

前 言

本标准等同采用美国试验与材料协会标准 ASTM D5442—93《石油蜡分析法(气相色谱法)》。

本标准与 ASTM D5442—93 的差异：

1. 本标准名称改为《石油蜡正构烷烃和非正构烷烃碳数分布测定法(气相色谱法)》。
2. 本标准将原文中的 5 处条文注的内容全部编辑在附录 A 中。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由北京燕山石化公司炼油厂研究所、抚顺石油化工研究院提出。

本标准由抚顺石油化工研究院归口。

本标准由北京燕山石化公司炼油厂研究所、抚顺石油化工研究院负责起草。

本标准主要起草人：郑 波、胡艳秋。

石油蜡正构烷烃和非正构烷烃碳数分布测定法 (气相色谱法)

Petroleum waxes-Determination of carbon number distribution of normal paraffin and non-normal paraffin hydrocarbons-Gas chromatography

1 范围

1.1 本标准规定了用气相色谱内标法测定石油蜡中从 $n\text{-C}_{17}$ ~ $n\text{-C}_{44}$ 范围内的碳数分布及每个碳数的正构烷烃和非正构烷烃的含量。 C_{44} 以上的烃类用 $100\%(m/m)$ 减去 $n\text{-C}_{44}$ 及以下烃类质量百分数总和的差值来确定并以 C_{45+} 报告。

1.2 本标准适用于石油蜡, 包括混合蜡。本标准不适用于氧化蜡和天然蜡, 例如合成的聚乙二醇和蜂蜡、巴西棕榈蜡。

1.3 本标准不能直接用于经 GB/T 3554 方法测定含油量大于 10% 的蜡。

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, 下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 3554 石油蜡含油量测定法。

3 术语

3.1 碳数 carbon number

相当于烃类化合物中的碳原子数。

3.2 冷柱头进样 cool on-column injection

是一种气相色谱样品注入技术。在某一温度下, 即在低于样品中大多数挥发组分沸点的温度下, 将样品注入色谱柱的前端。

3.3 小体积连接器 low volume connector

一种金属或玻璃连接器, 为连接不同长度的毛细管而设计的。这种设计使管端以最小死体积或最小重叠的方式连接。

3.4 非正构烷烃 non-normal paraffin hydrocarbon(NON)

除正构烷烃外其他所有烃类, 包括芳烃、环烷烃和异构烷烃。

3.5 正构烷烃 normal paraffin

所有碳原子都是以 C—C 单键相连的没有支链或烃环的饱和烃。

3.6 涂壁空心柱 wall coated open tube(WCOT)

一种特殊毛细管柱。固定相涂渍在金属、玻璃或熔融石英管的内表面上, 固定相可以交联或涂后键合。

4 方法概要

4.1 准确称取一定量的蜡样和内标物,使之完全溶解在适当的溶剂中,并注入到气相色谱柱内,将其分离成按碳数增加的烃类组分。柱温以一个可再现的速率呈线性增加,直至样品全部从色谱柱中流出。

4.2 流出组分经氢火焰离子化检测器检测,用记录仪、积分仪或计算机系统记录。每个碳数的烃类采用定性标准物的保留时间与蜡样组分的保留时间相比较进行定性,直到 C_{44} 的每个碳数的质量百分数用内标法计算。

4.3 沸点高于 538°C 的样品,在规定的条件下不能完全从色谱柱中流出。因此, C_{45+} 的烃类用 100% (m/m) 减去 C_{44} 及以下烃类质量百分数总和的差值来确定其含量。

5 意义与应用

5.1 石油蜡的碳数分布及每个碳数正构烷烃和非正构烷烃的测定,对于蜡生产过程控制和蜡的许多最终使用性能具有指导意义。

5.2 本标准方法得到的数据,对于计算用于橡胶配方中的石油蜡是非常有用的。

6 仪器

6.1 色谱仪

6.1.1 能安装毛细管柱的气相色谱装置,配置氢火焰离子化检测器并能在表 1 所示的条件下操作,对单个峰的保留时间重复性在 0.1min 范围内。

表 1 典型的色谱条件

柱长, m	25	30	15
柱内径, mm	0.32	0.53	0.25
固定相	DB-1(甲基硅酮)	RTX-1(甲基硅酮)	DB-5(5%苯基甲基硅酮)
膜厚, μm	0.25	0.25	0.25
载气	He	He	He
载气流速, mL/min	1.56	5.0	2.3
线速度, cm/s	33	35	60
柱初温, $^{\circ}\text{C}$	80	80	80
柱终温, $^{\circ}\text{C}$	380	340	350
进样技术	冷柱头	冷柱头	冷柱头
程升速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10	8	5
检测器温度, $^{\circ}\text{C}$	380	400	375
样品量, μL	1.0	1.0	1.0

6.1.2 该色谱仪在无分流时可注入适量样品,配置冷柱头进样器。

6.2 样品注入系统

对于冷柱头进样,采用自动进样或手动进样,具有 $0.15\sim 0.25\text{mm}$ 外径针头的注射器可用于内径为 0.25mm 或更大内径的毛细管柱,而标准的 0.47mm 外径针头的注射器用于 0.53mm 内径或更大内径的毛细管柱。

选择进样量的范围,不允许某些色谱峰超过检测器的线性范围或使柱容量过载。

6.3 色谱柱

满足 9.5 条中色谱分辨率的要求。推荐使用 25~30m 长的毛细管柱,其固定相为甲基硅酮或 5% 苯基甲基硅酮,首选交联或键合固定相。

6.4 记录仪

满量程小于或等于 5mV,用于测量检测器随时间变化的信号。满量程响应时间应小于或等于 2s。灵敏度和稳定性应满足在使用的操作条件下,注入 0.05% (m/m) 烃类产生大于 2mm 的记录偏移。

6.5 积分仪或计算机

提供检测器信号的积分和在一定时间范围内的峰面积加和。峰面积通过计算机或积分仪测量。计算机、积分仪或气相色谱仪必须具有从样品峰面积中扣除相应基线面积(空白)的功能和画出用于峰面积积分的基线功能。

7 试剂与材料

7.1 载气

适用于氢火焰离子化检测器,推荐使用氢气和氦气,载气纯度应大于 99.95% (mol)。

7.2 正十六烷

用于加到样品中作内标物的烃,纯度应大于 98% (m/m)。

7.3 用于校准和定性的标准物

正构烷烃的标准样品应包括蜡样的碳数范围(直到 C_{44}),纯度应大于 95% (m/m)。

7.4 溶剂

用于制备正构烷烃混合物和溶解蜡样的溶剂,纯度应大于 99% (m/m),推荐使用环己烷。

7.5 线性标准物

称量 $n-C_{16}$ ~ $n-C_{44}$ 范围内的各正构烷烃,制备成混合物,并将其溶于环己烷中。加入的正构烷烃量应近似相等并使其差值在 1% (m/m) 范围内。这种混合物要求从 $n-C_{16}$ ~ $n-C_{44}$ 中每四个正构烷烃中至少有一个正构烷烃线性标准物。配制的标准样品必须密封,以防溶剂损失。

7.6 内标溶液

制备溶于环己烷的内标物稀溶液。分以下两步。

7.6.1 准确称量约 0.4g $n-C_{16}$ 置于 100mL 容量瓶中,加 100mL 环己烷再次称量,制备 0.5% (m/m) $n-C_{16}$ 储备溶液。记录 $n-C_{16}$ 质量,准确至 0.001g;同时记录 $n-C_{16}$ 与环己烷溶液的质量,准确至 0.1g。

7.6.2 用 99 份环己烷稀释 1 份储备溶液,制备稀释的 $n-C_{16}$ 内标溶液,用式(1)计算内标物在稀释溶液中的浓度 (C_{ISTD}):

$$C_{ISTD} = \frac{W_{ISTD}}{W_s} \times \frac{100\%}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C_{ISTD} ——稀释溶液中 $n-C_{16}$ 的质量百分数;

W_{ISTD} ——从 7.6.1 条得到的 $n-C_{16}$ 的质量, g;

W_s ——从 7.6.1 条得到的 $n-C_{16}$ 与环己烷溶液的质量, g;

100%——由质量分数换算成质量百分数的系数;

100——稀释倍数。

8 取样

8.1 为了保证均匀性,将整个蜡样在高于其熔化温度 10℃ 的温度下熔化,搅拌使其混合均匀,用洁净的滴管取几滴蜡样滴到干净的铝箔片表面上。待其凝固后弄成碎片。该蜡样可以按 11 章中所述,直接使用或放置在密闭的样品瓶中备用。

通常所用的铝箔片在加工时其表面有一层薄油膜,使用前应用正己烷或乙醇类溶剂将其清除。

9 准备工作

9.1 色谱柱的老化

具有交联或键合固定相的毛细管柱一般不需要老化。新柱子需老化时使用下述的色谱操作过程。

把色谱柱安装在色谱仪柱箱内，使其一端与进样系统相连接，将载气流速调到分析时所使用的流量。柱箱温度调到分析时的最高温度并保持 30min。然后冷却柱箱至室温，并把色谱柱的另一端与检测器连接。色谱柱末端与氢火焰离子化检测器喷嘴应尽可能接近。柱箱和检测器喷嘴间的温度必须高于色谱柱的最高使用温度。

9.2 操作条件

设定色谱仪操作条件(推荐的典型色谱操作条件见表 1)，使系统达到所有温度设定点。连接记录仪、积分仪或计算机，使其能接收到检测器信号。过程开始前氢火焰离子化检测器一定要点火。

9.3 空白基线

按需要的条件设置好后，程序升温到最高使用温度，一旦柱箱温度达到最高使用温度，立即冷却柱子到设置的起始温度。不进样，启动程序升温、记录仪和积分仪。如果空白基线是可重复的，就进行两次空白基线测定。如果检测信号不稳定或空白基线不重复，应进一步老化色谱柱或更换色谱柱。

9.3.1 基线漂移

从记录仪上观察空白运行时检测器响应，当柱温升高时，由于色谱柱固定相的流失，将观察到检测器响应有些增加，只要两次空白基线是重复的，色谱柱的流失是可接受的。基线应是平滑曲线，无任何色谱峰。

9.4 溶剂空白

取 1 μ L 环己烷溶剂注入到色谱进样系统并启动程序升温。如果在蜡样流出的保留时间范围内没有检测出色谱峰，则认为溶剂的纯度是合格的。

9.5 色谱柱分辨率

按 10.2 条所规定的条件分析 1 μ L 0.05% (m/m) n -C₂₀ 和 n -C₂₄ 环己烷溶液，检验色谱柱的柱效。要求按式(2)计算的色谱柱分辨率(R)不小于 30。

$$R = \frac{2d}{1.699(W_1 + W_2)} \dots\dots\dots (2)$$

式中： R ——色谱柱分辨率；

d —— n -C₂₀ 和 n -C₂₄ 峰顶点间距离，mm；

W_1 —— n -C₂₀ 的半峰宽，mm；

W_2 —— n -C₂₄ 的半峰宽，mm。

9.6 响应的线性

为准确定量，检测器响应必须与进样质量成正比，并且假定非正构烷烃的响应值与同碳数的正构烷烃响应值相等。此外，进样技术和蜡样溶液性质必须使注入气相色谱仪的蜡样具有代表性、真实性。使用前必须使分析系统与 9.6.1 条的规定相符。

9.6.1 测定 7.5 条所述的线性标准物相对于 n -C₁₆ 响应因子，其值必须在 0.90 ~ 1.10 范围内。

9.6.2 如果相对响应因子不在上述所限范围内，则需作适当的调整，重新分析线性标准物以确保线性。

9.7 保留时间重复性

重复分析线性标准物同时检查保留时间的重复性，重复分析的保留时间重复性必须小于 0.10min。

10 校准和标定

10.1 正构烷烃的定性

注入少量完全溶解在环己烷中的各种烷烃或已知烷烃混合物的环己烷溶液,测定 $n\text{-C}_{16} \sim n\text{-C}_{44}$ 每个正构烷烃的保留时间。

10.2 标定

将 7.5 条所述的线性标准物注入色谱柱,用积分仪或计算机测定每个正构烷烃的峰面积。

10.2.1 计算检测器对线性标准物中每个组分对 $n\text{-C}_{16}$ 的相对校正因子。

11 试验步骤

11.1 制备石油蜡样溶液

11.1.1 按 8.1 条所述取得石油蜡样。

11.1.2 准确称取约 0.0100g 蜡样于体积大约 15mL 的玻璃瓶中,加入大约 12mL 稀内标溶液,盖上瓶盖并准确称量加入的内标溶液的质量。记录两者质量。

11.1.3 摇动玻璃瓶,使蜡样完全溶解,必要时轻微加热。

11.1.4 手动进样,注射器可以直接从玻璃瓶中吸取样品;自动进样,则将适量的样品移到自动进样瓶中。

11.2 分析蜡样前,使柱温程序升温到所使用的最高温度,一旦柱温达到最高温度,立即冷却柱箱温度到设定的起始温度,并在此温度下平衡至少 3min。不进样,启动程序升温、记录仪、积分仪或计算机进行空白运行,在 $n\text{-C}_{44}$ 保留时间后至少持续 2min。将该空白运行记录储存在计算机或积分仪中,用于从蜡样面积中扣除基线空白。

11.3 按空白运行相同的步骤注入从 11.1 条中得到的 $0.5 \sim 1.0\mu\text{L}$ 蜡样溶液于冷柱头进样口,立即启动程序升温、记录仪和积分仪或计算机并存储已得到的检测信号。得到的典型色谱图如图 1 所示。

11.4 使用下述的基线结构型式对已存储的检测器信号进行积分。

11.4.1 采用谷-谷的基线结构型式对检测器信号进行积分,得到色谱图中每个正构烷烃色谱峰的面积。根据 10.1 条测定的保留时间定性各个正构烷烃峰并将其峰面积列表。积分型式如图 2 所示。

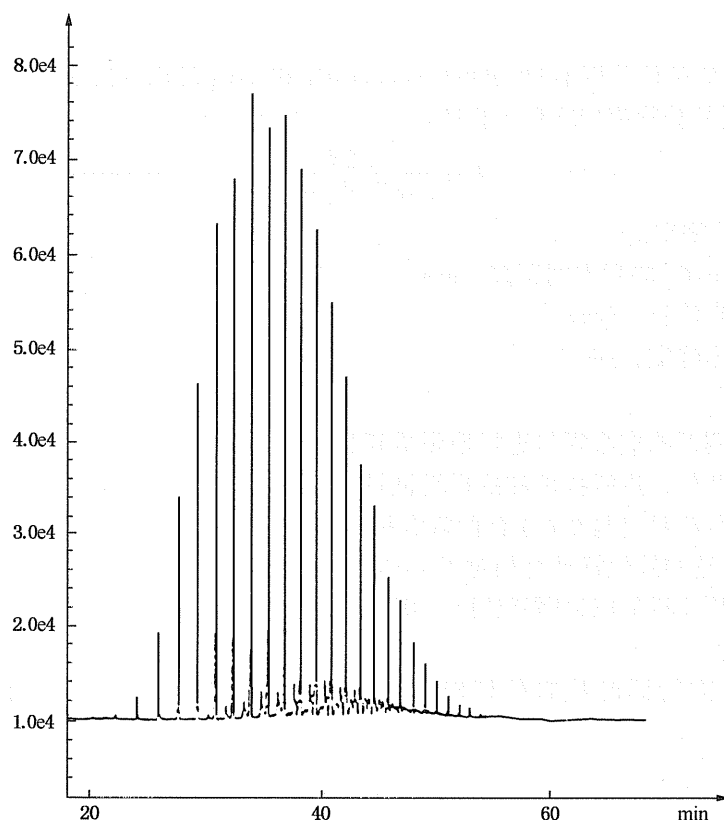


图 1 蜡样典型色谱图

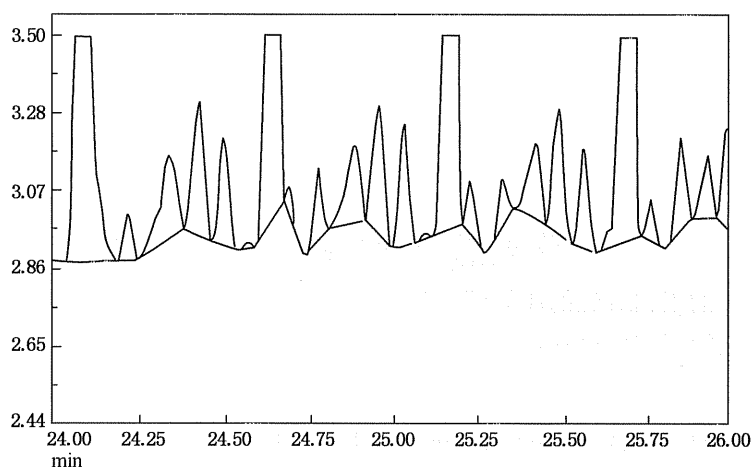


图2 正构烷烃峰面积的谷-谷积分

11.4.2 采用向水平基线垂直划线结构型式对检测器信号进行再次积分。计算每个碳数的所有峰总面积并将每个碳数全部峰总面积列表。将在 C_{n-1} 正构烷烃峰流出的谷底到 C_n 正构烷烃峰的谷底之间的全部色谱峰定为碳数为 n 的色谱峰。积分型式如图3所示。

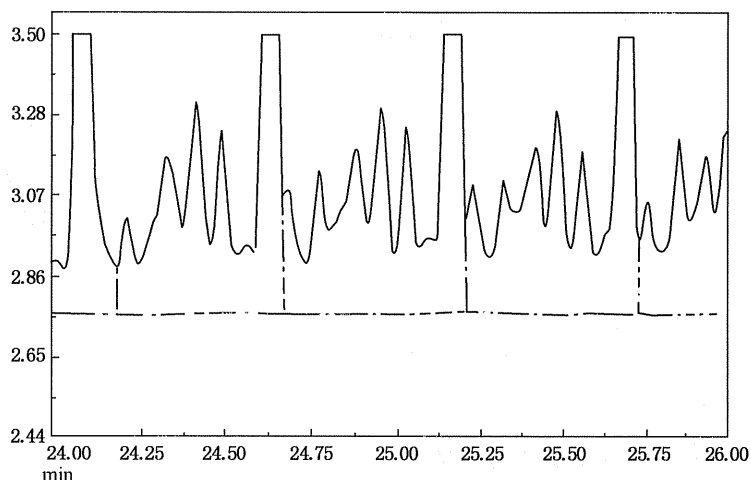


图3 碳数峰汇总(垂直向水平基线划线)

11.4.3 为了确保积分的正确和始终一致,在每种基线结构型式下进行积分时,都应画出色谱图并使基线型式与图2和图3匹配。

11.4.4 不要把溶剂峰和内标峰作为蜡样中的一部分。

12 计算

12.1 每个碳数

在 11.4.2 条中确定的每个碳数的质量百分数(C_i)用式(3)计算:

$$C_i = \frac{A_i}{A_{\text{ISTD}}} \times R_i \times \frac{W_m}{W_{\text{sm}}} \times C_{\text{ISTD}} \quad (3)$$

式中: C_i ——碳数为 i 的烃的质量百分数;

A_i ——碳数为 i 的烃的总面积;

A_{ISTD} —— n - C_{16} 内标峰面积;

R_i ——碳数为 i 的烃对 n - C_{16} 的相对校正因子;

W_m ——稀内标溶液的质量, g;

W_{sm} ——蜡样质量, g;

C_{ISTD} ——稀内标溶液中内标物(n -C₁₆)的质量百分数。

12.2 正构烷烃

在 11.4.1 条中确定的每个正构烷烃的单个峰面积用式(4)计算其质量百分数(N_i)。

$$N_i = \frac{A_i}{A_{ISTD}} \times R_i \times \frac{W_m}{W_{sm}} \times C_{ISTD} \quad (4)$$

式中: N_i ——碳数为 i 的正构烷烃的质量百分数;

A_i ——碳数为 i 的正构烷烃的峰面积;

A_{ISTD} ——内标物 n -C₁₆ 的峰面积;

R_i ——碳数为 i 的正构烷烃对 n -C₁₆ 的相对校正因子;

W_m ——稀内标溶液的质量, g;

W_{sm} ——蜡样质量, g;

C_{ISTD} ——稀内标溶液中 n -C₁₆ 的质量百分数。

12.3 非正构烷烃

非正构烷烃的质量百分数(NON_i)由碳数为 i 的烃的质量百分数(C_i)减去碳数为 i 的正构烷烃的质量百分数(N_i)的差值计算:

$$NON_i = C_i - N_i \quad (5)$$

式中: NON_i ——碳数为 i 的非正构烷烃质量百分数;

C_i ——碳数为 i 的烃的质量百分数;

N_i ——碳数为 i 的正构烷烃的质量百分数。

12.3.1 假定同碳数组分中响应因子与在 10.2 条中所确定的同碳数的正构烷烃的响应因子相同。

12.3.2 对于在校准混合物中未测定到的正构烷烃的相对校正因子可以用内插法计算。

12.4 C₄₄以上烃类

C₄₄以上烃类的质量百分数(C_{45+})按式(6)计算:

$$C_{45+} = 100\% - \sum C_i \quad (6)$$

式中: C_{45+} ——C₄₄以上烃类的质量百分数的和;

$\sum C_i$ ——C₄₄及以下烃类的质量百分数的和。

13 报告

13.1 报告蜡样中每个碳数的正构烷烃和非正构烷烃的质量百分数, 精确到 0.01% (m/m), 同时以 C_{45+} 报告 C₄₄以上烃类的质量百分数总和。

14 精密度

14.1 重复性

由同一操作者, 使用同一台仪器, 在规定的条件下, 用相同的蜡样在长时间运行中取得两个结果的差值, 超过表 2 中的值二十次仅有一次。

14.2 再现性

由不同操作者, 在不同试验室, 用相同的蜡样在长时间运行中取得的单独结果之差, 超过表 2 中的值二十次仅有一次。

表 2 重复性和再现性

碳 数	范围, % (m/m)	重复性 ¹⁾	再现性 ¹⁾
C ₂₁	0.11 ~ 0.25	0.014	0.039
C ₂₃	0.04 ~ 2.90	$0.0463X^{0.30}$	$0.1663X^{0.30}$
C ₂₆	0.01 ~ 8.94	$0.0785X^{0.56}$	$0.4557X^{0.56}$
C ₂₉	0.04 ~ 8.15	$0.0872X^{0.31}$	$0.3984X^{0.62}$
C ₃₂	0.44 ~ 5.05	$0.1038X^{0.50}$	$0.6472X^{0.50}$
C ₃₅	2.52 ~ 5.62	$0.1737X$	$0.4540X$
C ₃₈	0.44 ~ 3.61	$0.1131(X + 0.1069)$	$0.5476(X + 0.1069)$
C ₄₁	0.06 ~ 2.96	$0.1600X$	$0.5460X$
C ₄₄	0.02 ~ 2.26	$0.4990X^{0.60}$	$0.9220X^{0.60}$
总正构烷烃	18.73 ~ 79.52	2.64	26.03

1) 这里的 X 指的是组分的质量百分数。

15 关键词

15.1 气相色谱；正构烷烃；非正构烷烃；石蜡；石油蜡。

附录 A
(提示的附录)
预防措施

A1 环己烷

易燃，吸入有害。远离热源、火花和明火。使用时适当通风。

A2 空气、氦气

- a) 使用高压下的压缩气体时必须使用减压阀。
- b) 防止日晒，远离热源。
- c) 切勿摔倒气瓶，确保竖立支撑并固定好。
- d) 注意气瓶标志，确保符合使用要求。

A3 氢气

- a) 危险！可燃气体，受压时易燃。
 - b) 更换气瓶时，瓶内压力不能低于 980.7kPa。
 - c) 使用时适当通风。
 - d) 其他注意事项同 A2。
-