

Uso del PSD per il backflush sul sistema GC Agilent 8890

Autore

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

Abstract

Un GC Agilent serie 8890 configurato con un Agilent capillary flow technology Deans switch accoppiato ai rivelatori a ionizzazione di fiamma e a fiamma fotometrica è stato usato per analizzare un distillato di idrocarburi pesanti: l'olio combustibile residuo. Gli oli combustibili residui contengono idrocarburi nell'intervallo C_{10} - C_{70} con una quantità significativa di composti solforati. Per evitare l'effetto memoria senza che siano richiesti eccessivi periodi di condizionamento termico, è necessario utilizzare il backflush. Per effettuare sia il Deans switching che il backflush in un unico metodo cromatografico è stato usato un modulo di controllo elettronico della pneumatica (EPC) chiamato pneumatic switching device (PSD).

Introduzione

L'uso del backflush in gascromatografia (GC) è essenziale per ottenere risultati riproducibili in modo tempestivo quando si analizzano campioni complessi contenenti composti ad alto punto di ebollizione. I vantaggi del backflush sono stati ampiamente documentati¹⁻³. Il backflush sta acquistando sempre più popolarità grazie a miglioramenti di facile utilizzo come i dispositivi Capillary Flow Technology (CFT)⁴. Il sistema GC Agilent Intuvo 9000, immesso di recente sul mercato, offre la funzione di backflush come opzione standard^{5,6}.

Con la commercializzazione del sistema GC Intuvo 9000 è apparso un modulo EPC di nuova progettazione (disponibile sul GC 8890) chiamato PSD. Il PSD ha due canali di controllo della pneumatica. Il canale primario è un canale controllato dalla pressione di ingresso che viene tipicamente utilizzato per fornire pressione per il backflush o per un dispositivo CFT, come avviene per l'EPC ausiliario o il modulo PCM. Il secondo canale del PSD (chiamato flusso di spurgo) è un restrittore di spurgo progettato per il primo canale. Il flusso di spurgo è impostato e controllato dall'utilizzatore nell'intervallo 3-30 mL/min e il suo valore predefinito è di 3 mL/min.

Il flusso di spurgo ha due funzioni principali. La prima è quella di permettere un migliore controllo della pneumatica quando il PSD fornisce un flusso volumetrico basso. Per alimentare lo spurgo ingegnerizzato, è necessaria una quantità minima di pressione dal canale primario. La pressione richiesta per il canale primario garantisce che la valvola proporzionatrice funzioni in

un regime stabile. Ad esempio, in una configurazione con backflush a metà colonna, la sorgente di pressione nel punto centrale può fornire solo alcuni decimi di mL/min del flusso totale alla seconda colonna. Senza questo flusso di spurgo, le valvole non sarebbero in grado di controllare accuratamente il flusso dovendo controllare una bassa pressione di erogazione. Per risolvere questo problema, nelle precedenti configurazioni pneumatiche era necessario costruire manualmente un restrittore dello spurgo tagliando la linea di pressione e installando un raccordo a T e un restrittore. Il flusso di spurgo ingegnerizzato nel PSD presenta un restrittore dello spurgo integrato.

La seconda funzione del flusso di spurgo è che può essere mantenuto costante con pressioni di ingresso variabili, il che aiuta a risparmiare il gas di trasporto. Ad esempio, un sistema di backflush tipico utilizza un restrittore fisso, come 1 m di tubo in silice fusa da 250 μm . A pressioni elevate (ossia, durante il backflush), il restrittore fisso può avere un flusso scaricato di centinaia di mL/min. Il PSD resterà al valore definito dall'utilizzatore (quello predefinito è 3 mL/min) anche a pressioni elevate.

Condizioni sperimentali

La Figura 1 mostra uno schema del sistema GC 8890 utilizzato. Il Deans switch è stato configurato per tagliare tra 20,1 e 20,4 minuti. In questo modo si taglia il 4,6-dimetildibenzotiofene dalla colonna 1 alla colonna 2 in modo che venga rilevato con l'FPD Plus. È stato usato l'iniettore multimode (MMI). Tutte le analisi hanno utilizzato elio come gas di trasporto in modalità a flusso costante. Si veda la Tabella 1 per gli altri parametri strumentali utilizzati. In Tabella 2 sono riportate le impostazioni del backflush. È stata effettuata una separazione con distillazione simulata per analizzare la distribuzione delle catene di carbonio nell'olio combustibile residuo. È stata utilizzata una colonna Agilent J&W DB-HT Sim Dis (5 m \times 530 μm , 0,15 μm). Questo esperimento non ha impiegato l'apparato Deans switch. La Tabella 3 elenca i parametri utilizzati per il metodo di distillazione simulata. La Tabella 4 elenca i prodotti di consumo rilevanti utilizzati nell'esperimento.

Campioni

Il distillato pesante analizzato era NBS 1622c- 2% zolfo in olio combustibile residuo (RFO), diluito 1:40 in toluene, quindi iniettato 1 μL in splitless. Lo standard di polietilene (Polywax 500) è stato diluito allo 0,1% in toluene e iniettato 1 μL in splitless.

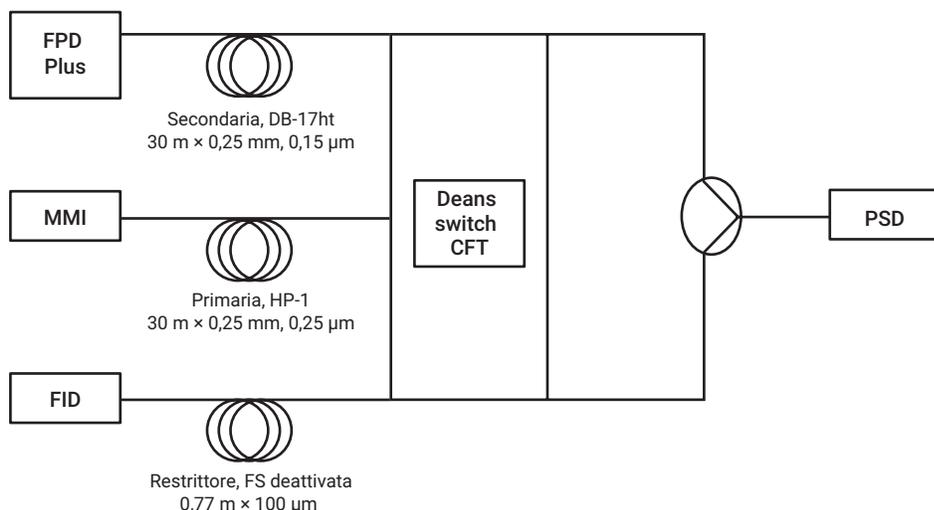


Figura 1. Schema del sistema GC 8890 configurato con Deans switch con PSD.

Tabella 1. Parametri dello strumento.

Parametro	Valore
Gasromatografo	Sistema GC serie 8890
Campionatore automatico per liquidi	Campionatore automatico per liquidi Agilent 7693A (iniezione di 1 µL)
Tipo di iniettore	MMI
Programma iniettore MMI	100 °C (0,02 minuti), 900 °C/min fino a 450 °C
Programma del forno	50 °C (1 minuto), 10 °C/min fino a 350 °C (1,5 minuti)
Colonna 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30 m × 250 µm, 0,25 µm, 2 mL/min (elio)
Colonna 2	Agilent J&W DB-17ht, 30 m × 250 µm, 0,15 µm, 3 mL/min (elio)
Restrittore	0,77 m × 100 µm silice fusa deattivata, 3 mL/min (elio) (controllato attraverso la colonna 2)
Sorgente di pressione ausiliaria	Pneumatic switching device (PSD)
Flusso di spurgo del PSD	3 mL/min (predefinito)
FPD+	Filtro per zolfo (394 nm) Transfer line: 350 °C Blocco delle emissioni: 150 °C Aria: 60 mL/min Idrogeno: 60 mL/min Azoto: 60 mL/min
Finestra del Deans switch	Da 20,1 a 20,4 minuti

Tabella 2. Parametri di backflush.

Parametro	Valore
Forno (post analisi)	360 °C (5 minuti)
Temperatura dell'iniettore	450 °C
Flusso di spurgo dell'iniettore	100 mL/min
PSD	70 psi (4,5 mL/min colonna 2/3)
Iniettore	2 psi (4,5 mL/min colonna 1)

Tabella 3. Parametri della distillazione simulata.

Parametro	Valore
Colonna	Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5 m × 530 µm, 0,15 µm
Flusso del gas di trasporto	Elio 5 mL/min (flusso costante)
Iniettore (MMI)	100 °C (0,02 minuti), 900 °C/min fino a 450 °C
Programma del forno	40 °C (nessuna isoterma), 10 °C/min fino a 430 °C (5 minuti)
FID	450 °C Aria: 450 mL/min Idrogeno: 40 mL/min Azoto: 30 mL/min

Tabella 4. Prodotti di consumo utilizzati.

Parametro	Valore
Siringa	Blue Line, 5 µL, punta conica (codice G4513-80206)
Liner	Ultra Inert, split, lana di vetro (codice 5190-2295)
Ferule	Ferule metalliche flessibili, UltiMetal Plus, d.i. 0,4 mm (codice G3188-27501)
Colonna 1	J&W DB-1ms UI (codice 122-0132UI)
Colonna 2	J&W DB-17ht (codice 122-1831)
Software	Agilent OpenLab 2.3

Risultati e discussione

La Figura 2 mostra la sovrapposizione dei cromatogrammi dell'RFO NBS 1622c e dello standard di calibrazione Polywax 500 ottenuti secondo i parametri SIMDIST. La distribuzione delle catene di carbonio dell'RFO si riduce gradualmente in corrispondenza della fine della distribuzione del Polywax, vicino a C_{70} , che ha un punto di ebollizione di 647 °C⁷. Se questo campione fosse analizzato con una configurazione cromatografica tipica usando colonne capillari standard, vi sarebbe un effetto memoria significativo in quanto buona parte della struttura portante degli idrocarburi pesanti non eluirebbe. L'intero intervallo dei punti di ebollizione di un campione spesso non è noto prima di iniziare l'analisi ma, in questo caso, mostra la necessità di un backflush.

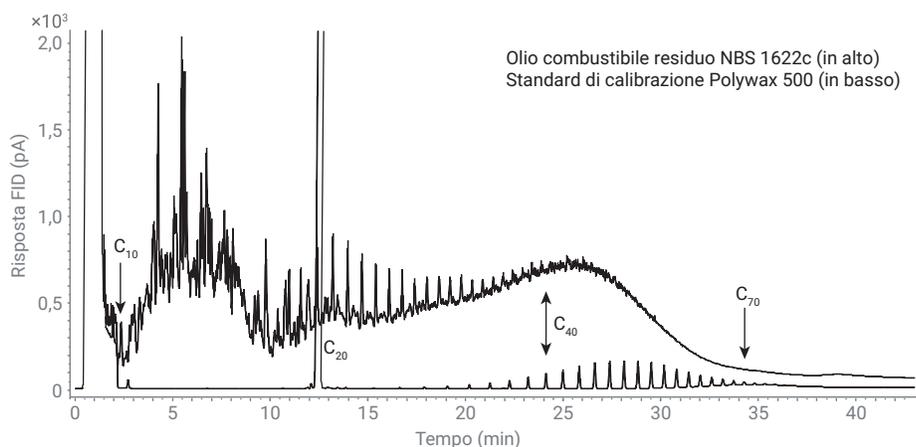


Figura 2. Cromatogramma di NBS 1622c sovrapposto allo standard di calibrazione Polywax 500. Il campione di NBS RFO contiene composti compresi tra C_{10} e C_{70} .

La Figura 3A mostra la sovrapposizione di tre iniezioni in replicato dell'RFO NBS 1622c separate con la colonna J&W DB-1ms UI, con rivelatore FID in configurazione Deans switch. In queste iniezioni non è stato usato il backflush. La separazione è terminata alla temperatura finale di 350 °C, vicino al limite superiore dell'intervallo operativo sia della colonna J&W DB-1ms UI che della colonna J&W DB-17ht. L'ultimo picco eluito è stato il C₃₆. Ogni iniezione successiva mostra una linea di base in crescita verso la fine del cromatogramma, indicando che il campione dell'iniezione precedente non è eluito completamente e che si sta verificando un effetto memoria. Confrontando i cromatogrammi nella Figura 3A con quelli nella Figura 2, è chiaro che una parte significativa del campione resta in colonna (la parte da C₃₆ a C₇₀).

La regione da 20,1 a 20,4 minuti segnata nella Figura 3A è stata tagliata e mandata alla seconda colonna per essere rivelata con FPD Plus. La Figura 3B mostra la regione tagliata da (A) separata con la colonna secondaria (J&W DB-17ht) e rilevata con l'FPD Plus. Il picco più alto è il 4,6-dimetildibenzotiofene (4,6-DMDBT) con due picchi più piccoli non identificati su ciascun lato. Il tempo di ritenzione si sposta significativamente e la precisione dell'area è scarsa. Questo è un effetto collaterale comune dovuto alla presenza di un forte effetto memoria tra le analisi, come evidenziato dalla crescita della linea di base in 3A. La Figura 3C mostra un'analisi a vuoto senza iniezione dopo le tre iniezioni di RFO. L'heart-cut ha sempre luogo tra 20,1 e 20,4 minuti e compare un piccolo picco del 4,6-DMDBT nel canale dell'FPD Plus. Sul canale FID è ancora presente un effetto memoria significativo come evidenziato dalla linea di base in crescita alla fine del cromatogramma.

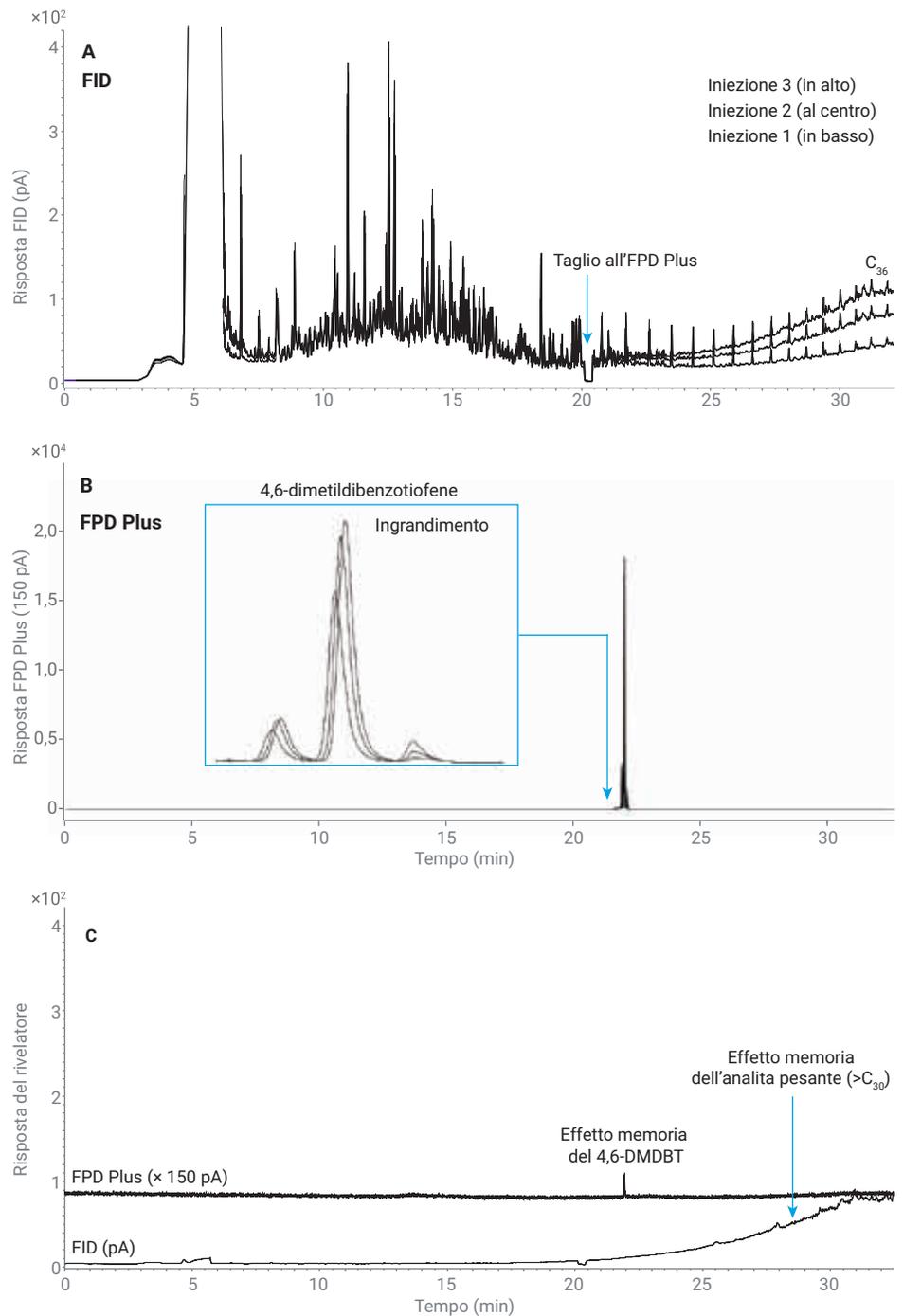


Figura 3. A) Sovrapposizione di tre iniezioni di RFO NBS 1622c con heart-cut ristretto da 20,1 a 20,4 minuti e nessun backflush. B) Sovrapposizione dei tre tagli da (A) del 4,6-DMDBT rilevati con FPD Plus. C) Analisi a vuoto senza iniezione dopo tre iniezioni di (A).

La Figura 4A mostra la sovrapposizione di tre iniezioni replicate dell'RFO NBS 1622c con gli stessi parametri sperimentali della Figura 3, ma con backflush. Si veda la Tabella 2 per i parametri di backflush. Durante il backflush, il PSD è mantenuto a 70 psi per effettuare il backflush della colonna 1 con un flusso di 4,5 mL/min (verso l'iniettore). Il flusso di spurgo è mantenuto a 3 mL/min. Un restrittore fisso di 1 m x 250 µm permetterebbe un flusso di quasi 500 mL/min durante il backflush a 70 psi. Il PSD permette di ottenere risparmi significativi del flusso di gas.

La fine della separazione, da 25 a 30 minuti nella Figura 4A, è molto riproducibile. Non c'è alcuna crescita della linea di base, come invece osservato nel cromatogramma senza backflush in Figura 3A. La Figura 4B mostra la regione tagliata nell'intervallo 20,1-20,4 minuti della Figura 4A. La precisione del tempo di ritenzione e dell'area è notevolmente migliorata. La Figura 4C mostra un'analisi a vuoto senza iniezione dopo le tre iniezioni di RFO usando il backflush. Non vi è alcun effetto memoria visibile degli analiti pesanti nel canale FID. Questo dimostra che il backflush funziona bene.

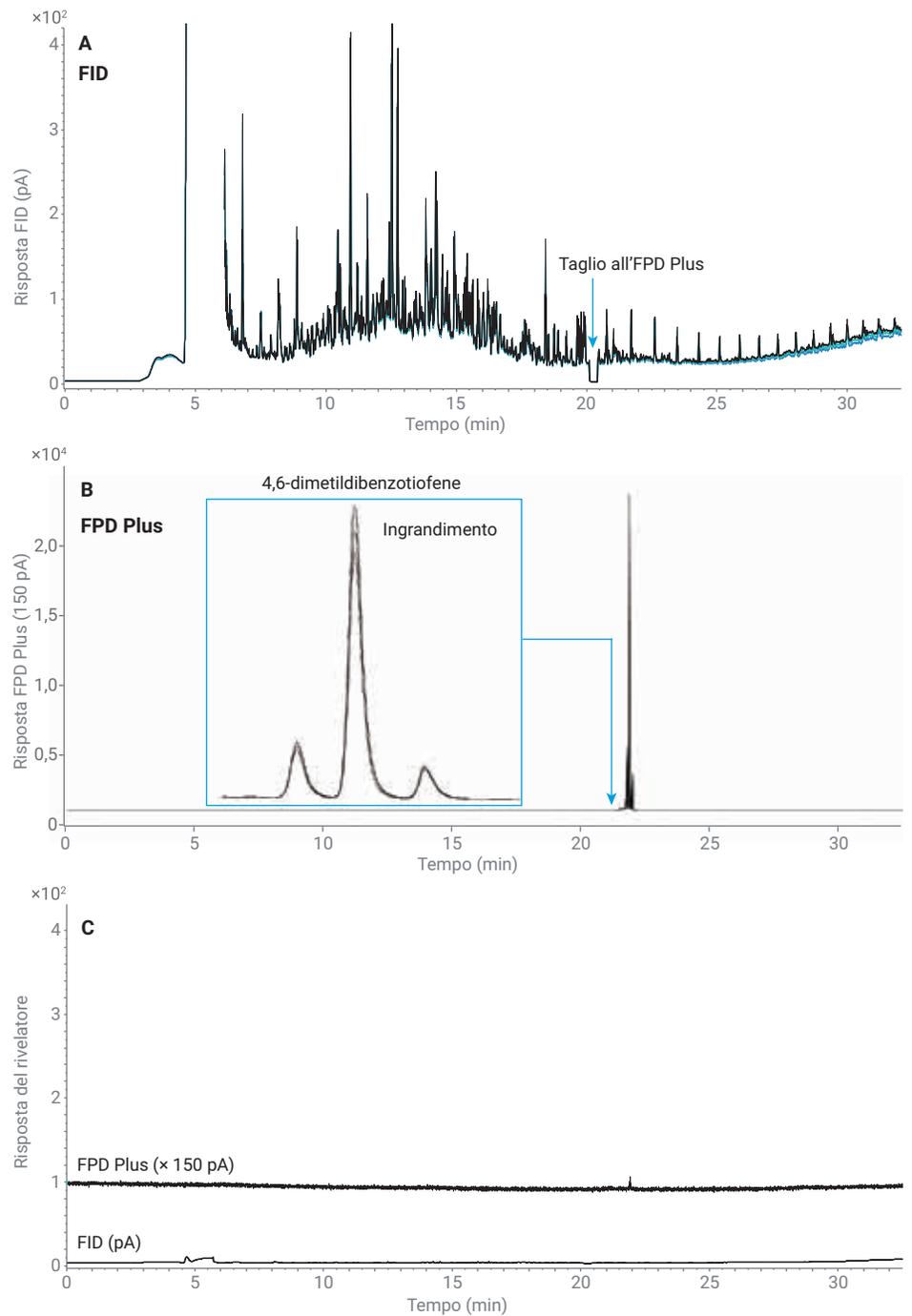


Figura 4. A) Sovrapposizione di tre iniezioni di RFO NBS 1622c con heart-cut ristretto da 20,1 a 20,4 minuti con backflush. B) Sovrapposizione dei tre tagli da (A) del 4,6-DMDBT rilevati con FPD Plus. C) Analisi a vuoto senza iniezione dopo tre iniezioni di RFO NBS 1622c da (A).

Conclusione

Il sistema GC 8890 accoppiato al Deans switch collegato al FID e all'FPD Plus fornisce analisi riproducibili, utilizzando il backflush, di un distillato di idrocarburi pesanti: un campione di RFO con distribuzione della catena di carbonio da C₁₀ a C₇₀. Il PSD permette di effettuare un backflush con consumo di gas di trasporto significativamente ridotto grazie al flusso di spurgo fisso. L'uso del backflush può prolungare la durata della colonna in quanto non richiede un esteso condizionamento termico ad alta temperatura. Permette anche di aumentare la produttività dei campioni grazie a tempi più brevi tra le analisi.

Bibliografia

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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Stampato negli Stati Uniti, 14 dicembre 2018
5994-0550ITE