

色相色谱使用和维修

刘铁城 编著

目 录

第一章 概 论.....	(1)
第一节 气相色谱仪的流程.....	(1)
第二节 气相色谱仪的主要部件.....	(2)
第三节 气相色谱仪的性能.....	(5)
第二章 热导池检定器及其电路.....	(8)
第一节 热导池检定器.....	(8)
第二节 热导池检定器电路.....	(13)
第三节 热导池检定器的使用与维修.....	(20)
第三章 氢火焰离子化检定器.....	(23)
第一节 氢焰离子化检定器.....	(23)
第二节 微电流放大器.....	(26)
第三节 氢焰检定器电路.....	(28)
第四节 使用与维修.....	(35)
第四章 电子捕获检定器.....	(39)
第一节 检定器.....	(39)
第二节 电子捕获检定器电路.....	(43)
第三节 使用与维修.....	(45)
第五章 火焰光度检定器.....	(50)
第一节 检定器原理.....	(50)
第二节 检定器结构及操作条件.....	(51)
第三节 检定器电路.....	(53)
第四节 使用与维修.....	(54)
第六章 记录仪.....	(55)
第一节 记录仪工作原理.....	(55)
第二节 XWC-100型记录仪.....	(55)
第三节 XWT-204型记录仪.....	(62)
第四节 记录仪的使用与维修.....	(67)
第七章 恒温控制系统.....	(70)
第一节 柱温色谱炉.....	(70)
第二节 控温电路.....	(71)
第三节 测温电路.....	(79)
第四节 常见故障维修.....	(81)
第八章 程序升温色谱法.....	(85)
第一节 程序升温色谱法.....	(85)
第二节 程序升温色谱系统.....	(87)

第三节	程序升温电路.....	(86)
第九章	色谱柱及固定相.....	(96)
第一节	色谱柱.....	(96)
第二节	固定液.....	(97)
第三节	担 体.....	(99)
第四节	吸附剂.....	(101)
第五节	新型合成固定相.....	(102)
第十章	定性和定量分析.....	(105)
第一节	定性分析.....	(105)
第二节	定量分析.....	(109)
第三节	影响定量准确度的各种因素.....	(117)
第四节	煤矿气体分析中的应用.....	(120)
第十一章	根据基线判断故障及维修方法.....	(134)
	参考文献.....	(134)

第一章 概 论

第一节 气相色谱仪的流程

气相色谱法是由1906年俄国植物学家茨维特的实验而得名。他把植物色素的石油醚提液倒入一根有碳酸钙吸附剂的竖直玻璃管中，并再加入纯的石油醚，任其自由流下。结果在管内形成不同颜色的谱带，即溶液中的不同色素得到了分离，这种现象被称为“色谱”。后来这种方法逐渐地用于无色物质的分离，但“色谱”一词却沿袭使用下来。

现在的所谓色谱法，实质是利用不同的物质在不同两相中具有不同的分配系数，当两相作相对运动时，这些物质在两相中的分配反复进行多次，这样就使得那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果，从而使不同的组分得到分离。

气相色谱法就是以载气作为流动相，样品送进仪器之后由载气带入作为固定相的色谱柱，使样品分子在载气和固定相之间进行分配。样品中各组分的物理化学性质有所不同，所以各自在两相间的分配比也就不同。于是各组分在色谱柱中运动的速度就有差异，当经过一段距离之后，各组分通过反复多次的分配彼此之间就拉开距离，按先后顺序从色谱柱上流出，经由相应的检定器，得出各组分的信号。

以图1—1为例，由ABC组分组成的混合物，被注入不断从柱中流过的气体流动相，并被带入柱子的时候，组分AB和C将与固定相（填充物）相互作用，而与流动相却无任何反应。因此，当它们通过柱子时ABC将与柱内固定相发生相互作用，图1—1中组分B与C跟固定相的相互作用程度比A更大些，故B与C落后于A，因而混合物即将得到

分离。最理想的情况就是组分到达柱子末端时，混合物被完全分离。

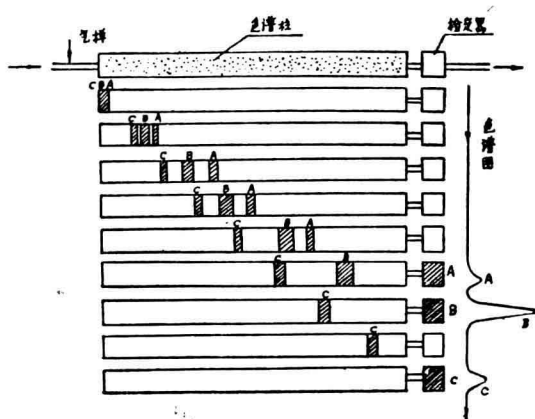


图1—1 气相色谱分离原理

经色谱柱分离的组分，由合适的检定器进行检测，产生的电信号由记录仪记录而得出色谱图。这一谱图由一连串的色谱峰组成，每一个峰表示流出的一个组分，并且其数目等于组分的数目。流出的时间可以用来标志混合物的组分，通常用某组分的流出时间或保留时间作为定性的依据。而色谱峰的高度和面积是组分浓度或含量的量度，它们是色谱定量的依据。

气相色谱仪就是以气相色谱法为基础而设计的仪器。气相色谱仪的基本设备如图1—2所示，由高压钢瓶作为载气气源，通常用氧气表作减压器控制载气流出的压力。经减压后的载气，流过净化器，使之干燥并除去杂质，或使载气提纯。再经仪器稳压阀调定所需要的流速。由浮子流量计观察载气流量，并可随时加以调定。色谱柱及检定器调到操作温度，样品由进样口注入，由载气传送到色谱柱内进行分离。分离后的组分由柱流出到达检定器，产生相应的电信号，在记

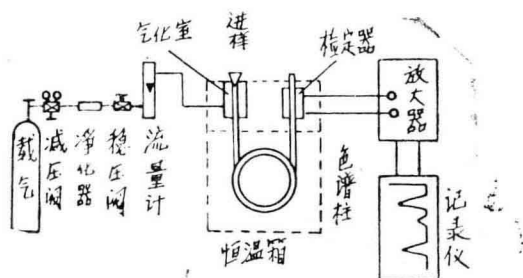


图 1—2 气相色谱仪流程

记录仪上显示出不同组分的色谱图。

图 1—2 是气相色谱仪流程的典型示例。气路为单路流程，检定器以热导池检定器为例，构成一个整体。

在某些型号的仪器中采用双气路系统，在高精度的气相色谱仪中用以补偿操作条件和柱条件波动时而引起的分析误差。同时可以补偿变温和高温下因固定液流失而带来的噪声，从而提高了仪器的稳定性，特别适用于程序升温及痕量分析。

双气路与单气路不同之处是经稳压阀之后分成两路，分别进入两个平行的汽化室和色谱柱，典型流程如图 1—3 所示

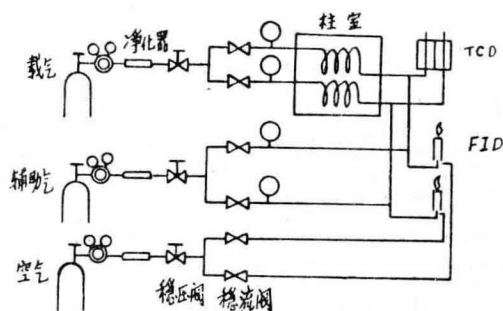


图 1—3 双气路流程

由于氢焰离子化检定器本身需要辅助气源，因此，在载气分两路供给时，离子室所需空气及氢气也要分两路供给。

被测组分经色谱柱分离后，分别在检定器上产生相应的电信号，这些电信号在记录仪上所表现的色谱图就是样品在检定器上产

生的信号对时间所做的图。利用各组分在图上保留时间来定性，用各自的峰面积或峰高作为定量的依据。各组分分离后所表现的色谱图如图 1—4 所示。

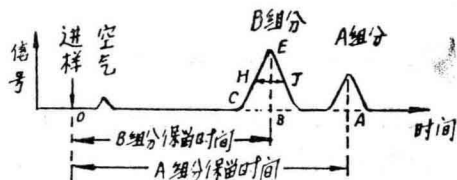


图 1—4 色谱组分流图

第二节 气相色谱仪的主要部件

气相色谱仪流程中是由各个部件构成一个整体，各主要部件的作用及使用中的注意事项叙述如下。

1、高压气瓶

气相色谱流程中所使用的载气及辅助气，一般都用体积为 40 升的高压钢瓶装载。瓶内压力较高，装满时一般可达 150 kg/Cm^2 ，使用时气路必须严密，不得有丝毫漏气，保证在使用中不会造成不必要的损失。高压气瓶不要靠近热源，避免阳光直射。使用氢气时，更要注意安全不使之有丝毫外泄，未经燃烧的氢气应排出室外。

2、净化器

净化器通常都是由金属圆筒制成，也有用有机玻璃材质制成的。其中一般都装变色硅胶和 5A 分子筛，以清除气流中的杂质和水分。用过一段时间之后要进行更换，用过的净化剂经过干燥和活化可以循环复用。氢焰检定器所使用的空气，如果由空压机供给，净化器内要装活性炭以除掉其中的油汽，防止干扰氢焰信号。

3、稳压阀

载气流速的大小与稳定程度，对组分的分离都有很大影响。流速通常选在 $30 \sim 100 \text{ ml/min}$ 范围内，其稳定度要求小于 1%。在一定的操作条件下每个系统的阻力是不会

变的,而出口一般都处于大气压状态下。所以只要控制载气进入色谱柱的压力稳定,载气的流速也就能保持稳定。在使用中为了保证流速的可调与稳定,将稳压阀和针形阀串联使用。

当输入气源压力波动时,经稳压阀稳压后能保持输出压力的相对稳定,其结构是在针形阀的基础上加装负反馈装置而构成,其中针形阀起到调节流量改变输出压力大小的作用,配用的负反馈压力调节器保证了稳压阀输出压力的相对稳压。

稳压阀的结构及工作原理如图1—5所示。

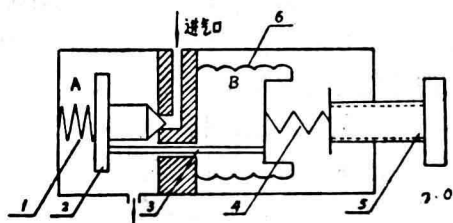


图1—5 稳压阀

- 1、压簧 2、阀针 3、联动杆
4、压簧 5、调节手柄

当以逆时针方向转动手柄时,压缩弹簧和波纹管时,通过固定在波纹管座上的连动杆,调节阀针向左移动,则此阀针与阀体离开,气体由进气口进入腔A,由出气口流出,稳压阀则处于开启状态。

腔A和腔B通过连动杆与孔的间隙连通,将手柄逆时针转动使阀门开启到一定位置后,系统达到平衡。如果出口气压有微小上升,则腔B气压也随之增加,波纹管向右伸长,阀针也随之右移,减小了针与座的间隙,增大了气阻,致使出口压力降到原有的平衡状态。同理,出口压力有了微小下降时,系统也可以自动恢复到原有的平衡状态。从而达到稳压的效果。

技术参数如下:

- 1)、最大输入压力:不得大于6 kg/

cm² (N₂);

2)、最小压降:入口压力大于出口压力0.5 kg/cm²;

3)、输出压力范围:0.5~4.5 kg/cm²;

4)、输出流量范围:10~800 ml/min;

5)、气密性:6 kg/cm² (N₂) 不漏气。

4、稳流阀

在程序升温色谱中,要求整个升温过程中载气流速恒定,从气体性质知道,随着柱温的升高,载气粘度增大,大约柱温每增加100℃,粘度就增加25%左右。同时色谱柱的阻力也随柱温的上升而增加。因此,其柱后流量也将发生变化,引起基线漂移。为了使仪器在程序升温过程中,保持柱后流速的相对稳定,往往在稳压阀的后面串联上稳流阀,使柱后流速不随色谱柱阻力的变化而变化,这样就改善了仪器基线的稳定性,达到了对宽沸点样品分析的目的。

目前,在气相色谱仪中常用的是膜片反馈式稳流阀,它的结构如图1—6所示。

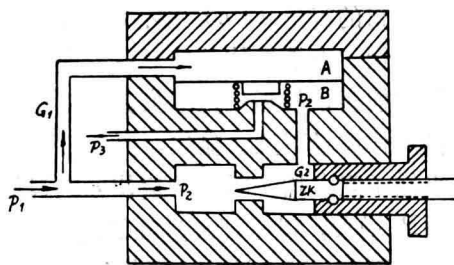


图1—6 稳流阀

当入口通过压力为P的气流时,流经反馈孔(G₁)进入上腔A,使硅橡胶上阀盖与阀门闭合,如果调节稳流阀中的针形阀杆ZK处于一定位置时,则有压力P₂的气流经细孔(G₂)进入下腔B,当P₂增加到借助于压缩弹簧向上的力的帮助,足以打开闭合

的阀盖时,则有压力为 P_3 的气流输出,上下腔的压力也就趋于平衡状态。

如果气路的流速发生变化,则气流在针形阀的入口出口上压力差发生变化。若入口压力 P_1 恒定时,那么B腔内 P_1 变化的同时,使膜片上的作用变化,膜片带动的阀盖便产生了相对的位移。改变阀盖与阀座的间隙,使流量维持在给定值。假如,当柱子阻力增加引起流量下降时。 P_2 的压力上升,膜片上阀盖与阀座间隙增大,阻止了输出流量的下降,从而流量得到稳定。反之则同理。

这种膜片反馈式稳流阀技术参数如下:

- 1、最大输入压力:不大于 4 kg/cm^2 (N_2)
- 2、最小压降:入口大于出口 0.5 kg/cm^2
- 3、输出流量范围: $10\sim 200\text{ ml/min}$
- 4、气密性:在 4 kg/cm^2 氮气压力,不应漏气。
- 5、流量调节性能:在输入压力稳定的条件下,缓慢调节旋钮时,流量应随之缓慢变化。无明显跳动。

6、流量特性:输入压力稳定在 3.5 kg/cm^2 ,其输出流量变化不大于 1.5% 。

稳流阀的流量(F_c)并不是我们直观的体积流量,而是流体的绝对量,即为流体质量。我们要使柱后流量不变,就要使通过柱子的流体质量不变。显然,要保证 F_c 不变,当柱子阻力增加时,必须使稳流阀的输出压力 P_3 增大,以保证通过柱子的流体质量不变,反之同理。这样,我们就能解释在程序升温色谱分析时,柱温升高,为什么柱前压会增大,而这时柱前流量指针反而下降的原因。

5、转子流量计

转子流量计由钼玻璃制成,其内孔上大下小成锥状体,其锥度氮气为 $1:600$,氢气为 $1:1000$,空气为 $1:273$ 。氮与氢的转子是由硬橡胶制成,空气用转子是由红宝石制

成,外径都相同。氮气与氢气的流量范围为 $20\sim 150\text{ ml/min}$,空气为 $20\sim 1200\text{ ml/min}$ 。气流通过流量计时,转子就上升,转子顶部所对应的刻度就是流量 ml/min 。

转子流量计所指出的数值,只能粗略地指示流速。因为由于柱子长度不同,柱前压就有差别,载气在色谱柱中的压力也就不同,柱前流量计所显示的流速并不表示柱内流量。用皂膜流量计标定流量时,应当把皂膜流量计接在柱子出口来进行。

6、进样器

在矿井气体分析当中,都是气体进样,仪器上的汽化器不需加热。在检测示踪气体时,进样量仅为 0.1 毫升,在常规分析时可进样 1 毫升或 2 毫升。在柱前压达到 2 kg/cm^2 的条件下用注射器射样,操作比较困难。如不熟练,气样可能被载气吹出,甚至将注射器损坏。在这样情况下使用六通阀进样,既方便又可靠。六通阀有两种,一种是旋转式平面六通阀,如图1—7所示,图中

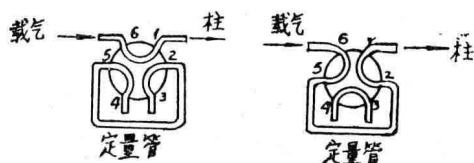


图1—7 旋转式六通阀

表明气路变换的情况。当①⑥直接通过载气时,气样可从②③④⑤通过,充满定量管,当六通阀的手柄改变方向时,载气的流路变为⑥⑤④③②①,即将定量管中的气样送向色谱柱。

另一种六通阀为拉杆式,如图1—8所示。

两种六通阀同理。在操作时先在定量管中充满气样,这时处于第一位置。当六通阀处于第二位置时,气样被载气带进气路系统。等分析完一个气样之后,使六通阀复位,供下次进样时备用。

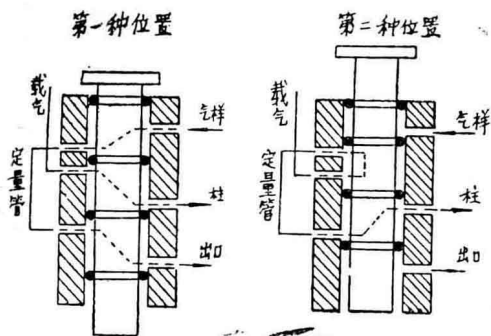


图 1—8 拉杆式六通阀

6、柱结构的选择

色谱柱主要分为充填柱和毛细管柱两种。

在煤矿气体分析中，主要是使用充填柱。一般来说增大柱子长度有利于提高分离效果，但不利缩短分析时间和简化设备。加大柱内径可允许增大进样量，但会显著降低分离效能。充填柱的外形大体分为U型和螺旋形。由于载气受柱弯曲的影响而产生紊乱不规则的流动，降低分离效能，所以U形分离效果好些，但致使仪器体积庞大。螺旋状体积小，柱内径与螺旋直径之比，在1:15到1:25内范围比较合适。一般柱长为1—6米，内径为2—6毫米。材料用紫铜或不锈钢，还有玻璃柱。

7、记录仪

目前国内色谱仪的终端设备多数仍为记录仪，是通用的成品仪器。通常配用XWC-100A型量程为0~10mV大长图记录仪，以及XWT-204型台式多程量记录仪。根据分析对象和检定器的特性，配用相应的记录仪。热导池检定器无信号放大环节，宜用较灵敏、满量程为1~5毫伏记录仪。氢火焰检定器一般配用10毫伏记录仪。但在一台色谱仪上同时使用热导池和氢火焰两个检定器时，一般都配置一台双笔记录仪，量程为0~10mV。记录笔行走满量程时间一般为1~2.5秒以内。在进行定量测定时，一般用改变衰减和控制进样量的办法，使色谱峰

峰高在记录仪满量程的30%~80%以内，以减少测量误差。

第三节气相色谱仪的性能

1、气相色谱仪的性能

目前国内气相色谱仪品种正在增加，而且规格型号繁多。现仅就各煤矿已经采用的几种型号仪器及其性能列表于下。检定器最多的为四种，其中热导池检定器(TCD)、氢火焰离子化检定器(FID)、电子捕获检定器(ECD)及火焰光度检定器(FPD)。

气相色谱仪本身也是一台精密的电子仪器。随着我国电子工业的发展，色谱仪也在不断地更新。最初应用电子管做放大器的第一代产品，已由晶体管或集成电路所代替。如北京分析仪器厂生产的SP-2307型仪器已由新产品SP-206型所代替，具有与前者相同的特性，并且提高了分析精度而结构更加完善。该厂引进国外技术生产出电子计算机化的仪器，由键盘操作，微处理机控制，由CRT显示，最终结果自动打印绘图。这类产品有SP6000系列。上海分析仪器厂也推出新产品，工作条件数字显示，终端可配用电子计算机，如1001型就属于这种类型。

2、检定器及其响应值

①、检定器

在气相色谱分析中，被分析的样品组分由色谱柱分离后，只有通过检定器才能将先后流出的各个组分转换成相应的电信号。经过电子电路放大，在记录仪或其它终端显示仪器上显示出来，才能辨别出各组分及其浓度的高低，从而达到定性和定量的目的。检定器实质上就是将分析组分转换成电信号的传感器。

有些检定器对任何组分都有响应，这种检定器称为通用型检定器。如热导池检定器对无机物及有机物都能检测，氢火焰离子化检定器对火焰中可电离的有机物都能产生信号。而有些检定器对某些化合物有特定的响

目前各煤矿使用的几种气相色谱仪特性表

型 号	检定器	灵 敏 度 与 敏 感 度	特 点
SP-2304	TCD	$\geq 800 \text{ mV} \cdot \text{ml} / \text{mgH}_2\text{苯}$	补偿式双柱双气路
SP-2305	TCD FID	$\geq 100 \text{ mV} \cdot \text{ml} / \text{mgH}_2\text{苯}$ $\leq 1 \times 10^{-10} \text{ g/sce}$	补偿式双柱双气路单元组 合, 全型有程序升温。
SP-2305F	TCD FID ECD	$\geq 1000 \text{ mV} \cdot \text{ml} / \text{mgH}_2\text{苯}$ $\leq 1 \times 10^{-10} \text{ g/sec}$ $1.6 \times 10^{-14} \text{ g/sec (对CCl}_4\text{)}$	同上, 无程序升温。
SP-2307	TCD FID	$Mt \leq 1 \times 10^{-5} \text{ 克/秒}$ $1 \text{ PPM (对CO)} 3 \text{ PPM (对CO}_2\text{)}$	双柱串联, 双笔记录同 时使用 转化炉 $360^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$
SP-2308	TCD FID ECD FPD	$\geq 2000 \text{ mV} \cdot \text{ml} / \text{mg}$ $\leq 2 \times 10^{-11} \text{ 克/秒 (苯)}$ $\leq 1 \times 10^{-8} \text{ 克/秒 (r-666)}$ $MP \leq 10^{-10} \text{ g/s (1605)}$ $MS \leq 1 \times 10^{-10} \text{ g/s (麝吩)}$	最高使用温度 300°C 双氢焰, 具有程序升温 $63\text{Ni} 10 \sim 15 \text{ mc}$ 最高温度 250°C (水冷)
102GD	TCD FID	$\geq 1000 \text{ H}_2\text{苯}$ $\leq 1 \times 10^{-10} \text{ 克/秒 N}_2\text{苯}$	附甲烷转化炉
103	TCD FID ECD	$\geq 1500 \text{ mV} \cdot \text{ml} / \text{mgH}_2\text{苯}$ $\leq 2 \times 10^{-11} \text{ 克/秒 N}_2\text{苯}$ $\leq 5 \times 10^{-14} \text{ 克/秒 N}_2(\text{C}_4)$	使用温度可升到 400°C 具有程序 升温控制部分
SP-501N	TCD FID ECD FPD	$\geq 1000 \text{ mVml} / \text{mgH}_2\text{苯}$ $\leq 1 \times 10^{-10} \text{ 克/秒 N}_2\text{苯}$ $\leq 1 \times 10^{-12} \text{ 克/秒 N}_3(\text{r-66})$ $MP 1 \times 10^{-10} \text{ g/s MS } 1 \times 10^{-10} \text{ g/s}$	使用温度最高可达 350°C 。 双气路并联, 双氢 焰。

应, 而对大多数化合物不响应, 这种检定器称之为选择性检定器。如电子捕获检定器对烃类完全不响应, 对电负性的卤化物有极高的响应。火焰光度检定器对烃类的响应极小, 而对硫、磷的化合物有极高的响应。

②、检定器的响应值

检定器的响应值就是被测组分通过检定器时所给出的信号, 它还取决于物质的性质和浓度。含量相同的不同物质由于它们之间物理化学性质的区别, 而在同一检定器上所

产生的响应值就有所不同。物质的响应值还与检测器的灵敏度有关, 同一物质在不同灵敏度的同一类检定器上的响应值也有差别。

对检定器的要求, 应当具有响应速度快、灵敏度高、线性范围宽和稳定性能好等特性。国内仪器上所装配的检定器, 根据其原理的不同可分为浓度型检和定器质量型检定器。浓度型检定器包括差导池检定器和电子捕获检定器, 质量型检定器包括氢焰检定器及火焰光度检定器。浓度型检定器的响应值与载

气中所含有被测物质的浓度成正比,不受载气流速变化的影响。质量型检定器的响应值与单位时间通过检定器的物质质量成正比,随载气流速的增加而增大。

一定量的物质通过检定器所给出信号的大小,就称为该检定器对该物质的响应值,也称为检定器的灵敏度。

浓度型检定器灵敏度 S 值的物理意义是:对液体来说每毫升载气中含有1毫克样品在记录仪上所产生的毫伏信号,即 $mV \cdot ml/mg$ 。

质量型检定器灵敏度值的物理意义是:每秒钟有1克样品通过检定器时所产生的毫伏信号值,即 $mV \cdot sec/g$ 。

检定器的响应值只能表示检定器对某种物质产生信号的大小,由于响应值较大时基线的波动也会随着成比例地增大。离子化检定器将信号放大之后,仪器噪声也同时被放大,所以只用灵敏度值来评价检定器就显得不足了,就要用检定器的敏感度这个概念。

通常把高于噪音二倍的被测组分的色谱峰作为最小检出信号。敏感度就是能产生最小检出信号的样品浓度。

3、操作条件的选择

色谱操作条件的选择,目的是对所分析的样品,能够做到被测组分都可以得到分离。而且进行一次全分析的时间要短,并能达到预期的精度要求。这就要求对色谱分析的一些操作条件进行选择,做到既要最佳化,而对其它的不利因素也能得到照顾,并能满足技术要求。

①载气流速的选择

所谓载气最佳流速,是指样品中最难分离的组分而言,使难以分离的组分在适当的流速条件下得到分离。一般填充柱最佳线速度是在 $5 \sim 10 cm/sec$ 范围内。载气流速快时。组分流出色快而分离欠佳,载气流速慢则分离效果得到改善,但是过慢时反而会失去分离效能。

②载气的选择

载气的物理性质对柱效有很大影响,主要表现在组分在载气流中的扩散系数。扩散系数近似地与载气分子量的平方根成反比,即分子量较小的载气有较大的扩散系数。当载气的流速较小时,用分子量较大的氮气有利于减小分子扩散;当载气流速较大时,宜用低分子量的氢气(H_2)和氦气(He)作载气,以减小气相传质的阻力。

在担体上固定液含量低时,气相传质比液相传质对柱效的影响较大,如用分子量小的载气不仅有利于提高分析速度,并且在流速较小时柱效下降不大,即使流量增高时,其柱效也要比用分子量大的载气要高。

由于色谱柱的阻力使载气压力增大时,将使柱内线速度不均匀,而使柱效下降。而低分子量载气粘度小,可在相同的柱压下提高线速度而有利于快速分析。

由于载气不同的物理性质,也影响它们对不同检定器的适应性。分子量小的载气具有很高的热传导系数,使用氢气或氦气作载气时可以提高热导池检定器的灵敏度。

③担体的选择

担体的表面结构和孔径分布,决定着固定液在担体上的分布以及气相传质和纵向扩散的情况。不同的担体其柱效是有很大的差异的。在理想情况下,要求固定液在担体表面分布为一均匀薄膜,担体表面具有多孔性时则孔径分布就均匀。

担体粒度的减小有利于提高柱效。颗粒太小势必增加阻力,致使柱前压增高,这样会增多漏气的机会。一般在 $60 \sim 80$ 目或 $80 \sim 100$ 目较为合适。

④柱温的选择

提高柱温可以改善气相及液相的传质阻力,提高柱效。但提高柱温也会加剧分子扩散,因此在提高柱温的同时也要适当提高流速,使不利因素得到压制而发挥有利因素。提高柱温后,更为严重的是使柱子选择性变

第二章 热导池检定器及其电路

热导池检定器是气相色谱仪中应用最广泛的一种检定器。它的特点是结构简单、稳定性好、线性范围宽而灵活度适宜,对无机物和有机可挥发物质均有响应,而不破坏样品。比较适合于常量分析以及含量在几十个PPm以上组分的分析。

第一节 热导池检定器

1、工作原理

图2—1为一个简单的热导池检定器。不锈钢腔体称为热导池,腔孔两端为气路的进出口,腔内为钨丝或钨钼丝微细丝热敏元

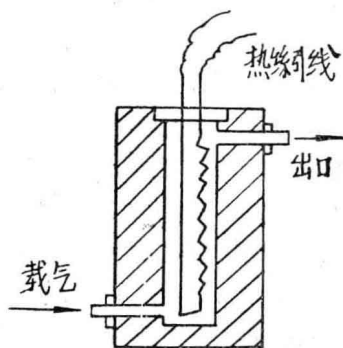


图2—1 热导池检定器

件。这里正是气路系统和电路系统的汇合点,安装时热丝与池体要做到电气绝缘并保持气路的密封性。

当工作时热导池接通载气并保持恒温,

热丝通电加热后由于载气从热丝周围流过并带走热量而建立起热平衡。当色谱柱分离出的未知组分被载气带入热导池时,由于不同的气体具有不同的热导系数,被分离的气体组分流过热丝时,会改变热丝的散热条件而使它的温度发生变化,导致它的温度及阻值发生改变。如果把热丝做成电桥回路,热丝电阻的变化就会改变桥路的平衡状态而输出一个电压信号。这样就可以根据输出的电压信号来测定被分离的气体及其浓度的大小,从而就可以实现对未知组分的检测。

2、热导池检定器结构

热导池检定器由热丝热敏元件和金属池体构成。

热丝是属于热敏元件一类,是构成热导池检定器的关键元件。对于一个高效能的检定器来说,要求它要有较高的阻值和较高的电阻温度系数,机械强度要大,化学稳定性要强。现在国产色谱仪当中,普遍应用钨丝和钨钼丝作为热丝敏感元件。钨丝成本低,没有熔化作用,电阻率和电阻温度系数也符合要求,但在高温时容易老化,对于卤族元素化合物的抗腐蚀性较差。目前基本上由高于钨丝性能的钨钼丝所代替。钨钼丝具有电阻率高、高温强度大、加工成型特性优越、抗氧化性能好等特点。钨的熔点

低,使分离效能下降。对于气体或气态烃等低沸点物质,柱温选在沸点或沸点以上,以便能在室温或50℃以下进行分析,以提高色谱柱的分离效能。

色谱操作条件的选择,在分析工作中是非常重要的。但在实际工作中如果针对某一

样品来选择最佳条件的话,进行选择时的手段比较繁琐。上述几种变量需要选择和确定,而且各个条件之间还存在着相互制约的矛盾,需要在选择时加以协调。但是在实际操作时,往往都是参照有关资料所应用的操作条件,来作为分析工作中的依据。

(3357℃)虽然比铼(3170℃)高些,但它的高温机械性能不好,容易氧化和脆断。含有5~20%铼的铼钨丝其延伸率要比纯钨高11~23倍。可使热导池检定器获得很高的灵敏度,高稳定性。一般说来,四臂热导池,100欧姆铼钨丝,其灵敏度 S 值可达3000至5000mV·ml/mg(载气氢或氦,样品苯)。

热丝的吊装方法如图2-2所示。常用的是弓形支架a)和V形支架(b),支

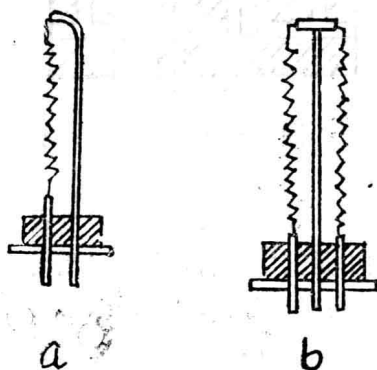


图2-2 热丝结构

架由热导系数小的可伐丝(如54Fe28Ni18Co)制成。这样可使引线热传导散热减小;同时这种引线的热膨胀系数又与玻璃、珐琅等绝缘材料相同,这样就保证了气路的密封性。

热导池检定器的池体气路,其几何结构形状大体上分为三种类型:直通式、扩散式、和半扩散式,如图2-3所示。

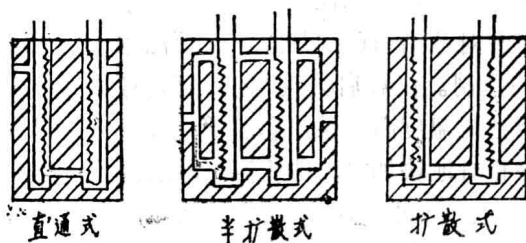


图2-3 热导池池体结构形式

目前许多气相色谱仪的热导池大都采用直通式结构。载气直接流经热丝元件,灵敏度高、响应速度快。由于响应时间正比于热导池池腔的体积,因此,对于0.2~0.5ml体积的热导池,响应时间小于1秒;对于2.5微升体积的微型热导池,响应时间可低于0.001秒。这样一来,热导池可以连接行程时间短的记录仪,微型热导池还可以适用于快速色谱。其缺点是对载气流量的波动敏感,线性较差。随着载气流量调节方式的改进以及快速、微量分析的要求,直通式热导池仍占重要地位。

扩散式是指载气不直接流过热丝元件的结构。气体利用扩散性质传到池腔内,因此,此类型的热导池对载气流速波动不敏感,但响应时间太慢(约20秒)、一般只有在制备色谱上或只用于检测器的参考臂上。

半扩散式介于上述两者之间,采用旁通式结构,以克服直通式和扩散式的缺点,目前较多地应用于实验室色谱仪上。

池体主要用不锈钢制作,它具有耐腐蚀优点。实验室气相色谱仪热导池的腔体一般选择在0.2~1ml之间,其中以0.5ml居多。0.5ml的体积既考虑了灵敏度又兼顾了响应时间,同时以装下阻值为50~100欧的热丝为原则。

下面介绍几种国产色谱仪不同结构的热导池。

图2-4为PS-2302双臂热导池,池体用黄铜制成,体积为 $96 \times 48 \times 48 \text{ mm}^3$ 。平行于池体长度方向钻两深孔,一为直通式结构测量池,一为扩散式结构参考池,两池容积均为 0.45 cm^3 两臂均采用铂丝作热敏元件。由于铂丝的等温稳定性好,因为桥路电流可以加得较大,用 N_2 作载气时最大为80mA,用氢作载气时最大可达290mA。

图2-5为2304和2307直通式四臂热导池,池体用不锈钢制成。体积为 $62 \times 46 \times 25 \text{ mm}^3$,各池腔容积均为 0.41 cm^3 。用表面

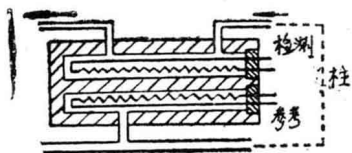


图 2—4 2302热导池

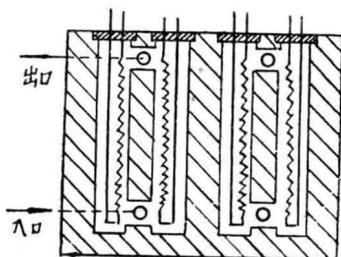


图 2—5 2204、2307型热导池

镀金的钨丝作热敏元件，以增加钨丝的抗腐蚀能力，提高了稳定性，其冷态电阻为40欧， H_2 作载气时最大电流为200mA。

图2—6所示为2305型色谱热导池，为分流直通式，园柱形池体用不锈钢制成。池腔中两个元件组成桥路，处于对边位置，另一对与此完全相同。装热丝的池腔孔径为4mm，池腔中气路通道孔径为1.6mm。采用镍钨丝作热敏元件，每个元件冷阻为50Ω。由于镍钨丝的高温稳定性和耐腐蚀性好，桥流可以加大。用氢作载气时最大电流为280mA，因此它的灵敏度得到提高。

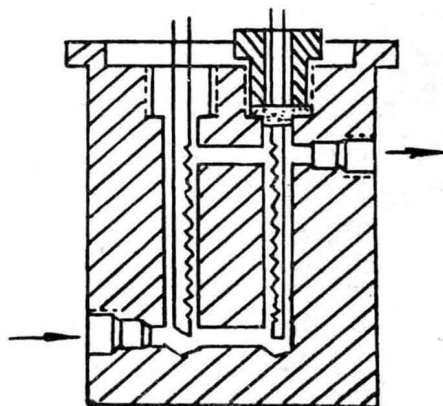


图 2—6 2305热导池

图2—7所示为100型分流直通式双臂热导池，热敏元件为10W热灯钨丝，冷态电阻为80Ω。虽然阻值较大，但由于是双臂桥路，又加了分流孔道，所以灵敏度较低。

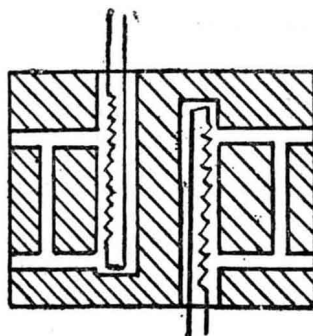


图 2—7 100型导池

图2—8为103型半扩散式四臂热导池，图中是其中两臂，另外两臂与此相同。每个池的体积为0.5ml，采用 $\Phi 20\mu m$ 的镍丝作热敏元件，装成V型支架。每个元件冷态电阻为100Ω，四臂都经过挑选配对，在50℃和90℃时电阻最大误差不大于0.2Ω。载气分上、下两路横过热导池。这种半扩散式热导池与同样总体结构的直通式热导池相比，对载气流量的变化不敏感，并有较好的稳定性和较宽的线性响应特性。此外，103型热导池池体置于保温套中间。池体与保温套不直接接触，两者之间隔有空气层，所以金属保温套的温度波动对热导池的影响较小。在保温套中装有内热式烙铁芯进行加热，这就需要有较长的恒温稳定时间。为克服这一缺点，在池块内又插入一个内热式烙铁芯对池体直接加热，由“池体加热”开关控制。仪器启动时两者可同时加热，当“池块温度高于保温套的“热导温度”时，停止对池块加热，池体温度即能较快地达到稳定。因此，这种结构，是国产色谱仪中灵敏度较高、稳定性较好的一种。

图2—9所示的2308热导池及其恒温

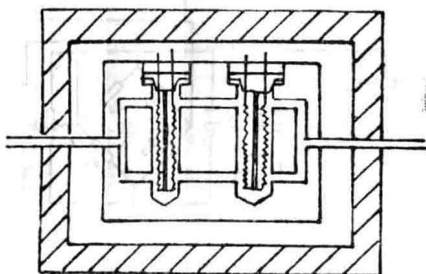


图 2—8 103型热导池

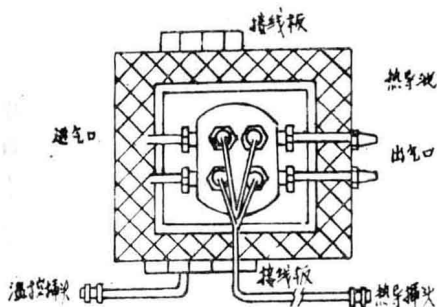


图 2—9 2303型热导池

箱。池体结构与2305型基本相同，只是钨铼丝热敏元件冷态电阻为 100Ω ，相应地电源电压升至 $40V$ ，这样就提高了灵敏度，恒温箱采用陶瓷棉保温材料。内衬石棉板。以 $150W$ 加热棒加热并进行温度控制。

3、直流电桥

热导池检定器的电信号测量线路，最简单的是一个直流稳压供电的直流电桥。即所谓惠斯登电桥。常用的有双臂桥路和四臂桥路两种，现在通用的四臂桥路居多。

双臂桥路如图 2—10 所示。 R_1 为测量桥臂，带有样品的载气流过它， R_4 为参考臂，仅通载气。 R_1 与 R_4 插入同一块热导池池体内的两个池腔中，可以抵消外界温度波动对基线稳定性的影响。 R_2 和 R_3 采用固定电阻，其中 $R_1 = R_4$ ， $R_2 = R_3$ 。

电流通过桥路时，如满足以下条件：

$$R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_4$$

则电桥处于平衡状态，这时MN两端没

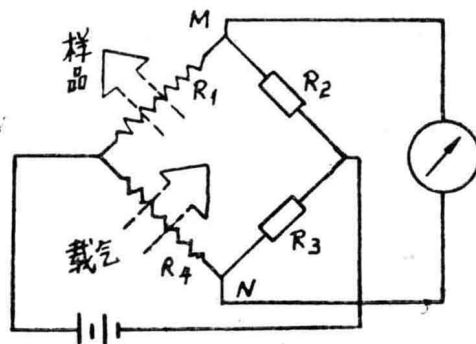


图 2—10 双臂桥路

有电压输出，即 $\Delta V = 0$ 。

不进样时，载气通过热导池两个臂，由于气体热传导情况一样，桥路呈现平衡状态，记录仪所描述的就是热导池的基线。当有被测组分随载气通过热导池的测量臂时，由于混合气体热传导系数发生变化，使得测量臂 R_1 阻值发生微小变化。这时， $R_1 \neq R_1 + \Delta R_1$ ，于是： $(R_1 + \Delta R_1) \cdot R_3 \neq R_2 \cdot R_4$ 。电桥便失去平衡，在MN两端有电压输出。在记录仪上留下一个峰形曲线，就是色谱峰。在一定范围内，峰面积的大小与输出电压信号成线性关系，这就是热导池检定器可以做为定量分析的依据。

为了提高热导池的灵敏度，目前较多采用的是四臂热导池检测桥路。如图 2—11 所示。

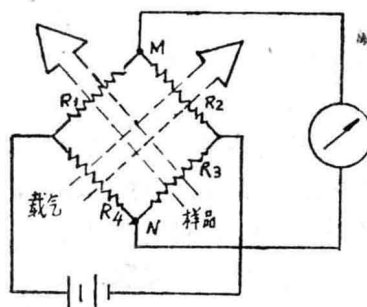


图 2—11 四臂桥路

图中 R_2 和 R_4 为参考臂， R_1 和 R_3 为测量

臂。四个阻值相等的热丝元件，即 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$ ，全部插入同一块热导池池体的四个池腔中，并且，两个参考臂和两个测量臂交叉连接在气路中。

未进样时，参考臂与测量臂均通过载气，则 $R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_4$ ，电桥无输出电压。当有样品组分进入测量臂时， R_1 和 R_3 分别变为 $(R_1 + \Delta R_1)$ ，以及 $(R_3 + \Delta R_3)$ ，于是电桥严重不平衡，即 $(R_1 + \Delta R_1) \cdot (R_3 + \Delta R_3) \neq R_2 \cdot R_4$ 。分别造成电桥两端点M电位降低，N点电位升高，由于变化相反导致电桥不平衡输出电压增加一倍，相应地使热导池灵敏度提高了一倍，因此目前普遍应用四臂热导池。

热导池桥路中参考臂和测量臂，不仅热丝元件的形状，阻值大小一致，所处池腔的体积亦相同。那么，主要区别就在于使用时是通过纯载气还是带有样品的载气。因此，不同形式的载气气路，它们的放置方法就有差别。

单柱单气路，参考臂应该放在进样器（汽化器）之前，只允许纯载气通过，而测量臂必须放在色谱柱之后。

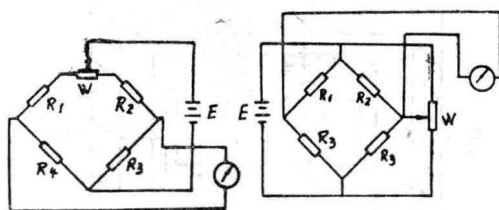
双柱双气路。参考臂和测量臂均在色谱柱之后，在一个支路上进样，另一支路的热丝元件就是直流电桥的测量臂，对应的另一支气路的热丝元件就是参考臂。

安装和检修热导池时，应特别注意，不要把图2—11中的 R_1 、 R_3 、 R_2 、 R_4 接成邻臂，否则尽管在只通载气时， $R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3$ ，桥路平衡，但当样品气进入时，便不会产生输出信号，或有微小信号。

调零电路，在桥路中接法不同，组成的电桥线路就有差异。目前在热导池电路中，常采用串联式调零法和并联式调零法两种。如图2—12所示。

4、热导池检定器的灵敏度

热导池检定器是浓度型检定器。单位浓度的某种组分进入热导池时所产生的信号电



(1) 串联法 (2) 并联法

图2—12 桥路调零方式

压的大小就称为它的灵敏度，用S表示：

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta Q} = \frac{\text{响应值}}{\text{样品含量}}$$

对于气体样品，一毫升载气中含有1ml样品组分，在记录仪上所产生的毫伏信号：

$$S = \frac{mV}{ml/ml} = mV \cdot ml/ml$$

对于液体样品来说，在1ml载气中含有1mg的样品组分，在记录仪上所产生的信号：

$$S = \frac{mV}{mg/ml} = mV \cdot ml/mg$$

在验收新仪器时或维修仪器之后，都要考核一下灵敏度是否达到规定的指标。

浓度型检定器灵敏度S值的计算公式：

$$S = \frac{A \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot Fc \cdot K}{W}$$

式中A为色谱峰面积 (mm²)；

C_1 为记录仪灵敏度 (mV/mm)，即记录纸每毫米宽所代表的mV数；

C_2 为记录仪纸速的倒数 (分/mm)，即记录纸每走1mm所需的时间；

Fc为载气流量 (ml/min)

K衰减倍数。

计算实例。某气相色谱仪热导池检定器以氮作载气，流量为40ml/分，样品为纯苯（比重0.88）进样量为0.4μl测得峰高2.5 mV，半峰宽为1.5mm，纸速为15mm/分，衰减为1/32求该热导池检定器的灵敏度。

$$S = \frac{2.5 \text{ mV} \cdot 1.5 \text{ mm} \cdot \frac{1}{10} \frac{\text{min}}{\text{mm}} \cdot 40 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \times 32}{0.4 \times 0.88 \text{ mg}} = 1363.6 \text{ mV} \cdot \text{ml/mg}$$

对热导检定器来说，除要求灵敏度高外，还要求稳定性好，两者必须兼顾而不可偏废。稳定性包括噪声和及漂移两项。热导检定器的稳定性与控温精度、载气流量以及电源稳定度有直接关系。

第二节 热导池检定器电路

1、稳压电源

热导池检定器电路主要由稳压电源、热丝电桥及输出衰减网络组成。检定器稳定性的技术指标，主要取决于稳压电源的质量。

一个直流稳压电源是由整流电路、滤波电路和稳压电路三部分组成的。整流电路利用二极管单向导电性把交流电变成单向脉动直流电。滤波电路利用电容、电感对交直流呈现的不同阻抗去掉波纹成分，得到一个比较平滑的直流电。但是，这样的直流电压并不稳定，造成电压不稳的原因有以下几个方面：

(1) 由于交流电网电压的变化而引起整流滤波输出电压的变化。一般电网电压允许有 $\pm 10\%$ 的波动，因而直流输出电压必然也会有 $\pm 10\%$ 的波动。

(2) 由于负载电流发生变化，该电流在电源内阻上产生的电压降也会变化，从而引起输出电压的变化。例如、某电源电动势为10V，内阻为5欧姆，当负载电流为50mA时，输出直流电压为9.75V；当负载电流为500mA时，输出直流电压降至7.5V。除非理想电源，任何实际电源都有一定内阻，例如变压器次级绕组的电阻、整流二极管的正向电阻以及滤波器电阻等。因此，负载变动造成电压的波动也是难以避免的。

(3) 由于环境温度的起伏引起元件特性的变化，从而导致输出电压的波动。实验表明，输出的电压温度系数为正，即温度升

高，输出电压也升高。

总之，上述原因造成的结果是：电网电压高、输出电压也高，电网电压低输出电压也低，负载电流小、输出电压高，负载电流大，输出电压低，环境温度高、输出电压也高，环境温度低，输出电压也低。

稳压电路的任务，就是把上述原因造成的波动调整到尽可能小的程度，还达不到完全消除。

在气相色谱仪电路中，最常用的就是参数型稳压电源和串联调整型稳压电源。

晶体管串联调整型稳压电源的原理框图如图2—13所示。它由变压器、整流器、滤波器、取样电路、基准电压、比较放大、调

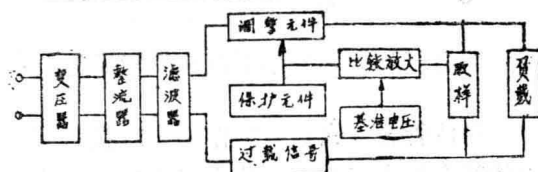


图2—13 串联调整稳压原理

整元件等部分组成。当输出电压变动时，由取样电路采得变动信号，与基准电压进行比较，将误差信号放大后送到调整元件，调整其电压降以达到稳定输出电压的目的。此外，在完善的稳压电源中还有过载信号和过载保护元件两部分，以便在负载电流超过规定数值时能自动限制输出电流或切断电源，使调整元件免受损失。

图2—14为一基本的简单的串联调整型晶体管稳压电路。就是图2—13原理框图的具体电路。B为变压器， $D_1 \sim D_3$ 为桥式整流电路，C为滤波电容。在稳压部分，晶体管 T_1 为调整管它与负载电阻 R_{L2} 串联，名为串联调整稳压电源。晶体管 T_2 组成直流放大器。它的发射极电压是由硅稳压管D和限流电阻R构成的参数稳压电路提供的基准电压

DW，它的基极电压是由分压电阻 R_1 、 R_2 、 R_3 构成的取样电路所提供的采样电压 $u_{b2} = n \cdot u_{sc}$ ，其分压比为 $n = (R_3 + R_2'') / (R_1 + R_1 - R_3)$ ， u_{b2} 反映了整个输出电压的变化。为了保证 u_{b2} 只与 u_{sc} 有关而不受 T_2 基极电流 I_{b2} 的影响，应使流过分压电阻的电流远大于 I_{b2} ，当然 R_1 、 R_2 、 R_3 、也不可太小，那样会加大功耗。由此可见， T_2 起比较放大作用，它的输入信号为 $(u_{b2} - u_w)$ 差值信号，经 T_2 放大并倒相后把输出信号 u_{c2} 加到调整管的基极上， $u_{b2} = u_{c2}$ 即为对 T_1 进行调整所必须的控制信号。

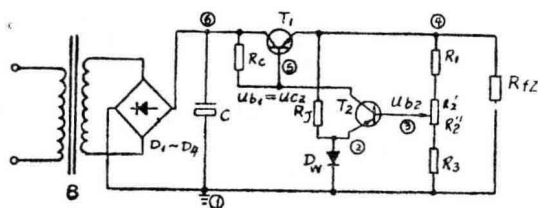


图 2—14 简单串联调整型稳压电源

晶体管为什么起调整作用呢？我们知道晶体管在放大工作时，集电极电压 u_{ec} 可以随基极电流 I_b 的大小而灵活的变化，如图 2—15 所示。当 I_b 增大到 I_b'' 时， u_{ec} 降低到 u_{ec}'' ，当 I_b 减小到 I_b' 时 u_{ec} 升高到 u_{ec}' 。因此，当电网电压或负载电流变化而使 u_{sr} 升高时，我们就把 I_b 减小些，使 u_{ec} 增大些，让 u_{sr} 增加量的大部分降在调整管两端。这就相当于可变电阻的阻值增加。反之，当降 u_{sr} 降低时，就把 I_b 增大，使 u_{ec} 减小，让 u_{sr} 减小量的大部份从调整管两端扣除。由于 $u_{sr} = u_{ec} + u_{sc}$ ，因此只要 u_{sr} 的变化量让调整管 u_{ec} 承担起来，就会使 u_{sc} 基本稳定。

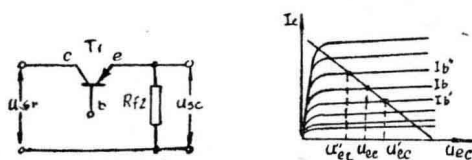


图 2—15 调整管工作原理

上述的稳压过程可以用符号表示出来。

$$u_{sr} \uparrow \rightarrow I_{fz} \uparrow \rightarrow t_{b2} \uparrow \rightarrow I_{c2} \uparrow \rightarrow u_{c2} \downarrow \rightarrow u_{b1} \downarrow$$

$$u_{sc} \downarrow \leftarrow u_{ec1} \downarrow \leftarrow I_{c1} \downarrow \leftarrow I_{b1} \downarrow$$

如果电网电压降低或负载电流增大而使 u_{sr} 可能降低时，就把上述过程的升降箭头颠倒一下，结果使 u_{sc} 并未大幅度降低而基本保持不变。需要解释一下的上述一系列过程是为说明道理而人为地分割开来的。实际上输出电压并不是先升高后降低或者先降低后升高，而是当 u_{sr} 发生较大波动时， u_{sc} 只表现出较小的变化。例如 u_{sr} 升高 10%，则 u_{sc} 立刻增加 1%。

现简单分析串联调整型稳压电源电路中各点电位的变化。设整流滤波后的电压绝对值为 30V，稳压输出为 18V，基准电压为 6V，取样电路分压比为 0.35。选择 ① 点参考零电位，其它各点均为负电位。于是 ② 点为 -6V，③ 点为 $u_{b2} = -18V \times 0.35 = -6.3V$ ，④ 点为 -18V，⑤ 点为 -18.3V，使 T_1 的 $u_{eb} = 0.3V$ ， T_1 、 T_2 ，都在放大区工作，⑥ 点为 -30V。整个电路的电流都是从下向上流，从右向左流。

实际上，这个稳压过程利用了负反馈原理，即从输出端取出一部分信号，以相反的相位送回输入端，使其抑制输出电压的变化，维持输出电压基本稳定。这种电路实质上是一个调整管射极输出器。射极输出器的输出电阻是很低的，因而输出电压比较稳定。

上述的电路，是最基本的简单电路。在高精度的热导池检测电路中，这种电路是不能满足热导池的技术要求。在实际的检测电路中采取了一些相应的放进措施。

(1) 调整部分采用复合管形式，以解决小信号控制大功率的矛盾；

(2)，放大部分采用辅助电源供电，并且尽可能使用差动放大电路以减小温度漂移。

(3) 基准电压部分采用标准稳压管，