

化学工业出版社

色 谱 技 术 丛 书
S E P U J I S H U C O N G S H U

色谱仪器维护与故障排除

吴方迪 编著



色 谱 技 术 丛 书

色谱仪器维护与故障排除

吴方迪 编著

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

168831

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱仪器维护与故障排除/吴方迪编著. —北京: 化学工业出版社, 2001.5
(色谱技术丛书/傅若农主编)
ISBN 7-5025-3090-8

I. 色… II. 吴… III. ①色谱仪-维修②色谱仪-故障修复 IV. TH833.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13629 号

色谱技术丛书
色谱仪器维护与故障排除

吴方迪 编著
责任编辑: 任惠敏
责任校对: 顾淑云
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64918013
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 10 $\frac{1}{4}$ 插页 1 字数 287 千字

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-3090-8/TQ·1332

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25% ~ 30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国诠、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

本书系《色谱技术丛书》之一，在简介色谱仪器（主要是高效液相色谱仪和气相色谱仪）的基础上，对于日常工作中可能遇到的色谱仪器的日常维护及常见故障排除作了描述，并从故障排除定义出发，按高效液相色谱仪和气相色谱仪仪器各部件的日常维护和故障排除方法进行介绍。

鉴于目前国内对于高效液相色谱仪和气相色谱仪仪器的实际使用情况，本书在编排上对于高效液相色谱仪的叙述主要以仪器与常用部件日常维护及使用重点为主线，辅之以故障排除；而在气相色谱仪仪器方面则以故障检查及排除的形式为主线，将日常维护融进这些故障检查与排除之中，望读者引起注意。

由于篇幅的限制，色谱仪器日常维护与故障排除方法中涉及到的有关色谱技术理论与许多可能非常有用的色谱仪器结构图及一些参数表，未能在本书中加以详细说明，需要了解这些理论与图表的读者可以参阅本丛书中的相关分册及其它有关专著。

需要说明的是，由于具体的色谱仪器的构造差异非常大，本书只能给出工作中仪器维护的要点和对常见故障发生的原因的整体思考、逻辑推理及大致的解决办法，具体的每一步的实际操作还是要遵循读者手中的仪器操作说明书进行。

此外，由于建立质量管理体系的需要，根据国际标准化文件 ISO/IEC 17025 等的要求，在建立了被认可（认证）的生产厂家和第二、第三方实验室都应该对各种检测设备的运行状态进行制度化、管理。在这些管理文件中，很重要的一条就是要对在用检测设备进行检定与校准，并要对在用设备按照规定的程序进行经常性检查工作，以确定仪器运行状态的可信度。这项质量活动称之为仪器设备的“运行检查”（intermediate checks）。这项工作所使用的检验方法的编

写大部分是参照了有关国家计量检定规程。为了使读者对于仪器各项性能的运行情况有更加深刻的了解，在本书的最后附上“实验室液相色谱仪检定规程”和“气相色谱仪检定规程”，希望能够对日常的色谱仪器的维护起到积极的作用。

鉴于作者的知识水平和编写时间的仓促，对于本书中不妥之处，敬请有关专家和读者谅解并指正，作者在此表示衷心的感谢。

本书编写过程中，得到了国家标准物质研究中心主任于亚东研究员的大力支持，也得到了其他分册作者的诸多帮助；丛书主编傅若农教授、汪正范研究员和刘虎威教授仔细审阅了书稿，并给了作者许多指导；安捷伦科技（原惠普）公司提供了许多资料；化学工业出版社编辑对于工作投入了大量的精力，在此表示诚挚的谢意。

作 者

2000 年 12 月

内 容 提 要

本书是作者在总结多年的实际工作经验的基础上,参考有关专著编撰而成的。书中主要介绍高效液相色谱仪和气相色谱仪器的日常维护与常见故障的排除方法。全书共分为 20 章,结合色谱仪器的结构与工作原理,分别介绍了仪器维护与故障排除的基本原则;仪器各组成部分与部件较易发生的故障;查找故障原因的基本思路;产生各类故障的可能的原因及处理方法等。书中列出了一些图表,较直观地表示出查找故障的逻辑推理过程,书末附了“实验室液相色谱仪检定规程”和“实验室气相色谱仪检定规程”。

本书适合于从事气、液相色谱分析工作和从事仪器维修工作的技术人员学习参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 色谱法的出现与发展	1
第二节 色谱仪器故障的定义	3
第二章 仪器维护与故障排除的基本原理	5
第一节 色谱仪器日常维护与故障排除的整体思考	5
第二节 应该遵循的几条基本规则	7
第三节 逻辑推理（故障的确定）	10
第三章 故障的预防	12
第一节 仪器的选购	12
第二节 记录的建立	14
第三节 日常维护	20
第四节 备件和工具箱	21
第四章 液相色谱分离基础	23
第一节 压力与流量的关系	23
第二节 液相色谱的保留	24
第三节 峰宽与分离	27
第四节 柱外峰宽效应	30
第五节 液相色谱方法的建立	32
第五章 液相色谱仪器故障与排除方法综述	36
第一节 故障分类、识别与排除表的编排	36
第二节 故障排除表的使用	61
第六章 贮液器和脱气	66
第一节 贮液器与脱气方法	66
第二节 故障的预防	70
第三节 常见故障与解决办法	71
第七章 高压输液泵	74
第一节 泵的基本类型与构造简介	74

第二节	常用的混合方式	78
第三节	故障的预防	80
第四节	常见故障与解决办法	81
第八章	管路 with 接头	86
第一节	管路的种类与规格	86
第二节	管路故障的预防	89
第三节	管路故障与解决办法	90
第四节	低压接头与高压接头	91
第九章	进样系统	97
第一节	进样器的设计与操作	97
第二节	进样器的零部件和专用部件	104
第三节	自动进样器的设计与操作	107
第四节	故障的预防	109
第五节	手动进样器的维护与故障排除	112
第六节	自动进样器故障和解决办法	115
第十章	柱	119
第一节	色谱柱的种类与评价	119
第二节	色谱柱预防性保护与柱寿命的延长	126
第三节	故障与解决的办法	130
第四节	延长柱寿命的方法	134
第十一章	检测器	136
第一节	检测器的简介与特性	136
第二节	检测器故障和解决办法	145
第十二章	记录器和数据系统	155
第一节	记录器和数据系统操作原理	155
第二节	故障及排除方法	159
第十三章	分离问题	163
第一节	峰形分析	163
第二节	坏柱	166
第三节	样品过载	168
第四节	溶剂与样品不相配	168
第五节	柱外效应与强保留基质	170
第六节	次级保留效应	172

第七节	不合适的缓冲液	177
第八节	其它效应	178
第九节	保留时间的改变	184
第十节	峰位置的改变	190
第十四章	定量问题	192
第一节	色谱定量简介	192
第二节	不能接受的精确度	195
第三节	不能接受的准确度	199
第四节	误差问题的解决	201
第十五章	梯度洗脱与样品预处理	204
第一节	梯度洗脱	204
第二节	样品预处理	209
第十六章	气相色谱仪器故障排除方法综述	213
第一节	故障排除表	213
第二节	故障寻找举例	230
第三节	仪器的调试	231
第四节	故障确定程序化	232
第十七章	气路系统	234
第一节	气路系统简介	234
第二节	流量的调节	236
第三节	气路泄漏的检查与排除	240
第四节	部件的清洗	242
第十八章	温度控制系统	247
第一节	风扇电机系统	247
第二节	温度控制系统	249
第三节	温度测量示值误差超常	257
第十九章	检测器的故障排除	259
第一节	检测器简述	259
第二节	故障的产生与解决	261
第二十章	保留时间不重复、灵敏度降低与定量重复性差	292
第一节	谱带拖尾、峰畸变及保留时间不重复	292
第二节	不出峰与灵敏度降低	293
第三节	定量重复性差	296

主要参考文献 299

附录 300

 一、气相色谱仪检定规程 300

 二、液相色谱仪检定规程 313

符号表 327

第一章 绪 论

第一节 色谱法的出现与发展

色谱学是现代分离分析的一个重要领域,也是一门新兴学科,近30年来,色谱学各分支,如气相色谱、液相色谱、薄层色谱等研究方法都得到了深入的研究,各种相关的仪器更是有了飞速的发展。随着色谱仪器的被广泛使用,对于仪器如何进行日常维护和简单的故障预防、分析、排除等问题就显得十分重要了。本书主要对色谱仪器(气相色谱仪和高效液相色谱仪)的这些方面内容加以介绍。

一、色谱法的出现及两种色谱方法的比较

色谱法(Chromatography)亦称色层法或层析法,是一种分离分析技术。在许多科学和应用领域有着非常广泛的应用。

色谱法是由俄国植物学家茨维特(Tswett)于本世纪初创立的。经过近百年的发展,现在已经成为分离分析技术的重要组成部分,其中气相色谱法和高效液相色谱法又是分离分析中使用最为普遍的方法,表1-1将这两种方法的特点作一个比较。

二、现有仪器的发展情况

20世纪50年代创立了气相色谱法,它的出现把色谱法由分离技术提高到分离与“在线”分析的新水平,为色谱法成为现代分离分析方法奠定了基础,1957年诞生了毛细管色谱法。20世纪60年代推出了色谱-质谱联用技术,有效地弥补了色谱法定性分析特征性差的弱点,成为最重要的分离分析方法之一。20世纪70年代高效液相色谱法崛起,克服了气相色谱法不能直接用于分析难挥发、热不稳定及高分子化合物等的弱点,大大扩大了色谱法的应用范围,把色谱法推进到一个新水平。20世纪80年代出现了超临界流体色谱法,这种方法兼有气相色谱法与高效液相色谱法的优点,是个有前

表 1-1 高效液相色谱法与气相色谱法的比较

方法	高效液相色谱法	气相色谱法
进样方式	样品需制成溶液	样品需加热气化或裂解
流动相	1. 离子型、极性、弱极性或非极性溶液,可与被分析样品产生相互作用,并能改善分离的选择性 2. 液体流动相动力黏度为 10^{-3} Pa·s,输送压力可达 45MPa	1. 惰性气体,不与被分离的样品发生相互作用 2. 气体流动相动力黏度为 10^{-5} Pa·s,输送压力仅为 0.1~1MPa
固定相	1. 分离机理:可依据吸附、分配、筛析、离子交换、亲和、手性作用等多种原理进行样品分离,可供选择的固定相种类繁多 2. 色谱柱:填充粒度小($5 \sim 10\mu\text{m}$),柱内径 $3 \sim 6\text{mm}$,柱长 $10 \sim 25\text{m}$,柱效 10^4;毛细管柱内径 $0.01 \sim 0.03\text{mm}$,柱长 $5 \sim 10\text{m}$,柱效 $10^4 \sim 10^5$;柱温为常温	1. 分离机理:依据吸附、分配、络合、手性作用等原理进行样品分离,可供选择的固定相种类较多 2. 色谱柱:填充粒度大($0.1 \sim 0.5\text{mm}$),柱内径 $1 \sim 4\text{mm}$,柱长 $1 \sim 4\text{m}$,柱效 $10^2 \sim 10^3$;毛细管柱内径 $0.1 \sim 0.5\text{mm}$,柱长 $10 \sim 100\text{m}$,柱效 $10^3 \sim 10^4$;柱温为常温$\sim 420^\circ\text{C}$
检测器 ^①	选择性:UVD,PDAD,FD,ECD 通用型:ELSD,RID	选择性:ECD*,FPD,NPD 通用型:TCD,FID
应用范围	可分析低分子量、低沸点样品及高沸点、中分子量、高分子量有机化合物(极性、非极性);离子型无机化合物;热不稳定,具有生物活性的生物分子	可分析低分子量、低沸点有机化合物;永久性气体;配合程序升温可分析高沸点有机化合物;配合裂解技术可分析高聚合物
仪器组成	溶质在液相的扩散系数小($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$),因此在色谱柱以外的死空间应尽量小,以减少柱外效应对分离效果的影响	溶质在气相的扩散系数大($10^{-1}\text{cm}^2/\text{s}$),柱外效应的影响较小,对毛细管气相色谱应尽量减小柱外效应对分离效果的影响

① UVD——紫外吸收检测器; PDAD——二极管阵列检测器; FD——荧光检测器; ECD——电化学检测器; RID——折光率检测器; ELSD——蒸发激光散射检测器; TCD——热导池检测器; FID——氢火焰离子化检测器; ECD*——电子捕获检测器; FPD——火焰光度检测器; NPD——氮磷检测器。

途的分析方法。20 世纪 80 年代飞速发展起来的毛细管电泳法最引人注目,已成为生命科学最重要的分析方法之一。20 世纪 90 年代崛起的电色谱法,兼有毛细管电泳法与微填充柱 HPLC 色谱法的优点,必将成为最重要的色谱分析方法。由 Tswett 提出色谱名词之后至气相色谱法的创立,应是现代色谱法的第一个里程碑,色谱-光谱联用技术、高效液相色谱法及毛细管电泳法可分别视为色谱法的第二、第三及第四个里程碑。

关于色谱法的进展有诸多文献可供参考,其现今发展的主要内容有色谱专家系统、色谱-光谱联用法、色谱-色谱联用法(二维色谱法,全二维色谱法)、毛细管电色谱法及其它方面(固定相、检测器、工作站等方面),可参阅本丛书相关分册。

目前国内使用的气相色谱仪主要为北分瑞利分析仪器集团公司、北京东西电子技术研究所、上海科创色谱仪器公司、南京分析仪器厂等十多家国内生产厂家及 Agilent 公司、Perkin-Elmer 公司、Varian 公司、岛津公司等国外公司的产品。使用的液相色谱仪主要为大连依利特公司、北京东西电子技术研究所、Agilent 公司、Waters 公司、Perkin-Elmer 公司、Varian 公司、岛津公司等的产品。

第二节 色谱仪器故障的定义

一个仪器系统发生了故障就是指该仪器系统的一些性能偏离了仪器的出厂设计指标,或是系统由于各种原因停止工作。因为仪器系统的指标往往不止是单独几项,经常是多项指标间有着密切的联系,要证明仪器系统的好坏,必须依据出厂指标或公认的技术指标与试验方法进行检验。凡不能够按照仪器系统检验程序或试验方法进行到底或检验结果达不到设计要求的都可以称之为仪器系统发生了故障。只不过是这些故障有大、有小,对于使用者的影响各异而已。这里要强调的是检验方法是要得到社会的认可的,例如,国家有关的仪器的试验方法、检定规程、环境试验条件、有关国际标准以及各厂商提供的检验方法。

一般而言,色谱仪器的试验方法分为总则、主机性能试验、检

测器性能试验和环境性能试验四章。在相关的试验方法中明确规定了仪器系统的各项指标合格与否的判断依据与结论。在使用中还需注意由于用户与生产厂家的立场不同，对于一些可能的问题有时会有理解上的分歧。

色谱仪器发生故障时需要进行检修或故障排除，检修人员要依照一定的程序对仪器进行一系列诊断测试。该测试过程一直将延续到故障原因被发现；发现故障原因后，采取正确的故障排除措施。在诊断测试整个过程中，所有按次序排列的诊断语言的集合被称为故障诊断对策。本书就是要研究与探讨这一对策，并对如何预防或避免出现这些故障作出建议。有关的判断思考在以下的章节中会作出详细的解释。

第二章 仪器维护与故障排除的基本原理

第一节 色谱仪器日常维护与故障排除的整体思考

对色谱仪器系统进行维护的目的是要尽早地检查出问题，并能很快加以解决，排除故障使设备正常运转，使仪器设备停止工作时间缩至最短。首先，你可以每天花上很短的时间查看一下仪器，往往能够及时了解设备运转是否正常，如果出现不正常情况，可借助多年的经验，分析判断出现问题的可能性。出现故障后，要善于用逻辑推理的方法，找出问题所在，然后根据故障的类别、大小，采取相应的解决措施，或者借助于各种手册帮助自己动手排除之。如果需要可请制造厂家来进行维修服务。

读者可以按照图 2-1 和表 2-1 提供的程序，结合本书后面的章节来进行思考、判断和解决问题。

表 2-1 故障排除思路与工作程序

(1)一般迹象综述	故障表现(与以前的系统情况相比较);系统设置有无变化,此类问题以前是否发生过,系统有无受外界设备影响的可能等
(2)简单检查	寻找线索:各种线路选择与连接是否正确,流动相或气路是否正常,色谱柱选择正确否,流路(气路)放空等有无变化
(3)系统比较	建立正确的使用条件:建立记录、操作程序,作新色谱图计算各种色谱理论参数(N 、 α 、 k' 等),重复实验,确立现系统的条件
(4)找出故障原因	分析症状,查阅症状-原因表,找出可能的原因
(5)使用系统故障排除表	按方法、部件等内容查找解决办法
(6)求助	与厂商或专家联系