

LPG 中化学添加剂的气相色谱分析

伏荣进, 华毅超, 司 玮, 伊纪峰

(南京市产品质量监督检验院, 江苏 南京 210028)

[摘要] 在原有液化石油气组成测定(色谱法)方法的基础上, 采用气相色谱和双柱联用, 通过对分析条件的优选, 实现了 LPG 中化学添加剂的分离和定性、定量分析. 结果表明: 选用热导池检测器, 控制气化温度、柱温等条件, LPG 中 DME 等化学添加剂得到了较好的分离. 此方法对原有仪器改动小, 操作简便, 分离效果好.

[关键词] 气相色谱, 液化石油气, 二甲醚

[中图分类号] TQ 547. 7 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010) 04-0061-04

Analysis of Chemical Additives in LPG by GC

Fu Rongjin Hua Yichao Si Wei Yi Jifeng

(Nanjing Institute of Supervision and Testing on Product Quality, Nanjing 210028, China)

Abstract Gas chromatography coupled with dual column was used to analyze the chemical additives in the liquefied petroleum gas based the original chromatography method. The new method performed qualitative and quantitative analyses of the chemical additives in LPG. The results shows that by selecting thermal conductivity detector controlling gasification and column temperature, the chemical additives, for example dimethyl ether were isolated. The new method was high effective in separation, easy to manipulate and has almost no modification in the instruments.

Key words gas chromatography, liquefied petroleum gas, dimethyl ether

液化石油气中的化学添加剂主要为二甲醚及少量甲醇^[1]. 二甲醚具有胶溶性, 会腐蚀液化石油气钢瓶密封圈而导致气体泄漏, 造成安全隐患, 因此需对液化石油气中的化学添加剂进行定性、定量检验. 本文参考 GB11174-1997 液化石油气的分析方法, 通过对仪器和方法的改进与优化, 实现了 LPG 中 DME 等化学添加剂的分离. 本方法对原有仪器改动小, 具有操作简便、分离效果好等特点.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

安捷伦 6890N 气相色谱仪, 填充柱 1 为 UN HDG 202A, 填充柱 2 为 UN PORAPAK N. 热导池检测器 (TCD). 载气: 高纯氮和高纯氢. 标气: 液化石油气标样, 二甲醚混合标样. 采样器: 不锈钢材质, 双阀型液化石油气采样器. 进样器: 六通阀气体定量进样器, 液体直接进样.

1.2 实验方法

试样经气化后以氦气为载气带入串联的气相色谱柱 1 和柱 2 在色谱柱内被分离成相应的组分, 通过热导池检测器捕集信号, 用外标法、校正面积归一法计算各组分的含量.

2 结果与讨论

2.1 实验方法的改进

石油中烃类组分随 C 数增长沸点差别较明显, 但 C 数相同的烷烃、烯烃或异构体则沸点差异不大, 故选择合适的柱温对分离效果影响很大. 实验中反复试验了程序升温的不同条件, 找出了二甲醚组分完全分

收稿日期: 2010-05-11
基金项目: 南京市质量技术监督局科技项目.
通讯联系人: 伏荣进, 高级工程师, 研究方向: 各类气体产品的检验技术. E-mail furongjin@yeah.net

离的最佳条件: 柱箱温度采用程序升温, 起始温度为 60℃, 升温速率为 5℃/min, 终温为 160℃; 采用热导检测器, 检测器温度 300℃, 自动六通阀进样器, 进样体积 1 mL, 附带加热恒温装置; 载气为氦气, 流量为 36 mL/min, 进样口: AUX3 压力控制器, 初始压力为 310 275 kPa 梯度压力模式, 恒定尾吹气流量为 2.0 mL/min 以保留时间和标准加入法定性, 用外标法、校正面积归一法定量^[2]。

本研究在原有分析设备基础上加配一根 UN PORAPAK N 填充柱, 改进了实验条件, 很好地解决了二甲醚的检验问题。采用两根色谱柱联用的方法结果表明: 二甲醚在丙烷和异丁烷之间出峰, 保留时间在 21.0 min 左右, 分离效果较好。

2.2 定性分析

色谱法最根本的定性指标是保留参数, 本研究采用保留时间与标准加入法定性。在相同色谱条件下, 纯烃组分(不含 DME)的液化石油气标准样品的色谱图如图 1 所示, 掺混二甲醚标准物质(8.11%)的液化石油气标准样品的色谱图如图 2 所示, 掺混二甲醚的液化石油气样品的色谱图如图 3 所示。

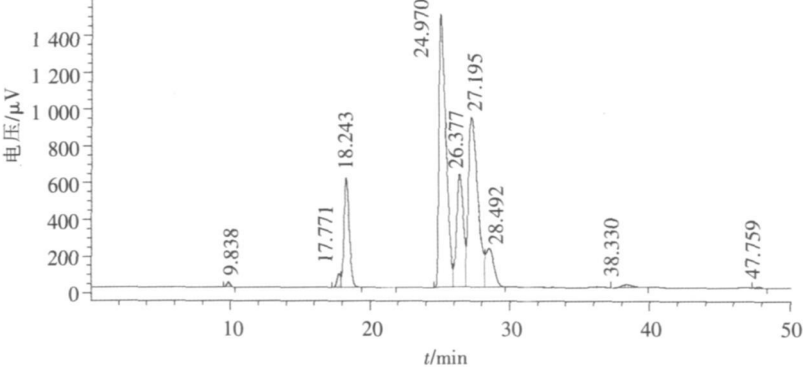


图 1 纯烃组分液化石油气标样组分谱峰图
Fig.1 Chromatogram of overall analysis for pure hydrocarbons LPG

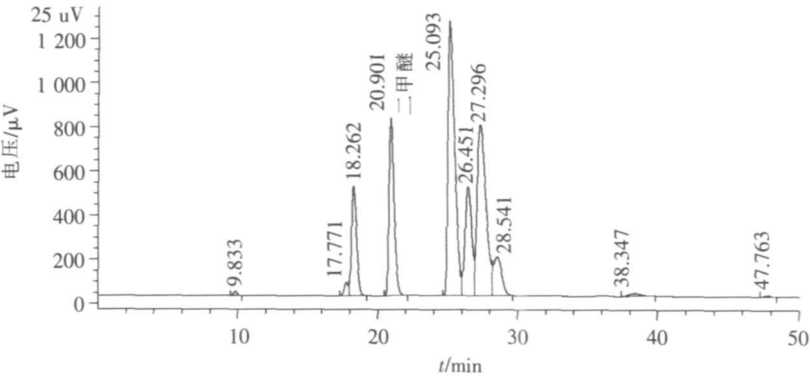


图 2 掺混二甲醚(8.11%)的液化石油气标样色谱峰图
Fig.2 Chromatogram of overall analysis for LPG mixing dimethyl ether(8.11%)

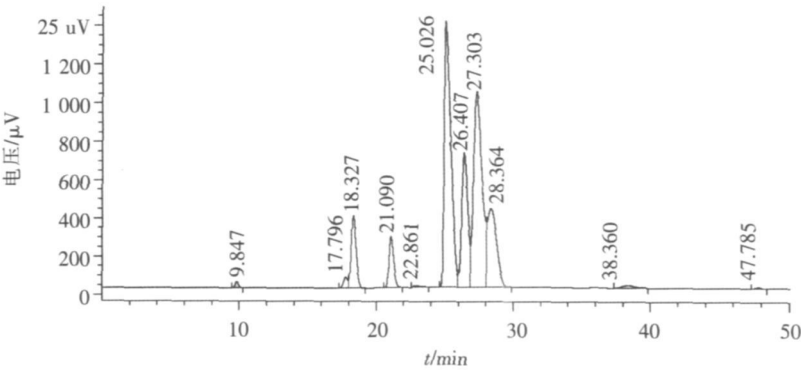


图 3 掺混二甲醚的液化石油气样品色谱峰图
Fig.3 Chromatogram of overall analysis for LPG mixing dimethyl ether sample

实验结果表明,二甲醚出峰的保留时间在 21.0 min 左右,二甲醚组分与液化石油气烃类组分分离效果良好,烃类组分对二甲醚不产生干扰。

2.3 定量分析

采用标准物质外标法或校正面积归一法对液化石油气中二甲醚组分进行定量分析^[3 4]。

2.3.1 标准物质外标法

用标准二甲醚样品对标准样品进行校准,实验结果如表 1 所示。

由表 1 可见,外标法测定结果与样品的标准值基本一致。对外标法测定结果,以浓度标准值为横坐标,峰面积为纵坐标,做线性回归分析,线性回归方程为:
 $Y=2\,364.2X$ 。

2.3.2 面积归一法

热导检测器多采用苯作标准物^[5 6],相对校正因子的数值可以通过查文献或手册获得。一般地说,热导检测器用氦气作载气时相对校正因子数值基本上可以通用,误差不超过 3%。热导池的结构、热敏元件、热丝温度、检测器温度和检测电器电路等对相对校正因子的大小均无明显的影响,相对校正因子数值仅与载气的类别有关。醇、醛、酮、醚、酯等极性化合物用基团截面积法进行计算时,相对校正因子与文献值吻合良好,误差约为 ±3%。本实验中对于二甲醚,手册上无相对校正因子的数值,就用此法进行计算,得出相对校正因子的数值为 1.16^[7]。

2.4 准确度分析

对表 1 5 种标准样品中的二甲醚进行测试,分别用外标法和校正面积归一法进行计算,结果如表 2 所示。

表 2 外标法、归一法计算二甲醚含量准确度分析

Table 2 Accuracy analysis results of dimethyl ether with external standard method and normalization method

序号	1	2	3	4	5
二甲醚含量% (V/V) (标准值)	0.51	2.05	3.86	6.01	8.11
二甲醚含量% (V/V) (标准物质外标法)	0.49	1.92	3.70	5.85	8.34
二甲醚含量% (V/V) (校正面积归一法)	0.44	1.85	3.34	5.69	8.16

由表 2 可以看出,校正面积归一法计算出的数据要比外标法计算出的数据偏低,二者都在可接受范围内,这是由于方法误差所造成的。归一法定量的特点是比较简单、方便,其结果与进样量无关,仪器的操作条件稍有变动对结果影响不大。对于定量要求不太高的样品,可以采用校正面积归一化法。标准 SH/T 0230-1992 液化石油气组成测定法(色谱法)与 GB/T 10410-2008 人工煤气和液化石油气常量组分气相色谱分析法均采用此方法进行计算。

2.5 精密度分析

采用上述同样的色谱条件和方法,对某一二甲醚样品进行重复性实验,平行测定 6 次,其结果见表 3

表 3 外标法、归一法计算二甲醚样品含量精密度数据

Table 3 Precision analysis results of dimethyl ether with external standard method and normalization method

序号	1	2	3	4	5	6	平均值	S	RSD%
外标法% (V/V)	4.13	4.06	4.19	4.28	4.36	4.21	4.20	0.10	2.5
面积归一法% (V/V)	4.07	4.06	4.07	4.08	4.08	4.08	4.07	0.008	0.2

表 3 结果表明,2 种定量方法的结果均能满足分析要求。

3 结语

通过对液化石油气的现行分析方法进行了改进,利用安捷伦 6890N 气相色谱仪,采用适当色谱条件,能够使 DME 组分与 LPG 组分完全分离。外标法和校正面积归一法的定量分析结果精密度均能满足分析要求。本改进方法具有对仪器改动小、流程简单、操作方便等特点,适合于质检部门对液化石油气中二甲醚组分的分析。

[参考文献](References)

- [1] 项友谦, 王启. 二甲醚用作城镇燃气若干问题的探讨[J]. 燃气技术, 2008, 404(10): 3-10
Xiang Youqian Wang qi DME as a number of issues of urban gas[J]. Gas Technology, 2008, 404(10): 3-10 (in Chinese)
- [2] 李浩春. 气相色谱法[M]. 北京: 科技出版社, 1993
Li Haochun Gas Chromatography[M]. Beijing Science and Technology Press, 1993 (in Chinese)
- [3] 李龙焕. 气相色谱法分析燃气组成[J]. 科技资讯, 2009(7): 110
Li Longhuan Gas chromatography analysis of gas composition[J]. Science and Technology Information, 2009(7): 110 (in Chinese)
- [4] 王红卫, 张晓冬, 丁黎, 等. 气相色谱法分析液化石油气组份的含量[J]. 分析试验室, 2008, 27(S1): 276
Wang Hongwei Zhang Xiaodong Ding Li et al Gas chromatography analysis of the content of liquefied petroleum gas components[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(S1): 276 (in Chinese)
- [5] 金志刚. 燃气测试技术手册[M]. 天津: 天津大学出版社, 1994
Jin Zhigang Gas Test Technical Manual[M]. Tianjin Tianjin University Press, 1994 (in Chinese)
- [6] 顾惠祥. 气相色谱实用手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1990
Gu Huixiang Practical Manual GC[M]. 2nd ed. Beijing Chemical Industry Press, 1990 (in Chinese)
- [7] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
Xu Guowang Modern Practical Gas Chromatography[M]. Beijing Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]