

# 气体中微量甲醇分析方法探讨

卢向阳

海洋石油富岛有限公司分析化验中心 海南 东方 572600

**摘要:** 海洋石油富岛有限公司分析化验中心负责甲醇装置的中控分析工作, 涵盖分析样品有: 炉水蒸汽分析、工艺气体分析、粗甲醇分析、精甲醇分析等。其中, 气体中微量甲醇的分析方法误差较大, 给工艺操作带来不便, 也增加了分析人员的工作压力。为此, 笔者对现有分析方法展开研究, 并尝试完善, 以满足工艺要求。

**关键词:** 甲醇; 气相色谱; FID

**引言:** 富岛公司甲醇一期用膜分离装置回收甲醇生产尾气中的氢气, 以达到节能降耗的目的。工艺对于膜分离进口尾气的甲醇含量有一定要求, 必须达到100ppm以下, 否则对膜有一定损害, 分析化验中心对膜分离进口气体甲醇含量进行检验。目前分析方法为检测管法, 见图1:

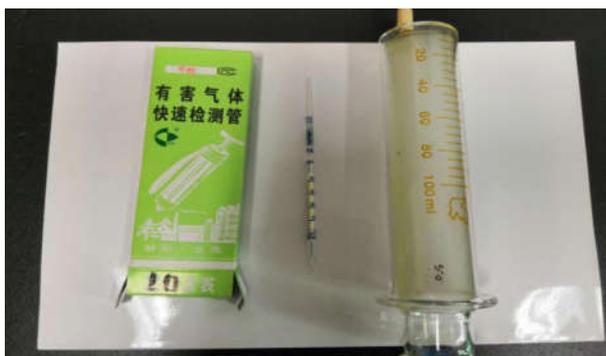


图1 检测管法测定微量甲醇

组织操作人员用该方法检测, 数据列于表1, 相对标准偏差为13.2%, 该方法精密度差。

表1 检测管法测定微量甲醇数据

样品	CH <sub>3</sub> OH/ppm						平均值/ppm	RSD/%
	人员1	人员2	人员3	人员4	人员5	人员6		
膜分离进口甲醇	10.0	9.5	8.5	10.5	8.0	7.5	9.0	13.2

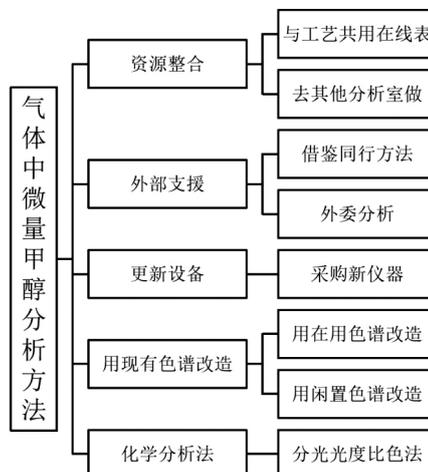
班组也尝试通过资源整合、外部支援等方式报出分析数据, 但存在操作过程复杂、及时性差、样品代表性差等问题, 且工艺对微量甲醇的分析准确度要求越来越高, 必须满足装置膜分离进口气体中微量甲醇分析, 使分析检测限达到10ppm以下。

## 1 确定最佳方案

通过前期调研, 共有可能的8中解决方案:

1.1 与工艺共用在线表: 目前甲醇装置无微量气体甲醇在线表, 若今后考虑安装, 也只能是针对某一个分析

点, 对于其他一些分析加样则无法实现, 所以最好能建立实验室内的分析方法。



1.2 去其他分析室做: 部门其他实验室有微量甲醇分析色谱, 但该色谱平时分析任务较多, 取样分析要提前预约, 及时性较差。

1.3 借鉴同行方法: 经与同行交流, 气体中微量甲醇分析方法最准确、快速的方法即气相色谱法。

1.4 外委分析: 微量甲醇样品保存时间较短, 甲醇容易挥发、吸附、冷凝, 无法长时间存放, 厂区就近也无法委托的分析单位。

1.5 采购新仪器: 目前购买1台新气相色谱仪的价格在30-40万元, 成本较高。

1.6 分光光度法: 经过讨论, 可以采取用吸收瓶吸收气体中甲醇, 通过吸收流量和时间确定气体总量, 再用分光光度法测定吸收液中甲醇含量, 通过计算发现, 本方法必须吸收20分钟以上, 加上分光光度法检测时间30分钟, 总共耗时超1小时, 耗时较长。

1.7 在用气相色谱改造: 从理论上考虑, 目前甲醇气体最成熟准确的分析方法为气相色谱, 采用FID检测器进行定量, 分析室目前能够满足气体进样和FID检测器的色

谱有安捷伦的6890N，平时用于分析尿素装置甲烷化炉出口气体中微量的CO、CO<sub>2</sub>。通过分析发现，该色谱采用TDX-01填充柱对样品分离，而TDX-01色谱柱对甲醇有较强的吸附作用，而更换色谱柱又不能满足甲烷化出口气体分析。

1.8 闲置气相色谱改造：目前实验室拥有一台其他装置淘汰的气相色谱，之前用于分析装置工艺气、置换气，配有FID检测器。如能通过调试，实现气体中微量甲醇分析方法，既能提高工作效率，也能为公司节省资源<sup>[1]</sup>。

通过对实验室现有色谱仪器资源进行分析，对比结果见表2：

表2 改造方案对比

方案	难易性	成本	时间	效果	风险
在用色谱改造	难度一般，需要对仪器硬件和参数进行调整	投入低，仪器备件价格普遍在5000元以下	耗时较长，要先保证其他日常分析，只有空闲时间才能调试	效果一般，与日常分析项目之间有干扰，同时降低工作效率	有较大风险，可能对仪器原功能有影响
闲置色谱改造	难度一般，需要对仪器硬件和参数进行调整	投入低，仪器备件价格普遍在5000元以下	耗时一般，仪器闲置，可随时调试	效果好，色谱分析法较成熟，准确度和精密度较高	风险较小，即使失败也不会造成影响

经过对比论证，确定用闲置色谱改造为最佳方案。

## 2 可行性分析

### 2.1 技术可能性分析

目前气体中微量甲醇的分析方法普遍采用气相色谱法，技术成熟，可借鉴的经验较多。另外分析仪器厂家有较好的技术支持，平时工作中有分析仪器方面的问题，联系厂家都能得到有价值的建议<sup>[2]</sup>。

### 2.2 资源可行性分析

部门技术团队实力较强，有多年化学分析经验和仪器分析经验，多次解决重要分析仪器实际应用中的复杂问题，也建立过新分析方法，且其他分析室有值得借鉴的地方。

### 2.3 效益可行性分析

部门分析耗材、分析仪器、仪器备品备件都有一定储备，能够用于方法的建立，即使不能立即满足需求，新采购物资也比较方便，且耗材和备件价格普遍在5000元以下，可按季度物资进行采购。如方法建立成功，节约新仪器采购成本40万元左右。

## 3 实施过程

通过对气相色谱仪硬件进行梳理，制定实施计划，见表3：

表3 实施计划

改进	目标	措施
色谱恢复到正常状态	色谱基线稳定、FID正常点火	1、对进样口、进样阀、切换阀进行调试 2、对FID检测器进行调试
甲醇在色谱上出峰	甲醇跟氮气、二氧化碳、甲烷能够完全分离	3、挑选分离甲醇所用色谱柱，并确认分离效果
甲醇峰型达到最优	甲醇检测限达到10ppm以下	4、调整仪器温度、压力、载气流量等参数

### 3.1 调试进样系统

气相色谱开机，设置温度达到稳定，但后进样口压力自动关闭。通过排查发现，该色谱两路进样口同时连接FID检测器，任何气路出现问题，都会对基线造成影响，由于色谱闲置时间过久，又无法确认之前的运行状态，经过考虑立即对前后进样口隔垫进行更换，并清理进样口，处理后压力可以恢复稳定，但恢复时间长达2小时以上，且仪器面板一直显示：后进样隔垫正在吹扫。

经过进一步调试，发现后进样口吹扫功能只在不分流进样模式下才有，为此我们将分流模式打开，分流比调至1:1，这样不至于过多的影响检测限。调整后即可关闭后进样口吹扫，关闭后对检测无影响，色谱稳定时间减少至10分钟以内。

### 3.2 调试检测系统

待色谱温度和压力稳定后，设置燃气（氢气）和助燃气（空气）比例，让色谱自动点火，仪器面板显示“前检测器正在点火”，但始终无法就绪。通过排查确认，发现点火线圈故障，而实验室没有点火线圈的备件。经过论证，认为可以通过手动点火的方式，实现FID正常工作，方法为：准备一个家用煤气灶点火枪，色谱开机后，等待FID自动点火，点火线圈点火失败后，手动点击气相色谱面板上的“点火关闭”，立即点击“点火打开”，同时用点火枪点燃FID排气口燃气。

### 3.3 更换极性色谱柱

甲醇为极性分子，色谱原配色谱柱为非极性柱，不能满足分析需求。更换极性色谱柱后进10ppm的甲醇标准样，确认能够分离甲醇，峰面积在40左右，但数据波动较大。通过确认色谱柱参数后，决定升高柱箱温度至180℃，老化柱子12小时，老化后重新进标准样品，峰面积增大50%，达到60以上，大大提高了分析检测限<sup>[3]</sup>。

### 3.4 调整仪器参数

分析参数按照柱温120℃，柱压3psi，分析时间约13分钟，峰型拖尾较严重，见图2。通过反复进样对比，修改参数如下：柱温120℃，程序升温速度10℃/min至160摄氏度，柱压5psi，调整后分析时间约7分钟，峰型拖尾现象大大改善，见图2。通过试验，10ppm的甲醇峰面积在6

左右,满足分析要求。

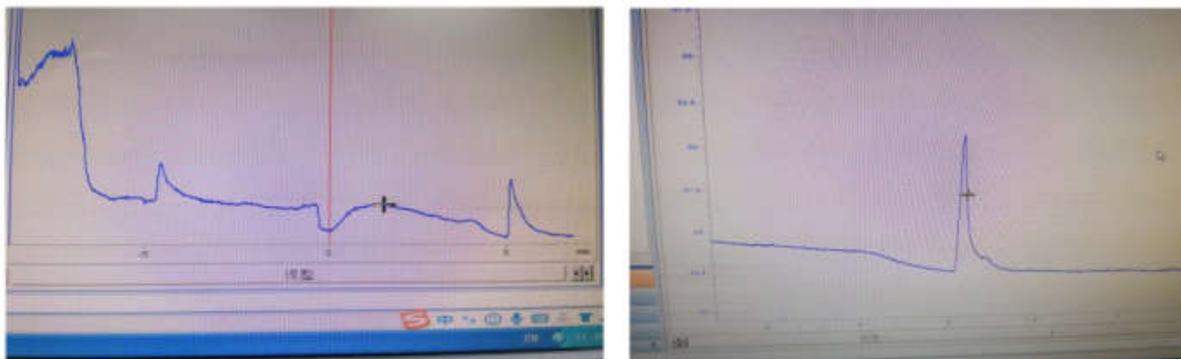


图2 甲醇峰拖尾

#### 4 效果检查

4.1 确定分析方法后,通过连续分析标准样,数据列于表4,相对平均偏差和相对误差都在5%以内,满足化学实验要求。

表4 甲醇标准样品测定

序号	甲醇标准含量ppm	实测含量ppm	平均值ppm	相对平均偏差%	相对误差%
1	102	106	106	4.1	3.9
2		108			
3		104			
4		109			
5		104			

4.2 取膜分离进口样品,进行实际应用验证,数据见表5:

表5 膜分离进口样品测定

平行样测定	第一次测量	第二次测量
甲醇ppm	13.8	8.9
甲醇ppm	12.7	9.3
平均值ppm	12.4	9.0

4.3 色谱谱图见图5,从色谱峰来看,峰型、峰面积满足要求:

4.4 取膜分离进口样品,进行加标回收试验,数据列于表6,加标回收率为96.0%~102.6%,表明方法准确度高:

表6 加标回收试验

样品	本底值/ppm	加标量/ppm	测得值/ppm	回收率/%
膜分离进口甲醇	15.2	5	20.0	96.0
		10	24.9	97.0
		15	30.6	102.6

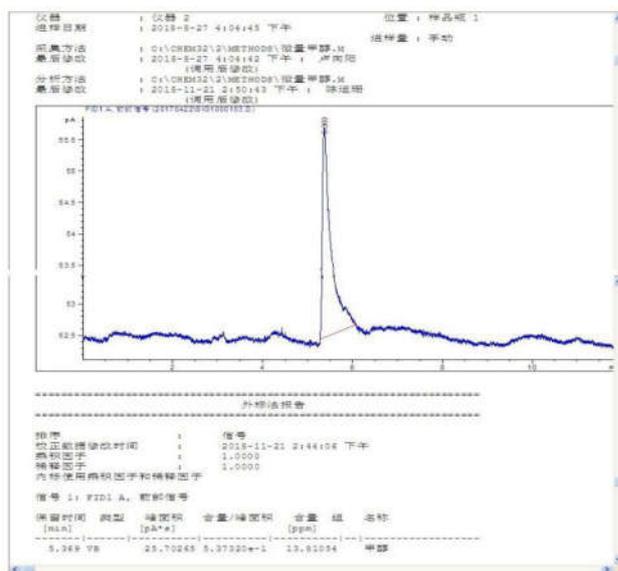


图5 膜分离进口样品色谱图

4.5 综上所述,目标达成,方法建立成功。

#### 5 结束语

本方法利用极性色谱柱配合FID检测器分析气体中微量甲醇,分析时间短、重复性好,可以作为甲醇装置膜分离进口尾气中微量甲醇分析方法。

#### 参考文献

- [1]魏冉.气相色谱法测定特殊工业废水中甲醇的研究.广州化工, 2025, 第5期, 第139-141+第146页
- [2]王高岭.在线气相色谱分析仪在甲醇装置中的应用.河南化工, 2023, 第10期, 第52-53页
- [3]张爱玲.色谱分析技术在化工分析领域的应用探析.中国石油和化工标准与质量, 2023, 第16期, 第197-199页