



中华人民共和国国家标准

GB/T 11132—2002

液体石油产品烃类测定法 (荧光指示剂吸附法)

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

2002-01-14 发布

2002-08-01 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

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D1319—1999《液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)》,对 GB/T 11132—1989《液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)》进行修订。

本标准与 ASTM D1319—1999 的主要差异:

1. 本标准引用标准采用我国相应的国家标准和行业标准。
2. 本标准在注中增加了液体荧光指示剂的相关内容。

本标准与 GB/T 11132—1989 的主要差异:

1. 本标准取消了 GB/T 11132—1989 中“本标准不适用于含有 C_3 或更轻的烃类, C_4 在 5% 以上或 C_4 和 C_5 在 10% 以上的石油馏分”的规定,本标准规定不适用于含有影响烃类色层读数的深色组分的样品。
2. 本标准对精密度是否适用于含有含铅抗爆混合物、含氧化合物组分的车用汽油和由非石油矿物燃料得到的产品作了描述。
3. 本标准适用于含有某些含氧化合物的样品,增加了含有含氧化合物样品测定结果的修正公式和精密度。
4. 本标准增加了“引用标准”、“干扰物质”和“取样”等章条。
5. 本标准对精密内径玻璃管吸附柱分析段内径要求由 GB/T 11132—1989 规定的约 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 0.5 mm 改为不应超过 0.3 mm。
6. 本标准规定了所用硅胶的规格要求。
7. 本标准增加了辨别色层界面的示意图,删除了 GB/T 11132—1989 中的“烃类测定仪组装图”。
8. 本标准对气路系统组件和所加气压做了相应调整。
9. 本标准取消了“附录 A 预防措施说明”。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

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、李凤金。

本标准首次发布于 1989 年 3 月。

中华人民共和国国家标准

液体石油产品烃类测定法 (荧光指示剂吸附法)

GB/T 11132—2002

代替 GB/T 11132—1989

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

1 范围

1.1 本标准规定了用荧光指示剂使液体石油产品中主要烃类在硅胶吸附柱上显示出来,进而计算其体积百分含量的方法。

本标准适用于沸点低于 315℃ 的石油馏分中烃类的测定。其浓度范围为: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℃ 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、页岩或焦油砂得到的产品,其精密度或许适用于此类产品,或许不适用。

1.4 本标准精密度是用不含含氧化合物调合组分的无铅燃料测定的,它可能适用于也可能不适用于含有含铅抗爆混合物或(和)含氧化合物汽油调合组分的车用汽油。

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)、叔戊基甲基醚(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,随醇类洗脱剂一起洗脱而不被检测,其它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:如果测定体积分数低于 0.3% 的烯烃,可以用其它方法,如 GB/T 11136。

1.6 本标准采用国际单位制[S]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安全和防护措施,并确定有适用性的管理制度。对于具体的危险声明,见第 8 章、第 9 章和 11.5 条。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过引用而成为本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定,下列引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

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 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 车用无铅汽油
HG/T 2892 化学试剂 异丙醇
SH/T 0062 汽油和石脑油脱戊烷测定法
SH/T 0615 汽油中 $C_2 \sim C_5$ 烃类测定法(气相色谱法)
SH/T 0663 汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)

3 术语和定义

本标准采用下列术语和定义。

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条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分数。

5 意义和用途

测定石油馏分中的芳烃、烯烃及饱和烃的体积分数,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 干扰物质

如果样品中含有较多的 C_5 或更轻的烃类,会导致饱和烃的测定结果偏高,芳烃和烯烃的测定结果偏低。这类样品应按 SH/T 0062 试验方法脱除戊烷。

7 仪器

7.1 吸附柱:由精密内径玻璃管制成(如图1中右图所示),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中左图所示)。

7.1.1 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。

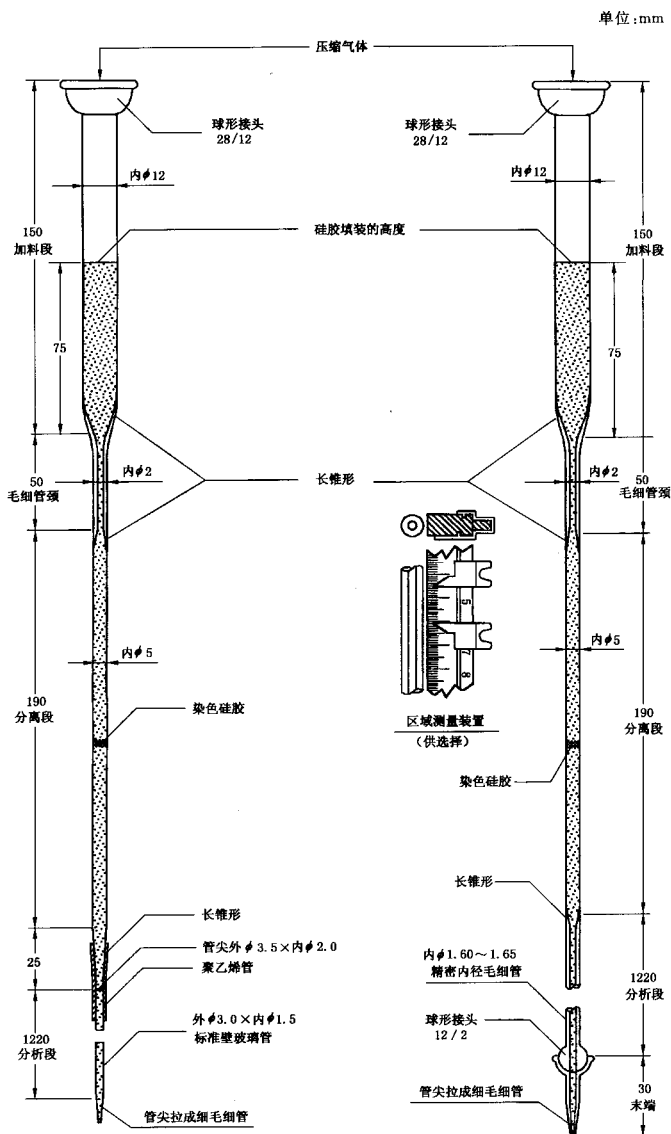


图1 标准壁厚玻璃管吸附柱(左)和精密内径玻璃管吸附柱(右)

7.1.2 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。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易操作，但是可以用普通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。将分析段下端拉成细毛细管，防止硅胶流出。分析段与分离段之间用 30 mm 长的聚乙烯管连接，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。

7.2 色带区域测量装置：用玻璃铅笔标记各烃类区域，然后将分析段放在水平位置，用米尺测量各区域长度；也可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。

7.3 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 长的灯管，使之与吸附柱平行。调整光源使之发出最佳荧光。

7.4 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。

7.5 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。

7.6 双级调节器：压力调节范围 0 kPa~103 kPa。

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

8 试剂与材料

8.1 硅胶：符合表 1 所示规格要求。

表 1 硅胶规格要求

项 目			质量指标
表面积/(m^2/g)			430~530
5%水悬浊液的 pH 值			5.5~7.0
955℃灼烧损失/(m/m)			4.5~10.0
铁含量(以 Fe_2O_3 计算,干基)/(mg/kg)			≤ 50
未通过筛子的颗粒量/ %(m/m)	筛号 ¹⁾ /目	筛孔/ μm	
	60	250	0.0
	80	180	≤ 1.2
	100	150	≤ 5.0
	200	75	≥ 85.0
1) 这些筛号的试验筛详细要求见 GB/T 6003.1。			

用 GB/T 5816 测定表面积。pH 值的测定：用 pH 值分别为 4 和 7 的标准缓冲溶液标定 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，然后用校正过的 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℃ 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，但确能影响准确性和精密度。

8.2 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。

注：也可以使用与荧光指示剂染色硅胶具有相同效果的液体荧光指示剂¹⁾。

8.3 异戊醇：分析纯。

警告：易燃，有害健康。

8.4 异丙醇：分析纯，符合 HG/T 2892 的技术要求。

警告：易燃，有害健康。

8.5 压缩气体：空气（或氮气），在 0 kPa～103 kPa 压力下输送到吸附柱顶部。

警告：小心高压下的压缩气体。

8.6 丙酮：分析纯，无残余物。

警告：易燃，有害健康。

8.7 缓冲溶液：pH 值分别为 4 和 7。

9 取样

按 GB/T 4756 采样，并在 2℃～4℃ 条件下将样品保存至分析之前。

警告：易燃，有害健康。

10 准备工作

10.1 样品准备

对于含有下列任一种情况的样品： C_3 或更轻的烃类， C_4 烃体积分数大于 5%，或者 C_4 和 C_5 烃体积分数大于 10%，应按 SH/T 0062 试验方法脱除戊烷。

10.2 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。

11 试验步骤

11.1 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填装硅胶，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，继续填装硅胶，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，有助于更好地填装硅胶。填装结束后再振动吸附柱 4 min。

注

1 如果用液体荧光指示剂，在填装硅胶时，除不加荧光指示剂染色硅胶外，其他步骤与 11.1 条相同。

2 用一个装有电动振动器的支架可同时填装多根吸附柱。

11.2 将填装好硅胶的吸附柱安装到置于暗室或暗处的装配仪器上。当长期使用米尺测量时，可用橡皮筋将米尺固定在吸附柱末端。

11.3 将试样和进样注射器（包括注射针头）冷却至 2℃～4℃。用注射器吸取 $0.75\text{ mL} \pm 0.03\text{ mL}$ 试样，注入到加料段硅胶面以下 30 mm 处。

注：用液体荧光指示剂时，将液体荧光指示剂加入试样中，其加入量相当于试样的 0.1%，摇匀，如 4 mL 试样加入 4 μL 液体荧光指示剂，其他操作步骤与 11.3 条相同。

11.4 试样全部被吸附后，将异丙醇注入加料段至球形接头处，使吸附柱顶端与供气系统支管相连接，用夹子夹紧球形磨口接头，供气，在 14 kPa 压力下保持 2.5 min，使液体沿着吸附柱向下行进。然后加压至 34 kPa，再保持 2.5 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

采用说明：

1) ASTM D1319 中只规定使用荧光指示剂染色硅胶，本标准增加了液体荧光指示剂。

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填装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。

11.5 当红色的醇-芳烃界面进入分析段 350 mm 后, 按以下顺序(从下至上)迅速标记出在紫外灯光下(注意: 在操作中应尽量避免紫外线的直接照射, 尤其注意保护眼睛)观察到的各烃类的界面, 测得一组数据。对无荧光的饱和烃区域, 需标记出试样的前沿和黄色荧光最先达到最强烈的位置; 对于第二部分即烯烃区域的上端, 标记出出现明显蓝色荧光最下端的位置; 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。

11.6 为了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 50 mm 时, 按与 11.5 条相反的顺序标记各烃类界面位置, 进行第二次测定。如果用玻璃铅笔标记, 则需要用两种颜色的笔加以区别, 然后将分析段水平地放置在试验台上, 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。

11.7 如果硅胶填装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, 其分析段内径不均匀, 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改善洗脱效果。

11.8 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, 从精密内径玻璃管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。然后用丙酮冲洗干净, 抽干或自然晾干。

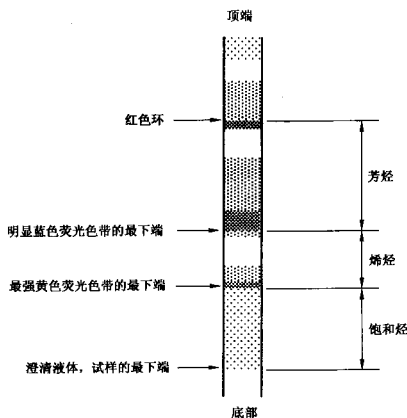


图 2 色层界面辨别示意图

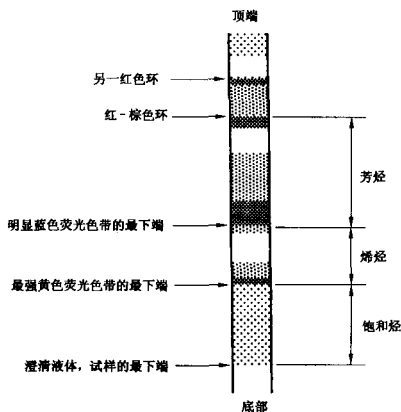


图3 含有含氧化合物调合燃料样品色层界面辨别示意图

12 计算

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

$$C_a = (L_a/L) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$C_o = (L_o/L) \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$C_s = (L_s/L) \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

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, mm;

L_o ——烯烃区域长度, mm;

L_s ——饱和烃区域长度, mm;

L —— $L_a + L_o + L_s$ 的总和, mm。

取每种烃类相应计算值的平均值,按 13.1 条所述方法报告结果。如果有必要,修正含量最大组分的测定结果,使各组分之和为 100%。

12.2 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进行修正;如果试样中含有含氧化合物(见 1.5 条),按式(4)以全部样品为基准修正 12.1 条的计算结果:

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

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 测得的试样中总含氧化合物的体积分数, %。

13 报告

13.1 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体积分数。

13.2 经过脱戊烷的样品,其测得数据是样品中 C_6 和更重的烃类的测定结果。样品中 C_5 或更轻的烃类可用 SH/T 0615 测定其中烯烃和饱和烃的含量。根据以上数据以及用 SH/T 0062 测得的 C_5 及 C_5 以下馏分和脱戊烷馏分的体积分数,即可计算出全样品的烃类体积分数。

14 精密度及偏差

14.1 精密度

按以下规定判断结果的可靠性(95%置信水平)。

14.1.1 重复性:同一操作者,用同一台仪器,在一定的条件下,正常而正确地操作,对同一试样测得的连续试验结果之差,不应大于表 2 或表 3 中所列数值。

14.1.2 再现性:不同操作者于不同实验室,在一定的条件下,正常而正确地操作,对同一试样测得的两个独立结果之差,不应大于表 2 或表 3 中所列数值。

14.1.3 表 2、表 3 分别用于判断不含氧化合物样品和含有氧化合物样品测定结果的重复性和再现性。

注:表 3 中所列精密度适用于未经脱戊烷的样品。

14.2 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 2 不含氧化合物样品的重复性和再现性

%(V/V)

烃类	范围	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

表 2(完)

%(V/V)

烃类	范围	重复性	再现性
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 3 含有含氧化合物样品的重复性和再现性

%(V/V)

烃类	范围	重复性	再现性
芳烃	13~40	1.3	3.7
烯烃	4~33	$0.2578X^{0.6}$	$0.8185X^{0.613}$
饱和烃	45~68	1.5	4.2
1) X —烯烃的体积分数, %。			