



中华人民共和国国家标准

GB/T 28768—2012

车用汽油烃类组成和含氧化合物的测定 多维气相色谱法

Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor
gasoline by multidimensional gas chromatography method

(ISO 22854:2008, Liquid petroleum products—Determination of
hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline—
Multidimensional gas chromatography method, MOD)

2012-11-05 发布

2013-03-01 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



中华人民共和国
国家标准
车用汽油烃类组成和含氧化合物的测定
多维气相色谱法
GB/T 28768—2012

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

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 1.5 字数 39 千字
2013年3月第一版 2013年3月第一次印刷

*

书号: 155066·1-46013 定价 24.00 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)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 22854:2008《液体石油产品 车用汽油烃类组成和含氧化合物测定 多维气相色谱法》。

本标准与 ISO 22854:2008 相比在结构上有些调整,具体章节对照情况参见附录 A 中表 A.1。本标准与 ISO 22854:2008 技术性差异及其原因如下:

- 本标准在 3.1.3“芳烃”的术语和定义中增加了芳烯烃隶属于芳烃的解释,由于芳烯烃是含有三键的芳环状的碳氢化合物;
- 本标准在方法概要的 4.1 中增加了方法流程图,以明确方法的操作程序(见图 1);
- 本标准将 ISO 22854:2008 的 5.2 中进样小瓶前增加了“适用于自动进样器用”的内容,以明确进样小瓶要适用于自动进样器使用(见 5.2);
- 本标准将 ISO 22854:2008 的 8.1 中“根据制造商的说明使仪器达到要求”修改为“参照附录 B 仪器规范的要求配置仪器设备”,以满足对本标准的使用要求(见 8.1);
- 本标准在 8.4 中增加了推荐的适当气体流量参数和推荐的系统温度控制条件参数,以及为鉴别复杂的含氧化合物所添加的含氧化合物纯组分的添加比例和纯组分纯度的相关内容,以满足对本标准的使用要求;
- 本标准在 8.5 中增加了参考样品标准值的一种获得方法,以满足对本标准的使用要求;
- 本标准删除了 ISO 22854:2008 的 8.6“分析样品的准备”和 8.7“仪器和测试条件的准备”的相关内容,在本标准 8.6 中增加了样品分析的内容,以简化和完善操作步骤;
- 本标准增加了附录 C(规范性附录),给出了推荐的色谱系统温度控制条件参数和示例,以补充色谱控制条件。

本标准还进行了下列编辑性修改:

- 本标准在 4.2 的注中增加了甲醇在汽油中的挥发损失比较大,该类样品的前处理不规范会影响其精密度的内容,以对该类样品的测定加以注意;
- 本标准在 5.1.3 的注中增加了对压缩空气、氢气和氮气管线安装合适的气体净化器的内容,以减少色谱系统的干扰;
- 本标准在 5.3 的注中增加了车用汽油中硫含量高低的示例,以满足对本标准的使用要求;
- 本标准在附录 B 的表 B.1 中增加了 5A 分子筛柱的内容,以补充色谱配置信息。

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。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司乌鲁木齐石化分公司、中国石油天然气股份有限公司兰州润滑油研究开发中心和中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

本标准参加起草单位:中国石油化工股份有限公司炼油事业部、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司、中国石油天然气股份有限公司大连西太平洋石化分公司和中国石化扬子石油化工股份有限公司。

本标准主要起草人:陈国强、周亚斌、李文乐、赵新枝、宁长青、张宝生、王建明、王玲、尹彤华、刘红灵、郭建民、丁大喜。

车用汽油烃类组成和含氧化合物的测定

多维气相色谱法

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法测定车用汽油中饱和烃、烯烃和芳烃的方法。本标准也可测定车用汽油中苯含量、含氧化合物和总氧含量。

本标准适用于测定总芳烃含量(体积分数)为不大于50%，总烯烃含量(体积分数)为1.5%~30%，含氧化合物含量(体积分数)为0.8%~15%，总氧含量(质量分数)为1.5%~3%，苯含量(体积分数)为不大于2%的车用汽油。

注1：开发本标准时，其终沸点限值为215℃。

注2：本标准对于含氧化合物，含有甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、叔戊基甲醚(TAME)、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、甲醇和乙醇的车用汽油样品确定了精密度数据，甲醇的精密度数据也可以不遵从本标准中列出的精密度计算公式。本标准的适用性也已证实可用于测定车用汽油中的正丙醇、丙酮和二异丙醚(DIPE)，但是没有确定这些化合物的精密度数据。

本标准虽然可用于测定烯烃含量(体积分数)高达50%的汽油样品，但是仅给出了烯烃含量(体积分数)为1.5%~30%的精密度数据。

本标准虽然可用于含有含氧化合物的车用汽油的分析，但也可用于其他具有相同沸点范围的烃类的分析，例如石脑油和重整生成油。

注3：虽然可能出现碳9和碳10芳烃的重叠，但是，总量是准确的，异丙苯从碳8芳烃中分离出，包含在碳9芳烃中。

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)

SY/T 5317 石油液体管线自动取样法(SY/T 5317—2006, ISO 3171:1988, IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

烃族 hydrocarbon group

同一类型的碳氢化合物。例如：饱和烃和烯烃等。

3.1.1

饱和烃 saturated hydrocarbon

不含任何双键的3~12个碳原子数的直链或环状的碳氢化合物。例如：正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和多环烷烃。

3.1.2

烯烃 olefinic hydrocarbon

包含双键和三键的 3~10 个碳原子数的碳氢化合物。例如：正构烯烃，异构烯烃和环烯烃。

3.1.3

芳烃 aromatic hydrocarbon

包含双键和三键的芳环状的碳氢化合物。例如：苯、甲苯、及含 6~10 个碳原子数的同系碳氢化合物、芳烯烃和多达 12 个碳原子的萘类。

3.2

含氧化合物 oxygenate

含有氧的直链或环状的碳氢化合物，是按照现行车用汽油规格允许加入的含氧化合物。例如：醇类和醚类。

3.3

部分族组分 partial group

PG

含相同数量原子数的碳氢化合物，可以是单个化合物如甲苯，也可以是异构体的混合物如正丁烷和异丁烷等。

4 方法概要

4.1 样品采用气相色谱分析，使用特殊的柱组合和柱切换程序，分离成烃族。样品注入到气相色谱系统中并气化分离成不同族，通常使用火焰离子化检测器(FID)检测。

采用气相色谱法测定车用汽油中烃类组成和含氧化合物的方法流程图见图 1。

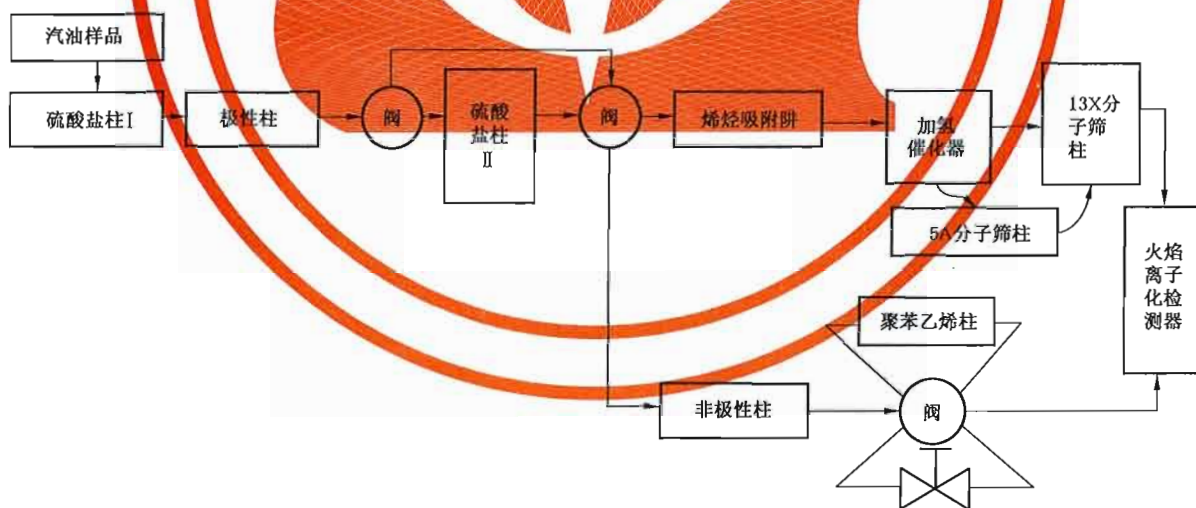


图 1 方法流程图

4.2 每个被测化合物或烃族的质量浓度是把相对响应因子(见 9.1)应用到检测的峰面积，再归一至 100% 而获得。对于样品中含有的本标准不能测定的含氧化合物，结果要用 100% 减去用其他方法测得含氧化合物的含量，每一个被测的化合物或烃族的体积浓度是采用被测峰的质量浓度和其密度值(见 9.2)计算并归一到 100% 后所得。

注：参考本标准推荐的条件操作，以确保所有化合物被正确地鉴别出来，这尤其适用于含氧化合物的鉴别，因为它们的响应因子范围很宽，因此，宜采用添加所关注的含氧化合物纯组分的汽油样品来鉴别本标准中列举的含

氧化合物。甲醇在汽油中的挥发损失比较大,要关注该类样品的前处理,该类样品的前处理不规范会影响其精密度。

4.3 经上述分离后,车用汽油样品分离成烃族,然后按原子数分离,借助于相应的相对响应因子,可计算出各族的含量。

5 试剂和材料

5.1 气体

5.1.1 氢气:纯度 99.999%。

警告:当空气中氢气浓度(体积分数)达到 4%~75%时会发生爆炸,参见仪器制造厂家的操作手册。

5.1.2 氮气:纯度 99.999%。

5.1.3 压缩空气。

注:建议对压缩空气、氢气和氮气管线安装合适的气体净化器。

5.2 适用于自动进样器用的进样小瓶

使用密封的惰性进样小瓶,如用带自封的聚四氟乙烯(PTFE)材料的橡胶膜盖子的小试剂瓶。

5.3 (各种)参考样品

用组分和浓度与实际样品类似的汽油作为参考样品。

警告:可燃,吸入有害。

注:汽油中的含硫化合物在烯烃吸附阱中会不可逆的被吸附,并可能降低烯烃吸附阱容纳烯烃的能力,含硫化合物也可能在醇和醚-醇-芳烃吸附阱中被捕集,虽然低含量的含硫化合物(例如小于 50 mg/kg 的硫含量)对不同的吸附阱或柱的影响是很小的,但还是应该注意硫含量高(例如大于 1 000 mg/kg 的硫含量)的汽油样品。

6 仪器

6.1 气相色谱仪

由计算机控制的多维气相色谱装置、进样系统、火焰离子化检测器(FID)、合适的色谱柱、吸附阱以及加氢催化器,参见附录 B 仪器规范中的描述。

6.2 切换阀

适当的切换阀用来将气相色谱内的化合物从一个色谱柱转移到另一个色谱柱。

切换阀应该有表面惰性和死体积小特性。

6.3 吸附阱

适当短的色谱柱(参见附录 B 仪器规范中的表 B.1 推荐的色谱柱要求)用温度控制来选择性地保留车用汽油中的某些组分,被捕集的化合物的吸附应是可逆的,一个典型洗脱顺序示例参见附录 C 中的 C.2 示例。

7 取样

除非有特殊要求,取样应按照 GB/T 4756 或 SY/T 5317 的规定进行。

8 试验步骤

8.1 仪器的准备

参照附录 B 仪器规范的要求配置仪器设备。

8.2 分析样品的准备

冷却样品以防止其挥发损失,将待分析样品转移到适用于自动进样器使用的进样小瓶(见 5.2)并且迅速用能自封的聚四氟乙烯(见 5.2)的盖子将其盖紧并密封。

注:建议将样品冷却至 0℃~5℃之间。

8.3 进样体积

进样体积大小应采用这种方式来确定:不能超过色谱柱容量能力,并且保证检测器是线性有效的。

注:进样体积为 0.1 μL 被证明是最佳的。

8.4 仪器和测试条件的验证

推荐的适当气体流量参数见表 1,推荐的色谱系统温度控制条件参数见附录 C 的 C.1 推荐的色谱系统温度控制条件参数。运行(各种)参考样品(见 5.3),并检查其仪器参数,切割时间,分族时间,如果不正确,按照仪器生产商推荐的参数进行调整,并重新测试。

表 1 推荐的适当气体流量参数

单位为毫升每分钟

气体名称	流量
氮气(前进样口)	22±2
氮气(后进样口)	12±1
氢气(铂柱)	14±2
氢气(FID)	30~35
空气(FID)	400~450

注意色谱峰的族选择性宜接近分离界限,如苯、烯烃和含氧化合物,应仔细鉴别含氧化合物,建议用添加了所关注的含氧化合物纯组分的汽油参考样品来鉴别复杂的含氧化合物,所添加的含氧化合物纯组分含量(体积分数)添加比例为 0.8%~15%,纯组分的纯度不得低于色谱纯。附录 D 样品色谱图展示了几种样品色谱图,并且对洗脱时间划分和可能的干扰提供了证据。

8.5 核查

重新测试参考样品,并把得到的结果与其标准值比较,与标准值的绝对差值不得超过第 11 章所列出的各参数的再现性要求。

宜每周进行一次参考样品的核查,以检查设备的正常功能。

核查的参考样品和待测样品宜有相近的组分和浓度,参考样品的标准值是通过多个(大于 16 个)有资质的实验室进行的比对试验而获得的值。测试含有新的含氧化合物样品之前宜进行仪器核查。

8.6 样品分析

按 8.2 和 8.3 规定的准备程序来准备分析样品,将具有代表性的汽油试样用自动进样器导入按

8.1 建立的气相色谱仪中,载气将试样带进气相色谱仪系统中将各组分分离,一个典型样品洗脱分离顺序示例见附录 C 的 C.2 示例。用火焰离子化检测器检测试样中的各组分,火焰离子化检测器检测到的信号由计算机系统处理得到汽油试样的各组分含量。

9 计算和报告

9.1 按质量分数计算

采用对峰面积进行积分来测定,色谱峰根据它们在第 3 章所述的族的存在来分类,表 2 和表 3 给出了部分族组分和含氧化合物的相对响应因子,用相对响应因子校正后,所有部分族组分的质量分数都可以计算出来,并且归一化到 100%,部分族组分根据烃族类型和碳原子数目进行分类。

对于样品中含有的本标准不能测定的含氧化合物,要用不同的方法,如 SH/T 0720 或 SH/T 0663 进行测定,它们将不被积分,总面积不能归一化到 100%,而是用 100%减去用其他方法测得含氧化合物的含量,其数值应记录在报告中。

表 2 部分族组分在 FID 下的相对响应因子

碳数	相对响应因子 $F_{RR,PG}$				
	烷烃 (正构+异构)	环烷烃	烯烃 (正构+异构)	环烯烃	芳烃
3	0.916	—	0.916	—	—
4	0.906	—	0.906	—	—
5	0.899	0.874	0.899	0.874	—
6	0.895	0.874	0.895	0.874	0.811
7	0.892	0.874	0.892	0.874	0.820
8	0.890	0.874	0.890	0.874	0.827
9	0.888	0.874	0.888	0.874	0.832
10	0.887	0.874	0.887	0.874	0.837
11+	0.887	—	—	—	0.840

每个部分族组分的相对响应因子 $F_{RR,PG}$ 的计算(甲烷的响应设置为 1 个单位)可由式(1)得出:

$$F_{RR,PG} = \frac{[(M_C \times n_C) + (M_H \times n_H)] \times 0.7487}{M_C \times n_C} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M_C ——碳原子量,12.011;

n_C ——族中的碳原子数;

M_H ——氢原子量,1.008;

n_H ——族中氢原子数;

0.7487——是把甲烷响应值设置为 1 个单位的修正因子。

对于每个部分族组分,以质量分数表示的每个部分族组分 w_{PG} 可由式(2)计算:

$$w_{PG} = \frac{100 \times A_{PG} \times F_{RR,PG}}{\sum_i (A_{PG,i} \times F_{RR,PG,i})} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_{PG} ——每个部分族组分面积的总和。

表 3 含氧化合物在 FID 下的相对响应因子

含氧化合物	相对响应因子 ^a $F_{RR, PG}$
甲基叔丁基醚	1.33
二异丙醚	1.32
乙基叔丁基醚	1.31
叔戊基甲醚	1.24
甲醇	3.80
乙醇	1.91
正丙醇	1.87
异丙醇	1.74
正丁醇	1.55
异丁醇	1.39
仲丁醇	1.39
叔丁醇	1.23
2-甲基-2-丁醇	1.40

^a 含氧化合物的相对响应因子已通过试验确定。

9.2 按体积分数计算

利用部分族组分 i 的密度和质量分数,可转换为以体积分数表示的 ϕ_{PG} ,可由式(3)计算出,表 4 和表 5 列出了部分族组分在 15 °C 下的密度值。

$$\phi_{PG} = \frac{100 \times w_{PG} / \rho_{PG}}{\sum_i (w_{PG, i} / \rho_{PG, i})} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w_{PG} ——部分族组分的质量分数,以%计;

ρ_{PG} ——部分族组分的密度,单位为千克每立方米(kg/m³)。

表 4 15 °C 下的部分族组分密度

单位为千克每立方米

碳数	密度 ^a ρ_{PG}				
	烷烃(正构+异构)	环烷烃	烯烃(正构+异构)	环烯烃	芳烃
3	506.5	—	502.4	—	—
4	577.9	—	613.7	—	—
5	626.9	750.3	656.5	773.3	—
6	662.2	760.6	685.9	785.3	884.3
7	688.8	762.1	704.0	790.5	871.6
8	708.4	780.5	719.3	805.2	871.9
9	728.1	792.5	738.2	812.5	878.0
10	734.0	812.8	748.6	817.6	892.8
11+	759.0	—	—	—	894.4

^a 对同分异构混合物,其密度是根据它们在车用汽油中所占比例加权计算的。

表5 15℃下含氧化合物的密度

单位为千克每立方米

含氧化合物	密度 ρ_{PC}
甲基叔丁基醚	745.3
二异丙醚	729.2
乙基叔丁基醚	745.6
叔戊基甲醚	775.2
甲醇	795.8
乙醇	794.8
正丙醇	813.3
异丙醇	789.5
正丁醇	813.3
异丁醇	810.6
仲丁醇	805.8
叔丁醇	791.0
2-甲基-2-丁醇	813.5

9.3 按质量分数计算总氧含量

根据所有已知的含氧化合物 i , 以质量分数表示的总氧含量 w_o , 可由式(4)计算出:

$$w_o = \sum_i \left(\frac{n_o \times M_o}{M_i} \times w_i \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- n_o ——分子中的氧原子数(通常是1);
- M_o ——氧的原子量;
- M_i ——含氧化合物的分子量;
- w_i ——样品中组分的质量分数, %。

示例: 下面的例子使用甲基叔丁基醚(MTBE($C_5H_{12}O$))作为唯一的含氧化合物, 因此使用下述的原子量:

C:12.011; H:1.008; O:16.000

$$w_o = \sum_i \left(\frac{n_o \times M_o}{M_i} \times w_i \right) = \frac{1 \times 16.000}{5 \times 12.011 + 12 \times 1.008 + 1 \times 16.000} \times w_i = 0.1815 \times w_i$$

9.4 依据汽油规格来报告数据

为使报告和现行汽油规格一致, 需要对结果进行四舍五入或求和:

- 饱和烃总量的测定是通过烷烃、环烷烃和高沸点的多环烷烃体积分数的加和得到的;
- 总烯烃含量的测定是通过烯烃和环烯烃的体积分数加和得到的;
- 总芳烃含量的报告不变;
- 苯含量以体积分数来报告;
- 含氧化合物含量以体积分数来报告;
- 总氧含量按9.3计算, 以质量分数来报告。

10 结果表述

结果按下列要求,以体积分数或质量分数来报告(见 9.4):

- 饱和烃含量精确到 0.1%;
- 芳烃含量精确到 0.1%;
- 烯烃含量精确到 0.1%;
- 苯含量精确到 0.01%;
- 含氧化合物含量精确到 0.01%;
- 总氧含量精确到 0.01%。

11 精密度

11.1 概述

根据 ISO 4259,精密度是通过统计多个实验室的测试结果来给出的,表 6 中列举了公式计算的精密度值,结果被四舍五入成适当的小数位,这些小数位应和第 10 章中指定的一样。

11.2 重复性(95%置信水平)

同一操作者,使用同一台仪器,在相同的测试条件下,正确地按照标准操作,对同一试样两次测定结果的差值不能超过表 6 中重复性值(r)。

11.3 再现性(95%置信水平)

由不同的操作者,在不同的实验室,正确地按照标准操作,对同一试样得到的两个单一和独立的测定结果的差值不能超过表 6 中再现性值(R)。

注 1: 异丙醇的再现性数据要高于其他的组分,特别是出现双峰时,需要对两个峰进行合适的鉴定(参见 4.2 的注),参照 EN/TR 15745 比对试验研究报告制定,其中列举了结果报告的要求。

注 2: 甲醇的再现性数据要比期待的再现性数据要高很多,由于甲醇是一个活泼的组分,在取样时需要小心并确保以合适的方式将其导入预柱,参照 EN/TR 15745 比对试验研究报告制定,其中列举了结果报告的要求。

表 6 重复性和再现性 体积分数, %

组分或族		重复性(r)	再现性(R)
饱和烃		0.5	1.6
芳烃		$0.0095X + 0.1952$	$0.0450X + 0.1384$
烯烃		$0.0185X + 0.1415$	$0.1176X + 0.5118$
苯	含量 ≥ 0.8	$0.0147X + 0.0031$	$0.0777X - 0.0250$
	含量 < 0.8	0.02	0.04
含氧化合物		$0.0193X + 0.0024$	$0.0251X + 0.3515$
注: X 是两次结果的平均值。			

12 报告

测试报告至少要包括如下信息:

- 对本标准的引用；
- 样品的类型和完整的鉴定；
- 样品取样方法(见第 7 章)；
- 测试结果(见第 10 章)；
- 如适用,用其他方法定量测定的组分含量(见 9.1)；
- 由协议或其他方式确定的与本标准规定步骤的任何差异；
- 测试日期。

附 录 A

(资料性附录)

本标准与 ISO 22854:2008 的章条编号对照

本标准与 ISO 22854:2008 相比在结构上有些调整,具体章条对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 22854:2008 的章条编号对照一览表

本标准章条编号	ISO 22854:2008 章条编号
8.6	—
—	8.6
—	8.7
附录 A	—
附录 B	附录 A
附录 C	—
附录 D	附录 B

注：表中以外的本标准其他章条编号与 ISO 22854:2008 章条编号均相同且内容相对应。

附 录 B
(资料性附录)
仪器规范

表 B.1 给出了推荐的色谱柱要求,推荐试验仪器的色谱柱参照表 B.1 推荐的色谱柱要求,并参照图 B.1 仪器典型配置图和供应商的要求来组装仪器部件。

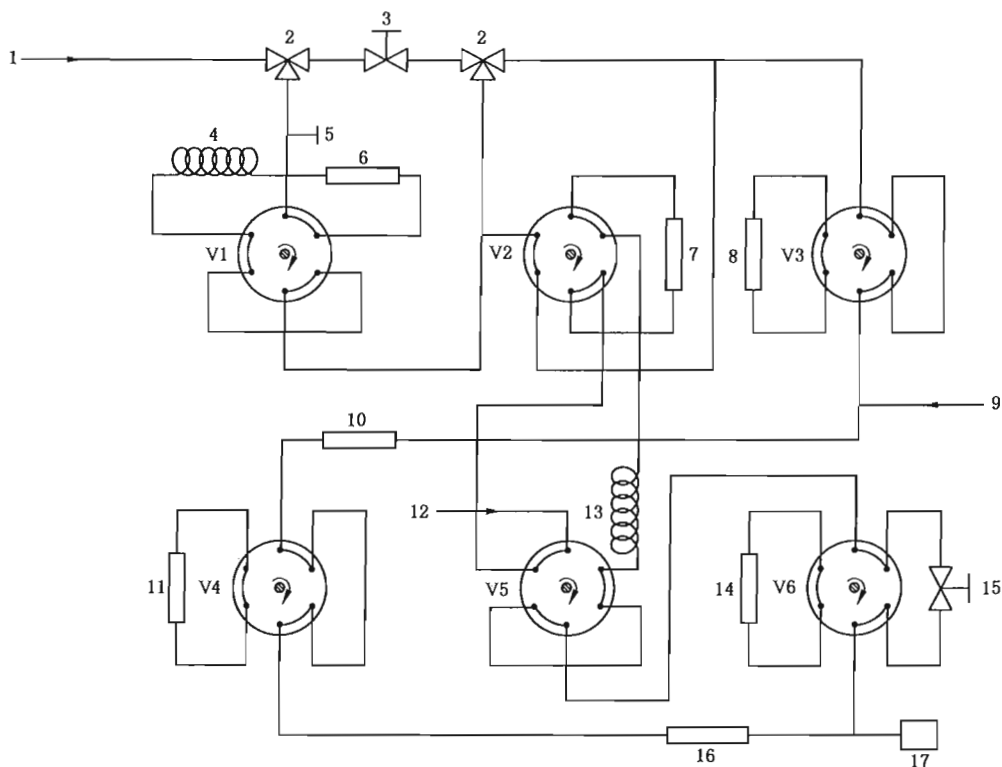
图 B.1 给出了仪器的典型配置图。

表 B.1 推荐的色谱柱要求

名称	长度/cm	内径/mm	固定相	说明
硫酸盐柱 I	30	2	150 μm ~ 178 μm 的 Chromosorb ^a 750 上,涂 50%硫酸盐	捕集醇类和芳烃
极性柱	270	2	178 μm ~ 250 μm 的 Chromosorb ^a PAW 上,涂 30% OV 275	分离脂肪烃和低 沸点芳烃
非极性柱	1500	0.53	5 μm OV 101 甲基硅氧烷	分离醇和高沸点 芳烃
13X 分子筛柱	170	1.7	150 μm ~ 178 μm 的 Chromosorb ^a 750 上,涂 3% 13X 分子筛	分离烷烃和环 烷烃
硫酸盐柱 II	30	3	150 μm ~ 178 μm 的 Chromosorb ^a 750 上,涂 50%硫酸盐	捕集醚类
烯烃吸附阱	30	3	8%的银盐涂在 150 μm ~ 178 μm 的 硅胶上	捕集烯烃
聚苯乙烯柱	90	2	150 μm ~ 178 μm 的 Porapak ^b P	分离芳烃、醇和醚
加氢催化器	5.5	1.7	2%铂涂在氧化铝上	对不饱和碳氢化 合物加氢
5A 分子筛柱	30	2	5A 分子筛	分离正构烃和异 构烃

^a Chromosorb 是 Johns-Manville 公司商品名称,提供此信息是为了方便用户,如果能够证明其他产品能得到相同的结果,也可用该产品。

^b Porapak 是 Associates 公司商品名称,提供此信息是为了方便用户,如果能够证明其他产品能得到相同的结果,也可用该产品。



说明：

V1~V6 是色谱柱开关阀。

- | | |
|--------------|----------------|
| 1——载气前入口； | 10——铂柱(加氢催化剂)； |
| 2——三通阀； | 11——5A 分子筛柱； |
| 3——针形阀； | 12——载气后入口； |
| 4——OV-275 柱； | 13——非极性柱； |
| 5——进样口； | 14——聚苯乙烯柱； |
| 6——硫酸盐柱 I； | 15——旁通阀； |
| 7——硫酸盐柱 II； | 16——13X 分子筛柱； |
| 8——烯烃吸附阱； | 17——火焰离子化检测器。 |
| 9——铂柱的氢气； | |

图 B.1 仪器典型配置图

附录 C
(规范性附录)

推荐的色谱系统温度控制条件参数和示例

C.1 推荐的色谱系统温度控制条件参数

表 C.1~表 C.4 中给出推荐的色谱系统温度控制条件参数, 试验仪器按照表 C.1~表 C.4 中提到的内容来设置相关参数。

表 C.1 推荐的车用汽油(无含氧化合物)色谱系统温度控制条件参数表

名称	温度/°C	最大加热时间/min	最大冷却时间/min
硫酸盐柱 I	175(恒温)	—	—
极性柱	130(恒温)	—	—
非极性柱	130(恒温)	—	—
烯烃吸附阱	第一阶段捕集温度: 95 ± 5 ; 第二阶段捕集温度: 148 ± 2 ; 烯烃解析温度: 280	1	5
13X 分子筛柱	90~430, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	—	—
聚苯乙烯柱	115(恒温)	—	—
硫酸盐柱 II	110(恒温)	—	—
铂柱(加氢催化剂)	180(恒温)	—	—
5A 分子筛柱	120~450, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	—	—
色谱柱切换阀	130(恒温)	—	—
进样口	130(恒温)	—	—
检测器	190(恒温)	—	—
柱温箱	130(恒温)	—	—

表 C.2 推荐的车用汽油(有含氧化合物)色谱系统温度控制条件参数表

名称	温度/°C	最大加热时间/min	最大冷却时间/min
硫酸盐柱 I	初始温度: 163 ± 3 ; 含氧化合物解析温度: 280	2	5
极性柱	130(恒温)	—	—
非极性柱	130(恒温)	—	—
烯烃吸附阱	第一阶段捕集温度: 95 ± 5 ; 第二阶段捕集温度: 148 ± 2 ; 烯烃解析温度: 280	1	5

表 C.2 (续)

名称	温度/℃	最大加热时间/min	最大冷却时间/min
13X 分子筛柱	90~430, 升温速率 10 °C/min	—	—
聚苯乙烯柱	初始温度: 120±5, 洗脱温度: 280	1	5
硫酸盐柱 II	初始温度: 170±5; 含氧化合物解析温度: 280	1	5
铂柱(加氢催化器)	180(恒温)	—	—
5A 分子筛柱	120~450, 升温速率 10 °C/min	—	—
色谱柱切换阀	130(恒温)	—	—
进样口	130(恒温)	—	—
检测器	190(恒温)	—	—
柱温箱	130(恒温)	—	—

表 C.3 推荐的重整汽油色谱系统温度控制条件参数表

名称	温度/℃	最大加热时间/min	最大冷却时间/min
硫酸盐柱 I	175(恒温)	—	—
极性柱	130(恒温)	—	—
非极性柱	130(恒温)	—	—
烯烃吸附阱	捕集温度: 165; 烯烃解析温度: 280	1	5
13X 分子筛柱	90~430, 升温速率 10 °C/min	—	—
聚苯乙烯柱	115(恒温)	—	—
硫酸盐柱 II	110(恒温)	—	—
铂柱(加氢催化器)	180(恒温)	—	—
5A 分子筛柱	120~450, 升温速率 10 °C/min	—	—
色谱柱切换阀	130(恒温)	—	—
进样口	130(恒温)	—	—
检测器	190(恒温)	—	—
柱温箱	130(恒温)	—	—

表 C.4 推荐的重整原料油色谱系统温度控制条件参数表

名称	温度/℃
硫酸盐柱 I	175(恒温)
极性柱	130(恒温)
非极性柱	130(恒温)

表 C.4 (续)

名称	温度/°C
13X 分子筛柱	90~430, 升温速率 10 °C/min
聚苯乙烯柱	115(恒温)
硫酸盐柱 II	110(恒温)
铂柱(加氢催化器)	180(恒温)
5A 分子筛柱	150~450, 升温速率 10 °C/min
色谱柱切换阀	130(恒温)
进样口	130(恒温)
检测器	190(恒温)
柱温箱	130(恒温)

C.2 示例

C.2.1 一个典型洗脱顺序示例如下:

- 首先醇和高沸点的芳烃被捕集在一个吸附阱上(硫酸盐柱 I), 轻芳烃通过一个极性色谱柱(例如 OV 275)与其他组分分离;
- 通过另一个吸附阱(硫酸盐柱 II), 醚被捕集与其它组分分离;
- 烯烃通过烯烃吸附阱(例如银盐), 分两步与饱和烃分离, 由于烯烃吸附阱的捕集能力有限, 对于丁烯含量很高或总烯烃含量很高的组分, 分两步捕集是有必要的, 只要烯烃吸附阱的容量允许, 也可以一步分离;
- 接下来用 13X 分子筛色谱柱将剩余的饱和烃按碳数分离成烷烃和环烷烃;
- 醚从吸附阱(硫酸盐柱 II)被解析出来, 并按照其沸点被分离和检测;
- 烯烃从烯烃吸附阱中解析后, 在铂柱(加氢催化器)上被加氢饱和转化成相应的饱和烃, 通过 13X 分子筛色谱柱分离和检测;
- 醇和高沸点芳烃从极性色谱柱和吸附阱(硫酸盐柱 I)中被洗脱出来, 用非极性色谱柱(例如 OV 101)将其分离, 并按照其沸点分离和检测。

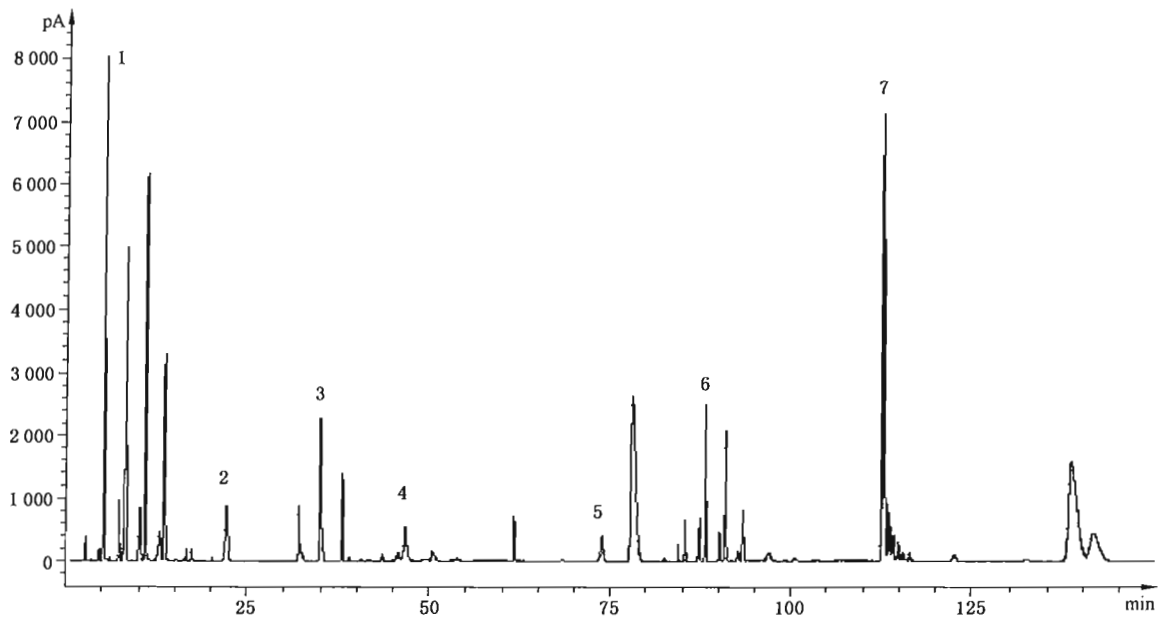
C.2.2 附录 D 中 D.1 典型样品色谱图展示了附录 C.2 示例中提及的典型样品洗脱示例。

附录 D
(资料性附录)
样品色谱图

D.1 典型样品色谱图

图 D.1 和图 D.2 展示了附录 C.2 示例中提及的一个样品色谱图,该色谱图具有典型的洗脱顺序。图 D.3 给出一个显示乙醇洗脱的更详细的色谱图,该图表明乙醇正好在碳 9 芳烃之前洗脱出来(正如谱图中所示)。

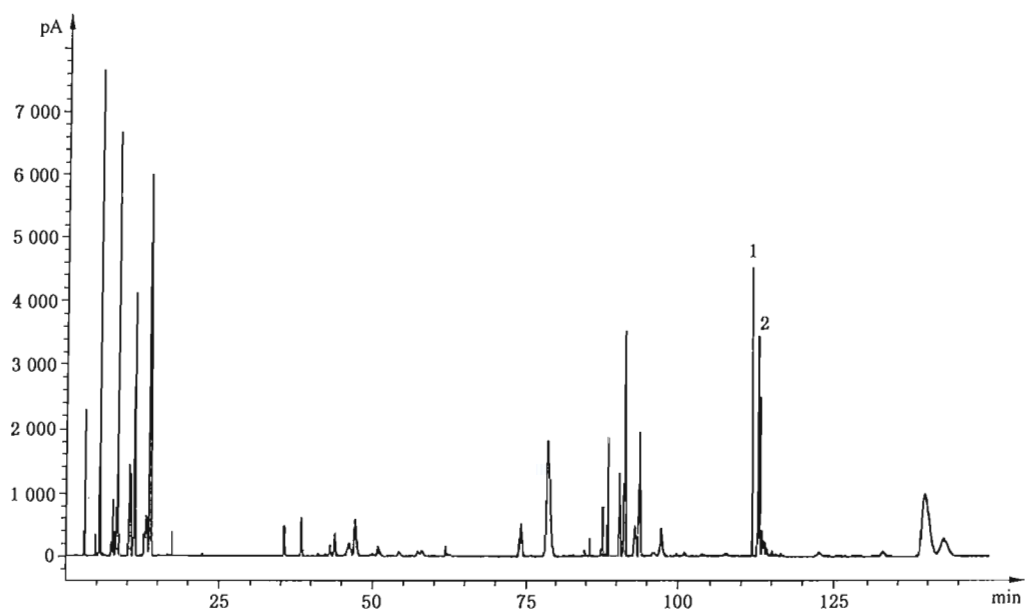
参照 EN/TR 15745 比对试验研究报告制定,其中列举了结果报告的要求,其他详细的色谱图参见研究报告或制造商手册。



说明:

- 1——饱和烃碳 3~碳 8;
- 2——甲基叔丁基醚;
- 3——烯烃碳 4~碳 6;
- 4——饱和烃碳 7~碳 10;
- 5——苯;
- 6——烯烃;
- 7——芳烃。

图 D.1 含有甲基叔丁基醚的汽油样品的典型色谱图

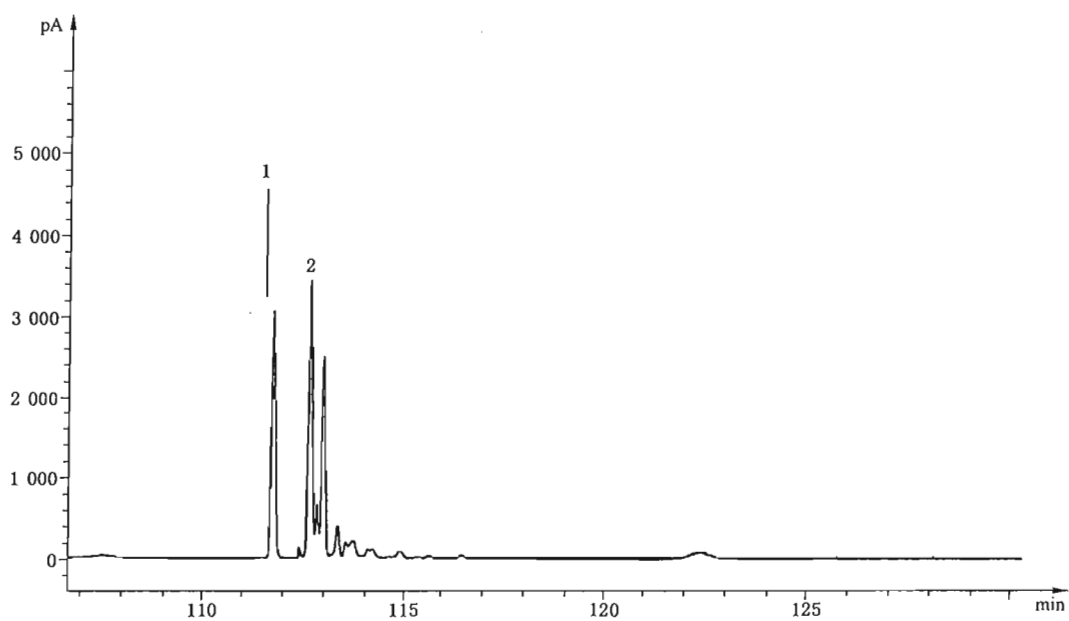


说明:

1——乙醇(111.7 min);

2——碳 9 芳烃。

图 D.2 含乙醇的汽油样品的典型色谱图



说明:

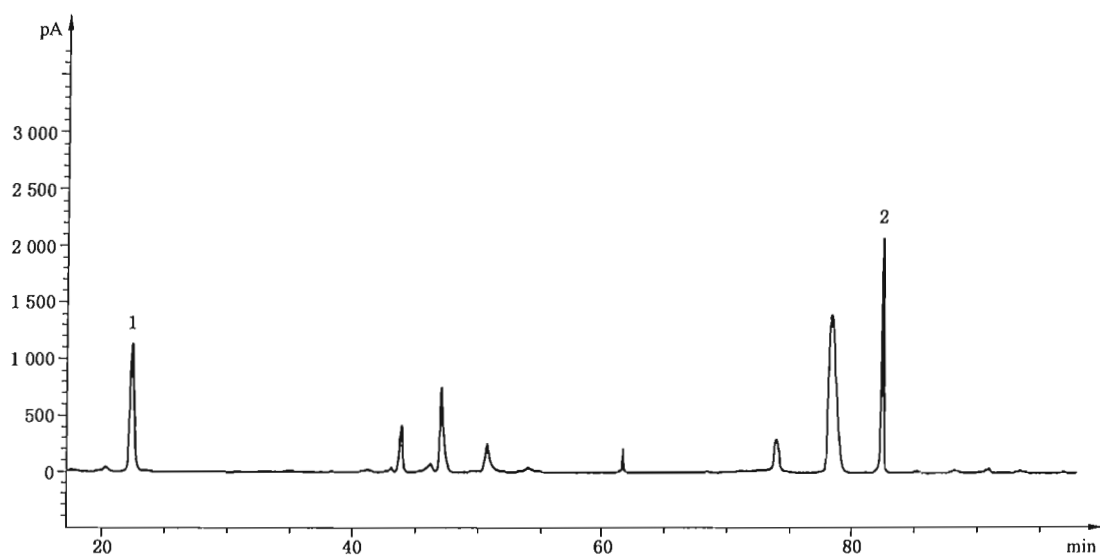
1——乙醇(111.7 min);

2——碳 9 芳烃。

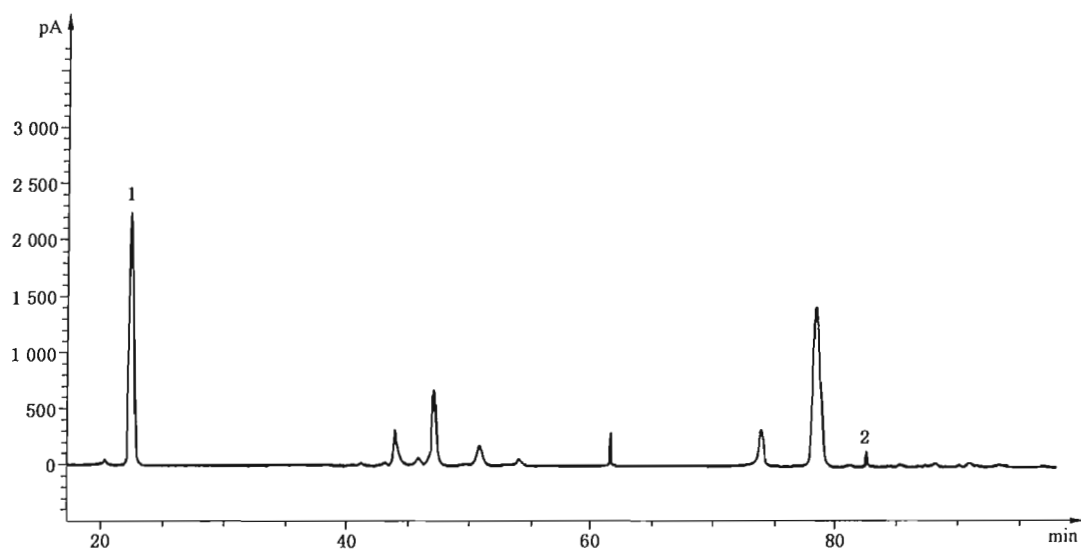
图 D.3 图 D.2 的放大部分,显示乙醇的洗脱色谱图

D.2 硫酸盐柱 II 分离温度高的干扰

如果硫酸盐柱 II 的分离温度太高,部分醚(甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚)可能被该柱洗脱出来,将会(部分)保留在烯烃吸附阱上,随后醚会作为 C4 烯烃洗脱出来。图 D. 4a) 显示分离温度超过 125 °C 的谱图,图 D. 4b) 显示分离温度超过 115 °C 的色谱图。



a) 分离温度超过 125 °C 的色谱图



b) 分离温度超过 115 °C 的色谱图

说明:

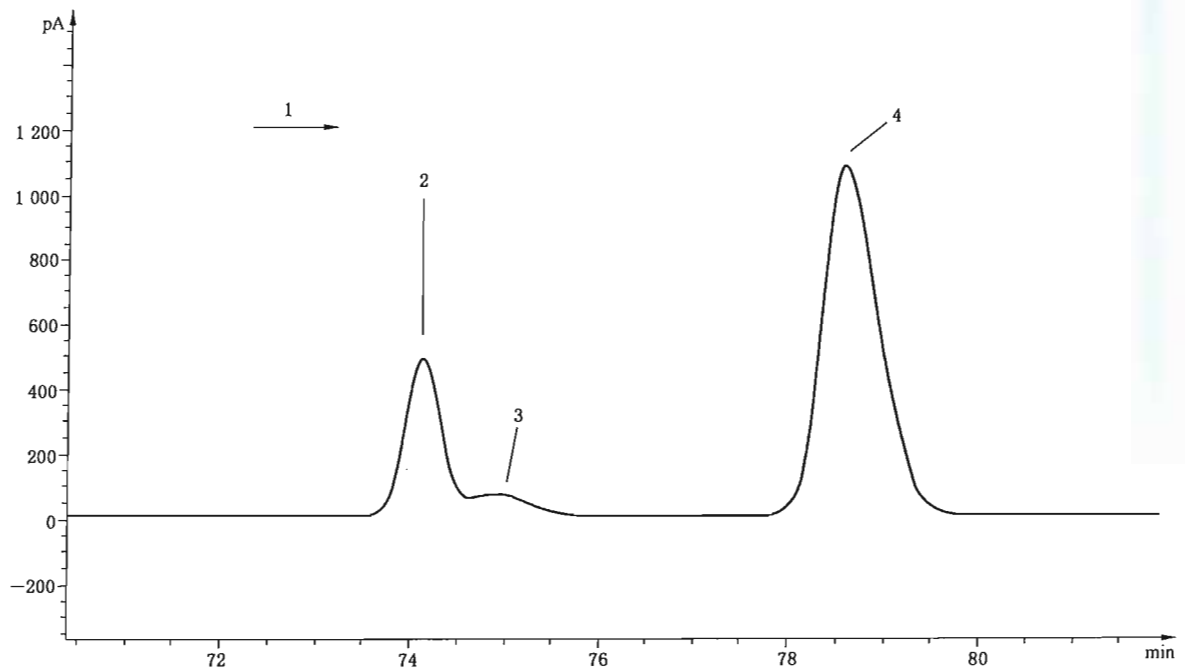
1——甲基叔丁基醚;

2——碳 4 烯烃。

图 D.4 硫酸盐柱 II 分离温度太高,醚的干扰色谱图

D.3 硫酸盐柱 I 分离温度低的干扰

如果硫酸盐柱 I 的分离温度太低,不是所有的醚(最可能的是叔戊基甲醚)都从该柱洗脱出来,而是在第一段芳烃馏分中洗脱出来,在叔戊基甲醚存在的情况下,它可能作为苯的肩峰洗脱,具体参见图 D.5。



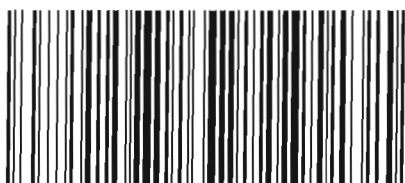
说明:

- 1——第一段芳烃馏分;
- 2——苯;
- 3——叔戊基甲醚肩部;
- 4——甲苯。

图 D.5 硫酸盐柱 I 分离温度太低,醚的干扰色谱图

参 考 文 献

- [1] SH/T 0663 汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)
 - [2] SH/T 0720 汽油中含氧化合物测定法(气相色谱及氧选择性火焰离子化检测器法)
 - [3] ISO 4259 石油产品试验方法精密度数据的确定和应用
 - [4] EN/TR 15745 液体石油产品 烃类组成和含氧化合物的测定(多维气相色谱法) 比对试验研究报告
-



GB/T 28768—2012

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-46013

定价: 24.00 元