

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0693—2000

汽油中芳烃含量测定法 (气相色谱法)

Standard test method for determination of
benzene, toluene, ethylbenzene, *p/m*-xylene, *o*-xylene,
C₉ and heavier aromatics, and total aromatics in
finished gasoline by gas chromatography

2000-09-11 发布

2001-01-01 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材料与试验协会标准 ASTM D5580—1995《成品汽油中苯、甲苯、乙苯、对/间-二甲苯、邻二甲苯、C₉ 和 C₁₀ 以上芳烃及总芳烃含量的气相色谱测定法》。

本标准与 ASTM D5580—1995 的主要差异：

1. 标准名称为了简化,进行了修改,原名为《成品汽油中苯、甲苯、乙苯、对/间-二甲苯、邻二甲苯、C₉ 和 C₁₀ 以上芳烃及总芳烃含量的气相色谱测定法》,现改为《汽油中芳烃含量测定法(气相色谱法)》。
2. 本标准在采用 ASTM D5580—1995 引用标准时,采用我国相应等效的国家标准和石油化工业标准;我国无相应的标准,在本标准中写入引用的实质内容。
3. 本标准新增加了一种极性预柱和一种分析柱;并增加了一种可供选择的内标物,同时增加了相应两柱的分析条件。
4. 本标准在将芳烃组分质量百分数换算为体积百分数时,采用了组分在 20℃时的密度,代替 ASTM D5580—1995 中组分在 15.6℃/15.6℃下的相对密度。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工集团公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油化工集团公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人:李长秀、金 珂。

中华人民共和国石油化工行业标准

汽油中芳烃含量测定法 (气相色谱法)^{1]}

SH/T 0693—2000

Standard test method for determination of
benzene, toluene, ethylbenzene, *p/m*-xylene, *o*-xylene,
C₉ and heavier aromatics, and total aromatics in
finished gasoline by gas chromatography

1 范围

1.1 本标准适用于气相色谱法测定成品车用汽油中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、C₉和C₉以上芳烃及总芳烃的含量。

1.2 成品汽油中芳烃的分离不受非芳烃的干扰。沸点大于正十二烷的非芳烃会干扰C₉和C₉以上芳烃的测定。对于C₈芳烃,对二甲苯和间二甲苯同时流出,而乙苯和邻二甲苯作为单峰检测。C₉和C₉以上芳烃作为一组峰检测。

1.3 本标准测定的芳烃浓度范围分别为:苯,0.1%(V/V)~5%(V/V);甲苯,1%(V/V)~15%(V/V);单个C₈组分,0.5%(V/V)~10%(V/V);C₉和C₉以上芳烃,5%(V/V)~30%(V/V);总芳烃,10%(V/V)~80%(V/V)。

1.4 测定结果精确到0.01%(m/m)或0.01%(V/V)。

1.5 汽油中加入的用以减少汽车尾气中一氧化碳的排放量及提高汽油辛烷值的常见的醇或醚类化合物不干扰分析。实验结果表明,醚类化合物如甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、叔戊基甲醚(TAME)和二异丙醚(DIPE)等从预柱与非芳烃一起放空。其他含氧化合物,包括甲醇、乙醇,先于苯和芳烃流出。1-甲基环戊烯也从预柱放空,不干扰苯的测定。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U型振动管法)

采用说明:

1] 本标准中文名称进行了简化,英文名称与原文一致。

3 术语

本标准采用下列术语。

3.1 芳烃 aromatic

任何含有苯环的有机化合物。

3.2 低体积接头 low-volume connector

一个用来连接两段外径为 1.6 mm 或更细的细孔管子的特殊接头,有时又称零死体积接头。

3.3 细孔管 narrow bore tubing

组分在分离前或分离后经过的管子,通常具有 0.5 mm 或更小的内径。

3.4 分流比 split ratio

在毛细管气相色谱中,样品进样口载气的总流量与进入毛细管柱载气流量之比,表示为:

$$\text{分流比} = (S + C)/C \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: S——分流放空口流量, mL/min;

C——柱出口流量, mL/min。

3.5 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷, 1,2,3-tris-2-cyanoethoxy-propane (TCEP)

一种极性气相色谱固定液。

3.6 壁涂开管柱 wall-coated open tubular (WCOT)

一种气相色谱毛细管柱。这类柱子通过在毛细管内壁涂渍固定相薄膜制备而成。

4 方法概要

4.1 采用一个配备有切换阀和火焰离子化检测器的双柱气相色谱系统。将一定体积可重复测量的含有适当内标物如 2-己酮的试样注入一含极性固定相(TCEP)的预柱。 C_8 和比 C_8 轻的非芳烃从预柱流出后经放空口放空,可以用一热导检测器来监测此分离过程。在苯流出之前立即将预柱置于反吹状态,保留的组分导入含有非极性固定相的分析柱(WCOT)。苯、甲苯和内标物按照沸点顺序流出色谱柱并用火焰离子化检测器检测。当内标物流出后,立即反吹分析柱,将剩余的组分(C_8 和 C_8 以上芳烃及 C_{10} 和 C_{10} 以上非芳烃)反吹出色谱柱进入火焰离子化检测器。

4.2 进行第二次分析使小于 C_{12} 的非芳烃、苯、甲苯经预柱流出后放空。可以用一热导检测器来监测这一分离过程。在乙苯流出之前立即将预柱置于反吹状态,保留的组分导入分析柱。内标物和 C_8 芳烃按照沸点顺序流出并用火焰离子化检测器检测。当邻二甲苯流出后,立即反吹分析柱,将 C_8 和 C_8 以上芳烃反吹出色谱柱进入火焰离子化检测器检测。

4.3 通过第一次分析,记录苯、甲苯和内标物(2-己酮)的峰面积。通过第二次分析,记录乙苯、对/间-二甲苯、邻-二甲苯、 C_9 和 C_9 以上芳烃和内标物(2-己酮)的峰面积。第二次分析中从分析柱反吹出来的峰只含有 C_9 和 C_9 以上的芳烃。

4.4 火焰离子化检测器的响应与各组分的浓度成正比,参考内标物计算芳烃组分的含量。

5 意义和应用

5.1 车用无铅汽油的标准中有苯和芳烃含量的技术要求,因此有必要建立测定汽油中苯和芳烃组分含量的标准方法,用以控制产品的质量。

5.2 本标准适用于含有含氧化合物(醇和醚类)的汽油。成品汽油中常见的含氧化合物不干扰本方法对苯和其他芳烃组分的测定。

6 仪器

6.1 色谱系统

系统示意图见图 1。

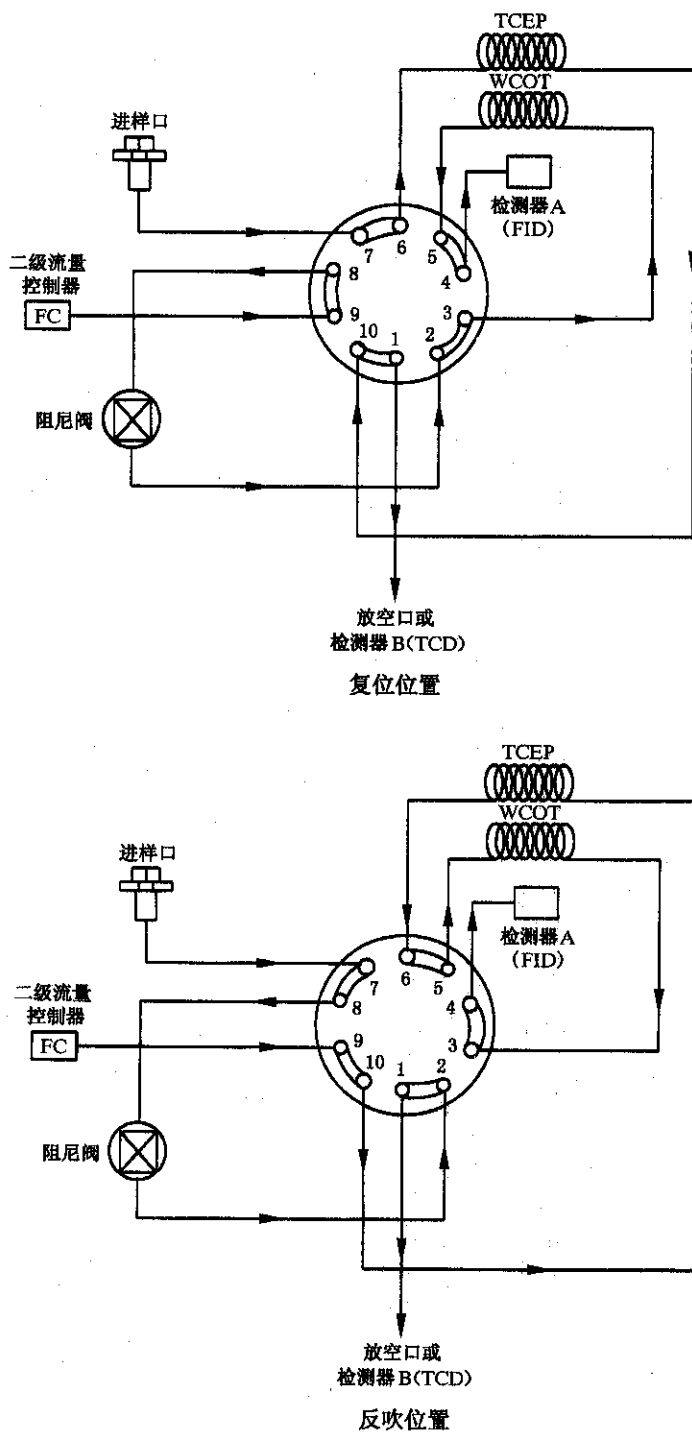


图 1 汽油中芳烃分析的色谱系统流程

- 6.1.1 气相色谱仪(GC):能在表 1 条件下操作,具有图 1 所示的柱切换和反吹系统。载气压力和流量控制装置能精确控制所需的低柱压和低流量。
- 6.1.2 进样系统:可以将具有代表性的样品导入色谱进样口,可使用微量注射器或自动进样器。
- 6.1.3 汽化系统(分流型):必须采用分流进样,以保证进入色谱系统的实际样品量满足柱效和检测器线性范围的要求。

表 1 典型色谱操作参数

	条件 1	条件 2
温度		
进样口(分流进样器)	200℃	200℃
检测器 A	FID 250℃	FID 250℃
检测器 B	TCD 200℃	FID(TCD) 250℃(200℃)
分析柱		
初温	60℃(6 min)	40℃(20 min)
升温速率	2℃/min	1℃/min
终温	115℃(保持至所有组分流)	100℃(5 min)
预柱 (在反吹时间 T_1 、 T_2 时间之前保持温度恒定。不超过最高的操作温度。)	60℃或与非极性 WCOT 柱相同(如果 TCEP/WCOT 柱处于同一加热区)	40℃或与非极性 WCOT 柱相同(如果 TCEP/WCOT 柱处于同一加热区)
阀	>115℃或与非极性 WCOT 柱相同(如果阀和 WCOT 柱处于同一加热区)	>115℃或与非极性 WCOT 柱相同(如果阀和 WCOT 柱处于同一加热区)
测量和条件		
载气	氮气或氢气	氮气
预柱流量(分流进样器)	10 mL/min	5 mL/min
分析柱流量(补偿流量)	10 mL/min	5 mL/min
分流出口流量	100 mL/min	50 mL/min
检测器气体流量	按要求设定	按要求设定
分流比	11:1	11:1
进样量	1 μ L	0.4 μ L

6.1.3.1 有些气相色谱仪配备有柱上进样系统和自动进样器,可以实现超微升进样。如果该系统可获得与分流进样系统一致的柱效和检测器线性范围,也可使用该系统。

6.1.4 检测器:火焰离子化检测器(检测器 A)用来定量检测从分析柱流出的组分。作为检测器 A 的火焰离子化检测器必须有足够的灵敏度和稳定性,可以检测出 0.01%(V/V)的芳烃化合物。

6.1.4.1 推荐在预柱的出口处安装一热导检测器(检测器 B),便于确定阀的反吹和复位时间,及监测预柱上组分的分离情况。

6.1.5 切换反吹阀:位于一温度控制区内,能够完成第 11 章和图 1 所说明的功能。此阀应具有小的内部体积设计,不至于使色谱的分辨率有明显的降低。

6.1.5.1 推荐使用接头外径为 1.6 mm 的十通阀。但如果使用内径 0.32 mm 或更小内径色谱柱,应使用接头外径为 0.8 mm 的十通阀。

6.1.5.2 某些气相色谱仪安装有辅助炉可用来放置阀体。在这样的结构中,阀体可以保持在比预柱和分析柱更高的温度下,以防止样品冷凝和峰展宽。色谱柱置于主炉箱中,可以调整柱温以获得最佳的芳烃分离。

6.1.5.3 推荐使用自动阀切换装置,以确保切换时间的重复性。

6.2 数据采集系统

6.2.1 积分仪或计算机:可以实时记录色谱图形及数字信号。峰面积和保留时间可以用计算机或电子积分仪测量。

6.2.1.1 建议该设备能实现多级内标物校正,并且可以按照 12.4 计算校正数据的最小二乘法的相关系数和线性方程。

6.3 色谱柱

6.3.1 极性预柱:实现相同沸点范围的芳烃和非芳烃的预分离。任何具有与6.3.1.1中要求相当或更好的色谱柱效及选择性的色谱柱均可以使用。下列两种预柱可任选其一。

6.3.1.1 TCEP微填充柱(柱1):长560 mm、外径1.6 mm、内径0.38 mm的不锈钢管,填有0.14~0.15 g的20%(m/m)TCEP/Chromosorb P(AW)[0.177~0.149 mm(80~100目)]固定相。

6.3.1.2 TCEP毛细管柱(柱2)^{1]},长20 m、外径0.6 mm、内径0.35 mm的不锈钢管,管内涂有TCEP。

6.3.2 非极性分析柱:任何具有与6.3.2.1要求相当或更好的色谱柱效及选择性的色谱柱均可使用。

6.3.2.1 WCOT甲基硅酮柱^{2]}:长30 m、内径0.53 mm或0.32 mm、液膜厚度5.0 μm或2.6 μm的交联甲基硅酮熔融石英毛细管WCOT柱。

7 试剂

7.1 载气:使用与检测器类型相适应的载气,如氮气和氢气。所用载气纯度不低于99.95%。如有需要,可采取另外的纯化措施,以去除载气中微量的氧。

警告:氮气通常是高压气体。

7.2 二氯甲烷:分析纯,无挥发残余物。用于柱制备。

警告:高浓度时摄入或吸入有害。

7.3 2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷):分析纯。制备校正混合物时用作溶剂。

警告:异辛烷易燃并且摄入或吸入有害或致命。

7.4 定性及校准标准试剂:所有需要测定的组分及内标物。标准试剂用于按照保留时间定性及定量校准。这些试剂应当已知纯度并不含其他需分析的组分。

警告:这些材料易燃并且摄入或吸入有害或致命。

8 色谱柱制备

8.1 TCEP微填充柱的制备

8.1.1 TCEP柱填料的制备

8.1.1.1 凡是制备的色谱柱能满足将芳烃组分从相同沸点范围的非芳烃中分离出来的任何制备方法均可使用。可使用下列方法步骤。

8.1.1.2 在通风橱中将10 g TCEP完全溶解于100 mL二氯甲烷,然后加入40 g 0.177~0.149 mm(80~100目)Chromosorb P(AW)。将此混合物快速转移到一干燥盘里,不要从容器内壁上刮去任何残余填料。持续而轻缓地搅拌填料,直到所有溶剂挥发完。此填料可立即用来装填TCEP色谱柱。

8.1.2 TCEP微填充柱的制备

8.1.2.1 用甲醇清洗一根长560 mm、外径1.6 mm、内径0.38 mm的不锈钢管,再用压缩氮气吹扫干净。

8.1.2.2 在管的一头内插入6~12根银丝绞,或放入一小段细筛目滤网或不锈钢半融结物作堵头。边抽真空边缓慢地将0.14~0.15 g填料加到柱中,并轻轻地振动柱子,使柱中的填料填充均匀。在柱头留6.0 mm空间,用银丝绞阻挡柱中填料。

8.2 TCEP毛细管柱的制备

8.2.1 用无水乙醇清洗一根长20 m、内径0.35 mm的不锈钢管,再用空气吹扫干净。

采用说明:

1] 增加了一种可供选择的预柱。

2] 增加了一种可供选择的分析柱。

8.2.2 用5%硅溶胶正反两次涂渍准备好的不锈钢管内壁,并用空气吹干。然后将其接到色谱炉中,用3 mL/min 氮气吹扫,同时以3°C/min 速率程序升温至370°C进行固化。冷却后再用混有小于0.074 mm (200目)载体的TCEP固定液正反涂渍管内壁两次,再用空气吹干。

8.3 WCOT 甲基硅酮柱

建议直接从色谱柱制造商处购买合适的柱子(见6.3.2.1)。

9 色谱柱老化

预柱和分析柱在使用前都应经过短暂的老化。在色谱炉中将柱子与阀连接好(见图1和11.1)。按11.3调节载气流量,并将阀转到复位的位置。几分钟后,升高柱炉温度到120°C,并保持20 min。将柱冷却到60°C以下后关闭载气。

10 采样

10.1 每一次都应保证所采样品具有代表性。从贮藏罐或生产管线中采样时,按照GB/T 4756推荐的方法采样。

10.2 应采取适当的步骤尽量减少待分析汽油样品中轻组分的损失。自实验室收到样品起,在进行任何子样品采样前后,都应将原始容器中的样品冷却到0~5°C保存。

10.3 如果有必要,将冷却后的样品转移到压力密封容器中,分析前放在0~5°C下储藏。

11 装置的准备及条件的建立

11.1 组装:使用低体积接头和细孔管将预柱和分析柱连接到阀系统上(见图1)。应尽量减少样品经过的色谱系统的体积,否则,将出现峰变宽的现象。

11.2 初始操作条件:按表1所列参数调整操作条件,在打开检测器电路系统之前应对系统检漏。

11.2.1 如果使用不同的预柱和分析柱,或使用小内径或不同液膜厚度的WCOT毛细管柱,或两者同时使用,有必要使用与之相应的最佳流量和温度。

11.2.2 表1所列条件1适用于6.3.1.1所描述的色谱柱。条件2适用于采用TCEP毛细管柱作预柱的系统。如果采用的分析柱的液膜厚度不同,新选择的分析条件必须能将甲苯与内标物完全分离(第一次分析)和将乙苯与二甲苯完全分离(第二次分析)。

11.3 流量(载气)调节

11.3.1 连接流量测量装置到预柱出口(或检测器B),让阀处于复位位置,然后调节进样口(图1)的流量到10 mL/min。采用皂膜流量计测定流量。此流量代表通过极性预柱的流量。

11.3.2 将流量测量装置连到分流进样器放空口,使用流量调节器调节分流出口流量为100 mL/min。按11.3.1重新检查柱出口流量,如有变化再调节流量调节器。分流比约为11:1。

11.3.3 切换阀到反吹位置,调节阻尼阀以便得到11.3.1中所设定的相同的预柱放空流量。这对阀切换时减小流量的变化很有必要。

11.3.4 切换阀到复位位置,调节辅助流量调节器,使检测器A(FID)出口流量为10 mL/min。

11.4 检测器设置:根据所使用仪器的要求,调节火焰离子化检测器所需氢气、空气和补偿气流量,并点火。如果使用了热导检测器(检测器B)监测阀复位状态时放空口流出情况,调节参考气流量并打开检测器B。

11.5 阀反吹和复位时间:反吹时间对于每一个柱系统来说都有轻微变化,必须通过如下实验测定。积分仪的起动时间和阀定时器必须与进样同步,以便准确地重复反吹时间。

11.5.1 阀反吹和复位时间对于不同的柱系统有轻微的变化,必须按照11.5.1.1,11.5.1.2和11.5.1.3所述测定。积分仪和计算机及阀计时器的开始时间必须与进样同步,以便可准确地重复反吹时间。下列步骤假定在预柱出口处安装了热导检测器作为检测器B(见6.1.4.1)。如果没有可用的检测

器,适宜的阀反吹时间 T_1 和 T_2 必须通过实验来确定。如果反吹时间 T_1 和 T_2 设置的不正确(切换太迟),可能导致部分的苯和乙苯被放空。

11.5.1.1 将阀调至复位状态,向系统注入 $1.0 \mu\text{L}$ 含苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯和 2-己酮(或 4-甲基-2-戊酮^{1]})各 5% 的异辛烷溶液。此混合物用于阀切换时间的选择,因此不需知道它的准确浓度。相应地,校正混合样也可以用于此试验过程。记录苯和乙苯开始从检测器 B 流出的秒数。从此时间中减去 6 s 即称为反吹时间 T_1 和 T_2 。正确的反吹时间是苯和乙苯刚好从 TCEP 柱流出之前的时间。

注:图 2 是一个采用 11.5.1.1 描述的步骤在极性预柱上获得的校正混合物的色谱示意图。图上指明了反吹时间 T_1 和 T_2 。对每一色谱系统应选择最佳的反吹时间 T_1 和 T_2 。

11.5.1.2 重新进校正混合物,并且在时间 T_1 时将阀置于反吹状态。当内标峰(2-己酮)(采用毛细管预柱时为甲苯峰)回到基线时将阀切换至复位状态。此时间称为 T_3 。

11.5.1.3 重新进校正混合物,并且在时间 T_2 时将阀置于反吹状态。当邻二甲苯峰回到基线时,将阀切换至复位状态。此时间称为 T_4 。

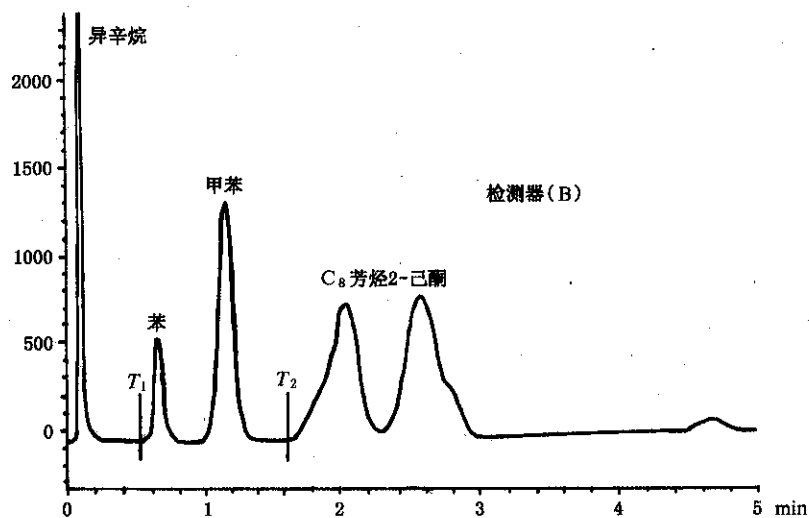


图 2 预柱反吹时间 T_1 、 T_2 的确定

11.6 极性预柱选择性检验

11.6.1 极性预柱的选择性对于消除非芳烃的干扰进而准确测定 C_9 和 C_9 以上芳烃非常关键。必须确定预柱的选择性,以便在第二次分析时,在合适的时间 T_2 反吹时,所有小于 C_{12} 的非芳烃从预柱放空而重芳烃保留在预柱上。下列实验用来确定预柱的性能。

11.6.1.1 配制含大约 1.5% 正十二烷的 2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)溶液。正十二烷用来代表汽油中的高沸点的非芳烃组分。在 11.2 至 11.5 所述条件下进 $1.0 \mu\text{L}$ 该混合物,并按时间 T_2 (反吹)和 T_4 (复位)切换阀。记录火焰离子化检测器(检测器 A)和热导检测器(检测器 B)的信号。确定正十二烷在时间 T_2 (反吹)之前全部从极性预柱流出。通过热导检测器(检测器 B)监测,正十二烷的峰在反吹时间 T_2 之前回到基线。否则,部分正十二烷将被反吹到非极性 WCOT 柱上,并在复位时间 T_4 之后,被火焰离子化检测器检测。如果在预柱出口没有可使用的热导检测器,从火焰离子化检测器获得的色谱图可用来证实所有的正十二烷从预柱放空。此时色谱图上在复位时间 T_4 之后看不到明显的正十二烷的响应。

11.6.1.2 如果热导检测器或火焰离子化检测器测得正十二烷没有全部从预柱放空,重新检查仪器参数和阀的反吹时间或更换极性预柱。如果阀安装于一个独立的恒温加热区内,有必要采用更高的温度以阻止转弯处及连接处管线表面对少量正十二烷的吸附。

采用说明:

1] 采用毛细管柱作预柱时采用此内标物。

12 校准

12.1 校正样品的制备:按照纯物质的挥发性由低到高的次序精确称量和混合各组分,配制含多组分的所需浓度的标样,组分包括苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯和1,2,4-三甲苯,邻二甲苯用来代表二甲苯,而1,2,4-三甲苯用来代表C₉和C₉以上芳烃。对于每一个芳烃组分,至少采用5个校正点,并且确保每一芳烃组分浓度位于校正范围之内。对于苯,校正样浓度可采用0.1%(V/V),0.5%(V/V),1.0%(V/V),2.0%(V/V)和5.0%(V/V)。对于甲苯,校正样浓度可采用1.0%(V/V),2.5%(V/V),5.0%(V/V),10.0%(V/V)和15.0%(V/V)。对于乙苯、邻二甲苯和1,2,4-三甲基,校正样浓度可采用0.5%(V/V),1.0%(V/V),2.5%(V/V),5.0%(V/V)和10.0%(V/V)。根据表2所列的密度选择合适的芳烃组分的称样量,以获得所需的浓度。

表2 组分的物理参数¹⁾

组 分	密度(20℃),g/cm ³
苯	0.878 9
甲苯	0.867 0
乙苯	0.867 0
对/间-二甲苯	0.863 4 ¹⁾
邻二甲苯	0.880 2
1,2,4-三甲苯	0.875 8
C ₉ ⁺ 芳烃	0.872 0 ²⁾
2-己酮	0.811 3
4-甲基-2-戊酮	0.797 8

1 混合二甲苯的密度基于对-二甲苯与间-二甲苯的比例为1:3。
2 C₉⁺芳烃的密度基于30个C₉~C₁₀芳烃的平均密度值

12.2 在制备标样之前,采用毛细管气相色谱法测定芳烃的纯度,并对所含杂质进行校正。尽可能采用纯度不低于99.9%的试剂。

12.3 按如下步骤采用移液管、滴管或注射器将一定体积的芳烃转移至100 mL容量瓶或100 mL具塞小瓶中用以制备标样。盖上瓶盖并记录空容量瓶或小瓶的质量,精确至0.1 mg。打开瓶盖并小心地从最不易挥发的组分(1,2,4-三甲苯)开始向瓶中加入芳烃组分。盖上瓶盖并记录加入的芳烃组分的净质量(W_i),精确至0.1 mg。对每个芳烃组分重复此加样和称重步骤。所有加入的芳烃组分不要超过50%(V/V)。类似地,加入10 mL内标物(2-己酮或4-甲基-2-戊酮),记录它的净质量(W_s),精确至0.1 mg。用不含芳烃的2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)稀释每一个标样至刻度。当不用时,将加盖的校正标样在0~5℃下保存。

12.4 校正过程:开始将阀置于复位状态,运行每个校正混合样并按照11.5进行阀切换操作。对于第一次分析,在时间T₁和T₃时进行阀切换操作。对于第二次分析,在时间T₂和T₄时进行阀切换操作。

注:第一次分析用于校正苯和甲苯。第二次分析用于校正乙苯、二甲苯(邻二甲苯)、C₉和C₉以上芳烃。

12.4.1 线性实验:按照12.4的步骤分析校正标样。从第一次分析中测得苯、甲苯和内标峰的面积。从第二次分析中测得内标物、乙苯、邻二甲苯和1,2,4-三甲苯的峰面积。按照式(2)和式(3)确定每一标样中每一组分的响应比(*rsp_i*)和质量比(*amt_i*)。

$$rsp_i = (A_i/A_s) \dots\dots\dots(2)$$

式中:A_i——芳烃组分的峰面积;

A_s——内标物的峰面积。

采用说明:

1] 原ASTM D5580中采用组分15.6℃/15.6℃的相对密度,本标准采用组分20℃的密度。

$$amt_i = (W_i/W_s) \dots\dots\dots (3)$$

式中： W_i ——芳烃组分的质量，g；

W_s ——内标物的质量，g。

12.4.1.1 以响应比(rsp_i)作Y轴，质量比(amt_i)作X轴，作出每个芳烃组分的校正曲线。示例见图3。

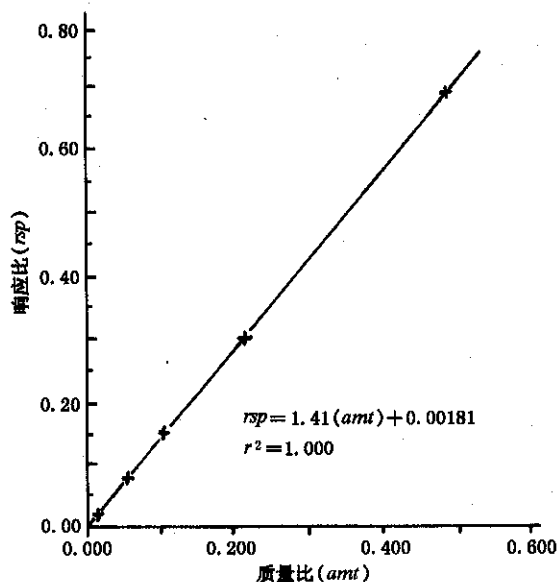


图3 苯的校正曲线

12.4.1.2 按照式(4)、式(5)、式(6)计算每一组分的校正曲线的相关系数 r^2 值。 r^2 值应至少不低于0.990。如果 r^2 没有获得应有的值，重新运行校正过程或检查仪器参数和硬件设备。

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} \dots\dots\dots (4)$$

$$x = X_i - \bar{x} \dots\dots\dots (5)$$

$$y = Y_i - \bar{y} \dots\dots\dots (6)$$

式中： X_i ——质量比(amt_i)数据点；

\bar{x} ——所有质量比(amt_i)数据点的平均值；

Y_i ——相应响应比(rsp_i)数据点；

\bar{y} ——所有响应比(rsp_i)数据点的平均值。

12.4.1.3 表3给出了一个根据理想数据组计算 r^2 值的例子。

表3 相关系数 r^2 的计算范例

X_i	Y_i	$x = X_i - \bar{x}$	$y = Y_i - \bar{y}$	xy	x^2	y^2
1.0	0.5	-2.0	-1.0	2.0	4.0	1.0
2.0	1.0	-1.0	-0.5	0.5	1.0	0.25
3.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.0	2.0	1.0	0.5	0.5	1.0	0.25
5.0	2.5	2.0	1.0	2.0	4.0	1.0
$\bar{x}=3.0$	$\bar{y}=1.5$	$(\sum xy)^2=25.0$	$\sum x^2=10.0$	$\sum y^2=2.5$		
$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)}$		$r^2 = \frac{25.0}{(10.0 \times 2.5)} = 1.0$				

12.4.2 线性最小二乘法拟合：对于每个芳烃组分 i 校正数据组，可获得最小二乘法线性拟合方程，形式如下：

$$rsp_i = (m_i)(amt_i) + b_i \dots\dots\dots (7)$$

式中： rsp_i ——芳烃化合物 i 的响应比(y轴)；

- m_i ——芳烃化合物 i 的线性方程式的斜率；
 amt_i ——芳烃化合物 i 的质量比 (x 轴)；
 b_i —— y 轴截距。

12.4.2.1 按式(8)和式(9)计算 m_i 和 b_i 值：

$$m_i = \sum xy / \sum x^2 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} \quad \dots\dots\dots(9)$$

12.4.2.2 对表 3 中的例子有：

$$m_i = 5/10 = 0.5 \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} = 1.5 - 0.5 \times 3 = 0 \quad \dots\dots\dots(11)$$

12.4.2.3 上述表 3 中例子的最小二乘法拟合方程为：

$$rsp_i = 0.5(amt_i) + 0 \quad \dots\dots\dots(12)$$

注：一般的 b_i 值不为 0，而可能是正数或负数。图 3 给出了按照式(7)获得的苯的最小二乘法拟合方程的例子。

12.4.3 y 轴截距检验：为了得到最佳的校正， y 轴截距 b_i 的绝对值必须处于极小值。在这种情况下，当 w_i 小于 0.1% 时， A_i 趋近于 0。实际上，这意味着对于峰面积为零的芳烃组分，计算出的质量百分数应接近零。计算芳烃组分 i 的质量百分数 (w_i) 的方程简化为式(13)。 y 轴截距可以用式(13)计算出来：

$$w_i = (b_i/m_i)(W_s/W_g) \times 100\% \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中： w_i ——芳烃化合物 i 的质量百分数，%(m/m)；

W_s ——加到汽油样品中内标物质量，g；

W_g ——汽油样品质量，g。

注：由于实际中的 W_s 和 W_g 对不同样品有细微变化，因此使用平均值。

对于苯， w_i 必须小于 0.02%(m/m)，对于其他芳烃， w_i 必须小于 0.2%(m/m)。如果任何 w_i 值大于限定值，都需重新进行芳烃组分 i 的校正过程或检查仪器参数和硬件。

下面给出一个利用图 3 测试 y 轴截距 (b_i) 的例子。对于苯其 $b_i = 0.0018$ 及 $m_i = 1.41$ ，从 13.1 可知，一个典型样品配制可能含有近似 $W_s = 0.8$ g (1.0 mL) 内标物及 $W_g = 6.75$ g (9 mL) 的汽油样品。将这些值代入式(13)中可得：

$$\begin{aligned} w_i &= (0.0018/1.41)(0.8/6.75) \times 100\% \\ &= 0.01\%(m/m) \quad \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

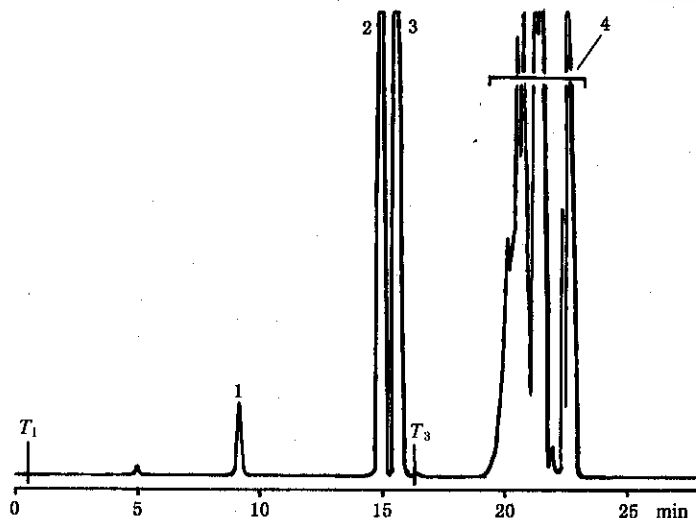
由于 w_i 小于 0.02%(m/m)，所以对于苯， y 轴截距 b_i 有一个可接受的值。类似地可测定所有其他芳烃的 w_i 值。

13 试验步骤

13.1 样品制备：用移液管将 1 mL 内标物 (W_s) 转移到已称重的 10 mL 容量瓶或具塞小瓶中。记录加内标物的净质量，精确至 0.1 mg。重新称量容量瓶或具塞小瓶，向容量瓶或小瓶中加入 9 mL 冷却样品，加盖，并记录所加样品的净质量 (W_g)。完全混合均匀。如果使用自动进样器，那么转移一部分溶液到气相色谱用玻璃小瓶中。用有聚四氟乙烯衬垫片的铝帽密封气相色谱用玻璃小瓶。如果不立即分析此样品，应将其在 0~5℃ 下保存。

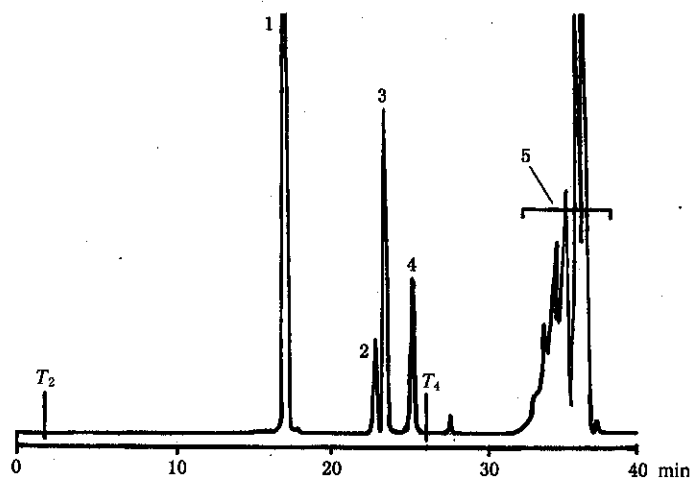
13.2 色谱分析：按校正分析所用的相同进样技术和进样量，将有代表性的样品 (含有内标物) 导入色谱仪。分流比为 11:1 时，合适的进样量为 1.0 μ L。对样品进行两次色谱分析，并按 11.5 确定的时间进行阀切换。对第一次分析采用时间 T_1 和 T_3 反吹和复位阀。第二次分析采用时间 T_2 和 T_4 。

13.3 谱图解释：将样品分析所得的组分保留时间与那些校正分析结果比较，以对芳烃组分进行定性。从第一次分析确认苯、甲苯和内标物。从第二次分析确认内标物、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯和 C_9 。以上芳烃。样品色谱图参照图 4 和图 5。采用毛细管预柱时的色谱图见图 6、图 7。



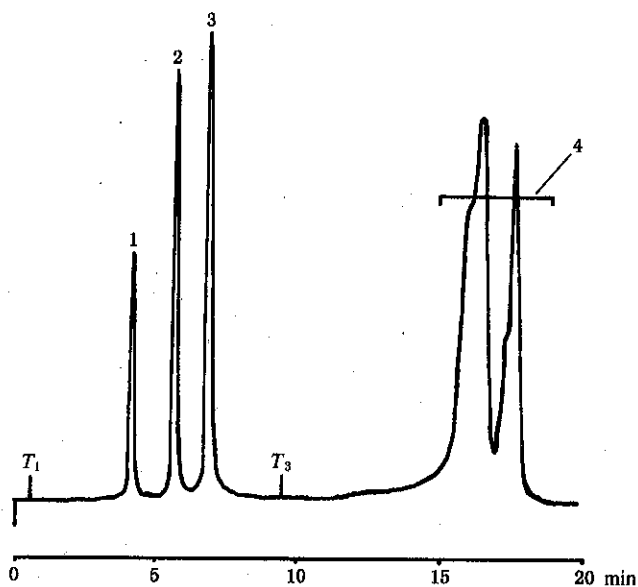
1—苯; 2—甲苯; 3—2-己酮; 4—反吹峰(C_8^+ 芳烃和 C_{10}^+ 非芳烃)

图4 汽油中芳烃的分析(第一次分析)(采用微填充预柱)



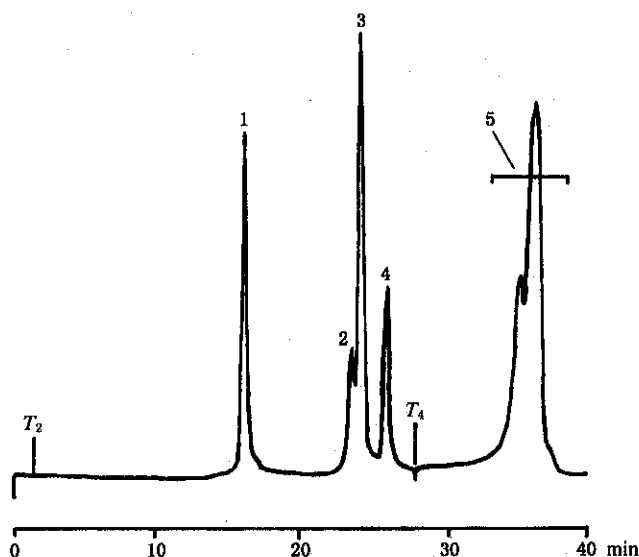
1—2-己酮; 2—乙苯; 3—对/间-二甲苯; 4—邻-二甲苯; 5— C_8^+ 芳烃

图5 汽油中芳烃的分析(第二次分析)(采用微填充预柱)



1—苯; 2—4-甲基-2-戊酮; 3—甲苯; 4—反吹峰(C_8^+ 芳烃和 C_{10}^+ 非芳烃)

图6 汽油中芳烃的分析(第一次分析)(采用毛细管预柱)



1—4-甲基-2-戊酮; 2—乙苯; 3—对/间-二甲苯; 4—邻-二甲苯; 5—C₉+芳烃
图7 汽油中芳烃的分析(第二次分析)(采用毛细管预柱)

14 计算和报告

14.1 芳烃的质量百分浓度:对峰定性以后,从第一次分析中测量苯、甲苯和内标物的峰面积。从第二次分析中测量内标物、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯和C₉以上芳烃的峰面积。按照12.4.2式(7)已求出的方程的斜率和y轴截距,采用芳烃组分对内标物的响应比(*rsp_i*)来计算汽油样品中每个芳烃组分的质量(*W_i*),算式(15)如下:

$$W_i = [(A_i/A_s - b_i)/m_i]W_s \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中: *W_i*——芳烃组分*i*的质量,g;

A_i——芳烃组分*i*的峰面积;

A_s——内标物的峰面积;

W_s——加入内标物的质量,g。

14.1.1 按式(16)计算每个芳烃的质量百分浓度 *w_i*,%(*m/m*):

$$w_i = \frac{W_i}{W_g} \times 100 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中: *W_g*——汽油样品的质量,g。

14.1.2 报告苯、甲苯、对/间二甲苯、邻二甲苯、C₉和C₉以上芳烃组分的质量百分浓度 *w_i*,结果精确至0.01%(*m/m*)。

14.1.3 总芳烃的质量百分浓度,由每一芳烃的质量百分浓度 *w_i* 相加而得。

14.2 按照式(17)计算每种芳烃组分的体积百分浓度 *v_i*,%(*V/V*):

$$v_i = w_i \left(\frac{D_f}{D_i} \right) \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中: *D_i*——每个芳烃组分在20℃的密度;

D_f——按试验方法GB/T 1884或SH/T 0604测定的试样在20℃时的密度。

14.2.1 报告苯、甲苯、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯、C₉和C₉以上芳烃组分的体积百分浓度,结果精确至0.01%(*V/V*)。

14.2.2 总芳烃的体积百分浓度,由每一芳烃的体积百分浓度 *v_i* 相加而得。

15 精密度和偏差

15.1 精密度:本标准的精密度是通过各协作实验室测试结果的统计考察确定的(95%的置信水平)。

15.1.1 重复性:同一操作人员利用相同设备,在稳定的操作条件下,对同一试样,在正常和正确的实验操作中连续测试两个结果之差,不能超过表4的值。

15.1.2 再现性:不同操作人员在不同实验室,对相同的试样所得两个单次独立测试结果之差,不能超过表5的值。

15.1.3 偏差:由于没有合适的参考物质,因此没有做出有关偏差的说明。

表4 重复性

组 分	范围,%(m/m)	重复性,%(m/m)
苯	0.14~1.79	0.026 5($X^{0.65}$)
甲苯	2.11~10.08	0.030 1($X^{0.5}$)
乙苯	1.57~2.65	0.029
对/间-二甲苯	2.06~9.59	0.071
邻二甲苯	0.77~3.92	0.029 6($X^{0.5}$)
C ₉ +芳烃	8.32~25.05	0.014 5($X+5.157$)
总芳烃	16.34~49.07	0.46

注: X 为两次测定的平均值

表5 再现性

组 分	范围,%(m/m)	再现性,%(m/m)
苯	0.14~1.79	0.122 9($X^{0.65}$)
甲苯	2.11~10.08	0.092 6($X^{0.5}$)
乙苯	1.57~2.65	0.163
对/间-二甲苯	2.06~9.59	0.452
邻二甲苯	0.77~3.92	0.116 8($X^{0.5}$)
C ₉ +芳烃	8.32~25.05	0.070($X+5.157$)
总芳烃	16.34~49.07	1.59

注: X 为两次测定的平均值

中华人民共和国石油化工
行业标准
汽油中芳烃含量测定法
(气相色谱法)

SH/T 0693—2000

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1¼ 字数 27 千字
2001年3月第一版 2001年3月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066·2-13563 定价 12.00 元

*

科目 563—496