



中华人民共和国国家标准

GB/T 40704—2021

天然气 加臭剂四氢噻吩含量的测定 在线取样气相色谱法

Natural gas—Determination of odorant tetrahydrothiophene—
On-line sampling gas chromatography method

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 试剂与材料 1

6 便携式气相色谱仪 2

7 取样 2

8 测定步骤 2

9 计算 3

10 精密度..... 4

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本文件起草单位：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、昆仑能源有限公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司、成都润道检测技术有限责任公司、中国测试技术研究院、中国石油天然气股份有限公司西南油气田燃气分公司、西南石油大学、中国石油天然气股份有限公司华北油田分公司、四川大学、四川省成都生态环境监测中心站。

本文件主要起草人：李晓红、王晓琴、沈琳、周理、冯立德、王伟杰、王璐、潘义、邓凡锋、黄灵、蔡黎、卓勇、王维康、葛亮、蒲长胜、陈正华、韩敬、张立春、吕弋、谭清、苏颖颖、赵春磊。

天然气 加臭剂四氢噻吩含量的测定 在线取样气相色谱法

警告——本文件不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本文件前,使用者有责任制定相应的安全和保护措施,并明确其限定的适用范围。

1 范围

本文件规定了采用热导检测器-便携式气相色谱仪在线测定天然气中加臭剂四氢噻吩含量的原理、试剂与材料、仪器、取样、测定步骤、计算方法和精密度要求。

本文件适用于天然气中四氢噻吩含量的测定,测定范围 $5 \text{ mg/m}^3 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 13609 天然气取样导则

CJJ/T 148—2010 城镇燃气加臭技术规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

便携式气相色谱仪 portable gas chromatograph

体积小、配备有内置载气瓶、便于携带到现场进行检测的气相色谱仪。

4 原理

具有代表性的天然气样品和已知含量的四氢噻吩气体标准物质,在同样的操作条件下,经色谱柱进行分离后进入热导检测器(TCD)对四氢噻吩含量进行测定。四氢噻吩含量与峰高或峰面积成正比,通过对比标物和天然气样品的四氢噻吩峰高或者峰面积,获得天然气样品中四氢噻吩的含量。

5 试剂与材料

5.1 载气

氮气,体积分数不低于 99.999%。

5.2 气体标准物质

推荐采用具备国家标准物质认定证书含量约 20 mg/m^3 的四氢噻吩气体标准物质。

5.3 取样管线

应选用对四氢噻吩无吸附性或经惰性化处理的材料制成。

5.4 取样阀门和减压器

取样阀门和减压器应选用对四氢噻吩无吸附性的材料制成或经惰性化处理。

6 便携式气相色谱仪

6.1 检测器

热导检测器(TCD)。

6.2 进样系统

应选用对四氢噻吩无吸附性或经惰性化处理的材料制成。

6.3 色谱柱

色谱柱的材料对四氢噻吩应呈惰性和无吸附性,或者色谱柱内壁经惰性化处理,柱内填充物对被检测的四氢噻吩能进行有效分离,四氢噻吩和相邻组分的分离度 $R \geq 1.0$,分离度按公式(1)计算。

$$R = 2(t_2 - t_1)/(W_2 + W_1) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

R ——分离度;

t_1 ——在相邻的两个色谱峰中,第1个色谱峰的绝对保留时间,单位为秒(s);

t_2 ——在相邻的两个色谱峰中,第2个色谱峰的绝对保留时间,单位为秒(s);

W_1 ——在相邻的两个色谱峰中,第1个色谱峰的峰宽,单位为秒(s);

W_2 ——在相邻的两个色谱峰中,第2个色谱峰的峰宽,单位为秒(s)。

6.4 柱温

恒温操作时,柱温保持恒定,其温度变化应在 0.5 °C 以内;程序升温时,柱温不应超过柱内填充物推荐的温度限额。

7 取样

7.1 取样点宜靠近用户端,应符合 CJJ/T 148—2010 中 3.2.2 的规定。推荐取样点为加臭站点下游的用户调压点的调压箱或调压柜。

7.2 取样系统应保证取样的代表性,在采用取样管线直接将便携式气相色谱仪连接到调压箱的压力表接口或放空接口之前,应按 GB/T 13609 的要求充分吹扫取样口,并用清洁布料擦拭取样口。

8 测定步骤

8.1 标准气体的测定

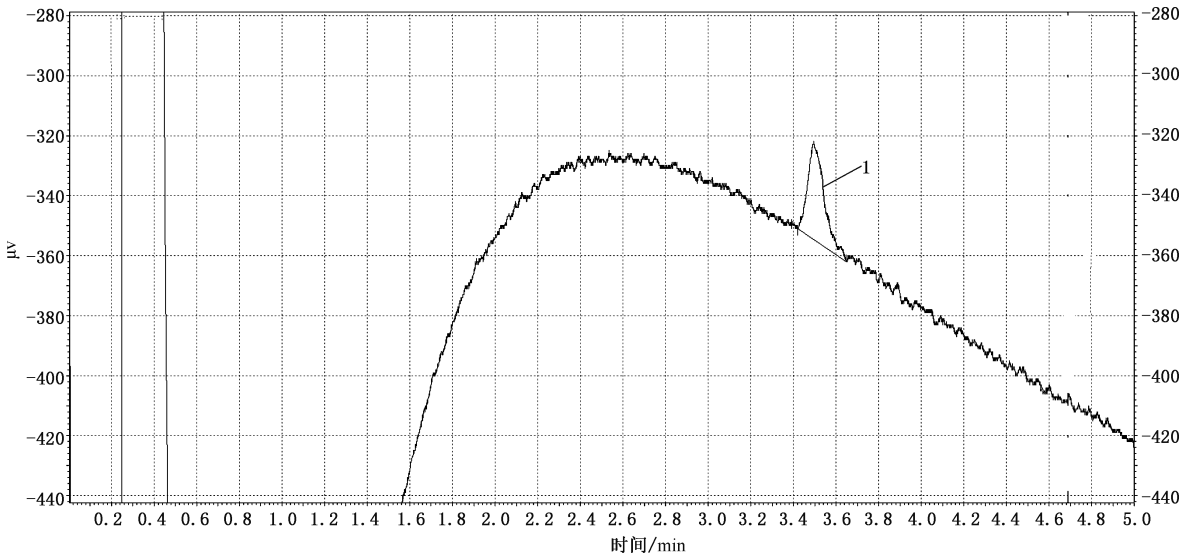
气体标准物质通过取样阀门或减压器、进样管线与便携式气相色谱仪相连。打开取样阀门或减压器,充分吹扫管线和色谱仪进样系统。当仪器稳定后,在操作条件不变的前提下,连续测定四氢噻吩气

体标准物质多次,直到连续两次测定结果的重复性在表 1 规定的范围内,即可以取两次测定结果的平均值作为气体标准物质测定的最终结果。

8.2 天然气样品的测定

将传输管线与气体标准物质分离后,用传输管线连接取样点和色谱仪进样系统,打开取样阀门,用待测天然气样品充分吹扫传输管线和色谱仪进样系统。在操作条件不变的前提下,连续测定天然气样品多次,直到连续两次测定结果的重复性在表 1 规定的范围内,即可以取两次测定结果的平均值作为天然气样品测定的最终结果。

图 1 是分离实际天然气样品中四氢噻吩获得的一例色谱图。



标引序号说明：
1——四氢噻吩,保留时间 228.7 s。
色谱条件：
毛细管色谱柱固定相:14%氰丙基苯基-86%甲基聚硅氧烷；
色谱柱长度:4 m；
色谱柱内径:0.10 mm；
柱温:55 ℃；
载气:氮气,柱前压 10.0 psi；
进样时间:1 200 ms；
检测器:热导检测器。

图 1 分离实际天然气样品中四氢噻吩的色谱图

9 计算

天然气样品中的四氢噻吩质量浓度 ρ 按公式(2)计算：

$$\rho = \rho_s (A / A_s) \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- ρ ——天然气样品中四氢噻吩的含量,单位为毫克每立方米(mg/m³)；
- ρ_s ——气体标准物质中四氢噻吩的含量,单位为毫克每立方米(mg/m³)；
- A ——天然气样品中四氢噻吩的峰高或峰面积；

A_s ——气体标准物质中四氢噻吩的峰高或峰面积。

取连续两次平行测定结果的算术平均值作为四氢噻吩含量的测定结果。

天然气样品中四氢噻吩含量测定结果按 GB/T 8170 给出的数值修约规则进行修约,有效数字位数不应多于气体标准物质中四氢噻吩含量值的有效数字位数。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 给出的重复性限,超过重复性限的情况不超过 5%。

表 1 各浓度范围的重复性

四氢噻吩浓度范围 c mg/m^3	重复性限 mg/m^3
$5 \leq c \leq 20$	0.6
$20 < c \leq 80$	1.2
$80 < c \leq 200$	2.1

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 2 给出的再现性限,超过再现性限的情况不超过 5%。

表 2 各浓度范围的再现性

四氢噻吩浓度范围 c mg/m^3	再现性限 mg/m^3
$5 \leq c \leq 20$	1.2
$20 < c \leq 80$	3.7
$80 < c \leq 200$	10.9