



使用 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪 分析沼气

应用简报

微型气相色谱， 烃加工， 再生能源， 沼气分析

作者

Remko van Loon
安捷伦科技有限公司
米德尔堡， 荷兰

摘要

沼气是一种可再生且可持续的能源，在全球范围内引起极大关注。该应用简报展示了利用 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪分析沼气及相关样品。根据沼气的组成提供了两种配置：Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪和增强型 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪，前者用于分析纯净沼气，后者则适用于分析混合有其他烃类气体（如天然气或液化石油气 (LPG)）的沼气。

前言

沼气是生物反应过程中产生的气体混合物，也就是经过有机物质的厌氧发酵或厌氧消化产生，这些有机物质包括生物质、粪便或污水、城市垃圾以及能源作物。沼气的成分取决于有机物质的原料。沼气的主要成分是甲烷和二氧化碳，还有一些其他的永久性气体、氢气和硫化氢。

沼气在现代废物处理中发挥着重要作用，可以为任何类型的热力发动机提供燃料，产生机械能或电力。为了增加沼气热值，有时需要去除一些二氧化碳或者将沼气与其他烃类气体混合。与液化天然气类似，沼气可以进行压缩，并能为机动车提供动力。因此，当沼气中存在硫化氢时，必须将其去除。沼气是一种可再生燃料，因此在世界上的某些地方它可以作为可再生辅助能源。

沼气引发愈来愈多的关注，对能够快速有效分析其成分的技术呼声也随之增多。对此，安捷伦的微型气相色谱沼气分析仪可发挥重要作用，帮助您实现这一目标。



Agilent Technologies

Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪作为整体解决方案进行销售；分析仪经过工厂调试可实现最优的分离，同时还包括最终测试数据、完整分析方法、用户手册和校检标样。

沼气分析仪的配置和条件

安捷伦现已推出基于 Agilent 490 微型气相色谱的两款沼气分析仪，沼气分析的配置取决于样品的组成。

对于包含永久性气体或者硫化氢气体的纯净沼气分析，推荐使用 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪（部件号 G3582A#110），甚至是包含乙烷和丙烷的沼气也可以使用此仪器进行分析。此款沼气分析仪由一个双通道机箱组成，包含一个 10 m 长的 CP-Molsieve 5A 色谱柱通道，氦气作载气，分析氢气时灵敏度和线性极好，另一个为 10 m 长的 CP-PoraPLOT U 色谱柱通道，氦气作载气。

当沼气中混杂有其他烃类气体，如天然气或液化石油气 (LPG) 时，样品就包含了沸点更高的烃类。要分析这些烃类，建议使用安捷伦增强型 490 微型气相色谱沼气分析仪。增强型沼气分析仪（部件号 G3582A#111）是一种配置了四通道机箱的微型气相色谱仪，包括三个色谱柱通道，分别是氦气作为载气的 10 m CP-Molsieve 色谱柱通道、10 m CP-PoraPLOT U 色谱柱通道，以及氦气作为载气用于分析高沸点烃类的 6 m CP-Sil 5 CB 色谱柱通道。图 1 显示了 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪的四通道和两通道机箱外壳。



图 1. Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪

两种沼气分析仪均配有可加热的样品管线和进样器，有助于消除冷点，防止水汽凝结，确保在整个样品流路中保持样品的完整性。CP-Molsieve 5A 和 CP-PoraPLOT U 色谱柱都配有反吹放空选件，此外，CP-Molsieve 5A 色谱柱还配有保留时间稳定 (RTS) 选件。RTS 选件在电子气体控制装置和色谱柱模块之间装有附加的在线过滤器，可确保载气中不含水分和二氧化碳。此外，使用 RTS 选件可提高二氧化碳反吹的效率。能够延长色谱柱寿命，更重要的是，还能实现更稳定的保留时间。

表 1 列出了使用沼气分析仪的典型条件。

表 1. 490 微型气相色谱沼气分析仪的仪器条件

	CP-Molsieve 5A, 10 m	CP-PoraPLOT U, 10 m	CP-Sil 5 CB, 6 m
柱温	80 °C	80 °C	60 °C
载气	氦气, 200 kPa	氦气, 150 kPa	氦气, 150 kPa
进样器温度	110 °C	110 °C	110 °C
进样时间	40 ms	40 ms	40 ms
反吹时间 ¹	11	14	无反吹
检测器灵敏度	自动	自动	自动
转换信号	是	否	否
样品输送管温度	110 °C		
采样时间	30 秒		

注¹ 反吹时间与色谱柱通道相关，应当对每根新的色谱柱进行微调

可使用内部采样泵通过 Tedlar 采样包进行加压（最大压力限为 1 bar），或通过连续流量采样模式将样品引入 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪。当样品压力超过 1 bar 的压力限时，如样品中含有液化天然气或液化石油气，应该将压力降低。在此推荐使用安捷伦微型气化器，这是一款可加热的减压器。

结果与讨论

CP-Molsieve 5A 第一色谱柱通道用于分析永久性气体，包括氢气、氧气、氮气、甲烷和一氧化碳。图 2 显示了这个色谱柱通道的色谱图。

由于沼气和相关样品可能含有大量的二氧化碳、水分、高碳数的烃类，因此有必要将这些组分反吹出色谱柱，从而提高 Molsieve 5A 色谱柱的分离效率。水分和二氧化碳常常会快速吸附在 Molsieve 5A 固定相上而改变其色谱性能。久而久之，这会引入保留时间偏移和分离度降低。高碳数烃类会在最后流出，但是会引起更高的检测器噪音，并可能导致灵敏度降低。通过反吹将高碳数烃类放空出 Molsieve 5A 色谱柱通道，以避免此现象的发生。

表 2 显示出分子筛色谱柱通道分析化合物获得了出色的保留时间重复性（小于 RSD 0.05 %）和峰面积重复性（小于 RSD 0.1 %）。

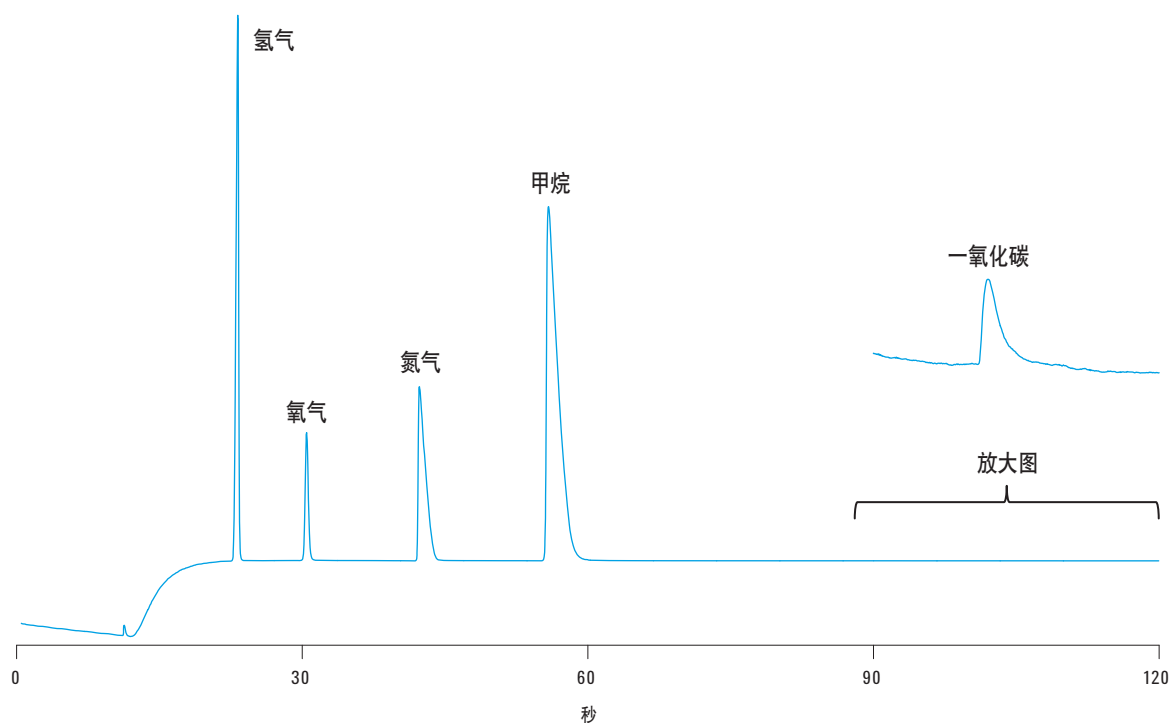


图 2. 在 CP-MolSieve 5A 色谱柱通道上分析永久性气体所得的色谱图

表 2. CP-Molsieve 色谱柱的保留时间和峰面积的重复性

运行序号	氢气 Rt (秒)	氧气 Rt (秒)	氮气 Rt (秒)	甲烷峰面积	氢气峰面积	氧气峰面积	氮气峰面积	甲烷峰面积
1	23.23	30.46	42.31	55.85	5852426	1594746	4855956	15750694
2	23.22	30.46	42.31	55.85	5852402	1594913	4856189	15752646
3	23.22	30.45	42.30	55.85	5849806	1594074	4853402	15749892
4	23.22	30.45	42.30	55.85	5857044	1596055	4859671	15769519
5	23.22	30.46	42.31	55.86	5853222	1595289	4856426	15762840
6	23.23	30.46	42.30	55.85	5847437	1593546	4853332	15742096
7	23.22	30.45	42.30	55.85	5855831	1596512	4860136	15768153
8	23.23	30.46	42.31	55.86	5846434	1594241	4854710	15745279
9	23.22	30.46	42.30	55.85	5860122	1597659	4864955	15785858
10	23.22	30.45	42.30	55.85	5852819	1595989	4860359	15768762
平均值	23.22	30.46	42.30	55.85	5852754	1595302	4857514	15759574
标准偏差	0.0048	0.005	0.005	0.004	4210	1258	3691	13699
RSD (%)	0.021	0.017	0.012	0.008	0.072	0.079	0.076	0.087

对于纯净的沼气，利用 CP-PoraPLOT U 色谱柱通道分析二氧化碳和硫化氢。当沼气中混有其他烃类气体如乙烷和丙烷时也可以使用此通道进行分析。如图 2 所示，二氧化碳、乙烷、硫化氢和丙

烷均实现基线分离。样品中高碳数的烃类均反吹放空，从而有效防止后流出的组分干扰下次分析。

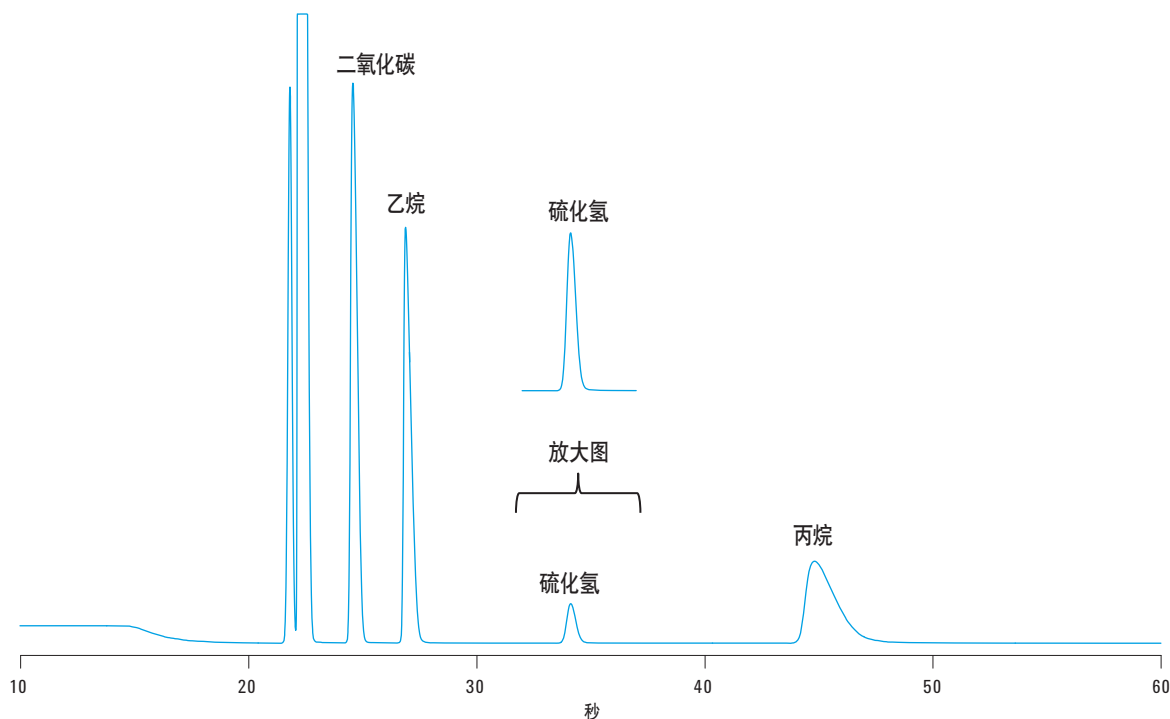


图 3. CP-PoraPLOT U 通道分析二氧化碳、硫化氢、乙烷和丙烷所得的色谱图

CP-PoraPLOT U 通道的不锈钢管线和微型气相色谱的进样口采用 UltiMetal 脱活涂层，为硫化氢分析提供了惰性流路和更高的分析性能。表 3 所列结果表明利用 CP-PoraPLOT U 通道分析硫化氢和其他化合物（二氧化碳、乙烷和正丙烷）可实现非常优异的重复性。保留时间的相对标准偏差 (RSD %) 低于 0.02 %，峰面积的 RSD % 低于 0.15 %，说明该系统非常适合此类分析。此外，UltiMetal 脱活进样口管线可使硫化氢获得出色的峰形，详见图 3。

CP-Molsieve 和 CP-PoraPLOT U 通道是沼气分析仪和增强型沼气分析仪的一部分，图 3 显示了分析所得的色谱图。

表 3. CP-PoraPLOT U 色谱柱的保留时间和峰面积的重复性结果

运行序号	二氧化碳 Rt (秒)	乙烷 Rt (秒)	硫化氢 Rt (秒)	正丙烷 Rt (秒)	二氧化碳峰面积	乙烷峰面积	硫化氢峰面积	正丙烷峰面积
1	24.56	26.87	34.11	44.80	3240882	2662227	320047	2175181
2	24.56	26.88	34.12	44.80	3239148	2660569	319969	2178315
3	24.56	26.87	34.12	44.80	3240617	2662025	320273	2181300
4	24.56	26.87	34.11	44.79	3239973	2661327	320031	2180366
5	24.56	26.87	34.11	44.79	3239006	2661163	319909	2178141
6	24.56	26.87	34.11	44.80	3240134	2661385	319833	2174648
7	24.55	26.87	34.11	44.79	3239972	2661379	320000	2173550
8	24.55	26.87	34.11	44.79	3238407	2660348	319721	2177678
9	24.56	26.87	34.11	44.79	3238332	2660512	320024	2179891
10	24.55	26.87	34.11	44.79	3237012	2659615	319789	2176390
平均值	24.56	26.87	34.11	44.79	3239348	2661055	319960	2177546
标准偏差	0.0048	0.0032	0.0042	0.0052	1197	797	157	2578
RSD (%)	0.020	0.012	0.012	0.012	0.037	0.030	0.049	0.12

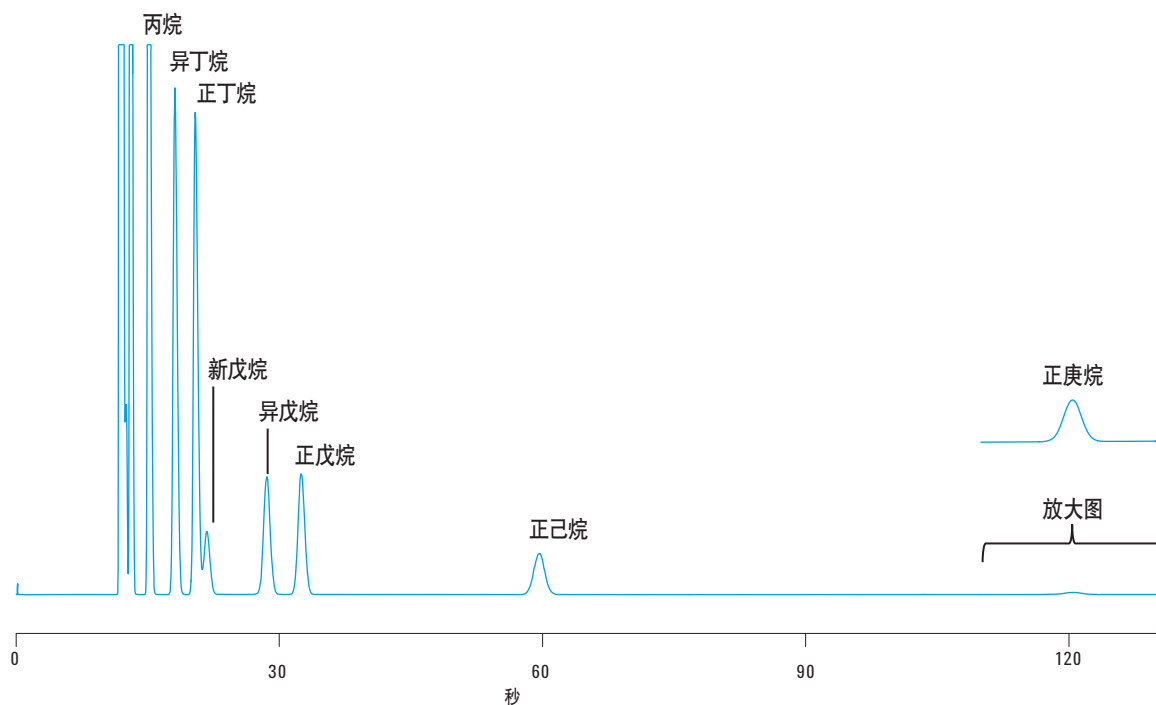


图 4. CP-Sil 5 CB 分离从丁烷到正庚烷的烃类的色谱图

图 4 的色谱图显示了使用增强型沼气分析仪分离和定量分析高沸点烃类的结果；所使用的色谱柱为 CP Sil 5 CB 柱。这一附加的通道扩展了沼气分析的应用范围，实现对混有天然气或液化石油气 (LPG) 的沼气进行分析。在本文的示例中，沼气中混合了天然气。

表 4a 和 4b 显示了使用 CP-Sil 5 CB 通道分析烃类的重复性结果。保留时间的重复性结果约为 0.05%，峰面积的重复性结果低于 0.2%，这些结果相当令人满意。甚至是部分分离的新戊烷也获得了出色的峰面积重复性。

表 4a. CP-Sil 5 CB 色谱柱通道的保留时间重现性数据

运行序号	异丁烷 Rt (秒)	正丁烷 Rt (秒)	新戊烷 Rt (秒)	正戊烷 Rt (秒)	异戊烷 Rt (秒)	正己烷 Rt (秒)	正庚烷 Rt (秒)
1	18.10	20.43	21.75	28.58	32.52	59.67	120.66
2	18.10	20.43	21.75	28.58	32.52	59.67	120.69
3	18.10	20.42	21.74	28.58	32.51	59.66	120.70
4	18.10	20.42	21.74	28.57	32.51	59.66	120.71
5	18.09	20.42	21.74	28.57	32.50	59.64	120.72
6	18.09	20.42	21.74	28.57	32.50	59.64	120.72
7	18.09	20.41	21.73	28.56	32.49	59.63	120.72
8	18.08	20.41	21.72	28.55	32.48	59.61	120.73
9	18.08	20.40	21.72	28.55	32.48	59.60	120.72
10	18.08	20.40	21.72	28.54	32.47	59.59	120.74
平均值	18.09	20.42	21.74	28.57	32.50	59.64	120.71
标准偏差	0.0088	0.0107	0.0118	0.014	0.018	0.029	0.023
RSD (%)	0.048	0.053	0.054	0.050	0.054	0.049	0.019

表 4b. CP-Sil 5 CB 色谱柱的峰面积重现性数据

运行序号	异丁烷峰面积	正丁烷峰面积	新戊烷峰面积	正戊烷峰面积	异戊烷峰面积	正己烷峰面积	正庚烷峰面积
1	7014680	7186850	1265110	2702141	2781533	1552255	133755
2	7018181	7190966	1264813	2703703	2783345	1553847	133682
3	7018469	7187273	1269047	2704327	2783935	1554441	133642
4	7017302	7188209	1269045	2705176	2784640	1554809	133920
5	7017858	7190794	1264914	2705022	2784520	1554963	133951
6	7024447	7196790	1265962	2707439	2787091	1556518	133959
7	7025658	7196118	1269229	2708459	2787981	1557169	133959
8	7019982	7188645	1270146	2706467	2785715	1555951	133880
9	7018355	7189383	1267352	2706536	2785636	1556096	134091
10	7018173	7190297	1266144	2706696	2785947	1555806	134130
平均值	7019311	7190533	1267176	2705597	2785034	1555186	133897
标准偏差	3315	3418	2043	1888	1865	1439	162
RSD (%)	0.047	0.048	0.16	0.070	0.067	0.093	0.12

结论

选择哪种类型的 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪取决于沼气样品的类型。普通沼气包含甲烷、二氧化碳、氮气，有时也包含氢气、硫化氢和一氧化碳。对于此类样品，非常适合采用 490 微型气相色谱沼气分析仪进行分析。

配有 CP-Molsieve 5A 色谱柱的第一色谱柱通道以氦气作为载气，用于分离和分析氢气、氧气、氮气、甲烷和一氧化碳。样品中的水分和二氧化碳以及高碳数的烃类均反吹放空，确保实现无故障运行、出色的重现性和较长的色谱柱寿命，而无需进一步老化处理。此外，该色谱柱通道还配有保留时间稳定 (RTS) 选件，确保 CP-Molsieve 5A 色谱柱长期使用后仍能获得稳定的保留时间。

第二个色谱柱通道配有 CP-PoraPLOT U 色谱柱，可用于分析沼气样品中的二氧化碳和硫化氢。该色谱柱甚至可以用于分析含有乙烷和丙烷的样品。微型气相色谱仪的进样口和 CP-PoraPLOT U 通道经过 UltiMetal 脱活处理，确保在硫化氢分析时获得出色的分析性能。

当需要分析丁烷和其他高碳数烃类时，推荐使用增强型 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪。该分析仪配有另外一个 CP-Sil 5 CB 色谱柱通道，适用于分析混有其他烃类气体如天然气或 LPG 的沼气样品。

所有结果都清楚表明这两种分析仪配置均能够有效分析沼气和相关的样品气。典型的保留时间重复性的 RSD 约为 0.05%，峰面积重复性的 RSD 低于 0.2%，但参照工厂技术规格，峰面积重复性的 RSD 为 0.5%（1% 浓度水平的丙烷）。

Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪已经过工厂调试，并对 CP-MolSieve 5A 和 CP-PoraPLOT U 色谱柱的反吹次数进行恰当设置。安捷伦沼气分析仪发货时附带最终测试数据、最优的分析方法、沼气分析仪用户手册和校检标样试剂盒等安装所需的所有资料。

更多信息

这些数据代表典型的结果。有关我们产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/microgc

www.agilent.com/chem/microgc

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2011

中国印刷

2011 年 11 月 22 日

5990-9508CHCN



Agilent Technologies