

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 0529—93

油田气中 $C_1 \sim C_{12}$, N_2 , CO_2
组分分析 关联归一气相色谱法

1994-01-06发布

1994-06-01实施

中国石油天然气总公司 发布

油田气中 $C_1\sim C_{12}$, N_2 , CO_2 组分分析
关联归一气相色谱法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用关联归一气相色谱法测定油田气中 $C_1\sim C_{12}$, N_2 , CO_2 组分的分析方法。
本标准适用于油田气及类似气体混合物的组分分析。

2 引用标准

GB/T 13609 天然气的取样方法

3 方法提要

气体样品不需富集, 直接注入气相色谱仪, 经两根或多根填充柱和一根毛细管柱分离, 用热导池检测器(TCD)和氢火焰检测器(FID)检测, 自动积分仪记录谱图。归一化法定量计算。

4 试剂和材料

4.1 载气和辅助气体

- a. 氢气或氦气: 纯度不低于99.99%;
- b. 氮气: 纯度不低于99.99%;
- c. 压缩空气: 经干燥和脱油。

4.2 制备色谱柱使用的试剂和材料

制备色谱柱使用的试剂和材料见附录A(参考件)或附录B(参考件)。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱仪

凡符合下列技术指标的气相色谱仪都可使用。

5.1.1 柱箱

柱箱内应能至少同时安装两根填充柱和一根毛细管柱。能够程序升温, 最高使用温度不低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 控温精度为 $\pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。若一台色谱仪不能满足要求, 可以使用两台。柱箱最好装有六通阀或十通阀, 若采用双柱并联气路也可不装。

5.1.2 检测器

5.1.2.1 热导池检测器灵敏度高于 $1000\text{mV}\cdot\text{mL}/\text{mg}$ (苯)。

5.1.2.2 氢火焰离子化检测器检测限小于 $5\times 10^{-10}\text{g}/\text{s}$ 。

5.1.2.3 检测器温度在分析全过程中应保持恒定, 控温精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.1.3 载气控制系统

在分析全过程中, 载气流量应保持恒定, 其变化在1%以内。

5.2 色谱柱

填充柱的材料必须对样品中的组分呈惰性和无吸附性。应优先选用不锈钢管, 柱内填充物应能对检测的组分达到满意的分离效果。

5.2.1 吸附柱

吸附柱必须能完全分离O₂, N₂和C₁; 两相邻峰的峰谷必须回到基线上。

5.2.2 分配柱

分配柱必须能分离(O₂+N₂+C₁), CO₂, C₂~nC₅之间各组分。

5.2.3 毛细管柱

毛细管柱用于分离C₃~C₁₂之间的各组分, 包括异构体。

5.3 记录系统

具有信号切换功能或双通道的色谱数据处理机, 要求能记录色谱图和响应值。输入电压—5mV~1V; 重复性±0.1%。

6 操作步骤

6.1 仪器准备

6.1.1 按照所选定流程(见图A1或图B1)安装色谱柱并严格检漏。

6.1.2 接好稳压电源, 使电压稳定在220±2V。

6.1.3 设定色谱条件使仪器处于最佳工作状态。包括载气、燃气、助燃气和补充气流量, 检测器、进样器和柱箱温度, 以及各阀的运行时间编程。

6.2 样品准备

按GB/T 13609取样。如果气源温度高于试验室内温度, 在进样前必须加热, 使样品恢复到取样时的状态。

6.3 进样

填充柱和毛细管柱均采用六通阀定量管或注射器进样。毛细管柱进样量以C₄~C₅完全分离, 而且重组分有足够的积分值为准。

7 定性和碳数划分

C₁~C₅, O₂, N₂, CO₂按保留时间逐个定性(参考色谱图见图A2或图B2)。nC₅以上重组分在没有特殊要求时以正构烷烃为界按碳数划分, 两个正构烷烃之间的组分全部归到碳数较高的组分中。如nC₅和nC₆之间的组分全部归入C₆(参考色谱图见图A3或图B3)。

8 定量计算

选TCD和FID都能检出的组分为关联组分, 可选其中的一个组分求K值, 或选几个组分求K值然后计算其平均值, 现以iC₅和nC₅为例求K值(也可用C₄)。为便于公式表达, 将油田气组分按表1顺序编号。

表 1

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	...	16	17
组分	O ₂	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆	...	C ₁₁	C ₁₂

8.1 求关联系数K

$$K = \frac{1}{2} \left(\frac{A_{T_9}}{A_{F_9}} + \frac{A_{T_{10}}}{A_{F_{10}}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

式中: A_{T₉}, A_{T₁₀}——分别为iC₅, nC₅在TCD上检出的峰面积;

A_{F₉}, A_{F₁₀}——分别为iC₅, nC₅在FID上检出的峰面积。