

利用氢气作为 GC/MS的载气

重点

- 减少使用氢气的危险及影响其利用效率的指南
- 化学实验室关键的安全因素
- 开发GC/MS方法需要实际考虑的因素

简介

氢气作为一种有限的自然资源，越来越昂贵，在一些地区，甚至根据配给计划限额供应。因此，利用氢气作为气相色谱质谱联用仪（GC/MS）的载气越来越普遍。氢气和氦气之间物理性能的差异引起了色谱行为的差异，而且氢气的易燃性也增加了安全的隐患。在这片文章里，研究在PerkinElmer Clarus SQ 8 GC/MS上如何有效利用氢气作为载气，同时提供一些建议以确保实验室的安全。虽然在实验室使用氢气的危险性可以降低，但是每个实验室仍然面临这特殊的挑战，因此解决这些问题，以确保实验室工作人员的安全，是每个实验室管理员和安全人员的职责。在设计实验室和配套实验室相关设备时，必须充分考虑到这些问题，制定安全意识标准操作程序（SOP），包括全面的化学卫生规程，是非常必须的。

利用氢气作为GC/MS的载气分析多环芳烃

多环芳烃（PAH）化合物的测定结果证明了使用氢气作为PerkinElmer Clarus SQ 8 GC/MS载气的有效性。图1的色谱图表明了该系统的有效性，图1A是使用氦气作为载气，图1B是使用氢气作为载气。通过比较这两张色谱图可以清楚的看出，当载气从氦气切换到氢气后，出峰时间更快，峰形更尖锐。



氢气是易燃气体，如果使用不当，会对人的生命和财产安全造成威胁。在实验室准备使用氢气之前，必须建立安全预防措施，而且日后要遵守这些规则，以确保安全。

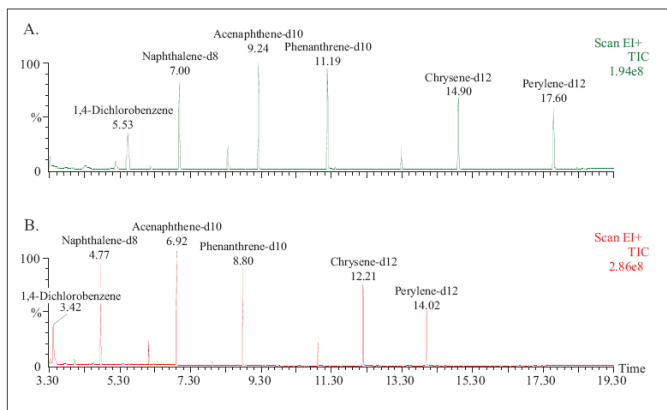


图1 多环芳烃标准混合液在使用氢气 (A) 和氮气 (B) 作为载气得到的色谱图, 图上标有相应的保留时间和化合物名称。

氢气的使用指南

当一个实验室决定使用氢气作为GC/MS的载气时，接着面临的重点是安全设备和性能方面的考虑。在任何实验室工作开展之前，应该全面评估使用氢气的危害和优势，本文介绍的信息仅供参考，尤其是在氢气的安全使用方面。

一般安全注意事项

当实验室使用氢气时，主要考虑的安全因素是，由氢气的易燃性而产生爆炸的危险永远存在。氢气是易燃的，一旦从高压源泄露，就会极速膨胀，在很宽的浓度范围内都可以自燃。在仪器内部使用高压氢气袋是不可能的，然而使用压缩的气体钢瓶作为氢气源却是可行的。最大的威胁是用电火花给积聚的氢气点火，载气在进入MS的真空腔之前，要通过一些配件、壁薄且脆的GC色谱柱。任何时候一点小的泄露都可能导致氢气在GC柱温箱内积聚。氢气在MS内积聚主要与泵系统的功能丧失有关。然而如果泵系统运行正常，所有被引入MS的载气将被分子涡轮泵捕集，然后由机械泵作为废气排空。由于电源或者硬件故障引起部件功能丧失将使得载气在真空室积聚，且浓度不断增加，从而造成氢气着火情况的发生。

对于氢气的使用，，需要通过全面了解当地的环境健康和安全要求，并结合这些要求在实验室制定并执行所有的操作规程是非常必需的。实验室成功、安全的操作程序需要和实验室初始的设计和规划相结合，这是企业文化所支持的，通常认为它是强制性的，且具有最高的优先权。最有效的化学卫生计划是围绕着企业安全文化建立的，是所有人员严格遵守的准则和法规。

关于减少氢气积聚的一些具体实用措施包括：

- 始终将低真空泵抽出的废气和进样口的排气管路放空至通风柜中。
- 当更换气体钢瓶或者安装/维修气体管线后，总是需要使用适宜氢气运作的手持式泄漏传感器进行对系统检漏。
- 如果你使用的气体钢瓶，请安装氢气的限制器，如图2所示，并加贴与相应的Clarus GC对应的警告标签（未显示）。氢气限制器直接连接出口的调节器，防止氢气突然释放进入实验室，从而导致气体管线被破坏。
- 考虑使用氢气发生器，氢气发生器在低压（相对于压缩的气体钢瓶）条件下可以产生高纯氢气，这就减少了氢气高压释放及随后自燃的风险。
- 考虑在GC柱温箱或仪器安置的区域使用氢气传感器。
- 如果你正在使用氢气作为载气，强烈推荐使用可选的氮气吹扫工具包。当仪器放空的时候，氮气吹扫工具包将允许氮气进入质谱仪，这将降低随着泵系统关闭，载气阀未关引起氢气在真空腔内积聚的风险。
- 每次你关闭GC或MS，始终要关闭钢瓶阀门或气体发生器。
- 在实验室里，绝不要给气体钢瓶，尤其是氢气钢瓶，高压排气，很可能会导致自燃及随之而来的爆炸。

- 电源故障后，不管泵系统是否自动恢复工作，质谱仪里都已经积聚了大量的氢气。建议在系统全面恢复工作之前，需要使用氮气工具包吹扫30min，如果没有安装该工具包，应该移除离子源，使真空腔中充满空气。

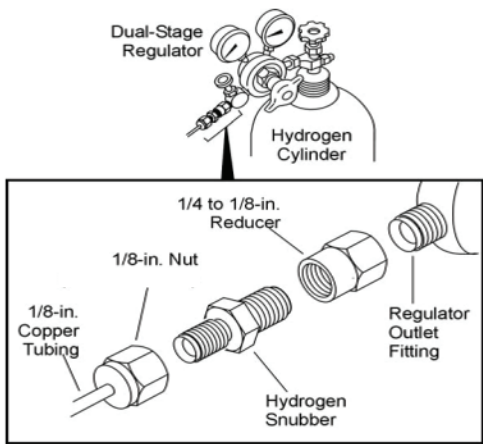


图2 氢气限制器安装在具有两级不锈钢气体调节阀的出口, 安装限制器的目的是防止氢气快速泄露到实验室以及气路管线断裂。

色谱柱兼容性

因为氢气与氦气有不同的粘度，并且得到最大的柱效需要有不同的气体流速，所以在最佳的运行条件下，两种载气的压力将不相同。在某些情况下，色谱柱的类型将使得其能够或限制与质谱检测器的联用。表1和表2表明，在接近最佳的运行条件下，两种载气在与质谱相连的色谱柱上运行时，进样口的压力呈几何变化。这些表显示，绝大多数常用的色谱柱适用氢气或者氦气作载气。极端情况下，短的和/或宽口的色谱柱使用氦气作载气较好，氢气在长的和/或窄口的色谱柱上效果较好。当更换载气时，参照这两张表，以确保使用新的载气后，色谱柱仍按照实际压力工作。

Table 1. Required inlet carrier gas pressures, in psig, for 30 cm/s helium at 50 °C.

Column i.d. (mm)	Column Length (m)				
	10	15	30	60	100
0.10	31.6	49.1	>100.0	>100.0	>100.0
0.18	9.1	13.9	29.0	61.9	>100.0
0.25	5.7	7.0	14.4	30.2	52.7
0.32	<5.0	<5.0	8.6	17.8	30.7
0.53	<5.0	<5.0	<5.0	6.3	5.0

Table 2. Required inlet carrier gas pressures, in psig, for 40 cm/s hydrogen at 50 °C

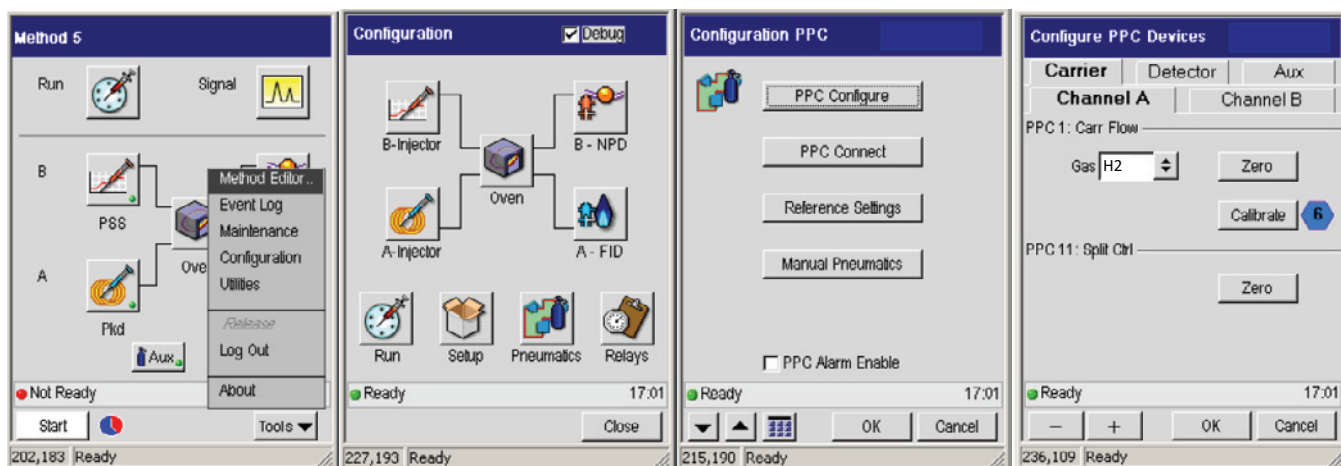
Column i.d. (mm)	Column Length (m)				
	10	15	30	60	100
0.10	18.5	28.6	60.8	>100.0	>100.0
0.18	5.5	8.3	17.0	35.9	62.8
0.25	<5.0	<5.0	8.6	17.7	30.6
0.32	<5.0	<5.0	<5.0	10.6	18.0
0.53	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	6.3

试验设置（配置，压力，和流速）

设定仪器使用氢气作为载气是非常简单的，通常设置包括：

- 超高纯的氢气钢瓶（99.999%）
- 在氢气钢瓶上安装氢气限制器（及标签）
- 氮气吹扫工具包
- 低真空泵废气和进样器的放空管放空至实验室的通风柜中

执行此工作，无需更改更多的硬件配置。设定GC的参数，在GC的触摸屏上选择氢气作为载气，这个设定通过触摸屏的程序气动控制（PPC）配置窗口来完成，在正确的通道选项卡中选择氢气作为“Gas”即可，如图3所示。在该窗口，选择不同的气体，改变固件使用的质量-流速校准参数，该校准的参数可溯源到美国国家标准与技术研究院（NIST）标准，然而，这是机器本身的谨慎检查与重新校准，如果有必要，定期使用校准认证的流量计。



A.

B.

C.

D.

图3 在GC触摸屏上设置氢气作为载气的操作程序。A) 通过工具菜单栏打开配置界面, B) 点击气动控制按钮进入气动控制界面, C) 选择PPC配置, D) 在载气标签选择适当的通道和选择氢气作为载气, 点击OK。

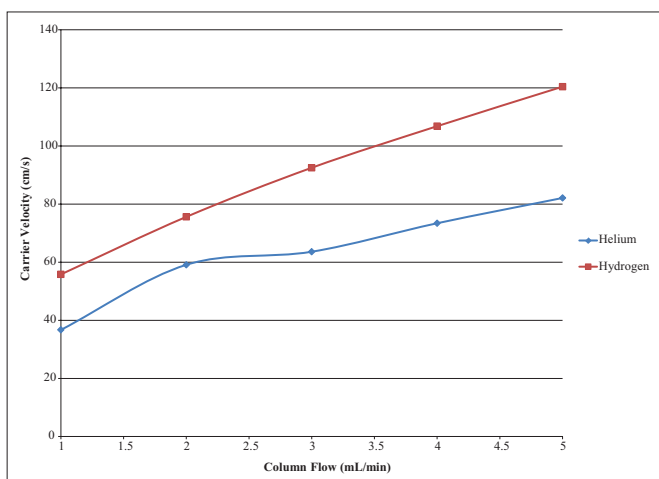


图4 氢气和氦气两种载气流速和柱流量的关系图

使用一根30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m色谱柱进行试验, 得到下面载气流速和柱流量的关系图 (见图4)。速度的数据从GC屏幕上获得, 在该流量范围内, 氢气获得更高的流速及更好的线性。该结果表明, 使用氢气作为载气, 洗脱时间越短, 同时获得的色谱图也越好 (更尖锐的峰), 然而, 也必须考虑质谱泵系统的性能。

真空系统的性能

Clarus质谱仪配有两款的泵系统: 标准“S”型, 配有75L/s的分子涡轮泵; 更大容量的“T”和“C”型, 配有255L/s的分子涡轮泵。被抽出气体的压力和泵效率根据分子量平方的改变而改变, 如对于较重的化合物, 泵将更有效率。随着分子量的降低, 压缩率也降低, 见表3, 因此建议使用氢气作为载气时, 仅使用“T”和“C”型的泵系统。

所有的Clarus质谱仪均使用一款范围较宽的压力计 (WRG), 该压力计的操作结合Pirani/inverted磁控电离传感器实现。WRG读数依赖气体的类型, 出厂时设置的操作气体是氦气, 转换成氢气作为载气无需额外的操作, 然而, 由于氢气的相对分子质量 (RMM) 相对于氦气而言较轻, 其真空表的读数可以达到出厂时默认的2倍。在图5中, 我们研究了使用上述同一根30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m色谱柱真空度与流速的关系。正如预期, 越多的气体进入质谱仪, 质谱仪的压力将增加, 根据前面的描述, 氢气的这种现象更加明显。考虑到读数上2倍因素的影响, 相对于氦气而言, 氢气的读数增加还是比较迅速。正因为如此, 高流速及大口径的色谱柱不推荐使用氢气作为载气。

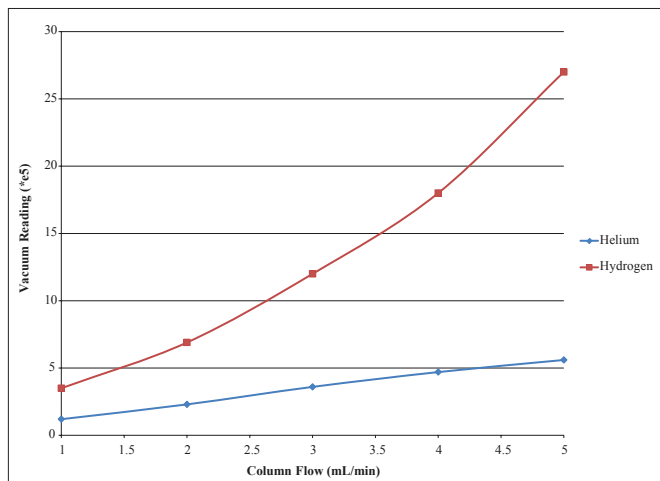


图5 宽范围的真空表读数

Table 3. Compression ratios of nitrogen, helium, and hydrogen gas for the large capacity “T” and “C” model turbomolecular pump.

Compound	Compression ratio
N ₂	>1 x 10 ¹¹
He	3 x 10 ⁵
H ₂	1 x 10 ⁴

氢气源

通常，氢气源有两种：高压气体钢瓶和氢气发生器。两种氢气源都有益处及弊端，因此实验室管理员应该根据实验环境选择最适合的载气。氢气钢瓶无需维护操作，但是昂贵，一旦发生泄露事件，将会引起安全顾虑。氢气发生

器需要定期保养，但是在低压下操作，所以提高了安全性。另外，氢气发生器的运作与GC/MS的系统的运作相关联，所以当电源或者硬件发生故障时，氢气发生器会被自动关闭。氢气发生器最初的投资成本与压缩气体钢瓶相比，必须从其增加了安全性和可长期储存两面进行权衡。

结论

使用氢气作为GC/MS的载气，具有很多优势，包括成本和性能，然而，也不是说就没有风险。氢气的易燃性给研究者带来了特定的挑战，然而可以确定的是，制定明确的规划及严格执行标准操作程序，可以减少实验室人员和财产的安全。在所有的情况下，定期检查标准操作程序和完备的化学卫生计划是必须的。虽然永远也不能消除使用氢气带来的危险性，但是许多固有的危险操作程序已经在实验室被常规的执行，随着制定和遵守经过周密详细思考的程序及执行SOPs和化学卫生计划，这种风险将被减小。

可从OSHA网站获得更多信息：<http://www.osha.gov>。
关键词：氢气。

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（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



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。