

关于安捷伦 GS-OxyPLOT 气相色谱柱特有的选择性和稳定性的调查报告



作者

邹云, 蔡敏
安捷伦科技公司上海有限公司
上海市外高桥保税区英伦路412号
邮编 200131

摘要

GS-OxyPLOT 气相色谱柱固定相是一种特有的对盐类物质无活性的吸附剂。这种柱对含氧化合物的分析表现出了独特的选择性、非常好的稳定性和再现性、较长的使用寿命和较宽的应用范围。

前言

在石油化工行业中,对于原料中含氧化合物的测定显得尤为重要。因为这些含氧化合物的存在将直接影响到产品的质量。这些含氧化合物的存在还可能会导致催化剂的中毒或失活,从而使停机时间加长增加成本。美国试验材料协会开发了几个测定含氧化合物的标准方法。如 ASTM D7059、ASTM D4815、ASTM D5599。这些含氧化合物包括醚、酯、酮、醇和醛。

甲醇是轻烃中较为常见的含氧化合物的一种。例如:经常在天然气和原油产品中加入甲醇,目的是为了防止烃类化合物在通过管道进行运输时发生水合作用。因此轻烃中不同浓度(包括痕量)的甲醇的准确测定是非常重要的。

为了达到这个试验目的,实验所用的色谱柱是一种新型的多孔层开管毛细管柱,也就是前面提到的 GS-OxyPLOT 柱。这种色谱柱的固定相使用的是一种专有的、对盐无活性的吸附剂。同时该柱对低分子量的含氧化合物有较高的色谱选择性,并且烃类化合物对含氧化合物的测定不存在任何干扰作用。

使用微板流路控制技术,如反吹或者是 Deans Switch (中心切割)技术,GS-OxyPLOT 柱便可以用于分析复杂体系中的痕量含氧化合物,例如发动机燃料、原油、气态烃类等。同时,该柱还可以以单根分析柱来分离一些样品中的含氧化合物。在这种应用中,用甲醇来测定 GS-OxyPLOT 柱的性能。

实验部分

本实验是在一台安捷伦 7890A 气相色谱系统、一台配有分流/不分流毛细管进样口、火焰离子化检测器(FID)以及配有自动液体进样器的安捷伦 7863 自动进样器的 6890N 气相色谱系统。分流/不分流进样口都配有长使用寿命的隔垫(安捷伦部件号 5183-4761)和分流/不分流衬管(安捷伦部件号 5183-4711)。进样器用 10 μ L 的注射器(安捷伦部件号 930-0714)。仪器上都装有玻璃的指示水分捕集阱(安捷伦部件号 LGMT-2-HP)、氧气捕集阱(安捷伦部件号 BOT-2)和烃类捕集阱(安捷伦部件号 5060-9096)。仪器的控制、数据的采集及数据的分析都是通过安捷伦化学工作站来实现的。



Agilent Technologies

结果与讨论

标准烃类化合物和甲醇的分析

标准烃类化合物和甲醇的混合物的近似百分比浓度 (w/w)如下: 正戊烷 34.8%、正己烷 12.8%、正庚烷 1.8%、正辛烷 1.9%、正壬烷 2.1%、正癸烷 3.9%、正十一碳烷 2.1%、正十二碳烷 9.8%、正十三碳烷 11.8%、正十四碳烷 4.7%、正十五碳烷 2.4%、正十六碳烷 4.5%、正十七碳烷 2.4%、正十八碳烷 1.0%、正二十碳烷 0.9%、正二十二碳烷 0.9%、正二十四碳烷 1.1%、甲醇 0.8%。

分析条件见表 1。标准烃类和甲醇的分析是在一根 GS-OxyPLOT 柱（安捷伦部件号 115-4912）上进行的。分析的色谱图如图 1 所示。

表 1. 标准烃类化合物和甲醇的分析条件

色谱柱	GS-OxyPLOT 柱, 10 m x 0.53 mm x 10 μm (安捷伦 部件号 115-4912)
载气	氮气, 恒流模式, 载气流速: 40 cm/s, 温度为 50 °C
进样口	分流和不分流, 温度为 325 °C
分流比	80:1
程序升温	初温 50 °C 保持 2 分钟, 以 10 °C/分钟的速度升至 290 °C 并保持 2 分钟
后运行	温度 300 °C, 运行 2 分钟
检测器	火焰离子化检测器, 检测器温度为 325 °C
进样量	0.2 μL

在图 1 多孔层开管毛细管柱对甲醇表现出独特的保留特性。低沸点的烃类在固定相中没有较强的保留能力，很快就通过了火焰离子化检测器。甲醇在正十四碳烷之后流出，这样因此，甲醇的定量就避免了烃类中的其它杂质的干扰。而且还在对范围较宽的烃类原料中痕量甲醇的分析变得可行。

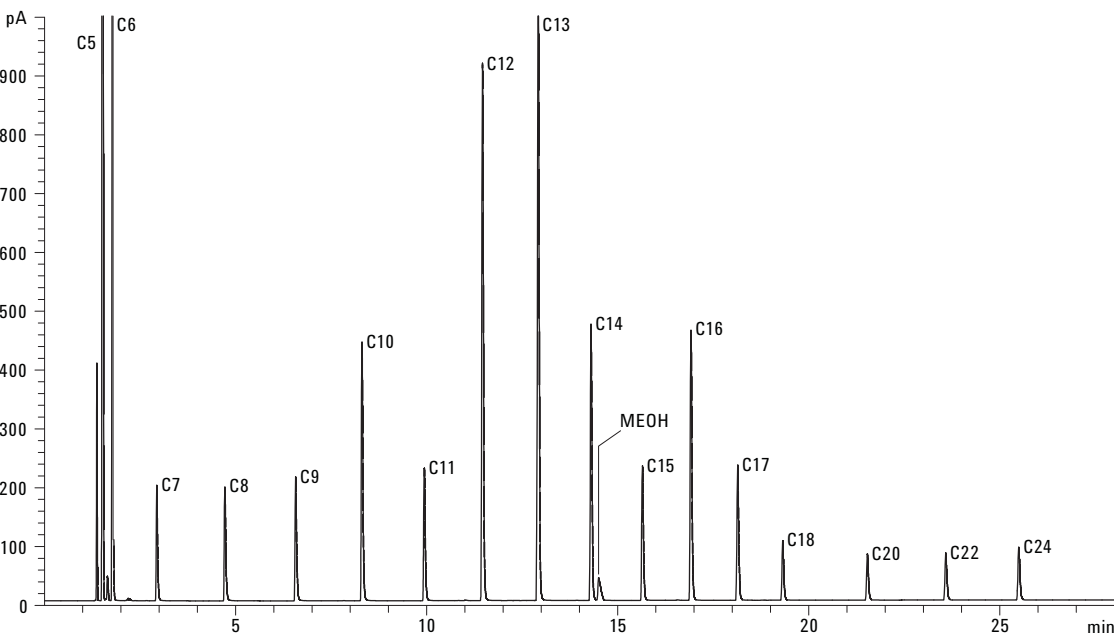


图 1. 使用 GS-OxyPLOT (10 m x 0.53 mm x 10 μm) 对甲醇及标准烃类化合物的分析

此外，即使色谱柱的温度达到 290 °C，也可得到平稳的基线。GS-OxyPLOT 柱的上限使用温度为 350 °C，在该温度下几乎无流失现象，这使得该柱可以广泛的适用于长期的可靠分析中。

对醇类的分析

该分析是在一根 GS-OxyPLOT 柱上进行的，混合物中主要的醇类是甲醇到十二醇等一系列的醇。本实验采取程序升温模式。表 2 列出了醇类分离的条件，得到的色谱图见图 2。

样品

样品中大约含有浓度(v/v)为 1% 的甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二醇，溶剂为甲苯。

表 2. 醇分析的实验条件

色谱柱	GS-OxyPLOT 柱, 10 m x 0.53 mm x 10 μm
载气	氮气 氮气, 恒流模式, 流速: 40 cm/s, 温度: 150 °C
进样口	分流/不分流, 温度 325 °C
分流比	50:1
程序升温	初温: 150 °C, 升温速率 10 °C/分钟, 终温 300 °C 保持 5 分钟
检测器	火焰离子化检测器, 温度: 325 °C
进样量	0.2 μL

在图 2 中可以清晰的看到在十五分钟的分析时间内所有的醇类都能很好的分离并有很好的峰形。在该试验中，程序升温的终温设定为 300 °C。由于安捷伦 GS-OxyPLOT 柱采用了先进的动态涂层处理技术，使得该柱的固定相几乎无流失现象，最终的色谱图中没有固定相流失所产生的峰。

由于醇类的黏度较大，尤其是癸醇和十二碳醇，所以在每次进样之后必须冲洗进样针防止交叉污染的问题。

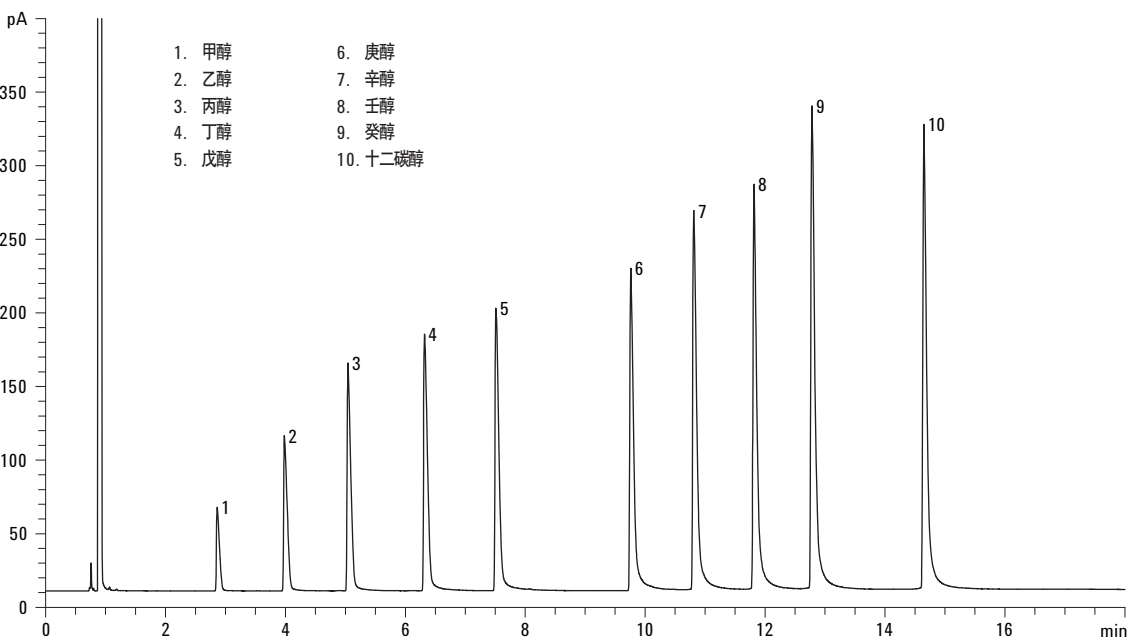


图 2. 使用 GS-OxyPLOT 柱 (10 m x 0.53 mm x 10 μm) 对醇类的分离

温度对 GS-OxyPLOT 柱的选择性的影响

由于固定相具有一定的极性，所以温度对色谱柱的选择性有直接的影响。GS-OxyPLOT 柱是极性较高的色谱柱。由标准烃类化合物和甲醇的分析可以看出，甲醇在正十四碳烷之后流出。所以使用含有甲醇、正十四碳烷、正十五碳烷的混合物，Kovats 保留指数分别在 150 °C、200 °C、220 °C、250 °C 的恒温条件下进行测定。各个温度下的试验条件见表 3。科瓦茨 (Kovats) 保留指数与温度的关系见表 4。

表 3. 测定科瓦茨保留指数的试验条件

色谱柱	GS-OxyPLOT 柱, 10 m x 0.53 mm x 10 μm
载气	氦气, 恒流模式, 流速: 30 cm/s, 温度: 150 °C
进样口	分流/不分流, 温度 250 °C, 分流比 100:1
温度程序	分别在以下温度下恒温: 150 °C、200 °C、220 °C、250 °C
检测器	火焰离子化检测器, 温度: 250 °C
进样量	0.2 μL

表 4. 科瓦茨保留指数与温度的关系(n>3)

温度	150 °C	200 °C	220 °C	250 °C
批次 1	1419	1418	1418	1413
批次 2	1420	1421	1419	1417

保留指数 I_x 的计算采用的是如下的公式:

$$I_x = 100n + 100[\log(t_x) - \log(t_n)] / [\log(t_{n+1}) - \log(t_n)]$$

保留时间 t_n 和 t_{n+1} 分别是化合物 X 流出之前和化合物 X 流出后的参照物质正构烷烃时间。t_x 是化合物 X 的保留时间，在这里化合物 X 是甲醇，正构烷烃参照物分别为正十四碳烷和正十五碳烷。

由表 4 可以看出对于两个不同批次的 GS-OxyPLOT 柱所测得的 Kovats 指数的重现性很好。当温度超过 100 °C 时，甲醇的保留指数变化小于 10 个单位。因此，当温度从 150 °C 改变到 250 °C 时，对该柱的选择性影响很小。

湿度对 GS-OxyPLOT 柱的影响

一些多孔层开管毛细管柱对水有吸附作用，这样就会导致保留时间和选择性随着被分析物的改变而改变。因此，柱的性能在很大程度上会受到水的存在的影响。尽管在进样之前可以采取较为繁琐的溶剂萃取的办法，但在某些情况下样品中一般都含有水，所以水的影响是难以避免的。

从气相色谱的角度来讲，水是一个非常不理想的溶剂。这是由于水有很大的汽化膨胀体积、较差的耐湿能力、对于很多的固定性都有溶解能力，并且这种对固定相的破坏作用是化学损坏，检测器可以检测到。为了检测水的影响，一根 GS-OxyPLOT 柱在进 100% 水样前后运行了 1500 次。

水的汽化膨胀体积很大，水的蒸汽体积（假设进样量为 1 μL）能够很容易的达到衬管的实际体积（一般为 200-900 μL）。该试验所用的进样衬管的体积是 870 μL（安捷伦 p/n 5183-4711）。所以进样量设定为 0.2 μL。表 5 列出了测定湿度影响时的试验条件。试验结果见图 3。

表 5. 湿度测定的试验条件

色谱柱	GS-OxyPLOT 柱, 10 m x 0.53 mm x 10 μm
载气	氦气, 恒流模式, 载气流速: 38 cm/s, 温度: 150 °C
进样	分流/不分流, 进样温度 300 °C, 分流比 15:1
程序升温	150 °C 恒温, 后运行温度: 300 °C, 后运行时间 5 分钟
检测器	火焰离子化检测器, 检测器温度 300 °C, 氢气流速: 45 mL/分钟, 空气流速: 400 mL/分钟, 混合气流速: 30 mL/分钟
进样量	0.2 μL
样品	含量为 0.1% 正十二碳烷、甲基叔丁基醚、正十三碳烷、异丁醛、正十四碳烷、甲醇、丙酮、正十五碳烷

由图 3 可以看出，正十五碳烷的峰面积在第 100 次进水前后没有发生改变。而对比这次进水样前后的甲醇（峰 6）的峰面积可以看出，甲醇的峰面积降低了 50%。而丙酮（峰 7）的峰面积降低了 14.4%（具体值见表 6）。由以上的结果可见，水对 GS-OxyPLOT 柱的活性有一定的影响。尤其是对那些相对分子质量较低的氧化物分析的影响更为明显，如甲醇、丙酮。

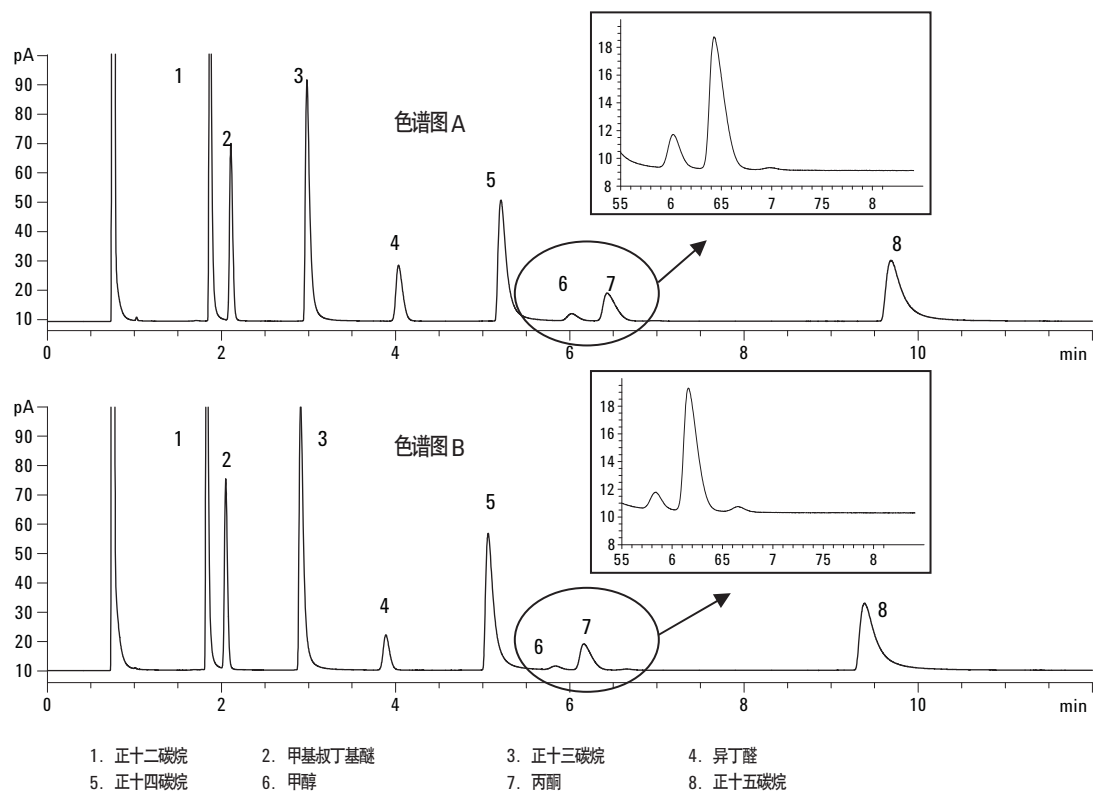


图3. 100次进水样前(A)后(B)对混合物分离测定的对比试验

对于保留时间和柱效来讲，没有受到很大的影响。在第100次进水样之后，正十五碳烷的保留时间从9.689分钟变为9.384分钟，同时柱效从14792变为14781。

之后在 250 °C 下老化 12 小时。在图 4 和表 6 中我们可以清楚的看到，经过老化，GS-OxyPLOT 柱的固定相能够再生。

在 300 °C 下对柱进行处理老化，老化时间为 2 小时，

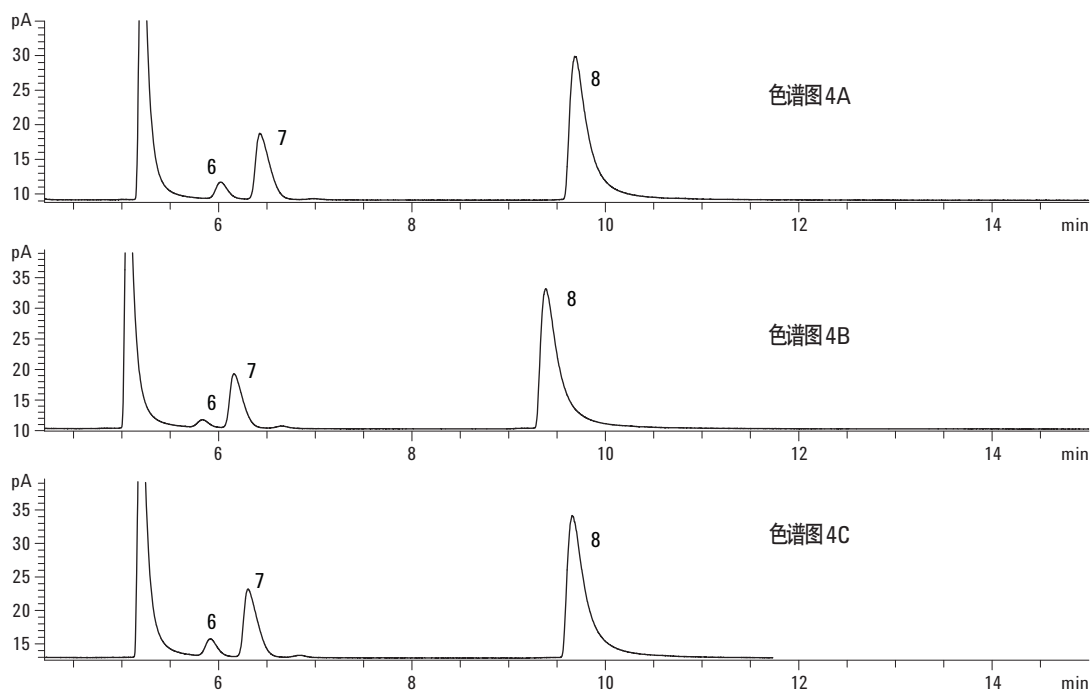


图4. GS-OxyPLOT 柱对混合物进行分离的对比试验的对照图

4A. 进水样之前的气相色谱图。4B. 第100次进水样之后的气相色谱图。4C. 柱经过以上老化之后的气相色谱图

表 6. 对混合物进行分离测定的对比试验的结果

	甲醇			丙酮			正十五碳烷		
	进水样之前	第 100 进水样之后	柱经过处理之后	进水样之前	第 100 进水样之后	柱经过处理之后	进水样之前	第 100 进水样之后	柱经过处理之后
保留时间, min	6.022	5.835	5.915	6.429	6.160	6.305	9.689	9.384	9.658
峰面积	20.23	9.18	20.88	94.53	80.92	98.07	277.79	287.7	287.9
塔板数	11887	12920	11616	9532	10357	9573	14792	14781	15100

在 GS-OxyPLOT 柱进行老化之后，测定了峰面积和保留时间的重复性。由图 5 和表 7 可以看出，保留时间有很好的精确度，在使用 GS-OxyPLOT 柱对混合物进行五次测定之后，偏差小于 0.6%。峰面积的相对标准偏差低于 2.5%。这说明该柱经过老化后柱的性能可得到恢复。

甲醇的测定

下面对甲醇的分析遵循的方法是 ASTM D7059[4]，该方法是测定原油中甲醇的标准方法。使用的是多维气相色谱，检测器是火焰离子化检测器，所使用的定量方法是内标法，色谱柱是 GS-OxyPLOT 柱。

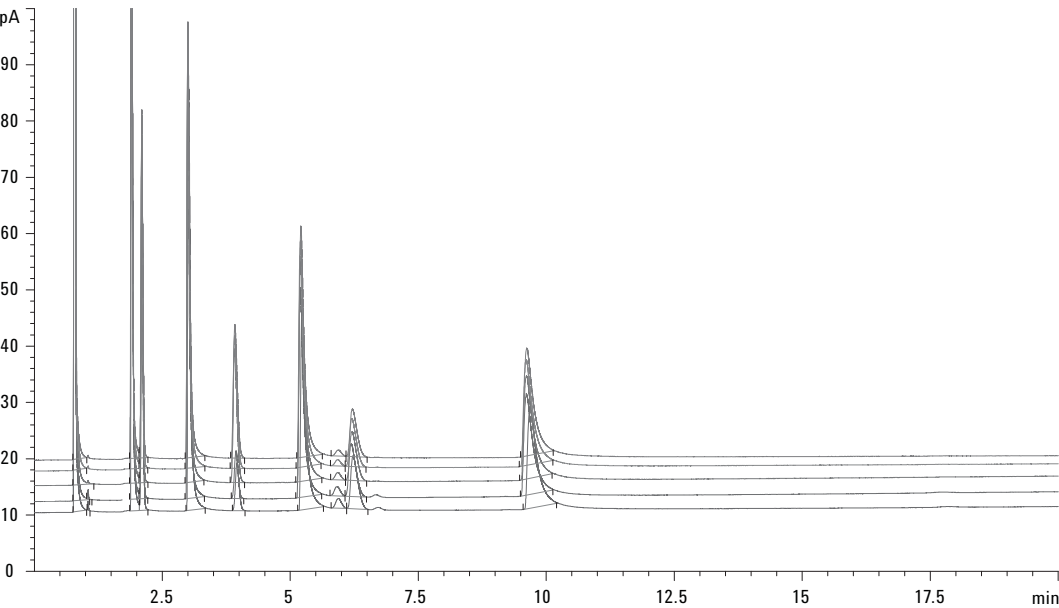


图 5. 使用 GS-OxyPLOT 柱进行的五次测定的结果（柱老化后叠加图）

表 7. GS-OxyPLOT 柱经过老化后的峰面积的重复性和保留时间的重复性

化合物 (由流出顺序而定)	正十二碳烷	甲基叔丁基醚	正十三碳烷	异丁醛	正十四碳烷	甲醇	丙酮	正十五碳烷
峰面积的相对 % 标准偏差(N = 5)	1.18	1.58	1.59	2.49	1.15	2.12	1.98	1.82
保留时间的相对 % 标准偏差(N = 5)	0.18	0.12	0.26	0.55	0.29	0.16	0.19	0.33

试剂与原料

载气：氦气，纯度>99.95%
甲醇：纯度>99.9%
1-丙醇：纯度>99.9%，其中甲醇含量<500 ppm
甲苯：>99.9%，其中甲醇含量<0.5 ppm

标准溶液为一系列甲醇含量分别为5、25、125、250、500、1000和1500 ppm（m/m）的甲苯溶液。每个溶液中都含有内标物1-丙醇500 ppm。

标准校正溶液需密封在瓶中、避光、在-5 °C 以下储存。

线性

对甲醇标准溶液进行分析的色谱条件见表 8。线性关系图是根据甲醇和内标物的响应比与它们含量的比值

而绘制的（见图 6）。对于甲醇，当含量从 5 到 1500 ppm 时都得到了很好的线性关系。相关系数 r^2 大于 0.999。

图 7 和图 8 是甲醇含量分别为 5 ppm 和 1500 ppm 时的色谱图。在甲醇的含量相对较高时（1500 ppm），甲醇仍然有一个尖锐的峰。通过甲醇含量为 5 ppm 的色谱图计算出的定量极限为 1 ppm。

表 8. 测定标准曲线时的系统设定值

色谱柱	GS-OxyPLOT 柱, 10 m x 0.53 mm x 10 μm
载气	氦气, 恒流模式, 载气流速: 50cm/s, 温度: 150 °C
进样	分流/不分流, 进样温度 250 °C, 分流比 10:1
程序升温	初温 150 °C 保持 3 分钟, 升温速率 20 °C/分钟, 终温 300 °C 保持 5 分钟
检测器	火焰离子化检测器, 检测器温度 325 °C
进样量	1 μL

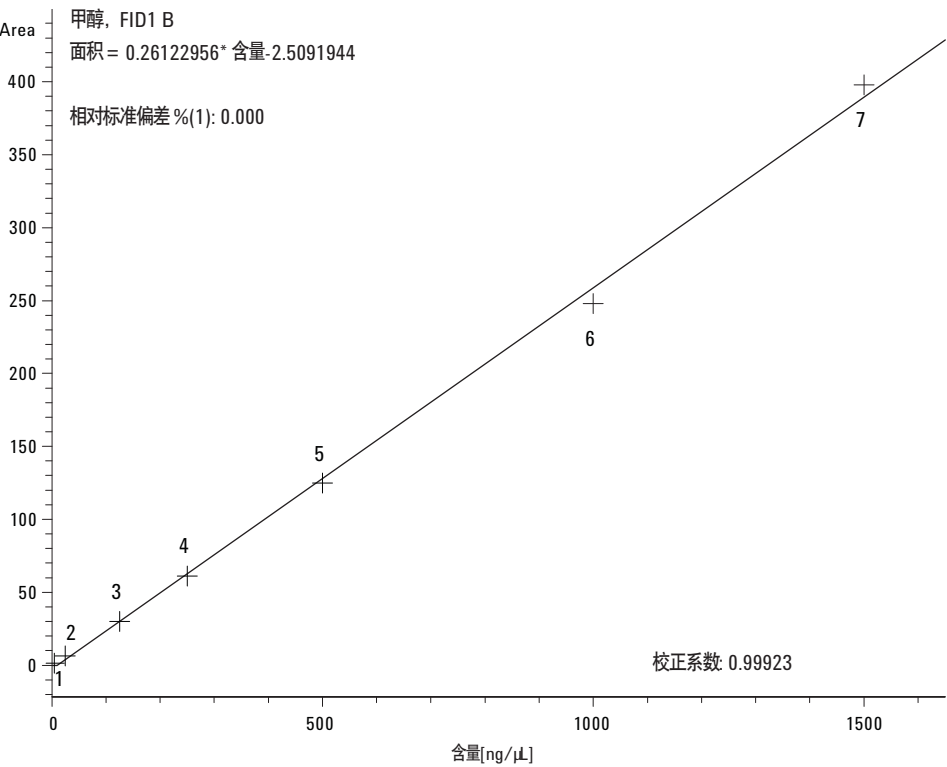


图 6. 甲苯中的甲醇的标准曲线

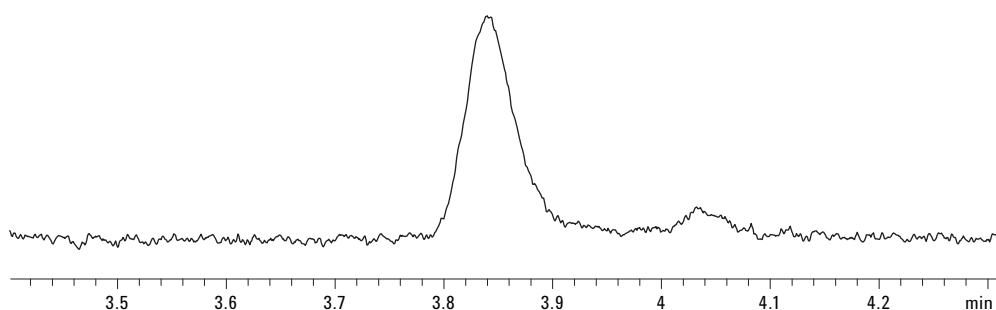


图 7. 甲苯中的甲醇含量为 5 ppm 时的气相色谱图

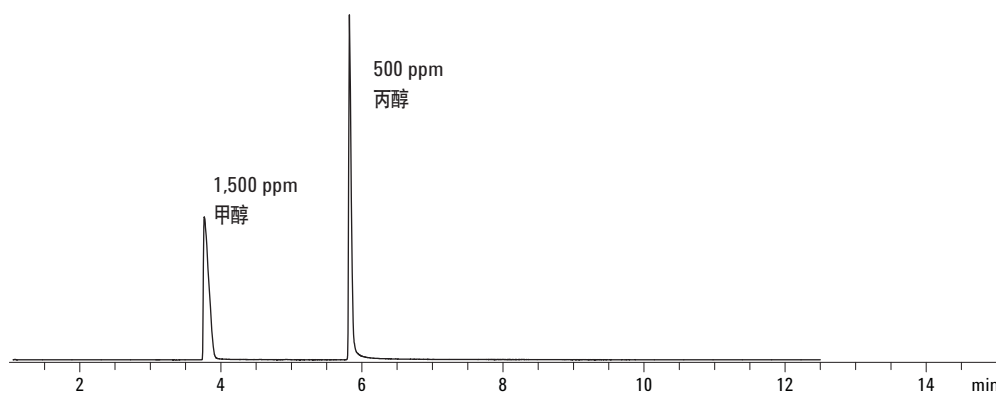


图 8. 甲苯中的甲醇的含量为 1500 ppm 时的气相色谱图

重现性

GS-OxyPLOT 柱的重现性见表 9。这些数据是采用相同的方法，在不同的天数内对甲醇含量不同（25、125、1500ppm）的样品进行测定而得到的。进样采用的是自动进样系统，日内和日间分析结果的标准偏差都小于 3%，这个偏差在这类分析中是非常低的。

寿命

在表 5 的色谱条件下，使用 GS-OxyPLOT 柱对甲醇进行了 1500 次分析。可以看出该柱有很长的寿命。GS-OxyPLOT 对每种化合物都有很好的分离作用和高的柱效，对正十五碳烷来讲每米相当于 148 块塔板数（见图 9）。

表 9. 日内及日间测定不同浓度（25、125、1500 ppm）甲醇相对标准偏差

天数	平均值为 25 ppm	相对标准 偏差 (%)	平均值为 125 ppm	相对标准 偏差 (%)	平均值为 1,500 ppm	相对标准 偏差 (%)
第一天	25.2	0.46	123.9	0.45	1507.3	0.55
第二天	25.3	1.53	123.2	0.79	1494.4	0.45
第三天	24.4	0.36	125.4	1.71	1523.5	0.35
第四天	25.9	1.06	123.0	0.90	1537.8	0.51
第五天	23.9	0.44	121.1	0.76	1502.4	1.03
标准偏差	0.7		1.70		17.4	
平均值	24.97		123.6		1513.1	
相对标准偏差 (%)	2.8		1.37		1.15	

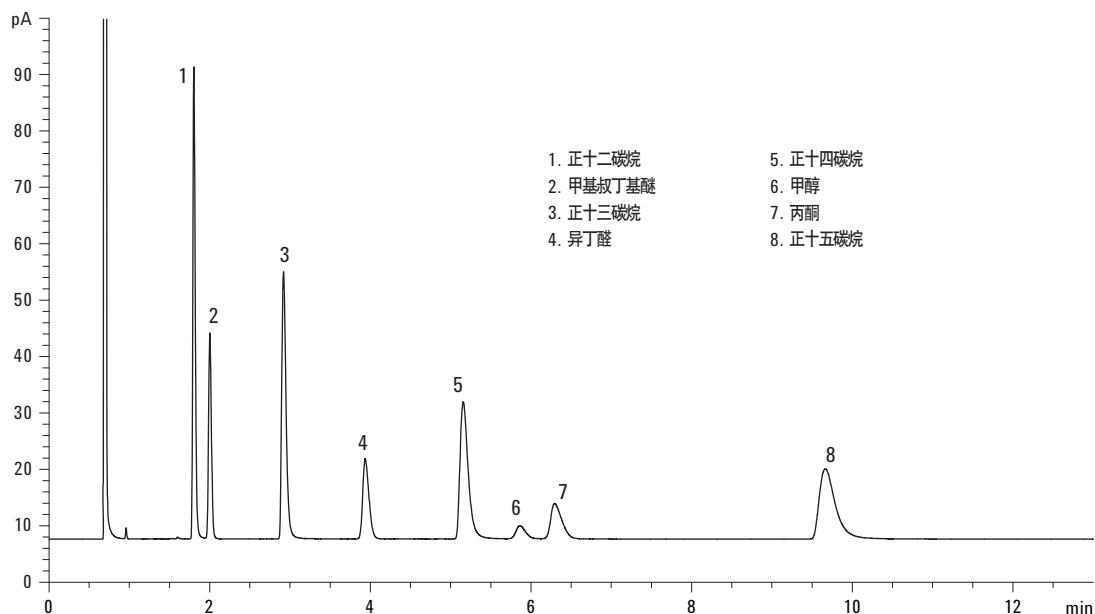


图 9. 在进样 1500 次后对校验混合物分析的色谱图

结论

GS-OxyPLOT 柱对含氧化合物有很好的分离作用和选择性。一直到 C24 的标准烃类化合物，和十二醇以下的主要醇类都可以在程序温度最大值 350 °C 以下流出。甲醇在正十四碳烷之后从柱中流出，保留指数高于 1400，从 150 到 250 °C 保留指数相当稳定。这样就为宽范围的烃类中低含量的甲醇的测定提供了有利的条件。

甲醇的测定值一般都在 5 ppm 左右。甲醇的量从 5 到 1500 ppm 时，GS-OxyPLOT 柱的线性都很好，而且该柱有很长的使用寿命，性能很稳定。

该柱在使用时允许样品中含有少量的水，柱效通过处理之后可以得到恢复。

GS-OxyPLOT 柱可以在单柱色谱系统中使用，也可以用在多维色谱中。该色谱柱为化学品和石油化工产品中含氧化合物的分析提供很好的解决方法。

参考文献

1. A. K. Vickers, "GS-OxyPLOT: A PLOT Column for the GC Analysis of Oxygenated Hydrocarbons," 安捷伦科技出版物 5989-6447EN, 2007 年 3 月
2. "Agilent J&W GS-OxyPLOT Capillary GC Columns," 安捷伦科技出版物 5989-6489EN
3. A. K. Vickers, "A 'Solid' Alternative for Analyzing Oxygenated Hydrocarbons – Agilent's New Capillary GC PLOT Column," 安捷伦科技出版物 5989-6323EN, 2006 年 2 月
4. Standard test method for the determination of methanol in crude oils by multidimensional gas chromatography, ASTM D7059-04, July 2004

更多信息

如需了解我公司产品和服务的更多信息请登录 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对本材料中可能存在的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本文中的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2008

中国印刷
2008 年 6 月 17 日
5989-8771CHCN



Agilent Technologies