

气相色谱仪的原理及维修

南京大学化学系
溧阳化工厂印

目 录

第一章 气相色谱的原理	1
第一节 色谱的由来和发展	1
第二节 基本原理	1
第二章 检测器	4
第一节 热导池检测器	4
第二节 氢火焰离子化检测器	6
第三节 其它几种检测器	7
第三章 气相色谱仪的气路系统	10
第一节 单气路流程	10
第二节 双气路双柱流程	11
第三节 气路部件	13
第四章 色谱柱及操作条件的选择	21
第一节 气相色谱	21
第二节 气固色谱	22
第三节 色谱柱制备	23
第四节 操作条件的选择	24
第五章 定性定量分析	26
第一节 气相色谱中常用术语及名词	26
第二节 定性分析	29
第三节 定量分析	29
第六章 热导直流稳压源和桥路	33
第一节 基本原理	33
第二节 典型线路分析	34
第三节 辅助电源与温度稳定	36

第四节	100型稳压源	37
第五节	并联型稳压源	39
第六节	稳压源的主要参数及其测试方法	39
第七节	基线位置调节	42
第八节	桥路另调及衰减器	42
第九节	电桥电路分析	43
第七章	微电流放大器	47
第一节	原理概述	47
第二节	线路分析	48
第三节	SP 2305 微电流放大器	54
第八章	温度控制器	57
第一节	温控基本原理	57
第二节	温控电路的闭环形式	59
第三节	100型温控线路分析	60
第四节	SP 2305 温控线路	67
第九章	电路性能的检查、测试及维修	71
第一节	热导直流稳压电流	71
第二节	微电流放大器	79
第三节	温度控制器	89
第十章	整机的使用与故障排除	98
第一节	整机启动前的一般检查	98
第二节	常见的故障及排除	101
第三节	常见基线形状的分析	104

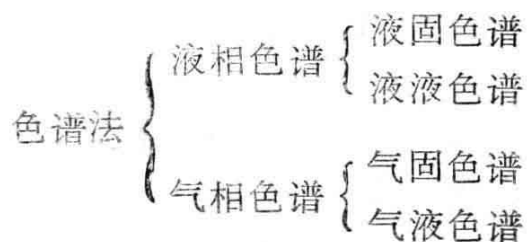
第一章 气相色谱的原理

第一节 色谱的由来和发展

气相色谱又名气相层析，气相即气态，色谱是颜色的谱带。夏天雨后的彩虹有红、橙、黄、绿等几种颜色，这是一种色带，也可称色谱。气相色谱，通俗地讲就是气体各种成分的谱带。而它的内容概括地讲：就是把所要分析的未知物，在气态通过一系列的物理化学过程进行分离，然后按照一定的次序进行鉴定。

早在1905年雷恩塞首次运用了有选择性的吸附剂分离气体混合物，1906年俄国植物学家茨维特将植物色素倒在一根装有碳酸钙的直形玻璃管中，并用纯石油醚冲洗，结果在管内形成了不同颜色的清晰色带。由此可看出植物色素中的不同组分获得了分离，当时这种分离法称色谱法。接下去马丁和沙英等人在这方面做了一系列的研究，取得一些进展，到1952年由马丁和詹姆斯等人正式制作了气液色谱仪，从此气相色谱技术获得了迅速的发展，并得到广泛的应用。从这里得到启发，对于无颜色的植物素或者是有机溶液、无机溶液及各种混合气体能否用类似的办法，把它们所含有的化学组分分离出来呢？（例如：苯、己烷、庚烷、环己烷的混合物）。经过几十年多少人的努力与实践，经历了几十次演变与改进，克服了重重障碍终于达到了目的，这就是日趋完善的现代色谱法。

色谱法的分离基础基于被分析的样品在两相中的分配，其中一相静止不动称“固定相”，另一相能够移动并携带样品通过固定相，这一相称“移动相”。根据移动相固定相在常温下所处的状态，色谱法分类如下：



显然，气相色谱中的气固色谱移动相为气体，固定相为固体。而气液色谱的移动相为气体，固定相为固体。对液相色谱本讲义暂不涉及。

现在的气相色谱并没有颜色的特殊含意了，它实际工作过程是按照一定规律一层一层地来分离分析未知物，所以确切的名称应为气相层析，只是由于长期沿用习惯，人们还是常常称为气相色谱。

第二节 基本原理

为了说明问题，打一个比喻，建筑工人师傅冲洗浇注混凝土用的石子时，我们往往可以

看到：粉末泥土被冲到最前面，而后依次为砂子、小石子、大石子。本来这几样东西是混在一堆的，工人师傅通过水洗，利用它们的比重与质量不同而把它们彼此分离开来，气相色谱也紧紧抓住了这样一个方法，用气体去冲洗被分析的未知样品，根据未知样品各种化学组分的固有特性，而把它们逐一分离出来。那末，根据什么特性，怎样去分离呢？

一杯开水放进一汤匙糖，很快糖溶解到水中去了，继续增加糖，到后来糖增加到一定程度，就再也不溶解了，就是说水能溶解一定量的糖。同样，水也能溶解一定量的盐。其实，水还能溶解一定量的氧气，不然鱼儿怎么能在水中生存呢？当然水还能溶解一定量的其它气体，根据人们多年积累的经验证明：各种气体在某一呈液体状的物质中，都有一定的溶解度。气液色谱依据这个原理，用一种惰性气体作运载工具，把要分析的样品气送进选定的管道中，而在管道里装有选好的一种液体，让样品气的各个不同组分反复在里面溶解，并用载气不断的冲洗，经过一定的路径，最后各组分按照一定的次序分离出来。好比甲、乙、丙三人同在一条起跑线上，如果甲每步跨 1 米，乙每步跨 0.9 米，丙每步跨 0.8 米，三人同时跨 10 步后，则甲超前乙 1 米，乙超前丙 1 米，那么三个人显然拉开了距离分出先后，气相色谱的分离过程和上例具有相似的地方。

上面仅粗略地对色谱分离作了说明，现在我们进一步来看看色谱柱中的分离情况。

在 1 根长为 1 米，内径为 4 毫米的 U 形紫铜管中（或用不锈钢管、玻璃管等），填满比芝麻还小的一种惰性固体颗粒，且颗粒表面已涂上一层极薄的高沸点有机化合物的液膜，如果把颗粒直径放大 1000 倍左右的话，好像在蓝球上涂了一层油漆。然后用载气携带样品气从一端进去，由另一端出来，如图 1—1 所示。

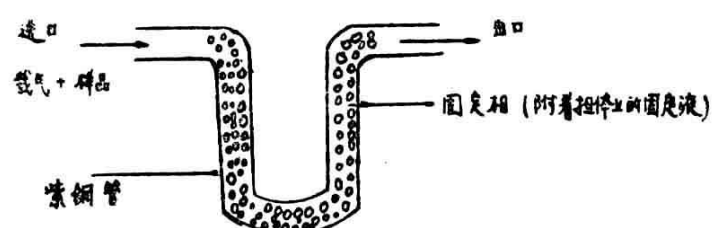


图 1—1 色 谱 注

我们把运载工具——气体，称为载气，支撑液体的惰性固体称为担体，液体，称固定液。而把担体加固定液称为固定相，载气又称为移动相。填有固定相的柱子称色谱柱。载气一般选不与样品发生作用的惰性气体，如氮气、氢气、氦气、氩气等。担体多用天然硅藻土经高温烧结成的小颗粒，固定液通常为高沸点有机化合物。

具有一定压力的载气携带要分析的样品进入色谱柱后，样品中的各组分均要向固定液中溶解。现在我们把色谱柱分成许许多多的小段来看，例如，载气携带 10 mg（毫克）苯及 10mg 甲苯的混合物，由于它们的溶解度不同设在第一小段内，苯向固定液里溶解了它的 20%（即 2 mg），甲苯向固定液里溶解了它的 30%，（即 3 mg），则剩下 80% 苯及 70% 甲苯又进入第二小段内，并按在第一小段的比例继续溶解，此后再进入第三小段如此过程继续下去，我们相对地来看苯与甲苯在色谱柱中向前移动的速度有了差别，仿佛像上面列举的甲、乙、丙三人跨步一样，拉开了距离，苯与甲苯就获得了分离，被载气依次带出色谱柱。

当然，色谱柱中的分离情况是十分复杂的，实际上当载气携带样品进入色谱柱后，一方

面各组分不断向固定液里溶解增加到一定程度后，另一方面样品各组分又从固定液里挥发到载气中去，在一定温度下，达到动态平衡。在平衡时：

$$\frac{\text{某一组分在固定液中的浓度}}{\text{某一组分在气相中的浓度}} = K,$$

即为某组分在液相与气相中的分配平衡比，通常我们又称为分配系数K。

现在我们可以进一步看到载气携带样品进入色谱柱后，由于样品的各组分的K值是不相等的，而载气又是连续不断地冲洗，所以气相中的样品各组分不断发生浓度的变化，经过一定的路径，色谱上通常称为成千上万个理论塔片，即可实现样品的分离，各组分被依次带出色谱柱。

图 1——2 即为色谱柱中分离示意图，设被分析的样品为 A 和 B 两种混合物，并将色谱柱分成具有典型的五个小段，其中第一小段为 A 和 B 的混合物。第二小段由于 A 和 B 的 K 值不等经过色谱柱作用，A 和 B 混合物的一部分获得分离。第三小段由于 $K_A < K_B$ （即组分 A 在色谱柱中移动的速度比 B 组分来得快），混合物经过一定路径获得完全分离，A 超前于 B。第四小段组分 A 首先流出色谱柱在记录仪上出峰。第五小段 B 也流出色谱柱在记录仪上出峰，但时间滞后于 A。

上面我们均针对固定相为液体的气液色谱来剖析基本原理的。对气固色谱即固定相为固体的诸如活性炭、硅胶、分子筛等固体色谱柱，分离分析原理和上面讨论的类同，差别在气固色谱是取决于样品各组分在活性担体上的吸附能力（吸附和脱附的平衡过程），而气液色谱取决于样品各组分在固定液中的溶解度。

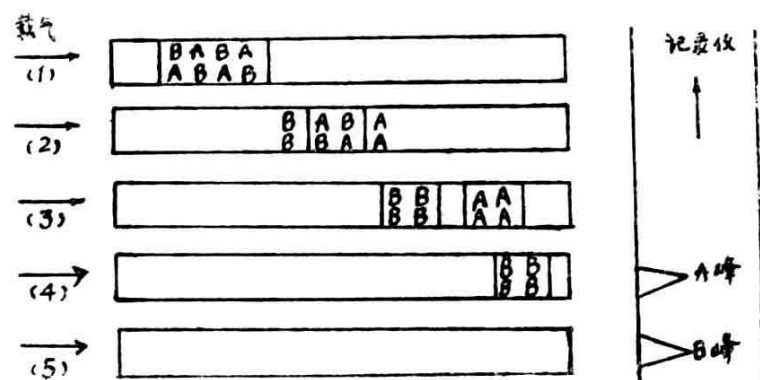


图 1—2 分离示意图

第二章 检 测 器

一个多组分的样品经色谱柱分离后，并非就此了事，而要鉴别它先出来是什么组分，后出来是什么组分，总共有多少组分，它们的浓度又是多大，因此还得通过一定的方法检测，去鉴别，这就是气相色谱中常提到的术语：检测器，或称鉴定器。

第一节 热导池检测器

一、热导系数

要鉴别一种物质，就是要根据某一物质的特性。热导池检测器就是根据气体导热这个特点而设计的。热导，通俗地讲就是热量的传导。任何一种气体都有一定的传热本领，有的传热本领强，有的传热本领差，例如氢气(H_2)传热本领最好，它是氮气(N_2)的7倍，而甲烷气又是氮气传热本领的2倍。为了便于比较气体传热性能的好坏，常用一个数值来表示，记为 λ ，(读作阿西地)，称热导系数(其单位 10^{-8} 卡·厘米·秒· $^{\circ}C$)，如氮气的 $\lambda=5.66$ ，水蒸汽的 $\lambda=4.20$ ，氧蒸汽的 $\lambda=2.09$ 等等。

二、热导池结构与原理

既然一定的气体总有一定的热导系数，我们就设法将色谱柱中按照先后次序分离出来的各种样品气，逐一地引入热导池，使它们通过对热量敏感的元素，变为电的讯号而记录下来。

热导池是在大瓷瓶大小的不锈钢块上(或铜块上)，钻成对称的两个互不相通的腔体。图2-1为热导池结构示意图。左边的一个腔体有一个进口，一个出口，里面放着一根装有铂丝的弓形架，铂丝可用普通电灯泡里面的钨丝，把它点焊在弓形架上，弓形架从热导池上端的一个口放进去，并用螺钉、垫圈固定封紧，其右边一个腔与左边完全相同。

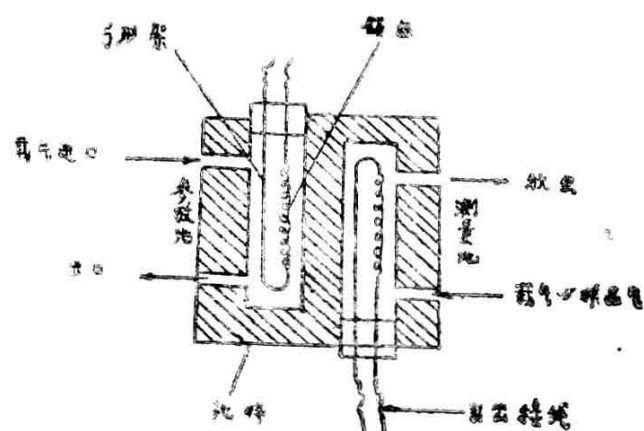


图2-1 热导池结构示意图

钨丝有一个特点，它的电阻值随着它所处的温度改变而有着较大的阻值变化，钨丝亦称为热敏元件。我们将两根钨丝接到直流电路中，如图 2—2 所示。

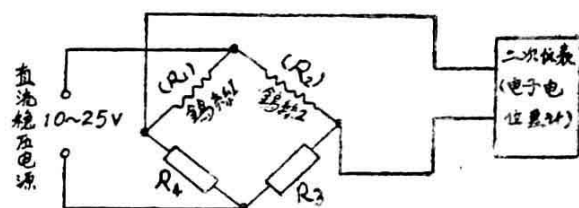


图 2—2 直流电桥电路

设钨丝 1 电阻值 R_1 、钨丝 2 电阻值为 R_2 。当 $R_1 = R_2$ ， $R_3 = R_4$ 时（ R_3 、 R_4 为锰铜丝绕成的电阻，其阻值通常与 R_1 、 R_2 相差不大）电桥处于平衡。记录仪电子电位差计指针指在零点。如果 R_1 或 R_2 发生了变化，则电桥失去了平衡，记录仪就有相应的指示值。我们将图 2—1 中热导池左边的腔为参比池，右边的腔为测量池。参比池是作比较用，测量池是测量样品用。在未注入样品时，我们让载气依次通过参比池、色谱柱、测量池（见图 2—3），由于电桥加上了稳定的直流电压，钨丝要产生热量，（热量 $Q = 0.24 \frac{1}{R} V^2 t$ ）因载气具有一定的热导系数，将钨丝产生的热量带出去一部分，经过一段时间产生的热量跟散失的热量达到平衡，池体内处于一定温度。因两腔对称又处于同一条件，则两根钨丝电阻值相等，而上面所说的电桥亦处于平衡。但是，一旦我们从参比池以后的气路管中注进样品后，载气携带样品经色谱柱分离进入测量池，因样品各组分随载气依次进入测量池，故改变测量池的传热条件，钨丝阻值也随即发生变化，电桥失去平衡，记录仪有指示，从而根据记录的曲线去鉴别样品中所含的各组分。

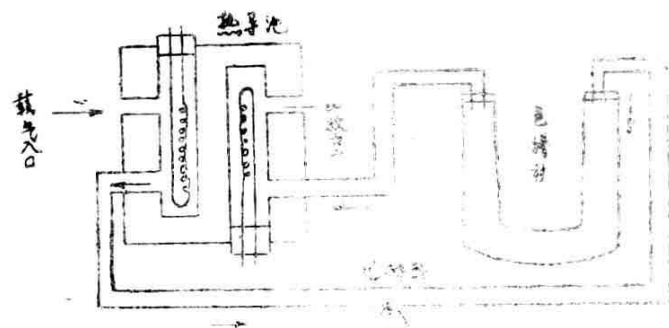


图 2—3 热导工作示意图

从上面的分析我们可以想到：载气要纯净、流量、压力要稳定，热导池必须放在恒温箱里，两个腔体要对称，钨丝要配对，气路要畅通，管道不能漏气等，否则，传热条件会任意发生变化，产生误记录。

三、四臂钨丝热导池

上面提到的直流电桥电路中，只是其中的两臂用了钨丝，另外两臂用固定电阻，这好比一个人举东西时只用上了一只手，另外一只手尚空着，为了挖掘潜力，将电桥的两只固定电阻换上同样的钨丝，如图 2—4 所示。

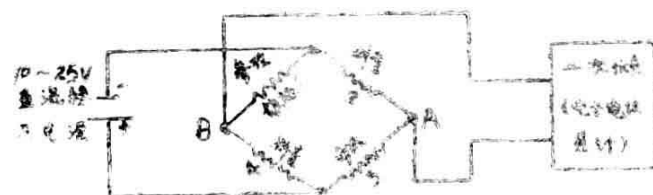


图 2—4 四臂钨丝直流电桥电路

针对这种电桥电路，热导池结构相应作了改进，参比池和测量池分别放置两根钨丝，这种热导池往往又称为四臂钨丝热导池。

四臂钨丝热导池较两臂钨丝热导池灵敏度提高一倍，详细推导在第六章中阐述。

四、热导池检测器特点及维修

热导池检测器是目前应用最广泛的检测器，其特点是结构简单、稳定性好、操作方便，对绝大多数有机物和无机气体均可检测。热导池检测器可测出 10^{-6} 克的物质，高质量的可检测到 10^{-7} 克以下的物质。

热导池及其钨丝使用日久常常沾污甚至损坏，因此必须定期进行清洗或钨丝调换工作。

清洗工作一般可分为三种方法：（1）通载气、加桥流（氮做载气时限制在130mA以下，用氢做载气时限制在250mA以下），同时将检测室温度升至比平常样品中沸点最高的高 50°C — 100°C （不得超过仪器规定的检测室最高温度范围）。如此方法是较为方便地通过简单升温方法赶走沾污在热导池内的污物，效果往往很好。（2）沾污较为严重的，基线往往又不易走好，则必须将热导池进、出口拆下（有的仪器，池体可不必拿出主机），注入如丙酮、苯、酒精等溶剂清洗（最好对日常分析样品组分易溶的溶剂）（3）沾污严重影响分析的必须将钨丝从池体拆下用溶剂清洗，钨丝严重不对称的必须更新同规格的钨丝。

装置钨丝时必须小心谨慎，并用万用表监测装配中防止钨丝与池体碰壁，一般将万用表棒一头接钨丝引线，另一头接池体（选择开关放在欧姆档），如此紧固螺母时，可同时从万用表观察短路与否。装好的热导池最好能试漏，以免装到主机上带来麻烦。

对调换新的钨丝必须认真仔细，通常要将新钨丝整形，使得钨丝支杆与钨丝底坐成垂直，且底坐必须平整，否则给装配带来困难。在装配中还得注意保护钨丝引出接线，防止拆断。

第二节 氢火焰离子化检测器

热导池检测器虽然具有很大的优点，但是要进一步提高灵敏度，检测 10^{-5} 克以下的物质，如检测大气污染，农药残留量等产生了困难，于是人们又经过反复实践提出了氢火焰离子化检测器。

一、氢火焰简单原理

氢火焰离子化检测器是以氢气作能源在空气中燃烧产生高温，将经色谱柱分离后的样品各组分电离，产生讯号，故名氢火焰离子化检测器，简称氢焰检测器。

含碳有机物在氢火焰的高温作用下被电离，生成正离子和电子，如果控制氢焰的高温（控制氢气流量），则电离产生的正离子和电子数目随含碳的有机物的浓度而决定。今在氢火焰上面加一电场收集电子，则有微弱的电流 I 产生，再让这微弱的电流 I 流过一高电阻 R_M ，则在 R_M 两端产生电压降，其值为 $U=IR_M$ ，利用稳定的高输入阻抗直流放大器，将此电压 U 进行多级放大后，转送至记录仪记录讯号，从而根据记录的曲线变化来鉴别样品各组分。

二、氢焰检测器的结构

氢气必须氧气助燃才能燃烧，因空气中含一定量的氧，可直接用空气助燃。氢焰检测器简单结构如图2—5所示。

氢气燃烧在离子室内进行，离子室用不锈钢制作，外面为钟罩形盖子，通过螺纹旋紧。喷嘴装在底坐上，电场加在喷嘴上方，氢气、载气加样品气

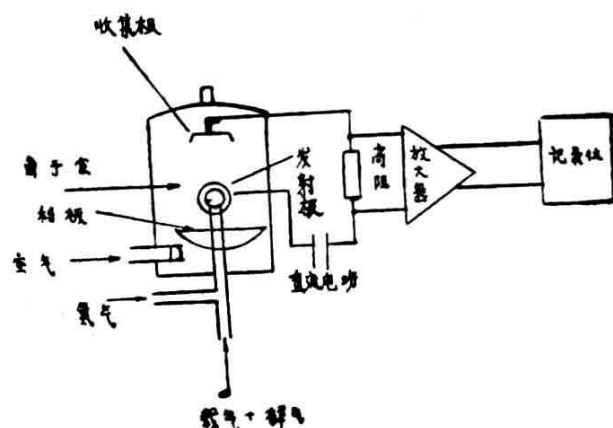


图 2—5 氢火焰结构原理图

从喷嘴出来，空气则从挡板四周扩散开来。

(1) 喷嘴：要求稳定性好、热噪声小。通常用白金、高频陶瓷、不锈钢管、石英制作（石英最好，绝缘好、稳定性好、热电子发射小）。喷口小，样品燃烧安全，宜于微量分析，但易堵、易沾污，对硅油类分析，噪音大。一般内径为 $0.2-0.6\text{mm}$ （SP 2305型 0.5mm ，100型及102G型为 $0.2-0.3\text{mm}$ ）。喷口顶端最好为弧形，避免产生涡流扩散，使火焰跳动，影响稳定性。

(2) 电极：收集极一有丝状、平行板状，长园筒状，其中后者效率高。发射极一可兼作点火极，也可用喷嘴兼发射极。点火线圈——一般用铂丝绕成，点火为低电压，约 3V 左右。

收集极与发射极间距离要有一定，通常保持火焰高温部分处在收集圈水平位置附近（灵敏度最高），若太近，效率低，导致热电子发射，噪音增大，太远，虽噪音低，但灵敏度大大下降，一般距离不超过 10mm 。

100 型：发射极 —— 0.5mm 铂丝绕成间距小的螺旋状（3圈），螺旋状外径约 2.5mm ，位置与喷口顶端相平（兼点火极）

收集极 —— $\varnothing 1\text{mm}$ 铂丝绕成外径 10mm 园环形，距喷口 10mm ，中心对喷口。

喷嘴 —— 内径 0.2mm 。

102 型：发射极 —— 0.5mm 铂丝绕成平面盘形，园盘外径 9mm ，圈距 0.5mm ，置于（改进后）火焰一侧，水平放置（兼作点火）。

收集极 —— 1mm 铂丝绕成平面盘状，外径 10mm 、 $1\frac{3}{4}$ 圈，置于一侧。

SP2305型：点火极 —— 铂丝绕成螺旋状加 3V 交流电压。

发射极 —— 铂丝绕成圈状，距收集极 5mm 左右。

收集极 —— 筒状，不锈钢制成。

(3) 极化电压：发射极 —— 收集极电压一般为 $\pm 90 \sim \pm 300$ 伏

100型： —— 150 伏，102、102G型： —— 180 伏

SP2305型： ± 250 伏（双氢焰一正一负）

三、氢焰检测器的特点及维修

氢焰检测器具有很高的灵敏度，绝大多数含碳有机物均可应用，检测范围可达 10^{-9} 克以下，缺点是大多数无机物没有响应，即不可检测。

离子室在长时间使用后往往容易沾污、甚至喷嘴堵塞或破裂。在这种情况下，采取如下几种检修方法：(1) 对一般性沾污可通载气，加氢气、空气点燃，并提高检测室温度，通常可比常使用温度高 $50^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$ （但最高温度不得超过仪器规定范围），如此方法是通过升温赶走沾污的有机化合物，常常可收到简易的良好效果。(2) 沾污严重的可卸下离子室用丙酮、苯、酒精等溶剂清洗，难溶的沾污物可用溶剂浸泡几小时。对喷嘴、离子室进出口毛细管等有时还得用通针细心疏通。洗好、烘干后的喷嘴、收集极等必须按原来位置装妥。洗净后的离子室有时还须升温，燃火运转数小时方能稳定。

第三节 其它几种检测器

除了上面介绍的两种检测器以外，还有许多种其他类型的检测器，如碱焰离子检测器、

电子捕获检测器，火焰光度检测器等等，这几种检测器灵敏度甚高，有它独特之处，现略加介绍。

一、碱盐热离子检测器

碱盐热离子检测器又常称为热离子检测器，其结构与原理均与氢焰检测器类同，只是在喷嘴与收集极之间（或喷嘴附近）加装碱金属盐制成的园环，如图 2—6 所示。这种检测器突出的优点是对有机磷、硫化物有很高的灵敏度，这是因为当含磷、硫有机化合物组分进入氢焰时，碱金属盐环产生的热离子显著增加，导致讯号电流加大，经放大器送至记录仪记录讯号。

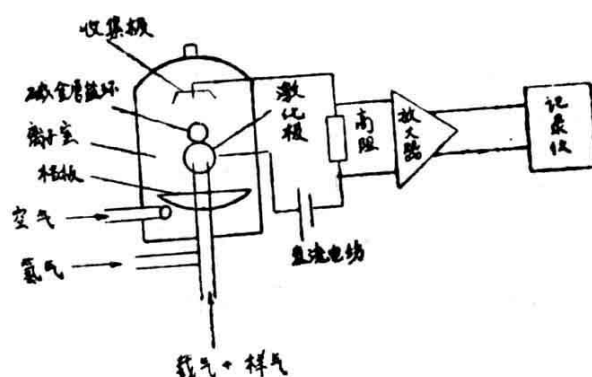


图 2—6 碱盐热离子结构原理图

常用的碱金属盐有硫酸盐，如 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 等。其园环的制备方法有两种，一种是将碱盐涂在铂金圈上，然后烘干烧熔，另一种是将盐粉末压制成片状园环，经烧结后使用。

这种检测器对有机磷、硫化物的最小检测量可达 10^{-11} 克对含卤素、含氯等化合物也有一定的响应，但美中不足的是碱金属盐在使用中不断流失，因此得常常更换碱金属环。

二、电子捕获检测器

这种检测器的简单原理基于具有电负性的被测样品组分进入检测室时，捕获了检测室内的大量自由电子，使得原来的离子流下降，而离子流的下降亦反应了样品各组分的浓度。试问，检测室内的原有大量自由电子从何而来呢？请先看其结构原理示意图（图 2—7）。

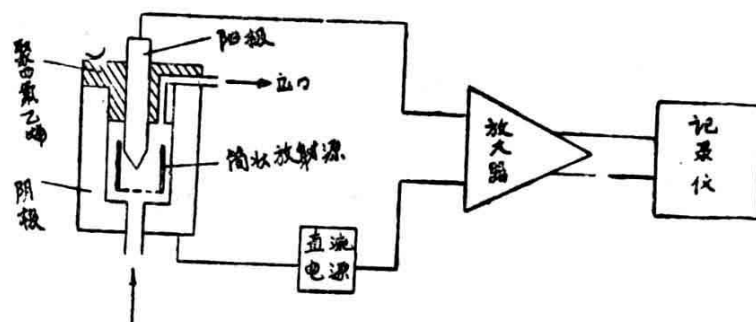


图 2—7 电子捕获结构示意图

检测室内的 β 放射源，不断放射出 β 粒子，轰击室内的载气分子，并使其离子化产生大量的自由电子和正离子，在电场的作用下形成基始电流。

电子捕获鉴定器比氢焰鉴定器有更高的灵敏度，通常要高出 100 倍以上，但它的检测范围比氢焰鉴定器更小，只限于具有电负性的物质，且它的工作温度因放射源的限制下不能做得很高，一般在 250°C 以下。

三、火焰光度检测器

火焰光度检测器是在氢火焰的基础上发展起来的一种光谱形检测器，这种检测器对微量的硫或磷的化合物能作选择性的高灵敏检测，检测极限可达PPb级，灵敏度为 10^{-12} g/秒，目前在农药残留、大气污染、三废处理等方面获得了越来越广泛的应用。

其结构原理如图2—8所示，除了氢焰检测器的全套设备外，另外增添了两套（或一套也可以）测光设备，当样品中含硫或含磷的组分进入氢火焰后，会分别幅射出394mu，526mu波长的特征光，经干涉滤光片后，照到光电倍增管上，再经放大讯号后送记录仪记录出硫或磷的色谱峰，当然这种检测器亦可同时鉴定样品中能电离的各组分讯号。

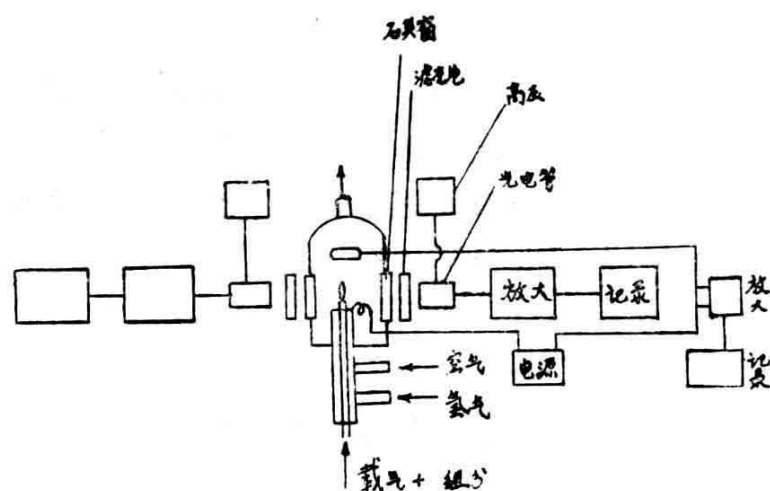


图2—8 火焰光度检测器示意图

第三章 气相色谱仪的气路系统

气相色谱法的原理告诉我们：移动相和固定相是它不可缺少的两个部分。而移动相从样品进样到样品组分分离，直至各组分的检测都得借助于移动相来进行，所以移动相是气相色谱极其重要的部分。

色谱仪对流动相的要求：(1) 干燥、纯净。(2) 压力稳定并可调。(3) 流量稳定并可调。

为什么要具备这一系列条件呢？因为色谱柱中的分离跟流速有关，流速太快，样品未获得分离就被带出色谱柱，太慢，影响出峰时间，此外，色谱柱担体颗粒存在阻力，需一定压力气体方能通过。从鉴定方面来说，如果流速不稳定，会带来不平衡讯号，引起基线漂移增大等等，因此，要满足上述要求为色谱分析创造良好条件，还需要由一定的装置和部件来担当，下面结合具体仪器气路分别讨论。

第一节 单气路流程

一、热导流程

一般的热导流程如图 3—1 所示，现将各部件的作用分别加以介绍：

1. 钢瓶：装有氮气或氢气等惰性气体，作为载气来源。

2. 减压伐：通常用氧气表(氢气用氢气表)将钢瓶的高压(有时可达 100 大气压以上)减至 4 Kg/cm² 左右输出供给气路。

3. 净化器：将载气进一步纯化，内装硅胶，5 A 分子筛等吸收载气中的微量水分和其它杂质。

4. 稳压伐：稳定载气压力，控制载气流量。

5. 缓冲管：又称阻力管，增加稳压伐出口的阻力，同时起到缓冲载气瞬时气压的变化。

6. 转子流量计：测量载气流的大小。

7. 压力表：观察进入色谱柱前的载气压力。

8. 热导池：检测元件，置于恒温箱中，两根钨丝的引线分别接到电桥电路中。

9. 进样系统：俗称气化器，类似于电烙铁加热芯子，未知样品从这里用微量注射器注射进去，如果样品属液体，因受热会瞬间汽化，由载气带进色谱柱。

10. 色谱柱：置于恒温箱中，确保样品在里面进行很好的分离。

二、氢火焰流程

氢火焰的流程比热导复杂一些，除了热导原有的载气流程外，还须加上氢气气路(燃烧

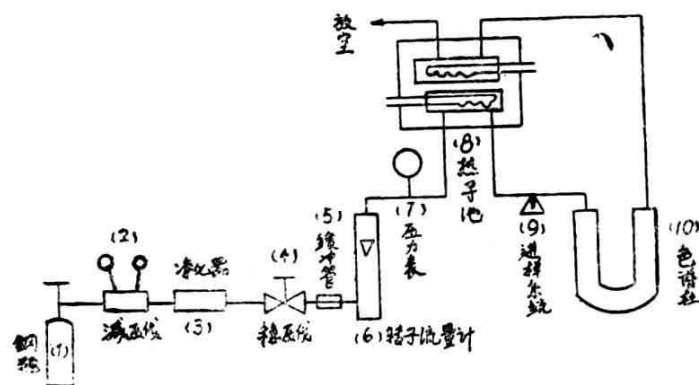


图 3—1 热导一般流程示意图

气)与空气气路(助燃气)典型流程如图 3—2 所示,其中各部件的功能与热导相同。

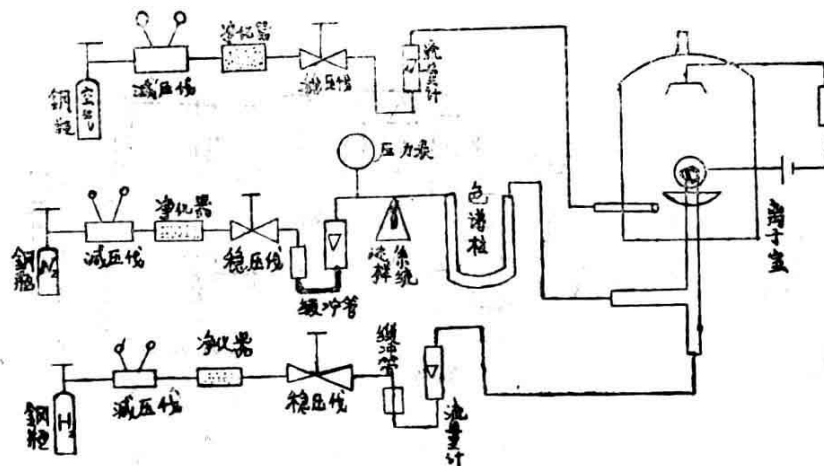


图 3—2 氢火焰一般流程示意图

三、100 型气相色谱仪流程

100 型气相色谱仪具有热导与氢焰两种检测器,气路流程与上面所讲同类,如图 3—3 所示,因载气气路为热导与氢焰共用,所以两个检测器不能同时使用。

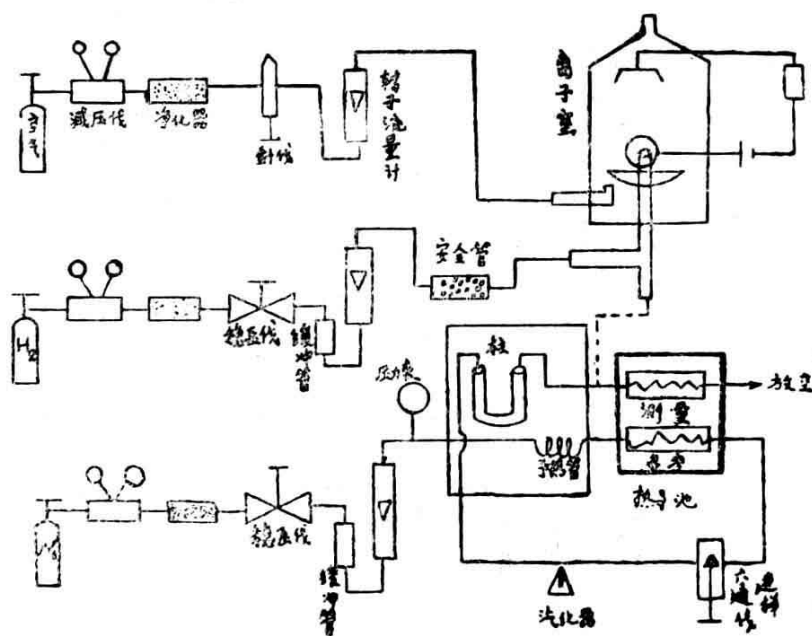


图 3—3 100 型气相色谱仪流程

第二节 双气路双柱流程

上面介绍了热导和氢焰的一般流程,即单气路单柱单检测器的典型流程,现在经过改进,根据不同的需要分别提出了双气路单柱单检测器、双气路双柱单检测器,双气路双柱双检测器等等。这里以 SP 2305 型色谱仪为例加以说明。其余的,同志们可举一反三。

一、热导式双气路双柱单检测器

图 3—4 为 SP 2305 型的热导流程图,该流程为双气路双柱带四臂钨丝热导池的流程,这和前面讲过的单气路的差别在于载气经净化稳压后,分成两路各自进入自己的色谱柱,再通过各自的两根钨丝。其优点是当载气压力、流量或其它因素有微小变化时,反应在检测器

上的参考池与测量池钨丝阻值的变化彼此相等，而在桥路上仍无讯号输出，提高了仪器的稳定性。

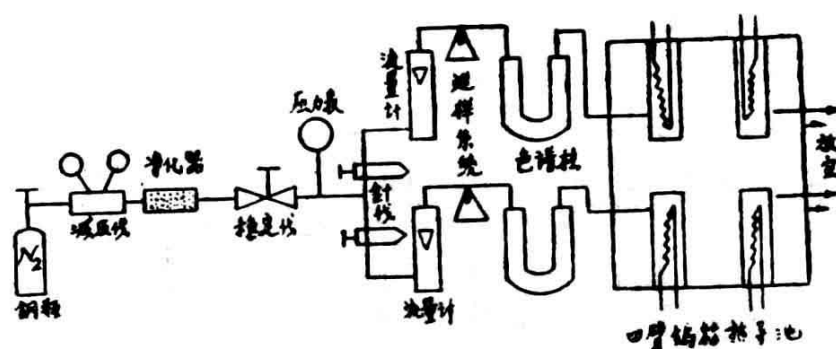


图 3—4 热导式双气路双柱流程示意图

二、氢焰式双气路双柱双检测器

图 3—5 为 SP 2305 型氢焰部分流程图，它设置了两个氢火焰，且它们的极化电压方向相反，但产生的离子流均流经同一高电阻如图 3—6 所示，由于两个氢焰施加的极化电压方向相反，则流入高电阻电流也相反，当载气压力、流量波动或其它因素变化（诸如温度波动固定液流失）引起离子流的大小变化时，因为是双气路、双柱且处于同一条件下，所以在高电阻上的两个电流方向相反、大小相等、其输出电压为零，从而达到补偿目的。但在分析样品时，可从任一气路注入，样品注入后和上述情况不同，打破原有的对称，两个氢焰产生的离子流不等，高电阻上有电压输出，这种装置显然提高了仪器的稳定性，特别对分析高沸点混合物带来很大的优越性。

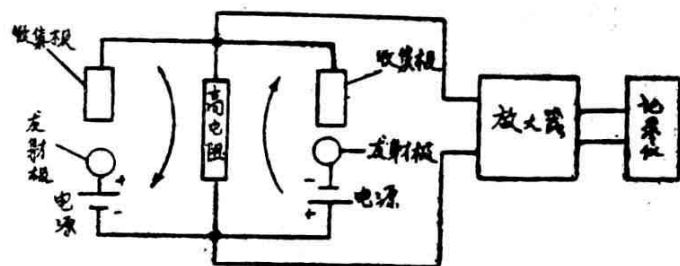


图 3—6 双氢焰补偿原理图

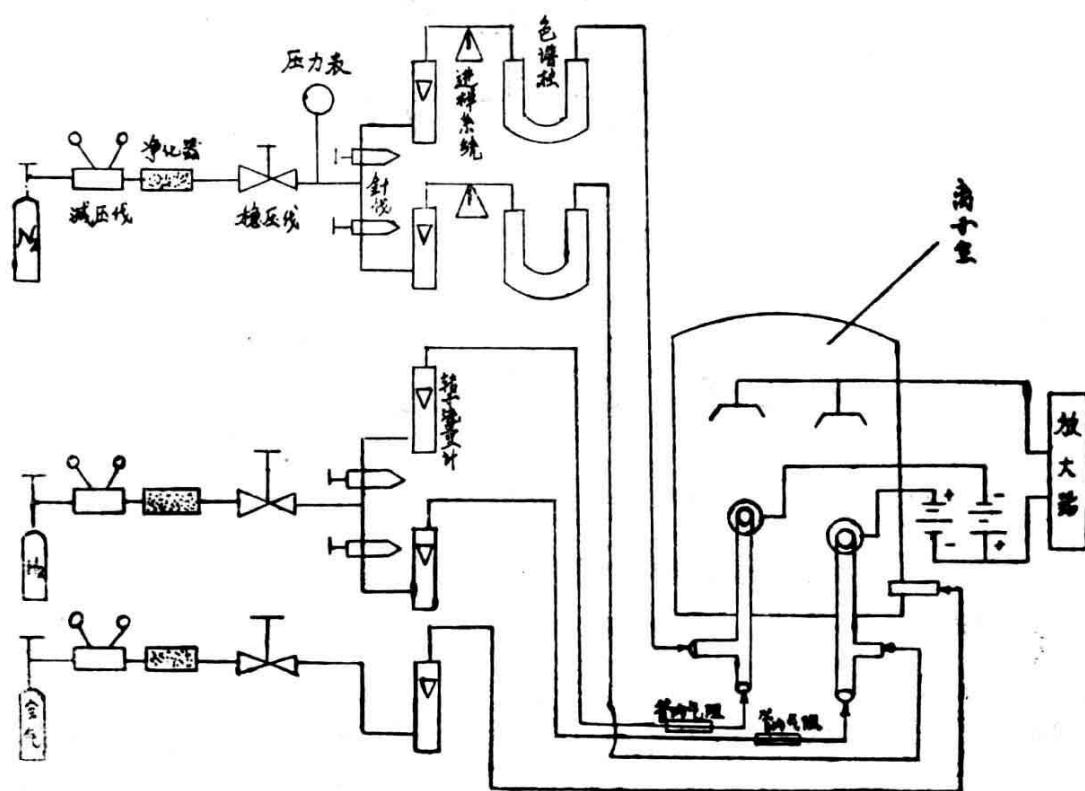


图 3—5 氢焰式双气路双柱双检测器示意图

第三节 气路部件

一、针形伐

针形伐通常用来调节气体流量的大小，其结构如图 3—7 所示。伐针用 1 mm 不锈钢丝制成，在针的前端有一锥度（锥度为 1:20，锥度长约 9 mm），伐门孔径也为 1 mm。当手柄顺时针方向旋转时，伐杆向前移，迫使伐针与伐门孔隙变小（即阻力加大），从而出口气体流量减少，继续旋转时直至最后伐针与伐门密闭无间隙，此刻伐针根部的密封垫圈与伐门紧紧压住，针伐处于完全关闭状况，当旋柄逆时针转时，伐杆借助于弹簧的推力向后退，则伐针与伐门孔隙不断加大，即气体流量可不断加大。其气体出口流量的大小与伐针和伐门的相对位置即孔隙大小成正比。

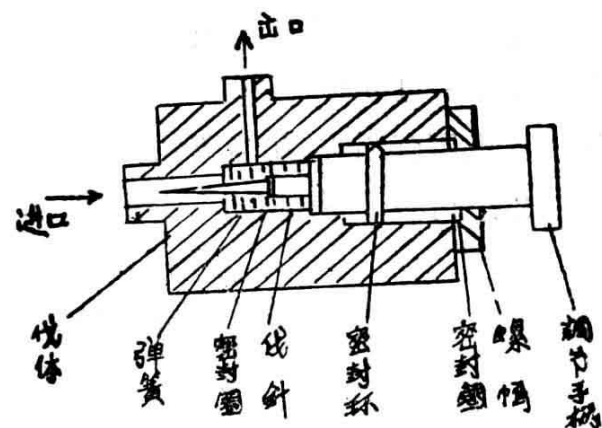


图 3—7 针伐结构示意图

为使伐杆移动中不至于漏气，在伐杆上开有凹槽，嵌入一个氟橡胶垫圈，表面涂硅油或真空油脂。

使用注意：（1）针伐出口气体流量不仅与伐针和伐门的相对位置有关，而且还取决于入口压力与出口气阻，所以为使伐针输出气体流量稳定，就要求入口压力与出口气阻的稳定，（2）为使针伐能平稳地调节流量，伐针与伐门的园孔配合必须恰当，伐针锥度与伐门圆孔必须要均匀、表面清洁、同时亦要求伐杆平直。（3）针伐不工作时（应逆时针转动手柄）使伐门处于开态，防止伐针长期压紧伐门而粘贴在上面及压缩弹簧的疲劳。

二、稳压伐

1. 基本结构与原理

稳压伐是色谱仪气路流程的重要部件，其作用主要是用来连续调整并稳定气压。

稳压伐通常为波纹管双腔式，其结构如图 3—8 所示。

A 腔与 B 腔通过连动杆与孔之间的间隙相连通，当调节手柄逆时针方向转到一定位置时。弹簧 1 有压力 F_1 施加于波纹管上，此压力 F_1 迫使伐针离开伐门一定距离，在未通气时，伐针位置决定于下述三种力的平衡。

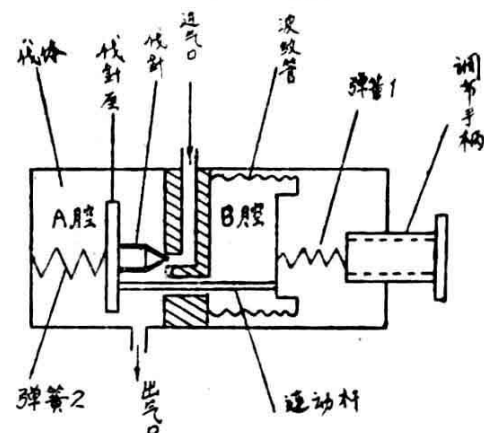


图 3—8 稳压伐结构示意图

弹簧 2 的作用力 F_2 （方向向右）→

波纹管的伸张力（即弹力） F_3 ，方向向右 →

弹簧 1 的作用力 F_1 ，方向向左 ←

其结果： $F_1 = F_2 + F_3$

这三种初始力 F_1 、 F_2 、 F_3 决定伐针位置。

在通气后，因伐门孔径很小，则进气的压力对伐针产生一作用力 F_4 ， F_4 通过连动杆亦作用于波纹管上， F_4 产生后，立即对弹簧及波纹管作出调整，其平衡结果为：

$$\begin{array}{cccc} \text{方向} & \text{方向} & \text{方向} & \text{方向} \\ F_4 (\leftarrow) + F_1 (\leftarrow) & = & F_2 (\rightarrow) + F_3 (\rightarrow) \end{array}$$

工作过程分析：由于某种原因，假定输入压力升高时，导致输出增大，则B腔压力也高（它们是通气的），此时波纹管向右伸张，亦即 F_3 （方向 $\rightarrow$ ）增大，迫使伐针右移，即减小伐针与伐门的孔隙，从而增加气阻，进入B腔的气体流量减小，则出口压力立即回降到原来的平衡状态。同理，当输出气体压力下降（或输入气压下降时，波纹管向左收缩，通过连功杆，迫使伐针与伐门孔隙增大，恢复原有输出压力。

伐针与伐门是稳压伐的关键部件，必须紧密配合，为了有利于稳压，伐门孔径均很小，约为0.8—1 mm，有的厂家将具有锥度的伐针改用园球钢珠，钢珠可以和伐门可靠地闭合，防止因伐针位置偏离伐门中心，带来调节关闭不好。

2. 讨 论：（1）输出压力的大小决定于调节手柄的位置，即弹簧的初始力 F_1 。

（2）稳压伐的最大输出压力决定于弹簧1的压力及波纹管所能承受的压力，通常输入不大于 6 Kg/cm^2 ，输出不大于 4 Kg/cm^2 。

（3）由于弹簧及波纹管的伸缩有一定的时间过程，所以当气流（输入或输出）突然变化时，需经一段时间方能趋于稳定。

3. 注意事项：（1）稳压伐不工作时（特别对隔长时间而言），应顺时针转动手柄（右移）使弹簧及波纹管处于松弛状态，防止部件长期受压疲劳导致稳压性能下降。（以上对上分厂产品而言，北分厂则与此相反）。

（2）稳压伐的进出口必须分清，以防伐针受力过大顶坏伐门。

（3）输入与输出气体压力有一定差值，才能保证稳压伐部件的工作，通常输入应大于输出 0.5 Kg/cm^2 。

（4）稳压伐的出口必须有一定的气阻，一般加气阻管，其气阻不小于 0.5 Kg/cm^2 。

（5）输出流量不能太大，一般不超过 1000 ml/分 。

4. 性能测验：

稳压伐性能好坏的测试设备及其流程图3—9所示。

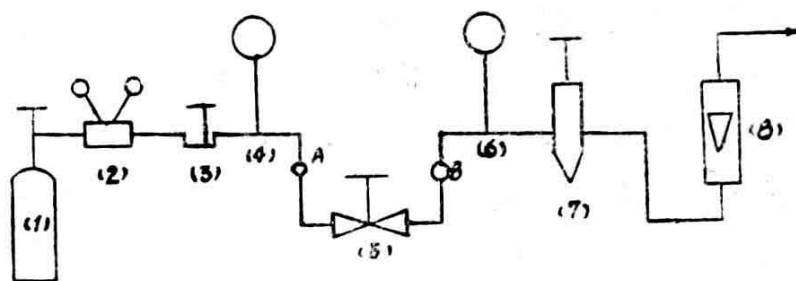


图 3—9 稳压伐的测试流程

（1）钢气瓶 （2）减压伐 （3）开关伐门 （4）标准压力表 0—10 Kg/cm^2

（5）被测稳压伐 （6）标准压力表 0—6 Kg/cm^2 （7）针形伐 （8）转子流量计

步骤：（1）关闭稳压伐分别将进气口接到A点，出气口接至B点。

（2）打开开关伐门③，并调节减压伐②务使标准压力表④指在 6 Kg/cm^2 处。

（3）开启稳压伐使其输出气压为一定值 $P_{\text{出}}$ （例如 0.5 Kg/cm ）， $P_{\text{出}}$ 的数值可通过标准压力表⑥读数，并调节针伐⑦，使流量计指在 100 ml/分 处。