

气相色谱分析过程中出现的问题及预防措施

李娟娟 杨海亭

青海盐湖镁业有限公司 青海格尔木 816000

摘要: 色谱法是一种具有代表性的分离分析技术, 具有明显的优势, 是一种定性和定量分析技术。气相色谱法是应用最广泛的技术, 可以完全分析有关物质的水平, 可广泛应用于环境污染物分析、药品质量检验分析、工业产品质量监测等行业。基于此, 本文对气相色谱分析过程中出现的问题及预防措施进行了深入分析。

关键词: 气相色谱分析; 问题; 预防措施

Problems in the process of gas chromatography analysis and preventive measures

Juanjuan Li, Haiting Yang

Qinghai Salt Lake Magnesium Industry Co., Ltd. Qinghai Golmud 816000

Abstract: Chromatography is a representative separation analysis technology, has obvious advantages, and is a qualitative and quantitative analysis technique. Gas chromatography is the most widely used technology, can completely analyze the level of related substances, and can be widely used in the analysis of environmental pollutants, drug quality inspection analysis, industrial product quality monitoring, and other industries. Based on this, this paper analyzes the problems and preventive measures in the process of gas chromatography analysis.

Keywords: gas chromatography; Problems; preventive measure

1 气相色谱分析基本原理

气相色谱法是一种分离有机物的分析方法, 也可用于混合物成分的定性和定量分析。通过流动相和固定相的相互作用分离混合物。流动相和固定相是色谱结构的基础。流动相可以有两种状态, 气态和液态, 而固定相主要有两种状态: 液态或固态。流动相是一种称为气相色谱的气体。流动相是一种称为液相色谱的液体。气相色谱是固定相色谱的一种。由附着在固体基质上的特定液体组成。气相色谱仪是功能、成本和操作各不相同的系统, 但由流动、分离系统、检测系统和数据处理系统创建。气相色谱是一种分离技术, 在实际应用中, 待分析的样品往往是复杂基质的多组分混合物。在对相关成分进行进一步分析之前, 必须分离含有未知成分的样品。混合物的分离是基于组分的物理和化学性质的差异, 而气相色谱主要是利用物质的沸点、极性和吸附性质的差异来分离混合物。在待分析的样品在汽化室中汽化后, 使用惰性气体(即载气, 通常为 N_2 、He等)。由于样品中的每个组分具有不同的沸点、极性或吸附特性, 因此每个组分通常在流动相和固定相之间形成分布或吸附平

衡。但是, 由于载气在移动, 很难建立这样的平衡。载气流还负责样品组分在移动过程中的重复分布或吸附/解吸。因此, 载气的高浓度组分首先流出色谱柱, 固相中的高浓度组分首先流出色谱柱。当一个组分离开色谱柱时, 它会立即进入一个检测器, 该检测器可以将样品组分的存在或不存在转换为电信号, 其幅度与被测组分的数量或浓度成正比。当这些信号被放大和记录时, 就形成了色谱图。

2 气相色谱法的主要特点

2.1 分离效率高

一般来说, 长度为12m的色谱柱分离效率可达数千理论塔板, 有的长色谱柱分离效率可达数十万或数百万理论塔板, 分配系数非常接近。非常复杂和难以分离的物质经过反复分配和平衡后可以准确分离。

2.2 高选择性

气相色谱分析对性质非常相似的烃异构体、旋光异构体和同位素具有较高的选择性和较强的分析能力。

2.3 应用范围广

气相色谱分析不仅可以分析气体样品, 还可以分析

液体样品和汽化成气体的固体样品,因此既可以分析有机材料,也可以分析无机材料,因此应用范围很广。煤化工、环境监测、农药、食品、水质监测、自然科学研究等都有共同的应用。

2.4 分析速度快

气相色谱法的特点是分析速度快,一般样品分析在几分钟到几十分钟内完成,快速分析可在几秒内完成。目前,随着色谱分析技术的不断改进和提高,色谱分析速度逐渐加快,一些先进的色谱通常配备微处理器和自动进样系统,以实现高速色谱操作和数据处理。

2.5 高灵敏度

气相色谱仪具有高灵敏度检测器,可在水质分析中检测质量分数较高的卤素、硫和磷化物,在地表水检测等各种分析领域具有高灵敏度。最低检出限为0.05-0.0002mg/L,对应标准限为0.5-0.00012mg/L,满足评价要求。

3 气相色谱分析技术的重要作用

3.1 气相色谱在煤化工中的应用

气相色谱法应用于广泛用于煤制甲醇的中控气体分析中。青海盐湖镁业有限公司甲醇厂以选煤装置为原料生产MTO级甲醇,用于下游DMTO装置的原料或者外销。气相色谱法可用于分析甲醇厂粗煤气、变换气、净化气和合成气。根据气体中的分析气体组分的不同选择不同的色谱柱和检测器。定量分析法的方法有归一化法、外标法和内标法。如果气体中含有水分,先要将水分除去,然后再进样,否则会影响色谱柱的使用寿命。其中,净化气中的总硫为合成装置接气的主要控制指标,大于0.1ppm会造成合成装置的催化剂中毒。因此,气相色谱法在煤制甲醇气体分析中起着非常重要的作用。

3.2 气相色谱在环境检测中的应用

气相色谱分析法广泛用于环境水和废水分析,在一些发达国家,气相色谱分析检测已注册为检测分析水中有机物的标准分析方法,正在成为标准。使用鉴定工具,痕量分析,气相色谱是一种强大的分析方法。在甲醛的检测中,气相色谱检测方法比苯酚试剂法有很大的优势。苯酚试剂法容易受到醛类化合物的干扰,储存时间短时间和短的建立时间。检测准确度低,使用气相色谱法灵敏度高,分析速度快,在60摄氏度的水中30分钟即可完成衍生化反应。在空气质量检测中,采用气相色谱法全程跟踪焦化废水采样方法,有效检测空气质量的不同指标。

3.3 气相色谱在水质检测中的应用

用于废水中甲醇的测定。甲醇是一种无色透明的液体,可以与水任意比例互溶,是一种基础的有机原料,具有毒性,对人的神经有伤害,甲醇蒸汽损害人体视觉神经。采集水样前,应除去水面的漂浮物,采样容器刷洗三次后采样,采样瓶的上部不留空间,用品采集后尽快分析。废水中甲醇的测定中选用顶空进样的方法,色谱

柱选择HP-PLOTQ(30mx053mmx40um)毛细管填充柱作为分析的柱子。该方法操作简单,对甲醇可以实现基线分离,峰行比较好,进而可以更好地测定废水中的甲醇。

3.4 气相色谱分析在其他测定和检测中的应用

气相色谱分析除应用于环境检测、水质检测和食品检测外,还广泛用于石油化工生产中的杂质、环境污染、药物活性成分、代谢物、刑事法医鉴定和微量物质等。在空气、水、土壤和食品等污染严重的今天,有机污染物的检测受到了广泛关注。强致癌物不能用多环芳烃、苯系物、多氯联苯等常用检测方法检测。气相色谱法检测有机污染物的方法简单、便宜、准确。

4 气相色谱分析中遇到的问题

4.1 样品采样

取样过程中待测气体没有对密闭取样器充分的置换,采集到的气体样品可能为死样、假样;取样球囊的空气未排除干净会掺入空气杂质,样品没有代表性,导致检测出的结果氧含量偏高、氮气含量偏高,结果不准确。

4.2 色谱调试

气相色谱分析前,相关实验室人员应进行必要的调试和设备维护,为分析结果的准确性奠定良好的基础。但是在调试色谱仪的过程中不可避免地会出现一些问题,例如载气打开时,减压阀的压力通常为0.4-0.6MPa,而当气源压力低于2MPa时,载气气瓶将不必更换,否则,如果载气纯度不纯,达不到99.999%或者通过柱箱未加热,则会产生残留物污染气路甚至阻塞气路,破坏基线平滑度并破坏色谱柱。此外,在色谱分析中,空气和氢气的压力必须稳定控制在0.4MPa-0.6MPa,任何一个空气压力失衡都会导致点火失败,影响设备的可靠使用。一般当设备温度达到实验条件时,即可点燃氢气火焰,当参考电压高于0.5mv时,说明氢气火焰已成功点燃。不能得到一定数量的有机物,即使在仪器稳定运行的情况下,基线开启桥流,也会出现以下问题:一是造成这种现象的主要原因是设备稳定时间短或密封性能不足;二是基线明显上升,达到峰值后缓慢下降。这个问题的原因是系统中的空气泄漏,污染会导致基线漂移和噪音。当气体中的组分无法分离时,比如色谱峰出现拖尾或者叠加,可以通过调节载气的流速、柱箱的温度实现分离。如果上述方法无法解决,对色谱柱进行老化或者更换色谱柱。遇到基线问题时应先检查仪器条件是否有改变,近期是否新换气瓶及设备配件,几个峰重叠,分离不开处理方法是降低载气流速,减少进样量,降低柱温。仪器操作站出现卡顿或误操作找不到日常使用页面,重启操作站或重启电脑即可。

4.3 进样

进样对色谱分析结果的准确性起着非常重要的作用,实验者点击“运行控制”菜单下的“样品信息”,输入数

据的存储路径以及样品的名称,将球胆或采样袋中的气体样品压入进样阀中,一般连续进样30-60秒平压进样,等待出气口没有气泡时点击气相面板上的“start”。进样后发现没有气体组分出峰,可能是因为进样气体排除管出口管线堵塞,可以通过加装杂质过滤管,对样品气除杂。

4.4 数据检测

通常载气和样品一起进入仪器,经过必要的分离后,依次进入检测设备,得到相关数据结果,最后以图像的形式显示出来。在这个过程中通常会出现一定的问题,包括以下几类:一是图像没有出现峰值,说明在样本检测过程中检测信号没有波动。这通常是由系统漏气引起的。二是由于设备污染或漏气,产生假峰。三是峰消失或融合,设备污染,以及正常使用的色谱柱失效导致这种情况发生。四是峰保留时间不合理或峰面积波动较大,这通常是由于设备稳定性不足、温度不一致、设备泄漏等原因造成的。五是异常峰的出现主要是由于之前检测到的样品没有完全清洗或污染设备。

5 气相色谱分析过程中出现问题的对策

5.1 标准化样品采样流程

现场取样时,缓慢打开取样阀至合适压力,将管内残留气体排尽,再将取样球囊内存在的空气挤掉,然后将取样球囊与取样口连接,打开弹簧夹,待取样球囊内充满气样时,关上弹簧夹,关闭取样阀,取下球囊,再排尽球囊内气样,重复以上操作“冲洗”球囊2-3次后取得样品取样完毕,夹紧球囊,关闭取样阀。

5.2 色谱仪的准确调试

色谱仪是气相色谱分析中非常常用的工具。色谱仪的使用对分析结果的准确性起着非常重要的作用。首先,相关实验者必须保证载气压力至少为2MPa的前提下。然后打开阀门让压力值达到色谱分析的预期值,然后稳定20分钟,打开气泵、发生器和电源等,待FID温度后点燃氢气火焰。检测设备为160摄氏度,必须适当调整空气和氢气的量,以检测设备是否被污染或喷嘴是否堵塞。此外,实验者应根据需要定期清理沉淀物。通常,使用丙酮和甲苯等有机化合物进行清洁,可以用细针疏通堵塞的导管。最后,检查设备是否泄漏。确认设备正常后,可以启动基线,如果基线不稳定,实验者应检查载气是否定期更新,压力值是否正常,以及设备的气密性。此外,橡胶垫的更换应尽可能在常温环境下进行,尽量选用优质橡胶垫。

5.3 科学进样

采样过程通常使用合规、密封的5ml注射器,在采样之前,操作员应用样品润湿和清洁仪器,并确保注射器密封且湿润。橡胶帽可以防止杂质进入样品,干扰分析数据。此外,实验者应确保针头等部位的清洁,并尽量不要用手直接握住针头或样品,以免体温影响样品的温度和体积。

5.4 加强数据检测

数据检测是色谱分析中的关键环节,对异常图像进行必要的分析和处理。一是实验者应检查设备的足够稳定性,二是确保各设备的大气压力和温度正常。检查设备的密封性和清洁度,必要时更新设备,及时更换,尤其是严重污染和老化的设备。实验者还必须确保系统足够清洁和通风以满足要求。

5.5 合理选择载气

对于另外两种性质完全不同的气体或液态载气,其混合物必须具有明显不同的导热性和组成性质。通常,氢气、氦气和液氮气体,即混合物的气体,至少具有相同的热导率,并且相反应具有与其他类似物质相同的量级。一般来说,作为氢气、氦气等测试设备,气体是直接支持的,在实验工作和测试工作中进行工作实验的测试设备始终保证能够保持工作所需的氮气的高灵敏度。强调在通用设备的工作载气中保持稳定、均匀、良好和稳定的氮气纯度,有助于有效实现测试设备的目的,提高其更有效的灵敏度。根据载体质量的实际操作特性,该材料的识别灵敏度可能会进一步降低,通常伴随着流速的急剧增加。因此,为了实现对实际载气流量的更合理、更准确的流量选择,必须将其与标准物料流量进行相对有效的分离,并根据现场情况确定。一般来说,如果相关的参考物质在实践中没有得到充分的分离,相应的有色层中存在的峰会拖尾。对于实际载流,需要适当减少。当气体分离过程中流速变化较慢时,适当增加所需进度。与实际载气的实际流速相关的突然增加也可能表明检测灵敏度相对较好。有机物分析不一定能产生有效的原位分离,色度峰的观察表明有明显的拖尾。视实际情况而定。

6 结语

综上所述,气相色谱分析在各个行业中有着非常广泛的应用。经过数十年的发展,操作程序已大大简化。然而,由于任务特征的差异,微小的变化会对化验结果产生重大影响。因此,实验者需要在分析过程中识别和消除缺陷,以进一步保证分析结果的准确性。

参考文献:

- [1]王婕.气相色谱分析中常见故障及排除维护对策分析[J].《中国化工贸易》,2017(06).
- [2]王志波.使用气相色谱仪检测过程中常见问题解析[J].《现代化农业》,2017(04).
- [3]程洁.气相色谱分析中误差产生的原因分析[J].新疆电力技术,2017(3):29-31.
- [4]杨海亭,李强强,翟伟,李娟娟,陈昊.气相色谱技术在煤制甲醇装置中的应用——以青海盐湖镁业有限公司甲醇厂为例[J].化纤与纺织技术,2021,50(04):89-90+99.