

气相色谱维修技术讲义

0652.63

气相色层法技术讲义

前 言

本讲义内容系气相色谱仪的基础知识，供从事气相色谱仪维修的人员使用。

如果掌握了本讲义所叙述的气相色谱仪基础知识，在维修各种类型的气相色谱仪时，就能作出正确的判断。

本讲义自始至终叙述气相色谱仪的一般基础知识。至于部件、电路和使用的详细情况，请参照各种类型气相色谱仪的使用说明书和维修手册。

本讲义的第一章简单地论述气相色谱法的理论，至于详细的理论，在维修中并没有多大研究的必要。

目 录

前 言	(1)
第一章 气相色谱法理论	1
1. 色谱	1
2. 色谱法的分类	1
3. 气相色谱法的特征	2
4. 分离的结构	3
5. 色谱图的各部分名称	5
6. 塔板理论	6
7. 峰宽扩展的原因	7
第二章 定性和定量	10
1. 概要	10
2. 定性分析	10
3. 定量分析	16
第三章 升温分析法	22
1. 升温气相色谱法	22
第四章 气相色谱仪的基本构造	28
1. 流量调节部分	28

2	调温电路概要	29
3	升温装置	30
第五章 检测器		32
1	T C D	32
2	F I D	33
3	E C D	35
4	F P D	36
5	F T D	37
第六章 安装注意事项		38
1	确认安装条件	38
2	确认运输的货物和件数	38
3	仪器的设置	38
4	配管	38
5	配线	43
6	安装程序和基本方法	44
7	其他注意事项	45
第七章 定期检查		49
第八章 清洗		50
1	F I D 检测器电极的清洗	50
2	试样汽化室的清洗	51

3.	F I D 喷嘴的清洗	52
4.	浮子型直读流量计的清洗	52
第九章	故障的诊断	53
1.	调温故障诊断	53
2.	通路故障诊断	53
3.	色谱图的问题 (除 T C D、E C D 外)	54
4.	色谱图的问题 (T C D 的场合)	55
5.	色谱图的问题 (E C D 的场合)	56
第十章	灵敏度计算	58
1.	灵敏度的定义	58
2.	T C D 灵敏度的表示	58
3.	F I D 灵敏度的表示	60
4.	检测器的信号对试样量来说不是直线的 场合 (F P D 等)	62

第一章 气相色谱法理论

1. 色谱 (Chromato)

我想许多人都有这样的经验，那就是，发现落在衣类上的酱油污点等痕迹的图样呈同心圆状。

这是因为酱油等中的物质渗透到衣类中的程度与其物质种类有关，因而形成的色彩有浓淡之差。

用图表表示这种浓淡程度的称为色谱图 (Chromatogram)。

同样，获得这种图表的装置称为色谱仪 (Chromatograph)；而用这种装置分析混合物成份的方法称为色谱法 (Chromatography)。

(用语) · 色谱 (Chromato) …… 色彩的、着色的

· 色谱图 (Chromatogram)

· 色谱仪 (Chromatograph)

· 色谱法 (Chromatography)

2. 色谱法的分类

色谱法大体上可以分成：混合物按成分分离后进行成分分析的分离分析法，以及在混合物状态分析各成分的共存分析法。

前者有气相色谱法、液相色谱法、薄层色谱法等。后者可以以紫外、红外光谱分析法、质谱分析法等作为代表例。

另外，在分离分析法的场合，根据参与分离的物质（填充物）的种类又可以分成气相——固相色谱法和气相——液相色谱法。

(用语) · 分离分析法 · 共存分析法

· 气相——固相色谱法

· 气相——液相色谱法

· 填充物

3. 气相色谱法的特征

如分类项所述，色谱仪有各种各样的装置并具有各自的特征。这里叙述一下气相色谱法的优点和缺点。

3.1 优点

a. 可以分离沸点相近的同分异构体。

b. 成分适应范围宽（从几乎所有气体到沸点为 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的液体）。

c. 无需高深知识和特殊训练。

d. 分析时间短。

e. 试样量少

气体试样： $0.2\sim 10\text{ml}$

液体试样： $1\sim 100\mu\text{l}$

f. 亦适用于常规分析。

g. 可以进行工序管理。

h. 分离法的自由度多。

i. 同一柱可以重复使用。

j. 再现性为 1% 左右。

k. 价格便宜。

3.2 缺点

a. 难于处理蒸气压低的（难挥发性）试样。

- b. 定性分析复杂。
- c. 由于不能进行连续检测，故不能观察瞬时的成分率变化。
- d. 只能处理微量试样，应用局限于收集单一成分的情况。

(用语) · 柱 —————→ 参照原文第 4 页
 · 定性 —————→ 参照原文第 10 页

4. 分离的结构

第一项中所述的酱油成分分离是基于渗透到衣类中的各成分的吸收度不同而进行的。

现在这里假定有一液体(L)，易于溶入该液体的物质为A，难溶于该液体的物质为B。

将A、B两物质同时添置到静止液体(L)的液面上并使其移动，经过一定时间后两物质的位置产生差异。

观察图 1-1 就可以理解上述现象，这是由于容易向溶入量少的B的方向移动所致。

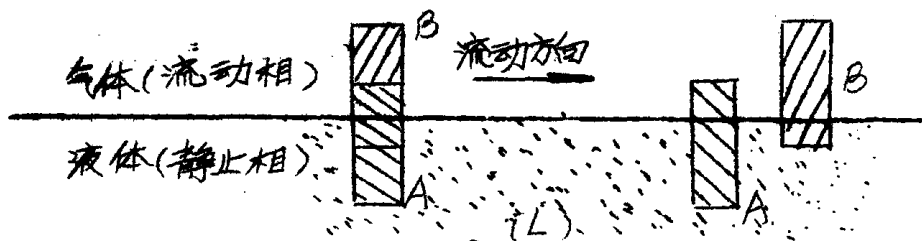


图 1-1

图 1-1 说明了静止相为液体的场合，但亦有静止相为固体（称为吸附剂）的场合。静止相为液体时称为分配剂。

(用语) · 流动相 · 静止相
· 吸附剂 · 分配剂

在气相色谱仪中采用了其内部具有流动相和静止相的细长管(柱体)，试样可以在柱中移动，从而可以分离试样内的各个成分。由于惰性气体(称为载气)经常在柱内活动，从而导致试样的流动。

(用语) · 柱(Column)
· 载气(Carriergas)

如下图所示，在柱的内部存在流动相和静止相。

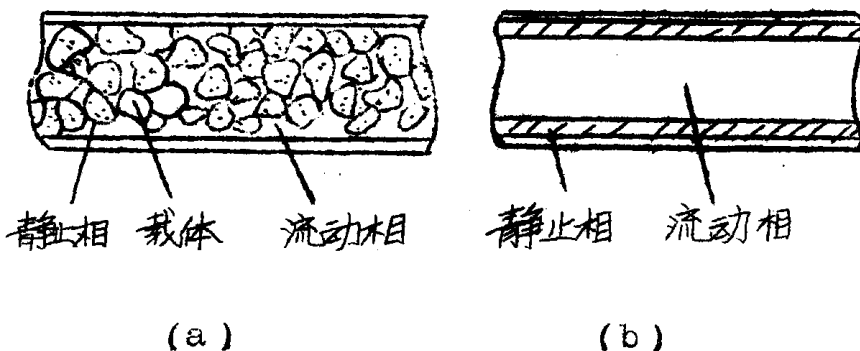


图 1-2 柱断面

(a) 是填充式柱，(b) 是戈雷柱。在填充式柱内，填充物填充在不锈钢或玻璃管内。在硅藻土等载体表面上涂布有静止相液体。假设对某物质 A 液相溶入容易程度(分配系数)为 K_A ，柱内

液相的总容积为 V_l ，气相（流动相）的总容积为 V_g 。

在流动相中物质浓度为 l 的场合，有 $K_A \cdot V_l / V_g$ 物质溶解于液相中。

故参与流动的部分是物质全体的
$$\frac{l}{l + K_A \cdot \frac{V_l}{V_g}}$$
。

我们把这个量称为相对流动速度，用 R_F 表示。

(用语) · 分配系数
· 相对流动速度

5. 色谱图各部分名称

应牢记以下所示的色谱图各部分的名稱。

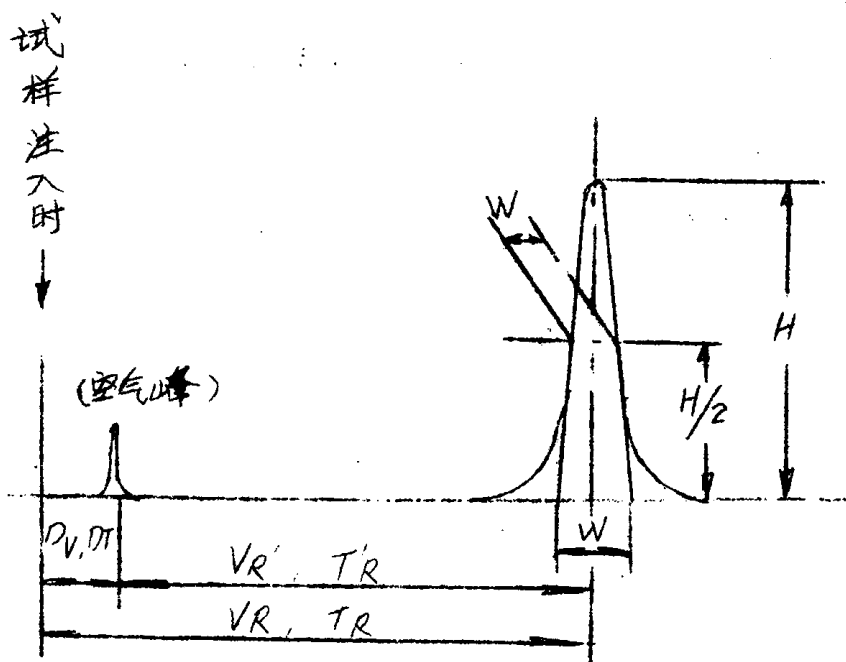


图 1-3 色谱图各部分的名稱

- (用语) · H : 峰高
- W : 峰的宽度 · W : 半宽度
- V_R : 保留体积
- T_R : 保留时间
- V_R' : 表观保留体积
- T_R' : 表观保留时间
- D_V : 死体积
- D_T : 死时间

6. 塔板理论 (Plate theory)

分析结果在很大程度上取决于所获得的色谱图的良否，而柱的好坏又影响到色谱图。

因此，需要一个判断柱好坏或者效率的基准，为此研究了塔板理论。

柱的用途是正确地分离异种成份；而且峰的宽度愈小，分离度愈好。可以说，峰的宽度愈小，柱愈好。（参照图 1-4）

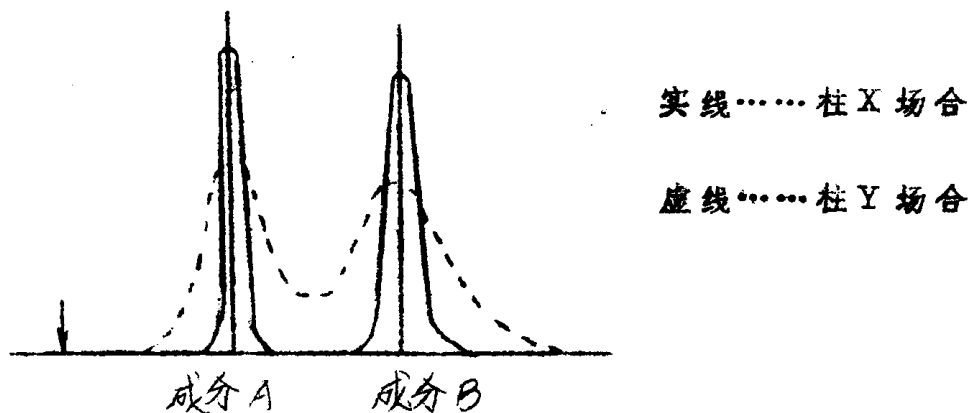


图 1-4 柱引起的分离度差

我们用柱内假想的小室数——塔板数（与蒸馏塔内的塔板数相同）作为柱分离能力的指标。这个数是假想的塔板数，故称为理论塔板数，通常用 N 表示。

N 值用下式求得：

$$N = \left(4 \times \frac{T_R}{W} \right)^2 \dots\dots\dots \text{（参照图 1-3）}$$

这个 N 值越大，分离能力也就越好。

（注） 此时的 T_R 和 W 值的量纲是一致的。例如，如果求时间 T_R ，那么 W 也可用时间表示。

另外，亦有用平均理论塔板高 \bar{H} （即柱长度 L 与 N 的比值—— L/N ）表示柱的效率的场合。

（用语）· 塔板理论 (Plate theory)
· 理论塔板数 (Theoretical Plate Number)
· 平均理论塔板高 (Mean Height Equivalent to a Theoretical Plate)

7. 峰宽扩展的原因

即使用完全相同的分配剂和载体制作的柱峰的扩展亦有所差异。

因而理论塔板数也就不同。

在这里叙述一下峰扩展的原因。

即使采用真正理想的色谱仪亦会产生峰扩展现象。此外，现实的柱由于种种原因亦会引起峰扩展现象。

Van Deemter 认为峰扩展的原因主要有以下三点，目前仍采用这种考虑方法。

A) 多通路扩散 (Multiple Path Diffusion)

B) 分子扩散 (Molecular Diffusion)

C) [液相中的] 传质阻力 (Resistance to Mass Transfer)

以下作简要说明。

7.1 多通路扩散

在柱内充满小粒填充剂的场合，气体的通路可以有若干种。根据这一通路的选择方法，单位时间内沿柱轴向前进的距离不同。

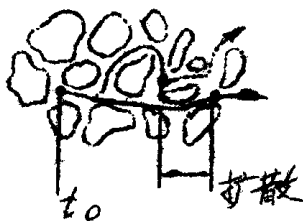


图 1-5

7.2 分子扩散

如果将某一浓度的成分放置在别的成分中，那么经过一定时间后由于扩散作用，浓度分布范围将发生变化，这与落到水面上的一滴墨水的扩散情况一样。

7.3 传质阻力

液相有一定的厚度，但漫透到深场所的分子的脱离时间比仅在表面进行吸收、脱离的分子长，故沿柱轴向的移动距离有差异。

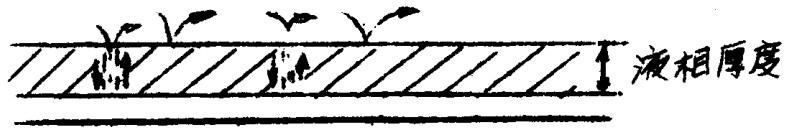


图 1-6

根据上述三大因素，平均理论塔板高度 (\bar{H}) 和流动相 (载气) 的平均流速 (\bar{U}) 间具有以下关系式：

$$\bar{H} = A + B \cdot \bar{U} + C / \bar{U} \dots\dots\dots (1)$$

A、B 和 C 是由柱决定的常数，而 \bar{H} 的值随 \bar{U} 的值而变化，如图 1-7 所示。

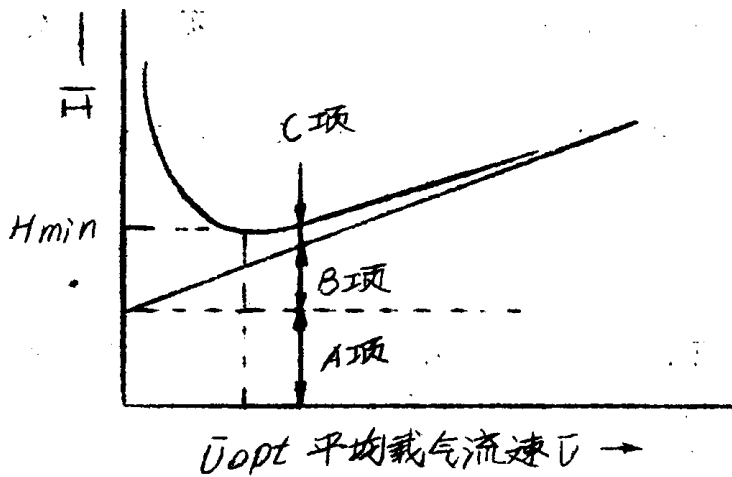


图 1-7

从此图可以发现，存在一个 \bar{H} 为最小的点，这与载气有关。若利用该点的流速，则可以获得最高的理论塔板数。

另外，为使 A、B、C 各常数值尽可能小，须注意以下几点：

- a. 选用粒子小的填充物。
- b. 填充物粒子均匀。
- c. 柱内填充物填充均匀。
- d. 液相薄膜薄。
- e. 柱内径小。

第二章 定性和定量

1. 概 要

在第一章内叙述了混合物内各成分的分離，但是它的分離只是实现最终目的的一个手段；为达到目的，必须知道可分离出的物质是哪一种物质及其含量是多少。我们把检定属于哪种物质的称为“定性”（或称“鉴定”），而确定其量的称为“定量”。因为色谱图的一个个峰的大小与有关成分的量有一定关系，根据峰的大小即可进行定量分析。但是各成分的峰不一定具有特定形状，故根据峰的大小和形状不能提供任何定性分析信息。

但是，各成分对应的峰出现的位置（时间）在同一实验条件下总是相同的场合，亦即保留时间一定时，以及可以发现同系物内的各成分碳数和沸点与保留体积之间的一定规律性的场合，可用于定性分析。

此外，由于分离效能非常高，在鉴定中保留时间一致时，可靠性相当高。

2 定性分析

利用气相色谱仪的定性分析方法大体上可分成以下三类。

(I) 保留体积值的定性。

在一定条件下使各化合物维持特有的保留体积值，即可推定未知成分。与已知色谱图直接相比的方法，利用沸点或碳数与保留体积对数间的直线关系的方法，借助两种以上特性不同的柱进行鉴定等方法都属于这类方法。

(II) 利用化学反应的方法。

是一种利用化学反应除去特定成分，或者通过氧化、还原、分解、酯化等反应置换其他化合物，然后比较反应前后的色谱图进行定性分析。

(III) 分离成分的定性。

鉴定分离后从柱溶出的成分的特性，其中包括：

1) 气 味。

如果采用热导池不致改变溶出成分的检测器，则根据气味在一定程度上可以判断通过检测器而从柱中溶出的各成分的种类。这是一种最简单的方法，但不能用于判断微量成分和气味淡或没有气味的成分。

2) 化学反应。

使柱内溶出的气体与适当试剂反应，根据它的色彩可以判断成分。

3) 分光。

通过冷凝、吸附等分取溶出成分，然后测定红外吸收光谱、质谱、核磁共振谱等即可判断分离成分。在质谱场合，可以直接测定溶出成分。

4) 定性检测器。

使用高选择性检测器可以获得定性分析数据。

2.1 保留体积值的比较方法

对于气相色谱法，基本的定性分析法是比较已知化合物的保留体积和未知化合物保留体积。如果实验条件一定，则化合物中保留体积为一特有值，所以根据保留体积在一定程度上可以确定是否存在特定成分。这里所说的实验条件如下：

- (1) 载气的种类，流速，柱的入口和出口的压力。
- (2) 柱填充物（静止相液体的种类，与载体的比例等）。
- (3) 柱的长度，内径和温度。

此外，试样的数量对保留体积亦有一定影响。特别是在峰非对称的场合，试样量对峰的顶点移动有影响。在这种情况下要尽可能采用少的试样。

若在以上条件一定的同样柱内，有一个已知成分C与未知成分X的保留体积一致，则可以推定X就是C。例如，已知图2-1B的色谱图的各个峰，则未知试样A的色谱图中的各个峰可推定如下：

- | | |
|-------------------|-----------------------|
| a. 甲烷 (Methane) , | b. 乙烯 (Ethyne) , |
| c. 丙烷 (Propan) , | d. 异丁烷 (Isobutane) , |
| e. 丁烷 (Butane) , | f. 异戊烷 (Isopentane) , |