

三氯氢硅气相色谱分析中常见问题及处理

何加华*, 王小辉

(河北唐山中友硅业公司, 河北唐山 063021)

[关键词] 三氯氢硅; 气相色谱; 分析

[摘要] 介绍了三氯氢硅气相色谱分析中的常见问题、产生原因及解决办法。

[中图分类号] TQ014 [文献标识码] B [文章编号] 1008-133X(2007)S-0072-02

三氯氢硅中含有 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 杂质, 3 者在沸点、极性、分子质量等方面有明显差异, 因而在一般非极性或弱极性色谱柱上均可得到分离。但由于三氯氢硅在空气中的不稳定性及腐蚀性, 以及色谱仪本身的原因, 在进行样品分析过程中会遇到各种问题。三氯氢硅是易挥发的卤化物, 接触空气即吸湿水解, 产生二氧化硅白色水解物, 产生强腐蚀性 HCl 雾气, 易腐蚀仪器。用氢气作载气, 也给操作安全和仪器稳定性带来了一系列问题。本文中总结了实验中常出现问题的类型、原因及解决方法。

1 实验部分

(1) 仪器: 北京北分瑞利集团的 SP-2100 型气相色谱仪, 浙江智大色谱数据采集卡, 1 台通用计算机及软件。

(2) 色谱分析条件: 色谱柱为不锈钢填充柱, 内径 3 mm; 载气为 H_2 。

(3) 取样: 1 μL 无存液式微量注射器, 注射器进样后立即在 60 $^\circ\text{C}$ 以上热气流中多次抽吸, 以排除残余样品。

2 分析过程中常见问题及原因

(1) 基线不稳定。由于气路漏气、分离柱未老化或污染、进样器污染、气源不纯、检测器污染或热丝损坏, 都会造成基线不稳。

(2) 进样后不出峰或峰保留时间长。进样器内硅胶垫漏气、柱前漏气、注射器漏气或针头堵、进样器或柱箱温度过低、尾气管堵、色谱柱堵、灵敏度低, 都会造成不出峰或峰保留时间长。

(3) 色谱峰扩展或拖尾。进样器脏、色谱柱填充过紧或固定相颗粒不均匀、色谱柱失效、尾气管堵

等, 都会造成色谱峰扩展或拖尾。

(4) 出现未分辨峰。色谱柱老化不彻底、硅胶垫碎屑污染色谱柱和进样器衬套, 都会出现未分辨峰。

(5) 峰分离不好。载气流速过快、色谱柱失效、进样量过大、液担比过低等会造成峰分离不好。

(6) 气源耗气量大。气瓶阀门漏气、通气导管接头漏气等原因, 会造成气源耗气量过大。

3 问题讨论及解决方法

(1) 基线不稳定, 应检查气路是否漏气, 顺气路走向逐级查漏, 确保气路的密闭性; 若气源不纯, 应在减压阀后加装气体净化装置, 如硅胶、5A 分子筛, 以去除载气中的水、灰和有机气体成分等杂质; 色谱柱未老化处理, 柱内溶剂乙醚未挥发干净, 随载气进入检测器, 导致热导池内电桥不平衡, 表现为基线不稳定, 检测器污染也会造成同样的结果。因此新填充的色谱柱应在适宜条件下老化, 以去除残留溶剂, 并使固定液更好地涂布在担体上。如柱污染, 应换柱, 定期清洗进样器衬套; 如检测器污染, 可升高 TCD 温度烘烤检测器, 去除检测器上的残留物; 如热丝损坏, 需更换新热丝或热导池。

(2) 因使用针筒进样, 在多次进样后, 针尖的毛刺会造成硅橡胶垫的损坏, 使载气从进样口漏出, 无法携带组分经过检测器, 因而检测不到样品, 表现为不出峰; 漏气使载气流速变慢、携带样品量少, 表现为峰保留时间长, 峰高明显降低。柱接头处漏气也会出现同样的结果; 三氯氢硅挥发性强, 接触空气即吸湿水解, 生成易堵塞针头的二氧化硅, 因此样品转移要迅速, 同时需保持操作间环境湿度在 10% 以下。注射器针头堵塞可用新注射器验证, 并及时更

* [作者简介] 何加华(1973-), 女, 1993 年毕业于中央民族大学生物化学系, 2003 年参与筹建河北省唐山市冀东氯碱有限公司三氯氢硅化验室, 现负责三氯氢硅化验室的管理工作。

[收稿日期] 2007-02-15

换;尾气管将检测器流出的气体导出室外,夏季室外空气湿度大,易造成尾气管口堵,故必须经常清理尾气管,以保证气路通畅;若进样器温度太低,样品易在进样器与色谱柱连接处冷凝,使色谱柱堵,造成峰保留时间长。此时色谱柱前压力增大,需将色谱柱拆下疏通或换柱。如果色谱柱经常堵塞,应适当提高进样器及柱箱温度;强腐蚀性的三氯氢硅易腐蚀仪器电路板,造成接触不良,检测器灵敏度下降,表现为 TCD 电流下降,应调整至所需值,并检查仪器的各设定参数是否正常。

(3)峰形扩张和拖尾,是由于进样器衬套粘附硅胶垫碎屑等污染物,固定相颗粒不均匀,使组分在固定相中运动的路径有长有短,使同时进入色谱柱的相同组分流出色谱柱时的时间不一,引起色谱峰变宽。此种变宽表现为峰拖尾,因此应清洗进样器,固定相在涂布固定液前应过筛,使固定相颗粒均匀,以减少涡流扩散和流动相传质阻力;如色谱柱填充太紧,载气流速降低,使组分流经色谱柱的时间延长,造成峰形扩张,但仍呈正态分布,此时应重新用皂沫流量计调节载气流量至适宜值;色谱柱使用一段时间后会失效,表现为峰重叠、拖尾,尤其是三氯氢硅峰拖尾严重,峰尾不回基线,与四氯化硅峰粘连,甚至检不出四氯化硅微小峰。因此色谱柱在使用时要做好记录,当柱效明显下降时要更换新柱;尾气管口易发生由于三氯氢硅水解成二氧化硅而导致的堵塞现象,从而降低了载气流速,表现为峰保留时间长,峰拖尾严重,尤其是四氯化硅峰尾无法回基线,应经常清理尾气管口的白色水解物,保持气路通畅。

(4)如果色谱柱未彻底老化,用作溶剂的乙醚未挥发干净,随载气通过检测器时将干扰样品出峰。乙醚的沸点较三氯氢硅的沸点低,其峰在三氯氢硅峰之前,在氯化氢与二氯二氢硅峰的位置上无法看到氯化氢与二氯二氢硅峰,并与三氯氢硅峰前粘连,但用此色谱柱作过几次样品分离后,能将溶剂除去,并可逐渐得到完整的氯化氢与二氯二氢硅峰。色谱柱老化时适当提高柱箱温度有利于溶剂的去除;柱和进样器污染时,将导致出现多余的色谱峰,应及时更换硅胶垫,清洗进样器衬套或换柱。

(5)根据范第姆特方程 $H = A + B/U + CU$, 做 $H-U$ 关系曲线,可以得到一条双曲线(见图 1)。从 $H-U$ 曲线可知,最佳流速在流速很小处,此处柱效最高;减小流速有利于提高柱效,因此由于流速太快而使峰分不开时,可降低载气流速;色谱柱效明显下

降,表现为峰重叠,应及时换用新柱;如果新柱使用时载气控制稳定、协调,但分离效果差,相邻两峰很宽并彼此重叠,不同组分也不能分开,则可能是液担比太低,因此,涂布固定相时应适当增加液担比,以增大被分离组分在两相间的分配系数差异,提高柱效。但液担比太大,会增加液膜厚度,增大传质阻力,反而使柱效下降,因此液担比有一个最佳值,此值可通过实验确定。不同液担比对分离度 R 的影响比较见表 1。

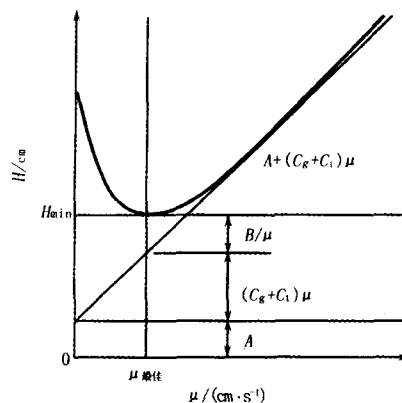


图 1 $H-U$ 关系曲线图

表 1 不同液担比对分离度 R 的影响比较

柱长/m		液担比
2	3	
1.048	1.003	23:100
1.189	1.059	25:100
1.030	0.997	30:100

作为衡量色谱柱效能的总指标——分离度 R , R 值越大,意味着相邻两组分分离得越好。由表 1 可见,液担比对 R 的影响明显,太高或太低都不利于 R 的增加;进样量太大,将导致色谱峰变形,不再呈正态分布,此时峰面积与组分含量不呈线性关系,使分析结果产生较大偏差,因此应控制进样量,以半峰宽改变时的极限值进样量定为最大进样量。

(6)因为用氢气作载气,色谱仪开机前应保证气路通畅并不漏气。若在仪器使用过程中发现气源的耗气量增加明显,应及时查漏,尤其是确保柱室内接头不漏气,以免发生爆炸事故。

4 结 语

总之, SiHCl_3 气相色谱分析中出现的问题多种多样,而且某个问题产生的原因也是多方面的,要分析和判断问题产生的原因,就必须熟悉气相色谱的流程和样品性质,采用部分检查的方法,即排除法,缩小故障范围,并及时解决问题,保证分析的顺利进行和分析结果的准确、可靠。 [编辑:费红丽]