

## 中华人民共和国国家标准

# 船舱内非危险货物 产生有害气体的检测方法

GB 12301—90

Detection methods for harmful gas evolved  
from non-dangerous cargo in holds

## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了装运非危险货物船舱空气质量的检测方法、色谱条件及操作步骤等。

本标准适用于船舶运输、港口装卸以及其它缺氧危险作业场所的空气质量监测。造船、矿山、石油化工、地下工程、涵管作业、粮食贮藏等部门亦应参照使用。

## 2 方法原理

本方法采用两根串联的色谱柱。用图1柱1(硅胶)分离二氧化碳,柱2(5A分子筛)分离氧、氮、氢、甲烷、一氧化碳。一次进样在两个串联的热导检测器上可同时进行六个组份的测定。

## 3 载气、纯气填充物和器材的要求

### 3.1 载气

氩气(Ar): 纯度99.990%。

### 3.2 纯气

- a. 氧气(O<sub>2</sub>): 纯度99.990%;
- b. 氢气(H<sub>2</sub>): 纯度99.999%;
- c. 氮气(N<sub>2</sub>): 纯度99.999%;
- d. 二氧化碳(CO<sub>2</sub>): 纯度99.995%;
- e. 一氧化碳(CO): 纯度99.950%;
- f. 甲烷(CH<sub>4</sub>): 纯度99.990%;
- g. 底气(氩气): 纯度99.990%。

### 3.3 制备色谱柱使用的填充物

- a. 层析硅胶;
- b. 色谱用分子筛。

### 3.4 器材

- a. 色谱柱;
- b. 进样器;
- c. 单向气流控制器: YY-80型全玻双磨口活塞三通;
- d. 采气管: 硅橡胶或氟橡胶管, 内径4~5mm, 长20m, 每米处标有刻度;
- e. 连接管: 材质、内径同采气管, 长40mm;
- f. 采样动力设备: 100mL或50mL标准双磨砂玻璃注射器;
- g. 样品容器: 1L的标准采气袋。

国家技术监督局1990-04-06批准

1991-01-01实施

## 4 仪器

### 4.1 气相色谱仪

为色谱柱串联、热导检测器串联的气相色谱仪，色谱柱、检测器的连接见图1。

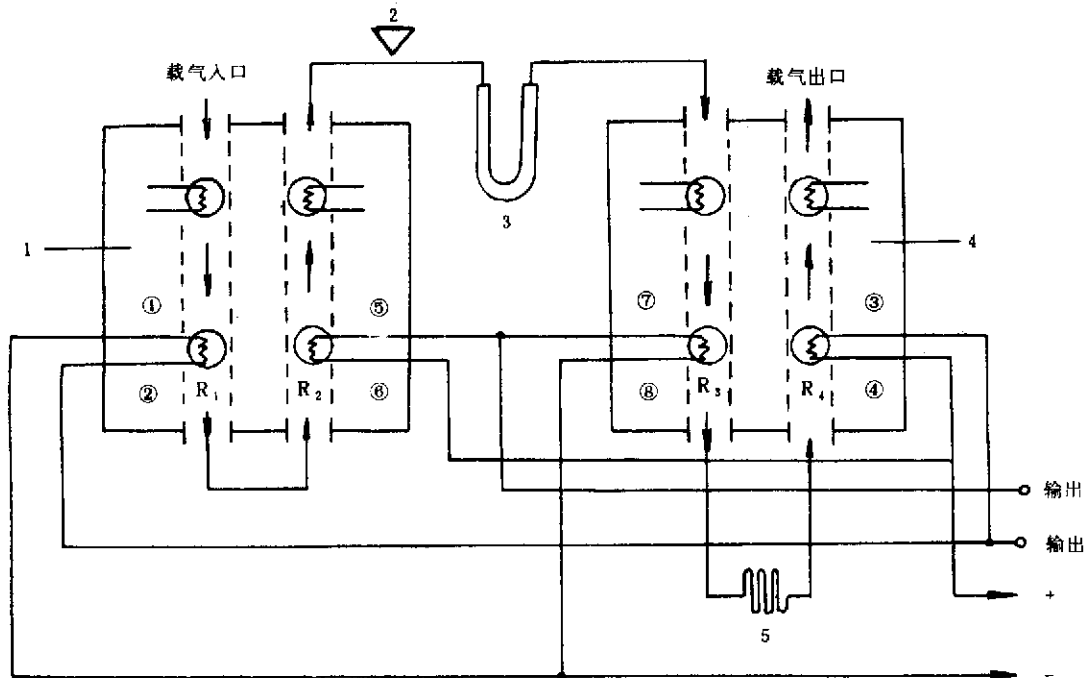


图1 双检测器、双色谱柱连接示意图

1—第1检测室；2—进样器；3—柱1；4—第2检测室；5—柱2；①~⑧—热丝接头； $R_1$ 、 $R_2$ —参考臂； $R_3$ —柱1工作臂； $R_4$ —柱2工作臂

#### 4.1.1 仪器组件

- a. 热导检测器；
- b. 柱箱；
- c. 进样器；
- d. 温度调节器件；
- e. 桥电流控制器件；
- f. 记录仪。

#### 4.1.2 控制载气压力和流速的部件

- a. 控制压力：稳压阀、压力表；
- b. 控制流速：稳流阀、转子流量计或压力表。

### 4.2 进样器

#### 4.2.1 类型

注射器或进样阀。

#### 4.2.2 材料

1 mL 玻璃注射器或六通阀及 1 mL 不锈钢定量管。

#### 4.2.3 特性

为间断、瞬时进样。

### 4.3 色谱柱

#### 4.3.1 色谱柱的类型

为填充柱。

#### 4.3.2 色谱柱的数量、组合

- a. 数量: 2根;
- b. 组合: 串连。

#### 4.3.3 色谱柱的要求

- a. 材料: 不锈钢管柱;
- b. 长度: 柱1长0.5m, 柱2长2m;
- c. 内径: 4mm;
- d. 形状: 柱1为U形, 柱2为螺旋形。

#### 4.3.4 填充物

- a. 名称: 硅胶, 5A分子筛;
- b. 类型: 层析, 色谱用;
- c. 粒度: 60~80目;
- d. 活化温度: 硅胶200℃, 5A分子筛500℃;
- e. 活化时间: 硅胶2h, 5A分子筛4h。

#### 4.3.5 填充方法

将活化后的硅胶或5A分子筛经漏斗用抽气泵抽装入色谱柱内, 边装边轻敲管柱, 直至装满为止。装填时必须注意使整个柱内填充均匀, 严防出现空隙造成死空间, 以免影响柱效率。

### 4.4 检测器

#### 4.4.1 类型

热导检测器(TCD)。

#### 4.4.2 数量及组合形式

- a. 数量: 2个;
- b. 组合形式: 串连。

## 5 样品

### 5.1 样品的性质

- a. 名称: 船舶货舱空气;
- b. 状态: 气体;
- c. 稳定性: 稳定;
- d. 推测组份: 氧、二氧化碳、氢、甲烷、氮、一氧化碳。

### 5.2 采样方法和贮存方法

采样装置如图2所示。用长约4cm的硅橡胶连接管将100mL玻璃注射器与定向玻璃三通的中口连接, 将硅橡胶采气管一端与三通的进气口连接, 把采气管另一端放入舱内, 使管口位于采样点处。以注射器为采样动力, 玻璃三通为气流方向控制器, 推、拉注射器, 用6倍采气管内容积的舱内空气置换采气管内的原存空气。用硅橡胶连接管将复合膜采气袋与三通的出气口连接, 推、拉注射器, 用舱内空气置换采气袋内气体反复三次, 然后收集舱内空气样品。将袋口密封好送实验室, 气样不贮存, 当天分析。

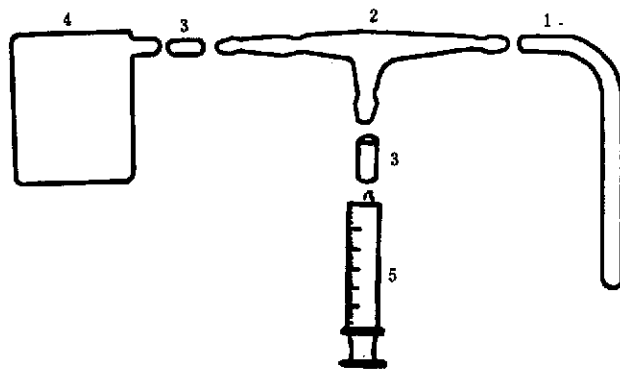


图2 采样装置示意图

1—硅橡胶采气管；2—一定向玻璃三通；3—硅橡胶连接管；  
4—复合膜采气袋；5—玻璃注射器

## 6 操作步骤

### 6.1 调整仪器

#### 6.1.1 汽化室

将汽化室加温至115℃。

#### 6.1.2 柱箱和色谱柱

将柱箱、色谱柱的温度升至115℃。

#### 6.1.3 载气流速

将载气流速调至55 mL/min。

#### 6.1.4 检测器

- a. 温度：将温度升至115℃；
- b. 电桥电流：将电流控制为80 mA。

### 6.2 校准

#### 6.2.1 定量分析时的校准方法

外标法，采用峰高单点校正定量。

#### 6.2.2 标准样品

##### 6.2.2.1 标准样品的制备

标准样品须由国家认可的配气部门配制。

##### 6.2.2.2 标准样品中各组份浓度

各组份浓度用体积百分比表示：二氧化碳5.00%、氢0.50%、氧10.00%、氮30.00%、甲烷5.00%、一氧化碳7.00%、余为底气氩(Ar)。

##### 6.2.2.3 标准样品的使用次数

每次分析均使用标准样品。

##### 6.2.2.4 标准样品的使用量

每次将1.0 mL 标准样品准确注入色谱柱内。

#### 6.2.3 校准数据的表示

用标准样品气相色谱的分析结果计算样品中各组份浓度，样品中组份的浓度用体积百分比浓度表示。

### 6.3 进样

- a. 进样方式：注射器进样或进样阀进样；
- b. 进样量：1.0mL；
- c. 操作：用 1 mL 玻璃注射器从标样钢瓶或采气袋中取出 1.0mL 标准气或样气，快速注入色谱柱。或用 1 mL 定量管通过进样阀进样，每种标气或样气进样 3 次。

#### 6.4 色谱图的考察

6.4.1 标准色谱图如图 3 所示。

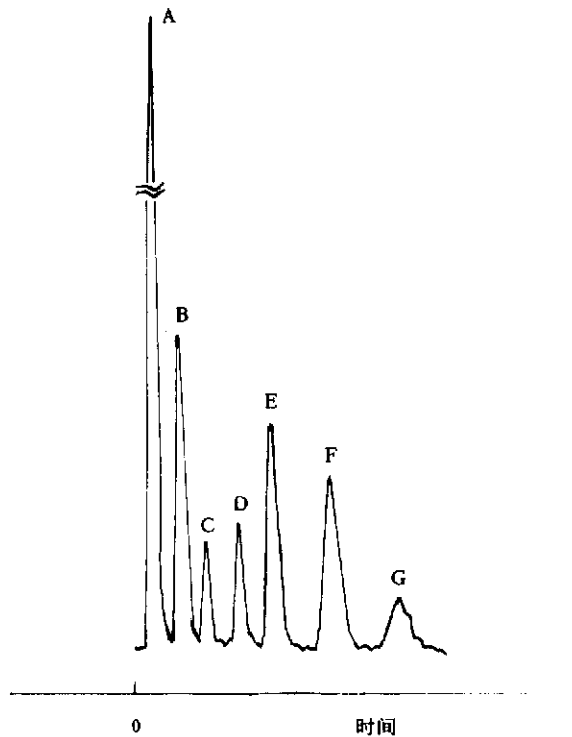


图 3 色谱图

A—混合峰；B—二氧化碳；C—氢；D—氧；  
E—氮；F—甲烷；G—一氧化碳

#### 6.4.2 定性分析

##### 6.4.2.1 保留时间定性

各组份的洗脱顺序：混合峰、二氧化碳、氢、氧、氮、甲烷、一氧化碳，保留时间分别为 0.24'、1.00'、1.33'、1.37'、2.19'、2.57'、3.48'。

##### 6.4.2.2 辅助定性

分别将六种组份中的每种组份气体的标准样品注入色谱柱，求出各组份的保留时间。

#### 6.4.3 定量分析

- a. 峰高的测量：量出色谱峰最高点到峰底的垂直距离；
- b. 峰高值的确定：取三次峰高的均值；
- c. 计算：

$$C_i (\%) = C_s \times \frac{h_i}{h_s}$$

式中： $C_i$ ——样品中组份  $i$  的百分浓度 ( $V/V$ )；

## GB 12301—90

$C_s$  ——标准样品中组份*i*的百分浓度 ( $V/V$ ) ;

$h_i$  ——样品中组份*i*的平均峰高, mm;

$h_s$  ——标准样品中组份*i*的平均峰高, mm。

## 7 检测结果的表示

## 7.1 定性结果

根据标准样品色谱图各组份的保留时间, 确定被测样品中出现的组份数目和组份名称。

## 7.2 定量结果

## 7.2.1 组份浓度的表示

各待测组份的浓度按6.4.3 c 计算。组份的浓度用体积百分比浓度表示, 即单位体积的空气样品中, 各待测组份的体积占样品总体积的百分数 ( $V/V$ ) 来表示。

## 7.2.2 精密度

本方法的精密度, 分别由六种组份的标准差和变异系数来表示。

六种组份的标准差和变异系数表

	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
S	0.0273	0.0362	0.0198	0.0350	0.0178	0.0140
CV%	1.4	1.0	2.0	0.8	0.7	2.2

## 7.2.3 检测限

- a. 氧: 0.20%;
- b. 二氧化碳: 0.40%;
- c. 氢: 0.02%;
- d. 氮: 0.30%;
- e. 甲烷: 0.20%;
- f. 一氧化碳: 0.70%。

## 附加说明:

本标准由中华人民共和国交通部提出。

本标准由交通部标准计量委员会归口。

本标准由交通部标准计量研究所、大连港务局卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人胡焕秀、刘万传、何晓波。