

验证新型手拧式气相柱螺母的长期无渗漏性能

应用简报

环境行业

作者

Ken Lynam
安捷伦科技公司

摘要

手拧式 (ST) 进样口和传输线柱螺母经特殊设计，采用 85/15 Vespel/石墨（即聚酰亚胺/石墨）密封垫圈，在进样 300 多次后仍旧能够保持无渗漏密封。相比之下，同类型密封垫圈的标准柱螺母仅在几次进样后就需要重新拧紧。ST 柱螺母的另一优势是密封垫圈在使用后可方便取出，无需从标准传输线螺母中挖出。

前言

由于 Vespel/石墨（即聚酰亚胺/石墨）密封垫圈的清洁度很高，所以它一直以来都是气质联用系统分析的首选。然而这些密封垫圈仍存在些不足，例如在经过气相色谱柱温箱几次重复的热循环后，它们容易由于出现收缩现象而导致渗漏。^[1] 用户已意识到这些密封垫圈的弊端，它需要在收缩后进行重新拧紧。换句话说，这些密封垫圈已为用户带来了很大的不便，而用户只能学着适应，并且继续使用。

本应用简报将验证安捷伦设计的手拧式 (ST) 柱螺母的无渗漏性能，在数百次进样后仍能维持石墨/聚酰亚胺密封垫圈的压力。由于此混合物具有较宽的低至高沸点的组分范围，故选择简单的 US-EPA 8270 物质混标来测试这些接头在经过数百次热循环后的性能。^[2] 使用 Agilent 7890A 气相色谱仪和 Agilent 5975C GC/MSD 组成的联用系统以及 Agilent 7890B 气相色谱仪和 Agilent 5977 系列 GC/MSD 组成的联用系统重复执行此过程，在这过程中对传统的接头与手拧式螺母的热循环性能进行比较。



Agilent Technologies

ST 接头采用适合手紧式安装的蝶形设计，虽然使用起来更简单，但相对于传统接头会产生附加质量。具有附加质量的新型柱螺母可能会在流路中引入冷凝点，而使得某些化合物更易发生冷凝点沉积，因而会对色谱分析造成不利的影响。多环芳烃 (PAH) 能够很好地证明这一点，它们会脱离气相而沉积在流路中的冷表面或冷凝点上，从而产生类似的拖尾峰。因此，我们可以使用 PAH 来验证是否存在冷凝点。

材料与方法

本文用于评价进样口和传输线接头性能的三个安捷伦气质联用系统包括 7890A 气相色谱仪和 5975C 系列 GC/MSD 组成的联用系统、7890B 气相色谱仪和 5977 系列 GC/MSD 组成的联用系统、7890A 气相色谱仪和采用三轴检测器进行升级的 5975B 系列 GC/MSD 组成的联用系统。为了便于对比，色谱柱、进样口、调谐参数和仪器条件保持不变。标准螺母或手拧式螺母测试完毕后，只改变每台仪器上的进样口和传输线接头。

半挥发性标准品购自 Ultra Scientific 公司（美国罗得岛州北金斯敦），部件号 CUS-3086 (2000 µg/mL 半挥发性分析物)，以及部件号 US-108N (4000 µg/mL 半挥发性内标混合物)。使用超低残留分析级二氯甲烷 (Avantor Performance Products, 美国宾夕法尼亚州中心谷) 通过手动注射器和 A 级容量玻璃器皿制备标示浓度为 8 µg/mL 的工作标准溶液。

PAH 标准品来自安捷伦科技有限公司（美国加利福尼亚州圣克拉拉市）(部件号 8500-6035)。使用异辛烷 (Avantor Performance Products) 通过手动注射器和 A 级容量玻璃器皿制备标示浓度为 5 µg/mL 的工作标准溶液。

表 1. Agilent 7890A 气相色谱仪与 Agilent 5975C GC/MSD 联用系统的色谱条件

色谱柱:	Agilent J&W DB-UI 8270D, 20 m × 0.18 mm, 0.36 µm (部件号 121-9723)
柱温:	32 °C 保持 0.8 min, 然后以 25 °C/min 的速度升高至 320 °C, 保持 4.8 min
气体净化器:	气体净化 GC/MS, 1/8 英寸, 套件 (部件号 CP17974)
载气:	氦气, 32 °C 时 48.5 cm/s (1.2 mL/min), EPC 恒流
进样口:	带有惰性壳体和顶部焊接件 (部件号分别为 G3452-60570 和 G3452-60586) 的分流/不分流进样口
进样器:	Agilent 7683B 自动液体进样器
进样量:	1.0 µL 脉冲不分流 320 °C, 45 psi 持续 0.73 min, 吹扫流量 60 mL/min, 0.75 min 时开启
进样口衬管:	安捷伦超高惰性衬管, 双细径锥, 不带玻璃毛 (部件号 5190-3983)
分流平板:	安捷伦超高惰性分流平板 (部件号 5190-6144)
进样针:	安捷伦蓝线自动进样器进样针, 10 µL (部件号 G4513-80220)
密封垫圈:	进样口和传输线 (部件号 5181-3323)
柱螺母:	通用柱螺母, 1/16 英寸内六角, 2/包 (部件号 5181-8830)
质谱螺母:	质谱接口柱螺母 (部件号 05988-20066)
ST 进样口:	手拧式进样口和检测器柱螺母 (部件号 5190-6194)
ST 传输:	手拧式质谱接口柱螺母 (部件号 5190-5233)
检测器:	MSD SCAN 模式, 扫描范围 10 至 450 amu, 离子源温度 325 °C, 四极杆温度 180 °C, 传输线温度 320 °C

表 2. Agilent 7890B 气相色谱仪与 Agilent 5977 系列 GC/MSD 联用系统的色谱条件

色谱柱:	Agilent J&W DB-UI 8270D, 20 m × 0.18 mm, 0.36 µm (部件号 121-9723)
柱温:	32 °C 保持 0.8 min, 然后以 25 °C/min 的速度升高至 320 °C, 保持 4.8 min
气体净化器:	气体净化 GC/MS, 1/8 英寸, 套件 (部件号 CP17974)
载气:	氦气, 32 °C 时 48.5 cm/s (1.2 mL/min), EPC 恒流
进样口:	带有惰性壳体和顶部焊接件 (部件号分别为 G3452-60570 和 G3452-60586) 的分流/不分流进样口
进样器:	Agilent 7683B 自动液体进样器
进样量:	1.0 µL 脉冲不分流 320 °C, 45 psi 持续 0.73 min, 吹扫流量 60 mL/min, 0.75 min 时开启
进样口衬管:	安捷伦超高惰性衬管, 双细径锥, 不带玻璃毛 (部件号 5190-3983)
分流平板:	安捷伦超高惰性分流平板 (部件号 5190-6144 UI)
进样针:	安捷伦蓝线自动进样器进样针, 10 µL (部件号 G4513-80220)
密封垫圈:	进样口和传输线 (部件号 5181-3323)
柱螺母:	进样口的通用柱螺母, 1/16 英寸内六角, 2/包 (部件号 5181-8830)
质谱螺母:	质谱接口柱螺母 (部件号 05988-20066)
ST 螺母:	手拧式进样口和检测器柱螺母 (部件号 5190-6194)
ST 螺母:	手拧式质谱接口柱螺母 (部件号 5190-5233)
检测器:	MSD SCAN 模式, 扫描范围 10 至 450 amu, 离子源温度 325 °C, 四极杆温度 180 °C, 传输线温度 320 °C

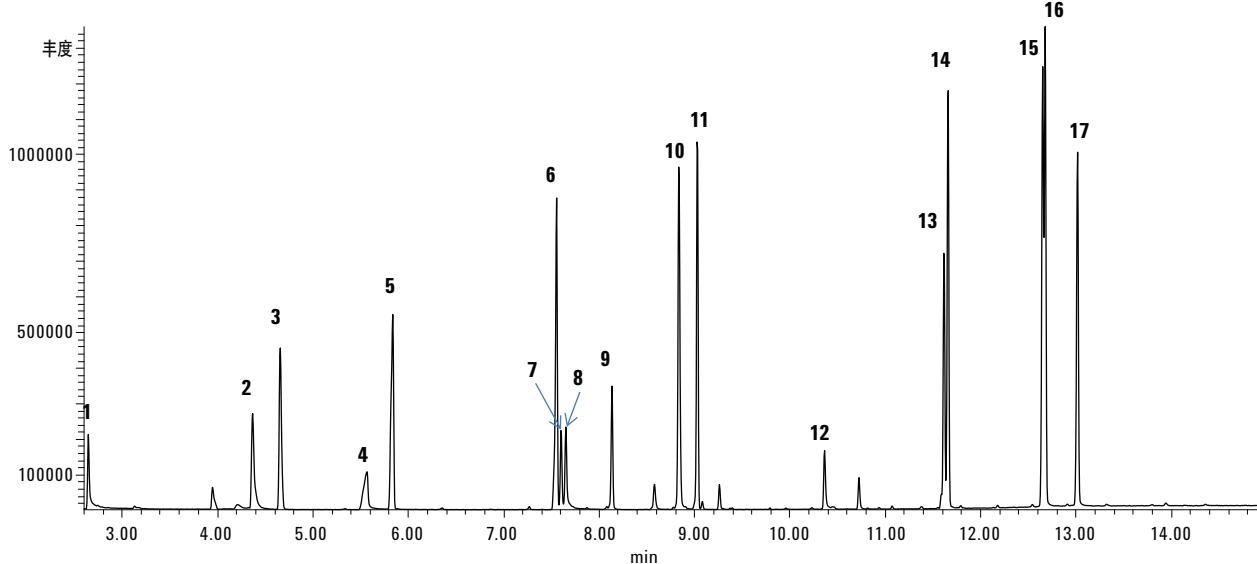
表 3. Agilent 7890A 气相色谱仪与 Agilent 5975B 系列 GC/MSD 联用系统进行 PAH 分析的色谱条件

色谱柱: Agilent J&W DB-UI 8270 D, 20 m x 0.18 mm, 0.36 μm (部件号 121-9723UI)
 柱温: 40 °C 保持 1.0 min, 然后以 12 °C/min 的速度升高至 100 °C, 再以 20 °C/min 的速度升高至 210 °C, 保持 1.3 min, 然后以 15 °C/min 的速度升高至 310 °C, 保持 5.3 min
 气体净化器: 气体净化 GC/MS, 1/8 英寸, 套件 (部件号 CP17974)
 载气: 氮气, 40 °C 时 48.5 cm/s (1.2 mL/min), 恒流
 进样口: MMI 脉冲不分流, 45 psi 保持 0.73 min, 0.1 μL 进样量, 320 °C, 总流量 64.2 mL/min, 切换为隔垫吹扫流量 3 mL/min, 载气节省关闭, 0.75 min 后开启, 吹扫流量 60 mL/min
 样品: EPA 16 PAH 混合物, 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
 进样口衬管: 安捷伦超高惰性衬管, 双细径锥, 不带玻璃毛 (部件号 5190-3983)
 分流平板: 安捷伦超高惰性分流平板 (部件号 5190-6144)
 进样针: 安捷伦蓝线自动进样器进样针, 10 μL (部件号 G4513-80220)
 密封垫圈: 进样口和传输线 (部件号 5181-3323)
 柱螺母: 进样口的通用柱螺母, 1/16 英寸内六角, 2/包 (部件号 5181-8830)
 质谱螺母: 质谱接口柱螺母 (部件号 05988-20066)
 ST 螺母: 手拧式进样口和检测器柱螺母 (部件号 5190-6194)
 ST 螺母: 手拧式质谱接口柱螺母 (部件号 5190-5233)
 质谱: MSD SCAN 模式, 扫描范围 10 至 450 amu, 离子源温度 325 °C, 四极杆温度 180 °C, 传输线温度 320 °C

其他备件
 样品瓶: 琥珀色硅烷化螺口盖样品瓶, 100/包 (部件号 5183-0716)
 样品瓶盖: 绿色螺口盖 (部件号 5185-5861, 500 包)
 样品瓶内
 插管: 玻璃/聚合物底部, 250 μL (部件号 5181-8872)
 隔垫: 高级绿色 (部件号 5183-4759)
 进样口
 密封垫圈: UltiMetal Plus 弹性金属密封垫圈, 10/包 (部件号 G3188-27501)
 放大器: 20 倍放大器环 (部件号 430-1020)
 PAH 标准品: PAH 混合物, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (部件号 8500-6035)
 进样针: 可替换针头, PTFE 推杆, 1 mL (部件号 5190-1539), 0.5 mL (部件号 5190-1525)

结果和讨论

图 1 所示为自调式接头在整个重复热循环测试中使用的标示浓度 8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的半挥发性物质混标和内标溶液的典型总离子流图 (TIC)。N-亚硝基二甲胺是第一个被洗脱出来的分析物, 代表了半挥发性样品组中沸点较低的组分, 而苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽代表沸点较高的组分, 包括样品组中的 PAH。



注释

- | | | |
|-------------|--------------|---------------|
| 1. N-亚硝基二甲胺 | 7. 2,4-二硝基苯酚 | 13. 3,3-二氯联苯胺 |
| 2. 苯胺 | 8. 4-硝基酚 | 14. 萘-D-12 |
| 3. 氯代对二氯苯 | 9. 4,6-二硝基甲苯 | 15. 苯并[b]荧蒽 |
| 4. 苯甲酸 | 10. 五氯酚 | 16. 苯并[k]荧蒽 |
| 5. 萍-D8 | 11. 菲-D10 | 17. 芘-D-12 |
| 6. 萘-D10 | 12. 联苯胺 | |

图 1. 上样量 8 ng 的半挥发性物质混标的总离子流图示例。条件见表 1

图 2A 的 TIC 显示了开始时对安装于进样口和质谱仪传输线上的标准接头组和 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈进行评估时所得的半挥发性物质混标分析结果。图 2B 的 TIC 显示了同一系统 25 次热循环后的分析结果。下方曲线在最初时基线上升，这是由于密封垫圈收缩（特别是温度开始下降时）使空气渗入所致。显然，此次进样中最初洗脱出的分析物的积分或定量结果（或两者兼有）是不可信的。针对渗漏的范围，我们需要将下方曲线 Y 轴延长三倍，以便于查看起始进样时的信号。

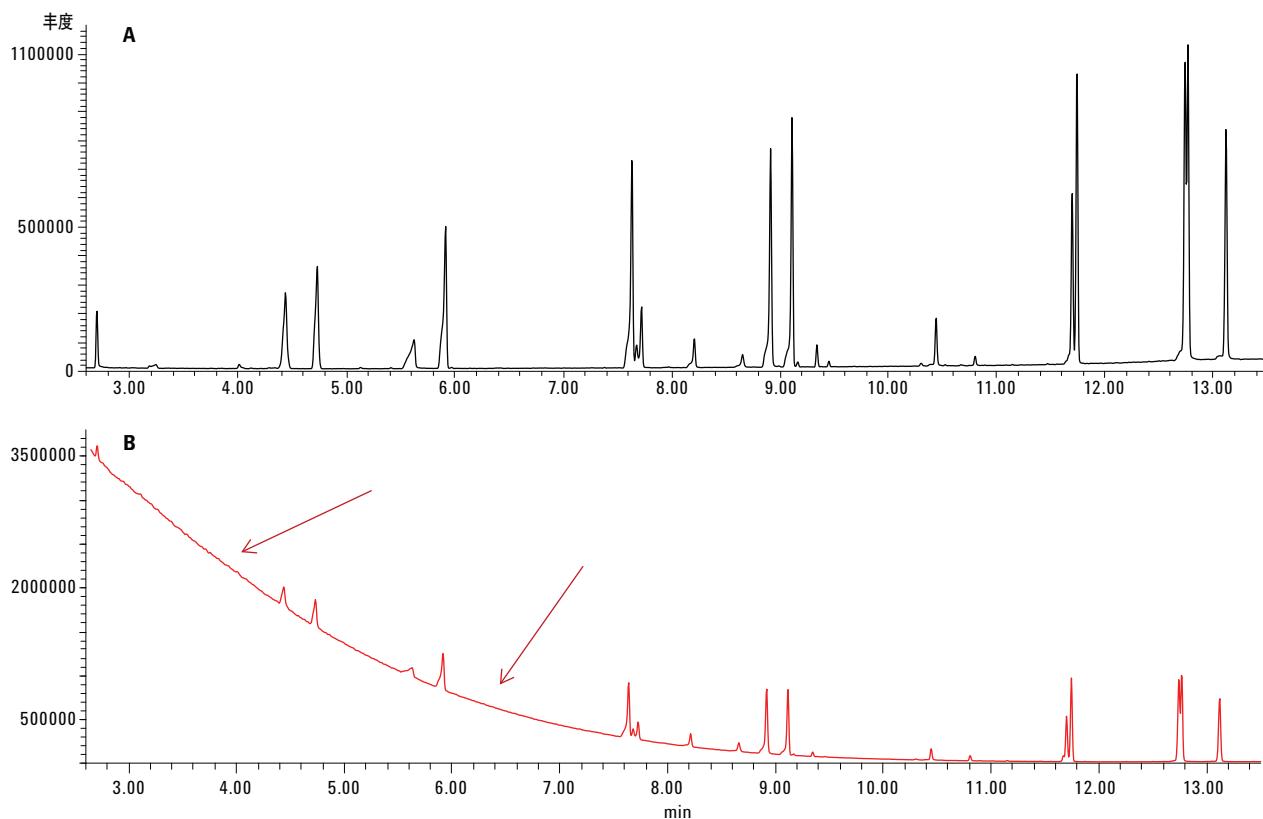


图 2. 使用配备 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的标准接头分析半挥发性物质混标所得的总离子流图 (A) 以及进样 25 次之后的总离子流图 (B)。空气渗漏范围如箭头所示，需要将下方曲线 Y 轴延长三倍以便显示进样开始时的信号。条件见表 1

图 3 仍为重新拧紧传输线接头以及进样 25 次后对标准接头进行的评估结果。即使重新拧紧后，经过重复多次的柱箱温度循环，传输线的密封垫圈在温度开始下降时仍然会发生收缩而达不到完全密封。

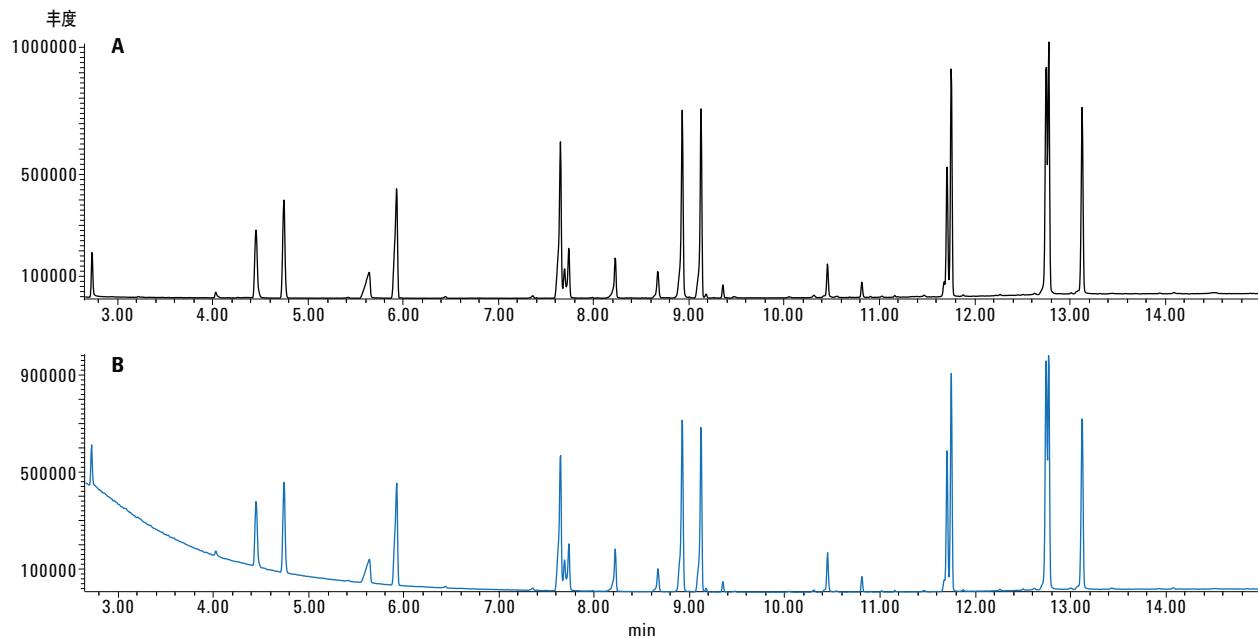


图 3. 使用配备 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的标准接头在密封垫圈重新拧紧后立即对半挥发性物质混标进行分析所得的总离子流图 (A) 以及进样 25 次之后的总离子流图 (B)。条件见表 1

图 4 所示为使用手拧式接头在进样 300 多次前后所得的 TIC 曲线，无空气渗入的迹象。进样 300 多次后对空气和水进行检查，结果证实无空气渗入，氮气 m/z 28 的峰面积小于 69 峰的百分之一。将标准 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈安装到手拧式柱螺母上即可获得此结果，无需重新拧紧密封垫圈。

进样 300 多次后，当需要将 ST 柱螺母与密封垫圈拆开时，您可以轻松地从色谱柱管线和接头上取下密封垫圈。对于标准柱螺母，聚酰亚胺/石墨密封垫圈卡在传输线螺母内，因此需要牙科工具才能从螺母上取下密封垫圈。从 ST 传输线接头上取下密封垫圈更加方便，接头的再利用也更为简单。

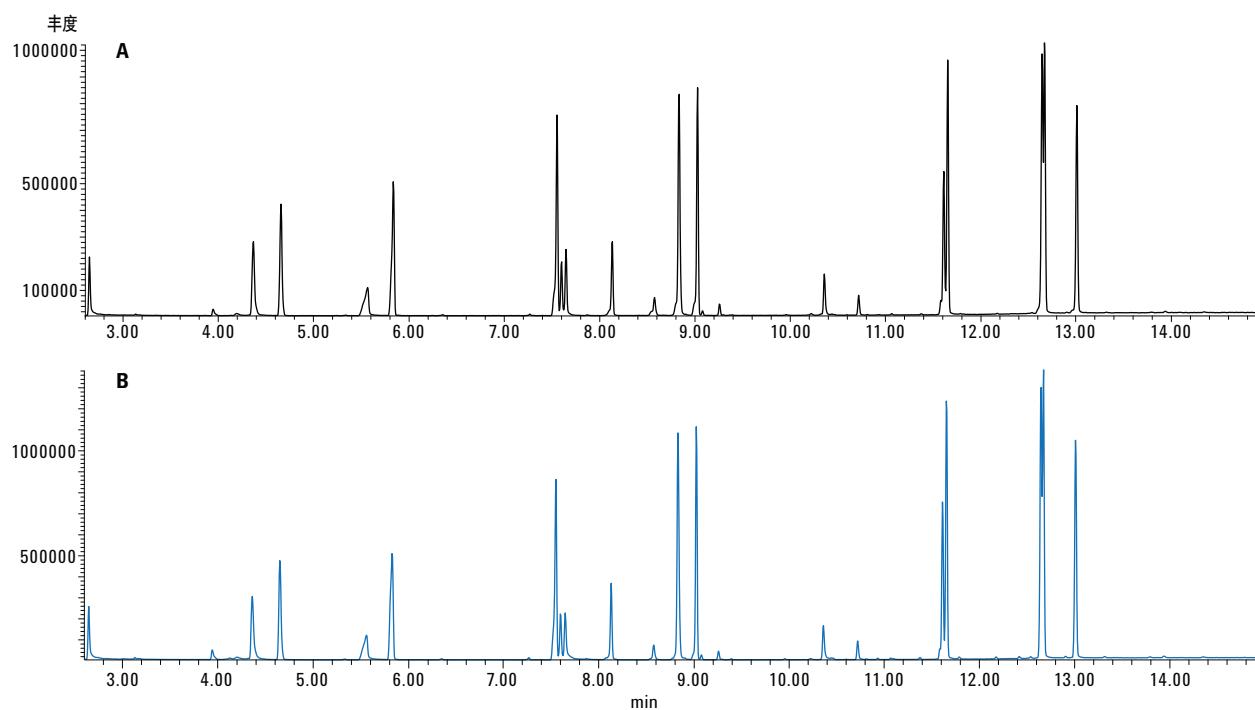


图 4. 使用配备 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的手拧式柱螺母接头在安装后对半挥发性物质混标进行分析所得的总离子流图 (A) 以及进样 300 多次之后的总离子流图 (B)。条件见表 1

图 5 的 TIC 曲线显示使用自调式密封垫圈在进样 400 次后仍未出现渗漏，并且无需重新拧紧接头。在第二台仪器（7890B 气相色谱仪和 5977 系列 GC/MSD 组成的联用系统）上仍能获得这样的结果。为以防万一，进样 200 多次后安装新的隔垫，确保不会因数百次修补隔垫而出现机械性渗漏从而影响到接头评估的准确性。进样 400 次后再次对空气和水进行检查，仍然显示无空气渗漏。

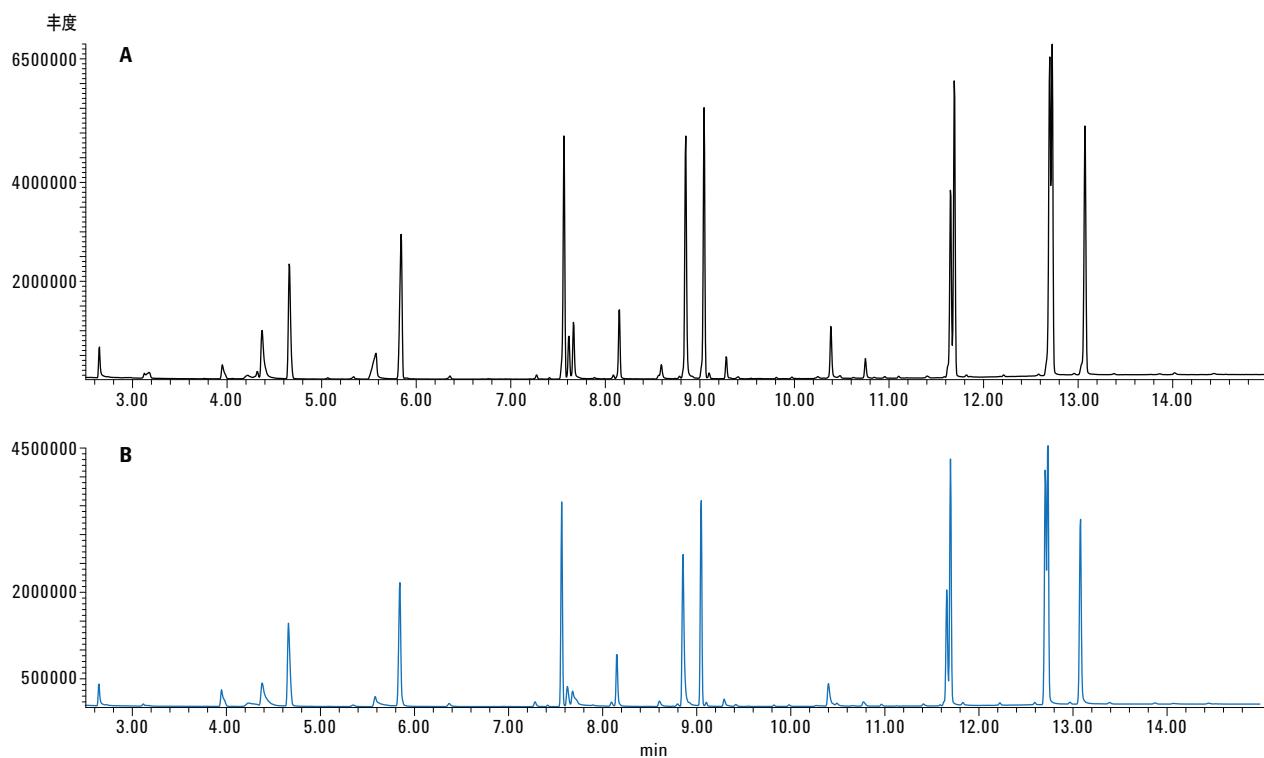


图 5. 使用配备 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的手拧式柱螺母在安装后对半挥发性物质混标进行分析所得的总离子流图 (A) 以及进样 400 多次之后的总离子流图 (B)。条件见表 2

图 6 的总离子流图是使用 ST 螺母分析 16 种 US-EPA PAH 所得的示例曲线。这些混合物用于证明新接头的附加质量不会在流路中引入冷点而造成 PAH 峰拖尾。

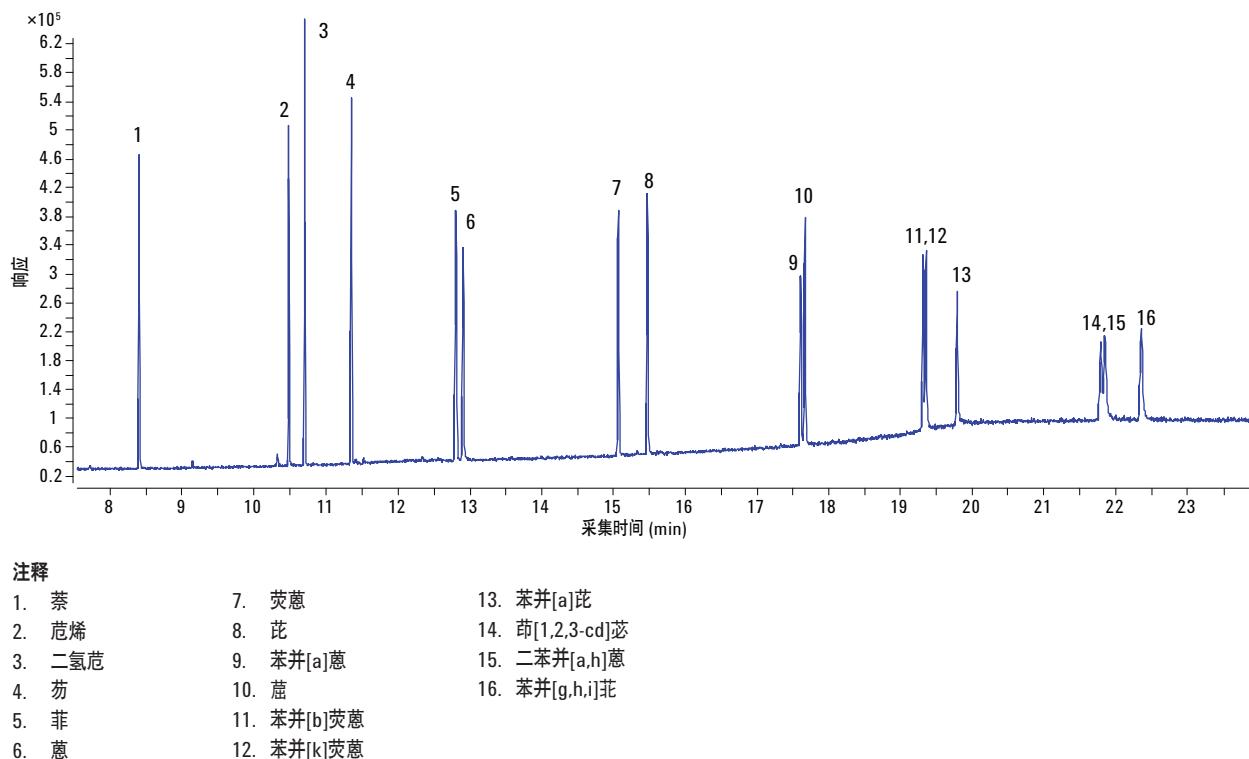


图 6. 使用配备 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的手拧式柱螺母分析 16 种 PAH 所得的总离子流图。条件见表 3

图 7A 的曲线是使用标准柱螺母分析 16 种 US-EPA PAH 所得的 TIC。图 7B 的曲线是使用 ST 柱螺母在相同系统上分析相同溶液所得的 TIC。未发现峰拖尾增加，这表明无冷凝点形成。图 7B 的峰形与图 7A 的峰形尖锐程度相同甚至更甚。

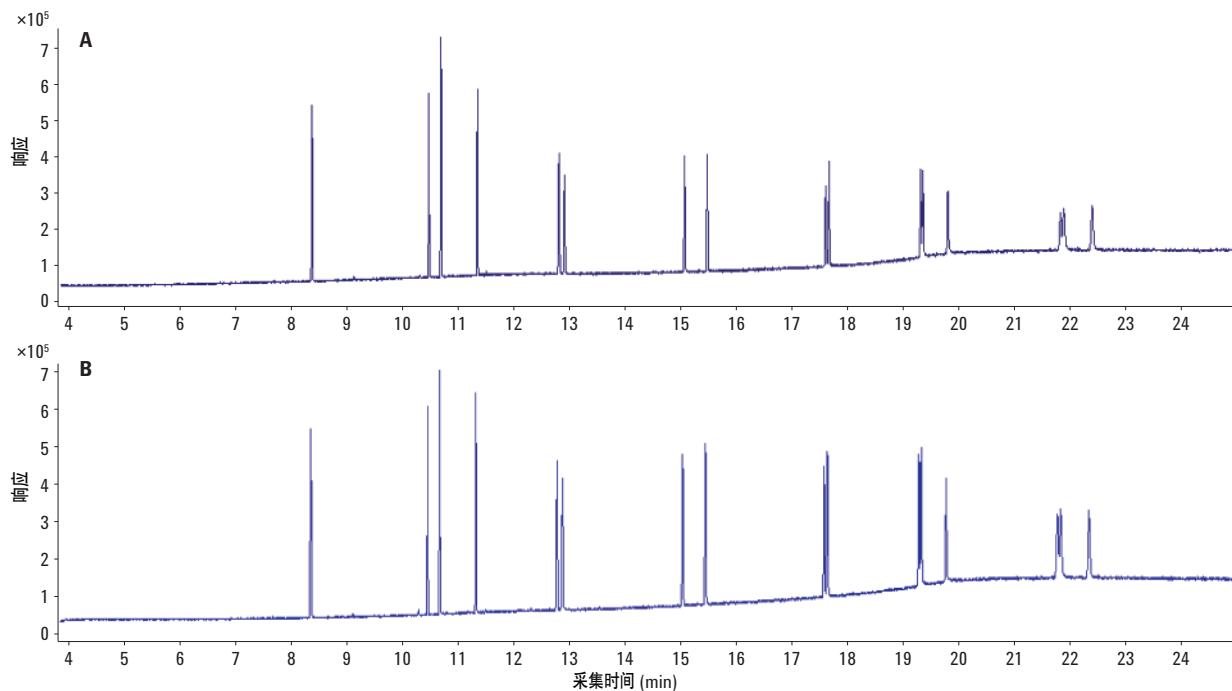


图 7. 使用均配备有 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的标准接头 (A) 与手拧式柱螺母 (B) 分析 16 种 PAH 所得的总离子流图的比较。
注意，不存在任何冷凝点的形成。条件见表 3

结论

使用 85/15 聚酰亚胺/石墨密封垫圈的手拧式柱螺母能制造气密密封，在 32 °C 至 320 °C 之间进行热循环时，即使进样 300 多次也无需用户重新拧紧进样口或传输线的接头。相比之下，采用同类聚酰亚胺/石墨密封垫圈的标准接头在经过几次热循环后就会发生渗漏，并且需要重新拧紧传输线的接头。这些手拧式螺母在易用性方面取得了重大改进，彻底摆脱重新拧紧聚酰亚胺/石墨密封垫圈的需求。

手拧式柱螺母的另一个主要特点在于聚酰亚胺/石墨密封垫圈不会发生内部粘连。可轻松更换色谱柱同时接头也可重复使用，无需从传输线螺母中取出旧的密封垫圈。

参考文献

1. M. Klee. *Sep. Sci.* (2012).
<http://www.sepscience.com/Techniques/GC/Articles/197-/GC-Solutions-18-All-About-GC-Ferrules-Part-2-Graphite-and-Polymeric-Ferrules>
2. Anon. *Method 8270D*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA (2007).
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>

获取更多的信息

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

安捷伦公司对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的直接或间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2013
2013 年 11 月 22 日, 中国印刷
5991-3612CHCN



Agilent Technologies