

采用安捷伦低热容气相色谱仪和双塔进样超快速分析总石油烃

应用 环境

作者

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

Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
USA

摘要

本应用的目标是在环境实验室中超大分析量地分析总石油烃(TPH)。安捷伦低热容技术(LTM)被用于实现气相色谱的快速分离。LTM 技术使用由可加热的石英毛细管柱和在它周围围绕的温度敏感部件组成的 LTM 柱模块。在本应用中, C₁₀ 至 C₄₄ 间洗脱的烃族分析速率比传统方法相比, 可增加 13 倍。此外, LTM 模块的超快速冷却功能可将气相色谱总分析时间降至 5.1 分钟。安捷伦的双塔同时进样可使分析量加倍。LTM 系统和双塔进样的最终方案可以 5.1 分钟的速率分析两个样品的总石油烃含量。总石油烃分析效率的最终结果是每两个样品需 5.1 分钟。



Agilent Technologies

前言

总石油烃(TPH)是一个用于描述大量的来自原油中的几百种化合物的术语。世界上许多环境实验室正在某处分析总石油烃的总量，以评价总石油烃如原油，汽油，柴油等对水和土壤的污染情况。

安捷伦低热容(LTM)系统(外部电源除外)，被嵌装在可更换的气相色谱炉箱门上，这个炉箱门是安捷伦7890A GC的一个选件。这个系统也可应用于安捷伦6890 GC上。LTM系统的关键部件是由可加热的石英毛细管柱和在它周围围绕的温度敏感部件组成的LTM柱模块。LTM系统可有效地对色谱柱加热和冷却，同传统的高热容空气浴气相色谱炉温技术相比，可明显缩短分析周期时间。

安捷伦气相色谱方法转换软件是在相同或增加速度的不同柱尺寸间转换方法的计算软件。在本应用中，首先不采用LTM技术，将30米色谱柱上40分钟的分离转换成15米色谱柱上20分钟分离。然后方法转换成使用LTM的在5米色谱柱上3.1分钟之内的分离。

作为LTM系统的基础，安捷伦7890A可提供双通道全分析。配备双进样塔，单样品盘，双分流/不分流进样口和双检测器，除使用LTM取得的速度之外，可实现总石油烃的同时双倍分析效率。

实验部分

标准物制备

定制的溶于正己烷的正癸烷(C_{10})至正四十四烷(C_{44})的烷烃混合物(cus-908)购自Ultra Scientific(North Kingstown, Rhode Island, U.S.)，浓度见表1。用二氯甲烷稀释，制备1.0, 5.0, 10.0, 50.0, and 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度的样品。

表1. 自制的烷烃混合物

组分	浓度, mg/mL	组分	浓度, mg/mL
正癸烷	0.2	正二十四烷	0.1
正十二烷	0.1	正二十六烷	0.1
正十四烷	0.2	正二十八烷	0.1
正十六烷	0.1	正三十烷	0.1
正十八烷	0.1	正三十二烷	0.1
正二十烷	0.1	正三十六烷	0.1
正二十二烷	0.1	正四十烷	0.1
正二十三烷	0.2	正四十四烷	0.1

样品制备

用硫酸钠混合土壤样品，以除去过量水分，然后加入60 mL的二氯甲烷超声波处理三次。水样放置在2 L分离漏斗中。加入100 mL二氯甲烷，自动摇动2分钟。液液萃取重复两次以上。对两种基质，萃取物用蒸汽浴浓缩，土壤样品至5 mL，水样至1 mL。没有说明，萃取物不用硅胶常规处理。

仪器和条件

配有LTM系统的安捷伦7890A气相色谱仪，包括：

G3440A	7890A 气相色谱系统
#112	配备EPC的分流/不分流进样口(2)
#211	配备EPC的适用毛细管的FID(2) 自动进样塔模块(2)
	自动进样器样品盘
G6579A	2通道的LTM操作的LTM系统包，采用标准尺寸的LTM柱模块(100–2000LTM DB-5 M × 0.32 mm id, 1.0 μm 标准5英寸LTM柱模块)
	化学工作站32-bit B.04.01版

表2. 气相色谱条件

	原始 1X 方法	2X 方法	LTM 方法
气相色谱			
安捷伦科技 7890A			
进样口	EPC 分流/不分流	EPC 分流/不分流	EPC 分流/不分流
模式	恒压模式	恒压模式	程序升压
进样类型	分流	分流	分流
进样量(μL)	1.0	1.0	1.0
进样口温度 (°C)	300	300	300
进样压力 (psig)	30	14.319	13.1 (0.1 min), 11.27 psi/min to 30 (1.5 min)
衬管	螺旋衬管, 开口端, 脱活(部件号 5188-5396)	螺旋衬管, 开口端, 脱活(部件号 5188-5396)	螺旋衬管, 开口端, 脱活(部件号 5188-5396)
分流比	2:1	2:1	2:1
气体节省	2min 后, 20 mL/min	2min 后, 20 mL/min	2min 后, 20 mL/min
载气类型	氦气	氦气	氦气
重复取样	GC 运行结束后, 2min	GC 运行结束后, 2min	GC 运行结束后, 2min
柱温			
初始柱温 (°C)	40	40	40
初始柱温保持时间 (min)	1	0.5	0.1
升温速率 (°C/min)	10	20	200
终温 (°C)	320	320	340
终温保持时间 (min)	11	6.5	1.5
运行时间 (min)	40	21	3.1
冷却时间 (min)	5.4	5.4	2
运行时间 (min)	45.4	25.4	5
柱子			
类型	DB-5 (部件号 123-5032)	DB-5 (部件号 123-5012)	DB-5 (部件号*)
柱长 (m)	30	15	5
内径 (mm)	0.32	0.32	0.32
液膜厚度 (um)	0.25	0.25	1.0
FID			
温度 (°C)	300	300	300
H ₂ 流速 (mL/min)	30	30	30
空气流速 (mL/min)	400	400	400
尾吹气流速 (mL/min)	25	25	25
采样速率 (Hz)	50	50	50

*100–2000 LTM DB-5 5M x 0.32 mm id, 1.0 μm 标准 5 英寸 LTM 柱模块。

结果与讨论

采用 LTM 系统和气相色谱方法转换软件正构烷烃混合物的超快速分离

本应用首先分析包含 n-C₁₀, n-C₁₂, 至 n-C₄₄ 的正构烷烃的标准混合物。图 1 比较了采用三种不同方法在相同时间量程下标准混合物的色谱图。采用 LTM 系统的气相色谱运行时间比传统方法快 10 倍。在冷却方面，经典的气相色谱炉温，如 7890 快速炉箱从 320 至 40 °C，需 5.4min。相对而言，LTM 系统有更低的热容，可快速冷却。这种情况下，LTM 系统从 340 至 40 °C，对双通道的 LTM

模块需 2min。另外，7890 样品盘的样品叠加进样功能，可在上一次气相色谱运行结束后和炉箱降温同时准备样品。LTM 的运行时间为 5.1 分钟，这意味着比传统的方法快大约 9 倍。

快速分析，也关注分离度。图 2 是图 1 正常时间量程的放大图，甚至 9 倍快的 LTM 方法(按总时间计算速度)，表明所有的正构烷烃峰都是基线分离。结果以总石油烃的总量而不是以各个峰的量计算，使用化学工作站中的“峰组”。通过进从 1 至 100 µg/mL 不同浓度的标准混合物样品，绘制校正曲线。用“峰组”的平均正构烷烃响应因子的 LTM 方法校正曲线见图 3。

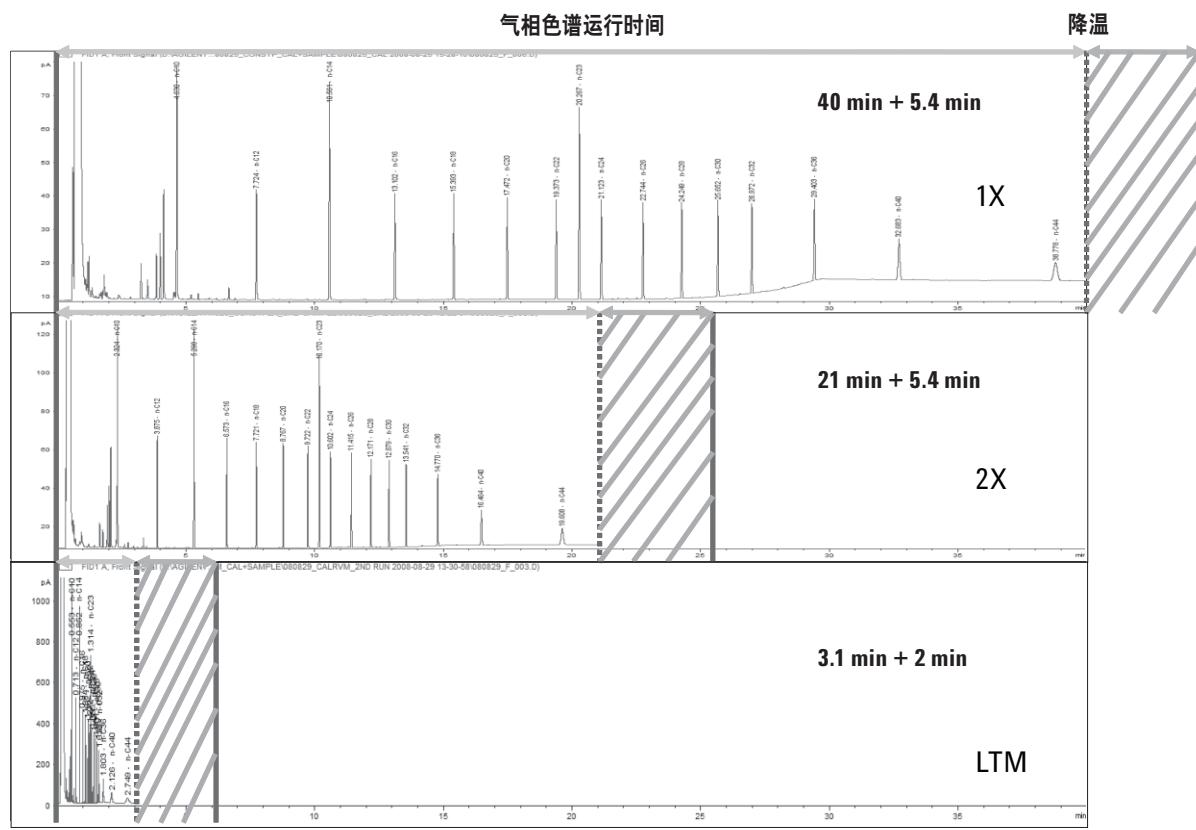


图 1. 传统方法和 LTM 方法的比较

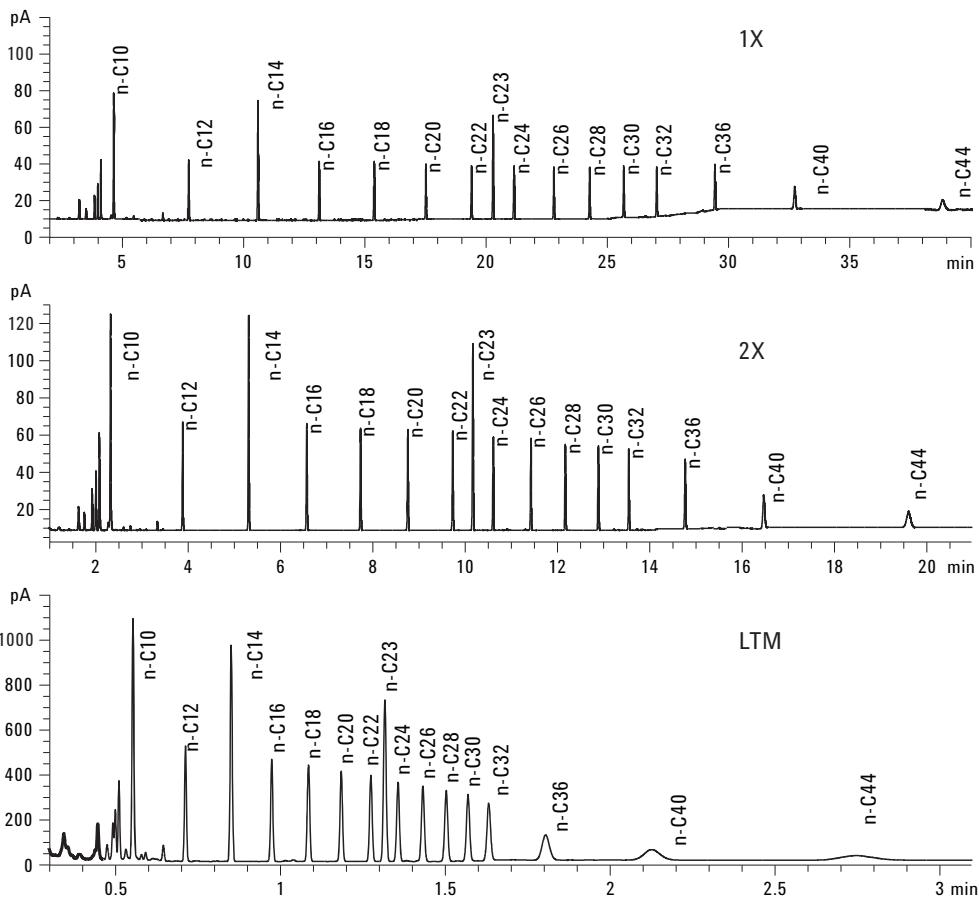


图2. 图1正常时间量程的放大图

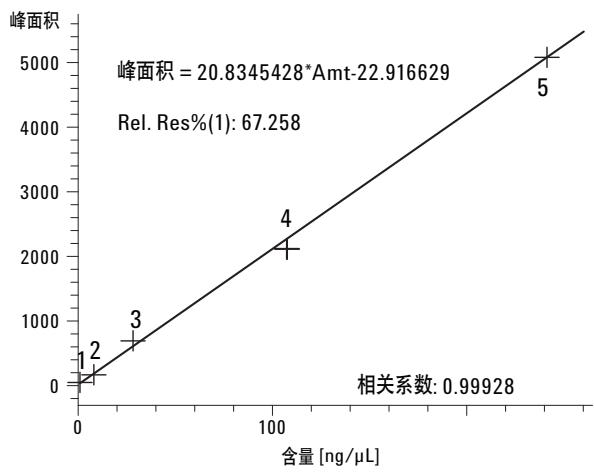


图3. 经“峰组”后LTM方法的校正曲线

安捷伦双塔进样的双通道同时分析

安捷伦 7890A 和 6890 气相色谱仪配备单样品盘和双进样塔, 进样口, 色谱柱和检测器, 使双通道分析成为可能。通常, 通过双通道配置气相色谱的一次运行, 根据不同极性色谱柱的不同保留时间, 来定性目标化合物。这里的目的是用双通道使样品分析量加倍, 同两台单通道仪器相比, 成本低得多。化学工作站可提供最终生成数据文件的不同选择。图 4 显示了双塔分别进样生成两个单独文件的双通道检测器信号设置的一种。图 5 为双塔同时进样, 两个实际样品的色谱图。

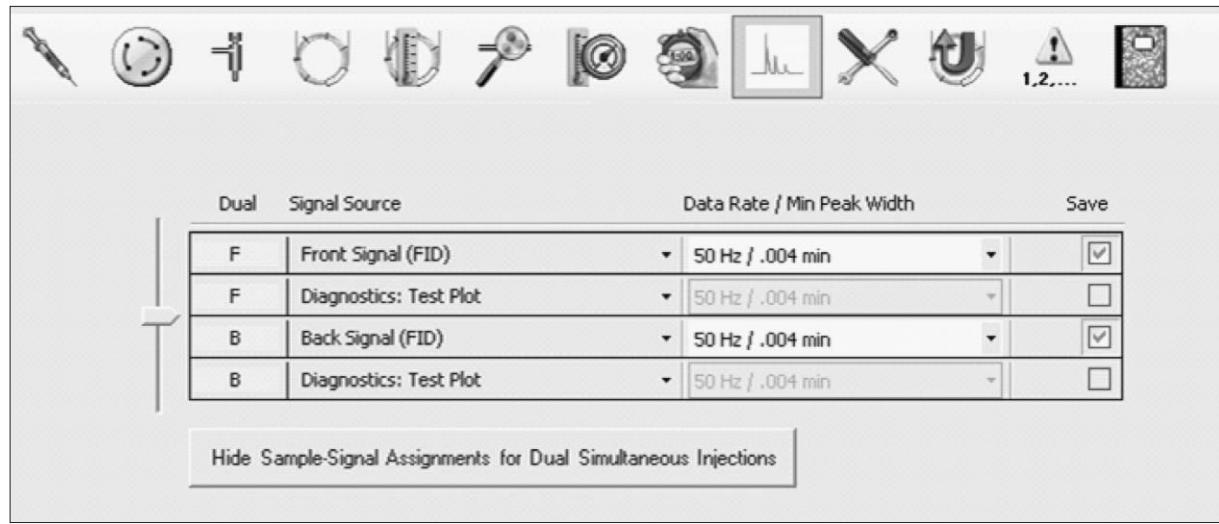


图4. 双塔进样生成两个单独文件的信号设置

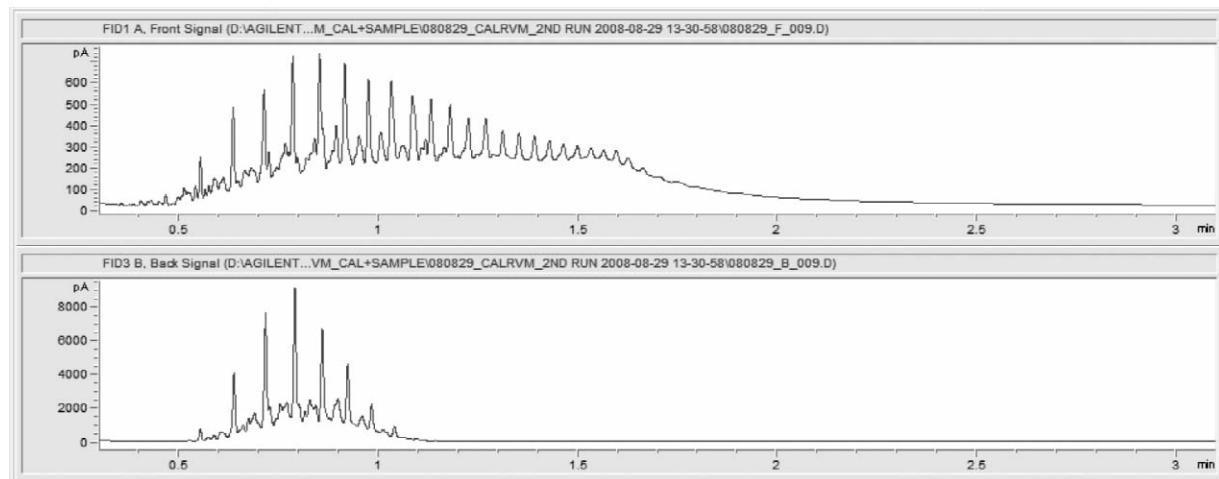


图5. 双塔同时进样，两个实际样品的色谱图

采用“峰组”和“峰加和”总石油烃的定量分析

峰组用于平均每一个正构烷烃的响应因子。采用这个平均响应因子，可用名义上的校正曲线定量包含从 n-C₁₀ 至 n-C₄₄ 间每一个未定性的洗脱峰。在该情况下，化合物详细分组和未定性峰的校正设置见图 6。

总石油烃分析的另一个需求是通过定量 n-C₁₀ 至 n-C₄₄ 间整个洗脱时间范围，来计算不只正构烷烃的总石油烃量。化学工作站积分事件表的“Baseline-holding”和峰“总和”可满足这种需求。相关的设置见图 7。例如，实际样品的积分结果见图 8。

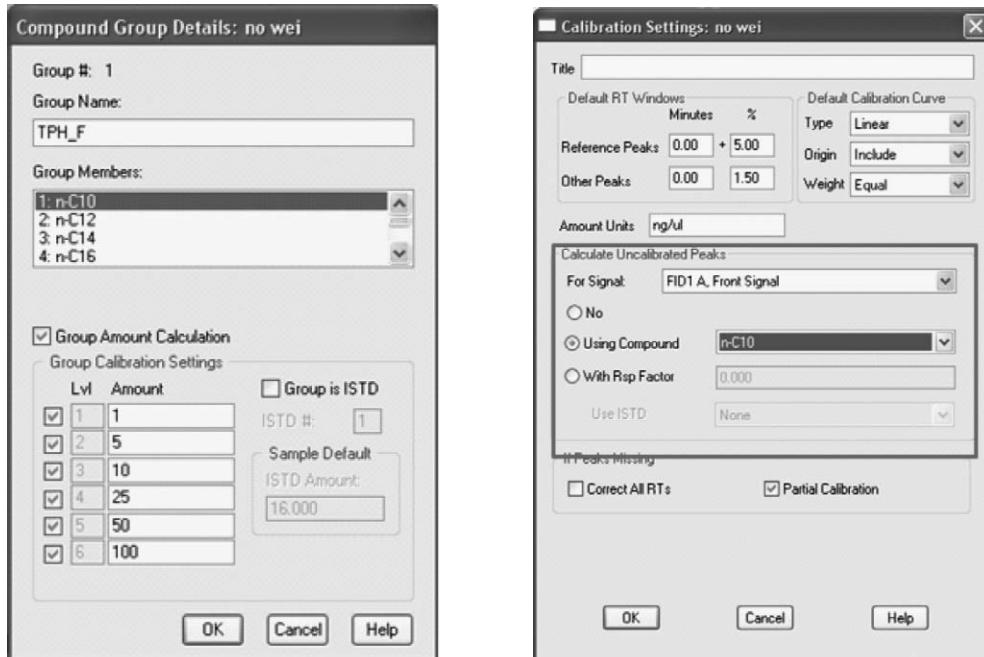


图 6. 化学工作站中化合物分组和未定性峰的校正设置

Time	Integration Events	Value
Initial	Slope Sensitivity	10
Initial	Peak Width	0.04
Initial	Area Reject	1
Initial	Height Reject	1
Initial	Shoulders	OFF
0.000	Integration	OFF
4.560	Area Sum	ON
4.560	Baseline Hold	ON
4.560	Integration	ON
39.100	Integration	OFF
39.100	Area Sum	OFF

图 7. 化学工作站积分事件表的“基线保持”和峰“加和”

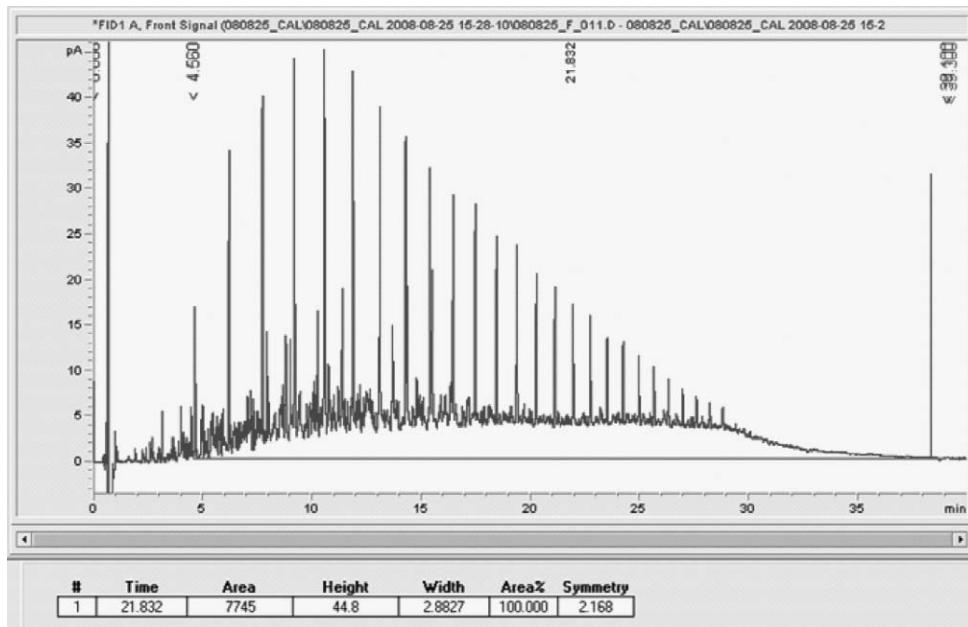


图 8. “基线保持”和峰“加和”之后的实际样品的积分结果

实际样品分析

在用峰组和积分功能通过峰加和校正之后，定量结果作为实际样品的总石油烃总量报告。三种不同采集方法定量结果的比较，表 3 显示了使用超快速 LTM 方法的实际样品分析结果与传统方法相似。

表 3. 三种不同采集方法的定量结果比较

	TPH 浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
传统方法 (30 m)	1097
2X 方法 (15 m)	920
LTM 方法 (5 m)	909

结论

安捷伦 LTM 系统的低热容系统可有效地加热和冷却色谱柱，这里用于开发了一种超快速分析总石油烃的方法，以适应实验室大分析量的需求。使用双塔进样也进一步以低得多的成本，使分析量加倍。LTM 系统和双塔进样的最终方案可以 5.1 分钟的速率分析两个样品的总石油烃含量。同单通道系统的传统分析相比，总分析量增加 18 倍。

参考文献

1. "Agilent Low Thermal Mass (LTM) System for Gas Chromatography," Agilent Technologies publication 5989-8711EN, June 2008
2. Wei Luan, Chuanhong Tu, and Michael Woodman, "Evaluation of Total Petroleum Hydrocarbon in Soil Using LC with Fraction Collector and GC/MS," Agilent Technologies publication 5989-6012EN, April 2007

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

5990-3201CHCN