

# 色谱柱在线老化的创新与应用

王素荣

(山西兰花煤化工有限责任公司)

**摘 要:**本文阐述了色谱柱常规老化的难点与不足,积极探讨创新新方法,通过实验成功实现在线老化色谱柱,并已成功应用于日常维护中。这种方法简便、省时、省力、节约相关易损件及标气费用,并且柱效显著,满足于日常分析,解决了原来老化难、安装难、费用高等相关技术难题,使日常色谱柱维护又上一个新台阶。

**关键词:**在线老化;柱效;创新

## 1 问题的提出

山西兰花煤化工有限责任公司气相色谱采用美国安捷伦6820型气相色谱,分析工艺气中净化气半微量CO、CO<sub>2</sub>,微量CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>;合成气、氢回收原料气中氩、氮、甲烷等常量气体。每日每班按频率分析,遇系统开停车时间断,从2003年至今系统投产使用至今已十几年有余。该色谱具有分析速度快,色谱峰峰型好,定性定量准确等优点,但是由于是国外进口色谱,同时也存在遇到问题故障排除难,易损件贵,备品备件贵,后期维修费用高等现状。由于该系列仪器24小时不间断分析服

务于生产系统,所以一直存在色谱柱运行周期短,色谱柱老化困难,一直委外老化,老化后回来安装难等诸多问题。针对这些问题,笔者多次思考和探索色谱柱污染及寿命短的原因以及积极探索应对新思路。

## 2 问题的分析

### 2.1 6820 色谱相关参数

- (1) 色谱柱:Agilent Technologies inc.  
19095p-MSO HP-MOLESIEVE  
毛细柱30m×0.530mm 50Micron  
-60℃ to 300℃

色谱柱填料:13X分子筛60~80目

(2) 载气:氢气

(3) 前检测器:TCD检测器 温度250℃

(4) 柱箱温度:50℃

(5) 对应仪器:CN1012

(6) 分析项目:Ar N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub>

## 2.2 色谱柱老化相关定义

在仪器分析的气相色谱分析中,色谱柱老化就是在通载气的情况下,将柱温升到柱子最高使用温度30~50度以下,进行高温烘烤,除去残留在柱子中的一些有机物质,保证在分析状态下不会出鬼峰,在正常分析状态下,不进样走程序升温,基线走直且没有组分流出来即可。

## 2.3 色谱柱常规老化步骤

色谱柱老化的方法多采用气体流动法,将柱入口与进样室相连,出口与检测器断开,通小流量(一般为5~10ml/min)的载气,以(2~4)℃/min程序升温至低于固定液最高使用温度20~30℃,因为我们使用的是分子筛毛细柱,加热到200℃,老化6~8h,获得平稳基线,则表明老化已合格。老化后装柱子,试漏,连接系统。

## 3 问题的产生

(1) 柱子安装难问题:因为是毛细柱,柱子的安装每次都比较困难,与检测器连接端口经常用专用的切割刀切割后,在安装的过程中,经常发生堵的现象、漏气的现象,每次都得细细查找原因,费时费力耗时非常长,这让操作者非常头疼。

(2) 备品备件消耗高问题:每次老化后安装柱子,因为频繁拆除和安装数次,连接的专用密封垫堵头等易损件常常因种种原因更换数次,这样带来的后果就是耗材高,备品备件采购困难。

(3) 老化后柱子运行周期短的问题:老化后,运

行一段时间后,柱子分离度下降,各组分出峰时间前移,用标气标定的次数增多,造成标气费用升高。另外因为柱效降低柱子需要重新老化,安装难,消耗高等问题循环发生。

## 4 问题的解决

针对以上问题,笔者积极探索并经过数次试验,探索出在线老化色谱柱的新方法,以快捷、高效、省时、省力、省钱且柱效非常好的效果已经应用于日常操作中。

(1) 首先从老化的原因分析柱被污染和柱效降低的原因。因为是日常用的柱子,区别于新柱子柱内有机物附着物几乎没有。工艺气是合成工段合成塔进口含氨气体,因为是分流进样,每次进样采样量非常少,进口氨含量在2.1%左右,随气进入柱子的污染物多为极微量的氨水,这个可以用提高柱温就可以随柱载气赶出去,也不会污染检测器,造成灵敏度下降。

(2) 其次从老化的时间分析,以前每次老化在200℃下老化6~8小时,对于30米或者更长的毛细柱,这个时间可能不利于污染物全部的清除,因清除不彻底造成柱子寿命短也是其中原因之一。

(3) 基于以上种种因素,考虑在线老化色谱柱,即在不拆除柱子的情况下,用仪表盘控制系统升温老化来达到理想的柱效,恢复柱子的分离能力。其中关键控制点有四点:①选择合适的老化温度②检测器热丝必须断开但检测器温度保持250度不降③选择合适的老化时间④注意柱子升降温速度要科学缓慢

2017年8月23日当合成色谱6820CN1012出现连峰柱子已经不能正常工作的时候,笔者用以上方法实施在线老化,老化温度选180℃,老化时间19小时。柱子升降温缓慢进行。老化期间密切关注仪器

各项性能指标变化情况及仪器运行情况,一切正常。老化结束分别进行标准气检测试验,结果非常好。

老化前柱子分离情况 Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>三组分已经连峰,分离度不达1,各组分峰面积,峰宽,峰高,对称性数据都大幅降低(见图1)

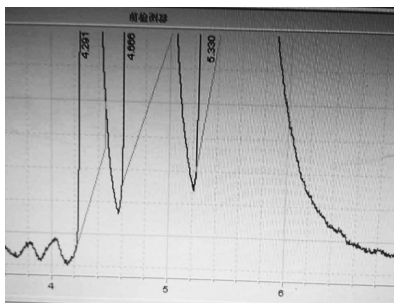


图1

柱子老化后分离效果: Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>三组分完全分离, Ar、N<sub>2</sub>两组分峰分离度达5以上, N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>两组分峰分离度达12以上,各组分峰面积,缝宽,峰高,对称性都恢复到正常指标,柱效非常好。(见图2)

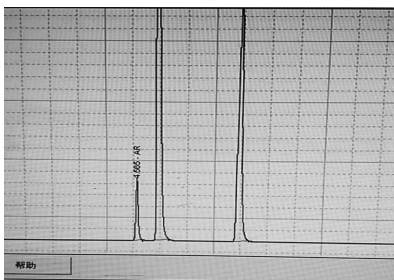


图2

9月19日,该柱子 Ar、N<sub>2</sub>两组分峰又出现交错现象,结合上次经验,重新选择老化时间,对老化温度也做了微调,老化温度160℃,老化时间15个小时,结果比第一次老化效果还好,如图所示:

老化前柱子出峰情况: Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>三组分 Ar、N<sub>2</sub>

两组分已不能完全分离,分离度小于1, N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>两组分峰能完全分离,分离度在3以上, Ar、N<sub>2</sub>两组分峰面积,缝宽,峰高,对称性都大幅降低, CH<sub>4</sub>组分峰面积,缝宽,峰高,对称性正常,柱子已不能正常分析全组分。(见图3)

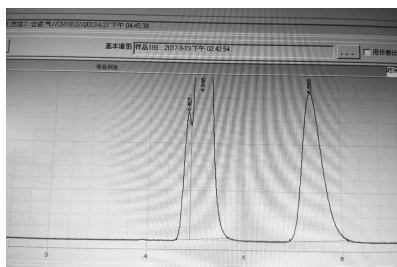


图3

老化后柱子出峰情况: Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>三组分能完全分离, Ar、N<sub>2</sub>两组分峰分离度接近于4, N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>两组分分离度在11以上,分离效果非常好,各组分峰面积,缝宽,峰高,对称性都恢复到正常指标,柱效非常好,至今运行已达4个月以上,运行良好,完全满足以准确的数据服务于生产。(见图4)

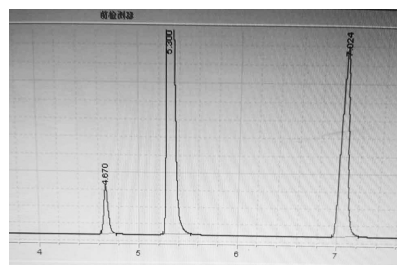


图4

## 5 结束语

通过以上在线老化色谱柱的创新操作,不仅彻底解决了进口色谱维护难、老化难、维护费用高等难题,省时省力高效,而且节约资金数万元以上,并且易于操作的绝对优势为色谱维护开启了新的篇章。