



# 中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1769—2009

## 工业用丙烯中微量羰基硫的测定 气相色谱法

Propylene for industrial use  
—Determination of trace carbonyl sulfide  
—Gas chromatographic method



2009-12-04 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准修改采用 ASTM D5303 - 92(2007)《丙烯中微量羰基硫的测定 气相色谱法》(英文版), 本标准与 ASTM D5303 - 92(2007)的结构性差异参见附录 A。

本标准与 ASTM D5303 - 92(2007)相比, 有下列主要差异:

- 修改了范围中标准适用范围的计量单位, 并将标准气的计量单位推荐为  $\text{mL/m}^3$ ;
- 规范性引用文件中采用我国相应的国家标准;
- 仅推荐 Carbopack BHT100 色谱柱;
- 未推荐渗透管等标准气的制备内容, 未保留附录。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

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。

本标准主要起草单位: 中国石化扬子石油化工有限公司。

本标准主要起草人: 吴晨光、贾晓莉、管支根。

本标准为首次发布。

# 工业用丙烯中微量羰基硫的测定

## 气相色谱法

### 1 范围

- 1.1 本标准规定了工业用丙烯中微量羰基硫(COS)含量测定的气相色谱法。
- 1.2 本标准适用于丙烯中浓度(0.3 ~ 3.0) mL/m<sup>3</sup>羰基硫(COS)的测定。
- 1.3 本标准并不旨在说明与使用本标准有关的所有安全注意事项。因此,本标准的使用者有责任采取适当的安全与健康措施,并确保符合有关法规的规定。

### 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构成本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后的所有修改单(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 3723 工业用化工产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, ISO 3165: 1976, idt)

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 13290 工业用丙烯和丁二烯液态采样法

### 3 方法概要

在本标准推荐的条件下,将气化试样注入色谱仪,使羰基硫(COS)与其他组分分离,用火焰光度检测器(FPD)检测,记录各杂质组分的色谱峰,采用基于峰面积的校正因子或羰基硫含量——峰面积校准曲线进行定量。

### 4 试剂与材料

4.1 氢气或氮气:载气,气体纯度≥99.99%(体积分数)。

4.2 丙烯:纯度≥99.6%(体积分数),不含羰基硫。

4.3 羰基硫(COS):纯度≥97.5%(质量分数)。

注:高浓度羰基硫有毒性和麻醉性,分解时产生硫化氢,在制备标样时要注意。

4.4 羰基硫标准气:以丙烯为底气,含(1 ~ 10) mL/m<sup>3</sup> COS。

4.5 气体注射器:容积为0.1 mL、1.0 mL和5.0 mL。

### 5 仪器

5.1 气相色谱仪:配备火焰光度检测器(FPD)的气相色谱仪,在0.1 mL/m<sup>3</sup>的检出水平上,COS峰高应至少是噪声的两倍。

5.2 色谱柱:本标准推荐的色谱柱及典型的操作条件见表1,FPD最佳空气/氢气流量因仪器结构而异,需实测。典型的色谱图见图1。其他能够把COS从丙烯和其他化合物中完全分离,并不会造成COS损失的色谱柱均可使用。

注:采用其他色谱柱时,应确保丙烯中存在的硫化氢或二氧化硫与羰基硫分离。

### 5.3 进样装置

任何最大允许进样量为5.0 mL的定量管或注射器,且不会造成COS损失均可使用。为了提高

系统的稳定性，进样系统、阀系统及连接用的不锈钢管线要内涂聚四氟乙烯。

色谱进样可按以下方式进行：

5.3.1 阀进样：用气体进样阀进样。垂直放置采样钢瓶，用尽量短的不锈钢管线连接钢瓶下端阀门与色谱仪上的气体进样阀，在样品出口处放置水鼓泡器，调节阀门开度，以使丙烯在阀出口处完全气化，控制流速为(5~10)个泡/s，让丙烯置换定量管约15s，关闭钢瓶阀门，使压力降到常压。

注：如果流速太快，要对阀采取保温措施以避免冷冻，同时要确保样品完全气化。

5.3.2 注射器进样：用气密性好的注射器进样。垂直放置采样钢瓶，用塑料软管连接采样钢瓶下端阀门与水鼓泡器，调节阀门开度，以使丙烯在阀出口处完全气化，用注射器刺入管中取样。

表 1 色谱柱及典型操作条件

色谱柱	Carbopack BHT100	Carbopack BHT100
材质	不锈钢	聚四氟乙烯
固定相粒径/mm	0.177~0.250 (60目~80目)	0.250~0.425 (40目~60目)
柱长/m		3
柱内径/mm		3
载气流量/(mL/min)		40(H <sub>2</sub> )；30(N <sub>2</sub> )
柱温/℃		47
进样口温度/℃		140
检测器温度/℃		180

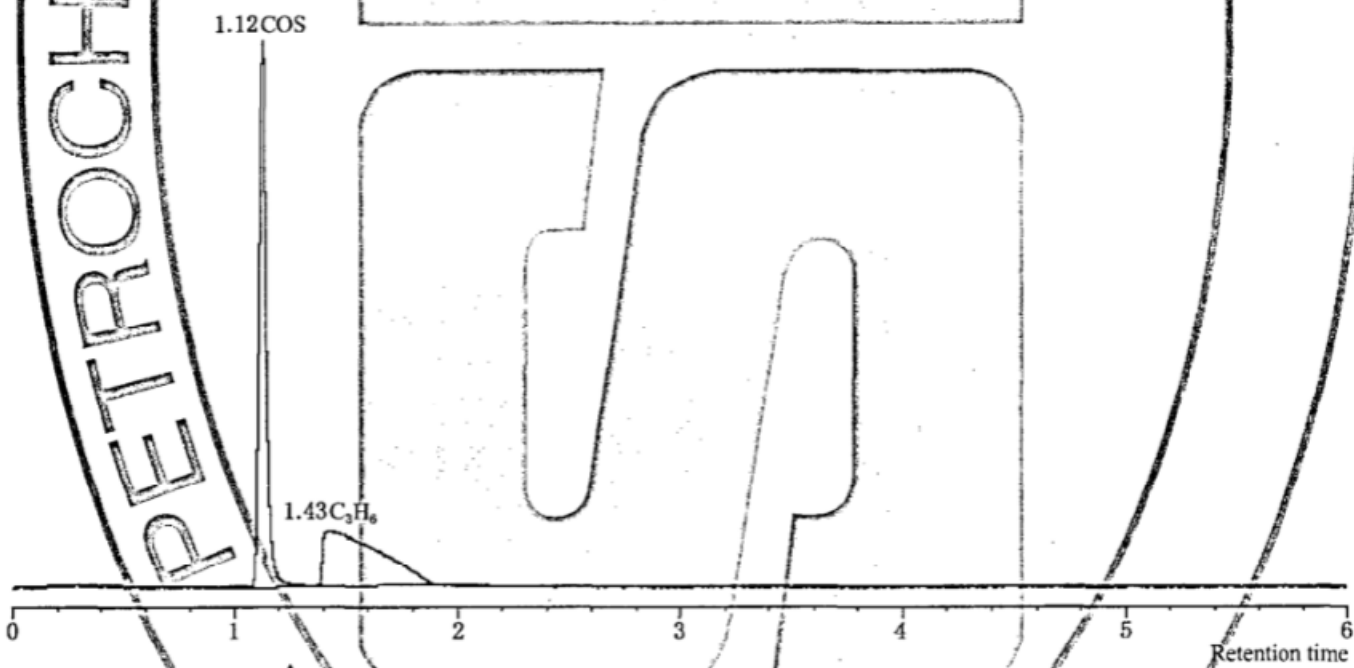


图 1 典型的色谱图

5.4 记录装置

任何能满足测定要求的积分仪、色谱数据采集系统均可使用。

6 采样

根据 GB/T 3723 和 GB/T 13290 规定的安全和技术要求采取样品。采样钢瓶可为内涂聚四氟乙烯(耐压 12.4MPa)钢瓶或者其他能够降低 COS 与瓶壁反应损失的高压钢瓶。

注：研究结果表明 COS 测定结果会随时间而降低，因此采样后应尽快分析。

## 7 分析步骤

### 7.1 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。调节色谱仪到表1所示的操作条件。对 FPD 检测器先设定某一氢气流量,改变空气流量,由进样阀或注射器注入一定体积的 COS 标准样品到色谱仪,测定相应氢气、空气流量下 COS 的峰面积;再改变氢气流量至另一值,重复上述试验。由此可找出 COS 在最大峰面积时的 FPD 空气、氢气流量,将其设定为仪器工作参数。

### 7.2 校正因子的测定

#### 7.2.1 单点校正法

如果系统提供线性输出,按以下方式校正:

将适量标样注入色谱仪,测量 COS 的峰面积,按式(1)计算校正因子  $F$ 。

$$F = \frac{C}{A} \quad \text{..... (1)}$$

式中:

$C$ ——COS 标准气浓度,单位为毫升每立方米( $\text{mL}/\text{m}^3$ );

$A$ ——线性化处理后输出的标样 COS 峰面积。

#### 7.2.2 多点校正法

如果系统不提供线性输出,按以下方式校正:

使用气体注射器或不同容积的定量管分别将 0.03mL、0.06mL、0.12mL、0.20mL、0.30mL 浓度约  $10\text{mL}/\text{m}^3$  的 COS 标准气注入色谱仪,测定相应的羰基硫色谱峰面积,根据注入仪器的羰基硫体积和对应的色谱峰面积可以建立以下任意一种标准曲线。标准曲线建立示例见附录 B。

羰基硫峰面积 - 羰基硫体积关系曲线,该曲线呈幂函数关系。

羰基硫峰面积的对数 - 羰基硫体积的对数关系曲线,该曲线呈线性关系。

羰基硫峰面积的平方根 - 羰基硫体积关系曲线,该曲线呈线性关系。

### 7.3 试样测定

通过进样阀或注射器将适量试样注入色谱仪,测量 COS 的峰面积。

如果系统提供线性化输出信号,则注入仪器的试样体积与 7.2.1 中标准气体积相同。

如果系统提供非线性化输出信号,则注入仪器的试样体积要确保所产生的 COS 色谱峰面积在标准曲线 COS 峰面积范围内。

## 8 结果计算

### 8.1 如果系统提供线性化输出信号,根据公式(2)计算 COS 浓度

$$C = F \times S \quad \text{..... (2)}$$

式中:

$C$ ——试样中 COS 浓度,单位为毫升每立方米( $\text{mL}/\text{m}^3$ );

$F$ ——根据公式(1)计算得到的校正因子;

$S$ ——线性化处理后输出的试样中 COS 峰面积。

### 8.2 如果系统无线性化输出信号,由试样 COS 峰面积在 7.2.2 绘制的标准曲线上查得或由回归方程算得 COS 的体积,并按照公式(3)计算试样 COS 浓度。

$$C = \frac{V_1}{V} \quad \text{..... (3)}$$

式中:

$C$ ——试样中 COS 浓度,单位为毫升每立方米( $\text{mL}/\text{m}^3$ );

$V_1$ ——由试样 COS 峰面积通过标准曲线或回归方程查得或算出的 COS 体积,单位为微毫升

( $10^{-6}$  mL);

$V$ ——注入色谱仪的试样体积,单位为毫升(mL)。

8.3 若需要以质量浓度(mg/kg)报告试样的羰基硫含量,可根据公式(4)进行计算

$$w = C \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$w$ ——试样中 COS 质量浓度,单位为毫克每千克(mg/kg);

$C$ ——试样中 COS 体积浓度,单位为毫升每立方米(mL/m<sup>3</sup>);

$M_1$ ——COS 分子量,为 60.1;

$M_2$ ——丙烯分子量,为 42.1。

8.4 以两次重复测定结果的算术平均值报告其分析结果。分析结果的数值按 GB/T 8170 规定进行修约,报告至 0.1mL/m<sup>3</sup>或 0.1mg/kg。

9 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,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差值,不应超过平均值的 15%,以大于其平均值 15% 的情况不超过 5% 为前提。

10 报告

- 10.1 本标准代号。
- 10.2 有关样品的全部资料,例如样品名称、批号、采样地点、采样日期等。
- 10.3 分析结果。
- 10.4 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明。
- 10.5 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 D5303 -92(2007) 章条编号对照

表 A.1 给出了标准章条编号与 ASTM D5303 -92(2007) 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D5303 -92(2007) 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM D5303 -92(2007) 章条编号
1	1.1 ~ 1.3
2	2
3	3.3 和 3.4
4	7
5.1	6.1 和 6.2
5.2	6.3 和 10
5.3	6.4、6.7 和 9.1
5.3.1	9.3.1
5.3.2	9.3.2
5.4	6.6
6	9.1 和 9.2
7.2.1	11.5
7.2.2	11.2、11.5.1、11.5.2
7.3	12
8.1	13.1.1
8.2	13.1.2 和 13.1.3
8.3	13.1.3.2
9	14
10	—

附录 B  
(资料性附录)  
标准曲线的绘制示例

例如，假设试样中 COS 浓度范围为  $(0.3 \sim 3) \text{ mL/m}^3$ ，分别注入  $0.03 \text{ mL}$ 、 $0.06 \text{ mL}$ 、 $0.12 \text{ mL}$ 、 $0.20 \text{ mL}$ 、 $0.30 \text{ mL}$  的浓度为  $10.6 \text{ mL/m}^3$  的 COS 标准气，测出相应的 COS 信号，所进标样中 COS 的体积和峰面积如表 B.1。由 COS 的体积和相应峰面积可建立以下三种关系曲线之一。

表 B.1 COS 体积及峰面积对照表

序号	标准样品/mL	COS 的体积/ $(10^{-6} \text{ mL})$	COS 峰面积
1	0.03	0.32	6.5
2	0.06	0.64	29
3	0.12	1.3	146
4	0.20	2.1	421
5	0.30	3.2	998

B.1 建立羰基硫的体积与峰面积关系曲线。COS 的体积  $(10^{-6} \text{ mL})$  和峰面积成幂函数关系，详见图 B.1。

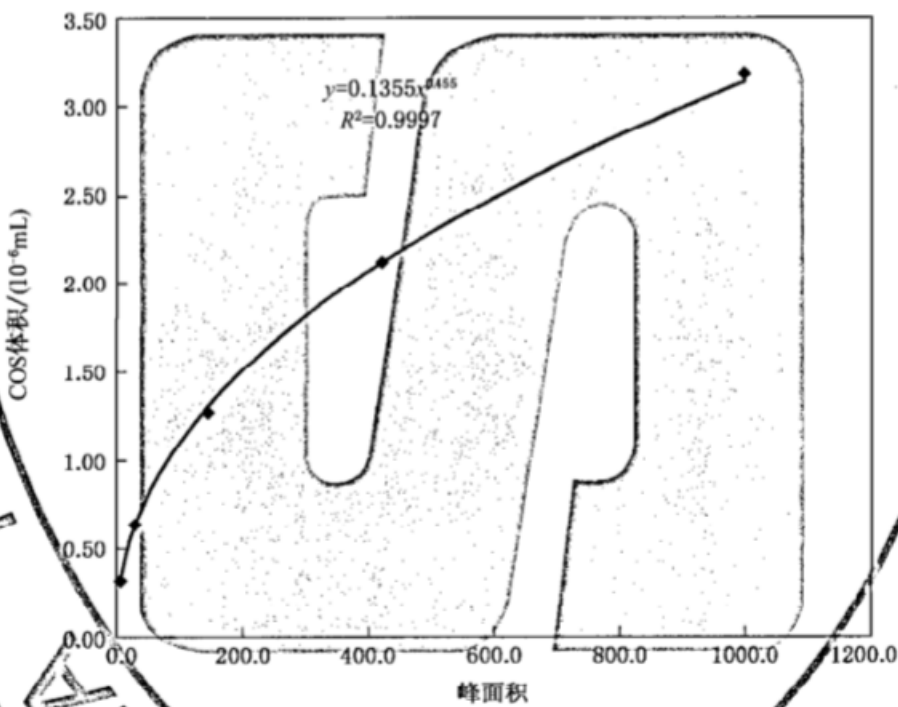


图 B.1 峰面积 - COS 体积关系曲线。

B.2 建立羰基硫体积的对数与峰面积的对数的关系曲线。羰基硫体积  $(10^{-6} \text{ mL})$  的对数与峰面积的对数成线性关系，详见图 B.2。



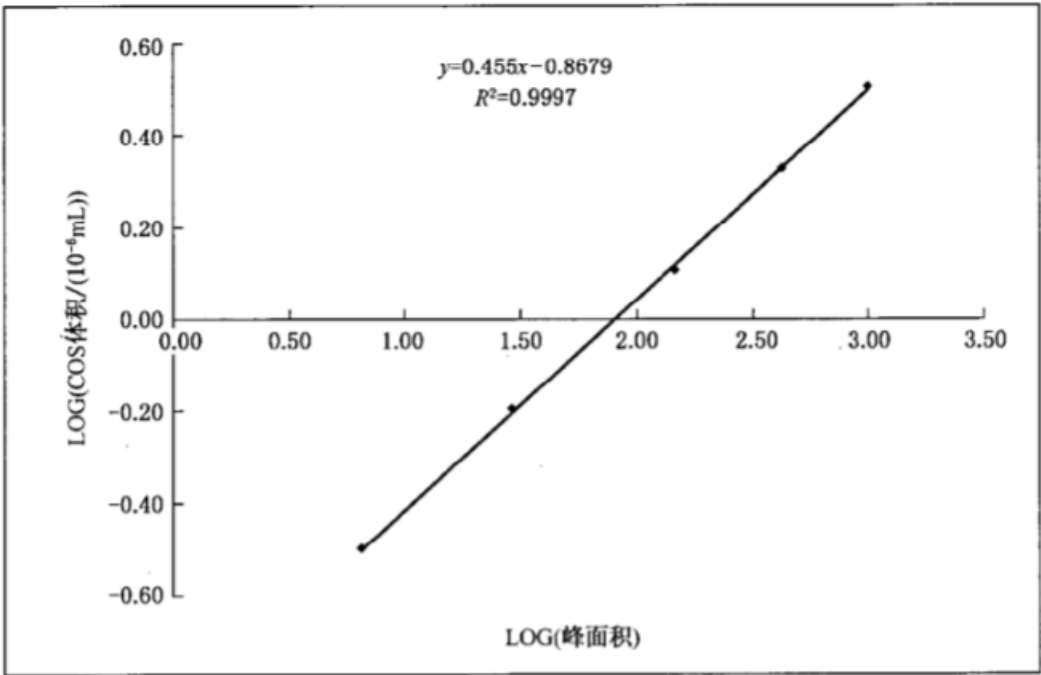


图 B.2 峰面积对数 - COS 体积对数关系曲线

B.3 建立羰基硫的体积与峰面积的平方根关系曲线。COS 的体积(10<sup>-6</sup>mL)和峰面积平方根成线性关系，详见图 B.3。

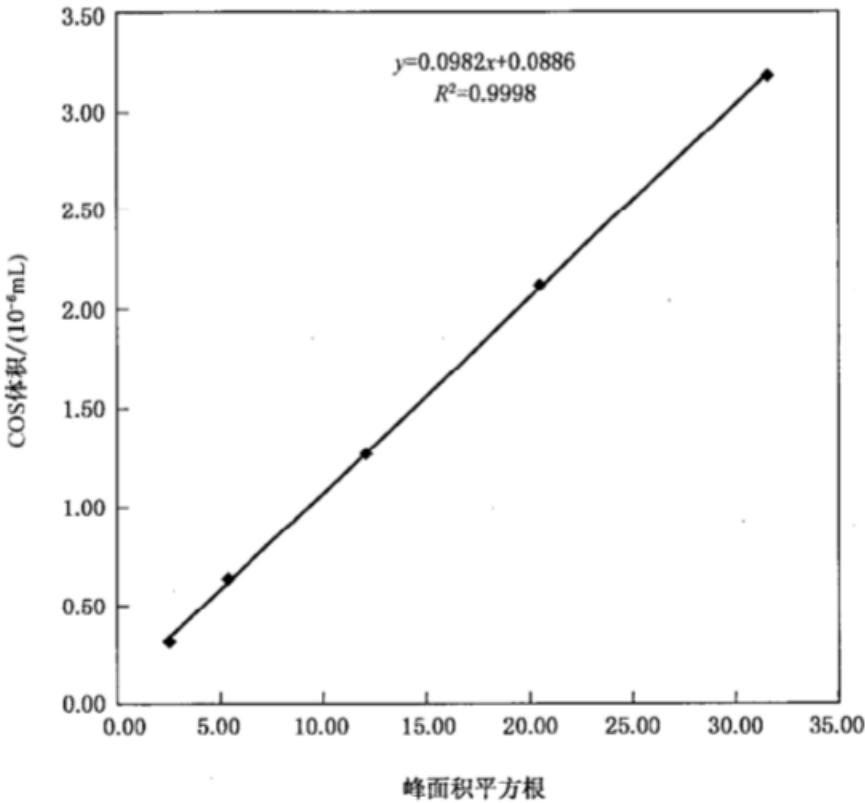


图 B.3 峰面积平方根 - COS 体积关系曲线

中华人民共和国石油化工  
行 业 标 准  
工业用丙烯中微量羰基硫的测定  
气相色谱法  
SH/T 1769—2009

\*

中国石化出版社出版发行  
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号  
邮编：100011 电话：(010)84271850  
石化标准编辑部电话：(010)84289937  
读者服务部电话：(010)84289974  
<http://www.sinopec-press.com>  
E-mail: [press@sinopec.com.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)  
北京金明盛印刷有限公司印刷  
版权专有 不得翻印

\*

开本 880 × 1230 1/16 印张 0.75 字数 19 千字  
2010 年 5 月第 1 版 2010 年 5 月第 1 次印刷

\*

书号：155114 · 0136  
(购买时请认明封面防伪标识)