

微机与色谱仪的联用

李庆水 黄佳德

(物理化学所 化学系)

卢琳璋

(计算机与系统科学系)

摘要 本文建立的联机系统能对色谱数据自动采集和处理, 求出各个色谱峰面积、保留时间、各化学成分的含量等参数; 编制的程序可算出乙烯环氧化催化剂的活性、选择性等数据。

关键词 微机, 气相色谱仪, 环氧乙烷

一、引言

色谱分析的数据处理是实验中既烦琐又必不可少的一步, 现有的数据处理专用仪器, 只能解决样品的定性定量问题而不能求取反应动力学等参数, 且价格较贵。我们利用微机与色谱联用, 既可以达到操作简便、省时、准确的效果, 又可与催化动力学系统联接, 利用自编的程序获得催化剂活性、选择性、碳平衡等催化动力学参数。

二、硬件系统

微机与色谱仪联机的硬件系统由气相色谱仪(GC)、苹果Ⅱ型微机、12位A/D、D/A转换器、前置放大器和低通滤波器、稳压电源等部分组成, 联接框图示于 Fig. 1 (图中的记录仪是调机作对比用的, 应用时可不接)。

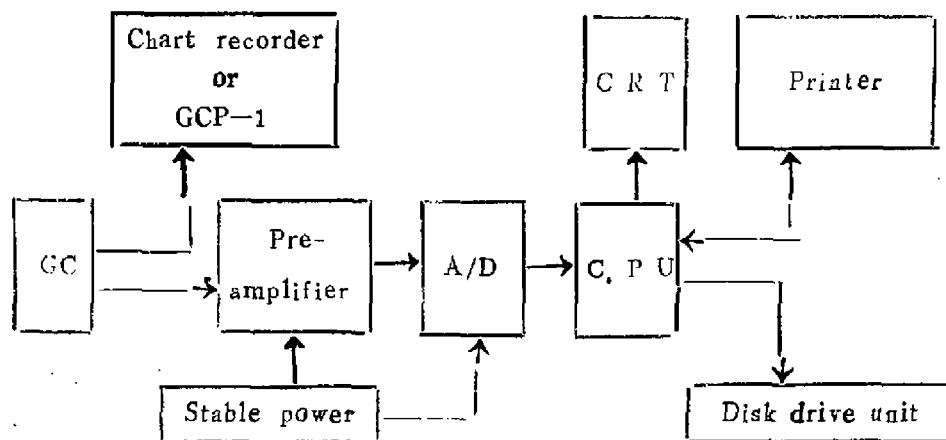


Fig. 1 Microcomputer-GC on-line system

由色谱检知器输出毫伏级的电压信号, 输入到自装的直流前置放大器, 把它放大到A/D转换器的工作电压范围, A/D转换器为ADA-12-16型转换器(中山大学电子厂产品), 它是采用逐次近似的转换方法, 输入电压范围为0~+5V, 分辨率为12位,

三、软 件 系 统

软件系统的主程序包括色谱数据采集和贮存、色谱峰时间函数的显示、色谱峰数据处理(峰面积、峰高、保留时间的计算)、化学成分的各种定量计算方法、结果打印等几部分。为了便于调试或与其他软件系统采用CASE块结构,在萤光屏显示器上以清单形式显示。

1. 数据采集 应用6502汇编语言,用等时间间隔采样法,通过A/D转换将色谱仪检知器输出的模拟电压信号转换为数值并贮存到指定的内存空间。采集的数据可直接进行处理;也可存盘与后续实验数据,通过编程联合处理,以便获得动力学的信息。根据实验要求,通过人机对话可以设定采样速率和实验持续时间(或采样点数)等参数。

2. 色谱峰时间函数的显示 应用BASIC语言编制程序,将内存的A/D数据还原为色谱峰模拟信号的电压数值,并对时间画图,自动地显示在屏幕上或打印在纸上。

3. 色谱峰的数据处理 在该CASE块中设置各种参数对采集数据进行处理和调试,找出正确的基线、起峰位置、峰高、终峰位置、保留时间、峰面积、峰底宽度等色谱图参数。为了消除分析过程中出现的伪峰(如进样峰、空气峰、负峰等)的影响,系统内设置封锁时间、最小峰高、最小峰宽、最小峰面积等数字滤波参数进行滤波,这些参数选定后可固定存入软件中,修改和调用都很方便。积分面积可选用(A/D值×时间)或(电压值×时间)来显示。

4. 化学成份的定量分析 备有归一化法、校正归一化法、内标法、外标法、求校正因子等方法的子程序,供选用。还具备用于催化反应动力学参数计算的程序。

此外,根据需要可以把测定日期、样品编号、色谱图形,各个色谱参数及其对应的化学成份含量等结果打印出来。

四、实 验 示 例

为了检验该软、硬件系统对复杂情况的适应性,通过色谱仪输出端向前置放大器输入较有代表性的模拟电压信号(Fig. 2)进行数据采集、处理和计算。图中第4和第5个峰是重叠峰;第1峰是个小峰,也可看成进样的伪峰;第2峰是较大的峰,也可看成空气峰或溶剂峰(计算时应删除);第6峰可以是一个有效成份的峰,也可看成跟后续的化学计算无关的峰(不计算它的面积)。

若把全部6个峰都看成有效峰,选用合适参数后,打印出Tab. 1的结果。由此可见,该系统能把大小峰都计算出来,且能分离计算重叠峰,精度符合色谱分析的要求。

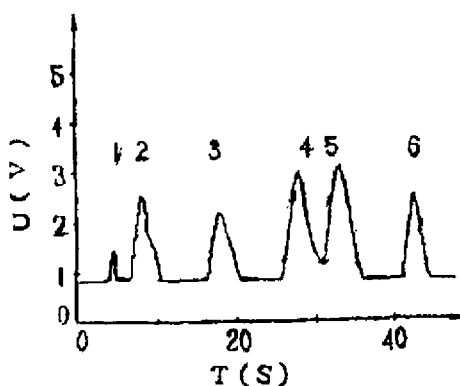


Fig. 2 GC analog signal

Tab. 1 Calculated results for all peaks

Peak No.	Peak start (s)	Peak end (s)	Peak area (vXs)	Peak height (v)	Retention time (s)	Revisional factor	Content (%)
1	4.21	5.89	0.183	0.62	4.69	1.01	0.99
2	6.97	10.57	3.170	1.68	8.47	1.02	17.33
3	16.51	20.35	2.826	1.30	18.37	1.03	15.60
4	26.05	31.33	4.722	1.99	28.27	1.04	26.32
5	31.33	35.47	4.688	1.95	33.55	1.05	26.38
6	41.35	44.23	2.356	1.50	42.79	1.06	13.38

也可选用不同的参数, 分别将伪峰1、溶剂峰2和无效峰6删除掉, 进行计量。删除峰1和2的结果如Tab. 2。删除峰1、2和6后的结果如Tab. 3。

Tab. 2 Calculated results for the original peaks except peak No. 1 and 2

Peak No.	Peak start (s)	Peak end (s)	Peak area (vXs)	Peak height (v)	Retention time (s)	Revisional factor	Content (%)
3	16.51	20.35	2.826	1.30	18.37	1.03	19.04
4	26.05	31.33	4.722	1.99	28.27	1.04	31.48
5	31.33	35.47	4.688	1.95	33.55	1.05	32.12
6	41.35	44.23	2.356	1.50	42.79	1.06	17.36

Tab. 3 Results for the original peaks except peak No. 1, No. 2 and No. 6

Peak No.	Peak start (s)	Peak end (s)	Peak area (vXs)	Peak height (s)	Retention time (s)	Revisional factor	Content (%)
3	16.50	20.40	2.864	1.30	18.37	1.03	23.04
4	26.05	31.33	4.722	1.99	28.27	1.04	38.10
5	31.33	35.47	4.688	1.95	33.55	1.05	38.87

上述结果表明该联机系统能适应一般的色谱分析。

用气相色谱仪作为检测器来评价乙烯催化选择氧化制环氧乙烷的银催化剂的活性、选择性时, 数据处理是相当烦杂的。为了解决烦琐的手算, 我们将计算过程编成程序, 迅速准确地求出表征催化剂动力学性能的有关参数: 环氧乙烷的含量EO(%), 选择性S₁和S₂、碳平衡BC。例如某号催化剂测试数据及其运行结果如下:

Run

CALCULATION OF EXPERIMENT RESULTS
IN EVALUATION OF "EO-SYN." CATALYSTS.

参数说明	{	CD=CO ₂	V(CD)=8.747%	} 原料气组成
		C2=C ₂ H ₄	V(C2)=20.2%	
		EO=C ₂ H ₄ O	V(EO)=3.09%	

	R(CD)=10925	P(CD)=11721	} 与计算有关的色谱峰面积值	
	R(C2)=25735	P(C2)=23962		
	R(T)=49592	P(EO)=22113		
EO(%)	S1(%)	S2(%)	BC(%)	} 最终结果
1.378	84.12	83.95	100.31	

总之, 本联机系统可用于日常色谱分析, 结果准确, 操作简便、节省时间; 自编软件程序可求出动力学参数。

了明照同志参加机器语言的修改, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] Kaiser, R. E. & Rackstraw, A. J., *Computer Chromatography*, Vol. 1, Heidelberg, New York, 1983.
- [2] 王秀玲等, 微型计算机AD/DA转换接口技术及数据采集系统设计, 清华大学出版社, 1984.
- [3] 张世英, 苹果 I BASIC 程序设计, 北京师范大学出版社, 1985.

On-line System of Gas Chromatography-Microcomputer

Li Qingshui Huang Jiade Lu Linzhang

(*Depx. of Chem, Inst. Phys. Chem.*) (*Depx. of tompu. & Sys. sci.*)

Abstract The system consisted of a hardware system and some software systems which can measure the parameters of GC peaks accurately. One of the five quantitative calculation methods in the software may be selected. The catalytic activity and selectivity of catalysts used for ethylene epoxidation can be calculated by using one of the software systems.

Key words microcomputer, gas chromatography, ethylene epoxidation