

在 Agilent 8890 气相色谱系统上使用 PSD 进行反吹

作者

Brian Fitz
安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

摘要

利用配备安捷伦微板流路控制技术 Deans Switch 中心切割以及火焰离子化检测器和火焰光度检测器的 Agilent 8890 系列气相色谱系统对重烃馏分（残留燃油）进行分析。残留燃油通常包含 C₁₀ 至 C₇₀ 范围内的烃类，且包含大量含硫化合物。为防止交叉污染和色谱柱烘烤时间过长，必须使用反吹技术。在单一色谱方法中，被称为气路反吹模块 (PSD) 的电子气路控制 (EPC) 模块能够同时完成 Deans Switch 和反吹。

前言

利用气相色谱 (GC) 分析包含高沸点化合物的复杂样品时, 反吹对于及时获得可重现的结果至关重要。反吹的优势已见诸大量报道¹⁻³。安捷伦微板流路技术 (CFT) 装置等简便易用性的改进, 使得反吹技术日益普及⁴。最近推出的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统提供了简便易用的反吹功能作为标准选项^{5,6}。

随着 Intuvo 9000 气相色谱系统的推出, 一种被称为 PSD 的全新设计 EPC 模块 (适用于 8890 气相色谱系统) 横空出世。PSD 具有两个气路控制通道。主通道为前压控制通道。该通道通常用于为反吹或 CFT 装置供压, 类似于辅助 EPC 或 PCM。PSD 的第二个通道 (称为吹扫流速) 是专门设计用于第一个通道的限流器。吹扫流速是由用户控制的设定值, 其范围为 3–30 mL/min, 默认设定值为 3 mL/min。

吹扫流速具有两项主要功能。首先, 在 PSD 提供低体积流量时, 它能够实现更出色的气路控制。为实现专门设计的流失, 需要由主通道提供最低气源压力。必需的主通道压力确保 EPC 比例阀在稳定状态下运行。例如, 在柱中反吹配置中, 中点压力源仅向第二根色谱柱提供总流量 (mL/min) 的十分之几。离开这一吹扫流速, 阀将无法准确控制流速, 因为必须控制较低的气源压力。在之前的气路配置中, 为解决这一问题, 必须通过切换至压力管线并安装三通和限流器来手动配置限流器。PSD 中专门设计的吹扫流速提供了内置限流器。

吹扫流速的第二项功能是, 它能够在各种输入压力下保持恒定流速, 有助于节省载气。例如, 典型的反吹系统使用固定限流器, 如 1 m 的 250 μm 熔融石英管线。在较高压力下 (即反吹过程中), 固定限流器可具有数百 mL/min 的废气流速。即使在较高压力下, PSD 也将保持在用户自定义的设定值 (默认 3 mL/min) 下。

实验部分

图 1 显示了所用的 8890 气相色谱系统的示意图。将 Deans Switch 配置为在 20.1–20.4 分钟之间进行切割。这将使 4,6-二甲基二苯并噻吩从色谱柱 1 切至色谱柱 2, 以利用 FPD Plus 进行检测。使用多模式进样口 (MMI)。所有分析均采用恒流模式并使用氦气作为载气。所用的更多仪器参数, 请参见表 1。表 2 列出了反吹设置。执行模拟蒸馏分离来分析残留燃油中的碳链分布。采用 Agilent J&W DB-HT Sim Dis 色谱柱 (5 m \times 530 μm , 0.15 μm)。本实验不使用 Deans Switch 装置。表 3 列出了模拟蒸馏方法中使用的参数。表 4 列出了实验中使用的消耗品。

样品

分析的重馏分是 NBS 1622c — 含硫量 2% 的残留燃油 (RFO)。在甲苯中按 1:40 的比例进行稀释, 然后在不分流模式下进样 1 μL 。用甲苯将聚乙烯标样 (Polywax 500) 稀释至 0.1%, 并在不分流模式下进样 1 μL 。

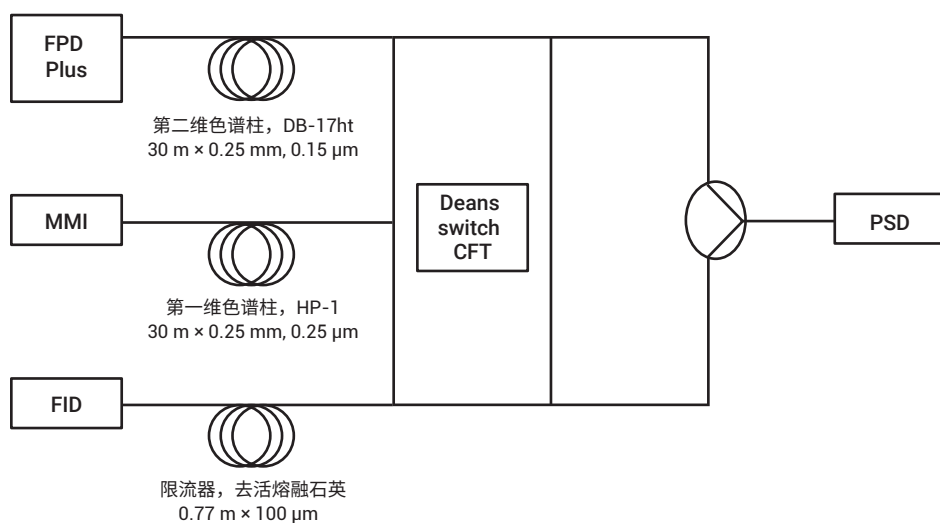


图 1. 配备 Deans Switch 和 PSD 的 8890 气相色谱系统示意图

表 1. 仪器参数

参数	值
气相色谱仪	8890 系列气相色谱仪
自动液体进样器	Agilent 7693A 自动液体进样器 (进样量 1 μ L)
进样口类型	MMI
MMI 程序	100 °C (保持 0.02 min), 然后以 900 °C/min 升至 450 °C
柱温箱升温程序	50 °C (保持 1 min), 然后以 10 °C/min 升至 350 °C (保持 1.5 min)
色谱柱 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30 m \times 250 μ m, 0.25 μ m, 2 mL/min (氮气)
色谱柱 2	Agilent J&W DB-17ht, 30 m \times 250 μ m, 0.15 μ m, 3 mL/min (氮气)
限流器	0.77 m \times 100 μ m 去活熔融石英, 3 mL/min (氮气) (通过色谱柱 2 进行控制)
辅助压力源	气路反吹模块 (PSD)
PSD 吹扫流速	3 mL/min (默认)
FPD+	硫滤光片 (394 nm) 传输线: 350 °C 发射块: 150 °C 空气: 60 mL/min 氢气: 60 mL/min 氮气: 60 mL/min
Deans Switch 窗口	20.1–20.4 min

表 2. 反吹参数

参数	值
柱温箱 (后运行)	360 °C (5 min)
进样口温度	450 °C
进样口吹扫流速	100 mL/min
PSD	70 psi (4.5 mL/min, 色谱柱 2/3)
进样口	2 psi (4.5 mL/min, 色谱柱 1)

表 3. 模拟蒸馏参数

参数	值
色谱柱	Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5 m \times 530 μ m, 0.15 μ m
载气流速	5 mL/min, 氮气 (恒流模式)
进样口 (MMI)	100 °C (保持 0.02 min), 然后以 900 °C/min 升至 450 °C
柱温箱升温程序	40 °C (不保持), 然后以 10 °C/min 升至 430 °C (保持 5 min)
FID	450 °C 空气: 450 mL/min 氢气: 40 mL/min 氮气: 30 mL/min

表 4. 所用的消耗品

参数	值
进样针	蓝色系列, 5 μ L, 锥形 (部件号 G4513-80206)
衬管	超高惰性衬管, 分流, 带玻璃毛 (部件号 5190-2295)
密封垫圈	可塑金属密封垫圈, UltiMetal Plus, 内径 0.4 mm (部件号 G3188-27501)
色谱柱 1	J&W DB-1ms UI (部件号 122-0132UI)
色谱柱 2	J&W DB-17ht (部件号 122-1831)
软件	Agilent OpenLab 2.3

结果与讨论

图 2 显示了利用 SIMDIST 参数获得的 NBS 1622c RFO 与 Polywax 500 校准标样的叠加图。RFO 的碳链分布在 Polywax 分布结束时 (C_{70} 附近, 其沸点为 647 °C) 出现拖尾⁷。如果使用标准毛细管柱通过典型的色谱设置分析该样品, 则会发生显著的交叉污染, 因为大部分重烃主链没有洗脱。在开始分析之前, 通常不清楚样品的完整沸点范围, 但是在这种情况下, 表明需要进行反吹。

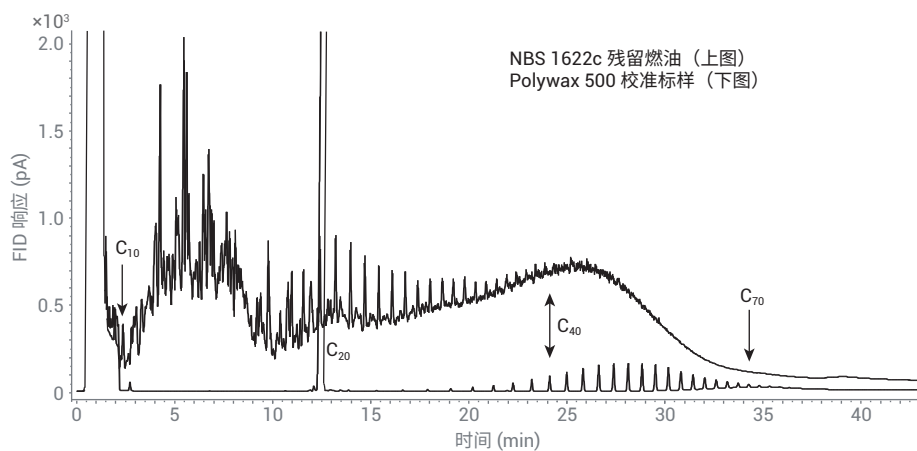


图 2. NBS 1622c 与 Polywax 500 校准标样的叠加色谱图。NBS RFO 样品中包含介于 C_{10} 和 C_{70} 之间的化合物

图 3A 展示了使用 Deans Switch 配置在 J&W DB-1ms UI 色谱柱上进行分离并通过 FID 检测到的 NBS 1622c RFO 三次重复进样的叠加图。这些进样并未使用反吹。分离在最终温度 350 °C 处结束，该温度接近 J&W DB-1ms UI 和 J&W DB-17ht 色谱柱的操作温度上限。最后洗脱的峰是 C₃₆。每次后续进样均在色谱图结束时表现出基线上升，表明样品在之前的进样中未完全洗脱，而是发生了交叉污染。图 3A 中的色谱图与图 2 中的色谱图相比，显然有相当一部分样品保留在色谱柱上 (C₃₆ 至 C₇₀ 部分)。

图 3A 中标记的 20.1–20.4 分钟区域被切至第二根色谱柱，以使用 FPD Plus 进行检测。图 3B 显示了在第二根色谱柱 (J&W DB-17ht) 上分离并使用 FPD Plus 检测到的 (A) 中的切割区域。最高的色谱峰是 4,6-二甲基二苯并噻吩 (4,6-DMDBT)，两侧具有两个未识别的较小峰。保留时间发生显著漂移，峰面积精度较差。这是运行之间产生大量交叉污染的常见副作用，如图 3A 中的基线升高所示。图 3C 显示了在 FRO 三次进样之后的无进样空白运行结果。仍在 20.1–20.4 分钟之间进行中心切割，FPD Plus 通道中出现了较小的 4,6-DMDBT 峰。色谱图结束时的基线升高证明，FID 通道中仍然存在显著的交叉污染。

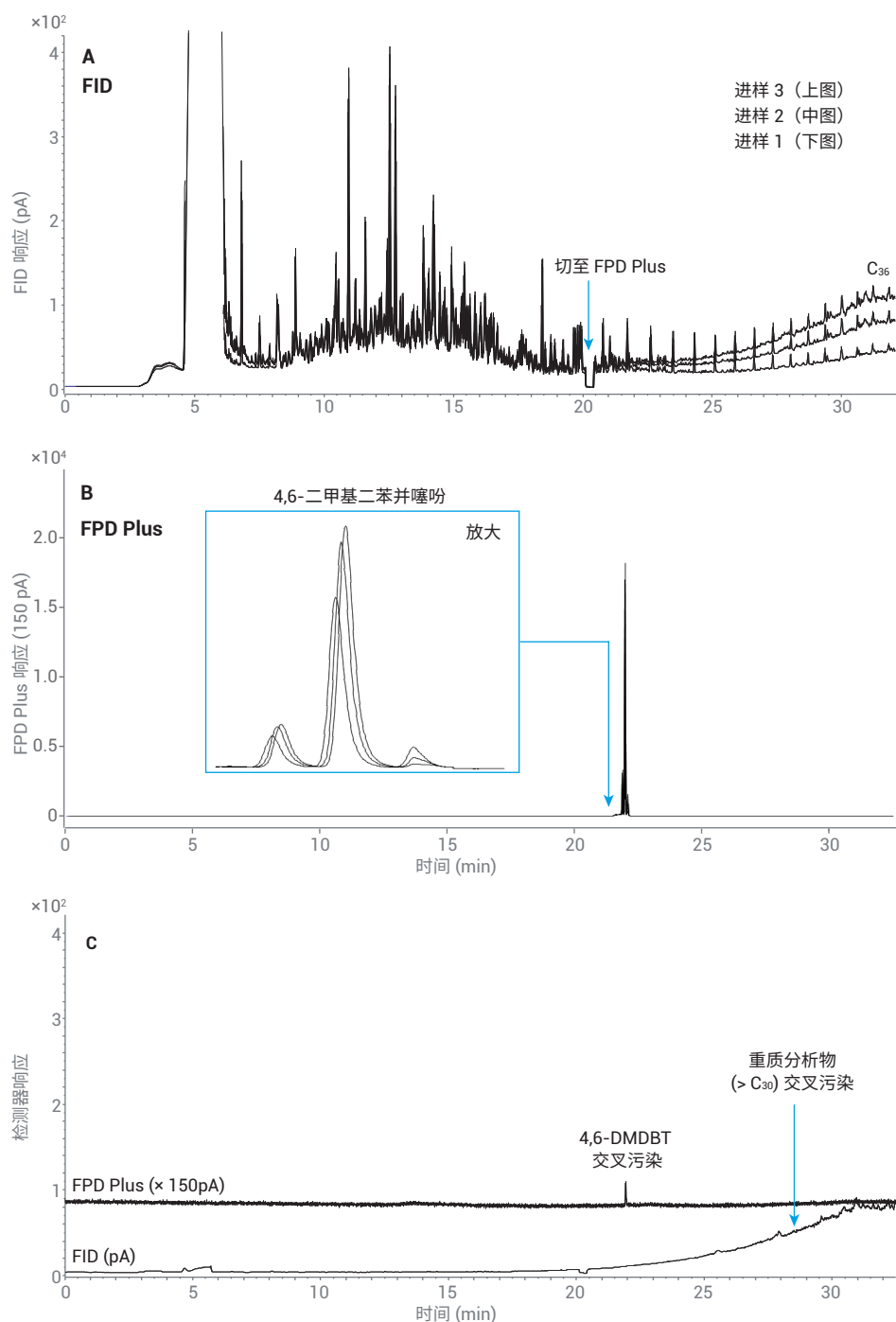


图 3. A) 在 20.1–20.4 分钟的窄窗口内进行中心切割且不采用反吹的情况下，对 NBS 1622c RFO 进样三次所得到的叠加色谱图。B) 利用 FPD Plus 检测到的来自 (A) 的三个切割区域的 4,6-DMDBT 叠加色谱图。C) 在 (A) 进样三次之后的无进样空白运行

图 4A 显示了在采用反吹的情况下使用与图 3 相同的实验参数得到的 NBS 1622c RFO 三次重复进样的叠加色谱图。反吹参数如表 2 所示。在反吹过程中，PSD 保持在 70 psi 下，使用 4.5 mL/min 的流速反吹色谱柱 1（朝向进样口）。吹扫流速保持为 3 mL/min。在 70 psi 反吹过程中，1 m × 250 μm 的固定限流器将使流速接近 500 mL/min。PSD 大大节省了载气。在分离结束时，如图 4A 中的 25–30 分钟所示，色谱峰重现性非常出色。与图 3A 中的无反吹色谱图不同，这里的基线并未升高。图 4B 显示了来自图 4A 的 20.1–20.4 分钟的切割区域。保留时间和峰面积精度得到显著改善。图 4C 显示了在使用反吹的情况下在 RFO 三次进样之后的无进样空白运行结果。FID 通道中无显著的重质分析物交叉污染，表明反吹效果良好。

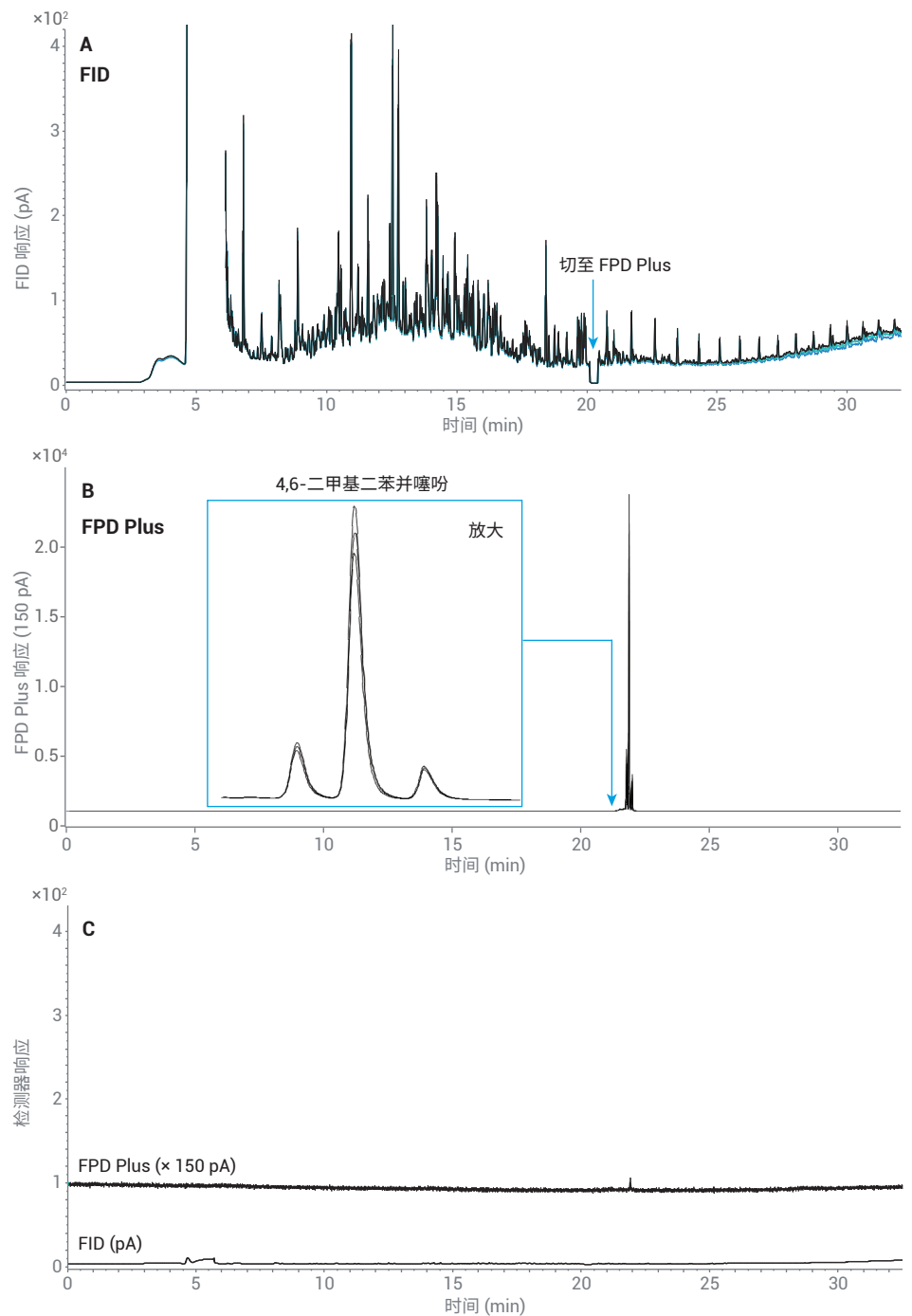


图 4. A) 在 20.1–20.4 分钟的窄窗口内进行中心切割且采用反吹的情况下，对 NBS 1622c RFO 进样三次所得到的叠加色谱图。B) 利用 FPD Plus 检测到的来自 (A) 的三个切割区域的 4,6-DMDBT 叠加色谱图。C) 在 (A) 中的 NBS 1622c RFO 进样三次之后的无进样空白运行

结论

将 Deans Switch 与 FID 和 FPD Plus 以及反吹结合使用的 8890 气相色谱系统为重烃馏分（具有 C₁₀ 至 C₇₀ 的碳链分布的 RFO 样品）提供了可重现的分析。PSD 提供了反吹功能，并采用固定的吹扫流速，大大减少了载气消耗量。使用反吹可延长色谱柱寿命，因为无需进行长时间的高温烘烤。它还有助于缩短运行时间，从而提高样品通量。

参考文献

1. Tranchida, P. Q.; et al. Heart-cutting multidimensional gas chromatography: A review of recent evolution, applications, and future prospects. *A. Chem. Acta* **2012**, 716, 66–75
2. Seeley, J. V. Recent advances in flow-controlled multidimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A* **2012**, 1255, 24-37
3. Meng, C-K. 用反吹技术提高柱效和延长柱寿命, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5989-6018CHCN, **2006**
4. Agilent CFT Backflush Brochure (安捷伦 CFT 反吹产品样本), 出版号 5989-9804EN, **2013**
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice (检测香米中多残留农药的最大残留限量), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-9393EN, **2018**
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey (符合欧盟茶叶和蜂蜜中农药最大残留限量规定), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-9238EN, **2018**
7. ASTM Standard D6352 -15, 2015, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °F to 700 °F by Gas Chromatography, *ASTM International*, West Conshohocken, PA. DOI 10.1520/D6352-15

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2018
2018 年 12 月 14 日, 中国出版
5994-0550ZHCN