

T₃ 清洗剂中煤油含量分析方法

李 宁, 梁兴国, 孟圈昌

(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 为检测液氧/煤油发动机清洗后清洗剂中煤油含量, 采用带温度程序的毛细管柱气相色谱法对液氧/煤油发动机组件用 T₃ 清洗剂清洗后清洗剂中残留的煤油组分进行分离, 所得色谱峰峰形好且稳定, 所选分析峰的峰面积与煤油含量在一定的浓度范围内呈线性关系。考察了分析条件、分析方法的重现性、精密度及检测限, 建立了 T₃ 清洗剂中煤油含量的分析方法。该方法简便、快速、灵敏度高、检测限低, 可用于判断液氧/煤油发动机组件清洗干净与否的标准。

关键词: 毛细管柱气相色谱法; 温度程序; 保留时间; 分析峰

中图分类号: V434.3

文献标识码: A

文章编号: (2008) 05-0059-04

Analysis method of kerosene content in T₃ cleaning agent

Li Ning, Liang Xingguo, Meng Quanchang

(Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: To detect oil content in T₃ cleaning agent after washing a liquid oxygen/kerosene engine component, capillary gas chromatography with the temperature process was adopted to separate residual kerosene from T₃ cleaning agent. The obtained peak-peak shape is good and stable, the peak areas of selected peaks and the content of kerosene is a linear relation in a certain range of kerosene concentration. The analysis method for determining the kerosene content in T₃ cleaning agent is established under the consideration of reproducibility, accuracy and detective limit. This method is simple, fast and has high sensitivity, low detective limits. It can be used to establish the standard for clean level of the components been washed.

Key words: capillary gas chromatography; temperature process; retention time; analysis of peak area

收稿日期: 2008-03-20; 修回日期: 2008-05-09。

作者简介: 李宁 (1979—), 女, 硕士, 工程师, 研究领域为推进剂研发与分析。

0 引言

液氧/煤油发动机是我国目前技术先进的液体火箭发动机,该发动机最大的优点在于可多次重复使用,每次发射或试验完成之后经回收清洗可再次投入使用,极大地节省了费用。以前液氧/煤油发动机组件是用 F-113 (氟里昂) 进行清洗,因其对大气层中臭氧的破坏太大,已被限制使用并将很快淘汰。因而,开发出了环保型 T_3 清洗剂作为 F-113 的替代品,该清洗剂对煤油等烃类有机化合物有着良好的清洗性能,但缺乏清洗效果(清洗后清洗剂中煤油残存含量)的检测分析方法,从而制约其大规模推广使用。

煤油是沸点范围较广的石油馏分,由成分复杂的烃类化合物混合而成,色谱分析中出峰较多且复杂,因此一般采用带温度程序的毛细管柱气相色谱法进行分离并测定。通过大量试验考察分析条件、分析方法的重现性、精密度及检测限,建立了气相色谱法检测 T_3 清洗剂中煤油含量的分析方法。本方法简便快速、灵敏度高、检测限低,检测结果完全满足 T_3 清洗剂的技术指标要求和液氧/煤油发动机的清洗要求,为 T_3 清洗剂的推广使用铺平了道路,有望成为衡量液氧/煤油发动机组件清洗干净与否的标准。

1 分析试验

1.1 仪器和试剂

试验仪器为 GC-17A 气相色谱仪 (岛津国际贸易有限公司),配有氢火焰电离检测器、分流进样器、色谱工作站 (GC-17AATFw ver.3)。

试验试剂包括:

氢气:纯度 $\geq 99.9\%$

氮气:纯度 $\geq 99\%$

T_3 清洗剂:新配

1g/L 煤油标准储备溶液:准确称取 100mg 煤油于 100mL 容量瓶中,加 T_3 清洗剂至刻度线,摇匀待用。煤油标准工作溶液由该储备液用 T_3 清洗剂稀释而成。

1.2 分析条件

载气:氢气 (50kPa)

氮气 (70kPa)

空气 (50kPa)

气化室温度:260 $^{\circ}\text{C}$

柱温:初始温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

色谱柱:非极性毛细管柱, $\Phi 0.32\text{mm}$,长 30m

柱压:94kPa

进样量:1 μL

分流比:1:10

检测器:氢火焰电离检测器

1.3 试验方法

启动色谱仪,调整各参数至测定条件,基线稳定后即可进行测定。

测定时,将配制好的标准溶液,用微量注射器准确吸取 1 μL ,迅速注入气化室,停顿 2s 后迅速拔出注射器进行分析,分析时间为 10 分钟。在色谱曲线中选保留时间为 4.87s 的煤油组分峰为分析峰,并测量该峰的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 分析条件的选择与优化

2.1.1 色谱峰的选择

在选定的分析条件下,色谱曲线中煤油有四个峰形较好、峰面积较大且稳定的峰,绝对保留时间分别为 4.21s、4.87s、6.45s 和 6.58s,其中 4.87s 处的峰峰形最好、峰面积最大,故选此峰作为煤油含量分析峰,测量其峰面积进行研究。

2.1.2 色谱柱的选择

由于液氧/煤油发动机所用的煤油是从石油馏分中截取出来,再经过处理而成,是由成分复杂的烃类化合物混合形成的,选用普通的填充柱,分离效果较差。毛细管柱为开管柱,具有高效、快速、高灵敏的优点,对复杂物质分离能力较好。本方法选用非极性毛细管柱,内壁涂有 OV-1,柱长 30m,柱内径 0.32mm,试验表明 T_3 清洗剂和煤油中的各组分在该毛细管柱上均被完全分离,并按沸点次序先后流出色谱柱,分析时间仅为 10 分钟。

2.1.3 检测器的选择

气相色谱的检测器有热导池检测器 (TCD)、氢火焰电离检测器 (FID)、电子俘获检测器 (ECD) 和火焰光度检测器 (FPD) 等, 常用的有 TCD 和 FID。FID 对大多数有机化合物均能产生响应, 且响应速度快、灵敏度高, 故适宜于痕量有机物的分析。 T_3 清洗剂 and 煤油中含有各种烃类化合物, 因此本方法选用 FID 作为检测器。

2.1.4 分流比的选择

由于毛细管内径很细, 涂渍的固定液仅几十毫克, 样品容量很小, 因此进样量不能大, 否则会引起柱效率降低, 色谱峰扩展、拖尾。一般液样的进样量为 $10^{-3}\sim 10^{-2}\mu\text{L}$, 这样小的进样量, 只能采用分流法进样, 让少量样品进入毛细管柱, 大量样品放空。本方法所用岛津 GC-17A 气相色谱仪具有分流器, 进样量定为 $1\mu\text{L}$ 时, 选用几个分流比, 并对分流比 1:X 和峰面积之间的关系进行测试。

从测试结果得出: 随着分流比 1:X 中 X 值的减小, 分析峰的峰面积逐渐增加, 而且增加的幅度逐渐趋于缓和。另外, 由于用 T_3 清洗剂清洗后清洗剂中残存的煤油含量较小, X 值越大, 进入色谱柱的煤油含量越小, 影响检测器响应, 对峰面积测量的准确性也有影响, 因此所采用分流比的 X 值不宜过大。本方法选用的分流比为 1:10, 所有峰均能出峰, 峰形较好且稳定, 峰面积大。

2.1.5 气化室温度的选择

进样后要有足够的气化温度, 使液体试样迅速气化后被载气带入柱中, 一般气化温度相当于样品沸点或高于其沸点, 比柱温高 $30\sim 70^\circ\text{C}$ 。液氧/煤油发动机所用煤油的沸点在 $170\sim 220^\circ\text{C}$, 因此, 选 200°C 、 220°C 、 240°C 、 260°C 、 280°C 五个气化温度参考值对样品进行检测, 试验表明气化温度为 260°C 时, 峰形、柱效、保留时间最佳。

2.1.6 柱温的选择

柱温直接影响色谱峰分离效能和分析速度。由于煤油的沸点范围较宽, 宜采用程序升温法进行分离, 在较低的初始温度, 沸点较低的 T_3 清洗剂中的组分先出峰, 随着柱温的增加, 煤油中的组分按沸点由低到高依次出峰。这样做一方面

可以缩短分析时间, 另一方面可以使沸点不同的组分均能在各自适宜的温度下得到良好的分离。

固定升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 以不同的起始温度 30°C 、 50°C 、 80°C 和 100°C 进行分析, 试验结果表明随着起始温度的升高, 分析时间缩短, 但沸点较低的 T_3 清洗剂中组分的色谱峰密集, 分离效能不好。固定起始温度为 30°C , 以不同的升温速率 5、10、15、20 和 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行分析, 试验结果表明随着升温速率的加快, 分析时间缩短, 但当升温速率超过 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 高沸点煤油组分的色谱峰过于密集, 不利于分析。故本方法选用起始温度为 30°C , 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.1.7 重现性、精密度和稳定性

在选定的分析条件下, 10 次测量同一标准溶液分析峰的峰面积, 所得相对标准偏差 RSD 为 0.54 %; 10 次测量不同标准溶液分析峰的峰面积, 所得相对标准偏差 RSD 为 0.75 %。在至少 6 小时内该分析峰的保留时间和峰面积基本保持不变。从试验数据可看出, 该分析方法重现性好、精密度高且稳定, 满足煤油分析测试的要求。

2.2 校准曲线和检测限

在选定的分析条件下, 煤油在保留时间为 4.87s 处峰的峰面积与其浓度在 $2.0\times 10^{-6}\sim 1.0\times 10^{-4}\text{mg}$ 范围内呈线性关系, 线性回归方程为: $A=67.84+1.95\times 10^7M$, (相关系数 $r=0.9993$, 样本容量 $n=6$), 检测限为 $1.0\times 10^{-6}\text{mg}$ 。

2.3 样品测定和回收率试验

在选定分析条件下, 对某样品按试验方法进行测定, 用标准曲线法求出样品中煤油的含量。

表 1 回收试验结果

| Tab.1 Results of recycling experiment | | | | | | | |
|---|---------------------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|--|
| 加入量 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 测得量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | 回收率计算值/% | | | |
| 5.00 | 5.19 | 5.06 | 5.04 | 103.8 | 101.2 | 100.8 | |
| 8.00 | 7.94 | 8.07 | 8.15 | 99.25 | 100.9 | 101.9 | |
| 10.00 | 10.17 | 9.70 | 9.84 | 101.7 | 97.0 | 98.4 | |
| 15.00 | 14.82 | 14.87 | 15.13 | 98.8 | 99.1 | 100.9 | |
| 25.00 | 24.97 | 25.31 | 25.04 | 99.9 | 101.2 | 100.2 | |

测得该样品中煤油含量分别为 11.43、11.47、11.49、11.52、11.54mg/L, 平均含量为 11.49mg/L, RSD 为 0.37%。在样品溶液中作回收实验, 结果见表 1, 计算回收率在 97.0%~103.8%之间。

3 结论

建立了简便、快速、准确、灵敏的毛细管柱气相色谱分析 T_3 清洗剂中煤油含量的方法, 其检测下限满足 T_3 清洗剂的技术指标要求和液氧/煤油发动机的清洗要求, 并已成功地应用于实际分析中。

在严格的操作条件下, T_3 清洗剂中各组分以及煤油中的各成分均能从毛细管柱中很好的流出, 无拖尾、重叠现象, 且所选分析峰的峰形好、峰面积较大, 说明所选分析条件较佳。

参考文献:

- [1] 王秋红, 韩荣辉. 液氧/煤油发动机试验用点火剂中三乙基硼分析方法研究[J]. 动力试验技术, 2005(3): 20-25.
- [2] 汪正范. 色谱定性与定量 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 刘虎威. 气相色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 中国科学院化学研究所色谱组. 气相色谱手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [5] 赵万明. 液氧密度测量技术研究[J]. 火箭推进, 2007, 33(4): 57-62.
- [6] 史义, 黄俐研, 金熹高. 燃烧产物的色谱-质谱分析[J]. 现代仪器, 1999(5): 25-27.
- [7] 刘祥萱, 郭和军, 王煊军, 等. 气相色谱/质谱联用分析液体推进剂偏二甲肼组分 [J]. 化学推进剂与高分子原料, 2004, 2(1): 41-43.

(编辑: 陈红霞)

(上接第 48 页)

(4) 检测参数 σ 和 r_{edline} 分别控制概率幅检测带的最大宽度和最低位置, 它们对振动检测系统的性能起着决定性作用。

(5) 基于发动机燃料涡轮泵壳体上的传感器振动信号, 提出的液体火箭发动机的振动故障检测方法能及时地预报发动机振动故障, 对于避免发动机部件失效、提高发动机工作可靠性有着非常重要的作用。

参考文献:

- [1] Lo C F. Identification and Interpretation of Patterns in Rocket Engine Data[R]. NASA-CR-192100.
- [2] Jonnathan H Kim. Automation Based on Knowledge Modeling Theory and Its Applications in Engine Diagnostic Systems Using Space Shuttle Main Engine Vibration Data[R]. NASA-CR-197983.
- [3] Mitsunaga Kinjo, Shigeo Sato, Koji Nakajima. A Study on

- Learning with a Quantum Neural Network [C]. 2006 International Joint Conference on Neural Networks. 2006.
- [4] Li Fei, Xie Chengjie, Zheng Dongsheng. Feedback Quantum Neuron for Multiuser Detection[C]. 2006 International Joint Conference on Neural Networks. 2006.
- [5] Zhou Rigui, Zheng Hongyuan, Jiang Nan, et al. Self-Organizing Quantum Neural Network [C]. 2006 International Joint Conference on Neural Networks, 2006.
- [6] Kak S C. On Quantum Neural Computing [J]. Information Sciences, 1995, 13(2): 143-160.
- [7] Gopathy Purushothaman, Nicolaos B Karayiannis. Quantum Neural Networks (QNN's): Inherently Fuzzy Feedforward Neural Networks [J]. Neural Networks, 1997, 8 (3):699-693.
- [8] Xie Guangjun, Zhuang Zhengquan. A Quantum Competitive Learning Algorithm [J]. Journal of Quantum Electronics, 2003, 20(1): 42-46.
- [9] Li Panchi, Li Shiyong. A Quantum Self-Organization Feature Mapping Networks and Clustering Algorithm[J]. Journal of Quantum Electronics, 2007, 24(4): 463-468.

(编辑: 马 杰)