



中华人民共和国国家标准

GB/T 13609—2017
代替 GB/T 13609—2012

天然气取样导则

Natural gas sampling guidelines

(ISO 10715:1997, MOD)

2017-12-29 发布

2018-07-01 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	III
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 取样原则	3
4 取样的安全要求	4
5 技术因素	6
6 取样用材料	8
7 取样设备的准备	9
8 取样设备	10
9 点样的取样	15
10 直接取样	16
11 取累积样	17
附录 A (规范性附录) t 因子表	20
附录 B (规范性附录) 取样钢瓶的清洁处理	22
附录 C (资料性附录) 取样探头的安装位置及试验	23
附录 D (规范性附录) 玻璃瓶低压取样步骤	26
附录 E (规范性附录) 充气排空法取样步骤	28
附录 F (规范性附录) 控制流量法取样步骤	30
附录 G (规范性附录) 抽空容器法取样步骤	32
附录 H (规范性附录) 保温、保压取样法取样步骤	34
附录 I (规范性附录) 直接取样中截止阀的使用	36

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13609—2012《天然气取样导则》。

本标准与 GB/T 13609—2012 相比,主要技术变化如下:

- 在范围中增加了“多气源混输时,应在气体混合均匀后取样”;
- 在 8.1 取样探头 c) 款中,删去了 2012 版“推荐探头位置在阻流元件的下游至少 20 倍管径处,阻流元件包括弯管、集管、阀和 T 型管等”的推荐意见。删去了 2012 版“取样探头应插到管直径 1/3 处”的描述,增加了一个资料性附录“取样探头的安装位置及试验”,并依次修改了各个附录的编号。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 10715:1997《天然气取样导则》。

本标准与 ISO 10715:1997 的技术差异及其原因如下:

- 在范围中增加了“压缩天然气(CNG)压力可高至 30 MPa,在确保取样系统安全前提下,可使用本标准”以增加可操作性。
- 在范围中增加了“多气源混输时,需要注意在气体混合均匀后取样”,对多气源混输的取样进行了提示,以适应我国技术条件。
- 在 8.1 取样探头 c) 款中,删去了“推荐探头位置在阻流元件的下游至少 20 倍管径处,阻流元件包括弯管、集管、阀和 T 型管等”的推荐意见。“取样探头应插到管直径 1/3 处”的描述,增加了一个资料性附录“取样探头的位置及安装”,并依次修改了各个附录的编号;对推荐意见进行了部分试验并在附录中给出了试验结果。
- 增加了“8.9 气体取样袋”,以增加可操作性。
- 增加了“9.7 保温、保压取样法”和一个规范性附录“保温、保压取样法取样步骤”,以增加可操作性。

本标准做了下列编辑性修改:

- 删除了“ISO 10715:1997 的附录 J 参考文献”。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)归口。

本标准起草单位:中国石油西南油气田分公司天然气研究院、中国石油北京华油天然气有限责任公司。

本标准主要起草人:唐蒙、周理、李克、曾文平、蔡黎、罗勤、陈勇、迟永杰、李国海、常宏岗、韩慧。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

- GB/T 13609—1992、GB/T 13609—1999 和 GB/T 13609—2012。

天然气取样导则

警告——使用本标准可能涉及带来危险的材料、操作过程和设备。本标准并不意味指明了伴随标准使用所带来的所有安全问题。本标准的使用者有责任建立合适的安全和健康措施并在使用之前明确应用上的限制或法规上的限制。

1 范围

本标准确立了与已处理的天然气取样各方面有关的导则。除非另外说明,本标准中的所有压力均以表压给出,压力可高至 15MPa。压缩天然气(CNG)压力可高至 30 MPa,在确保取样系统安全前提下,可使用本标准。

本标准不适用于液相或多相流体的取样。多气源混输时,需要注意在气体混合均匀后取样。

本标准涉及点取样、组合取样(累积取样)和连续取样系统。

本标准考虑了气流中氧、硫化氢、空气、氮、二氧化碳等组分。

如果存在痕量液体,例如甘醇和压缩机油,则被视为干扰杂质,而非取样气体的一部分,应将它们除去,以保护取样及分析设备不被污染。

本标准适用于交接计量系统和输配计量系统。

本标准适用于那些未将取样作为一个分析步骤进行描述的情况。本标准集中描述取样系统和步骤。对于用这些系统和步骤获得的样品的分析,可用于许多方面,包括计算确定气流的发热量,鉴定气流中存在的污染物,由组成情况来判断气流是否符合合同规定的技术指标。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

直接取样 direct sampling

在取样介质与分析单元直接相连接的情况下的取样。

2.2

移动活塞气瓶 floating-piston cylinder

一种内部装有一个可移动活塞的容器,活塞用来隔离样品与缓冲气体。活塞两边的压力保持平衡。

2.3

流量比累积取样器 flow-proportional incremental sample

在一定的时间间隔内,以与气源管道气流成正比例的速率采集样品的取样器。

2.4

高压天然气 high-pressure natural gas

指气体压力在 0.2 MPa 以上的天然气。

2.5

烃露点 hydrocarbon dew point

在给定压力下,烃类蒸气开始凝析时的温度。

2.6

累积取样器 incremental sampler

采集一系列点样并汇集成一个组合样品的取样器。

2.7

间接取样 indirect sampling

在取样介质与分析单元没有直接相连的情况下进行的取样。

2.8

液体分离器 liquid separator

样品管道内用来收集析出液体的一种装置。

2.9

低压天然气 low-pressure natural gas

压力在 0 MPa~0.2 MPa 之间的天然气。

2.10

吹扫时间 purging time

用样品气吹扫装置所用的时间。

2.11

代表性样品 representative sample

将被取的天然气视为一个均匀的整体时,与其具有相同组成的样品就是代表性样品。

2.12

停留时间 residence time

样品通过装置所用的时间。

2.13

反凝析 retrograde condensation

反常行为描述了烃类气体混合物,如天然气的非理想的相性质。反凝析是指烃类气体混合物在一个特定的压力和温度下将生成重烃的液相,在相同温度下,压力高于或低于此特定压力时,混合物仍保持单相的气体状态(见 5.2)。

2.14

样品容器 sample container

当需要间接取样时,用来收集气体样品的容器。

2.15

取样导管 sample line

用来将气样传输到取样点的导管。它可能还包括为运输及分析样品作准备而需要的装置。

2.16

取样探头 sample probe

插入气体管道,另一端与取样导管相连接的装置。

2.17

取样点 sample point

能够从其中采集到有代表性样品的气流内的一个部位。

2.18

点样 spot sample

规定时间在规定地点从气流采集的具有规定体积的样品。

2.19

传输导管 transfer line

用来将待分析的样品从取样点引导到分析单元的管道。

2.20

水露点 water dew point

在给定压力下水蒸汽开始发生凝析时的温度。

3 取样原则

3.1 取样方法

取样的主要作用是获得足够量的有代表性的气体样品。取样主要分为直接取样和间接取样，取样的分类示意图见图 1。直接取样方法中，样品直接从气源输送到分析单元；间接取样方法中，样品在转移到分析单元之前被贮存在容器内。间接取样方法的主要类型有取点样和取累积样。

由天然气分析获得的所需的数据分为两种基本类型：平均值和限定值。

平均值的一个典型的示例是发热量。气体交接过程中要求给出时间或流量的平均发热量。一般由商业协议确定求平均值的时间周期和方法。

限定值是指天然气交接合同中对于气体组成和气体性质技术指标的限定值。

取样分为直接取样和间接取样，见图 1。

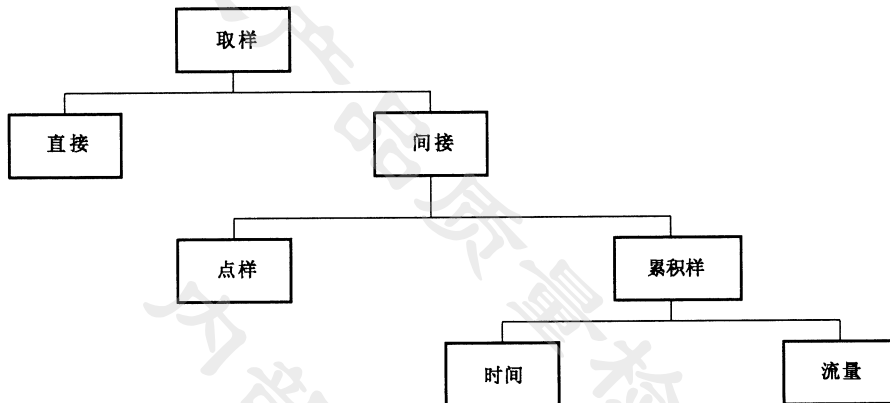


图 1 直接和间接取样方法分类示意图

3.2 取样频率

给出了建立取样频率的准则。取样频率取决于气流以往的物性情况和预期(系统性)的变化。

一般来说，管输天然气组成在每日、每周、每月、每半年或每个季节会发生变化。组成也会因气体处理装置和气藏的变化而发生变化。在选择取样间隔时应考虑与环境 and 操作方面相关的所有因素。

可采用统计方法计算取样频率，在某个特定的时间周期内应采集的样品数为 n ，计算样品数的公式见式(1)：

$$n^{1/2} = t \frac{s}{d} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- d ——要求的误差限；
- n ——样品数；
- s ——标准偏差；
- t —— t 因子 (见附录 A 的表 A.1)。

这个公式可用迭代法来解。初始 t 值是个估计值，用于计算出 n 的修正值，再用此 n 值计算出新的 t 值。误差限、样品数和标准偏差是在同一时间周期内获得的。误差限、样品数和 t 因子包含下述内容：

a) 误差限

误差限有两种不同的情况：

——与平均值的确定有关。在大多数天然气交接合同中,这些值都作为准确度指标给出。

——与限定值的确定有关。天然气交接合同规定了各种限制,但很少给出准确度的指标。这种情况下,最新的测定值或过去一年的平均值与限定值之差便可作为误差限。

b) 样品数

样品数是指在一确定的时间周期内所采集样品的数目。它与累积取样的各种分样品是相同的。

c) t 因子

t 因子只适用有限体积样品,它可从标准统计表中查到。其值取决于置信度(一般为 95%)和“自由度”。自由度在此处取值为测量次数减 1,即 $(n-1)$ 。

示例 1: 测定月平均发热量应采集的样品数

$d=0.4\%$ (天然气交接合同中要求的月平均值的误差限)

$s=0.6\%$ (估计的一个月内的变化情况)

第一次估算,取 $n=7$

当自由度为 6,单侧置信度为 0.975(相当于两侧置信度为 0.95),查表 G.1 得, $t=2.45$

$$n^{1/2} = 2.45 \times \frac{0.6}{0.4}$$

$$n = 14$$

第一次迭代,取 $n=14$,重新计算;

当自由度为 13,单侧置信度为 0.975(相当于两侧置信度为 0.95),查表 G.1 得, $t=2.16$

$$n^{1/2} = 2.16 \times \frac{0.6}{0.4}$$

$$n = 11$$

第二次迭代,取 $n=11$,重新计算;

当自由度为 10,单侧置信度为 0.975(相当于两侧置信度为 0.95),查表 G.1 得, $t=2.23$

$$n^{1/2} = 2.23 \times \frac{0.6}{0.4}$$

$$n = 11$$

示例 2: 测定总硫应采集的样品数

上次测定值为 20 mg/m^3 ,合同限定值为 50 mg/m^3 ,

$d=30 \text{ mg/m}^3$ (天然气交接合同中限定值与上次测定值之差)

$s=10 \text{ mg/m}^3$ (过去一年中)点样的标准偏差

当 $(n-1)$ 取为 2,置信水平为 95%时,查表 G.1 得, $t=4.30$

$$n^{1/2} = 4.30 \times \frac{10}{30}$$

$$n = 2$$

重新计算表明 2 个样品不够,所以要取 3 个样品。

4 取样的安全要求

4.1 总则

如果没有合适的规程,应建立详细的操作规程,也应当建立设备的详细说明。

有关人员应接受适当的培训,使之达到能够承担必要责任的水平。

应考虑取样以及样品处理涉及的人员、设备、易燃性、个人防护装备和运输等环节。

4.2 人员

负责取样的部门和班组人员应确知能在有关的安全规程之内完成取样。执行取样和安装取样设备的人员应经过必要的培训,使之能够估计出潜在的危险。以上人员应有权制止不适当的或不安全的取样或取样设备的安装。

4.3 设备

用于高压天然气取样的设备应定期进行检查和检定。相关文件应齐全有效。取样设备的设计应满足有关的取样条件,如压力、温度、腐蚀性、流量、化学相容性、振动、热膨胀与收缩等。玻璃容器和气袋不准许在压力下使用。在运输和存放过程中气瓶上应装有盖帽。气瓶应永久性地标明其容积、工作压力和试验压力。气瓶的试验压力应至少是工作压力的 1.5 倍。在运输与存放过程中要保护气瓶不被损坏。应为各种不同型号气瓶设计运输箱。气瓶上还应配有提供相关信息的标签,并防止标签磨损脱落。气瓶及其附件应定期进行检查并试漏。固定的传输和取样导管应正确保管。有可能破裂的连接处应便于试漏。气体出口应安装双重的截止阀和泄压阀。当气瓶不用时,应装好盖帽。

应限制高压软管的使用,严格按照产品说明进行安全操作。传输导管能被固体或液体污染物堵塞,所以在“再打开”这些管道时应采取特别保护措施。这种操作只能由具有取样资格的合格人员进行。传输导管的切断阀应尽可能靠近气源安装。取样探头应配备一个切断阀。

取样使用的相关的电气设备应获得批准。应避免使用可能产生静电的设备。应避免使用可能产生火花的设备或工具。

4.4 易燃性

为了防止火灾或爆炸,在气体处于可燃浓度(天然气约为 4%~16%)的区域内,应遵循下列限制:

禁用明火;禁止吸烟;禁止使用可能产生火花的设备与工具;禁止使用操作温度高于气体混合物自燃点的设备,天然气自燃点一般高于 400 °C;禁止使用能与气体剧烈反应的化学试剂;禁止发动火花点火式马达;应充分通风,以防止可燃性气体大量聚积;传输导管的吹扫应直接引向“安全区”(如开阔地带);人工取(点)样时,在取样地点释放的气体应限制到最小量;与取样点相关的要害地点应使用气体探测器;应备有便于得到的手动或自动灭火设备;取样人员应经过在发生火灾时能做出正确的反应的培训。

4.5 个人防护装备

应配备必需的个人防护装备。不同地方对防护装备的需求不尽相同,但应考虑到以下因素:

气体中含有毒或刺激性组分(如硫化氢、汞、芳香烃等)时,要求使用防毒面罩,供应新鲜空气,配备防护手套及有害组分监测器;对于高压气取样,可能需要使用护目镜和面罩。还应使用压力表来显示系统压力,使用泄漏检测器来检查系统是否泄漏;为了防火,操作人员应穿戴防火服(围裙、连衣裤、实验服)。另外还应配备烟雾防护面罩。

4.6 运输

含有带压气样的取样瓶运输时应遵循有关法规。气瓶应装在运输箱内保护起来,否则可能损坏气瓶本身及阀、压力表等;运输过程中还应防止气瓶的温度剧烈变化,避免造成超压或样品凝析;装运箱应有合适的标记。

5 技术因素

5.1 流动特性

管道内的流动可能是层流,也可能是紊流。然而,在取样系统中应避免层流出现。层流可以是单相或多相的。大多数气流是单相紊流。当流体接近饱和状态时气体管道中也可能产生两相紊流。

例如,从气液分离器出来的流体接近气体露点,管道温度下降将会造成凝析的发生,从而产生两相流。从配气站出来的天然气可能发生管道内的气体没有完全混和均匀的情况。如果组成不是完全均匀的,用静态混合器能够提高其均匀性。

层流、紊流和两相流的特点如下:

a) 层流

层流在通常情况下不会在气体管道内出现,因为气体的低粘度和高流速足以保证不会产生层流。然而,取样系统的设计应避免层流的产生。

b) 紊流

通常,在取样系统和气体管道内,紊流是有利的,因为紊流可使流体混合均匀。

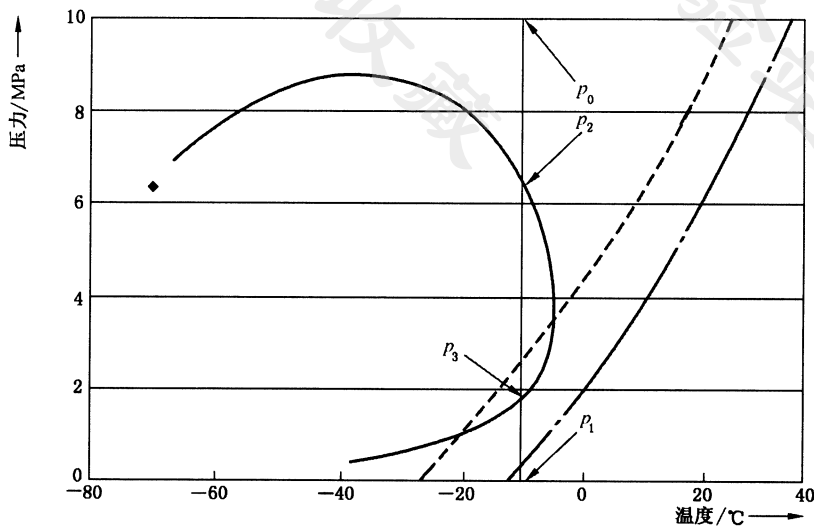
c) 两相流

本标准的各项导则中没有涉及两相(气液)混合物的取样问题,而且在任何时候都应尽可能避免。目前的天然气取样技术还不能以合理的准确度解决这个问题。

5.2 凝析与再气化

天然气凝析行为相当复杂。图 2 给出了天然气压力温度相图的示例。曲线的形状取决于气体组成。

如图 2 所示,在临界点和正常的操作条件之间,相边界是一个复杂的函数。当调节气体压力或温度进入相边界时,就可能发生“反凝析”。



说明:

- 露点线
- · - · - 由 35 °C 开始冷却
- - - 由 25 °C 开始冷却
- ◆ 临界点
- 等温线

图 2 天然气压力和温度的相图示例

样品开始分析之前至少应加热至比样品源温度高出 10 ℃。如果不知道样品源温度时,则应将样品至少加热至 100 ℃,为了确保可能存在的凝析物再气化,应加热 2 h,如果需要,加热时间可以更长。

产生凝析和避免凝析的情况描述如下:

a) 凝析问题示例

图 2 给出了关于如何产生凝析问题的示例。管道内气压为 p_0 ,如果初始温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$,将气体等温膨胀(即降低压力),它就会沿着图中的竖线接近分析时的压力 p_1 。气体在 p_0 处于稳定的单相状态,并且继续保持这种状态直至 p_2 , p_2 处于两相区的边界上。在 p_2 和压力较低的 p_3 之间是气体与凝析液体共存的两相区。在这个区域内,气相和液相的相对数量,以及它们的组成是连续变化的。在低于 p_3 ,一直到 p_1 的压力下,流体以气相再次出现。

与此相反,对一个初始压力为 p_1 的气瓶等温充气至 p_0 ,当压力经过 p_3 时,瓶内会出现两相。理论上在 p_2 这两相又会重新合二为一,但这个过程相当慢,而且从两相共存的气瓶内放出的任何气样都不具有代表性,而且气样的放出还会改变保留在瓶内样品的组成。

采用带压移动活塞气瓶,使样品保持在不发生凝析的条件下,是避免产生凝析的一种方法。

事实上,在膨胀过程中,由于焦耳-汤普森效应,气体温度会降低。图 2 表示某气体的相态。该气体的初始温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,初始压力为 10 MPa,膨胀后,在压力 p_3 下将冷却到 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,该气体将经过两相区,从而发生凝析。要想在到达 p_1 (分析压力)时不进入两相区,初始温度应达到 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 。

b) 样品采集之后的凝析

样品容器内的样品在运输过程或在实验室等候分析的过程中有可能发生部分凝析。高压气体样品容器和与分析单元相连的管道,在分析之前都应进行加热。加热时间和温度应足以保证任何凝析烃在开始分析前全部重新气化。

c) 取样探头处的滴落

取样导管内的液体重烃或凝析物滴回到主气流后,会降低气体测得量的发热量。这种现象可由连续记录式气体热量计的记录图上的日夜正弦波效应得到证实。由于白天较热,记录的发热量较高,而夜间温度较低,记录的发热量也较低。

d) 加热、保温及保压

为了避免出现凝析,取样系统和样品处理装置的温度在任何压力下都应高于气体的露点(如图 2 所示),而且还应对取样系统进行预热。

同时,对易凝析样气,间接取样时取样系统和样品处理装置的压力应尽量与气体输送管线的压力一致。

5.3 吸附和解吸

某些气体组分被吸附到固体表面或从固体表面解吸的过程称为吸附效应。有些气体组分和固体之间的吸引力是纯物理性的,它取决于参与此过程的各种材料的性质。

天然气中可能含有几种强吸附效应的组分。在测定痕量重烃或杂质时应特别注意这点。

5.4 泄漏和扩散

应对管道和设备进行定期泄漏检查。微漏可影响痕量组分的测定分析(即使在高压下,水或大气中的氧也可能扩散到管子或容器中;组分的分压差决定扩散的方向)。在氢气存在时应特别注意。

试漏可采用洗涤剂的溶液,或将管道充压,或用其他更复杂的方法进行,如使用便携式泄漏检测仪(如质谱计)。

5.5 反应和化学吸附

活性组分能与取样设备化学结合(例如通过氧化),或者表现为化学吸附。取样设备中使用的材料也可能催化样品的反应(例如在含有痕量硫化氢、水和及羰基含硫化合物的混合物中)。

5.6 使用集液器的注意事项

在取样导管系统中使用集液器或气液分离器的目的是除去一些有干扰的液体。应仔细考虑这些设备的使用(见 8.4),集液器可捕集液珠,随后将液珠连续气化到样品流中。有一个危险就是它们的使用可能改变气体样品的组成。在气相和液相之间平衡的各组分的浓度可能会随着液体的除去而发生变化。取样导管应由取样点向上倾斜,从而没有低凹点可聚积液体。

6 取样用材料

6.1 一般要求

取样系统中使用什么材料合适,取决于待取气样的性质。一般情况下,气体接触到的所有表面均推荐使用不锈钢材料。阀座和活塞密封圈应使用柔韧性材料,以适应其特殊用途。湿气、高温气体或者含有硫化氢或二氧化碳的气体,在取样时存在的材料问题更多。这些类型的气体可能要求使用特殊材料或对取样系统内部涂层。建议对用于酸性气体取样的气瓶进行聚四氟乙烯或环氧涂层。可能的话,活泼组分如硫化氢应用直接取样的方法在现场分析,因为即使有涂层的容器也不能消除对这些组分的吸附。

应避免使用黄铜,紫铜和铝等软金属,因为它们很容易产生腐蚀、金属疲劳等问题。但在某些对样品容器的反应性要求高的场合,允许采用铝制的样品容器。

一般来说,与样品或标准气接触的材料应具有以下特性:对所有气体无渗透性,具有最小的吸附和对被传输的组分具有化学惰性。

由于天然气中可能存在少量的含硫化合物、汞、二氧化碳等,所有的装置和接头都应使用不锈钢,或者在低压下使用玻璃等。表 1 列出了可能适合的材料。

其中对碳钢、环氧涂层、聚合物和橡胶的特性分别表述如下:

a) 碳钢

碳钢及其他类似多孔性材料能留住天然气流中的重组分和诸如二氧化碳和硫化氢之类的杂质,不宜用于取样系统。尽管不锈钢用于取样设备总体上是一种很好的材料,但建议用户在使用前应咨询腐蚀专家。

当气流中含有水分时不宜使用不锈钢。但已证实某些不锈钢材料,如 4CrNi1810 和 4CrMo17122 的性能是令人满意的。

b) 环氧涂层

环氧树脂(或酚醛树脂)涂层能够减少或消除对含硫化合物或其他微量组分的吸附。但是对小的接头、阀和其他表面积小的部件进行涂层是不现实的。当待分析物质的浓度在 10^{-9} (ppb) 或 10^{-6} (ppm) 范围时,这些未被保护的表面引起的气体组分的损失是可检出的(见 7.2)。

表 1 取样系统材料与气体组分的相容性

材 料	与气体组分的相容性*							
	CnHm	COS CO ₂	CH ₃ OH O ₂	H ₂ S RSH THT	H ₂ O	He	Hg	H ₂ CO
不锈钢	a	a	a	b	b	a	b	a
玻璃**	a	a	a	a	a	a	a	a
聚四氟乙烯***	b	b	b	a	c	c	c	b
聚酰胺	a	a	b	a	c	a	c	a
铝	a	a	a	b	b	a	c	a
钛	a	a	a	a	a	a	a	a

* a= 适用
b= 有条件使用
c= 不推荐使用

** 玻璃是高惰性材料,但易碎裂,在高于大气压下取样不安全。

*** 聚四氟乙烯(PTFE)是惰性的但可能有吸附,它对水、氮和氢有渗透性,聚四氟乙烯涂层可能不完整,因此有些内表面可能未被保护。

c) 其他聚合物

聚合物的使用应限制在管道或设备接头的连接件,这些地方很少或不直接与样品接触。尤其是在分析水或含硫化合物时应特别小心。不过,使用由聚酰胺材料做成的短管仍可获得较好的结果。在某些情况下,可在低压下使用软的 PVC 材料。

在取样系统中使用任何新的聚合物材料之前,应用适当浓度的标准气进行检验,以证明该聚合物材料不会引起样品组成的改变。

d) 橡胶

即使在低压下,也不推荐使用橡胶管或橡胶连接物,因为它们具有高的反应活性和渗透性。已知硅橡胶,对许多组分都具有很高的吸附性和渗透性。

6.2 双金属腐蚀

在取样系统中使用互相接触的不同金属,可能加快腐蚀,并导致取样误差或安全问题。

7 取样设备的准备

7.1 表面处理

某些材料表现出来的吸附效应可以用表面处理技术加以改进。洁净、无油脂的表面吸附性较小,粗糙的表面则为气体提供了吸附和聚集的晶核。

现在可用抛光技术使吸附效应降低到最小程度,而且还能减少使取样装置达到平衡所需要的时间。还可以用其他工艺来减小吸附效应。有些材料可电镀某种惰性材料如镍来减少吸附效应。利用专利技术对铝进行钝化处理,也能够减少吸附。

7.2 取样系统的清洁

取样和传输导管中与气体接触的所有部分均应无脂、无油、无霉或其他任何污染性物质。除非这些样品容器是特别钝化的气瓶，样品容器在每次采集样品前都应清洗和吹扫。用来采集含很活泼组分的样品，应采用合适的挥发性溶剂清洗，然后干燥，以避免吸附现象特别是由含硫化合物和重烃引起的吸附现象的发生(见附录 B)。像丙酮之类干燥后没有残留的溶剂，尽管在有些情况下存在易燃或有毒性，但一般还是可以用来清除最后残存的重尾污染物。只有在蒸汽本身洁净，不含缓蚀剂、锅炉水处理剂或其他可能污染样品容器的物质时，才使用蒸汽除污。

有沉积物的气瓶，清洗时应特别注意。

如果需要分析含硫组分，则不能用蒸汽来清洁不锈钢瓶，因为此时含硫物质易于被气瓶吸附，分析出来的结果会显著地低于预期的硫含量水平。为此，对需要分析硫含量的样品，要求采集到有特殊衬里的气瓶或钝化的气瓶内。很重要的一点是要注意应对样品容器及其附属配件的全部润湿表面进行涂层。如果只对容器本身，而不对阀、接头、卸压装置等涂层，则不能获得满意的保护效果。在某些情况下，如含有硫化氢的气体建议用聚四氟乙烯涂层。

7.3 取样设备的稳定处理

先用样品气吹扫，直至顺序采得的气样的分析浓度趋于一致。在用样品气吹扫之前，先将取样设备抽空能够减少稳定时间。多次抽空和吹扫有利于缩短稳定时间和达到平衡。最后可通过分析已知标准气来确定是否达到平衡和取样设备是否稳定。

7.4 预充气

可用气体来干燥或吹扫已除尽沉积物和重污染物的气瓶，这些气体有氮气、氦气、氩气和仪器用干空气。为了避免干扰，干燥气或吹扫气应不含待测组分。许多实验室在样品容器中都充有空白气，如氮、氦气、氩气或其他气体以防止被空气污染。应谨慎地选择用于预充或回压的空白气，以避免在样品容器发生泄漏或样品被污染时，分析系统将这些气体作为被测样品的一部分。例如，用氮作载气的色谱仪不会检测到单腔气瓶内残留的预充的氮，也不会检测到从移动活塞气瓶的活塞中泄漏的氮。

8 取样设备

8.1 取样探头

设计取样探头时应考虑到输气管道内高速气流可能造成的探头共振。当管道内气流无液体夹带，并且流动条件远远高于气体的露点时，可以使用任何类型的取样探头取样。然而，当管道的操作温度等于气流的露点或在其附近时，则要求特殊设计的探头以克服凝析及气流中夹带小液滴等问题。探头的形式及其定位安装依次表述如下：

a) 直管探头

最常见的取样探头是直管探头，如图 3 所示。其末端可以是平的，也可是切角的。

b) 减压调节探头

天然气工业中通常使用的另一种类型的探头是减压调节探头。这些探头通常用于连续分析仪器系统，并设计成在减压条件下将气体输送到分析系统。隔膜和控制弹簧固定于管道外壁，其内部的连杆与发生压力降的点相连，这一点就是伸入气流内的探头的下端。该下端通常装有翼片，以便当温度因气体膨胀而降低时能从气流的热质中得到补偿。减压调节探头如图 4 所示。

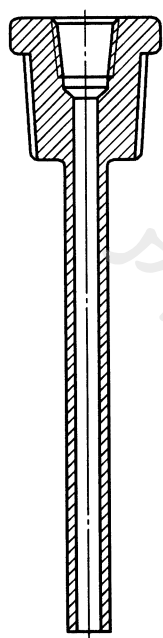
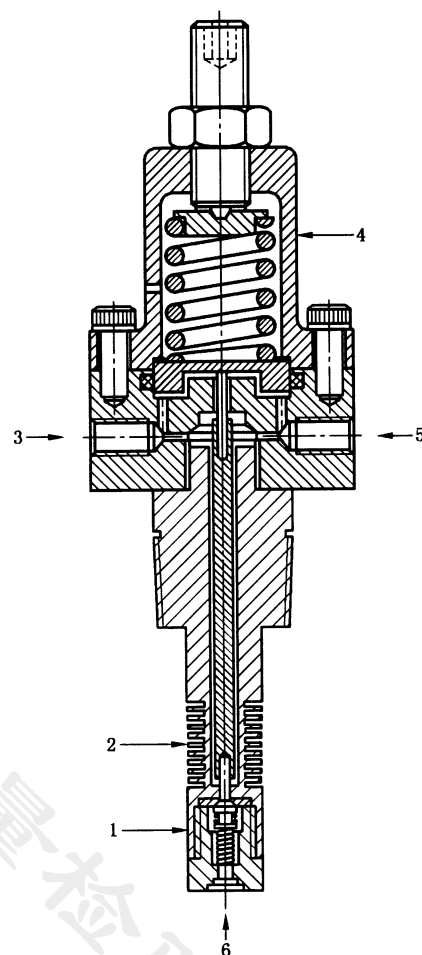


图 3 直管探头



说明:

- 1——调节点;
- 2——热翼片;
- 3——压力表和泄压口;
- 4——出口调节弹簧;
- 5——出口;
- 6——进口。

图 4 减压探头调节

c) 定位和安装

探头应直接定位在气流当中以消除尘雾干扰问题。取样探头宜安装在水平管的上部(参见附录 C),取样探头应插到管道中。探头外部应配有适当的阀,以便可将取样导管从气源管道上卸下。探头可以是固定的,或者是可拆卸的,这取决于其位置和操作条件。

8.2 取样与传输导管

一般来说,为减小停留时间,取样导管应尽可能短,管直径应尽可能小,但不小于 3 mm。取样导管的放空应减至最小程度。此外,高压降可能导致冷却和凝析,这会影响样品的代表性。取点样时吹扫时间至少应 10 倍于停留时间。取样点和样品容器之间的所有连接处都不应发生样品污染。在必需和允许用丝扣连接处,应使用 PTFE 带。不应使用丝扣密封剂,这种产品可能污染样品或吸附样品中的某些组分,从而导致错误的分析结果。

a) 取样导管内的压降

取样导管的正确操作要求从取样点至排气口间存在一个压差。该压力差可由孔板、调节器或气流管道中其他合适的装置获得。

b) 取样导管的尺寸

取样导管内的流量应选择适当,以保证获得较短的响应时间。然而每种应用应考虑其自身的优点。

8.3 旁通结构

出于对环境和安全的考虑,当使用旁通时,最好使用闭环回路。

a) 旁通环路

旁通环路应是闭环结构,它最终应返回主管。最好使用管直径 3 mm~10 mm 不锈钢管。环路中需要在取样点与排气口之间存在压差,以保证处于环路中的取样装置内有均匀稳定的流量。

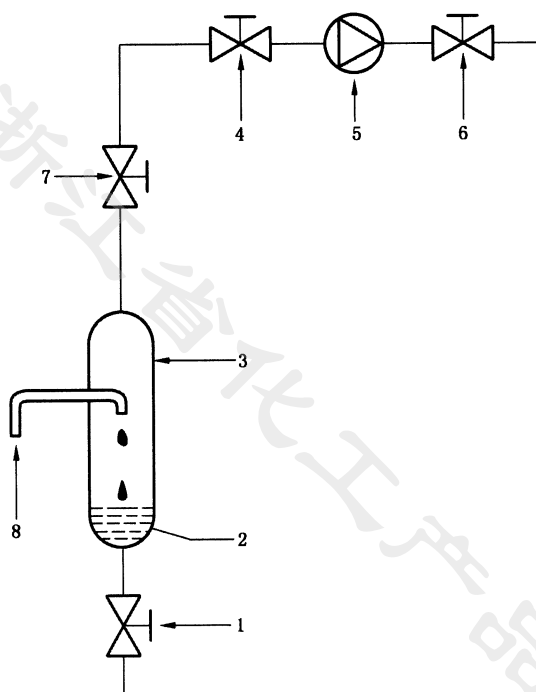
b) 旁通管

当不能提供足够的压差时,可使用管端敞开的旁通管,这样气体将放空到大气或通过火炬放空。在管端敞开的管中,需要控制流量和压力损失以减少任何冷却和凝析,否则将影响样品的完整性。

8.4 尘雾捕集

在气体处理装置的出口,有时需要控制处理单元出口气的某些物性(例如,脱水后的水含量,脱硫后的硫化氢含量,压缩后的露点)。有些单元,由于处理过程的特定机理,气体可能释放出液体、雾珠或泡沫(如甘醇、胺、油)等形式的杂质。因此,需要保护减压装置和分析单元不与体中的任何液体接触。如果探头不能安装在管道上气液分离器的下游,图 5 和图 6 中列出的装置可用于阻止非气态的物质。

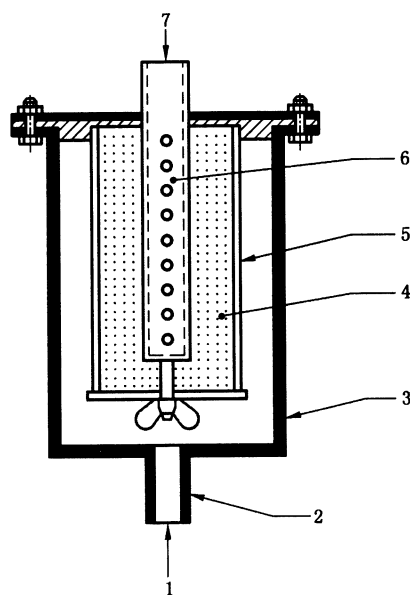
取样系统一般不推荐使用分离器(或“滴瓶”)。但分离器的使用可保证可能被取样探头采集到的任何游离液体不进入分析单元或样品容器。在使用这种装置时如果不注意,没有确保在管道温度下取样,则会产生严重的误差。在单相管道内理论上不需要使用分离器。如果使用,就应小心。在分离器(或滴瓶)外面的管道上进行加热或保温来消除冷凝是很有用的。如果环境温度低于气源温度,而气源温度又接近露点,则需要对整个取样系统绝热,以保证取到有代表性的样品。应尽可能不使用那些可促进凝析或吸附的机械装置、过滤装置或吸附性材料。



说明：

- 1 —— 吹扫阀；
- 2 —— 凝析物；
- 3 —— 收集瓶；
- 4、6、7 —— 控制阀；
- 5 —— 减压器；
- 8 —— 管道气。

图 5 滴瓶的安装



说明：

- 1 —— 气体进口；
- 2 —— 直径 25 mm 管；
- 3 —— 直径 125 mm 管；
- 4 —— 紧密装填的玻璃棉；
- 5 —— 带孔的圆筒；
- 6 —— 钻有 4 列圆孔；
- 7 —— 气体出口。

图 6 分离器

8.5 减压装置

为了向分析单元输送合适压力的样品气，常需要一个减压装置。根据管道内的压力以及传输导管的压力降，可以在管道的起始端或终端减压，或者根本不减压。减压装置材料最好用不锈钢和 PTFE。减压阀的最大额定压力应大于预期的气体取样系统管道的最大压力。

由于焦耳—汤普森效应，当压力降低时，温度约以 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/0.1\text{ MPa}$ 的比例降低，因此，存在重尾馏分凝析的可能。若发生凝析，样品便不再具有代表性，所以应预防凝析的发生。通常的预防方法是加热，以补偿温度的降低。加热应在减压装置的上游进行。整个系统的设计应使任何一点都不会发生凝析(示例见图 7)。需要的热量取决于气体的组成、压力降、压力和温度、流量等。

8.6 加热装置

加热元件可以安装在取样探头和取样导管上。在某些情况下，还要求对样品容器加热。电加热元件应是自限型的。它们也应满足其使用地区的电气要求。还要求保证当某些元件发生故障时，加热元件不产生过热。

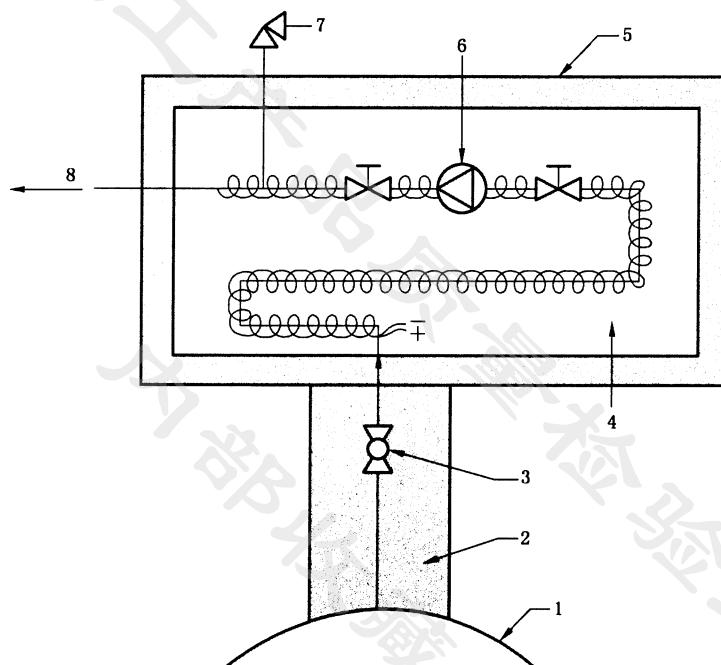
8.7 样品容器

8.7.1 一般要求

样品容器不应改变气体组成,或影响气体样品的正确采集。各种材质、阀门、密封圈以及样品容器的其他部件都应符合这个主要的要求。

用于取样的容器通常由玻璃、高分子材料(用于低压,总压小于 0.2 MPa)、不锈钢、钛合金或铝合金制成。金属容器的特殊内涂层应保证与含硫化合物的反应性最小。除非容器已被抽真空且密封好,否则它们至少应配备两个阀,以便可用样品气吹扫。容器与气体接触的表面应无脂、无油或其他任何污染物。应非常小心地将它们清理干净,以避免吸附现象。附录 C 描述了清洁的步骤。

推荐采用软座阀,因为它优于金属对金属座的阀。



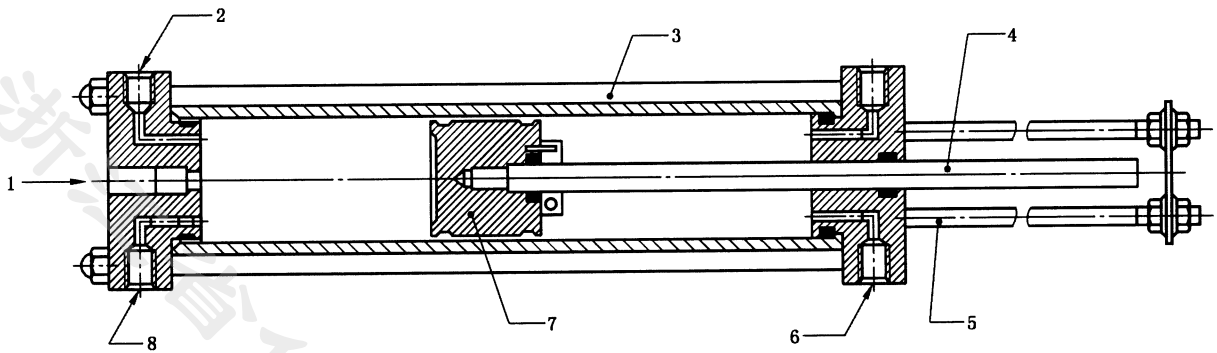
说明:

- 1—输气管道;
- 2—隔热层;
- 3—球阀;
- 4—电热器;
- 5—隔热箱;
- 6—减压器;
- 7—安全阀;
- 8—去实验室。

图 7 减压取样加热箱

8.7.2 移动活塞气瓶

本方法要求的容器由金属管构成,内表面被磨光并抛光。气瓶最好用可拆卸的管端盖帽密封,以便活塞的移动和维护。在盖帽上钻孔并攻出螺纹,以安装阀、压力表及泄压阀。图 8 给出了一个移动活塞气瓶的示例。



说明：

- 1——样品；
- 2——放空口；
- 3——紧固螺栓；
- 4——标志杆；
- 5——刻度的80%点；
- 6——预充气口；
- 7——活塞；
- 8——压力表和阀接口。

图8 移动活塞气瓶

8.8 累积取样器

有两种通用的商品累积取样器：

a) 调压取样器

一种特殊设计的压力调节器，在取样过程中使样品容器内被采集的气体压力从零增加到管道的最大压力。当管道压力低或流量变化大时不推荐使用。

b) 置换式取样器

在取样周期内，在恒定的管道压力下，移动活塞气瓶内预先充入的气体被逐步地由泵入的样品所置换。

8.9 气体取样袋

对气体组分惰性的气体取样袋，通常用于含硫化化合物的取样。

9 点样的取样

9.1 取样方法

点样的取样就是将样品充入合适的气瓶中，然后将装有样品的气瓶运送到分析地的间接取样方法。附录D给出了从低压天然气输配系统内用玻璃容器取点样的方法。适合在高压和低压下取点样的方法有：充气排空法、控制流量法、抽空容器法、预充氮气法和移动活塞气瓶法。

9.2 充气排空法

本方法适用于样品容器温度等于或高于气源温度的情况。气源压力应大于大气压。充气排空法的

详细操作步骤见附录 E。

9.3 控制流量法

本方法中,用针形阀来控制样品流量。本方法适用于样品容器温度等于或高于气源温度的情况,气源压力应大于大气压。控制流量法的详细操作步骤见附录 F。

9.4 抽空容器法

本方法是在样品采集前预先将气瓶抽真空。本方法不受气源温度和压力的限制。样品容器上的阀和附件应处于良好状况且不应有泄漏。抽空容器法的详细操作步骤见附录 G。

9.5 预充氦气法

除了在取样前用氦气预充以保持样品容器内“无空气”之外,本方法与抽空容器法相似。本方法适用于那些不测定氦气和最好忽略氦气的场合,例如以氦气作载气的气相色谱进行分析时。

9.6 移动活塞气瓶法

一般在管道压力下,用可伴热的取样导管将样品充入移动活塞气瓶,由此获得的分析结果与正确的在线分析结果非常吻合。

9.7 保温、保压取样法

保温、保压取样法的详细操作步骤见附录 H。

10 直接取样

10.1 直接取样的流程

直接取样系统的流程示例如图 9 所示,直接取样中,截止阀的使用见附录 I。

10.1.1 自动排液

自动排液一般不采用,因为它容易使样品产生偏差。

10.1.2 减压

在气体分析中有些测量在管道压力下进行(例如潜在的凝析物或露点的测定),而有些测量则在减压下进行。如果需要进行减压,则要安装减压器。减压器有时需要两个阀,两侧各一个。

10.1.3 惰性气体吹扫

应在减压器的下游进行惰性气体吹扫。

10.1.4 传输导管

在分析痕量组分或测定露点时,应将传输导管加热使其温度等于或高于气体管道温度。在分析室上游的取样导管上应配备一个温度显示器以便随时了解温度情况。在寒冷环境中,还可安装一个排液装置以检测任何可能的凝析物。

10.2 吹扫

取样系统应配备用惰性气吹扫的设施。如果由于某种原因发生了凝析现象,或为了在过程气进入

系统前排除空气(氧气),就需要对取样系统进行吹扫以避免有危害的情况。

10.3 安全阀

应在减压器下游安装泄压阀,以保护分析装置在减压器发生故障时不至于因压力失控而损坏。

10.4 传输导管的加热

如果有液体形成或发生化合物吸附,应对传输导管进行加热,传输导管的加热温度应至少高出凝析温度 10 °C。

10.5 传输进样导管

供分析单元的导管应配备球阀以便进行维护工作。在球阀的下游通常有一个微细粉尘过滤器。需特别注意的是该粉尘过滤器不应改变气体的组成。标准气则在粉尘过滤器的上游引入。为了在降低了的管道压力下取样和分析,应在分析单元上游安装一个针形阀和一个流量计。标准气的进样导管也应如此。

在管道压力下取样分析,需要将流量调节装置安装在分析单元的下游。为了控制上游压力以及为了避免高压气放空,用于上游压力调节的减压器应安装在分析单元的出口管道上。

10.6 分析室的安全

分析室的设计及其配备应符合国家和企业的有关安全规定。

作为示例,采用如下措施:在分析室可安装一个爆炸下限(LEL)检测器。万一发生泄漏,检测器会发出信号关闭分析室上游的安全阀并关闭分析室的电源。检测器按照当地的安全规程的要求进行设定,如调节到 LEL 值的 20%。如果误将空气混入气体,则有可能发生爆炸,需在分析小屋的下游安一个阻火器,以避免分析室外发生爆炸。

11 取累积样

11.1 一般要求

取样系统应保持对管道内流动气体的代表性。由于流量和组成可能会随时间而变化,所以应认真选择取累积样的时间间隔,以使采集的样品能反映这些变化。

11.2 时间间隔

累积取样系统宜采用流量比例取样。在流量和组成都发生变化时,采用流量比例取样尤其重要。例如,当气体停止流动而取样器继续采集样品,那么样品中就包含了气体未流动时的这部分气体,如果在这个的期间的组成与平均组成不同,则样品就没有代表性。只有在取样期间流量稳定或组成稳定时才可以采用与时间成正比的取样,这样才能得到有代表性的样品。

现在有多种商品累积取样器。这些设备可通过计时器或根据从流量计算机内发出的与流量成正比的信号来控制。

11.3 对取样系统的要求

推荐用置换式累积取样器,它在恒定的管道压力下将样品泵入移动活塞气瓶。取样装置与取样器之间的取样导管应尽可能短。除非是非常干的气体,否则需对取样导管和取样器伴热和保温,以避免样品凝析。取样器应设计成允许气流连续不断地通过,从而将有代表性的气样累积泵入样品容器内。

11.4 充气过程的监控

充气过程应每天都进行监控。

11.5 气瓶的追踪记录

所有对实验室重要的信息都应记录在气瓶的标签上,标签应牢固附在气瓶上,但不能影响气瓶的正常使用。标签上的信息宜包括以下内容:

- 气瓶编号;
- 气瓶类型;
- 取样地点;
- 被取管道的必要信息;
- 取样日期和时间,或取样周期;
- 取样方法;
- 气瓶的实际目的地;
- 气瓶的维护要求(如泄漏);
- 实验室需要的有关气样的信息;
- 气样压力(如果样品容器上没有压力表);
- 输气管道静压;
- 气流温度;
- 压差;
- 现场备注。

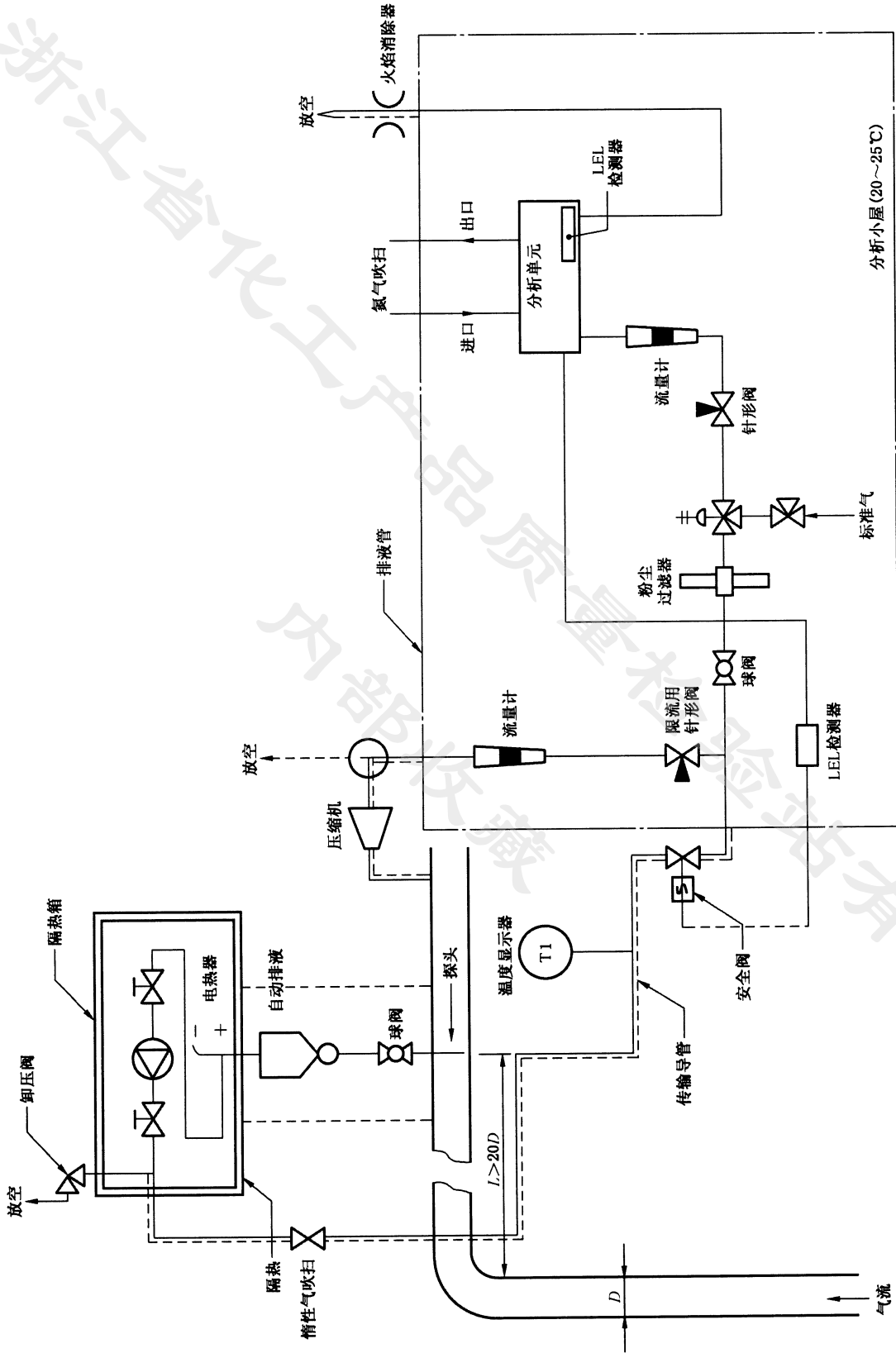


图 9 使用减压器的连续取样

附 录 A
(规范性附录)
t 因子表

表 A.1 给出了置信区间在 0.55~0.995 的范围内的 t 因子表。

表 A.1 t 因子

ν	$t_{0.995}$	$t_{0.99}$	$t_{0.975}$	$t_{0.95}$	$t_{0.90}$	$t_{0.80}$	$t_{0.75}$	$t_{0.70}$	$t_{0.60}$	$t_{0.55}$
1	63.66	31.82	12.71	6.31	3.08	1.376	1.000	0.727	0.325	0.158
2	9.92	6.96	4.30	2.92	1.89	1.061	0.816	0.616	0.289	0.142
3	5.84	4.54	3.18	2.35	1.64	0.978	0.765	0.584	0.277	0.137
4	4.60	3.75	2.78	2.13	1.53	0.941	0.741	0.569	0.271	0.134
5	4.03	3.36	2.57	2.02	1.48	0.920	0.727	0.559	0.267	0.132
6	3.71	3.14	2.45	1.94	1.44	0.906	0.718	0.553	0.265	0.131
7	3.50	3.00	2.36	1.90	1.42	0.896	0.711	0.549	0.263	0.130
8	3.36	2.90	2.31	1.86	1.40	0.889	0.706	0.546	0.262	0.130
9	3.25	2.82	2.26	1.83	1.38	0.883	0.703	0.543	0.261	0.129
10	3.17	2.76	2.23	1.81	1.37	0.879	0.700	0.542	0.260	0.129
11	3.11	2.72	2.20	1.80	1.36	0.876	0.697	0.540	0.260	0.129
12	3.06	2.68	2.18	1.78	1.36	0.873	0.695	0.539	0.259	0.128
13	3.01	2.65	2.16	1.77	1.35	0.870	0.694	0.538	0.259	0.128
14	2.98	2.62	2.14	1.76	1.34	0.868	0.692	0.537	0.258	0.128
15	2.95	2.60	2.13	1.75	1.34	0.866	0.691	0.536	0.258	0.128
16	2.92	2.58	2.12	1.75	1.34	0.865	0.690	0.535	0.258	0.128
17	2.90	2.57	2.11	1.74	1.33	0.863	0.689	0.534	0.257	0.128
18	2.88	2.55	2.10	1.73	1.33	0.862	0.688	0.534	0.257	0.127
19	2.86	2.54	2.09	1.73	1.33	0.861	0.688	0.533	0.257	0.127
20	2.84	2.53	2.09	1.72	1.32	0.860	0.687	0.533	0.257	0.127
21	2.83	2.52	2.08	1.72	1.32	0.859	0.686	0.532	0.257	0.127
22	2.82	2.51	2.07	1.72	1.32	0.858	0.686	0.532	0.256	0.127
23	2.81	2.50	2.07	1.71	1.32	0.858	0.685	0.532	0.256	0.127
24	2.80	2.49	2.06	1.71	1.32	0.857	0.685	0.531	0.256	0.127
25	2.79	2.48	2.06	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
26	2.78	2.48	2.06	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
27	2.77	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.684	0.531	0.256	0.127
28	2.76	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.683	0.530	0.256	0.127
29	2.76	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127

表 A.1 (续)

ν	$t_{0.995}$	$t_{0.99}$	$t_{0.975}$	$t_{0.95}$	$t_{0.90}$	$t_{0.80}$	$t_{0.75}$	$t_{0.70}$	$t_{0.60}$	$t_{0.55}$
30	2.75	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
40	2.70	2.42	2.02	1.68	1.30	0.851	0.681	0.529	0.255	0.126
60	2.66	2.39	2.00	1.67	1.30	0.848	0.679	0.527	0.254	0.126
120	2.62	2.36	1.98	1.66	1.29	0.845	0.677	0.526	0.254	0.126
∞	2.58	2.33	1.96	1.645	1.28	0.842	0.674	0.524	0.253	0.126

注： ν 为自由度； t 为 t 因子，其下脚标的数字表示置信概率，如 0.975。

附录 B
(规范性附录)
取样钢瓶的清洁处理

取样钢瓶完整的清洁步骤如下：

- a) 将残留的样品气放空；
- b) 抽空或用氮气吹扫；
- c) 在气瓶内加入清洁剂，如丙酮；
- d) 在摇动机上将气瓶摇动 2 h；
- e) 将丙酮转移至合适的容器中；
- f) 重新装入新鲜丙酮，放在摇动机上摇动 2 h；
- g) 倒出丙酮，用氮气或干空气干燥；
- h) 在 90 °C 的热风炉中进一步干燥气瓶。如果气瓶只配备一只阀，在干燥过程中应将其抽空。如果配备两只阀，干燥过程中用氮气吹扫。干燥过程约需 12 h；
- i) 冷却后，将氮气充入气瓶并抽空，反复三次；
- j) 然后，将氮气充入气瓶，压力为 1 MPa；
- k) 等待 2 h 后，用色谱检测残留的丙酮或其他杂质；
- l) 保存相应的色谱图作为气瓶的记录之一。

注：可采用统计的方法来减少用色谱检测的次数。

警告——丙酮是易燃液体，处理时应谨慎。

附 录 C

(资料性附录)

取样探头的安装位置及试验

C.1 取样探头的安装位置

取样探头的位置目前尚存在一定的争议,ISO 10715—1997 的 8.1.3“定位和安装”给出了“探头应直接定位在气流当中以消除尘雾干扰问题。推荐探头位置在阻流元件的下游至少 20 倍管径处,阻流元件包括弯管、集管、阀和 T 型管等。”的描述。对此推荐,存在疑问。20 倍管径的管段可保证管中流体的流态稳定,这是适用于流量测量的要求。取样则要求气体充分均匀,在取样系统中应避免层流出现,在取样系统和气体管道内,紊流是有利的,因为紊流可使流体混合均匀。在取样系统,除安全、安装和操作方便外,不存在直管段长度要求。实践中,对于直径大于 1 m 输气管道的,不易实现将取样探头的位置设在阻流元件的下游至少 20 倍管径处的要求。为此,中国石油西南油气田分公司天然气研究院进行了部分试验,由于条件限制,只进行了天然气是同一气源的试验。

C.2 取样探头不同安装位置的试验结果

试验时,天然气输气管道的直径 d 为 300 mm,取样探头取上游汇管的距离分别为 5 d , 8 d 和 20 d ,取样探头插入管直径 1/3 处,天然气在工况下的流量约为 1 000 m³/h,压力为 2.8 MPa。试验站点:国家石油天然气大流量站成都分站,试验地点:四川成都青白江,试验时间:2016 年 1 月 26 日。样品采用 GB/T 13610 进行分析。试验数据见表 C.1、表 C.2 和表 C.3。试验结果表明,对于试验的单相无凝析的天然气,取样探头距离在 5 d 到 20 d 的范围内,天然气各个组分的分析结果均满足 GB/T 13610—2014 的再现性要求,说明天然气的组成分析结果无显著性差异。

C.3 取样探头插入管中的位置

ISO 10715—1997 的 8.1.3“定位和安装”中指出:取样探头插入管中,在管直径 1/3 处取样。此要求对大口径的输气管道,存在一定风险。例如,GB/T 18604—2014“用气体超声流量计测量天然气流量”8.2.5 中要求:“温度计和取样器插入深度宜为 1/3D,对于大口径流量计(DN300 及以上),插入深度应不超过 125 mm。应注意避免高速气流引起测温套的共振”。

对于均匀流体的物性,其取样点中位置应是管截面中的任意点,可采用可伸缩的取样探头对插入位置进行试验以获得取样代表性的数据,目前尚缺乏这方面的试验数据。理论上,气体是均匀的气相,取样探头插入管中任何位置均可,取样探头插入管中可避免在管壁上可能的液膜或油污。

表 C.1 不同取样位置的分析结果(1月26日15时12分取样)

组分	5 d 取样口 $y/\%$	8 d 取样口 $y/\%$	20 d 取样口 $y/\%$	极差 $y/\%$	GB/T 13610 再现性 $y/\%$
He	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

表 C.1 (续)

组分	5 d 取样口 $y/\%$	8 d 取样口 $y/\%$	20 d 取样口 $y/\%$	极差 $y/\%$	GB/T 13610 再现性 $y/\%$
N ₂	0.62	0.61	0.61	0.01	0.02
CO ₂	1.27	1.31	1.35	0.08	0.10
CH ₄	97.45	97.42	97.38	0.07	0.30
C ₂ H ₆	0.47	0.47	0.47	0.00	0.07
C ₃ H ₈	0.12	0.12	0.12	0.00	0.07
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02
<i>n</i> C ₄ H ₁₀	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02
<i>i</i> C ₅ H ₁₂	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
<i>n</i> C ₅ H ₁₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
C ₆ ⁺	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
物性参数	计算结果	计算结果	计算结果	极差	相对偏差/%
发热量 H_s (MJ/m ³)	36.67	36.66	36.64	0.03	0.08
密度 ρ (kg/m ³)	0.691 4	0.691 9	0.692 3	0.000 9	0.13
相对密度 d	0.574 1	0.574 4	0.574 8	0.000 7	0.12

注：表中 y 为摩尔分数，其单位为 %。

表 C.2 不同取样位置的分析结果(1月26日15时24分取样)

组分	5 d 取样口 $y/\%$	8 d 取样口 $y/\%$	20 d 取样口 $y/\%$	极差 $y/\%$	GB/T 13610 再现性 $y/\%$
He	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
N ₂	0.62	0.62	0.61	0.01	0.02
CO ₂	1.28	1.32	1.33	0.05	0.10
CH ₄	97.44	97.39	97.39	0.05	0.30
C ₂ H ₆	0.47	0.48	0.47	0.00	0.07
C ₃ H ₈	0.12	0.12	0.12	0.00	0.07
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02
<i>n</i> C ₄ H ₁₀	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02
<i>i</i> C ₅ H ₁₂	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
<i>n</i> C ₅ H ₁₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
C ₆ ⁺	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
物性参数	计算结果	计算结果	计算结果	极差	相对偏差/%
发热量 H_s (MJ/m ³)	36.66	36.65	36.64	0.02	0.055
密度 ρ (kg/m ³)	0.691 6	0.692 1	0.692 0	0.000 5	0.072
相对密度 d	0.574 2	0.574 6	0.574 6	0.000 4	0.070

注：表中 y 为摩尔分数，其单位为 %。

表 C.3 不同取样位置的分析结果(1月26日16时04分取样)

组分	5 d 取样口 $y/\%$	8 d 取样口 $y/\%$	20 d 取样口 $y/\%$	极差 $y/\%$	GB/T 13610 再现性 $y/\%$
He	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
N ₂	0.61	0.61	0.61	0.01	0.02
CO ₂	1.31	1.32	1.29	0.03	0.10
CH ₄	97.45	97.44	97.47	0.03	0.30
C ₂ H ₆	0.45	0.45	0.45	0.00	0.07
C ₃ H ₈	0.11	0.11	0.11	0.00	0.07
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02
<i>n</i> C ₄ H ₁₀	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02
<i>i</i> C ₅ H ₁₂	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
<i>n</i> C ₅ H ₁₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
C ₆ ⁺	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
物性参数	计算结果	计算结果	计算结果	极差	相对偏差/%
发热量 $H_v/(MJ/m^3)$	36.64	36.64	36.65	0.01	0.027
密度 $\rho/(kg/m^3)$	0.691 6	0.691 7	0.691 4	0.000 3	0.043
相对密度 d	0.5742	0.574 3	0.574 0	0.000 3	0.052

注：表中 y 为摩尔分数，其单位为%。

附录 D
(规范性附录)
玻璃瓶低压取样步骤

D.1 特别安全预防措施

检查样品瓶(见图 D.1)有无裂纹。推荐使用一个弹性软套套在样品瓶的外面。管道压力一般为 0.5 kPa~10 kPa 时,并不需要软套,但始终存在管道压力大于 10 kPa 的危险。

取样过程中取样操作者应带护目镜。

单位为毫米

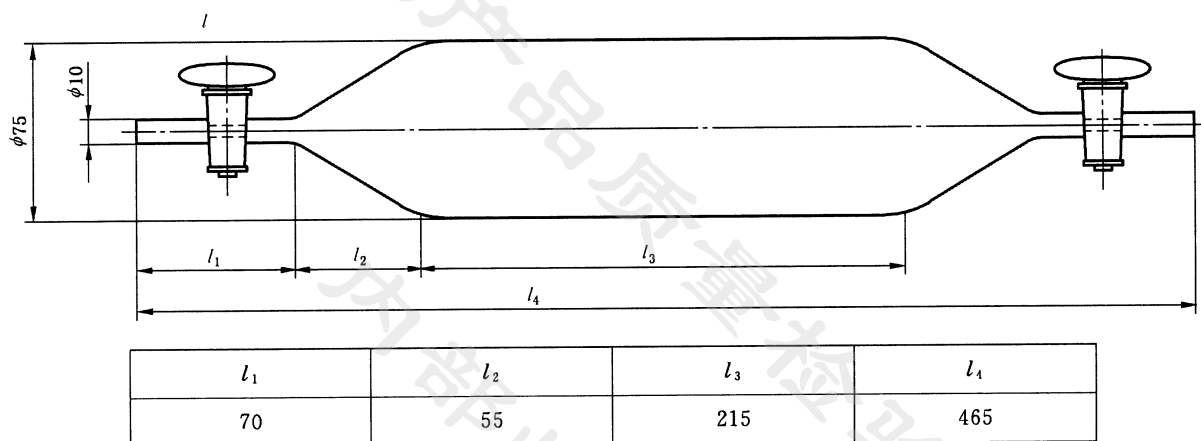


图 D.1 玻璃样品容器

D.2 玻璃瓶的准备

玻璃瓶的准备程序如下:

- a) 用硅脂润滑样品瓶两头的考克;
- b) 用氢氧化钾溶液洗涤玻璃瓶;
- c) 然后用蒸馏水清洗;
- d) 用热空气(不含水和油)干燥玻璃瓶;
- e) 若需要分析气体样品中的硫化氢,则用 0.01 mol/L 的 H_2SO_4 溶液漂洗玻璃瓶。

D.3 使用玻璃瓶取样

典型的取样流程见图 D.2。管道压力低于大气压时的取样流程见图 D.3:

- a) 测量取样点管道压力。应确保取样传输导管超压时,压力不能超过 0.2 kPa;
- b) 将取样传输导管与玻璃瓶相连接;
- c) 用取样导管将玻璃瓶的入口尽可能紧密地与取样点相连接;
- d) 将玻璃瓶的出口与流量计入口相连接;

- e) 将流量计的出口与放空或火炬管道相连接；
- f) 按气流方向依次打开玻璃瓶的两个考克；
- g) 通过流量计调节流经玻璃瓶的气体流量；
- h) 将气体放空；
- i) 在放空过程中注意观察是否有液体析出；
- j) 当有明显的液体产生时，则放弃此样品；
- k) 通气 30 min 后关闭玻璃瓶。按气流相反方向依次关闭玻璃瓶的考克，以保持瓶内气体压力；
- l) 取下玻璃瓶；
- m) 应将玻璃瓶的考克用夹子夹紧以免松动打开，并试漏；
- n) 注意气样中是否夹带油脂、凝析烃、尘、锈和水滴；
- o) 记录取样信息。

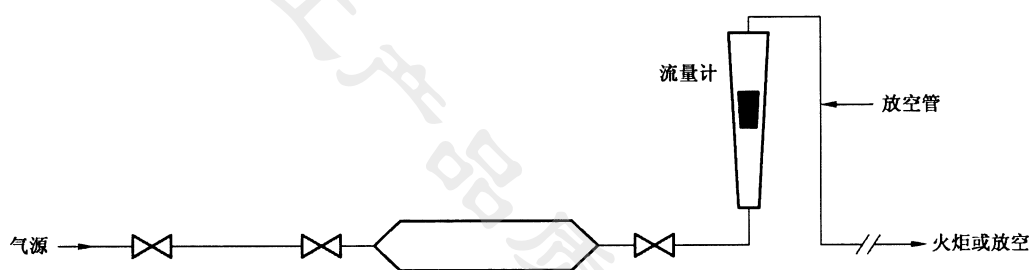


图 D.2 用玻璃瓶取样

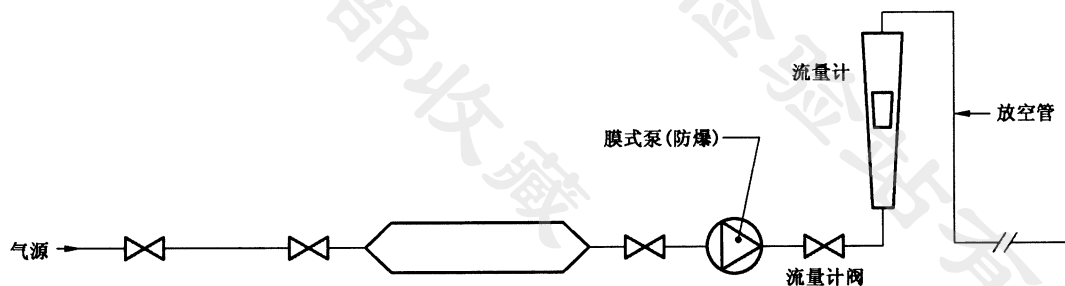


图 D.3 用玻璃瓶从低于大气压的管道取样

D.4 运输的准备

将样品瓶装在合适的箱子中以便运输。

附 录 E
(规范性附录)
充气排空法取样步骤

取样设备的流程如图 E.1 所示。延伸管长度为 0.6 m~1.2 m。包括管子在内的所有材料均为不锈钢。可将延伸管卷绕起来,使取样设备更加紧凑。延伸管的作用是用来防止在样品容器出口阀发生重烃凝析。

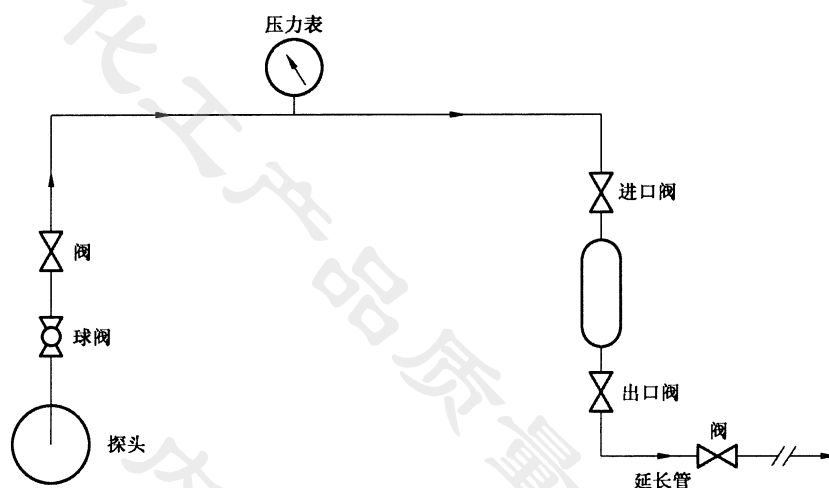


图 E.1 充气排空法示意图

本方法的取样步骤如下:

- a) 安装取样探头;
- b) 连接取样导管;
- c) 打开取样点的阀,彻底排出任何积聚物;
- d) 将样品容器的一端通过取样系统和气源相连接;
- e) 缓慢地用气体吹扫以置换导管和样品容器内的空气;
- f) 关闭延伸管阀,使压力迅速增至选定的样品容器压力;
- g) 关闭样品容器进气阀,并将样品容器通过延伸管缓慢放空至大气压;
- h) 打开进气阀;
- i) 重复上述最后两个操作步骤,重复的次数(见表 E.1)应能有效吹扫容器内原有的气体;
- j) 观察放空管尾端是否有液体的痕迹;
- k) 在最后一次吹扫后,先关闭延伸管阀,当压力达到选定的样品容器压力后,再关闭取样阀;
- l) 记录样品容器压力;
- m) 记录气源温度;
- n) 关闭样品容器的进口阀和出口阀;
- o) 将取样导管卸压;
- p) 取下样品容器;
- q) 将各阀浸入水中检漏,或用肥皂水检漏;
- r) 封堵好各阀;
- s) 记录取样信息。

表 E.1 气压和吹扫次数的关系

气瓶终压/MPa	吹扫次数
0.1~0.2	13
0.2~0.4	8
0.4~0.6	6
0.6~1.0	5
1.0~3.5	4
≥ 3.5	3

附 录 F
(规范性附录)
控制流量法取样步骤

当采用本方法取样时,应遵守下列预防措施:

- a) 气源压力应足以使管道内产生稳定流动的条件。当放空到大气时,延伸管内的压力应不低于 0.1 MPa ;
- b) 取样设备中的阀以及管道尺寸应足够大,使管道的上游有足够大的流量。

取样设备的流程如图 F.1 所示。

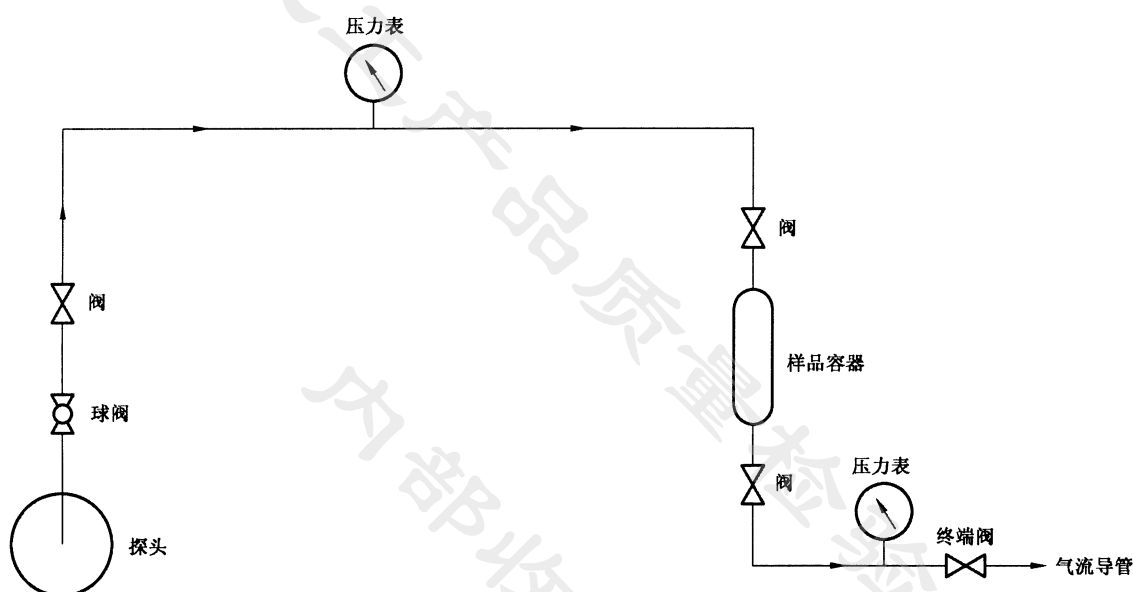


图 F.1 控制流量法示意图

本方法的取样步骤如下:

- a) 安装取样探头,用天然气吹扫取样探头;
- b) 根据取样压力,选择最合适的取样设备。大多数情况下,采用一套压力适用范围为 0.8 MPa~3 MPa或 3 MPa~7 MPa 的设备;
- c) 安装样品容器;
- d) 打开取样阀,吹扫样品容器;
- e) 关闭所有的阀;
- f) 缓慢地打开球阀和取样阀;
- g) 将放空阀稍微打开;
- h) 关闭取样阀,直至取样导管内压力接近大气压。重复上述吹扫过程三次;
- i) 关闭放空阀;
- j) 缓慢地打开进口阀,并使样品容器压力增至常用压力;
- k) 打开样品容器出口阀;
- l) 打开终端阀;
- m) 至少吹扫 1 min;

- n) 吹扫过程中应注意流过样品容器的天然气温度以及进口和出口气流的压力；
- o) 关闭终端阀；
- p) 关闭出口阀；
- q) 关闭进口阀；
- r) 关闭取样阀；
- s) 记录样品容器的压力和相关的温度；
- t) 打开放空阀,直至压力降到大气压；
- u) 取下取样设备和探头,将样品容器的各阀浸入水中检漏,或用肥皂水检漏；
- v) 封堵好各阀；
- w) 记录取样信息。

内部收藏

附录 G
(规范性附录)
抽空容器法取样步骤

取样设备的流程如图 G.1 所示。作为气瓶抽空的替代方法,还可用对所采用的分析技术不带来影响的气体将气瓶充至正压。合适的气体可以是氢气、氦气。可用增压气吹扫或先抽空再将增压气充入的方法,将容器内的空气含量降低到一个低限。增压气的存在可能要求对分析方法进行某些修正。

如果终压小于大气压,应立即用不影响分析的气体将样品压力增至约 0.03 MPa(表压)。记录增压前后的压力。

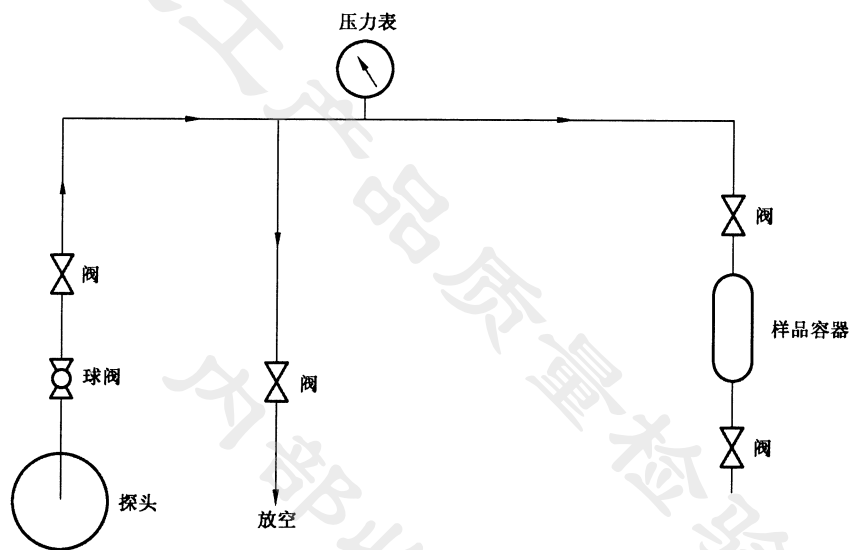


图 G.1 抽空容器法示意图

抽空容器法取样步骤如下:

a) 气瓶的准备

抽空样品容器使其压力降至 100 Pa 或以下(使用预先已被抽空并经检测具有保持真空的能力的气瓶)。

抽空之前应先用真空计检查以确保阀不泄漏。

b) 取样

- 1) 安装取样探头;
- 2) 用管道气体吹扫探头;
- 3) 按图 G.1 安装样品容器;
- 4) 部分打开放空阀和取样阀,用气体缓慢吹扫取样导管以排尽空气,直至管道气体慢慢流开放空阀;
- 5) 关闭取样阀,使取样导管放空到大气压;
- 6) 关闭放空阀;
- 7) 将取样阀全打开;
- 8) 缓慢打开样品容器进口阀,使样品容器压力达到气源压力。

注:在某些情况下,在小于气源压力下取样可以消除凝析的发生(“减压”法)。

- 9) 关闭样品容器的进口阀,关闭取样阀。

c) 运输的准备工作

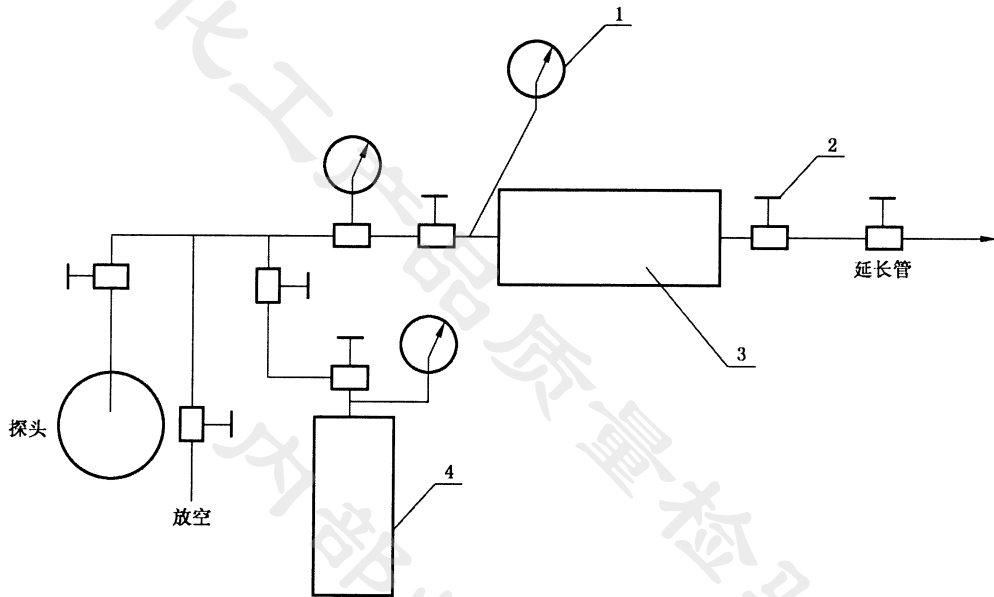
- 1) 打开放空阀,将取样导管卸压;
- 2) 取下样品容器;
- 3) 检漏,将气瓶进口阀浸入水中检漏,或者用检漏仪检漏;
- 4) 封堵好瓶阀;
- 5) 记录取样信息。

浙江省化工产品质量检验站有限公司
内部收藏

附录 H (规范性附录)

保温、保压取样法取样步骤

保压、保温取样的流程如图 H.1、图 H.2 所示。延长管长度为 0.6 m~1.2 m。包括取样导管在内的所有材料均为不锈钢。可将延伸管卷绕起来,使取样设备更加紧凑。延伸管的作用是用来防止在样品容器出口阀发生重烃凝析。



说明:

- 1——压力表;
- 2——阀;
- 3——取样瓶;
- 4——辅助气瓶。

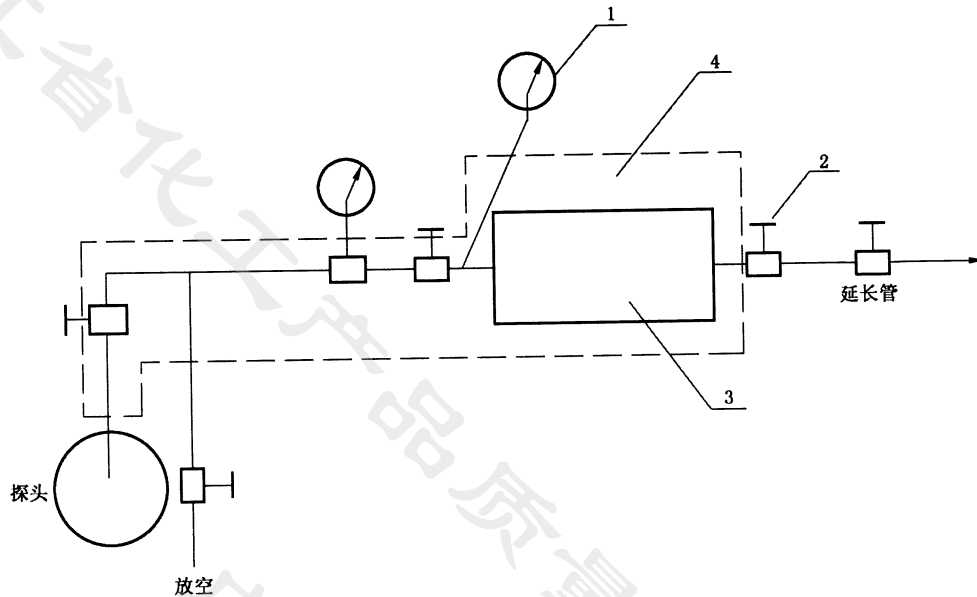
图 H.1 保压取样法示意图

保压法取样步骤如下:

- a) 按附录 B 规定的方法对取样瓶进行处理;
- b) 安装取样探头;
- c) 用管道气吹扫探头;
- d) 按图 H.1 连接取样管线及取样瓶;
- e) 预先将辅助气瓶中充入惰性气体(如氮气)至高于气源压力;
- f) 关闭阀 1、阀 7、阀 6,依次打开阀 5、阀 4、阀 2、阀 3,将取样系统中的压力升至与气源压力一致;
- g) 关闭阀 5、阀 4;缓慢打开阀 1 至全开,稍微打开阀 6,用样品气吹扫以置换取样管线和取样瓶中的辅助气体,样品气吹扫的体积至少为取样管线及取样瓶体积的 10 倍以上;
- h) 吹扫结束后,关闭阀 6,待取样瓶中的压力到达规定的取样压力后,依次关闭阀 3、阀 2、阀 1,打开阀 6、阀 7,阀 4、阀 5,待取样系统压力与大气压力一致后,取下取样瓶;
- i) 记录样品容器压力;

- j) 记录气源温度；
- k) 将取样瓶浸入水中检漏，或用肥皂水检漏；
- l) 封堵好各阀；
- m) 记录取样信息。

保温法取样步骤如下：



说明：

- 1——压力表；
- 2——阀；
- 3——取样瓶；
- 4——保温夹套。

图 H.2 保温取样法示意图

- a) 按附录 B 规定的方法对取样瓶进行处理；
- b) 安装取样探头；
- c) 用管道气吹扫探头；
- d) 按图 H.2 连接取样管线及取样瓶；
- e) 关闭阀 4 及阀 5；
- f) 将保温夹套的温度调节到比气源温度高 20 °C，由于保温夹套需使用电源，此保温夹套的防爆要求及等级应符合天然气取样现场的安全要求；
- g) 待夹套温度升到设定温度后，按控制流量法规定的取样步骤（见附录 F）进行操作。

附录 I (规范性附录)

直接取样中截止阀的使用

取样中的一个难点就是在取样导管中安装标准气支管。应避免单阀连接,因为在关闭位置通过阀发生的泄漏不能被检测到,而且标准气泄漏到样品中是不允许的,反之亦然。

如果每种标准气导管和样品气导管本身都有一个双截止阀,中间放空至大气,可解决此问题。这样就可保证不会发生标准气和样品气之间的交叉污染。这种方法就是通常所说的“双截流放空(DBB)”系统。图 I.1 给出了此方法用于单路标准气时的应用示例。

当阀 A 和阀 B 处于关闭,阀 C 处于打开时,经过阀 A 泄漏出来的任何气体都会通过阀 C 放空。

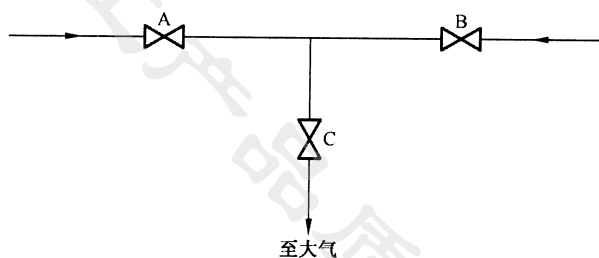


图 I.1 双截流放空示意图

图 I.2 给出了单路标准气支管和单路样品气支管的示意图,图 I.3 则给出了多路支管的示意图。将所有的阀都直接安装于 T 形三通上,以避免在三通上未使用的分路管内存在额外的死体积。在以上组合中所有导管都只能通过扩散来吹扫,因此应避免导管的额外长度。

推荐使用肘节式阀,空气传动器可作为其标准件,以便各支管的自动化。

正确选择“常开”和“常闭”型传动器后,可选择一种带故障全自动保险的合理流程将气体传输至分析单元。

在最后一标准气连接处之后和在分析单元之前的取样导管上应加一个无排气孔的弹簧承载的压力安全阀。

这种安全装置是为了在高压标准气瓶上的减压器发生故障时,保护分析单元。

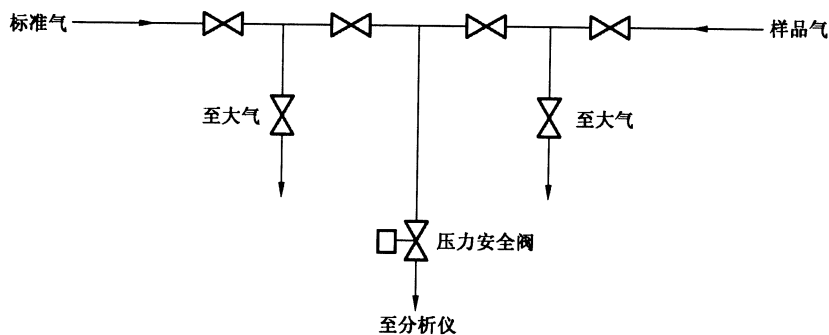


图 I.2 单路标准气支管和单路样品气支管示意图

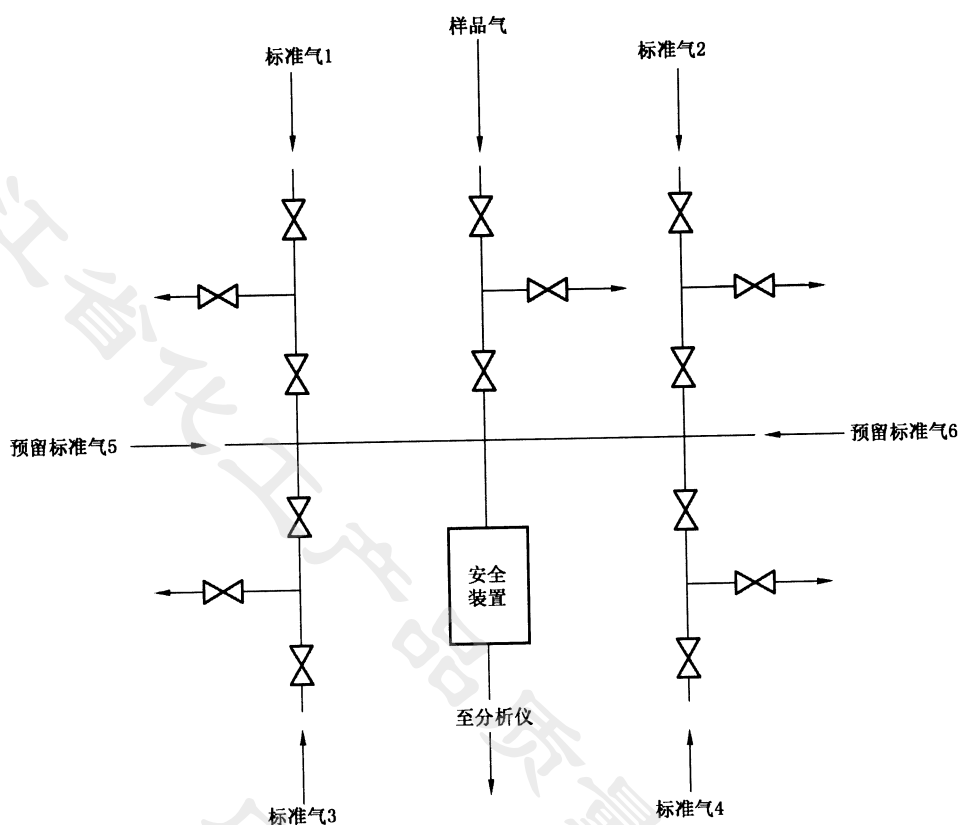


图 I.3 多路支管示意图