

气-固色谱法测定空气中O₂和N₂组分的含量 (归一化法)

Experiment One Determining the contents of O₂ and N₂ in air by gas-solid chromatographer (The method returning to a hundred percent)

一、目的要求

1. 熟悉气相色谱仪的工作原理。
2. 初步学会正确使用气相色谱仪。
3. 熟悉热导池检测器的特点和工作原理。
4. 学习气体成分分析的方法。
5. 学习归一化法定量的基本原理和测定方法。

二、实验意义

空气中主要成分是氮和氧，其中氮气占79%左右，而氧气占20%左右。工业上常通过液化分离空气成分来制取氮气和氧气，通过定量分析空气中的氮和氧，可求得以空气为原料时氮和氧的最高产率。在人口密集的工业区，空气中氧含量相对较低，而在自然生态良好的非工业区，空气中氧含量相对较高。因此对空气中氮和氧的定量测定，对环境大气质量检测也有重要意义。气-固色谱分析法就是一种很好而简便快速的测定大气中氮和氧的方法。

三、实验原理

混合气体的气-固分离，是利用每种组分气体在固定相上的吸附系数不同来进行的。在一定条件下，各组分均有一定的吸附平衡常数，这些平衡常数的微小差异引起的分离作用，经组分在色谱柱固定相和流动相中产生多次平衡而扩大，因而使之完全分离，于是被分离的组分随载气先后流经检测器-热导池。由于组分不同，其导热系数不同；同一组分的量不同，其导热量不同，根据热导池中惠斯登电桥的平衡原理，使热导池产生的电信号(电流或电压)的位置(即保留时间)和大小(峰面积或峰高)不同，通过记录仪记录下这一电信号随时间的变化曲线，

即得到可进行定性和定量分析用的色谱图。根据色谱图中色谱峰的保留值对组分进行定性，根据色谱峰的面积或峰高对组分进行定量。

试样中各个组分都能得到完全分离，并且在色谱图上能给出其色谱峰的情况下，通常使用归一化法进行定量，其计算式为：

$$c_i \% = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \times 100 \quad m_i = f_i A_i \quad A_i = h_i Y_{1/2,i}$$

式中： c_i — i 物质的质量分数；

A_i — i 物质的峰面积；

m_i — i 物质的质量；

f_i — i 物质的质量校正因子；

h_i — i 物质色谱图的峰高；

$Y_{1/2,i}$ — i 物质色谱峰的半高宽。

归一化法的优点是计算简便，定量结果与进样量无关，且操作条件不需要严格控制，是常用的一种色谱定量方法。

本实验通过测量空气中 O_2 和 N_2 两组分的保留时间 $t_{R,i}$ 和 A_i ，计算各组分的百分含量。

【插入动画：P15, 热导检测器原理】

四、仪器与试剂

1. 气相色谱仪GC-4001型。
2. A4800色谱数据工作站。
3. 不锈钢色谱柱，长2m，内径3mm，内填80—100目5A型分子筛。
4. 氢气高压钢瓶。
5. 100 μ L微量注射器。
6. 皂膜流量计。
7. 空气气袋(用分子筛除去其中水分)。

8. 纯O₂气袋，纯N₂气袋。

五、实验步骤

1. 色谱条件

固定相：80-100目5A分子筛；

柱温：30℃；

载气：H₂，其流量为15mL / min；

检测器：热导池，检测温度为100℃，桥温110℃；

汽化室温度：30℃；

进样量：50 μ L。

2. 仪器调试：用 500V 兆欧表，分别对柱箱，检测器，汽化室，检查对地绝缘情况，4000k Ω 以上为符合要求。

3. 检漏

半量程检漏：当气路压力为 2kg / cm² 以下时，堵住色谱柱前气路口，关闭减压阀的总阀门，半小时漏气压降不应超过 0.05kg / cm²，半量程检漏是检查柱前气路。

全量程检漏：检查全气路系统是否漏气。用闷头螺母堵住出气口，用肥皂粉液做起泡剂，看接头处有无气泡产生。检漏完毕，将起泡剂擦净，取下出气口的闷头螺母，仪器投入正常使用。

打开氢气钢瓶阀门和减压阀，调节载气 I 和载气 II 的流量，用皂膜流量计测定到流量为15mL / min。

4. 打开电源开关，开启热导池，桥温调到110℃。

5. 按面板上“总清”，编程灯亮，按“编程”，再按“输入”，柱箱灯亮、按清除键，指示0。输入柱箱温度为30，按“输入”，热导灯亮。按“清除”，再输入热导池工作温度100，按“输入”，汽化灯亮。按“清除”，输入汽化室温度30，按“输入”，再按“输入”，保护灯亮，输入保护温度150，按“输入”，再按运行键。就绪灯亮，连续按“运行”两次，仪器进入正常工作状态。

6. 打开A4800色谱数据工作站，按F1键，观察基线漂移情况约0.5-1h。基线平稳、就可进样分析。

7. 用微量注射器取空气样50 μ L进样，同时按下F1键，至样品分离完全。

按F3键结束，得空气中O₂和N₂的分离谱图。

8. 同样方法分别取纯O₂和纯N₂进行分析，每个样重复3次。

9. 实验结束，退出色谱工作站，关闭热导池和色谱仪电源，待仪器完全冷却后关闭氢气。

六、问题讨论

1. 怎样计算空气中O₂和N₂的含量？
2. 为什么可利用色谱峰的保留值进行色谱定性分析？
3. 色谱归一化法定量有何特点，使用该法应具备什么条件？

七、操作要点

1. 进样速度要快。
2. 在进行平行测定时，进样速度应尽可能一致。

八、注意事项

1. 必须严格按实验步骤中的说明来进行操作。
2. 严格遵守实验室工作和安全规则。

执笔：张泰铭