



中华人民共和国国家标准

GB/T 30519—2014

轻质石油馏分和产品中 烃族组成和苯的测定 多维气相色谱法

Determination of hydrocarbon types and benzene in light petroleum
distillates and products—Multidimensional gas chromatographic method

2014-02-19 发布

2014-06-01 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

订单号: 0100190819046342 防伪编号: 2019-0819-1046-5954-2973 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会(SAC/TC 280/SC 1)归口。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准参加起草单位:国家油品质量监督检验中心、中国石油天然气股份有限公司东北销售分公司、中国神华煤制油化工有限公司上海研究院、深圳市计量质量检测研究院和中国石油化工股份有限公司济南分公司。

本标准主要起草人:徐广通、杨婷婷、王维民、顾惠明、王瑞荣、杨丽华、李思源、潘强、姜元博。

北京中培质联 专用

引 言

轻质石油馏分和产品主要指溶剂油、汽油调合组分和成品汽油等物质,这些物质的沸点较低、易于挥发,而这类物质中存在的芳烃、苯和烯烃由于其自身的毒性和不稳定性可能对人体的健康、环境或产品的稳定性产生不利的影响。因此在汽油、溶剂油等产品标准中经常对苯、芳烃和烯烃的含量进行限制。在生产、加工环节,出于质量控制的目的,生产企业则需要对相应馏程的石油馏分中的烃族组分进行控制分析。本标准试验方法的制定旨在建立一个针对轻质石油馏分和产品中烃族组成和苯的测量方法,以解决现存试验方法应用的局限性或存在的问题。

北京中培质联 专用

轻质石油馏分和产品中 烃族组成和苯的测定 多维气相色谱法

警告:本标准可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备,但是并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此,使用者在应用本标准之前应建立适当的安全和防护措施,并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了用多维气相色谱技术测定轻质石油馏分和产品中烃族组成和苯含量的试验方法。

本标准适用于终馏点不高于 215 °C 的轻质石油馏分或产品如汽油调合组分、溶剂油、汽油产品等中的烃族组成和苯含量的测定。测定浓度范围烯烃体积分数(或质量分数)为 0.5% ~ 70%、芳烃体积分数(或质量分数)为 1% ~ 80%,苯体积分数(或质量分数)为 0.2% ~ 10%。对馏程符合本标准要求的,由其他非常规原油如页岩或油砂加工得到的汽油产品或由非石油矿物燃料合成加工的烃类燃料如费托合成油等本方法也同样适用。超出含量范围的样品本方法也可测定,但没有给出精密度数据。

对车用汽油,为改善汽油产品性能或其他目的,常含有醚类或醇类含氧化合物组分,也可能有多种含氧化合物组分共存,此时样品中的醚类化合物会随烯烃组分一起出峰,醇类化合物则随 C₇+ 芳烃组分一起出峰。对于含有含氧化合物的汽油样品,用相关试验方法(如 SH/T 0663)测定其中的含氧化合物类型和含量,并参照附录 A 的步骤对烃族组成结果进行必要校正后,适用于本标准。

本标准不适用于测定除苯外的各烃族中的单体组分含量。

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 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,eqv ISO 3170:1988)

GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法(GB/T 6683—1997,neq ISO 4259:1988)

GB 17930 车用汽油

SH/T 0663 汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)

ASTM D6733 用 50 米长毛细管高分辨气相色谱法测定火花点火式发动机燃料中单体烃组分的试验方法(Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 50 meter capillary high resolution gas chromatography)

ASTM D6839 火花点火式发动机燃料中烃组成、苯和含氧化合物测定法(气相色谱法)(Standard test method for hydrocarbon types, oxygenated compounds and benzene in spark ignition engine fuels by gas chromatography)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

饱和烃 saturates or saturated hydrocarbon

碳数 4 到 12 的链烷烃和环烷烃。

3.2

烯烃 olefins or olefinic hydrocarbon

碳数 4 到 12 的链烯烃和环烯烃(大于六元环的环二烯在芳烃组分处出峰)。

3.3

苯 benzene

最小碳数的芳烃。

3.4

C₇⁺芳烃 C₇⁺ aromatics

轻质石油馏分或产品中除苯外的其他芳烃组分,包括单环取代芳烃、芳烯烃以及大于六元环的环二烯组分。

3.5

总芳烃 total aromatics or aromatic hydrocarbon

苯(3.3)和 C₇⁺芳烃(3.4)之总和。

3.6

烯烃捕集阱 olefins trap

分析系统中用于从饱和烃和烯烃的混合物中选择性保留烯烃组分的色谱柱。该柱在特定的温度下对烯烃组分的捕集与释放具有良好的可逆性,因而可以重复使用。在确定温度下该柱能从饱和烃和烯烃的混合物中选择性保留烯烃组分,并通过饱和烃组分;提高温度后保留的烯烃组分又完全释放出来。

4 方法原理和概要

4.1 气相色谱测定轻质石油馏分和产品烃族组分和苯含量的分析原理见图 1,系统及柱连接示意图见图 2。样品进入色谱系统后首先通过固定液为 N,N-双(α-氰乙基)甲酰胺的极性分离柱(简称 BCEF 柱),使脂肪烃组分和芳烃组分得到分离。由饱和烃和烯烃构成的脂肪烃组分通过烯烃捕集阱时烯烃组分被选择性保留,饱和烃组分则穿过烯烃捕集阱进入氢火焰离子化检测器(FID)检测。待饱和烃组分通过烯烃捕集阱后,此时芳烃组分中的苯尚未到达极性分离柱的柱尾,通过六通阀切换使烯烃捕集阱封闭并暂时脱离载气流路,此时苯通过旁路进入检测器检测;苯洗脱检测后,通过切换另一个六通阀对 C₇⁺芳烃组分进行反吹,C₇⁺芳烃组分进入检测器检测,待 C₇⁺芳烃检测完毕后,再次通过阀的切换使烯烃捕集阱置于载气流路中,在适当的条件下使烯烃捕集阱中捕集的烯烃完全脱附并进入检测器检测,检出的色谱峰依次为饱和烃、苯、C₇⁺芳烃和烯烃。对一些溶剂油产品,其质量指标主要是苯或芳烃总量,不需测定烯烃含量,则进样后的样品无需通过烯烃捕集阱,只需在苯洗脱后对 BCEF 柱进行反吹即可,此时,检出的色谱峰依次为饱和烃、苯和 C₇⁺芳烃。

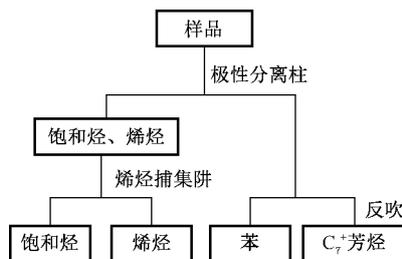
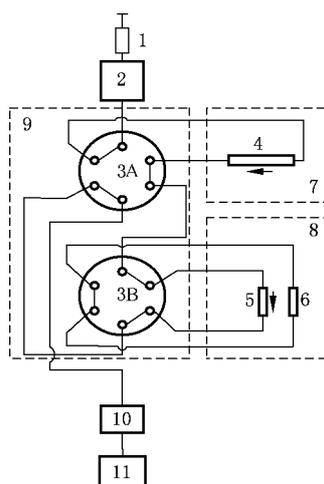


图 1 分析原理图



说明:

- 1——进样器;
- 2——汽化室;
- 3A,3B——六通切换阀;
- 4——极性分离柱;
- 5——烯烃捕集阱;
- 6——平衡柱;
- 7——色谱柱箱;
- 8——烯烃捕集阱温控箱;
- 9——阀温控制箱;
- 10——火焰离子化检测器;
- 11——记录与数据处理单元。

图 2 气相色谱仪及分离系统示意图

4.2 样品无需预处理可直接进样,采用参比样品确定各烃族组分的保留时间。按确定步骤测量试样中各烃族组分的色谱峰面积,采用校正的面积归一化方法定量,计算试样中各烃族组分的体积分数或质量分数。一个汽油样品的色谱分析时间约 12 min,溶剂油分析约 9 min 左右。

5 方法应用

5.1 一些轻质石油馏分或产品对其烃族组成指标有特定的限值要求。如汽油中的烯烃、芳烃和苯含量是汽油产品标准中的重要质量指标,而苯含量和芳烃含量也是一些溶剂油产品重要的质量指标。本标准提供了一个采用多维气相色谱技术快速测定轻质石油馏分、汽油调合组分、车用汽油和溶剂油产品中饱和烃、烯烃、芳烃和苯含量的试验方法。

5.2 色谱方法影响分析结果的因素较少,分析结果精度较高,试验步骤简单,分析周期较短,有利于改善试验环境、减轻劳动强度、降低试验成本。

6 干扰物质

6.1 样品中的高碳数脂肪烃(C_{12} 以上,不含 C_{12})在 BCEF 柱中与苯的分离可能不完全,影响苯和芳烃组分的检测,因此样品的终馏点不应超过 215 °C。

6.2 汽油样品中的醚类化合物如甲基叔丁基醚会在烯烃捕集阱中保留,与烯烃一起出峰,此时得到色

谱图中的烯烃面积分数包括醚类化合物；醇类化合物如乙醇、甲醇会在 C_7^+ 芳烃的保留时间范围内出峰，此时得到的 C_7^+ 芳烃含量包括醇类化合物；可根据相关方法如 SH/T 0663 测定的汽油中醚类或醇类化合物的含量对结果进行校正，见附录 A。

6.3 样品中的少量含硫、氮的化合物在烯烃捕集阱中可能产生不可逆吸附，最终可能降低烯烃捕集阱的容量或使用寿命，经多种样品的实验表明，未发现对测定结果产生影响。

6.4 样品中的抗氧化剂、清净剂、抗静电剂、含铅抗爆剂和含锰抗爆剂未发现对分析结果产生影响。

6.5 样品中溶解的少量水不干扰测定，如存在游离水可由无水硫酸钠或滤纸过滤脱除。

7 仪器

7.1 气相色谱仪：色谱仪器至少应包括汽化室、控温色谱柱箱、火焰离子化检测器(FID)和色谱工作站。微量注射器或自动进样器都能很好的进样。稳定的载气和检测器气体流速控制对获得准确、可靠、重复性好的分析结果非常关键，建议采用具有电子流量控制的色谱系统。火焰离子化检测器应满足或优于表 1 中的要求。为实施本试验方法，还需一些必要的硬件设备，包括色谱柱、烯烃捕集阱、平衡柱、切换阀及相应的控温装置。符合下列性能和参数要求的任何气相色谱仪均可采用。仪器及分离系统的示意图见图 2。

表 1 火焰离子化检测器性能要求

性能	典型值
噪声/A	$10^{-13} \sim 10^{-12}$
漂移/(A/h)	10^{-12}
检测限($n-C_6H_{14}$)/(g/s)	$10^{-11} \sim 10^{-10}$
线性范围	$10^5 \sim 10^6$

7.2 烯烃捕集阱：烯烃捕集阱的作用是在特定的温度下，当样品中经极性柱分离出的脂肪烃(饱和烃和烯烃的混合组分)通过时，应完全保留脂肪烃中的烯烃组分，通过饱和烃组分。一般烯烃捕集时的温度为 $120\text{ }^\circ\text{C} \sim 135\text{ }^\circ\text{C}$ 。当温度升高后，该烯烃捕集阱应完全释放所有保留的烯烃组分，一般释放温度为 $190\text{ }^\circ\text{C} \sim 210\text{ }^\circ\text{C}$ 。具体温度的设定可根据烯烃捕集阱的具体情况确定。烯烃捕集阱的性能可以用系统验证样品或质量控制样品进行验证。如发现烯烃捕集阱有烯烃逃逸现象，建议调整操作条件直至更换烯烃捕集阱。

7.3 平衡柱：对烃族组分无保留或吸附，只起压力平衡作用，以保证阀切换时基线的平稳。

7.4 切换阀：按本标准规定的分析步骤进行操作，分析系统应包括两个两点位六通阀，阀的切换可以是手动也可以是自动，为保证阀切换时间的准确，建议采用自动切换阀。

7.5 分析系统组件的温度控制：极性分离柱、烯烃捕集阱、切换阀都应具有独立的温度控制系统，接触样品的所有部件都应保持一定的温度以防止样品冷凝。表 2 列出一些组件典型的控制温度范围。一些组件要求采用等温操作，一些要求采用可重复的程序升温操作。表 2 中所列温度只是一个典型的操作温度范围，具体使用时可以根据极性分离柱或烯烃捕集阱的具体情况进行适当调整，温度控制可以采用各种方式满足分析系统的要求。

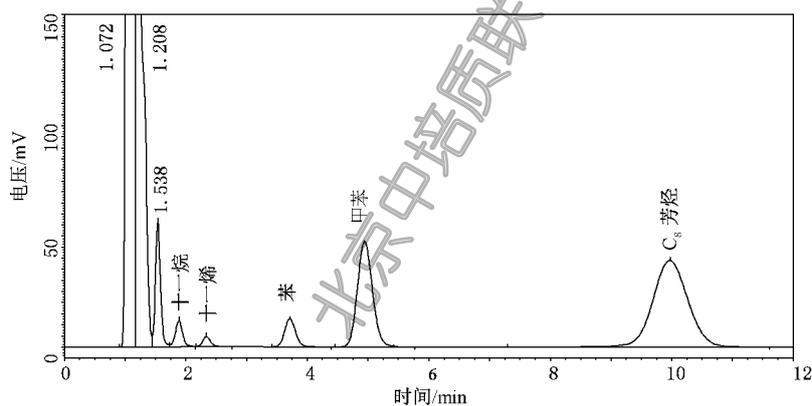
表 2 系统组件的温度控制

系统组件	典型操作温度/℃	加热方式
极性分离柱	100~120	恒温
烯烃捕集阱	115~210	程序升温 30℃/min~50℃/min
切换阀	100~160	恒温
样品管线	100~160	恒温

7.6 阀切换驱动系统:如阀切换采用气动驱动系统,要注意供给气动系统的空气压力满足驱动的要求,以实现阀的迅速切换。

7.7 载气纯化装置:为保障烯烃捕集阱的使用寿命,除气相色谱常规使用的分子筛、活性炭等净化器脱除载气中的水和烃类杂质外,应安装专门的脱氧净化器,确保载气中的氧含量在 1 μL/L 以下。

7.8 色谱柱:极性分离柱,凡满足苯与脂肪烃中的正十二烷或 1-十一烯完全分离及苯与甲苯完全分离,并留有合适阀切换时间的色谱柱均可以使用。为保证分离效果,要求苯与 1-十一烯的保留时间比($t_{\text{苯}}/t_{1-十一烯}$)大于 1.5 且分辨率 R_s 大于 2.0,甲苯与苯的保留时间比($t_{\text{甲苯}}/t_{\text{苯}}$)大于 1.25 且分辨率 R_s 大于 1.1。推荐采用 BCEF 作固定液,涂渍量 25%,酸洗 6201 或 Chromosorb P(AW) 200 μm~300 μm 作载体,柱管材料为内衬石英的不锈钢管或内壁脱活的不锈钢管,长度 5m,内径 2 mm。图 3 为一个典型的极性柱性能验证谱图。



$$(t_{\text{苯}}/t_{1-十一烯} = 1.59 \quad t_{\text{甲苯}}/t_{\text{苯}} = 1.31)$$

图 3 极性分离柱性能验证图

7.9 记录与数据处理单元:建议采用色谱工作站,并具有下列功能:

- 可显示采集的色谱图;
- 显示色谱峰的峰面积及面积百分比数据;
- 校正因子的计算及使用;
- 具有处理噪音和鬼峰的功能;
- 能进行必要的手动积分处理;
- 测定结果通过色谱峰面积或面积分数、对应的相对质量校正因子和有关参数通过校正的面积归一化方法计算。

8 试剂与材料

8.1 试剂:用于配置系统验证或质量控制的组分如正戊烷、正己烷、环己烷、甲基环己烷、正庚烷、异辛烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、苯、甲苯、二甲苯、丙基苯、三甲基苯等试剂,其纯度应采用分析纯或以上纯度的试剂。

警告:这些化合物均为易燃或有毒化合物,若摄取、吸入或通过皮肤吸收将对人体产生伤害或致命。

8.2 系统验证样品的制备:采用纯烃化合物定量混合,可以检验分析系统的可靠性,优化、确定系统的操作温度、阀切换时间和分析结果的准确性。典型系统验证样品的组分构成及浓度值见表3。

表3 典型的系统验证样品的组成

烃类型	组分	质量分数/%
饱和烃	正戊烷	5.0
	正己烷	4.5
	环己烷	4.0
	正庚烷	4.5
	甲基环己烷	4.0
	正辛烷	4.0
	异辛烷	6.0
	二甲基环己烷	3.0
	正壬烷	3.0
	正癸烷	2.5
	正十一烷	1.5
烯烃	1-戊烯	5.0
	1-己烯	6.0
	1-庚烯	5.0
	1-辛烯	3.5
	1-壬烯	2.5
	1-癸烯	2.0
	1-十一烯	1.0
芳烃	苯	1.0
	甲苯	5.0
	二甲基甲苯	8.0
	乙基苯	5.0
	丙基苯	4.0
	三甲基苯	6.0
	四甲基苯	4.0
饱和烃		42.0
烯烃		25.0
苯		1
芳烃	(包括苯)	33.0
小计		100

8.3 质量控制检查样品:用于常规监测色谱系统和分离系统的可靠性,监测烯烃捕集阱的捕集能力,通过对质量控制检查样品的分析,验证测定的结果是否在方法的精度范围之内。质量控制检查样品可由与被测试样相近的烃类化合物配制而成。质量控制检查样品要采用安培瓶封装后在低温下储存,并在

储存期间保持不变。表 3 的系统验证样品可以作为质量控制检查样品使用,表 4 则为一个含有 MTBE 的质量控制检查样品的典型组成。

表 4 含有含氧化合物的典型质量控制样品的组成

烃类型	组分	质量分数/%
饱和烃	正戊烷	5.0
	正己烷	4.5
	环己烷	4.0
	正庚烷	4.5
	甲基环己烷	4.0
	正辛烷	4.0
	异辛烷	6.0
	二甲基环己烷	3.0
	正壬烷	3.0
	正癸烷	2.5
	正十一烷	1.5
烯烃	1-戊烯	3.2
	1-己烯	3.8
	1-庚烯	3.2
	1-辛烯	2.2
	1-壬烯	1.6
	1-癸烯	1.3
	1-十一烯	0.7
芳烃	苯	1.0
	甲苯	5.4
	二甲基甲苯	8.5
	乙基苯	5.3
	丙基苯	4.2
	三甲基苯	6.4
	四甲基苯	4.2
烃组分小计		93.0
饱和烃		42.0
烯烃		16.0
苯		1.0
芳烃	(包括苯)	35.0
MTBE		7.0
总计		100.0

8.4 压缩空气:助燃气,纯度不小于 99.9%。

警告:高压气体,注意安全。

8.5 氢气:燃气,纯度不小于 99.9%。

警告:高压气体,极易燃。

8.6 空气和氢气都需要净化,使用分子筛、活性炭净化器脱除气体中的水和烃类物质。

8.7 载气:高纯氮气或氦气,按 7.7 要求净化。

8.8 样品瓶:使用上面有压盖或螺旋扣盖、且盖中衬有外层为聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的玻璃小瓶。

9 仪器系统的建立和准备

9.1 分析仪系统的集成(色谱仪及独立的温控元件)见图 2,如采用商品化系统,安装、定位和系统优化可以与生产厂联系。

9.2 载气中的杂质将对色谱柱和烯烃捕集阱的性能可能产生不利的影响,因此应按 7.7 要求安装可靠的载气净化系统以保证系统的正常运行。

9.3 可通过实际样品、系统验证样品或质量控制检查样品检验极性柱对脂肪烃和芳烃的分离效果及苯和 C₇⁺芳烃组分的出峰时间,以此确定阀的切换时间。通过系统验证样品或实际样品调整烯烃捕集阱的温度直至满足烯烃和醚类化合物的捕集要求。典型的色谱操作条件见表 5。

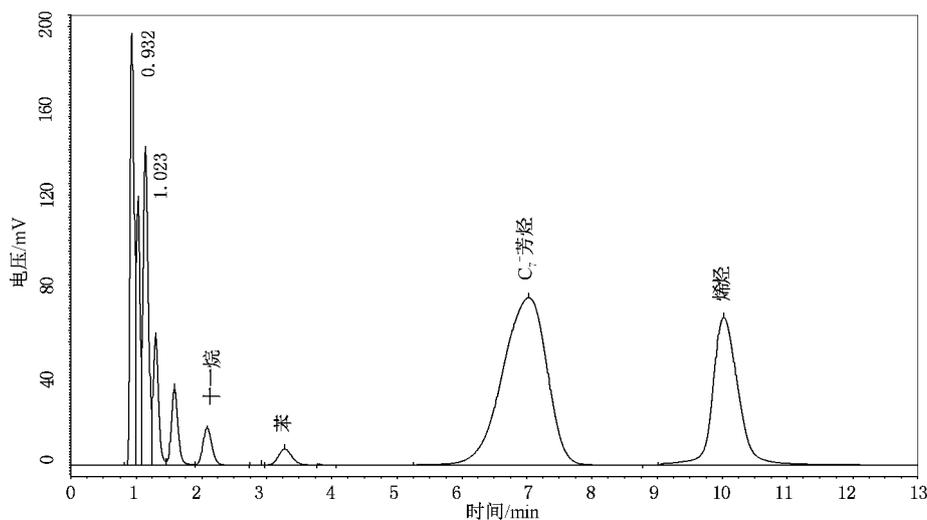
表 5 典型色谱操作条件

操作条件		典型参数
汽化室温度/ °C		250
极性分离柱控温/ °C		110
烯烃捕集温度/ °C		120~135
烯烃释放温度/ °C		190~210
载气流量/(mL/min)		25~45
检测器气体流量/(mL/min)	空气	300~500
	氢气	40~70
进样量/ μL		0.1
阀切换驱动压力/ kPa		200~300

10 系统验证和标准化

10.1 仪器系统可靠性检验:以系统验证样品作为测试样品,进行过烯烃捕集阱和不过烯烃捕集阱两次试验,比较两次试验的 C₇⁺芳烃测量的峰面积值,如果系统正常,两次试验的 C₇⁺芳烃测量值之差不应超过方法的重复性要求,否则应检查仪器系统的管路连接、六通阀和载气纯度等是否存在问题。

10.2 烯烃捕集阱的性能检验:烯烃捕集阱是该试验方法分析系统中最关键的部件,如烯烃捕集阱失效或达不到性能要求,将直接影响分析结果的准确性。可采用系统验证样品、质量控制样品或烯烃含量高的实际样品来检验烯烃捕集阱的性能。在确定的试验条件下,烯烃捕集阱应通过所有的饱和烃组分、捕集所有的烯烃组分,见图 4。测量的结果偏差不应超过系统验证或质量控制样品中各组分含量水平的再现性要求。否则应调整分析条件以满足上述要求,如果必要应更换烯烃捕集阱。

图 4 含饱和烃、烯烃、 C_7^+ 芳烃及苯的校正样品的色谱图

10.3 保留时间的确定:可通过校正样品或实际汽油样品确定饱和烃、苯、 C_7^+ 芳烃和烯烃组分的保留时间范围。表 6 给出了按表 5 条件通过柱长 5 m 的 BCEF 柱及烯烃捕集阱各烃族组分的保留时间,图 4 为表 4 的系统验证样品的色谱图。

表 6 各烃族组分的典型保留时间

组分	保留时间/ min
饱和烃	0.6~3.0
苯	3.0~4.5
C_7^+ 芳烃	5.0~9.0
烯烃	9.0~13.0

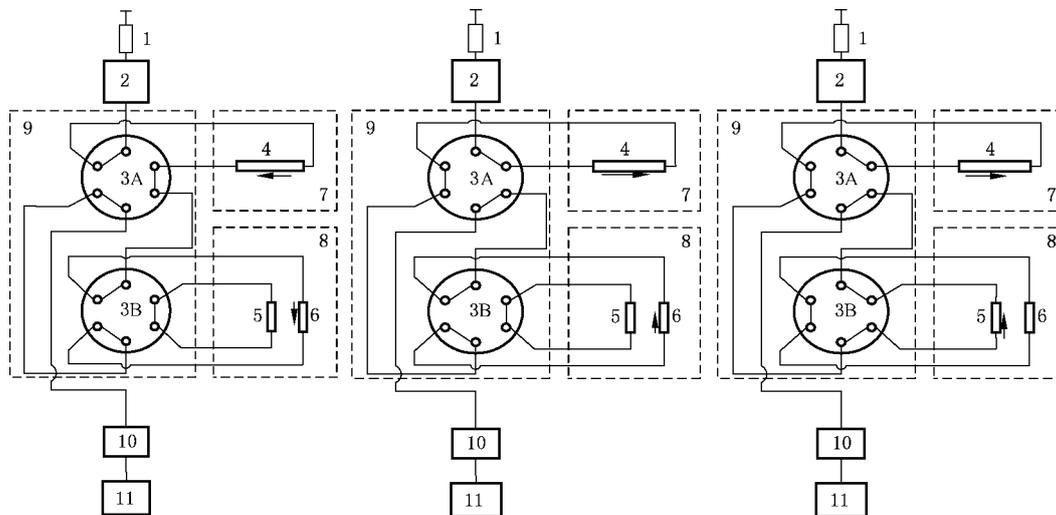
11 试验步骤

11.1 样品采集与准备:按照 GB/T 4756 方法采样。样品采样后如不立即分析,为防止样品中轻组分挥发,样品应密封后保存在冰箱中。

11.2 分析系统准备:开机后,检查分析系统的参数设置是否准确,为净化分析系统,分析样品前需按样品的分析步骤将仪器空运行一遍,以驱除色谱柱和烯烃捕集阱中的残留杂质。

11.3 取约 0.1 μL 有代表性的试样在准备就绪的气相色谱系统上进样,样品行进流程如下:(1)首先通过极性分离柱,在极性分离柱上,脂肪烃与芳烃组分完全分离;(2)由极性分离柱中分离出的饱和烃与烯烃的混合物组分进入烯烃捕集阱,在烯烃捕集阱中烯烃组分被选择性保留而饱和烃则通过烯烃捕集阱并进入 FID 检测(见图 4),在苯流出极性分离柱前,切换六通阀 3B 使烯烃捕集阱脱离载气流路并密封,此时从极性柱中分离出的苯通过平衡柱进入 FID 检测[见图 5a)];(3)待苯出峰完毕后,切换另一六通阀 3A,使 C_7^+ (含 C_7) 以上的 C_7^+ 芳烃反吹出极性柱并进入 FID 检测[见图 5b)];(4)在 C_7^+ 芳烃反吹的同时,开始升高烯烃捕集阱的温度,待 C_7^+ 芳烃组分完全洗脱后,再次切换六通阀 3B 使烯烃捕集阱重新进入载气流路,此时烯烃由烯烃捕集阱中脱附进入 FID 检测[见图 5c)],得到的色谱图经色谱工作站

及相应的分析软件处理,计算各组分的质量分数或体积分数。典型的汽油色谱图见图6。对溶剂油样品,如不需要分析烯烃,则只进行(1)、(3)步骤操作,得到的典型色谱图见图7。



a) 苯洗脱

b) C₇⁺芳烃洗脱

c) 烯烃洗脱

说明:

- | | |
|---------------|----------------|
| 1——进样器; | 7——色谱柱箱; |
| 2——汽化室; | 8——烯烃捕集阱温控箱; |
| 3A,3B——六通切换阀; | 9——阀温控箱; |
| 4——极性分离柱; | 10——火焰离子化检测器; |
| 5——烯烃捕集阱; | 11——记录与数据处理单元。 |
| 6——平衡柱; | |

图5 色谱操作流程

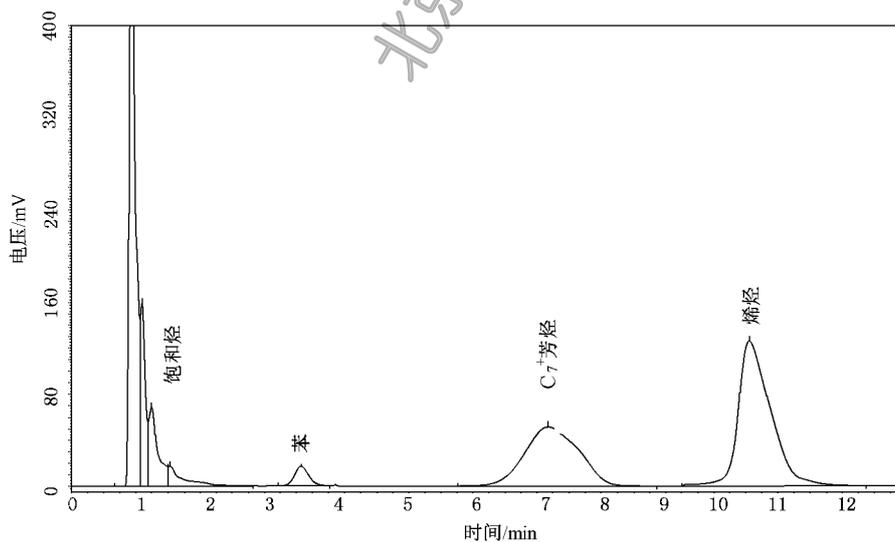


图6 典型汽油分析的色谱图

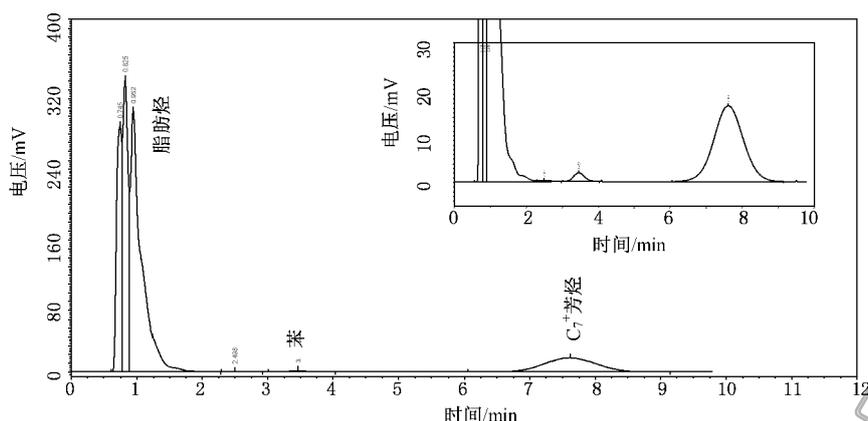


图7 溶剂油中苯和芳烃分析的色谱图

12 质量控制检查

为确认分析系统的可靠性,在仪器运行一段时间后,应分析系统验证或质量控制检查样品。测定结果与系统验证或质量控制样品的参比数值之差应小于再现性要求,否则应确定误差源,并进行必要的修正。

13 计算和报告

13.1 试样中各烃族组成和苯含量的计算

13.1.1 检查积分仪或色谱工作站对谱图的积分状况,以确定对所有的色谱峰都进行了合理的积分,如不合理可以采用工作站的手动积分功能进行基线修正后重新积分。

注:由于汽油中的苯含量较低,不合理的基线切割和积分将对分析结果产生较大的影响。

13.1.2 相对质量校正因子:符合 GB 17930 馏程要求的汽油产品,根据各烃族不同碳数组分的分布以及在氢火焰离子化检测器上的响应,各烃族组分相对 C_7^+ 芳烃的相对质量校正因子的取值见表 7。对其他馏分样品,各烃族组分相对质量校正因子的取值和计算参见附录 B。相对 C_7^+ 芳烃的质量校正因子也可以采用标准样品通过实验根据式(1)的计算获得。

表 7 各烃族组分的平均质量校正因子

烃族组分	饱和烃	烯烃	C_7^+ 芳烃	苯
相对质量校正因子 f_i	1.074	1.052	1.000	0.980

$$f_i = \frac{m_i \times P_A}{m_A \times P_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- f_i —— 相对质量校正因子;
- m_A —— 标准样品中 C_7^+ 芳烃的质量分数;
- P_A —— 色谱测定标准样品中的 C_7^+ 芳烃的峰面积分数;
- m_i —— 标准样品中饱和烃、烯烃或苯的质量分数;

P_i —— 色谱测定的标准样品中饱和烃、烯烃或苯的峰面积分数。

13.1.3 试样中饱和烃、烯烃、 C_7^+ 芳烃和苯的质量分数可按式(2)进行计算。

$$m_i = \frac{P_i \times f_i}{\sum P_i f_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_i —— 试样中某组分 i 的质量分数, %;

f_i —— i 组分的相对质量校正因子;

P_i —— i 组分色谱测定的峰面积分数。

13.1.4 试样中饱和烃、烯烃、 C_7^+ 芳烃和苯的体积分数可按式(3)进行计算。

$$V_i = \frac{P_i \times f_i / d_i}{\sum P_i \times f_i / d_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_i —— 试样中某组分 i 的体积分数, %;

f_i —— i 组分的相对质量校正因子;

P_i —— i 组分色谱测定的峰面积分数

d_i —— 饱和烃、烯烃和 C_7^+ 芳烃的加权相对密度及苯的相对密度, 见 13.1.5。

13.1.5 对符合 GB 17930 馏程要求的汽油产品, 各烃族组分的加权相对密度取值见表 8, 对特殊馏分的汽油, 各烃族组分加权相对密度的计算参见附录 C。

表 8 各烃族组分在 20 °C 的加权相对密度

烃族组分	饱和烃	烯烃	C_7^+ 芳烃	苯
加权相对密度/(g/mL)	0.686 0	0.688 0	0.870 0	0.878 9

13.1.6 当汽油中含有醚类或醇类化合物时, 应首先测定出各个含氧化合物的含量, 然后按附录 A 的方法计算各烃族组分的含量。

13.2 试验结果的报告

报告试样中饱和烃、烯烃、芳烃的体积分数(或质量分数), 精确至 0.1%, 芳烃含量为 C_7^+ 芳烃含量和苯含量之和。报告苯的体积分数(或质量分数), 精确至 0.01%。

14 精密度

14.1 概述: 按照 GB/T 6683 确定方法的精密度, 按下述规定判断试验结果的可靠性(95%的置信水平)。

14.2 重复性: 由同一操作者, 在同一实验室, 使用同一台仪器, 对同一试样连续测定的两个试验结果之差不应超过表 9 或表 10 所列数值。

14.3 再现性: 不同实验室的不同操作者, 使用不同仪器对同一试样进行试验, 所测的两个单一和独立的试验结果之差不应超过表 9 或表 10 所列数值。

14.4 溶剂油中芳烃的精密度按表 9 评估。

表 9 精密度

%

组分	重复性	再现性	范围(体积分数)
饱和烃	0.8	1.8	28~78
烯烃	$0.12X^{0.54}$	$0.30X^{0.58}$	0.5~70
芳烃	$0.16X^{0.48}$	$0.33X^{0.54}$	1~80
苯	$0.05X^{0.64}$	$0.12X^{0.72}$	0.2~10
C ₇ ⁺ 芳烃	$0.14X^{0.46}$	$0.32X^{0.50}$	1~70

注：X 是组分的平均体积分数，%。

表 10 典型含量水平下的精密度

%

组分	组分含量(体积分数)	重复性	再现性
烯烃	5	0.3	0.8
	10	0.4	1.1
	15	0.5	1.4
	20	0.6	1.7
	25	0.7	1.9
	30	0.8	2.2
	35	0.8	2.4
	40	0.9	2.5
	45	0.9	2.7
	50	1	2.9
芳烃	5	0.3	0.8
	10	0.5	1.1
	15	0.6	1.4
	20	0.7	1.7
	25	0.8	1.9
	30	0.8	2.1
	35	0.9	2.3
	45	1.0	2.6
苯	0.5	0.03	0.07
	1.0	0.05	0.12
	1.5	0.06	0.16
	2.0	0.08	0.20
	2.5	0.09	0.23

附录 A
(规范性附录)

汽油样品中有含氧化合物时的结果校正

A.1 概述

成品汽油中经常添加含氧化合物如醚类或醇类物质以改善汽油的辛烷值和排放状况。当汽油中含有醚类或醇类化合物时,按本方法进行分析时,汽油中的醚类化合物将与烯烃组分一起出峰,而醇类化合物则将与 C₇⁺芳烃组分一起出峰。因此在对汽油中烃组分测量时应将汽油中含氧化合物的响应从相应的烃组分中扣除,经校正得到真正的汽油中烃族组成的含量。根据 GB 17930 的要求,汽油中含氧化合物的含量可由 SH/T 0663 方法测定。根据测定的各含氧化合物的质量分数以及本方法试验过程中测定的各烃组分的表观峰面积的结果,按下述步骤得到汽油烃族各组分的质量或体积分数。

A.2 色谱峰面积分数的校正

A.2.1 试样中含有醚类化合物时,按式(A.1)对烯烃峰面积分数进行校正。

$$A'_{OLE} = A_{OLE} - \sum_{i=1}^n (C_i / f_i) \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- A'_{OLE} —— 校正后试样中烯烃组分色谱峰相应的面积分数, %;
- A_{OLE} —— 色谱测量的表观烯烃色谱峰面积分数, %;
- C_i —— 第 i 个醚类化合物的质量分数, %;
- f_i —— 该醚类化合物对应的相对质量校正因子,见表 A.1。

表 A.1 汽油中典型含氧化合物的相对校正因子

含氧化合物	相对校正因子
甲基叔丁基醚(MTBE)	1.30
乙基叔丁基醚(ETBE)	1.27
甲基叔戊基醚(TAME)	1.20
乙醇	3.10
甲醇	5.20

A.2.2 试样中含有醇类化合物时,按式(A.2)对 C₇⁺芳烃峰面积分数进行校正。

$$A'_{ARO} = A_{ARO} - \sum_{j=1}^n (C_j / f_j) \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- A'_{ARO} —— 校正后试样中 C₇⁺芳烃组分色谱峰相应的面积分数, %;
- A_{ARO} —— 色谱测量的表观 C₇⁺芳烃色谱峰面积分数, %;
- C_j —— 第 j 个醇类化合物的质量分数, %;
- f_j —— 该醇类化合物对应的相对质量校正因子,见表 A.1。

购买单位: 北京中培质联
2019-0819-1046-5954-2973
防伪编号: 0100190819046342
订单号: 0100190819046342

A.2.3 汽油中常见的含氧化合物在氢火焰离子化检测器上的校正因子可通过参比物质实验测定。典型物质实测的相对 C_7^+ 芳烃的校正因子见表 A.1。

A.3 各烃族组分的归一化质量和体积分数的计算

对烯烃和 C_7^+ 芳烃峰面积分数校正后,再根据测定的饱和烃和苯的面积分数重新对烃组分的峰面积分数进行归一化处理,得到各烃组分归一化的面积分数 P_i ,并按式(A.3)和式(A.4)计算各烃组分归一化的质量分数 m_i 和体积分数 V_i 。

$$m_i = \frac{P_i \times f_i}{\sum P_i \times f_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

$$V_i = \frac{P_i \times f_i / d_i}{\sum P_i \times f_i / d_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

m_i ——烃族组分 i 在烃组分中占的质量分数, %;

V_i ——烃族组分 i 在烃组分中占的体积分数, %;

f_i —— i 烃族组分的相对质量校正因子;

P_i ——归一化后 i 组分色谱测定的峰面积分数, %;

d_i ——饱和烃、烯烃和 C_7^+ 芳烃的加权相对密度及苯的相对密度。

A.4 汽油中各烃族组分的质量分数的计算

按式(A.5)计算试样中各烃族组分的质量分数。

$$m_i' = m_i \times (100 - \sum C_{OXY}) / 100 \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m_i' ——烃族组分 i 在汽油中所占的质量分数, %;

m_i ——烃族组分 i 在烃组分中占的质量分数, %;

$\sum C_{OXY}$ ——试样中所有含氧化合物的质量分数之和, %。

A.5 汽油中各烃族组分的体积分数的计算

由于汽油中烃组分的密度与含氧化合物的密度不同,因此在进行体积分数换算时应考虑密度差异对体积分数的影响。

A.5.1 按式(A.6)计算试样中烃的相对加权密度 d_{HC} :

$$d_{HC} = \sum m_i \times d_i / 100 \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

d_i ——第 i 种烃族组分(包括饱和烃、苯、 C_7^+ 芳烃、烯烃)对应的加权相对密度;

m_i ——各烃族组分 i 在烃组分中占的质量分数, %。

A.5.2 试样中含氧化合物所占的体积分数 V_{OXY} 按式(A.7)计算:

$$V_{OXY} = \sum (C_i / d_i) / [\sum (C_i / d_i) + (100 - \sum C_i) / d_{HC}] \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

式中:

C_i ——第 i 种含氧化合物在试样中所占的质量分数, %;

d_i ——第 i 种含氧化合物的相对密度,取值见表 A.2;

d_{HC} ——汽油中烃的加权相对密度。

表 A.2 汽油中常见含氧化合物的相对密度 (20 °C)

含氧化合物	相对密度
甲基叔丁基醚(MTBE)	0.7459
乙基叔丁基醚(ETBE)	0.7440
甲基叔戊基醚(TAME)	0.7710
乙醇	0.7967
甲醇	0.7963

A.5.3 试样中各烃族组分所占的体积分数按式(A.8)计算:

$$V_i' = V_i \times (100 - V_{\text{OXY}}) / 100 \quad \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

- V_i' —— 烃族组分 i 在试样中所占的体积分数, %;
- V_i —— 烃族组分 i 在烃组分中占的体积分数, %;
- V_{OXY} —— 试样中含氧化合物所占的体积分数, %。

订购号: 0100190819046342 防伪编号: 2019-0819-1046-5954-2973 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

附录 B

(资料性附录)

各烃族组分相对质量校正因子的计算

B.1 烃类化合物相对甲烷的质量响应因子的计算

根据 ASTM D6839, 按式(B.1)计算各烃族不同碳数组分在 FID 上相对甲烷的质量响应因子, 见表 B.1。

$$f^M = \frac{[(12.011 \times C_n) + (1.008 \times H_n)] \times 0.7487}{12.011 \times C_n} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- f^M —— 某烃类化合物相对甲烷的质量响应因子;
 C_n —— 某烃类化合物中碳原子的个数;
 H_n —— 某烃类化合物中氢原子的个数;
 12.011 —— 碳原子的相对原子质量;
 1.008 —— 氢原子的相对原子质量;
 0.7487 —— 相对于甲烷的校正系数。

表 B.1 在 FID 上各烃族不同碳数组分相对甲烷的质量响应因子

碳原子数	链烷烃 <i>P</i>	环烷烃 <i>N</i>	烯烃 <i>O</i>	芳烃 <i>A</i>
4	0.906		0.874	
5	0.899	0.874	0.874	
6	0.895	0.874	0.874	0.811
7	0.892	0.874	0.874	0.820
8	0.890	0.874	0.874	0.827
9	0.888	0.874	0.874	0.832
10	0.887	0.874	0.874	0.837
11+	0.887		0.874	0.840

B.2 各烃族中不同碳数组分的组成测定

采用 ASTM D6733 或 ASTM D6839 测定出烃族中不同碳数组分的组成见表 B.2。

表 B.2 不同碳数组分的质量分数

%

碳原子数	链烷烃 <i>P</i>	环烷烃 <i>N</i>	烯烃 <i>O</i>	芳烃 <i>A</i>
4	<i>P</i> ₄		<i>O</i> ₄	
5	<i>P</i> ₅	<i>N</i> ₅	<i>O</i> ₅	
6	<i>P</i> ₆	<i>N</i> ₆	<i>O</i> ₆	<i>A</i> ₆
7	<i>P</i> ₇	<i>N</i> ₇	<i>O</i> ₇	<i>A</i> ₇
8	<i>P</i> ₈	<i>N</i> ₈	<i>O</i> ₈	<i>A</i> ₈
9	<i>P</i> ₉	<i>N</i> ₉	<i>O</i> ₉	<i>A</i> ₉
10	<i>P</i> ₁₀	<i>N</i> ₁₀	<i>O</i> ₁₀	<i>A</i> ₁₀
11+	<i>P</i> ₁₁ ⁺		<i>O</i> ₁₁ ⁺	<i>A</i> ₁₁ ⁺

B.3 各烃族组分相对甲烷的质量响应因子的计算

B.3.1 链烷烃相对甲烷的质量响应因子按式(B.2)计算:

$$f_P^M = \frac{\sum_i P_i \times f_{P_i}^M}{P_T} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

- f*_P^M —— 总链烷烃相对甲烷的质量响应因子;
- P*_{*i*} —— 不同碳数链烷烃的质量分数, %;
- f*_{*P_i*}^M —— 不同碳数链烷烃相对甲烷的质量响应因子;
- P*_T —— 不同碳数链烷烃的质量分数之和, %。

B.3.2 环烷烃相对甲烷的质量响应因子按式(B.3)计算:

$$f_N^M = \frac{\sum_i N_i \times f_{N_i}^M}{N_T} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

- f*_N^M —— 总环烷烃相对甲烷的质量响应因子;
- N*_{*i*} —— 不同碳数环烷烃的质量分数, %;
- f*_{*N_i*}^M —— 不同碳数环烷烃相对甲烷的质量响应因子;
- N*_T —— 不同碳数环烷烃的质量分数之和, %。

B.3.3 总饱和烃相对甲烷的质量响应因子按式(B.4)计算:

$$f_S^M = \frac{P_T \times f_P^M \times N_T \times f_N^M}{S_T} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

- f*_S^M —— 总饱和烃相对甲烷的质量响应因子;
- f*_P^M —— 总链烷烃相对甲烷的质量响应因子;
- f*_N^M —— 总环烷烃相对甲烷的质量响应因子;
- P*_T —— 不同碳数链烷烃的质量分数之和, %;
- N*_T —— 不同碳数环烷烃的质量分数之和, %;

购买单位: 北京中培质联
防伪编号: 2019-0819-1046-5954-2973
订单号: 0100190819046342

北京中培质联 专用

S_T —— 饱和烃的质量分数,其值为 P_T 、 N_T 之和, %。

B.3.4 总烯烃相对甲烷的质量响应因子按式(B.5)计算:

$$f_O^M = \frac{\sum_i O_i \times f_{O_i}^M}{O_T} \dots\dots\dots (B.5)$$

式中:

- f_O^M —— 总烯烃相对甲烷的质量响应因子;
- O_i —— 不同碳数烯烃的质量分数, %;
- $f_{O_i}^M$ —— 不同碳数烯烃相对甲烷的质量响应因子;
- O_T —— 不同碳数烯烃的质量分数之和, %。

B.3.5 C_7^+ 芳烃相对甲烷的质量响应因子按式(B.6)计算:

$$f_A^M = \frac{\sum_i A_i \times f_{A_i}^M}{A_T} \dots\dots\dots (B.6)$$

式中:

- f_A^M —— 总 C_7^+ 苯芳烃相对甲烷的质量响应因子;
- A_i —— 不同碳数 C_7^+ 芳烃的质量分数, %;
- $f_{A_i}^M$ —— 不同碳数 C_7^+ 芳烃相对甲烷的质量响应因子;
- A_T —— 不同碳数 C_7^+ 芳烃的质量分数之和, %。

B.4 各烃族组分相对 C_7^+ 芳烃相对质量校正因子的计算

按式(B.7)计算各烃族组分相对 C_7^+ 芳烃的质量校正因子:

$$f_i = \frac{f_i^M}{f_A^M} \dots\dots\dots (B.7)$$

式中:

- f_i —— 饱和烃、烯烃和苯相对 C_7^+ 芳烃的质量校正因子;
- f_i^M —— 饱和烃、烯烃和苯相对甲烷的质量响应因子;
- f_A^M —— 总 C_7^+ 芳烃相对甲烷的质量响应因子。

北京中培质联

购买单位: 北京中培质联
2019-08-19-1046-5954-2973
防伪编号: 2019-08-19-1046-5954-2973
订单号: 0100190819046342

附录 C

(资料性附录)

各烃族组分加权相对密度的计算

C.1 各烃族不同碳数组分的相对密度

各烃族不同碳数组分引用的相对密度见表 C.1。

表 C.1 不同碳数组分的相对密度(20 °C)

碳原子数	链烷烃 <i>P</i>	环烷烃 <i>N</i>	烯烃 <i>O</i>	芳烃 <i>A</i>
4	0.578 8		0.603 7	
5	0.626 2	0.745 4	0.647 4	
6	0.659 4	0.763 6	0.679 4	0.878 9
7	0.683 7	0.764 9	0.702 3	0.867 0
8	0.702 5	0.774 7	0.722 9	0.868 1
9	0.717 6	0.785 3	0.732 7	0.870 7
10	0.730 0	0.810 3	0.740 8	0.872 4
11+	0.740 2		0.750 3	0.873 0

注：相对密度取自 ASTM DS 4A, 烃类化合物的物性常数。

C.2 各烃族中不同碳数组分的组成测定

采用 ASTM D6733 或 ASTM D6839 测定出烃族中不同碳数组分的组成见表 C.2。

表 C.2 不同碳数组分的质量分数

%

碳原子数	链烷烃 <i>P</i>	环烷烃 <i>N</i>	烯烃 <i>O</i>	芳烃 <i>A</i>
4	P_4		O_4	
5	P_5	N_5	O_5	
6	P_6	N_6	O_6	A_6
7	P_7	N_7	O_7	A_7
8	P_8	N_8	O_8	A_8
9	P_9	N_9	O_9	A_9

表 C.2 (续)

%

碳原子数	链烷烃 P	环烷烃 N	烯烃 O	芳烃 A
10	P_{10}	N_{10}	O_{10}	A_{10}
11+	P_{11+}		O_{11+}	A_{11+}

C.3 各烃族组分加权相对密度的计算

C.3.1 链烷烃的加权相对密度按式(C.1)计算:

$$d_P = \frac{\sum_i P_i \times d_{P_i}}{P_T} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

- d_P ——链烷烃的加权相对密度;
- P_i ——不同碳数链烷烃的质量分数, %;
- d_{P_i} ——不同碳数链烷烃的相对密度;
- P_T ——不同碳数链烷烃的质量分数之和, %。

C.3.2 环烷烃的加权相对密度按式(C.2)计算:

$$d_N = \frac{\sum_i N_i \times d_{N_i}}{N_T} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

- d_N ——环烷烃的加权相对密度;
- N_i ——不同碳数环烷烃的质量分数, %;
- d_{N_i} ——不同碳数环烷烃的相对密度;
- N_T ——不同碳数环烷烃的质量分数之和, %。

C.3.3 饱和烃的加权相对密度按式(C.3)计算:

$$d_S = \frac{P_T \times d_P + N_T \times d_N}{S_T} \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

- S_T ——饱和烃的质量分数, 其值为 P_T, N_T 之和, %。

C.3.4 烯烃的加权相对密度按式(C.4)计算:

$$d_O = \frac{\sum_i O_i \times d_{O_i}}{O_T} \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

- d_O ——烯烃的加权相对密度;
- O_i ——不同碳数烯烃的质量分数, %;
- d_{O_i} ——不同碳数烯烃的相对密度;
- O_T ——不同碳数烯烃的质量分数之和, %。

北京中培质联 专用

订购号: 0100190819046342 防伪编号: 2019-0819-1046-5954-2973 购买单位: 北京中培质联

C.3.5 C₇⁺芳烃的加权相对密度按式(C.5)计算:

$$d_A = \frac{\sum_i A_i \times d_{A_i}}{A_T} \dots\dots\dots (C.5)$$

式中:

- d_A ——C₇⁺芳烃的加权相对密度;
- A_i ——不同碳数 C₇⁺芳烃的质量分数,%;
- d_{A_i} ——不同碳数 C₇⁺芳烃的相对密度;
- A_T ——不同碳数 C₇⁺芳烃的质量分数之和,%。

北京中培质联
专用

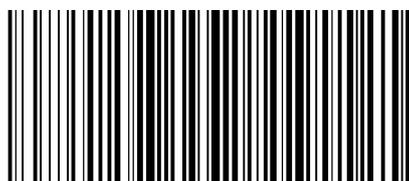
北京中培质联 专用

 **版权声明**

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 30519-2014
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100190819046342
防伪号: 2019-0819-1046-5954-2973
时 间: 2019-08-19
定 价: 36元



GB/T 30519-2014

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
轻 质 石 油 馏 分 和 产 品 中
烃 族 组 成 和 苯 的 测 定 多 维 气 相 色 谱 法
GB/T 30519—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

010-68522006

2014年6月第一版

*

书号: 155066·1-49117

版权专有 侵权必究