[技术简报]

使用ACQUITY APC研究原油中的金属包含聚合物

Sara Gutiérrez-Sama[1,2,4], Peter Hancock[3], Brice Bouyssiere[1,4], Carine Arnaudguilhem[1,4], Ryszard Lobinski[1,4], Caroline Barrere-Mangote[2,4]和Pierre Giusti [2,4]

[1]生物无机分析与环境化学实验室(LCABIE，法国波城)
[2]TOTAL Refining & Chemicals，TOTAL Research & Technology(法国阿夫勒尔)
[3]沃特世公司(英国威姆斯洛)
[4]TOTAL RC – CNRS – 波城大学-鲁昂大学联合实验室：C2MC – 复杂基质分子表征

目的

了解石油产品中不良金属大分子聚合物所处的化学环境(形成机理)和描叙其分子大小，获取石油表征和处理的必要信息。

背景

根据分析物的各种物理化学特性(例如分子大小、芳香度或极性)，人们开发出了多种色谱技术用于分馏成分复杂的石油样品。凝胶渗透色谱(GPC)和体积排阻色谱(SEC)根据分子大小来分离分子，或者更准确地说，根据流体动力学体积来分离分子。SEC广泛应用于原油行业，而随着重质原油不断带来新的分析难题，该技术的应用持续拓展。在形成机理研究中，采用SEC技术可保留金属-配位键，还能研究某些聚合形态。SEC还可与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)相结合，用于改进定位技术和加工工艺研究，或者用这种专门的金属检测方法获得聚合物信息。该技术的主要劣势是分析时间过长(使用传统SEC分析方法分析单个样品需要1~2小时)以及溶剂消耗量大(导致溶剂成本、处置成本较高以及相关的环境问题)。

APC技术在10分钟之内即可确定石油产品中不良金属聚合物的分子尺寸。

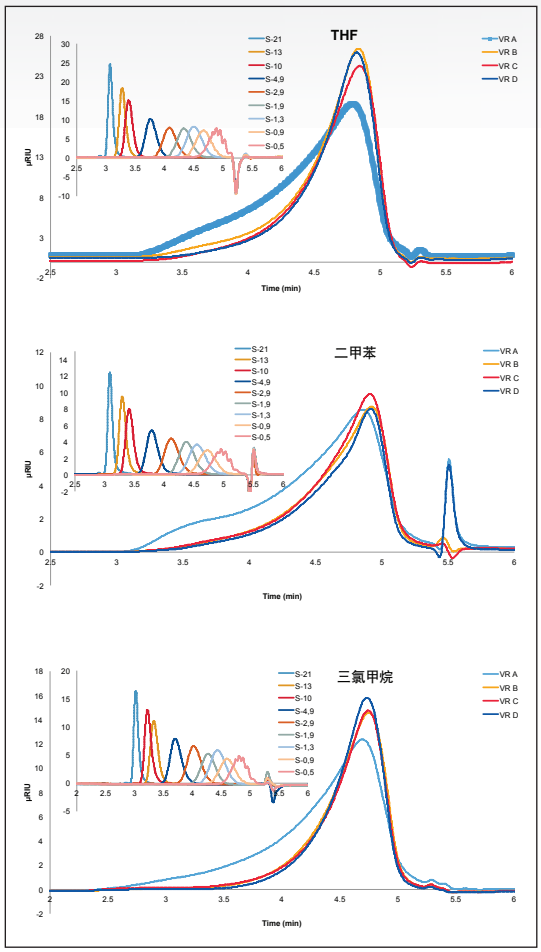

图1. 分析使用不同溶剂得到的四种VR样品所得的ACQUITY APC RI色谱图，插图中是分离0.5~21 kDa的聚苯乙烯标准品所得的结果。

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

解决方案

Waters® ACQUITY® Advanced Polymer Chromatography® (APC™)系统是一项突破性的SEC技术，它在基于体积排阻的色谱分离方面缔造了无可企及的卓越性能，能够以前所未有的速度获取更多的产品信息。

APC系统可实现无可比拟的大分子峰分离度，特别对低分子量生物物质，能以比传统SEC方法快5~20倍的速度提供准确、可重复的分子量信息，此外，它还通过减少溶剂消耗量和废液处置量降低了分析成本，而且在同一系统中即可运行各种大分子应用。

本文研究了四种减压渣油(VR)，即沸点560 °C以上的重油馏分：VR A.来自南美洲；VR B.来自非洲；VR C.来自俄罗斯；VR D.来自北欧。

采用125 Å和450 Å的两根ACQUITY APC XT色谱柱(4.6 x 150 mm, 2.5 µm)进行分离操作。样品稀释160倍后，进样10 µL。ACQUITY APC系统允许采用不同溶剂进行样品制备和淋洗试验，无需增加溶剂置换步骤。所得APC RI谱图见图1。

在6分钟之内就成功区分了不同来源的样品，尤其是最重质的VR A.，它在谱图中表现为最早洗脱的高分子量化合物。此外，每种溶剂得到不同的谱图，可能是不同聚合形态引起的。

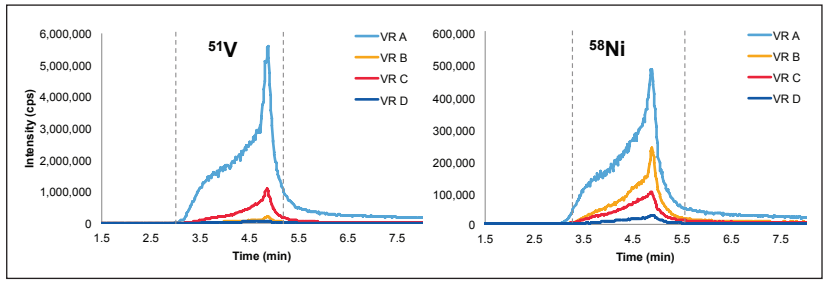

图2. 使用THF制备样品并将其作为流动相得到的V和Ni聚合物的APC-ICP-HR-MS色谱图。虚线所示为排除时间2.95 min(对应43700 Da的PS标准品的保留时间)和渗透时间(5.13 min)。

我们将ACQUITY APC与ICP-HR-MS仪器(ELEMENT XR，Thermo Scientific)联用进行分析，该ICP-HR-MS仪器配备了实验室自制单通道喷雾室的低耗量微喷雾器，所得APC-ICP-HR-MS谱图见图2。

含V和含Ni的化合物呈双峰分布，表明存在分子量不同的多种类型的化合物。使用传统SEC色谱柱也能得到多峰谱图，但分析时间是ACQUITY APC的6倍以上。

总结

- 实验结果表明，ACQUITY APC系统能够实现比SEC更快的石油样品定位分析，以便在结构与性质之间建立关联，从而优化原油精炼工艺。
- 采用APC系统与ICP-HR-MS联用的方法成功检测了4种VR样品。含V-和含Ni-化合物的大小分布特征表明，样品中存在大小不同、多种类型的聚合物。
- 实验结果表明，各样品的大小分布特征之间存在的明显差异与样品来源以及所用溶剂有关，而所用溶剂似乎会对聚合形态产生影响。

扫一扫，关注沃特世微信

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

沃特斯中国有限公司
沃特世科技(上海)有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 5999
成都：028 - 6765 3588
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com

Waters、ACQUITY、Advanced Polymer Chromatography和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。
APC是沃特世公司的商标。其它所有商标均归各自的拥有者所有。

©2016年 沃特世公司。中国印刷。2016年5月 720005625ZH AO-PDF