



中华人民共和国国家标准

GB/T 28125.1—2011

空分工艺中危险物质的测定 第1部分：碳氢化合物的测定

Determination of hazardous materials in air separation process—
Part 1: Determination of hydrocarbons

2011-12-30 发布

2012-10-01 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

GB/T 28125《空分工艺中危险物质的测定》分为三个部分：

- 第1部分：碳氢化合物的测定；
- 第2部分：矿物油的测定；
- 第3部分：氮氧化物的测定。

本部分为 GB/T 28125 的第1部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本部分起草单位：中国科学院大连化学物理研究所科纳科技开发公司、高麦仪器公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、西南化工研究设计院。

本部分主要起草人：王少楠、王贵悦、方华、牛艳东。

空分工艺中危险物质的测定

第1部分：碳氢化合物的测定

1 范围

本部分规定了空气分离工艺中液态氧、液态空气、吸风口空气以及液氧槽罐中碳氢化合物的测定方法。本部分适用于氧气或空气中总碳氢化合物和 $C_1 \sim C_4$ 碳氢化合物的在线监测和离线检测。

本部分测定的 $C_1 \sim C_4$ 碳氢化合物包括：甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、1,3-丁二烯。

本部分推荐测定这些组分但并不局限于这些组分。在具体监测时，应当合理分析空分装置周边环境，增加对空气和氧气中其他可能危及空分安全运行的有机组分的监测。

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/T 3634.2 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 8984 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法

GB 16912 深度冷冻法生产氧气及相关气体安全技术规程

JB 6898 低温液体贮运设备 使用安全规则

JJG 700 气相色谱仪检定规程

3 方法

3.1 采用配备氮离子化检测器的气相色谱仪，对样品预分离切除处理后测定样品中碳氢化合物的含量。

3.2 采用配备火焰离子化检测器的气相色谱仪，对样品进行预浓缩处理或直接进样测定样品中的总碳氢化合物含量和碳氢化合物的含量。

3.3 当以上方法测定结果存在异议时，碳氢化合物的测定以氮离子化气相色谱法为仲裁方法。

4 仪器

4.1 氮离子化气相色谱仪

采用配备气路自动切割装置的氮离子化气相色谱仪。

4.2 火焰离子化气相色谱仪

4.2.1 采用的火焰离子化气相色谱仪应当符合 JJG 700 的规定。

4.2.2 当仪器对氧中乙炔的检测限大于 0.02×10^{-6} (体积分数) 时, 应当配备样品预浓缩装置。

4.2.3 直接进样测定时的气路流程参照 GB/T 8984 中的相关内容执行。当需要采用预浓缩装置时, 请参照 GB/T 3634.2 中的样品浓缩技术执行。

4.3 检测限

仪器对氧中乙炔的检测限应低于 0.02×10^{-6} (体积分数)。

5 试验方法

5.1 采样

5.1.1 取样点应保证取样的代表性, 采样系统的材质不应和碳氢化合物组分发生任何反应。

5.1.2 取样管线、容器以及取样系统的其他气路元件应进行彻底的脱脂去油和清洗处理, 以保证取样安全和不污染所取样品。液氧和液态空气的取样防护及安全应按 JB 6898 中的规定执行。取样中的安全事项应符合 GB/T 3723 和 GB 16912 中的规定。

5.1.3 气态样品的采样应符合 GB/T 6681 中的规定。

5.1.4 液氧和液态空气样品应当气化后进样分析。如果在容器内气化, 应确保气化后的压力不高于容器的公称压力。所用容器在气化取样时应充分置换。

5.2 测定条件

5.2.1 氦离子化气相色谱法测定条件

5.2.1.1 载气及辅助气

应当使用高纯氦(技术要求应符合 GB/T 4844 的规定)经净化后作为载气, 按照仪器说明书的要求选择辅助气。

5.2.1.2 色谱柱

预分离柱(切割柱): 长 2.0 m、内径 2 mm 的不锈钢管, 内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的活性炭。通载气在 160 °C 活化 3 h 后备用。允许采用其他等效预分离柱。

分析柱: 长 2.4 m、内径 1 mm 的不锈钢管, 内装粒度为 0.15 mm~0.18 mm 的 XNS-01 填料。通载气在 70 °C 活化 4 h 后备用。允许采用其他等效分析柱。

5.2.1.3 切割时间程序的设置

应选择适当的切割时间, 控制相应阀门的动作, 切除样品气中绝大部分的氧(或空气), 以避免氧(或空气)色谱信号干扰碳氢化合物的分析。

5.2.1.4 其他条件

气路切割信号以及氧信号应不干扰目标组分的测定。

在选定的试验条件下, Xe、CO₂、COS、N₂O 等组分应不干扰乙炔含量的测定。

其他色谱条件按色谱仪说明书的有关规定执行。

5.2.2 火焰离子化气相色谱法测定条件

5.2.2.1 色谱柱和浓缩柱

色谱柱 1: 采用长 2.6 m、内径 1 mm 的不锈钢管, 内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的 XNS-01 型

填料,在 70 ℃用载气活化 4 h;或采用其他等效色谱柱。

色谱柱 2:采用 GB/T 8984 中规定的色谱柱。或采用其他等效色谱柱。

浓缩柱:长 30 cm,内径 4 mm,内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的变色硅胶的石英柱或不锈钢柱,在 160 ℃通载气活化 2 h。或采用其他等效浓缩柱。

色谱柱 1 用于分析 $C_1 \sim C_4$ 碳氢化合物的含量;色谱柱 2 用于分析总烃的含量;浓缩柱用于在液氮浴中浓缩样品气中的碳氢化合物,在 80 ℃以上的水浴中解吸碳氢化合物类化合物。

5.2.2.2 载气

使用高纯氮气或氩气经脱除碳氢化合物后作为载气,载气中的总烃含量应低于 0.01×10^{-6} (体积分数)。附录 A 给出了一种参考的载气净化方式。

5.2.2.3 浓缩条件的选择

浓缩温度:液氮浴, $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$;

解吸条件:80 ℃以上水浴;

浓缩样品的体积,根据仪器检测限和分析任务确定。为确保浓缩操作时的安全性,浓缩样品的体积不应超过 150 mL。

5.2.2.4 其他条件

氧的干扰信号应不影响目标组分的测定。

应调节适当的火焰燃烧条件或改善检测器的气流方式,避免样品气使检测器熄火或形成较大的干扰信号,影响碳氢化合物或总烃含量的分析。

其他色谱条件按色谱仪说明书的有关规定执行。

5.2.3 气体标准样品

建议采用与被测组分含量相近的气体标准样品。当被测组分含量(体积分数)低于 1×10^{-6} 时,建议采用相应组分含量为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 的气体标准样品。

当采用氦离子化气相色谱仪时,推荐采用平衡气为氧气的标准样品;当采用火焰离子化气相色谱仪时,可以采用平衡气为氩气或氮气的标准样品。

5.3 测定步骤

5.3.1 开机

按照仪器说明书规定开机并设定仪器的各项参数,通过色谱工作站或其他二次仪表观察色谱仪是否处于稳定的工作状态。

5.3.2 尾气排放与处理

仪器的排放气应进行妥善处理。

5.3.3 测量

当仪器稳定后,分别完成标准样品和待测样品的进样分析。进样分析时应在平行条件进行,直接进样时,直至相邻两次进样后色谱信号的峰面积的相对偏差小于 10%;浓缩进样时,直至相邻两次进样后色谱信号的峰面积的相对偏差小于 20%。

当采用浓缩技术进样时,应当在分析样品前考核系统的可靠性(如色谱峰峰形、回收率等)并测定系

统的空白值。

5.3.4 停机

按照仪器说明书的规定执行。

6 定量重复性

定量重复性参照 JJG 700 执行。

7 结果处理

采用色谱峰面积作为定量计算基础,采用外标法计算样品中目标组分的含量;当半峰宽不变时,可以采用峰高定量。

当采用浓缩法进样时,参照 GB/T 3634.2 的相关规定进行结果处理。

8 报告

报告应包括下列内容:

- 测定日期、环境温度、大气压;
- 样品名称、取样方案、采样地点、样品编号、取样分析周期;
- 成套仪器的各项参数;
- 测定结果;
- 本标准中未包括的但影响分析结果的其他内容;
- 分析员和审核员姓名。

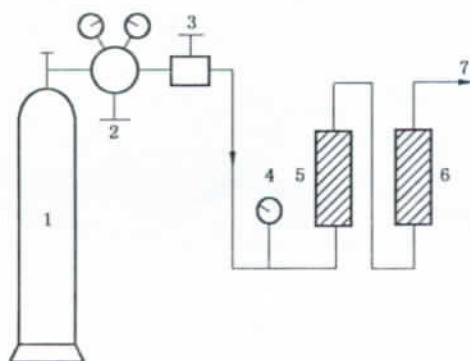
附录 A
(资料性附录)
火焰离子化法载气净化

A.1 原理

有多种载气净化的方式。图 A.1 的方式是采用两级净化的原理来脱除载气中的烃类组分。在第一级净化管中填满 0.18 mm~0.25 mm 的 OC-2 催化剂,在第二级净化管中填满 0.18 mm~0.25 mm 的 5A 分子筛。两级净化管均设置有升温 and 控温装置。在 200 ℃下,载气通过第一级净化管时,载气中的烃类组分在 OC-2 催化剂的作用下转化为二氧化碳和水。在室温条件下,第二级净化管吸附载气中的二氧化碳和水。

A.2 净化流程示意图

参考的载气净化流程示意图参见图 A.1。



说明:

- 1——载气钢瓶;
- 2——钢瓶减压器;
- 3——稳压阀;
- 4——压力表;
- 5——OC-2 催化剂管;
- 6——5A 分子筛管;
- 7——净化器出口,接色谱仪载气入口。

图 A.1 参考的载气净化流程示意图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
空分工艺中危险物质的测定
第 1 部分:碳氢化合物的测定
GB/T 28125.1—2011

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字
2012 年 5 月第一版 2012 年 5 月第一次印刷

书号: 155066·1-44824 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 28125.1—2011