

使用 Agilent 990 微型气相色谱系统 分析无硫天然气加臭剂

作者

Zhang Jie, Bu Tingting,
Fang Yue
安捷伦科技（上海）有限公司
Zhou Xin
北京极达测控设备技术有限公司

摘要

在本应用简报中，我们使用 Agilent 990 微型气相色谱系统的 CP-TCEP MES 通道对两种无硫加臭剂（丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯）进行了分析。使用 11 ppm 标准气体来评估检出限 (LOD) 和定量精度。丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的 LOD 分别为 1.1 ppm 和 1.5 ppm。连续 20 次进样的响应精度优于 5%，保留时间 (RT) 精度 (RSD) 低于 0.1%。在选定的分析通道中，丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯在 2.2 分钟内洗脱。分析结果表明，990 微型气相色谱系统能够快速可靠地分析天然气中的无硫加臭剂。

前言

为保证日常生活中的用气安全，需要向天然气中添加加臭剂来提高用户对天然气泄漏的警觉性。四氢噻吩 (THT) 和叔丁硫醇 (TBM) 等含硫化合物是常用的加臭剂。这些化合物性质稳定，在规定的添加浓度下，如果发生泄漏，嗅觉正常的人很容易就能察觉到。然而，随着时间的推移，THT 和 TBM 会与天然气输送管道和弹性密封件发生反应。这种反应不仅会增加泄漏风险，而且也会消耗更多加臭剂，进而增加成本。此外，THT 和 TBM 在燃烧后还会产生二氧化硫 (SO₂) 或三氧化硫 (SO₃)。为了降低管道材料和弹性密封件腐蚀引起的泄漏风险，同时降低 SO₂ 和 SO₃ 对环境的影响，相关从业人员已对其他无硫加臭剂进行了研究。

丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯是全球第一种上市销售的无硫天然气加臭剂。在嗅觉正常的情况下，当这两种化合物的总浓度为 8.0 mg/m³ (约 2 ppm) 时即可被察觉到。这些化合物通过了与管道材料和弹性密封件相互作用的相关测试，符合 DIN EN ISO 13734 要求^[1]。丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯均适用于天然气加臭系统。之前的研究已经证实，990 微型气相色谱系统可以准确检测天然气中的各种含硫加臭剂^[2]，本研究则证明了该系统也能够检测无硫加臭剂。

实验部分

990 微型气相色谱系统配备 15 m Agilent CP-TCEP MES 通道，可用于分析丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。两种标准气体购自 Air Liquide Inc.，其中一种模拟天然气样

品 (标准气体 1) 约含 11 ppm 丙烯酸甲酯和 11 ppm 丙烯酸乙酯，另一种标准气体 (标准气体 2) 约含 11 ppm 正十一烷 (*n*-C11) 和 11 ppm 正十二烷 (*n*-C12)，平衡气为甲烷。实验条件及标准气体信息如表 1 和表 2 所示。

表 1. 使用 Agilent 990 微型气相色谱系统分析丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯的检测条件

参数	设定值
通道类型	15 m CP-TCEP MES 通道, 直型
载气	氮气
柱压	200 kPa
进样器温度	80 °C
柱温	60 °C
进样时间	40 ms/150 ms

表 2. 标准气体信息

标准气体 1		标准气体 2	
组分	浓度 (ppm)	组分	浓度 (ppm)
N ₂	2.0 × 10 ⁴	<i>n</i> -C11	11.8
CO ₂	2.0 × 10 ⁴	<i>n</i> -C12	11.7
C ₂ H ₆	2.0 × 10 ⁴	甲醇	11.1
C ₃ H ₈	1.0 × 10 ⁴	CH ₄	平衡气
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1000		
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1000		
新戊烷	200		
异戊烷	200		
正戊烷	200		
正己烷	200		
丙烯酸甲酯	11.4		
丙烯酸乙酯	11.9		
CH ₄	平衡气		

结果与讨论

丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯分别是丙烯酸的甲酯和乙酯形式，二者都是极性化合物。选择 CP-TCEP MES 通道用于将极性酯与天然气中的非极性烃分离，尤其是 C10 和 C10+（不超过 *n*-C12）等重烃干扰物质。该通道采用高极性色谱柱，固定相为 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷 (TCEP)。如图 1 所示，在所采用的柱温和柱头压力下，丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯在约 2 分钟流出。正己烷较早流出，并接近平衡气在该高极性色谱柱上的流出时间。其它轻质组分与甲烷共流出。

标准气体 2 的分析结果表明，天然气基质中的烃类不会干扰丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的鉴定。如图 2 所示，*n*-C11 和 *n*-C12 在 1.7 分钟内洗脱。它们的洗脱时间晚于其他轻质烃，但早于两种加臭剂，这意味着所选色谱柱可将两种加臭剂从天然气基质中分离出来。

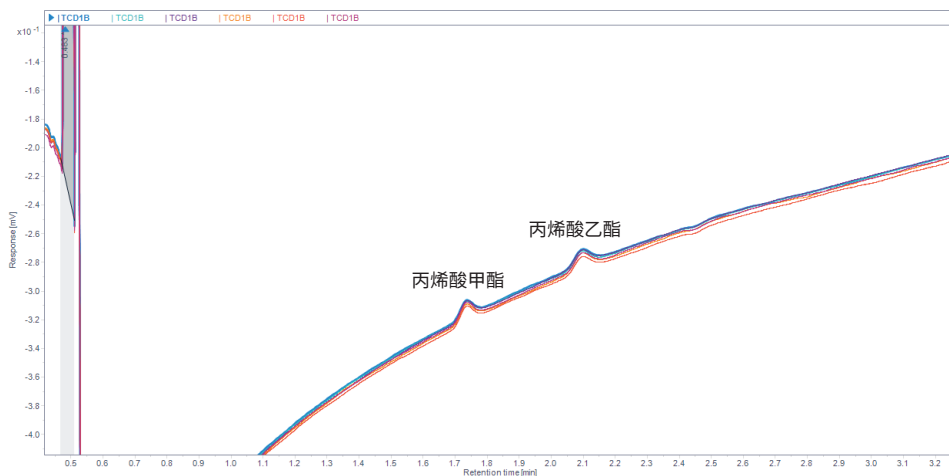


图 1. 标准气体 1 六次进样的叠加色谱图

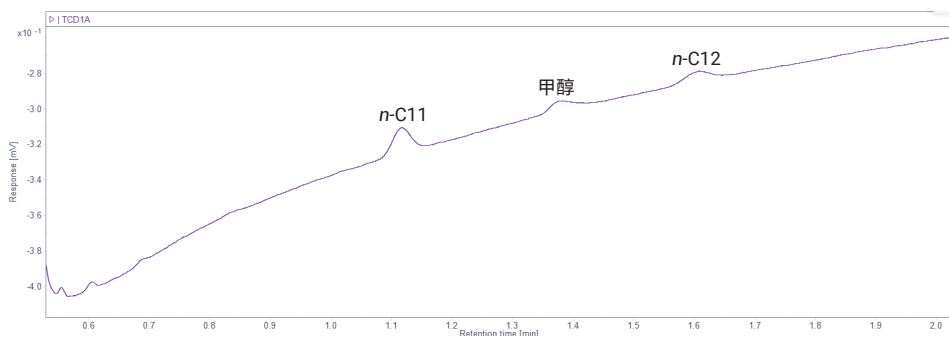


图 2. 标准气体 2 的色谱图，*n*-C11 和 *n*-C12 在两种无硫组分之前洗脱。这些数据表明，*n*-C11 和 *n*-C12 对丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的鉴定无干扰

通过连续进样 20 次标准气体 1，来评估分析精度。考虑到测试浓度处于低 ppm 水平，获得的结果符合要求。如表 3 所示，RT 和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别小于 0.1% 和 5.1%。

使用以下公式计算两种组分的 LODs:

$$LOD = t \times \%RSD \times C_{\text{化合物}}$$

其中 t 是 20 次重复进样 99% 置信度的单侧临界值；此处 t = 2.539。

$C_{\text{化合物}}$ 为分析物标称浓度。

RSD% 为实测浓度的相对标准偏差。

丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的 LOD 计算结果分别为 1.1 ppm 和 1.5 ppm。如图 3 所示，将进样时间从 40 ms 增加到 150 ms 可使两种分析物的峰高增至 3 倍左右，而基线噪音无明显增加。因此，如果加臭剂的添加量接近最低浓度 (8 g/m³，约 2 ppm)，则分析时可使用更长的进样时间 (如 150 ms)。

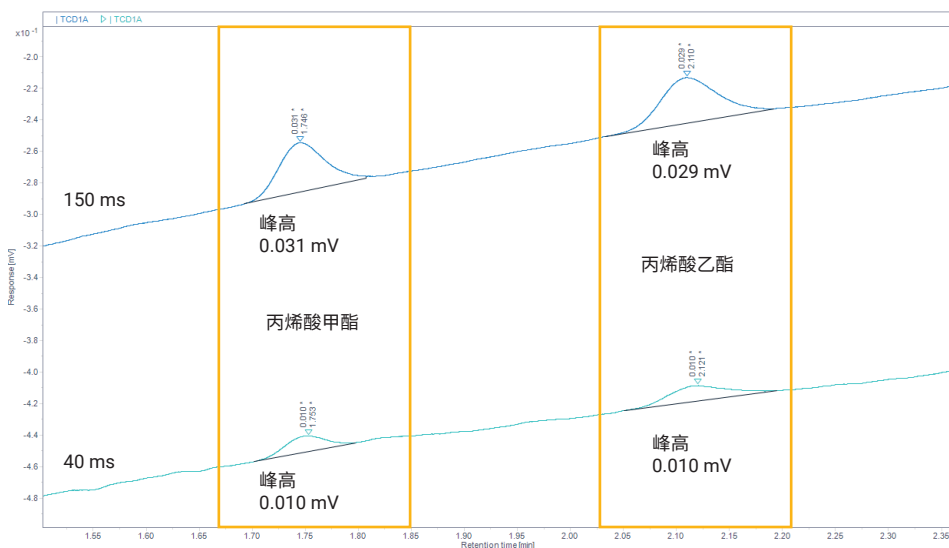


图 3. 与 40 ms 的进样时间相比，采用 150 ms 的进样时间可改善峰高

一位合作者使用 990 微型气相色谱系统和 CP-TCEP MES 通道，对添加了丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯加臭剂的居民用天然气进行了检测。使用的校准标准气体含有 5.2 ppm 丙烯酸甲酯和 5.4 ppm 丙烯酸乙酯，并采用了本文“实验部分”所述的实验条件 (表 1)。在该 TCEP 通道上，标准品中的丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯均在 2 分钟内洗脱出来 (图 4)。合作者

的实验结果表明，在 5 ppm 下，加臭剂丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的峰面积精度分别为 7.1% 和 3.6% (n = 4)。在真实天然气样品中，根据单点外标 (ESTD) 法，检测到两种目标化合物分别为 3.5 ppm (丙烯酸甲酯) 和 4.3 ppm (丙烯酸乙酯)。这两个浓度对应的加臭剂总浓度为 30 mg/m³。真实天然气样品的色谱图如图 5 所示。

表 3. 标准气体 1 中丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的 RT 和响应结果

组分	浓度 (ppm)	RT (min)	RT RSD (%)	峰面积 (mV × s)	峰面积 RSD (%)	LOD (ppm)	分析通道
丙烯酸甲酯	11.4	1.738	0.044	0.030	3.826	1.1	CP-TCEP MES
丙烯酸乙酯	11.9	2.101	0.078	0.033	5.078	1.5	CP-TCEP MES

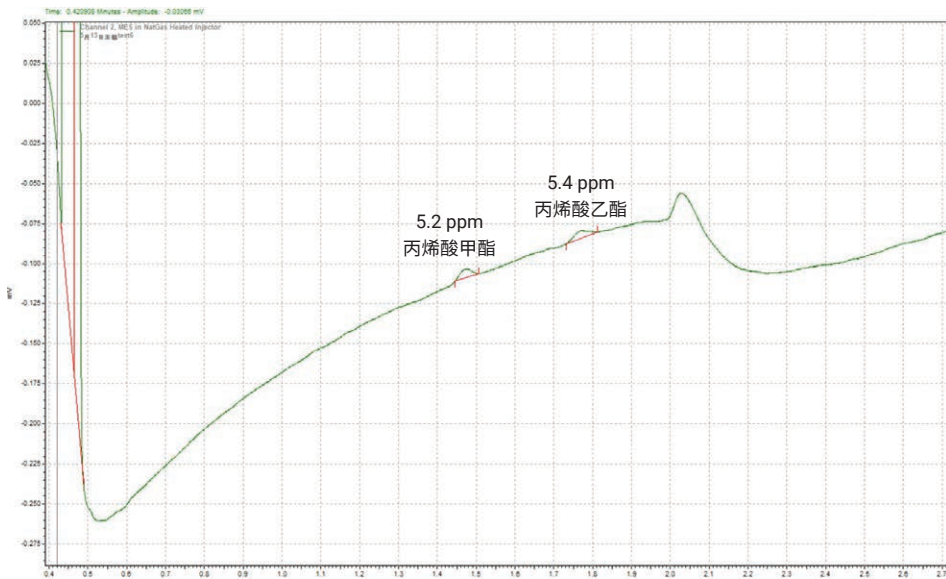


图 4. 合作者使用气体校准标样在 TCEP 通道上获得的色谱图

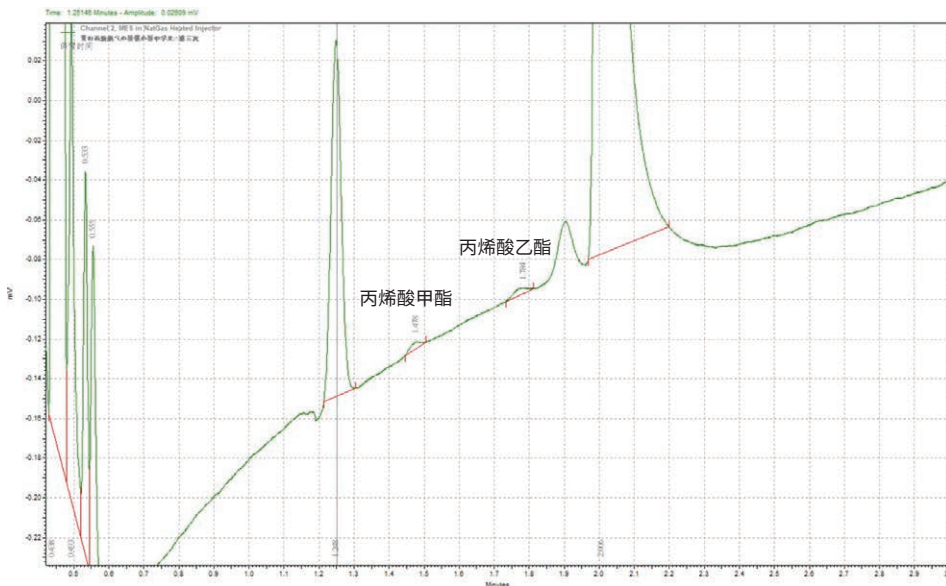


图 5. 真实天然气样品中检测到的丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的色谱图

结论

使用 Agilent 990 微型气相色谱系统，可从天然气的烃类组分中有效分离出丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯，并在低 ppm 浓度下实现检测。连续进样 20 次，在 CP-TCEP MES 通道上得到的保留时间和峰面积精度证明该系统具有出色的定量重现性和准确度。使用该分析通道对真实天然气样品中的无硫加臭剂进行了分析，检测出总浓度约为 8 ppm 的丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。这些结果表明，990 微型气相色谱仪可有效检测居民用天然气中的无硫加臭剂。

参考文献

1. Schmeer, F.; Reimert, R.; Kaesler, H.; Henke, F.; Mansfeld, G. Development of a Sulphur-Free Odorant. Presented at the 22nd World Gas Conference, Tokyo, **2003**
2. Zhang, J. 使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析天然气中的四氢噻吩 (THT); 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-1042ZH-CN, **2019**

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

DE-001396

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, 2024
2024 年 10 月 3 日, 中国出版
5994-7834ZH-CN

 **Agilent**
Trusted Answers