

油田驱油用 化学剂分析

曹绪龙 王红艳 蒋生祥 编著

16

114



中国科学技术出版社

油田驱油用化学剂分析

曹绪龙 王红艳 蒋生祥 编著

中国科学技术出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

油田驱油用化学剂分析 / 曹绪龙, 王红艳, 蒋生祥编著. —北京: 中国科学技术出版社, 2007.5

ISBN 978-7-5046-4653-8

I.油… II.①曹… ②王… ③蒋… III.化学驱油 IV.TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054393 号

自 2006 年 4 月起本社图书封面均贴有防伪标志, 未贴防伪标志的为盗版图书。

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码: 100081

电话: 010-62103210 传真: 010-62183872

<http://www.kjpbooks.com.cn>

科学普及出版社发行部发行

北京长宁印刷有限公司印刷

*

开本: 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张: 16.875 字数: 400 千字

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1-1000 册 定价: 40.00 元

ISBN 978-7-5046-4653-8/TE • 19

(凡购买本社的图书, 如有缺页、倒页、
脱页者, 本社发行部负责调换)

内 容 提 要

随着复合驱油技术在胜利油田的工业化推广应用，油田化学剂的品种与数量日益增加，本书以高效液相色谱的基本知识、仪器、检测器、分离模式等为基础，以驱油用化学剂的分析技术为核心，以胜利油田化学驱用表面活性剂、聚合物以及其他三次采油用化学剂为重点，对其分析方法、分析条件、干扰因素进行了详尽的论述，对方法在化学剂的吸附损耗及矿场跟踪等方面的应用进行了比较详细的分析讨论。

本书可供从事高效液相色谱相关分析工作人员及从事油田化学品分析工作人员参考，也可供油田科技人员及石油院校师生参考。

序

20 世纪 80 年代中期出现的化学复合驱技术,一直受到国内外研究工作者的广泛重视,被认为是继聚合物驱后一种更有潜力的三次采油新技术。在石油开采技术不断发展的今天,化学驱作为重要的采油技术在油田增储、上产中越来越重要,到目前,胜利油区实施的化学驱块累积增油已达到 1200 万吨,随着高分子材料及驱油用表面活性剂的发展,化学驱还会有更广阔的推广前景。

本书以胜利油田化学驱实践为基础,从聚合物、表面活性剂驱油机理出发,研究了复合驱油体系中聚丙烯酰胺的分析、复合驱油体系中常用活性剂的分析、原油族组分的制备与分析、化学驱中其他用剂的分析(聚合物溶液中微量溶解氧的流动注射分析、化学驱中交联剂的分析)、驱油用化学剂分析在油田中的应用(化学剂的吸附与色谱分离、复合驱矿场化学剂浓度跟踪检测)。全书共分为六章,在编写过程中力求做到系统性、科学性和实用性的统一。在叙述上力求深入浅出,其主要成果来源于我们实验室的三次采油和色谱分析研究成果,同时又吸收了国内外同行近年来研究的最新成就。

本书由曹绪龙、王红艳、蒋生祥统编定稿,在编著过程中得到了胜利油田及地科院领导的大力支持,胜利油田化学驱的分析人员在建立分析方法方面给予了帮助和指导,兰州化学物理研究所的工作人员提供了大量技术资料,在此表示衷心的感谢!

我们还要特别感谢中国科学技术出版社对本书的关心和支持。

由于化学驱是一门应用面广又在不断发展中的学科,同时由于近代仪器分析方法涉及范围广,发展又很快,而作者水平有限,错误及不当之处在所难免,希望得到大家的批评指正。

编 者

2006 年 11 月

前 言

石油作为战略资源，其有效开采和利用举足轻重。由于石油是非再生资源，而且勘探难度和成本的增加，提高采收率对世界石油工业来讲，显得更为重要。20 世纪 80 年代中期出现的化学复合驱技术，一直受到国内外研究工作者的广泛重视，被认为是继聚合物驱后一种更有潜力的三次采油新技术。化学复合驱中的主要用剂为聚丙烯酰胺类聚合物、交联聚合物和驱油用表面活性剂。化学复合驱体系就是通过表面活性剂及聚合物之间的协同作用，一方面通过聚合物提高体系的黏度，降低驱替体系与原油的流度比，提高驱替体系的波及系数；另一方面通过就地生成活性剂和合成活性剂的超加合作用使油水界面张力大幅度降低，从而使原油采收率得到大幅度提高。理论研究和实践均表明，化学复合驱是最有发展前景的三次采油技术之一。

随着三元复合驱油技术、二元复合驱油技术、表面活性剂驱油技术和聚合物驱油技术在我国几个主要油田的不断发展，对部分水解聚丙烯酰胺及各种表面活性剂浓度进行准确、可靠的分析测定，成为从事化学驱油室内和矿场实验的技术工作者不可缺少的分析手段。传统的物理化学测试方法干扰大，操作复杂，检测速度慢，无法适应于矿场的产品质量跟踪，注入液、采出液的跟踪检测，尤其在复合驱油体系中对聚合物和表面活性剂的动吸附、静吸附、不可及孔隙体积等基本参数的评价工作中，均需要通过对其浓度的准确测定来确定。因此，在实验室或矿场建立一套灵敏、可靠的分析部分水解聚丙烯酰胺和多种表面活性剂浓度的测定方法，具有十分重要的意义。

本书从聚合物驱油机理出发，研究了聚合物浓度、水解度、分子量等影响聚合物黏度的主要因素的测定方法。复合驱中驱油用表面活性剂的品种繁多，无论是天然表面活性剂还是合成表面活性剂，明确其结构和组成对于开发利用是十分重要的。本书从表面活性剂驱油机理出发，研究了石油磺酸盐、BES、PS 等常用活性剂的高效液相色谱测定方法，研究了交联聚合物中微量溶解氧与交联剂的流动注射分析方法，就分析方法的基本原理、干扰的消除、谱图所能提供的信息和基本的解析方法作了阐述。

目前，综合性的分析技术在驱油用聚合物及活性剂分析中的应用方面的书籍还没有。为此，我们从油田科技工作者需要角度出发，围绕复合驱领域中所涉及的常用的近代分析仪器在油田化学领域等方面作了主要阐述。

高效液相色谱技术是 20 世纪 70 年代以来发展最为迅速和应用最为广泛的分离分析技术之一。本书采用基础与实际应用并重的方式，对高效液相色谱的基本知识、仪器、检测器、固定相、分离模式等方面作了系统的论述，特别是对其在油田化学品的应用进行了比较详细的分析讨论。本书突出了分析方法的实用性。对于所列举的表面活性剂分析实例作了详细的操作条件及谱图的解析说明。各种表面活性剂分析实例具有代表性、全面性、现代性。

本书是作者在多年从事化学驱中分析研究工作的成果总结，具有很强的实际应用价值，反应了当前复合驱用化学剂分析的最新成果和水平。对从事油田化学剂研制、开发、应用及测试的工作者具有重要的参考价值，同时对化学驱在油田的进一步完善和发展也具有重要意义。

绪 论

20 世纪 80 年代中期出现的化学复合驱技术，一直受到国内外研究工作者的广泛重视，被认为是继聚合物驱后一种更有潜力的三次采油新技术。化学复合驱中的主要用剂为聚丙烯酰胺类聚合物、交联聚合物和驱油用表面活性剂。化学复合驱体系就是通过表面活性剂及聚合物之间的协同作用，一方面通过聚合物提高体系的黏度，降低驱替体系与原油的流度比，提高驱替体系的波及系数；另一方面通过就地生成活性剂和合成活性剂的超加合作用使油水界面张力大幅度降低，从而使原油采收率得到大幅度提高。理论研究和实践均表明，化学复合驱是最有发展潜力的三次采油技术之一。

随着二元复合驱油技术、三元复合驱油技术、表面活性剂驱油技术和聚合物驱油技术在我国几个主要油田的不断发展，对部分水解聚丙烯酰胺及各种表面活性剂浓度进行准确、可靠的分析测定，成为从事化学驱油室内和矿场实验的技术工作者不可缺少的分析手段。传统的物理化学测试方法干扰大，操作复杂，检测速度慢，无法适应于矿场的产品质量跟踪，注入液、采出液的跟踪检测，尤其在复合驱油体系中对聚合物和表面活性剂的动吸附、静吸附、不可及孔隙体积等基本参数的评价工作中，均需要通过对其浓度的准确测定来确定。因此，在实验室或矿场建立一套灵敏、可靠的分析部分水解聚丙烯酰胺和多种表面活性剂浓度的测定方法，具有十分重要的意义。

本书从聚合物驱油机理出发，研究了聚合物浓度、水解度、分子量等影响聚合物黏度的主要因素的测定方法。复合驱中驱油用表面活性剂的品种繁多，无论是天然表面活性剂还是合成表面活性剂，明确其结构和组成对于开发利用是十分重要的。本书从表面活性剂驱油机理出发，研究了石油磺酸盐、BES、PS 等常用活性剂的高效液相色谱测定方法，研究了交联聚合物中微量溶解氧与交联剂的流动注射分析方法，就分析方法的基本原理、干扰的消除、谱图所能提供的信息和基本的解析方法作了阐述。

目前，综合性的分析技术在驱油用聚合物及活性剂分析中的应用方面的书籍还没有。为此，我们从油田科技工作者需要角度出发，围绕复合驱领域中所涉及的常用的近代分析仪器在油田化学领域等方面作了主要阐述。

高效液相色谱技术是 20 世纪 70 年代以来发展最为迅速和应用最为广泛的分离分析技术之一。本书采用基础与实际应用并重的方式，对高效液相色谱的基本知识、仪器、检测器、固定相、分离模式等方面作了系统的论述，特别是对其在油田化学品的应用进行了比较详细的分析讨论。本书突出了分析方法的实用性。对于所列举的表面活性剂分析实例作了详细的操作条件及谱图的解析说明。各种表面活性剂分析实例具有代表性、全面性、现代性。

本书是作者在多年从事化学驱中分析研究工作的成果总结，具有很强的实际应用价值，反应了当前复合驱用化学剂分析的最新成果和水平。将为从事油田化学剂研制、开发、应用及测试的工作者具有重要意义。

由于近代仪器分析方法涉及范围广，发展又很快，而作者水平有限，错误及不当之处在所难免，希望得到大家的批评指正。

目 录

前 言

第一章 高效液相色谱基本理论	(1)
1.1 高效液相色谱的发展	(1)
1.1.1 色谱法的发展	(1)
1.1.2 色谱法的分类	(1)
1.1.3 液相色谱与气相色谱	(2)
1.2 高效液相色谱仪	(3)
1.2.1 贮液罐	(3)
1.2.2 输液系统	(3)
1.2.3 进样器	(4)
1.3 检测器	(5)
1.3.1 检测器的主要技术指标	(5)
1.3.2 紫外吸收检测器	(6)
1.3.3 荧光检测器	(7)
1.3.4 示差折光检测器	(8)
1.3.5 二极管阵列检测器	(10)
1.4 基本理论	(10)
1.4.1 保留方程式	(10)
1.4.2 柱效率	(11)
1.4.3 分离度	(12)
1.5 液相色谱柱及固定相	(15)
1.5.1 液相色谱柱	(15)
1.5.2 液相色谱固定相	(16)
1.6 梯度洗脱	(19)
1.6.1 梯度洗脱的原理	(19)
1.6.2 梯度范围	(21)
1.6.3 最佳梯度方法	(22)
1.6.4 最佳峰分布	(23)
1.6.5 梯度洗脱装置	(25)
1.6.6 梯度洗脱形式及选择	(26)
1.7 化学键合相色谱	(27)

1.7.1 固定相	(28)
1.7.2 反相液相色谱	(29)
1.7.3 反相离子对色谱	(30)
1.8 离子交换色谱	(31)
1.8.1 原理	(32)
1.8.2 离子交换固定相	(32)
1.8.3 交换平衡	(33)
1.8.4 pH 值对离子交换容量的影响	(34)
1.8.5 流动相对分离的影响	(34)
1.9 排阻色谱	(35)
1.9.1 原理	(35)
1.9.2 固定相和流动相	(36)
1.9.3 保留行为	(37)
1.9.4 色谱柱的校正	(37)
1.10 流动注射分析法	(38)
1.10.1 流动注射分析的特点	(38)
1.10.2 FIA 基本原理	(39)
1.10.3 流动注射分析仪器装置及组件	(40)
1.10.4 基本流度注射分析体系	(47)
1.10.5 集成化 FIA 系统	(53)
1.10.6 流动注射分析方法的建立	(53)
1.10.7 FIA 方法中常用的单因素优化方法	(55)
参考文献	(56)
第二章 复合驱油体系中聚丙烯酰胺的分析	(59)
2.1 聚合物驱油的主要机理	(59)
2.1.1 扩大波及系数	(59)
2.1.2 提高驱油效率	(60)
2.2 驱油用聚合物及其结构特点	(61)
2.3 驱油用聚合物的性能评价	(62)
2.3.1 部分水解聚丙烯酰胺理化性能的测定	(63)
2.3.2 部分水解聚丙烯酰胺基本应用性能的测定	(129)
2.4 复合驱油体系中部分水解聚丙烯酰胺浓度的分析	(136)
2.4.1 淀粉—碘化镉法	(136)
2.4.2 高效液相色谱法	(137)
参考文献	(140)
第三章 复合驱油体系中常用活性剂的分析	(142)
3.1 表面活性剂在复合驱中的应用	(142)

3.1.1 表面活性剂在复合驱中的应用	(142)
3.1.2 表面活性剂驱油机理	(143)
3.2 复合驱油体系中表面活性剂木质素磺酸盐的分析	(144)
3.2.1 色谱柱填料的合成	(144)
3.2.2 色谱条件选择	(145)
3.2.3 驱油剂 PS 的色谱分离	(148)
3.2.4 共存物的干扰试验	(149)
3.2.5 线性与回收率	(149)
3.3 复合驱油体系中表面活性剂 BES 的分析	(150)
3.3.1 强阴离子交换剂色谱填料的合成	(150)
3.3.2 色谱条件选择	(151)
3.3.3 BES-3 的色谱分离	(152)
3.3.4 共存物的干扰情况	(153)
3.3.5 线性与回收率	(155)
3.4 复合驱油体系中表面活性剂石油磺酸盐的分析	(155)
3.4.1 石油磺酸盐的提纯分析	(156)
3.4.2 石油磺酸盐高效液相色谱 (HPLC) 法	(159)
3.5 油相中石油磺酸盐的分析	(165)
3.5.1 国内外研究现状	(165)
3.5.2 实验部分	(165)
3.5.3 实验方法	(167)
3.5.4 胜利原油溶解性实验	(168)
3.5.5 胜利石油磺酸盐产品标定	(170)
3.5.6 胜利石油磺酸盐测定	(174)
3.5.7 胜利油田原油中石油磺酸盐分析	(175)
参考文献	(182)
第四章 原油族组分的制备与分析	(185)
4.1 原油族组分的制备	(185)
4.1.1 柱色谱法制备饱和烃、芳香烃、极性物和胶质、沥青	(185)
4.1.2 多维高效液相色谱法制备饱和烃、芳香烃、极性物	(187)
4.1.3 酸性组分的分离制备	(188)
4.1.4 碱性组分及含硫组分的分离制备方法	(189)
4.1.5 极性物分子量分布的测定方法	(190)
4.2 胜利代表性原油族组分测定	(191)
4.2.1 饱和烃、芳香烃、极性物和胶质、沥青的柱色谱法制备结果	(191)
4.2.2 饱和烃、芳香烃、极性物胶质及沥青的多维高效液相色谱分析结果	(195)
4.3 原油族组分的结构鉴定	(196)

4.3.1 饱和烃的结构鉴定	(196)
4.3.2 芳香烃的结构鉴定	(198)
4.3.3 极性物的结构鉴定	(199)
参考文献	(201)
第五章 化学驱中其他用剂的分析	(203)
5.1 聚合物溶液中微量溶解氧的流动注射分析	(203)
5.1.1 方法原理	(203)
5.1.2 仪器和试剂	(204)
5.1.3 实验过程	(204)
5.1.4 影响因素分析	(205)
5.1.5 方法准确性	(207)
5.1.6 样品测试实例	(208)
5.2 化学驱中有机交联剂苯酚的浓度	(208)
5.2.1 仪器和试剂	(209)
5.2.2 色谱条件	(209)
5.2.3 标准溶液的配制	(209)
5.2.4 样品预处理	(209)
5.2.5 试验条件的选择	(210)
5.2.6 标准曲线、线性范围和灵敏度	(212)
5.2.7 精密试验	(213)
5.2.8 方法的回收率实验	(214)
5.2.9 油水混合条件下方法的应用	(214)
5.3 化学驱中有机交联剂甲醛的浓度分析	(218)
5.3.1 试验原理	(220)
5.3.2 试验条件	(221)
5.3.3 甲醛标准溶液的配制	(222)
5.3.4 试剂流及样品的制备	(222)
5.3.5 试验条件的选择	(223)
5.3.6 方法的特征	(228)
5.3.7 干扰试验	(230)
参考文献	(231)
第六章 驱油用化学剂分析在油田中的应用	(232)
6.1 化学剂的吸附滞留与色谱分离	(232)
6.1.1 胜利石油磺酸盐的静态吸附特征研究	(232)
6.1.2 胜利石油磺酸盐动态吸附损耗研究	(238)
6.1.3 用吸附量确定表面活性剂用量	(241)
6.2 复合驱矿场化学剂浓度跟踪检测	(245)

6.2.1 试验区概况.....	(246)
6.2.2 试验区水驱开发状况.....	(247)
6.2.3 试验方案.....	(247)
6.2.4 注入井活性剂产品质量的跟踪监测.....	(248)
6.2.5 注入井井口化学剂浓度跟踪监测.....	(249)
6.2.6 采出液化学剂跟踪监测.....	(250)
6.2.7 采出液中油相中石油磺酸盐的分析.....	(250)
参考文献.....	(257)

第一章 高效液相色谱基本理论

1.1 高效液相色谱的发展

1.1.1 色谱法的发展

自俄国植物学家 Tswett 创立色谱法以来,已有近 100 年的历史。1903 年 Tswett 在华沙自然科学协会提出论述吸附色谱的论文,详尽地研究了叶绿素在 100 多种吸附剂上的吸附现象,提出了色谱法的概念。虽然他所用的方法分离效率不高,分离速度缓慢,一次分离需要几小时甚至几天的时间,但一直到 20 世纪 40 年代中期,仍然是人们所采用的唯一的一种色谱方法。

20 世纪 40 年代到 50 年代初,先后出现了纸色谱法(paper chromatography, PC)和薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)。这两种方法的特点是简单,分离时间短,用样量也比经典的柱色谱法少得多。

1952 年,James 和 Martin 提出了气相色谱法(gas chromatography, GC)。使色谱法的发展大大前进了一步。由于应用广泛而受到人们的重视。特别是 20 世纪 60 年代初 Giddings 等人对色谱理论的研究成果,为高效液相色谱的发展奠定了理论基础^[1]。

虽然气相色谱的应用领域十分广泛,但仍不能解决大量的挥发性差和热不稳定的化合物的分离难题。经典的液相色谱仍然是用于分析这类化合物的手段。直到 20 世纪 60 年代后期由于新型柱填料、高压输液泵和高灵敏度检测器的出现,才使液相色谱快速地发展起来,并发展成为高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)。

1.1.2 色谱法的分类

色谱法是一种很有用的分离分析技术,可用于复杂样品的分离分析。其原理是利用待分离混合物中各组分物理和化学性质的差异,不同程度地分配在互不相溶的两个相中。当两相相对运动时,各组分在两相中反复多次重新分配,结果使混合物得到分离。两相中固定的一相称为固定相,移动的一相称为流动相。

迄今为止,色谱法已派生出许多分支技术。对这些技术有多种分类的方法,通常是按两相的物理状态,固定相附着的几何形状、操作方式、分离机理及两相极性的相对强弱进行分类。

色谱法所用的流动相有气体和液体两种,以气体为流动相的称为气相色谱,以液体作为流动相的称为液相色谱。每种流动相又可以与固体或液体固定相搭配。因此,气相色谱

又可分为气—固色谱和气—液色谱两种;液相色谱也可分为液—固色谱和液—液色谱两种。当流动相是在接近它的临界温度和压力下工作的液体时,称为超临界色谱(super critical fluid chromatography)。

固定相的附着方式,可以有不同的几何形状。把固定相装填在圆筒形柱管中的称为柱色谱(column chromatography)。把固体固定相涂敷在玻璃或金属板上的叫做薄层色谱(thin layer chromatography),把液体固定相涂敷在纸上的叫做纸色谱(paper chromatography)。薄层色谱和纸色谱又称为平板色谱(planar chromatography)。

依据分离机理的不同,我们可以把色谱分为四种类型。分配色谱(partition chromatography)是基于被分离组分在两相中分配系数的不同。吸附色谱(adsorption chromatography)是基于被分离组分对活性的固定相表面吸附力的不同。离子交换色谱(ion exchange chromatography)是利用不同离子与固定相上的相反荷电离子间作用力大小的不同进行分离的。排阻色谱(size exclusion chromatography)则是利用固定相孔径的不同,把被分离的组分按分子大小分开的一种分离办法。

色谱的另一种分类法是按照使用的固定相和流动相相对极性大小的不同。流动相的极性比固定相的极性小的色谱称为正相色谱(normal phase chromatography),流动相的极性大于固定相极性的色谱体系,称为反相色谱(reversed phase chromatography)。

色谱法有迎头法、顶替法和冲洗法三种展开方式。迎头色谱法(frontal chromatography)是将要分离的混合物连续注入色谱柱中,而不加入流动相。用这种展开方法仅能得到纯的第一个流出物,后面流出的组分则是混合的。现在除了纯化溶剂外,这种方法已不常采用。顶替色谱法(displaced chromatography)是一种组分被另一种组分或试剂在固定相中顶替出来的分离方式。用净顶替法分离时,各个被分离组分的谱带是紧靠在一起的,很难得到100%的定量回收,因此,这种方法主要用于大规模的制备分离。与顶替法不同,在冲洗色谱法(elution chromatograph)的分离中,各组分谱带之间被流动相隔开,所以冲洗色谱法是色谱中分离最完全的展开方法,因而这是目前采用最多的分离方式。

1.1.3 液相色谱与气相色谱

气相色谱,特别是毛细管气相色谱有很高的分离能力。但是它仅适用于沸点较低、热稳定性好的中小分子化合物的分析。这类化合物仅占已知化合物总数的15%~20%左右。液相色谱则没有此种限制,它可以广泛的用于天然产物、生命活性物质、生物大分子、高聚物、离子型化合物以及无机物的分离分析。液相色谱的另一个最著特点是流动相除起运载被分离样品的作用外,还有选择性分离的作用。因此,改变流动相的组成,对复杂组分的样品可以有效地进行分离。而气相色谱的流动相,只有运载样品分子的能力,不起分离作用,因而称之为载气(carrier gas)。

可供液相色谱使用的检测器的种类要比气相色谱多。一般常用的分析方法如紫外、荧光、示差折光、库仑、安培、电导等,都可用来作为液相色谱检测器。

1.2 高效液相色谱仪

自 20 世纪 60 年代第一台液相色谱仪问世以来, 发展十分迅速, 出现了不同类型的仪器。主要有分析型、制备型以及凝胶色谱仪、离子色谱仪、氨基酸分析仪等专用型液相色谱仪^[2~5]。这些仪器虽类型各异, 但其基本结构还是相同的。

液相色谱仪通常由下面的部件组成(图 1-1): ① 贮存流动相的溶剂储存器; ② 输送流动相进入色谱系统的输液泵; ③ 前置柱; ④ 测定柱压的测压装置; ⑤ 进样器; ⑥ 分离柱; ⑦ 检测器; ⑧ 记录器或数据处理装置。

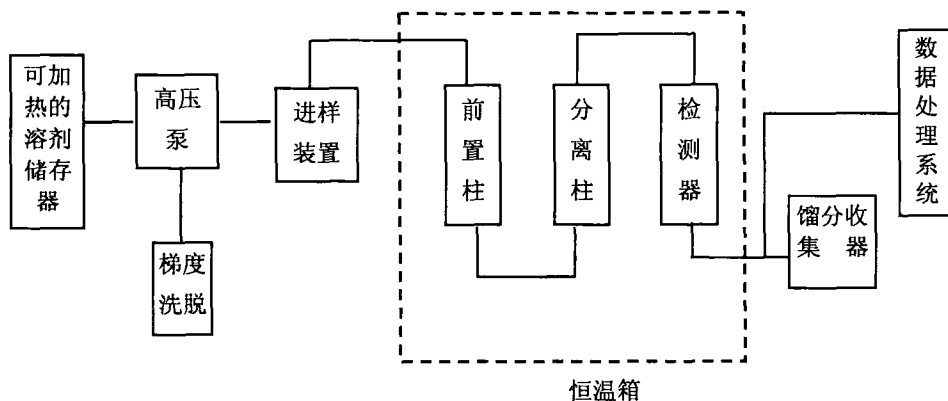


图 1-1 液相色谱仪结构示意图

1.2.1 贮液器

由机械性能和化学稳定性好的不锈钢、玻璃或聚四氟乙烯等材料制成, 体积大约为 500~1000mL 溶剂在进入色谱系统之前, 必须进行脱气, 以免在检测池中产生气泡, 引起严重的噪声。脱气的方法有加热法、减压法、超声波法和惰性气体置换法。

1.2.2 输液系统

流动相输送系统必须具备以下特性: 在宽流量范围内能精确地输送液体; 能够得到高的输液压力; 在较宽的范围内能够连续调节流量。常用的输液泵有三种类型: 往复式柱塞泵、注射泵和气动泵。

1.2.2.1 往复式柱塞泵

往复式柱塞泵是由电动机带动凸轮(或偏心轮)转动, 驱动柱塞杆在液缸内做往复运动, 从而定期地将贮存在液缸里的液体以高压排出。其工作原理为: 在柱塞和单向阀密封的情况下, 柱塞往复动作一次, 所排出的液体容积是恒定的, 故称为恒流泵。输出流量的调节是通过改变柱塞的冲程, 或者通过改变电动机的转速改变柱塞往复运动的频率来实现的。

往复式柱塞泵调速方便，液缸容积小，通常只有几微升到几百微升，所以清洗和更换溶剂方便，是目前液相色谱常用的输液装置。其缺点是输出液体的压力和流量随柱塞的往复运动而产生周期性的脉动。因此通常采用双头泵或多头泵来消除脉动。

1.2.2.2 注射泵

注射泵是利用步进电机推动液缸内的柱塞向前移动，使缸内的液体以高压排出。只要步进电机的转速不变，就能保证输出流量恒定无脉动，且输出的流量与阻力无关，是一种既恒压又恒流的输液泵。这种泵输出液体的流量的精确度和重复性极好，能很好地适应定性、定量分析的需要。但是由于液缸体积较大，通常为 250~500mL，清洗和更换溶剂比较困难。为了实现连续供液和梯度洗脱，一般需要两台泵交替工作，造价较高。

1.2.2.3 气动泵

气动泵是利用压缩空气作为动力驱动活塞，从而使液缸内的液体以一定的压力排出，所以也叫气动放大泵。气动放大泵用一个大面积的活塞驱动洗脱液。由于洗脱液产生的压力正比于两个活塞面积之比值(通常为 30:1 到 50:1)，使用 1~10kg/cm² 的低压气源，就能得到 30~400kg/cm² 高压。液缸体积约为 70mL。安装的电磁阀能够大约在 1s 内快速的使液缸充满洗脱液，因此能连续供液。气动放大泵输出液压恒定，无脉动，但流量随柱的渗透性和溶剂的黏度变化而变化。

1.2.3 进样器

理想的进样方法应该是重复性好，改变进样体积方便，死体积为零，样品在柱上有尽可能小的扩散。

1.2.3.1 注射器

隔膜注射进样是用注射器把小体积(10μL)的样品通过弹性膜直接引入柱头的填料上。单隔膜进样器可在 34kg/cm² 柱压下进样，双隔膜进样器可耐压 200kg/cm²。用这种进样方式的缺点是难以把注射器针头插入高压系统，同时在高压下样品会有泄漏。其优点是：成本低，容易改变进样体积，能实现点进样，谱带扩散小。

如果柱压太高，可采用停流进样。在进样前先停止输液泵，使柱压降到零，用注射器把样品引入柱头。等取出注射针后，开动泵，恢复柱压。这种进样方式会引起谱带扩散，但具有简单、廉价，可在高压下使用等优点。

1.2.3.2 进样阀

示意图如图 1-2。在进样阀 A 状态下，用注射器把样品在常压下注入定量管。然后转动阀 60° 成为状态 B，流动相便把定量管中的样品带人加高压柱中。这种进样方式可在高至 475kg/cm² 的柱压下完成大体积(可达 35μL)进样，容易实现自动化，为了消除不必要的溶剂峰，样品应溶在流动相中。应尽量减小阀与柱之间连接管道的死体积，以免引起大的谱带扩散。

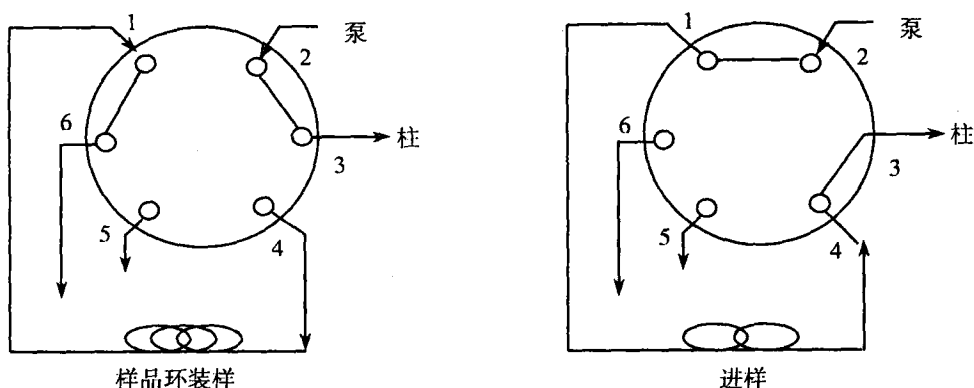


图 1-2 液相色谱用的六通微量进样阀

A. 样品充入样品环; B. 洗脱进柱

1.2.3.3 关于进样量的一般考虑

进样体积或浓度不应超过柱的线性容量。线性容量是引起保留体积减小 10% 时每克柱填料的样品量。通常要用不同浓度的样品做实验, 以观察峰宽、峰对称性和保留时间是否恒定。一般进样体积为 $1 \sim 20 \mu\text{L}$ 。对于用多孔微粒填充的 $100\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的理论塔板数为 10000 的柱, 最大进样体积为 $10 \mu\text{L}$ 。对于大的进样量, 低浓度大体积的进样要比高浓度小体积进样好。

1.3 检测器

液相色谱检测器是连续检测柱流出物中样品的浓度或量, 完成色谱分析工作中定性、定量分析的重要部件。截至目前, 液相色谱还没有一种用途广泛、理想的检测器。为了满足不同分析对象的要求, 往往需要多种类型的检测器^[6-8]。液相色谱检测器可分为总体型和选择型检测器两大类。

总体型检测器或称通用型检测器。它对溶质和流动相的性质都有响应, 如示差折光检测器、电导检测器等。这类检测器应用范围广, 但因受外界环境, 如温度、流速变化影响大, 因而灵敏度低, 而且不能进行梯度洗脱。

选择型检测器, 如紫外分光检测器、荧光检测器等, 仅对溶质响应灵敏, 而对流动相没有响应。这类检测器对外界环境的波动不敏感, 具有很高的灵敏度, 但只对某些特定的物质有响应, 因而应用范围窄。可通过采用柱前或柱后衍生化反应的方式, 扩大它们的应用面。

1.3.1 检测器的主要技术指标

1.3.1.1 基线稳定性

基线的稳定性可用噪声、起伏和漂移来量度。

噪声是指记录笔在短时间内的无规则的瞬时跳动。起伏又称长噪声, 是指基线呈波形