

# 气体同位素质谱仪 MTA271 分析天然气组分的方法研究

曹春辉<sup>\*1,2</sup> 李中平<sup>1</sup> 杜丽<sup>1</sup> 李立武<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院油气资源研究重点实验室 甘肃兰州 730000; <sup>2</sup>中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘要** 首次用气体同位素质谱仪 MAT271 测试天然气组成。测试了 MAT271 的精密度,证明该仪器符合气体组分分析要求。对比了 MAT271 与色谱中 C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> 值,误差不得超过 0.01。检测了天然气每个主要组分标准谱,通过数学方法确定了每个组分的定量计算公式。通过该方法测试了标准气体,其中非烃组分相对标准误差均低于 0.01%,烃类组分标准偏差也基本在 0.1% 以下。并将测得的组分结果与标准气体组分数据进行了比对。总结了该方法的优缺点,此方法适合于干气(CH<sub>4</sub>含量大于 90%)的组分检测。

**关键词** MAT271; 气体同位素质谱仪; 天然气组分  
中图分类号 TH843

## Composition of Natural Gas Analysis by Gas Isotope Mass Spectrometer and Chromatography

Cao Chunhui<sup>\*1,2</sup>, Li Zhongping<sup>1</sup>, Du Li<sup>1</sup>, Li Liwu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; <sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences)

**Abstract** It is the first time to establish a method of natural gas analysis by using isotope mass spectrometer (MAT271). We tested the precision of MAT271, and the results showed that MAT271 is fit for nature gas composition analysis. The work compared the value of C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> tested by MAT271 and chromatography, the error is not more than 0.01. And we also tested each pure composition of natural gas, summarized a set of quantitative calculation methods. By means of this method we tested the calibration gases. The relative standard of non-hydrocarbon is lower than 0.01%, and it is below 0.1% for hydrocarbon. The research compared the results with the standard values of the calibration gases. We summarized the advantages and disadvantages of this method. We hold that the method is suitable for dry gas composition analysis.

**Key words** MAT271; Gas isotope mass spectrometer; Nature gas composition analysis

对于气体组分分析来说,气相色谱分析法已经是普遍使用的方法,它的分离效能高,具有较高的分析速度并且易于实现分析自动化,所以在科研单位及石油化工行业中常用来进行定性、定量分析<sup>[1-11]</sup>。然而用气相色谱法测试天然气组分,尤其是通过 TCD 检测非烃组分时,易发生组分峰展宽、出现组合峰等现象,使定性、定量分析的不确定度增加<sup>[12-13]</sup>。

气体同位素质谱仪 MAT271,是适用于气体组分及同位素定性和定量分析的仪器。它利用不同组分的分子量不同,通过磁场扫描进行组分分离。可以有效排除组合峰及峰展宽的问题,并且提高了组分定性的准确度。只是 MAT271 分析的数据需要利用数学方法来进行定量计算。由于高碳数烷烃存在同分异构体,如丁烷(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)有正丁烷(i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)、异丁烷(n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>),在 MAT271 中不能得到分离。MAT271 适合分析干气,如果高分子量的组分存在将无法测量,并且影响分析结果。但是如果通过气

相色谱仪测试出天然气中烃类组分数据,在通过归一法与 MAT271 数据结合就可以对任何气体进行组分分析了<sup>[6-7]</sup>。

### 1 实验仪器及检测原理简介

MAT271 气体同位素质谱仪是美国菲尼根玛特公司(Finnigan MAT)研制的磁质谱仪,电离源为电子轰击型(EI),检测器是法拉第杯,质量范围 1 ~ 350amu(原子质量单位),常规浓度检测范围 0.0001 ~ 100%。该仪器适用于气体组分及同位素定性和定量分析的仪器。它具有灵敏度高(10<sup>-3</sup>A/Torr)、线性范围好的特点。由于该仪器在测试气体组分及同位素方面的优越性,国内外专家对其在功能及操作性上进行了一系列的改进<sup>[14-15]</sup>,扩展了该仪器的功能,并使其更容易进行数据处理。

质谱仪分离不同组分的原理不同于色谱仪。色谱是通过色谱柱中的固定相对不同组分的分配系数

收稿日期:2011-02-01

作者简介:曹春辉(1983-),男,河北省石家庄人,硕士;李立武(1967-),男,湖南人,研究员,从事地球化学实验与研究

不同将其分离,而质谱仪是利用不同组分在质谱离子源中被电离成的离子的质荷比 (M/Z) 不同,通过磁场扫描将其分离,如图 1。不同组分在离子源被电离失去一个电子,带一个正电荷,经加速电压U加速后获得一定动能进入磁场。带电离子在磁场中做圆周运动,半径与磁场强度和离子的质荷比有关 ( $M/Z=H^2r^2/2U$ )。通过改变磁场强度来改变不同离子的运动半径,使不同组分的离子依次从质谱仪的出口狭缝  $S_2$  飞出,由接收器检测。

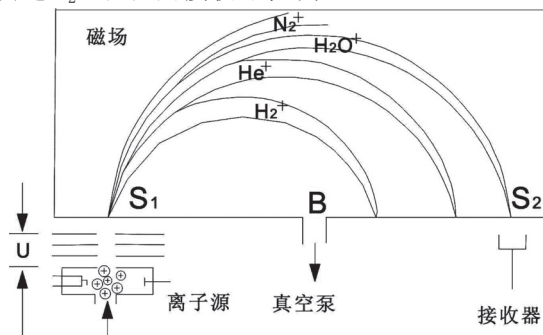


图 1 质谱仪原理图

## 2 数据处理

### 2.1 单个组分谱图检测

气体同位素质谱仪 MAT271 测样过程中,样品分子在离子源离子化时会产生碎片离子,另一方面由于有些原子存在同位素,所以在质谱棒图中某一分子不只在它的分子量处有响应,还可能在比它分子量小 (或大) 处出现响应,这些响应有可能影响其他组分的响应值,这就要求测量每一个组分单独的谱图。由气体同位素质谱仪 MAT271 分析得到的天然气主要组分 ( $H_2$ 、He、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$  等) 的谱图,如图 2 所示。

(1)-(6) 是每个组分进样量为 1mL 时的质谱图,我们可以看到大部分组分都会产生碎片离子,同时还会有仪器本底的影响。这样在定量分析时首先要扣除仪器背景响应。然后计算每个纯组分在各自分子离子质荷比处的灵敏度。同时如果有其它组分的影响,还要除去其它组分在该处产生的响应。所

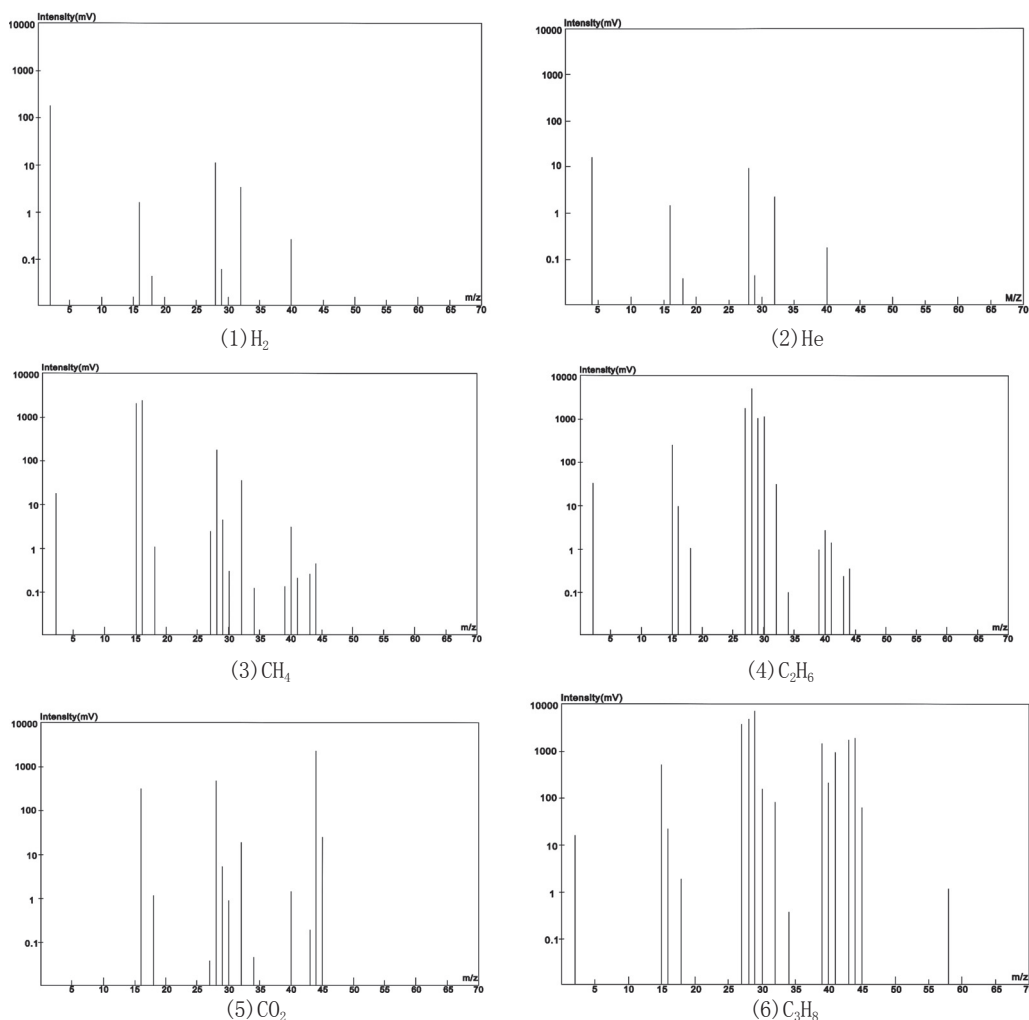


图 2 天然气单个组分谱图

以用该方法进行气体组分分析要通过复杂的数学方法。

## 2.2 数据处理

因为高分子量组分会对低分子量组分产生影响,在处理数据时就必须将这些影响除去。具体方法就是测试每个组分的谱图,看每个组分在什么位置会出现碎片离子峰。如果这个位置上正好是另一组分的响应位置,那么该组分响应值就需要修正。例如通过多次试验证明  $H_2$  的响应会受到其它碎片离子影响,因此在给  $H_2$  定量是就需要在测量值上修正,如公式(1)。

$$Y_{M=27} - 0.0012 * Y_{M=34} = Y_{M=2} - 0.00287 * Y_{M=15} - 0.00635 * Y_{M=27} - 0.0012 * Y_{M=34} \quad (1)$$

再如  $CH_4$ , 实验证明  $H_2S$ 、 $SO_2$  和  $O_2$  的碎片离子会造成甲烷定量误差,其修正公式如公式(2)。

$$Y_{M=16} - 0.04 * Y_{M=44} - 0.068 * Y_{O_2} - 0.0067 * Y_{M=34} = Y_{M=16} - 0.04 * Y_{M=44} - 0.068 * Y_{O_2} - 0.0067 * Y_{M=34} \quad (2)$$

同样其他组分响应值的修正公式如下:

$$Y_{M=28} = Y_{M=30} - 0.000128 * Y_{M=44} - 0.00002 * Y_{M=28} \quad (3)$$

$$Y_{M=44} = (1 - (0.033 - Y_{M=45} / Y_{M=44})) / 0.0214 * Y_{M=44} \quad (4)$$

$$Y_{M=34} = Y_{M=34} - 0.0042 * Y_{M=32} \quad (5)$$

$$Y_{M=41} = Y_{M=40} - 0.058 * Y_{M=39} - 0.061 * Y_{M=41} \quad (6)$$

$Y_{M=x}$  为分子量为  $X$  的组分在各自分子离子处产生的响应,前面的系数为该组分碎片离子响应相对分子离子响应的比值。由于  $CO_2$  和  $C_3H_8$  具有相同的分子量,因此在这两个组分定量分析时需要用到两者碳的同位素关系来计算。

He 基本上不受其他分子离子的影响,他们的测量值就可以代表其真实的响应,因此不需要修正。

## 3 质谱数据与色谱数据对比

### 3.1 实验条件的设定

气体同位素质谱仪测试条件设定:EI (Electric Impact) 离子源,电离能 86eV,发射电流  $40 \mu A$ ,离子源温度  $95^\circ C$ ,SIM (Selected Ion Monitoring) 扫描方式,进样量 1mL。

气相色谱测试条件设定:FID 检测器;HP-PLLOT Q 柱 ( $30m \times 0.32mm \times 20 \mu m$ ); 柱箱温度:起始  $35^\circ C$ ,保持 5min,以  $5^\circ C / min$  的速率升至  $150^\circ C$ ,然后以  $10^\circ C / min$  速率升至  $270^\circ C$ ,保持

2min;进样口温度: $100^\circ C$ ;检测器温度: $260^\circ C$ ;载气: $N_2$ ;进样量:0.5mL。

### 3.2 精密度测试

通过多次( $n=6$ )测试室外空气组分,对 MAT271 气体同位素质谱仪的线性和重复性进行了检测。测试每隔两天进行一次。从表(1)可以看出,六次测试中  $N_2$  测得的最小含量为 78.137%,最大含量为 78.181%,两者相差仅 0.044%。空气中其他主要组分( $O_2$ 、Ar、 $CO_2$ )最大与最小测得值之差均不超过 0.044%。 $N_2$ 、 $O_2$ 、Ar 相对标准偏差都低于 0.2%,只有  $CO_2$  的相对标准偏差较大,为 1.625%,原因在于  $CO_2$  在空气中的含量本来就很低。从测试结果看该仪器的重复性符合天然气组分测试的要求<sup>[16]</sup>。

表 1 MAT271 线性和重复性测试

Tab. 1 The linearity and repeatable test of MAT271

	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
	%	%	%	%	%	%			
$N_2$	78.140	78.140	78.137	78.138	78.142	78.181	78.146	0.017	0.022
$O_2$	20.894	20.893	20.895	20.893	20.888	20.855	20.886	0.016	0.075
Ar	0.924	0.924	0.924	0.925	0.925	0.922	0.924	0.001	0.154
$CO_2$	0.043	0.043	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.001	1.625

注:6次测试分别采用不同进样量:1  $\mu L$ 、5  $\mu L$ 、10  $\mu L$ 、100  $\mu L$ 、500  $\mu L$ 、1000  $\mu L$ ,由同一人测试,减少不必要的误差。

### 3.3 数据对比

气体同位素质谱仪 MAT271 测得的  $C_2/C_1$  值与气相色谱仪中的到的该数据值进行了对比。两者的差值不超过 0.01,如表 2。

表 2 GC-9160 与 MAT271 数据对比

Tab. 2 Data comparison of GC-9160 and MAT271

样品	GC-9160 ( $C_2/C_1$ )	MAT271 ( $C_2/C_1$ )	差值 ( $\Delta$ )
1	0.0326	0.0252	0.0074
2	0.0304	0.0231	0.0072
3	0.0056	0.0032	0.0024
4	0.0074	0.0035	0.0039
5	0.0145	0.0074	0.0071
6	0.0142	0.0107	0.0035
7	0.0322	0.0232	0.0090
8	0.0526	0.0462	0.0064
9	0.0063	0.0040	0.0023
10	0.0362	0.0305	0.0057

### 3.4 标准气的检测

对标准气体用该方法进行了测试,表 3 为该法测试模拟标准天然气组分的数据结果。由结果可以看到气体同位素质谱仪 MAT271 测试的非烃气体的相对标准偏差普遍在 0.01 以下,只有氮气偏高,为 0.4671。烃类组分的相对标准偏差也普遍在 0.1

以下,只有甲烷达到了0.5。

表3 标准气测试结果

Tab.3 Standard gas test results

组分	浓度(%)						平均值	标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
H <sub>2</sub>	0.1810	0.1755	0.1793	0.1726	0.1775	0.1758	0.1769	0.0030
He	0.0513	0.0554	0.0615	0.0587	0.0592	0.0575	0.0573	0.0035
N <sub>2</sub>	1.6215	1.4637	1.4542	1.4569	1.5887	2.6473	1.7079	0.4671
H <sub>2</sub> S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ar	0.0363	0.0389	0.0376	0.0387	0.0389	0.0390	0.0382	0.0011
CO <sub>2</sub>	0.1457	0.1453	0.1514	0.1507	0.1669	0.1853	0.1576	0.0157
SO <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CH <sub>4</sub>	92.9923	92.9871	93.0718	93.0338	92.7527	91.6443	92.7439	0.5517
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.4248	4.5427	4.4919	4.5298	4.6456	4.6879	4.5543	0.0976
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.4722	0.5165	0.4771	0.4831	0.4891	0.4769	0.4858	0.0161
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0748	0.0750	0.0753	0.0758	0.0813	0.0860	0.0780	0.0046

### 3.5 标准气的质谱测试与色谱测试数据对比

表4 是气体同位素质谱仪MAT271与气相色谱仪分别测试标准气体后得出的组分数据。

表4. MAT271与气相色谱测试结果对比

组分	MAT271 分析值	气相色谱分析值
H <sub>2</sub>	0.18	0.19
He	0.06	0.07
N <sub>2</sub>	1.71	1.70
H <sub>2</sub> S	0.00	0.00
Ar	0.04	0.05
CO <sub>2</sub>	0.16	0.21
SO <sub>2</sub>	0.00	0.00
CH <sub>4</sub>	92.74	92.76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.55	4.40
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.49	0.51
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.08	0.10

注:因为标准气中含极少量丁烷、(ppm级),而质谱仪只扫描到丁烷,所以表4中的数据是除去戊烷和己烷后的归一化数据

## 4 结论

利用气体同位素质谱仪MAT271分析测试天然气组分,可以一次性将非烃类组分数据及烃类组分数据同时测得,而且分析测试时间短,通过SIM方式扫描只需要10分钟。并且还可以检测到含硫组分

(H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>)。对于组分比较单一的干气的组分分析,该方法具有节省时间、数据精度高等优点。但是对于C<sub>4+</sub>的有机组分,由于他们含有同分异构体因而不能通过质谱仪分离。虽然MAT271分析天然气组分时,定量计算方法比较繁琐,但是我们已经将计算方法总结出来,以后测试的原始数据只要通过Excel就能够直接得出组分浓度数据。因此在分析测试成分比较单一的干气时,气体同位素质谱仪MAT271具有一定的优势。

## 参考文献

- [1] 张福元,张娅娜,杨鸣. 天然气组成分析及物性参数计算不确定度浅析[J]. 石油与天然气化工,2006,35(1):65-69
- [2] 唐蒙,迟永杰. 天然气组成常规分析方法及其标准化[J]. 石油与天然气化工,2002,31(增刊):64-70
- [3] 朱志庆,蒋锐. 毛细管气相色谱法测定炼厂气中单体烃组分的含量[J]. 化学分析计量,2003,12(2):29-30
- [4] 李春瑛,韩桥,杜秋芳. 用天然气气相色谱分析仪快速分析天然气组分及性能参数[J]. 化学分析计量,2007,16(4):14-17
- [5] 青青,陈福权,张玮健. 用气相色谱仪快速分析管道天然气成分[J]. 化学分析计量,2010,19(4):85-87
- [6] 赵书云. 外标-归一化气相色谱法测定天然气组成[J]. 色谱,2002,20(6):587-590
- [7] 张惠之. 气体色谱分析的多图谱归一定量法和气体组分的相对校正因子[J]. 分析实验室,1997,16(3):72-75
- [8] 李春瑛,韩桥,杜秋芳. 天然气标准气体气相色谱比对方法的研究[J]. 天然气化工,2008,32:72-78
- [9] 马良涛,王香. 气相色谱法分析天然气成分[J]. 光谱实验室,2000,17(5):605-609
- [10] 李龙换. 气相色谱法分析燃气组成[J]. 科技资讯,2009,7:110-111
- [11] 李春英,金美兰,吴方迪等. 天然气气相色谱分析方法的研究[J]. 低温与特气,2002,20(5):37-40
- [12] E. A. Khatskevich, Effect of a change in the thermal conductivity detector output signal on the error in chromatographic determination of the component composition [J]. Measurement Techniques, 1996, 39(1): 111-112
- [13] L. S. Kostryukova. Error characteristics in the chromatographic determination of natural-gas composition [J]. Measurement Techniques, 2000, 43(8): 735-737
- [14] 龙涛,江游,杜晓宁. MAT-27质谱计进样控制系统改造[J]. 现代仪器,2008,5:38-49
- [15] S.D.Reber, G.T.Cordes. Modifications to the Finnigan MAT 271 Mass Spectrometer in the Inorganic Gas Analysis Lab [J]. Gas Analysis Laboratory, 1995
- [16] 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[S]. 北京:中国标准出版社,2008