

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2380—2009

石油产品中芳烃含量的测定 高效液相色谱法

Determination of aromatic hydrocarbon in petroleum products—
High performance liquid chromatography

2009-09-02 发布

2010-03-16 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准修改采用美国材料与试验协会标准 ASTM D6591-2006《中间馏分芳烃含量的测定 示差折光检测器高效液相色谱法》和 ASTM D6379-2004《航空煤油和石油馏分芳烃化合物的测定 示差折光检测器高效液相色谱法》，与原标准仅存在编辑上差别。

本标准中，对于终馏点大于 300 ℃ 的石油产品，检测原理和技术性要求与 ASTM D6591-2006 完全一致；对于终馏点小于或等于 300 ℃ 的石油产品，检测原理和技术性要求与 ASTM D6379-2004 完全一致；并将 ASTM D6591-2006 和 ASTM D6379-2004 中相应的章条进行了合并。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 均为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、中华人民共和国北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：林振兴、袁丽凤、刘来福、杨文潮、邬蓓蕾、俞雄飞、王豪。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

石油产品中芳烃含量的测定

高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了航空煤油、柴油和其调和组分中芳烃含量的测定。

本标准适用于单环芳烃含量为 10%~25%、双环芳烃含量为 0%~7% 的航空煤油和单环芳烃含量为 4%~40%、双环芳烃含量为 0%~20%、三环+芳烃含量为 0%~6%、多环芳烃含量为 0%~26%、总芳烃含量为 4%~65% 的柴油和其调和组分中芳烃含量的测定。

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(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

双环芳烃 di-aromatic hydrocarbons

DAHs

在特定的极性柱上,保留时间比大多数单环芳烃长而比大多数三环+芳烃短的化合物。

3.2

单环芳烃 mono-aromatic hydrocarbons

MAHs

在特定的极性柱上,保留时间比非芳烃长但比双环芳烃短的化合物。

3.3

非芳烃 non-aromatic hydrocarbons

在特定的极性柱上,保留时间比单环芳烃短的化合物。

3.4

三环+芳烃 tri-aromatic hydrocarbons

T+AHs

指在特定的极性柱上,保留时间比大多数双环芳烃长的化合物。

注:本标准未对芳烃和非芳烃在特定的极性柱上的洗脱性质进行专门测定。已发表和未发表的数据表明各种类型的烃类主要组成如下:(1)非芳烃包括链烷烃、环烷烃、单烯烃。(2)单环芳烃包括苯、四氢萘、二氢茚、噻吩和共轭多烯烃。(3)双环芳烃包括萘、联苯、茚、茈、蒽、苯并噻吩、二苯并噻吩。(4)三环+芳烃包括菲、芘、荧蒹、屈、苯并菲、苯并蒹。

3.5

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons

POLY-AHs

双环芳烃(DAHs)和三环+芳烃(T+AHs)之和。

3.6

总芳烃 total aromatic hydrocarbons

对于终馏点小于或等于 300 °C 的石油馏分指单环芳烃(MAHs)和双环芳烃(DAHs)之和;对于终馏点大于 300 °C 的石油馏分指单环芳烃(MAHs)、双环芳烃(DAHs)、三环+芳烃(T+AHs)之和。

4 原理

试样用流动相稀释后,用装有极性柱的高效液相色谱进行分析,芳烃与非芳烃被分开。将芳烃进行进一步分离,对终馏点小于或等于 300 °C 的试样,分离成单环芳烃和双环芳烃;对于终馏点大于 300 °C 的试样,在双环芳烃流出后,继续在预先测定的时间点上反吹柱子,把三环+芳烃洗脱成一尖锐的峰。将试样溶液中芳烃产生的信号大小与预先测定的标准溶液的信号进行对比,计算出单环芳烃、双环芳烃和三环+芳烃含量。

5 试剂

5.1 环己烷:纯度大于 99%。

5.2 正庚烷:HPLC 级,作为 HPLC 流动相。

5.3 邻二甲苯:纯度大于 98%。

5.4 1-甲基萘:纯度大于 98%。

5.5 菲:纯度大于 98%。

5.6 二苯并噻吩:纯度大于 95%。

5.7 9-甲基蒽:纯度大于 95%。

6 仪器

6.1 高效液相色谱仪(HPLC):在第 8 章规定的条件下,流动相流速控制在 0.5 mL/min~1.5 mL/min、流量精密度优于 0.5%、流量波动小于满刻度 1%的高效液相色谱仪都可以使用。

6.2 进样系统:进 10 μ L(标称)试样溶液时,重复性优于 1%的进样系统都可以使用。

6.2.1 试样溶液和标准溶液的进样量要保持一致。只要操作正确,满足 6.2 要求的手动和自动进样系统(可以是部分充满进样环,也可以是全部充满进样环)都可以使用。当采用部分充满进样环方式时,推荐进样量应小于环体积的一半。对于全部充满进样方式时,要至少充满进样环 6 次才能获得好的结果。

注:进行系统的重复性可以通过比较注射不少于 4 次系统性能验证标准溶液(8.3)的峰面积来进行测定。

6.2.2 进样量不一定采用 10 μ L,如 3 μ L~20 μ L 也可以采用,但必须满足进样重复性(6.2)、示差折光检测器的灵敏度和线性(8.4.2 和 9.1.5)及柱分辨率的要求(8.4.3)。

6.3 试样过滤器:如果需要,推荐采用对烃类溶剂有惰性并且孔径等于或小于 0.45 μ m 的微孔过滤器以除去试样溶液中的颗粒物质。

6.4 柱系统:只要满足 8.4.3 规定的分辨率要求,任何填充有胺基键合(或者极性胺基/氰基键合)硅胶固定相的高效液相色谱不锈钢柱都可以使用。参见附录 A 来选用合适的柱子。

6.5 高效液相色谱柱温箱:能够在 20 °C~40 °C 范围内保持恒温(± 1 °C)的任何柱温箱(局部加热或空气循环模式)都可以使用。

6.6 反冲洗阀:任何为高效液相色谱仪设计的能够在 2×10^4 kPa 压力下正常运转的手动或自动的流向转换阀(空气或者电驱动)都可以使用。

6.7 示差折光检测器:任何折光指数检测范围在 1.3~1.6 内、满足 8.4.2 灵敏度要求、在规定范围内呈线性响应并输出合适的信号到数据系统的示差折光检测器都可以使用。

6.8 计算机或积分仪:任何与示差折光检测器相匹配、最小采集速率为 1 Hz、能测量峰面积和保留时间的数据系统都可以使用。数据系统要能进行如基线校正和重新积分等后处理基本功能。推荐采用能进行自动峰检测和鉴别,并可以通过峰面积计算试样浓度的数据系统。

- 6.9 容量瓶:B级或更高,容量为 10 mL 和 100 mL。
- 6.10 分析天平:感量为 0.1 mg。

7 取样

除非另有说明,应根据 GB/T 4756 或等同的方法进行取样。

8 仪器准备

8.1 根据相应的仪器手册安装色谱、进样系统、色谱柱、反吹阀、柱温箱、示差折光检测器和积分仪。将色谱柱和反吹阀安装在柱温箱中。反吹阀的安装要使示差折光检测器总是连接于色谱柱内流动相的方向,液相色谱装置示意图参见图 B.1。保持进样阀与试样溶液的温度相同,通常是室温。

8.2 调节流动相的流速为 1.0 mL/min±0.2 mL/min,确保示差折光检测器的参比池内充满流动相。保持柱温箱温度稳定(如果示差折光检测器有单独的温控装置,也使其温度稳定)。

- a) 为了使漂移最小,要确保参比池内充满流动相。最好的方法是:(1)在分析开始前使流动相通过参比池,然后隔绝以防止流动相挥发;(2)通过设定一个持续的流动相通过参比池,持续向参比池补充流动相。补充流动相流速要优化以便使由液体挥发、温度和压力变化引起的参比池和分析池的不匹配最小。通常可以把补充流动相流速设置为分析流动相流速的十分之一。
- b) 流速要调到最佳值(通常在 0.8 mL/min~1.2 mL/min)以满足 8.4.3 的分辨率要求。

8.3 配制系统性能验证标准溶液(SPS):称量环己烷 1.0 g±0.1 g、邻二甲苯 0.5 g±0.05 g、二苯并噻吩 0.05 g±0.005 g、1-甲基萘 0.05 g±0.005 g、9-甲基蒽 0.05 g±0.005 g,置于 100 mL 容量瓶中,使二苯并噻吩、9-甲基蒽溶于环己烷、邻二甲苯和 1-甲基萘中(可以用超声波等方法),再用正庚烷稀释到刻度。

注:如果瓶子密封较好,且在 5℃~25℃下暗处保存,SPS 保存一年仍可以使用。

8.4 操作条件稳定后,进 10 μL SPS(8.3),记录谱图,确保在分析周期内,基线漂移不超过环己烷峰高的 0.5%。

8.4.1 确保 SPS 中 5 个组分达到基线分离,系统性能验证标准溶液色谱图参见图 C.1。

8.4.2 确保数据系统能准确测量 1-甲基萘、二苯并噻吩和 9-甲基蒽峰面积。

注:1-甲基萘、二苯并噻吩和 9-甲基蒽峰面积的信噪比(S/N)不小于 3:1。

8.4.3 确保环己烷和邻二甲苯的分辨率不小于 5.0,环己烷和邻二甲苯的分辨率用式(1)计算:

$$\text{分辨率} = \frac{2 \times (t_2 - t_1)}{1.669 \times (y_1 + y_2)} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- t₁——环己烷的保留时间,单位为秒(s);
- t₂——邻二甲苯的保留时间,单位为秒(s);
- y₁——环己烷的半峰宽,单位为秒(s);
- y₂——邻二甲苯的半峰宽,单位为秒(s)。

如果分辨率小于 5.0,要检查系统各组件是否运转正常,色谱的死体积是否达到最小。调节流速看分辨率是否能够提高,否则就要检查流动相质量是否满足要求。若仍未解决,更换色谱柱。

8.5 用数据处理系统测定二苯并噻吩和 9-甲基蒽的保留时间。

8.6 反冲洗时间点 B 用式(2)计算:

$$B = t_A + 0.4(t_B - t_A) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- t_A——二苯并噻吩的保留时间,单位为秒(s);
- t_B——9-甲基蒽的保留时间,单位为秒(s)。

8.7 操作条件稳定后,进 10 μ L 的 SPS(8.3),记录谱图。在预先测定的时间点 B(8.6)上使反吹阀反冲洗以便把三环⁺芳烃洗脱成一尖锐的窄峰,标准溶液 A₂ 的色谱图参见图 D.1。分析完成后,改变流动相的流向,返回到向前流动的方向,使基线在下次分析前稳定。

8.8 重复上述操作,确保环己烷,邻二甲苯、1-甲基萘、二苯并噻吩、9-甲基蒽峰面积的重复性在方法规定范围之内。

9 分析步骤

9.1 工作曲线制作

9.1.1 称取适量的标准物质,准确到 0.000 1 g,置于 100 mL 容量瓶中,用正庚烷制稀释至刻度;对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}$ C 的试样测定,按照表 1 给出的浓度配制标准溶液 A₁、B₁、C₁、D₁;对于终馏点大于 300 $^{\circ}$ C 的试样测定,按照表 1 给出的浓度配制标准溶液 A₂、B₂、C₂、D₂。

注 1: 表 1 推荐的浓度范围覆盖了大多数的柴油馏程范围内的试样和大多数的航空煤油馏程范围内的试样。只要满足方法的要求(如线性、检测器灵敏度、柱分辨率),也可以使用其他浓度的标准溶液。

注 2: 标准溶液应保存在密封较好的瓶子(如 10 mL 容量瓶)中,且在 5 $^{\circ}$ C~25 $^{\circ}$ C 于暗处保存。在此条件下,标准溶液在半年内可以使用。

9.1.2 对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}$ C 试样的测定,操作条件稳定后(8.4),进 10 μ L 表 1 中标准溶液 A₁,记录谱图,测量各个标准物质的峰面积,确保各种芳烃化合物达到基线分离,不需进行反吹;对于终馏点大于 300 $^{\circ}$ C 的试样测定,操作条件稳定后,进 10 μ L 表 1 中的标准溶液 A₂,记录谱图,测量各个标准物质的峰面积(图 D.1),在预先测定的时间点 B 将反吹阀反吹以便把三环⁺芳烃标样洗脱成一尖锐的峰,分析完成后,改变流动相的流向,返回到向前流动的方向,使基线在下次分析前稳定。

表 1 标准溶液的浓度

| 样品类型 | 标准物质 | 环己烷/(g/100 mL) | 邻二甲苯/(g/100 mL) | 1-甲基萘/(g/100 mL) | 菲/(g/100 mL) |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|--------------|
| 终馏点小于或等于 300 $^{\circ}$ C | A ₁ | 5.0 | 15.0 | 5.0 | — |
| | B ₁ | 2.0 | 5.0 | 1.0 | — |
| | C ₁ | 0.5 | 1.0 | 0.2 | — |
| | D ₁ | 0.1 | 0.1 | 0.05 | — |
| 终馏点大于 300 $^{\circ}$ C | A ₂ | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 0.4 |
| | B ₂ | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 0.2 |
| | C ₂ | 0.5 | 0.25 | 0.25 | 0.05 |
| | D ₂ | 0.1 | 0.05 | 0.02 | 0.01 |

9.1.3 继续用表 1 中的标准溶液 B₁、C₁、D₁ 或者 B₂、C₂、D₂ 重复 9.1.2。

9.1.4 如果表 1 中标准溶液 D₂ 中菲的面积太小而不能准确测定,按照 9.1.1 重新配制菲含量较高的标准溶液 D₂(如 0.02 g/100 mL)。

9.1.5 用各个芳烃标准物质(邻二甲苯、1-甲基萘、菲)的浓度对峰面积作图。工作曲线必须是相关系数大于 0.999 的直线,并且截矩小于 \pm 0.01 g/100 mL。

9.2 试样分析

9.2.1 对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}$ C 的试样,称取 4.9 g~5.1 g,精确至 0.001 g;对于终馏点大于 300 $^{\circ}$ C 的试样,称取 0.9 g~1.1 g,精确至 0.001 g,置于 10 mL 容量瓶中,用正庚烷稀释至刻度。用力摇动使试样溶液混合均匀后,静置 10 min,如果有必要,过滤除去试样溶液中的颗粒物。

对于一种或多种芳烃含量浓度超出工作曲线的范围的试样,要根据实际情况,配制浓度更高(如 20 g/10 mL)或更低(如 0.5 g/10 mL)的样品溶液。

9.2.2 当操作条件稳定,且与制作工作曲线的条件相同时,进 10 μL 试样溶液(9.2.1),采集数据。对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,确保各种芳烃化合物达到基线分离,不需进行反冲洗;对于终馏点大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,在预先测定的时间点 B(8.6)使反吹阀反冲洗以便把三环⁺芳烃洗脱成一尖锐的峰。柴油试样的典型色谱图参见图 E.1,分析完成后,改变流动相的流向,返回到向前流动的方向,使基线在下次分析前稳定。

9.2.3 用于确定峰和基线的航空煤油色谱图参见图 E.2,对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,采用合适的方法找出单环芳烃峰、双环芳烃峰。从非芳烃的开始处到所有化合物都流出,基线稳定处(图 E.2 中 C)作基线。从非芳烃和单环芳烃的峰谷处(图 E.2 中 A)作垂线,再从单环芳烃和双环芳烃的峰谷处(图 E.2 中 B)作垂线,测量单环芳烃和双环芳烃的峰面积。

9.2.4 用于确定峰和基线的柴油色谱图见图 E.3,对于终馏点大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,采用合适的方法找出单环芳烃峰、双环芳烃峰和三环⁺芳烃峰。

9.2.5 从非芳烃的开始处(图 E.3 中 A)到反吹阀将要动作处(图 E.3 中 D)作基线。

9.2.6 从非芳烃和单环芳烃的峰谷处(图 E.3 中 B)作垂线。

9.2.7 从单环芳烃和双环芳烃的峰谷处(图 E.3 中 C)作垂线。

9.2.8 从三环⁺芳烃峰的开始处(图 E.3 中 E)到三环⁺芳烃峰的结束处(图 E.3 中 F)作基线。可以预见,随着反吹阀的动作基线会发生波动,因此,在反吹阀动作后,需要等基线稳定后再作基线。

9.2.9 从图 E.3 中 B 到 C 点进行积分得到单环芳烃色谱峰。

9.2.10 从图 E.3 中 C 点到 D 点进行积分得到双环芳烃色谱峰。

9.2.11 从图 E.3 中 E 点到 F 点进行积分得到三环⁺芳烃色谱峰。

10 计算

10.1 单环芳烃、双环芳烃或三环⁺芳烃的含量

单环芳烃、双环芳烃或三环⁺芳烃的含量 $X_i(\%)$ 计算如式(3)所示:

$$X_i = \frac{C_i \times V}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_i ——从工作曲线上查得的单环芳烃、双环芳烃或三环⁺芳烃的含量, g/100 mL;

V ——试样的总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

取两次测定结果的平均值,结果保留到 0.1%。

10.2 多环芳烃的含量

对于终馏点大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,由式(4)计算多环芳烃含量 $X_2(\%)$:

$$X_2 = X_{\text{双环芳烃}} + X_{\text{三环}^+\text{芳烃}} \dots\dots\dots (4)$$

取两次测定结果的平均值,结果保留到 0.1%。

10.3 总芳烃的含量

对于终馏点大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,总芳烃的含量为单环芳烃、双环芳烃和三环⁺芳烃含量之和;对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,总芳烃的含量为单环芳烃和双环芳烃含量之和。

取两次测定结果的平均值,结果保留到 0.1%。

11 精密度

用下述规定判断测定结果的可靠性(95%置信水平)。

a) 重复性

对于终馏点小于或等于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的试样,同一操作者用同一仪器对同一试样重复测定的两次结

果之差不应大于表 2 中的值;对于终馏点大于 300 ℃的试样,同一操作者用同一仪器对同一试样重复测定的两次结果之差不应大于表 3 中的值。

b) 再现性

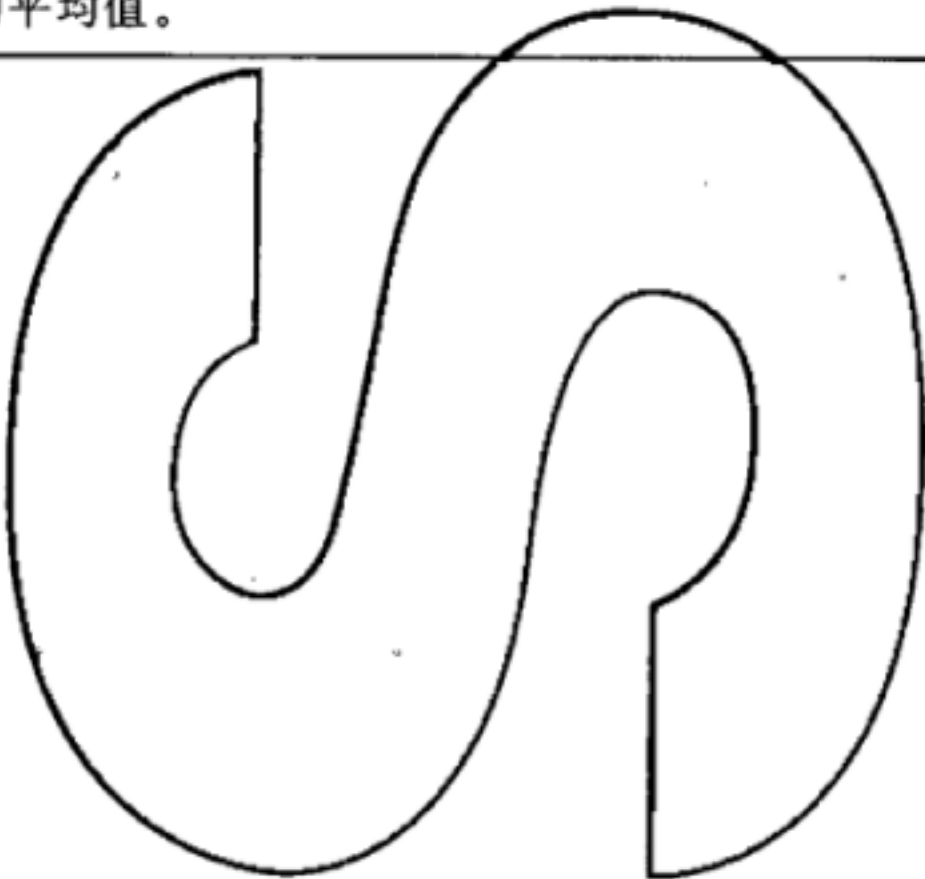
对于终馏点小于或等于 300 ℃的试样,不同操作者在不同的实验室对同一试样各自测定,所得两个独立结果之差不应大于表 2 中的值;对于终馏点大于 300 ℃的试样,不同操作者在不同的实验室对同一试样各自测定,所得两个独立结果之差不应大于表 3 中的值。

表 2 终馏点小于或等于 300 ℃试样的精密度

| 芳烃类型 | 含量/% | 重复性/% | 再现性/% |
|----------------------|-----------|------------------|------------------|
| 单环芳烃 | 10.5~24.1 | $0.129X^{0.667}$ | $0.261X^{0.667}$ |
| 双环芳烃 | 0.10~6.64 | $0.337X^{0.333}$ | $0.514X^{0.333}$ |
| 注: X 表示两个平行测定结果的平均值。 | | | |

表 3 终馏点大于 300 ℃试样的精密度

| 芳烃类型 | 含量/% | 重复性/% | 再现性/% |
|----------------------|------|-----------------|-----------------|
| 单环芳烃 | 4~40 | $0.026(X+14.7)$ | $0.063(X+17.3)$ |
| 双环芳烃 | 0~20 | $0.100(X+2.6)$ | $0.320(X+1.8)$ |
| 三环+芳烃 | 0~6 | $0.120(X+0.6)$ | $0.640(X+0.3)$ |
| 多环芳烃 | 0~26 | $0.130(X+2.5)$ | $0.290(X+2.5)$ |
| 总芳烃 | 4~65 | $0.036(X+1.5)$ | $0.116(X+6.3)$ |
| 注: X 表示两个平行测定结果的平均值。 | | | |



附录 A
(资料性附录)
色谱柱的选择和使用

A.1 色谱柱的柱长 150 mm~300 mm, 内径 4 mm~5 mm 比较合适。最好采用硅胶或者氨基键合硅胶的保护柱, 并定期更换。

A.2 一些商品固定相由于批次之间的差别, 会使分辨率和芳烃选择性有差别。因此在购买柱子前要对每根柱子进行测试, 确保满足分辨率和选择性的最低要求。

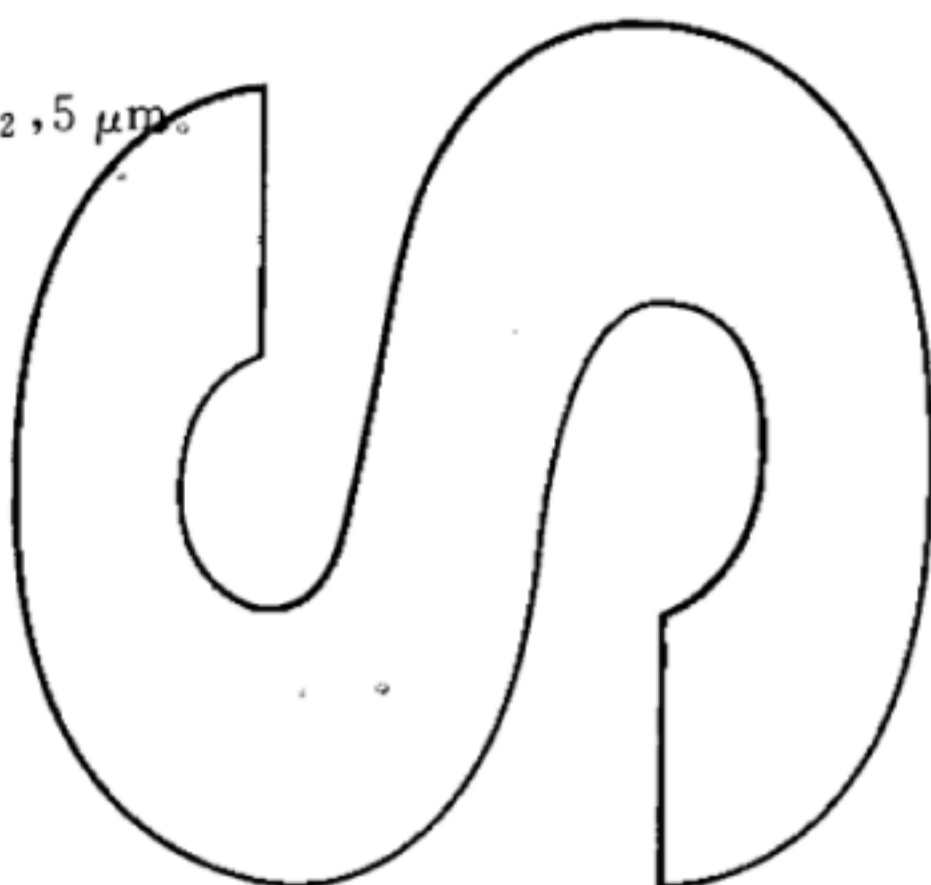
A.3 新柱子里流动相可能与本标准不同, 因此应该用本标准中的流动相进行冲洗老化。推荐最少要在 1 mL/min 的流速下冲洗 2 h, 但是有时需要冲洗 2 天。也可以在 0.25 mL/min 的流速下至少冲洗 12 h。

A.4 在进行精密度测试时采用的柱子都能够在长时间内保持稳定, 柱子寿命可达到 2 年甚至更长。但在缺乏相应质控手段的情况下, 柱子性能的微小变化是很难察觉的。推荐日常记录柱前压和标准样品的保留时间作为系统和柱子性能检测的手段。

A.5 使用过的柱子, 如果不能满足本标准的要求, 可以采用极性溶剂反复冲洗(如二氯甲烷, 1 mL/min 的流速下冲洗 2 h), 然后像新柱子一样老化。

A.6 推荐以下柱子作为本标准的分析柱:

- 1) Waters Spherisorb 3 NH₂;
- 2) Waters Spherisorb 5 NH₂;
- 3) UBondapak 10 μm NH₂;
- 4) Whatman 5 PAC;
- 5) Lichrosphere 100 NH₂, 5 μm。



附 录 B
(资料性附录)
液相色谱装置示意图

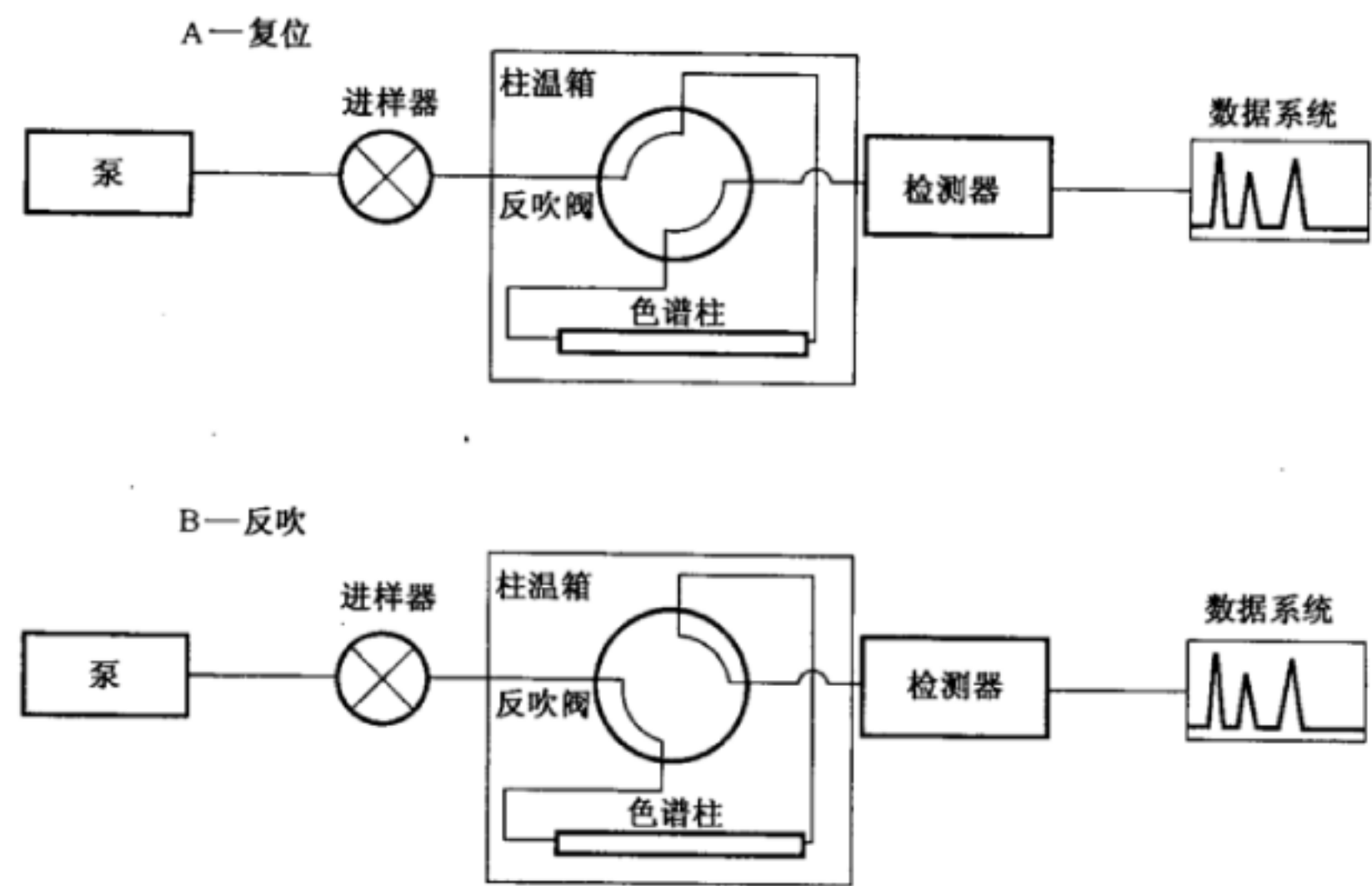


图 B.1 液相色谱装置示意图

附录 C
(资料性附录)
系统性能验证标准溶液色谱图

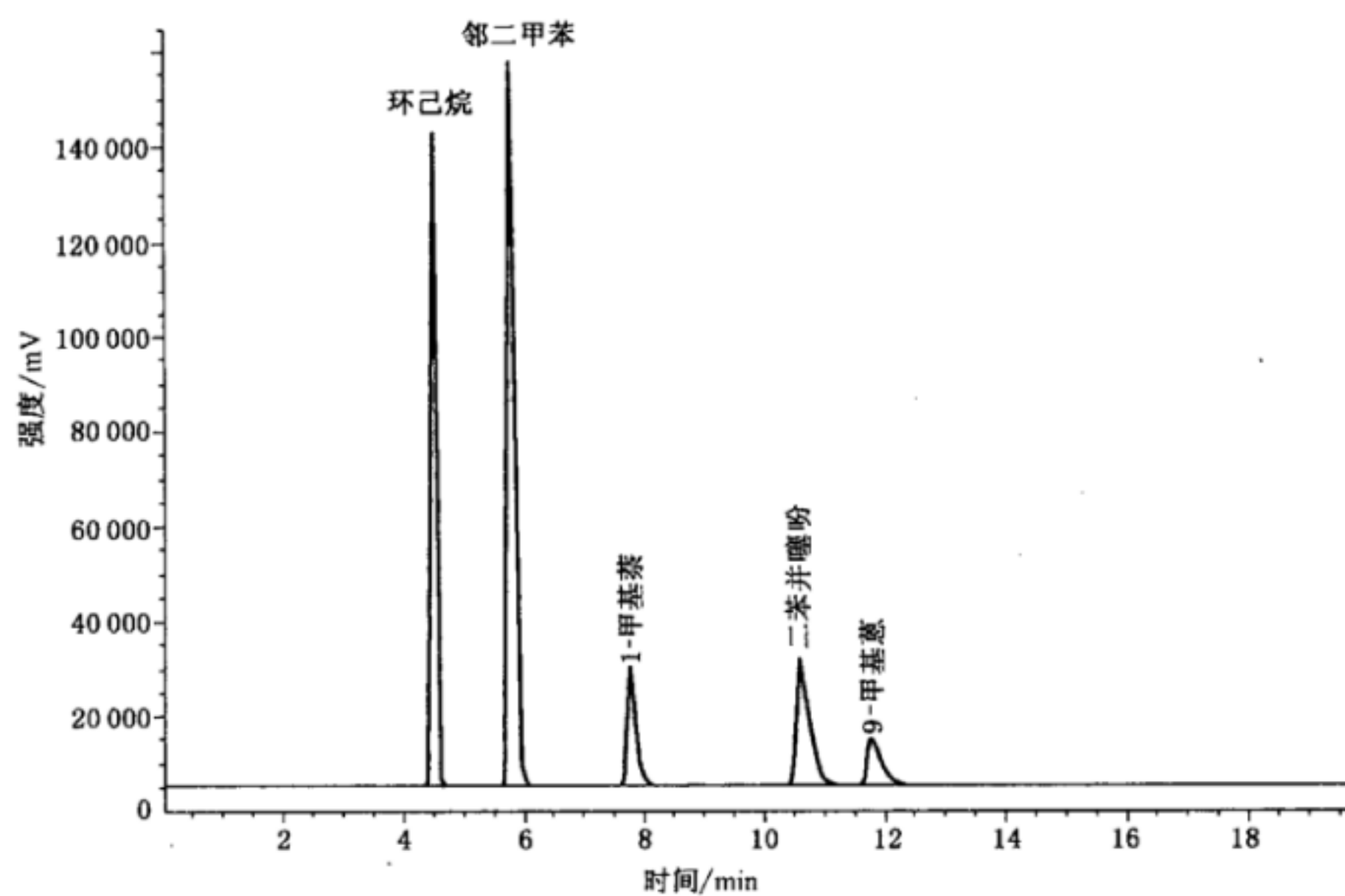


图 C.1 系统性能验证标准溶液色谱图

附录 D
(资料性附录)
标准溶液 A₂ 色谱图

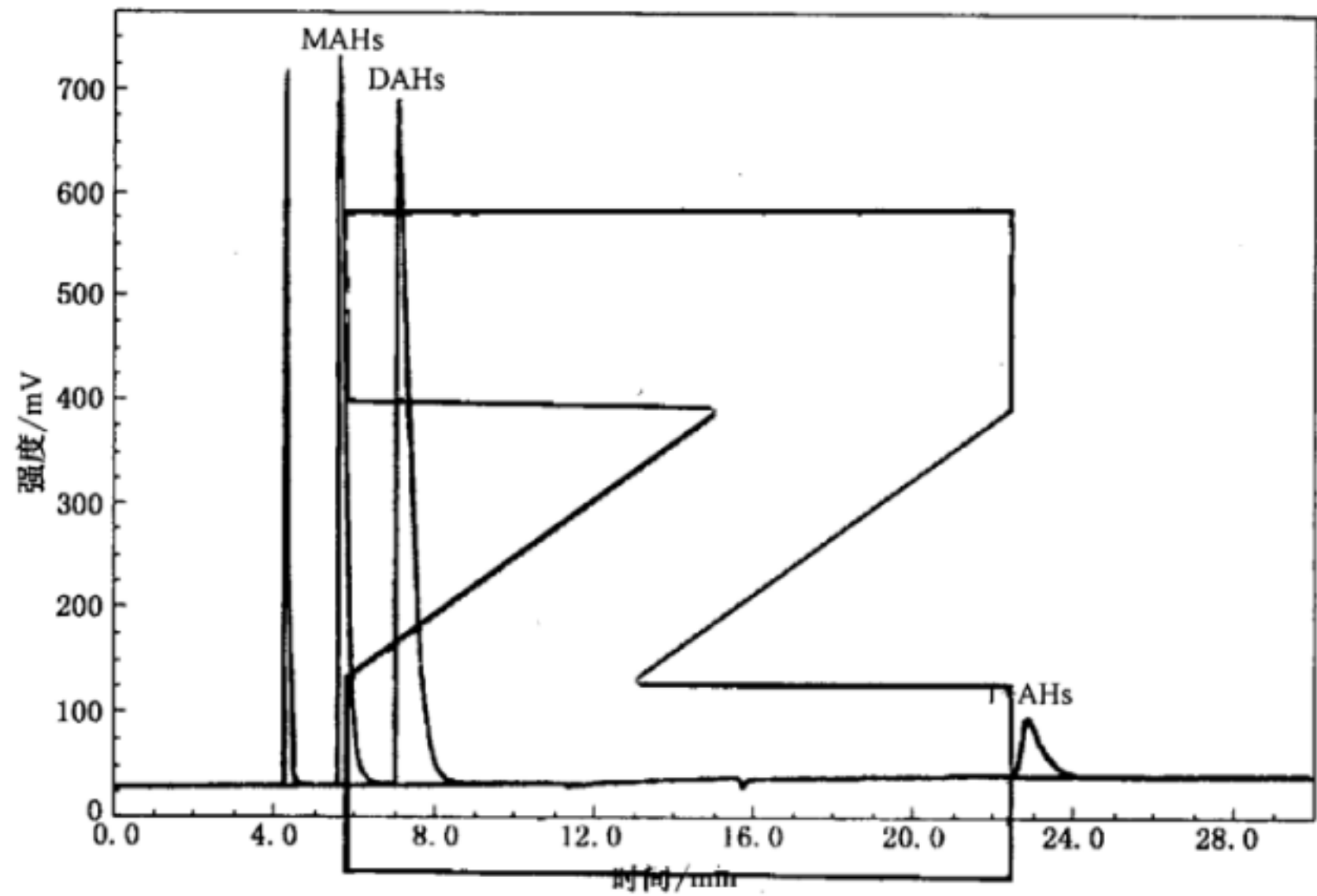


图 D. 标准溶液 A₂ 色谱图

附录 E
(资料性附录)
柴油和航空煤油色谱图

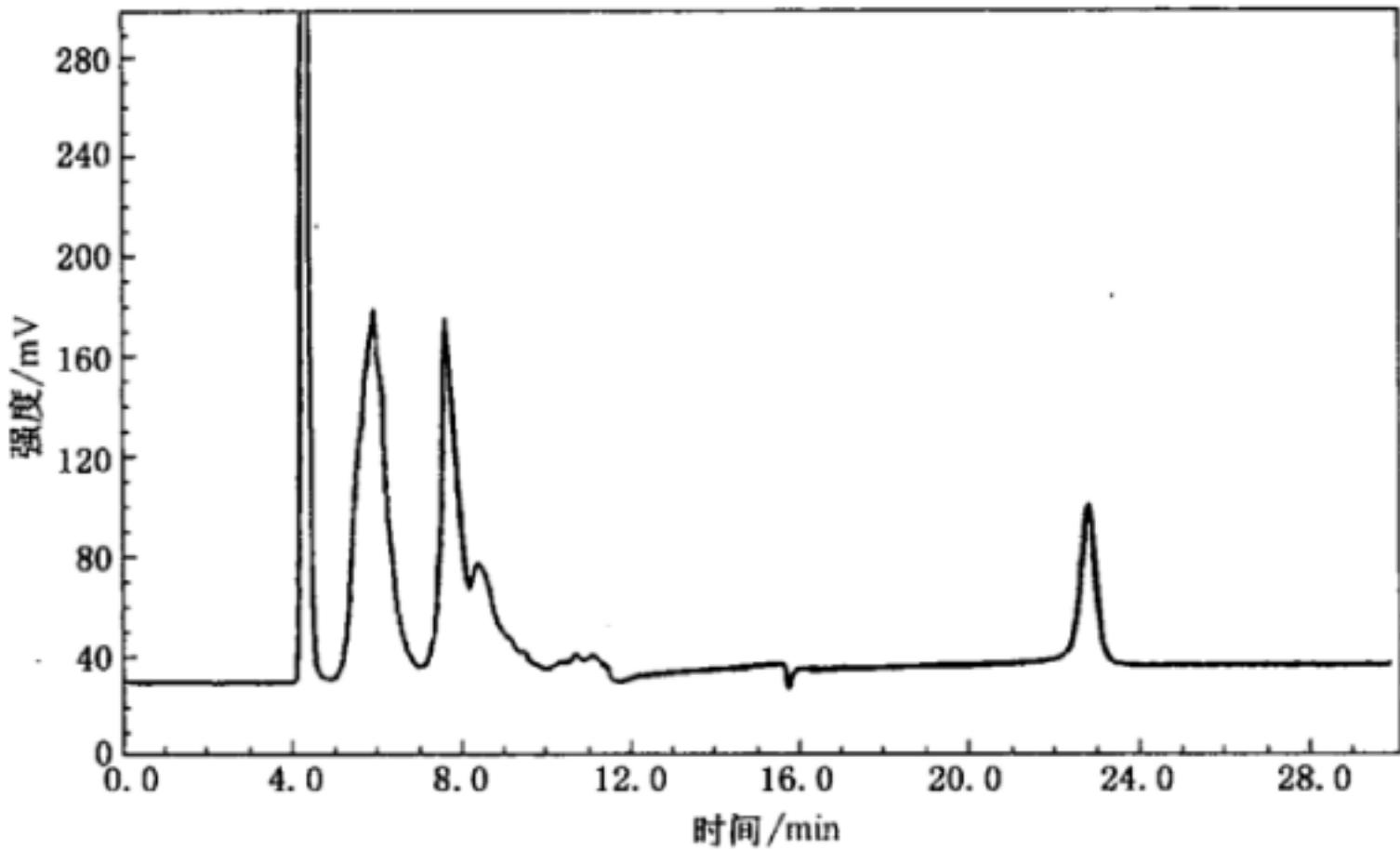


图 E.1 柴油试样的色谱图

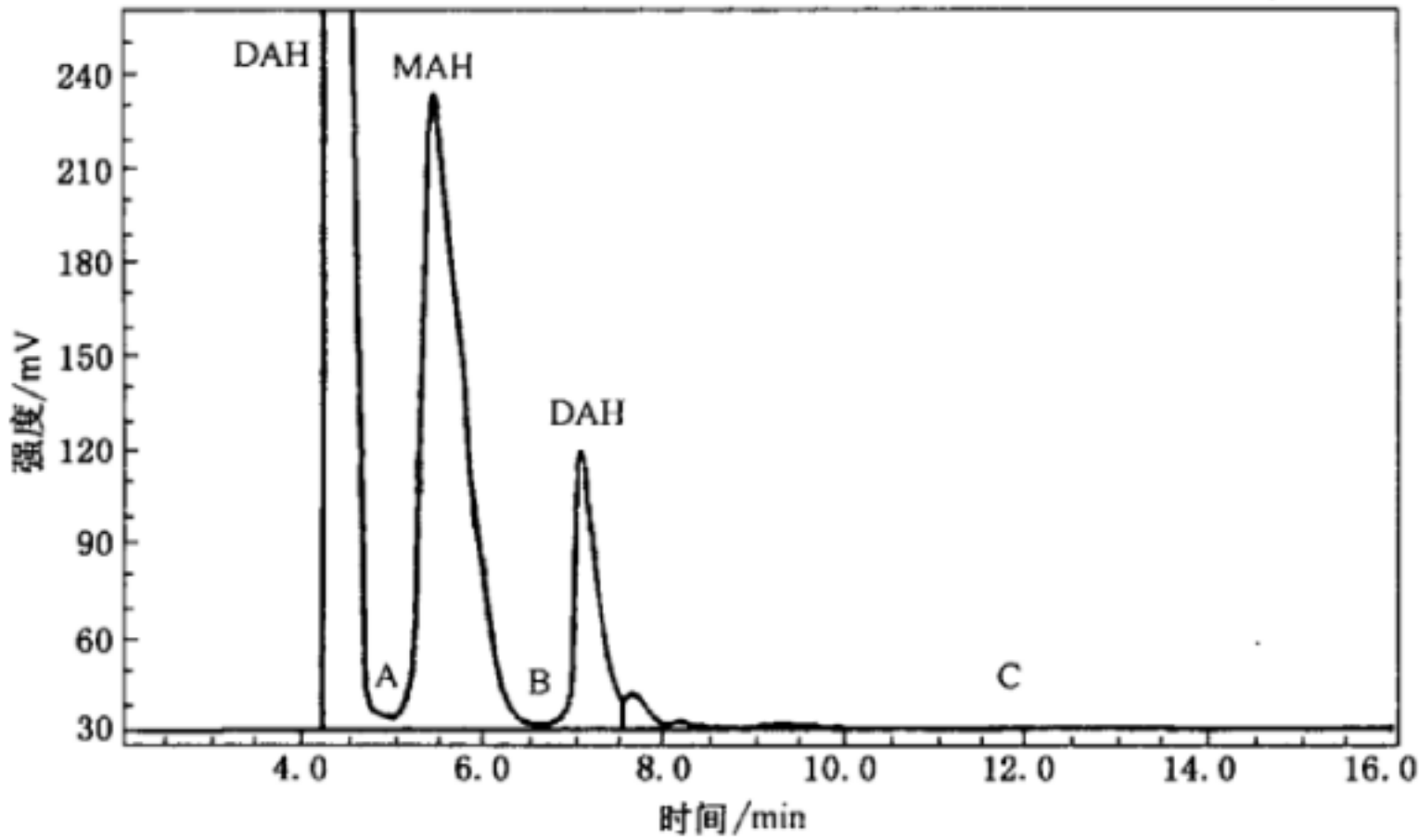


图 E.2 用于确定峰和基线的航空煤油色谱图

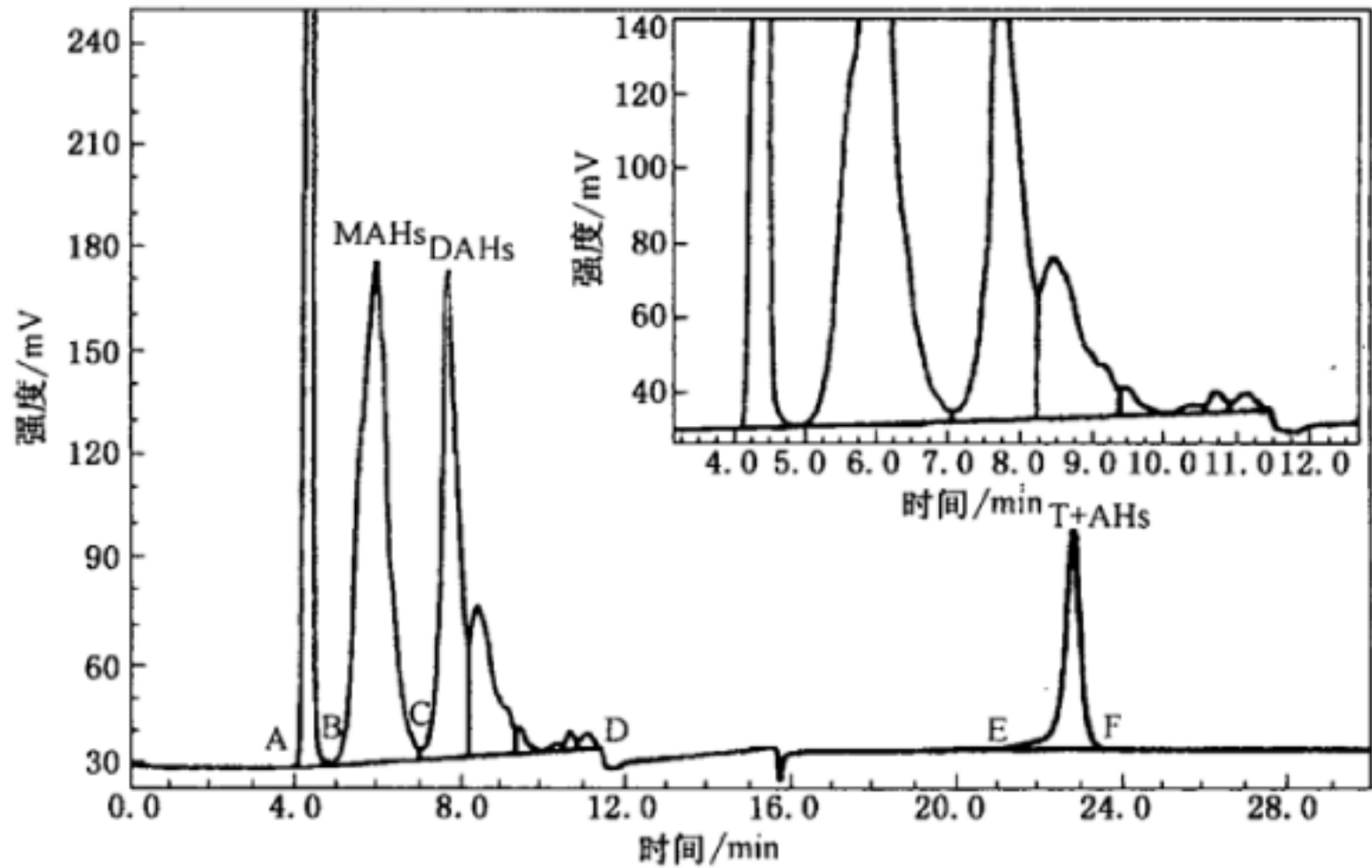


图 E.3 用于确定峰和基线的柴油色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
石油产品中芳烃含量的测定
高效液相色谱法
SN/T 2380—2009

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号:155066·2-20105 定价 18.00 元



SN/T 2380-2009