



中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0713—2002

车用汽油和航空汽油中苯和甲苯 含量测定法 (气相色谱法)

Standard test method for determination of benzene and toluene
in finished motor and aviation gasoline by gas chromatography

2002-05-31 发布

2002-07-01 实施

国家石油和化学工业局 发布

前 言

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 3606-99《车用汽油和航空汽油中苯及甲苯含量的气相色谱测定法》。

本标准与 ASTM D 3606-99 的主要差异：

1. 本标准在采用 ASTM D 3606-99 引用标准时，采用我国相应的国家标准。
2. 本标准在 ASTM D 3606-99 提供的色谱方法条件外，根据我国的情况增加了可供选择的色谱系统和色谱条件。对于采用改性聚乙二醇(FEAP)毛细管柱作分析柱的系统，甲醇和乙醇对测定的干扰不明显。
3. 本标准在将测定结果由体积分数换算为质量分数时，根据我国情况采用了组分在 20℃时的密度。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：李长秀、陈银爱。

中华人民共和国石油化工行业标准

车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法
(气相色谱法)

SH/T 0713—2002

Standard test method for determination of benzene and toluene in
finished motor and aviation gasoline by gas chromatography

1 范围

- 1.1 本标准规定了用气相色谱法测定车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量的方法。
- 1.2 苯含量测定范围为 0.1% (V/V) ~ 5% (V/V)，甲苯含量为 2% (V/V) ~ 20% (V/V)。
- 1.3 本标准的精密度适用于普通汽油和含有醚类含氧化合物(例如：甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚)的汽油。
- 1.4 本标准采用 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷(TCEP)填充柱时不适用于含乙醇的汽油，甲醇也可能引起干扰。采用改性聚乙二醇(FFAP)毛细管分析柱时，甲醇和乙醇的干扰不明显¹⁾。
- 1.5 本标准采用国际单位制(SI)。
- 1.6 本标准涉及某些安全问题，但是并未对所有安全问题提出建议。本标准的用户在使用前有责任建立适当的安全保健措施，并确定适当的规章制度。

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，下列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

3 方法概要

样品中加入丁酮(MEK)作为内标物，然后导入一个有串联双柱的气相色谱仪中。样品首先通过一个装填有非极性固定相如甲基硅酮的色谱柱，组分依沸点顺序分离。辛烷流出后，反吹非极性柱，将沸点大于辛烷的组分反吹出去。辛烷及轻组分随后通过一个装填有强极性固定相如 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷(TCEP)或改性聚乙二醇(FFAP)的色谱柱，来分离芳烃和非芳烃化合物。流出的组分用热导检测器(或火焰离子化检测器)检测，并用记录仪记录。测量峰面积，并参照内标物计算各组分的浓度。

4 意义和应用

苯为有毒类物质，得知这一组分的浓度，有助于判断在处理及使用汽油时可能对人体健康造成的危害，但本试验方法并不试图评价此类危害。

采用说明：

1) 本标准增加了采用 FFAP 毛细管柱作分析柱时甲醇、乙醇干扰的说明。

SH/T 0713—2002

5 仪器

5.1 色谱仪：任何带有反吹系统、热导检测器(或火焰离子化检测器)和可以在表 1^{1]}给出的条件下操作的色谱仪均可使用。如图所示为三种反吹系统，图 1 是一个压力反吹系统，图 2 是一个阀切换系统，图 3 是采用毛细管柱作分析柱的阀切换系统，可以使用其中任何一个系统。在最大灵敏度下，对于含 0.1% (V/V) 丁酮的 2 μ L 样品，联合检测记录系统必须产生至少 4mm 的响应。

表 1 仪器参数

	系 统 1	系 统 2	系 统 3
检 测 器	热导检测器	火焰离子化检测器	火焰离子化检测器
色谱柱			
预切柱	不锈钢柱	不锈钢柱	不锈钢柱
尺寸	柱长 0.8m、外径 3.2mm、 内径 2.2mm	柱长 1.0m、外径 3.2mm、 内径 2.2mm	柱长 1.0m、外径 3.0mm、内径 2.0mm
固定相	甲基硅酮，10% (m/m)	甲基硅酮，10% (m/m)	甲基硅酮，10% (m/m)
载体	Chromosorb W，60 目 ~ 80 目	白色硅烷化载体，60 目 ~ 80 目	白色硅烷化载体，60 目 ~ 80 目
分析柱	不锈钢柱	不锈钢柱	弹性石英毛细管柱
尺寸	柱长 4.6m、外径 3.2mm、 内径 2.2mm	柱长 4.6m、外径 3.0mm、 内径 2.0mm	柱长 50m、内径 0.25mm、膜厚 0.3 μ m
固定相	TCEP，20% (m/m)	TCEP，15% 或 20% (m/m)	FFAP
载体	Chromosorb P，80 目 ~ 100 目	Chromosorb P，80 目 ~ 100 目	
参 考 柱	任何柱或阻尼筒		
温度			
汽化室/°C	200	250	250
检测器/°C	200	250	250
色谱柱/°C	145	90	80
载气	氮气	氢气或氮气	氮气
气体流速/(cm/s)	6		
载气1流量/(mL/min)	约 30	约 40	约 0.8
载气2流量/(mL/min)	约 30	约 40	约 60
柱前压/kPa	约 200	约 350	约 350
分析柱流量/(mL/min)	约 30	约 40	约 0.8
分流口流量/(mL/min)	—	—	59
记录器范围/mV	0 ~ 1	0 ~ 1	0 ~ 1
记录纸速/(cm/min)	1	1	1
试样量/ μ L	2	0.5	0.5
全分析时间/min	8	15	15
反吹时间/min	约 0.75*	约 2.5*	约 0.75*
*对每个柱系统必须测定反吹时间。			

采用说明：

1] 表 1 中系统 1 等同于 ASTM D 3606-99 中的条件，增加了可供选择的系统 2 和系统 3。

SH/T 0713—2002

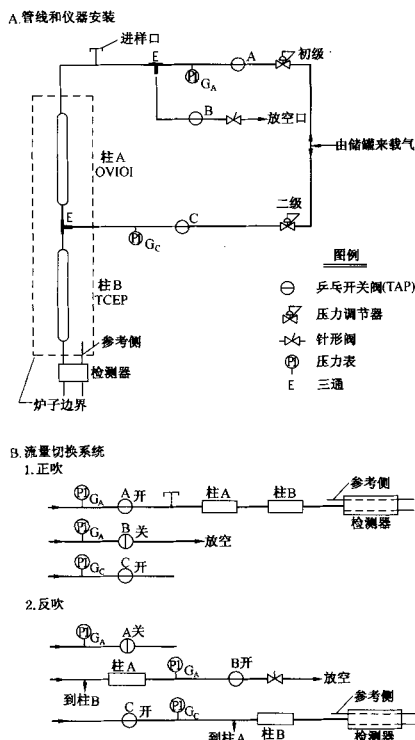


图1 压力反吹系统

5.2 色谱柱

5.2.1 色谱柱 A: 长 0.8m 或 1.0m, 外径 3.2mm 的不锈钢柱, 内填有含 10% (m/m) 的二甲基聚硅氧烷(如 OV-101)的 Chromosorb W, 60 目~80 目。

5.2.2 色谱柱 B: 长 4.6m, 外径 3.2mm 的不锈钢柱, 内填有含 20% (m/m) TCEP 的 Chromosorb P, 80 目~100 目; 或长 50m, 内径 0.25mm, 液膜厚度 0.3 μ m 的 FFAP 弹性石英毛细管柱。

5.3 记录仪: 条形纸记录仪、电子积分仪或可记录色谱图的计算机。电子积分仪或计算机能测定含量为 0.1% (V/V) 的丁酮, 并有满意的信噪比。如果使用条形纸记录仪, 记录仪量程范围为 0mV~1mV, 响应时间不超过 2s, 最大噪音为满量程的 $\pm 0.3\%$ 。对于 2 μ L 含有 0.1% (V/V) 丁酮的试样, 检测器-记录仪联合响应系统在最大灵敏度下应产生 4mm 的响应。

5.4 微量注射器: 容量为 5 μ L。

5.5 移液管: 容积分别为 1mL 和 2mL, 最小刻度 0.01mL; 5mL, 10mL 和 20mL。

5.6 容量瓶: 容积 25mL 和 100mL。

5.7 电子振荡器。

5.8 真空源。

SH/T 0713—2002

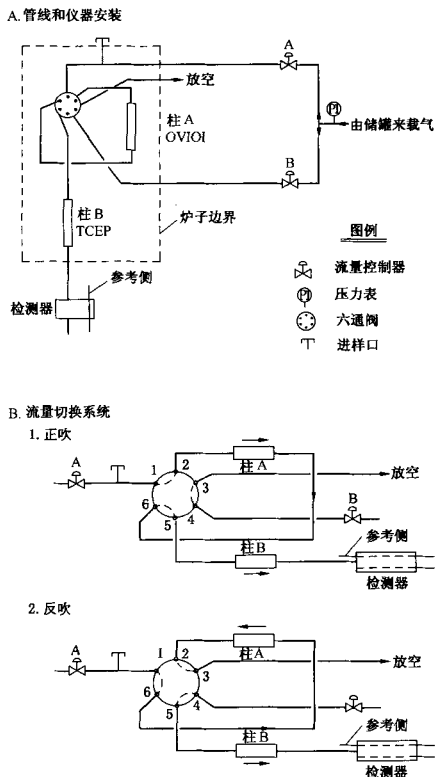


图2 阀切换系统

- 5.9 真空旋转蒸发器。
 5.10 烧瓶：圆底、短颈，24/40 接口，容量 500mL，适于与旋转蒸发器连接使用。
 5.11 红外灯。
 5.12 滴定管：自动滴定管，容量为 25mL。

6 材料

- 6.1 载气：氮气、氢气或氦气，纯度不小于 99.99%。
 警告：高压压缩气体。
 6.2 载体：硅藻土载体，酸洗，60 目~80 目和 80 目~100 目。
 6.3 固定液：1,2,3-三(2-氟乙氧基)丙烷(TCEP)和甲基硅油。
 6.4 溶剂

6.4.1 甲醇：分析纯。

警告：易燃，蒸气有毒，误食或吸入可致命或致盲。

SH/T 0713—2002

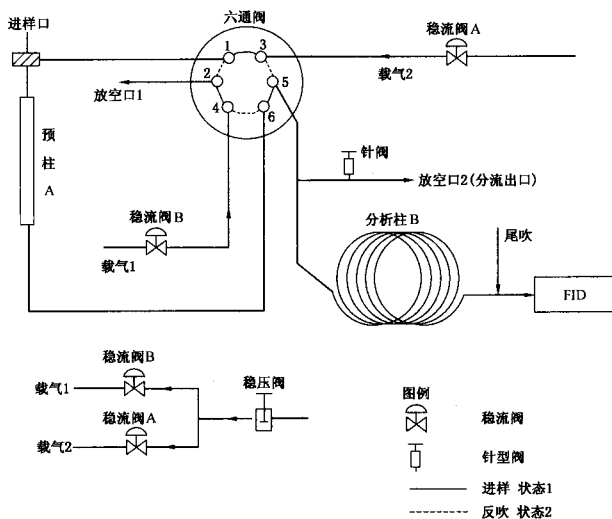


图3 毛细管系统气路示意图

6.4.2 三氯甲烷：分析纯。

警告：误食致命，吸入有害。

6.4.3 二氯甲烷：用于清洗柱子。

警告：吸入有害，高浓度可致昏迷或死亡。

6.4.4 丙酮：用于清洗柱子。

警告：极易燃，蒸气可闪燃。

6.5 内标物

6.5.1 丁酮(MEK)：纯度大于99.9%。

警告：易燃，蒸气有毒。

6.5.2 4-甲基-2-戊酮：纯度大于99.9%。

警告：易燃，蒸气有毒。

6.6 校准标准物

6.6.1 苯：纯度99%以上。

警告：毒害品，致癌物。误食或吸入有害或致食。极易燃。

6.6.2 异辛烷：纯度99%以上。

警告：极易燃，吸入有毒。

6.6.3 甲苯：纯度99%以上。

警告：易燃，蒸气有害。

6.6.4 正壬烷：纯度99%以上。

警告：易燃，蒸气有害。

7 采样

待测汽油样品按照 GB/T 4756 给出的步骤获得。

SH/T 0713—2002

警告：汽油易燃。蒸气吸入有害。

8 柱填料的制备

8.1 根据以下步骤制备两种柱填料，一种为 10% (m/m) 的甲基硅酮/Chromosorb W，另一种为 20% (m/m) [或 15% (m/m)] 的 TCEP/Chromosorb P。

8.1.1 甲基硅酮柱的填料：称取 45g Chromosorb W，倒入 500mL 烧瓶中。将 5g 甲基硅酮溶解于大约 50mL 的三氯甲烷中。将甲基硅酮-三氯甲烷溶液倒入装有 Chromosorb W 载体的烧瓶中，将烧瓶与旋转蒸发器相连接。连接真空源，启动旋转蒸发器，并打开红外灯，直至填料充分混合，并完全干燥。

8.1.2 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷(TCEP)的填料：称取 80g (或 85g) Chromosorb P，倒入 500mL 烧瓶中。将 20g (或 15g) TCEP 溶于 200mL 甲醇中，倒入装有 Chromosorb P 的烧瓶。然后将烧瓶与旋转蒸发器相连接，并连接真空源，启动旋转蒸发器，打开红外灯，直至填料充分混合，并完全干燥(填料不能加热到 180℃ 以上)。

9 色谱柱的制备

9.1 柱的清洗：按如下步骤清洗不锈钢管。在钢管一端连一个金属漏斗，使其直立，并在管子的下部流出口放一个排液烧杯。向漏斗倒入约 50mL 的二氯甲烷，并使其通过钢管流入烧杯中。用 50mL 丙酮重复此清洗步骤。拿开漏斗，并用塑料管将不锈钢管与空气管连接。用经过过滤、无油的空气吹扫或用抽真空的方法将钢管中溶剂全部除净。

9.2 柱的填充：预先将柱 A 和柱 B 制成符合仪器安装的形状。依下列步骤装填一根长 0.8m (或 1.0m) 的甲基硅酮柱和一根长 4.6m 的 TCEP 柱。每根管子均有一端用一个小玻璃棉塞子封住，并用一根填充了玻璃棉的管子将此端与真空源相连；另一端用一小段聚乙炔管与一个聚乙烯小漏斗连接。打开真空泵，并不断将填料倒入漏斗，直到柱子装满为止。柱子装填过程中，用电子振荡器震荡柱子，使填料装填紧密。最后拿开漏斗，关闭真空源，移走管子上部 6mm 的填料，并塞上一小段玻璃棉。

9.3 FFAP 毛细管柱可以直接购买商品化的色谱柱。

10 仪器的配置及条件的建立

10.1 色谱柱老化

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

10.1.2 老化条件 1

如图 1 或图 2，按照已经提到的系统(5.1)装好柱 A 和柱 B，在柱子老化好之前，不要将色谱柱 B 出口与检测器连接。以约 40mL/min 的流量向柱内通入氮气或氦气。按表 2 中的温度和时间表老化色谱柱。

10.1.3 老化条件 2^{1]}

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

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

2] 安装：将柱 B 出口与检测器口相连。按表 1 调节操作条件，但不要开检测系统。检查气密性。

10.3 流量调节

采用说明：

1] 由于国产 TCEP 色谱固定相的最高使用温度为 100℃，因此两柱采用不同的老化温度。

SH/T 0713—2002

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/℃	时间/h	温度/℃	时间/h	温度/℃	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		

10.3.1 压力反吹柱系统的建立(图 1)

10.3.1.1 打开开关 A 和 B, 关闭 C, 使通过柱系统的流量达到表 1 的设计值(相当表压约 205kPa)。测量检测器出口样品侧的流速, 观察压力表 G_c 的压力。

10.3.1.2 关闭开关 A, 打开 B 和 C, 表 G_A 的压力应迅速下降到零。否则, 打开针形阀, 直到压力降到零为止。

10.3.1.3 关闭开关 B, 调节第二级压力调节阀, 直到表 G_c 的读数比 10.3.1.1 中观测数值高 3.5kPa~7kPa。

10.3.1.4 打开开关 B、调节反吹出口的针形阀, 直至表 G_A 的读数约为 14kPa~28kPa。

10.3.1.5 正吹状态: 打开开关 A 和 C, 关闭 B(图 1.B1)。

10.3.1.6 反吹状态: 关闭开关 A, 打开 B(从正吹状态切换到反吹状态应该没有基线变动, 如果有基线变动, 轻微地增加第二级压力)。

10.3.2 阀反吹柱系统的建立(图 2)

10.3.2.1 将阀调整到正吹位置(图 2 中 B1), 调节流量控制阀 A 使流量达到设定值(表 1)。测量检测器出口样品侧的流量。

10.3.2.2 将阀调整到反吹位置(图 2 中 B2), 测量检测器出口样品侧的流量。如果流量发生了变化, 调节流量控制阀 B, 以获得正确值(流量变化应在 $\pm 1\text{mL}/\text{min}$ 以内)。

10.3.2.3 将阀从正吹到反吹位置切换几次, 并观察基线, 阀切换最初带来的压力的变化, 应该不会产生基线的变动和漂移。如果基线变动, 轻微调节流量控制阀 B, 使基线平稳(连续漂移表明系统内某些地方存在泄漏)。

10.3.3 毛细管分析柱系统的建立(图 3)^{1]}

10.3.3.1 打开分流出口处的针阀, 调节稳流阀 A 以获得所需的预柱流量, 可以从放空口 2(分流出口)测定此流量。调节针阀可获得所需的分流比和色谱柱流量, 可通过放空口 2 和毛细管柱出口测定所需的流量。

10.3.3.2 将阀置于反吹状态, 调节稳流阀 B 可以获得所需的反吹流量, 通过放空口 1 可测定此流量。

10.4 反吹时间的确定: 每个柱系统的反吹时间是不同的, 因此必须按以下方法确定适当的值。准备含 5%(V/V)异辛烷的正壬烷溶液。用 11.4 中描述的进样方法在正吹状态下向系统注入 $1\mu\text{L}$ 的此溶液。记录色谱图直到正壬烷流出, 记录笔回到基线。测量从进样直到记录笔回到异辛烷和正壬烷峰之间的基线的时间, 以秒为单位。此时, 异辛烷已全部流出, 而正壬烷没有。此测定时间的一半

采用说明:

1] 增加了采用 FFAP 毛细管柱作分析柱时的条件的建立。

SH/T 0713—2002

可近似作为“反吹时间”，并应在 30s ~ 60s 之间。重复包括进样在内的上述操作，按以上确定的“反吹时间”切换至反吹状态。如此得到的异辛烷的色谱图中正壬烷峰应很小或看不到。如果有必要，可做进一步实验，调节“反吹时间”，直到全部异辛烷出峰，只有很少或没有正壬烷的峰。这样得到的实际阀操作的“反吹时间”，必须用于后续所有的校准和分析中。

注¹⁾：采用毛细管柱分析系统时，合适的反吹时间的允许变化范围较小，在 5s ~ 10s 之间，必须小心选择。

11 校正

11.1 标准样品：准备七个如下的标准样，包括 0% (V/V) ~ 5% (V/V) 的苯和 0% (V/V) ~ 20% (V/V) 的甲苯。每个标准样品按表 3 列出的体积量取苯和甲苯，分别倒入 100mL 的容量瓶中，用异辛烷稀释至刻度。所有混合物和玻璃仪器都维持在室温。

11.2 校正混合物：准确地量取 1.0mL 丁酮(采用 FFAP 毛细管柱时为 4-甲基-2-戊酮)放入 25mL 的容量瓶中，并加入第一个标准样品至刻度。其余校正混合物的制备按此步骤进行。

11.3 色谱分析：按照 10.4 中建立的条件并用下面的进样技术对每个校正混合物进行色谱分析。

11.4 注射试样

11.4.1 推荐使用自动液体进样器。如果采用手动进样方式，必须采用 11.4.2 中的进样技术以获得尖锐对称的色谱峰。

表 3 配制标准样品所需的苯和甲苯的体积

苯		甲 苯	
含量(体积分数)/%	体积/mL	含量(体积分数)/%	体积/mL
5.00	5.00	20.00	20.00
2.50	2.50	15.00	15.00
1.25	1.25	10.00	10.00
0.67	0.67	5.00	5.00
0.33	0.33	2.50	2.50
0.12	0.12	1.00	1.00
0.06	0.06	0.50	0.50

11.4.2 用校正混合物清洗 5 μ L 微量注射器至少三次，然后吸取大约 3 μ L 的试样(避免任何气泡)。将注射器缓慢推至注射器中留有 2.0 μ L 试样。用纸巾擦针头，然后向后拉注射器芯，吸入 1 μ L ~ 2 μ L 的空气。将注射器针头插入气相色谱仪的隔膜帽，直至注射器的管体落在隔膜帽上；将注射器芯推到底，并迅速拔出注射器。此进样技术，对于获得尖锐、对称的峰是必要的。

11.5 校正：按 12.4 测量芳烃和内标物的峰面积。计算苯的峰面积与丁酮(或 4-甲基-2-戊酮)峰面积的比率。做苯浓度与比率的关系曲线。对甲苯做同样的计算和曲线；见图 4 示例。必须进行此校正过程以保证整个色谱系统操作正常，且任何组分的浓度没有超出各部分响应的线性范围，包括柱、检测器、积分仪和其他部分，校正曲线应是线性的。

注：如果已显示校正是线性的，可以用最小二乘法计算校正因子，第 15 章提及的精密度由校正曲线的数据得出。如果使用校正因子，则此精密度可能不适用。

12 试验步骤

12.1 试样的制备：精确量取 1.0mL 丁酮(采用 FFAP 毛细管柱时为 4-甲基-2-戊酮)，倒入 25mL 的容量瓶中，并加待测样品至刻度，使其充分混合。

采用说明：

1] 增加了采用 FFAP 毛细管柱作分析柱时选择反吹时间的说明。

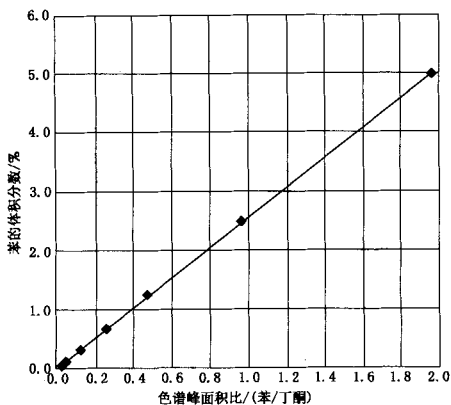


图4 典型的苯的校正曲线(每一分析系统需测定)

12.2 色谱分析:按 10.4“反吹时间”和 11.4 中描述的注射技术对试样进行色谱分析。六通阀必须在 10.4 中确定的时间切换到反吹状态,以阻止不必要的组分进入色谱柱 B。

12.3 图谱解释:按照标样的保留时间确定苯、甲苯和内标物的峰。

注:使用所述的 OV-101 和 TCEP 色谱柱时,出峰顺序为非芳烃、苯、丁酮(或 4-甲基-2-戊酮)和甲苯。典型色谱图见图 5。

12.4 峰面积测量:用常规方法测量芳烃峰和丁酮峰面积。

注:第 15 章提及的精确度由电子积分仪或在线计算机获得的数据得出。如果采用其他的积分方式或峰面积测量方式,有关精密度的表述可能不适用。

13 计算

13.1 计算苯、甲苯的峰面积与丁酮峰面积的比率。从适当的校正曲线读出该比率相应的苯、甲苯液态体积分数。

13.2 如果结果要求以质量分数为单位,按式(1)、式(2)换算¹⁾:

$$\omega_{\text{苯}} = (\varphi_{\text{苯}} / \rho) \times 878.9 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\omega_{\text{苯}}$ ——苯的质量分数,%;

$\varphi_{\text{苯}}$ ——苯的体积分数,%;

ρ ——试样在 20℃下的密度, kg/m³。

$$\omega_{\text{甲苯}} = (\varphi_{\text{甲苯}} / \rho) \times 867.0 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\omega_{\text{甲苯}}$ ——甲苯的质量分数,%;

$\varphi_{\text{甲苯}}$ ——甲苯的体积分数,%;

ρ ——试样在 20℃下的密度, kg/m³。

采用说明:

1) ASTM D 3606-99 中采用苯、甲苯和样品 15.6℃/15.6℃的相对密度,本标准采用苯、甲苯和样品 20℃时的密度进行换算,并根据我国法定计量单位的要求对公式的符号进行了修改。

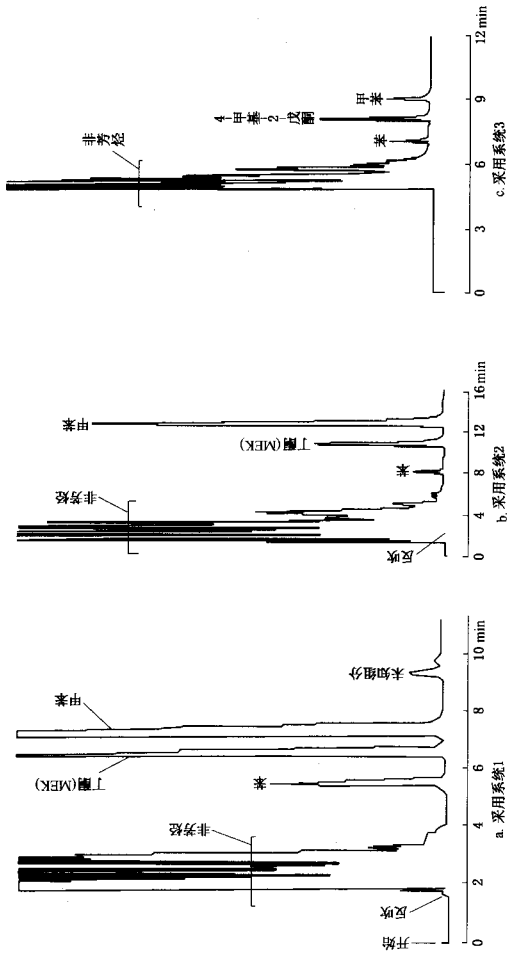


图 5 典型的气相色谱图

SH/T 0713—2002

14 报告

报告苯和甲苯含量的液态体积分数，精确到0.1%。

15 精密度

用下述规则判断结果的可靠性(95%置信水平)。使用者按试样浓度范围选择精密度表述。

15.1 重复性：同一操作者使用同一台仪器对相同试样得出的连续两个测试结果之差不能超过表4所列数值。

表4 重复性

组 分	范围/(V/V)	重复性	参 见
苯	0.1~1.5	$0.03X + 0.01$	注1
苯	>1.5	0.03	注2
甲苯	1.7~9	$0.03X + 0.02$	注1
甲苯	>9	0.62	注2

注1：为了反映汽油组成的变化，利用普通汽油及含有醚类含氧化合物(例如：甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚)的汽油对此试验方法的精密度进行了确定。此精密度适用于苯浓度在0.1%(V/V)~1.5%(V/V)及甲苯浓度在1.7%(V/V)~9%(V/V)的范围。

注2：精密度是由使用市场上购买的普通汽油确定的。此精密度须在苯浓度大于1.5%(V/V)及甲苯浓度大于9%(V/V)时使用。

表中 X 为各组分体积分数的平均值。

15.2 再现性：不同操作者在不同实验室对相同试样分别得出的两个独立测试结果之差不能超过表5所列数值。

表5 再现性

组 分	范围/(V/V)	再现性	参 见
苯	0.1~1.5	$0.13X + 0.05$	注1
苯	>1.5	$0.28X$	注2
甲苯	1.7~9	$0.12X + 0.07$	注1
甲苯	>9	1.15	注2

注1：为了反映汽油组成的变化，利用普通汽油及含有醚类含氧化合物(例如：甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚)的汽油对此试验方法的精密度进行了确定。此精密度适用于苯浓度在0.1%(V/V)~1.5%(V/V)及甲苯浓度在1.7%(V/V)~9%(V/V)的范围。

注2：精密度是由使用市场上购买的普通汽油确定的。此精密度须在苯浓度大于1.5%(V/V)及甲苯浓度大于9%(V/V)时使用。

表中 X 为各组分体积分数的平均值。