



中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 5078—2001

煤焦油萘含量气相色谱测定方法

Method of determination by gas chromatography
for naphthalene content in coal tar

2001-07-09 发布

2002-01-01 实施

国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准在 YB/T 5078—1993《煤焦油萘含量气相色谱测定方法》的基础上进行了修订。主要修改内容如下：

- 定量方法；
- 放宽了对色谱条件的限制；
- 放宽了对固定相的限制。

本标准自实施之日起，代替 YB/T 5078—1993《煤焦油萘含量气相色谱测定方法》。

本标准由冶金工业信息标准研究院提出并归口。

本标准起草单位：包钢(集团)焦化厂、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人：阎国强、史学君、徐艳华、孙 伟。

煤焦油萘含量气相色谱测定方法

Method of determination by gas chromatography
for naphthalene content in coal tar

YB/T 5078—2001

代替 YB/T 5078—1993

1 范围

本标准规定了煤焦油萘含量的气相色谱测定原理、试剂和材料、仪器设备、试验条件、试验步骤和结果计算。

本标准适用于高温炼焦时从煤气中冷凝所得的煤焦油萘含量测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2288—1980 焦化产品水分测定方法

GB/T 2289—1994 焦化粘油类产品取样方法

YB/T 5155—1993 焦化产品测定通则

3 原理

根据烷烃对煤焦油中沥青质不溶解而对萘有较大溶解能力,从而以烷烃为萃取剂除去沥青质和其他杂质,然后将萃取液在涂有固定液的色谱柱上分离,在保证萘和萃取剂的相对分离度 $R \geq 1.5$,萘标样灵敏度 $S \geq 120 \text{ mm}/1\%$ 的条件下以外标峰面积或峰高法进行定量。

4 试剂和材料

4.1 固定液 阿匹松 L 或能满足将萘与萃取剂或萘与煤焦油中其他成分分离要求的固定液。

4.2 载体 6 201(0.14 mm~0.13 mm)红色硅藻土或其他适当的载体。

4.3 苯或其他溶剂 分析纯。

4.4 萘 分析纯。

4.5 氢气 纯度 99% 以上。

4.6 烷烃萃取剂 十二烷(分析纯)。也可用十一烷(分析纯)、癸烷(分析纯)或煤油 170℃~190℃馏分(煤油经酸碱洗涤为中性后,用长 1 m 以上,直径 30 mm,内装 4 mm×6 mm×6 mm 的瓷环精馏柱精馏,收集 170℃~190℃馏分,必须保证馏分峰与萘峰在谱图上分离)。

4.7 玻璃棉。

5 仪器设备

5.1 具有以下技术特性的气相色谱仪。

5.1.1 火焰离子化检测器:用氮气作载气,灵敏度应大于 $1 \times 10^{-10} \text{ g/s}$ (苯)。

- 5.1.2 自动积分式数据处理机或自动平衡记录仪。
- 5.1.3 色谱柱:不锈钢管柱,长度一般为 2 m,内径 4 mm。
- 5.2 微量注射器:10 μL , 1 μL 。
- 5.3 注射器:5 mL。
- 5.4 玻璃蒸发皿。
- 5.5 高型称量瓶:直径 35 mm,高 75 mm,带严密磨口盖。
- 5.6 玻璃搅拌棒。
- 5.7 分析天平:感量 0.000 1 g。
- 5.8 标准筛:0.14 mm、0.13 mm。
- 5.9 可调加热装置。
- 5.10 空压机及空气净化装置:流量 600 mL/min~800 mL/min。
- 5.11 真空泵:真空度不小于 6×10^{-2} Pa。

6 试验条件

6.1 色谱柱的制备

6.1.1 固定相的制备

按涂渍度,以阿匹松 L 为例(固定液:载体为 20:100)。将固定液置于蒸发皿中,加入适量苯溶解后,再缓缓加入载体,轻轻搅拌使其均匀混合,置于通风柜中,待大部分溶剂挥发后,在红外灯下干燥至无苯气味。对使用其他固定液根据固定液性质而选定溶剂和确定涂渍比例,涂渍方法相同。

6.1.2 填充方法

将色谱柱的尾端(接检测器的一端)塞上玻璃棉,接上真空泵。另一端接上漏斗,在抽吸下加入固定相,轻轻敲打色谱柱或置于振动台上,至固定相不再进入为(约 8 g)。装好后两端塞上玻璃棉,要求填得均匀紧密。

6.1.3 老化条件

根据固定液的性质采用不同的老化条件。以阿匹松 L 为例:载气流量 30 mL/min, 150℃ 下老化 8 h, 200℃ 下老化 2 h。

6.2 仪器条件

- 6.2.1 分离度 R 不小于 1.5。
- 6.2.2 柱温:160℃~200℃。
- 6.2.3 汽化温度:250℃~270℃。
- 6.2.4 检测温度:150℃~190℃。
- 6.2.5 载气:氢气,流量约 40 mL/min。
- 6.2.6 助燃气:空气,流量约 800 mL/min。

6.3 外标样和样品的制备

6.3.1 外标样的制备 称取一定量的萘,称准至 0.000 2 g,再称取一定量的烷烃萃取剂,置于高型称量瓶中。全溶后摇匀,保存于安瓿瓶中。要求配制的外标样中的萘含量与 6.3.2 中制备的样品中含量尽量接近(一般在 1.0%~2.0%)。

6.3.2 样品的制备:

6.3.2.1 第一次萃取 称取混合均匀的煤焦油试样 1.5 g 左右,称准至 0.000 2 g,置于高型称量瓶中,然后用 5 mL 注射器抽取 3 g~4 g 萃取剂,注入此瓶中,在加热设备上微微加热,温度控制在 80℃ 左右,边加热边搅拌 2 min~3 min 后取下静置,冷却至室温后,将萃取液倒入另一已知重量的高型称量瓶中,盖严。

6.3.2.2 第二次萃取 再用 5 mL 注射器抽取 3 g~4 g 烷烃萃取剂,注入盛有残渣的高型称量瓶中,

按第一次萃取方法进行第二次萃取,将第二次萃取液并入第一次萃取液中,盖严。

6.3.2.3 第三次萃取 与上述方法相同进行第三次萃取,将第三次萃取液并入上两次萃取液中,并称取萃取液的重量,称准至 0.000 2 g,盖严,摇匀备用。

6.3.2.4 萃取过程中不得将残渣转移到装有萃取液的称量瓶中。

6.4 线性范围的测定

6.4.1 调整色谱仪达到仪器条件(6.2),待整机稳定后,用微量注射器在同一色谱条件下分别进 0.2 μL , 0.4 μL , 0.6 μL , 0.8 μL , 1.0 μL , 1.2 μL , 1.4 μL , ……的外标样。

6.4.2 分别由记录仪自动记录色谱图并自动计算出萘峰峰面积或量取萘峰峰高,以萘峰面积或峰高为纵坐标,进样量为横坐标,绘出其关系曲线,找出其浓度与峰面积或峰高成直线关系的范围。

6.4.3 每换一次色谱柱及改变色谱条件都要作一次线性范围的测定。

7 试验步骤

7.1 调整色谱仪达到仪器条件(6.2),待整机稳定后,用微量注射器注入 1 μL 外标样,平行两针,由记录仪自动记录色谱图并自动计算萘峰峰面积或量取萘峰峰高,取其平均值作为外标样的萘峰峰面积 $A_{\text{标}}$ 或峰高 $H_{\text{标}}$ 。见图 1。

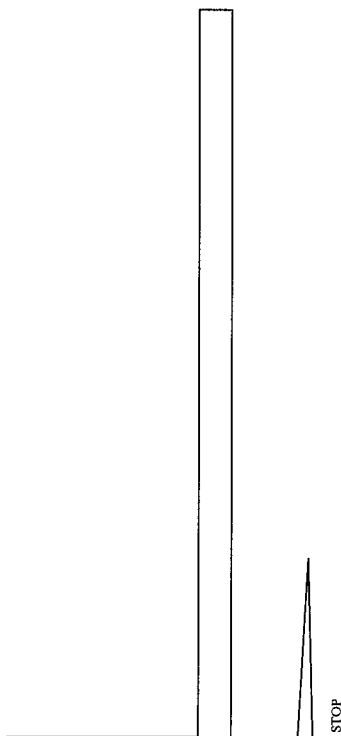


图 1

7.2 在同样的色谱条件下,用微量注射器注入(6.3.2)中制备的样品 1 μL ,平行两针,由记录仪自动记录色谱图并自动计算萘峰峰面积或量取萘峰峰高,取其平均值为样品的萘峰峰面积 $A_{\text{试}}$ 或峰高 $H_{\text{试}}$ 。

7.3 平行两针的最大误差,以萘峰高计不得超过 4 mm。

7.4 外标样和样品中萘浓度和进样量必须控制在(6.4)中测定的线性范围之内。

8 结果计算

8.1 定性方法

在 6.2 的仪器条件下所得的谱图各峰的定性均用标准试剂在同样色谱条件下的保留时间判定。

8.2 定量方法

采用峰面积法

采用峰面积法(单点校正),以萘峰峰面积按式(1)计算煤焦油中的萘含量。

$$\text{萘(无水基)}(\%) = C_{\text{标}} \times G_{\text{试}} \times A_{\text{试}} / (A_{\text{标}} \times G) \times 100 / (100 - \text{Mad}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

采用峰高法

采用峰高(单点校正),以萘峰峰高按式(2)计算煤焦油中的萘含量。

$$\text{萘(无水基)}(\%) = C_{\text{标}} \times G_{\text{试}} \times H_{\text{试}} / (H_{\text{标}} \times G) \times 100 / (100 - \text{Mad}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: $C_{\text{标}}$ ——配制的外标样萘的质量分数,单位为(%);

$G_{\text{试}}$ ——萃取后所得萃取液重量,单位为 g;

G ——煤焦油试样重量,单位为 g;

$A_{\text{标}}, H_{\text{标}}$ ——配制的外标样中萘的峰面积、峰高;

$A_{\text{试}}, H_{\text{试}}$ ——萃取液中萘的峰面积、峰高;

Mad——煤焦油分析试样中的水分的质量分数,单位为%。

9 试验误差

同一化验室误差不大于 0.5%。