



中华人民共和国国家标准

GB/T 22024—2008



气雾剂级正丁烷(A-17)

Aerosol grade n-butane(A-17)

上海众巍
TEL: 19512203447

2008-06-19 发布

2009-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

本标准由中国标准化协会提出并归口。

本标准主要起草单位:浙江蓝天环保科技股份有限公司、上海艾洛索化工技术研究所、深圳彩虹精细化工股份有限公司、上海西西爱尔气雾推进剂制造与罐装有限公司、广东莱雅化工有限公司、中国标准化协会、上海大造气雾剂有限公司。

本标准主要起草人:史婉君、李宏、李世元。

本标准参加起草人:陆汝秀、方小青、蒋巾、吴友年、李企真、杨箭、金国文、楼月瑛。

本标准首次发布。



上海众巍
TEL: 19512203447

气雾剂级正丁烷(A-17)

1 范围

本标准规定了气雾剂级正丁烷的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存和安全的
要求。

本标准适用于以含正丁烷的原料,经过一定工艺处理得到的正丁烷,该产品主要用作气雾推进剂。

分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

相对分子质量:58.12(按 2001 年国际相对原子质量)

规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有
的修改(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究
使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6681—2003 气体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 10670 工业用氟代甲烷中微量水分的测定 电解法

GB/T 11141 轻质烯烃中微量硫的测定 氧化微库仑法

GB 14193 液化气体气瓶充装规定

Y/T 7509 液化石油气残留物测定法

要求

性状

无色透明液体,不混浊和无异臭。

3.2 质量

应符合表 1 中规定。

表 1 气雾剂级正丁烷质量

项 目	指 标
正丁烷的质量分数/%	≥ 95.0
乙烷的质量分数/%	≤ 0.1
丙烷的质量分数/%	≤ 1.0
异丁烷的质量分数/%	≤ 4.0
总不饱和烃的质量分数/%	≤ 0.01
水的质量分数/%	≤ 0.005
硫含量/($\mu\text{g/mL}$)	≤ 3
残留物(38 $^{\circ}\text{C}$)/(mL/100 mL)	≤ 0.05
蒸气压(21.1 $^{\circ}\text{C}$)/MPa	0.11~0.13

4 试验方法

所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

所用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601 和 GB/T 603 规定制备。

4.1 性状

取未沸腾的冷却试样 10 mL 于内径 15 mm 的试管内,用干燥的布擦干试管外壁附着的霜或湿气,横向透视观察试样颜色及有无混浊。然后将试样稍稍加温,使其稍有沸腾,检查蒸气有无异臭。

4.2 各烷烃的含量和总不饱和烃的含量测定

4.2.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的色谱条件下,试样经气化通过色谱柱,使其中的各组分分离,用火焰离子化检测器检测,面积归一化法计算各烷烃的含量和总不饱和烃的含量。

4.2.2 试剂

- 1 氮气:体积分数大于 99.995%;
- 2 氢气:体积分数大于 99.995%;
- 3 空气:经硅胶或分子筛干燥、净化;
- 4 丙酮;
- 5 β,β' -氧二丙腈,色谱纯;
- 6 白色硅胶担体,粒径(180~250) μm 。

仪器

- 1 气相色谱仪:配有火焰离子化检测器(FID)。以苯为试样,整机灵敏度要求检出限 $<10^{-11}$ g/s。

2 色谱柱

- 2.1 填充柱:3m $\times$ 3mm(内径)不锈钢或其他适宜材料的柱,固定液为 β,β' -氧二丙腈,载体为白担体。

- 2.1.1 固定相制备:称取 β,β' -氧二丙腈 1 g 置于烧杯中,用丙酮溶解,然后加入色谱硅胶 20 g,置红外灯下,在经常搅拌中烘干备用;

- 2.1.2 色谱柱的装填及装入量:将色谱柱管的一端用少许玻璃棉或铜网堵塞,并将该端与抽气接,在轻轻的振动下,将固定相从另一端通过漏斗装入色谱柱(装填量约 4 g/m);

- 2.1.3 色谱柱的老化:在通入载气(氮气,流量 15 mL/min)下降温至 95 $^{\circ}\text{C}$,老化 8 h。

- 4.2.3.2.2 毛细管柱: PLOT- Al_2O_3 , 50 m $\times$ 0.53 mm(内径) $\times$ 15.0 μm 。

- 4.2.3.3 记录仪:色谱工作站或色谱数据处理机。

- 4.2.3.4 取样钢瓶:单阀或双阀型小钢瓶,工作压力大于 3.0 MPa。

- 4.2.3.5 采样导管:干燥的铜管,长约 50 cm,内径约 4 mm。

- 4.2.3.6 进样器:1.0 mL 气密型注射器或自动进样阀、微量液体进样阀。

4.2.4 色谱分析条件

推荐的色谱操作条件见表 2。各烷烃含量、总不饱和和烃含量典型色谱图和相对保留值见附录 A、正丁烷和各组分的相对校正因子参见附录 B。其他能达到同等分离程度(填充柱难分离物质对异丁烷和正丁烷 $R\geq 1.5$)的色谱柱和色谱条件均可使用。

4.2.5 分析步骤

启动气相色谱仪,按表 2 中所列色谱操作条件调试仪器,稳定后准备进样分析。

倒置取样钢瓶,打开液相口阀门,调节合适的流量,用进样器从取样钢瓶液相口中抽取试样数次或连续吹扫进样器并排空,取液相汽化样进样分析;或用微量液体进样阀进样分析。以面积归一化法定量。

表 2 推荐的色谱柱和色谱的操作条件

项 目	填充柱 β,β'-氧二丙腈	毛细管柱 PLOT-Al ₂ O ₃
柱温/℃	25~40	初始温度 80 ℃ 保持 2 min, 以 5 ℃/min 升温到 150 ℃ 保持 5 min
汽化室温度/℃	120	250
检测室温度/℃	150	250
进样量/mL	0.5	0.2~0.6
载气(N ₂)平均线速/(cm/s)	—	39
载气(N ₂)流量/(mL/min)	17	—
氢气流量/(mL/min)	28	30
流量/(mL/min)	400	300
比	—	1 : 40

结果计算

1 正丁烷的质量分数 w_1 , 数值以 % 表示, 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_1}{\sum A_i} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A_1 —— 正丁烷的峰面积;

A_i —— 各组分的峰面积之总和。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

2 乙烷的质量分数 w_2 , 数值以 % 表示, 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{A_2}{\sum A_i} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A_2 —— 乙烷的峰面积;

A_i —— 各组分的峰面积之总和。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的相对偏差不大于 20 %。

4.2.6.3 丙烷的质量分数 w_3 , 数值以 % 表示, 按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{A_3}{\sum A_i} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

A_3 —— 丙烷的峰面积;

$\sum A_i$ —— 各组分的峰面积之总和。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.1 %。

4.2.6.4 异丁烷的质量分数 w_4 , 数值以 % 表示, 按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{A_4}{\sum A_i} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A_4 —— 异丁烷的峰面积;

$\sum A_i$ —— 各组分的峰面积之总和。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.1 %。

4.2.6.5 总不饱和烃的质量分数 w_5 , 数值以 % 表示, 按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{\sum A_5}{\sum A_i} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$\sum A_5$ ——不饱和烃的峰面积之和;

$\sum A_i$ ——各组分的峰面积之和。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

当总不饱和烃的质量分数 $\leq 0.01\%$ 时, 两次平行测定结果的相对偏差不得大于 20%。

当总不饱和烃的质量分数 $> 0.01\%$ 时, 两次平行测定结果的相对偏差不得大于 15%。

4.2.7 正丁烷质量分数的重复性

在同一实验室, 由同一操作者使用相同设备, 按相同的测试方法对同一被测试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%, 以大于 0.10% 的情况不超过 5% 为前提。

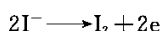
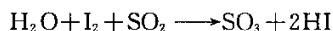
以毛细管柱色谱法作为仲裁法。

3. 分的测定

卡尔-费休库仑电量法

1 方法提要

样中的水分与电解液中的碘、二氧化硫发生如下定量反应:



加反应的碘分子数等于水的分子数, 而电解生成的碘与所消耗的电量成正比, 根据法拉第定律, 消耗的电量得出水的量。

2 仪器

2.1 库仑电量水分测定仪: 配有阳极室、阴极室、电解电极、双铂检测电极等, 其他能满足分析要求量水分测定仪也可使用;

2.2 取样钢瓶: 同 4.2.3.4;

2.3 采样导管: 同 4.2.3.5;

2.4 进样器: 干燥的不锈钢管, 长约 50 cm, 内径约 0.5 mm; 或进样针头, 针长 (150~200) mm, 5~0.7 mm;

2.5 电子天平: 最大称样量不小于 3 000 g, 感量为 0.01 g。

4.3.1.3 试剂

与库仑电量水分测定仪配套的电解液(市售试剂)。

4.3.1.4 分析步骤

加入电解液, 调节库仑电量水分测定仪, 进行预滴定, 使电解池内达到无水状态准备进样。

称量盛有试样的带进样器的取样钢瓶, 精确至 0.01 g, 并将进样器插到阳极室底部, 打开取样钢瓶液相出口阀, 进样速率以进样器附近不结露水为宜[保持速率在 (2~3) g/min], 进样总量约 10 g 左右, 进样完毕后, 关闭阀门拔出进样器, 再次称量带进样器的取样钢瓶质量, 精确至 0.01 g。进样结束后, 立即进行电量滴定, 在库仑电量水分测定仪数字显示屏上直接读取水的质量或水分。

4.3.1.5 结果计算

水分以质量分数 w_6 计, 数值以 % 表示, 按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_0 ——试样中水的质量的数值, 单位为克(g);

m_1 ——进样前取样钢瓶和试样的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——进样后取样钢瓶和试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不得大于 0.000 3%。

4.3.2 电解法

按 GB/T 10670 的规定进行。

4.3.3 以卡尔-费休库仑电量法作为仲裁法。

4.4 硫含量的测定

4.4.1 分析步骤

按 GB/T 11141 规定的方法进行。

以丁基硫为标准物质配制有机硫标准溶液,硫含量约为 5 $\mu\text{g/mL}$ 。或相当的市售标准溶液。

4.4.2 结果计算

硫的质量分数 w_7 数值以微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)表示,按式(7)计算:

$$w_7 = \frac{X}{VF} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

X ——微库仑计滴定出的硫含量的数值,单位为微克(μg);

F ——硫回收率的数值,以%表示;

V ——试样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果相对偏差不得大于 40%。

残留物的测定

按 SY/T 7509 的规定进行。量取试样 100 mL ,在 38 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴温度下测试。

警告——正丁烷是易燃物质,进行该试验时要求在通风柜内操作,附近禁止有明火源;为防止可能的静电,应适当控制进样速度。

蒸气压的测定

仪器

4.6.1.1 蒸气压测试仪

配有压力表,下室,上室,排出阀,排出接头(与上室相连),进口阀(与下室相连),直通阀(上下气室切断阀),压力表接头。

4.6.1.1.1 静压试验要求

蒸气压测试仪出厂时静压试验要求应达到在 7 000 kPa 静表压下无永久性的变形。

4.6.1.1.2 无渗漏要求

新仪器在使用前应充入空气进行无渗漏检验,也可用天然气、氮气或其他类似气体至表压 3 500 kPa ,然后完全浸入水浴中,检验是否渗漏。以后在必要时也应如此检验。只有经检验无渗漏的仪器方可使用。

4.6.1.1.3 压力表

推荐的压力表规格见表 3。所用的压力表应准确,当压力表校正误差超过刻度范围 2%时,则不能使用。

表 3 推荐的压力表规格

试样蒸气压/ kPa	压力表规格/ kPa		
	刻度范围	最大数字间隔	最大分刻度
≤ 655	0~700	70	3.5
620~1 730	0~2 000	175	7
1 660~3 460	0~3 500	350	35

4.6.1.1.4 压力表:0.4 级标准压力表,直径为 150 mm,具有 6 mm 阳螺纹连接头;对于进口压力表要求为试验级,直径 114 mm~140 mm,压力表的范围和刻度应按试样的蒸气压大小来选择使用。所用的压力表必须准确。当压力表校正误差超过刻度范围 2%时,则不能使用。

4.6.1.2 采样导管:同 4.2.3.5。

4.6.1.3 恒温水浴

恒温水浴应带有自动搅拌和温度自动调节系统,能满足试验温度在 50℃或低于 50℃时维持±0.1℃;试验温度高于 50℃时维持±0.3℃的要求。其尺寸大小应满足当蒸气压测试仪垂直浸入水浴时,水应浸过排出阀。

4.6.2 分析步骤

4.6.2.1 取样

用采样导管连接取样口和测试仪进口阀接口,上下气室间的切断阀保持开启状态。打开取样阀和进口阀。缓慢打开测试仪排出阀,观察到有液相样品排出后,关闭测试仪样品进出口阀。倒置测试仪,排尽全部样品后关闭排出阀并加上帽盖。重新打开进口阀,使液相样品充满测试仪,关闭测试仪进口阀,同时关闭取样口阀门,断开取样管与测试仪的连接。在倒置状态下关气室间的切断阀,恢复正置状态并打开测试仪进口阀,排出下气室内的全部液相样品,关闭进口上帽盖。打开上下气室间的切断阀,完成样品取样。

2 压力测试

取完样的测试仪倒转剧烈振摇,再使测试仪回到原来的垂直位置,把测试仪浸入温度为 21.1℃水浴中,除压力表外,其他部位都应浸入水浴液面以下,每隔 5 min 读取压力值,并取出轻轻摇动,重新放入测试仪,直至压力值稳定,该稳定值即为样品在设定温度下的压力测量值(表压)。

整个测试过程中,如发现测试仪有渗漏现象(有连续的气泡),应停止测试,放掉试样,测试仪修理取样测试。

试结束后,及时放掉测试仪中试样,以免腐蚀设备。

计算

1 校正“未校正试样蒸气压”的压力表误差。

2 将 4.6.3.1 校正后的试样蒸气压换算到标准大气压 101.3 kPa 时的试样蒸气压 P (kPa),按计算:

$$P = P_1 - (101.3 - P_2) \dots\dots\dots (8)$$

中:

P_1 ——压力表校正后的试样蒸气压(由 4.6.3.1 得到),单位为千帕(kPa);

P_2 ——环境大气压,单位为千帕(kPa)。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目均为型式检验项目。各烷烃含量、水分、总不饱和烃含量、蒸气压(21.1℃)作为出厂检验项目。在正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。

5.2 气雾剂级正丁烷应由生产厂质量检验部门进行检验,生产厂应保证每批出厂产品符合本标准要求。每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书,内容包括:产品名称、产品型号、生产厂名和厂址、生产日期或批号、本标准编号。

5.3 使用单位可按本标准的规定对收到的气雾剂级正丁烷在一个月内完成质量验收。

5.4 气雾剂级正丁烷贮槽装产品以一贮槽产品量为一批,钢瓶装产品以不大于 45 t 为一批。

5.5 气雾剂级正丁烷的采样

取样钢瓶为双阀型,符合 GB/T 6681—2003 中 7.10 的要求,取样钢瓶工作压力大于 3.0 MPa。

采样方法按 GB/T 6681—2003 中 7.10 的规定进行。取样钢瓶和取样导管应经真空干燥,样品应

以液相进入取样钢瓶。

钢瓶包装的产品的采样单元数见表 4。采样总量不少于 800 g。取样钢瓶贴上标签,注明产品名称、产品型号、批号、取样日期及取样人的姓名,供检验用。

允许生产厂在使用非重复性或一次性包装出厂产品时,在产品包装前采样。

表 4 钢瓶包装气雾剂级正丁烷的采样单元数

产品包装单元数/瓶				抽样数量/ 瓶
400 kg 以上包装规格	(400~100)kg 包装规格	(100~1)kg 包装规格	1 kg 以下包装规格	
3 以下	5 以下			1
4~10	6~20	100 以下	500 以下	2
11~20	21~50	101~500	501~1 000	3
20 以上	51~100	501~1 000	1 001~5 000	5
	100 以上	1 001~5 000	5 001~10 000	10
		5 000 以上	10 001 以上	20

检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。检验结果如有一项指标不符合本标准要求瓶装产品应重新自两倍的包装单元中采样进行检验,贮槽装产品应重新多点采样进行检验。重新检验结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品为不合格。

志、包装、运输、贮存

气雾剂级正丁烷包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括产品名称、商标、产品型号、生产厂名、净含量、批号、本标准代号和 GB 190 规定的“易燃”标志。

气雾剂级正丁烷应用专用的正丁烷包装钢瓶包装,重复使用的钢瓶外涂棕色油漆,字体为白色,打号、钢瓶皮重;非重复使用的钢瓶外涂橙色油漆。

钢瓶充装时应符合 GB 14193 的规定,正丁烷充装系数不大于 0.51 kg/L。

首次使用的钢瓶必须确保钢瓶内干燥与清洁;对重复使用的钢瓶,在产品使用后钢瓶内应保持

装有气雾剂级正丁烷的钢瓶为带压容器,在装卸运输过程中要保持通风,必须扣好安全帽,严禁撞拉、摔落和直接曝晒,远离明火。钢瓶运输应符合中华人民共和国铁路、公路对危险货物运输的有关规定。

6.6 气雾剂级正丁烷的贮存

气雾剂级正丁烷应贮存在通风、阴凉、干燥的地方,仓储温度不宜超过 30 ℃;应与氧气、压缩空气、氧化剂等分开存放;不得靠近热源,严禁日晒雨淋。

贮存间内的照明、通风等设施应采用防爆型,开关设在仓外;贮存间必须有严禁烟、火的警示牌;有防火防爆技术措施,禁止使用易产生火花的机械设备和工具,配备相应品种和数量的消防器材。

7 安全

7.1 气雾剂级正丁烷属易燃气体。与空气混合能形成爆炸性混合物,遇明火、高热能引起燃烧爆炸。

7.2 气雾剂级正丁烷属低毒类化学品。健康危害主要表现为麻醉和弱刺激。急性中毒主要表现为头痛、头晕、嗜睡、恶心、酒醉状态,严重者可出现昏迷;慢性影响出现头痛、头晕、睡眠不佳、易疲倦等症状;当出现上述症状时,应及时从现场撤离。

7.3 当环境中气雾剂级正丁烷浓度较高时,现场人员应采取必要的防护措施,佩带防护器具。

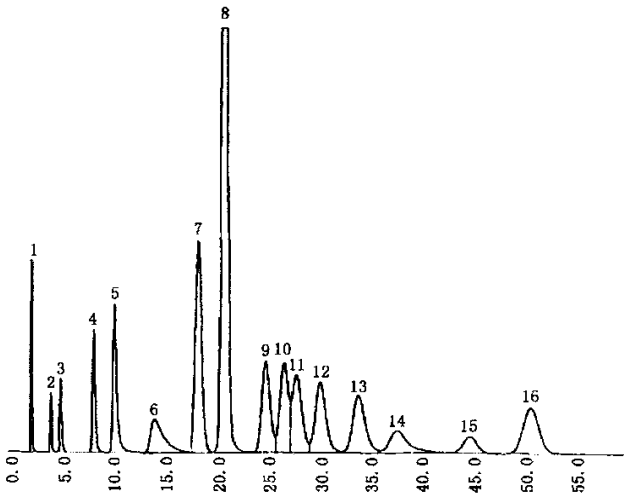
附录 A

(规范性附录)

气雾剂级正丁烷含量测定的典型色谱图及相对保留值

A.1 典型色谱图

见图 A.1 和图 A.2。



- 甲烷;
- 乙烷;
- 乙烯;
- 丙烷 ;
- 5— 丙烯;
- 6—— 丙二烯;
- 7—— 异丁烷;
- 8—— 正丁烷;
- 9—— 1-丁烯;
- 10—— 异丁烯;
- 11—— 反-2-丁烯;
- 12—— 顺-2-丁烯;
- 13—— 1,3-丁二烯;
- 14—— 1,2-丁二烯;
- 15—— 异戊烷;
- 16—— 正戊烷。

图 A.1 气雾剂级正丁烷含量测定填充柱气相色谱法典型色谱图

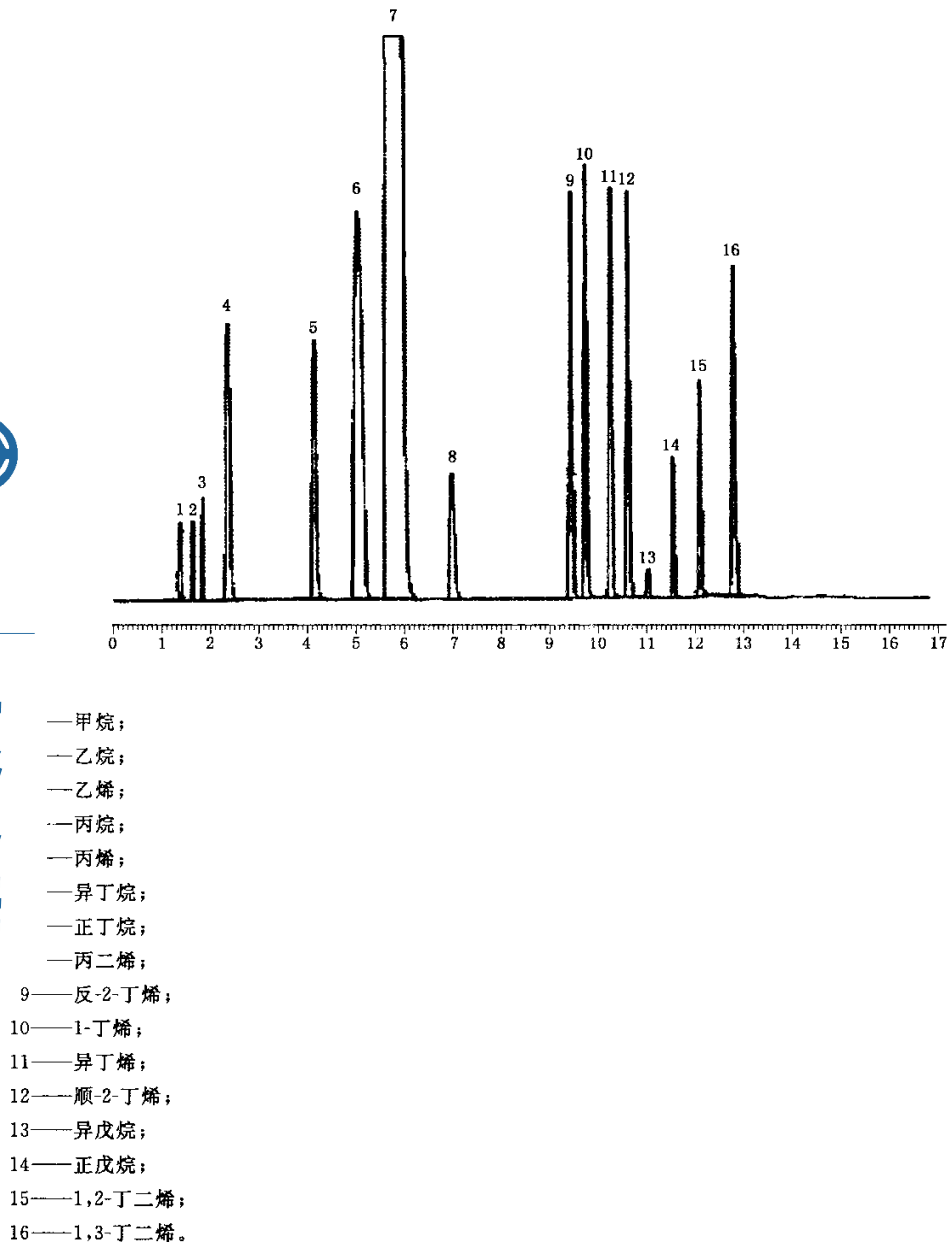


图 A.2 气雾剂级正丁烷含量测定毛细管柱(PLOT- Al_2O_3)气相色谱法典型色谱图

A.2 相对保留值

见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 填充柱气相色谱法相对保留值

序号	组分名称	相对保留值
1	甲烷	0
2	乙烷	0.099
3	乙烯	0.18
4	丙烷	0.34
5	丙烯	0.46
6	丙二烯	0.67
7	异丁烷	0.86
8	正丁烷	1
9	1-丁烯	1.29
10	异丁烯	1.39
11	反-2-丁烯	1.45
12	顺-2-丁烯	1.59
13	1,3-丁二烯	1.79
14	1,2-丁二烯	2.10
15	异戊烷	2.41
16	正戊烷	2.74

表 A.2 毛细管柱(PLOT-Al₂O₃)气相色谱法相对保留值

序号	组分名称	相对保留值
1	甲烷	0
2	乙烷	0.036
3	乙烯	0.096
4	丙烷	0.21
5	丙烯	0.63
6	异丁烷	0.80
7	正丁烷	1
8	丙二烯	1.31
9	反-2-丁烯	1.89
10	1-丁烯	1.97
11	异丁烯	2.09
12	顺-2-丁烯	2.18
13	异戊烷	2.29
14	正戊烷	2.41
15	1,2-丁二烯	2.54
16	1,3-丁二烯	2.71

附录 B
(资料性附录)

正丁烷和各组分的相对校正因子

ISO 7941:1988《商品丙烷和丁烷——气相色谱分析法》中 FID 上峰面积相对质量校正因子,见表 B.1。

表 B.1 峰面积相对质量校正因子

组分名称	峰面积相对质量校正因子
甲烷	1.11
乙烷	1.03
乙烯	0.97
丙烷	1.01
丙烯	0.97
异丁烷	1.00
丁烷	1.00
1-丁烯	0.97
异丁烯	0.97
反-2-丁烯	0.97
顺-2-丁烯	0.97
异戊烷	0.99
戊烷	0.99
新戊烷	0.99