

Agilent 7890A气相色谱仪独特的高压进样装置

应用

石化行业

作者

邹乃忠
北京石化研究院
北京, 中国

Roger L. Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

在气相色谱中, 高挥发性液化烃类的高精密度和高准确度进样与分析是一个很大的挑战。本文所述的解决方案, 是设计了一种独特的基于注射针接口和液体旋转阀的进样装置, 以用于沸点范围宽的石油基质的轻烃样品的进样。该进样装置基于7890A GC系统, 由一个4通液体进样阀、一个特制的可取下来的注射针和辅助流路组成。注射针直接安装在阀的一个口上。这一紧凑的装置直接安装在分流/不分流进样口的顶部。该装置自动操作, 就像一个普通液体自动进样器; 但是, 注射针不抽动。样品压力限可达到5,000 psig。在此装置上分析了具有各种压力的液体样品, 如液化天然气(校准标样), 乙烯, 丙烯和丁二烯。定量分析重复性非常好, RSD一般小于1%。

前言

有几种技术可用于将挥发性液化烃注入气相色谱仪。最简单的方法是高压注射器。然而, 压力限不足以分析轻烃样品如液化天然气和乙烯。传统的方法[1, 2]包括使用蒸发调节器和旋转进样阀。在进样过程中, 由于传送管中重组分的冷凝和轻组分的选择性蒸发, 沸点宽的样品会发生组分歧视。最近, 推出了活塞进样阀, 并实现了商品化[3]。这种装置在高蒸发温度或高样品压力条件下会出现歧视和寿命短的问题。

将简单的注射器 and 高压旋转阀的优点相结合, 就设计出了一种独特的进样装置。该系统由一个4-通液体进样阀、一个可取下的注射针和一个分流/不分流进样口组成。这一紧凑的装置直接装在GC的进样口。该装置的操作犹如一个普通的液体自动进样器; 但是, 注射针不抽动。样品压力的上限为5,000 psig。本文评价了该装置对各种加压气体样品的分析, 比如液化天然气(校准标样), 乙烯, 丙烯和丁二烯。定量分析重复性很好, RSD为0.47%到1.09%。沸点范围宽的烃类样品(C5-C40)也用此进样器进行了分析, 取得了非常好的定量结果。



Agilent Technologies

实验部分

进样装置

高压进样装置（HPID）由六个部件组成，如图1所示。

1. **阀**：来自Valco仪器公司的内部进样阀。4-通，样品体积0.2 μL 和0.5 μL ，W型。有两种型号可选。HPLC型可工作在75 $^{\circ}\text{C}$ 和5,000 psi；用于分析轻烃，比如液化天然气或液化乙烯，GC型可工作在175 $^{\circ}\text{C}$ 和1,000 psig，用于其它加压烃（> C3）分析。
2. **注射针**
3. **EPC**：7890A辅助模块的辅助气路连接到接口P。在样品分析时，流速可设置为50 mL/min到200 mL/min。较高的辅助气流速将给出更好的色谱峰形。
4. **过滤器**：除去样品中的颗粒物，在样品管线和接口P之间有必要安装一个过滤器。
5. **熔融石英管**：0.45 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 2.65 μm DB-1 用于液体中气泡监测。连接到接口W。
6. **限流器**：保持样品压力，计量阀（安捷伦部件号101-0355）连接到熔融石英管末端。

系统评价样品

1. 液化天然气：校准标样，1,200 psi，含有nC7-nC9（0.102%-0.0503%）（0.102%-0.0503%）
2. 液化乙烯：纯度99.5，1,200 psi
3. 加压丙烯：级别C. P.，纯度99.0%，200 psi
4. 加压丙烷+正丁烷：50.0%:50.0%，200 psi

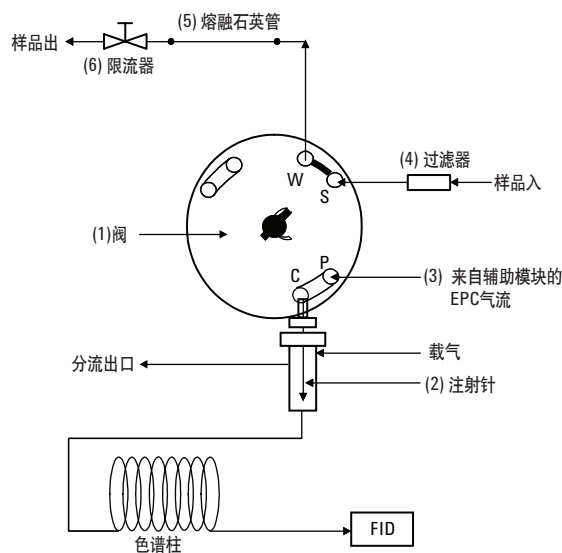


图1. 高压进样装置（HPID）的流路示意图

5. 加压1, 3-丁二烯：纯度99.5%，180 psi
6. 正己烷+ 1.0 % 2# BP标样（安捷伦部件号5080-8768，nC5-nC18）
7. nC5-nC40 D2887 1# BP标样（安捷伦部件号5080-8716，用CS₂稀释）

操作过程

所用阀为Valco气动阀。上样时阀在OFF位置（图1）。样品从接口S引入，从接口W排出。为了保持样品在液态，且防止在样品管线中形成“气泡”，调节剂量泵的阻力和检查连接处的可能泄漏是很重要的。进样时阀切换到ON位置。

在引入高压烃样品之前要仔细检漏。表1和表2分别列出了仪器条件和专用色谱柱。

表1. 仪器条件

气相色谱仪	Agilent 7890A
进样源	高压进样阀 (HPID), 接近室温
进样口	分流/不分流, 250 °C (对于C5–C40, 350 °C)
样品量	0.5 µL (对于C5–C40, 0.2 µL)
载气	氦气
辅助EPC	150 mL/min (氦气)
FID	250 °C (对于C5–C40, 350 °C) 氢气, 35 mL/min 空气, 400 mL/min

表2. 色谱柱和参数

样品	色谱柱	柱流速 mL/min	分流比	温度程序	样品压力 psig
天然气	30 m × 0.53 mm × 0.5 µm DB-1 #125-1037	8	40:1	35 °C, 1 min 以20 °C/min到 180 °C, 1 min	1200
乙烯	50 m × 0.53 mm × 15 µm AL203 PLOT/KCL + 30 m × 0.53 mm × 5 µm DB-1, #19095P-K25和#125-1035	8	20:1	35 °C, 2 min 以4 C/min到 160 °C, 3.8 min	1100
丙烯	50 m × 0.53 mm HP AL203 PLOT + 30 m × 0.53 mm × 5 µm DB-1	7	25:1	35 °C, 2 min 以4 C/min到 160 °C, 1.8 min	180
丙烷+正丁烷	30 m × 0.53 mm × 1.0 µm DB-1, #125-103J	5	50:1	35 °C	150
1, 3-丁二烯	50 m × 0.53 mm AL203 PLOT/KCL	10	15:1	35 °C, 2 min 以10 °C/min到 195 °C, 15 min	180
正己烷	30 m × 0.53 mm × 1.0 µm DB-1	5	50:1	45 °C	N/A
nC5-nC40	10 m × 0.53 mm × 0.88 µm HP-1, #19095Z-021	10	15:1	35 °C, 1 min 以15 °C/min到 350 °C, 5 min	N/A

结果与讨论

样品分析

A. 液化天然气

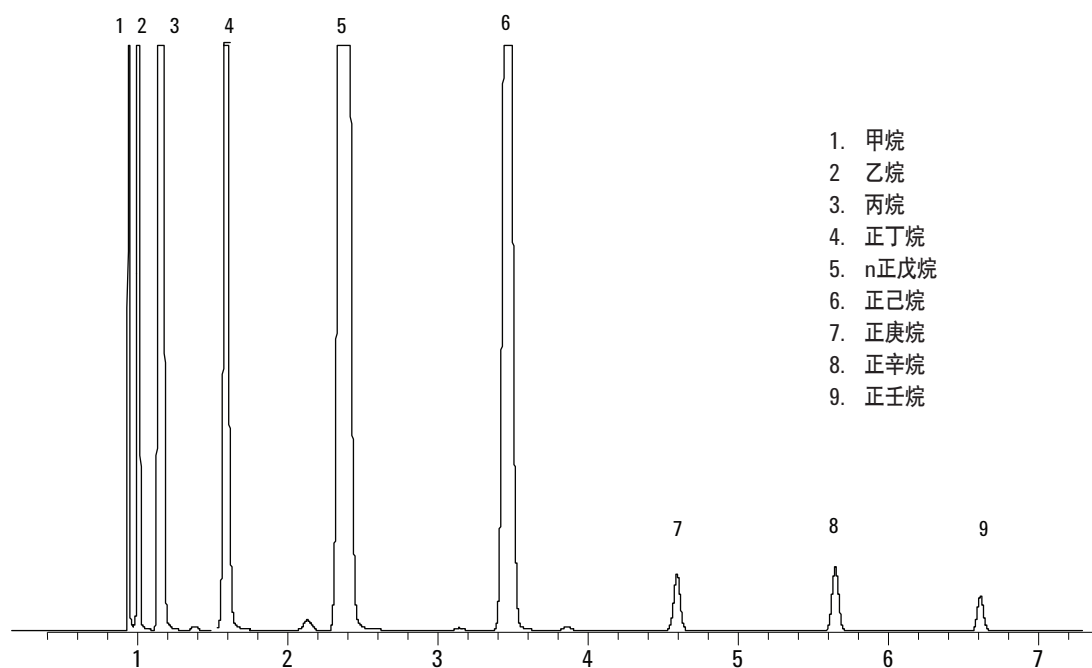


图2. 液化天然气的色谱图 (校准标准)

从图2可见，对液化天然气 (LNG) 的分析歧视很低。

重复性非常好，RSD小于1%。

B. 液化乙烯

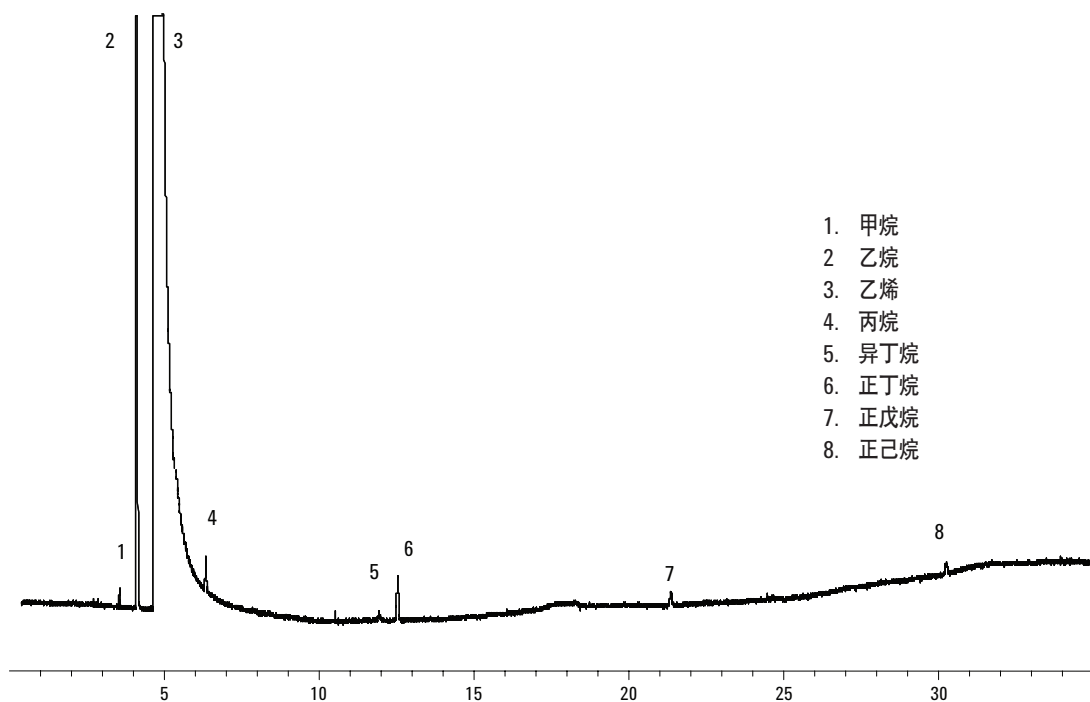


图3. 液化乙烯的色谱图

图3的样品分析是采用ASTM D6159方法，“气相色谱测定乙烯中杂质的标准方法。”两个方法的MDL列于表3。

由于峰拖尾大大减少，使用HPID的MDL比ASTM方法报道的MDL低10倍。

表3. ASTM D6159和HPID的方法检测限 (ppm V)

组分	ASTM D6159	HPID
甲烷	5.57–62.3	0.27
乙烷	35.1–338	0.78
丙烷	8.07–59.7	0.88
异丁烷	7.74–48.4	0.38
丁烷	4.97–56.1	1.61
正戊烷		0.61
正己烷		0.74

C. 加压丙烯

该样品使用与ASTM D6159（上述乙烯分析方法）相同的条件分析的。色谱图见图4。

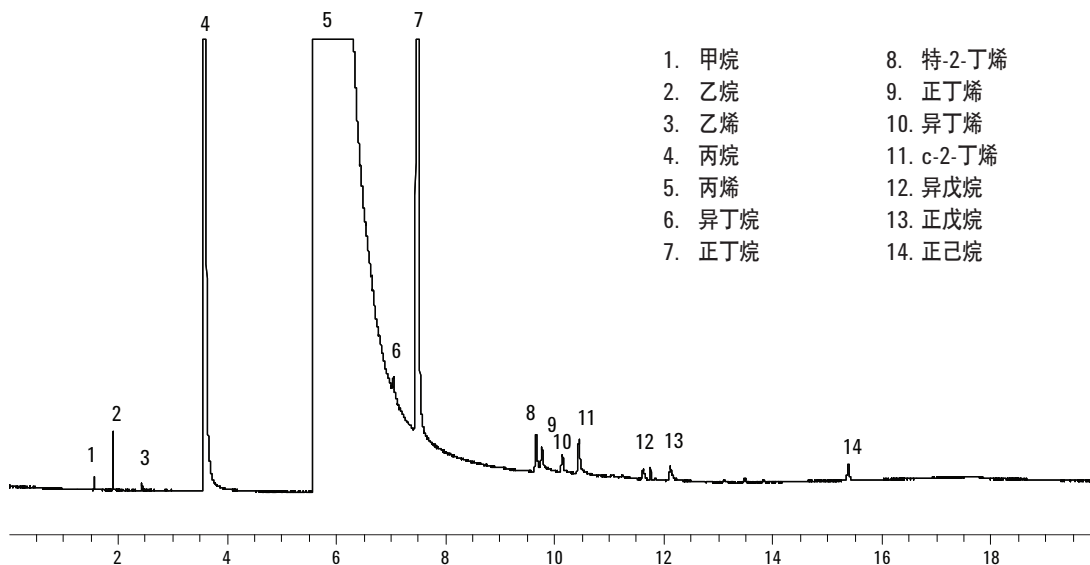


图4. 加压丙烯的色谱图

D. 加压1, 3-丁二烯

作为分析C4烃的举例，图5显示了1, 3-丁二烯的典型分析结果。

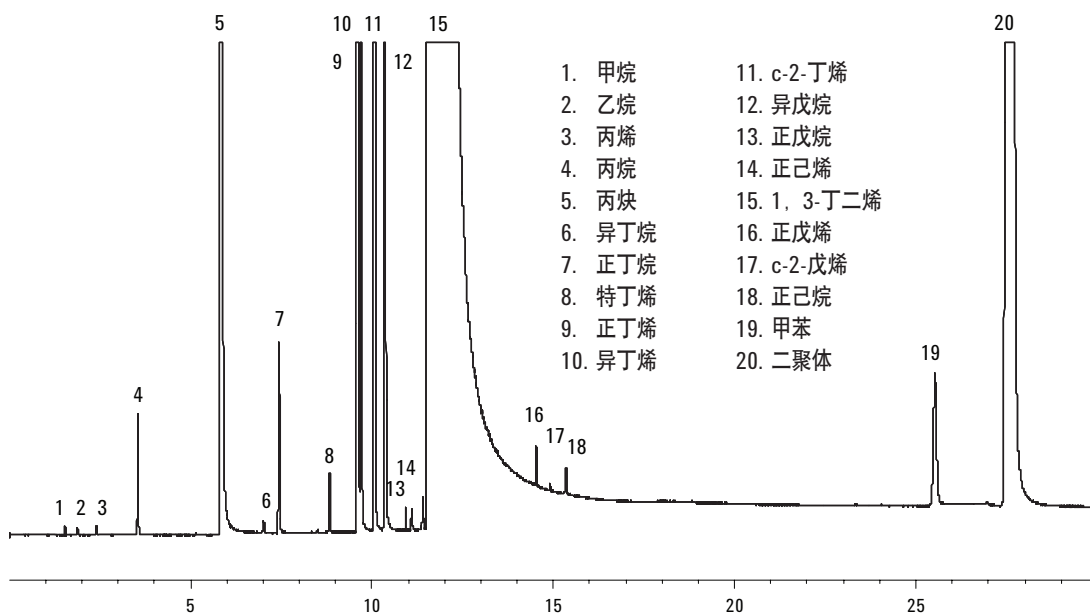


图5. 加压1, 3-丁二烯的色谱图

E. 加压丙烷+正丁烷

这是一个定量校准样品:

丙烷: 正丁烷 = 50% : 50%。

色谱图见6, 分析结果列于表4。

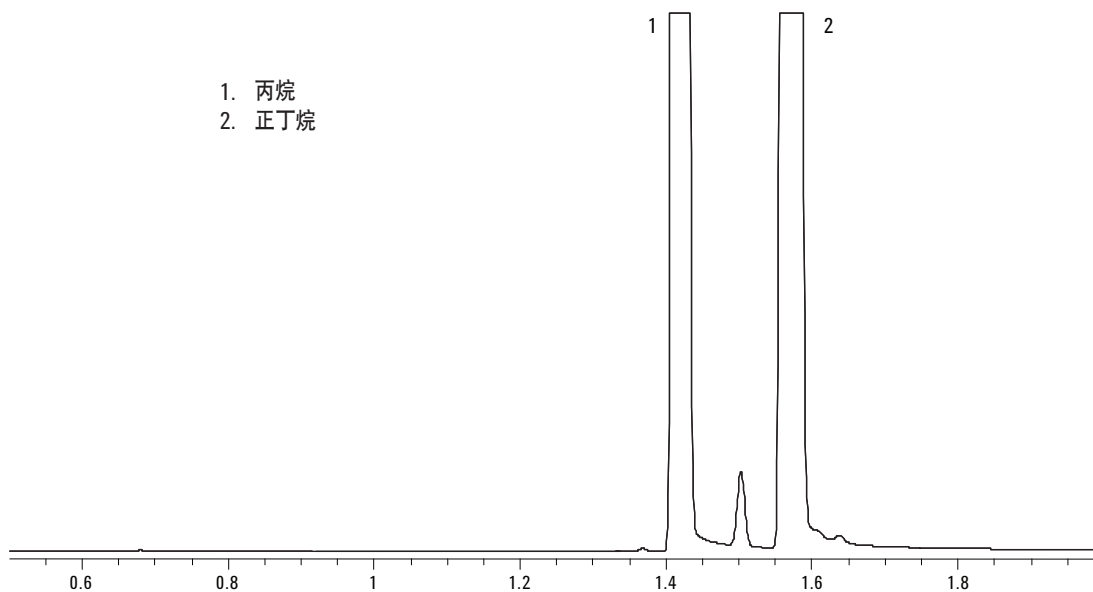


图6. 加压丙烷+正丁烷的色谱图

表4. 加压丙烷50.0% + 正丁烷50.0%的定量分析。分析结果与实际混合比的误差为1%

	丙烷	正丁烷
响应因子	1.03	1.01
密度	0.5139	0.5788
混合物 (V%)	50.0	50.0
重量比 (wt%)	47.031	52.969
分析		
按峰面积 (%)	45.441	54.559
按重量 (wt%)	45.927	54.073

F. 正己烷+ 1.0% BP标样 (C5-C18)

为了检验定量结果，在正己烷中加入少量的（1.0% BP标样）C5到C18烃类成分（图7）。表5列出了用HPID和ALS分析加入C5到C18烃的结果。图8则是HPID（上图）和ALS（下图）分析的色谱图。

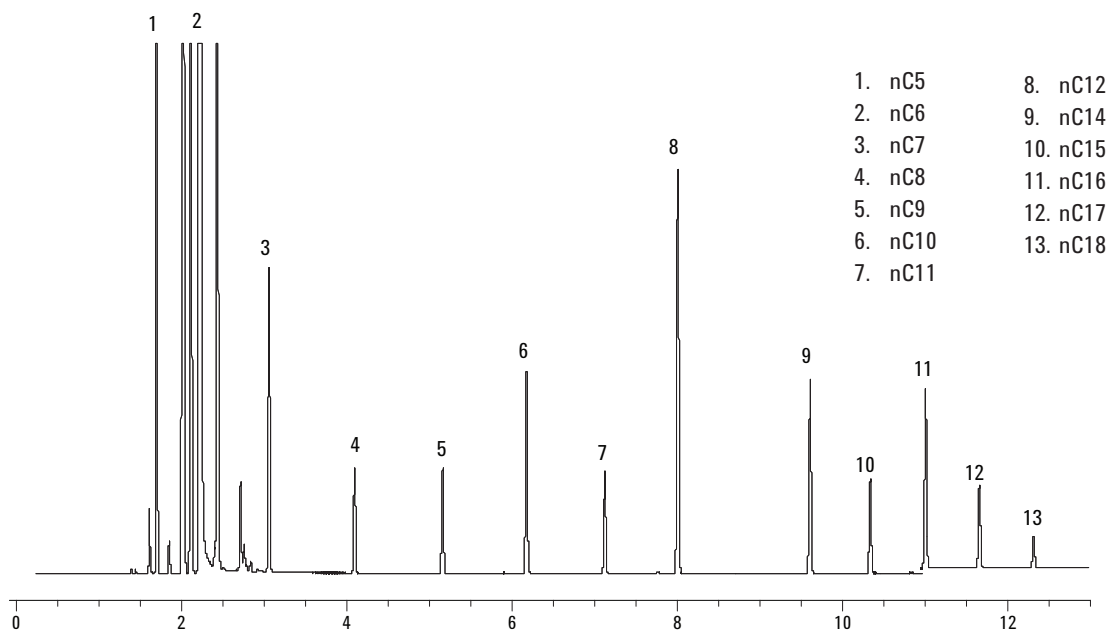


图7. 正丁烷+ 1.0% BP标样的色谱图

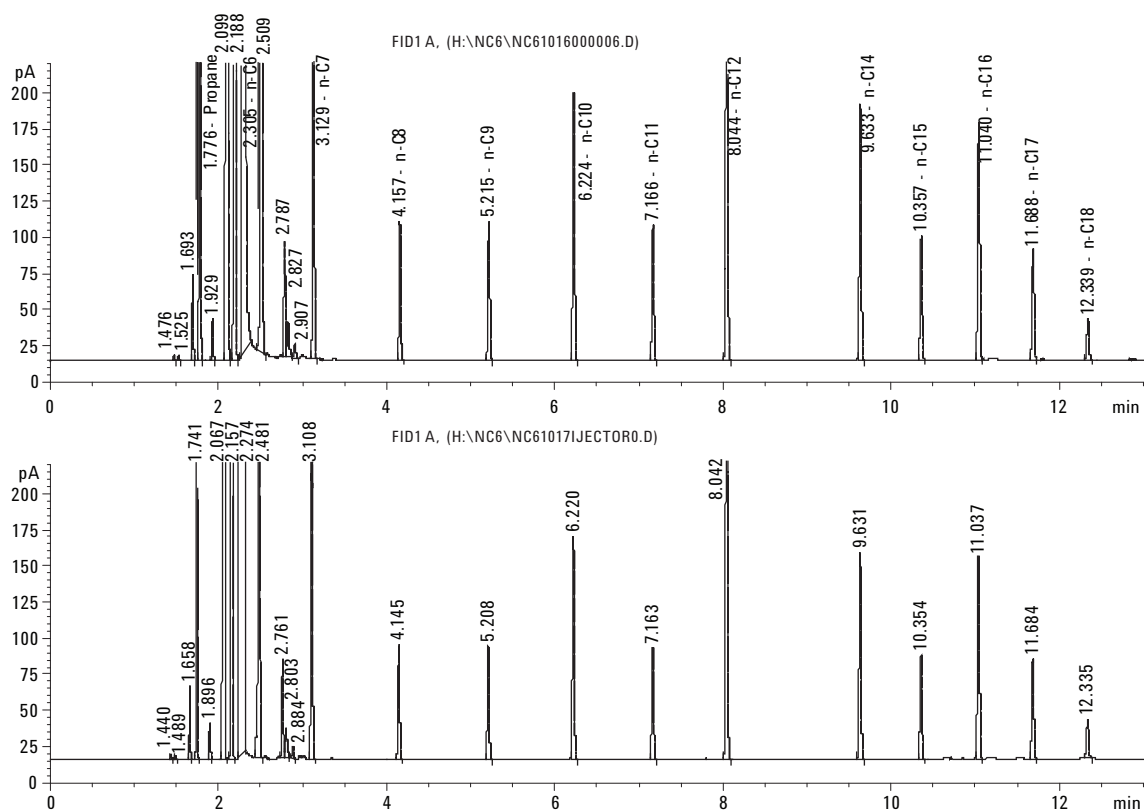


图8. 正己烷+ 1.0% BP标样的色谱图。上图：HPID；下图：自动液体进样器（注射器）

表5. 用HPID和ASL分析C5-C18的结果

组分	HPID 峰面积%	峰宽 (min)	自动进样器 峰面积%	峰宽 (min)
nC5	0.282		0.279	
nC6	96.950	0.0209	96.922	0.0195
nC7	0.146		0.148	
nC8	0.0524		0.0532	
nC9	0.0537		0.0548	
nC10	0.109		0.111	
nC11	0.0550		0.0559	
nC12	0.219		0.221	
nC14	0.109		0.110	
nC15	0.0532		0.0547	
nC16	0.102		0.109	
nC17	0.0484		0.0546	
nC18	0.0203		0.0239	

上图中己烷的峰宽为： 0.0209 min

下图中己烷的峰宽为： 0.0195 min

nC14以下的烃类的定量结果都没有明显的不同。与ASL进样的分析结果相比，HPID的结果中，nC16以上的响应值大约低10%。

G. nC5-nC40 (D2887 BP标样, 用CS₂稀释)

用HPID还分析了烃类样品 (nC5-nC40 D2887 1# BP标样, CS₂稀释)。色谱图见图9。

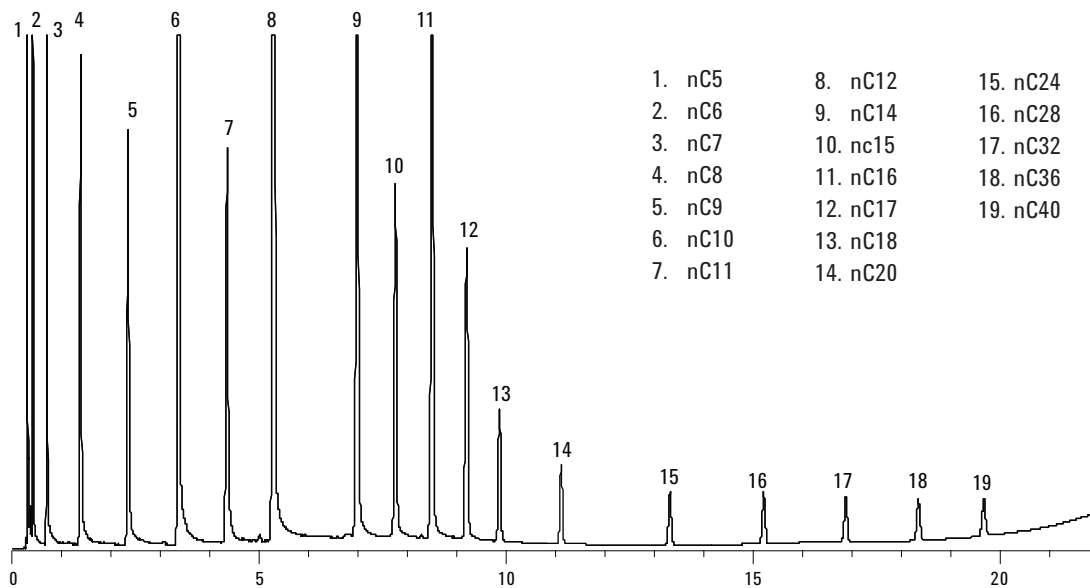


图9. nC5-nC40 (D2887 BP标样, CS₂稀释) 的色谱图

用HPID分析没有样品歧视。将来要分析一些不稳定的冷凝物来评价该装置是有意义的。

为了检查交叉污染问题,重组分样品分析之后立即进行空白运行。图10显示了两个色谱图。上图和下图的刻度相同,分别是nC5-nC10和空白。交叉污染不明显。

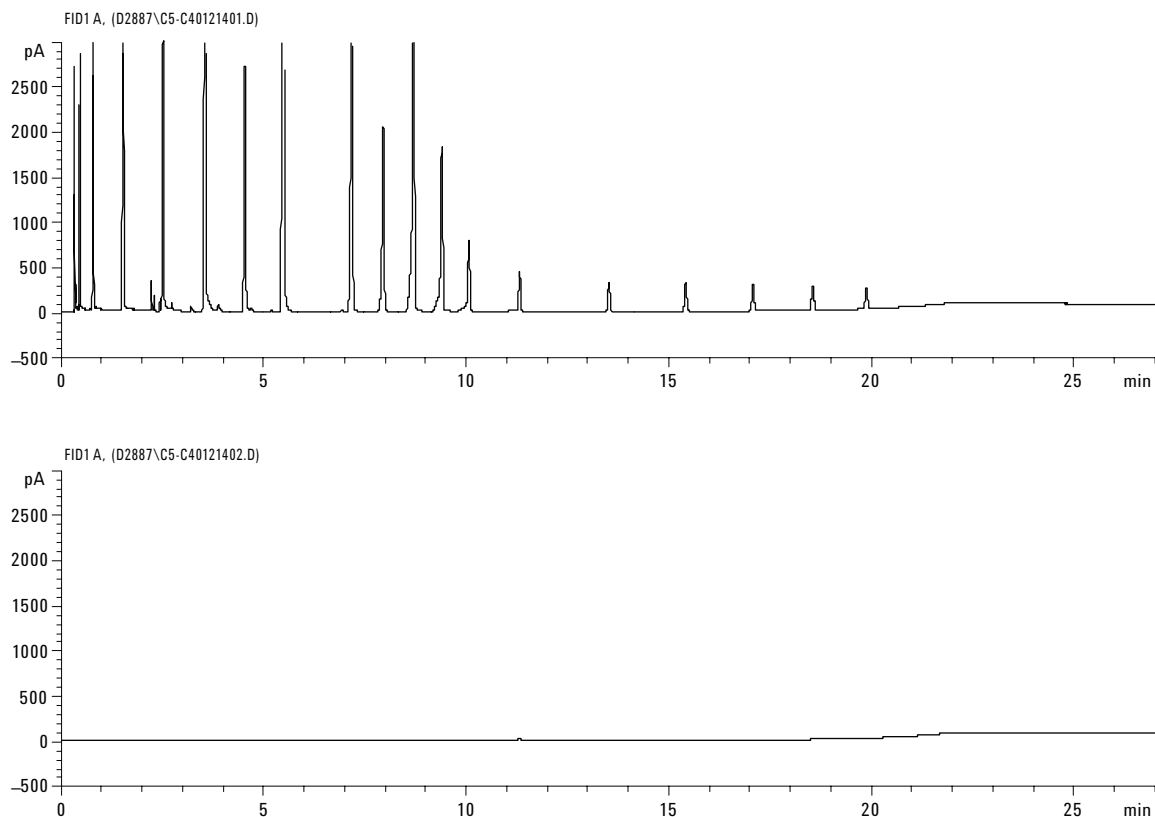


图10. nC5-nC40以及空白运行的色谱图。上图：nC5-nC40；下图：空白运行

从上述GC的评价看，使用HPID可以获得优异的分析结果：总结如下。

1. 评价样品的优异重复性，RSD为0.47%到1.09%
2. 优异的定量结果（直到nC14无歧视）
3. 检测限低，0.38 ppm
4. 没有明显的峰展宽：一般为0.0195到0.0209 min
5. 用该装置可以分析宽沸点烃类样品（C5到C40）而没有歧视

结论

在Agilent 7890A GC上研制了独特的基于注射针接口和液体旋转阀的进样装置，用于宽沸点范围的石油轻烃（从甲烷到C40）进样分析。该装置直接安装在分流/不分流进样口。用该装置测试了各种加压液体样品，结果的精密度和准确度均很好。该进样器安装方便，操作容易。与所有的高压进样设备相同，必须采取适当的安全措施。

参考文献

1. C. J. Cowper and A. J. DeRose, "The Analysis of Gases by Chromatography" (Pergamon Series in Analytical Chemistry, Vol. 7), Pergamon Press, Oxford, 1983, Ch. 6.
2. K. J. Rygle, G. P. Feulmer, and R. F. Scheideman, *J. Chromatogr. Sci.*, 22 (1984) 514-519.
3. Jim Luong, Ronda Gras, and Richard Tymko, *J. Chromatogr. Sci.*, 41 (2003) 550-5.

更多的信息

如需有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦科技对本文中可能有的错误、或者使用本材料所有关的事及连带损失不负任何责任。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

中国印刷
2007年1月18日
5989-6081CHCN



Agilent Technologies