

气相色谱法在空分生产中的应用

重钢动力厂 严浩方

气相色谱法是近30年来迅速发展起来的一种新型分离分析技术,在石油化工、冶金、医药、环保等方面得到了广泛的应用。近年来也开始广泛地应用在空分行业中。以往用常规分析方法不易分析的样品,如 N_2 和Ar混合物的分析都已采用色谱法。

一、简介

气相色谱法是一种分离分析方法,被分析样品(气体或液体汽化)在流速保持一定的气体(称为流动相)的带动下进入填充有固定相的色谱柱,在两相相对作用下产生一个物理化学过程。由于两相间的吸附分配系数的微小差别,多次反复吸附,解吸分配,再分配,最后在色谱柱中被分离成一个一个的单一组份,从色谱柱中流出,进入检测器,转变成电信号,再由记录仪记录下来,得到一组高斯曲线似的色谱峰(称为色谱图)。根据色谱峰的峰高或峰面积,就可定量样品中各个组份的含量。

气相色谱法在应用中的主要特点是“三高一快”,即选择性高;分离效率高;灵敏度高,分析速度快。

气相色谱法虽有上述特点,但也有不足之处。首先是色谱峰不能直接给出定性的结果,它不能用来直接分析未知物。如果没有已知纯物质的色谱图和它对照,就无法判定某一色谱峰代表何物。因此,对成份复杂的样品,定性工作是相当麻烦的。在高含量样品进行分析时,准确度不高,在高灵敏度应用时的噪声和漂移是很不容易克服的,因而影响了在微量气体分析中的应用。

二、在空分生产中的应用

空分气体分析要求高灵敏度,即能够进

行微量分析高稳定性其飘移不大于 $0.05mV/h$;低噪声,即在高灵敏度使用时噪声不大于 $0.01mV$;分析对象多,如 O_2 、 N_2 、Ar、 H_2 、 CO_2 、 C_mH_n 等,同时要求覆盖范围从 $0.0001\sim 100\%$ 等。气相色谱仪要应用到以上技术要求的领域内,还有很大的困难。国内生产厂家目前还没有一家能达到上述指标要求。

在商品仪器的高灵敏度产品, S 值 $\geq 2500mVml/mg$ 的仪器,都是用高热导值 H_2 气做载气,但应用到气体分析中出现不能分离 O_2 、Ar、 H_2 的不可克服的缺陷。而我们要求 S 值 $\geq 5000mVml/mg$ 这就出现了能否应用的重要课题。能否用高纯度的氩气作载气,即直接法,从分离理论上能用分子筛柱,一次进样就能将 H_2 、 O_2 、 N_2 全部分离,但不能得到分离所产生的电信号。

从检测器原理性能排列图表上,要分析永久性气体 H_2 、 O_2 、 N_2 必采用热导检测器,才能产生电信号。但用Ar作载气时,灵敏度大幅度降低。因 H_2 的热导值为41.6,而Ar的热导值为3.90,相差约十倍。从计算得知灵敏度指标用Ar作载气时 S 值须大于 $1600mVml/mg$,我们购买的上海分析仪器厂102G型气相色谱仪用 H_2 作载气时, S 值才 $50mVml/mg$ 离实用相差很远,因此是不能直接应用。设想用电子放大器,但这一信号很微弱,噪声与信号之比即信噪比很小,而检测器本身的噪声飘移也同时被放大,也影响实用。可知,关键是首先解决热导检测器的实用灵敏度,即用Ar作载气时所能达到的低噪声的高 S 值。从热导检测器的原理,设计资料所知, S 值与下列条件有关:

1、载气热导值。2、池体形式(空间结构几何尺寸)。3、热导元件的阻值及对温度敏感特性。4、采用热导元件的数目。

设计原则:在自己可能加工的条件下,采用大池体,细通道直通形式,长度加长为120毫米,采用四组热导元件组成测量桥臂,用聚四氟乙烯作电极绝缘,采用换丝实验的方法。

实验条件

色谱柱1* \varnothing 6×1, 5A分子筛柱60~80目,柱温34℃。

载气: Ar55ml/分;

桥流: 155mA;

进样量: 10ml;

标样: 481511;

记录仪: 1mV;

快速记录仪,连续每天换丝一次为:

常温阻值: 25W钨丝 常温136 Ω 四臂

常温阻值: 40W钨丝 常温100 Ω 四臂

常温阻值: 60W钨丝 常温60 Ω 四臂

实验结果:灵敏度,噪声,稳定性都以60W, 60 Ω 为最佳。

分析结论:在热导检测器中所用钨丝电阻系数要大,螺旋有效长度短一点好,在工作中处于稀螺距时噪声小,可以采用较大桥流来提高灵敏度。为提高桥流选用直径稍大一点的钨丝以免过热,实践证明电流与灵敏度成三次方关系。

25W钨丝最大桥流实验为80mA,再增大桥流,噪声大幅度增加,影响实用灵敏度。

40W钨丝最大桥流实验为100mA,再增大桥流,噪声也增大,但幅度上升低于25W钨丝。

60W钨丝最大桥流实验为165mA,再增大桥流,噪声幅度略有增加,但不影响实用色谱峰。

在满足欧姆值要求时,钨丝越短越好,拉伸长度 \geq 2倍时(常温长度时)噪声较小。从噪声来看影响的主要因素有钨丝焊接

不良、过热、钨丝圈与圈之间有相碰现象,载气流速等。

总结上述因素,加工制造热导池体时,加工精度要高,筛选出四根60W钨丝要通氢气老化,并仔细、认真、谨慎调试,优选操作条件,重新装配色谱柱。装配时,严防污染,组装成一个优良的热导检测器,组装完毕要严格检漏。

10月21日用标样481511校验:

峰高: $H_2=28\text{mm}$

$$K_{H_2} = \frac{17.2}{28} = 0.6\text{PPm/mm}$$

$$O_2 = 3.5\text{mm}$$

$$K_{O_2} = \frac{1.6}{3.5} = 4.5\text{PPm/mm}$$

$$N_2 = 13\text{mm}$$

$$K_{N_2} = \frac{112}{13} = 8.6\text{PPm/mm}$$

由此达到了使用要求,再加上电气衰减电路,满足了从微量到常量的粗氩、精氩氧、氮、污氮的分析要求,使气体分析范围扩大到微量级。

我们还设计制造了一套自动取样系统,能连续自动取样分析,消除了手动进样误差,满足了生产的需要,达到了一流氩分析仪水平,国内很多空分行业前来参观学习。同时在推广应用,还可以分析大型电力变压器油枕中的气体 C_mH_n 各组份含量值,从而为判断运行变压器内部闪络,绝缘下降,过负荷,过热(局部)等产生的特殊气体,从而知道变压器内部的情况,为安全运行提供科学依据。

制氧专业简讯

重钢公司根据专业化管理和技改工作需要,于1987年8月正式成立“重庆钢铁公司氧气厂”。该厂由原重钢六厂制氧车间,重钢动力厂氧气车间为主组成,今后将负责全公司的氧气、氮气、氩气、氢气、压缩空气等多种气体的生产和供应。