ICS 71.100.20
CCS G86

中华人民共和国国家标准

GB/T ××××××—××××

气体分析 微型热导气相色谱法

Gas analysis--Gas chromatograph with micro-cell thermal conductivity detector

（征求意见稿）

（本稿完成日期：2022 年 1 月 14 日）

××××-××-××发布　　××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前　　言……II
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
5.1　载气……1
5.2　标准样品……1
6　仪器……2
6.1　气相色谱仪……2
6.2　测定条件……2
7　采样……2
7.1　采样设备……2
7.2　液化气采样……2
7.3　压缩气体采样……2
7.4　管道气体采样……2
7.5　安全要求……2
8　气体组分含量的测定……2
8.1　标准曲线法……2
8.2　外标法……3
9　不确定度的评定……3
10　质量保证和质量控制……3
11　实验报告……3
11.1　内容……4
附录A　（资料性）微型热导气相色谱分析流程图……5
A.1　色谱分析流程图……5
附录B　（资料性）典型色谱图……6
B.1　微型热导分析参考操作参数……6
B.2　氢、氧、氮、甲烷和一氧化碳组分分析典型色谱图……6
B.3　二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔组分分析典型色谱图……6
B.4　多组分烷烃气体样品典型色谱图……7

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国气体标准化技术委员会（SAC/TC206）归口。

本文件由全国气体标准化技术委员会气体分析分技术委员会（SAC/TC206/SC1）执行。

本文件起草单位：中国测试技术研究院化学研究所等。

本文件主要起草人：

气体分析　微型热导气相色谱法

1　范围

本文件描述了用配备微型热导检测器的气相色谱仪测定气体组分含量的方法。

本文件适用于工业气体、天然气、液化天然气、液化石油气、焦炉煤气、生物质气、食品级氮气、空气、汽车尾气、煤质合成天然气、氢气、煤层气、页岩气、致密气、城镇燃气、掺氢天然气等气体中氢气、氧气、氮气、氦气、一氧化碳、二氧化碳、碳氢化合物，硫化氢，四氢噻吩等组分含量的测定。

组分含量的测定范围：5×10^{-6}~100% (体积分数)。

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 3723　工业用化学产品采样安全通则

GB/T 4844　纯氦、高纯氦和超纯氦

GB/T 4946　气相色谱法 术语

GB/T 5274.1 气体分析 校准用混合气体的制备 第 1 部分：称量法制备一级混合气体

GB/T 10628　气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法

GB/T 13609　天然气取样导则

GB/T 14850　气体分析词汇

GB/T 27418　测量不确定度评定和表示

GB/T 33318　气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法

3　术语和定义

GB/T 4946和GB/T 14850界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

微型热导检测器 Micro-cell thermal conductivity detector

检测池体积小于1μL的热导检测器。

4　原理

待测气体样品通过泵采样进入微量定量环中，微量定量环中的气体样品再通过载气送入微型色谱柱进行分离，然后进入微型的热导检测器进行检测。因为进样量少，气体样品在微型化的进样系统、柱系统、检测系统中停留时间短，因此一个分析周期小于2 min～3min，从而实现了热导检测器快速分析。

5　试剂与材料

5.1　载气

高纯氦，满足 GB/T4844 的要求。

5.2　标准样品

推荐采用GB/T 5274.1制备的气体标准样品，也可以使用基于GB/T 5275.8、GB/T 5275.10、GB/T 5275.11或其他适用的动态法制备气体标准样品。其他适用的动态制备的气体样品组分含量应该依据GB/T 10628进行

校验，校验应采用GB/T 5274.1制备的气体标准样品作为原级参考气体。气体标准样品中各组分含量应与气体样品中的待测组分含量相近，气体标准样品组分含量的不确定度应该小于预期分析结果不确定度的1/2。

6 仪器

6.1 气相色谱仪

配有微型热导检测器的气相色谱仪，该方法对于丙烷的检出限应优于5×10^{-6}（体积分数）。

6.2 测定条件

典型的组分含量测定针对氢气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳、乙烷、乙烯、二氧化碳、乙炔、丙烷、丁烷等气体组分，需要通过 3 根色谱柱来完成测定。但在实际应用中根据样品组分复杂程度的不同，可以增加或者减少色谱柱来进行测定。

色谱柱I：长约10m、内径约为250μm，内壁涂厚约30μm的5A分子筛材料的不锈钢毛细柱或其它等效色谱柱，用于测定氧气、氮气、甲烷、一氧化碳等组分的含量。

色谱柱II：长约10m、内径约为250μm，内壁涂厚约8μm的聚合物填料的熔融石英毛细柱或其它等效色谱柱，用于测定二氧化碳、乙烷、乙烯、乙炔等组分的含量。

色谱柱III：长约8m、内径约为150μm，内壁涂厚约2μm的非极性甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细柱或其它等效色谱柱，用于测定丙烷、丁烷、戊烷等组分的含量。

其他条件：色谱柱温度、检测器温度、样品气流量等其他条件参考仪器说明书。参考色谱条件参见附录B。

7 采样

7.1 采样设备

包括采样阀、管线、容器等，其与待测物接触部分的材质都应不与待测物发生物理和化学反应。

7.2 液化气采样

高压液化气体的采样可以根据标准、合同或协议从气相采样或从液相采样。

7.3 压缩气体采样

压缩气体应减压后采样，采样系统通常采用抽空置换法或者升降压置换法进行吹扫置换。

7.4 管道气体采样

对管道气体采样时，可在管道断面上不同采样点采样，但不宜在管道内的层流部位采样。采样探头设在距离管中心 1/3 半径的断面内，探头方向与流动气流平行。

7.5 安全要求

采样中的安全要求应按 GB/T 3723 的规定执行。

8 气体组分含量的测定

8.1 标准曲线法

8.1.1 制作校准曲线

对于经常性常规分析，应该在测定待测样品前用气体标准样品制作标准曲线，制作校准曲线可参见GB/T 33318中附录C.1。预期的待测样品组分含量应包含在校准曲线范围内，每次测定前或每月应至少用气体标准样品对校准曲线的有效性进行一次核查，核查方法参见GB/T 33318中附录C.2。

待仪器基线稳定正常后，将气体标准样品通入气相色谱仪的微型定量环，充分吹扫进样系统。按组分含量由小到大的顺序对标准样品进行测定，重复测量至少 6 次，取色谱峰面积（或峰高）的平均值为气体标准样品的响应值。采用最小二乘法制作色谱响应值对标准浓度值的线性方程。线性方程直线性的相关系统数应不小于 0.99，否则应检查原因，调整后重新制作校准曲线。

8.1.2 测定

使用校准曲线法分析时，仪器设定的操作参数应与制作校准曲线时操作参数一致，将样品气送入仪器进样分析，重复进样测量至少3次，直至3次的相对偏差满足预期要求，取色谱峰面积（或峰高）的平均值为样品各组分的响应值。

样品气进行至少两次平行测定，平行测定测得值的偏差应小于预期要求。

同时采集的一式多份样品气应在短时间内完成分析。

8.1.3 结果计算

气体组分i的含量按试（1）计算：

$$x_i = \frac{\overline{A_i} - a}{b} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

x_i——样品气中i组分的含量；

a——校准曲线截距；

$\overline{A_i}$——样品气中组分i的峰面积（或峰高）平均值；

b——校准曲线斜率。

8.2 外标法

8.2.1 测定

气体标准样品的组分含量应该与样品气中待测组分预期含量相当，样品气与标准样品的组分含量应在相同条件下进行测定。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次，直至相邻两次测定结果的相对偏差满足预期要求，取其平均值作为响应值。

8.2.2 结果计算

样品气组分i的含量按式（2）计算：

$$x_i = \frac{\overline{A_i}}{\overline{A_s}} \times x_s \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

x_i——样品气中组分i的含量；

x_s——标准样品中组分i的含量；

$\overline{A_i}$——样品气中组分i的峰面积平均值；

$\overline{A_s}$——标准样品中组分i的峰面积平均值。

9 不确定度的评定

按 GB/T 27418 的规定执行。

10 质量保证和质量控制

所有计量设备，包括气相色谱仪都应经过有效溯源并确认其满足使用要求。

11 试验报告

11.1 内容

试验报告应该至少包括下列内容：

——有关样品气和标准样品的全部信息，例如样品的名称、编号、状态、采样点、采样日期和时间等；

——注明采用本标准、代号等；

——分析条件：分析的操作参数，环境温度、大气压等；

——分析结果：各测定组分在样品气中的含量，测量或计算结果的压力和温度值（状态条件）；

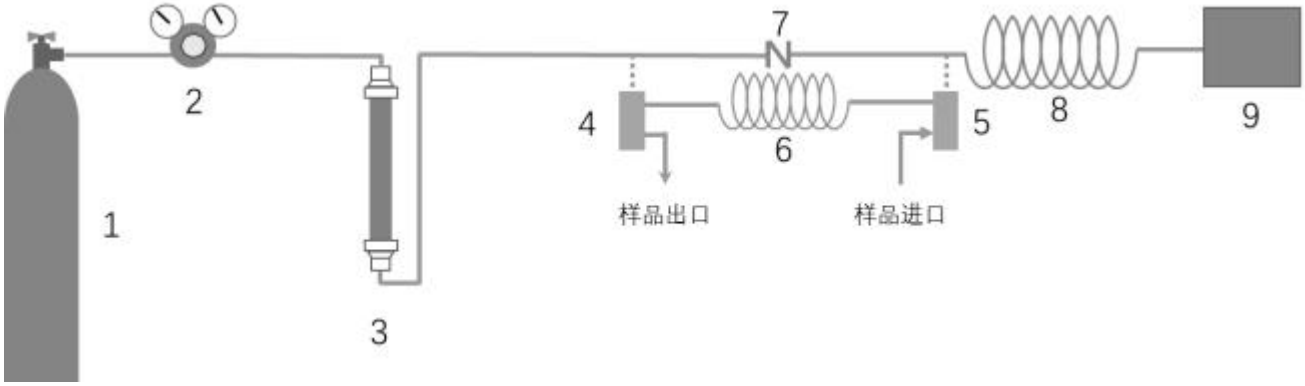
——分析日期；

——分析员姓名和审核者姓名；

——测定条件及测定时观察到的异常说明。

附录A
（资料性）
微型热导气相色谱分析流程图

A.1 色谱分析流程图



说明：
1-载气气瓶
2-气瓶减压阀
3-载气过滤器
4-两位三通阀
5-两位三通阀
6-定量环
7-气阻
8-色谱柱
9-检测器

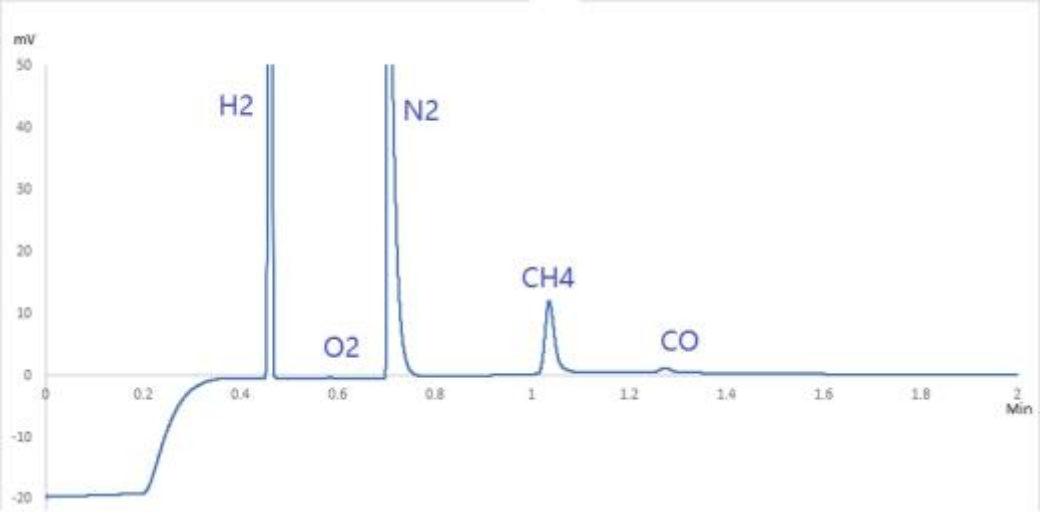
图 A.1　色谱分析流程图

附录B
（资料性）
典型色谱图

B.1 微型热导分析参考操作参数

进样阀：微型定量环，容积10 uL
进样口温度：110 ℃
色谱柱箱温度：恒温80℃，维持1-3min；
载气压力： 150kPa

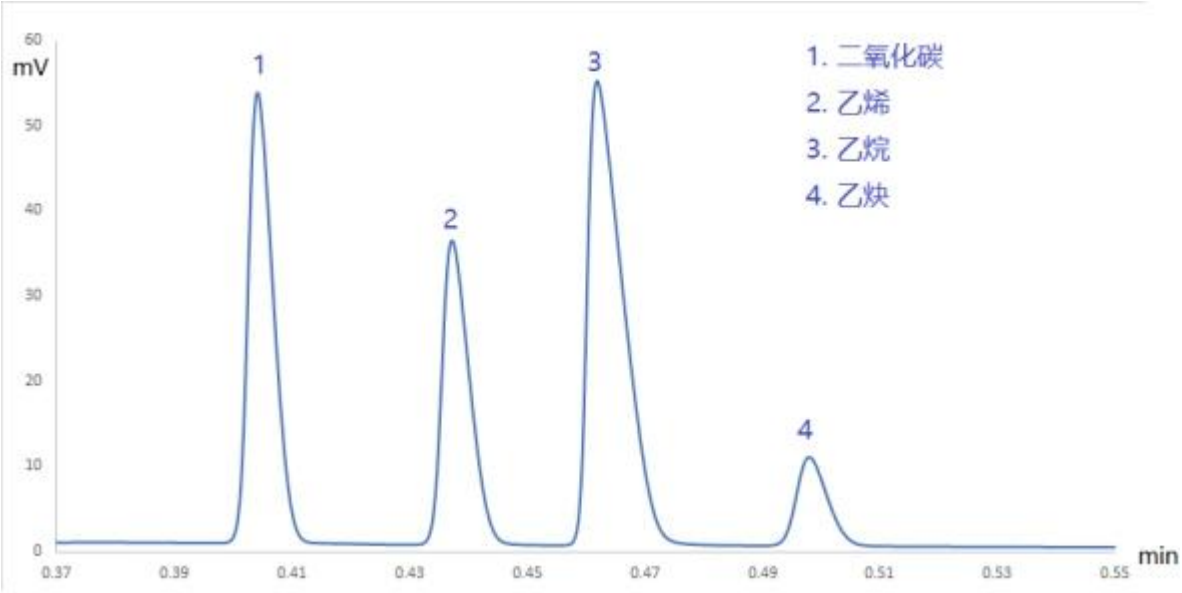
B.2 氢、氧、氮、甲烷和一氧化碳组分分析典型色谱图



注：采用10m长填充5A分子筛填料色谱柱。

图 B.1 氢、氧、甲烷和一氧化碳组分分析典型色谱图

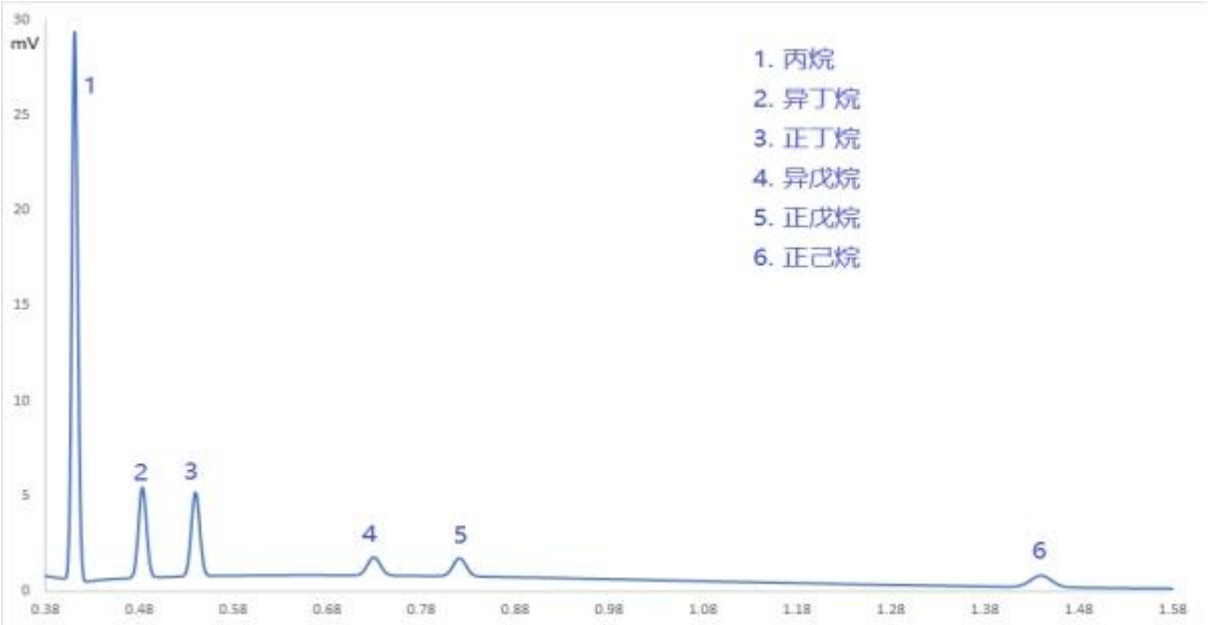
B.3 二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔组分分析典型色谱图



注：采用10m长填充聚合物填料色谱柱。

图 B.2　二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔组分分析典型色谱图

B.4　多组分烷烃气体样品典型色谱图



注：采用8m长填充非极性甲基聚硅氧烷填料色谱柱。

图 B.3　多组分烷烃气体样品典型色谱图