

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2017.06.11

气体中油含量检测的影响因素研究

单静, 童旋, 徐泽龙, 王胜群, 王杰, 王广灿, 靳鹏杰

(中国酒泉卫星发射中心, 甘肃 酒泉 732750)

摘要: 研究了“冷凝富集—紫外分光光度法”测定发射场用气微量油含量时, 标准物、气体取样流速和溶液静置时间对测定结果的影响。应用本文的研究结果, 在特气中油含量分析时, 可以在气体取样流速, 溶液静置时间等过程上选择最优参数, 提高气体分析化验的精度与效率。

关键词: 油含量; 标准物; 气体取样流速; 气体

中图分类号: TB99

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2017)06-0042-03

Research of Influence Factors on Oil Content of Gas

SHAN Jing, TONG Xuan, XU Zelong, WANG Shengqun, WANG Jie, WANG Guangcan, JIN Pengjie

(Jiuquan Satellite Launch Center, Jiuquan 732750, China)

Abstract: The influence factors of trace oil content, containing standard material, rate of gas flow and solution stable time which were obtained by the method of “condensational enrichment — ultraviolet spectrophoto” to measure launching site gas was investigated. The optimal parameters of flow velocity of sampling and standing time of the solution could be selected, which could improve the accuracy and efficiency of oil content analysis in special gas.

Key words: oil content; standard material; rate of gas flow; gas

0 引言

油含量是航天发射场供气品质技术指标要求中的一个重要参数。航天器上的多种精密仪器对气体中的油组份非常敏感^[1-3]。特气中的油含量超标, 很可能导致航天器不能正常工作。氧气、氮气、空气中所含的微量油主要对卫星、火箭的供气系统、燃料输送系统和发动机系统造成危害。这些系统中如果存在含油量过高的特种气体, 低温条件下油转变为固态, 可能会将密封件划伤从而影响密封, 也可能会造成毛细管或过滤网堵塞, 甚至可能会将管路阀门卡死或影响其配合。

目前, 针对航天发射场用特种气体中油含量测量问题, 我国有多种相对成熟的测定方法^[4-9]。这些方法的共同之处在于将特气中的油富集, 再进行定量测定。紫外分光光度法是 GJB 3403-1998《氮气和液氮规范》规定的油分测定方法, 测量波长为 226.2 nm。其测定油含量的原理是测定油类物质中含有带共轭双键和苯环的烃类化合物在紫外区域的特征吸收, 利用朗伯-比

尔定律计算相关成分的含量。带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215~230 nm, 带有苯环的芳香族化合物主要吸收波长为 250~260 nm。不同品种的油吸收值不同, 最大吸收波长是该物质的最佳吸收波长。故对最大吸收波长进行检测。

本文着重研究了冷凝富集—紫外分光光度法测定油含量过程中的影响因素, 对提高检测油含量的准确度有一定的参考价值。

1 实验与分析

现行的国家标准和国家军用标准中对每种气体测定油含量的化验操作流程的规定有所不同, 本文中采用高纯氮气测试过程中的实验操作和实验数据对油含量测定的相关影响因素进行分析。

1.1 参考油的选择

根据相关资料查得^[1,3,10], 氮气、液氮和空气在生产过程使用了压缩机油。三种气体在生产和倒气过程中, 所使用的油种类差别较大。

研究发现^[1,3]: 不同油品的最大吸收波长均在 226.2 nm 及其附近, 且在一定的范围内吸光度变化不大。可采用以下实验验证不同油品中主要可检测组份

收稿日期: 2017-11-21

作者简介: 单静(1988-), 女, 河北石家庄人, 工程师, 硕士, 从事推进剂及气体保障相关研究。

含量是否基本一致：准确称取各油品 0.0050 g，分别用石油醚溶于 50 mL 容量瓶中，在波长 226.2 nm 处测其吸光度，如表 1 所示。各油品的长链芳烃含量基本相同，可用 19#压缩机油作为标准物。

表 1 不同油溶液的吸光度

油溶液	吸光度
46#汽轮机油	0.925
32#汽轮机油	0.921
N-100#压缩机油	0.918
19#压缩机油	0.937

1.2 石油醚的影响

石油醚中的大部分杂质是芳香烃和不饱和烃，在测量时采用同种石油醚作空白，但石油醚中的芳香烃和不饱和烃对特征吸收峰下的吸光度仍有一定的干扰，引起测量结果不准。

各称取 0.001 gHs-19 号压缩机油于 6 个 100 mL 容量瓶中，分别用不同透光率的石油醚溶解至刻度，摇匀后静置。此时溶液的油含量理论值均为 0.01 mg/mL。用与溶解时相应的同种石油醚作空白，在波长 226.2 nm 处测各溶液中的油含量，结果如表 2 所示。

表 2 石油醚的透光率对气体油含量的影响

透光率/%	吸光度	油含量/(mg·m ⁻³)	相对误差 ε/%
0.692	0.00207	0.1081	9.81
4.521	0.00181	0.0945	8.45
18.899	0.00167	0.0870	7.70
50.325	0.00058	0.0304	2.04
62.401	0.00038	0.0199	0.99
70.635	0.00023	0.0118	0.18
80.293	0.00019	0.0101	0.10

由表 2 得出，当洗脱 Hs-19 号压缩机油过程采用不同透光率的石油醚时，相对误差和检测结果会有差异。但是随着石油醚透光率的升高，相对误差会降低，油含量的测定结果更准确。因此，石油醚在使用前必须进行纯化，使其透光率达到 70% 以上。

1.3 气体取样流速的影响

在 GJB3403 中规定用湿式流量计计量，用蛇形冷凝管来收集气体中被液氮冷凝下来的油份。用蛇形冷凝管在不同的流速下取相同 50 L 氮气样品，测量所收集成分的吸光度，所得数据如表 3 所示。

表 3 不同取样流速下的吸光度

流速/(L·min ⁻¹)	吸光度	油含量/(mg·m ⁻³)
0.15	0.0030	0.156
0.25	0.0030	0.156
0.50	0.0027	0.141
1.00	0.0023	0.120
2.00	0.0019	0.099

由表 3 可知，流速小于 0.25 L/min 时，吸光度较大，即气体中的油凝聚的较为完全，而流速过小会使取样时间大幅增加，故通常选用 0.25 L/min 为取样最佳流速。

航天发射场用气中，油含量相对较低，当气体取样量仅为 50 L 时，检测精密度差，结果相对偏差大。实验过程中通过增大气体采样量，可以有效提高检测精密度，从而减小相对偏差，提高准确度。但是如果气体采样量过大，所需取样时间过长。因此需要综合考虑取样流速、取样量、取样时间等因素。用不锈钢冷凝管在流速 0.25 L/min 下，如表 4 所示，测定不同的氮气取样量状况下的油含量。

表 4 气体取样量对油含量的影响

取样量 /L	吸光度	油含量 / (mg·m ⁻³)	平均油含量 / (mg·m ⁻³)	标准偏差 / (mg·m ⁻³)	相对标准偏差
25	0.0031	0.162	0.165	0.002887	1.75%
	0.0032	0.167			
	0.0032	0.167			
50	0.0035	0.183	0.185	0.002887	1.56%
	0.0035	0.183			
	0.0036	0.188			
100	0.0041	0.214	0.217	0.002887	1.33%
	0.0042	0.219			
	0.0042	0.219			
150	0.0043	0.224	0.227	0.002887	1.27%
	0.0044	0.229			
	0.0044	0.229			
200	0.0045	0.235	0.237	0.002887	1.22%
	0.0045	0.235			
	0.0046	0.240			
250	0.0048	0.250	0.247	0.002887	1.17%
	0.0047	0.245			
	0.0047	0.245			
300	0.0049	0.256	0.254	0.003464	1.36%
	0.0049	0.256			
	0.0048	0.250			

从实验数据及计算所得的标准偏差、相对标准偏差来看,取样量在达到 50 L 时,测试结果的稳定性已基本满足要求,但吸光度太小,绝对误差容易偏高。结合表 4 所得数据,综合考虑流速、取样量、时间等因素,在 100 L 左右比较合适。

1.4 溶液静置时间影响

紫外分光光度法测试油含量前,需要用石油醚将油从蛇形冷凝管中洗出并静置,稳定一段时间。

为确定静置时间对测定结果的影响,在取样过程中对同一批次四个样品进行测试。将四个样品的洗出溶液分别静置 2, 4, 8, 12 h, 测定样品中的油含量如表 5 所示。

表 5 时间对吸光度测定的影响

时间/h	吸光度	油含量 $/(mg \cdot m^{-3})$	平均油含量 $/(mg \cdot m^{-3})$	标准偏差 $/(mg \cdot m^{-3})$	相对标准偏差
2	0.0032	0.166	0.251	0.077272	30.75%
	0.0052	0.270			
	0.0061	0.317			
4	0.0069	0.359	0.366	0.007638	2.09%
	0.0072	0.374			
	0.0070	0.364			
	0.0071	0.369			
8	0.0070	0.364	0.367	0.002887	0.787%
	0.0071	0.369			
	0.0071	0.369			
12	0.0071	0.369	0.371	0.002887	0.778%
	0.0072	0.374			

由表 5 可以看出,含油溶液静置 2 h 时,测得吸光度波动较大;静置 4 h 时,测得吸光度基本稳定;延长静置时间至 8, 12 h, 吸光度数值保持稳定。

在应急发射中,为满足应急发射测试需求,采用静置前震荡溶液的方法缩短静置时间,将同一批次的三个样品溶液震荡后静置 2 h, 测试样品的油含量;并将测试结果与同一批次的正常静置 4 h 的样品测试结果对比,结果如表 6 所示。

由表 6 可知,静置前震荡能在一定程度上加速溶液的稳定,从而缩短溶液稳定时间。

表 6 震荡时间对吸光度测定的影响

时间	吸光度	油含量 $/(mg \cdot m^{-3})$	平均油含量 $/(mg \cdot m^{-3})$	标准偏差	相对标准偏差
震荡 2h	0.0041	0.213	0.217	0.0063512	2.93%
	0.0043	0.224			
	0.0041	0.213			
静置 4h	0.0040	0.208	0.211	0.005774	2.74%
	0.0040	0.208			
	0.0042	0.218			

2 结论

特种气体在航天发射领域应用很广,使用过程中对其含油量要求较高。通过理论分析和实验研究了特气中油含量测定的影响因素,在实践中应用本文的研究结果,可以提高分析特气中油含量的可靠性,确保满足航天发射任务对气体质量的要求。由于特种气体中油含量较低,在实际测定过程中还有很多其它因素能对测量结果造成较大影响,如溶液中气泡影响透光率、仪器测量误差影响测定结果等,如何使测定结果更加接近于真实值仍有待进一步探索。

参 考 文 献

- [1] 刘再华,刘艳英,秦龙. 气体中微量油分析方法研究[J]. 化学分析计量, 2004, 13(2): 28-30.
- [2] 杨雪梅,齐铁辉. 气体中油含量的分析[J]. 大氮肥, 1998(6): 427-428.
- [3] 国防科工委后勤部. 航天发射场化验员手册[S]. 1995.
- [4] ISO 8573-2 压缩空气: 第 2 部分 悬浮状油含量测试方法[S]. 2007.
- [5] ISO 8573-5 压缩空气: 第 5 部分 油蒸气和有机溶剂含量的测试方法[S]. 2007.
- [6] 张鹏程. 溶液吸收法及其在压缩气体含油量测定中的应用[J]. 化学工业与工程, 1994, 11(4): 42-45.
- [7] 缪旭光,袁武建. 矿井水中微量油测试的几个问题探讨[J]. 能源环境保护, 1998(3): 54-56.
- [8] 吴章. 傅立叶变换红外光谱仪测定压缩空气中油的含量[J]. 化肥工业, 2002, 29(2): 56-57.
- [9] 张鹏程. 压缩空气中微量油的测定[J]. 压缩机技术, 1982(2): 20-26.
- [10] GJB3403-98 氮气和液氮规范[S].