

# 使用安捷伦闪蒸和 Agilent 990 微型气相色谱仪测定液化石油气中的烃类组分

## 作者

Li Wan  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

对液化石油气 (LPG) 进行高精度、高准确度的分析面临着较大的挑战。样品沿传输线传输的过程中可能会发生歧视和冷凝，导致重现性差。本应用简报介绍了一种使用安捷伦闪蒸和 Agilent 990 微型气相色谱仪快速、可靠地分析液化石油气的方法。

## 前言

液化石油气 (LPG) 烃类组分分布的精密度和准确度对其的最终销售具有重要意义。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现性差的问题。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。对减压阀和传输线进行加热，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，对于保护微型气相色谱进样模块来说是一个安全值（允许的最高压力为 14.5 psi）。它为不同压力的样品提供了一致的压力输出，这是确保可重现的气相色谱性能的关键。

在本应用简报中，将闪蒸与 990 微型气相色谱仪结合使用，对液化石油气进行快速、可靠的分析。

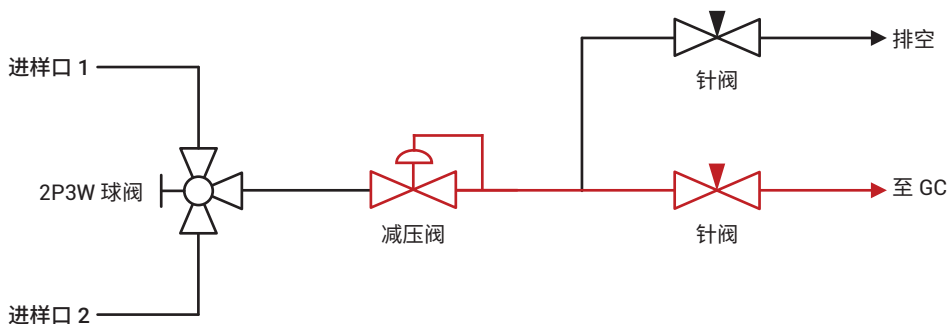
## 实验部分

使用配备闪蒸的 990 微型气相色谱仪进行实验。图 1 展示了闪蒸与 990 微型气

相色谱仪的连接方式。图 2 所示为闪蒸的流路示意图。



图 1. 安装在 Agilent 990 微型气相色谱仪上的安捷伦 G3535A 闪蒸



注：2P3W = 2 位 3 通，红色表示加热部件。

图 2. 闪蒸流路示意图

使用 8 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 反吹通道对 LPG 中的烃类进行分析。仪器条件见表 1。

表 1. 仪器条件

闪蒸	
汽化室温度	150 °C
传输线温度	100 °C
Agilent 990 微型气相色谱仪 Agilent J&W 8 m CP-Sil 5CB 反吹	
载气	氮气
柱头压	150 kPa
柱温	100 °C
进样时间	40 ms
反吹时间	NA
转换信号	否
进样口和进样器温度	110 °C

标准 LPG 样品购自 Air Liquide Corporation。表 2 列出了样品信息。

表 2. LPG 标准品

组分 (vol%)	标准品 1 (2 Mpa)	标准品 2 (5 Mpa)
乙烷 (C2)	0.00460%	0.0900%
丙烷 (C3)	19.69%	10.81%
异丁烷 ( <i>i</i> -C4)	20.40%	30.00%
正丁烷 ( <i>n</i> -C4)	58.41%	58.77%
异戊烷 ( <i>i</i> -C5)	1.030%	0.101%
1-戊烯 (1-C5=)	0.208%	0.104%
正戊烷 ( <i>n</i> -C5)	0.109%	0.102%
正己烷 ( <i>n</i> -C6)	0.0515%	0.0107%
正庚烷 ( <i>n</i> -C7)	0.0483%	NA
正辛烷 ( <i>n</i> -C8)	0.0491%	NA

## 结果与讨论

### 重现性

使用 LPG 标准品 1 作为烃类校准气体。进行 50 次连续运行分析。如表 3 所示，烃类的重现性十分出色，峰面积 RSD 小于 1%，保留时间 (RT) RSD 小于 0.2%。图 3 为 50 张色谱图的叠加图。

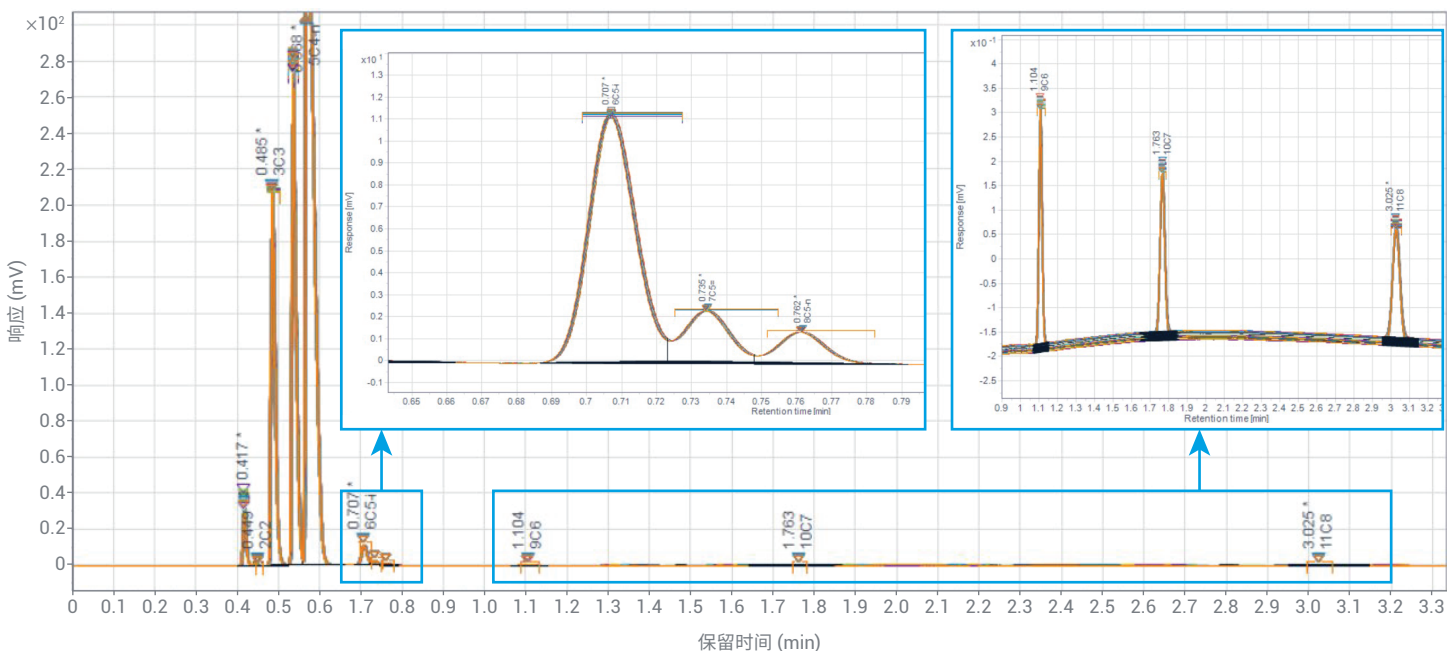


图 3. 使用 LPG 校准标样进行 50 次运行的叠加色谱图

表 3. 使用 LPG 校准标样获得的重现性和实验  $RRF_{n-C4}$

组分	RT 平均值 (s) (n = 50)	RT RSD%	峰面积平均值 ( $mV \cdot s$ ) (n = 50)	峰面积 RSD%	实验 $RRF_{n-C4}$
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

### 交叉污染

通过交替运行校准样品和空白对交叉污染效应进行了评估。在样品运行和空白运行之间，使用  $N_2$  (闪蒸排空流速 100 mL/min) 吹扫系统 2 分钟。通过比较空白运行和样品运行中每种组分的响应，得出交叉污染率低于 0.4% (C6+ 的交叉污染低于 2 ppm)。

表 4. 交叉污染效应

峰面积 ( $mV \cdot s$ )	样品 运行	交叉污染 运行	交叉污染%
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%

### 定量精密度和准确度

通过比较实验测得的浓度与标称浓度，评估了配备闪蒸的微型气相色谱仪的定量准确度。在与校准标样相同的实验条件下，对 LPG 标准品 2 进行了分析以模拟真实样品。所得色谱图如图 4 所示，峰面积 RSD 和 RT RSD 性能列于表 5。

对于校准标样中存在的每种组分，根据公式 1，使用平均峰面积计算其相对于正丁烷的相对响应因子 ( $RRF_{n-C4}$ )<sup>[1]</sup>。校准结果列于表 3。然后根据公式 2 计算 LPG 标准品 2 的实验浓度<sup>[1]</sup>。各组分的实验测定浓度与标称浓度的相对误差小于 10%。虽然 SH/T 0230-2019<sup>[1]</sup> 未对方法准确度进行规定，但对于常见的气相色谱定量分析，闪蒸-微型气相色谱方法的准确度可以接受。

使用连续两次运行 LPG 标准品 2 获得的实验浓度评估方法的重现性。根据 SH/T 0230-2019<sup>[1]</sup> 和 ASTM D2163-14<sup>[2]</sup> 的要求，计算两次连续运行的重现性 (r)。计算得到的 LPG 标准品 2 中所有组分的 r 均小于表 6 中两次运行的平均浓度。

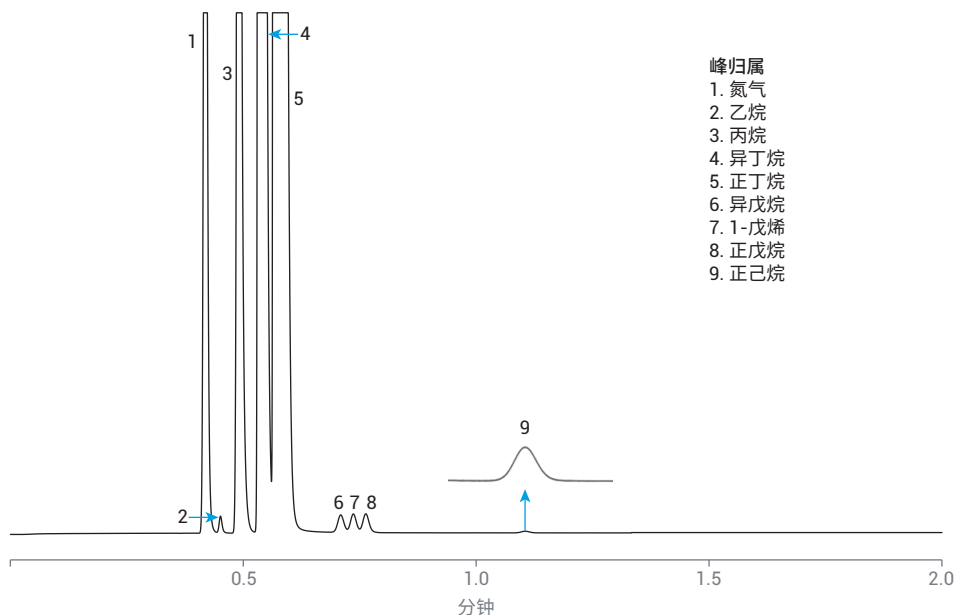


图 4. LPG 标准品 2 的色谱图

表 5. LPG 中烃类的定量准确度

组分	RT 平均值 (s) (n = 10)	RT RSD%	峰面积平均值 (mV * s) (n = 10)	峰面积 RSD%	实验浓度 (Vol%)	标称浓度 (Vol%)	准确度
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%

## 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)

## 公式 2

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

$V_{Ti}$ : 样品中组分 i 的浓度

$f_{Vi}$ : 通过公式 1 计算得到的组分 i 的相对响应因子

$A_{Ti}$ : 样品中组分 i 的峰面积

表 6. LPG 中烃类的定量重现性

烃类 组分	实验浓度		重现性 (r)			
	第 1 次运行 $x_1$ (Vol%)	第 2 次运行 $x_2$ (Vol%)	公式 $x=(x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	验证→ $ x_1 - x_2  < r$
C2	0.0817%	0.0816%	$0.108 * X^{0.7824}$	0.0137	0.0001	√
C3	10.944%	10.939%	$0.098 * X^{0.550}$	0.3654	0.0056	√
i-C4	29.685%	29.680%	$0.056 * X^{0.772}$	0.7673	0.0051	√
n-C4	58.973%	58.983%	$0.086 * X^{0.409}$	0.4557	0.0103	√
i-C5	0.107%	0.107%	$0.100 * X^{0.864}$	0.0145	0.0001	√
1-C5=	0.105%	0.105%	$0.197 * X^{1.068}$	0.0177	0.0003	√
n-C5	0.0940%	0.0942%	$0.044 * X^{0.4}$	0.0171	0.0002	√
n-C6	0.0111%	0.0112%	$0.341 * X^{0.75}$	0.0117	0.0001	√

注: C2 至 1-C5= 的重现性标准来源于 SH/T 0230-2019, 其中不包括 n-C5 和 n-C6 的标准, 所列值摘自 ASTM D2163-2014。

## 结论

安捷伦闪蒸与 Agilent 990 微型气相色谱的联用系统适用于 LPG 烃类组分分析, 可提供出色的峰面积重现性 (RSD < 1%) 和 RT 重现性 (RSD < 0.2%)。该系统分析速度快, 两分钟内即可完成 C2-C6 分析。定量精密度满足 SH/T 0230-2019<sup>[1]</sup> 标准要求, 且定量准确度可接受 (相对误差 < 10%)。通过气相色谱仪用户界面对该设备进行控制和监测, 从而为实现可靠的 LPG 分析提供了一种简单、快速且便捷的方法。

## 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.3724074074

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22日，中国出版  
5994-2624ZHCN

