

石油馏分沸程分布测定法
(气相色谱法)

(2004年确认)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用气相色谱仪测定石油馏分沸程分布的方法。

本标准适用于常压终馏点低于或等于 538℃、蒸气压低到能在室温下进样和沸程范围大于 55℃的石油产品或馏分。

本标准不适用于汽油或汽油组分，也不适用于非石油烃馏分。

2 引用标准

GB/T 255 石油产品馏程测定法

GB/T 6536 石油产品蒸馏测定法

GB/T 9168 石油产品减压蒸馏测定法

3 术语

3.1 初馏点(IBP): 累加面积等于所得色谱图总面积 0.5% 的温度点。

3.2 终馏点(FBP): 累加面积等于所得色谱图总面积 99.5% 的温度点。

3.3 收率: 色谱图的累加面积百分数, 相当于试样的质量百分收率。

3.4 切片积分: 将色谱图曲线和色谱基线包络的面积按相等时间间隔进行积分, 称为切片积分。

由切片积分所得的每片的积分数称为切片面积, 相等的时间间隔称为切片宽度。为消除噪声与残存影响, 切片面积需加以适当修正。

4 意义与应用

4.1 本标准可用于炼油加工产品的馏程测定。

4.2 本标准所得沸程分布基本上相当于实沸点蒸馏所测得的馏程, 它们的测定结果不同于 GB/T 255、GB/T 6536 或 GB/T 9168 几种蒸馏方法的测定结果。

5 方法概要

将试样导入能按沸点增加次序分离烃类的气相色谱柱。于程序升温的柱条件下, 检测和记录整个分离过程的色谱图及其面积。在相同的条件下, 测定沸程范围宽于被测试样的已知正构烷烃混合物, 由此得到保留时间-沸点校正曲线。从这些数据可以获得被测试样的沸程分布。

6 仪器与材料

6.1 仪器

6.1.1 气相色谱仪: 必须具备以下特性。

6.1.1.1 检测器：主要使用火焰离子化检测器(FID)，也可以使用热导检测器(TCD)。检测器必须在本标准规定的试验条件下，至少能以绘图仪满刻度10%的峰高检测出1.0%的正十二烷，同时不降低8.3条中定义的分离度。在此灵敏度下操作，所得基线漂移每小时不大于1%的满刻度。检测器也必须具有在最高柱温下连续操作的能力，并且它与色谱柱之间的连接不能有任何冷区。检测器响应的校正参见附录A。

6.1.1.2 色谱柱温程序控制器

a. 具有足够的程序升温能力，使得试样的初馏点得到至少1min以上的保留时间，以及能将试样完全洗脱出色谱柱。同时，程序升温速率必须满足9.3条中所说明的校正混合物每个组分的保留时间获得0.1min的重复性。

b. 当初馏点低于93℃时，要求初始柱温低于环境温度。但是，不能低于表1规定的初始柱温。

6.1.1.3 进样器：在足够高的温度下能将终馏点538℃的烃类试样完全气化，并且处在相当于最高柱温下能连续操作使用。也可以用能程序升温到最高柱温的柱头进样器。进样器与色谱柱之间的连接应避免任何冷区。

注：在更换新进样隔片后需将进样器升温到300℃以上温度工作时，必须先做空白运行，以便检查新隔片可能产生的流失峰。必要时在操作温度下老化一定时间。

6.1.2 绘图仪：具有0~1V信号量程和2s或更快的满刻度响应时间。

6.1.3 积分仪：为了测量色谱图的累加面积，必须配备电子积分器或计算积分仪或微机积分系统。该积分设备必须具有测量峰的保留时间和峰面积的能力。它们还应具备将检测讯号连续转换为周期性面积切片的能力。测得的最大切片面积必须在所用测量系统的线性范围之内。

6.1.4 色谱柱：在测试条件下典型的石油烃能按沸点增加次序分离，以及柱分离度(见8.3条)在3~8的色谱柱与相应操作条件都可以使用。典型色谱柱条件见表1。

6.1.5 流量控制器：必须能使载气流在柱温的整个范围内保持 $\pm 1\%$ 的稳定性。推荐将进入色谱仪的载气压力调节在约500kPa \pm 150kPa范围内。

6.1.6 微量注射器：满量程1~10 μ L。

6.2 材料

6.2.1 载气：火焰离子化检测器使用氮、氦或氩气。热导检测器使用氮或氩气。

注意：氮、氦或氩气是处于高压下的压缩气体。关于高压气源的安全使用按照国家有关规定执行。

6.2.2 燃烧气：氦用作火焰离子化检测器的燃烧气。

注意：氢气在高压下是极易燃烧的气体。关于高压氢气源的安全使用按照国家有关规定执行。

6.2.3 助燃气：空气(烃类含量小于 $1 \times 10^{-6} m/m$)用于火焰离子化检测器的助燃气。

7 试剂

7.1 固定液：甲基硅酮橡胶或甲基硅酮流体固定液，色谱试剂。

7.2 填充柱载体：各种色谱用硅藻土，或硅烷化硅藻土载体，60~100目，色谱试剂。

7.3 正辛烷：分析纯。

7.4 二硫化碳：分析纯。

注意：二硫化碳是一种极易挥发、可燃和有毒溶剂。

7.5 参考油：参考油1号，参考油2号，其沸程分布见附录B。

注意：如果使用表1以外的固定相，要求用一些烷基苯化合物(如邻二甲苯、正丁苯、1,3,5-三甲苯、正癸苯和正十四烷基苯)的测试证实，该固定相是否具有按沸点增加次序分离烃类的特性(见附录C中图C1)。

表 1 典型色谱操作条件

项 目	1	2	3	4	5
柱长, m	1.2	1.5	0.5	0.6	0.5~0.75
柱外径, mm	6.4	3.2	3.2	6.4	3.0~3.2
固定液	OV-1	SE-30	UC-W98	SE-30	交联或键合 OV-1 或 OV-101
固定液含量, % (m/m)	3	5	10	10	10
填充柱载体	S ¹⁾	G ²⁾	P ³⁾	P ³⁾	上试 102 或 202 ⁴⁾
载体筛目	60~80	60~80	80~100	60~80	60~80
柱初温, °C	-20	-40	-30	-50	-10~35
柱终温, °C	360	350	360	390	350
程序升温速率, °C/min	10	6.5	10	7.5	8~10
载气	氮	氮	氮	氮	氮
载气流速, mL/min	40	30	25	60	25~30
检测器	TCD	FID	FID	TCD	FID 或 TCD
检测器温度, °C	360	370	360	390	350
进样器温度, °C	360	370	350	390	350
试样进样量, μ L	4	0.3	1	5	1
柱分离度 (R)	5.3	6.4	3.5	3	4~6

注: 1) Diatoperts S——硅烷化处理。

2) Chromosorb G——酸洗、硅烷化处理。

3) Chromosorb P——酸处理。

4) 上试 102 或上试 202——硅烷化处理。

8 准备工作

8.1 混合物的配制

8.1.1 柱分离度检测混合物: 将各为 1% (m/m) 的 $n_{C_{16}}$ 和 $n_{C_{18}}$ 溶解在适当的溶剂中, 例如正辛烷, 制成柱分离度检测用的混合物。

8.1.2 校正混合物: 称取近似等量的 $n_{C_5} \sim n_{C_{40}}$ 正构烷组分的混合物, 用二硫化碳作稀释溶剂, 配制成稀释比为 1:1 至 1:100 的正构烷烃校正混合物。校正混合物中至少有一个正构烷烃组分具有低于试样初馏点的沸点。正构烷烃的沸点数据列于表 2。

8.2 色谱柱的制备: 只要能制备出满足 8.3 条要求的色谱柱都可采用。色谱柱在正式使用前必须在最高使用温度下加以老化, 以便减少由于固定液流失而引起的基线漂移。

8.2.1 色谱柱的老化

8.2.1.1 将色谱柱一端与进样器相连, 另一端放空。

8.2.1.2 在室温下用载气彻底净化色谱柱。

8.2.1.3 关断载气, 让色谱柱降至常压。

8.2.1.4 用盲柱接头封闭色谱柱放空端。

8.2.1.5 将柱温升至最高操作温度。

8.2.1.6 在无载气情况下将柱温保持在该温度至少 1h。

表 2 正构烷烃的沸点

碳 数	沸 点,℃	碳 数	沸 点,℃
2	-89	24	391
3	-42	25	402
4	0	26	412
5	36	27	422
6	69	28	431
7	98	29	440
8	126	30	449
9	151	31	458
10	174	32	466
11	196	33	474
12	216	34	481
13	235	35	489
14	254	36	496
15	271	37	503
16	287	38	509
17	302	39	516
18	316	40	522
19	330	41	528
20	344	42	534
21	356	43	540
22	369	44	545
23	380		

8.2.1.7 冷却色谱柱至 100℃以下。

8.2.1.8 重新将放空端打开并连接至检测器, 打开载气。

8.2.1.9 在正常载气流速下, 将色谱柱程序升温到最高操作温度几次。

8.2.2 对 10%(m/m)含量的固定液的色谱柱, 采用正常载气流速净化, 同时让它保持在最高操作温度一定时间, 也是有效的老化处理方法。高温保持时间视色谱柱情况而定, 一般几小时至十几小时。

8.3 色谱柱的分度度: 为了使本标准在不同实验室对相同试样获得一致的沸程分布测定结果, 色谱柱的分度度(R)规定应在 3~8 之间。分度度通过与试样测定相同条件下, 测定 8.1.1 的混合物, 见图 1, 然后按式(1)计算:

$$R = 2(t_2 - t_1) / [1.699(W_1 + W_2)] \dots\dots\dots (1)$$

式中: t_1 、 t_2 ——分别为 nC_{16} 与 nC_{18} 峰的保留时间, s;

W_1 、 W_2 ——分别为 nC_{16} 峰与 nC_{18} 半峰宽, s。

8.4 FID 离子头的清洗: 由于固定液的高温流失, 硅橡胶蒸气的燃烧会在离子头喷嘴周围形成晶状沉积物, 从而影响 FID 的响应特性。严重时堵塞喷嘴, 点不着火, 无响应讯号。因此, 在正式测定试样之前或以后应定期清除沉积物。

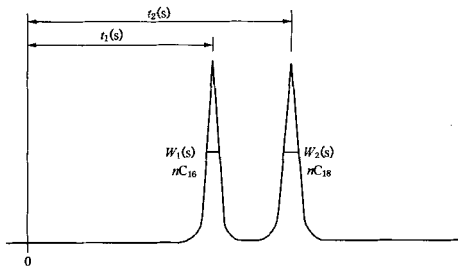


图1 柱分离度检验色谱图

9 试验步骤

9.1 试验条件表

为了使测定结果获得最佳重复性，应参照表1编好一个试验条件的时间事件表，以便作业能在此事件表及色谱模拟蒸馏软件控制下循环进行。此表事件包括程序升温参数、色谱柱冷却返回的初始温度、平衡时间、进样注射和系统启动、分析作业与终温保持时间、积分参数以及其他操作条件。

注：本标准的软件石油化工科学研究院可以提供。

9.2 基线补偿分析

在本标准规定的程序升温条件下，固定液的流失会引起固有的色谱基线漂移，必须从试样分析数据中扣除。在每天做试样分析之前至少进行一次基线补偿分析。做法是，在与试样分析严格相同的条件下完成空白分析，即不注入试样，记录色谱基线讯号。基线补偿分析需要反复进行，直到获得有效残存总面积小于样品总面积的0.3%，并且具有稳定高温平台的补偿基线为止。在试样分析时由所得讯号中扣除补偿基线讯号。基线补偿分析也可以用于两次试样分析之间或多次试样分析之后，以便考察仪器状况或试样残留情况。

必须密切注意影响色谱基线稳定的各种因素。例如，柱流失、隔片流失情况，检测器温度控制情况，载气流量稳定性，气密情况，以及仪器基线漂移、噪声等情况。

9.3 保留时间对沸点的校正

最好在每天做试样分析之前按8.1.2进行正构烷烃混合物的校正分析。在8.1条试验条件下，将0.2~2.0 μ L的正构烷烃混合物注入色谱仪。记录每个组分的峰保留时间及峰面积。

9.3.1 校正混合物的试样进样量不能超过柱负荷。柱负荷与固定液含量成正比关系。超柱负荷会引起峰形及保留时间畸变，从而导至沸程分布测定误差。

9.3.2 应用所记录的校正混合物各组分的保留时间与沸点数据作一张校正表。

9.3.3 按校正表画出沸点-保留时间曲线，如图2所示。正构烷烃的沸点参见表2。非正构烷烃的沸点见附录C。

9.3.4 为了获得好的精密度，沸点-保留时间校正曲线基本上应当是一条直线。试样的初馏点越低，色谱柱的初温也应越低。如果初温过高，将会在曲线的低端出现明显的弯曲，从而降低该沸点范围的精密度。事实上不可能消除对应于室温以下曲线低端的弯曲现象。因此，重要的是应该在低于试样初馏点的曲线部分至少有一个校正点。虽然校正曲线上端外推有较好准确度，但是为了获得最佳准确度，校正应包括试样高低两端的沸点范围。

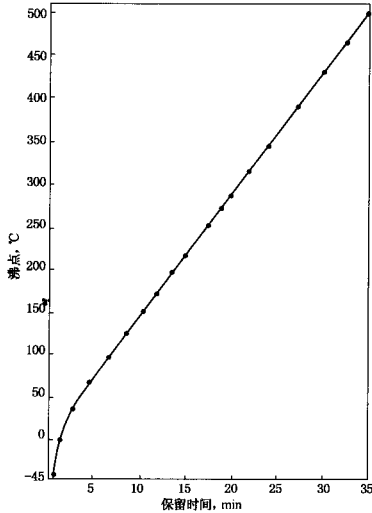


图2 校正曲线

9.4 参考油样的分析

为了考察所用色谱仪、色谱分析过程计算方法，可以用参考油1号或参考油2号，在9.1条试验条件下完成分析。

9.4.1 参考油样的测定结果必须与附录B中所列值相吻合。

9.4.2 最好每周用参考油检查一次，以便及时发现仪器与操作条件的变化，加以修正。

9.5 试样分析

严格遵照9.1条所规定的试验条件与时间事件表，将试样注射进色谱仪，测量和记录整个分析过程所得的连续面积切片。切片宽度不得大于校正曲线上538℃对应保留时间的1%。

9.5.1 注意选用适当的试样量，不应使某些峰超过检测器的线性范围。对FID，通常进样量选择0.2~1.0 μ L为好。对TCD，进样量一般在2~10 μ L较为合适。

9.5.2 由于色谱模拟蒸馏对色谱柱分离度加以限制，试样组分峰不能完全分离，所以在分析过程中没有必要改变灵敏度。

9.5.3 试样分析过程必须进行到全部组分谱图返回恒定色谱基线之后，所以恒定基线点的判别对本标准是重要的。

面积切片变化速率(R_a)按式(2)计算：

$$R_a = (A_i - A_{i-1})/W \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： A_i ——给定切片积分时间末时的修正切片累加面积，积分单位；

A_{i-1} ——前一切片积分时间末时的修正切片累加面积，积分单位；

W ——切片宽度，s。

由规定分析作业结束时间向作业开始时间检查，对应于面积切片变化速率 R_a 首次超过试样修正总面积 $\times 10^{-6}$ 的点，被认为是返回恒定基线的点，也是试样由色谱柱洗脱的结束。

10 计算

10.1 归一化面积百分数，即收率 S_i [% (m/m)] 按式(3)计算：

$$S_i = 100B_i/S \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： B_i ——从分析开始至返回稳定基线过程中，任意给定时间的修正累加切片面积；

S ——试样总的色谱面积，等于第一个稳定基线点对应的修正累加切片面积。

10.2 初馏点：找到对应于归一化百分数 0.5% (m/m) 的时间，并通过正构烷烃校正数据的线性内插求出对应于该时间的温度，即是初馏点 (IBP)，℃。

10.3 终馏点：找到对应于归一化百分数为 99.5% (m/m) 的时间，通过正构烷烃校正数据的线性内插求出对应时间的温度，即是终馏点 (FBP)，℃。

10.4 其他收率点：找到从 1% ~ 99% (m/m) 对应于归一化面积整数百分数的时间，并通过正构烷烃校正数据的线性内插求出对应时间的温度，即为相应的收率点温度，℃。

11 报告

以 1% ~ 99% (m/m) 收率的 1% 的间隔，包括初馏点与终馏点报告对应的整数温度，℃。也可以按用户需要编制其他报告。

注：如果想要得到沸程分布曲线，则利用正坐标纸绘出每个沸点温度对应收率的点。将初馏点绘在收率为零的点，终馏点绘在收率为 100% (m/m) 的点，连接各点得到一条平滑曲线。

12 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

12.1 重复性：同一操作者用同一仪器重复测定两次结果之差不应大于下列数值。

收率, % (m/m)	重复性, ℃
IBP	4
5	2
10 ~ 40	2
50 ~ 90	2
95	3
FBP	7

12.2 再现性：由不同实验室各自提出的两个结果之差不应大于下列数值：

收率, % (m/m)	再现性, ℃
IBP	15
5	6
10 ~ 40	6
50 ~ 90	6
95	7
FBP	16

附录 A
检测器响应校正
(补充件)

对 FID 检测器本标准假定石油烃类化合物的响应值正比于它们的质量，可以不用进行严格校正。然而，对 TCD 检测器不加校正会造成明显偏差。为了进行响应校正，在用于试样分析相同的试验条件下，分析 8.1.2 中配制的正构烷烃混合物。然后按式(A1)计算每个正构烷烃对正十烷的相对响应因子：

$$F_n = C_n/A_n/C_{nc_{10}}/A_{nc_{10}} \dots\dots\dots (A1)$$

式中： C_n ——混合物中某正构烷烃的浓度；
 A_n ——混合物中该正构烷烃的峰面积；
 $C_{nc_{10}}$ ——混合物中正十烷的浓度；
 $A_{nc_{10}}$ ——混合物中正十烷的峰面积。

每个正构烷烃的相对响应因子两次测定结果的偏差应小于 1 ± 0.1 。运用测得的正构烷烃相对响应因子对试样各相应累加面积进行校正，然后计算馏程数据。

附录 B
参考油沸程分布测定的允许范围
(补充件)

表 B1

收 率, % (m/m)	参考油 1 号	参考油 2 号
	沸 点, °C	沸 点, °C
初馏点	106 ~ 122	75 ~ 105
5	140 ~ 146	110 ~ 122
10	165 ~ 173	127 ~ 139
15	192 ~ 200	167 ~ 179
20	217 ~ 225	191 ~ 203
30	254 ~ 262	215 ~ 227
40	283 ~ 291	237 ~ 249
50	307 ~ 317	260 ~ 272
60	327 ~ 337	288 ~ 300
65	338 ~ 348	303 ~ 315
70	349 ~ 359	317 ~ 329
75	359 ~ 369	337 ~ 349
80	371 ~ 381	354 ~ 366
85	384 ~ 394	372 ~ 384
90	399 ~ 409	390 ~ 402
95	419 ~ 431	416 ~ 430
终馏点	462 ~ 488	464 ~ 496

附录 C

非正构烷烃的沸点

(参考件)

C1 在某些高沸点多环型化合物的沸点与保留时间的关系中,存在明显的偏差。当把这些化合物的保留时间与常压沸点相同的正构烷烃相比较时,这些环状化合物表现出先从硅橡胶柱中洗脱出来。图 C1 所示的 30 多种非正构烷烃化合物是沿着正构烷烃校正曲线画出来的。标数点的化合物名称可由表 C1 查出。这张图上的点按常压沸点对待的保留时间作图。如果使用不同含量的固定相,或不同的程序升温速率,则正构烷烃曲线(实线)的斜率和曲率将会改变,但是相对关系基本不变。几种化合物由曲线上估计所得的模拟蒸馏沸点与实际沸点偏差列于表 C2。表 C2 也列出了 1.333kPa 与 101.325kPa 两种压力下所得的沸点偏差,显然在 1.333kPa 压力下的偏差更小一些。这表明由气相色谱所得的蒸馏数据非常接近于减压蒸馏所得的数据。因为多环化合物的蒸气压-温度曲线和正构烷烃曲线的斜率和曲率不同,因此应用正构烷烃的常压沸点时,将出现明显的偏差。

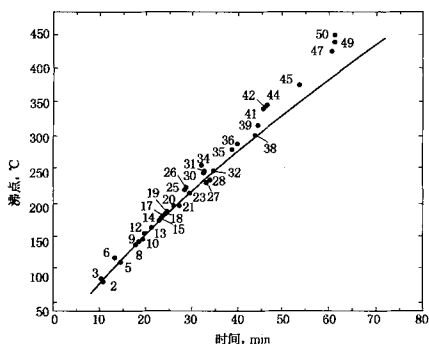


图 C1 高沸点多环化合物的沸点-保留时间关系(见表 C1)

表 C1 标数点化合物的名称(见图 C1)

标数点	沸点, °C	化合物	标数点	沸点, °C	化合物
2	80	苯	14	171	1-癸烯
3	84	噻吩	15	173	仲丁基苯
5	111	甲苯	17	178	2,3-二氢化萘
6	116	吡啶	18	183	正丁基苯
8	136	2,5-二甲基噻吩	19	186	反-十氢化萘
9	139	对二甲苯	20	194	顺-十氢化萘
10	143	二正丙基硫化物	21	195	二正丙基二硫化物
12	152	异丙基苯	23	213	1-十二烯
13	159	1-六氢化茚满	25	218	萘

续表 C1

标数点	沸点,℃	化 合 物	标数点	沸点,℃	化 合 物
26	221	2, 3-苯并噻吩	39	314	1-十八烯
27	227	二正戊基硫化物	41	339	菲
28	234	三异丙基苯	42	342	蒽
30	241	2-甲基萘	44	346	吡啶
31	245	1-甲基萘	45	395	茈
34	254	吡啶	47	424	苯稠[9, 10]菲
35	279	二氢茈	49	438	并四苯
38	298	正癸基苯	50	447	蒽

表 C2 模拟蒸馏沸点对实际沸点的偏差

化 合 物	沸点,℃ 101.325kPa	对实际沸点偏差,℃	
		101.325kPa	1.333kPa
苯	80	3	-2
噻吩	84	4	1
甲苯	111	2	-1
对二甲苯	139	0	2
1-十二烯	213	0	0
萘	218	-11	-4
2, 3-苯并噻吩	221	-13	0
2-甲基萘	241	-12	-2
1-甲基萘	245	-12	-1
二苯并噻吩	332	-32	-6
菲	339	-35	-9
蒽	342	-36	-8
茈	395	-48	-16
蒽 ¹⁾	447	-60	—

注：1)对蒽无 1.333kPa 的数据。

C2 当与实验室蒸馏比较时，上述偏差不会导致显著误差，因为当柱顶馏出物温度接近 260℃时，为防止试样裂化必须降低压力。于是，蒸馏数据就和气相色谱模拟蒸馏的数据具有相同的偏差。三个高沸点石油馏分的实沸点蒸馏数据与模拟蒸馏数据的比较见表 C3。实沸点蒸馏是在 1.33kPa 压力下于 100 个理论塔板的旋带精馏柱上进行的。

C3 澄清油特别令人感兴趣，因为含有高百分数的多环芳烃化合物，并且那些炼焦所得的高硫焦化馏出油将含有环状硫化物和复杂烯烃类化合物。

表 C3 重馏出油的蒸馏

收率 % (m/m)	直馏馏出油		高硫焦化馏出油		澄清油	
	实沸点 ℃	模拟蒸馏 ℃	实沸点 ℃	模拟蒸馏 ℃	实沸点 ℃	模拟蒸馏 ℃
初馏点	230	215	223	209	190	176
10	269	263	274	259	318	302
20	304	294	296	284	341	338
30	328	321	316	312	357	358
40	343	348	336	344	377	375
50	367	373	356	364	390	391
60	394	398	377	386	410	409
70	417	424	399	410	425	425
80	447	451	427	434	445	443
90	—	488	462	467	—	469
95	—	511	482	494	—	492
100	—	543	—	542	—	542

附加说明:

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院、上海高桥石油化工公司炼油厂负责起草。

本标准主要起草人由源鹤、吴建华。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D8887—89《石油馏分沸点范围分布测定法(气相色谱法)》。