



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 27894.3—2011/ISO 6974-3:2000

---

## 天然气 在一定不确定度下用气相色谱 法测定组分 第3部分:用两根填充柱测定 氢、氦、氧、氮、二氧化碳和直至 C<sub>8</sub> 的烃类

Natural gas—Determination of composition with defined uncertainty by  
gas chromatography—Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen,  
nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C<sub>8</sub> using two packed columns

(ISO 6974-3:2000, IDT)

2011-12-30 发布

2012-06-01 实施

---

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	I
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 原理 .....	1
4 材料 .....	2
5 仪器 .....	3
6 步骤 .....	4
7 结果表示 .....	6
8 测试报告 .....	7
附录 A (资料性附录) 由两根色谱柱和一个柱箱组成的气相色谱系统 .....	8
附录 B (资料性附录) 典型精密度值 .....	10
参考文献 .....	11

## 前 言

GB/T 27894《天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组分》分为以下六个部分：

- 第1部分：分析导则；
- 第2部分：测量系统的特性和数理统计；
- 第3部分：用两根填充柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和直至C<sub>8</sub>的烃类；
- 第4部分：实验室和在线测量系统中用两根色谱柱测定氮、二氧化碳和C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>及C<sub>6</sub><sup>+</sup>的烃类；
- 第5部分：实验室和在线工艺系统中用三根色谱柱测定氮、二氧化碳和C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>及C<sub>6</sub><sup>+</sup>的烃类；
- 第6部分：用三根毛细管色谱柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>的烃类。

本部分为GB/T 27894的第3部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则编写。

本部分使用翻译法等同采用ISO 6974-3:2000《天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组

分 第3部分：用两根填充柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和直至C<sub>8</sub>的烃类》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 14850—2008 气体分析词汇(ISO 7504:2001, IDT)。

本部分由全国天然气标准化技术委员(SAC/TC 244)归口。

本部分起草单位：中国石油西南油气田分公司天然气研究院、中国石油大庆油田工程有限公司。

本部分主要起草人：李晓红、罗勤、张娅娜、谭为群。

# 天然气 在一定不确定度下用气相色谱 法测定组分 第3部分:用两根填充柱测定 氢、氦、氧、氮、二氧化碳和直至 C<sub>8</sub> 的烃类

## 1 范围

本部分给出了用两根填充柱定量测定天然气中 He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烃类的气相色谱法。该方法适用于实验室和在线分析检测,可分析组分摩尔分数在表 1 范围内的气体,但不能含有液态烃。该范围并不代表检测限,而是本方法所规定的精密度的限制范围。即使样品中可能有一个或更多组分不存在,该方法仍可适用。

本部分仅与 GB/T 27894 第 1、2 部分配合使用。

表 1 应用范围

组 分	摩尔分数范围/%
氦气	0.01~0.5
氢气	0.01~0.5
氧气	0.1~0.5
氮气	0.1~40
二氧化碳	0.1~30
甲烷	50~100
乙烷	0.1~15
丙烷	0.001~5
丁烷	0.000 1~2
戊烷	0.000 1~1
己烷至辛烷	0.000 1~0.5

## 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 27894.1—2011 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组分 第 1 部分:分析导则 (ISO 6974-1:2000, IDT)

GB/T 27894.2—2011 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组分 第 2 部分:测量系统的特性和数理统计 (ISO 6974-2:2001, IDT)

ISO 7504 气体分析 词汇 (Gas analysis—Vocabulary)

## 3 原理

用两根色谱柱气相色谱法测定 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 的烃类组分。与热导检测器(TCD)相连的 13X

分子筛柱用于分离和检测 H<sub>2</sub>、He、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>，依次与 TCD 和火焰离子化检测器(FID)相连的 Porapak R 柱用于分离和检测 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub> 的烃类。这两个分析过程独立进行，其结果统一处理。

如果用分子筛检测出 O<sub>2</sub> 的摩尔分数大于 0.02%，则应该由分子筛分析 N<sub>2</sub> 含量。如果 O<sub>2</sub> 含量低于 0.02%，同时假设气样中没有 H<sub>2</sub>，那么 N<sub>2</sub> 含量可以由 Porapak R 柱分析。

由工作参比气体确定 TCD 的响应值，结合 FID 的相对响应因子得出定量结果。

天然气各组分含量应归一到 100%。

## 4 材料

### 4.1 测定 He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>(由 13X 分子筛柱分离)需要的条件

#### 4.1.1 氦气载气

纯度高于 99.99%，不含 O<sub>2</sub> 和水分。如果气体纯度低于要求指定纯度值，需要检查其杂质不会干扰分析。而且即使载气氦气和/或氮气满足纯度要求，气体中的杂质也不能干扰分析结果。在这些情况下，要求对载气进行适当的净化处理。

#### 4.1.2 工作参比气体(WRM)

##### 4.1.2.1 用 N<sub>2</sub> 或 Ar 作底气的 He 和 H<sub>2</sub> 气体混合物

##### 4.1.2.2 用 Ar 作底气的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 气体混合物

注 1：注意防止气体混合物发生爆炸。

注 2：在只用一台仪器分析的情况下，以 N<sub>2</sub> 作底气的 O<sub>2</sub> 工作标准气可以代替以 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 为组分，Ar 作底气的工作标准气。增加了 He 组分的工作标准气也可用于日常校正。

### 4.2 测定 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub>(在 Porapak 柱上分离)需要的条件

#### 4.2.1 氦气载气

纯度高于 99.99% (不含 O<sub>2</sub> 和水分)。

#### 4.2.2 工作参比气体(WRM)

含有 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub> 烷烃(可选择到 C<sub>4</sub>)的多组分气体混合物。

表 2 给出了一个工作参比气体的组分示例。

表 2 工作参比气体的组分示例

组 分	摩尔分数/%
氮气	6
甲烷	80.5
二氧化碳	9
乙烷	4
丙烷	0.5
正丁烷	0.5(可选择)

### 4.2.3 FID 气体

- a) 氢气,纯度高于 99.99%,不含有腐蚀性气体和有机物;
- b) 空气,不含有烃类杂质。

## 5 仪器

### 5.1 实验室气相色谱系统

实验室气相色谱系统包括两根色谱柱(一根 13X 分子筛柱,一根 Porapak 柱),分别安装于两个柱箱内,或安装在同一个柱箱内。

气体样品通过一个六通进样阀注入每根色谱柱,通过 TCD 和/或 FID 检测器测定气样各组分的信号响应。

注:利用隔离技术可以将气样依次注入 Porapak 柱和分子筛柱。

### 5.2 测定 He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 需要的仪器和要求

#### 5.2.1 气相色谱仪

气相色谱仪,能程序升温,装配 TCD 和以下指定装置。

- a) 柱箱和温度控制器,包括:
  - 柱箱,在 35 °C 到 350 °C 的温度范围内保持柱温变化在 ±0.5 °C 以内;
  - 注 1:在高温环境下应达到 35 °C,可能需要一个冷却装置,比如用干冰或液氮冷却的附加设备。
  - 注 2:附录 A 给出了采用 13X 分子筛柱可替代的分析程序。
  - 控温器,包括线性程序升温程序,在指定范围内可保证 30 °C/min 的升温速率。
- b) 流量调节器,能够保持适当的载气流速。

#### 5.2.2 进样装置

进样装置,包括一个旁通进样器(气体进样阀),可进样 1 mL,可加热到一个指定温度 110 °C。进样体积应能够再现,使连续进样时每个组分的变化在 ±1% 以内。

#### 5.2.3 色谱柱

两根同样尺寸、同种填充物的色谱柱。

第二根柱子通常在程序升温时用于漂移补偿。如果通过一个电子积分仪补偿漂移,则不需要第二根柱子。

色谱柱应满足如下条件:

- a) 金属管具有下列特点:
  - 种类:316 不锈钢,清洁、脱脂;
  - 长度:1 m;
  - 直径:内径 2 mm;
  - 形状:适合色谱仪;
  - 半径:适合色谱仪。
  - 注:如果用一根 3 m 的色谱柱,应升高柱箱温度至 40 °C(见附录 A)。
- b) 填充物,13X 分子筛,粒径从 150 μm 到 180 μm。
  - 装填方法:能提供均匀填充的任何合适的填充方法;

——老化:在约 350 °C 下干燥载气通气一整夜。

注:一些进样装置不能在高于 250 °C 的温度下使用,可能会产生老化问题。

#### 5.2.4 热导检测器(TCD)

### 5.3 测定 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 的烃类需要的仪器和要求

#### 5.3.1 气相色谱仪

气相色谱仪,适合双柱使用,依次安装一个 TCD 和 FID。

a) 柱箱和温度控制器,包括:

——柱箱,在 35 °C~230 °C 的温度范围内保持柱温在 ±0.5 °C 内变化;

注:如果需要达到 35 °C,可能需要一个干冰或液氮的冷却装置。

——控温器,包括一个线性升温程序,在指定范围内可保证 15 °C/min 的升温速。

b) 流量调节器,能够保持适当的载气流速。

#### 5.3.2 进样装置

进样装置,包括一个旁通进样器(气体样品阀),可进样 1 mL,可加热到 110 °C。

#### 5.3.3 色谱柱

两根同样尺寸、同种填充物的色谱柱。

第二根柱子通常在程序升温时用于漂移补偿。如果通过电子积分仪补偿漂移,则不需要第二根柱子。

a) 金属管,具有下列特性:

种类:316 不锈钢,清洁、脱脂;

长度:3 m;

直径:内径 2 mm;

形状:适合色谱仪;

半径:适合色谱仪。

b) Porapak R 填充物,粒径从 150 μm~180 μm(ASTM 中的 80-100 目)。

——装填方法:能提供均匀填充的任何合适的填充法;

——老化:在约 230 °C 下干燥载气通气一整夜。

#### 5.3.4 检测器

检测器具有以下特点:

——对到 C<sub>3</sub> 的烷烃:热导检测器(TCD);

——对 C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub> 的烷烃:火焰离子化检测器(FID);

如果乙烷和丙烷的摩尔分数小于 1%,可用 FID 检测。任何情况下,时间常数不能超过 0.1 s。如果用 C<sub>3</sub> 作参比组分,C<sub>3</sub> 应用 FID 检测。

——TCD 和 FID 检测器应依次连接。

注:假设气样中不含 H<sub>2</sub>,O<sub>2</sub> 的摩尔分数小于 0.02%,可以采用 Porapak R 柱分析 N<sub>2</sub>。

## 6 步骤

### 6.1 气相色谱仪操作条件

#### 6.1.1 测定 He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>

按下面设定仪器(5.2)的操作条件:

## a) 柱温:

- 初始温度: 35 °C, 保持 7 min;
- 升温速率: 以 30 °C/min 升至 250 °C;
- 终温: 250 °C, 保持 10 min。

注: 附录 A 中给出了 13X 分子筛柱分析可替代的程序。程序改变有可能达到更好的分离效果。

## b) 载气流速: 氦气 10 mL/min。

## c) 检测器 TCD:

- 按出厂说明书设置;
- 温度: 140 °C~160 °C 之间;
- 载气: 氦气。

6.1.2 测定 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>

## 6.1.2.1 气相色谱仪条件

按下面设定仪器(5.3)操作条件:

## a) 柱温:

- 初始温度: 35 °C, 保持 3 min;
- 升温速率: 以 15 °C/min, 升至 200 °C;
- 终温: 在 200 °C 下保持 30 min。

## b) 载气流速: 氦气 35 mL/min。

## c) 检测器:

- 按出厂说明书设置;
- FID;

## i) 温度: 290 °C~310 °C 之间;

## ii) 载气: He。

- TCD;

## i) 温度: 240 °C~260 °C 之间;

## ii) 载气: He。

## 6.1.2.2 色谱柱稳定性检查

通过运行空白程序检查色谱柱基线的稳定性。

不应出现摩尔分数大于 0.04% 组分的峰。如果出现较大峰, 应重做空白程序至满意为止。如果必要更换新柱子, 使用另一批次 Porapak R 柱更好。

注 1: 不同批次的 Porapak R 柱经常性能有变化。如苯和环己烷的保留时间顺序可能会颠倒。因此推荐不定期地确定苯和环己烷的保留时间, 安装了新柱子更应该如此。

注 2: 按下列步骤检查基线稳定性:

- a) 将柱温升到终温, 清除任何累积的污染物;
- b) 冷却至初始温度;
- c) 注入含有低摩尔浓度的丁烷标准气体, 开始程序升温;
- d) 标准气体运行结束, 冷却至初始温度。用载气代替样品气注入色谱仪, 运行空白程序, 开始程序升温;
- e) 用标准气体中的丁烷校正计算 C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub> 出峰区域内被积分仪确认的组分摩尔分数。

## 6.2 性能要求

## 6.2.1 分离效率

## 6.2.1.1 13X 分子筛柱

在操作条件下, 进样等量的 He 和 H<sub>2</sub> (摩尔分数约 0.4%), 两峰之间的峰谷与基线高度应不超过较

大峰高的 10%(见表 3)。如果达不到此要求,则需要花更长时间老化柱子或更换新柱子。  
按照 ISO 7504 评估峰的分离度。

表 3 要求的峰分离度

组分 1	组分 2	分离度
H <sub>2</sub>	He	≥0.1

### 6.2.1.2 Porapak R 柱

在操作条件下进样,2-甲基丁烷和戊烷两峰的峰谷与基线的高度应不超过较大峰峰高的 10%。如果达不到此要求,则需要花更长时间老化柱子或准备一根新柱子。

### 6.2.2 响应

按照 GB/T 27894.2 测定每种气体的响应特性,至少一年一次。

### 6.2.3 相对响应因子

按照 GB/T 27894.2 测定相对响应因子。

## 6.3 测定

### 6.3.1 分析要点

该分析概括为以下几点。

- 按照 GB/T 27894.1 第 11 章的规定分析工作参比气体混合物和样品;
- 通过测定响应曲线直接测定甲烷、乙烷、丙烷或者丁烷、N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>;
- 用两个认证标准气体混合物直接测定 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 He;
- 不检测族组分;
- 不运行反吹程序;
- 用相对响应来确定较高烷烃的含量,比如从 C<sub>3</sub> 到更高碳数。用丙烷作参比组分(或者丁烷)。作为资料信息,附录中的图 A.1 和图 A.2 给出了该分析的典型的色谱图例。

### 6.3.2 评估其他组分

根据 GB/T 27894.1 评估其他组分的含量。  
不运行反吹。

## 7 结果表示

### 7.1 计算

#### 7.1.1 摩尔分数

参见 GB/T 27894.1。

#### 7.1.2 对含有 O<sub>2</sub> 的修正

一般情况下天然气不含有 O<sub>2</sub>。然而,如果发现天然气样品中含有 O<sub>2</sub>,如果这是由于不适当的取样

方式造成的污染,那么应按下列步骤修正 N<sub>2</sub>和其他组分的摩尔分数:

- a) 样品中 O<sub>2</sub> 的摩尔分数高于 0.02%。如果 O<sub>2</sub> 的摩尔分数高于 0.02%,根据式(1)修正 N<sub>2</sub>的摩尔分数;

$$x(N_2)_c = x(N_2) - \frac{78}{21}x(O_2) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$x(N_2)_c$  ——空气污染修正后 N<sub>2</sub> 的摩尔分数,%;

$x(N_2)$  ——归一化后样品中 N<sub>2</sub> 的摩尔分数,%;

$x(O_2)$  ——归一化后样品中 O<sub>2</sub> 的摩尔分数,%。

式(1)是假设 TCD 对 N<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub> 的响应是相同的。

- b) 样品中 O<sub>2</sub> 的摩尔分数低于 0.02%。如果 O<sub>2</sub> 的摩尔分数低于 0.02%,按式(1)或式(2)修正 N<sub>2</sub>的摩尔分数。

1) 如果采用 13X 分子筛柱分析 N<sub>2</sub>,按式(1)计算;

2) 如果采用 Porapak R 柱分析 N<sub>2</sub>,则按式(2)计算。

$$x(N_2)_c = x(N_2) - \frac{100}{21}x(O_2) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式(2)是假设 TCD 对 N<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub> 的响应是相同的。

因为 O<sub>2</sub> 的存在,修正后的样品中组分  $j$  的摩尔分数  $x_{j,c}$ ,以百分数表示,应根据式(3)归一到 100%。

$$x_{j,c} = \frac{x_{j,s}^*}{\sum_{j=1}^{n-2} x_{j,s} + x(N_2)_c} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$x_{j,s}$  ——样品中组分  $j$  归一化的摩尔分数,%;

$x_{j,s}^*$  ——样品中组分  $j$  未归一化的摩尔分数,%;

$n$  ——组分的总数量;

$n-2$ ——分别在 13X 分子筛柱和 Porapak R 柱分离后检测,除了 O<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub> 所有组分的总数量。

**7.2 精密度和准确度**

参见 GB/T 27894.2。

见附录 B 典型精密度值。

**8 测试报告**

按照 GB/T 27894.1—2011 中的第 14 章规定编写测试报告。

附录 A  
(资料性附录)

由两根色谱柱和一个柱箱组成的气相色谱系统

两个分析柱安装在同一个柱箱内,在指定的范围内,线性程序升温系统可以使升温速率达到 30 °C/min。

13X 分子筛柱用于测定 He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 检测器采用 TCD, 其典型色谱峰见图 A. 1。通过旁通进样器进样, 进样量为 1 mL。流量调节器用于提供适当的氦气流速。

Porapak R 柱用于测定 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 甲烷至正辛烷, 检测时依次通过 TCD 和 FID 检测器, 其典型色谱峰见图 A. 2。气体样品通过旁通进样器(气体进样阀)注入, 进样量为 1 mL。流速调节器用于提供适当的氦气流速。

色谱系统配置见表 A. 1。

表 A. 1 色谱系统配置

检测	He, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 甲烷至正辛烷
色谱柱		
填充物	13X 分析筛	Porapak R
长度	3 m	3 m
内径	2 mm	2 mm
粒度	150 μm~180 μm	150 μm~180 μm
金属管	不锈钢	不锈钢
载气	Ar, 30 mL/min	He, 30 mL/min
检测器	TCD	TCD 和 FID
进样器		
进样体积	1 mL	1 mL
进样阀温度	110 °C	110 °C
温度控制		
初始温度	40 °C	40 °C
初始时间	12 min	12 min
升温速率	15 °C/min	15 °C/min
终止温度	200 °C	200 °C
终止时间	30 min	30 min

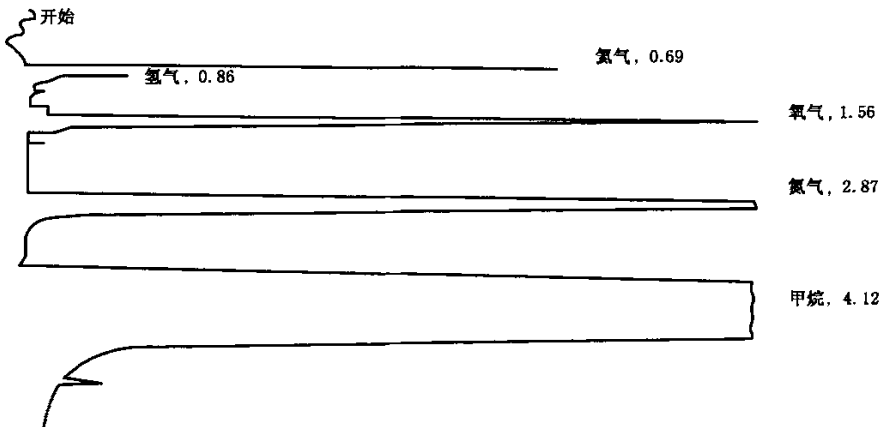


图 A. 1 使用 13X 分子筛柱检测 He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的典型色谱峰(以 min 表示绝对保留时间)

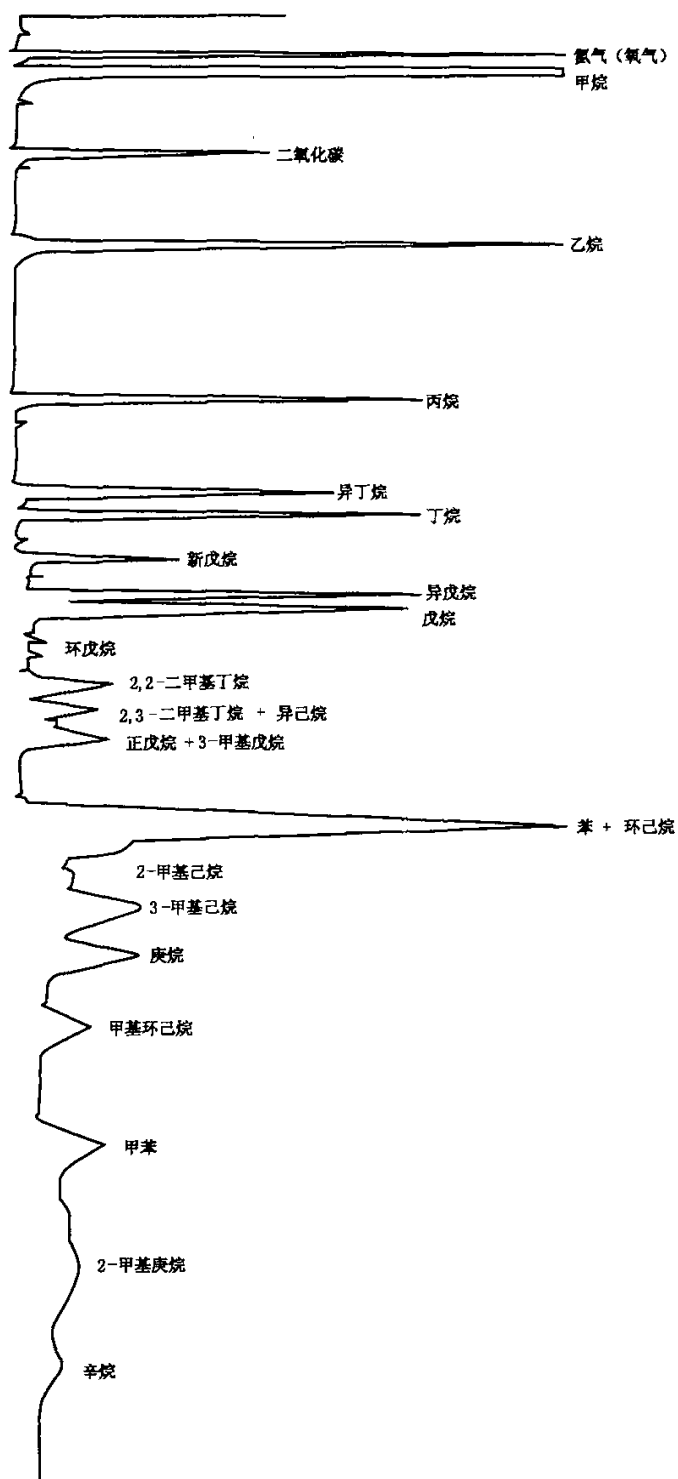


图 A.2 使用 Porapak R 柱检测  $N_2(O_2)$ ,  $CO_2$  和从  $C_1$  至  $C_8$  烃类的典型色谱峰

**附录 B**  
**(资料性附录)**  
**典型精密度值**

给出的重复性和再现性典型值见表 B.1,1986 年 10 月,这些典型值在 ISO/TC 158/SC 2 多个实验室间检测项目中已经被评定,来自比利时、德国、爱尔兰、挪威、荷兰和英国的天然气生产、供应公司和商业实验室参与了重复性和再现性评定试验。

**表 B.1 重复性和再现性检测结果**

摩尔分数 $x/\%$	重复性		再现性	
	绝对摩尔分数/ $\%$	相对值/ $\%$	绝对摩尔分数/ $\%$	相对值/ $\%$
$x < 0.1$	0.003	—	0.006	—
$0.1 < x < 1$	—	3	—	6
$1 < x < 50$	—	1	—	3
$50 < x < 100$	—	0.1	—	0.2

注：这些值是通过现场试验获得的，验证了这种方法的可行性。但是不能与 GB/T 27894 其他章节中附录所包含的数据相比，因为这些数据是在实验室通过标准气定量获得的。

参 考 文 献

- [1] ISO 6142 Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Gravimetric method
  - [2] ISO 6143 Gas analysis—Determination of the composition of calibration gas mixtures—  
Comparison methods
  - [3] ISO 6976 Natural gas—Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe  
index from composition
  - [4] ISO 10723 Natural gas—Performance evaluation for on-line analytical systems
  - [5] ISO 13275 Natural gas—Preparation of calibration gas mixtures—Gravimetric methods
  - [6] ISO 14111 Natural gas—Guidelines to traceability in analysis
-