

气相色谱分析中使用气体进样器的研究

GS - 1 气体进样器是在气样定量分析中, 将定量气样注入色谱柱中的装置, 其结构主要由样品阀 (Sampling Valve)、样品定量管 (Sampling Loop)、进出口阀 (Stop Valve) 及连接管组成。其工作原理是: 使样品阀与进出口阀的管路连通, 可将气样充入样品定量管中, 然后使样品阀与载气和柱的流路连通, 即可由载气将定量气样带入色谱柱和检测器中, 进行分离分析。

使用 **GS - 1 + GC-9890B** 进行气样分析时, 我们发现: (1) 进标准气体, 如三苯标气, 每一组分都以双峰出现, 一高一低的两峰峰高比例和保留时间差在条件相同的重复试验中基本固定。(2) 经 **GS - 1** 进气样分析后, 气样残留峰较大, 进样重复性较差, 干扰下次分析, 且与所用色谱柱无关。为探讨产生问题的原因和寻求解决办法, 我们进行了一系列的试验和分析。

1 实验部分 (1) 仪器: **GS - 1** 气体进样器, **GC-9890B** 气相色谱仪, **SD-2020** 数据处理器。(2) 试验气体: 分析纯三苯各 1 µl, 用纯氮气稀释到 5L、20L、25L 和 50L, 分别配得标气 A、B、C 和 D。(3) 色谱分析条件: 5% FFAP 柱, 柱温 100 °C, 进样口温度 150 °C, FID 检测器温度 150 °C; 或 PEG-6000 柱, 柱温 85 °C, 进样口温度 135 °C, FID 检测器温度 140 °C; 载气 (氮气) 流速 40 ml/min。(4) 色谱仪信号衰减: RANGE = 10¹。

2 结果与讨论

2.1 关于双峰问题

2.1.1 进样方式的影响 用微量注射器取混合标气 A 从进样口直接进样分析, 每一组分只出一单峰, 见图 1。表明双峰的出现与所用标气纯度无关, 却与进样方式有关。

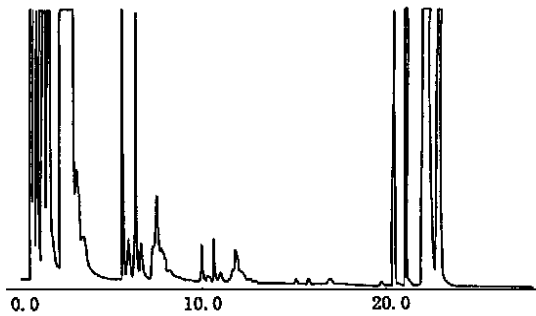


图 1 由 **GS - 1** 进样后的残留峰 (图左) 和由注射器进样的色谱峰 (图右)
PEG-6000 柱, 标气 A, 进样 1.0 ml 与 10 µl

2.1.2 进样管路的影响 缩短 **GS - 1** 样品管到进样口连接管线的长度一倍以上, 进样分析, 双峰现象依旧。因此, 进样路径较长虽可能引致样品扩散不能较集中地入柱, 但并不会产生双峰。

2.1.3 玻璃衬管的影响 从柱头上去掉玻璃衬管, 柱头短端接到进样口、长端接检测器 (正接), 进样分析后, 发现双峰消失, 每一组分只出现一单峰; 柱反接, 即长端接进样口、短端接检测器, 也不再出现双峰现象, 见图 2。

由以上实验结果, 我们可推测产生双峰的原因: 由于玻璃衬管的存在和柱头接入, 气相色谱仪进样口管腔产生空间分隔, 见图 3, 载气入口在玻璃衬管和柱口连接处的下侧, 当气体

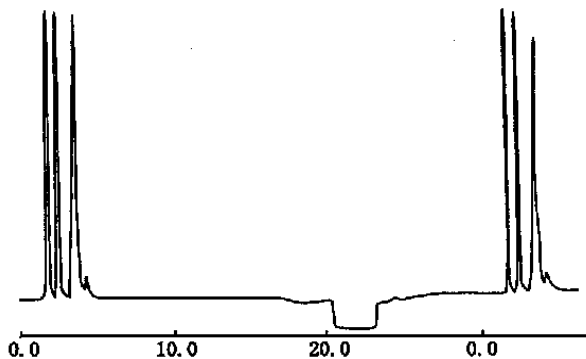


图 2 柱头不加玻璃衬管进样的标气色谱峰

5% FFAP 柱, 标气 B, 图左柱正接, 图右柱反接

进样器中的气样被载气携带冲入时, 将被分成两部分, 一部分被气流直接带入柱口, 另一部分则先被冲到管腔底部, 再反流回上部入柱, 后者显然比前者要慢一些进柱, 从而产生双峰或拖尾。但取消玻璃衬管后, 无论柱正接或反接都不会产生双峰, 而柱反接时也有空间分隔的上述问题, 故更可能是因为玻璃衬管与柱头并不严密的连接, 使部分气样可从接口处先入柱, 其余气样则需上到玻璃衬管口进入衬管中再入柱, 引起两部分气样入柱的时间差而产生双峰。当气样从进样口直接注入时, 由于注射器针头进入玻璃衬管内将气样一齐注入, 并被载气一齐带入柱中, 不会产生这一问题。故玻璃衬管造成的空间分隔和玻璃衬管与柱头连接处不严密是产生双峰的原因。所以使用气体进样器时, 柱头最好不加玻璃衬管。

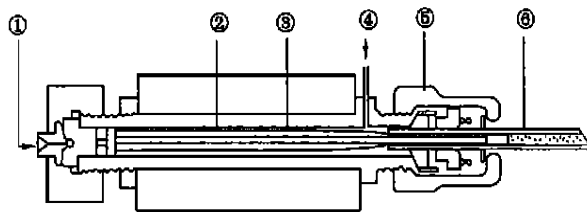


图 3 进样口与柱的连接结果

①进样端 ②玻璃衬管 ③进样口管腔 ④载气入口 ⑤螺母 ⑥柱子

2.2 关于残留峰问题

2.2.1 残留峰与气样浓度的关系 用 **GS - 1** 进样后, 未经空气或氮气吹洗进出口阀和样品管, 打开一下进口阀, 使样品阀处于进样状态, 见残留峰非常明显 (图 3、4); 且气样浓度越高, 残留峰也越大。表明进出口阀及样品管段内存留较多的气样, 造成残留峰。

2.2.2 吹洗样品管后的残留峰 进样后, 使样品阀回到充气状态, 用氮气吹洗气体进样器进出口阀和样品管段数次, 每次约用 20 ml 氮气, 每洗一次测一下残留峰, 在吹洗 3 次以上后, 残留峰才小得可忽略, 且甲苯、二甲苯的残留峰较大, 见图 4。显示上述部位不但容留残余气样, 还可能对气样有吸附作用。

2.2.3 进样重复性 用标气 B 连续重复进样, 两次进样之间不用氮气吹洗进样器, 测其进样的相对偏差, 可见重复性差、偏差大, 见表 1。

样后测氮气吹洗一次的残留峰, 见图 5, 可见残留峰很小, 相当于未拆除进出口阀时吹洗 3 次以上的状态。连续多次进标气 C 测进样相对偏差, 见表 1, 显示进样重复性很好。

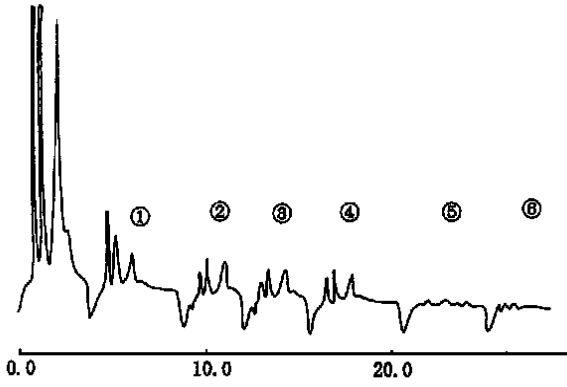


图 4 用 GS - 1 进样后的残留峰

标气 D, ①~ ④分别是用氮气吹洗气体进样器 0 至 3 次
 ⑤连续吹洗 6 次后⑥吹洗干净几分钟后

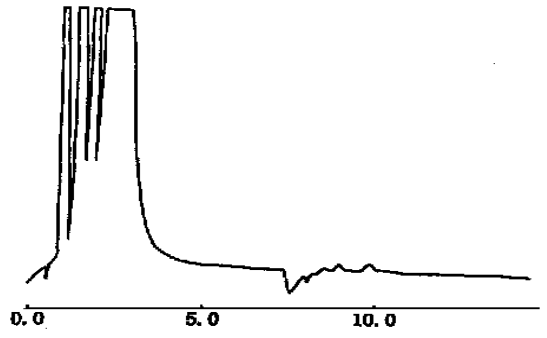


图 5 拆去进出口阀后气体进样器经氮气吹洗 1 次后的残留峰
 PEG- 6000 柱

2.2.4 改造气体进样器后的进样重复性 拆去进出口阀, 进

表 1 拆去气体进样器进出口阀前后的进样重复性(PEG6000 柱)

标气	进出口阀拆去前			进出口阀拆去后			
	标气 B 峰高 mm		相对标准 偏差%	标气 C 峰高 mm			相对标准 偏差%
	1	2		1	2	3	
苯	14380	15203	3.9	9466	9521	9515	0.32
甲苯	11749	11952	1.2	10678	10629	10592	0.41
二甲苯	6149	5791	4.2	9900	9845	9793	0.54

由上述实验结果, 可以推测进出口阀(Stop Valve)是引致气样残留的主要部位。因为进出口阀的结构带有弹簧和橡胶垫片, 还有一个让内栓作活塞运动开闭气路的内腔, 利于气样的残留, 而其橡胶垫片甚至金属腔壁对分析气体某些组分可能有一定的吸附作用, 如在吹洗后的残留峰中甲苯与二甲苯的峰较高, 即显示可能这两种成分较易被吸附。

3 结论

双峰问题的产生是因柱口上加玻璃衬管, 使进样口管腔形成空间分隔及衬管与柱头连接处有缝隙, 使气样“分流”入柱而引致的。玻璃衬管的作用是阻留样品中的杂质, 防止污染柱, 或避免进样口金属管壁对样品组分的吸附。一般来说气样的杂质很少, 金属管壁对气体的吸附也是很低的, 故可不加玻璃衬管。不同柱子产生双峰的情况不同, 如 5% FFAP 柱的双峰很明显, 而 PEG- 6000 柱的双峰则不明显, 这与前者对三苯的分离效果较好有关。若柱未老化好或柱的分辨率不高, 甚至并

不产生双峰。气体进样器与气相色谱仪配合使用, 进样口加玻璃衬管时产生的双峰问题, 是否普遍存在未见报道。若进样口结构相像, 应有类似问题, 或不产生双峰而只是拖尾, 都会对分析产生影响。简单的解决办法是不加玻璃衬管。

气体的进样器进出口阀的作用, 主要是使样品管中的气样量和浓度在等待进样时保持不变, 方便随时进样, 也防止空气扩散进入的干扰。但其带有弹簧和橡胶垫片的内腔结构, 使残留或吸附其中的气样难以方便地吹洗干净, 使样品管中的气样浓度受到影响, 特别是对那些易被橡胶垫片吸附的气样, 从而影响进样的准确性和重复性。

去掉进出口阀即可使气样残留干扰大大减轻。进出口嘴直接放空会使充入的气样在两端扩散损失, 但由于样品定量管两侧管较细长, 在充气后平衡几秒就进样, 定量管中的气样量和浓度将不会受大的影响。