GC-2050 搭配 SS-Alumina 毛细管柱用于低碳烃分析

SYS-GC-041

摘要：本文基于岛津新型 Brevis GC-2050 气相色谱仪加氢火焰离子化检测器（GC-FID）和 GI-30 气体自动进样器，建立了一种采用电驱动六通阀无反吹直接进样对低碳烃（C1~C6 烃类）组分进行分析的方法。本方法选用两种不同物质活化且程序升温表现优异的 SS-Alumina 毛细管柱，实现了轻烃（C1-C6）全组分正向洗脱与精准定量分析。电驱动六通阀可通过色谱工作站时间程序表进行毫秒级精准控制，彻底消除了以往气动阀因气源压力波动对进样重现性的影响。该方法可适用于天然气、炼厂气等常规烃类物质分析，也可拓展分析部分含 C6+ 的烃类样品。

关键词：气相色谱仪　GI-30 气体自动进样器　SS-Alumina

技术特点：

❖ 新型 Brevis GC-2050 主机，体积小巧优化实验室空间利用率，且可通过远程软件控制界面来检查仪器状态。

❖ GI-30 气体自动进样器联用 SS-Alumina KCl 或 SS-Alumina Na_2SO_4，实现更优异的稳定性、更高的分离度。

在天然气、炼厂气及凝析气分析中，准确获取 C_1至 C6+（甚至 C10+）的全烃类分布对于计算气体露点、评估凝析油收率及贸易交接至关重要。常规的天然气烃类分析多采用“反吹技术”将 C7+ 重烃快速吹出柱外以缩短分析周期，但这会导致重烃为合峰，无法得到单一组分含量导致定量不准确。

当分析任务要求必须定量所有烃类组分（无反吹模式）时，所有组分必须完全流经色谱柱并进入检测器。这对色谱柱的耐温性、温度程序的合理性以及进样系统的稳定性提出了极高要求。本报告采用电驱动六通阀替代传统气动阀，确保进样时间的绝对精准；同时采用无反吹流路结合高稳定性 AL_2O_3 色谱柱，旨在建立一套高重现性、全组分定量的低碳烃分析方案。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：Brevis GC-2050
GI-30 气体自动进样器
SPI-U 进样口
FID 氢火焰离子化检测器

1.2 测定原理

本方法属于气 - 固吸附色谱，电动六通阀仅做进样功能，含有 C1~C6+ 的天然气混合气体组分通过 50m 的 SS-Alumina 色谱柱时，各组分在流动相和固定相之间反复进行吸附 - 解析。再配合柱箱的升温程序，C1 至 C6 的烃类组分从而实现依次分离，再到氢火焰离子化检测器端被检测，后模拟信号被软件采集生成对应色谱峰图。

1.3 分析条件

1.3.1 天然气中轻烃条件

色　谱　柱：SS-Alumina-KCl，50 m×0.53 mm×10 μm

柱 温 条 件：50℃ (3 min) _10℃ /min_110℃ (3 min) _10℃ /min_150℃ (4 min)

定　　量　　环：1mL
SPI 进样口温度：150℃
载气控制模式：恒线速度
线　　速　　度：58.2 cm/s
分　　流　　比：100:1
载　气　节　省
分　　流　　比：5:1

载　　气：He
FID 温　度：200℃
尾　吹　气：氦气
尾吹气流量：24.0 mL/min
氢气流量：32.0 mL/min
空气流量：200.0 mL/min
时　　间：2.00 min

1.3.2 炼厂气中轻烃条件（在色谱柱规格、线速度、程序升温与上述天然气测试略有不同）

1.3.2.1 SS-Alumina-Na_2SO_4 分析条件

色谱柱尺寸：50 m×0.32 mm×5 μm
柱温条件：50℃ (3 min) _10℃ /min_110℃ (12 min) _20℃ /min_160℃ (3 min)
定　　量　　环：1 mL
载气控制模式：恒线速度
线　　速　　度：54.8 cm/s

分　　流　　比：100:1
载气节省分流比　5:1
时　　间：2.00 min

1.3.2.2 SS-Alumina-KCl 分析条件

色谱柱尺寸：50m×0.53mm×10μm
柱温条件：50℃ (3min) _10℃ /min_110℃ (3min) _10℃ /min_150℃ (4min)
定　　量　　环：0.1mL
载气控制模式：恒线速度
线　　速　　度：68.8 cm/s

分　　流　　比：10:1
载气节省分流比　5:1
时　　间：2.00 min

■ 结果与讨论

2.1 天然气中轻烃组分分析

2.1.1 典型谱图

天然气标准样品钢瓶通过惰性化管线与 GI-30 气体自动进样器进样口连接，后进样分析。按 1.2 的原理和 1.3.1 的分析条件，完成 9 种组分的同时测定。典型谱图见图 1，组分信息如表 1 所示。

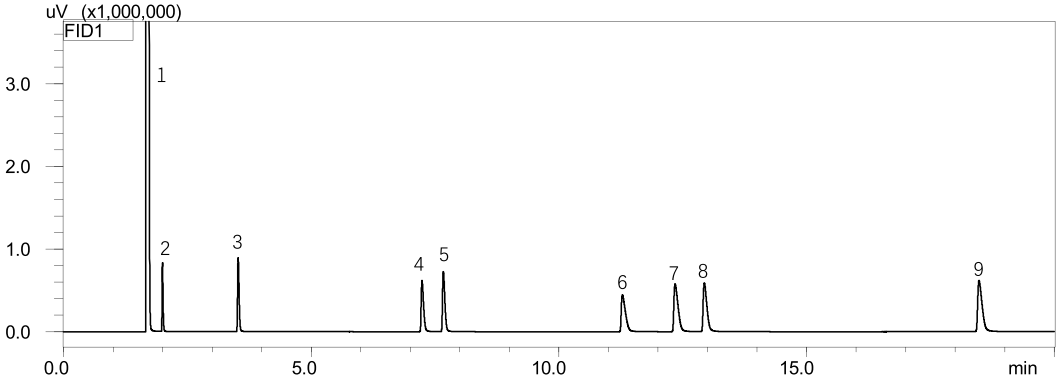


图 1　标准气体典型谱图（FID 检测器）

表 1　天然气低碳烃化合物表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	浓度（%）	检测器
1	甲烷	Methane	74-82-8	98.3487	FID
2	乙烷	Ethane	74-84-0	0.0965	FID
3	丙烷	Propane	74-98-6	0.116	FID
4	异丁烷	Isobutane	75-28-5	0.0966	FID
5	正丁烷	n-Butane	106-97-8	0.109	FID
6	异戊烷	Isopentane	78-78-4	0.119	FID
7	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	0.111	FID
8	新戊烷	Neopentane	463-82-1	0.0979	FID
9	正己烷	n-Hexane	110-54-3	0.115	FID

2.1.2 各组分气体分析重复性及检出限

将表 1 浓度的天然气标气连续进样 6 次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表 3。9 种组分连续 6 次分析峰面积重复性数值在 0.10%-0.20% 之间，并且检出限均低于 0.1μmol/mol。

表 2　天然气中 9 种烃类峰面积重复性结果 (n=6，RSD%)

No.	化合物名称	保留时间（min）	峰面积 RSD（%）	检出限（μmol/mol）
1	甲烷	1.698	0.16	0.10
2	乙烷	2.018	0.20	0.04
3	丙烷	3.540	0.12	0.04
4	异丁烷	7.237	0.16	0.05
5	正丁烷	7.668	0.15	0.05
6	异戊烷	11.271	0.12	0.08
7	正戊烷	12.334	0.12	0.06
8	新戊烷	12.926	0.11	0.05
9	正己烷	18.465	0.10	0.06

2.2 炼厂气中轻烃组分分析

炼厂气是石油炼制过程中产生的副产气体，富含 C5 以内的烃类物质。炼厂气是生产石油化工产品的宝贵原料，可用于制取聚乙烯、聚丙烯或液化石油气等，炼厂气中烃类组成的准确定量是其综合利用的关键环节。本文选用 SS 系列两款常见的不同物质活化的 AL_2O_3 色谱柱（SS-Alumina-Na_2SO_4 和 SS-Alumina-KCl）进行测试，为后续实际分析提供参考。

2.2.1 典型谱图（SS-Alumina-Na_2SO_4 色谱柱）

炼厂气标准样品钢瓶通过惰性化管线与 GI-30 气体自动进样器进样口连接，后进样分析。按 1.2 的原理和 1.3.2.1 的分析条件，完成 17 种组分的同时测定。典型谱图见图 2，组分信息如表 3 所示。

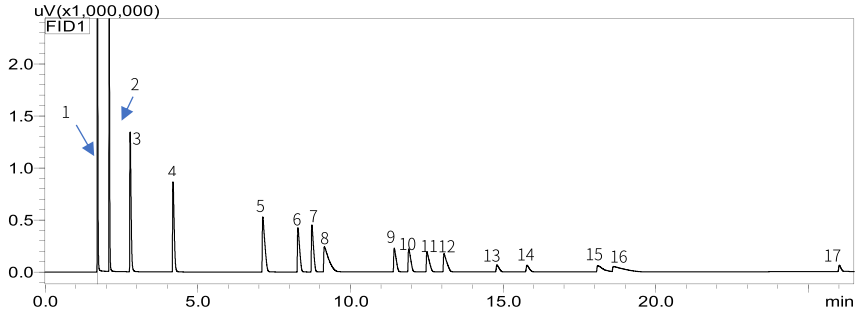


图 2　标准气体典型谱图（FID 检测器）

表 3　炼厂气低碳烃化合物表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	浓度（%）	检测器
1	甲烷	Methane	74-82-8	5.89	FID
2	乙烷	Ethane	74-84-0	1.98	FID
3	乙烯	Propane	74-85-1	1.98	FID
4	丙烷	Isobutane	74-98-6	0.983	FID
5	丙烯	n-Butane	115-07-1	0.988	FID
6	异丁烷	Isopentane	75-28-5	0.495	FID
7	正丁烷	n-Pentane	106-97-8	0.499	FID
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	0.506	FID
9	反 -2- 丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	0.499	FID
10	正丁烯	n-Butene	106-98-9	0.303	FID
11	异丁烯	Isobutene	115-11-7	0.298	FID
12	顺 -2- 丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	0.322	FID
13	异戊烷	Isopentane	78-78-4	0.0797	FID
14	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	0.0804	FID
15	1,3- 丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	0.204	FID
16	丙炔	Neopentane	74-99-7	0.492	FID
17	正己烷	n-Hexane	110-54-3	0.0488	FID

2.2.2 典型谱图（SS-Alumina-KCl 色谱柱）

炼厂气标准样品钢瓶通过惰性化管线与 GI-30 气体自动进样器进样口连接，后进样分析。按 1.2 的原理和 1.3.2.2 的分析条件，完成 17 种组分的同时测定。典型谱图见图 3，组分信息如表 4 所示。

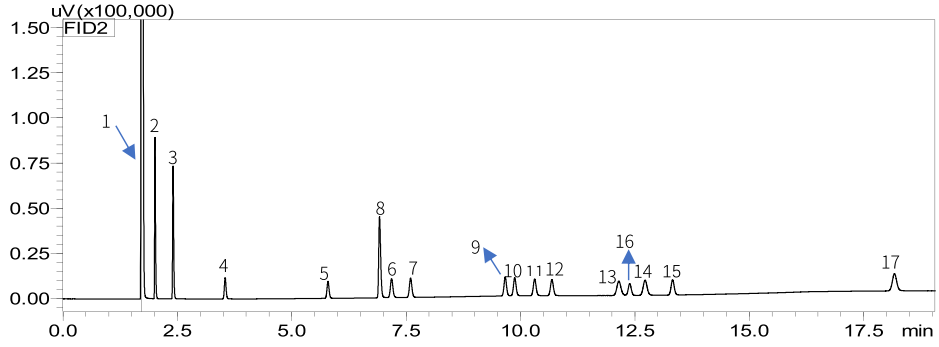


图 3　标准气体典型谱图（FID 检测器）

表 4　炼厂气低碳烃化合物表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	浓度（%）	检测器
1	甲烷	Methane	74-82-8	32.08	FID
2	乙烷	Ethane	74-84-0	0.0502	FID
3	乙烯	Propane	74-85-1	0.0499	FID
4	丙烷	Isobutane	74-98-6	0.00995	FID
5	丙烯	n-Butane	115-07-1	0.00991	FID
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	0.0515	FID
6	异丁烷	Isopentane	75-28-5	0.01	FID
7	正丁烷	n-Pentane	106-97-8	0.0101	FID
9	反 -2- 丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	0.00997	FID
10	正丁烯	n-Butene	106-98-9	0.01	FID
11	异丁烯	Isobutene	115-11-7	0.011	FID
12	顺 -2- 丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	0.0101	FID
13	异戊烷	Isopentane	78-78-4	0.01	FID
16	丙炔	Neopentane	74-99-7	0.00993	FID
14	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	0.00988	FID
15	1,3- 丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	0.01	FID
17	正己烷	n-Hexane	110-54-3	0.01	FID

注：表 4 峰编号与表 3 SS-Alumina-Na_2SO_4 色谱柱保持一致

2.2.3 各组分气体分析重复性及检出限对比

将表 3 和表 4 浓度的炼厂气标气连续进样 6 次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表 5。

表 5　炼厂气中 17 种烃类峰面积重复性结果 (n=6，RSD%)

No.	化合物名称	峰面积 RSD（%）		检出限（μmol/mol）	
		Na2SO4 柱	KCl 柱	Na2SO4 柱	KCl 色谱柱
1	甲烷	0.33	0.15	0.39	0.57
2	乙烷	0.31	0.21	0.22	0.38
3	乙烯	0.31	0.23	0.45	0.46
4	丙烷	0.30	0.42	0.36	0.56
5	丙烯	0.32	0.31	0.58	0.70
6	异丁烷	0.32	0.49	0.36	0.63
7	正丁烷	0.32	0.25	0.34	0.62
8	乙炔	0.31	0.24	0.64	0.76
9	反 -2- 丁烯	0.30	0.27	0.68	0.63
10	正丁烯	0.30	0.35	0.42	0.65
11	异丁烯	0.30	0.49	0.49	0.79
12	顺 -2- 丁烯	0.31	0.26	0.58	0.75
13	异戊烷	0.35	0.23	0.36	0.83
14	正戊烷	0.35	0.36	0.39	0.77
15	1,3- 丁二烯	0.28	0.30	1.06	0.78
16	丙炔	0.45	0.18	1.22	0.99
17	正己烷	0.50	0.30	0.26	0.69

17 种组分连续 6 次分析峰面积重复性数值在 0.15%-0.50% 之间，检出限除丙炔和 1，3- 丁二烯外，检出限均在 1 ppm 以内，完全可以满足炼厂气烃类组成的日常分析需求。相比之下 SS-Alumina-KCl 对于丙炔和 1，3- 丁二烯分析检出限略好。此外两根色谱柱在乙炔、丙炔出峰顺序，物质峰形等存在一定差别，对于乙炔、丙炔和异戊烷含量较高的样品选择 SS-Alumina-Na_2SO_4 色谱柱更佳。

结论

本报告针对低碳烃类组分的精准定量需求，建立了一种基于 GC-FID、电驱动六通阀直接进样无反吹的分析方法。电驱动六通阀的应用，彻底消除了气动阀的压力波动干扰。无反吹流路配合不同物质活化且程序升温表现优异的 SS 系列三氧化二铝毛细管柱，实现了轻烃（C1-C6）全组分正向洗脱与精准定量分析，也可拓展分析部分含 C6+ 的烃类样品。该方法设备简单、技术对策针对性强，特别适用于凝析气、伴生气等重烃含量较高且需精确获取全组分分布的复杂天然气、炼厂气样品分析。

岛津应用云

岛津企业管理（中国）有限公司 –分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center

Email: dr_jin@shimadzu.com.cn　Tel: 86(21)34193983　http://www.shimadzu.com.cn