

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0606—2005
代替 SH/T 0606—1994

中间馏分烃类组成测定法 (质谱法)

Standard test method for hydrocarbon types in middle distillates
by mass spectrometry

2005-10-10 发布

2006-02-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D2425 - 04《中间馏分烃类组成测定法(质谱法)》。
本标准根据 ASTM D2425 - 04 重新起草。

为了更适合我国国情,本标准在采用 ASTM D2425 - 04 时进行了修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及条款的页面空白处。本标准与 ASTM D2425 - 04 的主要差异如下:

——在第 1 章范围中, ASTM D2425 - 04 适用于馏程范围为 204℃ ~ 343℃(用 ASTM D86 测定 5% ~ 95% 体积分数的回收温度)的直馏中间馏分,本标准修改为适用于馏程范围 204℃ ~ 365℃(用 GB/T 6536 测定 5% ~ 95% 体积分数的回收温度)的中间馏分。增加如果样品中烯烃含量较高(如烯烃含量质量分数大于 5.0%),会对各类饱和烃的测定有干扰。

——ASTM D2425 - 04 中分离方法采用 ASTM D2549“高沸点油品中饱和烃和芳烃洗脱色谱分离法”,本标准中由附录 A“中间馏分饱和烃和芳烃分离法(色层分离法)”代替,同时,对标准中与 ASTM D2549 相关的内容予以相应的改动或删除。另外增加附录 B“中间馏分饱和烃和芳烃分离和测定法(固相萃取 - 气相色谱法)”。

——在第 6 章干扰中补充:如果样品中烯烃含量较高(如质量分数大于 5.0%),将影响各类饱和烃的测定结果。

——将 ASTM D2425 - 04 的 7.3 条“微量滴管或恒体积移液管”修改为“微量注射器:5 μ L 或 10 μ L”。

——将 ASTM D2425 - 04 的 8.1.2 条“从 $m/e^+ 40 \sim 292$ 作磁场扫描”修改为“从 $m/e^+ 40 \sim 292$ 作质量扫描”。

——删除 ASTM D2425 - 04 中注 4 的内容。

——第 10 章中“用微量滴管或恒体积移液管注入足够量的试样于压力为 2Pa ~ 4Pa(15mTorr ~ 30mTorr)的进样储罐中”修改为“用微量注射器注入足够量的试样于进样系统中”。

为了使用方便,本标准还做了如下编辑性修改:

——重复性和再现性文字表述按我国习惯进行改写。

——删除 ASTM D2425 - 04 中注 8 的内容。

——删除关键词章节。

本标准代替 SH/T 0606—94《中间馏分烃类组成测定法(质谱法)》。SH/T 0606—94 等效采用 ASTM D2425 - 88。

本标准与 SH/T 0606—94 相比主要变化如下:

——将 SH/T 0606—94 “适用于馏程范围为 204℃ ~ 343℃(用 GB/T 6536 测定 5% ~ 95% 体积分数的回收温度)的直馏中间馏分”修改为“适用于馏程范围为 204℃ ~ 365℃(用 GB/T 6536 测定 5% ~ 95% 体积分数的回收温度)的中间馏分”,增加“如果样品中烯烃含量较高(如烯烃含量质量分数大于 5.0%),会对各类饱和烃的测定有干扰”。

——根据 ASTM D2425 - 04,取消引用标准“GB 6041 化工产品用质谱分析方法通则”。

——在干扰中补充:如果样品中烯烃含量较高(如质量分数大于 5.0%),将影响各类饱和烃的测定结果。

——把 SH/T 0606—94 的 10.1.2 改为“从 $m/e^+ 40 \sim 292$ 作质量扫描”。

——把 SH/T 0606—94 的 12.2 条中“用 10 μ L 微量注射器注入足够量的试样,使进样罐中的压力为 2 Pa ~ 4Pa(0.015 Torr ~ 0.30Torr)”改为“用微量注射器注入足够量的试样于进样系统中”。

——增加附录 B“中间馏分饱和烃和芳烃分离和测定法(固相萃取 - 气相色谱法)”。

SH/T 0606—2005

本标准的附录 A 和附录 B 是规范性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

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：刘泽龙。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SH/T 0606—1994。

中间馏分烃类组成测定法 (质 谱 法)

1 范围

1.1 本标准规定了用质谱法测定中间馏分烃类组成的方法。本标准适用于馏程范围为 204℃ ~ 365℃ (用 GB/T 6536 测定 5% ~ 95% 体积分数的回收温度) 的中间馏分, 可分析链烷烃平均碳数在 C_{12} 到 C_{16} 之间的样品。测定十一类烃组成, 包括链烷烃、一环环烷、二环环烷、三环环烷、烷基苯、茚满和/或萘满、茚类和/或 C_nH_{2n-10} 、萘类、茈类和/或 C_nH_{2n-14} 、茈烯类和/或 C_nH_{2n-16} 和三环芳烃和/或 C_nH_{2n-18} 。如果样品中烯烃含量较高(如烯烃含量质量分数大于 5.0%), 会对各类饱和烃的测定有干扰。

1.2 本标准采用 SI 国际单位制单位。

1.3 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, 确定适当的规章制度。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误内容)或修改版均不适用于本标准, 然而, 鼓励根据本标准达成的协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡不注明日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GB/T 6536 石油产品蒸馏测定法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

特征质量碎片加和定义如下:

3.1

Σ71(链烷烃) Σ71(paraffins)

m/e^+ 71 和 85 的总峰强。

3.2

Σ67(一环环烷) Σ67(mono or noncondensed polycycloparaffins, or both)

m/e^+ 67, 68, 69, 81, 82, 83, 96 和 97 的总峰强。

3.3

Σ123(二环环烷) Σ123(condensed dicycloparaffins)

m/e^+ 123, 124, 137, 138, 151, 152, 165, 166, 179, 180, 193, 194, 207, 208, 221, 222, 235, 236, 249 和 250 的总峰强。

3.4

Σ149(三环环烷) Σ149(condensed tricycloparaffins)

m/e^+ 149, 150, 163, 164, 177, 178, 191, 192, 205, 206, 219, 220, 233, 234, 247 和 248 的总峰强

3.5

Σ91(烷基苯) Σ91(alkyl benzenes)

m/e^+ 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134, 147, 148, 161, 162, 175 和 176 的总峰强。

3.6

Σ103(茛满和/或萘满) Σ103(indans or tetralins, or both)

m/e⁺ 103, 104, 117, 118, 131, 132, 145, 146, 159, 160, 173, 174, 187 和 188 的总峰强。

3.7

Σ115(茛类和/或 C_nH_{2n-10}) Σ115(indenes or C_nH_{2n-10}, or both)

m/e⁺ 115, 116, 129, 130, 143, 144, 157, 158, 171, 172, 185 和 186 的总峰强。

3.8

Σ128(萘) Σ128(naphthalene)

m/e⁺ 128 的峰强。

3.9

Σ141(萘类) Σ141(naphthalenes)

m/e⁺ 141, 142, 155, 156, 169, 170, 183, 184, 197, 198, 211, 212, 225, 226, 239 和 240 的总峰强。

3.10

Σ153(茛类和/或 C_nH_{2n-14}) Σ153(acenaphthenes or C_nH_{2n-14}, or both)

m/e⁺ 153, 154, 167, 168, 181, 182, 195, 196, 209, 210, 223, 224, 237, 238, 251 和 252 的总峰强。

3.11

Σ151(茛烯类和/或 C_nH_{2n-16}) Σ151(acenaphthylenes or C_nH_{2n-16}, or both)

m/e⁺ 151, 152, 165, 166, 179, 180, 193, 194, 207, 208, 221, 222, 235, 236, 249 和 250 的总峰强。

3.12

Σ177(三环芳烃和/或 C_nH_{2n-18}) Σ177(tricyclic aromatics or C_nH_{2n-18}, or both)

m/e⁺ 177, 178, 191, 192, 205, 206, 219, 220, 233, 234, 247 和 248 的总峰强。

4 方法概要

按附录 A 或附录 B 把试样分离成饱和烃和芳烃馏分, 分别进行质谱测定。根据特征质量碎片加和确定各类烃的浓度。由质谱数据估计烃类的平均碳数, 根据由各类烃的平均碳数确定的校正数据进行计算。每个馏分的结果根据分离得到的质量分数进行归一, 结果以质量分数表示。

5 意义和用途

对 204℃ ~ 365℃ 馏分范围的石油馏分和加工物流烃类组成的了解, 可用于判断工艺参数变化的影响及装置操作失常的原因, 评价组成变化对产品性能的影响。

6 干扰

含硫、含氮非烃化合物不包括在本标准的矩阵计算中。如果这些非烃化合物含量较高(如硫含量的质量分数大于 0.25%), 将干扰用于烃类计算的谱峰。如果样品中烯烃含量较高(如烯烃含量的质量分数大于 5.0%), 将影响各类饱和烃的测定结果。

7 仪器

7.1 质谱仪: 本方法中使用的质谱仪的适用性, 应用标准中的性能试验来验证。

7.2 进样系统：允许使用进样时不损失、不受污染或其组成不变的任何进样系统。为了满足这些要求，该系统需保持在 125℃ ~ 325℃ 范围内升温，因此需提供合适的进样装置。

7.3 微量注射器：5μL 或 10μL。

8 校准

8.1 校正系数是在以下操作条件下获得的，可供直接使用。

8.1.1 调节离子源的排斥以使正十六烷分子离子峰 $m/e^+ 226$ 最大。

8.1.2 从 $m/e^+ 40 \sim 292$ 作质量扫描。

8.1.3 电离电压 70eV，电离电流 10μA ~ 70μA。

注：校正系数是通过调节离子源的参数，使正十六烷的 $\Sigma 67/\Sigma 71$ 的比值为 0.26/1 的条件下获得。本实验方法的合作研究表明可接受的 $\Sigma 67/\Sigma 71$ 比值范围在 0.20/1 至 0.30/1 之间。

9 性能试验

9.1 一般情况下，质谱仪连续运转时，分析试样前不需其它准备工作。如果仪器刚启动，则需按本标准及仪器说明书检查仪器状态，以确保仪器稳定。

9.2 质谱本底：碳数范围在 $C_{10} \sim C_{18}$ 的试样的本底应抽真空到小于试样谱图中两个最大峰的 0.1%。例如，饱和烃的本底一般抽真空 2min ~ 5min，使其 $m/e^+ 69$ 和 71 峰强应小于试样谱图中相应峰强的 0.1%。

10 试验步骤

10.1 按附录 A 或附录 B 方法，将试样分离成饱和烃、芳烃两部分并求出质量分数，分别进行质谱测定。

10.2 用微量注射器注入足够量的试样于进样系统中。采用 8.1.1 到 8.1.3 所述的仪器条件记录 $m/e^+ 40 \sim 292$ 的质谱图。

注意：此馏分范围的烃类试样是可燃的。

11 计算

11.1 芳烃馏分：从记录的谱图中读出 $m/e^+ 67 \sim 69, 71, 81 \sim 83, 85, 91, 92, 96, 97, 103 \sim 106, 115 \sim 120, 128 \sim 134, 141 \sim 148, 151 \sim 162, 165 \sim 198, 203 \sim 212, 217 \sim 226, 231 \sim 240, 245, 246, 247 \sim 252$ 的峰强。

按式(1) ~ 式(9)求出：

$$\Sigma 71 = 71 + 85 \dots\dots\dots (1)$$

$$\Sigma 67 = 67 + 68 + 69 + 81 + 82 + 83 + 96 + 97 \dots\dots\dots (2)$$

$$\Sigma 91 = \sum_{N=0}^{N=6} [(91 + 14N) + (92 + 14N)] \dots\dots\dots (3)$$

$$\Sigma 103 = \sum_{N=0}^{N=6} [(103 + 14N) + (104 + 14N)] \dots\dots\dots (4)$$

$$\Sigma 115 = \sum_{N=0}^{N=5} [(115 + 14N) + (116 + 14N)] \dots\dots\dots (5)$$

$$\Sigma 141 = \sum_{N=0}^{N=7} [(141 + 14N) + (142 + 14N)] \dots\dots\dots (6)$$

$$\Sigma 153 = \sum_{N=0}^{N=7} [(153 + 14N) + (154 + 14N)] \dots\dots\dots (7)$$

$$\sum 151 = \sum_{N=0}^{N=7} [(151 + 14N) + (152 + 14N)] \dots\dots\dots (8)$$

$$\sum 177 = \sum_{N=0}^{N=5} [(177 + 14N) + (178 + 14N)] \dots\dots\dots (9)$$

11.2 按式(10)计算碳数为 $n = 10 \sim n = 18$ 的各烷基苯的摩尔分数:

$$\mu_n = [P_m - P_{m-1}(K_1)]/K_2 \dots\dots\dots (10)$$

式中:

μ_n ——每个烷基苯的摩尔分数, n 表示每个分子碎片的碳数;

m ——所计算烷基苯的分子量;

$m - 1$ ——分子量减 1;

P —— m , $m - 1$ 峰的峰强;

K_1 ——同位素校正因子(见表 1);

K_2 —— n 个碳数烷基苯的摩尔灵敏度(见表 1)。

注: 此计算步骤假设其它烃类对烷基苯的分子峰和分子离子减 1 峰没有贡献。选择最低碳数为 10 是基于 C_9 烷基苯的沸点低于 204℃, 而且它们的浓度可忽略不计。

表 1 同位素校正因子和摩尔灵敏度

碳 数	m/e	同位素校正因子 K_1	摩尔灵敏度 K_2
烷基苯			
10	134	0.1101	85
11	148	0.1212	63
12	162	0.1323	60
13	176	0.1434	57
14	190	0.1545	54
15	204	0.1656	51
16	218	0.1767	48
17	232	0.1878	45
18	246	0.1989	42
		L_1	L_2
萘 类			
11	142	0.1201	194
12	156	0.1314	166
13	170	0.1425	150
14	184	0.1536	150
15	198	0.1647	150
16	212	0.1758	150
17	226	0.1871	150
18	240	0.1982	150

11.3 按式(11)计算芳烃馏分中烷基苯的平均碳数 A :

$$A = \left(\sum_{n=10}^{n=18} n \times \mu_n \right) / \left(\sum_{n=10}^{n=18} \mu_n \right) \dots\dots\dots (11)$$

11.4 按式(12)计算碳数为 $n = 11 \sim n = 18$ 的各萘类的摩尔分数:

$$X_n = [P_m - P_{m-1}(L_1)]/L_2 \dots\dots\dots (12)$$

式中:

X_n ——每个萘的摩尔分数, n 表示每个分子碎片的碳数;

- m ——所计算萘类的分子量；
 $m-1$ ——分子量减 1；
 P —— m 、 $m-1$ 峰的峰强；
 L_1 ——同位素校正因子(见表 1)；
 L_2 —— n 个碳数萘类的摩尔灵敏度(见表 1)。

注：此计算步骤假设其它烃类对萘类的分子峰和分子离子减 1 峰没有贡献。分子量(指相对分子质量)为 128 的萘的浓度在矩阵计算中只取 $m/e+128$ 单个多同位素峰强。萘类的平均碳数从 11(分子量为 142)至 18(分子量为 240)。

11.5 按式(13)计算芳烃馏分中萘类的平均碳数 B ：

$$B = \left(\sum_{n=11}^{n=18} n \times X_n \right) / \left(\sum_{n=11}^{n=18} X_n \right) \dots\dots\dots (13)$$

11.6 根据烃类碳数选择断裂模型和灵敏度系数。链烷烃、环烷烃(相应各为 $\Sigma 71$ 和 $\Sigma 67$)的平均碳数与烷基苯的碳数(11.3 条)相互关系, 如表 2 所示。包含在芳烃馏分矩阵中的 $\Sigma 71$ 和 $\Sigma 67$ 用于检验分离时可能产生的重叠。其它烃类如 $\Sigma 103$ 、115、153 和 151 的浓度一般较低, 因而它们的分子离子峰会受到其它烃类的影响, 它们的平均碳数不是直接计算所得, 而是通过对芳烃谱图的观察来估算, 一般情况下, 它们的平均碳数与萘类的相同或最接近于在 11.5 计算的整数值。三环芳烃 $\Sigma 177$ 的平均碳数至少为 C_{14} , 对中间馏分油可以用 C_{14} 来代表 $\Sigma 177$ 类型的平均碳数。根据计算和估算的烃类的平均碳数, 用表 3 所给的校正数据建立芳烃馏分的矩阵。

表 4 为芳烃馏分的一个矩阵。矩阵计算是解一组联立线性方程, 断裂模型的系数列于表 3。常数项为谱图确定的 Σ 值。二次近似解具有足够的准确度。如果多次分析都是采用同一矩阵来计算, 为了简单、快速的计算, 可以把这个矩阵转换成逆阵。矩阵计算可以用计算机自动操作而做到程序化。矩阵计算结果除以质量灵敏度转换成质量分数, 该质量分数用分离过程测定的芳烃质量分数归一化。

表 2 烷基苯、链烷烃和环烷烃平均碳数的关系

烷基苯	链烷烃和环烷烃
平均碳数	平均碳数
10	11
11	12
12	13
13	15(14.5)
14	16(15.5)

表 3 中间馏分的断裂模型和灵敏度

烃类型	链烷烃				一环环烷				二环环烷			三环环烷		
	12	13	14.5	15.5	12	13	14.5	15.5	13	14.5	15.5	13	14.5	15.5
特征峰组														
$\Sigma 71$	100	100	100	100	4	4	6	6	2	1.1	1.5	1	1	2
$\Sigma 67$	19	21	23	26	100	100	100	100	160	130	150	175	170	150
$\Sigma 123$	0.1	0.2	1	1	1	3	100	100	100	26	10	20
$\Sigma 149$	0.2	5	8	100	100	100
$\Sigma 91 \sim 176$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	3	4	4	5	15	15	20
$\Sigma 103 \sim 188$	1	...	3
$\Sigma 15 \sim 186$	0.5	1	1	1	1	0.5
$\Sigma 128$ 峰

表 3(续)

烃类型	链烷烃				一环环烷				二环环烷			三环环烷			
	碳数	12	13	14.5	15.5	12	13	14.5	15.5	13	14.5	15.5	13	14.5	15.5
∑141	9	9	10	12	2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.4	
∑153	1	2	2	2	
∑151	1	5	7	10	
∑177	2	2	
灵敏度															
摩尔	148	170	192	238	302	347	416	439	220	268	298	220	268	298	
体积	66	70	74	81	145	153	165	170	107	137	117	118	150	127	
质量	87	92	97	104	180	191	204	209	122	156	134	124	158	135	
烃类型	烷基苯				茚满和/或萘满				茚类和/或 C _n H _{2n-10}		萘类				
	碳数	11	12	13	14	10	11	12	13	10	13	10	11	12	13
特征峰组															
∑71	0.3	0.3	0.4	0.5	0.2	0.4	0.4	1	0.3	1.7	0.5	5.2	1.5	2	
∑67	0.7	0.7	2	3	0.6	1	1	2	0.3	6.0	0.8	1.2	1.5	2	
∑123	0.1	0.1	0.2	0.3	...	0.1	1	2	0.4	4.8	0.2	0.5	7.8	4	
∑149	1.3	1	1.5	2	...	0.1	0.2	0.3	...	0.9	...	0.1	0.7	0.5	
∑91~176	100	100	100	100	15~34 ^{a,b}	18	17	15	0.6	6.2	0.1	0.9	1	1	
∑103~188	9	10	10	9	100	100	100	100	1.5	20.3	0.6	0.1	0.1	0.1	
∑115~186	4.4	4.5	5	5	20~12 ^{a,b}	28	25	25	100	100	11.4	23	19	18	
∑128峰	0.7	1	1	1	3	5.4	7	...	15	13	100	0.7	5.6	5.6	
∑141	1.0	2.5	28	...	100	100	100	
∑153	6.1	8	10	
∑151	4.5	7	7	
∑177	0.6	
灵敏度															
摩尔	450	450	450	450	380	420	420	420	410	372	236	360	380	380	
体积	265	242	222	206	280	276	250	227	307	198	211	259	248	226	
质量	304	278	256	237	288	288	263	241	315	200	184	254	244	224	
烃类型	茚类和/或 C _n H _{2n-14}		茚烯类和/ 或 C _n H _{2n-16}		三环芳烃和/ 或 C _n H _{2n-18}	特征质量峰组									
	碳数	12	13	12	13	14	峰 值				烃类型				
特征峰组															
∑71	1	1	1	1	0.6										
∑67	0.3	2	1	5	0.7										
∑91~176	0.1	5	1	3	18										
∑103~188	...	3	0.2	3	1.5										
∑115~186	0.8	0.8	0.3	2.7	1.0										
∑128峰	1	0.7	0.2	0.1	0.8										
∑141	8	10	1	...	0.3										
∑153	100	100	17	15	3.5										
∑151	27	20	100	100	30										
∑177	...	4	...	15	100										
灵敏度															
摩尔	330	330	340	340	365										
体积	218	198	199	187	211										
质量	214	196	224	205	205										
^a 甲基茚满。 ^b 萘满。															

表4 芳烃浓度矩阵

烃类型	链烷烃	环烷烃	烷基苯	茚满和/或萘满	茚类	萘	萘类	茈类和/或 C _n H _{2n-14}	茈烯类和/或 C _n H _{2n-16}	三环芳烃和/或 C _n H _{2n-18}
碳数	15.5	15.5	14	13	13	10	13	13	13	14
特征峰组										
Σ71	100	6	0.5	1	1.7	0.5	2	1	1	0.6
Σ67	26	100	3	2	6	0.8	2	2	5	0.7
Σ91	0.4	3	100	15	6.2	0.1	1	5	3	18
Σ103	...	2	9	100	20.3	0.6	0.1	3	3	1.5
Σ115	...	1	5	25	100	11.4	18	0.8	2.7	1
Σ128 峰	1	3	13	100	5.6	0.7	0.1	0.8
Σ141	12	0.3	28	...	100	10	...	0.3
Σ153	...	2	6.1	...	10	100	15	3.5
Σ151	...	10	4.5	...	7	20	100	30
Σ177	...	2	0.6	4	15	100
灵敏度										
摩尔	238	439	450	420	372	236	380	330	340	365
体积	81	170	206	227	198	211	226	198	187	211
质量	105	209	237	241	200	184	224	196	205	205

11.7 饱和烃馏分:从记录的谱图中读出 m/e^+ 67 ~ 69, 71, 81 ~ 83, 85, 91, 92, 96, 97, 105, 106, 119, 120, 123, 124, 133, 134, 137, 138, 147 ~ 152, 161 ~ 166, 175 ~ 180, 191 ~ 194, 205 ~ 208, 219 ~ 222, 233 ~ 236, 247 ~ 250的峰强。

按式(14) ~ 式(18)求出:

$$\sum 71 = 71 + 85 \dots\dots\dots (14)$$

$$\sum 67 = 67 + 68 + 69 + 81 + 82 + 83 + 96 + 97 \dots\dots\dots (15)$$

$$\sum 123 = \sum_{N=0}^{N=9} [(123 + 14N) + (124 + 14N)] \dots\dots\dots (16)$$

$$\sum 149 = \sum_{N=0}^{N=7} [(149 + 14N) + (150 + 14N)] \dots\dots\dots (17)$$

$$\sum 91 = \sum_{N=0}^{N=6} [(91 + 14N) + (92 + 14N)] \dots\dots\dots (18)$$

11.8 用于矩阵计算的断裂模型和灵敏度系数的选择是根据各类烃的平均碳数而定。链烷烃、环烷烃(Σ's 71, 69, 123 和 149)的平均碳数与芳烃馏分计算所得的烷基苯平均碳数(11.3 条)有关,如表 2 所示。在饱和烃馏分中包含 Σ91,则可用于检测分离过程的效率。Σ91 的断裂模型和灵敏度系数是以芳烃谱图计算或估计的平均碳数(11.3 条)为依据的。根据所确定的平均碳数,用表 3 所给出的校正数据建立饱和烃馏分的矩阵。表 5 为饱和烃馏分的一个模型矩阵。饱和烃部分的矩阵计算是解一组联立线性方程。矩阵计算结果(当满足二次近似解时)除以质量灵敏度转换成质量分数,该质量分数用分离过程测定的饱和烃质量分数归一化。

表 5 饱和烃浓度矩阵

烃类型	链烷烃	一环环烷	二环环烷	三环环烷	烷基苯
碳数	15.5	15.5	15.5	15.5	14
特征峰组					
$\Sigma 71$	100	6	1.5	2	0.5
$\Sigma 67$	26	100	150	150	3
$\Sigma 123$	0.2	3	100	20	0.3
$\Sigma 149$	8	100	2
$\Sigma 91$	0.4	3	5	20	100
灵敏度					
摩尔	238	439	298	298	450
体积	81	170	117	127	206
质量	105	209	134	135	237

12 精密度和偏差

12.1 用表 6 所示组成的样品,由实验室间试验结果的统计检验所确定的本试验方法精密度(95%置信水平)如下:

12.1.1 重复性:由同一操作者用相同仪器对同一样品重复测定的两个结果之差不应大于表 7 中规定的数值。

12.1.2 再现性:不同实验室的不同操作者用不同仪器对同一样品各自测定的两个结果之差不应大于表 7 中规定的数值。

注:如果被分析样品的组成与精密度统计试验所用的样品组成有明显的不同,则所给出的精密度不适用。

12.2 偏差:由于没有用于确定偏差的参考物质,因此该方法的偏差无法确定。

表 6 试验样品的组成^a

组分	平均值,%(质量分数)	σ_r^b	σ_R^c
7号样品 ^d :			
链烷烃	44.25	0.16	1.30
一环环烷	22.04	0.34	1.70
二环环烷	8.54	0.23	1.42
三环环烷	2.84	0.11	0.64
烷基苯	0.33	0.04	0.10
8号样品 ^e :			
链烷烃	0.07	0.14	0.14
一环环烷	0.75	0.15	0.25
烷基苯	5.10	0.10	0.44
茚满和/或萘满	3.65	0.09	0.14
C_nH_{2n-10}	2.05	0.08	0.20
萘类	5.15	0.08	0.29
C_nH_{2n-14}	2.50	0.04	0.28
C_nH_{2n-16}	1.65	0.10	0.18
C_nH_{2n-18}	1.05	0.04	0.14

^a 12个实验室合作,每个样品分析两次。

^b σ_r 重复性标准偏差。

^c σ_R 再现性标准偏差。

^d 7号样品是直馏中间馏分的饱和烃馏分(占总量的78.0%质量分数)。

^e 8号样品是直馏中间馏分的芳烃馏分(占总量的22.0%质量分数)。

表 7 方法精密度

%(质量分数)

化合物	含量	重复性	再现性
饱和烃馏分			
链烷烃	40~50	0.5	4.0
一环环烷	18~25	1.1	5.2
二环环烷	6~12	0.7	4.4
三环环烷	1~5	0.3	2.0
烷基苯	0~3	0.2	0.3
芳香烃馏分			
链烷烃	0~2	0.4	0.6
环烷烃	0~2	0.5	0.9
烷基苯	3~8	0.3	1.4
市满和/或萘满	2~5	0.3	0.5
C_nH_{2n-10}	0~4	0.3	0.7
萘类	3~8	0.3	1.0
C_nH_{2n-14}	0~3	0.1	0.9
C_nH_{2n-16}	0~3	0.3	0.7
C_nH_{2n-18}	0~3	0.1	0.4

附录 A
(规范性附录)
中间馏分饱和烃和芳烃分离法(色层分离法)

A.1 方法概要

本方法采用硅胶为吸附剂，以正戊烷、二氯甲烷为冲洗液将中间馏分试样分离成饱和烃、芳烃两部分，分别回收溶剂、恒重，计算出饱和烃和芳烃的质量分数。

A.2 仪器

A.2.1 色谱柱：如图 A.1 所示。

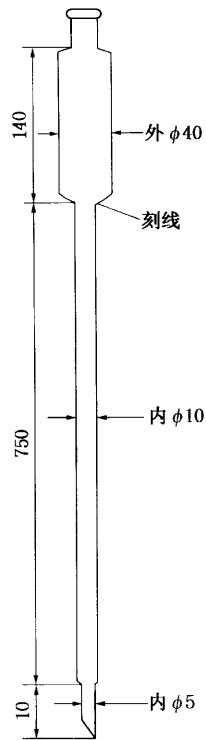


图 A.1

A.2.2 锥形瓶：25 mL，250mL

A.2.3 量筒：100mL。

A.2.4 水浴。

A.2.5 分析天平：感量 1mg。

A.3 试剂与材料

A.3.1 正戊烷：化学纯。

A.3.2 二氯甲烷：化学纯。

A.3.3 细孔硅胶：100 目 ~ 200 目 (150 μ m ~ 75 μ m)。

A.4 试验步骤

A.4.1 将硅胶在 150℃ 恒温活化 5h，放入具塞玻璃瓶中备用。

A.4.2 称取约 2g 试样，精确至 1mg。

A.4.3 将吸附柱垂直固定，柱的末端用脱脂棉塞紧。然后加入硅胶，并将硅胶敲紧至刻线为止，加入 30mL 正戊烷将色谱柱润湿。当润湿液全部进入吸附层后，把已称重好的试样转移到色谱柱中。用 30mL 正戊烷分三次连续冲洗装试样的 25mL 锥形瓶，将冲洗液加入色谱柱中。当试样完全进入吸附层后，依次加入正戊烷 150mL、二氯甲烷 150mL 分别冲洗出饱和烃、芳烃馏分。色谱柱下用 250mL 锥形瓶接收冲洗液。冲洗速度为 1mL/min。然后将 250mL 锥形瓶中接收的正戊烷、二氯甲烷冲洗液分别在水浴上蒸去溶剂。将除去溶剂的饱和烃、芳烃分别转移到已称重的 25mL 锥形瓶中恒重，5min 一个周期，直到两次连续称重损失小于 20mg 为止。但其收率必须达到 95% 以上。

A.5 计算

A.5.1 试样中芳烃的含量 X_1 (% 质量分数) 按式(A.1)计算：

$$X_1 = [m_1 / (m_1 + m_2)] \times 100 \quad \text{..... (A.1)}$$

式中：

m_1 ——所接收芳烃的质量，g；

m_2 ——所接收饱和烃的质量，g。

A.5.2 试样中饱和烃的含量 X_2 (% 质量分数) 按式(A.2)计算：

$$X_2 = [m_2 / (m_1 + m_2)] \times 100 \quad \text{..... (A.2)}$$

附录 B (规范性附录)

中间馏分饱和烃和芳烃分离和测定法(固相萃取-气相色谱法)

B.1 范围

本方法采用固相萃取法分离中间馏分试样中的饱和烃和芳烃,用内标气相色谱法测定试样中的饱和烃和芳烃含量。

B.2 方法概要

用固相萃取法分离中间馏分试样中的饱和烃和芳烃,将萃取得到的饱和烃和芳烃溶液全部收集后,分别加入等量内标物,再分别取样进行气相色谱分析。通过饱和烃和芳烃的气相色谱图计算二者的质量分数。

B.3 意义和用途

本方法可用于评价中间馏分的组成变化对产品性能的影响。固相萃取得到饱和烃和芳烃溶液可进行气相色谱-质谱分析,测定试样的详细烃类组成。

B.4 仪器

B.4.1 固相萃取柱:如图 B.1 所示,可使中间馏分饱和烃和芳烃有效分离。

注:固相萃取柱可由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院提供。

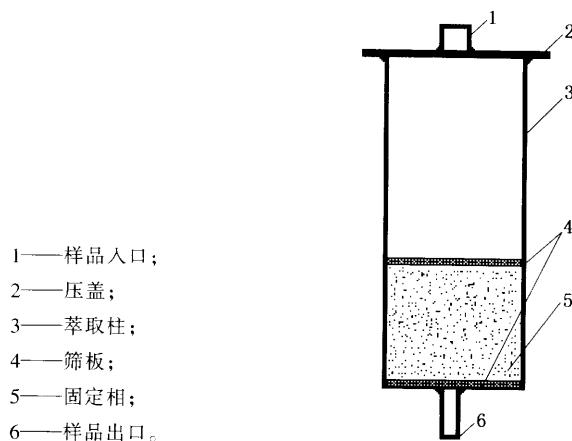


图 B.1 固相萃取柱示意图

B.4.2 锥形瓶: 25mL。

B.4.3 注射器: 5mL, 0.25mL。

B.4.4 移液管: 1mL。

B.4.5 气相色谱仪:任何带有火焰离子化检测器和可在表 B.1 给出的条件下操作的气相色谱仪均可使用。

表 B.1 仪器参数^a

色谱柱	石英毛细管色谱柱
尺寸	柱长 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μ m
固定相	非极性，如 100% 二甲基聚硅氧烷或 5% 苯基 - 甲基聚硅氧烷
温度	
汽化室	300 $^{\circ}$ C
检测器	350 $^{\circ}$ C
色谱柱	80 $^{\circ}$ C 保持 3min，再以 40 $^{\circ}$ C/min 升至 300，保持 5min
载气	氮气或氦气
柱流速	约 1.0 mL/min
分流比	约 20:1
检测器	火焰离子化检测器
燃气	氢气(约 30 mL/min)
助燃气	空气(约 300 mL/min)
试样量	约 0.5 μ L
^a 表中所给出的仪器参数为可选的参数条件，可使用 15m~30m 柱长、内径 0.15mm~0.32mm 的色谱柱，选择合适的色谱柱升温程序，以能保证所分析试样中的溶剂、样品和内标完全分离即可。	

B.5 试剂与材料

B.5.1 试剂

B.5.1.1 正戊烷：分析纯。

B.5.1.2 二氯甲烷：分析纯。

B.5.1.3 正己烷：分析纯。

B.5.1.4 C₃₀正构烷烃：色谱纯。

B.5.1.5 内标溶液：C₃₀正构烷烃溶于正戊烷或正己烷中，浓度为 0.002g/mL~0.005g/mL。

B.5.2 材料

B.5.2.1 载气：氮气或氦气，纯度不小于 99.99%。

B.5.2.2 燃气：氢气，纯度不小于 99.9%。

B.5.2.3 助燃气：压缩空气，纯度不小于 99.9%。

B.6 试验步骤

B.6.1 用 0.25mL 注射器吸取约 0.15mL 试样滴入固相萃取柱中的固定相上并被完全吸附。

B.6.2 依次用 2mL 正戊烷和 0.5mL 二氯甲烷冲洗固定相，萃取出其中吸附的饱和烃。再用 2mL 二氯甲烷冲洗固定相，萃取出所吸附的芳烃。固相萃取柱下分别用 25mL 锥形瓶接收冲洗液。冲洗速度为 2mL/min。

B.6.3 用移液管分别向接收有饱和烃和芳烃冲洗液的 25mL 锥形瓶中准确加入 1.00mL 内标溶液。

B.6.4 将含内标的饱和烃和芳烃溶液分别进行气相色谱分析，得到如图 B.2 和 B.3 的色谱图，根据饱和烃和芳烃溶液的色谱图计算试样的饱和烃和芳烃的质量分数。

B.7 计算

B.7.1 试样中饱和烃的含量 X_1 [% (质量分数)] 按式 (B.1) 计算:

$$X_1 = (A_s \times w / A_{ns}) / [(A_s \times w / A_{ns}) + (A_a \times w / A_{na})] \times 100$$

$$= (A_s / A_{ns}) / [(A_s / A_{ns}) + (A_a / A_{na})] \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- w ——加入的内标物质量, g;
- A_s ——饱和烃色谱图中饱和烃的总峰面积;
- A_{ns} ——饱和烃色谱图中内标物峰面积;
- A_a ——芳烃色谱图中芳烃的总峰面积;
- A_{na} ——芳烃色谱图中内标物峰面积。

B.7.2 试样中芳烃的含量 X_2 [% (质量分数)] 按式 (B.2) 计算:

$$X_2 = (A_a \times w / A_{na}) / [(A_s \times w / A_{ns}) + (A_a \times w / A_{na})] \times 100$$

$$= (A_a / A_{na}) / [(A_s / A_{ns}) + (A_a / A_{na})] \times 100 \dots\dots\dots (B.2)$$

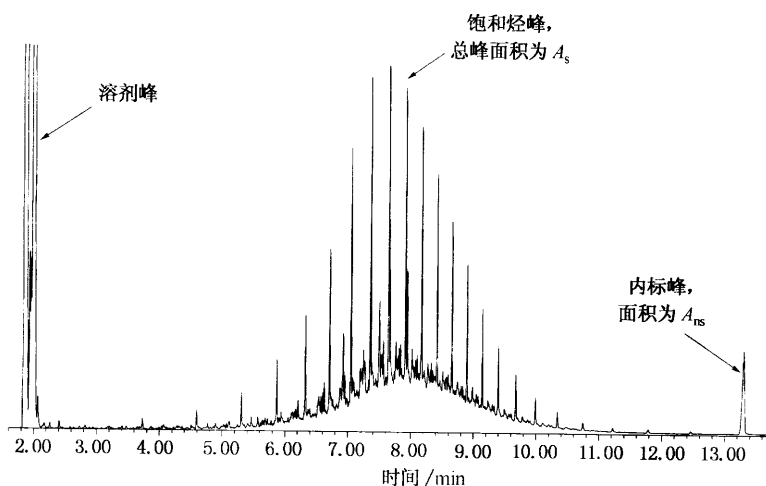


图 B.2 中间馏分试样饱和烃色谱图

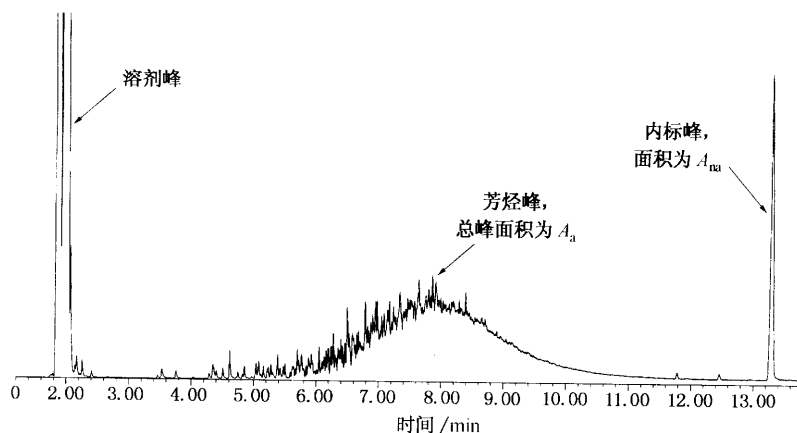


图 B.3 中间馏分试样芳烃色谱图