

Verwendung eines Pneumatikschaltmoduls (PSD) zur Rückspülung auf dem Agilent 8890 GC-System

Autor

Brian Fitz
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA.

Zusammenfassung

Ein Agilent GC-System der Serie 8890 mit einem Agilent Capillary Flow Technology Deans Switch und in Kopplung mit einem Flammenionisationsdetektor und einem flammenphotometrischen Detektor wurde für die Analyse eines schweren Kohlenwasserstoffdestillats - eines Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis - verwendet. Rückstandskraftstoffe auf Erdölbasis enthalten typischerweise Kohlenwasserstoffe im Bereich von C_{10} bis C_{70} mit einem erheblichen Anteil an schwefelhaltigen Verbindungen. Zur Vermeidung von Verschleppungen ohne lange Säulenausheizzeiten ist eine Rückspülung (Backflushing) erforderlich. Ein Modul für die elektronische Pneumatiksteuerung (EPC), ein sogenanntes Pneumatikschaltmodul (PSD), wurde verwendet, um sowohl das Deans-Switching als auch die Rückspülung in einer einzigen chromatographischen Methode durchzuführen.

Einführung

Die Durchführung einer Rückspülung ist bei der Gaschromatographie (GC) entscheidend, damit bei der Analyse von komplexen Proben, die Substanzen mit hohem Siedepunkt enthalten, zeitnah reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Die Vorteile einer Rückspülung sind ausführlich dokumentiert¹⁻³. Die Durchführung einer Rückspülung gewinnt aufgrund von Verbesserungen bei der Benutzerfreundlichkeit an Popularität, wie beispielsweise bei Geräten mit der Agilent Capillary Flow-Technology (CFT)⁴. Das vor kurzem eingeführte Agilent Intuvo 9000 GC-System verfügt über eine einfach zu bedienende Backflush-Funktion als Standardoption^{5,6}.

Das Intuvo 9000 GC-System ist mit einem neu konzipierten EPC-Modul, dem sogenannten Pneumatikschaltmodul (PSD), ausgestattet (verfügbar auf dem 8890 GC-System). Das PSD-Modul verfügt über zwei Kanäle für die Pneumatiksteuerung. Der primäre Kanal ist ein Vordruck-kontrollierter Kanal. Dieser wird typischerweise verwendet, um die Backflush-Funktion oder ein CFT-Modul mit Druck zu versorgen – ähnlich wie bei einem AUX EPC- oder PCM-Modul. Der zweite PSD-Kanal (der sogenannte Purge-Fluss) ist ein eingebauter Bleed-Restriktor für den ersten Kanal. Der Purge-Fluss kann auf einen benutzerdefinierten Sollwert im Bereich von 3 bis 30 ml/min eingestellt werden (voreingestellter Sollwert: 3 ml/min).

Der Purge-Fluss hat zwei Hauptfunktionen. Erstens ermöglicht er eine bessere Pneumatiksteuerung, wenn das PSD-Modul einen niedrigen volumetrischen Fluss liefert. Um den gewünschten Bleed zu gewährleisten, ist eine minimale Druckzufuhr vom primären Kanal erforderlich. Der notwendige Druck vom primären Kanal gewährleistet, dass das EPC-Dosierventil unter stabilen Bedingungen arbeitet. Beispielsweise kann die mittige Druckquelle bei einer Konfiguration mit dem Backflush in der

Mitte der Säulenordnung nur einige Zehntel ml/min des Gesamtflusses zur zweiten Säule bereitstellen. Ohne diesen Purge-Fluss wären die Ventile nicht in der Lage, den Fluss genau zu steuern, da sie einen niedrigen Versorgungsdruck regeln müssten. Bei früheren Pneumatikkonfigurationen musste daher manuell ein Bleed-Restriktor eingefügt werden, indem die Druckleitung unterbrochen und über ein T-Stück ein Restriktor angeschlossen wurde. Der in das PSD-Modul eingebaute Purge-Fluss bietet einen integrierten Bleed-Restriktor.

Die zweite Funktion des Purge-Flusses besteht darin, dass er bei variierenden Eingangsdrücken konstant gehalten werden kann, was zu Einsparungen beim Trägergas beiträgt. Beispielsweise verwendet ein typisches Backflush-System einen festen Restriktor wie 1 m einer 250- μm -Fused Silica-Kapillare. Bei hohen Drücken (d. h. während des Backflush) kann der feste Restriktor Hunderte ml/min Abfall-Lösungsfluss liefern. Das PSD-Modul hält sogar bei hohen Drücken den benutzerdefinierten Sollwert aufrecht (voreingestellter Wert: 3 ml/min).

Experimentelles

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten 8890 GC-Systems. Die Deans-Schaltung wurde auf einen Schnitt zwischen 20,1 und

20,4 Minuten konfiguriert. Dadurch wird 4,6-Dimethyldibenzothiophen für die Detektion mit dem FPD Plus Detektor von Säule 1 auf Säule 2 geschnitten. Es wurde der Multimode-Einlass (MMI) verwendet. Alle Analysen benutzen Helium als Trägergas im konstanten Fluss-Modus. Siehe Tabelle 1 für zusätzliche verwendete Geräteparameter. In Tabelle 2 sind die Backflush-Bedingungen aufgeführt. Zur Analyse der Kohlenstoffkettenverteilung im Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis wurde eine simulierte Destillationstrennung durchgeführt. Dazu wurde eine Agilent J&W DB-HT Sim Dis Säule (5 m \times 530 μm , 0,15 μm) verwendet. Die Deans-Schaltung wurde in diesem Experiment nicht eingesetzt. Tabelle 3 führt die Parameter auf, die für die simulierte Destillationsmethode verwendet wurden. Tabelle 4 führt die relevanten Verbrauchsmaterialien auf, die bei diesem Experiment eingesetzt wurden.

Proben

Das analysierte schwere Destillat war NBS 1622c – 2 % Schwefel in Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis (RFO). Dieser wurde 1:40 in Toluol verdünnt und dann 1 μl splitlos injiziert. Der Polyethylenstandard (Polywax 500) wurde auf 0,1 % in Toluol verdünnt und 1 μl splitlos injiziert.

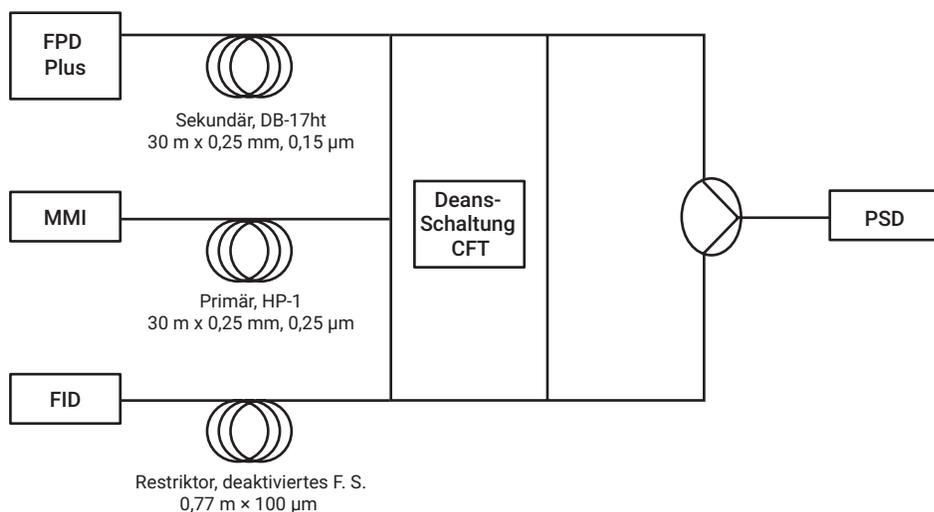


Abbildung 1: Schematische Darstellung des 8890 GC-Systems, das mittels Deans-Schaltung an ein PSD-Modul angeschlossen ist.

Tabelle 1: Geräteparameter:

Parameter	Wert
Gaschromatograph	GC der Serie 8890
Automatischer Flüssigprobengeber	Agilent 7693A automatischer Flüssigprobengeber (1- μ l-Injektionen)
Art des Einlasses	MMI
MMI Programm	100 °C (0,02 Minuten), 900 °C/min bis 450 °C
Temperaturprogramm Ofen	50 °C (1 Minute), 10 °C/min bis 350 °C (1,5 Minuten)
Säule 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30 m \times 250 μ m, 0,25 μ m, 2 ml/min (Helium)
Säule 2	Agilent J&W DB-17ht, 30 m \times 250 μ m, 0,15 μ m, 3 ml/min (Helium)
Restriktor	0,77 m \times 100 μ m deaktiviertes Fused Silica, 3 ml/min (Helium) (gesteuert durch Säule 2)
Hilfsdruckquelle	Pneumatikschaltmodul (PSD)
PSD-Purge-Fluss	3 ml/min (voreingestellter Wert)
FPD+	Schwefelfilter (394 nm) Übertragungsleitung: 350 °C Emissionsblock: 150 °C Luft: 60 ml/min Wasserstoff: 60 ml/min Stickstoff: 60 ml/min
Deans-Schaltungsfenster	20,1 bis 20,4 Minuten

Tabelle 2: Backflush-Parameter.

Parameter	Wert
Ofen (nach Lauf)	360 °C (5 Minuten)
Einlasstemperatur	450 °C
Einlass-Purge-Fluss	100 ml/min
PSD	70 psi (4,5 ml/min Säule 2/3)
Einlass	2 psi (4,5 ml/min Säule 1)

Tabelle 3: Parameter Simulierte Destillation.

Parameter	Wert
Säule	Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5 m \times 530 μ m, 0,15 μ m
Trägergasfluss	5 ml/min Helium (konstanter Fluss)
Einlass (MMI)	100 °C (0,02 Minuten), 900 °C/min bis 450 °C
Temperaturprogramm Ofen	40 °C (kein Halten), 10 °C/min bis 430 °C (5 Minuten)
FID	450 °C Luft: 450 ml/min Wasserstoff: 40 ml/min Stickstoff: 30 ml/min

Tabelle 4: Verwendete Verbrauchsmaterialien.

Parameter	Wert
Spritze	Blue Line, 5 μ l, konisch (Best.-Nr. G4513-80206)
Liner	Ultra Inert, Split, Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2295)
Ferrulen	Flexible Metallferrulen, UltiMetal Plus, 0,4 mm ID (Best.-Nr. G3188-27501)
Säule 1	J&W DB-1ms UI (Best.-Nr. 122-0132UI)
Säule 2	J&W DB-17ht (Best.-Nr. 122-1831)
Software	Agilent OpenLab 2.3

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt eine überlagerte Darstellung des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c und des Polywax 500-Kalibrierungsstandards, die mit den SIMDIST-Parametern erstellt wurde. Die Kohlenstoffkettenverteilung des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis scheint am Ende der Polywax-Verteilung nahe C_{70} , das einen Siedepunkt von 647 °C hat, auszulaufen⁷. Wenn diese Probe mit einem typischen chromatographischen Aufbau unter Verwendung von Standard-Kapillarsäulen analysiert werden würde, gäbe es eine erhebliche Verschleppung, da ein großer Teil des schweren Kohlenwasserstoffanteils nicht eluieren würde. Die ganze Bandbreite der Siedepunkte in einer Probe ist häufig vor Beginn der Analyse nicht bekannt, doch in diesem Fall zeigt dies die Notwendigkeit einer Rückspülung.

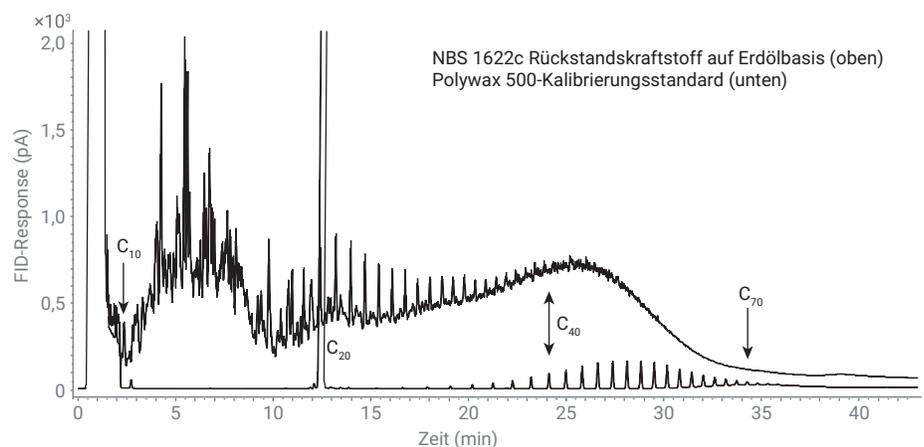


Abbildung 2: Chromatogramm von NBS 1622c in überlagernder Darstellung mit einem Polywax 500-Kalibrierungsstandard. Die Probe mit dem NBS-Rückstandskraftstoff enthält Verbindungen im Bereich von C_{10} bis C_{70} .

Abbildung 3A zeigt eine überlagerte Darstellung von drei Wiederholungsinjektionen des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c, die auf der Agilent J&W DB-1ms UI Säule getrennt und mit dem FID-Detektor in der Deans-Schaltung-Konfiguration nachgewiesen wurden. Diese Injektionen verwendeten keinen Backflush. Die Trennung wurde bei einer Endtemperatur von 350 °C nahe dem oberen Betriebsbereich der Agilent J&W DB-1ms UI und der Agilent J&W DB-17ht Säule beendet. Der letzte eluierte Peak war C₃₆. Jede nachfolgende Injektion zeigt eine gegen Ende des Chromatogramms ansteigende Basislinie. Dies deutet darauf hin, dass die Probe von der vorhergehenden Injektion nicht vollständig eluiert und eine Verschleppung stattfindet. Der Vergleich der Chromatogramme in Abbildung 3A mit denen in Abbildung 2 zeigt, dass ein erheblicher Teil der Probe auf der Säule verbleibt (der Anteil von C₃₆ bis C₇₀).

Der in Abbildung 3A markierte Bereich von 20,1 bis 20,4 Minuten wurde für die Detektion mit dem FPD Plus Detektor auf die zweite Säule geschnitten. Abbildung 3B zeigt den Schnittbereich von (A), getrennt auf der sekundären Säule (J&W DB-17ht) und nachgewiesen mit dem FPD Plus Detektor. Der höchste Peak ist 4,6-Dimethyldibenzothiophen (4,6-DMDBT) mit zwei nicht identifizierten kleineren Peaks auf beiden Seiten. Die Retentionszeit ist erheblich verschoben und die Flächengenauigkeit ist schlecht. Dies ist eine häufige Begleiterscheinung einer großen Verschleppung zwischen Messungen, was sich an der ansteigenden Basislinie in Abbildung 3A ablesen lässt.

Abbildung 3C zeigt eine Blindprobe ohne Injektion nach drei Injektionen des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis. Der Heart-Cut erfolgt nach wie vor bei 20,1 bis 20,4 Minuten, und im FPD Plus Kanal erscheint ein kleiner Peak von 4,6-DMDBT. Im FID-Kanal gibt es nach wie vor eine erhebliche Verschleppung, was in der ansteigenden Basislinie am Ende des Chromatogramms zum Ausdruck kommt.

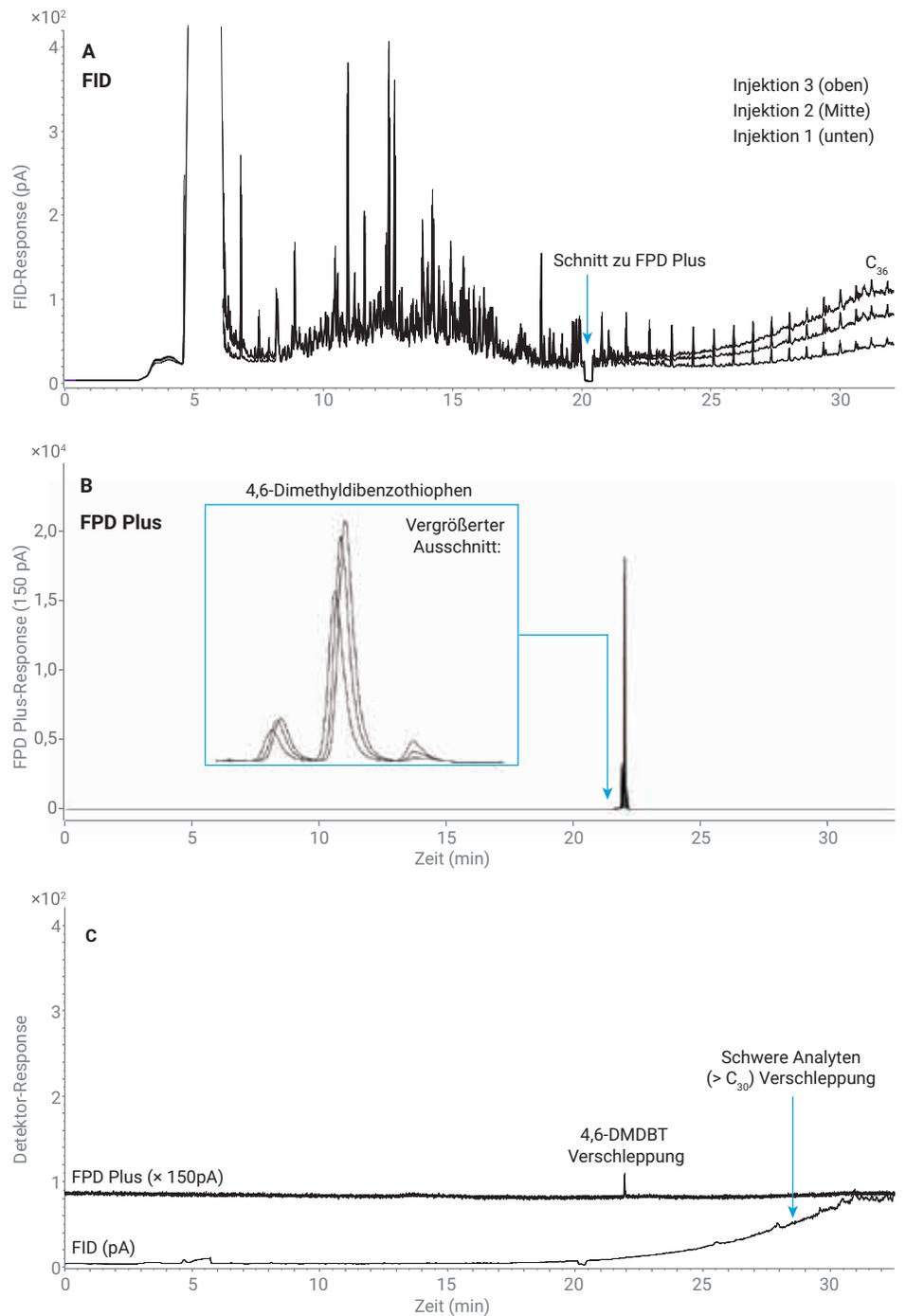


Abbildung 3: A) Überlagerte Darstellung von drei Injektionen des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c mit einem schmalen Heart-Cut von 20,1 bis 20,4 Minuten ohne Backflush. B) Überlagerte Darstellung von drei Schnitten aus (A) von 4,6-DMDBT, nachgewiesen mit dem FPD Plus Detektor. C) Blindprobe ohne Injektion nach drei Injektionen von (A).

Abbildung 4A zeigt eine überlagerte Darstellung von drei Wiederholungsinjektionen des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c mit denselben Versuchsparametern wie in Abbildung 3, allerdings mit Backflush. Siehe Tabelle 2 für die Backflush-Parameter. Während des Backflush wird das PSD-Modul bei 70 psi gehalten, um Säule 1 mit einem Fluss von 4,5 ml/min (in Richtung des Einlasses) rückzuspülen. Der Purge-Fluss wird bei 3 ml/min aufrechterhalten. Ein fester Restriktor von 1 m × 250 µm würde während des Backflush mit 70 psi einen Fluss von fast 500 ml/min ermöglichen. Das PSD-Modul bietet erhebliche Einsparungen beim Gasfluss. Das Ende der Trennung von 25 bis 30 Minuten in Abbildung 4A, ist sehr reproduzierbar. Die Basislinie ist nicht erhöht, wie es in dem Chromatogramm für die Analyse ohne Backflush in Abbildung 3A der Fall ist. Abbildung 4B zeigt den Schnittbereich bei 20,1 bis 20,4 Minuten aus Abbildung 4A. Die Retentionszeit und Flächengenauigkeit sind deutlich verbessert. Abbildung 4C zeigt eine Blindprobe ohne Injektion nach drei Injektionen des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis mit Backflush. Im FID-Kanal gibt es keine sichtbare Verschleppung von schweren Analyten. Dies zeigt, dass der Backflush gut funktioniert.

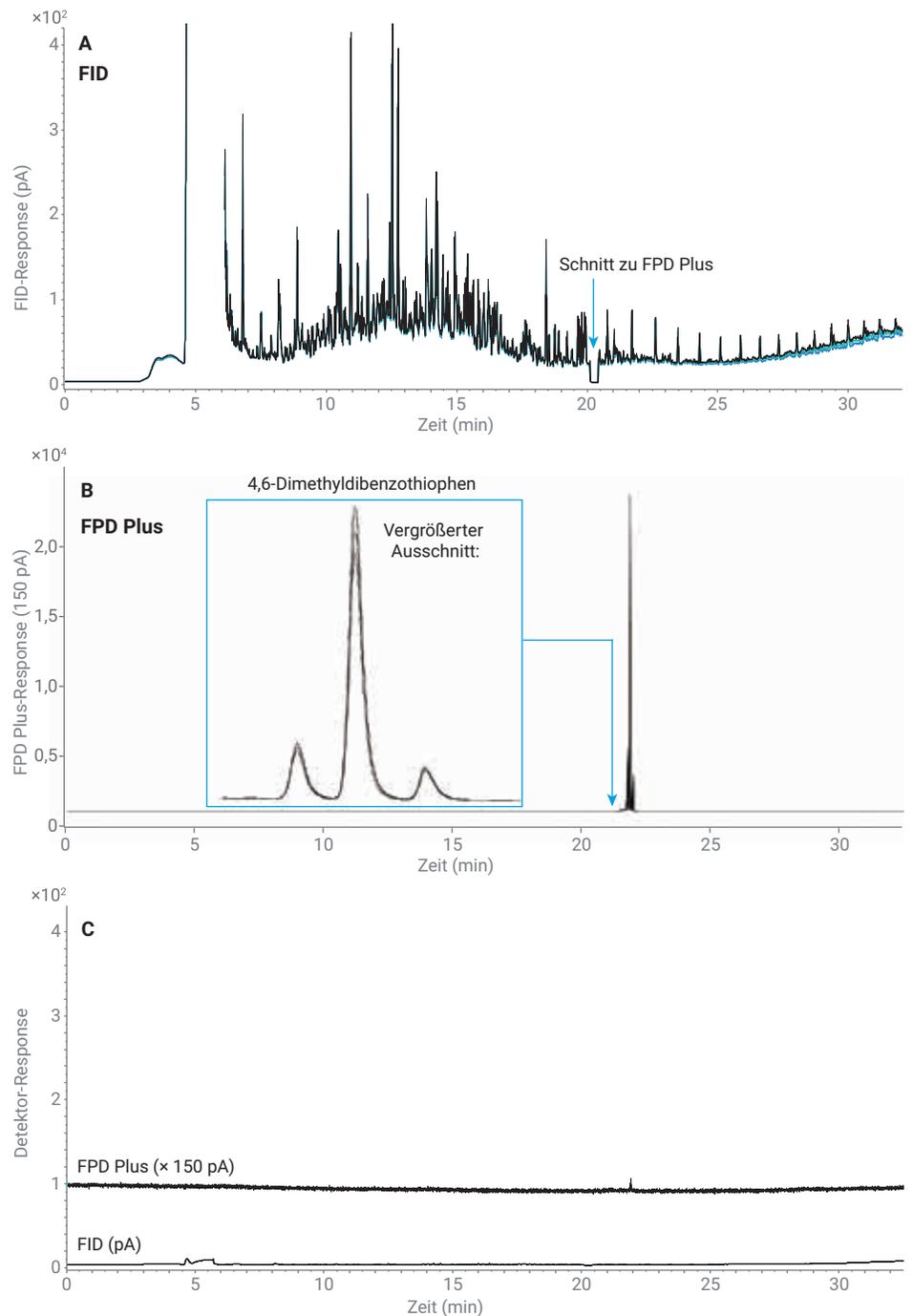


Abbildung 4: A) Überlagerte Darstellung von drei Injektionen des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c mit einem schmalen Heart-Cut von 20,1 bis 20,4 Minuten mit Backflush. B) Überlagerte Darstellung von drei Schnitten aus (A) von 4,6-DMDBT, nachgewiesen mit dem FPD Plus Detektor. C) Blindprobe ohne Injektion nach drei Injektionen des Rückstandskraftstoffs NBS 1622c von (A).

Abschließende Bemerkungen

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem 8890 GC-System in Kopplung mit einer Deans-Schaltung zu einem FID und FPD Plus Detektor mit Rückspülung reproduzierbare Analysen eines schweren Kohlenwasserstoffdestillats - einer Probe eines Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis mit einer Kohlenstoffkettenverteilung von C₁₀ bis C₇₀ - durchgeführt werden können. Das PSD bot eine Backflush-Funktion mit einem Trägergasverbrauch, der durch den festgelegten Purge-Fluss erheblich gesenkt wurde. Die Verwendung einer Rückspülung kann die Lebensdauer der Säulen verlängern, da dadurch keine langen Ausheizzeiten bei hohen Temperaturen notwendig sind. Dies ermöglicht zudem einen höheren Probendurchsatz aufgrund der kürzeren Zeiten zwischen den Messungen.

Literatur

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, *Agilent Technologies Applikationsvorschrift*, Publikationsnummer 5989-6018EN, **2006**.
4. Agilent CFT Backflush Broschüre, Publikationsnummer 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 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

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Gedruckt in den USA, 14. Dezember 2018
5994-0550DEE