

气相色谱法

作者：

Tracy Dini

Manny Farag

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

按照 ASTM D2887、D7169、 D6352 和 D7500 修订版 进行模拟蒸馏快速分析

引言

模拟蒸馏 (SimDis) 是一种气相色谱法，用于模拟蒸馏塔的结果，按照沸点将原油

或其他多组分混合物分离为多种组分碎片。随着烘箱温度以可重复的速率上升，分析物被洗脱，宽量程氢火焰离子化检测器 (WR-FID) 记录下色谱图所在的区域。宽量程 FID 具有更大的动态范围，能够在单次色谱运行过程中检测出高浓度和低浓度的分析物。宽量程 FID 配备了一个 0.011"ID 的喷嘴，能够更灵敏地检测分析物。在固定的范围内，基于正构烷烃的已知混合物，将沸点赋值到校准曲线（也称为“沸点分布曲线”）的时间轴上。这些链烷烃起到标记的作用，可以确定沸点已知的特定链烷烃进行洗脱的时间。我们可以参照沸点范围，利用上述数据绘制这些标记之间的区域，创建特定原油或其他多组分混合物的沸点分布。每一种方法都有特定的参数，我们广泛地采纳了针对 SimDis 应用的 ASTM[®] 方法，进行可靠和可重复的分析。珀金埃尔默公司完善了四套最常用的 ASTM[®] 方法 (D2887、D6352、D7169 和 D7500)，确保在满足系统性能规范的前提下依然获得更快的周期时间。待测样品的预期沸点范围将决定最好使用哪一种方法。

参见以下六种不同方法的碳氢化合物范围。

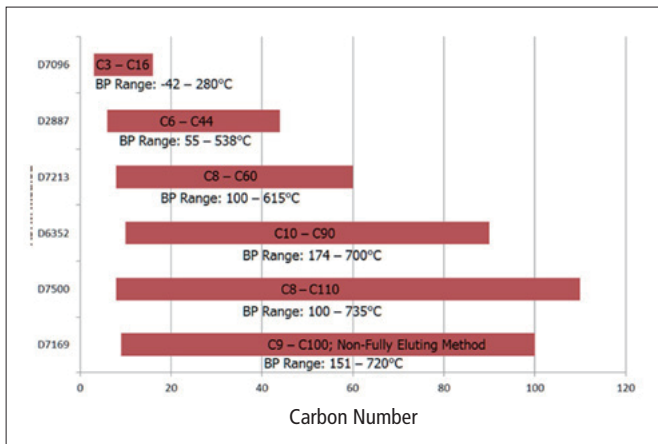


图 1. 六种不同方法的碳氢化合物范围。

ASTM® 方法 D2887

ASTM® D2887 方法的碳氢化合物范围仅为 C6 至 C44，因此相对简单。该方法采用了相对较长的柱长，用更厚的膜改善早期洗脱化合物的分辨率，用线性加热升温速率尽可能地仿真实际的蒸馏过程。由于该方法排除了较高的分子量碳氢化合物，因此柱分辨率的局限性不再是一个大问题，随着烘箱温度的上升，沸点分布标记也鲜有变化。我们用分辨率换取速度，通过加大柱温升温速率，获得了更短的分析运行时间。借助缩短的运行时间获得满足方法参考标准的沸点分布曲线是十分重要的。

表 1. ASTM® 方法 D2887 气相色谱仪的条件。

色谱仪	Clarus® 690 气相色谱仪
柱	10 m 0.53 mmID 2.65 μm MXT-2887
自动进样器	0.5 μL 注射器，进样量 0.4 μL，正常进样速度
烘箱	-20°C，然后 20°C /min 至 430°C，保持 3.00 min
进样器	对柱式进样器程控，50°C 保持 0.00 min，升温速率为 25°C /min 至 430°C，保持 999 min
载气	氦气，程序变流，14 mL/min
检测器	宽量程火焰电离 (WFID) 温度：430°C 空气 = 450 mL/min H2 = 30 mL/min 范围 × 1 衰减 × 32
数据处理	珀金埃尔默公司 TotalChrom® CDS 和 PKI Dragon® SimDis 软件

图 2 显示的是参比瓦斯油 #1，批次 2 色谱图及相关沸点分布曲线。设置增量为 5°C /min，在各个不同的烘箱升温速率下运行样品、减去的空白基线和正链烷烃校准混合，我们可以观察到烘箱升温速率对沸点分布曲线的影响。我们从初沸点 (IBP-0.5%) 到终沸点 (FBP-99.5%) 绘制沸点范围分布与温度的曲线，我们可以看到，即便是在最大的升温速率 35°C /min 条件下，我们依然处于 ASTM® 方法规定的限度之内 (图 3)。

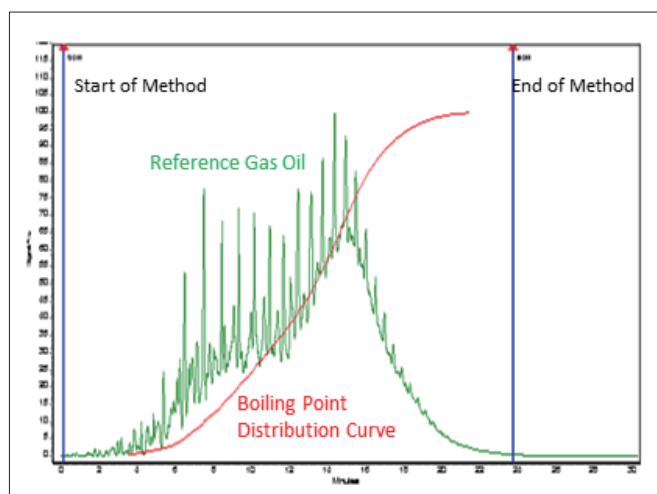


图 2. 采用宽量程 FID ASTM® D2887 分析的参比瓦斯油和沸点分布曲线。

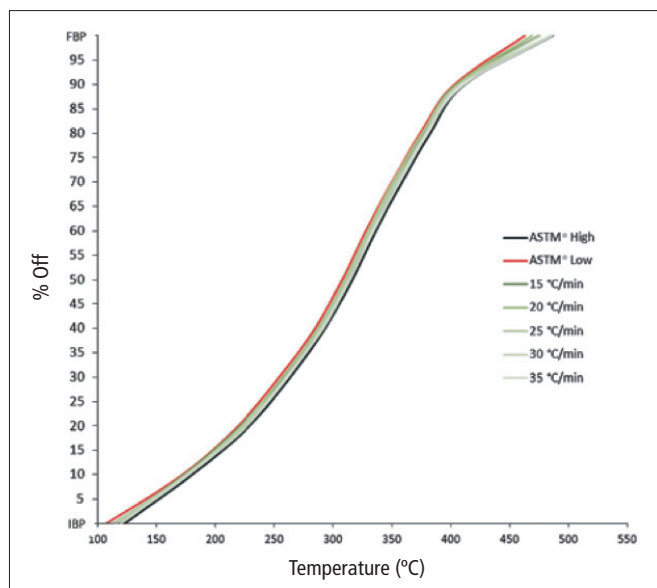


图 3. 在不同柱箱加热升温速率下参比瓦斯油 #1，批次 2 的沸点范围分布与温度曲线。

ASTM® 方法 D6352、D7169 和 7500

相较于 D2887，由于具有宽泛的碳氢化合物范围，ASTM® D6352 和 D7169 的优化更具有挑战性。D6352 的重点范围是 C10 至 C90，采用相对较短的柱和线性加热升温速率。所有的 SimDis 方法都采用的是可编程柱上进样器，它以等于柱箱升温速率的恒速加热，并进行一定的偏置，确保进样器的温度高于烘箱；但是，这对后面的方法非常有价值，因为它能起到重新聚焦的作用，有助于限制峰加宽。

表 2.ASTM® 方法 D6352 气相色谱仪的条件。

色谱仪	Clarus® 690 气相色谱仪
柱	Zebron ZB-1XT SimDis 5 m 0.53 mmID 0.09 µm
自动进样器	0.5 µL 注射器，进样量 0.4 µL，正常进样速度
柱箱	-20°C，然后 20°C /min 至 430°C，保持 3.00 min
进样器	对柱式进样器程控，50°C 保持 0.00 min，温度斜坡为 25°C /min 至 430°C，保持 999 min
载气	氦气，程序变流，14 mL/min
检测器	宽量程火焰电离 (WFID) 温度：430°C 空气 = 450 mL/min H ₂ = 30 mL/min 范围 × 1 衰减 × 32
数据处理	珀金埃尔默公司 TotalChrom® CDS 和 PKI Dragon® SimDis 软件

由于碳氢化合物范围十分宽泛，正确地分辨准确的沸点分布标记十分具有挑战性。随着柱箱温度上升，峰值通常会加宽，直至无法辨认为止。由此导致沸点分布曲线中较高的沸腾区具有不确定性。

图 4 显示的是采用上述 ASTM® D6352 方法得到的参比瓦斯油 5010 色谱图，及相关沸点分布曲线。

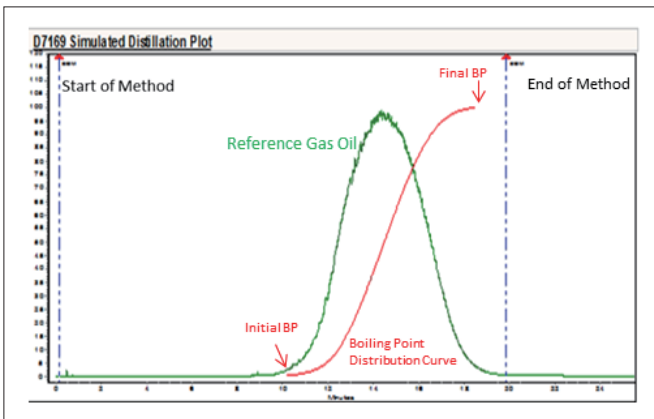


图 4.ASTM®D7169 分析的参比瓦斯油和沸点分布曲线。

分析正构烷烃校准混合 (Polywax® 655/1000)、样品空白和参比油标准，我们可以观察到使用该方法时对沸点分布曲线的影响。通过绘制沸点范围分布与温度的曲线，

我们可以看到，即便 15°C /min 至 25°C /min 的升温速率依然处于 ASTM® 方法规定的限度之内 (图 5)。如果 GC 烘箱升温速率超过 25°C /min，曲线会下降超出 ASTM® 的限度，不符合规定质量控制 (QC) 要求。

ASTM® 方法 D7169 是一套外部标准方法，需要 % 留数计算，其需要一个加法运算步骤，同时在珀金埃尔默公司的 Dragon 软件中设置 SimDis 程序方法。D7169 也涵盖了宽泛的碳氢化合物范围，即 C9-C100，和 D6352 一样采用了相同的色谱法。样品的内标物和所使用的参比瓦斯油的溶剂重量对该方法的计算十分重要。图 6 显示的是“如何导入外部标准文件”的抓屏。

ASTM® 方法 D7500 的碳氢化合物范围最宽，即 C8 至 C110。这是一套标准测试方法，综合了方法 D6352 和 IP 480。D7500 采用了与 D6352 和 D7169 相同的 GC 方法参数，但可以选择增加运行过程中的保持时间，从而确保在烘箱达到 430°C 之前，C8-C110 范围内的所有碳氢化合物均已完成洗脱。

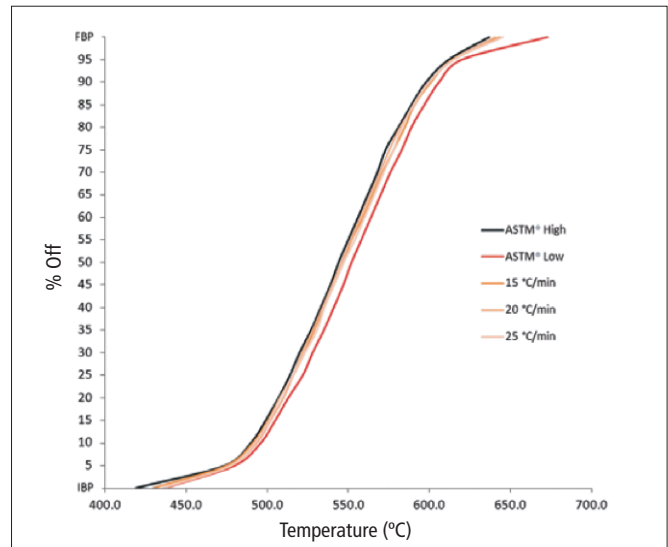


图 5. 在不同柱箱加热升温速率下参比瓦斯油 5010 的沸点范围分布与温度曲线。

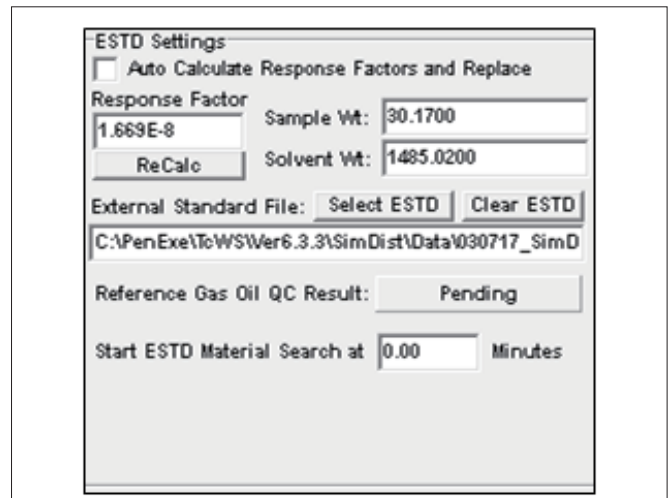


图 6.D7169 分析方法中的外部标准设置标签。

完整的运行周期时间

图 7 和图 8 用可视化方式显示了加大升温速率提高样品处理量的优势（和挑战）。

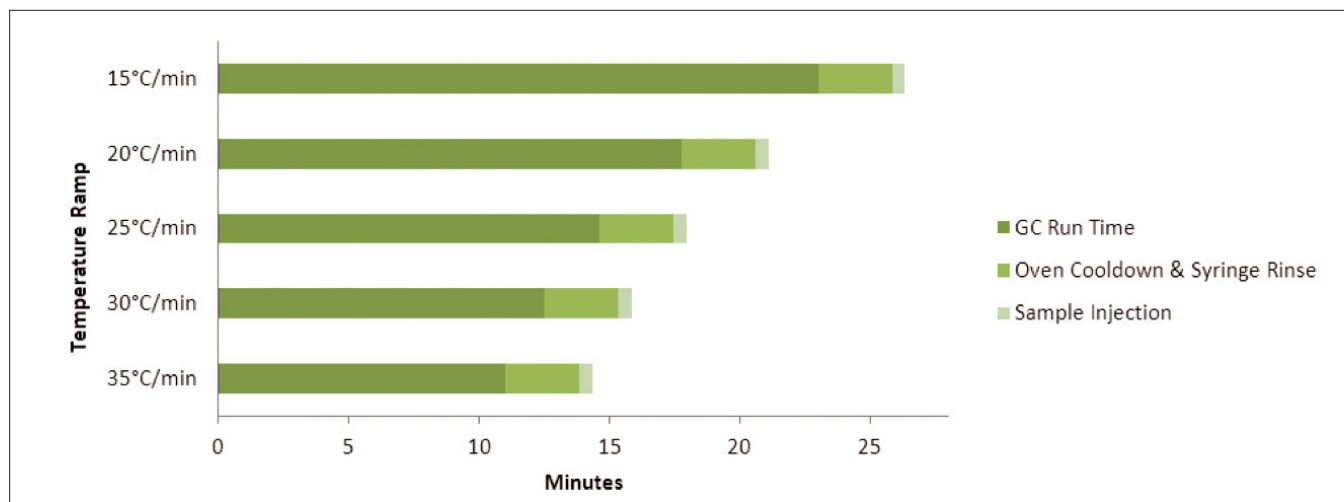


图 7. 采用 ASTM® 方法 D2887，加大升温速率对 GC 周期时间的影响。

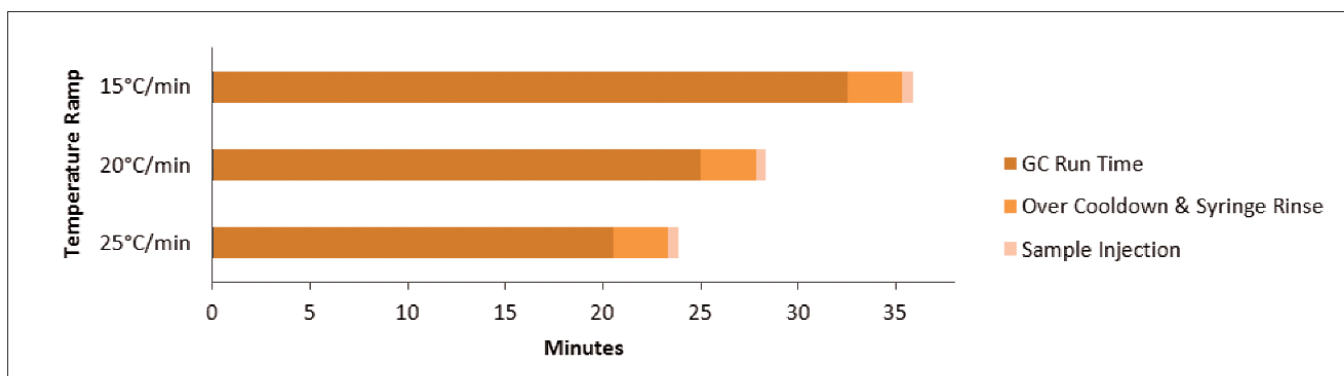


图 8 采用 ASTM® 方法 D6352 和 D7169，加大升温速率对 GC 周期时间的影响。

宽量程氢火焰离子化检测器

宽量程火焰电离检测器具备标准氢火焰离子化检测器 (FID) 同等的理想属性，能够运行成功的 SimDis 方法。现在的宽量程 FID 具有更大的动态范围，能够在单次色谱运行过程中检测出低浓度至高浓度的分析物。由于不再需要更改方法中的“范围”值，因此它在易用性方面更有优势。可以在一个优化设置中使用衰减值，按照从最低浓度至最高浓度的顺序确保所有的峰值均可检测和成比例。另一个优势是，现在新的宽量程 FID 和较小的 ID 喷嘴能够更灵敏地检测分析物。

结论

线性升温速率会对分析时间产生影响，总周期时间（分析时间 + 冷却 + 进样）决定了 GC 连续进样的总时间。Clarus 690 GC 的独特构造确保烘箱和可编程柱上进样器能在不到三分钟的时间内冷却至环境温度（430°C 至 30°C）。因而，冷冻剂可以轻而易举地进一步将系统冷却至环境温度以下，极大地减少了冷冻剂的使用量。Clarus 690 GC 还能在上一次分析结束前预冲洗注射器，进一步节省时间。优化后的烘箱加热、先进的冷却技术、进样器的预冲洗功能和宽量程 FID 的优化了检测技术，其 GC 周期时间和分析物识别能力远远超过最初的方法。

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013448_CHN_01 PKI


PerkinElmer®



欲了解更多信息，
请扫描二维码关注我们的
微信公众号账号