

橡胶填充油、工艺油及石油衍生油族
组成测定法
(白土 - 硅胶吸附色谱法)

(2004年确认)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用白土 - 硅胶吸附色谱法测定橡胶填充油、工艺油及石油衍生油族组成的方法。

本标准适用于初馏点大于 260℃ 的试样族组成的测定。对于正戊烷不溶物大于 0.1% 的试样,不能直接使用本标准,须先除去试样中正戊烷不溶物后再进行测定,但精密度有所降低。

2 术语

- 2.1 沥青质或正戊烷不溶物:在特定条件下,从正戊烷的油溶液中沉淀出的不溶物。
- 2.2 极性化合物:在特定条件下,用正戊烷作冲洗剂,试样吸附后,保留在白土中的物质(包括极性芳烃)。
- 2.3 极性芳烃:极性化合物的同义词。
- 2.4 芳烃:在特定条件下,以正戊烷作冲洗剂,试样中能通过装有白土吸附剂的吸附柱,被吸附在硅胶上的物质。
- 2.5 饱和烃:在特定条件下,以正戊烷作冲洗剂,试样中既不吸附于白土也不吸附于硅胶的物质。

3 方法概要

试样用溶剂稀释后,加到装有吸附剂的吸附柱中。用冲洗剂洗脱,按规定收集流出液。除掉流出液中的溶剂,称量残余物,计算出饱和烃和极性化合物的含量,芳烃通过差减法算出,或通过硅胶柱脱附,蒸发掉甲苯后测定。

4 仪器与材料

4.1 仪器

- 4.1.1 烧杯:100mL。
- 4.1.2 白土 - 硅胶吸附柱:见图 1。吸附柱材质为玻璃,上、下两柱用 24/40 磨口连接。
- 4.1.3 锥形烧瓶:250, 500mL。
- 4.1.4 量筒:100, 250, 500mL。
- 4.1.5 漏斗:普通玻璃漏斗。
- 4.1.6 分液漏斗:500mL。
- 4.1.7 加热板:功率可调,且防爆,并具有在 100 ~ 105℃ 范围内加热能力。
- 4.1.8 抽提装置:见图 2。
- 4.1.9 烘箱。

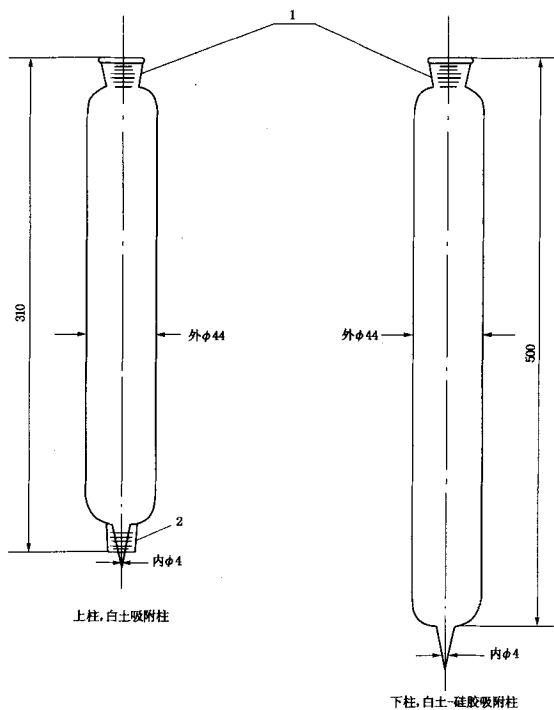


图1 白土-硅胶吸附柱

1—24/40 内磨口；2—24/40 外磨口

4.2 材料

4.2.1 氯化钙：无水颗粒。

4.2.2 白土：30~60目。其质量可用附录A中试验方法来检验。白土的偶氮苯活性值应在30~35之间。

4.2.3 硅胶：30~200目，粗孔。用前于190℃烘箱中活化4h。

5 试剂

5.1 丙酮：分析纯。

5.2 正戊烷：化学纯。

5.3 甲苯：分析纯。

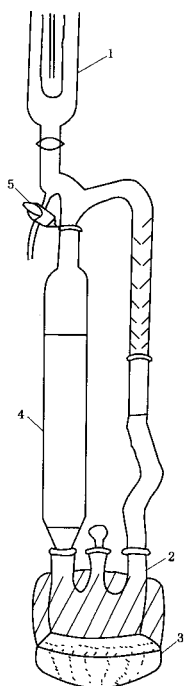


图2 抽提装置

1—回流冷凝器；2—500mL三口圆底烧瓶；3—加热套(功率1kW,可调)；4—分离柱；5—阀A

6 试验步骤

6.1 族分离

6.1.1 装柱：上、下柱底部均用脱脂棉塞紧(也可采用有滤板的吸附柱)。在上柱加入 100g 白土吸附剂。在下柱下部加 200g 硅胶，上部加 50g 白土。用带软橡胶的敲棒在每根柱的不同位置轻轻敲打，直至吸附剂表面不下降为止。然后，在上柱白土表面松散地放一些玻璃毛(约 25mm 厚)，以防止加入冲洗剂时白土表面被冲出陷窝，连接两个柱子。

6.1.2 按下列极性化合物含量范围称取相应的试样量。

极性化合物含量范围, % (m/m)	试样量, g
0~20	10±0.5
>20	5±0.2

注：若预先不知道试样中极性化合物含量范围，则用 10g±0.5g 试样。

6.1.3 用 25mL 正戊烷稀释试样，使其完全溶解。此时不应出现沉淀或絮状物。若出现沉淀或絮状物，则应按附录 B 中步骤除去沥青质，但精密度不再适用，重要的是所得到的极性化合物含量不能大于上面所规定的试样量相应的极性化合物含量。因为在这些浓度时，白土保留极性组分的能力是

有限的，如果测定结果超过上述规定，用较少的试样重新进行试验。极性化合物与芳烃之间的分离受试样量大小的影响，使用不同的试样量，所得的结果是不一样的。

注：对于粘稠的试样，用 25mL 环己烷稀释试样不影响试验结果，但不能检测出少量沥青质。

6.1.4 用 25mL 正戊烷预湿白土，待正戊烷完全进入白土后加入已稀释的试样，用少量正戊烷洗涤烧杯数次，洗涤液亦倒入柱中。待所有试样进入白土层后，用正戊烷冲洗存有少量试样的柱内壁。试样和正戊烷应通过一个直径为 65mm 的宽颈漏斗（漏斗能放到柱顶部），加到柱中。在操作过程中，不能使空气进入白土层。

6.1.5 当洗涤液全部进入白土层时加正戊烷于柱中，并保持白土层上面完好，冲洗吸附柱中试样的饱和烃组分，用量筒在柱下面接收正戊烷流出液 280mL \pm 10mL。

6.1.6 拆开组合柱，继续用正戊烷冲洗上面吸附柱。控制正戊烷加入量，使白土层上面保持适当的液面高度，当量筒中收集了 150mL 流出液时，吸附柱液面高度应为 25mm。此时停止加入正戊烷，让液体从柱中流出，量筒中应大约接收 200mL 流出液。如果用差减法测芳烃含量，则此步得到的正戊烷流出液应弃去。若要回收芳烃，则此 200mL 流出液在蒸发溶剂时应加到由硅胶柱得到的芳烃溶液中。

注：白土层必须用足够的正戊烷冲洗，以保证芳烃冲洗干净。

6.1.7 加体积比为 1:1 的甲苯—丙酮混合液于上吸附柱中。流出液收集在一个 500mL 分液漏斗中。收集 250mL 流出液，或收集至流出液无色为止。

6.1.8 将分液漏斗振荡数次，以沉积水分，然后放置 5min，排掉水分。加入约 50g 无水氯化钙于分液漏斗中，塞上塞子，摇动 30s，边摇边打开活塞放气，然后静止沉降至少 10min。

6.1.9 用滤纸过滤上述组分，滤液收集于一个 500mL 锥形烧瓶中。用大约 25mL 正戊烷洗净分液漏斗，再用 10~15mL 正戊烷洗滤纸，冲洗液一并加到锥形烧瓶中。

注意：分液漏斗中所有有机溶剂的转移都要盖上盖子，以避免转移中带入水分，而使其在氯化钙中沉积。

6.2 芳烃的脱附

6.2.1 如采用分离法来测定芳烃，则需将已收集完 280mL \pm 10mL 正戊烷的硅胶柱，按图 2 安装抽提装置进行抽提。

6.2.2 将 200mL \pm 10mL 甲苯加入到 500mL 圆底烧瓶中，并以 10mL/min \pm 2mL/min 的速度回流 2h。

注：甲苯回流速度可通过图 2 中阀 A，并用一个带刻度量筒收集 1min 的量来测定回流速度。

6.2.3 回流结束后，打开阀 A，放出甲苯大约 50mL。剩下溶液与在 6.1.6 中得到的 200mL 正戊烷流出液混合即为芳烃回收液。

6.3 溶剂的蒸发回收

6.3.1 取流出液（饱和烃来自 6.1.5，芳烃来自 6.1.6 和 6.2.3，极性化合物来自 6.1.9）体积的一半分别注入三个已称量的锥形烧瓶中。然后把它们放在表面温度为 100~105℃ 左右的电热板上蒸发回收溶剂，当体积减少至四分之一左右时，继续加入上述流出液蒸发。在液体表面上可用一个氮气流保护，氮气流既不能太强也不能将插管口接触液体表面，装流出液的锥形烧瓶应用正戊烷冲洗干净，并倒入已称量的锥形烧瓶中进行蒸发。

6.3.2 当所有溶剂蒸发干后，待锥形烧瓶冷却到室温，每 10min 间隔称量锥形烧瓶，当两次所称的质量之差小于 10mg 时即认为溶剂已蒸干。

7 计算

7.1 试样中饱和烃含量 X_1 [% (m/m)]、芳烃含量 X_2 [% (m/m)]、极性化合物的含量 X_3 [% (m/m)] 按式(1)~(4)计算。

$$X_1 = (m_2/m_1) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$X_2 = (m_3/m_1) \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$X_3 = (m_4/m_1) \times 100 (\text{对 } 10\text{g 试样}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$X_3 = [0.88 \times (m_4/m_1)] \times 100 (\text{对 } 5\text{g 试样}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中： m_1 ——所用试样质量，g；

m_2 ——正戊烷流出液蒸发后的残余物质量，g；

m_3 ——下柱中甲苯流出液和上柱正戊烷冲洗液(200mL)，蒸发后的残余物质量，g；

m_4 ——甲苯-丙酮流出液蒸发后的残余物质量，g。

7.2 所有回收组分的总量应大于或等于加入试样量的 97% (m/m)，否则试验作废，应重新进行试验。

注：对橡胶填充油，计算式(4)中的因子在较宽的极性化合物含量范围内，保持结果的连续性。

7.3 如果芳烃不脱附，则可用在 7.1 条计算出的正戊烷不溶物、饱和烃含量、极性化合物含量，按式(5)计算芳烃含量 X_4 [% (m/m)]:

$$X_4 = 100 - (X_1 + X_3) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中： X_1 ——饱和烃百分含量，[% (m/m)];

X_3 ——极性化合物百分含量，[% (m/m)].

8 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

8.1 重复性：同一操作者重复测定两个结果之差，不应超过表 1 中数值。

表 1 重复性数值

% (m/m)

饱和烃含量	2.1
芳烃含量	2.3
极性化合物含量	
< 1	0.24
1~5	0.81
> 5	1.2

8.2 再现性：不同操作者，在不同实验室所得两个结果之差，不应超过表 2 中数值。

表 2 再现性数值

% (m/m)

饱和烃含量	4.0
芳烃含量	3.3
极性化合物含量	
< 1	0.4
1~5	1.3
> 5	1.8

注：上述精密度是在不包括已在试验前除去正戊烷不溶物的试样(附录 B)时取得的。

9 报告

9.1 取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果，并取至小数点后两位。

9.2 试验报告应包括下列内容：

9.2.1 试样名称。

9.2.2 饱和烃、芳烃和极性化合物的百分含量。

9.2.3 芳烃含量测定法：脱附法或差减法。

9.2.4 若芳烃是脱附得到的，则应给出回收率。

附录 A
白土偶氮苯活性试验法
(补充件)

A1 适用范围

本方法叙述了测定渗析类白土吸附活性的方法。

A2 方法概要

1% (m/m) 偶氮苯异辛烷溶液在装有一定量白土的特定吸附柱中渗析, 当偶氮苯浓度为 0.5% (初始浓度的 50%) 时所回收的液体量即为白土吸附活性值。

A3 仪器与材料

A3.1 偶氮苯吸附柱: 玻璃制成, 由两个外径分别为 12.0mm 和 6.0mm 标准玻璃管及上面一个大约 125mL 储液槽构成。柱上头应有磨口玻璃接头 (详见图 A1)。

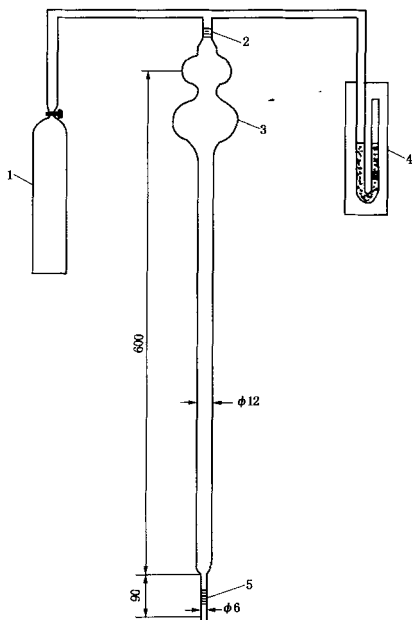


图 A1 偶氮苯吸附柱

1—气瓶; 2—磨口; 3—125mL 储液瓶; 4—压力计; 5—玻璃毛

A3.2 量筒: 5 或 10mL, 分度为 0.1mL。

A3.3 气体或空气压力系统：压力可调。

A3.4 分光光度计；具有 446nm 测定波长，配有 1mm(或 0.5mm)厚吸收池。

A4 试剂

偶氮苯溶液[1%(m/m)]：溶解 $10\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 化学纯偶氮苯于 990g 异辛烷中。

注意：①偶氮苯可能是致癌物；

②异辛烷易燃。

A5 试验步骤

A5.1 向偶氮苯吸附柱底部插入一小块玻璃毛(6.0mm 外径管)，调整其上表面，使至两玻璃管相连处为 25mm。

注：插入足够量玻璃毛，使其上表面为平滑表面。

A5.2 称 $20\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 白土，加入偶氮苯吸附柱中。

A5.3 用带软橡胶棒敲打偶氮苯吸附柱，直至白土层不下降为止。

A5.4 加 100~115mL 偶氮苯溶液到偶氮苯吸附柱中。

A5.5 用 5 或 10mL 量筒收集流出液，保持流出速度为 1mL/min。收集 3mL 后，开始调节流速，至收集 5mL 后调节好。试验过程中要经常检查流速。如果速度太快，须调节针形阀保持恒定流速。如果发现速度低于规定界限，在柱顶连接压力线，用压力调节至规定流速。

注：正常情况下，仅需较小压力，即 $6.7 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^3 \text{Pa}$ 。在试验过程中，收集流出液所用的分钟数与收集的毫升数相差不应大于 2。

A5.6 当收集 25mL 流出液后，顺序收集至少 6 个 2mL 流出液，用分光光度计测定上述流出液在 446nm 处的吸光度，在已绘制的标准工作曲线上查出对应的偶氮苯浓度。

A5.7 绘出流出液偶氮苯浓度与流出体积关系曲线，从而确定 0.5% 偶氮苯浓度时的流出体积，这就是白土的偶氮苯活性值。

A6 精密度

重复性：同一操作者所得两个结果之差不应超过 1mL。

A7 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为白土的偶氮苯活性值。

注：若重复测定两结果之差大于 1mL，则应做第三次，并取三个数值的平均值作为最后结果。

附录 B

正戊烷不溶物除去法

(参考件)

如果 6.1.3 中稀释的试样中有沉淀物或絮状物，则按下列步骤进行：

B1 称取 $10\text{g} \pm 0.5\text{g}$ 试样(精确至 0.5mg)加到预先称重的 250mL 锥形烧瓶中，加 100mL 正戊烷，并混合均匀。将混合物在热水浴上加热数秒钟，不断地振荡，使其完全溶解。在室温下放置 30min，对不溶物含量较高的试样应激烈搅拌以溶解正戊烷可溶部分。在此情况下，可用一边搅拌，一边断断续续加热的办法，促使试样溶解，试样在过滤前应冷至室温。

B2 用一个 500mL 吸滤瓶和一个装有 15cm 快速滤纸的 125mL 玻璃漏斗组成的过滤系统，过滤试样。用 60mL 正戊烷冲洗锥形烧瓶和搅拌棒，并将冲洗液倒入滤纸上过滤。

B3 用 60mL 正戊烷冲洗滤纸和滤纸上的物质。注意冲洗滤纸的边缘。

B4 将滤液转移到锥形烧瓶中，在温度为 100 ~ 105℃ 的电热板上蒸发回收正戊烷。用少量正戊烷冲洗吸滤瓶，将冲洗液加到锥形烧瓶中。当 10min 内，锥形烧瓶质量改变小于 10mg 时，可认为正戊烷已除净，可在锥形烧瓶上使用一个慢的氮气流促使蒸发，但应避免快速搅动。

B5 称量回收油，则正戊烷不溶物质量(g) = 试样质量(g) - 回收油质量(g)，然后回收油经稀释后加到白土 - 硅胶柱中进行族组成测定。

B6 精密度：由于循环试验试样太少，以致于不能满足实验室试验方法精密度试验的要求，然而，可大略规定为重复性：1.3% (m/m)，再现性：7.8% (m/m)。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由大连石油化工公司负责起草。

本标准主要起草人杜吉洲。

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D2007 - 91《用白土 - 硅胶吸附色谱法测定橡胶填充油、工艺油及石油衍生油族组成的标准方法》。