

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

气相色谱在石油化工中的应用

杨海鹰 等编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

获第七届石油和化学工业优秀科技图书奖一等奖

色谱技术丛书

- | | |
|---------------|-----------------|
| 《色谱分析概论》 | 《色谱仪器维护与故障排除》 |
| 《色谱定性与定量》 | 《制备色谱技术及应用》 |
| 《气相色谱检测方法》 | 《亲和色谱方法及应用》 |
| 《液相色谱检测方法》 | 《裂解气相色谱方法及应用》 |
| 《气相色谱方法及应用》 | 《色谱手性分离技术及应用》 |
| 《高效液相色谱方法及应用》 | 《气相色谱在石油化工中的应用》 |
| 《平面色谱方法及应用》 | 《色谱在环境分析中的应用》 |
| 《离子色谱方法及应用》 | 《色谱在食品安全分析中的应用》 |
| 《毛细管电泳技术及应用》 | 《色谱在生命科学中的应用》 |
| 《色谱分析样品处理》 | 《色谱在药物分析中的应用》 |
| 《色谱联用技术》 | 《色谱在无机材料分析中的应用》 |
| 《色谱柱技术》 | |

ISBN 7-5025-6093-9



9 787502 560935 >

销售分类建议：化工/分析化学与分析技术

ISBN7-5025-6093-9/TQ · 2076

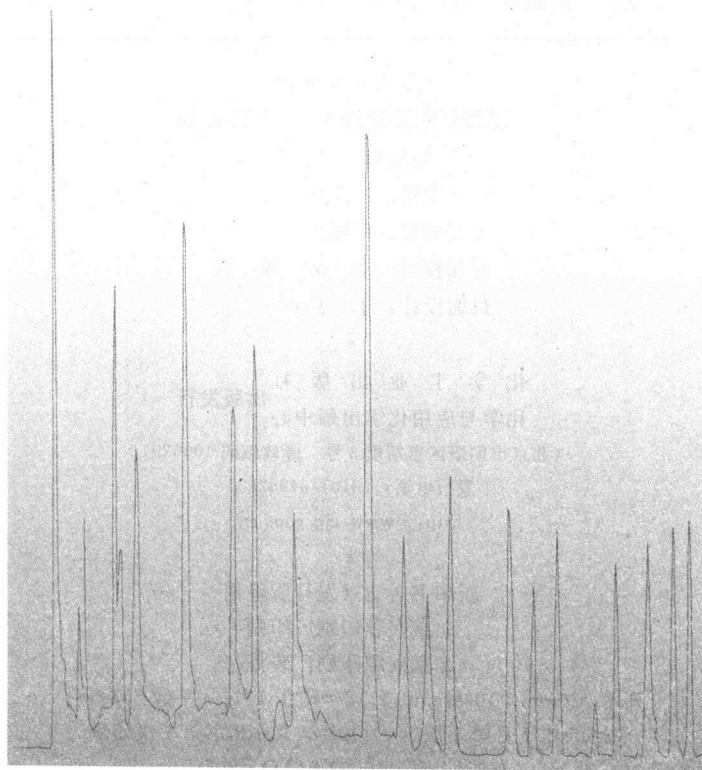
定价：35.00元

SEP U J I S H U C O N G S H U

色 谱 技 术 丛 书

气相色谱在石油化工中的应用

杨海鹰 等编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

气相色谱在石油化工中的应用/杨海鹰等编著.
—北京: 化学工业出版社, 2004.8
(色谱技术丛书)
ISBN 7-5025-6093-9

I. 气… II. 杨… III. 气相色谱-应用-石油化
工 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 090038 号

色谱技术丛书

气相色谱在石油化工中的应用

杨海鹰 等编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 李 林 靳 荣

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社
出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印刷

北京兴顺印刷厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 19¼ 字数 338 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6093-9/TQ·2076

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

色谱技术丛书(第二版)

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

《色谱分析概论》	傅若农			
《色谱定性定量》	汪正范			
《气相色谱检测方法》	吴烈钧			
《液相色谱检测方法》	云自厚	欧阳津	张晓彤	
《气相色谱方法及应用》	刘虎威			
《高效液相色谱方法及应用》	于世林			
《平面色谱方法及应用》	何丽一			
《离子色谱方法及应用》	牟世芬	刘克纳	丁晓静	
《毛细管电泳技术及应用》	陈义			
《色谱分析样品处理》	王立	汪正范		
《色谱联用技术》	汪正范	杨树民	吴侔天	岳卫华
《色谱柱技术》	刘国詮	余兆楼		
《色谱仪器维护与故障排除》	吴方迪			
《制备色谱技术及应用》	袁黎明			
《亲和色谱方法及应用》	于世林			
《裂解气相色谱方法及应用》	金熹高			
《色谱手性分离技术及应用》	邓玉林			
《气相色谱在石油化工中的应用》	杨海鹰			
《色谱在环境分析中的应用》	江桂斌	牟世芬		
《色谱在食品安全分析中的应用》	王绪卿	吴永宁		
《色谱在生命科学中的应用》	廖杰	钱小红		
《色谱在药物分析中的应用》	田颂九			
《色谱在无机材料分析中的应用》	胡净宇			

序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技术。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004年10月22日

第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱

方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

2003 年底的一次北京色谱学会理事会上, 本丛书的主编傅若农先生跟我谈起了本丛书重编再版的事宜, 表示在新版丛书中将增加一些应用专著, 希望我能出点力, 当时我就欣然应允了。实际上, 编写一部气相色谱石化应用专著的念头在我心中已经缠绕很久了。我是 1982 年 2 月在恩师陆婉珍院士的指导下步入色谱学科大门的。二十余年来, 亲身经历了色谱技术在石油化工领域的种种变化, 体验了这一技术在科研和生产中的真实作用, 深深地为自己能有幸从事这一专业而自豪。然而, 在工作中也发现, 由于色谱技术自身的特点, 要想真正掌握这门技艺, 没有足够的时间和经验积累是很困难的, 而实际上大多数应用人员关心的只是如何用色谱技术解决他们自己的专业问题, 并不愿意也不可能花大量的时间去系统了解和掌握整个色谱的知识体系。因此, 若能有一本兼顾原理和应用并有较强实用性的专著, 相信对那些非色谱专业的分析和研究人员理解与应用这一技术将是有帮助的。这也是本书内容设计的基本指导思想。

本书内容是以石油化工科学研究院研究生部硕士研究生的气相色谱讲义为基础, 结合本课题组近几年的气相色谱培训教材内容, 按本丛书的总体要求进行组织的。除作者外, 尚有以下人员共同参加了本书初稿相关内容的编写和资料收集工作: 王亚敏 (第三章第一、二、四、六节)、李长秀 (第四章第一、二和四至十节)、金珂 (第五章、第七章第一至第七节和第九、十节、第八章第一、二、三节)、杨永坛 (第二章第三、五节、第六章第二至四节)、韩江华 (第二章第四节)、王征 (第二章第六节) 和刘颖荣 (第二章第七节、第四章第三节和第十一节)。本书应该说是作者迄今为止对气相色谱技术本身及其在石化分析应用中的特点的总体认识和心得, 也是作者所在色谱课题组近年来主要工作成果的总结, 凝结了课题组成员

共同的心血，但愿能为读者顺利步入色谱应用之门提供一些方便。

本书完稿之期，时值恩师陆婉珍院士八十寿辰，回首二十余载在恩师门下所受的教诲，感慨良多。可以说个人今日学业上的进步正是陆老师培养的结果，希望本书所交的答卷能得到老师的首肯，也衷心地祝愿她老人家健康长寿、幸福快乐！

杨海鹰

二〇〇四年六月

内 容 提 要

本书是色谱技术丛中气相色谱在石油化工中的应用篇，针对石化分析的主要应用范围分别对一些重要的应用方法进行了描述，重点讨论了各应用方法的特点及一些实际应用经验。所选方法兼顾了生产控制、产品标准和研究方法几个方面，主要包括了一些适用范围宽、可扩展性强、有行业特色和先进性的方法。

本书与一般的标准分析方法手册相比，更强调对方法原理的理解和如何应用的技巧。

本书适合于石化领域的研究与工作人员、分析专业的研究生及企业分析人员使用。

目 录

第一章 绪论	1
第二章 气相色谱原理与应用基础	4
第一节 气相色谱基本理论	4
一、色谱分离的热力学依据	4
二、色谱分离的动力学依据	5
第二节 气相色谱流程及常用术语	8
一、色谱流程	8
二、色谱图及常用术语	9
第三节 气源和进样系统	11
一、气源	11
二、进样系统	12
三、气体流量控制系统	18
四、进样方法的选择	19
第四节 色谱固定相与色谱柱	19
一、色谱固定相与载体	19
二、色谱柱	22
三、其他	27
第五节 检测器	29
一、检测器的分类	29
二、检测器的基本技术指标	30
三、石化分析常用检测器介绍	31
第六节 色谱工作站	41
一、基本功能与原理介绍	42
二、色谱工作站与积分仪的比较	46
三、色谱工作站的性能评价	47
四、色谱工作站的现状和发展趋势	47
第七节 定性与定量	47
一、定性分析	47
二、定量分析	51
参考文献	54
第三章 炼厂气分析	57

第一节 炼厂气分析基础简介	57
一、气体样品的采集和储存	57
二、气体进样技术	58
三、检测器的选择	58
四、炼厂气的定性和定量	59
五、炼厂气分析方法	59
第二节 炼厂气分析方法 1	60
一、适用范围	60
二、方法原理	60
三、仪器及实验条件	61
四、分析结果	61
五、应用特点讨论	62
第三节 炼厂气分析方法 2	63
一、适用范围	63
二、方法原理	63
三、仪器及实验条件	64
四、分析结果	64
五、应用特点讨论	65
第四节 炼厂气分析方法 3	66
一、适用范围	66
二、方法原理	66
三、仪器及实验条件	67
四、分析结果	67
五、应用特点讨论	71
第五节 催化裂化气中烃杂质的分析	71
一、适用范围	71
二、方法原理	71
三、仪器及实验条件	72
四、分析结果	73
五、应用特点讨论	73
第六节 Agilent 3000 炼厂气专用分析仪在痕量气体组成分析中的应用	73
一、适用范围	73
二、方法原理与结果	73
三、应用特点讨论	77
第七节 GC-MS 分析高纯乙烯及丙烯中的杂质	77
一、适用范围	77
二、方法原理	77

三、仪器及实验条件	78
四、分析结果	79
五、应用特点讨论	84
第八节 多通道并行气相色谱分析裂解气	85
一、适用范围	85
二、方法原理	85
三、仪器及实验条件	85
四、分析结果	86
五、定量方法	88
六、应用特点讨论	89
参考文献	90
第四章 汽油及汽油馏分组成分析	91
第一节 汽油馏分单体烃分析法	92
一、适用范围	92
二、方法原理	92
三、仪器及实验条件	92
四、定性	93
五、定量	100
六、分析结果	101
七、应用特点讨论	104
八、现状和发展趋势	106
第二节 汽油族组成(PONA值)和性质的计算方法	107
一、基于单体烃结果计算汽油碳数族组成(PIONA值)的方法	107
二、基于单体烃结果计算汽油辛烷值的方法	109
三、基于单体烃结果计算汽油物性参数的方法	114
第三节 溴加成-GC-AED分析含烯汽油单体烃	120
一、适用范围	120
二、方法原理	121
三、仪器及实验条件	121
四、分析结果	122
五、应用特点讨论	138
第四节 采用13X分子筛多孔层开管柱(PLOT)测定汽油的碳 数族组成(CPNA)	138
一、适用范围	138
二、方法原理	139
三、分析结果	139
四、应用特点讨论	139

第五节 汽油组分单体芳烃测定法	141
一、适用范围	141
二、方法原理	141
三、分析结果	141
四、应用特点讨论	142
第六节 采用预切柱和双 FFAP 柱系统测定汽油中芳烃含量	142
一、适用范围	142
二、方法原理	143
三、色谱条件	143
四、分析结果	144
五、应用特点讨论	144
第七节 成品汽油中芳烃含量测定法	145
一、适用范围	145
二、方法原理	145
三、仪器条件建立	146
四、分析测试	148
五、分析结果	149
六、应用特点讨论	151
第八节 精制车用和航空汽油中苯和甲苯含量的测定法	152
一、适用范围	152
二、方法原理	152
三、仪器条件建立	153
四、分析测试	155
五、分析结果	156
六、应用特点讨论	157
第九节 微反产物中汽油馏分的组成分析	158
一、适用范围	158
二、方法原理	159
三、仪器及实验条件	159
四、样品测定	160
五、定性和定量	160
六、方法重复性	160
七、应用特点讨论	160
第十节 微反产物中汽油馏分组成和硫化物的同时测定	161
一、概述	161
二、适用范围	162
三、方法原理	162

四、应用特点讨论	163
第十一节 汽油族组成 (SOA) 分析——多维气相色谱法 (1)	164
一、适用范围	164
二、方法原理	164
三、系统配置及条件	165
四、定量方法	166
五、方法可靠性	166
六、应用特点讨论	167
第十二节 汽油馏分组成分析——多维气相色谱法 (2)	167
一、适用范围	167
二、方法原理	168
三、系统配置及条件	168
四、分析结果	170
五、应用特点讨论	173
参考文献	174
第五章 无铅汽油中含氧化合物的分析	176
第一节 氧选择性火焰离子化检测器测定汽油中含氧化合物 (ASTM D5599 或 SH/T 0720)	176
一、适用范围	176
二、方法原理	176
三、仪器及实验条件	176
四、分析结果	178
五、重复性及再现性	178
六、应用特点讨论	180
第二节 多维色谱法测定汽油中的醇醚类含氧化合物 (ASTM D4815 或 SH/T 0663)	181
一、适用范围	181
二、方法原理	181
三、仪器及实验条件	182
四、分析结果	182
五、重复性及再现性	183
六、应用特点讨论	184
第三节 变性燃料乙醇中乙醇、甲醇含量测定法 (ASTM D5501)	186
一、适用范围	186
二、方法原理	186
三、仪器及实验条件	186
四、分析结果	187