

前 言

本标准修改采用 ASTM D 2712:1991(1996)《用气相色谱法测定丙烯浓缩物中痕量烃类的标准试验方法》(英文版),对 GB/T 3392—1991《工业用丙烯中烃类杂质的测定 气相色谱法》进行了修订。

本标准在采用 ASTM D 2712:1991(1996)时进行了修改。本标准与 ASTM D 2712:1991(1996)的主要差异为:

——色谱柱由填充柱改为 Al_2O_3 PLOT 毛细管柱。

——定量方法增加了校正面积归一化法。

——采用了自行确定的重复性(r)。

为使用方便,本标准在编辑上还作了适当修改,在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ASTM D 2712:1991(1996)章条编号的对照一览表。

本标准代替 GB/T 3392—1991《工业用丙烯中烃类杂质的测定 气相色谱法》。

本标准与 GB/T 3392—1991 相比主要变化如下:

——以 Al_2O_3 PLOT 毛细管柱代替原标准的填充柱。

——进样方式规定了小量液态样品完全汽化的技术要求,并增加了采用液体进样阀的直接液态进样。

——定量方法增加了校正面积归一化法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会(SAC/TC63/SC4)归口。

本标准起草单位:上海石油化工股份有限公司炼油化工部。

本标准主要起草人:葛振祥、曹明吉、蔡伟星。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

GB/T 3392—1982、GB/T 3392—1991。

工业用丙烯中烃类杂质的测定

气相色谱法

1 范围

1.1 本标准规定了用气相色谱法测定工业用丙烯中体积分数不小于0.000 2%的甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、环丙烷、异丁烷、正丁烷、丙二烯、乙炔、反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯、1,3-丁二烯、甲基乙炔等烃类杂质的方法。丙烯的体积分数可由100.00%减去杂质的总量求得。

由于本标准不能测定所有可能存在的杂质,如氢气、氧气、一氧化碳、二氧化碳、水、齐聚物及醇类化合物等,所以要全面表征丙烯样品还需要应用其他的试验方法。

1.2 本标准并不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。因此,本标准的使用者应事先建立适当的安全与防护措施,并确定适当的管理制度。

2 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,其随后所有的修改单(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是否可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/T 3393—1993 工业用乙烯、丙烯中微量氢的测定 气相色谱法
- GB/T 3394—1993 工业用乙烯、丙烯中微量一氧化碳和二氧化碳的测定 气相色谱法
- GB/T 3396—2002 工业用乙烯、丙烯中微量氧的测定 电化学法
- GB/T 3723—1999 工业用化学产品采样安全通则(idt ISO 3165:1976)
- GB/T 3727—2003 工业用乙烯、丙烯中微量水的测定
- GB/T 8170—1987 数值修约规则
- GB/T 9722—1988 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 12701—1990 工业用乙烯、丙烯中微量甲醇的测定 气相色谱法
- GB/T 13290—1991 工业用丙烯和丁二烯液态采样法
- GB/T 19186—2003 工业用丙烯中齐聚物含量的测定 气相色谱法

3 方法提要

3.1 校正面积归一化法

在本标准规定的条件下,将适量试样注入色谱仪进行分析。测量每个杂质和主组分的峰面积,以校正面积归一化法计算每个组分的体积分数。氢气、氧气、一氧化碳、二氧化碳、水、齐聚物及醇类化合物等杂质用相应的标准方法进行测定,并将所得结果与本标准测定结果进行归一化处理。

3.2 外标法

在本标准规定的条件下,将待测试样和外标物分别注入色谱仪进行分析。测定试样中每个杂质和外标物的峰面积,由试样中杂质峰面积和外标物峰面积的比例计算每个杂质的含量。丙烯浓度可由100.00%减去烃类杂质总量和用其他标准方法测定的氢气、氧气、一氧化碳、二氧化碳、水、齐聚物及醇类化合物等杂质的总量求得。

4 试剂和材料

4.1 氮气

载气,气体纯度 $\geq 99.99\%$ (体积分数)。

4.2 氮气

载气或补充气,气体纯度 $\geq 99.99\%$ (体积分数)。

4.3 标准试剂

所需标准试剂为 1.1 所述的各种烃类,供测定校正因子和配制外标标样用,其质量分数应不低于 99%。

5 仪器

5.1 气相色谱仪

具备程序升温功能且配备火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪。该仪器对本标准所规定最低测定浓度的杂质所产生的峰高至少大于仪器噪音的两倍。而且,当采用归一化法分析样品时,仪器的动态线性范围必须满足要求。

该气相色谱仪应具有足够范围的线性程序升温操作功能,能满足色谱分离要求。在整个分析过程中,程序升温速率应具有足够的再现性,以使保留时间能达到 0.05 min (3 s)的重复性。

5.2 色谱柱

本标准推荐的色谱柱及典型操作条件见表 1,典型的色谱图见图 1。杂质的出峰顺序及相对保留时间取决于 Al_2O_3 PLOT 柱的去活方法,使用时必须用标准样品加以验证。其他能达到同等分离效率的色谱柱亦可使用。

表 1 色谱柱及典型操作条件

色谱柱	Al_2O_3 PLOT 柱	
柱长/m	50	
柱内径/mm	0.53	
载气平均线速/(cm/s)	35(N_2);41(He)	
柱温	初温/ $^{\circ}\text{C}$	55
	初温保持时间/min	3
	一段升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	4
	一段终温/ $^{\circ}\text{C}$	120
	一段终温保持时间/min	2
	二段升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	20
	二段终温/ $^{\circ}\text{C}$	170
二段终温保持时间/min	2	
进样器温度/ $^{\circ}\text{C}$	150	
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	250	
分流比	15:1	
进样量	液态 1 μL ; 气态 0.5 mL	
注: Al_2O_3 PLOT 柱加热不能超过 200°C ,以防止柱活性发生变化。		

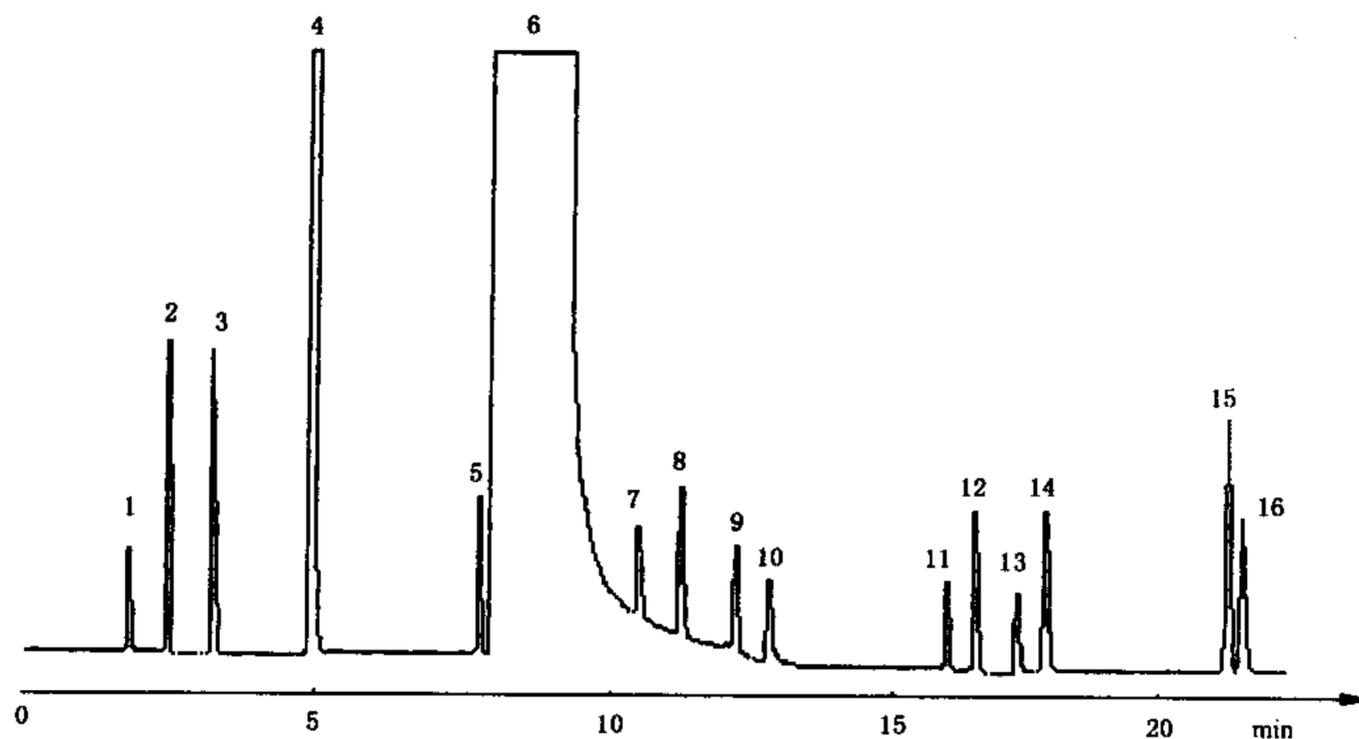
5.3 进样装置

5.3.1 液体进样阀(定量管容积 1 μL)或其他合适的液体进样装置。

凡能满足以下要求的液体进样阀均可使用:在不低于使用温度时的丙烯蒸气压下,能将丙烯以液体状态重复进样,并满足色谱分离要求。

液体进样装置的流程示意图见图 2。要求金属过滤器中的不锈钢烧结砂芯的孔径为 $2\ \mu\text{m}\sim 4\ \mu\text{m}$,以滤除样品中可能存在的机械杂质,保护进样阀。进样阀出口安装适当长度的不锈钢毛细管(或减压阀),以避免样品汽化,造成失真,影响进样重复性。进样时,将采样钢瓶出口阀开启,用液态样品冲洗定

量管数秒钟后,即可操作进样阀,将试样注入色谱仪,然后关闭钢瓶出口阀。



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

图 1 典型的色谱图

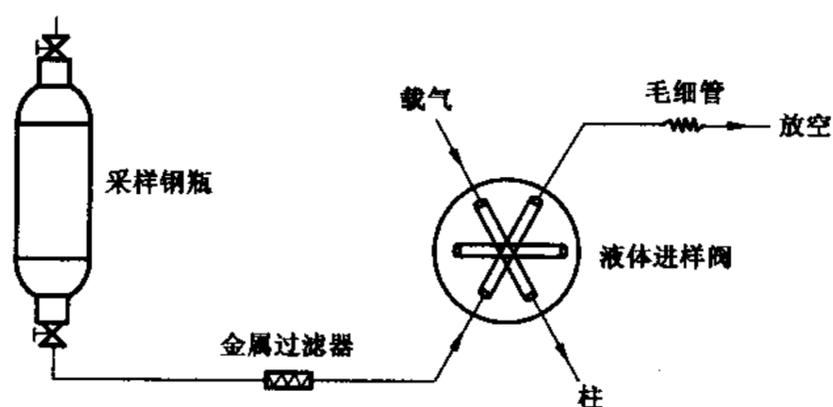


图 2 液体进样装置的流程示意图

5.3.2 气体进样阀(定量管容积为 0.5 mL)

气体进样使用图 3 所示的小量液体样品汽化装置,以完全地汽化样品,保证样品的代表性。

首先在 E 处卸下容积约为 1 700 mL 的进样钢瓶,并抽真空(<0.3 kPa)。然后关闭阀 B,开启阀 C 和 D,再缓慢开启阀 B,控制液态样品流入管道钢瓶。当阀 B 处有稳定的液态样品溢出时,立即依次关

闭阀 B、C 和 D，管道钢瓶中即取得了少量液态样品。

将已抽真空的进样钢瓶连接于 E 处，先开启阀 A，后开启阀 B，使液态样品完全汽化于进样钢瓶中。此时，连接于进样钢瓶上的真空压力表应指示在(50~100) kPa 范围内。最后，关闭阀 A，卸下进样钢瓶，并将其与色谱仪的气体进样阀连接，便可进行测定。

注：盛有液态样品的采样钢瓶应在实验室里放置足够时间，让液态样品的温度与室温达到平衡后再进行上述操作。当管道钢瓶中取得少量液态样品后，应尽快完成汽化操作，避免充满液态样品的管道钢瓶随停留时间增加爆裂的可能性。

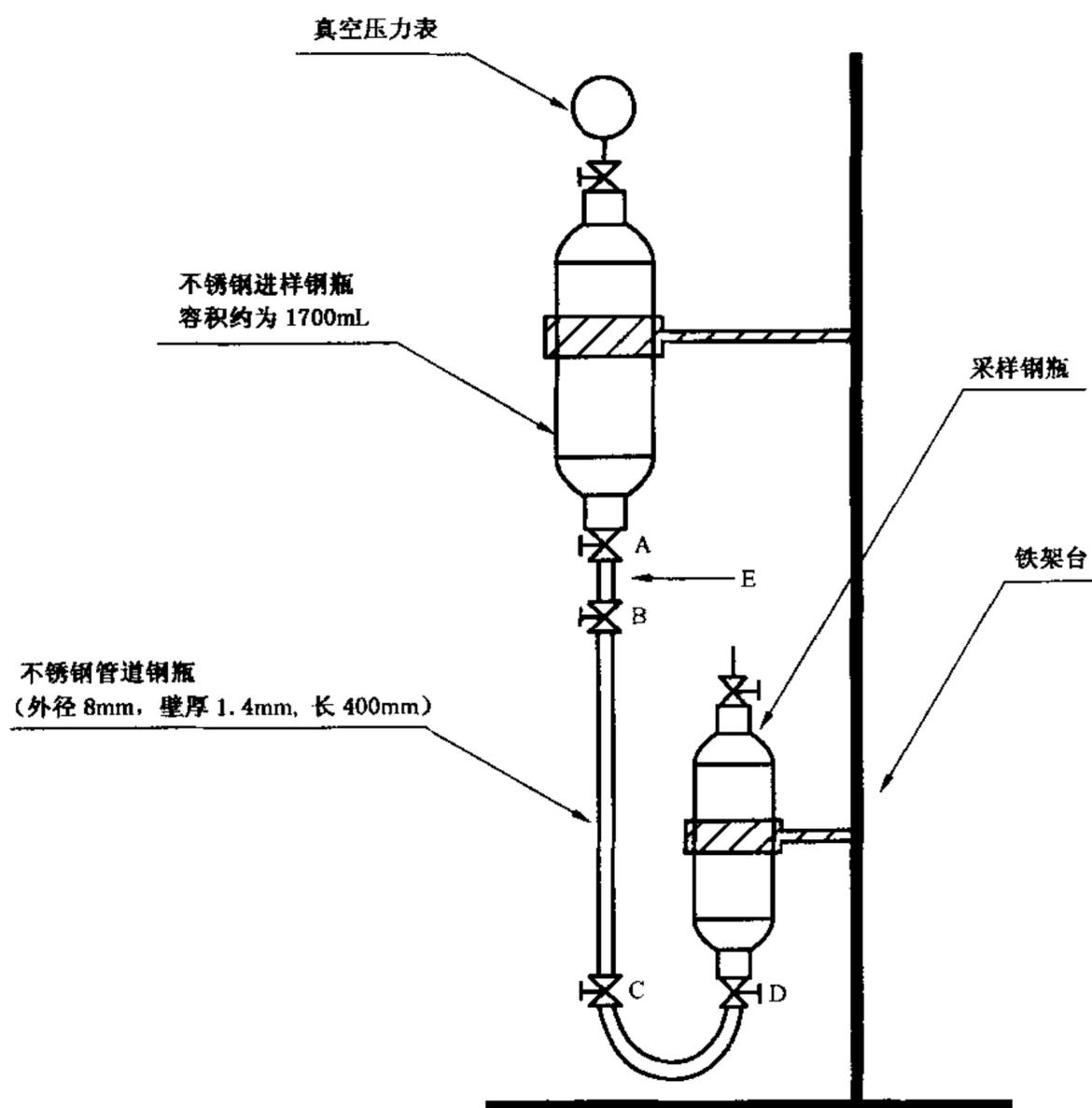


图 3 少量液态样品汽化装置示意图

5.4 记录装置

任何能满足测定要求的积分仪或色谱数据采集系统均可使用。

6 采样

按 GB/T 3723—1999 和 GB/T 13290—1991 所规定的安全与技术要求采集样品。

7 测定步骤

7.1 校正面积归一化法

7.1.1 设定操作条件

根据仪器操作说明书，在色谱仪中安装并老化色谱柱。然后调节仪器至表 1 所示的操作条件，待仪器稳定后即可开始测定。

7.1.2 校正因子的测定

a) 标准样品的制备

已知烃类杂质含量的液态标样可由市场购买有证标样,或用重量法自行制备。标样中烃类杂质的含量应与待测试样相近。盛放标样的钢瓶应符合 GB/T 13290—1991 的技术要求。制备时使用的丙烯本底样品,需事先在本标准规定条件下进行检查,应在待测组分处无其他烃类杂质流出,否则应予以修正。

b) 按 GB/T 9722—1988 中 8.1 规定的要求,用上述混合标样在本标准推荐的条件下进行测定,并计算出其相应的校正因子。

7.1.3 试样测定

用符合 5.3 要求的进样装置,将适量试样注入色谱仪,并测量各组分的色谱峰面积。

7.1.4 计算

按校正面积归一化法计算每个杂质和丙烯的体积分数,并将用其他标准方法(见规范性引用文件)测定的氢气、氧气、一氧化碳、二氧化碳、水、齐聚物及醇类化合物等杂质的总量,对此结果再进行归一化处理。按式(1)计算每一烃类杂质或丙烯的体积分数。

$$\phi_i = \frac{A_i \times R_i}{\sum(A_i \times R_i)} \times (100.00 - \phi_s) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- ϕ_i ——试样中杂质 i 或丙烯的体积分数, %;
- A_i ——试样中杂质 i 或丙烯的峰面积;
- R_i ——杂质 i 或丙烯的校正因子;
- ϕ_s ——用其他方法测定的所得到杂质的总体积分数, %。

7.2 外标法

7.2.1 按 7.1.1 待仪器稳定后,用符合 5.3 要求的进样装置,将同等体积的待测样品和标样分别注入色谱仪,并测量除丙烯外所有烃类杂质和外标物的峰面积。

标样两次重复测定的峰面积之差应不大于其平均值的 5%,取其平均值供定量计算用。

7.2.2 计算

7.2.2.1 按式(2)计算标样中每个组分的外标定量校正因子。

$$f_i = c_s \div A_s \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- f_i ——组分 i 的外标定量校正因子;
- c_s ——标样中组分 i 的浓度, %(体积分数);
- A_s ——标样中组分 i 的峰面积。

7.2.2.2 按式(3)计算试样中每个烃类杂质组分的体积分数, %。

$$\phi_i = f_i \times A_i \quad \dots\dots\dots(3)$$

7.2.2.3 累计各个烃类杂质组分的含量得到烃类杂质总量,丙烯的体积分数可由 100.00% 减去烃类杂质总量和用其他标准方法测定的氢气(GB/T 3393—1993)、氧气(GB/T 3396—2002)、一氧化碳和二氧化碳(GB/T 3394—1993)、水(GB/T 3727—2003)、齐聚物(GB/T 19186—2003)及醇类化合物(GB/T 12701—1990)等杂质的总量求得。

8 分析结果的表述

8.1 对于任一试样,分析结果的数值修约按 GB/T 8170—1987 规定进行,并以两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果。

8.2 报告每个烃类杂质的体积分数,应精确至 0.000 1%。

9 精密度

9.1 重复性

在同一实验室,由同一操作员,用同一台仪器,对同一试样相继做两次重复测定,在 95%置信水平条件下,所得结果之差应不大于下列数值:

杂质组分含量

$\leq 0.0010\%$ (体积分数)

为其平均值的 30%

$> 0.0010\%$ (体积分数) $\sim \leq 0.010\%$ (体积分数)

为其平均值的 20%

$> 0.010\%$ (体积分数)

为其平均值的 10%

10 报告

报告应包括下列内容:

- a) 有关样品的全部资料,如样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等;
- b) 本标准代号;
- c) 分析结果;
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明;
- e) 分析人员的姓名及分析日期等。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D 2712:1991(1996)章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D 2712:1991(1996)章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D 2712:1991(1996)章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM 标准章条编号
1.1	1.1
—	1.2
1.2	1.3
3.1	—
3.2	3.1 和 3.2
—	4.1
4	6
5.1 和 5.4	5.2
5.2	5.1
5.3.1	9.5.1
5.3.2	9.5.2
6	9.1~9.4
7.1.2	7 和 8
7.1	—
7.2	10 和 11
9.1	12.1.1