

书名: 色谱分析样品处理 作者: 王立 汪正范等编著

热解吸

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 α -蒎烯和醛类化合物具有催化反应作用。

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口了分离柱被分析。

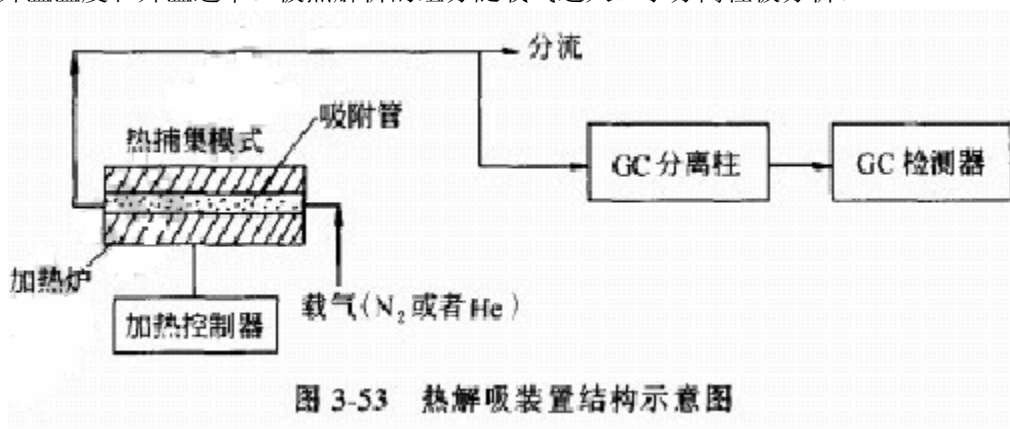


图 3-53 热解吸装置结构示意图

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 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撇度的容器中（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 0.25mm(i.d.)的毛细管并直接进入 MS 可以快速地测定出芘和荧蒽等多环芳烃，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。