

研究报告 ·

气相色谱分析中样品介质不同对分析结果的影响

封跃鹏, 邱赫男

(中国环境保护总局标准样品研究所, 北京 100029)

摘要:分析了用甲醇、乙酸乙酯和二硫化碳 3 种不同极性的介质配制的 4 种苯系物样品, 在不同极性的石英毛细柱、不同的分流比、宽口径石英毛细柱、宽口径玻璃毛细柱和玻璃填充柱上的测量结果。指出不同介质的有机化合物样品在气相色谱上分析时, 色谱柱的极性(非极性、中等极性、强极性)、色谱柱类型(毛细柱、宽口径毛细柱、填充柱)、分流比的大小、进样方式(分流、不分流)都对数据的一致性产生影响, 但采用不分流方式的宽口径毛细柱或填充柱分析可使分析结果具有一致性或更准确。

关键词:气相色谱; 误差; 介质; 准确性

中图分类号: X830

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 2009(2004)01 - 0017 - 04

Sample Medium's Effect to Detection Result in GC Analysis

FENG Yue-peng, QIU He-nan

(Standard Sample Institute, EPA China, Beijing 100029, China)

Abstract: Four kinds of benzene samples mixed with three kinds of mediums with special polarity, as methanol, ethyl acetate and CS₂, were detected through quartz capillary with separated polarity. The detection results were analyzed. When organic compound were detected with GC, all these facts, such as the polarity of chromatographic column, the kind of chromatographic column, splitting ratio and the sampling method, effect the consistence of data.

Key words: GC; Error; Medium; Accuracy

在气相色谱分析中, 仪器的稳定性、进样口玻璃衬管的惰性和进样技术等因素会影响分析结果的准确性, 同时校正标准与待测样品介质的不同也会导致分析上的很大误差。现以最常见苯系物分析为例, 分别用甲醇、乙酸乙酯和二硫化碳 3 种溶剂为介质, 配制浓度相同的苯系物样品, 在不同类型的毛细柱、宽口径毛细柱及不同的分流比和填充柱上, 通过比对目标化合物的峰面积和相对标准偏差(RSD), 以找出不同溶剂对分析结果准确性的影响。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

精密电子天平: Mettler 240, 最小精度 0.1 mg; 色谱仪: 日本岛津 GC-14B-FID; 色谱柱: 非极性 DB1 石英毛细柱 60 m × 0.25 mm × 1.0 μm; 极性 StalibWax-DA 石英毛细柱 60 m × 0.25 mm ×

0.5 μm; 中极性 HR-1701 石英毛细柱 25 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 中极性宽口径 TC-17 石英毛细柱 30 m × 0.53 mm × 1.0 μm; 极性宽口径 G-300 玻璃毛细柱 40 m × 1.2 mm × 2.0 μm; 极性 10% PEG-20M 玻璃填充柱 2.1 m × 3.2 mm; 甲醇、乙酸乙酯(优级纯); 苯、甲苯、乙苯、间二甲苯(色谱纯); 二硫化碳(纯化)。

1.2 样品制备

分别用 4 个 1 mL 移液管准确移取苯、甲苯、乙苯、间二甲苯溶液至 10 mL 容量瓶中, 充分振荡摇匀, 此为 BTEX 混合液。

在精密天平上, 用 3 个 50 mL 容量瓶, 分别准确称量 BTEX 混合液 0.100 0 g, 再分别加入甲醇、

收稿日期: 2003 - 10 - 20

作者简介: 封跃鹏(1964 -), 男, 河北唐县人, 高级工程师, 主要从事环境监测、环境标准样品的研制和大中型国外分析仪器的应用及开发等工作。

乙酸乙酯和二硫化碳溶液并定容至 50 mL,然后再将配制的样品分别封装至 2 mL 棕色瓶中备用。瓶中各样品组分的浓度见表 1。

表 1 样品组分浓度

组分	纯度 / %	密度 / (kg L ⁻¹)	浓度 / (mg L ⁻¹)
苯	99.80	0.88	503.7
甲苯	99.97	0.87	499.7
乙苯	99.90	0.87	499.0
间二甲苯	99.70	0.86	491.3

1.3 实验方法

使用不同极性、材质、口径、类型的色谱柱,在不同的分流比和进样方式下,同时分析用 3 种介质配制的样品。每种样品分析 7 次,并记录其 7 次分析结果的峰面积平均值和 RSD,再计算 3 种介质的样品峰面积平均值的 RSD。

1.4 仪器条件

汽化室温度:220 ;检测器(FID)温度:250 ;载气:高纯氮;毛细柱尾吹气:高纯氮,50 mL/ min。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱极性及分流比的影响

对于气相色谱分析,色谱柱是分析的关键。按极性的不同,色谱柱可分为非极性、弱极性、中等极性和极性。不同溶剂的样品,在不同极性的色谱柱上会表现出不同的色谱动力学行为而引起分析数据的差异。由于溶剂歧视现象的存在,即使在同一根色谱柱上,分流比的不同也会导致不同的分析结果。

2.1.1 非极性 DB1 石英毛细柱

使用非极性石英毛细柱 DB1 60 m ×0.25 mm ×1.0 μm,在其他仪器条件不变的情况下,只改变仪器的分流比(1/30,1/45,1/60),以考察分析结果的差异性。DB1 毛细柱峰面积和 RSD 的比较见表 2。

表 2 非极性 DB1 石英毛细柱峰面积和 RSD 的比较

分流比	介质	苯		甲苯		乙苯		间二甲苯	
		峰面积	RSD / %						
1/30	甲醇	27 413	1.4	25 809	1.5	24 254	1.6	24 410	1.6
	乙酸乙酯	23 728	5.8	23 660	5.2	23 151	4.8	23 346	4.8
	二硫化碳	21 441	0.7	22 289	1.6	22 325	0.8	22 676	1.1
	RSD / %	12.5		7.4		4.2		3.7	
1/45	甲醇	16 537	1.9	15 628	1.7	14 898	1.7	14 981	1.7
	乙酸乙酯	14 829	1.9	14 957	1.6	14 718	1.5	14 920	1.4
	二硫化碳	14 116	0.9	14 778	0.9	14 799	1.0	14 965	1.0
	RSD / %	8.2		3.0		0.61		0.21	
1/60	甲醇	8 418	5.4	8 286	3.6	8 162	1.9	8 235	2.2
	乙酸乙酯	8 020	1.9	8 109	1.8	8 003	1.5	8 087	1.4
	二硫化碳	8 128	1.1	8 487	1.4	8 475	1.2	8 580	1.4
	RSD / %	2.5		2.3		2.9		3.0	

3 种介质样品峰面积平均值的 RSD。

从表 2 可以看出,在非极性石英毛细柱上分析的浓度相同的 3 种介质样品的峰面积变化比较明显。并且改变仪器的分流比也会导致 3 种介质样品的峰面积呈无规律的变化,只有当分流比为 1/45 时,乙苯和间二甲苯的峰面积不存在差异。

2.1.2 中极性 HR - 1701 石英毛细柱

改用中极性 HR - 1701 石英毛细柱 25 m × 0.25 mm ×0.25 μm,调整柱温及柱流量使各色谱峰

得到良好的分离。改变仪器的分流比为 1/30、1/40、1/60,考察分析结果的差异性。HR - 1701 毛细柱峰面积和 RSD 的比较见表 3。

表 3 表明,浓度相同的 3 种介质样品的峰面积也存在差异。当分流比为 1/30 时,峰面积的差异非常显著;当分流比改为 1/40 时,峰面积的差异变小;而当分流比为 1/60 时,峰面积的差异又大了。

表 3 中性 HR - 1701 石英毛细柱峰面积和 RSD 的比较

分流比	介质	苯		甲苯		乙苯		间二甲苯	
		峰面积	RSD / %						
1/30	甲醇	20 621	2.3	20 887	2.1	20 609	2.4	20 806	2.6
	乙酸乙酯	16 333	1.6	17 046	1.8	16 712	1.8	16 922	1.7
	二硫化碳	14 905	2.6	15 626	1.8	15 547	1.9	15 843	1.8
	RSD / %	17.2		15.2		15.0		14.6	
1/40	甲醇	11 305	1.6	11 518	1.3	11 442	1.4	11 574	1.5
	乙酸乙酯	10 740	0.8	11 117	0.6	11 002	1.1	11 131	1.1
	二硫化碳	10 723	1.4	11 450	1.8	11 593	1.9	11 863	1.5
	RSD / %	3.0		1.9		2.7		3.2	
1/60	甲醇	7 425	2.0	7 550	1.6	7 516	1.3	7 597	1.1
	乙酸乙酯	7 636	1.2	7 875	1.1	7 886	0.6	8 025	0.7
	二硫化碳	7 375	1.1	7 968	1.4	8 121	1.8	8 315	1.2
	RSD / %	1.9		2.8		3.9		4.5	

3 种介质样品峰面积平均值的 RSD。

2.1.3 极性 StalibWax 石英毛细柱

换成极性 StalibWax 石英毛细柱 60 m × 0.25 mm × 0.5 μm, 调整柱温和载气流量使各峰得到满意的分离。分别在分流比为 1/30、1/40、1/60

时分析 3 种介质的样品。StalibWax 毛细柱峰面积和 RSD 的比较见表 4。

从表 4 可以看出, 3 种介质样品的峰面积存在非常显著的差异, 但分流比的改变与这种差异关系不大。

表 4 极性 StalibWax 石英毛细柱峰面积和 RSD 的比较

分流比	介质	苯		甲苯		乙苯		间二甲苯	
		峰面积	RSD / %						
1/30	甲醇	84 699	1.4	89 847	1.4	91 754	1.4	91 979	1.4
	乙酸乙酯	63 465	1.7	63 503	1.8	62 969	1.7	63 083	1.7
	二硫化碳	53 633	1.4	56 645	1.5	57 274	1.5	57 448	1.5
	RSD / %	23.6		25.0		26.2		26.2	
1/40	甲醇	50 787	2.5	51 874	2.5	51 281	2.5	51 280	2.5
	乙酸乙酯	30 661	1.5	30 599	1.4	30 286	1.4	30 330	1.4
	二硫化碳	26 719	0.4	27 729	0.5	27 695	0.5	27 747	0.5
	RSD / %	35.8		35.9		35.5		35.4	
1/60	甲醇	30 186	3.8	30 002	3.8	29 118	3.9	29 069	3.9
	乙酸乙酯	18 282	2.4	18 192	2.3	18 024	2.4	18 035	2.3
	二硫化碳	18 084	1.0	18 788	1.1	18 742	1.1	18 763	1.0
	RSD / %	31.2		29.8		28.3		28.1	

3 种介质样品峰面积平均值的 RSD。

2.2 进样方式的影响

气相色谱分析有分流和不分流两种进样方式。对于窄口径(内径 < 0.53 mm)毛细柱分析, 通常采用分流进样方式, 以分析低沸点的有机化合物; 对于宽(大)口径毛细柱分析, 通常采用不分流方式进样, 以替代低柱效的填充柱。

2.2.1 中性宽口径 TC - 17 石英毛细柱

将中性宽口径 TC - 17 石英毛细柱 30 m × 0.53 mm × 1.0 μm 连接至毛细柱接口上, 进样口采用分流型玻璃衬管和不分流进样方式分析浓度相

同的 3 种介质样品。中性宽口径 TC - 17 石英毛细柱峰面积和 RSD 的比较见表 5。

由表 5 可以看出, 分流是引起相同浓度的不同介质样品峰面积产生差异的主要因素, 而甲醇介质中苯的峰面积比其他介质偏高, 是由于甲醇峰拖尾引起的。

2.2.2 极性宽口径 G - 300 玻璃毛细柱

采用极性宽口径 G - 300 玻璃毛细柱 40 m × 1.2 mm × 2.0 μm 的填充柱连接方式。极性宽口径 G - 300 玻璃毛细柱峰面积和 RSD 的比较见表 6。

表 5 中性宽口径 TC-17 石英毛细柱峰面积和 RSD 的比较

状态	介质	苯		甲苯		乙苯		间二甲苯	
		峰面积	RSD / %						
分流阀关闭	甲醇	454 392	0.7	445 550	0.7	435 118	0.9	432 829	0.7
	乙酸乙酯	401 368	1.0	447 487	0.6	439 758	0.8	441 484	0.9
	二硫化碳	424 038	0.6	438 277	1.1	434 531	1.4	440 116	1.6
	RSD / %	6.2		1.1		0.7		1.1	
不分流进样, 1.5 min 后开始分流	甲醇	364 953	0.8	352 169	0.8	335 908	0.8	332 744	0.9
	乙酸乙酯	269 774	1.0	268 852	1.0	259 304	1.0	256 399	1.0
	二硫化碳	277 957	1.9	276 113	1.9	267 358	1.8	263 823	2.2
	RSD / %	18		16		15		15	

3 种介质样品峰面积平均值的 RSD。

表 6 极性宽口径 G-300 玻璃毛细柱峰面积和 RSD 的比较

介质	甲苯		乙苯		间二甲苯	
	峰面积	RSD / %	峰面积	RSD / %	峰面积	RSD / %
甲醇	119 697	0.5	117 503	1.1	127 513	1.6
乙酸乙酯	126 497	2.8	120 943	2.8	134 806	3.6
二硫化碳	123 505	2.4	116 939	2.9	128 844	2.4
RSD / %	2.8		1.8		3.0	

3 种介质样品峰面积平均值的 RSD。

表 7 极性 10% PEG-20M 玻璃填充柱峰面积和 RSD 的比较

介质	甲苯		乙苯		间二甲苯	
	峰面积	RSD / %	峰面积	RSD / %	峰面积	RSD / %
甲醇	216 089	0.8	194 213	1.9	221 812	1.3
乙酸乙酯	209 536	0.6	186 157	0.8	226 325	1.5
二硫化碳	217 074	1.8	191 384	1.8	230 194	1.4
RSD / %	1.9		2.1		1.5	

3 种介质样品峰面积平均值的 RSD。

从表 6 可以看出, 介质甲醇和二硫化碳的数据基本上是接近的, 但乙酸乙酯的数据之间偏离较大, 并且 RSD (2.8% ~ 3.6%) 也较大。通过对比 3 种介质峰面积的 RSD 和介质二硫化碳、乙酸乙酯单独分析的 RSD, 也可以看出两者的峰面积结果基本上是一致的。

2.2.3 极性 10% PEG-20M 玻璃填充柱

用极性 10% PEG-20M 玻璃填充柱 2.1 m × 3.2 mm 分析, 可以进一步证实以上的判断。极性 10% PEG-20M 玻璃填充柱峰面积和 RSD 的比较见表 7。

表 7 的 3 种介质样品单独分析的峰面积 RSD 与 3 种介质样品的峰面积平均值 RSD 比对结果也

表明, 两者的分析结果基本一致。因此, 采用分流方式进样是导致浓度相同的不同介质样品产生峰面积差异的主要原因。

3 结论

通过对不同介质的有机化合物样品在气相色谱上的分析, 色谱柱的极性 (非极性、中等极性、强极性)、色谱柱类型 (毛细柱、宽口径毛细柱、填充柱)、分流比的大小、进样方式 (分流、不分流) 都对数据的一致性有影响。但是在气相色谱上采用不分流方式, 并用宽口径毛细柱或填充柱分析不同介质的有机样品, 可使分析结果具有一致性或更准确。

· 简讯 ·

江苏省环境监测中心三季度多条政务信息被国办、国家环保总局和省委、省政府信息部门采用

据江苏省环保厅《关于 2003 年度三季度环保政务信息采用情况的通报》(苏环办[2003]33 号), 江苏省环境监测中心 2003 年三季度上报的政务信息有 23 条被国办、国家环保总局和省委、省政府信息部门采用, 总分列江苏省各省市环保局、省环保厅机关各处室、省环保厅直属单位第一位。信息内容涉及空气质量及饮用水源地、南水北调、三大流域、跨市河流水质等, 其中关于南水北调东线江苏段水质的信息被国办信息部门采用。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2003 年第 11 期