

气相色谱法检测液化石油气（LPG）中的烃类物质与氧化物

翟佳博，周加才，刘宇翔，葛强，张柳鑫

（北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司 北京市物质成分分析仪器工程技术研究中心 北京市企业技术中心，北京 100095）

摘要：本研究旨在使用闪蒸进样器结合气相色谱法，对液化石油气（LPG）中的烃类物质及其氧化物进行分析。通过将 LPG 样品快速蒸发并注入气相色谱仪，实现了对复杂组分的分离和定量。该方法具有高效、灵敏的特点，能够准确检测微量的烃类化合物及其氧化产物。实验结果表明，闪蒸进样技术在液化石油气的组分分析中具有显著优势，尤其在低沸点组分的定量重复性方面表现优越。本研究为 LPG 中有机化合物的快速、精确检测提供了新的技术手段。

关键词：气相色谱法；闪蒸进样器；液化石油气 (LPG)；定量重复性

Gas Chromatography Measures the Amount of Greenhouse Gases in Ambient Air

Zhai Jiabo, Zhou Jiakai, Liu Yuxiang, Ge Qiang, Zhang Liuxin

(Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co., LTD, Beijing Engineering Research Center of Material Composition Analytical Instrument, Beijing Enterprise Technology Center, Beijing 100095, China)

Abstract: This study aims to analyze hydrocarbons and oxides in liquefied petroleum gas (LPG) using a flash evaporation sampler combined with gas chromatography. By rapidly evaporating LPG samples and injecting them into the gas chromatograph, the complex components were separated and quantified. This method is efficient and sensitive, enabling accurate detection of trace amounts of hydrocarbons and their oxidation products. Experimental results show that the flash evaporation technique offers significant advantages in component analysis of LPG, particularly in the rapid detection of low-boiling components. This study provides a novel approach for the fast and precise detection of organic compounds in LPG.

Keywords: Gas chromatography; Flash Evaporation Sampler; Liquefied Petroleum Gas (LPG);

1 前言

1.1 液化石油气（LPG）的背景介绍

液化石油气（LPG）是一种由丙烷、丁烷等轻质烃类组成的可燃气体的，广泛应用于家庭供暖、烹饪、工业燃料以及化工原料^[1]。LPG 因其燃烧效率高、污染排放低，被视为一种清洁能源。然而，LPG 中烃类物质的复杂性以及其中可能存在的氧化物，给其在储存、运输和使用过程中的安全性带来了挑战^[2]。因此，准确分析 LPG 中的烃类及其氧化物对于保障工业操作和环境保护具有重要意义。LPG 中烃类和氧化物的存在不仅会影响燃烧效率，还可能导致环境污染。挥发性有机化合物（VOCs）作为 LPG 中的主要组分，在泄漏或燃烧不完全的情况下会对空气质量产生不利影响^[3]。此外，氧化物的生成，如二氧化碳、一氧化碳等，也可能对环境和人体健康产生潜在威胁^[4]。因此，准确检测并控制这些成分对于确保 LPG 的质量和安全性尤为关键^[5]。

1.2 液化石油气（LPG）的检测方式

目前，LPG 中烃类物质及氧化物的分析主要依赖于气相色谱（GC）等技术^[6]。传统的进样方法常伴随难以充分蒸发低沸点成分、样品损失等问题，这些因素会影响定量分析的精度和重复性^[7]。而对于氧化物，特别是微量氧化物的检测，则面临灵敏度不足的挑战^[8]。这些技术瓶颈为发展更高效的检测方法提供了研究动力。

闪蒸进样器（Flash Evaporation Sampler）能够通过快速蒸发样品，避免传统液体进样中组分不均匀挥发的问题，从而提高定量重复性^[9]。相比于传统的气相色谱进样方式，闪蒸进样器在处理复杂组分的样品时表现出更高的效率和灵敏度，尤其在 LPG 等低沸点气体混合物的分析中展现出明显优势^[10]。

2 适用标准

参照标准《气相色谱法 液化石油气组成的测定》（NB/SH/T 0230-2019），采用闪蒸进样器进行烃类物质与氧化物的测定。

3 测试原理

CH₄、CO₂、N₂O 及 SF₆ 被载气携带进入色谱柱，通过不同物质在固定相上的吸附差异

从而实现各组分的分离，其中微量的 CO_2 需要经过镍触媒转化炉，经过加氢还原转化为甲烷后与温室气体中的原有甲烷组分通过 FID 进行检测， N_2O 及 SF_6 通过 ECD 进行检测。

4 仪器设备

4.1 仪器配置

气相色谱仪：SP-5220，配双 FID（氢火焰离子化检测器）（北分瑞利）；

色谱柱 1：CP-Lowox $10\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 10\mu\text{m}$ + 颗粒捕集阱 $2.5\text{m} \times 0.53\text{mm}$ ；

色谱柱 2：HP-AL/M $30\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 15\mu\text{m}$ ；

自动进样器：MS-200 闪蒸进样器；

阀：自动惰性六通阀 2 个。

4.2 分析流路

高压液体样品进过闪蒸进样器进行均匀气化，气化后的气体经过六通阀 1 上的定量管从样品出排出，切换六通阀 1 让载气将定量管中的气体带入分流/不分流注样器，然后烃类物质先经过 CP-LOWOX 预分离，后进入 HP-AL/M 进行分离到达 FID 检测；氧化物经过 CP-LOWOX 分离后，切换六通阀 2，氧化物再经过阻尼柱进入 FID 检测。

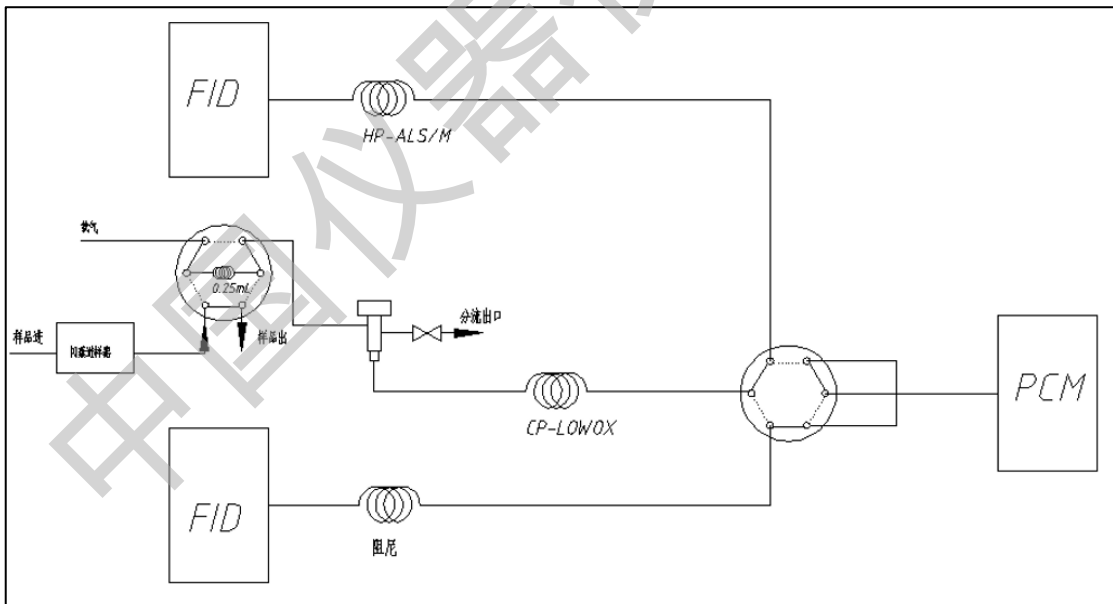


图 1 色谱分析流程图

4.3 试剂耗材

表 1 标气组分及浓度

组分	浓度	厂家	规格
甲烷	0.50%		
乙烷	1%		
乙烯	0.50%		
丙烷	32.50%		
丙烯	1%		
正丁烷	15%		
异丁烷	15%		
异丁烯	5%		
顺-2-丁烯	5%		
反-2-丁烯	5%		
丁烯-1	5%	大连大特	8L
二甲醚	10%		
正戊烷	1%		
异戊烷	1%		
顺-2-戊烯	0.20%		
反-2-戊烯	0.20%		
2-甲基-2-丁烯	0.20%		
2-甲基丁烯-1	0.20%		
戊烯-1	0.20%		
甲醇	0.50%		
丙酮	0.50%		
甲基叔丁基醚	0.50%		

5 测试方法

5.1 测试条件

5.1.1 气相色谱仪测试条件

表 2 气相色谱仪测试条件

色谱柱	CP-Lowox 10m×0.53mm×10μm + 颗粒捕集阱 2.5m×0.53mm、 HP-AL/M 30m×0.53mm×15μm
注样器	200℃, 氦气, 恒流模式, 4.5mL/min, 压力 32kPa, 分流流量 120mL/min
PCM1	氦气, 恒流模式, 4.5mL/min
进样方式	闪蒸进样器, 气化室 120℃
柱温	90℃保持 1min, 6℃/min 升至 180 保持 30min
检测器	FID, 280℃、FID, 280℃
检测器气体	氢气: 30mL/min、空气: 300mL/min、25mL/min
进样量	1mL
外事	0.01min 阀 1 打开 0.5min 阀 1 关闭 3.5min 阀 2 打开 17min 阀 2 关闭

5.2 测试结果与讨论

5.2.1 色谱图

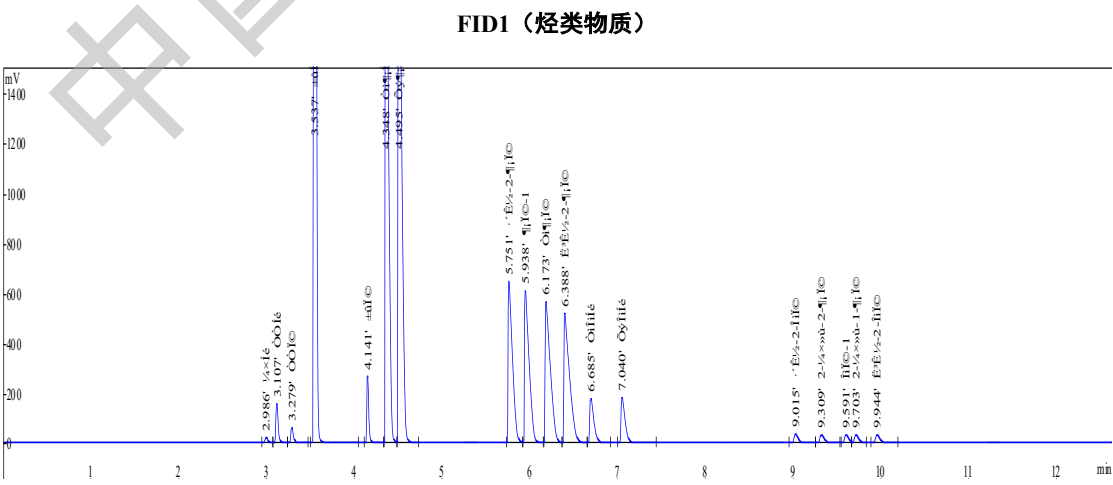


图 2 FID1 通道色谱图

表 3 气体组分名称、保留时间及峰面积

No.	名称	保留时间 (min)	浓度 (%)	峰面积 (μV*s)
1	甲烷	2.986	0.50	41410
2	乙烷	3.107	1	234730
3	乙烯	3.279	0.50	103078
4	丙烷	3.537	32.50	8610620
5	丙烯	4.141	1	314244
6	异丁烷	4.348	15	5742996
7	正丁烷	4.495	15	5877450
8	反式-2-丁烯	5.751	5	1958601
9	丁烯-1	5.938	5	1989510
10	异丁烯	6.173	5	2080366
11	顺式-2-丁烯	6.388	5	2070864
12	异戊烷	6.685	1	502916
13	正戊烷	7.040	1	498526
14	反式-2-戊烯	9.015	0.20	95640
15	2-甲基-2-丁烯	9.309	0.20	96034
16	戊烯-1	9.591	0.20	84063
17	2-甲基-1-丁烯	9.703	0.20	84839
18	顺式-2-戊烯	9.944	0.20	90069

FID2 (氧化物)

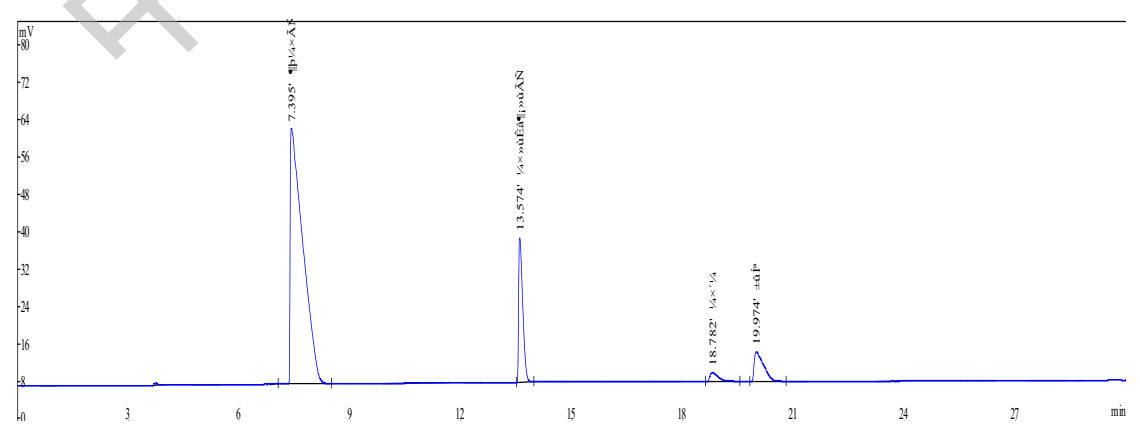


图 3 FID2 通道色谱图

表 4 气体组分名称、保留时间及峰面积

No.	名称	保留时间 (min)	浓度 (%)	峰面积 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)
1	二甲醚	7.395	10	1246015
2	甲基叔丁基醚	13.574	0.5	208861
3	甲醇	18.782	0.5	27341
4	丙酮	19.974	0.5	100571

中国仪器仪表制造网

5.2.2 重复性

使用 4.3 中的标气连续进样 5 次，考察仪器的定量重复性，烃类物质定量结果列于表 5、表 6，氧化物定量结果列于表 7。

表 5 烃类物质 定量重复性及检出限 1

组分 名称	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	反式-2-丁烯	丁烯-1
1	44159	238610	104459	8716210	318789	5763039	5885350	1963395	2006500
2	43575	234144	102505	8549302	312568	5634968	5747981	1915262	1949240
3	44066	239612	104924	8730269	319494	5751241	5870446	1958102	1991698
4	44307	241001	105565	8775419	321337	5777207	5892922	1964376	1998903
5	43443	237412	103978	8649382	316407	5688834	5802105	1934082	1967742
AVG	43910	238156	104286	8684117	317719	5723058	5839761	1947043	1982817
SD	379	2601	1156	87860	3378	59699	62625	21611	23734
RSD	0.86	1.09	1.11	1.01	1.06	1.04	1.07	1.11	1.2

表 6 烃类物质 定量重复性及检出限 2

组分 名称	异丁烯	顺式-2-丁烯	异戊烷	正戊烷	反式-2-戊烯	2-甲基-2-丁 烯	戊烯-1	2-甲基-1-丁 烯	顺式-2-戊烯
1	2087228	2075169	495511	500318	97390	96433	84670	85379	90313
2	2037569	2024333	481932	486304	93295	93649	82170	82807	87773
3	2082743	2069135	494004	498891	95664	96851	83988	84720	90036
4	2090020	2075553	494378	499083	95961	96333	84032	84822	90304
5	2057873	2043091	486895	491320	94157	94645	82276	83245	88582
AVG	2071086	2057456	490544	495183	95293	95582	83427	84195	89402
SD	22655	22810	5891	6105	1602	1371	1133	1107	1159
RSD	1.09	1.11	1.2	1.23	1.68	1.43	1.36	1.31	1.3

表 7 氧化物 定量重复性及检出限

组分 名称	二甲醚	甲基叔丁基醚	甲醇	丙酮
1	1260761	209668	30041	100127
2	1234872	203101	28484	97894
3	1259887	209724	28759	99776
4	1270507	209699	28951	100636
5	1250903	206338	28664	98888
AVG	1255386	207706	28980	99464
SD	13404	2957	617	1085
RSD	1.07	1.42	2.13	1.09

6 讨论

使用 LPG 标气作为烃类校准气体经过闪蒸进样器连续测试 5 次，得到的烃类重复性十分优异，峰面积 RSD 小于 2%，氧化物的重复性峰面积重复性小于 3%。

7 结论

本文利用北分瑞利 SP-5220 气相色谱仪建立了分析液化石油气中的烃类物质与氧化物的检测方法。结合气相色谱和闪蒸进样技术可以有效地对液化石油气中的烃类物质及其氧化物进行准确检测。定量精度符合 SH/T 0230-2019 标准要求，该方法在提高分析效率、灵敏度和定量重复性方面表现突出，能够满足工业中对 LPG 成分分析的应用需求。由于其在低沸点组分和复杂混合物分析中的显著优势，这一技术具有广泛的推广潜力，特别适用于石油化工、能源生产及环境监测等领域。未来，该方法有望为更多行业的气体分析提供可靠、快速的技术支持。

参考文献：

- [1] Smith, A. "LPG and its Applications." *Journal of Energy Resources*, 2019.
- [2] Lee, B. "Hydrocarbon Compositions in LPG." *Industrial Gas Science*, 2020.
- [3] Johnson, C. "Environmental Impact of VOCs in LPG." *Environmental Chemistry Letters*, 2018.
- [4] Chen, D. "Oxides in LPG: Detection and Control." *Clean Energy Technologies*, 2017.
- [5] Kim, E. "Safety Issues Related to Oxidation Products in LPG." *Journal of Industrial Safety*, 2021.
- [6] Patel, F. "Gas Chromatography in Hydrocarbon Analysis." *Analytical Chemistry*, 2016.
- [7] Zhao, H. "Challenges in the Quantitative Analysis of LPG." *Journal of Analytical Science*, 2018.
- [8] Ruiz, L. "Improving Sensitivity in the Detection of Oxides." *Journal of Chemical Analysis*, 2019.
- [9] Thomson, M. "Flash Evaporation Techniques for Gas Analysis." *Analytical Instrumentation Review*, 2020.
- [10] Parker, S. "Advantages of Flash Evaporation Samplers in LPG Analysis." *Journal of Chromatography Techniques*, 2021.