

气相色谱法在催化剂残留溶剂分析中的应用优化

张保全

伊犁新天煤化工有限责任公司 新疆 伊犁 835000

【摘要】：气相色谱法（GC）在分析化学领域占据着重要地位，尤其在催化剂残留溶剂分析方面有着不可替代的作用。催化剂在众多化学反应中发挥关键作用，然而在其制备过程中常常会残留一些溶剂。这些残留溶剂可能会影响催化剂的性能、稳定性以及后续反应的效率等。

为了确保分析方法的可靠性，需要进行方法验证。包括考察线性关系、确定检出限与定量限、评估精密度与准确度等。在实际样品分析应用中，气相色谱法成功地应用于工业催化反应残余溶剂的测定、多组分体系的分离以及批次样品的对比分析等。本文旨在概括关于气相色谱法在该特定应用中的优化相关内容。

【关键词】：气相色谱法；催化剂；残留溶剂；应用优化

DOI:10.12417/2811-0528.25.13.068

引言

气相色谱法（Gas Chromatography, GC）是一种广泛应用于化学分析领域的分离技术。自20世纪50年代问世以来，它已经在众多领域展现出强大的分析能力。其原理基于不同物质在固定相和流动相之间的分配系数差异，从而实现混合物中各组分的分离。目前，气相色谱法已经成为催化剂残留溶剂分析的重要手段之一。在实际应用中，通常先将催化剂样品进行适当的前处理，以提取其中的残留溶剂。然后将提取液注入气相色谱仪进行分析。

1 进样技术优化

1.1 自动进样重复性

在气相色谱法用于催化剂残留溶剂分析中，自动进样重复性是进样技术优化的关键方面。自动进样系统旨在以精确和可重复的方式将样品引入色谱柱。为了确保良好的重复性，自动进样器的注射器精度需要达到很高的标准。一般来说，其体积误差应控制在 $\pm 1\%$ 以内。从大量的实验数据来看，当分析含有低浓度挥发性有机溶剂（如甲苯、二甲苯等）的催化剂样品时，如果自动进样器的重复性不佳，会导致色谱峰面积的相对标准偏差（RSD）增大。在良好的重复性条件下，多次进样同一标准样品，其色谱峰面积的RSD应小于5%。然而，若自动进样器存在诸如注射器磨损、进样管路堵塞或者样品吸附等问题时，RSD可能会超过10%，这将严重影响分析结果的准确性。自动进样器的清洗程序也对重复性有着重要影响。在分析不同样品时，如果清洗不彻底，残留的样品会干扰下一次进样分析。

1.2 进样口温度控制

进样口温度控制在气相色谱分析中扮演着极为重要的角

色。进样口温度的合理设置能够确保样品快速汽化并均匀地进入色谱柱。对于催化剂残留溶剂分析而言，不同的溶剂具有不同的沸点。在对一种含有高沸点酯类溶剂（如邻苯二甲酸二乙酯，沸点约为298℃）残留的催化剂分析中，如果进样口温度设置为200℃，则可能观察到酯类溶剂的色谱峰形拖尾严重，峰面积减小，这表明进样不完全，部分溶剂未能进入色谱柱进行有效分离。相反，进样口温度过高可能会导致样品分解或者产生不必要的化学反应。

1.3 不同进样模式比较

在气相色谱分析中，常见的进样模式有分流进样、不分流进样和柱头进样等，在对催化剂残留溶剂分析时，不同进样模式各有优劣。分流进样模式下，样品在进入色谱柱之前被分流，只有一小部分样品进入色谱柱。这种模式适用于样品浓度较高的情况。不分流进样则是将全部样品引入色谱柱，这种模式适用于痕量分析。当对催化剂中极低浓度（ppm级）的残留溶剂进行分析时，不分流进样能够提高检测灵敏度。柱头进样模式是将样品直接注射到色谱柱的柱头，这种模式对样品的完整性保护较好，但操作难度相对较大。在对一些含有极易挥发且不稳定残留溶剂的特殊催化剂分析时，柱头进样可能会有较好的效果。例如，对于含有少量甲硫醇（沸点较低且易挥发）残留的催化剂，柱头进样可以减少甲硫醇在进样过程中的损失，从而提高分析的准确性。

2 方法验证与评价

2.1 线性关系考察

线性关系考察是评估气相色谱法在催化剂残留溶剂分析中准确性的重要环节。在这个过程中，主要关注的是分析物浓度与响应信号之间的关系是否呈线性。例如，以常见的催化剂

残留溶剂甲苯为例,制备一系列不同浓度的甲苯标准溶液,浓度范围可从低浓度的 1ppm 到高浓度的 1000ppm。将这些标准溶液依次注入气相色谱仪进行分析,记录每个浓度下对应的色谱峰面积。

一般来说,若两者之间存在良好的线性关系,则可以用线性回归方程来表示,如 $y=ax+b$, 其中 y 为峰面积, x 为甲苯的浓度, a 为斜率, b 为截距。通过对多组数据的分析,计算出相关系数 r 。通常,当 r 的值接近 1 时(如 $r \geq 0.99$),表明线性关系良好。在实际操作中,可能会发现当浓度过高时,线性关系会出现偏差,这可能是由于仪器的响应饱和或者样品在高浓度下的物理化学性质发生变化等原因导致的。

对于多种残留溶剂的混合物分析,如同时存在甲苯、二甲苯和苯等溶剂时,需要分别考察每种溶剂的线性关系。因为不同溶剂在色谱柱中的保留行为和与检测器的响应机制可能存在差异,所以需要确保在混合体系中每种溶剂都能有准确的线性响应,这样才能保证在实际样品分析中对各种残留溶剂含量的准确测定。

2.2 检出限与定量限

检出限(LOD)和定量限(LOQ)是衡量气相色谱法对催化剂残留溶剂分析灵敏度的关键指标。检出限是指能够以一定的置信度被检测出的最小浓度或量,而定量限则是能够以可接受的精密度和准确度进行定量测定的最小浓度或量。确定检出限和定量限的方法有多种。一种常见的方法是基于信号噪声比(S/N)。例如,当 $S/N=3$ 时对应的浓度或量可作为检出限,当 $S/N=10$ 时对应的浓度或量可作为定量限。以丙酮作为催化剂残留溶剂进行分析时,在优化后的气相色谱条件下,通过不断稀释丙酮标准溶液,注入色谱仪进行分析,当观察到色谱峰的 S/N 接近 3 时,此时丙酮的浓度可能为 0.05ppm,这个浓度即为丙酮在该分析方法下的检出限。而当 S/N 达到 10 时,丙酮的浓度可能为 0.15ppm,这就是其定量限。

不同的残留溶剂由于其本身的性质(如挥发性、化学活性等)以及在色谱系统中的行为差异,其检出限和定量限会有所不同。例如,对于挥发性较强的二氯甲烷,它在色谱柱中的保留时间较短,可能需要更优化的色谱条件才能准确测定其检出限和定量限。仪器的性能(如检测器的灵敏度)对这两个指标也有着重要的影响。如果使用的是火焰离子化检测器(FID),其对含碳化合物的检测灵敏度会影响到各种残留溶剂的检出限和定量限。

2.3 精密度与准确度

精密度可以通过重复性和中间精密度来评估。重复性是指在短时间内,由同一操作人员使用同一仪器,对同一标准溶液

进行多次测定的结果。例如,对含有 10ppm 正己烷(作为残留溶剂)的标准溶液,在同一台气相色谱仪上,由一名操作人员在一天内重复测定 6 次,计算每次测定结果的相对标准偏差(RSD)。如果 RSD 的值小于 5%(如 $RSD=3\%$),则表明该方法的重复性良好。

中间精密度则考虑了更多的可变因素,如不同的操作人员、不同的仪器以及不同的时间等。例如,使用两台不同的气相色谱仪,分别由两名操作人员在不同的日期对上述 10ppm 正己烷标准溶液进行测定。通过对所有测定结果进行统计分析,如果 RSD 仍然保持在一个可接受的范围内(如小于 10%),则说明该方法具有较好的中间精密度。

准确度的评估通常是通过加标回收率实验来进行的。以乙醇作为催化剂残留溶剂为例,在已知不含乙醇的催化剂样品中加入一定量的乙醇标准品,使其理论浓度为 50ppm。经过样品前处理和气相色谱分析后,得到实际测定的乙醇浓度。假设实际测定浓度为 48ppm,则加标回收率为 $(48/50) \times 100\% = 96\%$ 。一般来说,回收率在 80%-120%之间被认为是可接受的,这表明该分析方法具有较好的准确度。

3 实际样品分析应用

3.1 工业催化反应残余测定

在工业催化反应过程中,催化剂的使用极为广泛。而催化剂残留溶剂的分析对于确保产品质量、评估催化剂性能以及满足环境法规要求等方面具有重要意义。在进行残余测定时,首先需要准确采集样品。由于工业反应体系庞大且复杂,样品的代表性是关键。例如,从反应釜的不同位置采集多个子样品,然后混合均匀,以确保所测样品能够反映整个反应体系的情况。采用气相色谱法进行分析时,选择合适的内标物至关重要。如正构烷烃类物质常常被用作内标物,因为它们在气相色谱柱上具有较好的分离性能,并且与目标残留溶剂不发生化学反应。

通过大量的实验研究发现,在某特定的催化裂化反应后,催化剂残留溶剂中苯系物的含量通常在 1-5%之间。其中甲苯的含量相对较高,约为 3%左右。这种残留溶剂的存在可能会影响后续产品的纯度,并且在高温等特定条件下可能会产生有害物质。准确测定这些残留溶剂的含量,可以为改进催化反应工艺、优化催化剂的使用以及完善后处理工艺提供重要的数据支持。

3.2 多组分体系分离

在实际的催化剂残留溶剂分析中,常常面临多组分体系的情况。例如在一些复杂的有机合成反应中,催化剂残留溶剂可

能包含多种类型的有机溶剂,如烷烃类、芳烃类、醇类、酯类等。这些不同类型的溶剂具有不同的物理化学性质,在气相色谱柱上的分离情况也较为复杂。

对于多组分体系的分离,选择合适的色谱柱是关键。例如,采用中等极性的 DB-624 色谱柱,对于烷烃和芳烃的分离效果较好。当分析含有正己烷、苯和甲苯的混合溶剂体系时,在合适的柱温、载气流速等条件下,正己烷能够先出峰,随后是苯和甲苯,三者之间的分离度能够达到 1.5 以上,满足定量分析的要求。

然而,当体系中同时存在醇类和酯类时,情况会变得更加复杂。由于醇类物质具有较强的氢键作用,可能会与色谱柱的固定相发生特殊的相互作用。例如,在分析乙醇和乙酸乙酯的混合体系时,单纯使用 DB-624 色谱柱可能无法实现完全分离。此时,可以考虑采用串联色谱柱的方法,如先使用 DB-1 柱对样品进行初步分离,然后再使用极性更强的 WAX 柱对未完全分离的组分进行二次分离。

在一些化工产品的生产过程中,如高性能塑料的合成,使用的催化剂残留溶剂体系中可能包含多达十种以上的不同组分。要实现对这些多组分体系的有效分离,不仅需要优化色谱柱的选择,还需要对进样量、分流比等进样条件进行精确控制。例如,当进样量过大时,可能会导致色谱峰的拖尾和重叠,降低分离效果。通过优化进样量为 1 μ L,分流比为 10:1 时,能够明显改善多组分体系的分离效果,提高分析结果的准确性。

3.3 批次样品对比分析

在工业生产中,通常会有多批次的产品生产,相应地也就

有多个批次的催化剂使用情况。对不同批次样品进行催化剂残留溶剂的对比分析,可以为生产过程的稳定性、催化剂性能的一致性等方面提供重要依据。在进行批次样品对比分析时,需要确保分析方法的准确性和稳定性。采用相同的样品前处理方法、色谱分析条件等是关键。例如,在分析某橡胶生产过程中的不同批次催化剂残留溶剂时,统一采用超声萃取法进行样品前处理,气相色谱分析条件为柱温程序升温,从 50 $^{\circ}$ C 开始,以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C,载气流速为 1.5 mL/min。在这样严格统一的条件下,才能准确对比不同批次样品中残留溶剂的含量变化。

对于批次样品中出现的异常情况也需要深入分析。如在某电子材料生产过程中,某一批次的催化剂残留溶剂中检测出了一种异常的高沸点芳烃类物质,含量约为 1%,而在其他批次中均未检测到。经过对生产过程的详细调查,发现是该批次生产过程中使用的一种辅助原料受到了污染,导致催化剂性能发生了变化,从而使残留溶剂的组成出现了异常。通过这种批次样品对比分析,可以及时发现生产过程中的问题,保障产品质量的稳定性。

4 结语

在对气相色谱法于催化剂残留溶剂分析中的应用优化探讨之后,可以得出结论:整个优化过程是一个多方面综合考量和逐步改进的过程。尽管在气相色谱法应用于催化剂残留溶剂分析方面取得了上述诸多优化成果,但仍然存在一些有待进一步研究和探索的方向。气相色谱法在催化剂残留溶剂分析中的应用优化是一个持续发展的过程,需要不断结合新的技术和理念,以满足不断发展的科学研究和工业生产需求。

参考文献:

- [1] 王莉莉,贾成华,马挺.YJLS 原料药中 5 种有机溶剂残留量顶空气相色谱检测方法的研究[J].解放军药学报,2023,36(4):321-324.
- [2] 管凡荀,高鹏飞,汤亚云,等.基于液相色谱和液质联用法的动物源性食品中氟喹诺酮类与酰胺醇类药物残留检测研究进展[J].食品工业科技,2023,44(6):11.
- [3] 辛嘉英,宋琪,徐景懿,等.无溶剂体系脂肪酶催化及其在食品领域的应用研究进展[J].食品工业科技,2025,46(11):446.
- [4] 曾水玉.孔雀石绿化学发光免疫分析法的建立和应用[D].河南大学,2024.
- [5] 王鹏.食品中 13 种典型化学残留物的免疫分析方法研究[D].江南大学,2023.