

# 液氧、液空中微量乙炔的测定

赵丽颖 刘林森 黄力武  
(重庆市化工研究院)

**摘要** 采用 GDX - 501 为固定相,用保留值和加入已知物增加峰高法进行定性,用外标法进行定量,建立了气相色谱法测定液氧、液空中微量乙炔含量的方法。该法具有操作简便、重现性好、准确度高的优点。

**关键词** 液氧 液空 乙炔 色谱 分析

空分装置是以天然气为原料制乙炔的重要配套装置,原料空气很容易受到乙炔及其他烃类杂质的污染而被吸入分馏塔。由于乙炔具有碳三键 (HC≡CH),化学性质活泼,不稳定,而且乙炔在液氧中的溶解度非常小,蒸气压不大,乙炔含量超过其溶解度时就会以固体形式析出。固体乙炔具有更大的活性,当液氧、液空中微量乙炔达到一定浓度时,致使分馏塔很容易发生爆炸<sup>[1,2]</sup>,严重威胁人身安全和制氧设备的安全。因此,长期以来,人们就一直在寻找一种能准确、灵敏、快速测定液氧、液空中微量乙炔的分析方法,国内以往大多采用比色法测定乙炔含量<sup>[2]</sup>,此法不仅操作手续烦琐,而且灵敏度较低、分析时间较长,采用 GDX - 501 作固定相的气相色谱法和氢火焰离子化检测器,能满足空分装置对液氧、液空中微量乙炔进行快速、灵敏、准确的测定要求。

## 1 方法原理

利用试样中各组份在 GDX - 501 色谱柱中的气相和固相间具有不同的吸附能力,当载气携带试样各组份在色谱柱中运行时,各组份在两相间进行反复多次的吸附-脱附分配过程,经过一定柱长后,彼此分离,按顺序依次进入氢焰检测器,检测器根据样品中含碳有机物的性质和含量不同,产生电流信号,此信号经微电流放大器后,输入记录仪,绘制各组份的色谱峰,根据色谱峰的保留时间和加入已知物增加峰高法进行定性,色谱峰高进行定量分析。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与材料

#### 2.1.1 仪器

SC - 6 型气相色谱仪,带氢火焰离子化检测器 (四川分析仪器九厂生产)。

#### 2.1.2 色谱固定相

GDX - 501: 粒径 0.15 ~ 0.18 mm (天津试剂二厂生产);

GDX - 502: 粒径 0.15 ~ 0.18 mm (天津试剂二厂生产);

404 有机载体: 粒径 0.15 ~ 0.18 mm (上海试剂厂生产)。

#### 2.1.3 标准气

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub>

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

n - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

iso - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

以上标准气均由西南化工研究院提供。

液氧、液空实验样品来自重庆市化工研究院空分装置。

### 2.2 采样方法的确定

#### 2.2.1 相关烃的沸点

几种烃的沸点数据见表 1<sup>[3]</sup>,氧的沸点是: -182.97,氮的沸点是 -195.81。

表 1 几种烃的沸点 (单位: °C)

甲烷	乙烷	乙炔	丙烷	丁烷
-161.7	-88.6	-84	-42.1	-0.5

由于在取液氧样品时,存在一个相变过程,由表 1 数据可见,在常态时,氧首先被气化。液氧中氧的气化温度与烃类物质的气化温度不一致,使样品气中烃类物质含量不均匀。如果直接从管线取样阀取气体样品,一般很难取到真实含量的样品。因此,直接从管线采取液氧气化后的气样分析不适宜,液空也是同样的道理,这样使检测结果偏低。必须使用特殊的采样方法,才能解决样品气成分不均匀的问题。

#### 2.2.2 采样方法

将液氧、液空样品直接从取样阀放至液氧保温桶

中,立即用不锈钢勺取大约 0.3 mL 液氧、液空样品,倒入 100 mL 针筒内(事先将筒塞拔出),迅速将筒塞上好,排尽针筒内气体,迅速将橡皮管夹好,让液氧、液空样品在针筒内完全汽化,然后进行分析,该方法简便、快捷。

### 2.3 分离条件选择试验

#### 2.3.1 色谱固定相的选择

采用气相色谱法测定液氧、液空中微量乙炔的含量,首先要选择一个对烃类物质能达到良好分离的固定相,才能准确测定其含量。据文献[4,5]报道,以下几种固定相可供选择:硅胶吸附剂;固定液角鲨烷涂于载体上构成的固定相;高分子多孔微球 GDX-501、GDX-502 固定相等等。粗孔微球型硅胶对  $C_1 \sim C_4$  烃分离良好,但此种吸附剂易吸水而失效;非极性固定液角鲨烷涂于载体上,构成固定相分离烃类物质。该法是很成熟且应用较广泛的方法之一,其缺点是对碳数多的烃保留时间长,峰形不尖锐,甲烷含量高时与乙炔分离也不太理想。高分子多孔微球 GDX-501、GDX-502 以及相类似的 404 有机载体能较满意地分离  $C_1 \sim C_4$  烃,柱效高,峰尖锐,不易失效。

选择高分子多孔微球 GDX-501、GDX-502 和相类似的 404 有机载体作为固定相,在相同的操作条件下,对甲烷、乙烷、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷进行了分离实验。谱图显示:GDX-501、GDX-502 固定相馏出的色谱曲线中甲烷、乙烷、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷的分离情况良好,峰形尖锐。而 404 有机载体馏出的色谱曲线中保留时间较长,峰形也不如前两种尖锐。因此,选择了 GDX-501 高分子多孔微球为固定相来进行分析。

#### 2.3.2 柱长、柱温与载气流量的选择

一般分离度随柱长的增加而增加,长柱有利于分离,但使载气的流量及压力受到影响,传质阻力增加,分析时间延长,因此柱子不宜过长。采用小的柱径,使柱效提高,但柱径太细不好做填充柱;太粗的柱径,固然能增加样品的柱容量,但单位长度的柱效率比小直径的为低,经过筛选、试验,选用 4 mm  $\times$  3 m 的不锈钢柱。

柱温是影响组分分离的重要因素。柱温高,分析时间短,但纵向扩散增加,降低了分离度;柱温低,有利于分离,但分析时间又要延长。考虑到液氧、液空这一特殊的样品,本文通过其它条件不变,只改变柱温的实验,选出最佳柱温为 108。

以  $N_2$  为载气,流量 15 ~ 60 mL/min 分别进行试验。当载气流量为 53 mL/min 时,分离良好,峰形尖锐,分析时间短。因此,本方法确定  $u = 53$  mL/min 为

载气最佳流量。

### 2.4 进样量与最佳氢气、空气流量的调试

通过多次试验,只有当进样量为 5 mL 时,在所选定的最佳操作条件下,乙炔的最小检出浓度才能达到  $0.1 \times 10^{-6}$ 。但该进样量的样品经色谱柱分离,进入离子头喷嘴燃烧时,立即产生火焰熄火现象。这是由于样品进入离子头喷嘴燃烧时,突然增加了助燃气中氧的浓度,改变了火焰燃烧的适当比例,为保证此进样量,只有改变氢气和空气的流量比。经过多次调试,将空气流量由 300 mL/min 降为 200 mL/min,氢气流量由 31 mL/min 增加为 40 mL/min,当进样量为 5 mL 时,火焰燃烧正常,保证了乙炔最小检出浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$ 。

### 2.5 操作步骤

#### 2.5.1 定性测定

##### (1) 保留时间定性

分别取适量甲烷、乙烷、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷标准气于 100 mL 针筒内,以空气为稀释气,配成浓度较稀的已知样,取已知样 5 mL 进样,按选择的最佳操作条件(色谱柱 4mm  $\times$  3m 不锈钢填充柱;柱温 108;氢焰检测器温度 110;汽化室温度 110;载气  $N_2$ , 53 mL/min;燃气  $H_2$ , 40 mL/min;助燃气空气, 200 mL/min)测定,再注射 5 mL 液氧、液空气体样品,用比较保留时间的办法来给样品各组分定性。

实验证明:样品中第一个峰( $t_{R1} = 40$  s)为甲烷峰,第二个峰( $t_{R2} = 55$  s)为乙烷峰,第三个峰( $t_{R3} = 71$  s)为乙炔峰,第四个峰( $t_{R4} = 88$  s)为丙烷峰,第五个峰( $t_{R5} = 141$  s)为异丁烷峰,第六个峰( $t_{R6} = 178$  s)为正丁烷峰。

##### (2) 峰高增量法定性

在选择的最佳条件下测出样品气的色谱图,再在样品中加入甲烷标准气,同一条件下测出色谱图,样品中第一个峰明显增高,说明第一个峰为甲烷峰,依次加入乙烷、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷标准气,则分别第二个峰、第三个峰、第四个峰、第五个峰、第六个峰也增高,说明第二、三、四、五、六个峰分别为乙烷峰、乙炔峰、丙烷峰、异丁烷峰和正丁烷峰。

#### 2.5.2 定量测定

以乙炔作外标,求出绝对校正因子,然后进行定量计算。将浓度为 0.15% 的乙炔标准气,以空气为稀释气,采用 100 mL 注射针筒配制一系列不同浓度的已知样。在不同的浓度下,作出乙炔峰高的绝对校正因子,就可计算出乙炔的含量。

### 2.6 结果计算

### 2.6.1 计算方法

以乙炔标准气作工作曲线,求出乙炔峰高的绝对校正因子,即可计算出乙炔的含量,计算公式如下:

$$C_2H_2 = \frac{h_{C_2H_2} \times f_{C_2H_2}}{V_0}$$

式中:  $h_{C_2H_2}$  为乙炔的峰高;  $f_{C_2H_2}$  为乙炔校正因子, mL/cm;  $V_0$  为换算为标准状况下的进样体积, mL。

其中,工作曲线的制作和样品分析操作条件应保持一致,用乙炔标准气进行校正,变换几个不同的进样量,计算校正因子。校正因子计算公式如下:

$$f_{C_2H_2} = \frac{E \times V_0}{h_{C_2H_2}}$$

式中:  $f_{C_2H_2}$  为乙炔校正因子, mL/cm;  $E$  为乙炔标准气浓度, %;  $V_0$  为换算为标准状况下的进样体积, mL;  $h_{C_2H_2}$  为乙炔标样的峰高, cm。

### 2.6.2 乙炔峰高绝对校正因子的测定结果 (见表 2)

表 2 乙炔峰高绝对校正因子的测定结果

$C_2H_2, 10^{-6}$	$V_0$ (mL)	$f_{C_2H_2}$ (mL/cm)	$\bar{f}_{C_2H_2}$ (mL/cm)	标准偏差 S	cv%
0.492	2.84	$7.48 \times 10^{-7}$			
0.492	3.96	$7.43 \times 10^{-7}$			
0.492	5.04	$7.40 \times 10^{-7}$			
0.367	2.84	$7.45 \times 10^{-7}$	$7.46 \times 10^{-7}$	$0.11 \times 10^{-7}$	1.47
0.367	3.96	$7.65 \times 10^{-7}$			
0.367	5.04	$7.33 \times 10^{-7}$			

### 2.6.3 方法的精密度

在色谱分离最佳条件稳定时,用配制的同一样品重复测定多次,根据计算方法求出乙炔的含量,并计算出平均偏差、标准偏差,其结果见表 3。

表 3 方法的精密度计算结果

次数	1	2	3	4	5	平均值	平均偏差	标准偏差
$C_2H_2, 10^{-6}$	1.88	1.67	1.56	1.67	1.77	1.71	0.092	0.12

本方法考察了重庆市化工研究院空分装置的液氧、液空样品,分析了乙炔的含量,结果见表 4。

表 4 液氧、液空中乙炔含量分析结果

批号	1	2	3
$C_2H_2$ (液氧), $10^{-6}$	0.10	0.25	0.17
$C_2H_2$ (液空), $10^{-6}$	0.10	0.22	0.14

## 3 结论与讨论

### 3.1 结论

(1) 利用 SC-6 型气相色谱仪 (带氢火焰离子化检测器) 和 GDX-501 固定相,按选择的最佳条件,能满意地分离液氧、液空中甲烷、乙烷、乙炔、丙烷、异丁烷、正丁烷各组分;解决液氧、液空中微量乙炔的直接定量测定。

(2) 本方法定量精密度好、测定快速、灵敏、操作简便,满足了工艺的要求。

### 3.2 讨论

(1) 由于乙炔是引起空分装置爆炸的主要物质,因此,本实验着重考察了乙炔的定量分析,但其它烃同样会引起爆炸的危险,如果要对其定量分析,再结合其相对响应值便可计算出相应组分的含量。

(2) 测定液氧、液空或大气中痕量乙炔的含量 ( $< 10^{-7}$  级),必须采取浓缩取样,才能满足定量的要求。

(3) 为了及时起好监控作用,可将此方法应用于在线色谱分析中去。

### 参考文献

- 薛裕根. 制氧机故障分析 100 例 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1991. 10~13
- 葛志祺. 制氧工问答 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1978. 188~233
- 吉林化学工业公司研究院. 气相色谱实用手册 [M]. 北京:化学工业出版社, 1980. 147~149
- 孙传经. 气相色谱分析原理与技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 1981. 216~217
- 成都科技大学分析化学教研室编. 分析化学手册. 第四分册. 色谱分析 [M]. 北京:化学工业出版社, 1984. 380~383

### 作者简介

赵丽颖:女,1968年生,1991年毕业于北京理工大学化学工程系。高级工程师。主要从事天然气化工、精细化工和高分子材料等方面的应用研究。

收稿日期:2004-11-18

收修改稿:2004-12-16

编辑:杨兰



### Analysis of Trace Lead and Organic Lead in Gasoline by Spectrometry

Huang Zongping (Xiamen Inspection and Quarantine Bureau for Departure and Entrance). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL 34, NO. 2, pp 135 ~ 137, 2005 (ISSN 1007 - 3426, N CHINESE)

**Abstract:** It is very important for the health and the environmental protection to strictly control and accurately determine lead content in gasoline. The methods of spectrometry and pretreatment for trace lead in gasoline were summarized in this paper. The technology of spectrometry associated with chromatography can be used for type analysis for various organic leads.

**Keywords:** spectrometry, gasoline, lead, organic lead

### Determination of Trace Ethyne in Liquid Oxygen or Liquid Air

Zhao Liying, Liu Linsen, Huang Liwu (Chongqing Research Institute of Chemical Industry). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL 34, NO. 2, pp 138 ~ 140, 2005 (ISSN 1007 - 3426, N CHINESE)

**Abstract:** Determination of ethyne in liquid oxygen or liquid air by GC was introduced in this paper, where GDx-501 was used as fixed phase. The retention time, or the method of increasing peak height by adding the known substance was used in qualitative analysis, ESTD method was used in quantitative analysis. The method was simple, rapid and accurate.

**Keywords:** liquid oxygen, liquid air, ethyne, Chromatogram, analysis

### Probing into the Method for Acidity Quick Determination of Jet Fuel and Straight-run Diesel Fuel

Dou Xianghui<sup>1</sup>, Wang Jinfan<sup>2</sup>, Zhao Fengsha<sup>3</sup>, et al (1. Quality Test Center of Lanzhou Petroleum and Chemical Corporation, 2. Zhuhai Huafu Petroleum and Chemical Corporation, 3. Editorial Department of Petrochemical Technology & Application). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL 34, NO. 2, pp 141 ~ 142, 2005 (ISSN 1007 - 3426, N CHINESE)

**Abstract:** The method for acidity quick determination of jet fuel and straight-run diesel fuel is introduced in the paper. After researching into quick measure method of neutral value of refined lubricating oil, deduce the calculated formula for acidity quick determination of jet fuel and straight-run diesel fuel, making use of the relationship in unit of neutral value and acidity, and the conversion relation of density & quality & volume. By means of the group of test conditions & data comparison, the result indicates the method is simple, quick and accurate. The method is not only suitable for the analysis of products in the remote oil store and the spot lack of test conditions, but also suitable for control and analysis of middle

- products of production spot, production workshop & laboratory.

**Keywords:** quick measure method, formula determination, deduce, product, analysis

### Treatment, Tracking, Monitoring and Analyzing of T<sub>3</sub>X<sup>2</sup> Gas Reservoir Water in Zhongba Gas Field

Li Wenying, Cheng Yi, Zhang Rongzeng, et al (Northwest of Sichuan Environment Monitoring Centre, Southwest Oil & Gas Field Subsidiary Company). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL 34, NO. 2, pp 143 ~ 145, 2005 (ISSN 1007 - 3426, N CHINESE)

**Abstract:** The gas flow of T<sub>3</sub>X<sup>2</sup> gas reservoir in Zhongba gas field has reached about 60 × 10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d, and also the water invasion gas has occurred with it. The rejection of the formation water can thoroughly not only solve the problem of how to deal with it but also can completely eliminate the environmental pollution. The water flow of T<sub>3</sub>X<sup>2</sup> gas reservoir has reached around 240 m<sup>3</sup>/d at the present time. This article analyzes the present status of water treatment by investigating producing water situation of T<sub>3</sub>X<sup>2</sup> gas field and monitors and analyzes some items before and after the treatment, such as Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> + Sr<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, suspended substance (SS), volatilization phenol, oil, COD, pH, sulfide, Cl<sup>-</sup> and so on. The results show the rejection is fully feasible after the formation water is treated to meet the standard, and it is necessary to monitor periodically the outcrop area.

**Keywords:** gas reservoir water, treatment, monitoring and analyzing, rejection

### Researching on the Detection and Location System of Long Distance Gas Pipeline

Zhang Hongbing, Li Changjun (Southwest Petroleum Institute). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL 34, NO. 2, pp 146 ~ 147, 2005 (ISSN 1007 - 3426, N CHINESE)

**Abstract:** The Natural-gas pipeline is applied further and widely in contemporary society, yet because of some natural and anthropogenic factors, the leakage of pipeline is inevitable, which not only gives rise to the resource waste and environmental pollution, but also intimidates the security of life and wealth of mankind. So to establish the pipeline real time observation system, to reduce the economic loss and environmental pollution utmost become very necessary. This paper researches leakage monitor control system of long distance gas pipeline based on instantaneous model of natural gas, and exemplified it is a feasible detection means.

**Keywords:** transporting-gas pipeline, pipeline, leak watching and detection, technology research