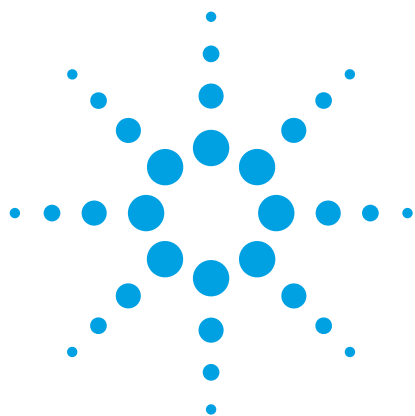




配有集成颗粒捕集阱的 PLOT PT 气相色谱柱实现无颗粒脱落的气体分离

应用简报

能源与化工

作者

Patrick Sasso
安捷伦科技公司
美国特拉华州威尔明顿

摘要

本文在热量和流速波动可能会产生颗粒脱落的条件下对氢气到 C₄（丁烷）等多种固定气体进行了分离。同时展示了多孔层开管柱 (PLOT) 分别在无颗粒捕集阱、用户自制玻璃棉捕集阱、厂商随附的压紧捕集阱和集成颗粒捕集阱之间的对比结果。集成颗粒捕集阱没有明显的固定相颗粒峰，表明捕集端有效地保留了颗粒。此外，永久集成的捕集阱不会漏气，并允许在维护时对柱子末端进行必要修剪。



Agilent Technologies

前言

PLOT 色谱柱在固定气体分离上已全面替代同类型的填充柱 [1]。自从 30 多年前引入该类色谱柱，可使用相的数量已经能够在更短的时间、以惊人的效率完成所有分离。然而，PLOT 色谱柱技术还需要克服不同的柱温箱条件下多种 PLOT 相颗粒脱落的问题。这些问题增加了分析系统延迟，并导致数据质量降低、转换阀门堵塞，甚至因关键表面磨损而损坏转换阀系统。许多最终用户把颗粒捕集阱作为毛细管色谱柱的一个简单组成，并与足够厚的聚硅氧烷相涂层连接来保留丢失的颗粒，或者使用与填充柱类似的更为精细的玻璃棉塞作为颗粒捕集阱进行连接 [3]。这些捕集装置通常利用了“压接”或低死体积的金属连接器与 PLOT 柱连接，但两种情况均可能导致漏气。安捷伦是第一个在 PLOT 柱两端引入集成颗粒捕集阱的制造商。该类色谱柱完美地保留了颗粒，并且通过消除漏气的源头极大地提高了正常工作时间。本文评估了一系列 Agilent J&W PLOT PT 色谱柱（PT 代表颗粒捕获阱），未观察到明显的与颗粒脱落有关的峰。并将它们与无捕集阱、用户自制捕集阱和压紧连接捕集阱的标准 PLOT 色谱柱进行了比较。

材料与方法

将 Agilent 7890A 气相色谱与 Agilent 7697A 顶空进样器联用，以 FID 或者 TCD 作为检测器。检测混合物购自宾夕法尼亚 Plumsteadville 的 Scott Specialty Gases 公司，纯度为 99.999% 的氮气中含有标称含量为 15 ppm 的烃和 1% 固定气体。

样品前处理

取一个 20 mL 的顶空密封进样瓶，将两支 0.46 mm（26 号针头）注射针插入密封小瓶中，一个作为进气口，另一个作为排气口（图 1）。将气体注入顶空瓶中，待压力升高后放空气体。重复三次该步骤以保证在自动进样器进样前能够进行良好的循环吹扫。



图 1. 气通过体引入顶空样品瓶来注射固定气体和 C₁ 到 C₄ 的混合物

条件

色谱柱:	见表 1
载气:	氮气的流量取决于恒流模式下色谱柱的固定相和尺寸 (表 1)
顶空单元:	柱温箱 40 °C, 进样阀 50 °C, 输送管 60 °C, 流速 5 或 10 mL/min (由柱子尺寸大小决定), 当使用大孔径色谱柱时, 流速为 10 mL/min
检测器:	FID 或 TCD (250 °C 下)
进样体积:	0.1 mL 定量环 (安装至顶空单元的入口阀)
气相色谱进样口:	分流模式 5:1, 通常 70 °C 或更高, 取决于柱温箱初始条件

在进样分析即将结束时, 将迅速冷却的色谱柱 (多数现代气相色谱柱温箱中都带有这种色谱柱) 暴露于高风速空气中, 使其在柱温箱中适度移动或晃动, 以生成颗粒。

表 1. 色谱柱及条件

Agilent J&W 气相色谱柱	规格	部件号	流速 (mL/min)	柱温箱升温程序
HP-PLOT Al ₂ O ₃ KCl	30 m × 0.53 mm, 15 µm film	19095P-K23	3	120 °C 恒温
CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄	50 m × 0.53 mm, 10 µm film	CP7568	4.7	130 °C 恒温
HP-PLOT Al ₂ O ₃ S	30 m × 0.53 mm, 15 µm film	19095P-S23	3	120 °C 恒温
CP-Molsieve 5Å PT	25 m × 0.53 mm, 50 µm film	CP7538PT	3	80 °C 恒温
PoraPLOT Q PT	10 m × 0.32 mm, 10 µm film	CP7550PT	1	在 50 °C 下保持 5 min, 然后以 50 °C/min 升至 120 °C, 保持 4.6 min
PoraPLOT U PT	25 m × 0.53 mm, 20 µm film	CP7584PT	2	85 °C 恒温
HP-PLOT Al ₂ O ₃ KCl PT	50 m × 0.53 mm, 15 µm film	19095P-K25PT	3	在 100 °C 下保持 10 min, 然后以 30 °C/min 升至 120 °C, 保持 3 min

颗粒捕集阱

- 用户自制:** 将少量的干净玻璃棉 (0.5 cm × 0.5 cm) 放入 Agilent Ultra Inert CFT 两通的空隙中。一端连接 25 cm 的脱活熔融石英管 (内径为 0.53 mm), 另一端与色谱柱出口相连。
- 制造商配备:** 用压紧连接器将 2.5 m 的 100% 甲基聚硅氧烷厚膜相与色谱柱末端相连。
- 集成预连接:** 2.5 m 的 100% 甲基聚硅氧烷厚膜相在色谱柱制造过程中通过单个空白熔融石英管引入。

备件

顶空样品瓶:	20 mL (部件号 5182-0837), 瓶盖 (部件号 5190-3987)
电子压封器:	20 mm (部件号 5190-3189), 启盖器 (部件号 5040-4671)
TCD 密封垫:	前 0.53 mm (部件号 5182-9676), 0.32 mm (部件号 5182-9677), 后 (部件号 5182-3477)
烃类混合物:	各 15 ppm (氮气中), 1 × 4 L, Scott Specialty Gas (部件号 22566) (Sigma-Aldrich 公司)
固定气体混合物:	各 1% (氮气中), 1 × 4 L, Scott Specialty Gas (部件号 501670) (Sigma-Aldrich 公司)
提供充气/放气针管, 与 4 L 参比混合标样连接。	

结果与讨论

如图 2 所示, 未安装捕集阱时 PLOT 固定相颗粒在操作过程中发生脱落。图 3 和图 4 说明在操作中使用用户自制玻璃棉塞时仍然会洗脱一些颗粒。图 5 为两个固定气体分离的重叠图, 一个集成了双捕集阱, 另一个移除了捕集阱。

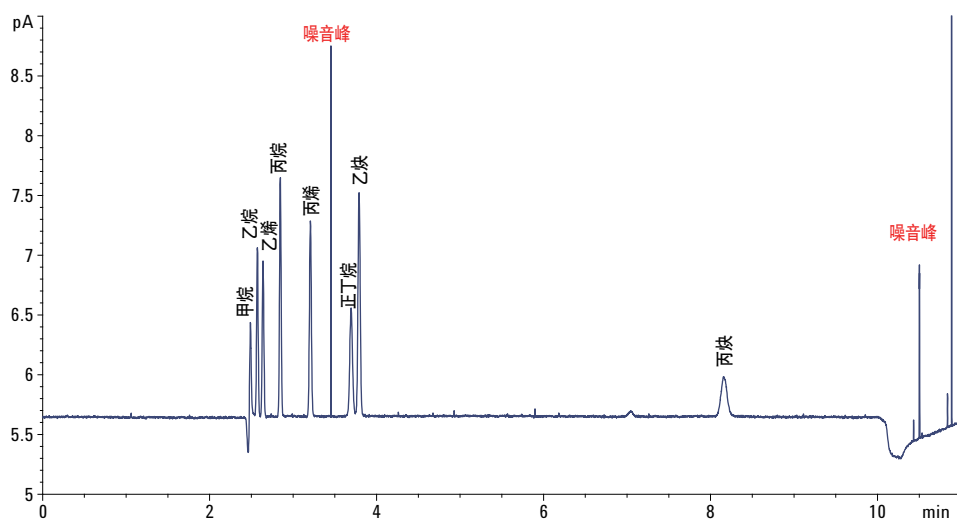


图 2. 无捕集阱 Agilent J&W HP-PLOT Al₂O₃KCl, 30 m × 0.53 mm, 15 μm 膜色谱柱分析 C₁ 到 C₄ 烃类混合物时, FID 检测器快速冷却色谱柱上进行检测操作过程中和结束时显示噪音峰

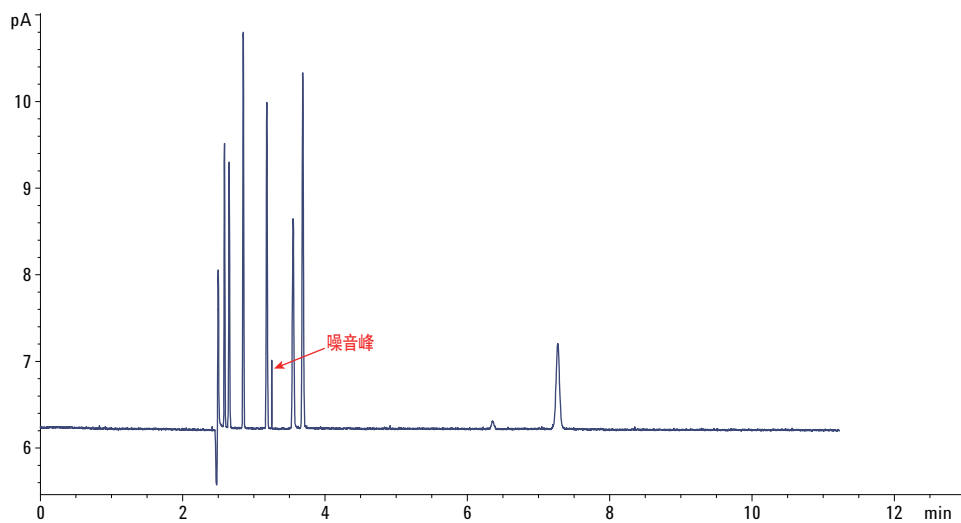


图 3. 带用户自制玻璃棉捕集阱的 Agilent J&W CP-PLOT Al₂O₃/Na₂SO₄, 50 m × 0.53 mm, 10 μm 膜色谱柱分析 C₁ 到 C₄ 烃类混合物时, FID 检测器在检测操作过程中仍显示出噪音峰

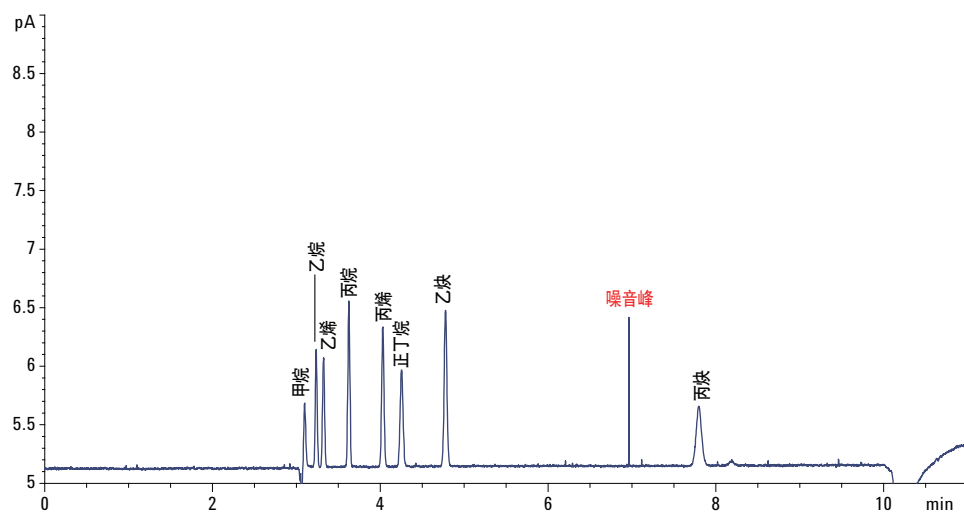


图 4. 带有用户自制玻璃棉捕集阱的 Agilent J&W HP-PLLOT Al_2O_3 S, 30 m $\times$ 0.53 mm, 15 μm 膜分析 C_1 到 C_4 烃类混合物, FID 检测器偶尔显示噪音峰

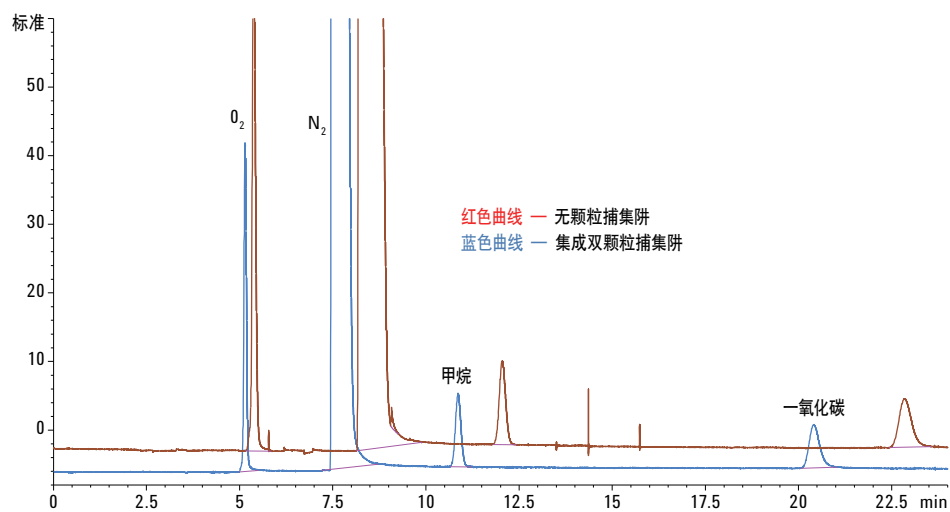


图 5. Agilent J&W CP-Molsieve 5A, 25 m $\times$ 0.53 mm 分离固定气体, 在无颗粒捕集阱时, TCD 检查器显示噪音峰 (红色曲线); 当使用了集成双端颗粒捕集阱时, TCD 检查器不显示噪音峰 (蓝色曲线)

图 6、7 和 8 显示了集成双端颗粒捕集阱技术后可完全避免颗粒脱落，特别是在安装了多个色谱柱，需要利用阀门来进行反冲洗，或中心切割技术来优化复杂混合物分离的情况下，该技术更为可靠。可以按需对内置的 PT 色谱柱修剪两端，以延长色谱柱使用

寿命，提升易用性。虽然厚膜颗粒捕集阱能利用紧压连接器与色谱柱相连，但该方法容易发生漏气，所以需要不断对连接器进行维护。另外，固定相颗粒随着不断的使用将聚集在接头中，使流量限制发生改变。

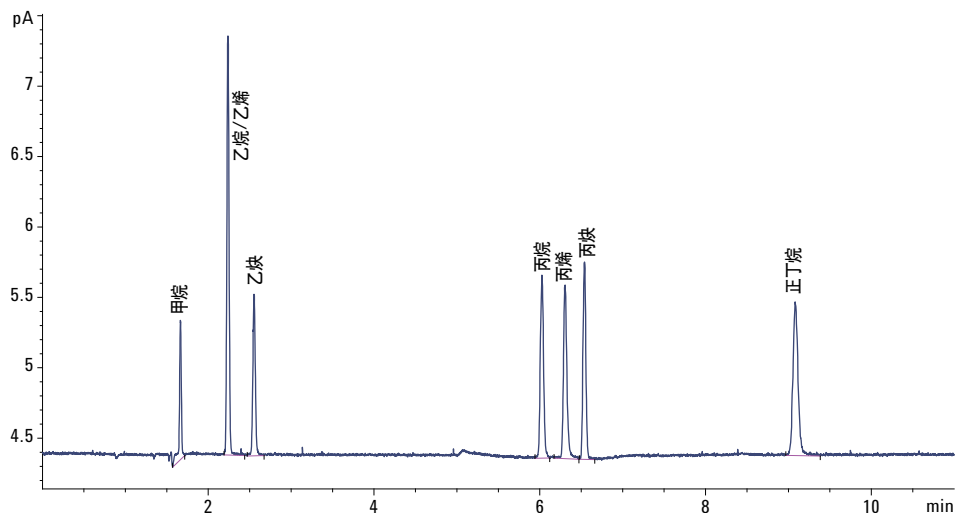


图 6. 具有厂商配置的集成双端颗粒捕集阱的 Agilent J&W CP-PoraPLOT Q PT, 10 m × 0.32 mm 色谱柱上分析 C₁ 到 C₄ 烃类混合物, FID 检查器显示无颗粒或噪音峰

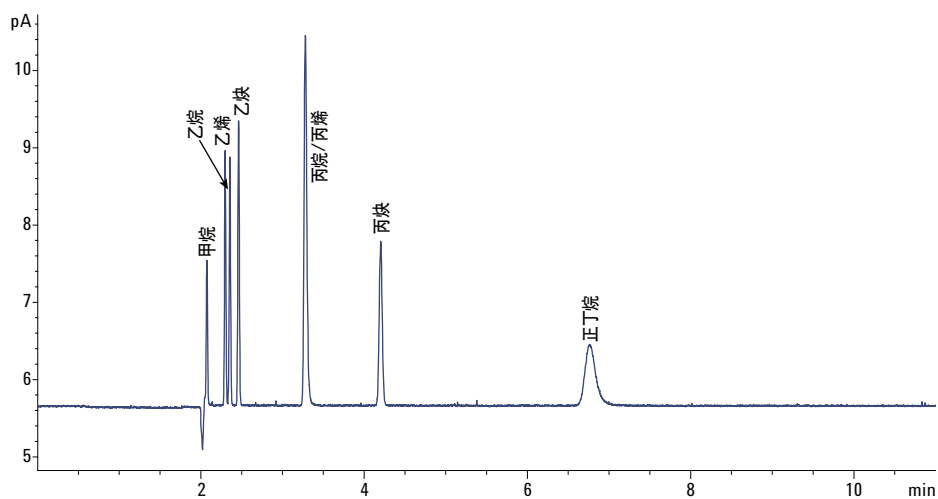


图 7. 具有厂商配置的集成双端颗粒捕集阱的 Agilent J&W CP-PoraPLOT U PT, 25 m × 0.53 mm, 20 μm 膜色谱柱分析 C₁ 到 C₄ 烃类混合物, FID 检查器显示无颗粒或噪音峰

结论

具有内置厚膜颗粒捕集阱的 Agilent J&W PLOT PT 气相色谱柱能提供可靠的无漏气方式，以减少 PLOT 色谱柱操作过程中颗粒的脱落，从而允许各种气体样品的分析更加快速。不论是分析循环制冷剂回收 [4]，还是在低温处理中分离氧气和氩气，Agilent J&W PLOT PT 色谱柱都有利于消除固定相颗粒峰，避免安装外置颗粒捕集阱。具有集成双端颗粒捕集阱的 Agilent J&W PLOT 色谱柱对于需要分别或同时使用阀切换和多任务检测策略都是极佳的选择。

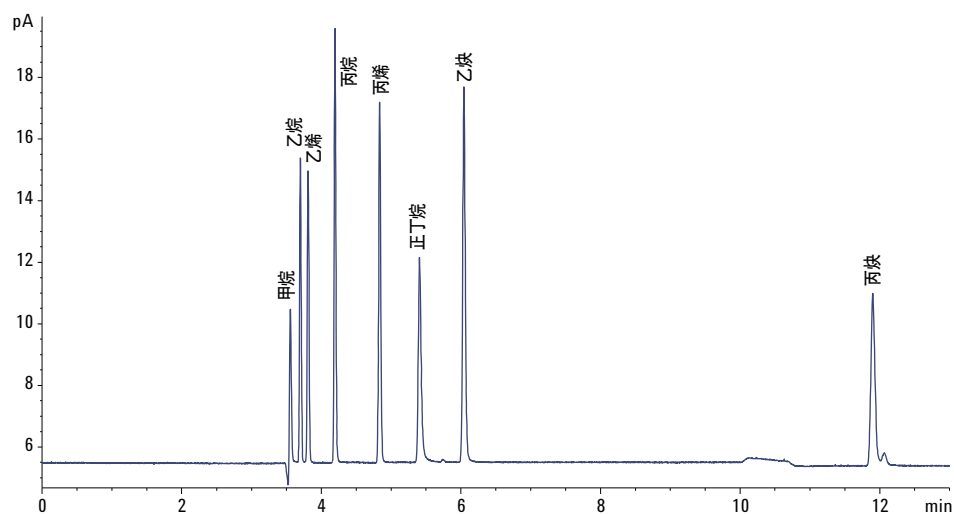


图 8. 具有厂商配置的集成双端颗粒捕集阱的 Agilent J&W HP-PLOT Al_2O_3 KCl PT, 50 m $\times$ 0.53 mm, 15 μm 膜色谱柱分析 C_1 到 C_4 烃类混合物，FID 检查器显示无颗粒或噪音峰

参考文献

1. V. Giarrocco, R. Firor, "Trace Level Hydrocarbon Impurities in Ethylene and Propylene" (乙烯和丙烯中的痕量烃类杂质), 应用简报, 安捷伦科技公司, 出版号 5965-7824E (1997)
2. Z. Ji, "GC/TCD Analysis of a Natural Gas Sample on a single HP-PLOT Q Column" (使用单 HP-PLOT Q 色谱柱对天然气样品进行 GC/TCD 分析), 应用简报, 安捷伦科技公司, 出版号 5966-0978E (2000)
3. Z. Ji, I. Chang, A. Broske, "Optimized Determination of C1-C6 Impurities in Propylene and Ethylene using HP-PLOT/AI203 Columns" (使用 HP-PLOT/AI203 色谱柱优化丙烯和乙烯中 C1-C6 杂质的检测), 应用简报, 安捷伦科技公司, 出版号 5962-8417E (2000)
4. Anon, "The Alumina Chloride PLOT for the Analysis of Freons", *The Reporter for Europe Magazine*, 11, Sigma-Aldrich Corp., St Louis, MO, USA (2004).
5. J.A.J. Walker, "Chromatographic Separation of Argon and Oxygen using Molecular Sieve", *Nature* 209, 197 (1966).

更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息, 请访问我们的网站: www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2013
中国印制
2013 年 8 月 20 日
5991-2975CHCN



Agilent Technologies