

# Bestimmung der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffverbindungen in Flüssiggas mit dem Agilent GC-Gasifier und Agilent 8890 GC-System

## Autor

Li Wan  
Agilent Technologies, Inc.

## Zusammenfassung

Die hochpräzise und genaue Analyse von Flüssiggas (LPG) stellt eine Herausforderung dar. Entlang der Übertragungsleitung kommt es zu Diskriminierung und Kondensation, was zu einer nicht zufriedenstellenden Reproduzierbarkeit führt. Die Adsorption aktiver Komponenten wie Methanol kann zu einem Verlust an Empfindlichkeit führen. Diese Application Note beschreibt die Anwendung des Agilent GC-Gasifiers zur Analyse von mit Sauerstoffverbindungen verunreinigtem Flüssiggas. Der Gasifier verfügt über einen Druckregler, um die gleichzeitige Flash-Verdampfung aller Komponenten zu gewährleisten. Auf diese Weise ist gesichert, dass dem GC repräsentative Proben zugeführt werden. Das Verdampfungsmodul und die Übertragungsleitung im Gasifier sind beheizt und gut isoliert, um Kondensationsprozesse zu vermeiden. Zudem sind die Leitungen im Flussweg deaktiviert, um mögliche Adsorptionseffekte auszuschließen. Dieses kompakte Gerät wird neben dem hinteren Einlass des GC-Systems installiert und die Steuerung erfolgt über das Agilent 8890 GC-Datensystem. Es wurde eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit mit einer relativen Flächen-Standardabweichung von unter 1 % erzielt. Die Kalibrierungen der Sauerstoffverbindungen waren über ihren typischen Konzentrationsbereich linear mit einem  $R^2$ -Wert von über 0,999. Die quantitative Präzision entspricht den Anforderungen des Standards SH/T 0230-2019<sup>1</sup> mit einer akzeptablen quantitativen Genauigkeit (85 % - 115 %).

## Einleitung

Zu den typischen Probenaufgabeverfahren für Flüssiggas gehören ein Hochdruck-Flüssiginjektor, ein Flüssigprobenventil und ein Gasprobenventil, das mit einem Verdampfungsmodul gekoppelt ist. Die Verdampfung lässt sich in einer solchen Anwendung mit einer relativ einfachen Methode realisieren. Die meisten auf dem Markt erhältlichen Verdampfungsmodule sind jedoch mit einem Reproduzierbarkeitsproblem behaftet. Bei der Probenaufgabe kann es zu einer Diskriminierung der Analyten mit niedrigem und hohem Siedepunkt kommen, da in der Übertragungsleitung eine selektive Verdampfung und Kondensation der schweren Komponenten stattfinden.

Um die Zusammensetzung der Probe beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu erhalten, ist der Agilent Gasifier mit einem Druckregler ausgestattet, der für unter hohem Druck stehende Flüssigkeiten, die durch die Öffnung strömen, einen ausgeprägten und plötzlichen Druckabfall erzeugen kann. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass alle Verbindungen gleichzeitig verdampfen. Sowohl der Regler als auch die Übertragungsleitung sind beheizt, um Kondensation zu verhindern. Zudem sind die Leitungen im Flussweg deaktiviert, um die Adsorption aktiver Komponenten auszuschließen. Die obere Grenze des Probedrucks beträgt 1000 psi. Der Druck am Auslass des Gasifiers ist werksseitig auf  $12 \pm 2,5$  psi eingestellt. Auf diese Weise wird für Proben mit unterschiedlichen Drücken ein einheitlicher Ausgangsdruck gewährleistet, eine Grundvoraussetzung für eine reproduzierbare GC-Leistung.

Mit diesem System wurde eine Reihe von Flüssiggasproben analysiert. Dabei wurde eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit erzielt (normalerweise innerhalb von 1 %). Die Linearität der Kalibrierung der Sauerstoffverbindungen war über die typischen Konzentrationsbereiche ebenfalls hervorragend. Die Quantifizierung sowohl der Kohlenwasserstoffe als auch der Sauerstoffverbindungen erfolgte unter Einhaltung der Präzisionskriterien des Standards SH/T 0230-2019.<sup>1</sup> Die quantitative Genauigkeit lag zwischen 85 % und 115 %.

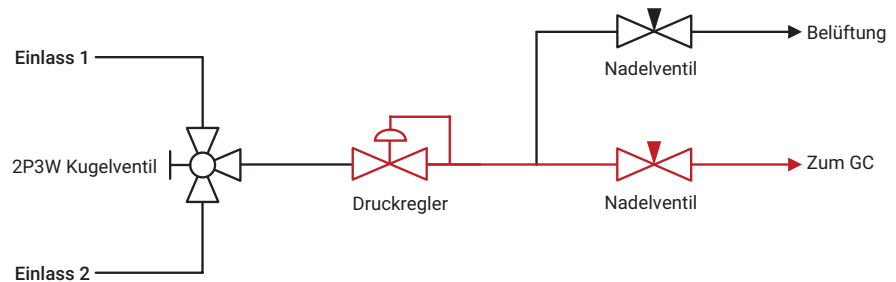
## Experimentelles

Abbildung 1 zeigt das Flusswegdiagramm des Agilent GC-Gasifiers. Zu den wichtigsten Komponenten des Gasifiers gehören:

- Zwei Einlässe für entweder gasförmige oder verflüssigte Proben, die über ein 3-Wegeventil mit 2 Positionen manuell umgeschaltet werden können
- Ein beheizter Regler (das Verdampfungsmodul), dessen Temperatur über das GC-System eingestellt und geregelt und auf der GC-Anwenderoberfläche (lokale Anwenderoberfläche, Webbrowser, Datenakquisitions-Software) angezeigt wird
- Eine beheizte Übertragungsleitung mit einer konstanten Temperatur von 100 °C

- Ein mechanisches Nadelventil zum Spülen der Entlüftungsleitung
- Ein mechanisches Nadelventil zur Regulierung des Gasflusses in der Probenleitung

Die Versuche wurden mit einem 8890 GC-System durchgeführt, das mit einem Gasifier, zwei Gasprobenventilen (GSV), einem PCM, einem deaktivierten Split/Splitless-Einlass und zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) ausgestattet war. Abbildung 2 zeigt das Konfigurationsdiagramm und Abbildung 3 die Kopplung des Gasifiers mit dem 8890 GC-System. Die LPG-Proben wurden zuerst im Gasifier verdampft und dann zur Injektion zum GSV überführt. Die Kohlenwasserstoffe wurden zuerst durch eine Agilent Lowox Säule (10 m × 0,53 mm, Bestell-Nr. CP8587) eluiert und dann in einer Agilent PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „M“ Säule (30 m ×



Hinweis: 2P3W = 2 Positionen/3-Wege-, beheizte Teile sind rot dargestellt.

Abbildung 1. Flusswegdiagramm des GC Gasifiers.

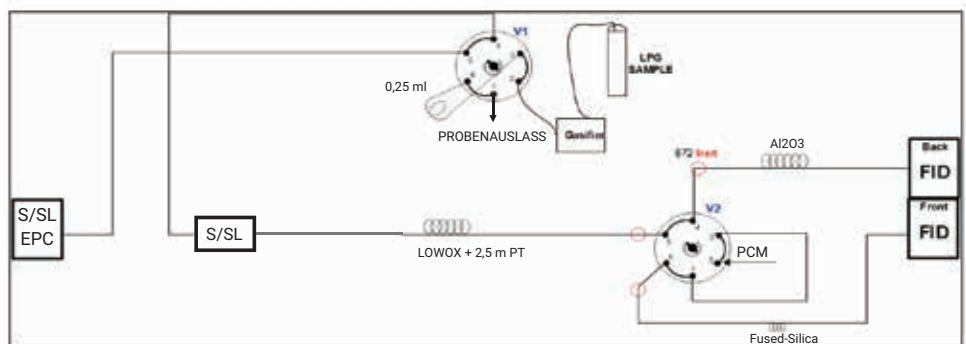


Abbildung 2. Konfigurationsdiagramm des 8890 GC-Systems.



Abbildung 3. Agilent GC-Gasifier installiert am Agilent 8890 GC-System.

0,53 mm, Bestellnummer 19095P-M23) getrennt. Die später eluierten Sauerstoffverbindungen der Probe wurden dann über Ventil 2 zur Trennung und Detektion in den anderen FID geleitet. Die Probe wurde im Split-Modus mit einem Agilent Split-Liner (Bestellnummer 5190-2295) analysiert. Gerätesteuerung, Datenakquisition und Datenanalyse erfolgten mit der Agilent OpenLab 2.4 Software. Die Daten wurden bei 5 und 20 Hz erfasst. Die Gerätebedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Standard-LPG-Proben (Tabelle 2) und die Kalibrierungsgase für Sauerstoffverbindungen (Tabelle 3) wurden von Air Liquide Corporation erworben.

Tabelle 1. Gerätebedingungen.

Parameter	Wert
Gaschromatograph	Agilent 8890A
Gasifier	Verdampfungsmodul: 150 °C Übertragungsleitung: 100 °C Fluss zum GSV: 20 ml/min
Gasprobenventil	6 Anschlüsse, 0,25 ml Probenschleife, 150 °C
Vorgänge	0,01 min Ventil 1 ein 0,5 min Ventil 1 aus 4 min Ventil 2 ein 14 min Ventil 2 aus
SSL	200 °C, Splitverhältnis 40:1
Säulenfluss (He)	4,5 ml/min
Säule	Säule 1: Agilent HP-AL/M, 30 m x 0,53 mm, 15 µm (Bestell-Nr. 19095P-M23) Säule 2: Agilent Lowox, 10 m x 0,53 mm, 10 µm (Bestell-Nr. CP8587)
Ofen	90 °C für 1 min, 6 °C/min bis 168 °C
FID	300 °C H <sub>2</sub> : 30 ml/min Luft: 400 ml/min Makeup-N <sub>2</sub> : 25 ml/min

Tabelle 2. LPG-Standards.

Komponente	Standard 1 1 MPa	Standard 2 2 MPa
	Konzentration (Vol%)	
Propan (C3)	10,80 %	0,0596%
Propylen (C3=)	2,03 %	0,0104%
iso-Butan (i-C4)	24,30 %	53,48%
n-Butan (n-C4)	27,23 %	5,04%
trans-2-Buten (trs-C4=)	5,10 %	40,20%
1-Buten (1-C4=)	5,06 %	n. z.
iso-Buten (i-C4=)	5,18 %	n. z.
cis-Buten (Cis-C4=)	5,08 %	n. z.
1,3-Butadien (1,3-C4=)	0,473 %	n. z.
iso-Pentan (i-C5)	4,82 %	0,0105%
1-Penten (1-C5=)	4,82 %	0,00569%
Dimethylether	5,07 %	0,9860%
Methyl-tert-butylether	0,00968 %	0,0704%
Methanol	0,0190%	0,0682%
Aceton	0,0100 %	0,0688%

Tabelle 3. Kalibrierungsstandards für Sauerstoffverbindungen.

Komponente	Kalibrierungsgas für Sauerstoffverbindungen, Ausgleichsvolumen zu 100 % ist N <sub>2</sub>			
	Konzentration (Vol%)			
Dimethylether	0,0505 %	4,99%	9,97%	40,3%
Methyl-tert-butylether	0,0100 %	0,0994%	0,496%	1,01%
Methanol	0,0101%	0,103%	0,528%	1,03%
Aceton	0,0100 %	0,101%	0,499%	1,03%

# Ergebnisse und Diskussion

## Chromatogramm

Diese Anwendung wurde gemäß SH/T 0230-2019 (vergleichbar mit ASTM D2163) durchgeführt.<sup>2</sup> Typische Chromatogramme für LPG-Proben mit sauerstoffhaltigen Komponenten sind in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt und wurden mit dem LPG-Standard 1 aufgenommen. Abbildung 4 zeigt das Chromatogramm der Kohlenwasserstoffe, das mit dem hinteren FID erfasst wurde. Das mit dem vorderen FID erfasste Chromatogramm der Sauerstoffverbindungen ist in Abbildung 5 dargestellt.

## Quantifizierung

### Wiederholbarkeit und Kalibrierung für Kohlenwasserstoffe

Als Kalibrierungsgas für Kohlenwasserstoffe wurde Flüssiggasstandard 1 verwendet. Es wurden sechs aufeinanderfolgende Läufe durchgeführt. Die Wiederholbarkeit für die Kohlenwasserstoffe war mit einer relativen Flächen-Standardabweichung unter 1 % ausgezeichnet (Tabelle 4).

Die durchschnittliche Fläche für jede Komponente wurde zur Berechnung des Relativen Responsefaktors zu n-Butan ( $RRF_{n-C4}$ ) gemäß Gleichung 1<sup>1</sup> verwendet (siehe Tabelle 5).

Gleichung 1.

$$f_{vi} = \frac{\frac{V_{Ti}}{A_{Ti}}}{\frac{V_{Ts}}{A_{Ts}}}$$

$f_{vi}$  = Relativer Response-Faktor für Komponente i

$V_{Ti}$  = Nennvolumenprozent für Komponente i (mol/mol)

$V_{Ts}$  = Nennvolumenprozent der Bezugskomponente (mol/mol)

$A_{Ti}$  = Peakfläche von Komponente i (mol/mol)

$A_{Ts}$  = Peakfläche der ausgeglichenen Komponente (mol/mol)

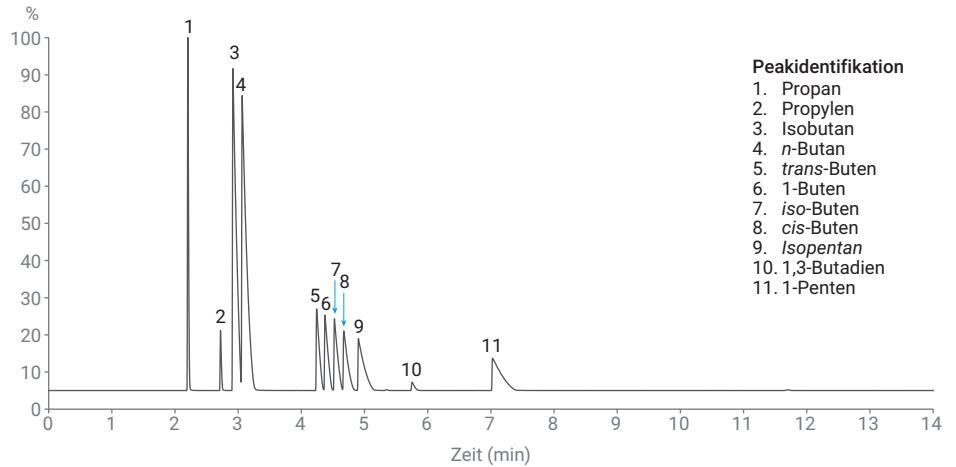


Abbildung 4. Chromatogramm der mit dem hinteren FID erfassten Kohlenwasserstoff-Komponenten.

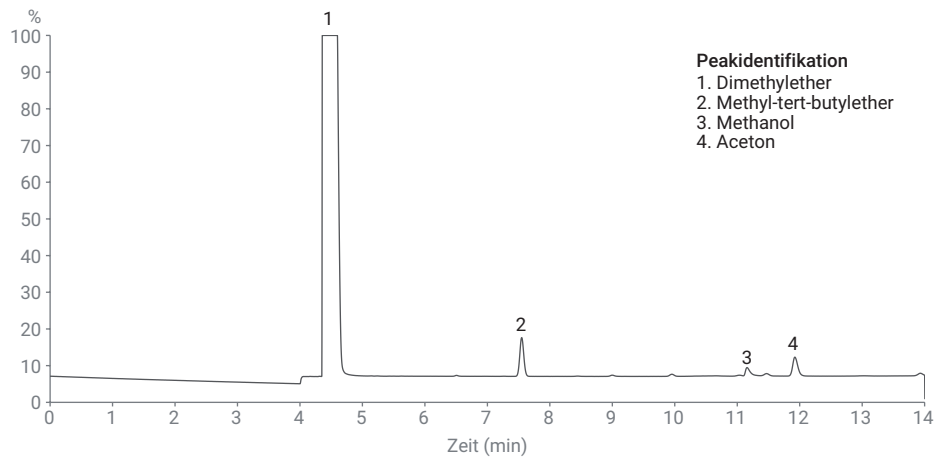


Abbildung 5. Chromatogramm der mit dem vorderen FID erfassten Sauerstoffverbindungen.

Tabelle 4. Wiederholbarkeit für Kohlenwasserstoffe.

Lauf	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
1	22 553,8	4362,9	67 025,5	75 486,2	13 842,0	13 834,3	13 779,8	14 077,9	1368,62	16 714,9	16 054,0
2	22 272,8	4303,9	66 497,2	74 998,6	13 759,2	13 764,3	13 738,0	14 004,3	1358,18	16 711,6	15 989,9
3	22 318,4	4315,1	66 528,3	74 968,8	13 761,1	13 769,3	13 730,9	14 024,6	1358,56	16 630,4	15 971,4
4	22 314,6	4311,4	66 694,7	75 234,7	13 806,2	13 808,6	13 741,4	14 044,4	1362,19	16 689,0	16 051,7
5	22 298,0	4308,0	66 656,7	75 158,9	13 792,2	13 796,8	13 772,4	14 047,5	1361,31	16 700,3	15 989,4
6	22 262,6	4302,4	66 463,6	74 950,7	13 756,6	13 758,3	13 726,6	14 003,9	1357,45	16 680,0	15 994,9
<b>Mittelwert</b>	<b>22 336,7</b>	<b>4317,3</b>	<b>66 644,3</b>	<b>75 133,0</b>	<b>13 786,2</b>	<b>13 788,6</b>	<b>13 748,2</b>	<b>14 033,8</b>	<b>1361,1</b>	<b>16 687,7</b>	<b>16 008,5</b>
<b>SD</b>	<b>108,7</b>	<b>22,8</b>	<b>207,7</b>	<b>206,9</b>	<b>34,0</b>	<b>29,8</b>	<b>22,4</b>	<b>28,6</b>	<b>4,1</b>	<b>31,0</b>	<b>35,2</b>
<b>RSD</b>	<b>0,5 %</b>	<b>0,5%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>

Tabelle 5. Experimenteller  $RRF_{n-C4}$

Komponente	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
$RRF_{n-C4}$	1,334	1,297	1,006	1,000	1,020	1,012	1,019	1,018	0,959	0,795	0,831

## Wiederholbarkeit und Kalibrierung für Sauerstoffverbindungen

Zur Erstellung der Kalibrierungskurven für Dimethylether (DME), Methyl-tert-butylether (MTBE), Methanol und Aceton wurden jeweils vier Kalibrierungsgase für Sauerstoffverbindungen verwendet. Die Leitungen im neuen Gasifier waren deaktiviert, um mögliche Adsorptionseffekte auszuschließen. Wie in Abbildung 6 dargestellt, sind die Kalibrierungskurven für die vier Sauerstoffverbindungen über ihren typischen Konzentrationsbereich in LPG-Proben sehr linear ( $R^2 > 0,999$ ). Die Reproduzierbarkeitswerte ( $n = 10$ , relative Flächen-Standardabweichung  $< 1\%$ ) für die einzelnen Konzentrationsstufen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

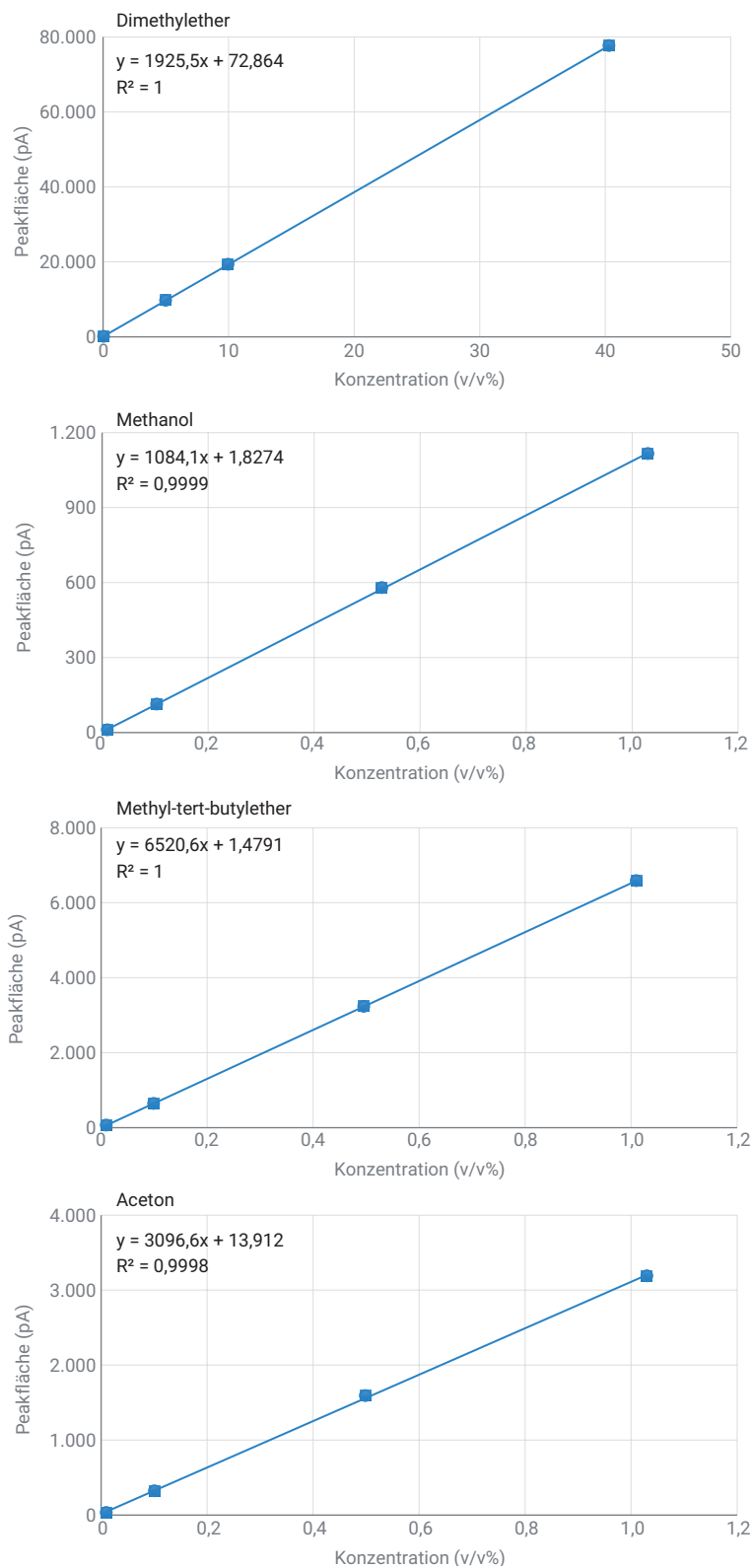


Abbildung 6. Kalibrierungskurven für vier häufig in Flüssiggasen vorkommende Sauerstoffverbindungen.

## Quantifizierung

LPG-Standard 2 wurde als Probe analysiert. Die Konzentrationen der Sauerstoffverbindungen und Kohlenwasserstoffe wurden auf der Grundlage der durchschnittlichen Response von zwei aufeinanderfolgenden Läufen gemäß den Gleichungen 2 und 3 berechnet. Präzision und quantitative Genauigkeit sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Wiederholbarkeit aller Komponenten erfüllte die Kriterien des Standards SH/T 0230-2019.<sup>1</sup> Die quantitative Genauigkeit, die zwischen 85 % und 115 % lag, wurde dann anhand eines Vergleichs der experimentellen Konzentration mit der zertifizierten Konzentration bestimmt.

### Gleichung 2.

$$V_{0j} = a_j A_{0j} + b_j$$

$V_{0j}$  = Nennvolumenprozent der Sauerstoffverbindung j (mol/mol)

$A_{0j}$  = Peakfläche der Sauerstoffverbindung j

$a_j, b_j$  = Steigung und Achsenabschnitt der Kalibrierungskurve für Sauerstoffverbindung j

### Gleichung 3.

$$V_{Ti} = \frac{f_{Vi} A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{Vi} A_{Ti}} \times [100 - \sum_{j=1}^m V_{0j}]$$

$V_{Ti}$  = Konzentration von Komponente i in der Probe

$f_{Vi}$  = Nach Gleichung 1 berechneter Relativer Response-Faktor für Komponente i

$A_{Ti}$  = Peakfläche von Komponente i in der Probe

$\sum_{j=1}^m V_{0j}$  = Nach Gleichung 2 berechnete Gesamtkonzentration für m Sauerstoffverbindungen

**Tabelle 6.** Wiederholbarkeit und Linearität für die vier analysierten Sauerstoffverbindungen.

Komponente	Wiederholbarkeit (Flächen-RSD, n = 10)				R <sup>2</sup>
	Konzentrationsstufe 1	Konzentrationsstufe 2	Konzentrationsstufe 3	Konzentrationsstufe 4	
Dimethylether	0,18 %	0,08%	0,12%	0,11%	1
Methyl-tert-butylether	0,30 %	0,09%	0,18%	0,11%	1
Methanol	0,92%	0,49%	0,73%	0,2%	0,9999
Aceton	0,21 %	0,11%	0,38%	0,45%	0,9998

**Tabelle 7.** Genauigkeit und Wiederholbarkeit der Quantifizierung.

Sauerstoffverbindung Komponente	Zertifizierte Konzentration	Experimentelle Konzentration		Genauigkeit		Wiederholbarkeit (r)			
	Vol%	Lauf 1 x <sub>1</sub> (Vol%)	Lauf 2 x <sub>2</sub> (Vol%)	Lauf 1	Lauf 2	Gleichung x = (x <sub>1</sub> + x <sub>2</sub> )/2	r	x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub>	Überprüfen →  x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub>   < r
DME	0,986	0,879	0,894	89,2 %	90,6%	0,202*x <sup>0,749</sup>	0,185	0,015	✓
MTBE	0,0704	0,0730	0,0744	103,8 %	105,7%	0,142*x <sup>0,876</sup>	0,014	0,001	✓
Methanol	0,0682	0,0619	0,0596	90,8 %	87,3%	0,238*x <sup>0,870</sup>	0,021	0,002	✓
Aceton	0,0688	0,0699	0,0712	101,6 %	103,5%	0,148*x <sup>0,676</sup>	0,025	0,001	✓
Propan	0,0596	0,0621	0,0615	104,2 %	103,2%	0,098*x <sup>0,550</sup>	0,0212	0,0006	✓
Propylen	0,0104	0,0096	0,0094	92,5 %	90,2%	0,039*x <sup>0,719</sup>	0,0014	0,0002	✓
iso-Butan	53,48	53,19	53,19	99,5 %	99,5%	0,056*x <sup>0,772</sup>	1,2037	0,0007	✓
n-Butan	5,040	5,156	5,154	102,3 %	102,3%	0,086*x <sup>0,409</sup>	0,1682	0,0016	✓
trans-2-Buten	40,20	40,48	40,47	100,7 %	100,7%	0,100*x <sup>0,775</sup>	1,7601	0,0128	✓
iso-Pentan	0,0105	0,0111	0,0111	106,1 %	105,4%	0,100*x <sup>0,864</sup>	0,0020	0,0001	✓
1-Penten	0,00569	0,00647	0,00628	113,7 %	110,3%	0,197*x <sup>1,068</sup>	0,0009	0,0002	✓

## Schlussfolgerungen

Der Agilent GC-Gasifier ist für die Analyse von Flüssiggasen mit sauerstoffhaltigen Komponenten geeignet und zeichnet sich sowohl für Kohlenwasserstoffe als auch für Sauerstoffverbindungen durch eine hervorragende Flächenwiederholbarkeit (Relative Standardabweichung < 1 %) aus. Die deaktivierten Leitungen des Gasifiers haben einen Anteil daran, dass für Sauerstoffverbindungen über die typischen Konzentrationsbereiche eine ausgezeichnete Linearität erzielt wird. Die quantitative Präzision entspricht den Anforderungen des Standards SH/T 0230-2019<sup>1</sup> mit einer akzeptablen quantitativen Genauigkeit. Dieses miniaturisierte Gerät wurde so dicht wie möglich am GC-Gasprobenventil positioniert, um etwaige kalte Stellen möglichst zu vermeiden. Da Steuerung und Überwachung des Gasifiers über die GC-Anwenderoberfläche erfolgen, bietet das System eine einfache und bequeme Methode zur zuverlässigen LPG-Analyse.

## Literatur

1. SH/T 0230-2019. "Determination of composition in liquefied petroleum gases by gas chromatography."
2. ASTM D2163-14. "Standard test method for determination of hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and propane/propene mixtures by gas chromatography."

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE.3666435185

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2020  
Gedruckt in den USA, 20. Oktober 2020  
5994-2623DEE

