

采用 7890A 气相色谱仪和 355 型硫化学发光检测器，低热容(LTM)系统用于快速烃和硫模拟蒸馏

应用

石油化工

作者

王春晓
安捷伦科技有限公司
上海外高桥保税区
英伦路 412 号
200131
中国

Roger Firor and Paul Tripp
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
USA

摘要

描述了基于低热容(LTM)柱技术的快速多元素模拟蒸馏方法(SimDis)。低热容(LTM)系统技术采用耐热技术，允许快速地程序升温 and 非常快速地柱降温。同传统空气浴气相色谱仪炉箱相比，显著地缩短分析时间。这个方法配置结合采用 FID 的烃模拟蒸馏和采用安捷伦 355 型硫化学发光检测器(SCD)的硫模拟蒸馏。结果表明低热容(LTM)方法得到的烃和硫沸点分布运行时间比传统的 ASTM D2887 方法缩短至少 6 倍 [1]。测定参考汽油检验样品的结果与 ASTM D2887 的规格是一致的。



Agilent Technologies

前言

硫和碳模拟蒸馏为优化炼油加工和证实符合石油产品的规格提供了重要的信息。为了满足日益增长的大量分析的需求，采用低热容(LTM)技术，开发了快速硫和碳的模拟蒸馏方法。低热容(LTM)技术是由 RVM Scientific 开发，在 2008 年被安捷伦收购 [2]。安捷伦 7890A 系统结合低热容(LTM)柱模块运行，非常有效地对色谱柱进行加热和冷却，同传统的高热容空气浴气相色谱炉箱技术显著地缩短分析时间。除选择性之外，程序升温是气相色谱非常有用的功能。当选定合适的柱规格和流速后，使用高程序升温速率(如 200 °C/min)具有很大的优势。安捷伦的方法转换软件在这方面非常有用 [3]。例如，当程序升温速率增加时，柱子流速的相应增加，以得到更佳的全面系统性能。系统（外部电源除外）被嵌装在可更换的气相色谱仪炉箱门上，这个炉箱门是安捷伦 7890A GC 的一个选件。本方法采用 FID 和 SCD 相连，同时采集两路信号，以得到烃模拟蒸馏及硫选择性的模拟蒸馏。

实验部分

两通道模拟蒸馏应用采用安捷伦 7890A 气相色谱仪 配备高程序升温挥发性进样口(HT-PTV)和用专门的连接器与 FID 连接的 SCD。分析使用的是 5 英寸规格的低热容(LTM)柱模块。如 C5-C40 的沸点校正样品，石蜡和残油等样品，由于黏度太大和蜡化，以至需要加热进样针至约 80 °C 进样。

模拟蒸馏应用软件可处理气相色谱化学工作站的一个或两个通道(FID 和 SCD)的信号数据。本软件基于四个模块：浏览 (Browse)，设置 (Setup)，模拟蒸馏(SimDis)，和报告 (Report)。每个模块可提供特殊的功能快速地进行多元素模拟蒸馏计算。例如设置 (Setup) 模块允许指定文件用于沸点校正，空白实验，和 QC 论证。详细的气相色谱条件列于表 1。

用模拟蒸馏软件中的处理二通道数据

安捷伦模拟蒸馏系统可使用气相色谱仪测定沸点范围分布和石油馏分的百分回收率。模拟蒸馏软件允许以两种方式（自动和手动）给出报告。两种方式都首先需要用户手动设定空白，校正和可选择的 QC 参考色谱图。当使用两通道时，模拟蒸馏软件需要用检测器类型而不是使用气相色谱工作站缺省设置标记每一个通。由于 SCD 操作至模拟输入板 (AIB)，它的信号开始于 "AIB"。基于该原因，一定运行 Post-Run 命令宏 SCDnamer.mac，重新命名信

表 1. 气相色谱条件

高温程序升温(HI-PTV)进样口	
温度	350 °C
分流比	30:1
进样量	0.1 µL
7890/LTM	
色谱柱 (LTM)	DB-1 5 m × 320 mm × 1 µm
LTM 温度程序	45 至 350 °C，升温速率：150 °C/min，保持 1 min (GC 炉温 300 °C)
柱子流量 (He)	压力程序 18 psi 至 42 psi，升压速率 11.8 psi/min
FID 温度	350 °C
H ₂ 流量	40 mL/min
空气流量	400 mL/min
尾气气 (N ₂)	40 mL/min
数据采集速率	5 Hz
SCD	
燃烧室温度	800 °C
燃烧室真空度	324 Torr
反应池真空度	11.6 Torr
H ₂	40 SCCM
Air	8.3 SCCM
数据采集速率 (AIB)	5 Hz
LTM 系统	G6578A, 1-通道 5-英寸模块

号文件。宏重新命名 AIB2B.ch 通道为 SCD1.ch。如果通道名字没有改正，软件在分析中会转换 FID 和 SCD 通道，给出不完全的结果。用于该工作的宏代码见下面。假定 AIB 位于后面的位置 (B)。

!当安装 SCD 时，SCDNamer 命令被作为后运行命令。

!重新命名双通道 AIB2B.ch 为 SCD1.ch，以允许模拟蒸馏正确校正。

```
NAME SCDNamer
```

! 宏重新命名名为 AIB2B.ch 为 SCD1.ch 的 SCD 文件。

```
if filestat(mode,dadatapath$+dadatofile$+"\AIB2B.CH")=1
```

```
rename dadatapath$+dadatofile$+"\AIB2B.ch",dadatapath$+dadatofile$+"\SCD1.ch"
```

```
print "File Renamed"
```

```
else
```

```
print "No AIB2B File found"
```

```
endif
```

```
RETURN
```

```
ENDMACRO
```

在模拟蒸馏软件设定标签下，选择缺省色谱图用于计算。所有期望的解决方法在这里进行。校正运行应有已经定性的主碳峰，这可通过化学工作站中的校正表输入或在模拟蒸馏软件中手动进行。QC 参考应输入浓度和稀释因子。现在进入模拟蒸馏软件界面，设定使用的参数。溶剂峰不进行计算，用调零方法计算出基线和噪音值。为了得到正确的百分回收率值，选择归一化，不选择 100%，并输入正确的稀释因子。设定设定值作为缺省。对自动化操作，进入化学工作站，在数据分析标签下，选择 SimDis > Setup > Use SimDis Defaults，选择每次运行之后生成报告。对人工操作，在模拟蒸馏报告界面下，选择想要的色谱图，进入报告界面，浏览和打印报告。

结果与讨论

低热容(LTM)柱模块使用独特的直接耐热技术，使用陶瓷绝缘的加热线，充分与毛细管柱接触。这是很低热容技术的组合。使温度传感器和毛细管气相色谱柱一体化以获得正确和精确的温度感应成为可能。这项技术大大减少了气相色谱分析时间，以满足大量样品的分析需求。D2887 汽油参考样 (RGO)的结果表明使用 低热容(LTM)的运行时间少于 2.5 分钟,与传统的 ASTM D2887 方法相比快 6 倍。模拟蒸馏结果与 D2887 的规格高度一致，且重现性极佳(见 2)。图 1 的上图显示了采用空气浴 D2887 RGO 分析色谱图，下图显示了低热容(LTM) 气相色谱的 RGO 的色谱图。低热容(LTM) 和传统空气浴的气相色谱仪的运行时间分别为 2.5 分钟和 15 分钟。

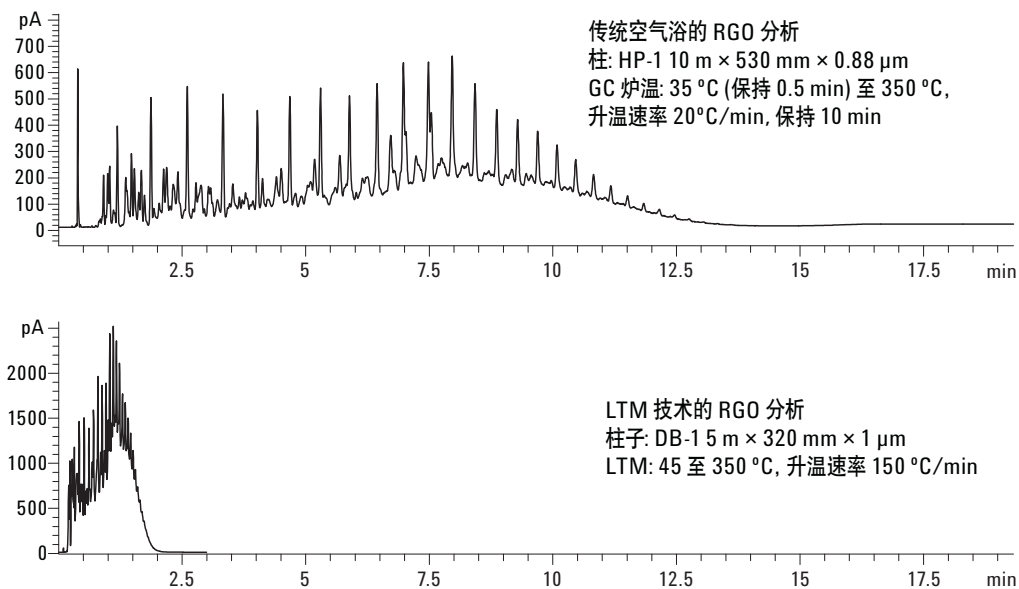


图1. 采用 LTM 和空气浴分析的 RGO 分析的比较

表 2. 采用 LTM 系统的 RGO 模拟蒸馏结果。

ASTM D2887 值			测定值												
	沸点 °C	允许偏差	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	偏差值	RSD%
IBP	115	7.6	112	113	112	113	112	113	112	113	112	113	112.5	2.5	0.47
10%	176	4.1	173	174	173	174	173	174	173	174	173	174	173.5	2.5	0.30
20%	224	4.9	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	4	0.00
30%	259	4.7	254	255	255	255	255	255	255	255	255	255	254.9	4.1	0.12
40%	289	4.3	285	286	285	287	285	286	285	286	286	286	285.7	3.3	0.24
50%	312	4.3	309	310	309	310	309	309	309	309	309	309	309.2	2.8	0.14
60%	332	4.3	329	330	329	330	329	330	329	329	329	329	329.3	2.7	0.15
70%	354	4.3	350	352	351	352	351	352	351	352	351	352	351.4	2.6	0.20
80%	378	4.3	375	376	375	377	375	376	375	376	375	376	375.6	2.4	0.19
90%	407	4.3	404	405	405	406	404	406	404	405	404	405	404.8	2.2	0.19
FBP	475	11.8	474	475	475	476	475	476	475	475	475	475	475.1	-0.1	0.12

用于建立 RT (min)和沸点 (°C) 之间的关系的已知沸点 C5 至 C40 正构烷烃的混合物, 2.5 分钟内被分离, 保留时间重现性的相对标准偏差优于 0.1%。表 3 给出了采用快速程序升温速率 150 °C/min,

从 45 至 350 °C, 保留时间稳定性的 RSD 约为 0.02%至 0.15% (C40)。这些结果表明低热容(LTM) 柱模块没有冷点和温度不均匀。

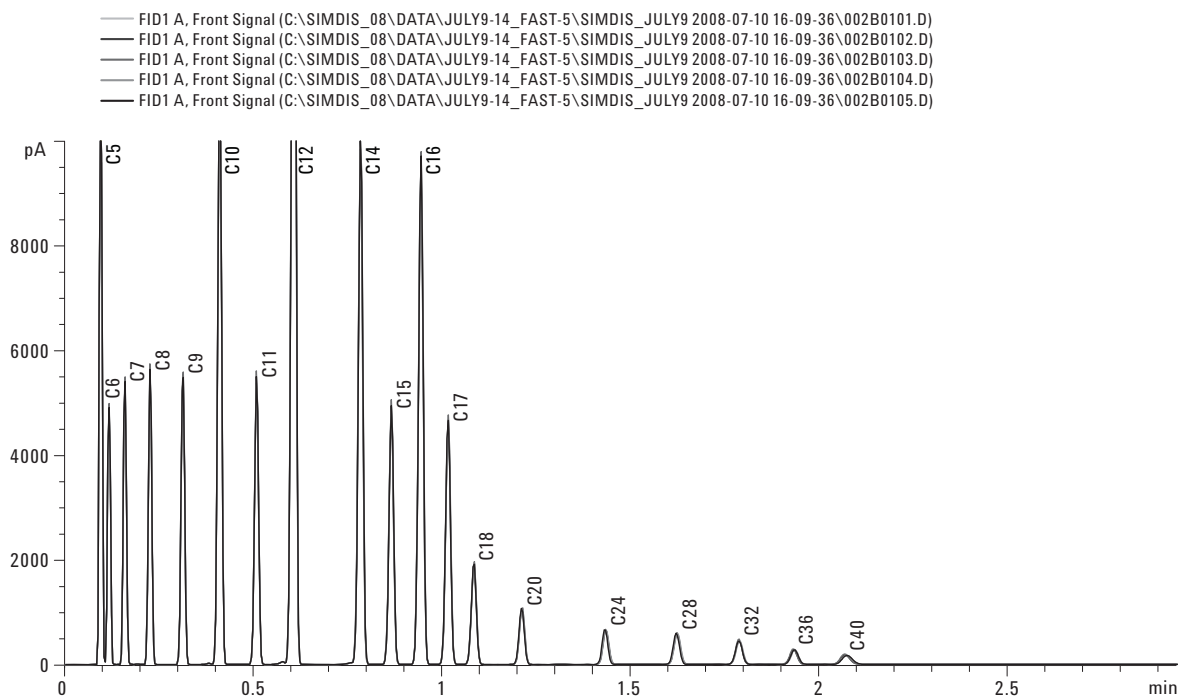


图 2. C5 至 C40 校正混合物五次连续运行的重叠图。色谱图的重叠表明了良好的重现性。LTM: 45 至 350 °C,升温速率 150 °C/min

表 3. C5 至 C40 校正混合物保留时间的重现性(n = 5)

	1	2	3	4	5	平均值	SD	RSD%
C5	0.09766	0.09760	0.09766	0.09763	0.09764	0.09764	2.33E-05	0.024
C6	0.11999	0.11992	0.11994	0.11989	0.11993	0.11994	3.67E-05	0.031
C7	0.16285	0.16274	0.16270	0.16263	0.16270	0.16272	8.07E-05	0.050
C8	0.23072	0.23051	0.23045	0.23036	0.23045	0.23050	0.000135	0.059
C9	0.31908	0.31883	0.31877	0.31867	0.31874	0.31882	0.000158	0.049
C10	0.41803	0.41775	0.41779	0.41777	0.41780	0.41783	0.000117	0.028
C11	0.51730	0.51707	0.51711	0.51716	0.51719	0.51717	8.61E-05	0.017
C12	0.61713	0.61688	0.61723	0.61716	0.61721	0.61712	0.000138	0.022
C14	0.79706	0.79676	0.79746	0.79707	0.79733	0.79714	0.000271	0.034
C15	0.87963	0.87964	0.88004	0.87985	0.88009	0.87985	0.000216	0.025
C16	0.95952	0.95940	0.95986	0.95941	0.95966	0.95957	0.000192	0.020
C17	1.03290	1.03263	1.03314	1.03279	1.03257	1.03281	0.000225	0.022
C18	1.10255	1.10190	1.10250	1.10236	1.10201	1.10226	0.00029	0.026
C20	1.23235	1.23131	1.23203	1.23151	1.23060	1.23156	0.000676	0.055
C24	1.45819	1.45721	1.45683	1.45772	1.45470	1.45693	0.001348	0.093
C28	1.65011	1.64884	1.64878	1.65001	1.64698	1.64895	0.001261	0.076
C32	1.81666	1.81587	1.81535	1.81739	1.81562	1.81618	0.000834	0.046
C36	1.96355	1.96259	1.96200	1.96611	1.96522	1.96389	0.001738	0.088
C40	2.10071	2.10110	2.10021	2.10619	2.10665	2.10297	0.003168	0.151

本工作采用 SCD 联合 FID，同时采集两个通道的信号，给出了烃的模拟蒸馏和硫的模拟蒸馏数据。在这种配置中，约 20% FID 的尾气进入 SCD 燃烧室，灵敏度减少至单配置 SCD 的 1/5。这种配置为模拟蒸馏提供了分析足够的灵敏度。已知硫浓度的 QC 参考样

(外标参考样品)用于校正硫通道的响应因子 (RFs)，以计算总硫。低热容(LTM)方法硫线性通过进样 100 至 1,500 ng/ μ L (ppm)不同浓度的标准混合物得到。校正曲线列于表 3，线性系数在 0.999 之上。

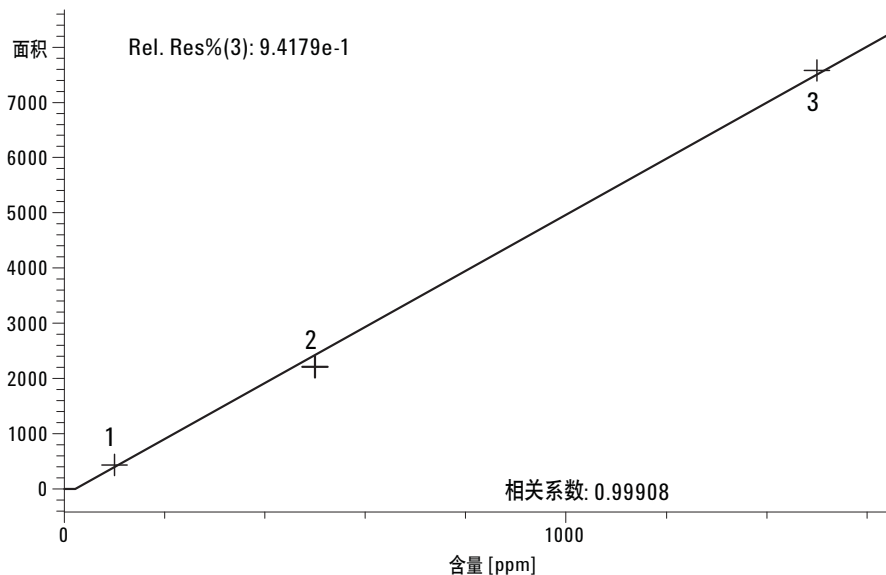


图 3. SCD 和 LTM 系统的硫线性

分析了高硫的煤油样品。处理数据后得到烃和硫的模拟蒸馏，得到极好的重现性，见表 4。烃的 RSD 小于 0.4%，硫的 RSD 为 0.9%。总硫平均值为 185 ppm，RSD 值为 3.40%。图 4 给出了硫 (上图) 和碳 (下图) 的色谱图

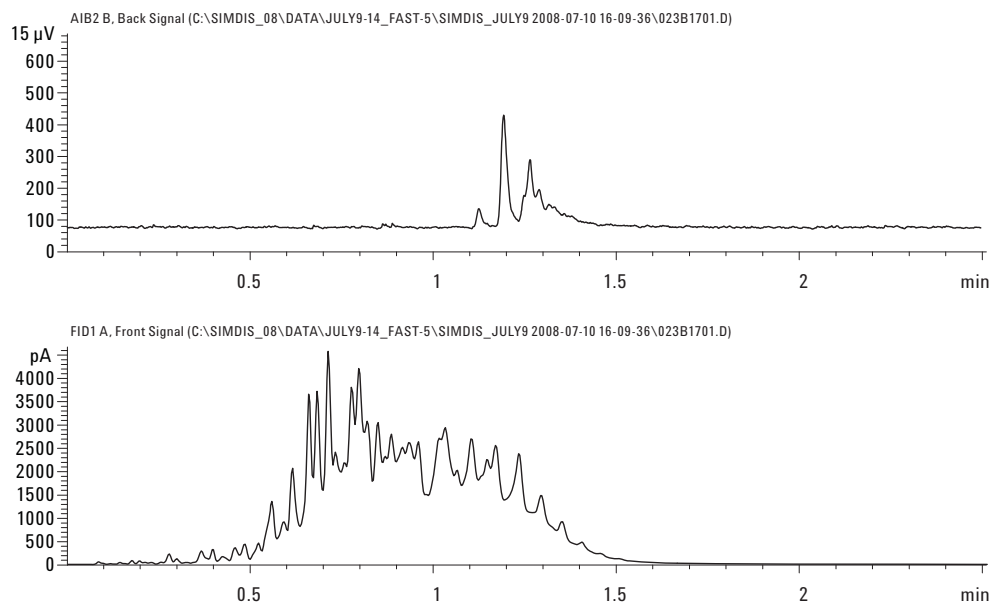


图 4. 硫和碳的色谱图。上图为硫化物

表 4. 煤油的硫磺模拟蒸馏结果

烃模拟蒸馏												
	BP, °C										平均值	RSD%
IBP	139	140	139	140	140	139	140	139	140	139	139.5	0.38
10%	222	223	222	223	223	222	223	222	224	223	222.7	0.30
20%	235	236	235	236	236	235	236	235	236	235	235.5	0.22
30%	249	250	249	250	250	249	250	249	250	249	249.5	0.21
40%	262	262	262	262	262	262	262	262	262	262	262.0	0.00
50%	276	277	277	277	277	277	277	276	277	277	276.8	0.15
60%	293	294	293	294	294	293	294	293	294	293	293.5	0.18
70%	308	309	308	309	309	308	309	308	309	308	308.5	0.17
80%	326	326	326	326	327	326	326	326	326	326	326.1	0.10
90%	347	347	347	347	347	347	347	347	347	347	347.0	0.00
FBP	411	411	411	412	413	412	412	412	412	412	411.8	0.15
硫模拟蒸馏												
	BP, °C											
IBP	319	320	318	319	320	319	318	319	319	318	318.9	0.22
10%	334	334	334	334	334	334	334	334	334	334	334.0	0.00
20%	335	335	335	335	336	335	335	335	335	335	335.1	0.09
30%	337	337	337	337	337	337	337	337	337	337	337.0	0.00
40%	341	340	343	341	340	345	344	342	341	342	341.9	0.50
50%	349	349	349	349	349	350	349	349	349	349	349.1	0.09
60%	352	351	352	351	352	352	351	352	351	352	351.6	0.14
70%	355	354	355	355	355	355	355	355	355	355	354.9	0.08
80%	361	358	360	360	359	360	360	359	359	360	359.6	0.22
90%	368	365	367	367	366	369	368	367	367	367	367.1	0.30
FBP	399	384	385	386	383	407	392	384	395	395	391.0	2.05
总硫 (ppm)	260	237	255	262	252	281	273	254	263	273	260.8	4.83

结论

采用 7890A GC, 配备低热容(LTM)系统的快速双检测器 (FID 和 SCD 相连) 的模拟蒸馏方法, 同传统系统相比, 分析效率提高了 6 倍。

ASTM D2887 RGO 的模拟蒸馏结果表明低热容(LTM) 系统与传统的空气浴气相色谱结果相当。结果与 ASTM D2887 的 RGO 规格一致, RSD 为 0.12%至 0.47%。采用程序升温速率为 150 °C /min 的快速柱模块, 从 45°C 升至 350 °C 以及采用高温程序升温进样口 (HT-PTV)进样, 宽沸程烃化合物 (C5 至 C40 沸点校正混合物)也显示了很好的保留时间稳定性, RSD 为 0.02%至 0.15%。LTM/SCD 系统的线性显示了很好的相关性系数, 在 0.999 以上。高硫煤油样品的模拟蒸馏数据表明烃的 RSD 小于 0.4 %, 而硫的 RSD 为 0.9%。总硫平均值为 186ppm , RSD 值为 3.40%。

参考文献

- 1 ASTM D2887-06 a, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography," Annual Book of Standards, Volume 05.01, ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA
- 2 "Agilent Low Thermal Mass (LTM) System for Gas Chromatography," Agilent Technologies publication 5989-8711EN, June 2008
- 3 Method Translation Software. Download from Agilent.com:
<http://www.agilent.com/chem/mts>

更多信息

如需了解更多有关我们的产品和服务信息, 请访问我们的网站
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

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相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司, 2008
2008 年 11 月 13 日
中国印刷
5990-3174CHCN



Agilent Technologies