

Clarus 590/690 GC 使用的 毛细管分流 / 不分流进样口



引言

Clarus® GC 平台使用的全新毛细管分流 / 不分流进样口是采用 AutoSystem XL 导入样品的传统毛细管分流进样口的改进版。专为内径最大为 0.53 mm 的毛细管柱而设计，采用集成 Clarus 液体自动进样器或 TurboMatrix 自动顶空进样系统，或 MultiPrep™ 自动进样器。

重新设计的进样口能降低不稳定样品的反应性，同时方便对衬管和进样口进行常规维护。另外，新设计配备了其他 GC 型号和厂商共用的衬管和消耗组件，省去了对不同尺寸和类型的消耗组件进行维护的必要。可编程全气路控制系统（PPC）针对分流或不分流操作方式提供了多种方法条件和样品应用，两者均在一种仪器方法的控制下完成。

系统说明

全新的毛细管分流进样口可以安装于 Clarus 590 和 690 GC 的 A 处、B 处或同时安装于 A、B 两处，可以通过两个通道实现毛细管进样。和之前的进样口型号类似，新设计更改了主要组件，使得操作和维护更加简单。

进样系统的主要部分是主体和分流管，如图 1 所示。主体有所缩短，能够容纳各种直径的标准 78.5 mm 玻璃衬管和内部配置，保留了您在其他厂商 GC 里最青睐的衬管。隔膜和衬管 O 型环也是标准尺寸，这些消耗组件可以与其他兼容的 GC 替换使用。在分流操作方式下，衬管内部塞满玻璃丝（由用户自行塞满或者直接使用预先塞满的

衬管，需单独购买），这是为了擦拭注射器针头，并在蒸发样品气体进入进样口底部的分流点之前彻底与载气混合，确保峰面积可复制。

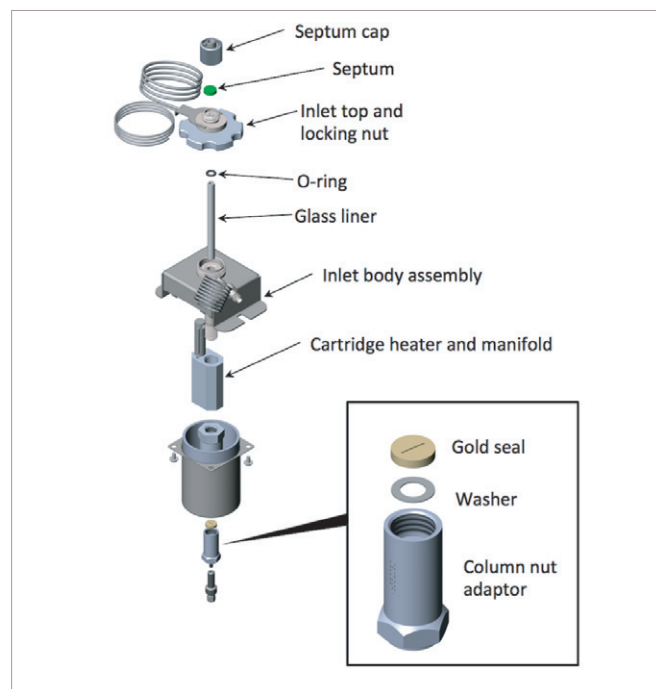


图 1. 分流 / 不分流毛细管进样系统的组件。

进样口加热器的位置能够对衬管均匀加热，保持温度均匀，避免加热后出现冷点和样品蒸汽冷凝，温度更低的隔膜盖可以减少溢出和延长隔膜的使用寿命。图 2 显示当加热至设定值 50°C、100°C 和 300°C 时进样口主体（和衬管）内的温度。

可拆卸式顶部组件包括隔膜盖、隔膜、紧固螺帽、隔膜净化管和载气管，拧下按照人体工程学设计的螺母即可轻松拆除顶部组件，接近衬管进行维护。更换隔膜、衬管或 O 型环时无需任何工具。进样口周围盖子上的进入孔有所扩大，留有足够的空间进行维护工作，省去了开盖的麻烦。

隔膜净化管和载气管与顶部的歧管相连，在更换衬管和 O 型环时可以灵活自如地伸进和拉出进样器。歧管的内部设计确保，当样品蒸汽向下流动和进入毛细管柱时，气流能够起到隔离蒸汽与金属壁的作用，减少了发生反应的可能性。

分流管是常见的 1/8" 铜管，与进样器主体断开，用标准 1/8" 接头套管管件相连，便于简单地进行更换或清洁。分流管活性炭过滤器安装在 GC 尾部，含一个标准活性炭过滤器滤芯，能在对进样器进行常规维护时轻松拆除和更换，无需任何工具！

在柱温箱中，分析柱与进样口主体的底部用接套式管件和惰性毛细管进样器金密封相连；改良的柱螺母将柱和金属箍与装置相连。所有零件均可轻松拆除，以便更换色谱柱或维护进样口。

进样器的组件

载气流量和分流出气流量通过可编程全气路控制系统 (PPC) 模块由 GC 控制，如图 3 所示。所有的气流量和气体类型由用户在控制方法中设置，因而可以在连续运行时采用可复制和可重复的气动条件。隔膜清洗气流在隔膜内表面形成吹扫气，清除累积于此的残留溶剂蒸气，清洗气流的流速固定为 3 mL/min，由机械流量控制器控制，与分流管气流一同排出。

气体力学

载气的流量和 / 或压力可以根据分析和柱的要求进行大范围的控制。PPC 技术可以从压力、流量或线速度三方面控制载气。无论选择哪一个参数为主控参数，该参数都将固定为设定值，然后系统相应地调节其他两个参数，确保达到指定的设定值。

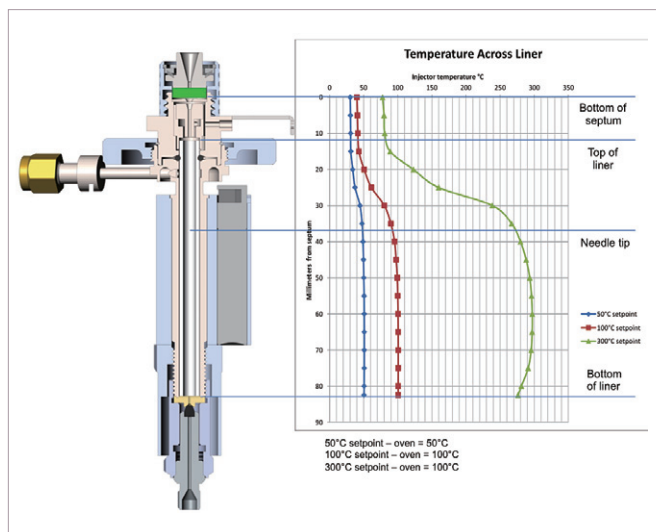


图 2. 在三个设定值下进样器主体内的温度稳定性。

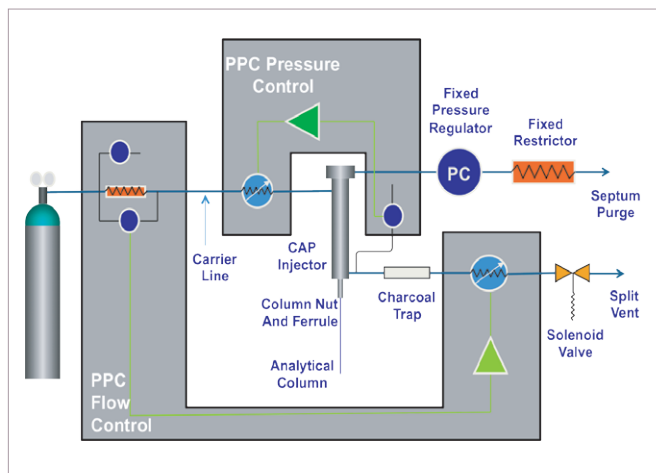


图 3. 分流 / 不分流进样器的 PPC 气动示意图（分流方式）。

在分流操作方式下，分流出气流量由 PPC 模块调节，根据用户输入的比例或流量维持适当的分流流速。就是说，如果用户希望分流流量维持在指定的流速，则可以通过流量进行控制。无论柱流量如何变化，为了在整个运行过程中维持恒定的分流比，可以通过比例进行控制。然后仪器自动调节分流出气流速。

隔膜清洗气流的流速固定为 3 mL/min，由机械限流器和固定滤芯控制，确保无论进样口内的压力有多大，都使气流保持恒定流速。无论是分流方式还是不分流方式，在正常的样品分析过程中都不必关停或改变流量。分流气流与分流出气气流相互融合，两者通过相应的分流出气配件排出至 GC 以外。

进样口的性能

全新的进样口设计在分流和不分流操作方式下均具有优异的色谱性能，具体如下文所示。

可重复性

在分流操作方式下，导入多种 n- 碳氢化合物（从 n-C10 至 n-C25）的混合物，确立峰面积的可重复性。根据原始峰面积计算相对标准偏差（%RSD），如下文表 1 所示，典型值小于或等于 1.5%，最低为 0.68%。

根据已知量计算样品中每一种成分的预期响应，由此评估进样的精密度（面积 / 成分数量）。用两个不同的分流采集两套数据，得到两组分流比：50:1 和 150:1。如图 4 所示，参照 n-C15 的响应（100%），用预期响应的百分比表示多种 n- 碳氢化合物的响应。

对于各个分流比下的每一种成分，其测得响应均介于预期值的 ±10%。

表 1. 分流方式峰面积 1 的可重复性。

化合物	%RSD 峰面积 分流 150: 1	%RSD 峰面积 分流 50: 1
C10 十烷	0.68	0.89
C11 十一烷	1.05	0.80
C12 十二烷	1.22	1.01
C13 十三烷	1.41	1.24
C14 十四烷	1.58	1.36
C15 十五烷	1.15	1.05
C16 十六烷	4.40	3.45
C17 十七烷	1.16	1.24
C18 十八烷	1.15	1.38
C19 十九烷	1.13	1.50
C20 二十烷	1.12	1.66
C21 二十一烷	1.09	1.78
C22 二十二烷	1.07	1.93
C23 二十三烷	1.05	2.07
C24 二十四烷	1.04	2.14

分流的线性度

分流进样口相对于进入柱内的样品数量维持准确的峰面积是十分重要的；也就是说，随着分流比的变化，进入柱内的样品数量必须相应成比例。最佳色谱实践要求校准标准必须在与样品相同的分析条件下运行，进样系统应随着分流流量的变化始终维持准确的面积。

图 5 显示的是 50:1 至 400:1 分流比下四次 n-C9 进样的线性度。正如预期，各个水平下的面积均减半，因为进入柱内的样品比例按照如下流动方程有所减少：

$$\frac{F_c}{(F_c + F_s)}$$

其中：F_c = 毛细管柱流速 (mL/min) ；
F_s = 分流流速 (mL/min)

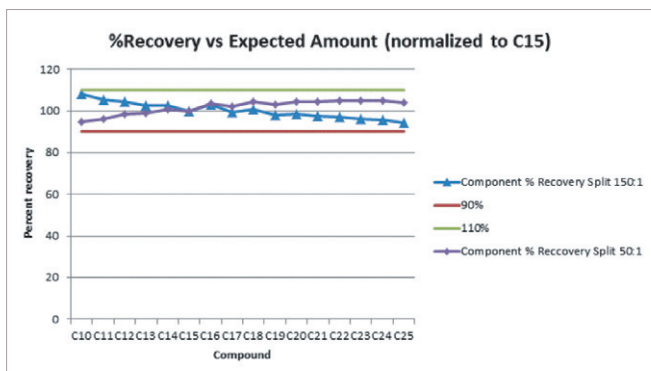


图 4. 成分 % 回收率精确度 - 分流方式。

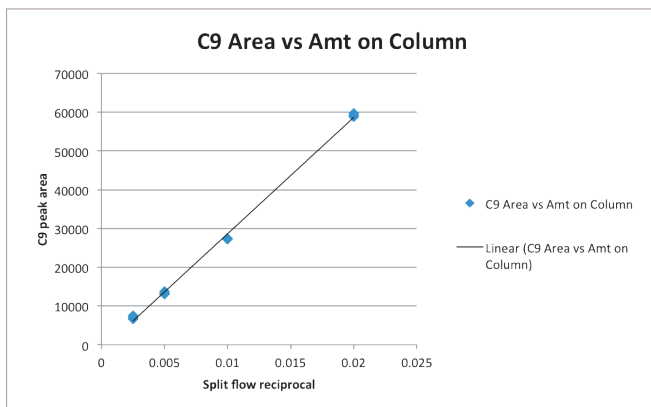


图 5. 在 50:1、100:1、200:1 和 400:1 各个分流比下的分流方式线性度。

条件：Elite-5 30 m x 0.25 mm ID x 0.5 μm 膜，40℃ 保持 1 分钟，15℃ / min 至 250℃ 保持 0.5 分钟；He 载气，1 mL/min；进样器 300℃；FID 300℃；每种成分进样 1 μL，1000 μg/mL。

图 6 是每次进样的平均相对响应因子曲线图，计算方法是峰面积乘以进入柱内的样品比例。然后用均值的百分比表示 n-C9 进样的峰面积。注意，各个分流比的响应均介于 ±10% 的窗口内。样品响应因子没有受到改变分流流量的负面影响。

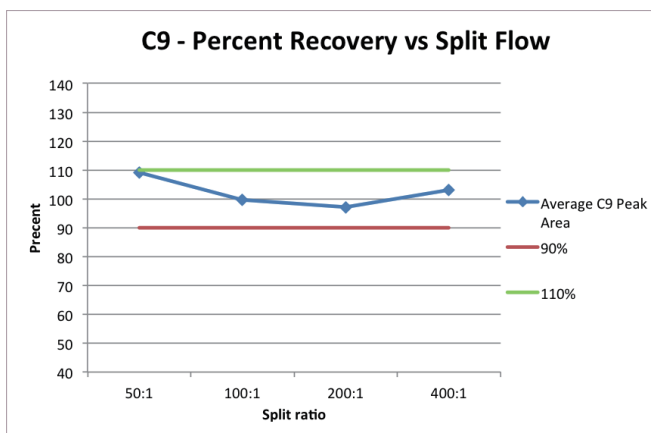


图 6. 在各个分流比下的分流方式 % 相对回收率。

质量歧视

图 7 显示了在分流比 100:1 下，对含 C7 至 C44 n- 碳氢化合物的混合物的进样器响应。相对响应的计算方式是用每种成分的峰面积除以其相应的导入数量。然后参照 n-C20 的响应 (100%)，用相对响应因子 (RRF) 的百分比表示各种成分。所有的化合物都介于 $\pm 5\%$ 的响应，说明以质量计，对化合物的歧视极低。

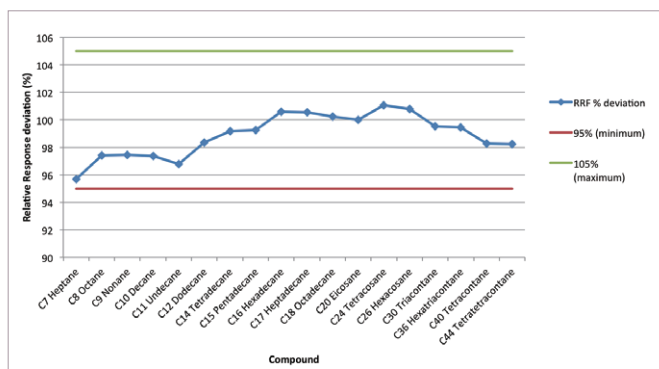


图 7. 在分流方式下 C7 至 C44 的相对响应因子；C20= 100%。
条件: MTX-1 Restek #70123 30 m x 0.25 mm ID x 25 μ m 膜, 40 $^{\circ}$ C 保持 1 分钟, 15 $^{\circ}$ C /min 至 350 $^{\circ}$ C 保持 25 分钟; He 载气, 1 mL/min; 分流比 100:1; 进样器 375 $^{\circ}$ C; FID 375 $^{\circ}$ C; 进样快速模式, 1 μ L, C16 和 C18 为 62.54 ng/ μ L, 所有其他成分 31.27 ng/ μ L。

分流残留

确定 MDQ 时，一次进样与下一次进样之间的低残留性是一项重要的考虑因素；如果上一次进样的样品成分残留在进样器内，则有可能对后续样品的相关峰面积产生不利影响。表 2 概述了 400:1 的分流方式下的 10 次进样；首先导入纯 n-C16，然后导入己烷溶剂。对于所有的进样，每次后续溶剂运行中的 n-C16 量均达到了可接受的水平。

表 2. 分流方式下的残留百分比；先后导入纯 C16 和己烷溶剂。

样品类型	分流比	峰面积	C16 延滞 %
C16 纯	400:1	206414	
己烷	400:1	9	0.00436%
C16 纯	400:1	217246	
己烷	400:1	6	0.00276%
C16 纯	400:1	212690	
己烷	400:1	6	0.00282%
C16 纯	150:1	1585626	
己烷	150:1	62	0.00391%
C16 纯	150:1	1537390	
己烷	150:1	44	0.00286%

不分流进样方式

可重复性

在分流操作方式下导入 n-C9 至 n-C14 混合物十次，表 3 中每一种化合物的结果均低于 1%，说明其具有良好的可重复性。图 8 中，每一种化合物都介于预期数量 % 回收率的公差窗口，即 $\pm 5\%$ 以内；柱内溶剂的数量越多说明对样品中每一种化合物的响应的影响越小。

表 3. 成分的可重复性 - 不分流操作方式。

化合物	进样方式	%RSD 峰面积 (10 次进样)
C9	不分流	0.80
C10	不分流	0.82
C11	不分流	0.85
C12	不分流	0.9

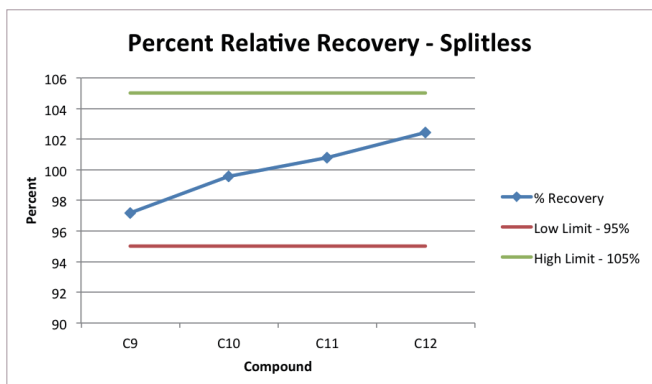


图 8.% 相对回收率 - 不分流操作方式。

条件: Elite-5 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m 膜, 40 $^{\circ}$ C 保持 1 分钟, 15 $^{\circ}$ C / min 至 200 $^{\circ}$ C 保持 0 分钟; He 载气, 1 mL/min; 进样器 300 $^{\circ}$ C; FID 300 $^{\circ}$ C; 每种成分进样 1 μ L, 0.01%。

不分流的残留

在分流方式下进行残留测试，再与分流进样获得的结果对比。表 4 的结果显示，先后导入纯 n-C16 和己烷溶剂，纯 n-C16 的残留百分比极低，与之前分流的结果类似。

表 4. 不分流方式下的残留百分比；先后导入纯 C16 和己烷溶剂。

样品类型	分流方式	峰面积	C16 延滞 %
C16 纯	不分流	78253996	
己烷	不分流	1839	0.00235%
C16 纯	不分流	80246473	
己烷	不分流	1799	0.00224%
C16 纯	不分流	80055745	
己烷	不分流	1613	0.00201%
C16 纯	不分流	79657087	
己烷	不分流	1784	0.00224%
C16 纯	不分流	79015641	
己烷	不分流	1841	0.00233%

低反应性和惰性

农药分解

毛细管进样口的重大设计变化就是修改了决定气流量的进样口内部几何结构，由此一来，当样品成分被载气向下导入通过玻璃衬管和柱内时与热金属表面隔离。也就是说，进样主体内气体导管的设计有所更新，能够限制气体样品与活性表面的接触，从而更有效地将气体样品导入柱内或引出分流出口。另外，载气气流经引导直接通过隔膜的内表面，通过隔膜净化管将残留溶剂蒸汽吹扫出去，减少溶剂峰拖尾效应。

新的毛细管进样口的内表面用电解法抛光，减少了样品残留物排出分流管时“粘在”内表面上的机会。这些设计特征是活性化合物分析的一大重要优势，也是对珀金埃尔默公司以前的毛细管分流进样器的一大改进，尤其是诸如农药这样的敏感应用。

以下试验是采用安装于珀金埃尔默公司 Clarus 590 GC 平台上的全新分流进样器实施的。异狄氏剂和 DDT 的分解标准在 EPA 方法 8081B 中有所规定，符合分析仪器的性能。将标准异辛烷中 0.1ug/mL 的异狄氏剂 /DDT 连续 300 次导入新的进样系统。

EPA 8081B 规定，GC 分析所用的异狄氏剂 /DDT 分解限度是：在待分析的整个样品组中，每一种化合物 < 15%，两种综合分析物 < 30%。这一标准化测量是证明“系统在取样时具有可接受的反应性”的依据。

图 9 概述了 300 次运行过程中异狄氏剂 /DDT 的分解百分比。以第 1 次进样为起点，异狄氏剂和 DDT 的分解百分比分别为 3.5% 和 2.1%。DDT 的分解水平在整个试验过程中相当平稳，而异狄氏剂的分解水平逐渐略微上升，并在第 250 次进样后趋于平稳。在最后一次进样中，异狄氏剂和 DDT 的分解百分比分别为 7.3% 和 2.2%。异狄氏剂的损失比例依然大大低于 EPA 规定的标准限度，即 <15%。综合而言，异狄氏剂 /DDT 的分解水平从未超过 13%，远远低于 30% 的阈值。

图 10 显示了新毛细管进样器和以前的 AutoSystem GC 型号的分解性能对比。很明显，在 100 个样品当中，异狄氏剂分解产品在 40 次进样中偏离了 15% 的限度，而新进样器在超过 100 多次进样中均保持 <5% 的水平。

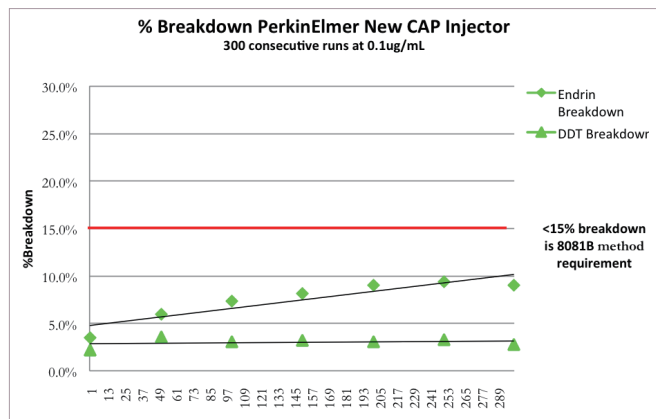


图 9. 异狄氏剂 /DDT 在 300 次进样试验中的分解水平（EPA 方法 8081B 规定每一种化合物应 <15%）。

条件：Elite-5 30 m x 0.32 mm ID x 0.25 um 膜，100°C 保持 15 分钟，25°C /min 至 150°C，10°C /min 至 250°C，20°C /min 至 290°C 保持 1 分钟；He 载气，1 mL/min；进样器 250°C；FID 300°C；每种成分进样不分流，1 uL，0.1 ug/mL。

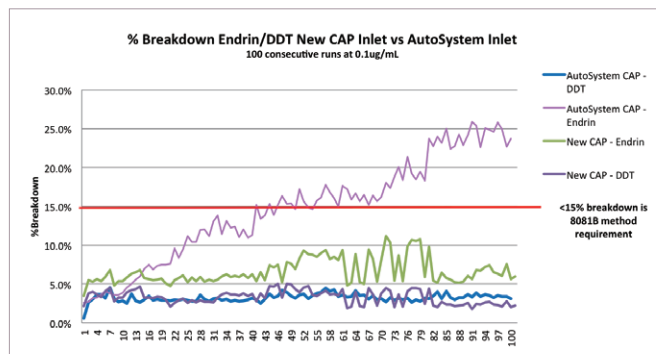


图 10. 一段时间内 CAP 进样器与原始的 AutoSystem XL CAP 分流进样器的异狄氏剂 /DDT 分解水平对比

结论

分流 / 不分流毛细管进样口较之前的 AutoSystem GC 型号具有显著的改进。新机型能够更加简单地拆卸隔膜、衬管和 O 型圈，全部无需工具辅助。简单地插入柱内 / 简单地拆除和使用常见的消耗组件，再加上对敏感样品更低的分解，这些特征共同造就了进样器在 Clarus GC 平台上更优异的表现。该系统为分流和不分流操作方式下的分析取样提供了一套高度准确、灵敏和可重复的仪器。

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归 PerkinElmer。

013502_CHN_01 PKI


PerkinElmer®



欲了解更多信息，
请扫描二维码关注我们的
微信公众平台账号