

# 用于气相色谱进行气体分析的 一种定量分析方法

张渠 蒋梅先

(地质矿产部石油地质中心实验室)

用气相色谱来分析气体混合物已有过许多报导。通常使用的进样方法是用六通进样阀系统导入或由气密性的注射器进行。但前者气样用量较大,后者则易于造成较大的操作误差,所以对于样量较少的气体混合物的定量分析常常给分析人员带来较大困难。例如在安瓿瓶中进行气发生率试验的测定等。为此,本文提出了一种简便而行之有效的分析方法,以满足生产和科研的需要。

## 一、实验

### 1. 分析装置及原理

分析装置如图1所示。

在同一个系统中,气体经过一定时间的扩散,达到均衡状态。此时进行色谱分析,用外标法求得进样管中各个气体组份的量。

$$m_i = A_i \cdot f_i \quad (1)$$

式中:  $m_i$  为组份  $i$  在进样管中的量、 $A_i$  为组份  $i$  的积分信号、 $f_i$  为组份  $i$  的校正因子。

因为系统处于同温、同压状态,所以利用系统的整个体积与进样管的体积之比即可求出各个组份的总量。

$$M_i = m_i \cdot V_2 / V_1 \quad (2)$$

式中  $M_i$  为组份  $i$  的总量、 $V_1$  为进样管的体积、 $V_2$  为整个扩散体系的体积。

对于安瓿瓶中气体发生率试验,其组份  $i$  的发生率由下式计算。

$$P_i = M_i / W \quad (3)$$

式中:  $P_i$  为组分  $i$  的发生率;  $W$  为岩样(或有机质)的重量。

即:

$$P_i = A_i \cdot f_i \cdot V_2 / V_1 \cdot W \quad (4)$$

### 2. 分析步骤

首先关闭四通阀  $V_2$ , 打开金属三通开关阀  $V_1$ , 将放置好安瓿瓶的碎样装置或其它气源装置与  $B$  连接。抽真空, 然后关闭  $S$ , 破管碎样(或导入气体), 平衡5分钟后, 关闭金属开关阀  $V_1$ , 打开四通阀  $V_2$  进行进样和分析。

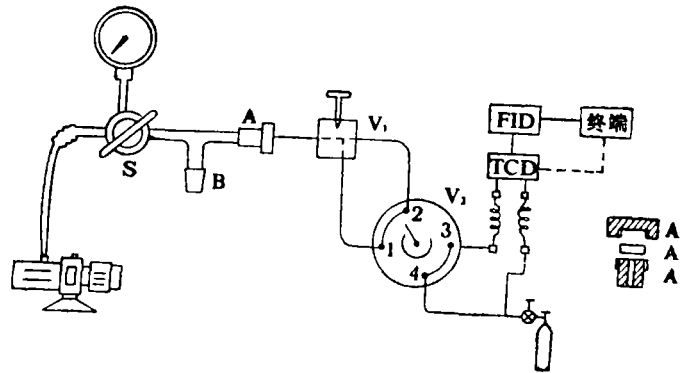


图1 分析装置示意图

S为三通玻璃活塞 B为体系与碎样装置或其它气源装置的连接口 V<sub>1</sub>为金属三通开关阀 V<sub>2</sub>为四通阀 A<sub>1</sub>为金属螺母 A<sub>2</sub>为隔膜 A<sub>3</sub>金属空心螺杆 A为接头

### 3. 分离和检测

在5880A气相色谱仪上按下面条件下进行分析：火焰离子(220℃)和热导(220℃)检测器连用；初始炉温40℃，保持3min，升温速率8℃/min，最终炉温210℃；进样装置为室温；载气He23ml/min，参考气He23ml/min，辅助气He32ml/min；3m×2mm内径Porapak Q柱，载气中老化48小时。用一台5880A系列进行数据处理，前5min接受TCD信号，5min后接受FID信号。

气体分离的例子在图2表示，分析组份的保留值列于表1。

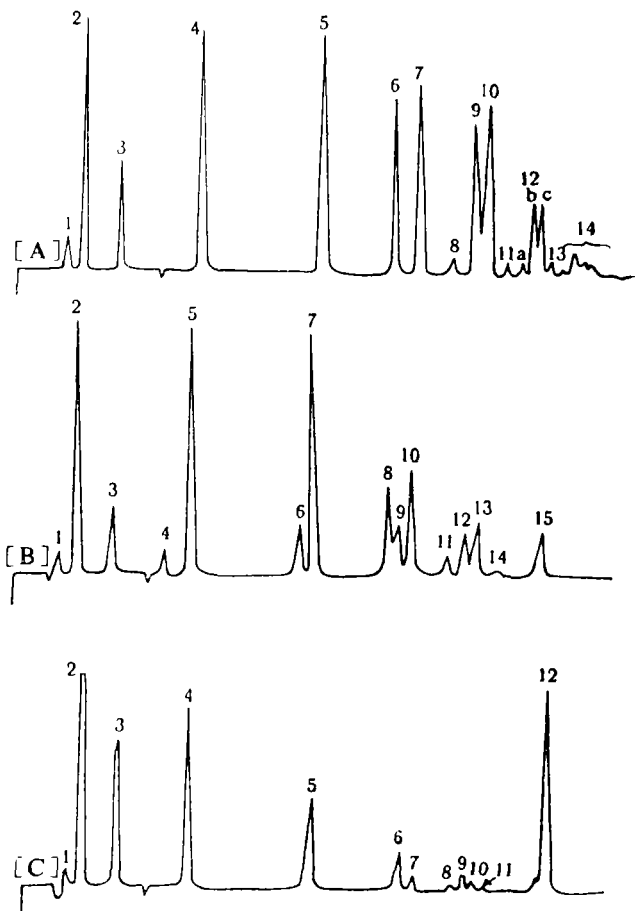


图2 天然气气相色谱图

- [A] 天然气分离的峰和保留值：1.N、O, 1.83; 2.甲烷, 2.24; 3.二氧化碳, 3.57; 4.乙烷, 7.10; 5.丙烷, 13.88; 6.异丁烷, 18.48; 7.正丁烷, 19.38; 8.新戊烷, 21.77; 9.异戊烷, 23.25; 10.正戊烷, 23.79; 11.环戊烷, 24.72; 12a. 2, 2-二甲基丁烷, 26.25; 12 b. 2, 3-二甲基丁烷和2-甲基戊烷, 26.90; 12c. 3-甲基戊烷和正己烷及甲基环戊烷, 27.54; 13.苯和环己烷; 14.庚烷。
- [B] 气发生率模拟气(未加入催化剂)的峰和保留值：1.O.N, 1.83; 2.甲烷, 2.24; 3.二氧化碳, 3.57; 4.乙烯, 5.79; 5.乙烷, 7.10; 6.丙烯, 13.41; 7.丙烷, 13.88; 8.异丁烷, 18.48; 9.未知物(可能是乙烯), 18.84; 10.正丁烷, 19.38; 11.新戊烷, 22.77; 12.异戊烷, 23.25; 13.正戊烷, 23.79; 14.环戊烷, 24.72; 15.未知物, 28.26。
- [C] 气发生率模拟气(未加入催化剂)的峰和保留值：1.氧气, 1.83; 2.甲烷, 2.24; 3.二氧化碳, 3.57; 4.乙烷, 7.10; 5.丙烷, 13.88; 6.异丁烷, 18.48; 7.正丁烷, 19.38; 8.新戊烷, 21.77; 9.异戊烷, 23.25; 10.正戊烷, 23.79; 11.环戊烷, 24.72; 12.未知物, 28.26。

表 1 气体各组份保留时间表

组 份	试 样 号	保留时间 (min)	标 准 偏 差	相对保留时间 (乙烷=1.000)
氮 气	5	1.830	0.007	0.258
甲 烷	5	2.243	0.007	0.316
二氧化碳	5	3.572	0.008	0.503
乙 烯	5	5.786	0.008	0.815
乙 烷	5	7.101	0.010	1.000
丙 烯	5	13.406	0.008	1.888
丙 烷	5	13.879	0.007	1.954
异 丁 烷	5	18.479	0.005	2.602
正 丁 烷	5	19.379	0.015	2.729
新 戊 烷	174	21.774	0.002	3.066
异 戊 烷	174	23.245	0.001	3.274
正 戊 烷	174	23.790	0.001	3.350
环 戊 烷	174	24.720	0.009	3.481

#### 4. 平衡周期的实验

将2ml气样以不同的平衡周期进行分析, 每个周期重复四次, 结果如表2所示。综合各种因素, 我们认为选择5分钟作为平衡周期较为合适。

表 2 各个平衡周期中的各组份精度表

时间 (min)	试样号	组 份	积 分 值	标 准 偏 差	相 对 标 准 偏 差
1	174	氮 气	1164895.60	12453.71	1.07
		甲 烷	208982.75	2018.96	0.97
		二 氧 化 碳	1211407.50	68765.95	5.68
		乙 烷	18931.80	311.72	1.65
		丙 烷	11309.15	121.59	1.10
		异 丁 烷	3968.93	134.50	3.39
		正 丁 烷	6021.41	172.94	2.87
		异 戊 烷	3476.18	100.55	2.89
正 戊 烷	3495.79	113.38	3.24		
2	174	氮 气	1155717.50	22593.24	2.04
		甲 烷	208936.00	3344.37	1.61
		二 氧 化 碳	1291120.00	41274.65	3.20
		乙 烷	18628.90	248.16	1.33
		丙 烷	10633.98	317.79	2.99
		异 丁 烷	3929.61	93.44	2.38
		正 丁 烷	5934.17	196.07	3.30
		异 戊 烷	3321.39	201.22	6.06
正 戊 烷	3315.60	220.20	6.64		
5	174	氮 气	1137050.00	2332.20	0.21
		甲 烷	204681.50	610.76	0.30
		二 氧 化 碳	1287355.00	37201.72	2.89
		乙 烷	18384.55	120.08	0.65
		丙 烷	10293.95	109.10	1.06
		异 丁 烷	3848.90	23.00	0.60
		正 丁 烷	5804.82	43.87	0.76
		异 戊 烷	3242.72	22.75	0.70
正 戊 烷	3184.23	14.63	0.46		
10	174	氮 气	1153350.00	4838.85	0.42
		甲 烷	207591.50	1089.63	0.53
		二 氧 化 碳	1299505.00	45571.14	3.51
		乙 烷	19431.40	152.14	0.78
		丙 烷	11238.90	139.99	1.25
		异 丁 烷	4088.50	80.27	1.96
		正 丁 烷	6189.17	162.50	2.63
		异 戊 烷	3478.62	98.23	2.82
正 戊 烷	3493.45	102.64	2.94		
20	174	氮 气	1294100.00	14354.52	1.11
		甲 烷	230878.50	2748.92	1.19
		二 氧 化 碳	1405627.50	51372.47	3.65
		乙 烷	22109.23	213.23	0.96
		丙 烷	12803.78	45.92	0.36
		异 丁 烷	4715.20	48.45	1.03
		正 丁 烷	7157.35	99.19	1.39
		异 戊 烷	4141.22	56.98	1.38
正 戊 烷	4158.54	64.56	1.55		

## 5. 几种样品的分析测定

几种不同的样品分析结果列于表3。

表3 几种样品的分析精度表

试样号	样品名称	组份	含量*	标准偏差	相对标准偏差 (%)
3612	天然气	氮气	2.14	0.07	3.23
		甲烷	87.20	0.45	0.51
		乙烷	6.50	0.26	4.03
		丙烷	1.89	0.04	1.91
		异丁烷	0.60	0.01	2.24
		正丁烷	0.87	0.01	1.15
		新戊烷	$1.25 \times 10^{-2}$	$6.00 \times 10^{-4}$	4.80
		异戊烷	0.27	0.01	3.70
		正戊烷	0.25	0.01	4.00
5	油页岩热解气	甲烷	170.90	7.00	4.10
		二氧化碳	63.64	1.34	2.11
		乙烯	3.53	0.34	9.52
		乙烷	67.74	2.65	3.91
		丙烯	10.08	1.51	14.98
		丙烷	40.38	0.92	2.28
		异丁烷	4.33	0.31	7.15
		正丁烷	15.59	2.89	18.54
6	泥岩热解气	甲烷	236.39	3.57	1.51
		二氧化碳	36.76	5.58	15.18
		乙烷	30.39	1.99	6.55
		丙烷	4.23	0.60	14.14

\* 天然气是百分含量 (V/V)，热解气是生气率，单位为 ( $m^3/t$ )。

从表3看出，天然气的分析精度较好，各组份的最大相对标准偏差小于5%，而生气率试验的精度较差，可能是试样本身引起了，例如称样的准确性，样品的均匀度，模拟反应的程度等。

我们对不同浓度的甲烷、乙烷也进行了测定，结果表明甲烷的进样量  $> 4 \times 10^{-9}$  升，乙烷的进样量  $> 4.2 \times 10^{-9}$  升时，准确定量是可能的 (表4)。

表 4 不同浓度的CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的分析精度表

组 份	样 品 浓 度 (ppm)	进 样 量 (L)	试 样 号	积 分 信 号	标 准 偏 差	相 对 标 准 偏 差
CH <sub>4</sub>	0.50	$4.00 \times 10^{-9}$	15	30.00	0.11	0.37
	13.00	$1.04 \times 10^{-7}$	15	726.63	3.87	0.53
	337.00	$2.70 \times 10^{-6}$	15	14521.00	101.46	0.51
	637.00	$5.10 \times 10^{-6}$	15	28233.75	143.82	0.51
	1706.00	$1.37 \times 10^{-5}$	15	77085.20	452.28	0.59
	3981.00	$3.19 \times 10^{-5}$	15	173112.00	1819.35	1.05
	6825.00	$5.46 \times 10^{-5}$	15	283365.75	2265.71	0.80
	9100.00	$7.28 \times 10^{-5}$	15	370764.00	2622.18	0.71
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.53	$4.20 \times 10^{-9}$	16	50.33	0.31	0.61
	14.00	$1.12 \times 10^{-7}$	16	1464.96	7.56	0.52
	359.00	$2.87 \times 10^{-6}$	16	30715.05	202.25	0.66
	680.00	$5.44 \times 10^{-6}$	16	57739.35	306.48	0.53
	1819.00	$1.46 \times 10^{-5}$	16	158855.00	1156.37	0.73
	4244.00	$3.40 \times 10^{-5}$	16	361136.50	937.94	0.26

正如表4所见，进样量和信号之间的关系是非直线性的。因此一个指数公式被选作结果的描述：

$$V = a \cdot S^b \quad (5)$$

V——进样体积；

S——积分信号；

a、b——系数。

这种曲线要得到令人满意的解释是困难的，但式(5)的对数是一直线。

$$\ln V = \ln a + b \cdot \ln S \quad (6)$$

b为斜率，lna为常数项。这样，我们就能用从回归方程得到的计算值与单独测定的结果进行比较，所得的百分偏差可用来评价分析结果的可靠性。(表5)

表 5 分析结果可靠性的评价表

解 释	CH <sub>4</sub> (峰 面 积 值)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (峰 面 积 值)
校准曲线方程	$V = (1.1485 \times 10^{-10}) S^{1.416}$	$V = (7.3679 \times 10^{-11}) S^{1.0194}$
最大百分偏差	4.05%	-5.09%
平均百分偏差	1.47%	1.97%

体积V(升)；信号S，以峰面积为单位作为积分仪的报告

## 二、结 论

一般气相色谱对于气样量较少的气体样品分析往往发生一些问题。这些问题包括（1）密封性的注射器一般不宜作高精度定量分析；（B）使用六通进样阀系统需要气体样品量较大；（C）对一些特殊的试验分析，更不易操作。

针对下述原因，我自行设计了一套抽真空扩散的进样装置，这种装置适合于任何形式的气体进样，与色谱系统易于连接，操作方便，重复性好，不受外界条件影响。

本文得到张义纲同志的指导，章复康同志在进样装置方面给予大力协助，特此感谢。

（收稿日期：1985年7月29日）

## 参 考 文 献

- [1] P.Englmaier, 1984, Journal of Chromtographic Science, Vol. 22, p.56—60.
- [2] F.R.Aquino Neto and A.S.Mangrich, 1983, J.Chromat. Sci., Vol. 21, p.541—545.
- [3] L.Huber, 1983, J.Chromat. Sci., Vol.21, p.519—520.

## A QUANTITATIVE GC GAS ANALYSIS

Zhang Qu     Jiang Meixian

(Central Laboratory of Petroleum Geology,  
Ministry of Geology and Mineral Resources)

### Abstract

A quantitative GC gas analysis method is proposed in this paper. The authors have designed a device for the injection under negative pressure. It can solve problems that are difficult to get rid of in the conventional GC analysis. The device can provide a simple method for analysing a small amount of a gas sample and testing gas production potential in ampules.