

# 使用安捷伦闪蒸和 Agilent 8890 GC 测定液化石油中的烃类和含氧化合物 组分

## 作者

Li Wan  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

对液化石油气进行高精度、高准确度的分析面临着较大的挑战。样品沿传输线传输过程中可能会发生歧视和冷凝，导致重现性差。活性成分（如甲醇）的吸附可导致灵敏度降低。在本应用简报中，我们采用了安捷伦气相色谱闪蒸来分析含有含氧化合物杂质的液化石油气。闪蒸具有减压阀，可确保所有组分同时汽化，从而为 GC 提供代表性样品。闪蒸中的汽化室和传输线经过加热和良好的保温处理，以避免冷凝。流路经过去活处理，以消除可能的吸附效应。这一紧凑装置安装在 GC 的后方进样口旁，由 Agilent 8890 GC 数据系统控制。结果获得了出色的重现性，峰面积 RSD < 1%。含氧化合物在其典型浓度范围内呈线性， $R^2$  优于 0.999。定量精度符合 SH/T 0230-2019<sup>[1]</sup> 标准要求，且定量准确度可接受（85%–115%）。

## 前言

液化石油气的典型进样技术包括高压液体进样装置、液体进样阀和与闪蒸联用的气体进样阀。对于此类应用，闪蒸是一种相对简单的方法。然而，市面上的大多数闪蒸都存在重复性差的问题。在进样过程中，由于传输线上重质组分的选择性汽化和冷凝，可能会出现对低沸点和高沸点分析物的歧视。

为了使样品组分从液态转变为汽化状态，安捷伦闪蒸采用减压阀，在高压液体通过其孔口时使压力骤然大幅下降。这样可确保所有化合物同时汽化。对汽化室和传输线进行加热，以防止冷凝。对流路管线进行去活处理，以避免活性成分吸附。样品压力的上限为 1000 psi。闪蒸输出压力的出厂设置为  $12 \pm 2.5$  psi。它能为不同压力的样品提供一致的压力输出，这是确保可重现的气相色谱性能的关键。

在该装置上对多个液化石油气的样品进行了分析，获得了出色的重现性（RSD 通常在 1% 以内）。在含氧化合物的典型浓度范围内，线性十分出色。烃类和含氧化合物的定量均符合 SH/T 0230-2019 的精密度标准<sup>[1]</sup>。定量准确度在 85%–115% 之间。

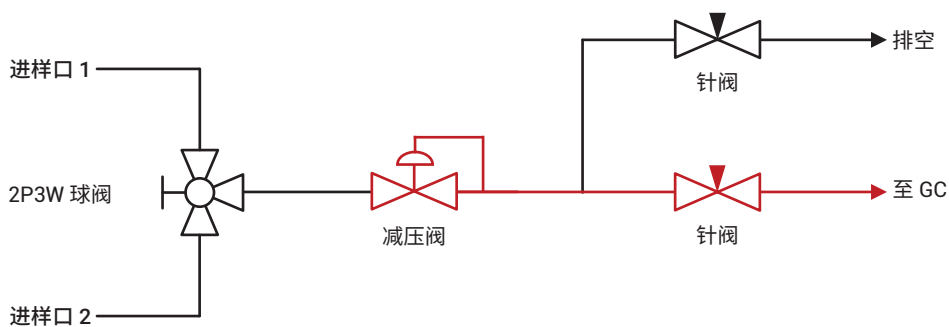
## 实验部分

安捷伦闪蒸的流路示意图如图 1 所示。闪蒸的主要组件包括：

- 两个进样口，用于气体或液化样品，可通过手动 2 位 3 通阀切换
- 减压阀（汽化室），温度由 GC 设定和控制，并显示在 GC 用户界面中（本地 UI、网络浏览器、数据采集软件）
- 加热传输线（恒温 100 °C）

- 用于排空管排空的机械针阀
- 用于样品管线中气体流量调节的机械针阀

实验采用配备一个闪蒸、两个气体进样阀 (GSV)、一个 PCM、一个去活分流/不分流进样口和两个火焰离子化检测器 (FID) 的 8890 GC。图 2 为配置图，图 3 展示了闪蒸与 8890 气相色谱仪的连接方式。首先将 LPG 样品在闪蒸中汽化，然后转移至 GSV 中进行进样。烃类化合物首先通过 Agilent Lowox,



注：2P3W = 2 位 3 通，红色表示加热部件。

图 1. 闪蒸流路示意图

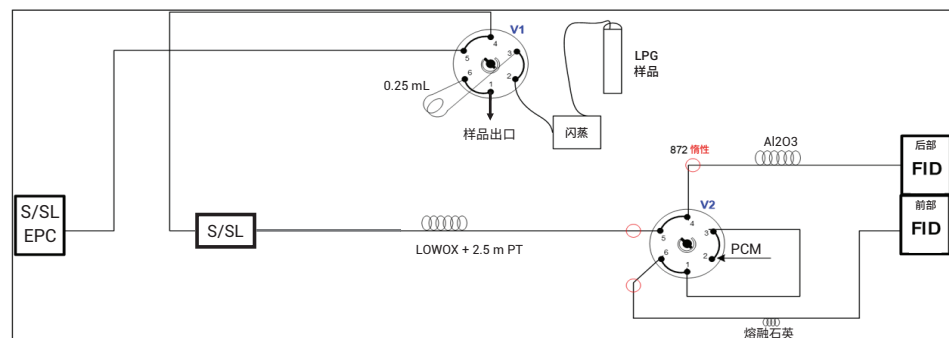


图 2. 8890 气相色谱配置图



图 3. 安装在 Agilent 8890 GC 上的安捷伦闪蒸

10 m × 0.53 mm 色谱柱 (部件号 CP8587) 洗脱, 并通过 Agilent PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> “M”, 30 m × 0.53 mm 色谱柱 (部件号 19095P-M23) 分离。随后, 阀 2 将晚洗脱的含氧化合物样品切换到另一个 FID, 以分离并检测含氧化合物。使用安捷伦分流衬管 (部件号 5190-2295) 在分流模式下运行样品。采用 Agilent OpenLab 2.4 软件进行仪器控制、数据采集和数据分析。在 5 Hz 和 20 Hz 下采集数据。仪器条件列于表 1。标准 LPG 样品 (表 2) 和含氧化合物校准气体 (表 3) 购自 Air Liquide Corporation。

表 1. 仪器条件

参数	值
气相色谱	Agilent 8890A
闪蒸	汽化室: 150 °C 传输线: 100 °C 流向 GSV: 20 mL/min
气体进样阀	6 通, 0.25 mL 定量环, 150 °C
事件	0.01 min 阀 1 打开 0.5 min 阀 1 关闭 4 min 阀 2 打开 14 min 阀 2 关闭
SSL	200 °C, 分流比 40:1
色谱柱流速 (He)	4.5 mL/min
色谱柱	色谱柱 1: Agilent HP-AL/M, 30 m × 0.53 mm, 15 μm (部件号 19095P-M23) 色谱柱 2: Agilent Lowox, 10 m × 0.53 mm, 10 μm (部件号 CP8587)
柱温箱	90 °C 保持 1 min, 6 °C 至 168 °C
FID	300 °C H <sub>2</sub> : 30 mL/min 空气: 400 mL/min 尾吹气 N <sub>2</sub> : 25 mL/min

表 2. LPG 标准品

组分	标准品 1 1 Mpa	标准品 2 2 Mpa
	浓度 (Vol%)	
丙烷 (C3)	10.80%	0.0596%
丙烯 (C3=)	2.03%	0.0104%
异丁烷 (i-C4)	24.30%	53.48%
正丁烷 (n-C4)	27.23%	5.04%
反式-2-丁烯 (trs-C4=)	5.10%	40.20%
1-丁烯 (1-C4=)	5.06%	NA
异丁烯 (i-C4=)	5.18%	NA
顺式-2-丁烯 (Cis-C4=)	5.08%	NA
1,3-丁二烯 (1,3-C4=)	0.473%	NA
异戊烷 (i-C5)	4.82%	0.0105%
1-戊烯 (1-C5=)	4.82%	0.00569%
二甲醚	5.07%	0.9860%
甲基叔丁基醚	0.00968%	0.0704%
甲醇	0.0190%	0.0682%
丙酮	0.0100%	0.0688%

表 3. 含氧化合物校准标样

组分	含氧化合物校准气体 (基底气体: 氮气)			
	浓度 (Vol%)			
二甲醚	0.0505%	4.99%	9.97%	40.3%
甲基叔丁基醚	0.0100%	0.0994%	0.496%	1.01%
甲醇	0.0101%	0.103%	0.528%	1.03%
丙酮	0.0100%	0.101%	0.499%	1.03%

## 结果与讨论

### 色谱图

本应用根据 SH/T 0230-2019 (类似于 ASTM D2163)<sup>[2]</sup> 执行。使用 LPG 标准品 1 获得的典型含氧化合物 LPG 色谱图如图 4 和图 5 所示。图 4 是后部 FID 采集的烃类色谱图, 图 5 是前部 FID 采集的含氧化合物色谱图。

### 定量分析

#### 烃类重现性和校准

使用 LPG 标准品 1 作为烃类校准气体。连续运行 6 次, 得到的烃类重现性十分优异, 峰面积 RSD 小于 1% (表 4)。

根据公式 1<sup>[1]</sup>, 使用各组分的平均峰面积计算相对于正丁烷的相对响应因子 ( $RRF_{n-C4}$ ), 结果列于表 5。

#### 公式 1.

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

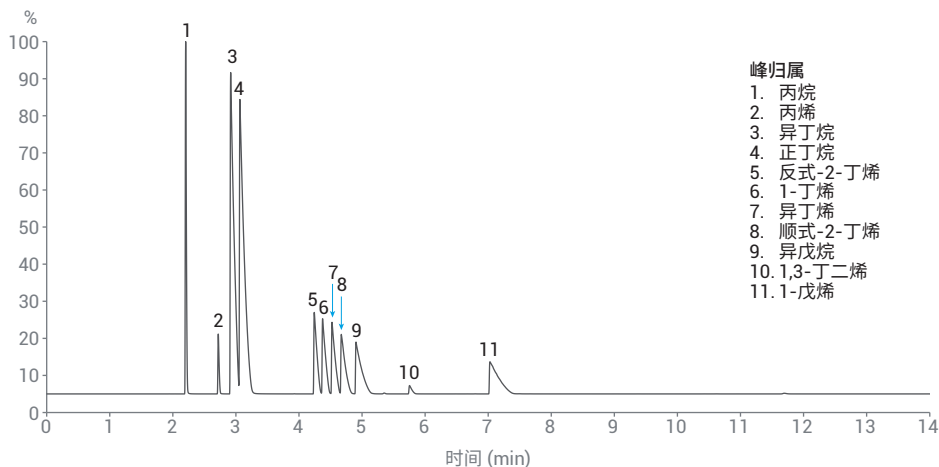
$f_{vi}$  = 组分 i 的相对响应因子

$V_{Ti}$  = 组分 i 的标称体积百分比 (mol/mol)

$V_{Ts}$  = 平衡组分的标称体积百分比 (mol/mol)

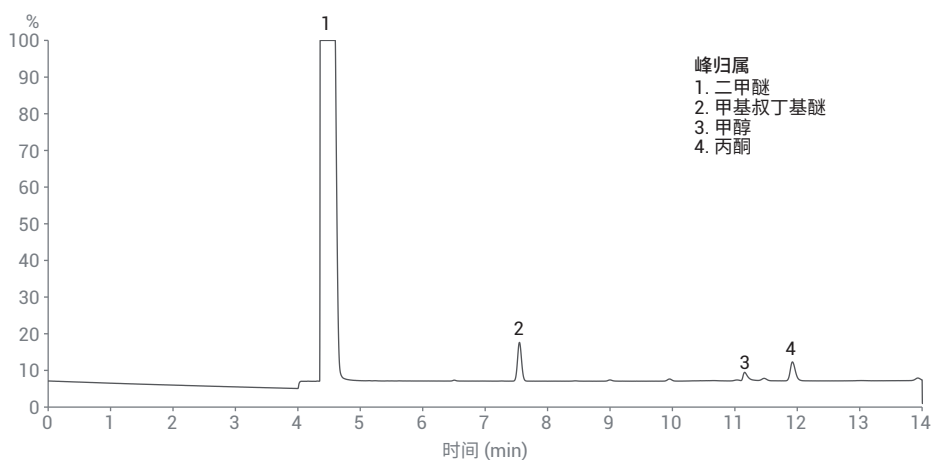
$A_{Ti}$  = 组分 i 的峰面积 (mol/mol)

$A_{Ts}$  = 平衡组分的峰面积 (mol/mol)



- 峰归属
1. 丙烷
  2. 丙烯
  3. 异丁烷
  4. 正丁烷
  5. 反式-2-丁烯
  6. 1-丁烯
  7. 异丁烯
  8. 顺式-2-丁烯
  9. 异戊烷
  10. 1,3-丁二烯
  11. 戊烯

图 4. 后部 FID 采集的烃类组分色谱图



- 峰归属
1. 二甲醚
  2. 甲基叔丁基醚
  3. 甲醇
  4. 丙酮

图 5. 前部 FID 采集的含氧化合物组分色谱图

表 4. 烃类重现性

运行	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
1	22553.8	4362.9	67025.5	75486.2	13842.0	13834.3	13779.8	14077.9	1368.62	16714.9	16054.0
2	22272.8	4303.9	66497.2	74998.6	13759.2	13764.3	13738.0	14004.3	1358.18	16711.6	15989.9
3	22318.4	4315.1	66528.3	74968.8	13761.1	13769.3	13730.9	14024.6	1358.56	16630.4	15971.4
4	22314.6	4311.4	66694.7	75234.7	13806.2	13808.6	13741.4	14044.4	1362.19	16689.0	16051.7
5	22298.0	4308.0	66656.7	75158.9	13792.2	13796.8	13772.4	14047.5	1361.31	16700.3	15989.4
6	22262.6	4302.4	66463.6	74950.7	13756.6	13758.3	13726.6	14003.9	1357.45	16680.0	15994.9
均值	22336.7	4317.3	66644.3	75133.0	13786.2	13788.6	13748.2	14033.8	1361.1	16687.7	16008.5
SD	108.7	22.8	207.7	206.9	34.0	29.8	22.4	28.6	4.1	31.0	35.2
RSD	0.5%	0.5%	0.3%	0.3%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.3%	0.2%	0.2%

表 5. 实验  $RRF_{n-C4}$

组分	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

## 含氧化合物重现性和校准

采用 4 种含氧化合物校准气体分别建立二甲醚 (DME)、甲基叔丁基醚 (MTBE)、甲醇、丙酮的校准曲线。将新闪蒸装置中的管路进行去活处理, 以消除可能的吸附效应。如图 6 所示, LPG 样品中 4 种含氧化合物在其典型浓度范围内的校准结果具有良好的线性 ( $R^2 > 0.999$ )。表 6 汇总了各浓度水平下的重现性 ( $n = 10$ , 峰面积  $RSD < 1\%$ )。

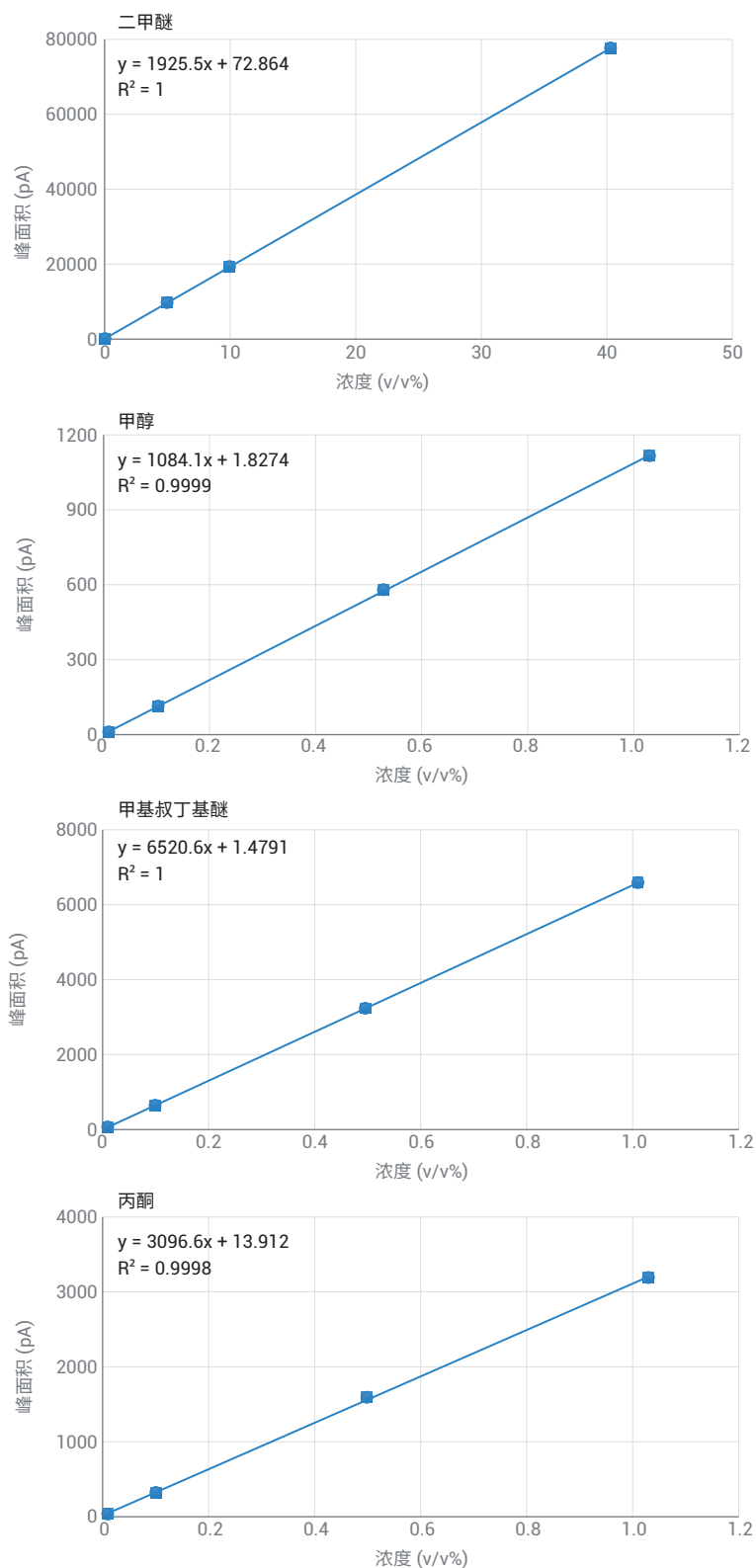


图 6. LPG 中四种常见含氧化合物的校准曲线

## 定量分析

LPG 标准品 2 作为样品进行分析。使用两次连续运行的平均响应，根据公式 2 和 3 分别计算含氧化合物和烃类化合物浓度。精密度和定量准确度见表 7。所有组分的重现性均满足 SH/T 0230-2019 标准要求<sup>[1]</sup>。比较实验浓度和标准浓度，获得定量准确度（85%–115%）。

公式 2.

$$V_{Oj} = a_j A_{Oj} + b_j$$

$V_{Oj}$  = 含氧化合物 j 的标称体积百分比 (mol/mol)

$A_{Oj}$  = 含氧化合物 j 的峰面积

$a_j, b_j$  = 含氧化合物 j 校准曲线的斜率系数和截距

公式 3.

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

$V_{Ti}$  = 样品中组分 i 的浓度

$f_{Vi}$  = 通过公式 1 计算的组分 i 的相对响应因子

$A_{Ti}$  = 样品中组分 i 的峰面积

$\sum_{j=1}^m V_{Oj}$  = 通过公式 2 计算的 m 含氧化合物的总浓度。

表 6. 所分析的四种含氧化合物的重现性和线性

组分	重现性 (峰面积 RSD, n = 10)				R <sup>2</sup>
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
二甲醚	0.18%	0.08%	0.12%	0.11%	1
甲基叔丁基醚	0.30%	0.09%	0.18%	0.11%	1
甲醇	0.92%	0.49%	0.73%	0.2%	0.9999
丙酮	0.21%	0.11%	0.38%	0.45%	0.9998

表 7. 定量准确度和重现性

含氧化合物 组分	标准浓度	实验浓度		准确度		重现性 (r)			
	Vol%	第 1 次 运行 $x_1$ (Vol%)	第 2 次 运行 $x_2$ (Vol%)	第 1 次 运行	第 2 次 运行	公式 $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	验证 → $ x_1 - x_2  < r$
DME	0.986	0.879	0.894	89.2%	90.6%	$0.202 \cdot x^{0.749}$	0.185	0.015	✓
MTBE	0.0704	0.0730	0.0744	103.8%	105.7%	$0.142 \cdot x^{0.876}$	0.014	0.001	✓
甲醇	0.0682	0.0619	0.0596	90.8%	87.3%	$0.238 \cdot x^{0.870}$	0.021	0.002	✓
丙酮	0.0688	0.0699	0.0712	101.6%	103.5%	$0.148 \cdot x^{0.676}$	0.025	0.001	✓
丙烷	0.0596	0.0621	0.0615	104.2%	103.2%	$0.098 \cdot x^{0.550}$	0.0212	0.0006	✓
丙烯	0.0104	0.0096	0.0094	92.5%	90.2%	$0.039 \cdot x^{0.719}$	0.0014	0.0002	✓
异丁烷	53.48	53.19	53.19	99.5%	99.5%	$0.056 \cdot x^{0.772}$	1.2037	0.0007	✓
正丁烷	5.040	5.156	5.154	102.3%	102.3%	$0.086 \cdot x^{0.409}$	0.1682	0.0016	✓
反式-2-丁烯	40.20	40.48	40.47	100.7%	100.7%	$0.100 \cdot x^{0.775}$	1.7601	0.0128	✓
异戊烷	0.0105	0.0111	0.0111	106.1%	105.4%	$0.100 \cdot x^{0.864}$	0.0020	0.0001	✓
1-戊烯	0.00569	0.00647	0.00628	113.7%	110.3%	$0.197 \cdot x^{1.068}$	0.0009	0.0002	✓

## 结论

安捷伦气相色谱闪蒸适用于含氧 LPG 分析，为烃类和含氧化合物提供了极出色的峰面积重现性 (RSD < 1%)。闪蒸中的去活管路有助于在含氧化合物的典型浓度范围内为其提供优异的线性。定量精度符合 SH/T 0230-2019 标准要求<sup>[1]</sup>，且定量准确度可接受。此小型化装置安装在尽可能靠近 GC 气体进样阀的位置，以减少可能的冷凝点。通过 GC 用户界面对其进行控制和监测，从而为实现可靠的 LPG 分析提供了一种简单便捷的方法。

## 参考文献

1. SH/T 0230-2019. 《液化石油气组成的测定 — 气相色谱法》
2. ASTM D2163-14. “Standard test method for determination of hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and propane/propene mixtures by gas chromatography.”

查找当地的安捷伦客户中心：

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

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

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

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

DE.3666435185

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2020  
2020年10月20日，中国出版  
5994-2623ZHCN

