

烃类溶剂中苯含量测定法 (气相色谱法)

Standard test method for benzene in hydrocarbon
solvents by gas chromatography

1998-08-20 发布

1999-01-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准等效采用美国材料与试验协会标准 ASTM D4367—94《烃类溶剂中苯含量的气相色谱测定法》。

本标准与 ASTM D4367—94 的主要差异：

1. 本标准在采用 ASTM D4367—94 的引用标准时，采用我国相对应的国家标准；对于 ASTM D4367—94 所引用的 ASTM D3606《车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定的标准方法》，两标准在方法原理上相同，文中并未提到具体引用内容，因此，在本标准中不再引用。

2. 本标准除 ASTM D4367—94 提供的色谱系统和色谱条件外，增加了可供选择的色谱系统和色谱条件。对于 ASTM D4367—94 中所采用的非极性预切柱，本标准增加了可选择 的载体类型；对于极性分析柱，采用了国产同类型固定相，同时降低了所用固定相的配比，对分离度有所改善。

根据国产固定相的性能，对色谱柱老化条件和分析条件略做了改变。

3. 本标准增加了采用 20℃ 时苯和试样的密度，将测定结果由体积百分数换算为质量百分数的换算公式。

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：李长秀、杨海鹰、陈银爱。

中华人民共和国国家标准

烃类溶剂中苯含量测定法 (气相色谱法)

GB/T 17474—1998

Standard test method for benzene in hydrocarbon
solvents by gas chromatography

1 范围

- 1.1 本标准适用于气相色谱法测定烃类溶剂中浓度范围为 0.01%(V/V)~1%(V/V)的苯含量。
- 1.2 本标准涉及某些有危险的材料、操作和设备,但是无意与此有关的所有安全问题都提出建议。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的的安全和防护措施并确定有适用性的管理制度。
- 1.3 对于涉及的危险品的有关信息,请参阅有关的危险品数据手册。对于危险性的特别说明,请参阅第 7 章。

2 引用标准

下列标准包括的条文,通过引用而构成为本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定,下述引用标准都应是现行有效标准。

- GB/T 4756 石油液体手工取样法
GB/T 6680 液体化工产品采样通则
GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 方法概述

含有内标物质丁酮的待测试样注入双柱系统。试样先经过装填有非极性固定相甲基硅酮的填充柱,各组分按照沸点顺序进行分离。当辛烷冲洗出来后,将沸点大于辛烷的组分反吹出去。沸点小于辛烷的组分随后进入装有强极性固定相 1,2,3-三-(2-氰基乙氧基)丙烷的色谱柱,使芳烃和非芳烃分离。流出的组分采用常规检测器检测并记录色谱图,根据各组分及内标物的峰面积进行定量。

4 意义和应用

苯被认为是一类有毒和致癌物质。了解溶剂中的苯含量有利于估计溶剂对使用者可能带来的损害健康的危险性。但是此标准的目的并不是要估价这种危险性。

5 设备

- 5.1 色谱仪:任何带有反吹系统和火焰离子化检测器以及可以在表 1 的条件下操作的气相色谱仪。检测记录系统在最大灵敏度时必须对 1 μ L 苯含量为 0.05%(V/V)的试样产生 4 mm 的响应。
- 5.2 色谱柱:一根长 0.8 m、外径 3.2 mm 或长 1.0 m、外径 3.0 mm,内径 2.0 mm 的不锈钢色谱柱;一根长 4.6 m、外径 3.2 mm 或长 4.6 m、外径 3.0 mm,内径 2.0 mm 的不锈钢色谱柱。
- 5.3 记录器:满量程为 1 mV,响应时间不大于 2 s,最大噪音水平不大于满量程的 $\pm 0.3\%$ 。

- 5.4 微量注射器:5 μL 。
 5.5 移液管:1 mL 和 2 mL,最小刻度为 0.01 mL,5 mL,10 mL 和 20 mL。
 5.6 容量瓶:100 mL。
 5.7 电子振荡器。
 5.8 真空泵。
 5.9 真空旋转蒸发仪。
 5.10 圆底烧瓶:500 mL,适合与旋转蒸发仪相连接。
 5.11 红外灯。

表 1 适用于烃类溶剂中低浓度苯含量测定的仪器条件¹⁾

检测器	系统 1	系统 2
	火焰离子化检测器	火焰离子化检测器
色谱柱 长度,m 外径,mm 内径,mm	两根,不锈钢柱 (A)0.8 (B)4.6 3.2	两根,不锈钢柱 (A)1.0 (B)4.6 3.0 2.0
固定相	(A)甲基硅酮,10%(m/m) (B)TCEP,25%(m/m)	(A)甲基硅酮,10%(m/m) (B)TCEP,15%(m/m)
载体	(A)白色硅藻土载体,酸洗,60~80 目 (B)红色硅藻土载体,酸洗,80~100 目	(A)白色硅藻土载体,60~80 目 (B)红色硅藻土载体,酸洗,80~100 目
参考柱 ¹⁾	任意色谱柱或阻尼阀	
温度,℃ 汽化室 柱温 检测器	150 100 150	250 90 250
载气 流量,mL/min	氮气 约 30	氢气 约 45
记录仪量程,mV	0~1	0~1
纸速,mm/min	10	6
进样量, μL	1	1
反吹时间,min	约 2	约 2.5
全分析时间,min	约 30	约 30
1) 当采用双气路火焰离子化检测器时,应使用参考柱。		

采用说明:

[1] 表 1 中系统 1 等同于 ASTM D4367—94 中条件,增加了可供选择的系统 2。

6 试剂和材料

6.1 试剂纯度：不低于分析纯。在预先查明试剂具有足够的纯度不至影响测定的准确度时，也可使用其他级别的试剂。

6.2 丙酮。

6.3 氯仿。

6.4 红色硅藻土载体：酸洗，80~100目；白色硅藻土载体¹⁾：酸洗，60~80目。

6.5 氢气：纯度不低于99.99%。

6.6 氮气：纯度不低于99.99%。

6.7 氦气：纯度不低于99.99%。

6.8 甲醇。

6.9 二氯甲烷。

6.10 丁酮：纯度大于99.9%(m/m)。

6.11 甲基硅酮。

6.12 1,2,3-三-(2-氯基乙氧基)丙烷(TCEP)。

6.13 校正标准样品：

6.13.1 苯：纯度大于99%(m/m)。

6.13.2 异辛烷：纯度大于99%(m/m)。

6.13.3 正壬烷：纯度大于99%(m/m)。

7 危险性说明

7.1 许多烃类溶剂为有毒易燃品，使用时应小心谨慎。本实验过程中使用的甲醇、氯仿、二氯甲烷、丙酮、丁酮、苯和正壬烷均为危险毒害品。

7.2 苯为易挥发和易燃品，小心操作以免着火。苯也是有毒致癌物质，吸入苯蒸气、皮肤接触或误食可导致急性或慢性中毒。

8 采样

按照 GB/T 6680 或 GB/T 4756 采样。

9 色谱柱的制备

9.1 色谱柱填料的准备

按照下述方法准备 10%(m/m)的甲基硅酮和 15%(m/m)[或 25%(m/m)]的 TCEP 两种色谱装填固定相：

9.1.1 称取 45 g 白色硅藻土载体，置于 500 mL 烧瓶中，将 5 g 甲基硅酮溶于大约 50 mL 氯仿中。将甲基硅酮的氯仿溶液倒入装有载体的烧瓶中，将烧瓶与旋转蒸发仪相连接，接好真空泵，启动旋转蒸发仪并打开红外灯，直至混合物混合均匀并完全干燥。

9.1.2 称取 85 g(或 75 g)红色硅藻土载体置于 500 mL 烧瓶中，将 15 g(或 25 g)TCEP 溶于 200 mL 丙酮，并倒入装有载体的烧瓶中，将烧瓶与旋转蒸发仪相连接，接好真空泵，启动旋转蒸发仪，在小于 100℃下使混合物混合均匀并完全干燥。

9.2 色谱柱的制备

采用说明：

1) 也可采用白色硅烷化载体。

9.2.1 按如下步骤清洗不锈钢管:在柱管的一端连接一个玻璃漏斗并使其直立,在下端出口处放置一个烧杯,向漏斗中加入 50 mL 二氯甲烷,并使其流过柱管流入烧杯。向漏斗中加入 50 mL 丙酮重复此清洗操作。取下漏斗,并将柱管与空气气路相连,用净化空气将柱管中溶剂吹干。

9.2.2 采用如下步骤将 0.8 m (或 1.0 m) 的色谱柱 (柱 A) 填以甲基硅酮固定相 (见 9.1.1), 4.6 m 的色谱柱 (柱 B) 填以 TCEP 固定相 (见 9.1.2):

预先将柱 A 和柱 B 制成符合仪器安装的形状,将柱的一端塞以铜网并与真空泵相连,柱的另一端连接一个小漏斗,打开真空泵,将适量的固定相填料经漏斗填入柱中至柱管填满。填充过程中,轻轻地敲击色谱柱或使用电子振荡器振荡色谱柱,使得装填均匀。取下漏斗,并关掉真空泵。将顶端 6 mm 的固定相倒出,并塞上铜网。

9.3 也可使用符合表 1、5.2、9.1 和 9.2 要求的商品色谱柱。

10 仪器准备和条件建立

10.1 色谱柱的老化

10.1.1 根据固定相 TCEP 最高使用温度限制采用老化条件 1 或 2。

10.1.2 老化条件 1

按照图 1 所示连接柱 A 和柱 B,将柱 A 入口与汽化室相连,调节氮气或氮气流速到约 40 mL/min,按照表 2 中的时间表老化色谱柱。

表 2 色谱柱老化时间表

老化条件 1		老化条件 2			
色谱柱 A 和 B		色谱柱 A		色谱柱 B	
温度, °C	时间, h	温度, °C	时间, h	温度, °C	时间, h
50	0.5	50	0.5	50	0.5
100	0.5	100	0.5	100	4
150	1	150	1		
170	3	170	3		

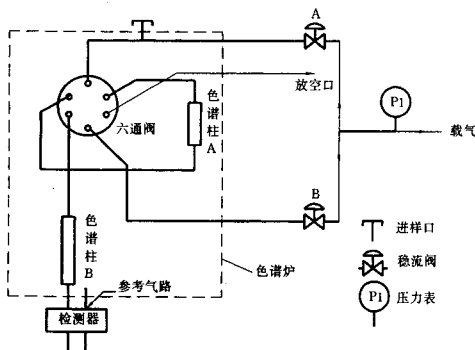


图 1 色谱系统连接示意图

10.1.3 老化条件²⁾¹⁾

10.1.3.1 按照图1所示,将柱A入口与汽化室相连,调节氮气或氦气流速到约40 mL/min,按照表2中的时间表老化色谱柱A。

10.1.3.2 按照图1所示连接柱A和柱B,调节氮气或氦气流速到约40 mL/min。按照表2中的时间表老化色谱柱B。

10.2 将柱B的出口与检测器相连接,按照表1所示设定操作条件,先将检测系统关闭,检查系统的气密性。

10.3 色谱柱流量的调节

10.3.1 使用氮气或氦气作载气。

10.3.2 将阀置于正常状态(见图2(a)),调节阀A以获得所需的流量(见表1)。柱流量从检测器出口测得。

10.3.3 将阀置于反吹状态(见图2(b)),并通过检测器出口测定柱流量。如果柱流量发生了变化,调节阀B使柱流量与所需的流量相差在 ± 1 mL/min以内。

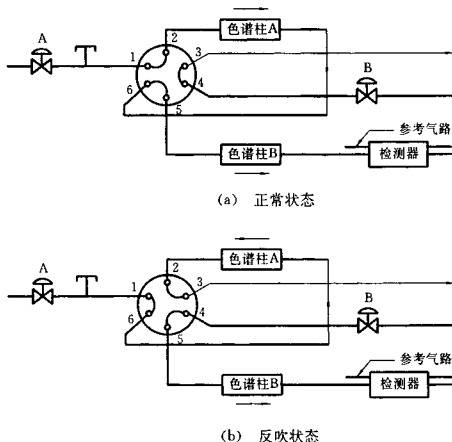


图2 色谱气路系统示意图

10.3.4 打开检测系统,将阀从正常状态到反吹状态反复切换几次,同时观察基线,阀切换前后的基线不能有明显的变动或漂移。如果基线发生了变化,轻轻地调节阀B以获得平稳的基线(基线单向漂移说明系统内存在漏点)。

10.4 确定反吹时间

不同的柱系统存在不同的反吹时间,必须按照如下步骤来确定:

10.4.1 配制含5%(V/V)异辛烷-正壬烷混合物。系统置于正常状态下,采用11.3描述的进样技术向系统注入1 μ L 异辛烷-正壬烷混合物,记录色谱图直到正壬烷全部流出,记录笔回到基线。用秒表记录从进样到异辛烷出峰后记录笔回到基线所用的时间。此时全部的异辛烷流出色谱柱而没有正壬烷流出。反吹时间接近此时间的一半,范围为30~150 s。

10.4.2 重复此进样操作,并在选定反吹时间时将系统置于反吹状态,所得色谱图应使异辛烷出峰同时

采用说明:

1) 根据国产固定相的使用温度限制,两根色谱柱采用不同的老化温度。

正壬烷峰很小或看不到正壬烷的峰。

10.4.3 按照实际需要,重复以上操作,直至得到的色谱图中全部异辛烷出峰而正壬烷不出峰或出峰很小。在后续的校正和分析过程中,都必须照此确定的反吹时间进行操作。

11 校准

11.1 标准溶液

按照如下步骤准备苯含量范围为 0%(V/V)~1%(V/V)浓度的标准溶液:

按照表 3 所示,分别量取一定体积的苯放入 100 mL 的容量瓶中,在室温下用异辛烷稀释至刻度,并混合均匀。

表 3 配制标准溶液所需的苯体积

标样浓度, %(V/V)	苯, mL
1	1
0.5	0.5
0.25	0.25
0.10	0.10
0.05	0.05
0.01	0.01
0.005	0.005

11.2 校正标准溶液

精确量取 0.5 mL 丁酮放入 100 mL 容量瓶中,用表 3 中第一个标准溶液稀释至刻度,混合均匀。用其他每个标准溶液重复此过程。

11.3 色谱分析

采用 10.3 和 10.4 中建立的条件,按照下述操作取各校正标准溶液进样并记录色谱图:将 5 μ L 微量注射器,用校正标准溶液抽洗三次,吸取 3 μ L 校正标准溶液,赶走气泡,慢慢地将溶液推出至注射器中留有 1 μ L 溶液,将注射器针头擦净,然后向后拉注射器吸入 1 μ L 空气。将注射器插入汽化室,并快速将校正标准溶液注入汽化室。

注:此进样技术有利于获得尖锐对称的色谱峰。

11.4 标准曲线

用常规方法测量苯和丁酮的色谱峰面积(见注 1),计算苯与丁酮色谱峰面积的比值。按照图 3 方式由苯含量对该比值作图,得到标准曲线。必须进行此校正过程以保证整个色谱系统操作正常,而且任一浓度的样品均没有超出各部分响应的线性范围,包括色谱柱、检测器、积分仪及其他部分。校正曲线应是线性的(见注 2)。同时确定各组分的保留时间,以便将来定性时使用。

注

- 第 15 章中有关精密度的表述是根据积分仪或在线的计算机的结果计算得来。此精密度不适用于其他的积分方法或峰面积计算法。
- 如果标准曲线是线性的,则可以利用最小二乘法建立线性方程并计算相关系数。第 15 章的精密度数据是由标准曲线得来的,不适用于使用线性方程及相关系数的情形。

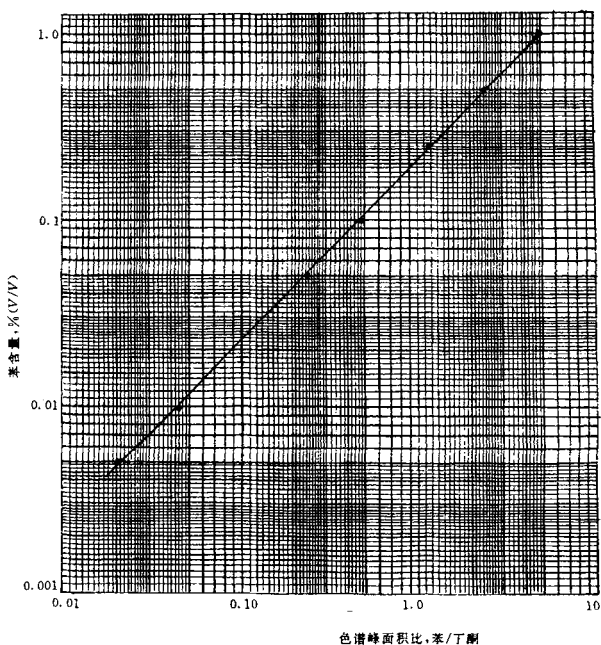


图3 苯含量测定标准曲线

12 试验步骤

12.1 试样溶液:准确量取 0.5 mL 丁酮于 100 mL 容量瓶中,用试样稀释至刻度,混合均匀。

12.2 在 10.3、10.4 描述的色谱条件下采用 11.3 的进样技术进样,并记录色谱图。

注:在所确定的反吹时间下将阀置于反吹状态,以阻止不必要的组分进入色谱柱。

12.3 根据保留时间确定色谱图中苯及丁酮的峰。典型的色谱图见图 4。

注:当采用前述色谱柱时,色谱峰流出顺序为非芳烃、苯、丁酮和甲苯。

12.4 用常规方法测定苯及丁酮的色谱峰面积。

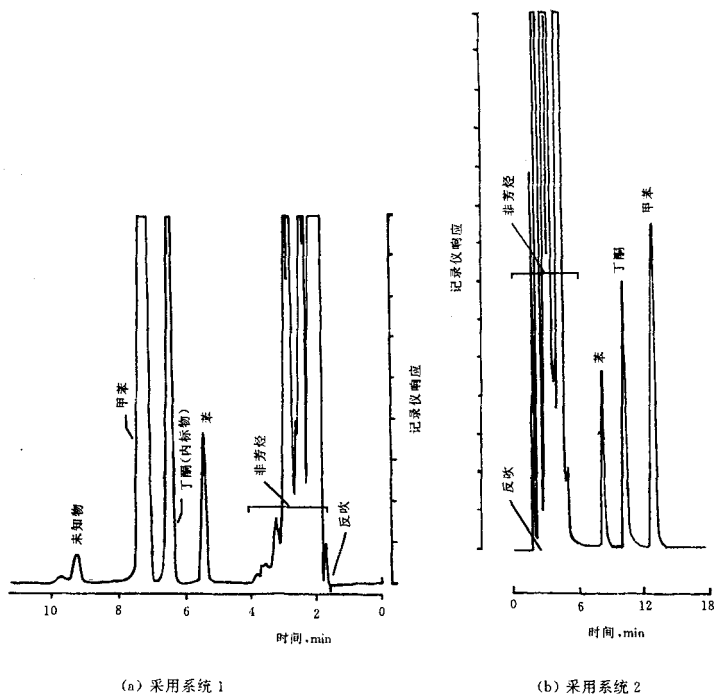


图4 典型的气相色谱图

13 计算

13.1 计算试样中苯峰面积与丁酮峰面积的比值,从标准曲线上读出该比值相应的试样中苯的体积百分含量。

13.2 如果试样中苯含量以质量百分数($Y\%(m/m)$)表示,则按式(1)或式(2)换算¹⁾:

$$Y = (X/D) \times 0.8789 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{或 } Y = (X/D_1) \times 0.8844 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: X ——苯含量, $\%(V/V)$;

D ——20℃时,试样的密度, g/cm^3 ;

D_1 ——15.6℃时,试样的密度, g/cm^3 ;

0.8789——20℃时,苯的密度, g/cm^3 ;

0.8844——15.6℃时,苯的密度, g/cm^3 。

采用说明:

1] 本标准增加了采用试样和苯 20℃时的密度进行换算的公式。

14 报告

苯的体积百分含量或质量百分含量,精确到 0.005%。

15 精密度和偏差

15.1 精密度

精密度是由 6 个实验室对 7 种样品包括正庚烷、石脑油、几种溶剂油、甲苯等在两个不同的日期的测定结果统计得来。向每种最初不含苯的溶剂中,分别加入 0.1%(V/V)~0.5%(V/V)的苯。当自由度为 42 时,实验室内标准偏差为 0.0094%;当自由度为 49 时,实验室间的标准偏差为 0.022%。在此标准偏差的基础上,在 95%的置信水平下,按照如下标准判断测定结果的可靠性

15.1.1 重复性

两个结果,每个为两次重复测定的平均值,由同一操作人员在不同日期测得,两个结果之差应不大于 0.027%。

15.1.2 再现性

两个结果,每个为两次重复测定的平均值,由不同实验室的操作人员获得,两个结果之差应不大于 0.063%。

15.2 偏差

由于没有获得一种物质具有标准值可供测试,本标准的偏差未确定。
