

·国外环境·

影响气相色谱保留时间的因素及解决方法

苏晓燕,王 蕾编译
(无锡市环境科学研究所,江苏 无锡 214023)

中图分类号:X83015 文献标识码:C 文章编号:1006-2009(2002)01-0045-02

保留时间是气相色谱(GC)定性的重要依据。在实际工作中发现,保留时间具有变异性,主要表现为:来回波动、漂移和突然改变。

1 保留时间来回波动

在配有自动进样器和工作站的 GC 系统中,通过重复进样观察组分的保留时间,发现样品的保留时间在某一范围内左右波动,而且经排序后相邻值的差大都为 0.1003 min(见表 1)。这是由计算机的数据采集频率决定的。计算机在一个信号运行过程中无法确定比一个数据采集间隔更精确的保留时间,当操作者将数据采集频率设置为 5 Hz 时,数据采集间隔约为 0.1003 min。降低数据采集频率虽可缩短保留时间,但过低的采集频率会使峰形变宽,相邻两峰重叠,影响分析结果。比较合理的采集频率应该是从一个峰的起点到终点,计算机能够采集 5 个~10 个数据,这样也能保证峰形的准确性。

| 表 1 保留时间实验数据 | |
|--------------|-----------|
| 运行次数 | 保留时间(min) |
| 1 | 111263 |
| 2 | 111266 |
| 3 | 111263 |
| 4 | 111266 |
| 5 | 111269 |
| 6 | 111269 |
| 7 | 111266 |
| 8 | 111272 |
| 9 | 111272 |
| 10 | 111269 |
| 平均值 | 111267.5 |

2 保留时间漂移

随着实验的进行,同一组分的保留时间呈现上升的趋势(见表 1)。通常实验室温度的改变以及

环境大气压的变化会导致保留时间漂移,因此,每天的实验室温差应控制在 3℃ 以内,避免阳光直射,同时,仪器周围要留有足够的散热空间。

固定液缓慢流失也会缩短样品的保留时间。当使用温度接近色谱柱的使用温度上限时,一旦载气脱氧不彻底,就会出现固定液分解加速,样品保留时间缩短的情况。因此应将柱温控制在使用范围内,并且应定期更换除氧净化器。

当柱头被污染时,污染物将延长样品的保留时间。最好将柱头被污染的部分切除,提高样品的净化程度,或者采用顶空进样等技术,以减少对色谱柱的污染。

3 保留时间突然改变

当保留时间突然改变时,应首先考虑气路是否有问题。气路是否存在泄漏。检查进样垫、进样口和色谱柱接口。从理论上说,如果载气泄漏恒定,对保留时间的影响不会太大,但在实际操作中,载气泄漏是不可能恒定的,尤其在程序升温时,柱流量会随时间和柱箱内温度的变化而变化。最近气路系统是否有变动,例如更换色谱柱、重新安装进样口等。因为色谱柱的物理参数发生了变化,新色谱柱的长度、内径、膜厚与原色谱柱相比还是略有差异的,所以即使更换相同型号、相同尺寸的色谱柱也会改变保留时间。可以适当改变进样口压力,使保留时间趋于一致。有时在更换一个漏的封头或进样口后,保留时间会缩短,这是因为重新安装的进样口内部压降不同。在无 EPC 控制的分流进样口采用大分流比进样,当载气通过进样口时,衬管内会产生 0.145 kg~0.9145 kg 的压降,尤其

收稿日期:2001-06-28;修订日期:2001-12-10
编译者简介:苏晓燕(1973-),女,江苏无锡人,助理工程师,学士,从事仪器分析工作。

是当衬管内有填充物时,保留时间的改变与分流流量、分流率均有关。改变衬管也会引起压降变化,导致保留时间的改变。

其次,柱箱温度不稳定也会使保留时间发生变化。执行程序升温时,柱箱壁或其他物质吸取热量,降温后,当信号刚显示仪器达到稳定状态,可以进样时,柱箱内温度并未稳定,炉壁还很热,温控系统将通风口打开向外排热,这时进入柱箱的冷空气使柱箱内温度骤变,从而影响样品保留时间,特别是对出峰早的物质影响非常大。一般来说,当天进的第一针样品与以后做的样品间的保留时间差异较大。程序升温的初始温度越接近室温,所需的平衡时间越长。任何程序升温程序,在进样之前,最少需要 2 min 平衡时间。当初始柱温与室温之差小于 25 °C 时,每降低 5 °C,需增加 1 min 平衡时间。运行温度高于环境温度且温差小于 10 °C 时,必须有冷却补偿。不等柱箱温度完全稳定就进样以缩短运行时间的方法是不可取的。

再者,进样技术不好也会导致保留时间改变。在手动进样过程中,操作者不可能使每次进样后至按下开始键的时间差完全一致,而且保留时间会随

进样量的增加而变化,进样量越大,变化越显著。对于拖尾色谱峰,加大进样量可缩短保留时间,而对于一些前伸峰,其保留时间值会随进样量的加大而增加。建议采用两段式进样方式,以提高手动进样的可靠性。

另外,色谱柱过载不仅会改变保留时间,而且会改变峰形。过载物质浓度进一步增加时,其保留时间缩短,峰形变宽,且不对称,产生前伸峰。当分析物与色谱柱的固定相性质相似时,在涂层较薄的情况下做低温分析,过载现象会加剧。在做样品中的杂质分析时,往往会过载,对物质的保留时间造成很大影响,建议减少进样量或者加大分流比,亦可采用涂层更厚的色谱柱在较高温度下分析。

4 结论

综上所述,加强仪器的维护保养,可以避免由操作失误、进样口和气路泄漏、柱流失等原因产生的保留时间漂移。同时应注意色谱柱的使用温度,定期更换脱氧装置。

本栏目责任编辑 聂明浩 姚朝英

(上接第 36 页)

3 BAM - 1020 BETA 射线颗粒物监测仪

BAM - 1020 BETA 射线颗粒物监测仪是以玻璃纤维滤带收集大气样品,用 C^{14} 作为 射线放射源进行照射,通过过滤带采样前、后的两次照射,射线闪烁计数器产生的差值就可以获得大气含尘量。一般情况下,该仪器不需要经常调零和校标,且具有完备的自检功能,每采一个样品,都要进行自动校准。但在使用的过程中亦发现有意外的问

(1) 纸带边缘被撕破。可先对仪器测试,输送带辊、夹紧滚都正常,自检也很顺利,但进入 TYPE 作纸带测试后,纸带却处于松弛状态,究其原因是拉紧轴逆时针没有转动,怀疑是电机问题,测试了电机,结果正常。后来发现,原来控制电机转动是靠两只继电器,一只控制逆时针转动,一只控制顺时针转动,而控制逆时针转动的继电器坏了,更换后就一切正常。这表明仪器在自检时没能对所有部件进行测试,还需人工定期对仪器作必要的检查。

(2) 一段时间内监测结果一直处于一个很低水平。根据经验,空气中的 PM_{10} 远远高于测量值,便对仪器进行校准,亦没问题,最后发现采样管道的

接口漏气,把接口处重新封好就恢复了正常。

4 数据采集系统常见故障及处理

(1) 线路不通畅。一般通过简单的开关仪器就可得到解决。工作中曾遇到这样一个问题,中心室和监测子站的调制解调器都坏了,但当时没有意识到这一点,一直以为是数据采集器的问题,后通过 RS - 232 端口与手提电脑直联排除了数据采集器的原因,最终确定是调制解调器的问题,更换后正常。解调器这类产品容易受到外界因素的影响,平时中心室的调制解调器最好关闭。必要时可采取将 RS - 232 通讯口与电脑直联方法进行诊断。

(2) 数据的不完整性。造成这样的原因主要是波特率的设定,在所有仪器中都要设置相同的波特率。建议江苏省全省采用相同的传输速率,在江苏省环境监测中心访问子站的数据时,往往因波特率不同而造成采集数据不完整,实际中曾出现过这样的问题,后重新设置了波特率,问题迎刃而解。

环境空气自动监测系统所遇到的问题远非这些,还需在今后的工作中不断地进行探讨研究。