

中华人民共和国国家标准

液化石油气组分气相色谱分析法

GB 10410.3-89

Analysis of liquefied petroleum gas
composition by gas chromatography

本标准适用于液化石油气C₂以下气态烃类组分的分析,不包括炔烃。

1 方法原理

用带有热导检测器的气相色谱仪,由色谱柱将试样中各组分分离,根据记录下的各组分的峰面积及保留时间,用面积归一化法计算各组分的百分含量。

2 仪器及材料

2.1 气相色谱仪

2.1.1 检测器

热导检测器,氢作载气,灵敏度 $\geq 1000\text{mV}\cdot\text{mL}/\text{mg}$ (苯)。

2.1.2 记录仪

具有下列性能,但采用积分器或微处理机时不受其限制。

满刻度:1mV以下。

记录纸的有效宽度:200mm以上。

笔录速度:在满刻度的99%以内为1s以下。

记录纸传送速度:不小于5mm/min。

2.1.3 积分器或微处理机

积分灵敏度:最小积分单位 $1\mu\text{V}\cdot\text{s}$ 。

线性度:在输入1mV以上的测定值为 $\pm 0.1\%$ 。

输入电压:最大1000mV。

2.2 进样器

进样采用气体六通阀,定量管0.5~1mL。被采集的试样经流路转换送到色谱柱。

2.3 载气

氢气,纯度 $\geq 99.9\%$ 。

2.4 色谱柱

2.4.1 柱管:材质不锈钢或尼龙,长度与内径见表1所示。

2.4.2 固定相:色谱柱的填料应按表1采用。

2.4.3 填充方法:将柱管内部洗净烘干后,在柱出口端填入少量玻璃棉,并用纱布裹好与真空泵连接,然后从柱入口端装入固定相,装填过程中应轻轻敲打柱管,装满后填入适量玻璃棉。色谱柱要填充紧密均匀。

2.4.4 色谱柱的老化:将装填好的色谱柱与色谱仪连接,这时色谱柱出口一端不与检测器连接,通入载气(如用氢气作载气时必须将出口导出室外),将柱箱温度调节到固定液的最高使用温度以下,以40mL/min的载气流速老化4~8h。

中华人民共和国建设部1988-10-10批准

1989-11-01实施

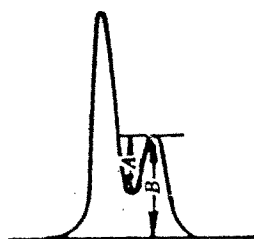
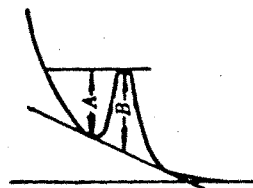
表1 色谱柱

色谱柱名称	固 定 相					柱 管		使用温度 范围 C
	固 定 液			载 体		长 m	内径 mm	
	混合固定液	液相载重量 % (m/m)	溶 剂	载 体	粒 径 目			
DNBM-ODPN	顺丁烯二酸二丁酯 95% $\beta\beta'$ -氧二丙腈 5%	26	三氯甲烷	6201 红色载体	60~80	8~10	3	室温~40
DBP-ODPN	邻苯二甲酸二丁酯 95% $\beta\beta'$ -氧二丙腈 5%	26	乙 醚	6201 红色载体	60~80	8~10	3	室温~40

注: ① DNBM: di-n-butyl maleate
ODPN: $\beta\beta'$ -oxydipropionitrile
DBP: dibutyl-o-phthalate

② 由于组分在色谱柱中的分离对分析结果的精度有很大的影响,所以在表2和附录A中给出了相对保留时间和色谱图供参考。

2.4.5 组分在色谱柱上的分离必须符合下列要求:当组分含量大于5%, A/B 大于0.8;当组分含量小于5%时, A/B 大于0.4,如图1所示。在小组分相邻于大组分时,取小峰的斜率作为基线,如图2所示。

图1 A/B 比率的图例图2 对小组分峰 A/B 比率的图例

A—两峰间峰谷深; B—两相邻峰高于基线的较小峰的峰高

3 仪器的控制

3.1 打开载气的高压气瓶阀,将分压调至0.39~0.49MPa(4~5kgf/cm²),打开载气流量调节阀,将色谱柱入口压力调节到0.19~0.29MPa(2~3kgf/cm²),在检测器出口处关闭载气的通路,对进样器、色谱柱的各连接部分用发泡溶液严格检查,确认不漏为止。

3.2 打开检测器出口,用流量调节阀将检测器出口的载气流速调节到一定值(在40~60mL/min的范围内)。

3.3 接通色谱仪和记录仪(或微处理机)的电源,在0~40°C的范围内给定柱箱温度,检测器的给定温度比柱温高20~30°C。

3.4 载气通入10min后,给定热导检测器的桥电流150~200mA¹⁾,稳定30min。

注:1) 以氢气为载气时,国产色谱仪桥电流常用200mA,进口色谱仪桥电流多用150~175mA。

3.5 将衰减档放在最高灵敏度位置,启动记录仪,基线漂移在10min内变化小于记录仪满刻度的1%。

4 试样的引入

4.1 气体试样法

气体试样法是取天然气化的试样,可采用聚乙烯热压塑料袋连接减压器取样或减压器与六通阀连接直接采样。用聚乙烯热压塑料袋取样放置时间应小于30min。

4.2 气化试样法

4.2.1 将试样容器按图3连接,然后打开阀门A、C,缓慢打开流量调节阀B,控制气化速度为5

100mL/min,使管路中的空气全部置换出来。排出的冲洗管路的气体应引出室外。冲洗2~5min后,关闭阀门C,立即转动六通阀至进样位置,将采集的试样引入色谱柱。

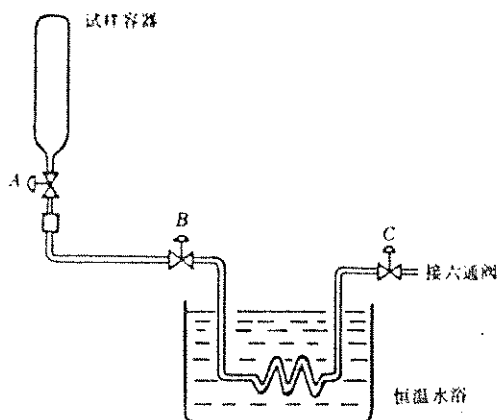


图3 气化试样系统连接图

4.2.2 戊烷含量 $<1\%$ 时,气化水浴温度为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。戊烷含量 $>1\%$ 时,气化水浴温度为 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。液体试样流量应控制在约 $5\text{mL}/\text{min}$ 。

注:图1的整个进样系统要试漏,如有漏气现象,应立即关闭试样容器,将系统剩余试样全部放掉,然后在确认不漏气的情况下,重新进样。

5 定性分析

组分的出峰顺序见表2。

表2 组分在色谱柱上的相对保留值

色谱柱名称		DNBM-ODPN	DBP-ODPN
柱温, $^{\circ}\text{C}$		25	25
色谱柱		$10\text{m} \times 3\text{mm}$	$10\text{m} \times 3\text{mm}$
检测器出口载气流速, mL/min		40	40
相对正丁烷的保留值	空气+甲烷	0.32	0.34
	乙烷+乙烯	0.39	0.40
	丙烷	0.53	0.54
	丙烯	0.60	0.60
	异丁烷	0.77	0.77
	正丁烷	1.00	1.00
	正、异丁烯	1.18	1.15
	反丁烯-2	1.40	1.38
	顺丁烯-2	1.58	1.55
	丁二烯 1,3	1.69	
	异戊烷	2.04	1.81
正戊烷	2.32	2.31	

表 2 中的相对保留值是以正丁烷为基准,按式(1)计算:

$$R_i = \frac{T_i}{T_b} \dots\dots\dots(1)$$

式中: R_i ——组分 i 的相对保留值;
 T_i ——组分 i 的保留时间, min;
 T_b ——正丁烷的保留时间, min。

6 定量分析

6.1 峰面积的测量

6.1.1 手工测量:

半高峰宽法计算峰面积的近似值。

$$A = h \times W_{h/2} \times \text{衰减比} \dots\dots\dots(2)$$

式中: A ——组分的峰面积, cm^2 ;
 h ——组分的峰高, cm ;
 $W_{h/2}$ ——半高峰宽度, cm 。

半高峰宽是采用带刻度的放大镜读至 0.01 cm 。

6.1.2 积分器法

读出积分器上的相应数值,按式(3)计算各组分的峰面积。

$$S_i = C_i \times A_i \dots\dots\dots(3)$$

式中: S_i ——组分 i 的峰面积积分值(无单位);
 C_i ——组分 i 的积分器计数值;
 A_i ——组分 i 的衰减比。

注:即使谱峰在刻度之外,也不必进行衰减操作,此时设积分器的 $A_i=1$ 。

6.1.3 直接用微处理机计算。

6.2 计算

试样中某组分的百分含量用面积归一化法,按式(4)计算:

$$x_i(\%) = \frac{f_i A_i}{\sum(f_i A_i)} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

式中: x_i ——试样中组分 i 的百分含量;
 f_i ——组分 i 的校正因子(见表 3);
 A_i ——组分 i 的峰面积, cm^2 。

表 3 各组分的校正因子

组分名称	甲 烷	乙 烷	乙 烯	丙 烷	丙 烯	异丁烷	正丁烷
校正因子 f_i	2.80	1.96	2.08	1.55	1.54	1.22	1.18
组分名称	正丁烯	异丁烯	反丁烯-2	顺丁烯-2	丁二烯 1,3	异戊烷	正戊烷
校正因子 f_i	1.23	1.22	1.18	1.15	1.25	0.98	0.95

7 精密度

7.1 重复性

在同一实验室由同一操作员,用同一试验方法与仪器,对同一试样作三次分析时,分析结果之差不超过表 4 所允许的误差范围。

7.2 再现性

在不同实验室,由不同操作员采用不同仪器,将同一试样分别作一次分析,两个分析结果之差不得超过表4中所允许的误差范围。

表4 不同浓度范围的精密度 %

组分含量	0~1	1~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30
重复性 r	<0.23	<0.37	<0.55	<0.71	<0.89	<1.07	<1.27
再现性 R	<0.51	<0.68	<1.05	<1.39	<1.66	<1.93	<2.10

附录 A
色 谱 图
(补充件)

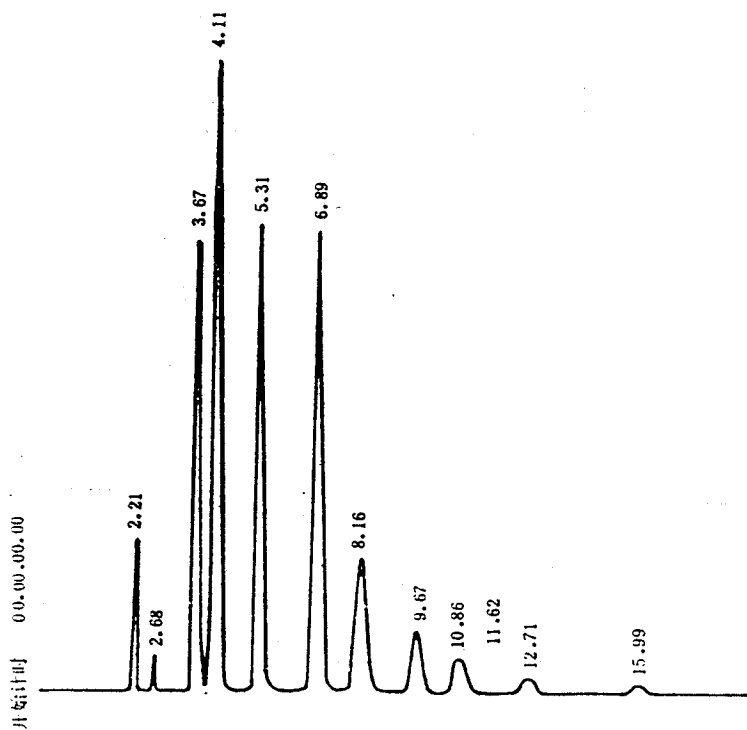


图 A1 DNBM 与 ODPN 混合固定液柱的典型色谱图

注:图中数字为保留时间(min)。

2.21 空气+甲烷;2.68 乙烷+乙烯;3.67 丙烷;4.11 丙烯;5.31 异丁烷;6.89 正丁烷;8.16 正异丁烯;9.67 反丁烯-2;10.86 顺丁烯-2;11.62 丁二烯-1,3;12.71 异戊烷;15.99 正戊烷。

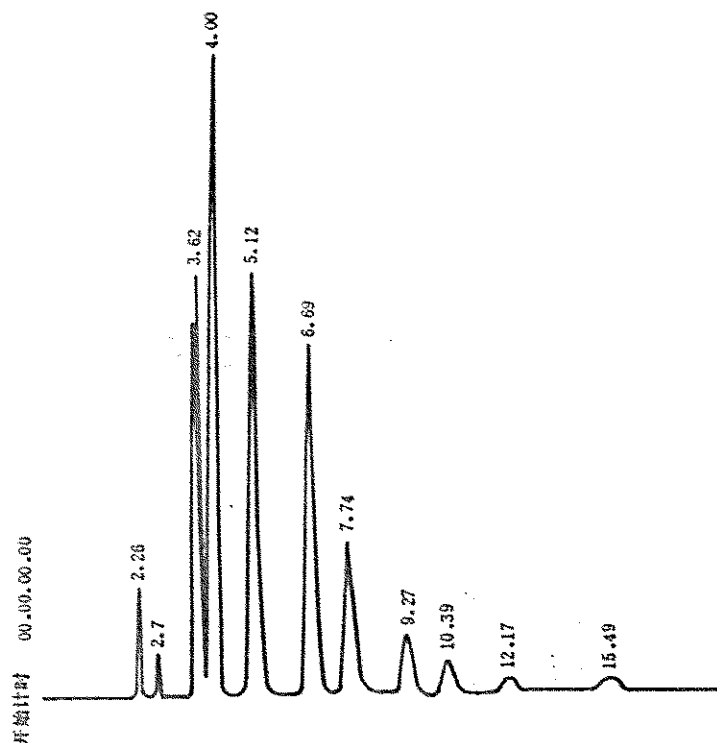


图 A2 DBP 与 ODPN 混合固定液柱的典型色谱图

注：图中数字为保留时间(min)。

2.26 空气+甲烷；2.7 乙烷+乙烯；3.62 丙烷；4.0 丙烯；5.12 异丁烷；6.69 正丁烷；7.74 正异丁烯；9.27 反丁烯-2；10.39 顺丁烯-2；12.17 异戊烷；15.49 正戊烷。

附录 B

液化石油气取样方法

(参考件)

本方法推荐两种取样方法。钢瓶取样和聚乙烯管取样。钢瓶取样适用于贮存、转运及分析，聚乙烯管取样适用于现场分析。

B1 单阀或双阀钢瓶取样

见图 B1 所示，钢瓶耐压不小于 3.04MPa (31kgf/cm^2)。

B2 聚乙烯管取样器

聚乙烯管的长度一般为 1m 左右，如图 B2 所示。

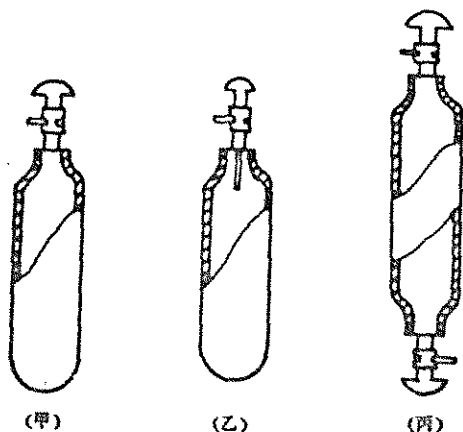


图 B1 钢瓶取样器

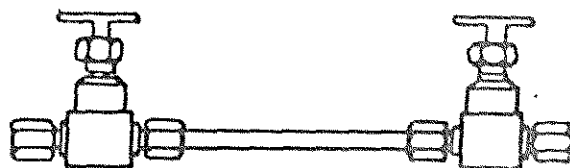


图 B2 聚乙烯管取样器

B3 取样步骤

B3.1 钢瓶甲取样

B3.1.1 连接真空泵(30L/min),抽空钢瓶至残压小于 133Pa(1mmHg),关闭钢瓶阀门,拆下钢瓶称重,并记录重量。

B3.1.2 打开取样点阀门,让试样冲洗管线及接头几秒钟。

B3.1.3 立即用连接螺帽将抽空称重的钢瓶与取样点紧密连接。依次打开取样点及钢瓶阀门,让试样压入钢瓶至满后,关闭各阀门并松开连接螺帽,卸下钢瓶,取样结束。

B3.1.4 将装满试样的钢瓶称重,计算试样的实际重量,要求钢瓶内试样的容积为:常温试样占钢瓶容积的 80%左右,低温(冬季)试样占钢瓶容积的 70%左右。多余的试样,可将钢瓶倒放,由下面的阀门放出液相。重量不足者,应重新取样。

B3.2 钢瓶乙取样

B3.2.1 连接真空泵,抽空钢瓶至残压 133Pa(1mmHg),关闭钢瓶阀门,卸下。

B3.2.2 打开取样点阀门,让试样冲洗管线及接头几秒钟。

B3.2.3 立即用连接螺帽将抽空的钢瓶与取样点紧密连接。依次打开取样点和钢瓶的阀门,让试样压入钢瓶至满后,关闭各阀门,并松开连接螺帽,卸下钢瓶,取样结束。

B3.2.4 利用 20%放出管(或 30%放出管),将钢瓶直立放置,打开钢瓶阀门。当放出物出现气体时,立即关闭阀门。若无液体放出,应重新取样。

B3.3 钢瓶丙取样

B3.3.1 称重钢瓶并记录其重量。

B3.3.2 用连接螺帽将钢瓶与取样点紧密连接。

B3.3.3 打开钢瓶各阀门及取样点阀门,用试样冲洗钢瓶。

B3.3.4 依次关闭钢瓶末阀、首阀及取样点阀门,卸下钢瓶,取样结束。

B3.3.5 称重装满试样的钢瓶,由下面的阀门放出多余试样,使试样仅占钢瓶容积的 80%或 70%左右。

B3.4 聚乙烯管取样

B3.4.1 按图 B2 准备好聚乙烯管取样器。

B3.4.2 将聚乙烯管一端阀门与取样点连接螺帽紧密连接,打开聚乙烯管及取样点各阀门,让试样冲洗聚乙烯管。

B3.4.3 关闭末阀,当试样充满聚乙烯管后,关闭首阀,取样结束。

B3.4.4 如发现聚乙烯管中有小气泡在逐渐扩大,说明漏气,应重新取样。

B4 注意事项

- B4.1** 所有取样钢瓶必须经过试压,按有关安全规定进行。不准受热、碰撞,钢瓶必须洁净,不能装其他物质。
 - B4.2** 取样时试样必须处于均匀状态,取样点应置于液面以内,保证液相取样。
 - B4.3** 取样容器的大小视试样的用量而定。取好的试样应放在阴凉处。
 - B4.4** 取样后,容器必须试漏。如发现漏气,该试样作废,应重新取样。
-

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部提出。

本标准由中国市政工程华北设计院归口。

本标准由北京市公用事业科学研究所负责起草并解释。

本标准主要起草人张宝成。