

Анализ природного газа с помощью системы газовой микро-ГХ Agilent 990 с опцией обратной продувки на детектор за одну минуту

Автор

Че Чанг (Jie Zhang)
Agilent Technologies, Inc.

Введение

Основным предназначением системы микро-ГХ Agilent 990 является анализ природного газа. На сегодняшний день компания Agilent предлагает четыре анализатора природного газа на базе микро-ГХ Agilent 990.¹ Конфигурация каждого из этих анализаторов зависит от состава природного газа и определяемых соединений. Каждый из четырех анализаторов полностью разделяет целевые углеводороды для их дальнейшего качественного и количественного определения. Исходя из этого, полное время анализа с помощью анализатора микро-ГХ Agilent 990 обычно определяется временем, необходимым тяжелым углеводородам для того, чтобы элюироваться из колонки CP-Sil 5CB. Уменьшить это время до значения меньше одной минуты очень сложно, так как за такое короткое время тяжелые компоненты не успевают полностью элюироваться из аналитической колонки. Кроме того, пики тяжелых углеводородов зачастую уширяются, что влияет на их детектирование и интегрирование.

Как правило, при анализе природного газа с помощью обычной системы ГХ тяжелые компоненты (углеводороды C_6 и выше) определяются в виде общего пика с помощью обратной продувки непосредственно на детектор. Такой подход помогает значительно сократить полное время анализа. Похожую идею компания Agilent применила в системе микро-ГХ Agilent 990. Функция обратной продувки на детектор для канала с 8 м колонкой CP-Sil 5CB была создана специально для анализа природного газа для того, чтобы разделить углеводороды от C_3 до C_5 менее чем за одну минуту и выдуть обратной продувкой углеводороды с длиной цепи C_6 и выше в виде общего пика.²

Для пользователей, которым нужен быстрый анализ и для которых достаточно определить суммарное количество углеводородов с длиной цепи C_6 и выше в пересчете на гексан, функция обратной продувки на детектор (BF2D) — это идеальный выбор, который позволяет значительно ускорить анализ природного газа. В этих методических рекомендациях демонстрируется анализ природного газа с помощью системы микро-ГХ Agilent 990 с функцией обратной продувки на детектор за одну минуту.

Табл. 1. Состав искусственной смеси природного газа.

Соединение	Концентрация (%)
Азот	1,01
Кислород	0,02
Диоксид углерода	0,50
Метан	До 100%
Этан	4
Пропан	0,50
Изобутан	0,05
Бутан	0,05
2,2-диметилпропан	0,01
Изопентан	0,03
Пентан	0,03
2,2-диметилбутан	0,01
Гексан	0,005
Гептан	0,005
Октан	0,005
Нонан	0,005

Оборудование

Канал 1

Канал с аналитической колонкой HayeSep A длиной 40 см применялся для определения воздуха, метана, диоксида углерода, этана и пропана. На рис. 1А и 1В показаны хроматограммы искусственной смеси природного газа на канале 1. На хроматограммах разрешены пики воздуха, метана, диоксида углерода, этана и пропана. Пик пропана элюируется на 53 секунде и его можно использовать в качестве опорной точки для объединения хроматограмм с первого и второго каналов. Весь анализ был завершен менее чем за одну минуту.

Табл. 2. Методика анализа для каналов HayeSep A и CP-Sil 5CB с обратной продувкой.

Тип колонки	40 см, HayeSep A, прямая	8 м, CP-Sil 5CB с обратной продувкой
Газ-носитель	Гелий	Гелий
Температура устройства ввода пробы	110 °C	110 °C
Время ввода пробы	40 мс	40 мс
Давление на входе колонки	280 кПа	150 кПа
Температура колонки	80 °C	72 °C
Включение обратной продувки	Н/П	7 с
Инвертирование сигнала	Н/П	9–19 с

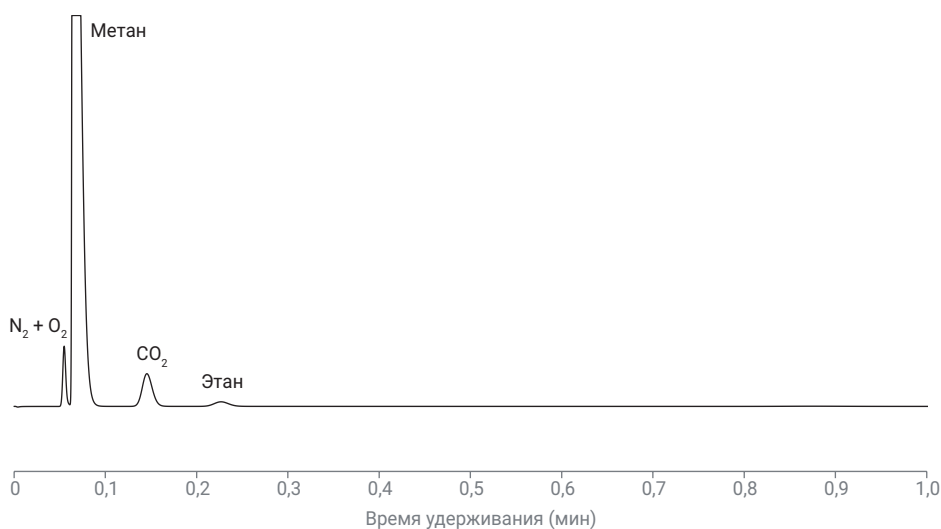


Рис. 1А. Хроматограмма воздуха, метана, диоксида углерода и этана на канале HayeSep A.

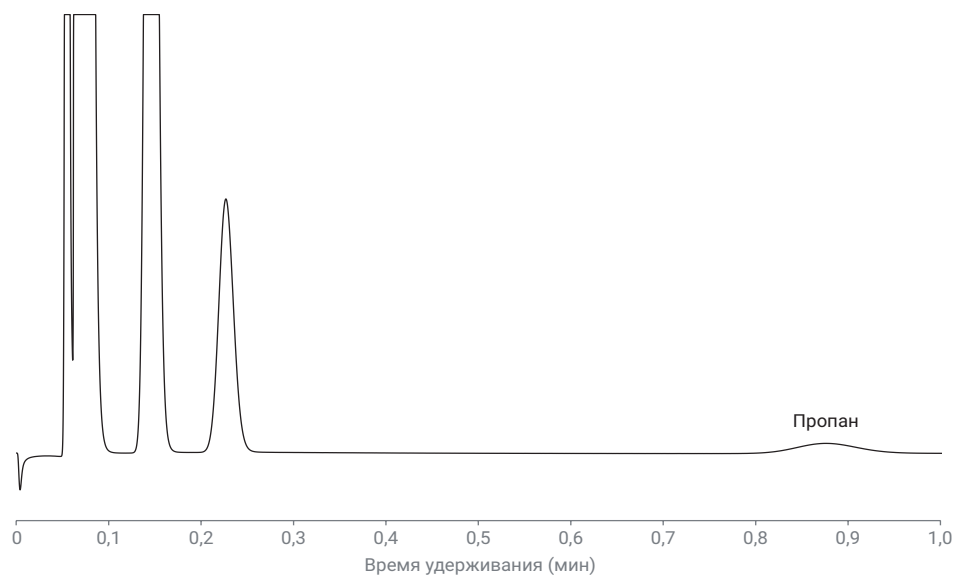


Рис. 1В. Увеличенный пик пропана на канале HayeSep A.

Канал 2

Канал с аналитической колонкой CP-Sil 5CB длиной 8 м с функцией обратной продувки на детектор (BF2D) применялась для определения пропана, бутана, изобутана, пентана, изопентана, 2,2-диметилпропана и углеводородов с длиной цепи C_6 и выше.

На рис. 2 приведена хроматограмма углеводородов от C_3 до C_6 и выше. Пики соединений C_3 до C_5 идут после пика этана и хорошо разделены. Общий пик углеводородов C_6 и выше элюируется перед пиком метана и воздуха. Для канала 8 м CP-Sil 5CB с опцией обратной продувки применялась специально подобранная предколонка, которая помогала отделить пик углеводородов C_6 и выше от пика метана. До того как в аналитическую колонку попадет пентан, поток газа-носителя идет из предколонки в аналитическую колонку. После того как пентан попадет в аналитическую колонку, клапан обратной продувки переключается и поток газа-носителя направляется одновременно в предколонку и в аналитическую колонку. Для того чтобы выдуть общий пик углеводородов C_6 и выше в эталонную колонку для определения, предколонка продувается обратным потоком. При использовании катарометра этот общий пик будет определяться в виде негативного пика. Этот негативный пик инвертируется в режиме реального времени для простоты интегрирования. Сигнал инвертируется в заданном временном диапазоне — функция, включенная специально для каналов с обратной продувкой в детектор в системы хроматографических данных Agilent OpenLab CDS, OpenLab Chemstation, OpenLab EZChrom и Prostation для системы микро-ГХ Agilent 990.

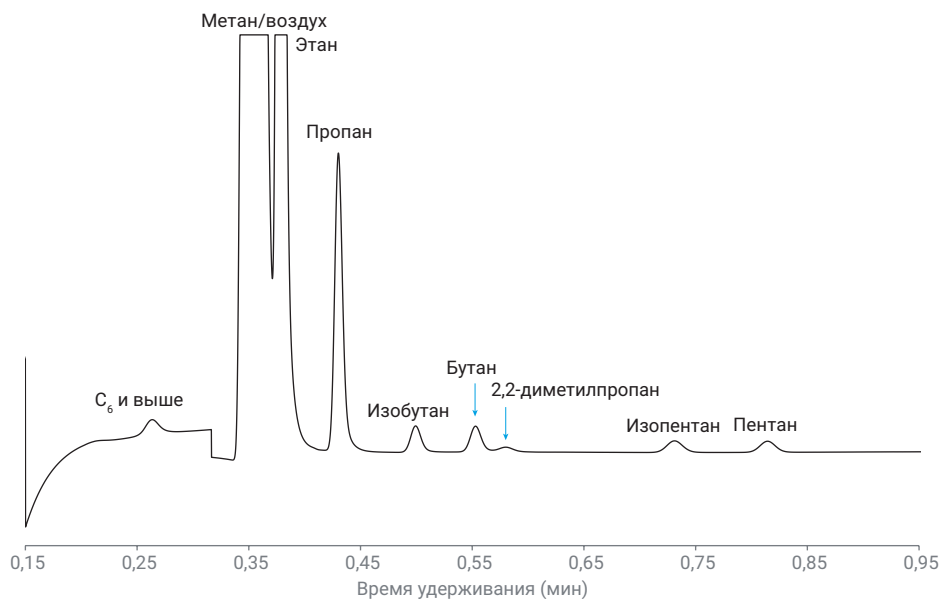


Рис. 2. Хроматограмма искусственного природного газа на канале 8 м CP-Sil 5CB с обратной продувкой.

Для детектирования общего пика углеводородов C_6 и выше очень важно подобрать правильный момент начала обратной продувки. Этот момент для каждого из каналов с опцией обратной продувки обычно случается в очень коротком интервале. Все каналы с опцией обратной продувки поставляются с заданным на заводе для определенных условий анализа моментом начала обратной продувки. Пользователи могут воспользоваться этим предустановленным временем, задав для анализа те же параметры, которые использовались для настройки, или использовать этот параметр в качестве исходного значения для дальнейшей оптимизации, если их условия анализа отличаются. В данном эксперименте обратная продувка начиналась через семь секунд, а пик пентана элюировался приблизительно на 52 секунде. Полное время анализа было менее 60 секунд, пики углеводородов C_6 и выше, пропана, бутана, изобутана, пентана и изопентана были разделены до базовой линии.

Из имеющихся на рынке четырех анализаторов природного газа на базе системы микро-ГХ Agilent 990 самое быстрое разделение тяжелых углеводородов обеспечивает анализатор А. Мы выполнили анализ искусственной смеси природного газа (углеводороды до C_9) на анализаторе природного газа А и сравнили скорость этого анализа со скоростью анализа на системе с опцией обратной продувки. Анализатор А (расширенный анализ) детектировал пик нонана $n-C_9$ приблизительно на 75 секунде. Система с опцией обратной продувки выполнила анализ за одну минуту, что на 20% быстрее. Чем больше молекулярная масса определяемых углеводородов, тем больше выигрыш в продолжительности анализа у решений с обратной продувкой.

В табл. 3 приведены данные по воспроизводимости площади пиков и времен удерживания при анализе природного газа на канале 8 м CP-Sil 5CB с обратной продувкой. В зависимости от концентрации компонента воспроизводимость площади пиков была от 0,1% до 3,1%. Воспроизводимость времен удерживания была от 0,005% до 0,1%. Хорошая воспроизводимость прибора демонстрирует, что одномоментный анализ природного газа является надежным решением.

Выводы

Разработана методика быстрого анализа природного газа на микро-ГХ Agilent 990 с опцией обратной продувки на детектор (BF2D). Для анализа природного газа за одну минуту применялся анализатор с двумя каналами. Первый — канал HayeSep A, второй — канал CP-Sil 5CB с обратной продувкой на детектор. Метан, воздух, диоксид углерода, этан и пропан определялись на канале HayeSep A. Пропан, бутан, изобутан, пентан, изопентан, 2,2-диметилпропан и углеводороды от C₆ и выше разделялись на канале CP-Sil 5CB с обратной продувкой. Система продемонстрировала хорошую воспроизводимость. По сравнению с другими анализаторами природного газа на базе микро-ГХ Agilent 990 это быстрое решение дополнительно увеличивает скорость анализа природного газа.

Табл. 3. Воспроизводимость времен удерживания и площадей пиков для 20 анализов на каналах HayeSep A и CP-Sil 5CB с обратной продувкой.

Номер пика	Соединение	ВУ (мин)	ОСО времен удерживания (%)	Площадь (мв х с)	ОСО площади (%)
1	Азот/кислород	0,055	0,046	10,54	0,66
2	Метан	0,065	0,061	414,66	0,06
3	Диоксид углерода	0,146	0,035	19,323	0,08
4	Этан	0,227	0,034	4,04	0,15
5	Пропан	0,430	0,009	3,503	0,65
6	Изобутан	0,499	0,008	0,404	0,56
7	Бутан	0,553	0,007	0,418	0,74
8	2,2-диметилпропан	0,580	0,012	0,111	3,1
9	Изопентан	0,731	0,005	0,274	1,0
10	Пентан	0,814	0,006	0,257	1,2
11	C ₆ и выше	0,264	0,09	0,338	3,0

Литература

1. Быстрый анализ природного газа с помощью анализатора природного газа на базе микро-ГХ Agilent 990, *методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5994-1040RU, **2019** г.
2. Анализ природного газа менее чем за одну минуту с использованием опции обратной продувки компонентов C₆+ на детектор, *методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9401RU, **2018** г.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.