

工业色谱及应用

N.内 库 拉
[罗] A.米 库 著
V.马留诺尤



化学工业出版社

内 容 提 要

本书详细地介绍了工业色谱构成和应用。重点介绍了取样和试样预处理系统、注射器和切换器、检测器、组分分离、分析单元的温度调节、程序器、信号处理和显示装置。并从应用的角度出发介绍了色谱分析系统的合成设计、工业色谱仪与微型计算机的联用等内容,书中还介绍了几个工业色谱用于过程控制的应用实例。最后,还介绍了工业色谱在使用过程中所遇到的安装、操作、维护和故障处理等实际问题。

N. NECULA A. MICU V. MARINOIU

CROMATOGRAFE DE PROCES

EDITURA TEHNICĂ

București 1980

工业色谱及应用

何润华 赵光理 译

责任编辑:陈逢阳

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张9 字数196千字

1989年4月第1版 1989年4月北京第1次印刷

印 数 1—2,220

ISBN 7-5025-0384-6/TP·11

定 价 ~~5.20元~~

3.00元

译 序

《工业色谱及应用》一书系罗马尼亚出版的自动化与信息丛书之49, 由N. 内库拉等著。全书共十二章, 较详细地介绍了工业色谱的结构与特点, 应用实例, 并辅以工业色谱-计算机系统的特点、今后发展以及工业色谱的过程控制方法。

本书前五章由赵光理同志翻译, 后七章由何润华同志翻译, 并经互校。全书由何润华同志负责统一协调, 并请吉林省石油化工设计研究院王为群等同志校订。本书内容涉及电子学、自动控制以及电子计算机等专业, 因译者水平所限, 谬误之处在所难免, 尚请海内指正。

译者

1985年4月

前 言

色谱分析技术自1950年开始发展以来,由于其巨大优越性,现已成为混合物分析的主要方法之一。

石油化学工业的发展和色谱技术的发展紧密联系在一起。难以想象有哪一个大型石油化工联合企业不设置现代化的色谱分析实验室,以及拥有受过良好训练的分析人员。由于过程最优化和计算技术的发展,要求有在线分析手段,从而出现了工业色谱技术,即进行自动化分析,并将信息直接传送给控制设备。

在实验室所用的气相色谱方面,罗马尼亚已出版了若干著作,而在工业色谱技术方面尚无一本专著,仅从一些公司的说明书中透露一些零星的资料。

本书系著者根据在石油化工厂工业色谱控制系统方面进行安装、调试与运行,以及在化工过程电子计算机控制和过程最优化方面的实际经验,阐述工业色谱技术的专著。

本书重点论述工业色谱分析技术的结构和特点,取样与试样预处理系统,注射器与色谱柱切换器,程序器,以及工业色谱专用的处理与显示装置。对前面各章讨论的内容,在第九章归纳为色谱分析技术的合成设计,并辅以化工、石油化工和冶金方面有代表性的实例。本书最后各章介绍工业色谱-计算机系统的主要特点和发展方向,以及工业色谱的过程控制方法。

根据上述内容,本书适用于,

• 化工及石油化工联合企业的从事自动化与检测技术的有关人员；

• 应用工业色谱的信息以进行化工及石油化工过程控制设计和操作的人员；

• 学习自动控制和检测技术的，今后从事过程设计与开发的大学生。

对于给予本书评价和关心，促成本书成为一本有特色的，有实用价值的著作的同事们，著者在此表示感谢。

著 者

目 录

前言

第一章 工业色谱的作用和结构	1
第一节 概述	1
第二节 色谱分析原理	2
第三节 工业色谱	9
第二章 取样和试样预处理系统	19
第一节 概述	19
第二节 取样点	21
第三节 取样器	22
第四节 试样预处理系统	27
一、预处理系统的组成	27
二、试样预处理系统	36
第五节 流路选择系统	42
第六节 排放系统	52
第三章 注射器和切换器	55
第一节 试样注射器	56
第二节 切换器	58
第三节 色谱分析阀门的结构	58
一、旋转活塞阀	59
二、膜片阀	60
三、环式柱塞阀	65
四、滑块式柱塞阀	66
第四节 色谱分析阀门的动作	68
第五节 一次元件的动作	70

一、动态切换元件的动作系统·····	71
二、静态切换元件的动作系统·····	72
三、混合动作系统·····	72
第四章 检测器 ·····	77
第一节 概述·····	77
第二节 热导检测器·····	79
第三节 氢焰检测器 (FID) ·····	84
第四节 密度检测器·····	90
第五章 组分分离 ·····	96
第一节 色谱柱·····	96
第二节 色谱柱连接和切换的典型方式·····	99
一、有保留柱的分析系统·····	100
二、有保留柱冲洗的分析系统·····	102
三、有贮存柱的分析系统·····	103
四、有选择柱的分析系统·····	106
五、复合分析系统·····	106
第三节 载气准备系统·····	108
一、热导检测器的载气系统·····	111
二、密度检测器的载气系统·····	111
三、氢焰检测器的载气系统·····	112
四、气体流量的确定和测量·····	112
第六章 分析单元的温度调节 ·····	115
第一节 加热装置·····	116
第二节 温度调节器·····	119
第七章 程序器 ·····	126
第一节 程序器的作用·····	126
第二节 凸轮式程序器·····	127
第三节 数字式程序器·····	130
第四节 流路选择电路·····	134
第八章 信号处理和显示装置 ·····	140

第一节	信号放大器	140
第二节	自动衰减器	142
第三节	基线修正器	145
第四节	积分器	148
第五节	拾峰器	149
第六节	模拟存贮器	151
第七节	记录器	151
第九章	色谱分析系统的合成设计与应用	154
第一节	保留参数	155
第二节	色谱柱型的选择	156
第三节	试样注入量	159
第四节	操作温度的选择	159
第五节	载气的选择	161
第六节	载气流量的确定	162
第七节	基线修正时间的确定	163
第八节	应用	164
第十章	工业色谱仪与微型计算机	193
第一节	色谱仪与微型计算机的耦联	193
第二节	由电子计算机控制的工业色谱系统	200
第十一章	配有工业色谱仪的调节和控制系统	206
第一节	配有工业色谱仪的自动调节系统	207
一、	有滞后, 带积分调节器的调节系统	211
二、	有滞后, 带比例积分调节器的一阶调节系统	215
三、	偏差采样调节系统	220
四、	浓度自动调节系统的实际应用	227
第二节	工业色谱过程控制	233
一、	乙烯氧化反应器的最优控制	233
二、	乙炔加氢反应器的最优控制	238
三、	乙烯分离过程的最优控制	240
第十二章	工业色谱的安装、操作和维护	245

第一节 安装和调试	245
一、安装的一般要求	245
二、起动	246
三、停车	248
第二节 色谱仪的标定	249
一、对比标定法	249
二、直接标定法	250
三、间接标定法	250
第三节 工业色谱的维护和故障处理	251
参考文献	256
附录	258

第一章 工业色谱的作用和结构

第一节 概 述

色谱分析是当前化学混合物分析的主要方法。由于它具有分析复杂混合物的能力，并且性能优异，所以发展迅速，虽然应用的时间较短，但其发展已超过了其他分析方法。化学和石油化学工业的进步，是和色谱分析技术的发展密切相关的。难以想象有哪一个化工过程不采用色谱方法来分析它的中间产品和最终成品。过去首先应用于实验室的色谱分析方法，近年来变成了化学混合物物流分析的主要方法。工业色谱可实现连续和完全自动的化学分析和结果释译^①。工业色谱系统是非常复杂的，色谱单元仅占整个系统的10~15%，而辅助设施占85~90%。

一个工业色谱系统能否正常运行，取决于每个元件的正确工作。实际上常由于设备中某一元件不正常运行，导致系统性能的下降。

工业色谱仪促进了用电子计算机进行化工过程控制和优化方案的建立。同时，电子计算机的发展又推动了色谱分析技术的发展。由专用计算机来控制多台工业色谱仪，目前已成为常用方法。

为了分析尽可能多的混合物，色谱分析系统朝两个方向发展：

① 注：释译指对图谱进行判读、解译、翻译说明。

(1) 采用辅助设备, 增加系统的复杂性;

(2) 采用大容量的专用电子计算机来控制多台工业色谱仪。如用一台计算机来控制5~10台色谱仪, 被证明是经济合理的。

色谱分析技术是一种适用于多组分混合物的分析方法。它的特点是在试样组分进行分离以后, 再依次进行分析。组分的分离是由于试样各组分在固定相和移动相之间进行不同的分配, 从而引起各组分被移动相用不同的速度携带前进以通过固定相。不同组分有不同的前进速度, 因而得以分离。色谱仪也可以看成是一个高效分馏设备, 不同点是, 两相中有一个是固定相。按照各相的理化性质和操作技术, 存在多种多样的色谱分析方法。

按照移动相的性质, 色谱仪可分为:

(1) 气相色谱

(2) 液相色谱

气相色谱具有如下优点:

(1) 由于气体比液体的传质速度快得多, 所以气相色谱的分离速度快;

(2) 在微量物质的情况下, 气体移动相能够方便地定量。

因为具有这些优点, 气相色谱比其他色谱分析技术发展更快, 并被广泛应用于各种气体混合物和可气化的液体混合物的分析。各种工业色谱仪几乎无例外地都采用气相色谱方法。因此, 本书以后提到色谱仪时, 都是指气相色谱。

第二节 色谱分析原理

图1.1是一个色谱仪原理图。一定量的试样通过试样注

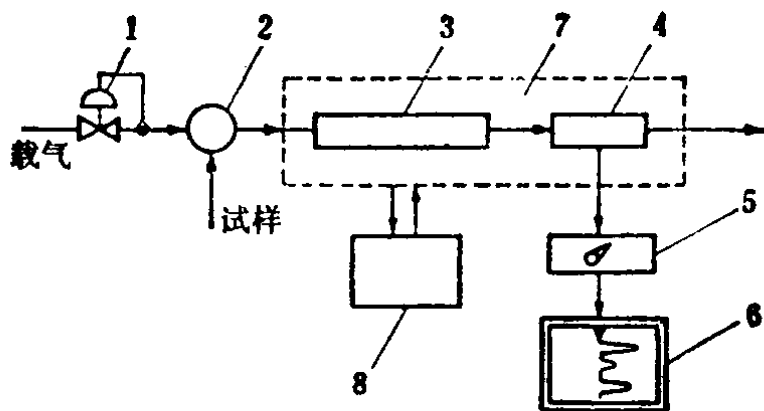


图 1.1 色谱仪原理图

射器 2，注入到色谱柱 3。选用适当的惰性气体作为载气，携带试样沿色谱柱前进。载气通过调节器 1 来保持压力和流量恒定。试样的各组分以不同速度通过色谱柱，在不同时间到达色谱柱的出口，并先后出现或是载气，或是载气和试样中某一组分的二元混合物。色谱柱的出口连接检测器 4，当从色谱柱流出的只是载气时，检测器产生一个零信号；当流出的是载气和组分的混合物时，检测器产生一个与组分浓度成比例的信号。

为保证分析结果的再现性，色谱柱和检测器被安放在恒温器 7 中以严格保持恒温。恒温器 7 的温度用高精度的温度调节器 8 进行调节。检测器产生的信号传送给记录器 6，在记录器上能看到分析的结果，即色谱图。由于组分的浓度变化很大，检测器产生的信号大小也各不相同，而记录器的量程范围是固定的，为了使检测器产生的信号能落在这个范围内，所以要用设备 5 使信号进行适当的衰减，这个设备被称为衰减器。

上面提到，试样组分是在装有适当填料的色谱柱中

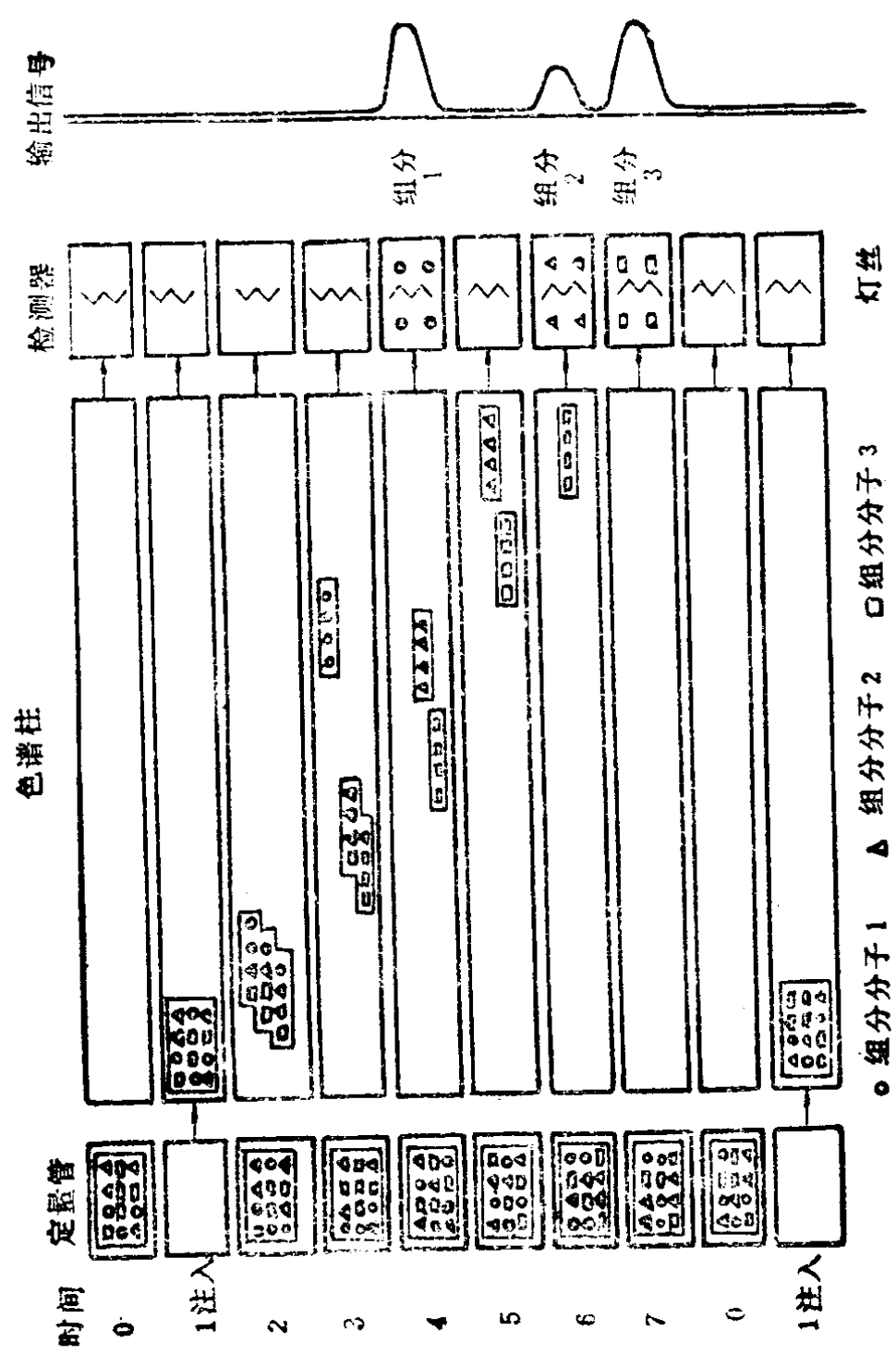


图 1.2 三组分混合物的分离过程

进行分离的。色谱分析是一个间断过程，每隔一定时间注入一次试样。间隔时间应大于全部试样组分离开色谱柱所需要的时间。图1.2表示三组分混合物的分离过程。在试验时间为零时，三组分混合物注入色谱柱，载气携带试样连续流过色谱柱，在前进过程中各组分被分离。在时间为0, 1, 2时，从色谱柱流出的只是载气，检测器输出零信号。在时间3时，从色谱柱流出第1组分，这时在色谱图上出现一个峰信号，称之为色谱峰。在时间5和6，另外两个组分也从色谱柱流出。在这以后，色谱仪准备接受新试样。

上述组分分离的色谱图见图1.3。从试样注入到组分 i

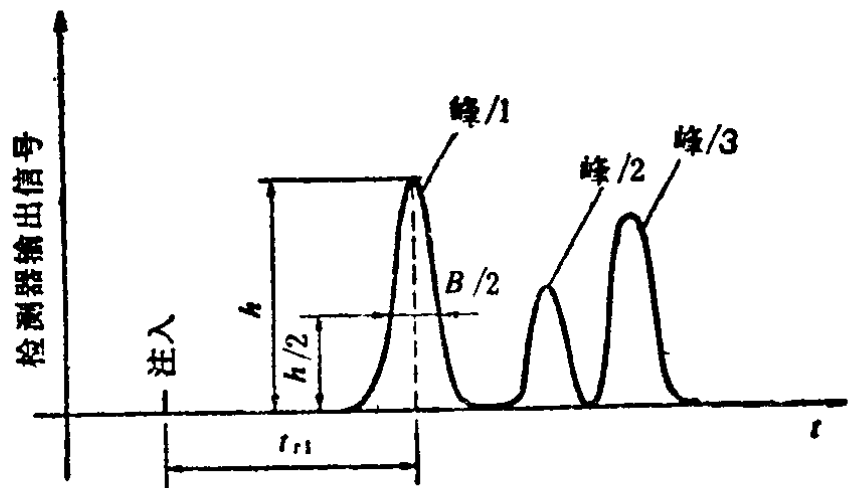


图 1.3 色谱图各参数

的色谱峰顶出现所用的时间，称为组分 i 的保留时间。保留时间是组分理化性质的指标。如果操作条件(温度、流量等)不变，那么在每一分析循环周期的同一时间，将有同一组分从色谱柱流出。这就便于组分的识别。色谱峰的面积取决于组分的浓度，是一个定量的指标。

色谱峰面积有多种计算方法：

- (1) 峰高乘以半峰宽 ($A' = \frac{Bh}{2}$, 图1.3)
- (2) 由色谱峰的拐点处作切线形成三角形, 以之作为峰面积;
- (3) 以面积仪测量;
- (4) 自动积分;
- (5) 以峰高代表面积 (对称波形的峰高和峰面积成正比)。

已知色谱峰的面积后, 就能够计算试样组分的浓度。为了正确释译由色谱图计算的面积, 要考虑所引进的衰减系数。这一衰减是为了使检测器产生的信号处于记录器量程之内而引入的。一般情况下, 信号的衰减是多级的。通常使用若干精密电阻组装成的电位器来进行衰减。图 1.4 a 表示一个衰减倍数为 1、2、4、8、16、32、64、128、256、512、 ∞ 的衰减器。考虑到电位器分路情况 (图 1.4 b), 可得

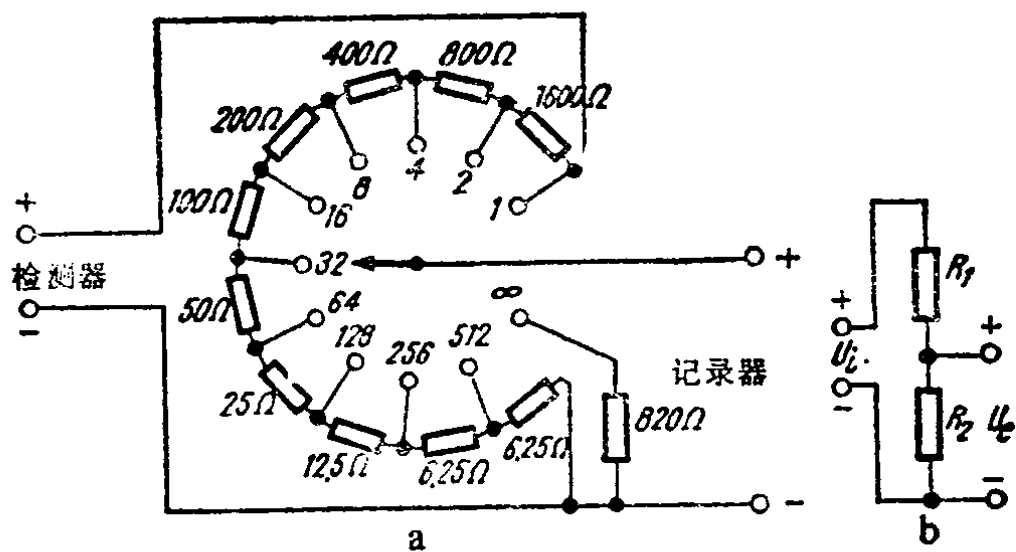


图 1.4 信号衰减器

$$U_s = U_i \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (1.1)$$

例如在衰减32倍的情况下, $R_2 = 100\Omega$, $R_1 + R_2 = 3200\Omega$,

$$U_s = U_i \frac{100}{3200} = \frac{U_i}{32}$$

为获得正确的色谱图, 必须选择适当的衰减器, 才能使所有色谱峰都在记录器量程以内。图 1.5 a 表示一个衰减选择适当的色谱图, 而图 1.5 b 则是一个衰减选择不当的色谱图, 由于选择不当, 而使第 2 个组分超出记录器量程, 第 3 组分又太小, 无法进行释译。

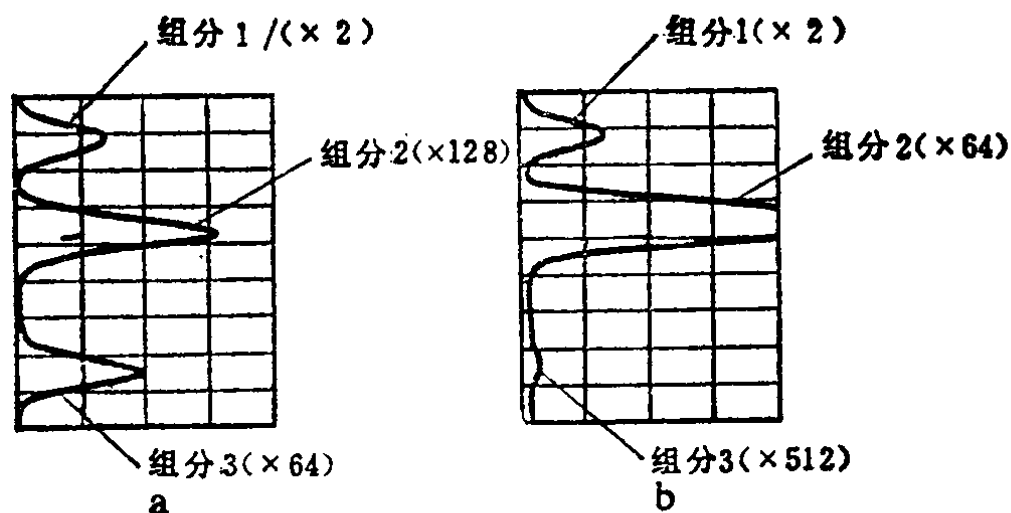


图 1.5 衰减器的正确选择

考虑到信号的衰减, 用于计算组分浓度的色谱峰的实际面积是

$$A_i = K_i A'_i \quad (1.2)$$

在上式中, K_i 是衰减倍数; A_i' 由色谱图算出的 色谱峰面积。

试样组分浓度可用多种方法来计算, 如

(1) 绝对法

这可用以确定混合物中单个组分的浓度, 即

$$C_i = \frac{A_i f_i}{Q} 100\% \quad (1.3)$$

在上式中, Q 是试样的数量, 单位是克或升; A_i ——组分 i 的色谱峰面积; f_i ——根据标定确定的系数。

这种方法需要知道试样注入量, 因而很少使用。

(2) 标准面积法

当试样的所有组分都需测定时, 标准面积法是最常用的方法。在有 n 个组分的混合物中, 组分 i 的浓度是

$$C_i = \frac{A_i f_i}{\sum_{i=1}^n A_i f_i} \quad (1.4)$$

在上式中, A_i ($i=1, 2, \dots, n$) 是试样中组分的面积;

f_i ($i=1, 2, \dots, n$) 是根据检测器标定所确定的修正系数。

修正系数的确定如下:

a) 将混合物中的, 经过精确定量的每一组分注入色谱仪, 并计算面积 $S_1, S_2, \dots, S_n$ 。

b) 选择其中一个作为标准组分, 将其它组分与该组分之比作为修正系数。例如以组分 1 作为标准组分, 则

$$f_1 = \frac{S_1}{S_1} = 1; f_2 = \frac{S_1}{S_2}; \dots, f_n = \frac{S_1}{S_n}$$

引入修正系数是必要的, 因为检测器的灵敏度随组分而