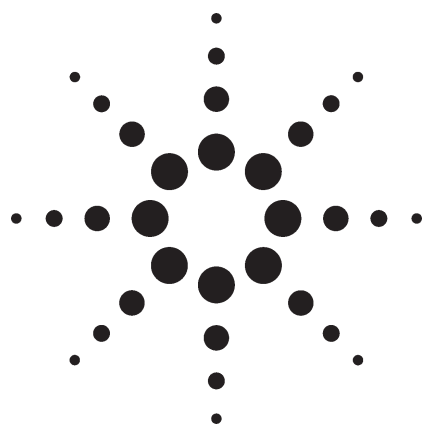


Agilent 6820 气相色谱仪用于 分析永久气体和甲烷



Petrochemical

作者

周月华 王春晓
安捷伦科技(上海)有限公司
上海市外高桥保税区英伦路 412 号 200131
Roger Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
USA

摘要

Agilent 6820 气相色谱仪(GC)配置单丝热导检测器(TCD)、气体进样阀、柱隔离阀和填充柱进样口用于分析永久气体和甲烷。Agilent Cerity 数据网络系统(NDS)用来控制 6820 GC 和进行数据分析。HP-PLOT Q 和 HP-molsive 5A 毛细柱用于分离永久气体(包括一氧化碳、二氧化碳、氧、氮和氢)和甲烷。该方法能检测到 10 ppm 浓度水平的 CO_2 , O_2 , N_2 和 CH_4 。本文还对 Agilent 6820 单丝热导检测器的优点进行了讨论。

前言

永久气体分析广泛应用于石油化工和能源工业。永久气体(包括 CO 、 CO_2 、 O_2 、 N_2)和甲烷通常存在于炼厂气、天然气、燃料电池气以及其它工业加工中所产生的气体中。

目前,一些基于填充柱法的永久气体分析方法已标准化,如 ASTM D2504 方法适用于分析碳二和轻烃产品中的氢气、氮气、氧气和一氧化碳(PPM 级)。ASTM D1946 方法用于分析永久气体、甲烷、乙烷和乙烯。国标 GB/T3394 采用镍转化炉和氢火焰离子化检测器(FID)用于分析聚合级乙烯和丙烯中的一氧化碳和二氧化碳。本应用提供了非常灵活的配置,用 3 根 PLOT 毛细柱和两阀来分析永久气体和轻烃。和填充柱相比,PLOT 柱显示出很多优点包括高分离度、低流失和低的检测限等。



Agilent Technologies

实验部分

实验在配置有填充柱进样口和单丝热导检测器(TCD)的 Agilent 6820 气相色谱仪上进行。仪器配置如图 1 所示,图 1 中系统 2 配置分流/不分流进样口和 FID 专门用于轻烃分析,系统 2 的应用将在另外的应用中介绍。永久气体和甲烷分析是在系统 1 上进行的,系统 1 配置了三柱两阀,柱 HP-PLOT Q 15 m × 0.53 mm × 40 μm 用来分离 CO₂ 和烃,HP-PLOT 5A 分子筛 30 m ×

0.53 mm × 50 μm 柱用来分离 H₂、O₂、N₂、CO、CH₄, 另外一根 HP PLOT Q 30 m × 0.53 mm × 40 μm 可作为预柱。阀 1(10 通阀)用于进样和反吹到检测器,10 通阀连有两根 HP-PLOT Q 柱,阀直接和填充柱进样口相连接(本实验中的标准混合样品中不含重组分,所以没用到反吹,两根 HP-PLOT Q 相当于串联起来)。阀 2(六通隔离阀)和可调阻尼用来切换气路使 5A 分子筛柱连通或被隔离载气系统,阀 2 切换到“OFF”位置允许空气、一氧化碳和甲烷从 PLOT Q 柱进入 5A 分子

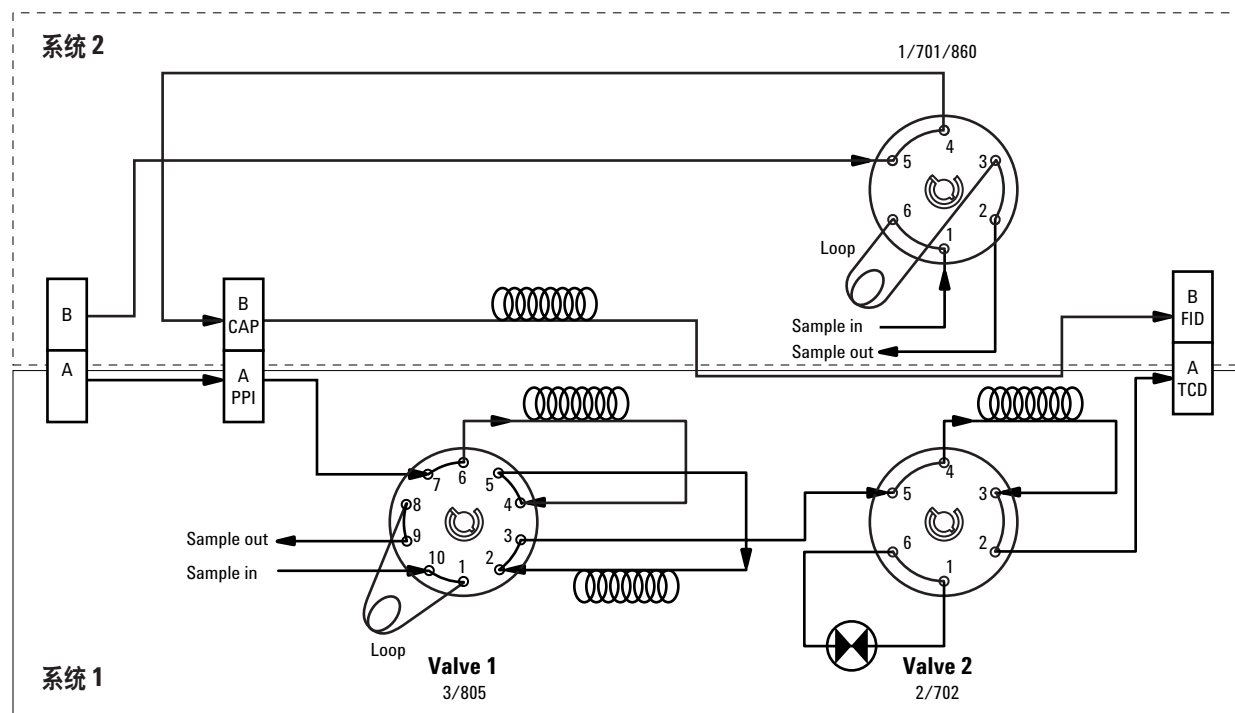


图 1. 仪器配置图

筛柱，一旦这些组分全部进入 5A 分子柱，切换阀 2 到“ON”位置将 5A 分子筛柱隔离载气系统。当较重的组分和 CO₂ 从 PLOT Q 柱中流出检测后，再将阀 2 转到“OFF”，使分陷在 5A 分子筛柱中的组分流出柱子并通过单丝 TCD 检测。色谱条件如表 1 所示。

表 1. 色谱分析条件

仪器	Agilent 6820 仪器气相色谱仪
仪器控制及数据系统	Agilent Curity 网络数据系统 (数据采集频率为 20HZ)
填充柱进样口	50 °C
阀	80 °C
柱流量	4.8 mL/min
色谱柱	HP-PLOT Q 15 m x0.53 mm x 40 μm (P/N: 19095P-Q03) HP-PLOT Q 30 m x 0.53 mm x 40 μm (P/N: 19095P-Q04) HP PLOT Molesieve 5A 30 m x 0.53 mm x 50 μm(P/N: 19095P-MSQ)
检测器	TCD, 180 °C , 220 °C
参考气流速	40 mL/min
柱 + 尾吹流量	15 mL/min

试验中，大孔径的毛细柱通过特殊一套零死体积接头(如图2所示)与阀(1/16 inch)相接，这样不仅使得毛细管柱和阀连接处死体积为零，而且系统相当密封，这对分析 ppm 水平的气体组分是必要的。这套接头包括：聚酰亚胺密封垫(部件号：0100-1512),空心螺母(部件号：0100-1511),聚酰亚胺衬管(部件号：0100-1513 mm 配0.53 mm柱)和带槽的管子(部件号：18900-20850)。

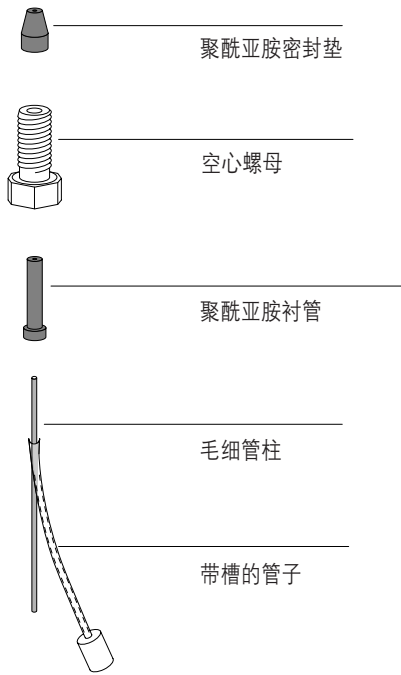


图 2. 零死体积接头组合

所用到的永久气体混合标准样由Scott Specialty Gases Inc(USA))提供，组分含量如表 2 所示。10 ppm 的样品通过动态稀释系统得到(动态稀释系统在丙烯杂质分析的应用中已讨论)。

表 2. 永久气体标准混合样品

组分	浓度
二氧化碳	100.6 ppm
甲烷	100.8 ppm
氮气	100.8 ppm
氧气	101.1 ppm

结果与讨论

多孔层开口管毛细柱

PLOT 毛细柱具有低流失的优点，这对微量分析很重要。PLOT 分子筛柱对永久气体具有较高的保留值，使得永久气体在炉温初始值为50℃时能实现分离，PLOT Q 不仅对 CO₂ 有很好的分离效果，也适合烃类分离(到 C6)但取决于 GC 的炉温程序。

Agilent 6820 热导检测器(TCD)

热导检测器是浓度型检测器，具有简单、容易使用和价格低的特点，适合于永久气体、烃和其它气体的分析。传统的热导池检测器是基于4臂钨丝的惠斯顿电桥测量电路，这种设计要求有分析柱和参考柱两路系统，任何一路的变化和柱的流失都会引起响应的变化、基线漂移和噪声，而且这种设计死体积大、系统稳定时间长，

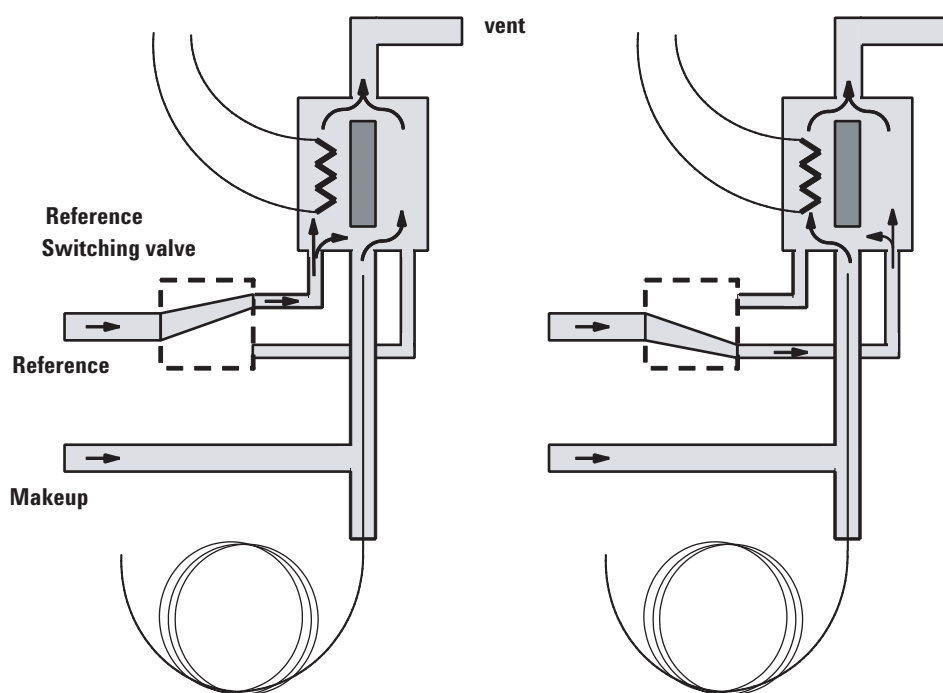


图 3. 单丝热导结构图

很难适合于毛细管柱的应用。对于分析 ppm 水平的永久性气体(N_2 、 CO 、 CO_2 等), 传统 TCD 的灵敏度和稳定性很难满足要求。

Agilent 的热导检测器采用单丝热敏元件, 结构如图 3。这种独特的设计是让分析和参考气流通过调制气以 10Hz 的频率交替地通过主室, 因而分析气流的背景讯号被参考气扣除。单丝 TCD 避免了钨丝电阻或导热系数匹配问题, 可以降低噪声和漂移。低的池体积

(3.5 μL) 具有快的响应。高的灵敏度和极佳的稳定性使其能理想地适合毛细柱的应用, 这些特点满足了对分析低浓度气体的要求。

低浓度永久性气体分析

图 4 是 100 ppm 永久气体的分析色谱图。 H_2 作载气, 从图上可看出 CO_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 有很好的响应, 由于 He 作为平衡气浓度大, 所以 O_2 在 He 峰拖尾上出现。

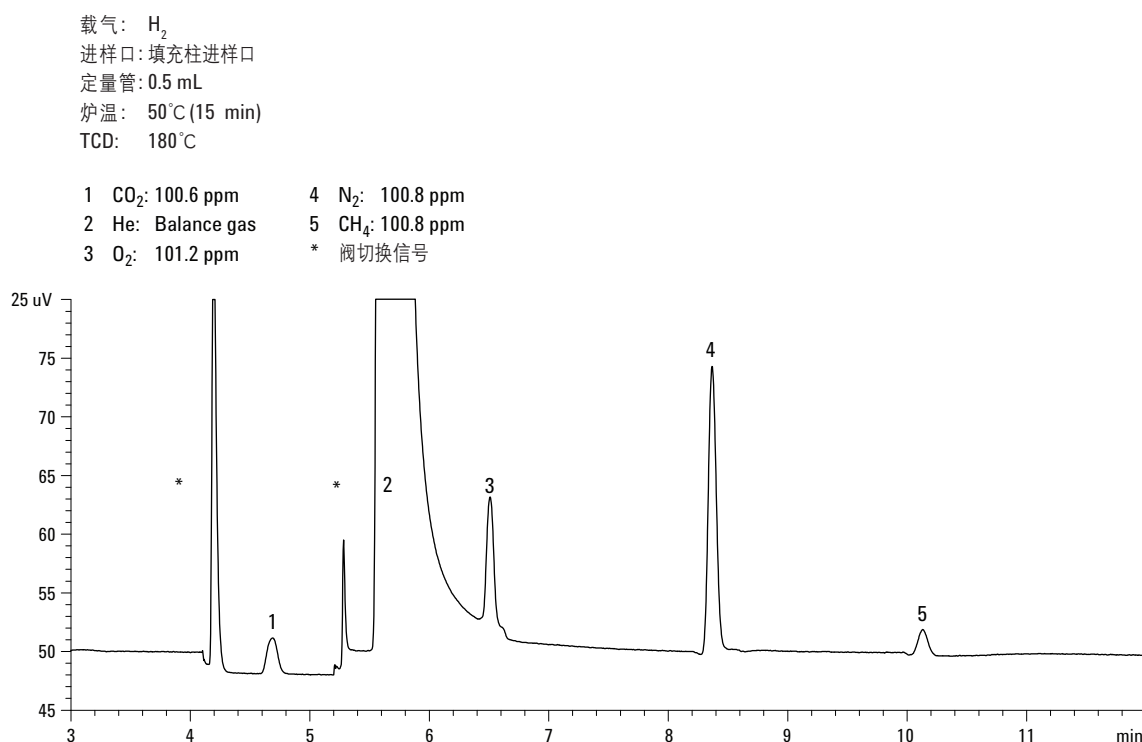


图 4. 100 ppm 永久性气体混合标准样分析谱图

图 5 是 10 ppm 永久性气体标准混合样品色谱图，将 100 ppm 的标准混合样品(如表 2)通过动态稀释系统定量稀释到 10 ppm，稀释气用 H_2 。因为分析非常低浓度的永久气体，需要用多个净化器(氧脱附管和气体过滤器)来净化载气和稀释气以保证整个系统没有污染，通过空白运行来检验载气和稀释气是否干净。从色谱图可看出，10 ppm 水平的 CO_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 能在很好的信噪比下被检测出，色谱基线也非常稳定，这使低浓度的分析成为可能。

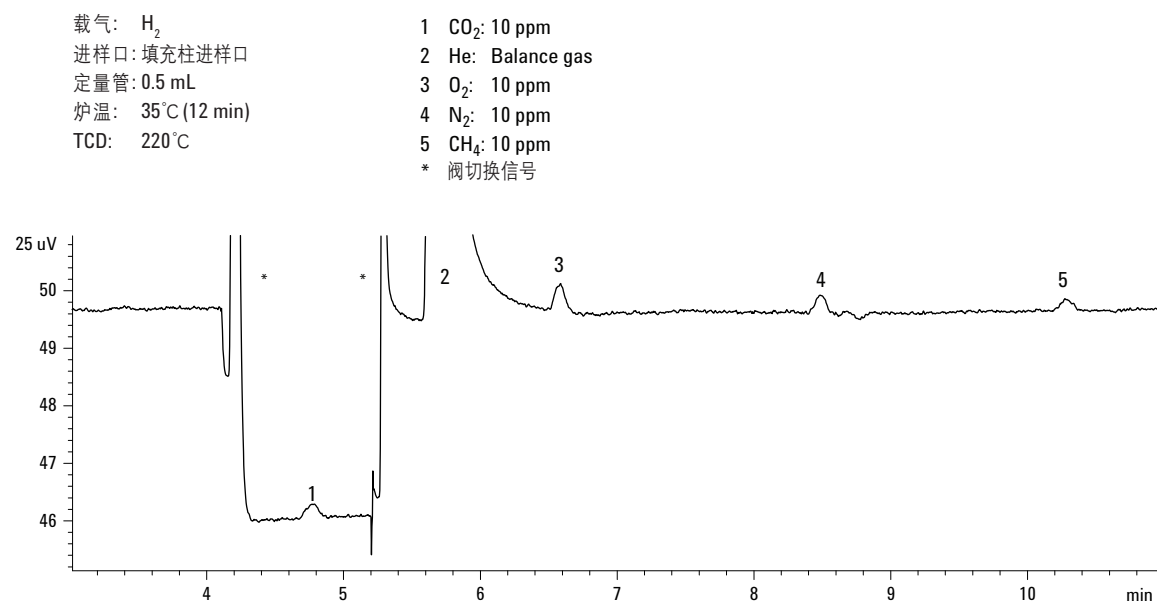


图 5. 10 ppm 永久性气体混合标准样分析谱图
(样品通过动态稀释系统得到)

燃料电池气体分析

图6是燃料电池气体标准混合样品色谱图。该标准样品的组成是在燃料电池系统研究中需要分析的典型的气体。永久气体和甲烷得到了很好的分离，由于He为载气(为了其他组分能有高的灵敏度)所以H₂出负峰，可在运行表中改变TCD的极性，将负峰转换成正峰。如果要分析宽范围的H₂应选用Ar(氩气)作载气。

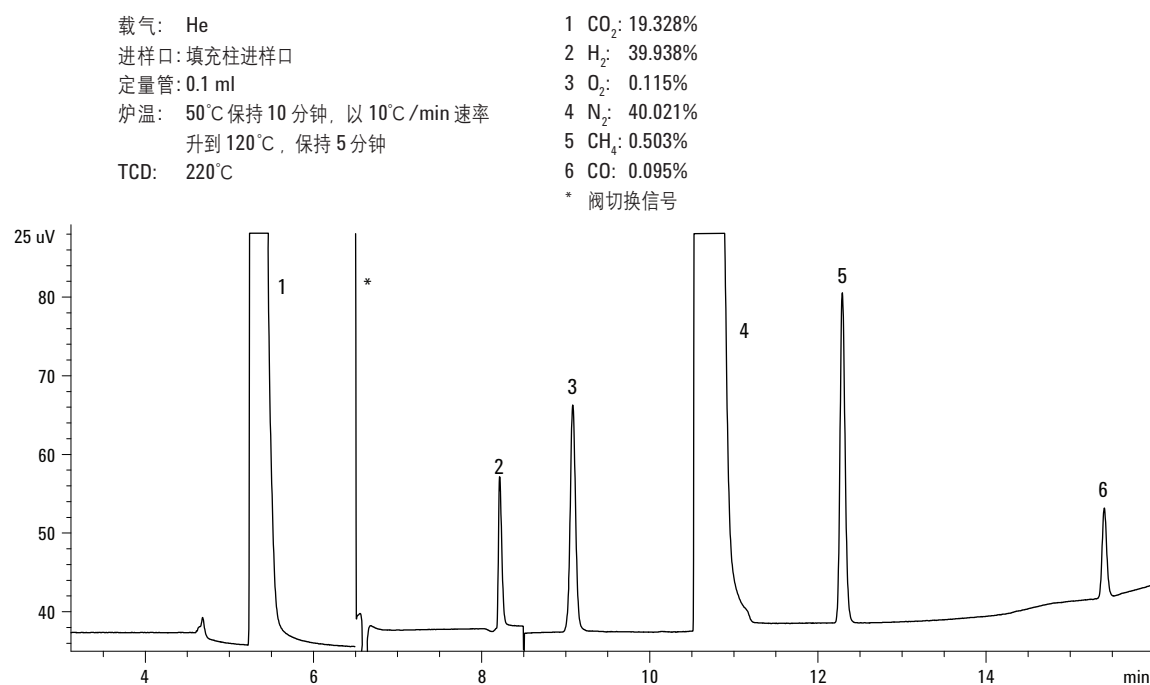


图 6. 燃料电池气体混合标准样分析谱图

结论

Agilent 6820气相色谱仪配置热导检测器和两个阀用来分析永久气体和甲烷。HP-PLOT 5A分子筛柱用于分离 O₂、N₂、CO、H₂ 和 CH₄，HP-PLOT Q 和柱隔离阀用以分离 CO₂，轻烃如乙烷和丙烷也可在 HP-PLOT Q 柱上分离。Agilent 6820单丝热导(TCD)有很高的灵敏度，10 ppm 的永久气体能被真实地检测。整个系统配置非常灵活，如果仅分析永久气体和甲烷则不需要 10 通阀和预柱(PLOT Q)(可用六通阀进样阀)。当轻烃(C1-C8)同时需要分析时可增加系统 2(配置 FID 和 PLOT 氧化铝柱)，这时系统 1 中的 10 通阀应增加另一路气使反吹至放空。本系统适合于石油化工和能源工业的各种分析应用，包括分析天然气、炼厂气、燃料电池气体和聚丙烯、聚乙烯工艺中的丙烯和乙烯。

参考文献

1. Dynamic Blending System
2. Roger Firor, "Capillary Gas Chromatography Systems for the Analysis of Permanent Gases and Light Hydrocarbons" agilent technologies, publication 228-125 www.agilent.com/chem
3. ASTM D2504-88(1998) Standard Test Method for Noncondensable Gases in C₂ and Lighter Hydrocarbon Products by Gas Chromatography, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 5.01, ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
4. ASTM D 1946-90(2000) Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 5.06, ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
5. GB/T3394

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有®，2003

2003 年 5 月 6 日中国印刷
出版号：5988-9260CHCN



Agilent Technologies