



色谱仪的维修

3.7 J·Q·沃克 M·T·小杰克逊

J·B·梅纳德专著

SEPUYI DE WEIXIU

本书分液相色谱和气相色谱两部分。依次介绍了组成液相色谱仪及气相色谱仪各主要部件的工作原理、基本结构及其维护保养方法,并且还系统地介绍了仪器发生故障的原因及排除故障的措施。

本书可供从事色谱工作的使用及维护人员参考。

CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS
maintenance and troubleshooting

JOHN Q. WALKER
MINOR T. JACKSON, JR.
JAMES B. MAYNARD
ACADEMIC PRESS INC. 1977

* * *

色 谱 仪 的 维 修

[美]J.Q.沃克 M.T.小杰克逊 J.B.梅纳德 著
杨文澜 马延林 张林群 译
战英民 校

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)
(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

重庆印制一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本787×1092 1/32·印张97/8·字数216千字
1982年2月重庆第一版·1982年2月重庆第一次印刷
印数 0.001—5,900·定价1.05元

*

统一书号: 15033·5250

译 者 的 话

色谱仪器，包括液相色谱仪和气相色谱仪，是分析仪器中极为重要的一类。它不仅在化学领域中，而且在工农业生产、医疗卫生、环境保护乃至高等院校等部门也得到了广泛的应用。本书为第二版，它是作者长期使用色谱仪器的经验总结，对于我国的色谱仪器使用人员更好地了解色谱仪的使用与维修，充分发挥现有仪器的作用很有参考价值，对于色谱仪器的设计与制造者也有一定参考价值。

由于我们的水平有限，译文中难免有不妥之处，我们恳切希望广大读者批评指正。

译 者 1980. 2.

目 录

译者的话

第一部分 液相色谱法

第一章 色谱系统——保养和故障检验1

第二章 溶剂输送系统16

目的。一般结构——脉动与无脉动。理想结构。日常保养与清洗溶剂, 更换溶剂, 密封垫, 密封填料。问答

第三章 液相色谱的进样系统34

目的。一般结构——环管进样器、隔膜、注射器、死体积。理想设计——环管进样器、死体积。日常保养与清洗溶剂。问答

第四章 液相色谱柱(选择和制备)、柱加热箱和柱

加热器42

分离类型的选择——液-液、液-固、凝胶渗透、离子交换。材料的选择——不锈钢、玻璃连接件与配合件。柱子的填充方法。柱子的组合——前置柱, 冲洗, 死体积。问答

第五章 液相色谱检测系统52

目的。一般设计——示差折光、紫外、火焰、热丝、荧光仪检测器。理想结构。日常保养和溶剂清洗。问答

第六章 液相色谱系统的综合故障检验69

基线问题——噪声、漂移、尖峰信号, 阶梯状。峰形不好。分辨率损失。泵与流量问题。其他问题。

第二部分 气相色谱法

第七章 气相色谱法绪论81

第八章 气路和进样系统90

载气过滤器, 压力调节器。转子流量计。流量控制器。

样品注入系统。气体阀门与分流器。流量程序器。日常

维护与故障检验。问答

第九章 热解式注入系统120

要求。仪器, 不同类型热解器的性能比较。故障检验。

问答

第十章 气相色谱柱加热箱和温度控制器140

柱子的设置。柱炉的设计。温度控制器和程序器。日常

维护。问答

第十一章 气相色谱检测器167

作用。术语与公式。检测器的类型: 热导检测器, 火焰

离子化检测器, 电子捕获检测器, 及其他类型的检测器。

日常维护。故障检验 (TCD、FID 及 ECD)。问答

第十二章 主要的电子线路198

静电计。热导检测器的电子线路。记录仪。积分器。计

算机的联用。问答

第十三章 辅助系统228

气相色谱与红外、紫外及质谱仪的联用。问答

第十四章 气相色谱仪的综合故障检验249

基线问题: 漂移、噪声、调零、周期性变化、尖峰信

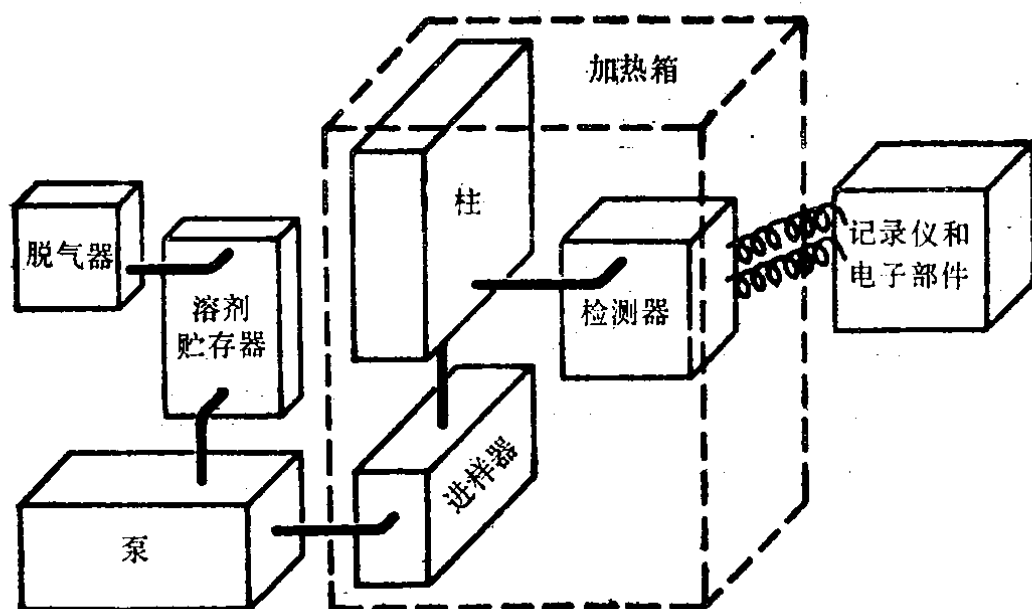
号。峰形畸变, 怪峰, 其他问题。重复性问题: 保留时

间, 灵敏度变化。其他问题。

附 录

I	气相色谱检测器的清洗.....	272
I	微量注射器的处理和使用.....	275
II	来自转子流量计的故障分析线索.....	277
IV	可控硅整流器加热系统的故障检验.....	278
V	一种快速查明故障的方法.....	280
VI	气相色谱柱的制备.....	282
VI	名词术语和公式.....	284
VII	气相色谱柱的填充和安装技术.....	288
IX	气相色谱柱的老化.....	291
X	气相色谱仪的日常保养.....	294
XI	气相色谱仪的操作指南.....	304

第一部分 液相色谱法



本书的液相色谱部分，是按章节依次介绍组成液相色谱仪的各个系统。其顺序如下：溶剂输送系统、进样系统、柱和柱加热箱、检测系统。最后一章是“综合故障检验”。

第一章 色谱系统——保养和故障检验

一、液相色谱法简介

本文谈的是液相色谱法，目的是为化学工作者介绍一些指导性的方法，掌握必要的仪器保养和故障检验方面的知识，从而在所用仪器发生故障时进行判断、修理和排除。图

1-1 是典型的液相色谱系统方块图。

液相色谱作为最古老的色谱型式，已经存在多年了。在为数不多的几种分析技术里，它是很有发展前途的。直到前不久，这种方法还是很费时间的，完成一个简单的分析，就要用 24 小时；而目前，只要几分钟就可以了。缩短分析时间而又不降低分辨率，是由于采用了效率高的高压泵系统、改进了柱工艺、采用了高灵敏度检测器的结果；也是由于色谱法原理和实践技术进一步完善的结果。尽管已经取得了很大的进展，但目前的系统还不能算是最佳的，因为在今天还不能完全预见到该技术的全部知识和它在将来的发展趋势。实际上，目前液相色谱系统的各个部分都在改进之中。诚然，必须认识到许多问题是与目前的工艺水平有关的，而且与操作者的知识和技能密切相关。

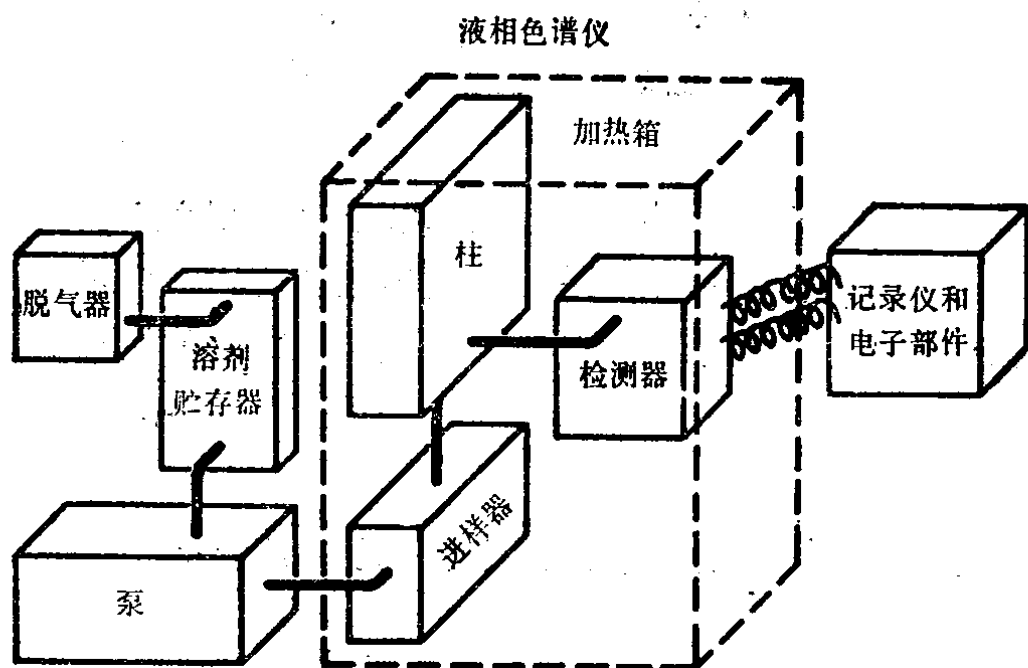


图 1-1 典型的液相色谱仪方块图

有关高速液相色谱法的理论和实践方面，目前常见的专著有[1、2]、[7]、[8]。本书将介绍有关液相色谱法的某

些基础知识及其有关的原理及命名法。液相色谱法的四种基本类型可归纳如下：

1. 液固或吸附色谱法，它是一种与相对非极性疏水物质相关联的亲分离。非极性的溶剂和极性载体构成正相吸附。在用戊烷或四氢呋喃作溶剂时，常分别采用硅胶或氧化铝。硅胶用于分离酸性和中性混合物。许多操作者都会注意到氧化铝的效果是不理想的，它能催化分解出许多有机物；在这种问题得到完全消除或减到最低限度时，中性氧化铝还是可用的。在吸附色谱法中，溶剂系统是相当重要的变量因素。对于某些特殊物质，使用极性更强的溶剂，可以缩短分析时间。表 1-1 列出了溶剂洗脱系列[3]，为选择溶剂提供了有用的参考。

薄层色谱也是一种吸附色谱，与要事先筛选不同溶剂的

表 1-1 溶剂洗脱系列[3]，以洗脱能力增强为序

溶 剂	介 电 常 数	温 度
正 己 烷	1.9	20℃
环 己 烷	2.0	20℃
四氯化碳	2.2	20℃
苯	2.3	20℃
甲 苯	2.4	25℃
三氯乙烯	3.4	16℃
乙 醚	4.3	20℃
氯 仿	4.8	20℃
乙酸-乙酯	6.0	25℃
1-丁醇	17.0	25℃
1-丙醇	20.0	25℃
丙 酮	21.0	25℃
乙 醇	24.0	25℃
甲 醇	33.0	25℃
水	80.0	20℃

仪器(柱)吸附色谱法相比,证明它是一种更为合适的技术。然而,常因薄层色谱板所用的粘合材料,妨碍了薄层色谱和仪器吸附色谱的直接比较。除了便于定量分析和制备应用以外,在分析速度和效率方面,仪器技术比常规薄层色谱法更为有效。

2. 液液或分配色谱包含有两个液相(一个是流动相,另一个是固定相)。较好的情况是两种溶剂不混溶并具有不同的极性。这种技术对同系物的分离是很有效的,还能用于极性相同或相近组分的分离。这种色谱方法的一个固有困难是待分析混合物必须在所选择的不混溶的一对液相(流动相和固定相)里呈现可溶性。由于键合型液相的发展,使另一个操作上的困难减至最低程度,它使得固定相“更固定”了,并使得流动相不再需用固定相来饱和。因此,流动相的选择范围和样品的适用范围变得更为广泛。有关待分析样品特性的预备知识总是必要的。反相液液色谱也是很有用处的。在这种色谱法中,采用极性溶剂和非极性的固定相,跟液固色谱一样,要使液液色谱获得更大的成功,则需要仔细地选择并对溶剂系统进行预试。

3. 离子交换色谱,包括有大网状树脂、微网状树脂和薄壳型树脂(见图 1-2)[4],依据待分离组分的离子特性进行分离。离子交换相和待分离组分之间的离子有可逆的交换过程。离子交换是一种应用很早的色谱技术,它的最主要的应用是在生物学领域。

合成树脂(交联聚苯乙烯)是涂渍或键合在有机相上并结合有阴离子或阳离子官能团。典型的官能团如下:

强阳离子交换剂: $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$

弱阳离子交换剂: $-\text{COO}^-\text{Na}^+$

强阴离子交换剂： $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

弱阴离子交换剂： $\text{N}^+\text{H}(\text{R})_2\text{Cl}^-$

弱阳离子和弱阴离子树脂的交换容量取决于在一个适当范围内的 pH 值；而强阳离子和强阴离子树脂交换容量的范围则宽得多，在所有的实际应用中，都与 pH 值无关。

通常使用的是含水的、低浓度的缓冲溶液；而在某些应用中，也需要有机的和含水溶剂的混合物。有机溶剂的数量和特性应该仔细地选择，否则涂渍的有机相可能从高聚物珠上脱落下来，使进行离子交换的色谱柱失效。

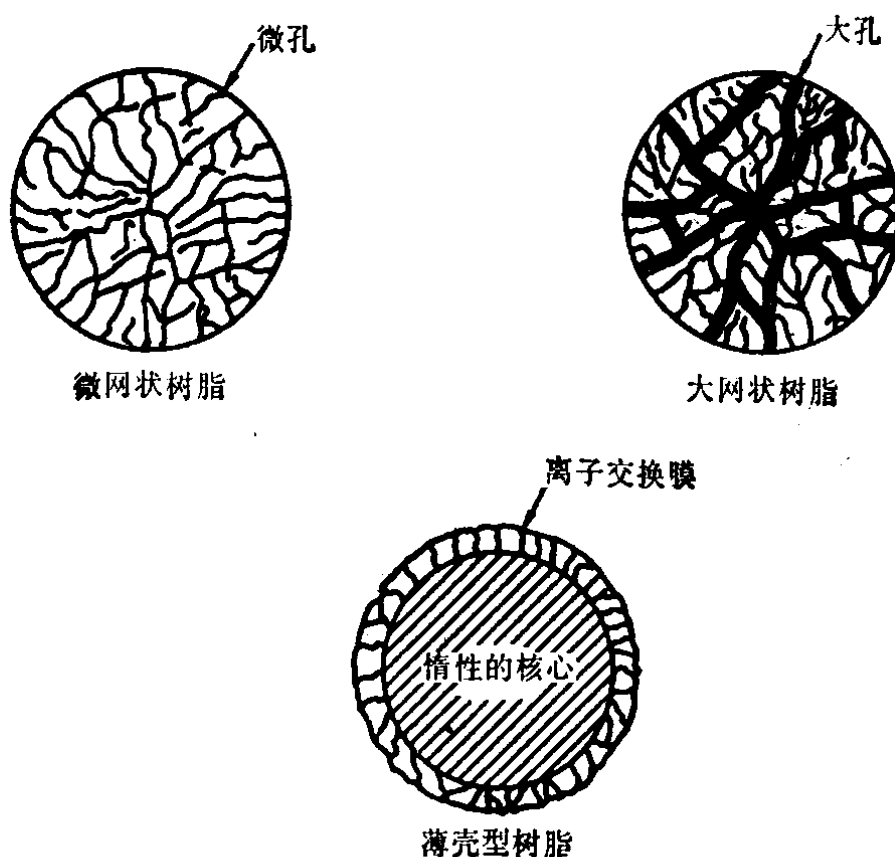


图 1-2 用于液相色谱的离子交换树脂的结构类型

在许多情况下，梯度洗脱技术（在第二章“溶剂输送系统”里介绍）能大大地提高离子交换色谱的效率。例如，在许多应用中，待分离组分对 pH 值的变化特别敏感，梯度可

以沿柱子的长度来建立，否则分离是不可能完成的。

在未知混合物的分析中，常常会含有在树脂上发生不可逆吸附的组分，在这种条件下，长期使用色谱柱会导致它的性能变坏。这种情况可以采用一根装有树脂的短的预处理柱来消除，并且要周期性的用新处理的树脂替换老的树脂。

样品过载通常是引起分辨率下降的原因，尤其是在薄壳型树脂填充在内径小的色谱柱时。在过载发生之前，这样的柱子一般只能承受 50 微克左右的样品。

离子交换色谱的进一步发展，是要提高它的分析速度。欲达到此目的，在某种程度上要提高制备薄壳型树脂的技术。这些永久键合的薄壳型树脂与“涂渍”的小球相比，似乎提供了较高的速度和效能及较长的柱寿命，制造这种树脂的主要困难是工艺复杂。而且，以不同批号制造出来的相同树脂在性能上差别很大。在不久的将来，高速制备型离子交换色谱的发展将是极有希望的。对带有新官能团树脂制造工艺的逐步改进将成为关键性的研究课题。

4. 排阻或凝胶渗透色谱是一种按分子大小进行组分分离的技术。分子大的组分不能渗透到凝胶里去，因此，首先从柱子里洗脱出来。这可能是一种最简单的色谱方法并广泛地应用于聚合物的研究。得到的数据是有关分子量分布的情况，因此它对于未知混合物的测定是非常有用的。凝胶基体使得分子量不同的物质根据凝胶孔的大小而得到分离。某些凝胶具有活性部位，由于亲合或空间效应的影响，使得严格按照分子大小的分离发生剧烈的变化。

以埃 (Å) 为单位的分子大小与洗脱体积 (毫升) 之间的关系曲线 (图 1-3) 表明凝胶的排阻极限，其中一定大小的分子不能渗透到凝胶的孔中去，并全部被排阻。排阻极限也

可以用间隙体积或柱内凝胶珠之间的液体体积来表示。

总渗透体积是由对较小分子有效的那一部分色谱柱来确定的。选择性渗透范围是指在排阻极限或空隙容积同总渗透之差，也就是柱子选择性的孔的容积，它可以提供一条洗脱体积对分子大小取对数的关系曲线。

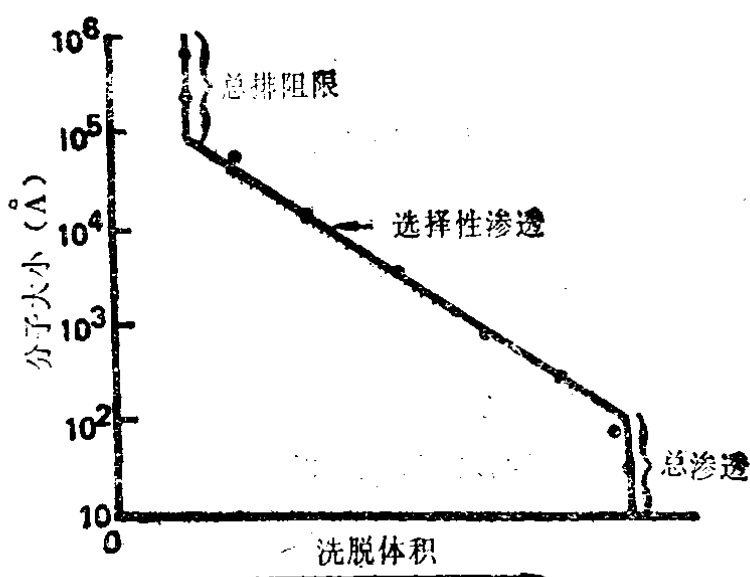


图 1-3 表示排阻，选择性渗透范围的理想的凝胶渗透校准曲线，而且从这条分子大小 Θ 对洗脱体积取对数的曲线上可得到总渗透范围

在任何色谱系统里，首要的任务是使待分析组分得到恰当的分。毫无疑问，分离取决于柱子的分辨能力(分辨率， R_s)。按惯例，柱子分离给定的组分的能力，可用分辨率这一术语来衡量。如图 7-4 所示，分辨率是峰宽和峰间距的函数，可由下列关系式确定：

$$R = 2\Delta t_R / (W_1 + W_2) \approx \Delta t_R / W_2$$

式中， R 是柱子的分辨率， W_1 和 W_2 是在基线上的峰宽， Δt_R 是两峰顶间的距离。

分辨率也可由下式来确定：

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'}{1 + k'} \sqrt{N} \quad \ominus$$

⊖ 原文此处误为“分子量”——译者注。

⊖ 原文此处误为“(N)”——译者注。

二、选择性、容量、不规则分散度

用于分离两个组分柱子的相对保留值 α 取决于分布系数之比 k'_2/k'_1 ，并表示组分对固定相的相对选择性保留。容量因子 $k' = \frac{V_1 - V_0}{V_0}$ ，支配着完成理想分离所需要的时间。多组分系统的 k' 值变化范围很宽。 k' 值是溶质在固定相中的量与溶质在流动相中量的比率。它与洗脱液和固定相的类型或数量的变化有关。不规则分散项 N ，与谱带扩展和保留体积有关，它是柱效的量度，并可表示为与塔板数有关的变量形式，即流速、柱子、洗脱液等，可以改变在分辨率方程里其他项的影响，可由下式确定：

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

并用图 7-3 说明。

效率是柱长的函数，柱子可以用理论塔板等效高度 (HETP) 来比较。它可从关系式 $H = \frac{L}{N}$ 来确定，式中 L 是柱长， N 是理论塔板数， H 是理论塔板等效高度。

范底姆特 (Van Deemter) 方程， $H = A + \frac{B}{V} + CV$ ，能用来进一步明确的解释在分辨率方程式中的不规则分散项的影响。范底姆特方程中的 A 项是涡流扩散项或流量的不均匀性。根据爱因斯坦 (Einstein) 扩散方程， B 项相当强的影响着谱带扩展 [5]。 C 项表明由于质量传递阻力而产生的不平衡力的影响 [6]。图 1-4 表示出气相色谱和液相色谱的 H 与 V 的关系曲线，式中 H 是理论塔板等效高度

(HETP). V 是流动相的速度。最佳分离是在最短时间内达到的分辨率，因此， H 随 V 的变化可由下式看出：

$$t_R = N(1 + k')H/V$$

HETP 与流体速度之间的关系

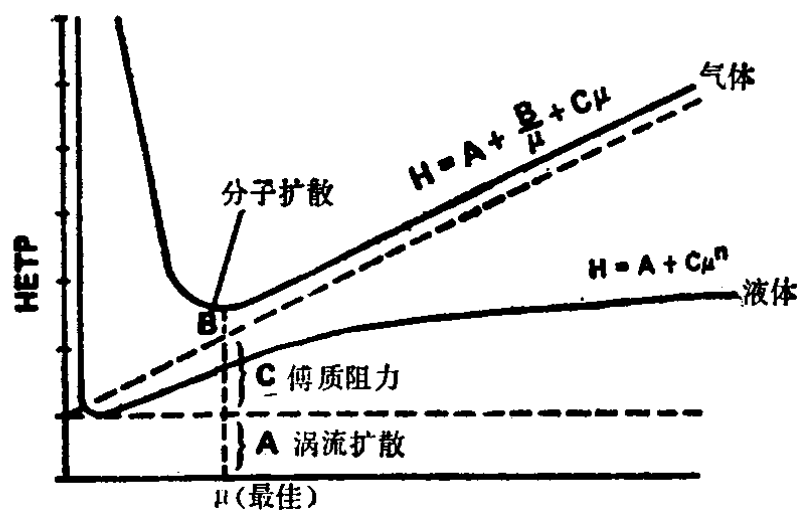


图 1-4 气相色谱和液相色谱的 HETP 与流动相速度的关系

式中，鉴于 N 值（理论塔板数）是由 R_s （分辨率）和 α 值（相对保留）来确定的， t_R （保留时间）与 H/V 成正比。图 1-4 的曲线对于气相色谱和液相色谱有很大的差别，这个差别主要是由于气体和液体的扩散系数相差太大的缘故，液体的扩散系数比气体的小 $10^4 \sim 10^5$ 倍[2]。因此，在液相色谱中，范底姆特方程中的 B 项可以忽略不计，方程式就变为：

$$H = A + CV$$

上面概述的这些理论上的考虑，只有在潜力很大的液相色谱系统，才能找到最佳条件，也就是说，该系统必须得到合理的保养，操作者必须清楚地知道可能发生的事故和故障检验的方法，以防止浪费工时。整个系统的日常保养，如定期使用不同极性的溶剂进行清洗是很重要的预防措施，以消除噪声和不必要的压力降。检查所有的附件，如泵系统里的

密封环和垫圈，用适当的标准混合物进行的日常校验，可以对柱性能和检测器的灵敏度的变化作出及时的评价。如果对所用的液相色谱系统建立起预防性的保养措施，那么在分辨率方程中的三项的最佳化是能够实现的。

三、词 汇

吸附——见“液/固”。

亲合——所有分离方式的通用术语，依据的是填充物表面和溶液里组分之间的相对吸引力。也可参阅“液/液”、“液/固”和“离子交换”。

分析色谱——操作是与样品量无关，其目的是在记录仪的图谱上指示出样品组分的存在。与已知标准物的色谱洗脱体积相比较进行鉴定。

α ——两个组分在其色谱图上分离的量度。不考虑色谱峰面积是否相重叠的部分。参见“基线处分辨率”。

基线处分辨率——在峰底处的分离，即峰面积没有任何重叠。

键合相填充物——用化学键合的方法，把选择好的化合物永久性地结合到载体微粒上去。避免了在通常涂渍法里的“流失”问题，是液液色谱的填充物。

容量 k' ——将柱子里的组分洗脱出来所需要溶剂数量的量度，表示为柱子空体积的倍数。

效率——与峰扩展数量相关的柱参数的一个标准。见“塔板”。

洗脱体积——从柱子里将样品洗脱出来所需溶剂的体积。见“容量”。

洗脱序列——溶剂按其相对极性大小的排列。

排阻极限——凝胶渗透色谱填充物的容量大小的一个额定数值。其值表示为大多数填充物孔的名义直径。大的分子被排阻，能直接通过柱子；小的分子能进入填充物的孔里，因此它们要通过柱子就滞后了。

凝胶渗透(GPC)——液相色谱的一种类型，样品的分离是基于它们的大小。填充物是由具有可控孔的多孔型微粒组成。最小的样品组分能进入到这些孔里；而较大的样品组分，依据它们尺寸的大小从填充物珠的内区被排阻出来，并经过填充物颗粒之间的空隙而流出柱子。因此，较小的组分要经历较长的洗脱时间，而最大的组分首先洗脱出来。

梯度洗脱——按照预先规定的程序改变流动相溶剂组分的一种技术，目的是要在适当的时间范围内洗脱出所有的峰。一般说来，能在适当的时间内洗脱出来的某些样品组分相对应的容量因子是2~8，而其它组分要在柱子里停留较长的时间。在操作过程中溶剂的组成可以连续地变化，也可以阶梯式变化。

离子交换色谱——一种色谱类型，组分的分离是基于样品中可形成离子的组分与填充物离子交换部位之间的相对有约束力的平衡。

液/液色谱[⊖]——一种亲合型色谱，样品组分的分离是基于它们在流动的液相和第二种不相互混合的液相中的相对溶解度，第二种液相是涂渍在固体载体上的。液液色谱的新进展是永久型键合涂渍方法，避免了操作上的一些问题。也可见“键合相填充物”。

液/固色谱[⊖]——一种亲合型色谱，样品组分的分离是

⊖ 原文此处误为液/固色谱——译者注。

⊖ 原文此处误为液/液色谱——译者注。