

# 使用配备 COX 和 5CB 通道的 Agilent 990 微型气相色谱仪分析 天然气

## 作者

Fang Yue  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

本应用简报介绍了一种用于天然气分析的 Agilent 990 微型气相色谱系统的可选配置，其特点是以低成本实现相对全面的分析。尽管使用该配置会对系统的其他性能造成一定程度的影响，但其优势在于仅使用两个通道即可同时分析 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 以及 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷烃，并实现出色的重现性和更短的分析时间 (< 5 分钟)。该系统获得的总热值重现性 RSD 低于 0.025%，在当前行业内的同类产品中表现出色。

## 前言

天然气是指天然蕴藏于地层中的烃类和非烃类气体混合物，其组成以烃类为主。天然气主要用作优质燃料，主流市场以其热值作为定价依据，因此需要准确分析天然气组成。通常情况下，天然气由甲烷 (> 80%)、乙烷、少量丙烷、氮气、CO<sub>2</sub>、丁烷、戊烷和痕量 C<sub>6</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷烃组成。C<sub>9</sub> 及以上烷烃成分因含量极低，对天然气热值的影响非常小。近年来，为了减少燃烧过程中的碳排放，向天然气中添加氢气成为了一种新的趋势。因此，实际应用中还应考虑对氢气的分析。

Agilent 990 微型气相色谱仪能够以更低的功耗和载气消耗实现快速、准确的气体分析，是天然气在线分析的理想工具。本应用采用了 990 微型气相色谱仪的两个分析通道，即 1 m COX BF 和 8 m 5CB。COX 通道可同时分析 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub>，并对含水分的样品具有优异的稳定性。只需一次进样即可在五分钟内完成天然气 (H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷烃) 的分析，并且多次分析的重现性非常出色。

## 实验部分

990 微型气相色谱系统配备 1 m COX 反吹通道和 8 m 5CB 通道。实验条件如表 1 所示。1 m COX 反吹通道用于分析 H<sub>2</sub>、

O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>；8 m 5CB 通道用于分析 C<sub>2</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷烃。标准气体购自 Air Liquide。标准气体组成见表 2。

表 1. 天然气检测条件

通道类型	1 m COX, 反吹	8 m 5CB, 直型
载气	氦气	氦气
柱压	200 kPa	150 kPa
进样器温度	100 °C	100 °C
柱温	65 °C	75 °C
进样时间	40 ms	40 ms
反吹时间	4.0 s	不适用
采样时间	30 s	30 s

表 2. 标准气体组成

标准气体 1		标准气体 2		标准气体 3	
组分	浓度	组分	浓度	组分	浓度
H <sub>2</sub>	58.45%	CH <sub>4</sub>	89.04%	H <sub>2</sub>	12.00%
N <sub>2</sub>	2.36%	N <sub>2</sub>	2.04%	N <sub>2</sub>	63.50%
CO	6.17%	CO <sub>2</sub>	2.04%	CO	1.01%
CO <sub>2</sub>	4.97%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.04%	CO <sub>2</sub>	3.01%
CH <sub>4</sub>	14.10%	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.02%	CH <sub>4</sub>	5.06%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.04%	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.01%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.06%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.07%	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.01%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.02%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.04%	neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.20%	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.04%
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.05%	i-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	0.19%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.01%
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.04%	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.20%	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.03%
1-丁烯	1.63%	正己烷	0.21%	丙二烯	1.00%
正戊烷	0.22%			丙炔	1.00%
1-戊烯	0.41%			i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.31%
正己烷	0.12%			n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.30%
1-己烯	0.24%			1-丁烯	0.30%
正庚烷	0.03%			异丁烯	0.30%
1-庚烯	0.03%			顺式丁烯	0.30%
正辛烷	0.02%			反式丁烯	0.30%
1-辛烯	0.02%			1,3-丁二烯	0.30%
				异戊烷	0.10%
				正戊烷	0.10%
				1-戊烯	0.10%
				顺式-2-戊烯	0.10%
				反式-2-戊烯	0.10%
				2-甲基-2-丁烯	0.57%
				正己烷	251 ppm
				O <sub>2</sub>	796 ppm

## 结果与讨论

双通道配置实现了  $H_2$ 、 $O_2/N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  以及  $C_1$  至  $C_8$  烷烃的同步分析。与扩展型 NGA 分析仪 A/B (三个分析通道) 相比,双通道配置的成本更低,但某些性能有所下降。由于未配备 PPU 通道,因此无法分析  $H_2S$ 、 $COS$  及  $C_2$  不饱和烃。同时,由于需要分析含量超过 1% 的  $H_2$ ,因而无法使用氦气作为载气,因为  $H_2/He$  混合气体会导致热导率检测异常。此外,为了准确测定  $O_2/N_2$ ,不能使用  $N_2$  作为载气,最终选择了氩气。这导致  $CO_2$  分析的灵敏度大大降低 ( $LDL < 0.1\%$ )。图 1 显示了在 1 m COX 反吹通道上分析标准气体 1 获得的色谱图。 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$  和  $CO_2$  均得到良好分离。为了评估 COX 通道在天然气分析中的实际性能,本研究还分析了模拟天然气样品(标准气体 2),结果见图 1B。

图 2 显示了在 8 m 5CB 通道上分析模拟天然气(标准气体 2)获得的色谱图。 $C_2$  至  $C_6$  烷烃得到充分分离,其中正己烷( $n-C_6$ )在 1.5 分钟内流出。对于重质烷烃,如图 2B 所示, $n-C_7$  和  $n-C_8$  在该通道上同样得到良好分离,并具有出色的峰形。一次进样的最长分析时间不超过 5 分钟。

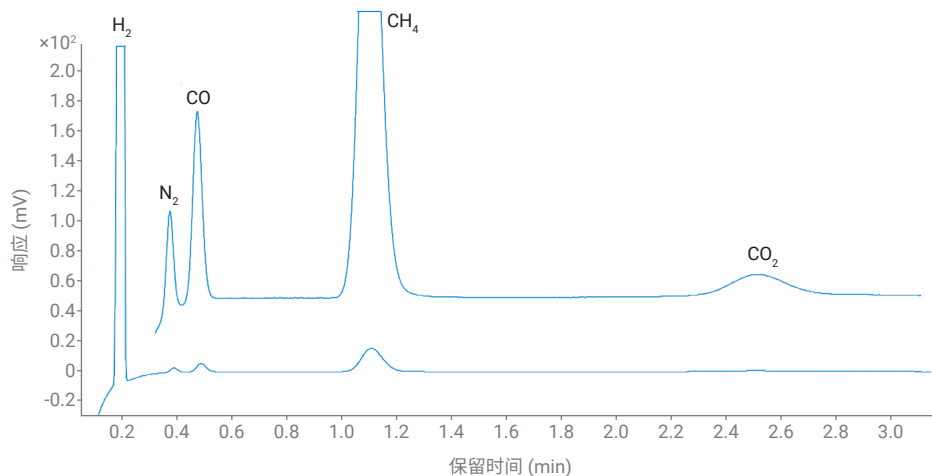


图 1A. 1 m COX 反吹通道上标准气体 1 的色谱图

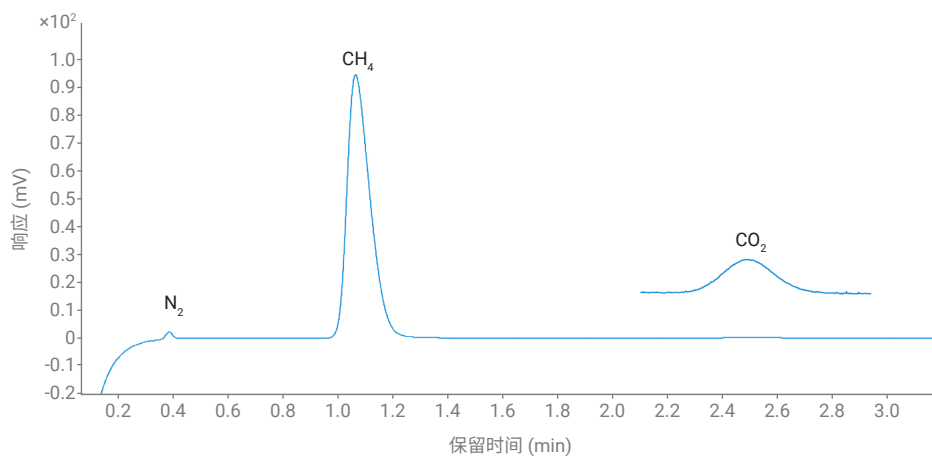


图 1B. 1 m COX 反吹通道上标准气体 2 的色谱图

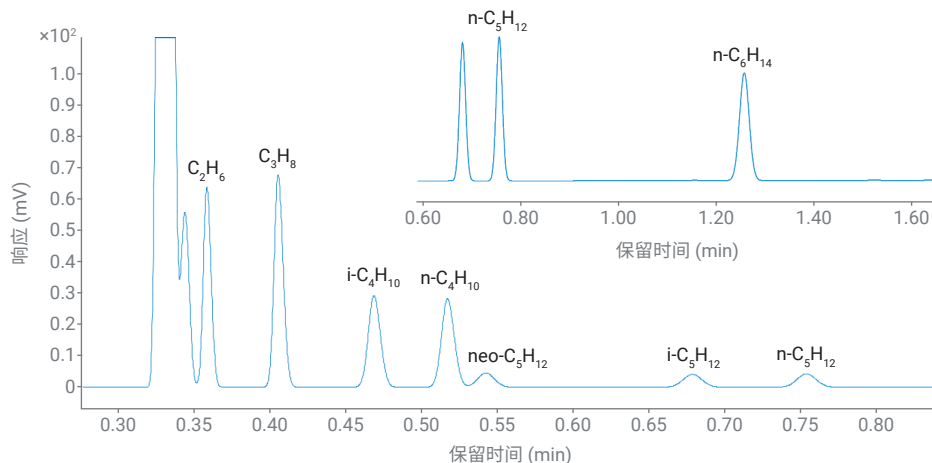


图 2A. 8 m 5CB 通道上标准气体 2 的色谱图

表 3 为连续 10 次样品运行的化学性能数据。需注意的是，本配置下采用标准气体 3 进行 H<sub>2</sub> 组分含量检测，以确保所测试的 H<sub>2</sub> 含量接近天然气中实际添加的 H<sub>2</sub> 含量。结果显示，峰面积 %RSD 低于 0.5% (CO<sub>2</sub> 除外，其值 < 1%)，RT %RSD 低于 0.02% (CO<sub>2</sub> 除外，其值 < 0.5%)，表明 990 微型气相色谱仪具有优异的性能，能够确保定性结果的高度可靠性。

表 4 显示了基于标准气体 2 的 10 次运行计算得到的总热值 (HV)。可以看到，重现性 RSD 低于 0.025%，在当前行业内的同类产品中表现出色。

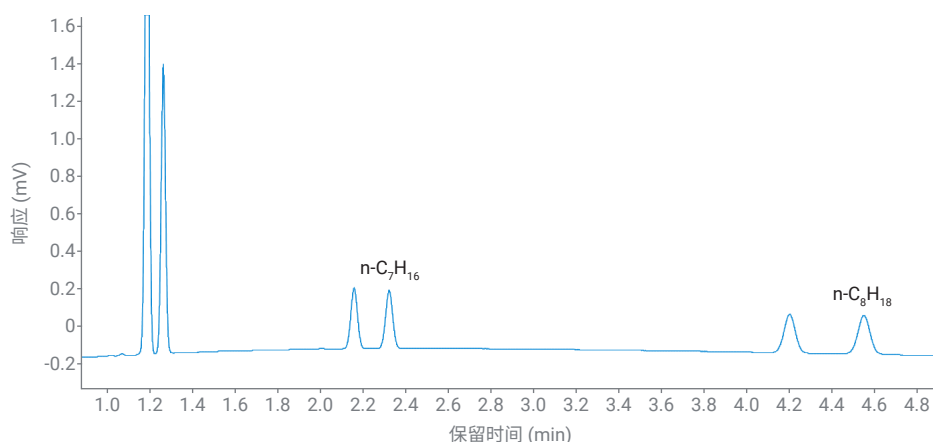


图 2B. 8 m 5CB 通道上标准气体 2 的色谱图

表 3. 标准气体 10 次运行的保留时间、峰面积及其重现性结果

组分	浓度 (%)	RT (min)	RT RSD (%)	峰面积 (mV × s)	峰面积 RSD (%)	分析通道
H <sub>2</sub>	12.0	0.191	0.000	270.589	0.0471	1 m COX BF
N <sub>2</sub>	2.04	0.388	0.0143	5.085	0.2843	1 m COX BF
CH <sub>4</sub>	89.04	1.065	0.012	551.620	0.0135	1 m COX BF
CO <sub>2</sub>	2.04	2.500	0.3045	3.446	0.9422	1 m COX BF
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.04	0.359	0.0021	23.686	0.0361	8 m 5CB
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.02	0.406	0.0018	29.116	0.0432	8 m 5CB
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.01	0.469	0.002	16.801	0.0366	8 m 5CB
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.01	0.518	0.0018	17.129	0.0382	8 m 5CB
neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.197	0.543	0.0018	3.640	0.0338	8 m 5CB
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.194	0.679	0.0022	3.712	0.0419	8 m 5CB
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.199	0.754	0.0025	3.891	0.0352	8 m 5CB
正己烷	0.207	1.255	0.0037	4.578	0.0413	8 m 5CB
正庚烷	0.029	2.316	0.0061	0.735	0.1804	8 m 5CB
正辛烷	0.021	4.545	0.0092	0.829	0.3618	8 m 5CB

表 4. 基于标准气体 2 的总热值和重现性

运行序号	热值 (kJ/mol)
1	957.89
2	958.17
3	957.86
4	957.96
5	957.74
6	957.41
7	957.82
8	957.82
9	958.02
10	957.80
平均值	957.85
RSD (%)	0.021

表 5 显示了在与表 1 相同的实验条件下，1 m COX BF 和 8 m 5CB 的估算检测下限 (LDL)。正如预期的那样，CO<sub>2</sub> 的分析灵敏度明显降低，但 LDL 仍低于 0.1%，意味着该系统仍能有效地分析天然气组成。

表 5. 此配置的检测下限 (LDL)

组分	LDL (ppm)	分析通道
H <sub>2</sub>	20	1 m COX BF
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	200	1 m COX BF
CO	200	1 m COX BF
CH <sub>4</sub>	150	1 m COX BF
CO <sub>2</sub>	1000	1 m COX BF
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	8 m 5CB
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	8 m 5CB
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	8 m 5CB
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	8 m 5CB
neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1	8 m 5CB
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1	8 m 5CB
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1	8 m 5CB
正己烷	1	8 m 5CB
正庚烷	1	8 m 5CB
正辛烷	1	8 m 5CB

## 结论

本应用简报展示了 Agilent 990 微型气相色谱系统在天然气分析中的性能。这种双通道配置能够以低成本在更短的时间（不到 5 分钟）内同时分析 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 以及 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷烃，并具有出色的重现性。990 微型气相色谱仪非常适合用于快速、准确地分析天然气，并可根据客户需求提供多样化的配置。

## 参考文献

1. 使用配备 COX 模块的 Agilent 490 微型气相色谱仪分析永久性气体，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5990-7054CHCN，**2012**
2. Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC（在安捷伦微型气相色谱仪上使用 TCD 和混合载气检测氢气），*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5991-3199EN，**2013**
3. 使用 Agilent 990 微型气相色谱天然气分析仪快速分析天然气，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-1040ZHCN，**2019**
4. 基于 Agilent 990 微型气相色谱的沼气分析仪，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-1376ZHCN，**2019**

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE66575487

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2023  
2023 年 12 月 27 日，中国出版  
5994-7012ZHCN