

使用 Agilent 990 微型气相色谱仪 分析煤矿瓦斯

作者

Jie Zhang
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

在本应用简讯中，使用配备四个分析通道的 Agilent 990 微型气相色谱仪对煤矿瓦斯进行了快速分析。永久性气体与示踪气体 SF₆ 在两个 Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 通道上进行分析。C₂ 烃类与硫化氢在 Agilent J&W PoraPLOT U (PPU) 通道上进行分析。C₃ 烃类和 CO₂ 在 Agilent J&W PoraPLOT Q (PPQ) 通道上进行分析。分析周期不到 3 分钟。保留时间/响应精度及检出限表明，该系统具有卓越性能。

前言

煤矿行业的气体检测对于防范采矿环境中产生的有害气体至关重要。通常，需要监测的气体包括永久性气体（如氢气、一氧化碳和甲烷）、C₂-C₃ 烃类、硫化氢以及示踪气体 SF₆。其中，氢气、甲烷和 C₂ 轻质烃的浓度变化可以指示是否存在爆炸风险。吸入 CO 和 H₂S 会威胁矿工的健康与安全。从早期的甲烷灯芯壁面检测、金丝雀与火焰灯的使用，到现代检测管、气体传感器和气相色谱技术，矿井气体检测方法历经多次革新。其中，基于气相色谱的检测方法可在单次分析中获取准确的气体成分及浓度信息。990 微型气相色谱仪是一款紧凑型气相色谱系统，其采用微型热导检测器，大幅减少了电能和载气消耗。这些特性降低了爆炸风险，使该系统能安全应用于采矿环境。990 微型气相色谱仪可以利用不同的通道分析不同的目标物。在恒温模式下，使用高效窄径 PLOT 色谱柱进行分离，与传统台式 GC 相比，可显著提升分析速度。本应用简讯证明了 990 微型气相色谱仪在煤矿瓦斯分析中的检测速度、定量精度及定性准确性。

实验部分

分析仪器

990 微型气相色谱仪配备四个分析通道。标准气体组成见表 1。每个通道的类型、分析条件及相应的目标分析物列于表 2。

表 1. 煤矿瓦斯标准品组成

化合物编号	化合物	浓度 (mol%)	化合物编号	化合物	浓度 (mol%)
1	He	100 ppm	8	C ₂ H ₄	150 ppm
2	H ₂	100 ppm	9	C ₂ H ₆	100 ppm
3	O ₂	21%	10	C ₂ H ₂	150 ppm
4	N ₂	74%	11	H ₂ S	150 ppm
5	CH ₄	2%	12	C ₃ H ₈	200 ppm
6	CO	300 ppm	13	C ₃ H ₆	200 ppm
7	CO ₂	2%	14	SF ₆	200 ppm

表 2. 煤矿瓦斯的分析方法

条件	通道类型			
	Agilent J&W CP-Molsieve 5Å, 10 m, RTS, 反吹, 1 m 预柱	Agilent J&W CP-Molsieve 5Å, 10 m, RTS, 反吹, 1 m 预柱	Agilent J&W PoraPLOT U, 10 m, 反吹	Agilent J&W PoraPLOT Q, 10 m, 反吹
载气	氩气	氩气	氩气	氩气
进样器温度	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C
柱温	80 °C	60 °C	52 °C	60 °C
柱压	150 kPa	150 kPa	150 kPa	150 kPa
进样时间	150 ms	150 ms	40 ms	40 ms
反吹时间	7.2 s	5.7 s	7.0 s	12.0 s
转换信号	是	否	否	否
目标化合物	H ₂	O ₂ 、N ₂ 、CH ₄ 、CO、SF ₆	C ₂ H ₆ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₂ 、H ₂ S	SF ₆ 、CO ₂ 、C ₃ H ₈ 、C ₃ H ₆

各通道的色谱图如图 1 所示。在以氦气为载气的 Molsieve 通道，SF₆、甲烷和一氧化碳均获得了令人满意的信噪比 (S/N)。但氢气的峰非常小，在 100 ppm 测试浓度下，峰高约为 5–6 μV。因此，为了获得更高的灵敏度，在另一个 Molsieve 通道使用氩气作为载气对氢气进行分析。丙烷和丙烯在 PPQ 通道得到良好分离，但在 PPU 通道的分离效果却不佳。为缩短分析时间，对 PPU 通道的反吹 (BF) 时间进行了优化，使丙烷和丙烯在进入 PPU 主分析柱前即被反吹。乙烯和乙炔在 PPQ 通道出现共流出现象，但这两种化合物以及乙烷在 PPU 通道可实现充分分离。由于熔融石英 PPU 色谱柱的惰性更高，对 H₂S 的吸附性较低，因此建议在 PPU 通道分析 H₂S，确保在个位数 ppm 浓度范围内仍能获得出色峰形。本应用中使用的 PPQ 色谱柱采用金属管制成，H₂S 峰会拖尾现象，这将影响检出限。SF₆ 和 CO₂ 在 PPU 通道无法实现基线分离；但在 PPQ 和 Molsieve 通道上的分离效果显著提升。其中，SF₆ 在 Molsieve 通道上获得了更理想的峰形，并且流出时间非常早，甚至早于 H₂。获得的 SF₆ 峰非常尖锐，有利于 SF₆ 的鉴定和定量。

系统连续 20 次进样的保留时间 (RT) 和响应精度见表 3。平均 RT %RSD 为 0.015%。考虑到保留时间较短，该结果非常出色，这得益于 990 微型气相色谱仪高度精确的气路控制和温度控制系统。对于大多数分析物，响应精度优于 1.0%。峰面积 %RSD 大于 1% 的峰主要为响应较低、峰宽较宽且不对称的

峰，这类峰难以实现可重现的积分。各分析通道的基线噪音通常低于 1 μV。使用关键化合物的平均峰高和 1 μV 基线噪音，按信噪比 3:1 计算得到方法检出限 (MDLs)，结果详见表 3。PPU 和 PPQ 通道的 MDLs 基于 40 ms 的进样时间获得。如果将进样时间延长至 150 ms，MDLs 可进一步降低至原来的三分之一。PPQ 通道的 SF₆ 结果亦列入表中以供参考。

表 3. 煤矿瓦斯标准品中目标化合物的 RT 和响应结果

化合物	RT (min)	RT RSD%	峰面积 (mV × s)	峰面积 RSD%	峰高 (mV)	MDL (ppm) (S/N = 3)	通道编号
H ₂	0.463	0.0179	1.200	0.197	2.267	0.14	1
SF ₆	0.346	0.0055	0.239	0.274	0.758	0.792	2
O ₂	0.551	0.0042	296.8608	0.0161	240.251	NA	
N ₂	0.857	0.0063	1111.9806	0.0104	297.439	NA	
CH ₄	1.360	0.0063	26.2467	0.0559	11.820	5.07	
CO	2.743	0.0163	0.4114	1.6160	0.118	7.63	
C ₂ H ₄	0.4509	0.0067	0.0930	0.2201	0.231	1.95	3
C ₂ H ₆	0.4932	0.007	0.0652	0.3779	0.113	2.66	
C ₂ H ₂	0.5917	0.0085	0.0777	0.4795	0.149	3.02	
H ₂ S	0.8016	0.0121	0.0671	2.3441	0.095	4.74	4
CO ₂	0.4061	0.0127	13.6154	0.0673	54.973	NA	
SF ₆	0.4601	0.0185	0.1794	0.1742	0.256	2.34	
C ₃ H ₆	1.3680	0.0438	0.1740	0.8989	0.118	5.09	
C ₃ H ₈	1.5239	0.0517	0.1719	1.5300	0.082	7.32	

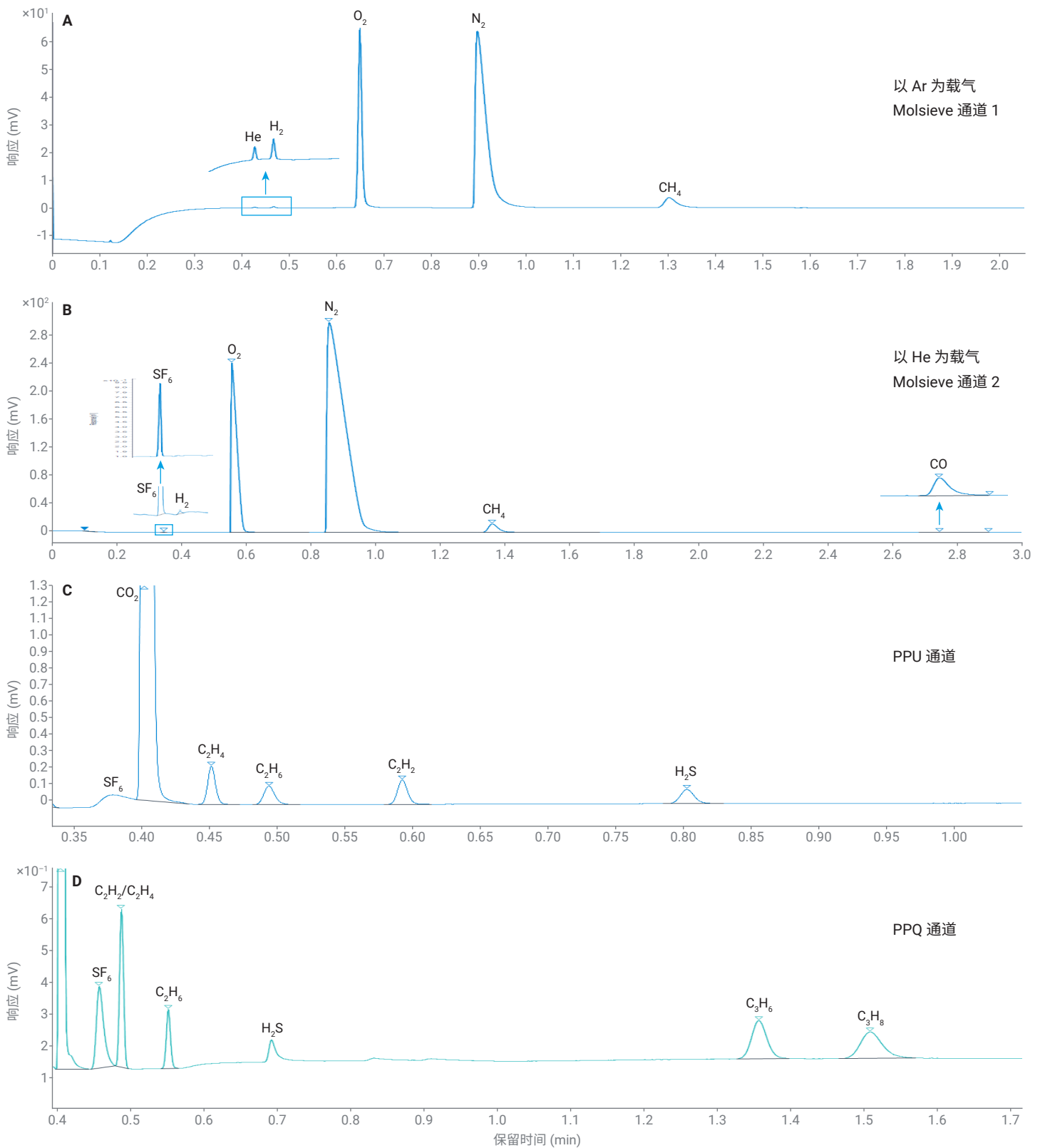


图 1. 四个分析通道上的色谱图。(A) 以氩气为载气在 Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 通道进行 H₂ 分析。(B、C、D) 以氦气为载气进行其他化合物分析

结论

在本应用简讯中，使用配备四个分析通道（包括一个 PPU 通道、一个 PPQ 通道和两个 Molsieve 通道）的 Agilent 990 微型气相色谱仪对煤矿瓦斯进行了分析。所有通道均采用反吹技术，可有效防止重质组分进入分析柱。这有助于缩短分析时间，获得更干净的基线，从而降低检出限。根据四个分析通道的互补数据，实现了 13 种目标分析物的定性和定量分析。出色的保留时间/响应精度和 MDL 表明，990 微型气相色谱仪能够为煤矿瓦斯分析提供快速、准确且可靠的结果。

参考文献

1. Brady, D.; van Loon, R, 使用 Agilent 490 微型气相色谱仪进行矿井安全的现场快速分析, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-0438CHCN, **2012**

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

www.agilent.com

DE68024175

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, 2023
2023 年 3 月 29 日, 中国出版
5994-5953ZH-CN