|  |  |
| --- | --- |
| ICS 75.160.20 |  |
| CCS E31 |  |

四川省地方标准

DB51/T XXXX—XXXX

DB51

液化石油气快速筛查通则

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

四川省市场监督管理局  发布

目次

[前言 II](#_Toc199773895)

[1 范围 1](#_Toc199773896)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc199773897)

[3 术语和定义 1](#_Toc199773898)

[4 筛查项目与试验方法 1](#_Toc199773899)

[5 取样 2](#_Toc199773900)

[6 方法验证 2](#_Toc199773901)

[7 设备要求 2](#_Toc199773902)

[8 结果处理与报告 2](#_Toc199773903)

[附录A（规范性）液化石油气快速检测方法 气相色谱法 4](#_Toc199773904)

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由四川省经济和信息化厅提出、归口、解释并组织实施。

本文件起草单位：四川省产品质量监督检验检测院。

本文件主要起草人：郝星杰、毛佳伟、李铭。

液化石油气快速筛查通则

* 1. 范围

本文件规定了液化石油气快速筛查的术语和定义、要求和试验方法、取样、方法验证、筛查设备要求及结果处理和报告等内容。

本文件适用于四川省内生产、储运、销售和使用环节等液化石油气产品的快速筛查，不适用于对液化石油气产品质量的判定。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 11174 液化石油气

GB 19159 车用液化石油气

GB/T 43306 气体分析采样导则

GB/T 5274.1 气体分析校准用混合气体的制备称量法

NB/SH/T 0233 液化石油气采样法

NB/SH/T 0230 液化石油气组成的测定 气相色谱法

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 快速筛查 rapid screening

采用快速检测手段，从目标物中筛选出质量可疑样品的过程。

3.2 阈值 threshold

临界值，是指一个效应能够产生的最低值或最高值。

* 1. 筛查项目与试验方法

主要筛查项目、阈值和试验方法

液化石油气的主要筛查项目、阈值和试验方法见表1。

表1液化石油气主要筛查项目、阈值和试验方法

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | | 筛查阈值 | | | 试验方法 |
| 商品丙烷 | 商品丙丁烷混合物 | 商品丁烷 |
| 组分 | C3烃类组分(体积分数)/% | 95.0 |  |  | 附录A |
| C4及C4以上烃类组分(体积分数)/% | 2.5 |  |  |
| (C3+C4)烃类组分(体积分数)/% |  | 95.0 | 95.0 |
| C5及C5以上烃类组分(体积分数)/% |  | 3.0 | 2.0 |
| 二甲醚/% | | 0.1 | | | 附录A |

* 1. 取样

按照NB/SH/T 0233规定抽取500 mL的代表样品，用于快速筛查。

* 1. 方法验证

6.1 由本省国家级资质认定的检测机构进行快速筛查方法的定期评估，快速筛查方法定期评估时间为每半年一次。

6.2 快速筛查方法需与GB 11174规定的仲裁方法进行比对试验，两种方法结果的差值应满足 GB 11174规定的仲裁方法中再现性的要求。

6.3 若快速筛查方法与本省国家级资质认定的检测机构用仲裁方法进行比对试验，两种方法结果的差值不满足 GB 11174规定的仲裁方法中再现性的要求，则暂停该单位使用本文件，评估时间调整为3个月一次。

* 1. 设备要求

快速筛查的设备应满足充装站和售卖点等场所的相关安全防爆要求。快速筛查设备应通过检定、现场校准等方式，保证其稳定性和可靠性。

* 1. 结果处理与报告

8.1 检测结果符合表1的规定，则快速筛查结果为通过，可出具快速筛查报告单。

8.2 有一项及以上检测结果不符合表1的规定，则快速筛查结果为可疑。当需对可疑样品进行进一步确认时，按NB/SH/T 0233取样，并按GB 11174的规定进行检验。

附录A（规范性）液化石油气快速检测方法 气相色谱法

A.1概述

本附录规定了采用气相色谱法测定液化石油气组成的快速方法。本附录采用一次进样同时测定液化石油气中烃类组成和二甲醚含量，通道一主要测定成分为C1~C5烃类含量。通道二测定二甲醚含量。

本附录适用于液化石油气中烃类组成和二甲醚的测定。本附录对各组分的测定范围为：乙烷体积分数：0.01%~4%、丙烷体积分数：0.05%~99%、丙烯体积分数：0.01%~4%、异丁烷体积分数：0.2%~89%、正丁烷体积分数：0.2%~89%、反-2-丁烯体积分数：0.01%~5%、异戊烷体积分数：0.01%~3%、正戊烷体积分数：0.01%~3%、1-戊烯体积分数：0.01%~3%。二甲醚体积分数0.3%~35%。对于超出测定范围的样品，可通过改变分析条件进行测定。

本附录适用于液化石油气的现场快速筛查。

A.2原理

具有代表性的液化石油气样品和含有二甲醚的液化石油气标准物质，在相同操作条件下，经闪蒸仪将样品均匀气化后进样，采用双柱双热导检测器系统，一次进样完成液化石油气各烃类组分和二甲醚含量的测定，液化石油气各烃类组分和二甲醚的含量与峰高或峰面积成正比，通过对比标物中液化石油气各烃类组分和二甲醚的峰高或峰面积，获得液化石油气中各烃类组分和二甲醚的含量。

A.3试剂和材料

A.3.1液化石油气校正样品

液化石油气校正样品为液态混合样品，存储于内附虹吸管或其它配备可将液态试样导出设备的带压钢瓶中。液化石油气校正样品的配制应符合GB/T 5274的要求。在液体样品配制完成后，需向钢瓶中充装推进气(建议使用氦气)以保证液体样品的稳定性和代表性。推进气充装压力至少达到1MPa以上。校正样品各组分标称值以体积分数表示。

A.3.1.1 标样1：推荐液化石油气校正样品包含烃类组分按照 NB/SH/T 0230 中6.1.1进行配置，液化石油气烃类典型校正标样见表A.1。液化石油气标样典型色谱图见图A.1。

A.3.1.2 标样2：制备3~5瓶不同浓度的二甲醚校正样品。用以建立二甲醚含量的校正曲线。二甲醚典型校正标样见表A.2。

表 A.1 液化石油气烃类典型校正标样

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 体积分数/% | 组分 | 体积分数/% |
| 乙烷 | 2.35 | 异丁烯 | 0.996 |
| 丙烷 | 69.989 | 顺丁烯 | 0.474 |
| 丙烯 | 0.232 | 异戊烷 | 1.97 |
| 异丁烷 | 10.1 | 正戊烷 | 1.47 |
| 正丁烷 | 9.94 | 1,3-丁二烯 | 0.507 |
| 反-2-丁烯 | 0.507 | 1-戊烯 | 0.474 |
| 正丁烯 | 0.991 |  |  |

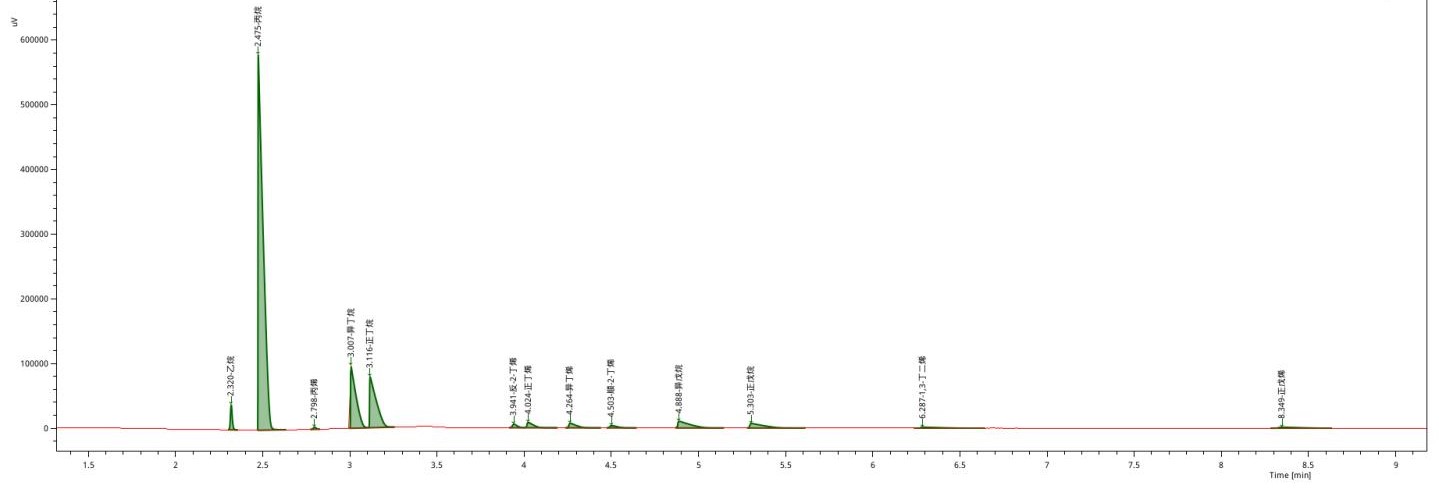


图 A.1：液化石油气标样典型色谱图

表 A.2 二甲醚典型校正标样

|  |  |
| --- | --- |
| 组分 | 体积分数/% |
| 二甲醚 | 0.303 |
| 1.00 |
| 5.02 |
| 20.4 |
| 35.32 |

A.3.2载气

氦气，纯度在99.999%以上。应提供足够压力以保证系统获得稳定的载气流量。

A.4仪器和设备

A.4.1气相色谱仪：任何有质量保证，且配置满足分析需求的便携式气相色谱仪均可使用。

A.4.2分离柱1：能够完全分离C1～C5所有烃类组分的色谱柱均可使用。如Al2O3毛细管色谱柱。

A.4.3 分离柱2：能够满足方法测定要求的色谱柱均可使用。如型号为DB-1的毛细管色谱柱。

注：所选色谱柱的保留和分离能力可以提供足够的分离效果。所选色谱柱的柱流失应足够低，以确保柱温升至200℃时，柱流失不至影响检测器的响应。

A.4.4检测器：热导检测器(TCD)。

A.4.5数据采集系统：任何可采集TCD信号，记录色谱图，可通过保留时间定性且能报告色谱峰面积的商用色谱工作站均可使用。

A.4.6闪蒸仪：具有将少量液态试样瞬间由液态完全转变为气态的功能。闪蒸仪的阀系统设计至少要满足在工作温度100℃下承受1380kPa的液体进样压力的要求。闪蒸仪应包含将所有组分瞬间均匀汽化的温度控制单元和定体积汽化腔体，与色谱仪气体进样阀相连接的接口配件及去除样品中颗粒物的过滤器等必备的组件。连续测试同一样品时，要求通过闪蒸仪进样能够满足各组分峰面积相对标准偏差小于4%的指标要求。

A.4.7采样气瓶：符合GB/T 43306和NB/SH/T 0233 规定，带压钢瓶配备的压力调节器应适宜于液态试样的转移。

A.5准备

A.5.1样品准备

按照NB/SH/T 0233要求采集液化石油气样品，在样品分析前，将钢瓶倒置，静置几分钟，打开样品出口阀门，放出一小部分样品，以去除可能存在的水分和颗粒物。

A.5.2色谱仪准备

色谱仪按照生产厂家的要求进行安装调试，典型色谱操作条件见表A.3。

表 A.3 典型色谱条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 烃类测定 | 二甲醚测定 |
| 色谱柱 | 预柱：0.7m\*0.32mm\*8um Al2O3毛细管色谱柱  分离柱1：20m\*0.32mm\*8um Al2O3毛细管色谱柱 | 预柱1：5m\*0.25mm\*0.5um DB-1色谱柱  预柱2：5m \*0.32mm\*0.5um WAX柱  分离柱2：20m\*0.25mm\*0.5um DB-1色谱柱 |
| 定量环 | 0.5μL | 7μL |
| 柱箱温度 | 恒温110℃ | 恒温50℃ |
| 色谱柱流量 | 4mL/min | 4mL/min |
| 检测器温度 | 常温 | 常温 |
| 分流比 | 不分流 | |
| 载气 | 氮气（纯度99.999%） | |
| 闪蒸温度 | 100℃ | |
| 进样温度 | 100℃ | |

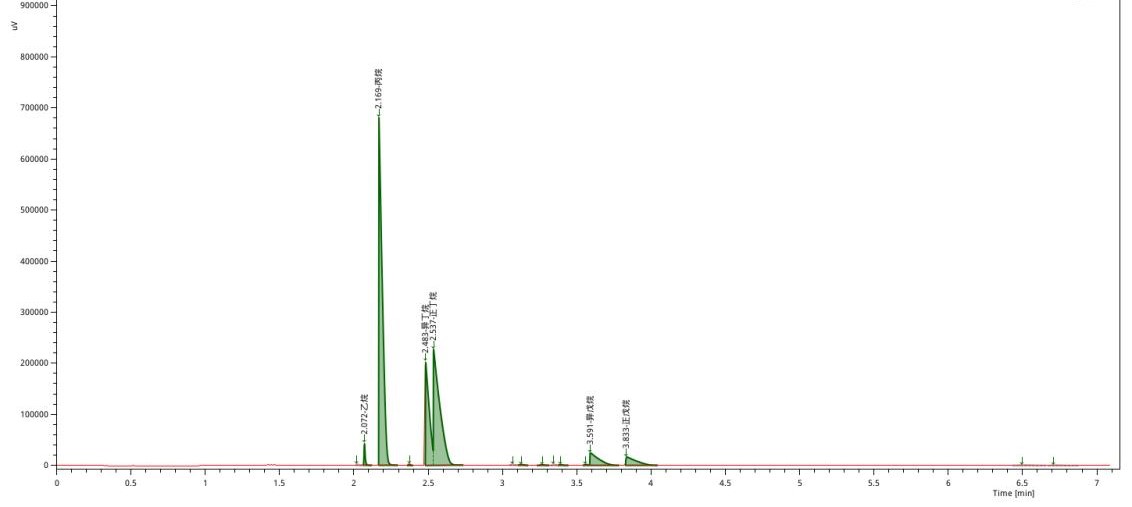
A 5.2.1 色谱操作条件应能够分离液化石油气校正样品中所有组分

A.5.2.2 色谱操作条件应保证液化石油气试样中所关心的组分全部流出并被检测。

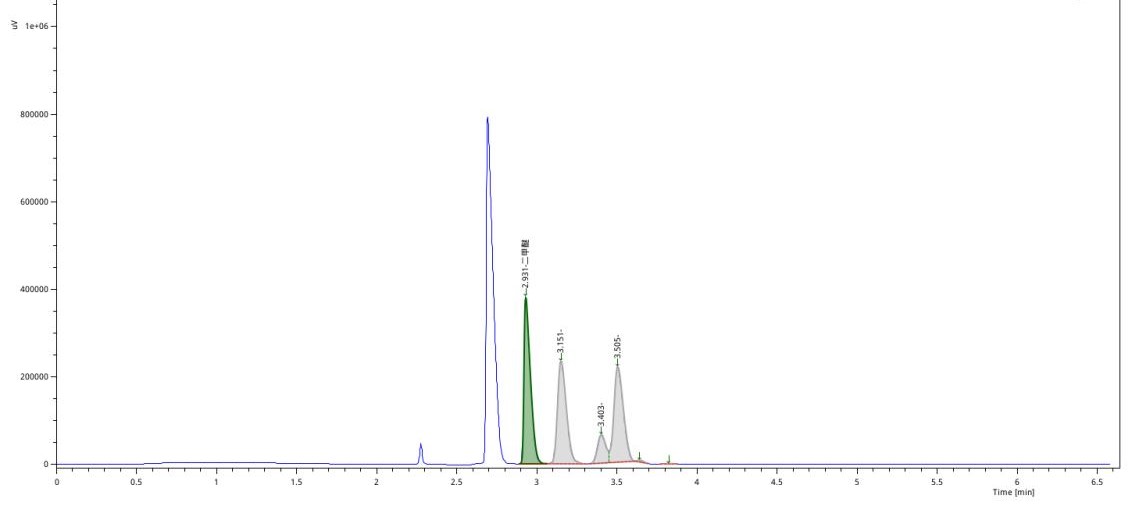
A.6试验步骤

A.6.1样品进样

闪蒸仪进样：用能保证气密性的接头和管线连接待测试样钢瓶出样口与闪蒸仪取样口，根据实际试样馏分分布控制汽化温度在100℃，调节闪蒸仪流量控制单元，在保证试样达到均匀汽化状态约1min后，启动色谱仪进样。液化石油气样品烃类和二甲醚典型色谱图见图A.2和图A.3。



图A.2：液化石油气样品烃类典型色谱图



图A.3：液化石油气样品二甲醚典型色谱图

A.6.2校正

A.6.2.1 二甲醚校正过程

按照表A.3 所列色谱条件，分析不同浓度的二甲醚校正样品。以二甲醚的峰面积为横坐标，体积分数标称值为纵坐标，建立校正曲线。如图A.4所示为体积分数在0.3%～35%的二甲醚校正曲线。

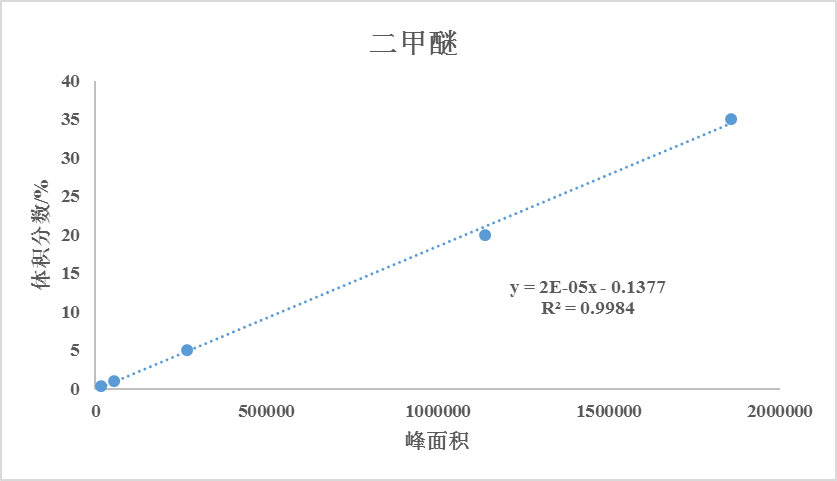
（1）

式中：

——二甲醚体积分数，%；

——二甲醚峰面积；

，——二甲醚校正曲线的斜率和截距。



图A.4 液化石油气中二甲醚校正曲线

A.6.2.2 烃类校正过程

各烃类定性: 按照表A.3所列的色谱条件，根据液化石油气校正样品各组分在色谱图中保留时间完成组分定性。

各烃类校正：烃类组分体积分数校正因子按照式（2）计算。

（2）

式中：

——校正样品中组分绝对校正因子；

——校正样品中组分体积分数标称值，%；

——校正样品中组分峰面积；

A.7计算和结果表示

A.7.1二甲醚体积分数计算

按照表A.3 所列色谱条件，分析液化石油气样品，根据式（1），通过二甲醚的峰面积计算得到样品中二甲醚体积分数。

A.7.2各烃类组分计算

按照式（3）用差减校正归一方法计算各待测烃类组分体积分数

（3）

式中：

——含有二甲醚液化石油气试样中烃类组分体积分数，%；

——含有二甲醚液化石油气试样中烃类组分校正因子；

——含有二甲醚液化石油气试样中烃类组分峰面积；

——二甲醚体积分数；

——含有二甲醚液化石油气试样中个烃类组分校正因子与峰面积乘积的和。

A.8精密度

A.8.1概述

本标准的精密度数据来自4个实验室对7个含不同组分含量水平的混合液化石油气标准样品的测试结果，按照GB/T 6379.2方法的要求，经统计计算确定了方法的精密度。按下述规定判断试样结果的可靠性(95%置信水平)。

A.8.2重复性标准差

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，得到重复性标准差Sr见表A.4。

A.8.3再现性标准差

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试，再现性标准差SR见表A.4。

表 A.4 方法重复性标准差与再现性标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 含量范围 | Sr | SR |
| 乙烷 | 0.01～4 | 0.0721x0.8363 | 0.0861x0.8443 |
| 丙烷 | 0.05～99 | 0.0388x0.7056 | 0.0448x0.6895 |
| 丙烯 | 0.01～4 | 0.0669x0.9156 | 0.0783x0.9311 |
| 异丁烷 | 0.2～89 | 0.0669x0.5248 | 0.0811x0.5115 |
| 正丁烷 | 0.2～90 | 0.0541x0.7606 | 0.0634x0.7601 |
| 反-2-丁烯 | 0.01～5 | 0.0461x0.7432 | 0.0548x0.7392 |
| 异戊烷 | 0.01～3 | 0.0701x0.7745 | 0.0829x0.7811 |
| 正戊烷 | 0.01～3 | 0.0673x0.8804 | 0.0808x0.8858 |
| 1-戊烯 | 0.01～3 | 0.0648x1.0527 | 0.0754x1.0809 |
| 二甲醚 | 0.3～35 | 0.1117x0.6773 | 0.1353x0.6571 |
| 注：x——两次测定结果体积分数的平均值 | | | |

