



中华人民共和国国家标准

GB/T 17281—1998
eqv ISO 6975:1986

天然气中丁烷至十六烷烃类的测定 气相色谱法

Natural gas—Determination of hydrocarbons from
butane (C₄) to hexadecane (C₁₆)—Gas chromatographic
method

1998-03-20 发布

1998-09-01 实施

国家技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
天然气中丁烷至十六烷烃类的测定
气相色谱法

GB/T 17281—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
1998年8月第一版 1998年8月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066·1-15120 定价 10.00 元

*

标 目 345—52

前 言

本标准等效采用国际标准 ISO 6975:1986《天然气中丁烷至十六烷烃类的测定 气相色谱法》。

本标准在原理和技术内容上与该国际标准等效,编写格式上与之相同。该国际标准规定其分析结果可与 ISO 6974:1984《天然气中氢、永久性气体和直至 C₈ 烃类的测定 气相色谱法》所得结果合并起来进行计算,鉴于 GB/T 13610 与 ISO 6974 等效,修改为本标准分析结果可与 GB/T 13610 所得结果合并起来进行计算。根据 GB 3102.8 和 GB/T 4946 的规定,本标准对摩尔分数的符号和分离度的计算公式进行了修改,以便与我国标准的规定保持一致,并且与该国际标准的技术内容等效。在主要技术条件相同的情况下,已对 ISO 6975:1986 进行了验证研究,验证结果表明:该国际标准所规定的分析方法和取样方法均是可行的,分析方法的准确度能满足天然气中微量烃类组分分析的要求,并且适应范围宽,检测下限低,有必要且适合于在我国等效采用。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由中国石油天然气总公司提出。

本标准由中国石油天然气总公司规划设计总院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气总公司四川石油管理局天然气研究院。

本标准主要起草人:迟永杰、曾文平。

目 次

前言	I
1 范围	1
2 引用标准	1
3 原理	1
4 材料	1
5 仪器	2
6 样品	6
7 步骤	7
8 结果表示	8
9 测试报告	9
附录 A(标准的附录) 用于从天然气输送管线或分离器取样的方法	10

中华人民共和国国家标准

天然气中丁烷至十六烷烃类的测定 气相色谱法

GB/T 17281—1998
eqv ISO 6975:1986

Natural gas—Determination of hydrocarbons from
butane (C₄) to hexadecane (C₁₆)—Gas chromatographic
method

1 范围

本标准规定了天然气中丁烷至十六烷烃类的定量分析方法。

注

- 1 丁烷和戊烷烃类组分分别单独测定,更高碳数的烃类按碳数归类。
- 2 将本方法的结果和 GB/T 13610 未归一化的结果结合起来可得到完整的分析结果,GB/T 13610 测定组分包括氢、氦、氧、氮、二氧化碳、甲烷至戊烷、己烷及更重烃类组分(C₆⁺)。
- 3 本标准 and GB/T 13610 一起使用,甲烷至戊烷的结果可用 GB/T 13610 中描述的方法得到,己烷至十六烷的结果用本标准中所述方法得到。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4946—85 气相色谱法术语

GB/T 5274—85 气体分析 校准用气体混合物的制备 称量法

GB/T 13610—92 天然气的组成分析 气相色谱法

3 原理

天然气样品被注入到色谱柱内,柱内的填充物用硅油浸渍。采用程序升温进行分离,组分用火焰离子化检测器(FID)进行检测。

丁烷至十六烷烃类的定量测定结果或者用含有丁烷的标准气体混合物进行标定,并由此计算其余所有烃类的响应,或者用 GB/T 13610 所测得的戊烷含量进行计算。

当分析结果是和 GB/T 13610 所得结果合并起来进行计算时,测定浓度值的总和应归一到 100%。

4 材料

4.1 载气

氮气或氢气,纯度不低于 99.99%¹⁾,无氧和水。

4.2 辅助气

1) 如果气体的纯度比规定的低,检查杂质存在的种类以不干扰分析为宜。也就是说,即使载气氮或氢的纯度适合规定,在这些气体中存在的某些杂质仍然会干扰分析,在这种情况下,适当纯化是必要的。

4.2.1 氢气:纯度不低于 99.99%¹⁾。

4.2.2 空气:无烃类杂质。

4.3 参比物

2-甲基丙烷、丁烷,以及戊烷至十六烷的所有直链烷烃,纯度均不低于 99%。

4.4 冷却剂

固体二氧化碳或液氮。

5 仪器

5.1 气相色谱仪

能进行程序升温操作,并配有 FID 检测器。

5.1.1 柱炉

具有从 -50℃ 至 300℃,且速率为 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程序升温能力。为了达到并维持 -50℃ 的温度,应配有使用液氮/固体二氧化碳或液氮的冷却附件。

5.1.2 流量调节器

在温度程序范围内应维持要求的载气流速。

5.2 进样装置

5.2.1 气体进样阀(旁路型进样器)

试样进样量为 0.5 mL 至 20 mL。

进样量的选择取决于所要求的检测限。当用 0.5 mL 的进样环管时,检测浓度下限摩尔分数 y 为 1×10^{-6} ,上限 y 为 5%。当用 20 mL 的进样环管时,检测下限 y 为 5×10^{-8} ,上限 y 为 0.1%。

进样阀和进样环管应维持在 $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的温度,控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

5.2.2 进样装置

用于液体试样,加热至 250℃。

5.3 色谱柱

5.3.1 柱管

——材料:不锈钢,清洗并去除油渍;

——长度:3.6 m;

——内径:2 mm;

——形状:适合于色谱仪;

——半径:适合于色谱仪。

5.3.2 填充

5.3.2.1 甲基硅酮涂于经酸洗并经二甲基二氯硅烷(DMCS)处理的 180~250 μm (60~80 目)Chromosorb W 上,每 90 g 固体载体用 10 g 液相甲基硅酮。

5.3.2.2 填充方法

能使色谱柱填充均匀的任何方法均可使用。

注:下述方法是适合的。

色谱柱出口用多孔盘状物或玻璃棉堵塞,将一个装有填充物的容器与色谱柱入口连接,容器内填充物的量应稍微多于色谱柱的填充量,用气体压力,如 0.4 MPa 的氮气,将容器内填充物压入色谱柱中。可用振动来加快填充物进入色谱柱的速度。当色谱柱装满后,让气体压力缓慢地降至大气压,并拆掉容器。

5.3.3 老化

将流量设置到规定值,柱温以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 275℃,并维持此温度约 24 h。色谱柱老化期间,

1) 如果气体的纯度比规定的低,检查杂质存在的种类以不干扰分析为宜。也就是说,即使载气氮或氢的纯度适合规定,在这些气体中存在的某些杂质仍然会干扰分析,在这种情况下,适当纯化是必要的。

柱出口不与检测器连接。

当在建议的条件下使用时,每种情况下的分离效果至少不应比图 1、图 2 和图 3 所示的分离效果差。

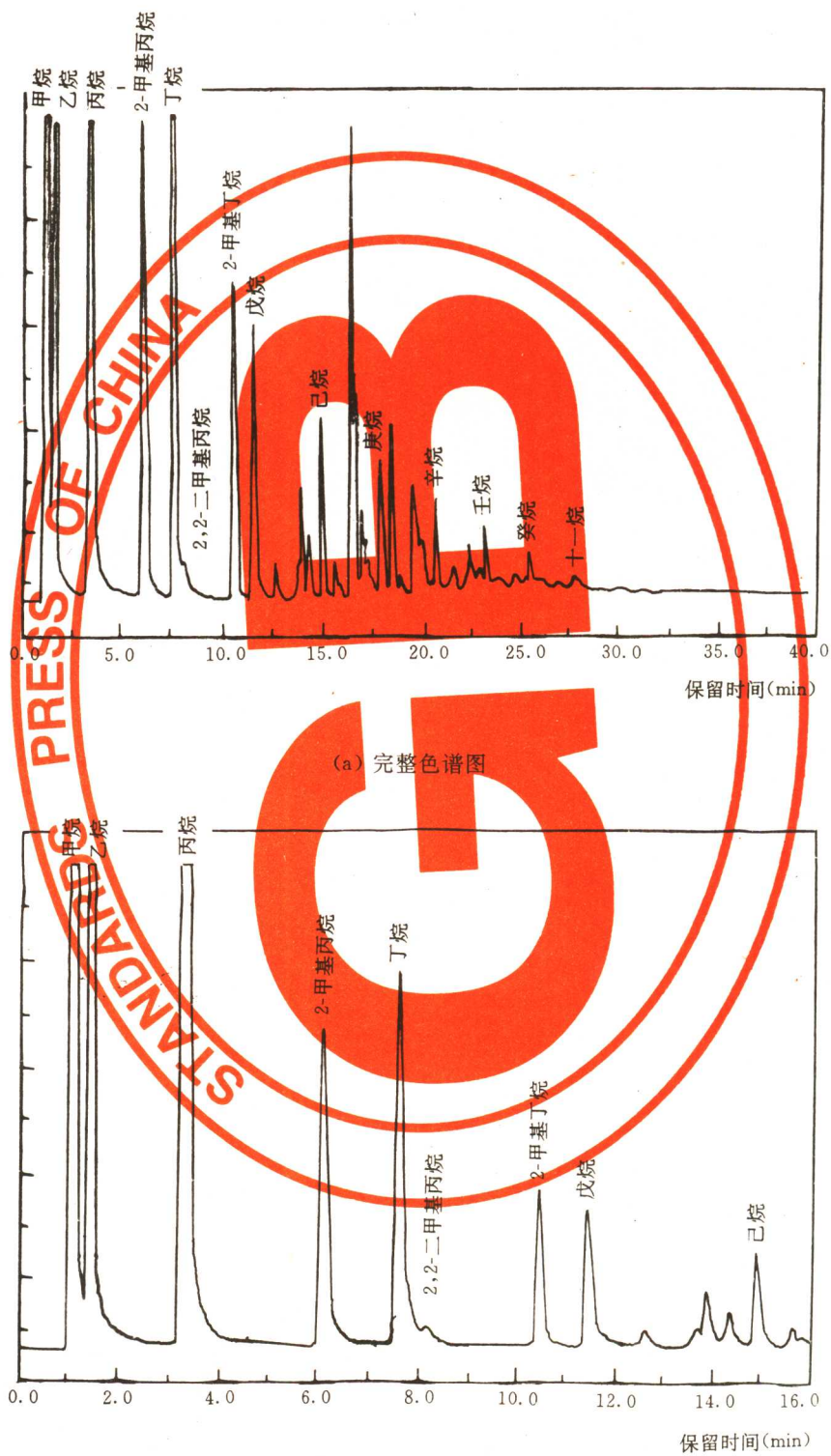
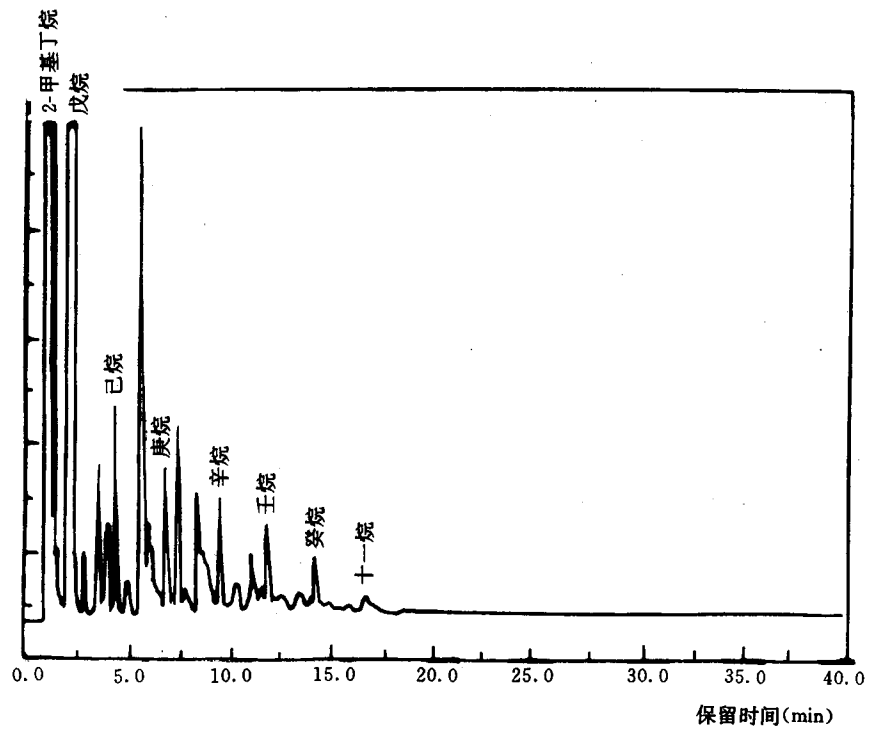
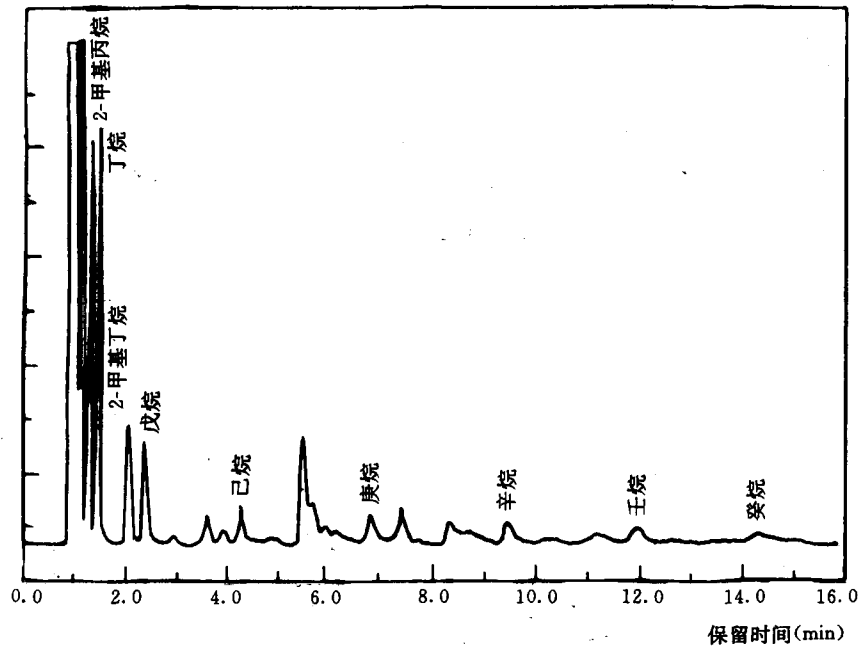


图 1 天然气色谱图

(起始温度: -50℃; 进样量: 0.5 mL)



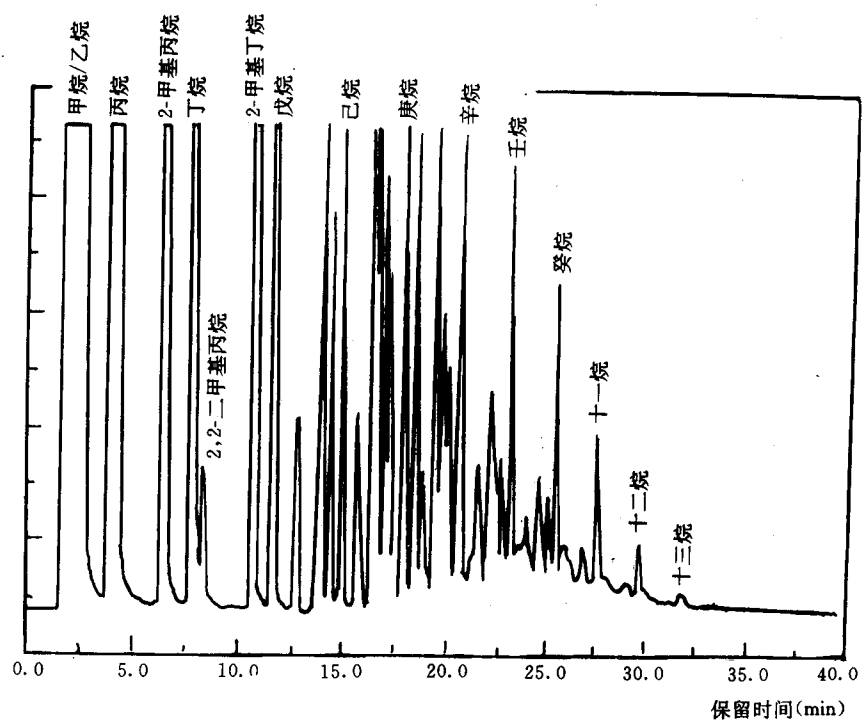
(a) 完整色谱图



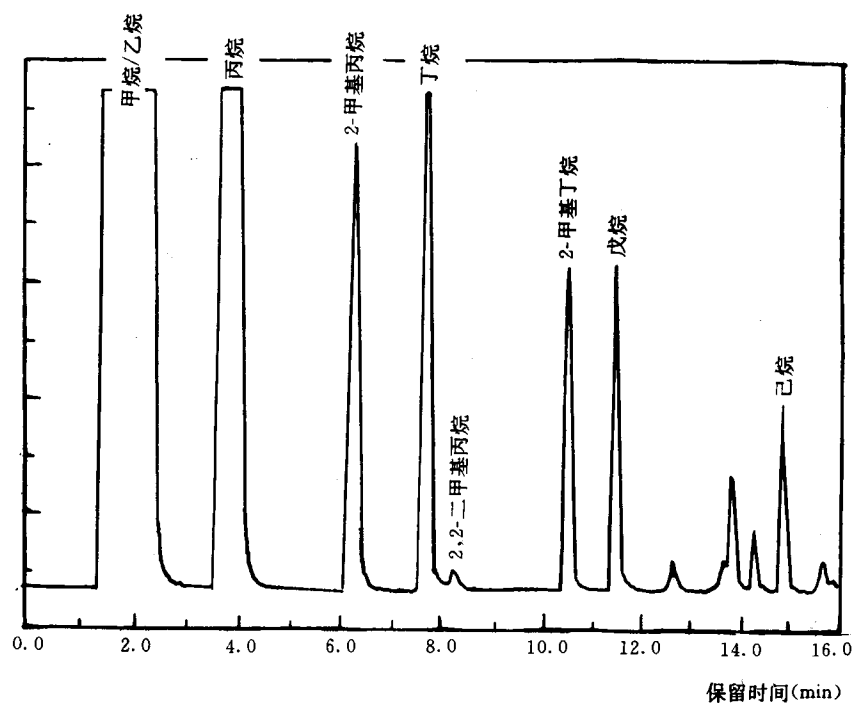
(b) 详细色谱图

图 2 天然气色谱图

(起始温度: 40℃; 进样量: 0.5 mL)



(a) 完整色谱图



(b) 详细色谱图

图 3 天然气色谱图

(起始温度: -50℃; 进样量: 20 mL)

用辛烷和壬烷的校准混合物来测定辛烷和壬烷的分离度。
辛烷和壬烷的分离度 R ^[1]用公式(1)计算。

$$R = 2 \left(\frac{t_{R_{C_9}} - t_{R_{C_8}}}{W_{C_9} + W_{C_8}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

式中： $t_{R_{C_8}}$ ——辛烷的绝对保留时间，s；
 $t_{R_{C_9}}$ ——壬烷的绝对保留时间，s；
 W_{C_8} ——辛烷的峰宽，s；
 W_{C_9} ——壬烷的峰宽，s。

式(1)的 R 值应为 10 左右。

5.4 火焰离子化检测器(FID)

时间常数不大于 0.1 s。

5.5 恒温加热炉

用于加热样品容器，加热温度为(75±5)℃。

5.6 样品容器

材质为不锈钢，典型容积为 1 L，100℃时额定压力为 15 MPa。

5.7 管线

材质为不锈钢，内径 0.7 mm 至 1 mm，用于样品容器和气相色谱仪气体进样阀的连接，可加热至 100℃。

5.8 伴线电加热器

用于维持样品容器上的针形阀温度在 100℃左右，也可用其他适当的加热方式。

5.9 电位记录仪

- 范围：适合于检测器(通常 1 mV 至 10 mV)；
- 阻抗：适合于检测器(通常 2 000 Ω)；
- 响应时间：≤0.5 s。

注：也可用具有相同响应的代用装置。

5.10 积分仪

范围宽度：0 V 至 1 V。

积分仪应能跟踪基线，并能测量倾斜基线上的峰。

6 样品

6.1 组成

天然气样品中所含组分的浓度通常介于表 1 中所列的浓度范围内。

表 1 天然气组分的浓度范围

组 分	范围 y, %	测 试 方 法	
氮	0.01~0.5	GB/T 13610	
氢	0.01~0.5	GB/T 13610	
氧	0.1~0.5	GB/T 13610	

采用说明：

[1] 分离度 R 的计算公式，按 GB/T 4946 的规定在原国际标准的公式前增加了系数 2，并将分离度 R 的判定值由 5 修改为 10，以便与原国际标准的技术内容等效。

表 1(完)

组 分	范围 y, %	测 试 方 法	
氮	0.1~40	GB/T 13610	
二氧化碳	0.1~30	GB/T 13610	
甲烷	50~100	GB/T 13610	
乙烷	0.1~15	GB/T 13610	
丙烷	0.001~5	GB/T 13610	
丁烷	0.001~0.5	GB/T 13610	GB/T 17281
戊烷	0.001~0.5	GB/T 13610	GB/T 17281
己烷、苯	0.001~0.5	GB/T 13610	GB/T 17281
庚烷、甲苯	0.001~0.5		GB/T 17281
C ₈	0.0001~0.1		GB/T 17281
C ₉ 至 C ₁₆ (每个)	0.0001~0.05		GB/T 17281

6.2 取样注意事项

确定取样容器的额定压力是否满足要求。

样品应取至两头配有阀门的高压容器内。最好先用待分析气体对容器进行冲洗,吹扫量至少应为容器容积的 20 倍。

取样时,样品管线和容器的温度至少应与气源温度相同,最好略高于气源温度。为了避免在容器和连接管线内有凝液生成,在整个取样系统中的任何压降都应控制到最小。图 A1 是一个适用的容器和连接管线的取样示意图,操作细则列于附录 A 中。

7 步骤

7.1 设置仪器操作条件

7.1.1 进样器

将气体进样阀和进样环管的温度设置为 $(100\pm 5)^{\circ}\text{C}$,控温精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

该温度不应低于针形阀和样品传输管线的温度。

7.1.2 柱炉和色谱柱

7.1.2.1 炉温程序

- a) 起始温度: $(-50\pm 10)^{\circ}\text{C}$,维持 2 min;
- b) 以 $(10\pm 2)^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $(250\pm 10)^{\circ}\text{C}$;
- c) 在 $(250\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 温度下维持 10 min。

注:当使用 0.5 mL 的进样环管时,温度程序的起始温度可以提高至 40°C 。在该情况下,不需要柱炉冷却附件。

7.1.2.2 载气流速

25 mL/min。

7.1.3 检测器

检测器的温度设置为 $(260\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 。

按照生产厂家的说明书调整氢气和空气的流量,以得到最佳响应。

将检测器内的气体混合物点燃,当使用氢气和空气的混合物时,应采取适当的预防措施。

7.1.4 样品容器

将样品容器加热至 $(75\pm 5)^{\circ}\text{C}$,并维持约 24 h。在开始进样前,样品容器上的针形阀应加热至 $(100\pm 5)^{\circ}\text{C}$,并维持至少 1 h。

7.1.5 传输管线

用内径 0.7 mm 至 1 mm 的不锈钢管连接样品容器与气体进样阀。

用伴线电加热器维持传输管线的温度为 $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

7.1.6 记录仪

记录仪的纸速最小为 5 mm/min。

7.1.7 积分仪

按照生产厂家的说明书安装好积分仪。

7.2 鉴别

配制戊烷至十六烷所有直链烷烃的混合物样品(见 4.3),并将 0.2 μL 该混合物试样注入气相色谱仪,所用操作条件与样品分析一致。

7.3 校准

仪器的校准既可用丁烷/甲烷标准气体混合物,当分析结果需与 GB/T 13610 所得结果相结合时,也可用架桥组分(戊烷)。样品中架桥组分的浓度用 GB/T 13610 中所述方法确定。

7.3.1 用标准气体混合物外标

7.3.1.1 所用的标准气体混合物(见表 2)按 GB/T 5274 中所述方法制备,或从经国家认证的生产单位购买。

表 2 标准气体混合物

组分	浓度值 $y, \%$
丁烷	样品中丁烷浓度的 $\pm 50\%$ 以内,但任何情况下均不低于 0.1%
甲烷	平衡气

7.3.1.2 在可能的情况下,每次分析前或分析后立即注入标准气体混合物。当分析是连续进行时,至少应每 2 h 注入标准气体混合物一次。

7.3.2 架桥组分

用按照 GB/T 13610 计算出浓度值的戊烷作为架桥组分,计算己烷至十六烷的浓度(见 8.1.2)。

7.4 试验

7.4.1 用气体进样阀注入部分待分析试样,进样前应保证进样环管中的试样达到要求的温度和压力条件。如果使用外标物,适当的标准气体混合物应在相同的条件下进样。

7.4.2 在大气压或者接近于大气压下,用约为进样环管容积 20 倍的样品气吹扫进样环管。

注:在某些情况下,如常压或负压样品,其步骤可作如下修改:抽空进样器和连接管线,充入气体样品直至压力达到一个稳定值,该压力值应从压力计上读出。

7.5 色谱图检验

7.5.1 典型的色谱图如图 1、图 2 和图 3 所示。图 1 和图 2 是进样量为 0.5 mL、起始温度分别为 -50°C 和 40°C 条件下得到的色谱图。图 3 是进样量为 20 mL 和起始温度为 -50°C 的条件下得到的色谱图。

7.5.2 直链烷烃的位置可以通过与以液体方式进样的这些直链烷烃的合成混合物进行比较而确定。某特定碳数化合物的总浓度被视为前一个低碳数直链烷烃之后流出的组分直至并包括该碳数直链烷烃的峰面积的总和。

这是一个近似方法,对于直至碳数为 8 的烃类组分而言,芳烃和一些环烷烃都在同碳数的直链烷烃之后流出;而对于碳数为 9 和更重的烃类组分,例外的情况就随碳数而增加。

8 结果表示

该方法能测定丁烷至十六烷烃类组分的浓度。

组分的浓度应用摩尔分数给出,用百分数表示,当摩尔分数大于或等于 0.1% 时取三位有效数字,

当摩尔分数低于 0.1% 时取两位有效数字。

检测下限取决于样品的进样量(见 5.2.1)。

8.1 计算

8.1.1 如果使用外标物,应测量外标物和试样两者中各组分的峰面积。试样中碳数为 n 的 i 组分摩尔分数 $y_{i,n}$ (用百分数表示)按公式(2)计算。

$$y_{i,n} = y_{c_4} \left(\frac{4A_{i,n}}{nA_{c_4}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

式中: y_{c_4} ——用百分数表示的标准气体混合物中丁烷的摩尔分数;

$A_{i,n}$ ——试样中 i 组分的峰面积;

A_{c_4} ——标准气体混合物中丁烷的峰面积。

8.1.2 如果本标准中规定的方法是和 GB/T 13610 中所规定的方法一起使用,应把 GB/T 13610 得到的未归一化结果与本标准得到的结果相结合,将两个分析结果结合起来体现在一个测试报告中。戊烷作为架桥组分时,试样中碳数为 n ($6 \leq n \leq 16$) 的 i 组分摩尔分数 $y_{i,n}$ (用百分数表示)按公式(3)计算。

$$y_{i,n} = y_{c_5} \left(\frac{5A_{i,n}}{nA_{c_5}} \right) \dots\dots\dots (3)$$

式中: y_{c_5} ——由 GB/T 13610 测定的用百分数表示的试样中戊烷的摩尔分数;

$A_{i,n}$ ——试样中 i 组分的峰面积;

A_{c_5} ——试样中戊烷的峰面积。

8.1.3 如果表示至 0.001% 的摩尔分数的总和介于 99% 和 101% 之间,摩尔分数应归一至 100.000%。否则,试样应重新分析。

8.2 精密度

本标准中所规定方法的再现性尚未测定。

9 测试报告

测试报告应包括以下内容:

- a) 依据本标准;
- b) 试样鉴别所需的全部资料,例如:
 - 取样日期;
 - 管道系统中的取样位置;
 - 管道系统中天然气的状态,如温度、压力和流量;
- c) 所用的取样方法(包括材料的尺寸和类型,及高压取样容器的温度);
- d) 与规定步骤的任何偏差;
- e) 测定或检测的所有组分的完整明细表;
- f) 测定的浓度;
- g) 如果可能,所测试样中各组分浓度的精密度,包括测定的次数;
- h) 注明测定过程中(即色谱图中)的异常现象。

附录 A

(标准的附录)

用于从天然气输送管线或分离器取样的方法

图 A1 为一个典型的取样示意图,取样按以下步骤进行。所有用于气体取样设备联接的管线应为不锈钢材质。

A1 使用前将样品容器抽空,并关紧阀门 B 和阀门 C。

A2 充分吹扫样品管线后,将样品容器与取样点处的阀门 A 相联,记录由压力表 P1 指示的管线或分离器压力值。

A3 将阀门 A、阀门 B 和阀门 C 全开——注意压力表 P2 和 P1 指示相同的压力。

A4 小心地开启阀门 D,用样品气吹扫 10 min,控制 P1 和 P2 之间的压差为最小(不大于 P1 值的 5%)。

A5 按 D、C、B 和 A 的顺序关闭阀门。

A6 对样品容器进行泄漏检查,并清楚标明日期、取样点以及取样时的温度和压力。



图 A1 取样示意图