

Bestimmung der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen in Flüssiggas mit dem Agilent GC-Gasifier und Agilent 990 Micro 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. Diese Application Note beschreibt eine schnelle und zuverlässige Methode für die Analyse von Flüssiggas mit dem Agilent GC-Gasifier und dem Agilent 990 Micro GC-System.

Einleitung

Die präzise und genaue Bestimmung der Verteilung der Kohlenwasserstoffkomponenten in Flüssiggasen (LPG) ist wichtig für den Endverkauf dieses Materials. 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 GC-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 Probendrucks beträgt 1000 psi. Der Druck am Auslass des Gasifiers ist werksseitig auf den $12 \pm 2,5$ psi eingestellt, ein sicherer Wert, um den Injektionsblock des Micro GC-Systems zu schützen (maximale Toleranz 14,5 psi). Auf diese Weise wird für Proben mit unterschiedlichen Drücken ein einheitlicher Ausgangsdruck gewährleistet, eine Grundvoraussetzung für eine reproduzierbare GC-Leistung.

In der in dieser Application Note beschriebenen Methode ist der GC-Gasifier mit dem 990 Micro GC-System gekoppelt, um eine schnelle und zuverlässige Analyse von Flüssiggasen zu ermöglichen.

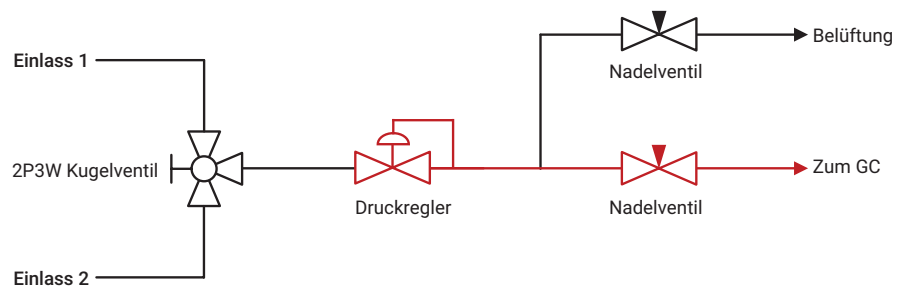
Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem 990 Micro GC-System durchgeführt, das mit einem Gasifier ausgestattet war.

Die Kopplung des Gasifiers mit dem 990 Micro GC-System ist in Abbildung 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt das Flusswegdiagramm des Gasifiers.



Abbildung 1. Agilent G3535A GC-Gasifier, installiert am Agilent 990 Micro GC-System.



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

Abbildung 2. Flusswegdiagramm des GC Gasifiers.

Für die Analyse von Kohlenwasserstoffen in Flüssiggasen wurde ein Backflush-Kanal mit 8 m langer Agilent CP-Sil 5 CB-Säule verwendet. Die Gerätebedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Gerätebedingungen.

Gasifizier	
Temperatur Verdampfungsmodul	150 °C
Transferlinientemperatur	100 °C
Agilent 990 Micro GC, Agilent J&W 8 m CP-Sil 5CB, Backflush	
Trägergas	Helium
Säulenvordruck	150 kPa
Säulentemperatur	100 °C
Injektionszeit	40 ms
Backflush-Zeit	n. z.
Signalumkehr	Nein
Probeneinlass- und Injektortemperatur	110 °C

Die Standard-LPG-Proben wurden von der Air Liquide Corporation bezogen. Die Probeninformationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. LPG-Standards.

Komponente (Vol%)	Standard 1 (2 MPa)	Standard 2 (5 MPa)
Ethan (C2)	0,00460 %	0,0900%
Propan (C3)	19,69 %	10,81%
iso-Butan (i-C4)	20,40 %	30,00%
n-Butan (n-C4)	58,41 %	58,77%
iso-Pentan (i-C5)	1,030 %	0,101%
1-Pentan (1-C5=)	0,208 %	0,104%
n-Pentan (n-C5)	0,109 %	0,102%
n-Hexan (n-C6)	0,0515 %	n. z.
n-Heptan (n-C6)	0,0483 %	n. z.
n-Octan (n-C6)	0,0491 %	n. z.

Ergebnisse und Diskussion

Wiederholbarkeit

Als Kalibrierungsgas für Kohlenwasserstoffe wurde LPG-Standard 1 verwendet. Es wurden fünfzig aufeinanderfolgende Läufe durchgeführt. Die Wiederholbarkeit für Kohlenwasserstoffe ist mit einer relativen Standardabweichung der Fläche von unter 1 % und einer relativen Standardabweichung der Retentionszeit (RT) von unter 0,2 % ausgezeichnet (siehe Tabelle 3). Abbildung 3 zeigt 50 übereinandergelegte Chromatogramme.

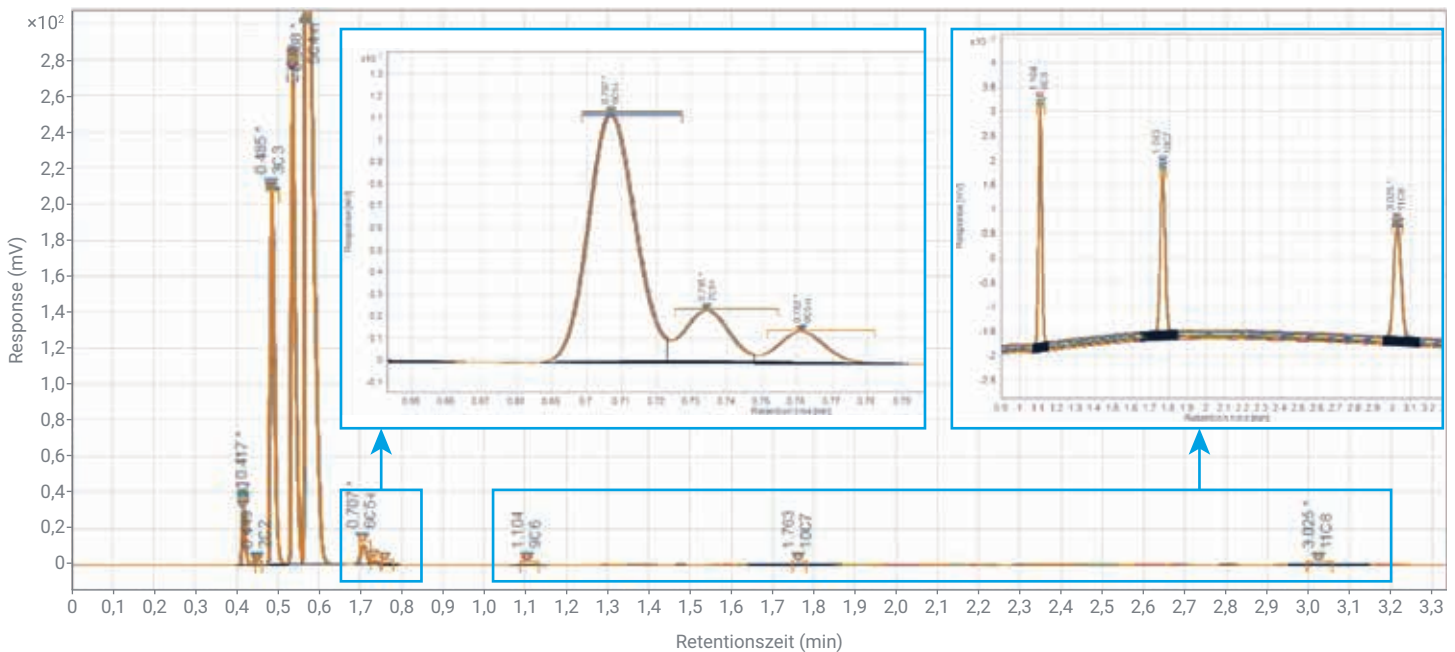


Abbildung 3. Fünfzig übereinandergelegte Läufe mit dem LPG-Kalibrierungsstandard.

Tabelle 3. Mit dem LPG-Kalibrierungsstandard bestimmte Wiederholbarkeit und experimenteller RRF_{n-C4}.

Komponente	Durchschn. (n = 50) RT (s)	RT RSD%	Durchschn. (n = 50) Peakfläche (mV * s)	Fläche RSD%	Experimenteller RRF _{n-C4}
C2	0,449	0,17 %	0,029	0,89 %	1,49
C3	0,485	0,17 %	143,92	0,17 %	1,285
<i>i</i> -C4	0,535	0,14 %	186,18	0,31 %	1,029
<i>n</i> -C4	0,567	0,18 %	548,68	0,34 %	1
<i>i</i> -C5	0,707	0,13 %	10,59	0,40 %	0,914
1-C5=	0,735	0,12 %	2,18	0,63 %	0,896
<i>n</i> -C5	0,761	0,12 %	1,35	0,38 %	0,759
<i>n</i> -C6	1,104	0,08 %	0,62	0,42 %	0,781
<i>n</i> -C7	1,762	0,04 %	0,63	0,65 %	0,722
<i>n</i> -C8	3,023	0,02 %	0,68	0,47 %	0,683

Verschleppung

Der Verschleppungseffekt wurde evaluiert, indem abwechselnd ein Kalibrierungsprobendurchlauf und ein Leerdurchlauf durchgeführt wurden. Zwischen Probendurchlauf und Leerdurchlauf wurde das System 2 Minuten lang mit N₂ gespült (Gasifier-Belüftungsfluss 100 ml/min). Die Verschleppungsrate lag unter 0,4 % (< 2 ppm Verschleppung für C6+). Sie wurde bestimmt, indem die Response jeder Komponente im Leerdurchlauf und Probendurchlauf miteinander verglichen wurden.

Tabelle 4. Verschleppungseffekt.

Peakfläche (mV * s)	Probenlauf	Verschleppungslauf	Verschleppung %
C2	0,029	0	0,00 %
C3	143,84	0,152	0,11 %
<i>i</i> -C4	186,79	0,289	0,15 %
<i>n</i> -C4	550,79	0,709	0,13 %
<i>i</i> -C5	10,69	0,021	0,20 %
1-C5=	2,194	0,003	0,14 %
<i>n</i> -C5	1,381	0,002	0,14 %
<i>n</i> -C6	0,616	0,001	0,16 %
<i>n</i> -C7	0,62	0,002	0,32 %
<i>n</i> -C8	0,668	0,002	0,30 %

Präzision und Genauigkeit der Quantifizierung

Die Quantifizierungsgenauigkeit des Micro GC-Systems mit dem Gasifier wurde evaluiert, indem die experimentell bestimmte Konzentration mit der Nennkonzentration verglichen wurde. LPG-Standard 2 wurde analysiert, um eine echte Probe unter denselben Testbedingungen zu simulieren, die auch für den Kalibrierungsstandard verwendet wurden. Das Chromatogramm ist in Abbildung 4 dargestellt und die relativen Standardabweichungen der Fläche und der Retentionszeit sind als Maß für die Systemleistung in Tabelle 5 aufgeführt.

Für jede im Kalibrierungsstandard vorhandene Komponente wurde die durchschnittliche Peakfläche zur Berechnung des Relativen Responsefaktors bezogen auf *n*-Butan (RRF_{n-C4}) gemäß Gleichung 1 verwendet.¹ Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die experimentell bestimmte Konzentration des LPG-Standards 2 wurde dann gemäß Gleichung 2 berechnet.¹ Der relative Fehler zwischen der experimentell bestimmten Konzentration und der Nennkonzentration betrug für jede Komponente weniger als 10 %. SH/T 0230-2019¹ gibt zwar keine Vorgaben in Bezug auf die Genauigkeit der Methode, die Genauigkeit der Methode mit dem Gasifier und dem Agilent Micro GC-System ist jedoch für die meisten quantitativen GC-Analysen akzeptabel.

Die Wiederholbarkeit der Methode wurde anhand der experimentellen Konzentrationen evaluiert, die in zwei aufeinanderfolgenden Läufen mit dem LPG-Standard 2 bestimmt wurden. Die Wiederholbarkeit (r) der beiden aufeinanderfolgenden Läufe wurde auf der Grundlage der Vorgaben von SH/T 0230-2019¹ und ASTM D2163-14² berechnet. Wie in Tabelle 6 dargestellt, ist für alle Komponenten im LPG-Standard 2 die Differenz der Konzentrationswerte aus den beiden Läufen geringer als die berechnete Wiederholbarkeit.

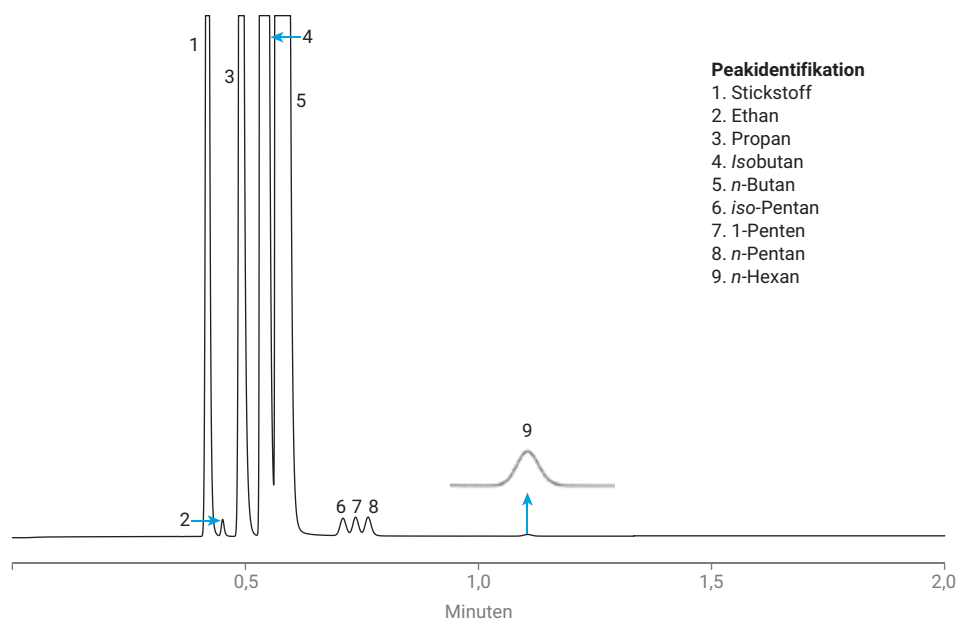


Abbildung 4. Chromatogramm von LPG-Standard 2.

Tabelle 5. Genauigkeit der Quantifizierung von Kohlenwasserstoffen in Flüssiggasen.

Komponente	Durchschn. (n = 10) RT (s)	RT RSD %	Durchschn. (n = 10) Peakfläche (mV * s)	Fläche RSD%	Experimentelle Konzentration (Vol%)	Nennkonzentration (Vol%)	Genauigkeit
C2	0,451	0,07 %	0,49	0,33 %	0,08%	0,09%	90,90%
C3	0,489	0,08 %	75,85	0,31 %	10,92%	10,81%	101,00%
i-C4	0,534	0,14 %	257,4	0,19 %	29,67%	30,00%	98,90%
n-C4	0,566	0,05 %	526,89	0,15 %	59,01%	58,77%	100,40%
i-C5	0,709	0,05 %	1,051	0,36 %	0,11%	0,10%	106,60%
1-C5=	0,736	0,05 %	1,047	0,13 %	0,11%	0,10%	101,10%
n-C5	0,763	0,05 %	1,111	0,22 %	0,09%	0,10%	92,60%
n-C6	1,105	0,04 %	0,127	0,58 %	0,01%	0,01%	103,70%

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 Bezugskomponente (mol/mol)

Gleichung 2

$$V_{Ti} = \frac{f_{vi} \cdot A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{vi} \cdot A_{Ti}}$$

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

Tabelle 6. Wiederholbarkeit der Quantifizierung von Kohlenwasserstoffen in Flüssiggasen.

Kohlenwasserstoffe	Experimentelle Konzentration		Wiederholbarkeit (r)			
	Lauf 1 x_1 (Vol%)	Lauf 2 x_2 (Vol%)	Gleichung $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Überprüfen → $ x_1 - x_2 < r$
C2	0,0817 %	0,0816%	$0,108 \cdot x^{0,7824}$	0,0137	0,0001	✓
C3	10,944 %	10,939%	$0,098 \cdot x^{0,550}$	0,3654	0,0056	✓
i-C4	29,685 %	29,680%	$0,056 \cdot x^{0,772}$	0,7673	0,0051	✓
n-C4	58,973 %	58,983%	$0,086 \cdot x^{0,409}$	0,4557	0,0103	✓
i-C5	0,107 %	0,107%	$0,100 \cdot x^{0,864}$	0,0145	0,0001	✓
1-C5=	0,105 %	0,105%	$0,197 \cdot x^{1,068}$	0,0177	0,0003	✓
n-C5	0,0940 %	0,0942%	$0,044 \cdot x^{0,4}$	0,0171	0,0002	✓
n-C6	0,0111 %	0,0112%	$0,341 \cdot x^{0,75}$	0,0117	0,0001	✓

Hinweis: C2~1-C5 = Die Spezifikationen für Wiederholbarkeit stammen aus SH/T 0230-2019. Diese beinhaltet nicht die Spezifikationen für n-C5 und n-C6, die aus ASTM D2163-2014 stammen.

Schlussfolgerungen

Der mit dem Agilent 990 Micro GC-System gekoppelte Agilent GC-Gasfrier ist für die Analyse der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen in Flüssiggasen geeignet. Das System bietet eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit der Fläche (relative Standardabweichung < 1 %) und Wiederholbarkeit der Retentionszeit (relative Standardabweichung < 0,2 %). Das System ist schnell und ermöglicht die Durchführung einer C2~C6-Analyse innerhalb von zwei Minuten. Die quantitative Präzision entspricht den Anforderungen des Standards SH/T 0230-2019¹ mit einer akzeptablen quantitativen Genauigkeit (relativer Fehler < 10 %). Da Steuerung und Überwachung des Geräts über die GC-Anwenderoberfläche erfolgen, bietet das System eine einfache und schnelle Methode zur zuverlässigen Analyse von Flüssiggasen.

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

DE.3724074074

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
Gedruckt in den USA, 22. Oktober 2020
5994-2624DEE

