

使用 Agilent 990 微型气相色谱反吹至检测器选件进行一分钟天然气分析

作者

Jie Zhang
安捷伦科技有限公司

前言

天然气分析 (NGA) 是 Agilent 990 微型气相色谱仪的主要应用领域。目前，有四款基于 990 微型气相色谱平台的天然气分析仪^[1]。每种分析仪的配置取决于天然气的组成和目标化合物。这四种分析仪采用相同的烃类分析原理：通过完全分离各目标烃类，对其进行定性和定量分析。基于这一原理，990 微型气相色谱 NGA 分析仪的分析时间通常由将重烃从 CP-Sil 5CB 色谱柱中洗脱出来的时长决定。要将 990 微型气相色谱 NGA 分析仪的分析时间缩短至一分钟以内并非易事，因为在短短的一分钟内，重质组分无法完全从分析柱中洗脱。此外，后洗脱的烃类通常会出现峰展宽，从而对其积分和检测造成影响。

常见的基于传统气相色谱平台的天然气分析方法，通常使用反吹来分析 C₆/C₆+ 烃（重质组分），并以组合峰的形式进行检测。反吹 (BF) 方法能够显著缩短总分析时间。安捷伦在 990 微型气相色谱系统中应用了类似的想法。我们开发了 8 m CP-Sil 5CB 通道反吹至检测器选件，它能够在一分钟内分离指纹图谱中的 C₃–C₅ 烃，并反吹 C₆/C₆+ 烃得到组合峰，从而实现天然气分析^[2]。

对于需要更快的分析周期并接受利用己烷响应因子定量 C₆+ 烃的用户，反吹至检测器 (BF2D) 选件是快速天然气分析的理想选择。本应用简报介绍了使用 990 微型气相色谱 BF2D 选件的一分钟天然气分析解决方案。

表 1. 模拟天然气样品的组成

化合物	浓度 (%)
氮气	1.01
氧气	0.02
二氧化碳	0.50
甲烷	平衡气
乙烷	4
丙烷	0.50
异丁烷	0.05
丁烷	0.05
2,2-二甲基丙烷	0.01
异戊烷	0.03
戊烷	0.03
2,2-二甲基丁烷	0.01
己烷	0.005
庚烷	0.005
辛烷	0.005
壬烷	0.005

仪器

通道 1

使用 40 cm HayeSep A 直型通道进行空气、甲烷、二氧化碳、乙烷和丙烷分析。

图 1A 和 1B 所示为利用通道 1 得到的模拟天然气的色谱图。空气、甲烷、二氧化碳、乙烷和丙烷得到充分分离。丙烷在 53 秒时洗脱，可用作通道 1 和通道 2 之间的架桥组分。分析在一分钟内完成。

表 2. 基于 HayeSep A 和 BF2D CP-Sil 5CB 通道的天然气分析方法

通道类型	40 cm 直型 HayeSep A	8 m CP-Sil 5CB BF2D
载气	氦气	氦气
进样器温度	110 °C	110 °C
进样时间	40 ms	40 ms
柱头压	280 kPa	150 kPa
柱温	80 °C	72 °C
反吹时间	不适用	7 秒
转换信号	不适用	9–19 秒

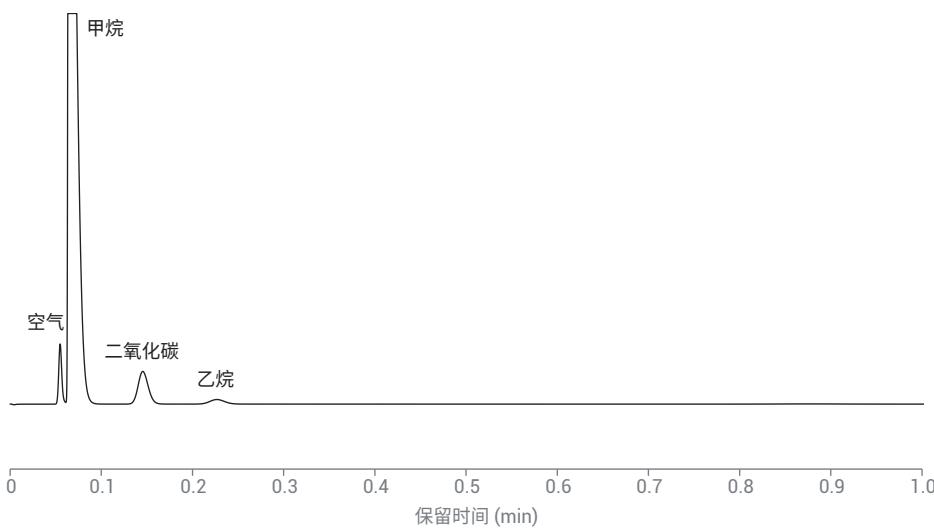


图 1A. HayeSep A 通道上获得的空气、甲烷、二氧化碳和乙烷色谱图

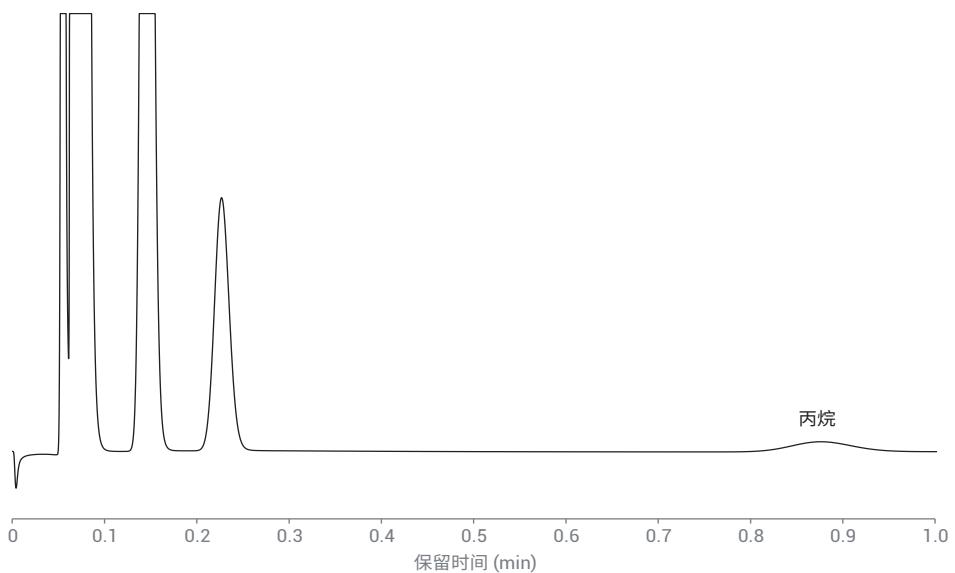


图 1B. HayeSep A 通道丙烷放大色谱图

通道 2

使用 8 m CP-Sil 5CB BF2D 选件分析丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、2,2-二甲基丙烷和 C₆/C₆⁺ 烃。

图 2 所示为 C₃–C₆/C₆⁺ 烃的色谱图。乙烷之后的 C₃–C₅ 化合物实现了很好的分离。C₆/C₆⁺ 组合峰在甲烷/空气峰之前流出。在 8 m CP-Sil 5CB BF2D 通道中使用了特别筛选的预柱，以促进 C₆/C₆⁺ 和甲烷的高效分离。在戊烷进入分析柱之前，载气从预柱进入分析柱。在戊烷进入分析柱之后，随着反吹阀的启动，载气同时进入预柱和分析柱。预柱中的气流反向吹扫 C₆/C₆⁺ 组合峰进入参比柱，并对其进行检测。当组合化合物经 TCD 检测器时，将检测到负峰。将该负峰实时反转为正峰，以便于积分。此信号反转功能可在方法中预设信号反转的时间窗口，是安捷伦色谱数据系统（OpenLab CDS、OpenLab Chemstation、OpenLab EZChrom 以及用于 990 PRO 微型气相色谱仪的 Prostation）专为 BF2D 通道设计的一项功能。

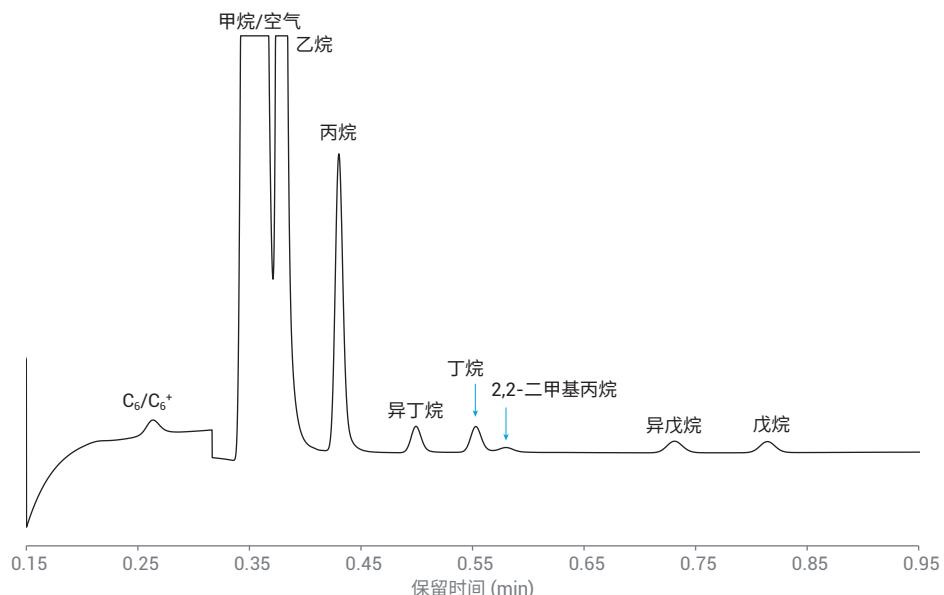


图 2. 8 m CP-Sil 5CB BF2D 通道上获得的模拟天然气色谱图

找到正确的反吹时间对于 C₆/C₆⁺ 组合峰的检测至关重要。每个 BF2D 通道最适合的反吹时间通常仅出现在较短的时间窗口内。售出的 BF2D 通道具有一个预设的反吹时间，该时间由工厂在出厂检测的实验条件下经过调试得到。用户可以沿用出厂实验条件和预调的反吹时间，或者在使用不同的分析条件时，将工厂调试值作为参考并进行进一步优化。在本实验中，反吹时间为 7 秒，戊烷在约 52 秒时流出。总分析时间少于 60 秒，C₆/C₆⁺、丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷和异戊烷峰实现了基线分离。

在现有的四款 990 微型气相色谱天然气分析仪中，天然气分析仪扩展 A 型能够实现最快的重烃分离。我们在天然气分析仪扩展 A 型上分析了模拟天然气（最高至壬烷）样品，并将其分析速度与 BF2D 解决方案进行了比较。天然气分析仪扩展 A 型检测壬烷的用时约为 75 秒。而基于 BF2D 的方法仅用一分钟便完成了分析，速度提高了 20%。通常来讲，需要分析的烃类越重（碳原子数越多），基于 BF2D 的解决方案的速度优势就越大。

表 3 给出了利用 8 m CP-Sil 5CB BF2D 选件进行天然气分析时峰面积和保留时间 (RT) 的重现性。其中峰面积重现性为 0.1%–3.1%，受组分浓度影响。保留时间重现性为 0.005%–0.1%。良好的仪器重现性表明，基于 BF2D 选件的天然气分析方法是一种可靠的解决方案。

结论

基于 Agilent 990 微型气相色谱平台，开发了一种用于天然气分析的快速解决方案。采用双通道（第一个为直型 HayeSep A 通道，第二个为 CP-Sil 5CB BF2D 通道）配置，能够在一分钟内完成天然气分析。在 HayeSep A 通道上对甲烷、空气、二氧化碳、乙烷和丙烷进行分析。在 BF2D CP-Sil 5CB 通道上对丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、2,2-二甲基丙烷和 C₆/C₆+ 烃进行分离。系统具有了良好的重现性。与其他 990 微型气相色谱天然气分析仪相比，这种快速解决方案能够进一步提高天然气分析的速度。

参考文献

1. Fast Analysis of Natural Gas Using the Agilent 990 Micro GC Natural Gas Analyzer (使用 Agilent 990 微型气相色谱天然气分析仪快速分析天然气)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-1040EN, **2019**
2. 基于反吹至检测器通道的一分钟 NGA 分析，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-9401ZHCN, **2018**

表 3. HayeSep A 和 BF2D CP-Sil 5CB 通道 20 次分析的保留时间和峰面积重现性

峰编号	化合物	RT (min)	RT RSD%	峰面积 (mv × s)	峰面积 RSD%
1	氮气/氧气	0.055	0.046	10.54	0.66
2	甲烷	0.065	0.061	414.66	0.06
3	二氧化碳	0.146	0.035	19.323	0.08
4	乙烷	0.227	0.034	4.04	0.15
5	丙烷	0.430	0.009	3.503	0.65
6	异丁烷	0.499	0.008	0.404	0.56
7	丁烷	0.553	0.007	0.418	0.74
8	2,2-二甲基丙烷	0.580	0.012	0.111	3.1
9	异戊烷	0.731	0.005	0.274	1.0
10	戊烷	0.814	0.006	0.257	1.2
11	C ₆ /C ₆ +	0.264	0.09	0.338	3.0

www.agilent.com

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, 2019
2019 年 8 月 7 日, 中国出版
5994-1041ZHCN

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

