



# 中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1492—2004  
代替 SH/T 1492—1992

---

## 工业用 1-丁烯纯度及烃类杂质的测定 气相色谱法

1-Butene for industrial use

—Determination of purity and hydrocarbon impurities

—Gas chromatographic method

2004-04-09 发布

2004-09-01 实施

---

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

## 前 言

本标准是对 SH/T 1492—1992《工业用 1-丁烯纯度及其烃类杂质的测定 气相色谱法》的修订。

本标准代替 SH/T 1492—1992。

本标准与 SH/T 1492—1992 相比主要变化如下：

1. 推荐使用 0.32mm 内径的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  PLOT/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  毛细管柱代替原标准的填充色谱法；
2. 进样方式将液态试样连续汽化的气体进样方式改进为小量液态样品完全汽化方式；
3. 定量方法将面积归一化法修订为校正面积归一化法，并重新规定了重复性限( $r$ )。

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：上海石油化工研究院。

本标准主要起草人：乔林祥、冯钰安。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SH/T 1492—1992。

# 工业用 1-丁烯纯度及烃类杂质的测定 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 1-丁烯纯度及其烃类杂质,如:丙烷、丙烯、异丁烷、正丁烷、反-2-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯和 1,3-丁二烯等的含量。

本标准适用于工业用 1-丁烯中烃类杂质含量大于 0.001% (质量分数),以及纯度大于 99.0% (质量分数)试样的测定。

由于本标准不能测定所有可能存在的杂质如含氧化合物、水、硫化物、羰基化合物等,所以要全面表征 1-丁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。使用者有责任采取适当的安全与健康措施,保证符合国家有关法规的规定。

## 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 6023—1999 工业用丁二烯中微量水的测定 卡尔·费休法

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 11141—1989 轻质烯烃中微量硫的测定 氧化微库仑法

SH/T 1142—1992(2000) 工业用裂解碳四 液态采样法

SH/T 1493—1992(2000) 工业用 1-丁烯中微量羰基化合物含量的测定 分光光度法

SH/T 1494—1992(2000) 碳四烃类中羰基化合物含量的测定 容量法

SH/T 1547—2004 工业用 1-丁烯中微量甲醇和甲基叔丁基醚的测定 气相色谱法

SH/T 1548—2004 工业用 1-丁烯中微量丙烯和丙炔的测定 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各组分的质量分数。含氧化合物、水、碳化物、羰基化合物等杂质用相应的标准方法进行测定,并将所得结果对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,将定量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,由试样杂质峰面积和外标物峰面积的比例计算每个杂质的含量。再用 100.00 减去烃类杂质的总量和用其他标准方法测得含氧化合物、水、硫化物等杂质的总量计算 1-丁烯纯度。测定结果以质量分数表示。

## 4 试剂与材料

4.1 载气:氢气,纯度 $\geq 99.99\%$ (体积分数)。

4.2 辅助气：氮气，纯度 $\geq 99.99\%$ （体积分数）。

4.3 标准试剂：所需标准试剂如 1.1 所示，供测定校正因子和配制外标样用，其纯度应不低于 99%（质量分数）。

## 5 仪器

### 5.1 气相色谱仪

配置氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪。该仪器对本标准所规定的最低测定浓度的杂质所产生的峰高应至少大于噪音的两倍。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定量要求。

### 5.2 色谱柱

本标准推荐的色谱柱及典型操作条件见表 1，典型色谱图见图 1。杂质的出峰顺序及相对保留时间取决于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  PLOT 柱的去活方法，必须用标准样品进行测定。能达到同等分离效果和定量精度要求的其他色谱柱也可使用。

表 1 色谱柱及典型操作条件

色谱柱		$\text{Al}_2\text{O}_3$ PLOT/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
柱长/m		50
柱内径/mm		0.32
载气平均流速/(cm/s)		47
柱 温	初始温度/℃	80
	初始温度保持时间/min	10
	一阶升温速率/(℃/min)	5
	一阶温度/℃	100
	一阶温度保持时间/min	1
	二阶升温速率/(℃/min)	10
	二阶温度/℃	180
	二阶温度保持时间/min	5
进样器温度/℃		250
检测器温度/℃		250
分流比		100:1
进样量		液态 0.5 $\mu\text{L}$ ；气态 0.3mL
注： $\text{Al}_2\text{O}_3$ PLOT 柱加热不能超过 200℃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 0.5 $\mu\text{L}$ )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 1-丁烯饱和蒸气压力下，能将 1-丁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孔径为 2~4 $\mu\text{m}$ ，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，待放空管出口处有不含气泡的液态试样流出后，即可操作进样阀，将试样注入色谱仪，然后关闭钢瓶出口阀。

#### 5.3.2 气体进样阀(定量管容积 0.3mL)

气相进样必须采用图 3 所示的小量液态样品汽化装置，以完全地汽化样品，保证样品的代表性。

在 E 处卸下容积约为 1700mL 的进样钢瓶，并抽真空(<0.3kPa)。然后关闭阀 B，开启阀 C 和 D，

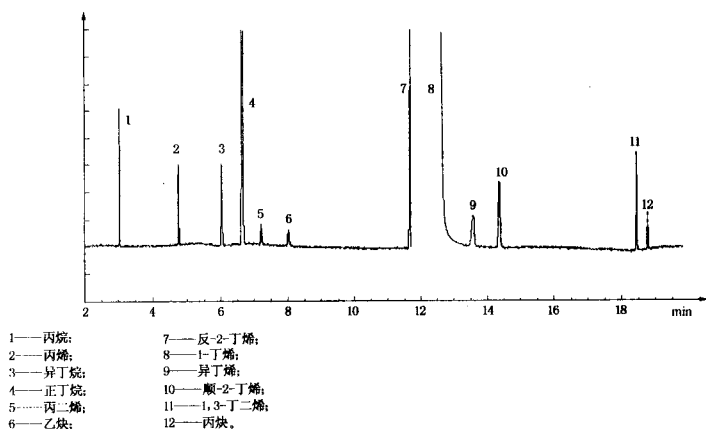


图 1 典型色谱图

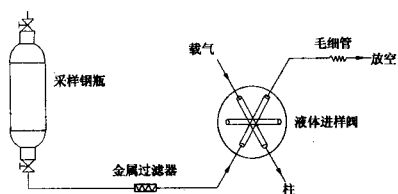


图 2 液体进样装置的流程示意图

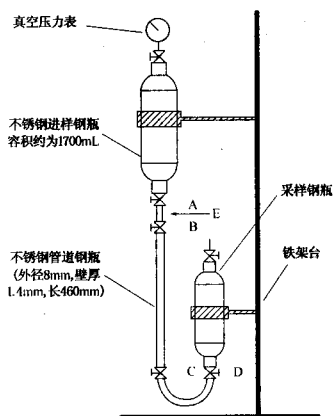


图 3 小量液态样品的汽化装置示意图

再缓慢开启阀 B，控制液态样品流入管道钢瓶，并于阀 B 处有稳定的液态样品溢出，此时立即依次关闭阀 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再连接于 E 处，先开启阀 A，再开启阀 B，让液态样品完全汽化于进样钢瓶中，连接于进样钢瓶上的真空压力表应指示在 50~100kPa 范围内。最后关闭阀 A，卸下进样钢瓶连接于色谱仪的气体进样阀上即可进行分析。

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，并且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。

## 5.4 记录装置

积分仪或色谱数据处理机。

## 6 采样

按 GB/T 3723—1999 和 SH/T 1142—1992(2000)规定的安全与技术要求采取样品。

## 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 相对质量校正因子的测定

##### 7.1.2.1 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 SH/T 1142—1992(2000)的技术要求。制备时使用的 1-丁烯本底样品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杂质峰流出，否则应于以修正。

7.1.2.2 按 GB/T 9722—1988 中 8.1 规定的要求，在本标准推荐的恒定条件下对标准样品进行测定，并计算出各烃类杂质相对于异丁烷的质量校正因子。

#### 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，并测量所有杂质和 1-丁烯的色谱峰面积。

#### 7.1.4 计算

按校正面积归一化法计算每个烃类杂质和 1-丁烯的质量分数，并将用其他标准方法(见规范性文件引用文件)测得的含氧化合物、水、硫化物、羰基化合物等杂质的总量对此结果再进行归一化处理。按式(1)计算每个烃类杂质或 1-丁烯质量分数。

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

式中：

$W_i$ ——试样中杂质  $i$  或 1-丁烯的质量分数，%；

$R_i$ ——杂质  $i$  或 1-丁烯的相对质量校正因子；

$A_i$ ——杂质  $i$  或 1-丁烯的峰面积；

$W_s$ ——其他方法测定的杂质总质量分数，%。

### 7.2 外标法

7.2.1 按 7.1.1 待仪器稳定后，按 7.1.3 将同等体积的待测样品和外标样分别注入色谱仪，并测量除 1-丁烯外所有杂质和外标物的峰面积。

外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

按外标法计算每个杂质的质量分数，以差减法计算 1-丁烯的质量分数。计算如式(2)和式(3)所示：

$$W_i = \frac{W_{si} \cdot A_i \cdot R_i}{A_{si} \cdot R_{si}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$P = 100.00 - \sum W_i - W_8 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$W_{si}$ ——外标样中组分  $i$  的质量分数，%；

$A_{si}$ ——外标样中组分  $i$  的峰面积值；

$R_{si}$ ——外标样中组分  $i$  的相对质量校正因子；

$P$ ——1-丁烯质量分数，%。

## 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 报告每个杂质的质量分数，应精确至 0.0001%。

8.3 报告 1-丁烯的质量分数，应精确至 0.01%。

## 9 精密度

### 9.1 重复性

在同一实验室，由同一操作员使用相同设备，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获得的两次独立测试结果的绝对值，不应超过下列重复性限( $r$ )，以超过重复性限( $r$ )的情况不超过 5%为前提。

#### 1. 杂质组分含量

	$r$
$\leq 0.020\%$ (质量分数)	为其平均值的 20%
$> 0.020\%$ (质量分数)	为其平均值的 10%

#### 2. 1-丁烯纯度

	$r$
$\geq 99.0\%$ (质量分数)	为 0.04% (质量分数)

## 10 报告

报告应包括下列内容：

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