

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1700—2009

沼气中甲烷和二氧化碳的测定 气相色谱法

Determination of methane and carbon dioxide
in biogas—Gas chromatography

2009-03-09 发布

2009-05-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准由中华人民共和国农业部提出。

本标准起草单位：农业部沼气产品及设备质量监督检验测试中心。

本标准主要起草人：孙世荣、郑时选。

沼气中甲烷和二氧化碳的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了沼气中甲烷和二氧化碳的实验方法。

本标准适用于沼气中甲烷和二氧化碳的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB5274 气体分析 校准用混合气的制备 称量法

3 原理

本方法采用吸附剂分离气样中的甲烷和二氧化碳,用热导检测器检测、峰面积外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 载气

氢,纯度不小于 99.9%。

4.2 标气

分析需要的标准气按 GB5274 制备,或从经国家认证的生产单位购买。甲烷和二氧化碳含量分别为 60%和 40%,含量准确至 4 位有效数字。

4.3 吸附剂

TDX-02(或 TDX-01),粒度 60 目~80 目。

4.4 载气净化剂

硅胶和 5A 分子筛。

5 仪器

5.1 气相色谱仪

5.1.1 热导检测器

5.1.2 色谱数据处理机

5.1.3 进样器

气体平面六通阀进样器,定量管容积为 0.5 mL,材质为不锈钢。

5.1.4 色谱柱

5.1.4.1 管柱

不锈钢柱管,长度 1 m,内径 3 mm。

注:欲减少待测组分的保留时间,可将柱长缩短至 0.6 m。

5.1.4.2 色谱柱的制备与处理

将管柱洗净烘干后,在其出口端填入少量玻璃棉并与真空泵连接,然后从入口端装入吸附剂,并不断轻击管柱,装满后填入适量玻璃棉。在 50 mL/min 的氮气流下,柱温 180℃活化 4h。

5.2 取样器

100 mL 医用注射器,管壁涂硅油,管嘴配装铜质镀铬三通活塞。

6 操作步骤

6.1 设置仪器工作条件

柱箱温度:120℃。

载气流速:55 mL/min。

检测器温度:150℃。

桥电流:30 mA。

数据处理机:衰减:1/2;纸速:10 mm/min。

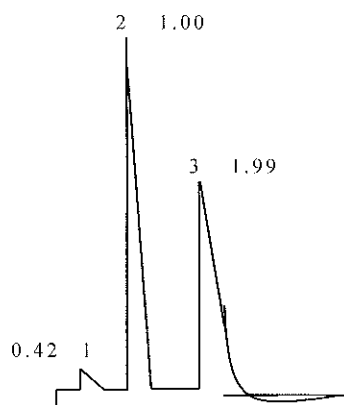
方法设定:峰面积测量、打印绝对保留时间、打印色谱图、外标法计算。

6.2 校准

分析前,使用峰面积外标法进行校准。将上述校准方法输入色谱数据处理机,用标样校准两次。第一次进标样后,根据谱图上甲烷和二氧化碳的保留时间以及在标气中的百分含量编制 ID 表。接着再进一个标样,即打印出校准所需的响应因子。

6.3 色谱图

色谱图如图 1 所示。 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 的峰保留时间分别为 0.42 min,1.00 min,1.99 min。



1. O_2 、 N_2 ; 2. CH_4 ; 3. CO_2

色谱柱:TDX-02,1 m× ϕ 3 mm;

载气: H_2 ,55 mL/min;

柱温:120℃;

桥电流:30mA;

进样量:0.5mL。

图 1 TDX-02 色谱图

6.4 取样

用一短乳胶管使取样器与气源连接。打开三通活塞的旁通口,用样气冲洗连接管排出管内空气。取样器用样气清洗 3 次,然后吸取 100 mL 气样,供测试使用。

6.5 进样

将取样器与进样器连接。由取样器缓慢注入气样吹洗进样器管路,首次分析注入 30 mL,重复分析时每次注入 20 mL 吹洗。吹洗完毕,待 20 s 后切换进样阀进样。每次分析完毕,打印出组分百分含量,连续分析两次。

为减少硫化氢对色谱柱效能和寿命的影响,可在进样器入口端串连一支硫化氢检测管。

7 试验结果

7.1 结果计算

当数据处理机经过 CH_4 — CO_2 标气校准(见 6.2)后,便可对气体中的甲烷和二氧化碳进行测定。二者依据的计算方法如下:

甲烷和二氧化碳以体积分数 W_a 计,数值以%表示,按下列公式计算:

$$W_a = C_i \frac{A_i}{A_c} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C_i —— 标气中组分 i 的含量,单位为体积分数(%);

A_i —— 样气中组分 i 的峰面积,单位为微伏·秒($\mu\text{V} \cdot \text{s}$);

A_c —— 标气中组分 i 的峰面积,单位为微伏·秒($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)。

计算结果精确到小数点后一位。

每一待测组分均以两次独立测定结果的算术平均值作为最终分析结果,并以百分含量表示。两次测定值的相对差不大于 7.2 中对重复性的规定。

7.2 重复性

甲烷和二氧化碳在沼气的含量范围内两次独立测定结果的绝对差:甲烷不大于 0.30%,二氧化碳不大于 0.20%。