

Gasanalyseyderelser DGC

Notat
Juni 2022

NOTAT

Indholdsfortegnelse	Side
1. Indledning	3
2. Naturgas-GC (DGC03306).....	3
2.1. Akkrediteret måleområde naturgas-GC	3
2.2. Ikke akkrediterede målinger.....	4
3. Scion GC (DGC03310).....	4
3.1. Måleområde	5
4. Agilent GC-MS (DGC03307).....	5
4.1. Måleområde GC-MS.....	5
5. Svovl-GC (DGC03312).....	6
6. Compact GC (DGC03305)	7
7. Agilent mikro-GC (DGC03304).....	7
8. Elster mikro-GC (DGC03311)	7
9. Måling på CO ₂	8
Bilag 1 Opsummering gasanalyser hos DGC	9

1. Indledning

Dette notat giver en oversigt over, hvilke ydelser inden for gasanalyser som DGC kan levere.

Denne oversigt er opbygget ud fra det analyseudstyr, DGC har tilgængeligt.

DGC har p.t. 7 gaskromatografer (GC'er), der kan analysere forskellige komponenter ved forskellige koncentrationer, som forekommer i fx naturgas og biogas. I det følgende beskrives de 7 gaskromatografer, og i Bilag 1 Opsummering gasanalyser hos DGC opsummeres, hvilke komponenter der kan analyseres for, samt hvilke koncentrationsområder der er mulige.

Ofte vil en tilfredsstillende analyse kræve, at prøven analyseres på flere af gaskromatograferne. DGC har sammensat nogle standard målepakker til fx biogas og bionaturgas, som kombinerer analyser på flere af GC'erne.

2. Naturgas-GC (DGC03306)

Naturgas-GC'en anvendes primært til akkrediterede analyser af naturgas og bionaturgas.

GC'en er udstyret med to detektorer, hhv. en FID og en TCD.

FID'en anvendes til at analysere kulbrinter og TCD'en til at måle CO₂, ilt, nitrogen, metan og ethan.

GC'en kan ikke detektere brint og helium og ej heller vand.

Samplesystemet til naturgas-GC'en er opvarmet, således at prøver, der er udtaget ved temperaturer over stuetemperatur, kan analyseres, uden at der er komponenter, som evt. kondenserer og derfor påvirker analyseresultatet.

2.1. Akkrediteret måleområde naturgas-GC

GC'en bliver kalibreret på ugebasis, så den kan analysere i det normale anvendelsesområde angivet i Tabel 1. Hvis de analyserede prøver ligger uden for dette område kan området udvides med en eller flere kalibreringsgasser. Akkrediteringen dækker dog kun det i Tabel 1 angivne, udvidede anvendelsesområde.

Tabel 1 Anvendelsesområde.

	Normalt anvendelsesområde	Anvendelsesområde ved udvidet kalibrering	Nøjagtighed
metan (C1)	73.6-96.8	29-100	$0.4 \cdot (1 - x_{CH_4}) + 0.1$
ethan (C2)	3.3-11.5	1.5-20	1 % rel. + 0.02
propan (C3)	0.5-10.6	0.17-30	1.2 % rel. + 0.004
iso-butan (i-C4)	0.05-1.5	0.01-4	1.5 % rel. + 0.0005
normal-butan (n-C4)	0.05-1.05	0.01-15	1.5 % rel. + 0.0005
neo-pentan (neo-C5)	0.001-0.01	0.001-0.02	1.5 % rel. + 0.00008
iso-pentan (i-C5)	0.016-1.2	0.0012 – 4	1.5 % rel. + 0.0001
normal-pentan (n-C5)	0.02-1.2	0.0012 – 4	1.5 % rel. + 0.0001
hexan og tungere kulbrinter (C6+) #	0.003-2.5 ##	0.003 – 2.5 ##	2.5 % rel. + 0.00025
oxygen (O ₂)	--	0.02-3.9	2.5 % rel. + 0.0005
nitrogen (N ₂)	0.1-3.3	0.1-15.7	1.5 % rel. + 0.0015
kuldioxid (CO ₂)	0.05 – 3.9	0.05 – 5.5	1.5 % rel. + 0.0015

målt som hexan; ## enkeltkomponenter maks. 0.22 %

2.2. Ikke akkrediterede målinger

Som en tillægsydelse til akkrediterede gasanalyser kan GC'en også anvendes til at detektere kulbrinter op til C12. I DGC har vi identificeret 137 komponenter og kan tilbyde denne udvidede analysemulighed. Der detekteres koncentrationer ned til 0,5 ppm.

GC'en kan også anvendes til at analysere biogas samt UHC i røggas, dog virker samplesystemet optimalt, når der analyseres på prøver med overtryk og ikke poseprøver.

3. Scion GC (DGC03310)

Scion GC'en er udstyret med tre detektorer, to TCD og en FID, hvilket betyder, at den, i tillæg til hvad naturgas-GC'en kan måle, også kan måle hydrogen, helium og H₂S.

GC'en kan ved tilpasning af metode m.m. anvendes som reserve til Naturgas-GC'en. Den er desuden udstyret med to størrelser af sampleloop, hvilket gør det muligt at analysere lavere koncentrationer, da mængden af gas kan justeres.

GC'en anvendes primært til analyse af ”grønne” gasprøver og brinholdige blandinger. Derudover anvendes GC'en også til pyrolysegas.

3.1. Måleområde

H₂S kan detekteres ned til 40 ppm. Ønskes lavere koncentrationer bestemt, anvendes DGC's Svovl-GC jf. afsnit 5.

Hydrogen/brint kan detekteres fra 100 % og ned til ppm. Ilt kan måles ned til 2.5 ppm ved specialmetode.

Som for Naturgas-GC'en detekteres vand ikke, så alle analyser rapporteres på tørbasis.

4. Agilent GC-MS (DGC03307)

GC-MS'en er en kombination af en gaskromatograf og et massespektrometer; der er desuden tilkoblet en termisk desorptionsenhed til sampling. Dette betyder i praksis, at der kan analyseres på ukendte komponenter, da hver komponent har et individuelt massespektrogram, som det er muligt at slå op i en database. Dog er der visse begrænsninger, da et korrekt opslag i databasen kræver, at komponenterne enkeltvist analyseres i MS-delen. Med ukendte komponenter er det ikke sikkert, at adskillelsen er ordentlig i GC-delen. Grundet den tilkoblede termiske desorptionsenhed er det muligt at analysere på lavere koncentrationer (sporstoffer).

GC-MS'en anvendes primært til analyse af terpenener, BTEX¹ og siloxaner i biogas m.m. Derudover analyseres der bl.a. også for halogenkomponenter, ketoner og svovlkomponenter i lave koncentrationer.

For ukendte komponenter anvendes GC-MS'en primært til en kvalitativ bestemmelse.

4.1. Måleområde GC-MS

For siloxaner og terpenener samt BTEX er detektionsgrænsen 0.01 mg/m³. Der kalibreres med blandinger indeholdende de oftest forekommende komponenter, jf. Tabel 2.

Udover terpenener og siloxaner er det desuden muligt at analysere for organiske klor- og fluorforbindelser samt ketoner, som for eksempel acetone og butanon. Generelt kan der screenes for mange komponenter, men standardmetoden er tilpasset terpenener og siloxaner.

¹ BTEX = Benzen, Toluen, Ethylbenzen og Xylen

Tabel 2 Oversigt over komponenter, der kalibreres for ved måling på terpener og siloxaner.

Terpener og BETX		Siloxaner
camphen	benzen	TMS
a-pinen	toluen	L2
b-pinen	ethylbenzen	D3
3-careen	p-xylen	L3
p-cymen	1,2,4trimethylbenzen	D4
g-terpinen	mesitylen	L4
d-limonen		D5
		L5
		D6

5. Svovl-GC (DGC03312)

Svovl-GC'en er udstyret med en specifik detektor (PFPD), som kan detektere svovlforbindelser i lave koncentrationer. GC'en kalibreres til at måle 11 hyppigt forekommende svovlforbindelser, se Tabel 3, og kan måle i området 0,1 – 7 ppm svovl per komponent. Højere koncentrationer af H₂S kan analyseres med Scion GC'en jf. afsnit 3.

Svovl-GC'en er udstyret med 6 prøvestudser, så det er muligt at analysere flere prøver ad gangen, fx natten over.

Tabel 3 Oversigt over svovlkomponenter der kalibreres for.

H ₂ S	isopropylmercaptan
COS (carbonylsulfid)	n-propylmercaptan
methylmercaptan	isobutylmercaptan
ethylmercaptan	n-butylmercaptan
dimethylsulfid	THT (tetrahydrothiophene)
CS ₂ (carbendisulfid)	

Det er væsentligt, at svovlanalyser udføres inden for relativ kort tid, fra de er udtaget, da deres holdbarhed er begrænset. Det tilstræbes, at prøver analyseres inden for 24 timer, fra de er udtaget. Derfor er det væsentligt, at svovlanalyser koordineres med DGC.

Prøver til svovl-GC'en udtages primært i gasposer. Tedlarposer er bedst til de fleste svovlforbindelser, dog er flexfoilposer bedst til H₂S.

Svovl-GC'en kan anvendes til at verificere odorantmængden (THT) i en given gas.

Udover de svovlkomponenter, der kalibreres for, kan der identificeres og kvantificeres en række andre svovlkomponenter, bl.a. methylthiophen.

Svovl-GC'en er udstyret med en desorptionsenhed, som gør det muligt at måle ned til ppb-niveauer. Denne mulighed bliver p.t. kun benyttet til måling på renhed af brint.

6. Compact GC (DGC03305)

GC'en er udstyret med tre detektorer to TCD og en FID, hvilket gør det muligt at måle en del af de komponenter, som også Scion-GC'en måler, heriblandt hydrogen. Compact GC'en er flytbar og kan analysere hurtigt sammenlignet med Scion- og Agilent GC'erne, som er stationære på laboratoriet. GC'en kan analysere en biogas på under 1 min og kan sættes op til at analysere kontinuert. De stationære GC'er bruger godt 20 min. per analyse.

For at kunne benytte alle detektorer skal der være tilsluttet nitrogen, helium, hydrogen og luft. GC'en er monteret i et ATEX-godkendt skab.

7. Agilent mikro-GC (DGC03304)

GC'en er oprindeligt indkøbt til at måle metan i røggas.

GC'en måler udover metan også ilt, argon og nitrogen og kan anvendes til iltmålinger i opgraderet biogas.

GC'en er nem at transportere og kræver kun helium og strøm. Det er dog væsentligt, at gassen - før den ledes til GC'en - tørres, da følsomheden er meget afhængig af, at GC'en ikke tilføres fugt.

GC'en kan måle metankoncentrationer mellem 25 og 8000 ppm.

GC'en kan adskille oxygen og argon og måle oxygen mellem 0,05-21 mol%, hvilket gør den brugbar til at måle på ilt i bionaturgas.

Det anslås, at usikkerheden på metoden er 5 %.

8. Elster mikro-GC (DGC03311)

GC'en er en proces-GC, som kan sættes op hos kunden til kontinuerte målinger af gaskvaliteten.

Selve GC'en er ATEX-godkendt. GC'en er indkøbt med henblik på at kunne måle på naturgas og bionaturgas i Danmark. Se bilag 1, for hvilke komponenter og koncentrationsområder GC'en kan måle.

GC'en er blevet valideret til måling af nitrogen, CO₂, metan, ethan, propan, i-butan, n-butan, i-pentan, n-pentan samt n-hexan i koncentrationer, der forventes at findes i det danske gasnet. GC'en behøver helium og strøm.

9. Måling på CO₂

De ovennævnte gaskromatografer er som udgangspunkt indkøbt til at måle på naturgas og biogas, ligesom DGC's standardmetoder er tilpasset dette.

Det er dog muligt for DGC også at analysere CO₂. Standardmetoderne til GCMS, Scion GC og S-GC kan anvendes uden ændringer til at bestemme de samme komponenter i CO₂ som i naturgas. Dette kan fx være måling af metanslip i CO₂-strømmen på et biogasanlæg.

Bilag 1 Opsummering gasanalyser hos DGC

Alle analyser afrapporteres på tørbasis. Alle koncentrationer i nedenstående skema er angivet som mol %, medmindre andet er angivet. Udstyr mærket med * kan også anvendes til at måle renhed for CO₂.

Udstyr	NG- GC	Scion- GC *	GC-MS * (mg/Nm ³)	Compact GC	Agilent mikro- GC	S-GC * (ppm)	Elster GC
	Måleområde						
metan (C1)	29-100 (men også ned til ppm-niveau)	x		0,1-100	25-8000 ppm		55-100
ethan (C2)	1.5-20	x		x			0-14
propan (C3)	0.17-30	x		x			0.01-7
iso-butan (i-C4)	0.01-4	x					0.001-3
normal-butan (n-C4)	0.01-15	x					0.001-3
neo-pentan (neo-C5)	0.001-0.02	x					0.005-0.25
iso-pentan (i-C5)	0.0012 – 4	x					0.001-0.25
normal-pentan (n-C5)	0.0012 – 4	x					0.001-0.25
hexan og tungere kulbrinter (C6+)	0.003 – 2.5	x	x				0.001-0.1
Tungere kulbrinter C6-C12	x		x				
oxygen (O ₂)	0.02-3.9	x		x	0.05-22		x
nitrogen (N ₂)	0.1-50	x		x	x		0.1-4
Kuldioxid (CO ₂)	0.05 – 50	x		x	%		0.1-4
Argon		x			x		
Hydrogen		x		0.1-100			
Helium		x		x			
H ₂ S		0.004-1.5				0.1-7	
COS (carbonylsulfid)						0.1-7	
methylmercaptan			x			0.1-7	
ethylmercaptan			x			0.1-7	
dimethylsulfid			x			0.1-7	
CS ₂ (carbondisulfid)						0.1-4	
isopropylmercaptan			x			0.1-7	
n-propylmercaptan			x			0.1-7	
isobutylmercaptan			x			0.1-7	
n-butylmercaptan			x			0.1-7	
THT (tetrahydrothiophene)			x			0.1-7	
SO ₂						Adskilles ikke fra COS	

Udstyr	NG- GC	Scion- GC *	GC-MS * (mg/Nm ³)	Compact GC	Agilent mikro- GC	S-GC * (ppm)	Elster GC
	Måleområde						
Siloxaner			> 0,01				
Terpener			> 0,01				
Halogenforbindelser			> 0,01				
Ketoner			> 0,01				