

ICS 75.060  
CCS E11

# 团 体 标 准

T/CNPC10016-2023

## 天然气中氦气含量测定规范

Regulations for determination of helium content in natural gases

2023-09-01发布

2023-10-01实施

中国石油和化工自动化应用协会

发 布

## 目 次

目次 .....	I
前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
3.1 天然气 .....	1
3.2 地热伴生气 .....	1
4 测定方法 .....	1
4.1 气相色谱法 .....	1
4.2 四级杆质谱法 .....	1
5 仪器设备 .....	1
5.1 气相色谱仪 .....	2
5.2 色谱柱 .....	2
5.3 四极杆质谱仪 .....	2
5.4 天然气中稀有气体分离装置 .....	2
6 试剂和材料 .....	2
6.1 载气 .....	2
6.2 标准气 .....	2
7 样品采集及处理 .....	2
7.1 井口天然气采样方法 .....	2
7.2 地热伴生气采样方法 .....	3
7.3 样品保存与分析时间要求 .....	3
8 样品分析测试 .....	3
8.1 气相色谱法分析流程 .....	3
8.2 四级杆质谱法分析流程 .....	4
9 数据处理 .....	4
9.1 气相色谱法氮气组分含量计算 .....	4
9.2 四级杆质谱法氮气组分含量计算 .....	5
10 质量要求 .....	5
10.1 重复性 .....	5
10.2 再现性 .....	6
附录 A .....	7
(资料性) .....	7
仪器组成示意图与气相色谱分析结果图 .....	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》给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本文件由中国石油和化工自动化应用协会标准化工作委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司、中国石油大学（北京）、中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所、中国科学院西北生态环境资源研究院。

本文件主要起草人：王晓波、李剑、侯连华、李志生、王汇彤、熊德权、陈践发、陶成、师生宝、曹春辉、崔会英、杨华敏、杨春龙、高君波、郝超、陈琳、罗赛。

# 天然气中氦气含量测定规范

## 1 范围

本文件规定了天然气中氦气含量测定的方法、步骤、质量要求等。

本文件适用于常规天然气、页岩气、煤层气、地热伴生气等气体中氦气含量测定。

## 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 13610-2020 天然气的组成分析 气相色谱法

SY/T 7361-2017 稀有气体分离与组分含量分析 四级杆质谱法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 天然气 Natural Gas

天然气包括常规天然气、页岩气、煤层气、地热伴生气。

### 3.2 地热伴生气 Geothermal associated gas

地热伴生气是地球内部的热能从地下带到地表的过程中伴随地热流体自然溢出的气体。

## 4 测定方法

### 4.1 气相色谱法

利用气相色谱仪，以氮气或氩气为载气，采用5Å或13X分子筛色谱柱进行氦气与其它气体组分分离，使用热导检测器（TCD）检测，根据标准气和样品的气色谱峰峰面积（峰高），结合已知的标准气氦气含量值，定量计算得到样品气中氦气组分含量结果。

### 4.2 四级杆质谱法

在静态真空条件下，去除标准气或样品气中烃类、二氧化碳（CO<sub>2</sub>）、氢气（H<sub>2</sub>）、氮气（N<sub>2</sub>）等活性气体，得到纯化稀有气体，采用四极杆质谱仪，根据标准气和样品气氦同位素离子流信号强度峰高结合已知的标准气氦气含量值，定量计算得到样品气中氦气组分含量结果。

## 5 仪器设备

## 5.1 气相色谱仪

具有程序升温、升压功能，并配置分流/不分流或填充柱进样口及热导检测器（TCD）和色谱工作站。

## 5.2 色谱柱

5Å或 13X 分子筛不锈钢填充柱，内径 3mm，长度不小于 3m，填料颗粒 0.18mm~0.15mm（80目~100目）或者 5Å或 13X 分子筛毛细管柱，内径 0.32mm，长度不小于 30m，膜厚不小于 20μm。

## 5.3 四极杆质谱仪

质量数范围 1 amu~200 amu，电子倍增器对  $^{40}\text{Ar}$  检测灵敏度不应低于 0.18A/mbar。

## 5.4 天然气中稀有气体分离装置

参见附录 A，真空度不低于  $10^{-7}\text{Pa}$ ，静态漏率不应大于  $5.0\times 10^{-12}\text{cm}^3\cdot\text{STP}\cdot^{40}\text{Ar}/\text{min}$ 。

## 6 试剂和材料

### 6.1 载气

氮气或氩气，纯度不低于 99.999%。

### 6.2 标准气

#### 6.2.1 含氮标准气

氮气含量呈不同量级系列（如 0.05%、0.5%、5%等）的甲烷中氮或氮气中氮的具有标准物质证书的标准气体。

#### 6.2.2 纯氮标准气

纯氮标准气，氮气纯度要求不低于 99.99%。

## 7 样品采集及处理

### 7.1 井口天然气采样方法

7.1.1 井口采样容器应首选带双阀的耐高压钢瓶，其次是铝塑气袋或铜管；

7.1.2 采样前应利用机械泵等真空装置对带双阀的耐高压钢瓶抽真空至真空度  $10^{-1}\text{Pa}$  以下；

7.1.3 现场采样时，应使用带压力表的连接管线连接取样井口和高压钢瓶，打开钢瓶两端阀门，首先利用井口天然气冲洗钢瓶 1~2 分钟，然后交替关闭、打开钢瓶两端阀门，利用井口天然气反复冲洗钢瓶 4~6 次、持续 3~5 分钟，最后截取中段气流并关闭两端阀门；

7.1.4 取样压力应在 3-6MPa 为宜，钢瓶取样压力不应低于 0.5MPa；

7.1.5 每个单井应至少取 2 个平行样品；

7.1.6 当井口现场压力过低或其它原因无法采用高压钢瓶取样时，可考虑选用铝塑气袋或铜管取样。

## 7.2 地热伴生气采样方法

- 7.1.1 地热伴生气采样容器应首选铜管，其次为透明玻璃瓶；
- 7.1.2 对于地热水温大于45℃的温泉，应采用可预防高温温泉烫伤、避免空气污染的地热伴生气取样装置，将其主体部分放入高温温泉中，利用地热伴生气排出装置及连接管线中空气，将连接管线与取样铜管相连，利用地热伴生气连续冲洗管线4~6次，压实铜管两端完成取样；
- 7.1.3 对于温泉水温低于45℃，即可采用7.1.2的方法进行样品采集，也可人工直接进行温泉排水集气，将透明玻璃瓶完全置于温泉水直至充满，将玻璃瓶倒置于地热伴生气出气口，待气体进入样品瓶中2/3体积时迅速水下密封玻璃瓶，然后将取样瓶从温泉水中取出并倒置放置；
- 7.1.4 地热伴生气采集的样品量少、压力低，每个采样点应取3个以上平行样品，以确保后续分析检测气量和平行样对比分析所需气量。

## 7.3 样品保存与分析时间要求

- 7.3.1 取样样品应存放于阴凉干燥、通风良好处，远离火种、热源，避免阳光直射地方的环境；
- 7.3.2 玻璃容器气样可存放时间不超过1个月，应在15日内完成样品分析测试工作；
- 7.3.3 铝塑气袋气样可以存放时间约1~2个月，应在20日内完成样品分析测试工作；
- 7.3.4 铜管材质容器气样可以存放时间约1年，应该在1个月内完成样品分析测试工作；
- 7.3.5 高压钢瓶气样可存放时间约1~3年，应在3个月内完成样品分析测试工作。

## 8 样品分析测试

### 8.1 气相色谱法分析流程

- 8.1.1 色谱仪应安装5Å或13X分子筛填充柱或毛细管柱色谱柱及热导检测器（TCD），气路应连接畅通；
- 8.1.2 使用氮气或氩气作载气，将载气气源钢瓶稳压阀调节压力至0.3MPa~0.5MPa，保证气密性良好；
- 8.1.3 打开气相色谱仪，设置柱箱加热温度300℃，将5Å或13X分子筛填充柱或毛细管柱在色谱仪柱箱中活化2h；
- 8.1.4 设定柱箱恒温温度35℃，色谱柱初始温度30℃，保持5 min后，以10℃/min升温至120℃；
- 8.1.5 设定进样口温度160℃，热导检测器（TCD）工作温度150~250℃，柱前压力控制0.2MPa~0.3MPa，设置载气流速0.7mL/min~1.5mL/min；
- 8.1.6 按GB/T 13610-2020中第6.1、6.3、6.4条中的规定，调整好仪器状态，运行空白程序检查仪器稳定性，确保仪器基线稳定，准备进行样品分析；
- 8.1.7 开展标准气分析，进样量约1mL~5mL，采用5Å或13X分子筛色谱柱将氮气与其它气体组分分离，利用热导检测器（TCD）进行氮气组分信号强度检测，记录标准气中氮气信号强度响应值（峰面积或峰高），根据标样氮气含量值，求取热导检测器（TCD）对氮气组分含量的校正系数；

- 8.1.8 开展不少于5组相同或不同氦气含量标准气分析，计算氦气组分含量平均校正系数，或利用不少于5组标准气中不同氦气含量与信号强度响应值（峰面积或峰高）相关性关系，建立氦气组分含量与信号响应强度的线性函数关系（相关性不小于0.8）；
- 8.1.9 按照8.1.7的操作流程开展样品气的分析检测工作，获取样品气中氦气组分响应信号强度响应值（峰面积或峰高），利用氦气组分含量平均校正系数或建立的氦气组分含量与信号响应强度线性函数关系计算出样品气中氦气组分含量；
- 8.1.10 当某样品气的气相色谱分析方法连续测量3次、相对偏差大于5%，应采用四级杆质谱法对该样品进行验证性分析，检验气相色谱法分析结果的准确性和可靠性。

## 8.2 四级杆质谱法分析流程

- 8.2.1 利用机械泵、分子泵、离子泵等对天然气中稀有气体分离装置抽真空，确保进样管线段真空度达到 $10^{-1}\text{Pa}$ ，主管线及四极杆质谱真空度达到 $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{Pa}$ ，四极杆质谱检测管线漏率 $^{40}\text{Ar}$ 的静态漏率应小于 $5.0\times 10^{-12}\text{cm}^3\cdot\text{STP}/\text{min}$ ；
- 8.2.2 将锆基炉升温至 $800^\circ\text{C}$ 去气3h左右、降温至 $350^\circ\text{C}$ ；
- 8.2.3 将活性炭炉升温至 $500^\circ\text{C}$ 、去气2h左右，吸气剂泵升温至 $500^\circ\text{C}$ 、去气30min左右，分别降至室温；
- 8.2.4 将标准气或样品气与天然气中稀有气体分离装置进样口连接，通过进样微调阀和薄膜规控制进样压力约 $300\text{Pa}\sim 1000\text{Pa}$ ，记录薄膜规压力读数 $P$ 。；
- 8.2.5 利用锆基炉在 $350^\circ\text{C}$ 工作温度下净化管路内标准气或样品气中活性气体60min左右，利用吸气剂泵继续对样品净化10min，去除烃类、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等活性气体，获得富集纯化后稀有气体；
- 8.2.6 取 $1.5\text{cm}^3$ 标准气或样品气净化后的稀有气体送入四极杆质谱，利用同位素离子流信号强度峰高结合已知的标准气氦气含量值，对样品气中氦气组分含量进行定量分析，四级杆质谱法分析流程应按SY/T 7361-2017中第7.1~7.4条中的规定执行；
- 8.2.7 四级杆质谱的氦气检测下限约为5ppm，四级杆质谱法标准气6次重复性分析结果相对偏差 $<3\%$ ，同一天然气样品四级杆质谱法与气相色谱法分析误差小于4.1%。
- 8.2.8 气相色谱法的氦气检测下限约为50ppm，当样品气的气相色谱法氦含量分析结果在0.01%附近或更低时，应考虑采用四级杆质谱法进行进一步精确测量。

## 9 数据处理

### 9.1 气相色谱法氦气组分含量计算

- 9.1.1 氦气组分含量的校正系数 $R_{\text{He}}$ 按公式（1）计算：

$$R_{\text{He}} = C_{\text{He标样}}/A_{\text{He标样}} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$R_{\text{He}}$ —氦气组分的校正系数；

$A_{\text{He标样}}$ —标准气中氦气组分色谱峰峰面积；

$C_{\text{He标样}}$ —标准气中氦气组分含量摩尔分数（或体积分数），单位%。

- 9.1.2 样品气中氦气组分含量摩尔分数（或体积分数） $C_{\text{He}}$ 按公式（2）计算：

$$C_{\text{He气样}} = A_{\text{He气样}} \times R_{\text{He}} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

$C_{\text{He气样}}$ —气体样品中氦气组分含量摩尔分数(或体积分数), 单位%;

$A_{\text{He气样}}$ —气体样品中氦气组分色谱峰峰面积;

$R_{\text{He}}$ —样品气中氦气组分含量平均校正系数。

## 9.2 四级杆质谱法氦气组分含量计算

9.2.1 四级杆质谱法气体样品中氦气组分含量实验测量值按式(3)计算:

$$C_{\text{He气测}} = A_{\text{He气样}} / (S_{\text{He四级杆质谱}} \times P_{\text{He气样}} \times F_{\text{He标样}}) \dots \dots \dots (3)$$

式中:

$C_{\text{He气测}}$ —样品气中氦气组分含量实验测量值;

$P_{\text{He气样}}$ —样品气的进样压力, 单位为帕斯卡(Pa);

$A_{\text{He气样}}$ —样品气中 $^4\text{He}$ 的离子流信号强度, 单位为安培(A);

$S_{\text{He四级杆质谱}}$ —四级杆质谱对 $^4\text{He}$ 的灵敏度, 单位为安培/帕斯卡(A/Pa);

$F_{\text{He标样}}$ —标准气中 $^4\text{He}$ 的丰度系数。

9.2.2 四级杆质谱对氦气组分含量的校正系数 $K_{\text{He四级杆质谱}}$ 按式(4)计算:

$$K_{\text{He四级杆质谱}} = C_{\text{He标样测}} / C_{\text{He标样}} \dots \dots \dots (4)$$

式中:

$K_{\text{He四级杆质谱}}$ —四级杆质谱对氦气组分含量的校正系数;

$C_{\text{He标样测}}$ —标准气中氦气组分含量实验测量值;

$C_{\text{He标样}}$ —标准气中氦气组分含量值。

9.2.3 气体样品中氦气组分含量实际值 $C_{\text{He气实}}$ 按式(5)计算:

$$C_{\text{He气实}} = C_{\text{He气测}} / K_{\text{He四级杆质谱}} \dots \dots \dots (5)$$

式中:

$C_{\text{He气实}}$ —样品气中氦气组分含量实际值;

$C_{\text{He气测}}$ —样品气中氦气组分含量实验测量值;

$K_{\text{He四级杆质谱}}$ —四级杆质谱对氦气组分含量的校正系数。

## 10 质量要求

### 10.1 重复性

由同一操作人员使用相同仪器对相同样品进行重复分析获得的结果, 应满足表1、表2规定的重复性分析允许的误差。

表1 色谱法氦气含量分析结果的重复性和再现性质量要求

氦气组分含量X范围 %	重复性分析的允许误差 %	再现性分析的允许误差 %
$X \leq 0.01$	6	9
$0.01 < X \leq 0.1$	4	7
$0.1 < X \leq 1$	2	4



$1 < X \leq 10$	1	2
$10 < X \leq 50$	0.8	1.6
$50 < X \leq 100$	0.08	0.16

表2 四级杆质谱法氦气含量分析结果的重复性和再现性质量要求

氦气组分含量X范围 %	重复性分析的允许误差 %	再现性分析的允许误差 %
$X \leq 0.01$	7.5	10
$0.01 < X \leq 0.1$	5	7.5
$0.1 < X \leq 1$	3	5
$1 < X \leq 10$	2	3
$10 < X \leq 50$	1	2
$50 < X \leq 100$	0.5	1

## 10.2 再现性

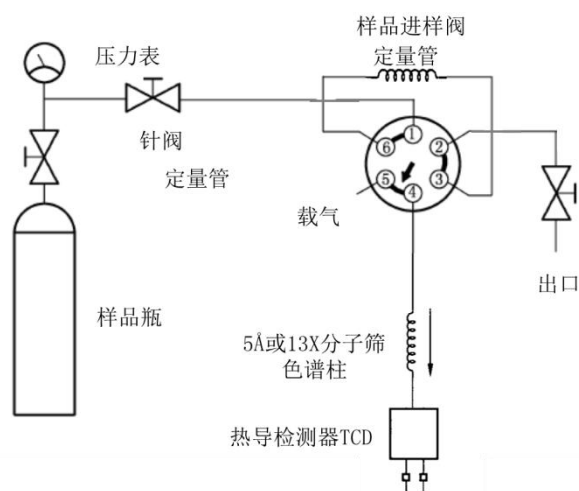
对相同样品由两个或以上的不同实验室分别进行再现性分析得到的结果，应满足表1、表2规定的再现性分析允许的误差。

## 附录 A

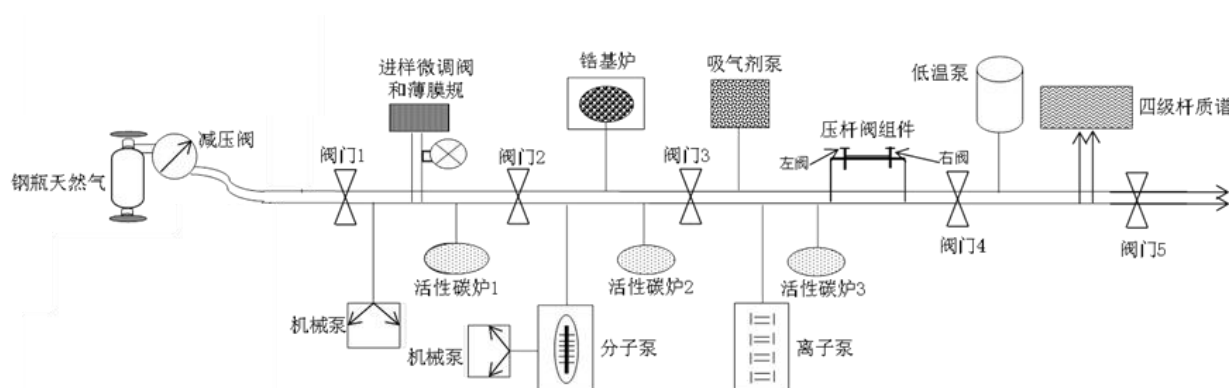
(资料性)

## 仪器组成示意图与气相色谱分析结果图

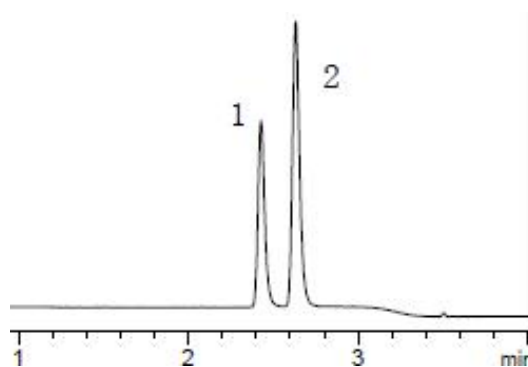
氦气组分含量测定的气相色谱法气相色谱仪组成示意图如图A.1所示；氦气组分含量测定的四级杆质谱法稀有气体分离装置组成示意图如图A.2图所示；采用TCD检测器、5Å分子筛色谱柱分离氦气、氢气的气相色谱图如图A.3所示。



图A.1 氦气组分含量测定气相色谱仪组成示意图



图A.2 稀有气体分离装置组成示意图



出峰位置：1. 氦气；2. 氢气

图A.3 5A分子筛色谱柱分离氦气、氢气气相色谱图（TCD检测器）