

ICS 75.160.20

CCS E31

C I E S C

团 体 标 准

T/CIESC XXXX—XXXX

柴油中酚类化合物含量测定

气相色谱法

Determination of Phenolic Compounds in Middle Distillates by Gas

Chromatography

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国化工学会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

柴油中酚类化合物含量测定 气相色谱法

警示：本文件并未指出所有可能的安全问题。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规定的条件。

1 范围

本文件规定了用固相萃取结合气相色谱法测定柴油中苯酚类、萘酚类等酚类化合物的含量。
本文件适用于催化裂化柴油、直馏柴油、焦化柴油等柴油馏分中酚类化合物的测定。
单个酚类化合物的测定范围：2mg/L～300 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 4756 石油液体手工取样法

GB/T 6683.1 石油及相关产品 测量方法与结果精密度 第1部分：试验方法精密度数据的确定

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经固相萃取柱分离成烃类组分和酚类组分。在本文件规定的条件下，用配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪对酚类组分试样进行检测，采用内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 氦气，纯度不小于99.999%，经硅胶及5A分子筛干燥、净化。

警示：氦气是高压压缩气体。

5.2 氢气，纯度不小于99.99%，经硅胶及5A分子筛干燥、净化。

警示：氢气是高压压缩气体，极易燃。

5.3 压缩空气，经硅胶及5A分子筛干燥、净化。

警示：压缩空气是高压压缩气体。

5.4 丙酮，分析纯。

5.5 二氯甲烷，分析纯。

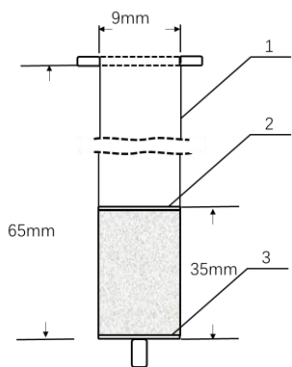
5.6 甲醇，分析纯。

- 5.7 乙醇，分析纯。
- 5.8 苯甲醇，分析纯。
- 5.9 苯酚，分析纯。
- 5.10 间甲基苯酚，分析纯。
- 5.11 2,5-二甲基苯酚，分析纯。
- 5.12 2, 3, 5-三甲基苯酚，分析纯。
- 5.13 2-萘酚，分析纯。
- 5.14 1-萘酚，分析纯。
- 5.15 内标溶液：将苯甲醇溶解于乙醇中，配制苯甲醇质量浓度约为300.0 mg/L的溶液。溶液在0℃～5℃下密封保存，有效期为30天。
- 5.16 相对响应因子溶液：将苯酚、苯甲醇、间甲基苯酚、2, 5-二甲基苯酚、2, 3, 5-三甲基苯酚、2-萘酚、1-萘酚溶解于乙醇中，配制成苯酚、苯甲醇、间甲基苯酚、2, 5-二甲基苯酚、2, 3, 5-三甲基苯酚、2-萘酚、1-萘酚质量浓度约为200 mg/L的溶液。溶液在0℃～5℃下密封保存，有效期为30天。
- 5.17 中性氧化铝：粒径75 μm～150 μm，柱层析专用。
- 5.18 硅胶：粒径75 μm～150 μm，柱层析专用。

6 仪器与设备

6.1 固相萃取分离系统

固相萃取柱的规格见图 1。空管柱材质为聚丙烯。固定相填料约为 3.0 g 的中性氧化铝与硅胶（质量比 4:1）的混合物。中性氧化铝需在 400℃下焙烧 2 h 后取出，放置于干燥器内冷却至室温后备用。硅胶需在 150℃下烘干 4 h 后取出，放置于干燥器内冷却至室温后备用。每批次固相萃取柱应取 1～2 根进行柱分离效率评价，评价合格后才可使用。柱分离效率的评价按附录 A 进行。固相萃取柱制备完成后宜放入干燥器中密封保存，且不能重复使用。保质期为 3 个月。



- 标引序号说明：
- 1——柱筒；
 - 2——上筛板；
 - 3——下筛板。

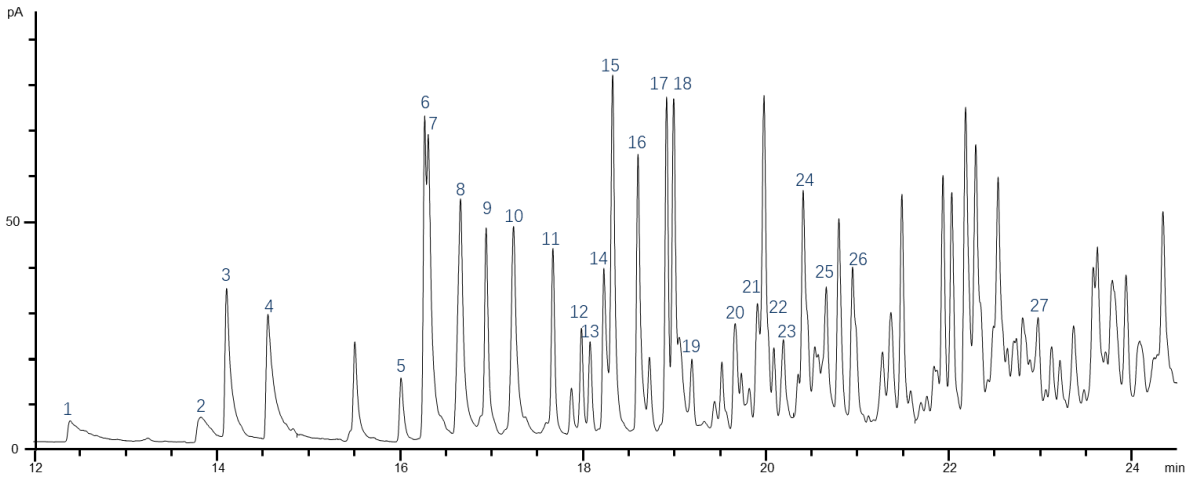
图1 固相萃取柱规格

6.2 气相色谱系统

6.2.1 气相色谱系统应配备进样口、色谱柱、色谱柱温箱、氢火焰离子化检测器和数据采集系统。典型的气相色谱操作条件见表 1，典型色谱图见图 2，酚类化合物的色谱保留时间见表 2。能满足分离要求的其他色谱柱和色谱条件也可使用。

表1 典型的气相色谱操作条件

项目	参数
色谱柱固定相	100% 二甲基聚硅氧烷
柱长×柱内径×液膜厚度	50 m × 200 μm × 0.5 μm
柱箱温度升温程序	初始温度 60 ℃，以 8 ℃/min 升至 280 ℃，保持 10 min
汽化温度/℃	300
分流比	20:1
进样量/μL	2 μL
载气(He)流速/(mL/min)	氦气，1
柱头压	恒压，35 psi
检测器	氢火焰离子化检测器
检测器温度/℃	300
氢气流速/(mL/min)	30
空气流速/(mL/min)	300
补偿气流速/(mL/min)	25



标引序号说明：

- 1——苯酚；

2——苯甲醇（内标物）；

3——1-甲基酚；

4——间（对）甲基酚；

5——二甲基苯酚-1；

6——二甲基苯酚-2；

7——二甲基苯酚-3；
- 15——三甲基苯酚-6；

16——三甲基苯酚-7；

17——三甲基苯酚-8；

18——三甲基苯酚-9；

19——三甲基苯酚-10；

20——四甲基苯酚-1；

21——四甲基苯酚-2；

- 8——二甲基苯酚-4;

9——二甲基苯酚-5;

10——三甲基苯酚-1;

11——三甲基苯酚-2;

12——三甲基苯酚-3;

13——三甲基苯酚-4;

14——三甲基苯酚-5;
- 22——四甲基苯酚-3;

23——四甲基苯酚-4;

24——四甲基苯酚-5;

25——四甲基苯酚-6;

26——四甲基苯酚-7;

27——1-萘酚;

图2 典型色谱图

表2 典型条件下部分酚类化合物的保留时间

峰序号	化合物	保留时间/min	峰序号	化合物	保留时间/min
1	苯酚	12.35	15	三甲基苯酚-6	18.37
2	苯甲醇	13.81	16	三甲基苯酚-7	18.77
3	1-甲基苯酚	14.12	17	三甲基苯酚-8	18.97
4	间（对）甲基苯酚	14.56	18	三甲基苯酚-9	19.05
5	二甲基苯酚-1	16.02	19	三甲基苯酚-10	19.10
6	二甲基苯酚-2	16.30	20	四甲基苯酚-1	19.79
7	二甲基苯酚-3	16.34	21	四甲基苯酚-2	19.83
8	二甲基苯酚-4	16.69	22	四甲基苯酚-3	20.04
9	二甲基苯酚-5	16.98	23	四甲基苯酚-4	20.14
10	三甲基苯酚-1	17.72	24	四甲基苯酚-5	20.25
11	三甲基苯酚-2	17.90	25	四甲基苯酚-6	20.48
12	三甲基苯酚-3	18.02	26	四甲基苯酚-7	20.86
13	三甲基苯酚-4	18.12	27	萘酚（1，2）	24.02
14	三甲基苯酚-5	18.27			

- 6.3 锥形瓶：玻璃材质，25 mL。
- 6.4 注射器：玻璃材质，1 mL和5 mL。
- 6.5 移液枪：量程100 μL和1 mL。
- 6.6 坩埚：容量100 mL。
- 6.7 色谱瓶：容量2 mL。
- 6.8 容量瓶：容量25 mL和50 mL。
- 6.9 分析天平：感量0.0001 g。
- 6.10 马弗炉：温度范围25 ℃～800 ℃。
- 6.11 烘箱：温度范围25℃～200℃。
- 6.22 干燥器：规格240 mm。

7 取样

除有特殊规定，取样应按GB/T 4756进行。试样应储存于密闭容器中，储存温度应为0 ℃～5 ℃。有效期为30天。

8 试验步骤

8.1 固相萃取分离流程

8.1.1 用移液枪向固相萃取柱顶部加入2 mL丙酮与二氯甲烷混合溶液（体积比为15:85），活化固相萃取柱。

8.1.2 用移液枪向固相萃取柱顶部加入2 mL样品，待其完全吸附。

8.1.3 将锥形瓶A置于固相萃取柱下方收集洗脱液。用玻璃注射器向固相萃取柱顶部加入13 mL丙酮与二氯甲烷混合溶液（体积比为15:85），以洗脱烃类组分。丙酮与二氯甲烷混合溶液（体积比为15:85）流速为2 mL/min（即在1.5 min内流出3 mL洗脱液）。

8.1.4 待丙酮与二氯甲烷混合溶液（体积比为15:85）的液面最低点到达固相萃取柱上层筛板后，更换新的锥形瓶B。继续用玻璃注射器移取9 mL甲醇与乙醇的混合溶液（体积比为50:50）冲洗固相萃取柱，以洗脱酚类化合物组分。甲醇与乙醇的混合溶液（体积比为50:50）流速为2 mL/min（即在1.5 min内流出3 mL洗脱液）。

8.1.5 用移液枪向锥形瓶B中加入0.1 mL内标溶液（6.15），摇匀，用移液枪从锥形瓶B取1 mL溶液加入到色谱瓶中，得到酚类化合物组分溶液。

8.2 气相色谱仪分析

8.2.1 空白分析

按5.2.1规定的色谱分析条件进行空白分析，以验证气相色谱仪内物质的残留情况。空白分析结果中不应检出酚类化合物及内标物。若检测出酚类化合物及内标物，可增加空白分析次数，直至色谱系统中无干扰杂质。

8.2.2 相对响应因子测定

按照5.2.1规定的色谱分析条件测试相对响应因子溶液（6.16）。

8.2.3 样品分析

按照5.2.1规定的色谱分析条件测试8.1.5中含有内标物的酚类化合物组分溶液。典型柴油中酚类化合物色谱图见附录B。

9 计算

9.1 相对响应因子计算

根据 8.2.2 色谱分析结果，相对响应因子(RRF)，按式（1）计算：

$$RRF_i = \frac{c_i \times A_s}{c_s \times A_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

RRF_i ——酚类化合物*i*对苯甲醇的相对响应因子；

c_i ——相对响应因子溶液中酚类化合物*i*的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

A_i ——相对响应因子溶液色谱图中酚类化合物*i*的峰面积；

c_s ——苯甲醇在相对响应因子溶液中的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

A_s ——相对响应因子溶液色谱图中苯甲醇的峰面积。

9.2 酚类化合物浓度计算

根据 8.2.3 色谱分析结果，柴油中酚类化合物质量浓度 c_j ，以毫克每升（mg/L）表示，按式（2）计算：

$$c_j = RRF_j \times \frac{A_j}{A_s} \times \frac{V_s \times c_s}{V} \dots\dots\dots (2)$$

- 式中：
- c_j ——柴油中酚类化合物 j 的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 - RRF_j ——酚类化合物 j 对苯甲醇的相对响应因子；
 - A_j ——样品色谱中酚类化合物 j 的峰面积；
 - A_s ——样品色谱图中苯甲醇的峰面积；
 - V_s ——加入酚类化合物组分的内标溶液体积，单位为升（L）；
 - c_s ——苯甲醇在内标溶液中的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 - V ——添加到固相萃取柱顶部的柴油体积，单位为升（L）。

10 结果表述

每个试样应重复测定 2 次，取 2 次测定结果的算术平均值作为最终试验结果。按 GB/T 8170 的规定进行数值修约，测定结果精确到 0.01 mg/L。

11 精密度

11.1 概述

按照 GB/T 6683.1 的方法，经统计分析确定本方法的精密度。按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

11.2 重复性

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的方法，对同一试样进行测定所得的两个试验结果之差不应超过表 3 中重复性限值（ r ）。

11.3 再现性

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不应超过表 3 中再现性限值（ R ）。

表3 酚类化合物含量测定精密度数据

单位：mg/L		
化合物	重复性限	再现性限
苯酚	$r = 0.1960 X^{0.664}$	$R = 0.517 X^{0.637}$
1-甲基苯酚	$r = 0.149 X^{0.780}$	$R = 0.133 X^{1.080}$
一甲基苯酚	$r = 0.396 X^{0.605}$	$R = 0.382 X^{0.868}$
二甲基苯酚	$r = 0.269 X^{0.666}$	$R = 0.057 X^{1.230}$
三甲基苯酚	$r = 0.137 X^{0.842}$	$R = 0.2551 X^{0.866}$
四甲基苯酚	$r = 0.310 X^{0.501}$	$R = 0.476 X^{0.685}$
萘酚	$r = 0.103 X^{0.927}$	$R = 0.231 X^{0.967}$
注：X 为各化合物质量浓度的算术平均值		

12 试验报告

试验报告至少包括下列内容：

- a) 有关试样的全部资料：试样名称、批号、采样地点、采样时间等；
- b) 本文件编号；
- c) 分析结果；
- d) 测定中观察到的异常现象的说明；
- e) 分析人员的姓名和分析日期等。

附录 A (规范性) 固相萃取柱分离效率的评价

A.1 目的

此附录描述了固相萃取柱（见 5.1）分离效率的评价过程及评价标准，提供了评价样品的配制、分析、计算过程及分离效率评价标准。

A.2 溶液配制

A.2.1 柱分离效率评价混合液配制

取普通直馏柴油作为柱分离效率评价混合液A。

以柱分离效率评价混合液A为溶剂，添加苯酚、萘酚、2-甲基萘化合物，使其加标浓度分别约为500.0 mg/L，混合均匀后得到柱分离效率评价混合液B。

两种溶液作为柱分离效率评价试样，宜在0℃～5℃下密封保存，试样有效期为30天。

A.2.2 2-甲基萘相对响应因子溶液配制

以乙醇为溶剂，配制浓度分别约为300 mg/L的2-甲基萘、苯甲醇相对响应因子溶液。溶液在0℃～5℃下密封保存，有效期为30天。

A.3 分析过程

A.3.1 按照5.2.1的规定分析A2.2的2-甲基萘相对响应因子溶液。

A.3.2 按8.1的规定分别对柱分离效率评价混合液A、B进行固相萃取处理，按照5.2.1的规定分析分离后酚类化合物组分溶液。

A.4 计算

A.4.1 按9.1的规定计算2-甲基萘的相对响应因子。

A.4.2 按9.2的规定计算柱分离效率评价混合液A、B中苯酚、1-甲基苯酚、萘酚质量浓度。

A.4.3 根据公式（A.1）分别计算苯酚、1-甲基苯酚、萘酚的加标回收率。

$$D_m = \frac{c_{B,m} - c_{A,m}}{c_m} \times 100 \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

D_m ——柱分离效率评价时化合物 m 的加标回收率，%；

$c_{B,m}$ ——混合液B中化合物 m 的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$c_{A,m}$ ——混合液A中化合物 m 的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_m ——混合液B中化合物 m 的加标质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

A.4.4 根据 A.4.1 分析结果得到 2-甲基萘相对响应因子，按 9.2 的规定计算柱分离效率评价混合液 B

中 2-甲基萘质量浓度。根据公式（A.2）计算柱分离效率评价混合液 B，按照 A.3.2 处理得到的酚类化合物组分溶液中 2-甲基萘的质量，单位以毫克表示。

$$m_k=RRF_k \times \frac{A_k}{A_{st}} \times (c_{st} \times V_{st}).....(A.2)$$

式中：

- m_k —— 柱分离效率评价混合液 B 的酚类化合物组分溶液中 2-甲基萘质量，单位为毫克（mg）；
- RRF_i —— 2-甲基萘的相对响应因子；
- A_k —— 柱分离效率评价混合液 B 的酚类化合物溶液中 2-甲基萘的色谱峰面积；
- A_{st} —— 内标物的色谱峰面积；
- C_{st} —— 内标溶液的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- V_{st} —— 内标物加入体积，单位为毫升（mL）。

A. 4. 5 根据公式（A.3）计算柱分离效率评价混合液 B 按照 A.3.2 处理后 2-甲基萘的残留率。

$$D_p = \frac{m_k}{c_p \times V_p} \times 100.....(A.3)$$

式中：

- D_p —— 柱分离效率评价时2-甲基萘的残留率，%；
- m_k —— 柱分离效率评价混合液B的酚类化合物溶液中2-甲基萘质量，单位为毫克（mg）；
- c_p —— A.2.1中所述配制柱分离效率评价混合液B时2-甲基萘的加标浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- V_p —— A.3.2中固相萃取时柱分离效率评价混合液B的添加量，单位为升（L）。

A. 5 分离效率评价标准

固相萃取柱分离效率应同时满足表 A.1 所有指标。若固相萃取柱分离效率无法同时达到所述标准，则应按 5.1 要求取中性氧化铝重新烘制固定相，并再次评价柱分离效率，直到固相萃取柱分离效率达到要求才可使用。

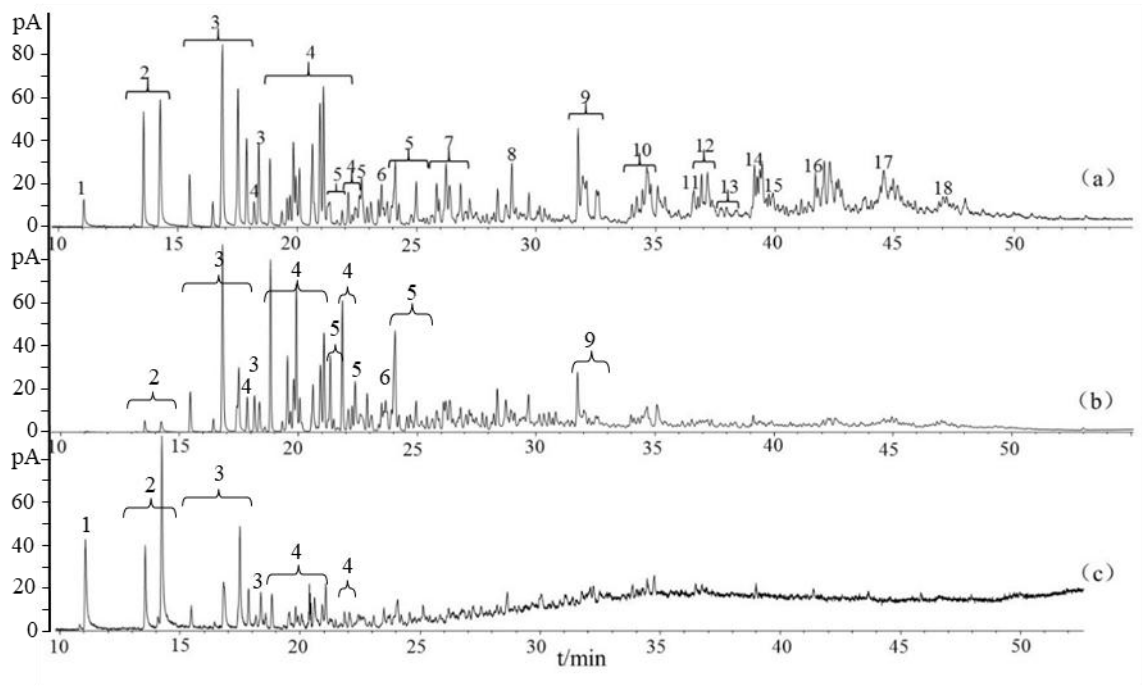
表A.1 分离效率评价标准

项目	分离效率评价标准	分离效率评价
D_m	$\geq 90.0\%$	固相萃取柱合格（酚类化合物的分离效率）
D_p	$\leq 10.0\%$	固相萃取柱合格（烃类化合物与酚类化合物的分离效率）

附录 B
(资料性)

不同类型柴油中酚类化合物总离子流色谱图

不同类型柴油馏分中酚类化合物总离子流色谱图见图 B.1。



图B.1 不同类型柴油馏分中酚类化合物总离子流色谱图
(a) 焦化柴油；(b) 催化裂化柴油；(c) 直馏柴油

表B.1 柴油馏分中酚类化合物定性分析结果

编号	化合物名称	编号	化合物名称
1	苯酚	10	C2-萘酚
2	C1-苯酚	11	苯基苯酚
3	C2-苯酚	12	C1-苯基苯酚
4	C3-苯酚	13	C3-萘酚
5	C4-苯酚	14	C2-苯基苯酚
6	二氢茚酚	15	茚酚类
7	C1-二氢茚酚	16	C3-苯基苯酚
8	萘酚	17	菲酚类
9	C1-萘酚	18	C1-菲酚类

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到
中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。
中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层
邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194
网址：www.ciesc.cn