

ICS 75.080
E 30

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 0829—2010



沸程范围 174℃ ~ 700℃ 石油馏分 沸程分布的测定 气相色谱法

Standard test method for boiling range distribution of petroleum
distillates in boiling range from 174℃ to 700℃ by gas chromatography



2010-05-01 发布

2010-10-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D6352 - 04^{e1}《气相色谱法测定沸程范围 174℃ ~ 700℃ 石油馏分沸程分布》。

本标准根据 ASTM D6352 - 04^{e1} 重新起草。

为了适合我国国情，本标准在采用 ASTM D6352 - 04^{e1} 时进行了修改。本标准与 ASTM D6352 - 04^{e1} 的主要差异如下：

——引用标准采用我国现行的国家标准和行业标准。对于 ASTM D6352 - 04^{e1} 中引用的标准，我国无相应国家标准的在文本中加以说明，不再引用其标准。

——增加了采用氮气作载气的色谱条件，适合我国的载气使用情况。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：金珂、杨海鹰。

本标准为首次发布。

沸程范围 174℃ ~ 700℃石油馏分沸程分布的测定 气相色谱法

1 范围

- 1.1 本标准规定了石油馏分沸程分布的测定方法。本标准适用于常压下初馏点高于 174℃ 且终馏点低于 700℃ (C₁₀ 到 C₉₀) 的石油馏分。
- 1.2 本标准不适用于测定含有低相对分子质量组分(如石脑油、重整油、汽油、原油)的石油或石油产品。含有其他杂原子化合物(如醇类、醚类、酸类或酯类)或渣油的物质不能用本标准测定。这类物质的测定可以参见方法 SH/T 0558、ASTM D3710 或 ASTM D5307。含有大量非正构烷烃的物质使用本标准测定会产生偏差(参见附录 A)。
- 1.3 本标准采用国际单位制(SI)单位。
- 1.4 本标准没有对所涉及到的所有安全问题提出建议。因此,在使用本标准以前,用户应建立适当的安全和保护措施并确定相关规章限制的适用性。

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(不包括勘误内容)或修改版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成的协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

SH/T 0558 石油馏分沸程分布测定法(气相色谱法)
GB/T 6536 石油产品蒸馏测定法
GB/T 9168 石油产品减压蒸馏测定法
GB/T 17280 原油蒸馏标准试验方法
ASTM D3710 气相色谱法测定汽油和汽油馏分沸程分布
ASTM D5307 气相色谱法测定原油馏分沸程分布

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 本标准特殊术语的定义

3.1.1

面积切片 area slice

在特定保留时间段内来自色谱检测器信号的积分面积。在面积切片模式(见 6.4.2)中,忽略了色谱峰检测参数,检测器积分信号记录的是连续的、具有固定时间步长的面积切片。

3.1.2

校正面积切片 corrected area slice

校正基线补偿即扣除先前记录的空白(非样品)运行面积切片以后的面积切片。

3.1.3

累计校正面积 cumulative corrected area

从分析开始到指定保留时间(RT)的校正面积切片之和,它已扣除了任何非样品面积(例如溶剂)。

3.1.4

终馏点(FBP) final boiling point

所获得的色谱图中累计校正面积等于色谱样品总面积 99.5% 时的保留时间所对应的温度。

3.1.5

初馏点 (IBP) initial boiling point

所获得的色谱图中累计校正面积等于色谱样品总面积 0.5% 时的保留时间所对应的温度。

3.1.6

切片速率 slice rate

分析中用于对色谱检测器的连续 (模拟) 响应信号进行积分的时间段。切片速率以赫兹表示 (例如, 每秒积分或切片数)。

3.1.7

切片时间 slice time

与整个色谱分析中每片面积切片相关的分析时间。切片时间是指每个相邻面积切片尾部的时间。

3.1.8

样品总面积 total sample area

从起始点至最后面积点的累计校正面积。

3.2

缩写 abbreviation

烃化合物缩写的通用方式是标出化合物碳原子数。前缀通常标明碳链形式, 而以数字下标标明碳原子数 (例如, 正癸烷表示为 $n-C_{10}$; 异十四烷表示为 $i-C_{14}$)。

4 方法概要

4.1 用气相色谱法来模拟常规蒸馏方法进行沸程分布的测定。使用了非极性开管毛细管气相色谱柱来使试样中的烃类组分能按沸点升高顺序流出。

4.2 试样用溶剂稀释降低黏度后导入气相色谱仪。试样气化采用注射点独立加热或与柱温同步加热。

4.3 以可重复的线性程序升温速率升高色谱柱温度, 使烃类组分按照沸点升高的顺序流出。用火焰离子化检测器 (FID) 定量测定流出的试样。以面积切片记录分析过程中连续保留时间段的检测器积分信号。

4.4 测定试验方法范围跨度内已知烃类的保留时间并与它们的沸点温度相关联。利用正构烷烃构建的校正关系, 使用归一法计算沸程分布。用校正保留时间计算沸点温度并按每个百分收率点进行报告。

5 意义和应用

5.1 中间和重质石油馏分的沸程分布可以从特定的角度了解与石油深加工有关的 (如加氢裂化、加氢处理、减粘裂化或脱沥青) 原料和产品组成信息。色谱模拟蒸馏可以替代常规的馏程测定方法来控制加工过程。在协议各方达成共识的情况下, 本标准也可用于产品规格中。

5.2 本标准将馏程的测定范围扩展到 SH/T 0558 方法 (538℃) 测定范围以外的中间和重质石油馏分。

5.3 本标准尚未对获得的沸程分布与用低效蒸馏如 GB/T 6536 或 GB/T 9168 方法的测定结果的关联性进行研究。

6 设备

6.1 气相色谱仪: 应使用具有下列性能参数的气相色谱系统。

6.1.1 载气流量控制: 建议系统安装能够维持整个温度程序升温过程中载气保持恒流速率的恒压/恒流装置。

6.1.2 色谱柱箱：能够在接近环境温度（例如 35℃ ~ 50℃）的条件下恒温，并能在高至 450℃ 范围内进行线性程序升温操作。

6.1.3 色谱柱程序升温：色谱仪应能够在 450℃ 范围内，以高达 20℃/min 的可选线性速率进行线性程序升温操作。程序升温速率应足以再现，使 7.5 条中描述的校正混合物中的每个组分获得 0.1min(6s) 的保留时间重复性。

6.1.4 检测器：本标准需要一个氢火焰离子化检测器(FID)。检测器应满足或优于下列指标。

6.1.4.1 操作温度可高达 450℃。

6.1.4.2 灵敏度： $>0.005\text{C/g}$ 。

6.1.4.3 最小检测限： $1 \times 10^{-11}\text{g/s}$ 。

6.1.4.4 线性范围： 10^6 。

6.1.4.5 应在色谱柱箱未升温时进行色谱柱与检测器的连接。

6.1.5 进样系统：可以满足 7.6 条中性能参数的任何进样系统均可使用。已经成功使用了程序升温蒸发(PTV)和程序冷柱头进样系统。

6.2 微量注射器：对于柱上进样装置使用不锈钢针头的规格与色谱柱内径相匹配的微量注射器。可使用 0.1 μL ~ 10 μL 容量的注射器。

6.2.1 建议使用自动进样器以获得最佳精度。

6.3 色谱柱：本标准规定使用高热稳定性（见注）的非极性壁涂开管柱(WCOT)，0.53mm ~ 0.75mm 内径的玻璃，石英和不锈钢柱符合本标准要求。可以使用 0.10 μm 到 1.0 μm 液膜厚度的交联或键合 100% 二甲基聚硅氧烷固定液的色谱柱。色谱柱长及液膜厚度的选择以保证至少能使 C_{10} 正构烷烃（沸点 170℃）从柱中流出为前提。选择的色谱柱和操作条件应能使石油产品中的烃类以沸点升高的顺序分离且满足 8.2.1 要求。分离度在 3 ~ 10 之间的色谱柱可用于本标准。

注：最近的资料指出，所有组分的真实沸点（等于大气压下当量温度）对应保留时间不全在同一条线上。可考虑能满足这个准则的其他色谱柱系统。这些准则将在完成本标准循环统计评估后确定。

6.4 数据采集系统：由符合下述要求的记录仪或相当的设备组成。

6.4.1 记录仪：0mV ~ 1mV 量程的电位记录仪或相当的设备，有 2s 或更短的满量程响应时间，可以提供图形显示。

6.4.2 积分仪：可以测定色谱峰下累加面积的设备。该设备可以是以色谱数据系统为基础的电子积分仪或工作站。积分仪/工作站系统应有用于测定保留时间和色谱峰面积（峰检测模式）的常规色谱软件。此外，系统应能够将检测器连续积分信号转化为固定间隔的面积切片（面积切片模式）。所采集到的整个分析的这些面积切片随后被储存。积分仪/工作站的电压范围（例如 1V，10V）应覆盖所用的检测器/电位计系统的线性范围。

注：有些气相色谱仪上安装的操作软件允许将基线图的数学模式储存在存储器中。在其后的试样运行中从检测器信号里自动扣除基线来校正柱流失。一些积分系统也可储存和从随后的测定中自动扣减空白。

7 试剂和材料

7.1 载气：高纯氢气、氩气或氮气。建议添加净化器，使用分子筛或其他合适的脱除剂除去水、氧和烃类。调节足够的压力确保恒定的载气流量。

警告：氢气和氩气在高压下是压缩气体。

7.2 氢气：高纯氢（例如，无烃）用作 FID 燃烧气。氢气也用作载气。

警告：高压下氢气是一种非常易燃的气体。

7.3 空气：高纯（例如，无烃）压缩空气用作 FID 的助燃气。

警告：高压下压缩空气是气体，帮助燃烧。

7.4 溶剂：除非另外规定，应当使用分析纯或更高级别的试剂。

7.4.1 二硫化碳(CS_2): 纯度大于 99%, 用作降低试样黏度的溶剂, 可以减少进到色谱柱上的试样量, 保证检测器的线性响应并减少峰的不对称。它与含沥青质的油易混合且在 FID 上的响应小。在选择其作为本标准的试样稀释剂前, 应该确定一下它的纯度(烃含量)。

警告: 二硫化碳非常易燃并有毒。

7.4.2 环己烷(C_6H_{12}): 纯度大于 99%, 用来代替 CS_2 制备校正混合物。

7.5 校正混合物: 定量溶解于适当溶剂的正构烷烃混合物(常规为 C_{10} 到 C_{100})。最终浓度是约 1 份正构烷烃混入 200 份溶剂中。按照本标准规定的范围(见 1.1 条)要求混合物中至少有一个化合物的沸点低于被测试样的初馏点并且有一个高于其终馏点。校正混合物中至少含有 11 个已知正构烷烃(例如 C_{10} , C_{12} , C_{16} , C_{20} , C_{30} , C_{40} , C_{50} , C_{60} , C_{70} , C_{80} 和 C_{90})。正构烷烃在大气压下的沸点列于表 1。

注: 将合成蜡(如 polywax 655 或 polywax 1000)溶于挥发性溶剂中(例如, CS_2 或环己烷)可以获得合适的校正混合物。制备 1 份合成蜡对 200 份溶剂的溶液。应加入较低沸点的正构烷烃以确保与 7.5 条一致。图 1 为典型校正混合物色谱图。图 2 为碳数大于 39 的色谱曲线图。

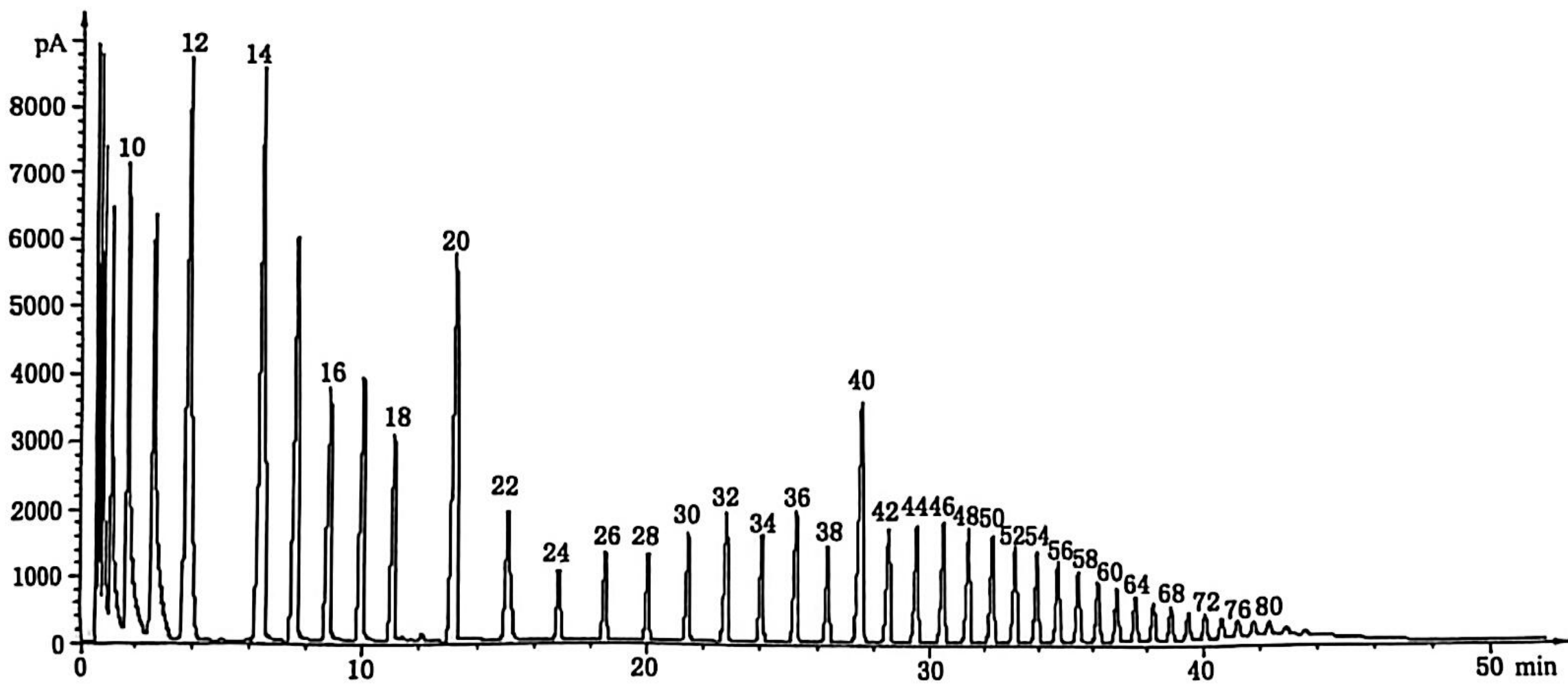


图 1 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{40}$ 加 polywax 655 的保留时间/沸点曲线

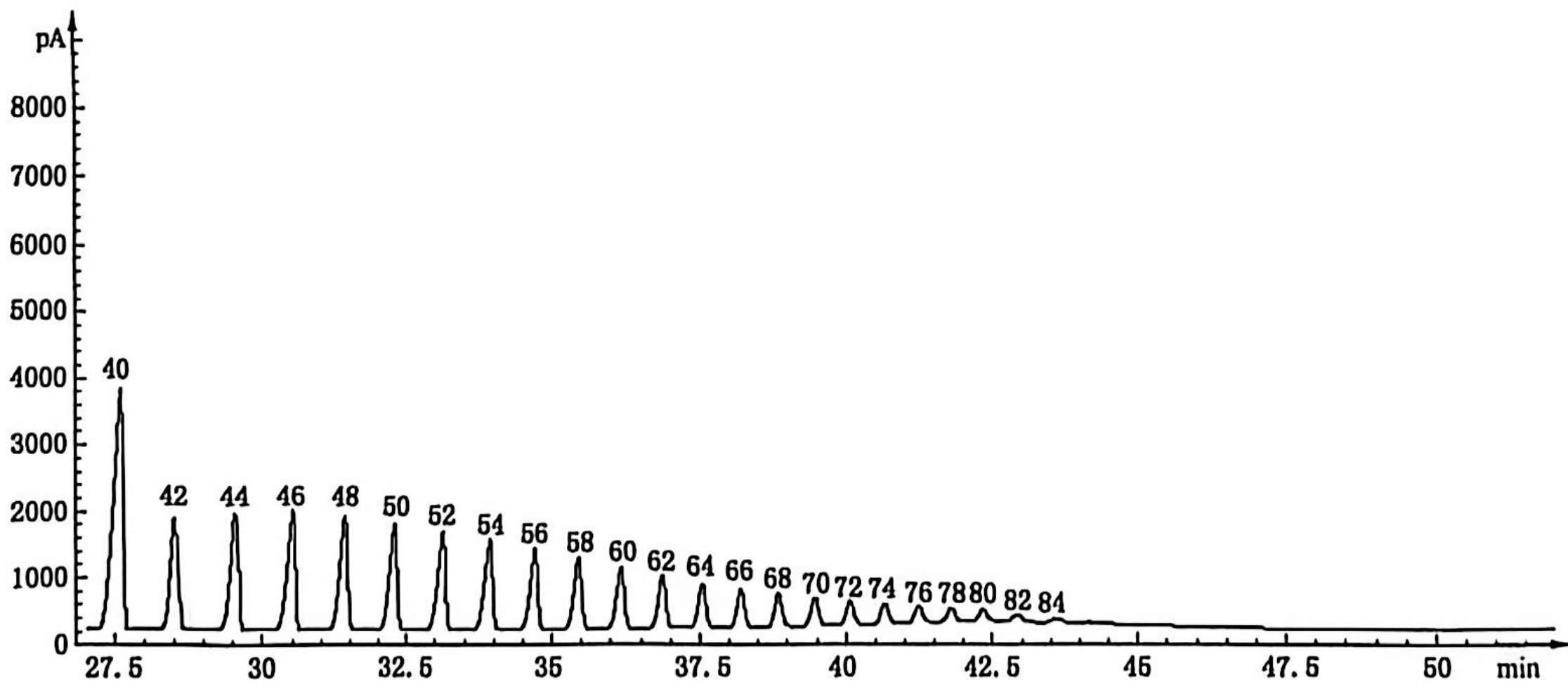


图 2 $\text{C}_{40} \sim \text{C}_{84}$ 正构烷烃最后流出峰的扩展范围色谱图

表 1 正构烷烃沸点

碳数	沸点/℃	碳数	沸点/℃	碳数	沸点/℃	碳数	沸点/℃
1	-162	26	412	51	579	76	664
2	-89	27	422	52	584	77	667
3	-42	28	431	53	588	78	670
4	0	29	440	54	592	79	673
5	36	30	449	55	596	80	675
6	69	31	458	56	600	81	678
7	98	32	466	57	604	82	681
8	126	33	474	58	608	83	683
9	151	34	481	59	612	84	686
10	174	35	489	60	615	85	688
11	196	36	496	61	619	86	691
12	216	37	503	62	622	87	693
13	235	38	509	63	625	88	695
14	254	39	516	64	629	89	697
15	271	40	522	65	632	90	700
16	287	41	528	66	635	91	702
17	302	42	534	67	638	92	704
18	316	43	540	68	641	93	706
19	330	44	545	69	644	94	708
20	344	45	550	70	647	95	710
21	356	46	556	71	650	96	712
22	369	47	561	72	653	97	714
23	380	48	566	73	655	98	716
24	391	49	570	74	658	99	718
25	402	50	575	75	661	100	720

7.6 响应线性混合物：制备可覆盖本标准沸程范围的约 10 个单独定量称重的烷烃（纯度大于 99%）混合液。沸点最高的组分应至少是 $n - C_{60}$ 。混合物中应包含 $n - C_{40}$ 。使用适当的溶剂制备各个组分质量分数为 0.5% ~ 2.0% 的溶液。

7.7 参考油 5010：多个试验室参加本标准研究时测定的一个参考试样。这个试样的沸程分布结果列于表 2。

表 2 参考油 5010 的测定结果^a

收率/%	平均温度/℃	允许差/℃
IBP	428	9
5	477	3
10	493	3
15	502	3
20	510	3
25	518	4
30	524	4

表 2(续)

收率/%	平均温度/℃	允许差/℃
35	531	4
40	537	4
45	542	4
50	548	5
55	554	4
60	560	4
65	566	4
70	572	4
75	578	5
80	585	4
85	593	4
90	602	4
95	616	4
FBP	655	18

* 于 2000 年从 14 个实验室获得的一致结果。

8 仪器的准备

8.1 气相色谱仪安装

8.1.1 按照厂商说明书放置气相色谱仪和辅助设备。推荐操作条件见表 3。

表 3 典型色谱操作条件

项 目	条 件
仪器	装有冷柱头或程序升温进样口 (PTV)
色谱柱	镀铂石英毛细柱 5m×0.53mm 内径 液膜厚 0.1μm 100% 二甲基聚硅氧烷固定相
流量控制	高纯氦气 (恒流模式) 18mL/min
进样温度	追踪炉温模式
检测器	火焰离子检测器 空气 400mL/min, 氢气 32mL/min, 辅助气 (氮) 24mL/min
炉温程序	温度: 450℃ 初温 50℃, 初时 0min, 程序升温速率 10℃/min 终温 400℃, 终时 6min, 平衡时间 5min
进样量	0.5μL
试样稀释	以二硫化碳稀释, 质量分数为 1%
校正物稀释	以二硫化碳稀释, 质量分数为 0.5%

8.1.2 当连接表 4 中色谱柱到检测器入口时, 确定色谱柱尾端尽可能地接近 FID 喷嘴。

8.1.3 FID 应当定期检查, 如有必要, 清除检测器里硅酮液相或其他物质燃烧生成的沉积物。这些沉积物会改变检测器的响应性能。

8.1.4 如果进样系统加热, 安装新隔垫后应做空白以确保不会由于隔垫流失产生额外的色谱峰。按本标准通常所用的灵敏度, 隔垫应在高于进样系统操作温度下老化几个小时, 以将此影响降到最

小。进样管线和色谱柱起始端应定期检查和重装，如有必要，清除额外的沉积物或试样残渣。

8.1.5 柱老化：新色谱柱需要在高于测试方法操作温度下老化，以减少或有效消除固定液流失，而得到稳定的色谱基线。

表 4 色谱柱的选择

毛细管柱尺寸	毛细管柱类型
5m × 0.53mm 内径	内涂 0.1 μm 液膜厚的键合 100% 二甲基聚硅氧烷的聚酰亚胺或镀铝石英毛细管柱
5m × 0.53mm 内径	内涂 0.1 μm 液膜厚的键合 100% 二甲基聚硅氧烷的不锈钢柱

8.2 系统性能要求

8.2.1 色谱柱分离度：柱分离度会影响整个沸程分布的测定，分离度受柱的物理参数和操作条件影响。因此，对色谱柱分离度做出规定可保证应用本标准不同系统（实验室）实验条件相当。按照公式（1），用测定的校正混合物（或合成蜡保留时间沸点混合物）中 C_{50} 与 C_{52} 测定柱分离度。使用与试样分析相同条件进行测定，分离度（ R ）应至少为 2 且不大于 4。

$$R = [2(t_2 - t_1)] / [1.699(w_1 + w_2)] \quad (1)$$

式中：

R ——分离度；

t_1 ——正五十烷的保留时间，s；

t_2 ——正五十二烷的保留时间，s；

w_1 ——正五十烷的半峰宽，s；

w_2 ——正五十二烷的半峰宽，s。

8.2.2 检测器响应校正：本标准假定石油产品烃类在 FID 上的响应与单个化合物的质量成比例。当系统交付使用及无论何时系统或操作参数发生变化时都应进行验证。使用与试样分析（见第 9 章）相同的操作步骤测定线性响应混合物（见 7.6 条）。按照式（2）计算每个正构烷烃（相对于正四十烷）的相对响应因子。

$$F_n = (M_n/A_n) / (M_{40}/A_{40}) \quad (2)$$

式中：

F_n ——相对响应因子；

M_n ——混合物中正构烷烃的质量，g；

A_n ——混合物中正构烷烃的峰相对面积；

M_{40} ——混合物中正四十烷的质量，g；

A_{40} ——混合物中正四十烷的峰相对面积。

每个正构烷烃的 F_n 应保持在 $\pm 5\%$ 之内。某实验室测定的响应因子列于表 5。

表 5 以碳数测定火焰离子检测器的响应因子

碳数	测定的响应因子 ($n - C_{40} = 1.00$)
12	0.98
14	0.96
16	0.95
20	0.97
28	0.96
32	0.98
36	0.96
40	1.00
44	0.98
60	0.97

8.2.3 柱温：选择的柱温应使溶剂与校正混合物中第一个正构烷烃峰(C_{10})之间可以分离且最大沸点(700℃)正构烷烃(C_{30})在到达终温前可从色谱柱流出。实际使用的程序升温速率将受其他操作变量如柱尺寸、载气种类和流量及试样量的影响。薄液膜和细口径色谱柱要求低载气流速及较快温度程序升温速率以避免试样组分过载。

8.2.4 色谱柱流出性能：要求色谱柱固定相是非极性的且麦氏系数为 $x = 15 \sim 17$, $y = 53 \sim 57$, $z = 43 \sim 46$, $u = 65 \sim 67$, $s = 42 \sim 45$ 。

9 试验步骤

9.1 分析序列：为了在这些测试中获得最大的再现性，编辑一个按分析事件设定的序列表，该序列表中包括：柱箱和进样口要冷却到的初始启动温度、平衡时间、试样进样和系统启动、分析、终温停留时间。

9.1.1 设定色谱条件满足性能要求后，程序升温色谱柱温度至最高使用温度并按选择时间保持此温度。按照拟定的分析序列，冷却色谱柱到起始温度。

9.1.2 在降温和平稳时，准备积分仪/计算机系统。若进行保留时间校正，使用峰检测模式。对于试样和基线测定(有或没有溶剂进样)，使用面积切片模式操作。本标准要求的切片速率为 1.0Hz ($1s^{-1}$)。如果时间限制在最后校正组分(C_{30})保留时间的 0.02% 和 0.2% 内，其他切片速率也可以使用。在沸程分布的测定之前，若保证所做的累加(集束)切片数据在这些限制内，出于其他原因的需要，也可以使用其他切片速率。

9.1.3 通过时间表设定确切的时间，将校正混合物、溶剂、或试样注入色谱仪；或进空样(基线空白)。在注射时启动色谱循环和积分仪/计算机的数据采集。按照拟定的分析序列重复所有分析或校正。因为不希望试样峰完全分离，所以分析中不要改变设定的灵敏度。

9.2 空白基线：至少每天做一次空白分析(基线空白)。空白分析可以是不进样或注射与试样测定时相同体积的溶剂。依靠其后的数据处理功能进行基线/溶剂补偿。典型的空白分析是在试样测定前完成的。但是，为了提供有关仪器操作或来自前面试样测定所残存的遗留试样的附加数据，也可在两个试样测定间或在试样序列的结尾进行空白测定

注：如果气相色谱仪已提供了自动基线修正(见 6.4.2 注)，就不需要进行进一步的面积切片修正。如果色谱仪的电子偏移量在基线补偿后被加到信号里，就需额外的面积切片修正以扣除电子偏移。参考所用仪器的指导说明书来判断电子偏移量是否被加到信号。如果所用的运算法则不够清楚，则需通过检查面积切片数据来决定是否必要进行进一步的修正。通过检查在没有任何色谱峰流出前的面积切片(称修正的面积切片)来判断电子偏移量是否被加到补偿后的信号，如果这些修正的面积切片值(代表真实的基线)偏离零，在接下来的分析中则需要把这些修正的面积切片的平均值从每一片修正的面积切片中减去。

9.3 保留时间对沸点校正：保留时间对沸点的校正应与分析试样在同一天进行。向色谱仪中注入一个适当量的(0.2 μ L~2.0 μ L)校正混合物(见 7.5)，使用分析序列设定，获得所测定的各个组分的峰保留时间和峰面积的常规(峰检测)数据记录。如果需要沸点分布范围报告则采集时间切片面积的记录。

9.3.1 检查校正试样的色谱峰形是否不对称(非高斯峰形)。不对称的峰形表明试样在柱上过载，这将引起峰的顶点相对于不过载的峰发生偏移。非对称性测定结果见表 6。如果发生柱过载会影响保留时间的测定。因此，测定的沸点温度也会产生误差。柱上所涂固定液的量决定所能承受试样的量。减少进样量或进一步稀释试样后重新分析校正试样以避免色谱峰变形。

表 6 色谱柱的分离度和非对称性

$n - C_{30}$ 与 $n - C_{32}$ 间分离度	3.3
$n - C_{30}$ 非对称性	
10% 峰高	1.17
50% 峰高	1.00

9.3.1.1 非对称性计算：按照图 3 所示计算校正混合物中指定峰的比值 A/B 。 A 是出峰时峰顶前面在峰高 10% ($0.10H$) 处的峰宽，以秒计； B 是出峰时峰顶后面在峰高 10% ($0.10H$) 处的峰宽，以秒计。校正试样中正五十烷($n - C_{50}$)的这个比值不应小于 0.5 或大于 2.0。表 6 列出了某个实验室的测定结果。

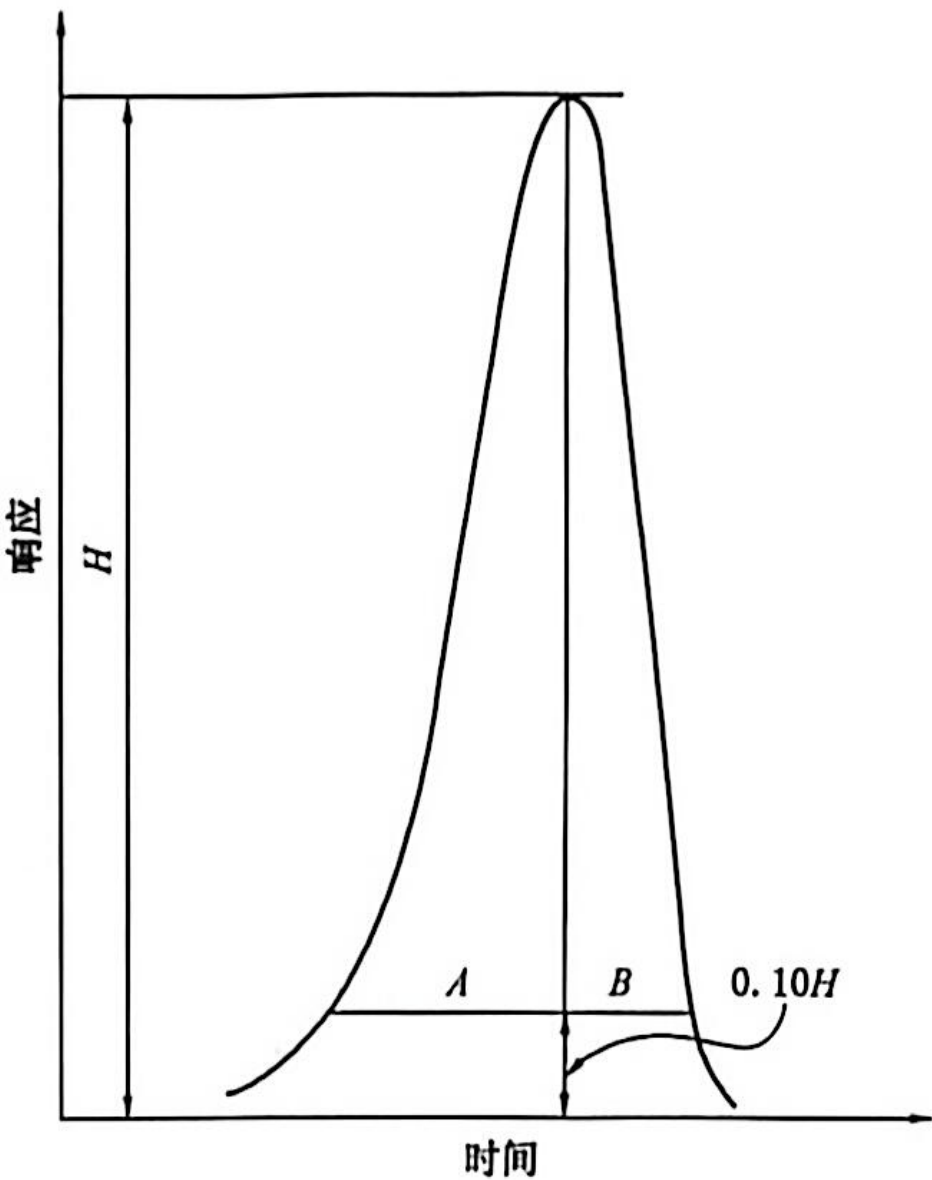


图 3 峰对称性计算参数定义

9.3.2 在校正混合物分析的基础上，通过记录每个峰最大值时的时间和混合物中每个组分的摄氏度沸点温度来建立校正表。典型的校正表列于表 7。每个正构烷烃沸点(常压温度)列于表 1。图 1 为典型校正曲线图。

9.4 试样制备：将试样以适当溶剂(例如 CS_2 或环己烷)配成溶液后导入气相色谱仪中。

9.4.1 向螺旋或压盖小瓶中放置 0.1g ~ 1g 的试样。

9.4.2 用溶剂将试样稀释成质量分数为 1% 的溶液。

9.4.3 盖好小瓶，使混合物充分混合均匀。如果需要可进行加热，以使溶液完全混合均匀。但试样应为稳定溶液并在室温进样。如有必要，可制备更稀释的溶液。

9.5 试样分析：使用试样序列设定，注射试样进入气相色谱仪。连续采集整个分析的切片(面积切片模式)。

9.5.1 小心选择不超过检测器线性范围的进样量。典型的进样量范围从 $0.2\mu L$ ~ $2.0\mu L$ 的稀释试样。最大试样信号不应超过在 9.3.1 中最大校正信号。图 4 为典型试样色谱图。

9.5.2 确保试样结束前回到基线。若温度程序结束试样色谱峰没有回到基线，那么表示试样未完全从色谱柱上流出，此试样超出本标准测定范围。

表 7 典型校正报告

峰	沸点/℃	保留时间/min
$n - C_{10}$	174	0.25
$n - C_{12}$	216	0.58
$n - C_{14}$	254	1.61
$n - C_{15}$	271	2.40
$n - C_{16}$	287	3.27
$n - C_{17}$	302	4.18
$n - C_{18}$	316	5.07
$n - C_{20}$	344	6.78
$n - C_{22}$	369	8.38

表 7(续)

峰	沸点/℃	保留时间/min
$n-C_{24}$	391	9.84
$n-C_{26}$	412	11.21
$n-C_{28}$	431	12.48
$n-C_{30}$	449	13.67
$n-C_{32}$	466	14.79
$n-C_{34}$	481	15.86
$n-C_{36}$	496	16.88
$n-C_{38}$	509	17.83
$n-C_{40}$	522	18.74
$n-C_{42}$	534	19.62
$n-C_{44}$	545	20.46
$n-C_{46}$	556	21.26
$n-C_{48}$	566	22.02
$n-C_{50}$	575	22.77
$n-C_{52}$	584	23.47
$n-C_{54}$	592	24.15
$n-C_{56}$	600	24.81
$n-C_{58}$	608	25.46
$n-C_{60}$	615	26.09
$n-C_{62}$	622	26.68
$n-C_{64}$	629	27.25
$n-C_{66}$	635	27.81
$n-C_{68}$	641	28.35
$n-C_{70}$	647	28.88
$n-C_{72}$	653	29.39
$n-C_{74}$	658	29.90
$n-C_{76}$	664	30.39
$n-C_{78}$	670	30.86
$n-C_{80}$	675	31.31
$n-C_{82}$	681	31.77
$n-C_{84}$	686	32.22
$n-C_{86}$	691	32.64
$n-C_{88}$	695	33.05
$n-C_{90}$	700	34.25
$n-C_{92}$	704	34.32

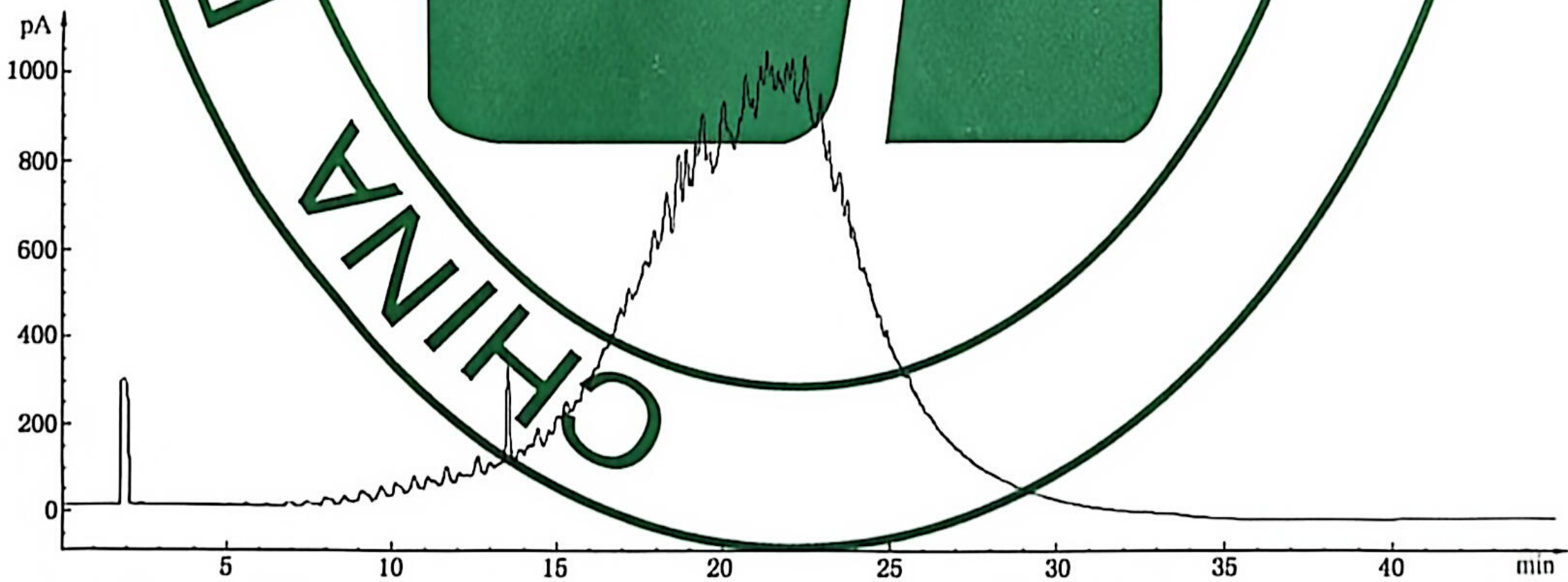


图 4 典型试样色谱图

10 计算

10.1 调入试样色谱切片积分表。

注：为了给出详细的运算过程以及使本标准的算法与 SH/T 0558 相一致而提供了附录 B。

10.2 完成切片修正。

10.2.1 按下列步骤在色谱积分开始处计算切片平均值：计算色谱图中最开始的 5 个切片的平均值和标准偏差。舍弃任何不在标准偏差内的 5 切片的平均值，再重新取后续的 5 个切片计算平均值，直至其小于标准偏差。该数值将用于消除任何进样导致的基线升高。

10.2.2 从试样色谱分析所得所有的面积切片中减掉上述 5 切片面积平均值。上述 5 切片面积平均值被定义为色谱峰零点。

10.3 调入空白运行色谱切片积分表。

注：对于在检测器产生电子校正基线可直接扣除基线的仪器，可直接测定试样或做基线补偿。如果有仪器做补偿，可跳过 10.4 条 ~ 10.7 条。

10.4 重复 10.2 条对空白运行表进行切片修正。

10.5 确认采集试样谱图的切片宽度与空白运行时的切片宽度相同。

10.6 从试样测定采集到的每片面积切片中减去对应空白运行时的切片面积。

10.7 对试样谱图的所有校正切片用其中的最小切片值进行差减，得到切片置零后的色谱图。

10.8 基线漂移程度判别。

10.8.1 计算色谱图中最开始的 5 个切片面积的平均值和标准偏差。

10.8.2 舍弃任何不在标准偏差内的 5 切片平均值，再重新取后续的 5 个切片计算平均值，直至其小于规定的标准偏差。该数值将用于消除任何进样导致的基线升高。

10.8.3 将上述平均面积切片值定义为初始基线信号。

10.8.4 用 10.8.1 和 10.8.2 的方式对色谱图中最后 5 片的面积切片进行处理。

10.8.5 将上述最后 5 片的平均面积切片定义为最终基线信号。

10.8.6 比较并报告初始和最终基线信号，它们应当是接近的。

10.9 试样开始流出时间的测定。

10.9.1 计算总面积。加和表中所有校正切片面积。如果试样测定中有溶剂峰，从溶剂峰完全流出后开始计算。否则，从第一片开始计算。

10.9.2 计算每两个连续面积切片变化率，按 10.9.1 设定的起始切片开始逐点向后计算。用某一切片与其相邻的前一切片的面积差值被切片宽度相除的方法获得变化率。第一个变化率超过总面积（见 10.9.1）0.0001%/s 的时间定义为试样流出起始时间。

10.9.3 为了降低可能的噪音或电信号干扰，需要用 3s 时间段内所有切片的平均值代替单片面积值来确定试样流出的起始时间。而为了消除基线噪音的干扰，要求用于计算单片面积的累积时段应大于 3s。

10.10 用下列步骤测定试样流出结束的时间。

10.10.1 计算试样总面积。加和表中对应于试样流出起始时间开始的所有校正面积切片。

10.10.2 计算每两个连续面积切片间的变化率，从运行结束点开始逐点返算。用某一切片与其相邻的前一切片的面积差值被切片宽度相除的方法获得变化率。第一个变化率超过总面积（见 10.10.1）0.00001%/s 的时间定义为试样流出结束时间。

10.10.3 为了降低可能的噪音或电信号干扰，需要用 3s 时间段内所有切片的平均值代替单片面积值来确定试样流出的结束时间。而为了消除基线噪音的干扰，要求用于计算单片面积的累积时段应大于 3s。

10.11 试样总面积的计算。加和从试样流出开始至运行结束时段内所有的校正切片面积。

10.12 面积归一。用总面积(10.11)除以试样测定中每一片面积并乘以 100。

10.13 计算沸程分布表:

10.13.1 初馏点: 加和试样切片直到和等于或大于 0.5%。若和大于 0.5%, 内插(参考 10.15.1 中的算法)计算面积整 0.5% 的时间。以校正表对应的这片的时间计算沸点温度。如果必要用内插法(参考 10.15.2 中的算法)。

10.13.2 终馏点: 加和试样切片直到和等于或大于 99.5%。若和大于 99.5%, 内插(参考 10.15.1 中的算法)计算面积整 99.5% 的时间。以校正表对应的这片的时间计算沸点温度。如果必要用内插法(参考 10.15.2 中的算法)。

10.13.3 中间沸点: 对于 1% 到 99% 的每点, 寻找要测定的百分收率面积所对应的保留时间。按 10.13.1 和 10.13.2 操作, 当加和面积超出指定收率时使用内插法。用校正表确定沸点。

10.14 报告结果:

10.14.1 打印沸点分布表。

10.14.2 打印操作条件、切片宽度、分析开始和结束时间。

10.15 计算方法:

10.15.1 计算占总面积 X 收率点所对应的时间。 $X=0.5, 1, 2, \dots, 99.5\%$ 。

10.15.1.1 记录累加面积切片大于占总面积 X 收率点的切片其前一片的时间。这个时间为 T_c , 到这点的累加面积为 A_c 。

10.15.1.2 按式(3)计算准确占总面积 X 收率点的切片参数:

$$A_x = \frac{X - A_c}{A_{c+1} - A_c} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_x —— X 收率点对应的切片比例参数;

A_c ——到累加收率 X 对应切片前一片的累加面积收率;

A_{c+1} ——到累加收率 X 对应切片的累加面积收率;

X —— X 点的累加收率。

10.15.1.3 按式(4)用参数 A_x 计算时间:

$$T_f = A_x \cdot W \dots\dots\dots (4)$$

式中:

W ——切片宽度;

A_x —— X 收率点对应的切片比例参数;

T_f —— A_x 的时间。

10.15.1.4 记录累加面积等于总面积 X 收率点的准确时间, 按式(5)计算:

$$T_i = T_c + T_f \dots\dots\dots (5)$$

式中:

T_c ——到累加收率 X 对应切片前一片的时间;

T_f —— A_x 的时间;

T_i ——累加面积等于总面积 X 收率点的准确时间。

10.15.2 内插计算累加面积切片对应保留时间的沸点。

10.15.2.1 比较所给时间在校正表上每个对应的保留时间。选择一个与内插时间相等或大于的、最近的标准物保留时间。

警告: 应当按顺序挑选保留时间表。

10.15.2.2 如果内插时间等于标准物保留时间, 记录对应的沸点。

10.15.2.3 如果内插时间不等于标准物保留时间(见 9.3), 按下面内插计算沸点温度:

10.15.2.4 如果内插时间小于校正表中第一个保留时间, 那么, 使用表中前两个组分外推, 按式(6)计算:

$$BP_x = m_1 \cdot (RT_x - RT_1) + BP_1 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 —— $(BP_2 - BP_1)/(RT_2 - RT_1)$;

BP_x ——内插沸点;

RT_x ——内插保留时间;

RT_1 ——校正表中第一个组分保留时间;

BP_1 ——校正表中第一个组分沸点;

RT_2 ——校正表中第二个组分保留时间;

BP_2 ——校正表中第二个组分沸点。

10.15.2.5 如果内插时间在校正表中两个组分保留时间之间,那么,使用表中前后两个组分内插计算,按式(7)计算:

$$BP_x = m_u \cdot (RT_x - RT_1) + BP_1 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_u —— $(BP_u - BP_1)/(RT_u - RT_1)$;

BP_x ——内插沸点;

RT_x ——内插保留时间;

RT_1 ——校正表中前面组分保留时间;

BP_1 ——校正表中前面组分沸点;

RT_u ——校正表中后面组分保留时间;

BP_u ——校正表中后面组分沸点。

10.15.2.6 如果内插时间大于校正表中最后一个保留时间,那么,使用表中最后两个组分外推,按式(8)计算:

$$BP_x = m_n \cdot (RT_x - RT_{n-1}) + BP_{n-1} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_n —— $(BP_n - BP_{n-1})/(RT_n - RT_{n-1})$;

BP_x ——内插沸点;

RT_x ——内插保留时间;

RT_{n-1} ——校正表中倒数第二个组分保留时间;

BP_{n-1} ——校正表中倒数第二个组分沸点;

RT_n ——校正表中最后一个组分保留时间;

BP_n ——校正表中最后一个组分沸点。

11 报告

11.1 报告在1%~99%之间每1%间隔的温度,加初馏点(0.5%)和终馏点(99.5%)。要求温度精确到0.5℃。可根据用户需要使用其他报告格式报告质量分数。

注:如果想要画出沸点分布曲线图,使用绘图纸以保留时间或温度为横坐标,试样收率(0%~100%)为纵坐标。对应其收率画出每个沸点温度。连接这些点成平滑曲线。

12 精密度和偏差

12.1 精密度(95%置信水平)

本标准的精密度通过各协作实验室测试结果进行统计试验确定如下:

12.1.1 重复性:同一操作者使用相同仪器,对同一试样进行试验,所得两个重复结果之差,不

应超过表 8 所列值。

表 8 重复性和再现性

收率/%	重复性/℃	再现性/℃
0.5	8.1	49.1
2.0	3.7	15.4
5.0	2.3	9.0
10.0	2.8	7.1
20.0	2.7	6.2
30.0	2.4	5.5
40.0	2.6	6.0
50.0	2.7	6.4
60.0	2.4	6.4
70.0	3.0	7.2
80.0	3.0	7.8
90.0	3.4	10.5
95.0	4.7	14.3
98.0	6.3	21.8
99.5	13.9	38.

12.1.2 再现性：在不同实验室，不同操作者使用不同仪器，对同一试样所得两个独立测试结果之差，不应超过表 8 所列值。

12.2 偏差

由于沸点分布只是本试验方法中定义的术语，所以本标准的偏差尚未确定。

12.2.1 由于混合物的复杂性以及化合物间的非量化反应(例如，共沸反应)，不可能有一个石油馏分沸程分布的准确的理论定义。任何用于馏程定义的其他方法通常会要求使用一个物理过程，如传统蒸馏和气相色谱表征。这往往会导致一些与特定方法相关的定义，从而无法得到可用于偏差计算的真值。

13 关键词

13.1 沸程分布；蒸馏；气相色谱；石油；石油馏分；模拟蒸馏。

附录 A
(资料性附录)
非正构烷烃的沸点偏差

A.1 由定义和约定,在 ASTM 模拟蒸馏操作中,是以保留时间对正构烷烃的常压沸点为基础进行校正的。在高温模拟蒸馏测定中,这些沸点数据来自美国石油学会提供的 44 个表(见表 1)。正构烷烃校正混合物由正构烷烃加合成蜡 655 组成,这个校正混合物可以从美国石油学会(Petrolyte 公司)获得。在相同情况下用正构烷烃校正曲线得到的测定结果与非正构烷烃类化合物已知沸点存在明显的偏差。表 A.1 中列出了几个已知沸点非正构烷烃模型化合物在 100% 二甲基聚硅氧烷固定相上的测定数据。得到的测定沸点是由正构烷烃保留时间对沸点的校正曲线转换模型化合物保留时间而得到的对应温度。结果表明已知沸点与测定值明显不同,特别是多环芳烃和杂环芳香化合物。图 A.1 显示出了正构烷烃和非正构烷烃的已知或真实沸点对保留时间关系。曲线的离散很明显。

表 A.1 非正构烷烃已知沸点与用 100% 二甲基聚硅氧烷柱正构烷烃校正的测定值对比

非正构烷烃	沸点/℃		
	已 知	测 定	差 值
甲苯	128	127	-1
吡啶	132	121	-12
对二甲苯	157	155	-2
异丙基苯	170	167	-3
- 癸烯	188	189	-1
仲丁基苯	191	186	-6
正丁基苯	201	197	-4
反-十氢化萘	203	193	-11
顺-十氢化萘	212	203	-9
1-十二烯	231	231	0
萘	236	217	-19
2-甲基萘	259	238	-21
1-甲基萘	263	240	-23
吡咯	272	241	-31
二氢茚	297	268	-28
1-十八烯	332	333	+1
二苯并噻吩	350	307	-43
菲	357	311	-46
蒽	359	312	-48
吡啶	364	313	-51
芘	413	351	-62
并四苯	442	391	-52
蒾	465	391	-74
六苯并苯	543	484	-59

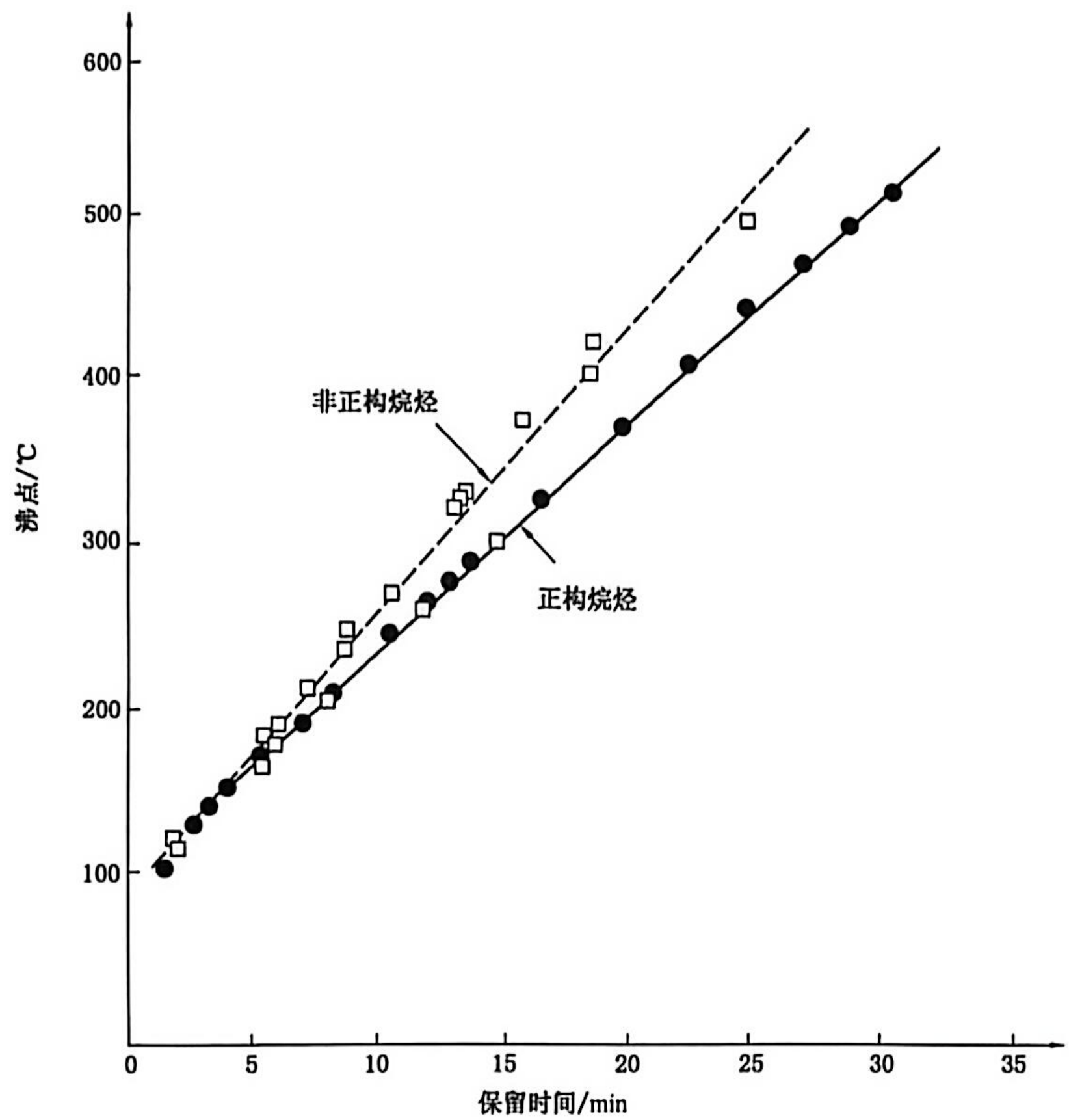


图 A.1 芳烃和非正构烷烃在 100 %二甲基聚硅氧烷固定相上相对正构烷烃有较大偏差

A.2 最近进行的循环统计中为支持这个方法，用下列三种固定相的色谱柱来评定：(1)100% 二甲基聚硅氧烷；(2)聚硼碳硅烷；(3)(50% 苯基)甲基聚硅氧烷。

A.2.1 根据已知沸点与测定值间的差别使用指定固定液测定相同模型化合物。结果见表 A.2。结果表明，测定的沸点按照下列顺序降低：(50% 苯基)甲基聚硅氧烷 > 聚硼碳硅烷 > 100% 二甲基聚硅氧烷。模型化合物和正构烷烃的沸点/保留时间比较如图 A.2 ~ A.4 所示。图中结果表明，模型化合物与正构烷烃的曲线随色谱柱固定液变化而不同。在图 A.4 中可以看到，对于(50% 苯基)甲基聚硅氧烷色谱柱正构烷烃(●)与模型化合物(□)的曲线基本没有差别。图 A.2 显示出，在 100% 二甲基聚硅氧烷色谱柱上，高芳烃组分模拟蒸馏与物理蒸馏之间存在明显偏差。平均来说，表 A.3 列出了固定液之间的差别。偏差按 +8℃ > -17℃ > -36℃ 的顺序降低，分别对应(50% 苯基)甲基聚硅氧烷、聚硼碳硅烷和 100% 二甲基聚硅氧烷。

表 A.2 公布的非正构烷烃沸点与在几种色谱柱固定相上以正构烷烃校正后测定值的差异

化 合 物	下列固定相温度差异/℃			
	沸 点	100% 二甲基 聚硅氧烷	聚硼碳硅烷	(50% 苯基)甲基 聚硅氧烷
甲 苯	118	-1	8	22
吡 啶	132	-12	9	
对二甲苯	157	-2	4	
异丙基苯	170	-3	3	

表 A. 2(续)

化 合 物	下列固定相温度差异/℃			
	沸 点	100% 二甲基 聚硅氧烷	聚硼碳硅烷	(50% 苯基) 甲基 聚硅氧烷
1-癸烯	188	-1	2	5
仲丁基苯	191	-6	2	12
正丁基苯	301	-4	3	11
反-十氢化萘	203	-11	-2	
1-十二烯	231	0	1	-9
萘	236	-19	-4	17
2-甲基萘	259	-21	-5	17
1-甲基萘	263	-23	-6	18
吲 哚	272	-31	-21	18
二氢茚	297	-28	-11	20
1-十八烯	332	+1	1	7
二苯并噻吩	350	-43	-21	20
菲	357	-46	-23	12
蒽	359	-48	-26	10
吡 啶	364	-51	-36	7
芘	413	-62	-36	-1
并四苯	442	-52	-25	7
蒾	465	-74	-48	-14
六苯并苯	543	-59	-23	6

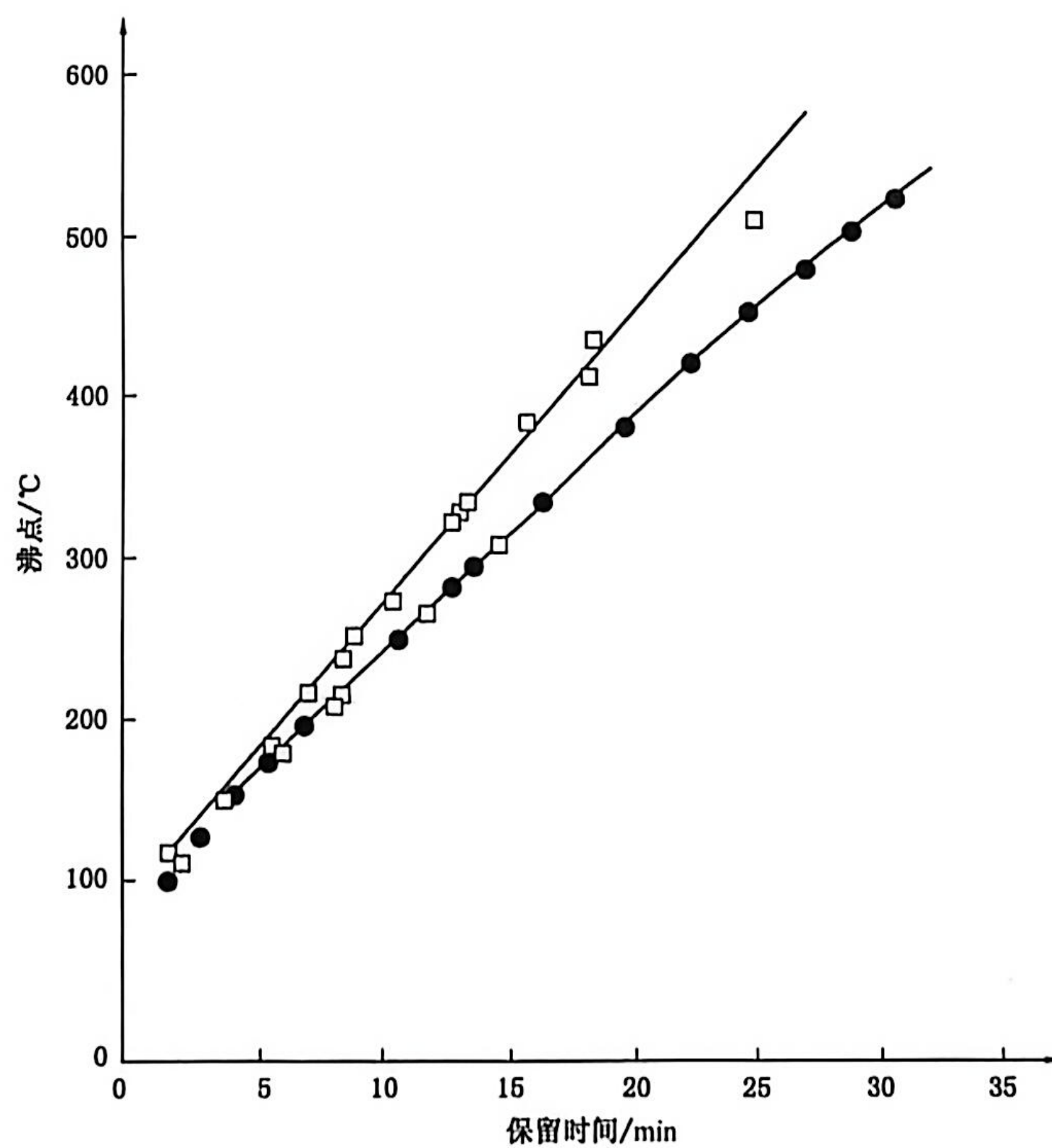


图 A. 2 正构烷烃(●)与非正构烷烃(□)在甲基硅酮柱上测定的沸点比较

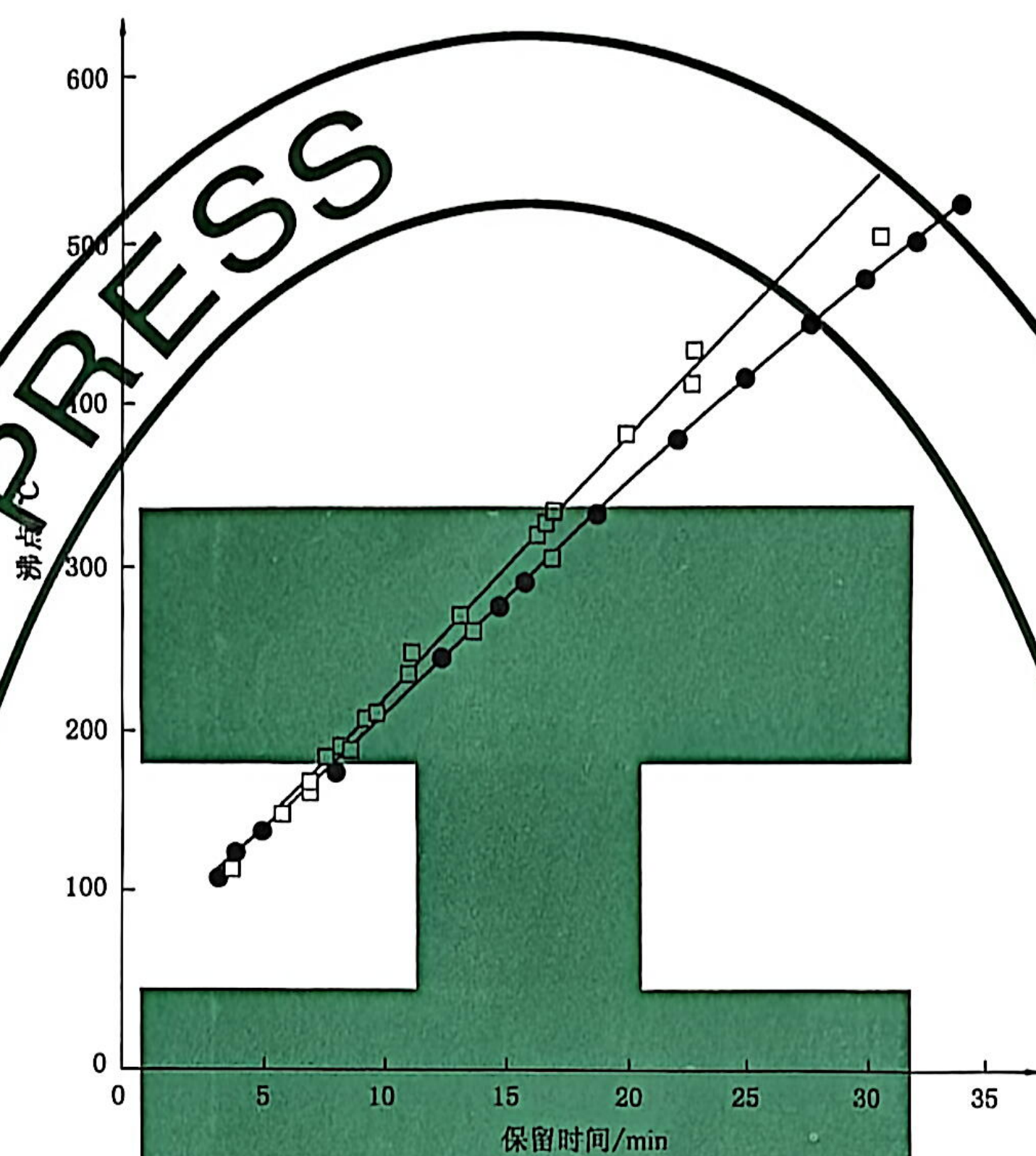


图 A.3 正构烷烃(●)与非正构烷烃(□)在聚硼碳硅烷柱上测定的沸点比较

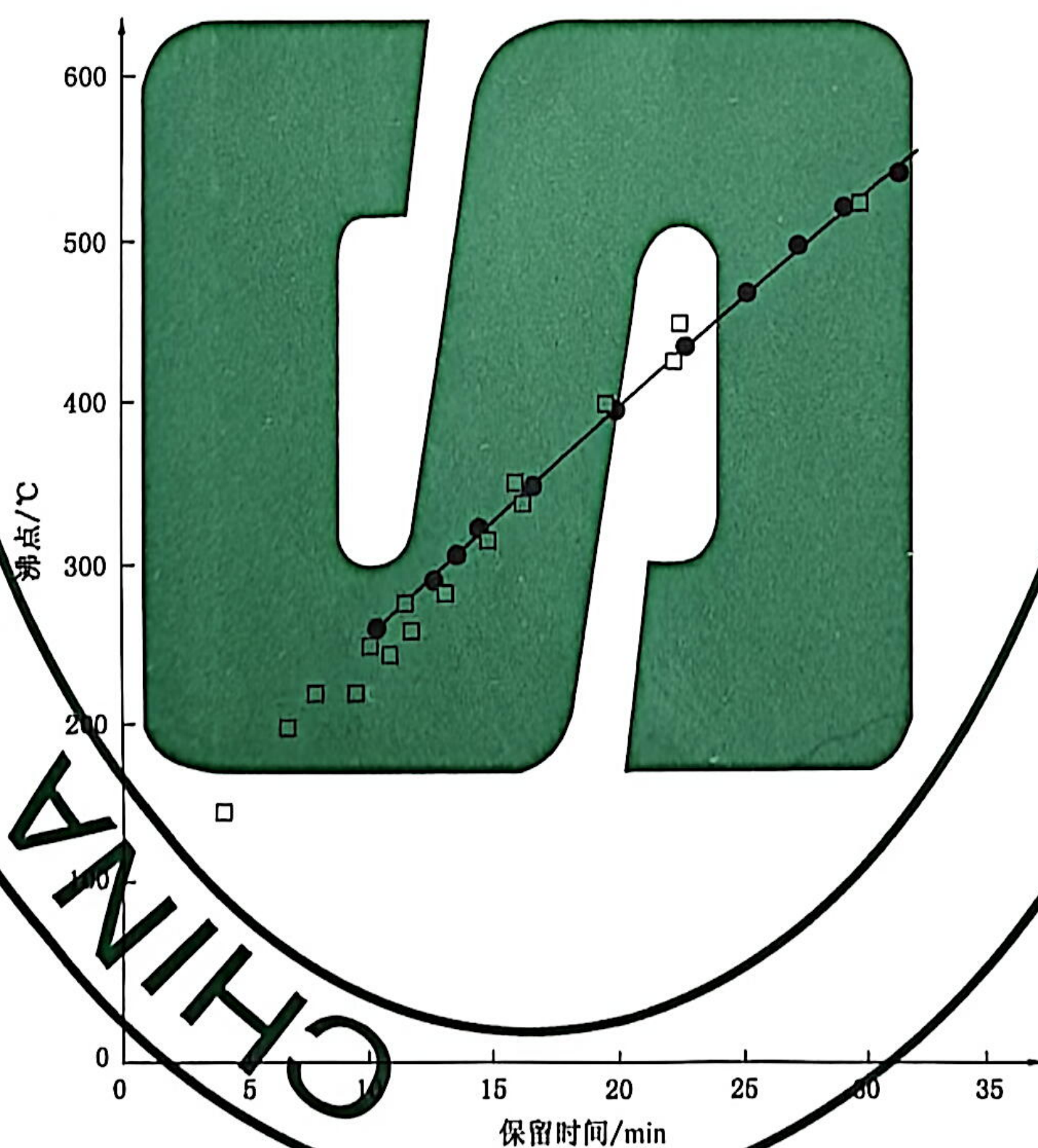


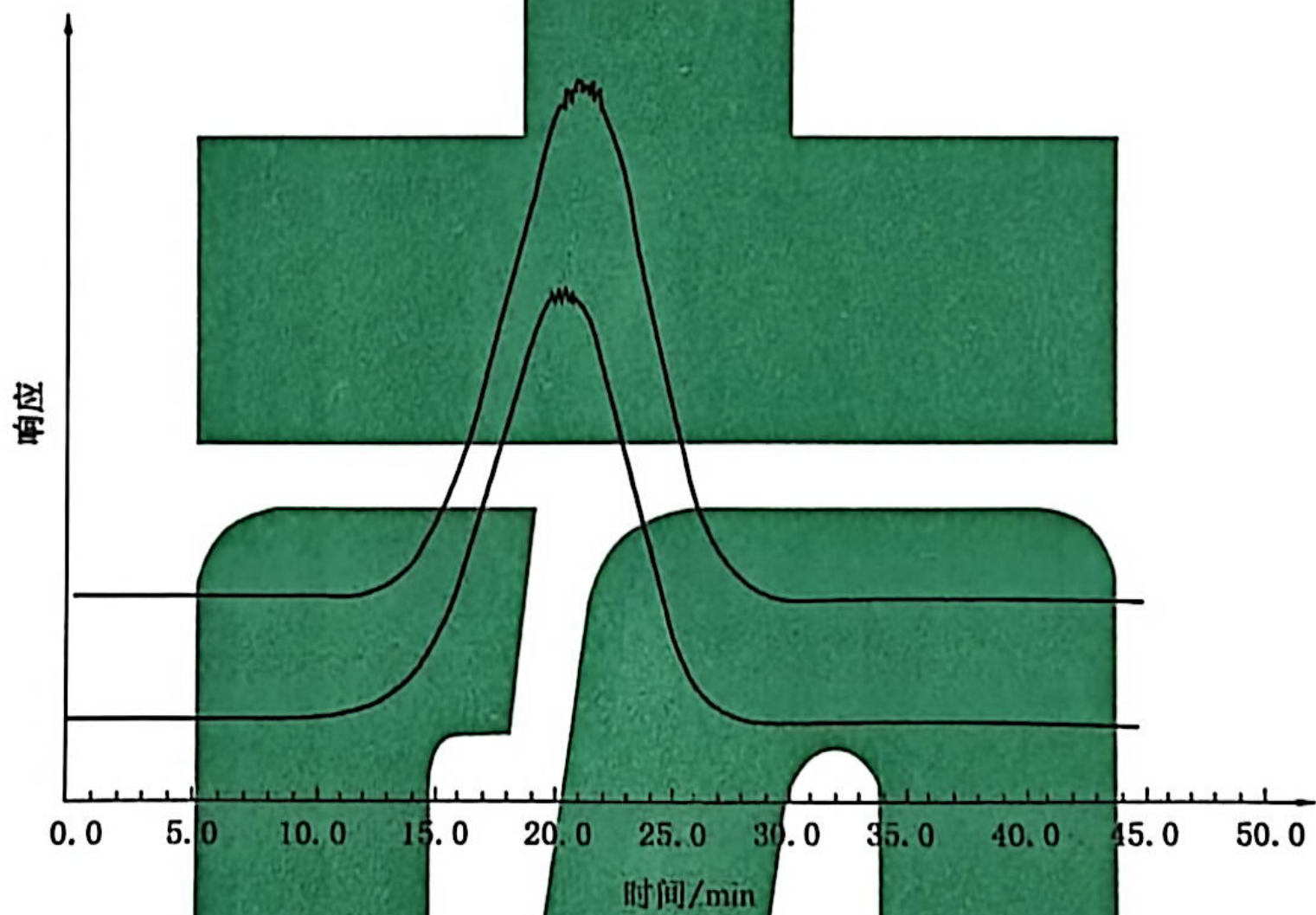
图 A.4 正构烷烃(●)与非正构烷烃(□)在(50%苯基)甲基聚硅氧烷柱上测定的沸点比较

表 A.3 使用高温模拟蒸馏方法 200℃以上馏分非正构烷烃
已知沸点与测定值间的平均偏差

色谱柱固定相	平均偏差/℃
100% 二甲基聚硅氧烷	-36
聚硼碳硅烷	-17
(50% 苯基) 甲基聚硅氧烷	+8

A.3 偏差来自非取代芳烃。油品中典型的芳烃化合物为多烷基取代。这种芳烃比非取代芳烃的差异小。这些结果也表明由芳烃或取代芳烃、或者两者同时建立的沸点对保留时间的校正比正构烷烃(如 A.1 所示)为基础的要好。然而,得不到纯的、有确定沸点的芳烃取代的烷烃来验证上述假设。

A.4 在最近的循环统计中,以特殊的两个试样为例说明色谱柱间的差别。HTSD-95-1 为去除大量芳烃的精制基础油。HTSD-95-6 为除去芳烃前同一原油原料的重油馏分。HT-95-1 试样使用 100% 二甲基聚硅氧烷和(50% 苯基)甲基聚硅氧烷柱进行色谱模拟蒸馏测定见图 A.5。这两个曲线未显示出两种色谱柱间有显著差别。试样模拟蒸馏数据平均值见表 A.4。结果表明,对于低含量芳烃试样,使用这里任何色谱柱其结果均没有明显差别。



A.5 在(50% 苯基)甲基聚硅氧烷(上)和 100% 二甲基聚硅氧烷(下)柱上获得的基础油 (HTSD-95-1) 高温模拟蒸馏色谱图

表 A.4 在三种色谱柱固定相上基础油 (HTSD-95-1) 高温模拟蒸馏结果的差异

收率/%	温度/℃		
	100% 二甲基聚硅氧烷	聚硼碳硅烷	(50% 苯基) 甲基聚硅氧烷
0.5	420.5	421.5	424.5
2	451.5	453.0	457.0
5	479.0	473.5	477.5
10	491.0	491.5	495.5
20	510.5	511.0	514.5
30	525.0	525.5	529.0
40	538.0	536.5	540.0
50	545.5	546.5	550.5
60	555.0	556.5	560.0
70	565.0	566.5	570.0

表 A.4(续)

收率/%	温度/℃		
	100% 二甲基聚硅氧烷	聚硼碳硅烷	(50% 苯基) 甲基聚硅氧烷
80	575.0	577.0	580.5
90	588.5	591.0	594.5
95	599.5	602.5	606.5
98	611.5	615.5	619.5
99.5	626.5	632.5	636.5

A.5 作为对照，来自相同原油的多芳烃馏分(HTSD-95-6)使用同样两种色谱柱的模拟蒸馏结果则偏差较大(见图 A.6)。表 A.5 中列出了 HTSD-95-6 试样使用三种色谱柱分别得到的模拟蒸馏测定结果。这些数据表明，在温度对收率报告中有较大差异，用(50% 苯基)甲基聚硅氧烷柱测试得到的沸点比较高。这些结果与 A.1 中显示的色谱柱差异是相同的。同时，这些数据表明更多的芳烃或杂环芳烃馏分当使用不同固定相的色谱柱时，其沸点-收率数据会产生比较大的差别。

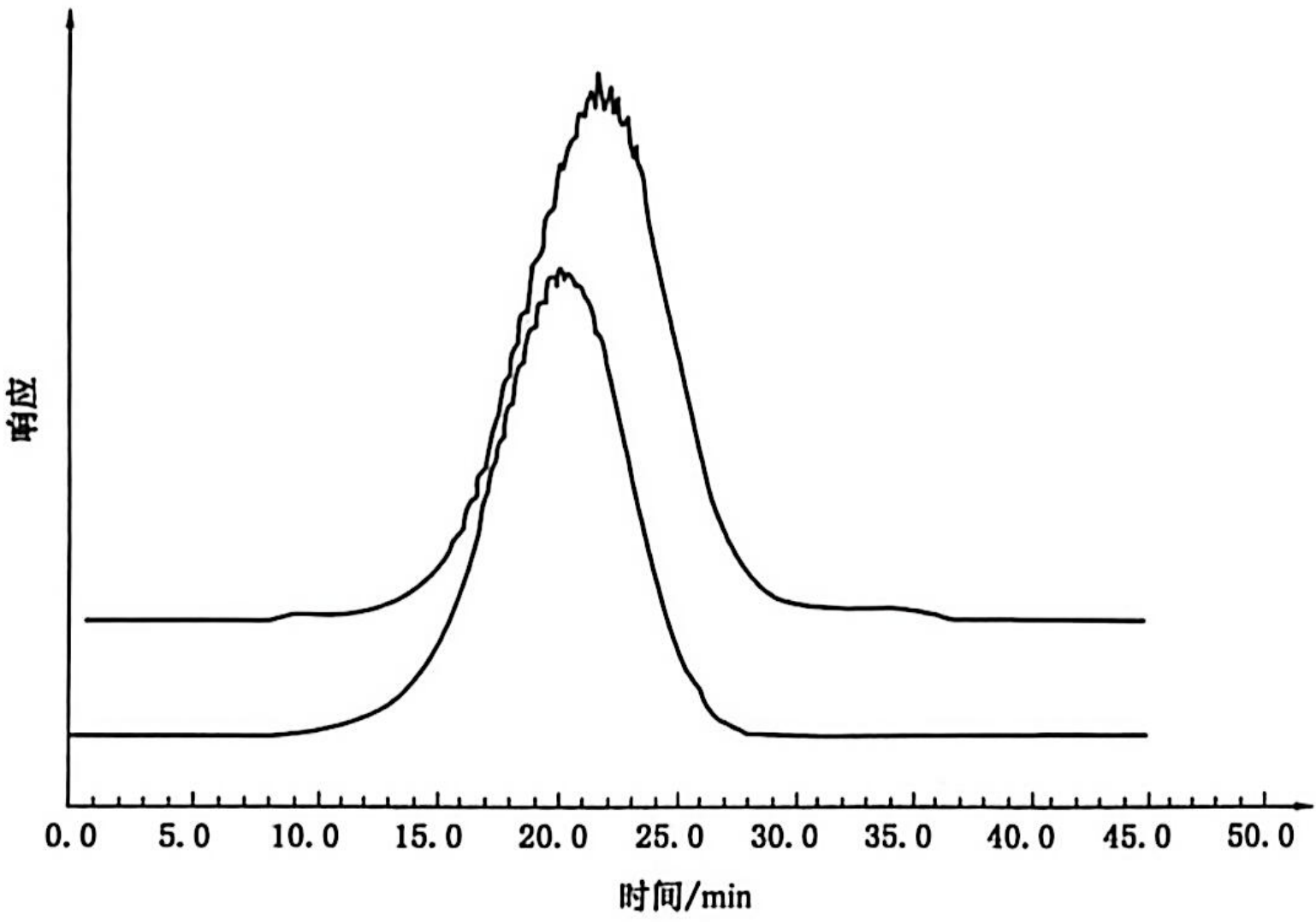


图 A.6 在(50% 苯基)甲基聚硅氧烷(上)和 100%二甲基聚硅氧烷(下)柱上获得的重油馏分(HTSD-95-6)高温模拟蒸馏色谱图

表 A.5 在三种色谱柱固定相上重油馏分(HTSD-95-6)高温模拟蒸馏结果的差异

收率/%	温度/℃		
	100% 二甲基聚硅氧烷	聚硼碳硅烷	(50% 苯基) 甲基聚硅氧烷
0.5	394.0	402.0	399.0
2	435.0	445.0	448.5
5	462.5	471.5	477.5
10	482.5	491.0	498.0
20	504.0	511.5	519.0
30	518.0	526.0	533.5
40	529.5	537.0	544.5
50	539.5	547.0	555.0
60	549.0	557.0	565.0
70	559.0	566.5	574.5

表 A.5(续)

收率/%	温度/℃		
	100%二甲基聚硅氧烷	聚硼碳硅烷	(50%苯基)甲基聚硅氧烷
80	570.0	577.5	585.5
90	584.5	592.5	601.5
95	595.5	605.5	615.0
98	608.5	620.5	631.5
99.5	625.5	642.5	652.0

A.6 研究部门试图获得和 GB/T 17280 方法一样有好的、真实沸点结果的试样用来帮助判定可以给出与物理蒸馏最一致结果的那种固定相。研究部门也感到本标准与使用二甲基聚硅氧烷色谱柱且已出版的 SH/T 0558 方法是一致的。由于缺乏对同一试样良好的物理蒸馏数据和由本标准得到的模拟蒸馏数据，本标准选择了使用二甲基聚硅氧烷色谱柱的测试方法。因此，本标准不要求物理蒸馏和模拟蒸馏相符。研究部门将继续努力解决这个问题。当成功解决测定问题时，本标准将做修订。

附录 B
(资料性附录)
计算算法

B.1 概述

本标准包括进行运算的说明。为了给出详细的运算过程以及使本标准的算法与 SH/T 0558 相一致而提供本附录。

B.2 需要元素

B.2.1 试样数组, N 面积切片: 应在 5Hz ~ 10Hz (即切片宽度 0.2s ~ 0.1s) 的最小试样频率采集数据。此外, 切片宽度应是在第一个 10 片到 20 片没有试样或溶剂流出。

B.2.2 空白数组, N 面积切片: 空白的切片宽度应与试样切片宽度相同 (如果使用电子基线扣除则不需要空白数组, 见 B.3.1)。

B.2.2.1 空白与试样直到分析结束点的分析条件均应相同。

B.2.2.2 空白数组的切片数应等于或大于试样分析的切片数。如果空白数组的切片数大于试样分析的切片数, 那么, 空白数组中超过的切片将取消。如果空白运行超出试样测定的终止点范围, 则会发生这种情况。

B.2.3 正构烷烃保留时间: 校正混合物中各个正构烷烃保留时间应从校正混合物在与试样和空白相同条件下运行时得到的峰数据文件中获得。

B.2.4 正构烷烃沸点: 从本标准的表 1 中可以得到校正混合物中各个正构烷烃的沸点 (最接近 $^{\circ}\text{C}$)。

B.2.5 溶剂排出时间: 溶剂排出时间是指当溶剂流出后信号返回基线时的时间。如果有的话, 使用此参数除去溶剂产生的面积。若使用溶剂, 在任何试样组分流前检测器信号应回到基线。

B.3 从试样减空白 (见注)

B.3.1 从实际采集的试样面积切片中扣除空白面积切片。用空白校正试样面积切片。

警告: 在许多仪器上具有自动基线扣除功能可以使用。然而, 自动基线扣除也许不能给出按一片对一片的相同结果。在某些仪器上使用自动基线扣除, 会看到扣除基线在程序升温炉温达到最高且保持一段时间或接近这点时显示出不正常的形状。这个不正常的形状表现为基线慢慢升高, 接着相对突然地降低, 然后成一条平缓基线。当观察到的数值非常小 (只有几个 pA) 时, 突然降低的范围完全满足试样流出结束测定的要求。试样结束产生的错误信号会造成 FBP 偏高。如果产生错误信号且不能消除, 用户应当不使用自动基线扣除, 而应按本附录描述的完成基线扣除。

注: 如果使用仪器自动基线扣除功能, 跳过 B.2。这种情况下, 在扣除计算中使用把试样数组归零的校正面积切片。

B.4 数据切片置零

B.4.1 计算已减空白数组中第一个 10 ~ 20 (5Hz ~ 10Hz) 面积切片的平均值。

B.4.2 从已减空白数组中的每个面积切片减去上述面积切片平均值 (B.4.1)。设定差值为负数的切片值为 0。

B.5 计算色谱峰总面积

B.5.1 从第一片 (若使用溶剂, 从溶剂排出时间) 开始加和直到最后一片的所有面积切片。

B.5.2 定义这个加和值为色谱峰总面积。

B.6 试样开始流出时间的确定

B.6.1 从溶剂排出时间 (或没有使用溶剂的第一片) 开始并直到数组结束, 测定两个连续切片间每秒的变化率第一个超出色谱总面积 (B.5.2) 0.0001% 的位置。

B.6.1.1 对于试样开始流出的测定, 由下一片面积减去切片面积除以按秒计的切片宽度计算变化率。

B.6.1.2 如果 $(\langle \text{切片} \rangle_{N+1} - \langle \text{切片} \rangle_N) / (\text{切片宽度}) > (\text{色谱总面积} \times 10^{-7})$, 那么按试样切片开始处理切片 $N+1$ (见 B.3)。

B.6.2 打印试样开始流出的保留时间。

B.7 试样流出结束时间的确定

B.7.1 数组中最后一块开始直到试样开始流出, 测定两个连续切片间每秒的变化率第一个超出色谱总面积(B.5.2)0.0001%的位置。

B.7.1.1 对于试样结束流出的测定, 由前一片面积减去切片面积除以按秒计的切片宽度计算变化率。

B.7.1.2 如果 $(\langle \text{切片} \rangle_{N-1} - \langle \text{切片} \rangle_N) / (\text{切片宽度}) > (\text{色谱总面积} \times 10^{-7})$, 那么按试样切片结束处理切片 $N-1$ (见 B.3)。

B.7.2 打印试样流出结束的保留时间。

注: 通过连续切片斜率确定的试样流出开始和结束时间也许不同于按照试样性质得到的结果。此时, 灵敏度需要调整。

B.8 试样校正总面积计算

B.8.1 从试样切片开始(见 B.6.1.2)至试样切片结束(见 B.7.1.2)加和校正面积切片。

B.8.2 定义这个和为试样校正总面积, 存入下面的计算。

B.9 面积百分比归一

B.9.1 从试样切片开始(见 B.6.1.2)至试样切片结束(见 B.7.1.2), 用每片校正面积切片除以试样校正总面积再乘以 100。

B.9.2 保存这些归一面积百分比为一个数组用于下面的计算。

B.10 对应收率找保留时间

B.10.1 对每个 $X(X=0.5, 1, 2, \dots, 98, 99.5)$ 寻找对应收率 X 的保留时间。

B.10.1.1 从试样切片开始至切片结束, 测定累加切片百分比第一个等于或超过 X 的切片(等式中定义的 $N+1$)。

注: 所给出切片的累加切片百分比是从试样切片开始至所给出面积切片百分比的和。

B.10.1.2 对于上面测定的切片($N+1$)式(B.1)表示的不等式成立;

$$CA_N \leq X \leq CA_{N+1} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

CA_N ——试样切片开始至切片 N 的累加面积百分比;

CA_{N+1} ——试样切片开始至切片 $N+1$ 的累加面积百分比。

B.10.1.3 按式(B.2)计算切片 $N+1$ 中给出的真实百分收率 X 的校正面积分数(f):

$$f = (X - CA_N) / A_{N+1} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

A_{N+1} ——切片 $N+1$ 的校正面积百分比(未累加)。

B.10.1.4 按式(B.3)计算对应收率 X 的保留时间(RT_X)即分数切片($N+f$)的保留时间:

$$RT_X = (N + f) \times \text{切片宽度} \dots\dots\dots (B.3)$$

B.11 把保留时间转化成沸点

B.11.1 对在 B.10.1 中找到的每个保留时间计算相对应的沸点。

B.11.1.1 找到保留时间最接近的一对校正组分并内插计算此收率对应的保留时间。

B.11.1.2 按式(B.4)计算对应收率保留时间处的沸点:

$$BP_i = ((BP_2 - BP_1) / (RT_2 - RT_1)) \times (RT_i - RT_1) + BP_1 \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

BP_i ——收率 i 的沸点;

RT_i ——收率 i 的保留时间;

NB/SH/T 0829 — 2010

RT_1 ——与 RT_i 接近的前面一个校正组分保留时间；

RT_2 ——与 RT_i 接近的后面一个校正组分保留时间；

BP_1 ——在 RT_1 组分的沸点；

BP_2 ——在 RT_2 组分的沸点。

注：以选择的沸点间隔给出的报告以类似方式计算。

B. 12 报告结果

B. 12. 1 报告 IBP、1% ~ 99% 和 FBP 的温度(℃)，修约至 0.5℃。

中华人民共和国石油化工
行 业 标 准
沸程范围 174℃ ~ 700℃石油馏分沸程分布的测定 气相色谱法
NB/SH/T 0829—2010

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：(010)84271850
石化标准编辑部电话：(010)84289937
读者服务部电话：(010)84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com.cn
北京金明盛印刷有限公司印刷
版权专有 不得翻印

*

开本 880 × 1230 1/16 印张 2 字数 50 千字
2010 年 7 月第 1 版 2010 年 7 月第 1 次印刷

*

书号：155114 · 0203 定价：25.00 元
(购买时请认明封面防伪标识)