

吸附与残留对气相色谱分析重复性的影响

邢小兵, 马梦鑫, 高明祥

(北京普析通用仪器有限公司, 北京 101200)

摘要: 使用气相色谱仪进行分析时, 重复性是定性与定量准确性的重要关联因素, 直接关系到分析的品质。在实际样品分析过程中, 样品吸附与系统残留是影响重复性的因素之一, 涉及采样容器、管路、样品浓度、进样口和色谱柱等多个方面。通过阐述和分析具体实例, 指出了在样品分析中发生吸附与系统残留的常见情况, 为避免该类问题的发生提供了参考。

关键词 重复性;气相色谱;吸附;残留

Effects of Adsorption and Residue on Repeatability of Gas Chromatography Analysis

Xing Xiaobing, Ma Mengxin, Gao Mingxiang

(Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd, Beijing 101200, China)

Abstract: When analyzing with a gas chromatograph, repeatability is an important correlate of qualitative and quantitative accuracy and is directly related to the quality of the analysis. In the actual sample analysis process, sample adsorption and system residues are one of the factors that affect the repeatability, involving many aspects such as sampling container, pipeline, sample concentration, injection port and chromatographic column. By elaborating and analyzing practical examples, the common situations of adsorption and system residues in sample analysis are pointed out, which provides a reference for avoiding such problems.

Keywords: repeatability; gas chromatography; adsorption; residue

1 引言

在气相色谱分析中, 重复性是非常重要的参数, 仪器重复性的好坏和定性定量的准确性相关联, 直接关系到分析的品质。在仪器的使用过程中, 首先尽量要求仪器的安装使用和维护按照说明书和厂家的要求进行, 保证在拆装和维护仪器之后能够原样恢复, 使仪器的密封性等具有保证, 典型的例子是可以正确的安装石墨压环、衬管 O 型圈等; 其次, 尽可能的

希望分析人员是一位使用气相色谱仪的熟手——最主要的是可以熟练的进行手动进样,假如不能保证这一点,建议分析人员多进行手动进样的练习;再者,如果实验室的资金允许,可以购置液体自动进样器等设备,这样可以排除人工的影响,保证分析过程的重复性。然而,实际的情况是,解决了以上问题,重复性在很多情况下仍然是困扰实验室分析人员的一大难题。进样垫(注射垫、进样隔垫)、衬管、样品溶剂、毛细柱安装、进样针和检测器对气相色谱分析重复性都可能造成影响,本文介绍仪器系统对样品的吸附与残留对气相色谱分析重复性可能造成的影响。

在实际分析中,样品要通过各种各样的引入装置(如顶空装置、热脱附装置和六通阀等)引入仪器进样口,随后通过色谱柱的分离作用进入检测器实现响应和定量。由于各种样品特性和状态的差异,其会与仪器系统发生不同的相互作用,正面的作用,如样品在色谱柱中的溶解-分配/吸附-解吸实现了不同组分的分离;负面的作用,如管路、色谱柱对样品的吸附以及样品在仪器系统中的残留则会影响分析过程的重复性。

2 吸附与残留对重复性的影响

仪器系统对样品的吸附以及样品在仪器系统中的残留可能发生在气相色谱分析的各个阶段,因此在分析中应当认真考量。以下将从采样容器和管路、样品引入装置、进样口和色谱柱等多个方面阐述分析流路中残留和吸附对气相色谱分析重复性可能产生的影响。

2.1 采样容器、管路等的吸附对重复性的影响

在分析某些气体样品如含硫化合物等时,由于金属对含硫有机化合物有一定吸附作用,因此均要求进样的接头选用不锈钢或聚四氟乙烯,且不锈钢宜钝化或硅烷化消除金属对目标化合物的吸附。以《HJ 1078-2019 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》为例,明确相关要求了相关设备、采样容器、管路的惰性化,如“6.4 气体冷阱浓缩:浓缩仪内部管路、与气相色谱-质谱联用仪连接管路均使用惰性化材质.....”,“6.6 罐: 内壁惰性化处理的不锈钢罐.....”^[1]等。

如果使用的材质选用不当,由于采样容器、管路等对样品组分的吸附,一方面会影响样品的准确定量,另一方面则会影响分析结果的重复性。下表展示了分别使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、铝箔、聚偏氟乙烯(PVDFs)、聚氟乙烯(PVF) 4 种材质气袋进行含硫标准气体保存实验,标气浓度为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$,气体在 8 小时和 24 小时回收率(即标准气体在容器中保存一段时间后的浓度/标准气体在容器中的初始浓度),明显的显示出使用铝箔气袋对样品的吸附较强。

表 1 不同材质气袋保存含硫标准气体回收率^[2]

序号	化合物	8 小时回收率/%				24 小时回收率/%			
		铝箔气袋	PET	PVDFs	PVF	铝箔气袋	PET	PVDFs	PVF
1	甲硫醇	75.1	93.5	93.8	89.1	67.2	84.4	87.6	83.9
2	乙硫醇	81.2	93.3	92.1	95.1	75.2	90.3	86.7	91.3
3	甲硫醚	81.1	88.3	97.9	92.6	72.9	81.3	91.1	86.2
4	二硫化碳	85.2	92.3	94.5	91.4	80.1	84.4	93.7	90.8
5	甲乙硫醚	74.1	94.6	94.6	92.1	60.1	90.3	91.6	90.2
6	噻吩	66.2	94.3	98.1	90.2	57.2	86.1	91.6	83.9
7	乙硫醚	77.2	95.6	98.1	98.4	65.2	93.2	92.1	96.2
8	二甲二硫	58.2	91.3	91.4	94.2	45.2	85.8	89.2	89.1

除了含硫化合物之外，在 VOCs 分析、石油化工行业等，不恰当的非惰性管路使用也会对低含量组分分析的重复性造成影响。如在汽油中氧化物分析过程中，非惰性管路可能会引起低浓度甲醇吸附，引起响应值降低乃至消失（图 1）。

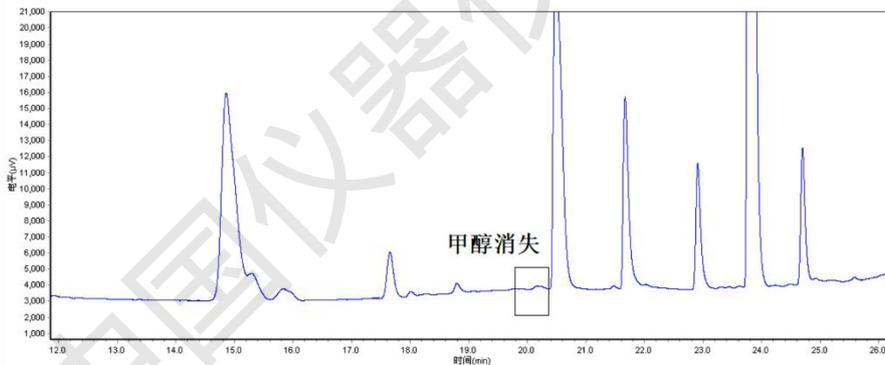


图 1 非惰性管路对低浓度甲醇的吸附

因此，在进行采样、样品运输和改装仪器时，应当尽可能的选用合适的材质和惰性化的表面，以免对气相色谱分析重复性造成影响。

2.2 高浓度样品残留对重复性的影响

在进行样品分析和绘制标准曲线过程中，均要求由低浓度标准样品到高浓度标准样品进行测量，以避免高浓度样品残留对分析准确度的影响；同时，高浓度样品残留对分析结果的重复性也可能会造成影响。

在实验前，为确定内标化合物出峰位置，仪器操作人员会使用单标对目标峰位置进行确认。仪器操作人员使用一定量的叔丁醇（内标物）和水直接配置未知浓度的叔丁醇水溶液进

行顶空分析；由于叔丁醇水溶液的浓度过大，叔丁醇出峰平顶饱和（信号达到了输出的最大值），在顶空进样器中残留比较严重。通过对顶空进样器进行长时间吹扫和多次空白进样（图2）之后，叔丁醇（内标物）峰面积基本稳定。

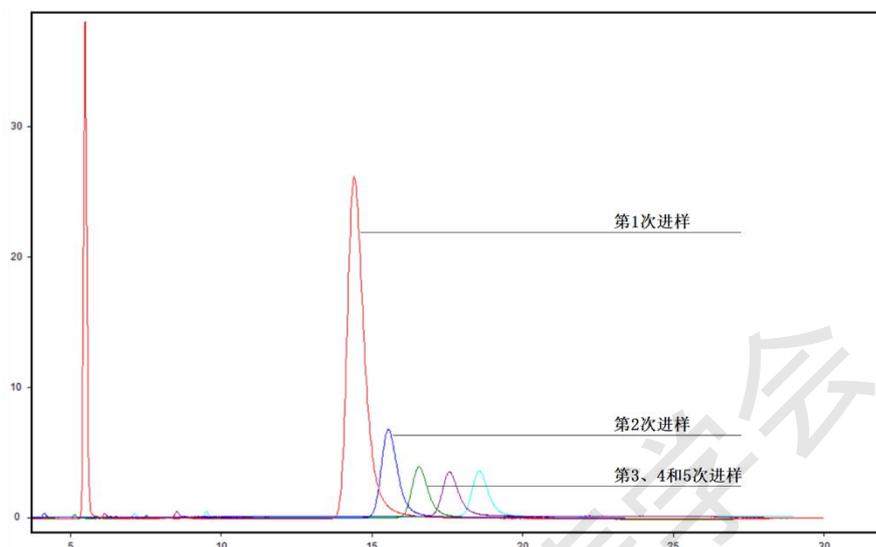


图2 高浓度叔丁醇样品在顶空进样器中的残留

有鉴于此，为了避免残留对分析定量和重复性造成的影响，多数国家标准在其后的质量保证和质量控制部分，均要求空白实验，常见的内容是若干个样品或者每批次样品至少做一个全程序空白和一个实验室空白，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

2.3 进样口衬管玻璃棉吸附对重复性的影响

在进行有机磷农药残留检测时，由于衬管中的玻璃棉对部分有机磷农药产生吸附，会导致拖尾、不出峰及峰面积重复性较差等现象。

从图3中可以看出，在使用装填有玻璃棉的衬管进行甲基对硫磷分析的实验中，随着进样次数的增多，峰面积逐渐增大，最后趋平。说明在进样过程中，衬管和玻璃棉对样品造成了一部分的吸附，随着进样次数的增多，吸附平衡，峰面积达到正常水平。更换为不加装玻璃棉的玻璃衬管进行测试，并在在实验过程中使用与之前同样的标准样品（甲基对硫磷标样），未发现峰面积的增长趋势。

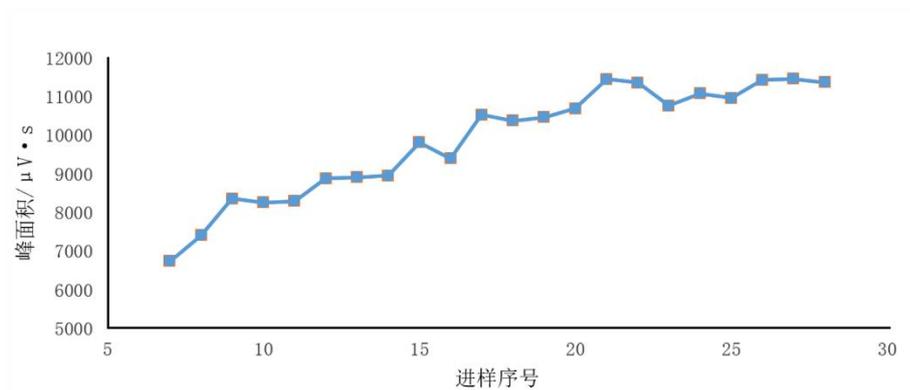


图3 甲基对硫磷进样次数与峰面积关系

针对有机磷农药分析过程中可能产生的吸附问题，常规的解决方法是使用新的惰性化的衬管和玻璃棉，并且在进行检测之前通过高浓度标样做好玻璃棉的农残饱和及钝化；或者采用无玻璃棉的惰性化衬管。

2.4 色谱柱吸附对重复性的影响

除了非惰性化/硅烷化的衬管和玻璃棉对有机磷农药的吸附之外，由于色谱柱生产工艺和材质的不同，在分析过程中其也会对某些分析组分产生吸附。具体体现在：当使用填充柱分析某些组分时，需要使用玻璃材质或者聚四氟材质的柱管、硅烷化的担体；毛细管色谱柱由于柱管材质多为石英玻璃且固定相直接涂敷于柱管内壁，相对而言吸附效果会较弱。

依据相关方法使用填充柱（内径 3mm，长度 1m）和毛细管色谱柱（30m×0.53mm）分析马拉硫磷过程中，峰面积会随进样次数逐渐趋平：填充柱多次进样后峰面积缓慢达到平衡（图4），毛细管色谱柱很快就达到峰面积平衡（图5）。

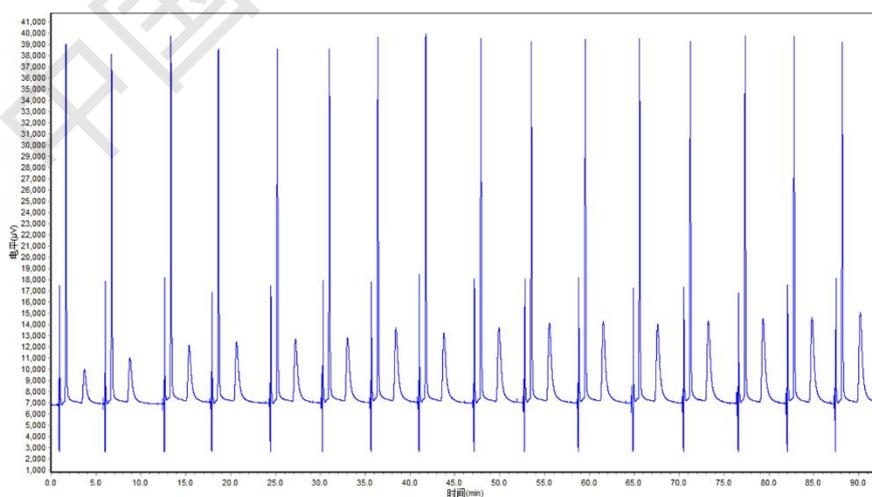


图4 使用填充柱连续分析马拉硫磷样品

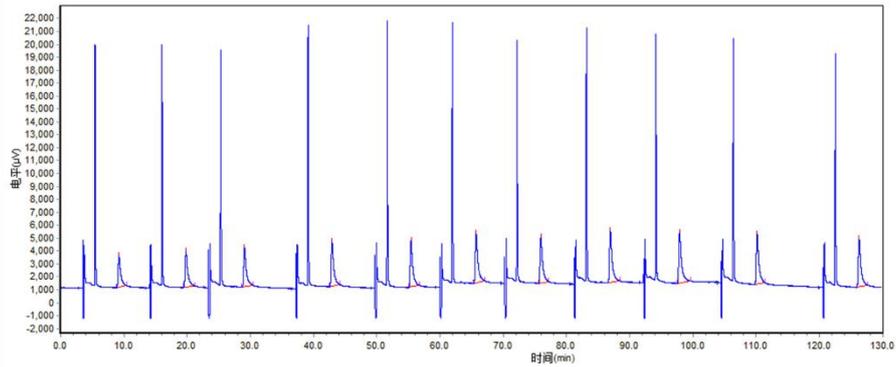


图5 使用毛细管色谱柱连续分析马拉硫磷样品

通过计算后发现，填充柱和毛细柱内表面积大体接近，因此填充柱的吸附更多的会发生在柱管内壁和固定液担体上。

针对不稳定化合物和活性物质可能在仪器流路内部发生的吸附或降解，一些厂家推出了惰性系统解决方案，以保障惰性的气相色谱流路，从而实现高的灵敏度、精确度、线性和重复性。

3 结论

除了以上实例之外，吸附与残留影响气相色谱分析重复性的例子很多，如在使用毛细管色谱柱时候，由于色谱柱柱头切割不平整，有活性位点导致分析重复性差；在进行非甲烷总烃分析时，要求总烃柱内填充硅烷化的玻璃微球，由于玻璃微球硅烷化效果差或者使用空柱管，在分析固定污染源废气时候容易出现拖尾和吸附，从而导致重复性差。

因此在进行样品分析时候，应当充分了解分析组分的特性，选择合适的处理方法，尽可能减小吸附与残留对气相色谱分析重复性的影响。

参考文献:

- [1] 生态环境部. 固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法:HJ 1078—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [2] 生态环境部. 关于征求《地下水环境监测技术规范》等七项国家环保标准意见的函 [EB/OL].(2019-02-15)[2022-08-25].