

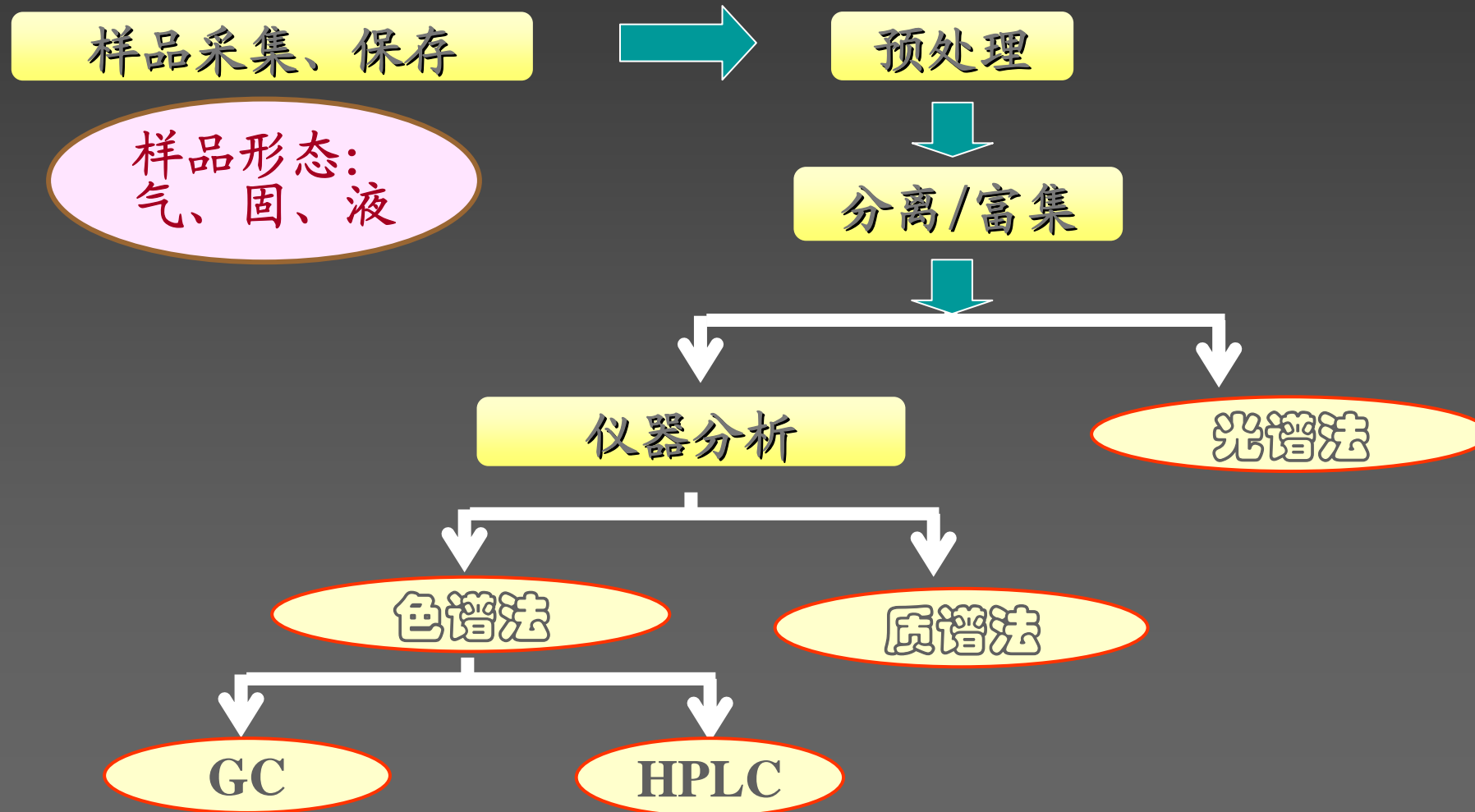
水质监测与分析

# 痕量有毒有害物质

# 水质监测与分析

## 水中痕量有机物质 的定性定量分析

# 痕量有机物的定性定量分析流程



# 有毒有害有机化合物

水中常见的有毒有害有机化合物包括酚、有机磷、有机氯、多环芳烃和多氯联苯等。

# 水中酚类化合物的分析

# 酚类有机物

## 概念

酚类化合物是苯的羟基衍生物。能与水蒸气一起蒸出的酚称为挥发酚，否则称为不挥发酚。

挥发酚沸点多在 $230^{\circ}\text{C}$ 以下，通常属一元酚，如苯酚、甲酚等；苯二酚、硝基苯酚等则属于不挥发酚。

## 酚类化合物的毒性：

酚类化合物为原生质毒，属高毒物质。酚的取代程度越高，其毒性越大。大多数硝基酚有致突变作用，酚的甲基衍生物可致畸、致癌。

酚会侵害人体的细胞原浆，使细胞失活，直至引起全身中毒。

长期接触低浓度的酚，会引起头昏、出疹、骚痒、贫血及多种神经系统症状。

水中含高于5 mg/L的酚会使鱼类死亡。

## 酚类化合物的来源：

水中酚的污染主要来自炼油、焦化、造纸、化学制药、制革、化工等工业废水。

当对水进行氯化消毒时，酚类物质会与氯气反应生成氯代酚类，使水产生明显的臭味。



# 酚类化合物的测定：

- 水样的保存

水中的酚类很容易受到酚类分解细菌的作用而产生生化反应，因此采样后最好立即测定，否则需调pH<2 或 pH>10后低温保存。

加H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>酸化样品至pH0.5~4, 或加碱调至10以上保存在玻璃瓶中。

加NaOH碱化pH>10, 但不适用于含Cu废水。

## ● 水样预处理

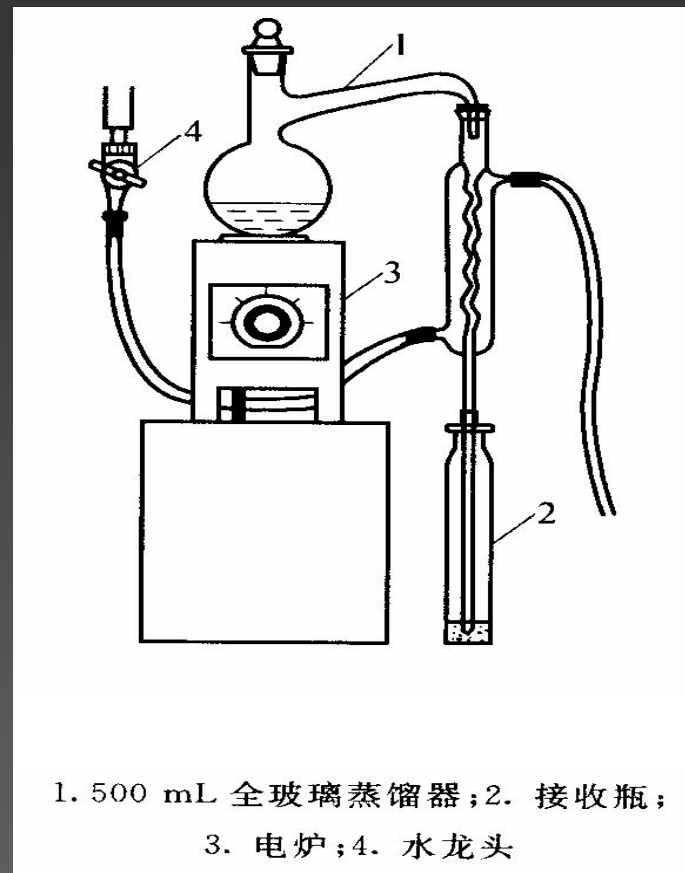
为了消除颜色、浑浊等的干扰，需先进行蒸馏预处理。  
若水样中含氧化剂、油、硫化物等干扰时，还需在蒸馏前作适当的预处理。

蒸馏时，取适量水样于蒸馏瓶中，用磷酸溶液调pH为4，加入硫酸铜溶液排除硫化物干扰，然后加热蒸馏，馏出液用装有弱碱性溶液容量瓶吸收并定容。

## ● 挥发酚的测定

水中酚的常规测定方法主要针对挥发酚的测定，有4-氨基安替比林光度法（GB 7490-87）和溴化滴定法（GB 7490-87）两种方法。

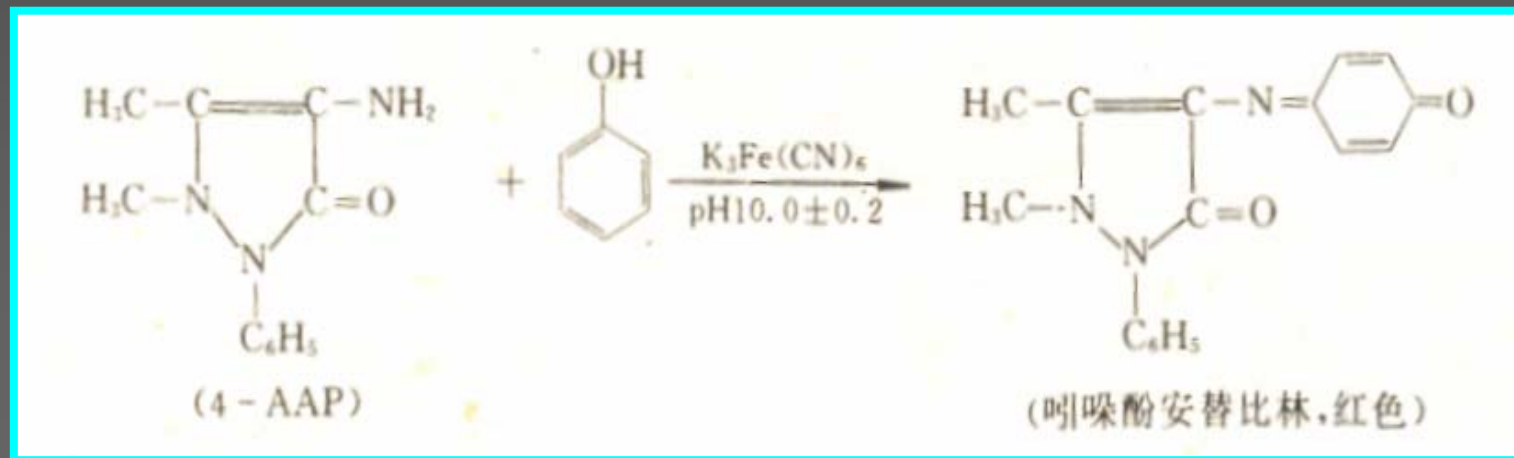
## 挥发酚预蒸馏装置



- 挥发酚：水样调至一定酸度，沸点小于230度的酚，加热蒸馏，碱液吸收

## □ 4-氨基安替比林光度法

基本原理：蒸馏收集液中的酚类化合物于pH  $10.0 \pm 0.2$ 的介质中，在铁氰化钾存在下，与4-氨基安替比林反应，生产橙红色的吡啶酚安替比林染料。显色反应式如下：



值得注意的是，显色反应受苯环上取代基的种类、位置及数量的影响，当酚的对位被烷基、芳香基、酯基、硝基等取代基取代后，而邻位未被取代的酚类不能与4-氨基安替比林发生显色反应，这是由于对位取代基的存在位阻了酚氧化生成醌型结构所致。但对位被卤素、磺酸、羟基或甲氧基等所取代的酚类与4-氨基安替比林发生显色反应。

由此可知，本方法测定的仅是能与4-氨基安替比林发生显色反应的部分酚类有机物，而不是总的挥发酚。

当 酚  $>0.1$  mg/L 时，可直接在波长  $510$  nm 处进行吸光度测定，用标准曲线法定量。

当 酚  $<0.1$  mg/L 时，用三氯甲烷萃取橙红色染料，然后在波长  $620$  nm 处进行吸光度测定，萃取法检测下限为  $0.002$  mg/L。

本方法的标准物质为苯酚，测试结果以酚的 mg/L 表示。

美国EPA颁布的129种优先控制污染物中有11种酚类有机物：2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、4-氯-3-甲基酚、2,4-二甲基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和苯酚。P6

我国国家环保总局颁布的“68种优先控制污染物黑名单”中有6种为酚类有机物：苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和对硝基酚。P7



前面介绍的挥发酚的测定方法，是对具有挥发性酚类有机物的总量测定；对样品中混合酚类有机物中各单一有机酚的测定必须采用具有分离功能的分析方法。

我国新颁布的《生活饮用水卫生规范》和《地表水环境质量标准》中，也都增设了苯酚类有机物的气相色谱法（GB 8972-88）分析项目。

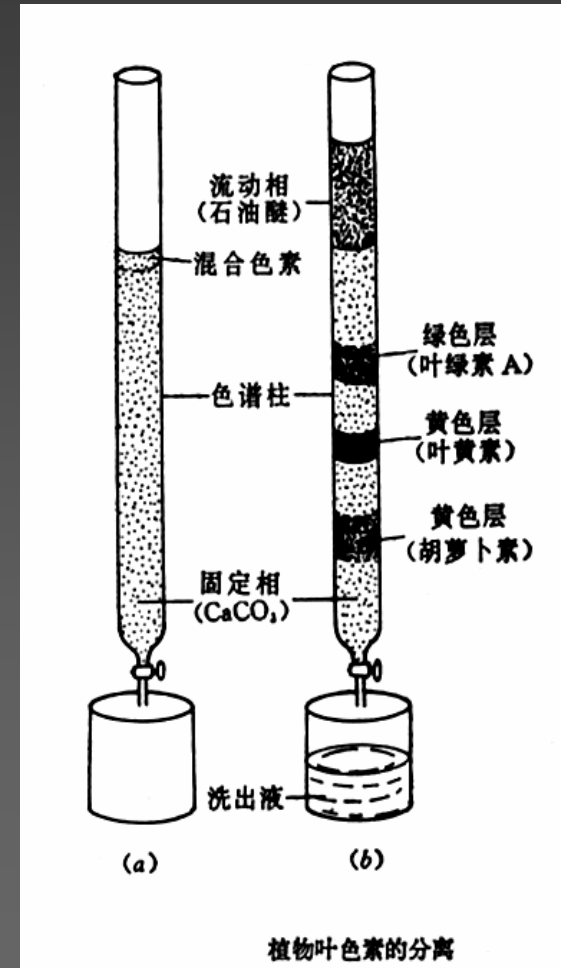
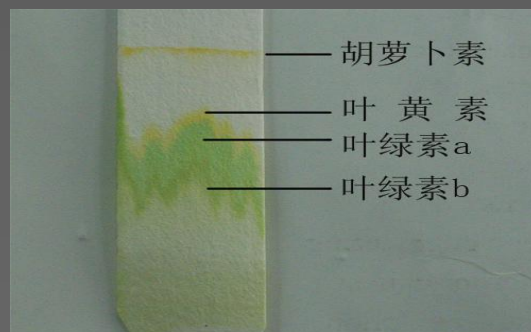
目前，常用的分离、分析方法首推色谱法，常用的有气相色谱法、液相色谱法。

# 痕量有机物的分离与测定

色谱法 (chromatography):

一种分离技术

由俄国植物学家Mikhail S. sweett (茨维特) 于1901年创立的。



# 色谱法

## 基本原理



本质上是一种物理化学分离方法。即利用待分离的各组分在固定相和流动相之间具有不同的分配系数（吸附系数、渗透系数等），当两相做相对运动时，这些待测组分在两相中反复进行 $n$ 次分配（ $n$ 为色谱柱的理论塔板数），从而使各组分得到完全分离的过程。一般而言，对于不同的分析对象，只要选择合适的流动相和固定相，就可以达到分离的目的。这就是色谱分析比其他分析法具有更高的分离效果和选择性的原因。

## 按两相状态的色谱法分类

流动相	气体		流动相	液体	
固定相	固体	液体	固定相	固体	液体
名称	气固色谱	气液色谱	名称	液固色谱	液液色谱
总称	气相色谱		总称	液相色谱	

# 气相色谱法

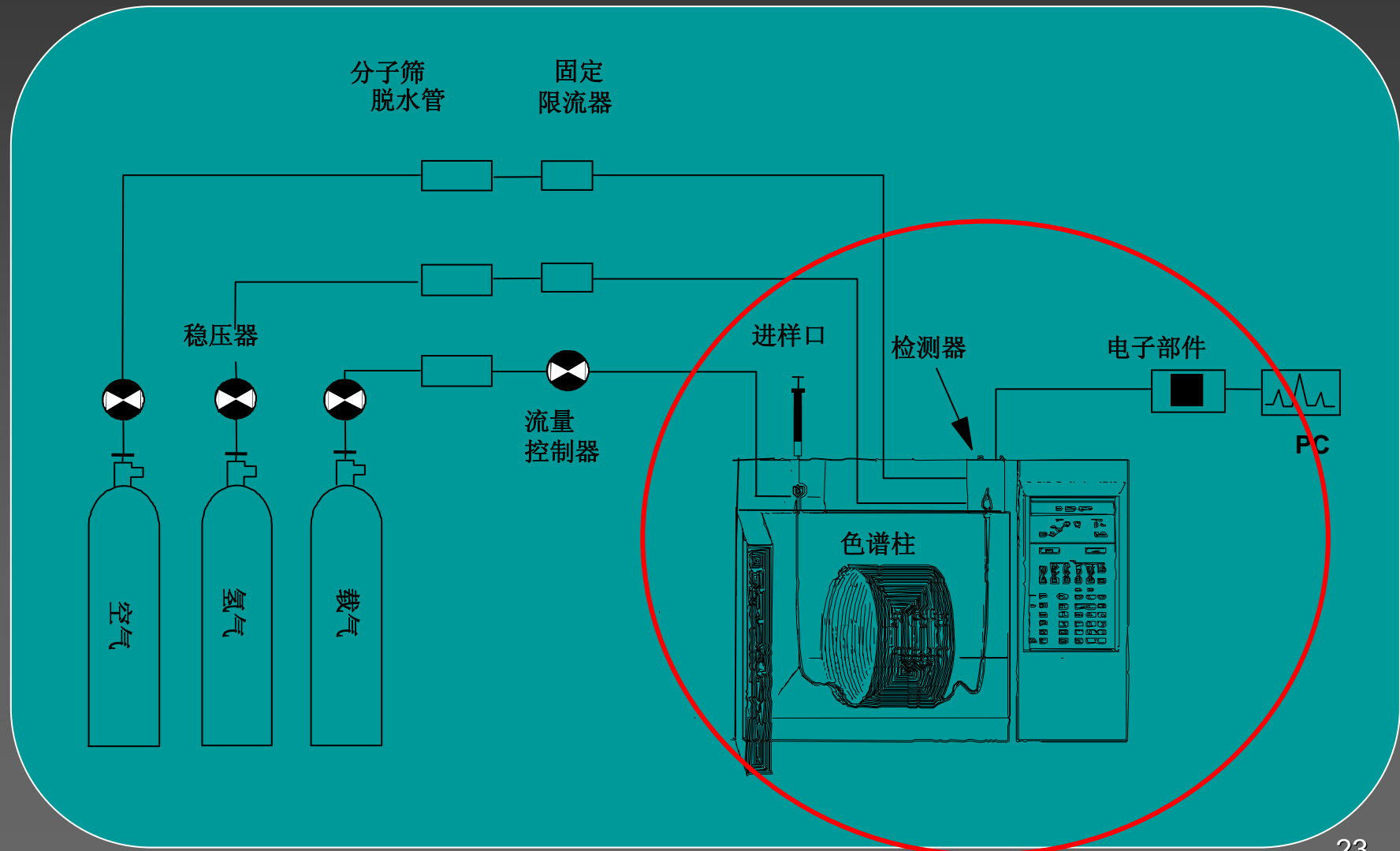
# 气相色谱法



## (1) 方法特点

气相色谱 (GC) 法主要用于低分子量 (FM < 1000)、易挥发、热稳定有机化合物的分析。该方法选择性高, 对性质极为相似的同分异构体等有很强的分离能力; 分离效率高, 可以分离沸点十分接近、且组成复杂的混合物; 灵敏度高, 高灵敏度的检测器可检测出 $10^{-11} \sim 10^{-14}$ g的痕量物质; 分析速度快, 通常完成一个分析仅需几分钟或几十分钟, 且样品用量少, 液体样品仅需几微升。

## (2) 气相色谱仪——典型气相色谱仪的基本构造



# 基本概念

## ■ 气体

载气 -- 用于传送样品通过整个系统的气体。

检测器气体 -- 某些检测器所需的支持气体，如 FID.

## ■ 样品引入

将样品蒸汽引入载气的过程。 该过程应对样品蒸汽有最小影响。

## ■ 色谱柱

实现样品组分的分离。

## ■ 检测器

对流出柱的样品组分进行识别和响应。

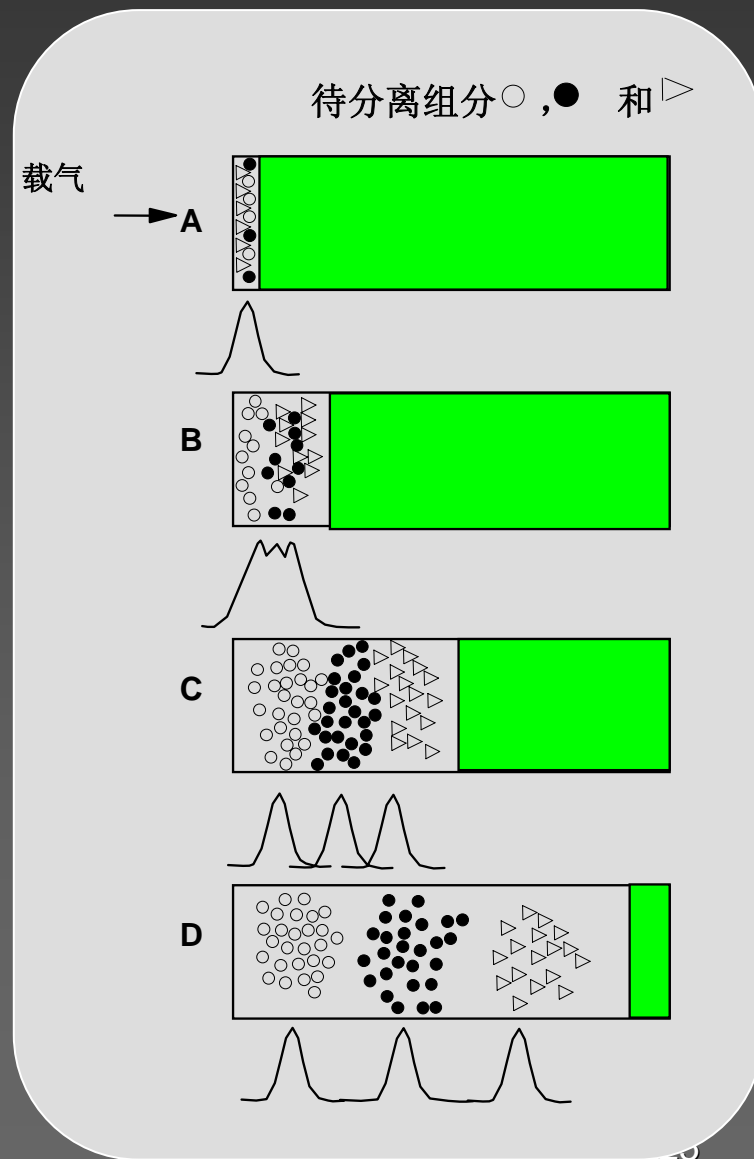
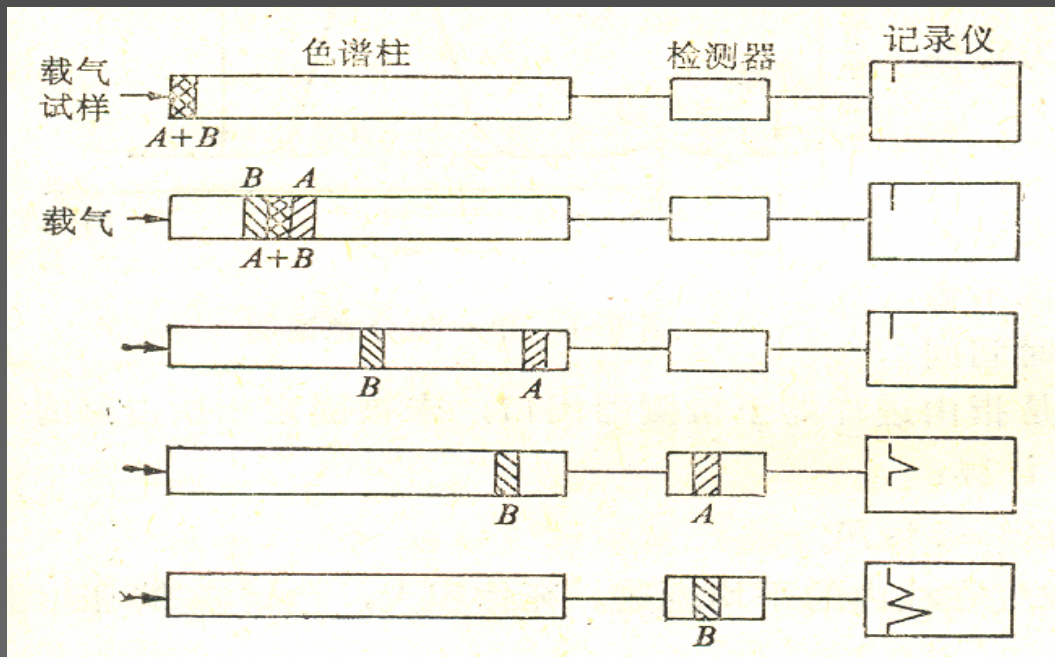
## ■ 数据采集

将检测器的信号转换为色谱图，以备手动或自动定性、定量分析之用。



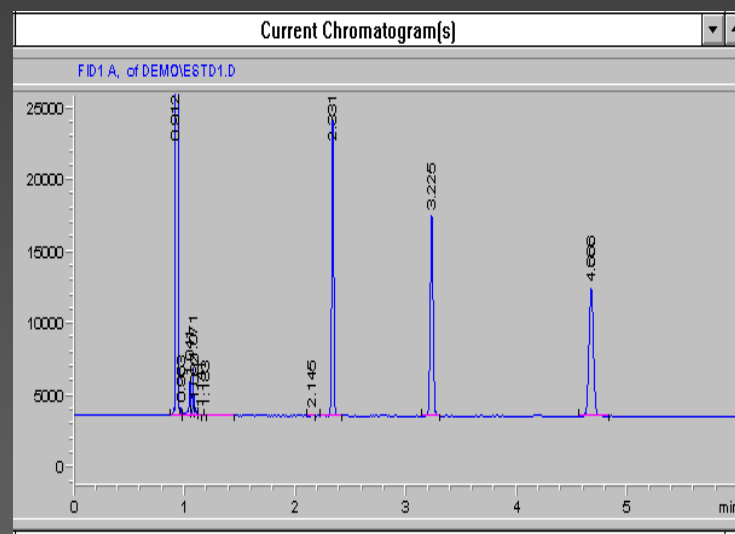
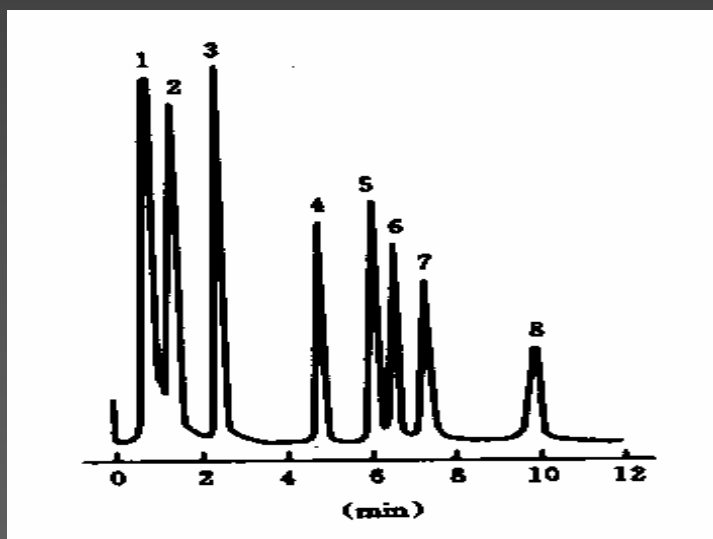


# 组分在色谱柱中的分离过程



## 色谱流出曲线

在气相色谱分析中，以**检测器响应信号大小为纵坐标**，**流出时间为横坐标**所得的代表组分浓度随时间变化的曲线称为色谱流出曲线，如下图所示。



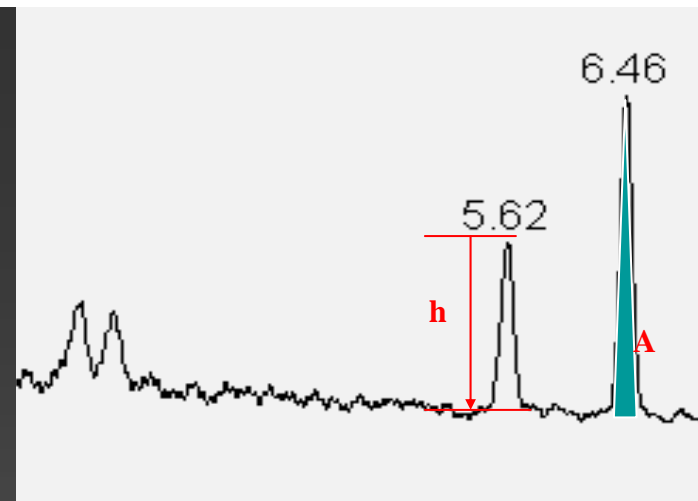
- **保留时间**

- 用于确定样品组分，即进行样品定性分析。

- **峰面积**

- 用于测定样品的含量，即定量分析。

色谱流出曲线是色谱定性、定量的基本依据，其中，每个色谱峰代表一种物质。



当色谱柱只有载气通过时，检测器响应信号的记录称为**基线**；每个色谱峰最高点与基线之间的距离称为**峰高**；每个组分的流出曲线和基线间所包含的面积称为**峰面积**；从进样开始到某组分从柱中流出呈现浓度极大值所经历的时间，称为该组分的**保留时间**。

保留时间与物质的性质有关，它是气相色谱定性分析的依据；峰高和峰面积的大小与每个组分的含量高低有关，它们是气相色谱定量分析的依据。

# 气相色谱分析条件的选择

## ① 汽化温度

汽化温度应以能使待测样品中所有组分迅速汽化而又不产生分解为准，并不一定要高于被测组分的沸点，但通常要比柱温高 $50 - 100^{\circ}\text{C}$ 。

## ② 色谱柱及柱温

气相色谱柱分为填充柱和毛细柱两类，柱内壁所负载的固定相又可分为固体和液体两类。根据所分析组分性质的不同，选择不同类型的色谱柱固定相。

气固色谱中:

聚甲基硅氧烷和含苯基的聚甲基硅氧烷等固定相是常用的非极性固定相，主要用于分离烷烃和芳烃等极性不强的有机物，如HP-1、HP-5和SE-30等；

聚乙二醇类等固定相常用的极性固定相，主要用于分离有机酸、醇类等极性较强的有机化合物，如PEG-20M和FFAP等；

二乙烯苯、苯乙烯的共聚物组成的固定相是通用型的，适于分析沸点较高的有机化合物。

一般而言，提高柱温可提高柱效。但柱温过高又会使组分间不易分离，而柱温过低会使分析时间增长。因此，要在保证各待测组分良好分离的情况下选择合适的柱温。

当待分析组分为沸点范围很宽的混合物时，可采用程序升温的方法，使低、高沸点的组分都能得到很好的分离。

### 混合物沸点与柱温选择的经验关系

混合物沸点 (°C)	参考柱温 (°C)
气体样品	室温
100-200	70-120
200-300	150-180
300-400	200-300



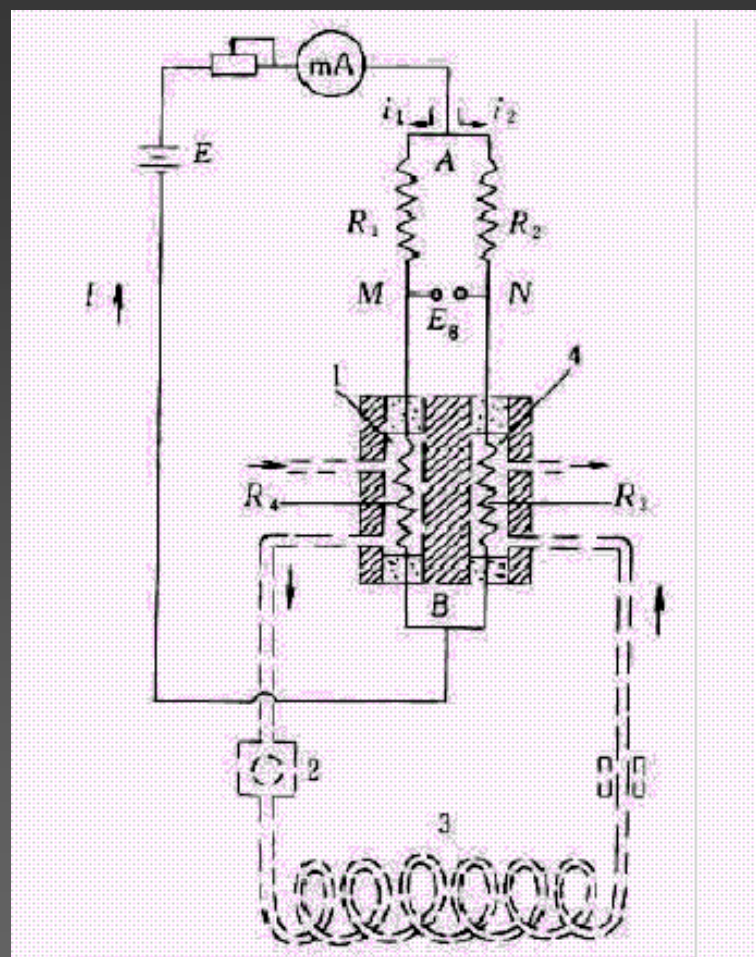
### ③ 检测器

气相色谱 常用的检测器如下:

#### 1. 热导检测器 (thermal conductivity detector, TCD)

原理: 当载气中有组分进入热导池时由于组分的导热系数与载气不同, 热敏电阻温度发生变化, 其电阻值也随之发生变化, 惠斯顿电桥输出电压不平衡的信号。

应用: 通用的非破坏性浓度型检测器, 灵敏度较低, 故一般用于常量分析, 如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 气体等。



热导检测器测量原理示意图

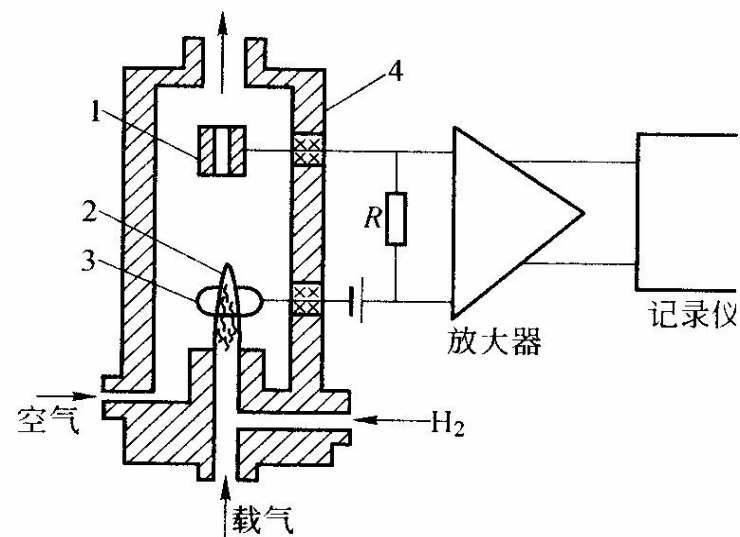
1—参考池腔; 2—进样器; 3—色谱柱; 4—测量池腔

## 2. 氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID)

原理：FID是以氢气在空气中燃烧所生成的热量为能源，组分燃烧时生成离子，同时在电场作用下形成离子流。

工作条件：温度一般应在 $150^{\circ}\text{C}$ 以上以防积水；氢气：氮气：空气=1: 1: 10。

性能与应用：FID是多用途的破坏性质量型检测器。灵敏度高，线性范围宽，**广泛应用于有机物的常量和微量检测。**



氢火焰离子化检测器  
及测量原理示意图

1. 收集极; 2. 火焰; 3. 发射极; 4. 离子室



### 3. 氮磷检测器 (nitrogen-phosphorus detector, NPD)

性能与应用：NPD是选择性检测器，对于检测的化合物灵敏度非常高。NP操作方式时，可用于测定含氮和含磷的有机化合物；P操作方式时，可用于测定含磷的有机化合物。

### 4. 电子捕获检测器 (electron capture detector, ECD)

原理：检测室内的放射源放出 $\beta$ -射线粒子（初级电子），与通过检测室的载气碰撞产生次级电子和正离子，在电场作用下，分别向与自己极性相反的电极运动，形成检测室本底电流，当具有负电性的组分（即能捕获电子的组分）进入检测室后，捕获了检测室内的电子，变成带负电荷的离子，由于电子被组分捕获，使得检测室本底电流减少，产生倒的色谱峰信号。

工作条件：载气一般选用高纯氮气，气体中微量氧和微量水会污染检测室，必须用净化管除去。

性能与应用：ECD是浓度型选择性检测器，对负电性的组分能给出极显著的响应信号。

用于分析卤素化合物、一些金属螯合物和甾族化合物等。

## 5. 火焰光度检测器 (flame-photometric detector, FPD)

原理：组分在富氢 ( $H_2 : O_2 > 3$ ) 的火焰中燃烧时组分不同程度地变为碎片或原子，其外层电子由于互相碰撞而被激发，当电子由激发态返回低能态或基态时，发射出特征波长的光谱，这种特征的光谱通过经选择的干涉滤光片测量（含有磷、硫、硼、氮、卤素等的化合物均能产生这种光谱）。如硫在火焰中产生 350-430nm 的光谱，磷产生 480-600nm 的光谱。

工作条件：通入的氢气量必须多于通常燃烧所需要的氢气量，即在富氢情况下燃烧得到火焰。

性能与应用：FPD 为质量型选择性检测器，**主要用于测定含硫、含磷化合物**，其信号比碳氢化合物几乎高一万倍。广泛应用于石油产品中微量硫化物及农药中有机磷化合物的分析。

## 6. 其它检测器：质谱仪、付立叶变换红外光谱仪等

# 前处理及进样技术

- 柱前衍生化 (Pre-column Derivatization)
- 顶空进样 (Headspace Sampling)
- 热脱附 (Thermal Desorption)
- 吹扫捕集 (Purge & Trap)

## 气相色谱的定性定量方法

### ① 定性分析

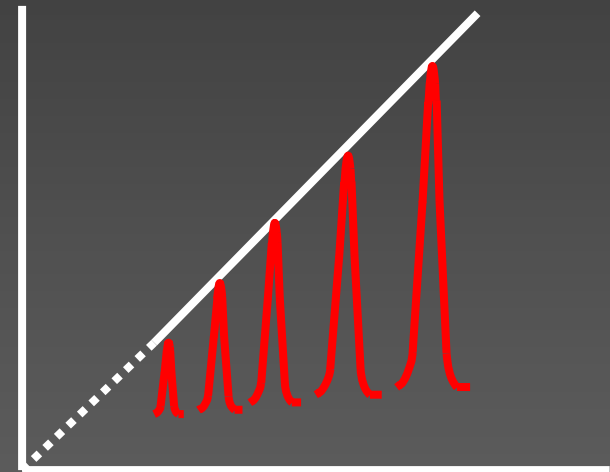
色谱峰的保留时间是定性的依据，色谱流出曲线中的一个峰代表一个物质。为了确定色谱图中某一未知色谱峰所代表的组分，可选择一系列与未知组分相接近的标准纯物质，依次进样，当某一纯物质的保留时间与未知色谱峰的保留时间相同时，可初步确定该未知峰所代表的组分。

这种定性方法称为已知标准物与未知峰直接对照法，在气相色谱定性分析中是最简便、最可靠的定性手段。

此外，还可以利用保留值的经验规律、利用化学方法或其他仪器分析手段（如气-质色谱仪）配合进行定性。

## ② 定量分析

在对待测峰进行准确性的前提下，可事先将标准物质配成一系列不同的浓度进样测定，以峰高或峰面积对浓度做标准曲线，根据标准工作曲线计算出待测组分的峰高或峰面积所对应的含量，这种方法称为标准曲线法或外标法。此外，还可以用内标法或归一化法进行定量分析。



# 应用-挥发性卤代烃

色谱柱: HP-1石英毛细管柱

( $30\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 2.65\ \mu\text{m}$ )

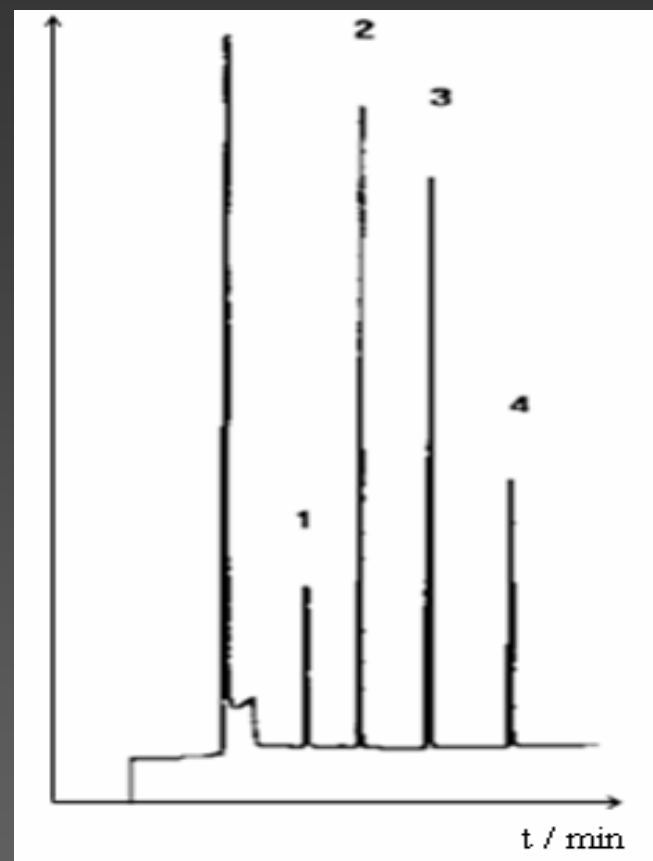
检测器: ECD

载气: He或高纯N<sub>2</sub>

柱温程序:  $50^\circ\text{C}$   $150^\circ\text{C}$

进样口温度:  $200^\circ\text{C}$

检测器温度:  $300^\circ\text{C}$



1. 氯仿 2. 一溴二氯甲烷  
3. 二溴一氯甲烷 4. 溴仿  
THMs 色谱图

## 应用-苯系物

色谱柱: HP-624石英毛细管柱  
(30m × 0.53mm × 3.0 μm)

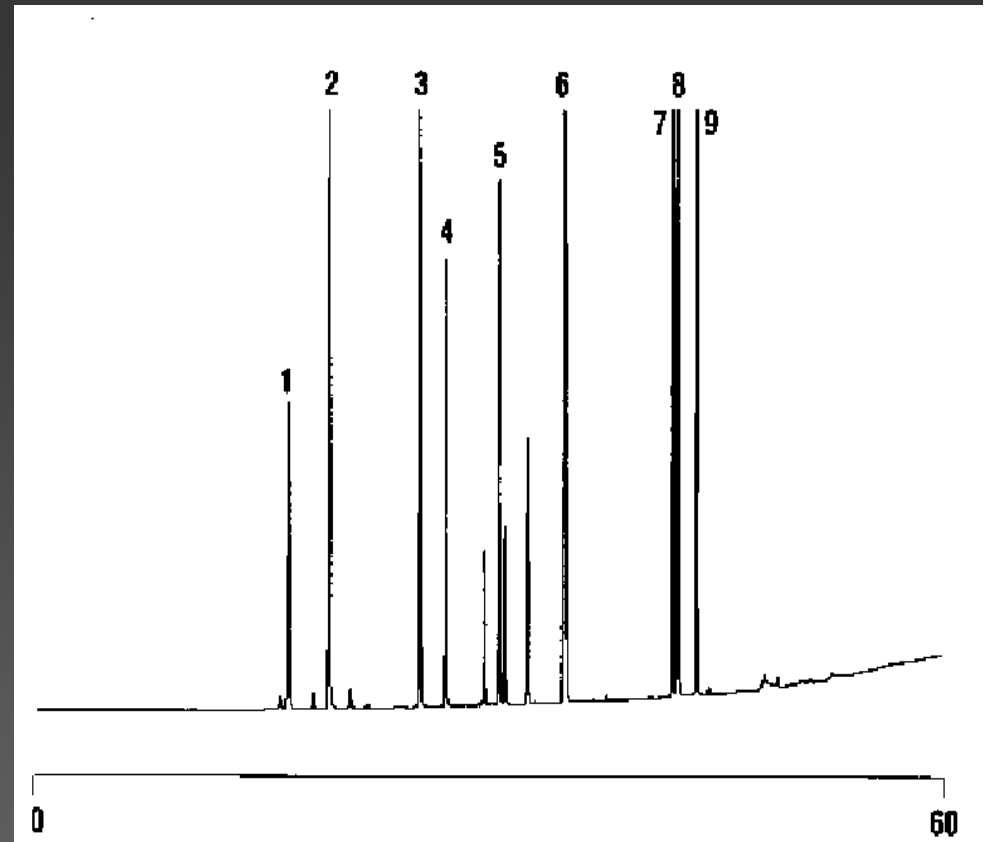
检测器: FID

载气: He或高纯N<sub>2</sub>

柱温程序: 35°C (10min),  
4°C/min, 220°C (4min)

进样口温度: 110°C

检测器温度: 250°C



1. 苯
2. 甲苯
3. 氯苯
4. 乙苯
5. 间+对二甲苯
6. 邻二甲苯
7. 1,3-二氯苯 (间)
8. 1,4-二氯苯 (对)
9. 1,2-二氯苯 (邻)



# 应用-有机氯农药

色谱柱:

HP-608石英毛细管柱

(30m × 0.53mm × 0.5 μm)

检测器: ECD

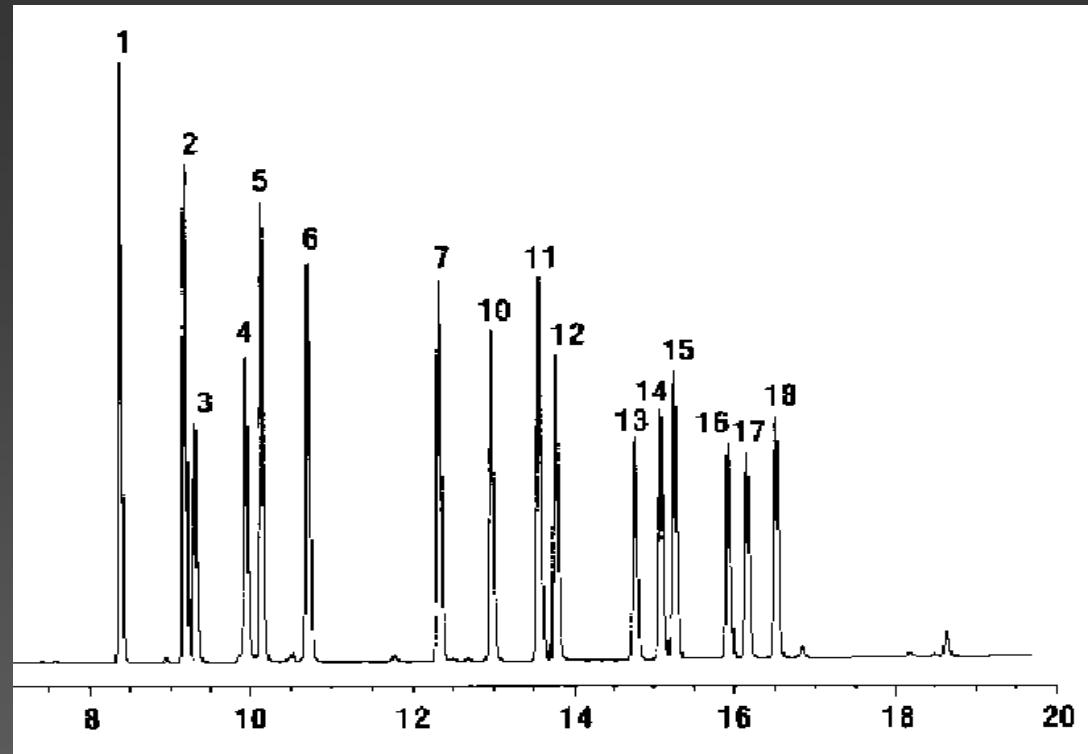
载气: He或高纯N<sub>2</sub>

柱温程序:

85°C (30°C/min) 195°C

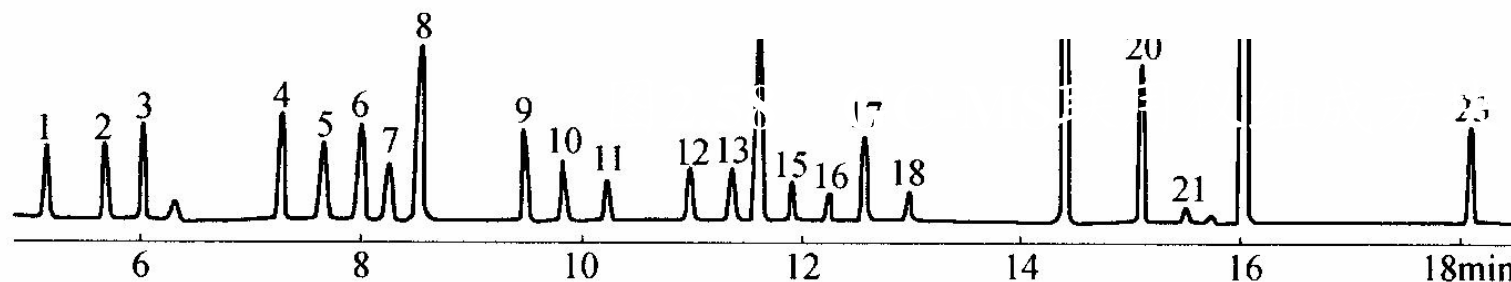
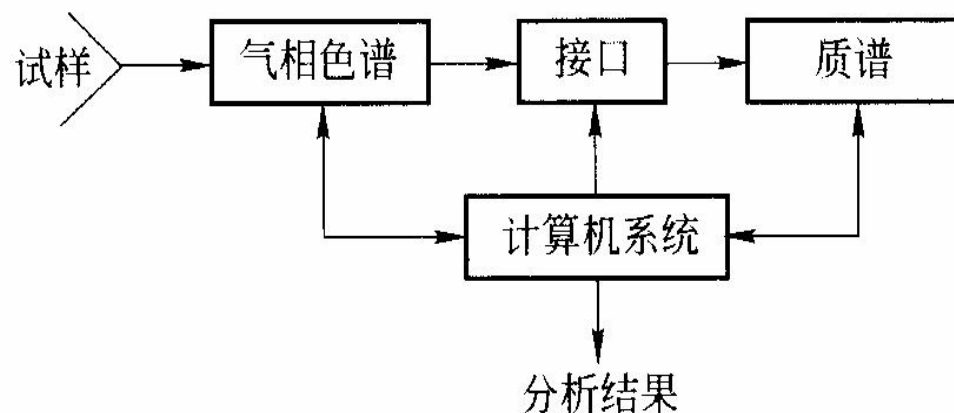
(5°C/min) 250°C

检测器温度: 330°C



1. α-BHC
2. β-BHC
3. γ-BHC
4. 七氯
5. δ-BHC
6. 艾氏剂
7. 七氯环氧
10. 硫丹 I
11. 4,4'-DDE
12. 狄氏剂
13. 异狄氏剂
14. 4,4'-DDD
15. 硫丹 II
16. 4,4'-DDT
17. 异狄氏剂醛
18. 硫丹硫酸酯

# 气相色谱-质谱法



1. 1,1-二氯乙烯; 2. 二氯甲烷; 3. 反-1,2-二氯乙烯; 4. 顺-1,2-二氯乙烯; 5. 三氯甲烷;
6. 1,1,1-三氯乙烷; 7. 四氯化碳; 8. 苯; 9. 1,2-二氯乙烷; 10. 三氯乙烯; 11. 1,2-二氯丙烷;
12. 一溴二氯甲烷; 13. 顺-1,3-二氯丙烯; 14. 甲苯; 15. 反-1,3-二氯丙烯; 16. 1,1,2-三氯乙烷;
17. 甲氯乙烯; 18. 二溴一氯甲烷; 19. 间、对二甲苯; 20. 邻二甲苯; 21. 三溴甲烷; 22. 对溴氟苯;
23. 对二氯苯

图2.59 VOCs总离子流色谱图

# 液相色谱法

## 液相色谱法：

液相色谱 (LC: Liquid Chromatography) 是以液体为流动相的色谱分析方法。

高效液相色谱法 (HPLC: High Performance Liquid Chromatography) 对高沸点、强极性、易热分解和具有生物活性试样的分析研究具有很强的应用潜力。

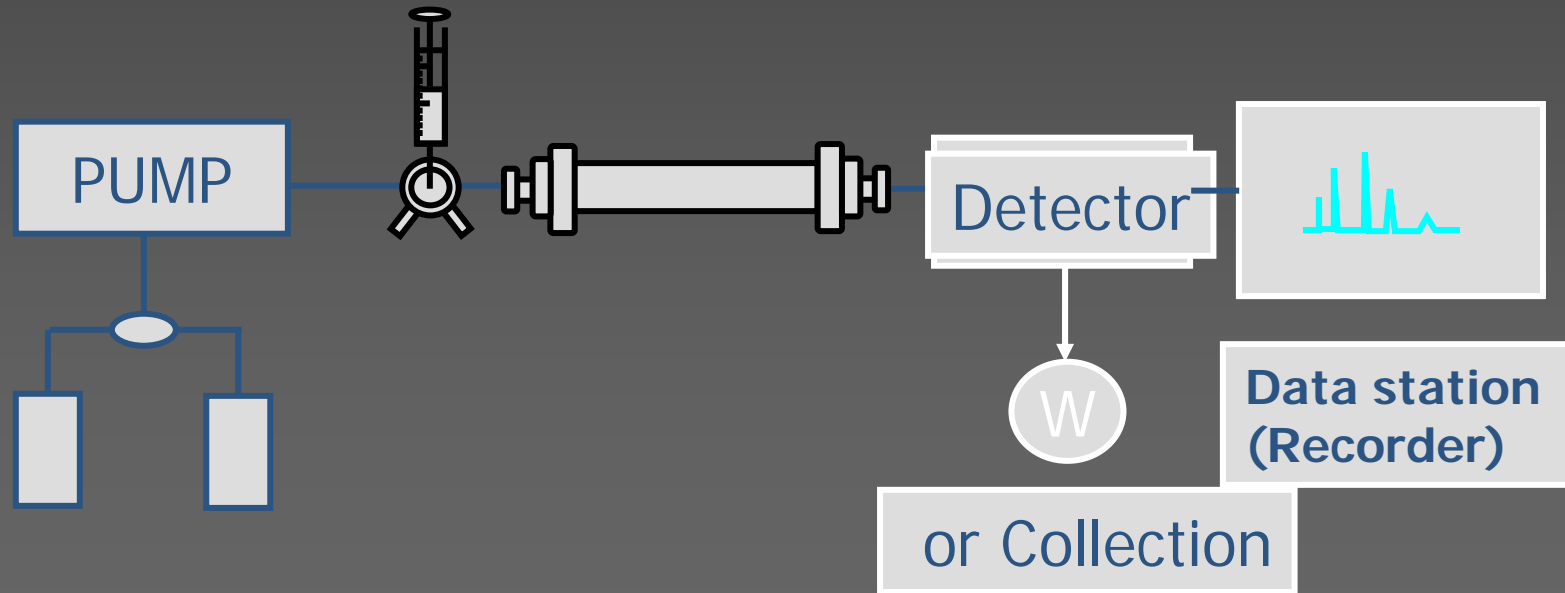
目前，我国未有关于酚类有机物的液相色谱分析的标准方法和统一方法，但研究工作一直在持续进行。

通常，分析酚类有机物常采用紫外 (UV) 检测器和二极管阵列 (PDA) 检测器；分析是基本上都采用反相 HPLC，色谱柱则使用  $C_{18}$  (ODS) 柱，流动相多是用甲醇、乙腈和水等。

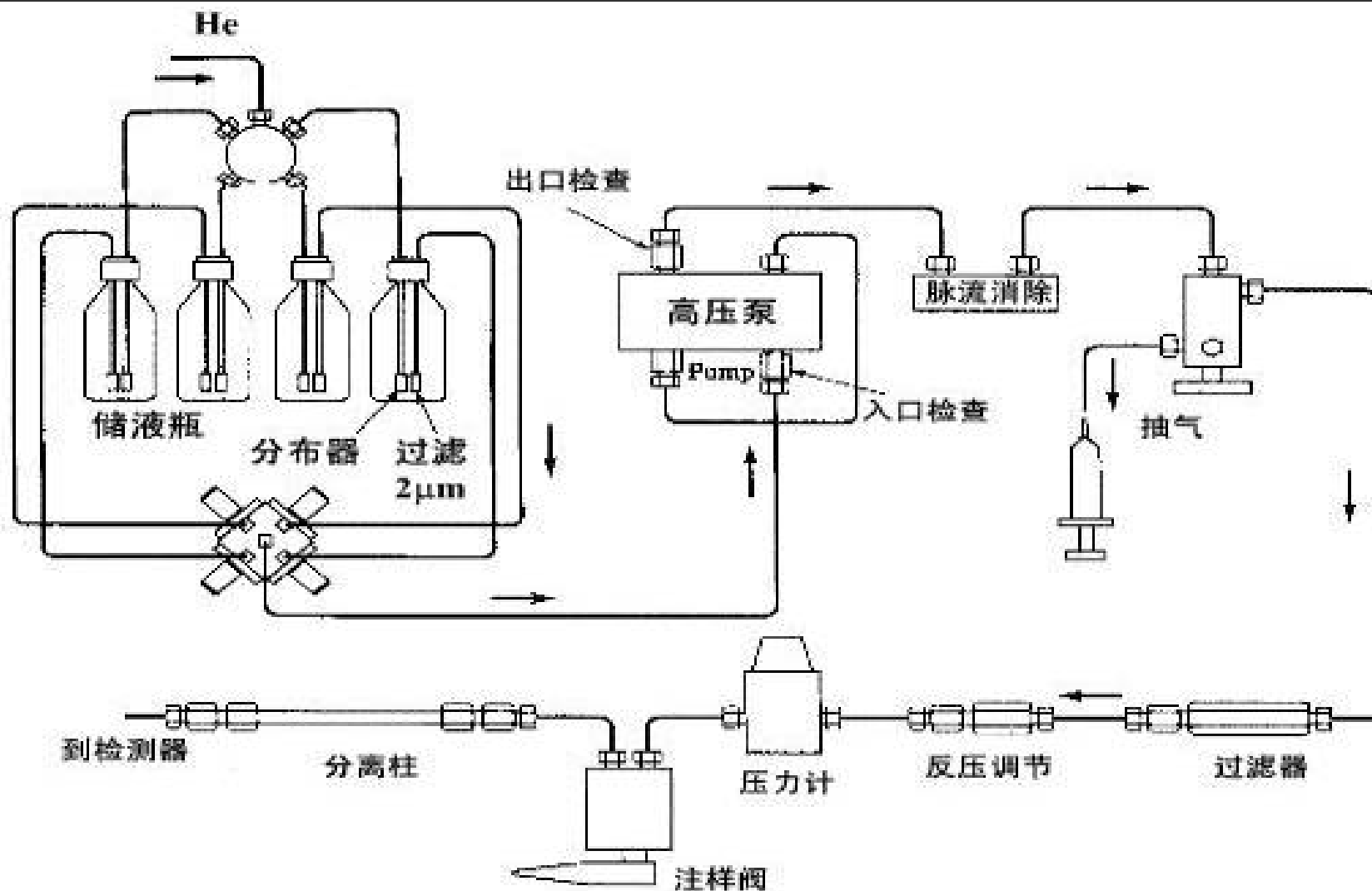
# 高效液相色谱法 HPLC High Performance Liquid Chromatography



液相色谱流程图



液相色谱工作流程图



液相色谱仪一般都做成一个个单元组件，然后根据分析要求将各个所需单元组件组合起来。最基本的组件是高压输液泵、进样器、色谱柱、检测器和数据系统（记录仪、积分仪或色谱工作站）。此外，还可根据需要配置流动相在线脱气装置、梯度洗脱装置、自动进样系统、柱后反应系统和全自动控制系统等。

# 液相色谱的分类

通常液相色谱法按分离机理分成吸附色谱法、分配色谱法、离子色谱法和凝胶色谱法四大类。

类型	主要分离机理	主要分析对象或应用领域
吸附色谱	吸附能, 氢键	异构体分离、族分离, 制备
分配色谱	疏水分配作用	各种有机化合物的分离、分析与制备
凝胶色谱	溶质分子大小	高分子分离, 分子量及其分布的测定
离子交换色谱	库仑力	无机离子、有机离子分析
离子排斥色谱	Donnan膜平衡	有机酸、氨基酸、醇、醛分析
离子对色谱	疏水分配作用	离子性物质分析
疏水作用色谱	疏水分配作用	蛋白质分离与纯化
手性色谱	立体效应	手性异构体分离, 药物纯化
亲和色谱	生化特异亲和力	蛋白、酶、抗体分离, 生物和医药分析

# 分配色谱

**正相色谱:** 固定相为极性, 流动相为非极性。

**反相色谱:** 固定相为非极性, 流动相为极性。  
用的最多, 约占60~70%。



# 液相色谱分析条件的选择

- 洗脱溶剂的选择
- 洗脱梯度的选择
- 液相色谱柱的选择
- 检测器的选择

# 流动相条件

- **反相色谱**最常用的流动相及其冲洗强度如下:

$H_2O < \text{甲醇} < \text{乙腈} < \text{乙醇} < \text{丙醇} < \text{异丙醇} < \text{四氢呋喃}$

最常用的流动相组成是：“甲醇— $H_2O$ ”和“乙腈— $H_2O$ ”，由于乙腈的剧毒性，通常优先考虑“甲醇— $H_2O$ ”流动相。

- **正相色谱**常用的流动相及其冲洗强度的顺序是:

$\text{正己烷} < \text{乙醚} < \text{乙酸乙酯} < \text{异丙醇}$

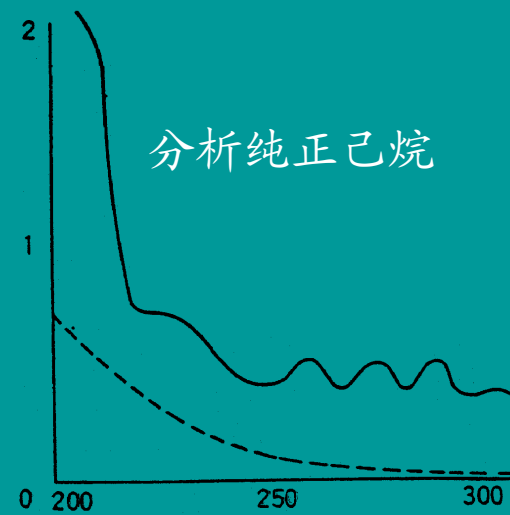
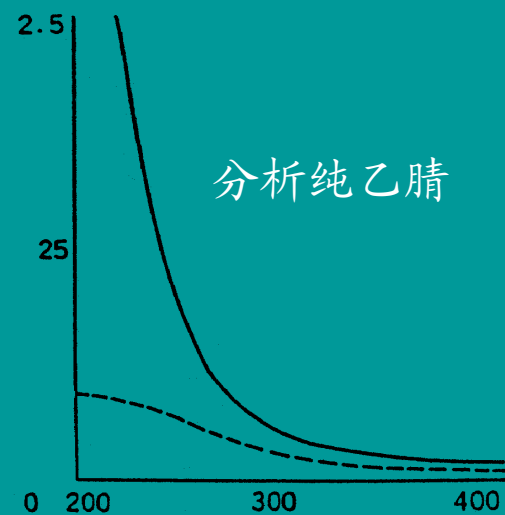
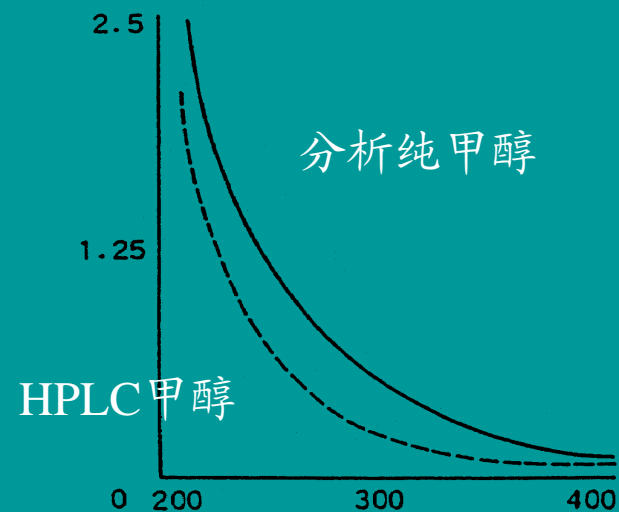
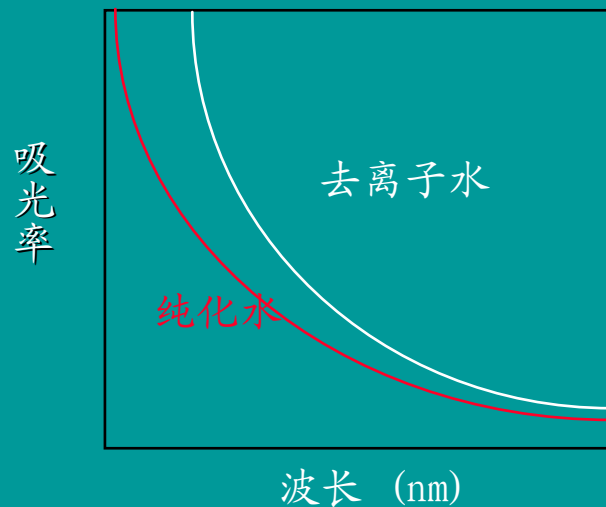
最常用的是**正己烷**，虽然其价格较贵，但80%的顺、反和邻位、对位异构体仍然要用正相色谱来进行分离。

## 流动相的选择原则是：

- ①样品易溶，且溶解度尽可能大。
- ②化学性质稳定，不损坏柱子。
- ③不妨碍检测器检测，紫外波长处无吸收。
- ④粘度低，流动性好。
- ⑤易于从其中回收样品。
- ⑥无毒或低毒，易于操作。
- ⑦易于制成高纯度，即色谱纯。
- ⑧废液易处理，不污染环境。

## 流动相的纯度

不妨碍  
检测器  
检测，  
紫外波  
长处无  
吸收



HPLC 乙腈

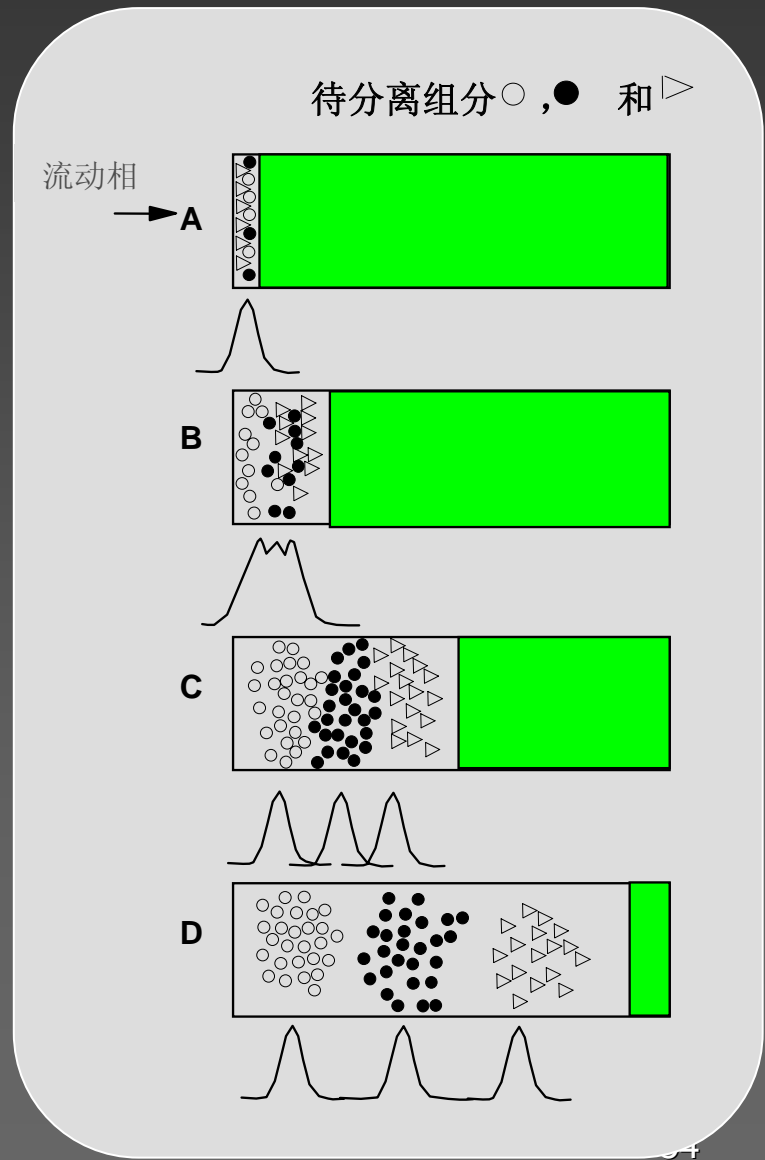
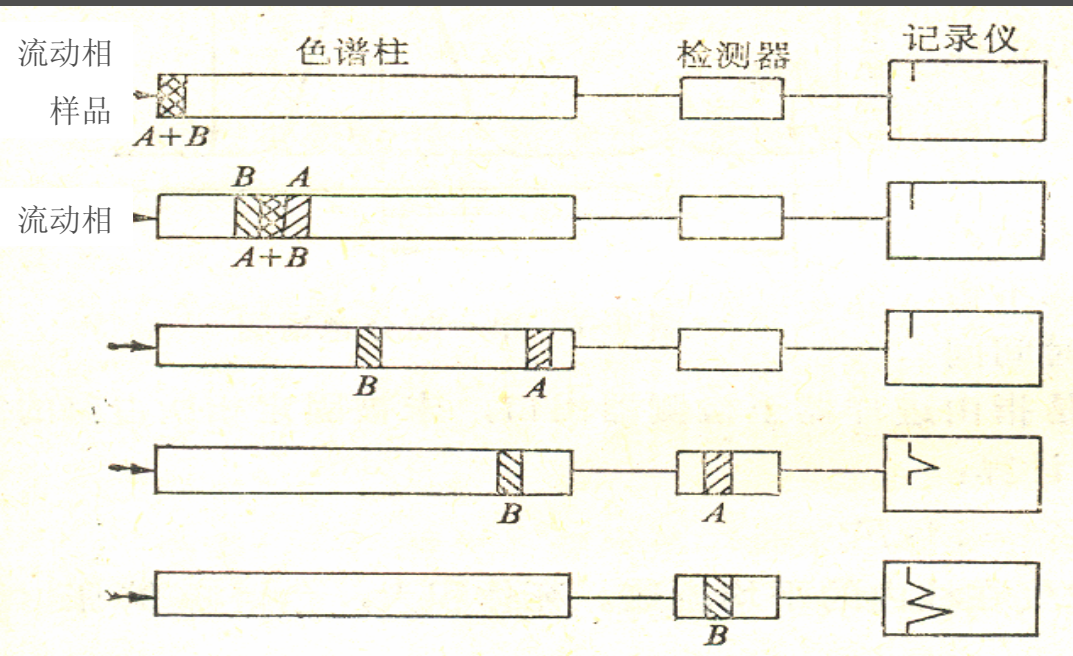
HPLC 正己烷

# 液相色谱色谱柱

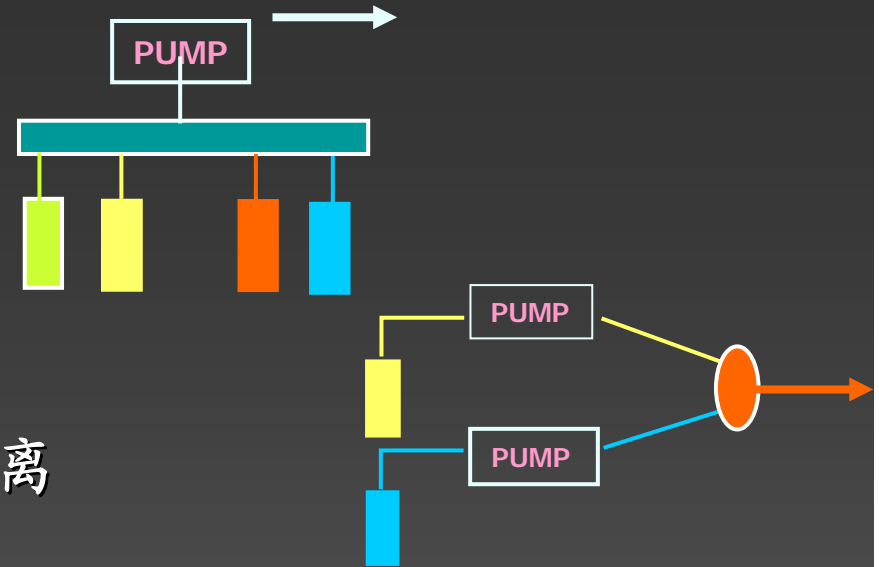


- 色谱柱是实现分离的核心部件，要求柱效高、柱容量大和性能稳定。柱性能与柱结构、填料特性、填充质量和使用条件有关。
- 色谱柱： 是将色谱填料填充到色谱柱管中所构成的。
- 色谱柱管： 内部抛光的不锈钢管。典型的液相色谱分析柱尺寸是内径4.6mm，长250mm。

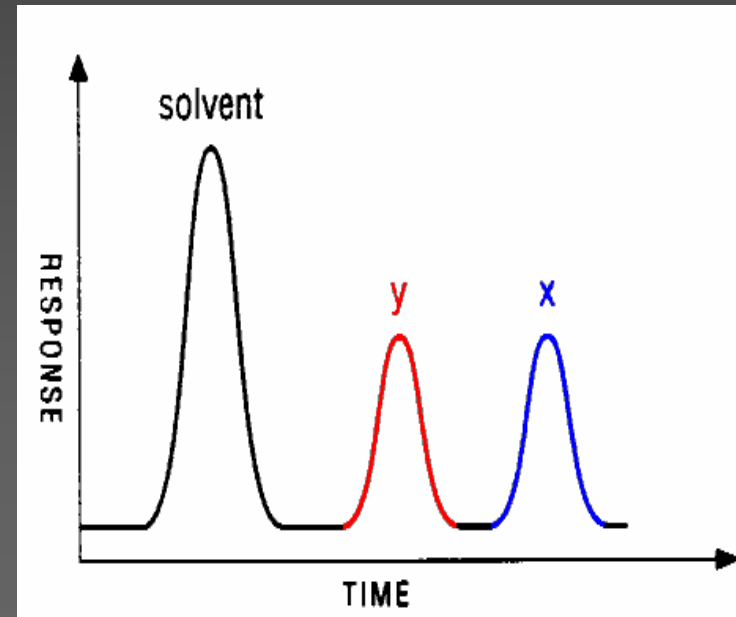
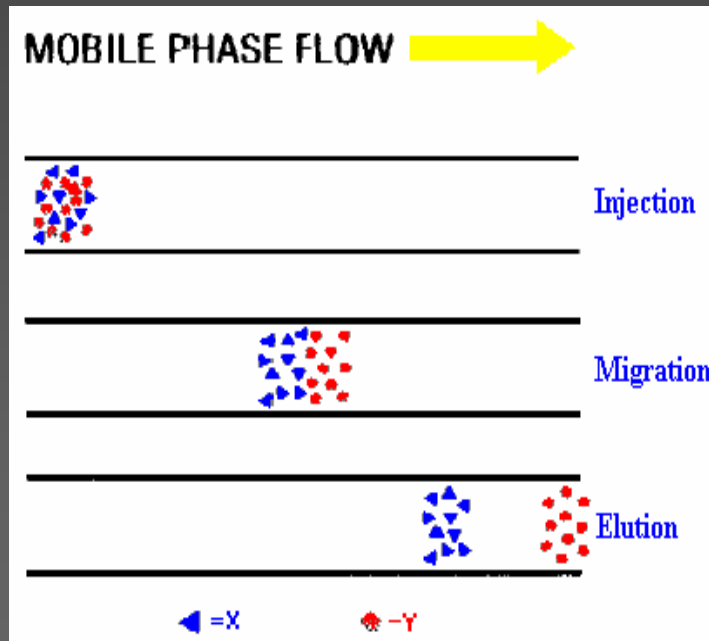
# 组分在色谱柱中的分离过程



# 样品组分的分离



- 进样、分配、移动、流出、分离



$K_{D2} < K_{D1}$ ，所以 Y 先流出来

# 不同的分离度

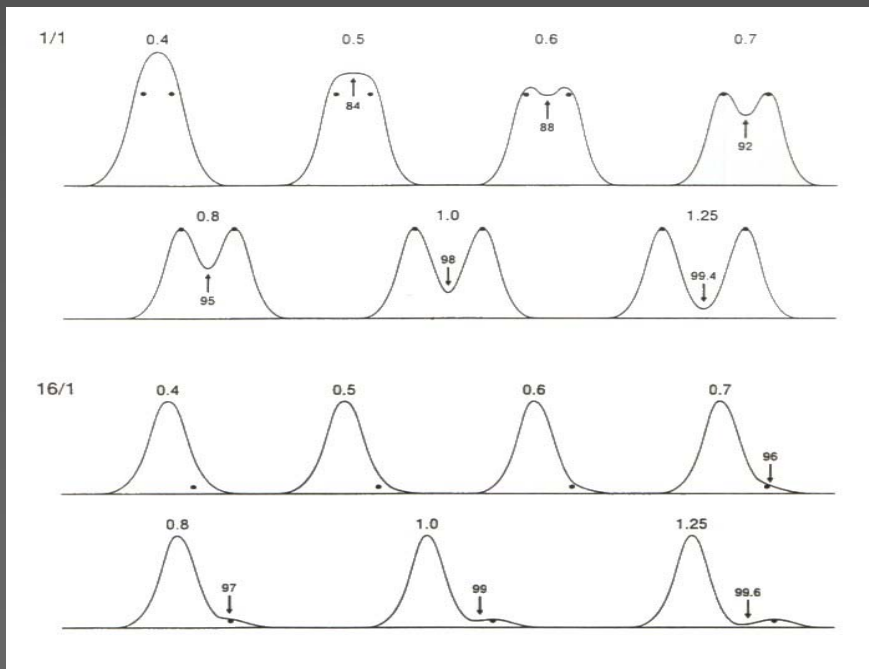
两个组分怎样才能达到完全分离？

— 两组分的色谱之间的距离必须相差足够大； — 峰必须窄。

分离度R: 色谱柱的分离效能指标。

定义: 相邻两组分色谱峰保留值之差与两个组分色谱峰峰底宽度总和之半的比值:

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(Y_1 + Y_2)}$$



## ■ 相邻两吸收峰分离度

■ R=1.0, 98%,

基线分离

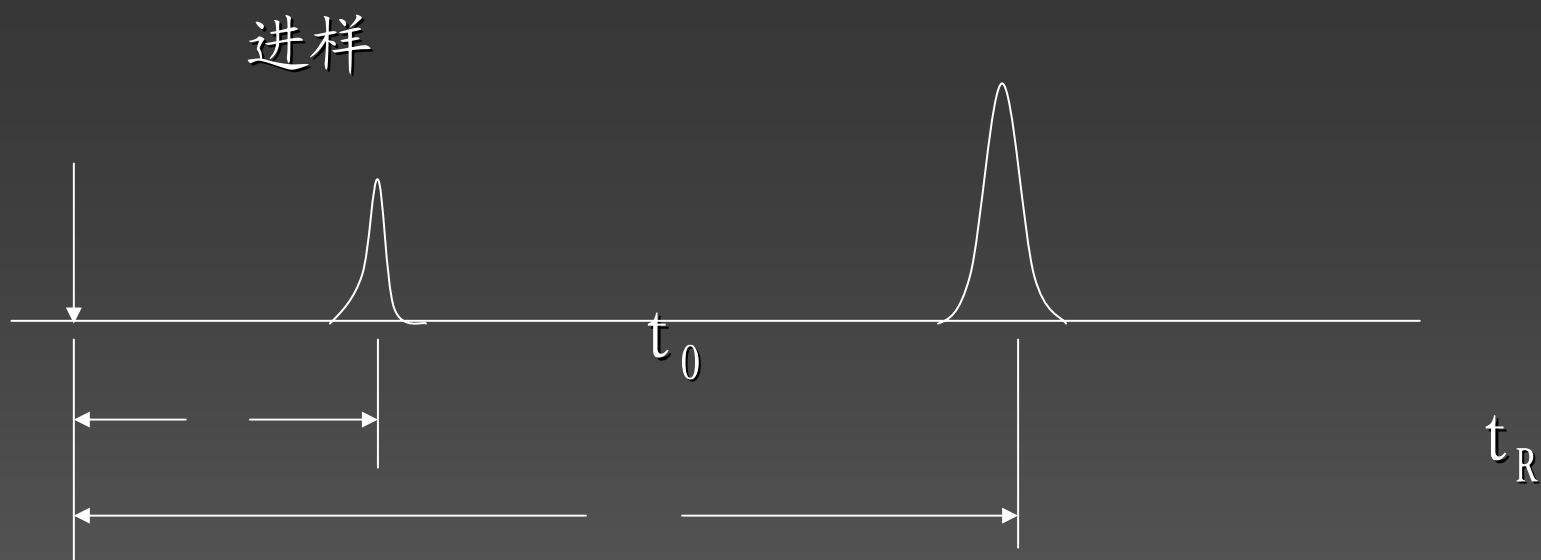
■ R=1.5, 99.7%

■ R ≥ 1.5, 完全分离 (中国药典规定)

■ 两色谱峰被视为分开 56



# 保留时间



(1) 保留时间“ $t_R$ ”：进样至出峰的时间。

(2) 死时间“ $t_0$ ”：不被柱子吸附的惰性物质的出峰时间。

死时间“ $t_0$ ”的测定通常是使用不被柱子保留而又有紫外吸收的惰性物质，例如：正相色谱常用四氯化碳，反相色谱常用甲醇、尿嘧啶、 $\text{NaNO}_3$ 等。

选择色谱柱很大程度上就是选择色谱柱的填料，即固定相。

固定相又分为两类：

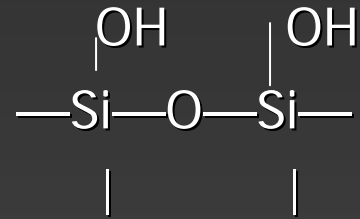
①使用最多的微粒硅胶；

②使用较少的高分子微球：

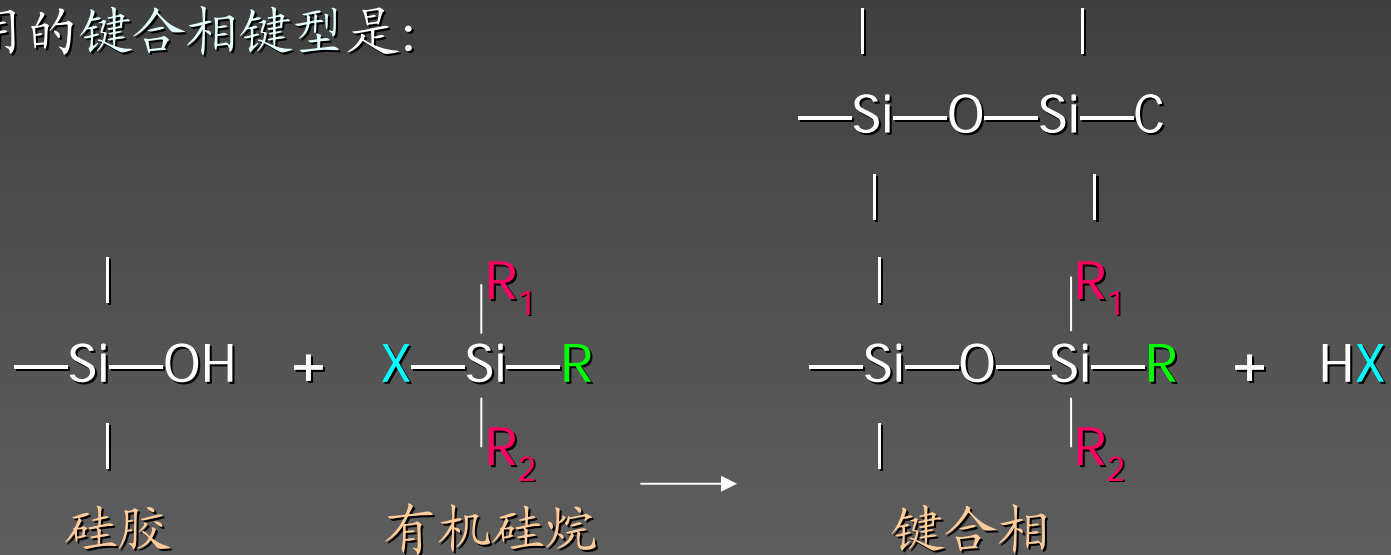
优点是强度大、化学惰性、使用pH范围大  
(pH=1 ~ 14)；

缺点是柱效较小，常用于离子交换色谱和  
凝胶色谱。

- 硅胶 (  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ) :



- 重要的键合相是：**硅烷化键合相**，它是硅胶与有机硅烷反应的产物。
- 最常用的键合相键型是：



X — Cl, CH<sub>3</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O等。

R — 烷: C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (即C8填料), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>等。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> — X、CH<sub>3</sub>等。

最常用的“万能柱”填料为“C18”，简称“ODS”柱，即十八烷基硅烷键合硅胶填料（Octadecylsilyl，简称ODS）。这种填料在反相色谱中发挥着极为重要的作用，它可完成高效液相色谱70~80%的分析任务。

按键合到基质上的官能团可分为：

(1)反相柱：填料为非极性，官能团为烷烃，例如：C18 (ODS)、C8、C4等。

(2)正相柱：填料为极性，官能团为  $-CN$  氰基、 $-NH_2$  氨基等。

(3)离子交换键合相：

阳离子官能团： $-SO_3H$  磺酸基、 $-COOH$  羧基等。

阴离子官能团： $-R_4N^+$  季铵基、 $-氨基$ 等。

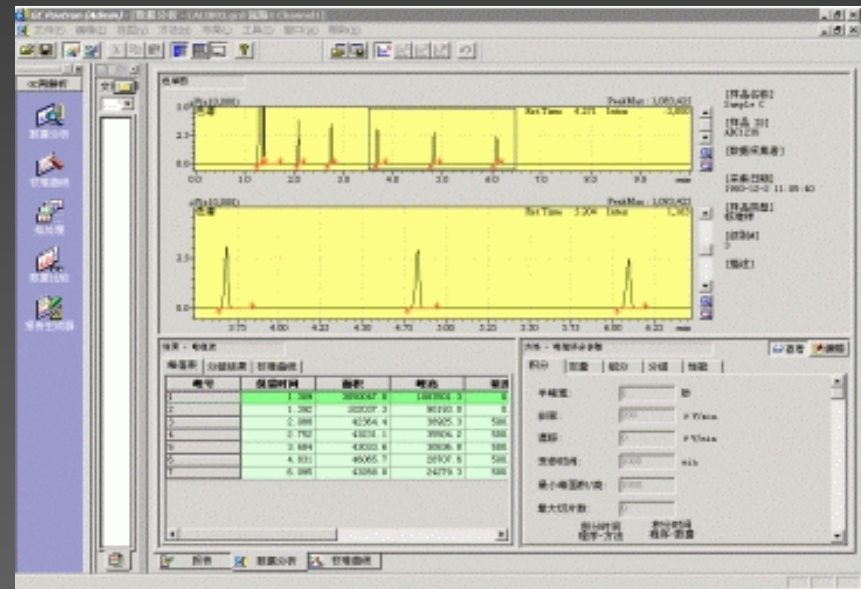
(由于硅胶基质的键合相只能在  $pH = 2 \sim 7.5$  的范围内使用，而离子交换色谱要求有更宽的  $pH$  范围，因此其基质现在仍主要使用聚苯乙烯和二乙烯苯。)

# 常用的液相色谱监测器

检测器	LOD/ (g/ml)	线性范围	主要特点
紫外-可见光	$10^{-10}$	$10^3 \sim 10^4$	对流速和温度变化敏感；池体积可制作得很小；对溶质的响应变化大。
示差折光	$10^{-1}$	$10^4$	可检测所有物质；不适合微量分析；对温度变化敏感
荧光	$10^{-12} \sim 10^{-11}$	$10^3$	选择性和灵敏度高；易受背景荧光、消光、温度、pH和溶剂的影响。
化学发光	$10^{-13} \sim 10^{-12}$	$10^3$	灵敏度高；发光试剂受限制；易受流动相组成和脉动的影响。
电导	$10^{-2}$	$10^3 \sim 10^4$	是离子性物质的通用检测器；受温度和流速影响；不能用于有机溶剂体系。
质谱	$10^{-10}$		主要用于定性和半定量。

# 数据处理系统与自动控制单元

- **数据处理系统：** 又称色谱工作站。它可对分析全过程（分析条件、仪器状态、分析状态）进行在线显示，自动采集、处理和储存分析数据。
- **自动控制单元：** 将各部件与控制单元连接起来，在计算机上通过色谱软件将指令传给控制单元，对整个分析实现自动控制，从而使整个分析过程全自动化。也有的色谱仪没有设计专门的控制单元，而是每个单元分别通过控制部件与计算机相连，通过计算机分别控制仪器的各部分。



岛津色谱仪用工作站

## 液相色谱的定性定量方法

### ① 定性分析

色谱峰的保留时间是定性的依据，色谱流出曲线中的一个峰代表一个物质。为了确定色谱图中某一未知色谱峰所代表的组分，可以将该组分的紫外吸收光谱图与纯物质的标准谱图对比，确定该未知峰所代表的组分。



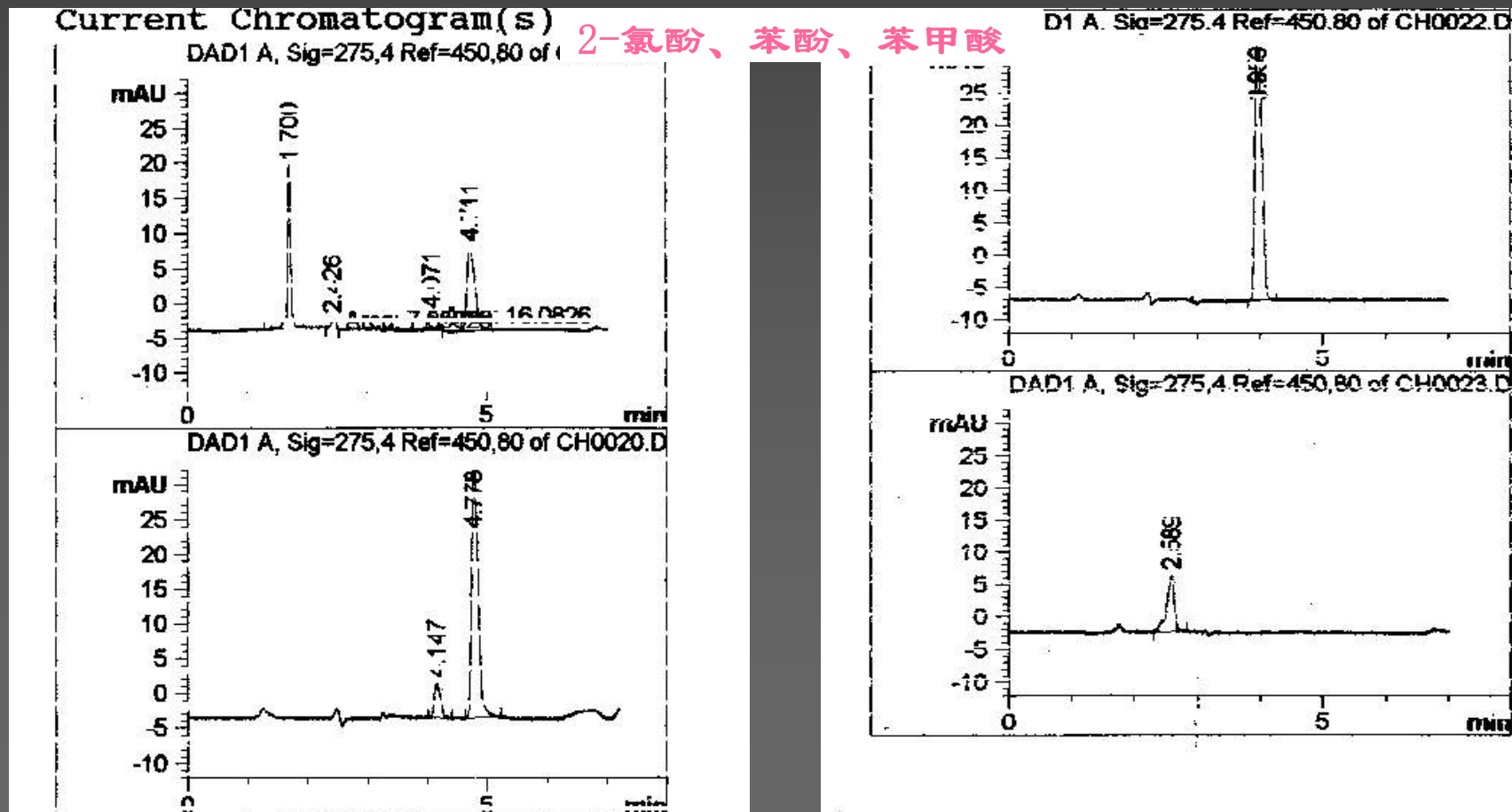
## 应用-2-CP及其代谢物质-保留时间定性

色谱仪: HP-1050高效液相色谱仪 (美国HP公司)

检测器: DAD二极管阵列检测器

色谱柱: Eclipse × DB-C18 (4.6 × 150mm) (Superlco, Agilent)

流动相: 0.8ml/min, 乙腈(A)/水(B) 70 %A (v/v)



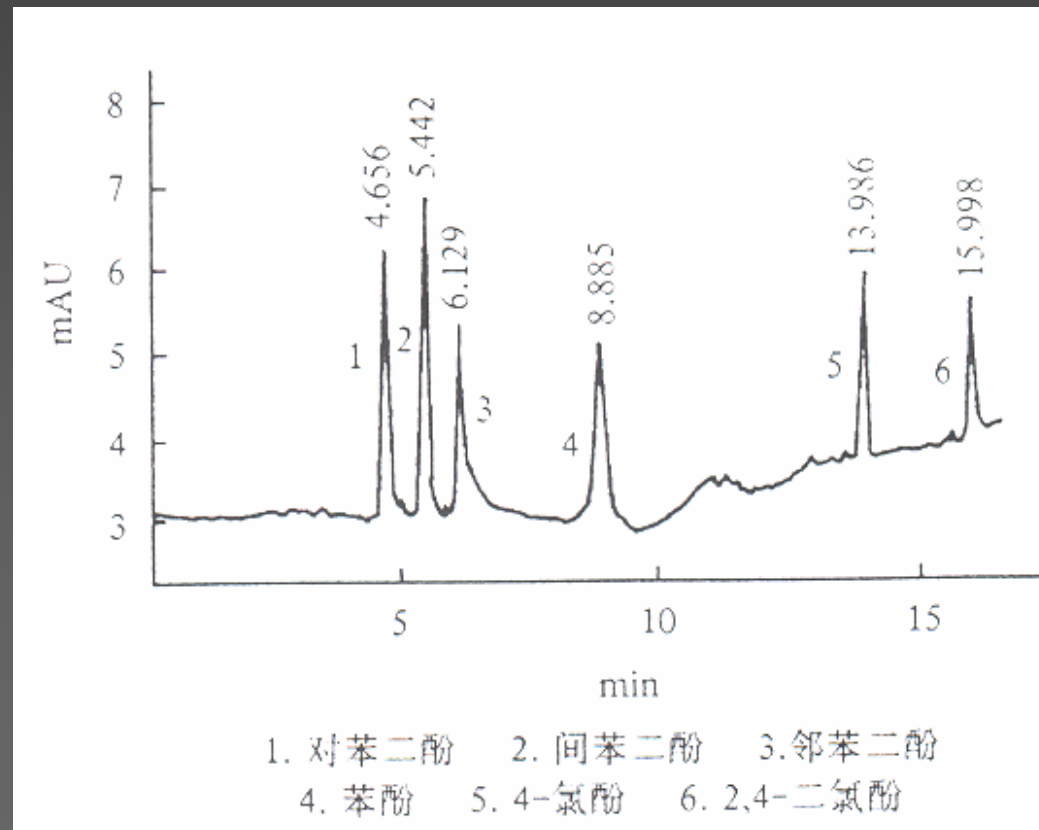


## 应用- 6种酚类有机物的HPLC色谱图 -保留时间定性

检测器：紫外检测器；检测波长：278nm

色谱柱：Synchropak RP-P, 250×4.6mm I. D. 5 $\mu$ m

流动相：乙腈/水pH4.8, 用0.01mol/L醋酸胺, pH至4.8, 梯度洗脱。



# 应用-PAHs-保留时间定性

Accele超高压液相色谱（美国Thermofisher公司）

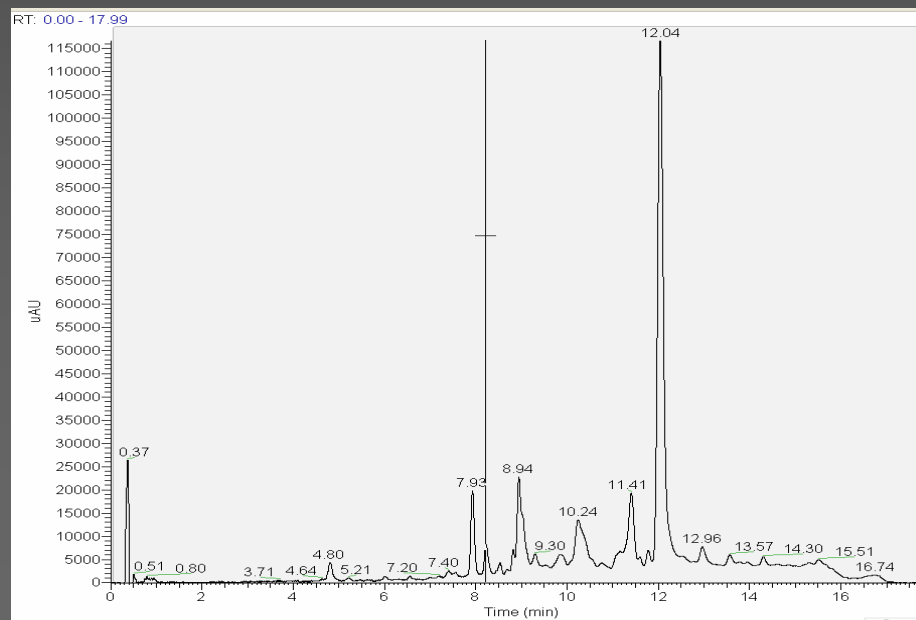
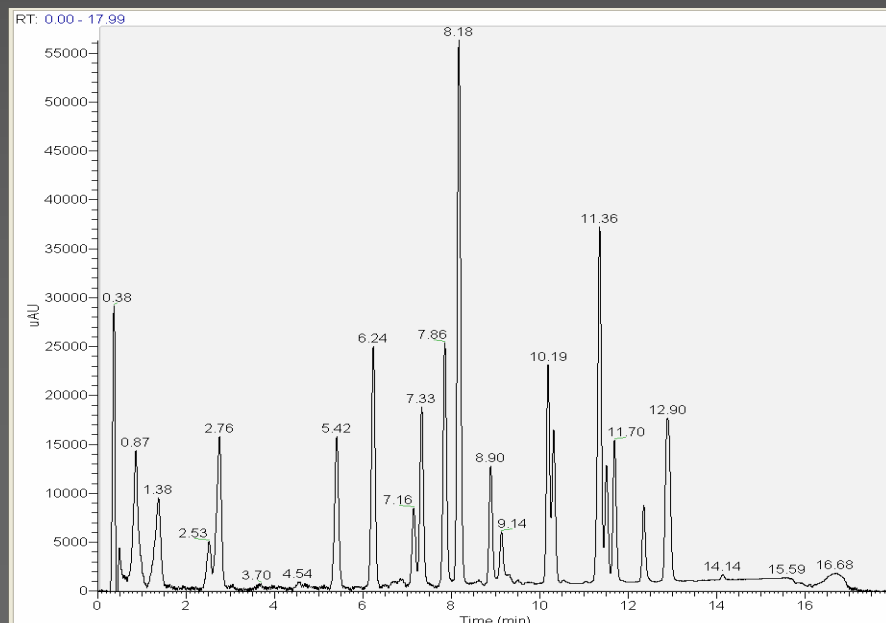
二极管阵列检测器，Xcalibur色谱工作站。

色谱柱：Hypersil Gold C18柱（50mm×2.1mm，1.9μm）

流动相：乙腈（A）和水（B），40%A（5min）100%A

流动相流速：400μL/min；

柱温设为25℃；样品室温度设为4℃；进样量为5μL



# 应用-PAHs-紫外光谱图定性

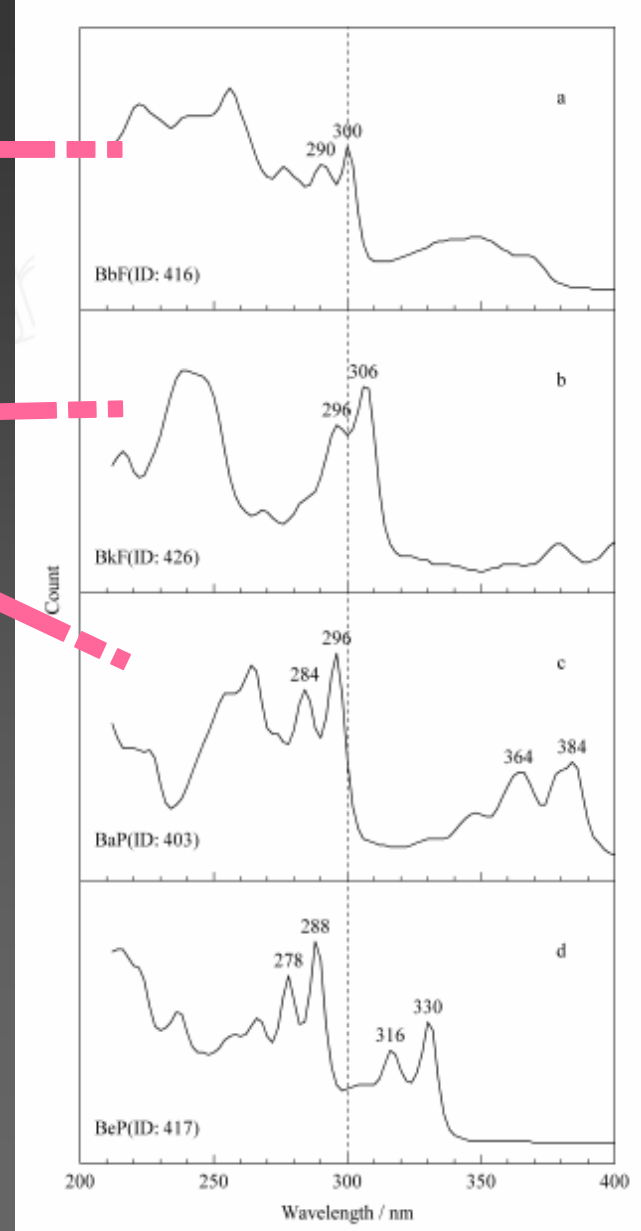
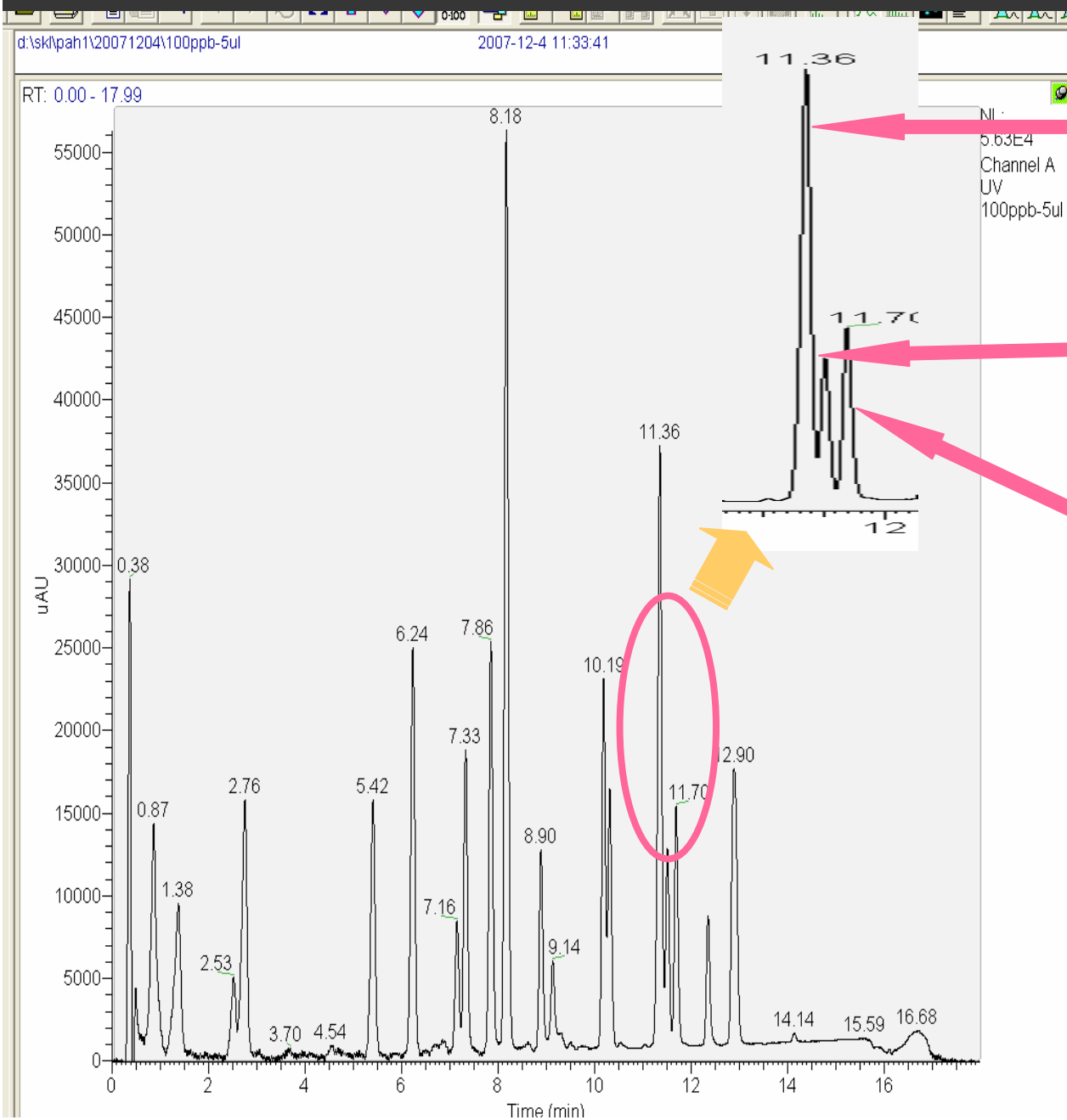
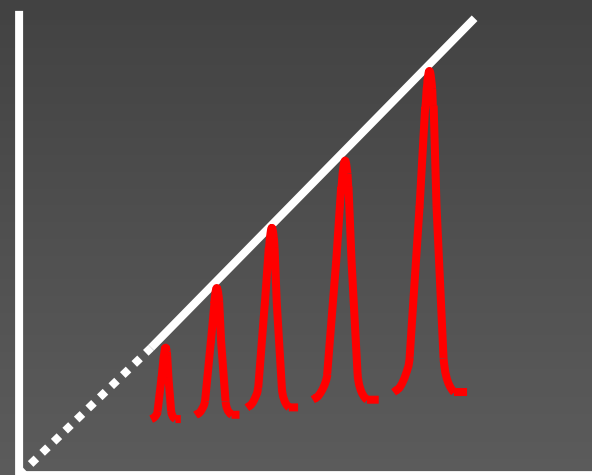


图 1 (a)苯并[b]荧蒽、(b)苯并[k]荧蒽、(c)苯并[a]芘和 (d)苯并[e]芘的紫外光谱图

## 定量分析

在对待测峰进行准确性的前提下，可事先将标准物质配成一系列不同的浓度进样测定，以峰高或峰面积对浓度做标准曲线，根据标准工作曲线计算出待测组分的峰高或峰面积所对应的含量，这种方法称为标准曲线法或外标法。此外，还可以用内标法或归一化法进行定量分析。



# 小 结

## 水中挥发酚的分析

- 挥发酚的概念、保存、预处理方法
- 4-氨基安替比林法测定挥发酚的原理

# 痕量有机物的分离、分析技术

## 气相色谱技术

- 气相色谱的分离原理及应用特点
- 气相色谱仪的基本构成
- 色谱分析条件的优化
- 气相色谱检测器的类型及应用范围

## 液相色谱技术

- 液相色谱的分离原理及分类
- 液相色谱仪的基本构成
- 液相色谱流动相、色谱柱的选择
- 常用液相色谱检测器
- 液相色谱定性、定量原理