

## 环己烯的合成及利用气相色谱法分析其含量

环己烯的制备见《化学实验》(下册)(王伦, 方宾主编) 151 页。

### 一、实验目的要求

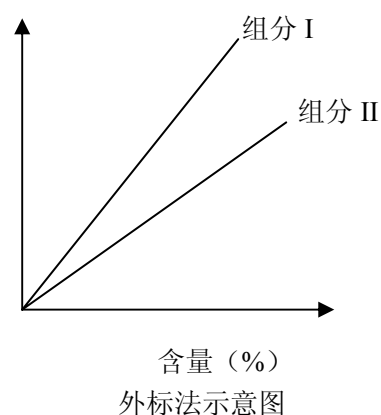
1. 了解气相色谱分析的基本原理和测试方法
2. 掌握外标法定量分析公式及其应用

### 二、实验原理

气相色谱法是以气体(此气体称为载体)为流动相的柱色谱分离技术。其原理是利用被分离分析的物质(组分)在色谱柱中的气相(载气)和固定(液)相之间分配系数的差异,在两相作相对运动时,在两相间作反复多次( $10^3 \sim 10^6$ 次)的分配,使得原来的微小差别变大,从而使各组分达到分离的目的。

根据色谱图进行组分的定量时,所用定量方法主要有归一化法、内标法和外标法三种。当试样组分不能全部从色谱柱流出,或有些组分在检测器上没有信号时,就不能使用归一化法,这时可用外标法。

外标法实际上就是常用的标准曲线法。首先用纯物质配制一系列不同浓度的标准试样,在一定的色谱条件下准确定量进样,测量峰面积(或峰高),绘制标准曲线(见右图)。进行样品测定时,要在与绘制标准曲线时完全相同的色谱条件下准确进样,根据所得峰面积(或峰高),从曲线上直接查得被测组分的含量。



外标法的优点是:操作简单,计算方便,制出标准曲线后,计算时不需要校正因子,很适合工业操作分析,但对操作的一致性及进样的准确性要求颇为严格。

### 三、实验仪器与试剂

1. 仪器 天美 GC—7890, 微机处理装置, 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器, 程序升温装置, 色谱柱 10%PEG—20M  $\phi$  3mm  $\times$  4m。

2. 试剂 乙醇, 环己醇, 环己烯(均为分析纯)。合成样品(合成步骤参见《化学实验》(下册) P151)。

#### 四、实验步骤

1. 按操作说明书使色谱仪正常运行，并调节至如下条件：

柱温：80℃（或者程序升温 70~100℃，2~5℃/min）；气化温度：150℃；氢火焰离子化检测器温度 150℃；载气：氮气 50mL·min<sup>-1</sup>，氢气 50mL·min<sup>-1</sup>，空气 500mL·min<sup>-1</sup>。

2. 标准溶液制备：根据合成计算的产率及可能含有的杂质量，配制与待测样品浓度接近的系列标准溶液。

3. 注入 2.5 μL 环己烯（A.R）至色谱仪中，记录其保留时间，重复 3~5 次，至仪器稳定为止。

4. 依次注入 2.5 μL 系列浓度标准溶液，根据保留时间记录其峰面积，重复 2~3 次，求各自峰面积的平均值，用之作标准曲线。

5. 注入 2.5 μL 待测样品，记录其峰面积，重复 2~3 次，求其平均值。

#### 五、实验结果与讨论

1. 根据色谱峰位置初步判断合成样品纯度。

2. 计算合成样品中目标产物的含量，计算实际产率。

#### 六、实验要点及注意事项

1. 必须先通入载气，再开电源，实验结束时应先关掉电源，再关载气。

2. 色谱峰过大过小，应利用“衰减”键调整。

3. 微量注射器移取溶液时，必须注意液面上气泡的排除，抽液时应缓慢上提针芯，若有气泡，可将注射器针尖向上，使气泡上浮推出。不要来回空抽。

4. 注意气瓶温度不要超过 40℃，在 2m 以内不得有明火。使用完毕，立即关闭氢气钢瓶的气阀。

#### 七、思考题

1. 配制标准溶液时，浓度如何确定？

2. 合成样品中其它杂质含量如何确定？

#### 八、参考文献

1. 汪昆体，罗传秋，周啸. 聚合物近代仪器分析. 北京：清华大学出版社，1991

2. 傅若农，顾峻岭. 近代色谱分析. 北京：国防工业出版社，1998

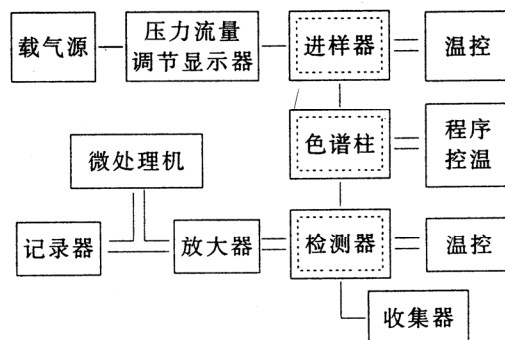
## 附录 气相色谱仪及操作简介

### 1、气相色谱仪简介

#### (1) 气相色谱仪典型流程图

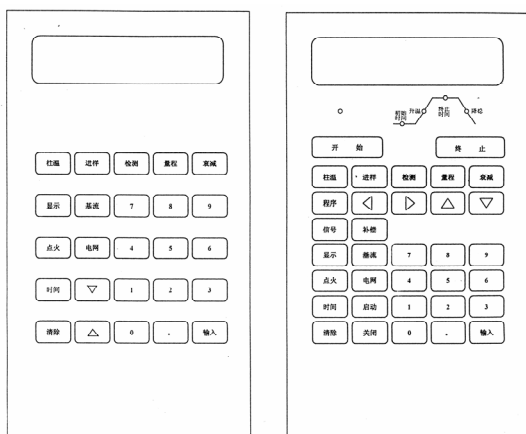
在气相色谱仪中，混合物蒸气样品随载气被带入装有固定相的色谱柱中，分离成单个组分后，随载气从柱中流出，通过检测器就能得到各组分的讯号，其典型流程见图。气相色谱仪虽然种类很多，形式也各不相同，但主要由 4 部分组成：

- ①气源和流量调节系统 用于保证载气处于最佳工作状态。
- ②分离系统 色谱进样汽化器和色谱柱。
- ③检测系统 用于测定柱后流出组分的浓度（或质量）随时间的变化。
- ④其他辅助系统 包括温控系统 数据处理系统和样品收集器等。



#### (2) 操作方法

##### ①微机控制部分面板



7890 系列气相色谱仪的微机控制部分有两种形式。下图中，左图是对柱箱进行恒温控制（不可进行程序升温控制）的形式，右图是对柱箱进行程序升温控制（也可进行恒温控制）的形式。

## ②柱箱恒温的设置

7890 系列气相色谱仪色谱柱箱的温度设置范围为室温以上 6℃~399℃，温度控制精度为±0.1℃。柱箱的加热丝功率大约 1600W，升温迅速。

当控制柱箱温度的控制器发生故障时，可能会造成柱箱内温度直线上升，当柱箱内温度超过设定温度 20℃时，微机控制部分会自动切断加热电源，同时关闭叶轮的电源，并在显示器上显示“OVEN TEMPERATURE SCR ERRO”。当柱箱温度超过 420℃时，色谱柱箱内的熔断片会熔化，切断柱箱加热电源，保护柱箱。重新开机前应该更换熔断片。7890 系列气相色谱仪的附件中备有熔断片。

柱箱温度设置是通过 7890 系列气相色谱仪的[柱温]键、数字键和[输入]键来完成的。

例如需要设置柱箱温度为 150℃，请按下表的顺序进行操作：

顺 序	按 键	显 示 器 内 容	
1	柱温	OVEN 100	TEMPERATURE 10
2	1	OVEN	TEMPERATURE 1
3	5	OVEN	TEMPERATURE 15
4	0	OVEN	TEMPERATURE 150
5	输入	OVEN 150	TEMPERATURE 10

按照上表顺序按键操作，柱箱的温度即被设置为 150℃。柱箱的实际温度（TEMPERATURE）会迅速上升至 150℃，显示屏上也会显示出来。

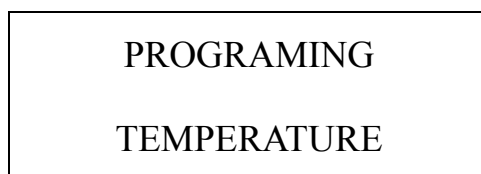
此时如果再按[显示]键，显示屏将显示出实际温度的小数点后二位数值，如下图所示：

OVEN	TEMPERATURE
150	150.03

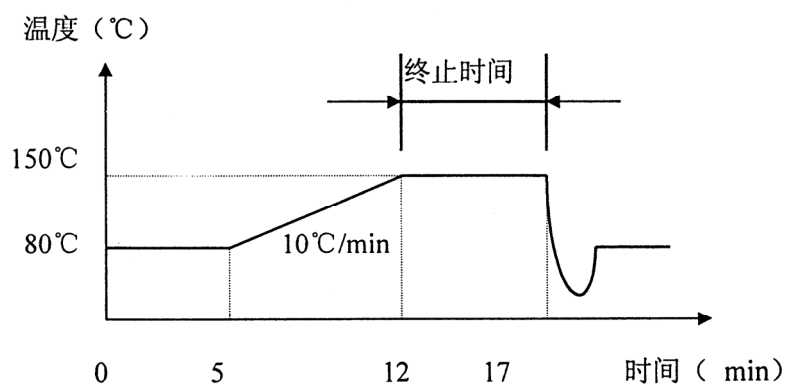
## ③柱箱程序升温的设置

7890 系列气相色谱仪的色谱柱箱能够进行三阶程序升温操作，操作步骤如下：

按[程序]键显示屏显示如下：



例如需要设置图所示的一阶程序升温曲线。



名称说明：

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| INITIAL (初始温度):      | 图示 80°C 处             |
| INITIAL TIME (初始时间): | 图示 0~5min 处, 即 5min   |
| RATE (升温速率):         | 图示 10°C/min 处         |
| FINAL TEMP (终止温度):   | 图示 150°C 处            |
| FINAL TEME (终止时间):   | 图示 12~17min 处, 即 5min |
- 首先请按照② (柱箱温度的设置), 将柱箱温度设置为 80°C。

然后按下表进行程序升温设置：

顺 序	按 键	显 示 器 内 容
1	▽	INITIAL      TIME 0
2		INITIAL      TIME 5
3		INITIAL      TIME 5
4	▽	PRG1        RATE 0
5		PRG1        RATE 1
6		PRG1        RATE 10
7		PRG1        RATE 10
8	▽	PRG1 FINAL TEMP 0
9		PRG1 FINAL TEMP 1
10		PRG1 FINAL TEMP 15
11		PRG1 FINAL TEMP 150
12		PRG1 FINAL TEMP 150
13	▽	PRG1 FINAL TIME 0
14		PRG1 FINAL TIME 5
15		PRG1 FINAL TIME 5

如果需要进行多阶程序升温操作，继续按 $\square$ 键，重复上述步骤进行设置即可。

完成以上参数设置后，待柱箱温度达到初始温度并且稳定（设定值与实际值一致），准备灯点亮后，按[开始]键，即开始程序升温控制。

▲注意：程序升温程序设定后，可以随时修改设定的参数（正在运行的参数除外）。

程序升温完成后，自动回复到初始温度，等待第二次程序升温过程。启动程

序升温后，如果要终止此次程序升温，按[终止]键即可。

▲注意：程序升温结束后，柱箱温度必须降低到低于初始温度 25℃后，才会回复到初始温度。

设置了三阶程序升温后，如果需要运行一阶程序升温，这时可以将二阶终止温度（PRG2 FINAL TEMP）和三阶终止温度（PRG3 FINAL TEMP）都设置为零。

设置了三阶程序升温后，如果需要运行二阶程序升温，这时可以将三阶终止温度（PRG3 FINAL TEMP）设置为零。

设置了二阶程序升温后，如果需要运行一阶程序升温，这时可以将二阶终止温度（PRG2 FINAL TEMP）设置为零。

二阶终止温度（PRG2 FINAL TEMP）或三阶终止温度（PRG2 FINAL TEMP）或三阶终止温度（PRG3 FINAL TEMP）的设置对话框，按下表按键即可。

顺 序	按 键	显 示 器 内 容
1	0	PRG2 FINAL TEMP 0
2	ENTER	PRG2 FINAL TEMP 0

然后待仪器温度稳定并且准备灯亮后，进样并同时按[开始]键，仪器即开始程序升温控制。

#### ④进样器温度的设置

7890 系列气相色谱仪进样器的温度设置范围为室温以上 6℃~399℃，温度控制精度为±0.1℃。进样器的加热功率大约 90W。

如果进样器控制加热的部分发生故障，进样器的实际温度超过设定温度 50℃时，微机控制部分会自动切断加热电源，同时切断叶轮电机的电源，并在显示器上显示“INJ TEMPERATURE SCR ERROR”。

7890 系列气相色谱仪的进样器温度设置是通过[进样]键、数字键和[输入]键来完成的。例如需要设置进样器温度为 200℃，按下表进行进样器温度设置：

顺 序	按 键	显 示 器 内 容
1	进样	INJ TEMPERATURE 180 10
2	2	INJ TEMPERATURE 2
3	0	INJ TEMPERATURE 20
4	0	INJ TEMPERATURE 200
5	输入	INJ TEMPERATURE 200 10

按照上表顺序按键，则进样器的温度被设置为 200℃。进校器的实际温度会迅速上升至 200℃。

按照上表顺序按键后，再按[显示]键，显示屏将显示出进样器实际温度的小数点后二位数值。如下图如示：

INJ	TEMPERATURE
200	200.01

#### ⑤检测器温度的设置

7890 系列气相色谱仪检测器的温度设置范围有两类：FID、ECD、NPD、FPD 检测器为室温以上 6℃~399℃，TCD 检测器为室温以上 6℃~350℃。温度控制精度均为±0.1℃。

当控制检测器加热的控制器发生故障时，色谱仪检测器的温度超过设定温度 50℃，微机控制器会自动切断加热电源，并在显示器上显示“DET1 TEMPERATURE SCR ERROR”。

7890 系列气相色谱仪的检测器温度设置是通过[检测]键、数字键和[输入]键来完成的。例如需要设置检测器温度为 220℃，按下表进行进样器温度设置：



顺 序	按 键	显 示 器 内 容	
1	检测	DET 180	TEMPERATURE 10
2	2	DET	TEMPERATURE 2
3	0	DET	TEMPERATURE 22
4	0	DET	TEMPERATURE 220
5	输入	DET 220	TEMPERATURE 10

按照上表顺序按键，则检测器的温度被设置为 220℃。检测器的实际温度会迅速上升至 220℃。

按照上表顺序按键后，再按[显示]键，显示屏将显示出进样器实际温度的小数点后二位数值。如下图所示：

<b>FID</b>	<b>TEMPERATURE</b>
<b>220</b>	<b>220.00</b>

#### ⑥其它功能

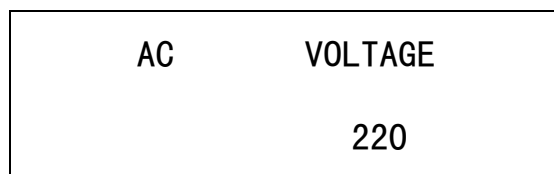
##### 检测器信号显示功能

按[基流]键，显示屏将显示出检测器输出信号的电平值，作为观察仪器工作状态的参考。如下图所示：

<b>DET</b>	<b>CURRENT</b>
	<b>228</b>

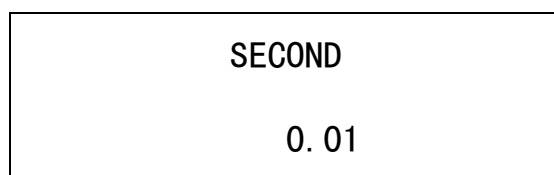
##### 电源电压的监视功能

7890 系列气相色谱仪可以随时测量和监视供电电源的电压值，按[电网]键，显示器将显示出供电电源电压。如下图所示：



### 秒表功能

7890 系列气相色谱仪具有秒表功能，可用于流量测定。按[时间]键，显示器将显示出秒表，如下图所示：



按[时间]键后，再按[输入]键，则秒表开始计时。秒表计时开始后，再按[输入]键，则秒表暂停计时。再按[输入]键，则秒表继续计时。按[清除]键，则秒表清零。