

## 前 言

本标准与 ASTM D1945—1996 的一致性程度为非等效。

本标准与 ASTM D1945—1996 的主要差异是：

标准气的浓度 对于摩尔分数不大于 5% 的组分，其标准气浓度仍采用 GB/T 13610—1992 的

规定；而对于摩尔分数大于 5% 的组分，其标准气浓度则采用 ASTM D1945—1996 的规定。  
——精密度。对于摩尔分数不大于 10% 的组分，其精密度采用 ASTM D1945—1996 的规定，对于摩尔分数大于 10% 的组分，其精密度要求是 ASTM D1945—1996 的两倍。

本标准代替 GB/T 13610—1992《天然气的组成分析 气相色谱法》。

本标准与 GB/T 13610—1992 相比，主要变化如下：

- 扩大了适用范围；
- 在对色谱柱的要求方面，增加了分离度的要求；
- 增加了检查检测器线性的要求和步骤；
- 进一步明确了标准气与被测样品之间的浓度关系；
- 提高了对精密度的要求，根据验证试验结果，对于摩尔分数不大于 10% 的组分，其精密度直接采用 ASTM D1945—1996 的规定，对于摩尔分数大于 10% 的组分，其精密度要求是 ASTM D1945—1996 的两倍。

本标准的附录 A 和附录 B 为规范性附录，附录 C、附录 D 和附录 E 为资料性附录。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国天然气标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：中国石油西南油气田分公司天然气研究院。

本标准参加起草单位：泸天化集团有限责任公司。

本标准主要起草人：唐蒙、曾文平、迟永杰、王敦伦、朱璞。

本标准于 1992 年 8 月首次发布。

## 天然气的组成分析气相色谱法

## 1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定天然气及类似气体混合物的化学组成的分析方法。

本标准适用于如表 1 所示天然气组分范围的分析,也适用于一个或几个组分的测定。

本标准不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本标准前,使用者有责任制定相应的安全和健康操作规程,并明确其限定的适用范围。

表 1 天然气的组分及浓度范围(摩尔分数)

组 分	浓度范围(摩尔分数) $y/\%$
氮	0.01~10
氢	0.01~10
氧	0.01~20
氩	0.01~100
二氧化碳	0.01~100
甲烷	0.01~100
乙烷	0.01~100
丙烷	0.01~100
异丁烷	0.01~10

## 4 试剂与材料

### 4.1 载气

- a) 氮气或氢气, 体积分数不低于 99.99%;
- b) 氩气或氙气, 体积分数不低于 99.99%。

### 4.2 标准气

分析需要的标准气可采用国家二级标准物质, 或按 GB/T 5274 制备。

在氧和氮组分分析中, 稀释的干空气是一种适用的标准物。

标准气的所有组分必须处于均匀的气态。对于摩尔分数不大于 5% 的组分, 与样品相比, 标准气中相应组分的摩尔分数应不大于 10%, 也不低于样品中相应组分浓度的一半。对于摩尔分数大于 5% 的组分, 标准气中相应组分的浓度, 应不低于样品中组分浓度的一半, 也不大于该组分浓度的两倍。

## 5 仪器与设备

### 5.1 检测器

选用热检测器, 或在灵敏度和稳定性方面与之相当的检测器。要求对于正丁烷摩尔分数为 1% 的气样, 进样 0.25 mL, 至少应产生 0.5 mV 的信号。

### 5.2 记录系统

选用记录仪、电子积分仪或微机处理机。

#### 5.2.1 记录仪

记录仪满量程为 1 mV~5 mV, 记录纸宽不少于 150 mm, 记录笔的最大响应时间等于或小于 2 s。如果人工测量色谱峰, 则需较快的纸速, 纸速可快至 100 mm/min。

#### 5.2.2 电子积分仪或微机处理机

能检测色谱分离并记录响应值。

### 5.3 衰减器

如果人工测量色谱峰, 必须使用衰减器, 以使检测器输出信号的最大峰值保持在记录仪的纸宽范围内, 衰减档之间的误差必须小于 0.5%。

### 5.4 进样系统

必须选用对气样中的组分呈惰性和无吸附性的材料制成, 应优先选用不锈钢。

进样系统应配备带定量管的进样阀, 定量管体积为 0.25 mL~2 mL, 内径 2 mm, 小于 2 mm 的应带加热器。

对于在真空下的进样, 可选用图 1 所示的管线排列。

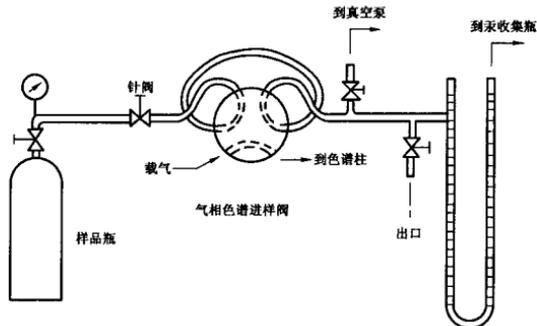


图 1 用于真空下进样的管线排列

## 5.5 柱温控制

恒温操作时,柱温保持恒定,其变化应在 $0.3^{\circ}\text{C}$ 以内;程序升温时,柱温不应超过柱中填充物推荐的温度限额。

## 5.6 检测器温度控制

在分析的全过程中,检测器温度应等于或高于最高柱温,并保持恒定,其变化应在 $0.3^{\circ}\text{C}$ 以内。

## 5.7 载气控制

在分析的全过程中,载气流量保持恒定,其变化应在 $1\%$ 以内。

## 5.8 色谱柱

柱的材料对气样中的组分必须呈惰性和无吸附性,应优先选用不锈钢管。柱内填充物对被检测的组分的分离应能达到规定的要求。

## 5.8.1 吸附柱

必须能完全分离氧、氮和甲烷,分离度 $R$ 必须大于或等于 $1.5$ ,分离度按式(1)计算。图2是采用吸附柱获得的一例典型色谱图。

$$R = 2(t_2 - t_1)/(W_2 + W_1) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$t_2$ ——在相邻的两个峰中,第1个色谱峰的绝对保留时间

$t_1$ ——

$t_2$ ——第2个色谱峰的绝对保留时间,s;

$W_1$ ——第1个色谱峰的峰宽,s;

$W_2$ ——相邻的第2个色谱峰的峰宽,s。

3

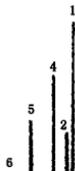
2

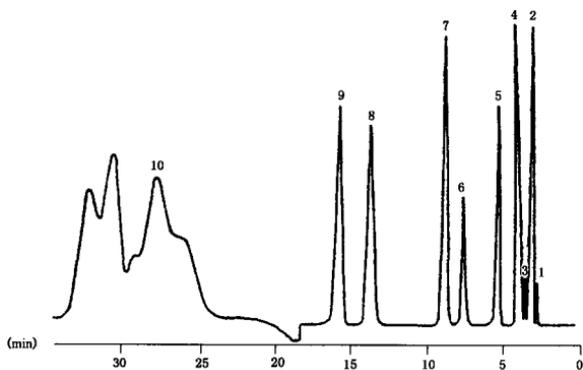
1

5.8.2 分配柱

必须能分离正戊烷和正己烷之间的各组分。在正己烷之前的组分，峰高同基线的程度应在满

标量的 2% 以内。二氧化碳的分度度  $R$  必须大于或等于 1.5。要求对于二氧化碳摩尔分数为 0.1% 的气样，进样 0.25 mL 时要求能产生一个清晰可测的峰。整个分离过程（包括正戊烷之后，通过反吹获得的己烷和更重组分的一组响应）应在 40 min 内完成。图 3、图 4 和图 5 是采用某些分配柱获得的典型色





色谱条件:

色谱柱:Silicone 200/500 Chromosorb P AW;

柱长:10 m;

载气:氮气,40 mL/min;

进样量:0.25 mL。

1—空气;

2—甲烷;

3—二氧化碳;

4—乙烷;

5—丙烷;

6—异丁烷;

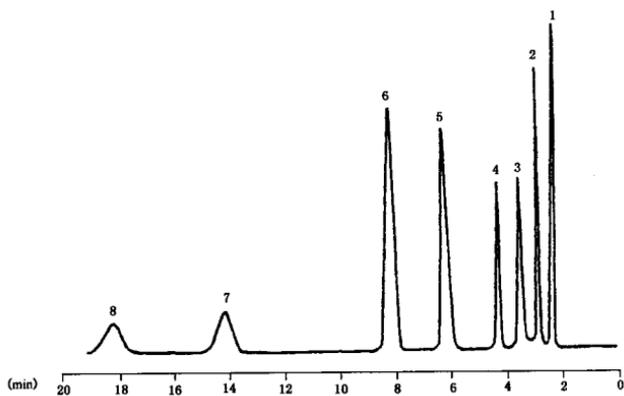
7—正丁烷;

8—异戊烷;

9—正戊烷;

10—己烷及更重组分。

图 4 天然气的典型色谱图



色谱条件:

色谱柱:3 m DIDP+6 m DMS;

载气:氮气,75 mL/min;

进样量:0.50 mL.

1——甲烷和空气;

2——乙烷;

3——二氧化碳;

4——丙烷;

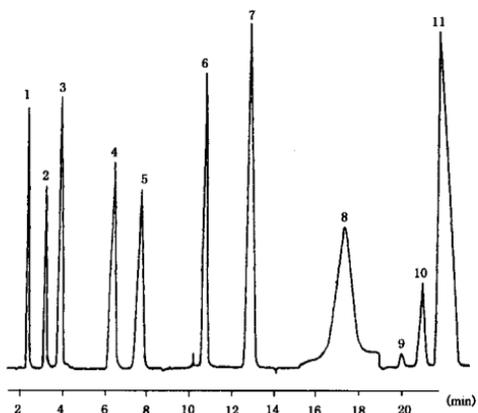
5——异丁烷;

6——正丁烷;

7——异戊烷;

8——正戊烷。

图 5 天然气的典型色谱图



色谱条件:

色谱柱 1: Squalane, Chromosorb P AW, (0.18~0.15) mm[(80~100)目], 柱长 3 m.

色谱柱 2: Porapak N, (0.18~0.15) mm[(80~100)目], 柱长 2 m;

色谱柱 3: 5 A 分子筛, (0.18~0.15) mm[(80~100)目], 柱长 2 m.

- 1—丙烷;
- 2—异丁烷;
- 3—正丁烷;
- 4—异戊烷;
- 5—正戊烷;
- 6—二氧化碳;
- 7—乙烷;
- 8—己烷及更重组分;
- 9—氧;
- 10—氮;
- 11—甲烷。

图 6 天然气的典型色谱图(多柱应用)

### 5.9 干燥器

除已知水分对分析不干扰外,在进样阀前必须配备干燥器。干燥器必须只脱除气样中的水分而不脱除待测组分。干燥器的制备见附录 A。

### 5.10 阀

使用阀或试样分流器,或二者兼用,用于反吹或切换。

### 5.11 压力计

可采用 U 型压力计,或精确计量且易读的其他压力计,测量范围是 -100 kPa~+120 kPa 或更大

## 6 操作步骤

## 6.1 仪器的准备

按照分析要求,安装好色谱柱。调整操作条件,并使仪器稳定。

## 6.1.1 线性检查

对于摩尔分数大于5%的任何组分,必须获得其线性数据。在宽浓度范围内,色谱检测器并非真正的线性,应在与被测样品浓度接近的范围内,建立其线性。

对于摩尔分数不大于5%的组分,可用(2~3)个标准气在大气压下,用进样阀进样,获得组分浓度与响应的数据。

对于摩尔分数大于5%的组分,可用纯组分或一定浓度的混合气,在一系列不同的真空压力下,用进样阀进样,获得组分浓度与响应的数据。

将线性检查获得的数据制作成表格,并以此来评价检测器的线性,表2和表3分别是甲烷和氮气线性评价表的示例。

表2 甲烷的线性评价

$y/A$ 的偏差 = $[(y/A)_1 - (y/A)_2] / (y/A)_1 \times 100\%$			
峰面积 A	摩尔分数 y/%	y/A	y/A 之间的偏差/%
223119392	51	$2.2858 \times 10^{-7}$	
242610272	56	$2.3082 \times 10^{-7}$	-0.98
261785320	61	$2.3302 \times 10^{-7}$	-0.95
280494912	66	$2.3530 \times 10^{-7}$	-0.98
299145504	71	$2.3734 \times 10^{-7}$	-0.87
317987328	76	$2.3900 \times 10^{-7}$	-0.70
336489056	81	$2.4072 \times 10^{-7}$	-0.72
351120721	85	$2.4208 \times 10^{-7}$	-0.57

注: y/A 之间的偏差是指相邻的两个浓度点之间的偏差,以%表示。

表3 氮气的线性评价

峰面积 A	摩尔分数 y/%	y/A	y/A 之间的偏差/%
5879836	1	$1.7007 \times 10^{-7}$	
29137066	5	$1.7160 \times 10^{-7}$	-0.89
57452364	10	$1.7046 \times 10^{-7}$	-1.43
84953192	15	$1.7657 \times 10^{-7}$	-1.44
111491232	20	$1.7939 \times 10^{-7}$	-1.60
137268784	25	$1.8212 \times 10^{-7}$	-1.53
162852288	30	$1.8422 \times 10^{-7}$	-1.15
187232496	35	$1.8693 \times 10^{-7}$	-1.48

## 6.1.1.1 在不同真空压力下的线性步骤

、 进样阀与气源和进样系统连接, 抽气进样系统, 调整进样阀压力并具不漏漏(见图1)

## 6.1.1.2 线性检查的注意事项

- a) 在大气压下,氮气、甲烷和乙烷的可压缩性小于1%。天然气中的其他组分,在低于大气压下,仍具有明显的可压缩性。
- b) 对于蒸气压小于100 kPa的组分,由于没有足够的蒸气压,不能用纯气体来检测其线性。对于

见组分在38℃下的饱和蒸气压见表4。

- c) 可采用一个含有各种待测组分的标准气,通过在不同的压力下,分别进样的方法来进行线性检查。

表4 天然气中各组分在38℃时的蒸气压

组 分	绝对压力/kPa
N <sub>2</sub>	>34 500
CH <sub>4</sub>	>34 500
CO <sub>2</sub>	>5 520

#### 6.4.2 封液置换法

如果气样是用封液置换法获得,那么可用封液置换瓶中气样吹扫包括定量管在内的进样系统。某些组分,如二氧化碳、硫化氢、己烷和更重组分可能被水或其他封液部分或全部脱除,当精密测定时,不得采用封液置换法。

#### 6.4.3 真空法

将进样系统抽空,使绝对压力低于 100 Pa,将与真空系统相连的阀关闭,然后仔细地将气样从样品瓶充入定量管至所要求的压力,随后将气样导入色谱柱。

#### 6.5 分离乙烷和更重组分、二氧化碳的分配柱操作

使用氮气或氢气作载气,选择合适的进样量进样,并在适当时候反吹重组分。按同样方法获得标准气相应的响应。如果此色谱柱能将甲烷与氮和氧分离(见图 4),那么也可用此柱来测定甲烷,但进样量不得超过 0.5 mL。

#### 6.6 分离氧、氮和甲烷的吸附柱操作

使用氮气或氢气作载气,对于甲烷的测定,进样量不得超过 0.5 mL,进样获得气样中氧、氮和甲烷的响应。按同样方法获得氮和甲烷标准气的响应。如有必要,导入在一定真空压力下并且压力被精确测量的干空气或经氮气稀释的干空气,获得氧和氮的响应。

注:氧含量约为 1% 的混合物可按以下方法制备,将一个常压干空气气瓶用氮气充压到 2 MPa,此压力不需精确测量。因为此混合物中的氧必须通过和标准气中的氧进行比较。此混合物的摩尔分数为 0.009 8 的氧和 0.990 2 的氮气。

摩尔分数,或者乘以 0.280 就是氧加氮的摩尔分数,几天前制备的氧标准气是不可靠的。由于氧的响应因子相对稳定,对于氧允许使用响应因子。

#### 6.7 分离氮气和氢气的吸附柱操作

将田氮气或氢气作载气,进样 1 mL ~ 5 mL,记录氮和氢的响应。按同样方法获得标准气氮和氢

的浓度  $y_i$  按式(2)计算:

$$y_i = y_{si}(H_i/H_{si}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$y_{si}$ ——标准气中  $i$  组分的摩尔分数, %;

$H_i$ ——气样中  $i$  组分的峰高或峰面积;

$H_{si}$ ——标准气中  $i$  组分的峰高或峰面积,  $H_i$  和  $H_{si}$  用相同的单位表示。

如果是在一定真空压力下导入空气作氧或氮的标准气, 按式(3)进行压力修正。

$$y_i = y_{si}(H_i/H_{si})(p_a/p_b) \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$p_a$ ——空气进样时的绝对压力, kPa;

$p_b$ ——空气进样时, 实际的大气压力, kPa。

### 7.2.2 己烷和更重组分

测量反吹的己烷, 庚烷及更重组分的峰面积, 并在同一色谱图上测量正、异戊烷的峰面积, 将所有的测量峰面积按下列公式计算并求出己烷、庚烷的相对含量。气样中己烷( $C_6$ )和庚烷( $C_7$ )的浓度按式(4)计算。

$$y(C_n) = \frac{y(C_5)A(C_n)M(C_5)}{A(C_5)M(C_n)} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$y(C_n)$ ——气样中碳数为  $n$  的组分的摩尔分数, %;

$y(C_5)$ ——气样中异戊烷与正戊烷摩尔分数之和, %;

$A(C_n)$ ——气样中碳数为  $n$  的组分的峰面积;

$A(C_5)$ ——气样中异戊烷和正戊烷的峰面积之和,  $A(C_n)$  和  $A(C_5)$  用相同的单位表示。

$M(C_5)$ ——戊烷的相对分子质量, 取值为 72;

$M(C_n)$ ——碳数为  $n$  的组分的相对分子质量, 对于  $C_6$  取值为 86, 对于  $C_7$  为平均相对分子质量

附录 A  
(规范性附录)

干燥器的制备和硫化氢的脱除

A.1 干燥器的制备

将粒状的五氧化二磷或高氯酸镁装入直径 10 mm,长 100 mm 的玻璃管中,装填时注意安全并遵守

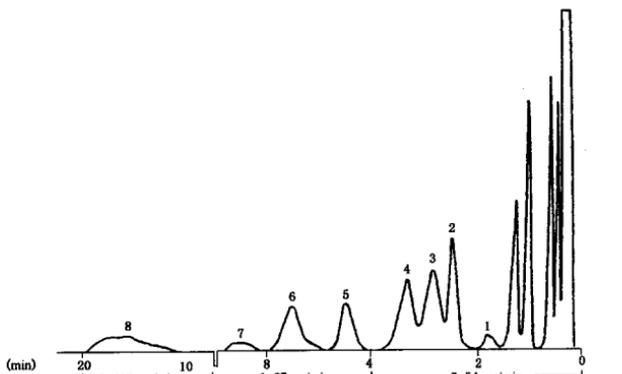
A.2 硫化氢的脱除

A.2.1 当气样中的硫化氢质量分数大于  $300 \times 10^{-6}$  时,取样或进样时在取样瓶前连接一根装有氢氧化钠吸收剂(碱石棉)的不锈钢管子,以脱除硫化氢。此过程也将二氧化碳脱除,这样获得的分析结果是无酸气基的结果。

式中：

$A_i$ —— $i$ 组分的峰面积， $i$ 可以是己烷  $C_6$ 、庚烷  $C_7$  或辛烷及更重组分  $C_8$ ；

$M_i$ —— $i$ 组分的相对分子质量或平均相对分子质量，辛烷及更重组分( $C_8^+$ )的平均相对分子质量可使用 120。



- 1——2,2-二甲基丁烷；
- 2——2-甲基戊烷和 2,3-二甲基丁烷；
- 3——3-甲基戊烷；
- 4——正己烷；
- 5——甲基环戊烷；
- 6——环己烷, 3-甲基己烷和 2-甲基己烷；
- 7——正庚烷；
- 8——辛烷及更重组分。

图 B.1 己烷和更重组分的典型色谱图

附录 C  
(资料性附录)  
色谱柱的排列

对于已烷及更重组分的测定,图 C1 表示了一种通过选择阀的转动,能快速而容易地切换色谱柱的

可单独使用,也可串联使用,这样就提供了具有灵活性的 2 种长度的分配柱。在图 C1 中,阀 1 和阀 2 之间的连接应尽可能短(如实用 20 mm),以便当两根分配柱串联使用时,使柱间死体积降到最小。如所有色谱柱在相同的柱温下操作,则可使色谱柱所需的稳定时间变得最短。

附录 D  
(资料性附录)  
计算示例

表 D.1 天然气组成分析计算示例

组 分	标准气(摩尔分数) $y/\%$	标准气响应值	气样响应值	气样(摩尔分数) $y/\%$	气样归一化结果 $y/\%$
氮	0.11	135.5	20.9	0.017	0.02
氢	0.11	178.8	20.0	0.012	0.01
氧	0.13	28.9	1.0	0.004	0.00

附录 E  
(资料性附录)  
常见误差和预防措施

E.1 己烷和更重组分含量变化

在天然气中,己烷和更重组分在处理和进样时易变化,从而给分析带来严重偏差,值宜高值低

在大多数情况下,进样系统的吸附剂损失,由于重组分在空载条件下聚集,从而发生堵塞,如果在进样系统

发生油膜积累或气样中重组分含量越高,这类问题也就越严重。当气样中己烷和更重组分含量大于戊烷含量时,不能把具有表面效应的小直径管用在进样系统。

**E.8 其他**

E.8.1 载气中的水气干扰测定,可在仪器载气入口装一根长1 m,直径6 mm,填有0.63 mm~0.28 mm(30目~60目)分子筛的管子。

E.8.2 定期用肥皂水或检漏液对载气流动系统进行检漏。

E.8.3 如果衰减器出现接触不良,应清洗。

E.8.4 如果出现平头峰或小峰被隐舍的情况,可能是记录仪的量程或增益使用不当,调节后仍不能纠正,则需检查记录仪的电器部分。

---