

# 基于 Agilent 990 微型气相色谱的沼气分析仪

## 作者

Jie Zhang  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

本应用简报介绍了使用两个版本的 Agilent 990 微型气相色谱沼气分析仪进行沼气分析的方法：使用 990 微型气相色谱沼气分析仪分析纯沼气，使用增强型 990 微型气相色谱沼气分析仪分析与其他烃类气体混合的沼气样品。

## 前言

沼气是厌氧细菌分解有机物产生的气体。沼气的原料包括不同类型的有机材料，废水、粪便、有机工业废料和能源作物是最常见的原料。

沼气的主要成分是甲烷和二氧化碳。甲烷是一种用途广泛的宝贵能源，因此沼气成为了一种替代能源。为了增加沼气热值，有时需要去除一部分二氧化碳，或者将沼气与其他烃类气体混合。除了甲烷、二氧化碳和某些烃类气体外，沼气中还含有其他一些占比很低的气体，包括一氧化碳、氮气、氢气和硫化氢。其中有些组分对沼气的能量含量并没有贡献，有些甚至具有腐蚀性和潜在的毒性。在将沼气输入能源网之前，了解沼气中的组分及其浓度非常重要。

990 微型气相色谱能够快速准确地完成气体分析。它的基础柜最多可以容纳两个分析通道用于气体分析。两个机柜还可以组合起来，提供最多四个通道用于分析炼厂气和天然气等成分复杂的气体。Agilent 990 微型气相色谱沼气分析仪是同系列的 490 微型气相色谱沼气分析仪的升级版<sup>[1]</sup>。这两款仪器可用于分析不同组分的沼气。990 沼气分析仪出厂时经过调试，交付给客户时附带经过优化的方法、工厂测试结果、校验样品以及操作手册。

## 沼气分析仪

基于 990 微型气相色谱平台的沼气分析仪共有两款。安捷伦推荐使用 990 微型气相色谱沼气分析仪分析纯沼气。这款仪器设有两个分析通道，其中一个为 10 m 的 Agilent J&W CP-Molesieve 5Å 通道，用于分析永久性气体、一氧化碳和甲烷，另一个为 10 m 的 Agilent J&W CP-PoraPLOT U 通道，用于分析二氧化碳和硫化氢。这两个通道均配有反吹选件，可保护分析柱免受重质组分的污染，同时确保色谱柱性能和保留时间的长期稳定性。保留时间稳定性选件 (RTS) 是 990 微型气相色谱 10 m CP-Molesieve 5Å 反吹通道的标准配置。

为了增加沼气的热值，人们有时会在纯沼气中混入含烃类的气体。在这种情况下，增强型 990 微型气相色谱沼气分析仪就成为了分析沼气成分的最佳选择。增强型沼气分析仪设有三个通道：通道 1 是 10 m J&W CP-Molesieve 5Å 反吹通道，通道 2 是 10 m J&W CP-PoraPLOT U 反吹通道，通道 3 是 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 直型通道。通道 1 和通道 2 用于分析永久性气体、甲烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和轻质烃（例如乙烷和丙烷）。通道 3 用于分析 C<sub>3</sub> 至 C<sub>9</sub> 高沸点烃类。

## 实验部分

表 1 和表 2 列出了沼气分析仪的配置，以及各个通道的典型分析条件。

表 1. Agilent 990 微型气相色谱沼气分析仪的通道配置

	Agilent 990 微型气相色谱沼气分析仪	增强型 Agilent 990 微型气相色谱沼气分析仪
通道 1	10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, 配备反吹选件和 RTS	10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, 配备反吹选件和 RTS
通道 2	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, 配备反吹选件	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, 配备反吹选件
通道 3	无	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 直型通道
沼气组分	氢气、氧气、氮气、甲烷、CO、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S	氢气、氧气、氮气、甲烷、CO、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S、C <sub>2</sub> 至 C <sub>9</sub> 烃类

表 2. 沼气分析仪的典型分析条件概述

	10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, 配备反吹选件和 RTS	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, 配备反吹选件	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 直型通道
载气	氢气	氮气	氮气
柱头压	200 kPa	150 kPa	175 kPa
柱温	80 °C	80 °C	70 °C
进样时间	40 ms	40 ms	40 ms
反吹时间 <sup>1</sup>	10 s	11.8 s	无数据
转换信号	是	否	否
进样口和进样器温度	110 °C	110 °C	110 °C

<sup>1</sup> 反吹时间与色谱柱通道相关，应当对每根色谱柱进行微调

## 结果与讨论

图 1 所示为 10 m J&W CP-Molesieve 5Å 反吹通道分析永久性气体得到的色谱图。

为了分析较宽浓度范围内的氢气，本实验使用氩气作为载气。沼气的生产过程会产生大量二氧化碳，而 Molesieve 5Å 色谱柱的性能易受水分和二氧化碳影响。为了保护 Molesieve 5Å 色谱柱免受二氧化碳和水分的影响，本实验使用了反吹选件。通过设置适当的反吹时间，使得氩气、氖气、氩气、氧气、氮气、甲烷和一氧化碳在反吹 (BF) 功能启动之前洗脱到分析柱上。然后切换 BF 阀，逆转预柱中的气流方向，将水分、二氧化碳和其他高沸点烃类反吹至放空口。此外，动态电子气体控制模块与色谱柱模块之间还装有保留时间稳定性 (RTS) 选件。RTS 被用作过滤器，用于去除载气中的水分、二氧化碳和烃类，从而有利于 Molesieve 5Å 通道的保留时间长期稳定性。

10 m J&W CP-PoraPLOT U 通道用于分析二氧化碳和硫化氢。若沼气混合物中含有烃类气体，PPU 通道还可用于分析其中的乙烷和丙烷。图 2 所示为二氧化碳、乙烷、硫化氢和丙烷的基线分离。C<sub>3</sub> 以上的烃类会从预柱中被反吹出去，以便缩

短分析时间，并且有利于下一次运行生成干净的基线。进样口到预柱柱头的样品流路采用安捷伦的专利 UltiMetal 技术进行

了去活化处理，能够减少了硫化氢吸附，有助于改善峰形，让峰积分更简单、更准确，从而提高硫化氢分析的重现性。

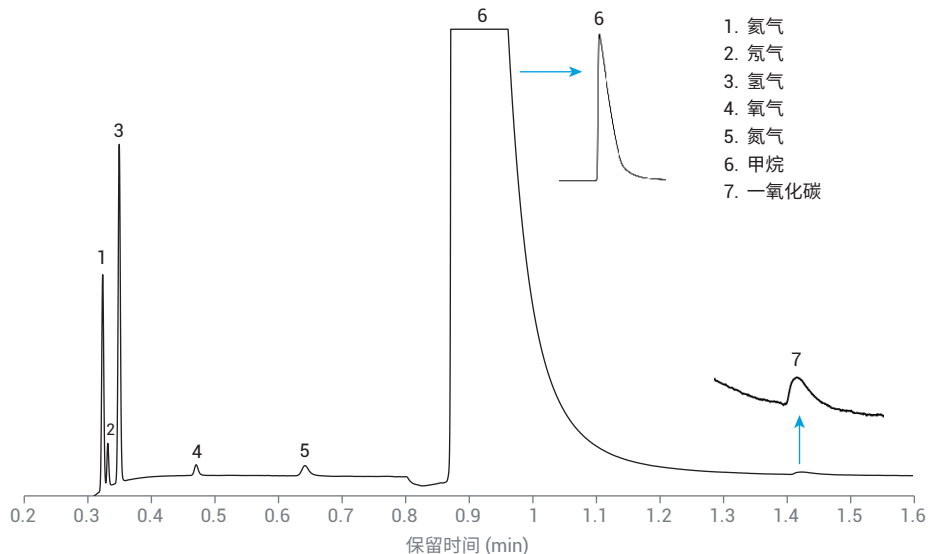


图 1. Agilent J&W CP-Molesieve 5Å 通道得到的永久性气体的色谱图

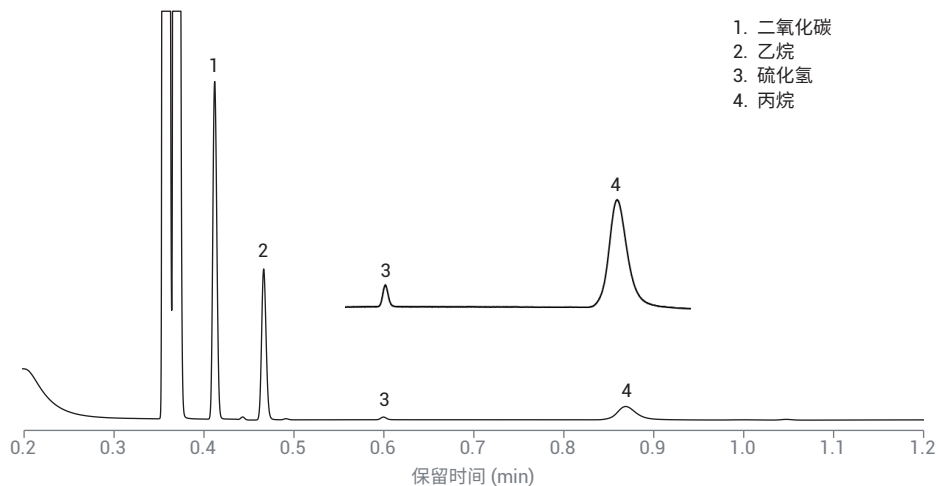


图 2. 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U 反吹通道得到的二氧化碳、乙烷、硫化氢和丙烷的色谱图

从丙烷到壬烷的高沸点烃类由 6 m J&W CP-Sil 5 CB 通道进行分析。图 3 和图 4 中的色谱图表明目标组分实现了良好的分离。该通道有助于将沼气分析的对象从纯沼气扩展到纯沼气与天然气或液化石油气的混合物。

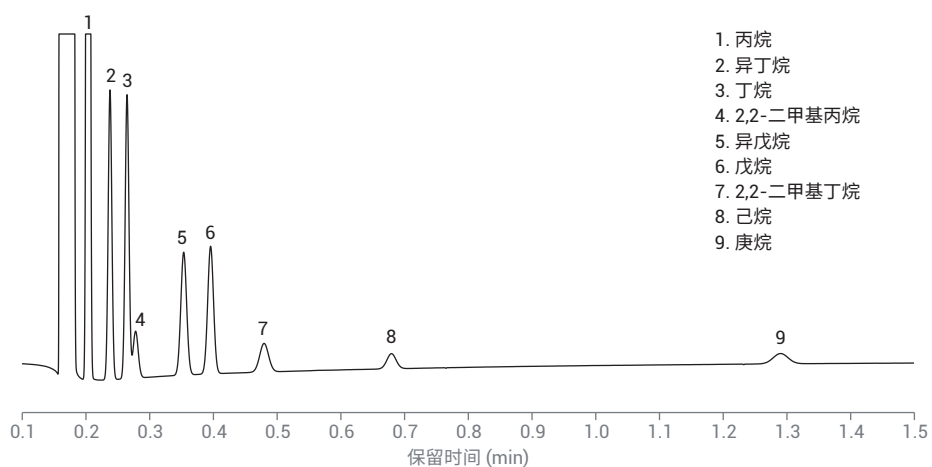


图 3. 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 通道得到的烃类混合物（丙烷到庚烷）的色谱图

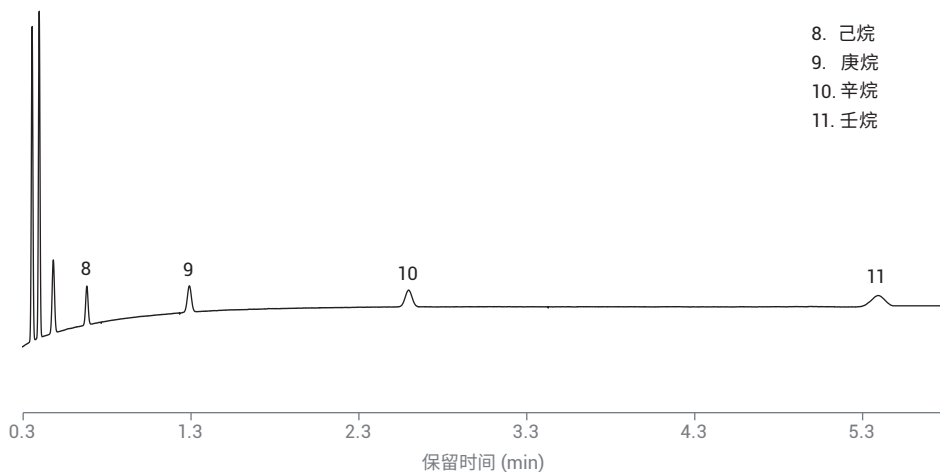


图 4. 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 通道得到的辛烷和壬烷的色谱图

表 3 列出了使用增强型沼气分析仪分析模拟沼气样品得到的峰面积和保留时间重现性。保留时间重现性在 0.002% 至 0.027% 范围内。峰面积重现性在 0.032%–2.0% 范围内，主要受化合物浓度影响。总而言之，浓度越高，定量重现性越好。浓度高于 1% 的组分（例如甲烷、CO<sub>2</sub> 和乙烷）易于获得低于 0.5% 的峰面积重现性。测试样品中 He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的浓度彼此接近，都在 500 至 1000 ppm 之间。使用氦气作为载气显著增加了 H<sub>2</sub> 和 He 的响应，因此其峰面积重现性优于 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>。优异的保留时间精度和峰面积重现性（如表 3 所示）要归功于 990 微型气相色谱精确的气路控制和温度控制功能。

## 结论

安捷伦提供两款可用于沼气分析的 Agilent 990 微型气相色谱分析仪。其中一款适用于纯沼气分析：它配备有两个通道，10 m J&W CP-Molesieve 5Å 通道用于分析永久性气体和甲烷。使用氦气作为载气，可在较宽的浓度范围内测定氢气浓度。10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U 通道用于分析二氧化碳和硫化氢。涂覆有涂层的惰性样品流路可确保硫化氢获得良好的峰形。J&W CP-Molesieve 5Å 和 CP-PoraPLOT U 通道均配有反吹选项，可保护分析柱免受重质组分的污染，有助于获得更干净的基线和缩短分析时间。

表 3. 使用增强型沼气分析仪分析模拟沼气样品得到的保留时间和峰面积重现性

化合物	RT (min)	RT RSD%	峰面积 (mv × s)	峰面积 RSD%	分析通道编号
氦气	0.323	0.008	1.004	0.112	1
氖气	0.331	0.008	0.180	0.290	1
氢气	0.349	0.007	1.618	0.060	1
氧气	0.470	0.007	0.097	2.0	1
氮气	0.642	0.009	0.172	1.94	1
甲烷	0.876	0.019	405.530	0.033	1
一氧化碳	1.426	0.027	0.297	1.607	1
二氧化碳	0.412	0.007	3.987	0.070	2
乙烷	0.466	0.007	2.011	0.047	2
硫化氢	0.599	0.007	0.047	1.102	2
丙烷	0.869	0.009	0.786	0.284	2
异丁烷	0.238	0.005	0.787	0.019	3
丁烷	0.264	0.005	0.813	0.032	3
异戊烷	0.353	0.004	0.539	0.236	3
2,2-二甲基丙烷	0.278	0.006	0.169	0.121	3
戊烷	0.396	0.004	0.555	0.129	3
2,2-二甲基丁烷	0.480	0.005	0.192	0.337	3
己烷	0.679	0.006	0.106	1.11	3
庚烷	1.290	0.007	0.118	1.17	3
辛烷	2.596	0.017	0.129	1.066	3
壬烷	5.382	0.002	0.137	1.70	3

增强型沼气分析仪配有三个通道。通道 1 和通道 2 与基础款沼气分析仪相同。PPU 通道可分离 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、乙烷和丙烷。通道 3 是 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 直型通道，适用于分析高沸点烃类（通常碳原子数最多可达 C<sub>9</sub>）。这款增强型分析仪适用于分析混入了烃类气体（例如天然气或 LPG）的沼气。

本实验通过分析模拟沼气样品证明了沼气分析仪的性能。分析结果显示，保留时间重现性（0.002% 至 0.027%）和峰面积重现性（0.032% 至 2.0%）都非常出色，因此可确保定性和定量分析结果高度可靠。

990 微型气相色谱沼气分析仪是非常值得信赖的沼气分析解决方案。它们在出厂时经过了调试，具有最佳性能，交付给客户时附带使用工厂校验样品得到的测试结果。校验样品将随仪器一同交付客户，用于在客户现场重新验证分析仪性能，还会随附指导用户操作的用户使用手册。

## 参考文献

1. 使用 Agilent 490 微型气相色谱沼气分析仪分析沼气，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5990-9508CHCN，2011

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

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，2019  
2019年11月1日，中国出版  
5994-1376ZHCN

