

ICS 71.080.90
G 18



中华人民共和国国家标准

GB/T 2601—2008
代替 GB/T 2601—1981、GB/T 2604—1981

酚类产品组成的气相色谱测定方法

The chromatographic method for
determination of content of hydroxybenzene

2008-05-13 发布

2008-11-01 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

本标准是在 GB/T 2601—1981《酚类产品组成的气相色谱测定方法》、GB/T 2604—1981《邻甲酚组成的气相色谱测定方法》基础上进行修订的,并将其整合为一个标准。

本标准代替 GB/T 2601—1981、GB/T 2604—1981。

本标准与 GB/T 2601—1981、GB/T 2604—1981 相比主要变化如下:

- 增加了前言、规范性引用文件等;
- 增加了原理和试样采取的要求;
- 用毛细管色谱柱代替填充柱,并对测定方法进行了修订;
- 对试验的精密度进行了修订。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准主要起草单位:鞍钢股份有限公司、上海宝钢化工有限公司梅山分公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:陶兰芬、陆辉、程亚平、关永毅、郑晓雷、赵明、李知良、蔡国霞、苏鸿、罗红妍、孙伟。

本标准所代替标准的历次发布情况为:

- GB/T 2601—1981;
- GB/T 2604—1981。

酚类产品组成的气相色谱测定方法

1 范围

本标准规定了酚类产品组成测定的原理、试剂和材料、仪器、试样采取、试验步骤、结果计算、报告和精密度。

本标准适用于焦化产品中酚类产品组成的测定。

方法一适用于焦化产品中的焦化苯酚、工业酚、邻甲酚等组成的测定；

方法二适用于焦化产品中的工业甲酚、间对甲酚、工业二甲酚等组成的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。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标准，然而，鼓励根据本标准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标准。

GB/T 1999 焦化产品轻油类取样方法

3 原理

用毛细管色谱柱将酚类产品中各组分分离，通过校正面积归一化法定量测定酚类产品中各组分的含量。以质量分数表示。

4 试剂和材料

4.1 丙酮或无水乙醇：分析纯。

4.2 苯酚：色谱纯。

4.3 邻甲酚：色谱纯。

4.4 间甲酚：色谱纯。

4.5 对甲酚：色谱纯。

4.6 2,6-二甲酚：色谱纯。

4.7 2,3-二甲酚：色谱纯。

4.8 2,4-二甲酚：色谱纯。

4.9 2,5-二甲酚：色谱纯。

4.10 3,4-二甲酚：色谱纯。

4.11 3,5-二甲酚：色谱纯。

4.12 2,4,5-三甲酚：色谱纯。

4.13 间乙基酚：色谱纯。

4.14 对乙基酚：色谱纯。

4.15 氢气：用作载气时，纯度大于99.99%；用作燃气时，纯度大于99.9%。

4.16 氮气：纯度大于99.99%。

4.17 氦气：纯度大于99.99%。

4.18 净化空气。

5 仪器

5.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器，FID检测限 $\leq 5 \times 10^{-10}$ g/S(苯或正十六烷)。

GB/T 2601—2008

5.2 色谱工作站或色谱数据处理器。

5.3 色谱柱:方法一用 OV-17 熔融石英毛细管色谱柱,30 m×0.53 mm×1.0 μm。

方法二用 XE-60 熔融石英毛细管色谱柱,50 m×0.25 mm×0.2 μm;RT-DIIDP 熔融石英毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.2 μm;CP-Cresol 毛细管色谱柱,50 m×0.25 mm×0.2 μm。以 RT-DIIDP 熔融石英毛细管色谱柱作为方法二仲裁柱。

5.4 微量进样器:5 μL 或 10 μL。

5.5 分析天平:感量 0.1 mg。

6 试样采取

试样采取按 GB/T 1999 规定进行。

7 试验步骤

7.1 方法一

7.1.1 校正因子的测定

7.1.1.1 标样的配制

a) 焦化苯酚、工业酚标样的配制:准确称取 3 份~5 份各为 20 g 的苯酚试剂,再分别准确称入不同质量的邻甲酚等杂质,保证标样中杂质含量涵盖焦化苯酚和工业酚产品中杂质含量的波动范围,称量时称准至 0.000 1 g。

b) 邻甲酚标样的配制:准确称取 5 份各为 20 g 的邻甲酚试剂,再分别准确称入不同质量的苯酚、间对甲酚(间甲酚和对甲酚按 2:1 质量比混合)和 2,6-二甲酚,(称准至 0.000 1 g),保证标样中杂质含量涵盖邻甲酚产品中杂质含量的波动范围。

标样中各组分的实际含量按各试剂的组成进行换算,将标样充分混匀后备用。

7.1.1.2 标样的色谱分析

按 7.1.3 中的规定调整好色谱仪,以丙酮或无水乙醇为溶剂,对标样进行适当的稀释,使进样量为 0.05 μL~0.3 μL 时标样中各组分峰信号在仪器良好的响应范围内。每个标样平行测定 3 次~5 次,通过色谱工作站或色谱数据处理器处理并测定各组分的峰面积。

7.1.2 校正因子的计算和确定

焦化苯酚和工业酚以苯酚峰为参比峰,邻甲酚以邻甲酚峰为参比峰,计算各组分相对于参比峰的校正因子。按公式(1)计算各组分 i 相对于参比峰 r 的质量校正因子。

$$f_i = \frac{A_r \times m_i}{A_i \times m_r} = \frac{m_i/m_r}{A_i/A_r} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

f_i —— i 组分的质量校正因子;

A_r ——参比峰 r 的峰面积,μV·s;

m_r ——参比峰 r 的质量,g;

A_i —— i 组分的峰面积,μV·s;

m_i —— i 组分的质量,g。

当色谱条件改变后,应重新测定校正因子,以保证定量的准确度。

7.1.3 操作条件的调节

表 1 中所列为典型的操作条件,允许根据实际情况作适当调节,但需符合下列要求:

- 1) 对焦化苯酚和工业酚:苯酚和邻甲酚的相对分离度 $R \geq 2.5$;
- 2) 对邻甲酚:间对甲酚和邻甲酚的相对分离度 $R \geq 2.5$;
- 3) 进样量和仪器的灵敏度应控制在苯酚、邻甲酚、间对甲酚和 2,6-二甲酚的线性响应范围内。

表 1 典型色谱操作条件(OV-17 柱)

项 目	指 标	项 目	指 标
色谱柱	30 m×0.53 mm×1.0 μm	空气流量	300 mL/min
检测器	FID	尾吹流量	30 mL/min
柱箱温度	120℃	衰减	1/2
进样器温度	260℃	最小峰面积	200 μV·s
检测器温度	250℃	斜率	20
高纯载气	N ₂	半峰宽	5
载气线速度	26 cm/s	锁定时间	4.0 min
氢气流量	30 mL/min	进样量	0.2 μL

在上述规定的典型色谱操作条件下,焦化苯酚产品、工业酚产品和邻甲酚产品在 OV-17 柱上的典型色谱图如图 1、图 2、图 3 所示,各组分在 OV-17 柱上的相对保留值见表 2、表 3、表 4。

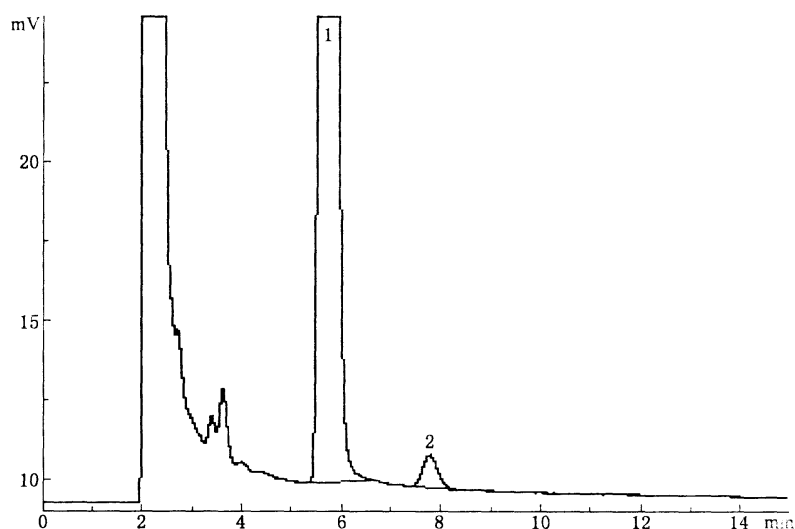


图 1 焦化苯酚产品在 OV-17 柱上的典型色谱图

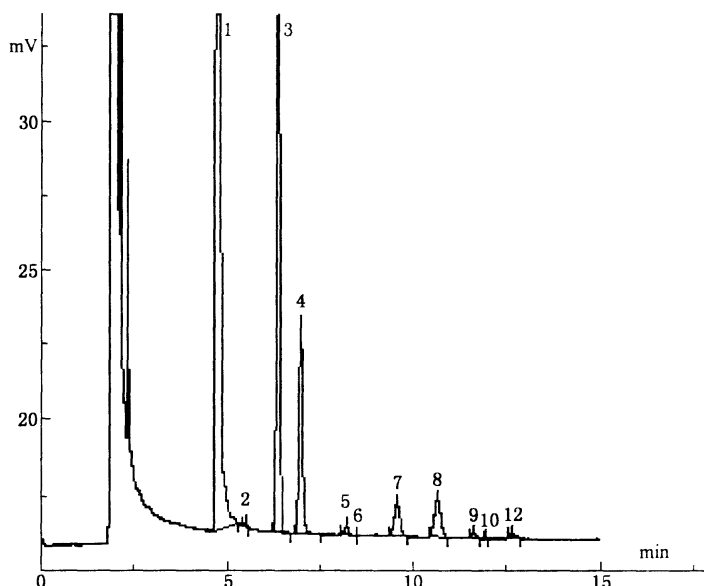


图 2 工业酚产品在 OV-17 柱上的典型色谱图

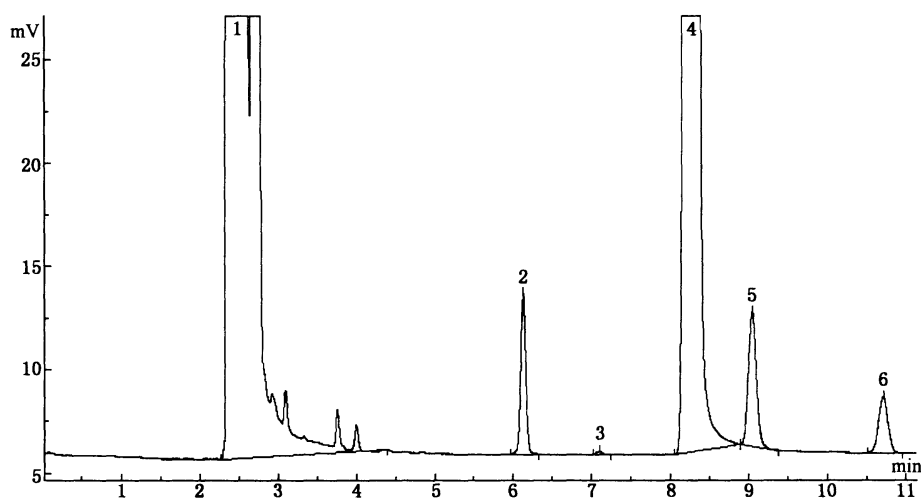


图3 邻甲酚产品在OV-17柱上的典型色谱图

表2 焦化苯酚产品各组分的相对保留值

序号	组分名称	相对保留值
0	溶剂峰(丙酮或无水乙醇)	0.77
1	苯酚	1.00
2	邻甲酚	1.36

表3 工业酚产品各组分的相对保留值

序号	组分名称	相对保留值
0	溶剂峰(丙酮或无水乙醇)	0.93
1	苯酚	1.00
2	邻甲酚	1.34
3	间对甲酚	1.47
4	2,6-二甲酚	1.74
5	2,4-二甲酚+2,5-二甲酚	2.03

表4 邻甲酚产品各组分的相对保留值

序号	组分名称	相对保留值
1	溶剂峰(丙酮或无水乙醇)	0.28
2	苯酚	0.73
3	苯胺、甲基吡啶	0.85
4	邻甲酚	1.00
5	间对甲酚	1.10
6	2,6-二甲酚	1.30

7.1.4 样品的测定

按7.1.3中的要求调整好色谱仪,以丙酮或无水乙醇为溶剂,对样品进行适当的稀释,使进样量为0.05 μL~0.3 μL时样品中各组分峰信号在仪器良好的响应范围内,通过色谱工作站或色谱数据处理器处理并测定各组分的峰面积。每个样品平行测定两次,取两次测定的平均值作为测定结果报出。

7.2 方法二

7.2.1 校正因子的测定

7.2.1.1 标样的配制

- a) 按工业甲酚(或间对甲酚)中各主要组分含量变化的比例范围准确称取3份~5份各为3g的混合酚标样(称准至0.0001g),使各组分含量范围涵盖工业甲酚(或间对甲酚)产品中各主要组分的波动范围,标样中各组分的实际含量按各试剂的组成进行换算,将标样混匀后备用。
- b) 按工业二甲酚中各主要组分含量变化的比例范围准确称取3份~5份各为3g的混合酚标样,(称准至0.0001g),使各组分含量范围涵盖工业二甲酚产品中各主要组分的波动范围,标样中各组分的实际含量按各试剂的组成进行换算,将标样混匀后备用。

7.2.1.2 标样的色谱分析

按规定调整好色谱仪,以丙酮或无水乙醇为溶剂,对标样进行适当稀释,使进样量为0.05 μL~0.3 μL时标样中各组分峰信号在仪器良好的响应范围内。每个标样平行测定3次~5次,通过色谱工作站或色谱数据处理器处理并测定各组分的峰面积。

7.2.2 校正因子的计算和确定

7.2.2.1 选择工业甲酚(或间对甲酚)、工业二甲酚中一种主要组分峰作参比峰,计算各组分相对于参比峰的校正因子。按公式(1)计算各组分*i*相对于参比峰*r*的质量校正因子。

7.2.2.2 当色谱条件改变后,应重新测定校正因子以保证定量的准确度。

7.2.3 操作条件的调节

表5中所列为典型的操作条件,允许根据实际情况作适当调节,但需符合下列要求:

- 1) 间甲酚与对甲酚的相对分离度 $R \geq 1.5$;
- 2) 2,4-二甲酚与2,5-二甲酚的相对分离度 $R \geq 1.3$;
- 3) 3,5-二甲酚与对乙基酚的相对分离度 $R \geq 1.3$;
- 4) 进样量和仪器的灵敏度应控制在间甲酚、对甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、3,5-二甲酚等组分的线性范围内。

在上述条件下,工业甲酚(或间对甲酚)在XE-60柱、RT-DIIDP柱和CP-Cresol柱上的典型色谱图如图4、图5、图6所示。

表5 典型色谱操作条件

项 目	指 标		
	XE-60	RT-DIIDP	CP-Cresol
色谱柱	XE-60	RT-DIIDP	CP-Cresol
固定液	25%氰乙基甲基聚硅氧烷	二异萘基邻苯二甲酸酯	—
柱长/m	50	30	50
柱内径/mm	0.25	0.25	0.25
膜厚/μm	0.2	0.2	0.2
检测器	FID	FID	FID
柱初温/°C	80	120	120
保持时间/min	5	45	45
一阶升温速率/(°C/min)	3.5	—	—
柱中温/°C	130	—	—
保持时间/min	15	—	—
二阶升温速率/(°C/min)	10	—	—
柱终温/°C	180	—	—
保持时间/min	4	—	—

表 5 (续)

项 目	指 标		
	XE-60	RT-DIIDP	CP-Cresol
色谱柱	XE-60	RT-DIIDP	CP-Cresol
气化室温度/℃	260	260	260
检测器温度/℃	250	250	250
高纯载气	N ₂	He 或 H ₂ /N ₂	He 或 H ₂ /N ₂
载气线速度/(cm/s)	22	40~80/20~30	40~80/20~30
分流比	90 : 1~200 : 1	90 : 1~200 : 1	90 : 1~200 : 1
最小峰面积/(μV·s)	100	100	100
斜率	20	20	20
半峰宽	5	5	5
锁定时间/min	4	1.5	1.5

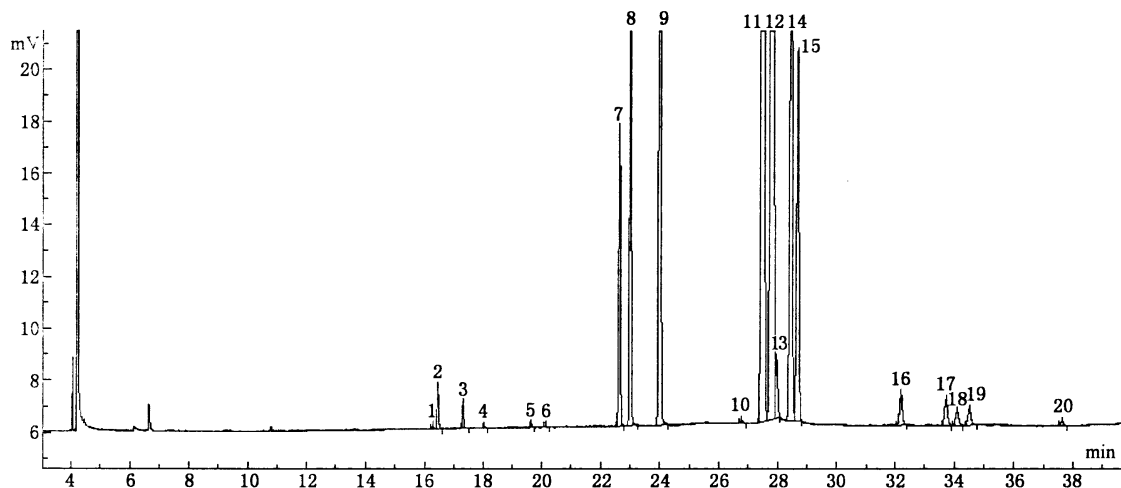


图 4 工业甲酚(或间对甲酚)产品在 XE-60 柱上的典型色谱图

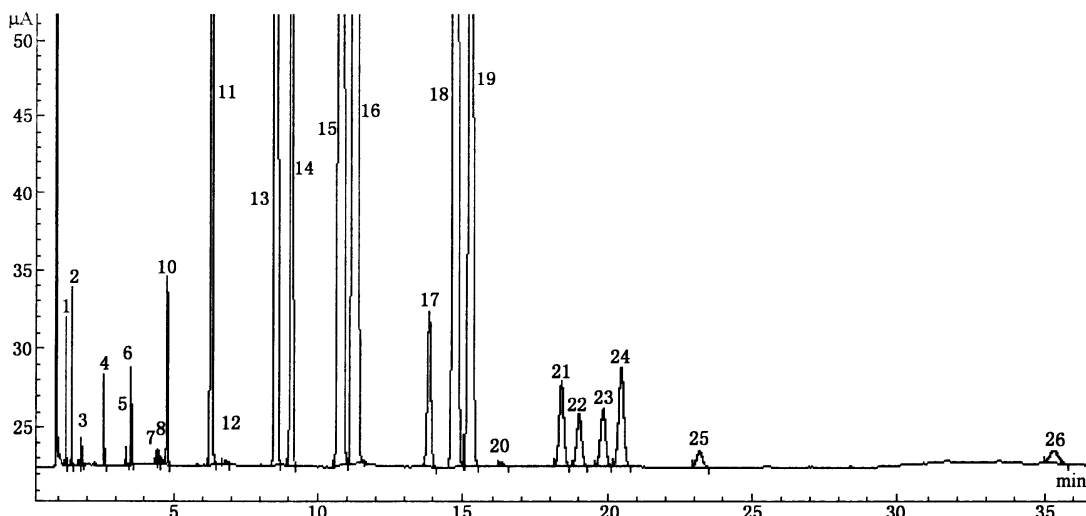


图 5 工业甲酚(或间对甲酚)产品在 RT-DIIDP 柱上的典型色谱图

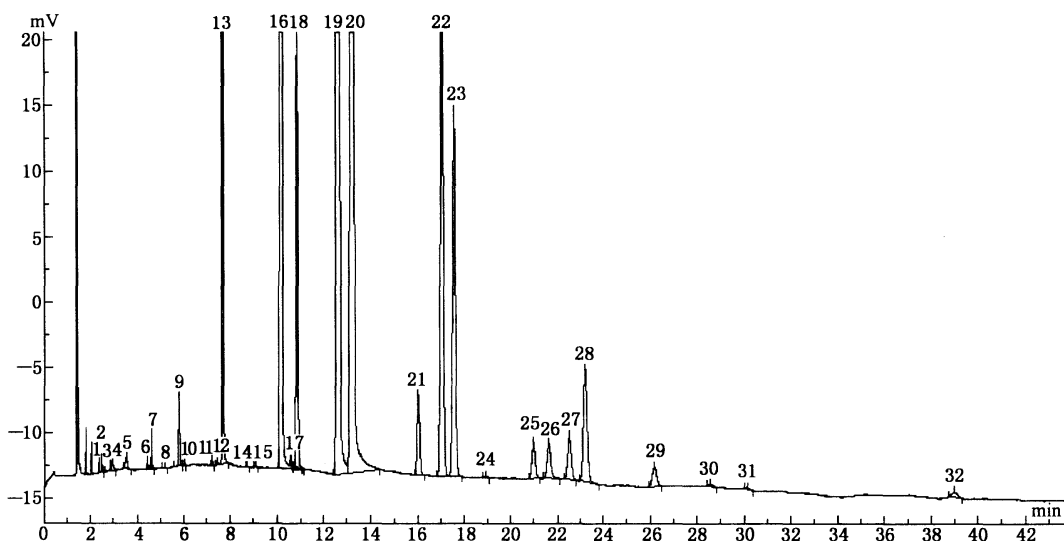


图 6 工业甲酚(或间对甲酚)产品在 CP-Cresol 柱上的典型色谱图

表 6 为工业甲酚(或间对甲酚)产品在不同色谱柱上的出峰顺序。

工业二甲酚产品在 XE-60 柱、RT-DIIDP 柱和 CP-Cresol 柱上的典型色谱图如图 7、图 8、图 9 所示。

表 7 为工业二甲酚产品在不同色谱柱上的出峰顺序。

7.2.4 样品的测定

按 7.2.3 的要求调整好色谱仪,以丙酮或无水乙醇为溶剂,对样品进行适当的稀释,使进样量为 0.05 μL~0.3 μL 时样品中各组分峰信号在仪器良好的响应范围内。通过色谱工作站或色谱数据处理器处理并测定各组分的峰面积。每个样品平行测定两次,取两次测定的平均值作为测定结果报出。

表 6 工业甲酚(或间对甲酚)产品在不同色谱柱上的出峰顺序

组分名称	峰 号		
	XE-60 柱	RT-DIIDP 柱	CP-Cresol 柱
2,6-二甲酚	7	14	18
苯酚	8	11	13
邻甲酚	9	13	16
2,4,5-三甲酚	10	20	24
对甲酚	11	15	19
间甲酚	12	16	20
邻乙基酚	13	17	21
2,4-二甲酚	14	18	22
2,5-二甲酚	15	19	23
2,3-二甲酚	16	21	25
3,5-二甲酚	17	24	28
对乙基酚	18	22	26
间乙基酚	19	23	27
3,4-二甲酚	20	25	29

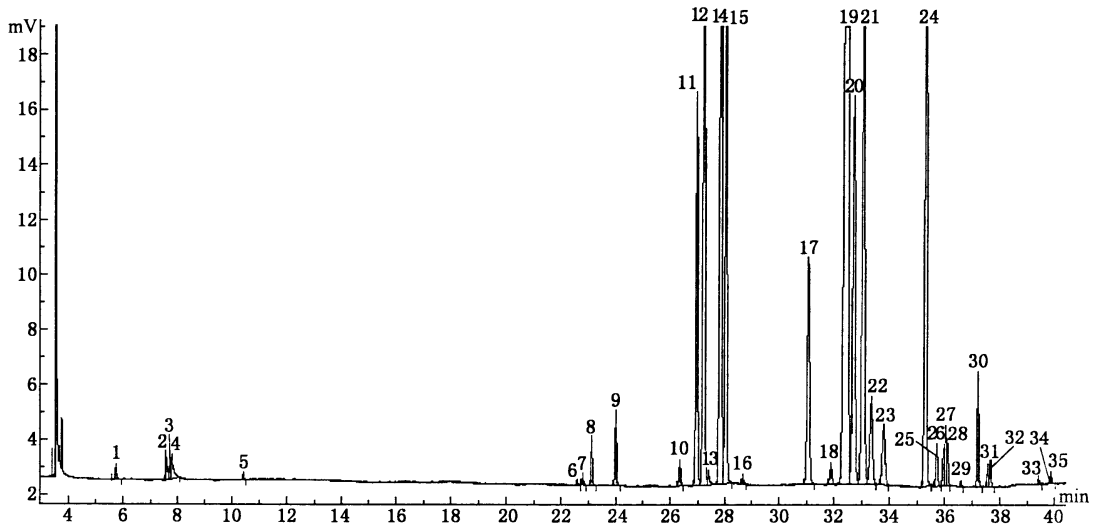


图 7 工业二甲酚产品在 XE-60 柱上的典型色谱图

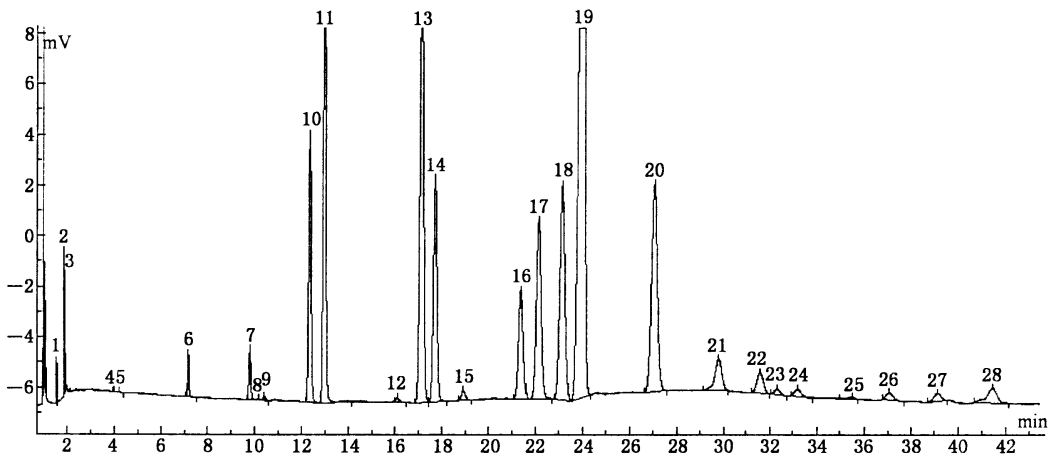


图 8 工业二甲酚产品在 RT-DIIP 柱上的典型色谱图

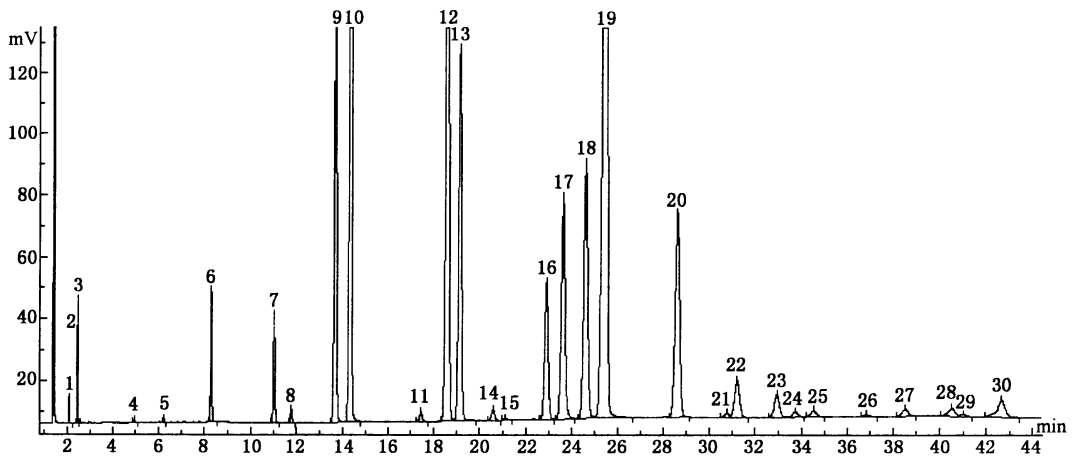


图 9 工业二甲酚产品在 CP-Cresol 柱上的典型色谱图

表 7 工业二甲酚产品在不同色谱柱上的出峰顺序

组分名称	峰 号		
	XE-60 柱	RT-DIIDP 柱	CP-Cresol 柱
2-甲基吡啶	1	1	1
3-甲基吡啶	2	2	2
未知峰	3	—	—
4-甲基吡啶	4	3	3
未知峰	5	—	—
未知峰	6	—	—
2,6-二甲酚	7	9	8
苯酚	8	6	6
邻甲酚	9	7	7
2,4,5-三甲酚	10	15	14
对甲酚	11	10	9
间甲酚	12	11	10
邻乙基酚	13	12	11
2,4-二甲酚	14	13	12
2,5-二甲酚	15	14	13
2,3,6-三甲酚	16	—	—
2,3-二甲酚	17	16	16
未知峰	18	—	—
3,5-二甲酚	19	19	19
对乙基酚	20	17	17
间乙基酚	21	18	18
2-甲基, 4-乙基苯酚	22	21	22
2-甲基, 5-乙基苯酚	23	22	23
3,4-二甲酚	24	20	20
2,4,5-三甲酚	25	26	27
对异丙基苯酚	26	23	24
2,3,5-三甲酚	27	27	28
间异丙基苯酚	28	24	25
2-甲基, 3-乙基苯酚	29	25	26
5-甲基, 3-乙基苯酚	30	28	30
4-丙基苯酚	31	—	—
3,4,5-三甲酚	32	—	—

8 结果计算

按公式(2)计算酚类产品中各组分的质量分数(X_i)%。

$$X_i = \frac{A_i \times f_i}{\sum_{i=1}^n (A_i \times f_i)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X_i —— i 组分的质量分数,%;

A_i —— i 组分的峰面积, $\mu V \cdot s$;

f_i —— i 组分的质量校正因子;

n ——试样中所检出组分总数。

参比峰和未知杂质峰以及其他低含量组分的校正因子按 1.00 计算。

9 结果报告

每个组分的测定结果报告到 0.01%。

10 精密度

同一化验室重复试验结果不得超过表 8 和表 9 中规定的允许值。

表 8 测试方法的重复性(方法一)

组分名称	同一化验室/%		
	焦化苯酚	工业酚	邻甲酚
邻甲酚	0.05	0.20	0.20
苯酚	0.10	0.30	0.05
2,6-二甲酚	—		0.05
间对甲酚	—	0.10	—

表 9 测试方法的重复性(方法二)

组分名称	同一化验室/%	
	工业二甲酚	工业甲酚(或间对甲酚)
2,6-二甲酚	—	0.20
苯酚	0.30	0.50
邻甲酚	0.30	0.50
对甲酚	0.80	0.80
间甲酚	0.80	0.80
2,4-二甲酚	0.80	0.50
2,5-二甲酚	0.50	0.50
2,3-二甲酚	0.50	—
3,5-二甲酚	0.80	—
对乙基酚	0.50	—
间乙基酚	0.50	—
3,4-二甲酚	0.50	—

中 华 人 民 共 和 国
 国 家 标 准
 酚类产品组成的气相色谱测定方法
 GB/T 2601—2008

*

中国标准出版社出版发行
 北京复兴门外三里河北街16号
 邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
 各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字
 2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

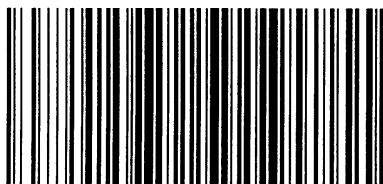
*

书号: 155066 · 1-32315 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 2601-2008