



中华人民共和国国家标准

GB/T 12688.9—2011

工业用苯乙烯试验方法 第9部分：微量苯的测定 气相色谱法

Test method of styrene for industrial use—
Part 9: Determination of trace benzene—
Gas chromatographic method

2011-05-12 发布

2011-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 12688《工业用苯乙烯试验方法》分为以下部分：

- 第1部分：纯度和烃类杂质的测定 气相色谱法；
- 第3部分：聚合物含量的测定；
- 第4部分：过氧化物含量的测定 滴定法；
- 第5部分：总醛含量的测定 滴定法；
- 第6部分：工业用苯乙烯中微量硫的测定 氧化微库仑法；
- 第8部分：阻聚剂(对-叔丁基邻苯二酚)含量的测定 分光光度法；
- 第9部分：微量苯的测定 气相色谱法。

本部分为 GB/T 12688 的第9部分。

本部分修改采用 ASTM D6229-06《气相色谱法测定烃类溶剂中微量苯的试验方法》(英文版)，本部分与 ASTM D6229-06 的结构性差异参见附录 A。

本部分与 ASTM D6229-06 相比主要技术内容变化如下：

- 检测范围调整为 0.2 mg/kg~100 mg/kg；
- 增加了微板流路控制系统；
- 重复性限采用我国的规定；
- 规范性引用文件中引用我国标准。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由中国石油化工集团公司提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会(SAC/TC 63/SC 4)归口。

本部分起草单位：中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院。

本部分主要起草人：李薇、彭振磊、李继文。

工业用苯乙烯试验方法

第9部分：微量苯的测定

气相色谱法

1 范围

本部分规定了用气相色谱法测定工业用苯乙烯中微量苯的含量。

本部分适用于工业用苯乙烯中含量范围为 0.2 mg/kg~100 mg/kg 的苯的测定。

本部分并不是旨在说明与其使用有关的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规的规定。

注意:苯乙烯单体为易燃物。在与过氧化物、无机酸和三氯化铝等接触时会发生放热聚合反应。高浓度的液态苯乙烯及其蒸气对眼睛和呼吸系统都有刺激性。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 12688 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,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部分,然而,鼓励根据本部分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部分。

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 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法原理

3.1 双柱串联阀系统

将适量试样注入配有两根毛细管柱和切换阀的气相色谱仪中,试样先通过非极性柱,各组分按沸点分离,当辛烷流出后进行柱阀切换,将重组分反吹放空和将苯及轻组分切入极性毛细管柱,使苯和非芳烃有效分离,用氢火焰离子化检测器(FID)测量苯的峰面积,以外标法计算苯的浓度,以 mg/kg 表示。

3.2 微板流路控制系统

将适量试样注入配有中心切割技术和双 FID 检测器的气相色谱仪中,试样先通过非极性柱,各组分按沸点分离,根据苯出峰时间确定中心切割的时间段,并将其切至极性毛细管柱,使苯和非芳烃有效分离,之后将重组分反吹放空,用氢火焰离子化检测器(FID)测量苯的峰面积,以外标法计算苯的浓度,以 mg/kg 表示。

4 试剂与材料

4.1 载气:氮气,纯度(体积分数)≥99.995%,经硅胶及 5 A 分子筛干燥,净化。

4.2 燃烧气(FID):氢气,纯度(体积分数)≥99.99%。

4.3 助燃气:空气,无油,经硅胶及 5 A 分子筛干燥、净化。

4.4 苯:纯度(质量分数)不低于 99.5%。

4.5 苯乙烯:纯度(质量分数)不低于 99.7%,不含苯。

4.6 正庚烷:纯度(质量分数)不低于 99%。

4.7 正辛烷:纯度(质量分数)不低于 99%。

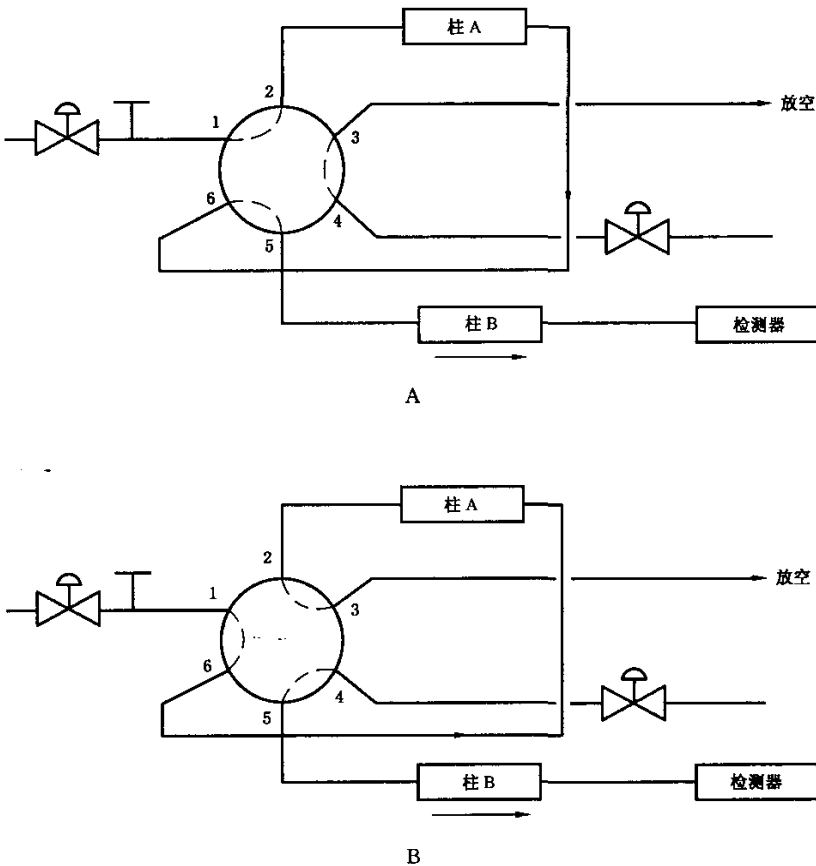
4.8 正壬烷:纯度(质量分数)不低于 99%。

5 仪器

5.1 气相色谱仪

5.1.1 双柱串联阀系统:配置带有温度控制的六通阀(阀箱的最高使用温度不低于 175 ℃)、反吹系统和氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪。该仪器对本部分所规定的最低测定浓度下的苯所产生的峰高应至少大于噪声的两倍。进样反吹系统如图 1 所示。满足本部分分离和定量效果的其他进样和反吹装置也可使用。

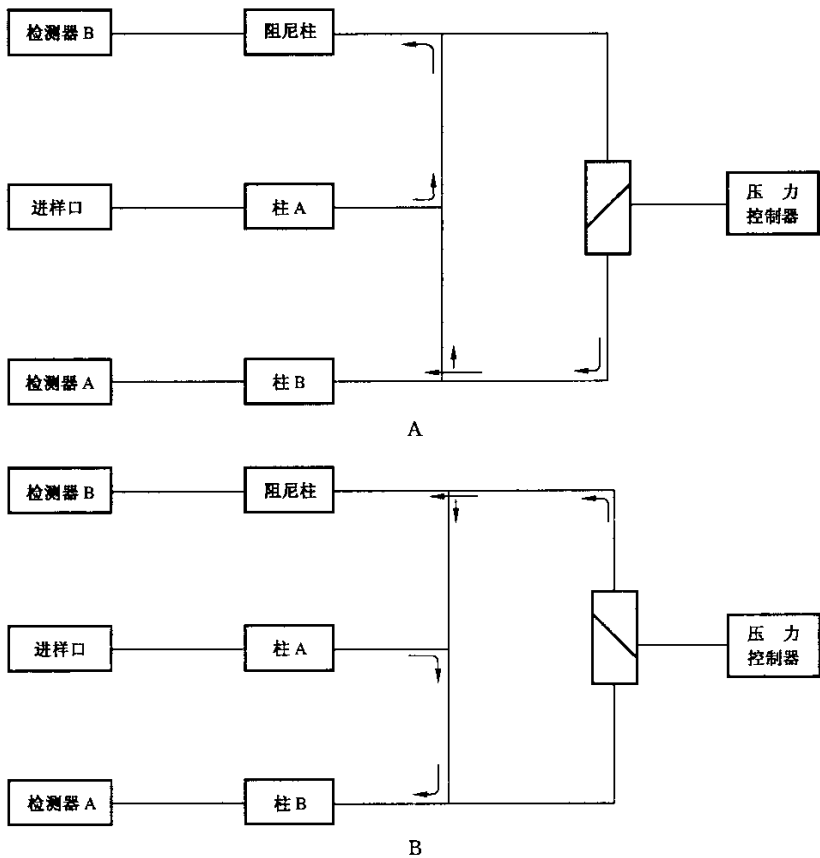
5.1.2 微板流路控制系统:备有中心切割技术、双氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪,该仪器对本部分所规定的最低测定浓度下的苯所产生的峰高应至少大于噪声的两倍。气路连接系统如图 2 所示。满足本部分分离和定量效果的其他流路控制系统也可使用。



A——预分离状态(a 位);

B——反吹状态(b 位)。

图 1 双柱串联阀系统的六通阀连接示意图



A——预分离状态(a 位)；
B——中心切割状态(b 位)。

图 2 微板流路控制系统气路连接示意图

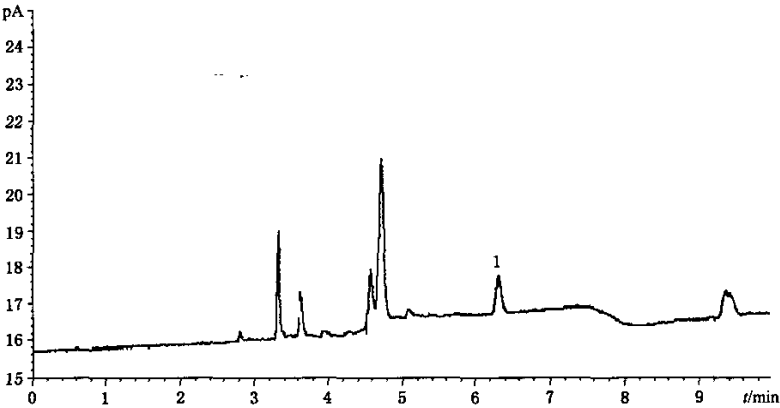
5.2 色谱柱

推荐的色谱柱及典型操作条件见表 1,典型色谱图见图 3、图 4,能给出同等分离和定量效果的其他色谱柱和分析条件也可使用。

表 1 推荐的色谱柱及典型操作条件

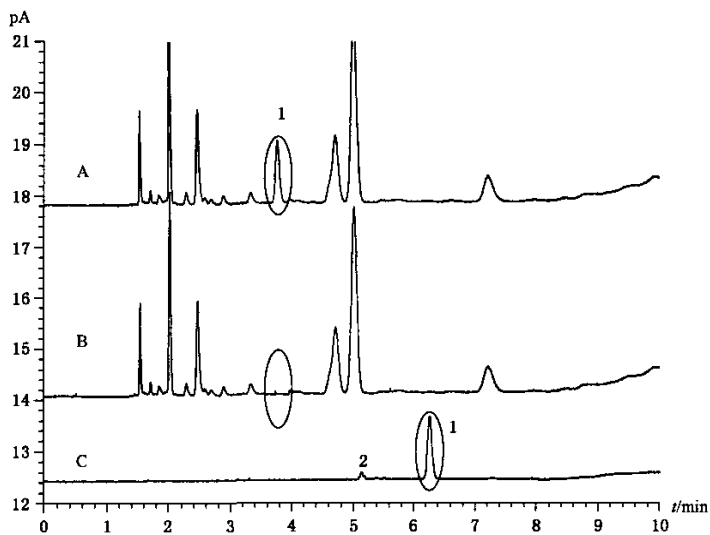
	双柱串联阀系统	微板流路控制系统
色谱柱 A 固定相	聚甲基硅氧烷	聚甲基硅氧烷
柱长/m	2	15
内径/mm	0.53	0.53
液膜厚/ μm	0.5	1.5
色谱柱 B 固定相	聚乙二醇	聚乙二醇
柱长/m	30	30
内径/mm	0.53	0.53
液膜厚/ μm	0.5	0.5
载气	N_2	N_2
色谱柱 A 流量/(mL/min)	3	3.5(恒压模式)
色谱柱 B 流量/(mL/min)	3	5.5(恒压模式)
阀箱温度/ $^{\circ}\text{C}$	150	/
柱温/ $^{\circ}\text{C}$	35(8 min)	50(16 min)
升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	20	/
终温/ $^{\circ}\text{C}$	70(1 min)	/
汽化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	150	150
分流比	5 : 1	5 : 1
检测器	FID	FID
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	250	250
进样量/ μL	1.0	1.0
阀切换时间/ min^{a}	4.5(b 位),10.0(a 位)	3.65(b 位),3.95(a 位)
反吹时间/min	4.5	8.0

^a 表中阀切换和反吹时间供参考,对于任何新建立的或操作条件发生改变的分离系统,应按照 7.1 规定确定阀切换及反吹时间。



1——苯。

图 3 双柱串联阀系统的典型色谱图



1——苯；

2——非芳组分。

A:切割前,柱 A 上的分离色谱图(FID B);

B:切割后,柱 A 上的分离色谱图(FID B);

C:切割后,柱 B 上的分离色谱图(FID A)。

图 4 微板流路控制系统上切割前后的典型色谱图

5.3 记录装置

积分仪或色谱工作站。

6 采样

按 GB/T 6680 和 GB/T 3723 的规定采取样品。

7 测定步骤

7.1 设定操作条件

根据仪器操作说明书,在色谱仪中按 5.1 安装色谱柱并连接气路系统,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。应在双柱串联阀系统连接六通阀的放空端连接一阻尼阀,并调节阻尼阀使之与柱 B 的阻力相等,以保证六通阀切换过程中的气体流量稳定。

7.1.1 双柱串联阀切换系统中阀切换时间的确定

配制含有正辛烷和正壬烷的正庚烷溶液,在阀路处于图 1 预分离状态下(a 位)进样,记录从进样到正辛烷完全出峰,而正壬烷还没有流出时的时间。该时间的一半即为阀自预分离状态(a 位)切换至反吹状态(b 位)的阀切换时间。微调阀切换时间,恰好使得苯没有损失且分析时间满足实际需求。

7.1.2 微板流路控制系统中阀切换时间的确定

配制苯含量约为 100 mg/kg 的苯乙烯溶液,在电磁切换阀处于图 2 预分离状态下(a 位)进样,被测组分经柱 A 预分离后,经过阻尼柱,进入检测器 B,确定苯出峰的起止时间,因样品组分在阻尼柱没有保留,停留时间小于 0.01 min,因此苯在检测器 B 上的出峰起止时间即为电磁切换阀自预分离状态切换至中心切割状态(自 a 位切至 b 位)和切回预分离状态(自 b 位切回 a 位)的阀切换时间。微调阀切换时间,确保苯完全切入柱 B。

7.2 校正因子测定

7.2.1 以苯乙烯为溶剂,用称量法配制含有苯的标样,精确至 0.000 1 g。配制的苯浓度应与待测试样

中苯的浓度相近(可适当分步稀释)。

7.2.2 在规定的条件下向色谱仪注入 1.0 μL 标样,重复测定两次,计算苯的平均峰面积,作为定量计算的依据。两次重复测定的峰面积之差应不大于其平均值的 5%。

注 1: 苯乙烯标样储存过程中,会发生自聚现象,需要及时更换校准混合物。

7.3 试样测定

取 1.0 μL 试样注入色谱仪,重复测定两次,测量并记录试样中苯的峰面积,并与外标样的测定结果进行比较。

注: 测定试样时,试样温度应与校准混合物的温度保持一致。

8 分析结果的表述

8.1 计算

苯乙烯中苯含量以 w 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w = w_s \times \frac{A}{A_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_s ——标样中苯含量的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_s ——标样中苯的峰面积的数值;

A ——试样中苯的峰面积的数值。

8.2 结果的表示

8.2.1 以两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果,数值修约按 GB/T 8170 规定进行。

8.2.2 报告苯的含量,应精确至 0.1 mg/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超过下列的重复性限(r),以超过重复性限(r)的情况不超过 5%为前提:

$0.2 \text{ mg/kg} \leq w < 1 \text{ mg/kg}$	为其平均值的 30%
$1 \text{ mg/kg} \leq w < 100 \text{ mg/kg}$	为其平均值的 20%

10 报告

报告应包括下列内容:

- a) 有关样品的全部资料,例如,样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等。
- b) 本部分编号。
- 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。

附 录 A
(资料性附录)

本部分章条编号与 ASTM D6229-06 章条编号对照表

表 A.1 给出了本部分章条编号与 ASTM D6229-06 章条编号对照一览表。

表 A.1 本部分章条编号与 ASTM D6229-06 章条编号对照表

本部分章条编号	ASTM D6229-06 章条编号
1	1
2	2
3	3
—	4
4	6
5	5
6	7
7.1	9
7.2	10
—	11
8.1	12
8.2	13
9	14
10	—
—	15