

065
0439

石油化学分析

上册



南开大学化学系石油化学教研室编印

一九七六年十一月

毛 主 席 语 录

要讲实际，科学是反映实际，是讲实际的道理。不知道实际，
老讲书本上的道理怎么成？

摘自一九五八年八月

十六日《人民日报》

第二章 气体色谱仪

气体色谱仪是进行气体色谱分析的专用仪器，也是石油化学成分分析和石油化工成分分析中的主要设备。气体色谱仪的类型虽然很多，但专供分析用的都包括以下的基本部分：1. 分析单元；2. 微电流放大器单元^{*}；3. 记录仪（二次仪表）和4. 控制单元。显然分析单元是仪器的专属性部分，其它单元都是为了完成分析单元的工作而设置的，它们之间的关系如图2-1所示。

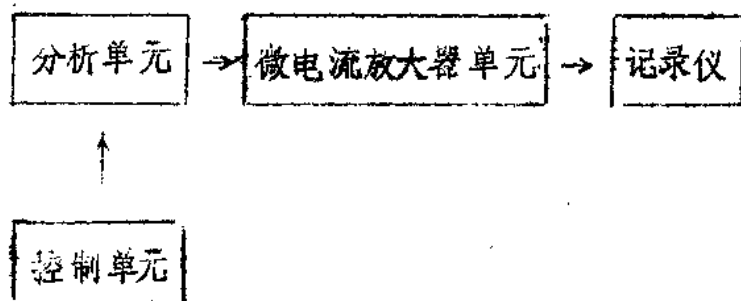


图2-1 气体色谱仪的单元组成方框图

本章以北京分析仪器厂出品的SP 2305 E型气体色谱仪作为典型仪器，对各单元加以讨论。

1. 分析单元：分析单元是由：1. 气路系统；2. 汽化室；3. 色谱柱和保温箱；以及4. 鉴定器和保温箱等部分所组成的。

1. 气路系统：SP 2305 E型仪器中包括两套单柱单气路系

* 除了新型的钼钨丝热导池外，使用一般的热导池作鉴定器的仪器没有这单元，但有热导池桥路控制单元。

统(见5-2页)·一套是用热导池作鉴定器；另一套供氢火焰离子化鉴定器用·仪器的流程如图2-2所示：

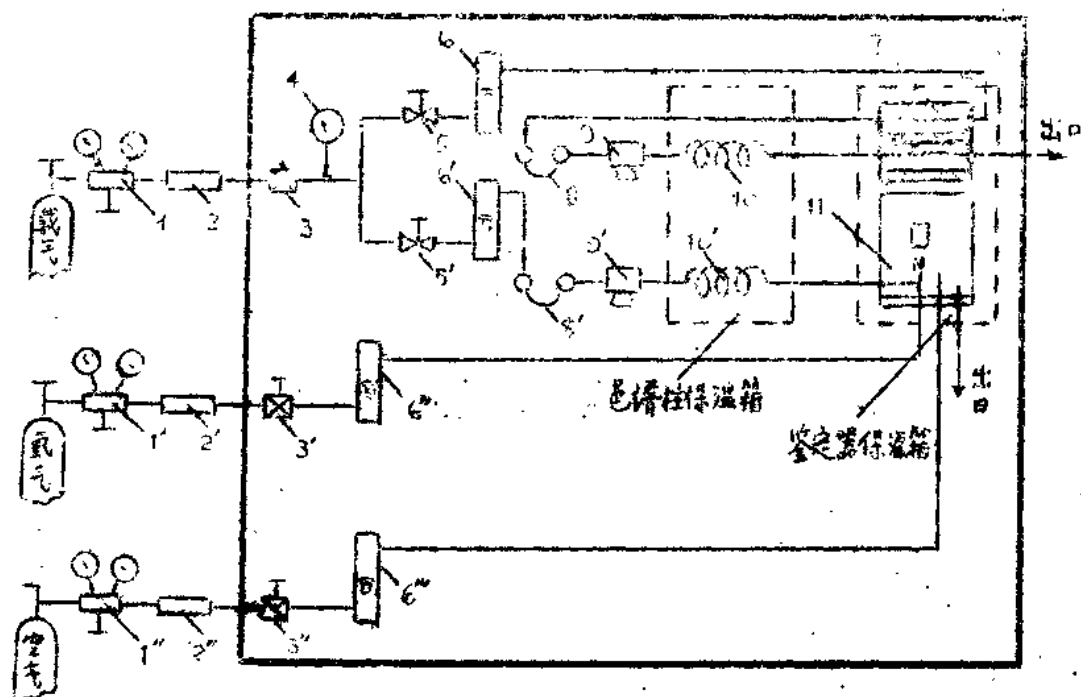


图2-2 热导池鉴定器的气路系统流程图

A. 使用热导池鉴定器的气路系统：如图2-2所示，来自高压气瓶的载气(N_2 或 H_2)经过与气瓶连接的气表^{*}(1)上的减压阀

^{*}用氮气作载气时通常使用氧气表，表上各螺纹均为右旋式(即正扣)，而用氢气作载气时需使用氢气表，表上除减压阀杆的螺纹为右旋式外，其余的螺纹都是左旋式的(即反扣)。此外，右旋减压阀的阀杆时阀门开放，反之反是。

有的氢气表的低压表上有限额指示，例如1.5公斤/厘米²，最大的压力如超过此限额时，表上的安全阀就自动开放。购买时应注意按所需要的限额购用。

将压力调节到2—5公斤/厘米²后，通过装有硅胶、活性炭或分子筛5A的净化器(2)，用聚乙烯管、尼龙管或不锈钢管通到分析单元的载气入口处，再由仪器中的导管通到稳压阀(3)，调节到所需要的压力(通常为0.5—2公斤/厘米²)，此压力由压力表(4)指示。随后用针形阀(5)控制所需的流量(这时针形阀(5)必须关住)，此流量由转子流量计(6)指示。稳定流速的载气依次通过热导池(7)的参比臂、连通管(8)(或将连通管取下，在此处装上六通气样阀)，汽化室(9)色谱柱(10)和热导池(7)的测量臂。最后由仪器的出口放空。

B. 使用氢火焰离子化鉴定器的气路系统：除了由转子流量计(6')通出的具有稳定流速的载气直接通过连通管(8')，并依次通过汽化室(9')和色谱柱(10')后，在鉴定器(11)的喷口下面与燃气(H_2)混合，进行点燃，并由空气助燃外。其余部分与上节所述相同。

由于氢火焰离子化鉴定器除了需要载气外，还必须有燃气(H_2)和空气才能起作用，因此氢气和空气叫做辅助气体。

燃气(H_2)是来自高压气瓶，经过氢气表(1')减压到~1公斤/厘米²后，通过装有硅胶、活性炭或分子筛5A的净化器(2')。用聚乙烯管、尼龙管或不锈钢管通到分析单元的燃气入口处，再由仪器中的导管通到稳压阀(3')，调节到所需要的流量；此流量由转子流量计(6'')指示。随后通到鉴定器(11)中，与来自色谱柱(10')的气体汇合。

空气助燃用，可由高压气瓶供给，或由空气压缩机供应。和燃气

一样，经过减压阀调节到 ~ 1 公斤/厘米²后，依次通过净化器(2'')、稳压阀(3'')和转子流量计(6''')，从另一个进气管进入鉴定器(11)中，由喷嘴下面的池壁的四周通出。

稳压阀： 稳压阀用以稳定载气、燃气和空气的压力，也有一定的稳定流量的作用。

常用的稳压阀是装有波纹管的腔式，如图2-3所示。腔A和腔B通过三根连动杆所经过的三个孔道相连通。当右旋旋钮，压迫弹簧，由连动杆使阀针左移；调整到阀门有一定的开度后，系统达到平衡。如果入口压力 P_1 稍有上升，则腔B中的压力 P_2 也将随之上升。

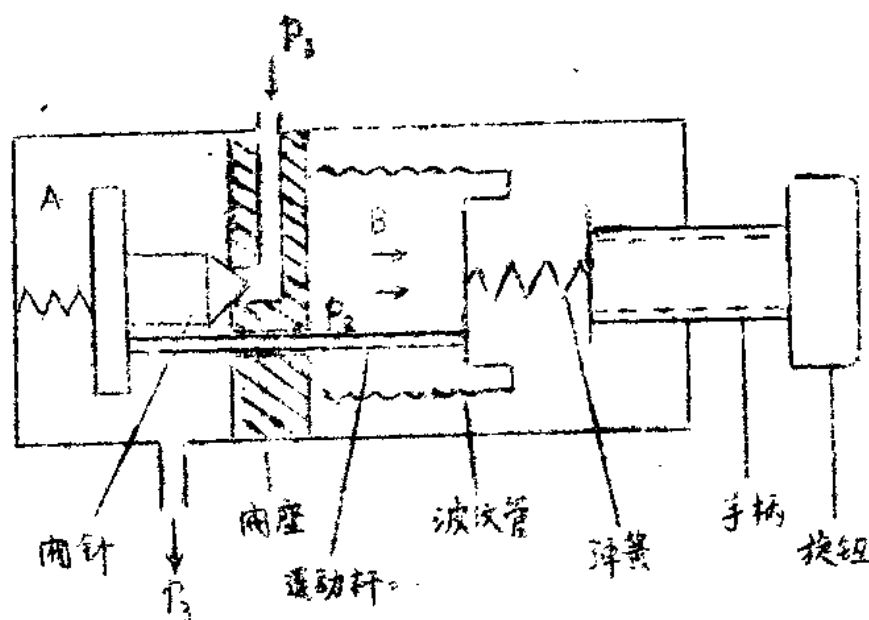


图2-3 双腔式稳压阀

这时，波纹管向右拉伸，压迫弹簧，于是阀针右移，减小了阀针与阀座间的间隙，增大了气流的阻力，使出口压力 P_2 保持原有的压力。同理，如果 P_1 稍有下降，系统也可以自动调整到保持原有的出口压

力 P_2 ，从而达到稳压的效果。按照设计，使用时入口压力 P_1 不得超过 6 公斤/厘米²，出口压力一般在 1—2 公斤/厘米² 时效果较好。

针形阀：针形阀是用以精细地调节载气的流量，也有的仪器用以代替稳压阀，控制燃气和空气的流量。例如大连第二仪表厂生产的 SF 01 和 02 型气体色谱仪就是这样。

SF 2305 型仪器所用的针形阀的结构比较简单（图 2—4）。

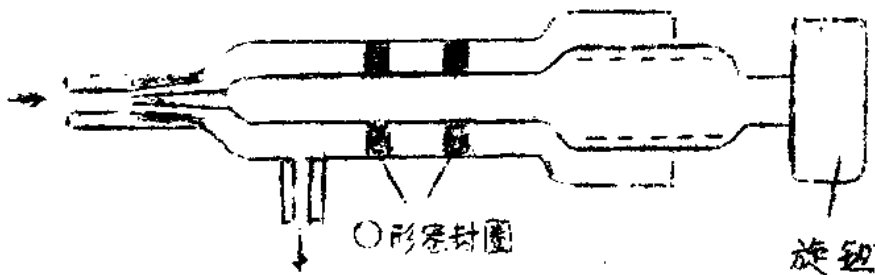


图 2—4 简易型的针形阀

它的特点是结构简单，造价低；使用氟橡胶的“O”形密封圈，对防止漏气上有很好的效果。这种针形阀，由于阀针前后动作时“O”形密封圈也随着移动，在长期使用后密封圈可能磨损，或有时长久不用，密封圈上所涂的油脂使密封圈变形，都可能发生漏气现象（在通气时，用肥皂液涂在螺纹上检验）。这时应左旋旋钮把阀针连同密封圈一起取出。取去已损坏的密封圈，将阀针和阀腔擦净，换上新的密封圈，并按照原样使密封圈嵌入阀针上的凹槽内。涂好活栓油。然后再把阀针旋到阀腔里，就可以修复。

图 2—5 所示的是一种精密的针形阀，和稳压阀一样，也是双腔式的。前腔由阀座、阀针和波纹管等组成。后腔中主要的部件是阀柄，它与连在阀针上的拉杆通过螺纹相连接。前腔和后腔之间有一个中

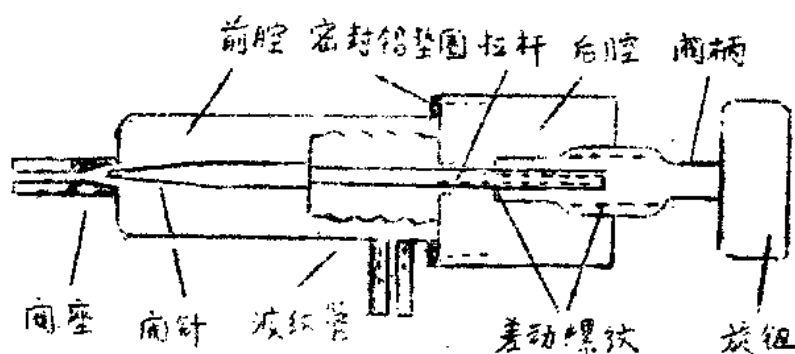


图 2-5 精密的针形阀

心有孔的园片，借铅质垫圈和螺纹压紧。由于波纹管具有伸缩性，在拉杆前后移动时，阀针也就随之移动；但把前腔和后腔隔开，使前腔中的气体不会向后腔和阀外泄漏。为了使旋钮转动时阀针具有缓进和缓退的作用，把阀柄连接在后腔上的螺纹和阀柄连接在拉杆上的螺纹作成螺距不相等，前者的螺距较大，后者的螺距较小；并且两者相差不多。这样右旋旋钮时，阀针向前缓进，反之反是。

针形阀是一个精细的部件，使用时要仔细。在阀针已经顶住阀座时，不可再旋进旋钮，否则阀针的针尖部分就要损坏。

拆卸精密的针形阀时应该先左旋旋钮，把阀柄整个退出，取下。其次拆下阀座。然后才能用扳手旋开前腔和后腔间的螺接部分。重新安装时，要按相反的次序，先固定住前腔和后腔，试好拉杆前后移动无阻力，并找好中心后，装上阀座，然后在通气下，小心地旋入阀柄。

稳流阀：稳流阀是在进行程序升温色谱法时，通过稳定载气的流速，从而使基线的波动大为减小的重要部件。

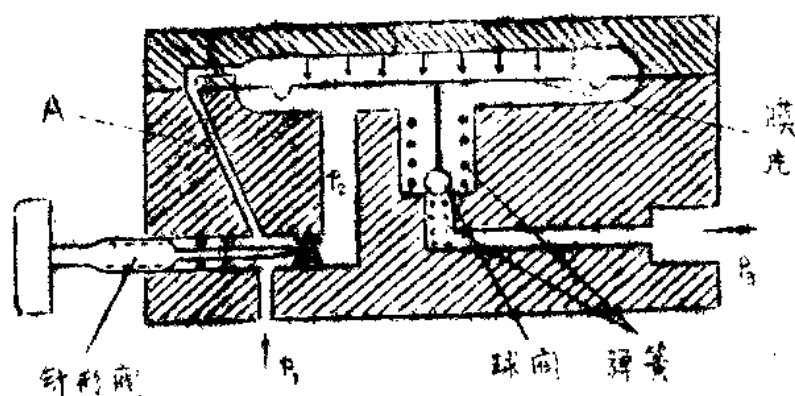


图2-6 稳流阀

稳流阀是由针形阀与流量控制器相结合而成的。流量控制器的工作原理如图2-6所示：它与针形阀除了直接连接外，并且通过管道A成为一个闭环自动控制系统。它是按照维持气流通过针形阀的压力差保持恒定的方法，使通过针形阀的气体的流量不变。控制器内有一个膜片，把通过针形阀前后的气体隔开，在膜片的上下就产生压力差： $\Delta P = P_1 - P_2$ 。膜片下有一根弹簧，叫做负载弹簧，它把膜片托住，使 ΔP 基本上恒定不变。由于工作时针形阀的开度一定，则气体的流量不受 P_3 变化的影响，从而达到稳定流量的目的。

当膜片处于平衡状态时：

$$P_1 A = P_2 + kX$$

式中： P_1 ——针形阀入口处的压力，即稳流阀入口处的压力；

P_2 ——膜片下面的气室中的压力；

A ——膜片的有效面积；

k ——负载弹簧的刚度；

X —— 负载弹簧的位置。

命 $C = kX$, C 就是负载弹簧对膜片的作用力。

由 (1) 式得针形阀入口和出口处的压力差 (ΔP) 是：

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{C}{A} \quad (2)$$

由于膜片的位移很小，因此 A 和 C 的变量也很小，它们可以忽略不计，所以 ΔP 基本上是恒定的，于是：

$$\frac{P_1 - P_2}{R_1} = \frac{P_2 - P_3}{R_2} = \frac{P_3}{R_3} = Q \quad (3)$$

由 (3) 式：

$$Q = \frac{P_1}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (4)$$

式中： P_1 —— 稳流阀出口处的压力；

Q —— 稳流阀的输出流量；

R_1 —— 针形阀的气阻；

R_2 —— 流量控制器中的球阀的气阻；

R_3 —— 色谱柱的气阻。

当稳流阀入口处的压力一定和针形阀的开度不变时，如果 R_2 增大， P_2 也就上升；瞬间， Q 减小，迫使 P_2 升高，于是推动膜片上移，使球阀自动开大，结果 R_2 减小。根据 (4) 式 R_1 不变， R_2 减小， R_3 增大，总气阻近似不变，使输出流量 (Q) 又调整到原来的数值，以达到稳流的目的。

当 P_1 和 R_1 一定时，改变针形阀的开度，就能改变输出流量的大小。因为针形阀的开度加大后， R_1 就减小；瞬间， P_2 升高，推动膜片往上动作，使球阀开大，于是 R_2 减小。根据 (4) 式， R_3 不变， R_1 和 R_2 都减小，总气阻减小，使输出流量增高。反之，减小针形阀的开度后，将使输出流量降低。

当针形阀的开度不变和 R_1 一定时，改变 P_1 就要引起输出流量的变化。设 P_1 增大，瞬间膜片就往下移动，球阀关小，以致 P_2 增大，这时又推动膜片上移，膜片可以平衡在原来的位置上，即球阀的位置不变。根据 (4) 式， R_1 、 R_2 和 R_3 都不变，总气阻不变，结果输出流量就加大。为此，稳流阀不能单独使用，在它的输入端需要安装稳压阀。

由于载气钢瓶上的减压阀开放后，稳流阀膜片上方就受有压力 P_1 ，因此不可关死针形阀（这时 P_2 将接近大气压），否则膜片下面的弹簧支撑不住来自膜片上方的压力，以致黄铜版的阀座逐渐被球形的阀针压凹，而使稳流阀失灵。

流量计： 气体色谱分析中，载气、燃气和空气都必须有稳定的流速（程序升温流速色谱法除外）。因此在气体色谱仪中需要设有流量计，作为指示仪表。常用转子流量计或锐孔流量计完成这一工作。测定物质时保留体积时，必须测定色谱柱出口的载气的流速，不适于使用转子流量计或锐孔流量计，而应该使用皂膜流量计。此外，皂膜流量计还用以校正转子流量计和锐孔流量计的刻度用。

1. 转子流量计： 转子流量计是把一个重量很小的锥形体或小球（转子）放在一个厚壁的玻璃管中。玻璃管的内径上大下小，整个

通道呈圆锥形。当气体从管底通入，经过转子与管壁的间隙，由管顶通出时，转子就停留在一定的高度，由装在玻璃管后面的刻度盘指示这一高度（图2—7）。

必须指出：转子停留的高度，除了决定于转子的重量和转子与管壁的间隙外，并且因气体的密度、粘度、进口和出口的压力而异。对于同一个转子流量计，转子有一定的重量和间隙，也可指定作为某种气体用，但出口或入口压力可能是各种数值，因此不能在刻度盘上作出流量值，而须由使用者用皂膜流量计，按照使用情况进行校正，做出图2—8所示的校正图表。在色谱分析时，由于色谱柱的填充情况不同，柱长也时常改变，因此出口处的压力也经常变动，这样很难用校正图表对载气的流速进行测定。为此，转子流量计一般均装在色谱柱之前作指示仪表用。

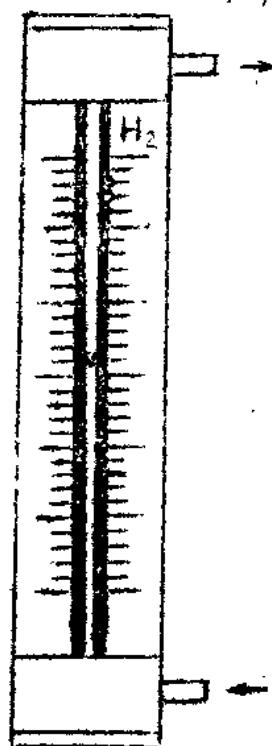


图2—7 转子流量计

此外，转子通过的管壁必须保持清洁，不可被冷凝液体污染，否则将产生很大的误差。为此，如果将转子流量计连接到色谱柱的出口时，为了防止通出的组分冷凝在管壁上，要先经过一小段填充活性炭

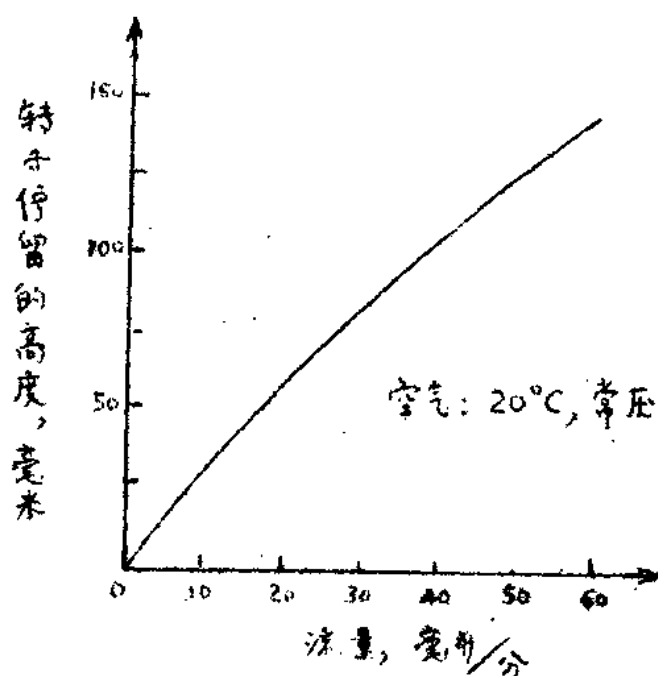


图 2-8 转子流量计刻度的校正。

(松紧的程度要不影响气体的流速)的净化管后,再引到转子流量计中。

2. 锐孔流量计: 锐孔流量计的原理如图 2-9 所示: 气体通过毛细管后, 由于流速加大, 压力减小, 因此连在毛细管入口和出口处的 U 形管压力计内的液面产生高度差, 以此来指示气体的流量。和转子流量计一样, 液面高度差所代表的流量也要用皂膜流量计进行校正。实际应用时为了便于使用, 锐孔流量计常做成图 2-10 或

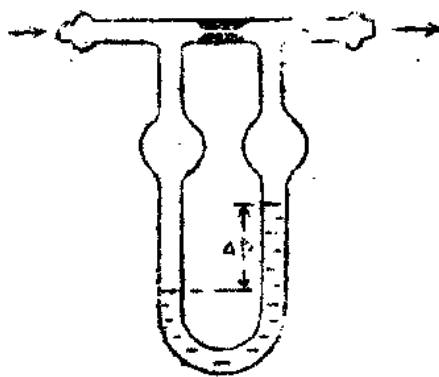


图 2-9 锐孔流量计的原理

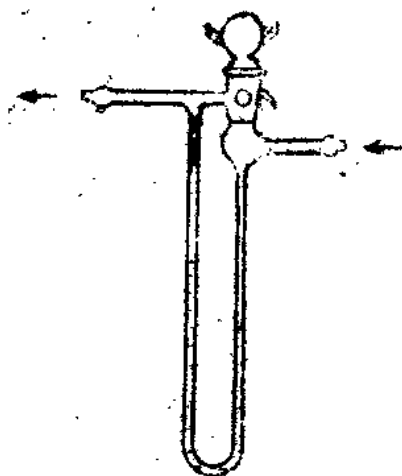


图2-10 锐孔流量计

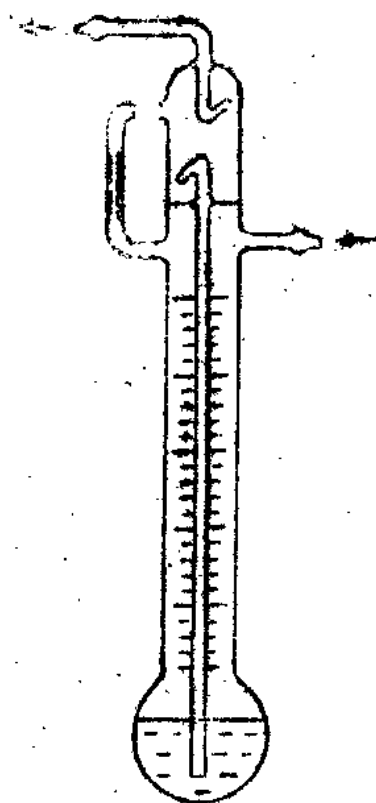


图2-11 锐孔流量计

图2-11 的形式。为了观察液面的高度，常用染料对液体进行染色，例如可在水中加小量的1%荧光素钠溶液。

锐孔流量计的缺点是常因毛细管被污染而形成很大的误差。在色谱分析中，和转子流量计一样，作为指示仪表用。

3. 皂膜流量计：皂膜流量计的结构简单（图2-12），是一根带有刻度的玻璃管，垂直放着。管底充入肥皂液。管顶有一根温度计，用以测量测定流速时的温度。使用时从下支管通入欲测流速的气体。将橡胶管稍微举起，就可在气体入口处形成一个皂膜，同时被气

流带起向上移动。用停表计量此皂膜上移一段容积时的时间。记下温

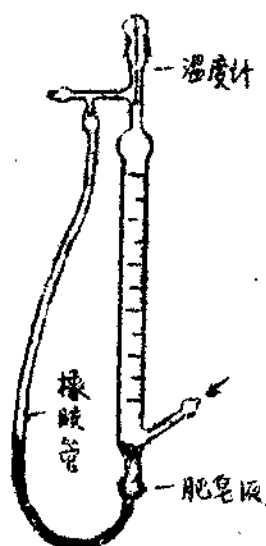


图2-12 皂膜流量计

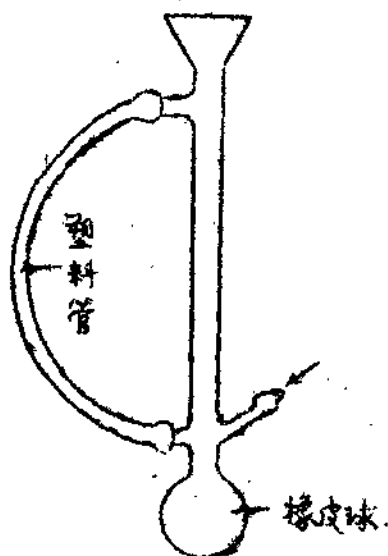


图2-13 SF 2305 用皂膜
流量计

度计的示度。将所测的结果换算为色谱柱的温度 (T_c) 下的流速，同时并对由于肥皂液产生的饱和水蒸气压力加以校正：

$$F_c = F_o \frac{T_c}{T_o} \frac{p_o - p_w}{p_o}$$

式中： F_c —— 在色谱柱温度 (T_c) 下载气的流量，毫升/分；

F_o —— 用皂膜流量计测定温度为 T_o 时载气的流量，
毫升/分；

p_o —— 大气压力，毫米；

p_w — 温度为 T_0 时的饱和水蒸气压力，毫米。

例：在 23°C 时，测出皂膜流过 50 毫升的时间是 30.6 秒，当时大气压力为 763 毫米。已知色谱柱的温度是 106°C ，求载气从该柱通出时的流量。

从手册中查出 23°C 和大气压力是 763 毫米时，饱和水蒸气压力为 21.06 毫米：

$$V_0 = 50 \times \frac{60}{30.6} = 98 \text{ 毫升/分}$$

$$V_c = 98 \times \frac{273 + 106}{273 + 23} \times \frac{763 - 21.06}{763} = 124 \text{ 毫升/分}$$

皂膜流量计不同于转子流量计和锐孔流量计，它不能得出连续性的记录，但在很广的范围内可以达到 $<1\%$ 的误差。

图 2-13 所示是 SP 2305 型气体色谱仪所用的简单皂膜流量计；图 2-14 是把有刻度的直管分成三段不同的内径，这样对于测量 1 毫升/分、10 毫升/分和 100 毫升/分数量级的流速都很准确。在测完流速后，转动底部支管上的三通活栓，载气就可以直接通向大气。如果没有皂膜流量计，可以利用量气管或碱式滴定管进行改制（图 2-15 和图 2-16）。

有人用 20% (V/V) 硅油的十四烷溶液代替肥皂液，它的起泡性与肥皂液相同。泡沫的直径 < 2 厘米。这种溶液的特点是无需对水蒸气的分压力进行校正，并且适用于可溶于水的气体，例如氨气和氯化氢。

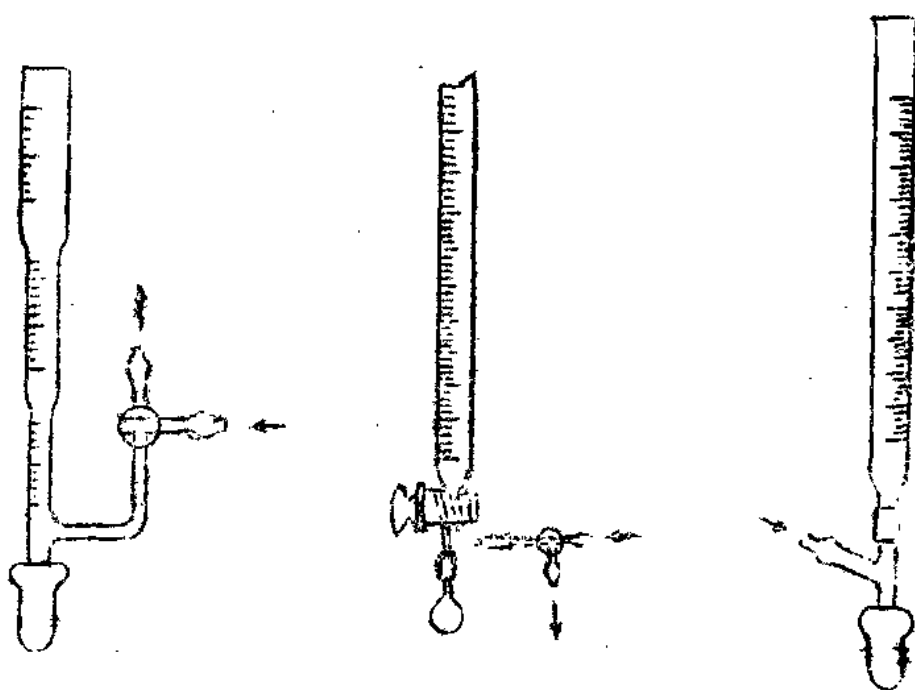


图2-14 量程很宽的皂膜流量计 图2-15 利用量气管改制的皂膜流量计 图2-16 利用碱式滴定管改制的皂膜流量计

液体进样系统（汽化室）：原始的进样方法，是先关断载气，用微量吸液管吸取样品，加到色谱柱的顶部，然后再通载气。一九五四年有人提出在气路中使用自封闭橡胶垫片和用医用注射器取液样后，刺进这个垫片中进样。这样在进样时就不必先关断载气，即进样时仪器的工作状态可不受影响，这种方法提出后很快得到广泛的应用，直到目前为止几乎所有的商品气体色谱仪都是采用按照这种方案设计的液体进样系统。

旧式的汽化室的结构如图2-17所示，室体是一个金属块，外面用电热片加热。这种汽化室的缺点是载气没有经过予热，或充其量把载气的导管穿过色谱柱保温箱进行予热。由于色谱柱保温箱的温度