

Usando o PSD para backflush no sistema de GC Agilent 8890

Autor

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

Resumo

Um GC Agilent 8890 equipado com um Deans Switch de tecnologia de fluxo capilar Agilent acoplado a detecção de ionização de chama e a detecção fotométrica de chama foi usado para analisar um destilado de hidrocarboneto pesado: óleo combustível residual. Óleos combustíveis residuais contêm tipicamente hidrocarbonetos na faixa de C_{10} a C_{70} com uma quantidade significativa de compostos que contêm enxofre. Para impedir o carryover sem exigir períodos excessivos de aquecimento da coluna, é necessário o uso de backflushing. Um módulo de controle pneumático eletrônico (EPC) chamado de dispositivo pneumático de alternância (PSD) foi usado para realizar o Deans switching e o backflushing em um único método cromatográfico.

Introdução

O uso de backflushing em cromatografia gasosa (GC) é essencial para a obtenção de resultados reproduzíveis em tempo hábil, ao analisar amostras complexas contendo compostos com alto ponto de ebulição. Os benefícios do backflushing foram documentados extensivamente¹⁻³. O backflushing está crescendo em popularidade devido a melhorias na facilidade de uso, como os dispositivos de tecnologia de fluxo capilar (CFT) da Agilent⁴. O recém-lançado sistema GC Agilent 9000 Intuvo oferece backflush fácil de usar como uma opção padrão^{5,6}.

Com o lançamento do sistema GC 9000 Intuvo, surgiu um novo módulo EPC (disponível no GC 8890) chamado PSD. O PSD possui dois canais de controle pneumático. O canal primário é um canal controlado por pressão frontal. Isso normalmente seria usado para fornecer pressão para um backflush ou dispositivo CFT, semelhante ao PCM ou EPC AUX. O segundo canal do PSD (chamado de fluxo de purga) é um restritor de sangramento projetado para o primeiro canal. O fluxo de purga é um ponto de ajuste controlado pelo usuário com um intervalo de 3 a 30 mL/min com um ponto de ajuste padrão de 3 mL/min.

O fluxo de purga tem duas funções principais. Primeiro, permite um melhor controle pneumático quando o PSD está fornecendo um fluxo volumétrico baixo. É necessário fornecer uma quantidade mínima de pressão de alimentação do canal primário para o sangramento projetado. A pressão do canal primário necessária garante que a válvula proporcional de EPC funcione em um

regime estável. Por exemplo, em uma configuração de backflush entre colunas, a fonte de pressão intermediária pode fornecer apenas alguns décimos de mL/min de fluxo total para a segunda coluna. Sem este fluxo de purga, as válvulas não seriam capazes de controlar o fluxo com precisão devido a ter de controlar uma baixa pressão de alimentação. Para resolver este problema em configurações pneumáticas anteriores, um restritor de sangramento teve de ser construído manualmente cortando a linha de pressão e instalando um T e um restritor. O fluxo de purga projetado no PSD fornece um restritor de sangramento integrado.

A segunda função do fluxo de purga é que ele pode ser mantido em fluxo constante com diferentes pressões de entrada, o que ajuda a conservar o gás de arraste. Por exemplo, um sistema típico de backflush usa um restritor fixo, como 1 m de tubulação de sílica fundida de 250 μm . Em altas pressões (isto é, durante o backflush), o restritor fixo pode ter centenas de mL/min de fluxo desperdiçado. O PSD permanecerá no ponto de ajuste definido pelo usuário (padrão 3 mL/min) mesmo em altas pressões.

Parte experimental

A Figura 1 mostra um esquema do sistema de GC 8890 usado. O Deans switch foi configurado para cortar entre 20,1 e 20,4 minutos. Isto corta o 4,6-dimetildibenzotiofeno da coluna 1 à coluna 2 para detecção com FPD Plus. O injetor multimode (MMI) foi usado. Todas as análises usaram o hélio como gás de arraste no modo de fluxo constante. Veja a Tabela 1 para os parâmetros instrumentais adicionais usados. A Tabela 2 mostra as configurações de backflush. Uma separação de destilação simulada foi realizada para analisar a distribuição da cadeia de carbono no óleo combustível residual. Utilizou-se uma coluna Agilent J&W DB-HT Sim Dis (5 m \times 530 μm , 0,15 μm). Este experimento não utilizou o sistema Deans switch. A Tabela 3 lista os parâmetros usados para o método de destilação simulada. A Tabela 4 lista os consumíveis relevantes usados no experimento.

Amostras

O destilado pesado analisado foi o NBS 1622c – 2% de enxofre em óleo combustível residual (RFO). Este foi diluído 1:40 em tolueno e depois foi injetado 1 μL em modo splitless. O padrão de polietileno (Polywax 500) foi diluído para 0,1% em tolueno e injetado 1 μL no modo splitless.

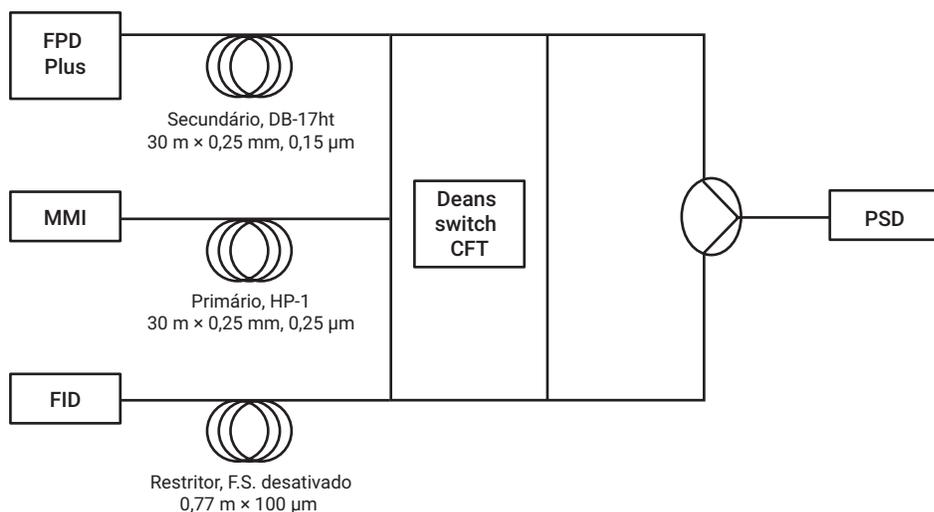


Figura 1. Esquema do sistema de GC 8890 configurado com um Deans switch com PSD.

Tabela 1. Parâmetros do instrumento.

Parâmetro	Valor
Cromatógrafo gasoso	GC série 8890
Amostrador automático de líquidos	Amostrador automático de líquidos Agilent 7693A (injeção de 1 µL)
Tipo de injetor	MMI
Programa MMI	100°C (0,02 minutos), 900°C/min até 450°C
Programa do forno	50°C (1 minuto), 10°C/min até 350°C (1,5 minutos)
Coluna 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30 m × 250 µm, 0,25 µm, 2 mL/min (hélio)
Coluna 2	Agilent J&W DB-17ht, 30 m × 250 µm, 0,15 µm, 3 mL/min (hélio)
Restritor	0,77 m × 100 µm de sílica fundida desativada, 3 mL/min (hélio) (controlada por meio da coluna 2)
Fonte de pressão aux.	Dispositivo pneumático de alternância (PSD)
Fluxo de purga do PSD	3 mL/min (padrão)
FPD+	Filtro de enxofre (394 nm) Linha de transferência: 350°C Bloco de emissão: 150°C Ar: 60 mL/min Hidrogênio: 60 mL/min Nitrogênio: 60 mL/min
Janela do Deans switch	20,1 a 20,4 minutos

Tabela 2. Parâmetros de backflush.

Parâmetro	Valor
Forno (post run)	360°C (5 minutos)
Temperatura do injetor	450°C
Fluxo de purga do injetor	100 mL/min
PSD	70 psi (4,5 mL/min coluna 2/3)
Injetor	2 psi (4,5 mL/min coluna 1)

Tabela 3. Parâmetros de destilação simulada.

Parâmetro	Valor
Coluna	Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5 m × 530 µm, 0,15 µm
Fluxo de arraste	5 mL/min de hélio (fluxo constante)
Injetor (MMI)	100°C (0,02 minutos), 900°C/min até 450°C
Programa do forno	40°C (sem manter), 10°C/min até 430°C (5 minutos)
FID	450°C Ar: 450 mL/min Hidrogênio: 40 mL/min Nitrogênio: 30 mL/min

Tabela 4. Consumíveis utilizados.

Parâmetro	Valor
Seringa	Blue line, 5 µL, afunilada (p/n G4513-80206)
Liner	Ultra Inert, split, lâ de vidro (p/n 5190-2295)
Anilhas	Anilhas de metal flexível, UltiMetal Plus, 0,4 mm de DI (p/n G3188-27501)
Coluna 1	J&W DB-1ms UI (p/n 122-0132UI)
Coluna 2	J&W DB-17ht (p/n 122-1831)
Software	Agilent OpenLab 2.3

Resultados e discussão

A Figura 2 mostra uma sobreposição do NBS 1622c RFO e do padrão de calibração Polywax 500 obtido com os parâmetros SIMDIST. A distribuição da cadeia de carbono do RFO parece terminar no final da distribuição do Polywax, perto do C_{70} , que possui ponto de ebulição de 647°C⁷. Se esta amostra fosse analisada com uma configuração cromatográfica típica usando colunas capilares padrão, haveria carryover significativo, pois a maior parte da base de hidrocarboneto pesado não eluiria. A gama completa de pontos de ebulição em uma amostra geralmente não é conhecida antes do início da análise, mas, nesse caso, ela mostra a necessidade de backflushing.

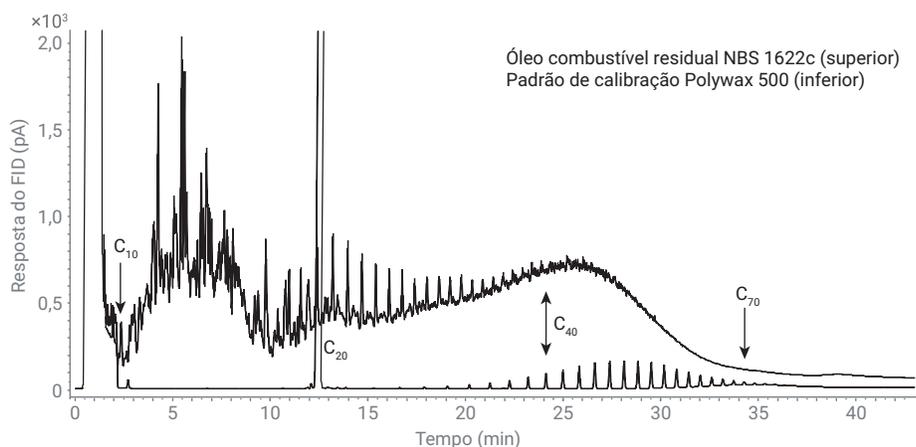


Figura 2. Cromatograma de NBS 1622c sobreposto com um padrão de calibração Polywax 500. A amostra de NBS RFO contém compostos que variam entre C_{10} e C_{70} .

A Figura 3A mostra uma sobreposição de três injeções replicadas do NBS 1622c RFO separadas na coluna J&W DB-1ms UI e detectadas pelo FID com a configuração de Deans switch. Essas injeções não usaram backflush. A separação terminou em uma temperatura final de 350°C, próxima da faixa operacional superior das colunas J&W DB-1ms UI e J&W DB-17ht. O último pico eluído foi o C₃₆. Cada injeção subsequente mostra uma linha de base crescente em direção ao final do cromatograma, indicando que a amostra não está totalmente a eluir da injeção anterior e que está ocorrendo carryover. Comparando os cromatogramas da Figura 3A com os cromatogramas da Figura 2, fica claro que uma porção significativa da amostra permanece na coluna (a porção de C₃₆ a C₇₀).

A região de 20,1 a 20,4 minutos marcada na Figura 3A foi cortada para a segunda coluna para detecção com o FPD Plus. A Figura 3B mostra a região de corte de (A) separada na coluna secundária (J&W DB-17ht) e detectada com o FPD Plus. O pico mais alto é o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) com dois picos menores não identificados em ambos os lados. O tempo de retenção muda significativamente e a precisão da área é fraca. Este é um efeito colateral comum de ter uma grande quantidade de carryover entre as corridas, como evidenciado pela linha de base crescente em 3A. A Figura 3C mostra um branco sem injeção após as três injeções do RFO. O heart-cut ainda ocorre entre 20,1 e 20,4 minutos, e um pequeno pico de 4,6-DMDBT aparece no canal FPD Plus. Ainda existe um carryover significativo no canal FID, conforme evidenciado pela linha de base crescente no final do cromatograma.

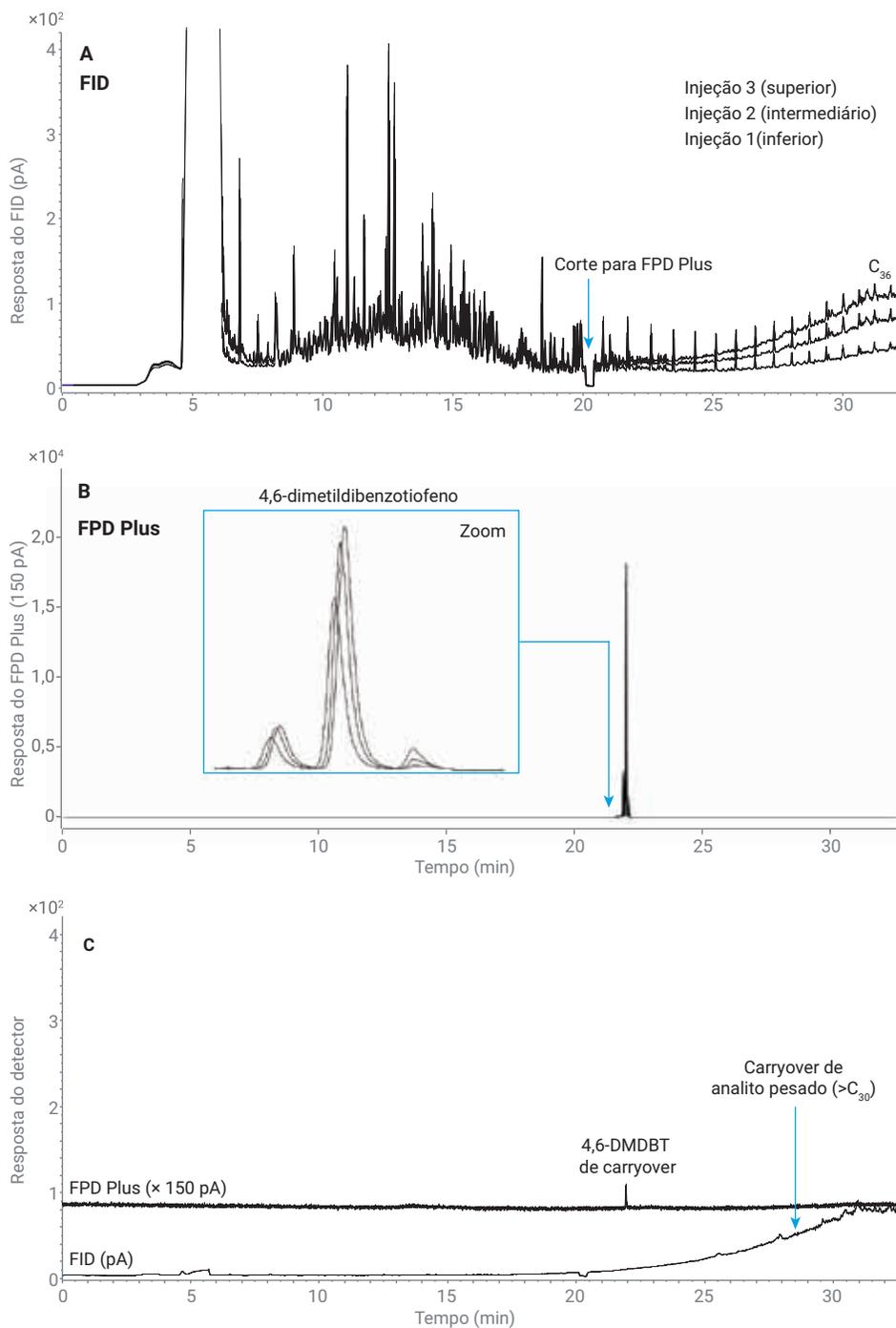


Figura 3. A) Sobreposição de três injeções de NBS 1622c RFO com um heart-cut estreito de 20,1 a 20,4 minutos e sem backflush. B) Sobreposição dos três cortes de (A) de 4,6-DMDBT detectados com o FPD Plus. C) Corrida em branco sem injeção após três injeções de (A).

A Figura 4A mostra uma sobreposição de três injeções replicatas do NBS 1622c RFO com os mesmos parâmetros experimentais que a Figura 3, mas com backflush. Veja a Tabela 2 para os parâmetros de backflush. Durante o backflush, o PSD é mantido a 70 psi para fazer o backflush da coluna 1 com 4,5 mL/min de fluxo (em direção ao injetor). O fluxo de purga é mantido a 3 mL/min. Um restritor fixo de 1 m × 250 µm permitiria quase 500 mL/min de fluxo durante o backflush de 70 psi. O PSD proporciona uma economia significativa no fluxo de gás.

O final da separação, de 25 a 30 minutos na Figura 4A, é muito reproduzível. Não há aumento na linha de base, como visto no cromatograma sem backflush na Figura 3A. A figura 4B mostra a região de corte a 20,1–20,4 minutos da Figura 4A. O tempo de retenção e a precisão da área são notavelmente melhorados. A Figura 4C mostra um branco sem injeção após as três injeções do RFO com backflush. Não há carryover visível de analitos pesados no canal do FID. Isso mostra que o backflush funciona bem.

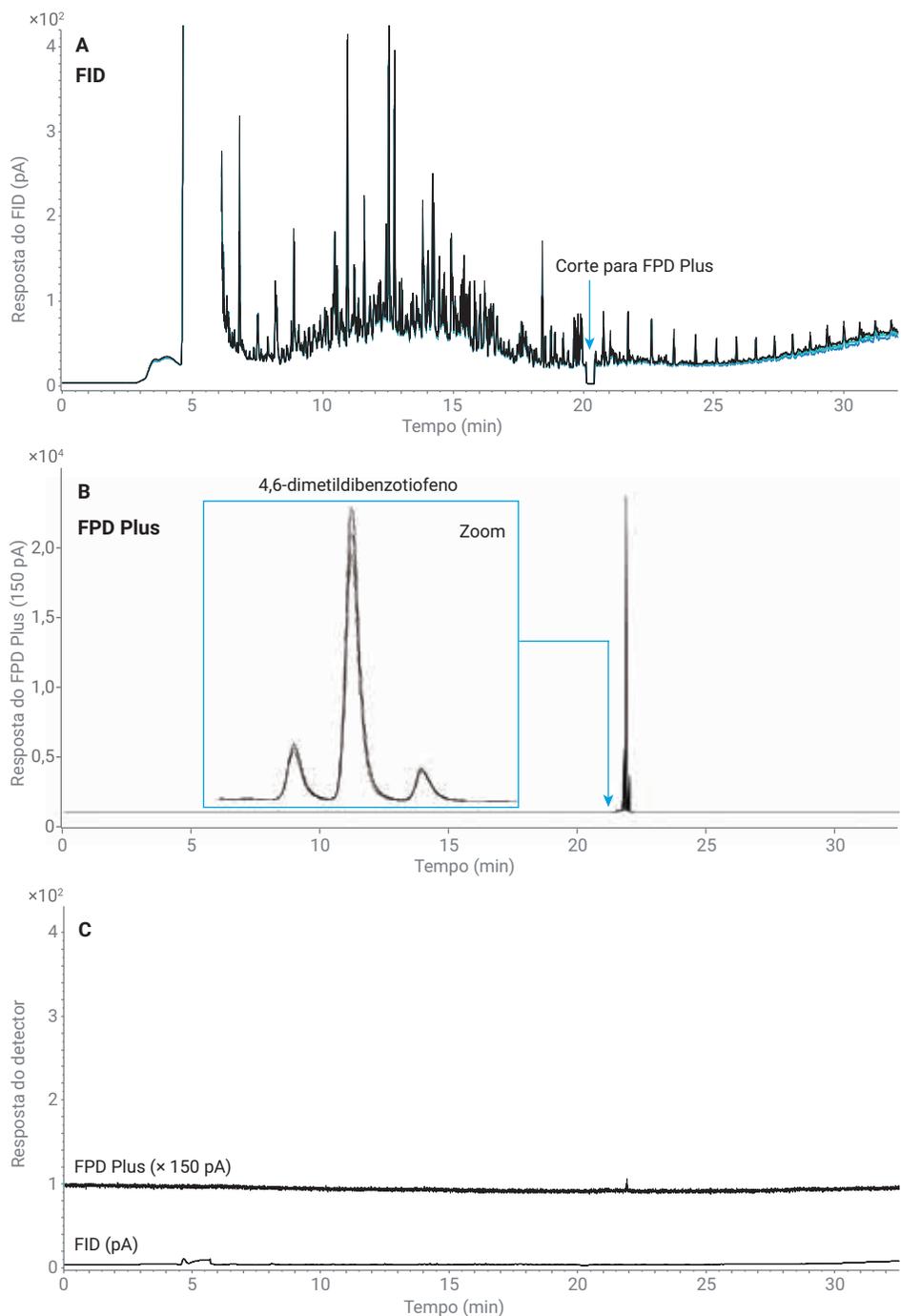


Figura 4. A) Sobreposição de três injeções de NBS 1622c RFO com um heart-cut estreito em 20,1 a 20,4 minutos e com backflush. B) Sobreposição dos três cortes de (A) de 4,6-DMDBT detectados com o FPD Plus. C) Corrida em branco sem injeção após três injeções de NBS 1622c RFO de (A).

Conclusão

O sistema de GC 8890 acoplado a um Deans switch para FID e FPD Plus com backflushing fornece análises reproduzíveis de um destilado de hidrocarboneto pesado: uma amostra de RFO com uma distribuição de cadeia de carbono de C₁₀ a C₇₀. O PSD forneceu capacidade de backflush com consumo significativamente reduzido de gás de arraste devido ao fluxo de purga fixo. O uso de backflush pode estender a vida útil da coluna por não exigir condicionamento térmico estendido de alta temperatura. Isso também ajuda a aumentar a produtividade das amostras devido a tempos de corrida mais curtos.

Referências

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, *Informativo de aplicação da Agilent Technologies*, número de publicação 5989-6018EN, **2006**.
4. Brochura do Agilent CFT Backflush, número de publicação 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Nota de aplicação da Agilent Technologies*, número de publicação 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Nota de aplicação da Agilent Technologies*, número de publicação 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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Impresso nos EUA, 14 de dezembro de 2018
5994-0550PTBR