

对人工煤气、液化石油气、天然气 气相色谱分析方法的研究

Determination of Gas Chromatography Analytical Method Standards Applied to Artificial Coal Gas, Liquefied Petroleum Gas and Natural Gas

马玉兰¹ 吴群莉² 赵让梅³

1 江苏省产品质量监督检验研究所(南京 210007), 2 南京港华燃气有限公司(南京 210028),

3 上海精密科学仪器有限公司(上海 200233)

摘要:燃气中包括人工煤气、液化石油气和天然气,它们各自的组分、含量不同,存在着一定差异,又具有一定的共性,国家标准中要用多台气相色谱仪、不同的色谱分离柱进行分析。本文研究用两台气相色谱仪、两套色谱柱、两种定量方法、可以满足3种气体的分析方法,所建方法在两个实验室,通过多年的日常分析考验,结果证明分离效果和分析方法重复性好,精度高,既节约了人力、物力又节省了时间,同时也能满足3种气体分析和国家标准的要求。

Abstract:Combustion gas can be divided into artificial coal gas, liquefied petroleum gas and natural gas. They have different components with different content, so their characters are not completely the same. But on the other hand, they still have some general character. More gas chromatography instruments and different chromatography separation column should be used to analyze the three kinds of gas in analysis process in the GB. Two sets of gas chromatography instruments, two sets of chromatography columns and two kinds of quantitative analysis methods which can be used to the analysis of the three kinds of gas have been emphasized in the thesis. After years' analysis and experiences in two laboratories, the method established has been proved that has perfect separate effect, repeatability and high accuracy, thus human resource and time are saved. The method also meets the requirements of the GB and analysis to the three kinds of gas.

关键词: 气相色谱法 人工煤气 液化石油气 天然气

Key words: Gas chromatography Artificial coal gas Liquefied petroleum gas Natural gas

1 前言

燃气中包括人工煤气、液化石油气和天然气,它们各自的组分、含量不同,存在着一定差异,又具有一定的共性,国家标准中要用多台气相色谱仪、不同的色谱分离柱进行分析。这样既浪费人力、物力,又浪费了时间。

液化石油气是石油加工过程中得到的副产品,其

主要组成为C₁~C₄的烃类,同时含有少量的C₅及C₅以上的烃类物质;天然气主要成分是CH₄,除此之外还有C₂~C₁₀的烃类、H₂、O₂、N₂、水分及硫化物;人工煤气主要组分为H₂、O₂、N₂、CO、CO₂、CH₄及C₂以上的烃类。国标中对天然气和液化石油气中烃类分析要用8m~10m填充柱对C₅以前的组分进行分离,C₅以后的组分反吹出后进行定量。8m~10m的填充柱制备比较困难,柱子的分离重复性亦存在一定的问题。

技术论坛

这3种气体的组成均存在不同的C₁~C₇轻烃组分,而人工煤气和天然气除轻烃之外,还存在H₂、O₂、N₂、CO₂等永久性气体,分析上有差别也有其共性。在国家标准的基础上,为了更好的利用气相色谱的简单、快速、准确的特点,本文研究了用两台气相色谱仪、两套色谱柱、两种定量方法,可以满足3种气体的分析。一台色谱仪分析用Al₂O₃毛细管柱分离C₁~C₇的烃类,在一定温度下,样品气进入Al₂O₃毛细管柱进行分离,FID检测器检测,色谱工作站记录各个组分的信号,用标准气外标法进行定量;另一台色谱仪用填充柱预分离加反吹的方法,分析气体中的H₂、O₂、N₂、CO和CH₄,C₂及C₂以上的组分从预分离柱中反吹出去,以保护主柱不被重组分污染,用热导检测器检测、外标法定量;液化石油气用Al₂O₃毛细管柱分离,用面积校正归一法定量。

所建方法在两个实验室,通过多年的日常分析考验,结果证明分离效果和分析方法重复性好,精度高,也能满足3种气体分析和国家标准的要求。

2 实验

2.1 仪器

实验室1采用:

1790气相色谱仪(美国Agilent公司)、热导检测器;载气:氦气;N-2000双通道工作站(浙江大学)。1790气相色谱仪(美国Agilent公司)、氢火焰离子化检测器;载气:氦气;N-2000双通道工作站(浙江大学)。

实验室2采用:

GC-122气相色谱仪(上海精密科学仪器有限公司)、热导检测器;载气:氦气;杭州英谱色谱数据工作软件V.4.0。GC-112A气相色谱仪(上海精密科学仪器有限公司)、FID检测器、毛细管分流进样系统;载气:氦气;杭州英谱色谱数据工作软件V.4.0;进样器:采用气体六通阀进样,样品环体积:0.4ml。

2.2 材料

(1)色谱柱:碳分子筛填充柱,长2m,内径2mm,ProPack Q预分离柱,长1m,内径2mm(南京佳诺仪器仪表公司);Al₂O₃石英毛细管柱,长30m,内径:

0.53mm(南京佳诺仪器仪表公司)。

(2) 混合物标准气(南京伟创气体公司)

1)液化气:CH₄:0.58%,C₂H₆:0.36%,C₃H₈:0.51%,CO:13.5%,CO₂:6.69%,i-C₄H₁₀:5.00%,n-C₄H₁₀:4.92%,i-C₅H₁₂:1.00%,n-C₅H₁₂:0.90%,N₂:10%,H₂:56.54%。

2)天然气:CH₄:88.5%,C₂H₆:3.31%,C₃H₈:2.09%,i-C₄H₁₀:0.964%,i-C₅H₁₂:0.362%,N₂:3.504%。

3)人工煤气:H₂:58.8%,CO:15.2%,CO₂:2.10%,CH₄:20.8%,C₂H₆:1.03%,C₃H₈:1.07%,N₂:1.0%。

2.3 毛细管色谱条件

烃类分析:柱温:80 保持2min,10 /min,200 保持4min;FID:150 ,进样器温度:150 ;尾吹:20ml/min;分流比:1:100;填充柱色谱条件:柱温35 ;TCD检测器温度:150 ,桥流:70ma;进样器温度:150 。

3 结果与讨论

3.1 分离柱的选择

本文选择高效Al₂O₃毛细管柱,长30m,内径为0.53mm。该柱适用于分离C₁~C₄的单个轻烃,也可以分离C₄~C₇的重组分。Al₂O₃毛细管柱是分析液化石油气和天然气中烃类的最佳色谱柱,商品柱制备已比较成熟,重复性较好,柱寿命较长。分析液化石油气的色谱图如图1所示。由图1可以看出:C₁~C₄的烃类及C₅以上的组分可以得到很好的分离。

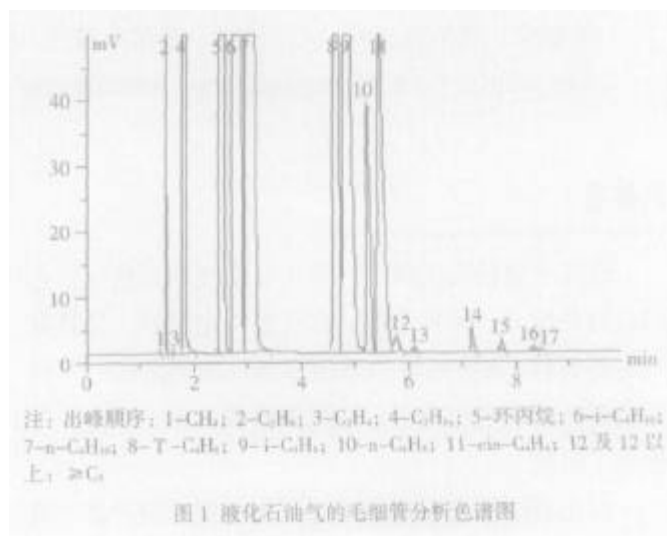


图 2 是天然气的分析色谱图，天然气中 H₂、O₂、N₂、CH₄ 和烃类选择用 Propack Q 预分离柱，先将 H₂、O₂、N₂、CH₄ 同 C₂-C₁₀ 的烃类进行分离，待 H₂、O₂、N₂、CH₄ 进入碳分子筛填充柱后进一步分离，同时启动切换阀，将 C₂ 以上的重组分从预柱中反吹出去，以保证碳分子筛柱不被重组分污染，不影响下一个样品的分析结果，用 TCD 检测器检测。可以看出天然气中 H₂、O₂、N₂、CH₄ 分离良好。

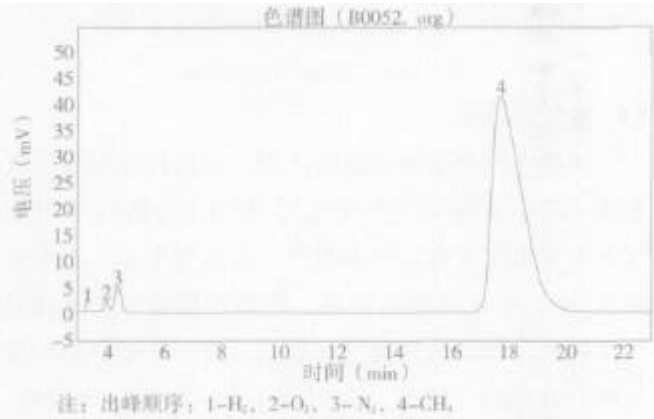


图 2 天然气中 H₂、O₂、N₂、CH₄ 分析色谱图

图 3 是天然气在 Al₂O₃ 柱上 C₁-C₇ 的分离色谱图。由图 3 可以看出，天然气中大量的 CH₄ 和邻近的 C₂H₆ 分离很好，烃类可以分离到 C₇，人工煤气的分析过程与天然气基本相同，CO₂ 用差减法进行计算，亦可以将填充色谱仪程序升温到 160，CO₂ 出峰后直接计算。

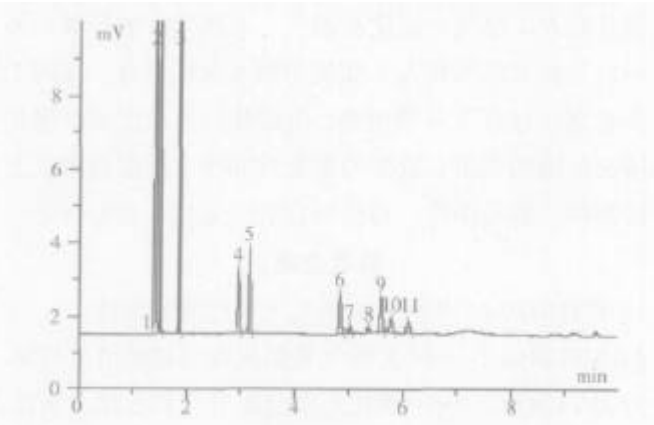


图 3 天然气毛细管分析烃类色谱图

3.2 定量方法的选择和重复性的考察

液化石油气的组分主要是烃类，但 CH₄ 和 C₂H₆ 在 FID 上的响应较低，用面积校正归一法比较合适，我们考察了分析方法的重复性和可靠性，计算出相对标

准偏差（重复性）和相对校正因子列在表 1 中，天然气和人工煤气用外标法定量，如表 2、表 3 所示，同一样品连续 4 次进样分析，结果显示标准偏差比较低，定量重复性很好，均在国标的允许范围内（见表 4）。

表 1 液化石油气分析重复性

组分	体积 (V, %)				平均值 (V, %)	相对百分标准偏差 (RSD%)	相对校正因子
	1	2	3	4			
CH ₄	0.0300	0.0290	0.0330	0.0285	0.03013	0.20	2.791
C ₂ H ₆	8.5914	8.5877	8.5840	8.5951	8.5896	0.48	1.377
C ₃ H ₈	0.2861	0.2875	0.2889	0.2904	0.2882	0.18	1.377
C ₄ H ₁₀	32.4183	32.4366	32.4410	32.4091	32.4263	1.51	1
环丙烷	3.5309	3.5317	3.5288	3.5343	3.5314	0.23	1
i-C ₄ H ₁₀	20.0920	20.0939	20.0781	20.0814	20.0864	0.78	0.929
n-C ₄ H ₁₀	29.3122	29.3053	29.3131	29.3240	29.3137	0.77	0.929
丁烯	5.5826	5.5703	5.5772	5.5801	5.5776	0.53	0.929
i-C ₅ H ₁₂	0.07213	0.07538	0.07299	0.0749	0.07385	0.15	0.929
n-C ₅ H ₁₂	0.06542	0.06392	0.06448	0.0642	0.06451	0.07	0.901
C ₆ 以上	0.01895	0.01870	0.01843	0.0180	0.01852	0.04	0.901

色谱条件详见 2.3。

表 2 天然气分析的重复性

组分	体积 (V, %)				平均值 (V, %)	相对百分标准偏差 (RSD%)
	1	2	3	4		
H ₂	1.0347	1.0322	1.0330	1.0299	1.0325	0.20
O ₂	0.0277	0.0269	0.0253	0.0270	0.02673	0.10
N ₂	5.1320	5.1290	5.1195	5.1273	5.1270	0.53
CO ₂	2.2501	2.2351	2.2570	2.2680	2.2526	1.38
CH ₄	89.6431	89.6568	89.6425	89.6228	89.6413	1.40
C ₂ H ₆	1.3802	1.3788	1.3761	1.3841	1.3798	0.33
C ₃ H ₈	0.0213	0.0225	0.0278	0.0239	0.02388	0.19
i-C ₄ H ₁₀	0.2155	0.2175	0.2168	0.2170	0.2167	0.09
n-C ₄ H ₁₀	0.2315	0.2364	0.2351	0.2329	0.2340	0.22
C ₅ 及以上	0.0639	0.0648	0.0689	0.0671	0.06618	0.23

技术论坛

色谱条件详见 2.3。

表 3 人工煤气色谱分析重复性

组分	体积 (V, %)				平均值 (V, %)	相对百分 标准偏差 (RSD%)
	1	2	3	4		
H ₂	45.017	44.993	45.011	44.989	45.003	1.36
O ₂	0.1144	0.1178	0.1190	0.1153	0.1166	0.21
N ₂	10.571	10.568	10.563	10.579	10.5703	0.67
CO	8.8002	8.8057	8.8100	8.8121	8.8070	0.53
CO ₂	11.8945	11.9224	11.9033	11.9428	11.9113	1.47
CH ₄	23.1890	23.1170	23.1820	23.1640	23.178	1.06
C ₂ H ₆	0.2901	0.2885	0.2908	0.2859	0.2888	0.22
C ₂ H ₄	0.0213	0.0219	0.0207	0.0200	0.02098	0.08
C ₃ H ₈	0.0623	0.0651	0.0638	0.0642	0.6385	0.12
C ₃ H ₆	0.0072	0.0070	0.0071	0.0075	0.0072	0.02
C ₄	0.0310	0.0355	0.0334	0.0347	0.03365	0.20
C ₅ 及以上	0.0020	0.0021	0.0029	0.0025	0.002375	0.04

色谱条件详见 2.3。

表 4 色谱分析不同浓度范围的精密度 (%)
(GB10410.3-1989)

组分含量	0~1	1~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30
重复性 r	<0.23	<0.37	<0.55	<0.71	<0.89	<1.07	<1.27
再现性 R	<0.51	<0.68	<1.05	<1.39	<1.66	<1.93	<2.10

3.3 预柱预分离和切换反吹的分析方法

天然气和人工煤气除了永久性气体还有烃类，如上所述，首先采用六通阀进样，通过预柱预分离无机气体和烃类，待 H₂、O₂、N₂、CO、CH₄ 进入主分离柱（碳分子筛）分离，接着用六通阀切换反吹，目的是将预柱中 C₂ 以上的重组分反向吹出，以保护主柱不被重组分污染，影响下一次分析。详细流路图如图 4 所示。在长期的使用中未发现 C₂ 以上的烃类的干扰峰。

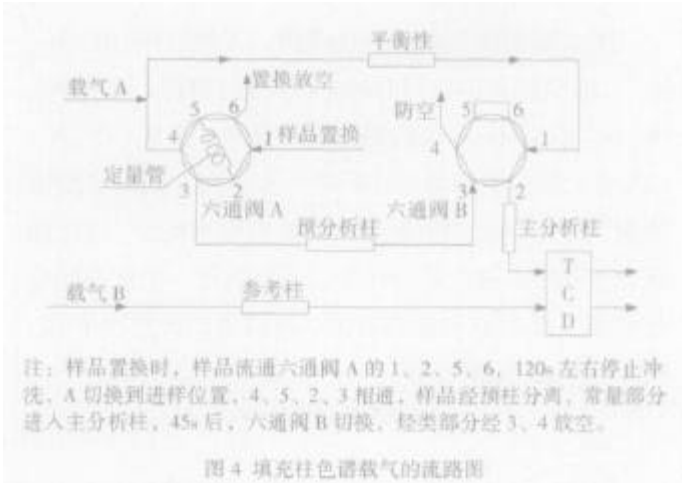


图 4 填充柱色谱载气的流路图

3.4 载气的选择

从热导检测器的灵敏度考虑，以选择氢气或氦气为佳（国标选择氢气作载气），但由于分析的 3 种燃气中人工煤气含有氢气和氮气（天然气中也含有少量的氮气），需要检测其含量，所以不能选择氢气或氮气作载气；如果选择氦气作载气，则工作站获得的氢气峰与其他峰（氧气、氮气等）方向相反，为反峰，不利于计算其含量。所以最终选择以氩气作载气，近两年的分析证明数据重复性好、精度高、符合标准要求。

4 结论

综上所述，用两台色谱仪，一台用高效毛细管色谱分析人工煤气、液化石油气、天然气中的烃类；另一台分析天然气和人工煤气中的永久性气体。在两个实验室经过近 3 年的考察，色谱峰的分离度能够满足国家标准的要求，数据的重复性亦符合国家标准，方法简单，容易操作，得到同行和专家的一致好评。

参考文献

- 1 GB/T10410.1-1989 人工煤气气相色谱分析法.
- 2 GB/T10410.2-1989 天然气常量组合气相色谱分析法.
- 3 GB/T10410.3-1989 液化石油气组合气相色谱分析法.
- 4 吴群莉, 赵让梅. 影响测定甲烷准确性的主要因素. 江苏燃气 2006 1.

中国仪器仪表网站 : www.cnim.cn