



中华人民共和国国家标准

GB/T 38397—2019

煤焦油 组分含量的测定 气相色谱-质谱联用和热重分析法

Coal tar—Determination of component content—
Gas chromatography-mass spectrometry and thermogravimetry

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国煤化工标准化技术委员会 (SAC/TC 469) 归口。

本标准起草单位: 西北大学、冶金工业信息标准研究院、大连弘和石油分析仪器有限公司、鞍钢股份有限公司。

本标准主要起草人: 孙鸣、马晓迅、郑景须、关永毅、张明明、穆春丰、王晓楠、董晓峰、巴彦高乐。

煤焦油 组分含量的测定

气相色谱-质谱联用和热重分析法

警示——本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有放射性、烫伤等危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的安全防护措施。

1 范围

本标准规定了测定煤焦油中化合物含量的原理、试剂和材料、仪器和设备、取制样、试验步骤、结果计算、方法精密度和试验报告。

本标准适用于中低温煤焦油、高温煤焦油中 300 °C 前汽化组分中常见化合物(如 1,2-二甲基苯、菲、C₂₂烷、1,2,3-三甲基萘、2,4-二甲基苯酚、1-甲基萘酚、1,3-二甲基萘酚等)含量的测定。煤抽提物、原油、生物质热解油等可参照使用。

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 260—2016 石油产品水含量的测定 蒸馏法

GB/T 1999 焦化油类产品取样方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示与判定

3 原理

气相色谱-质谱联用仪使用涡轮分子泵与前级真空泵构成两级真空机组,将被分析的样品,通过进样器进样至气相色谱仪,经过毛细管柱分离,进入质谱仪的离子源进行电离,产生正离子,在排斥、聚焦、引出电极的作用下将正离子送入四极杆系统,四极杆在高频电压与正负电压联合作用下形成高频电场,在扫描电压作用下,离子通过四极杆对称中心到达离子检测器,再经离子流放大器放大,产生质谱信号,进而得到质谱图。通过与化合物标准谱库进行检索,从而识别未知样品的组成成分及相对含量。

热重分析仪通过程序控温仪,使加热电炉按一定的升温速率升温,当被测样品发生质量变化时,光电传感器能将质量变化转化为直流电讯号,该讯号再经过称重放大器放大后,反馈至天平动圈,产生反向电磁力矩,驱使天平梁复位,反馈形成的电位差与质量变化成正比,其变化信息通过记录仪描绘出热失重曲线,进而得出指定温度下,被测样品的质量损失量以及最终失重率。

气相色谱-质谱联用仪和热重分析仪采用相同的升温程序,根据被检测煤焦油样品的热失重数据,得出其汽化部分质量以及最终热失重率,由此间接得到进入气相色谱-质谱联用仪进行检测的真实样品量(汽化部分),以及玻璃衬管内残留的样品质量(未汽化部分),从而得到煤焦油中各组分(汽化温度 ≤ 300 °C)的准确质量分数。

4 试剂和材料

4.1 二氯甲烷:分析纯。

4.2 四氢呋喃:分析纯。

4.3 氦气:纯度不低于 99.999%。

4.4 氮气:纯度不低于 99.99%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪:原子质量范围为 2 u~1 000 u,以 0.1 u 递增;灵敏度 ≥ 1 pg OFN(八氟萘);信/噪比 $\geq 1\,400:1$ 。

5.2 热重分析仪:温度分辨率为 0.1 °C、解析度 ≥ 0.01 mg。

5.3 烧杯:50 mL。

5.4 移液管:1 mL、5 mL、10 mL。

5.5 注射器:20 mL。

5.6 有机系针头过滤器:0.45 μm 。

5.7 自动进样器样品瓶:2 mL。

5.8 自动进样器进样针:5 μL 。

5.9 手动气相色谱进样针:1 μL 。

5.10 分析天平:精度为 0.000 1 g。

5.11 三氧化二铝坩埚(热重分析仪):70 μL 。

6 取制样

6.1 实验室样品的制备

按 GB/T 1999 制取煤焦油样品。从采样桶中取出不少于 50 mL 的样品,样品经过蒸馏脱水,除去煤焦油中的水,备用。称量前通过反复震荡混匀对样品充分均化。对于环境温度较低,试样流动性差需要将样品加热到能够充分流动的程度(中低温煤焦油的充分流动温度一般不低于 40 °C,高温煤焦油的充分流动温度一般不低于 50 °C),然后再进行震荡混匀后取样称量。

按 GB/T 260—2016(蒸馏瓶中无需加入溶剂,实验结束后带刻度的玻璃接收器中水上层油需要回收至烧瓶的煤焦油中)蒸馏脱除煤焦油中的水分,脱水后的煤焦油备用。

6.2 气相色谱-质谱联用仪测定试样的制备

6.2.1 试样的称量:采用分析天平称量煤焦油样品 1 g 置于 50 mL 烧杯中。

6.2.2 测定试样的制备:在室温下,向装有 1 g 煤焦油样品的烧杯中加入 20 mL 二氯甲烷(中低温煤焦油)或四氢呋喃(高温煤焦油),置于超声波清洗仪中超声 2 min,使煤焦油完全溶解于二氯甲烷或四氢呋喃中,随即采用带有针头过滤器(有机相过滤)的 20 mL 注射器吸取 5 mL 煤焦油溶液,取下针头过滤器,将注射器内的煤焦油溶液注入自动进样器 2 mL 样品瓶中。手动进样时采用 1 μL 进样针吸取 0.40 μL 。

7 试验步骤

7.1 称量样品

气相色谱-质谱联用仪样品的量取:采用自动进样器进样针进样 1 μL 或采用手动进样针吸取 0.40 μL 煤焦油溶液。

热重分析样品的称取:采用热重所配备的天平称取净重 5 mg~6 mg 煤焦油样品置于坩埚中。

7.2 样品测量

按照仪器准备中所述条件,对 1 μL (采用自动进样器时)或 0.4 μL (采用手动进样时)煤焦油溶液进行气相色谱-质谱联用仪分析;5 mg~6 mg 煤焦油进行热重分析。

7.3 仪器准备

仪器程序升温及终温按照分析要求可变,但气相色谱-质谱联用仪和热重分析条件一致。气相色谱-质谱联用仪分析条件见表 1。定性分析采用标准谱库检索,谱库难以确定的化合物则依据气相色谱仪保留时间、主要离子峰、特征离子峰等与其他色谱和质谱资料对照分析;定量分析采用峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量。

表 1 气相色谱-质谱联用仪分析条件

类型	分析测试条件
色谱柱	弱极性毛细管柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)
载气	He(纯度不低于 99.999%)
柱流量	1.0 mL/min
分流比	50 : 1
进样口温度	300 $^{\circ}\text{C}$
质谱电源	EI 源
离子化电压	70 eV
离子源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
质量扫描范围	30 amu~500 amu
升温程序	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 60 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 90 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 170 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 300 $^{\circ}\text{C}$,停留 8 min

热重分析条件见表 2。

表 2 热重分析测试条件

类型	分析测试条件
保护气	N_2 (纯度不低于 99.99%)
保护气流量	20 mL/min
反应气	N_2 (纯度不低于 99.99%)
反应气流量	50 mL/min
升温程序	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 60 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 90 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 170 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 300 $^{\circ}\text{C}$,停留 8 min

8 结果计算

煤焦油中各组分的含量(质量分数) W 按照式(1)计算:

$$W=a\% \times M$$

.....(1)

式中：

W ——煤焦油样品中各组分的含量(质量分数)，%；

$a\%$ ——煤焦油样品的最终热失重率；

M ——气相色谱-质谱联用仪组分表中各组分的相对含量，%。

气相色谱-质谱联用仪组分相对含量，精确到 0.01%。数值修约规则按照 GB/T 8170 规定进行。

9 精密度

组分含量(质量分数)的重复性见表 3。

表 3 重复性

组分	重复性限/%
1,2-二甲基苯	≤0.742
菲	≤0.697
C ₂₂ 烷	≤0.745
1,2,3-三甲基萘	≤0.409
2,4-二甲基苯酚	≤0.531
1-甲基萘酚	≤0.490
1,3-二甲基萘酚	≤0.659

注：本重复性是在所选煤焦油中 1,2-二甲基苯、菲、C₂₂ 烷、1,2,3-三甲基萘、2,4-二甲基苯酚、1-甲基萘酚、1,3-二甲基萘酚含量范围内得到的数据统计的结果。

10 试验报告

试验报告至少应包括以下信息：

- a) 样品标识；
- b) 依据标准；
- c) 使用的方法；
- d) 试验结果；
- e) 与标准的任何偏离；
- f) 试验中出现的异常现象；
- g) 试验日期。
