

本标准适用于人工煤气中氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷等主要组成的测定。

1 方法原理

用带有热导检测器的气相色谱仪，通过几种柱的组合来分离样气的全部常量组分，并在记录仪上记下各组分的峰面积。在同样操作条件下，分析已知组分含量的标准气，把测得的样气峰面积与标准气峰面积相比较，通过校正因子的修正，计算各组分的百分含量。

2 仪器及材料

2.1 气相色谱仪1~2台，其中一台为双气路。

2.1.1 检测器

热导检测器，氢气作载气。灵敏度 $s \geq 1000 \text{mV} \cdot \text{ml/mg}$ （苯）。

2.1.2 记录器

最大量程不大于10mV的长图记录器。

笔录速度：全行程时间不大于1s。

记录纸速：5mm/min以上。

2.1.3 衰减器

保持峰的最大值在记录图的范围内，衰减比应定期作校正。

2.2 进样器

采用气体六通阀进样，定量管体积为0.5~1ml，材质为不锈钢。

2.3 温度控制

柱温、检测室温度波动应小于0.5°C。

2.4 色谱柱

2.4.1 柱管

材质为不锈钢，长度与内径见表1。

2.4.2 固定相

色谱柱的填充物应对被分析的组分具有较好的分离效能，固定相及其粒径见表1。

2.4.3 色谱柱的组合及其分析条件见表1。

2.5 载气

氢气和氮气，纯度应不小于99.9%，载气在输入到色谱柱之前必须进行干燥。

2.6 标准气

可以使用与被分析组分含量相似的混合标准气，也可以用纯标准气配制成一定浓度的标准气。标准气的不确定度为1%。

表1 色谱柱及柱的组合

色谱柱名称	填充物		柱规格		分析组分	分析条件			
	固定相	粒径目	长 m	内径 mm		温度 °C	流速 ml/ min	载气	标准气
分子筛 (色谱用)	5A或13X	60~80	1~2	3~4	O ₂ 、N ₂ 、CH ₄ 、CO	室温~60	30~60	H ₂	CH ₄ 或N ₂
高分子 多孔微球	GDX-104 或407 有机载体		2~3		CO ₂ 、C ₂ H ₆ 、 C ₂ H ₄ 、C ₃ H ₈ 、 C ₃ H ₆			H ₂	CO ₂
分子筛 (色谱用)	5A或13X		1~2		H ₂			N ₂	H ₂

可以用针筒配气法配取氢的标准气，氢气纯度大于99.9%，注射器必须经过校验，连续三次配气峰高差不能大于1%，取三次峰面积平均值作标定值。

混合标准气中所有组分在气态下使用时必须是均匀的，标准气中各组分的浓度应尽量接近被测组分的浓度。

3 取样

3.1 在管内，距管中心1/3半径的范围之内设置取样管，取样前应排除取样管中余气。

3.2 可采用聚乙烯、聚丙烯等塑料袋取样，取样时至少用样气吹洗三遍，尽量减少死体积，取样后必须立即分析。也可用两头带旋塞的玻璃采样器取样，但需用相当采样器容积十倍的样气冲洗。在负压气流管道上可采用由两个吸气瓶用排水集气法取样，封闭液应是新煮沸的经过过滤的饱和食盐水。

4 分析前的准备

4.1 色谱柱的准备

4.1.1 柱的填装

将柱管内部洗净烘干后，在柱管出口端填入少量玻璃棉，将其一端与真空泵连接，然后从柱管另一端装入固定相，并不断轻轻敲打柱管，装满后填入适量玻璃棉，色谱柱填装要密度均匀。

在装填GDX柱时，为避免GDX静电吸附现象，可把GDX事先用丙酮浸泡后凉干再装柱。

4.1.2 色谱柱的预处理

分子筛应在500~550°C的高温下灼烧2h使其活化，或在350°C下真空活化2h。

GDX-104柱可在稍高于使用温度的条件下在氮气或氢气流中老化5~10h后再使用。

4.1.3 分子筛柱前应预置一定长度的碱石棉柱，用来保护分子筛，样气进入定量管前可用对样气中各组分定量无干扰的干燥剂脱水。

4.2 仪器的控制

4.2.1 把载气接入色谱仪气路入口，用减压阀调节载气一次压力为0.19~0.39MPa(2~4kgf/cm²)，用流量调节阀调节色谱柱入口压力为0.1~0.29MPa(1~3kgf/cm²)，载气压力波动不大于1%，封闭检测器载气出口，用发泡溶液检查载气流路、色谱柱及各连接处，直到确认不漏气为止。

4.2.2 打开检测器载气出口，在30~60ml/min范围内调节到某一流速。

4.2.3 接通色谱仪及记录器电源，在25~60°C范围内给定柱箱恒温室温度，仪器检测室温度比柱箱温度高20~30°C。

4.2.4 接通仪器检测器电源，给定热导检测器桥路电流，在130~170mA范围内稳定30min后再次准确调节好载气流速。

以氮为载气测氮时，桥电流一般可选150mA。

4.2.5 把衰减比放在1:1档，开启记录器，基线在10min内飘移不得大于记录器全刻度的1%。

5 测定步骤

5.1 标准气的导入

将标准气连续进样两次，两次峰高相对偏差不得大于1%，否则进第三次，取连续两次重复性合格的值，求平均值作为标定值。

5.2 样气的导入

把样气容器同进样器相连接，至少用相当于阀和定量管20倍体积的样气吹洗气体六通阀。停止吹洗后，进行阀切换，记录样气的色谱峰。样气进样次数和两次峰高相对偏差与标准气测定相同。

6 组分的定性

组分的出峰次序见附图，可把由5.2得到的色谱峰同已知组分气样色谱峰的保留时间相比较来定性。

7 组分的定量

7.1 峰面积的测定

7.1.1 手工测量

以半高峰宽法计算峰面积的近似值。

$$A_i = h_i \times W_{h/2} \times F_i$$

式中 A_i ——组分*i*的峰面积， cm^2 ；
 h_i ——组分*i*的峰高， cm ；
 $W_{h/2}$ ——峰高为*h*/2处的峰宽度， cm ；
 F_i ——衰减比。

半峰宽可采用读数放大镜读至0.01cm，小于此值的半峰宽应适当改变操作条件重测。

7.1.2 积分器法

读出积分器上的相应数值，按下式计算各组分的峰面积。

$$S_i = C_i \times F_i$$

式中 S_i ——组分*i*的峰面积积分值；
 C_i ——组分*i*的积分器计数值；
 F_i ——组分*i*的衰减比。

7.1.3 直接用微处理机计算结果。

7.2 计算

7.2.1 各组分浓度按下式计算：

$$X_i(\%) = \frac{A_i \times f_i \times X_s}{A_s}$$

式中 X_i ——样气中组分*i*的计算百分含量；
 f_i ——组分*i*的校正因子，其值见表2；
 X_s ——标准气中标准物百分含量；
 A_s ——标准气中标准物峰面积， cm^2 。

7.2.2 由7.2.1求出的各组分百分含量之总和其值在97~103%范围时，各组分浓度可由下式计算：

$$X_i(\%) = \frac{X_i}{\sum X_i} \times 100$$

式中 X_i ——样气中组分*i*百分含量。

表2 各组分校正因子

校正因子 组分	标准气		
	N ₂	CH ₄	CO ₂
O ₂	1.05	0.89	
N ₂	1.00	0.85	
CO	1.00	0.85	
CO ₂	0.88	0.74	1.00
CH ₄	1.18	1.00	
C ₂ H ₆			0.94
C ₂ H ₄			1.00
C ₃ H ₈			0.74
C ₄ H ₁₀			0.74

若各组分浓度总和在97~103%之外，则装置调试分析操作上有重大错误，或存在有分析组分以外的其它组分，要细心地进行校验后重新进行分析。

8 精密度

8.1 重复性

在同一实验室由同一操作人员，用同一试验方法与仪器，对同一样气作二次分析时，分析结果之差不得超过表3所允许的误差范围。

8.2 再现性

在不同实验室，不同操作人员用不同仪器采用同一试验方法对同一样气分别作一次分析时，两个分析结果之差不得超过表3中所允许的误差范围。

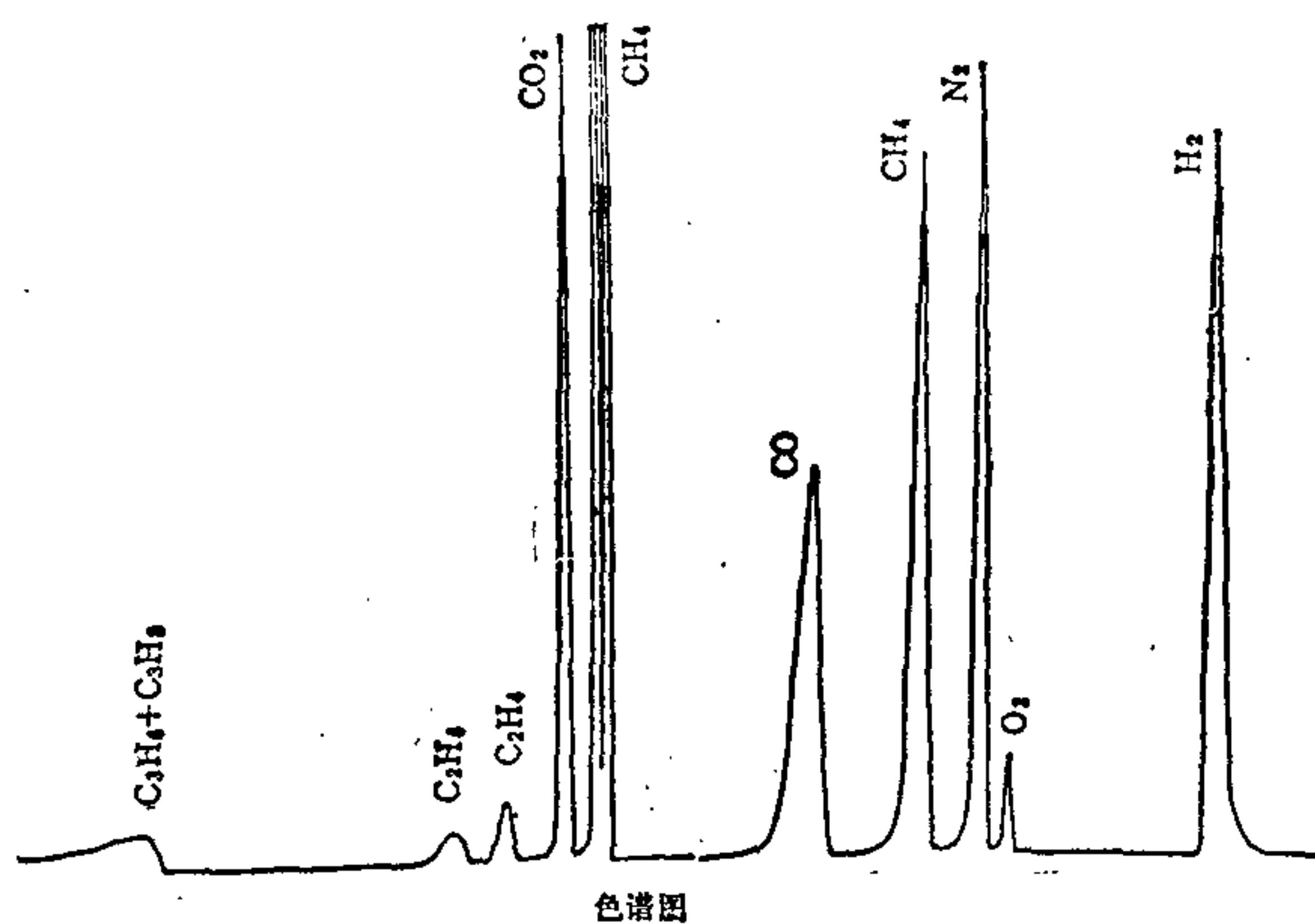


表3 不同浓度范围的精密度

组分含量 (%)	重复性 (%)	再现性 (%)
0~1	0.17	0.26
1~5	0.20	0.45
5~25	0.40	0.70
>25	0.70	1.00

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部提出。

本标准由中国市政工程华北设计院归口。

本标准由中国市政工程华北设计院负责起草并解释。

本标准主要起草人: 俞永娟。