

无机气相色谱法在环境分析化学中的应用

王 顺 荣

(中国科学院环境化学研究所)

一、前 言

气相色谱法对有机化合物的分离分析起了不可估量的作用已众所周知;但对无机物的分析,由于一些条件的限制,发展较慢.近年来受到一定的重视,进展较大,本文仅就无机物的气相色谱法作一简略的介绍.

可以看到气相色谱法所具有的高分离效率和高灵敏度以及仪器简单、使用方便等优点都适于无机分析的需要,特别是七十年代环境科学的兴起,环境分析化学处于重要的地位,气相色谱法在此也发挥了作用.如大气、水、土壤、生物乃至月球上的样品中许多元素已用气相色谱法做出了很好的结果,测定铍的最低检出量能达到 10^{-14}g . 又如研究污染物质的毒性、迁移转化规律等对砷、汞、铅、硒等的氢化物、烷基化合物的分离测定,在大气污染问题中的气体分析等,用气相色谱法都是很有效的方法.

作为气相色谱分析的化合物要求具有挥发性和热稳定性,而无机物的性质一般都是沸点高、不易升华、化学性质活泼等,因此直接分析无机化合物在技术上和结构材料上都存在一定的困难,研究的范围早期只限于少数永久性气体和一些卤化物.1955年 Lederer 曾提示乙酰丙酮金属螯合物可能做气相色谱分析^[1],但直至1959年才开始有一些研究报道,但大多数金属的乙酰丙酮螯合物热稳定性不够,在色谱柱内分解^[2,3].1963年 Sievers 等提出了氟取代的乙酰丙酮和金属形成高挥发性的螯合物^[4],可以在低温操作从而解决

了热稳定性的问题.至此后进展较快,可以说是一个大突破,为无机气相色谱法奠定了基础.但总的来说发展还不是很快,目前专著仅有两本^[5,6],但研究工作不断增加,综述文章逐年有报道^[7-14],这表明它正在进一步发展.

无机气相色谱分析包括永久性气体;非金属氧化物;非金属及金属卤化物,卤素;氢化物及有机金属化合物;金属的各类螯合物等.从环境分析的角度看著重介绍后两类.金属螯合物其特点是可以定量反应,容易得到纯化合物,适合于环境污染物的痕量分析,而一些有毒元素的烷基化合物的形态分析更是与环境分析密切相关.

二、应用于气相色谱的无机物的形式

无机物做为气相色谱分析,首先要转变其化学形式使其具有挥发性及热稳定性.金属离子与一些有机试剂作用生成的螯合物符合此要求,这是早先在无机方面所致力研究的工作,也是发展较快、应用较广的螯合气相色谱法.以下介绍无机物做气相色谱的几种形式.

1. β -二酮类金属螯合物

乙酰丙酮是最先研究的含氧配位体,可以和许多金属生成螯合物,但大多数热稳定性和挥发性还不够,使用的柱温高,很多乙酰丙酮螯合物会分解.待三氟乙酰丙酮等氟取代的乙酰丙酮类试剂提出后,所得的金属螯

合物挥发性提高了很多,可以用较低的柱温。这有力的推动了气相色谱的进展。现在大多数金属元素的 β -二酮螯合物的气相色谱法都已有过研究,一般说对三价元素有价值,二价元素除铍外,成功的很少。对于配位数大于二倍氧化态的二价过渡金属由于具有易氧化、配位数不饱和及易溶剂化等性质使得螯合物极性增加,挥发性降低,因而不利于气相色谱分析。

2. 不同结构的 β -二酮螯合物

氟取代的 β -二酮类螯合剂所形成的金属螯合物挥发性虽提高了,但多氟化合物的制备困难,不易普遍使用、Eisentraut 等^[15]认为用大配位体可阻止水合作用,他们用烷基取代乙酰丙酮上的甲基,特别有效的是两个叔丁基的取代物(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)虽不含氟基也易挥发。由于具有大的基团,形成空间位阻效应,防止了螯合物的水合作用,在稀土元素的气相色谱研究上做了一些探讨。Springer 等^[16]合成了 1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮[H(FOD)]既增加了螯合物的挥发性又保留了位阻作用,在稀土分离上取得了一定的成功。与过渡金属生成的螯合物也有一些可以从色谱柱流出。木藤等^[17]合成了带脂肪族环状支链的 β -二酮,研究了铜、铬、钼螯合物的色谱性质。

3. 硫代 β -二酮及 β -酮胺螯合物

用硫或氮原子做为给电子体代替氧原子的 β -二酮类螯合剂主要有:

(1) 一硫代及二硫代 β -二酮类 此类试剂适合于软 B 族金属元素(周期表右下方),因而填补了 β -二酮类化合物不适于镍、钯、铂、锌、钴等二价元素的不足。用此类试剂做二价过渡金属元素的气相色谱分析尚需深入探讨。

(2) β -二酮胺类 用氮原子代替氧原子的 β -二酮类试剂可与铜、镍、钯等元素生成螯

合物,对其气相色谱性质做了详细研究。近來有报道用四配位基的酮胺试剂与钕生成的螯合物可以定量地从色谱柱流出,检出限可达 ng。是值得研究的试剂。

4. 其他螯合物

β -二酮及其氟代的化合物对二价过渡金属的螯合物很难有好的色谱性质,因此近來对其他体系的螯合剂的研究逐渐增多。

(1) 水杨醛亚胺 此试剂与过渡金属常形成稳定的络合物,挥发性很好,但过去没能得到满意的色谱峰。近來由于用了稳定性高的固定液 Dexsil, 锌可以和铜、镍分离^[18],但分离量不能低于 μg 量,尚待进一步研究。

(2) 二乙基二硫代氨基甲酸(DDTC) 此为人们熟知的铜试剂。近來发现与此试剂生成的螯合物具有很好的色谱性质, Cardwell 等^[19]报道了这方面的研究结果。第一次得到镉、汞螯合物的色谱图,引起了对此试剂的重视,也有了具体的应用。用电子捕获检测器测定镍、铅、锌、镉、汞的气相色谱法,最低检出限都可达到数 ng^[21]。其他烷基取代及氟取代的 DDTC 与二价金属生成的螯合物的色谱性质、萃取条件的研究也有报道^[22,23],用三氟乙基二硫代氨基甲酸钠在等温或程序升温的色谱条件下,有可能分离测定铜、铅、锌、镉、汞、铁、钴、镍、铋等九个元素,从上述情况看,解决过渡金属元素的气相色谱法已大有希望。

(3) 其他如二烷基二硫代磷酸曾用于锌、镉、钴、镍、铅的气相色谱分析^[24]。Leddet 报告了镁、锰、钴、镍、铜的各种吡啶基新配位体的气相色谱法。木藤等研究了吡啶甲基烷基酮的金属螯合物的气相色谱^[25]。

5. 混合配位体的协同萃取

许多二价金属及镧系元素由于生成亲水的水合络合物,不易萃取至有机溶剂中且在色谱柱上易分解。用有机的给电子配位体如

二丁基亚砷 (DB SO)、磷酸三丁酯 (TBP)、二甲酰胺等可以取代螯合物中的水合水分子,生成既具挥发性又能定量萃取的混合络合物。改善了二价元素及镧系元素的色谱性质。

6. 有机金属化合物

有机金属化合物的气相色谱分析,以往主要是在半导体工业中制备超纯元素而研究了一些 III、IV、VA 族元素的脂肪族烷基化合物。七十年代此类化合物的气相色谱法又随着环境科学的需要而活跃起来,特别是汞、砷、铅、硒有毒元素在自然界中受微生物作用而烷基化,生成的气体危害人体健康,因此研究这些元素的存在形态、迁移转化规律有了重要意义。用气相色谱—原子吸收分光光度法是解决此类化合物的最好的分离测定手段^[26]。

三、无机气相色谱分析方法

1. 特 点

气相色谱的各种优点同样能在无机气相色谱中起作用。如 (1) 高效分离,对性质极相似的镧系元素是理想的分离方法; (2) 高灵敏度,有利于样品量少或含量极微的毒物分析,如月球样品只需取 0.6mg 即可测定铬; (3) 快速,数十秒至十几分钟即可完成一个复杂成分的分析周期,如轻稀土元素用离子交换分离最快要半天,用气相色谱只用十几分钟; (4) 选择性好,采用不同检测器可提高选择性,用溶剂萃取金属螯合物后气相色谱测定,不仅提高选择性而且进一步富集也提高了灵敏度; (5) 检测范围宽,如 FID 线性范围可达 10^7 ,更换不同的检测器还可调整测定范围; (6) 气相色谱仪较一般大型仪器简单,价格较便宜易推广使用。

2. 色 谱 技 术

(1) 检测器 常用于无机色谱中的检测

器有氢火焰离子化检测器 (FID),最低检出限为 10^{-9} — 10^{-10} g,线性范围宽,但金属离子量大于 $50\mu\text{g}$ 时,电极可能产生金属氧化物而降低灵敏度。电子捕获检测器 (ECD) 对无机气相色谱的发展起了很大的促进作用。含氟的配位体生成的金属螯合物有极高的响应,最低检出量有达 10^{-14} g 的。此外 ECD 只对一些含亲电子元素响应值高,故又是选择性好的检测器。火焰光度检测器对含硫、磷的化合物选择性好,灵敏度高,在无机气相色谱中使用的还不多。气相色谱仪和微波等离子体发射光谱联用,对不同的元素有特征原子发射谱线,仪器只对一定波长的元素产生选择性信号,与化合物基体无关,对有机汞化合物可检出 10^{-12} g,此仪器可同时测定 30 多个元素^[27]。气相色谱仪和原子吸收分光光度计联用,选择性好,灵敏度稍差,但对砷、汞等烷基化合物的分离测定独具特点。色-质谱联用虽也见有用的,但仪器不易得。

(2) 色谱柱材料 过去认为用玻璃柱或聚四氟乙烯柱为佳,因金属螯合物在金属柱上易催化分解。近来报道二乙基二硫代氨基甲酸金属螯合物用不锈钢柱也不分解,可以得很好的色谱图。聚四氟乙烯柱使用温度受限制,玻璃柱可以高温使用,但密封困难,近来采用石墨垫圈效果很好。

(3) 固定相 使用高度去活性的担体是很关键的因素,否则金属螯合物在柱上吸附得不到好的色谱图。常用硅烷化的硅藻土及玻璃小球,后者的缺点是涂渍量小,限制了保留值的选择。固定液常用非极性硅酮类,如 SE-30、OV-101 等,还有 Apizon 及一些中等极性的硅酮类。近来有了高热稳定性的碳硼烷硅酮类固定液,对无机色谱很为有利,如在稀土分离上采用 Dexil 取得了好的效果。又如水杨醛亚胺金属螯合物曾被认为不适于做气相色谱的,用 Dexsil 得到了满意的色谱图。此项成就为低挥发性的金属螯合物的气相色谱研究创造了条件。

3. 应用举例

无机物的气相色谱法目前虽未得到普遍的重视,但对周期表的大多数元素都作过一些探讨,以下略举各族元素的一些研究及应用。

第 I 族 有报道锂、钠、钾与 HFOD 生成热稳定性的螯合物有好的色谱图,但由于配位体交换而不能分离。铜分族中只有铜的各种 β -二酮类螯合物研究的较多。已用于自来水、合金中铜的测定。还有一些含氮或含硫取代的 β -二酮类试剂与铜生成稳定性较高的螯合物,得到好的色谱图。

第 II 族 铍和 β -二酮生成的螯合物做气相色谱分析,方法成熟,广泛用于水、血、尿及月球样品中铍的测定。对于钙、锶、钡的研究,据报道认为在柱上分解,未能分离。锌分族的 β -二酮螯合物没有能自柱上分出,用 HTFA 及 DBSO 与锌生成三元络合物可用做气相色谱测定。近来提出的其他螯合体系如三氟取代 DDTc 的锌、镉、汞螯合物可以色谱分离,海洋底质中锌、铜及镍可以用此法测定^[20]。鱼、贝等生物样中的烷基汞用气相色谱-等离子体发射光谱可测至 10^{-11} g。

第 III 族 铝、镓、铟的 β -二酮螯合物能够定量地分离。铝的螯合物热稳定性高,研究的较多,可以在铁存在下测定铝,还用于金属铀、海水及鼠肝中铝的测定。

稀土元素的性质极相似,分离困难,气相色谱的高效分离吸引了许多研究者的注意,铈是最成功的。许多 β -二酮类的稀土螯合物早先没有分离成功,主要由于稀土螯合物的水合作用在柱上引起分解。以后提出 HTFA 和 TBP 的混合络合物使稀土达到一定的分离,而用十氟庚二酮和 DBSO 生成的无水络合物获得了色谱分离继而测定了钇组和铈组稀土。钇组九个元素测定的线性范围为 $2 \times 10^{-2} - 10^{-7}$ g,铈组的为 $1.5 \times 10^{-5} - 10^{-7}$ g。有报道偶数稀土的分离适用于矿物

中稀土元素的测定。

铜系元素 铀和钍的 β -二酮类螯合物大多数在柱上分解,用混合配位体 HhFA-TBP 体系可以分离测定铀和钍。

第 IV 族 锆、锡、铅的有机金属化合物的气相色谱分析有一些报道。铅的 β -二酮类螯合物经多年努力没能成功。最近研究的 DDTc 铅螯合物可用气相色谱测定,最低检出限达 $6\text{ng}^{[21]}$ 。锆、钍可以氯化物形式气相色谱测定,但其 β -二酮螯合物不稳定。

第 V 族 砷和锑的不同形态和价态的测定近来有很多报道,如农药和环境样品中的烷基胂酸用色谱分离,微波等离子体发射光谱检测可测水样中 $0.25\mu\text{g/l}$ 砷,天然水中三价砷、五价砷、一甲基胂、二甲基胂等用原子吸收法可检出 0.05ng 砷,用 ECD 可检出 0.4ng 甲基胂酸^[30]。铋可用 DDTc 螯合物测定。钒是 VB 族中唯一可用 β -二酮做气相色谱测定的。用 β -酮胺测定钒可达 $\text{ng}^{[31]}$ 。

第 VI 族 铬在无机气相色谱中成就最大、应用最广。最常用的螯合剂是 HTFA,用于血、尿、金属及月球样品中铬的测定,也可用于水中铬的价态分析^[32]。硒与另一类试剂邻苯二胺作用生成苯并硒二唑化合物适合气相色谱测定。用不同取代基的邻苯二胺,以 ECD 检测,其灵敏度为 $-\text{NO}_2 > -\text{Br} > -\text{Cl}$ 。近来 Shimoishi 研究了一系列邻苯二胺衍生物,提出了 3,5-二溴邻苯二胺为最灵敏的测硒试剂^[33]。各种环境样品如污水、农作物、土壤及生物经高氯酸-硫酸-钼酸钠消解后,可用 4-硝基邻苯二胺为试剂作气相色谱测定,最低检出限为 $5 \times 10^{-11}\text{g}^{[34]}$ 。此法还可用于天然水中价态硒的测定。生物的代谢产物甲基硒化物,用原子吸收检测下限达 $0.1\text{ng}^{[28]}$ 。

第 VII B 族 锰是本族唯一用 β -二酮研究过的元素,但在柱上分解。

第 VIII B 族 这一族元素研究得较多,铁、钴、镍已有了应用。如合金、矿石中的铁

的测定;血、尿、肝、 B_{12} 中钴的测定;合金、茶叶、脂肪中镍的测定都有一些报道,检出这些元素量达 $10^{-11}g$ 。用 DDTC 类试剂分离本族元素近来有一些成功的例子。

四、结 束 语

以上简单介绍了无机气相色谱的部分内容,由于篇幅所限详情可阅所列综述文章。综上所述,可以看到气相色谱的固有特点对无机物的分离测定及其在环境分析上所能起的作用是无容置疑的,过去在国内尚未引起足够的重视,亟待更多的分析工作者去发展它,急步追上。以下对可以开展研究的几个方面提点看法。

1. 气相色谱拥有许多灵敏度高的检测器,有的选择性也好,适合于环境分析的痕量、超痕量毒物分析及样品量少的微量分析。仪器较简单,已广泛使用,易于普及,也易自动化做监测仪器,此方面有大量工作待研究。

2. 它具有高分离效率,有利于做多个元素的同时测定,如我国稀土元素丰产,正在寻求其应用途径,有的已用作微量肥料以提高作物产量,这样大面积散播进入环境,对人体的生理毒理作用如何,必将提到研究日程上来,而稀土的分析至今仍是难题,气相色谱正是它的最好的分离分析手段。应建立一些多元素联合测定的方法以发挥气相色谱的特长。

3. 新试剂的研究通用的 HTFA 在气相色谱中起了主要作用,应用也较普遍,但其性质不够稳定,价格也高,又不适于二价过渡金属元素,故探索一些新体系螯合物也是一项有意义的工作,如 DDTC 类的研究为无机气相色谱的应用似已开辟了一条新途径。

4. 与其它仪器的联用 无机分析仪器与气相色谱仪相结合对测定无机物质具有很多的优点。如气相色谱和原子吸收光谱联用适于做某些污染元素存在形态的分离测定;和微波等离子体发射光谱联用,测定元素的特

征分析线,并可同时测定数十种元素,快速、灵敏、选择性好,对环境的研究将起很大的作用。有条件的实验室应大力发展。

无机气相色谱发展至今步调虽不快,但现今气相色谱技术的进展很大,研究了许多新的惰性担体,高温稳定的固定液,检测器及毛细管技术等为无机气相色谱的应用创造了条件,只要有更多力量从事这方面的工作,深入研究去发展它,可以期望,气相色谱在无机分析领域内也将会和有机气相色谱一样成为必不可少的普遍应用的分段手段。

参 考 文 献

- [1] Lederer, M., *Nature*, **176**, 462(1955).
- [2] Duswalt, A. A., *Disser, Abstr.*, **20**, 52(1959).
- [3] Biermann, W. J. and Gesser, H., *Anal. Chem.*, **32**, 1525(1960).
- [4] Sievers, R. E. et al., *Inorg. Chem.*, **2**, 693(1963).
- [5] Moshier, R. W. and Sievers, R. E., "Gas Chromatography of Metal Chelates", Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [6] Guichon, G. and Pommier, C., "Gas Chromatography in Inorganics and Organometallics", Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor Mich 1973.
- [7] Juvet, R. S. Jr. et al., *Anal. Chem.*, **40**, 43R(1968); **42**(5) 1R(1970); **44**(5), 230R(1972); **46**(5), 116R(1974); **48**(5), 428R(1976); **50**(5), 231(1978).
- [8] 荒川基一,谷川啓一,分析化学(日),**15**,398(1966).
- [9] 桑本融,分析化学(日),**21**, 445(1972).
- [10] Jacquelot, T. and Thomas, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 1261(1973).
- [11] Черноплёкова, В. А., и др., Усп. Хим., **42**, 2274(1973).
- [12] Rodriguez-Vazquez, J. A., *Anal. Chim. Acta*, **73**, 1(1974).
- [13] Burgett, C. A., *Sepr. Purif. Methods*, **5**, 1(1976).
- [14] Uden, P. C. and Henderson, D. E., *Analyst*, **102** 889(1977).
- [15] Eisentraut, K. J. and Sievers, R. E., *Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5254(1965).
- [16] Springer, C. D. Jr. et al., *Inorg. Chem.*, **6**, 1105(1967).
- [17] 木藤 晃、中根正典、三宅義造,分析化学(日),**27**, 1; **27**, 7(1978).
- [18] Uden, P. C. and Waldman, B. A., *Analyt.*

(下转第 73 页)

恰代表了环境保护工作中实际遇到的绝大多数情况。因为人群的50%以上出现毒害的情况是十分罕见的。

A_i 值决定于各有害物含量标准化值的2次方。因此, A_i 值的生物学意义, 即其绝对值近似地反映了人群或生物群落50%出现毒害以前对该点位各有害物的综合感受概率的相对大小。

有些研究者在其环境域点位质量表达式中, 愿意使用加权式的构造单元:

$$\sum_{j=1}^m (\omega_j x_{ij})$$

对于权的考虑, 确实是有参考意义的思想。然而, 第 j 有害物的权系数 ω_j 的求解方法, 多种多样, 真是众说纷纭。同时, 我们注意到, 第 j 有害物的权系数 ω_j 实际上随该有害物含量标准化值 x_{ij} 的增加而增加, 亦即 ω_j 并不是一个常量。笔者接受了上述构造单元的合理因素, 扬弃了求解权系数 ω_j 的过程, 而将权系数视为有害物含量标准化值 x_{ij} 的本身。因为, A_i 式的构造单元可视为:

$$\sum_{j=1}^m x_{ij}^2 = \sum_{j=1}^m (\omega_j x_{ij})$$

此处有:

$$\omega_j = x_{ij}$$

鉴于 A_i 值具有上述三方面的理论意义, 因而 A_i 值的计算方法将可能成为用单一数值表达环境域点位质量的比较合理的方法之一。诚然, 将客观自然界刻画成某种主观图象的合理性, 总与一定的范畴条件相关联, 而且往往与其简化程度相矛盾。用任何单一数值表达环境质量的所有方法, 都是简化的。作为这些方法之一, A_i 值的表达方法也是简化的。因此, A_i 值内在的理论意义, 并不能使其上升到完美无缺的境地。甚至可以说, 在用单一数值表达环境质量的所有方法中, 尽管有些方法可能是简洁、直观和比较合理的, 但都不可能尽善尽美。

参 考 文 献

- [1] 刘多森, 主组元分析在分辨土壤类型及风化-成土过程上的应用(以水稻土为例). 土壤学报, 16 2, 177 页, 1979.
 - [2] 刘多森, 环境质量的数值计算. 环境科学研究与进展, 科学出版社, 1980.
 - [3] 姚志麒, 关于采用环境质量指数的几个问题. 环境科学, 2, 1979.
 - [4] 唐永鑫, 环境质量综合指数简介. 环境科学, 2, 74, 1979.
 - [5] Nemerow, N. L., Scientific Stream Pollution Analysis. 220, Scripta Book Company, Washington, D. C., 1974.
- ~~~~~
- (上接第 78 页)
- Letl., 8, 91(1975).
 - [19] Cardweell, T. J. et al., *Anal. Chim. Acta*, 85, 415(1976).
 - [20] Radecki, A. et al., *J. Chromatog.*, 151(2), 259 (1978).
 - [21] Ahmad, M. and Aziz, A., *J. Chromatog.*, 152 (2) 542(1978).
 - [22] Tavlaridis, A. et al., *Z. Anal. Chem.*, 293(3), 211; 293(4), 290(1978).
 - [23] Tavlaridis, A. et al., *Z. Anal. Chem.*, 292(3), 199(1978).
 - [24] Kleinmann, A. and Neeb, R., *Z. Anal. Chem.*, 285(2), 109(1977).
 - [25] 木藤 晃、中根正典、三宅義造, 分析化学(日), 26, 19 (1977).
 - [26] Chau, Y. K. et al., *Anal. Chim. Acta*, 85, 421 (1976).
 - [27] 中国科学院兰州化学物理所, 环境科学, 3, 35 (1977).
 - [28] Chau, Y. K., et al., *Anal. Chem.*, 47(13), 2279 (1975).
 - [29] Talmi, Y. and Bostick, D. T., *Anal. Chem.*, 47(13) 2145(1975).
 - [30] Andrae, M. O., *Anal. Chem.*, 49, 820(1977).
 - [31] Dilli, S. and Patsalides, B., *J. Chromatog.*, 130, 251(1977).
 - [32] 王顺荣、徐福正、周恒福、金秀兰, 环境科学, 3, 11 (1980).
 - [33] Shimoishi, Y. and Tari, K., *Anal. Chim. Acta*, 100, 65(1978).
 - [34] 王顺荣、徐福正、周恒福, 分析化学, 3, 236(1980).