

容器、管线及受限空间总烃、氢气、氧气快速测定

李俊 李杰 赵丽丽 陈伟华 王剑南

(独山子石化公司质量检验中心, 新疆 克拉玛依 833699)

摘要: 本文主要介绍了容器、管线及受限空间总烃、氢气、氧气的快速测定方法, 本方法既能够满足分析准确度上的要求, 同时具有分析速度快, 进样简单的优点, 可以更好的指导生产。使用外标法定量氧气的最低检测限为 0.2% (V/V), 氢气为 0.2% (V/V), 总烃为 0.1% (V/V)。

关键词: 总烃; 气相色谱; 快速

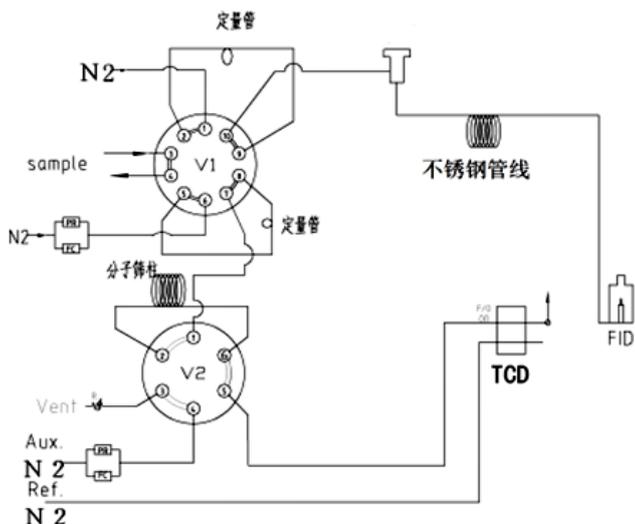
0 引言

随着我国炼化事业的不断发展, 各个炼化企业在开停工检修和受限空间作业发生的人员中毒窒息, 火灾爆炸事故也时有发生, 对容器、管线及受限空间总烃、氢气、氧气含量的测定必须使用色谱法进行分析。传统的总烃、氢气、氧气含量测定使用的是多维色谱方法, 将烃类组分进行分离, 总的分析时间在 30min 左右, 或者使用多台色谱仪多次进样完成。从分析时间和人力消耗方面已经不能满足实际需求, 一般要求从采样到分析结果的报出在 30min 以内。本文着重介绍一种快速准确的实现容器、管线及受限空间总烃、氢气、氧气含量的测定方法, 以满足生产需要。

1 原理简介

本方法采用阀进样, 样品进入气相色谱仪, 一路经过空柱, 采用氢火焰 (FID) 离子化检测器检测器检测气体中的总烃含量, 另外一路经过 13X 分子筛分离后进入热导检测器 (TCD) 检测氧气、氢气含量, 并将重组分反吹以减少分析时间, 通过外标法或者外标曲线法定量检测气体中总烃, 氢气、氧气含量, 其中总烃采用以甲烷定量计算。

2 仪器及材料



①气相色谱仪: 配有六通阀、十通阀和 FID、TCD 检测器;

②色谱柱: 不锈钢填充柱、固定相为 13X 分子筛, 40~60 目; 空柱, 本文实验室用 1/16 的钝化的不锈钢管线;

③高纯;

④载气: 高纯氮气或氦气: 纯度 ≥ 99.99%; 助燃气;

氢气: 纯度 ≥ 99.99%; 压缩空气: 压力大于 0.4MPa, 经分子筛过滤无油;

⑤色谱条件: 典型色谱条件, 进样口温度 150℃; 柱温 50℃; FID 温度 300℃; TCD 温度 200℃; 总烃柱流速 8.0mL/min; 氢气、氧气柱流速 15.0mL/min;

⑥标准气: 含有氢气、氧气、甲烷, 浓度应包含检测限和最大值的至少两个标准气体;

⑦阀图 (见上图)。

3 定性定量

以标准气体的保留时间定性, 使用外标法进行定量分析 (也可以使用标准曲线法进行定量分析, 但结果必须位于曲线范围内)。测定总烃时, 本方法出具的结果均以甲烷计总烃。

$$V_i = \frac{A_i \times H}{A_s} \times 100\%$$

A_i : 组分 i 的面积; A_s : 标准气体的峰面积; V_i : 组分 i 的体积百分含量; H : 标准气体的百分含量

4 结果与讨论

4.1 样品的新旧方法比对及重复性测定

分别使用调试好的仪器对样品进行分析, 与传统方法比对结果见表 1:

表 1 容器、管线及受限空间总烃、氢气、氧气含量分析结果表

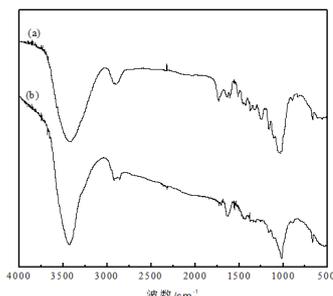
分析结果 % (V/V)	总烃		氢气		氧气	
	新方法	旧方法	新方法	旧方法	新方法	旧方法
第一次测定	0.20	0.20	0.22	0.22	0.24	0.24
第二次测定	0.21	0.20	0.21	0.21	0.25	0.23
第三次测定	0.22	0.21	0.21	0.24	0.23	0.22
第四次测定	0.20	0.20	0.22	0.22	0.24	0.24
第五次测定	0.22	0.21	0.22	0.26	0.26	0.25
是否有显著性差异	否		否		否	

从上表中可以得出, 对于同样的样品新方法和旧方法在测定结果上没有显著性差异, 也就是说新方法可以替代旧方法。从表中也可以得出, 测定结果重复性可以达到 10% 以内。

4.2 分析时间和人力比对结果

使用同一样品, 按照每个样品进行两次重复性实验, 计算结果报出时间如下表所示: (下转第 111 页)

氧化处理后,纤维素上含有羧基基团,同时仍有部分羟基未被氧化。



(a) TEMPO 氧化后的纤维素; (b) 脱色处理后的纤维素
图 2-5 FT-IR 光谱图

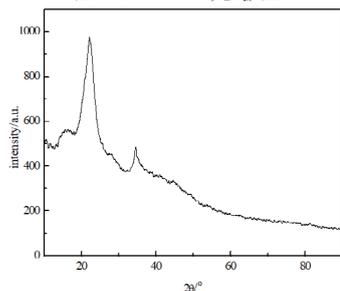


图 2-6 TEMPO 氧化后纤维素的 XRD 图

由图 2-6 可知,在 2θ 为 16° 、 23° 和 35° 处存在衍射峰,为典型的纤维素 I 的结晶结构^[17]。由谢乐公式计算得平均粒径为 120.6nm,属于纳米级微粒。

3 结论

①利用碱提法对玉米秸秆中所含的纤维素进行提取,提取物中纤维素最佳含量可达 93.52%;②利用 TEMPO 氧化体系对纤维素进行催化氧化处理得到了氧化纳米纤维素;③通过对制得的氧化纳米纤维素进行表征发现,经过 TEMPO 体系氧化后纤维素中引入了羧基基团,且平均粒径在纳米级。

参考文献:

- [1] 冯仰廉,张子仪.低质粗饲料的营养价值及合理利用[J].中国畜牧杂志,2001,37(6):3-5.
- [2] Siro I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials:a review[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459-494.
- [3] 胡云,金刚.纳米纤维素的制备及研究项目[J].中华纸业, 2013,34(6):33-36.
- [4] 甄文娟,单志华.纳米纤维素在绿色复合材料中的应用研究[J].现代化工,2008,28(6):85-88.
- [5] Tang J, Sisler J, Grishkewich N, et al. Functionalization of

cellulose nanocrystals for advanced applications[J].Journal of colloid and interface science,2017,494:397-409.

- [6] 王阳,赵国华,肖丽,等.源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的制备及其在食品中的应用[J].食品与机械,2017, 33(2):1-5.
- [7] 董凤霞,刘文,刘红峰.纳米纤维素的制备及应用[J].中国造纸,2012(6):68-73.
- [8] 康宏亮,刘瑞刚,黄勇.纤维素基功能材料的研究进展[J].高分子通报,2016(9):87-98.
- [9] Ye Daiyong, Montané D, Farriol X.Preparation and characterization of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus[J]. Carbohydrate Polymers,2005,61(4): 446-454.
- [10]Ye Daiyong, Montané D, Farriol X.Preparation and characterization of methylcellulose from Miscanthus sinensis[J].Carbohydrate Polymers,2005,62(3):258-266.
- [11]Bragd P L, Besemer A C, Bekkum H V.Selective oxidation of carbohydrates by 4-AcNH-TEMPO/peracidsy- stems[J]. Carbohydrate Polymers, 2002,49(4):397-406.
- [12]Bragd P L, van Bekkum H, Besemer A C. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: Survey of methods and applications[J].Topics in Catalysis, 2004, 27(1):49-66.
- [13]Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, et al.Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose[J].Biomacromolecules,2007,8(8):2485-2491.
- [14]Fukuzumi H, Saito T, Kumamoto Y, et al.Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J].Biomacromolecules,2009,10(1):162-165.
- [15]Hirota M, Tamura N, Saito T, et al.Surface carboxylation of porous regenerated cellulose beads by 4-acetamide-TEMPO/ NaClO/NaClO₂ system[J].Cellulose,2009,16(15):841-851.
- [16] 范鹏程,田静,黄静美,等.花生壳中纤维素和木质素含量的测定方法[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2008, 10(5):64-67.
- [17]Johar N, Ahmad I, Dufresne A.Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk[J].Industrial Crops and Products,2012,37(1):93-99.

作者简介:

车春波,从事专业:工业废水处理,毕业院校:哈尔滨工程大学。

(上接第 108 页)

表 2 容器、管线及受限空间总烃含量标样分析结果表

比对项目	新方法	旧方法(单机)	旧方法(多机)
分析结果报出时间 (min)	10	50	20
使用设备数量	1	1	2
使用员工数量	1	1	2

5 结论

综上所述,通过和其他在用方法的数据比对,此方法得到的结果没有显著性差异,此方法有着分析速度快、使用设备和人员力量少的优点。由于此方法的总烃结果以甲烷计,实际分析时总烃结果会偏高,但对于实际生产中的应用不构成影响。在实际分析过程中,能够更快速准确的报出分析结果,更好的满足生产需要,同时能够降低人员劳动强度,减少仪器设备的购置成本以及减少试剂消耗。