

Uso del PSD para retroflujo en el sistema GC Agilent 8890

Autor

Brian Fitz
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, EE. UU.

Resumen

Se utilizó un GC Agilent serie 8890 equipado con un conmutador Deans de tecnología de flujo capilar Agilent combinado con detección de ionización de llama y detección fotométrica de llama para analizar un destilado de hidrocarburo pesado: el fuelóleo residual. Los fuelóleos residuales suelen contener hidrocarburos en el intervalo de C_{10} a C_{70} con una cantidad significativa de compuestos que contienen azufre. Para evitar el arrastre sin requerir períodos excesivos de acondicionamiento térmico de la columna, es necesario el uso de retroflujo. Se utilizó un módulo de control electrónico de la neumática (EPC) llamado dispositivo de conmutación de la neumática (PSD) para realizar la conmutación Deans y el retroflujo en un solo método cromatográfico.

Introducción

El uso de retroflujo en la cromatografía de gases (CG) es esencial para obtener resultados reproducibles en tiempos razonables cuando se analizan muestras complejas que contienen compuestos con altos puntos de ebullición. Las ventajas del retroflujo se han documentado ampliamente¹⁻³. El retroflujo está ganando popularidad debido a las mejoras que facilitan su uso, como los dispositivos de tecnología de flujo capilar (CFT) Agilent⁴. El sistema GC Agilent 9000 Intuvo, recientemente lanzado al mercado, ofrece una función de retroflujo fácil de usar como opción de serie^{5,6}.

Con el lanzamiento del sistema GC 9000 Intuvo llegó un nuevo módulo EPC (disponible en el GC 8890) llamado PSD. El PSD tiene dos canales de control de la neumática. El canal primario es un canal de controlado por presión directa. Este se utilizaría normalmente para suministrar presión a un dispositivo de retroflujo o CFT, similar al EPC AUX o PCM. El segundo canal del PSD (llamado flujo de purga) es un restrictor de sangrado diseñado para el primer canal. El flujo de purga es un valor programado controlado por el usuario, con un rango de 3 a 30 ml/min y un valor programado predeterminado de 3 ml/min.

El flujo de purga tiene dos funciones principales. En primer lugar, permite un mejor control de la neumática cuando el PSD está generando un flujo volumétrico bajo. Para suministrar el sangrado diseñado, se requiere una cantidad mínima de presión de entrada en el canal primario. El requisito de

presión del canal primario asegura que la válvula dosificadora EPC funcione en un régimen estable. Por ejemplo, en una configuración de retroflujo a mitad de columna, la fuente de presión del punto medio puede proporcionar tan solo unas pocas décimas de ml/min de flujo total a la segunda columna. Sin este flujo de purga, las válvulas no podrían controlar el flujo con precisión por tener que controlar una presión de suministro baja. Para resolver este problema en las configuraciones de la neumática anteriores, se tenía que construir manualmente un restrictor de sangrado mediante el corte en la línea de presión y la instalación de una unión en T y un restrictor. El flujo de purga diseñado en el PSD proporciona un restrictor de sangrado integrado.

La segunda función del flujo de purga es que puede mantenerse en flujo constante con presiones de entrada variables, lo que ayuda a ahorrar gas portador. Por ejemplo, un sistema de retroflujo normal utiliza un restrictor fijo, como puede ser 1 m de tubería de sílice fundida de 250 μm . A altas presiones (es decir, durante el retroflujo), el restrictor fijo puede desperdiciar cientos de ml/min de flujo. El PSD se mantendrá en el valor programado definido por el usuario (por defecto 3 ml/min) incluso a altas presiones.

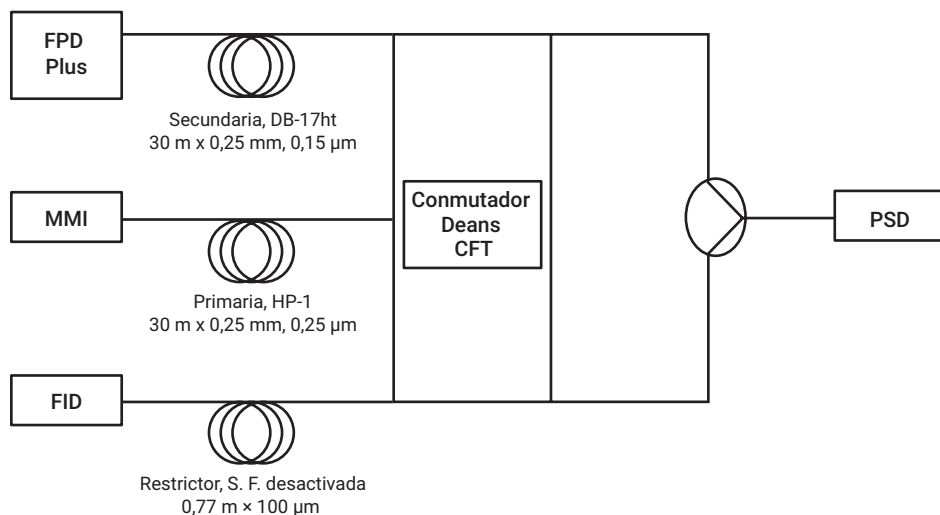


Figura 1. Esquema del sistema GC 8890 configurado con un conmutador Deans con el PSD.

Experimento

La Figura 1 muestra un esquema del sistema GC 8890 utilizado. El conmutador Deans se configuró para cortar entre 20,1 y 20,4 minutos. De este modo se separa el 4,6-dimetilbenzotiofeno de la columna 1 a la columna 2 para su detección con el FPD Plus. Se utilizó el inyector multimodo (MMI). Todos los análisis utilizaron helio como gas portador en modo de flujo constante. Consulte la Tabla 1 para conocer otros parámetros del instrumento utilizados. En la Tabla 2 se indican los ajustes del retroflujo. Se realizó una separación por destilación simulada para analizar la distribución de la cadena de carbono en el fuelóleo residual. Se utilizó una columna Agilent DB-HT SimDis J&W (5 m x 530 μm , 0,15 μm). Este experimento no utilizó el aparato del conmutador Deans. En la Tabla 3 se indican los parámetros utilizados para el método de destilación simulada. En la Tabla 4 se indican los consumibles de interés utilizados en el experimento.

Muestras

El destilado pesado analizado fue NBS 1622c - 2% de azufre en fuelóleo residual (RFO). Este se diluyó a 1:40 en tolueno, y luego se inyectó 1 μl en modo splitless. El patrón de polietileno (Polywax 500) se diluyó al 0,1 % en tolueno y se inyectó 1 μl en modo splitless.

Tabla 1. Parámetros del instrumento.

Parámetro	Valor
Cromatógrafo de gases	GC Serie 8890
Muestreador automático de líquidos	Inyector automático de líquidos Agilent Serie 7693A (inyección de 1 µl)
Tipo de inyector	MMI
Programa de MMI	100 °C (0,02 minutos), 900 °C/min hasta 450 °C
Programa del horno	50 °C (1 minuto), 10 °C/min hasta 350 °C (1,5 minutos)
Columna 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30 m × 250 µm, 0,25 µm, 2 ml/min (helio)
Columna 2	Agilent J&W DB-17ht, 30 m × 250 µm, 0,15 µm, 3 ml/min (helio)
Restrictor	0,77 m × 100 µm de sílice fundida desactivada, 3 ml/min (helio) (controlada a través de la columna 2)
Fuente de presión auxiliar	Dispositivo de conmutación de la neumática (PSD)
Flujo de purga del PSD	3 ml/min (por defecto)
FPD+	Filtro de azufre (394 nm) Línea de transferencia: 350 °C Bloque de emisión: 150 °C Aire: 60 ml/min Hidrógeno: 60 ml/min Nitrógeno: 60 ml/min
Ventana de conmutador Deans	20,1 a 20,4 minutos

Tabla 2. Parámetros de retroflujo.

Parámetro	Valor
Horno (tiempo posterior al análisis)	360 °C (5 minutos)
Temperatura del inyector	450 °C
Flujo de purga del inyector	100 ml/min
PSD	70 psi (4,5 ml/min columna 2/3)
Inyector	2 psi (4,5 ml/min columna 1)

Tabla 3. Parámetros de destilación simulada.

Parámetro	Valor
Columna	Columna Agilent DB-HT Sim Dis J&W 5 m × 530 µm, 0,15 µm
Flujo de gas portador	5 ml/min de helio (flujo constante)
Inyector (MMI)	100 °C (0,02 minutos), 900 °C/min hasta 450 °C
Programa del horno	40 °C (sin retención), 10 °C/min a 430 °C (5 minutos)
FID	450 °C Aire: 450 ml/min Hidrógeno: 40 ml/min Nitrógeno: 30 ml/min

Tabla 4. Consumibles utilizados.

Parámetro	Valor
Jeringa	Blue Line, 5 µl, cónico (ref. G4513-80206)
Liner	Ultrainerte, split, lana de vidrio (ref. 5190-2295)
Férrulas	Férrulas metálicas flexibles, UltiMetal Plus, 0,4 mm d.i. (ref. G3188-27501)
Columna 1	J&W DB-1ms UI (ref. 122-0132UI)
Columna 2	J&W DB-17ht (ref. 122-1831)
Software	Sistema OpenLAB Agilent 2,3

Resultados y comentarios

La Figura 2 muestra una superposición del RFO NBS 1622c y el patrón de calibración Polywax 500 obtenido con los parámetros SIMDIST. La distribución de la cadena de carbono del RFO parece disminuir al final de la distribución de Polywax, cerca del C_{70} , que tiene un punto de ebullición de 647 °C⁷. Si esta muestra se analizara con una configuración cromatográfica normal utilizando columnas capilares estándar, habría un arrastre significativo, ya que gran parte de la base de los hidrocarburos pesados no se eluiría. A menudo no se conoce el intervalo completo de los puntos de ebullición de una muestra antes de iniciar el análisis, pero, en este caso, se muestra la necesidad de disponer de retroflujo.

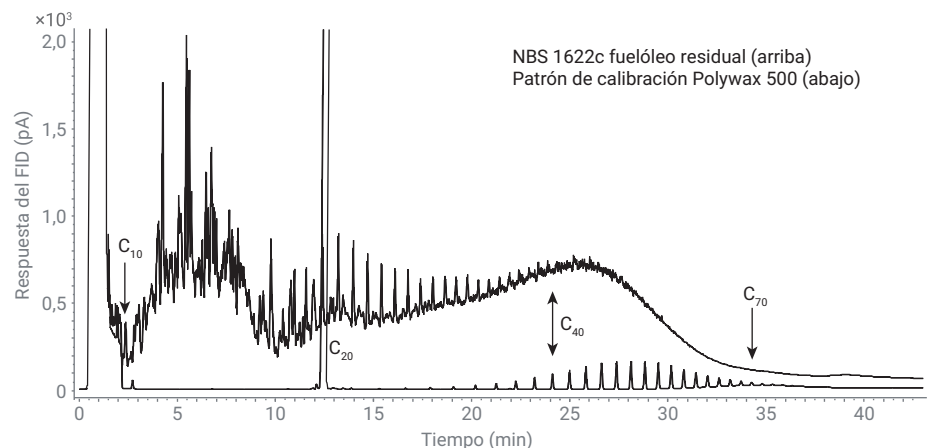


Figura 2. Cromatograma de NBS 1622c superpuesto con el patrón de calibración Polywax 500. La muestra de RFO de NBS contiene compuestos que oscilan entre C_{10} y C_{70} .

La Figura 3A muestra una superposición de tres inyecciones replicadas del RFO NBS 1622c separadas en la columna J&W DB-1ms UI y detectadas por el FID con la configuración del conmutador Deans. Estas inyecciones no utilizaron retroflujo. La separación finalizó a una temperatura final de 350 °C, cerca del intervalo de funcionamiento superior de las columnas J&W DB-1ms UI y J&W DB-17ht. El pico final que eluyó fue el del C₃₆. Todas las inyecciones posteriores muestran una línea de base creciente hacia el final del cromatograma, lo que indica que la muestra no se está eluyendo completamente desde la inyección anterior y que se está produciendo un arrastre. Al comparar los cromatogramas de la Figura 3A con los cromatogramas de la Figura 2, resulta evidente que una parte significativa de la muestra permanece en la columna (la parte de C₃₆ a C₇₀).

La región de 20,1 a 20,4 minutos marcada en la Figura 3A se separó a la segunda columna para su detección con el FPD Plus. La Figura 3B muestra la región de corte de (A) separada en la columna secundaria (J&W DB-17ht) y detectada con el FPD Plus. El pico más alto es el del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y tiene dos picos más pequeños no identificados a cada lado. El tiempo de retención cambia significativamente y la precisión del área es deficiente. Este es un efecto colateral habitual debido a la gran cantidad de arrastre entre análisis, como demuestra el aumento de la línea de base en 3A. La Figura 3C muestra un blanco sin inyección después de las tres inyecciones del RFO. El corte de fracciones principales aún tiene lugar entre los 20,1 y 20,4 minutos y aparece un pequeño pico de 4,6-DMDBT en el canal del FPD Plus. Sigue habiendo un arrastre significativo en el canal del FID, como demuestra el crecimiento de la línea de base al final del cromatograma.

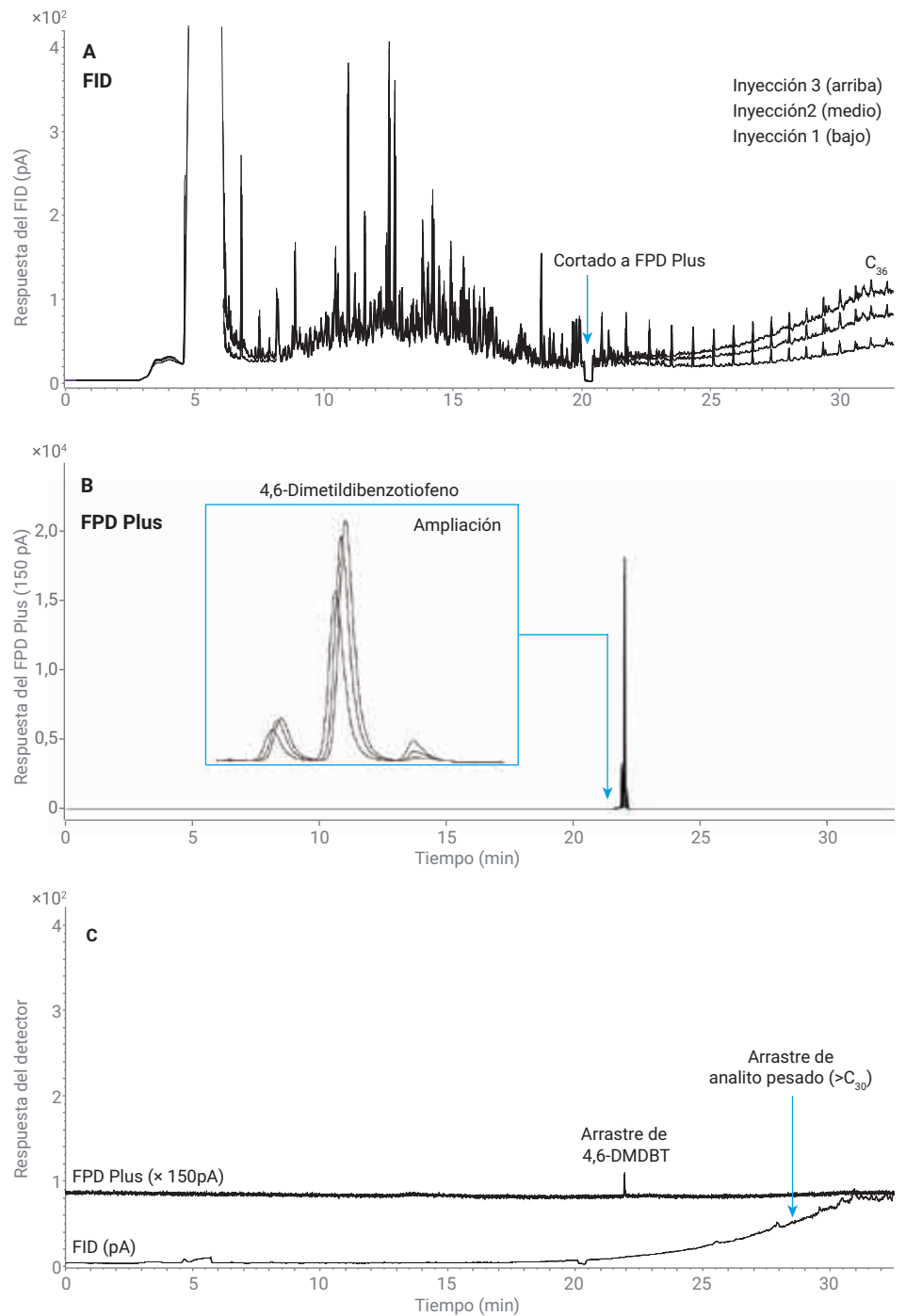


Figura 3. A) Superposición de tres inyecciones de NBS 1622c RFO con un corte de fracción estrecho de 20,1 a 20,4 minutos y sin retroflujo. B) Superposición de los tres cortes de (A) de 4,6-DMDBT detectados con FPD Plus. C) Análisis de blanco sin inyección después de tres inyecciones de (A).

La Figura 4A muestra una superposición de tres inyecciones replicadas del RFO NBS 1622c con los mismos parámetros experimentales que la Figura 3, pero con retroflujo. Consulte la Tabla 2 para conocer los parámetros del retroflujo. Durante el retroflujo, el PSD se mantiene a 70 psi para aplicar el retroflujo a la columna 1 con 4,5 ml/min de flujo (hacia el inyector). El flujo de purga se mantiene a 3 ml/min. Un restrictor fijo de 1 m × 250 μm permitiría el paso de casi 500 ml/min de flujo durante el retroflujo de 70 psi. El PSD permite un ahorro significativo en el flujo de gas.

El final de la separación, entre 25 y 30 minutos en la Figura 4A, es muy reproducible. No se produce aumento en la línea de base, como se observa en el cromatograma sin retroflujo de la Figura 3A. La Figura 4B muestra la región de corte entre 20,1 y 20,4 minutos de la Figura 4A. El tiempo de retención y la precisión del área se mejoran notablemente. La Figura 4C muestra un blanco sin inyección después de las tres inyecciones del RFO con retroflujo. No aparece un arrastre visible de analitos pesados en el canal FID. Esto demuestra que el retroflujo funciona bien.

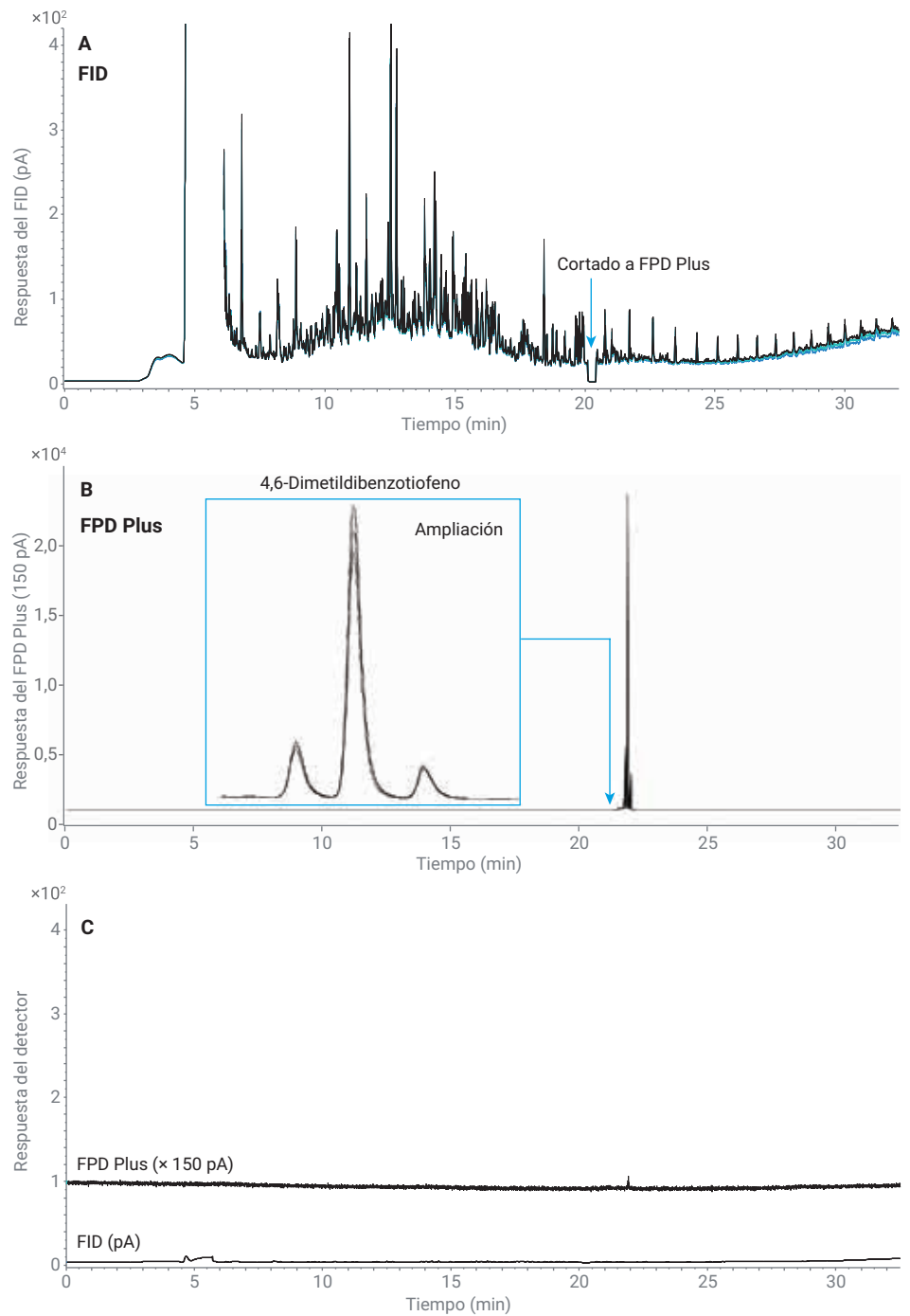


Figura 4. A) Superposición de tres inyecciones de NBS 1622c RFO con un corte de fracción estrecho a entre 20,1 y -20,4 minutos con retroflujo. B) Superposición de los tres cortes de (A) de 4,6-DMDBT detectados con FPD Plus. C) Análisis de blanco sin inyección después de tres inyecciones de NBS 1622c RFO de (A).

Conclusión

El sistema GC 8890 acoplado a un conmutador Deans a FID y FPD Plus con retroflujo ha demostrado que permite realizar análisis reproducibles de un destilado de hidrocarburos pesados: una muestra RFO con una distribución de la cadena de carbonos de C₁₀ a C₇₀. El PSD ofreció la posibilidad de retroflujo con un consumo de gas portador significativamente reducido debido al flujo de purga fijo. El uso de retroflujo puede prolongar la vida útil de la columna debido a que no se requieren acondicionamientos térmicos a altas temperaturas prolongados. Esto también contribuye a aumentar el rendimiento de las muestras debido a la reducción de los tiempos entre ejecuciones.

Referencias

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. Improving productivity and extending column life with backflush, Resumen de aplicación de *Agilent Technologies*, número de publicación 5989-6018EN, **2006**.
4. Folleto de retroflujo con CFT Agilent, número de publicación 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Nota de aplicación Agilent Technologies*, número de publicación 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Nota de aplicación Agilent Technologies*, número de publicación 5991-9238, **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.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Impreso en EE. UU., 14 de diciembre de 2018
5994-0550ES