

## 影响静态顶空分析的因素

《色谱分析方法及应用》刘虎威主编

影响顶空 GC 分析结果的因素有两部分、一部分是与 GC 有关的参数，另一部分是顶空进样的参数，前者我们已在第二和第三章作了详细阐述，这里不再重复。下面我们仅就顶空进样的一些问题进行讨论。

### (一)样品的性质

顶空 GC 最大的优点就是不需对样品作复杂的处理，而直接取其顶空气体进行分析，我们不用把心样品中不挥发组分对 GC 分析的影响。但是样品的性质仍然对分析结果有直接影响。这里所说的样品是指置于样品瓶中的“原样品”，而非进入 GC 的“挥发物”，因此要考虑整个样品瓶中的样品性质。

对于气体样品或者在一定条件下能全部转换为蒸气的样品，样品瓶中只有气相，而没有凝聚相。那么，这种样品与普通 GC 分析就没有太大区别了。要注意的是气体样品的采样温度和样品保存温度可能不同，常常是后者低于前者。在相对低温下保存样品时，有些组分就可能冷凝，所以在分析时，要在平衡温度下放置一定的时间，使样品达到均匀的气相，以消除部分样品组分冷凝带来的误差。如果是将液体样品转换为气体，那么这个转换过程是需要一定时间的，不像普通 GC 中进样口的样品汽化那么快，不完全的汽化会使顶空样品与原样品的组成不同，从而影响分析结果的准确度，故也应在一定的温度下平衡足够的时间。

液体和固体样品较为复杂一些，这时样品瓶中起码有气-液或气-固两相，甚至气-液-固三相共存。顶空气体中各组分的含量既与其本身的挥发性有关，又与样品基质有关。特别是那些在样品基质中溶解度大(分配系数大)的组分，“基质效应”更为明显。这是顶空进样的一大特点，即顶空气体的组成与原样品中的组成不同，这对定量分析的影响尤为严重。因此，标准样品不能仅用待测物的标准品配制，还必须有与原样品相同或相似的基质，否则，定量误差将会很大。

实际应用中有一些消除或减少基质效应的方法，主要是：

(1)利用盐析作用 即在水溶液中加入无机盐(如硫酸钠)来改变挥发性组分的分配系数。实验证明，盐浓度小于 5%时几乎没有作用，故常用高浓度的盐，甚至用饱和浓度。需要指出的是，盐析作用对极性组分的影响远大于对非极性组分的影响。此外。在水溶液中加入 GC 之后，溶液体积会变化，定量线性范围可能变窄，这些都是在定量分析中应该考虑的。

(2)在有机溶液中加入水 当然，水要与所用有机溶剂相溶。这可以减小有机物在有机溶剂中的溶解度，增大其在顶空气体中的含量。比如，测定聚合物中的 2-乙基己基丙烯酸酯残留量时，样品溶于二甲基乙酰胺中，然后加入水，分析灵敏度可提高数百倍。

(3)调节溶液的 pH 对于碱和酸, 通过控制 pH 可使其解离度改变, 或使其中待测物的挥发性变得更大, 从而有利于分析。

(4)固体样品的粉碎 物质在固体中的扩散系数要比在液体中小 1 到 2 个数量级。固体样品中挥发物的扩散速度很慢, 往往需要很长时间才能达到平衡。尽量采样小颗粒的固体样品有利于缩短平衡时间。但是要注意, 一般的粉碎方法会造成样品损失。比如研磨发热, 挥发性组分就会丢失。故顶空 GC 中多用冷冻粉碎技术来制备固体样品。同时, 用水或有机溶剂浸润样品(三相体系), 也可以减小固体表面对待测物的吸附作用。

此外, 稀释样品也是减小基质效应的常用方法, 但其代价是减低了灵敏度。其他消除基质效应的技术, 如全挥发技术等, 将在下面讨论。

最后, 样品中的水分也是一个影响因素。虽然静态顶空样品中水分含量常没有动态顶空那么大, 但水溶液样品在浓度较高时, 水蒸气会影响 GC 分离结果, 特别是采用冷冻聚焦技术时。故应在色谱柱前连接除水装置, 如装有氯化钙、氯化锂等吸附剂的短预柱。当然要保证被测组分不被吸附。

## (二)样品量

样品量是指顶空样品瓶中的样品体积, 有时也指进入 GC 的样品量。其实后者应称为进样量。在顶空 GC 分析中, 进样量是通过进样时间(压力平衡系统)或定量管(压力控制定量管系统)来控制的, 它还受温度和压力等因素的影响。事实上, 顶空 GC 分析中绝对进样量没有多大意义, 重要的是进样量的重现性, 只要能保证进样条件的完全重现, 也就保证了重现的进样量即使在定量分析中, 一般也不需要知道绝对进样量的数值。

顶空样品瓶中的样品体积对分析结果影响很大, 因为它直接决定相比  $\beta$ 。在第二节我们曾导出一个方程:

$$C_g = C_0 / (K + \beta), \text{ 其中 } \beta = V_g / V_s, K = C_0 / C_g$$

对于一个给定的气液平衡系统， $K$  和  $C_0$  为常数， $\beta$  与顶空气体中的浓度成正比。也可是说，样品体积  $V_s$  增大时， $\beta$  减小， $C_g$  增大，因而灵敏度增加。但对具体的样品体系，还要看  $K$  的大小。换言之， $K \gg \beta$  时，样品体积的改变对分析灵敏度影响很小。而当  $K \ll \beta$  时，影响就很大。比如，分析水溶液中的二氧六环和环己烷，用 20mL 的样品瓶在 60°C 平衡。此时二氧六环的  $K$  为 642，而环己烷则为 0.04。当样品量由 1mL 变为 5mL 时，二氧六环的分析灵敏度(峰面积)只提高了 1.3%，而环己烷却提高了 452%。所以，样品量要依据样品体系的性质来确定。

与样品量有关的另一个问题是其重现性。因为静态顶空 GC 往往只从一个样品瓶中取样一次。要做平行实验时，则需要制备几份样品分别置于不同样品瓶中。这时每份样品的体积是否重现也影响分析结果。待测组分的分配系数越小(在凝聚相中的溶解度越大)，样品体积波动所造成的结果误差就越大；反之，分配系数越大，这种影响就越小。然而，在实际工作中，样品体系的分配系数往往是未知的，因此我们建议任何时候都要尽量使各份样品的体积相互一致。

具体分析时，样品体积还与样品瓶的容积有关。样品体积的上限是充满样品瓶容积的 80%，以便有足够的顶空体积便于取样。常采用样品瓶容积的 50% 为样品体积。有时只用几微升样品。样品性质、分析目的和方法是决定样品体积的主要因素。

### (三)平衡温度

样品的平衡温度与蒸气压直接相关，它影响分配系数。一般来说，温度越高，蒸气压越高，顶空气体的浓度越高，分析灵敏度就越高。待测组分的沸点越低，对温度越敏感。因此，顶空 GC 特别适合于分析样品中的低沸点成分。单就这个角度，平衡温度高一些对分析是有利的，它可以缩短平衡时间。

然而，在顶空 GC 中，温度的改变只影响分配系数  $K$ ，并不影响相比  $\beta$ 。如前所述，我们必须同时考虑这两个参数。对于给定的样品体系， $\beta$  是常数，顶空气体的浓度与分配系数  $K$  成反比。如上所述，当  $K \gg \beta$  时，温度的影响非常明显。当  $K \ll \beta$  时，温度升高使  $K$  降低，但  $K + \beta$  的变化很小，因此顶空气体的浓度变化也很小。比如，我们分析一个水溶液中的甲醇、甲乙酮、甲苯、正己烷和四氯乙烯，表 6-3 给出了这一体系在不同温度下的分配系数  $K$  值。用 6mL 的样品瓶，样品体积为 1mL，这时相比为 5。表中同时列出了  $1/(K + \beta)$  值。

假设各组分在原样品中的浓度相同，那么，80℃的平衡温度与40℃相比，甲醇在顶空气体中的浓度将增加5.15倍，甲乙酮增加2.61倍，甲苯只增加25%，而正己烷和四氯乙烯则分别增加2.6%和10.4%。可见，温度的影响因组分的不同而异。对于甲醇和甲乙酮，提高平衡温度可大大提高分析灵敏度；对于甲苯和四氯乙烯则影响甚微，对于正己烷，其影响完全可以忽略。因此，平衡温度应根据分析对象来选择。

表 6-3 几种化合物在水-空气体系中的分配系数  $K^{[1]}$

化合物	40℃		60℃		80℃	
	$K$	$1/(K+\beta)$	$K$	$1/(K+\beta)$	$K$	$1/(K+\beta)$
甲醇	1.355	0.9007	511	0.0019	216	0.0045
甲乙酮	139.5(45℃)	0.0069	68.8	0.0136	35	0.0250
甲苯	2.82	0.1274	1.77	0.1477	1.27	0.1595
正己烷	0.14	0.1946	0.043	0.1983	0.0075	0.1997
四氯乙烯	1.48	0.1543	1.27	0.1595	0.87	0.1704

实际工作中往往是在满足灵敏度的条件下(还可通过其他方法提高分析灵敏度!)选择较低的平衡温度。这是因为，过高的温度可能导致某些组分的分解和氧化(样品瓶中有空气)，还可以使顶空气体的压力太高，特别是使用有机溶剂时(故应选择较高沸点的有机溶剂)。过高的顶空气体压力会对下一步加压提出更高要求，这又可能引起仪器系统的漏气。

这里顺便指出，有人可能会问:进样前加压是否会造成样品的稀释而降低分析灵敏度?其实不存在这个问题。因为我们测定的是浓度，而非摩尔分数。加压前后样品的体积不变，故不会影响灵敏度。最后强调一点，顶空 GC 分析中必须保证温度的重现性。除了平衡温度外，取样管、定量管，以及与 GC 的连接管都要严格控制温度。这些温度往往要高于平衡温度，以避免样品的吸附和冷凝。

#### (四)平衡时间

平衡时间本质上取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度。扩散速度越快，即分子扩散系数越大，所需平衡时间越短。另外，扩散系数还与分子尺寸、介质黏度及温度有关。温度越高，黏度越低，扩散系数越大。所以，提高温度可以缩短平衡时间。

由于样品的性质千差万别，所以平衡时间很难预测。一般要通过实验来测定。方法是用一系列样品瓶(5~10)装上同一样品，每个样品瓶采用不同的平衡时间，然后进行 GC 分析。用

待测物的峰面积  $A$  对平衡时间  $t$  作图, 就可确定所需平衡时间。如图 6-5 所示, 当平衡时间超过  $t_e$  时, 峰面积基本不再增加, 证明样品达到了平衡。

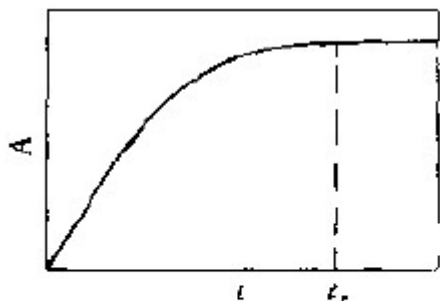


图 6-5 峰面积  $A$  与平衡时间  $t$  的关系示意图

平衡时间往往要比分析时间长, 换言之, 顶空 GC 的分析周期往往是由平衡时间决定的。故缩短平衡时间是提高顶空 GC 分析速度的关键。从仪器来讲, 可以采用重叠平衡功能来提高工作效率。比如一个样品的平衡时间为 40min, 而 GC 分析时间为 15min。我们可以在第一个样品平衡 15 min 后开始第二个样品的平衡。这样, 当第一个样品分析完成后, 第二个样品正好达到平衡, 可立即开始进样分析。依此类推, 当有多个样品需要分析时, 就能有效地提高工作效率。自动顶

空进样器均有此项功能, 用户可预设置时间程序进行自动分析。

气体样品或可全部转化为气体的液体样品所需平衡时间要短一些 (气体分子扩散系数是液体分子扩散系数的 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> 倍), 一般 10min 左右即可。液体样品的情况比较复杂一些, 除了与样品性质、温度有关外, 平衡时间还取决于样品体积。体积越大, 所需平衡时间越长。而样品体积又与分析灵敏度要求有关。如前所述, 对于分配系数小的组分, 加大样品体积可大大提高分析灵敏度, 所需平衡时间相应增加。对于分配系数大的组分, 加大样品体积对提高灵敏度作用甚微, 故可用小的样品体积来达到缩短平衡时间的目的。

缩短液体样品平衡时间的另一个有效办法是采用搅拌技术。现代仪器一般具备此功能, 或者是机械振动搅拌, 或者是电磁搅拌, 而且还有几挡搅拌速度, 可根据样品的黏度来选择。实

验证明,对于分配系数小,在凝聚相中溶解度小的样品,采样搅拌方法可使平衡时间缩短一半以上。但对于分配系数大的样品,影响相对小得多。

固体样品所需平衡时间更长。除了提高温度可以缩短平衡时间外,减小固体颗粒尺寸,增大比表面可以有效地缩短平衡时间。此外,将固体样品溶解在适当的溶剂中.或用溶剂浸润固体样品,都是实际工作中常用的方法。

## (五)与样品瓶有关的因素

### 1.样品瓶

顶空 GC 样品瓶的要求是体积准确、能承受一定的压力、密封性能良好、对样品无吸附作用。虽然过去人们也曾用过普通玻璃瓶,但现在大都用硼硅玻璃制成的顶空样品瓶,其惰性能满足绝大部分样品的分析。

在定量分析时,要涉及到相比  $\beta$  的准确值,这就要求我们知道样品瓶的准确体积(容积),而不应简单地采样生产厂家的标称体积。一个简单的方法是先天平称量空瓶重量,然后充满水再称量。根据水在称量温度下的密度(如 25℃时为 0.9971g/L)即可计算出样品瓶的准确体积。实验证明,市售的顶空样品瓶其标称体积与真实体积之间有 1%左右的误差。对同一批样品瓶,可以准确测定其中 5 个的真实体积,使用其平均体积作为一该批样品瓶的真实体积即可。

市售样品瓶的体积有 5~22mL 多种,具体选用哪种,一要根据仪器要求而定,二要看样品情况而定。液体样品多用 10mL 左右的瓶子就能满足要求,因为分析灵敏度是取决于待测组分在顶空气体中的浓度,或者说取决于相比  $\beta$ ,而不是样品量。所以,采用大体积样品瓶,如果尽不变,分析灵敏度也不会改善。固体样品因为样品本身的体积大(取样体积大一些能保证样品的代表性),故要用大一些的样品瓶。

第三个要考虑的因素是色谱柱。填充柱、大口径柱、或毛细管柱分流进样时，进样体积一般为 0.5~2mL，这时需要大体积样品瓶。而用毛细管柱不分流进样时，进样体积往往不会超过 0.25mL，故小体积的样品瓶就足以满足要求。

顶空样品瓶最好只用一次。若要反复使用，就一定要保证清洁干净！建议的清洗方法是：先用洗涤剂清洗(太脏的瓶子可用洗液浸泡)，然后用蒸馏水洗，再用色谱纯甲醇冲洗，最后置于烘箱中烘干。对于新购的样品瓶，一般可不经清洗直接使用，但要注意供货商的信誉。如果是第一次使用一个新的供货商的产品，最好先作一次空白分析，以证实样品瓶是否干净。

## 2.密封盖

密封盖由塑料或金属盖加密封垫组成。有可多次使用的螺旋盖和一次使用的压盖两种。现在自动化仪器多采用一次性使用的铝质压盖，使用压盖器压紧后可以保证密封性能。

密封垫的材料主要有三种，即硅橡胶、丁基橡胶和氟橡胶。丁基橡胶垫价格低，硅橡胶垫耐高温性能好，氟橡胶垫惰性好。为了防止密封垫对样品组分的吸附，现在多用内衬聚四氟乙烯或铝的密封垫，选用时要看分析条件(温度)和样品具体情况而定。常规分析可用价格低的丁基橡胶垫，痕量分析则最好用有内衬的硅橡胶垫。必要时，通过空白分析来确证密封垫中的挥发物不干扰分析。

密封垫在刺穿一次(取样)之后，就可能会漏气，而且内衬垫扎穿之后就失去了保护作用，橡胶基体有可能吸附样品组分。所以，需要从一个样品瓶多次进样时，最好连续进行，不要把扎穿过密封垫的样品瓶放置一段时间后再用。相应地，在制备样品时，要将样品全部加入后再密封。比如加内标物时，若密封好再往瓶中加，就要扎穿密封垫，这对分析是不利的。

## 热解吸进样

节选自：《色谱分析样品处理》 作者:王立 汪正范等

## 热解吸进样

当使用固体吸附材料进行富集浓缩采集大气和液体（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沾污，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；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  $\alpha$ -蒎烯和醛类化合物具有催化化反应作用。



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，降低厂色谱的分辨率。所以，热解吸装置对吸附管的加热要均匀，升温要迅速。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了分离柱被分析。

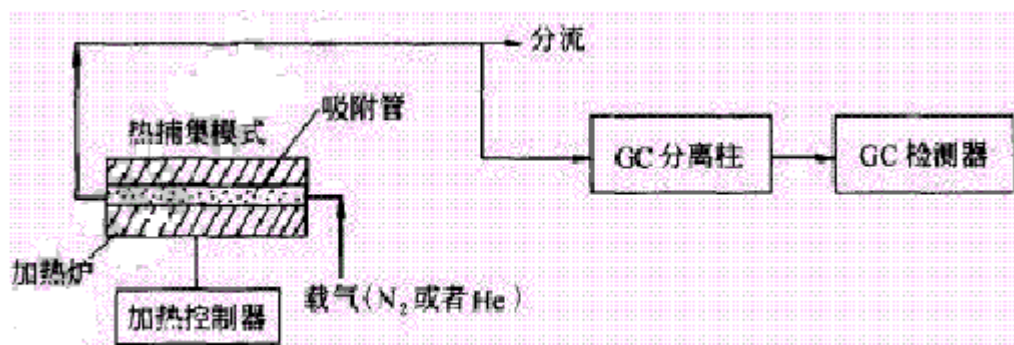


图 3-53 热解吸装置结构示意图

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。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。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地吸附-热解吸效率 (暴露 15min)

样 品	样品浓度水平(mg/m <sup>3</sup> )					
	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

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

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。

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因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。而且可测定食品中的残存物和污染物。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撤度的容器中（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，有助于土壤中污染物的定性测定，有助于聚合物材料的性能分析等等。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 0.25 mm(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 聚氧乙烯塑料加热到 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)。例如：10mg 硅胶样品被加热到 275℃并保持 3min 后，经氦气吹扫(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。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 气样品通过 Tcnax 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和环境样品分析中，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，色谱保留值短的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。

### 裂解进样装置

裂解器是一种气相色谱附件，它可使不挥发的样品迅速裂解成小分子碎片，然后引入气相色谱仪中分离并鉴定，得到样品的裂解色谱图，也叫裂解指纹图，从裂解谱图上可以推断样品的组成，也可得到许多有关结构和物理化学方面的数据。因此裂解色谱法（简称 PGC）在有机化学、物理化学、环境化学、生物科学等各个领域都得到了有效的应用。而最主要的应用是对各种高聚物材料(塑料、橡胶、纤维、涂料、胶粘剂及复合材料等)的组成和结构的分析，以及对于高分子的某些物理化学性质方面的研究。

#### 一、裂解色谱法

将样品放在仔细选择并很好控制的条件下加热，使之迅速裂解成可挥发的小分子。并且直接用气相色谱的方法分离和鉴定这些裂解碎片。最后从裂片谱图的特性来推断样品的组成、结构和性质的分析方法，即为裂解色谱法。其流程如图 8-10 所示。由于裂解是一种化学反应过程，因此裂解色谱是分析和研究高分子的化学方法之一。它与红外光谱，核磁共振等物理方法在原理上有很大区别。

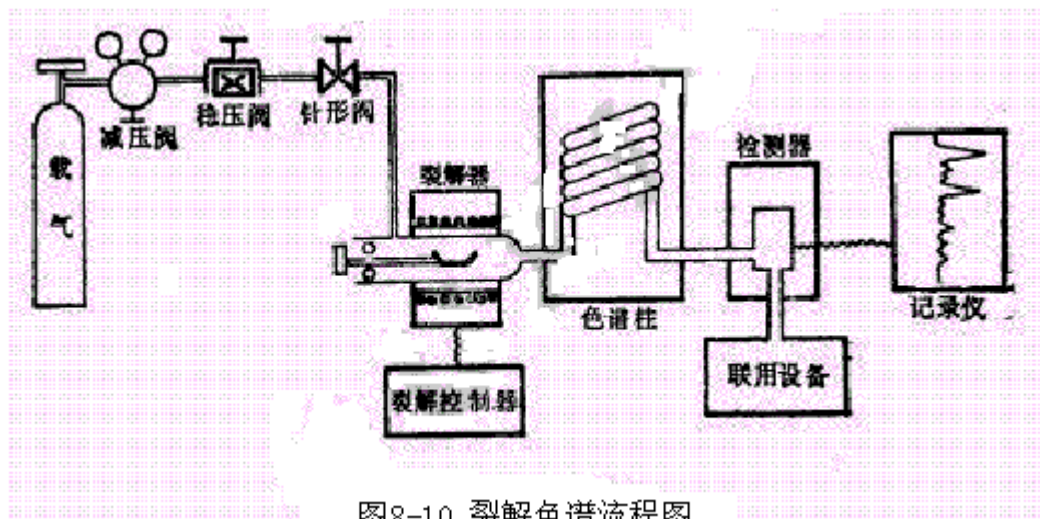


图8-10 裂解色谱流程图

它具有如下特点：

(1) 高分子是不能挥发的，但通过裂解器可以将它们裂解成小分子，而用气相色谱方法进行分析。而且，可同样显示出气相色谱之快速、灵敏和高分辨效能等优点。因此，裂解色谱方法对于组成相似的高分子或同类高分子之微细结构差别。以及样品中的少量组份的分析，反映比较灵敏。容易在谱图上找到相应的特征峰。若实验条件选择恰当，则所得色图通常可减少象红外光谱上不可避免的谱带干扰，从而减少了谱图解析和数据处理的困难。

(2) 对于各种物理状态的样品，无论粘液状，粉末状或薄膜、纤维、弹性体等各种高分子材料，均能进行分析。而材料中若存在无机填料和少量小分子添加剂时，不必象红外光谱分析那样需要事先将样品分离和提纯，可以直接进样。需要的样品量比较小（ $\mu\text{g}\text{-mg}$  级），也是它的特点。

(3) 裂解色谱方法所需仪器设备简单，价格低廉，因此易于普及推广。目前我国生产的实验室色谱仪均可配带裂解器这一附件。

裂解色谱方法也有一些局限性，例如：

(1) 由于裂解反应十分复杂，影响裂解反应的因素多，要精确的按设定条件控制裂解反应在技术上尚有一定的困难。实验结果受仪器(主要是裂解方式和裂解器结构)和操作条件的影响颇大，定量分析时尤其如此。

(2) 裂解谱图与样品的组成和结构之间的关系比较复杂。它们的对应性远非物理方法那么明确。通过它要想获得较多的高分子组成和结构资料,除了必须仔细选排和控制各项实验条件以外,还应对全部或部分裂解碎片峰一一予以鉴定,

由此可见,应用裂解色谱分析和研究高分子时,根据其特点,充分发挥它的长处,避免它的短处,才能得到较佳的效果。

## 二、裂解装置

这里指的是直接在气相色谱系统上裂解样品的装置,常包括进样器、裂解室和载气气路。样品在这里首先发生裂解,同时裂解产物需迅速送至色谱柱。对它的技术要求如下:

- (1) 有足够的温度调节范围,并可方便的控制和测量温度;
- (2) 使样品达到指定裂解温度的时间尽量缩短;
- (3) 裂解碎片在生成之后应尽最使其保持稳定,将二次反应减至最小程度;
- (4) 裂解室环境(材料)不致引起催化作用;
- (5) 裂解室及连接部位之容积要小,以尽量保持色谱系统的柱效,还要注意连接部位的加热,防止裂解后的样品冷凝。

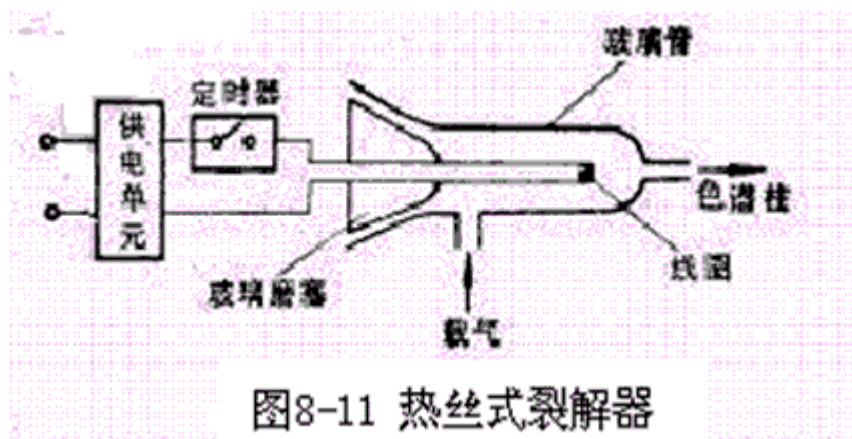
目前,常用的裂解装置有以下几种:

### 1. 热丝裂解器(内热式)

这是出现最,又最简单的裂解器。它的结构原理可如图 8-11 所示。它用一个很小的电热线圈作为发热元件,并使样品附着在线圈上。接通电源,热丝被定时控制加热至所需温度。样品立即被分解并随载气导入色谱系统。发热材料可用铂、镍铬丝、亦可制成箔、带和皿状。加热电源应稳定,可调的交流、直流电均可,对于可溶性样品,宜用热丝沾取样品溶液,涂渍成均匀的膜。这样裂解,效果较好。对于不溶性样品,虽可直接把它沾在丝上,但样品受热不均匀,溅射较多,二次反应较严重。

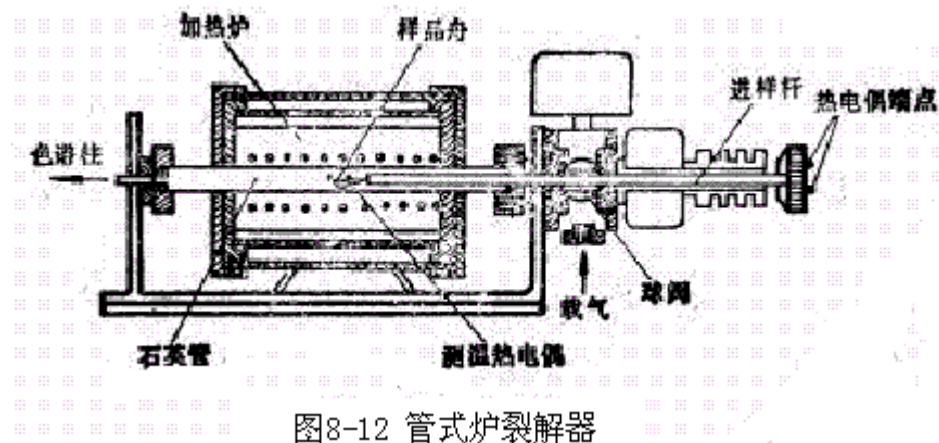
这种裂解器结构简单,操作方便,死体积不大。但升温速度慢,裂解温度不易测量。热丝多次使用后会逐渐老化,影响重现性。





## 2. 管式炉裂解器(外热式)

用外部加热管状裂解室的办法来获得裂解环境，即称管式炉裂解法。显然，它是属于连续加热的方式。样品可放在盛样小舟内，当管式炉温达到平衡后，将小舟送至裂解室固定位置上进行裂解。它的结构原理图如图 8-12 所示。



裂解室为内径  $\phi 5\text{mm}$  石英管。裂解室前面的阀可保证级气流不受进样和更换样品的影响。

管式炉的温度则由热电偶作测温元件的可控硅温度控制器控制。温度调节范围从室温-800 $^{\circ}\text{C}$ （最高 900 $^{\circ}\text{C}$ ） $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 。样品的裂解温度可由支持白金舟的一对热电偶（焊接在舟底部）既测量又控制。

2. 管式炉出现较早，然而迄今仍为常用的一种裂解器。它的优点如下：（1）裂解温度易测定和控制，（2）可用于不溶性、不熔性样品，且样品和残渣量可测定；（3）用石英管所作成的裂解室可以消除可能的金属催化作用引起的分解。它的主要问题是二次反应比较突出，升温时间较长，死体积较大。这些可以通过调整裂解室几何尺寸，减少样品用量和舟的热容，加大载气流速等办法部分地予以弥补。
3. 居里点裂解器(诱导热式)

众所周知，铁磁材料在高频磁场中，其表面由于感应作用被迅速加热，同时，其分子热运动加剧，导磁率下降；当达到某一温度时，它便从铁磁体变为顺磁体，此时其温度不



能进一步升高。这一从铁磁体到顺磁体的转变温度称为居里点温度。居里点裂解器就是根据这一原理设计的。所用铁磁材料是铁、钴、镍合金。因此，只要有一系列不同组成的铁磁材料，就可以获得各种不同的裂解温度，见表 8-3。通常将铁磁材料制成直径为  $\phi 0.5\text{mm}$  的丝(或箔和毛细管状)承载样品，方法与热丝裂解相同。

表8-3 不同合金材料的居里点温度

组 成	居里点(°C)	组 成	居里点(°C)
Fe 50% Co 50%	980	Fe 40% Ni 60%	590
Co 60% Ni 40%	960	Fe 49% Ni 51%	510
Fe 100%	770	Fe 55% Ni 45%	440
Co 33% Ni 67%	660	Fe 48% Ni 51% Cr 1%	420
Fe 30% Ni 70%	610	Ni 100%	358

这种裂解器的工作原理如图 8-13 所示。一个铁磁丝装在一个线圈内，并给这个线圈通以高频电流，则在铁磁丝内形成一个交变磁通。由于磁滞效应引起了铁磁丝加热。铁磁丝在线圈的中心部位（即磁场的最强区）。加热比其它部位快。可以在 20-30ms 的时间内，使它的中心部位达到了居里点温度。这时感应磁通以及磁滞效应的加热便降低，使丝的中心部位趋于冷却。由于载气带走热量和热丝本身散热使冷却进一步加剧，结果丝的中心温度就很快低于居里点温度。故再从磁场中吸取能量，如此反复，以至无穷。这就使铁磁丝的中心部位稳定在居里点的几度之内 ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ )。样品涂敷在居里点部位，将样品热裂解，然后由载气携带进入色谱柱。裂解时间的长短是可以控制的。它是通过定时器控制高频发生器加到线圈上的时间，在 0.5s-15s 范围内选用。

居里点裂解器能瞬间达到并稳定在居里点温度上。因此，温度可以达到精确控制和严格的重复。其它特点与热丝裂解类似。如系统死体积小，环境温度低，因此二次反应较少，是迄今比较理想的裂解方式。但它也有一些缺点，用它裂解不溶性样品有受热不均匀的现象，效果远不如溶解涂渍后裂解的情况。此外，合金丝可能起催化作用，裂解温度不能连续任意调节，受合金品种的限制。

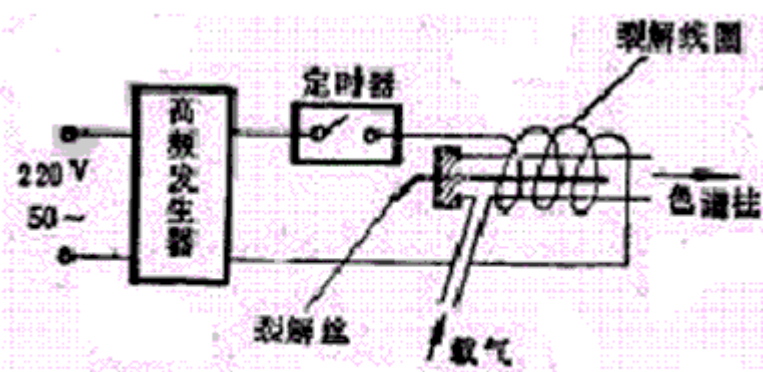


图8-13 居里点裂解器

#### 4. 激光裂解器

它是利用激光作为能源的装置。利用红宝石激光器的裂解装置如图 8-14 所示。这种激光器

的输出功率为  $0.1-nj$  ( $n=1-9$ )。激光通过石英窗片聚焦于裂解室内样品表面上,使样品受热裂解,然后由载气带入色谱柱。这种裂解器由于光波波长在可见区,因此,调整光束和样品的位置较方便,输出功率也比钕玻璃激光器稳定。但它还有一个严重的缺陷,由于光波波长在可见区,容易透过无色透明及半透明的样品。致使多种有机化合物,特别是多数在薄层时呈透明或半透明状的高聚物难以直接裂解。目前采用可产生波长为  $10.6\mu\text{m}$  红外线的  $\text{CO}_2$  激光器的裂解装置便可以克服上述激光裂解器所存在的问题。因为几乎所有的有机物质都能吸收红外线。这种装置的结构原理如图 8-15 所示。 $\text{CO}_2$  激光经反射聚热镜反射后,透过锗片窗,垂直地聚焦在样品上,导致样品裂解。裂解产物随即由载气送入色谱柱系统进行分离检测。裂解室系由不锈钢制成。为了防止高沸点裂解产物在裂解室内壁冷凝,在保温加热孔处可插入内热式电加热丝用以加热保温。样品放置在送样器顶端、旋转送样器,使样品受激光照射的位置不断变换,以便重复多次裂解。关闭球阀可以抽出送样器以调换样品。

激光具有很大的能量密度。加热样品时可获得相当快的升温速度。因此,升温时间仅  $100-500\mu\text{s}$ ,比任何裂解方式都快。可认为这是唯一能与高分子裂解速度相适应的加热方式。除此之外,二次反应也较小,系统死体积小,因而裂解谱图比较简单。但它还有一定的问题,例如,当样品的形状、色泽、表面状态不同时,吸收能量有较大的差别。因此,仪器的重现性较差,导致对于含有不同色料,填料粉末状的样品处理有一定的困难。所以、目前仍不可

能用激光裂解方法来解决裂解图谱的标准化问题。

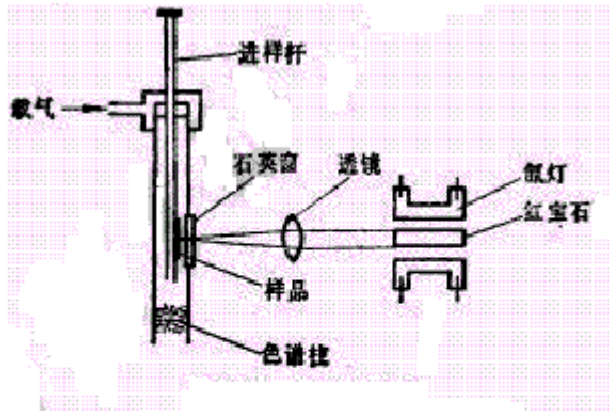


图8-14 激光裂解器

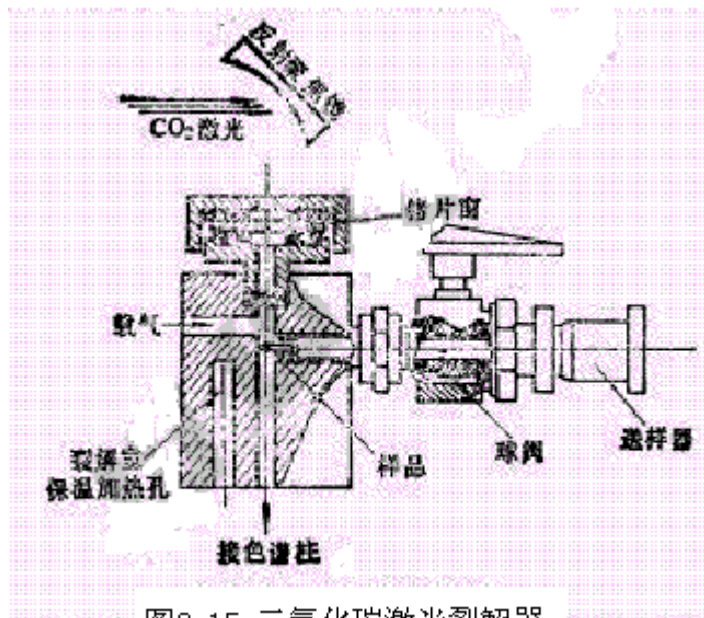


图8-15 二氧化碳激光裂解器