

气相色谱仪使用气体的纯度和选择原则

操作气相色谱仪如何选用不同气体纯度的气源做载气和辅助气体，虽然是一个老的技术问题，但是对于刚刚接触气相色谱仪的用户，目前很难找到有关这方面的综合资料，所以他们总是到处询问究竟选择什么样的气体纯度最好的这类问题。根据每一家用户具体使用的那一类（高，中，抵挡）仪器，选择什么样纯度的气体，确实是一个比较复杂的问题。原则上讲，选择气体纯度时，主要取决于

- ① 分析对象；
- ② 色谱柱中填充物；
- ③ 检测器。我们建议在满足分析要求的前提下，尽可能选用纯度较高的气体。这样不但会提高（保持）仪器的高灵敏度，而且会延长色谱柱，整套仪器（气路控制部件，气体过滤器）的寿命。实践证明，作为中高档仪器，长期使用较低纯度的气体气源，一旦要求分析低浓度的样品时，要想恢复仪器的高灵敏度有时十分困难。对于低档仪器，作常量或半微量分析，选用高纯度的气体，不但增加了运行成本，有时还增加了气路的复杂性，更容易出现漏气或其他的问题而影响仪器的正常操作。另外，为了某些特殊的分析目的特意在载气中加入某些“不纯物”，如：分析极性化合物添加适量的水蒸气，操作火焰光度检测器时，为了提高分析硫化物的灵敏度，而添加微量硫。操作氦离子化检测器要氦的含量必须在 $5 \sim 25 \text{ppm}$ ，否则会在分析氢，氮和氩气时产生负峰或“W”形峰等。本文就不在此做详细讨论了。

1. 气体纯度低的不良影响

根据分析对象，色谱柱的类型，操作仪器的档次和具体检测器，若使用不合要求的低纯度气体，不良影响有以下几种可能：

- (1) 样品失真或消失：如 H_2O 气使氯硅样品水解；
- (2) 色谱柱失效： H_2O ， CO_2 使分子筛柱失去活性， H_2O 气使聚脂类固定液分解， O_2 使 PEG 断链。
- (3) 有时某些气体杂质和固定液相互作用而产生假峰；
- (4) 对柱保留特性的影响：如： H_2O 对聚乙二醇等亲水性固定液的保留指数会有所增加，载气中氧含量过高时，无论是极性或是非极性固定液柱的保留特性，都会产生变化，使用时间越长影响越大。
- (5) 检测器：
 - TCD：信噪比减小，无法调另，线性变窄，文献中的校正因子不能使用，氧含量过大，使元件在高温时加速老化，减少寿命。
 - FID：特别是在 $Dt \leq 1 \times 10^{-11} \text{ l./秒}$ 下操做时， CH_4 等有机杂质，会使基流激增，噪声加大不能进行微量分析。
 - ECD：载气中的氧和水对检测器的正常工作影响最大，在不同的供电工作方式中，脉冲供电比直流电压供电影响大，固定基流脉冲调制式供电比脉冲供电影响大。这就是为什么目前诸多在操作固定基流脉冲调制式 ECD 时，在载气纯度低时必须把载气纯度选择开关从“标准氮”拨到“一般氮”位置的原因。大家会发现在此情况下操作，不但灵敏度变低，而且线性亦变窄了。实践证明：在操作 ECD 时，载气中的水含量低于 0.02ppm ，氧低于 1ppm 时可达到较理想的性能。值得指出的是，我们多次发现由于仪器的调节气路系统被污染而造成的对载气的二次污染至使 ECD 基频大幅度增加使信噪比减小。
 - FPD 和 NPD 等常用检测器，由于他们属于选择性检测器，操做时要根据分析要求，特别注意被测敏感物质中杂质的去除。

(6) 在做程序升温操作时,载气中的某些杂质,在低温时保留在色谱柱中,当柱温升高时不但引起基线漂移还可能在谱图上出现比较宽的"假峰"。

(7) 仪器影响

① 各类过滤器加速失效;

② 调节阀(稳压阀,稳流阀,针形阀)被污染,气阻堵塞,调节精度降低或失灵;

③ 气路系统被污染,若要恢复仪器在高灵敏度情况下操作,有时要吹洗很长时间(可能一周以上)污染严重时有时再也无法恢复。

④ 检测器的寿命,实践表明,对 ECD 和 TCD 的寿命影响最明显,应引起用户特别注意。

2. 对气体纯度选择的一般原则

(1) 从分析角度讲,微量分析比常量分析要求高,也就是说,气体中的杂质含量必须低于被分析组分的含量,如果用 TCD 分析 10ppm 的 CO,则载气中的杂质总含量不得超过 10ppm,因为 99.999%纯度的气体则含 0.001%的杂质,相当于 10ppm 所以对于 10ppm 的痕量分析,载气的纯度应高于 99.999%;对于 FID 使用气体,碳氢化合物含量必须很低,载气中的大量氧杂质只要不对色谱柱造成影响,就不影响 FID 的性能,而操作 ECD,载气中的氧气和水的含量必须很低等。

(2) 毛细管柱分析比填充柱分析要求高;

(3) 程序升温分析比恒定温度分析要求高;

(4) 浓度型检测器比质量型检测器要求高;

(5) 配有甲烷装置的 FID 比单 FID 操作的对载气中的微量 CO,CO₂ 要求要高的多。

(6) 从仪器寿命和保持仪器的高灵敏度讲,中高档仪器比低档仪器要求。

3. 操作不同检测器推荐使用的气体纯度

我们推荐气体纯度的技术要求,通常用于常规分析,对于要求高灵敏度的痕量分析时,也可以使用更高纯度的气体。由于各个制气厂设置不同,其杂质含量将有所不同;为满足不同的使用要求,选用不同厂家不同纯度的气源后,可以通过气体净化处理满足分析要求。对于不同杂质的气体采用何种净化方法和装置有机会在加以讨论。

综上所述,新购气相色谱仪接入气源时,一定要做到心中有数,决不能随意接入,否则会造成 ECD,甲烷化装置等的损伤,信噪比减小的无法使用,下面给出了用于常规分析时,推荐使用的气体纯度(仅供参考):

TCD 氮做载气: 至少纯度为 99.995%。杂质含量分别为: 氦<10ppm; 氮 <10ppm;
氧<2.5 ppm; 氩<0.1 ppm; 二氧化碳<0.25 ppm。

氢做载气: 至少纯度为 99.995%。杂质含量分别为: 氮<1 ppm; 氧<5 ppm;
二氧化碳<1 ppm; 水<5 ppm; 总烃<1 ppm;。

FID 氮做载气: 至少纯度为 99.998%。杂质含量分别为: 氢<1 ppm; 氧<1 ppm;
氩<10ppm; 二氧化碳<1 ppm; 水<5 ppm; 甲烷<1 ppm。

氢气: 同 TCD

空气: 呼吸级杂质: 氩, 氮, 水, 氢, 氦均小于 1%; 二氧化碳<500 ppm;
一氧化碳<10ppm; 总烃<0.02 ppm; 甲烷<20 ppm。

ECD 氮做载气: 至少纯度为 99.998%。典型杂质同上。