

使用 Agilent 990 微型气相色谱天然气分析仪快速分析天然气

作者

Jie Zhang
安捷伦科技有限公司

前言

天然气是一种天然存在的烃类气体混合物，主要由甲烷组成，但通常还包含不同量的其他烃类，例如乙烷、丙烷、丁烷和异丁烷、戊烷和异戊烷。此外，有时还会有少量的二氧化碳 (CO₂)、氮气、硫化氢 (H₂S) 或氢气与烃类物质共同存在。

天然气作为一种能源，常用于供暖、烹饪和发电。它还可以用作车辆的燃料，以及生产塑料和其他重要化学品的化工原料。

在世界上的大部分地区，天然气是根据其能量含量来进行交易的。准确的天然气组成信息可以帮助获得正确的单位热值，这对天然气的交易非常重要。传统的天然气分析方法主要基于常规的实验室气相色谱仪，这些色谱仪具有复杂的多柱和多阀配置，完成分析需 6–20 分钟（取决于配置和分析的目标化合物）。与传统的气相色谱平台相比，Agilent 990 微型气相色谱仪体积小巧，消耗的载气和电能更少。更重要的是，它能够实现天然气的快速分析。990 微型气相色谱仪对复杂气体样品的分析方法为：在不同通道上对样品中的不同组分进行分析，然后将各通道的结果进行组合和归一化，从而得到完整的样品信息。由于每个通道仅关注样品中的部分组分，因此此方法很容易优化以获得更快的速度，而不会对分离度造成影响。

本研究展示了四款基于 990 微型气相色谱平台的天然气分析仪 (NGA)。针对性地选择分析仪中的各个分析通道来处理天然气中的不同组分，以满足特定的分析需求。分析仪中加载的分析方法经过工厂优化，并经过模拟天然气标准品验证。为了证明该方法的有效性，所有测试结果都将在客户现场重现。

实验部分

表 1. 四种 NGA 分析仪的通道配置

通道编号	NGA 分析仪 A	扩展型 NGA 分析仪 A	NGA 分析仪 B	扩展型 NGA 分析仪 B
通道 1	40 cm HayeSep A 直型通道	40 cm HayeSep A 反吹通道	10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道	10 m CP-Molesieve 5Å 反吹通道， 保留时间稳定性 (RTS) 选件
通道 2	6 m CP-Sil 5CB 直型通道	4 m CP-Sil 5CB 反吹通道	6 m CP-Sil 5CB 直型通道	10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道
通道 3		8 m CP-Sil 5CB 直型通道		6 m CP-Sil 5CB 直型通道
分析	空气、CO ₂ 烃类 (C ₁ –C ₉)	空气、CO ₂ 烃类 (C ₁ –C ₁₂)	空气、CO ₂ 烃类 (C ₁ –C ₉) H ₂ S	空气、CO ₂ 烃类 (C ₁ –C ₉) H ₂ S 永久性气体 (O ₂ 、N ₂ 、He 和 H ₂)

表 2. 分析仪测试所用的气体标准品的组成

化合物	浓度
模拟天然气	
氮气	1.01%
氧气	0.02%
二氧化碳	0.50%
甲烷	平衡
乙烷	4%
丙烷	0.50%
异丁烷	0.05%
丁烷	0.05%
2,2-二甲基丙烷	0.01%
异戊烷	0.03%
戊烷	0.03%
2,2-二甲基丁烷	0.01%
己烷	0.005%
庚烷	0.005%
辛烷	0.005%
壬烷	0.005%

化合物	浓度
氦气中的烃类混合物 (C ₆ –C ₁₀)	
己烷	0.005%
庚烷	0.005%
辛烷	0.005%
壬烷	0.005%
癸烷	0.005%

化合物	浓度
甲烷中的 He/Ne/H ₂ /O ₂ /N ₂	
氦气	0.10%
氖气	0.05%
氢气	0.10%
氧气	0.05%
氮气	0.10%
甲烷	平衡

表 3. 各通道的样品分析条件

通道类型	柱温 (°C)	色谱柱压力 (KPa)	反吹时间 (s)	载气
40 cm HayeSep A 直型通道	60	260	不适用	氦气
6 m CP-Sil 5CB 直型通道	70	175	不适用	氦气
40 cm HayeSep A 反吹通道	90	340	150	氦气
4 m CP-Sil 5CB 反吹通道	60	150	11	氦气
8 m CP-Sil 5CB 直型通道	150	200	不适用	氦气
10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道	80	200	12	氦气
10 m CP-Molesieve 5Å 反吹通道 (RTS)	80	200	8	氦气/氩气

NGA 分析仪

双通道 NGA 分析仪 (图 1A)

样品进样口位于仪器前方，便于进样。载气和色谱柱/样品出口的连接位于气相色谱仪后方。

通过样品进样口，样品被吸入（泵模式）或推入（连续流模式）样品定量环。进样口及其与各通道的连接管线经过去活处理，以确保惰性。这对于低含量的活性成分（如 H_2S ）的分析非常有用。进样口可加热至 110°C ，以防止样品冷凝。

在样品吹扫并填充进样器中的样品定量环后，进样阀开启，样品进样至分析柱或预柱（反吹通道）进行分析。样品进样量由进样时间控制。根据样品浓度，进样时间通常为 20–100 ms。进样时间越长，TCD 响应越强。每个通道分离其目标化合物并生成色谱图。利用每个峰的保留时间 (RT) 进行化合物鉴定。根据各通道生成的 ESTD 曲线，采用峰响应值进行浓度计算；通过将所有定量组分的浓度归一化，计算得到整个样品中各组分的最终浓度。

扩展型 NGA 分析仪 (图 1B)

扩展型分析仪可容纳三个天然气分析通道。它由基础柜和通道扩展柜组成，可容纳多达四个通道，并由一个主板进行控制。

配备的全彩触摸屏可实现更高的易用性。它可以显示系统配置，以及各通道压力、温度的实际值和设定值。用户可以轻松读取固件版本、仪器许可证、IP 地址以及其他网络设置信息。仪器支持两种语言：英语和中文。通过触摸屏可以轻松切换语言。触摸屏的底部有一个呈不同颜色的状态栏，用以显示仪器状态。此外，顶部右侧的 LED 灯同样可以指示仪器状态。它的运作方式与交通信号灯类似：

- 绿色表示系统在设定值下准备就绪
- 黄色表示未就绪
- 红色表示出现错误
- 闪烁绿色表示运行

每台分析仪的通道配置取决于天然气组成或目标化合物。分子筛型通道用于永久性气体、甲烷和一氧化碳的分析。CP-PoraPLOT U 型用于 H_2S 和 $\text{C}_1\text{--C}_3$ 化合物的分析。CP-Sil 5CB 通道用于分析重于 C_2 的烃类物质。

反吹选件用于保护分析柱。例如， CO_2 和水容易吸附到 Molesieve 5\AA 色谱柱，从而导致 RT 偏移。调整和恢复色谱柱性能需要花费很长的时间。如果其他烃类物质进入分子筛通道，它们会在很长一段时间后流出。这不仅会延长分析时间，还会增加基线噪音。反吹选件可以帮助捕集并吹扫出水分、 CO_2 和烃类 ($> \text{C}_1$)，从而保护 Molesieve 5\AA 分析柱。PoraPLOT U 和 HayeSep A 色谱柱也配有反吹选件，用于防止重于 C_3 的烃类进入分析柱，从而缩短两个通道的分析时间，同时避免重烃组分对下一次分析造成干扰。



图 1A. 双通道 NGA 分析仪。红色圆圈表示进样口



图 1B. 三通道 NGA 分析仪。红色圆圈表示进样口

NGA 分析仪 A

通道 1: 40 cm HayeSep A 直型通道，用于分析空气、甲烷、CO₂、乙烷和丙烷。

图 2A 和 2B 所示为在此通道上获得的五种化合物的色谱图。五种目标组分得到了良好的分离。分析在两分钟内完成。

通道 2: 6 m CP-Sil 5CB 直型通道，用于分析从丙烷到壬烷的烃类。

己烷在 50 秒内流出，辛烷在约 3 分钟时流出。壬烷的检测大约需要 5 分钟。图 3A 和 3B 显示了 C₃-C₉ 组分的色谱图。丙烷可作为架桥组分在两个通道上进行分析。

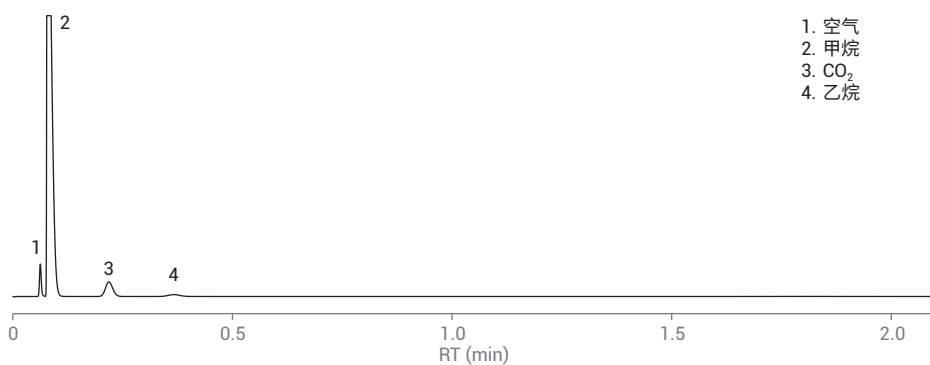


图 2A. HayeSep A 直型通道上空气、CO₂ 和 C₁-C₃ 的分析结果

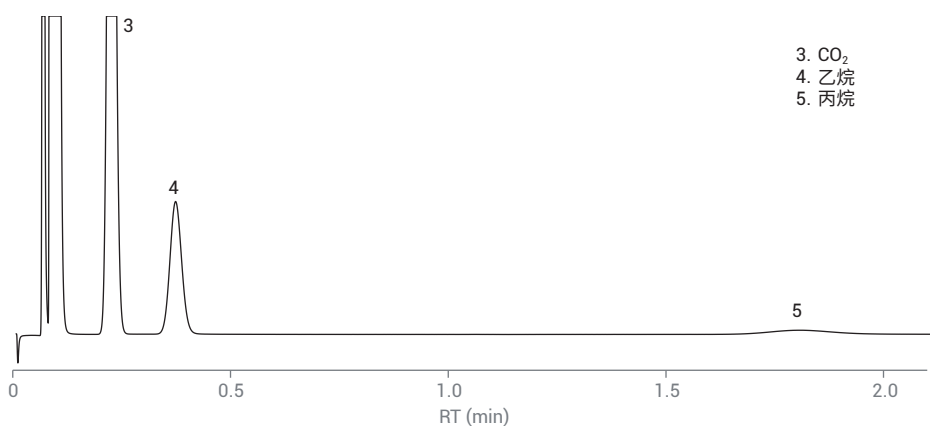


图 2B. HayeSep A 直型通道丙烷放大色谱图

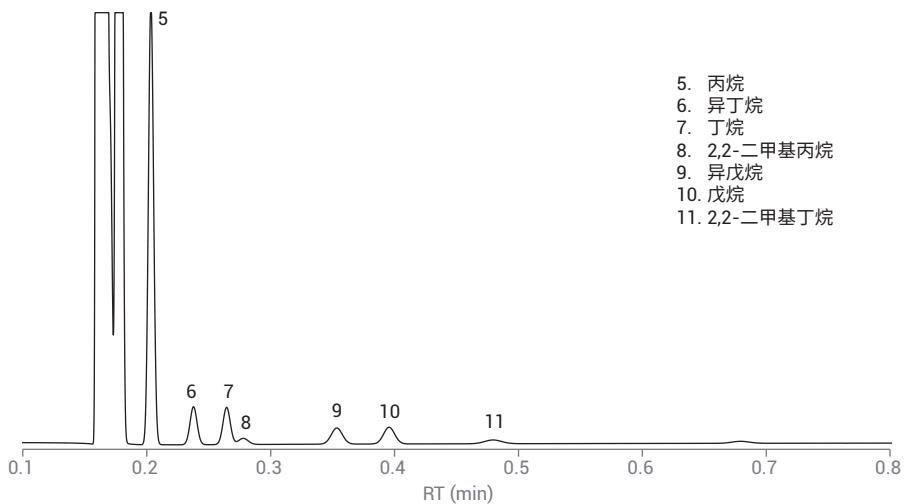


图 3A. 6 m CP-Sil 5CB 通道上 C₃-C₉ 的分析结果

扩展型 NGA 分析仪 A

通道 1: 40 cm HayeSep A 反吹通道，用于分析空气、甲烷、CO₂、乙烷和丙烷。

在重质组分 (> C₃) 进入分析通道之前对其进行反吹，确保能在较短的时间内完成分析，而无需为其较晚的洗脱时间等待。这还有助于避免它们对下一次分析造成干扰。反吹选件中 HayeSep A 色谱柱的连接与直型选件不同，因此反吹选件与直型选件的最佳分析条件也存在差异。在较高的压力和柱温条件下利用 HayeSep 反吹选件进行快速分离。图 4A 和 4B 显示了在 40 cm HayeSep A 反吹通道上获得的 NGA 色谱图。

通道 2: 4 m CP-Sil 5CB 反吹通道，用于分析 C₃-C₅ 的烃类。

将重于 C₅ 的组分通过预柱反吹至排气口。分析在 30 秒内完成。色谱图如图 5 所示。

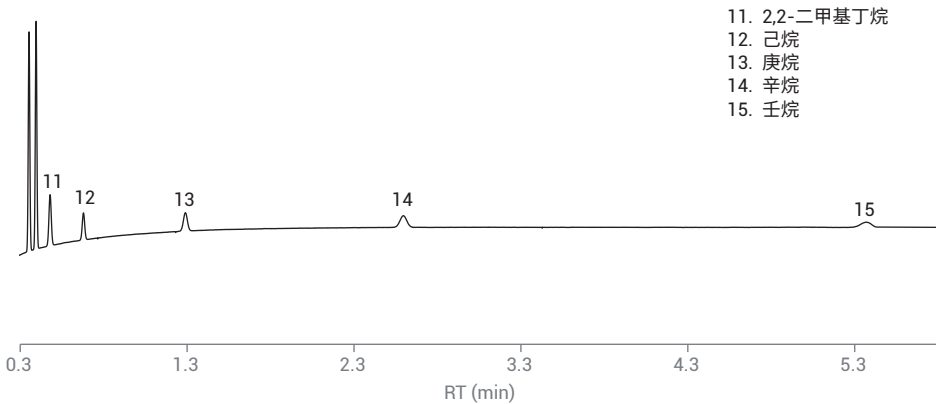


图 3B. 6 m CP-Sil 5CB 通道上 C₆-C₉ 的分析结果

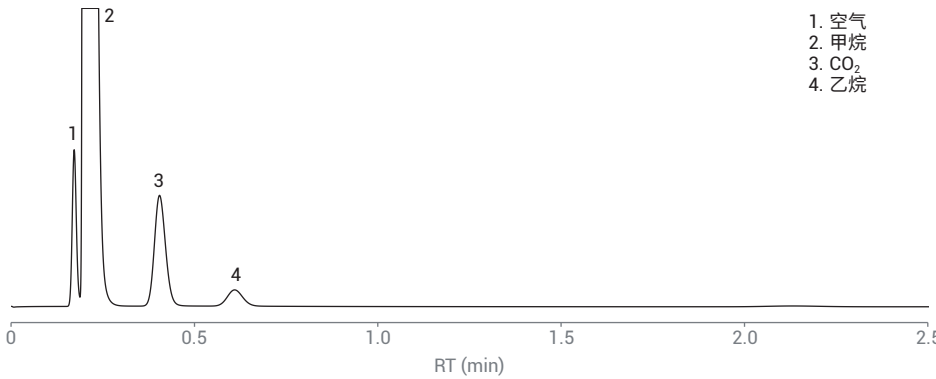


图 4A. HayeSep A 反吹通道上空气、CO₂ 和 C₁-C₃ 的分析结果

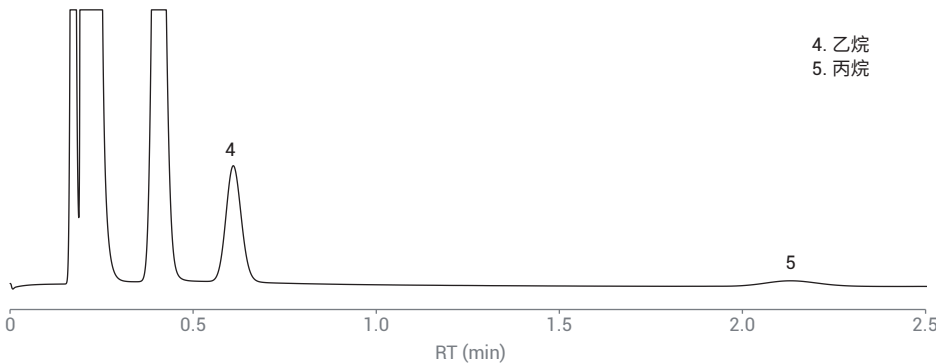


图 4B. HayeSep A 反吹通道上丙烷的分析结果

通道 3: 8 m CP-Sil 5CB 直型通道, 用于分析 C₆ 和 C₆+ 组分。

图 6 显示了在 8 m 5CB 直型通道上获得的 C₆-C₁₀ 组分的色谱图。

扩展型分析仪 A 的通道 2 和通道 3 不仅实现了分析仪 A 通道 2 的功能, 而且将烃类的分析范围扩展至 C₁₂, 且不会影响分析速度。4 m CP-Sil 5CB 通道的反吹功能可以确保在 30 秒内完成 C₃-C₅ 烃类的分析, 而不受重质组分的干扰。通道 3 中 150 °C 的高温加速了 C₆/C₆+ 组分的洗脱。为了在高温下实现戊烷和己烷的良好分离, 使用了 8 m CP-Sil 5CB 色谱柱。色谱图 (图 6) 显示, 在优化条件下, 癸烷在约 100 秒时流出。此结果与我们以往使用 Agilent 490 NGA 分析仪获得的结果一致^[1]。

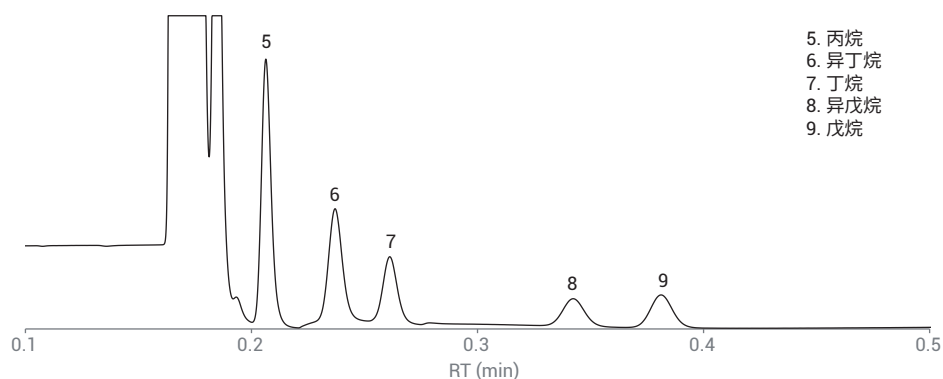


图 5. 4 m CP-Sil 5CB 反吹通道上 C₃-C₅ 的分析结果

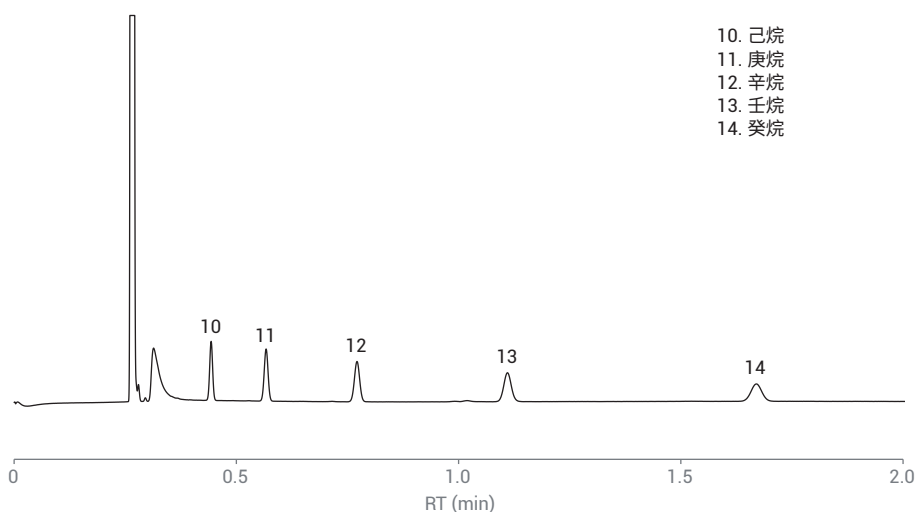


图 6. 8 m CP-Sil 5CB 通道上 C₆-C₁₀ 混合物的分析结果

NGA 分析仪 B

通道 1：10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道，用于分析空气、甲烷、H₂S、乙烷和丙烷。

由于对天然气质量的要求、H₂S 对管道材料的腐蚀特性，以及 H₂S 对使用设备的影响，H₂S 的测量非常重要。CP-PoraPLOT U (PPU) 色谱柱适用于 H₂S 的分析。990 微型气相色谱仪的样品流路经过专有的去活技术处理，能够减少对活性化合物的吸附，从而改善峰形，有助于更好地检测活性组分。图 7B 显示了使用 PPU 色谱柱获得的 H₂S 的良好峰形。H₂S、甲烷和空气在此通道中充分分离。此通道分析的最“重”的化合物是丙烷。如果在 PPU 通道上分析 C₄ 以及更重的烃类，它们的洗脱时间较晚，并且在所采用的柱温下会出现峰拖尾现象。因此，我们使用 CP-Sil 5CB 通道对这些更重的烃类进行分析。

通道 2：6 m CP-Sil 5CB 直型通道，用于分析丙烷到壬烷。

此通道与 NGA 分析仪 A 所使用的通道相同。相关色谱图请参见图 3A 和 3B。

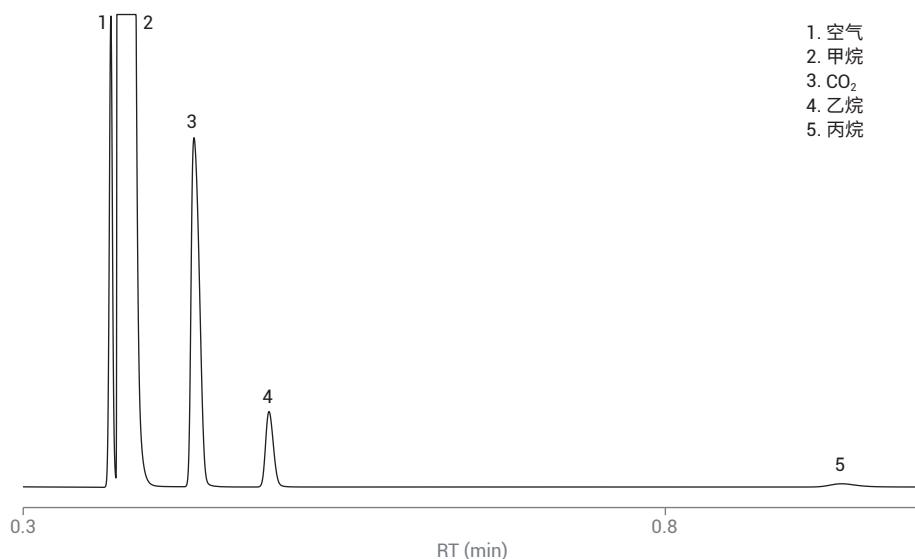


图 7A. 10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道上空气、CO₂ 和 C₁-C₃ 烃类的分析结果

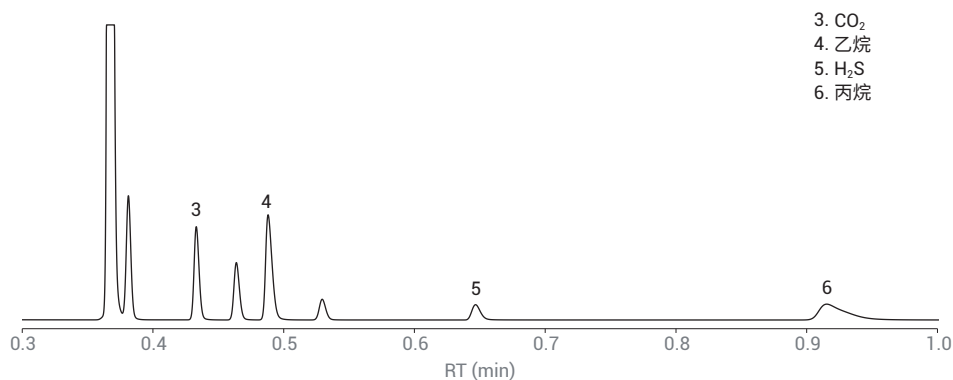


图 7B. 10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道上硫化氢的分析结果

扩展型 NGA 分析仪 B

通道 1: 10 m CP-MoleSieve 5Å 反吹通道。

天然气中的永久性气体包括氦气、氖气、氩气、氧气、氮气和甲烷，通常使用具有分子筛固定相的色谱柱对它们进行分析。与其他类型的固定相相比，Molesieve 5Å 能够在室温或更高的温度下实现永久性气体的基线分离，而无需使用昂贵的冷却剂。

氩气和氦气均可以用作载气。氦气通常用于分析氮气和氧气，以获得良好的检测器响应。低浓度氦气以及全范围的氩气分析可采用氩气作为载气。一些客户需要检测天然气中氩气的百分比含量。在这种情况下，氩气和氦气均可以用作载气。

分子筛色谱柱对水分和 CO₂ 敏感。因此，在动态电子气体控制 (DEGC) 模块和分析柱之间配置了保留时间稳定性 (RTS) 选项。RTS 作为在线过滤器，在载气进入分子筛色谱柱之前捕获水分和 CO₂，帮助确保该通道的长期保留时间稳定性。

图 8A 和 8B 显示了以氦气和氩气作为载气，在 MoleSieve 5Å 通道上获得的永久性气体的色谱图。在所测试的浓度水平 (500–1000 ppm) 下，以氩气作为载气更容易检测氦气和氩气。

通道 2: 10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道，用于分析 CO₂、H₂S、乙烷和丙烷。

通道 3: 6 m CP-Sil 5CB 直型通道，用于分析丙烷到壬烷。

扩展型分析仪 B 的通道 2 和通道 3 与分析仪 B 所使用的两个通道相同。相关色谱图请参见图 7B、3A 和 3B。

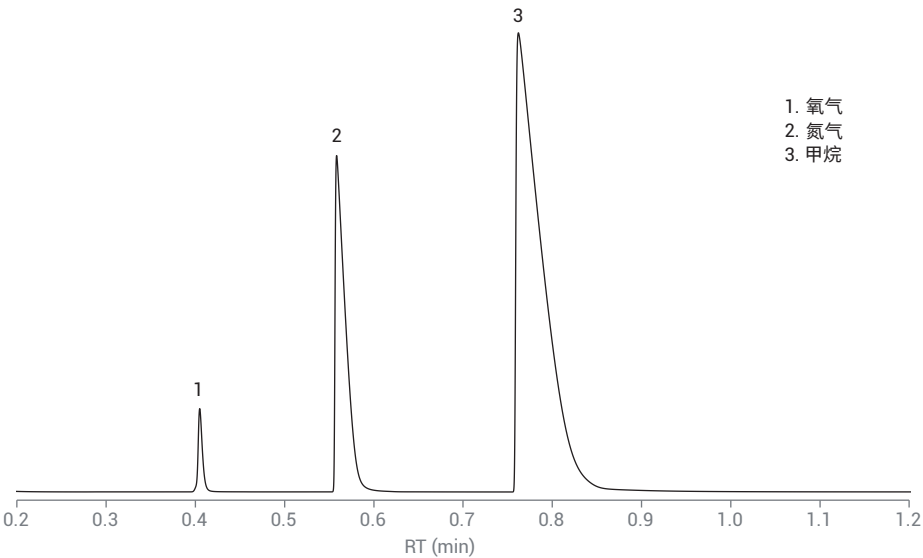


图 8A. 以氦气为载气，CP-MoleSieve 5 Å 反吹通道上氧气、氮气和甲烷的分析结果

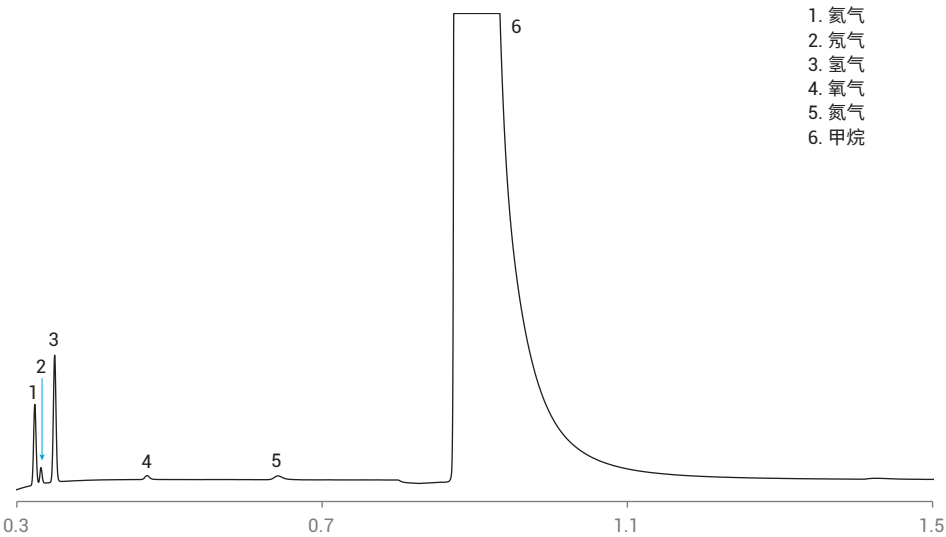


图 8B. 以氩气为载气，CP-MoleSieve 5 Å 反吹通道上氦气、氖气、氩气、氧气、氮气和甲烷的分析结果

分析仪 RT 和响应重现性

为了实现目标分析物的正确定性和准确定量，仪器的重现性非常重要。表 4A 和 4B 显示了分析仪 A、分析仪 B 和扩展型分析仪 B 在 10 次重复进样中的仪器 RT 和响应峰面积重现性。对于分析仪 B 和扩展型分析仪 B，显示了 10 m CP-PoraPLOT U 通道和分子筛通道的 RT 和峰面积 RSD%。6 m CP-Sil 5CB 通道上 C₄–C₉ 烃类的重现性结果与分析仪 A 通道 2 的结果相同，如表 4A 所示。三款分析仪的 RT 重现性 RSD 均低于 0.1%，峰面积重现性 RSD 范围为 0.1%–2%。高度精确的气路控制和温度控制，以及稳定灵敏的 TCD 检测，实现了出色的重现性能。

表 4A. 分析仪 A 的 RT 和峰面积重现性

化合物	RT/min	RT RSD%	峰面积 (mv × s)	峰面积 RSD%
氮气	0.063	0.081	10.73	0.09
甲烷	0.079	0.074	426.69	0.04
二氧化碳	0.219	0.022	19.89	0.02
乙烷	0.366	0.014	4.12	0.05
丙烷	0.203	0.004	6.685	0.02
异丁烷	0.238	0.002	0.787	0.03
丁烷	0.264	0.003	0.813	0.03
2,2-二甲基丙烷	0.278	0.005	0.169	0.12
异戊烷	0.353	0.002	0.538	0.22
戊烷	0.396	0.002	0.555	0.11
2,2-二甲基丁烷	0.480	0.002	0.191	0.33
己烷	0.679	0.003	0.106	1.0
庚烷	1.290	0.007	0.118	1.1
辛烷	2.596	0.017	0.129	1.00
壬烷	5.382	0.002	0.137	1.90

表 4B. 分析仪 B/CP-PoraPLOT U 通道和扩展型分析仪 B/CP-Molesieve 5Å 通道的 RT 和峰面积重现性

化合物	RT/min	RT RSD%	峰面积 (mv × s)	峰面积 RSD%
10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道				
氮气	0.368	0.005	6.898	0.09
甲烷	0.374	0.001	550.976	0.21
二氧化碳	0.414	0.004	4.189	1.00
乙烷	0.487	0.002	36.332	0.05
丙烷	0.932	0.004	5.271	0.13
10 m CP-Molesieve 5 Å 反吹通道				
氮气	0.308	0.006	1.28	0.04
氖气	0.316	0.006	0.231	0.22
氢气	0.333	0.006	2.137	0.06

天然气的物理性质计算

天然气的经济价值由几种关键的物理性质决定，包括热值、压缩系数和 Wobbe 指数等。按照国际标准，根据天然气中每种化合物的浓度及其特定的理化参数计算得到上述性质。NGA 分析仪可以选择 Agilent OpenLab CDS、OpenLab EZchrom 和 OpenLab ChemStation 作为色谱数据系统，以进行数据采集以及 NGA 组分的鉴定和定量分析。将定量结果输入 EZReporter 软件（图 9），计算关键物理性质。EZReport 4.0 按照 ASTM D3588、ASTM D2598、GPA 2172、GPA 2177、ISO 6976 和 ISO 8973 的规定，进行天然气分析的相关计算。EZReport 软件可将计算结果用于报告、监测、绘制趋势图和导出。

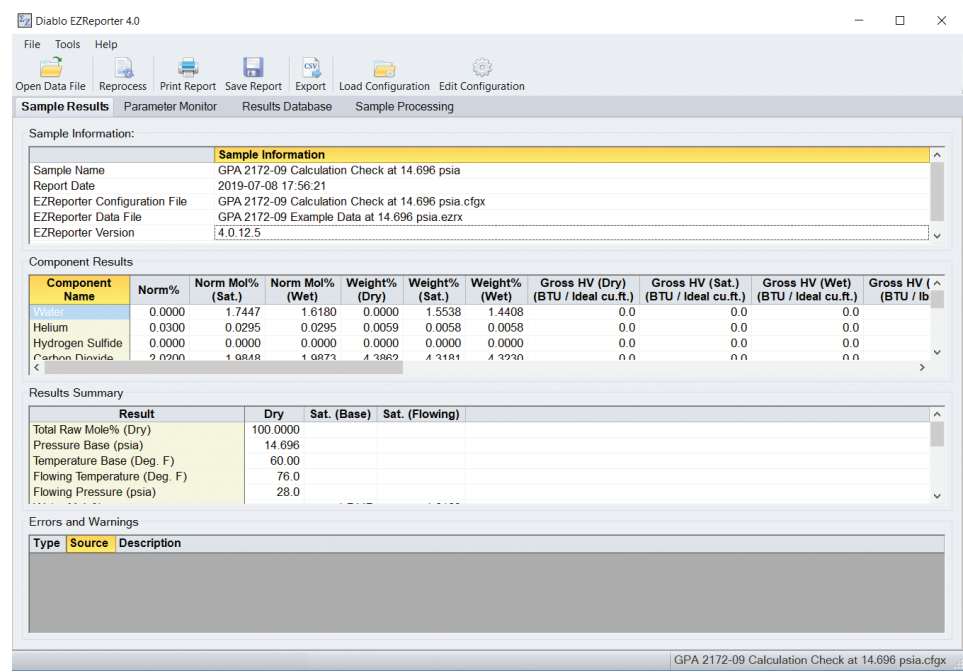


图 9. 根据 GPA 2172-09，利用 Diablo EZReport 4.0 软件进行计算

结论

本研究展示了四款基于 990 微型气相色谱平台的 NGA 分析仪。每种分析仪的配置取决于其目标天然气的组成。NGA 分析仪 A 能够在两分钟内完成空气、甲烷、二氧化碳和 C₂-C₆ 烃类的分析。重质化合物（高达 C₉）的分析可在约 5 分钟内完成。为了快速分析含有重烃（高达 C₁₂）的天然气，采用配备三通道的扩展型 NGA 分析仪 A。NGA 分析仪 B 能够分析的样品与 NGA 分析仪 A 所能分析的样品组成类似，此外它还能够分析 H₂S。

扩展型 NGA 分析仪 B 能够分析永久性气体、H₂S 以及天然气中的其他常规组分（C₉ 及以下的烃类）。反吹选件用于保护分析柱，使其免受重质污染物的污染，并可确保每次运行不受前一次运行中后洗脱化合物的干扰。

仪器具有优异的 RT 和峰面积重现性，能够确保定性和定量结果高度可靠。

NGA 分析仪可在实验室内、在线、现场以及户外使用。它们是用于 NGA 分析的快速、便携和节能型解决方案。

参考文献

1. 使用 Agilent 490 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 5991-0275CHCN，**2011**

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

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，2019
2019 年 8 月 7 日，中国出版
5994-1040ZHCN