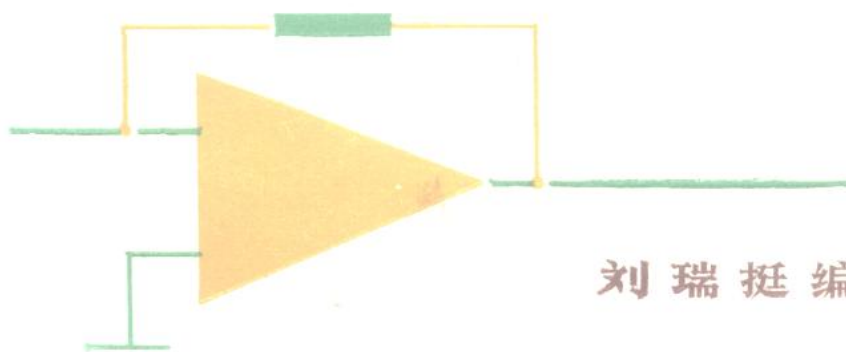


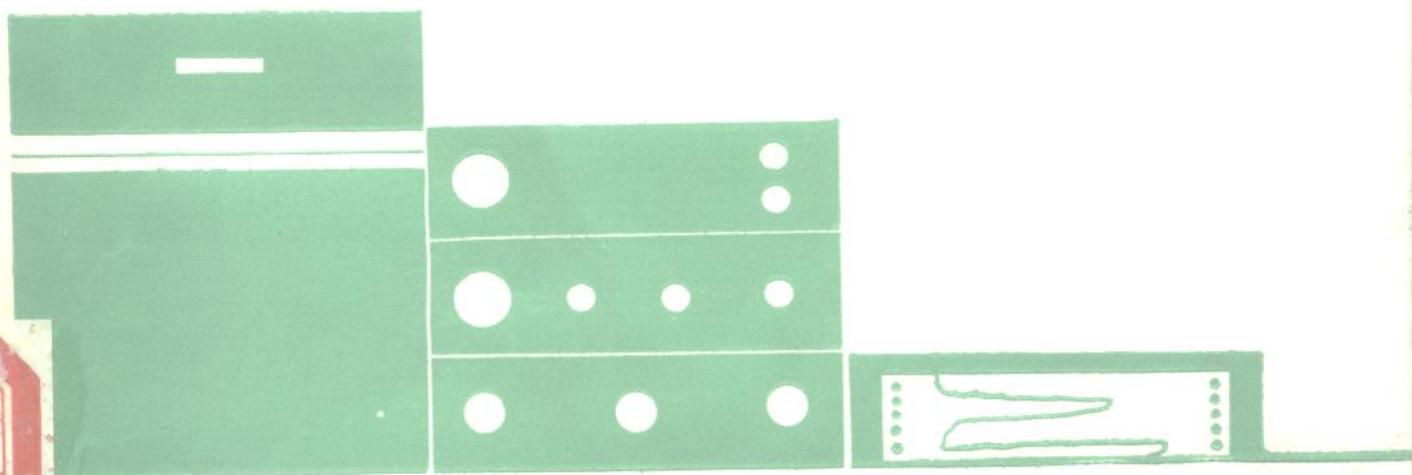


QI XIANG SEPU DIAN LU

气相色谱电路



刘瑞挺 编著



烃加工出版社

79.864
857

气相色谱电路

刘瑞挺 编著



轻工业出版社

8610847

内 容 提 要

本书在叙述必要的电路器件和各种色谱检测器的基础上,比较全面地收集整理并分析了各种国产气相色谱仪的电路,介绍了一些可供借鉴的色谱仪的典型电路,讨论了正确使用、合理维护以及故障检修方面的知识。全书共分十二章,所述内容突出了气相色谱仪由色谱检测器产生信号、经线性电路放大信号、用记录仪和积分仪记录并处理信号以及系统程序控温的完整过程。

本书适于从事色谱分析的科技人员、操作人员、维修人员阅读,也适于制造色谱仪的技术人员以及大专院校有关专业的师生阅读并参考。

DS7B/14

气相色谱电路

刘瑞挺 编著

石油工业出版社出版

(北京安外大街33号)

新城印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

(根据石油工业出版社纸型重印)

787×1092毫米 16开本 33¹/₄印张 839千字 印1-2,620

1986年6月北京新1版 1986年6月北京第1次印刷

书号: 15391·58 定价: 3.40元

0102

序 言

近三十年来,随着材料科学和生命科学的飞速发展,对分析方法提出了越来越高的要求。由于数学和物理学向分析领域的全面渗透,尤其是电子学及计算机所提供的先进手段,使分析化学的面貌大为改观,分析原理不断深化,新颖方法层出不穷。早期建立在简单玻璃仪器、个人操作经验及手工数据处理基础上的传统分析工作正被各种带电子计算机的现代分析仪器所取代。

在现代分析仪器中,人们常常会见到各种类型的谱仪,诸如光谱仪(红外光谱、紫外及可见光谱、荧光光谱、原子吸收光谱、激光拉曼光谱……),色谱仪(气相色谱、液相色谱、凝胶渗透色谱、超临界流态色谱……),质谱仪(有机质谱、同位素质谱、离子探针质谱、飞行时间质谱……),波谱仪(核磁共振波谱、电子顺磁共振波谱、穆斯堡尔波谱……),能谱仪(X射线电子能谱、紫外光电子能谱、低能电子衍射、离子能谱、俄歇电子能谱……)等。这些谱仪的使用把化学科学的实验水平提到了前所未有的高度,对化学理论的新飞跃必将产生深远的影响。

在各种谱仪中,气相色谱仪可对为数众多的有机混合组分进行高效、灵敏、快速的分离分析,而且其设备尚属比较简单,操作比较容易。因此它在石油炼制、石油化工、轻工、食品、医药卫生、商品检验、环境保护等许多部门以及科研单位、高等院校迅速得到推广和普及,装备数量之多、产品更新之快都使其它分析仪器望尘莫及。

我国色谱工作队伍是一支年轻而庞大的队伍,除少数老专家外,大多数是接触色谱技术不算太久的新同志。在实际工作中他们虽然积累了很多经验,作出了不少贡献,但是无论在理论上和实验技术上还有很多有待开拓之处。因此,培训和提高的任务仍然相当艰巨。

本书在叙述必要的电路器件和色谱检测器的基础上,比较全面地收集整理并分析了各种国产气相色谱仪电路,介绍了一些可供借鉴的国外色谱仪的典型电路,讨论了正确使用、合理维护以及故障检修方面的知识。本书内容丰富、文字通顺、论述严谨、图文并茂,不失为普及色谱仪技术知识的良好教材,可供从事色谱分析的科技人员、操作人员、维修人员和制造色谱仪的技术人员以及大专院校有关专业的师生参考。

本书编者、我校物理系刘瑞挺同志,多年在我系从事基础物理及电子学方面的教学工作,对化学实验室的分析仪器比较熟悉。他还曾在京津及外地举办的十多次色谱学习班上讲授过气相色谱仪的电路。本书就是在整理讲稿的基础上编写而成,并经我校物理系李乐天副教授、化学系黄建国副教授、北京工业学院傅若农副教授作了审校。目前国内有关气相色谱分析的专著已有多种,而专门讨论气相色谱电路的书籍近乎空白,因此对于本书的出版问世,我表示十分高兴。

我衷心希望广大色谱工作者通过对色谱电路原理的深入了解更好更快地促进我国色谱技术的普及和提高,同时我也热诚地期待今后能有更多的物理工作者和数学工作者关心并参加化学领域的教学和科研工作,写出更多有益于化学学科的好书来,为促进边缘学科的发展、为振兴中华做出贡献。

南开大学化学系教授 何炳林

一九八一年五月三十一日

编著者的话

目前,我国气相色谱仪已基本普及,在各行各业广为使用,生产厂家遍布全国各地并已具相当规模,成千上万的青年同志加入色谱工作者的行列,大专院校正把色谱列入必修课程。本书的对象就是直接从事色谱工作的人员,书中内容的安排取舍也都是从这个着眼点来考虑的。

本书初稿完成于1977年10月,曾作为讲义在一些气相色谱学习班上使用。接着编者根据读者意见和教学实践的体会,对它进行了全面修改,至1981年6月才全部脱稿。

全书共分十二章,第一章至第四章是阅读本书的基础,体现了电子技术由电子管、晶体管到集成电路的发展过程。按常理应把电子管删掉,但考虑到许多读者对电子管非常生疏且不少色谱仪还用到了它,因此扼要地保留了部分有关的内容。第五章至第八章分别讨论了TCD、FID、ECD和FPD四种常用检测器的信号检测电路;第九章、第十章详细叙述了恒温控制和程序控温电路。这六章是本书的重点内容,其中结合二十多种常用的气相色谱仪进行了线路分析和比较。最后两章概括地介绍了记录仪和积分仪电路。这就突出了由色谱检测器产生信号、经线性电路放大信号以及用记录仪和积分仪记录并处理信号的完整过程,这也正是编者力图把种类繁多的仪器电路纳入一个由浅入深、循序渐进的教学体系所作的尝试。如果不是这样,而是按照仪器型号逐个讨论,势必庞杂无序、重复迭起,徒增理解和掌握电路原理的困难。而现在的编排方式则可收到分散重点、逐步提高的效果。在文字叙述上笔者尽量力求做到通俗易懂、层次分明,在电路选择上力求兼容并蓄、触类旁通,便于从事色谱工作的同志自学参考并获得系统的提高。

编者明显意识到本书存在的两个缺点,一是关于仪器维修的经验总结得不够,二是未能把具有微处理机的气相色谱仪编入书中。读者可能会对维修知识不详细而感到遗憾,不过简单的罗列维修须知往往不一定能解决实际中遇到的各种故障,如果不愿在原理上多下苦功弄懂弄通,就很难在使用和维修上达到得心应手的境地。至于第二个缺点,限于时间紧和资料少,只好待今后加以弥补。

几年来,编者在本书编写过程中得到了天津科协色谱研究会、天津化学试剂二厂、天津分析仪器厂、北京分析仪器厂、上海分析仪器厂、南京分析仪器厂、四川分析仪器厂、大连第二仪表厂、大港油田、天津石化总厂、天津石油化工厂等单位的大力支持。南开大学化学系系主任、中国科学院学部委员何炳林教授在百忙之中特为本书写序,给予了热情的鼓励和评价。北京工业学院傅若农副教授、南开大学计算机教研室主任李乐天副教授、环保研究室黄建国副教授详细审阅了书稿并提出了许多宝贵意见。天津色谱研究会会长余仲建教授对编者给予了热情的鼓励。在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者经验不足、学识有限,书中错误必然难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 色谱法基本原理	(1)
1.2 气相色谱仪	(3)
1.3 气相色谱电路的特点	(10)
第二章 电子管基础	(14)
2.1 气相色谱仪常用电子管	(14)
2.2 二极管	(16)
2.3 辉光放电管	(18)
2.4 三极管	(21)
2.5 五极管和束射四极管	(25)
2.6 电子管放大电路	(30)
2.7 静电计管	(38)
第三章 晶体管基础	(43)
3.1 气相色谱仪常用晶体管	(43)
3.2 晶体二极管	(45)
3.3 硅稳压管	(51)
3.4 晶体管	(56)
3.5 场效应晶体管	(72)
3.6 其它半导体器件	(82)
第四章 线性集成电路基础	(86)
4.1 线性集成电路的种类	(86)
4.2 集成运算放大器的原理	(93)
4.3 集成运算放大器的应用	(108)
第五章 热导检测电路	(117)
5.1 热导检测器	(117)
5.2 稳压电源的工作原理	(126)
5.3 热导检测电路分析	(134)
5.4 热导检测电路的使用和维修	(168)
第六章 氢焰检测电路	(171)
6.1 氢焰检测器	(171)
6.2 微电流放大器的工作原理	(181)
6.3 氢焰检测电路分析	(193)
6.4 氢焰检测电路的使用和维修	(239)
第七章 电子捕获检测电路	(243)
7.1 电子捕获检测器	(243)
7.2 多谐振荡器的工作原理	(254)
7.3 电子捕获检测电路分析	(259)

7.4	电子捕获检测电路的使用和维修	(273)
第八章	火焰光度检测电路	(277)
8.1	火焰光度检测器	(277)
8.2	光电器件的工作原理	(282)
8.3	火焰光度检测电路分析	(288)
8.4	火焰光度检测电路的使用和维修	(294)
第九章	恒温控制电路	(297)
9.1	恒温控制的基本原理	(297)
9.2	通断式恒温控制电路	(302)
9.3	可控硅及其触发电路	(307)
9.4	连续式恒温控制电路	(319)
9.5	恒温控制电路的使用和维修	(338)
第十章	程序控温电路	(345)
10.1	程序控温的基本原理	(345)
10.2	数字电路的基本概念	(346)
10.3	数字集成电路简介	(359)
10.4	SP-2305 程序控温电路	(368)
10.5	SP-501 程序控温电路	(384)
10.6	SP-08 程序控温电路	(388)
10.7	103 程序控温电路	(392)
10.8	SP-2308 程序控温电路	(399)
第十一章	记录仪电路	(415)
11.1	电子电位差计的工作原理	(415)
11.2	记录仪用微电机	(418)
11.3	XWC-100 型记录仪电路	(423)
11.4	XWT-204 型记录仪电路	(433)
11.5	PM8010 等记录仪简介	(439)
11.6	记录仪的使用	(447)
第十二章	积分仪电路	(451)
12.1	积分仪的工作原理	(451)
12.2	SC-01 型积分仪电路	(457)
12.3	XMJ-10 型积分仪电路	(465)
12.4	ITG-4AX 等积分仪简介	(473)
12.5	积分仪的使用	(478)
附录一	各国气相色谱仪型号及其检测器一览表	(484)
附录二	气相色谱电路常用电子管管脚图及其特性曲线	(508)
附录三	气相色谱仪辅助装置电路	(512)

第一章 绪 论

自1906年茨维特(M. S. Tsvet)发现色谱法以来, 经许多学者精心研究, 使其高效、灵敏、快速的特点得到了充分的证明。进入五十年代, 以石油炼制及加工为主体的现代石油化学工业对分析技术提出了越来越高的要求, 有力地推动了色谱技术的进步。同时, 电子技术的发展已超越无线电广播通信的范围。电子仪器普遍具有的灵敏度高、响应快、工作准确可靠、便于自动控制等特点, 这恰好为实现色谱法的快速、灵敏、精确定量和自动操作提供了先进的技术手段。于是, 制造色谱仪既是迫切需要又属完全可能了。与其它谱仪相比, 色谱仪不需要真空系统又无需庞大笨重的磁铁, 给生产和使用带来了方便。因此, 气相色谱仪异军突起、独树一帜, 在各种分析仪器中占据了重要的地位。

本书将系统介绍常用气相色谱仪的各种典型电路, 给色谱工作者提供必要的电路原理、维修经验和图表资料。本章将对气相色谱仪作一扼要叙述, 而关于色谱分析则可参阅其它专著。

1.1 色谱法基本原理

1.1.1 色谱分离的概念

色谱分离的核心是一根用不锈钢或玻璃制成的色谱柱, 柱内装有十分考究的或经特殊处理的填料。色谱柱通常分填充柱和毛细管柱两大类。样品由载气携带通过色谱柱, 从而使多种混合组分得到分离, 该过程如图1.1所示。

在色谱柱内, 载气流动相和填料固定相之间存在着相对运动, 而多组分混合样品则在两相之间纵横穿插。如果固定相为表面具有活性的固体, 则样品将在气固两相之间反复吸附和解吸。如果固定相为涂于惰性固体表面的液膜, 则样品将在气液

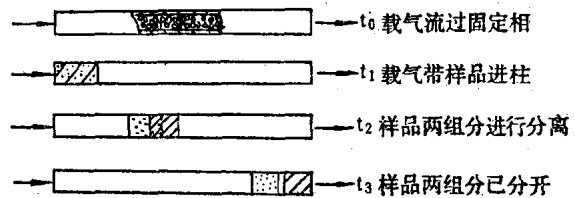


图1.1 色谱分离过程

两相之间反复溶解和脱溶。由于样品各组分在两相间受到的作用力有差别, 因此即便是组分上微小的差别也会随着时间的推移而使它们在空间上被分开。因此, 各混合组分将以不同的速率通过色谱柱, 在出口处获得一个个单一的组分, 这就是色谱分离的过程。它犹如一批人同时进入展厅, 有的观众走马观花随即迅速走掉, 有的观众兴致勃勃地参观而后缓慢离开, 人们的兴趣通过展品而得到区分。

色谱在其发展初期确为有色物质的顺次排列, 今天则已失去颜色的直接含义, 大量组分并无颜色, 而且人们已不用肉眼去观察它们。

以气体作流动相的称为气相色谱, 以液体作流动相的称为液相色谱。前者仅有氮、氢、氦、氘少数几种气体作载气, 后者则有大量有机溶剂可作载液, 这是液相色谱比气相色谱更为优越之处。此外, 可以汽化的样品才能用气相色谱分析, 而可溶性样品则可用液相色谱分析。显然, 能够溶解的样品要比能够汽化的样品更多。因此, 液相色谱比气相色谱的应用范

围更广，有人估计气相色谱仅能分析 20% 的有机物，其余 80% 原则上可借助液相色谱来分析。

这两大类色谱又可按照固定相的不同而细分。常用的一部分固定相是表面具有活性的固体吸附剂，如活性炭、分子筛、硅胶、氧化铝等，而用得更多的一大部分固定相则是表面涂制了一层固定液的情性固体。固定液的种类很多，不胜枚举。气相色谱又可分气固吸附色谱和液液分配色谱等，而液相色谱也可分液固吸附色谱和液液分配色谱等。不过它们并不完全相同。液相色谱固定相比气相色谱固定相在粒度上要小得多，合成工艺也复杂得多。液相色谱柱比气相色谱柱要更为致密些，因而驱动载液比驱动载气要困难得多。这些就是液相色谱比气相色谱发展较慢的部分原因。

1.1.2 气相色谱的流程

气相色谱的流程是指载气运行的路径，通常称为气路系统。图 1.2 所示是一个简单的气路系统。载气从钢瓶经减压阀出来，通过净化器、稳压阀或稳流阀，经压力表或流量计后进入色谱柱。柱前为进样器，

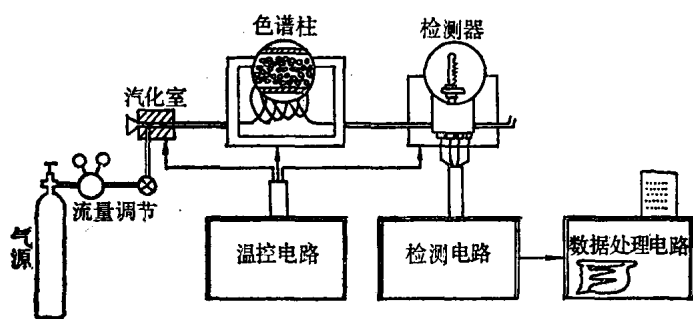


图1.2 气相色谱的流程

柱前为进样器，可用微量注射器或六通阀进样。柱后为检测器，可把色谱柱分离的各个组分转换成电信号。色谱检测器至少有六十种，分为微分型和积分型两类，而在色谱仪中几乎只用微分型检测器。柱、进样器、检测器都要分别进行温度控制。从检测器排出的

气体一般即行放空，但如需要而气体样品经检测器又未被破坏，则可用冷凝法收集之。在气路末尾可用皂膜流量计校准流量。

正如电路是由电源、负载、导线和开关所组成那样，气路也由气源(钢瓶)、负载(主要是色谱柱，载气压力大部降在柱两端)和管线、阀门所组成。正如电路必须保证电流连续和绝缘良好那样，气路的密封性和载气流量的稳定性也极其重要。事实上，色谱仪的气路故障要比电路故障更为常见，这对实际工作是很有意义的。

1.1.3 色谱的定性和定量分析

做色谱分析时，人们必须付出大量的时间和精力，进行繁杂琐碎的准备工作和不厌其烦的条件摸索，才能获得一张张漂亮的色谱图。色谱图能给我们提供哪些信息呢？

一张成功的色谱图也许要通过十张失败的色谱图才能换得。无论哪种色谱图都应看作是宝贵的资料而加以保存，成功的图可作定性分析和定量分析的依据，失败的图则是改变操作条件或查找仪器故障的线索。

图 1.3 是一张比较理想的色谱

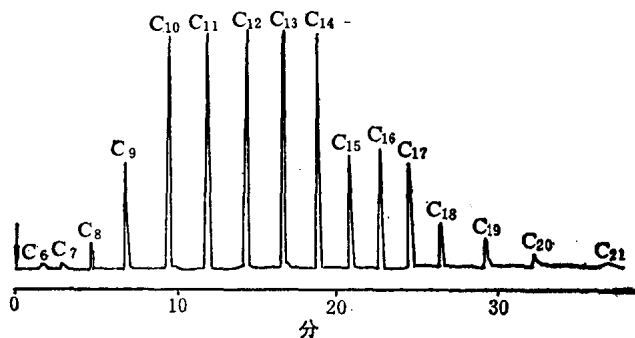


图1.3 对柱箱程序控温获得的色谱图

图。为了辨别出它提供的信息，首先应确定每个色谱峰代表何种化学成分，这就是色谱的定性分析。其次要测定各组分的绝对量或百分含量，这就是色谱的定量分析。

色谱定性分析的方法有好几种，最常用的是利用保留值来定性。这种方法的根据是化学成分不同的物质通过色谱柱的时间不同，即保留值不同。色谱图正是一系列化学物质按照保留数值排开的时间谱，成分和时间应该有一一对应的关系。这些保留数值应该不受操作条件的限制，像物质的基本常数那样可以精确测定而被人们通用。这样一来，就能比较容易地根据未知峰的保留值来确定它的化学成分。但实际上当然远远没有达到这样理想的程度。

为了实现这种定性方法人们制定了许多形式的保留值，例如保留时间、保留体积、比保留值、相对保留值、保留指数等，它们都与该组分在色谱柱中的停留时间有关，因此统称为保留值。然而，困难在于它们并不是化学成分的单值函数。以保留时间为例，它表示从进样开始直至该组分的色谱峰达到最大值的时间。实验表明，当样品和固定相一定时保留时间是柱温、固定相用量、载气流速等变量的多元函数。人们经过适当推演，消去了固定相用量和载气流速的影响，导出了仅是柱温函数的比保留值、相对保留值以及保留指数等。现在人们就常用这些保留值，尤其是用保留指数来作定性的指标。

色谱定量分析是根据色谱图上峰面积或峰高的数值来计算的。通常峰面积与物质含量之间具有简单的比例关系，但各种物质的比例系数并不相同。这种关系可以通过定量因子法或标准曲线法求出，于是用峰面积和定量因子相乘就能算出组分的含量。这里的困难不在原理本身而在测量和计算精度上。人们曾研究了多种测量峰面积的方法，从用尺子测量峰高、半峰宽直到使用数字积分仪。各种手工测量峰面积的精确度为1~5%，而数字积分仪的精确度可小于0.5%。

人们常说色谱分析是定量的巨人、定性的矮子，这和色谱方法的原理直接有关。由于色谱检测器的工作大多是宏观的、唯象的，色谱峰则是大量分子统计规律的分布函数，没有与化学成分紧密相关的指纹关系，所以，色谱定性还应通过对照标准物或与其它定性手段相比较才能完成。

1.2 气相色谱仪

1.2.1 气相色谱仪的历史

大家知道，茨维特在1906年首次引入“色谱”、“色谱法”等术语，他在经典液相色谱方面作了大量的开创工作。目前，国际上已经公认茨维特为色谱科学的奠基人。在他以后的很长一段时间内，限于当时生产和科学技术的水平，色谱法主要仍是在液固吸附色谱领域缓慢地发展着。

1941年德国学者海希 (G. Hesse) 和他的学生发表了第一篇关于气固吸附色谱的论文，他们使用加热到100°C的硅胶色谱柱，以二氧化碳为载气，成功地完成了两个C₁₈脂肪酸的分离分析工作。1949年在奥地利的因斯布鲁克大学，克莱默 (E. Cremer) 等人研制出第一台比较完整的气相色谱仪。

1941年色谱科学的另一项更为重要的突破是英国学者马丁 (A. J. P. Martin) 和辛格 (R. L. M. Synge) 发表了第一篇关于液液分配色谱的论文，并通过实验对这一理论进行了检验。他们应用这种新型色谱对蛋白质中的几种单氨基酸进行了微量测定。这篇文章也预言了分配色谱可以应用到气液体系中。这两位科学家后来获得了诺贝尔奖金。

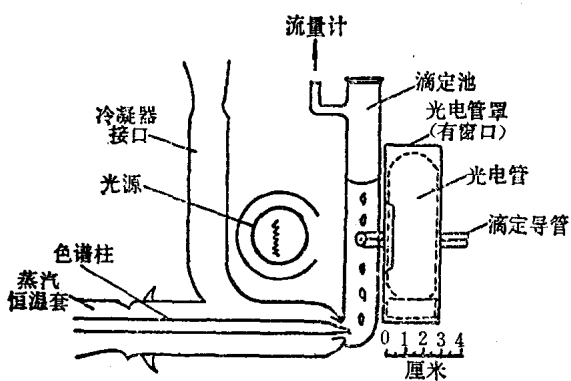


图1.4 詹姆斯和马丁使用的色谱检测器

色谱柱水平放置，外包蒸汽浴恒温套。当分离甲酸至戊酸时，用沸水恒温至 100°C；当分离戊酸至十二酸时，用其它溶剂的蒸汽恒温至 137°C。柱末端与蒸汽套之间用橡皮垫圈密封，使其不漏蒸汽。

虽然当时已经有热导池检测器，但他们使用的是便于定量的滴定检测器。色谱柱末端竖立的就是滴定吸收池，用水作吸收液，内加 8ml 的酚红指示剂溶液。由于样品呈酸性，所以采用了 0.038 N 的氢氧化钠溶液作为滴定剂。

记录装置的设计是很巧妙的，如图 1.5 所示。记录纸贴在周长 30cm 的圆筒形转鼓上，该转鼓由 10W 电钟同步电机驱动，只要改变传动方式就可使转鼓每小时转一圈或每十二小时转一圈，这就给记录提供了时标。

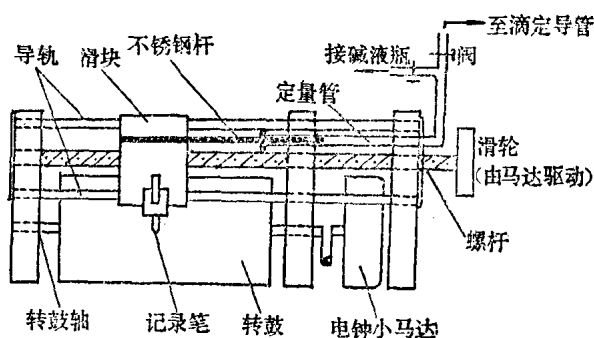


图1.5 滴定记录装置示意

记录笔固定在滑块上，滑块通过滑轮和螺杆可在导轨上水平移动。在滑块上除记录笔外还固定着一根不锈钢杆插入定量管中，它象一个注射器那样，随着滑块的移动把碱滴定剂通过导管

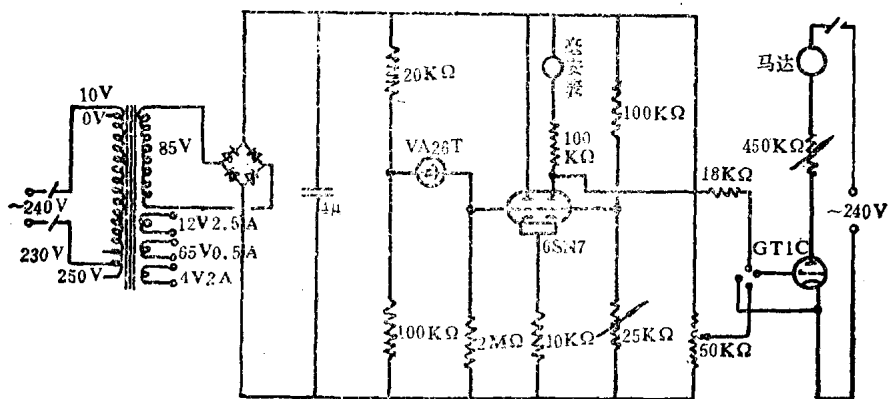


图1.6 詹姆斯和马丁使用的检测电路

① James, A. T., Martin, A. J. P.; Biochem. J., 1952, 50, 679. 本章中的图1.4至图1.7均摘自此文。

注入滴定池中。那么，怎样监视滴定池吸收液的颜色变化呢？怎样确定滴定的始终和滴定剂的数量呢？

图1.6是他们当时使用的检测电路。它是利用光电管VA26T只对黄绿光灵敏而对红光不敏感的光电特性来监视滴定过程的，该光电管和相应的光源装在滴定池的两侧。在检测电路中，光电管产生的光电流可以通过 $2\text{ M}\Omega$ 栅漏电阻输入到双三极管 6SN7组成的差动放大电路上，信号放大后再由充气三极管GT1C组成的功率放大器进行功放，而在GT1C的阳极回路中则串联着功率较大的马达，由它驱动滑轮滑块运动。

我们知道，酚红指示剂遇碱性溶液呈红色，遇酸性溶液则显黄绿色。因此当色谱柱只有载气通过时，吸收液因滴定剂的微量渗入而显红色，光电管不产生光电流。从而使充气三极管处于截止状态，马达不转动，笔尖不移位，滴定管也就不排出滴定液。当色谱柱有酸性样品组分馏出时，吸收液呈现黄色，光电管产生光电流，并将信号输入使差动级栅极电位升高。由于功放级的输入电位也升高，导致阳极电流变大而使马达转动，带动滑块移动，使定量管排出滴定剂，与它同步的记录笔画出实验曲线。样品出完，滴定终止，马达停转，记录笔不再移动。由此可见，滴定液的数量反映了该组分的含量。这个简单的装置生动地表明，在整个滴定过程中由于光电管的传感作用和马达的执行机能，形成了自动补偿的闭环控制与测量系统。联想今天我们使用的自动补偿式电子电位差计记录仪，和早期的记录手段不正是一脉相承的吗？

图1.7是詹姆斯和马丁用上述装置测得的典型实验曲线。由于滴定检测器为积分型检测器，所以实验记录的是具有台阶的积分曲线，经过计算才可得出微分曲线而显示出色谱峰。

进入六十年代后气相色谱仪迅速发展起来，由简单到复杂、更新换代日臻完善。通常我们把国外六十年代的气相色谱仪称为第一代产品，七十年代初期的称为第二代产品，七十年代末期的称为第三代产品。关于各代产品的特点和典型仪器，后面还要详述。

1.2.2 气相色谱仪的结构

下面分析一下实验室气相色谱仪的结构：

(1) 进样系统

1. 汽化进样：汽化室由不锈钢块制成，将其加热到需要的汽化温度。样品用注射器注入后立即汽化并在载气中形成集聚的窄带，通过载气推动进入色谱柱。这适合于热稳定性好且不与金属表面起化学反应的样品，而对容易热分解的甾族化合物、氨基酸以及许多药物则不相宜。

2. 带玻璃衬里的汽化室：在汽化室内镶上玻璃衬里可以解决样品对汽化室的腐蚀问题。

3. 柱端进样：通常采用竖直的玻璃色谱柱，在其顶端直接进样，这样可以避免加热汽化室对样品的热分解。

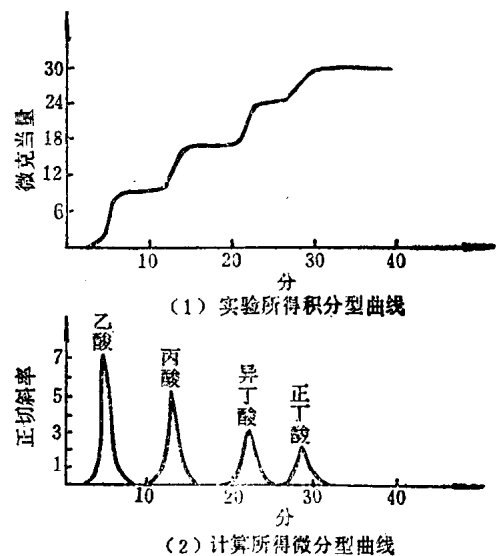


图1.7 典型的实验曲线

4. 气体进样阀：例如常用的六通阀以及更多通阀。这些对气体进样非常方便，进样量准确而且重复性好。

5. 自动进样器：适合大量同类样品的常规例行分析，不需要人照料即可自动连续操作。

6. 样品分流器：对于毛细管色谱柱需要用分流器，把样品汽化后的0.1~1.0%导入色谱柱中，其余则排空放掉。

(2) 色谱柱及其恒温箱

色谱柱有填充柱和毛细管柱两种。目前常用的是填充柱，多用内径4 mm不锈钢管制成，长度为1 m、2 m不等，也有5 m、10 m的。玻璃填充柱也日益增多。毛细管柱可以获得更高的分离效率，它也有不锈钢毛细管和玻璃毛细管两种。一般毛细管内径约为0.1~0.3 mm，长度则在50~100 m之间，视具体情况而定。由于玻璃毛细管拉制方便并可涂制特殊键合形式的固定液，因此多采用玻璃毛细管柱。它必须配有气体分流器、死体积小连接管路和高灵敏度的离子化检测器，目前它正在迅速推广之中。

色谱柱应有性能良好的温度控制系统，通常使用的最高温度约为400°C。对于易挥发样品有时则需要低于室温下操作。此外，也有特殊的高温色谱和低温色谱等。

柱箱的合适尺寸为300×300×200 mm³。填充柱经常使用双柱系统，这需要足够的空间并且应使柱子的安装和更换方便顺手。

(3) 检测器

检测器的目的是测量样品的含量，根据不同的原理把组分转换成电学量。表1.1列出了十种色谱检测器的特性，其中经常使用的是以下四种：

1. 热导检测器(TCD)：它是通用检测器，几乎对载气以外的所有组分都可响应，但灵敏度和线性范围则为中等。因此它可作为预备性的粗测检测器，以弥补其它高灵敏高选择检测器的不足。它价格便宜，操作方便。

TCD需要精确的温度控制和流量控制，需要干净的载气和稳定的电源。

2. 氢火焰离子化检测器(FID)：它是目前使用最广泛的检测器。它对有机化合物的灵敏度很高，对烃类样品的最小检测量为 10^{-10} ~ 10^{-11} g，不过对许多别的样品则接近 10^{-9} g。在有机化合物之间则不再有明显的选择性。它的线性范围很宽，在 10^6 ~ 10^7 之间，然而对甾族化合物一般不超过 10^4 。

FID通常需要三种干净的气源：氢气、载气（如氮气）和空气，还需要微电流放大器放大从火焰收集起来的微弱电流信号。检测器应保持清洁，注意加热以防内部冷凝积水。

3. 电子捕获检测器(ECD)：它是一种选择性很强的检测器，对大多数有机化合物并不响应而只对含有电负性原子的组分才能检测。例如，对许多农药来说它的灵敏度很高，可得到 10^{-9} ~ 10^{-12} 克的色谱峰。不过它的线性范围不宽，只有 10^2 ~ 10^3 。

ECD需要使用放射源³H或⁶³Ni，使用者应具备放射性防护知识。ECD还需要非常纯净的载气。检测器要由脉冲电源供电，电流信号也由微电流放大器放大。最近出现了恒流脉冲电源，可使线性范围提高两个数量级而达到 10^5 。

4. 火焰光度检测器(FPD)：它也是一种灵敏度高、选择性强的检测器。使用滤光片和光

①这四种检测器的英文名称分别为：TCD, Thermal Conductivity Detector; FID, Flame Ionization Detector; ECD, Electron Capture Detector; FPD, Flame Photometric Detector.

表1.1 气相色谱常用检测器

序号	名称 (缩写)	检测原理	选择性	最小检测量 (MDQ)克	稳定性	线性范围	载气	极限温度	优缺点及对电路的要求
1	热导池 (TC或TCD)	测量气体的热导系数,由热敏元件阻值变化测出	对除载气本身以外的所有组分都有响应,适于有机和无机气体的分析	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	好	10^4	N ₂ H ₂ He	450°C	结构简单,操作方便,不破坏样品。需要严格的温度控制和载气流速控制。需要纯净的载气和高稳定度的稳压电源,应用广泛,灵敏度中等
2	氢火焰 (FID)	在氢氧焰高温作用下,样品化学电离产生弱电流量信号	对有机物响应,对空气、水及永久性气体无响应。对有机物则无选择性	对烃类样品为 $10^{-10} \sim 10^{-11}$, 一般说来很可能接近 10^{-9}	优	$10^6 \sim 10^7$, 而对卤族化合物不大于 10^4	N ₂ He	400°C	对有机物灵敏度很高,线性范围也很宽,适合对微量有机物作定量分析。需要三种清洁的气体,需要微电流放大器。它是目前使用最广泛的检测器
3	电子捕获 (ECD)	N ₂ 载气+β射线→慢电子,它被负性样品捕获,产生负离子,与正离子复合,使基流减小	对大多数有机物不响应,只对电负性物质有响应,尤其对多卤、多硫化物	⁹ Hf源: 10^{-13} (六氯苯) ⁶³ Ni源: 4×10^{-12} (六氯苯)	尚好	$10^2 \sim 10^3$	N ₂ Ar+10%CH ₄	225°C 350°C	适合作农药残留量分析。需要非常纯净的载气,需要直流电源或者脉冲电源。使用时应注意放射性防护,保持检测器的清洁
4	火焰光度 (FP或FPD)	测量灵敏谱线产生的光电流 S: 394mμ P: 526mμ	对一般有机物可以响应,但对含硫、磷、卤素化合物特别灵敏	S: 2×10^{-10} P: 4×10^{-11}	尚好	10^4	N ₂ He	—	适合环境化学分析。破坏样品。需要光电倍增管和高压稳压电源。选择合适的光片有助于提高选择性并排除干扰
5	碱金属离子化 (AFID, AFD, NPD)	在FID上加碱金属环,某些样品可使碱金属离子流	对含硫、磷、卤素的化合物有很高的灵敏度	P: 2×10^{-12} (1605杀虫剂) N: 2×10^{-10} (偶氮苯)	尚好	10^3	N ₂ He	300°C	一般用CsBr、Rb ₂ SO ₄ 等作成碱金属环,使用寿命有待提高。对氢气和空气流量要很好控制。需要微电流放大器

续表

序号	名称 (缩写)	检测原理	选择性	最小检测量 (MDQ)克	稳定性	线性范围	载气	极限温度	优缺点及对电路的要求
6	微横截面 (MCSD)	β 射线使样品分子电离, 收集电离电流进行测量	对所有组分都有响应	10^{-5}	好	$10^4 \sim 10^5$	H ₂ He + 3%CH ₄	225°C	可以分析有机物和无机气体, 使用载气的电离电位要高, 使它不被电离。高浓度时线性仍然较好。需要微电流放大器
7	氦离子化 (HID)	β 射线使氦处于激发态, 该激发态氦再使样品分子电离, 测量离子电流	对所有组分都有响应	10^{-12} (永久性气体)	差	$10^3 \sim 10^5$	He	100°C	对氦气纯度要求很高。由于灵敏度很高, 固定液流失影响很大, 所以多采用固体吸附柱。需要微电流放大器
8	电导	馏出样品先转化为CO ₂ 等, 再导入水中, 测量水中电导的变化	对含碳有机物和含氮、硫、卤素化合物都有很高灵敏度	10^{-9}	好	10^3	—	—	
9	气体密度天平	用样品气流和参考气流组成桥路, 密度改变使流速变化, 用流速计测量	对所有和载气分子量不同的组分都有响应	10^{-9}	好	$10^3 \sim 10^5$	N ₂ CO ₂ Ar	150°C 灵敏度较好	适合分析腐蚀性气体, 不破坏样品, 结构复杂, 操作不便, 对温度和载气流速要求极严
10	微库仑计 (MCD, MD)	电化学的库仑计原理, 样品的氯化物、硫化物转化后用银离子滴定	对氮、硫、氯有很高的灵敏度	2×10^{-9} (氯化物)	好	10^4	N ₂ He	—	适合环境化学分析, 结构比较复杂, 电路系统也比较复杂, 需要能完成快速、自动滴定

电倍增管可测量 10^{-9} g含磷化合物和 10^{-10} g含硫化合物。光电倍增管需要高压电源供电，光电流信号也由微电流放大器放大。

(4) 温度程序控制器

气相色谱仪需要对进样系统、色谱柱、检测器进行温度控制。对色谱柱尤其需要按照样品的特点进行程序升温控制，以改善宽沸程复杂样品的分离，缩短分析周期。此外，色谱柱还应能快速加热和冷却。温度程序控制器很重要，其电路也比较复杂，通常有下列三种：

1. 单阶线性程序升温：它可实现柱箱随时间线性地升高温度的要求，升温速率可以方便地选择。最有用的速率是每分钟 $0.5\sim 10.0^{\circ}\text{C}$ ，高于每分钟 20°C 的升温速率是很少使用的。对于一般情况而言，使用单阶线性程序升温已经足够了。

2. 多阶线性程序升温：它能够提供一个系列与恒温周期相隔的线性升温速率，升温速率和恒温时间都可选择。实际上它的使用价值并不很大。

3. 非线性程序升温：很少使用。

(5) 记录仪和积分仪

使用快速小信号电子电位差计记录仪以选用双笔多量程台式记录仪为最好。积分仪可节省大量时间和精力，提高测量精度。它正成为色谱仪不可缺少的组成部分。

1.2.3 气相色谱仪的种类

按用途不同可把气相色谱仪大致分成四类：

(1) 普通气相色谱仪。

它也可称作实验室型气相色谱仪。其中比较简单的只有一种检测器，例如 SP-2304A 只有 TCD，SP-02 只有 FID。一般则配有 TCD 和 FID 两种检测器，例如 SP-2305、100 型、SP-4、SP-500 等。性能比较全面的气相色谱仪则配有 TCD、FID、ECD 和 FPD，例如 SP-2308、SP-501、103 型、SP-08 等。这些仪器通常都设计成积木式，以便组合选用。

各个制造厂生产的气相色谱仪常自然形成一个系列。例如，北京分析仪器厂产的 SP-2302、SP-2304、SP-2304A、SP-2305、SP-2306、SP-2307、SP-2308；又如日本岛津制作所产的 GC-1C、GC-3B、GC-4B、GC-5A、GC-6A、GC-7A、GC-R1A 等系列。

这类色谱仪的一个重要发展方向是增加检测器的类型，配备各种自动进样装置、裂解反应装置以及小型制备装置，尤其突出的是与电子计算机联用。这类仪器的用途广泛、自动化程度高，适合于分析对象繁杂的科研单位和工厂中心实验室使用。

(2) 工业气相色谱仪

它直接安装在工业流程中进行连续分析或自动控制。由于它和工业生产自动化联系密切，所以又称自动化色谱仪。工业气相色谱仪是五十年代末期发展起来的，六十年代末美国工业气相色谱仪的月产量约为 150 台，在工业上的装备量占气相色谱仪总台数的四分之一。

工业气相色谱仪按照自动化程度可分为自动分析色谱仪和自动控制色谱仪两种。自动分析色谱仪与实验室色谱仪相比，它的分析对象、组分变化范围、分离条件和气路系统都比较单一，所以并不要求配置多种检测器，而是增加程序控制器，以实现自动取样进样、自动分析记录。此外，还要在仪器长期稳定可靠运行上多下功夫。南京分析仪器厂生产的 CX-2A、SQG-101、SQG-101A 都属于这一种，它们都只有热导池检测器。CX-2A 的程序控制器控制着十六通阀、多点取样器以及记录纸推进装置，可实现多点（单点 ~ 6 点）、多组分（例如石油裂解气中 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 以及 C_4 总量）的自动分析。SQG 系列配有

十通阀，可实现单点多组分的自动分析。

自动分析色谱仪如果加上电子计算机运算处理和放大执行元件的自动调节系统，就能在自动分析的基础上对生产过程实现闭环自动控制，这就是性能完善的自动控制工业色谱仪。

(3) 制备气相色谱仪

它是利用气相色谱的分离手段来制备色谱纯物质的设备。由于采用大容量的色谱柱，目前制备气相色谱仪已达到小批量工业生产的规模。制备色谱仪的进样部分由程序控制器控制，每隔一定时间送入一定数量的液体原料，汽化后由色谱柱分离。分离后的组分与载气一起由分配器分流，绝大部分进入收集系统，很小部分进入检测器监测并由记录仪显示，以便给制备产品定性。收集系统由控制器控制切换阀，以使每个组分在各自的冷阱中冷凝收集。例如，大连第二电子仪器厂生产的SP-05自动制备色谱仪可以获得99.99%以上纯度的有机化合物。

(4) 专用气相色谱仪

这是普通色谱仪的派生产品，种类很多，都是为某一特殊用途而专门设计的。例如，北京分析仪器厂制造的ST-03型比表面孔径测定仪可测定物质的比表面积(0.1~2000m²/g)和孔径(7~150Å)。大连第二仪表厂制造的SQM-1型脉冲加热气相色谱仪可测定金属与合金中的氢气(0.00050~0.10%)和氧气(0.0010~50%)的含量。大港油田制造的SQC-701A型色谱气测仪可在石油勘探钻井过程中测定泥浆的全烃含量，并在全烃含量超过给定值后自动分析甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷以及氢气和二氧化碳的含量。天津分析仪器厂制造的SP-5型色谱仪可测定变压器油中的气体组分及含量，从而诊断电力变压器的故障。其它专用仪器还有不少，如氨基酸分析器、血中氧分析器、农药残留量分析仪以及用于宇宙空间研究的火星大气成分分析仪等。

国内外生产气相色谱仪的公司厂家很多，其产品的型号规格散见于产品目录、广告、样本、使用说明书及各厂技术刊物、内部资料中，在国际性的色谱杂志中也都有综合报导^①。为使读者对各国色谱仪有一粗略的了解，在本书附录一中列出了国内外生产的气相色谱仪型号及其主要性能，仅供参考。

1.3 气相色谱电路的特点

1.3.1 色谱仪是精密的电子仪器

气相色谱仪作为精密的电子仪器是当之无愧的，它与先进的电子仪器几乎同时更新换代。

众所周知，在电子技术中人们首先把电子器件划分为：第一代是电子管；第二代是晶体管；第三代是小规模、中规模集成电路；第四代是大规模集成电路，而近年来开始出现的超大规模集成电路则为第五代。于是人们又按照使用的器件来划分电子仪器的年代。当然这种分法并不全面，因为新器件的出现不仅给仪器带来体积小、重量轻这些数量方面的变化，更重要的是引起整机设计思想的革命，使仪器在质的方面产生飞跃。

^①McNair, H.M., Chandler, C.D., J.Chromatog.Sci., 11, 454(1973); 中国科学院化学研究所色谱组编《气相色谱手册》第250页, 表8.2(1977); McNair, H.M., J.Chromatog.Sci., 16, 579(1978)。