

中国石化员工培训教材

气相色谱操作与实践



QIXIANG SEPU

CAOZUO YU SHIJIAN

中国石化员工培训教材编审指导委员会 组织编写
本书主编 于文军

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

中国石化员工培训教材

气相色谱操作与实践

中国石化员工培训教材编审指导委员会 组织编写

本书主编 于文军

中国石化出版社

内 容 提 要

《气相色谱操作与实践》为中国石化员工培训教材系列之一。本书第一部分针对气相色谱初级操作人员,主要讨论取样、进样、定量计算及钢瓶更换等基础操作内容;第二部分和第三部分针对具有一定色谱经验的色谱技术和操作人员,其中第二部分主要讨论了日常维护、条件优化、方法建立及故障排除等进阶操作内容,第三部分就石化行业中的一些难点应用案例进行了讨论;最后在附录中给出了色谱工作中常用的一些色谱相关数据,包括固定相、担体、相对校正因子、常见毛细管色谱柱及典型谱图等。

本书主要用作石化行业气相色谱操作和技术人员的培训教材,也可供高等院校的学生及相关行业的人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

气相色谱操作与实践 / 于文军主编;中国石化员工
培训教材编审指导委员会组织编写. —北京:中国石化
出版社, 2014. 3

中国石化员工培训教材

ISBN 978 - 7 - 5114 - 2669 - 7

I. ①气… II. ①于… ②中… III. ①气相色谱 - 技术
培训 - 教材 IV. ①0657. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 028560 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何
形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

*

787 × 1092 毫米 16 开本 10.5 印张 242 千字

2014 年 4 月第 1 版 2014 年 4 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

中国石化员工培训教材

编审指导委员会

主 任：李春光

委 员：戴 锭 谭克非 章治国 初 鹏

吕长江 张卫东 吕永健 徐 惠

张吉星 雍自强 寇建朝 张 征

蒋振盈 齐学忠 翟亚林 耿礼民

吕大鹏 郭安翔 何建英 石兴春

王妙云 徐跃华 孙久勤 吴文信

王德华 亓玉台 周志明 王子康

序

中国石化是上中下游一体化能源化工公司，经营规模大、业务链条长、员工数量多，在我国经济社会发展中具有举足轻重的作用。公司的发展，基础在队伍，关键在人才，根本在提高员工队伍整体素质。员工教育培训是建设高素质员工队伍的先导性、基础性、战略性工程，是加强人才队伍建设的重要途径。

当前，我们已开启了建设世界一流能源化工公司的新航程，加快转变发展方式的任务艰巨而繁重，这对进一步做好员工教育培训工作提出了新的更高要求。我们要以中国特色社会主义理论为指导，紧紧围绕企业改革发展、队伍建设和员工成长需要，以提高思想政治素质为根本，以能力建设为重点，积极构建符合中国石化实际的培训体系，加大重点和骨干人才培训力度，深入推进全员培训，不断提高教育培训的质量和效益，为打造世界一流提供有力的人才保证和智力支持。

培训教材是员工学习的工具。加强培训教材建设，能够有效反映和传递公司战略思想和企业文化，推动企业全员学习，促进学习型企业建设。中国石化员工培训教材编审指导委员会组织编写的这套系列教材，较好地反映了集团公司经营管理目标要求，总结了全体员工在实践中创造的好经验好做法，梳理了有关岗位工作职责和 workflows，分析研究了面临的新技术、新情况、新问题等，在此基础上进行了完善提升，具有很强的实践性、实用性和较高的理论性、思想性。这套系列培训教材的开发和出版，对推动全体员工进一步加强学习，进而提高全体员工的理论素养、知识水平和业务能力具有重要的意义。

学习的目的在于运用，希望全体员工大力弘扬理论联系实际的优良学风，紧密结合企业发展环境的新变化、新进展、新情况，学好用好培训教材，不断提高解决实际问题、做好本职工作的能力，真正做到学以致用、知行合一，把学习培训的成果切实转变为推进工作、促进改革创新的实际行动，为建设世界一流能源化工公司作出积极的贡献。



二〇一二年七月十六日

前 言

根据中国石化发展战略要求,为加强培训资源建设、推进全员培训的深入开展,集团公司人事部组织梳理了近些年培训教材开发成果,调研了企业培训教材需求,开展了中国石化员工培训课程体系研究。在此基础上,按职业素养、综合管理、专业技术、技能操作、国际化业务、新员工等六类,组织编写覆盖石油石化主要业务的系列培训教材,初步构建起中国石化特色的培训教材体系。这套系列教材围绕中国石化发展战略、队伍建设和员工成长的需要,以提高全体员工履行岗位职责的能力为重点,把研究和解决生产经营、改革发展面临的新挑战、新情况、新问题作为重要目标,把全体员工在实践中创造的好经验、好做法作为重要内容,具有较强的实践性、针对性。这套培训教材的开发工作由中国石化员工培训教材编审指导委员会组织,集团公司人事部统筹协调,总部各业务部门分工负责专业指导和质量把关,主编单位负责组织培训教材编写。在培训教材开发和编写的过程中,上下协同、团结合作,各级领导给予了高度重视和支持,许多管理专家、技术骨干、技能操作能手为培训教材编写贡献了智慧、付出了辛勤的劳动。

《气相色谱操作与实践》为“技能训练”类型教材。气相色谱仪是石化企业最重要的分析仪器,是大多数分析数据的来源,是气体、液体原料产品质量最重要的检测仪器。在石化企业质检中心中,气相色谱仪是数量最多、最常用的大型分析仪器,承担着大量的样品分析工作。

作为一种大型分析仪器,气相色谱仪对操作者素质具有较高的要求,操作人员的不当操作,很可能会给分析结果带来一定的影响,导致分析结果准确度的降低。目前,气相色谱相关的理论教材较多,但尚无一本针对石化行业气相色谱仪具体操作的教材。这给气相色谱工作人员的操作培训带来了一定的困扰。

天津石化培训中心多年来一直承担着中国石化集团公司化工分析操作和技术人员培训的重任,在培训实践中多次以色谱操作为主题开展专项培训。通过培训师资的学习和学员的交流,天津石化培训中心积累了大量的实际操作经验与案例。本教材就是在这些经验与案例的基础上,结合气相色谱操作人员的岗位实际需要编写而成。全书共分为三部分,第一部分基础操作,第二部分进阶操作,第三部分具体应用案例,附录中收集了色谱工作中常用的一些色谱相关数据。

本书读者定位于色谱岗位上的操作人员和相关技术人员。力求按照具体操作的难易及实际需要整合教材内容,侧重具体操作方法的同时,也为相应操作

提供了简单的理论支撑，并大量提供了具体的应用案例。力求读者能够在了解具体操作的情况下，从实际案例中找到改善自身操作的途径，成为会分析解决问题的“智者”。

《气相色谱操作与实践》教材由天津石化负责组织编写。主编于文军(天津石化培训中心)；本教材已经由集团公司人事部组织审定通过，主审沈云辉(化工事业部)，参加审定的人员有王淑燕(天津石化)、沈建荣(天津石化)、杨正富(仪征化纤)，审定工作得到了集团公司化工事业部、天津石化、仪征化纤等单位的大力支持；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于本教材涵盖的内容较多，不同厂家、不同型号、不同应用的色谱仪之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

绪 论	(1)
-----------	-------

第一部分 气相色谱基础操作

第一章 气相色谱样品的取样	(4)
1.1 气体样品取样	(4)
1.1.1 气体样品取样方式的分类	(4)
1.1.2 低压取样	(5)
1.1.3 高压球胆或气袋取样	(5)
1.1.4 高压钢瓶取样	(5)
1.1.5 扩展阅读	(7)
1.2 液体样品的取样	(8)
1.2.1 液体样品取样方式的分类	(8)
1.2.2 低黏度液体样品取样	(9)
1.2.3 含易挥发组分的液体样品取样	(9)
1.3 液化气体样品的取样	(9)
1.3.1 液化气体样品取样方式的分类	(9)
1.3.2 液化气体气袋或球胆取样	(10)
1.3.3 液化气体钢瓶取样	(10)
1.3.4 扩展阅读：临界压力和临界温度	(13)
1.4 样品中危害组分的识别和净化	(14)
1.4.1 水分	(14)
1.4.2 重组分	(14)
1.4.3 固体颗粒	(15)
1.4.4 扩展阅读：顶空进样技术	(15)
第二章 气相色谱样品的进样	(16)
2.1 气体样品进样	(16)
2.1.1 气密注射器进样	(16)
2.1.2 六通阀进样	(17)
2.1.3 扩展阅读：进样阀后鼓泡瓶的连接	(18)
2.2 液体样品进样	(19)
2.2.1 微量注射器手动进样	(19)
2.2.2 微量注射器的清洗	(20)
2.2.3 液体自动进样器	(20)

2.2.4 更换自动进样器的微量注射器	(21)
2.2.5 易挥发液体的进样	(21)
2.2.6 扩展阅读: 针头效应和记忆效应	(22)
2.3 液化气体样品进样	(22)
2.3.1 液化气体样品的汽化进样	(22)
2.3.2 液相进样阀进样	(23)
2.3.3 扩展阅读: 高压液相阀	(24)
第三章 气相色谱的定量	(26)
3.1 外标法	(26)
3.1.1 外标法的应用	(26)
3.1.2 外标法应用实例	(27)
3.1.3 扩展阅读: 绝对校正因子	(29)
3.2 面积归一化法	(29)
3.2.1 面积归一化法的应用	(29)
3.2.2 面积归一化法应用实例	(30)
3.2.3 面积归一化法的变化应用	(31)
3.2.4 带校正因子的面积归一化法应用实例	(31)
3.2.5 扩展阅读: 相对校正因子	(32)
3.3 内标法	(33)
3.3.1 内标法操作过程	(33)
3.3.2 内标法应用实例	(34)
3.3.3 内标物的选择和加入量	(34)
3.3.4 扩展阅读: 内加法	(35)
第四章 载气钢瓶和气体发生器的使用	(37)
4.1 载气和载气钢瓶	(37)
4.1.1 常用载气	(37)
4.1.2 载气钢瓶	(38)
4.1.3 扩展阅读: 钢瓶组及压力自动切换	(40)
4.2 气体发生器	(41)
4.2.1 氢气发生器	(41)
4.2.2 空气发生器	(42)
4.2.3 氮气发生器	(43)
4.3 扩展阅读	(44)
4.3.1 几种常见载气	(44)
4.3.2 气体纯度低的不良影响	(45)

第二部分 气相色谱进阶操作

第五章 气相色谱日常操作	(48)
5.1 气体纯化装置的检查和更换	(48)

5.1.1	气体纯化的目的	(48)
5.1.2	常见气体纯化剂	(49)
5.1.3	气体纯化装置的结构	(49)
5.1.4	常见气体纯化装置失活的检查与更换	(50)
5.1.5	气体纯化剂的再生	(51)
5.1.6	扩展阅读	(52)
5.2	进样隔垫和玻璃衬管的更换	(53)
5.2.1	液体进样装置的结构	(53)
5.2.2	进样隔垫的作用	(53)
5.2.3	进样隔垫使用情况的检查和更换	(53)
5.2.4	玻璃衬管和石英棉的作用	(54)
5.2.5	玻璃衬管和石英棉的更换	(54)
5.3	色谱柱的装填和更换	(55)
5.3.1	填充柱的结构	(55)
5.3.2	填充柱管内壁的预处理	(55)
5.3.3	担体的作用和选择	(56)
5.3.4	固定液的涂渍	(56)
5.3.5	填充柱的装填	(56)
5.3.6	更换填充柱的过程和要点	(57)
5.4	毛细管色谱柱的更换	(57)
5.4.1	毛细管柱的结构和特点	(57)
5.4.2	分流/不分流进样口的结构	(58)
5.4.3	进样口端毛细管柱的连接	(58)
5.4.4	检测器端毛细管柱的连接	(59)
5.5	气相色谱开停机和紧急停机	(59)
5.5.1	保护色谱仪的重要性	(59)
5.5.2	色谱仪开机主要步骤和注意事项	(60)
5.5.3	色谱仪关机主要步骤和注意事项	(60)
5.5.4	电源中断的紧急处理	(60)
5.5.5	载气中断的紧急处理	(61)
5.6	扩展阅读: 气相色谱固定相分类与应用	(61)
5.6.1	固相固定相	(61)
5.6.2	液相固定相	(62)
第六章	气相色谱操作条件的优化	(65)
6.1	进样口参数优化	(65)
6.1.1	进样口温度的设定	(65)
6.1.2	柱前压的设定	(66)
6.1.3	分流比的设定	(66)
6.1.4	进样量调整	(67)

6.1.5 扩展阅读:分流歧视	(67)
6.2 柱箱参数的优化	(68)
6.2.1 恒温模式的设定	(68)
6.2.2 程序升温模式的设定	(68)
6.2.3 扩展阅读:溶剂聚焦	(70)
6.3 检测器条件优化(TCD、FID)	(70)
6.3.1 检测器控温的目的和温度设定	(70)
6.3.2 TCD 桥流的作用和设定	(71)
6.3.3 FID 的结构和原理	(71)
6.3.4 FID 供气流量的设定	(72)
6.3.5 FID 喷嘴的更换	(73)
6.3.6 FID 控温和灵敏度的选择	(73)
6.4 积分参数优化	(74)
6.4.1 模数转换与取样频率	(74)
6.4.2 一阶导数法峰检出的工作原理	(76)
6.4.3 峰检出灵敏度 Slope 的设置	(76)
6.4.4 峰处理间隔 Width 的设置	(78)
6.4.5 不完全分离峰的处理	(78)
6.4.6 最小峰高、最小峰面积的使用	(79)
第七章 气相色谱分析方法的建立	(80)
7.1 充分了解样品	(80)
7.2 仪器配置	(80)
7.2.1 检测器的选择	(80)
7.2.2 色谱柱的选择	(82)
7.2.3 进样方式的选择	(83)
7.2.4 载气及其他附件	(83)
7.3 色谱操作条件及优化	(83)
7.4 色谱峰定性	(83)
7.4.1 标准对照法	(84)
7.4.2 经验规律法	(84)
7.4.3 参考峰	(85)
7.4.4 其他方法	(85)
7.4.5 时间窗和时间带	(85)
7.4.6 扩展阅读:保留指数	(86)
7.5 定量方法的建立	(86)
7.5.1 定量依据的选择	(86)
7.5.2 定量方法的选择	(86)
7.6 色谱仪的标定	(88)

7.6.1 标准样品的选择	(88)
7.6.2 测定校正因子	(89)
7.6.3 重现性检查	(89)
7.6.4 扩展阅读: 相对标准偏差	(89)
7.7 方法保存	(90)
7.8 案例: 加氢碳四分析方法的建立	(91)
7.8.1 硬件的确定	(91)
7.8.2 参数确立和优化	(92)
7.8.3 积分和定量	(92)
第八章 气相色谱故障原因分析和预防	(94)
8.1 气相色谱故障分析的思路和方法	(94)
8.2 气相色谱仪的可能故障	(95)
8.2.1 纵向故障原因分析	(95)
8.2.2 横向故障原因分析	(97)
8.3 气相色谱仪故障排除案例	(101)
8.3.1 基线噪声突然增加(一)	(101)
8.3.2 基线噪声突然增加(二)	(101)
8.3.3 测定结果异常	(102)
8.3.4 峰面积逐渐减小	(102)
8.3.5 FPD 检测器异常熄火	(103)

第三部分 石化行业色谱应用案例

第九章 四阀五柱分析炼厂气	(106)
9.1 系统简介	(106)
9.2 通道 1 的分析情况	(107)
9.3 通道 2 的分析情况	(107)
9.4 典型分析色谱图	(107)
9.5 四阀五柱分析的特点	(107)
9.6 四阀五柱分析的缺点	(108)
9.7 阀动作时间整定设计	(108)
9.8 总结	(109)
第十章 1+1 毛细管多维色谱的应用	(110)
10.1 岛津公司的多重切割技术	(110)
10.2 安捷伦公司 Deans Switch 技术	(111)
10.3 1+1 毛细管多维色谱的特点	(112)
10.4 1+1 多维色谱应用案例——石脑油中的含氧化合物分析	(112)
10.5 总结	(113)

第十一章 裂解气中痕量 CO 与 CO ₂ 的分析	(114)
11.1 简介	(114)
11.2 单阀分析的问题	(114)
11.3 解决方案: 双阀中心切割的应用	(115)
第十二章 液化气体样品的进样	(117)
12.1 简介	(117)
12.2 原因查找	(118)
12.3 原因分析	(119)
12.4 改进方案	(120)
12.5 总结	(120)
第十三章 超低含量 CO ₂ 分析	(122)
13.1 简介	(122)
13.2 流路设计	(122)
13.3 分析原理	(123)
13.4 切阀时间整定	(124)
13.5 操作注意事项	(125)
参考文献	(126)
附 录	(127)
附录 1 常见商品气固色谱固定相一览表	(127)
附录 2 常见商品气液色谱固定液一览表	(132)
附录 3 常见商品气液色谱担体一览表	(137)
附录 4 部分化合物在 TCD 上的相对校正因子(载气: H ₂ ; 基准物: 苯)	(139)
附录 5 部分有机化合物在 FID 上的质量相对校正因子(基准物: 苯)	(146)
附录 6 不同厂家常用气相色谱用商业毛细管柱型号对照表	(149)
附录 7 毛细管柱分析典型色谱图	(150)

绪 论

色谱法是最有效且方便的一种分析方法。它最初是由俄国的植物学家茨维特(Tswett)于1906年进行植物色素分离时发现的,发展到今天已经有100多年的历史。

茨维特的这一伟大发现经过后人的不断实验和研究,其色谱理论和色谱技术逐渐完善、发展至成熟,先后经历了液固吸附色谱,液液分配色谱,一直到目前发展和应用最为广泛的用气体做流动相的气相色谱。尤其是近20年间,气相色谱法得到突飞猛进的发展,已经成为分析化学学科中的一个重要分支,成为现代仪器分析方法中最广泛的一种检测手段,广泛应用于食品卫生、环境保护、化学工业和医药等各个领域,尤其在石油化工领域的分析工作中更是发挥着无可替代的重要作用。

那到底什么是气相色谱法呢?气相色谱法就是用气体做流动相,流动相携带着样品不断流过固定相,使得样品中各个组分在两相间进行反复多次的分配,使得组分间分配系数的微小差异被不断放大,最终使得样品中各个组分得到分离并被检出的方法。

现代气相色谱仪中配备了高分离效能的色谱柱和高灵敏度的检测器,相对于其他分离分析方法具有快速、灵敏、高效、简便的特点,特别适用于石油化工分析领域中各种复杂原料和产品的分析,如石脑油组分分析、炼厂气组分分析、裂解气分析、各种高纯度有机原料产品中微量组分分析等。因此,气相色谱仪在石油化工领域得到了广泛应用,成为最主要的分析仪器和手段。在实验室中,气相色谱分析已经成为非常重要且普遍的检测手段之一。原料和产品的检验、生产工艺情况的监测、大部分的数据都来自于气相色谱分析。

气相色谱分析,主要包括样品的采集、样品的引入、样品的分离、样品的检测、样品组分的定性和定量等部分。只有完成每个部分完美的操作,才能保证最终分析数据的准确。作为一个石油化工领域的色谱操作人员,必须掌握相应的操作技能和仪器结构原理,能够正确分析样品,并在仪器出现异常时及时发现和处理。

本书的第一部分是从最基本的气相色谱操作入手,用于指导色谱初级操作者正确进行相应操作;第二部分是进阶操作,目的在于指导优秀色谱操作人员了解简单色谱原理和结构,帮助他们建立色谱方法和发现处理色谱异常;第三部分收集了一些气相色谱方法和处理的案例,试图通过对这些案例的分析,帮助高级色谱工作人员掌握色谱复杂分析方法和解决实际难题的能力,帮助他们在实践中不断积累操作经验。

1

第一部分

气相色谱基础操作

第一章 气相色谱样品的取样

您的工作岗位上，气相色谱样品在工艺状态下处于什么相态？

物质的相态有气相、液相和固相3种。在石油化工行业，物料在工艺状态下与实验室状态下的相态有时不一样。如乙烯，在工艺状态下往往是液态的，但在实验室状态下则是气态的；如丙烯，在实验室状态下则多是液化气体状态，虽然还是液体，但一旦降低压力到临界压力(4.6MPa)，就会开始汽化；又如蒸汽，在工艺状态下是气体，在实验室状态下则会液化为液体。在你的工作岗位上，物料在工艺状态下是什么相态？你是如何取样的？

化工产品取样，已经有相关国家标准供参考。如《GB/T 3723—1999 工业用化学产品采样安全通则》、《GB/T 6679—2003 固体化工产品采样通则》、《GB/T 6680—2003 液体化工产品采样通则》、《GB/T 6681—2003 气体化工产品采样通则》等。这些规范虽然是推荐性标准，但在采样过程中，也应该严格遵守。所有采样方式，均不应与这些国家标准相抵触。

1.1 气体样品取样

在工艺状态下是气相的，当这些物料被取样回到实验室后，所取的样品在取样容器内也处于气体状态，像这样的样品，我们称之为气体样品。气体样品具有取样量小、易渗透、易被污染、难贮存的特点。

1.1.1 气体样品取样方式的分类

根据取样容器的不同，气体样品可以分为钢瓶取样、橡胶球胆取样和气袋取样三种方式，其取样容器见图1-1。根据气体样品在工艺状态下的压力情况，可以分为高压取样和低压取样两种方式。

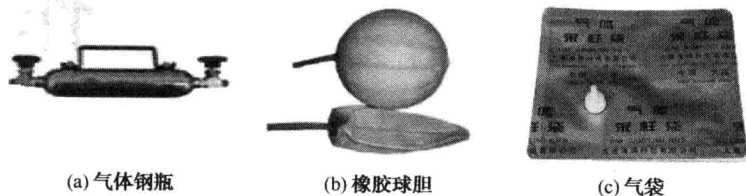


图1-1 常见的气体样品取样容器