



中华人民共和国国家标准

GB/T 12688.10—2020

工业用苯乙烯试验方法 第 10 部分： 含氧化合物的测定 气相色谱法

Test method of styrene for industrial use—Part 10: Determination of
oxygenates—Gas chromatography

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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；
- 第10部分：含氧化合物的测定 气相色谱法。

本部分为 GB/T 12688 的第 10 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)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、上海赛科石油化工有限责任公司、广东新华粤华德科技有限公司、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司。

本部分主要起草人：彭振磊、刘朝霞、张育红、乔建军、卢腾龙、崔广洪、王川。

工业用苯乙烯试验方法 第 10 部分： 含氧化合物的测定 气相色谱法

警示——本部分并不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。使用者有责任采取适当的安全与健康措施,保证符合国家有关法规的规定范围。

1 范围

GB/T 12688 的本部分规定了工业用苯乙烯中苯甲醛、苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮、苯酚和对-叔丁基邻苯二酚(TBC)等含氧化合物含量测定的气相色谱法。

本部分适用于苯甲醛含量在 5 mg/kg~300 mg/kg 范围,苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮、苯酚及 TBC 等含氧化合物含量在 1 mg/kg~100 mg/kg 范围的工业用苯乙烯的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则

GB/T 6678 化工产品采样总则

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

将适量试样注入配有毛细管色谱柱和氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪,苯甲醛、苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮、苯酚和 TBC 等含氧化合物与其他组分在毛细管色谱柱上被有效分离,用 FID 测量并记录含氧化合物的峰面积,外标法定量,结果以毫克每千克(mg/kg)表示。

4 试剂与材料

4.1 载气:氮气,纯度不低于 99.99%(体积分数),经硅胶及 5A 分子筛干燥和净化。

4.2 燃烧气:氢气,纯度不低于 99.99%(体积分数),经硅胶及 5A 分子筛干燥和净化。

4.3 助燃气:空气,无油,经硅胶及 5A 分子筛干燥和净化。

4.4 标准试剂:苯甲醛、苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮、苯酚和对-叔丁基邻苯二酚(TBC),各标准试剂纯度不低于 99%(质量分数)。若标准试剂纯度不能满足要求,则应对其在校准混合物中的含量进行修正。

4.5 高纯度对二甲苯:纯度不低于 99.999%(质量分数)。可按照以下方式制备。

将一定量的对二甲苯置于 $(-10\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 防爆冰箱中,当约有 1/2~3/4 对二甲苯结晶时,将其取出,倾出液体部分,余下的晶体部分为纯化的对二甲苯。待对二甲苯晶体融化后,重复此重结晶操作,直到用气相色谱检查无目标杂质峰出现。

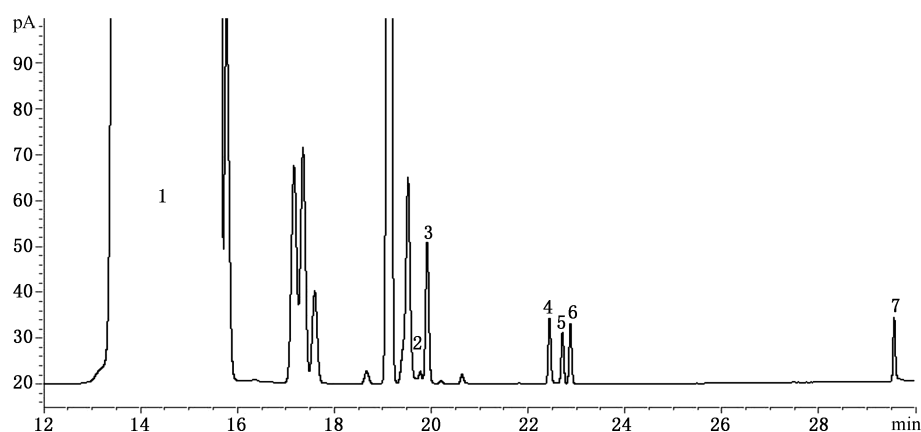
5 仪器设备

5.1 气相色谱仪:配置氢火焰离子化检测器(FID)。该仪器对本部分所规定的最低测定浓度下的含氧化合物组分所产生的峰高应至少大于噪声的两倍。

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 1。其他能达到同等分离效果的色谱柱和操作条件也可使用。

表 1 推荐的色谱柱及典型操作条件

色谱柱		熔融石英毛细管柱
固定相		35%苯基—65%甲基聚硅氧烷
柱长/m		30
柱内径/mm		0.53
液膜厚度/ μm		1.0
载气		氮气
载气流速/(mL/min)		3.0
柱温	初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	70
	保持时间/min	15
	升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	10
	终止温度/ $^{\circ}\text{C}$	280
	保持时间/min	5
气化室温度/ $^{\circ}\text{C}$		300
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$		300
分流比		5 : 1
进样量/ μL		1.0



说明:

- 1——苯乙烯;
- 2——苯甲醛;
- 3——苯酚;
- 4——苯乙醛;
- 5——氧化苯乙烯;
- 6——苯乙酮;
- 7——TBC。

图 1 典型色谱图

- 5.3 记录仪:积分仪或色谱工作站。
- 5.4 进样系统:微量注射器 $1\ \mu\text{L}\sim 10\ \mu\text{L}$ 。
- 5.5 分析天平:感量 $0.1\ \text{mg}$ 。
- 5.6 容量瓶: $25\ \text{mL}$ 和 $100\ \text{mL}$ 。

6 样品

按 GB/T 3723、GB/T 6678、GB/T 6680 的规定采取样品。

7 试验步骤

7.1 仪器准备

按照仪器操作说明书,在气相色谱仪上安装并老化色谱柱。参照表 1 所示的典型操作条件调节仪器,待仪器稳定后即可开始测定。

7.2 校准溶液的配制

7.2.1 在 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中,称量苯甲醛(0.090 ± 0.002)g,TBC(0.030 ± 0.002)g,苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮和苯酚各(0.015 ± 0.002)g,称准至 $0.000\ 1\ \text{g}$ 。移入 $100\ \text{mL}$ 对二甲苯(4.5),称量,称准至 $0.000\ 1\ \text{g}$,摇匀,作为含氧化合物的储备液,待用。计算含氧化合物的含量,精确至 $0.1\ \text{mg/kg}$ 。

7.2.2 移取适量含氧化合物的储备液至 $25\ \text{mL}$ 容量瓶中,用对二甲苯定容,摇匀,作为含氧化合物的校准溶液。

7.3 校正因子的测定

7.3.1 在表 1 规定的条件下,将含氧化合物的校准溶液(7.2.2)注入气相色谱仪中,重复测定两次。

7.3.2 按式(1)计算含氧化合物的校正因子 f_i ,两次重复测定的校正因子之差应不大于其平均值的 5%,取两次测定结果的平均值作为校正因子,保留三位有效数字。

$$f_i = \frac{w_{s,i}}{A_{s,i}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

f_i ——含氧化合物校正因子;

$w_{s,i}$ ——校准溶液中含氧化合物含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$A_{s,i}$ ——校准溶液中含氧化合物峰面积。

7.4 试样测定

在与校正因子测定相同色谱条件下,取相同体积的试样注入色谱仪,重复测定两次。

注:测定时,试样温度应与校准溶液的温度保持一致。

8 试验数据处理

8.1 按式(2)计算苯乙烯中含氧化合物含量 w_i 。

$$w_i = \frac{f_i \times A_i}{(\rho_2 / \rho_1)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_i ——试样中含氧化合物 i 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

f_i ——含氧化合物校正因子;

A_i ——试样中含氧化合物 i 峰面积;

ρ_2 ——苯乙烯的密度(20 °C时为 0.906 g/cm³);

ρ_1 ——对二甲苯的密度(20 °C时为 0.861 g/cm³)。

8.2 取两次重复测定结果的算术平均值作为分析结果,按 GB/T 8170 的规定进行修约,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大于表 2 列出的重复性限(r),以大于重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。

表 2 重复性限(r)

含氧化合物	含量(X)/(mg/kg)	重复性限(r)
苯甲醛	$5 \leq X \leq 300$	其平均值的 10%
苯乙醛、氧化苯乙烯、 苯乙酮、苯酚、TBC	$1 \leq X < 10$	其平均值的 20%
	$10 \leq X \leq 100$	其平均值的 10%

10 质量保证和控制

10.1 实验室应定期分析质量控制试样,以保证结果的准确性。

10.2 质量控制试样应当是稳定的,且相对于被分析试样是具有代表性的。质量控制试样可选用自行配制的校准溶液或市售的有证标准溶液。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 1) 有关试样的全部资料,例如样品名称、批号、采样日期、采样地点、采样时间等;
 - 2) 本部分编号;
 - 3) 分析结果;
 - 4) 测定过程中所观察到的任何异常现象的细节及其说明;
 - 5) 分析人员姓名及分析日期等。
-

