

文章编号: 1005-8893 (2006) 01-0025-03

天然气中微量乙二醇含量的测定

曹引梅, 张双泉, 杨毅恒, 宋国强

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 煤气输送管道改为天然气输送管道时经常在天然气中添加微量的乙二醇作为加湿剂以确保管道的密封。加湿剂的用量须控制在一定范围之内。因此建立简单可行的检测天然气中微量乙二醇的方法, 有利于对加湿剂的用量适时调整监控。本方法直接采用装有 0.4 g Tenax-GC 的采样管采集、浓缩富集了天然气中微量的乙二醇。采样管再经加热解吸导入附有氢火焰检测器的气相色谱仪进行分析。乙二醇的最低检出质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 天然气; 乙二醇; 气相色谱; 分析方法

中图分类号: O 657.7

文献标识码: A

Method for the Determination of Micro Glycol in Natural Gas

CAO Yin—mei, ZHANG Shuang—quan, YANG Yi—heng, SONG Guo—qiang

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Directly use a sampling tube which is loaded with 0.4 g Tenax—GC to gather and concentrate micro glycol in natural gas. After being heated up and desorbed the sampling tube was led into a gas phase chromatography with a hydrogen flame detector for analysis. The lowest concentration detected of glycol is 5.0 $\mu\text{g/L}$.

Key words: natural gas; glycol; GC; analytical method

随着“西气东输”工程的启动, 很多城市已过渡到以天然气为主要气源。燃料公司在改造供气管网的过程中, 需先依附于原煤气管网, 日后再逐步更换为天然气专用管网。

天然气与人工煤气的性质不同, 煤气有一定的湿度及含有微量芳香烃, 而天然气中没有这些成分。煤气管网的管间密封填料为油麻丝或橡胶垫圈。煤气的湿度使得油麻丝膨胀, 橡胶垫圈则会吸收其中的芳香烃而膨胀, 从而保证了管网的密封效果^[1]。干燥的天然气长期在该管网中流动, 将使油麻丝干燥收缩, 橡胶垫圈开裂, 造成管网漏气。而长期输送煤气的管壁上还会附着粉尘膜, 干裂的粉尘将随气体流动而堵塞设备。因此, 天然气必须经

加湿处理才能在该管网中顺利输送^[2]。常用的加湿剂种类很多^[3], 由于乙二醇易被麻丝吸附、气体处理量大、冬季不易结冰以及乙二醇蒸汽占天然气的容积分数很小, 且其蒸汽热值与天然气的热值接近, 它的燃烧产物和天然气完全相同, 用它作加湿剂不影响天然气的性质。所以乙二醇被广泛应用作天然气的加湿剂。

在管网中实施加湿技术时, 通过监测乙二醇的饱和度来控制加湿剂的用量, 当乙二醇的饱和度达到 50% 以上即能满足加湿要求^[1] (天然气中乙二醇的饱和质量浓度见文献 [1])。所以, 建立一种简单快捷的检测天然气中微量乙二醇的方法具有重要意义。

收稿日期: 2005-12-08

作者简介: 曹引梅 (1969—), 女, 江苏海安人, 工程师。

天然气中微量乙二醇的分析方法文献上未见公开发表, 现有的企业标准方法繁琐, 且取样较为麻烦。本文所采用的分析方法, 是在常温下采用吸附剂 Tenax-GC 在现场直接采样富集, 然后高温热解吸脱附, 用气相色谱仪 (附氢火焰检测器) 进行检测, 该方法快速、准确、灵敏。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

岛津 GC-14c 气相色谱仪 (附氢火焰检测器); 8701A 型热解吸浓缩进样器 (上海分析仪器厂无锡分厂); CABOWAX 20M; 101 白色硅烷化载体 60~80 目; 美国进口 Tenax-GC 60~80 目; 乙二醇为色谱纯标样。

1.2 吸附与采样

1.2.1 吸附剂处理

将 Tenax-GC 在索氏提取器中, 以丙酮、环己烷为溶剂各回流 8 h 再转入坩埚中, 在恒温水浴上蒸干备用。

1.2.2 采样管的制备

将玻璃管加工成长 10 cm、内径 5~6 mm 的采样管, 将已处理好的 0.4 g Tenax-GC 装入采样管中, 两侧以玻璃棉和金属网固定。将装好的采样管装入 8701A 热解吸装置中, 在解吸温度 200 °C, 氮气流量 40~45 mL/min 的条件下老化直到色谱基线平稳。将老化好的采样管两侧密封, 放入棕色干燥器内保存备用。采样管可以多次使用, 每次采样前需对采样管作上述的老化处理, 并经色谱检验无成分残留杂质。

1.2.3 采样

采样时, 以皂沫流量计调节取样口的出气流量为 200 mL/min, 去除采样管两侧的密封, 直接与取样器出口相连, 以 200 mL/min 的流量采集气体样品 5~10 min。具体时间视采样点情况而定, 记录采样条件。采样后, 迅速将采样管两侧密封, 放入干燥器中存放, 尽快分析。

1.3 分析步骤

1.3.1 色谱条件

色谱柱的充填及老化: 将 6% 的 CABOWAX 20M 涂渍在 60~80 目的 CHROMOSORB 101 上, 作为固定相。填充好的色谱柱在 100 °C 以低流速通

氮气连续老化 24 h。

色谱工作条件: 色谱柱: 长 0.5 m, 内径 3 mm 的不锈钢柱; 载体: 60~80 目的 CHROMOSORB 101; 固定液: 6% 的 CABOWAX 20M; 氮气流量 40 mL/min; 氢气流量 50 mL/min; 空气流量 450 mL/min; 柱温 180 °C; 汽化室温度 200 °C; 检测器温度 250 °C; 解吸温度 200 °C; 解吸加热时间 2 min。

1.3.2 定性与定量方法

用标准样品的保留时间定性。

以外标法定量。即配制不同质量浓度 (10~150 g/L) 的乙二醇水溶液作为标样, 每次开机检测前, 分别取 1 μ L 标样打入清洁的取样管中, 通 1 L 氮气, 然后按所选色谱条件进样, 得到相当于不同质量浓度 (10~150 μ g/L) 的乙二醇蒸汽的峰面积, 作出标准曲线。

1.3.3 样品的测定

将采完样的采样管去除密封, 迅速装入 8701A 热解吸装置中, 加热至 200 °C, 此时氮气不经采样管而直接进入色谱仪, 解吸 2 min, 然后转换气路, 同时撤走加热块, 按下色谱工作站 START 键, 使氮气流经采样管进入色谱仪, 待成分峰完全流出后, 再次转换气路, 使氮气直接进色谱仪。卸下采样管, 密封后放入干燥器中备用。

2 结果与讨论

2.1 方法的精密度与回收率

在 5 支采样管中, 分别注入 1 μ L 不同浓度的标准样品, 按采样条件通氮气 1 L 后, 按实际样品分析过程操作, 计算求得的方法回收率和精密度见表 1。

由表 1 可见, 方法的回收率在 96.4%~99.9%, 可以满足分析的要求。

2.2 方法的最低检出质量浓度

本方法以 2 倍噪声信号的峰面积计算最小检出量, 当采样量为 1 L 时, 乙二醇的最低检出质量浓度为 5.0 μ g/L。

2.3 采样体积与采样流量

本方法中在取样点用皂沫流量计控制采样流量, 采样流量控制在 200~500 mL/min。采集 1 L 足以满足分析的需要。对常州港华燃气公司几个检

测点的取样分析结果如表 2。

表 1 方法的回收率与精密度的测试结果

Table 1 Test result of method's accuracy

| ρ (标准样品) / (g/L) | ρ (相当于蒸汽) / ($\mu\text{g/L}$) | 测定结果/ ($\mu\text{g/L}$) | | | | | 平均值 | 回收率/% | 标准偏差 |
|--------------------------|---|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| 11.2 | 11.2 | 11.0 | 10.9 | 10.5 | 11.1 | 10.7 | 10.8 | 96.4 | 0.36 |
| 29.6 | 29.6 | 29.7 | 29.5 | 29.8 | 29.4 | 29.5 | 29.6 | 99.9 | 0.14 |
| 49.9 | 49.9 | 50.0 | 49.4 | 49.8 | 49.7 | 49.5 | 49.7 | 99.6 | 0.26 |
| 70.3 | 70.3 | 70.0 | 70.1 | 69.8 | 69.9 | 70.2 | 70.0 | 99.6 | 0.22 |
| 150.1 | 150.1 | 149.8 | 150.0 | 150.0 | 149.9 | 149.8 | 149.9 | 99.9 | 0.20 |

表 2 同一取样点每次分别取 3 个样的实测结果

Table 2 Results of an identical sampling point separately takes three samples each time

| ρ (乙二醇) / ($\mu\text{g/L}$) | 取样点 | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 52.2 | 45.0 | 43.2 | 54.1 | 49.0 |
| 2 | 52.7 | 42.9 | 45.1 | 56.6 | 44.7 |
| 3 | 53.0 | 43.4 | 44.3 | 59.8 | 50.0 |

由表 2 的实测结果可知, 该取样方法的平行性较好。

2.4 解吸进样条件的选择

解吸温度、解吸加热时间是热解吸进样方式的 2 个重要操作参数。温度过低, 成分流出太慢, 色谱分析时间长; 温度过高, 容易使采样管局部过热, 导致吸附剂的变质。根据文献 [3] 记载, 200 $^{\circ}\text{C}$ 是比较合适的解吸温度, 经试验确定本实验的解吸温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。而加热解吸时间在 1~5 min 时, 其解吸物的响应值基本相同, 因此本实验选取 2 min 为加热解吸时间。

2.5 采样管的保存及本底清除

新装的采样管和用过的采样管, 在使用前应彻底清除本底。如采样前不处理会大大降低吸附效率及影响分析结果。

对新装的采样管, 在每次采样之前, 务必将采样管接入气路, 加热解吸到色谱基线走直; 对用过的采样管, 由于采样管上会有大约 10% 的乙二醇残留, 要避免这种残留产生的误差, 每次采样前必

须将该采样管接入系统, 注射 3 μL 的蒸馏水进行清洗, 并加热解吸至基线走直。

处理好的采样管, 应立即戴上四氟乙烯管帽, 放入棕色的硅胶干燥器中, 使用时再从干燥器中取出。

3 结 论

本方法通过富集天然气中的微量乙二醇, 再将其与实验室内的解吸装置, 色谱仪联接, 操作简便, 对样品不需进行任何前处理。不存在样品成分的损失, 不易发生二次污染, 全量导入色谱仪, 提高了分析方法的最低检出浓度, 采样体积 1~2 L 即可满足分析的要求。

本方法采样方便快捷, 是以充填固体吸附剂的采样管直接在现场采样, 仅需以皂沫流量计及秒表控制采样速度及采样量, 而不需其他复杂的采样设备。另外, 由于采样管的体积小, 便于样品的运输和保存。能够满足燃气公司在市内远距离各点采样分析的需求。

参考文献:

- [1] 冯良, 姚凯, 张军. 天然气加湿解决铸铁管接头泄露问题 [J]. 燃气技术, 2004, 349 (3): 3-10.
- [2] 张惠民, 曹建勤, 张维, 等. 天然气管网加湿工艺的研究 [J]. 煤气与热力, 2003, 23 (11): 643-646.
- [3] 秦朝葵, 张维, 何琳. 天然气加湿输送技术简介 [J]. 煤气与热力, 2000, 21 (3): 250-252.