



中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0711—2002

汽油中锰含量测定法 (原子吸收光谱法)

Standard test method for manganese in gasoline by
atomic absorption spectroscopy

2002-05-31 发布

2002-07-01 实施

国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 3831-98《汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法)》。

本标准与 ASTM D 3831-98 的主要技术差异：

1. 本标准将 ASTM D 3831-98 的适用范围扩大，对目前我国车用成品汽油均适用。
2. 本标准除按照 ASTM D 3831-98 使用硫酸锰作为锰标准物质外，还可以使用氯化锰作为标准物质。氯化锰需用氯化甲基三辛基铵-甲基异丁基酮(MIBK)溶液溶解。
3. 本标准除按照 ASTM D 3831-98 使用溴-四氯化碳溶液处理样品外，还可使用碘-甲苯溶液处理样品。
4. 本标准在保持试样稀释比不变的前提下，将 ASTM D 3831-98 中描述的取 1mL 试样，加入 9mL MIBK(稀释比为 1:10)，改为取 5mL 试样稀释到 50mL(稀释比为 1:10)。
5. 本标准对试样处理过程进行调整。
6. 本标准在绘制标准工作曲线时，将 ASTM D 3831-98 中采用 MIBK 作空白改为试剂空白溶液作空白。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：何京。

中华人民共和国石油化工行业标准

汽油中锰含量测定法 (原子吸收光谱法)

SH/T 0711—2002

Standard test method for manganese in gasoline by
atomic absorption spectroscopy

1 范围

- 1.1 本标准适用于汽油中锰含量的测定。测定范围为 0.25mg/L~30mg/L, 锰以甲基环戊二烯基三羰基锰(MMT)的形式存在。
- 1.2 本标准对我国车用成品汽油中锰含量的测定普遍适用¹⁾。
- 1.3 本标准是测定汽油中一定浓度范围的 MMT。至于其他浓度范围或其他物质中的 MMT, 或在汽油中以其他形式存在的锰化合物的测定均未做过试验。
- 1.4 本标准并未对所涉及的所有安全问题提出建议。本标准的用户在使用前应建立适当的安全防范措施, 并确定适当的规章制度。
- 1.5 本标准采用国际单位制[SI]单位。

2 引用标准

下列标准包括的条文, 通过引用而构成本标准的一部分。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 4756 石油液体手工取样法
- SH 0005 油漆工业用溶剂油
- SH/T 0236 石油产品溴值测定法

3 方法概要

汽油试样经溴-四氯化碳溶液或碘-甲苯溶液处理, 用甲基异丁基酮(MIBK)或氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液稀释后, 用火焰原子吸收光谱仪在 279.5nm 处测定试样中的锰含量。

4 意义和用途

某些有机锰化合物加入到汽油中作为抗爆剂。本标准就是提供一种测定汽油中该物质浓度的方法。

5 仪器

- 5.1 原子吸收光谱仪: 配有锰空心阴极灯, 在 279.5nm 处测定锰含量。

采用说明:

1) ASTM D 3831-98 中 1.2 条规定该标准不适用于溴值大于 20 的汽油, 本标准将适用范围扩大, 对于溴值大于 20 的汽油同样适用, 而溴值大于 50 的汽油本标准未作考察。

5.2 容量瓶：50mL、100mL、250mL、1000mL。

5.3 移液管：0.5mL、5.0mL。

6 试剂

6.1 试剂纯度：除特殊说明外，均应使用分析纯试剂。若使用其他级别的试剂，则以其纯度不会降低测定准确度为准。

6.2 结晶碘。

6.3 甲苯。

警告：甲苯属易燃品，且吸入有害，应注意适当通风，避免吸入和接触皮肤。

6.4 碘-甲苯¹⁾溶液(0.03g/mL)：用甲苯溶解 3.0g 结晶碘，并稀释到 100mL。

6.5 溴水。

警告：溴水接触到皮肤会导致严重灼伤，使用时应戴防护手套，保持良好通风。

6.6 四氯化碳。

警告：四氯化碳为致癌物，使用时应注意安全防护。

6.7 溴-四氯化碳溶液：将溴水加入到等体积的四氯化碳中。

6.8 锰标准物质²⁾：硫酸锰或氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

6.9 氯化甲基三辛基铵³⁾：纯度不低于 90% (m/m)。

6.10 甲基异丁基酮(MIBK)。

警告：氯化甲基三辛基铵和 MIBK 属中等毒性。使用时应注意通风，避免吸入和接触皮肤。

6.11 10% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液：用 MIBK 溶解 88.0g(100mL) 氯化甲基三辛基铵，并稀释到 1L。

6.12 1% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液：用 MIBK 溶解 8.8g(10mL) 氯化甲基三辛基铵，并稀释到 1L。

6.13 溶剂油：符合 SH 0005 要求。

6.14 锰标准溶液 A(264.20mg/L)：用 MIBK 溶解一定量的硫酸锰，或用 10% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液溶解一定量的氯化锰，配制成浓度为 264.20mg/L 的锰标准溶液 A。

注意：汽油中的 MMT 见光不稳定，样品应放在避光容器中保存，否则 MMT 见光分解导致结果偏低。

6.15 锰标准溶液 B、C、D(13.21mg/L、26.42mg/L 和 39.63mg/L)：准确移取 2.5mL、5.0mL 和 7.5mL 锰标准溶液 A 于三个 50mL 容量瓶中，使用硫酸锰作标准物质时，用 MIBK 稀释到刻度；使用氯化锰作标准物质时，需加入 5.0mL 1% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液，然后用 MIBK 稀释到刻度。

7 取样

7.1 取样应按照 GB/T 4756 的要求进行。

7.2 汽油样品直接倒入避光容器内，并尽快分析。

8 校准

8.1 标准工作曲线溶液制备(1.32mg/L、2.64mg/L 和 3.96mg/L)；使用 6.15 条中的标准溶液 B、C 和 D 配制锰标准工作曲线溶液。

采用说明：

1] 本标准除使用 ASTM D 3831-98 中规定的溴-四氯化碳溶液外，还可使用碘-甲苯溶液处理样品。

2] 本标准除使用 ASTM D 3831-98 中规定的硫酸锰外，还可使用氯化锰作为标准物质。

3] 增加使用氯化甲基三辛基铵溶剂，使氯化锰能够溶解于 MIBK 中。

- 8.1.1 在四个 50mL 容量瓶中分别加入 30mL MIBK 和 5.0mL 溶剂油。
- 8.1.2 向其中三个容量瓶中分别加入 5.0mL 锰标准溶液 B、C 和 D，另一个作试剂空白。
- 8.1.3 用 0.5mL 移液管向这四个容量瓶中加入 0.1mL 碘-甲苯溶液或溴-四氯化碳溶液，摇匀，反应约 1min。如果使用氯化锰作标准物质进行测定时，加入 5.0mL 1% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液，然后用 MIBK 稀释到刻度；若使用碘酸锰作标准物质进行测定时，则直接用 MIBK 稀释到刻度。
- 8.2 仪器准备：原子吸收光谱仪，按照操作手册推荐条件调节仪器，使用空气-乙炔火焰，在 279.5nm 处测定锰含量。
- 8.2.1 喷入空白溶液，调整雾化器流量、乙炔气和空气流速，得到贫燃火焰。
- 8.2.2 依次喷入标准工作曲线溶液，记录吸光度值，检查曲线线性。若曲线弯曲，则重新调节进样量或气体流速，直至获得良好的线性。

9 试验步骤

- 9.1 在盛有 30mL MIBK 的 50mL 容量瓶中，用移液管加入 5.0mL 汽油试样，并摇匀。
- 9.2 用 0.5mL 移液管加入 0.1mL 碘-甲苯溶液或溴-四氯化碳溶液，摇匀，反应约 1min。
- 9.3 若使用氯化锰作标准物质进行测定时，加入 5.0mL 1% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液，用 MIBK 稀释到刻度，并摇匀；若使用碘酸锰作标准物质进行测定时，则直接用 MIBK 稀释到刻度，并摇匀。

注意：由于吸光度可能会随着时间而发生变化，故应同时测定标准工作曲线溶液和样品。

- 9.4 依次喷入标准工作曲线溶液和待测试样，记录吸光度值。

10 报告

绘制吸光度与锰浓度的最佳工作曲线，由工作曲线读出试样溶液中的锰浓度，报告试样中的锰含量结果，精确到 0.1mg/L。如有可能也可使用其他形式的读数方式，如浓度直读方式。

11 精密度与偏差

11.1 精密度

用下述规定判定试验结果的可靠性(95%置信水平)。

11.1.1 重复性

同一操作者，用同一台仪器，在恒定的操作条件下，对同一试样连续测定的两个实验结果之差不应超过下值：

$$0.42X^{1/2}$$

式中：

X——两个结果的平均值，mg/L。

11.1.2 再现性

不同实验室工作的不同操作者，对同一试样所测定的两个独立的实验结果之差不应超过下值：

$$1.41X^{1/2}$$

式中：

X——两个结果的平均值，mg/L。

11.2 偏差

因为没有合适的参考物，该方法的偏差无法确定。