



中华人民共和国国家标准

GB/T 30519—2024

代替 GB/T 30519—2014

轻质石油馏分和产品中烃族组成和 苯含量的测定 多维气相色谱法

Determination of hydrocarbon types and benzene content in light petroleum
distillates and products—Multidimensional gas chromatography method

2024-09-29 发布

2025-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法概要 2

5 干扰物质 3

6 仪器 3

7 试剂 5

8 仪器系统的建立和准备 9

9 系统验证和标准化 9

10 试验步骤 10

11 质量控制 12

12 计算和报告 12

13 精密度 13

附录 A(规范性) 汽油样品中有含氧化合物时的结果校正 16

附录 B(资料性) 各烃族组分相对质量校正因子的计算 19

附录 C(资料性) 各烃族组分加权相对密度的计算 22

参考文献 24



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 30519—2014《轻质石油馏分和产品中烃族组成和苯的测定 多维气相色谱法》，与 GB/T 30519—2014 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 删除了方法应用(见 2014 年版的第 5 章)；
- b) 更改了系统验证样品的组分表(见 7.3, 2014 年版的 8.2、8.3)；
- c) 增加了含有乙醇的典型系统验证样品组成(见 7.3)；
- d) 更改了各烃族组分的平均质量校正因子(见表 8, 2014 年版的表 7)；
- e) 更改了各烃族组分在 20 ℃的加权相对密度(见表 9, 2014 年版的表 8)；
- f) 更改了质量控制样品研制的说明(见第 11 章, 2014 年版的第 11 章)；
- g) 更改了含氧化合物的平均质量校正因子(见表 A.1, 2014 年版的表 A.1)；
- h) 更改了含氧化合物在 20 ℃的相对密度(见表 A.2, 2014 年版的表 A.2)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本文件起草单位：中石化石油化工科学研究院有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国汽车技术研究中心有限公司、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司、深圳市计量质量检测研究院、广州海关技术中心、济南宇松实验设备有限公司、北京石油产品质量监督检验中心、北京易兴元石化科技有限公司、贵州省产品质量检验检测院。

本文件主要起草人：徐广通、史军歌、史延强、曹晓娜、郑煜、陈菲、张欣、赵国旗、赵彦、谭智毅、王守城、张海垒、肖军、李建、李晓云。

本文件于 2014 年首次发布，本次为第一次修订。

轻质石油馏分和产品中烃族组成和 苯含量的测定 多维气相色谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件的使用可能涉及某些有危险的材料、设备和操作，本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了用多维气相色谱技术测定轻质石油馏分和产品中烯烃、芳烃等烃族组成和苯含量的试验方法。

本文件适用于终馏点不高于 215 ℃ 的轻质石油馏分和产品（如汽油、汽油调合组分、溶剂油等）中烯烃、芳烃等烃族组成和苯含量的测定。测定浓度范围烯烃体积分数为 0.5%~70%（质量分数为 0.4%~64%），芳烃体积分数为 1%~80%（质量分数为 1.2%~92%），苯体积分数为 0.2%~10%（质量分数为 0.2%~12%）。测量含量超出上述范围的样品时，精密度尚未确定。

本文件也适用于终馏点不高于 215 ℃、由其他非常规原油如页岩或油砂加工得到的汽油产品或由非石油矿物燃料合成加工的烃类燃料如费托合成油等，但尚未确定精密度。

车用汽油常含有醚类或醇类含氧化合物组分，也可能有多种含氧化合物组分共存，此时样品中的醚类化合物会随烯烃组分一起出峰，醇类化合物则随 C₇⁺ 芳烃组分一起出峰。对于含有含氧化合物的汽油样品，用其他试验方法（如 NB/SH/T 0663）测定其中的含氧化合物类型和含量，并依据附录 A 给出的步骤对烃族组成结果进行必要校正。

本文件不适用于测定除苯以外的各烃族中的单体组分含量。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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—2015 石油液体手工取样法

GB/T 6683.1 石油及相关产品测量方法与结果精密度 第 1 部分：试验方法精密度数据的确定

GB 17930 车用汽油

NB/SH/T 0663—2014 汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

饱和烃 saturates or saturated hydrocarbons

碳数 4~12 的链烷烃和环烷烃组分的总称。

3.2

烯烃 olefins or olefin hydrocarbons

碳数 4~12 的链烯烃和环烯烃。

注：不包括大于六元环的环二烯。

3.3

C_7^+ 芳烃 C_7^+ aromatics

轻质石油馏分或产品中除苯外的其他芳烃组分。

注：包括单环取代芳烃、芳烯烃、大于六元环的环二烯。

3.4

烯烃捕集阱 olefins trap

分析系统中用于从饱和烃和烯烃的混合物中选择性保留烯烃组分的色谱柱。

注：该柱在特定的温度下对烯烃组分的捕集与释放具有良好的可逆性，满足重复使用需要。在确定温度下该柱能从饱和烃和烯烃的混合物中选择性保留烯烃组分，并通过饱和烃组分；提高温度后保留的烯烃组分又完全释放出来。

4 方法概要

将一定量的样品直接注入气相色谱仪中，各烃族组分分离后分别进入氢火焰离子化检测器(FID)检测，得到各烃族组分的色谱峰面积。采用参比样品确定各烃族组分的保留时间，采用校正的面积归一化方法定量，计算试样中各烃族组分的体积分数或质量分数。分析原理见图 1，气相色谱仪及分离系统示意图见图 2。对一些轻质溶剂油产品，不需测定烯烃含量，则样品进样后无需通过烯烃捕集阱。

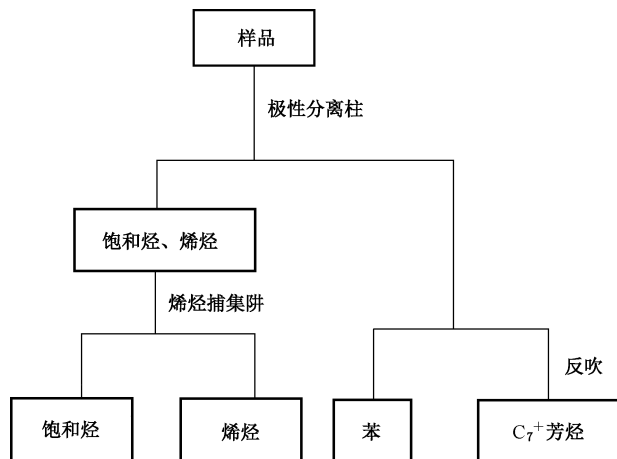
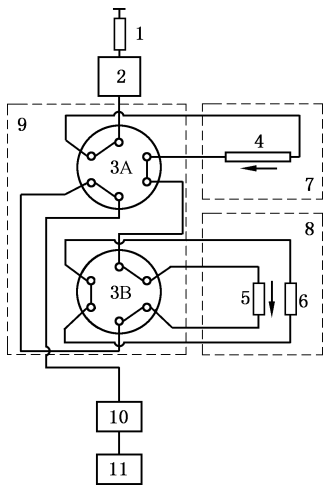


图 1 分析原理图



- 标引序号说明：
- | | | | |
|-------|----------|----|--------------|
| 1 | ——进样器； | 7 | ——色谱柱箱； |
| 2 | ——汽化室； | 8 | ——烯烃捕集阱温控箱； |
| 3A、3B | ——六通切换阀； | 9 | ——阀温控箱； |
| 4 | ——极性分离柱； | 10 | ——火焰离子化检测器； |
| 5 | ——烯烃捕集阱； | 11 | ——记录与数据处理单元。 |
| 6 | ——平衡柱； | | |

图 2 气相色谱仪及分离系统示意图

5 干扰物质

- 5.1 样品中的高沸点、高碳数脂肪烃(C_{13} 及以上)在 N,N -双(α -氰乙基)甲酰胺(BCEF)柱中与苯的分离可能不完全,影响苯和芳烃组分的检测,因此样品的终馏点不应超过 215 ℃。
- 5.2 汽油样品中的醚类化合物如甲基叔丁基醚(MTBE)会在烯烃捕集阱中保留,与烯烃组分一起出峰,此时得到色谱图中的烯烃面积分数包含醚类化合物的占比;醇类化合物如乙醇、甲醇会在 C_7^+ 芳烃的保留时间范围内出峰,此时得到的 C_7^+ 芳烃面积分数中包括醇类化合物的贡献;根据相关方法如 NB/SH/T 0663 测定的汽油中醚类或醇类化合物的含量,按附录 A 对结果进行校正。
- 5.3 样品中的少量含硫、氮的化合物在烯烃捕集阱中可能产生不可逆吸附,最终可能降低烯烃捕集阱的容量,从而降低使用寿命,经多种样品的实验表明,未发现对测定结果产生影响。
- 5.4 尚未发现样品中的抗氧剂、清净剂、抗静电剂、含铅抗爆剂和含锰抗爆剂对分析结果产生影响。
- 5.5 样品中溶解的少量水不干扰测定,如存在游离水可用无水硫酸钠或滤纸过滤脱除。

6 仪器

6.1 气相色谱仪:色谱仪器至少应包括进样器、汽化室、色谱柱箱、火焰离子化检测器(FID)和色谱工作站。稳定的载气和检测器气体流速控制对获得准确、可靠、重复性好的分析结果非常重要,宜采用具有电子流量控制的色谱系统。火焰离子化检测器应满足或优于表 1 中的要求。为实施本试验方法,还需一些必要的硬件设备,包括色谱柱、烯烃捕集阱、平衡柱、切换阀及相应的控温装置。

表 1 火焰离子化检测器性能要求

性能	典型值
噪声/A	$10^{-13} \sim 10^{-12}$
漂移/(A/h)	10^{-12}
检测限($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)/(g/s)	$10^{-11} \sim 10^{-10}$
线性范围	$10^5 \sim 10^6$

6.2 烯烃捕集阱:烯烃捕集阱的作用是在特定的温度下,当样品中经极性柱分离出的脂肪烃(饱和烃和烯烃的混合组分)通过时,应完全保留脂肪烃中的烯烃组分,通过饱和烃组分。一般烯烃捕集时的温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当温度升高后,该烯烃捕集阱应完全释放所有保留的烯烃组分,一般释放温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。具体温度的设定可根据烯烃捕集阱的具体情况确定。烯烃捕集阱的性能可用系统验证样品或质量控制样品进行验证。如发现烯烃捕集阱有烯烃逃逸现象,宜调整操作条件直至更换烯烃捕集阱。

6.3 平衡柱:对烃族组分无保留或吸附,只起压力平衡作用,以保证阀切换时基线的平稳。

6.4 切换阀:按本文件规定的分析步骤进行操作,分析系统应包括 2 个两点位六通阀,阀的切换可是手动也可是自动,为保证阀切换时间的准确,宜采用自动切换阀。

6.5 分析系统组件的温度控制:极性分离柱、烯烃捕集阱、切换阀均应具有独立的温度控制系统,接触样品的所有部件均应保持一定的温度以防止样品冷凝。表 2 列出一些组件典型的控制温度范围。一些组件要求采用等温操作,还有一些要求采用可重复的程序升温操作。表 2 中所列温度只是一个典型的操作温度范围,具体使用时可根据极性分离柱或烯烃捕集阱的具体情况进行适当调整,温度控制可采用各种方式满足分析系统的要求。

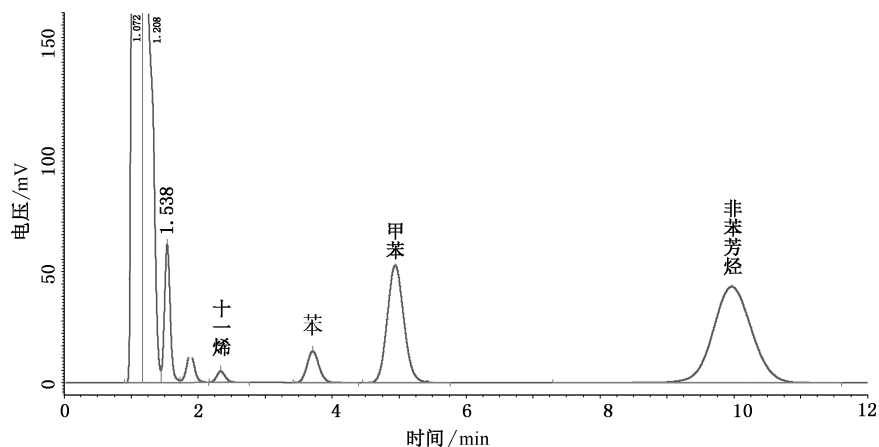
表 2 系统组件的温度控制

系统组件	典型操作温度/ $^{\circ}\text{C}$	加热方式
极性分离柱	$100 \sim 120$	恒温
烯烃捕集阱	$115 \sim 210$	程序升温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
切换阀	$100 \sim 160$	恒温
样品管线	$100 \sim 160$	恒温

6.6 阀切换驱动系统:如阀切换采用气动驱动系统,供给气动系统的空气压力应满足驱动的要求,以实现阀的迅速切换。

6.7 载气纯化装置:为保障烯烃捕集阱的使用寿命,除气相色谱常规使用的分子筛、活性炭等净化器脱除载气中的水和烃类杂质外,应安装专门的脱氧净化器,确保载气中的氧体积分数在 $1\text{ }\mu\text{L/L}$ 以下。

6.8 色谱柱:极性分离柱,凡满足苯与脂肪烃中的正十二烷或 1-十一烯完全分离及苯与甲苯完全分离、并留有合适阀切换时间的色谱柱均可使用。为保证分离效果,要求苯与 1-十一烯的保留时间比($t_{\text{苯}}/t_{1-11\text{烯}}$)大于 1.5 且分辨率 R_s 大于 2.0,甲苯与苯的保留时间比($t_{\text{甲苯}}/t_{\text{苯}}$)大于 1.25 且分辨率 R_s 大于 1.25。典型色谱柱制备,BCEF 作固定液,涂渍量(质量分数)25%,酸洗 6201 或 Chromosorb P(AW) $200\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 作载体,柱管材料为钝化处理的不锈钢管或内壁脱活的不锈钢管,长度 5 m,内径 2 mm。图 3 为一个极性分离柱性能验证谱图。



注：图中苯与1-十一烯的保留时间比为1.59,甲苯与苯的保留时间比为1.31。

图3 极性分离柱性能验证图

6.9 记录与数据处理单元,宜采用具有下列功能色谱工作站：

- 可显示采集的色谱图；
- 显示色谱峰的峰面积及面积百分比数据；
- 校正因子的计算及使用；
- 具有处理噪声和鬼峰的功能；
- 能进行必要的手动积分处理；
- 测定结果通过色谱峰面积或面积分数、对应的相对质量校正因子和有关参数通过校正的面积归一化方法计算。

7 试剂

7.1 组分试剂

警告：这些化合物均为易燃或有毒化合物，若摄取、吸入或通过皮肤吸收将对人体产生伤害或致命。

- 7.1.1 正戊烷：分析纯。
- 7.1.2 正己烷：分析纯。
- 7.1.3 环己烷：分析纯。
- 7.1.4 甲基环己烷：分析纯。
- 7.1.5 正庚烷：分析纯。
- 7.1.6 异辛烷：分析纯。
- 7.1.7 正辛烷：分析纯。
- 7.1.8 正壬烷：分析纯。
- 7.1.9 正癸烷：分析纯。
- 7.1.10 正十一烷：分析纯。
- 7.1.11 正十二烷：分析纯。
- 7.1.12 1-戊烯：分析纯。
- 7.1.13 1-己烯：分析纯。
- 7.1.14 环己烯：分析纯。
- 7.1.15 1-庚烯：分析纯。



- 7.1.16 1-辛烯:分析纯。
- 7.1.17 1-壬烯:分析纯。
- 7.1.18 1-癸烯:分析纯。
- 7.1.19 1-十一烯:分析纯。
- 7.1.20 苯:分析纯。
- 7.1.21 甲苯:分析纯。
- 7.1.22 混二甲苯:分析纯。
- 7.1.23 乙基苯:分析纯。
- 7.1.24 丙基苯:分析纯。
- 7.1.25 4-乙基甲苯:分析纯。
- 7.1.26 三甲基苯:分析纯。
- 7.1.27 丁基苯:分析纯。
- 7.1.28 四甲基苯:分析纯。
- 7.1.29 甲基叔丁基醚:分析纯。
- 7.1.30 乙醇:分析纯。

7.2 系统验证样品

采用纯烃化合物定量混合,用于检验分析系统的可靠性,优化系统的操作温度和阀切换时间,确保分析结果的准确性。典型系统验证样品的组分构成及浓度值见表 3。

表 3 典型的系统验证样品组成

烃类型	组分	质量分数/%	合计/%
饱和烃	正戊烷	9.0	48.5
	正己烷	9.0	
	环己烷	3.0	
	正庚烷	7.0	
	甲基环己烷	3.0	
	正辛烷	2.0	
	异辛烷	9.5	
	二甲基环己烷	2.0	
	正壬烷	2.0	
	正癸烷	1.0	
	正十一烷	1.0	
烯烃	1-戊烯	3.5	12.5
	1-己烯	2.5	
	环己烯	1.8	
	1-庚烯	1.8	
	1-辛烯	1.2	
	1-壬烯	0.8	
	1-癸烯	0.5	
	1-十一烯	0.4	

表 3 典型的系统验证样品组成（续）

烃类型	组分	质量分数/%	合计/%
芳烃	苯	1.0	39.0
	甲苯	9.0	
	二甲基苯	10.0	
	乙基苯	6.0	
	丙基苯	3.0	
	4-乙基甲苯	5.0	
	三甲基苯	3.0	
	丁基苯	1.0	
	四甲基苯	1.0	

7.3 质量控制检查样品

用于常规检查色谱系统和分离系统的可靠性,检查烯烃捕集阱的捕集能力,通过对质量控制检查样品的分析,验证测定的结果是否在方法的精度范围内。质量控制检查样品可由与被测试样相近的烃类化合物配制而成。质量控制检查样品应采用安培瓶封装后在低温下储存,并在储存期间保持不变。表 3 的系统验证样品可作为质量控制检查样品使用,表 4 为含有 MTBE 的系统验证样品的典型组成,表 5 为含有乙醇的系统验证样品的典型组成。

表 4 含有 MTBE 的典型系统验证样品组成

烃类型	组分	质量分数/%	合计/%
饱和烃	正戊烷	7.8	41.9
	正己烷	7.7	
	环己烷	2.5	
	正庚烷	6.1	
	甲基环己烷	2.6	
	正辛烷	1.7	
	异辛烷	8.3	
	二甲基环己烷	1.7	
	正壬烷	1.7	
	正癸烷	0.9	
	正十一烷	0.9	
烯烃	1-戊烯	3.1	11.0
	1-己烯	2.1	
	环己烯	1.6	
	1-庚烯	1.6	
	1-辛烯	1.1	
	1-壬烯	0.7	
	1-癸烯	0.4	
	1-十一烯	0.4	

表 4 含有 MTBE 的典型系统验证样品组成 (续)

烃类型	组分	质量分数/%	合计/%
芳烃	苯	0.8	38.0
	甲苯	8.8	
	二甲基苯	9.8	
	乙基苯	5.9	
	丙基苯	2.9	
	4-乙基甲苯	4.9	
	三甲基苯	2.9	
	丁基苯	1.0	
	四甲基苯	1.0	
醚类	MTBE	9.0	9.0

表 5 含有乙醇的典型系统验证样品组成

烃类型	组分	质量分数/%	合计/%
饱和烃	正戊烷	7.7	41.3
	正己烷	7.5	
	环己烷	2.5	
	正庚烷	6.0	
	甲基环己烷	2.6	
	正辛烷	1.7	
	异辛烷	8.1	
	二甲基环己烷	1.7	
	正壬烷	1.7	
	正癸烷	0.9	
	正十一烷	0.9	
烯烃	1-戊烯	3.2	11.6
	1-己烯	2.3	
	环己烯	1.7	
	1-庚烯	1.7	
	1-辛烯	1.1	
	1-壬烯	0.7	
	1-癸烯	0.5	
	1-十一烯	0.4	
芳烃	苯	0.8	37.3
	甲苯	8.6	
	二甲基苯	9.5	
	乙基苯	5.8	
	丙基苯	2.9	
	4-乙基甲苯	4.8	
	三甲基苯	2.9	
	丁基苯	1.0	
	四甲基苯	1.0	
醇类	乙醇	10.0	10.0



7.4 气体

7.4.1 压缩空气:助燃气,纯度不小于 99.9%。

警告:高压气体,注意安全。

7.4.2 氢气:燃气,纯度不小于 99.9%。

警告:高压气体,极易燃。

7.4.3 空气和氢气都需要净化,使用分子筛、活性炭净化器脱除气体中的水和烃类物质。

7.4.4 载气:高纯氮气或氦气,按 7.6 要求净化。

7.5 样品瓶

使用上面有压盖或螺旋扣盖且盖中衬有外层为聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的玻璃小瓶。

8 仪器系统的建立和准备

8.1 气相色谱仪及分离系统的集成如图 2 所示,如采用商品化系统,安装、定位和系统优化与生产厂联系。

8.2 载气中的杂质将对色谱柱和烯烃捕集阱的性能产生不利的影响,应安装可靠的载气净化系统(6.7)以保证系统的正常运行。

8.3 可通过实际样品、系统验证样品或质量控制检查样品检验极性柱对脂肪烃和芳烃的分离效果及苯和 C₇⁺芳烃组分的出峰时间,确定阀的切换时间。通过系统验证样品或实际样品调整烯烃捕集阱的温度直至满足烯烃和醚类化合物的捕集要求。典型的色谱操作条件见表 6。

表 6 典型色谱操作条件

操作条件		典型参数
汽化室温度/℃		250
极性分离柱控温/℃		102~110
烯烃捕集温度/℃		120~135
烯烃释放温度/℃		190~210
载气流量/(mL/min)		25~45
检测器气体流量/(mL/min)	空气	300~500
	氢气	40~70
进样量/μL		0.1
阀切换驱动压力/ kPa		200~300

9 系统验证和标准化

9.1 仪器系统可靠性检验:以系统验证样品(7.2)作为测试样品,进行过烯烃捕集阱和不过烯烃捕集阱两次试验,比较两次试验的 C₇⁺芳烃测量的峰面积值,如果系统正常,两次试验的 C₇⁺芳烃测量值之差不应超过方法的重复性要求,否则应检查仪器系统的管路连接、六通阀和载气纯度等是否存在问题。

9.2 烯烃捕集阱的性能检验:烯烃捕集阱是该试验方法分析系统中最关键的部件,如烯烃捕集阱失效或达不到性能要求,将直接影响分析结果的准确性。可采用系统验证样品、质量控制检查样品或烯烃含

量高的实际样品来检验烯烃捕集阱的性能。在确定的试验条件下,烯烃捕集阱应通过所有的饱和烃组分、捕集所有的烯烃组分,见图 4。测量的结果偏差不应超过系统验证或质量控制检查样品中各组分含量水平的再现性要求。否则应调整分析条件以满足上述要求,如有必要应更换烯烃捕集阱。

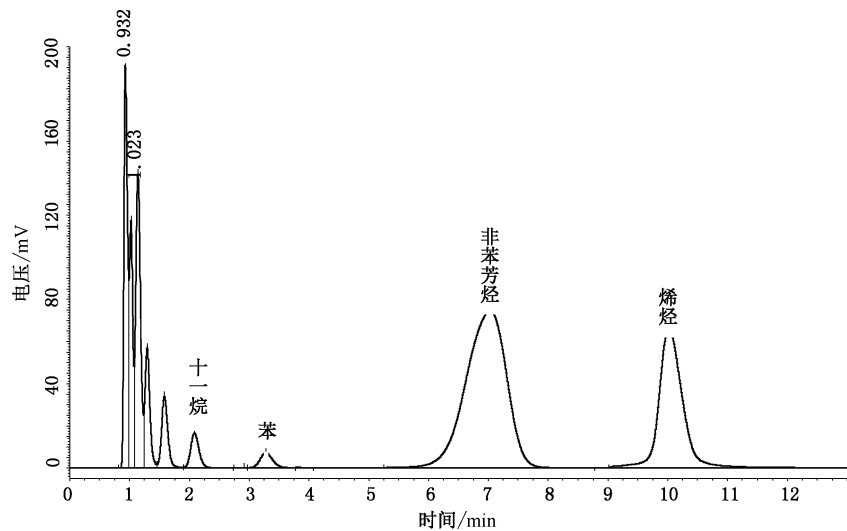


图 4 含饱和烃、烯烃、 C_7^+ 芳烃及苯的校正样品的色谱图

9.3 保留时间范围的确定:可通过系统验证样品或实际汽油样品确定饱和烃、苯、 C_7^+ 芳烃和烯烃组分的保留时间范围。表 7 给出了按表 6 条件通过柱长 5 m 的 BCEF 柱及烯烃捕集阱各烃族组分的保留时间范围,图 4 为表 4 的系统验证样品的色谱图。

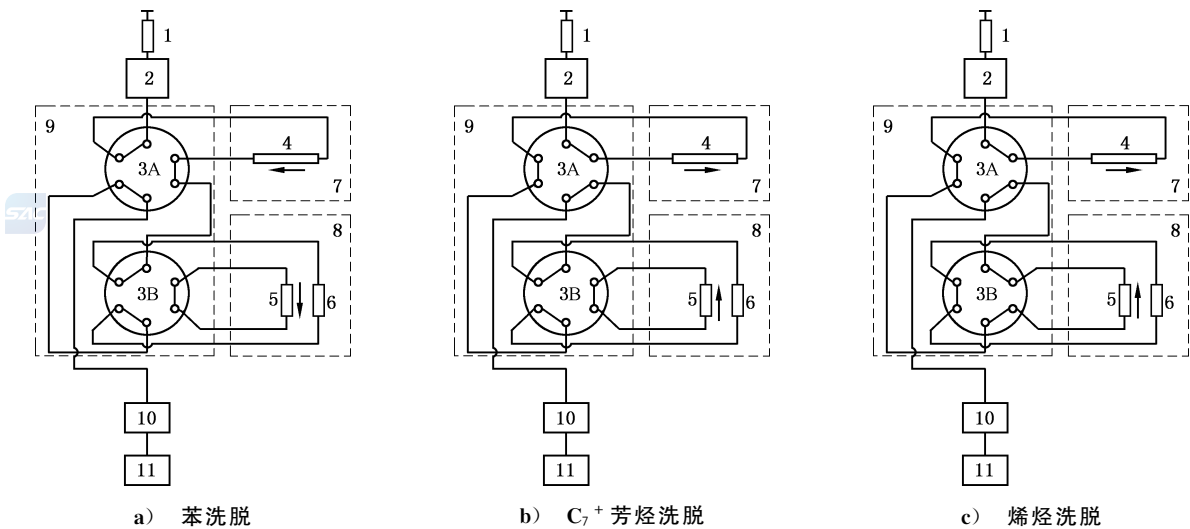
表 7 各烃族组分的典型保留时间范围

组分	保留时间范围/ min
饱和烃	0.6~3.0
苯	3.0~4.5
C_7^+ 芳烃	5.0~9.0
烯烃	9.0~13.0

10 试验步骤

- 10.1 样品采集与准备:按照 GB/T 4756 方法采样。样品采样后如不立即分析,应密封后保存在冰箱中,防止样品中轻组分挥发。
- 10.2 分析系统准备:开机后,检查分析系统的参数设置是否准确,为净化分析系统,分析样品前应按样品的分析步骤将仪器空运行一遍,以驱除色谱柱和烯烃捕集阱中的残留杂质。
- 10.3 取约 0.1 μ L 有代表性的试样在准备就绪的气相色谱系统上进样,样品行进流程如下。
- a) 通过极性分离柱,在极性分离柱上,脂肪烃与芳烃组分完全分离。
 - b) 由极性分离柱中分离出的饱和烃与烯烃的混合物组分进入烯烃捕集阱,在烯烃捕集阱中烯烃组分被选择性保留而饱和烃则通过烯烃捕集阱并进入 FID 检测(见图 4),在苯流出极性分离柱前,切换六通阀 3B 使烯烃捕集阱脱离载气流路并密封,此时从极性柱中分离出的苯通过平衡柱进入 FID 检测[见图 5a)]。

- c) 待苯出峰完毕后,切换另一六通阀 3A,使 C_7^+ (含 C_7) 以上的 C_7^+ 芳烃反吹出极性柱并进入 FID 检测[见图 5b)]。
- d) 在 C_7^+ 芳烃反吹的同时,开始升高烯烃捕集阱的温度,待 C_7^+ 芳烃组分完全洗脱后,再次切换六通阀 3B 使烯烃捕集阱重新进入载气流路,此时烯烃由烯烃捕集阱中脱附进入 FID 检测[见图 5c)],得到的色谱图经色谱工作站及相应的分析软件处理,计算各组分的质量分数或体积分数。如典型汽油分析的色谱图见图 6。对溶剂油样品,如不需要分析烯烃,则只进行 a)、c) 步骤操作,得到的典型色谱图见图 7。



标引序号说明:

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1 —— 进样器; | 7 —— 色谱柱箱; |
| 2 —— 汽化室; | 8 —— 烯烃捕集阱温控箱; |
| 3A、3B —— 六通切换阀; | 9 —— 阀温控箱; |
| 4 —— 极性分离柱; | 10 —— 火焰离子化检测器; |
| 5 —— 烯烃捕集阱; | 11 —— 记录与数据处理单元。 |
| 6 —— 平衡柱; | |

图 5 色谱操作流程

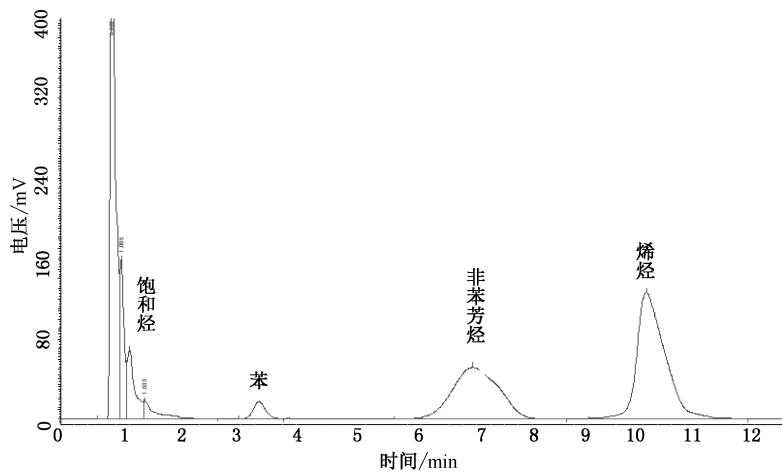


图 6 典型汽油分析的色谱图

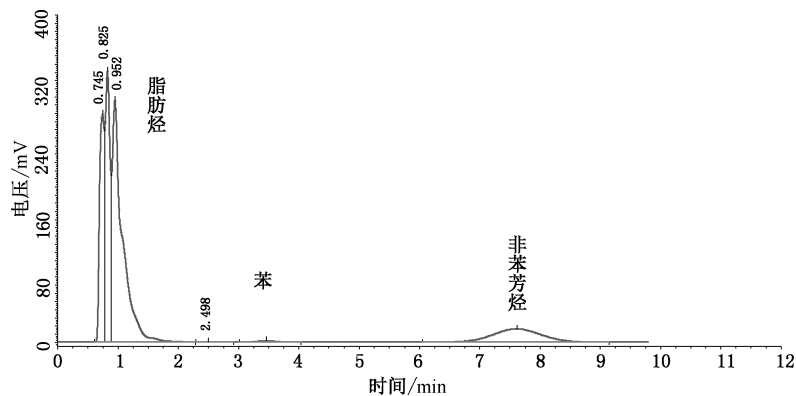


图 7 溶剂油中苯和芳烃分析的色谱图

11 质量控制

为确认分析系统的可靠性,每两周应分析系统验证样品(7.2)或质量控制检查样品(7.3)。测定结果与系统验证或质量控制样品的参比数值之差应小于再现性要求,否则应确定误差源,并进行必要的修正。

质量控制样品可使用实际样品,但是质量控制样品的研制参考 GB/T 15000 进行。

12 计算和报告

12.1 试样中各烃族组成和苯含量的计算

12.1.1 检查积分仪或色谱工作站对谱图的积分状况,以确定对所有的色谱峰都进行了合理的积分,如不合理可采用工作站的手动积分功能进行基线修正后重新积分。

注: 由于汽油中的苯含量较低,不合理的基线切割和积分将对分析结果产生较大的影响。

12.1.2 相对质量校正因子:各烃族组分相对质量校正因子的取值和计算见附录 B。

符合 GB/T 17930 馏程要求的汽油产品,根据各烃族不同碳数组分的分布以及在氢火焰离子化检测器上的响应,计算得到的各烃族组分相对 C₇⁺芳烃的相对质量校正因子的取值见表 8。

表 8 各烃族组分的平均质量校正因子

烃族组分	饱和烃	烯烃	C ₇ ⁺ 芳烃	苯
相对质量校正因子 f_i	1.077 4	1.056 0	1.000 0	0.979 8

对于其他馏分样品,相对 C₇⁺芳烃的质量校正因子也可采用标准样品通过实验根据公式(1)的计算获得。

$$f_i = \frac{m_i P_A}{m_A P_i}$$

..... (1)

式中:

f_i —— 相对质量校正因子;

m_A —— 标准样品中 C₇⁺芳烃的质量分数:%;

P_A —— 色谱测定标准样品中的 C₇⁺芳烃的峰面积分数;

m_i ——标准样品中饱和烃、烯烃或苯的质量分数；
 P_i ——色谱测定的标准样品中饱和烃、烯烃或苯的峰面积分数。

12.1.3 试样中饱和烃、烯烃、 C_7^+ 芳烃和苯的质量分数按公式(2)进行计算。

$$M_i = \frac{P_i f_i}{\sum P_i f_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 M_i ——试样中某组分 i 的质量分数，%；
 f_i —— i 组分的相对质量校正因子；
 P_i —— i 组分色谱测定的峰面积分数。

12.1.4 试样中饱和烃、烯烃、 C_7^+ 芳烃和苯的体积分数按公式(3)进行计算。

$$V_i = \frac{P_i f_i / d_i}{\sum P_i f_i / d_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 V_i ——试样中某组分 i 的体积分数，%；
 f_i —— i 组分的相对质量校正因子；
 P_i —— i 组分色谱测定的峰面积分数；
 d_i ——饱和烃、烯烃和 C_7^+ 芳烃的加权相对密度及苯的相对密度，见 12.1.5。

12.1.5 各烃族组分加权相对密度的取值和计算见附录 C，对符合 GB/T 17930 馏程要求的汽油产品，各烃族组分的加权相对密度取值可使用表 9 中数值，对特殊馏分的汽油，计算方法见附录 C。若加权相对密度未使用表 9 中数值，应在报告“其他情况”中注明所用数值。

表 9 各烃族组分在 20 ℃ 的加权相对密度

 单位为克每毫升

烃族组分	饱和烃	烯烃	C_7^+ 芳烃	苯
加权相对密度	0.677 6	0.674 5	0.869 5	0.878 9

12.1.6 当汽油中含有醚类或醇类化合物时，应采用 NB/SH/T 0663 首先测定出各个含氧化合物的含量，最后按附录 A 的方法计算各烃族组分的含量。

12.2 结果报告

报告试样中饱和烃、烯烃、芳烃的体积分数(或质量分数)，精确至 0.1%，芳烃含量为 C_7^+ 芳烃含量和苯含量之和。
报告苯的体积分数(或质量分数)，精确至 0.01%。
其他情况。

13 精密度

13.1 概述

本文件的精密度通过 10 个实验室对 24 个样品进行协作试验得到。按照 GB/T 6683.1 通过实验室间统计分析结果确定本文件的精密度。按 13.2~13.4 规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

13.2 重复性(r)

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的试验方法，对同一试样进行连续测定，所得

2 个试验结果之差不应超过表 10 或表 11 所列数值。

13.3 再现性(R)

不同操作者,在不同实验室,使用不同仪器,按照相同的试验方法,对同一试样分别进行测定,所得 2 个单一、独立的结果之差不应超过表 10 或表 11 所列数值。

13.4 溶剂油精密度

溶剂油中芳烃法精密度按表 10 估计。

表 10 精密度

组分	重复性/%	再现性/%	体积分数范围/%
饱和烃	0.8	1.8	28~78
烯烃	$0.12X^{0.54}$	$0.30 X^{0.58}$	0.5~70
芳烃	$0.16X^{0.48}$	$0.33 X^{0.54}$	1~80
苯	$0.05 X^{0.64}$	$0.12 X^{0.72}$	0.2~10
C ₇ ⁺ 芳烃	$0.14 X^{0.46}$	$0.32 X^{0.50}$	1~70
注：X 是组分的平均体积分数。			

表 11 典型含量水平下的精密度

组分	组分含量(体积分数)/%	重复性(体积分数)/%	再现性(体积分数)/%
烯烃	5	0.3	0.8
	10	0.4	1.1
	15	0.5	1.4
	20	0.6	1.7
	25	0.7	1.9
	30	0.8	2.2
	35	0.8	2.4
	40	0.9	2.5
	45	0.9	2.7
	50	1	2.9
芳烃	5	0.3	0.8
	10	0.5	1.1
	15	0.6	1.4
	20	0.7	1.7
	25	0.8	1.9
	30	0.8	2.1
	35	0.9	2.3
	40	0.9	2.4
	45	1.0	2.6

表 11 典型含量水平下的精密度（续）

组分	组分含量(体积分数)/%	重复性(体积分数)/%	再现性(体积分数)/%
苯	0.5	0.03	0.07
	1.0	0.05	0.12
	1.5	0.06	0.16
	2.0	0.08	0.20
	2.5	0.09	0.23



附 录 A

(规范性)

汽油样品中有含氧化合物时的结果校正

A.1 概述

成品汽油中经常添加含氧化合物如醚类或醇类物质以改善汽油的辛烷值和排放状况。当汽油中含有醚类或醇类化合物时,按本方法进行分析时,汽油中的醚类化合物将与烯烃组分一起出峰,而醇类化合物则将与 C₇⁺芳烃组分一起出峰。因此在对汽油中烃组分测量时将汽油中含氧化合物的响应从相应的烃组分中扣除,经校正得到真正的汽油中烃族组成的含量。根据 GB 17930 的要求,汽油中含氧化合物的含量按 NB/SH/T 0663 方法测定。根据测定的各含氧化合物的质量分数以及本方法试验过程中测定的各烃组分的表观峰面积的结果,按 A.2~A.5 得到汽油烃族各组分的质量分数或体积分数。

A.2 色谱峰面积分数的校正

A.2.1 试样中含有醚类化合物时,按公式(A.1)对烯烃峰面积分数进行校正。

$$A'_{OLE}=A_{OLE}-\sum_{i=1}^n(C_i/f_i) \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- A'OLE ——校正后试样中烯烃组分色谱峰相应的面积分数,%;
- AOLE ——色谱测量的表观烯烃色谱峰面积分数,%;
- C_i ——第 i 个醚类化合物的质量分数,%;
- f_i ——该醚类化合物对应的相对质量校正因子,见表 A.1。

表 A.1 汽油中典型含氧化合物的相对校正因子

含氧化合物	相对校正因子
甲基叔丁基醚(MTBE)	1.30
乙基叔丁基醚(ETBE)	1.29
甲基叔戊基醚(TAME)	1.27
乙醇(ethanol)	2.51
甲醇(methanol)	3.75
异丙醇(isopropanol)	1.85
叔丁醇(Tert-butanol)	1.35

A.2.2 试样中含有醇类化合物时,按公式(A.2)对 C₇⁺芳烃峰面积分数进行校正。

$$A'_{ARO}=A_{ARO}-\sum_{j=1}^n(C_j/f_j) \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- A'ARO ——校正后试样中 C₇⁺芳烃组分色谱峰相应的面积分数,%;
- AARO ——色谱测量的表观 C₇⁺芳烃色谱峰面积分数,%;
- C_j ——第 j 个醇类化合物的质量分数,%;
- f_j ——该醇类化合物对应的相对质量校正因子,见表 A.1。

A.2.3 汽油中常见的含氧化合物在氢火焰离子化检测器上的校正因子通过参比物质实验测定。典型物质实测的相对 C_7^+ 芳烃的校正因子见表 A.1。

A.3 各烃族组分的归一化质量分数和体积分数的计算

对烯烃和 C_7^+ 芳烃峰面积分数校正后,再根据测定的饱和烃和苯的面积分数重新对烃组分的峰面积分数进行归一化处理,得到各烃组分归一化的面积分数 P_i ,并按公式(A.3)和公式(A.4)计算各烃组分归一化的质量分数 m_i 和体积分数 V_i 。

$$m_i = \frac{P_i f_i}{\sum P_i f_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

$$V_i = \frac{P_i f_i / d_i}{\sum P_i f_i / d_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

m_i ——烃族组分 i 在烃组分中占的质量分数, %;

V_i ——烃族组分 i 在烃组分中占的体积分数, %;

f_i —— i 烃族组分的相对质量校正因子;

P_i ——归一化后 i 组分色谱测定的峰面积分数, %;

d_i ——饱和烃、烯烃和 C_7^+ 芳烃的加权相对密度及苯的相对密度。

A.4 汽油中各烃族组分的质量分数的计算

按公式(A.5)计算试样中各烃族组分的质量分数。

$$m'_i = m_i \times (100 - \sum C_{\text{OXY}}) / 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m'_i ——烃族组分 i 在汽油中所占的质量分数, %;

m_i ——烃族组分 i 在烃组分中占的质量分数, %;

$\sum C_{\text{OXY}}$ ——试样中所有含氧化合物的质量分数之和, %。

A.5 汽油中各烃族组分的体积分数的计算

A.5.1 由于汽油中烃组分的密度与含氧化合物的密度不同,因此在进行体积分数换算时需考虑密度差异对体积分数的影响。

A.5.2 按公式(A.6)计算试样中烃的相对加权密度 d_{HC} :

$$d_{\text{HC}} = \sum m_i d_i / 100\% \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

d_i ——第 i 种烃族组分(包括饱和烃、苯、 C_7^+ 芳烃、烯烃)对应的加权相对密度;

m_i ——各烃族组分 i 在烃组分中占的质量分数, %。

A.5.3 试样中含氧化合物所占的体积分数 V_{OXY} 按公式(A.7)计算:

$$V_{\text{OXY}} = \sum (C_i / d_i) / [\sum (C_i / d_i) + (100 - \sum C_i) / d_{\text{HC}}] \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

式中:

C_i ——第 i 种含氧化合物在试样中所占的质量分数, %;

d_i ——第 i 种含氧化合物的相对密度,取值见表 A.2;

d_{HC} ——汽油中烃的加权相对密度。

表 A.2 汽油中常见含氧化合物的相对密度(20 ℃)

含氧化合物	相对密度
甲基叔丁基醚(MTBE)	0.745 9
乙基叔丁基醚(ETBE)	0.744 0
甲基叔戊基醚(TAME)	0.771 0
乙醇(ethanol)	0.796 7
甲醇(methanol)	0.796 3
异丙醇(isopropanol)	0.785 1
叔丁醇(Tert-butanol)	0.775 3

A.5.4 试样中各烃族组分所占的体积分数按公式(A.8)计算：

$$V'_i = V_i \times (100 - V_{\text{OXY}}) / 100\% \quad \dots\dots\dots (A.8)$$

式中：

- V'_i —— 烃族组分 i 在试样中所占的体积分数，%；
- V_i —— 烃族组分 i 在烃组分中占的体积分数，%；
- V_{OXY} —— 试样中含氧化合物所占的体积分数，%。

附 录 B
(资料性)

各烃族组分相对质量校正因子的计算

B.1 烃类化合物相对甲烷的质量响应因子的计算

根据 GB/T 28768,按公式(B.1)计算各烃族不同碳数组分在 FID 上相对甲烷的质量响应因子,见表 B.1。

$$f^M = \frac{[(12.011 \times C_n) + (1.008 \times H_n)] \times 0.748\ 7}{12.011 \times C_n} \dots\dots\dots (B.1)$$

- 式中：
- f^M —— 某烃类化合物相对甲烷的质量响应因子；
 - C_n —— 某烃类化合物中碳原子的个数；
 - H_n —— 某烃类化合物中氢原子的个数；
 - 12.011 —— 碳原子的相对原子质量；
 - 1.008 —— 氢原子的相对原子质量；
 - 0.748 7 —— 相对于甲烷的校正系数。

表 B.1 在 FID 上各烃族不同碳数组分相对甲烷的质量响应因子

碳原子数	链烷烃 P	环烷烃 N	烯烃 O	芳烃 A
4	0.906	—	0.874	—
5	0.899	0.874	0.874	—
6	0.895	0.874	0.874	0.811
7	0.892	0.874	0.874	0.820
8	0.890	0.874	0.874	0.827
9	0.888	0.874	0.874	0.832
10	0.887	0.874	0.874	0.837
11+	0.887	—	0.874	0.840

B.2 各烃族中不同碳数组分的组成测定

采用 SH/T 0714 或 GB/T 28768 测定烃族中的不同碳数组分,按照表 B.2 报告数据。



表 B.2 不同碳数组分的质量分数(%)

碳原子数	链烷烃 P	环烷烃 N	烯烃 O	芳烃 A
4	P_4	—	O_4	—
5	P_5	N_5	O_5	—
6	P_6	N_6	O_6	A_6
7	P_7	N_7	O_7	A_7
8	P_8	N_8	O_8	A_8
9	P_9	N_9	O_9	A_9
10	P_{10}	N_{10}	O_{10}	A_{10}
11+	P_{11}^+	—	O_{11}^+	A_{11}^+

B.3 各烃族组分相对甲烷的质量响应因子的计算

B.3.1 链烷烃相对甲烷的质量响应因子按公式(B.2)计算:

$$f_P^M = \frac{\sum_i P_i \cdot f_{P_i}^M}{P_T} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

 f_P^M ——总链烷烃相对甲烷的质量响应因子; P_i ——不同碳数链烷烃的质量分数,%; $f_{P_i}^M$ ——不同碳数链烷烃相对甲烷的质量响应因子; P_T ——不同碳数链烷烃的质量分数之和,%。

B.3.2 环烷烃相对甲烷的质量响应因子按公式(B.3)计算:

$$f_N^M = \frac{\sum_i N_i \cdot f_{N_i}^M}{N_T} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

 f_N^M ——总环烷烃相对甲烷的质量响应因子; N_i ——不同碳数环烷烃的质量分数,%; $f_{N_i}^M$ ——不同碳数环烷烃相对甲烷的质量响应因子; N_T ——不同碳数环烷烃的质量分数之和,%。

B.3.3 总饱和烃相对甲烷的质量响应因子按公式(B.4)计算:

$$f_S^M = \frac{P_T \cdot f_P^M + N_T \cdot f_N^M}{S_T} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

 f_S^M ——总饱和烃相对甲烷的质量响应因子; f_P^M ——总链烷烃相对甲烷的质量响应因子; f_N^M ——总环烷烃相对甲烷的质量响应因子; P_T ——不同碳数链烷烃的质量分数之和,%; N_T ——不同碳数环烷烃的质量分数之和,%; S_T ——饱和烃的质量分数,其值为 P_T 、 N_T 之和,%。

B.3.4 总烯烃相对甲烷的质量响应因子按公式(B.5)计算：

$$f_O^M = \frac{\sum_i O_i \cdot f_{O_i}^M}{O_T}$$

..... (B.5)

- 式中：
- f_O^M ——总烯烃相对甲烷的质量响应因子；
 - O_i ——不同碳数烯烃的质量分数，%；
 - $f_{O_i}^M$ ——不同碳数烯烃相对甲烷的质量响应因子；
 - O_T ——不同碳数烯烃的质量分数之和，%。

B.3.5 C₇⁺芳烃相对甲烷的质量响应因子按公式(B.6)计算：

$$f_A^M = \frac{\sum_i A_i \cdot f_{A_i}^M}{A_T}$$

..... (B.6)

- 式中：
- f_A^M ——总 C₇⁺ 苯芳烃相对甲烷的质量响应因子；
 - A_i ——不同碳数 C₇⁺ 芳烃的质量分数，%；
 - $f_{A_i}^M$ ——不同碳数 C₇⁺ 芳烃相对甲烷的质量响应因子；
 - A_T ——不同碳数 C₇⁺ 芳烃的质量分数之和，%。

B.4 各烃族组分相对 C₇⁺ 芳烃相对质量校正因子的计算

各烃族组分相对 C₇⁺ 芳烃的质量校正因子按公式(B.7)计算：

$$f_i = \frac{f_i^M}{f_A^M}$$

..... (B.7)

- 式中：
- f_i ——饱和烃、烯烃和苯相对 C₇⁺ 芳烃的质量校正因子；
 - f_i^M ——饱和烃、烯烃和苯相对甲烷的质量响应因子；
 - f_A^M ——总 C₇⁺ 芳烃相对甲烷的质量响应因子。

附 录 C

(资料性)

各烃族组分加权相对密度的计算

C.1 各烃族不同碳数组分的相对密度

各烃族不同碳数组分引用的相对密度见表 C.1。

表 C.1 不同碳数组分的相对密度(20 ℃)

碳原子数	链烷烃 <i>P</i>	环烷烃 <i>N</i>	烯烃 <i>O</i>	芳烃 <i>A</i>
4	0.578 8	—	0.603 7	—
5	0.626 2	0.745 4	0.647 4	—
6	0.659 4	0.763 6	0.679 4	0.878 9
7	0.683 7	0.764 9	0.702 3	0.867 0
8	0.702 5	0.774 7	0.722 9	0.868 1
9	0.717 6	0.785 3	0.732 7	0.870 7
10	0.730 0	0.810 3	0.740 8	0.872 4
11+	0.740 2	—	0.750 3	0.873 0

C.2 各烃族中不同碳数组分的组成测定

采用 SH/T 0714 或 GB/T 28768 测定出烃族中不同碳数组分的组成见表 C.2。

表 C.2 不同碳数组分的质量分数(%)

碳原子数	链烷烃 <i>P</i>	环烷烃 <i>N</i>	烯烃 <i>O</i>	芳烃 <i>A</i>
4	<i>P</i> ₄	—	<i>O</i> ₄	—
5	<i>P</i> ₅	<i>N</i> ₅	<i>O</i> ₅	—
6	<i>P</i> ₆	<i>N</i> ₆	<i>O</i> ₆	<i>A</i> ₆
7	<i>P</i> ₇	<i>N</i> ₇	<i>O</i> ₇	<i>A</i> ₇
8	<i>P</i> ₈	<i>N</i> ₈	<i>O</i> ₈	<i>A</i> ₈
9	<i>P</i> ₉	<i>N</i> ₉	<i>O</i> ₉	<i>A</i> ₉
10	<i>P</i> ₁₀	<i>N</i> ₁₀	<i>O</i> ₁₀	<i>A</i> ₁₀
11+	<i>P</i> ₁₁ ⁺	—	<i>O</i> ₁₁ ⁺	<i>A</i> ₁₁ ⁺

C.3 各烃族组分加权相对密度的计算

C.3.1 链烷烃的加权相对密度按公式(C.1)计算：

$$d_P = \frac{\sum_i P_i \cdot d_{Pi}}{P_T} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：
 d_P ——链烷烃的加权相对密度；
 P_i ——不同碳数链烷烃的质量分数，%；
 d_{Pi} ——不同碳数链烷烃的相对密度；
 P_T ——不同碳数链烷烃的质量分数之和，%。

C.3.2 环烷烃的加权相对密度按公式(C.2)计算：

$$d_N = \frac{\sum_i N_i \cdot d_{Ni}}{N_T} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：
 d_N ——环烷烃的加权相对密度；
 N_i ——不同碳数环烷烃的质量分数，%；
 d_{Ni} ——不同碳数环烷烃的相对密度；
 N_T ——不同碳数环烷烃的质量分数之和，%。

C.3.3 饱和烃的加权相对密度按公式(C.3)计算：

$$d_S = \frac{P_T \cdot d_P + N_T \cdot d_N}{S_T} \dots\dots\dots (C.3)$$

式中：
 S_T ——饱和烃的质量分数，其值为 P_T 、 N_T 之和，%。

C.3.4 烯烃的加权相对密度按公式(C.4)计算：

$$d_O = \frac{\sum_i O_i \cdot d_{Oi}}{O_T} \dots\dots\dots (C.4)$$

式中：
 d_O ——烯烃的加权相对密度；
 O_i ——不同碳数烯烃的质量分数，%；
 d_{Oi} ——不同碳数烯烃的相对密度；
 O_T ——不同碳数烯烃的质量分数之和，%。

C.3.5 C_7^+ 芳烃的加权相对密度按公式(C.5)计算：

$$d_A = \frac{\sum_i A_i \cdot d_{Ai}}{A_T} \dots\dots\dots (C.5)$$

式中：
 d_A —— C_7^+ 芳烃的加权相对密度；
 A_i ——不同碳数 C_7^+ 芳烃的质量分数，%；
 d_{Ai} ——不同碳数 C_7^+ 芳烃的相对密度；
 A_T ——不同碳数 C_7^+ 芳烃的质量分数之和，%。

参 考 文 献

- [1] 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
 - [2] GB/T 15000.5—2023 标准样品工作导则 第5部分：实验室内研制质量控制样品指南
 - [3] SH/T 0714—2002 石脑油中单体烃组成测定法(毛细管气相色谱法)
-



