

中华人民共和国国家标准

天然气常量组分气相色谱分析法

UDC 662.76:543.42

Analysis of natural gas normal composition
by gas chromatography

GB 10410.2—89

本标准适用于城市燃气用天然气中氮、甲烷、乙烷、二氧化碳、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷等组分的分析，是天然气的常量组分分析法。

1 方法原理

采用双气路系统，带有热导检测器的气相色谱仪。由色谱柱将试样中各组分分离，根据记录下来的各组分的峰面积，用面积归一化法计算各组分百分含量。

2 仪器及材料

2.1 气相色谱仪

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

2.1.2 记录器

量程：0~1，0~5，0~10mV长图记录器。

笔录速度：全行程时间不大于1s。

记录纸速：5 mm/min以上。

2.1.3 进样器

采用气体六通阀进样，定量管为0.5~1ml，材质为不锈钢。

2.2 色谱柱

2.2.1 柱管

材质为不锈钢或尼龙，长度与内径见表1。

2.2.2 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能力。本方法采用两根色谱柱完成全分析。当样品中含氧量小于0.2%时，可采用表1中I组合柱。含氧量大于0.2%时，则采用表1中II组合柱。

2.2.3 固定液柱的配制

按表1所示比例，分别称量欲配制的固定液及6201红色硅藻土载体，将称好的固定液以足量的溶剂溶解，缓缓倒入称好的载体，混匀后在红外灯下烤干。

2.2.4 组分在色谱柱上的分离必须符合下列要求：

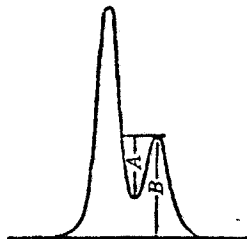


图1 A/B比率的图例

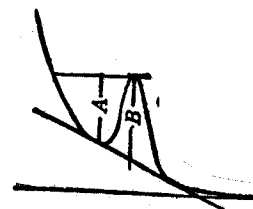


图2 对小组分峰A/B比率的图例

当组分含量大于5%时, A/B 大于0.8; 组分含量小于5%时, A/B 小于0.4。在小组分相邻于大组分时, 取小峰的斜率作为基线, 见图1、图2所示。

其中: A ——两峰间峰谷深;

B ——两相邻峰高于基线的较小峰的高。

表1 色 谱 柱

色谱柱名称	固定液或吸附剂			载体或吸附剂粒径		柱 管		柱温 (°C)	分析组分
	固定液或吸附剂种类	液相荷载量 (m/m)	% 溶剂	载 体	粒径目	长 (m)	内径 (mm)		
I 硅油DC-200	每100g 载体 40gDC-200	28	氯仿	6201 红色载体	60~80	3~5	3~4	室温 ~40	CH ₄ +N ₂ +CO ₂ 、 C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、 C ₄ H ₁₀ 、 <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ 、 <i>i</i> -C ₅ H ₁₂ 、 <i>n</i> -C ₅ H ₁₂
	407 有机载体	—	—	—	60~80	3			N ₂ 、CH ₄ 、CO ₂
II DBP- ODPN	每100g 载体 邻苯二甲酸二丁脂32g β 、 β' 氧二丙腈18g	33.3	丙酮	6201 红色载体	60~80	8~10			3~4
	分子筛	5A或13X	—	—	—	60~80	2	O ₂ 、N ₂ 、CH ₄	

DBP: dibutyl-O-phthalate

ODPN: β 、 β' -oxydipropionitrile

2.3 载气氢, 纯度不小于99.9%。

3 取样

3.1 采用玻璃取样管干法取样, 玻璃取样管可选图3中(A)或(B), 干法取样时应注意以下事项:



图3 取样管

- a. 将玻璃取样管套上双层布罩后接到气源上;
 - b. 开通两端旋塞, 用样气吹洗取样管, 使排气量达到取样管容积的20倍以上;
 - c. 先关出口旋塞, 再迅速关上入口旋塞;
 - d. 玻璃取样管不能置于烈日直射场地。夏季瓶体温度较高时, 应当用冷的湿毛巾包上降温后取样。
- 3.2 当天然气压力很低时, 若其组分中不含二氧化碳可以用排水集气法取样。
- 3.3 取样时要防止空气吸入取样管

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, 将其出口端与真空泵连接, 然后从柱管入口端装入固定相, 并不断轻轻敲打柱管, 装满后填入适量玻璃棉。色谱柱填装密度要均匀。

4.1.2 色谱柱的预处理

分子筛可在500~550°C灼烧2 h活化后装柱。涂有固定液的载体, 装柱后应在氢气流中, 在室温下老化4~8 h, 直至基线稳定。

4.2 仪器的控制

4.2.1 载气接入色谱仪气路入口, 用减压阀调节载气一次压力在0.20~0.39MPa (2~4kgf/cm²), 用流量调节阀调节色谱柱入口压力在0.15~0.29MPa (1.5~3 kgf/cm²), 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。对混合固定液柱可选30~40 ml/min。

4.2.3 接通色谱仪及记录器电源, 在20~40°C范围内给定柱箱温度, 检测室温度比柱箱温度高20~30°C。

4.2.4 接通检测器电源, 给定热导检测器桥路电流在180~200mA范围内, 稳定30min后再次准确调节好载气流速。

4.2.5 把衰减比放在1:1档, 开启记录器, 10min内基线应飘移在记录仪满刻度的1%以内。

5 样气分析

把样气容器同进样器相连接, 至少用相当于阀和定量管20倍体积的欲测样气吹洗气体六通阀。停止吹洗, 进行阀的切换, 记录样气色谱峰, 连续进样二次, 二次峰高的相对误差不能大于1%, 求二次测定平均值为测定值。在另一柱上重复同样的操作。

6 组分的定性

组分的出峰次序见图4、图5。各组分对正丁烷及对甲烷的相对保留值可参见表2。

7 组分的定量

7.1 峰面积的测定

7.1.1 手工测量法

以半高峰宽法计算峰面积的近似值。

$$A_i = h \times w_h/2 \times F_i$$

式中 A_i ——组分*i*的峰面积, cm²;

h ——组分*i*的峰高, cm;

$w_h/2$ ——峰高为*h*/2处峰的宽度, cm;

F_i ——组分*i*的衰减比。

半高峰宽可采用带读数的放大镜读至0.01cm，小于此值的半高峰宽应适当改变操作条件重测。

表 2 各组分相对保留值

相 对 保 留 时 间 柱 组 分	对 正 丁 烷		对 甲 烷	
			407 有机载体	分 子 筛
	DC-200	DBP-ODPN		
O ₂				0.41
N ₂			0.73	0.70
CH ₄	0.20*	0.34*	1.00	1.00
CO ₂		0.48	2.18	
C ₂ H ₆	0.26	0.40		
C ₃ H ₈	0.44	0.65		
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.74	0.77		
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1.00	1.00		
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2.00	1.77		
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2.55	2.25		

* 是以甲烷为主混合峰保留值

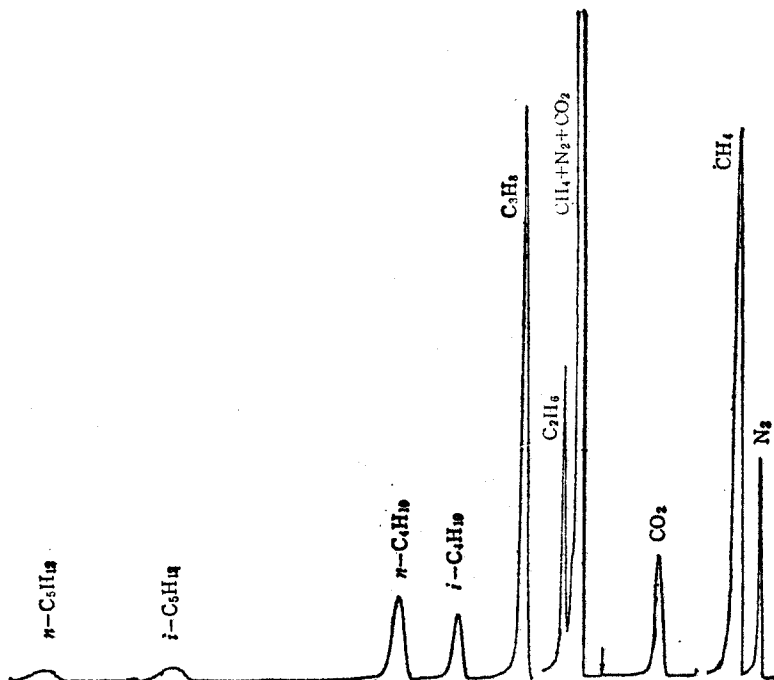


图 4 DC-200及407柱色谱图

色谱柱: DC-200 3m × φ 4mm
 载气: H₂ 55ml/min
 柱温: 24°C
 桥电流: 200mA
 进样量: 1 ml

色谱柱: 407 3m × φ 4mm
 载气: H₂ 45ml/min
 柱温: 24°C
 桥电流: 200mA
 进样量: 1 ml

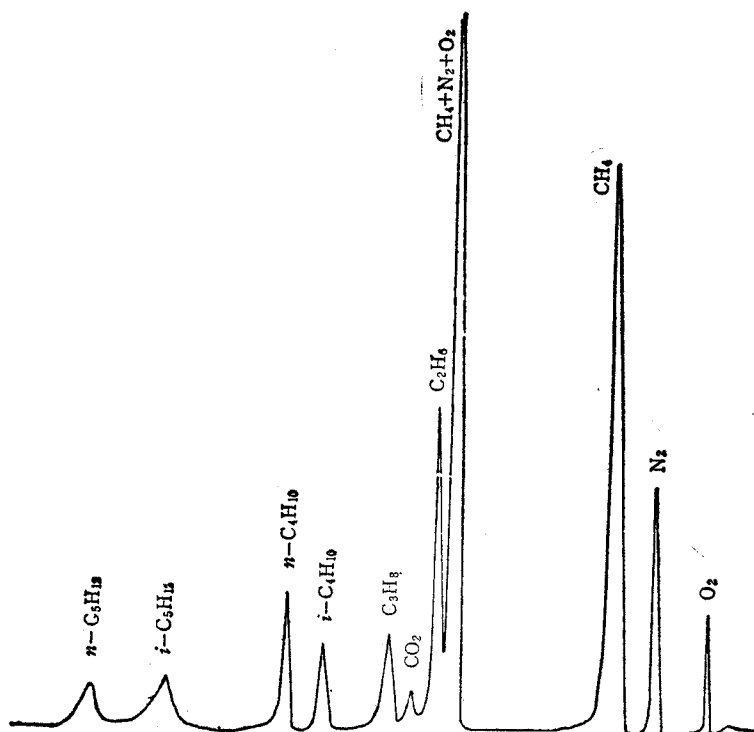


图 5 DBP—ODPN及分子筛柱色谱图

色谱柱: DBP—ODPN
8 m × φ4mm
载气: H₂ 35ml/min
柱温: 26°C
桥电流: 200mA
进样量: 1 ml

色谱柱: 分子筛 5 A
2m × φ4mm
载气: H₂ 35ml/min
柱温: 26°C
桥电流: 200mA
进样量: 1 ml

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(无单位);

C_i ——组分*i*的积分器计数值;

F_i ——组分*i*的衰减比。

注: 即使谱峰在刻度之外, 也不必进行衰减操作, 此时设积分器的 $A_i = 1$ 。

7.1.3 直接用微处理机计算结果。

7.2 计算

7.2.1 采用表 3 所给的相应组分的校正因子, 按式(1)用面积归一法计算各组分的百分含量。

$$X_i(\%) = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum(f_i \cdot A_i)} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中 X_i ——样气中组分*i*的百分含量;

A_i ——由固定液柱求得组分*i*的峰面积, cm^2 。

f_i ——组分*i*的校正因子, 其值见表 3, 其中混合峰的校正因子 f_0 应按下列方法求得。

$$f_0 = f_1 \times \frac{A_1}{A'} + f_2 \times \frac{A_2}{A'} + f_3 \times \frac{A_3}{A'}$$

式中 f_1, f_2, f_3 ——与此三组分相应的校正因子;

A' —— A_1, A_2, A_3 三峰面积之和, cm^2 ;

A_1 、 A_2 、 A_3 ——由407有机载体柱（或分子筛柱）得到的三组分峰面积， cm^2 。

表3 各组分校正因子

组 分	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₄	O ₂
f_i	2.80	2.38	1.96	2.08	1.55	1.22	1.18	0.98	0.95	2.5

7.2.2 混合峰中三组分百分含量的求得。

设由式(1)求得的样气中混合峰的百分含量为 X'_0 ，则其中各组分的百分含量为：

$$X_i(\%) = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum (f_i \cdot A_i)} \times X'_0 \dots\dots\dots (2)$$

式中 A_i ——即分别为 A_1 、 A_2 、 A_3 。

7.2.3 各组分对混入空气的校正

如果样气中含氧量大于0.2%时，则应按表1中II组合柱进行分析，并对样气中各组分含量按式(1)、(2)求得后，应按下式对混入的空气作校正。

$$X_{N_2}(\%) = X'_{N_2} - \frac{78.1}{21.9} \times X'_{O_2}$$

式中 X_{N_2} ——校正空气污染值之后，天然气中氮的百分含量；

X'_{N_2} ——按式(2)计算氮的百分含量；

X'_{O_2} ——按式(2)计算氧的百分含量。

然后把除氧以外所有各组分含量按式(3)归一到100%。

$$X_i = \frac{X'_i}{\sum_{i=1}^{n-1} X'_i + X'_{O_2} + X_{N_2}} \dots\dots\dots (3)$$

式中 X'_i ——校正空气污染值之后样气中组分 i 的百分含量；

X'_{O_2} ——按式(2)计算的甲烷的百分含量；

$\sum_{i=1}^{n-1} X'_i$ ——由混合柱求得的除氧、氮、甲烷混合峰以外其余各组分总数。

8 精密度

本测定方法的重复性如表4

表4

组 分 含 量 (%)	重 复 性 (%)
>10	0.6
1~10	0.3
0~1	0.1

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并解释。

本标准由中国市政工程华北设计院负责起草。