

汽油中 $C_2 \sim C_5$ 烃类测定法
(气相色谱法)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了试样中 $C_2 \sim C_5$ 烷烃和单烯烃的测定方法。

本标准适用于汽油和石脑油。

2 引用标准

GB/T 11132 液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)

SH/T 0062 汽油和石脑油脱戊烷测定法

3 方法概要

将试样注入到毛细管色谱柱中,试样随着载气通过毛细管色谱柱时,烃类组分被分离成单个组分,进入氢火焰离子化检测器检测,并在数据处理机上记录色谱峰。用面积归一化法计算各组分含量。高于五个碳原子的组分可以加起来作为碳六以上组分计算总量。

4 意义

在使用 GB/T 11132 方法对汽油的烃类进行测定时,有些汽油馏分需要在测定前用 SH/T 0062 方法脱戊烷才能使测定结果可靠。因其脱除的 $C_2 \sim C_5$ 组分占汽油的 4% ~ 23% (V/V),用本标准测定 $C_2 \sim C_5$ 的烃类组成,可使汽油馏分的烃类测定数据完整、准确。

5 试剂与材料

5.1 试剂

用于定性的标样纯度应大于 99% (m/m)。

5.1.1 乙烯、乙烷。

5.1.2 丙烷。

5.1.3 异丁烷。

5.1.4 1-丁烯、异丁烯。

5.1.5 正丁烷。

5.1.6 反-2-丁烯。

5.1.7 顺-2-丁烯。

5.1.8 3-甲基-1-丁烯。

5.1.9 异戊烷。

5.1.10 1-戊烯。

5.1.11 2-甲基-1-丁烯。

- 5.1.12 正戊烷。
- 5.1.13 反-2-戊烯。
- 5.1.14 顺-2-戊烯。
- 5.1.15 2-甲基-2-丁烯。

5.2 材料

- 5.2.1 氢气：纯度大于99.99%。
- 5.2.2 压缩空气：用分子筛脱水净化。
- 5.2.3 高纯氮：纯度大于99.99%。
- 5.2.4 固体二氧化碳。

6 仪器、设备

- 6.1 气相色谱仪：具有程序升温加热柱箱和氢火焰离子化检测器(FID)及放大器的毛细管色谱仪。检测器的灵敏度必须保证在测定试样时，使其中含有的0.1%(V/V)的1-戊烯，在记录纸上产生的色谱峰应高于5mm。
- 6.2 数据处理机：C-R3A型数据处理机或能满足本标准要求的其他型号的数据处理机。记录器量程为1mV，其全量程响应时间小于1s。
- 6.3 色谱柱：推荐使用长50m，内径0.2mm的OV-1熔融石英毛细管商品标准柱，或其他能满足本标准精密度要求的毛细管色谱柱。要求相邻组分色谱峰的分离度大于或等于0.8。
- 6.4 微量注射器：1 μ L。
- 6.5 广口保温瓶。

7 色谱操作条件

- 7.1 汽化室温度：250℃。
- 7.2 检测室温度：250℃。
- 7.3 柱室温度：40℃。
- 7.4 分流比：1:100。
- 7.5 进样量：0.2~0.5 μ L。
- 7.6 载气：氮气，入口压力0.1MPa，柱后线速12cm/s。
- 7.7 尾吹气：氮气，流量15~20mL/min。
- 7.8 燃气：氢气，入口压力0.1MPa，流量30mL/min $\pm$ 5mL/min。
- 7.9 助燃气：空气，流量500mL/min $\pm$ 50mL/min。
- 7.10 纸速：5mm/min。

8 准备工作

- 8.1 初次试验时，按第7章所述色谱条件操作，再以8℃/min的升温速率程序升温，使柱箱温度达220℃，恒温2h，以除去色谱柱中可能残留的组分，然后降至室温。
- 8.2 按第7章所述色谱条件操作，根据需要，在数据处理机上编好测定和计算程序，使其处于正常平稳状态。
- 8.3 按SH/T 0062方法制备C₂~C₅烃类试样，并记录该试样占汽油(或石脑油)的体积百分含量。立即将该试样及试验所用的注射器存放在盛固体二氧化碳的保温瓶中待用。

9 试验步骤

- 9.1 用微量注射器吸取适量(约0.2~0.5 μ L)试样，并迅速注入到汽化室，同时按下计时键，启动数

据处理机，记录色谱峰及出峰时间。

9.2 待试样中色谱峰全部出完后，用编好的测定和计算程序进行自动计算。数据处理完毕后可进行第二次试样的测定。

注：当色谱柱性能变差时，重复 8.1 条操作。

9.3 分离得到的典型色谱图如图 1、图 2 所示。被分离组分可采用纯组分标样进行定性。在无标样时，采用文献上 Kovats 保留指数进行定性。各分离组分的相对保留值见附录 A。

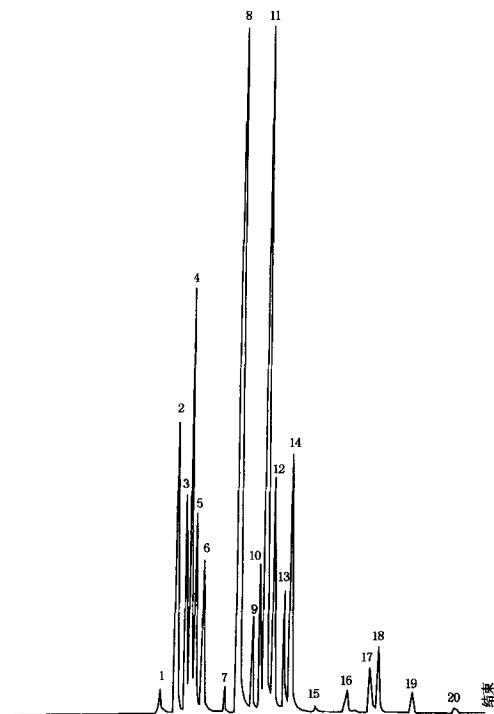
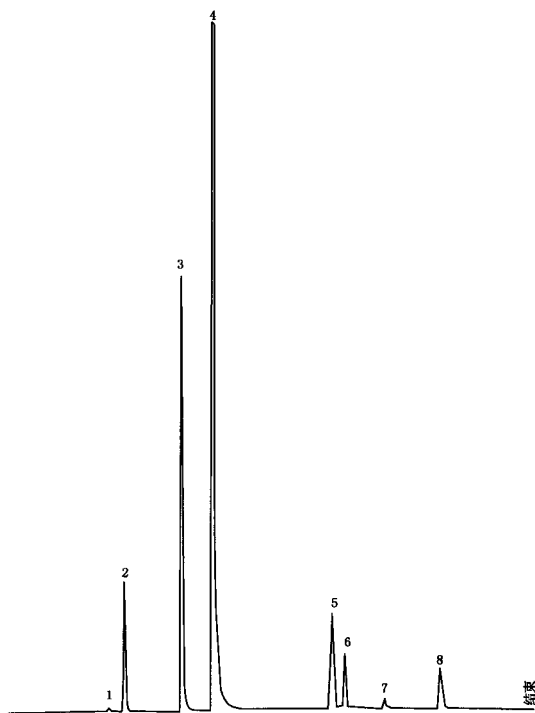


图 1 车用汽油中 $C_2 \sim C_5$ 组分分离的典型色谱图

- 1—丙烷；2—异丁烷；3—1-丁烯、异丁烯；4—正丁烷；5—反-2-丁烯；6—顺-2-丁烯；
7—3-甲基-1-丁烯；8—异戊烷；9—1-戊烯；10—2-甲基-1-丁烯；11—正戊烷；
12—反-2-戊烯；13—顺-2-戊烯；14—2-甲基-2-丁烯；15—20—总 C_6 。

图2 石脑油中 $C_2 \sim C_5$ 组分分离的典型色谱图1—异丁烷；2—正丁烷；3—异戊烷；4—正戊烷；5~8—总 C_6

10 分析结果的表述

采用面积归一化法定量。按下式计算下列各单体烃化合物的质量或体积百分含量。报告时精确到 0.1%。

由于本标准使用氢火焰离子化检测器，对本标准方法所涉及到的烃类化合物的响应值相近，所以各组分的相对质量校正因子以 1.0 计。试样中 i 组分的质量百分含量 X_i 按式(1)计算：

$$X_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100 \quad \text{..... (1)}$$

式中： A_i —— i 组分的峰面积；

n ——试样中组分色谱峰数。

本标准在与 GB/T 11132 和 SH/T 0062 联合使用测定汽油馏分中的烃类组成时，需要用体积百分含量表示其测定结果，试样中 i 组分在汽油中的体积百分含量 Y_i 按式(2)计算：

$$Y_i = \frac{A_i / \rho_i \cdot E}{\sum_{i=1}^n A_i / \rho_i} \dots\dots\dots (2)$$

式中: A_i —— i 组分的峰面积;

n ——试样中组分色谱峰数;

ρ_i —— i 组分相对密度(见附录 B);

E ——试样占汽油的体积百分含量, % (V/V)。

取重复测定结果的算术平均值作为试样测定结果。

11 精密度

用下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

11.1 重复性

同一操作者对同一试样, 用同一台色谱仪, 按本标准规定的试验条件进行操作, 所得到的两个测定结果之差不应超过表 1 所列数值。

表 1 精密度

%

组 分	浓 度	重 复 性	再 现 性
烯烃:			
丙 烯	0.2~0.8	0.1	0.3
1-丁烯加异丁烯	1.5~1.9	0.1	0.5
反-2-丁烯	1.0~1.3	0.1	0.4
顺-2-丁烯	0.8~1.0	0.1	0.3
1-戊烯	0.2~0.5	0.1	0.2
2-甲基-1-丁烯	0.9~1.5	0.2	0.3
反-2-戊烯	1.0~1.5	0.1	0.3
顺-2-戊烯	0.5~0.8	0.1	0.3
2-甲基-2-丁烯	2.5~3.2	0.3	0.8
烷烃:			
丙 烷	0.1~0.5	0.1	0.2
异丁烷	0.5~2.0	0.1	0.3
正丁烷	0.3~0.9	0.1	0.2
异戊烷	2.8~4.0	0.3	0.4
正戊烷	0.8~1.8	0.1	0.2

11.2 再现性

由不同实验室, 不同操作者对同一试样, 按本标准规定的试验条件进行操作, 所得到的两个测定结果之差不应超过表 1 所列数值。

11.3 如果将单体烃的浓度加起来, 提供总 C_5 和 C_5 以下烯烃的结果及总 C_5 和 C_5 以下烷烃的结果, 则使用下面的精密度。

烃 类	浓度, %	重复性, %	再现性, %
总 C_5 和 C_5 以下烯烃	6.5~12	0.4	2.5
总 C_5 和 C_5 以下烷烃	11~20	0.6	3.3

附 录 A
有关烃类保留值
(补充件)

表 A1 有关烃类保留值

组 分	相对保留值	保留指数
丙 烷	0.77	
异丁烷	0.82	
1-丁烯	0.85	
正丁烷	0.86	400.00
反-2-丁烯	0.87	406.15
顺-2-丁烯	0.89	416.48
3-甲基-1-丁烯	0.96	445.34
异戊烷	1.00	457.89
1-戊烯	1.04	483.72
2-甲基-1-丁烯	1.06	486.14
正戊烷	1.08	500.00
反-2-戊烯	1.10	504.54
顺-2-戊烯	1.13	509.83
2-甲基-2-丁烯	1.15	513.01

附 录 B
有关烃类相对密度
(补充件)

表 B1 有关烃类相对密度

单体烃名称	相对密度 ρ_4^{20}
乙 烷	0.3425
丙 烯	0.5167
丙 烷	0.4995
异丁烷	0.5572
正丁烷	0.5792
1-丁烯	0.5951
反-2-丁烯	0.6042
顺-2-丁烯	0.6230
3-甲基-1-丁烯	0.6273
异戊烷	0.6197
1-戊烯	0.6406
2-甲基-1-丁烯	0.6505
正戊烷	0.6262
反-2-戊烯	0.6482
顺-2-戊烯	0.6555
2-甲基-2-丁烯	0.6623
总碳六平均	0.6710

附 录 C

预 防 措 施

(补充件)

C1 异丁烷、正丁烷、1-丁烯、异丁烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯、异戊烷、3-甲基-1-丁烯、正戊烷、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯、2-甲基-2-丁烯易燃、吸入有害。远离热源、火花和明火，使用时适当通风。

C2 空气、氮气

使用高压下的压缩气体时，必须使用减压阀。

防止日晒，远离热源。

切勿摔倒气瓶，确保竖立支撑并固定好。

注意气瓶标志，确保符合使用要求。

C3 氢气

危险！可燃气体，受压时易燃。

更换气瓶时，瓶内压力不得低于 980.7kPa。

使用时适当通风。

其他注意事项同 C2。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院归口。

本标准由抚顺石油化工研究院负责起草。

本标准主要起草人胡艳秋、蔡秀党。

本标准非等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D2427 - 92《气相色谱法测定汽油中 C₂ ~ C₅ 烃类》。