



利用 Agilent J&W 颗粒捕集阱色谱柱 分析永久性气体和轻烃

应用简报

能源与化工

作者

Yun Zou 和 Chunxiao Wang
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

通过分析永久性气体和轻质 C1-C2 烃类对 Agilent J&W PoraBOND Q PT 和 CP-Molsieve 5Å PT 颗粒捕集阱色谱柱进行评价，分析采用配有两个阀的 GC/TCD 系统，分别使用氮气和氩气作为载气。利用 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱分离 Ar、O₂、H₂、N₂、CH₄ 和 CO 可获得优异分离度，对于 Ar 和 O₂ 尤其如此。采用 PoraBOND Q PT 色谱柱与隔离阀相结合，来分离 CO₂ 和轻烃。对混合气体标样进行 250 次重复分析所获得的峰面积的 RSD 低于 0.5%，并且使用氮气作为载气时未观察到与颗粒脱落有关的信号尖峰。使用氩气作为载气时，PLOT PT 色谱柱仍旧表现出良好的重现性和稳定性，大大提高了氩气的检测灵敏度。

采用集成双端颗粒捕集阱技术的 Agilent J&W PLOT PT 色谱柱能够保护隔离阀免受可能由 PLOT 色谱柱脱落的颗粒物的影响，使阀切换分析获得更高的稳定性和可靠性。



Agilent Technologies

前言

对永久性气体和轻烃的分析广泛应用于石化、化工和能源行业。诸如 H₂、O₂、Ar、N₂、CH₄、CO 和 CO₂ 等永久性气体是炼厂气、天然气、石油气、净化气、水煤气、烟道气等中的常见目标化合物。这些组分浓度的测定对于控制制造工艺和生产质量至关重要。

通常使用填充柱和多孔层开管 (PLOT) 毛细柱分析永久性气体和轻烃 [1,2]。PLOT 色谱柱的劣势是固定相层的机械稳定性不佳,脱落的颗粒物可能会堵塞甚至损坏色谱柱切换阀并引起检测器污染。在色谱柱上连接颗粒捕集阱装置仍有可能在接头连接处发生泄漏或堵塞。

Agilent J&W PLOT PT 色谱柱在柱两端均配有集成颗粒捕集阱,与传统 PLOT 和填充柱相比具有更高的稳定性 [3,4]。本应用简报展示了使用 Agilent J&W PoraBOND Q PT 和 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱对永久性气体和 C1-C2 轻烃的性能进行分析,分析采用配有两个阀的 Agilent GC/TCD 系统。通常情况下,测定氢气和氦气时采用氮气或氩气作为载气。氢气或氦气载气用于检测所有其

他的永久性气体。在本实验中,分别采用氮气和氩气作为载气,通过分析永久性气体和轻烃对 PoraBOND Q PT 和 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱进行评价。与常用方法相同,采用恒温 and 程序升温方法进行检测。

材料与方法

实验采用配备热导检测器 (TCD) 的 Agilent 7890A 气相色谱仪。阀示意图和色谱柱配置如图 1 所示。本应用采用 10 通阀 (阀 1) 进行气体采样和反吹重质组分;通常,重于乙烯的组分将被反吹到排放口。本应用使用填充柱 HaysSep Q (柱 3) 作为预柱与 10 通阀相连。也可使用 10 m 的多孔聚合物 Q 色谱柱 (例如 10 m × 0.53 mm PoraBOND Q PT 柱) 作为预柱,其更易于操作,在本分析中的应用范围更广。需要采用两根 PLOT 色谱柱进行分离: (1) 一根 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱用于分离永久性气体,例如 H₂、CO、Ar、O₂、N₂ 和 CH₄; (2) 一根 PoraBOND Q PT 色谱柱用于分析重质气体、CO₂ 和 C₂ 烃类。使用带有可调节气阻的 6 通色谱柱隔离阀 (阀 2) 将 CP Molsieve 5Å PT 色谱柱切入和切出载流。

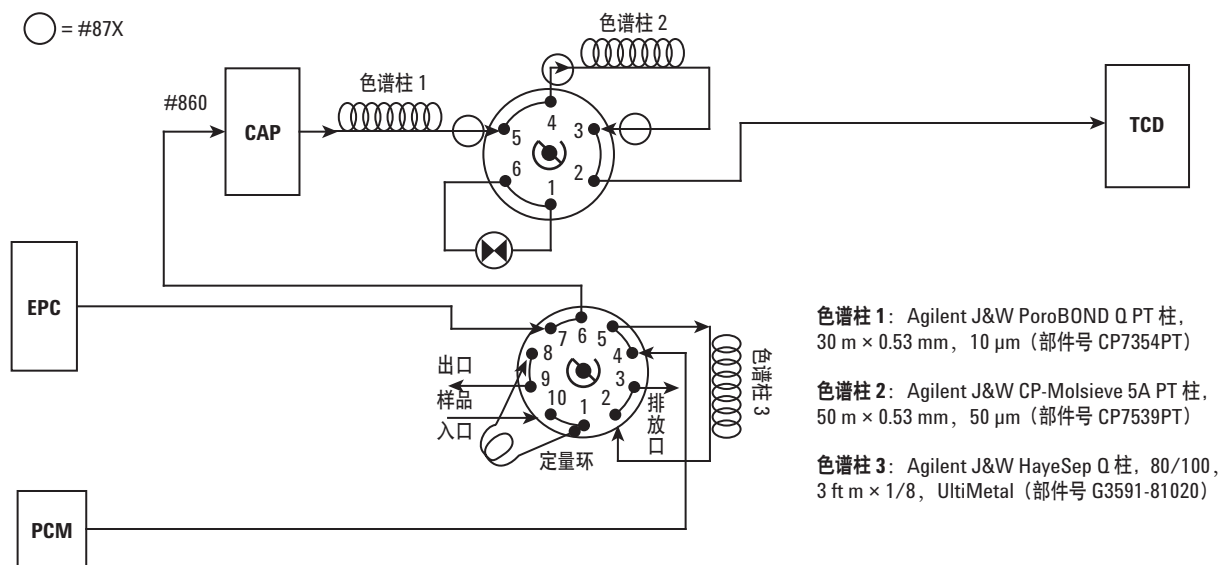


图 1. 阀示意图

条件 1

色谱柱:	参见色谱柱与条件
载气:	氦气, 恒流, 10 mL/min
进样口:	分流/不分流进样口, 150 °C, 分流比 10:1
柱箱 (恒温方法):	40 °C
柱箱 (程序升温方法):	在 40 °C 下保持 7.8 min, 以 40 °C/min 的速率升温至 120 °C, 在 120 °C 下保持 5 min
阀箱温度:	100 °C
PCM 流速:	10 mL/min
检测器:	TCD, 200 °C, 参比气流速 30 mL/min, 尾吹气流速 5 mL/min
样品环:	1 mL
时间事件:	
事件	时间 (min)
阀 1 开启	0.01
阀 1 关闭	1.4
阀 2 开启	2.4
阀 2 关闭	4.6
TCD 负极性开启	6.0
TCD 负极性关闭	6.4

条件 2

色谱柱:	参见色谱柱与条件
载气:	氦气, 恒流, 10 mL/min
进样口:	分流/不分流进样口, 150 °C, 分流比 10:1
柱箱 (恒温方法):	70 °C
柱箱 (程序升温方法):	在 70 °C 下保持 7.4 min, 以 40 °C/min 的速率升温至 120 °C, 在 120 °C 下保持 8 min
阀箱温度:	100 °C
PCM 流速:	10 mL/min
检测器:	TCD, 200 °C, TCD 负极性开启, 参比气流速: 30 mL/min, 尾吹气流速: 5 mL/min
样品环:	1 mL
时间事件:	
事件	时间 (min)
阀 1 开启	0.01
阀 1 关闭	1.5
阀 2 开启	2.75
阀 2 关闭	4.15

色谱柱与条件

色谱柱	Agilent J&W	规格	部件号
1	PoraBOND Q PT	25 m × 0.53 mm, 10 µm, 带 2 个颗粒捕集阱	CP7354PT
2	CP-Molsieve 5Å PT	50 m × 0.53 mm, 50 µm, 带 2 个颗粒捕集阱	CP7539PT
3	HayeSep Q 80/100 目	3 英尺 × 1/8 英寸, 2 mm, UltiMetal	G3591-81020

安捷伦备件

BT0 11 mm 不粘连隔垫, 50/包	(部件号 5183-4757)
通用超高惰性衬管	(部件号 5190-2295)
通用柱螺母	(部件号 5181-8830)
内螺母	(部件号 G2855-20530)
可塑金属密封垫圈, 内径 0.53 mm	(部件号 G3188-27506)
微量计量阀, 用于 2 至 50 mL/min 的气体流量平衡	(部件号 0101-0633)
管组件, 惰性, 1/16 英寸 × 50 cm, 内径 0.020 英寸	(部件号 G1580-60062)

使用梅塞尔气体产品公司 (吴江) 提供的固定混合气体标样。

表 1 中列出了混合气体标样的组分及浓度。

表 1. 混合气体标样

序号	组分	浓度	CAS 号
1	O ₂	0.5%	7782-44-7
2	CO ₂	3.0%	00124-38-9
3	C ₂ H ₄	2.0%	74-85-1
4	C ₂ H ₆	4.0%	74-84-0
5	CH ₄	10.0%	74-82-8
6	H ₂	15.0%	133-74-0
7	CO	1.0%	630-08-0
8	Ar	1.0%	7440-37-1
9	N ₂	平衡气	7782-44-7

结果与讨论

氦气载气

分离度

在 40 °C 下进行恒温分析，使用条件 1 分析混合气体标样。关闭 6 通色谱柱隔离阀（阀 2），从而使未分离的色谱峰（包含 H₂、Ar、O₂、N₂、一氧化碳和甲烷）从 PoraBOND Q PT 色谱柱洗脱下来进入 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱。一旦这些组分处于 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱中，它将被分离（阀 2 开启）。当 CO₂ 和重质化合物从 PoraBOND Q PT 色谱柱上洗脱下来并完成检测后关闭阀 2，从而使捕集的组分穿过 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱洗脱到 TCD 中。如图 2 所示，所有化合物均实现了基线分离。PoraBOND Q PT 色谱柱非常适合用于分离 CO₂ 和烃类（C₂H₄ 和 C₂H₆）。50 m × 0.53 mm, 50 μm CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱对永久性气体表现出较高的保留性能。特别是，在柱箱温度为 40 °C

的情况下能够使氦气和氧气实现优异的分​​离，而这两种化合物在室温下（尤其是使用多阀和多色谱柱系统时）很难得到分离。

氦气载气能够使氦气以外的大多数气体实现所需的灵敏度。由于氦气的热导率与氦气差别较小，因此氦气会检测为负峰。按时间事件表中所示的方法设置 TCD 极性能够使氦气信号由负峰反转为正峰，如色谱图中所示。

柱箱温度为 40 °C 时采用 PoraBOND Q PT 色谱柱和 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱在大约 31 分钟内对永久性气体和 C₂ 烃类进行分离。采用较高的柱箱温度可大大缩短运行时间。例如，如果在 50 °C 下进行恒温分析，运行时间大约为 22 分钟，但不足之处是 Ar 和 O₂ 的色谱峰分离度将由 1.5 降至 1.2。

使用气相色谱柱温箱升温程序是实现快速分析的另一种方法。如图 3 所示，所有组分均可获得优异的分​​离度，且分析时间较短。

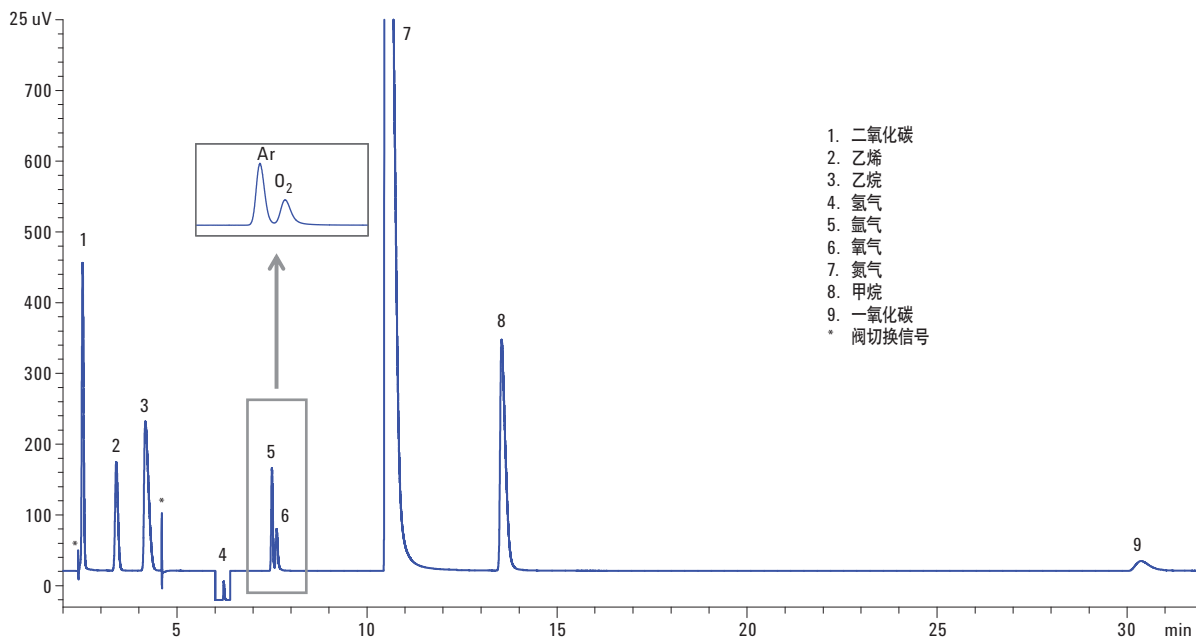


图 2. 混合气体标样的色谱图，以氦气为载气，柱箱温度 40 °C

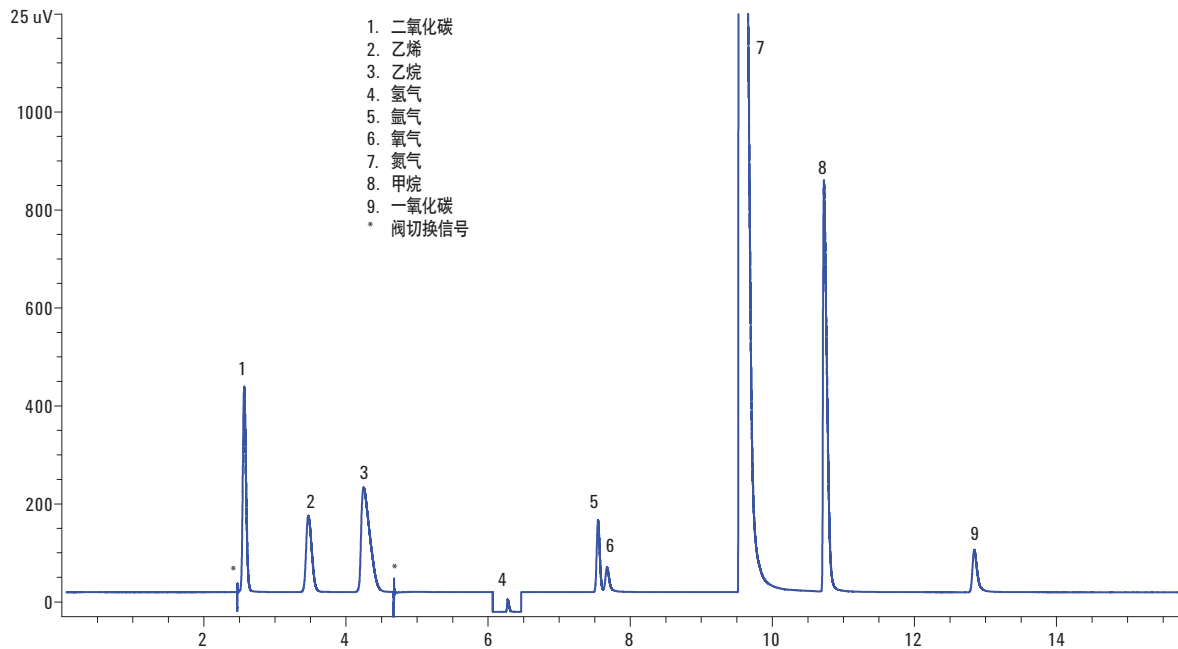


图 3. 混合气体标样的色谱图，载气：氦气，柱箱温度：在 40 °C 下保持 7.8 min，以 40 °C/min 的速率升温至 120 °C，在 120 °C 下保持 5 min

重现性

为评价 PLOT PT 色谱柱的性能，使用条件 1（程序升温方法）在 5 天内对混合气体标样进样分析 250 次以验证其稳定性和重现性。结果如表 2 和图 4 所示。

表 2. 混合气体标样的重现性数据

化合物	平均峰面积 ± SD (% RSD)				
	第 1 天 N = 50	第 2 天 N = 50	第 3 天 N = 50	第 4 天 N = 50	第 5 天 N = 50
CO ₂	1382.56 ± 4.76 (0.34%)	1382.19 ± 4.24 (0.31%)	1381.91 ± 4.43 (0.32%)	1380.98 ± 4.66 (0.34%)	1383.71 ± 3.95 (0.29%)
C ₂ H ₄	852.48 ± 1.20 (0.14%)	851.97 ± 1.18 (0.14%)	851.14 ± 1.20 (0.14%)	850.55 ± 1.15 (0.14%)	853.09 ± 1.28 (0.15%)
C ₂ H ₆	1792.29 ± 2.42 (0.14%)	1790.93 ± 3.16 (0.18%)	1789.55 ± 2.41 (0.13%)	1788.53 ± 2.60 (0.15%)	1793.89 ± 3.03 (0.17%)
H ₂	46.80 ± 0.20 (0.43%)	46.81 ± 0.22 (0.48%)	46.77 ± 0.23 (0.48%)	46.67 ± 0.19 (0.40%)	46.46 ± 0.19 (0.40%)
Ar	432.63 ± 1.02 (0.24%)	432.24 ± 1.07 (0.25%)	432.00 ± 1.75 (0.40%)	431.33 ± 1.17 (0.27%)	432.84 ± 1.20 (0.28%)
O ₂	186.63 ± 0.91 (0.49%)	186.85 ± 0.96 (0.51%)	186.57 ± 0.74 (0.40%)	186.40 ± 0.70 (0.37%)	187.17 ± 0.84 (0.45%)
N ₂	24267.55 ± 60.69 (0.25%)	24240.60 ± 57.76 (0.24%)	24208.97 ± 68.62 (0.28%)	24204.36 ± 57.40 (0.24%)	24270.01 ± 70.31 (0.29%)
CH ₄	3167.02 ± 6.81 (0.22%)	3167.62 ± 8.10 (0.26%)	3163.54 ± 6.09 (0.19%)	3163.06 ± 7.97 (0.25%)	3172.06 ± 8.60 (0.25%)
CO	391.19 ± 1.50 (0.38%)	390.99 ± 1.41 (0.36%)	390.66 ± 1.57 (0.40%)	390.61 ± 1.53 (0.39%)	391.99 ± 1.68 (0.43%)

在五天连续分析过程中，混合气体标样多次进样的平均峰面积标准偏差 (SD) 较低，且相对标准偏差 (RSD) 低于 0.5%。如图 4 所示，使用 J&W PLOT PT 色谱柱可获得良好的保留时间重现性。对混合气体标样进行 250 次重复分析所获得的 RSD 低于 0.06%。这表明使用 J&W PLOT PT 色谱柱可获得优异的重现性（日内）和长期精度（日间）。

在混合气体标样的 250 次进样分析中，未观察到与颗粒脱落有关的信号尖峰，表明采用集成双端颗粒捕集阱技术的 J&W PLOT PT 色谱柱能够防止颗粒脱落，保护色谱柱切换阀，并使多色谱柱-阀分析实现更高的稳定性和可靠性。

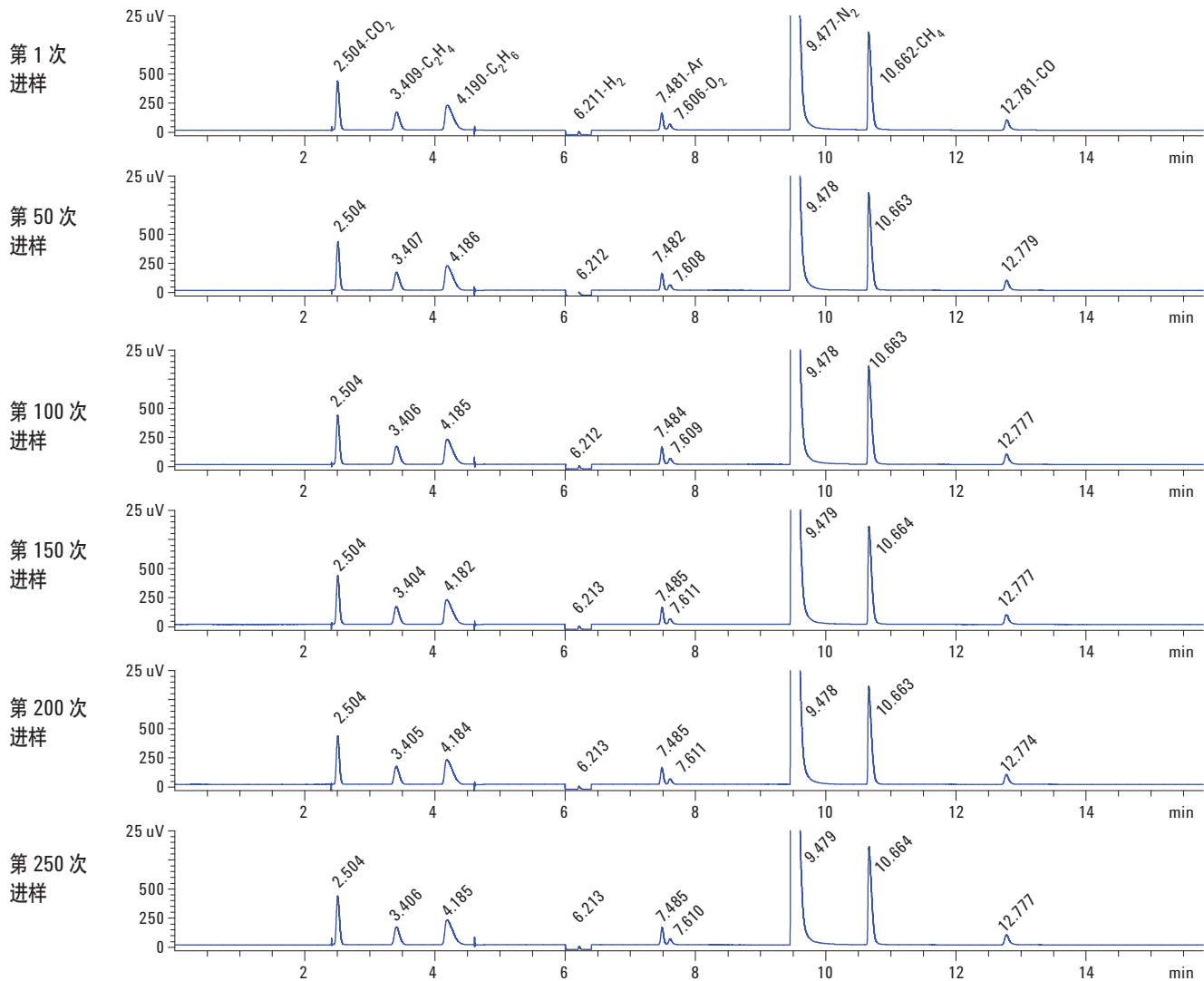


图 4. 混合气体标样在不同进样时得到的色谱图；以氦气为载气，柱箱温度：在 40 °C 下保持 7.8 min，以 40 °C/min 的速率升温至 120 °C，在 120 °C 下保持 5 min

氦气载气

如上所示，以氦气作为载气进行热导检测可用于诸如 Ar、O₂、N₂、CO 和 CO₂ 等永久性气体的分析。然而，氢气与氦气的热导率差别很小，因此使用氦气作为载气的 TCD 很难分析氢气。

为实现更高的氢气响应，通常需要使用以氮气或氩气作为载气的 TCD。在不考虑分离氩气和氧气的情况下，可以在 70 °C 恒温条件下进行分析，或者以 70 °C 作为柱箱起始温度以缩短分析和循环时间。如图 5 和 6 所示，氩气是一种良好的载气，可大大提高氢气检测的灵敏度。然而，氩气将导致其他永久性气体的灵敏度降低，因为氩气的热导率与所测量的那些分析物非常接近。图 5

和 6 所示的基于 1 mL 定量环和 10:1 分流比所得到的信噪比 (S/N) 也可用作参比。较低的分流比将可获得更高的信噪比。

氩气能够实现最佳的氢气检测效果，同时仍足以检测其他感兴趣的组分。

由于 J&W PLOT PT 色谱柱采用独特的稳定化技术，因此在使用条件 2（程序升温方法）对混合气体标样进样分析 10 次时表现出优异的重现性。相对标准偏差 (RSD) 小于 1.9%。未观察到与颗粒脱落有关的信号尖峰。

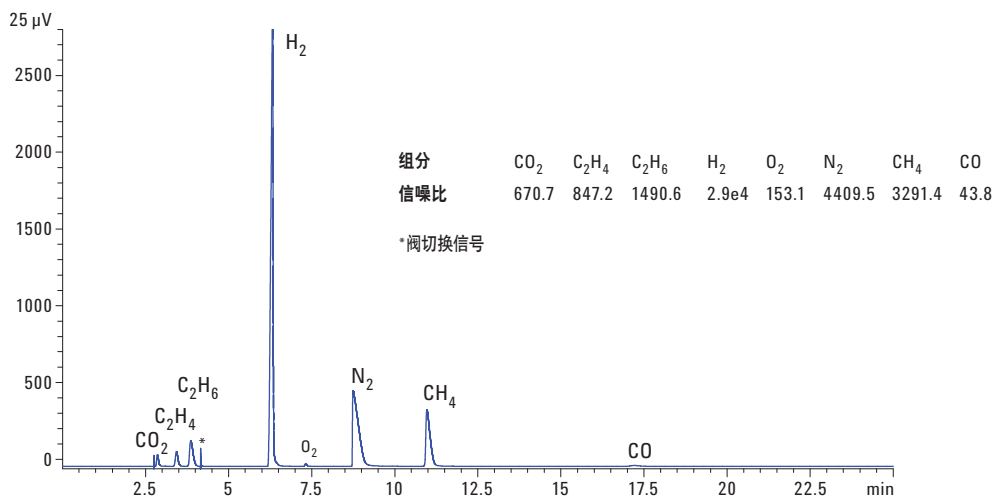


图 5. 混合气体标样的色谱图，以氩气为载气，柱箱温度 70 °C

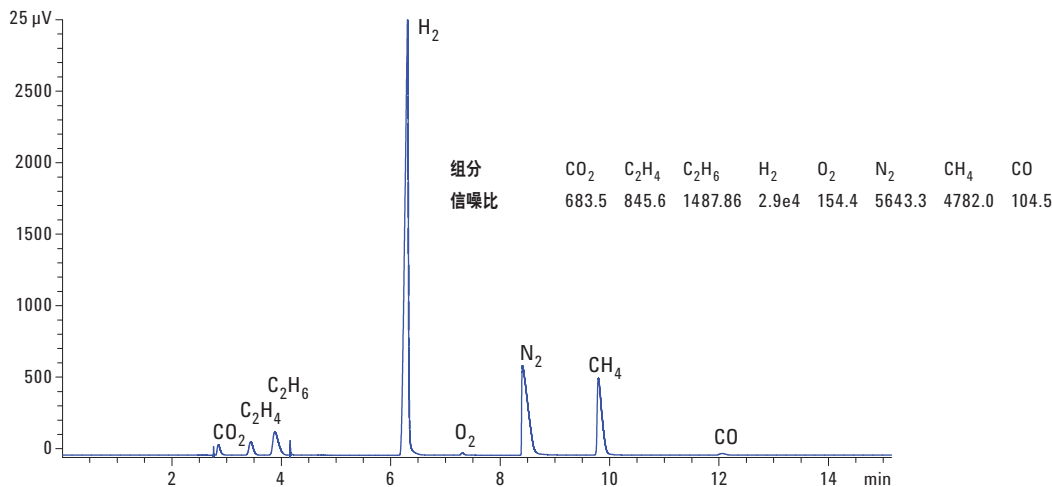


图 6. 混合气体标样的色谱图，以氩气为载气，柱箱温度：在 70 °C 下保持 7.4 min，以 40 °C/min 的速率升温至 120 °C，在 120 °C 下保持 8 min

结论

通过分析永久性气体和轻烃对 Agilent J&W PoraBOND Q PT 和 CP-Molsieve 5Å PT 色谱柱进行评价，分析采用配有两个阀的 GC/TCD 系统，分别使用氦气和氩气作为载气。分析获得了优异的重现性、稳定性和分离度。结果表明 Agilent J&W PLOT PT 色谱柱是阀切换应用的理想选择。

参考文献

1. ASTM. ASTM D2504-88: *Standard Test Method for Noncondensable Gases in C2 and lighter Hydrocarbon Products by gas chromatography*, ASTM, Philadelphia, PA19428, USA (2010)
2. ASTM. ASTM D1946-90: *Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by gas chromatography*, ASTM, Philadelphia, PA19428, USA (2011)
3. Anon., “避免气相色谱系统发生多孔层开管柱颗粒脱落”，安捷伦科技公司产品样本, 出版号 5991-1174CHCN, 2012
4. P. Sasso, “配有集成颗粒捕集阱的 PLOT PT 气相色谱柱实现无颗粒脱落的气体分离”，安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-2975CHCN, 2013

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014
2014 年 6 月 24 日，中国印刷
5991-4873CHCN



Agilent Technologies