

# 工业气相色谱

郑保山

江苏科学技术出版社

# 工业气相色谱

郑保山

---

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：宜兴印刷厂

---

开本787×1092毫米 1/32 印张8.375 字数182,000

1981年8月第1版 1981年8月第1次印刷

印数1—4,500册

---

书号：15196·059 定价：0.79元

责任编辑：黄元森

# 前 言

工业气相色谱技术，已有二十年的应用历史了。二十年来，它已成为应用最广泛的流程分析仪器。它随着石油工业和石油化工的发展而发展起来，反过来它又对石油工业和石油化工的发展起促进作用。石油工业和石油化工是它的重要应用领域。如同实验室气相色谱技术一样，在整个流程分析仪器的历史上，工业气相色谱法已经被证明是一种用途最多的方法。

近十年来，我国气相色谱技术取得了显著进步，气相色谱仪的生产不断增加，性能不断提高，应用日趋广泛。大多数分析工作者都比较熟悉实验室气相色谱仪，但是，对于它的流程型式及其与流程自动控制应用一起发展起来的重大技术，熟悉的人就不那么多了。对于大多数用过实验室气相色谱仪的人来说，很容易发现实验室气相色谱仪与工业气相色谱仪的相似之处，但它们又有着很重要的区别。这些区别不仅涉及到仪器本身的结构，而且关系到获得数据的方法，更重要的是应用它的途径。本书的目的就是结合自己的工作体会与经验，说明一下这些问题。

现在，工业气相色谱仪的应用越来越普遍，在仪表自动化中所占的比重也愈益增加，单靠有关书中一章的介绍，已满足不了这方面的要求。于是，我们将这方面的材料汇集起来，专门加以叙述，作为从事工业气相色谱仪研究、制造和使用方面的人员以及从事仪表自动化的同志参考。工作方在开始，经验自然不多，若有错误及疏漏之处，请读者批评指

正。

本书在定稿过程中，得到南京炼油厂张友石总工程师的指教，并承吴采纓同志仔细校阅，在此一并致谢。

郑 保 山

一九八〇年十二月

# 目 录

## 前 言

## 第一章 概 述

|                         |   |
|-------------------------|---|
| 1.1 色谱分析法及其分类           | 1 |
| 1.2 色谱分析法的由来和发展         | 2 |
| 1.3 气相色谱法的基本原理          | 4 |
| 1.4 工业气相色谱仪与实验室气相色谱仪的区别 | 7 |
| 1.5 工业气相色谱仪的组成          | 8 |

## 第二章 工业色谱柱与分离技术

|                   |    |
|-------------------|----|
| 2.1 工业色谱柱的要求      | 11 |
| 2.2 色谱分析的常用术语     | 12 |
| 2.3 载气、载气流速与柱温的选择 | 16 |
| 2.4 柱子的选择         | 19 |
| 2.5 几种炼厂用的工业色谱柱   | 23 |
| 2.6 柱切技术          | 42 |

## 第三章 样品预处理系统

|                 |    |
|-----------------|----|
| 3.1 样品预处理系统的组成  | 56 |
| 3.2 取样头及配管      | 57 |
| 3.3 除尘与脱水       | 60 |
| 3.4 调压          | 63 |
| 3.5 冷却          | 66 |
| 3.6 流路切换        | 69 |
| 3.7 样品预处理系统应用举例 | 71 |

## 第四章 分析器

|               |     |
|---------------|-----|
| 4.1 取样阀       | 75  |
| 4.2 液体样品的柱温汽化 | 78  |
| 4.3 恒温箱       | 82  |
| 4.4 检测器       | 86  |
| 4.5 载气流速的控制   | 108 |

## 第五章 程序控制器

|                |     |
|----------------|-----|
| 5.1 时间控制器      | 113 |
| 5.2 自动量程切换电路   | 117 |
| 5.3 自动校零电路     | 118 |
| 5.4 多点取样电路     | 121 |
| 5.5 走纸电路       | 121 |
| 5.6 温度和电流测定电路  | 123 |
| 5.7 转阀动作指示电路   | 124 |
| 5.8 接地电路       | 125 |
| 5.9 8110型程序控制器 | 125 |
| 5.10 固体延时程序控制器 | 130 |

## 第六章 数据处理器

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 6.1 记录仪         | 136 |
| 6.2 8110型放大组件   | 150 |
| 6.3 拾峰器和短期存储器   | 152 |
| 6.4 8110型时序组件   | 157 |
| 6.5 工业气相色谱仪的积分器 | 163 |

## 第七章 工业气相色谱仪的应用

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 7.1 在气体分离装置上的应用 | 170 |
| 7.2 在催化裂化装置上的应用 | 176 |

|                          |                |     |
|--------------------------|----------------|-----|
| 7.3                      | 在重整装置上的应用      | 183 |
| 7.4                      | 在硫磺回收装置上的应用    | 191 |
| 7.5                      | 在乙烯直接氧化装置上的应用  | 194 |
| 7.6                      | 在合成氨装置上的应用     | 197 |
| 7.7                      | 在乙烯装置上的应用      | 208 |
| 7.8                      | 在合成甲醇装置上的应用    | 213 |
| 7.9                      | 在丁二烯精制装置上的应用   | 215 |
| 7.10                     | 在制氧装置上的应用      | 217 |
| 7.11                     | 在醋酸乙烯装置上的应用    | 219 |
| 7.12                     | 在炼铁高炉上的应用      | 221 |
| 7.13                     | 在分馏塔控制上的应用     | 224 |
| 7.14                     | 在重整反应系统中与计算机连用 | 227 |
| <b>第八章 工业气相色谱仪的使用与发展</b> |                |     |
| 8.1                      | 工业气相色谱仪的现状     | 231 |
| 8.2                      | 工业气相色谱仪的选用     | 231 |
| 8.3                      | 安装、使用与维护       | 232 |
| 8.4                      | 标定             | 233 |
| 8.5                      | 常见故障           | 240 |
| 8.6                      | 防爆问题           | 248 |
| 8.7                      | 工业气相色谱仪的发展动向   | 251 |
| 参 考 文 献                  |                | 256 |

# 第一章 概 述

## 1.1 色谱分析法及其分类<sup>[1]</sup>

如图1.1所示，在叫做色谱柱或柱子的细长管中，装入适当的固体填充剂，按箭头的方向输入多成分的混合气体。样品气体为填充剂所吸收或吸附，由于各气体分子依其种类不同而通过柱子的速度产生差异，在柱的出口处就发生了多成分混合气体被分离成各个成分的现象。

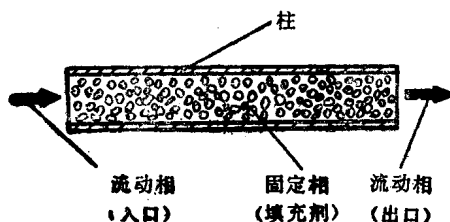


图 1.1

一般填充剂用固体或液体，叫做固定相。通过固定相而流动的流体，叫做流动相。它可以是气体或液体。这样，人们把在固定相间隙中通过流动相，而将流动相中所含的混合成分分离的方法，总称为色谱分析法。

按照流动相和固定相的状态，可以把色谱分析法分成四类，如表1.1。

流动相为气体的色谱分析法是目前分析化学上特别重要的一个领域，这就是我们要介绍的方法。



**表1.1 色谱分析法的分类之一**

| 流 动 相 | 固 定 相 | 名 称   | 按流动相分 | 按固定相分 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 气 体   | 液 体   | 气液色谱法 | 气相色谱  | 分配色谱  |
| 气 体   | 固 体   | 气固色谱法 | 气相色谱  | 吸附色谱  |
| 液 体   | 液 体   | 液液色谱法 | 液体色谱  | 分配色谱  |
| 液 体   | 固 体   | 液固色谱法 | 液体色谱  | 吸附色谱  |

此外, 根据样品加入的方法和流动相的用法, 可以分类成如表1.2。

**表1.2 色谱分析法的分类之二**

| 名 称   | 样 品 的 使 用 方 法                          | 固定相种类 |
|-------|----------------------------------------|-------|
| 冲 洗 法 | 载气连续流通, 在某一瞬间从柱子入口加入一定量的样品, 由载气带入固定相中去 | 液体或固体 |
| 顶 替 法 | 先把样品从柱的入口加入, 再把顶替剂通入柱中, 依次将样品各组分顶替出柱   | 固 体   |
| 迎 头 法 | 把样品当作流动相连续通入柱中                         | 固 体   |

其中冲洗法是最常用的一种, 一般所谓气相色谱法都指的是使用冲洗法。工业气相色谱也是如此。

## 1.2 色谱分析法的由来和发展

人们会问, 为什么取“色谱”这个名字? 气相色谱为什么发展得这样快呢? 这就要讲点“色谱”的历史。

第一个应用色谱法的是个名叫茨维特的波兰人。1906年他在分离植物色素的实验中，把植物色素的石油醚抽提液倒入一根装有碳酸钙的垂直玻璃管中，然后再加入纯的石油醚，而在溶液自上而下流动的过程中形成了清晰的色带，不同的色素得以分离，有如可见光谱一般，因而得名“色谱”（如图1.2）。此后人们也用这种分离法分离无色物质，虽然这个名词不太合适了，但因已成习惯，所以人们沿用至今，并发展成为一门科学。从前节的分类知道，这是一种液固色谱法。

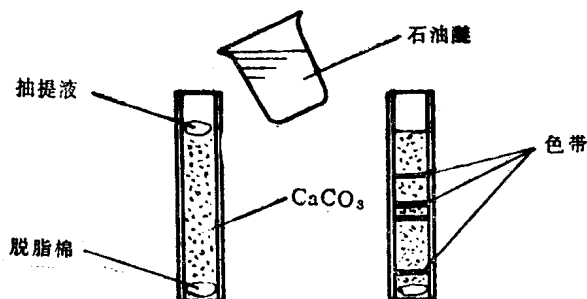


图1.2 色谱法分析示意图

1941年，马丁和辛格发表了《应用二个液相的一种新式色谱》的论文，提出了分配色谱法。同时在论文中还提到用气体作流动相的可能性，并预见了气液色谱法的优点。因为种种原因，这一设想未能付诸实践。事隔多年，最后还是由马丁本人和另一位詹姆斯实现了这一设想。在1952年举行的“分析化学牛津会议”上提出了《从甲酸到十二碳烷酸挥发性脂肪酸的分离与微量测定》的报告。从此以后，色谱分析法得到了长足的进展。因为气液色谱法采用高沸点液体在惰性担体上作为固定相，代替了吸附色谱中作为固定相的吸附

剂，即用吸收原理代替吸附原理，这就大大扩大了气相色谱法的应用范围，弥补了吸附剂数量不多的缺陷。所以，一般把1952年作为气相色谱发展的起点，这一年马丁和詹姆斯提出的气液色谱法，已经具备了现代气相色谱仪的雏型。

工业气相色谱仪大约出现在1955年。起初不过是把实验室气相色谱仪配上自动取样阀和程序控制器应用于流程分析，叫做自动气相色谱仪。及至1960年，才开始产品化，于是就有了工业气相色谱仪、流程气相色谱仪、在线气相色谱仪等叫法，但都是一个意思。我国是1964年开始生产工业气相色谱仪的，现在国内已有二十余种机型，几百台工业气相色谱仪。

1972年，美国豪内威尔公司研制出 H-1000 高速气相色谱仪，〔2〕把分析周期缩短了十倍左右，使之更适用于自动控制和与电子计算机连用。

1977年，微处理机用于工业气相色谱仪，成为仪器的一个组成部件，提高了仪器的可靠性、灵活性和数据处理的能力。〔3〕

### 1.3 气相色谱法的基本原理

混合气体或蒸气，从色谱柱的一端进去，在另一端被分离成各个单个组分，这个色谱过程是怎样进行的呢？我们以分配气相色谱为例，来说明这一过程的机理。

把固定相表面的液相薄膜和流动相气相之间的界面局部放大，并假定某一成分被载气带入柱中，边流动边溶于液相中，达到如图 1.3 所示的动态平衡状态。设某成分在气相中的浓度为  $c_g$ ，在液相中的浓度为  $c_l$ ，则

• 4 •

$$K = \frac{c_l(g/ml)}{c_g(g/ml)} \quad (1-1)$$

$K$ 叫做分配系数。各个气体组分的 $K$ 值是不一样的，是一气体区别于其他气体特有的物理性质。

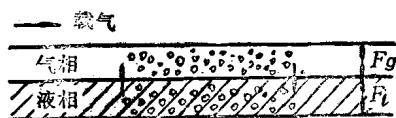


图 1.3

今假定图1.3中的气相断面面积为 $F_g$ ，液相断面面积为 $F_l$ ，若气相中某成分的分子数为 $A$ ，则在同气相接触的液相中存在着 $AK(F_l/F_g)$ 个某成分的分子。两相中共有某成分的分子数为 $A + AK(F_l/F_g)$ 个，其中 $AK(F_l/F_g)$ 个停留在固定相中，只有 $A$ 个分子经常同载气一起以同一速度在气相中运动，它的前端不断接触新的液相，并按分配系数溶解于液相，因此前端的浓度很快稀薄起来，同无液相存在相比，作为某成分的整个分子集合体说来，前端的速度变慢了。同理，气相中某成分的后端部分，随着载气行进，由于气相中某成分的浓度不断稀薄，溶于液相中的某成分分子又跑回到气相中来，同无液相比，后端部分也拖慢了。载气直线运动，而某成分是在气相-液相-气相中滚动前进。故载气的速度与某成分分子集合体的速度比为

$$\frac{A}{A + AK(F_l/F_g)} = \frac{1}{1 + K(F_l/F_g)} \quad (1-2)$$

因此，如令全然不溶的空气（分配系数 $K$ 为零）流出终端的时间为 $t_0$ ，那么某成分流出的时间 $t_x$ 为

$$t_x = t_0(1 + K(F_l/F_g)) \quad (1-3)$$

设柱长为 $L$ ，柱全长上的气相和液相体积分别为 $V_g$ 和

$V_1$ , 式(1-3)可写为

$$t_r = t_0 \left[ 1 + K \left( \frac{F_1 \cdot L}{F_g \cdot L} \right) \right]$$

$$= t_0 [1 + K(V_1/V_g)] \quad (1-4)$$

其中 $t_r$ 叫做某成分的保留时间。从(1-4)式可以看出, 保留时间与分配系数直接相关, 也是物质特有的常数。混合气体或蒸气之所以通过色谱柱会分离, 就是因为各种气体或蒸气有着自己特有的分配系数和保留时间, 它们通过柱子时在其中滞留的时间是不一样的, 因而保留时间就成为定性的基础。

图1.4以二组分的混合物来说明这一分离过程。在柱的终端接有气体检测器(譬如热导检测器), 被分离的各组分就在记录器上输出了信号。一般把记录纸上的这种峰状曲线, 叫做色谱图。色谱图上的各峰表示各个时刻除载气以外的所有气体组分到达检测器时的情形。从混合气体的样品导入柱始, 到出现某个成分峰最大值的时间, 就是上边提到的该成分的保留时间。而峰的面积又与该成分的含量成比例, 这就是气相色谱法的定量基础。

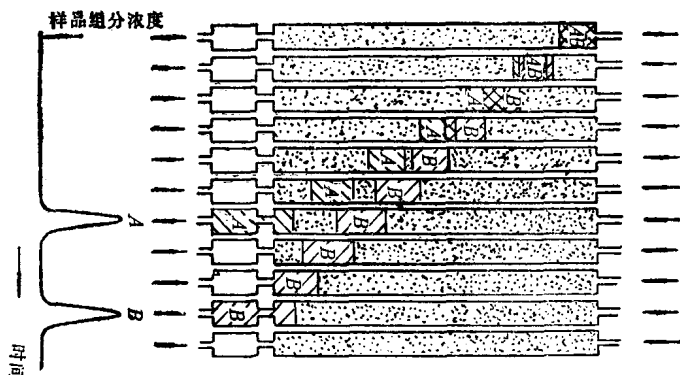


图1.4 样品在柱中的分离

## 1.4 工业气相色谱仪与实验室 气相色谱仪的区别

自从仪器分析法作为分析化学的主流发展起来之后，分析仪器的发展就分为两个方向：实验室分析仪器和流程分析仪器。气相色谱仪也是如此，一是为化学工作者或化学分析人员用的实验室气相色谱仪，一是在工业生产现场自动连续地进行分析用的工业气相色谱仪。它们在原理上是完全相同的，二者的主要不同点如表1.3所示。

对实验室色谱仪来说，要求具有万能分析装置的性能，即要求配备有多种检测器；可以更换长、短、粗、细各种柱子，甚至还要有毛细管柱，玻璃柱等；要有气体、液体和固体进样器，有时还可做裂解色谱和小型制备色谱用。为了得到分析结果，定性定量工作比较复杂，仪器的精度要求也比较高。但是，实验室用的气相色谱仪也有比较简单的，常常用来进行单一的常规分析，以代替工业气相色谱仪的职能。

对于工业气相色谱仪来说，它的机能是单一的，要求能够自动连续可靠地运行，并可能参与闭环控制或与电子计算机连用。首先，在结构上要适合工业现场的条件，一般把仪器分成两部分：分析器和控制记录部分。分析器放在现场，以减少取样滞后，如设置在危险场所须符合防爆要求。控制记录部分放在仪表操作室。其次，要有一套样品预处理装置，为分析器连续提供除去有害杂质的，适于分析的流程样品。第三，要有独特的程序控制器，以指挥整个仪器连续自动地工作，并发出各种信号对数据进行处理和传输。

表 1.3

实验室色谱仪和工业色谱仪的异同

| 项 目   | 实 验 室 色 谱 仪                   | 工 业 色 谱 仪                                         |
|-------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
| 分析种类  | 定性分析、定量分析、<br>物理常数的测定         | 定量分析或自动控制                                         |
| 测定样品  | 不一定                           | 已知                                                |
| 测定范围  | 微量、常量、大、小、多、<br>少不一定          | 一定                                                |
| 样品状态  | 常温、常压，组分比<br>较纯               | 有时高温高压，有时是负<br>压，含有固体悬浮物等杂质                       |
| 取 样   | 人工                            | 自动、半连续                                            |
| 样品预处理 | 人工                            | 自动                                                |
| 数据处理  | 将谱图进行人为解析，<br>才能得到最后的分析结<br>果 | 仪器的指示便是各组分的<br>浓度，而且可以把相应的浓<br>度信号送给调节器或电子计<br>算机 |

## 1.5 工业气相色谱仪的组成

工业气相色谱仪起初由分析器、程序控制器和记录仪组成。之后，感到样品预处理的重要，因而又多了一个样品预处理部分。随着电子计算机的发展，工业色谱仪的数据处理方式出现了多样化，工业气相色谱仪的组成又发生了变化。先是为了解决与电子计算机的接口问题，加了一个拾峰器。

以后随着功能的扩大，又多了一个数据处理器（也叫信息处理器），把原先放在程序控制器里的检测器电源及放大部分等，都放在数据处理器中。而且仪器的组成因数据处理内容

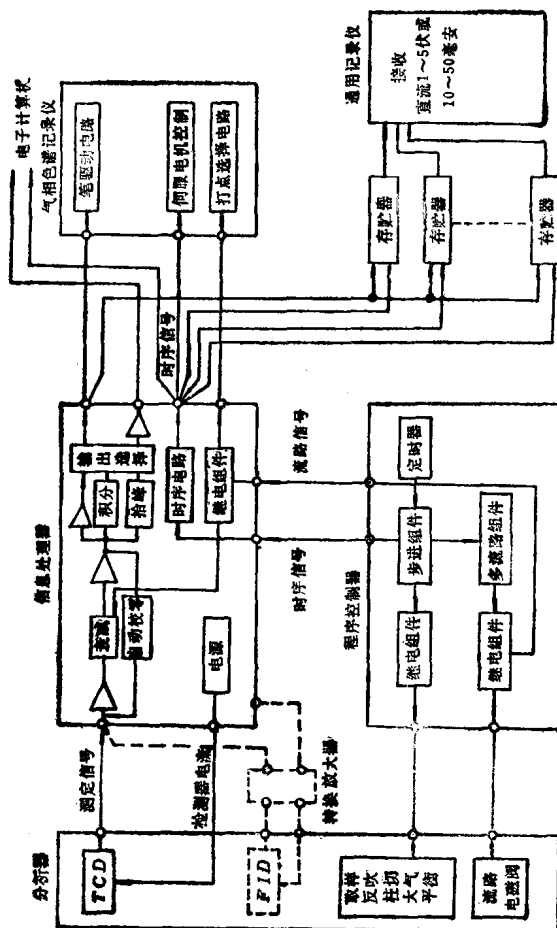


图1.5 8110型工业气相色谱仪的组成



的不同而异。当分析器的信号比较弱或分析器离开信息处理器比较远的时候，或者使用氢火焰检测器的时候，还要加装转换放大器，将信号放大10倍，或进行阻抗变换。为了接调节器，还有各组分的存贮器。日本横河电机公司制造的8110型工业气相色谱仪，在我国用的很多，其组成如图1.5。但是另一方面，工业色谱仪也向简单的方向发展，还出现了气动组分传送器，整个仪器不过14.5英寸见方。〔5〕

如前所述，气相色谱仪是利用混合物中各组分在柱中的保留时间不同的原理而工作的，因此，包括工业色谱仪在内都不是连续分析的，而是以一定的周期反复间断地进行测定。因为是间断分析，所以工业气相色谱仪的各部分要按照一定的程序动作。给出这一程序指令的，就是程序控制器，这是工业气相色谱仪必不可少的组成部分。

经取样装置取出的样品，每隔一定时间量取一定的量注入色谱柱。为防止色谱柱劣化，提高分离性能，缩短分析周期，大都采用多柱系统，按一定顺序用柱阀切换。

分析对象的浓度测定范围及其检测灵敏度，因组分的不同而异，为了使记录仪或调节器在适当的测定范围内动作，备有与测定组分数相同的组分衰减电位器。另外，每次分析还按顺序进行零点漂移的校正，记录纸的放出，分析值的存贮及其清零等工作。此外，在程序控制器和记录仪中备有很多手动切换开关，可变更记录方式，或随时发出任意指令，为各部分动作的检验提供了方便。