

超快速天然气分析

摘要: 本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器, 5min 内完成天然气的分析。采用三阀六柱系统, Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体, BID-2010 Plus 进行检测; Rtx-1 分析有机烃类, FID 进行检测。该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1%, 检出限低, 硫化氢及其他组分 LOD 小于 10ppm, 适合天然气的快速分析。本系统包含岛津热值软件。

关键词: GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 天然气 BID-2010 Plus 热值

天然气主要存在于油田、气田、煤层和生物生成气中, 具有实用安全、清洁、热值高等优势, 主要成分为CH₄, 还少量的C₂-C₆烃类、H₂、O₂、N₂、CO、CO₂和H₂S等无机气体。目前常用的方法有三阀四柱填充柱TCD+FID双检测器分析方法。其缺点是分析时间长, 灵敏度低。

岛津公司最新开发通用型BID检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器, 英文为Barrier Discharge Ionization Detector。高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量(17.7eV), 可以离子化除Ne和载气He外的全部化合物, 是下一代通用型检测器。

本文介绍了 Tracera-UFNGA 系统, 采用三阀六柱、BID-2010 Plus + FID 检测器双通道快速分析天然气方法。该方法的优点是速度快, 6min 完成永久性气体和烃类化合物分析; 灵敏度高, 采用 BID 检测器; 重复性好, 采用第三代 AFC&APC。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪

柱温程序: 65°C (1min) _ 10°C/min _ 150°C (3min)

1.2 分析条件

色谱柱 1: Porapak-N 1m 80/100 目

进样口温度: 100°C

色谱柱 2: Porapak-N 1m 80/100 目

进样方式: 分流进样 (分流比: 3:1)

色谱柱 3: OV-1 1m 80/100 目

载气: 高纯氦气

色谱柱 4: Rtx-MS-5A, 30m×0.53mm×50um

载气控制方式: 恒压力, 10mL/min

色谱柱 5: Rt-Q PLOT, 30m×0.53mm×20um

BID 检测器温度: 200°C

色谱柱 6: Rtx-1, 30m×0.32mm×5um

FID 检测器温度: 200°C

2 结果讨论

2.1 流路图

两通道、三阀、在线自动进样系统(如图 1 所示流程图): 第一个十通阀用于分析 CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ 和 H₂S, H₂O 和 C₃₊反吹放空; 第二个十通阀用于分析 H₂, O₂, N₂, CH₄ 和 CO, CO₂

和 H₂O 反吹放空；第三个十通阀用于分析永久性气体 C₁-C₅ 和 C₆₊。保留时间如表 1 和表 2 所示。

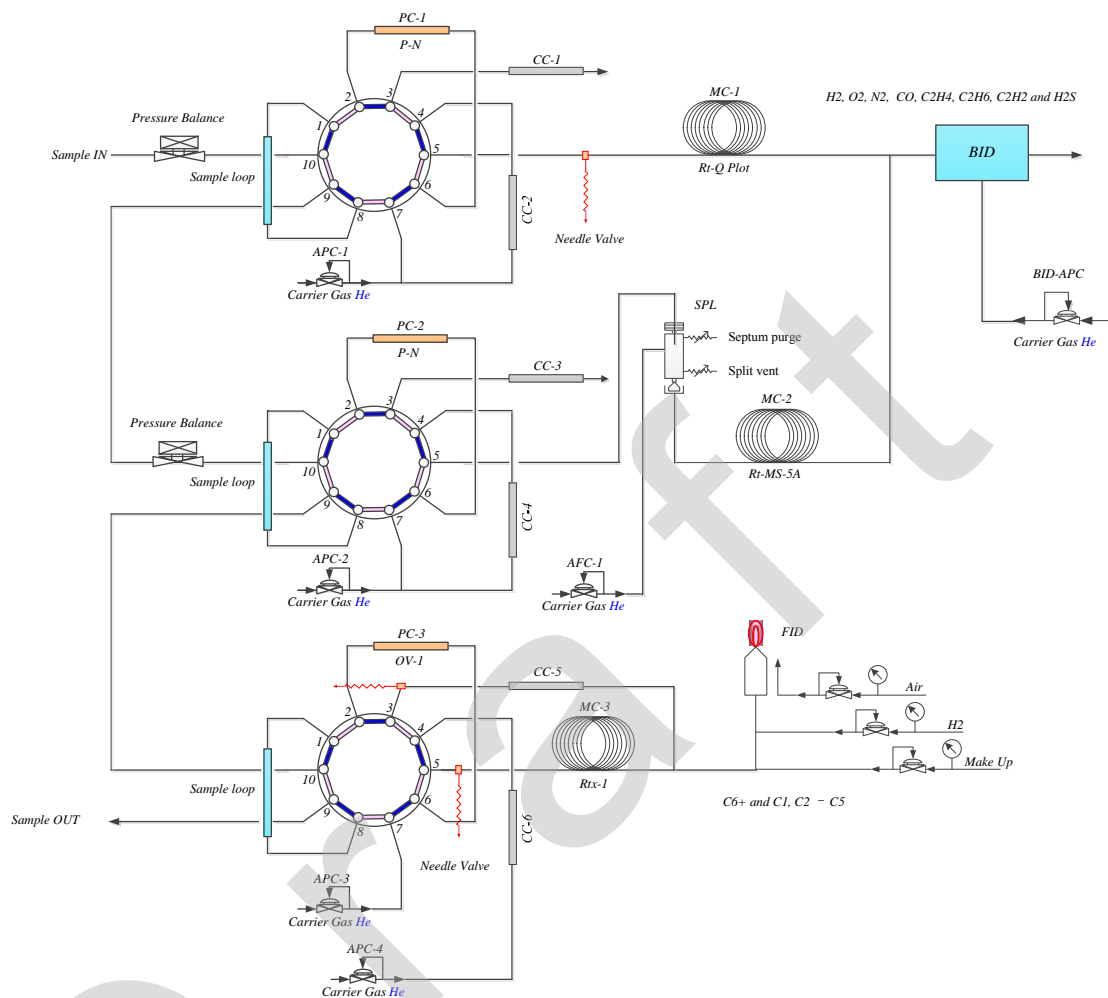


图 1.Tracera-UFNGA 流路图

2.2 色谱图

使用江苏省计量科学研究院提供的天然气，参考上述条件，得到的色谱图如下。从图 2 可知，永久性气体 4min 内完成分析，(如含 H₂S，5min 内完成分析)，分离度良好。从图 3 可知，碳烃化合物 5min 内完成分析，各组分离良好。

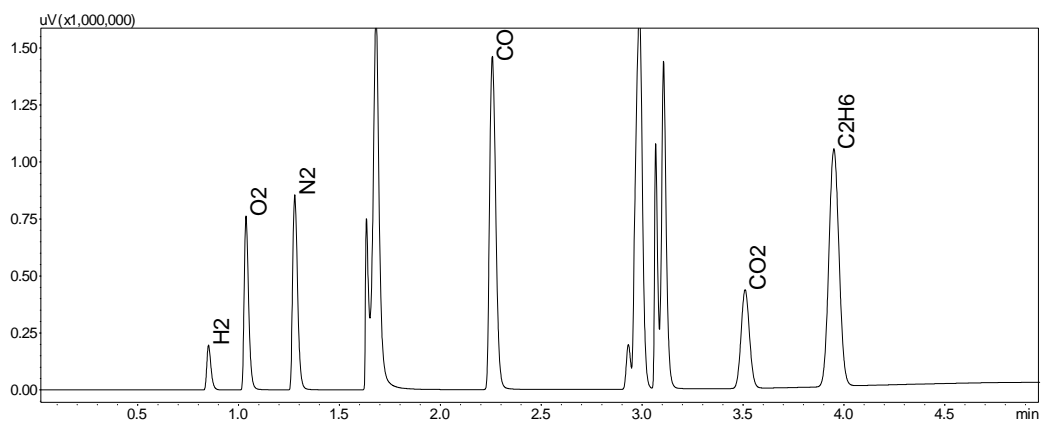


图 2.天然气色谱图(BID)

表 1 各组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	H2	1333 - 74 - 0	0.851
2	O2	7782 - 44 - 7	1.037
3	N2	7727 - 37 - 9	1.278
4	CO	630 - 08 - 0	2.257
5	CO2	124 - 38 - 9	3.51
6	C2H6	74 - 84 - 0	3.95

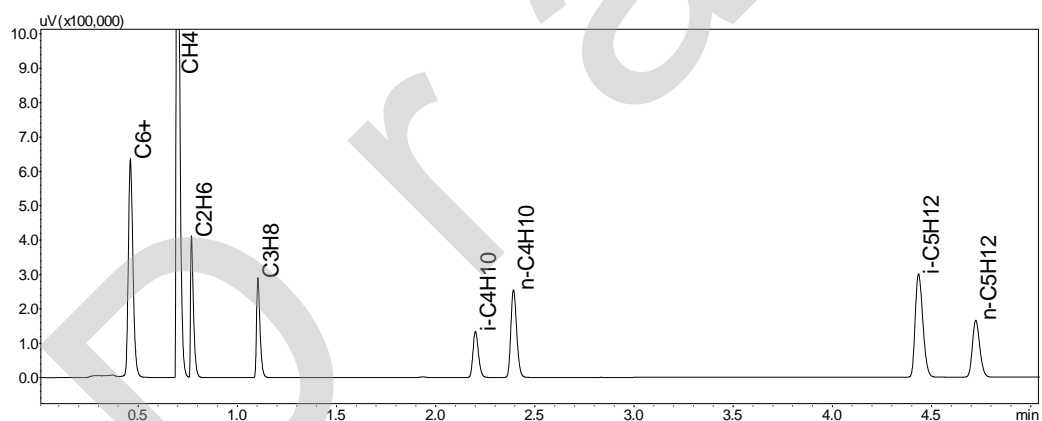


图 3.天然气色谱图(FID)

表 2 各组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	C6+	-	0.461
2	CH4	74 - 82 - 8	0.698
3	C2H6	74 - 84 - 0	0.77
4	C3H8	74 - 98 - 6	1.105
5	i-C4H10	75 - 28 - 5	2.201
6	n-C4H10	106 - 97 - 8	2.393
7	i-C5H12	78 - 78 - 4	4.434
8	n-C5H12	109 - 66 - 0	4.723

2.3 检出限及重复性

使用标准天然气，依据上述条件，分流比为 3:1，3 倍信噪比计算检出限，无机气体(BID) 各组分检出限见表 1；分流比为 22:1，3 倍信噪比计算检出限，有机气体(FID)各组分检出限见表 2；重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD 小于 0.5%。

表 3. 天然气面积重复性及最低检测限(BID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD ppm
1	H2	285746	285950	286403	286248	286560	284965	285979	0.20	3.08
2	O2	1170078	1172694	1172952	1173652	1175695	1169131	1172367	0.21	1.69
3	N2	1466695	1467881	1467961	1467563	1471331	1463375	1467468	0.17	2.83
4	CO	3122025	3130379	3134578	3131618	3134642	3122220	3129244	0.18	1.71
5	CO2	1255938	1258067	1257917	1256841	1259091	1249675	1256255	0.27	1.13
6	C2H6	3674459	3679973	3679779	3676419	3681925	3654582	3674523	0.28	0.45

表 4. 天然气面积重复性及最低检测限(FID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD ppm
1	C6+	1057822	1055790	1057246	1059023	1058202	1057009	1057515	0.10	0.54
2	CH4	2440959	2438491	2438997	2439966	2434848	2432038	2437550	0.14	17.72
3	C2H6	422883	422678	421533	422248	422136	420509	421998	0.21	2.75
4	C3H8	353953	353141	352740	353138	352463	352131	352928	0.18	1.94
5	i-C4H10	258055	256856	257431	257531	257013	257050	257323	0.17	2.41
6	n-C4H10	522169	519853	521389	521181	521088	520314	520999	0.16	2.17
7	i-C5H12	805206	805265	804597	805866	806000	804915	805308	0.07	1.09
8	n-C5H12	429659	429479	428971	429910	430926	429551	429749	0.15	3.57

3 结论

采用岛津公司的 Tracera-UFNGA 气相色谱仪器，具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于天然气的定性、定量分析。结合岛津热值计算软件，可以自动计算天然气中的热值、分子重量、相对密度、沃泊指数等参数。同时，岛津公司能根据用户的要求，提供不同配置的天然气分析仪器。

