



中华人民共和国国家标准

GB/T 33102—2016

纯甲烷和高纯甲烷

Pure methane and high pure methane

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本标准起草单位：中国石油西南油气田公司成都天然气化工总厂、贵州省产品质量监督检验院、天津联博化工股份有限公司、北京高麦克仪器科技有限公司、佛山市华特气体有限公司、四川中测标物科技有限公司、昌吉州环境监测站、西安鼎研科技有限责任公司、西南化工研究设计院有限公司、四川天一科技股份有限公司、绿菱电子材料(天津)有限公司、福州市产品质量检验所。

本标准主要起草人：谭敬明、刘泽军、付永成、陈雅丽、黄继先、熊德权、薛定、王绍洋、傅铸红、杜汉盛、方正、潘义、高云、石兆奇、刘小兵、王新鹏、陈熔。

纯甲烷和高纯甲烷

1 范围

本标准规定了纯甲烷、高纯甲烷的要求、检验规则、试验方法以及包装、标志、贮运及安全警示等。

本标准适用于由低温精馏法自天然气提取的甲烷。纯甲烷和高纯甲烷主要用于标准混合气的制备、催化剂评价、金属与合金的渗碳和碳化物生成、微生物培养、冷冻剂以及化工原料等。

分子式： CH_4

相对分子质量：16.043(按 2011 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 190 危险货物包装标志

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB 5099 钢质无缝气瓶

GB/T 5832.1 气体湿度的测定 第 1 部分：电解法

GB 7144 气瓶颜色标志

GB 14194 永久气体气瓶充装规定

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB 16804 气瓶警示标签

GB/T 28054 钢质无缝气瓶集束装置

GB/T 28726 气体分析 氮离子化气相色谱法

GB/T 28727 气体分析 硫化物的测定 火焰光度气相色谱法

固定式压力容器安全技术监察规程 国家质量监督检验检疫总局

气瓶安全技术监察规程 国家质量监督检验检疫总局

危险化学品安全管理条例 国务院 第 344 号令

3 要求

纯甲烷及高纯甲烷的技术指标应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标				
	高纯甲烷		纯甲烷		
甲烷(CH ₄)纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥	99.999	99.995	99.99	99.9
乙烷(C ₂ H ₆)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	4	15	25	600
[氧气(O ₂)+氩气(Ar)]含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	1	5	10	50
氮气(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	4	15	35	250
氢气(H ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.5	5	10	50
硫化氢(H ₂ S)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.1	—	—	—
二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.5	—	—	—
水分(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	3	5	15	50
杂质总含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	10	—	—	—

4 检验规则

4.1 纯度为 99.9%、99.99%、99.995% 的瓶装纯甲烷按表 2 规定随机抽样检查,按表 1 的要求进行验收,以一次连续充瓶瓶数或一个操作班生产的纯甲烷为一批。当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时,则应自同批产品中重新加倍随机抽样检验,若仍有任何一项指标不符合本标准技术要求时,则判该批产品不合格。

表 2 瓶装纯甲烷抽样检查表

产品批量/瓶	1~8	9~15	16~25	26~50	≥51
抽样数量/瓶	2	3	4	5	6

4.2 纯度为 99.999% 的瓶装高纯甲烷应逐瓶检验,按表 1 的要求进行验收,当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时,则判该瓶产品不合格。

4.3 集束装置装甲烷应逐一检验,按表 1 的要求进行验收,当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时,则判该集束装置装产品不合格。

4.4 纯甲烷和高纯甲烷的采样方法及安全按 GB/T 3723 的相关规定执行。

5 试验方法

5.1 甲烷纯度的计算

5.1.1 纯度为 99.9%、99.99%、99.995% 的甲烷的纯度按式(1)计算:

$$\varphi = 100 - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

φ —— 甲烷纯度(体积分数),10⁻²;

φ_1 —— 乙烷含量(体积分数),10⁻⁶;

φ_2 —— (氧气+氩气)含量(体积分数),10⁻⁶;

φ_3 ——氮气含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_4 ——氢气含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_5 ——水分含量(体积分数), 10^{-6} 。

5.1.2 纯度为 99.999% 的甲烷的纯度按式(2)计算:

$$\varphi = 100 - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

φ ——甲烷纯度(体积分数), 10^{-2} ;

φ_1 ——乙烷含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_2 ——(氧气+氩气)含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_3 ——氮气含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_4 ——氢气含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_5 ——水分含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_6 ——硫化氢含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_7 ——二氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} 。

5.2 氢、氧+氩、氮、乙烷和二氧化碳含量的测定

按 GB/T 28726 的规定执行。允许采用其他等效方法,当对测定结果有异议时,以 GB/T 28726 规定的方法为仲裁方法。

5.3 硫化氢含量的测定

按 GB/T 28727 的规定执行。允许采用其他等效方法,当测定结果有异议时,以 GB/T 28727 规定的方法为仲裁方法。

5.4 水分含量的测定

按 GB/T 5832.1 的规定执行。

6 包装、标志、贮运及安全警示

6.1 包装、标志、贮运

6.1.1 甲烷的包装、标志、贮存、运输应符合国家《气瓶安全技术监察规程》、《固定式压力容器安全技术监察规程》和《危险化学品安全管理条例》的规定。

6.1.2 包装甲烷的气瓶应符合 GB 5099 的规定,集束装置应符合 GB/T 28054 的规定。

6.1.3 甲烷的包装标志应符合 GB 190 的相关规定,气瓶颜色标志应符合 GB 7144 的规定,标签应符合 GB 16804、GB 15258 规定的要求。

6.1.4 甲烷的充装应符合 GB 14194 的规定。瓶装甲烷的最低充装压力应不低于甲烷气瓶最高容许充装压力的 97%。用于测量的压力表准确度应不低于 1.5 级。

6.1.5 返回生产厂充装的甲烷气瓶,其余压应不低于 0.2 MPa。没有余压的气瓶、新气瓶以及经水压试验后的气瓶,充装前应进行严格加温、抽空、置换、充气等预处理。

6.1.6 瓶装甲烷在出厂前应进行气密性检查确保气瓶阀、钢瓶与气瓶阀的连接处无泄漏,并戴上瓶帽。甲烷气瓶应贮存在阴凉、通风良好的地方,远离火源。

6.1.7 甲烷在 20 °C、101.3 kPa 状态下的体积计算参见附录 A。

6.1.8 甲烷出厂时应附有质量合格证,其内容至少应包括:

- 产品名称；
- 充装压力(MPa)；
- 生产厂名称；
- 生产日期或批号；
- 本标准编号、检验员编号。

6.2 安全警示

6.2.1 甲烷是无色、无味、无臭、无毒的易燃气体,空气中甲烷含量(体积分数)在 $5 \times 10^{-2} \sim 15 \times 10^{-2}$ 的范围内遇火即发生强烈爆炸。

6.2.2 在甲烷含量有可能增加的地方,应设通风装置,并对甲烷含量进行监测。

6.2.3 检修和加工处理甲烷生产装置或容器之前,应先用氮气或其他惰性气体将甲烷置换,直至甲烷含量(体积分数)小于 0.5×10^{-2} 以下。

6.2.4 瓶装甲烷若遇高热,容器内压增大,有开裂和爆炸的危险。

6.2.5 当容器发生泄漏时,应立即切断周围火源,人员迅速撤离至泄漏区上风处,并进行隔离,严格限制出入。应急处理人员应佩戴正压式呼吸器,在消防设施齐备完好的情况下进入现场,尽可能切断泄漏源,合理通风,加速扩散。

6.2.6 甲烷的其他安全警示参见附录 B。

附 录 A
(资料性附录)
甲烷体积的计算

A.1 甲烷体积按式(A.1)计算:

$$V = 1 \times 10^{-3} \times K \times V_1 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V ——在 20 ℃、101.3 kPa 状态下甲烷的体积,单位为立方米(m^3);

V_1 ——气瓶的水容积,单位为升(L);

K ——换算为 20 ℃、101.3 kPa 状态下甲烷的体积换算系数。

A.2 在不同压力、温度下甲烷的体积换算系数 K 值列于表 A.1。

表 A.1 甲烷体积换算系数(K)表

压力/ MPa	温度/℃																									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
11.0	152.6	149.8	147.3	144.9	142.6	140.2	138.0	136.1	134.4	132.4	130.8	129.0	127.4	125.9	124.3	122.9	121.5	120.1	118.8	117.4	116.1	114.9	113.7	112.5	111.3	110.2
11.2	156.0	152.9	150.4	148.0	145.6	143.2	141.0	139.9	137.0	135.2	133.5	131.7	130.0	128.5	126.9	125.4	123.9	122.5	121.2	119.8	118.4	117.2	115.9	114.7	113.5	112.3
11.4	159.3	156.1	153.6	151.1	148.6	146.2	143.9	141.9	139.9	137.9	136.2	134.3	132.6	131.0	129.4	127.0	126.4	124.9	123.5	122.1	120.7	119.5	118.1	116.9	115.7	114.5
11.6	162.7	159.4	156.8	154.2	151.7	149.2	146.8	144.7	142.7	140.7	138.0	137.0	135.2	133.6	131.9	130.3	128.8	127.3	125.9	124.4	123.0	121.7	120.4	119.1	117.8	116.6
11.8	165.6	162.6	160.0	157.3	154.7	152.2	149.7	147.6	145.6	143.4	141.6	139.6	137.8	136.1	134.4	132.8	131.2	129.7	128.2	126.7	125.3	124.0	122.9	121.3	120.0	118.7
12.0	169.4	165.9	163.2	160.4	157.8	155.2	152.7	150.4	148.3	146.2	144.3	142.3	140.4	138.7	136.9	135.3	133.0	132.1	130.6	129.1	127.6	126.2	124.8	123.5	122.2	120.9
12.2	172.7	169.2	166.4	163.5	160.8	158.1	155.6	153.3	151.1	148.9	147.0	144.9	143.0	141.2	139.4	137.7	136.1	134.5	132.9	131.4	129.9	128.5	127.0	125.7	124.3	123.0
12.4	176.1	172.4	169.5	166.6	163.0	161.1	158.5	156.2	153.0	151.7	149.7	147.6	145.6	143.8	141.9	140.2	138.5	136.8	135.5	133.7	132.2	130.7	129.3	127.9	126.5	125.2
12.6	179.4	175.7	172.7	169.8	166.9	164.1	161.4	159.0	156.7	154.4	152.4	150.2	148.2	146.3	144.4	142.7	140.9	139.2	137.6	136.0	134.4	133.0	131.5	130.1	128.7	127.3
12.8	182.8	179.0	175.0	172.0	170.0	167.1	164.3	161.9	159.5	157.2	155.1	152.9	150.8	148.0	146.9	145.1	143.4	141.6	140.0	138.7	136.7	135.2	133.7	132.3	130.8	129.4
13.0	186.1	182.5	179.2	176.1	173.1	170.1	167.4	165.7	162.4	160.0	157.8	155.6	153.5	151.5	149.5	147.6	145.8	144.0	142.4	140.7	139.0	137.5	135.9	134.5	133.0	131.6
13.2	189.3	185.7	182.3	179.0	176.0	173.1	170.2	167.6	166.1	162.7	160.5	158.2	156.0	154.0	152.0	150.1	148.2	146.4	144.7	143.0	141.3	139.7	138.2	136.7	135.2	133.7
13.4	192.5	188.9	185.4	182.0	178.9	176.1	173.1	170.5	167.9	165.4	163.1	160.8	158.6	156.5	154.5	152.5	150.6	148.8	147.7	145.3	143.7	142.0	140.4	138.9	137.3	135.8
13.6	195.6	192.0	188.4	185.0	181.8	179.0	175.9	173.1	170.6	168.1	165.8	163.4	161.1	159.1	156.9	155.0	153.1	151.2	149.4	147.6	145.9	144.3	142.6	141.1	139.5	138.0
13.8	198.6	195.2	191.4	187.9	184.8	181.9	178.7	176.0	173.4	170.7	168.5	166.0	163.7	161.5	159.4	157.5	155.5	153.6	151.8	150.0	148.2	146.5	144.8	143.3	141.7	140.1
14.0	201.5	197.7	194.3	190.8	187.5	184.5	181.5	178.7	176.0	173.4	171.0	168.5	166.2	164.0	161.8	159.8	157.7	155.7	153.9	152.2	150.5	148.8	147.1	145.5	143.9	142.3

表 A.1 (续)

压力/ MPa	温度/℃																									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
14.2	204.6	201.2	197.3	193.7	190.4	187.5	184.3	181.5	178.7	176.0	173.6	171.0	168.7	166.5	164.2	162.2	160.1	158.1	156.3	154.5	152.8	151.0	149.3	147.7	146.1	144.5
14.4	207.6	204.0	200.2	196.6	193.3	190.3	187.0	184.2	181.3	178.6	176.1	173.5	171.1	168.9	166.6	164.6	162.5	160.4	158.6	156.7	155.0	153.3	151.5	149.9	148.2	146.6
14.6	210.4	206.8	203.1	199.5	196.1	193.0	189.8	186.9	184.0	181.2	178.6	176.0	173.6	171.3	169.0	167.0	164.9	162.7	160.9	159.1	157.3	155.5	153.7	152.0	150.4	148.7
14.8	213.2	209.7	206.0	202.4	198.9	195.7	192.6	188.6	186.6	183.9	181.2	178.6	176.1	173.8	171.4	169.3	167.2	165.1	163.3	161.4	159.6	157.8	155.9	154.2	152.5	150.9
15.0	216.0	212.5	208.9	205.2	201.7	198.4	195.2	192.3	189.3	186.5	183.7	181.1	178.6	176.2	173.9	171.6	169.9	167.5	165.5	163.6	161.8	160.0	158.1	156.3	154.6	153.0
15.2	218.8	215.1	211.5	207.8	204.4	201.0	197.7	194.8	191.8	189.0	186.2	183.5	181.0	178.6	176.1	173.9	171.7	169.6	167.7	165.7	164.0	162.1	160.3	158.4	156.7	155.1
15.4	221.5	217.7	214.1	210.4	207.0	203.6	200.2	197.3	194.3	191.4	188.7	185.9	183.4	181.0	178.5	176.1	173.9	171.8	169.8	167.8	166.0	164.2	162.4	160.5	158.9	157.3
15.6	224.2	220.4	216.7	213.0	209.6	206.2	202.7	199.8	196.7	193.2	191.1	188.3	185.7	183.3	180.8	178.4	176.1	174.0	172.0	170.0	168.1	166.3	164.5	162.6	161.0	159.4
15.8	226.8	223.1	219.3	215.6	212.2	208.8	205.2	202.2	199.1	196.2	193.5	190.7	188.1	185.7	183.1	180.7	178.3	176.2	174.2	172.1	170.2	168.4	166.6	164.7	163.2	161.5
16.0	229.4	225.7	222.0	218.3	214.8	211.3	207.8	204.6	201.5	198.6	195.8	193.1	190.5	188.0	185.5	183.0	180.5	178.4	176.3	174.1	172.3	170.5	168.6	166.8	165.2	163.6

附 录 B
(资料性附录)
甲烷的安全警示

甲烷

ICSC 编号:0291

CAS 登记号:74-82-8 RTECS 号:PA1490000 UN 编号:1971 EC 编号:601-001-00-4		中文名称:甲烷;甲基氢化物(钢瓶) 英文名称:METHANE;Methyl hydride(cylinder) 化学式:CH ₄ 相对分子质量:16.043	
危害/接触类型	急性危害/症状	预防	急救/消防
火灾	极易燃	禁止明火,禁止火花和严禁吸烟	切断气源,如不可能并对周围环境无危险,让火焰自行燃烧尽。其他情况用雾状水,干粉,二氧化碳灭火
爆炸	气体/空气混合物有爆炸性	密闭系统、通风、防爆型电气设备和照明。使用无火花手工工具	着火时,喷雾状水保持钢瓶冷却。从掩蔽位置灭火
接触			
吸入	窒息(见注解)	通风。如果浓度高,呼吸防护	新鲜空气,休息。必要时进行人工呼吸,并给予医疗护理
皮肤	与液体接触:冻伤	保温手套	冻伤时,用大量水冲洗,不要脱去衣服,给予医疗护理
眼睛	与液体接触:冻伤	护目镜	先用大量水冲洗几分钟(如可能易行,摘除隐性眼镜),然后就医
食入			
溢漏处置	撤离危险区域!向专家咨询!通风。移除全部引燃源。切勿直接向液体上喷水。个人防护用具:自给式呼吸器		
包装与标志	欧盟危险性类别:F+符号 R;12 S;2-9-16-33 联合国危险性类别:2.1 中国危险性类别:第 2.1 项易燃气体		
应急响应	运输应急卡:TEC(R)-20G1F 美国消防协会法规:H1(健康危险性);F4(火灾危险性);R0(反应危险性)		
贮存	耐火设备(条件)。阴凉场所。沿地面和天花板通风		

表(续)

CAS 登记号:74-82-8 RTECS 号:PA1490000 UN 编号:1971 EC 编号:601-001-00-4		中文名称:甲烷;甲基氢化物(钢瓶) 英文名称:METHANE;Methyl hydride(cylinder) 化学式:CH ₄ 相对分子质量:16.043	
危害/接触类型	急性危害/症状	预防	急救/消防
重要数据	物理状态、外观:无色压缩或液化气体,无气味 物理危险性:气体比空气轻 职业接触限值:阈限值容易窒息(C ₁ ~C ₄ 链烷烃气体)1 000×10 ⁻⁶ (时间加权平均值)(美国政府工业卫生学家会议,2005年)。最高容许浓度未制定标准 接触途径:该物质可通过吸入吸收到体内 吸入危险性:容器漏损时,由于降低封闭空间的氧含量能够造成缺氧 短期接触的影响:液体迅速蒸发,可能引起冻伤		
物理性质	沸点:-161 ℃ 熔点:-183 ℃ 水中溶解度:20 ℃时 3.3 mL/100 mL 蒸气相对密度(空气=1):0.6 闪点:易燃气体 自燃温度:537 ℃ 爆炸极限:在空气中 5%~15%(体积比) 辛醇-水分配系数的对数值:1.09		
环境数据			
注解	沸点时液体密度为 0.42 kg/L。空气中高浓度造成缺氧,有神志不清或死亡危险。进入工作区域前检验氧含量。转动泄漏钢瓶使漏口朝上,防止液态气体逸出。焊接使用后,关闭阀门,定期检查管路等,并用肥皂水试漏。预防一节提到的措施也适用于该气体的生产、钢瓶罐装和贮存 其他 UN 编号:1972(冷冻液体),危险性类别:2.1		
附加资料	编制/更新日期:2006 年 4 月		
ICSC 编号:0291	本卡片由 IPCS 和 EC 合作编写 2002	甲烷	
法律声明:EC 或 IPCS 或代表两个组织工作的任何人对本卡片信息的使用不负责任。			