

毛细管气相色谱柱的使用及常见故障的分析与研究

刘晓兵 陆雪梅

(安徽省宣城市产品质量监督检验所 安徽 宣城 242000)

[摘要]目的: 介绍毛细管气相色谱柱的正确安装与使用。方法: 对在使用毛细管气相色谱柱时遇到的问题进行综合分析, 并提出切实可行的解决办法。结果: 从理论和实际这两方面总结解决问题的方法。结论: 毛细管气相色谱法以其分析速度快、分离效果好、适用性强、已被广泛应用, 通过本文的介绍, 为广大从事毛细管气相色谱分析的工作者提供了方便。

[关键词]气相色谱 毛细管柱 常见故障

中图分类号: 052 文献标识码: A 文章编号: 1671-7597 (2008) 1120002-02

在整个毛细管气相色谱中, 柱子的安装尤为重要, 柱子安装的好坏直接影响到检测结果。因此, 一根好的毛细管气相色谱柱和设计得很好的色谱系统, 还必须使柱子在系统中安装得合理, 才能做出好的结果。

一、毛细管柱与进样器的连接

对于分流进样, 毛细管柱的入口端一定要伸过分流进样器的分流出口 (图1A), 就是使毛细管柱的入口处于载气的高流速区域。如果毛细管柱的入口在分流进样器的分流出口以下 (图1B), 处于载气的低流速区域, 得到的色谱图就不理想, 所以必须将毛细管的入口伸过分流进样器的分流出口, 这样才会得到尖锐的峰形。

对于分流/不分流进样, 毛细管的入口应接到进样器的底部 (图1C), 这样可以使汽化管中的样品完全进入柱子, 也不会出现气流清洗不到的“死区”。

对于有些有特殊要求的气相色谱, 毛细管气相色谱柱与进样器的连接, 可以按仪器的使用说明书的要求进行安装。

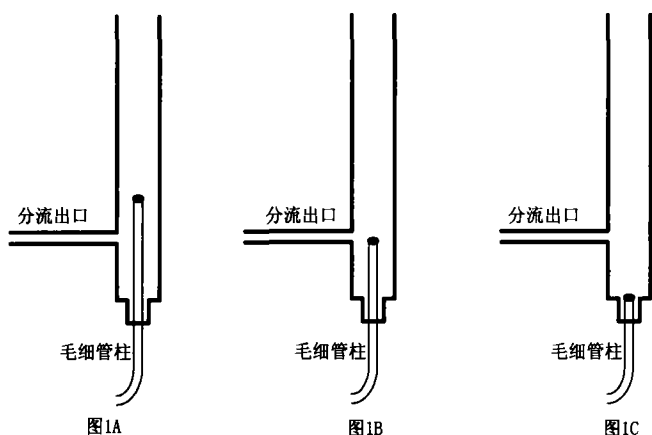


图1 A、B、C毛细管柱与进样器的连接示意图

二、毛细管柱与检测器的连接

在毛细管气相色谱柱连接到检测器之前, 先接通载气, 看一下柱子的出口是否有载气通过, (将柱子的出口浸入乙醇中看是否有气泡出现) 如果没有载气从柱子出来, 说明柱前的系统中有的地方漏气或柱子堵塞, 应找出原因加以解决。然后将柱子的末端尽可能的伸到检测器 (FID) 的喷嘴以下的1~2毫米处, 并使柱子的出口处于气流的高速区域 (即氢气入口以上), 如果柱子不能直接伸到检测器的喷嘴下1~2毫米处, 但必须伸到尾吹气入口的上部使柱子的末端处于气流的高速区域。

三、分流比的测定与选择

分流比可以定义: 样品完全汽化时与载气充分混合后, 样品通过分流进样器进入柱子的流量FC与通过分流器的流量F分流之比:

$$\text{分流比} = \text{FC} / \text{F分流} \quad (\text{式1})$$

也有的把分流比定义为: 样品进入汽化室后, 进样器中总的流速=FC+F分流与柱流速FC之比:

$$\text{分流比} = \text{FC} / (\text{FC} + \text{F分流}) \quad (\text{式2})$$

例如, 柱子出口流速为1ml/min, 分流器放空的流速为100ml/min, 则分

流比为100:1, 因为柱流速FC比分流流速小得多, 所以 (式1)、(式2) 的结果很相近, FC和F分流可通过皂沫流量计测量。

分流比及分流的大小靠分流阀进行调节, 选择适当的分流比很重要。如果分流比很小, 样品大多数进入柱子, 容易使色谱峰变宽, 形成前伸峰。分流比一般选择在1:10~100之间, 这时样品的起始组分的谱带扩展很小, 出峰尖锐。对一根0.25mm内径的毛细管柱, 用氮气作载气, 最佳流速1~2ml/min, 则分流流量调到10~100ml/min左右即可。

四、尾吹气流量的测量与选择

毛细管气相色谱分析用FID检测器时, 一定要加尾吹气, 一般用氮气。加尾吹气的作用之一是减少柱后死体积对色谱峰造成的扩散, 作用之二是保证FID有合适的氢氮比。我们在使用气相色谱时, 经常选用的氮气和氢气比例大约为1:1~1.5, 当用填充柱分析样品时, 选择氮气20ml/min, 氢气20~30ml/min比较合适。当用毛细管柱分析样品时氮气流量仅为1~2ml/min, 则必须把尾吹选择在19~28ml/min, 以满足柱后的合适的氢氮比。FID是质量型检测器, 适当地增加尾吹气可提高检测器的灵敏度, 但尾吹气太大, 会引起基线不稳以至灭火。尾吹气太低, 会引起色谱峰拖尾、对毛细管气相色谱柱效损失大大。尾吹气流量一般在20~30ml/min比较适合, 可用皂沫流量计来测量。

五、毛细管气相色谱柱的老化

涂渍好的毛细管气相色谱柱首先要经过充分的老化, 以除去固定液中的低分子量物质, 一般商品毛细管气相色谱柱, 在出厂前都已经经过充分老化; 但柱子一经从仪器上拆卸下来, 较长时间接触空气, 在下次使用之前, 最好以较低的初始温度程序升温至最高使用温度老化23次。各种固定液因其性质和生产厂家不同而最高使用温度有所不同, 所以要注意毛细管柱的说明, 生产毛细管气相色谱柱的厂家一般会注明最高使用温度。

老化中应注意载气的流速不易过大, 否则会破坏均匀的液膜。一般非极性柱在250℃以下老化使用, 可用普通氮气。在250℃以上高温使用时, 必须使用高纯氮气, 普通氮气须经脱氧后使用, 以延长柱子的使用寿命。对极性柱, 尤其是PEG类 (聚乙二醇)、FFAP、含氰基的固定液 (OV225、OV275), 一定要用高纯氮气99.99% (最好高纯氮气再经过脱氧), 否则, 固定液很快被氧化, 以致不能使用。

六、交联毛细管气相色谱柱的清洗

交联毛细管气相色谱柱最重要的优点是: 当毛细管气相色谱柱被可溶性有机组分污染时, 可以用溶剂清洗除去污染物, 使毛细管气相色谱柱得以再生。根据污染的性质, 可选用非极性溶剂 (如正戊烷) 或极性溶剂 (如二氯甲烷、丙酮、苯等)。每个试验室都可以做一简单设备, 如 (图2) 来进行清洗。

清洗方法: 将溶剂装入小瓶的2/3处, 把毛细管气相色谱柱的出口端 (接检测器的一端) 刺过小瓶的橡皮盖插入溶剂底部。 (小瓶橡皮盖较硬, 不易被弹性石英毛细管刺透, 可用一金属丝或注射针预先刺透, 在留的痕迹处插入石英毛细管)。接着用25ml或50ml的注射针, 向小瓶内压入空气, 溶液即会压入柱内, 直到全部溶剂从柱中流出, (如果是20米以上的大口径毛细管气相色谱柱, 再加一次溶剂清洗) 随后, 将毛细管气相色谱柱从小瓶中拉出与仪器的进样器连接, 用载气将柱中的溶剂吹干后, 再把柱的另一端与检测连接。用程序升温的方式老化1~2次, 即可使用。

清洗过程应注意: ①溶剂必须用分析纯试剂; ②溶剂在毛细管气相色谱

柱中浸泡时间不能过长,以防止固定液液膜的溶胀,使柱效下降。

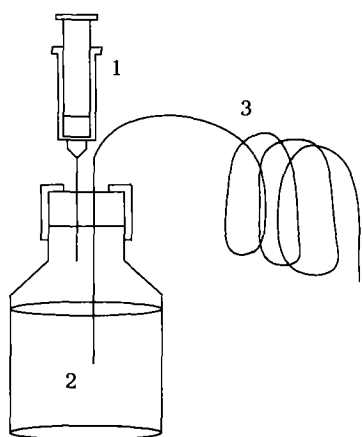


图2 清洗方法示意图

1. 25ml或50ml注射器 2. 玻璃小瓶 3. 毛细管气相色谱柱

七、毛细管气相色谱分析中常见故障及排除

（一）进样不出峰

这是最常见的问题之一,主要原因有以下几个方面:

漏气:进样隔垫、柱子两端的接头以及分流针形阀的连接处漏气。

火焰熄灭:调节氢气或尾吹气流量的大小,看基线是否向一边偏移,如基线不动,说明火熄了或火没点着。

电路不正常:离子线、放大器、工作站连线接触不好、放大器有问题等。

系统堵塞:在上述情况均正常时应怀疑系统堵塞,样品没有进到检测器,先检查柱后是否有气流通过,如果没有气流通过,可能柱子堵塞,从柱后折断1~2厘米,如仍不通气,再检查柱前是否堵塞,在确认柱子通气的前提下,检查柱子到检测器的连接管路是否堵塞。

尾吹气没加上:调节尾吹流量,如果记录笔不动(在保证火点着和仪器正常情况下),应怀疑流量不够。关掉氢气和空气,喷嘴口若没有气流,证明是气路堵塞或尾吹管路堵塞。

灵敏度太低:可能高压没加上,绝缘不好等仪器本身的问题,也有操作上的原因,高阻太低,衰减太大等。毛细管气相色谱常用10¹⁰欧姆的高

阻,衰减尽可能小些。

另外,毛细管气相色谱柱从中间断开;样品浓度太低;放空流量太大;注射针堵塞等原因都可能造成不出峰。

（二）色谱峰的异常,如(图3)

引起拖尾峰的原因比较复杂,毛细管气相色谱柱和仪器系统都可能引起拖尾峰的产生。

柱子两端安装不正确;没有超过分流点和尾吹点;柱后死体积较大;尾吹气流量小;样品在柱内或者系统内壁非线性吸附;汽化室污染等。此时应检查柱子的连接是否正确,有无断裂、尾吹气流量是否合适。

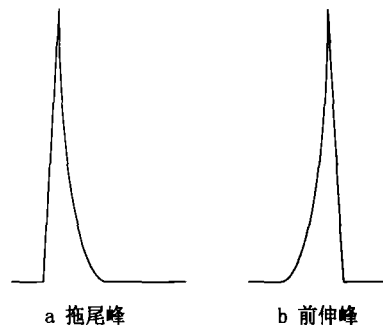


图3 拖尾峰和前伸峰

前伸峰是由于进样量太大,柱子超负荷,进样器或柱温太低引起的。只要减小进样量,提高进样器温度或柱温,就能解决色谱峰的前伸问题。

参考文献:

- [1]《分析化学手册》,第五分册,气相色谱分册,北京:化学工业出版社。
- [2]周良模等,《气相色谱新技术》,北京:科学出版社,1994。
- [3]吴采樱、曾昭睿,《现代毛细管气相色谱法》,武汉:武汉大学出版社,1990。
- [4]李浩春、卢佩章,《气相色谱法》,北京:科学出版社,1993。

(上接第89页)

5. 乳化炸药性能优越,安全等级高,爆破效果好。

四、效益分析报告

（一）社会效益分析

通过采用该项钻爆施工新技术在煤巷掘进中的应用钻眼速度快,缩短了循环进尺时间,使掘进速度加快,因此,减少了工人的劳动强度,提高了工人劳动生产率,月进尺提高了20%以上,乳化炸药性能优越,安全等级高,爆破效果好,社会效益显著。

（二）经济效益分析

1. 由于钻眼速度快,缩短了循环进尺时间,钻速提高15%~30%。使掘进速度加快,月进尺提高了20%以上。

如果每月多进尺60米,(按650元/米计算)

$60 \times 650 = 39000$ 元

一年可直接产生经济效益 $39000 \times 12 = 468000$ 元

2. 由于降低了炸药的消耗量,可节约了一定的成本。

如果每月节约25000g炸药(2元计算)

$25000 \times 2 = 50000$ 元

一年可节约费用 $50000 \times 12 = 600000$ 元

3. 由于爆破震动小,有利于围岩的稳定,减少了倒棚率,因此,减少

了工人因处理倒棚的投入。如果按每月倒棚5次,每次投入5个工(150元/工计算)

$5 \times 5 \times 150 = 3750$ 元

一年少投入人力费用 $3750 \times 12 = 45000$ 元。

如果每次因处理倒棚影响进尺2米(650元/米)

$5 \times 2 \times 650 = 6000$ 元

一年可影响进尺 $60 \times 2 = 120$ 米($5 \times 12 = 60$ 米)

$120 \times 650 = 78000$ 元

$468000 + 600000 + 129500 = 1197500$ 元。

以上三项合计一年可创经济效益119.75万元。

四、结束语

通过以上分析,可以得出钻爆新技术在煤矿掘进工作面使用效果显著,取得了良好的经济效益和社会效益,可以在煤矿掘进过程中推广使用。

作者简介:

谢恩广,平煤集团公司大庄矿,工程师。