



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4437—2016

原油中轻质烃类的测定 气相色谱法

Determination of light hydrocarbon in crude oils—Gas chromatography method

2016-03-09 发布

2016-10-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用 IP 344/88(2010)《稳定原油中轻质烃类的测定 气相色谱法》。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、太仓意发石化矿材检测有限公司。

本标准主要起草人：林振兴、徐臻瑾、宋昌盛、王豪、张永夏、王宸。

原油中轻质烃类的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了原油中轻质烃类含量的气相色谱测定方法。

本标准适用于测定原油中的戊烷及戊烷以下的各种烃类的含量,所有的己烷作为一组进行定量。

2 方法提要

将一定量的 2,2-二甲基丁烷作为内标物加入到原油中,将该混合物注入配备 Porapak Q 型的预柱和分析柱的气相色谱仪中。2,2-二甲基丁烷之前的所有组分将逐一分离,己烷因无法完全分离,所有的己烷作为一组报告。通过与内标物的峰面积比计算各种烃类和己烷组的含量。

3 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯。

- 3.1 正戊烷。
- 3.2 2,2-二甲基丁烷:纯度 $\geq 99\%$ 。
- 3.3 2,3-二甲基丁烷:纯度 $\geq 95\%$ 。
- 3.4 环己烷:纯度 $\geq 95\%$ 。
- 3.5 庚烷。
- 3.6 Porapak Q:80 目~100 目。
- 3.7 载气:氮气或氦气,不含水和烃类杂质。
- 3.8 空气和氢气:不含水和烃类杂质。

4 仪器

- 4.1 气相色谱仪:配有可加热的火焰离子化检测器。
- 4.2 色谱柱:填充 Porapak Q 的分析柱(长 2 m,内径 2.3 mm)或相当者,填充 Porapak Q 的预柱(长 100 mm,内径 2.3 mm)或相当者。

注:需对预柱进行反吹,否则最多进样 10 次后就要对填料进行处理,分析柱也可反吹,反吹系统参见附录 A。

- 4.3 进样针:10 μL 和 500 μL 。
- 4.4 样品瓶:带有硅酮橡胶密封垫的 10 mL 玻璃瓶,推荐 PTFE 负载密封垫。

5 试验准备

5.1 色谱柱

5.1.1 装填色谱柱

- 5.1.1.1 准备一根长 2 m,内径 2.3 mm 的干净无油污的不锈钢管。

5.1.1.2 将色谱柱弯曲使得刚好可以安装至色谱仪中,弯曲的直径不小于 50 mm。

5.1.1.3 将色谱柱的一端用一个小的玻璃棉塞子封住,另一端使用漏斗装填 Porapak Q 填料。在装填过程中,接抽吸装置并轻轻振动柱子,可使填料填装均匀。一般约需装填 2.5 g 的 Porapak Q。

5.1.1.4 用与色谱柱同样的方法装填制备 100 mm 的预柱,预柱无需弯曲。

5.1.2 色谱柱的老化

将预柱与色谱柱安装到气相色谱仪中。在柱子老化好之前,不要将色谱柱出口连接到检测器上。老化色谱柱直至柱温在 150 °C 时,在工作灵敏度下,由于柱流失产生的基线漂移小于 1% 的满刻度偏移。

注:适当的老化程序是保持柱温 230 °C 12 h。在这段时间载气需要通过色谱柱,但是色谱柱不连接到检测器上。

5.1.3 色谱柱的性能

配制含质量分数为 1% 的正戊烷(3.1)、质量分数为 1% 的 2,2-二甲基丁烷(3.2)、质量分数为 1% 的 2,3-二甲基丁烷(3.3)、质量分数为 1% 的环己烷(3.4)的庚烷混合物,使用 5.2 中的实验条件,采集该混合物的色谱图。

注:二甲基丁烷(3.2,3.3)的谷峰比应小于 15%。戊烷与环己烷的响应因子差值应小于彼此的 5%。环己烷应在 30 min 内出峰。

5.2 色谱仪

典型的操作条件如下:

- a) 柱温:150 °C;
- b) 进样温度:150 °C;
- c) 检测器温度:200 °C;
- d) 载气流量:25 mL/min。

6 样品准备

6.1 称重样品瓶(4.4)与瓶盖,精确到 0.1 mg。

6.2 倒入大约 10 mL 原油到样品瓶,立即盖上塞子,再次称重,精确到 0.1 mg。

6.3 使用注射器,插入硅橡胶密封瓶盖,加入大约 200 μ L 的 2,2-二甲基丁烷,再次称重,精确到 0.1 mg。

6.4 剧烈摇晃样品瓶至少 1 min,使得内标物与原油完全混合。

注:试验前将原油样品储藏在冰箱中(0 °C~5 °C)。制备内标物混合物时可在环境温度下进行,但需小心操作以减少轻组分的损失。建议配制好了的原油样品,储存于冰水混合物中,防止轻组分挥发。

7 试验过程

7.1 注射 1 μ L~5 μ L 原油加内标物的样品至气相色谱仪。

注:为了获得较大的信噪比,进样体积应在系统的线性范围内尽可能大。

7.2 分离的各个组分由色谱定性确认。典型的图谱如图 1 所示。当环己烷流出后终止分析。然后色谱柱可进行反吹,或柱温升至 230 °C 并保持 30 min,以除去重组分。

7.3 测量峰面积。

注:保持基线稳定对于准确定量是非常重要的。基线漂移可能是上次试验中的重组分在预柱中分解造成的。其他因素,如泄露,隔垫和柱流失等因素也要进行核查。

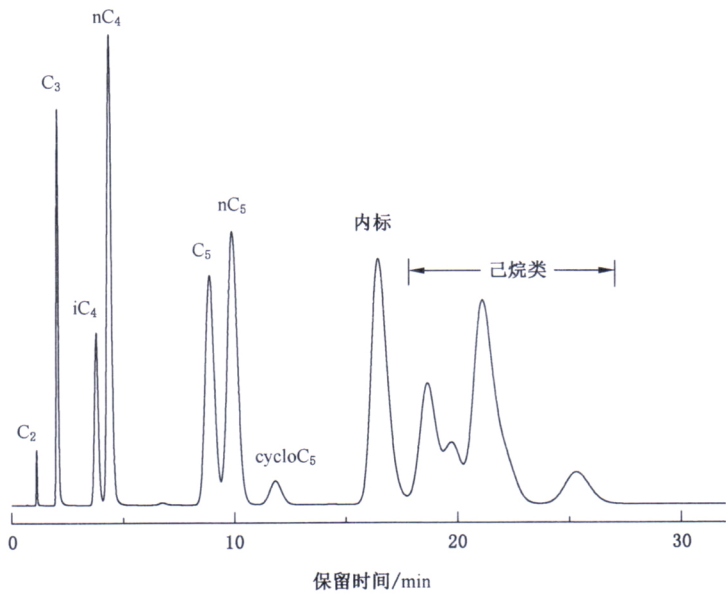


图 1 典型色谱图

8 结果计算

按式(1)计算分离的各种烃类与己烷组的含量：

$$X = \frac{A_c \times m_s}{A_s \times m_o} \times 100 \times RF \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X ——各烃组分含量,以质量分数(%)表示；
- A_c ——各组分的峰面积；
- m_s ——内标物的质量,单位为克(g)；
- A_s ——内标物的峰面积；
- m_o ——原油的质量,单位为克(g)；
- RF ——各烃组分的响应因子(见表 1)。

表 1 响应因子

碳数	响应因子
1	1.114
2	1.047
3	1.023
4	1.012
5	1.005
6	1.000

SN/T 4437—2016

9 报告

报告各烃组分的含量至 0.01%(质量分数)。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过表 2 的重复性限。

10.2 再现性

在再现性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过表 2 的再现性限。

表 2 精密度 %(质量分数)

烃类	烃组分的含量,X	重复性限,r	再现性限,R
乙烷	0.01~0.06	0.155X	0.390X
丙烷	0.12~0.69	0.066X	0.209X
异丁烷	0.16~0.32	0.056X	0.148X
正丁烷	0.11~1.70	0.045X	0.132X
异戊烷	0.15~0.96	0.047X	0.090X
正戊烷	0.08~1.88	0.038X	0.103X
环戊烷	0.07~0.28	0.048X	0.157X
总己烷	1.13~5.10	0.22	0.45
注: 其中 X 表示两次试验结果的平均值。			

附录 A
(资料性附录)
反吹装置

A.1 分析柱与预柱的反吹

图 A.1 为分析柱与预柱的反吹装置。阀与连接管线必须进行加热。

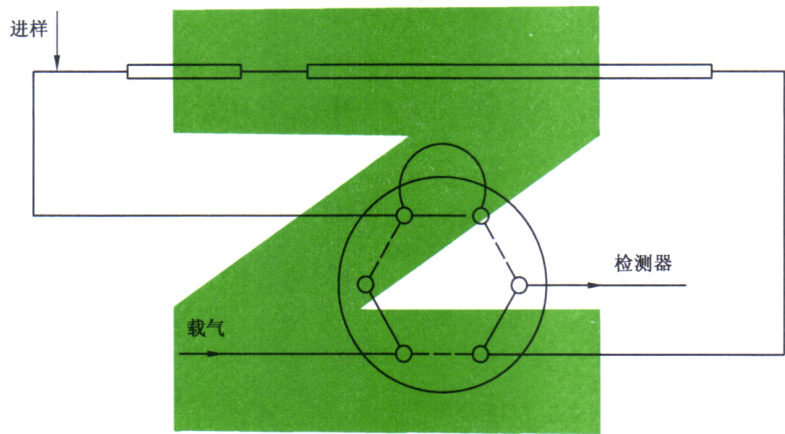


图 A.1 分析柱与预柱的反吹装置

A.2 仅预柱反吹

图 A.2 为仅预柱反吹的装置。其中 A 路、B 路以及阻尼阀的载气流速需要进行调节,以使经过分析柱的流速与阀中的流速一致。

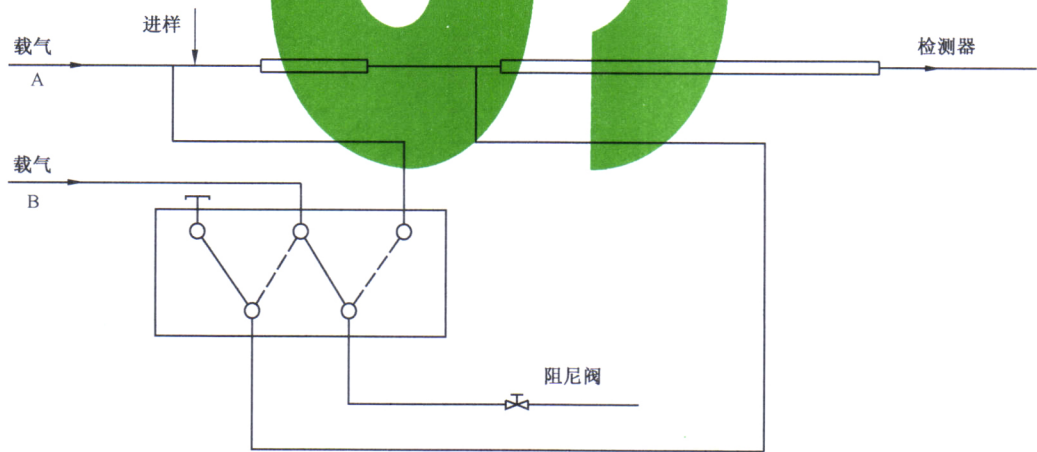


图 A.2 仅预柱的反吹装置