

ICS 75. 160. 20

E 31

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 0606—2019

代替 SH/T 0606—2005

中间馏分烃类组成的测定 质谱法

Standard test method for determination of hydrocarbon types in middle
distillates by mass spectrometry

2019-06-04 发布

2019-10-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SH/T 0606—2005 《中间馏分烃类组成测定法（质谱法）》，本标准与 SH/T 0606—2005 相比，主要技术变化如下：

——第 1 章范围中，馏程范围由“204℃~365℃”修改为“170℃~365℃”，增加适用于“含有脂肪酸甲酯体积分数不大于 20%的生物柴油调和燃料”；

——在第 3 章术语和定义中增加 3.13 多环芳烃和 3.14 总芳烃；

——增加了 11.9 条和 11.10 条“报告”的内容；

——对第 12 章“精密度和偏差”中的精密度要求进行修改，并增加多环芳烃和总芳烃的精密度要求；

——将 SH/T 0606—2005 中附录 B “中间馏分饱和烃和芳烃分离和测定法（固相萃取-气相色谱法）”修改为附录 A “中间馏分饱和烃、芳烃和脂肪酸甲酯的分离和测定固相萃取-气相色谱法”，增加了含有脂肪酸甲酯体积分数不大于 20%的生物柴油调和燃料测定的相关内容；

——增加附录 C（资料性附录）《第 11 章计算实施指南》。

本标准使用重新起草法修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D2425-17 《中间馏分烃类组成的测定质谱法》。

本标准与 ASTM D2425-17 的主要技术性差异如下：

——在第 1 章范围中，ASTM D2425-17 适用于“馏程范围为 204℃~343℃（用 ASTM D86 测定体积分数 5%~95%的回收温度）的直馏中间馏分”，本标准修改为适用于“馏程范围 170℃~365℃（用 GB/T 6536 测定体积分数 5%~95%的回收温度）的中间馏分，包括含有脂肪酸甲酯体积分数不大于 20%的生物柴油调和燃料”；

——ASTM D2425-17 中分离方法采用 ASTM D2549 “高沸点油品中饱和烃和芳烃分离洗脱色谱法”，本标准中由附录 B “中间馏分中饱和烃和芳烃的分离和测定层析色谱法”代替；另外增加附录 A “中间馏分饱和烃、芳烃和脂肪酸甲酯的分离和测定固相萃取-气相色谱法”；

——在第 6 章干扰中补充：如果烯烃含量较高（如质量分数大于 5.0%），将影响各类饱和烃的测定结果；

——将 ASTM D2425-17 的 7.3 条“微量滴管或恒体积移液管”修改为“微量注射器：5 μL 或 10 μL”；

——将 ASTM D2425-17 的 8.1.2 “从 m/e⁺40~292 作磁场扫描”修改为“从 m/e⁺40~292 作质量扫描”；

——删除 ASTM D2425-17 中注 4 的内容；

——将 ASTM D2425-17 的第 10 章中“用微量滴管或恒体积移液管注入足够量的试样于压力为 2 Pa~4 Pa 的进样储罐中”修改为“用微量注射器注入足够量的试样于进样系统中”；

——对第 12 章“精密度和偏差”中的精密度要求进行修改，并增加多环芳烃和总芳烃的精密度要求。

本标准由中国石油化工集团有限公司提出。

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与润滑剂分技术委员会（SAC/TC 280/SC1）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。

NB/SH/T 0606—2019

本标准参加起草单位：中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、国家油品质量监督检验中心、深圳市计量质量检测研究院、北京石油产品质量监督检验中心、北京低碳能源研究所。

本标准主要起草人：刘泽龙、杨婷婷。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SH/T 0606—1994、SH/T 0606—2005。

中间馏分烃类组成的测定质谱法

警告：本标准涉及某些有危险性的材料、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，使用者在应用本标准之前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。

1 范围

本标准规定了用质谱法测定中间馏分中烃类组成的方法。

本标准适用于馏程范围为 170℃~365℃（用 GB/T 6536 测定体积分数 5%~95% 的回收温度）的中间馏分，包括含有脂肪酸甲酯体积分数不大于 20% 的生物柴油调和燃料，可分析链烷烃平均碳数在 C₁₂ 到 C₁₆ 之间的样品。可测定十一类烃组成，包括链烷烃、一环环烷、二环环烷、三环环烷、烷基苯、萘满和/或萘满类、C_nH_{2n-10}（茛类和/或二环烷基苯类等）、萘类、C_nH_{2n-14}（茈类和/或联苯类等）、C_nH_{2n-16}（茈类等）和三环芳烃。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 6536 石油产品常压蒸馏特性测定法

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U 形振动管法）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

特征质量碎片加和定义如下：

3.1

$$\sum 71 \text{ (链烷烃)} \quad \sum 71 \text{ (paraffins)}$$

m/e⁺71 和 85 的总峰强度。

3.2

$$\sum 67 \text{ (一环环烷)} \quad \sum 67 \text{ (mono or noncondensed polycycloparaffins, or both)}$$

m/e⁺67, 68, 69, 81, 82, 83, 96 和 97 的总峰强度。

3.3

$$\sum 123 \text{ (二环环烷)} \quad \sum 123 \text{ (condensed dicycloparaffins)}$$

m/e⁺123, 124, 137, 138, 151, 152, 165, 166, 179, 180, 193, 194, 207, 208, 221, 222, 235, 236, 249 和 250 的总峰强度。

3.4

$$\sum 149 \text{ (三环环烷)} \quad \sum 149 \text{ (condensed tricycloparaffins)}$$

m/e⁺149, 150, 163, 164, 177, 178, 191, 192, 205, 206, 219, 220, 233, 234, 247 和 248 的总峰强度。

3.5

\sum 91 (烷基苯) \sum 91 (alkyl benzenes)

m/e⁺91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134, 147, 148, 161, 162, 175 和 176 的总峰强度。

3.6

\sum 103 (茛满和/或萘满类) \sum 103 (indans or tetralins, or both)

m/e⁺103, 104, 117, 118, 131, 132, 145, 146, 159, 160, 173, 174, 187 和 188 的总峰强度。

3.7

\sum 115 (茛类和/或 C_nH_{2n-10}) \sum 115 (indenenes or C_nH_{2n-10}, or both)

m/e⁺115, 116, 129, 130, 143, 144, 157, 158, 171, 172, 185 和 186 的总峰强度。

3.8

\sum 128 (萘) \sum 128 (naphthalene)

m/e⁺128 的峰强度。

3.9

\sum 141 (萘类) \sum 141 (naphthalenes)

m/e⁺141, 142, 155, 156, 169, 170, 183, 184, 197, 198, 211, 212, 225, 226, 239 和 240 的总峰强度。

3.10

\sum 153 (茛类和/或 C_nH_{2n-14}) \sum 153 (acenaphthenes or C_nH_{2n-14}, or both)

m/e⁺153, 154, 167, 168, 181, 182, 195, 196, 209, 210, 223, 224, 237, 238, 251 和 252 的总峰强度。

3.11

\sum 151 (茛类和/或 C_nH_{2n-16}) \sum 151 (acenaphthylenes or C_nH_{2n-16}, or both)

m/e⁺151, 152, 165, 166, 179, 180, 193, 194, 207, 208, 221, 222, 235, 236, 249 和 250 的总峰强度。

3.12

\sum 177 (三环芳烃) \sum 177 (tricyclic aromatics)

m/e⁺177, 178, 191, 192, 205, 206, 219, 220, 233, 234, 247 和 248 的总峰强度。

3.13

多环芳烃 polycyclic aromatics

萘、萘类、茛类和/或 C_nH_{2n-14}、茛类和/或 C_nH_{2n-16}、三环芳烃的含量加和。

3.14

总芳烃 total aromatics

烷基苯、茛满和/或萘满类、茛类和/或 C_nH_{2n-10}、多环芳烃的含量加和。

4 方法概要

按附录 A 将中间馏分 (包括生物柴油调和燃料) 试样分离得到的饱和烃和芳烃组分分别进行质谱测定。根据特征质量碎片加和确定各类烃的浓度。由质谱数据估计烃类的平均碳数, 根据由各类烃的

平均碳数确定的校正数据进行计算。每个组分的结果根据分离得到的质量分数进行归一，结果以质量分数表示。

5 方法应用

5.1 对中间馏分范围的石油馏分和加工物流烃类组成的了解，可用于判断工艺参数变化对油品性质的影响及查找装置操作失常的原因，评价组成变化对产品性能的影响。

5.2 总芳烃尤其是多环芳烃是评价柴油，包括生物柴油调和燃料质量的重要指标。本标准适用于测定柴油中总芳烃和多环芳烃含量，也适用于测定脂肪酸甲酯体积分数不大于 20% 的生物柴油调和燃料中总芳烃和多环芳烃含量。

6 干扰

含硫、含氮非烃化合物不包括在本标准的矩阵计算中。如果这些非烃化合物含量较高（如硫含量的质量分数大于 0.25%），将干扰用于烃类计算的谱峰。如果烯烃含量较高（如烯烃含量的质量分数大于 5.0%），将影响各类饱和烃的测定结果。

7 仪器

7.1 质谱仪：本方法中使用的质谱仪的适用性，应用标准中的性能试验来验证。

7.2 进样系统：允许使用进样时不损失、不受污染或其组成不变的任何进样系统。为了满足这些要求，该系统需保持在 125℃~325℃ 范围内升温，因此需提供合适的进样装置。

7.3 微量注射器：5 μL 或 10 μL。

8 校准

8.1 校正系数是在以下操作条件下获得的，可供直接使用。

8.1.1 调节离子源的排斥极使正十六烷分子离子峰 m/e^+226 最大。

8.1.2 从 $m/e^+40\sim292$ 作质量扫描。

8.1.3 电离电压 70eV，电离电流 10 μA~70 μA。

注：校正系数是通过调节离子源的参数，使正十六烷的 $\sum 67/\sum 71$ 的比值为 0.26/1 的条件下获得。本试验方法的合作研究表明可接受的 $\sum 67/\sum 71$ 比值范围在 0.20/1 至 0.30/1 之间。

9 性能试验

9.1 一般情况下，质谱仪连续运转时，分析试样前不需其他准备工作。如果仪器刚启动，则需按本标准及仪器说明书检查仪器状态，以确保仪器稳定。

9.2 质谱本底：碳数范围在 $C_{10}\sim C_{18}$ 的试样的本底应抽真空到小于试样谱图中两个最大峰的 0.1%。例如，饱和烃的本底一般抽真空 2 min~5 min，使其 m/e^+69 和 71 峰强度应小于试样谱图中相应峰强度的 0.1%。

10 试验步骤

10.1 对于不含脂肪酸甲酯组分的中间馏分试样，按附录 A 中方法 1 将试样分离出饱和烃和芳烃组分并定量测定各组分的质量分数。对于含有脂肪酸甲酯组分的生物柴油调和燃料试样，按附录 A 中方法 2 将试样分离出饱和烃、芳烃和脂肪酸甲酯组分并定量测定各组分的质量分数。将分离得到的饱和烃和芳烃组分分别进行质谱测定。

10.2 用微量注射器注入足够量的试样于进样系统中。采用 8.1.1~8.1.3 所述的仪器条件记录 m/e^+ 40~292 的质谱图。

警告：此馏分范围的烃类试样是可燃的。

11 计算和报告

11.1 芳烃组分：从记录的谱图中读出 m/e^+ 67~69, 71, 81~83, 85, 91, 92, 96, 97, 103~106, 115~120, 128~134, 141~148, 151~162, 165~198, 203~212, 217~226, 231~240, 245, 246, 247~252 的峰强度。

按式 (1) ~式 (9) 求出：

$$\sum 71 = 71 + 85 \dots\dots\dots (1)$$

$$\sum 67 = 67 + 68 + 69 + 81 + 82 + 83 + 96 + 97 \dots\dots\dots (2)$$

$$\sum 91 = \sum_{N=0}^6 [(91 + 14N) + (92 + 14N)] \dots\dots\dots (3)$$

$$\sum 103 = \sum_{N=0}^6 [(103 + 14N) + (104 + 14N)] \dots\dots\dots (4)$$

$$\sum 115 = \sum_{N=0}^5 [(115 + 14N) + (116 + 14N)] \dots\dots\dots (5)$$

$$\sum 141 = \sum_{N=0}^7 [(141 + 14N) + (142 + 14N)] \dots\dots\dots (6)$$

$$\sum 153 = \sum_{N=0}^7 [(153 + 14N) + (154 + 14N)] \dots\dots\dots (7)$$

$$\sum 151 = \sum_{N=0}^7 [(151 + 14N) + (152 + 14N)] \dots\dots\dots (8)$$

$$\sum 177 = \sum_{N=0}^5 [(177 + 14N) + (178 + 14N)] \dots\dots\dots (9)$$

11.2 按式 (10) 计算碳数为 $n=10\sim 18$ 的各烷基苯的摩尔分数：

$$\mu_n = [P_m - P_{m-1} (K_1)] / K_2 \dots\dots\dots (10)$$

式中：

μ_n ——每个烷基苯的摩尔分数， n 表示每个分子碎片的碳数；

m ——所计算烷基苯的相对分子质量；

$m-1$ ——相对分子质量减 1；

P —— m , $m-1$ 峰的峰强度；

K_1 ——同位素校正因子（见表 1）；

K_2 —— n 个碳数烷基苯的摩尔灵敏度（见表 1）。

注：此计算步骤假设其他烃类对烷基苯的分子峰和分子离子减 1 峰没有贡献。选择最低碳数为 10 是基于 C₉ 烷

基苯的沸点低于 204℃，而且它们的浓度可忽略不计。

11.3 按式 (11) 计算芳烃组分中烷基苯的平均碳数 A ：

$$A = \left(\sum_{n=10}^{18} n \times \mu_n \right) / \left(\sum_{n=10}^{18} \mu_n \right) \dots\dots\dots (11)$$

11.4 按式 (12) 计算碳数为 $n=11\sim 18$ 的各萘类的摩尔分数：

$$X_n = [P_m - P_{m-1} (L_1)] / L_2 \dots\dots\dots (12)$$

式中：

X_n ——每个萘的摩尔分数， n 表示每个分子碎片的碳数；

m ——所计算萘类的相对分子质量；

$m-1$ ——相对分子质量减 1；

P —— m ， $m-1$ 峰的峰强度；

L_1 ——同位素校正因子（见表 1）；

L_2 —— n 个碳数萘类的摩尔灵敏度（见表 1）。

注：此计算步骤假设其他烃类对萘类的分子峰和分子离子减 1 峰没有贡献。相对分子质量为 128 的萘的浓度在矩阵计算中只取 $m/e^+ 128$ 单个多同位素峰强度。萘类的平均碳数从 11（相对分子质量为 142）至 18（相对分子质量为 240）。

表 1 同位素校正因子和摩尔灵敏度

碳数	m/e^+	同位素校正因子 K_1	摩尔灵敏度 K_2
烷基苯			
10	134	0.1101	85
11	148	0.1212	63
12	162	0.1323	60
13	176	0.1434	57
14	190	0.1545	54
15	204	0.1656	51
16	218	0.1767	48
17	232	0.1878	45
18	246	0.1989	42
		L_1	L_2
萘类			
11	142	0.1201	194
12	156	0.1314	166
13	170	0.1425	150
14	184	0.1536	150
15	198	0.1647	150
16	212	0.1758	150
17	226	0.1871	150
18	240	0.1982	150

11.5 按式 (13) 计算芳烃组分中萘类的平均碳数 B ：

$$B = \left(\sum_{n=11}^{18} n \times X_n \right) / \left(\sum_{n=11}^{18} X_n \right) \dots\dots\dots (13)$$

11.6 根据烃类碳数选择断裂模型和灵敏度系数。链烷烃、环烷烃（相应各为Σ71和Σ67）的平均碳数与烷基苯的碳数（见11.3）相互关系，如表2所示。包含在芳烃组分矩阵中的Σ71和Σ67用于检验分离时可能产生的重叠。其他烃类如Σ103，Σ115，Σ153和Σ151的浓度一般较低，因而它们的分子离子峰会受到其他烃类的影响，它们的平均碳数不是直接计算所得，而是通过对芳烃谱图的观察来估算，一般情况下，它们的平均碳数与萘类的相同或最接近于在11.5计算的整数值。三环芳烃Σ177的平均碳数至少为C₁₄，对中间馏分油可以用C₁₄来代表Σ177类型的平均碳数。根据计算和估算的烃类的平均碳数，用表3所给的校正数据建立芳烃组分的矩阵。

表2 烷基苯、链烷烃和环烷烃平均碳数的关系

烷基苯	链烷烃和环烷烃
平均碳数	平均碳数
10	11
11	12
12	13
13	15 (14.5)
14	16 (15.5)

表3 中间馏分的断裂模型和灵敏度

烃类型	链烷烃				一环环烷				二环环烷			三环环烷		
	12	13	14.5	15.5	12	13	14.5	15.5	13	14.5	15.5	13	14.5	15.5
碳数														
特征峰组														
Σ 71	100	100	100	100	4	4	6	6	2	1.1	1.5	1	1	2
Σ 67	19	21	23	26	100	100	100	100	160	130	150	175	170	150
Σ 123	0.1	0.2	1	1	1	3	100	100	100	26	10	20
Σ 149	0.2	5	8	100	100	100
Σ 91~176	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	3	4	4	5	15	15	20
Σ 103~188	1	...	3
Σ 115~186	0.5	1	1	1	1	0.5
Σ 128 峰
Σ 141	9	9	10	12	2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.4
Σ 153	1	2	2	2
Σ 151	1	5	7	10
Σ 177	2	2
灵敏度														
摩尔	148	170	192	238	302	347	416	439	220	268	298	220	268	298
体积	66	70	74	81	145	153	165	170	107	137	117	118	150	127
质量	87	92	97	104	180	191	204	209	122	156	134	124	158	135

表 3 (续)

烃类型	烷基苯			茚满和/或萘满类				茚类和/或 C_nH_{2n-10}			萘类			
	11	12	13	14	10	11	12	13	10	13	10	11	12	13
碳数														
特征峰组														
$\sum 71$	0.3	0.3	0.4	0.5	0.2	0.4	0.4	1	0.3	1.7	0.5	5.2	1.5	2
$\sum 67$	0.7	0.7	2	3	0.6	1	1	2	0.3	6.0	0.8	1.2	1.5	2
$\sum 123$	0.1	0.1	0.2	0.3	...	0.1	1	2	0.4	4.8	0.2	0.5	7.8	4
$\sum 149$	1.3	1	1.5	2	...	0.1	0.2	0.3	...	0.9	...	0.1	0.7	0.5
$\sum 91\sim 176$	100	100	100	100	15~34 ^{a,b}	18	17	15	0.6	6.2	0.1	0.9	1	1
$\sum 103\sim 188$	9	10	10	9	100	100	100	100	1.5	20.3	0.6	0.1	0.1	0.1
$\sum 115\sim 186$	4.4	4.5	5	5	20~12 ^{a,b}	28	25	25	100	100	11.4	23	19	18
$\sum 128$ 峰	0.7	1	1	1	3	5.4	7	...	15	13	100	0.7	5.6	5.6
$\sum 141$	1.0	2.5	28	...	100	100	100
$\sum 153$	6.1	8	0
$\sum 151$	4.5	7	7
$\sum 177$	0.6
灵敏度														
摩尔	450	450	450	450	380	420	420	420	410	372	236	360	380	380
体积	265	242	222	206	280	276	250	227	307	198	211	259	248	226
质量	304	278	256	237	288	288	263	241	315	200	184	254	244	224

表 3 (续)

烃类型	茚类和/或 C_nH_{2n-14}		茚类和/或 C_nH_{2n-16}		三环芳烃	特征质量峰组	
	12	13	12	13		14	峰值
碳数							
特征峰组							
$\sum 71$	1	1	1	1	0.6		
$\sum 67$	0.3	2	1	5	0.7	$\sum 71=71, 85$	链烷烃
$\sum 91\sim 176$	0.1	5	1	3	18	$\sum 67=67, 68, 69, 81, 82, 83, 96, 97$	一环环烷
$\sum 103\sim 188$...	3	0.2	3	1.5		
$\sum 115\sim 186$	0.8	0.8	0.3	2.7	1.0	$\sum 123=123, 124, 137, 138$ 直到 249, 250	二环环烷
$\sum 128$ 峰	1	0.7	0.2	0.1	0.8	$\sum 149=149, 150, 163, 164$ 直到 247, 248	三环环烷
$\sum 141$	8	10	1	...	0.3	$\sum 91=91, 92, 105, 106$ 直到 175, 176	烷基苯
$\sum 153$	100	100	17	15	3.5	$\sum 103=103, 104, 117, 118$ 直到 187, 188	茚满和/或萘满类
$\sum 151$	27	20	100	100	30	$\sum 115=115, 116, 129, 130$ 直到 185, 186	茚类和/或 C_nH_{2n-10}
$\sum 177$...	4	...	15	100	$\sum 128$ 峰 = 128 峰	萘

表 3 (续)

烃类型	萘类和/或 C _n H _{2n-14}		茈类和/或 C _n H _{2n-16}		三环芳烃	特征质量峰组	
灵敏度						∑ 141 = 141, 142, 155, 156 直到 239, 240	萘类
摩尔	330	330	340	340	365	∑ 153 = 153, 154, 167, 168 直到 251, 252	萘类和/或 C _n H _{2n-14}
体积	218	198	199	187	211	∑ 151 = 151, 152, 165, 166 直到 249, 250	茈类和/或 C _n H _{2n-16}
质量	214	196	224	205	205	∑ 177 = 177, 178, 191, 192 直到 247, 248	三环芳烃
^a 甲基茈满。 ^b 萘满。							

表 4 为芳烃组分的一个矩阵。矩阵计算是解一组联立线性方程，断裂模型的系数列于表 3。常数项为谱图确定的 ∑ 值。二次近似解具有足够的准确度。如果多次分析都是采用同一矩阵来计算，为了简单、快速地计算，可以把这个矩阵转换成逆阵。矩阵计算可以用计算机自动操作而做到程序化。矩阵计算结果除以质量灵敏度转换成质量分数，该质量分数用分离过程测定的芳烃质量分数归一化。

表 4 芳烃浓度矩阵

烃类型	链烷烃	环烷烃	烷基苯	茈满和/或萘满类	茈类	萘	萘类	萘类和/或 C _n H _{2n-14}	茈类和/或 C _n H _{2n-16}	三环芳烃
碳数	15.5	15.5	14	13	13	10	13	13	13	14
特征峰组										
∑ 71	100	6	0.5	1	1.7	0.5	2	1	1	0.6
∑ 67	26	100	3	2	6	0.8	2	2	5	0.7
∑ 91	0.4	3	100	15	6.2	0.1	1	5	3	18
∑ 103	...	2	9	100	20.3	0.6	0.1	3	3	1.5
∑ 115	...	1	5	25	100	11.4	18	0.8	2.7	1
∑ 128 峰	1	3	13	100	5.6	0.7	0.1	0.8
∑ 141	12	0.3	28	...	100	10	...	0.3
∑ 153	...	2	6.1	...	10	100	15	3.5
∑ 151	...	10	4.5	...	7	20	100	30
∑ 177	...	2	0.6	4	15	100
灵敏度										
摩尔	238	439	450	420	372	236	380	330	340	365
体积	81	170	206	227	198	211	226	198	187	211
质量	105	209	237	241	200	184	224	196	205	205

11.7 饱和烃组分：从记录的谱图中读出 m/e⁺ 67~69, 71, 81~83, 85, 91, 92, 96, 97, 105, 106, 119, 120, 123, 124, 133, 134, 137, 138, 147~152, 161~166, 175~180, 191~194, 205~208, 219~222, 233~236, 247~250 的峰强度。

按式 (14) ~式 (18) 求出：

$$\sum 71 = 71 + 85 \dots\dots\dots (14)$$

$$\sum 67 = 67 + 68 + 69 + 81 + 82 + 83 + 96 + 97 \dots\dots\dots (15)$$

$$\sum 123 = \sum_{N=0}^9 [(123 + 14N) + (124 + 14N)] \dots\dots\dots (16)$$

$$\sum 149 = \sum_{N=0}^7 [(149 + 14N) + (150 + 14N)] \dots\dots\dots (17)$$

$$\sum 91 = \sum_{N=0}^6 [(91 + 14N) + (92 + 14N)] \dots\dots\dots (18)$$

11.8 用于矩阵计算的断裂模型和灵敏度系数的选择是根据各类烃的平均碳数而定。链烷烃、环烷烃（ $\sum 71$ ， $\sum 69$ ， $\sum 123$ 和 $\sum 149$ ）的平均碳数与芳烃组分计算所得的烷基苯平均碳数（见 11.3）有关，如表 2 所示。在饱和烃组分中包含 $\sum 91$ ，则可用于检测分离过程的效率。 $\sum 91$ 的断裂模型和灵敏度系数是以芳烃谱图计算或估计的平均碳数（见 11.3）为依据的。根据所确定的平均碳数，用表 3 所给出的校正数据建立饱和烃组分的矩阵。表 5 为饱和烃组分的一个模型矩阵。饱和烃部分的矩阵计算是解一组联立线性方程。矩阵计算结果（当满足二次近似解时）除以质量灵敏度转换成质量分数，该质量分数用分离过程测定的饱和烃质量分数归一化。

11.9 报告每个烃类及多环芳烃和总芳烃的质量分数，结果精确到 0.1%。

11.10 对于生物柴油调和燃料试样，按附录 A 中 A.10 报告脂肪酸甲酯的质量分数或体积分数，结果精确至 0.1%。

表 5 饱和烃浓度矩阵

烃类型	链烷烃	一环环烷	二环环烷	三环环烷	烷基苯
碳数	15.5	15.5	15.5	15.5	14
特征峰组					
$\sum 71$	100	6	1.5	2	0.5
$\sum 67$	26	100	150	150	3
$\sum 123$	0.2	3	100	20	0.3
$\sum 149$	8	100	2
$\sum 91$	0.4	3	5	20	100
灵敏度					
摩尔	238	439	298	298	450
体积	81	170	117	127	206
质量	105	209	134	135	237

12 精密度和偏差

12.1 精密度是在 7 个实验室，对 28 个样品（包括 10 个不含脂肪酸甲酯的中间馏分样品和 18 个含脂肪酸甲酯体积分数为 0.5%~20% 的生物柴油调和燃料样品，样品中芳烃质量分数范围为 5%~50%），采用附录 A 的分离方法进行协作试验得到的，协作试验结果按照 GB/T 6683 方法进行统计分析和计算。按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

12.1.1 重复性：由同一操作者用相同仪器对同一样品重复测定的两个结果之差不应大于表 6 中规定

的重复性数值。

12.1.2 再现性：不同实验室的不同操作者用不同仪器对同一样品各自测定的两个结果之差不应大于表7中规定的再现性数值。

12.2 偏差：由于没有用于确定偏差的参考物质，因此该方法的偏差无法确定。

表6 方法精密度

% (质量分数)

化合物	含量	重复性	再现性
链烷烃	13~54	0.8	3.4
一环环烷	7~24	0.8	3.2
二环环烷	7~15	0.6	3.1
三环环烷	2~5	0.3	1.4
烷基苯	2~11	0.5	1.3
茚满和/或萘满类	1~23	0.5	1.0
C_nH_{2n-10}	0~8	0.3	0.9
萘类	0~8	0.3	0.7
C_nH_{2n-14}	0~3	0.2	0.5
C_nH_{2n-16}	0~3	0.2	0.5
C_nH_{2n-18}	0~1	0.2	0.3
多环芳烃	0.5~15	$0.24X^{0.28}$	$0.54X^{0.41}$
总芳烃	5~50	$0.24X^{0.45}$	$0.62X^{0.30}$

注：X为两个测定结果的平均值，%。

附录 A (规范性附录)

中间馏分饱和烃、芳烃和脂肪酸甲酯组分的分离和测定固相萃取-气相色谱法

A.1 范围

本附录规定了采用固相萃取-气相色谱法分离并测定中间馏分，包括含脂肪酸甲酯的生物柴油调和燃料中饱和烃、芳烃和脂肪酸甲酯（FAME）组分含量的方法。

本附录适用于馏分范围为 150℃~400℃ 的中间馏分，包括脂肪酸甲酯体积分数不大于 20% 的生物柴油调和燃料。

本附录分为方法 1 和方法 2。方法 1 适用于不含脂肪酸甲酯的烃基中间馏分，方法 2 适用于含脂肪酸甲酯体积分数不大于 20% 的生物柴油调和燃料。

本附录方法适用于测定芳烃组分质量分数为 5%~50% 的中间馏分样品，以及脂肪酸甲酯体积分数为 0.5%~20% 的生物柴油调和燃料样品。超出该含量范围的样品本附录方法也能测定，但没有给出精密密度数据。

按方法 1 分析时，芳烃中包括噻吩类含硫化合物、含氮化合物和含氧化合物；按方法 2 分析时，含氮化合物和含氧化合物包括在脂肪酸甲酯组分中，可能对结果产生影响。

A.2 方法概要

方法 1：将试样滴加到固相萃取柱上，采用不同极性的溶剂洗脱，分离出饱和烃组分和芳烃组分，在分离后的饱和烃组分洗脱液和芳烃组分洗脱液中加入等量的同一内标溶液，再导入气相色谱分析。根据色谱分析所得饱和烃组分、芳烃组分和内标峰的峰面积，按照本方法规定的公式计算试样中饱和烃组分和芳烃组分的质量分数。

方法 2：将试样滴加到固相萃取柱上，采用不同极性的溶剂洗脱，分离出饱和烃组分、芳烃组分及脂肪酸甲酯组分。在分离后的饱和烃组分洗脱液、芳烃组分洗脱液和脂肪酸甲酯组分洗脱液中加入等量的同一内标溶液，再导入气相色谱分析，根据色谱分析所得饱和烃组分、芳烃组分、脂肪酸甲酯组分和内标峰的峰面积以及脂肪酸甲酯的校正因子，按本标准规定的公式计算试样中饱和烃组分、芳烃组分及脂肪酸甲酯组分的质量分数。根据试样的密度，按照本方法规定的公式计算试样中脂肪酸甲酯组分的体积分数。

A.3 方法应用

本方法可用于评价中间馏分油的组成变化对产品性能的影响。固相萃取得到的饱和烃组分和芳烃组分可进行气相色谱-质谱分析，测定试样的详细烃类组成。

A.4 仪器

A.4.1 固相萃取柱：固相萃取柱的作用是使中间馏分中的饱和烃和芳烃组分以及含脂肪酸甲酯生物柴油调和燃料中的饱和烃组分、芳烃组分和脂肪酸甲酯组分有效分离。所用固相萃取柱为含有 1.5 g 固定

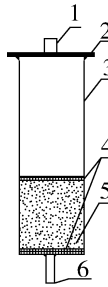
相的 3 mL 固相萃取柱。采用第 11 章的测定结果判别固相萃取柱的分离效率，饱和烃组分中烷基苯的含量需小于 5%，对于总芳烃含量大于 10% 的样品，芳烃中链烷烃和一环烷烃含量加和需小于 5%。

注 1：符合本方法要求的固相萃取柱可由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院提供；其他满足本方法要求的固相萃取柱也可使用。

注 2：固相萃取柱应放置在干燥器中保存。

注 3：固相萃取柱不可重复使用。

注 4：可使用满足分离条件的自动固相萃取仪进行分离。



- 1—样品入口；
- 2—压盖；
- 3—萃取柱；
- 4—筛板；
- 5—固定相；
- 6—样品出口。

图 A. 1 固相萃取柱示意图

A. 4. 2 锥形瓶：25 mL。

A. 4. 3 注射器：2 mL，0. 25 mL。

A. 4. 4 移液枪：100 μ L。

A. 4. 5 移液管：1 mL。

A. 4. 6 气相色谱仪：应包括汽化室、控温色谱柱箱、色谱柱、氢火焰离子化检测器和色谱工作站。符合表 A. 1 所列性能和参数要求的任何气相色谱仪均可使用。色谱系统和操作条件应确保溶剂、样品和内标峰达到如图 A. 2~图 A. 3 的基线分离。

表 A. 1 仪器参数^a

色谱柱	石英毛细管色谱柱
尺寸	柱长 30m、内径 0. 25mm、膜厚 0. 25 μ m
固定相	非极性，如 100% 二甲基聚硅氧烷或 5% 苯基-甲基聚硅氧烷
温度	
汽化室/ $^{\circ}$ C	300
检测器/ $^{\circ}$ C	350
柱箱	60 $^{\circ}$ C 保持 2 min，再以 40 $^{\circ}$ C/ min 升至 300 $^{\circ}$ C，保持 5 min
载气	氦气或氮气
柱流速/ (mL/ min)	1. 0
分流比	20 : 1
检测器	火焰离子化检测器
进样量/ μ L	0. 5

^a 表中所给出的仪器参数为可选的参数条件，可使用柱长 15m~30m、内径 0. 15mm~0. 32mm 的色谱柱，选择合适的色谱柱升温程序，以能保证所分析试样中的溶剂、样品和内标完全分离即可。

- A. 4. 6. 1 色谱柱：非极性石英毛细管色谱柱，使试样按沸点进行分离。
- A. 4. 6. 2 进样系统：可以将样品溶液导入色谱进样口，可使用微量注射器和自动进样器。
- A. 4. 6. 3 汽化系统：可采用分流或不分流进样，但要保证进入色谱系统的实际样品量满足柱效和检测器线性范围的要求。
- A. 4. 6. 4 检测器：火焰离子化检测器用来定量检测从色谱柱流出的组分，应有足够的灵敏度和稳定性。
- A. 4. 6. 5 色谱工作站：可显示采集的色谱图，测量色谱峰的峰面积，能进行必要的手动积分处理。

A. 5 试剂与材料

- A. 5. 1 正己烷：分析纯。
- A. 5. 2 二氯甲烷：分析纯。
警告：有毒，若摄取或通过皮肤吸收将对人体产生伤害。
- A. 5. 3 乙醇：无水，分析纯。
- A. 5. 4 正十六烷：色谱纯。
- A. 5. 5 正三十烷：色谱纯。
- A. 5. 6 油酸甲酯：>99%。
- A. 5. 7 内标溶液：正三十烷溶于正己烷中，浓度为 0. 001 g/mL~0. 005 g/mL。
- A. 5. 8 气体：氢气、氮气或氦气，纯度不小于 99. 99%。
- A. 5. 9 测定脂肪酸甲酯校正因子样品：用于测定脂肪酸甲酯相对于烃类响应的校正因子，在计算脂肪酸甲酯含量时进行校正。准确称取一定质量的油酸甲酯（见注）和正十六烷标样进行混合（质量比约为 1：1），加适量正己烷溶解，使样品质量分数约为 1%。
注：可用 C₁₆~C₂₀范围内的任何脂肪酸甲酯（纯度>99%）。
- A. 5. 10 质量控制样品（方法 1）：用于气相色谱系统的常规监测，通过对质量控制样品的分析确定气相色谱测定结果是否在精密度范围之内。质量控制样品用附录 B 层析色谱法分离得到的芳烃组分和饱和烃组分配制或购买得到。配制方法为准确称取一定质量的，由附录 B 层析色谱法分离得到的芳烃组分和饱和烃组分，放入两个玻璃容器中，分别加入等体积、等浓度的内标溶液后摇匀，根据芳烃组分和饱和烃组分的称量比例可确定质量控制样品中芳烃组分和饱和烃组分的含量。所配制质量控制样品中的芳烃组分和饱和烃组分含量应与被测试样组成相近。
- A. 5. 11 质量控制检查样品（方法 2）：用于气相色谱系统的常规监测，通过对质量控制样品的分析确定气相色谱测定结果是否在精密度范围之内。质量控制样品用附录 B 层析色谱法分离得到的芳烃组分、饱和烃组分以及纯生物柴油配制得到。配制方法为准确称取一定质量的，由附录 B 层析色谱法分离得到的芳烃组分和饱和烃组分以及纯生物柴油样品，放入三个玻璃容器中，分别加入等体积、等浓度的内标溶液后摇匀，根据芳烃组分、饱和烃组分和纯生物柴油的称量比例可确定质量控制样品中芳烃组分、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分的含量。所配制质量控制样品的芳烃组分、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分含量应与被测试样组成相近。
- A. 5. 12 中间馏分参考样品：已知饱和烃和芳烃组分含量的中间馏分，饱和烃和芳烃组分含量用附录 B 层析色谱法方法获得。
- A. 5. 13 含脂肪酸甲酯的生物柴油调和燃料参考样品：已知饱和烃、芳烃和脂肪酸甲酯组分含量的含脂肪酸甲酯的中间馏分调和样品。用已知饱和烃和芳烃组分含量的中间馏分油与纯生物柴油按照一定比例配制得到。所配制生物柴油调和燃料参考样品的脂肪酸甲酯组分含量应与被测试样组成相近。

A.6 取样

除非另有规定，取样应按 GB/T 4756 进行。样品应储存于密闭容器中。

A.7 气相色谱仪的准备及条件的建立

A.7.1 一般情况下，气相色谱仪连续运转时，分析试样前不需其他准备工作。如果仪器刚启动，则需按本标准及仪器说明书检查仪器状态，以确保仪器稳定。

A.7.2 通过质量控制样品（A.5.10 和 A.5.11）检验溶剂、样品和内标的分离效果，如有必要，调整色谱柱升温程序使三者达到完全分离。

A.7.3 按 A.8.1.2 和 A.8.2.2 测定质量控制样品（A.5.12 和 A.5.13），得到芳烃组分、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分的含量，并与实际值比较，以确定气相色谱法测定芳烃、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分含量的准确性。各组分含量的测定结果应该在参考值 $\pm (R/\sqrt{2})$ 范围内（ R 为 A.10 中的再现性要求），如果超出此范围，需检查仪器操作条件。

A.8 试验步骤

A.8.1 方法 1：不含脂肪酸甲酯的中间馏分试样的测定

A.8.1.1 固相萃取分离

A.8.1.1.1 取一支固相萃取柱，用 0.5 mL 正己烷润湿固定相。

A.8.1.1.2 取约 100 μ L 试样滴入固相萃取柱中的上部筛板上并被完全吸附。

A.8.1.1.3 在固相萃取柱的样品出口下端放置一个 25 mL 锥形瓶，用 2 mL 正己烷冲洗固定相，待正己烷刚刚完全进入到固定相后，用 0.5 mL 二氯甲烷与乙醇体积比为 5 : 1 的混合溶液冲洗固定相，洗脱出所吸附的饱和烃组分，洗脱速度约为 2 mL/min，饱和烃组分的洗脱液收集于此 25 mL 锥形瓶中。待所加入的 0.5 mL 二氯甲烷与乙醇体积比为 5 : 1 的混合溶液刚刚完全进入固定相时，更换另一个 25 mL 锥形瓶，再用 2 mL 二氯甲烷与乙醇体积比为 5 : 1 的混合溶液冲洗固定相，洗脱出所吸附的芳烃组分，洗脱速度约为 2 mL/min，芳烃组分洗脱液收集于此 25 mL 锥形瓶中。

注：可在固相萃取柱上部的适配器上连接一个注射器加压，以控制溶剂流出速度。

A.8.1.1.4 用移液管准确量取 1.0 mL 内标物溶液，分别加入到接收有芳烃组分和饱和烃组分的 25 mL 锥形瓶中，摇匀。

A.8.1.2 气相色谱分析

A.8.1.2.1 气相色谱仪的准备：分析样品前需按分析步骤将仪器空运行一次，以除去气相色谱仪内的残留物质。

A.8.1.2.2 将 A.8.1.1.4 中已加入内标物的芳烃组分和饱和烃组分的洗脱液分别进行气相色谱分析，得到如图 B.2 所示的色谱图，根据色谱工作站积分得到的芳烃组分色谱图中芳烃峰和内标峰的峰面积及饱和烃组分色谱图中饱和烃峰和内标峰的峰面积，并按照公式（A.1）和公式（A.2）计算芳烃组分和饱和烃组分的质量分数。

注：检查色谱工作站对谱图的积分状况，以确定所有色谱峰均进行了合理的积分（垂线积分），如不合理，可改变积分参数或用手动积分功能进行重新积分。

A.8.2 方法2：含脂肪酸甲酯的生物柴油调和燃料试样的测定

A.8.2.1 固相萃取分离

A.8.2.1.1 取一支固相萃取柱，用0.5 mL正己烷润湿固定相。

A.8.2.1.2 取约100 μL试样滴入固相萃取柱中的上部筛板上并被完全吸附。

A.8.2.1.3 在固相萃取柱的样品出口下端放置第一个25 mL锥形瓶，用2 mL正己烷冲洗固定相，待正己烷刚刚完全进入到固定相后，用0.5 mL二氯甲烷和正己烷体积比为1:1的混合溶液冲洗固定相，洗脱出所吸附的饱和烃组分，洗脱速度约为2 mL/min，饱和烃组分洗脱液收集于第一个25 mL锥形瓶中。待所加入的0.5 mL二氯甲烷和正己烷体积比为1:1的混合溶液刚刚完全进入固定相时，更换第二个25 mL锥形瓶，用2 mL二氯甲烷和正己烷体积比为1:1的混合溶液冲洗固定相，待2 mL二氯甲烷和正己烷体积比为1:1的混合溶液刚刚完全进入到固定相后，用0.5 mL二氯甲烷和乙醇体积比为1:1的混合溶液冲洗固定相，洗脱出所吸附的芳烃组分，洗脱速度约为2 mL/min，芳烃组分洗脱液收集于第二个25 mL锥形瓶中。待所加入的0.5 mL二氯甲烷和乙醇体积比为1:1的混合溶液刚刚完全进入固定相时，更换第三个25 mL锥形瓶，最后用6 mL二氯甲烷和乙醇体积比为1:1的混合溶液洗脱出所吸附的脂肪酸甲酯组分，洗脱速度约为2 mL/min，脂肪酸甲酯组分洗脱液收集于第三个25 mL锥形瓶中。

注：可在固相萃取柱上部的适配器上连接一个注射器加压，以控制溶剂流出速度。

A.8.2.1.4 用移液管准确量取1.0 mL内标物溶液，分别加入到接收有芳烃组分、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分的三个25 mL锥形瓶中，摇匀。

A.8.2.2 气相色谱分析

A.8.2.2.1 按照A.8.1.2.1 准备气相色谱仪。

A.8.2.2.2 将A.5.9条测定脂肪酸甲酯校正因子的样品进行气相色谱分析，根据油酸甲酯和正十六烷的峰面积以及配制样品时称取的油酸甲酯和正十六烷的质量，按照公式(A.3)计算脂肪酸甲酯校正因子*B*。

A.8.2.2.3 将A.8.2.1.4得到的含有内标的芳烃组分、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分溶液分别进行气相色谱分析，得到如图B.3所示的色谱图，根据色谱工作站积分得到的芳烃组分色谱图中芳烃峰和内标峰的峰面积、饱和烃溶液色谱图中饱和烃峰和内标峰的峰面积，脂肪酸甲酯溶液色谱图中脂肪酸甲酯峰和内标峰的峰面积，并按照公式(A.4)、公式(A.5)和公式(A.6)计算试样的芳烃组分、饱和烃组分和脂肪酸甲酯组分的质量分数。根据试样的密度，按公式(A.7)计算试样中脂肪酸甲酯组分的体积分数。

注：检查色谱工作站对谱图的积分状况，以确定所有色谱峰均进行了合理的积分（垂线积分），如不合理，可改变积分参数或用手动积分功能进行重新积分。

A.9 计算

A.9.1 按方法1测定的中间馏分试样结果的计算

A.9.1.1 试样中芳烃组分质量分数 X_1 (%) 按式(A.1)计算：

$$X_1 = \frac{\frac{A_a}{A_{na}}}{\frac{A_s}{A_{ns}} + \frac{A_a}{A_{na}}} \times 100 \dots\dots\dots (A.1)$$

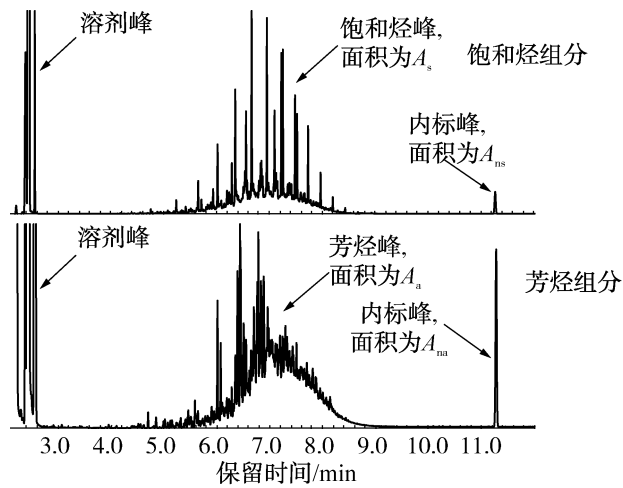


图 A.2 中间馏分试样芳烃和饱和烃组分数色谱图

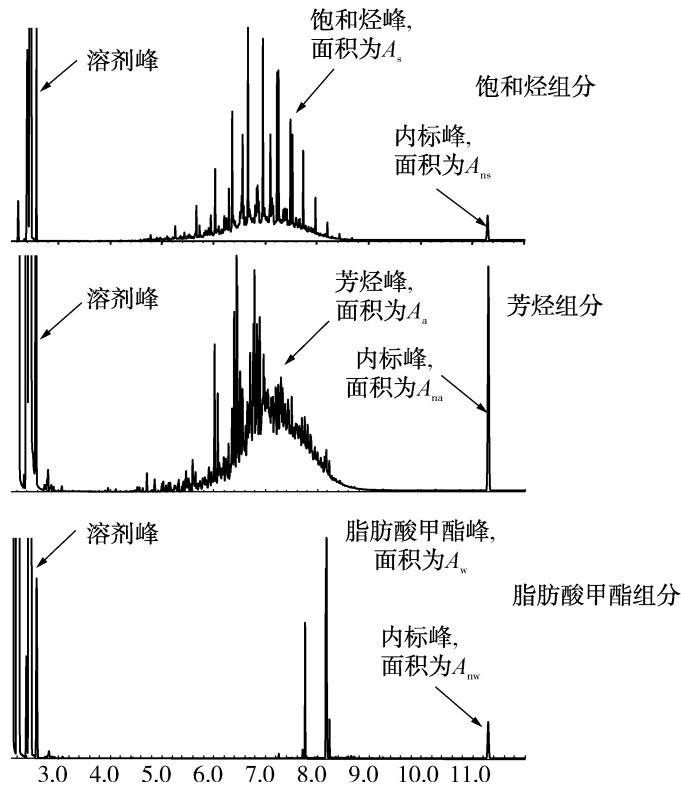


图 A.3 生物柴油调和燃料试样芳烃、饱和烃和脂肪酸甲酯组分数色谱图

A.9.1.2 试样中饱和烃组分质量分数 X_2 (%) 按式 (A.2) 计算:

$$X_2 = \frac{\frac{A_s}{A_{ns}}}{\frac{A_s}{A_{ns}} + \frac{A_a}{A_{na}}} \times 100 \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

A_a —— 芳烃组分数谱图中芳烃的总峰面积;

A_{na} —— 芳烃组分数谱图中内标物峰面积;

A_s ——饱和烃组分色谱图中饱和烃的总峰面积；
 A_{ns} ——饱和烃组分色谱图中内标物峰面积。

A.9.2 按方法 2 测定的含脂肪酸甲酯的生物柴油调和燃料试样结果的计算

A.9.2.1 脂肪酸甲酯校正因子 B 按式 (A.3) 计算：

$$B = \frac{\frac{M_1}{M_2}}{\frac{A_w}{A_{N16}}} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

M_1 ——脂肪酸甲酯校正因子样品中油酸甲酯的加入量，单位为克 (g)；
 M_2 ——脂肪酸甲酯校正因子样品中正十六烷的加入量，单位为克 (g)；
 A_w ——脂肪酸甲酯校正因子样品色谱图中油酸甲酯峰面积；
 A_{N16} ——脂肪酸甲酯校正因子样品色谱图中正十六烷峰面积。

A.9.2.2 生物柴油调和燃料试样中芳烃组分质量分数 X_3 (%) 按式 (A.4) 计算：

$$X_3 = \frac{\frac{A_a}{A_{na}}}{\frac{A_s}{A_{ns}} + \frac{A_a}{A_{na}} + \frac{(A_w \times B)}{A_{nw}}} \times 100 \dots\dots\dots (A.4)$$

A.9.2.3 生物柴油调和燃料试样中饱和烃组分质量分数 X_4 (%) 按式 (A.5) 计算：

$$X_4 = \frac{\frac{A_s}{A_{ns}}}{\frac{A_s}{A_{ns}} + \frac{A_a}{A_{na}} + \frac{(A_w \times B)}{A_{nw}}} \times 100 \dots\dots\dots (A.5)$$

A.9.2.4 生物柴油调和燃料试样中脂肪酸甲酯质量分数 X_5 (%) 按式 (A.6) 计算：

$$X_5 = \frac{\frac{(A_w \times B)}{A_{nw}}}{\frac{A_s}{A_{ns}} + \frac{A_a}{A_{na}} + \frac{(A_w \times B)}{A_{nw}}} \times 100 \dots\dots\dots (A.6)$$

式中：

A_w ——脂肪酸甲酯组分色谱图中脂肪酸甲酯的总峰面积；
 A_{nw} ——脂肪酸甲酯组分色谱图中内标物峰面积；
 B ——脂肪酸甲酯校正因子。

A.9.2.5 生物柴油调和燃料试样中脂肪酸甲酯体积分数 X_6 (%) 按式 (A.7) 计算：

$$X_6 = \frac{X_5 \times d_2}{d_1} \dots\dots\dots (A.7)$$

式中：

d_1 ——脂肪酸甲酯在 20℃ 的密度， $d_1 = 880.0 \text{ kg/m}^3$ ；
 d_2 ——试样在 20℃ 的密度 (采用 SH/T 0604 方法测定)，单位为千克每立方米 (kg/m^3)。
 注：脂肪酸甲酯在 20℃ 的密度采用了固定值 880.0 kg/m^3 。

A.10 精密度和偏差

A.10.1 精密度：本方法精密度是由 7 个实验室对 10 个芳烃质量分数范围为 5%~50% 的中间馏分样品

和 18 个脂肪酸甲酯体积分数为 0.5%~20%的生物柴油调和燃料样品进行协作试验得到的。按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

A. 10.1.1 重复性：由同一操作者，用相同仪器，对同一样品重复测定的两个结果之差不应大于表 A.3 中规定的重复性数值。

A. 10.1.2 再现性：不同实验室的不同操作者，用不同仪器，对同一样品各自测定的两个单一和独立结果之差不应大于表 A.2、表 A.3 中规定的再现性数值。

A. 10.2 偏差：由于没有用于确定偏差的参考物质，因此该方法的偏差无法确定。

表 A.2 方法 1 的重复性和再现性 %（质量分数）

组分	含量	重复性	再现性
芳烃	5~50	$0.2789X^{0.4303}$	$0.3862X^{0.4303}$
饱和烃	50~95	$374.95X^{-1.3628}$	$503.27X^{-1.3628}$

注：X 为两个测定结果的平均值，%（质量分数）。

A.3 方法 2 的重复性和再现性 %（质量或体积分数）

组分	含量	重复性	再现性
芳烃	5~50	$0.3609X^{0.3522}$	$0.5836X^{0.3522}$
饱和烃	30~95	$7.7236X^{-0.4231}$	$11.551X^{-0.4231}$
FAME	0.5~20	$0.1250X^{0.6549}$	$0.1948X^{0.6549}$

注：X 为两个测定结果的平均值，%（质量分数或体积分数）。

A.11 报告

对于方法 1，报告试样中芳烃和饱和烃的质量分数，结果取至 0.1%。对于方法 2，报告试样中芳烃和饱和烃的质量分数及脂肪酸甲酯的质量分数或体积分数，结果取至 0.1%。并指明所采用的方法（方法 1 或方法 2）。

附录 B
(规范性附录)

中间馏分中饱和烃和芳烃的分离和测定层析色谱法

B.1 范围

本附录规定了采用层析色谱法分离并测定中间馏分中饱和烃和芳烃组分含量的方法。
本附录适用于馏分范围为 150℃~400℃ 的中间馏分，不适用于含脂肪酸甲酯的中间馏分。

B.2 方法概要

本方法采用硅胶为吸附剂，以正戊烷、二氯甲烷为冲洗液将中间馏分试样分离成饱和烃、芳烃两部分，分别回收溶剂、恒重，计算出饱和烃和芳烃的质量分数。

B.3 仪器

B.3.1 色谱柱：如图 B.1 所示。

单位为毫米

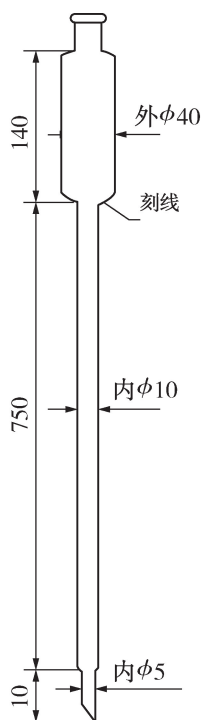


图 B.1 色谱柱

B.3.2 锥形瓶：25 mL，250 mL。

B.3.3 量筒：100 mL。

B.3.4 水浴。

B.3.5 分析天平：精确至 1 mg。

B.4 试剂与材料

- B.4.1 正戊烷：化学纯。
- B.4.2 二氯甲烷：化学纯。
- B.4.3 细孔硅胶：75 μm~150 μm。

B.5 试验步骤

- B.5.1 将硅胶在 150℃ 恒温活化 5h，放入具塞玻璃瓶中备用。
- B.5.2 称取约 2 g 试样，精确至 1 mg。
- B.5.3 将吸附柱垂直固定，柱的末端用脱脂棉塞紧。然后加入硅胶，并将硅胶敲紧至刻线为止，加入 30 mL 正戊烷将色谱柱润湿。当润湿液全部进入吸附层后，把已称重好的试样转移到色谱柱中。用 30 mL 正戊烷分三次连续冲洗装试样的 25 mL 锥形瓶，将冲洗液加入色谱柱中。当试样完全进入吸附层后，依次加入正戊烷 150 mL、二氯甲烷 150 mL 分别冲洗出饱和烃、芳烃组分。色谱柱下用 250 mL 锥形瓶接收冲洗液。冲洗速度为 1 mL/min。然后将 250 mL 锥形瓶中接收的正戊烷、二氯甲烷冲洗液分别在水浴上蒸去溶剂。将除去溶剂的饱和烃、芳烃分别转移到已称重的 25 mL 锥形瓶中恒重，5 min 一个周期，直到两次连续称重损失小于 20 mg 为止。但其收率应达到 95% 以上。

B.6 计算

- B.6.1 试样中芳烃的质量分数 X_1 (%) 按式 (B.1) 计算：

$$X_1 = [m_1 / (m_1 + m_2)] \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

- B.6.2 试样中饱和烃的质量分数 X_2 (%) 按式 (B.2) 计算：

$$X_2 = [m_2 / (m_1 + m_2)] \times 100 \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

- m_1 ——所接收芳烃的质量，单位为克 (g)；
- m_2 ——所接收饱和烃的质量，单位为克 (g)。

B.7 报告

报告试样中芳烃和饱和烃的质量分数，结果取至 0.1%。

附 录 C
(资料性附录)
第 11 章计算实施指南

C.1 本指南参考第 11 章的内容和适当的公式，并提供了公式正确运算时的结果。

C.2 用于计算的峰高（峰强度加和）列在下面的“丰度加和”栏中。

C.2.1 芳烃组分——从记录的质谱图中读取峰高。

	公式	峰强度加和
$\sum 71 = 71 + 85$	11.1 条中式 (1)	1521308
$\sum 67 = 67 + 68 + 69 + 81 + 82 + 83 + 96 + 97$	11.1 条中式 (2)	4783717
$\sum 91 = \sum_{N=0}^6 [(91 + 14N) + (92 + 14N)]$	11.1 条中式 (3)	15394273
$\sum 103 = \sum_{N=0}^6 [(103 + 14N) + (104 + 14N)]$	11.1 条中式 (4)	17448505
$\sum 115 = \sum_{N=0}^5 [(115 + 14N) + (116 + 14N)]$	11.1 条中式 (5)	8718093
$\sum 128 = 128$ 峰	第 3 章, 表 4	1799576
$\sum 141 = \sum_{N=0}^7 [(141 + 14N) + (142 + 14N)]$	11.1 条中式 (6)	4424521
$\sum 153 = \sum_{N=0}^7 [(153 + 14N) + (154 + 14N)]$	11.1 条中式 (7)	3093908
$\sum 151 = \sum_{N=0}^7 [(151 + 14N) + (152 + 14N)]$	11.1 条中式 (8)	2810736
$\sum 177 = \sum_{N=0}^5 [(177 + 14N) + (178 + 14N)]$	11.1 条中式 (9)	1257580

C.2.2 计算碳数为 $n=10\sim 18$ 的各烷基苯的摩尔分数（见 11.2 条中式 (10)）：

$$\mu_n = [P_m - P_{m-1} (K_1)] / K_2$$

式中：

μ_n ——每个烷基苯的摩尔分数， n 表示每个分子碎片的碳数；

m ——所计算烷基苯的相对分子质量；

$m-1$ ——相对分子质量减 1；

P —— m ， $m-1$ 峰的峰强度；

K_1 ——同位素校正因子（见表 1）；

K_2 —— n 个碳数烷基苯的摩尔灵敏度（见表 1）。

$n = 10 \sim 18$ 的各烷基苯的摩尔分数分布

C_n	摩尔分数
10	0.18
11	0.19
12	0.15
13	0.13
14	0.10
15	0.08
16	0.07
17	0.06

C. 2.3 计算芳烃组分中烷基苯的平均碳数 A (见 11.3 条中式 (11))。

$$A = \left(\sum_{n=10}^{18} n \times \mu_n \right) / \left(\sum_{n=10}^{18} \mu_n \right)$$

烷基苯平均碳数 = 12.84

C. 2.4 计算碳数为 $n = 11 \sim 18$ 的各萘类的摩尔分数 (见 11.4 条中式 (12)):

$$X_n = [P_m - P_{m-1} (L_1)] / L_2$$

式中:

X_n ——每个萘的摩尔分数, n 表示每个分子碎片的碳数;

m ——所计算萘类的相对分子质量;

$m-1$ ——相对分子质量减 1;

P —— m , $m-1$ 峰的峰强度;

L_1 ——同位素校正因子 (见表 1);

L_2 —— n 个碳数萘类的摩尔灵敏度 (见表 1)。

$n = 11 \sim 18$ 的各烷基萘的摩尔分数分布

C_n	摩尔分数
11	0.25
12	0.20
13	0.21
14	0.15
15	0.08
16	0.05
17	0.04
18	0.03

C. 2.5 计算芳烃组分中萘类的平均碳数 B (见 11.5 条中式 (13))。

$$B = \left(\sum_{n=11}^{18} n \times X_n \right) / \left(\sum_{n=11}^{18} X_n \right)$$

烷基萘平均碳数 = 13.06

C. 2. 6 根据平均碳数选择芳烃组分的断裂模型和灵敏度系数矩阵（见 11. 6 和表 C. 1~表 C. 4）。

C. 2. 7 饱和烃组分——从记录的质谱图中读取峰高（见 11. 7）。

	公式	峰强度加和
$\sum 71 = 71 + 85$	11. 7 条中式 (14)	8872325
$\sum 67 = 67 + 68 + 69 + 81 + 82 + 83 + 96 + 97$	11. 7 条中式 (15)	13688870
$\sum 123 = \sum_{N=0}^9 [(123 + 14N) + (124 + 14N)]$	11. 7 条中式 (16)	2800479
$\sum 149 = \sum_{N=0}^7 [(149 + 14N) + (150 + 14N)]$	11. 7 条中式 (17)	992831
$\sum 91 = \sum_{N=0}^6 [(91 + 14N) + (92 + 14N)]$	11. 7 条中式 (18)	798894

C. 2. 8 根据平均碳数选择饱和烃组分的断裂模型和灵敏度系数矩阵（见 11. 8 和表 C. 5~表 C. 8）。

表 C. 1 芳烃矩阵^a

	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	峰强度加和
$\sum 71$	100	6	0. 4	1	1. 7	0. 5	2	1	1	0. 6	1521308
$\sum 67$	23	100	2	2	6	0. 8	2	2	5	0. 7	4783717
$\sum 91$	0. 4	0. 2	100	15	6. 2	0. 1	1	5	3	18	15394273
$\sum 103$	0	0	10	100	20. 3	0. 6	0. 1	3	3	1. 5	17448505
$\sum 115$	0	1	5	25	100	11. 4	18	0. 8	2. 7	1	8718093
$\sum 128$	0	0	1	0	13	100	5. 6	0. 7	0. 1	0. 8	1799576
$\sum 141$	10	2	0	0	28	0	100	10	0	0. 3	4424521
$\sum 153$	0	2	0	0	6. 1	0	10	100	15	3. 5	3093908
$\sum 151$	0	7	0	0	4. 5	0	7	20	100	30	2810736
$\sum 177$	0	2	0	0	0. 6	0	0	4	15	100	1257580

^a教程见 <http://www.excel-easy.com/examples/system-of-linear-equations.html>。

表 C. 2 解芳烃矩阵

	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	13/14. 5	结果
$\sum 71$	0. 01	-0. 001	0	0	0	0	0	0	0	0	9332. 673
$\sum 67$	-0. 002	0. 01	0	0	-0. 001	0	0	0	0	0	36081. 081
$\sum 91$	0	0	0. 01	-0. 001	0	0	0	0	0	-0. 002	125220. 606
$\sum 103$	0	0	-0. 001	0. 011	-0. 002	0	0	0	0	0	153551. 542

表 C.2 (续)

	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	13/14.5	结果
$\sum 115$	0	0	0	-0.003	0.011	-0.001	-0.002	0	0	0	0	34835.184
$\sum 128$	0	0	0	0	-0.001	0.01	0	0	0	0	0	10263.054
$\sum 141$	-0.001	0	0	0.001	-0.003	0	0.011	-0.001	0	0	0	30559.298
$\sum 153$	0	0	0	0	0	0	-0.001	0.01	-0.002	0	0	22516.044
$\sum 151$	0	-0.001	0	0	0	0	-0.001	-0.002	0.01	-0.003	0	14815.062
$\sum 177$	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.002	0.01	0	8522.266

表 C.3 芳烃质量灵敏度校正

	结果	灵敏度	结果/灵敏度	归一
$\sum 71$	9332.673	97	96.213	0.04824
$\sum 67$	36081.081	204	176.868	0.088679
$\sum 91$	125220.606	256	489.143	0.24525
$\sum 103$	153551.542	241	637.143	0.319456
$\sum 115$	34835.184	200	174.176	0.08733
$\sum 128$	10263.054	184	55.777	0.027966
$\sum 141$	30559.298	224	136.425	0.068402
$\sum 153$	22516.044	196	114.878	0.057598
$\sum 151$	14815.062	205	72.269	0.036235
$\sum 177$	8522.266	205	41.572	0.020844
合计			1994.464	1.000000

表 C.4 芳烃最终结果

	质量分数/%	化合物
$\sum 71$	4.82	链烷烃
$\sum 67$	8.87	环烷烃
$\sum 91$	24.53	烷基苯
$\sum 103$	31.95	茚满和/或萘满类
$\sum 115$	8.73	茚类和/或 C_nH_{2n-10}
$\sum 128$	2.80	萘
$\sum 141$	6.84	萘类

表 C.4 (续)

	质量分数/%	化合物
Σ 153	5.76	萘类和/或 C_nH_{2n-14}
Σ 151	3.62	茚类和/或 C_nH_{2n-16}
Σ 177	2.08	三环芳烃

表 C.5 饱和烃矩阵

	14.5	14.5	14.5	14.5	13	峰强度加和
Σ 71	100	6	1.1	1	0.4	8872325
Σ 67	23	100	130	170	2	13688870
Σ 123	0.1	1	100	10	0.2	2800479
Σ 149	0	0	5	100	1.5	992831
Σ 91	0.4	0.2	4	15	100	798894

表 C.6 解饱和烃矩阵

	14.5	14.5	14.5	14.5	13	结果
Σ 71	0.001	-0.001	0.001	0.001	0	84209.3
Σ 67	-0.002	0.01	-0.013	-0.016	0	68630.52
Σ 123	0	0	0.01	-0.001	0	26370.71
Σ 149	0	0	-0.001	0.01	0	8532.072
Σ 91	0	0	0	-0.001	0.01	5180.203

表 C.7 饱和烃质量灵敏度校正

	结果	灵敏度	结果/灵敏度	归一
Σ 71	84209.3	97	868.137	0.599608
Σ 67	68630.52	204	336.424	0.232363
Σ 123	26370.71	156	169.043	0.116755
Σ 149	8532.072	158	54.000	0.037297
Σ 91	5180.203	256	20.235	0.013976
合计			1447.839	1.000000

表 C.8 饱和烃最终结果

	质量分数/%	化合物
Σ 71	59.96	链烷烃
Σ 67	23.24	一环烷烃

表 C. 8 (续)

	质量分数/%	化合物
$\Sigma 123$	11.68	二环环烷
$\Sigma 149$	3.73	三环环烷
$\Sigma 91$	1.40	烷基苯

参 考 文 献

- [1] GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法.
-