

## 前 言

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:中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院。

本标准主要起草人:徐红斌、王川。

本标准为首次制定。

# 工业用丙烯中齐聚物含量的测定

## 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二聚物、三聚物的含量。

本标准适用于工业用丙烯中丙烯二聚物(己烯)大于 20 mg/kg、丙烯三聚物(壬烯)大于 30 mg/kg 的试样测定。

注：丙烯二聚物为丙烯工业生产装置中称谓“绿油”的主要成分，它形成于从丙烯中除去丙二烯和丙炔的部分加氢过程。丙烯二聚物主要由下列物质组成：甲基戊烯、2,3-二甲基丁烯(约占 25%)、1-己烯(约占 12%)和 C<sub>6</sub> 二烯烃(约占 20%)。

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，并确定适当的规章制度。

### 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。凡是注明日期的引用文件，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。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 3723—1999 工业用化学产品采样安全通则(idt ISO 3165:1976)

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 13290—1991 工业用丙烯和丁二烯液态采样法

### 3 方法提要

将液态丙烯试样经液体进样阀注入气相色谱仪，试样中丙烯二聚物、三聚物等组分，在色谱柱中分离后，采用氢火焰离子化检测器(FID)检测，外标法定量。

### 4 材料及试剂

#### 4.1 载气

氮气，纯度大于 99.99%(体积分数)。

#### 4.2 标准样品

已知己烯(二聚物)含量的液态标样可由市场购买的有证标样或用重量法自行制备。标样中的己烯含量应与待测试样相近。如果需要可加入壬烯(三聚物)，并应测定 1-癸烯的保留时间，以估计齐聚物的保留时间。制备时使用的丙烯本底样品必须在本标准规定条件下进行检查，应无沸点高于 C<sub>6</sub> 烃的杂质流出。盛放标样的钢瓶应符合 GB/T 13290—1991 的技术要求。

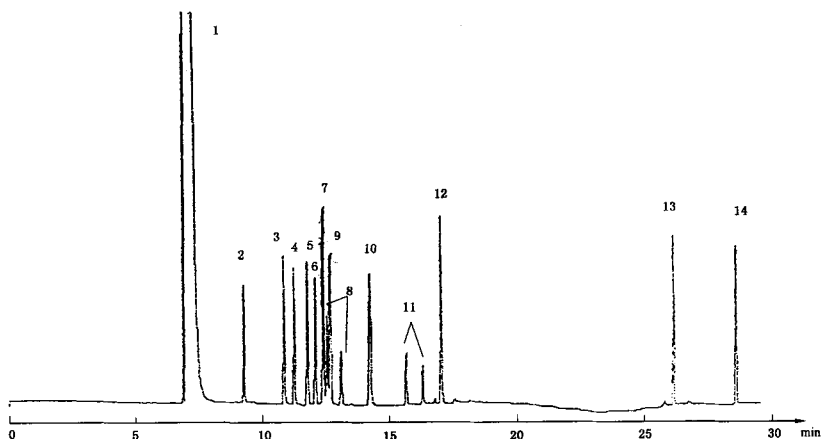
### 5 仪器

5.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪。该仪器对二聚物在本标准所规定的最低测定浓度下所产生的峰高应至少大于噪音的二倍。

5.2 色谱柱：推荐的色谱柱及典型操作条件见表 1，典型色谱图见图 1。其他能达到同等分离程度的色谱柱也可使用。

表 1 色谱柱及典型操作条件

色谱柱		聚甲基硅氧烷
柱长/m		60
柱内径/mm		0.32
液膜厚度/ $\mu\text{m}$		0.5
载气平均线速/(cm/s)		17
柱 温	初温/ $^{\circ}\text{C}$	40
	初温保持时间/min	15
	升温速率/( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	20
	终温/ $^{\circ}\text{C}$	160
	终温保持时间/min	10
汽化室温度/ $^{\circ}\text{C}$		200
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$		250
分流比		30 : 1
进样量/ $\mu\text{L}$		1



- 1—丙烯；  
 2—3,3-二甲基-1-丁烯；  
 3—2,3-二甲基-1-丁烯；  
 4—1,5-己二烯；  
 5—2-甲基-1-戊烯+1-己烯；  
 6—1,4-己二烯；  
 7—反式-3-己烯；  
 8—2-己烯；  
 9—2-甲基-2-戊烯；  
 10—2,3-二甲基-2-丁烯；  
 11—2,4-己二烯；  
 12—环己烯；  
 13—1-壬烯；  
 14—1-癸烯。

图 1 典型色谱图

### 5.3 液体进样阀(定量管容积 1 μL)或合适的其他液体进样装置。

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力下,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。金属过滤器中的不锈钢烧结砂芯的孔径为 2 μm~4 μm,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,然后关闭采样钢瓶出口阀。

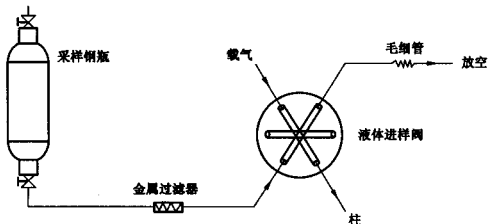


图 2 液体进样装置的流程示意图

### 5.4 记录装置:电子积分仪或色谱数据处理机。

## 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取样品。液态的齐聚物具有沉积在采样钢瓶底部的倾向,因此样品采回后应立即进行分析,并在进样前应尽可能的摇匀。

## 7 测定步骤

### 7.1 设定操作条件

色谱仪启动后进行必要的调节,以达到表 1 所列的典型操作条件或能获得同等分离的其他适宜条件。仪器稳定后即可开始测定。

### 7.2 测定

#### 7.2.1 校正

在每次试样分析前或分析后,均需用标准样品进行校正。进样前用细内径的不锈钢管按 5.3 的要求将盛有标样的钢瓶与液体进样阀连接,并进样,重复测定两次。待各组分流出后,记录二聚物(三聚物)的峰面积。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。

#### 7.2.2 试样测定

按 7.2.1 同样的方式将试样钢瓶与液体进样阀连接,并注入与标准样品相同体积的试样。重复测定两次,测得二聚物(三聚物)各组分的峰面积。

按式(1)计算二聚物(三聚物)的含量:

$$C_i = \frac{\sum A_i}{A_s} \times C_s \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$C_i$ ——试样中二聚物(三聚物)的含量,mg/kg;

$\sum A_i$ ——试样中二聚物(三聚物)各组分的峰面积之和;

$A_s$ ——标准样品中二聚物(三聚物)的峰面积;

$C_s$ ——标准样品中二聚物(三聚物)的含量,mg/kg。

## 8 结果的表示

对于任一试样,均要以两次或两次以上重复测定结果的算术平均值表示其分析结果,并按 GB/T 8170—1987 规定修约至 1 mg/kg。

## 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,当二聚物(三聚物)的含量不大于 100 mg/kg 时,所得结果之差应不大于其平均值的 20%。

## 10 试验报告

报告应包括下列内容:

- a) 有关样品的全部资料,例如样品的名称、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。
-