

Utilisation du PSD pour le rétrobalayage du GC Agilent 8890

Auteur

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

Résumé

Un GC Agilent série 8890, muni de la technologie de flux capillaire Agilent à commutateur de Deans et couplé à un détecteur à ionisation de flamme ainsi qu'à un détecteur à photométrie de flamme, a été utilisé pour analyser du fioul lourd, un distillat lourd d'hydrocarbures. Les fiouls lourds contiennent généralement des hydrocarbures entre C₁₀ et C₇₀ avec une quantité importante de composés soufrés. Le rétrobalayage est requis pour éviter l'effet mémoire sans recourir à des périodes de conditionnement de colonne excessives. Un module de contrôle électronique des pressions (EPC), nommé dispositif de commutation pneumatique (PSD), a été utilisé pour réaliser la commutation de Deans et le rétrobalayage dans une même méthode chromatographique.

Introduction

L'utilisation du rétrobalayage en chromatographie en phase gazeuse (GC) est essentielle pour l'obtention de résultats reproductibles dans les meilleurs délais lors des analyses d'échantillons complexes contenant des composés à haut point d'ébullition. Les avantages procurés par le rétrobalayage sont bien connus¹⁻³. Le rétrobalayage est de plus en plus employé en raison d'améliorations qui le rendent plus simple d'utilisation, comme les dispositifs à technologie de flux capillaire (CFT) d'Agilent⁴. Le GC Agilent Intuvo 9000 récemment mis sur le marché offre en série une capacité de rétrobalayage facile d'utilisation^{5,6}.

Le lancement du GC Intuvo 9000 a été accompagné par un nouveau type de module EPC nommé PSD (disponible sur le GC 8890). Le PSD dispose de deux canaux de contrôle de la pression. Le canal primaire est un canal de contrôle de la pression vers l'avant. Il est typiquement utilisé pour apporter la pression nécessaire au fonctionnement du dispositif à technologie de flux capillaire ou du rétrobalayage, comme les modules EPC et PCM auxiliaires. Le second canal du PSD, nommé débit de purge, est une restriction qui permet de définir un niveau de purge pour le premier canal. Le débit de purge est une consigne définie par l'utilisateur dans une plage de 3 à 30 mL/min avec une valeur par défaut de 3 mL/min.

Le débit de purge assure deux fonctions principales. Tout d'abord, il permet de mieux réguler la pression lorsque le PSD fournit un faible débit volumétrique. Une quantité minimale de pression est requise de la part du canal primaire afin

de fournir la purge prédéfinie. La pression requise dans le canal primaire assure le fonctionnement de la vanne de répartition de l'EPC en régime stable. Par exemple, dans une configuration de rétrobalayage mi-colonne, il est possible que la source de pression médiane ne fournisse que quelques dixièmes de mL/min de débit total à la seconde colonne. Sans ce débit de purge, les vannes ne pourraient pas réguler le débit avec précision parce qu'elles devraient contrôler une faible pression d'alimentation. Dans les anciennes configurations de contrôle des pressions, ce problème était traité en fabriquant manuellement une restriction de purge, par insertion de la restriction et d'un raccord en T dans la ligne de pression. Le débit de purge du PSD fournit une restriction de purge intégrée.

La seconde fonction du débit de purge est de permettre d'économiser du gaz vecteur en maintenant un débit constant lors des variations de la pression d'entrée. Par exemple, un système de rétrobalayage typique utilise une restriction fixe, comme une colonne silice fondue de 1 m et 250 µm. Aux pressions élevées (c'est-à-dire durant le rétrobalayage), la restriction fixe peut entraîner le gaspillage de centaines de mL/min de gaz. Le PSD reste à la consigne définie par l'utilisateur (3 mL/min par défaut), même aux pressions élevées.

Données expérimentales

La Figure 1 présente le schéma du GC 8890 utilisé. Le commutateur de Deans a été configuré pour effectuer l'isolement des pics entre 20,1 et 20,4 minutes. Cela permet d'envoyer le 4,6-diméthylbenzothiophène de la colonne 1 à la colonne 2 pour la détection avec le FPD Plus. L'injecteur multimode (MMI) a été utilisé. De l'hélium en mode débit constant a été utilisé comme gaz vecteur pour toutes les analyses. Voir le Tableau 1 pour les autres paramètres d'instrument utilisés. Les paramètres de rétrobalayage sont indiqués dans le Tableau 2. Une séparation par distillation simulée a été effectuée afin d'analyser la distribution des chaînes carbonées dans le fioul lourd. Une colonne DB-HT Sim Dis Agilent J&W (5 m × 530 µm, 0,15 µm) a été utilisée. Le commutateur de Deans n'a pas été utilisé dans cette expérience. Les paramètres utilisés pour la méthode de distillation simulée sont indiqués dans le Tableau 3. Les consommables utilisés dans cette expérience sont répertoriés dans le Tableau 4.

Échantillons

Le distillat lourd analysé était le NBS 1622c contenant 2 % de soufre dans du fioul lourd (FOL). Il a été dilué 1/40 dans du toluène, puis injecté à un volume de 1 µL sans division. L'étalon de polyéthylène (Polywax 500) a été dilué à 0,1 % dans le toluène et injecté avec un volume de 1 µL sans division.

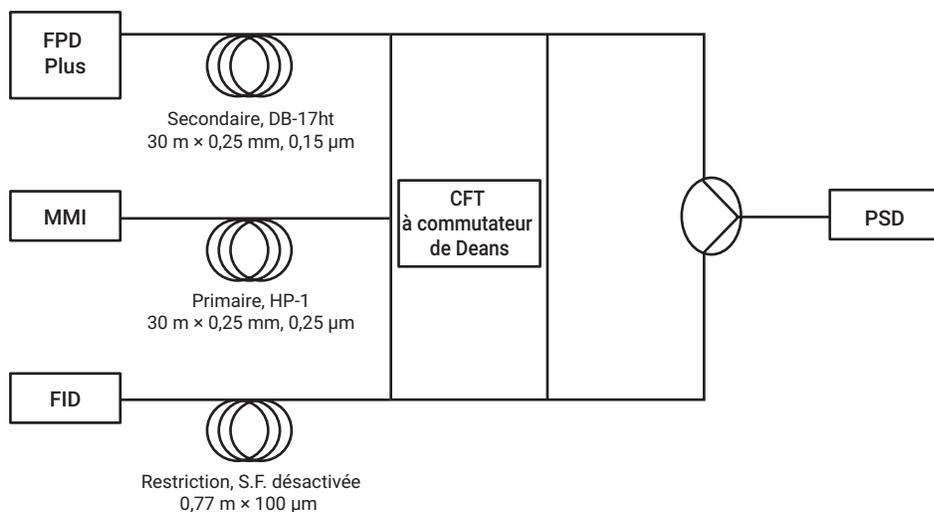


Figure 1. Schéma du GC 8890 configuré avec un commutateur de Deans avec le PSD.

Tableau 1. Paramètres de l'instrument.

Paramètre	Valeur
Chromatographe en phase gazeuse	GC série 8890
Injecteur automatique d'échantillons liquides	Passeur automatique de liquides Agilent série 7693A (injection de 1 µL)
Type d'injecteur	MMI
Programme du MMI	100 °C (0,02 minute), 900 °C/min jusqu'à 450 °C
Programme du four	50 °C (1 minute), 10 °C/min jusqu'à 350 °C (1,5 minute)
Colonne 1	DB-1ms UI Agilent J&W, 30 m × 250 µm, 0,25 µm, 2 mL/min (hélium)
Colonne 2	DB-17ht Agilent J&W 30 m × 250 µm, 0,15 µm, 3 mL/min (hélium)
Restriction	0,77 m × 100 µm silice fondue désactivée, 3 mL/min (hélium) (contrôlée à l'aide de la colonne 2)
Source de pression aux.	Dispositif de commutation pneumatique (PSD)
Débit de purge du PSD	3 mL/min (par défaut)
FPD+	Filtre à soufre (394 nm) Ligne de transfert : 350 °C Bloc d'émission : 150 °C Air : 60 mL/min Hydrogène : 60 mL/min Azote : 60 mL/min
Fenêtre du commutateur de Deans	20,1 à 20,4 minutes

Tableau 2. Paramètres de rétrobalayage.

Paramètre	Valeur
Four (postanalyse)	360 °C (5 minutes)
Température de l'injecteur	450 °C
Débit de purge de l'injecteur	100 mL/min
PSD	70 psi (4,5 mL/min colonne 2/3)

Tableau 3. Paramètres de distillation simulée.

Paramètre	Valeur
Colonne	DB-HT Sim Dis Agilent J&W, 5 m × 530 µm, 0,15 µm
Débit de gaz vecteur	5 mL/min hélium (débit constant)
Injecteur (MMI)	100 °C (0,02 minute), 900°C/min jusqu'à 450 °C
Programme du four	40 °C (sans palier), 10 °C/min jusqu'à 430 °C (5 minutes)
FID	450 °C Air : 450 mL/min Hydrogène : 40 mL/min Azote : 30 mL/min

Tableau 4. Consommables utilisés.

Paramètre	Valeur
Seringue	Gamme bleue, 5 µL, conique (réf. G4513-80206)
Insert	Ultra-inerte, division, laine de verre (réf. 5190-2295)
Ferrules	Ferrules métalliques flexibles, UltiMetal Plus, 0,4 mm de d.i. (réf. G3188-27501)
Colonne 1	DB-1ms UI Agilent J&W (réf. 122-0132UI)
Colonne 2	DB-17ht Agilent J&W (réf. 122-1831)
Logiciel	OpenLAB Agilent 2.3

Résultats et discussion

La Figure 2 présente une superposition des chromatogrammes du FOL NBS 1622c et du mélange étalon Polywax 500 obtenus avec les paramètres SIMDIST. La distribution des chaînes carbonées du FOL semble se terminer à la fin de la distribution du Polywax 500, près de C_{70} , dont le point d'ébullition est de 647 °C⁷. Si cet échantillon était analysé avec une configuration chromatographique habituelle comportant des colonnes capillaires standard, l'effet mémoire serait important puisque la plupart des hydrocarbures lourds ne seraient pas élués. Il arrive souvent que la plage complète des points d'ébullition d'un échantillon ne soit pas connue avant de commencer l'analyse, mais dans ce cas, la nécessité du rétrobalayage est démontrée.

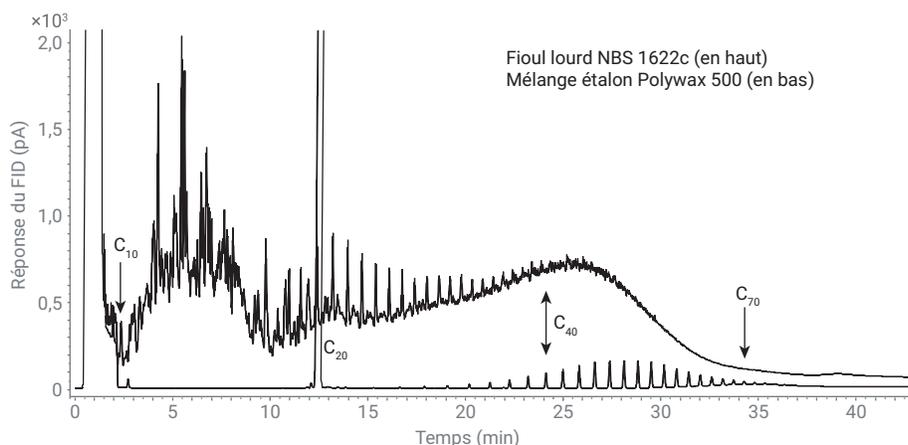


Figure 2. Chromatogramme du NBS 1622c superposé avec celui du mélange étalon Polywax 500. L'échantillon de FOL du NBS contient un ensemble de composés entre C_{10} et C_{70} .

La Figure 3A présente une superposition de la séparation de trois injections identiques de FOL NBS 1622c sur la colonne DB-1ms UI Agilent J&W avec une détection par le FID configuré avec un commutateur de Deans. Aucun rétrobalayage n'a pas été effectué après ces injections. La séparation s'est terminée à une température finale de 350 °C près de la limite supérieure de la plage de fonctionnement des colonnes DB-1ms UI Agilent J&W et DB-17ht Agilent J&W. Le dernier pic élué était C₃₆. Le niveau de la ligne de base de la fin du chromatogramme augmente pour chaque injection successive, indiquant que l'élué de l'échantillon n'est pas complète et qu'un effet mémoire se produit. La comparaison entre les chromatogrammes de la Figure 3A et ceux de la Figure 2 montre clairement qu'une partie importante de l'échantillon, la région entre C₃₆ et C₇₀, reste sur la colonne.

Les pics de la région entre 20,1 et 20,4 minutes (indiquée dans la Figure 3A) ont été isolés et envoyés vers la seconde colonne pour être détectés par le FPD Plus. La Figure 3B présente la région isolée de (A) et séparée sur la colonne secondaire, DB-17ht J&W, puis détectée avec le FPD Plus. Le pic le plus intense, situé entre deux pics non identifiés de moindre intensité, est le 4,6-diméthylbenzothiophène (4,6-DMDBT). Le décalage des temps de rétention est important et la précision des aires de pics est médiocre. Cet effet indésirable fréquent est dû à un effet mémoire important entre les analyses, mis en évidence ici par l'augmentation du niveau de la ligne de base dans la Figure 3A. La Figure 3C présente une analyse à blanc sans injection réalisée après les trois injections de FOL. Un isolement de pics est encore effectué entre 20,1 et 20,4 minutes et un pic peu intense de 4,6-DMDBT apparaît sur le signal du FPD Plus. L'effet mémoire est encore important sur le signal du FID, comme en témoigne l'augmentation du niveau de la ligne de base à la fin du chromatogramme.

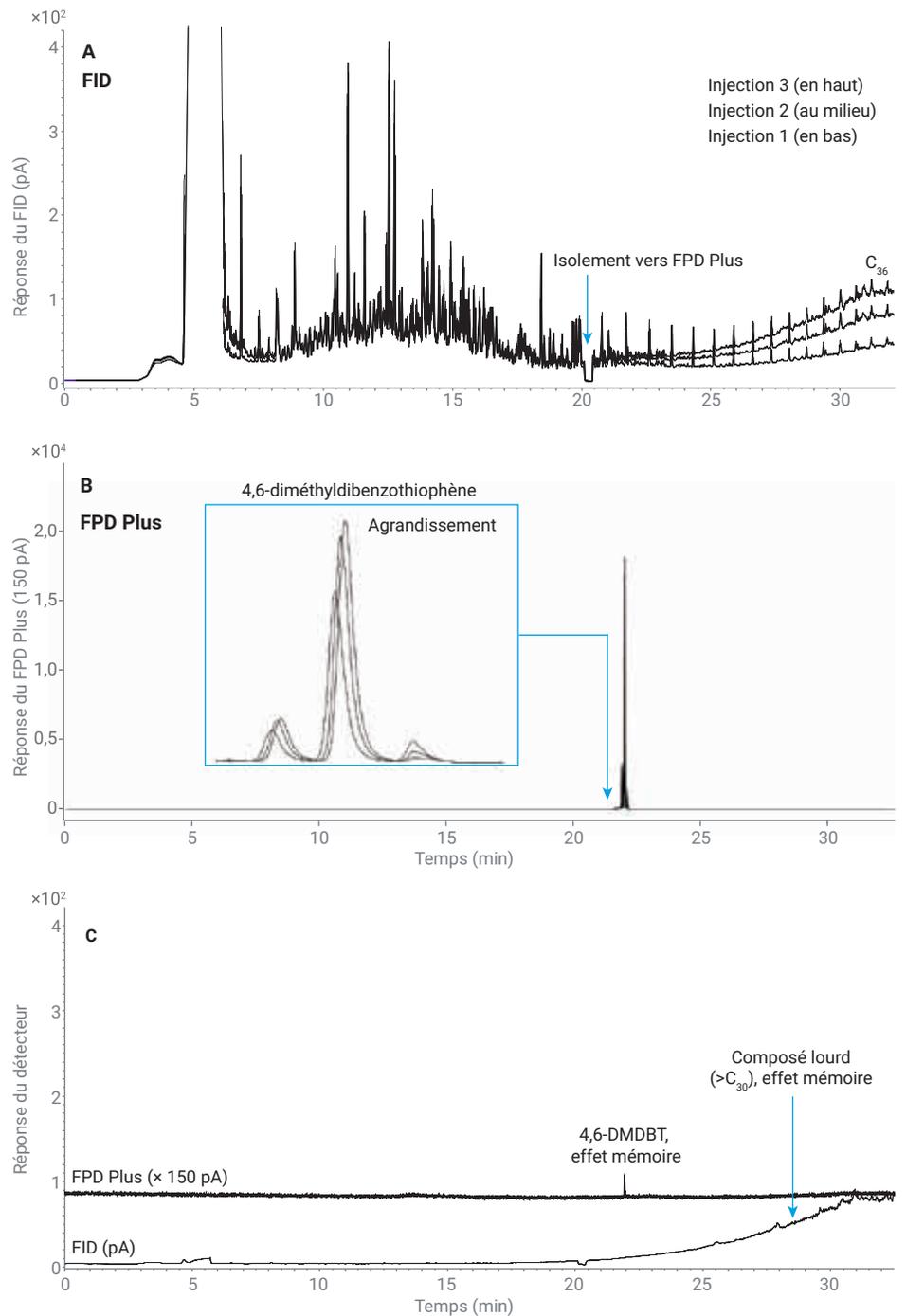


Figure 3. A) Superposition de trois injections de FOL NBS 1622c avec une région étroite d'isolement de pics entre 20,1 et 20,4 minutes, sans rétrobalayage. B) Superposition des trois isollements de pics de (A) avec détection du 4,6-DMDBT par le FPD Plus. C) Analyse à blanc sans injection réalisée après trois injections de (A).

La Figure 4A présente une superposition de trois injections identiques de FOL NBS 1622c effectuées avec les mêmes paramètres expérimentaux que pour la Figure 3, mais avec un rétrobalayage. Reportez-vous au Tableau 2 pour les paramètres de rétrobalayage. Pendant le rétrobalayage, le PSD est maintenu à 70 psi pour rétrobalayer la colonne 1 avec un débit de 4,5 mL/min (vers l'injecteur). Le débit de purge est maintenu à 3 mL/min. Une restriction fixe de 1 m × 250 µm se traduirait par un débit de pratiquement 500 mL/min pendant le rétrobalayage à 70 psi. Le PSD permet donc d'économiser une quantité importante de flux gazeux.

La fin de la séparation, entre 25 et 30 minutes dans la Figure 4A, est très reproductible. Le niveau de la ligne de base n'augmente pas, contrairement à celle du chromatogramme sans rétrobalayage de la Figure 3A. La Figure 4B présente la région de l'isolement de pics entre 20,1 et 20,4 minutes de la Figure 4A. Les temps de rétention et la précision des surfaces sont nettement améliorés. La Figure 4C présente une analyse à blanc sans injection effectuée après les trois injections de FOL avec rétrobalayage. Aucun effet mémoire n'est visible pour les composés lourds sur le signal du FID. Cela démontre l'efficacité du rétrobalayage.

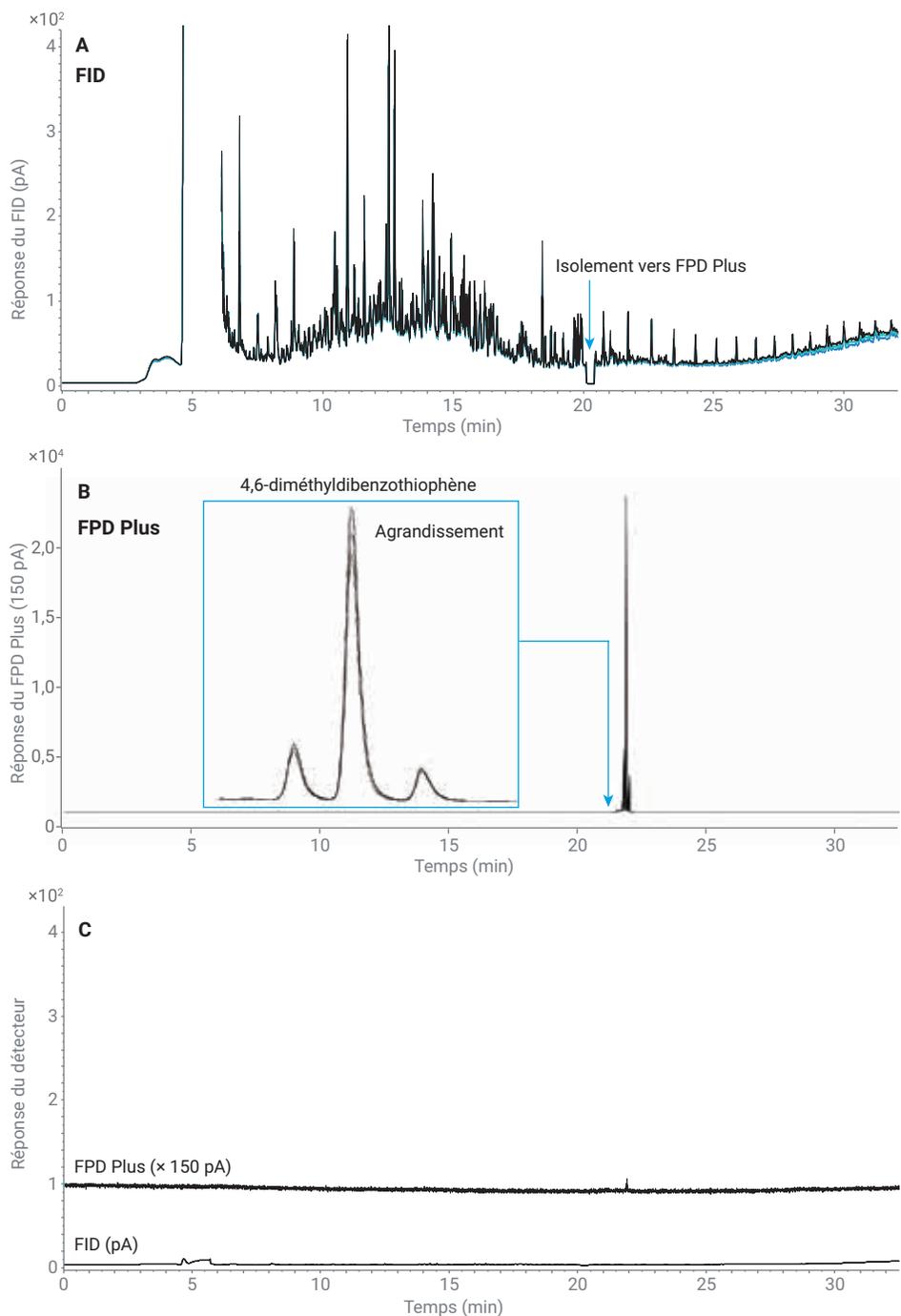


Figure 4. A) Superposition de trois injections de FOL NBS 1622c avec une région étroite d'isolement de pics entre 20,1 et 20,4 minutes, avec rétrobalayage. B) Superposition des trois isollements de pics de (A) avec détection du 4,6-DMDBT par le FPD Plus. C) Analyse à blanc sans injection réalisée après trois injections de FOL NBS 1622c de (A).

Conclusion

Le GC 8890, couplé avec un commutateur de Deans à un FID et à un FPD Plus avec rétrobalayage, a fourni des analyses reproductibles d'un distillat lourd d'hydrocarbures : un échantillon de FOL avec une distribution de chaînes carbonées entre C₁₀ et C₇₀. Le PSD a constitué un moyen d'effectuer le rétrobalayage avec une consommation réduite en gaz vecteur grâce au débit de purge constant. L'utilisation du rétrobalayage peut prolonger la durée de vie des colonnes sans requérir de longues périodes de conditionnement à haute température. Cela permet aussi d'augmenter la cadence d'analyse en raccourcissant les délais entre les échantillons.

Références

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, *note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5989-6018EN, **2006**.
4. Brochure Agilent CFT Backflush, numéro de publication 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 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

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Imprimé aux États-Unis, le 14 décembre 2018
5994-0550FR