

气相色谱和气质联用系统漏气检查的最佳实践方案

技术概述

维护气相色谱或者气质联用系统的无泄漏对于确保系统实现最佳性能并提供可靠、可重现性和准确的结果至关重要。本文介绍了漏气的常见征兆，并讨论了漏气检查应关注的重点区域以及漏气后的修复方法。获取最佳系统性能的关键是使用高纯度的载气、选择合适的密封垫圈、密封垫圈安装力度恰到好处 (JTE)、气相色谱和气质联用系统的漏气检查，以及使用创新型手拧式柱螺母以保持无泄漏连接。

泄漏征兆

气相色谱气体泄漏一般分为两大类：严重漏气和轻微漏气，前者使整个仪器系统无法正常工作，后者不妨碍系统运行，但会对色谱分析产生负面影响。

严重漏气通常会迫使仪器的电子压力控制 (EPC) 模块安全关闭，使仪器无法到达就绪状态。导致上述漏气现象的原因可包括例如色谱柱没有安装到预期的进样口、色谱柱没有连接到预期的检测器、色谱柱存在损坏、接头出现松动或破损、垫圈有破损、隔垫成核或管线堵塞等多种可能。一般来说，通过目测或检查方法设置可以快速发现产生这些征兆的原因并加以解决。

对于那些不影响系统正常运行的轻微漏气，检查起来将更为复杂。轻微漏气的征兆可包括实际压力读数的不间断循环（漂移幅度大于 0.02 psi）、保留时间重现性差、背景噪音高于正常值、柱流失高于正常值（特别是在高于 230 °C 的温度下）、基线漂移、进样口活性高于往常、峰出现拖尾、进样口维护频率增高，以及峰面积重现性变差。



图 1 为 US-EPA 8081 农药在暴露于 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气前后的 Agilent J&W DB-1701 固定相上洗脱的结果，氦气为载气。仅在进样 10 次之后，柱流失就出现了显著的升高，谱峰保留时间明显缩短。

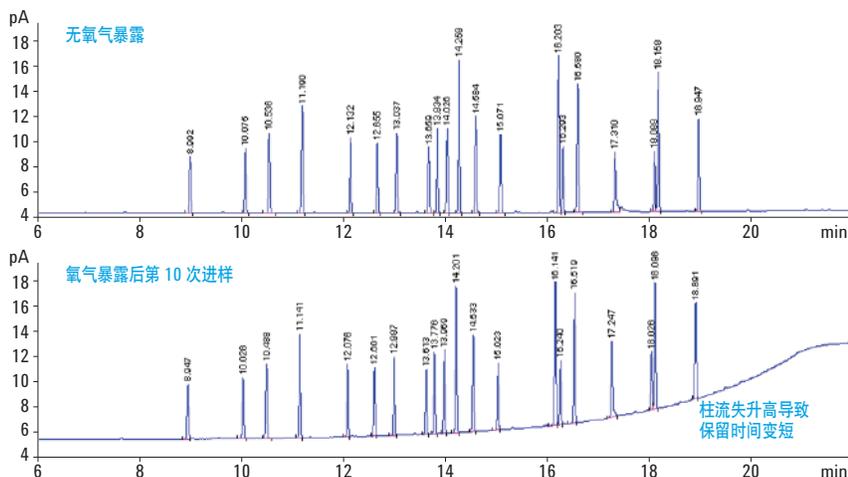


图 1. 暴露于 1000 $\mu\text{L/L}$ 氧气前后的 US-EPA 8081 农药分析谱图对比，氦气为载气

载气注意事项

使用纯度已知的高质量载气和检测器气体是获得最佳气相分析结果所必不可少的。安捷伦指定载气和检测器气体的纯度最低为 99.9995% (5 个 9 + 5)。火焰离子检测器推荐使用零级空气 [1]。强烈推荐使用在线指示气体捕集阱，如安捷伦的气体净化过滤器 [2] 去除碳氢化合物、水分和氧气。不同供应商的气体认证测试和产品说明各不相同，因此，获得气体的分析证书 (COA) 对掌握气体质量非常重要。COA 上的关键信息包括执行的测试、污染物特征，以及说明是对批次中的各个气瓶进行逐一测试 (优选) 还是从同一批次中随机抽取代表性气瓶进行测试。

密封垫圈的选择

根据所使用的色谱柱管线尺寸和特定接头选择合适的密封垫圈是最大限度减少潜在漏气和防止样品流路免受污染的关键因素。对于 Agilent J&W 色谱柱，内径 0.1 mm 到 0.25 mm 的色谱柱适用同一尺寸的密封垫圈，内径 0.32 mm 和 0.53 mm 的色谱柱分别适用内径更大的密封垫圈，以确保这些外径更大的色谱柱可以顺利通过。

密封垫圈材质的选择也同等重要，应根据具体的应用进行选择以获得所需的结果。石墨垫圈常用于一般应用以及高温应用 (大于 350 $^{\circ}\text{C}$)，但通常情况下，它不像聚酰亚胺/石墨垫圈或金属垫圈那样无污染。此外，石墨是一种多孔性材料，透气性稍微好些，因此会产生微小的连续泄漏。石墨碎屑还容易脱落，造成污染。纯聚酰亚胺垫圈只推荐在非加热区使用，因为这种材料的垫圈经过热循环后会急剧萎缩。

聚酰亚胺/石墨垫圈是气质联用分析和痕量分析的极佳选择，但经过反复的热循环后，这种垫圈也会出现萎缩，从而迫使操作者要不断地调试接头避免漏气。垫圈萎缩常常会使操作者在使用聚酰亚胺/石墨垫圈时倾向于将接头拧得过紧。

推荐在微板流路技术 (CFT) 装置中使用可塑金属密封垫圈，此垫圈是专为这种装置的接头特别设计的 [3]。分析人员同时也发现在标准色谱柱连接（如分流/不分流进样口连接）中，可塑金属密封垫圈是其他垫圈最佳的替代品。表 1 列出了不同毛细管色谱柱垫圈的一些常见优点。

避免过度拧紧

请注意，过度拧紧会使色谱柱断裂或者造成接口永久性损伤，最后导致漏气。Agilent UltiMetal Plus 可塑金属密封垫圈经过设计，可在安装时挤压色谱柱四周而减少了色谱柱的断裂。通过表面去活处理，这些不锈钢的垫圈可提供稳定、惰性、无泄漏的连接。将 Swagelok、SilTite 或 UltiMetal 可塑金属密封垫圈拧得过紧会破坏接口螺纹，使其不能实现密封，最终导致需要支付昂贵的费用进行仪器维修。仔细阅读并遵循厂家对接口安装和使用的说明，以避免接口损坏造成长期微小漏气。

正确安装石墨垫圈、聚酰亚胺/石墨垫圈、进样口密封垫、O 形圈和隔垫对实现无泄漏连接同样重要。安装力度恰到好处 (JTE) 是正确安装这些较柔韧的组件的核心所在。如果已拧到刚刚好，再拧紧则不见得更好 (TNB)，因为这些弹性材料很容易被挤压超过它们的设计规格，导致更快出现泄漏且频率更高。如果反复过度拧紧质谱传输线的黄铜螺母，螺母自身会产生裂纹，从而可能引起质谱传输线永久性的损坏。

安捷伦的隔垫螺母在顶部装有一个 C 形夹子，使得在安装进样口隔垫时，螺母不会被拧超过 3/4 圈，一旦超过 3/4 圈，则需要使用螺母组件进行旋转。过度拧紧隔垫螺母会导致进样口隔垫在重复进样过程中过早成核，继而造成隔垫在仪器运行过程中发生漏气。隔垫螺母是另一个需要安装力度恰到好处的接头。

表 1. 垫圈材料性质

要求	石墨	聚酰亚胺/ 石墨	可塑 金属垫圈
需要低扭矩； 可与手拧式柱螺母兼容	X	X	
低成本	X		
密封垫圈可重复使用	X		
无碎片		X	X
惰性			X
无泄漏		X*	X
可达 350 °C 高温	X		X
推荐在质谱接口使用		X	
可用于 CFT 设备			X
预装配，确保插入接头的高度精确			X

* 当使用手拧式柱螺母时，避免过度挤压

检查气相色谱接头

安装、维护后应立即对所有接头进行检漏，在使用过程中定期检漏是一种很好的做法。安捷伦可提供一种手持式检漏仪，可检测空气中 0.0005 mL/min 的氦气泄漏 [4]。手持式检漏仪对快速检测气相色谱柱温箱内外的气体泄漏非常有效。每次更换色谱柱、接头或者气瓶后，最好都要使用检漏仪进行气体泄漏检查。系统故障排除时最好先检查潜在的泄漏。切勿使用肥皂液检漏，因为皂液可能反吸到气相色谱流路中，严重影响色谱分析结果甚至会造造成色谱柱永久性的损坏。

另一个非常有用的资源是 Agilent 7890 系列气相色谱故障排除手册，本手册第 126 页对“漏气检查”做了大量的介绍 [5]。安捷伦网站上也发布了关于基于仪器软件的 7890 气相色谱漏气检查工具视频 [6]。

气质联用系统漏气检查

随仪器订购的真空规或电离规对检测气质联用系统常规操作下的真空压力是非常有用的。安捷伦还提供了 5977 系列气质联用系统的电离规组件 [8]。真空规对防止仪器的真空系统 (MS) 或者压力系统 (GC) 漏气都非常有用。对装有 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 气相色谱柱, 流量为 1.0 mL/min 的系统, 保持真空时的真空读数一般在 10⁻⁵ 或者 10⁻⁶ T 范围内。当 MSD 真空舱关闭, 开启真空, 在不存在漏气的情况下, 真空读数一般在 10⁻⁶ 或者 10⁻⁷ T 范围内。如果真空泵不能相对快速地达到这个水平, 则说明在质谱系统某处存在漏气。确认吹扫阀处于关闭状态, 传输线接头安装正确, 真空腔侧板上大的 O 形圈安装位置正确。

可在“调谐选择”标签下方对水和空气进行基于软件的性能检查。此检查着眼于查找空气中典型存在的分子离子相对于校准离子 69 的关系。离子 18 (水)、28 (N₂)、32 (O₂)、44 (CO₂) 和 69 (自动调谐使用的 PFTBA 典型基峰) 均受到监测。氮气 (28) 相对于 69 的丰度如果大于 10%, 则说明系统还未达到足够的真空度或者系统中存在漏气。如果存在空气泄漏, 则氮气和氧气丰度比通常为 4:1。水峰 (18) 也常常会出现, 尤其在系统排空并暴露于外环境之后。一个无泄漏的平衡系统应该是氮气 (28) 的丰度远低于 10%, 氧气 (32) 的丰度约为氮气丰度的 1/4, 理想状况下, 水峰 (18) 要低于 N₂ (28) 的峰高。

气质联用系统漏气故障检查是一个排除的过程, 需要检查可能会发生漏气的每一个部位。可以使用塑料管直接进行碳氟化合物 (例如, 1,1,1,2-四氟乙烷, 离子 69 和 83) 或者氩气 (离子 40) 喷雾, 这对排查泄漏是非常有用的。在可疑的部位进行少量喷射, 然后通过人工调谐监测可能的离子碎片峰, 是非常有效的漏气排查手段。

需要检查的关键点包括连接柱温箱的传输线、隔垫螺母、色谱柱螺母和质谱真空舱侧面板上大的 O 形圈。一旦发现漏气, 可以通过更换隔垫, 重新安装色谱柱, 或者清洗真空舱侧板的 O 形圈并重新安装到位等方法进行补救 [7]。

不断创新以尽可能减少漏气

图 2 为系统在正常运行状态下检查空气和水分得到的总离子色谱图。在此系统中, 在传输线和进样口接头处安装手拧式柱螺母。这些柱螺母在色谱柱接头的两端都使用短的聚酰亚胺/石墨垫圈, 实现了无泄漏密封, 无需在 300 多个热循环后再对接头进行重新调整 [9]。使用这些柱螺母, 无需在柱温箱热循环后对进样口或者质谱传输线接头进行重新拧紧。与此同时, 当使用安捷伦手拧式柱螺母时, 仅需要非常小的扭矩进行无泄漏密封, 因此安装时只使用手指而不用扳手, 从而消除了过度挤压和破坏接头的风险 (图 3)。

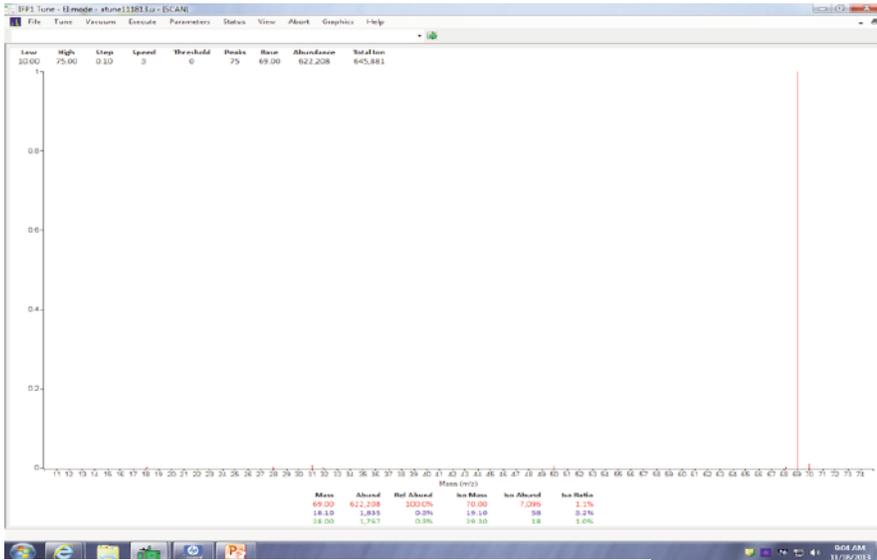


图 2. 空气和水峰检查示例



图 3. 在传输线和进样口接口处使用安捷伦手拧式柱螺母

结论

分析人员通过各种工具、备件和最佳做法使气相色谱或气质联用系统实现无泄漏，从而提高他们系统的性能和分析效率。Agilent UltiMetal Plus 可塑金属密封垫圈可以为色谱柱提供稳定无泄漏的连接，并为样品流路的接头提供惰性表面。安捷伦创新型的手拧式柱螺母使用标准的短聚酰亚胺/石墨垫圈，可避免多次热循环后对色谱柱接头和质谱传输线接头进行重新拧紧。这些新型接头的优势还包括在进样口、检测器和质谱传输线接口处仅使用短聚酰亚胺/石墨垫圈。

通过遵循本技术概述中提及的最佳做法并参考下面的相关文献，有助于气相色谱和气质联用系统用户识别潜在的气体泄漏、准确定位和快速修复并防止漏气再次发生。一个有效的经验法则就是调整接头、隔垫和 O 形圈的安装力度恰到好处，这样才能获得最佳的效果。

参考文献

1. Anon. Agilent 7890 Series GC Site Preparation Checklist, Revision 1.6. Agilent Technologies, Inc. Publication number G3430-90001 (14 November, 2013)
2. Anon. Agilent Gas Clean Filter User Manual. Agilent Technologies, Inc. Publication number 5973-1528 (2012)
3. Anon. Agilent ferrule selection. Agilent Technologies, Inc
4. Anon. Agilent G3388B Leak Detector Operation Manual. Agilent Technologies, Inc. Publication number G3388-90005 (2012)
5. Anon. Agilent 7890 Series GC Troubleshooting Manual. Agilent Technologies, Inc. Publication number G3430-90053 (2013)
6. Anon. GC Leak Check Video. Agilent Technologies, Inc
7. Anon, "The right connections make all the difference" (正确的连接具有重大的意义), 产品样本, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-3155EN (2014)
8. Anon. Agilent 5977 Series MSD Operation Manual (G3397B Ion Gauge Controller Kit). Agilent Technologies, Inc. Publication number G3870-90003 (2013)
9. K. Lynam, "Proof of Long-Term, Leak-Free Performance for a Novel Self-tightening GC Column Nut" (新型自紧式气相色谱柱螺母长期无泄漏性能的验证), 应用简报, 安捷伦科技公司, 出版号 5991 3612EN (2013)

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1月23日, 中国印刷
5991-3899CHCN



Agilent Technologies