

Применение пневматического клапана PSD для обратной продувки системы ГХ Agilent 8890

Автор

Brian Fitz (Брайан Фитц)
Agilent Technologies, Inc.
Уилмингтон, Делавэр, США

Аннотация

В данной работе газовый хроматограф серии Agilent 8890, оборудованный переключателем Динса системы капиллярных потоков CFT Agilent, пламенно-ионизационным (ПИД) и пламенно-фотометрическим (ПФД) детекторами, применялся для анализа тяжелого углеводородного дистиллята — топочного мазута. Мазуты, как правило, состоят из углеводородов с длиной цепи от C_{10} до C_{70} и включают значительные количества серосодержащих соединений. Чтобы снизить эффект памяти, не прибегая к излишне долгому кондиционированию колонки по окончании анализа, необходимо воспользоваться опцией обратной продувки. Чтобы реализовать переключение по Динсу и обратную продувку в одной методике, применялся электронный пневматический управляющий модуль, называемый пневматическим клапаном (PSD).

Введение

Для того чтобы при анализе сложных проб, содержащих высококипящие соединения, получать воспроизводимые результаты, не затягивая при этом анализ сверх меры, необходимо применять обратную продувку. Преимущества обратной продувки широко известны¹⁻³. Применение обратной продувки растет благодаря таким разработкам, как технология капиллярных потоков (CFT) компании Agilent, которая упрощает ее внедрение⁴. Новейшая система газовой хроматографии Agilent Intuvo 9000 включает в себя возможность обратной продувки в стандартной комплектации^{5,6}.

Вместе с выпуском системы газовой хроматографии Intuvo 9000 появился и новый модуль EPC (поддерживаемый газовыми хроматографами серии 8890), называемый пневматическим клапаном (PSD). Пневматический клапан имеет два канала управления потоками газа. Управляемый давлением основной канал предназначен главным образом для подачи газа для систем обратной продувки, и его функционал близок к функционалу блока управления пневматикой PCM или вспомогательного пневматического управляющего модуля AUX EPC. Второй канал пневматического клапана, управляющий расходом продувки, — это специализированный ограничитель расхода для первого канала. Расход газа-носителя для режима обратной продувки — это пользовательская настройка с диапазоном от 3 до 30 мл/мин со значением по умолчанию, равным 3 мл/мин.

Управление расходом для продувки имеет две основные цели. Во-первых, оно улучшает управление потоками газа, когда пневматический клапан находится в режиме низкого расхода. Для ограничения расхода достаточно минимального давления в основном канале клапана. Поддержание заданного давления в основном канале гарантирует стабильность работы пропорционального клапана EPC. Например, в конфигурации обратной продувки с подачей газа между

двумя колонками расход продувочного газа через вторую колонку может составлять всего несколько десятых долей мл/мин. При таком низком расходе газа продувки клапаны не в состоянии точно контролировать поток из-за слишком низкого давления на входе. Ранее для решения этой проблемы необходимо было вручную изготовить ограничитель расхода, врезаив в линию давления тройник и ограничитель. Канал управления расходом пневматического клапана представляет собой встроенный ограничитель расхода.

Вторая функция канала управления расходом продувки — поддержание постоянного расхода независимо от давления на входе, что позволяет снизить расход газа-носителя. Например, типичная система обратной продувки с фиксированным ограничителем, таким как метровый капилляр из плавленого кварца с внутренним диаметром 250 мкм, при высоком давлении на входе (то есть при обратной продувке) может иметь расход в сотни мл/мин. Пневматический клапан будет ограничивать расход в соответствии с заданным пользователем значением (3 мл/мин по умолчанию) даже при высоком давлении.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки ГХ серии

8890. Переключатель Динса срабатывал в диапазоне от 20,1 до 20,4 минуты. Это позволяло вырезать из основного потока пик 4,6-диметилдибензотиофена и передать его на вторичную колонку для детектирования на ПФД Plus. В эксперименте применялся многорежимный испаритель MMI. Для всех анализов в качестве газа-носителя использовался гелий в режиме постоянного потока. Полный список параметров оборудования см. в табл. 1. Параметры обратной продувки приведены в табл. 2. Для фракционного анализа топочного мазута применялась имитированная дистилляция на колонке Agilent J&W DB-HT Sim Dis (5 м × 530 мкм, 0,15 мкм). В этом эксперименте переключатель Динса не применялся. Параметры методики имитированной дистилляции перечислены в табл. 3. В табл. 4 перечислены использовавшиеся в работе расходные материалы.

Пробы

В качестве образца тяжелого дистиллята в работе использовался стандарт NBS 1622c (2 % серы в топочном мазуте). Он разбавлялся толуолом в соотношении 1:40 и вводился в количестве 1 мкл в режиме без деления потока. Стандарт полиэтилена (Polywax 500) разбавлялся толуолом до концентрации 0,1 % и вводился в количестве 1 мкл в режиме без деления потока.

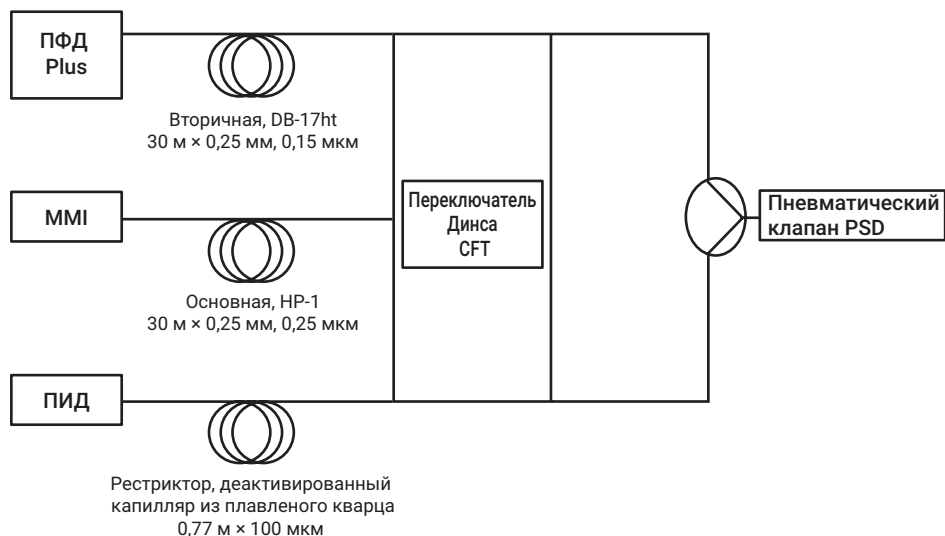


Рис. 1. Схема системы ГХ модели 8890 с переключателем Динса и с пневматическим клапаном

Таблица 1. Параметры прибора

Параметр	Значение
Газовый хроматограф	ГХ серии 8890
Жидкостный автосамплер	Жидкостный автосамплер Agilent 7693A (вводимый объем 1 мкл)
Тип испарителя	MMI
Программа испарителя	100 °C (0,02 минуты), 900 °C/мин до 450 °C
Программа термостата	50 °C (1 мин), 10 °C/мин до 350 °C (1,5 мин)
Колонка 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30 м × 250 мкм, 0,25 мкм, 2 мл/мин (гелий)
Колонка 2	Agilent J&W DB-17ht, 30 м × 250 мкм, 0,15 мкм, 3 мл/мин (гелий)
Ограничитель	0,77 м × 100 мкм, деактивированный плавный кварц, 3 мл/мин (гелий) (контролируется колонкой 2)
Дополнительный источник газа	Пневматический клапан (PSD)
Расход газа продувки через пневматический клапан	3 мл/мин (по умолчанию)
ПФД	Светофильтр для серы (394 нм) Транспортная линия: 350 °C Эмиссионный блок: 150 °C Воздух: 60 мл/мин Водород: 60 мл/мин Азот: 60 мл/мин
Включение переключателя Динса	от 20,1 до 20,4 минуты

Таблица 2. Параметры обратной продувки

Параметр	Значение
Термостат (после анализа)	360 °C (5 мин)
Температура испарителя	450 °C
Расход газа продувки через испаритель	100 мл/мин
Пневматический клапан PSD	70 psi (4,5 мл/мин через колонку 2/3)
Испаритель	2 psi (4,5 мл/мин через колонку 1)

Таблица 3. Параметры имитированной дистилляции

Параметр	Значение
Колонка	Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5 м × 530 мкм, 0,15 мкм
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток 5 мл/мин
Испаритель (MMI)	100 °C (0,02 минуты), 900 °C/мин до 450 °C
Программа термостата	40 °C, 10 °C/мин до 430 °C (5 мин)
ПВД	450 °C Воздух: 450 мл/мин Водород: 40 мл/мин Азот: 30 мл/мин

Таблица 4. Расходные материалы

Параметр	Значение
Шприц	Blue Line, 5 мкл, конический (кат. № G4513-80206)
Лайнер	Ultra Inert, с делением потока, набитый стекловолокном (кат. № 5190-2295)
Феррулы	Гибкие металлические феррулы UltiMetal Plus, внутр. диам. 0,4 мм (кат. № G3188-27501)
Колонка 1	J&W DB-1ms UI (кат. № 122-0132UI)
Колонка 2	J&W DB-17ht (кат. № 122-1831)
Программное обеспечение	Agilent OpenLab 2.3

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны наложенные друг на друга хроматограммы имитированной дистилляции мазута NBS 1622с и калибровочного стандарта Polywax 500. Самые тяжелые фракции мазута появляются возле последних пиков стандарта Polywax в районе C_{70} с температурой кипения 647 °C⁷. При анализе такого образца с помощью стандартной капиллярной колонки в типичных условиях это приведет к значительному эффекту памяти, так как большая часть тяжелых углеводородов не успеет элюироваться за время эксперимента. Полный диапазон температуры кипения пробы до начала анализа зачастую неизвестен, но в этом случае он указывает на необходимость обратной продувки.

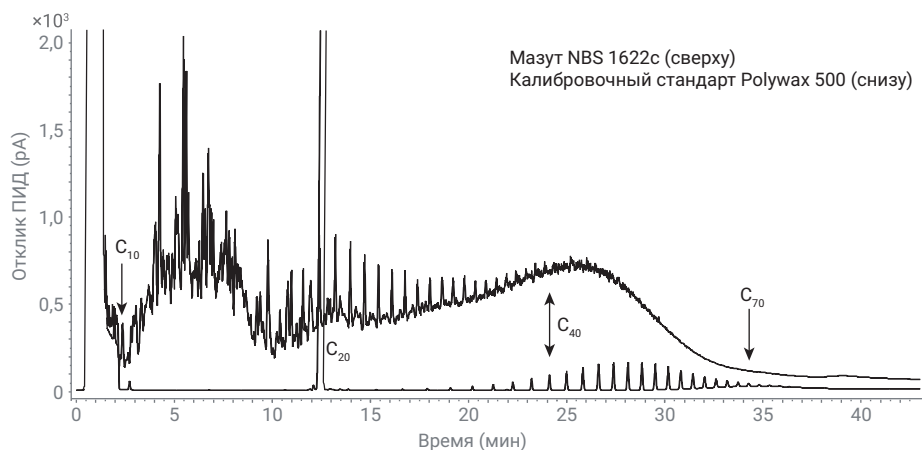


Рис. 2. Хроматограмма мазута NBS 1622с, наложенная на хроматограмму калибровочного стандарта Polywax 500. Образец топочного мазута NBS содержит углеводороды с длиной цепи от C_{10} до C_{70} .

На рис. 3А показаны наложенные друг на друга три повторные хроматограммы мазута NBS 1622с на колонке J&W DB-1ms UI с ПИД в конфигурации с переключателем Динса. В данных экспериментах обратная продувка не применялась. Разделение выполнялось до температуры 350 °С, близкой к верхнему рабочему пределу колонок J&W DB-1ms UI и J&W DB-17ht. Последний пик на хроматограмме имеет длину цепи C_{36} . Каждый последующий эксперимент демонстрирует увеличение базовой линии в конце хроматограммы, что указывает на эффект памяти из-за неполного элюирования предыдущей пробы. Сравнивая хроматограммы с рис. 3А и рис. 2, несложно заметить, что значительная часть пробы не вымывается из колонки (углеводороды от C_{36} до C_{70}).

Участок хроматограммы с 20,1 по 20,4 минуты, отмеченный на рис. 3А, был вырезан и перенесен на вторую колонку для детектирования на ПФД Plus. На рис. 3В показана хроматограмма вырезанного участка (рис. 3А) на вторичной колонке (J&W DB-17ht) с ПФД Plus. Основной пик — это 4,6-диметилдibenзотиофен с пиками двух неизвестных соединений по бокам. Воспроизводимость времен удерживания и площадей пиков очень плохая. Это обычный результат значительного эффекта памяти, на который указывает повышение базовой линии на рис. 3А. На рис. 3С показана хроматограмма холостого опыта без ввода пробы после трех анализов мазута. Участок интереса с 20,1 по 20,4 минуты был вырезан, и на хроматограмме ПФД Plus появился небольшой ложный пик 4,6-диметилдibenзотиофена. Рост базовой линии в конце хроматограммы указывает на значительный эффект памяти на канале ПИД.

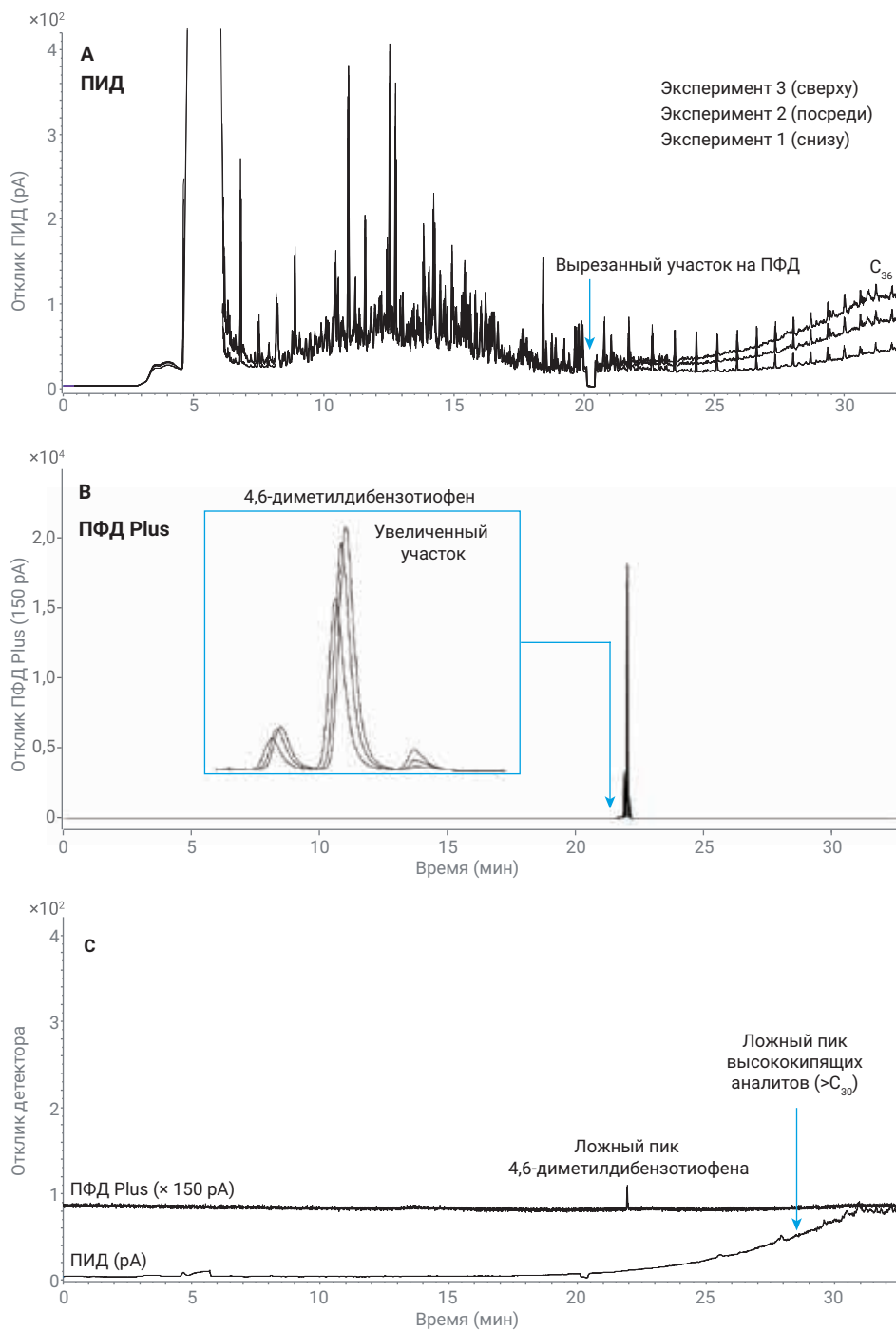


Рис. 3. А) Наложенные друг на друга три хроматограммы мазута NBS 1622с с узким вырезанным участком с 20,1 по 20,4 минуты и без обратной продувки. В) Наложенные друг на друга хроматограммы трех вырезанных участков из хроматограмм А с пиками 4,6-диметилдibenзотиофена с ПФД Plus. С) Холостой эксперимент без ввода пробы после трех экспериментов А.

На рис. 4А показаны наложенные друг на друга три повторные хроматограммы мазута NBS 1622с, полученные по методике, аналогичной хроматограммам с рис. 3, но с обратной продувкой. Параметры обратной продувки приведены в табл. 2. При обратной продувке пневматический клапан PSD под давлением 70 psi подает поток газа-носителя 4,5 мл/мин в основную колонку в обратном направлении. Расход продувки на регуляторе поддерживается равным 3 мл/мин. Расход через фиксированный ограничитель 1 м × 250 мкм под давлением 70 psi составил бы в этом случае почти 500 мл/мин. Пневматический клапан же позволяет значительно экономить газ. Конец хроматограммы, с 25-й по 30-ю минуту на рис. 4А, демонстрирует высокую воспроизводимость. Увеличения базовой линии, наблюдаемого на хроматограммах без обратной продувки на рис. 3А, в этом случае не отмечается. На рис. 4В показана хроматограмма вырезанного из хроматограммы на рис. 4А участка 20,1–20,4 минуты. Воспроизводимость времен удерживания и площадей пиков значительно улучшилась. На рис. 4С показана хроматограмма холостого опыта без ввода пробы после трех анализов мазута с обратной продувкой. На канале ПИД эффекта памяти от высококипящих аналитов не наблюдается. Это показывает, что обратная продувка справляется со своей задачей.

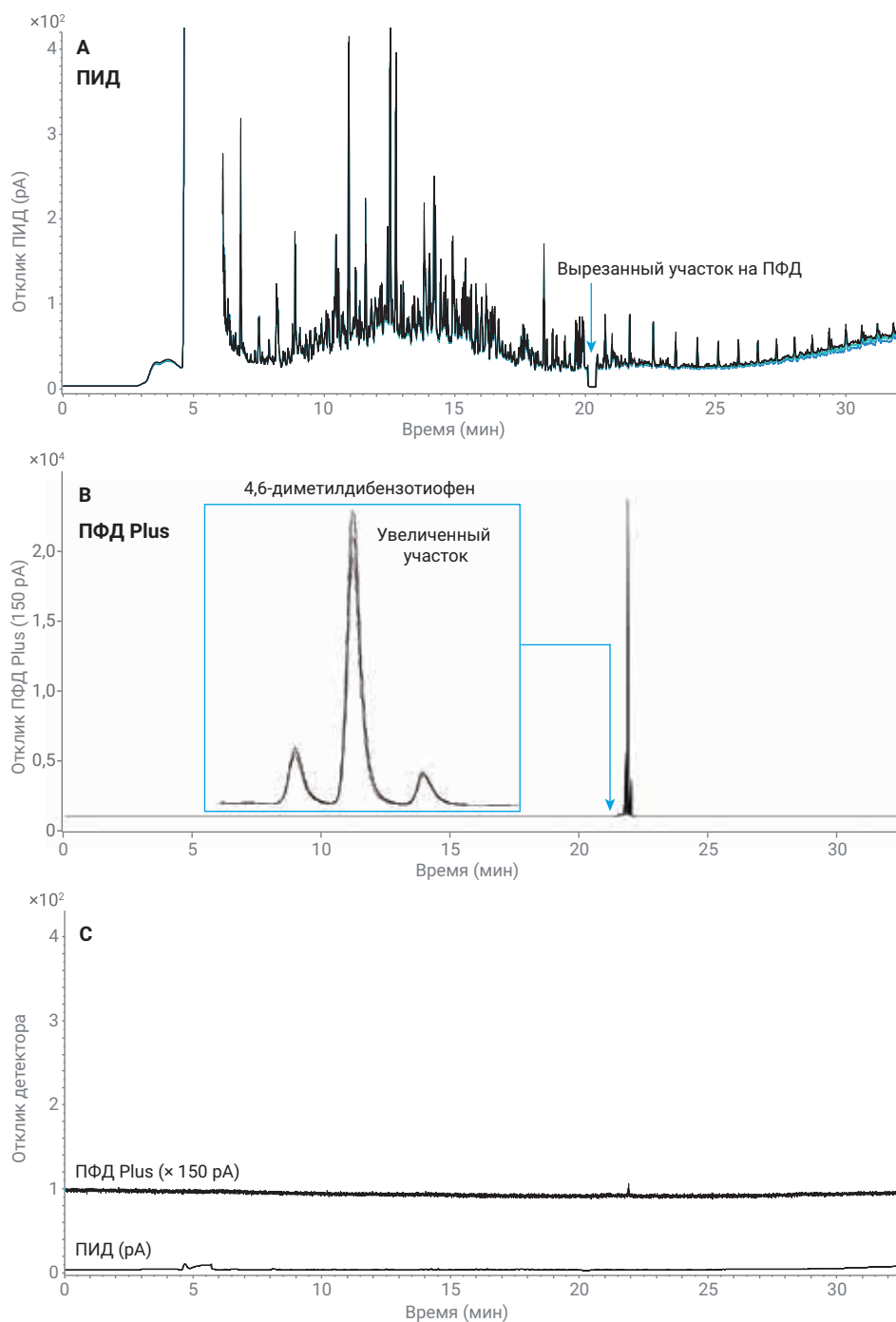


Рис. 4. А) Наложенные друг на друга три хроматограммы мазута NBS 1622с с узким вырезанным участком с 20,1 по 20,4 минуты и с обратной продувкой. В) Наложенные друг на друга хроматограммы трех вырезанных участков из хроматограмм А с пиками 4,6-диметилдибензотиофена с ПФД Plus. С) Холостой эксперимент без ввода пробы после трех экспериментов А с мазутом NBS 1622с.

Выводы

Показано, что система ГХ серии 8890 с переключателем Динса для переключения между ПИД и ПФД Plus и с опцией обратной продувки обеспечивает воспроизводимый анализ тяжелых углеводородных дистиллятов — пробы мазута с углеводородами от C₁₀ до C₇₀. Благодаря фиксированному расходу газа продувки пневматический клапан PSD значительно снижает расход газа-носителя на продувку. Обратная продувка может значительно увеличить срок службы колонки, так как исключает продолжительное кондиционирование колонки при высокой температуре. Это также снижает продолжительность анализа, что позволяет увеличить пробопоток.

Литература

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, *Краткий методический обзор Agilent Technologies*, номер публикации 5989-6018EN, **2006**.
4. Брошюра Agilent CFT Backflush, номер публикации 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 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

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.
Напечатано в США 14 декабря 2018 г.
5994-0550RU