

气相色谱法结合中心切割技术在低碳烃中含氧化合物与烃组成分析中的应用

GC-203

摘要： 本文介绍使用中心切割装置在岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro 上建立了 $C_1\sim C_6$ 低碳烃中含氧化合物与烃组成同时分析的方法。该方法利用一个高压液体阀和六通气体进样阀进样，使用中心切割实现含氧化合物和烃类组分分别在 LOWOX 和 Al_2O_3 色谱柱上分离并被两个 FID 检测，可同时满足高压液体或气体状态的样品分析。该方法灵敏度高，含氧化合物的检出限 <1 ppm，重复性 $RSD<0.4\%$ ；烃类检出限 <0.4 ppm，重复性 $RSD<0.5\%$ 。

关键词： 气相色谱仪 中心切割 低碳烃 含氧化合物 烃组成

低碳烃是能源化工行业的重要原料和产品，在工业和日常生活中应用十分广泛。低碳烃包括烷烃和烯烃，一般沸点较低且碳数为 C_6 及以下的组分，由于生产来源工艺不同，其中不仅有大量的烷烃、烯烃等脂肪烃，也包括了含氧化合物等杂质。这些氧化物在加工过程中不仅显著增加氢耗，同时容易与合成反应中所使用的路易斯酸类催化剂发生络合或取代反应，从而使得部分聚合催化剂中毒失活，增大催化剂的用量和生产成本。

目前对于乙烯丙烯的烃类和含氧化合物分别采用 GB/T 3391、GB/T3392 和 GB/T 12701 标准进行分析，尚未建立统一的一次进样分析的方法标准；而液化气分析采用 NB/SH/T 0230 标准，其中可对烃类和含氧化合物进行分析，但测定氧化物种类较少，且其检出限要求不高。采用多维色谱分离原理，可利用岛津中心

切割模块同时实现烃类组分和含氧化合物在不同极性色谱柱上分析，该方式可以有效地消除常规的一维分析方式带来的高含量的高沸点烃类与弱极性氧化物共流出的问题，由于可实现二维分离模式，对难分离或共流出物质对可显著提升分离作用，同时利用中心切割流路死体积小且惰性化处理可有效防止活性组分的吸附，来进一步提升氧化物的检出灵敏度。该方法在以复杂低碳烃为原料进行新产品、新工艺研究开发过程中将发挥一定的指导作用。

本文在岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪上，采用中心切割装置，同时辅助可供灵活选择的高压液体或者气体进样方式，实现了一次进样便可实现复杂低碳烃中氧化物和烃类在不同色谱柱上的分离，两个 FID 同步检测，该方法灵敏度完全满足应用要求，重复性良好。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Pro 气相色谱仪

1.2 测定原理

测试液体样品通过高压液体阀，气体样品经六通阀进样，程序运行后进样阀转动完成进样，低碳烃中含氧化合物与烃混合物在第一根强极性色谱柱 Lowox 上分离，通过中心切割时间程序设置，切割开关打开，第一根色谱柱上不保留的烃类切割进入第二根色谱柱 PLOT Al_2O_3 ，当全部烃类进入第二根色谱柱后，切割开关关闭，二甲醚、甲醇等含氧化合物在第一根强极性色谱柱上分离后流过阻尼平衡柱直接被 FID1 检测，全部烃类在 PLOT Al_2O_3 完全分离被 FID2 检测。

1.3 分析条件

进样方式：高压液体阀，0.2 μL 内置定量环	FID1 和 FID2 温度：200°C
六通进样阀，500 μL 定量环	阀箱温度：80°C
进样口温度：150°C	色谱柱：
载气：N ₂ ，控制模式：压力	Lowox 10 m \times 0.53 mm \times 10 μm
分流比：3:1	HP-PLOT Al ₂ O ₃ /S 50 m \times 0.53 mm \times 15 μm
柱温程序：60°C (3 min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 150°C (2 min)	Rtx-1 1.8 m \times 0.32 mm \times 5 μm
\rightarrow 15°C/min \rightarrow 170°C (6 min)	

1.4 中心切割时间程序

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 91(0:Off/1:On)	1
2	0.02	高级	继电器 93(0:Off/1:On)	110
3	1.00	继电器	继电器 91(0:Off/1:On)	0
4	4.00	高级	继电器 94(0:Off/1:On)	-110

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

标气 1 是为微量含氧化合物，氮气为补充气，其组成与浓度列于表 1。

表 1 标气 1 组分浓度

No.	中文名称	浓度 $\times 10^{-6}$ (mol/mol)	No.	中文名称	浓度 $\times 10^{-6}$ (mol/mol)
1	二甲醚	9.58	5	甲醇	21.6
2	乙醛	49.6	6	丙酮	19.2
3	甲基叔丁基醚	49.8	7	甲乙酮	29.9
4	丙醛	19.5	8	乙醇	20.4

标气 2 是烃类化合物，氮气为补充气，其组成与浓度列于表 2。

表 2 标气 2 组分浓度 (% (mol/mol))

No.	中文名称	浓度	No.	中文名称	浓度
1	甲烷	0.0985	9	反 -2- 丁烯	0.509
2	乙烷	0.979	10	正丁烯	0.574
3	乙烯	0.998	11	异丁烯	0.504
4	丙烷	0.975	12	顺 -2- 丁烯	0.537
5	丙烯	0.975	13	异戊烷	0.500
6	异丁烷	1.990	14	正戊烷	0.500
7	正丁烷	2.060	15	1,3- 丁二烯	0.494
8	乙炔	0.510	16	丙炔	0.485

选择接近待测样品浓度的标准样品进样，制作浓度范围标准曲线，外标法定量。

2.2 样品制备

按规定采样后，打开开关阀门并与分析系统进样口连接，可以液体状态进样，即将高压采样钢瓶倒置，打开阀门经过在线过滤器过滤后让带压液体流入高压液体阀内置定量环，经过背压阀限流后流出；或者气体状态进样，将采样钢瓶与汽化装置相连，样品完全汽化后流入六通进样阀定量环；样品按程序实现自动进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3、1.4 条件分析标准气体，一次进样并经中心切割控制，即可实现样品中二甲醚、甲醇等含氧化合物由 LOWOX 毛细管色谱柱分离 FID1 检测，所有烃类组分由 Al_2O_3 毛细管色谱柱分离 FID2 检测。样品分离的色谱图如图 1~2 所示，各组分保留时间列于表 1~2 中。

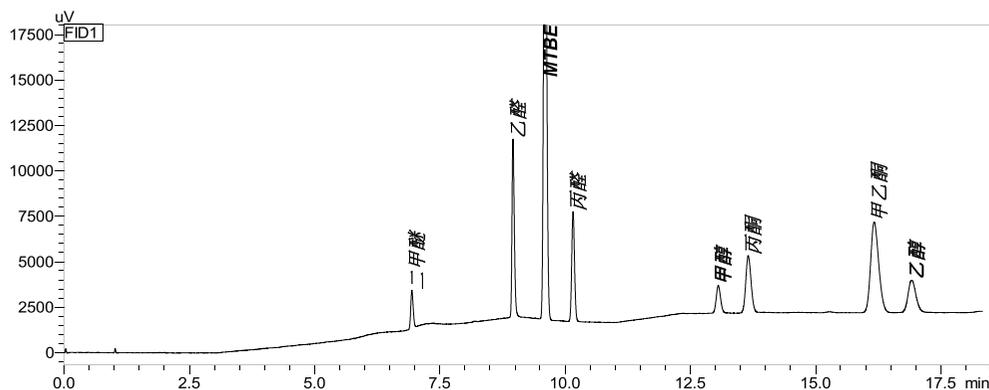


图 1 含氧化合物分离色谱图 (FID1)

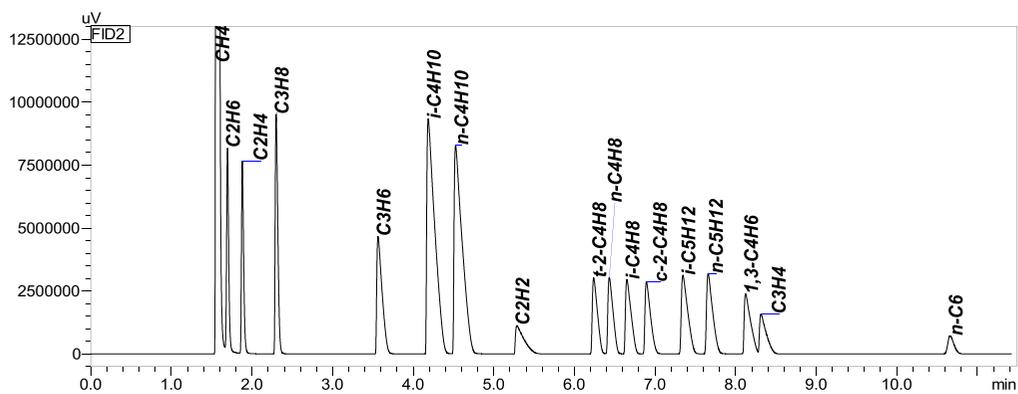


图 2 烃类分离色谱图 (FID2)

表 1 含氧化合物组分名称、CAS 号以及保留时间 (FID1)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	二甲醚	Methoxymethane	115-10-6	6.945
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	8.963
3	甲基叔丁基醚	Methyl tert-butyl ether	1634-04-4	9.605
4	丙醛	Propanal	123-38-6	10.171
5	甲醇	Methanol	67-56-1	13.054
6	丙酮	Acetone	67-64-1	13.65
7	甲乙酮	2-Butanone	78-93-3	16.156
8	乙醇	Ethanol	64-17-5	16.898

表 2 烃类组分名称、CAS 号以及保留时间 (FID2)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	甲烷	Methane	74-82-8	1.565
2	乙烷	Ethane	74-84-0	1.695
3	乙烯	Ethylene	74-85-1	1.880
4	丙烷	Propane	74-98-6	2.299
5	丙烯	Propene	115-07-1	3.564
6	异丁烷	Isobutane	75-28-5	4.186
7	正丁烷	n-Butane	106-97-8	4.526
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	5.288
9	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	6.240
10	正丁烯	1-Butene	106-98-9	6.433
11	异丁烯	2-methylpropene	115-11-7	6.651
12	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	6.894
13	异戊烷	Isopentane	78-78-4	7.347
14	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	7.660
15	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	8.125
16	丙炔	Propyne	74-99-7	8.315
17	正己烷	n-Hexane	110-54-3	10.663

3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标准品连续进样 3 次, 考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表 3~4 中。根据标准品数据, 计算各组分的检出限 (S/N=3), 如表 3~4 所示。

表 3 含氧化合物各组分的峰面积重复性 RSD% 及检出限 (FID1)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	二甲醚	0.221	0.27
2	乙醛	0.048	0.30
3	甲基叔丁基醚	0.398	0.09
4	丙醛	0.286	0.19
5	甲醇	0.089	0.83
6	丙酮	0.148	0.36
7	甲乙酮	0.070	0.35
8	乙醇	0.107	0.68

表 4 烃类各组分的峰面积重复性 RSD% 及检出限 (FID2)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	甲烷	0.176	0.19
2	乙烷	0.158	0.10
3	乙烯	0.273	0.10
4	丙烷	0.141	0.08
5	丙烯	0.103	0.17

6	异丁烷	0.200	0.16
7	正丁烷	0.266	0.18
8	乙炔	0.166	0.34
9	反丁烯	0.394	0.13
10	正丁烯	0.243	0.13
11	异丁烯	0.244	0.14
12	顺丁烯	0.317	0.13
13	异戊烷	0.231	0.12
14	正戊烷	0.335	0.12
15	1,3- 丁二烯	0.324	0.17
16	丙炔	0.463	0.24
17	正己烷	0.406	0.11

■ 结论

本文利用中心切割装置在岛津 GC-2010 Pro 系统气相建立了低碳烃中含氧化合物与烃组成同时分析的方法。该方法可以结合样品的类型和状态灵活选择使用高压液体阀或者六通气体进样阀定量进样，通过自动程序控制中心切割压力阀的开关，实现烃类组分切换至 Al_2O_3 色谱柱，含氧化合物在 LOWOX 分离，并在两个 FID 分别检测。方法灵敏度高，含氧化合物的检出限 <1 ppm，重复性 $RSD < 0.4\%$ ；烃类检出限 <0.4 ppm，重复性 $RSD < 0.5\%$ 。该方法适用于 $C_1 \sim C_6$ 低碳烃中含氧化合物和烃组成的同时分析，完全满足标准 NB/SH/T 0230 分析液化石油气的要求，也能满足低碳数烷烃、烯烃工艺研究开发和中间过程控制分析与应用。

岛津应用云

