



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 13610—2020  
代替 GB/T 13610—2014

## 天然气的组成分析 气相色谱法

Analysis of natural gas composition—Gas chromatography

2020-09-29 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 方法提要 .....	2
4 试剂与材料 .....	2
5 仪器与设备 .....	2
6 操作步骤 .....	9
7 计算 .....	13
8 精密度 .....	14
附录 A (规范性附录) 补充方法 .....	15
附录 B (资料性附录) 色谱柱的排列 .....	17
附录 C (规范性附录) 干燥器的制备和硫化氢的脱除 .....	18
附录 D (资料性附录) 常见误差和预防措施 .....	19
附录 E (资料性附录) 计算示例 .....	21

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13610—2014《天然气的组成分析 气相色谱法》。本标准与 GB/T 13610—2014 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 在“范围”中增加了“一氧化碳”组分,浓度范围为“0.01%~1%”(见第 1 章);
- 标准气浓度要求修改为“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 1/2。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 1/2,也不大于该组分浓度的 2 倍。标准气中组分的最低浓度宜不小于 0.1%”(见 4.2,2014 年版的 4.2)。
- 修改了精密度的表述方式。组分的浓度范围的边界点由原来的不连续变为连续但不交叉。如将边界点“0~0.09”和“0.1~0.9”改为“ $x < 0.1$ ”和“ $0.1 \leq x < 1.0$ ”(见第 8 章,2014 年版的第 8 章)。

本标准由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司输气管理处、中国石油天然气股份有限公司塔里木油田分公司、大庆油田有限责任公司、中国测试技术研究院化学研究所、晋城市质量技术监督检测测试所(国家煤层气产品质量监督检验中心)、中国石油天然气股份有限公司新疆油田分公司实验检测研究院、中国计量科学研究院、中油国际管道有限公司、广东大鹏液化天然气有限公司、中海石油气电集团有限责任公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司、中国石油天然气集团有限公司天然气质量控制和能量计量重点实验室。

本标准主要起草人:曾文平、唐蒙、常宏岗、迟永杰、王伟杰、王晓琴、周理、罗敏、图孟格勒、刘鸿、谭为群、王维康、王强、倪丰平、吴海、王华青、杨建明、蔡黎、马希斐、刘冰、罗勤、倪锐。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13610—1992、GB/T 13610—2003、GB/T 13610—2014。

## 天然气的组成分析 气相色谱法

警示——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。

### 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。

表 1 天然气的组分及浓度范围

组分	浓度范围 摩尔分数 $y/\%$
氢	0.01~10
氢	0.01~10
氧	0.01~20
氮	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
正丁烷	0.01~10
新戊烷	0.01~2
异戊烷	0.01~2
正戊烷	0.01~2
己烷	0.01~2
庚烷和更重组分	0.01~1
一氧化碳 <sup>a</sup>	0.01~1
硫化氢	0.3~30

<sup>a</sup> 常规天然气一般不含一氧化碳组分,煤制天然气等特殊样品中可能含有的一氧化碳组分可采用本标准规定的方法进行检测。

### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文

件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5274.1 气体分析 校准用混合气的制备 第1部分:称量法制备一级混合气体

GB/T 28766 天然气 分析系统性能评价

### 3 方法提要

具有代表性的天然气样品(以下简称气样)和已知组成的标准混合气(以下简称标准气),在同样的操作条件下,用气相色谱法进行分离。气样中许多重组分可以在某个时间通过改变流过柱子载气的方向,获得一组不规则的峰,这组重组分可以是  $C_5$  和更重组分、 $C_6$  和更重组分或  $C_7$  和更重组分。由标准气的组成值,通过对比峰高、峰面积或者两者均对比,计算获得气样的相应组成。

天然气中较重组分的补充分析方法见附录 A。

### 4 试剂与材料

#### 4.1 载气

##### 4.1.1 氦气或氢气

氦气或氢气纯度不低于 99.99%。

##### 4.1.2 氮气或氩气

氮气或氩气纯度不低于 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 5274.1 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质。

标准气的所有组分应处于均匀的气态。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 1/2。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 1/2,也不大于该组分浓度的 2 倍。标准气中组分的最低浓度宜不小于 0.1%。

### 5 仪器与设备

#### 5.1 检测器

选用热导检测器,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 进样系统

应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。如果内径小于 2 mm,定量管应带加热器。

对于在真空下的进样,可选用图 1 所示的管线排列。

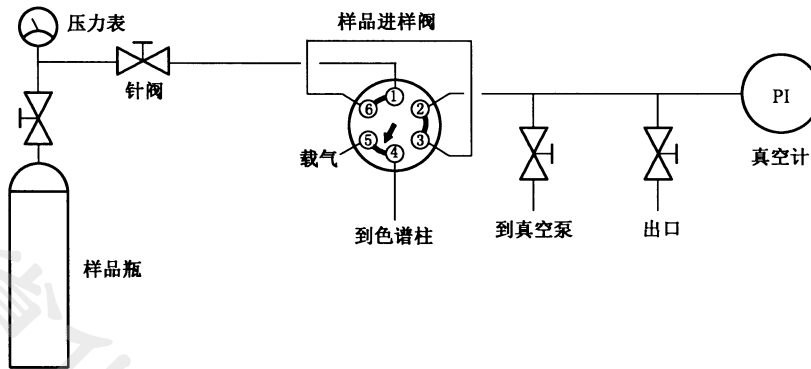


图 1 用于真空下进样的管线排列

### 5.3 柱温控制

恒温操作时,柱温保持恒定,其变化应在 0.3 ℃ 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。

### 5.4 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 ℃ 以内。

### 5.5 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。

### 5.6 色谱柱

#### 5.6.1 一般要求

色谱柱的材料对气样中的组分应呈惰性和无吸附性,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。色谱柱的排列参见附录 B。

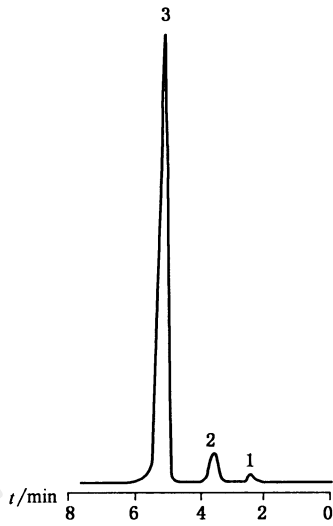
#### 5.6.2 吸附柱

应能完全分离氧、氮、甲烷和一氧化碳,分离度  $R$  应大于或等于 1.5,分离度按式(1)计算。图 2 和图 3 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:

- $t_1$  —— 在相邻的两个峰中,第 1 个色谱峰的绝对保留时间,单位为秒(s);
- $t_2$  —— 第 2 个色谱峰的绝对保留时间,单位为秒(s);
- $W_1$  —— 第 1 个色谱峰的峰宽,单位为秒(s);
- $W_2$  —— 相邻的第 2 个色谱峰的峰宽,单位为秒(s)。



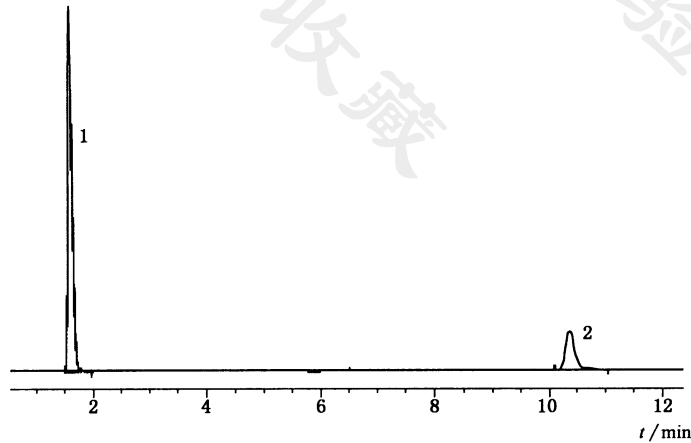
说明:

- 1——氧;
- 2——氮;
- 3——甲烷。

色谱条件:

色谱柱:13X分子筛,0.25 mm~0.18 mm(60目~80目);  
柱长:2 m;  
载气:氮气,30 mL/min;  
进样量:0.25 mL。

图 2 分离氧、氮和甲烷的典型色谱图



说明:

- 1——甲烷;
- 2——一氧化碳。

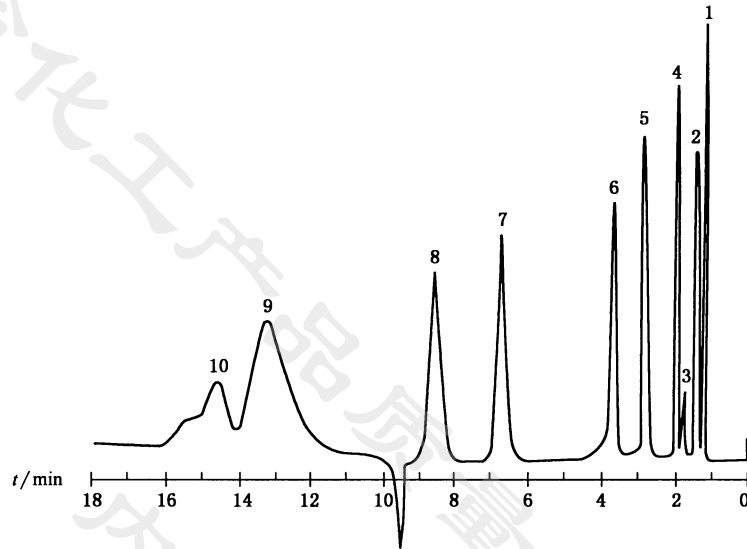
色谱条件:

色谱柱:13X分子筛,0.18 mm~0.15 mm(80目~100目);  
柱长:3 m;  
载气:氮气,30 mL/min;  
进样量:0.25 mL。

图 3 分离甲烷和一氧化碳的典型色谱图

### 5.6.3 分配柱

应能分离二氧化碳和乙烷到戊烷之间的各组分。在丙烷之前的组分,峰返回基线的程度应在满标量的2%以内。二氧化碳的分离度 $R$ 应大于或等于1.5。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4、图5和图6是采用某些分配柱获得的典型色谱实例,图7是多柱应用获得的典型色谱实例。



说明:

- 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;
- 9——庚烷及更重组分;
- 10——己烷。

色谱条件:

色谱柱:25%BMEE Chromosorb P;

柱长:7 m;

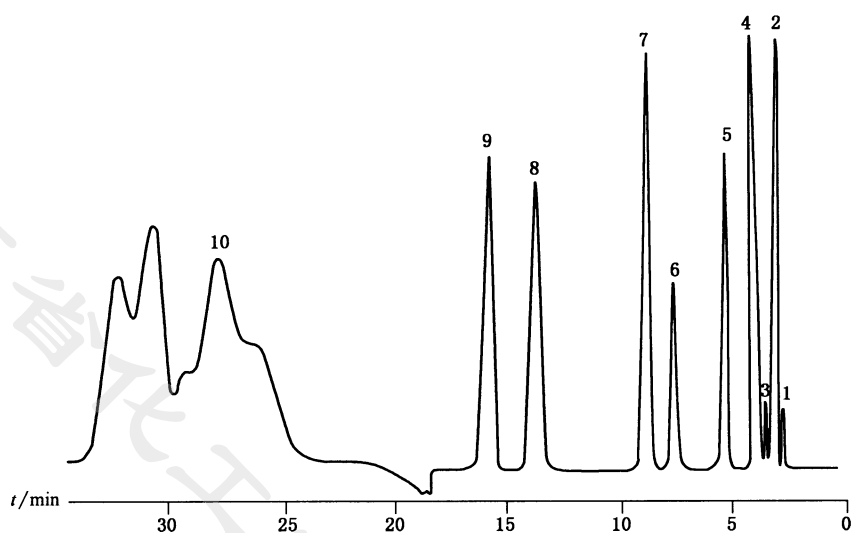
柱温:25 ℃;

载气:氮气,40 mL/min;

进样量:0.25 mL。

图4 天然气的典型色谱图(1)





说明:

- 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。

色谱条件:

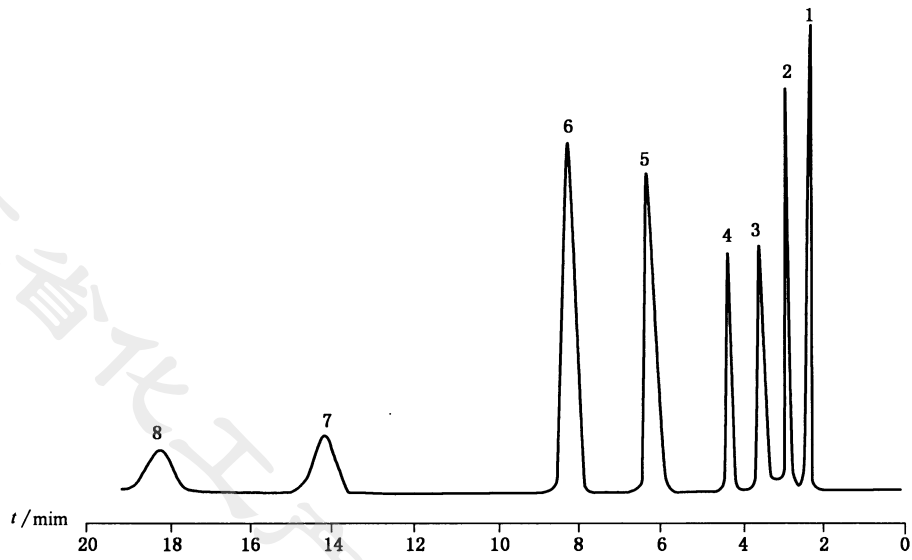
色谱柱: Silicone 200/500 Chromosorb P AW;

柱长: 10 m;

载气: 氮气, 40 mL/min;

进样量: 0.25 mL。

图 5 天然气的典型色谱图(2)



说明:

- 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。

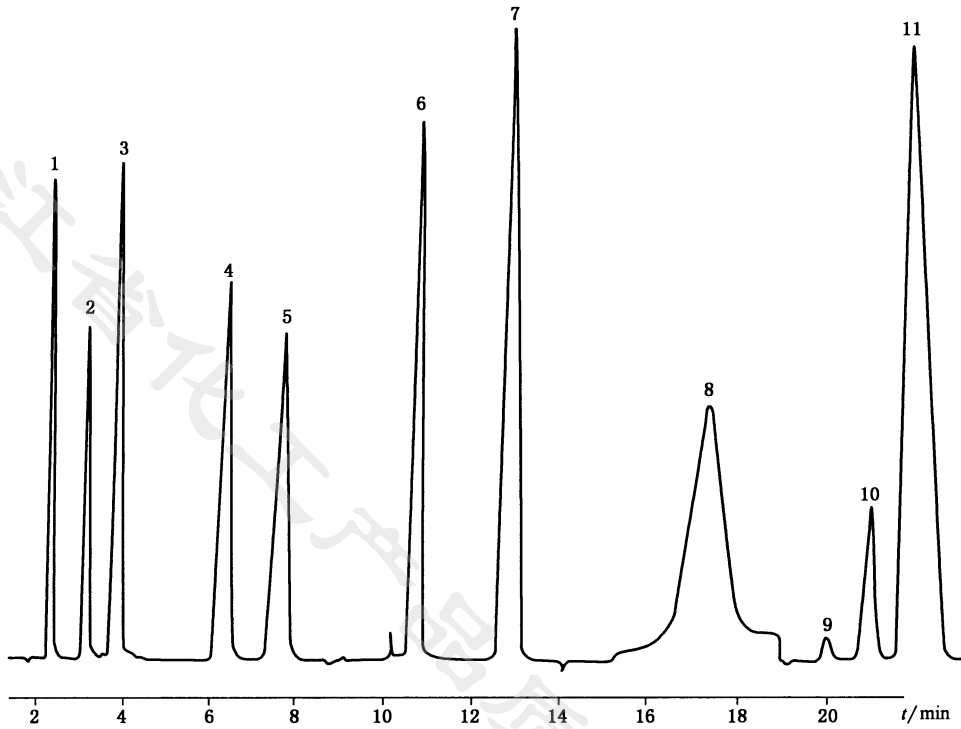
色谱条件:

色谱柱:3 m DIDP+6 m DMS;

载气:氮气,75 mL/min;

进样量:0.50 mL。

图 6 天然气的典型色谱图(3)



说明:

- 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。

色谱条件:

色谱柱 1: Squalance, Chromosorb P AW, 0.18 mm~0.15 mm(80 目~100 目), 柱长 3 m;

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

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

图 7 天然气的典型色谱图(多柱应用)

## 5.7 干燥器

除已知水分对分析不干扰外,在进样阀前应配备干燥器。干燥器应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 C。

## 5.8 阀

使用阀或试样分流器,或二者兼用,用于反吹或切换。

## 5.9 压力计

可以采用任何类型的真空计,其分辨率达到 0.14 kPa 或者更高,覆盖范围为 0 kPa~120 kPa 或者更大范围。

## 5.10 真空泵

真空泵的真空度应达到绝对压力为 0.14 kPa 或更低。

## 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。在仪器正常使用期间,宜按照 GB/T 28766 定期对仪器进行性能评价。

### 6.2 线性检查

#### 6.2.1 概述

对于摩尔分数大于 5% 的任何组分,应获得其线性数据。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 个~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

峰面积 A	摩尔分数 y/%	y/A	y/A 之间的偏差 %
223 119 392	51	$2.285\ 8 \times 10^{-7}$	—
242 610 272	56	$2.308\ 2 \times 10^{-7}$	-0.98
261 785 320	61	$2.330\ 2 \times 10^{-7}$	-0.95
280 494 912	66	$2.353\ 0 \times 10^{-7}$	-0.98
299 145 504	71	$2.373\ 4 \times 10^{-7}$	-0.87
317 987 328	76	$2.390\ 0 \times 10^{-7}$	-0.70
336 489 056	81	$2.407\ 2 \times 10^{-7}$	-0.72
351 120 721	85	$2.420\ 8 \times 10^{-7}$	-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,按  $[(y/A)_1 - (y/A)_2] / (y/A)_1 \times 100\%$  计算,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 %
5 879 836	1	$1.700\ 7 \times 10^{-7}$	—
29 137 066	5	$1.716\ 0 \times 10^{-7}$	-0.89
57 452 364	10	$1.704\ 6 \times 10^{-7}$	-1.43
84 953 192	15	$1.765\ 7 \times 10^{-7}$	-1.44
111 491 232	20	$1.793\ 9 \times 10^{-7}$	-1.60
137 268 784	25	$1.821\ 2 \times 10^{-7}$	-1.53
162 852 288	30	$1.842\ 2 \times 10^{-7}$	-1.15
187 232 496	35	$1.869\ 3 \times 10^{-7}$	-1.48

### 6.2.2 线性检查步骤

6.2.2.1 将纯组分气源和样品进样系统连接。抽空样品进样系统,观察真空压力计是否泄漏(见图 1)。样品进样系统应处于真空状态并且密封。

6.2.2.2 小心打开针阀,让纯组分气体进入该系统并且使绝压达到 13 kPa。

6.2.2.3 准确记录分压,打开样品阀,将样品注入色谱柱,记录纯组分的峰面积。

6.2.2.4 重复步骤 6.2.2.1 和 6.2.2.2,让压力计读数分别为 26 kPa,39 kPa,52 kPa,65 kPa,78 kPa 和 91 kPa,记录相应压力下每一次样品分析获得的色谱峰的面积。

### 6.2.3 线性检查的注意事项

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。

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。对于这类组分,可用氮气或甲烷与之混合,由此获得其分压,并使总压达到 100 kPa。天然气中常见组分在 38 °C 下的饱和蒸气压见表 4。

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 °C 时的蒸气压

组 分	绝对压力/kPa
氮气	>34 500
甲烷	>34 500
二氧化碳	>5 520
乙烷	>5 520
硫化氢	2 720
丙烷	1 300
异丁烷	501
正丁烷	356

表 4 (续)

组 分	绝对压力/kPa
异戊烷	141
正戊烷	108
正己烷	34.2
正庚烷	11.2

### 6.3 仪器重复性检查

当仪器稳定后,两次或两次以上连续进标准气检查,每个组分响应值相差应在 1% 以内。在操作条件不变的前提下,无论是连续两次进样,还是最后一次与以前某一次进样,只要它们每个组分相差在 1% 以内,都可作为随后气样分析的标准,推荐每天进行校正操作。

### 6.4 气样的准备

如果需要脱除硫化氢,有两种方法可供使用(见附录 C)。

在实验室,样品应在比取样时气源温度高 10 °C~25 °C 的温度下达到平衡。温度越高,平衡所需时间就越短(300 mL 或更小的样品容器,约需 2 h)。本方法假定在现场取样时已经脱除了夹带在气体中的液体。

如果气源温度高于实验室温度,那么气样在进入色谱仪之前需预先加热。如果已知气样的烃露点低于环境最低温度,就不需加热。

### 6.5 进样

#### 6.5.1 一般要求

为了获得检测器对各组分,尤其是对甲烷的线性响应,进样量不应超过 0.5 mL。除了微量组分,使用这样的进样量,都能获得足够的精密度。测定摩尔分数不高于 5% 的组分时,进样量允许增加到 5 mL。

样品瓶到仪器进样口之间的连接管线应选用不锈钢或聚四氟乙烯管,不得使用铜、聚乙烯、聚氯乙烯或橡胶管。

#### 6.5.2 吹扫法

打开样品瓶的出口阀,用气样吹扫包括定量管在内的进样系统。对于每台仪器应确定和验证所需的吹扫量。定量管进样压力应接近大气压,关闭样品瓶阀,使定量管中的气样压力稳定。然后立即将定量管中气样导入色谱柱中,以避免渗入污染物。

#### 6.5.3 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。

#### 6.5.4 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。

### 6.6 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。

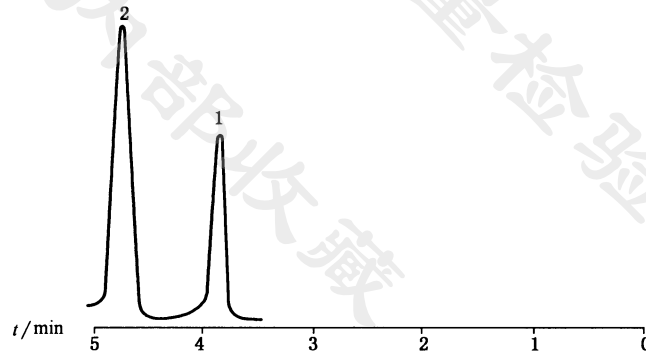
### 6.7 分离氧、氮和甲烷的吸附柱操作

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。

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。因为此混合物中的氮应通过和标准气中的氮比较来确定。此混合物氮的摩尔分数乘以0.268,就是氧的摩尔分数,或者乘以0.280就是氧加氩的摩尔分数,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。

### 6.8 分离氮气和氢气的吸附柱操作

使用氮气或氩气作载气,进样1 mL~5 mL。记录氮和氢的响应,按同样方法获得合适浓度氮和氢标准气相应的响应(见图8)。



说明:

1——氮;

2——氢。

色谱条件:

色谱柱:13X分子筛;

柱长:2 m;

柱温:50 ℃;

检测器电流:100 mA;

载气:氩气,40 mL/min。

图8 分离氮和氢的典型色谱图

### 6.9 常见误差和预防措施

常见误差和预防措施参见附录D。

## 7 计算

### 7.1 数据取舍

每个组分浓度的有效数字应按量器的精密度和标准气的有效数字取舍。气样中任何组分浓度的有效数字位数,不应多于标准气中相应组分浓度的有效数字位数。

### 7.2 外标法

#### 7.2.1 戊烷和更轻组分

测量每个组分的峰高或峰面积,将气样和标准气中相应组分的响应换算到同一衰减,气样中*i*组分的浓度 $y_i$ 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,单位为千帕(kPa);

$P_b$  ——空气进样时,实际的大气压力,单位为千帕(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换算到同一衰减。气样中己烷( $C_6$ )和庚烷加( $C_7^+$ )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。

如果异戊烷和正戊烷的浓度已通过较小的进样量单独进行了测定,那么就不需重新测定。

#### 7.2.3 归一化

将每个组分的原始含量值乘以100,再除以所有组分原始含量值的总和,即为每个组分归一的摩尔分数,所有组分原始含量值的总和与100.0%的差值不应超过1.0%,气样的计算示例参见附录E。

### 7.3 差减法

当除甲烷外,其他组分采用外标法获得准确含量后,可采用100%减去除甲烷外的其他所有组分的



含量,即为甲烷的摩尔分数,按式(5)计算:

$$y(C_1) = 100\% - \sum_{i=1}^n y_i \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$y(C_1)$ ——气样中甲烷组分的摩尔分数,%;

$y_i$ ——气样中除甲烷外  $i$  组分的摩尔分数,%

## 8 精密度

### 8.1 重复性

由同一操作人员使用同一仪器,对同一气样重复分析获得的结果,如果连续两个测定结果的差值超过了表 5 规定的数值,应视为可疑。

### 8.2 再现性

对同一气样由两个实验室提供的分析结果,如果差值超过了表 5 规定的数值,每个实验室的结果都应视为可疑。

表 5 精密度 %

组分浓度(摩尔分数) $x$ 的范围	重复性(摩尔分数)	再现性(摩尔分数)
$x < 0.1$	0.01	0.02
$0.1 \leq x < 1.0$	0.04	0.07
$1.0 \leq x < 5.0$	0.07	0.10
$5.0 \leq x \leq 10.0$	0.08	0.12
$x > 10.0$	0.20	0.30

**附 录 A**  
(规范性附录)  
补充方法

### A.1 分析丙烷和更重组分

A.1.1 使用分离丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、己烷及更重组分的色谱柱进行测定,此测定不考虑乙烷和更轻组分的分离。

A.1.2 使用一根长 5 m 的 BMEE[双-2-(2-甲氧基乙氧基)乙基醚]色谱柱,柱温 30 ℃,或合适长度的其他分配柱。用 5 min 分离丙烷到正戊烷之间的各组分,进样 1 mL~5 mL,在正戊烷分离后反吹。按同样方法获得标准气相应的响应,用与全分析相同的方法进行计算。

### A.2 分析乙烷和更重组分

A.2.1 可用单独的一根分配柱,进样 1 mL~5 mL,测定乙烷和更重组分。

A.2.2 进样后,在正戊烷分离后反吹,按同样方法获得标准气相应的响应,用与全分析相同的方法进行乙烷和更重组分含量的计算。甲烷和更轻组分的总含量,可用 100 与已测定组分含量总和之差来表示。

### A.3 分析己烷和更重组分

A.3.1 可用一根短的分配柱单独分离己烷和更重组分,以获得反吹馏分更详细的组成分类资料,这些资料提供定性数据,用于计算这些馏分的物理性质,如计算平均相对分子质量。

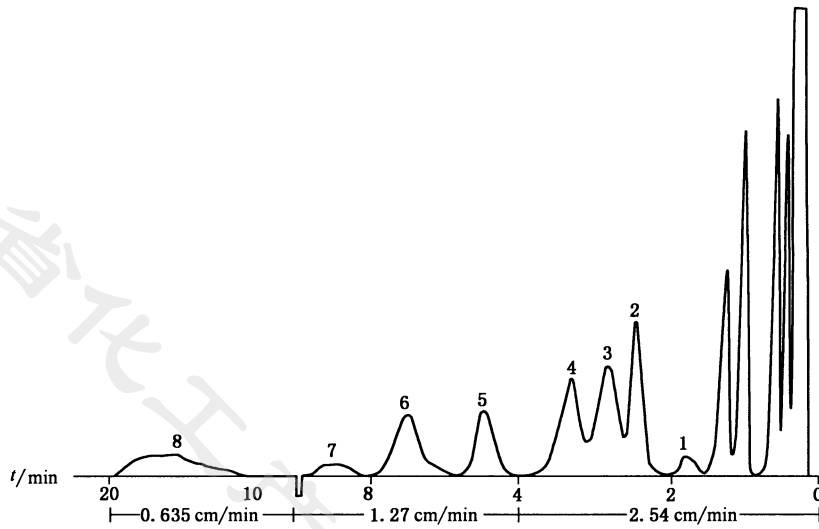
A.3.2 图 A.1 是一根长 2 m 的 BMEE 柱用 20 min 分离组分的色谱图。测定时,进样 5 mL,在正庚烷分离后反吹。将正戊烷之后分离的所有峰的含量进行归一化,每个峰的相对含量  $x_i$  按式(A.1)计算:

$$x_i = \frac{A_i/M_i}{\sum_{i=6}^8 A_i/M_i} \dots\dots\dots (A.1)$$

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。



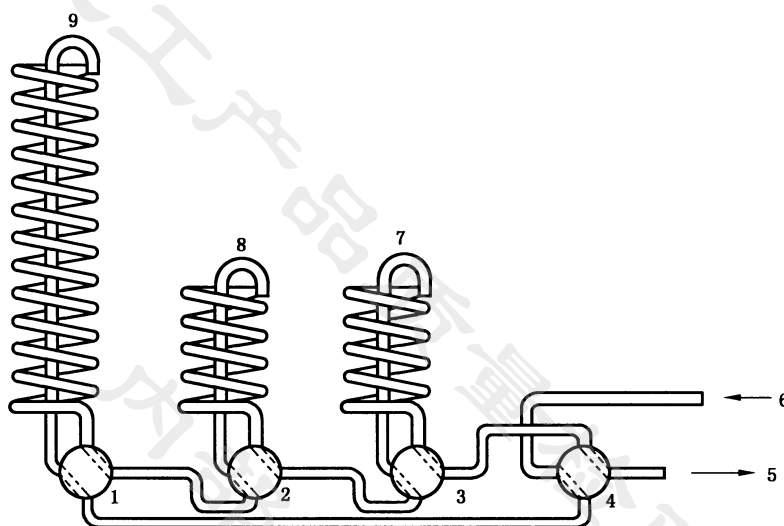
说明：

- 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 A.1 己烷和更重组分的典型色谱图

附录 B  
(资料性附录)  
色谱柱的排列

对于己烷及更重组分的测定,图 B.1 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排列方式。在这种排列方式中,有两类色谱柱,一根吸附柱和两根分配柱。两根一长一短的分配柱,既可单独使用,也可串联使用,这样就提供了具有灵活性的三种长度的分配柱。在图 B.1 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。



说明:

- 1——阀 1;
- 2——阀 2;
- 3——阀 3;
- 4——阀 4;
- 5——载气出口;
- 6——载气入口;
- 7——吸附柱;
- 8——短分配柱;
- 9——长分配柱。

图 B.1 三根色谱柱连用的排列方式

附录 C  
(规范性附录)

干燥器的制备和硫化氢的脱除

C.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有关的操作规程。当干燥剂约有一半失效时,需更换。

C.2 硫化氢的脱除

C.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。

C.2.2 将一根浸渍了硫酸铜的浮石管连接在色谱仪和干燥管的上游,也可脱除硫化氢。此过程适用于硫化氢含量少的气样,对二氧化碳影响极小。

**附 录 D**  
**(资料性附录)**  
**常见误差和预防措施**

### D.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 and 进样时易变化,从而使分析值出现严重偏差,偏高或偏低。在许多情况下,进样系统的吹扫过程中,由于重组分在定量管中聚集,从而发生浓缩。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。

应准备一个含有己烷和更重组分的气样,定期在仪器上检查己烷和更重组分的重复性。当发现这些重组分的峰增大时,可采用以下措施使这类污染降到最小。如:用惰性气体吹扫、加热、使用真空系统或用丙酮清洗定量管。

### D.2 酸气含量的变化

气样中二氧化碳和硫化氢的含量在取样和处理的过程中易变化。由于水选择吸收酸气,所以需使用干燥的样品瓶、接头和导管。

### D.3 气样的露点

气样中产生凝析物会使气样不具代表性。所有气样应保持在露点之上。如果气样被冷却到露点以下,使用前需在高于露点 10 °C 或更高温度下加热几小时。如果露点是未知的,应把气样加热到取样温度。

### D.4 进样系统

为便于吹扫,进样系统的连接管线应尽可能短,干燥器也应尽可能小。

### D.5 进样量的重复性

D.5.1 进样定量管出口压力的改变会影响进样量的重复性。

D.5.2 气样和标准气中的相应组分应在相同的载气流动方向进行测定。

D.5.3 进样系统前连接的干燥器应处于良好的工作状态。

D.5.4 色谱柱应处于洁净状态。这样,载气无论在正反方向流动,基线均迅速达到平稳。

D.5.5 转动反吹阀时,在柱子的末端引起压力反向从而干扰载气流,载气应迅速恢复到原来的流量,基线应恢复到原有的水平。否则,可能由于系统中载气泄漏,流量调节器发生故障,或气路不平衡。

### D.6 标准气

标准气应在 15 °C 或高于露点的温度下保存。如果标准气在低温下放置,使用前,气瓶应加热几小

时。如果对异戊烷和正戊烷的含量有怀疑,应用纯组分检查。

#### D.7 测量

基线和峰的顶部应清晰,以便测量峰高。峰面积应用同一种方法测量,测量时可用面积仪、几何作图或其他方法,但不同方法不得混杂使用。

#### D.8 其他

D.8.1 载气中的水汽干扰测定,可在仪器载气入口装一根长 1 m,直径 6 mm,填有 0.60 mm~0.25 mm (30 目~60 目)分子筛的管子。

D.8.2 定期用肥皂水或检漏液对载气流动系统进行检漏。

D.8.3 如果衰减器出现接触不良,应清洗。

D.8.4 如果出现平头峰或小峰被隐含的情况,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。

附 录 E  
(资料性附录)  
计算示例

表 E.1 为天然气组成分析的示例。

表 E.1 天然气组成分析计算示例

组分	标准气(摩尔分数) %	标准气 响应值	气样 响应值	气样(摩尔分数) %	气样归一化结果(摩尔分数) %
氢	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
氮	0.67	116.0	61.0	0.352	0.35
甲烷	92.02	319.8	317.1	91.243	91.14
乙烷	3.91	70.5	103.3	5.729	5.72
二氧化碳	0.57	99.0	32.0	0.184	0.18
丙烷	0.95	65.0	106.7	1.559	1.56
异丁烷	0.46	85.0	56.0	0.303	0.30
正丁烷	0.43	73.0	58.0	0.341	0.34
异戊烷	0.45	402.7	95.4	0.107	0.11
正戊烷	0.43	398.1	72.3	0.078	0.08
己烷及更重组分			219.0	0.189	0.19
总和				100.118	100.00

注 1: 标准气和气样的响应已换到同一衰减。  
注 2: 己烷及更重组分的平均相对分子质量使用 92。