

漏气对气相色谱和气质联用系统分析效率的影响

应用简报

环境

作者

Ken Lynam
安捷伦科技公司

摘要

配备 Agilent 7890A 气相色谱双通道 FID 检测器的 Agilent 7890B 气相色谱系统与 Agilent 5977A 系列 GC/MSD 联用系统的载气管线上装配三通阀，分别连接一个高纯氦气钢瓶和一个掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氦气钢瓶，用以模拟系统发生空气泄漏的情形。在载气气流中掺杂和未掺杂氧气的条件下，分别监测色谱柱流失、保留时间漂移、异狄氏剂/DDT 的降解、背景噪声以及电子倍增管电压的变化情况。两套系统几乎都立刻并持续出现了因载气流中掺杂氧气所造成的不利影响。在掺杂了氧气的氦气载气流中累计暴露 15 天后，电子倍增管电压攀升至 2350 伏，灯丝发生了断裂。

前言

在气相色谱中，气体泄漏会对系统组件和色谱分析结果产生一系列的不利影响。建立并维持气相色谱系统内的无泄漏连接是气相分析一个基本而重要的环节。一个无泄漏的系统可以提供一致可靠的数据结果，并通过延长必需的维护保养周期提高分析效率。

在温度升高的情况下，通常高于 260 $^{\circ}\text{C}$ ，聚硅氧烷键合的气相色谱柱将根据键合到聚合物上的取代基出现不同程度的柱流失和固定相丢失 [1]。在有氧气掺杂的情况下，柱流失随着温度升高而显著加剧 [2,3]。色谱柱的高流失反过来又会引起目标组分的谱峰保留时间缩短和色谱柱过早报废。



Agilent Technologies

衬管的活性同样受到流路中混杂的氧气的影响。氧气可以活化玻璃衬管的去活层，形成更具活性的位点，从而吸附极性分析物。这会造成峰形拖尾严重，积分效果变差，最终造成结果不准确。进样口维护频率增加以及伴随而来的系统停机都是系统漏气的直接后果，尤其在分析活性物质的时候，例如有机氯农药。

在气质联用系统中，流路中出现空气泄漏会造成背景噪声升高、柱流失加剧、灯丝寿命缩短、离子源清洗频率增加和电子倍增管使用寿命降低。本应用简报阐述了载气受到氧气污染后的累积效应，以此强调了尽最大可能建立和维护无泄漏系统的必要性。

材料与amp;方法

系统 1 为配置双通道 FID 检测器、双塔 Agilent 7693 自动液体进样器和双惰性分流/不分流进样口的 Agilent 7890A 气相色谱系统。在后进样口的载气线路上安装了在线三通阀。三通阀的一端接入高纯氦气 (99.9999%) 钢瓶，另一端接入掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氦气钢瓶。该装置可以在高纯氦气和混杂了氧气的氦气间反复切换以评估某种影响的持续时间。前进样口所接入的高纯氦气钢瓶与后进样口三通阀的高纯氦气端所接入的钢瓶相同。进样口维护和测试序列同时进行，以确保尽可能实现完全一对一比较。

系统 2 包括一台 Agilent 7890B 气相色谱系统和一台 Agilent 5977A 系列气质联用系统，其中配置了单塔 7693 自动液体进样器和惰性分流/不分流进样口。在前进样口的载气线路上安装了在线三通阀。三通阀的一端接入高纯氦气钢瓶，另一端接入掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氦气钢瓶。该装置可以在高纯氦气和混杂了氧气的氦气间反复切换以评估某种影响的持续时间。

FID 条件

色谱柱:	Agilent J&W DB-1701, 20 m \times 0.18 mm, 0.18 μm (部件号 121-0722)
载气:	氦气 (前进样口)/掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氦气 (后进样口), 恒流 1.36 mL/min, 125 $^{\circ}\text{C}$
柱温箱:	125 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0.34 min, 以 7.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 275 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10.1 min
进样口:	脉冲不分流, 45 psi, 0.32 min, 250 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 1 μL , 总流量 54.4 mL/min, 隔垫吹扫流量 3 mL/min, 载气节省关闭, 0.33 min 后开启吹扫流量 50 mL/min
样品:	CLP 农药混标 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或异狄氏剂/DDT 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$
进样口衬管:	超高惰性不分流单锥衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
双 FID:	300 $^{\circ}\text{C}$, 氦气 40 mL/min, 空气 400 mL/min, 氦气恒流碰撞气和补偿气 31 mL/min

配置 J&W DB-1701 色谱柱的气质联用系统条件

色谱柱:	Agilent J&W DB-1701, 20 m \times 0.18 mm, 0.18 μm (部件号 121-0722)
载气:	氦气/掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氦气, 恒流 1.36 mL/min, 125 $^{\circ}\text{C}$
柱温箱:	125 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0.34 min, 以 7.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 275 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10.1 min
进样口:	脉冲不分流, 45 psi, 0.32 min, 250 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 0.5 μL , 总流量 63.9 mL/min, 隔垫吹扫流量 3 mL/min, 载气节省关闭, 0.33 min 后开启吹扫流量 60 mL/min
样品:	CLP 农药混标 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或异狄氏剂/DDT 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或半挥发物混标
进样口衬管:	超高惰性不分流单锥衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
MSD 温度:	传输管线 280 $^{\circ}\text{C}$, 离子源 300 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆 180 $^{\circ}\text{C}$
模式:	10-450 amu 范围内全扫描

配置 J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱的气质联用系统条件

色谱柱:	Agilent J&W DB-5ms 超高惰性色谱柱, 20 m \times 0.18 mm, 0.36 μm (部件号 121-5523UI)
载气:	氦气/掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氦气, 恒流 1.58 mL/min, 40 $^{\circ}\text{C}$
柱温箱:	40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2.5 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 330 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10.9 min
进样口:	脉冲不分流, 45 psi, 1.4 min, 300 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 0.5 μL , 总流量 64.6 mL/min, 隔垫吹扫流量 3 mL/min, 载气节省关闭, 1.42 min 后开启吹扫流量 60 mL/min
样品:	CLP 农药混标 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或异狄氏剂/DDT 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或半挥发物混标
进样口衬管:	超高惰性不分流单锥衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
MSD 温度:	传输管线 325 $^{\circ}\text{C}$, 离子源 300 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆 180 $^{\circ}\text{C}$
模式:	10-550 amu 范围内全扫描

其他备件

样品瓶:	琥珀色硅烷化螺口瓶 (部件号 5183-0716, 100/包)
样品瓶盖:	绿色螺纹盖 (部件号 5185-5861, 500/包)
样品瓶内插管:	玻璃/聚合物支脚, 250 μL (部件号 5181-8872)
隔垫:	高级绿色隔垫 (部件号 5183-4759)
密封垫:	带垫圈的超高惰性分流平板 (部件号 5190-6145, 10/包)
密封垫圈:	短, 0.4 mm, 聚酰亚胺/石墨密封垫圈 (部件号 5062-3508, 10/包)
放大器:	20 倍放大器 (部件号 430-1020)
标准品:	气质联用半挥发物分析仪校验混标 (部件号 5190-9473)
进样针:	蓝色系列, 10 μL , PTFE 推杆 (部件号 G4513-80220)

几乎立刻可以观察到，随着温度的循环，载气中的氧气对 DB-1701 固定相的柱流失产生了微妙的影响。当柱箱温度升至 275 °C 后，暴露于氧气的色谱柱流失显著上升。此现象在用高纯氮气吹扫过系统后仍旧存在，说明对色谱柱已经造成了永久性损伤。图 2 为载气中掺杂和未掺杂氧气时，FID 空白谱图的叠加比较。

异狄氏剂/DDT 测试溶液的浓度为 20 µg/mL，在 FID 上有降解产物生成。在刚维护结束并装有全新衬管的进样口上连续进样 30 针进行测试。前进样口接入高纯氦气源，后进样口接入掺杂氧气的氦气钢瓶。图 3 为异狄氏剂/DDT 在高纯氦气系统下和掺有氧气的氦气系统下，分别进第 30 次样得到的谱图对比。根据美国 EPA 方法 8081，当异狄氏剂/DDT 的降解达到 20% 时，即需要对进样口进行维护。仅当 30 次进样后，异狄氏剂在掺有氧气的系统内降解程度已高达 39.8%，而在通入高纯氦气的系统内，其降解程度仍在可接受的范围内，为 16.8%。

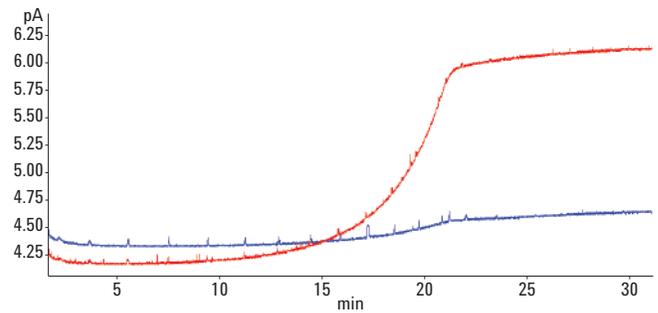


图 2. 存在氧气暴露（红色曲线）和无氧气暴露（蓝色曲线）情况下所得 FID 空白谱图比较

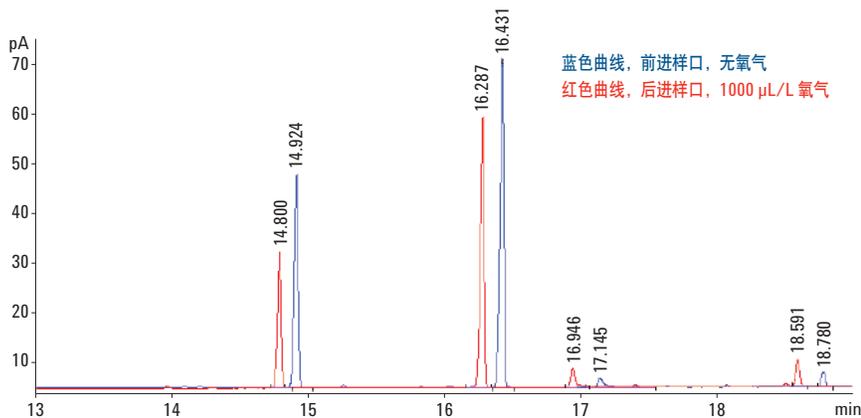


图 3. 经过 30 次进样后，异狄氏剂/DDT 在 FID 上的降解谱图，红色谱图为载气掺杂有氧气的情况，蓝色谱图为载气未掺杂氧气的情况

GC/MS

7890B GC 和 5977 系列 GC/MSD 组成的联用系统在载气线路上安装了三通阀，以便能在高纯氮气和掺杂了 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气的氮气间实现切换，进行漏气模拟。三通阀可以在高纯氮气和掺杂了氧气的氮气间来回切换。首先，仅在数据采集时才接入掺有氧气的氮气。逐渐地，在掺杂了氧气的氮气中暴露的时间延长至一整夜，然后是整个周末，最后持续暴露 5 天，直到仪器不能顺利通过自动调谐。这样，GC/MS 的氧气暴露时间累计共 15 天后，系统不能再进行调谐。EMV（电子倍增管电压）最高为 2350 伏，此时需要清洗离子源、更换灯丝并通入高纯氮气，使仪器恢复到正常状态。图 4 为实验过程中 EMV 电压随时间变化的情况。

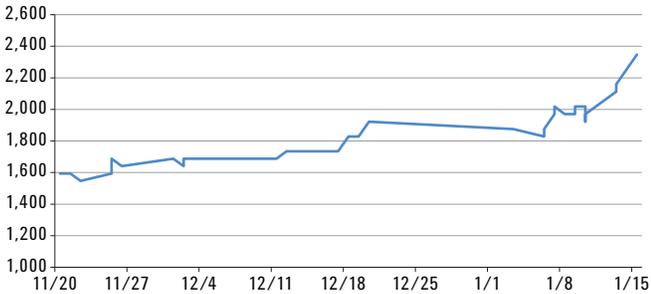


图 4. 电子倍增管电压随氧气暴露累积量的变化曲线

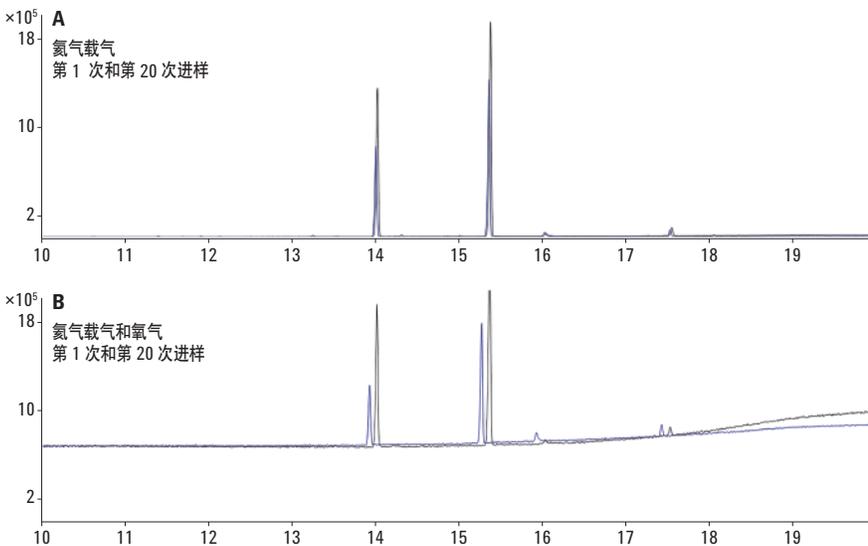


图 5A 和 5B. 载气中掺有氧气和未掺有氧气时，第 1 针和第 20 针进样的谱图叠加。注意，5B 中背景噪声和柱流失变高，保留时间变短

20 $\mu\text{g/mL}$ 的异狄氏剂/DDT 测试液在 DB-1701 色谱柱上进行 GC/MS 分析所得到的结果与 GC-FID 的分析结果相同。在接入混有氧气的氮气之初，可以观察到柱流失升高和保留时间缩短，这与 GC-FID 的使用情况类似。暴露于氧气中，即使在很低的温度下 GC/MS 的背景信号也显著升高，此现象在 FID 实验中并没有出现。图 5A 为高纯氮气系统下，第 1 次进样和第 20 次进样的谱图比较。图 5B 为氮气载气初次掺入氧气后，第 1 次进样和第 20 次进样的谱图比较。

GC/MS 测试在 DB-5ms 超高惰性色谱柱上进行，使用 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ GC/MS 半挥发物分析仪校验混标。此处，载气中混杂的氧气的影 响已经非常明显，极高的背景信号几乎遮盖了所有分析物的信号。浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，这代表了灵敏度严重下降。图 6 为在载气 掺杂和未掺杂氧气的情况下，进样 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ GC/MS 半挥发物混 标所得到的总离子流图对比。

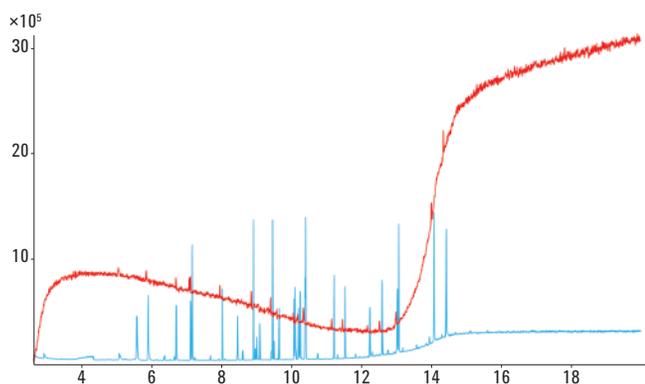


图 6. 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 半挥发物测试混标在有氧气（红色）的载气系统和 无氧气（蓝色）的载气系统下的总离子流图叠加

结论

气相色谱和气质联用系统发生气体泄漏都会对系统性能造成显著 而具有累积性的影响。色谱柱永久性损坏、保留时间变短和进样 口活性增高是气相色谱和气质联用系统存在氧气暴露后在温度升 高时的表现。所有这些影响都在本研究中得到证实。气质联用系 统会出现信号显著丢失、背景噪声升高、电子倍增管电压迅速增 大等现象。

本实验模拟了大约 5% 的空气泄露进入系统的情况，并使有害影 响迅速显现。气相色谱柱和衬管的使用寿命都受到了影响，需要 进行更频繁地维护保养。在这些条件下，在氧气暴露 15 天后，电 子倍增管的电压升至 2350 伏并且灯丝发生断裂，仅仅过了两个星 期，就需要对系统进行一次彻底的维护保养。一个月清洗两次离

子源并更换两个灯丝，这无疑对系统的分析效率产生了严重的影 响。所有这些负面影响有力地说明了一点，就是要尽一切可能确 保气相色谱和气质联用系统不受空气和氧气的侵入，维持系统无 泄漏。

参考文献

1. P.R. Dvornic "High Temperature Stability of Polysiloxanes" pp. 419-431, Gelest Catalog 3000-A. Gelest, Inc. Morrisville, PA, USA (2004)
2. A.A. Reese, A.K. Vickers, C.George" GC Column Bleed: a MASS PerSPECTive" Agilent Technologies, Inc. Publication number B-0442 (2001)
3. Anon. What are the major causes of GC capillary column performance degradation? Internal publication, Agilent Technologies, Inc. (2007)
4. Anon. Method 8081B. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA (2007)

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品与服务的详细信息， 请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何 责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014
2014 年 2 月 27 日，中国印刷
5991-4110CHCN



Agilent Technologies