

采用 7693A 双塔和样品盘系统，适用 ASTM D2887, D7213, D7398 和 D6352 方法的模拟蒸馏样品自动制备应用

石化行业

作者

Roger L. Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

安装在 7890A 的气相色谱仪上的 7693A 双塔和样品盘系统针对模拟蒸馏 (SimDis) 分析进行烃校正标准物，溶剂空白，和实际样品的制备。前塔安装 5 或 10 μL 进样针，而后塔安装 250 或 500 μL 进样针，使用了一个带有加热装置和条形读卡器的 150 位样品盘。介绍了适用 ASTM D2887, D7213, D7398 和 D6352 的样品制备程序。多模式进样口，G3510，以程序升温的分流模式用于所有样品。

前言

各种模拟蒸馏方法的样品和校正标准样品的制备通常是一个手动过程，需要稀释，混合和加热。许多方法需使用如二硫化碳的挥发性毒性溶剂。ASTM D2887 方法通常使用 CS_2 稀释样品，而 D6352 制备 Polywax 的校正标准，可用 CS_2 或甲苯。这些方法多数需加热样品。采用 7693A 塔和样品盘系统的自动化功能提高了实验室的安全性，最好之处是使用 CS_2 和其它溶剂时，避免了对混合物的手动处理和不可控加热。



Agilent Technologies

实验部分

所有实验，7890A 气相色谱仪配备双 7693A 塔和样品盘。前塔使用标准的 5 或 10 μL 进样针，而后塔使用可选择 250 或 500 μL 的大进样针。在后塔进行样品制备，在前塔进样。配置多模式进样口，采用程序升温的分流模式，FID 检测。此外，使用两个 7890A 炉温系统。第一个炉采用传统的空气浴炉，第二个炉使用低热质 (LTM) 系统。各种配置的仪器参数列于表 1。

讨论

一个典型的 D2887 方法的样品制备程序见表 2。此例对有必要建立常规分析系统的校正样品，溶剂参考油 (RGO) 和空白样品的制备方法相同。也可配置能产生相同最终结果的其它方式的命令。在方法中使用下列的小瓶和样品盘位置。

表 1. 7890A SimDis 参数

D7213 和 D7398 (Polywax 500 校正标准物) 的 7890A 系统	
LTM	
色谱柱	5 M x 0.53 mm x 0.15 μm DB-高温 SimDis 5 英寸 LTM 模块
炉箱	LTM 配置, 7890A 炉箱 325 °C 恒温, LTM 模块 40 °C (0 min) 至 400 °C (30 sec), 升温速率 50 °C/min
多模式进样口	270 °C (0 min) 至 400 °C (3 min), 升温速率 300 °C/min
分流比	4:1 和 10:1
压力程序	2.5 psi (0 min) 至 9.5 psi (1.0 min), 升压速率 1 psi/min
标准空气浴炉箱	
色谱柱	5 M x 0.53 mm x 0.15 μm DB-高温 SimDis
炉温程序	40 °C (0 min) 至 400 °C (5 min), 升温速率 15 °C/min
多模式进样口,	210 °C (0 min) 至 400 °C (10 min), 升温速率 200 °C/min
分流比	4:1
流速	15 mL/min, 恒流模式
用于 D6352 (Polywax 655 校正标准) 7890A 系统	
色谱柱	5 M x 0.53 mm x 0.15 μm DB-高温 SimDis
炉温程序	40 °C (0 min) 至 430 °C (5 min), 升温速率 15 °C/min
多模式进样口	250 °C (0 min) 至 430 °C (保持至运行结束), 升温速率 200 °C/min
分流比	4:1
流速	16 mL/min, 恒流模式
7693A 系统	
前塔	5 或 10 μL 进样针, G4513A
后塔	250 或 500 μL 进样针, G4521A 进样针架
Tray	150 位样品盘, 配置加热和搅拌/条形码读卡器, G4520A
进样口	G3510 多模式进样口, CO ₂ 致冷
化学工作站	B.04.01
7890A 软硬件	A.01.10 或更高级
D2887 的 LTM 系统	
色谱柱	5 M x 0.32 mm x 0.50 μm DB1, 5 英寸
7890A 炉箱	300 °C 恒温模式
多模式进样口	270 °C (0 min) 至 355 °C, 升温速率 200 °C/min
Liner	带玻璃丝的单锥形衬管, 5183-4647
分流比	20:1
压力程序 (进样口)	8 psi (0 min) 至 42 psi (0.9 min), 升压速率 14 psi/min
LTM 程序	40 °C (0 秒) 至 350 °C (30 秒), 升温速率 100 °C/min
D2887 的标准系统	
色谱柱	10 M x 0.53 mm x 3.0 μm D2887
炉温	40 °C (0 min) 至 350 °C (5 min), 升温速率 15 °C/min
多模式进样口	G3510, 50 °C (0 min) 至 330 °C (4 min), 升温速率 200 °C/min
Liner	带玻璃丝的单锥形衬管, 5183-4647
分流	4:1
流速	40 °C, 3.2 psig, 恒流模式

1 位盘	校正混合物, 0.5 μL C5 至 C40, 安捷伦部件号 5080-8716
2 位盘	1 mL RGO, 安捷伦部件号 5060-9086
3 至 5 位盘	带有 100 μL 插入物的空瓶, 安捷伦部件号 5188-6592

程序完成时, 3 号瓶制备用于进样的 RGO, 4 号瓶制备用于进样的校正混合物, 5 号瓶为 CS₂ 空白。接着, 建立一个三行的序列, 从 4 号瓶开始 (校正混合物), 4 号瓶采用程序激活的化学工作站设置运行, 然后 3 号瓶 (RGO) 和 5 号瓶 (CS₂ 空白) 以相同的方法运行, 但是制备程序不激活 (在编辑化学工作站参数菜单下

的 7890A 进样器程序框中的制备程序未经检查, 由于这些样品已经按序列表中第一行方法制备好了)。对所有三个样品, 核心化学工作站方法在 80 °C 对样品预加热, 在进样前, 样品混合物以 500 rpm 速度转 20 秒。最后, 校正样品, 溶剂参考油 (RGO) 和空白样品中装入 100 μL 插入物, 以便方法的溶剂用量为最小。注意使用这些插入物时, 混合速度将被限定在大约 500 rpm, 以避免从插入物的顶端“泄漏”液体到 2-mL 小瓶的底端。

高温 SimDis 方法中由于 Polywax 标准物的低溶解性, 样品的制备总是具有挑战性。通常使用 CS₂ 和甲苯这些溶剂, 在进样前, 需加热溶剂/Polywax 小瓶。全部过程可采用 7693A 塔和样品盘系统自动化处理。

表 2. D2887 的样品制备程序

Sampler program steps
Move vial from front sample vial offset by -3 vial(s) to back turret position #1
Dispense 750 μL from vial Wash A3 to vial Sample 1 on the Back tower
Move vial from back turret position #1 to front sample vial offset by -3 vial(s)
Move vial from front sample vial offset by -1 vial(s) to back turret position #3
Move vial from front sample vial offset by 0 vial(s) to back turret position #2
Load 150 μL from vial Wash A1 with 0 μL airgap
Load 50 μL from vial Sample 3 with 0 μL airgap
Load 0 μL from vial Waste A1 with 0 μL airgap
Load 150 μL from vial Wash A1 with 0 μL airgap
Load 0 μL from vial Sample 2 with 0 μL airgap
Move vial from front sample vial offset by -3 vial(s) to heater
Heat vial at 80 degrees C for 300 seconds
Move vial from heater to back turret position #1
Load 5 μL from vial Sample 1 with 0 μL airgap
Load 0 μL from vial Sample 2 with 0 μL airgap
Load 150 μL from vial Wash A2 with 0 μL airgap
Wait for 1 minutes
Load 0 μL from vial Waste A3 with 0 μL airgap
Dispense 150 μL from vial Wash A3 to vial Waste A1 on the Back tower
Wash syringe in Back tower, drawing from Wash A2 dispensing into Waste B1 3 times
Move vial from back turret position #1 to front sample vial offset by -3 vial(s)
Move vial from back turret position #2 to front sample vial offset by 0 vial(s)
Move vial from front sample vial offset by -2 vial(s) to back turret position #1
Dispense 20 μL from vial Sample 1 to vial Sample 3 on the Back tower
Move vial from back turret position #3 to front sample vial offset by -1 vial(s)
Move vial from back turret position #1 to front sample vial offset by -2 vial(s)
Move vial from front sample vial offset by 1 vial(s) to back turret position #1
Wash syringe in Back tower, drawing from Wash B3 dispensing into Waste B2 3 times
Dispense 150 μL from vial Wash A3 to vial Sample 1 on the Back tower
Move vial from back turret position #1 to front sample vial offset by 1 vial(s)
Wash syringe in Back tower, drawing from Wash A1 dispensing into Waste A1 2 times
Wash syringe in Front tower, drawing from Wash A1 dispensing into Waste A1 2 times

Polywax 500基本的制备方法按下列程序:

- 放置约 80 - 100 mg of Polywax 500 于 2-mL 小瓶中，并密封。
- 加入 125 μ L C20/甲苯溶液于 Polywax 小瓶中
- 加入 1.25 mL 甲苯于 Polywax-C20 小瓶中
- 混合小瓶
- 在 80°C 加热小瓶 4 min
- 返回样品盘
- 在进样前，加热的最终时间 (3 min. 典型)。

表 3 列出了上面的采用双塔/盘系统基本的自动化制备样品的步骤。唯一的手动步骤是在 1 号瓶中加入固态 Polywax。2 号瓶包含 C20/甲苯混合物。可自动制备这些样品。这个发可用于 D7213 SimDis 和 D7398 中(脂肪酸甲酯的沸程范围分布)。

进样制备的 Polywax 500 小瓶 (瓶 1) 的色谱图见图 1。可得到直至 C80 的 Polywax 良好分离的对称分布。

表 3. Polywax 500 的制备

Sampler program steps
Wash syringe in Back tower, drawing from Wash A1 dispensing into Waste A1 2 times
Move vial from tray vial #1 to back turret position #1
Move vial from tray vial #2 to back turret position #2
Dispense 1000 μ L from vial Wash A2 to vial Sample 1 on the Back tower
Dispense 5 μ L from vial Sample 2 to vial Sample 1 on the Back tower
Move vial from back turret position #1 to mixer
Move vial from back turret position #2 to tray vial #2
Mix at 2000 rpm 2 times for 10 seconds
Move vial from mixer to heater
Heat vial at 80 degrees C for 240 seconds
Move vial from heater to tray vial #1
Wash syringe in Back tower, drawing from Wash A2 dispensing into Waste B1 3 times

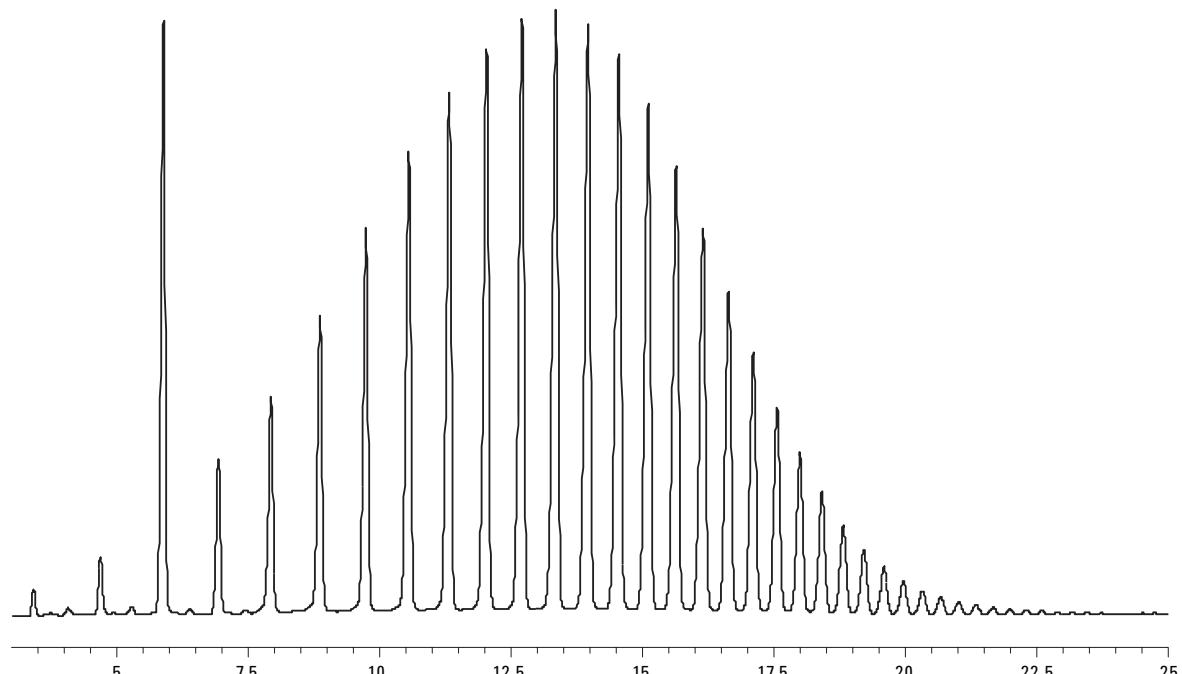


图 1. Polywax 500 和 C20 标记物。7890A 炉箱配多模式进样口

制备 Polywax 655 的方法与上面制备 Polywax 500 的方法基本一致，只是为更好溶解，加热时间延长至 6 分钟。然后就在进样前，制备小瓶在额外加热 3 分钟。下面图 2 显示的色谱图，少量 (5 μ L) 的 C5-C18 混合物加入到 Polywax 655/甲苯溶液中，作为自动程序的一部分。

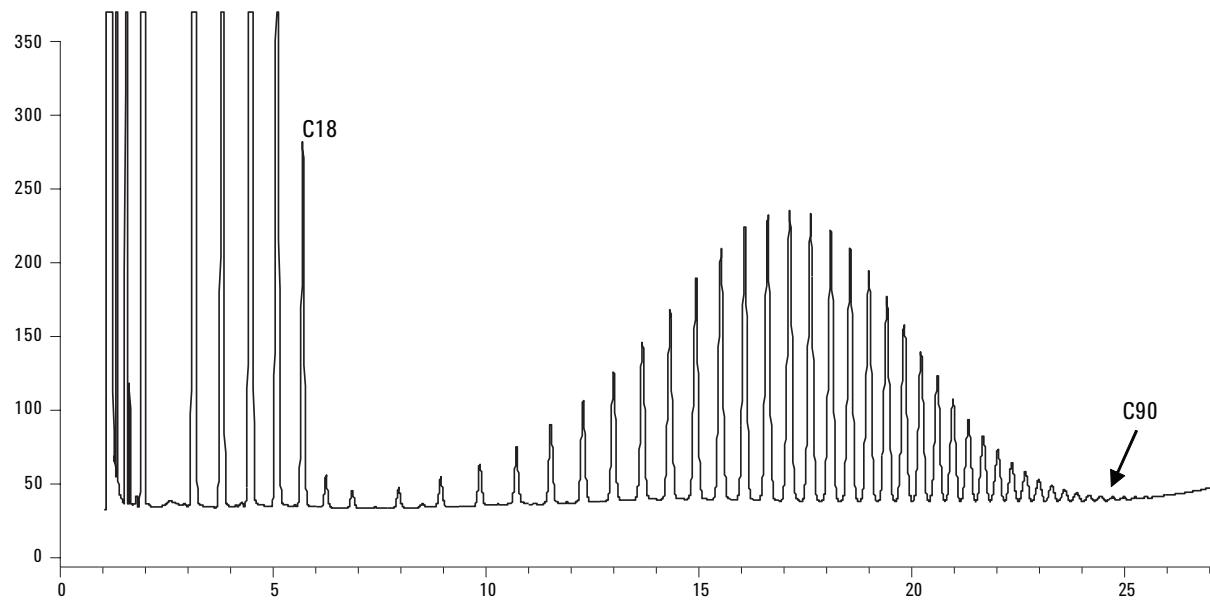


图 2. Polywax 655 的色谱图

配置多模式进样口，采用程序升温的分流模式得到了色谱图。聚乙烯碎片至 C110 的良好准确度见图 3，色谱图的后 5 分钟谱图被放大，以看到详细谱图。对大多数色谱系统而言，得到直至 C110 的详细谱图非常困难。7890A/7693A 系统可得到很好的样品结果。

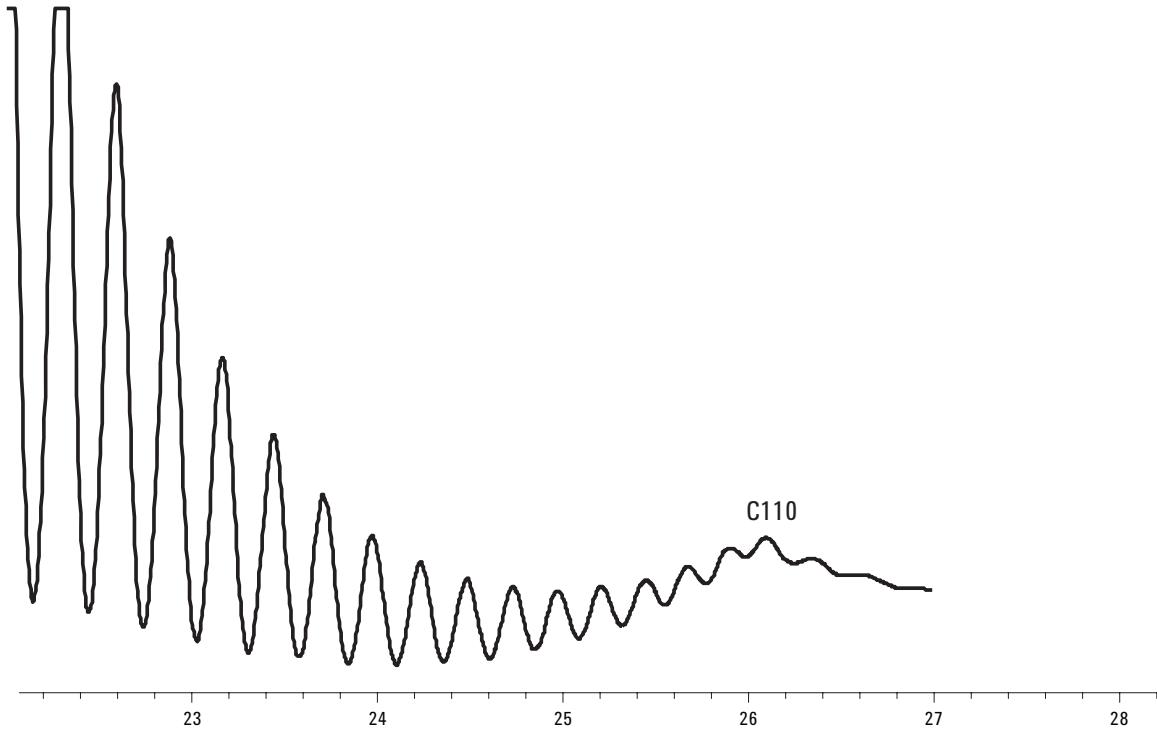


图 3. Polywax 655 至 C110 多模式进样口方法: 150 °C (0 min) 至 430 °C (保持至运行结束), 升温速率 200 °C/min。
7890A 炉箱: 40 °C (0 min) 至 430 °C (5 min) 升温速率 15 °C/min. 3 μL 进样。溶剂为甲苯

稀释重质泵油 (HVGO) 样品的样品制备步骤有很好的重复性, 见图 4。得到这些色谱图遵循的制备步骤见表 4。后塔装备 500 μL 进样针, 用于样品制备; 前塔使用 5 μL 进样针, 用于进样。二硫化碳用于样品稀释。这个过程采用 2 号瓶, 以序列方式运行。1 号瓶

为储备的 HVGO 样品, 通过先将 0.5 g 油加至 2-mL 小瓶内制备样品。样品黏度很大, 不能直接用注射针进样。因此, 在进样前, 需对样品进行全自动的两级样品稀释。

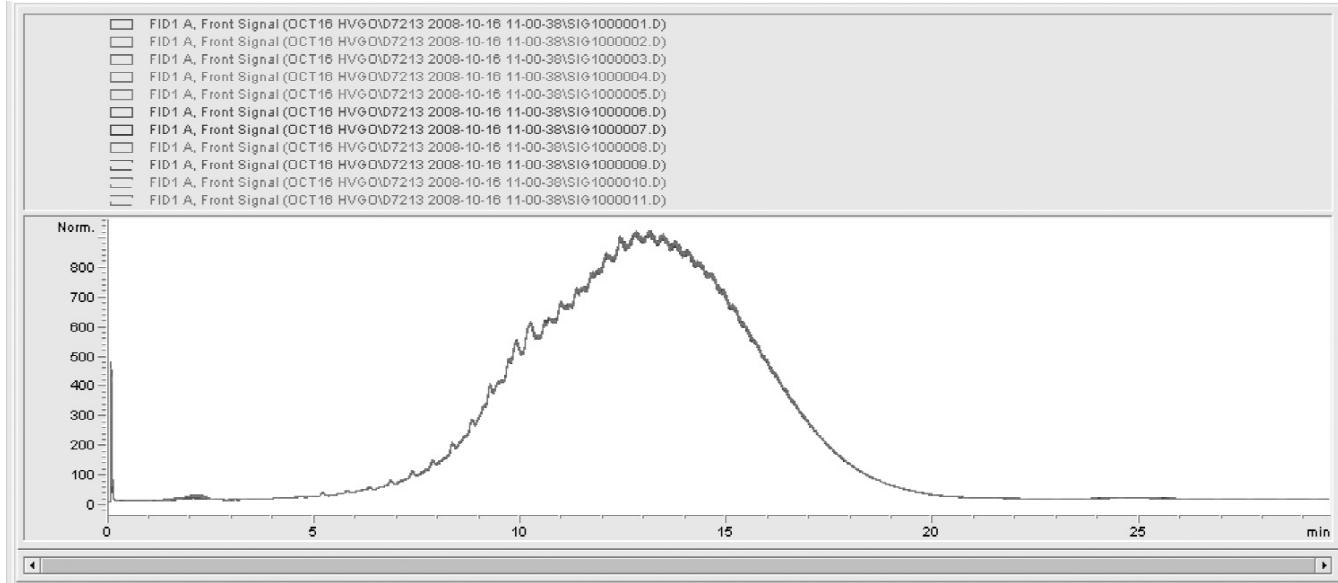


图 4. HVGO11 次运行的覆盖图, 每次均采用 7693A 塔和样品盘制备样品

表 4. 用于进样的 HVGO 制备。二硫化碳作为溶剂

Sampler program steps
Move vial from front sample vial offset by -1 vial(s) to back turret position #1
Dispense 600 μL from vial Wash A3 to vial Sample 1 on the Back tower
Move vial from back turret position #1 to heater
Move vial from front sample vial offset by 0 vial(s) to back turret position #1
Heat vial at 60 degrees C for 180 seconds
Mix at 3000 rpm 3 times for 20 seconds
Move vial from heater to back turret position #2
Dispense 250 μL from vial Sample 2 to vial Sample 1 on the Back tower
Wash syringe in Back tower, drawing from Wash A3 dispensing into Waste A1 3 times
Dispense 1000 μL from vial Wash A1 to vial Sample 1 on the Back tower
Move vial from back turret position #2 to front sample vial offset by -1 vial(s)
Move vial from back turret position #1 to mixer
Mix at 3000 rpm 4 times for 20 seconds
Move vial from mixer to front sample vial offset by 0 vial(s)

结论

通常用于石油和燃料样品困难的样品制备方法可容易地采用 7693A 塔和样品盘系统，可用于 7890A 和 6890A。该系统特别适合制备用于高温方法的 Polywax 校正样品。可容易地完成一些混合，固态溶解，稀释，加热，内标加入等工作。

通过使用多模式进样口，加强了色谱的使用性能。采用标准的分流进样衬管，在不增加设备的情况下，可增加样品的分析量，同时减小高沸点样品的样品歧视。本工作的进样口使用程序升温的分流模式。不使用冷阱模式致冷，但是，如果运行间渴望缩短进样口的冷却时间，也可使用致冷模式。

对所有满足 D2887, D7213, and D7398 沸程范围的样品，低热质 (LTM) 系统可明显缩短 30 至 50% 的分析周期^[1]。高温方法 D6352 需要标准的 7890A 炉箱。

这里所列的样品制备程序仅为完成这一任务的一种方式。系统中给定的各种操作指令，有多种变化组合最终取得相同结果。

参考文献

1. C. Wang, R. Firor, and P. Tripp, "Fast Hydrocarbon and Sulfur Simulated Distillation Using the Agilent Low Thermal Mass (LTM) System on the 7890A GC and 355 Sulfur Chemiluminescence Detector," November 2008, Agilent Technologies publication 5990-3174EN.

更多的信息

要得到我们产品和服务的更多信息，浏览我们的网页 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有[®], 2009

2009年3月26日中国印刷
出版号: 5990-3778CHCN



Agilent Technologies