
第九章 气相色谱法的载气和辅助气

一 载气和辅助气的性质

1. 氢气 (H_2)
2. 氦气 (He)
3. 氮气 (N_2)
4. 氩气 (Ar)
5. 空气

二 载气和辅助气的纯度

1. 载气中的水汽对色谱工作的影响
2. 载气中的油蒸气对色谱工作的影响
3. 载气中杂质无机气体对色谱工作的影响

三 载气和辅助气的净化

1. 活性炭
2. 硅胶
3. 分子筛
4. 载气或空气中含大量油蒸气时的处理办法
5. 超纯载气中痕量氧和硫的脱除

四 载气的压力和流速

1. 载气压力对色谱工作的影响
2. 载气流速对色谱工作的影响

第九章 气相色谱法的载气和辅助气

在气相色谱法中，气体担负着两种主要功能：

一用作携带样品通过色谱柱进行分离的流动相，即载气；载气同时还用作进样器中的进样封垫吹洗气和在毛细管柱气相色谱法的进样器中用作分流气。

一用作某些检测器的辅助气，包括补偿气、尾吹气、燃烧气和助燃气。

无论哪种气体，只要它被用作气相色谱法的载气或辅助气，就应该符合气相色谱法对气体纯度和其中所含杂质的要求，同时它们应该能保持稳定的压力和一定的流速。

本章将对这些内容作较详细的讨论。

一 载气和辅助气的性质

在气相色谱法的早期工作中曾使用过一种累积式积分型检测器：碱液吸收量气管检测器。在这种检测器上必须使用二氧化碳气作载气，当这种载气携带着样品组分从色谱柱中流出并进入量气管检测器时，二氧化碳气被量气管中的碱液吸收，存留的气体当然就是被分析样品中组分的气体。这种检测器在当时很适用于石油气、煤气等样品的分析；然而，这种气体的酸性会破坏碱性的样品组分或固定相。于是人们就很自然地想到一种相反的办法，即在这种检测器中用硫酸来代替碱液，并用碱性的氨气充当载气。二氧化碳和氨气都很容易提纯，价格相当低廉，且可贮存在加压的钢瓶中，当它们一旦流出色谱柱后就会被量气管检测器中的吸收液吸收殆尽；它们的缺点是只能分析气体样品，有很大的局限性。因此，当1956年出现热导检测器等灵敏的示差式微分型检测器后，所有的累积式积分型检测器就立即被淘汰。

自从五十年代中期开始到目前，所有已开发并广泛用于现代气相色谱法的检测器均为示差式微分型检测器，这些检测器在检测从色谱柱内流出的组分色带时，都是以同时流出的载气的响应为基础的，因此在检测样品组分时不再需要除去载气，于是不容易与样品组分或固定相反应的、较为惰性的气体被认为是较适宜的载气。

在示差式微分型检测器中，有多种检测器是用氢气作为燃烧气形成的火焰来维持检测时所需的高温，以形成一个检测室中局部的等离子区、高温负压电离区或光激发区，于是在使用这些检测器时就需要增加两种辅助气—“燃烧气”氢气和“助燃气”空气。

在某些气相色谱法的研究中，载气的流速可能被设置得比较小，而检测器前与色谱柱相连的这段连接管又不可能是专为某种样品特别设计的，也就是说，这段连接管以及它插入检测器的位置总是具有一定的死空间的，这样就会使样品组分在离开色谱柱柱尾的固定相进入检测器前的连接管时，导致已分离的组分色带与载气重新混合。如果色谱柱所要求的载气流速很小（例如毛细管柱或超细径填充柱），为使从柱中流出的组分色带尽快离开具有死体积的连接管部分，避免它在进入检测器前与载气混合，您可以在色谱柱的尾部加入一些气体去增大载气的流速，以便把流出

的组分快速扫入检测器，为此所补充的气体被称为“尾吹气”。您可以选择一种您认为合适的气体作为尾吹气；如果所使用的载气是一种惰性气体，而检测器又是氢火焰类的检测器，您不妨用燃烧气氢气代替尾吹气，这样您就可以不用再专门配置尾吹的气体了。

如果一种检测器得有相当大的载气流速才能维持它的正常功能，例如在使用热导检测器时您必须给出相当大的载气流速才能确保组分能快速通过检测器，以使热导检测器本身的死体积的影响最小化，并有足够的载气量能把组分引起的载气热导率的改变迅速传导给池中的热丝，以确保有及时的响应。如果您的气相色谱法的设计只能给色谱柱通过很小量的载气，则就有必要在柱后添加一份载气去满足热导检测器对载气流速的要求，这时被添加的这部分载气被称作“补偿气”。补偿气通常可以使用与载气相同的气体；当然，在使用氢火焰类检测器（包括火焰电离检测器、火焰光度检测器和碱火焰电离检测器等）时，如果所用的载气是氢气，并且它的流速已相当大时，您也可以使用其它气体作为补偿气。

在使用高灵敏度的检测器时，通常对载气的纯度有很高的要求，以保证载气本身在检测器上能获得稳定的响应，从而给出一条稳定的基线。注意，稳定的基线是使用示差式检测器时保证样品组分能给出准确可靠的讯号值的基础。但是，单纯依靠高纯度的载气是不够的，还需要保证整台仪器的气路部分都处在极端洁净的情况下，才能确保基线的稳定；但要做到这一点并不容易，特别是在高温操作的情况下。在高温操作下，不但色谱柱要求很高的温度（它可能处于 200 ~ 300 °C 或甚至更高的温度），通常液体样品进样器会要求更高的温度（可能是 250 ~ 500 °C），在这种情况下，为进样而设计的橡胶进样封垫将开始分解，并释放出裂解气体，这些气体在检测器上也会得到响应，并造成基线的不稳定。在高温操作下使用毛细管柱和程序升温操作、使用高灵敏度检测器和检测样品中微量杂质组分时，有时进样封垫的热解产物会使基线不稳定到无法工作的程度。为解决进样封垫热解产物影响分析的问题，我们可以在液体样品进样器上作特别设计，用一小股载气连续吹洗进样封垫，并把这小股载气及时移出进样器和防止它进入色谱柱，以保证这些热解产物不会通过柱进入到检测器中。这种连续吹洗进样封垫的小股载气被称作“吹洗气”。

尾吹气、补偿气和吹洗气也都属于辅助气。

目前常用的载气和辅助气有五种，它们是氢气（H₂）、氦气（He）、氮气（N₂）、氩气（Ar）和空气（Air）。

1. 氢气（H₂）

在所有的气体中，氢气的分子量、分子直径都是最小的，因此它的气体粘度也最小，而扩散、渗透的性能最强。氢气在常温下并不活泼，然而在催化剂存在下即使是在低温时也能发生反应；在高温下它甚至是一种强还原剂。在所有四种能用作气相色谱法载气的气体中（它们是氢、氦、氮和氩），它是唯一的一种非惰性气体，同时也是最重要的载气之一。

氢气不可缺少地被用作火焰电离检测器、碱盐火焰电离检测器和火焰光度检测器的燃烧气；它还兼作为尾吹气。在载气流速很小时它还经常被用来在柱后作载气的补偿气。

在气相色谱法中氢气是一种使用得最广泛的载气气源。用水电解法很容易获得高纯度的氢气，然后被压入钢瓶。它的价格大概在所有工业纯气体中是最低廉的，又很容易得到；但在使用这种

气体时应特别注意安全。

在使用工业钢瓶盛装的氢气时, 应注意以下事项:

- 钢瓶应被涂成深绿色, 并用大红色油漆注明“氢气”和“H₂”字样。
- 在作钢瓶与管道连接或拆卸工作中, 绝不可使用任何沾有油脂或溶剂的金属工具, 否则极易引起危及生命的强烈爆炸。
- 与氢气钢瓶连接的管道最好是金属管, 例如不锈钢管或紫铜管。尽量避免使用塑料管; 绝不要使用橡胶管, 因为:
 - ① 强渗透性的氢气分子会穿透塑料或橡胶的交联聚合分子网络, 从管壁向外漏气;
 - ② 在超过 2 或 3 个大气压时有可能裂开 (在长期使用后尤其如此);
 - ③ 管道中因气体流动产生的静电无法导出, 在塑料或橡胶上积累后容易因放电而引起氢气爆炸。
- 钢瓶应存放在室外的专用钢瓶间, 并有良好通风; 钢瓶和连接导管附近不允许有火源或加热体 (如暖气片、电炉等)。
- 气相色谱仪的实验室每天应有数次定时通风换气, 排出可能扩散在空气中的氢气。
- 仪器排出的氢气应该由通风管道无阻力地排出室外, 不应直接排入在室内。

在早期的文献资料中普遍地认为, 由于氢气分子直径小而导致组分的扩散系数 D_g 增大, 因此组分色带展宽较严重, 柱效率变得低下。除非是在热导检测器的情况下, 一般都建议使用氮气作载气以减小组分的分子扩散, 提高柱的分离效率。近年来尽管人们已较倾向于应用小的固定相配比的色谱柱和使用较大的载气平均线速度, 范·第姆特方程中的 B 项 (分子扩散) 的影响已大大减弱, 但某些文献或仪器生产厂商仍要求人们使用氮气作载气, 认为“只有氮气才能获得高柱效率”; 实际上, 根据作者的工作经验和看法, 在大部分情况下氢气才是最好的载气, 因为:

- 氢气有良好的流动特性, 它可以使柱的阻力减小, 从而使柱前压力相对地变得较低, 操作较为方便容易。因此在使用长柱、细径柱、毛细管柱以及使用细小粒度的固定相时用氢作为载气是有利的。
- 氢气对 D_g 的影响是两方面的: 它使分子扩散对塔板高度的影响变大, 但又使气相传质阻力对塔板高度的影响减弱。实际上, 在氢气作载气时由于分子扩散较快, 加速了动态平衡的建立, 所以即使在较小流速和固定相配比较大的色谱柱上其柱效率的下降也是有限的。
- 在高温气相色谱法中, 用扩散性、渗透性强的氢气作载气更有助于加快样品在色谱柱中的平衡, 从而使高沸点组分能快速流出。
- 在毛细管柱气相色谱法中, 用氢气作载气有利于降低柱前压力, 达到快速分离, 特别是在应用程序升温操作时尤其如此。
- 由于低的柱前压力使柱内梯度压降差变得较小, 范·第姆特曲线的弯曲程度也变得较小, 因此使整根柱能相对地在较接近于最佳流速下操作, 定量分析的线性范围将变得更宽广。
- 在使用热导检测器时, 由于氢气有最大的导热系数, 因此能获得最高灵敏度。
- 与其它气体相比, 氢气容易获得高纯度, 它又是一种还原性气体, 因此对保护色谱柱内的固定相、仪器材质不受氧化侵蚀是有利的。

但是，氢气作为载气的缺点也是明显的：

- 由于氢气的还原性，当柱内固定相具有催化性时，某些组分可能被还原。例如硝基物组分可能被氢气还原成胺基物，这种可能性还将随组分分子中硝基的增多而增大。例如二硝基物比一硝基物更容易被还原成胺。
- 在固定相或柱管的残余催化性存在下，烯烃或炔烃可能被加氢变成烷烃。
- 在使用玻璃填充柱或玻璃（或石英）毛细管柱时，如果一旦柱发生断裂，则漏到柱恒温箱中的氢气是大量的（当在进样器附近断裂时尤其危险，因为柱的进口压力远较柱的出口为大。），很可能发生危及生命的强烈爆炸。为此，如果您使用氢气作载气，一定要确保仪器没有任何漏气的隐患。

2. 氦气 (He)

氦气的分子量、分子直径、气体粘度以及扩散性、渗透性几乎与氢气相似；然而由于氦气是一种典型的惰性气体，它不会与任何物质发生化学反应，因此不会有安全问题。

氦气的色谱性能除不会发生化学反应外，几乎与氢气相近，它具有与氢气相近的所有优点，而没有氢气的所有缺点，因此是一种非常理想的载气。在先进的工业国家里，氦气被作为首选的气相色谱法载气；然而氦气的价格比较昂贵，在较贫困的国家中很少用它作载气。

氦气还可以被用作尾吹气和补偿气。

氦气钢瓶应涂成银灰色，并用白油漆注明“氦气”和“He”字样。

工业钢瓶装纯氦气可以从三种途径提纯而得：一是从空气中分离得到约占 0.02 % 氦氖混合物，然后再从混合物中分离出纯氦；另一途径是从天然气中可提取出约 7 % 的纯氦气；还有一个途径是从核反应堆的废气中提取。

3. 氮气 (N₂)

氮气用于气相色谱法的载气的历史仅晚于二氧化碳和氦气，其主要原因是它有很好的惰性和价格低廉。由于空气中含有几乎 80 % 的氮，因此很容易用压缩后的液化空气经膨胀精馏分离出纯氮气。

工业纯氮气一般含有 1 ~ 1.5 % 的氧，这些氧会氧化侵蚀热导检测器的热丝并导致基线不稳定，甚至烧断热丝使检测器损坏；它还能氧化固定相使之缩短使用寿命。在高灵敏度分析、使用电子捕获检测器、程序升温气相色谱法或毛细管柱气相色谱法中使用氮气作载气时，必须要使用含氧极低的高纯氮气。

使用氮气作载气时，由于它的分子量大，分子直径也大，因此它的气体粘度也较大，扩散性、渗透性就很弱。

氮气钢瓶应涂成黑色，并用黄油漆注明“氮气”和“N₂”字样。

氮气作载气的优点是化学惰性、安全、稍高的柱效率；但它的几个明显的缺点是：

- 粘度大，导致柱阻力增大，柱前压力明显地高，在使用长柱、细径柱、毛细管柱和使用细小粒度的固定相时操作较困难，甚至会受仪器的气体控制阀、密封性和耐压性的限制而无法工

作。

- 由于柱内压力较高和扩散系数小，平衡缓慢，样品中的高沸点组分不容易及时流出，并成为以后的干扰。甚至作为“鬼峰”干扰以后的分析工作。
- 组分的保留时间延长，以致需要以更高的柱温才能“赶出”高沸点组分的峰。这使得难以进行高沸点样品的分析，也使程序升温操作较为困难。
- 在使用热导检测器时，用氮气作载气具有两个致命的缺点：

① 由于氮气的扩散系数小，当组分色带从柱尾部突破最后一段固定相流出时，从固定相中逸出的组分将全部回到载气中。如果组分的量较大（对于一个样品的主组分来说通常是这种情况），而检测器的池直径较细以及连接检测器的导管也较细（为了减小无用死体积，这样的设计是合理的。），此时由于突然增加的组分蒸气体积会使整个流速瞬间增大而又无法顺利通过检测器，从而引起反压，使正常的载气流速突然减小；在组分色带的前缘，由于体积的突然增大而使流速也突然增大，此时热丝上的热量被增大的气流带走而导致热丝温度突降，色谱图上记录的基线就会突然上升，这种现象被称作“涌浪”效应。在组分色带通过热导检测器后，由于组分色带尾部的已减小的载气流速与柱尾应有的正常流速之间的流速差导致的压差，使组分峰流出后的柱尾载气流速比正常时要小，然后才逐渐恢复正常柱尾压力，这段较小的流速在逐渐恢复正常流速的过程中又导致热导检测器的热丝从较高的温度回复到正常载气流速下的温度，从而形成了基线的凹陷，被称作“反冲”效应。涌浪效应和反冲效应使色谱峰的起始位置和结束位置离开了示差型检测器的相对零位—基线，使定量工作无法进行。

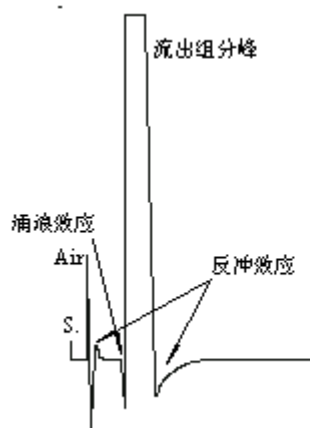


图 9 - 1 氮作载气时出现热导的“涌浪”效应和“反冲”效应

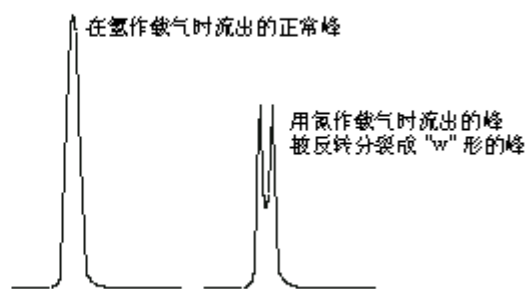


图 9 - 2 氮作载气时由于热导率的反转在检测器上出现的“W”形峰或分裂的峰

② 由于氮气的导热系数小，因此，如果热导检测器的热丝电流设置得稍大些（氮作载气时热导检测器只能给出很低的灵敏度，从这点来说，如果能提供较大的热丝电流应该能使灵敏度稍有提高。），就很可能由于组分具有接近的导热系数而引起检测器内热导率的反转（即热导率从正变负），于是一个正在流出的峰会突然从正向反向画出，成为“W”形的颠倒峰形或成为一个分裂的峰。

涌浪效应、反冲效应或热导率反转的结果将使色谱峰的峰值无法测定。

氮气除作为载气外，还可以被用作尾吹气和补偿气。

4. 氩气 (Ar)

对于一般的分析而言，用氩气作载气几乎与用氮气作载气毫无区别，它的分子量、分子直径和粘度也相当大，导热系数也很小，扩散性和渗透性也很弱。

氩气的来源是从空气分离后得到的氩氦混合物中再分离获得，因此价格也较昂贵。氩气钢瓶应涂成银灰色，用黑色油漆注明“氩气”和“Ar”字样。

很少情况下需要用氩气作载气，通常只有在两种场合下才会用到：一是用氩作载气分析水煤气或炼厂气，这些样品因同时含有氢和氮而无法使用氢气或氮气作载气；另一是使用氩电离检测器时，这种检测器有很高的灵敏度，但必须用氩气作载气，这也是这种检测器不太流行的原因之一。

在气相色谱法中，氩气除用作载气外，很少会被用作其它用途。

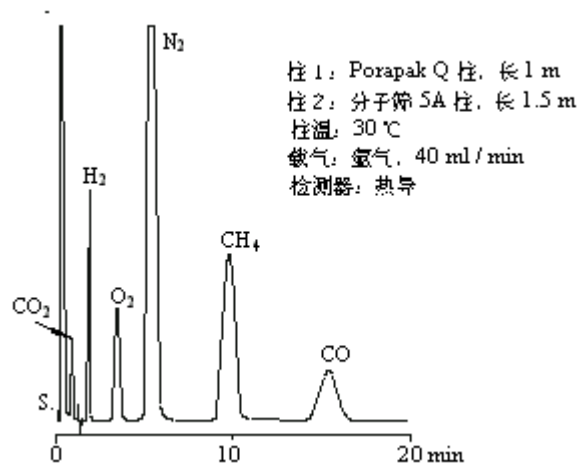


图 9-3 用氩气作载气分析水煤气

5. 空气

空气不能用作载气，但它是火焰电离检测器、碱盐火焰电离检测器和火焰光度检测器中不可缺少的助燃气（仅在很少情况下需要用氧气去代替空气）。空气虽然也可以经压缩灌入钢瓶，但由于它的用量颇大，通常都用空气压缩机供气。在用空气压缩机供气时，必须严格地脱除灰尘、水汽和油蒸气。

二 载气和辅助气的纯度

对气相色谱法来说，载气和辅助气的纯度的重要性不亚于湿式化学分析中所需的蒸馏水。

一个刚涉足气相色谱法的初学者可能对载气和辅助气的纯度缺乏理解，他们可能以为看不到颜色或烟雾、闻不到气味的气体就“够纯”；实际上，您很难发现气体中含有的水汽、微量油蒸气或其它杂质气体。初学者尚未体会到载气纯度对气相色谱法的重要性，除非他们发现色谱图不正常，并在费尽力气寻找仪器的故障后，最后才会认识到原来只是使用了不纯的载气或辅助气而大呼上当。

低纯度的载气可以使组分峰的保留时间偏移，定量数据不准确而严重影响分析工作；同时，低纯度的载气或辅助气会导致基线出现噪音或严重波动，甚至使您无法工作。为了提高载气和辅助气的纯度，可以在气体进入气相色谱仪前通过净化器进行净化处理，使达到要求的纯度。

在大部分情况下，人们都愿意用钢瓶气体作为气相色谱法的气源。钢瓶气体有很多优点，例

如使用方便、纯度较高、压力稳定，但也有反复灌气、搬运、贮存、连接等麻烦。

当钢瓶中的气体压力消耗到了规定限度时，可把钢瓶送到气体分离工厂去重新灌装。

一个满载的钢瓶中的气体压力不应超过 150 Kg/cm¹ (15.0 Mpa)；当降到 10 Kg/cm¹ (1.0 Mpa) 时就应该停止使用。

使用钢瓶压缩气体有两个好处：

- 一般的钢瓶在满载时能盛装正常大气压下的 6 ~ 9 m³ 气体，使用中的压力可以从 150 Kg/cm² 逐渐下降到 10 Kg/cm²，而在气相色谱法中的气体用量仅为每分钟 10 ~ 200 ml，使用压力仅为 2 ~ 4 Kg/cm² (0.2 ~ 0.4 Mpa)。钢瓶与仪器间的较大压差比使管路中的气体获得了高度的稳定性。
- 由于钢瓶中的高压，灌注时随气体进入的水汽、油蒸气的挥发度下降并被凝结在钢瓶内，使得从钢瓶中流出的气体较为纯净。

为避免使用时发生错误，不同气体的钢瓶应在外壳上涂有明显的标记。表 9 - 1 已列出了气相色谱法中可能使用的气体钢瓶的标记。

表 9 - 1 气体钢瓶外壳上的标记

气体种类	外壳标记颜色	符号名称及其颜色
氢气	深绿色	H ₂ ，氢气（红色）
氦气	银灰色	He，氦气（白色）
氮气	黑色	N ₂ ，氮气（黄色）
氩气	银灰色	Ar，氩气（黑色）
二氧化碳	黑色	CO ₂ ，二氧化碳（白色）
空气	黑色	Air，空气（白色）
氧气	天蓝色	O ₂ ，氧气（黑色）

在使用钢瓶压缩气体作为气源时须注意以下几点：

- 除氢气钢瓶外，所有钢瓶的出口阀的气体出口均带有顺时针方向正旋连接螺纹，简称“正丝扣”，其出口阀带有安全阀；氢气钢瓶则相反，它是反旋连接螺纹，简称“反丝扣”，不带安全阀。因此，在往钢瓶上安装二级气体调节器时要千万注意记住这一点，以免损坏钢瓶出口阀气体出口上的螺纹和二级气体调节器进口螺母上的螺纹。
- 钢瓶出口阀的气体出口螺纹损坏时，应立即更换出口阀，不可勉强使用，以免发生漏气、连接的气体调节器弹出而发生不应有的额外事故。
- 钢瓶出口阀漏气通常是由阀内垫片磨损或出口阀的丝锥歪斜引起的，出现这种现象时应立即更换垫片；如果是出口阀的丝锥歪斜，则应立即更换出口阀。
- 在作氢气或氧气钢瓶的连接时，不可使用沾污油脂或溶剂的板手、管钳等工具，否则可能发生强烈爆炸，危及生命安全。
- 不可用有机溶剂擦洗钢瓶出口阀。
- 使用中的钢瓶应放置在室外通风良好的专用钢瓶间内。钢瓶间不应有闲杂人员出入。

- 尚未使用的满载钢瓶或待灌钢瓶应存放入阴凉的钢瓶气体库，附近不应有加热设备如暖气片、电炉等；但氢气钢瓶不能与氧气钢瓶共存于同一室内。
- 钢瓶在使用或搬运途中要注意不可撞击、加热或连续全量泄压（全量泄压会造成钢瓶内水汽随气体大量蒸发，并因绝热膨胀导致钢瓶迅速冷却而冻结在钢瓶出口，造成出口阀堵塞而爆炸的危险！），否则可能发生危及生命的强烈爆炸。
- 钢瓶在保存或运输过程中必须戴上匹配的钢瓶帽。

一般地说，钢瓶气体的纯度较高，质量较有保障；钢瓶气体通常只带有极微量的水汽、油蒸气和永久性杂质气体如氧、氮等。

当用于气相色谱法时，对所用的气体的纯度有相当高的要求，因为这些气体中的微量杂质与所用的气相色谱仪的检测器有关。严格地说，用于气相色谱法的载气或辅助气的纯度应该达到如下要求：

- 在用于热导检测器时，载气的纯度不应低于 99.99 %。
- 在用于火焰电离检测器时，载气的纯度不应低于 99.998 %；它的辅助气（氢气和空气）的纯度不应低于 99.99 %。
- 在用于碱盐热电离检测器（即氮磷检测器）时，载气的纯度不应低于 99.999 %；它的辅助气（氢气和空气）的纯度不应低于 99.995 %。
- 在用于火焰光度检测器时，载气的纯度不应低于 99.999 %，其辅助气（氢气和空气）的纯度不应低于 99.995 %。
- 在用于电子捕获检测器时，载气的纯度不应低于 99.999 %，其含氧量不应高于 1 ppm，其含水量不应高于 3 ppm。

钢瓶气体的生产商在为您的钢瓶灌注气体前，必须使气体脱水、脱油和去除杂质无机气体；但如果这些处理出现问题时，水汽、油蒸气和杂质无机气体就会随产品气体一起压缩进钢瓶，其中的水汽和油蒸气在高压下会凝结成液体，甚至固体。

作为杂质的永久性无机气体不可能在钢瓶高压下凝结，因此在使用时会以压缩进钢瓶时几乎相同的浓度进入气相色谱仪。

当钢瓶气体仅以每分钟几拾到几百毫升的流速进入气相色谱仪时，气体中带出的水汽和油蒸气远远低于被压入钢瓶时的含量，因为在高压下水和油将难以蒸发。然而在两种情况下从钢瓶流出的气体中会含有大量的水汽和油蒸气：一是当钢瓶内的气压下降到 10 Kg/cm^2 (1.0 Mpa) 以下时；另一是反复灌气在钢瓶内积累了大量的水和油以后。

近年来市场上出现了越来越多的、专为气相色谱仪配套的气体发生器，它们声称可提供高压、大流量和纯度高达 99.99 % 以上的氢气或氮气。然而，笔者本人和一些有经验的气相色谱同行却对这些指标表示怀疑，因为无论那种型号的气体发生器都离不开电能的消耗，无论您需要高压或大流量气体时，电能的消耗就会急剧上升，导致气体发生器本身产生大量的热而导致温度提高，随后就会出现发生爆炸的可能。笔者本人已两次参与调查氢气发生器的爆炸事故，其原因是一些不太熟练的气相色谱工作人员在使用中把氢气发生器的压力调整到了 3 Kg/cm^2 (0.3 Mpa) 并维持流速在 150 ml/min 的情况下，于是便出现了氢气发生器过热而爆炸的事故，并且在事后检查时发

现气相色谱仪中的气路控制系统、色谱柱和检测器都受到了一定程度的损害。实际上，使用气体发生器的一个经验是，尽量在小流量和低压下使用，而且气体发生器所供给的气体的纯度与供应的流速成反比关系，当流量越大时，其纯度就越低。

只有在远离气体分离工厂的偏远地区无法对钢瓶灌气的情况下，气体发生器才是代替钢瓶气体的合适途径，但也必须小心谨慎地使用它。

1. 载气中的水汽对色谱工作的影响

当载气中含有较多水汽时，可能会给色谱工作带来如下不利影响：

- 在气固色谱法中，由于色谱柱内填充的固定相是吸附剂，它们将优先吸附载气中的水汽，从而使柱部分失活，导致柱效率下降，使样品中的各组分峰的保留时间明显缩短。
- 在气液色谱法中，由于载气中的水汽引发的“汽馏”作用，加重了固定相中的固定液蒸气的流失，从而缩短了柱寿命。特别是在毛细管柱的情况下，“汽馏”作用会导致固定液液膜从管壁剥落或使液膜厚度变得不均匀。
- 使样品中某些组分或色谱柱内的某些固定液（例如聚乙二醇类、酯类、聚酯类和硅酮类固定液）发生高温水解而变质。
- 载气中含有大量水汽时，有可能被冷凝在气路控制系统的控制阀中，造成长时间的流速波动；如果冷凝在热导检测器的出口排气管中，则会造成排气管间歇性堵塞，同时您将在记录的基线上看到有规律的脉冲状波动（见图 9 - 4）。

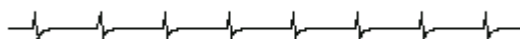


图 9 - 4 由于固定液流失、样品凝聚或载气中水汽的凝结在热导检测器出口排气管中造成间歇性堵塞而导致的基线规律性脉动

- 载气中的水气会改变载气的性质，从而改变了柱内气、液相动态平衡，使柱效率下降。
- 由于载气中混杂的水蒸气改变了载气的导热系数，导致在热导检测器中组分峰的相对校正因子发生变化，使定量准确度下降。
- 载气中含有水汽时，电子捕获检测器或碱盐热电离检测器的电离效率会大幅度下降，使检测器失去应有的高灵敏度。

2. 载气中的油蒸气对色谱工作的影响



图 9 - 5 由于固定液严重流失或由于载气中含有大量油蒸气时出现的不规则基线波动

当载气中含有较多油蒸气时，会给色谱工作带来以下不利影响：

- 污染色谱柱使柱内的固定相变质，导致样品的分离变差。

- 给出类似固定液严重流失时的那种上下无规律性波动的基线（见图 9 - 5），使您无法工作。
- 在火焰电离检测器上，载气中的大量油蒸气的持续响应使基始电流大幅度升高，导致组分峰响应讯号失真，甚至基始电流超高到淹没记录器或数据处理微机的全量程（讯号溢出）。
- 低挥发性油蒸气被保留在柱的固定相上，可能会导致不规律地随样品的分离而流出“鬼峰”，干扰整个色谱图（见图 9 - 6）。

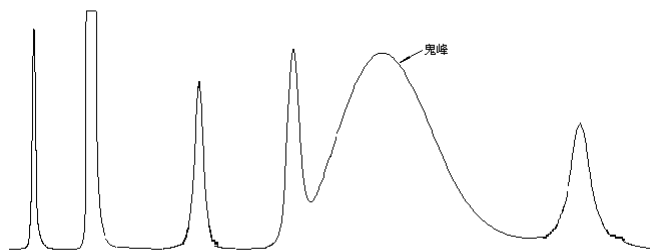


图 9 - 6 柱内残留的油蒸气或高沸点组分在以后的样品色谱分离中流出成为“鬼峰”

注意鬼峰的特点：因为鬼峰是由于长期样品在柱中分离通过柱时残留于柱中的高沸点物或有高吸附性的物质在载气的冲洗下流出的，这种峰的出现是随机的，它没有确定的保留时间，也不会像样品的各组分峰会按流出顺序的先后而逐渐增大它们的保留时间，也不会与保留时间成比例地增大它们的峰宽度。

出现“鬼峰”的现象在有确定的柱温下进行气相色谱分离时很容易鉴别；然而，在程序控温气相色谱过程中可能会比较难于鉴别这种现象。因此在气体，特别是对于载气，在进入仪器前彻底去除它们中的油蒸气是非常重要的。

- 在毛细管柱程序控温气相色谱法中，当在初始温度（较低的柱温）下时载气中的油蒸气可能被保留在柱中，以后随着程序升温过程中柱温的升高，被保留的油蒸气的蒸气压将随同升高，使仪器对程序升温的基线跟踪补偿无法应付。这时不正常的过度基线补偿会在程序执行期间给出一条凹陷的基线，使色谱工作无法进行。

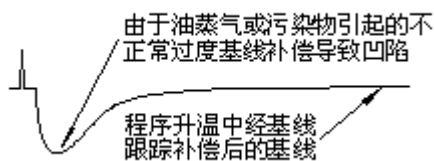


图 9 - 7 载气中含油蒸气时在毛细管柱程序升温气相色谱法进样后出现的凹陷空白基线

3. 载气中杂质无机气体对色谱工作的影响

由于使用了劣质钢瓶压缩气体或劣质气体发生器的气体，或者由于气相色谱仪的气路连接中出现了不同程度的漏气，于是空气便会进入系统。总之，载气中会含有较多的氧和氮。

如果在仪器的安装过程中忘记拧紧连接螺帽或螺帽的螺纹损坏；螺帽拧得太紧以致造成了密封垫裂口变形；或者没有及时更换进样器中过度使用而漏气的进样封垫；甚至在安装中因过度地扭曲导管而造成气体导管裂缝；或由于长期高温加热或腐蚀性气体的熏蒸使进样器或阀的焊接口

裂缝等，都会引起空气的漏入。与一些人的想法相反，他们往往以为一旦发生了泄漏，气路中的载气压力会迫使载气向外渗漏；然而这只是漏气的一个方面，实际上，由于气体导管内快速流动的气体会使泄漏处产生负压而抽入空气，使流过泄漏点的下游气体导管内的气体的纯度下降。

由于载气质量差或泄漏而带入的非载气本身的永久性杂质气体如氧、氮、二氧化碳或其它气体，会给色谱工作带来以下不利影响：

- 杂质气体改变了载气本身的性质，从而改变了柱内气、液相动态平衡，使柱效率下降。
- 载气中的杂质气体改变了载气的导热系数，从而使热导检测器中组分峰的相对校正因子值发生变化，导致定量准确度下降。
- 载气中存在的氧会使色谱柱中的固定相因氧化而变质，失去原来的分离特性。
- 载气中存在的氧会使热导检测器内的热丝氧化侵蚀，导致基线长时间漂移或不稳定（见图9-8），严重时可能烧毁热丝。

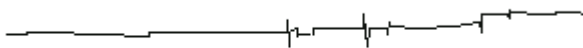


图 9 - 8 由于载气中的氧对热导检测器热丝的氧化而引起的基线长时间漂移或不稳定，并导致缩短检测器寿命。

- 载气中存在的氧会损害所用的电子捕获检测器。在以 Ni^{63} 作放射电离源的电子捕获检测器中，载气中的氧可能会氧化电离源；在以 H^3 作放射源的情况下，载气中的氧可能会与氚生成超重水的蒸气而污染环境，并使检测器失去灵敏度而损坏。
- 载气中存在的氧会使样品中的某些组分在色谱过程中氧化变质，例如醛类、脂肪胺和芳胺类样品。

三 载气和辅助气的净化

净化载气和辅助气的目的是去除载气中的水汽、油蒸气和杂质气体，藉以提高它们的纯度。

一般情况下，在钢瓶出口阀处应安装一个二级气体调节器，在二级气体调节器与气相色谱仪的气体进口之间连接两个长 200 mm、直径约 30 mm 的不锈钢管式气体净化器便可以达到净化载气（或辅助气体）的目的。

从钢瓶、二级气体调节器流出的气体应首先通过第一个气体净化器。在这个净化器内应把它分为两个部分，中间可用脱脂棉隔开，气体首先通过活性炭部分，然后通过硅胶部分。

靠近气相色谱仪并与它的气体进口连接的另一个气体净化器（第二气体净化器）中应填充 5A 分子筛。净化器的进出口处可用超细玻璃棉作棉塞滤去分子筛粉尘。

气体净化器的两端应有螺纹，它的气体进出口是两个适配的螺帽，螺帽和净化器园筒间可用橡胶作密封垫，以便更换净化剂。

下面我们将讨论上述三种净化剂的作用和处理方法。

1. 活性炭

作为气体净化剂之一的活性炭被用来脱除载气中的微量油蒸气。之所以让钢瓶和二级气体调节器流出的气体首先通过活性炭层的原因是：让气体先去除油蒸气后再去通过下游的净化剂，以免油蒸气污染硅胶或分子筛而降低它们的吸附活性。活性炭能吸附所有的有机化合物，而不会吸附任何永久性气体和水。

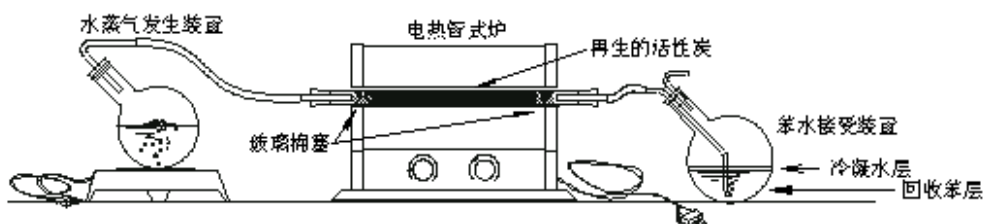


图 9-9 活性炭再生处理中苯的吹出装置

从净化器中倒出的、已吸附饱和的活性炭可以在再生后重新装入净化器内使用，再生的方法如下：

将失效的活性炭浸入工业苯中约 24 小时，然后在布氏漏斗中真空滤去苯，再用试剂苯洗涤，真空吸滤抽干。如此洗涤 2~3 次后，把处理过的上述活性炭填装于电热管式炉的灼烧管中，两端堵以玻璃棉塞，加热管式炉至 350 °C 并通入水蒸气，直到流出的冷凝液无混浊为止。冷却管式炉，从灼烧管中倒出活性炭，在 170 °C 烘箱内烘干 2 小时，然后移到干燥器中冷却至室温，倒入洁净的广口瓶中密闭保存备用。

2. 硅胶

一般都用变色硅胶，它在干燥时为深蓝色，吸附水达饱和时为水红色。虽然用硅胶可以脱除气体中的微量水汽，但它的效果并非最佳。有资料报道，通过硅胶层脱水的气体每升含水大约为 6 μg ，这还不能满足毛细管柱程序控温气相色谱法或电子捕获检测器的要求；但对于其它气相色谱法已基本可以满足使用的要求。使用硅胶的一个好处是它较大的吸水量，用它作为气体脱水的第一步还是很有效的。

变色硅胶失效（呈水红色时）后的再生处理十分简单：倒入烧杯中，放入 120 °C 烘箱内烘烤 2 小时，然后再移入干燥器内冷却至室温，倒入洁净的广口瓶中密闭保存备用。

3. 分子筛

虽然 4A 分子筛或 13X 分子筛也能使用，但从价格和除去杂质无机气体的效果考虑，使用 5A 分子筛将更为经济。5A 分子筛对无机永久性气体的吸附强度随以下顺序增大：

氦 (He) < 氢 (H₂) < 氖 (Ne) < 氩 (Ar) < 氧 (O₂) < 氮 (N₂) < 氪 (Kr)
< 一氧化碳 (CO) < 氙 (Xe) 以及二氧化碳 (CO₂)。

如果是在空气或氮气气氛下处理 5A 分子筛，这种活化的分子筛已吸附了大量的空气或氮气，因此再用来脱除氢气或氦气中的氧和氮不会有很好的效果。理想的办法是在通过氦气的情况下进行活化。

如果没有氦气或为了避免使用昂贵的氦气，也可以用氢气来活化 5A 分子筛，虽然这样做有点危险。

要想用氢气去活化 5A 分子筛就要把 5A 分子筛封焊到它的净化器中。这个净化器的两端应连接有两根不锈钢管，其中短的不锈钢管以后将与活性炭—硅胶净化管的出口相连接，稍长些的那根不锈钢管以后将被连接到气相色谱仪的气体进口上。在连接不锈钢管时，净化器进出口接头与螺帽之间一定要用黄铜密封垫，只有这种密封垫才能经受得住 350 °C 的活化温度。

现在把净化管上连接的短的不锈钢管一端（进口端）与气相色谱仪的柱恒温箱内的进样器出口接头连接；将净化器的另一端（出口端）那根较长的不锈钢管引到柱恒温箱外。检查连接处不要让它有任何泄漏。

借用气相色谱仪的气路控制系统给净化器供应小量氢气（10 ~ 15 ml/min），并把柱箱温度加热到 350 °C 保持 4 小时，然后降温到 50 °C 左右，关闭氢气，从进样器出口拆卸并立即与活性炭—硅胶净化器和气相色谱仪气体进口连接，尽量缩短中间在空气中暴露的时间。

上述工作当然也可以用电热管式炉去做，但这样做您必须另外安装一套气体控制系统。

分子筛净化器的主要用途虽然是脱除气体中的杂质无机气体，但它还有比硅胶更强的吸水性能，通过该净化器后的气体中的含水量可降到每升 1 μg 以下，适用于作毛细管柱程序控温气相色谱法或电子捕获检测器的载气。

4. 载气或空气中含大量油蒸气时的处理办法

如果载气中含有较多的油蒸气，则活性炭—硅胶净化管中的活性炭层会很快失效，并导致它的下游所有气路系统的严重污染。在这种情况下，应立即更换一个清洗过并已经重新灌气的气体钢瓶；但是，如果无法及时更换，作者在这里为您提供一种可行的办法，即在活性炭—硅胶净化器前再增加一个净化器：把整卷誊写腊纸（如果没有誊写腊纸，也可以用较薄的纸浸腊自制。）装入该净化器。利用石腊对油的强溶解力，这种净化器能除去载气中大部分油蒸气。

由压缩机供给的空气通常会含有大量的油蒸气，为除去大量的油蒸气，也可以在空气供给气路中添加一个装有整卷腊纸的净化器。

5. 超纯载气中痕量氧和硫的脱除

(1) 痕量氧的脱除

在使用电子捕获检测器时，为了在测定痕量组分时获得最高灵敏度，以及在作毛细管柱气相色谱法时（尤其是用细径毛细管柱时）为防止柱内固定液被氧化流失，可能需要含氧量小于 1 ppm 的超纯载气，为此可在分子筛净化器下游再连接一根脱氧管。脱氧管一般可用一根长 200 mm、直径约 20 mm 的不锈钢管，其中填充专用来脱除微量氧的脱氧催化剂（例如大连红光化工厂生产的含钨除氧催化剂）或 20 ~ 80 m 紫铜屑。

● 装有脱氧催化剂的脱氧管在使用前应在 360 °C 下用真空系统抽到 1 mmHg 负压下脱水 2 小时，然后冷却到室温，以每分钟 50 ml 流速的氢气还原活化 1 ~ 1.5 小时，即可用于载气的脱氧，通常经这种脱氧管脱氧后的载气中只含有残余氧约 0.1 ~ 0.2 ppm。

● 装有紫铜屑的脱氧管在使用前应事先活化：将脱氧管置入管式炉内，在 470 ~ 490 °C 下用每分钟 50 ml 流速的氢气活化，直到它的出口不再出现水汽为止，然后冷却并切断氢气，并尽快连接到载气气路上，以缩短暴露于空气中的时间。脱氧管使用时必须在管式炉中加热到 470 ~ 490 °C 才有脱氧能力。在使用一段时间后应视情况重新进行再生活化。

(2) 痕量硫的脱除

在用于火焰光度检测器时，载气中任何含硫的杂质气体必须清除干净。为此可在分子筛净化器下游再连接一根脱硫管。脱硫管一般是一根长 200 mm、直径约 20 mm 的不锈钢管，其中填充的是专用来脱除微量硫的脱硫催化剂（例如南京无机化工厂生产的 202 银分子筛催化剂）。

装有脱硫催化剂的脱硫管必须预先进行活化。您可以把脱硫管加热到 160 °C，并以每分钟 50 ml 的流速通入氢气使催化剂中的银被还原成金属，此过程保持约 2 小时后，脱硫管即可正常使用。

如果是用上述介绍的 202 银分子筛催化剂作脱硫催化剂，它还兼有脱氧的作用。

四 载气的压力和流速

在“速率理论”这一章中我们已较详尽地讨论了载气平均线速度 u 和 B 项（分子扩散项）、 C_g 项（气体传质阻力项）和 C_l （液相传质阻力项）的影响。当环境温度、大气压力、柱、柱温和载气种类确定不变的情况下，载气平均线速度 u 与柱顶端的载气压力 P_i 和载气平均流速 F_c 成正比。换言之，压力越大，则载气平均线速度和流速也越大。

载气平均线速度很容易计算：

$$u = L/t_M$$

式中的 L 为柱长，一般以 cm 计； t_M 为死时间，以秒钟（sec）计。

死时间 t_M 真正含义为在柱中不被吸附或不被溶解的组分在柱内固定相间隙中的保留时间。

在气固色谱法中，测定死时间时可用进样点到氦气或氢气峰开始流出时的前缘处作为保留时间。

在气液色谱法中，常用空气（在热导检测器的情况下）或甲烷（在火焰电离检测器的情况下）测定死时间。但实际上绝对不溶解的物质是几乎不存在的，因此在死时间的测定上会出现一些误差。此外，当我们在测定死时间时，还应该考虑到载气在通过进样器的空间、检测器的空间以及通过柱与进样器、检测器之间的连接管时都需要付出时间。为了求得准确的死时间和保留时间，可以用以下的办法首先对进样器、检测器以及它们与柱之间的连接管在测定保留时间中消耗的时间 t_0 进行修正。修正的办法是：注入空气或甲烷并测出它们的保留时间 t_M ，然后拆除柱；用一根尽量短的、已知体积的空管代替柱，然后把流速调整到与柱连接时完全相同（如果气路系统装有稳流阀，则可省略这种调整。）再次注入空气或甲烷测定此时的峰流出时间，并根据载气流速算出

置换代替柱的空管所需的时间，减去这段时间后的差作为 t_0 ，则修正后的柱真实死时间 t_M' 或真实保留时间 t_R'' 为：

$$t_M' = t_M - t_0$$

$$t_R'' = t_R - t_0$$

$$t_R' = t_R'' - t_M'$$

更准确的死时间的测定方法已由彼得松（*Peterson*）等人提出，他们根据同系物的碳原子数与调整保留时间的对数成线性关系推导出：

$$t_{R,Y}^2 = t_{R,X} \times t_{R,Z}$$

$$t_M = 2 t_{R,Y} - (t_{R,X} + t_{R,Z})$$

式中 $t_{R,X}$ 、 $t_{R,Y}$ 和 $t_{R,Z}$ 分别为测定死时间时注入的同系物混合物中 X、Y 和 Z 三个同系物组分的保留时间。这里，同系物 X 与 Y 之间碳数的差值应等于 Y 与 Z 之间碳数的差值。

实际上，在应用柱上进样、不分流毛细管柱气相色谱法和选择性检测器（碱盐火焰电离检测器、火焰光度检测器和电子捕获检测器）时，最好是应用彼得松提出的方法去测定死时间。

如前所述，载气平均线速度 u 与柱顶端载气压力 P_i 和载气平均流速 F_c 是成正比关系的，因此，当柱确定后，较高的载气压力下就会给出较快的载气平均线速度和较大的载气平均流速，反之亦然。

1. 载气压力对色谱工作的影响

当载气压力较高时，载气的密度会变得较大，使得无论是载气还是样品，它们的分子间距都会变得较小，这相当于提高了单位长度柱内载气中各组分的蒸气压，于是在一定柱温的分配系数下，溶解到固定液中的样品的量就会比载气压力较低时要多些。由于在柱进口处的载气压力是整根柱中最高的，因此在样品进入柱的瞬间，柱进口附近的溶解—挥发动态平衡中，它们所占用的固定相也较少，从而占据的柱长较短，这意味着提高载气压力应该会降低有效理论塔板高度，有利于提高柱效率；然而，提高载气压力也会使气体粘度增大，使载气的流动特性变差，于是范·第姆特曲线变得更弯曲，使柱内各点在远离最佳平均线速度 u_{opt} 的载气流动下工作，这又不利于提高柱效率。在接近柱尾端出口时，载气压力处于较低的情况下，其情况正好与上述相反，即有效理论塔板高度较大，柱效率较低。综上所述，可知在气相色谱法中柱的有效理论塔板高度总是在柱的前端较小，然后沿柱以梯度下降的逐步变大，我们所求得的有效理论塔板高度只是个平均值。

某些文献曾强调在高的柱压下刚进入的样品占用较短的柱长为提高柱效率带来的好处，从而建议在柱尾与检测器之间增加一个气阻来提高整个柱的载气压力；而另一些文献则强调低压下载气流动特性较好的优越性，他们提出在检测器后用形成负压的办法使柱在低的载气压力下和较大的载气流速下工作。作者并没有应用过柱后降压的办法，但总是设法让柱在使用时具有较低的载气压力，因为在低的柱压下范·第姆特曲线要比高的柱压下显得更平坦，它意味着即使载气流速有小的变化也不至于造成严重的柱效率损失，而且仪器比较容易操作，不易受仪器耐压的限制。

有关在低的柱压下获得高柱效率的关键在于改善范·第姆特方程的 A 项，它已在“第五章 柱的理论和制备”这一章中进行过讨论。

2. 载气流速对色谱工作的影响

如“第四章 速率理论”中所述，人们在载气流速对色谱分离方面的影响的想法已随着气相色谱技术的进展发生了变化。早期的气相色谱工作者局限于当时的情况，他们使用的色谱柱内径较粗，一般为 4 ~ 6 mm，柱内的填料通常都是含 15 ~ 30 % 固定液的固定相，在这种情况下，为了减小气、液相传质阻力，不得不采用较高的柱温（增大组分在固定液相中的扩散系数）和较小的载气流速（以减小载气平均线速度）；较小的载气流速的另一个好处是在热导检测器上能够获得较高的灵敏度，尽管这种高灵敏度从现在来看是一种失真的灵敏度（请见前面“第七章 气相色谱检测器”）。然而，热导检测器在当时被认为是最简便的检测器——当时人们对热导检测器的灵敏度和响应线性范围的认识尚不深刻。

随着气相色谱技术的进展，检测器的灵敏度有了显著的提高，人们逐渐倾向于应用细径色谱柱，并使用固定液含量在 10 % 以下的固定相来减小液相传质阻力和较快的载气平均线速度，以便使气相色谱法成为快速分析方法。

实际上，在目前使用细径色谱柱的情况下虽然提高了载气平均线速度，然而它们的载气平均流速并不比使用粗径柱时更大，实际上耗用的载气要更少些。

太快的载气线速度是不适宜的，因为在这种情况下气、液相传质阻力会变得太大，导致柱效率下降。此外，在填充柱的情况下，即使是气液色谱法，柱内固定相的吸附力也会导致某些组分的峰拖尾，而太快的载气平均线速度会使这种峰拖尾现象变得更严重。