

中华人民共和国国家标准

GB/T 11132—2008
代替 GB/T 11132—2002

液体石油产品烃类的测定 荧光指示剂吸附法

Standard test method for hydrocarbon types in
liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption

2008-06-23 发布

2008-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准修改采用美国材料与试验协会标准 ASTM D 1319—2003^{cl}《液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)》。

本标准根据 ASTM D 1319—2003^{cl} 重新起草。

考虑到我国国情,在采用 ASTM D 1319—2003^{cl} 时,本标准做了一些修改。本标准与 ASTM D 1319—2003^{cl} 的主要差异:

——本标准引用标准采用了我国相应的国家标准和行业标准;

——本标准注射针头型号按我国标准。

为了便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

——将重复性和再现性的文字表述按我国习惯改写。

本标准代替 GB/T 11132—2002《液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)》,GB/T 11132—2002 等效采用 ASTM D 1319—1999。

本标准与 GB/T 11132—2002 的主要差异:

——本标准取消了脱除戊烷的规定,不再脱除戊烷;

——本标准增加了试验中部分数值和吸附柱尺寸的允许公差,增加“表 1 吸附柱尺寸允许公差”;

——本标准在“范围”章中阐明了两个精密度表的应用范围;

——本标准将“引用标准”章改为“规范性引用文件”章,删除了脱戊烷等标准,增加了其他引用文件;

——本标准删除了“干扰物质”章、“样品准备”条;

——本标准在“吸附柱”中允许使用市售连接器;

——本标准取消了液体荧光指示剂的相关内容;

——本标准增加了“按 GB/T 6536 满足挥发性条件 2 组或更低的样品,在打开、转移和试验前应确保其温度 $\leq 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ”的规定;

——本标准在试验步骤 10.5 后增加了阐明烯烃和饱和烃之间界面的注;

——本标准删除了“报告”章中关于脱戊烷样品内容;

——本标准修正了“含有含氧化合物样品的重复性和再现性”表中烯烃重复性和再现性的数值,并增加脚注,为计算烯烃的重复性和再现性提供示例。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出。

本标准由中国石油化工集团公司归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院。

本标准主要起草人:蔡秀党、赵彬。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 11132—1989、GB/T 11132—2002。

液体石油产品烃类的测定 荧光指示剂吸附法

1 范围

1.1 本标准规定了沸点低于 315 °C 的石油馏分中烃类的测定方法。测定浓度范围:芳烃的体积分数为 5%~99%,烯烃的体积分数为 0.3%~55%,饱和烃的体积分数为 1%~95%;本标准也可用于浓度超出上述范围的样品,但是没有确定精密度。本标准不适用于含有影响烃类色层读数的深色组分的样品。

1.2 本标准可用于测定全沸程范围的石油产品,但统计试验数据表明,本标准精密度不适用于沸点接近于 315 °C 的窄石油馏分,此类样品不能正常分离,且测定结果不稳定。

1.3 本标准尚未确定是否适用于由非石油矿物燃料如煤、页岩或油砂沥青得到的产品,其精密度或许适用于此类产品,或许不适用。

1.4 本标准的精密度用两个表描述。第一个表适用于不含含氧化合物的调合组分的无铅燃料,它可能适用于也可能不适用于含铅抗爆混合物的车用汽油。第二个表适用于含氧化合物(如 MTBE,乙醇)调合的车用火花点火式燃料样品,该样品中芳烃含量范围的体积分数为 13%~40%,烯烃含量范围的体积分数为 4%~33%,饱和烃含量范围的体积分数为 45%~68%。

1.5 本标准适用于含有某些含氧化合物调合组分的样品。这些含氧化合物为:甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚(MTBE)、叔戊基甲醚(TAME)和乙基叔丁基醚(ETBE),它们在一般调合产品中的浓度不会影响烃类测定,随醇类洗脱剂一起而不被检测,其他含氧化合物必须一一验证。当分析含有含氧化合物调合组分的样品时,其结果应以全样品为基准进行修正。

注:如果测定浓度低于 0.3%(体积分数)的烯烃,可以用其他方法,如 GB/T 11136。

1.6 本标准采用国际单位制单位。

1.7 本标准涉及某些有危险的材料、操作和设备,但是无意对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的保护和防护措施,并确定有适用性的管理制度。对于具体的危险声明,见第 7 章、第 8 章和 10.5。

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(GB/T 4756—1998,eqv ISO 3170:1988)

GB/T 5816 催化剂和吸附剂表面积测定法

GB/T 6003.1 金属丝编织网试验筛

GB/T 6536 石油产品蒸馏测定法

GB 6537 3 号喷气燃料

GB/T 11136 石油烃类溴指数测定法(电位滴定法)

GB 17930 车用汽油

SH/T 0663 汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)

SH/T 0720 汽油中含氧化合物测定法(气相色谱及氧选择性火焰离子化检测器法)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

芳烃 aromatics

单环和多环芳烃、芳烯烃、某些二烯烃,以及含硫、氮的化合物,或者有较高沸点的含氧化合物(列于1.5中的那些含氧化合物除外)。

3.2

烯烃 olefins

烯烃、环烯烃以及某些二烯烃。

3.3

饱和烃 saturates

烷烃和环烷烃。

4 方法概要

取约 0.75 mL 试样注入装有活化过的硅胶的玻璃吸附柱中,在吸附柱的分离段装有一薄层含有荧光染料混合物的硅胶。当试样全部吸附在硅胶上后,加入醇脱附试样,加压使试样顺柱而下。试样中的各种烃类根据其吸附能力强弱分离成芳烃、烯烃和饱和烃。荧光染料也和烃类一起选择性分离,使各种烃类区域界面在紫外灯下清晰可见。根据吸附柱中各烃类色带区域的长度计算出每种烃类的体积百分含量。

5 意义和用途

测定石油馏分中的饱和烃、烯烃及芳烃的体积分数,对表征如汽油调合组分和催化重整进料等石油馏分的质量特性十分重要,同时该数值对表征经催化重整、热裂化及催化裂化得到的发动机燃料、航空燃料调合组分等石油馏分和石油产品的质量特性也十分重要。如在 GB 6537 及 GB 17930 中,该数值就作为重要的质量指标。

6 仪器

6.1 吸附柱:由精密内径玻璃管制成(如图1中b所示),包括具有毛细管颈的加料段、分离段和分析段;或者由标准壁玻璃管制成(如图1中a所示)。吸附柱尺寸允许公差见表1。

6.1.1 精密内径玻璃管吸附柱:分析段的内径应为 1.60 mm~1.65 mm,且约 100 mm 长的水银柱在分析段的任何部分其长度变化不应超过 0.3 mm。吸附柱各段之间应该用长锥形连接。在 12/2 球形接合处球和窝之间放一小片玻璃棉,承托吸附柱中的硅胶并覆盖分析段出口。与球形窝相连接的柱末端内径应为 2 mm。球形接合处球与窝用夹子夹紧固定,确保柱末端在装柱和测试过程中与分析段保持在一条直线上。对于一次性使用的 3 mm 直径的分析段,如果其内部几何尺寸基本与前面的步骤是一致的,能为两段玻璃柱内径提供平滑的转换连接,则可以使用市售的挤压式连接器来连接分离段底部(已削切成直角)。在 3 mm 直径分析段的末端类似的市售连接器也可使用,因它具有完整的多孔渗透结构,可以承托吸附柱中的硅胶。

单位为毫米

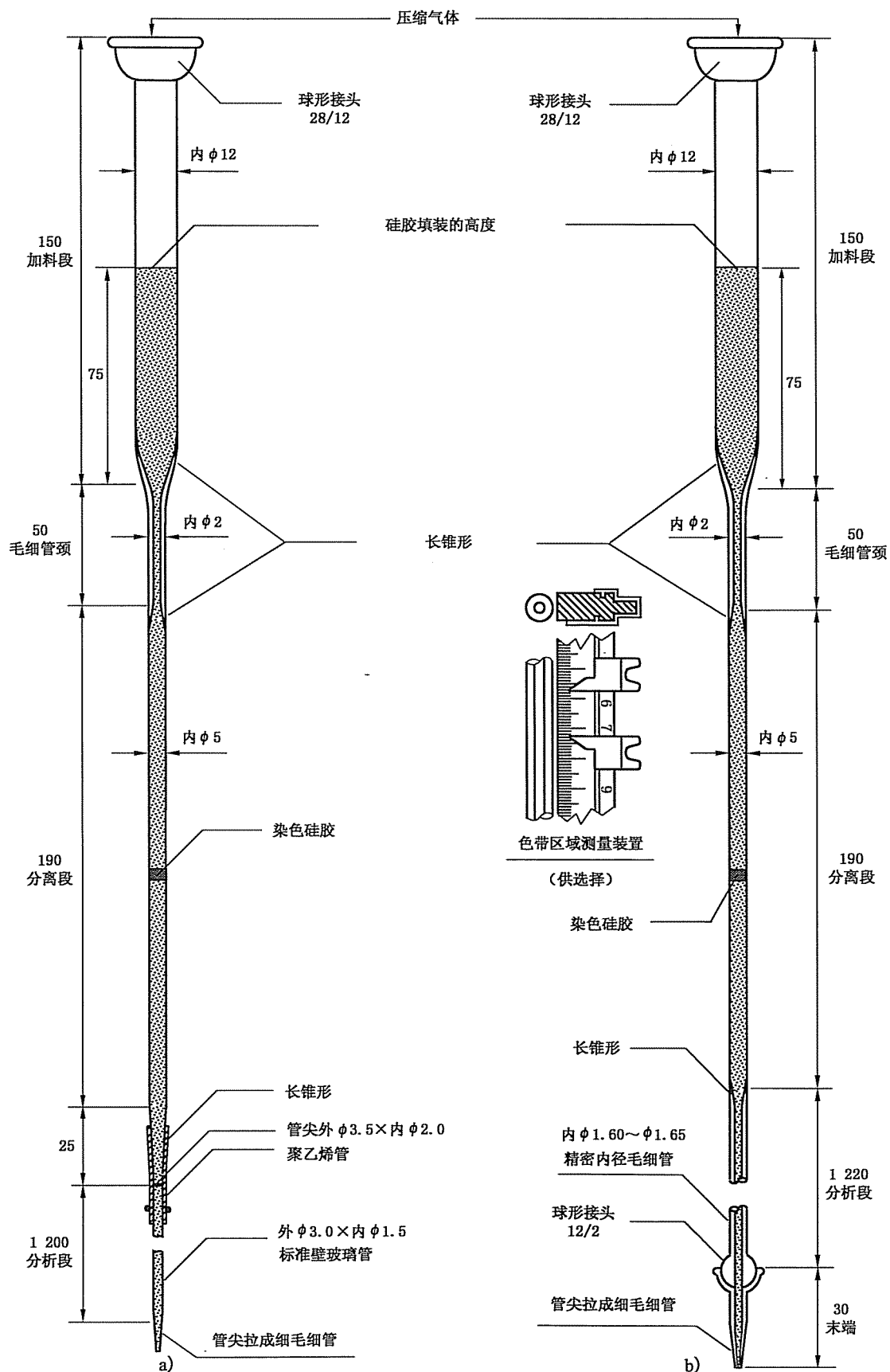


图 1 标准壁玻璃管吸附柱(a))和精密内径玻璃管吸附柱(b))

6.1.2 标准壁玻璃管吸附柱:为方便起见,也可以使用标准壁玻璃管吸附柱(如图 1 中 a)所示)。当使用标准壁玻璃管作为分析段时,要求内径均匀,且分析段和分离段之间要密封连接。校准标准壁玻璃管的内径不现实,但是可以用游标卡尺沿着标准壁玻璃管测量其外径,如果外径变化为 0.5 mm 或者更大,则认为内径不规则,该柱不能使用。准备玻璃器具以防硅胶流出,可以实现这一目的的一种方法是把作分析段的下端拉成细的毛细管。用 30 mm±5 mm 长的聚乙烯管把分析段的上端与分离段相连接,并确保两段玻璃管相接触。为了使分析段与聚乙烯管之间密封良好,需要将分析段上端加热至刚好能软化聚乙烯管,然后将分析段上端插入聚乙烯管内,或者用软金属线紧密缠绕来密封聚乙烯管与分析段玻璃管之间的连接。对于一次性使用的 3 mm 直径的分析段,如果其内部几何尺寸基本与前面的步骤是一致的,能为两段玻璃柱内径提供平滑的转换连接,则可以使用挤压式市售连接器来连接分离段底部(已削切成直角)。

表 1 吸附柱尺寸允许公差 单位为毫米

吸附柱各段尺寸		标准壁玻璃管吸附柱	精密内径玻璃管吸附柱
加料段	内径	12±2	12±2
	硅胶装填高度	约 75	约 75
	总长	150±5	150±5
毛细管颈	内径	2±0.5	2±0.5
	总长	50±5	50±5
分离段	内径	5±0.5	5±0.5
	总长	190±5	190±5
分离段下 长锥形	管尖外径	3.5±0.5	—
	管尖内径	2±0.5	—
	总长	25±2	—
分析段	内径	1.5±0.5	1.50~1.65
	总长	1 200±30	1 200±30
末端	总长	—	30±5

6.2 色带区域测量装置:用玻璃铅笔标记各烃类区域,将分析段放在水平位置,然后用米尺测量各区域长度;也可以将米尺固定在吸附柱旁,每个尺子装有四个可移动的指示夹(见图 1),指示各烃类区域界面并测量每个区域的长度。

6.3 紫外光源:波长以 365 nm 为主,垂直安装一根或两根 915 mm 或 1 220 mm 长的紫外灯管,使之与吸附柱平行。调整光源使之发出最佳荧光。

6.4 电动振动器:用于振动单根吸附柱或装有多根吸附柱的支架。

6.5 注射器:1 mL,分度为 0.01 mL 或 0.02 mL,针头长 102 mm,12 号、9 号或 7 号针头较为合适。

6.6 调节器:能调节维持 0 kPa~103 kPa 压力输送范围。

6.7 注射针针管:外径约 1.0 mm,长约 1 650 mm,针尖呈 45°角,另一端通过外径 6 mm 的铜管连接橡胶管接在水龙头上,用于清洗吸附柱。

7 试剂与材料

7.1 硅胶:符合表 2 所示规格要求。

pH 值的测定:用 pH 值分别为 4 和 7 的标准缓冲溶液校准 pH 计,将 5 g 硅胶置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 水和搅拌棒,置于磁力搅拌器上搅拌 20 min,然后用经过校准的 pH 计测定其 pH 值。硅胶在使用前应活化,将其置于浅的容器中,在 175 °C 下干燥 3 h,趁热装入密封的容器中,以免受潮。

注:有些硅胶虽然符合规格要求,却发现能使烯烃色带界面颜色褪色,确切原因尚不明了,但能影响准确性和精密度。

表 2 硅胶规格要求

项 目		质量指标	
表面积 ^a /(m ² /g)		430~530	
5%水悬浊液的 pH 值		5.5~ 7.0	
955 ℃灼烧损失(质量分数)/%		4.5~10.0	
铁含量(以 Fe ₂ O ₃ 计算,干基)/(mg/kg)		≤ 50	
未通过筛子的颗粒量 (质量分数)/%	筛号 ^b /目	筛孔/μm	
	60	250	0.0
	80	180	≤ 1.2
	100	150	≤ 5.0
	200	75	≥85.0
^a 用 GB/T 5516 测定表面积。			
^b 这些筛号的试验筛详细要求见 GB/T 6003.1。			

7.2 荧光指示剂染色硅胶:标准染色硅胶,由重结晶油红 AB4 和用色层吸附得到的烯烃和芳烃染料纯化部分,经特定的程序,沉积在硅胶上得到。染色硅胶应置于暗处在常压氮气中保存,这样染色硅胶可至少有 5 年的使用寿命。日常使用的染色硅胶最好取出一部分装在小瓶里,避免因经常取用而影响大部分染色硅胶的使用寿命。

7.3 异戊醇:分析纯。(警告:易燃,有害健康。)

7.4 异丙醇:分析纯,含量不小于 99%。(警告:易燃,有害健康。)

7.5 压缩气体:空气(或氮气),在 0 kPa~103 kPa 可控制压力范围下输送到吸附柱顶部。(警告:小心高压下的压缩气体。)

7.6 丙酮:分析纯。(警告:易燃,有害健康。)

7.7 缓冲溶液:pH 值分别为 4 和 7。

8 取样

按 GB/T 4756 采取有代表性的样品,对按 GB/T 6536 满足挥发性条件 2 组或更低的样品,打开或转移时确保样品温度≤4 °C。(警告:易燃,有害健康。)

9 仪器准备

将仪器置于暗室或暗处,便于观察各烃类界面。如果进行多个样品测定,装配仪器要包括紫外光源,可固定多个吸附柱的支架,带有支管及球形接头的供气系统,供气系统与待测吸附柱相连接。

10 试验步骤

10.1 在开始分析样品之前,确保硅胶紧密地装填于吸附柱和加料段中适当高度,在分离段约一半高度

处添加适当数量的染色硅胶(3 mm~5 mm)。详细的操作见注。

注：一种准备分析样品吸附柱的方法：将固定夹置于加料段球形接头下面的位置，使吸附柱自由悬挂。启动振动器，一边振动整个柱子，一边用玻璃漏斗向吸附柱内逐渐装填硅胶。当装至分离段一半时，关闭振动器，加一层 3 mm~5 mm 荧光指示剂染色硅胶。再启动振动器，继续装填硅胶，直至填紧的硅胶层进入加料段 75 mm 处为止。振动吸附柱时，用湿布擦拭整个吸附柱，消除静电，有助于更好地装填硅胶。装填结束后再振动吸附柱 4 min。用一个装有振动器的支架可同时装填多根吸附柱。

10.2 将装填好硅胶的吸附柱安装到置于暗室或暗处的装配仪器上。当使用永久安装的米尺测量时，用橡皮筋将吸附柱末端捆在固定的尺子上。

10.3 对于按 GB/T 6536 满足挥发性条件 2 组或更低的样品，将试样和进样注射器(包括注射针头)冷却至 4℃ 以下。用注射器吸取 0.75 mL±0.03 mL 试样，注入到加料段硅胶面以下约 30 mm 处。

10.4 试样全部被吸附后，向加料段中注入异丙醇至球形接头处，将吸附柱顶端与供气系统相连接，用夹子夹紧球形磨口接头。供气，在 14 kPa±2 kPa 压力下保持 2.5 min±0.5 min，使液体沿着吸附柱向下行进。然后加压至 34 kPa±2 kPa，再保持 2.5 min±0.5 min。最后将气压调到适当的压力，使液体向下行进的时间约为 1 h。通常汽油类试样大约需要 28 kPa~69 kPa，喷气燃料类的试样需要 69 kPa~103 kPa。所需气体压力取决于吸附柱中硅胶装填的紧密程度和试样的分子量。一般来讲，分离时间 1 h 较为理想，但分子量较大的试样所需的时间要长一些。

10.5 当红色的醇-芳烃界面进入分析段约 350 mm 后，按以下顺序(从下至上)迅速标记出在紫外灯光下观察到的各烃类的界面，测得一组数据(警告：直接暴露在紫外光下是有害的，在操作中宜尽量避免紫外线照射，尤其注意保护眼睛)。对无荧光的饱和烃区域，需标记出试样的前沿和黄色荧光首次达到最强的位置；对于第二部分即烯烃区域的上端，标记出首次出现强蓝色荧光的位置；对于第三部分即芳烃区域的上端，标记出第一个红色或棕色环的上端(见图 2)。对于无色的馏分，通过一个红色环可以清楚地确定醇-芳烃界面，但裂化燃料中的杂质常会使这个红色环变得模糊，出现长度不定的棕色区域，它仍作为芳烃区域的一部分来计算。只有在吸附柱中不出现蓝色荧光的情况下，此棕色或红色环才被认作是环下面另一个可辨区域的一部分。对于某些含有含氧化合物的调合燃料样品，在红色或棕色醇-芳界面的上面可能出现另一个几厘米长的红色带(见图 3)，此红色带应忽视，不计入烃类色带中。标记各烃类区域界面时应避免手与吸附柱表面接触。如果用指示夹标记各烃类区域界面，则直接记录测量结果。

注：首次达到最强黄色荧光位置是指最弱强度黄色荧光带的中心。

10.6 为尽可能减小读数期间由于界面行进引起的误差，当试样中的烃类又向下行进至少 50 mm 时，按与 10.5 相反的顺序标记各烃类界面位置，进行第二次标记。如果用玻璃铅笔标记，则需要用两种颜色的笔加以区别，然后将分析段水平放置在试验台上，用米尺测量其长度。如果用指示夹标记各烃类区域界面，则直接记录测量结果。

10.7 如果硅胶装填不当或醇类洗脱烃类不完全，都会导致测定结果不准确。使用精密内径玻璃管吸附柱时，可以从烃类区域总长判断洗脱不完全，烃类区域总长至少 500 mm 才会获得较满意的分析结果；使用标准壁玻璃管吸附柱时，因每根吸附柱分析段的内径不相同，此规则不适用。

注：试样中含有大量沸点高于 204℃ 的物质时，用异戊醇代替异丙醇会增强洗脱效果。

10.8 解除气体压力，断开与供气系统的连接。将精密内径玻璃管吸附柱倒转置于水槽上，从吸附柱的敞口端插入一根另一端接在水龙头上的注射针针管，以快速水流冲洗柱中用过的硅胶。再用丙酮冲洗干净，抽干或自然晾干。

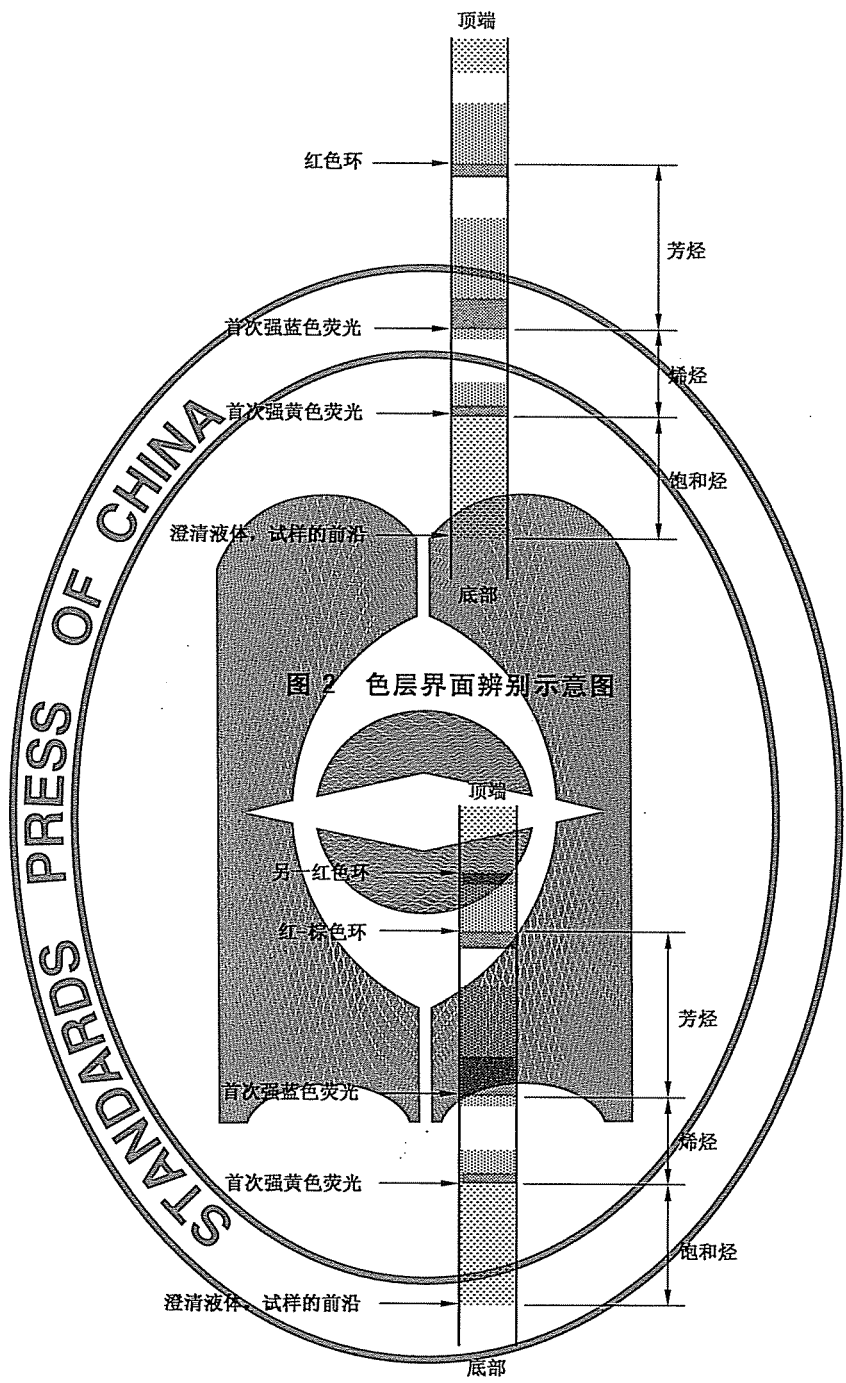


图 3 含有含氧化合物调合燃料样品色层界面辨别示意图

11 计算

11.1 每组烃类的体积分数分别按式(1)、式(2)和式(3)计算,精确至 0.1%:

$$\begin{aligned} C_a &= (L_a/L) \times 100 && \dots\dots\dots (1) \\ C_o &= (L_o/L) \times 100 && \dots\dots\dots (2) \\ C_s &= (L_s/L) \times 100 && \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

式中:

C_a ——芳烃体积分数, %;

C_o ——烯烃体积分数, %;

C_s ——饱和烃体积分数, %;

L_a ——芳烃区域长度, 单位为毫米(mm);

L_o ——烯烃区域长度, 单位为毫米(mm);

L_s ——饱和烃区域长度, 单位为毫米(mm);

L —— $L_a + L_o + L_s$ 的总和, 单位为毫米(mm)。

取每种烃类相应计算值的平均值, 按 12.1 所述方法报告结果。如果有必要, 修正含量最大组分的测定结果, 使各组分配体积分之和为 100%。

11.2 上述式(1)、式(2)和式(3)是在无含氧化合物的基础上计算各烃类浓度, 只对仅含有烃类的样品适用; 如果试样中含有含氧化合物(见 1.5), 按式(4)以全部样品为基准修正 11.1 的计算结果:

$$C' = C \times \frac{100 - B}{100} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C' ——以全部样品为基准的烃类体积分数, %;

C ——无含氧化合物基础上的烃类体积分数, %;

B ——用 SH/T 0663 或 SH/T 0720 或相当的方法测得的试样中总含氧化合物调合组分的体积分数, %。

12 报告

12.1 取每种烃类体积分数(若含有含氧化合物, 则按全样品基准修正)的算术平均值作为试样的测定结果, 精确至 0.1%, 并报告样品中含氧化合物的体积分数。

13 精密度及偏差

13.1 精密度

按以下规定判断结果的可靠性(95%置信水平)。

13.1.1 重复性: 同一操作者, 用同一台仪器, 对同一试样测得的连续试验结果之差, 不应大于表 3 或表 4 中所列数值。

13.1.2 再现性: 不同操作者于不同实验室, 对同一试样测得的两个独立结果之差, 不应大于表 3 或表 4 中所列数值。

13.1.3 表 3 应用于判断不含含氧化合物调合组分的无铅燃料样品测定结果的重复性和再现性, 用于所规定浓度范围的样品。表 4 用于判断(所规定浓度范围的)含有含氧化合物样品测定结果的重复性和再现性。

注: 表 4 中所示精密度是用含有含氧化合物调合组分和非含氧化合物组分的车用火花点火式发动机燃料测定的。

SH/T 0663 和 SH/T 0720 都是用于测定实验室间精密度(列于表 4)研究中含氧化合物的。

13.2 偏差

由于没有适合的参考物质, 无法确定测定过程中产生的偏差。

表 3 不含含氧化合物样品的重复性和再现性

烃类	含量/%	重复性/%	再现性/%
芳烃	5	0.7	1.5
	15	1.2	2.5
	25	1.4	3.0
	35	1.5	3.3
	45	1.6	3.5
	50	1.6	3.5
	55	1.6	3.5
	65	1.5	3.3
	75	1.4	3.0
	85	1.2	2.5
	95	0.7	1.5
	99	0.3	0.7
烯烃	1	0.4	1.7
	3	0.7	2.9
	5	0.9	3.7
	10	1.2	5.1
	15	1.5	6.1
	20	1.6	6.8
	25	1.8	7.4
	30	1.9	7.8
	35	2.0	8.2
	40	2.0	8.4
	45	2.0	8.5
	50	2.1	8.6
	55	2.0	8.5
饱和烃	1	0.3	1.1
	5	0.8	2.4
	15	1.2	4.0
	25	1.5	4.8
	35	1.7	5.3
	45	1.7	5.6
	50	1.7	5.6
	55	1.7	5.6
	65	1.7	5.3
	75	1.5	4.8
	85	1.2	4.0
	95	0.3	2.4

表 4 含有含氧化合物样品的重复性和再现性

烃类	含量范围/%	重复性/%	再现性/%
芳烃	13~40	1.3	3.7
烯烃 ^{a,b}	4~33	$0.26X^{0.6}$	$0.82X^{0.6}$
饱和烃	45~68	1.5	4.2
^a X ——烯烃的体积分数,%。 ^b 计算出的样品典型烯烃含量(体积分数)的重复性和再现性示例,%:			
	含量	重复性	再现性
	4.0	0.6	1.9
	10.0	1.0	3.3
	20.0	1.6	4.9
	30.0	2.0	6.3
	33.0	2.1	6.6

14 关键词

荧光指示剂吸附(FIA); 烃类; 芳烃; 烯烃; 饱和烃。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
液体石油产品烃类的测定
荧光指示剂吸附法
GB/T 11132—2008

*

中国标准出版社出版发行
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
各地新华书店经销

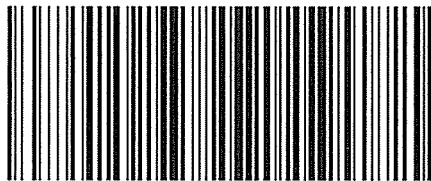
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2008年9月第一版 2008年9月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-33114 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 11132-2008