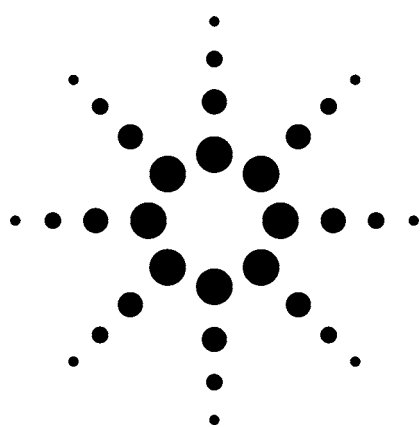


采用一种新的气相微流Deans切换的二维气相色谱分析原油中的痕量甲醇的ASTM D7059方法

应用报告



石化

作者

James D. McCurry
Agilent Technologies
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

建立了一个测定原油样品中痕量甲醇的ASTM新方法。该方法采用二维中心切割(heart-cutting)气相色谱法分离复杂基体中的甲醇。为Agilent 6890N GC系统发展了一种新的微汇流Deans切换装置,改善了中心切割二维气相色谱的性能。该系统应用于原油中甲醇的分析,所得结果优于ASTM方法的性能要求。

引言

原油样品基体多变复杂,其化学特性对于分析化学家是一个真正的挑战。尤其是对于其中痕量的低沸点污染物或添加物的分离和定量分析更是困难,常规的毛细管气相色谱(GC)不能将其分离。二维(2-D)GC可以为这种类型的分析提供相对简单而且有力

的解决办法。最近,ASTM Committee D2提出了一种中心切割二维GC方法,可以分析原油中15 ppm(m/m)到900 ppm(m/m)范围的甲醇[1]。原油中加入甲醇是为了预防气体水合物的形成,但是它必须被除去,因为氧气会在下一步的精炼过程中引起问题。

采用Deans切换的中心切割二维GC,由于其现代的色谱柱和仪器的先进技术,给气相色谱注入了新的活力[2]。最新的GC仪器中,其中心切割更易于操作,更为可靠和精确。不过,用于操作中心切割的实际硬件与当今仪器提供的优点还有一定差距。一个典型的二维多路连结管仍然是由一些独立的管路元件,比如三通不锈钢管,石墨/vespel密封圈由手工组装集合而成的。虽然这种管路元件对有些应用很好,尤其是对于那些填充柱,但对于现代的毛细管色谱并非最佳。

二维多路连结管装置中较大的热组件很难实现均匀加热,管件中产生的冷凝点导致系统对于较高沸点化合物的色谱性能的降低。虽然这些接头的加工可以减少死体积和最小化流路,但仍然存在着显著的管道问题,这些问题会导致设备内的峰展宽。而且毛细管柱也很难与这些接头连接,必须依赖于一个石墨/vespel密封圈和套将其紧密的密封。这种连接很难处理,随着柱



Agilent Technologies

温从<80 °C到>250 °C重复循环还会出现泄漏。此外，石墨/vespel密封圈可以吸附溶剂以及分析组分，导致灵敏度降低，峰拖尾增加，基线升高。

为了克服这些困难，本研究设计了一种新的微汇流Deans切换装置，将各个独立的开关元件组合为一个较小的简单装置(图1)。



图1. 6890N GC中的新微汇流Deans切换的连接图

将切换的流路以及连接布局好然后用照相术和化学磨制技术将其蚀刻到一个小而薄的不锈钢板上。不锈钢板安装上色谱柱接头并将其扩散压合,使其表面钝化。这样就得到一个集成的具有许多优点的中心切割二维GC微流切换装置。这种小了四倍的热组件就不会起热接收器的作用了，因此，这种装置与现代GC柱温箱是最佳组合，尤其是适合于快速应用。这种微汇流切换的连接件比较少，大大减少了泄漏的可能性。将毛细管柱和该装置连接用的是金属密封圈，在高温循环应用中也无泄漏问题。这些金属密封圈也不会产生吸附溶剂或样品基体的问题，由此改善了痕量分析应用的灵敏度。本文介绍这种微汇流Deans切换在ASTM方法D7059分析原油中的痕量甲醇的应用。

实验

Agilent 6890N气相色谱仪，配置有一个分流/不分流进样器，一个气动控制模块(PCM)，两个火焰离子化检测器(FIDs)，一个自动液体进样器(ALS)。DB-1(聚二甲基硅氧烷)柱为第一个色谱柱，CP-Lowox (Chrompack International BV)作为第二个色谱柱。用一个微汇流Deans切换装置将两个色谱柱连接。表1是硬件配置的详细列表。本工作的仪器操作参数列于表2。

表1. 硬件配置

6890N GC硬件	
G1540N	Agilent 6890N系列GC
选件112	毛细管分流/不分流进样口(EPC控制)
选件 210(每件2个)	FID用EPC控制
选件 309	气动控制模块(EPC控制)
G2855B	微汇流Deans切换工具包
G2613A	Agilent 7683自动注射器
色谱柱	
初级柱	DB-1色谱柱，5.00 μm 膜厚，10 m x 0.53 mm内径(安捷伦部件号125-10H5)
二级柱	CP-Lowox色谱柱，10 m x 0.53 mm内径(Chrompack International BV)
固定限流器	去活熔融二氧化硅管0.5 m x 0.25 mm内径(安捷伦部件号160-2255-10)
数据系统	
G2070A	Agilent Multitechnique ChemStation
其他消耗品	
安捷伦部件号5181-1267	10 μL固定锥形针自动注射器
安捷伦部件号5183-4647	优化的进样口衬管，用于不分流操作
安捷伦部件号5183-4759	优化的绿色隔垫

表2. 仪器条件

进样口	分流模式, 分流比7:1
温度	325 °C
EPC压力	3.51 psi 氮气, 恒压模式
注射体积	1 μ L
DB-1柱流量	3 mL/min
气动控制 模式(PCM)	5.07 psi 氮气, 恒压模式
CP-Lowox柱流量	5 mL/min
FID温度	350 °C
柱箱温度程序	
初始温度	150 °C保持3 min
阶升#1	20 °C到300 °C保持5 min

系统中电子气路控制(EPC)压力, 流速以及固定限流口的大小由Deans切换装置计算器软件程序来确定。这个计算的程序和Deans切换装置硬件选项都包括在Agilent 6890N GC中。

加入甲醇的原油样品来自Spectrum Quality Standards (Houston, TX, USA)。每个样品的制备依据ASTM Method D7059, 5.0 g原油样品加入5 mL含1000 μ g/g 1-丙醇的ACS级甲苯, 并将其混合。1-丙醇是作为内标(ISTD)。如果样品不立即分析的话, 将样品装在玻璃小瓶中, 用具有TFE-碳氟化合物内衬的盖盖好, 在5 °C以下储藏。样品储藏期间玻璃小瓶中很少或没有顶空, 由此减少了甲醇分离进入顶空的现象。配制了7个甲醇含量从5到1000 ppm(m/m)的标准样品(甲苯介质), 每个标准样品含500 ppm(m/m)的1-丙醇。校准标准样品配制后应立即使用, 因为在甲苯中甲醇浓度不稳定。标样在玻璃瓶中可在5 °C以下储存数天, 要使瓶上只有很少或没有顶空。

结果和讨论

注射1000-ppm的甲醇标准样品到第一个色谱柱上(DB-1), 确定中心切割时间(没有切换到Lowox色谱柱)。甲醇的保留时间是1.82 min, 1-丙醇是2.11 min。利用这些数据, 所有的标准样品和样品的切割时间是1.70到2.35 min。接下来用这个切割时间分析了1000-ppm的标样, 用以评价在切样之后Lowox柱上醇的分离。甲醇和1-丙醇在Lowox柱上很容易分离, 保留时间分别为4.72和6.38 min(图2)。

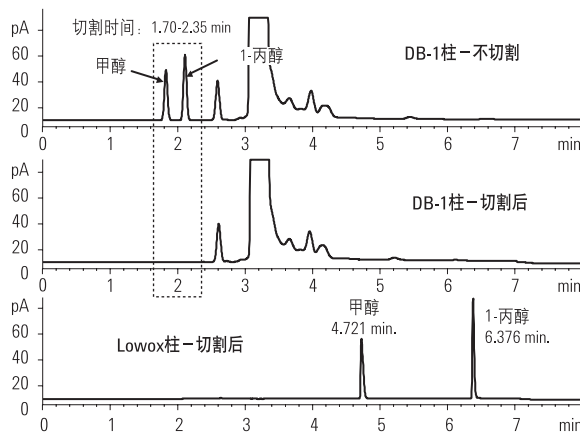


图2. 二维GC分析原油中甲醇的中心切割时间设置

用甲苯中含甲醇的几个标样进行系统的校正, 甲醇浓度分别为5, 25, 75, 125, 250, 500和1000 ppm, 500 ppm的1-丙醇作为内标。利用ChemStation建立校正曲线(图3)。该校正曲线优于ASTM方法规定的0.99相关系数的要求。同时采用一个甲苯中含1-ppm甲醇的标样, 在不用内标的情况下, 检验了该系统的分析能力。分析了这个样品, 发现在第二个柱上(Lowox)甲醇峰的信噪比为5:1, 超出了方法对于2-ppm标准信噪比5:1的要求。

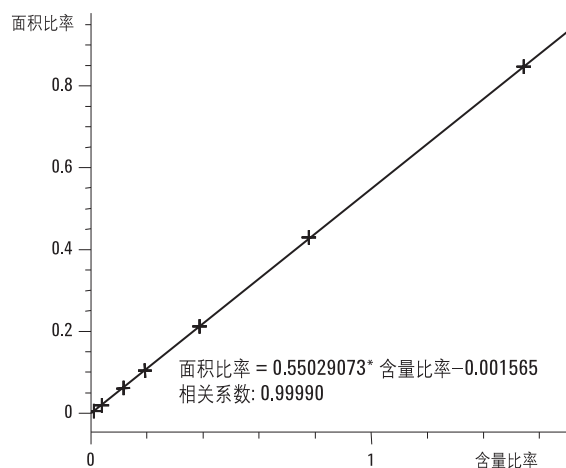


图3. 采用二维中心切割GC对于5 ppm(m/m)到1000ppm(m/m) 甲醇的校正曲线

同时采用两个原油样品检查了系统的质量控制。一个样品含15 ppm的甲醇，另一个样品含670 ppm甲醇。15 ppm的甲醇样品，报出结果应该在 ± 5 ppm之内，而670 ppm的样品，应该在 ± 35 ppm之内。图4是原油中含15 ppm甲醇的分析数据。15 ppm样品的两次重复分析结果分别是10 ppm和17 ppm。670 ppm的样品，两次重复分析值分别是670 ppm和667 ppm。

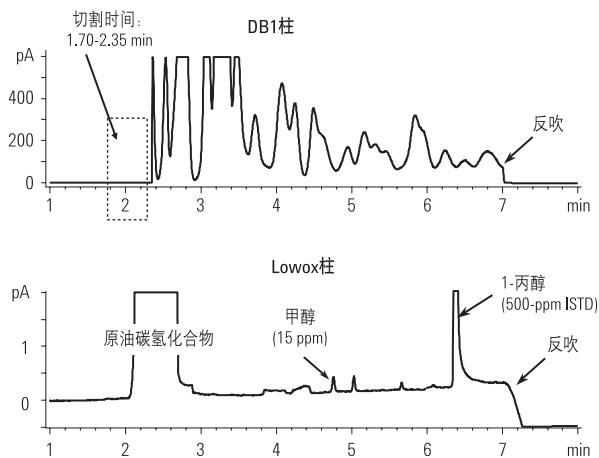


图4. 采用微流量Deans切换的二维GC对原油中15 ppm(m/m)甲醇的分析

采用对第一个柱反吹的方法，将原油中的较高沸点的组分快速从DB-1柱中除去，缩短了方法的分析时间。反吹在Lowox柱的1-丙醇峰流出之后进行。在7 min时，分流/不分流进样口压力降低到0.5 psi，而PCM压力增加到35 psi。第一个DB-1柱中的这种反吹使柱头上的任何残留化合物都从分流口吹出(图5)。

原油分析比那些易挥发样品更需要维护。因为原油含有很宽范围的各种化合物，从低沸点化合物到不挥发

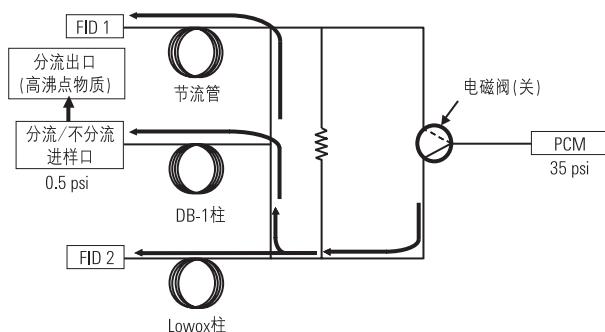


图5. 使用6890N Deans系统上的EPC进行反吹DB-1柱缩短分析时间

化合物都有。进样口隔垫需要频繁更换。建议在50次进样后，更换隔垫。此外，分析人员还应检查分流/不分流进样口的顶部，以便估计累积在进样口顶部以及分流排出管的出口处被原油中焦油的污染情况。根据样品的情况，在进样100次后，进样口部分可能需要清洗。

结论

原油样品属于复杂基体，所以原油中任何组分的分析都将面临众多挑战。最近新开发的ASTM D7059方法采用中心切割二维GC分离和定量分析原油样品中的痕量甲醇。为6890N设计了一种新的微汇流Dean切换装置，该切换装置非常适合于这种难度大的应用。它的热组件小了4倍，所以可以实现有效、均匀的加热，避免了高沸点原油组分形成的冷凝点。较短的流路惰性的表面以及优化接头的毛细管装置保证了原油中痕量的甲醇类的活性化合物的分离和检测。

参考文献

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.04 “Petroleum Products and Lubricants (IV)”, ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. McCurry, J.D. and Quimby, B.D., “Two-dimensional Gas Chromatographic Analysis of Components in Fuel and Fuel Additives Using a Simplified Heart-Cutting GC System,” (2002) *J. Chromatogr. Sci.*, **41**(10): 524-527.

如需要更多信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们的网站：
www.agilent.com/chem。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明，如有更改，恕不另行通告。

© 安捷伦科技公司版权，2004

中国印刷
2004年11月3日
5989-1840CHCN



Agilent Technologies