水提取，加数滴乙醇并加热至沸，冷后注入 50ml 容量瓶中，定容，静置过夜。准确吸取上层清液 5ml，加 0.1ml 10g/L 抗坏血酸溶液并摇匀，加 5g 预先处理好的 732 型阳离子交换树脂，摇动后静态交换。吸取交换后的溶液 2~3ml，用 0.1mol/L NaOH 调样品溶液的 pH \approx 7，即可进行 IC 分析。

测定土壤中溴和碘时^[100]，可用相同的前处理方法，只是应注意维生素 C 的加入量和放置时间，以使半熔时形成的部分 IO_3^- 和 BrO_3^- 完全还原为 I^- 和 Br^- 。因土壤中溴和碘的含量较低，应适当增加样品量，一般为 1~2g，艾斯卡试剂应较样品量大两倍以上。

测定岩石、土壤样品中的溴与碘时^[101]，以艾斯卡试剂半熔，然后以抗坏血酸为还原剂，使样品中的碘全部转变成适合于 IC 安培检测的碘离子形式。

测定铅锌矿、毒砂、硫化矿等样品中高含量硫和砷时^[102]，首先在玛瑙研钵中将混合熔剂 $\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ （质量比为 2.14:1）研细，混匀后待用。在 10ml 瓷坩埚中加入 0.3g 混合熔剂，再放入试样约 30mg，混匀，覆盖 0.2g 混合熔剂，放入马弗炉中从低温升至 800℃，保持 1h（期间可稍开炉门），取出冷却，放入 150ml 烧杯中加 40ml 热水，煮沸数分钟并捣碎熔块，取下，洗出坩埚并转入 100ml 容量瓶中，加 1ml 0.3mol/L NaHCO_3 溶液，用水定容，备用。由于 IC 法要求进样溶液的介质浓度尽可能与淋洗液匹配，以减小水负峰。另外为了保证硫和砷分别以 SO_4^{2-} 和 As(V) 定量转入溶液，分解试样所用熔剂的组分及其加入量应从严控制。下面以使用标准淋洗液（2.4mmol/L Na_2CO_3 -3.0mmol/L NaHCO_3 溶液，其中的 Na_2CO_3 浓度以 c_E 表示）的条件下，进样溶液中允许存在的 Na_2CO_3 浓度（ c_s ）范围的计算为例，确定所用熔剂的组分及最佳用量，实验证明，当 $c_s > 1.5 \times c_E$ （即 $c_s > 3.6\text{mmol/L}$ ）时，峰高明显降低，据此，选择 $c_s = 1.25 \times c_E$ 来控制混合熔剂中 Na_2CO_3 量，考虑到制样过程中的稀释因素（试样制备在 100ml 体积，稀释 5 倍后测定），原溶液中 Na_2CO_3 量为 0.159g，当使用 0.5g 混合熔剂时，其比例为 $m_{\text{ZnO}}:m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.341:0.159 = 2.14:1$ 。

氯是煤中的有害元素之一，含氯量超过 0.3% 的煤，在燃烧过程中会加速腐蚀锅炉和管道设备，在煤气化和液化的过程中，腐蚀作用更为严重，因此煤中氯的含量已成为煤炭加工利用和煤炭进出口的重要控制指标之一。用艾斯卡试剂将煤样半熔，即可用 IC 法测定其中的氯^[104]。具体步骤如下：将煤样研磨、过筛至 200 目，在 40ml 瓷坩埚中加入 2.0g 艾斯卡试剂（ $m_{\text{MgO}}:m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$ ），加入 1g 煤样混匀，再均匀覆盖 1.0g 艾斯卡试剂，放入马弗炉中，在 1.5~2h 内将炉温升至 $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ ，保温 2.5h，直至观察不到黑色颗粒为止，冷却后将半熔物倒入 400ml 烧杯中，用去离子水

冲洗坩埚 3~5 次,加水至 100ml,小心煮沸溶液 5min,用 G4 砂心漏斗抽滤,将滤液定容至 250ml 备用。

煤作为广泛应用的燃料,在直接燃烧过程中,各种形态存在的硫大部分以二氧化硫的形式排放到空气中,成为环境中的主要污染物。因此很有必要测定其中的总硫。将煤样与艾斯卡试剂混合灼烧,使煤中各种形态的硫全部转变成可溶性的硫酸盐,用水溶解、过滤、定容后即可用 IC 测定^[105]。具体的消解方法如下:称取 1g 粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样于 30ml 瓷坩埚内,与 2g 艾斯卡试剂仔细混合均匀,再用 1g 艾斯卡试剂覆盖。将装有煤样的坩埚置于马弗炉内,在 1~2h 内从室温逐渐加热到 800~850℃,并在该温度下保持 1~2h。将坩埚从炉中取出,冷却至室温。用玻璃棒将坩埚中的燃烧物仔细捣碎,用热水冲洗坩埚内壁,将洗液用中速定性滤纸以倾泻法过滤于 25ml 容量瓶中,用热水反复冲洗坩埚,然后将残渣移到滤纸上,用热水仔细清洗至少 10 次,冷却至室温后稀释、定容备用。

样品处理特别是生物材料试样的处理,仍是离子色谱法研究的难点,用 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 密封高压分解胶质试样的方法^[106],克服了某些生物试样特别是中草药煎汁包藏或吸留待测成分困难,测定了甘草、陈皮和一种含 13 味药的复方剂等中草药中常见非金属成分 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 。中草药浸汁含大量糖、纤维素胶体,用一般的超声-过滤法,不能将被吸附的待测成分转入溶液(实验得空白值),用氧瓶、氧弹燃烧法对某些原药难以燃烧完全,对浸汁则效果更差,然而用 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 密封加压分解,可得满意结果。具体做法是^[107]:对不超过 0.5g 的干样及 1.00ml 的浸汁,用 30% 过氧化氢 15ml,过氧化钠 0.5g,在聚四氟乙烯密封容器中,于 $180^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 加热 4h,可得无色或浅黄色溶液及白色残渣,表明样品已充分分解,如过氧化氢用量太少(10ml 以下),特别是温度低于 160°C 时,则可能得深色溶液及棕色残渣,表明样品不完全分解。用 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解样品的好处是除了引入 Na^+ 离子以外,不会引入其他杂质,因此 Na_2O_2 量不宜太多,以免后续处

理困难，加热时间不少于 2h。通常是在烘箱中加热足够长时间后，断电自然冷却过夜，操作甚为方便。

五、干式灰化法

干式灰化法主要用于分解有机试样^[89]，测定试样中的金属元素、硫及卤素。该法是将试样置于马弗炉中高温（一般为 400～700℃）分解，以大气中的氧作为氧化剂，有机物质燃烧后留下无机残余物。通常加入少量浓盐酸或热的浓硝酸浸取残余物，然后定量转移到玻璃容器中，再根据 IC 分析工作的要求，进一步制备分析试液。干式灰化法消解样品的时间依据试样的性质和分析要求不同而不同，一般为 2～4h，干式灰化法的优点是不加入（或加入少量）试剂，避免了由外部引入的杂质，而且方法简便。其缺点是较费时，而且因少数元素挥发而造成损失。为了富集待分析物，灰化法往往要对大量样品进行灰化，灰化后，大量干扰即可被除去。

Haddad 等^[108]首先用干式灰化法消解植物样品，继而用在线流动电渗析法处理灰化后的碱性溶液，再用 IC 分析。将 2.0g 采自炼铝厂附近的植物样品，磨碎干燥后置于镍坩埚内，加入 10ml 0.5g/L 氧化钙以形成匀浆。将坩埚放在电热板上，炭化 1h 后转移至 600℃ 马弗炉中灰化 2h，然后加入 3g 氢氧化钠颗粒，在 600℃ 时继续加热 3min。冷却后取出，小心地旋转坩埚，直至熔融物固化。冷却后，用去离子水将已固化的熔融物溶解，并定容至 100ml，氢氧化钠的浓度为 0.75mol/L，如此高浓度的碱性样品，必须经进一步处理方可行 IC 测定。

粮食样品一般采用加酸消解法测定金属元素，干式灰化法测定非金属元素^[109]。如测大米中溴和氯时^[110,111]，将粉碎后粒径约为 0.03mm 的 2.0g 糙米样品^[110]，置于 50ml 镍坩埚中，加入 1ml 0.2mol/L NaOH 水溶液。用玻璃棒搅拌均匀，再加入 5ml 95% 的乙醇，盖上盖子于室温下放置 16h 后，在电热板上先用小火将样品蒸发至干，随后用大火使样品糊化至焦黑状，然后放入 600℃ 马弗炉中灰化 30min，取出冷却，加少量水润湿样品，并用玻璃棒把炭化后的颗粒捣碎，在电热板上干燥后，再移至 600℃ 马弗炉中灰化

20min, 重复此步骤直至样品灰化呈白色, 取出冷却, 用水溶解样品并转移至 25ml 容量瓶中定容, 充分混匀后, 经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 IC 测定其中总溴的含量。若用碱性较弱的 Na_2CO_3 代替强碱性的 NaOH 作固定剂, 则应增加 Na_2CO_3 的浓度至 1mol/L 。^[111] 为除去浸提液中的阳离子及过量的碱, 较方便的方法是用自制的阳离子交换树脂柱处理。在 25ml 酸式滴定管中, 底部填入玻璃棉, 装入处理好的 732 型阳离子交换树脂, 高度 15~20cm, 水面略高于树脂, 防止气泡进入, 先用去离子水洗涤, 然后自上端加入样品浸提液, 弃去最初流出的 5ml, 收集 5ml 滤液, 并用淋洗液稀释定容, 备用。

用该法消解样品测定阳离子时, 无需加入固定剂 NaOH 或 Na_2CO_3 , 可直接灰化、酸提取。如测定鱼血样中具有生态毒理学意义的钠、钾离子^[112]时, 移取血清样 $100\mu\text{l}$ 于石英坩埚内, 在控温平板电炉上于 150°C 加热 5min, 蒸至近干, 转入马弗炉内, 逐渐升温至 600°C , 保温 1.5h, 冷却后取出, 加入 0.05ml 浓硝酸, 5ml 超纯水, 超声浸提, 溶解残渣, 定容于 25ml 塑料管中, 再用超纯水稀释 20 倍, 经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进样测定, 最后样品酸度为 1.5mmol/L HNO_3 。本法中样品的酸度对钠、钾离子测定有较大影响, 酸度太低时, 部分钠、钾离子吸附于坩埚内壁没被浸出。又如 Nair 等^[113]报道的大豆叶中过渡金属的测定, 亦将大豆叶样直接置于马弗炉内, 600°C 灰化 6h, 继用盐酸提取。

测定海带样品中的碘时^[114], 称取 1.92g 干燥磨碎的海带于瓷坩埚中, 加入 5ml 去离子水和 5ml 2mol/L 氢氧化钾溶液, 用玻璃棒搅匀, 置于 90°C 烘箱中 1.5h, 然后置电炉上低温炭化, 再放入 550°C 高温炉中, 灰化 5h 至样品呈灰白色, 冷却后加入少量去离子水搅拌、过滤、流出液定容至 25ml, 溶液稀释后即可进样测定。

六、氧瓶、氧弹燃烧法

氧瓶燃烧法是干式灰化普遍采用的方法, 它是由薛立格 (Schoniger) 于 1955 年创立的。氧瓶燃烧-离子色谱法自 1986 年开始成为有机试样中非金属元素的常规分析方法, 其测定的结果与经

典的测定方法很接近^[115]。该法是将样品包在定量滤纸内，用铂金片夹牢，放入充满氧气的锥形烧瓶中进行燃烧，在样品燃烧过程中，待测组分从样品基体中以氧化物形式释放出来，并被吸收在置于氧瓶中的吸收液中，即可进行 IC 分析。目前，该法主要用于分析植物、生物、石油产品、煤、柴油、废弃物和石化产品等样品中的 F、Cl、Br、P、S、N 和 Se 元素时的样品前处理^[116-130]。该处理方法简单，除 H₂O₂ 之外，不用其他化学试剂，不会引入对 IC 灵敏的阴离子。当测定试样中的硫、氯及溴时，用 0.6% H₂O₂ 作为吸收液；当测定其中的氟时，则以去离子水作为吸收液；测定其中的磷时，情况就复杂些，主要是由于试样中的磷在氧瓶中燃烧后生成的产物复杂，既有 PO₄³⁻，又有 P₂O₇⁴⁻、P₃O₉³⁻ 和四聚磷酸盐^[115]，必须用相应的方法将各种形态的磷皆转化为 IC 易于测定的 PO₄³⁻^[116,117]。

Toniolo 等^[116]将已知结构的纯有机物 2 ~ 10mg，包在 Schleicher 和 Schull No.589-2 号滤纸中并将其放置在装放样品的铂丝网内，置于 500ml 的氧瓶中，往瓶内充入氧气后，让样品充分燃烧，吸收液为 0.8ml 30% ① 双氧水和 9.2ml 去离子水，然后将此溶液煮沸 10min，以使不完全燃烧而产生的各种形态的磷转化为 PO₄³⁻。在煮沸过程中需加入几滴去离子水以补充因煮沸而挥发损失的水分。将溶液转移至容量瓶中，用 IC 淋洗液（1.8mmol/L Na₂CO₃ 及 1.7mmol/L NaHCO₃）稀释定容。

Umali 等^[117]研究了影响氧瓶燃烧法测定有机磷样品中磷（正磷酸根 PO₄³⁻）的因素，改进的氧瓶燃烧装置如图 4-1 所示，将 500ml 锥形瓶进行改造，使之有两个口，一个为氧气进口，另一个为气体出口。通过锥形瓶上的四个玻璃导钩，用橡皮筋将锥形瓶的玻璃塞固定。两根铂丝通过玻璃塞插入瓶内并靠玻璃塞内的聚四氟乙烯垫片固定。与玻璃塞下侧紧挨的铂丝用玻璃将它们包裹住。其

① 质量比。

中一根铂丝盘成螺旋形以便将样品置于其中，然后将两根铂丝与一根短的镍铬丝通过不锈钢连接器连接在一起。以上设计的装置刚性好，电极装置稳固，燃烧过程中，能够使其灵活地旋转而不会导致氧瓶的泄漏。在无灰滤纸上（Whatman No.41）称取适量的样品，然后将样品包住，往燃烧瓶内加入吸收液（通常为10ml），将植物样品置于螺旋形的支架上并放入燃烧瓶中，用硅脂（silicone grease）封好瓶口并用两根橡皮筋通过四个玻璃导钩将瓶塞进一步加固。当往瓶内通入一定量的氧气后，同时关闭氧气

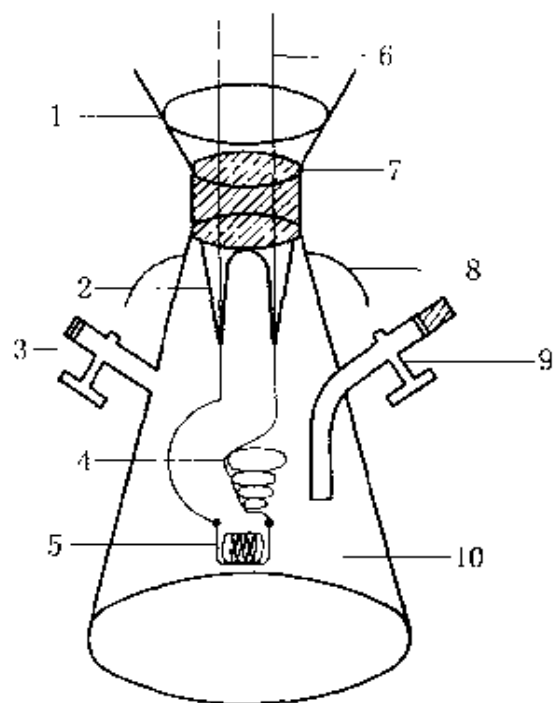


图 4-1 氧瓶燃烧结构图^[17]

- 1—玻璃导钩；2—玻璃护衬；3—气体出口；
4—铂丝盘；5—不锈钢连接器；6—铂丝；
7—聚四氟乙烯圆盘；8—玻璃导钩；
9—氧气入口；10—锥形瓶

出口及进口，通过变压器将电子点火器点火使样品燃烧。燃烧完全后，摇动燃烧瓶，使瓶内的气体尽快被吸收液吸收。将溶液静置几分钟后，转移到25ml容量瓶中并用去离子水稀释至刻度。每燃烧完一个样品，应取出螺旋形的、支撑样品的铂丝网，并将其置于煤气灯上进一步燃烧以除去没有燃烧完全的残渣。用 Waters IC-PAK 柱分离、测定了植物样品中常见的无机阴离子 HCO_3^- ， Cl^- ， NO_2^- ， NO_3^- ， HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 。为了考察磷的存在形态，选用苯基磷酸为试样，但测得 PO_4^{3-} 的回收率低，吸收液中加入双氧水的情况下，回收率仍低于70%，经 ICP-AES 及分光光度法证实，经吸收液吸收后的溶液中的磷仍以各种形式存在，并不是以 PO_4^{3-} 的形式存在。用 ^{31}P 核磁谱亦证实了有机磷的燃烧产物中既有 PO_4^{3-}

又有 $P_2O_7^{4-}$ 和 $P_3O_9^{3-}$ 。用 0.6% 双氧水作为吸收液并于 $pH < 3$ (用酒石酸调) 的条件下加热水解至少 20min, 则上述各种形式存在的磷将全部以 PO_4^{3-} 的形式存在, 就可进行 IC 测定。方法已用于植物样品中常见无机阴离子 HCO_3^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的测定, 并获较好结果。

伍朝禹等认为不宜用强酸性条件下的湿法或碱性条件下的干法破坏药物中的有机物, 因可引入干扰测定的离子, 且难以处理, 而应以氧瓶燃烧法为好, 并测定了含氟药物-醋酸氟轻松和氟啶酸中氟的含量。具体方法是: 称取 20mg 试样, 依照氧瓶燃烧法(中国药典 1985 版附录)破坏有机物, 用 20ml 水为吸收液, 待到生成的烟雾被完全吸收, 继续振摇 2~3min, 将吸收液移入 25ml 容量瓶中, 用少量水冲洗燃烧瓶, 洗液并入上述容量瓶中, 加水至刻度摇匀。同法做空白试验。测定工业硫磺中的微量硒^[119], 人参中的微量氟^[120], 三苯磷和三苯磷酸酯中的磷, 橡胶产品、煤炭、页岩油中的硫, 溴代荧光酮中溴以及指甲等生物样品中的氟^[121]等均可用该法消解。

城市大气 SO_2 浓度与植物叶片含硫量之间存在一定的相关性, 可通过测定叶片中含硫量来监测和预报大气中 SO_2 浓度。植物叶片中含硫量的测定通常是将植物中的硫氧化为 SO_4^{2-} , 通过测定 SO_4^{2-} 来间接测定硫含量^[122]。氧瓶燃烧法则是将植物中的硫氧化为 SO_4^{2-} 的较好方法。首先将植物叶片用自来水洗去表面尘土和杂物, 用去离子水冲洗干净, 在 40℃ 烘箱中烘干, 粉碎后过 60 目筛, 装入带磨口的广口瓶中, 放入干燥器内储存备用。称取约 0.1g 样品, 用三张剪成旗形的擦镜纸或无灰滤纸包好, 夹在氧弹燃烧瓶内, 燃烧瓶内加入 20.0ml 吸收液, 充氧, 点燃后盖紧盖子。放置 30min, 在放置期间振摇几次, 将吸收液过滤备用。同时每批样品均应作空白, 为了验证该法的可行性, 又测定了无水对氨基苯磺酸中的含硫量。将适量无水对氨基苯磺酸, 溶于水中。分别用微量注射器抽取溶液 80 μ l, 注在擦镜纸上, 按上述实验方法进行测

定，结果与湿消化硫酸钡比法测定结果吻合。

绝大多数氧瓶燃烧法是以离线的方式来处理样品，Andrew^[123]及其同事则报道了在线燃烧-IC法测定液态烃类样品中低于 mg/L 级的硫和氯，而且给出了详细的装置及流程图。

一些样品如耐火废弃物在氧瓶燃烧过程中发生不完全氧化，而能够加压的氧弹燃烧法较氧瓶燃烧法分解样品更完全。Fung 等^[124]详细介绍了氧弹燃烧的结构图，建立了最佳的氧弹燃烧条件。高压氧弹由不锈钢制成，体积为 300ml 并有两个阀，一个为释放气体的阀，另一个为插入电极的阀，当氧气的压力达到 2.5MPa 时，通过铂丝放电就可使样品燃烧。为安全起见，应在通风橱中将氧弹内的气体慢慢排出，一般需要 1~2min，才能将氧弹内的压力减至常压。当分析实际样品时，将 0.5g 样品放到样品皿中。对挥发性的液体样品、不能燃烧的样品或固体样品，需要加入 0.5g 煤油或十二烷醇作为样品稀释剂和助燃剂。样品与稀释剂的总质量应小于 1g。当样品中杂原子（包括卤素、S 和 P）含量超过 5% 时，应减少样品量。事先加入氧弹内的吸收液为 10ml K_2CO_3 (25g/L) 及适量 30% 的双氧水。将氧弹的排气阀打开，以 420ml/min 的速度通入氧气 5min，当氧弹内压力达 2.5MPa（大约需 1min）时，将阀关闭。然后将氧弹置于温度为室温的水浴中，立即点火使样品燃烧并让其在水浴中保持 10min。在打开氧弹前，需要 1~2min 将氧弹内的压力减至 0.1MPa。用水清洗样品皿及氧弹内壁，洗液并入 100ml 烧杯中，将此溶液煮沸 3~4min，若有沉淀生成，则将其过滤后再定容于 50ml 容量瓶中。用 0.5g 煤油或十二烷醇做空白试验。样品及空白溶液经 0.45 μ m 滤膜过滤后，即可用 IC 测定。所建方法不适宜测总氮，而适于测卤素及硫。可能的原因是有机物燃烧释放物以 N_2 或不易溶于水的 NO 化物形式，而不是以易溶于水的 NO_2 形式存在。

他们用同样的消解方法，又测定了有机物及有害废弃物中的 F、Cl、Br、S 和 P^[125]。当有机物含量很高的废弃物如蜡、变压器油及润滑油燃烧时，产生的 CO_2 被吸收液吸收后将产生大量

CO_3^{2-} ，引起基线噪音而干扰浓度为 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 F^- 、 Cl^- 和 Br^- 的测定。用 Dowex 公司的 50W-X8 H^+ 型 SPE 柱可除掉其干扰。待分析离子的回收率在 96% 以上，检出限低于 $\mu\text{g}/\text{L}$ 级。氧弹燃烧法中所用的吸收液一般为碳酸盐碱性溶液，因为适量的 CO_3^{2-} 不干扰 IC 的分离与检测，其碱性对非金属元素起“固定剂”的作用。也可用水^[126,127]或 IC 的淋洗液 ($\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$ 或 NaOH) 作吸收液，氧弹燃烧-IC 法测定石油炼制过程中重质石油产品中硫^[128]均得到较好结果。

测定总磷的标准方法一般是在强酸性介质中，将各种形态的磷转化为 PO_4^{3-} 。然而在高温高压及过二硫酸钾提供的碱性介质中，也可将有机磷的键打断。Colina 等^[129]用高压氧弹法消解沉积物时，首先配制氧化剂，具体方法是将 15ml 3.75mol/L NaOH 溶液加到 100ml 去离子水中，再加入 50g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，溶解后，稀释定容至 1L。该氧化剂必须随用随配。然后将 0.2g 沉积物样品置于 PTFE 容器中，在 15000r/min 的离心机上离心 10min，于 -50°C 及 330Pa 的压力下冷冻干燥 4h。然后加入 4ml 氧化剂，盖好盖子，放入不锈钢体的帕尔氧弹内，拧紧弹帽的螺丝。然后放入预先加热至 110°C 的炉中，并在此温度加热 4h，打开氧弹，冷至室温，将样品稀释至 25ml。在消解过程中，各种形式的磷均转化为 PO_4^{3-} 。

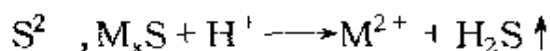
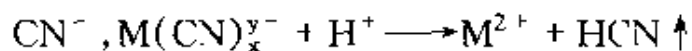
De Medina 等^[130]用高压氧弹法消解水样时，在过二硫酸钾及强碱性介质的条件下，也可将水样中各种形态的氮（有机态氮和无机态氮）完全转化为可用 IC 测定的 NO_3^- ，他们比较了高压氧弹-IC 法、经典的克氏定氮法及标准的硝酸-亚硝酸法测定水样中总氮的结果，发现三种测定方法无显著性差异。但克氏定氮法产生大量的化学废弃物如高浓度 NaOH 及少量的催化剂如硒或汞，危害环境。基于此，高压氧弹-IC 法的优点不仅简单、灵敏、快速、准确，适于大批量样品的分析，而且高压氧弹法引入的化学试剂少，杂质少。

七、湿式消化法

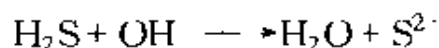
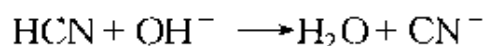
该法主要用于消解有机试样。常用硝酸和硫酸混合物与试样一

起置于克氏 (kjeldahl) 烧瓶内, 在一定温度下进行煮解, 其中硝酸能将大部分有机物氧化为二氧化碳、水及其他挥发性产物, 余留无机成分的酸或盐。Jackson 等用两种标准 kjeldahl 法消解有机物、污泥及动物饲料样品, IC 法测定了其中的 NH_4^+ [131]。所得结果与经典的消解-蒸馏技术分析的结果相一致。用硫酸钾-硫酸的混合物、以 HgO (或 HgSO_4) 为催化剂, 消解有机物和污泥; 用乙酸-硫酸的混合物, 以 H_2O_2 为催化剂, 消解动物饲料 (谷类) 等样品, 均得到较好结果。

CN^- 和 S^{2-} 易与金属离子形成稳定络合物, 若样品中有金属离子存在, 则 CN^- 和 S^{2-} 主要以络合物形式存在。用 IC 法测定的是游离的 CN^- 和 S^{2-} , 而不是其络合物。若需测定样品中的总 CN^- 和 S^{2-} , 需作前处理。常用的方法是, 在酸性条件下 (如 H_2SO_4) 蒸馏, 游离氰和络合氰均如下式以氢氰酸气体的形式释放出来, S^{2-} 以 H_2S 形式释放出来。



将其吸收于碱性溶液 (0.1mol/L NaOH) 中, 即可进样分析。



八、高温水解

高温水解样品预处理方法是一个较成熟的方法, 它具有高温热解与水蒸馏的特点, 主要是利用一些元素如卤素等的易挥发特性, 用高温 (如 1060°C) 将其从它们的盐类或其他化合物中以蒸气的形式释放出来, 然后将蒸气吸收在适当的吸收液中, 从而达到待测组分的分离与富集的目的。热水解的完全程度取决于热解温度、水蒸气温度和流速、待分析样品的化学特性以及所用的催化剂。用该法处理的样品, 基体较简单, 可直接进样测定。热解法虽然将基体组分与待测的非金属元素分离, 但对于基体复杂的样品如地质样品, 测定结果易偏低, 如矿石中硫的测定 [137], 需加入 5 倍样品量

的助熔剂 SiO_2 ，并增加热解温度至 1300°C 。

Schnetger 等^[132]用该法消解了地质和生物样品，测定了其中的氟、氯、溴和碘，所用的装置联接如图 4-2 所示。依据样品中碘与溴的含量，将 $0.1\sim 1.2\text{g}$ 样品放入石英舟（ $6\sim 7\text{cm}$ 长），对于岩石和污泥样品，需加入 $2\sim 3$ 倍样品量的五氧化二钒，混匀。五氧化二钒能加速地质样品的高温水解过程。承接蒸气的玻璃容器内装有 10ml 吸收液，吸收液的种类和浓度除使待测组分稳定之外，还与所用检测方式有关。用一支洁净的玻璃棒将石英舟置于燃烧管中后即迅速将管路连接好。开始时，将样品置于炉边缓慢加热 3min ，然后将整个石英管放在炉中的高温区（ 1100°C ）加热。 15min 后，移动石英管使其受热均匀，将沉积在管口附近的样品中的卤素也蒸出（ 3min ）。对碘与溴含量较低的样品，应用较小体积的吸收液，一般为 2ml 。

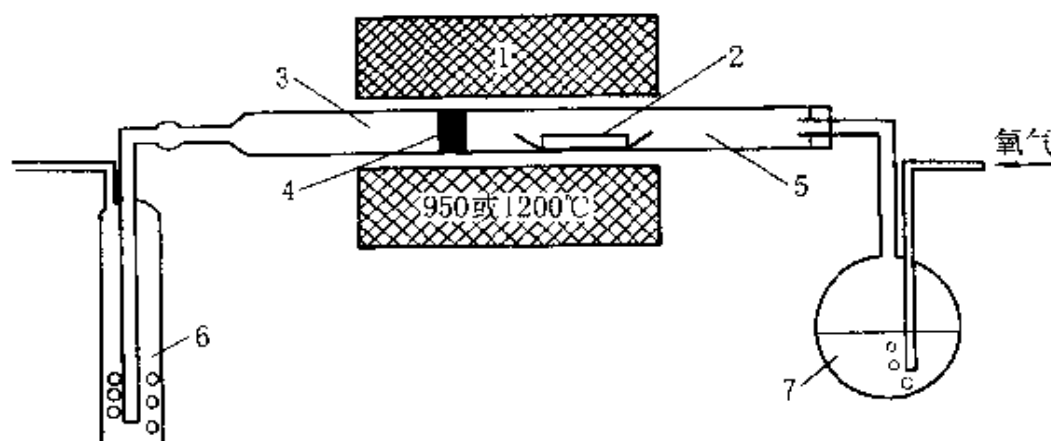


图 4-2 分解固体样品的高温水解装置^[132]

- 1—加热器；2—样品；3—石英棉；4—铂丝；5—石英管；
6—收集瓶（ $10\sim 30\text{ml}$ ）；7— H_2O （ 60°C ）

若用该法处理含高浓度有机物的生物样品，则应做如下变动。将石英棉填装在石英燃烧管中，并将铂丝置于其间。铂丝起催化剂的作用，可加速有机物样品的降解。加热的温度应降至 950°C 。如果样品一开始就靠近高温区加热，其中的有机物可能会导致爆炸。基于此，应将氧气的流量降为 $10\text{ml}/\text{min}$ 。为了避免样品的剧烈燃

烧，石英舟与各个器件间应留有空隙。样品开始刚加热时，应将样品置于炉边加热并使前部样品燃烧，然后逐步移动燃烧管，使各个部分的样品均燃烧完全。燃烧快完毕时，增加氧气的流量至 200ml/min 以保证剩余的样品完全燃烧。为了避免爆炸而延长燃烧管的寿命，称取的样品量应尽可能少。再放入于 1200℃ 反应 15min，同时以水蒸气-氧气流（流量 30ml/min）通过样品，将已分解的气态卤素的氯化物带出，并将其吸收于 0.02mol/L NaAc 吸收液中。对溴的分析，应适当增加催化剂五氧化二钨的量（为样品量的 4~5 倍），反应温度 1060℃，吸收液为 0.01mol/L NaOH。吸收液以去离子水定容。

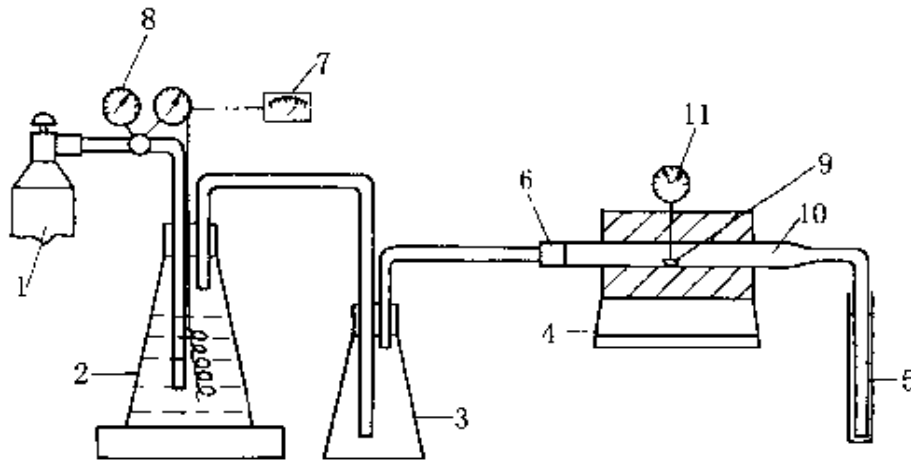


图 4-3 热水解装置^[33]

- 1—氧气瓶；2—水加热锥形瓶；3—缓冲锥形瓶；4—热解炉；5—吸收器；
6—管口塞；7—温度控制器；8—减压阀；9—瓷舟；
10—石英管；11—温度控制器

在临床医学中，鉴定人体血液中的阴离子有着重要作用。王芳等^[133]自行设计并组装的用于人体血液中阴离子分析热水解装置如图 4-3 所示，基本原理与图 4-2 相同，但增加了缓冲瓶和调控部件，使加热条件更易最佳化。以 $V_2O_5-WO_3$ （质量比 = 1:4）为混合催化剂，将 500 μ l 血样于 75mm 的瓷舟中热解，测定其中的氟、氯、氮和硫。具体方法是：移取 0.50ml 血样，均匀滴入长 75mm 的瓷舟中，然后在样品上覆盖 1g 混合催化剂，置低温电热板上

(100℃左右)加热烘干3h,使瓷舟中的血液基本渗入混合催化剂,在其上再覆盖0.5g混合催化剂。将瓷舟推入热解炉高温区,塞紧热解炉磨口塞,通入潮湿的氧气,在炉温850℃、水温70℃、氧气流量为500ml/min的条件下,热解18min。以IC的淋洗液为吸收液,吸收完毕后,以淋洗液定容备用。

张芳等^[134]在图4-3的基础上,设计组装的双道热水解装置,消解了取自6个国家的一级岩石地球标准物质样品,测定了其中的氯和硫。双道热水解的装置基本同图4-3,只是多了一套瓷舟加热装置。称取0.5g样品于瓷舟中,再称取2g混合催化剂($\text{SiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$,质量比为5:5:4)均匀覆盖在样品上,并与样品混匀。待热解炉温升至850℃,水温升至90℃时,将瓷舟推入热解炉石英管中的恒温区内,迅速塞紧中间通有潮湿氧气的磨砂石英玻璃管塞,氧气流速为0.80ml/min,热解20min,热解产物用盛有20ml淋洗液的50ml比色管吸收,待吸收完全后,用去离子水稀释至25ml,摇匀,备用。

核材料中的杂质元素,如F、Cl、Br、S等,对其物理性质或机械强度等都会产生影响,这些杂质的含量是核电极 UO_2 生产中必须控制的指标。测定F、Cl的国家标准方法是用高温水解法前处理样品,离子选择性电极测定。而张黎辉等^[135]用如图4-4所示的高温水解装置,研究了氟、氯、溴和硫的高温水解条件,并用IC法测定了核电极二氧化铀中的氟、氯、溴和硫。结果表明,高温水解温度对测定结果的影响很大,若水解温度太高,则不利于卤素元素的定量回收;而温度太低时,高温水解不完全,硫的回收率偏低。水浴温度的控制也很重要,对IC法的影响尤为明显。具体方法是:将管式炉升温至1000℃,将水蒸气发生器中的去离子水升温至 $(94 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。打开氧气瓶活塞及浮子流量计,使气流通过全装置,检查是否漏气,氧气流量为600ml/min。进样前通气10min。称取1g样品(当所测成分质量分数太低时,可适当增加样品质量)于石英舟中(新石英舟必须在石英管中于900~1000℃温度下灼烧15min以上方可使用)。在25ml容量瓶中加入15ml淋洗液作为吸

收液。取下石英管（新石英管必须在 900°C 以上加热 15min 后方可使用）的石英塞，用铁丝钩将盛有样品的石英舟迅速推入管式炉的最热部分，立即塞上塞子，加热 15min。将吸收液转入烧杯中煮沸至澄清，再转入原容量瓶中，用淋洗液稀释至刻度备用，共存元素 P 和 Si 不影响测定。

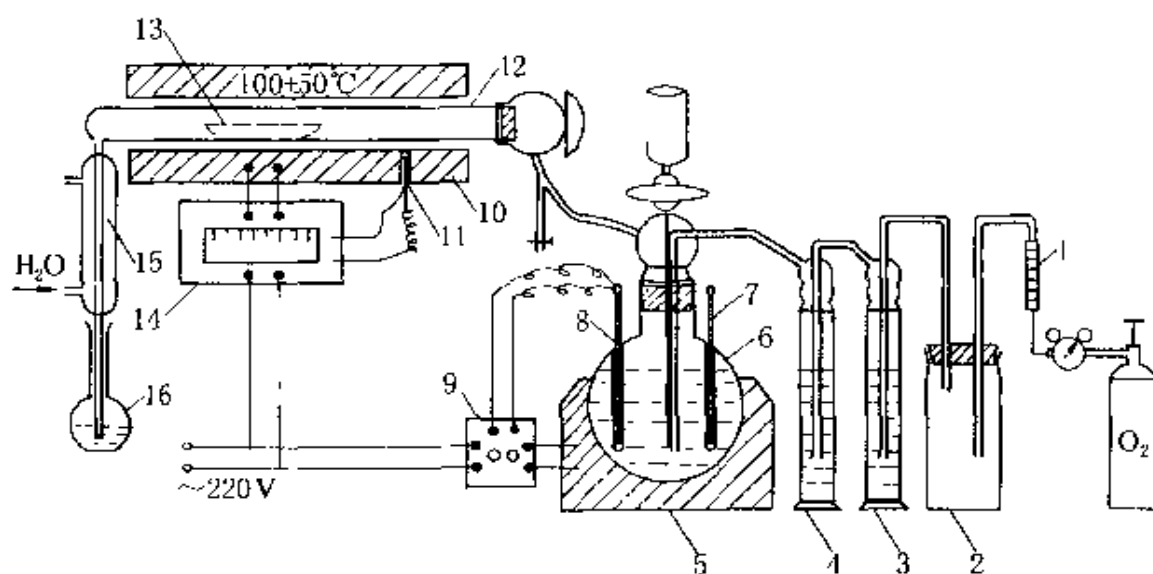


图 4-4 高温水解试验装置^[135]

- 1—气体流量计；2—气体缓冲瓶；3—洗气瓶 1；4—洗气瓶 2；
5—电热套；6—水蒸气发生器（1000ml）；7—指示温度计；8—接点式温度计；
9—电子温度控制器；10—管式电炉；11—铂铑电偶；12—石英反应管；
13—石英舟；14—可控硅温度控制器；15—石英蛇型冷凝管；16—接收瓶

城市废水和医院废水中的可吸附有机卤化物（AOX, adsorbable organic halogen）的测定^[136]，分析步骤如下：

(1) 样品的采集 废水样品采自医院、经柱床处理的废水及污水生物处理厂的进水口和出水口，采样后，立即加入硝酸酸化，使样品 pH 为 2，然后置于 4°C 的冰箱中存放。进行样品分析前，将其依次通过玻璃滤器及 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜。对于采自污水处理厂入水口的水样，需真空脱气及超声处理以除去可吸附的有机态氯。用于水样富集的量取决于水样的 DOC 值（溶解有机碳），若 $\text{DOC} < 10\text{mg/L}$ ，则需要样品的量为 100ml；若 $\text{DOC} > 10\text{mg/L}$ ，则将样品稀释，使稀释后的 100ml 水样中的有机碳含量不超过 1mg。

(2) 样品的富集 用活性炭富集试样中含卤素的有机物，并用

适当的吸收液将无机卤化物洗脱。首先配制硝酸洗脱液，将 17gNaNO₃ 及 1.4ml 浓硝酸定容至 1L 容量瓶中，取出其中的 50ml 溶液再稀释、定容至 1L 容量瓶中，即为硝酸洗脱液。然后用带有三个通道的 EFU 1000 吸附装置来富集水样中的有机物。100ml 样品与 5ml 硝酸洗脱液在氮气压力为 $(0.4 - 2) \times 10^5 \text{Pa}$ 的驱动下，先后通过两个串联的玻璃柱，每个玻璃柱内均填充 40mg 活性炭，用陶瓷“罩”将柱内的活性炭固定，吸附完毕，用硝酸洗脱液洗涤两次，每次用量为 25ml 以除去其中的无机卤化物。

(3) 高温热解及 IC 分析 高温热解装置如图 4-5 所示。整个装置由三部分组成：a. 带有石英燃烧管的 ECS 1000 型高温电炉，b. 装有浓硫酸的干燥器（干燥蒸出的气体），c. 吸收蒸出气体的吸收器。通过石英舟的控制器，可将盛有活性炭（已富集了样品）的石英舟自动带入燃烧管内。先在电炉的前部干燥样品 4min，之后在 1050℃ 的温度下，以 150ml/min 的速度通入氧气，蒸出的气体经浓硫酸干燥后吸收在 5ml 0.5g/L Na₂S 吸收液中，即可直接进样分析。

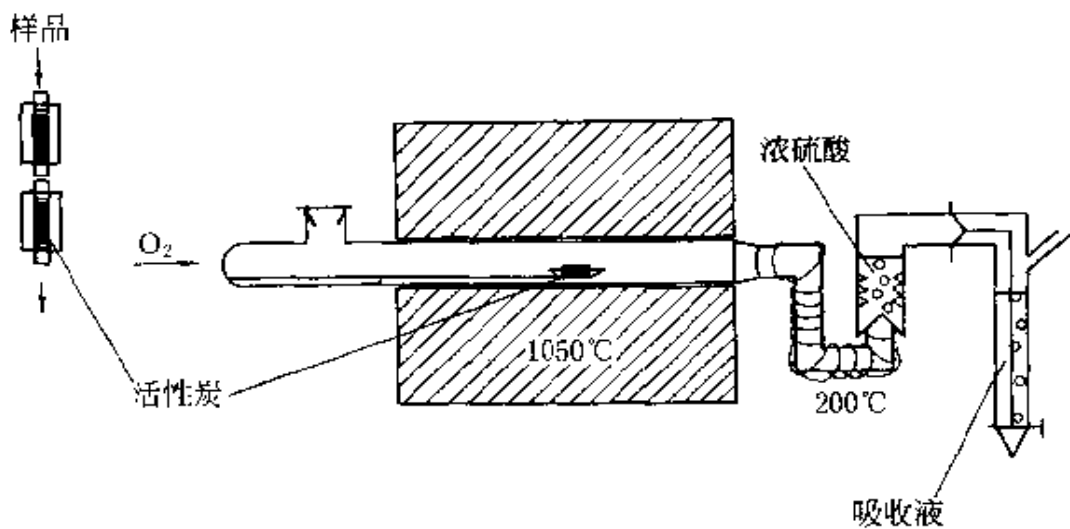


图 4-5 富集与高温热解的示意图^[136]

九、快速水蒸气蒸馏

快速水蒸气蒸馏 (rapid distillation) 是在酸性和碱性介质中，

通入水蒸气，将 F、Cl 或 NH_3 随蒸汽蒸馏出来，方法简单快速^[138~143]。主要用于地质样品的处理，其装置如图 4-6 所示。测定电炉渣和多金属矿石中的氟和氯时^[138,139]，称取 50~100mg 样品，置于石英蒸馏管中，加入 2~5ml 磷酸，与蒸汽瓶连接，接通冷却水，加热蒸馏，待温度升至 130℃ 时，通入水蒸气，保持温度在 205~210℃ 之间，待馏出液约为 50ml 时，停止蒸馏，定容备用。方法干扰少而快速。用该法处理地质样品，IC 法测定其中的氯和氟时^[140]，最好在接收液中加入适量淋洗液，以消除 F 与 Cl 之间可能出现的水负峰对氯和氟定量的影响。

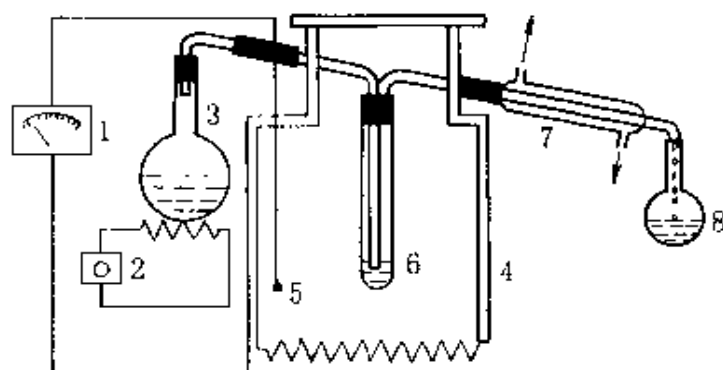


图 4-6 蒸馏分离装置^[139]

- 1—温度指示控制仪；2—调压变压器及电炉；3—水蒸气发生瓶；
4—立筒式电炉；5—控温热敏元件；6—石英蒸馏管；
7—石英冷凝管；8—接收瓶

钢铁中微量氮的测定，陈青等^[140]采用的半微量蒸馏装置如图 4-7 所示。氮在钢铁中以化合氮的形式存在，经酸溶解后，化合氮转变为铵盐，在过量氢氧化钠溶液中通蒸气蒸馏，馏出的氢氧化铵溶液以硫酸吸收液吸收，即可进行 IC 分析。具体方法为：称取试样 0.5g 于 100ml 烧杯中，加入 20ml 20% 硫酸溶液，盖上表面皿，低温加热溶解，待试样溶解后，滴加过氧化氢溶液，加热煮沸，除去游离碳，取下冷却，移入 100ml 容量瓶中，稀至刻度，摇匀备用。然后吸取上述试液 10~20ml（视含氮量而定）于蒸馏瓶中，加入 50% 氢氧化钠溶液 5ml（其中包括中和和过量），以少量水冲洗加料口，加热蒸馏，将馏出液收集在含有 5ml 吸收液

(0.0025mol/L 硫酸溶液) 的 50ml 接收瓶中, 当馏出液体积约 30ml 时取下容量瓶, 用水稀至刻度, 摇匀。即可用于 IC 进样测定。

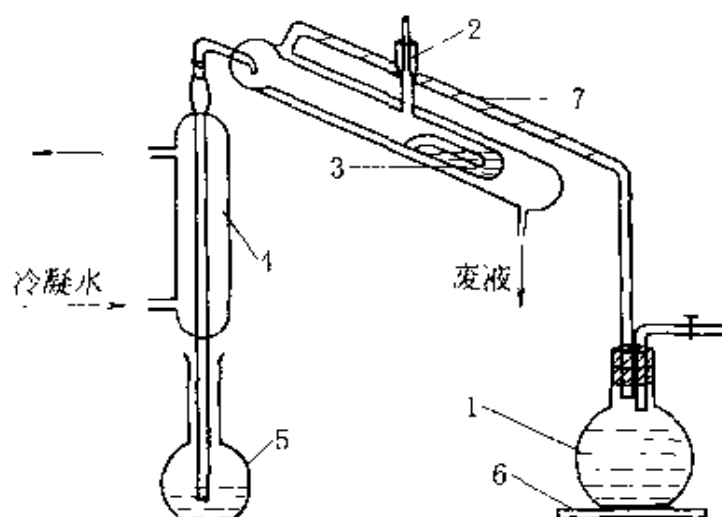


图 4-7 半微量蒸馏装置^[140]

1—蒸汽发生瓶；2—加料口；3—蒸馏管；4—冷凝管；
5—接收瓶；6—加热器；7—橡皮连接管

第四节 溶解样品的近代方法

一、紫外光分解法

氧化紫外光分解法, 主要用于消解样品中的有机物从而测定其中的无机离子, 当需测定样品中 Mn^{2+} 、 I^- 、 NO_2^- 和 SO_3^{2-} 等易被氧化的成分时^[144], 不宜用该法。由于该法只用极少的试剂, 污染少、试剂空白值低、回收率高而引起了 IC 分析家的兴趣。紫外光分解一般是用高压汞灯在 $(85 \pm 5)^\circ C$ 的温度下进行光解, 时间可根据样品的类型和有机物的量而改变。在光解过程中通常加入双氧水, 提供 $OH\cdot$ 自由基, 破坏残留的有机基体以加速有机物的降解; 另一方面, 双氧水的反应产物仅为水和氧气而不干扰 IC 测定。

意大利的 Buldini 研究小组一直致力于将该法用于 IC 中各种样品前处理的研究^[144-149], 取得了好的效果。用带有空气-水冷凝系统的 500W 高压汞灯于 $(85 \pm 5)^\circ C$, 光解 30min 便可将超纯硫酸、

市售铅酸电池中的电解液 (lead-acid battery electrolyte)、电子工业中广泛使用的双氧水和氨水中的有机质完全消解, 并用 IC 分析了其中的 F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等杂质离子^[144,145]。将 5ml 双氧水或 5ml 双氧水与氨水的混合物放到石英管中, 用锥形聚四氟乙烯 (PTFE) 塞子塞好管口, 该塞子还起到冷却阀的作用, 可防止样品的损失及污染。光解完毕, 再加入一定量的去离子水, 使样品的体积恢复到初始的体积, 即可分析其中的无机阴离子杂质。若测定其中的阳离子杂质, 则需再加入 10 μ l 2mol/L 的硝酸以溶解紫外光解过程中可能产生的金属氧化物、200 μ l 2mol/L NH_4Ac 以使样品 pH 保持在 5~6 之间。将光解后的溶液定容至 5ml, 即可行 IC 测定。分析氨水样品时, 将 5ml 氨水样品在氮气流作用下, 于 $(85 \pm 5)^\circ C$ 的温度光解 40min, 其余处理方法同上。在此基础上, 他们往 50mg 各种羧酸样品中加入 1ml 双氧水并混匀, 于 $(85 \pm 5)^\circ C$ 的温度下, 紫外光降解, 冷却后定容至 5ml, 即可行 IC 测定。之后又分别考察了 50mg、100mg 和 200mg 有机羧酸脱去羧基所需时间, 如表 4-3 所示。在大多数情况下, 紫外光照射 2h 就可将基体中的羧酸消解完全, 而且保证除 Mn^{2+} 之外的金属离子 (Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+}) 及阴离子 (Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}) 有较高的回收率 (97%~102%)^[146]。测定络合能力较弱的羧酸如低分子量的脂肪酸 (甲酸、乙酸、丙酸、丁酸) 中的金属离子杂质时, 不需要将其光解, 可直接进样测定, 而测定络合能力较强的羧酸特别是一些二元、三元或羟基取代的羧酸中金属离子杂质时, 则必须用紫外光将其分解, 使这些羧酸释放出金属离子。

用紫外光分解、IC 法测定肥皂/洗涤剂中的总磷时, 由于所需样品量少, 因此必须正确采集样品以保证分析的样品具有代表性^[147]。可根据外观的不同从市场上采购肥皂、洗涤剂和清洁剂样品。对于没有沉淀及悬浮物的透明液体洗涤剂, 不经任何预处理, 可直接进样分析。但对于有沉淀或悬浮物的液体样品, 应在不断搅拌下, 于 $40^\circ C$ 时将其中的各种组分匀化。对于块状样品, 应于 $40^\circ C$

时用去离子水匀化。然后取 50mg 样品，加入 0.5ml 30% 双氧水后按前述^[144,145]方法光解样品 1h，即可将肥皂及洗涤剂中以各种形式存在的磷（如焦磷酸、多聚磷酸、烷基磷酸）或苯基磷酸及其衍生物（如亚氨基磷酸、磷酸烷基酯）等有机物完全转化为 PO_4^{3-} ，稀释定容到 25ml。IC 测定结果与经典的碱熔-光度检测结果相一致。

表 4-3 紫外光分解不同样品量的羧酸所用时间^[146]

羧 酸	紫外光解使羧酸完全脱羧所用时间/min		
	50mg	100mg	200mg
甲酸	100	120	150
乙酸	200	240	360
丙酸	80	110	125
丁酸	80	120	125
安息香酸	60	60	60
乳酸	60	75	90
谷氨酸	90	120	150
草酸	90	120	150
丙二酸	60	60	60
丁二酸	60	100	100
柠檬酸	80	120	180
酒石酸	60	100	150
苯二甲酸	60	60	75
苯乙酸	60	75	100
水杨酸	60	75	90
辛酸	100	150	200
抗坏血酸	60	80	100

测定植物样品中的 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 等离子时^[148]，称取 50~300mg 磨碎或匀化的植物样品置于石英管中，加入 1~2ml 双氧水（30%）后，按前述^[144,145]方法用紫外光光解 60~120min 即可将其完全消解，以 IonPac AS12 和 IonPac CS5 为分离柱，分别测定 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 。

测定橄榄油、花生油、豆油、葵花油及人造黄油中的无机阴、

阳离子时,称取 1000mg 植物油或油脂样品,与 2ml 乙醇 (95°C)、2ml 水及 0.5gKOH 混合均匀,在 50°C 皂化 30min。再加入 100 μ l 双氧水 (30%),紫外光解 30~60min 可将皂化后的样品完全消解,然后测定其中的无机阴、阳离子如 Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、Fe³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 等^[149]。

Scheuer 等^[150]在低压汞灯的照射下 (最大发射波长分别为 185nm、254nm),往含 2,4-二氯苯氧基乙酸、2-硝基苯酸和硝基苯的废水中加入双氧水后光解 1h,不仅可切断苯环上的基团,甚至可将有机物中的苯环打开,产生的羧酸如乙酸、反式丁烯二酸、甲酸、乙二醇酸、顺式丁烯二酸、丙二酸和草酸及无机阴离子可用 IC 进行分析。

Pace 等^[151]用 IC 研究了 2-氯乙醇在 H₂O₂ 及紫外光作用下的降解机理,所用的紫外光降解装置如图 4-8 所示。该装置由 1825ml 石英玻璃容器、内置冷却水 (inner water cooling)、125W 高压汞灯 (发射波长为 280~380nm) 组成。整个装置 (用铝箔保护) 放入 (25±0.1)°C 的恒温箱内。然后在氮气流中,用紫外光分解氮气饱和的不同摩尔比的双氧水及 2-氯乙醇混合溶液。最后的结论为:氧化紫外光分解法是消解有机物的最有效的方法。

二、微波消解法

微波消解法 (microwave-digestion, MWD) 是一种利用微波为能量对样品进行消解的新技术,包括溶解、干燥、灰化、浸取等,该法适于处理大批量样品及萃取极性与热不稳定的化合物^[152]。微波消解法于 1975 年首次用于消解生物样品,但直到 1985 年才开始引起人们的

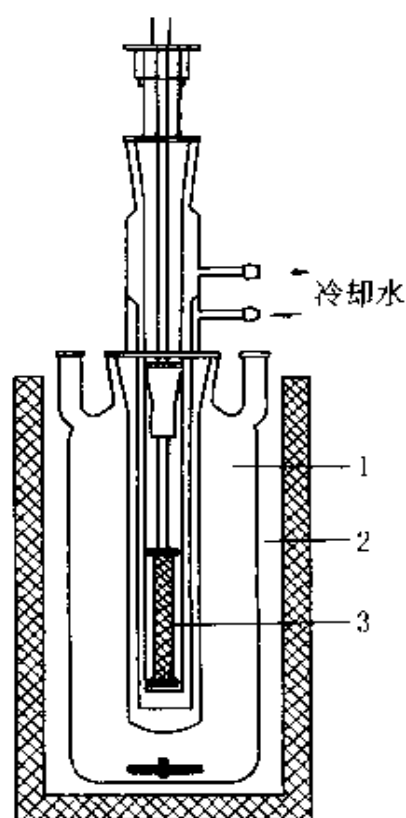


图 4-8 带磁子搅拌的恒温光化学反应器示意图^[151]

1—溶液; 2—恒温槽; 3—紫外灯

重视。与传统的传导加热方式（如电热板加热，加热方式是从热源“由外到内”间接加热分解样品）相反，微波消解是对试剂（包括吸附微波的试样）直接进行由微波能到热能的转换加热。其主要产生机理有两个方面^[153]：

(1) 偶极子旋转 常用作溶剂的水分子是偶极子，分子内因电荷分布不匀而存在正、负偶极。微波场可看成是交变速度极快的正、负极交变电磁场。交变电场对偶极子的影响除与频率有关外，耗散因子越大影响越大。水恰是这样的溶剂。在未施加微波场前，水分子排列是杂乱无章的；在施加微波场后，水分子偶极的正、负极分别向电场的负、正取向。这种取向约在 0.1ns 内发生，造成水分子偶极子的旋转。由于周围存在无数其他水分子亦从各自初始位置作这种取向、旋转，因而造成分子间的相互“碰撞”和“摩擦”。化学实验室常用的微波频率为 915 或 2450MHz，即交变电场极性每秒要变化 9.15 或 24.5 亿次，这种激烈的“碰撞”和“摩擦”直接将微波能转化为热能。

(2) 离子传导的阻滞 消解样品所用的酸在水中会解离为 H^+ 和相应的 Cl^- 、 NO_3^- 及 F^- 等负离子。这些带正、负电荷的离子在微波场下亦作极性取向迁移。由于极高速变化的电场使这些离子在相邻区域内作剧烈迴转，同样也受到周围溶剂分子的阻滞从而直接产生热。

在上述两种热产生机理中，一般情况下，偶极子旋转起主导作用。此外，由于溶剂和试样的介质耗散因子各异而造成界面温差，从而引起搅动，不断“剥蚀”、带走已反应的产物，裸露出新的试样表面再与溶剂接触也会加速消解反应。微波场下使用密闭容器会极大提高消解速度，其作用与内衬为聚四氟乙烯罐的不锈钢熔弹升压消解作用类似。因为消解容器由可穿透微波的材质制成，微波可直接对溶剂和试样加热，而不像不锈钢熔弹那样需要较长时间才能使溶剂和试样与钢套外的温度达成平衡。消解速度之所以提高，一方面是由于微波直接加热而缩短时间；另一方面则由于容器的密闭使溶剂在短时间内就会超过常压下的沸点温度而加速试样消解。密

闭容器的使用虽会加速消解，但由于罐压升高，必须注意安全。

微波消解法以其快速、溶剂用量少、节省能源、易于实现自动化等优点而广为应用。已用于消解废水、淤泥、河床沉积物等环境样品及生物组织、流体、医药以至矿粉等试样。有人将其称为“理化分析实验室的一次技术革命”。美国公共卫生组织已将该法作为测定金属离子时消解植物样品的标准方法。IC 分析家们也逐渐将其应用于 IC 中的样品前处理^[154-164]。

测定发酵清液中的无机阴、阳离子时^[154]，将发酵液离心(3500g^①，10min)后经0.45μm的滤膜过滤以除去细菌细胞(生物基体)，若测定其中的过渡金属，则用微波-酸消解法。测定含细菌细胞的发酵液中的阴、阳离子及过渡金属时，也用微波-酸消解法。当测定过渡金属时，必须用5ml高纯硝酸将聚四氟乙烯容器清洗干净，以减少样品空白。然后将20ml样品置于100ml的聚四氟乙烯消解罐中，除非特别说明，一般情况下再加入0.5ml 65%硝酸，盖好盖子，置于微波炉中并按表4-4的程序将样品消解。一次消解2至12个样品。

表 4-4 微波消解样品时所用的功率及时间^[154]

参 数	初始加热	加 热	冷 却
功率	650	325	0
时间/min	5	5	15
最大压力/psi ^①	100	150	

① 1psi = 6.89476kPa。

为了减少样品的分析时间及花费，并使分析结果具有良好的重现性^[155]，用日立 CR5A 型微波消解炉及一种新的微波消解步骤，经 Sep-Pak C₁₈SPE 柱脱氯后即可测定各种食品如大米、谷类、水

● 高速离心时以 g 作单位表示：

$$RCF = 1.119 \times 10^{-5} n^2 r$$

式中，RCF 为相对离心力，单位是重力加速度 g (980cm/s²)；n 为转速 r/min；r 为离心管与旋转轴中心的距离。

果、蔬菜、鱼及牛奶等中的 Br^- 。将 50g 样品完全匀化，称取 100mg 匀化后的样品放入内部的 Teflon PFA 容器内（体积为 7ml），加入 0.5ml 0.5mol/L 氢氧化钠溶液。0.5ml 水倒入外部的、可加高压的 PTFE 容器内。将 Teflon PFA 容器置于 PTFE 反应容器内中，用扳手拧紧螺丝以使其密封。PTFE 容器内的水可阻止在内部

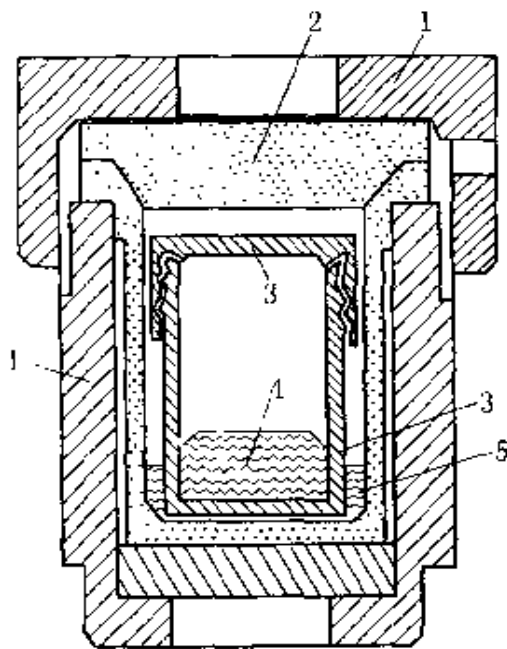


图 4-9 微波消解时所用的密闭 PTFE 消解容器^[155]

- 1 聚丙烯外壳；2—PTFE 压力容器（体积为 25ml）；3—Teflon PFA 内部容器（体积为 7ml）；4—样品、碱及过氧化氢的混合物；5—0.5ml 水

Teflon PFA 容器内压力的升高。微波消解罐的示意图如图 4-9 所示。两套消解罐对称地放置在微波炉内可旋转的圆盘上，圆盘中央放置一个装有水的 50ml 烧杯，然后将样品与烧杯一起在 100~200W 的功率下加热 2min，移去烧杯，再次将样品加热 2min。冷却后，往已有部分溶解的样品中加入 100~200 μl 30% 双氧水，双氧水与样品剧烈反应，放置直至反应停止。按上述方法再次将样品密封在消解罐内，于微波炉中 200W 的功率下加热 2min。消解后的样品应经过一支可除去 Na^+ 的阳离子交换柱，以降低样品 pH 值。用一小片通用 pH 试纸来监测样品 pH 值的变化，其变化范围为 2~4。为了除掉一些基体干

扰，将样品溶液经过一根 C_{18} 柱，再用 1.5ml 去离子水冲洗，洗液并入样品溶液中，分别经 0.5 μm 及 0.2 μm 的滤膜过滤后定容至 1.5ml，即可用于 IC 分析。

对稀土材料、粮食和大气颗粒物等样品中金属和重金属的分析，混合酸为常用的消解液。Bruzzoniti 等^[156]用 CEM 公司的 WI 40 型微波炉，消解用稀土氧化物（如 YbF_3 ）制成的光纤维材料，

测定了 YbF_3 中的稀土杂质。此种型号的微波炉配备 12 个可释放压力的 Teflon-PFA 消解罐及可移动的旋转式传送盘。压力释放阀也由 Teflon-PFA 材料制成并位于罐的顶部，可使罐内的压力达 0.7MPa，一旦超过此压力，消解罐就会自动释放压力而且散出的气体被收集在位于转盘中央的收集器内。消解光纤维材料样品时，称取 0.1g 样品置于 PTFE 微波消解弹内，加入 10ml 14mol/L HNO_3 ，6ml 1.3mol/L H_3BO_3 （用热水溶解以免产生沉淀）及 8ml 2mol/L HF 。然后将此消解弹分别置于 600W 和 750W 的功率下消解 5 次，每次消解时间为 3min。为了保证样品消解完全，还需分别在 900W（消解 2 次，每次 5min）、1015W（消解 1 次，时间为 2min）及 1200W（消解 7 次，每次 3min）的条件下进一步消解。将消解后的溶液转移到 100ml 的聚丙烯容量瓶中，用去离子水定容。同时做样品空白。Yamane 等^[157]用微波消解法，以填充有强酸型阳离子交换树脂的硼硅酸盐玻璃柱为分离柱，测定大米粉样品中的 Pb、Cd、Mn 时，用硝酸及盐酸的混合液进行微波消解。往 300mg 样品中加入 2ml HNO_3 及 0.3ml 0.6mol/L HCl ，于微波辐射下进行消解。开始加热时间为 3min，最后阶段的加热时间为 2min。将消解产物转移到 50ml 玻璃烧杯中，在电热板上小心地将溶液蒸至近干，加入少量水将剩余的部分溶解，然后转移至 25ml 容量瓶中，加入 2.5ml 1.1×10^{-2} mol/L N-（二硫代羧基）肌氨酸（DTCS），以去离子水定容，即可进行 IC 分析。Bruno 等^[158]用法国 Fontenay 公司的 Microdigest 3.6 Prolabo 型微波样品处理系统，消解了大气中的颗粒物样品，并用离子色谱分析了其中的重金属。方法的操作步骤如下：用一便携式空气恒流采样器，以 20L/min 的流速将大气颗粒物采集到直径为 47mm、孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的聚碳酸酯纤维膜上，采样时间为 24~48h。然后用微波湿消解法提取纤维膜上吸附的重金属。将 40ml 的样品溶液置于 250ml 的石英瓶中，用 2450MHz 的微波进行照射。消解完毕，将溶液蒸干，样品中的重金属主要以硝酸盐的形式存在，然后将其溶解在 10ml 氯化钠、硝酸钠和草酸钠的混合溶液中，经 $0.4\mu\text{m}$ 的 Autotop WF Plus 聚碳

酸酯纤维膜过滤后即可进行 IC 分析。

经典的氨基酸水解是在 110°C 水解 $24\text{h}^{[159]}$ ，在微波炉内于 150°C 消解氨基酸样品，不但能够切断大多数的肽键，可将氨基酸的水解时间缩短为 $10\sim 30\text{min}$ ，而且不会造成丝氨酸和苏氨酸的损失。所用微波消解仪为美国 CEM 公司生产的 MDS-2000 型，电源输出功率为 $(630 \pm 50)\text{W}$ 。它具有全程一体化内置电脑控温控压及五步编程加热功能；Teflon PFA 内衬罐容积为 110ml ，转盘上可放 12 个罐同时萃取，罐压可达 1.21MPa ，罐温可达 200°C ，罐体有防爆安全装置。为了测定一些蛋白质样品中的胱氨酸和半胱氨酸，水解前需用过甲酸将其氧化，方法如下：称取 $20\sim 50\text{mg}$ 蛋白样品于 CEM 容器中，分别加入 5ml 新配制的冰冷的过甲酸 (0.5ml $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 及 4.5ml 甲酸，在室温下混合， 30min 后将其置于冰上)， $250\mu\text{l}$ 200mmol/L 正亮氨酸及 $250\mu\text{l}$ 10% 苯酚溶液，混匀。将此混合物于 0°C 放置 18h 。特别值得注意的是，温孵蛋白质时，必须将蛋白质样品完全润湿并浸入氧化剂中。氧化完毕，将容器内的产物冷冻并用冻干机于真空状态下除去溶剂（注意：过甲酸对真空泵有很强的腐蚀性）。干燥后再加入 5ml 水及 10ml $30\% \text{HCl}$ ，即可在微波内进行水解。对不需要事先氧化的蛋白质样品，可直接将 $20\sim 50\text{mg}$ 蛋白质样品、 2.5ml 水或 2.5ml $60\mu\text{mol/L}$ 巯基乙酸， 2.5ml 10mmol/L 正亮氨酸和 10ml $30\% \text{HCl}$ 依次加入内壁衬有单层 PTFE 的 CEM 容器内，盖好塞子。将需要脱气的样品于 -80°C 冷冻以避免抽真空时样品的剧沸。往真空状态的样品中充入高纯氮气 (99.995%) 至压力为 15psi ($1\text{psi} = 6.89476\text{kPa}$)，此抽真空/充氮气过程需重复 4 次。然后将样品置于 110°C 的炉中加热或在微波炉内按表 4-5 的操作程序水解。用 $50\% \text{NaOH}$ 将样品水解后的 pH 值调至 2.2，用 pH2.2 的柠檬酸溶液 (40g 柠檬酸钠、 30ml $30\% \text{HCl}$ 稀释至 2000ml) 将其稀释定容至 50ml ，经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后即可用离子排斥色谱 (IEC) 进行分离测定。每一个样品水解两次，每一次的水解产物均测定两次。蛋氨酸在微波水解样品过程中相当稳定，用标准酸水解条件水解样品时，不能定量测定胱氨酸和色氨

酸。胱氨酸被过甲酸氧化为磺基丙氨酸后即可定量测定。苯酚可用做氨基酸的稳定剂，尽管如此，仍不能准确测定被氧化后的蛋白质样品中的酪氨酸和色氨酸。因此，欲测定蛋白质样品中的所有氨基酸，需采用三种不同的水解方式：标准水解法、氧化后再水解及碱性条件下水解，然而无论用何种水解方式，在微波炉内水解蛋白质可极大地减少水解时间。

表 4-5 微波水解的基本参数^[159]

参 数	步 骤 ^①		
	1	2	3
功率/%	100	100	0
压力	90	90	90
运行时间/min	3	30	20
时间@P	—	20	—
温度/°C	150	150	150
风扇速度/%	100	100	100

① 步骤：“1”将冷冻的样品融化（样品的温度必须在0°C以上，否则将超出温度控制旋钮所允许的范围），对于非冷冻的样品则不需要此步；“2”当温度达到设定值（或设定的压力，只要二者之一达到设定的值）后，则在此温度下按表中“时间@P”（或“运行时间”）栏中设定值运行；“3”冷却阶段。

Cavalli 等^[160]以 Dionex Amino Pac PAI 阴离子交换柱为分离柱，电化学检测生化组织中的硒氨酸时，用 CEM MSD-81D 型微波消解仪水解蛋白质样品。具体操作分为蛋白质的纯化与蛋白质的水解两步。首先，蛋白质的纯化：取 1g 匀化的海豚肝脏样品，加入 5.5ml 水、1g NaCl 和 1.5ml 浓 HCl，超声振荡 30min 并于离心机上以 6000g[●] 的转速离心 10min，其中的沉淀部分含有欲水解的蛋白质，用 0.1mol/L HCl 洗涤沉淀，酸解样品和 AG-50 树脂净化

● 高速离心时以 g 作单位表示：

$$RCF = 1.119 \times 10^{-5} n^2 r$$

式中，RCF 为相对离心力，单位是重力加速度 g (980cm/s²)；n 为转速 r/min；r 为离心管与旋转轴中心的距离。

样品消化液之后,用 IC-IPAD 进行分析。蛋白质的水解:水解蛋白质样品时,取 100mg 已纯化好的海豚肝脏样品置于反应容器内,加入 10ml 6mol/L HCl 及 0.5% 苯酚溶液以保护易被氧化的氨基酸。将盛样品的 Teflon 容器抽真空并同时充入氮气,将压力设定到 55psi (379kPa),相应的温度为 150°C,于 645W 的辐射功率下微波消解 25min,用 0.45 μ m 滤膜过滤消解液,将滤液用淋洗液 (0.023mol/L 氢氧化钠-0.007mol/L 四硼酸钠) 稀释后,即可进行 IC 分析。

多种样品中总氮、磷和硫的测定,用微波消解后继用 IC 分析已成为推荐方法,然而分析阴离子时,应避免三酸的使用。Colina 等^[161]用意大利 Milestone 公司的 MLS-1200 Mega 型微波样品处理系统,分别将 10ml 双氧水、5ml 样品 (或 0.2g 标准物质) 及 50 μ l 甲酸置于微波消解的密闭容器内,盖好盖子,按表 4-6 的运行程

表 4-6 微波消解运行程序^[162]

步骤	功率/W	时间/min
1	250	5
2	0	15
3	600	10
4	通风	10

序,使样品在 H₂O₂ 及较低 pH 作用下消解这些含 N、P、S 的化合物,消解完毕后,冷至室温,再加入 10ml 上述同样的双氧水并用同样的运行程序将样品进行第二次消解,冷却至室温后,用去离子水定容

至 100ml,继用 IC 测定其中的 NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻,每一个样品至少消解 5 次,并平行测定 5 次。Colombini 等^[162]提出用强氧化剂 K₂S₂O₈ 微波消解样品的方法。往 50ml 样品中加入 7ml 过二硫酸钾氧化剂 (含有 0.185mol/L K₂S₂O₈、0.485mol/L 硼酸及 0.35mol/L NaOH) 于密闭容器内,即可用带控温控压、可调节到最大功率为 1000W 的 CEM 公司的 MSP1000 型微波样品处理系统,每档功率增益为 1%。在功率、温度分别设定为 95% 及 120°C 时微波消解 30min,对 COD 含量超过 35mg 的样品,应经适当稀释后才能做微波消解。消解完毕用柱切换技术除去 SO₄²⁻ 的干扰,即可用 IC 法测定总氮和总磷。

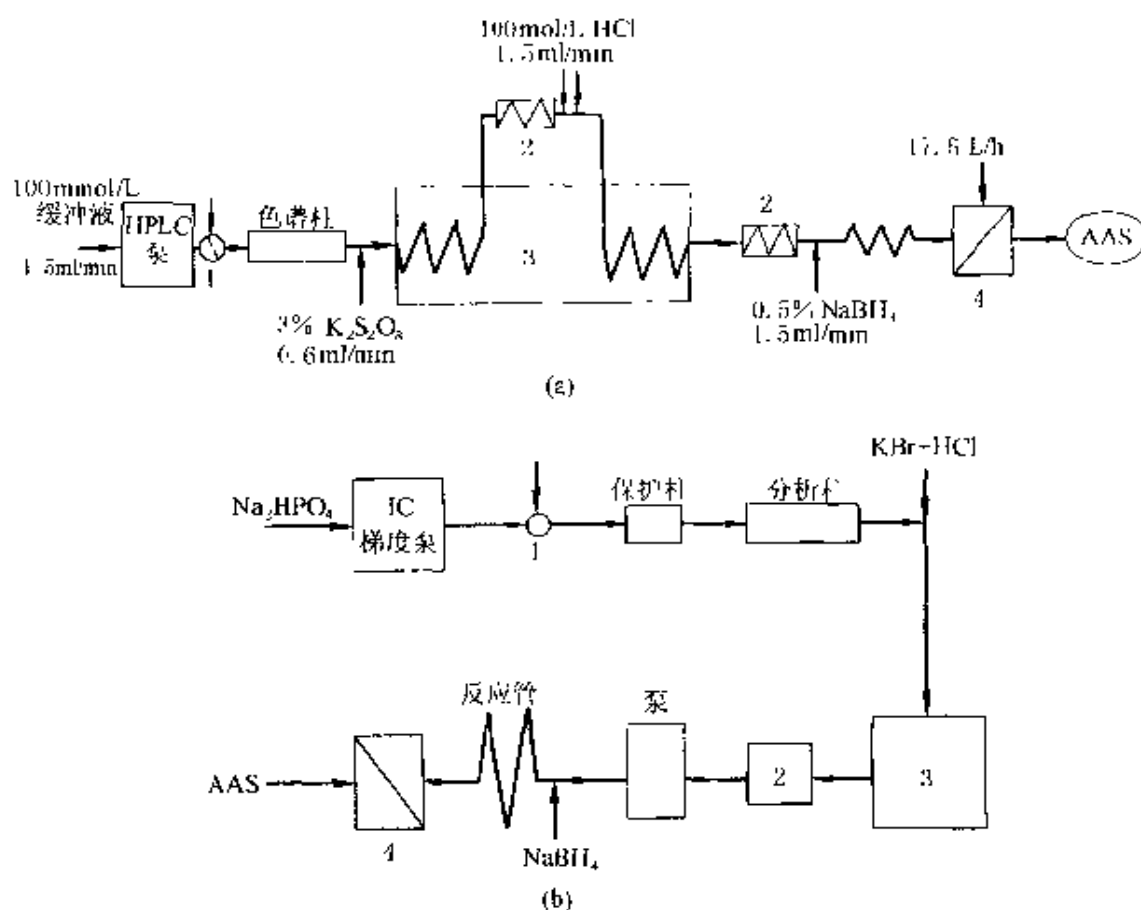


图 4-10 微波消解装置

(a) 微波消解-IC分离-HG-AAS检测联用技术示意图^[163];(b) 在线微波消解装置示意图^[164]

1—进样阀; 2—冰浴; 3—微波炉; 4—气液分离器

Cobo-Fernandez 等^[163]首次将 IC 分离-微波消解, 氢化物原子吸收法联用于硒的形态分析。其装置如图 4-10 (a) 所示。其主要优点是: 避免了人工转移带来的样品损失, 提高了方法的灵敏度。从 IC 分离柱流出的样品与 30g/L $K_2S_2O_8$ 溶液 (流速为 0.5ml/min) 混合后, 在微波炉的最大功率下 (650W), 将 1.5m 反应管中各种形态的 Se 转化为 Se (VI), 经冰浴冷却后, 与 10mol/L HCl (3.0ml/min) 混合后又进入微波炉中另一个反应管中, 在同样的功率下照射, 将 Se (VI) 转化为 Se (IV) 之后, 在第二个冰浴中冷却, 继与 5g/L $NaBH_4$ 反应, 产生的硒化氢被氩气经 U 形气液分离器带到 AAS 内的石英管中, 即可进行原子吸收测

定, 三甲基硒、Se (IV) 和 Se (VI) 的检出限分别为 1.1ng、1.4ng 和 2.2ng。Ellend 等^[164]又进一步改进了该联用方法, 改进的装置如图 4-10 (b) 所示。通过阀将 100 μ l 样品水溶液注入 Dionex IonPac AS12A 分离柱, 以 8.3mmol/L Na₂HPO₄ (pH 为 9.2, 流速为 1.5ml/min) 为淋洗液对样品进行分离, 之后与 1.4mmol/L KBr 及浓 HCl (3.5ml/min) 混合, 进入 MLS-1200Mega 型微波消解炉内 1m 长的 PTFE 反应管, 照射功率为 50W。消解完毕, 甲基硒转化为 Se (IV); Se (VI) 还原为 Se (IV)。在与 0.2% NaBH₄ 溶液 (4~7ml/min) 反应生成氢化物前, 先用冰浴冷却, 冰浴后置一台泵以减少系统的气泡。在气、液分离器内, 产生的氢化物被流速为 150ml/min 的氩气带到 AAS 内 900 $^{\circ}$ C 的石英管中, 即可进行自动测定。对甲基硒、Se (IV) 和 Se (VI) 的检出限分别为 103 μ g/L、15 μ g/L 和 12 μ g/L。

三、加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取 (accelerated solvent extraction, ASE) 是一种全新的处理固体和半固体样品的方法, 该法是在较高温度和压力条件下, 用有机溶剂萃取。它的突出优点是有机溶剂用量少 (1g 样品仅需 1.5ml 溶剂)、快速 (一般为 15min) 和回收率高^[165], 已成为样品前处理最佳方式之一, 并被美国 EPA (环保局) 选定为推荐的标准方法 (标准方法编号 3545), 已广泛用于环境、药物、食品和高聚物等样品的前处理, 特别是农残的分析。而用于 IC 中, 提取无机阴、阳离子研究的文献报道不多。但它是一个有应用前景的新方法。

(一) 基本原理

加速溶剂萃取是在较高的温度 (50~200 $^{\circ}$ C) 和压力 (10.3~20.6MPa) 下用溶剂萃取固体或半固体样品的新颖样品前处理方法。

1. 提高温度萃取

提高温度使溶剂溶解待测物的容量增加。Pitzerk 等^[156]报道, 当温度从 50 $^{\circ}$ C 升高至 150 $^{\circ}$ C 时, 葱的溶解度提高了约 13 倍; 烃类的

溶解度，如正二十烷，可以增加数百倍。Sekine 等^[167]报道水在有机溶剂中的溶解度随着温度的增加而增加。在低温低压下，溶剂易从“水封微孔”中被排斥出来，然而当温度升高时，由于水的溶解度的增加，则有利于这些微孔的可利用性。在提高的温度下能极大地减弱由范德华力、氢键、溶质分子和样品基体活性位置的偶极吸引力所引起的溶质与基体之间的很强的相互作用力。加速了溶质分子的解析动力学过程，减小解析过程所需的活化能，降低溶剂的粘度，因而减小溶剂进入样品基体的阻力，增加了溶剂进入样品基体的扩散，已报道温度从25°C增至150°C，其扩散系数大约增加2~10倍，降低溶剂和样品基体之间的表面张力，溶剂能更好地“浸润”样品基体，有利于被萃取物与溶剂的接触。

2. 加压萃取

液体的沸点一般随压力的升高而提高。例如，丙酮在常压下的沸点为56.3°C，而在0.5MPa时，其沸点高于100°C。液体对溶质的溶解能力远大于气体对溶质的溶解能力。因此欲在提高的温度下仍保持溶剂在液态，则需增加压力。另在加压下，可将溶剂迅速加到萃取池和收集瓶。

3. 热降解

由于加速溶剂萃取是在高温下进行，因此，热降解是一个令人关注的问题。加速溶剂萃取的运行程序是先加溶剂，即样品在溶剂包围之下，再加温，而且加温的同时加压，即是在高压下加热，高温的时间一般少于10min，因此，热降解不甚明显。Richter^[168]曾试验以 DDT 和艾氏剂为例研究了加速溶剂萃取过程中易降解组分的降解程度。DDT 在过热状态下将裂解为 DDD 和 DDE。艾氏剂裂解为 endrin aldehyde 和 endrin ketone。实验结果表明，在150°C下，对加入萃取池内的 DDT 和标准艾氏剂进行萃取（这些组分的正常萃取温度为100°C）。萃取物用气相色谱分析，DDT 的三次平均回收率为 103%，相对标准偏差为 3.9%。艾氏剂三次平均回收率为 101%，相对标准偏差为 2.4%。在测定 DDT 时未发现有 DDE 或 DDD 存在。测定艾氏剂时亦未发现有 endrin aldehyde 或 endrine

ketone 的存在。试验的温度为 60°C ，压力为 16.5MPa ，氯甲烷作为溶剂时，预加入法对极易挥发的 BTEX 化合物（苯、甲苯、乙苯、二甲苯）的回收率^[168]。结果表明，四次萃取的平均回收率在 $99.5\% \sim 100\%$ 之间，相对标准偏差为 $1.2\% \sim 3.7\%$ 。在同样的试验条件下，戊烷的（ $T_{\text{bp}}=36^{\circ}\text{C}$ ）回收率为 90.1% ，相对标准偏差为 1.8% 。由以上实验结果可以看出，加速溶剂萃取法可用于样品中易挥发的组分的萃取。

（二）加速溶剂萃取仪

加速溶剂萃取仪由溶剂瓶、泵、气路、加温炉、不锈钢萃取池和收集瓶等构成，见图 4-11。其工作程序如下：第一步是手工将样品装入萃取池，放到圆盘式传送装置上，以下步骤将按先后全自动进行：圆盘传送装置将萃取池送入加热炉腔并与对应编号的收集瓶联接，泵将溶剂输送到萃取池（ $20 \sim 60\text{s}$ ），萃取池在加热炉被加温和加压（ $5 \sim 8\text{min}$ ），在设定的温度和压力下静态萃取 5min ，多步少量向萃取池加入清洗溶剂（ $20 \sim 60\text{s}$ ），萃取液自动经过滤膜进入收集瓶，用 N_2 吹洗萃取池和管道（ $60 \sim 100\text{s}$ ），萃取液全部进入收集瓶待分析。全过程仅需 $13 \sim 17\text{min}$ 。溶剂瓶由 4 个组成，每个瓶可装入不同的溶剂，可选用不同溶剂先后萃取相同的样品，也可用同一溶剂萃取不同的样品。可同时装入 24 个萃取池和 26 个收集瓶。ASE 200 型萃取仪，其萃取池的体积可从 11ml 到 33ml 。ASE 300 型萃取仪的萃取池体积可选用 33ml 、 66ml 和 100ml 。

牟世芬等^[169]在测定面包中的溴酸根时比较了 ASE 提取与普通手工萃取溴酸根的效果，实验表明两种方法所得结果一致，然而 ASE 提取却大大地缩短了处理样品的时间。ASE 提取的方法如下：称取 0.5g 面包粉末于 11ml 萃取池中，加入 1.5g 硅藻土（干燥剂和分散剂），混合均匀，按仪器设置的条件，将萃取液收集于 40ml 收集瓶中，经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤，用去离子水稀释至 50ml 备用。Schwidt 等^[170]用该法提取新收割植物中不同价态的砷，详细讨论了最佳的萃取时间、萃取步骤、温度及萃取条件（ $60 \sim 180^{\circ}\text{C}$ ），对无机砷及有机砷的热稳定性作了研究。所建方法适于提取冷冻、致

密的物质。由于 ASE 的工作温度及压力比微波消解的高，因此有些物质可能会降解。

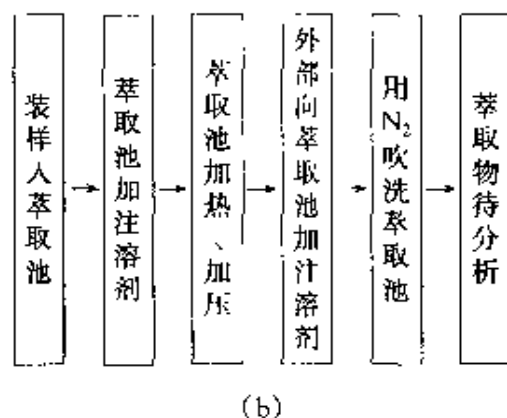
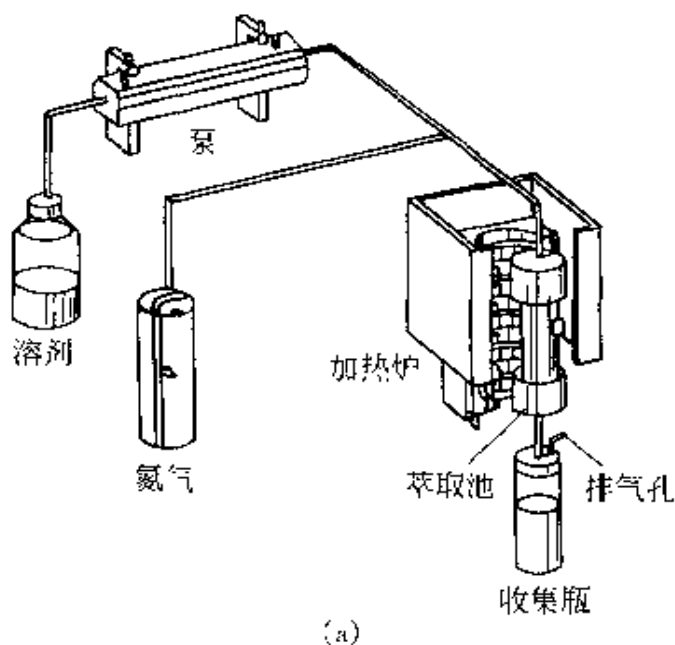


图 4-11 加速溶剂萃取装置与工作流程图

(a) 萃取装置；(b) 萃取工作流程图

第五节 样品的净化技术

溶解后的样品，进入 IC 分析前，常需要净化。净化的方法有简单的滤膜过滤或更进一步处理，即从复杂基体中选择性地富集痕量待测离子或选择性地去除基体。样品的净化经常占去大部分的分析时间，而且往往决定着最后分析结果的成败。样品净化技术一般既可以离线，也可以在线进行。常用的样品净化技术一般为固相萃

取法、膜分离法及在线浓缩富集和基体消除技术。

一、固相萃取

固相萃取法 (solid-phase extraction, SPE) 自 20 世纪 70 年代问世以来, 是近年来色谱中发展最快的样品前处理技术之一, 它是在液-液萃取法的基础上改进而成的一种颇受欢迎的预富集及纯化样品的前处理技术。该法通常用于 HPLC、TLC 中的样品前处理, 目前已广泛地用于 IC 分析中的样品前处理^[171~213]。表 4-7 列出了 1990 年以来 SPE 技术在 IC 分析中的应用情况。

该方法操作简单、所需样品体积较少、易实现自动化、样品不易被污染, 而且既有一次性的已商品化的可满足不同样品测定需要的多种 SPE 填料, 也有能够再生和可多次使用的 SPE 柱^[214,215], 从而成为各种色谱分析中, 最常用的既快速又灵活的一种样品前处理方法。因此, SPE 装置商品化的速度也较快。

(一) 硅胶类 SPE 预处理柱

由于 IC 色谱柱填料的性能与 HPLC 柱填料有很大的差异, 而且所测定的对象不同, 因此, IC 分析家们所开发出的适于 IC 用的 SPE 填料与适于 HPLC 用的 SPE 填料相比, 既有共性又有特性。在 IC 中, 用 SPE 预处理柱可用离线或在线的方式处理样品。在线净化样品的柱切换技术被广泛应用于基体的消除。一种柱切换技术是通过在选择性不同的色谱柱之间切换, 即“核心柱切换技术”。通过阀切换, 当大量基体离子从第一根柱通过时, 将其排入废液, 当待测离子通过时, 将其引入第二根色谱柱进行分析。该方法简单、易行, 且易实现分析的自动化。与其他样品前处理方法相比, 此法又称为“核心柱切换技术”, 且该法不易造成样品的污染。由于用 SPE 预处理柱以在线的方式处理样品的机械装置部分已经很成熟, 因此, 近几年研究的重点是对柱填料性能及载样条件的研究^[216]。SPE 柱一般是将 HPLC 中经常用的硅胶作柱填料, 因为很容易在硅胶表面, 通过化学反应键合上具有不同离子交换功能基离子交换剂, 使其具有高的选择性。另外硅胶的稳定性好, 能处理很多种类的样品^[217], 目前已商品化的硅胶填料有 C₁₈, C₈及 CN 等。

表 4-7 SPE 技术在 IC 分析中的应用

待测物	样品	SPE 柱	去除的组分	分离柱	文献
氨基糖、中性糖、糖醛酸	植物残留、动物排泄物、污泥、土壤等	SCX, SAX	有色物	CarboPac PA1	171
Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	河水、底泥空隙水	硅胶表面有亲水性聚合物	碱金属、碱土金属	Nucleosil 10SA	172
Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}	河水	自制的涂敷乙二胺三乙酸钛柱	碱金属、碱土金属	Nucleosil 10SA	173
碱金属、碱土金属	油田废水	OnGuard RP	有机物、液态烃	IonPac CS12A 或 CS10	174
羧酸	饮用水	OnGuard H ⁺	阳离子	IonPac AS11	175
糖类	婴儿食品(奶粉、豆粉)	C_{18}	蛋白质	CarboPac PA1	176
有机酸	种子浸出液	Bond Elut SAX, Sep-Pak C_{18}	蛋白质、有机物	CarboPac PA1	177
Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	雪、阿尔卑斯山积雪	IonPac CG12	碱金属及 NH_4^+ (富集)	IonPac CS12	178
Br^- , SO_4^{2-} , I^- 等	油田水	OnGuard RP	液态烃类	IonPac AS9-SC/AG9-SC	179
糖类	蜂蜜	AG 1-X8	蛋白质、有机物	CarboPac PA1, CarboPac PA100	180
单糖的指纹分析	葡萄汁	AG 50 W-X8, AG1-X4, C_{18}	有机物	CarboPac PA1	181

续表

待测物	样品	SPE柱	去除的组分	分离柱	文献
Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , CH_3COO^-	富营养化天然水	OnGuard P	腐殖酸	IonPac AS4A-SC, IonPac CS12	182
Mg^{2+} , Ca^{2+}	血浆	OnGuard RP	蛋白质、有机物	IonPac CG10 保护柱	183
NO_3^- , NO_2^-	血浆	Hypersil 5 ODS, OnGuard Ag	Cl^-	Exsil SAX	184
IO_3^- , BrO_3^- , Br^-	水样	Ba-SCX, Ag-SCX, H-SCX	SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-	LiChrospher 100 RP- 18	185
硼酸盐	去离子水	THC-1	硼酸盐(富集)	IonPac ICE-FO3	186
有机、无机阴离子	昆虫、血淋巴及中 肠分泌物	C_{18}	有机物	Shimpack IC-AI	187
溴酸根	地表水	SCX-Ag	Cl^-	P150497 MN DEMA	188
环氧氯丙烷	饮用水	OnGuard Ag	Cl^-	IonPac AS11, AS11- HC	189
化学武器神经剂	水、土壤	OnGuard Ag	Cl^-	IonPac PAX-100	190
高氯酸盐	植物	DD-6 alumina, OnGuard RP,	氨基酸、糖、脂肪 酸、核酸	IonPac AS16	191

续表

待测物	样品	SPE 柱	去除的组分	分离柱	文献
NO_2^-	江河、湖泊等水样	OnGuard Ag 或乙 酸银	Cl^-	IonPac HPLC-AS3	192
无机阴离子	地表水	特制银柱	Cl^-	自制阴离子交换柱	193
F^- , NO_2^- , NO_3^-	地面水	自制银型预处理柱	Cl^-	自制阴离子交换柱	194
F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} 等	焦化废水	XAD-2, XAD-4 及 732 型强酸性阳离子 交换树脂	有机物和重金属	未给出	195
F^- , Cl^-	反应堆堆芯冷却水	YSA4 季铵型阴离 子交换树脂	NO_3^-	未给出	196
Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	废水	PT-C18	色素和有机物	IonPac CS12	197
F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-}	高放射性废液	Y2x-8 阳离子交换 柱	过渡金属、贵金属		198
Na^+ , K^+	高放射性废液	EDTA 螯合树脂	过渡金属、贵金属		199
Cl^- , SO_4^{2-}	造币废液	732 型阳离子交换 树脂	Ni^{2+}	HPLC AS4	200
无机阴离子	1 mmol/L Na_2SO_4	OnGuard Ag, Ba	Cl^- , SO_4^{2-}	IonPac AS4A-SC, AS12A	201
Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	富营养化的天然水	OnGuard Ag, OnGuard P	Cl^- , 腐殖酸、有机 物	IonPac AS4A	202

续表

待测物	样品	SPE柱	去除的组分	分离柱	文献
Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+	富营养化的天然水	OnGuard P	腐殖酸、有机物	IonPac CS10	203
甲醚、L-阿拉伯糖、葡萄糖、木糖、纤维二糖、纤维二糖等	纤维素及牛皮纸的臭氧分解产物	OnGuard P	有机物	CarboPac PA1	204
无机阴离子	洗涤剂、染料、染料合成中间体	四种 SPE 柱	有机磺酸盐	Hamilton PRP-X 100	205
Cd , Co , Cu , Fe , Mn , Ni , Zn	珊瑚	MetPac CC-1	无机阴离子、碱金属、碱土金属	IonPac CS5	206
HS^- , CN^-	富营养化的天然水	OnGuard P	有机物	IonPac PA1 保护柱	207
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$	双氧水	IonPac AG11	有机弱酸	IonPac AS11	208
NO_2^- , NO_3^-	血浆	OnGuard Ag	Cl^-	Exsil SAX	209
氟酸盐	制银工业	Supelclean LC-SAX	金属-氟络合物	IC-Pak A	210
卤代乙酸	饮用水	OnGuard Ag, LiChrolut-EN	Cl^-	IonPac AS9A, AS11	211
草酸根、硫酸根、硝酸根	蜂蜜、蜜汁	Accell Plus QMA	有机物	IC-Pak A-HC	212
Li^+	葡萄酒	C_{18}	有机物	IonPac CS12	213

测定食品中的无机阴、阳离子时，一般用 C_{18} -SPE 柱净化样品^[218]。测定生理体液中的阴、阳离子时，必须除去其中的蛋白质，因为蛋白质不可逆地吸附在 IC 固定相上，极大地降低柱效。在 C_8 硅胶固定相的表面涂敷上一层亲水性的聚合物薄膜，该层亲水膜起着半渗透膜 (SPS) 的作用，它能阻止蛋白质不可逆地吸附在柱填料上，从而消除了蛋白质的影响。该法曾主要用于反相 HPLC 测定生物体液中药物含量时的样品前处理^[219]，Buchberger 等^[220]将其成功地用于 IC 中的样品前处理，测定了血浆中的阴离子。Sarzanini 等^[221]将四丁基氢氧化铵涂敷在硅胶表面，成功地富集了二磺酸基偶氮染料 (Plasmocorinth B) 与金属离子 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ni^{2+} 、 V^{5+} 和 Zr^{4+} 的络合物。金属离子的回收率在 94% 以上，检出限在 15~150 $\mu\text{g/L}$ 之间。Sacchero 等^[222]首次以 OmniPac PCX-500 为分离柱，用 IC 法测定环境样品中的三氨基苯类杀虫剂的含量时，考察了 Lichrospher 100 RP-18 等 6 支硅胶微柱及 OmniPac PCX-500 Guard 柱对三氨基苯类杀虫剂的富集效率，发现用 OmniPac PCX-500 Guard 柱和 Supelclean Envir-18 柱时效果好。为了进一步降低方法的检出限，又首次采用二次富集法，即用 Lichrospher 100 RP-18 柱保留样品中的亲脂性物质，而三氨基苯类化合物则自由通过，随后在 Supelclean Envir-18 微柱上得到富集。检出限低于 100ng/L。

(二) 螯合树脂类 SPE 预处理柱

用螯合树脂作为 SPE 柱填料，可用于复杂基体中痕量镧系金属离子及过渡金属离子的在线浓缩与富集和基体消除，也可用于在线除去干扰的金属离子。Dionex 公司推出的 MetPac CC-1 螯合柱填充有高交联度的亚氨基二乙酸 (简称 IDA) 型螯合树脂，树脂的功能团是弱酸 (COO^-) 和弱碱 (NH_2^+)。氢离子与金属离子竞争树脂上的螯合位置，溶液的 pH 值对其螯合能力有很强的影响，其结构和性质如图 4-12 所示。当 $pH < 2.5$ 时，螯合树脂完全质子化，螯合柱将不保留过渡金属离子；洗脱液的 $pH = 5 \sim 6$ 时，相对过渡金属和镧系金属而言，树脂对碱土金属的保留较弱。因此若用 pH

5.5 的乙酸铵缓冲溶液淋洗，碱土金属将被选择性洗脱，而大多数过渡金属和镧系金属则被定量保留在柱上，当 $\text{pH} < 2$ 时 (0.5 mol/L HNO_3)，过渡金属和镧系元素将被完全洗脱。应注意的是 EDTA 干扰 IDA 的螯合行为。

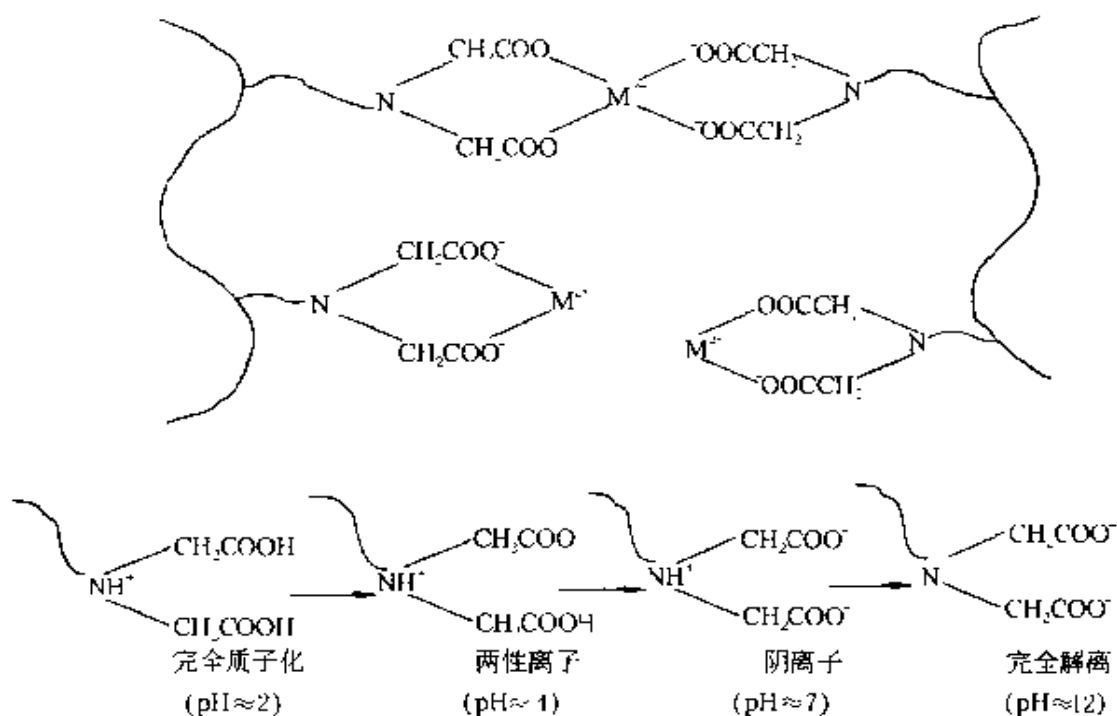


图 4-12 亚氨基二乙酸螯合树脂的性质

Kingston 等^[223]将其用于痕量镧系金属离子及过渡金属离子的在线浓缩与富集，并首次将该法定义为螯合离子色谱法 (CIC, chelation ion chromatography)，从此成为解决复杂基体中痕量金属离子测定问题的一个有效方法。该法一般采用填充螯合离子交换树脂的预处理柱 (MetPac CC-1) 对痕量镧系金属离子及过渡金属离子作预浓缩，经另一支高容量的阳离子交换柱 (TMC) 的转换后，用含有离子交换功能基的分析柱 (IonPac CS5) 进行分离。在整个过程中，螯合浓缩柱仅起浓缩样品的作用而不起分离柱的作用。方法已成功地用于海水^[227~231]、生物样品^[227,228,231,232]、矿石样品^[232,233]、工业废水及无机试剂^[227]等样品的分析，方法的检出限一般在 $\mu\text{g/L}$ 级。然而，一些题为 CIC 的文献中，仅用一根既起浓缩样品作用又起分离作用的高效螯合柱，成功地分析了复杂基体中

痕量碱金属、碱土金属、部分过渡金属、镧系和易水解的高价金属离子如 Th(IV)、U(IV) 和 U(VI) 等, 人们仍称之为 CIC。Jones 等^[224] 将其称为高效螯合离子色谱 (HPCIC, high performance chelation ion chromatography), 并澄清了与 Kingston 等^[223] 所称 CIC 的区别。

(三) 阴、阳离子交换类 SPE 预处理柱

用大容量阳离子交换树脂或阴离子交换树脂作 SPE 柱填料, 可非常方便地消除样品基体。如测定矿石样品中痕量过渡金属, 溶解后的提取液中常含有高浓度矿物酸, 如硝酸等。当在 IonPac CSS 分离柱上用草酸作淋洗液分离 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 时, 在 Pb^{2+} 峰的前面常出现一个大的鬼峰 (或称系统峰), 使 Pb^{2+} 的定量困难。这个峰来自样品溶液中大量硝酸, 只有在样品进入分离柱之前降低硝酸的浓度才能减少其干扰。按图 4-13 连接流路, 作在线前处理可方便地解决这个问题。分三步进行: 第一步, 先用 A 阀将样品装入定量管中, 所用流路为 7→8→定量管→4→3→废液; 第二步, 用去离子水将装在定量管中的样品溶液带到浓缩柱 TCC_1 中, 所用流路为 1→4→定量管→8→5 (进入 B 阀) →7→8→ TCC_1 →4→3→废液 [此过程, 样品中的金属离子交换到 TCC_1 (其填料为大容量阳离子交换树脂) 中, 硝酸被去离子水带到废液中]; 第三步, 用淋洗液将富集在 TCC_1 上的样品 (过渡金属离子) 带到分离柱中, 所用流路为 (B 阀) 1→4→ TCC_1 →8→5→分离柱。若将 TCC_1 转换成填充大容量阴离子交换树脂的富集柱, 则上述流路可用于浓缩富集阴离子并去掉阳离子基体。若将 TCC_1 换成选择性的螯合树脂, 如亚氨基二乙酸型螯合树脂^[225,226], 则可选择性地浓缩富集过渡金属离子。若将含有大量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和痕量过渡金属的样品溶液通过填充螯合树脂的柱子, 再用 pH 5.5 的乙酸铵通过柱子, 则可除去 95% 以上的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 而留下过渡金属离子。若需检测含大量铁和铝基体中的痕量过渡金属, 则以 pH=5.5 1mol/L 的乙酸铵和 10mmol/L 聚磷酸盐通过柱子, 可除去 95% 以上的铁和铝而留下过渡金属在柱子上

(在条件不具备的实验室,上述处理过程可在烧杯中进行)。

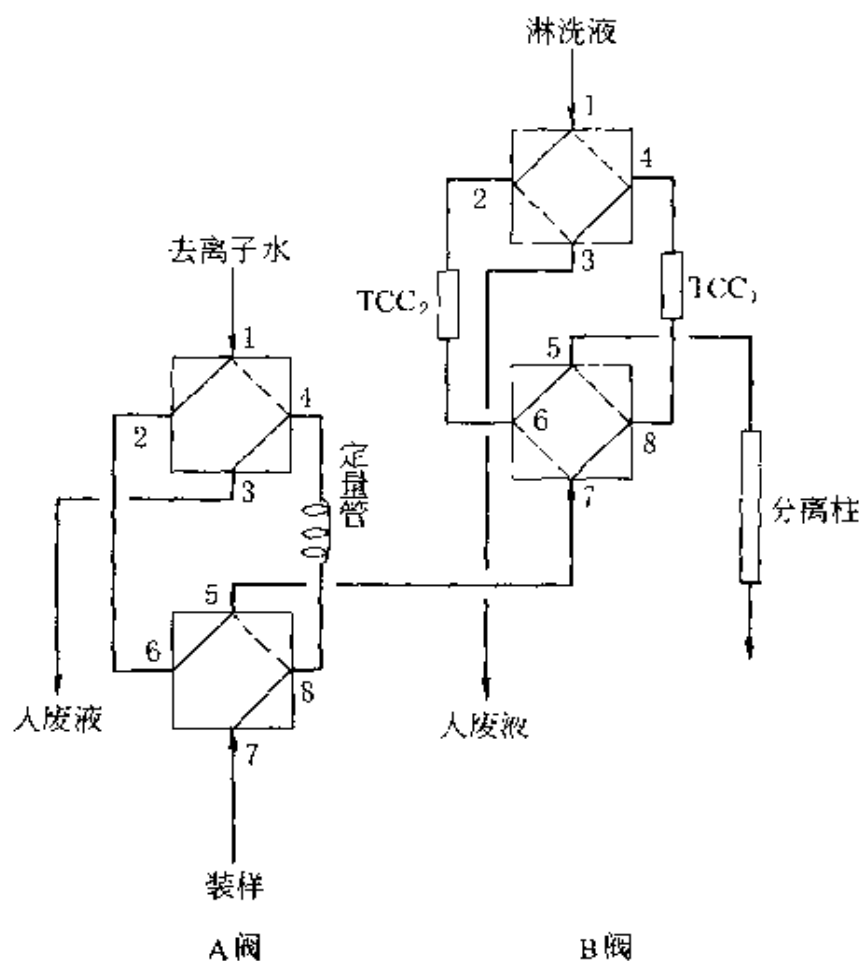


图 4-13 基体干扰的消除和浓缩富集流路^[225,226]

SPE 柱也经常用中性或具有一定功能基的树脂作柱填料, 聚合物填料由于选择性好而得到广泛应用, 如用填充聚乙烯吡咯烷酮的 SPE 柱, 除去样品中的腐殖酸^[234]、酚类、木质素、芳香酸、醛类和偶氮化合物。填充大孔苯乙烯-二乙烯苯聚合物的 SPE 柱, 可除去样品中的表面活性剂、芳香化合物、烯烃和长链脂肪化合物。填充 H⁺ 型大容量阳离子交换剂的柱子, 可除去样品中的阳离子。填充 Ag⁺ 型大容量阳离子交换剂的柱子, 可除去样品中的卤化物^[235-238]。填充 Ba²⁺ 型阳离子交换剂的柱子, 可除去样品中的 SO₄²⁻^[238,239]。当样品中干扰离子的浓度不是特别高时, 根据需要可以方便地选择合适的 SPE 柱来消除干扰离子的影响。有时仅仅

用一种 SPE 柱是不够的, 经常是几种 SPE 柱一起使用而除去干扰的基体。如用 MilliTrap-H⁺ 型离子交换树脂, 除去 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 的干扰, 以使用 IC 法分析家庭日用品 (牙膏、洗涤剂) 中的阴离子含量^[240]。溴酸盐是用臭氧对饮用水进行消毒时的副产物, 而且已被公认为有潜在的致癌性, 但其含量很低, 很容易被相邻的氯峰淹没, 用 Dionex 公司的 On-guard Ag 柱, 就可以在线消除氯离子的干扰。Manning 等^[234] 用 IC 法测定垃圾填埋物的浸出液中的阴离子时, 首先用 Dionex OnGuard-P 柱处理样品以除去其中的芳香羧酸、腐殖酸及其他对色谱柱有潜在污染的物质, 然后再分别用 Dionex OnGuard-Ag 柱和 OnGuard-H 柱来除去样品中的氯化物和金属离子后用 IC 法分析其中的无机阴离子。Charles 等^[241-243] 用电喷雾离子色谱-质谱法 (IC-MS/MS) 测定 μg/L 级以下的含氧卤化物时, 将水样依次通过 OnGuard Ba→OnGuard Ag→OnGuard H 型三种 SPE 柱, 以除去大多数的 SO₄²⁻、Cl⁻ 及 HCO₃⁻, 这样就可检测到 0.05 μg/L 的 BrO₃⁻ 及 ClO₃, 0.5 μg/L 的 IO₃⁻ 及 1.0 μg/L ClO₂⁻。

由于 IC 分析中干扰的特殊性, 很多适于 HPLC 分析用的 SPE 技术并不都适合于 IC, Saari-Nordhaus 等人的研究小组在将 SPE 技术应用于 IC 中的样品前处理方面作了很多工作。他们早期采用填充有某种功能基的树脂柱^[1,244], 其中的树脂可以保留或中和样品中的一些组分, 以去除样品中的干扰组分如酸、碱、高浓度卤化物、硫酸盐及疏水性物质。但他们发现这些早期的 SPE 填充柱的主要缺点是床体易发生沟流而且反压较高。床体沟流易导致洗脱液前沿不平整和流速不均匀, 使得 SPE 柱的总容量减少。SPE 柱的狭窄内径也经常引起反压升高而不利于样品的洗脱。为此, 他们研制出了 SPE 圆盘^[245], 如图 4-14 所示, 并首次以离线的方式将其成功地应用于 IC 中的基体消除。SPE 圆盘的核心部分是夹在圆盘中间的涂敷有离子交换功能基的聚四氟乙烯膜。与 SPE 柱相比, 尽管在回收率方面没有明显的优势, 但是 SPE 圆盘消除了沟流现

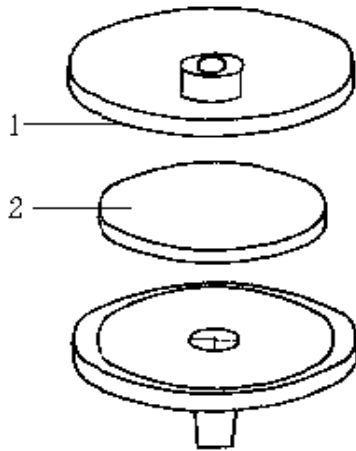


图 4-14 SPE 圆盘的结构示意图^[245]

- 1—浸有离子交换剂的聚四氟乙烯膜；
2—聚丙烯壳

象的发生，而且 SPE 圆盘的床体比 SPE 柱更薄，更宽，因此其反压较低，很容易使样品通过。其不足之处是对 NO_2^- 的回收率低，不适于处理需要测定 NO_2^- 的样品。另外需注意的一点是， Ag^+ 型 SPE 圆盘不适于用作双柱 IC 分析中（特别是当 CO_3^{2-} - HCO_3^- 作为淋洗液时）的样品前处理，而仅仅适于单柱 IC 分析中的样品前处理，这主要是由于用 Ag^+ 型 SPE 圆盘处理样品时，少量银离子也可伴随流出，与淋洗液中的碳酸根形成微溶盐而沉淀在分析柱上。尽管如此，SPE 圆盘仍代表了近年来 SPE 技术的一个新的研究领域^[216]。将 SPE 圆盘用于 IC 分析中样品的在线净化，还未见

文献报道。因此，这方面的研究工作还有待于进一步深入。若研制出更多种类的 SPE 圆盘材料，再加之其众多的优点，SPE 圆盘将在未来广泛使用而在 SPE 技术中占主导地位。

由于用 SPE 柱或 SPE 圆盘以离线的方式处理样品时，需人工用注射器将样品注入其中，且 SPE 柱一般只能使用一次，因此此项技术的费用一直较高。为此 Saari-Nordhaus 研究小组最近又新开发出用 SPE 柱自动在线处理酸性或碱性样品的新方法^[246,247]，该法用离子交换中和池来在线中和强酸性或强碱性样品，中和完毕，样品池中的离子交换树脂可自动再生。SCAN Sample Processor 样品处理器如图 4-15 所示。它有两种作用：一方面可浓缩样品，另一方面中和样品。将其安装在分析柱与自动进样器之间，用一个 10 通电磁阀、一根浓缩柱、一个中和池和一个稳定的电源即可。此技术与传统 SPE 相比，可实现自动在线基体消除、样品中和及样品浓缩，消除了费时的离线技术，其中的抑制器与中和池均可再生，费用比 SPE 柱降低。

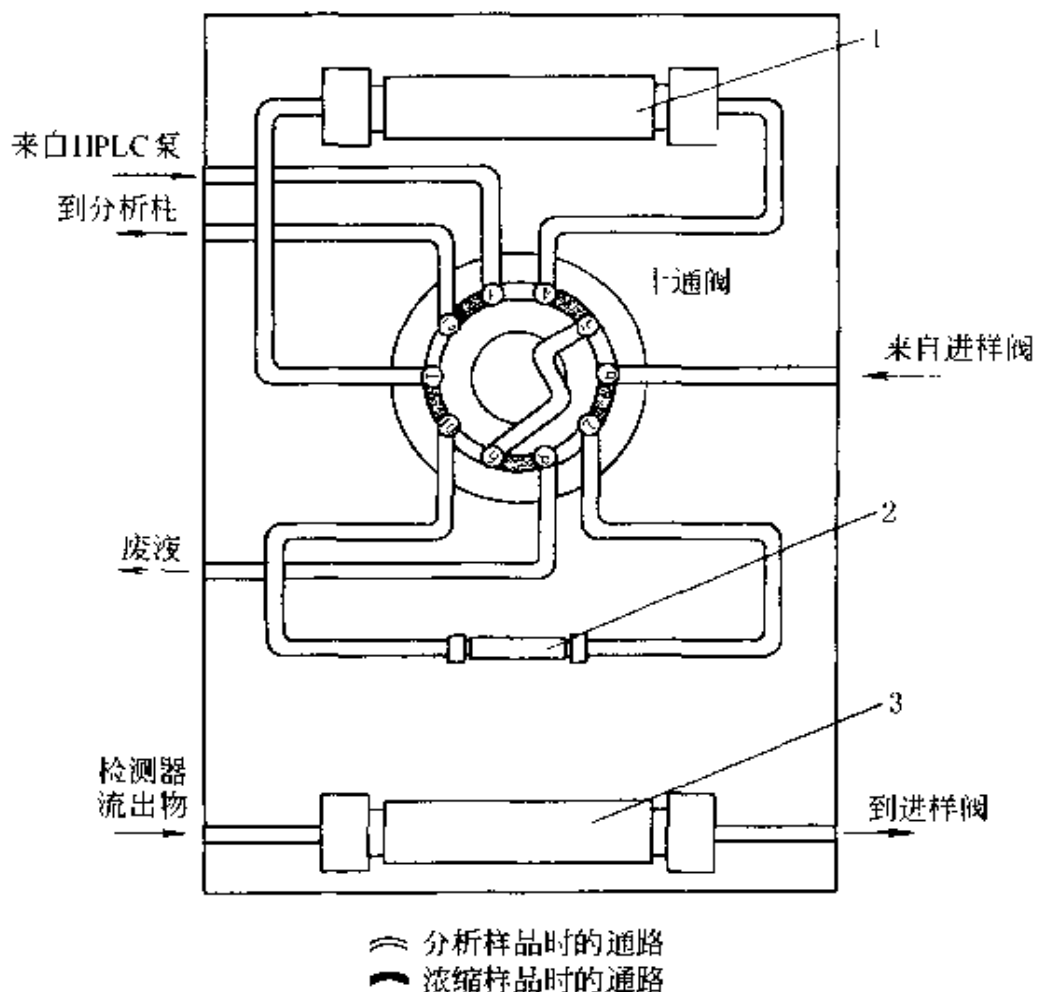


图 4-15 SCAN Sample Processor 样品处理器的示意图^[247]

1—浓缩柱；2—接头；3—清洗柱

二、膜技术

膜技术广泛用于工业生产，如纯水的制备、废水处理、脱盐、食品及生物工程等。适合 IC 分析中净化样品的膜技术主要包括三个过程：渗析法、超滤及电渗析。表 4-8 给出了膜分离过程及其应用^[248]。

(一) 渗析法

渗析法是众所周知的分离方法。在渗析法中，由于浓度梯度的存在，溶质从高浓度端透过膜渗透到低浓度的一端。通过多孔材料的渗析法是最古老的膜分离技术，其作用原理可追溯到 19 世纪。渗析法又可分为两种：被动渗析（是让一定范围的分子透过离子交

换膜)和主动渗析(又称Donnan渗析法,是让特定的离子透过离子交换膜)。主动渗析通常用于净化强酸性或强碱性样品。

表 4-8 膜分离过程及其应用^[248]

分离过程	驱动力	分离机理	应用	膜结构
渗析法	浓度梯度	扩散速度不同	分离高或低分子量的物质	对称、多孔/无孔
超滤	压力梯度 (50kPa-1MPa)	筛分	分离高或低分子量的物质	不对称、多孔(1-100nm)
电渗析	电位差	离子选择性地通过	去除水中的盐	对称、离子选择性

多孔渗析膜绝大多数用于制备生化样品,因为蛋白质分子(M_r 1000~1000000)一般在2~5nm,而待测的阴、阳离子则较小,因此选择合适的多孔材料,就可除去生化样品中干扰的大分子。Nordmeyer等^[249]首次将渗析法与IC联用,在线测定血浆中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,该联用装置允许极小体积(如40 μ l)的样品进行渗析。由于样品体积小,渗析的时间很短(少于1min),效果很好,但装置较复杂。

多孔渗析膜的一种特殊情况是微渗析法(microdialysis),主要用于生物技术、特别是酶的生物工程及发酵工程。文献[1]已对此法做了全面综述。Torto等^[250]详细讨论了该法在生物工程中的发展趋势。该法已作为一种日常净化复杂样品的方法,用于植物和食品等样品,以除掉样品中的有机大分子及一些颗粒物。该法快速、温和、不会使样品发生降解,因此可与多种分析技术联用,在线进行多组分的分析。

Lunte等^[251]介绍了一种采集活体组织样品的微渗析探针。探针的形状大多设计为同心圆管。管体由不锈钢针管、石英玻璃或二者的结合组成。常用的膜材料为聚碳酸酯、聚丙烯腈和可再生的纤维素。亲水性的导管(渗析毛细管)可直接插入活体组织,组织样品中一些低分子量的组分可沿着这根亲水性的导管扩散。一种跟细胞周围宏观组成极为相似的液体(即扩散介质)被泵入导管,在理

想情况下,扩散介质的离子强度及 pH 值应与细胞周围的环境相匹配。精确控制扩散介质的流速,就可将一些化学物质带人或带出细胞样品组织。微渗析采样技术的主要优点是,在采样过程中不会造成液体的流失,所采集的样品无需净化即可直接用于 LC 分析,对于药物样品,可实现药物与酶分离以免酶催化药物的降解。Stratford 等^[252]用上述的微渗析探针,采集小鼠肿瘤细胞外的样品后,即可用 IC 分析肿瘤微环境中的生化变化。具体方法是:将同系腺癌 CaNT 移植到小鼠背部,当肿瘤直径达 7~9mm 时,用金属钳封闭血流,然后在 0~6h 封闭血流的不同时间,分别用微渗析探针采集样品,松开金属钳后,仍需微渗析样品 1h。通过腹膜以 5mg/kg (0.01ml/g) 的药量将抗肿瘤药物长春碱注入体内。药物一注入体内,就开始用微渗析探针采集样品达 6h。插入微渗析探针前,斩断小鼠的颈部将其杀死。然后用一台泵以 1 μ l/min 的速度使生理盐水经过微渗析探针。开始流出的 6 μ l 溶液可认为是探针及管路的死体积,应弃去,将之后流出的 16 μ l 溶液收集在容器内,于 -20 $^{\circ}$ C 温度将其冷冻以待 IC 分析用。

Buidini 等^[253]用微渗析-IC 联用技术净化棕榈油废水,测定其中可溶的无机阴离子。Metrohm 754 型微渗析仪由一台输送样品及受体溶液的双通道蠕动泵和微渗析单元组成。微渗析单元一般由两块聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)和置于这两块有机玻璃中间的多孔膜组成。该膜能将样品中的待测组分与干扰组分分离。为了增加膜的选择性及分离速度,这张膜必须能截留一定分子量的分子。由于该法基于待测物分子在高、低浓度的溶液中进行的分子扩散。当处理大量样品时,为了进一步加快扩散过程,采用一个连续流动的供体流(donor stream)。用该技术处理样品所需时间与分析一个样品运行的时间相近,在分析一个样品的同时就可处理下一个样品,因此用该法处理样品不会延迟分析时间。整个过程包括样品的处理及样品的分析可自动进行。所用微渗析条件如表 4-9 所示。三乙酸纤维素膜的亲水性强且不易吸附待测的阴离子,因此被选为微渗析膜,此膜处理样品 100 次后方需更换。棕榈油废水使用微渗析法处

表 4.9 微渗析所用的条件^[253]

膜	材料	三乙酸纤维素
	直径	47mm
	厚度	115 μ m
	标称孔径	0.2 μ m
	截留分子量 (MMCO)	大约 100000
	pH 范围	4-8
渗析	体积	240 μ l
	时间	10min
样品	流速	0.8ml/min
受体	溶液	超纯水
	流速	0.3ml/min
	传送时间	0.5min

理前, 应在室温下超声振荡废水 10min 以使其匀化。

无孔聚合物膜上涂有离子交换功能基, 常用于 IC 中的样品前处理, 这一技术又称作 Donnan 渗析法, 该法可允许样品中的离子, 选择性地透过膜而到达样品收集室或往样品中加入一种具有选择性的离子 (如 H^+ 中和样品中的 OH^-)。Haddad^[254]对该法的作用原理及应用作了全面综述。后来又深入研究了在 IC 分析前, 使碱性样品中和

的薄膜装置。这种装置采用浸渍在氢离子介质中的阳离子交换薄膜纤维 (可以是空腔的, 也可以用聚苯乙烯二乙烯基苯珠粒填充)。当样品通过纤维腔时, 发生了渗析反应 (样品中的钠离子与来自介质中的氢离子之间的交换), 结果导致样品被全部或部分中和。

Steinmann 等^[255]用渗析膜除去有机污染物如腐殖质的干扰, 测定富含有机物的天然空隙水中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。用带渗析膜及窥视孔的采样器 (主要用于采集湖或海底沉积物样品) 来采集空隙水样品。该采样器由 30ml 有机玻璃室组成, 其中充满已脱气的去离子水, 然后将 0.2 μ m 过滤膜置于有机玻璃室上方。将有机玻璃室插入沼泽地的不同深度, 与其中的孔隙水平衡 5 个星期。为了避免样品采集及处理过程中样品的氧化, 采样器从沼泽地取出后直接进入充有氮气的样品套中。用带有塑料针头的注射器通过样品套从有机玻璃室中取样。为了避免样品的污染, 不应用不锈钢针头。将密封的注射器内的样品置于冰袋中, 带回实验室后立即进行分析。由于采样器已带 0.2 μ m 滤膜, 因此水样分析前不需要再过滤。

(二) 电渗析法

为了增加 Donnan 渗析处理样品的选择性, 人们又相继研制出了电渗析法。该法是在电场作用下进行的渗析。分离是基于在电场

的作用下，带电离子透过膜到阴极或阳极室，带相反电荷的离子及中性分子则不透过膜或透过很少。因此分离的选择性主要基于电荷的不同。电渗析所用的膜基本上是渗析法经常用的中性纤维膜和离子交换膜。由于电场很强，因此电渗析的膜不必太薄，厚度可达0.5mm。该技术能选择性地富集待分析的离子^[256]，不用预处理柱，在20min内可获得10~20倍的富集效率。与其他方法如SPE法相比较，可处理大体积的样品以达到高的检测灵敏度。

强酸和强碱性样品一般难以直接进入IC分析，主要原因是引起色谱柱的超载和由于淋洗液pH的改变而导致的分离度的改变，尽管经稀释可降低酸、碱浓度，但有些待测痕量组分由于稀释后浓度太低而无法检测。为了解决这一问题，可用电渗析法。人们相继研究、设计了不同的电渗析装置^[257~262]。李云山等^[257]利用电化学的原理，设计出一种简便的电渗析装置，成功地解决了分析废水等实际样品中阴离子时，有机物及重金属污染的问题。该装置结构简单、造价低廉、操作方便、处理时间短。其结构如图4-16所示。该装置分四室，样品由C室注入，其他各室均为淋洗液。接通电源后，C室中的待测阴离子移向B室并被阳膜阻挡在B室内。分子型有机物保留在C室，阳离子则移向D室，从而在B室可得到去除干扰的待测离子。

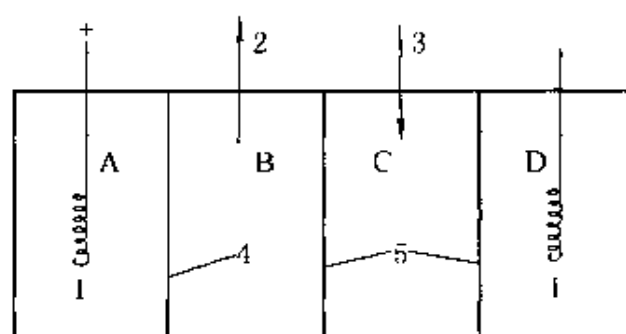


图4-16 电化学预处理器结构示意图^[257]

1—铂电极；2—取样器；3—注样器；4—阳离子交换膜；5—半透膜

按照图4-16设计的预处理器进行实验时，存在的问题是，处理3~4个样品后，待测离子回收率均明显下降，且使用次数越多

回收率越低，影响实际应用。频繁更换新膜不仅增加成本，使实验复杂程度增加而且影响测定的重现性。樊庆云等^[258]在此基础上，通过反复实验和分析，发现阳极电解时产生的活性 [O]，对膜产生损害，是阳膜的选择透过性下降所致。因此在他们的研究工作中，增设一保护室，即在阳极和原阳膜间再增加一层阳膜，从而有效阻挡 [O] 到达样品室的阳膜。经改进后的预处理器在频繁使用后未发现对回收率产生任何影响，提高了阳膜使用次数，并对其结构、原理和预处理过程涉及的理论进行了分析和研究，使之成功地应用于多种基体复杂的工业废水和生活污水中阴离子的监测。

电渗析法主要以离线的方式净化强碱性样品而测定其中常见的无机阴离子，一些已经商品化的电渗析膜对强酸性阴离子的回收率在 80% 以上，但对氟的回收率不高，主要是由于氟离子质子化后形成的氢氟酸可透过膜扩散而离开样品室。用 Asahi CMV (Asahi Glass, Japan) 型电渗析膜和能提供 H^+ 的介质 [大分子的有机磺酸类 (甲苯磺酸、辛烷磺酸或樟脑磺酸) 浆液] 填充在 Bio-Rad AG 50W-X8 (200 ~ 400 μ m, H^+ 型) 树脂中，可将 1mol/L 的 NaOH 在 10min 内中和完全，而不会造成待测的强酸性阴离子的损失，但这样的装置不适于电渗析弱酸性的阴离子如 F^- 和 NO_2^- 。Haddad 等^[260] 将电渗析改为在线的方式，用一个流动的样品池及 Neosepta CMS 膜，极大地提高了 F^- 的回收率，但对 NO_2^- 的回收率仍然较低。该在线电渗析方法测定经 NaOH 碱熔的植物饲料中的 F^- ，结果与比色法的结果吻合。Okamoto 等^[259] 发展了用于中和强酸性样品的电渗析方法，所用的膜为具有阴离子选择性的 Tosoh TASN-80，并给出了电渗析法的装置图。该法在 10min 内即可中和 1mol/L 的强酸溶液，同时除去样品中的阴离子如 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，而待分析物不受任何损失，方法适于测定经三酸消解后的强酸介质中痕量 $Mg(II)$ 和 $Ca(II)$ 等。Stillian 等^[261] 设计的电渗析装置用纯水即可在池内产生 H_3O^+ ，避免了酸中共存离子对样品的污染。Dionex 公司研制的电解微膜抑制器 (简称 SRS)^[262,263]，以

无污染的方式，将高电导的酸或碱的淋洗液抑制到低电导的水，因此是一种降低高浓度酸或碱基体的理想样品前处理方法。虽然抑制器 SRS 的抑制容量只能中和流速为 $2\text{ml}/\text{min}$ ，浓度为 $200\text{mol}/\text{L}$ 的酸和碱，但将样品多次循环通过抑制器则可完全中和浓酸或浓碱。图 4-17 为循环方式流路图，包括一个双层四通低压阀、抑制器 SRS 和电导池。

由四通阀在“ON”和“OFF”位置的改变达到所需的中和程度。“中和器”（暂称）工作时，去离子水将样品从定量管推到中和器。一般的样品量为 $5\sim 50\mu\text{l}$ 。当四通阀在“ON”的位置时（a），样品从阀的上部，先后经过 SRS 和电导池到阀的左边。当样品带到达阀的左端底部之前，立即将阀切换到“OFF”位置（b），样品再次先后经过 SRS 和电导池到阀的右上部，在样品到达阀右端底部之前，将阀切换到“ON”的位置，重复同样的过程。当样品的电导降低到所需值（一般为 $20\mu\text{S}$ ）时，即将样品切换到分离柱流路进行分析。“中和器”中，电解

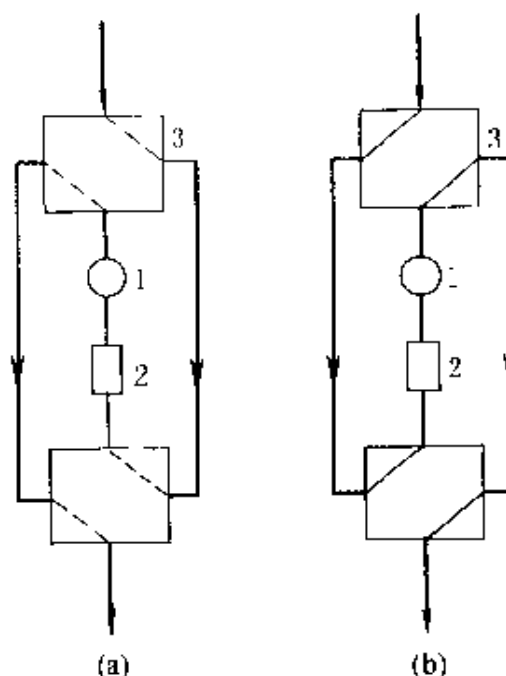


图 4-17 循环方式流路图^[262 263]

(a) 四通阀在“ON”的位置；

(b) 四通阀在“OFF”的位置

1—电导池；2—抑制器

(SRS)；3—四通阀

所产生的 H^+ 和 OH^- 数量决定中和器的容量，随电流的增加而增加。用高的电流可减少样品通过中和器 SRS 的次数。该方法主要用于浓碱中痕量阴离子和浓酸中痕量阳离子分析，将浓酸或浓碱的样品基体中和成水。循环处理法克服了抑制器的容量限制。用这种技术处理样品（50% NaOH ，浓 NH_4OH ，48% H_2SO_4 ，43% H_3PO_4 和 33% 甲基磺酸等）之后，经 IC 分析所得到的检出限与去离子水样品直接进样所得到的检出限相同。

Novic 等^[264]通过阀切换系统，以 Dionex ASRS 阴离子自动再生抑制器为电解池，通过多次循环处理经过氧化钠消解的含高浓度氢氧化钠的样品，并测定了其中的氯、磷和硫。所用装置如图4-18所示，当阀处于装样状态 L 时，蠕动泵 1 与试样溶液相连通，试样溶液经 ASRS 处理并经电导检测器进入收集器。然后，阀切换至循环状态 R，此时，蠕动泵 1 与收集器相连通，进入收集器的溶液经蠕动泵 1 再次进入 ASRS 进行处理。如此反复直至通过电导检测器的溶液电导值稳定为止。去离子水不断通过蠕动泵 2 输入 ASRS 的再生液入口，电解产生所需氢离子。

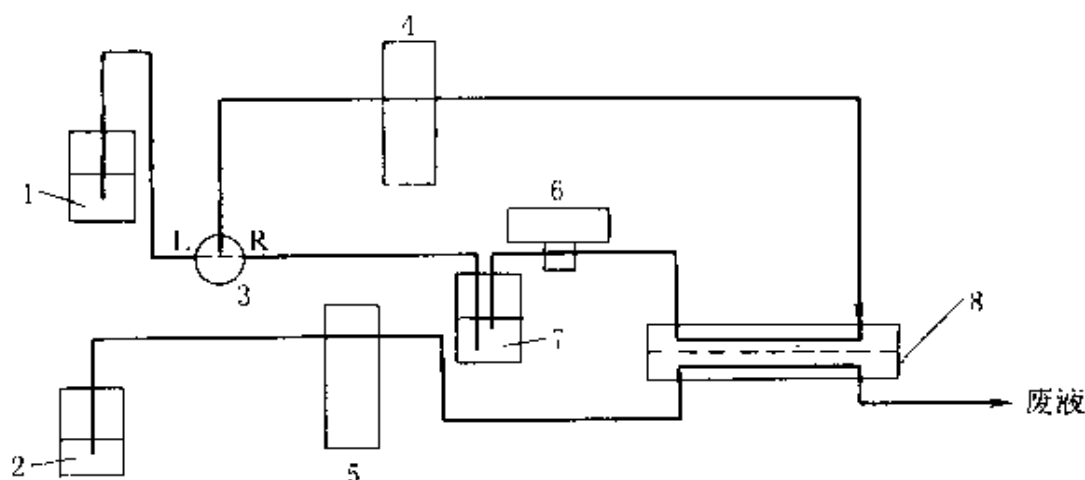


图 4-18 处理高浓度碱样品的装置示意图^[264]

1—样品溶液；2—去离子水；3—阀；4—蠕动泵 1；

5—蠕动泵 2；6—电导检测器；7—收集液；

8—ASRS 阴离子抑制器

(三) 超滤

超滤是在压力的作用下，让不易过滤的样品通过膜。超滤膜的孔径较大时，可理解为筛分，在小孔径时就不能理解为筛分，因为有范德华力等的存在。它可分离分子量从 3000 至 1000000 的可溶性大分子物质，对应的孔径为 $10 \sim 500 \text{ \AA}$ ($0.01 \mu\text{m}$ 到 $0.05 \mu\text{m}$)。与渗析法相比，该法快速、回收率高。缺点是易被大分子物质污染，因此可使用一次性膜或对膜交叉清洗。该法主要用于处理含有大分子的生化样品^[268-270]。

三、阀切换技术

(一) 抑制型离子色谱中的“核心切换”

柱切换技术已被广泛应用于基体的消除。一种柱切换技术是在选择性不同的色谱柱之间切换。即“核心切换”(heart-cut technology)技术。通过阀切换(valve switching),当大量基体离子从第一根柱通过时,将其排入废液;当待测离子通过时,将其引入第二支色谱柱进行分析。由于大部分基体离子被排入废液,待测离子与少量引入第二支色谱柱的基体离子可获得良好分离^[271-274]。这种核心切换技术存在两个问题,一是柱压,由于在一个系统中同时使用两根色谱柱,使系统压力很高,而且在切换过程中柱压变化很大;另一个问题是当大量基体离子存在时,待测离子的保留时间会发生变化,造成切换时间窗的确定困难。对于每一个特定的样品,往往需要几个工作日的时间确定核心切换时间窗^[271],从而限制了该法的应用。为此,牟世芬等^[265-267]提出了一种简化的核心切换技术^[265-267]。用一支短的富集柱代替传统核心切换技术的第二支色谱柱,大大降低了系统压力减少了切换过程中的压力变化。针对第二个问题,通过分析大量基体离子存在下痕量离子的保留行为,提出了针对不同样品采用的不同策略。可直接通过待测离子标准溶液的保留时间确定核心切换时间窗,从而大大简化了该项技术的优化过程。

简化核心切换技术的装置如图4-19。采用强碱(阴离子分析)或强酸(阳离子分析)为淋洗液。其操作包括两个步骤:基体消除和样品分析。在基体消除过程中,当待测组分从分析柱洗脱时,将其引入富集柱,即图4-19中(a)的位置。由于抑制器将淋洗液转换成水,使其失去了淋洗能力,待测组分能够在富集柱上富集。当大量基体离子从分析柱洗脱时,切换阀 V_2 在图4-19(b)的位置,将90%以上的基体离子排到废液。当样品中所有干扰组分都从柱上完全洗脱之后,开始样品分析过程,切换阀 V_1 和 V_2 在图4-19(c)的位置,将富集的待测组分从富集柱上洗脱下来进入分析柱进行分析。简化的核心切换技术巧妙地发挥了抑制器的功能。在基体

消除过程中，抑制器降低了淋洗液的淋洗能力，从而保证了待测组分在富集柱上的富集。而在样品分析过程中，抑制器起到了降低背景电导的作用。核心切换时间窗的确定是该项技术的关键之一。确定时间窗的原则是：在切换时间窗内，应保证待测组分完全进入富集柱，尽量少的基体离子被引入富集柱；同时用于确定时间窗的方法还应简便易行。图 4-20 为该方法在饮用水中溴酸根的测定中的应用，图 4-20 (a) 表明，在通常色谱条件下，当检测高浓度氯离子 (30mg/L) 存在下的低浓度溴酸根 ($2.5\mu\text{g/L}$) 时，氯离子的色谱峰完全覆盖了溴酸根的色谱峰。图 4-20 (b) 显示，通过使用简化的核心切换技术后，大部分氯离子被消除，氯离子与溴酸根离子得到了完全分离。

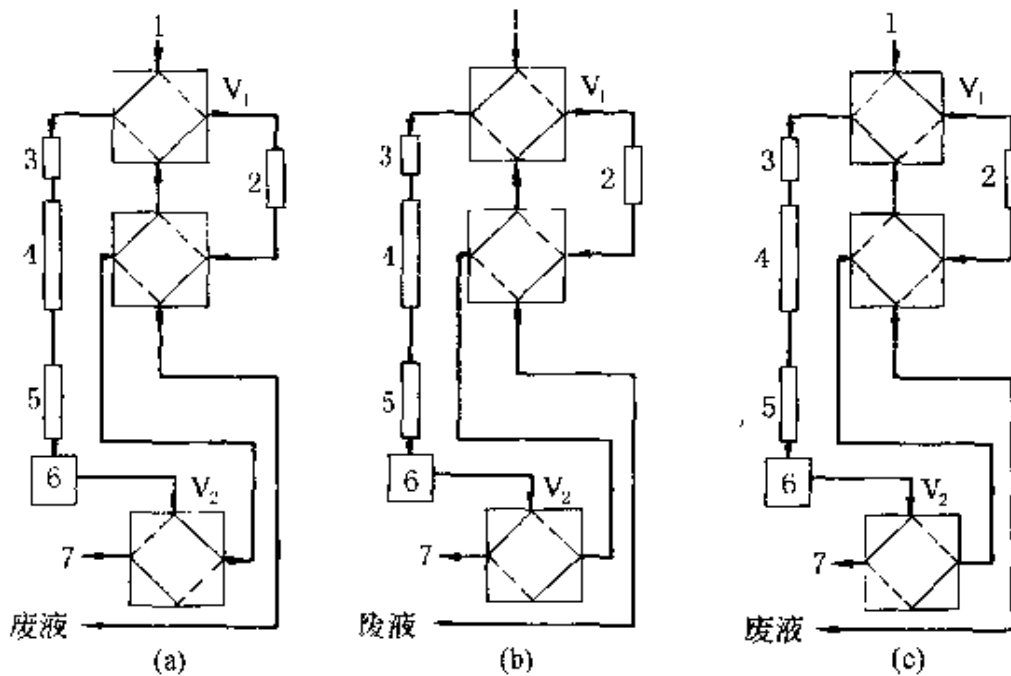


图 4-19 简化的“核心切换”系统装置图
(流路以实线表示)

1—淋洗液进；2—富集柱或保护柱；3—保护柱；4—分离柱；
5—抑制器；6—电导池；7—至废液； V_1 和 V_2 为四通阀

(二) 有机溶剂中痕量阴、阳离子的分析

在线基体消除和浓缩富集法可非常方便地测定与水混溶的有机溶剂（甲醇和乙腈等）中痕量阴阳离子^[275-278]。方法的基本流路

见图 4-21，共分三步。第一步如图 4-21 (a)，样品进入样品进样环 3，（根据样品中待测元素的含量，进样环的体积是可以改变的），为了减少污染，最好用样品泵直接将样品打入样品定量管，而不用注射器。第二步以适量去离子水将样品推入浓缩柱 6，见图 4-21 (b)，为了消除来自去离子水的杂质，在去离子水进入样品定量管 3 之前串联一捕获柱 2。该捕获柱是捕获来自去离子水中能在分离柱上被保留的离子，实际上是一支高容量的与分离柱填料性质相同的小柱子。此时，样品离子保留并浓缩在浓缩柱 2 上，而作为基体

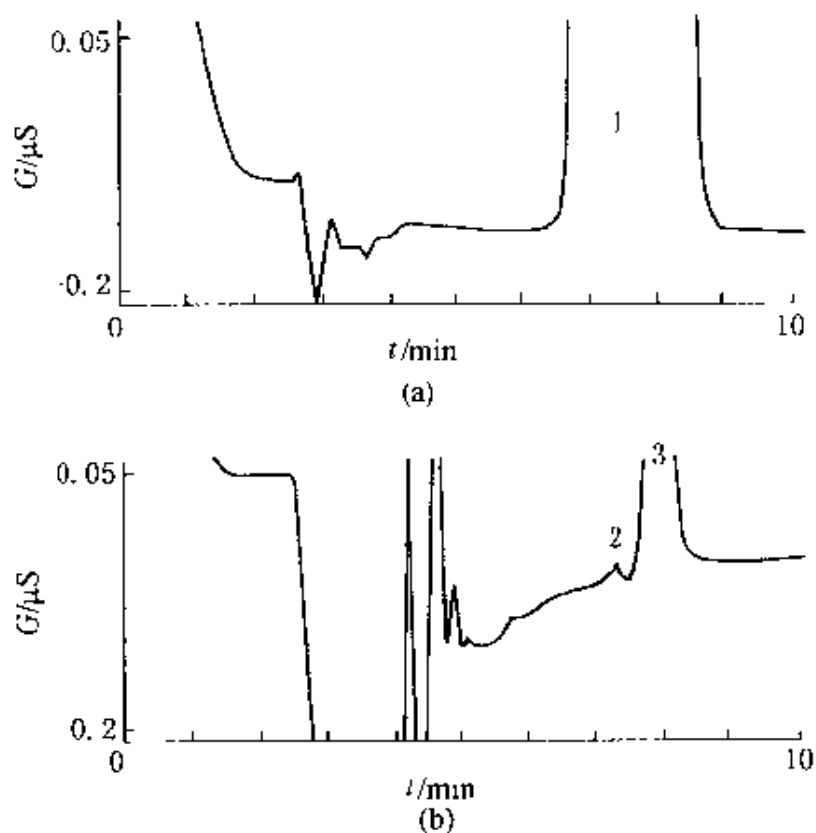


图 4-20 BrO_3^- 、 Cl^- （浓度比 = 1:12000）混合标准溶液的分离^[265-267]

(a) 未用核心切换技术处理；(b) 经过核心切换技术处理

分离柱：AG11 和 AS11

进样体积：150 μl

淋洗液：2mmol/L NaOH

流速：0.8m./min

检测器：电导

色谱峰：1— BrO_3^- (2.5 $\mu\text{g/L}$) + Cl^- (30mg/L)；2— BrO_3^- (2.5 $\mu\text{g/L}$)；

3—残存 Cl^- (约 0.3mg/L)

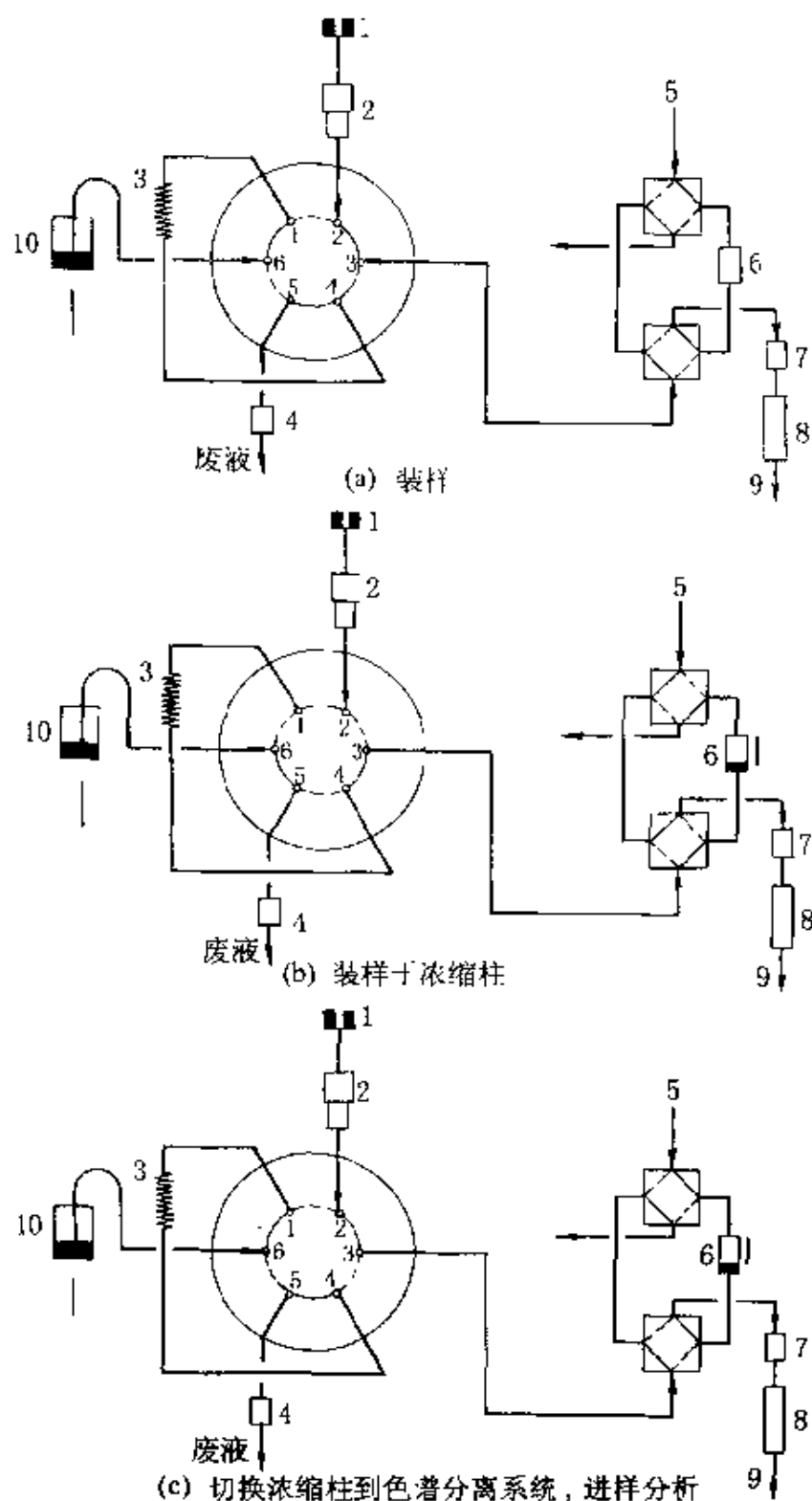


图 4-21 在线基体消除和浓缩富集流路^[275-278]

- 1—去离子水; 2—捕获柱; 3—样品定量管; 4—进样泵;
 5—淋洗液; 6—浓缩柱; 7—保护柱; 8—分离柱;
 9—抑制器和电导检测器; 10—样品

的有机试剂则与去离子水一同进入废液，并用去离子水充分淋洗浓缩柱以有效地消除基体。第三步如图 4-21 (c)，将浓缩柱切换到分析系统，进行分离和检测。该方法用于清洗半导体表面的高纯异丙醇中痕量阴离子的分析^[276]，对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 的检测限在 $0.2\sim 1.0\mu\text{g/L}$ 之间。方法的检出限低于半导体工业中对高纯异丙醇杂质含量的要求^[279]。该方法所用柱子必须在 100% 的有机溶剂中保持稳定。对不溶于水的有机溶剂，须用缓冲溶液（水溶液）将待测离子从样品中萃取出来再进入 IC。对与水不混溶的高纯有机溶剂二（正）戊基甲酮（MAK）、乙酸正丁脂和乙酸乙二醇-乙醚丙烯酸（PAM）中阳离子的分析^[280]，先用 0.6mol/L 乙酸将待测离子从有机溶剂样液中萃取出来，再如前述三个步骤作 IC 分析。

参 考 文 献

- 1 Haddad P R. J Chromatogr. 1989, 482: 267
- 2 Saari-Nordhaus R, Anderson J M, Henderson Jr I K. Am Lab. 1990, 8: 18
- 3 Van Elteren J T, Slejkovec Z. J Chromatogr A. 1997, 789: 339
- 4 Ding M Y, Suzuki Y, Kozumi H. Analyst. 1995, 120: 1773
- 5 于泓, 刘清林, 关良智. 色谱. 1993, 11 (2): 109
- 6 丁明玉, 陈培榕, 罗国安. 色谱. 1998, 16 (1): 59
- 7 Yamamoto A, Ohmi H, Matsunaga A, et al. J Chromatogr A. 1998, 804: 305
- 8 Trifiro A, Saccani G, Gherardi S, et al. J Chromatogr A. 1997, 770: 243
- 9 Taylor G E. J Chromatogr A. 1997, 770: 261
- 10 Kadnar R. J Chromatogr A. 1999, 850: 289
- 11 Qu F, Qi Z H, Liu K N, Mou S F. J Chromatogr A. 1999, 850: 277
- 12 Trifiro A, Saccani G, Zanotti A, et al. J Chromatogr A. 1996, 739: 175
- 13 陈幽芳, 陈守建. 环境监测管理与技术. 1997, 9 (2): 14
- 14 蒋仁依, 刘开录等. 干旱环境监测. 1991, 5 (1): 34
- 15 Gros N, Gorenc B. J Chromatogr A. 1997, 789: 323
- 16 陈青川, 牟世芬, 宋强. 分析测试学报. 1997, 16 (6): 55
- 17 Wagner H P, McGarrity M J. J Chromatogr. 1991, 546: 119
- 18 Klein H, Leubolt R. J Chromatogr. 1993, 640: 259
- 19 刘喆, 刘克纳, 牟世芬等. 色谱. 1997, 15 (4): 334

- 20 王超, 王早. 光谱实验室. 1991, 8(3):65
- 21 曹殿芳. 色谱. 1990, 8(1):56
- 22 De Medina H L, Guitierrez E, De Vargas M C. J Chromatogr A. 1996, 739: 207
- 23 吴涤尘, 侯小平, 韩恒斌. 环境化学. 1996, 15(3):273
- 24 吴涤尘, 阎炎, 韩恒斌. 环境化学. 1996, 15(5):441
- 25 陈联光, 刘吁, 唐锦萍. 环境科学研究. 1993, 6(2):45
- 26 Al-Shawi A W, Dahl R. J Chromatogr A. 1994, 671: 173
- 27 Romano J P, Krol J. J Chromatogr. 1992, 602: 205
- 28 Cardellicchio N, Ragone P, Cavalli S, et al. J Chromatogr A. 1997, 770: 185
- 29 Heitkemper D T, Jackson D S, Kaine L A, et al. J Chromatogr A. 1994, 671: 323
- 30 Siu D C, Henshall A. J Chromatogr A. 1998, 804: 157
- 31 Kingery A F, Allen H E. J Chromatogr A. 1994, 671: 231
- 32 Anderson R, Sorensen A. J Chromatogr A. 2000, 897: 195
- 33 张丽君. 环境保护科学. 1998, 24(2):24-25,34
- 34 屈锋, 牟世芬. 环境化学. 1994, 13(4):363
- 35 江桂斌, 徐福正, 赵静敏. 分析试验室. 1994, 13(4):59
- 36 徐福正, 江桂斌, 阎海. 干旱环境监测. 1994, 8(2):84
- 37 工野秋, 项式云等. 化学世界. 1994, 35(9):477
- 38 毛顺聪, 李德芳, 黄成英. 分析测试通报. 1992, 11(3):83
- 39 牟世芬, 王汇彤. 环境化学. 1992, 11(6):70
- 40 王滢平, 赵雪蓉, 李英璋. 现代商检科技. 1993, 3(1):37
- 41 朱瑞芝, 吴扬, 董文光. 上海环境科学. 1991, 10(10):25
- 42 苏宙霖. 福建环境. 1990, 2: 40
- 43 徐魁安, 吕伟, 周振国. 色谱. 1991, 9(5):315
- 44 段生崇, 李继桂, 涂余如. 分析试验室. 1996, 15(4):76
- 45 谢能咏, 刘廷湘, 华秋月等. 分析试验室. 1999, 18(4):66
- 46 Gace B. J Chromatogr. 1993, 640: 227
- 47 Annable P L, Sly L A. J Chromatogr. 1991, 546: 325
- 48 Gangal N D, Bondre S S, Rainanthan P S. J Chromatogr A. 2000, 884: 243
- 49 朱岩, 岳伟民, 朱利中. 色谱. 1991, 9(6):392
- 50 Ruth K A, Shaw R W. J Chromatogr. 1991, 546: 243
- 51 Gaucheron F, Gract Y L. J Chromatogr A. 2000, 893: 133
- 52 Tucker H, Flack R W. J Chromatogr A. 1998, 804: 131
- 53 Vermillion W D, Crenshaw M D. J Chromatogr A. 1997, 770: 253
- 54 柴成文, 刘克纳, 牟世芬. 色谱. 2001, 19(1):94
- 55 Hendersen I K, Saari-Nordhaus R. J Chromatogr A. 1992, 602: 149

- 56 Kaine L A, Heitkemper D T, Jackson D S, et al. *J Chromatogr A*. 1994, 671: 303
- 57 Waterworth J P, Skinner L R. *J Chromatogr A*. 1998, 804: 211
- 58 王宗花, 丁明玉, 陈培榕. *色谱*. 1999, 17(3):303
- 59 傅厚敏, 赵俐敏, 张艳丽. *分析化学*. 1999, 27(6):684
- 60 Zhu Y, Zhang F, Tong C, Liu W. *J Chromatogr A*. 1999, 850: 297
- 61 王野秋, 赵国良等. *分析测试通报*. 1992, 11(6):58
- 62 陈海增, 李玉振, 宋世廉. *食品与发酵工业*. 1991, 6: 33
- 63 胡正芝, 刘青. *食品与发酵工业*. 1991, 5: 18
- 64 Sekiguchi Y, Matsunaga A, Yanamoto A, Inoue Y. *J Chromatogr A*. 2000, 881: 639
- 65 Cui H, Cai F, Xu Q. *J Chromatogr A*. 2000, 884: 89
- 66 陈育川, 牟世芬, 侯小平. *色谱*. 1999, 17(3):290
- 67 朱岩. *化学通报*. 1990, 6: 41
- 68 王宝根, 郭德华. *现代商检科技*. 1998, 8(6):9
- 69 张忠山, 陆莹. *色谱*. 1999, 17(3):313
- 70 Biemer T A. *J Chromatogr*. 1989, 463: 463
- 71 Kanai Y. *Analyst*. 1990, 115: 809
- 72 李重林, 毕琼斯, 林辉祥. *环境与健康杂志*. 1990, 7(2):76
- 73 谢能咏等. *色谱*. 1990, 8(2):114
- 74 欧运归, 曾云龙. *电镀与精饰*. 1991, 13(4):37
- 75 杨瑞康, 史乃捷. *食品与发酵工业*. 1991, 6: 78
- 76 肖正元, 段正康, 黎宏彦. *分析化学*. 1992, 20(11):1340
- 77 卢顺暑, 蔡颂惠, 陈青. *现代商检科技*. 1992, 2(4):45
- 78 卢顺暑, 蔡颂惠, 陈青. *冶金分析*. 1992, 12(1):43
- 79 肖正元, 段正康, 黎宏彦. *岩矿测试*. 1994, 13(2):128
- 80 陈连仲, 马桂兰. *分析仪器*. 1994, 4: 48
- 81 郑秀华. *色谱*. 1996, 14(2):155
- 82 Al-Shawi A W, Dahl R. *J Chromatogr A*. 1999, 850: 137
- 83 周海收. *分析实验室*. 1999, 18(5):89
- 84 Shatyk W, Pothast I I, Vogel H A. *J Chromatogr A*. 1995, 706: 209
- 85 Ding X J, Mou S F, et al. *Anal Chim Acta*. 2000, 407: 319
- 86 Mou S F. *J Chromatogr*. 1991, 546: 317
- 87 Lucy C A. *J Chromatogr A*. 1996, 739: 3
- 88 Sarzanini C. *J Chromatogr A*. 1999, 850: 213
- 89 武汉大学主编. *分析化学*. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1995.516
- 90 钟展环, 方容, 余小林. *岩矿测试*. 1990, 9(1):14

- 91 刘庆学, 李桂花, 沈坤. 地质实验室. 1993, 9 (2):107
- 92 陈德勋, 梁汉文. 岩矿测试. 1991, 10 (3):189
- 93 Blackwell P A, Cave M R, Davis A E, et al. J Chromatogr A. 1997, 770: 93
- 94 Grocott S C, Jefferies L P, Bowser T, et al. J. Chromatogr. 1992, 602: 257
- 95 Sato H, Yaeda T, Hishioka Y. J Chromatogr A. 1997, 789: 267
- 96 朱瑞芝, 解聪敏, 付学起, 冯建兴. 分析测试通报 1990, 9 (2):51
- 97 吴介达, 吕伟, 钱芳. 分析化学. 1994, 22 (2):172
- 98 段生崇, 李继桂. 云南师范大学学报 (自然科学版). 1995, 15 (1): 57
- 99 余小林, 方容. 岩矿测试. 1997, 16 (2):101
- 100 李继桂, 段生崇. 云南师范大学学报 (自然科学版). 1998, 18 (4):79
- 101 方容, 余小林, 钟展环. 分析化学. 1993, 21 (3):364
- 102 梁汉文, 陈德勋. 岩矿测试. 1992, 11 (4):342
- 103 刘江湖. 吉林冶金. 1992, 6: 35, 48
- 104 张丽珠, 崔高峰, 杨艳伟. 岩矿测试. 1999, 18 (4):299
- 105 葛新, 王玉平. 环境保护科学. 2000, 26 (2):32
- 106 樊祥燕, 陈颖, 周天泽等. 分析实验室. 1993, 12 (4):52
- 107 时嵩年, 石济民, 戴咏纛. 分析科学学报. 1994, 10 (2):26
- 108 Haddad P R, Laksana S. J Chromatogr A. 1994, 671: 131
- 109 曹茂林. 农业环境保护. 1995, 14 (3):143
- 110 于超, 顾青, 李淑娟. 分析化学 1995, 23 (7):839
- 111 李德芳, 关雄俊, 宋苏环. 色谱. 1993, 11 (6):377
- 112 陈国胜, 徐盈, 张甬元. 分析科学学报. 1996, 12 (3):217
- 113 Nair L M, Saari-Nordhaus R, Anderson J M Jr. J Chromatogr A. 1994, 671: 43
- 114 石济民, 时嵩年. 分析实验室. 1994, 13 (1):85
- 115 Kreling J R, Cowan J S, Block F, et al. J Chromatogr A. 1994, 671: 295
- 116 Toniolo R, Fontempelli G. J Chromatogr A. 1994, 662: 185
- 117 Umali J C, Moran G M, Haddad P R. J Chromatogr A. 1995, 706: 199
- 118 伍朝筑, 周清泽, 罗发军. 药物分析杂志. 1991, 11 (4):202
- 119 谢能咏, 傅厚墩. 分析化学. 1992, 20 (8):966
- 120 刘亚娇, 周桂霞. 分析化学. 1993, 21 (2):209
- 121 蒋仁依等. 有色金属分析通讯. 1990, 5: 17
- 122 张国峰, 张建新. 干旱环境监测. 1994, 8 (4):207
- 123 Andrew M, Burholt I M V, Kernoghan N S, et al. J Chromatogr. 1993, 640: 111
- 124 Fung Y S, Dao K L. Anal Chim Acta. 1995, 315: 347
- 125 Fung Y S, Dao K L. Anal Chim Acta. 1996, 334: 51
- 126 邹运香, 张家有. 辽宁化工. 1991, 6: 51

- 127 邹运香, 谭继业, 孔玉梅. 辽宁化工. 1995, 5: 59
- 128 张俊秀, 祁艳. 分析仪器. 1995, 3: 25
- 129 Colina M, Ledo H, Gutierrez E, et al. J Chromatogr A. 1996, 739: 223
- 130 Medina De H L, Vargas De M C, Marin J, et al. J Chromatogr A. 1994, 671: 287
- 131 Jackson P E, Krol J, Heckenberg A, et al. J Chromatogr. 1991, 546: 405
- 132 Schnetger B, Muramatsu Y. Analyst. 1996, 121: 1627
- 133 王芳, 周丽沂. 分析仪器. 1991, 2: 58
- 134 张芳. 光谱实验室. 1998, 15(2):31
- 135 张黎辉, 陈贵福. 湿法冶金. 2000, 19(1):51
- 136 Oleksy-Frenzel J, Wischnack S, Jekel M. Fresenius J Anal Chem. 2000, 366: 89
- 137 刘银凤, 邓坤荣. 地质实验室. 1995, 11(2):76
- 138 王野秋, 顾明通. 冶金分析. 1995, 15(4):36
- 139 王克娟, 蒋仁依. 地质实验室. 1993, 9(4):223
- 140 陈青, 卢顺晔, 蔡颂惠. 化学世界. 1994, 11: 594
- 141 王克娟, 蒋仁依. 冶金分析. 2001, 21(1):62
- 142 陈青. 现代商检科技. 1998, 8(6):6
- 143 朱和平. 矿产与地质. 1999, 13(5):317
- 144 Buldini P L, Sharma J L, Sharma S. J Chromatogr A. 1993, 654: 113
- 145 Buldini P L, Mevoli A, Sharma J L. Analyst. 1998, 123: 1109
- 146 Buldini P L, Sharma J L, Mevoli A. J Chromatogr A. 1993, 654: 123
- 147 Buldini P L, Sharma J L, Ferri D. J Chromatogr A. 1993, 654: 129
- 148 Buldini P L, Cavalli S, Mevoli A. J Chromatogr A. 1996, 739: 167
- 149 Buldini P L, Ferri D, Sharma J L. J Chromatogr A. 1997, 789: 549
- 150 Scheuer C, Wimmer B, Bischof H, et al. J Chromatogr A. 1995, 706: 253
- 151 Pace G, Berton A, Calligaro L, et al. J Chromatogr A. 1995, 706: 345
- 152 汪尔康. 21世纪的分析化学. 北京: 科学出版社, 1999.311
- 153 韩铠. 国外分析仪器. 1994, 3: 26
- 154 Joergensen L, Weimann A. J Chromatogr. 1992, 602: 179
- 155 Miyahara M, Saito Y. J Agric Food Chem. 1994, 42: 1126
- 156 Bruzzoniti M C, Mentasti E, Sarzanini C, et al. Anal Chim Acta. 1996, 322: 49
- 157 Yamane T, Yamaguchi Y. Anal Chim Acta. 1997, 345: 139
- 158 Bruno P, Caselli M, De Gennaro G P, et al. J Chromatogr A. 2000, 888: 145
- 159 Joergensen L, Thestrup H N. J Chromatogr A. 1995, 706: 421
- 160 Cavalli S, Cardellicchio N. J Chromatogr A. 1995, 706: 429
- 161 Colina M, Gardiner P H E. J Chromatogr A. 1999, 847: 285
- 162 Colombini S, Polesello S, Valsecchi S. J Chromatogr A. 1998, 822: 162

- 163 Cobo-Fernandez M G, Palacios M A, Chakraborti D, et al. *Fresenius J Anal Chem.* 1995, 351: 438
- 164 Ellend N, Rohrer C, Grasserbauer M, et al. *Fresenius J Anal Chem.* 1996, 356: 99
- 165 牟世芬, 刘克纳, 阎炎等. *环境化学*. 1997, 16 (4):387
- 166 Pitzer K S et al. *Thermodynamics*. 2nd ed. New York: Mc Graw-Hill Press, 1961
- 167 Sekine T, Hasegawa Y. *Solvent Extraction Chemistry*. New York: Marcel Dekker Press, 1977
- 168 Richter B E, Brian A, et al. *Anal Chem* 1996, 68: 1033
- 169 齐竹华, 屈峰, 刘克纳, 牟世芬. *环境化学*. 1998, 17 (6):601
- 170 Schwidt A C, Reisser W, Mattusch J, et al. *J Chromatogr A.* 2000, 889: 83
- 171 Martens D A, Franzenberger W T Jr. *J Chromatogr.* 1991, 546: 297
- 172 Chambaz D, Haerdi W. *J Chromatogr* 1992, 600: 203
- 173 Chambaz D, Edder P, Haerdi W. *J Chromatogr.* 1991, 541: 443
- 174 Kadnar R. *J Chromatogr A.* 1998, 804: 217
- 175 Kuo C. *J Chromatogr A.* 1998, 804: 265
- 176 Kaine L A, Wolruk A. *J Chromatogr A.* 1998, 804: 279
- 177 Casey C E, O' Sullivan O B, O' Gara F, et al. *J Chromatogr A.* 1998, 804: 311
- 178 A. Doscher, M. Schwikowski, H. W. Gaggeler. *J Chromatogr A.* 1995, 706: 249
- 179 Kadnar K, Rieder J. *J Chromatogr A.* 1995, 706: 301
- 180 Goodall I, Dennis M J, Parker I, et al. *J Chromatogr A.* 1995, 706: 353
- 181 Low N H, Wudrich G G. *J Agri Food chem* 1993, 41: 902
- 182 P. Steinmann, W. Shotyk. *J Chromatogr A.* 1995, 706: 281
- 183 Nuwenborg J E V, Stockl D. *J Chromatogr A.* 1997, 770: 137
- 184 Stratford M R L. *J Chromatogr A.* 1997, 770: 151
- 185 Buchberger W, Ahrer W. *J Chromatogr A.* 1999, 850: 99
- 186 Vanatta L E, Coleman D E, Slingsby R W. *J Chromatogr A.* 1999, 850: 107
- 187 Pastor A, Alcaer E, Forcada C, et al. *J Chromatogr A.* 1997, 789: 279
- 188 Seubert A, Schminke G, Nowak M, et al. *J Chromatogr A.* 2000, 884: 191
- 189 Sarzanin C, Bruzzoniti M C, Mentasti E. *J Chromatogr A.* 2000, 884: 251
- 190 Kingery A F, Allen H E. *Anal Chem.* 1994, 66: 155
- 191 Ellington J J, Evans J J. *J Chromatogr A.* 2000, 898: 193
- 192 陆莹, 张忠山. *色谱*. 1996, 14 (3):229
- 193 梁镰姿, 吴奇潘, 郭璇华. *分析化学*. 1995, 23 (1):86
- 194 梁镰姿, 吴奇潘, 郭璇华. *中国环境监测*. 1995, 11 (2):18
- 195 毛文佩, 陈正夫, 金黎明. *理化检验 (化学分册)*. 1993, 29 (6):338

- 196 辛仁轩, 姜毓. 岩矿测试. 1997, 16(2):150
- 197 陈幽芳, 陈守建. 环境监测管理与技术. 1997, 9(2):14
- 198 陈连仲, 马桂兰. 原子能科学技术. 1992, 26(5):52
- 199 陈连仲, 马桂兰. 原子能科学技术. 1992, 26(5):23
- 200 丁海芳, 杨祖明. 地质实验室. 1999, 15(1):11
- 201 Slingsby R W, Pohl C A. J Chromatogr A. 1996, 739: 49
- 202 Shotyk W. J Chromatogr. 1993, 640: 309
- 203 Shotyk W. J Chromatogr. 1993, 640: 317
- 204 Nifiterik L V, Xu J, Laurent J L, et al. J Chromatogr. 1993, 640: 335
- 205 Zerbinati O. J Chromatogr A. 1995, 706: 137
- 206 Shotyk W, Potthast I I. J Chromatogr A. 1995, 706: 167
- 207 Steinmann P, Shotyk W. J Chromatogr A. 1995, 706: 287
- 208 Kerth J, Jensen D. J Chromatogr A. 1995, 706: 191
- 209 Stratford M R L, Dennis M F, Cochrane R et al. J Chromatogr A. 1997, 770: 151
- 210 Fagan P, Paull B, Haddad P B, et al. J Chromatogr A. 1997, 770: 175
- 211 Sarzanini C, Bruzzoniti M C, Mentasti E. J Chromatogr A. 1999, 850: 197
- 212 Nozal M J, Bernal J L, Diego J C, et al. J Chromatogr A. 2000, 881: 629
- 213 Zerbinati O, Balduzzi F, Dell' Oro V. J Chromatogr A. 2000, 881: 645
- 214 Mallat F, Barcelo D. J Chromatogr A. 1998, 823: 129
- 215 Cai Z, Katsumura Y. J Chromatogr A. 1998, 829: 407
- 216 Haddad P R, Doble P, Macka M. J Chromatogr A. 1999, 856: 145
- 217 Barsuhn K, Kotarski S F. J Chromatogr. 1991, 546: 273
- 218 Kaine L A, Crowe J B, Wolnik K A. J Chromatogr. 1992, 602: 141
- 219 Desilets C P, Rounds M A and Regnier F E. J Chromatogr. 1991, 544: 25
- 220 Buchberger W, Malissa H, Mulleder E. J Chromatogr A. 1992, 602: 51
- 221 Sarzanini C, Bruzzoniti M C, Sacchero G, et al. J Chromatogr A. 1996, 739: 63
- 222 Sacchero G, Sarzanini C, Mentasti E. J Chromatogr A. 1994, 671: 151
- 223 Sirtaks A, Kingston H M. Anal Chem. 1990, 62: 1185
- 224 Jones P, Nesterenko P N. J Chromatogr A. 1997, 789: 413
- 225 Motellier S, Pitsch H. J Chromatogr A. 1996, 739: 119
- 226 Nesterenko P N, Jones P. J Chromatogr A. 1997, 770: 129
- 227 Technical Note, No 25. Dionex corporation, Sunnyvale, CA. 1992
- 228 Caprioli R, Torcini S. J Chromatogr. 1993, 640: 365
- 229 Ding X J, Mou S F, Liu K N, et al. J Chromatogr A. 2000, 883: 127
- 230 Shotyk W, Immenhauser-Potthast I. J Chromatogr A. 1995, 706: 167
- 231 Lu H T, Mou S F, Riviello J M. J Chromatogr A. 1999, 857: 343

- 232 Technica. note, No 27. Dionex corporation, Sunnyvale, CA. January, 1992
- 233 Lu H T, Mou S F, Hou Y W, et al. *J Liq Chromatogr & Rela Tech.* 1997, 20: 3173
- 234 Manning D A C, Bewsher A. *J Chromatogr A* 1997, 770: 203
- 235 Kingery A F, H. E. Allen. *J Chromatogr A.* 1994, 671: 231
- 236 Kingery A F, Allen H E. *Anal Chem.* 1994, 66: 155
- 237 Weinberg H. *J Chromatogr A.* 1994, 671: 141
- 238 Joyce R J, Dhillon H S. *J Chromatogr A.* 1994, 671: 165
- 239 Galceram M T, Diez M, Paniagua L. *J Chromatogr A.* 1993, 657: 77
- 240 Murauski D. *J Chromatogr.* 1991, 546: 351
- 241 Charles L, Pepin D, Casetta B. *Anal Chem.* 1996, 68: 2554
- 242 Charles L, Pepin D. *J Chromatogr A.* 1998, 804: 105
- 243 Charles L, Pepin D. *Anal Chem.* 1998, 70: 353
- 244 Henderson I K, Saari-Nordhaus R and Anderson J M Jr. *J. Chromatogr.* 1991, 546: 61
- 245 Saari-Nordhaus R, Nair L M, Anderson J M Jr. *J Chromatogr A.* 1994, 671: 159
- 246 Saari-Nordhaus R, Anderson J M Jr. *Am Lab.* 1996, 33N
- 247 Montgomery R. M, Saari-Nordhaus R, Nair L M, et al. *J Chromatogr A.* 1998, 804: 55
- 248 Van de Merbel N C, Hageman J J, Brinkman U A Th. *J Chromatogr.* 1993, 634: 1
- 249 Nordmeyer F R, Hansen L D. *Anal Chem.* 1982, 54: 2605
- 250 Torto N, Laurell T et al. *Anal Chim Acta.* 1999, 379: 281
- 251 Lunte C E, D. O. Scott, P. Kissinger *Anal Chem.* 1991, 63: 773A
- 252 Stratford M R L, Parkins C S, Everett S A, et al. *J Chromatogr A.* 1995, 706: 459
- 253 Bu'dini P L, Mevoli A, Wuirini A. *J Chromatogr A.* 2000, 882: 321
- 254 Laksana S and Haddad P R. *J Chromatogr.* 1992, 602: 57
- 255 Steinmann P, Shotyk W. *J Chromatogr A.* 1995, 706: 293
- 256 Debets A J J, Kok W Th, et al. *Chromatographia*, 1990, 30: 361
- 257 李元山, 胡宗容, 田昭武. *色谱*. 1990, 8 (2): 93
- 258 樊庆云, 籍静钰, 阎晓杰. *中国环境监测*. 1996, 1: 48
- 259 Okamoto Y, Sakamoto N, Yamamoto M, Kunamaru T. *J Chromatogr.* 1991, 539: 221
- 260 Haddad P R, Laksana S. *J Chromatogr A.* 1994, 671: 131
- 261 Henshall A, Rabia S, Statler J, et al. *Am Lab.* 1992, November, 20R
- 262 Application Note No 93. Dionex Corporation, Sunnyvale CA. 1994, 8

- 263 Application Note No 94. Dionex Corporation, Sunnyvale CA. 1994, 8
- 264 Novic M, Dovzan A, Pihlar B, et al. *J Chromatogr A*. 1995, 704: 530
- 265 Huang Y, Mou S, Yan Y, *J Liq Chrom Rel Technol*. 1999, 22: 2235
- 266 Huang Y, Mou S, Riviello J M. *J Chromatogr A*, In press 2000, 868: 209
- 267 Huang Y, Mou S, Liu K, et al. *J Chromatogr A*, In review. 2000, 884: 53
- 268 Everett S A, Dennis M F, Tozer G M, et al. *J Chromatogr A*. 1997, 706: 437
- 269 Yamamoto A, Ohm H, Matsumaga A, et al. *J Chromatogr A*. 1998, 804, 305
- 270 Ding X J, Mou S F. *J Chromatogr A*. 2000. 897: 205
- 271 Killgore J K, Villasenor S R. *J Chromatogr A*. 1996, 739: 43
- 272 Peldszus S, Huck P M, Andrews S A. *J Chromatogr A*. 1998, 793: 198
- 273 Villasenor S R. *Anal Chem*. 1991, 63: 1362
- 274 Villasenor S R. *J Chromatogr A*. 1994, 671: 11
- 275 Sergeev G M, Lukutsov A A, Zorin A D J. *Anal Chem*. 1994, 49: 391
- 276 Kaiser E, Wojtusik M J, *J Chromatogr A*. 1994, 671: 253
- 277 Kaiser E, Riviello J M, Rey M, Statler H S. *J Chromatogr A*. 1996, 739: 72
- 278 Application Note No 85. Dionex Corporation, Sunnyvale CA. April, 1998
- 279 SEMI International Standards; Semiconductor Equipment and Materials International, Mountain View, CA, Chemical/Reagents Volume, 1997
- 280 Sanders J K. *J Chromatogr A*. 1998, 804: 193

第五章 生物样品的制备

第一节 生物样品的采集与细胞破碎

生物样品通常是指植物的花、叶、茎、根、种子等等；动物（包括人）的体液（如尿、血、唾液、胆汁、胃液、淋巴液及生物体的其他分泌液等），毛发、肌肉和一些组织器官（如胸腺、胰腺、肝、肺、脑、胃、肾等）以及各种微生物。欲分析的组分常有植物体内的营养成分、农药残留等等；动物体内的药物及代谢产物、糖类及有关化合物、脂类及长链脂肪酸化合物、维生素及辅酶类化合物、核苷、核苷酸及其衍生物、磷酸酯类化合物、固醇类化合物、胺、酰胺、氨基酸、多肽、蛋白及其衍生物和某些生物大分子（分子量在数千到数百万的生物大分子）。这些欲测组分中大多数都可用色谱方法进行分析测定，其中用的最多的是 HPLC、GPC、电泳和毛细管电泳分析，一些小分子化合物也可直接或衍生化后用 GC 分析。当欲测组分存在于体液或细胞外时可采用各种萃取方法将欲测组分提取后制备成适合于色谱分析的样品。也可将干扰组分（如蛋白质、DNA、多糖等等）沉淀除去，然后再将欲测组分制成适合于色谱分析的样品。当欲测组分在生物细胞内时，首先就要将细胞破碎，将欲测组分释放出来后，再采用萃取或沉淀等方法将欲测组分制备成适合于色谱分析的样品。本节主要介绍一些用于生物样品制备技术的特殊技术，包括细胞的破碎、生物大分子的提取、蛋白质的沉淀和微透析技术。第三章中介绍的色谱样品制备技术如溶剂萃取技术、固相萃取技术、气体萃取技术、衍生化技术、膜分离技术、超临界液体萃取技术也都常用于生物样品的制备。第四章中介绍的一些离子色谱样品制备技术，也可用于生物样品中阳离子（Li，Na，NH⁺，K⁺，Ca⁺⁺，Mg⁺⁺ 等等）和阴离子（F⁻，Cl⁻，

Br⁻、CN⁻、NO₂⁻、NO₃⁻ 等等) 测定时的样品制备。

一、生物样品的采集

由于生物样品来自于动、植物活体, 故生物样品与自然界中的其他样品有所不同, 采集样品的方法也有所不同, 一般可采用注射器吸取, 手术刀、剪切割等方法采集。采集生物样品时要注意以下几个问题:

(1) 生物样品的采集有时是在活体上采样, 采样量不可能很大, 如体液, 有时只能采集几微升, 最多也就几毫升, 器官组织有时也只能采集几毫克。由于样品量很少, 所以特别要注意样品的代表性。同时, 又由于生物活体总在新陈代谢, 要注意采样的时机。

(2) 要注意采样部位的准确, 特别是动物的器官组织, 一定要认准。

(3) 生物样品一般都有一定的生物活性, 样品采集后要立即加以处理, 如取好血样后要立即加抗血凝剂, 取好某些器官组织后要立即加一些防腐剂, 或者立即加以速冻处理(动物样品常用)或脱水处理(植物样品常用)。

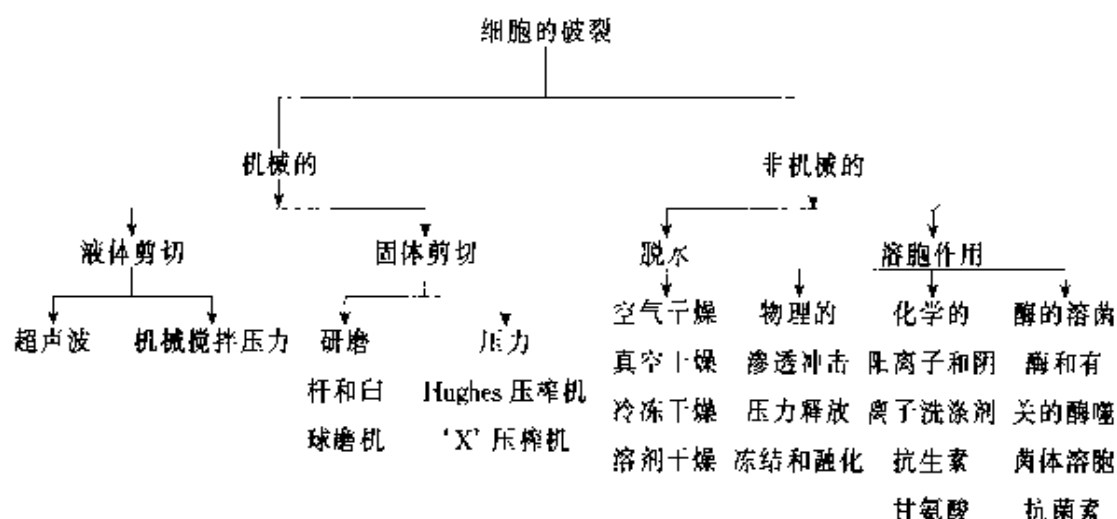
(4) 生物样品的采集大部分可在实验室内进行, 采样工具要经过消毒, 最好是在无菌的条件下采样。

二、细胞的破碎^[1,2]

当欲测组分(主要是各种多肽激素、各种酶以及各种基因工程的产物如干扰素、胰岛素、生长激素等等)存在于生物体细胞内及多细胞生物组织中时, 需在分析测定它们之前将细胞和组织破碎, 使这些欲测组分充分释放到溶液中去。不同的生物体, 或同一生物体的不同组织, 其细胞破碎的难易程度不一样, 使用的方法也不完全相同。如动物胰脏、肝脏、脑组织一般比较柔软, 用普通的匀浆器研磨即可, 肌肉及心脏组织较韧, 需预先绞碎再作成匀浆。植物肉组织可用一般研磨方法, 含纤维较多组织则必须在捣碎器内破碎或加砂研磨。许多微生物均具有坚韧的细胞壁, 常用自溶、冷热交替、加砂研磨、超声波和加压处理等方法。总之, 破碎细胞的目的就是为了破坏细胞的外壳, 使细胞内含物有效地释放出来, 获得有

效的提取。细胞破碎的方法很多，按照是否存在外加作用力可分为机械法和非机械法两大类（表 5-1）

表 5-1 细胞破碎方法^[1]



除了上述一些方法外，目前人们仍在探寻新的多细胞破碎方法如激光破碎法、冷冻—喷射法、高速相向流撞击法等。下面介绍几种在实验室中常用的破碎方法。

1. 机械法

机械法主要是通过机械切力的作用使组织细胞破碎，有以下几种装置和方法可用于组织细胞的破碎：

(1) 高速组织捣碎机 由调速器、支架、马达、带杆刀叶、有机玻璃管（筒口加盖）等部分组成，操作时将样品配成稀糊状液，放置于筒内约占 1/3 体积，固定筒上盖子，将调速器拨至最慢处，开动马达后逐步加速至所需速度，一般市售商品转速最高可达 20000r/min。高速组织捣碎机宜于动物内脏组织、植物肉质种子、柔嫩的叶和菜籽材料的破碎。

(2) 玻璃匀浆器 由一个内壁经过磨砂处理的玻璃管和一根一端为球状（表面经过磨砂）的杆组成。操作时，先把较碎的组织置于管内，再套入研杆，手工来回研磨，或把杆装在电动搅拌器上，用手握住玻璃管上下移动，即可将细胞研碎。匀浆器的内杆球体与管壁之间一般只有十分之几毫米，细胞破碎程度比高速组织捣碎机高，机械切力对生物大分子破坏较少，制造匀浆器的材料除玻璃外

也可是不锈钢、硬质塑料等。

(3) 研磨 常用的有研钵和研磨。细菌及植物材料应用较多, 加入少量的玻璃砂效果更好。

2. 物理法

物理法主要通过各种物理因素的作用使组织细胞破碎, 常用的有以下一些方法:

(1) 反复冻融法 把待破碎样品冷至 $-15 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 使之冻固, 然后缓慢熔化, 如此反复操作, 大部分动物细胞及细胞内的颗粒可被破碎。

(2) 冷热交替法 在细菌或病毒中提取蛋白质和核酸时可使用此法。操作时, 将材料放入沸水中在 90°C 左右维持数分钟, 立即置于冰浴中, 使之迅速冷却, 绝大部分细胞被破坏。

(3) 超声波处理法 此法多用于微生物材料, 处理效果与样品浓度及使用频率有关。用大肠杆菌制备各种酶时, 常选用 $50 \sim 100\text{mg/ml}$ 菌体, 在 1KG 至 10KG 频率下处理 $10 \sim 15\text{min}$ 。对于其他细菌则视具体情况而定。应用超声波处理时应注意避免溶液中沉淀的存在, 一些对超声波敏感的核酸及酶宜慎重使用。

(4) 加压破碎法 加气压或水压, 在压力达到 $20 \sim 35\text{MPa}$ 时, 可使 90% 以上细胞被压碎。

3. 化学及生物化学法

化学及生物化学法主要是通过化学试剂或酶破坏细胞壁使细胞破碎, 常用的有如下一些方法:

(1) 自溶法 将待破碎的新鲜生物样品存放在一定 pH 和适当的温度下, 利用组织细胞中自身的酶系将细胞破坏, 使细胞内含物释放出来的方法。自溶的温度, 动物样品常选在 $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$, 微生物材料则多在室温下进行。自溶时, 需加少量防腐剂如甲苯、氯仿等以防止外界细菌的污染。

(2) 溶菌酶处理 溶菌酶可用蛋清或微生物发酵方法制得, 具有专一地破坏细菌细胞壁的功能。如用噬菌体感染的大肠杆菌细胞制备 DNA 时, 采用 $\text{pH } 8.0$, 0.1mol/L Tris - 0.01mol/L EDTA 制

成每 1ml 2 亿个细胞左右的细胞悬液，然后加入 $100\mu\text{g}\sim 1\text{mg}$ 的溶菌酶， 37°C pH 8.0 保温 10min，细胞壁即被破坏。溶菌酶作用专一性强，适用于多种微生物，人们较喜欢使用。除溶菌酶外，蜗牛酶、纤维素酶也常被选为破坏细菌及植物细胞之用。

(3) 表面活性剂处理法 较常用的有十二烷基磺酸钠、氯化十二烷基吡啶、去氧胆酸钠等。

除上述方法外，通过改变细胞膜透性，破坏蛋白质与脂类的结合，也可达到破坏细胞有利于蛋白质、酶等物质的分离提取。这方面应用较多的有真空干燥和用丙酮处理制成丙酮粉的方法。在酶的制备中，用丙酮干燥，不仅是使细胞膜破碎的有效方法，而且可作成具有酶活力的干粉，长时间保存，作为一个很方便的原料样品在需要分析测定时以水或缓冲液把酶提取出来。无论用哪一种方法破碎组织细胞时，都在一定的稀盐溶液或缓冲溶液中进行，一般还需加入某些保护剂，以防止生物大分子的变性及降解。

第二节 生物大分子的提取与蛋白质的去除

一、生物大分子的提取^[3-5]

这里的生物大分子是指分子量在数千到数百万的大分子。主要包括多肽、蛋白质、酶、核酸、多糖等生物大分子。它们在细胞破碎时被充分释放出来。为了将它们制备成色谱分析的样品就要用一定的溶剂将它们抽提出来，与细胞残渣分离。这些生物大分子大部分可溶于水或含有少量酸、碱、盐的水溶液。有时也加入一些有机溶剂改善欲测组分的提取效率，并使欲测组分与其他组分分离，以便于色谱分析。提取时要注意以下条件的选择。

1. 溶剂

常用水以及稀盐、稀碱、稀酸溶液，有的用不同比例的有机溶剂，如乙醇、丙酮、氯仿、四氯化碳等。一些与脂质结合比较牢固或分子中非极性侧链较多的蛋白质和酶，常用丁醇提取效果较好，丁醇亲脂性强，兼亲水性，可取代蛋白质结合的脂质位置，还可阻止脂质重新与蛋白质分子结合，使蛋白质在水中溶解能力增加。在

选择溶剂时要注意极性物质易溶于极性溶剂；非极性物质易溶于非极性有机溶剂中；碱性物质易溶于酸性溶剂；酸性物质易溶于碱性溶剂；温度升高时一般溶解度相应增大；远离等电点时则溶解度增加。

2. pH 值

pH 值的选择很重要，与溶解度、稳定性有很大关系。一般在稳定的范围内，选择在偏离 pI 的两侧。如细胞色素 C 和溶菌酶都属碱性蛋白质，常用稀酸提取。其次，考虑到在提取时，某些蛋白质或酶与其他物质结合，常以离子键形式存在，选择 $pH=3\sim 6$ 范围，对分离离子键有利，注意测量 pH 值的准确性，误差不应超过 ± 0.1 。

3. 温度

一般提取温度在 5°C 以下，但对温度耐受力较高的欲测组分，可适当提高提取温度，使得某些杂蛋白变性分离，有利于提取和下一步的色谱分析。如胃蛋白酶、酵母醇脱氢酶以及许多多肽激素，选择在 $37\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下提取，效果比低温提取更好。

总之，影响提取的因素较多，要根据经验，结合具体实验条件，特别是溶剂性质、pH 值、离子强度、介电常数、提取温度等主要因素灵活加以运用，选择最佳条件和方法，达到提取的最佳效果。

二、蛋白质的去除^[1,2]

应用色谱分析生物样品中的一些小分子化合物及一些多肽类化合物时，蛋白质的存在，常常严重干扰分析，需要在制备色谱分析样品时将这些蛋白质除去，常用的除蛋白质方法有以下一些：

1. 加热法

当欲测组分热稳定性好时，可采用加热的方法将一些热变性蛋白沉淀。加热温度视欲测组分的热稳定性而定，通常可加热到 90°C 。蛋白沉淀后可用离心或过滤除去，这种方法最简单，但只能除去热变性蛋白。

2. 盐析法

利用不同蛋白质在高浓度的盐溶液中溶解度不同程度的降低来沉淀除去蛋白质。在低盐浓度下，蛋白质溶解度随着盐浓度升高而增加，称为盐溶作用。当盐浓度不断升高时，不同蛋白质的溶解度又以不同程度下降，并先后析出沉淀，称为盐析作用。这是蛋白质分子内及分子间电荷的极性基团的静电引力造成的。由于水中加入少量盐，增加了溶液的极性，减弱了蛋白质分子间的作用力，促使其溶解度增大。当盐浓度增加到一定程度时，水活度被降低，蛋白质表面的电荷大量被中和，水化膜被破坏，蛋白质分子又相互聚集而沉淀析出。

盐析法的优点是对设备和条件要求低，安全，应用范围广泛，一般可在室温下操作。常用的中性盐有硫酸铵、硫酸镁、硫酸钠、氯化钠、磷酸钠等。硫酸铵的盐析能力强，饱和液浓度大，溶解度受温度影响小，一般不会使蛋白质变性。缺点是缓冲能力差，pH值常在4.5~5.5间。

盐析时要注意以下几个问题：

① 盐的饱和度影响 盐的饱和度是影响蛋白质盐析的重要因素，不同的蛋白质盐析所要求的饱和度不同。

② pH的选择 蛋白质在等电点(pI)时的溶解度最小，最易从溶液中沉淀析出，因此进行盐析时的pH值要选择在沉淀蛋白质的pI附近。

③ 蛋白质浓度的影响 在相同盐析条件下，蛋白质浓度越大越易沉淀。

④ 温度的影响 一般可在室温下进行。

3. 有机溶剂沉淀法

蛋白质的沉淀与溶解，与溶剂的介电常数有关。降低溶液的介电常数，能增加蛋白质分子上不同电荷的引力，使其溶解度变小，同时还破坏蛋白质的水化膜而使蛋白质沉淀析出。乙醇和丙酮是最常用的有机溶剂，丙酮的介电常数小于乙醇，故沉淀的能力较强。

表5-2给出了盐析法和有机溶剂沉淀法中常用的蛋白质沉淀剂的蛋白质沉淀效率。

表 5-2 常用蛋白质沉淀剂的蛋白质沉淀效率

沉淀剂	上清液 pH	沉淀 0.5ml 血浆中 95% 以上 蛋白时所需沉淀剂体积/ml
三氯醋酸(0.1g/ml)	1.4~2.0	0.2
高氯酸(0.06g/ml)	<1.5	0.4
钨酸	2.2~3.9	0.6
焦磷酸(0.05g/ml)	1.6~2.7	0.4
硫酸铜-钨酸钠	5.7~7.3	1.0
氢氧化锌	6.5~7.5	1.5
硫酸铵	7.0~7.7	2.0
乙腈	8.5~9.5	1.0
丙酮	9~10	1.0
乙醇	9~10	1.5
甲醇	8.5~9.5	1.5

4. 等电点沉淀法

利用蛋白质在等电点时溶解度最低，用酸、碱调 pH，可使蛋白沉淀析出，但这时沉淀不完全，可与有机溶剂沉淀法、盐析法联合使用。

5. 膜分离法

膜分离技术包括超滤、反渗透析、电渗析、微孔过滤、气体渗析和超精密过滤等。利用膜分离技术可将欲测小分子化合物和大分子的蛋白质很好分离。

超滤是一种除去样品中蛋白质和其他大分子的方法，是能用分子分离的薄膜分离技术，依靠薄膜两侧压力差作为推动力来分离溶液中不同分子量的物质。与沉淀法相比其优点是适用于小量样品，不用稀释样品也不用改变样品的 pH 值，尤其适用于对酸碱不稳定的化合物特别是欲测组分易被某种酶分解时用超滤可除去该酶，避免欲测物分解。但超滤可能会由于欲测组分结合在膜上面影响回收率。

超滤膜的制作材料有醋酸纤维素，聚酰胺、聚砜等，其中醋酸纤维素最常用。

6. 凝胶层析

利用分子大小不同的物质在流过凝胶固定相时的保留时间不同，大分子首先流出，小分子最后流出，可将欲测小分子化合物与大分子蛋白质分离。这时欲测小分子化合物的浓度被流动相所稀释，必要时还要进行浓缩后再用色谱分析。

7. 柱层析

用能吸附蛋白质的材料装填成小柱，使欲除蛋白质的样品流过小柱，样品中的蛋白质被柱填料吸附，欲测组分不被吸附，从小柱中流出。现已有厂家将这种小柱作成商品出售，称为预柱。这种预柱可以直接连在 HPLC 的进样装置上，含蛋白质的样品通过预柱后可直接进入 HPLC 系统分析。如分析尿中的某些代谢产物时，可将样品通过预柱，除去蛋白质，直接进入 HPLC 分析。这种预柱有各种规格，适用于各种不同的目的。

8. 高速离心

高速离心是根据物质沉降系数、质量、浮力因子等不同，应用强大的离心力使物质分离、浓缩、提纯的方法，是生物样品制备中常用的分离方法之一。由于蛋白质等生物大分子，分子量大，在高速离心时将首先沉淀在离心管底部，不同分子量的蛋白质等生物大分子沉降速度不同，也可按分子量大小沉降在离心管的不同位置，这样就可以从离心管的不同位置取出样品进行色谱分析。

在选择除蛋白质的方法时要考虑欲测小分子化合物的性质，所需除去的蛋白质的性质及色谱分析时使用何种色谱技术，最好是使用加热法、有机溶剂沉淀法、膜分离方法和柱层析法。它们不会对制备的欲测小分子化合物样品引入新的干扰化合物。盐析法将引入高浓度的盐，当这些盐对下一步色谱分析不干扰时可考虑盐析法，否则在除去了蛋白质后还要消除盐的干扰。

第三节 微透析技术

微透析 (microdialysis) 技术实质上是一种膜分离技术，是一种利用膜透析原理，微量地对细胞液进行流动性连续采样的新型采样和色谱样品制备技术。微透析技术起源于 20 世纪 70 年代，应归

功于膜透析理论的建立。目前微透析技术在用色谱分析，特别是用毛细管电泳分析生物样品时得到了广泛的推广和应用。由于微透析探针很细，可以在不破坏生物体内环境的情况下，直接插到生物活体需采样的部位进行采样，并不影响生物体的生命，所以微透析技术可以用来研究生物体在活动时体液组成的一些变化。

一、原理

微透析是一种在不破坏（或破坏很少）生物体内环境的前提下，对生物体细胞液的内源性或外源性物质进行连续取样和分析的新技术。微透析系统组成如图 5-1 所示。将由膜制成的微透析探针植于需要取样的部位，用与细胞间液非常接近的生理溶液以慢速度（ $0.5 \sim 5 \mu\text{l}/\text{min}$ ）灌注探针，由于膜内外欲测组分的浓度差而使得膜外的体内欲测组分进入膜内，并被灌注液带到体外，进入仪器，如毛细管电泳，微柱 HPLC 等等，进行分析。控制取样条件恒定，灌注液的组成和流速恒定，则微透析的回收率保持一定。

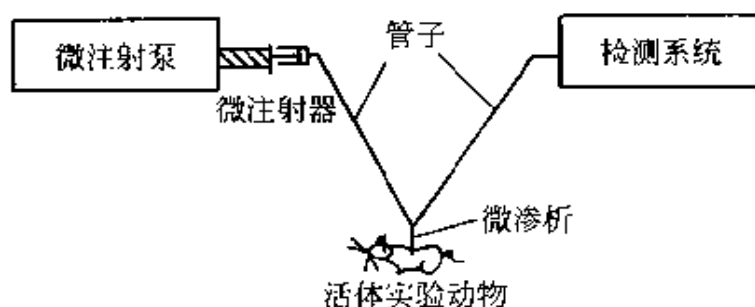


图 5-1 微透析系统^[6]

微透析系统的关键部件是微透析探针，它是由膜，导管及套管等部分组成，探针的长度一般在 $0.5 \sim 10\text{mm}$ ，膜材料常用纤维素膜、聚丙烯腈膜和聚碳酸酯膜，这些膜完全不具有化学选择性，小分子进出膜完全由膜孔大小所决定。

微透析技术除了可以为色谱分析（如毛细管电泳、HPLC 等等）进行采样和制备样品外，还可为其他分析方法，如生物传感器法、免疫化学分析法、化学发光法、流动注射法采样和制备样品。

微透析技术可与毛细管电泳、微柱 HPLC 等仪器进行联机分析。

二、回收率校正

微透析技术在定量分析中最重要的是确定透析探针的回收率，这也是利用微透析技术进行定量分析的理论基础。

微透析回收率 (recovery rate) 被定义为：流出灌注液中欲测组分的浓度 (c_d) 与探针膜外细胞间液中欲测组分的浓度 (c_o) 之比：

$$R = \frac{c_d}{c_o} \times 100\%$$

知道了透析探针的回收率，根据测定的 c_d 就可以计算 c_o 了。

从膜透析理论分析，透析探针的回收率与膜的长度、膜的几何形状、灌注液流速、欲测组分的性质及取样时的温度有关。透析的过程实质上是一个浓度扩散过程，当透析探针刚刚植入体内细胞间液中时，欲测组分对膜内外而言，是一非平衡状态。由于欲测组分不断透过膜，由膜外进入膜内，使得 c_d 在不断增加。当 c_d 增加到某一值时，即透析探针植入一定时间后，透析过程达到平衡， c_d 也不再继续增加，达到一恒定值。这时透析探针的回收率保持一常数。

早期透析探针的回收率校正是体外 (in vitro) 校正法，目前已很少使用。下面将对目前常用的几种体内校正回收率的方法加以介绍。

(1) 内标法 (internal standard) 在灌注液中加入已知浓度且性质与欲测组分相似的另一物质作内标，测其渗出 (即内标由膜内透析到膜外) 率作为欲测组分的回收率。这种方法要求内标物不仅在扩散性质上与欲测组分一致，而且还要在体内代谢过程也尽可能一致。

(2) 低灌注流速法 (low perfusion rate) 是将灌注液流速控制在 $\leq 50 \text{ nl/min}$ 水平，使得膜内外达到一种浓度平衡，此时回收率可达 90% 以上甚至 100%，这样就可以计算实验时的回收率。

(3) 外推法 (extrapoiation) 是以灌注液流速为横坐标，以不同流速稳态下所对应的流出灌注液中被测物浓度的实验值为纵坐标，将得到的曲线外推至横坐标为零时所对应的浓度即是膜内外达

到浓度平衡时体内欲测组分浓度，以此计算回收率。

(4) 无净流出量变化点 (point of no net flux) 无净流出量变化点即零交换点 (zero flux)，是将灌注液流速控制恒定，分别测定不同浓度灌注液达到稳态后流出液中欲测物质的浓度，以灌注液浓度为横坐标，灌注液流出与流入的浓度变化为纵坐标，得一直线，纵坐标为零时（即无浓度变化）所对应的浓度就是体内欲测组分的浓度，直线斜率即为透析探针的回收率。该法是目前应用较多、准确、简单的方法。

(5) 渗出率法 (delivery test) 也叫透出率法，是基于体外实验中发现的回收率与渗出率相同这一现象。用已知欲测组分浓度的灌注液灌注探针，测定稳定后流出灌注液中欲测组分浓度，流入与流出浓度差与流入浓度之比就是探针的渗出率。若实验前后渗出率没有变化，则渗出率就可作为回收率。是一种最简单的使用方法。

三、微透析技术的应用、发展与展望

微透析技术主要应用于生物活体取样。各种实验动物都有实验，有关人体的实验也有报道。透析探针埋植部位有脑神经核团、皮肤、血液、肝脏、胆、肾、心脏、肌肉、关节和肿瘤等等。

微透析技术最早应用于神经学研究，许多实验是在实验动物处于自由活动状态下，用微透析技术对神经递质的分泌、代谢和神经药物动力学进行研究。我国学者陈义用微透析技术与毛细管电泳-激光诱导荧光检测技术相结合，研究了鼠脑纹状体暂时性脑缺血时神经递质类氨基酸和谷胱甘肽的变化，取得满意的结果^[2]。

微透析技术最早，且最多地应用是在药物动力学的研究中，利用它的取样连续性及分析的瞬时性，可以满意地提供活体内药物浓度的分布及动态变化，以及药物在活体内的代谢情况。

总之，微透析技术是一种新型的取样和制样方法，它可以连续活体取样，多部分多组分取样，且取出样品不含大分子杂质，可直接用于色谱分析。目前该技术仍存在许多不足之处，如探针回收率变化不好控制，取样部位的固定及重现难度较大，对于蛋白质结合的物质及细胞内物质无法取样，需高灵敏度的分析方法等等。但它

与传统的生物样品取样和制样有截然不同的构思，已经越来越引起生物分析工作者的注意，显示良好的发展前景。

第四节 生物样品制备技术的应用

生物样品由于其组成十分复杂，既有分子量高达数百万的大分子，也有分子量小到几十的小分子，其中的一些化合物还涉及到构型和构象，以及生物活性等问题，所以在制备色谱分析的生物样品时，首先要搞清楚：分析的目的是什么，欲测的组分有哪些，有哪些干扰组分必须除去等等，然后再制定样品制备的路线和方法。生物样品的制备常常需要多种方法综合使用，样品制备的时间往往也较长。下面介绍两个生物样品制备的实例，一个是有关组织器官的，另一个是有关体液的。

一、胸腺肽的样品制备^[7]

笔者在研究胎儿的胸腺肽和小牛的胸腺肽的组成以及生物活性有什么差别时，要用薄层色谱、凝胶电泳和毛细管电泳等方法来分析胎儿胸腺肽和小牛胸腺肽的组成，为此要从胎儿和小牛的胸腺制备供薄层色谱、凝胶电泳和毛细管电泳分析的样品。我们根据有关文献对胸腺肽的性质及制备方法的报道，制定了胎儿和小牛胸腺肽样品的制备方案。现将胸腺肽样品制备方法介绍如下（流程见图 5-2）：

① 将冷冻保存的胎儿和小牛胸腺用生理盐水洗去血水，用干的无菌滤纸（或脱脂棉）吸去多余的水分，称量。

② 按一份重胸腺加入三份重的生理盐水，用匀浆机匀浆，转速由缓慢调至最高转速（20000r/min），保持 2min 后降低转速，最后停止。匀浆液放置在 -25°C 的冰柜冷冻过夜。

③ 匀浆液化冻后用高速离心机离心，取上清液在水浴上加热，加热后速冷，冷冻过夜。

④ 将冷冻液取出化冻，高速离心机离心，取上清液加入 10 倍体积的、 -25°C 的丙酮，使其沉淀。将此沉淀放在冰柜内冷冻过夜。

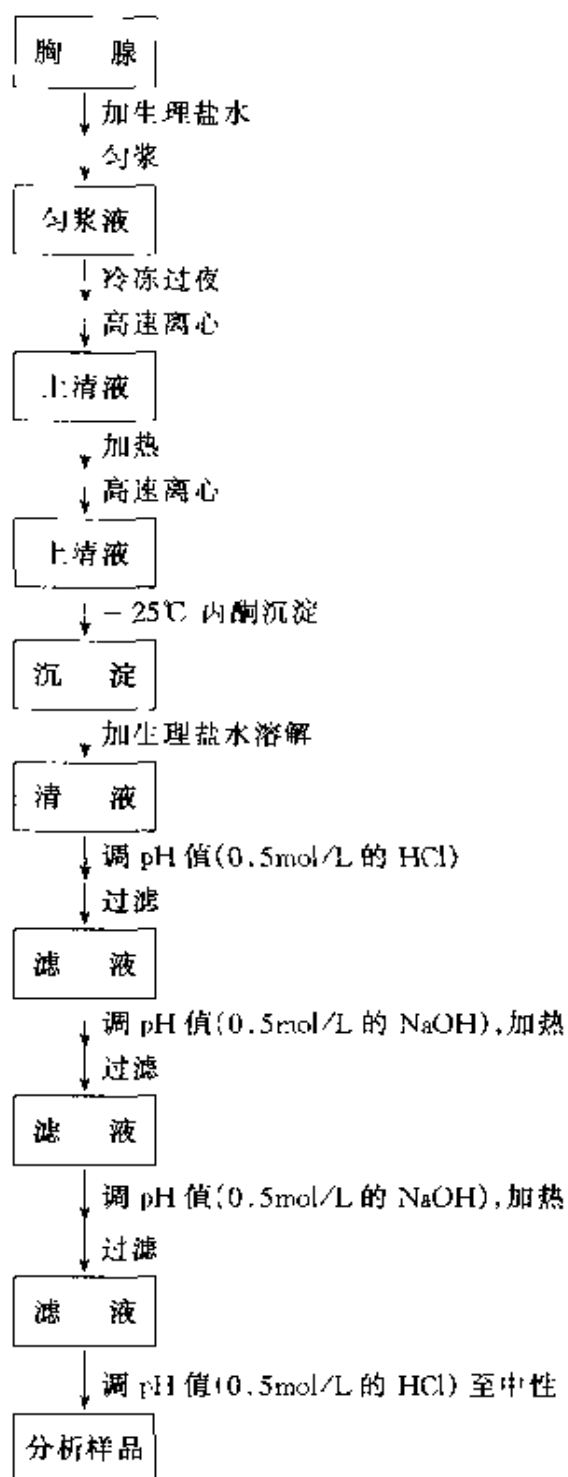


图 5-2 胸腺肽样品制备流程

⑤ 用倾斜法倒去沉淀上的清液，用少许 -25℃ 丙酮洗涤沉淀两次，用冷风吹干沉淀。

⑥ 按每克胸腺加 5ml 生理盐水使沉淀溶解。用 0.5mol/L 的

HCl 调 pH 值，用滤纸过滤，除去沉淀。

⑦ 将滤液用 0.5mol/L 的 NaOH 调 pH 值，调好 pH 值后在水浴上加热，加热后用水速冷，放冰柜内冷冻过夜。

⑧ 将上述冷冻液化冻后用滤纸过滤，滤液用 0.5mol/L 的 NaOH 调 pH 值（不同于上一步的 pH 值），调好 pH 值后在水浴上加热，加热后用水速冷，放冰柜内冷冻过夜。

⑨ 将上述冷冻液化冻后用滤纸过滤，滤液用 0.5mol/L 的 HCl 调 pH 值至 7.2~7.4，此溶液可供分析使用。如不立即分析，需放冰柜内保存。

按上述方法制备的色谱分析用样品中，分子量大于 2 万的化合物都已除去，样品中含有具有生物活性的胸腺肽，可供色谱分析。

二、HPLC 测定血清和尿中厚朴酚与和厚朴酚时样品的制备^[8]

厚朴酚 (magnolol) 与和厚朴酚 (honokiol) 是木兰科植物厚朴干皮、根皮及枝皮的主要成分，主要有抗菌、抑制胃溃疡和防止应激性胃功能障碍、抑制血小板聚集、抑制中枢神经系统和降血压等作用，为此要测定血清和尿中的厚朴酚及和厚朴酚。从血清和尿

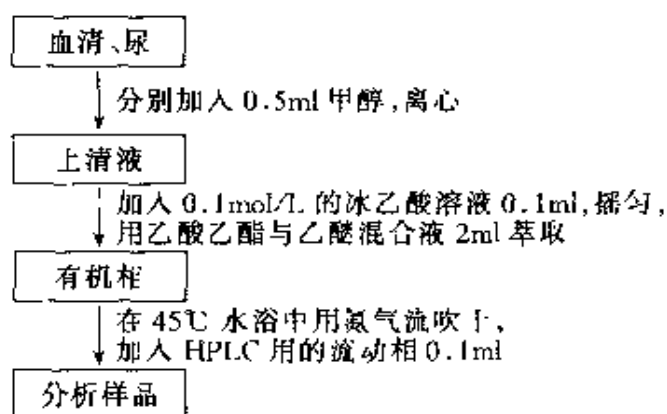


图 5-3 从血清和尿中制备供 HPLC 分析
厚朴酚及和厚朴酚的样品流程

中制备供 HPLC 分析的厚朴酚及和厚朴酚样品的方法如下（流程见图 5-3）：

① 取 0.5ml 血清、1ml 尿，分别加入 0.5ml 甲醇，沉淀蛋白质，离心；

② 精确量取上清液 0.5ml, 加入 0.1mol/L 的冰乙酸溶液 0.1ml, 摇匀;

③ 用乙酸乙酯与乙醚 (体积比为 1:1) 混合液 2ml 萃取, 离心后取有机相 1ml 置于尖底试管中;

④ 在 45℃ 水浴中用氮气流吹干, 加入 HPLC 用的流动相 0.1ml, 以备 HPLC 分析使用。样品制备好后, 应立即分析。

参 考 文 献

- 1 Frederick M, Ausubel et al., Short Protocols in Molecular Biology, 3rd ed. John Wiley and Sons, Inc., 1995
- 2 Turner P C. et al. Instant Notes in Molecular Biology. BIOS Scientific Publishers Limited, 1997
- 3 David Greenwood et al. Medical Microbiology. 1st Edition. Pearson Professional Limited, 1997
- 4 林炳承主编. 高效液相色谱在生命科学中的应用. 济南: 山东科学技术出版社, 1996
- 5 孔毓庆主编. 现代色谱法及其在医药中的应用. 北京: 人民卫生出版社, 1998
- 6 李岗, 曹瑛, 何锡文. 分析测试学报, 1998, 17(4): 80
- 7 江正范等. 中国化学会第一届全国生物分析化学学术会议文集. 江西. 1992, 271
- 8 袁成, 杜昆, 朱丽清等. 色谱. 2000, 18(3): 229

第六章 样品处理技术应用实例

色谱样品的预处理方法及其技术在痕量和多组分复杂的物质测定过程中是一个必须解决的问题。对样品进行预处理的目的是使样品更适合色谱分析，从而提高气相色谱和液相色谱的分析性能，具体表现在如下几点：①改善欲测定物质的色谱特性；②提高欲测定物质的测定灵敏度；③从复杂基体中分离出欲测定物质。

在色谱分析中，从复杂的样品基体中分离和浓缩欲测定物质是一项难度大的样品预处理技术。虽然现在的毛细管柱有非常高的分离效率，色谱分离过程加快并可采用检测灵敏度高的选择性检测器，但是，样品中欲测物质的某些性质，诸如具有高沸点、具有强极性和不稳定性、在样品中含量非常低以及基体的干扰，将使得直接测定肯定会引起色谱分析性能下降或者不能测定。因此，在许多实际应用中，需要将欲测定物质预先从样品基体中分离和浓缩出来。这种分离和浓缩方法可能有的简单，诸如：过滤、吸收或吸附等；有的就比较复杂，特别是痕量的多组分欲测定物质需要多步骤的分离和浓缩才行。

在气相色谱和液相色谱分析中，许多样品前处理技术可直接用于消除样品中的基体干扰，达到欲测定物质与基体的分离和浓缩目的。这些技术包括气体萃取、吸附-热解吸、液-液萃取、固相萃取、固相微萃取、蒸汽蒸馏、膜分离技术、索氏抽提和微波溶剂萃取等等。在选择这些技术用于实际样品处理时，主要考虑以下两点：一是欲测定物质在样品中的浓度水平（与干扰物质相比较）；二是欲测定物质与基体物质之间在物理化学性质方面的差异，诸如：挥发性、热稳定性、反应活性和极性等。

通常，样品预处理过程既是样品的分离步骤，又是样品的浓缩过程。在痕量分析中，样品分析全过程的选择性和灵敏度主要由样品预处理步骤和色谱分离检测步骤决定，如果样品预处理方面做的工作不多就需要使用分离好的分析柱和选择性高的检测器。反之，如果样品预处理较为成功，那么即使是选择性和灵敏度不高的检测器同样会得到很好的色谱分析结果。

色谱分析中样品预处理步骤是一个非常耗时，烦琐和容易引入误差的过程。以前人们认为，样品预处理步骤相对于色谱仪器的分析检测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还普遍存在。由于这种样品处理状况在分析时间、测定精度和长时间的操作等效率较低，这已经掀起许多分析研究人员和仪器生产厂家对此领域中样品预处理方法研究的高潮。今天，人们更注重使用自动样品处理技术或者在线样品处理技术来代替人工的离线的样品处理技术。

目前，色谱预处理技术有三种运行方式，离线、在线和自动化。每一种方式都有它自身的优点和缺点。如果对样品只需一次性分析，离线样品处理方法是最佳选择。如果需要对类似的样品进行频繁的测定或者有大量类似样品需要测定，那么建立自动处理系统是非常有意义的。自动处理方式能增加样品处理量，提高分析测定效率和减少分析费用，改善分析的重现性和分析数据质量。（半）自动的在线样品处理方式可将全部的欲测定物质导入色谱分离柱和检测系统，这样可减少样品损失、提高分析的灵敏度和重现性。与人们的认识相反，自动的在线处理方式虽然具有很多优点，但是它需要训练有素的操作人员，并对自动系统具有很强的维护能力和及时排除故障的能力。

本章选择了与本书论述的色谱预处理技术相关的某些样品的分析测定实例，目的是使读者对色谱预处理方法和技术的应用有进一步的了解和认识。为了节省篇幅和避免重复，根据所涉及的样品特点对样品预处理过程和分析测定条件只做简要的叙述。

第一节 气体样品中挥发性有机物测定

一、室内空气中臭味物质的测定

环境空气中挥发性有机污染物的样品前处理方法很多，常用的方法是使用充填多孔聚合材料的吸附管吸附捕集气体中的挥发性有机污染物。吸附管内充填的多孔材料有 Tenax、Carbotrap、Porapak、Chromosorb 等。果核活性炭对挥发性有机物的吸附性能很好，有较高的样品回收率而且价格便宜，但是，相对湿度的变化对活性炭的吸附效率影响较大，极性化合物在活性炭上解吸也比较困难，通常使用有机溶剂解吸才能获得较好的回收率。多孔聚合材料具有较好的惰性和疏水性，有较大的比表面积，通常使用加热解吸的方法即可将被吸附的挥发性有机物全部地解吸出来，可获得更好的色谱测定灵敏度。Tenax 具有高的热稳定性（350~400℃）和疏水性，在吸附技术中是一种最常用的吸附管充填材料。

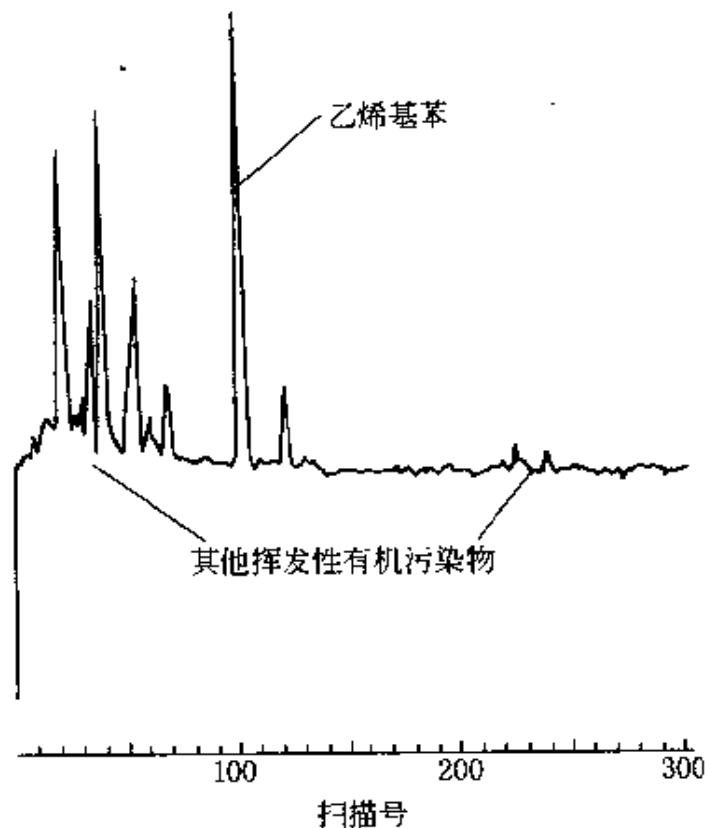


图 6-1 室内空气中有机污染物经微捕集-热解吸后的 GC-MS 测定结果

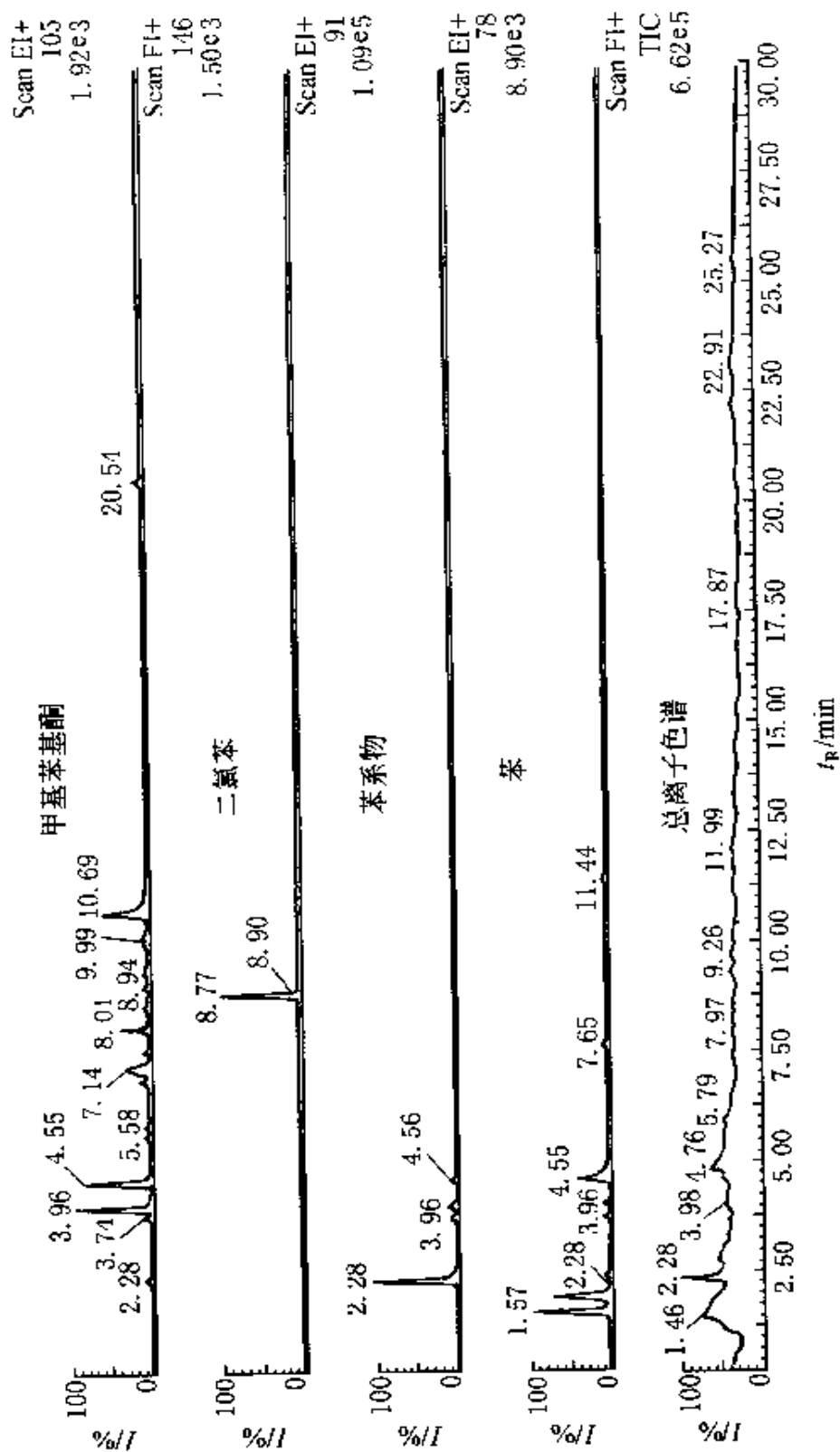


图 6-2 商场室内空气(300ml)样品 GC-MS 测定的总离子色谱和特征离子色谱

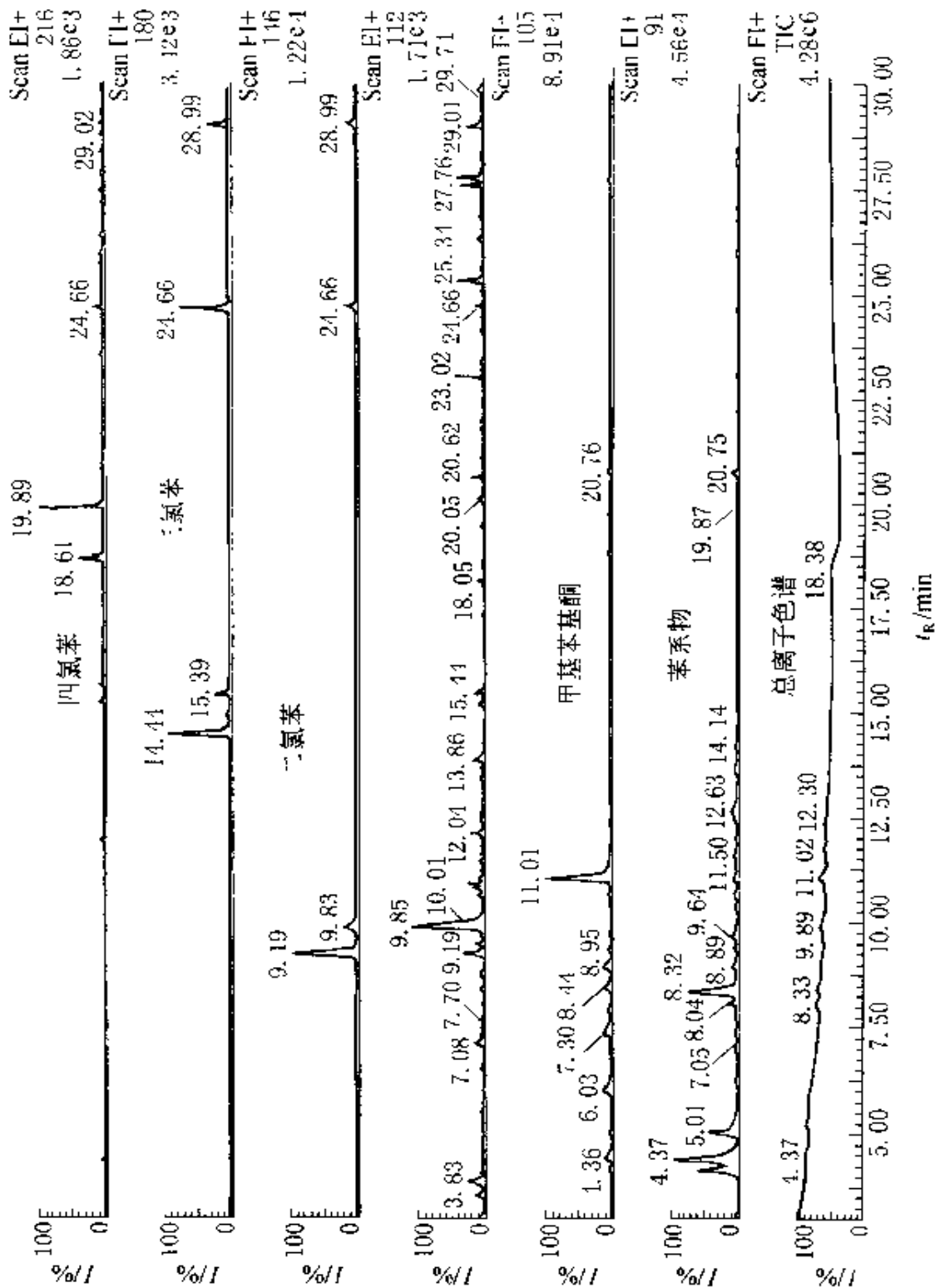


图 6-3 内墙涂料(50mg)经动态顶空/GC-MS测定的总离子色谱和特征离子色谱

图 6-1 是某公寓的室内环境空气样品中挥发性污染物测定结果。采用 Tenax TA 吸附管在室内 (25℃) 以 30ml/min 流量采集空气样品 200ml 后, 在实验室通过热解吸 (210℃) 直接由 GC-MS 测定的结果。其中的乙烯基苯具有较强的臭味。

二、装修后室内空气样品中有机污染物的测定

在室内装修材料中含有许多种挥发性有机物, 如果装修过程中处理不当, 就会给装修后的室内环境造成长期的空气污染。某商场经装修后室内一直存在着令人不愉快的气味, 致使顾客减少, 营业额下降。经吸附管采样, 热解吸后由 GC-MS 测定结果表明: 室内内墙装修使用的防腐涂料中含有多种含氯的芳烃化合物、苯及其烷基取代苯。图 6-2 是在商场内使用 Tenax TA 吸附管 (25℃) 以 30ml/min 流量采集空气样品 300ml 后, 在实验室通过热解吸 (240℃) 直接由 GC-MS 测定的结果。图 6-3 是应用动态顶空方法处理 50mg 商场的内墙涂料, 经 GC-MS 测定的结果。动态顶空操作条件如下: 吹扫气体: 氮气, 5ml/min; 吹扫温度和时间: 25℃ 和 30min; 捕集管材料: Tenax TA/30mg; 热解吸温度和时间: 240℃ 和 3min。

第二节 水中挥发性有机物的测定

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

吹扫/捕集 (动态顶空) 法应用非常广泛。例如, 美国环保局发布的对饮用水中 (EPA 方法 502.2) 和废水 (EPA 方法 624) 中挥发性有机物的测定和对废水中 (EPA 方法 601, 602)、土壤中和有毒物 (EPA 方法 8010, 8020) 中的易挥发性卤代烃和芳香烃的测定都使用动态顶空法处理样品。某些食品中香味物质的测定也经常使用动态顶空法处理样品。

图 6-4 是一种商品的吹扫/捕集装置的结构简图^[1], 可方便地与气相色谱仪器直接联用, 使用 FID 和 ECD 两种检测器可测定水样品中 71 种挥发性有机物。图 6-5 是此装置与气相色谱联机在 ECD 和 FID 上得到的色谱图。表 6-1 是对 71 种挥发性有机物测定

结果的评价^[1]。

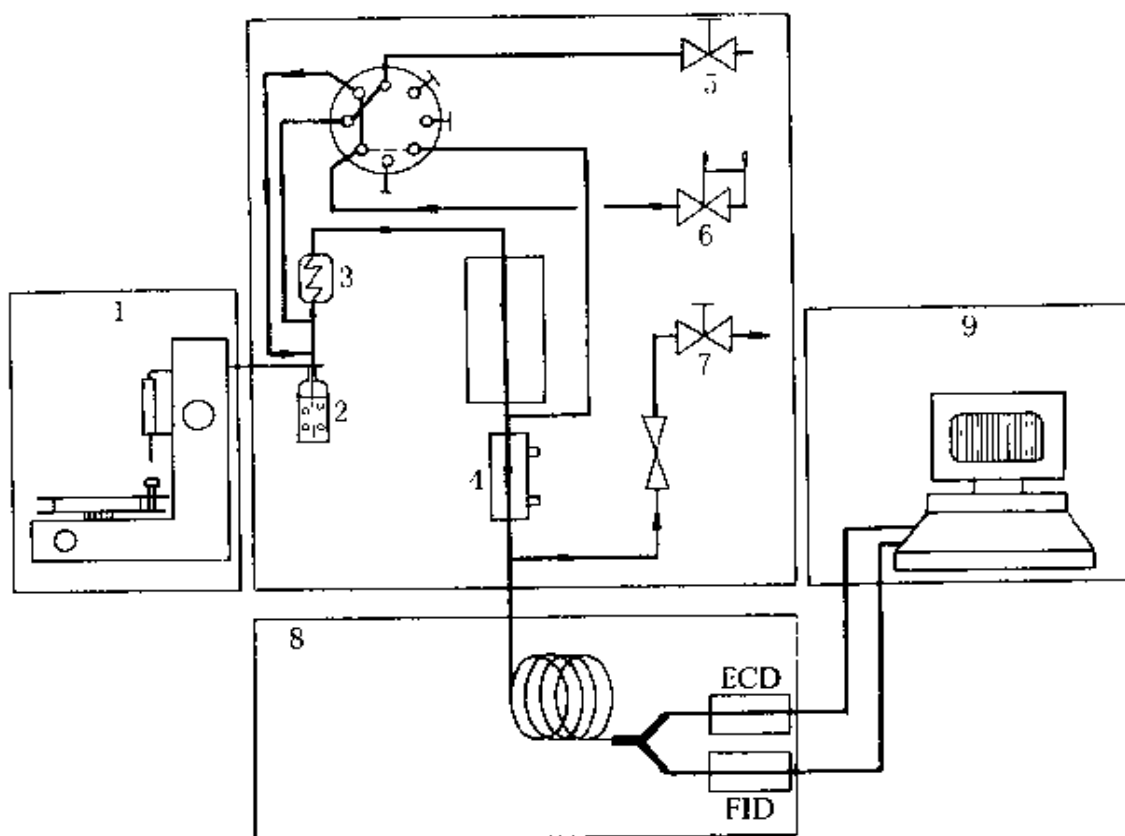


图 6-4 吹扫/捕集系统与气相色谱仪器联机结构简图

1—进样器；2—吹扫瓶；3—冷凝器；4—阱；5—反吹阀；

6—载气阀；7—放空阀；8—气相色谱仪；9—计算机

测定结果表明，吹扫/捕集技术与气相色谱联用是测定水样品中挥发性有机物的有效工具，可测定水样品中 $(0.001 \sim 1) \text{ ng/g}$ 浓度水平的挥发性有机物。

二、水样中农药的测定

固相萃取避免或减少了液-液萃取的缺点。如果采用自动方法可减少所需的时间，它可以处理小体积样品 $(50 \sim 100 \mu\text{l})$ ，只需要小体积的溶剂且不必提纯（如液-液萃取），避免了乳浊液的形成。目前，SPE 已经成为一种优秀的样品制备技术，已经被应用于许多种类的样品中各类化合物的分析。SPE 适用与大样品量的采集和测定多水样品中有机污染物的测定。SPE 也被应用于生化、制药分析和食品、饮料分析方面。

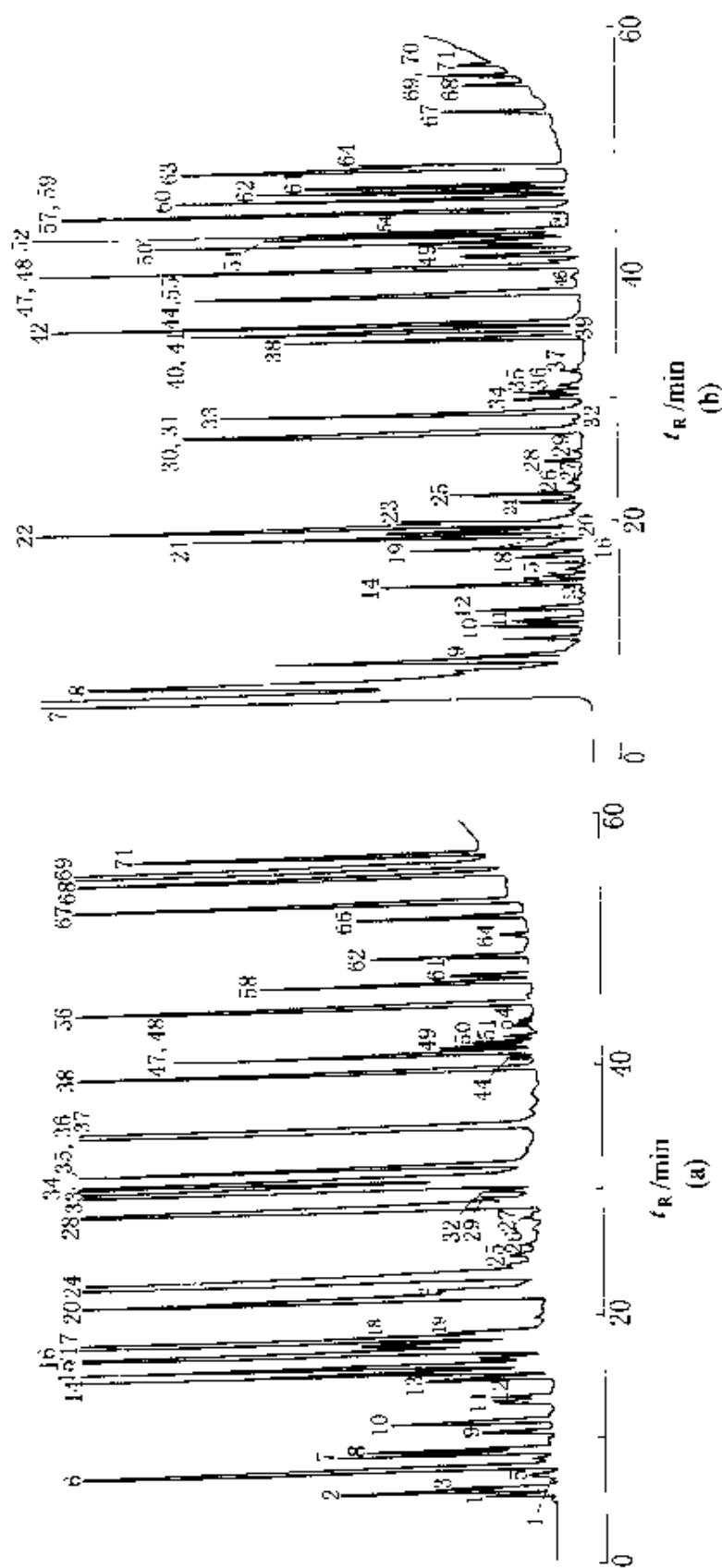


图 6-5 吹扫/捕集-GC/ECD-FID 测定挥发性有机污染物色谱图

10ml 1.0 $\mu\text{g/L}$ 样品水, 150ml 氮气流吹扫, CP-Sil-8CB,

- 120 $^{\circ}\text{C}$ 冷阱 进样口温度: 150 $^{\circ}\text{C}$, 进样 2min

GC 程序升温: 40 $^{\circ}\text{C}$ 10min, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温, 加热至 100 $^{\circ}\text{C}$,

在 100 $^{\circ}\text{C}$ 维持 5min, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 190 $^{\circ}\text{C}$,

再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 250 $^{\circ}\text{C}$

(a) ECD 检测器; (b) FID 检测器

表 6-1 吹扫/捕集-GC/ECD-FID 系统测定水中
挥发性有机物的回收率^①

序 号	化 合 物	P/1-GC/ECD			P/1 GC/FID		
		0.1 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	1.0 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	10 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	0.1 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	1.0 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	10 μ g/L 回收率/% (RSD/%)
1	二氯氟甲烷	107(2.4)	142(5.5)	89(6.5)			
2	氯甲烷	89(4.2)	89(15.9)	N			
3	氯乙烯	97(11.8)	98(8.1)	98(8.3)			
4	溴甲烷	N	N	N			
5	氯乙烷	100(27.2)	102(15.5)	100(6.0)			
6	三氯氟甲烷	100(2.4)	100(5.2)	101(8.0)			
7	新己烷				109(31.4)	100(7.4)	104(5.6)
8	1,1-二氯乙烷	100(9.6)	100(2.7)	100(1.3)	101(10.4)	100(3.8)	98(1.6)
9	二氯甲烷	100(2.1)	100(3.8)	100(7.2)	107(6.0)	100(14.9)	101(9.4)
10	反-1,2-二氯乙烯	100(3.5)	100(2.0)	100(1.8)	109(8.5)	100(8.4)	100(3.3)
11	1,1-二氯乙烷	100(3.4)	100(5.7)	100(3.2)	100(2.3)	100(6.1)	100(2.7)
12	2-氯-1,3-丁二烯	N	105(27.3)	97(2.4)	N	100(3.0)	99(7.3)
13	2,2-二氯丙烷	101(8.6)	99(5.0)	100(5.7)	106(12.0)	101(10.3)	101(9.5)
14	顺-1,2-二氯乙烯	99(9.6)	100(2.2)	100(3.7)	100(6.7)	100(3.9)	100(2.6)
15	氯仿	100(1.8)	100(2.2)	100(1.0)	N	100(8.1)	93(8.4)
16	溴氯甲烷	100(1.4)	100(4.1)	100(5.2)	100(6.9)	100(16.0)	102(4.9)
17	1,1,1-三氯乙烷	100(1.1)	100(1.0)	100(1.8)	100(2.4)	100(5.6)	100(3.2)
18	三氯乙烯	101(8.4)	100(10.0)	102(3.9)	106(27.5)	90(51.3)	104(5.6)
19	1,1-二氯丙烯	100(3.0)	100(5.6)	100(6.9)	102(4.6)	98(7.5)	120(9.0)
20	四氯化碳	100(1.60)	100(1.4)	100(2.6)	N	97(12.9)	100(3.9)
21	1,2-二氯乙烷	100(3.9)	100(3.7)	100(3.1)	116(36.5)	104(4.0)	104(24.3)
22	苯				99(3.40)	100(6.9)	100(7.1)
23	庚烷				100(6.3)	105(6.4)	105(39.6)
24	二溴氯甲烷	100(3.0)	100(5.6)	76(4.8)	98(6.9)	100(8.2)	100(6.5)
25	1,2-二氯丙烷	100(6.3)	100(4.3)	100(1.6)	100(3.3)	100(8.3)	100(5.6)
26	溴二氯甲烷	101(9.4)	100(7.2)	100(3.5)	N	101(6.7)	101(13.4)
27	二溴甲烷	101(6.6)	110(4.5)	100(3.7)	N	101(10.9)	100(6.3)
28	2-氯乙基乙烯基醚	101(9.40)	101(10.4)	100(4.8)	90(10.4)	139(9.5)	100(3.2)

续表

序 号	化 合 物	P/T GC/ECD			P/T-GC/FID		
		0.1 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	1.0 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	10 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	0.1 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	1.0 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	10 μ g/L 回收率/% (RSD/%)
29	顺-1,3-二氯丙烯	N	101(10.3)	158(3.3)	N	98(42.4)	N
30	甲苯				121(11.8)	151(0.8)	101(9.9)
31	辛烷				101(10.0)	121(26.3)	121(47.6)
32	反-1,3-二氯丙烯	N	104(21.7)	98(3.7)	N	N	N
33	1,1,2-三氯乙烷	101(3.4)	100(4.0)	100(1.5)	100(2.5)	129(9.9)	129(32.7)
34	1,3-二氯丙烷	101(8.6)	100(4.1)	96(4.6)	100(6.1)	100(4.0)	100(8.4)
35	四氯乙烯	100(1.1)	100(1.6)	100(6.8)	100(4.1)	100(2.7)	100(4.7)
36	1,2-二溴乙烷	100(4.8)	100(1.2)	100(1.2)	N	10.(6.6)	100(10.2)
37	氯苯	100(1.7)	100(0.9)	100(1.7)	100(1.3)	100(1.9)	100(2.9)
38	1,1,1,2-四氯乙烷	100(1.7)	100(0.9)	100(1.7)	100(2.7)	100(2.10)	100(2.0)
39	乙苯				100(2.1)	101(2.70)	101(12.8)
40	间二甲苯				100(3.5)	100(4.3)	100(2.70)
41	对二甲苯				100(1.3)	100(2.9)	100(3.9)
42	邻二甲苯				100(2.7)	99(2.1)	100(1.4)
43	乙烯基苯				100(5.8)	140(3.9)	100(5.30)
44	溴仿	100(2.50)	100(3.9)	100(2.6)	N	10.(4.30)	128(25.7)
45	4-异丙基甲苯				99(4.6)	100(2.3)	100(9.1)
46	异丙基苯				99(2.3)	100(2.9)	107(23.0)
47	1,4-二氯丁烷	DL	99(3.4)	100(4.3)	102(4.6)	100(2.3)	100(9.1)
48	1,1,2,2-四氯乙烷	100(1.60)	100(1.7)	100(2.6)	116(25.4)	103(17.4)	100(6.0)
49	4-溴氟苯	100(1.3)	100(2.5)	100(1.4)	98(2.3)	100(2.3)	101(3.5)
50	1,2,3-三氯丙烷	100(1.6)	100(1.5)	100(1.8)	N	100(0.9)	102(3.3)
51	溴苯	100(1.7)	100(1.7)	100(2.6)	101(1.60)	100(3.2)	100(1.9)
52	丙基苯				100(3.8)	99(3.3)	98(4.3)
53	癸烷				N	84(87.9)	78(76.1)
54	2-氯甲苯	N	100(4.9)	102(14.8)	100(2.8)	100(2.8)	100(1.8)
55	1,3,5-三乙基苯				101(11.3)	100(6.4)	100(5.9)
56	4-氯甲苯	N	101(3.2)	102(14.2)	100(1.4)	100(1.9)	100(2.0)
57	叔丁基苯				100(3.7)	100(7.4)	99(9.7)

续表

序号	化合物	P/T GC/ECD			P/T-GC/FID		
		0.1 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	1.0 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	10 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	0.1 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	1.0 μ g/L 回收率/% (RSD/%)	10 μ g/L 回收率/% (RSD/%)
58	五氯乙烷	85(11.2)	85(9.4)	87(8.8)	N	N	N
59	1,2,4-三乙基苯				100(2.6)	100(2.8)	100(2.1)
60	仲丁基苯				100(5.6)	100(7.7)	101(9.7)
61	1,3-二氯苯	100(1.0)	100(1.3)	100(0.7)	100(1.3)	100(1.5)	100(1.5)
62	1,4-二氯苯	100(0.9)	100(1.3)	100(0.9)	100(1.6)	100(1.1)	100(1.7)
63	丁基苯				100(4.7)	100(6.4)	108(28.3)
64	1,2-二氯苯	100(1.0)	100(0.7)	100(0.8)	100(3.8)	100(4.4)	100(2.8)
65	双-2-氯异丙基醚	N	N	100(3.3)	N	N	N
66	1,2-二溴-3-氯丙烷	100(1.3)	100(2.70)	100(1.1)	N	101(4.8)	N
67	1,3,5-三氯苯	101(1.5)	100(3.2)	100(3.3)	101(7.0)	101(5.1)	100(2.5)
68	1,2,4-三氯苯	100(0.8)	100(2.4)	100(1.5)	100(10.0)	100(3.8)	100(1.5)
69	六氟1,3-烯	100(2.1)	100(3.6)	100(1.8)	101(15.0)	100(5.1)	100(2.8)
70	萘				101(15.0)	100(5.1)	100(2.8)
71	1,2,3-三氯苯	101(8.5)	100(5.5)	100(4.9)	103(7.0)	101(8.9)	100(5.3)

① “N”表示未检出；“DL”表示检出限；空白表示无响应。

使用固相萃取分离和浓缩饮用水中不挥发性农药与液-液萃取方法相比，不但具有操作简单和省时，而且可获得较高的回收率和很好的重现性。图6-6是应用固相萃取-HPLC/UV方法测定饮用水中15种不挥发性农药的色谱图^[2]。操作体积如下：石墨碳固相萃取管(3ml/0.25mg)，使用6ml二卤甲烷：甲醇(体积比=80:20)混合液和10ml的2%乙酸水溶液连续地通过萃取管，保持萃取管内填料充分湿润。将100~1000ml含有农药的水样品以5ml/min流量通过萃取管。然后使用真空泵抽滤干燥1min。再使用0.8~1.0ml甲醇洗脱萃取管和3.5ml的二卤甲烷：甲醇(体积比=80:20)混合液洗脱萃取管2次。在室温水浴条件下，使用氮气慢慢吹干流出物到400~500 μ l。为了获得较好的回收率，使用甲醇冲洗容

器内壁，再吹干至 $400 \sim 500 \mu\text{l}$ 。最后使用甲醇准确定容到 1ml 体积，抽取 $20 \mu\text{l}$ 样品到 HPLC 进行分析测定。

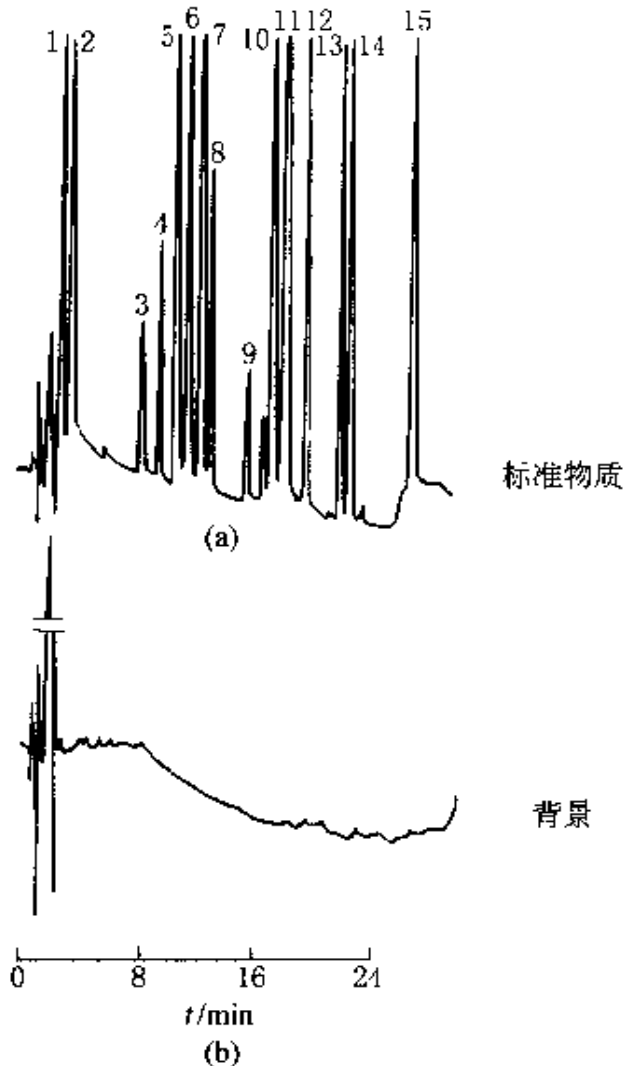


图 6-6 固相萃取-HPLC/UV 方法测定饮用水中农药的色谱图^[2]

色谱峰：1—草氨酰；2—灭多威；3—N-萘基硫脲；4—涕灭威；5—西玛三嗪（2-卤-4, 6-双（乙氨基）-5-三氮）；6—Monuron；7—氰基吡嗪；8—噻草酮；9—克百威；10—Diuron；11—Carbaryl 伏草隆；12—Diuron；13—N-氨基甲酸异丙酯；14—Propachlor；15—Linuron

柱子：LC-18-DB, $25\text{cm} \times 4.6\text{mm}$ (填料颗粒为 $5 \mu\text{m}$)

(同时使用 LC-18-DB 保护柱)

流动相：A. 水；乙腈 (体积比 = 90:10) B. 乙腈 20% B (5min), 然后到 70% B 约 30min

流速： $1.5\text{ml}/\text{min}$

检查器：紫外, 220nm

进样体积： $20 \mu\text{l}$ 萃取液

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)

多环芳烃 (PAHs) 是指两个以上苯环以稠环形式相连的一类有机物, 也是环境中存在很广的一类有机污染物。像石油、煤炭等化石燃料和木材、烟草等有机物在不完全燃烧过程中就会产生多环芳烃。由于多环芳烃不易降解并且具有较强的致癌性或者致诱变性, 对人类威胁很大。所以, 在城市环境中多环芳烃的存在及其浓度水平、迁移转化及其对人类健康的影响一直成为比较热点的研究领域。

城市环境空气中多环芳烃的分离和浓缩多采用滤膜或者 PUF 的采样方法和连续液-液萃取方法, 包括 K-D 浓缩步骤。样品处理步骤如图 6-7 所示。图 6-8 和图 6-9 分别是经索氏萃取/K-D 浓缩-GC/FID 分析方法测定 PAHs 的最后的检出限和回收率的结果。

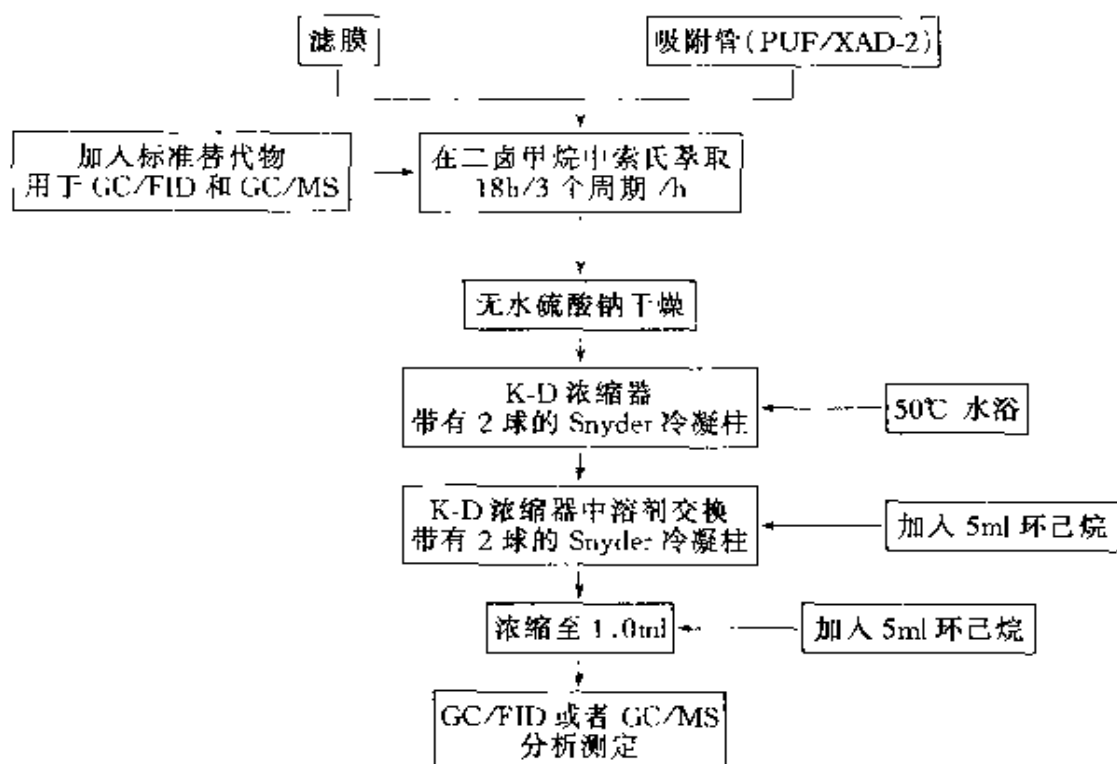


图 6-7 多环芳烃样品清洗、浓缩、分离和分析处理程序

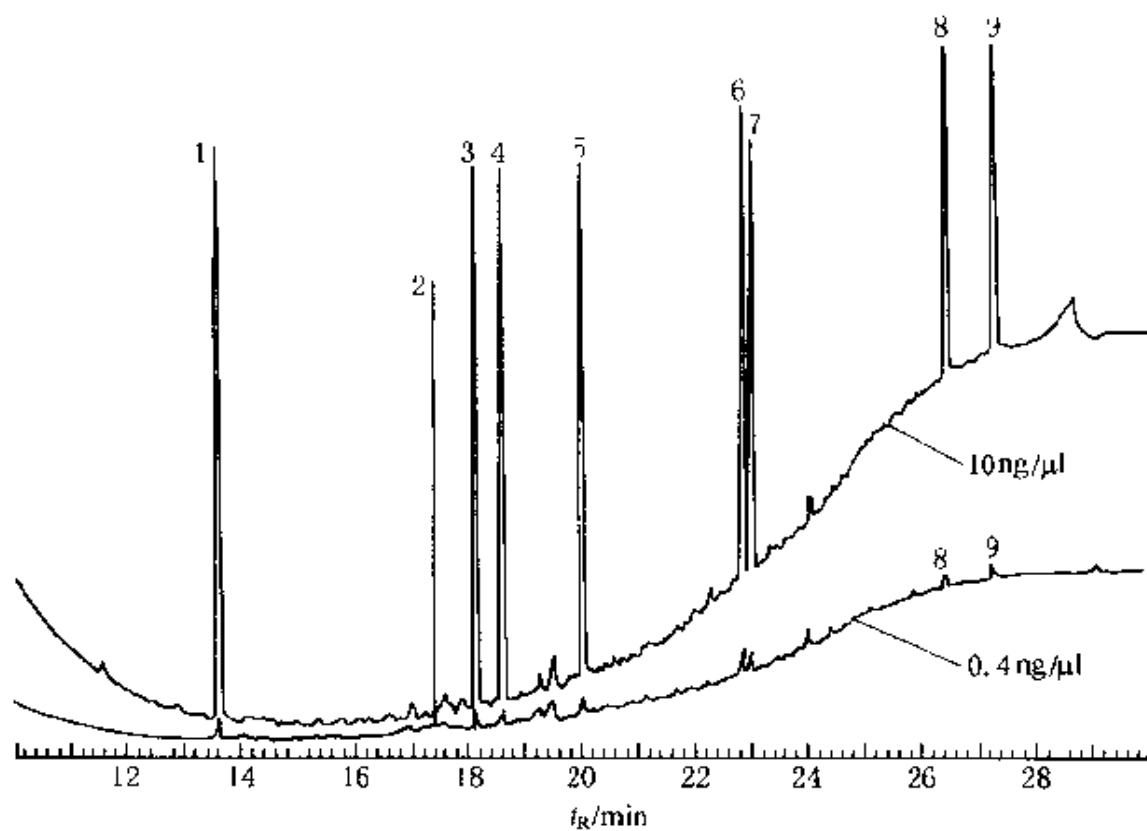
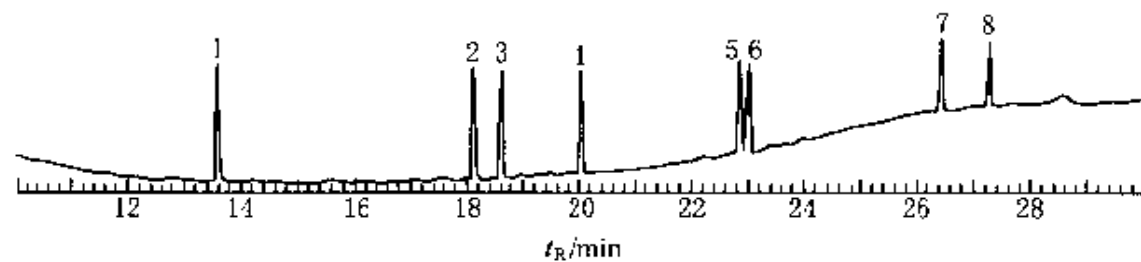


图 6-8 PAHs 的最后的检出限

1—萘；2—芴烯；3，4—芴；5—芴；6—菲；7—蒽；8—荧蒽；9—比

PAHs 标准 (10 ng)



索氏萃取和K-D浓缩后 (10 ng)

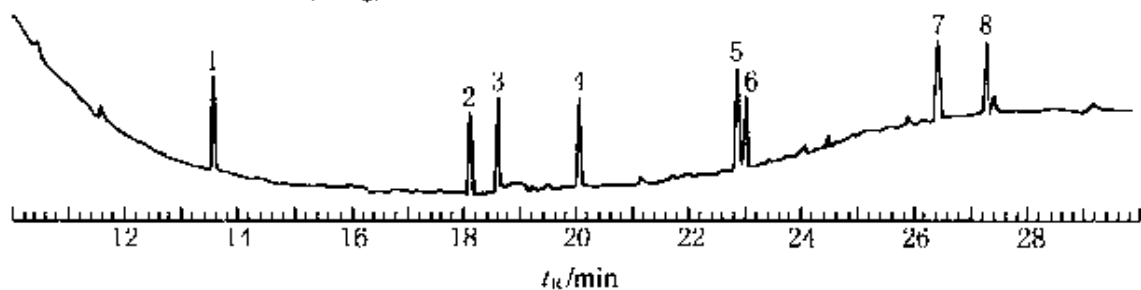
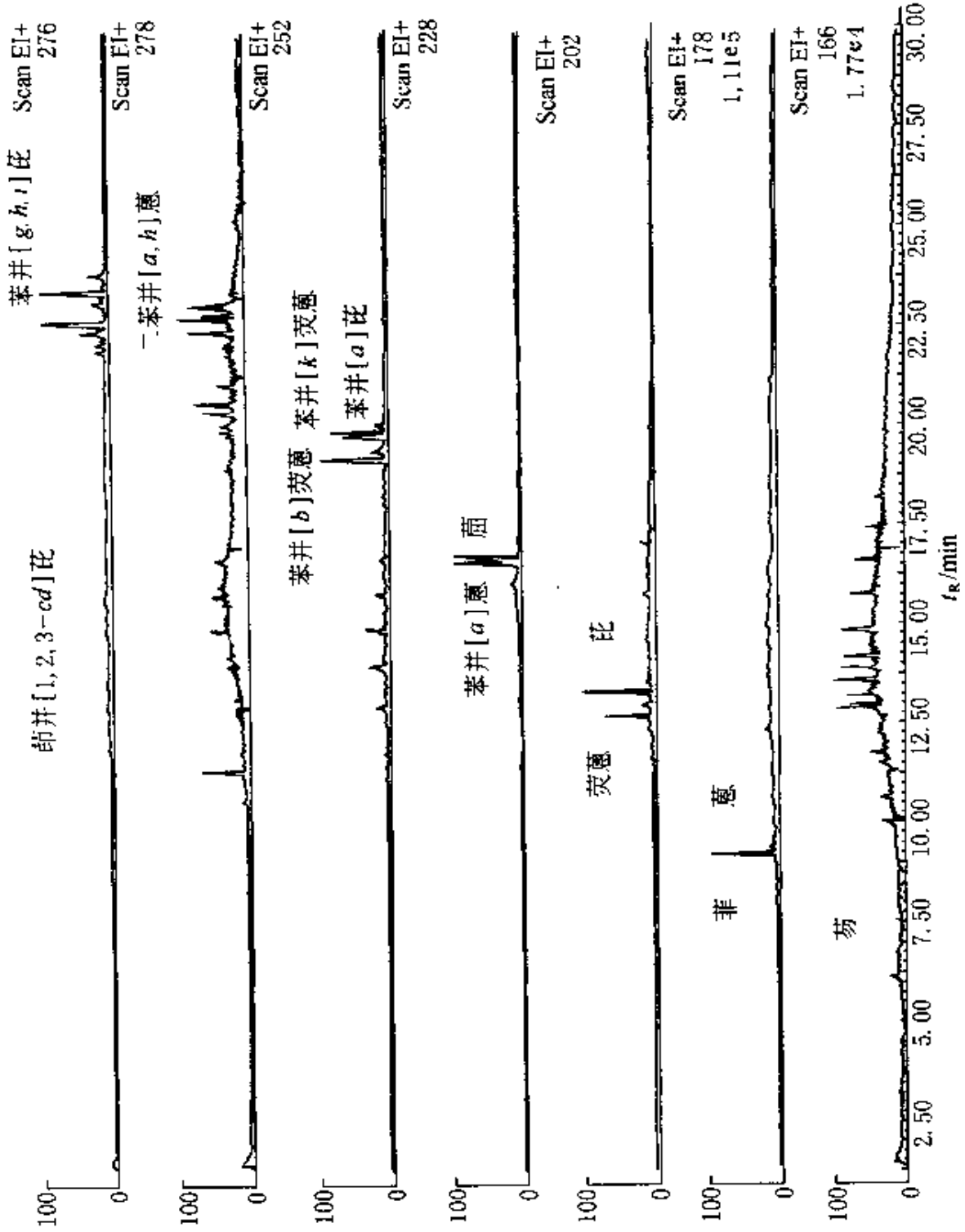


图 6-9 PAHs 的最后的回收率

1 萘；2 芴烯；3 芴；4 芴；5 菲；6 蒽；7 荧蒽；8 比



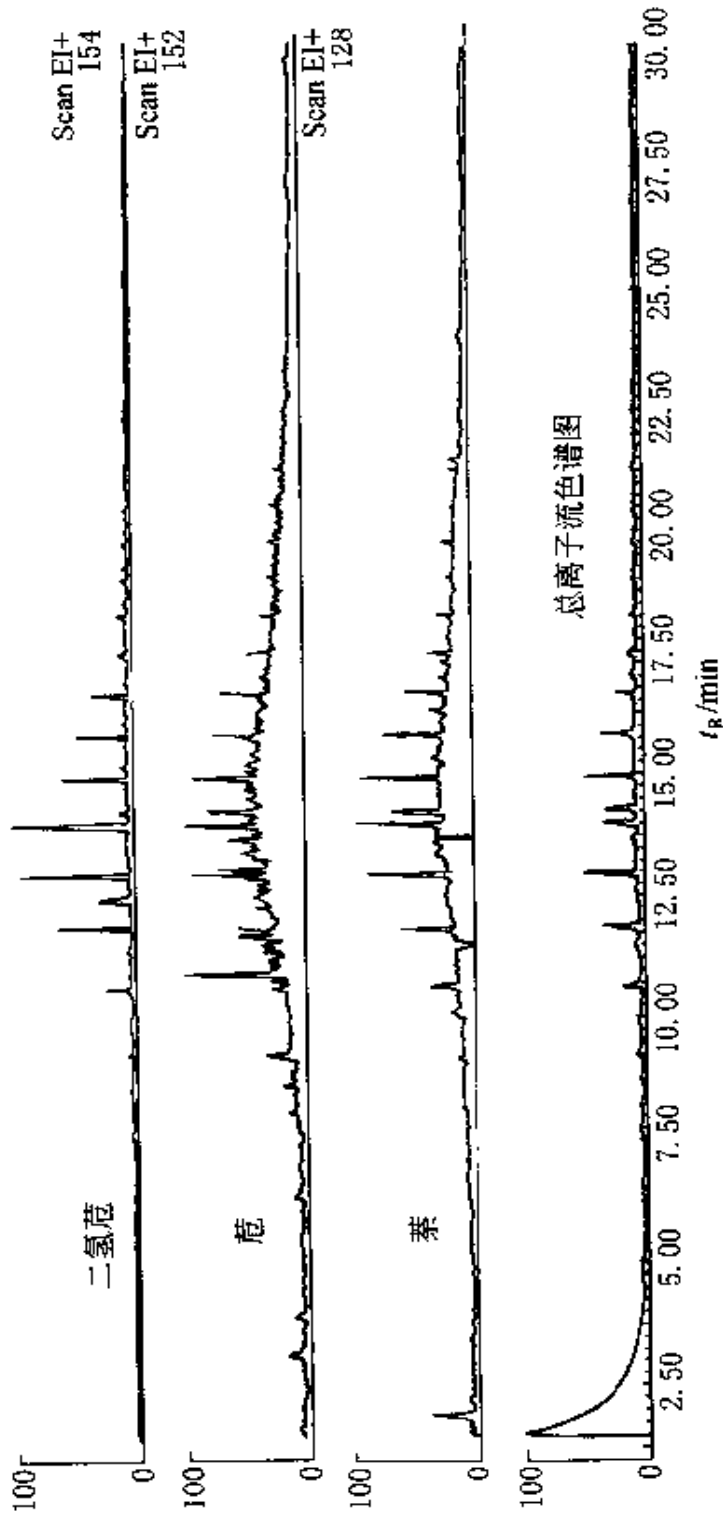


图 6-10 环境空气中可吸入颗粒物中 PAHs 的定量和定性结果

GC/FID 方法测定样品中 PAHs 的最低检出限至少为 0.4ng, 样品中 PAHs 经索氏萃取和 K-D 浓缩后的测定回收率为 76%。

图 6-10 是索氏萃取/K-D 浓缩-GC/MS 法测定环境空气中可吸入颗粒物中 PAHs 的定量和定性结果。

第四节 生物样品分析

一、血浆样品中乙醇的测定 (膜萃取-GC/FID 法)

近年发展起来的膜萃取多水样品中挥发性有机物的色谱分析样品制备方法日益引起分析化学家的瞩目, 特别是在环境污染物检测、食品风味物质分析和合成材料性能测定等方面已经取得了广泛应用^[1-3]。由于膜萃取方法具有结构简单、操作方便、过程快速和无溶剂处理等特点, 成为目前在色谱分析样品制备中绿色的分离和浓缩方法之一^[3]。

关于血液样品中乙醇的测定问题, 目前主要采用顶空技术对样品中乙醇进行分离和浓缩, 然后通过注射器转入到色谱仪器进行测定。但是, 顶空技术处理多水样品存在如下不足: 样品基体 (诸如水、血细胞等) 干扰较大、需要在较高温度和较长时间的条件下进行样品的蒸发平衡、样品中挥发性组分的定量测定过程繁琐等。使用膜萃取-气相色谱分析方法对血液中乙醇进行在线直接分析测定可消除样品的基体干扰, 简化样品制备的步骤, 提高分析测定效率和分析测定的灵敏度。

膜萃取-气相色谱分析方法的流程简图如图 6-11 所示, 主要由膜萃取模块和色谱的 FID 通过 0.3~0.5m 的空心毛细管连接组成^[3]。

膜萃取模块和气相色谱仪器及其操作条件如下: 膜分离模块尺寸为 15mm (i.d.) × 50mm, 其中的中空纤维膜尺寸为: 0.6mm (o.d.) × 0.3mm (i.d.) × 80mm; 气相色谱仪器是日本岛津公司的 GC-9A, FID; 采用 0.53mm (i.d.) × 0.5m 的空心毛细管短柱作为分析柱。操作条件: 膜萃取模块保持 50℃ 恒温, 样品萃取时间为 0.9min; 色谱注入口和柱箱温度为 100℃ 恒温。记录仪是日本

岛津公司的 CR-5A 数据处理器。

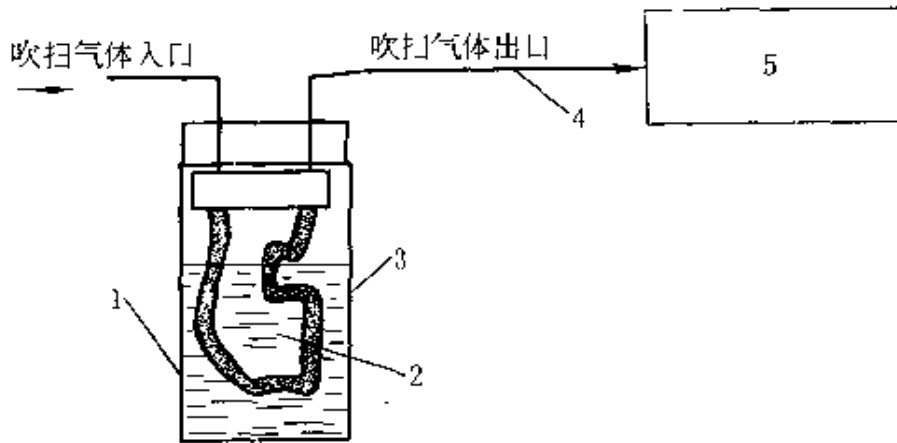


图 6-11 膜萃取-气相色谱连接结构图

1- 样品瓶；2- 血样品和水；3- 中空纤维膜；4 -0.3~0.5m 长的空心毛细管；5- 气相色谱仪的 FID

血醇标准样品、水醇标准样品的制备：使用移液器取正常人血液或者纯水 2ml 分别装入两个 8ml 的玻璃瓶中，再使用微量注射器两次抽取分析纯乙醇 2 μ l 分别注入到装有正常人血液或者纯水的 8ml 的玻璃瓶中。此时，玻璃瓶中的血液和纯水样品中乙醇浓度为 0.8mg/ml，亦即 1 μ l/ml。同理，分别配制出浓度为 2.4mg/ml、6.4mg/ml 浓度的血醇标准样品。血液样品来源于某地区三级甲等医院血库。

血液样品的膜萃取方法如下：使用微量移液器抽取血液样品 300 μ l 直接注入到一装有 2ml 纯水的 4ml 的样品瓶中。此样品瓶可以直接装配在膜萃取膜块中，膜萃取膜块与气相色谱仪器在线操作。

经膜萃取-气相色谱方法测定的血液中乙醇的结果如图 6-12 所示，其中的保留值为

4.94min 的色谱峰是乙醇，浓度为 6.4mg/ml。膜萃取-气相色谱方

4.94 乙醇,
6.1mg/ml

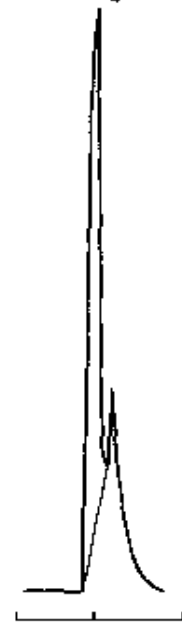


图 6-12 血液样品中乙醇的膜萃取-气相色谱测定结果

法对血液样品的空白实验表明，未发现任何基体（诸如水、血细胞等）干扰问题。

由标准血醇样品（0.8~6.4mg/ml）经膜萃取-气相色谱方法测定的定量校正曲线的线性方程为：

$$y = 39952x + 2347$$

校正曲线的线性相关系数（ R ）为 0.9939，测定的相对误差范围为：-9.4%~11%。同一浓度血醇标准样品连续三次膜萃取-气相色谱测定结果表明，相对误差为-3.0%~5.7%。使用水醇标准样品的定量测定结果表明，测定的相对误差范围为：12%~19%。

目前，处理血醇样品的方法主要有顶空技术和固相微萃取，膜萃取技术与这两种技术的比较结果如表 6-2 所示。表 6-2 的数据表明了膜萃取技术的明显优势。除此之外，顶空技术和固相微萃取方法的色谱分析要求使用 12m 的大孔毛细管柱或者 2m 的填充柱，而膜萃取技术的色谱分析对色谱柱没有要求，只需要一个 0.3~0.5m 长的空心柱即可。这样，不但降低了分析费用，而且减少了色谱的分析时间。

表 6-2 血醇样品的三种处理方法比较

处理方法	取样量/ml	处理条件和时间	进样方式	测定范围/%	相对误差/%
顶空技术 ^①	5~15	60°C, 60min	离线	0.1~0.5	2.73(单点)
固相微萃取 ^②	5~15	60°C, 60min	离线	未做	未做
膜萃取技术	0.2~2	50°C, 1~2min	在线	0.1~0.8	-9.4-11


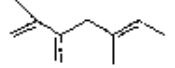
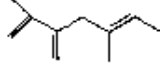

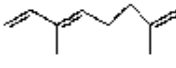

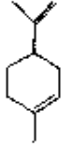
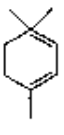
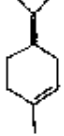

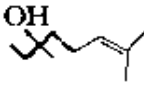
① 数据来自参考文献 [4]。

② 数据来自参考文献 [5]。

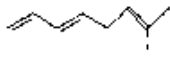
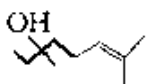
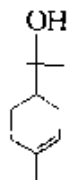
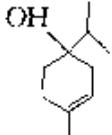
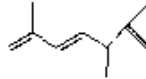
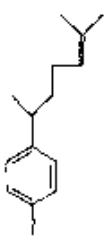
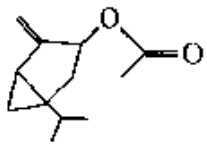
二、植物挥发油组分的测定（水气蒸馏-GC/MS 法）

天然植物中组分组成的定性鉴定和定量测定一直是食品科学和医药界研究的热点之一。许多植物不但可供食用和具有调味作用，而且具有药用价值。采用水蒸气蒸馏方法提取植物中的挥发油是一种稳定、可靠和有效的方法。图 6-13 是沙蒿植物经水蒸气蒸馏处

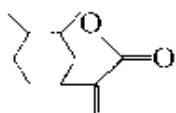
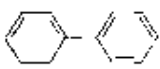
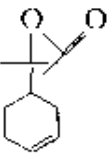
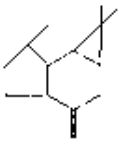
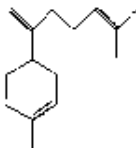
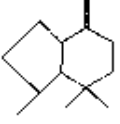
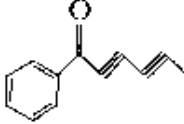
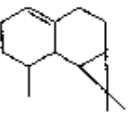
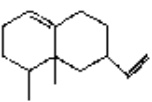
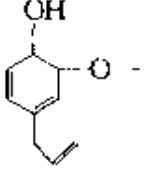
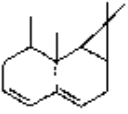
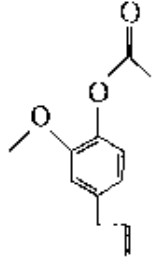
表 6-3 图 6-13 中主要峰的化合物名称及结构式

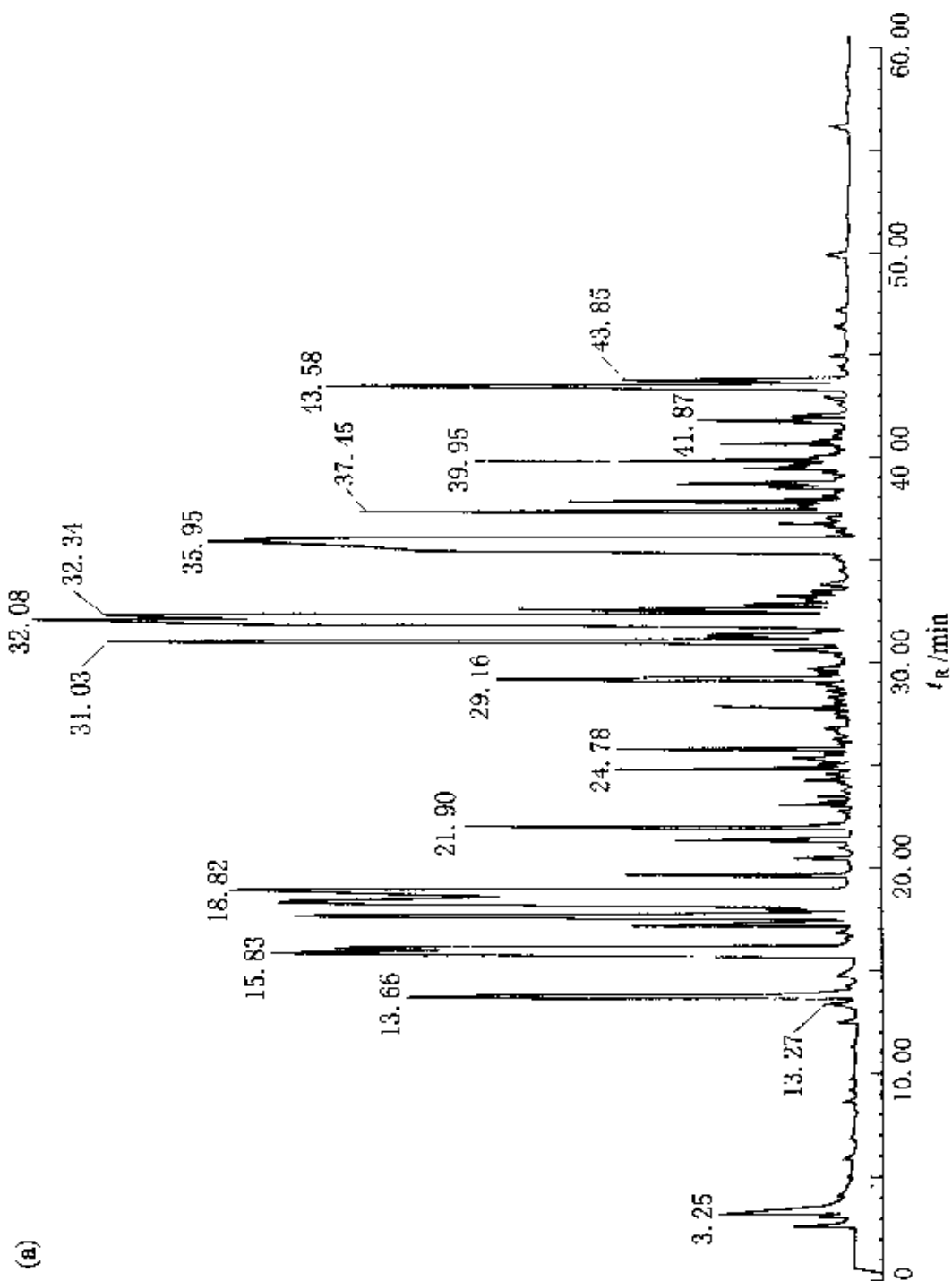
白蒿挥发油			黄蒿挥发油		
保留值 /min	分子式	名称或结构式	保留值 /min	分子式	名称或结构式
3.17	CH ₃ OH		5.80	CHCl ₃	
3.99	C ₃ H ₆ O		8.60	C ₈ H ₁₆	4-甲基庚烯
4.83	C ₄ H ₆ O		12.43	C ₁₀ H ₁₆	
12.41	C ₁₀ H ₁₆		13.66	C ₁₀ H ₁₆	
13.58	C ₁₀ H ₁₆		15.83	C ₁₀ H ₁₅	
14.52	C ₁₀ H ₁₆	茨烯	17.13	C ₁₀ H ₁₅	α-蒎烯
15.67	C ₁₀ H ₁₆	2-β-蒎烯	17.55	C ₁₀ H ₁₆	
16.61	C ₁₀ H ₁₆	β-水芹烯	18.19	C ₁₀ H ₁₄	甲丙苯
17.08	C ₁₀ H ₁₆		18.82	C ₁₀ H ₁₆	β-蒎烯
18.41	C ₁₀ H ₁₆ O	1,8-桉树脑	19.53	C ₁₀ H ₁₆	
19.43	C ₁₀ H ₁₆				
21.91	C ₁₀ H ₁₆ O				

续表

白蒿挥发油			黄蒿挥发油		
保留值 /min	分子式	名称或结构式	保留值 /min	分子式	名称或结构式
23.01	$C_{10}H_{16}O$	α -崖柏酮	21.29	$C_{10}H_{16}$	
23.36	$C_{10}H_{16}O$	β -崖柏酮	21.90	$C_{10}H_{18}O$	
24.15	$C_{10}H_{16}O$	反式-松萜醇	24.78	$C_{10}H_{18}O$	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯醇
24.22	$C_{10}H_{16}O$	松萜醇	25.73	$C_{10}H_{18}O$	
24.80	$C_{10}H_{18}O$		27.68	$C_{10}H_{15}$	
24.92	$C_{10}H_{16}O$	樟脑	29.16	$C_{11}H_8$	1-苯基-2,4-戊二炔
25.29	$C_{10}H_{14}O$	桃金娘烯醛	31.30	$C_{15}H_{24}$	石竹烯
25.57	$C_{10}H_{18}O$	冰片	32.08	$C_{10}H_{12}O_2$	2-甲氧基-4-烯醛苯
25.70	$C_{10}H_{18}O$	松油醇	32.34	$C_{11}H_{14}O_2$	1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯
26.64	$C_{10}H_{14}O$	(-)-桃金娘烯醛	32.61	$C_{15}H_{22}$	
27.83	$C_{10}H_{18}O_2$		28.28	$C_{10}H_{12}O$	对异丙基苯甲醛

续表

白蒿挥发油			黄蒿挥发油		
保留值 /min	分子式	名称或结构式	保留值 /min	分子式	名称或结构式
28.58	$C_{12}H_{20}O_2$		35.95	$C_{12}H_{10}$	
29.49	$C_{12}H_{20}O_2$		37.45	$C_{15}H_{24}O$	
30.96	$C_{15}H_{24}$	石竹烯	40.76	$C_{15}H_{24}$	
32.19	$C_{15}H_{24}$		41.87	$C_{12}H_{16}O$	
32.67	$C_{15}H_{24}$		42.14	$C_{15}H_{12}O$	Valerenal
32.99	$C_{15}H_{24}$		43.58	$C_{10}H_{12}O_2$	
36.48	$C_{15}H_{24}O$		43.85	$C_{12}H_{14}O_3$	
37.65	$C_{15}H_{24}$	反式石竹烯	49.92	$C_{12}H_{10}O$	
40.05	$C_{15}H_{24}$	桉叶烯			



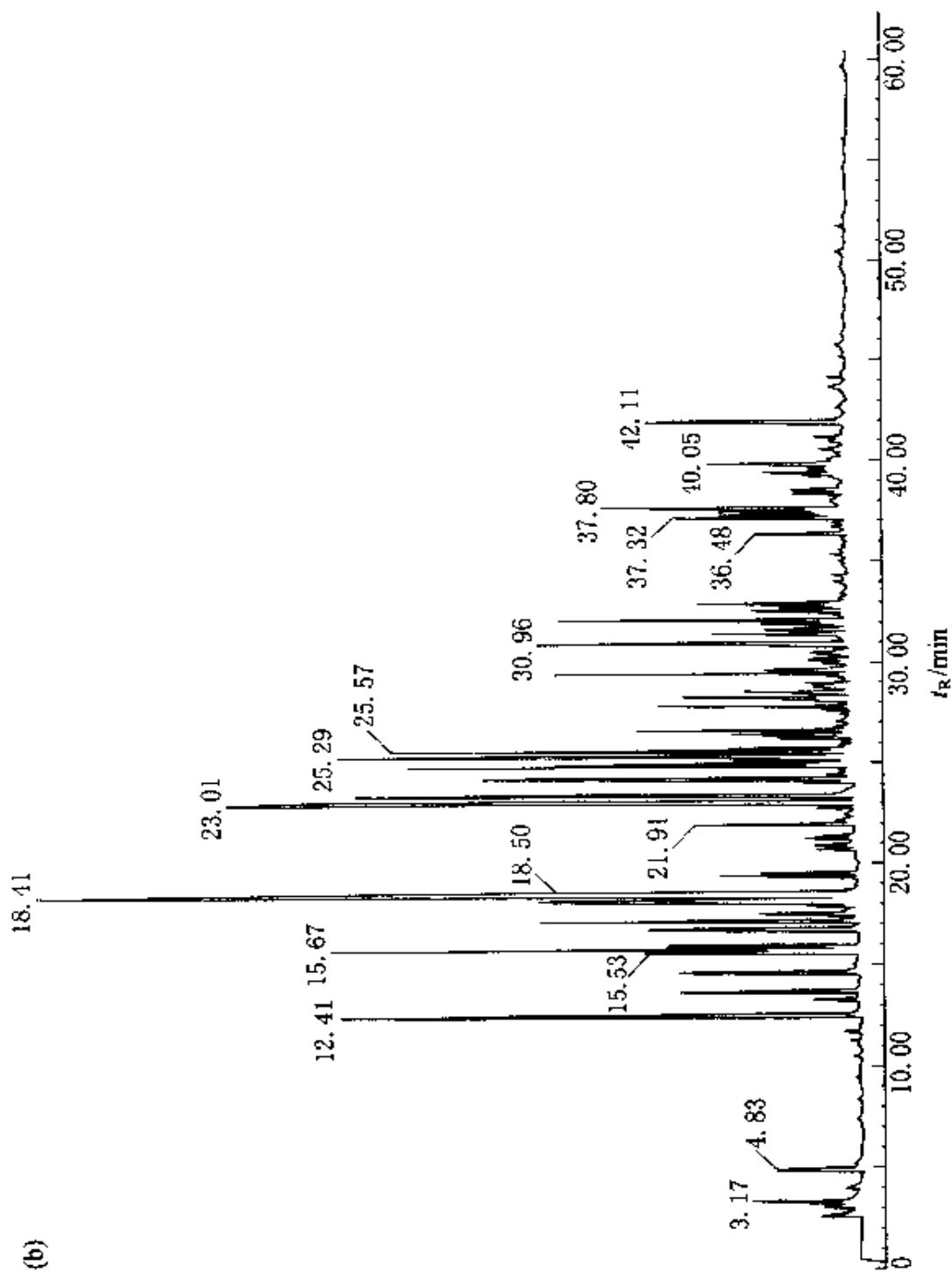


图 6-13 水蒸气蒸馏-GC/MS 法测定沙蒿植物油的总离子流图
(a) 黄蒿挥发油; (b) 白蒿挥发油

理之后,由 GC/MS 方法测定的结果,表 6-3 给出了其中主要峰的名称或结构式。样品处理方法如下:取经干燥处理的沙蒿植物 400g 粉碎后,将其碎块置入水蒸气装置中进行水蒸气蒸馏,直至测定器中油量不再增加上,停止加热,放置片刻并开启活塞将水缓缓放出。最后取挥发油经无水硫酸钠干燥后,抽取 $0.2\mu\text{l}$ 进行 GC/MS 测定。

三、血浆样品中硫化氢的测定 (顶空-GC/MS 法)

静态顶空技术在液体和固体样品中易挥发性有机物的测定中是一个好的样品制备方法^[2]。它不是直接对样品进行进样,而是对与样品达到平衡的气相进样和分析测定。在大部分的的实际应用中,不但可以获得气相中被测物质的富集,而且可以提高测定的灵敏度和使分析方法简单化。图 6-14 是一次事故中对死者的血液样品进行

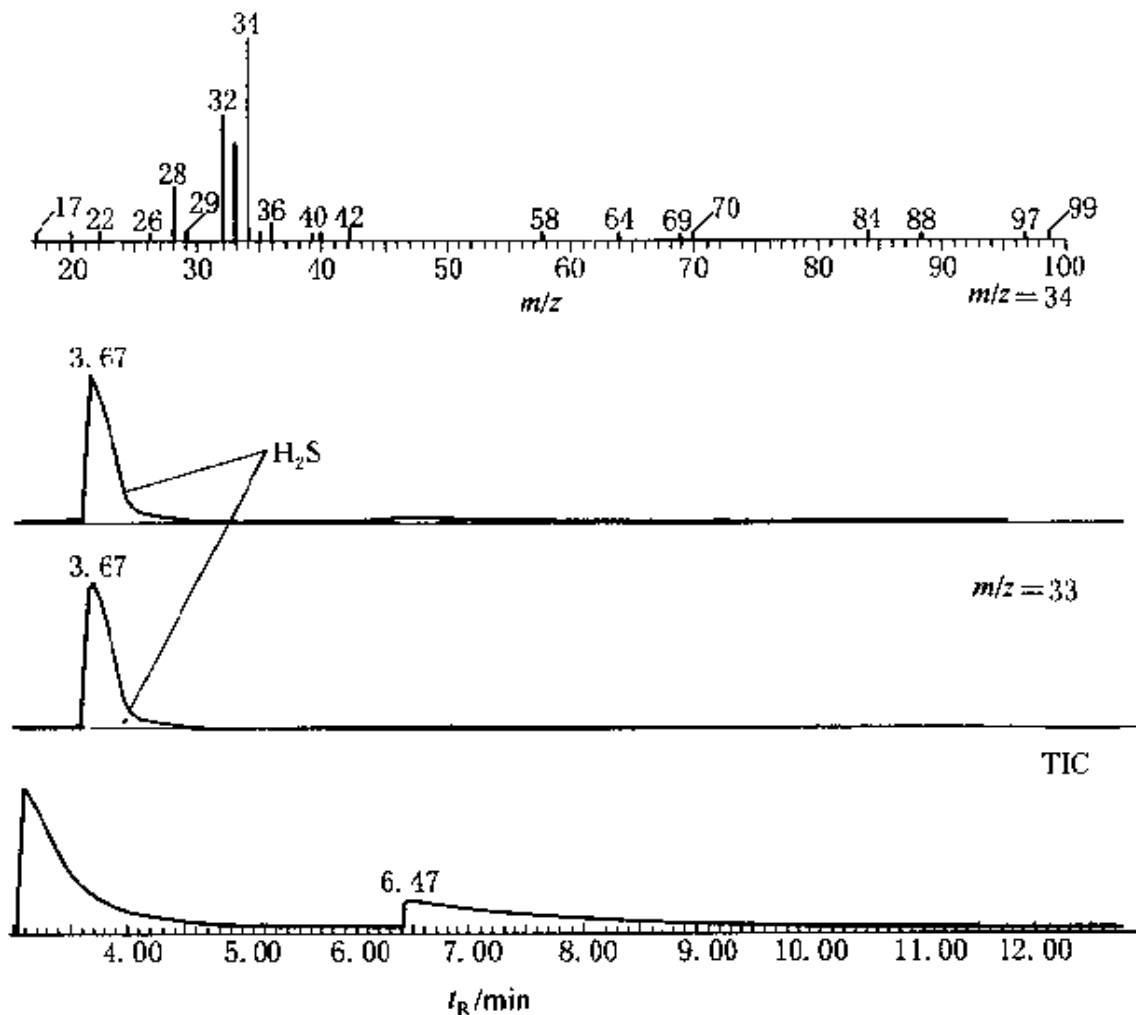


图 6-14 人血液样品的 GC/MS 测定结果

静态顶空-GC/MS测定结果。测定结果表明，此次事故是由于硫化氢中毒致死，因为在死者的血液中测定出大量的硫化氢。

第五节 材料样品分析

一、内墙涂料中可挥发性有机物（VOCs）的测定（静态顶空-GC/MS法）

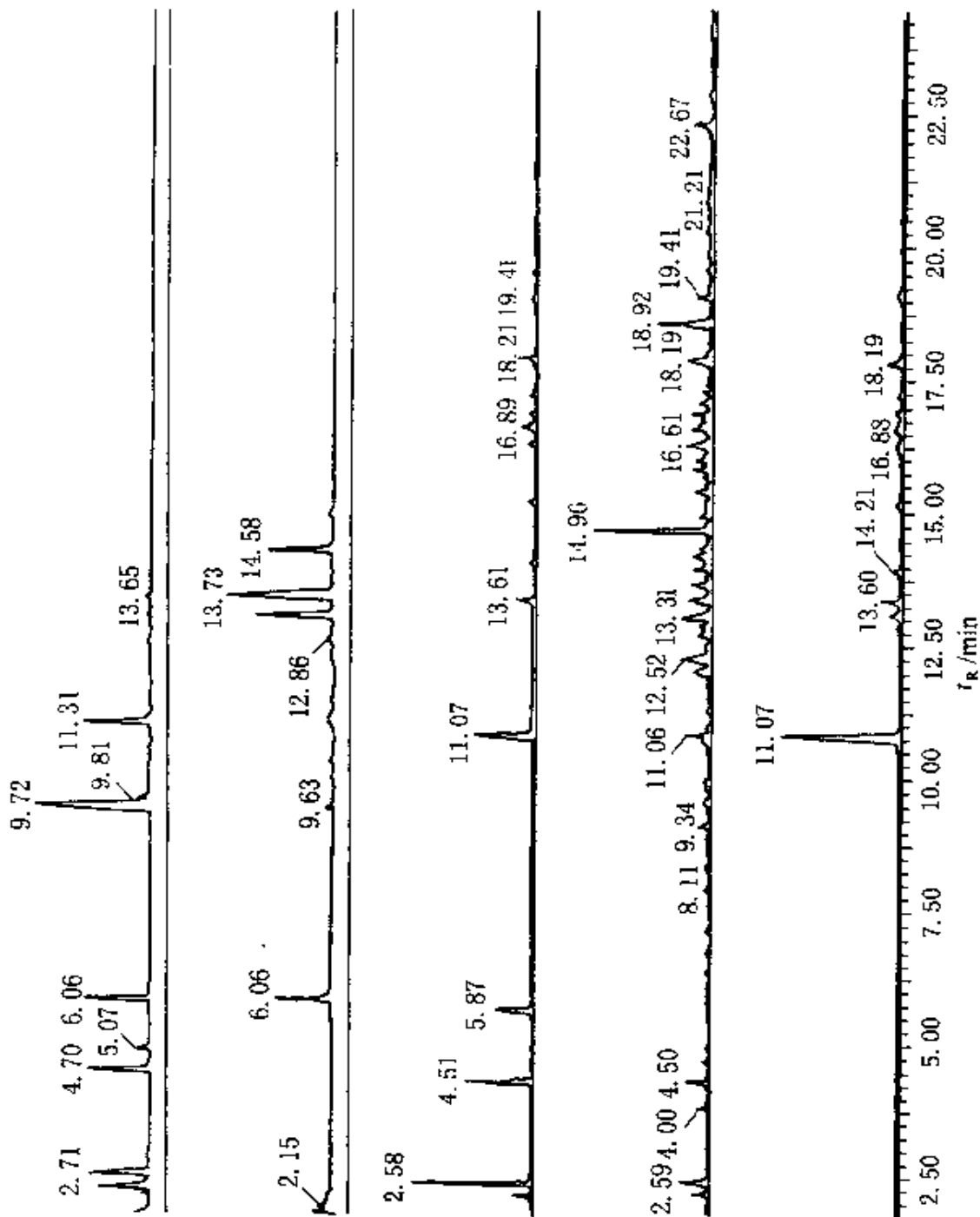
在各种装饰涂料中挥发性有机物的组分组成的定性和定量测定中，常常使用静态顶空方法处理样品。图 6-15 是目前常用的 9 种涂料在 30℃ 条件下恒温 30min 后，直接抽取顶空样品 0.1 μ l 进样 GC/MS 的测定结果。

二、六氟化硫样品中杂质的测定（吸附/热解吸-GC/MS法）

S₂OF₁₀是 SF₆ 气体中的杂质组分之一。S₂OF₁₀因其在 SF₆ 开断气中的普遍存在并具有毒性而引起人们的关注。随着 SF₆ 电器的广泛应用，SF₆ 在电器运行中由于高温（高能）作用而发生分解，由此与电器中痕量的 H₂O、O₂、SiO₂ 等组分或材料发生化学反应而产生了許多含硫和氟的有毒有害物质。例如，S₂OF₁₀、S₂F₁₀、SOF₂、SO₂F₂、Si(CH₃)₂F₂、HF 等，成为 SF₆ 电器安全运行时必须控制的重要对象。近年来，美国、加拿大、德国和日本等都在研究测定上述有害物质的简便、适用和有效的分析方法和技术。

我国自 20 世纪 70 年代开始研究 SF₆ 气体中痕量杂质组分的分析方法及其技术，并取得了重要进展。但是，由于没有 S₂OF₁₀、S₂F₁₀、SOF₂ 等物质的纯品和标准样品，致使已有的分析方法难以应用普及。采用吸附-热解吸/分析柱色谱的方法不但可以制备出 S₂OF₁₀、S₂F₁₀、SOF₂ 等物质的纯品，而且可以对 SF₆ 样品中的痕量杂质组分进行分离、浓缩和 GC/MS 测定。图 6-16 是对 SF₆ 样品中的痕量杂质组分进行分离、浓缩和仪器测定的装置流程图^[4]。

在笔者自行研制的装置和分析系统如（图 6-16）中，吸附/热解吸单元中的 U-形吸附管（不锈钢）尺寸为：4mm（o.d.）× 3mm（i.d.）× 60mm，内充填 Porasil A（60-80 目）300mg；-63℃ 的冷阱由液氮和氯仿配制成粘稠状即可；热解吸温度为：



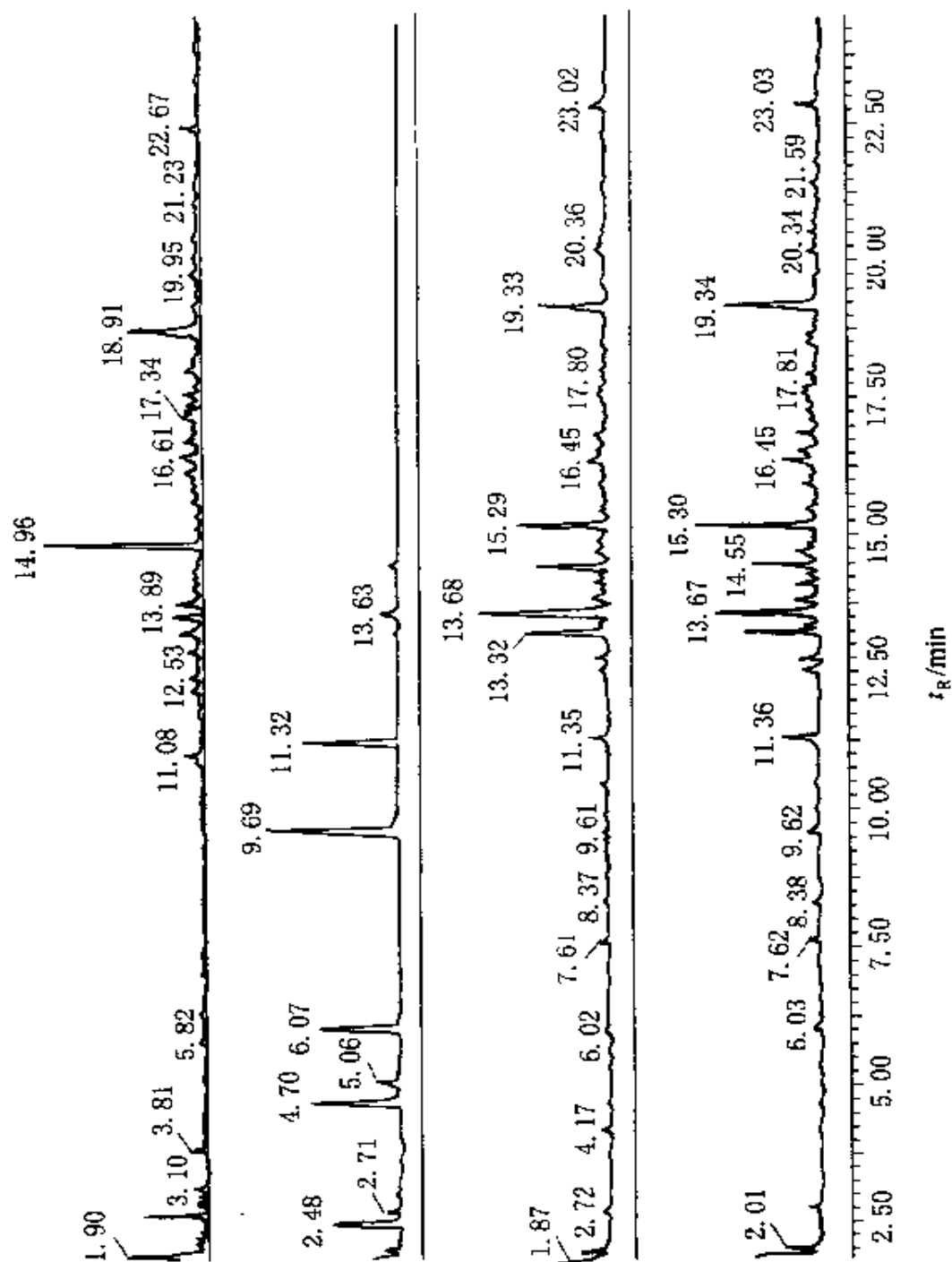


图 6-15 GC/MS 测定 9 种涂料样品的总离子流色谱图

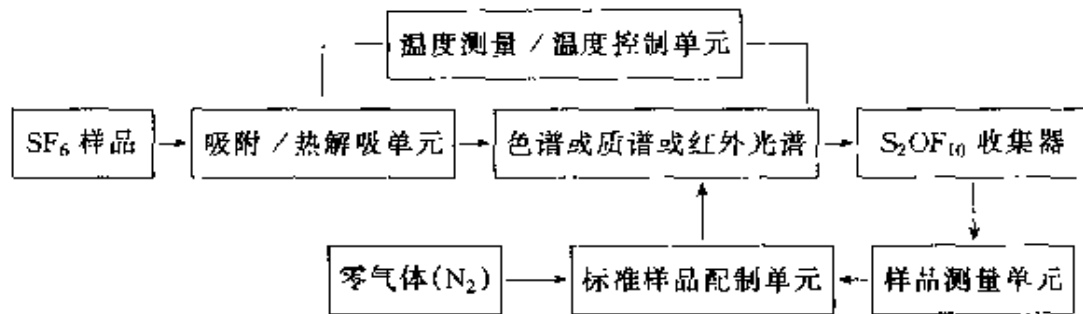


图 6-16 分离、浓缩和测定 SF_6 中杂质的装置流程框图

90~100℃。收集（-196℃）的 S_2OF_{10} 测量由 U-型水银压力计指示。使用的气相色谱仪是 Shimadzu 的 GC-5A 和 GC-9A。操作条件如下：

不锈钢分离柱 3mm (i.d) × 3m, 癸二酸二异辛酯 (2%) / 硅胶 (60~80 目) 或 3mm (i.d) × 1m, Porapak Q (80~100 目);

检测器 TCD-FPD 串联;

柱温 40℃;

注入口温度 80℃;

载气 H_2 , 20~30ml/min。

采用色谱分析柱制备 S_2OF_{10} 纯品。如图 6-16, 色谱制备部分由样品的吸附/热解吸、色谱分离、热导检测、 S_2OF_{10} 气体收集及其测量等部分组成。含有 S_2OF_{10} 的 SF_6 气体样品通过 U-形吸附管 (~63℃) 时, 其中的 S_2OF_{10} 被浓缩在管中, 经热解吸 (90~100℃) 和通过载气 (H_2) 将被浓缩的 S_2OF_{10} 从 U-形管中送进色谱柱。由热导检测器 (TCD) 判断收集 S_2OF_{10} 的开始和结束时刻。 S_2OF_{10} 收集器一直浸入液氮阱 (-196℃) 中并保持着高真空约 0.2kPa。收集完毕, 用真空泵将收集器中的载气 (H_2) 抽干净。然后, 再加热至 40~50℃ 平衡后, 再充入高纯氮气, 使收集器内呈正压 ($P_{\text{总}} = 120 \sim 130\text{kPa}$), 以备配制标准样品。

在分离和浓缩 S_2OF_{10} 期间, 应对收集和标准配制系统进行反复检漏、清洗和空白实验, 保证实验的准确和安全。 S_2OF_{10} 纯品收集量为扣除相同条件下全程空白实验后的结果。使用气密性注射器

定量地将 S_2OF_{10} 引进配气瓶中，通过指数稀释法配制 S_2OF_{10} 气体标准样品，并分别和连续地进样气相色谱/火焰光度检测器 (GC/FPD) 测定。

同样地， SF_6 产品和经过使用的 SF_6 开断气体样品也可以通过本方法获得浓缩的样品，可直接进样进行 GC/FPD 和 GC/MS 分析测定。图 6-17 是经吸附/热解吸-GC/MS 测定的 SF_6 开断气体样品分析结果。

采用吸附-热解吸-色谱分析柱制备 S_2OF_{10} 纯品，分离浓缩 SF_6 产品中和经过使用的 SF_6 开断气体样品中痕量杂质是一种方便、有效和实用的方法和技术。特别是，在没有纯品的条件下，本方法和技术在 SF_6 气体质量控制和安全管理中具有重要的实用价值。此外，本实验采用的吸附/热解吸/色谱分析柱制备、标准气体配制及其 GC/FPD 测定等装置及其系统具有安全、可靠、可在线和可连续操作等特点。

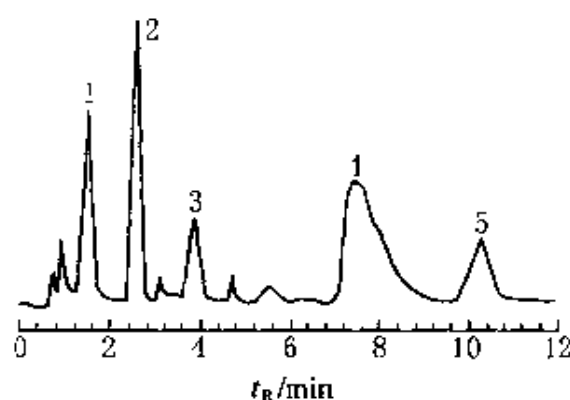


图 6-17 吸附/热解吸-GC/MS 测定 SF_6 开断气体样品的色谱图
1— $SF_6 + C_2F_6$; 2— $SO_2F_2 + C_3F_8$;
3— S_3OCFF_3 ; 4— SO_2 ; 5— S_2OF_{10}

参 考 文 献

- 1 Henk Kessels Wilco Hoogerwert, etc. J Chromatogr Sci. 1992, 30(7):247-255
- 2 Supelco Co. Application Note 27. 1997
- 3 王立, 刘骥等人, 第三届全国毒物分析学术交流会议论文集, 公安部, 2000.5: 22~23, 广州
- 4 王立, 王继宗, 色谱, 1999, 17(5):456~458
- 5 王立, 王继宗, 现代有机质谱技术与应用, 北京: 中国人民公安大学出版社, 1999, 226

附 录

一、常用气体采样管性能

(一) 四种多孔聚合物采样管的穿透实验评价^[1]

化合物 浓度 ^①	Tenax TA			Tenax GR			Chromosorb 102			Carbotrap C		
	采样 管 1	采样 管 2	采样 管 3	采样 管 1	采样 管 2	采样 管 3	采样 管 1	采样 管 2	采样 管 3	采样 管 1	采样 管 2	采样 管 3
2-丙醇 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	40 (7.3)	32 (4.4)	52 (4.0)	38 (4.2)	30 (4.1)	43 (4.3)	87 (5.3)	n.d.	18 (106)	n.d.	51 (12)	105 (9.8)
	8 (67)	11 (43)	65 (31)	9 (40)	16 (27)	73 (8.3)	34 (12)	8 (116)	28 (16)	n.d.	14 (50)	56 (61)
二甲二硫 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	88 (20)	n.d.	n.d.	84 2.9	n.d.	n.d.	70 (9.4)	n.d.	n.d.	n.d.	111 (10)	65 (17)
	91 (8.9)	n.d.	n.d.	86 (7.1)	n.d.	n.d.	37 (24)	n.d.	n.d.	n.d.	79 (2.5)	67 (88)
甲苯 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	97 (7.3)	n.d.	n.d.	105 (3.6)	n.d.	n.d.	95 (11)	n.d.	n.d.	102 (18)	19 (38)	33 (86)
	110 (12)	n.d.	n.d.	121 (4.7)	n.d.	n.d.	97 (10)	n.d.	n.d.	94 (27)	19 (137)	21 (87)
呋喃 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	104 (14)	n.d.	n.d.	85 (6.4)	n.d.	n.d.	95 (16)	n.d.	n.c.	76 (26)	25 (141)	19 (141)
	98 (14)	n.d.	n.d.	70 (19)	n.d.	n.d.	83 (36)	n.d.	n.d.	73 (16)	34 (103)	37 (92)
样品数 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5	2	2	4	2	2	4	2	2	4	2	2
	6	3	2	6	3	3	5	3	2	8	3	3

① 浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 标准样品的湿度是 RH20%，而浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的是 RH85%；括号中数字是相对标准偏差的百分数；n.d. 为未检出，回收率低于 2%；采样管 1 和采样管 2 或者采样管 3 串联连接，采样管 2 和采样管 3 分别填充 Tenax TA 和 Chromosorb 102。

(二) 组合吸附剂采样管采集不同湿度的标准混合样品时的吸附-热解吸回收率^[2]

化合物	采样管 ^①	RH20%	RH50%	RH90%
乙醇	A	88	87	87
	B	89	84	72
乙醇甲酯	A	101	93	107
	B	80	64	45
2-丁酮	A	98	96	103
	B	57	38	38
四氢呋喃	A	90	89	90
	B	67	65	52
环己烷	A	100	99	97
	B	97	43	25
四氯乙烯	A	90	77	85
	B	101	93	82
1-硝基丙烷	A	199	91	110
	B	85	47	12
吡啶	A	101	98	112
	B	100	97	92
甲苯	A	103	102	106
	B	101	100	92
氯苯	A	103	111	105
	B	100	103	87
癸烷	A	102	106	83
	B	97	96	112

① 采样管 A 和 B 分别填充的吸附材料是 Tenax TA (90mg) + 活性炭(90mg) + Amborsorb XE-30 (90mg) 和 CarbotrapC (300mg) + Carbotrap B(200mg) + Carbosieve II (125mg); 每一个湿度水平同时做 6 次, 每次采集样品的浓度是 1.0 μ g。

(三) 组合吸附剂采样管采集标准混合样品时的吸附-热解吸回收率^[3]

化合物	低浓度水平回收率 /%平均值 \pm SD	中等浓度水平回收率 /%平均值 \pm SD	方法的检出限 ng/采样管 ^①
丙酮	93.4 \pm 3.5	69.2 \pm 5.1	6.0
甲乙酮	92.1 \pm 3.6	86.5 \pm 8.1	6.0
二乙酰	78.5 \pm 5.6	70.9 \pm 7.5	6.0
正丁醇	74.3 \pm 8.0	86.3 \pm 7.0	6.0
苯	70.1 \pm 3.9	87.7 \pm 11.8	4.0
二氯乙烯	116 \pm 3.5	79.8 \pm 7.5	6.0

续表

化合物	低浓度水平回收率 /% 平均值 + SD	中等浓度水平回收率 /% 平均值 - SD	方法的检出限 ng/采样管 ^①
己烷	78.1 ± 3.5	85.4 ± 7.9	6.0
乙酸乙酯	105 ± 5.3	87.7 ± 10	—
甲苯	80.0 ± 1.7	98.8 ± 15.7	4.0
1,1-二氯乙烯	61.9 ± 2.1	66.4 ± 6.6	6.0
苯乙烯	103 ± 6.7	107 ± 21.4	4.0
<i>p, m</i> -二甲苯	90.8 ± 4.7	90.9 ± 31.7	4.0
<i>o</i> -二甲苯	93.1 ± 5.8	103 ± 18.8	4.0
乙苯	93.9 ± 5.8	100 ± 17.0	—
氯苯	89.7 ± 9.1	101 ± 17.1	6.0
氯仿	82.0 ± 2.3	84.2 ± 9.3	6.0
萘	84.6 ± 3.4	—	8.0
三氯乙烯	91.1 ± 5.0	91.9 ± 12.6	6.0
1,1,1-三氯乙烷	85.1 ± 4.6	88.6 ± 8.6	6.0
<i>p</i> -二氯苯	119 ± 25.7	125 ± 31.7	4.0
四氯化碳	84.9 ± 2.5	88.0 ± 10.5	8.0
十一碳烷	—	—	—
四氯乙烯	88.6 ± 6.2	98.1 ± 16.4	6.0

① 组合吸附剂采样管 (20cm × 6mmOD × 4mmID) 内依次填充玻璃微珠、Tenax、Ambersorb XE-340、活性炭。

(四) 组合吸附剂采样管采集不同浓度的标准混合样品时的吸附-热解吸回收率(%)^[2]

化合物	采样管 ^①	0.1 μg	1.0 μg	2.0 μg
乙醇	A	86 ± 18	88 ± 8	70 ± 6
	B	76 ± 7	89 ± 4	75 ± 10
	C	55 ± 8	75 ± 2	65 ± 9
乙酸甲酯	A	97 ± 5	101 ± 1	89 ± 3
	B	77 ± 8	80 ± 7	71 ± 9
	C	84 ± 6	83 ± 2	76 ± 5
2-丁酮	A	95 ± 7	98 ± 2	92 ± 2
	B	93 ± 15	57 ± 9	53 ± 8
	C	103 ± 3	100 ± 4	93 ± 3

续表

化合物	采样管 ^①	0.1 μ g	1.0 μ g	2.0 μ g
四氢呋喃	A	79 \pm 7	90 \pm 3	81 \pm 3
	B	68 \pm 12	67 \pm 9	62 \pm 10
	C	95 \pm 6	95 \pm 3	87 \pm 4
环己烷	A	96 \pm 6	100 \pm 2	91 \pm 3
	B	101 \pm 11	97 \pm 2	85 \pm 4
	C	98 \pm 5	99 \pm 3	90 \pm 4
二氯乙烯	A	84 \pm 9	90 \pm 4	88 \pm 2
	B	106 \pm 12	101 \pm 2	93 \pm 3
	C	91 \pm 8	86 \pm 2	89 \pm 4
1-硝基丙烷	A	97 \pm 8	100 \pm 6	94 \pm 2
	B	72 \pm 12	85 \pm 2	80 \pm 3
	C	98 \pm 4	100 \pm 3	93 \pm 3
噻啉	A	106 \pm 10	101 \pm 3	93 \pm 1
	B	105 \pm 11	100 \pm 3	93 \pm 4
	C	112 \pm 6	102 \pm 3	94 \pm 4
甲苯	A	102 \pm 8	103 \pm 2	95 \pm 2
	B	102 \pm 2	101 \pm 2	95 \pm 3
	C	100 \pm 4	100 \pm 1	94 \pm 3
氯苯	A	105 \pm 15	103 \pm 4	96 \pm 4
	B	105 \pm 12	100 \pm 4	94 \pm 5
	C	102 \pm 10	102 \pm 4	94 \pm 4
正癸烷	A	106 \pm 21	102 \pm 7	97 \pm 5
	B	97 \pm 26	97 \pm 5	95 \pm 5
	C	102 \pm 10	98 \pm 5	93 \pm 6

① 采样管 A、B、C 分别填充的吸附材料是 Tenax TA (90mg) + 活性炭 (90mg) + Amborsorb XE-30 (90mg)、CarbotrapC (300mg) + Carbotrap B (200mg) + Carbosieve II (125mg) 和 Chromosorb 106 (125mg) + Carbotrap (100mg) + Carbosieve II (75mg); 每一个浓度水平同时做 6 次, 每一次采集样品 10L。

(五) 组合吸附剂采样管采集不同体积的标准混合样品时的吸附-热解吸回收率^[2]

化合物	采样管 ^①	不同采样体积标准混合样品的回收率 (平均值 \pm SD)/%		
		2L	10L	20L
乙醇	A	96 \pm 6	88 \pm 8	75 \pm 3
	B	89 \pm 9	89 \pm 4	81 \pm 7
	C	82 \pm 4	75 \pm 2	66 \pm 4

续表

化 合 物	采样管 ^①	不同采样体积标准混合样品的回收率 (平均值 ± SD)/%		
		2L	10L	20L
乙酸甲酯	A	97 ± 3	101 ± 1	99 ± 3
	B	79 ± 10	80 ± 7	75 ± 11
	C	98 ± 1	83 ± 2	77 ± 5
2-丁酮	A	99 ± 4	98 ± 2	96 ± 2
	B	95 ± 3	57 ± 9	47 ± 8
	C	100 ± 3	100 ± 4	94 ± 3
四氢呋喃	A	95 ± 4	90 ± 3	80 ± 2
	B	69 ± 10	67 ± 9	64 ± 11
	C	98 ± 2	95 ± 3	90 ± 2
环己烷	A	99 ± 3	100 ± 2	98 ± 2
	B	99 ± 1	97 ± 2	62 ± 11
	C	99 ± 2	99 ± 3	99 ± 1
三氯乙烯	A	99 ± 4	90 ± 4	82 ± 3
	B	100 ± 1	101 ± 2	98 ± 1
	C	96 ± 3	86 ± 2	91 ± 3
1-硝基丙烷	A	97 ± 3	100 ± 6	99 ± 3
	B	90 ± 3	85 ± 2	59 ± 9
	C	97 ± 2	100 ± 3	100 ± 1
嘧啶	A	99 ± 3	101 ± 3	98 ± 4
	B	99 ± 1	100 ± 3	99 ± 2
	C	100 ± 2	102 ± 3	103 ± 1
甲苯	A	101 ± 2	103 ± 2	101 ± 2
	B	100 ± 1	101 ± 2	100 ± 2
	C	100 ± 2	100 ± 1	101 ± 2
氟苯	A	102 ± 3	103 ± 4	99 ± 2
	B	102 ± 1	100 ± 4	99 ± 2
	C	101 ± 2	102 ± 4	101 ± 2
正癸烷	A	103 ± 6	102 ± 7	100 ± 5
	B	103 ± 4	97 ± 5	97 ± 5
	C	99 ± 5	98 ± 5	98 ± 6

① 采样管 A、B、C 分别填充的吸附材料是 Tenax TA (90mg) + 活性炭 (90mg) + Amborsorb XE-30 (90mg)、CarbotrapC (300mg) + Carbotrap B (200mg) + Carbosieve II (125mg) 和 Chromosorb 106 (125mg) + Carbotrap (100mg) + Carbosieve II (75mg); 每一个体积水平同时做 6 次, 每次采集样品的浓度是 1.0 μg。

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

(一) 标准混合样品在不同吸附材料上的吸附-热解吸回收率^[1]

化合物	Tenax TA		Tenax GR		Chromosorb 102		Carbotrap C		Carbotrap B		Porasil C/n-octane 正辛烷	
	回收率/%	偏差/%	回收率/%	偏差/%	回收率/%	偏差/%	回收率/%	偏差/%	回收率/%	偏差/%	回收率/%	偏差/%
2-丙醇	46	22	42	12	100	22	7	14	12	5.3	n.d.	
二甲二硫	103	11	89	13	83	14	11	23	62	13	n.d.	
甲苯	111	3.6	105	12	114	13	99	4.0	76	8.8	18	9.5
咪唑	102	4.9	87	9.0	102	12	98	8.9	65	24	151	20
1-辛烯-3-醇	88	15	68	22	100	6.0	99	3.2	80	19	44	101
3-辛酮	101	4.8	105	8.9	107	11	91	3.0	114	28	129	76
3-辛醇	88	15	100	14	101	12	84	2.4	100	25	193	50
IPMP	97	8.8	92	7.1	111	12	97	3.9	75	13	47	173
2-MIB	96	6.0	58	13	62	3.6	96	6.5	80	33	103	33
Geosmin	74	3.8	63	6.2	n.d.		71	5.6	64	56	n.d.	
样品数	6		4		3		3		4		3	

注：样品浓度为 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，湿度为 RH85%；n.d. 为未检出，回收率低于 2%；IPMP 是 2-异丙基-3 甲氧基吡嗪，2-MIB 是 2-甲基异冰片。

(二) 不同浓度和湿度的样品在不同吸附材料上的吸附-热解回收率 (%)^[1]

化合物	Tenax TA						Tenax GR						Chromosorb 102						Carbotrap C							
	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		RH		50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		RH		50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		RH		50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		RH			
	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	20%	85%	RH	
2-丙醇	46 (22)	40 (7.3)	8 (67)	9 (39)	42 (12)	38 (4.2)	8 (40)	9 (44)	10 (44)	34 (12)	46 (12)	100 (22)	87 (5.3)	34 (12)	46 (12)	7 (44)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
二甲二硫	103 (11)	88 (20)	91 (8.9)	93 (4.4)	89 (13)	84 (2.9)	86 (7.1)	84 (7.3)	84 (7.3)	83 (14)	70 (9.4)	83 (14)	70 (9.4)	37 (24)	72 (8.5)	11 (23)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
甲苯	111 (3.6)	97 (7.3)	110 (12)	102 (4.0)	105 (12)	105 (3.6)	121 (4.7)	97 (17)	97 (17)	114 (13)	95 (11)	114 (13)	95 (11)	97 (10)	120 (24)	99 (4.0)	102 (18)	94 (27)	106 (7.3)	94 (27)	106 (7.3)	94 (27)	106 (7.3)	94 (27)	106 (7.3)	
吡啶	102 (4.9)	104 (14)	98 (14)	95 (20)	87 (9.0)	85 (6.4)	70 (19)	94 (60)	94 (60)	87 (26)	50 (39)	68 (26)	55 (39)	56 (68)	56 (68)	100 (6.0)	100 (6.0)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)	99 (3.2)
1-辛烯-3-醇	88 (15)	102 (7.0)	96 (8.6)	92 (5.9)	68 (22)	50 (26)	55 (39)	56 (68)	56 (68)	100 (6.0)	100 (6.0)	99 (3.2)	82 (4.7)	91 (3.8)	100 (14)	99 (8.4)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)	95 (24)
3-辛酮	101 (4.8)	109 (13)	109 (10)	107 (9.7)	105 (8.9)	105 (4.4)	120 (25)	98 (46)	98 (46)	107 (11)	105 (8.4)	107 (11)	105 (8.4)	110 (6.4)	94 (7.6)	91 (3.0)	105 (8.5)	118 (25)	65 (34)	118 (25)	65 (34)	118 (25)	65 (34)	118 (25)	65 (34)	
3-辛醇	88 (14)	101 (7.2)	92 (4.3)	86 (12)	100 (14)	110 (12)	91 (20)	74 (36)	74 (36)	101 (12)	83 (6.5)	101 (12)	83 (6.5)	97 (8.4)	98 (6.2)	84 (2.4)	95 (9.2)	97 (15)	101 (16)	97 (15)	101 (16)	97 (15)	101 (16)	97 (15)	101 (16)	
IPMP	97 (8.8)	101 (7.2)	103 (8.8)	87 (6.3)	92 (7.1)	105 (2.5)	109 (9.9)	80 (14)	80 (14)	111 (12)	95 (12)	111 (12)	95 (12)	113 (5.7)	94 (5.2)	97 (3.9)	112 (10)	95 (16)	76 (8.6)	95 (16)	76 (8.6)	95 (16)	76 (8.6)	95 (16)	76 (8.6)	
2-MIB	96 (6.0)	100 (7.1)	105 (12)	95 (9.6)	58 (13)	63 (4.4)	71 (13)	110 (29)	110 (29)	62 (3.6)	46 (6.5)	62 (3.6)	46 (6.5)	25 (59)	56 (8.1)	96 (65)	102 (7.1)	95 (21)	85 (9.9)	95 (21)	85 (9.9)	95 (21)	85 (9.9)	95 (21)	85 (9.9)	
Geosmin	74 (3.8)	86 (7.1)	100 (19)	81 (21)	63 (6.2)	67 (5.8)	74 (23)	58 (22)	58 (22)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	71 (5.6)	83 (7.4)	77 (22)	70 (3.4)	77 (22)	70 (3.4)	77 (22)	70 (3.4)	77 (22)	70 (3.4)	
样品数	6	5	6	10	4	4	6	8	8	3	4	3	4	5	3	3	4	8	4	8	4	8	4	8	4	

注：括号中数字是相对标准偏差的百分数；n.d. 为未检出，回收率低于2%；IPMP是2-异丙基-3-甲氧基吡啶，2-MIB是2-甲基异冰片。

(二) 10种吸附材料对标准混合样品的吸附-热解吸回收率 (%)

化合物	Amb	CIB	CIC	Chr	Cse	101	106	Por	Pur	Ten
乙醇	75	0	0	64	86	0	0	57	67	0
乙酸甲酯	86	0	0	28	97	0	0	70	66	0
2-丁酮	95	0	0	29	49	11	98	95	51	0
四氢呋喃	89	0	0	82	82	19	96	90	84	8
环己烷	96	0	0	86	70	46	101	0	88	34
四氯乙烯	78	98	0	31	67	82	92	0	83	89
1-硝基丙烷	68	13	0	18	50	102	98	56	28	99
吡啶	92	106	14	65	19	105	100	102	103	106
甲苯	96	101	0	64	29	111	99	0	70	98
氯苯	98	104	0	66	24	107	103	0	69	101
癸烷	80	101	100	56	7	64	101	6	8	95

注：每一种吸附管内充填吸附剂 150mg，采集 10L 标准混合气体；表中的吸附材料如下：Amb = Amborsorb XE-340，CIB = Carbotrap B，CIC = Carbotrap C；Chr = 活性炭，Cse = Carbosieve II，101 = Chromosorb 101，106 = Chromosorb 106，Por = Porasil C，Pur = Purasieve beaded activated carbon，Ten = Tenax TA。

参 考 文 献

- 1 Ana-Lena Sunesson, Carl-Axel anilsson et al. J Chromatogr A. 1995, 699: 203~214
- 2 Richard W, Bishop and Robert J Valis. J Chromatogr Sci. 1990, 28 (11): 589~ 593
- 3 Cecilia C, Chan leon Veiner, et al. J Air Waste Manage Assoc. 1990, 40: 62~67

符 号 表

A	气-液接触面积； 常数
A_{Ab}	比挥发性
ASRS	阴离子电解微膜抑制器
ASE	加速溶剂萃取
ASTM	美国材料测试学会
B	常数
c	常数
c_g	气相中浓度
c_L	液相中浓度
c_{iG}	气相中组分 i 的浓度
c_O	有机相中浓度； 探针膜外细胞间液中欲测组分的浓度
c_{ab}	水相中浓度
c_d	流出灌注液中欲测组分的浓度
CIC	螯合离子色谱
D	扩散常数
d_L	液相密度
DOC	溶解有机碳
DTCS	N -（二硫代羧基）肌氨酸
E	被萃取物质的质量
ECD	电子捕获检测器
EPA	美国环保署
F	采样流量
FID	火焰离子化检测器
FPD	火焰光度检测器
GC	气相色谱（仪）

H	高度
H_{etp}	理论塔板等效高度
HPLC	高效液相色谱 (仪)
l	膜厚; 相对强度
i. d.	内径
I_{ss}	被测物质通过膜的速度
IC	离子色谱
IDA	亚氨基二乙酸
IEC	离子排斥色谱
IPCIC	高效螯合离子色谱
K	气体总扩散系数
K	常数
K_i	分布系数
K_D	分配系数
K_g	组分在气相中的扩散系数
K-D	浓缩器
L	长度
MS	质谱
MAE	微波萃取
MAK	戊基甲酮
ME	膜萃取
MT	微捕集
MWD	微波消解法
m	质量
m_{iG}	组分 i 在气体中的质量
m_{iL}	组分 i 在液体中的质量
m_j	组分 i 的总质量;
	原样中组分 i 的质量
m_s	添加标准组分 i 的质量
NIOSH	美国职业安全和卫生研究院
o. d.	外径
OSHA	美国职业安全和卫生署

P	蒸气压
P_c	临界压力
P_g	组分在气相中的分压
P_i^0	i 组分饱和蒸气压
p_A^0	A 组分蒸气压
p_B^0	B 组分蒸气压
p_s	蒸气压
PAHs	多环芳烃
PAM	乙酸乙二醇-乙醚丙烯酸
PCBs	多氯联苯
PTFE	聚四氟乙烯
PM ₁₀	粒径进为 10 μ m 以下的尘粒
PUF	聚氨酯泡沫
SPME	固相微萃取
SRS	电解微膜抑制器
PI	等电点
R	气体常数； 平均直径； 回收率
r_i	组分 i 的活度系数
RSD	相对标准偏差
S	溶解度
SFE	超临界萃取
SPE	固相萃取
SPME	固相微萃取
SPS	半渗透膜
T	热力学温度
T_c	临界温度
TIC	总离子色谱
UV	紫外吸收光谱 (仪)
V	体积； 相比

V_L	液相体积
V_G	气相体积
V_D	穿透体积
V_{MAX}	最大采样体积
V_O	有机相体积
V_{aq}	水相体积
x_A	液相中组分 A 的摩尔分数
x_B	液相中组分 B 的摩尔分数
y_A	气相中组分 A 的摩尔分数
y_B	气相中组分 B 的摩尔分数
ρ	液体密度
v	气泡速度
ω	气体吸收速率