

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1674—XXXX

代替 SH/T 1674-1999

工业用环己烷纯度及烃类杂质的测定
气相色谱法

Cyclohexane for industrial use—Determination of purity and hydrocarbon impurities
—Gas chromatographic method

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部

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。本文件代替SH/T 1674—1999《工业用环己烷纯度及烃类杂质的测定 气相色谱法》，本文件与SH/T 1674—1999相比主要变化如下：

- a) 修改了范围，重新规定了方法的检测范围（见第1章，1999年版的第1章）；
- b) 修改了已知和可能存在于工业用环己烷中的杂质列表的位置（见第1章、附录A，1999年版的第4章）；
- c) 修改了方法提要（见第4章，1999年版的第3章）；
- d) 修改了毛细管色谱柱类型和规格，删除了填充柱（见表1，1999年版的表2及附录A）；
- e) 修改了典型色谱操作条件（见表1，1999年版的表2及附录A）；
- f) 增加了环己烯杂质的分析（见5.6、图1、图2）；
- g) 修改了采样依据（见第7章，1999年版的第6章）；
- h) 删除了内标法（1999年版的7.1）；
- i) 删除了归一化法，增加了有效碳数和实测校正因子的校正面积归一化法（见8.2、8.3，1999年版的7.2）；
- j) 修改了重复性限，增加了再现性限（见第10章，1999年版的第9章）；
- k) 增加了质量保证和控制（见第11章）。

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专利的责任。

本文件由中国石油化工集团有限公司提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会（SAC/TC63/SC4）归口。

本文件起草单位：中石化巴陵石油化工有限公司、浙江巴陵恒逸己内酰胺有限责任公司、中国石油化工有限公司上海石油化工研究院、重庆华峰化工有限公司、唐山中浩化工有限公司、山东华鲁恒升化工股份有限公司、鲁西化工集团股份有限公司、中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司。

本文件主要起草人：李曙红、郝燕、宋浩、冯凯波、王川、欧竞、赵艳红、张燕丽、毕静利、王铁、卢国祥、卢湘斌、李诚炜、常凤、范炎生、赵秀英、冯庆霞、李华文、崔利君。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

- 1999年首次发布为 SH/T 1674—1999；
- 本次为第一次修订。

工业用环己烷纯度及烃类杂质的测定 气相色谱法

警示——本文件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

本文件规定了用气相色谱法测定工业用环己烷纯度及烃类杂质含量的要求。

本文件适用于纯度不低于99 %（质量分数）的工业用环己烷样品的测定，其中条件1烃类杂质含量的测定范围为2 mg/kg~1000 mg/kg，条件2的测定范围为4 mg/kg~1000 mg/kg。

工业用环己烷中已知和可能存在的典型杂质列于附录A中。

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 3723 工业用化学产品采样安全通则
- 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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

取适量试样，用配备氢火焰离子化检测器（FID）及毛细管柱的气相色谱仪进行分析，并记录色谱图，采用有效碳数校正因子或实测相对校正因子校正面积归一化法计算各组分的含量。

5 试剂与材料

5.1 载气

5.1.1 氢气：纯度大于 99.999 %（体积分数），经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

5.1.2 氮气：纯度大于 99.999 %（体积分数），经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

5.2 辅助气

氮气：纯度大于 99.999 %（体积分数），经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

5.3 燃烧气

氢气：要求同 5.1.1。

5.4 助燃气

空气，经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

警示：上述气体为高压压缩气体或极易燃气体，使用时注意安全。

5.5 高纯度环己烷

用作配制校准溶液或质量控制样品的基液，纯度不低于 99.9 %（质量分数）。

5.6 标准试剂

供配制校准溶液或质量控制样品用，包括：正己烷、甲基环戊烷、苯、正庚烷、甲基环己烷、环己烯等，纯度应不低于 99 %（质量分数）。

警示：上述物质和高纯度环己烷均为易燃或有毒的液体，使用时注意安全。

6 仪器

6.1 气相色谱仪

任何配置火焰离子化检测器（FID）、适用于熔融石英毛细管色谱柱，并可按表 1 所示条件进行操作的气相色谱仪均可使用。该色谱仪对试样中最低检测浓度的杂质所产生的峰高应至少大于噪音的两倍，仪器的动态线性范围应满足定量要求。

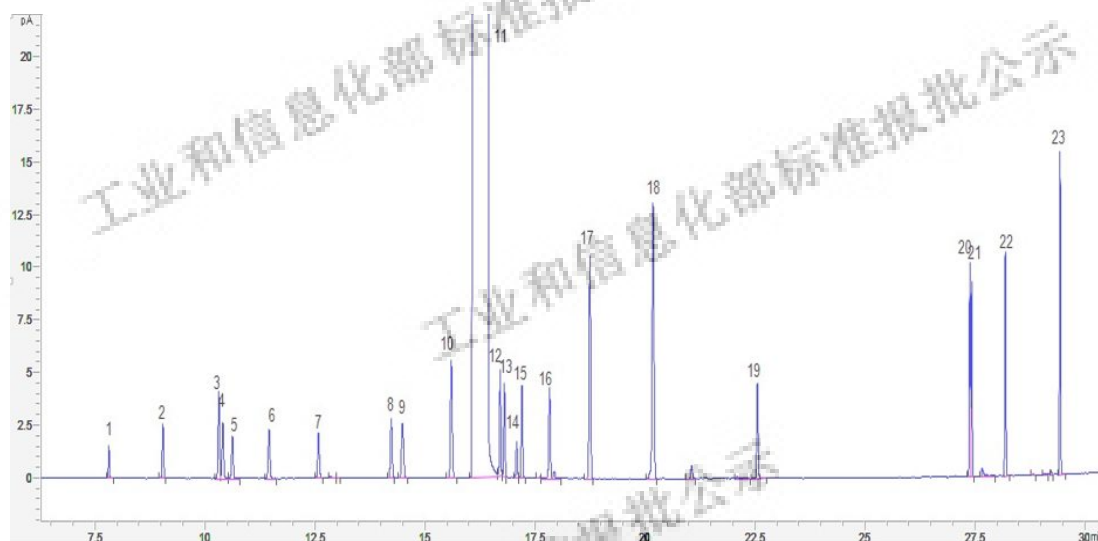
6.2 色谱柱

本文件推荐的色谱柱及其典型操作条件见表 1，典型色谱图见图 1、图 2。其他能达到同等分离效果的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

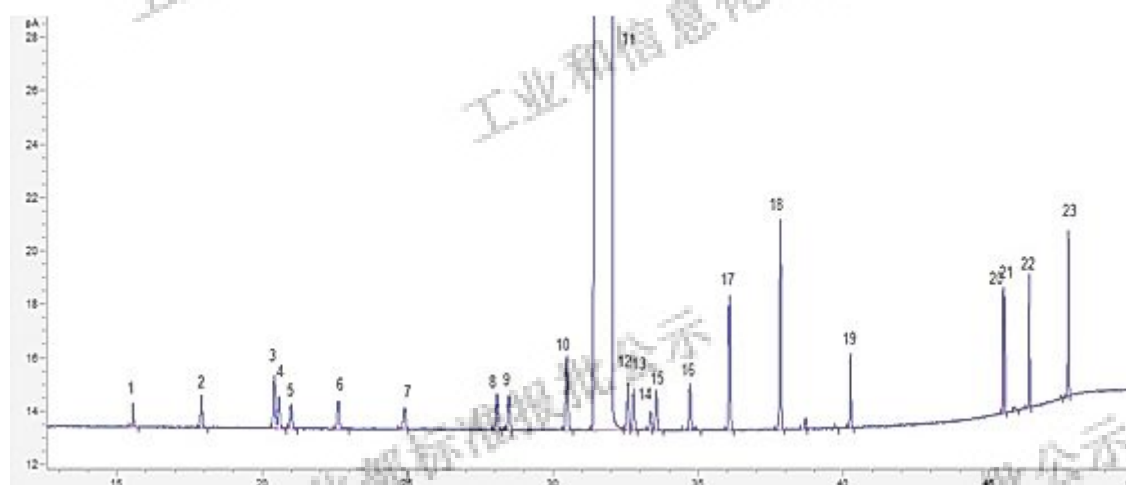
色谱条件		条件 1	条件 2
固定液		100 %聚甲基硅氧烷	
柱管材质		熔融石英	
柱长, m		100	
柱内径, mm		0.25	
液膜厚度, μm		0.5	
载气		H_2	N_2
载气流速, mL/min		2	1
柱温	初始温度, $^{\circ}\text{C}$	32	
	初温保持时间, min	12	25
	一阶升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	8	
	一阶终温, $^{\circ}\text{C}$	64	
	一阶终温保持时间, min	5	10
	二阶升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10	
	二阶终温, $^{\circ}\text{C}$	200	
	二阶终温保持时间, min	5	
汽化室温度, $^{\circ}\text{C}$		230	
检测器温度, $^{\circ}\text{C}$		250	
分流比		100: 1	80:1

进样量, μL	1.0
--------------------	-----



1-正戊烷；2-2,2-二甲基丁烷；3-环戊烷；4-2,3-二甲基丁烷；5-2-甲基戊烷；6-3-甲基戊烷；7-正己烷；8-甲基环戊烷；9-2,4-二甲基戊烷；10-苯；11-环己烷；12-2-甲基己烷；13-2,3-二甲基戊烷；14-环己烯；15-3-甲基己烷；16-3-乙基戊烷；17-正庚烷；18-甲基环己烷；19-甲苯；20-间二甲苯；21-对二甲苯；22-邻二甲苯；23-异丙基环己烷

图1 条件1典型色谱图



1-正戊烷；2-2,2-二甲基丁烷；3-环戊烷；4-2,3-二甲基丁烷；5-2-甲基戊烷；6-3-甲基戊烷；7-正己烷；8-甲基环戊烷；9-2,4-二甲基戊烷；10-苯；11-环己烷；12-2-甲基己烷；13-2,3-二甲基戊烷；14-环己烯；15-3-甲基己烷；16-3-乙基戊烷；17-正庚烷；18-甲基环己烷；19-甲苯；20-间二甲苯；21-对二甲苯；22-邻二甲苯；23-异丙基环己烷

图2 条件2典型色谱图

6.3 记录装置

色谱工作站或积分仪。

6.4 电子天平

分度值为 0.0001 g。

6.5 进样装置

10 μL 微量注射器。

7 采样

按GB/T 3723、GB/T 6678和GB/T 6680规定采取样品。

8 测定步骤

8.1 仪器准备

按照仪器操作说明书，在色谱仪中安装并老化色谱柱。调节仪器至表 1 所示的典型操作条件，待仪器稳定后即可开始测定。

8.2 有效碳数校正面积归一化法

8.2.1 仪器核查

8.2.1.1 采用本方法测定样品时，仪器性能对定量结果准确性至关重要，应定期采用质量控制样品对仪器的定量准确性和分离性能进行核查。质量控制样品可自行配制或采用市售的有证标准样品。

8.2.1.2 按表 1 推荐的色谱条件，将适量的质量控制样品注入色谱仪，测量所有组分的色谱峰面积。根据表 2 所列有效碳数校正因子，按式（1）计算质量控制样品中环己烷的纯度及各杂质的含量 w_i ，以%（质量分数）计。其他未知组分的质量校正因子按 1.0000 计算。

$$w_i = \frac{A_i f_i}{\sum A_i f_i} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_i ——组分 i 的峰面积；

f_i ——组分 i 的有效碳数校正因子（见表 2）。

表 2 有效碳数校正因子

组 分	有效碳数校正因子
正戊烷	1.0080
2,2-二甲基丁烷	1.0034
环戊烷	0.9799
2,3-二甲基丁烷	1.0034
2-甲基戊烷	1.0034
3-甲基戊烷	1.0034
正己烷	1.0034
甲基环戊烷	0.9799
2,4-二甲基戊烷	1.0000
苯	0.9095
环己烷	0.9799
2-甲基己烷	1.0000

2,3-二甲基戊烷	1.0000
环己烯	0.9726
3-乙基戊烷	1.0000
正庚烷	1.0000
甲基环己烷	0.9799
甲苯	0.9195
间二甲苯	0.9271
对二甲苯	0.9271
邻二甲苯	0.9271
异丙基环己烷	0.9799

表中校正因子均为各组分相对于正庚烷的有效碳数质量校正因子。

8.2.1.3 将质量控制样品各组分的测定结果与其标准值做对比，环己烷纯度的绝对差值应不超过 0.03 %（质量分数），杂质组分的回收率均应在 90 %~110 %之间。满足该条件时才可进行样品分析。

8.2.2 试样测定

按表 1 推荐的色谱条件，将 1.0 μL 试样注入气相色谱仪，记录各烃类组分的峰面积，重复测定 2 次。

8.2.3 结果计算

环己烷的纯度及各杂质含量 (w_i)，以 %（质量分数）计，按式 (1) 计算。

杂质组分含量 w_i' ，以 mg/kg 计，按式 (2) 计算：

$$w_i' = w_i \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_i ——杂质组分含量，以 %（质量分数）计。

8.3 实测校正因子校正面积归一化法

8.3.1 用称量法配制高纯度环己烷 (5.5) 与待测定杂质 (5.6) 的校准混合物，每个杂质的称量应精确至 0.0001 g。计算每个杂质的含量，应精确至 0.0001 %（质量分数）。所配制的杂质含量应与待测试样相近，必要时可分步稀释。

8.3.2 按表 1 推荐的色谱条件，分别准确抽取相同体积的校准混合物、高纯度环己烷 (5.5) 注入色谱仪进行分析，典型色谱图见图 1、图 2。各重复测定三次，测量所有组分的色谱峰面积。

8.3.3 按式 (3) 计算各组分相对于环己烷的相对质量校正因子。

$$f_i = \frac{Am_i}{(A_i - A_{ib})m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

f_i —— 烃类杂质的相对质量校正因子；

m_i ——校准混合物中烃类杂质 i 的质量，单位为克 (g)；

m ——校准混合物中环己烷的质量，单位为克 (g)；

A ——校准混合物中环己烷的峰面积；

A_i ——校准混合物中烃类杂质 i 的峰面积；

$\overline{A_{ib}}$ ——高纯度环己烷中烃类杂质 i 的 3 次测定峰面积平均值。

各组分三次相对质量校正因子 (f_i) 测定结果的相对偏差应不大于 5%，取其平均值作为该组分的 $\overline{f_i}$ ，应保留四位小数。

8.3.4 试样测定

与质量校正因子测定相同色谱条件下，将适量环己烷试样注入色谱仪，测量环己烷和所有烃类杂质的色谱峰面积。重复测定 2 次。

8.3.5 结果计算

按式 (4) 计算环己烷试样的纯度或烃类杂质的含量。

$$w_i = \frac{\overline{A_i f_i}}{\sum A_i f_i} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

w_i ——环己烷试样的纯度或烃类杂质的含量，% (质量分数)；

$\overline{f_i}$ ——组分 i 的相对质量校正因子 (环己烷的相对质量校正因子为 1.0000)；

A_i ——试样中组分 i 的峰面积。

对其他不能获得相对质量校正因子的烃类杂质组分，采用正庚烷的相对质量校正因子。杂质组分含量 w_i' ，以 mg/kg 计，按式 (2) 计算。

9 分析结果的表述

9.1 对于任一试样，以 2 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。

9.2 报告每个杂质含量，应精确至 1 mg/kg。

9.3 报告环己烷纯度，应精确至 0.01% (质量分数)。

10 精密度

10.1 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应超过表 3、表 4 中的重复性限 (r)，以大于重复性限 (r) 的情况不超过 5% 为前提。

10.2 再现性

在不同的实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，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 3、表 4 中的再现性限 (R)，以大于再现性限 (R) 的情况不超过 5% 为前提。

表 3 条件 1 (以氢气为载气) 的重复性限 (r) 和再现性限 (R)

组分名称	组分含量	重复性限 (r)	再现性限 (R)
杂质	$w_i \leq 10 \text{ mg/kg}$	2 mg/kg	3 mg/kg
	$10 \text{ mg/kg} < w_i \leq 100 \text{ mg/kg}$	其平均值的 15 %	其平均值的 25 %
	$w_i > 100 \text{ mg/kg}$	其平均值的 10 %	其平均值的 15 %
环己烷	$w_p \geq 99.00\%$ (质量分数)	0.01% (质量分数)	0.03% (质量分数)

表 4 条件 2 (以氮气为载气) 的重复性限 (r) 和再现性限 (R)

组分名称	组分含量	重复性限 (r)	再现性限 (R) ^a
杂质	$w_i \leq 10 \text{ mg/kg}$	2 mg/kg	4 mg/kg
	$10 \text{ mg/kg} < w_i \leq 100 \text{ mg/kg}$	其平均值的 15 %	其平均值的 25 %
	$w_i > 100 \text{ mg/kg}$	其平均值的 10 %	其平均值的 20 %
环己烷	$w_p \geq 99.00\%$ (质量分数)	0.01% (质量分数)	0.03% (质量分数)

^a 该要求不适用于有效碳数校正面积归一化法。

11 质量保证和控制

11.1 实验室应定期分析质量控制样品，以保证测试结果的准确性。

11.2 质量控制样品应当是稳定的，且相对于被分析样品是具有代表性的。质量控制样品可选用按 8.3.1 自行配制的校准混合物或市售的有证标准样品。

12 报告

报告应包括下列内容：

- 有关样品的全部资料，例如：样品的名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等；
- 本文件编号；
- 分析结果；
- 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明；
- 分析人员的姓名及分析日期等。

附录 A
(资料性)

工业用环己烷中已知和可能存在的杂质

A.1 工业用环己烷中已知和可能存在的杂质见表 A.1。

表 A.1 工业用环己烷中已知和可能存在的杂质

C ₄	(18) 2,4-二甲基戊烷
(1) 正丁烷	(19) 1,1-二甲基环戊烷
(2) 异丁烷	(20) 反式-1,3-二甲基环戊烷
C ₅	(21) 反式-1,2-二甲基环戊烷
(3) 正戊烷	(22) 顺式-1,2-二甲基环戊烷
(4) 异戊烷	(23) 2,2-二甲基环戊烷
(5) 环戊烷	(24) 2,4-二甲基环戊烷
C ₆	(25) 顺式-1,3-二甲基环戊烷
(6) 正己烷	(26) 乙基环戊烷
(7) 2-甲基戊烷	(27) 甲基环己烷
(8) 3-甲基戊烷	(28) 3-乙基戊烷
(9) 甲基环戊烷	(29) 3-甲基己烷
(10) 苯	(30) 2-甲基己烷
(11) 环己烷	(31) 正庚烷
(12) 2,2-二甲基丁烷	(32) 甲苯
(13) 2,3-二甲基丁烷	C ₈
(14) 环己烯	(33) 异辛烷
C ₇	(34) 对二甲苯
(15) 3,3-二甲基戊烷	(35) 间二甲苯
(16) 2,2-二甲基戊烷	(36) 邻二甲苯
(17) 2,3-二甲基戊烷	C ₉
	(37) 异丙基环己烷